

高等学校教材

铸型材料化学

上海交通大学 朱纯熙
西安交通大学 何培之 合编

GAO DENG XUE
XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

前 言

本书系根据全国高等工业学校铸造专业教材分编审委员会扩大会议审定通过的教学大纲进行编写的。

《铸型材料化学》是一门专业基础课。它为铸造专业学生正确认识、选择和使用铸型材料并具有一定创新的能力，提供必要的化学基础知识。它和《普通化学》、《物理化学》相配合，构成了铸造专业所需的化学基础的完整体系。课程的教学时数为40学时。

根据铸造专业教材编写的统一规定，全书共分四篇，每篇各三章，共十二章。第一篇是在学生已有的有机化学知识基础上，从结构和性质的关系出发，进一步讨论各类主要有机化合物的反应和应用；第二篇高分子化学基础，着重介绍高聚物的结构、性质、合成及其在铸造生产中的应用；第三篇较系统地概述胶体化学的基本性质、研究方法及其实际应用；第四篇则集中介绍硅酸盐的结构、性质和几类重要的天然和人工硅酸盐的性质和应用。

本书编写过程中注意正确处理基础理论与专业需要的关系，保持了化学内容的系统性，加强了专业的针对性。即根据专业的实际需要，精选内容，讲清化学原理，指出应用方向，但不代替专业课。在化学概念方面，本书尽量采用近年来被认可的新提法。例如有机化学中将有机物的结构区分为构造、构型和构象三个层次，使用了构造异构体和构象异构体等术语；介绍了高聚物多层次结构的概念和体型缩聚普遍存在甲阶、乙阶和丙阶三个阶段；将胶体体系区分为粒状、线状、片状和缔合胶体，以及关于软胶、凝胶和水玻璃、硅溶胶的若干新观点等。目的在于更新知识，扩大眼界、开拓思路。

书中有关章节中插入一些思考题，各章均附一定数量的习题，通过这两类作业，启发思考，加深理解，并培养学生分析和解决问题的能力。

全书采用1985年国务院公布的法定计量单位，个别地方仍保留习惯使用单位，以适应目前新旧单位制的过渡。

本书由朱纯熙（上海交通大学）、何培之（西安交通大学）合编，西安交通大学的孔大卫、秦效慈参加了有关章节的编写工作。本书由王文清（华中理工大学）主审。**王珏**（沈阳工业大学）、张汝铠（吉林工业大学）为本书的编写提供了有益的资料，谨致谢意。

编者

1988.8

目 录

第一篇 有机化合物

第一章 烃与卤代烃	1
§ 1-1 概述	1
一、有机化合物的结构特点	1
二、有机化合物的同分异构现象	2
三、有机化合物的分类	2
四、有机化合物的命名	3
§ 1-2 烃(碳氢化合物)	4
一、烷烃	4
二、烯烃和炔烃	7
三、脂环烃	9
四、烷、烯、炔烃的性质	10
五、芳烃	12
§ 1-3 卤代烃	15
习题	16
第二章 含氧有机化合物	18
§ 2-1 羟基化合物	18
一、醇	18
二、酚	20
三、醚	21
§ 2-2 羰基化合物	22
一、醛、酮的性质	22
二、重要的醛、酮	24
§ 2-3 羧酸	25
一、羧酸的性质	26
二、二元酸	29
三、不饱和羧酸	29
四、取代酸	30
五、油脂和蜡	31
§ 2-4 对映异构体	33
习题	34
第三章 其他有机化合物	36
§ 3-1 糖	36
一、单糖	36
二、双糖和多糖	37
§ 3-2 含氮化合物	38

一、概述	38
二、硝基化合物	38
三、胺	39
§ 3-3 含硫化合物	41
§ 3-4 表面活性剂	42
一、离子型表面活性剂	43
二、非离子型表面活性剂	44
§ 3-5 诱导效应与共轭效应	44
一、诱导效应	44
二、共轭效应	45
三、空间效应	46
习题	47

第二篇 有机高分子化合物

第四章 高聚物的合成	48
§ 4-1 概述	48
一、高分子化合物的特点	48
二、高分子链的形式	50
三、高聚物的命名	51
§ 4-2 高聚物的合成	51
一、缩聚反应	51
二、加聚反应	52
§ 4-3 高聚物的改性	54
习题	56
第五章 高聚物的结构和性能	57
§ 5-1 高聚物的结构	57
一、高分子的一次结构	57
二、高分子的二次结构	59
三、高分子的三次结构	59
§ 5-2 高聚物的物理状态	62
一、线型非晶态高聚物的物理状态	62
二、晶态高聚物的物理状态	63
§ 5-3 高聚物的性能	63
一、机械性能	63
二、高聚物的热性能	64
三、溶解性	65

