

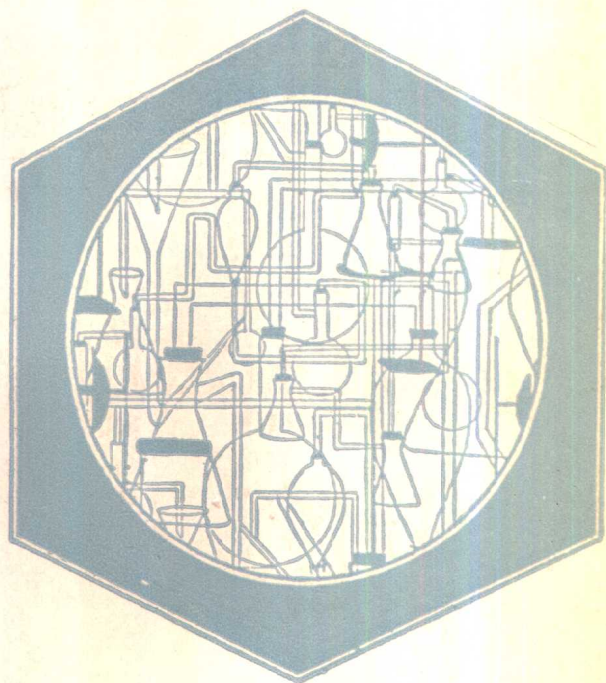
大专院校教材

4

现代化学技术

〔美〕 Hajian & Jackaon 著

赵学范 译



北京大学出版社

大专院校教材

现代化学技术

(第4卷)

[美] Hajian & Jackson 著

北京大学出版社

MODERN CHEMICAL TECHNOLOGY

SECOND EDITION VOLUME 4

by

Harry G. Hajian, Sr. Richard B. Jackson

Edited by Renata Jones

American chemical Society

大专院校教材

现代化学技术

【美】Hajian & Jackson 著

赵学范 译

北京大学出版社出版

(北京大学校内)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

787×1092毫米 32开本 9.875印张 205千字

1988年8月第一版 1988年8月第一次印刷

印数：00001—4,000册

ISBN7-301-00184-3/O·015

定价：2.10元

584404

目 录

24	化学和结构	(1)
	晶体结构	(1)
	分子水平的结构	(3)
	分子结构的描述	(6)
	结构的确定	(8)
	分子振动	(10)
	分子振动与结构测定	(12)
	IR光谱仪	(13)
	实验24-1 几种高聚物光谱的测定	(17)
	试样厚度	(22)
	习题	(23)
25	有机化学导论	(26)
	碳骨架	(27)
	结构异构体	(30)
	简化结构式	(31)
	碳化合物中的键合	(32)
	电子密度分布	(33)
	轨道和共价键	(35)
	碳键的几何形状	(36)
	IR光谱的解析	(41)
	池窗	(46)
	IR液池	(47)
	实验25-1 烃的红外光谱	(50)

官能团.....	(53)
实验25-2 官能团的检验.....	(56)
习题.....	(57)
26 脂肪烃	(61)
烷烃.....	(61)
烷烃的普通命名法.....	(64)
烷基(或碎片)的命名.....	(67)
烷烃的 IUPAC命名系统.....	(68)
环烷烃.....	(70)
环烷烃的构象.....	(73)
烷烃的重要性.....	(75)
烷烃的燃烧.....	(76)
烯烃的命名.....	(77)
立体异构现象.....	(80)
双烯.....	(81)
烯烃的制备.....	(82)
烯烃的重要性.....	(83)
烯烃的氧化反应.....	(83)
烯烃的氢化反应.....	(84)
反应机制.....	(84)
负碳离子.....	(85)
自由基.....	(86)
正碳离子.....	(86)
烯烃亲电加成的机制.....	(87)
烯烃的水合反应.....	(90)
环己烯的蒸馏.....	(92)
实验26-1 环己烯和环己醇的制备.....	(93)