四、粘结性	65
五、高聚物的老化	67
习题	67
第六章 重要高聚物	68
§ 6-1 通用塑料	68
一、聚烯烃	68
二、聚氯乙烯 (PVC)	69
三、聚乙酸乙烯酯与聚乙烯醇	69
§ 6-2 工程塑料	70
一、聚甲醛 (POM)	70
二、聚酰胺 (PA)	71
三、聚碳酸酯 (PC)	71
四、聚四氟乙烯 (PTFE或F ₄)	72
五、耐热工程塑料	72
§ 6-3 热固性高聚物	73
一、缩醛树脂	73
二、异氰酸酯树脂和环氧树脂	77
三、聚酯树脂	79
§ 6-4 有机硅聚合物	81
一、硅油	81
二、硅橡胶	84
三、硅树脂	84
习题	84

第三篇 胶体化学基础

第七章 胶体分散体系	85
§ 7-1 胶体状态	85
一、分散体系	85
二、胶体的分类	86
§ 7-2 溶胶的制备和提纯	87
一、溶胶的制备	87
二、胶体的纯化	88
§ 7-3 胶体的动力性质	89
一、布朗运动和扩散	89
二、沉降和沉降平衡	91
三、渗透压	93
§ 7-4 胶体的光学性质	94
一、丁铎尔效应 (Tyndall effect)	94
二、溶胶的颜色	95
三、超显微镜	95
习题	96

第八章 胶团结构和胶体稳定性

§ 8-1 胶体的电学性质	98
一、电泳	98
二、电渗	98
§ 8-2 双电层理论	99
一、溶胶粒子的表面电荷	99
二、扩散双电层理论	99
三、动电电位的测定	101
§ 8-3 胶团结构和胶体稳定性	102
一、胶团的结构	102
二、胶体的稳定性	103
三、胶体的聚沉	104
§ 8-4 胶体胶凝过程	107
一、冻胶、凝胶的形成和结构	108
二、胶凝作用	108
三、溶胀与离浆	109
四、胶体的流变性质	109
习题	111

第九章 重要的胶体体系

§ 9-1 乳浊液	112
一、乳浊液的类型	112
二、乳浊液的制备	112
三、乳化剂的作用	113
四、乳浊液的破坏	113
§ 9-2 悬浊液	114
一、悬浊液的特性	114
二、悬浊液的胶凝和载体	114
§ 9-3 固溶胶与气溶胶	115
一、固溶胶	115
二、气溶胶	115
§ 9-4 泡沫	116
一、泡沫的形成	116
二、消泡作用	117
§ 9-5 缔合胶体	117
一、缔合胶体的形成	117
二、增溶作用	118
习题	119

第四篇 硅酸盐化学基础

第十章 硅酸盐的结构和性质	120
§ 10-1 天然硅酸盐的组成和结构	120
一、硅酸盐的组成	120

二、离子晶体结构的规则	121	四、水玻璃的固化	141
§ 10-2 硅酸盐的结构类型	123	五、水玻璃和硅溶胶在铸造中的应 用	143
一、分立型的硅酸盐	123	习题	144
二、链状硅酸盐	124	第十二章 重要硅酸盐材料	145
三、层状硅酸盐	124	§ 12-1 锆英石和橄榄石	145
四、骨架状硅酸盐	128	一、锆英石	145
§ 10-3 硅酸盐的结构和性质的 关系	128	二、橄榄石	145
习题	129	§ 12-2 粘土	146
第十一章 硅氧化合物	130	一、粘土的特点及分类	146
§ 11-1 二氧化硅	130	二、粘土粒子的荷电性	146
一、石英的同质多晶现象	130	三、粘土的离子吸附与交换	147
二、各种变体间的转变	132	四、粘土-水体系	148
三、二氧化硅的化学性质	133	§ 12-3 水泥	151
§ 11-2 聚硅酸	135	一、硅酸盐水泥	151
一、聚硅酸的形成	135	二、矾土水泥	152
二、缩聚反应的机理	135	三、“双快”水泥	152
三、硅溶胶	136	四、硅酸二钙和硅酸三钙	153
四、硅酸凝胶和硅胶	136	* § 12-4 粘土矿物的研究方法	153
§ 11-3 水玻璃	137	一、化学分析法	153
一、水玻璃的工业制法	137	二、物理分析法	154
二、水玻璃的组成和老化现象	138	习题	155
三、水玻璃的几个重要参数	140	参考文献	156