	溶液的红外光谱	(97)
	炔烃	(102)
	炔烃的反应	(103)
	习题	(103)
27	芳香烃	(108)
	共轭双键	(108)
	苯	(110)
	芳香烃	(112)
	芳香烃的命名	(114)
	芳香烃的重要性	(117)
	苯的反应	(118)
	苯的取代反应	(118)
	硝化反应	(119)
	卤化反应	(119)
	硝化反应的机制	(121)
	结晶作用	(121)
	实验27-1 间二硝基苯的制备	(124)
	固体试样的红外光谱	(126)
	实验27-2 溴苯的硝化	(131)
	薄层色谱	(133)
	实验27-3 硝化产物的薄层色谱	(136)
	习题	(137)
28	烷基和芳基卤化物	(140)
	有机卤化物的命名	(142)
	烷基和芳基卤化物的重要性	(143)
	烷基卤化物的反应	(144)
	S_N2 反应	(145)

空间阻碍	(147)
消除反应	(147)
烷基和芳基卤化物的典型制法	(148)
通过游离基取代的烷烃氯化反应	(149)
实验28-1 2,4-二甲基戊烷的游离基氯化	
反应	(154)
习题	(158)
29 醇、酚和醚	(161)
醇	(161)
醇的命名	(162)
醇的物理性质	(165)
醇的用途	(166)
涉及醇的反应	(167)
有机氧化反应	(169)
醇的氧化反应	(171)
水蒸汽蒸馏	(173)
水蒸汽蒸馏的理论	(174)
实验29-1 由环己醇的氧化制备环己酮	(176)
酚	(179)
涉及酚的反应	(181)
醚	(184)
醚的物理性质	(185)
醚的来源和用途	(185)
醚的反应	(187)
习题	(188)
30 醛和酮	(192)
醛和酮的命名	(196)

羰基的结构	(197)
醛和酮的物理性质和色谱性质	(198)
醛和酮的用途	(199)
涉及醛和酮的氧化反应和还原反应	(200)
醛和酮的加成反应	(202)
脎、肟和缩氨脲的生成	(203)
用于鉴别醛和酮的衍生物	(205)
Grignard(格氏)试剂的加成反应	(207)
实验30-1 使用Grignard试剂的合成	
——制备三苯甲醇	(210)
片哪醇的脱水反应	(215)
实验30-2 片哪醇用48% HBr 的脱水反应	(217)
习题	(229)
31 羧酸及其衍生物	(233)
羧基	(233)
命名法	(233)
羧酸的物理性质	(237)
羧酸及其衍生物的来源和用途	(238)
醛和酮的氧化反应	(239)
实验31-1 由环己酮制备己二酸	(240)
羧酸的反应: 酸性	(242)
实验31-2 确定苯甲酸和一个未知酸的	
中和当量	(245)
羧酸衍生物	(246)
羧酸转化成酰氯	(247)
羧酸转化成酰胺	(248)
羧酸转化成酯	(250)

酯化反应·····	(251)
酯的水解和皂化·····	(252)
酯交换反应·····	(253)
羧酸酐·····	(254)
实验31-3 阿斯匹林 (Aspirin, 乙酰 水杨酸) 的制备·····	(256)
实验31-4 水杨酸甲酯的制备·····	(261)
习题·····	(266)
32 含氮或含硫的有机化合物 ·····	(271)
胺·····	(271)
胺的工业来源和用途·····	(272)
胺作为碱的反应·····	(273)
一级胺和亚硝酸的反应·····	(277)
偶氮化合物·····	(278)
实验32-1 偶氮染料甲基橙的制备·····	(280)
实验32-2 在织物上制备偶氮染料 ——染色·····	(282)
含硫化合物·····	(283)
工业来源和应用·····	(286)
硫醇和磺酸的反应·····	(287)
实验32-3 对氨基苯磺酰胺的制备·····	(289)
杂环化合物·····	(292)
高效液相色谱·····	(295)
实验32-4 用HPLC分析止痛药·····	(297)
试样的计算·····	(300)
习题·····	(302)