第一篇 有机化合物

有机化合物，就是碳化合物；有机化学（organic chemistry）就是碳化合物的化学。这一简明扼要的定义已被普遍接受。若干简单的碳化合物，如一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等，其性质和典型的无机物相同，归入无机化学中讨论。最简单的有机化合物，仅含碳和氢两种元素，称碳氢化合物（hydrocarbon）或烃，较复杂的有机物组成中还含有氧、氮、硫、磷和卤素元素等，被看作烃的衍生物（derivative）。因此，有机化学也被定义为“烃及其衍生物的化学”。

有机化合物有广泛的实际用途，并在生命活动中起着重要作用，与人类的关系极为密切。有机化合物在铸造生产中也有广泛应用，许多天然和合成的有机物用作结构材料、粘结剂、溶剂、硬化剂和润滑剂。有机物的性质及其变化规律是型砂工艺的科学基础之一。

第一章 烃与卤代烃

§ 1-1 概 述

一、有机化合物的结构特点

把碳化合物与元素周期表中其它元素的化合物区别开来而成为独立的学科——有机化学，其主要原因是：

1. 由于碳元素的电负性和原子半径适中，所以只有碳氢化合物能以共价键形成很稳定的、长度几乎无限的碳链。例如超高相对分子质量聚乙烯含有上百万个碳原子，而硼烷仅数十种，低级硼烷、硅烷分子不大于 Si_5H_{18} ，在空气中不稳定会自燃。同时，由于异构现象的普遍存在，使得碳化合物数量极多。

2. 典型的有机化合物和典型的无机物在性质上有明显的差异，表 1-1 中列出它们的典型性质比较。一般说来，有机化合物的形成及其反应主要涉及共价键的破坏和重建，而无机物则主要与离子键有关。因此，制备和研究有机化合物需要一些特殊的方法和设备，存在着和无机物不同的特殊规律。

表 1-1 有机化合物与无机化合物性质的比较

有 机 化 合 物	无 机 化 合 物
1. 容易燃烧	1. 绝大多数不能燃烧
2. 多属分子晶体，分子间作用力小，常为液体、气体或低熔点固体。熔点一般不高于 673K；受热易分解	2. 大多为离子晶体，是熔点较高的固体，受热不易分解
3. 难溶于水而易溶于非极性或极性较小的有机溶剂中	3. 难溶于有机溶剂中
4. 有机反应较慢，常需加热和催化以加速反应，常伴有副反应，产物较复杂	4. 无机化合物在溶液中的反应大都可在瞬息间完成，产物较单纯

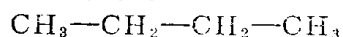
二、有机化合物的同分异构现象

有机化合物中，往往同一分子式可以写出多种结构式，每一个结构式都代表一种有机化合物，性质各不相同，叫做同分异构现象 (isomerism)。具有这种关系的化合物，称同分异构体，简称异构体 (isomer)。

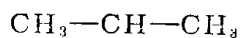
有机化合物的同分异构现象相当复杂，所以需要分类研究。有机化合物的结构 (structure) 有三个层次，即构造 (constitution)、构型 (configuration) 和构象 (conformation)。所以，它们的异构体也有三大类。

构造异构体 (constitution isomer) 化合物的分子式相同，但各原子连接的次序不同。它又可分为：

碳架异构体 (carbon-skeleton isomer) 分子中碳骨架不同的异构体。例如，

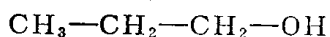


正丁烷

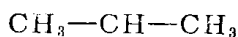


2-甲基丙烷 (异丁烷)

位置异构体 (position isomer) 分子中官能团位置不同而形成的异构体。例如，

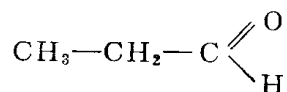


1-丙醇 (正丙醇)

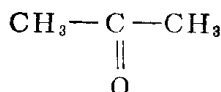


2-丙醇 (异丙醇)

官能团异构体 (functional isomer) 例如，



丙醛



丙酮

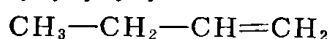
构型异构体和构象异构体，将分别在以后章节中讨论。

三、有机化合物的分类

有机物数量繁多，所以在学习和研究时需要采用“分门别类，掌握典型”的方法。普通有机化学中常采取碳架和官能团相结合的分类法。

1. 按碳架分类 根据分子中碳原子连接方式不同，将有机化合物分为脂族化合物 (aliphatics) 和芳族化合物 (aromatics) 两大类。脂族化合物又可分为：

脂链化合物，碳原子连接成链状的碳架，两端张开不成环。例如，

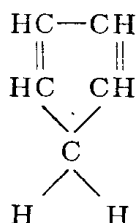


1-丁烯

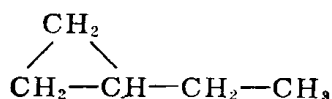


3-甲基戊烷

脂环化合物 (alicyclics) 分子中碳原子连接成环而不含芳环。例如，



环戊二烯

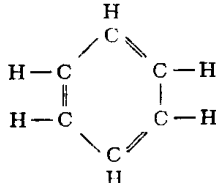


环丙基乙烷

芳族化合物中都含有芳环，全由碳原子构成的芳环，称作碳芳环化合物 (homoaromatics)，由碳原子及其它原子构成的芳环，称作杂芳环化合物 (heteroaromatics)。

2. 按官能团分类 官能团是分子中决定化合物主要性质的原子或原子团；含有相同官

表1-2 常见有机化合物的类别及其官能团

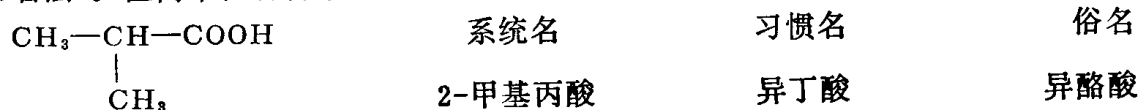
类 别	通 式	官能团及其结构特征	
		官 能 团 结 构	名 称
烷 烃	$R-H$		
烯 烃	$R-CH=CH-R$	$\begin{array}{c} >C=C< \\ & \backslash \end{array}$	双键、烯烃
炔 烃	$R-C\equiv C-R$	$-C\equiv C-$	叁键、炔键
芳 烃	$Ar-H$		苯环
卤代烃	$R-X$	$-X$ (X代表Cl, Br, I, F)	卤原子
醇, 酚	$R-OH, Ar-OH$	$-OH$	羟基
醚	$R-O-R$	$C-O-C$	醚基
醛	$R-C(=O)H$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C \\ \\ H \end{array}$	醛基
酮	$R-C(=O)R$	$\begin{array}{c} O \\ \\ >C-O \end{array}$	羰基
羧酸	$R-C(=O)OH$	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C-OH \end{array}$	羧基
胺	$R-NH_2$	$-NH_2$	氨基
腈	$R-C\equiv N$	$-C\equiv N$	氰基
磺酸	$R-SO_3H, \text{苯环}-SO_3H$	$-SO_3H$	磺酸基
硝基化合物	$R-NO_2, \text{苯环}-NO_2$	$-NO_2$	硝基

注：表中的R表示脂肪烃基，Ar表示芳烃基；醚至腈中的R均可同时表示两者。

能团的化合物具有相似的性质。表 1-2 中列出常见的一些有机物的类别及官能团。

四、有机化合物的命名

有机化合物的命名基本上通用由国际纯化学和应用化学协会 (IUPAC) 所公布的“系统命名法”。但简单化合物常使用习惯命名法，少数化合物用俗名。例如，



IUPAC 系统命名法的主要原则如下。

1. 选择主链 饱和烃选择最长的碳链，其他化合物选择含有官能团的最长链作主链，用天干数字（甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸）和十一、十二……表示主链中的碳原子数；
2. 主链编号 以距官能团最近的一端开始，将主链上碳原子用阿拉伯数字编号，以表明取代基、官能团的位置；
3. 写出全称 先写取代基的位置和数目，再写不饱和键和官能团的位置，最后写出主

烷烃的碳原子数越多，碳架异构体数目急剧增多；

碳原子数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20
异构体数	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	4374	366359

思考题

请画出 C_6H_{14} 的构造异构体的构造式。

在碳链中的碳原子按照其所连的碳原子数目可分为四类。不连或只连有一个碳原子的称伯碳原子，常以 1° 表示；连有两个、三个和四个碳原子，分别称仲碳原子、叔碳原子和季碳原子，分别以 2° 、 3° 和 4° 表示（见以上2-甲基丁烷和新戊烷的构造式）。和伯、仲、叔碳原子相连的氢原子，则相应分别称为伯、仲、叔氢原子（无季氢原子）。