化学和结构

晶 体 结 构

如果用显微镜或放大镜观察氯化钠晶体，你将会发现每粒晶体都是很规则的片状物。每粒晶体都有边缘明显并交叉成确定棱线的平面。这些相互成 90° 交角的晶面构成了一个正六面体。

所有纯净的固体盐都是由这类形状规则的晶体颗粒组成的。一些晶体较大，并有好的外形；另一些晶体小得不容易看清，或者它们的棱角都已磨损，以致它们的几何形状不很明显。

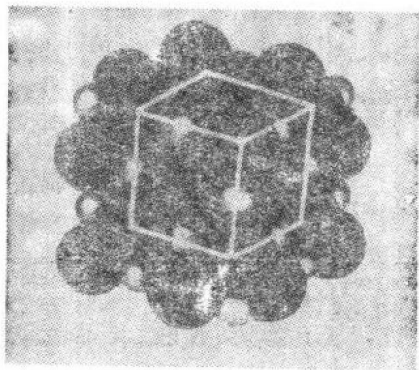


图 24-1 岩盐 (NaCl) 晶体中钠离子和氯离子的聚集

如何描述这些形状规则的晶体呢？要知道，盐里的离子都是排列在晶格或点阵中的。整个晶体的规则的几何形状正

是基于离子在原子水平上的这种几何排列。图24-1表明了岩盐中的钠离子和氯离子的聚集。它们特征地排列成图中所示的内切的正六面体几何形状。(这里，正六面体的顶点，与八个钠离子的中心重合。)

盐中离子的这种排列称作盐的结构。确定盐的结构不仅取决于晶体的形状，还要依赖诸如熔点、电导率和密度这样一类性质。例如，我们来研究方解石和文石这两种盐，虽然两种矿石的分子式都是 CaCO_3 ，但各自的离子的排列明显不同（见图24-2）。正是结构上的这一差别，导致了图中列举的性质上的差异。

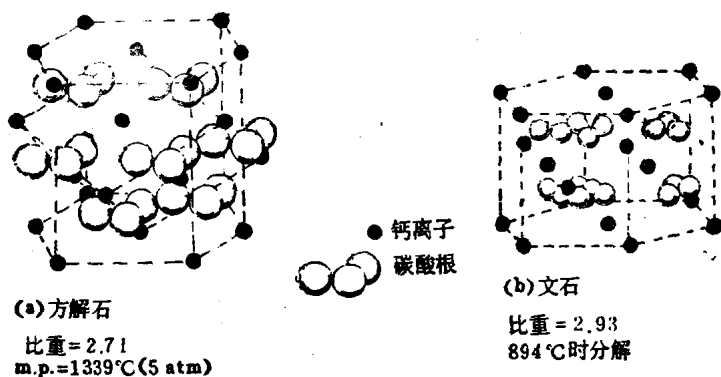


图 24-2 方解石和文石 (CaCO_3) 的结构

尽管上述仅就离子型物质讨论了结晶性，然而这并不意味着分子型物质不形成晶体。如果研究苯甲酸的美丽的针状结晶，或是高度对称的雪花晶体，那么，你将不会回避这一结论，即这些固体物质都是由很规则的分子晶格组成的，正如离子晶体是由规则的重复排列的离子晶格所组成的那样。

在离子晶体的情况下，离子键把晶体晶格中的离子键合在一起。通常晶体中的分子凭借诸如van der Waals键和氢键这样一类弱键键合在一起，这类键曾在第12章讨论过。图24-3表明了水分子在冰晶体中的排列。这里，氢键在分子键合中起着重要作用。

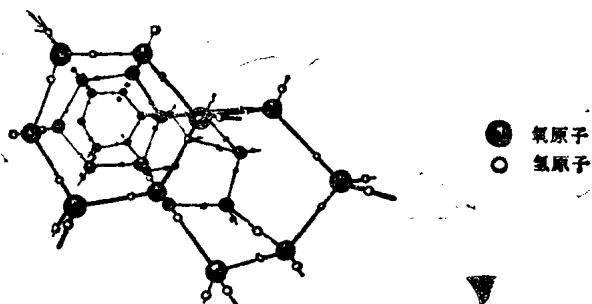


图 24-3 冰的晶体结构

分子水平的结构

如果分子本身没有确定的结构，那么分子晶体将不可能形成。例如，由于所有的苯分子都是等同的，这些分子才可能形成它们的规则的外形。如果一些苯分子的形状与另外一些不同，那么规则的结晶将会破坏。苯晶体的排列如图24-4所示。