习惯名称中，凡末端第二个碳原子上有一个或两个甲基支链的化合物，分别用“异”和“新”来命名。

从烷烃分子中去掉一个氢原子，就得到烷基，常用R来表示。如 $-CH_3$ 甲基、 $-CH_2-$ 乙基、 $-CH_2-CH_2-CH_3$ 丙基、 $-CH(CH_3)_2$ 异丙基、 $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ 正丁基、 $-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$ 仲丁基、 $-CH_2-CH(CH_3)-CH_3$ 和 $-C(CH_3)_3$ 新戊基等。基的概念和名称，在有机化学中是非常有用的。

为了增强成键能力，在所有的有机化合物中，碳原子都以杂化轨道成键。在烷烃分子中，碳原子以 sp^3 杂化轨道分别与别的碳原子和氢原子的原子轨道重叠成键。一个s轨道和3个p轨道重新组合而得到的四个能量相等的杂化轨道，称 sp^3 杂化轨道，它们的对称轴指向四面体的四个顶端，键角为 $109^\circ 28'$ 。这样可形成四个C—C或C—H σ 共价单键，（如在甲烷分子中的四个C—H键， C_2H_6 分子中的六个C—H键和一个C—C键）如图1-1所示。 σ 键的特点是轴对称，可绕对称轴自由旋转。

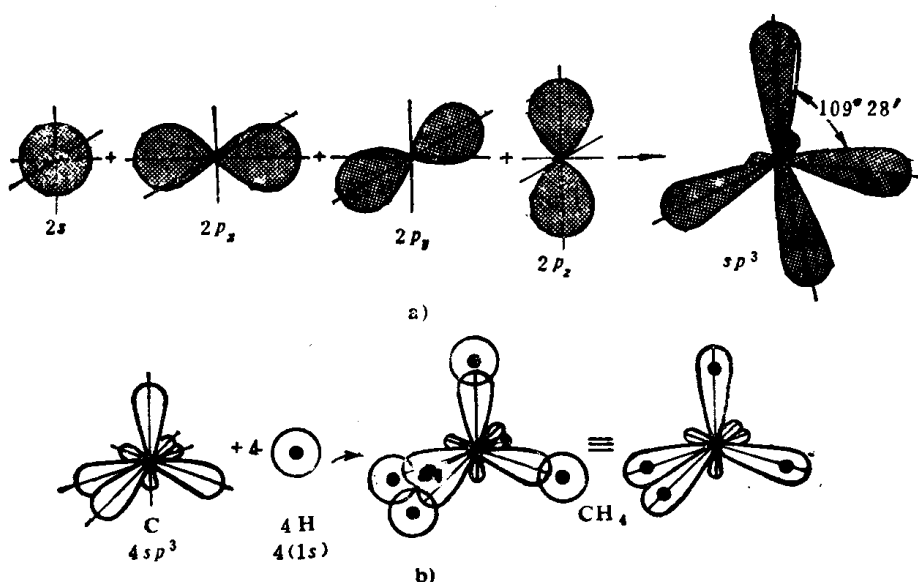


图1-1 sp^3 杂化与 CH_4 分子

2. 构象异构体 乙烷 C_2H_6 分子由两个甲基以共价单键 σ 键相连而成。假设一个甲基不动，另一个甲基绕 $C-C$ 单键自由旋转，则分子中原子在空间的相对位置将不断改变。这种由于单键旋转而引起分子中的原子在空间不同的排列形式，称作构象。

构象可用透视式或投影式来表示。当第二个甲基相对第一个碳原子旋转角度为 0° 、 120° 和 240° 时，两个碳原子上的氢原子恰好彼此重叠，称为重叠式，如图 1-2 所示。当第二个甲基相对旋转角度分别为 60° 、 180° 和 300° 时，两个碳原子上的氢原子恰好彼此交叉，称为交叉式，如图 1-3 所示。

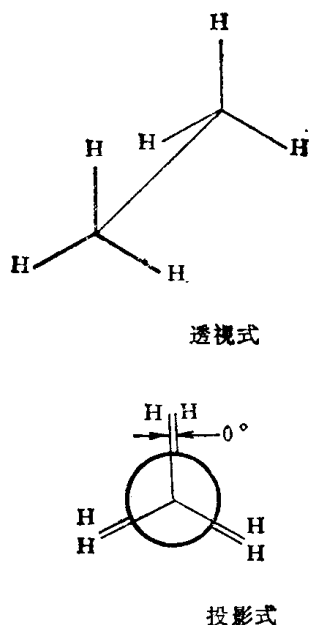


图1-2 用透视式和投影式表示的
乙烷重叠式构象

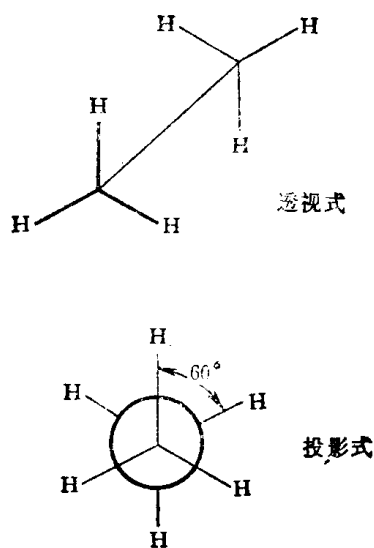


图1-3 用透视式和投影式表示的
乙烷交叉式构象

重叠式中氢原子间距离最短，受到的斥力和空间阻碍较大，所以能量最高，交叉式的内能最低，两者相差约 12kJ/mol 。在室温时，单键的动能约为 $20\sim 33\text{kJ/mol}$ ，上述两者相差的能垒不足以阻止 $C-C$ 键的旋转。因此，乙烷分子的内旋转是不受阻碍的，重叠式和交叉式不能拆分。但在瞬间进行统计，总是交叉式占绝大多数 (99.5%)。这就是说，乙烷分子是交叉式、重叠式以及介乎其间的许多种构象的平衡混合物。但交叉式是它的稳定构象，是乙烷唯一的构象异构体，其余都可视为过渡态的不稳定构象。当温度低到 101K ，乙烷成为晶体时，基本上全为交叉式构象。

再讨论丁烷 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ 分子的情况，我们用 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 按顺序来代表它们位置上的碳原子。当 C_1 和 C_4 的相对位置作变动时，会出现下面几种最典型的构象 (图 1-4)：

在这些构象中，反交叉式 (T) 的两个体积最大的原子团 (甲基) 相距最远，内能最低；其次是两个顺交叉式 ($\pm G$)，能量较低，它们是稳定的构象，是丁烷的构象异构体。而全重叠式的内能最高，两个部分重叠式能量较高，它们是丁烷的不稳定构象，视作过渡态。图 1-5 表示出丁烷分子的能量曲线。