与任何其它类型的化学结构相比，化学家可能对分子结构(分子内原子的排列)更感兴趣。无论物质是固态、液态或是气态，都有分子结构。对于确定诸如沸点、溶解度和反应活性这类性质，分子结构是很重要的。分子结构主要是由把分子中的原子键合在一起的共价键的类型决定的。

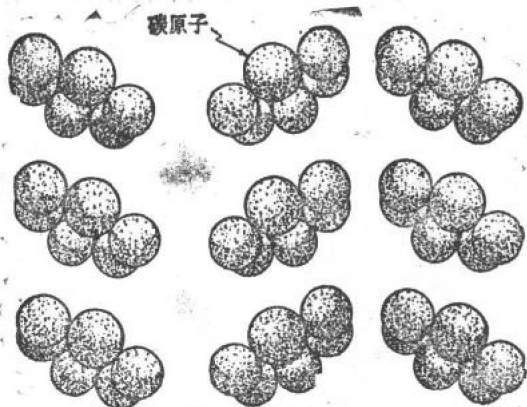


图 24-4 苯晶体里的分子排列

分子的结构和它的性质究竟是怎样紧密联系的？让我们来看几个例子：

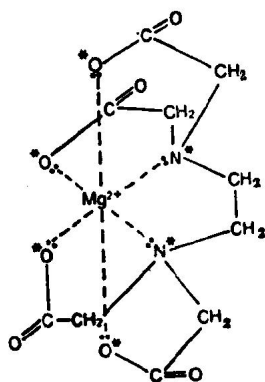


图 24-5 EDTA络合一个镁阳离子

回顾一下实验21-1D，用乙二胺三乙酸（EDTA）试剂，通过络合的方法来分析钙离子和镁离子。那时曾设想是一个EDTA分子键合一个钙离子或镁离子的，为什么会存在这一对一的键合？这种键合形式为什么如此有效？答案就在于EDTA的分子结构（见图24-5）。EDTA分子中的负

电性原子（图中打星号的氮原子和氧原子）形成对镁阳离子的键合。当EDTA分子遇到一个阳离子时，它不是以一个键、而是以六个等同的共价键环绕遮蔽这个阳离子。EDTA的分子构型恰是这样，以致使负电性原子的共价键环绕着这一阳离子对称分布着。

2. 分析金刚石和石墨这两种物质。它们全部都由碳组成，但是碳原子在这两种物质中的排列截然不同。薄片状的石墨晶体是由六个碳原子相互连接的环组成的，如图24-6所示。这些展开的石墨薄片很容易相互滑动，因而石墨常用作干燥润滑剂。

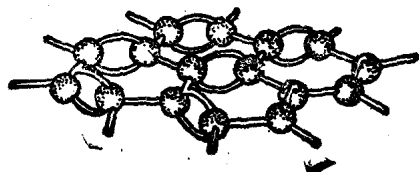


图 24-6 石墨结构

碳的第二种形态，金刚石，是众所周知的最坚硬的物质。在金刚石里，碳原子是以三维排列方式连接的，如图24-7所示，每个原子与四个相邻的原子共价键合。由于这种强的共价键相互连接的特殊体系，金刚石具有极端坚硬的性质。