丁烷分子中的这些构象也是不可拆分的。但在高分子中如果所有 $C-C$ 单键都采取

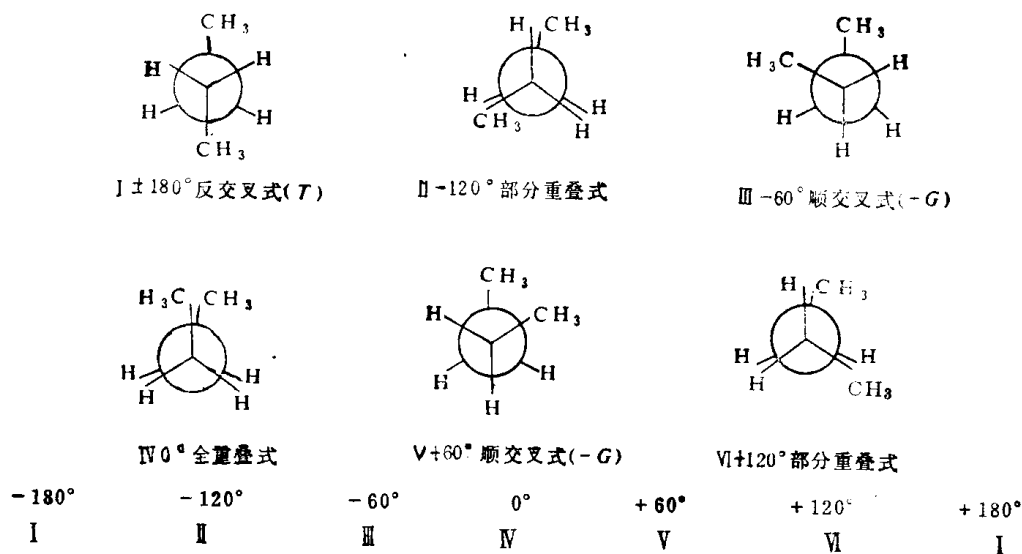


图1-4 丁烷的构象

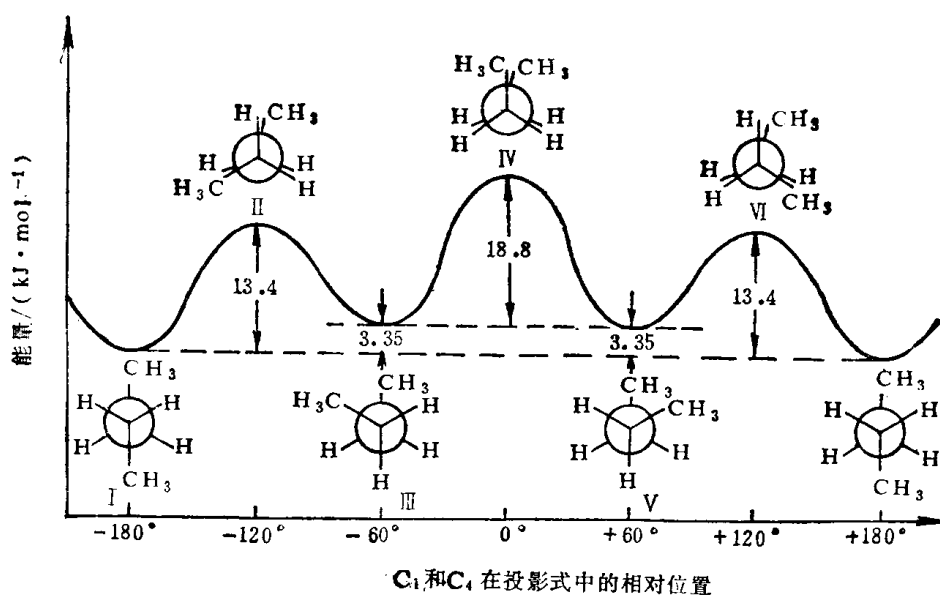


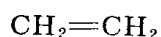
图1-5 丁烷分子各典型构象的能量

TTTTT……的构象时，则将成为锯齿状伸展链；都采取 GGGGG……构象时，则成为螺旋链；采取 TG 无序状态时，成为不规则的线团。这将在第二篇中进一步介绍。构象异构体的概念对于高分子的研究有很大的用处。复杂的天然有机化合物的研究，也往往涉及构象问题。

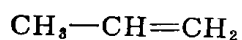
二、烯烃和炔烃

1. 烯烃、炔烃的结构 含有烯键 ($\text{C}=\text{C}$) 和炔键 ($\text{C}\equiv\text{C}$) 的烃类，分别称为烯烃和炔烃。

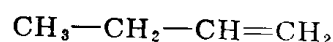
单烯烃的通式为 C_nH_{2n} ，也形成一同系列。如，



乙烯



丙烯

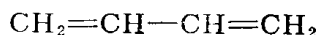


丁烯

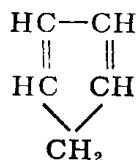
乙烯是最简单的烯烃，但近代化学已确证，存在十分活泼而寿命很短的碳烯 CH_2 (carbene,

卡宾)，它在有机合成反应中有特殊的用途。

烯烃分子中含有两个烯键时，称为二烯烃。二烯烃中有一种特殊形式，即双键—单键—双键相间者，称作共轭二烯。例如，



1,3-丁二烯

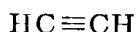


环戊二烯

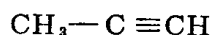
共轭二烯具有一些特殊性质，如易发生 1,4-加成反应和 1,4-聚合反应等。

烯烃分子中去掉一个氢原子，即得相应的烯基，通常也用 R 表示。

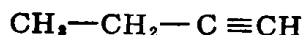
单炔烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ，它也形成一同系列。例如，



乙炔



丙炔



丁炔

构成烯键和炔键的碳原子分别采取 sp^2 杂化和 sp 杂化轨道成键。乙烯分子中，碳碳间各以一个 sp^2 杂化轨道重叠形成 σ 键，剩下未参加杂化的 p 轨道从侧面重叠，形成一个 π 键，所以烯键由一个 σ 键和一个 π 键组成。碳原子其余的两个 sp^2 杂化轨道和氢原子的 s 轨道重叠，形成四个 $\text{C}-\text{H}$ σ 键。这就是乙烯的分子结构。