3. 作为结构与性质密切相关的另一个例子，我们再考查乙醇和甲醚（见图24-8）这两个有机物。乙醇是糖被细菌

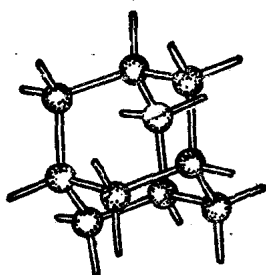


图 24-7 金刚石结构

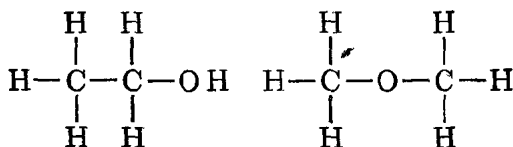


图24-8 乙醇和甲醚的结构

发酵的主要产物。它是醇型酒精饮料的烈性麻醉剂；沸点为 78.5°C 。甲醚是一种气体，沸点为 -23.6°C 。但令人惊奇的是，这两种化合物却有相同的分子式， $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。它们截然不同的性质完全起因于原子排列结构上的差别。

分子结构的描述

由于分子结构在化学中起着如此重要的作用，因而掌握几种表述分子结构的方式，对于学习有机化学将是有益的。一些常用的方法为：

1. **分子式**：一般地说，这种描述结构的方式不太合适。正如我们刚才例举的，分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 可能是乙醇，也

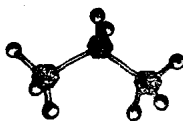
可能是甲醚。分子式不能给出原子间连接所取的方式。尽管在某些特定的情况下，分子式能确切地表示结构。如式 H_2O 表示水；水是具有此式的唯一化合物。

2. 简单结构式：图24-8表示乙醇和甲醚的结构式。结构式是一种二维描述，它能表示原子在分子中的顺序，即原子如何相互连接的。通常，用元素符号表示原子，用线代表键。**电子点式**是一种特殊形式的结构式，它标明了分子中的价电子。

3 透视结构式：在许多情形下，更倾向于表达比“分子内原子的顺序”更多的内容。一个分子中的原子很少位于一个平面内，而且原子的三维排布强烈地影响着物质的性质。为了显示非平面的分子几何体，例如二氯甲烷，可以采用如



图 24-9 CH_2Cl_2 的透视结构式



(a)



(b)

图 24-10 丙烷分子

(a) 球棍模型；(b) 空间堆积模型。

图24-9所示的那种透视结构式。键是这样表示的：指向纸平面前方的键用实楔形表示，纸平面后方的键用虚楔形表示，并且大头指向读者。在这一例子中，碳位于纸平面上，氢在纸后面，氯在纸前面。

4. 分子模型：“球棍”模型和“空间堆积”模型是两种最熟悉的分子模型。图24-10表明丙烷(C_3H_8)分子的这两

* 有机化学中也叫作斯陶特 (H. A. Stuart) 模型——译者注。

种模型。“球棍”模型如实地描述了原子间的角度，然而它们并不能准确地表示原子的大小；也反映不出共价键的本质，即相互键合的原子中的电子是由这些原子共享的；它们并没有相隔像模型所示意的那么大的距离。当然，键也不是棍。尽管有这些局限性，“球棍”模型还是比任何图象都能更清楚地表示分子的几何形状。

“空间堆积”模型更真实地描绘了分子中原子的大小。然而对于初学者，当第一次遇到这一模型时，有时会感到难于确定究竟是哪个原子连接哪个原子。

还有许多其他类型的分子模型，每一种模型都表述出一些不能为别的模型所揭示的分子的特征。但你必须记住，没有一种分子的描述方式能够圆满地反映出这些真实的粒子。

结构的确定

既然人们用肉眼看不到分子，那末化学家是怎样掌握分子结构的？目前所了解的有关分子几何形状的资料都来自间接的证据；然而，没有一个实验能得出关于一种物质的完整的结构资料。更确切地说，结构来自大量的化学和物理数据的计算。以简单的甲烷(CH_4)分子为例，推测其结构。

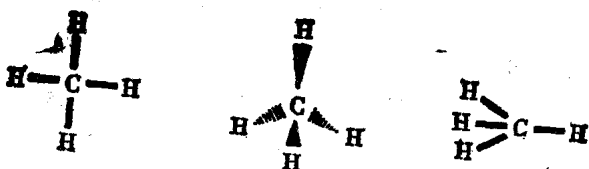


图 24-1 甲烷(CH_4)的可能结构
(a) 正方平面；(b) 四面体；(c) 不对称，