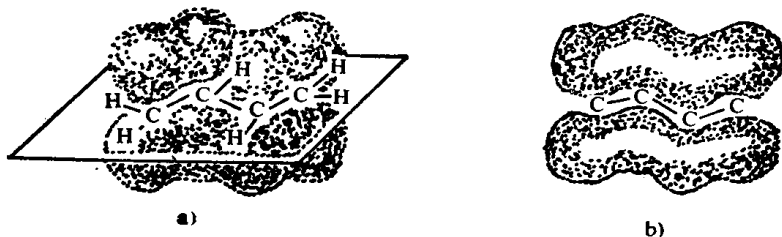


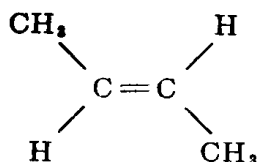
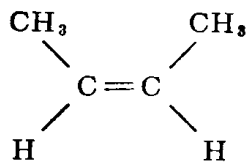
图1-6 1,3-丁二烯分子中的大 π 键

在 1,3-丁二烯分子中，共轭双键的四个碳原子未参与杂化的 p 轨道相互重叠，4 个 p 电子为四个碳原子所共享，形成了电子云扩展于四个碳原子间的大 π 键，如图 1-6

所示。这样，使分子中 C_2-C_3 键键长由一般单键的 0.154nm 缩短为 0.148nm ，即发生了单双键键长平均化，使分子内能降低，更加稳定。这种由共轭双键的存在而产生的变化，称为共轭效应 (conjugative effect)。

乙炔分子中，碳碳各以一个 sp 杂化轨道相互重叠，形成 σ 键，再各以未参与杂化的两个 p 轨道重叠形成两个 π 键。所以，炔键是由一个 σ 键和两个 π 键所组成的。碳原子的另一个 sp 杂化轨道和氢原子的 s 轨道重叠，形成两个 $\text{C}-\text{H}$ σ 键。这就是乙炔的分子结构。

2. 烯键的几何异构体 双键的两个碳原子和与它们连接的四个原子（或原子团）处于同一平面上， π 键则垂直于该平面，其电子云在平面的上下方密集。故双键不能自由旋转，否则就会破坏其中的 π 键。因此，当双键的两碳原子各连接不同的原子或原子团时，就可能产生两种不同的异构体。例如，2-丁烯 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ ，在同一平面上可有下列两种排列方式，代表着两种异构体：



两个甲基在双键同一侧的 I 式，称顺式（顺-2-丁烯）；分别在双键两侧的 II 式称反式

(反-2-丁烯)。推而广之,因结构限制,使原子或原子团在空间排列方式不同而产生的异构体,称顺反异构体(cis-trans-isomers)或几何异构体。

显然,构成双键的两个碳原子中只要有一个碳原子连有两个相同基团时,就没有顺反异构现象。

如果烯键的两个碳原子连接的基团都不相同时,便无法用顺、反来表示。IUPAC系统法提出用Z-(德文 zusammen, 共同)和E-(德文 Entgegen, 相反)来表示几何异构体。决定构型是Z或E要掌握“次序规则”,要点如下:

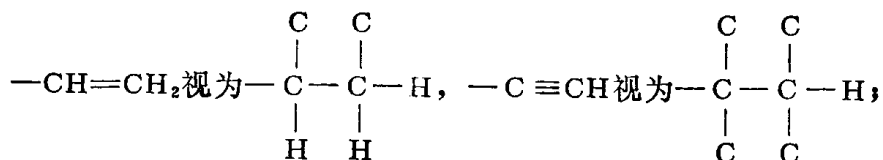
(1) 按取代基第一个原子的原子序数,从大到小依次排列,同位素则按相对原子质量从大到小依次排列。如:

I Br Cl S P O N C T D H

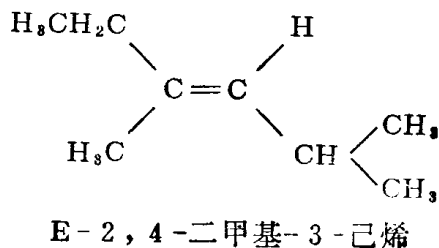
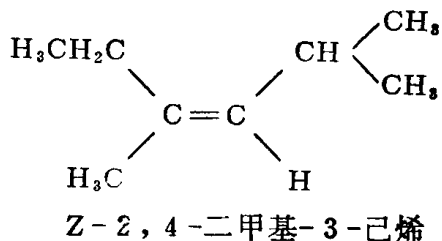
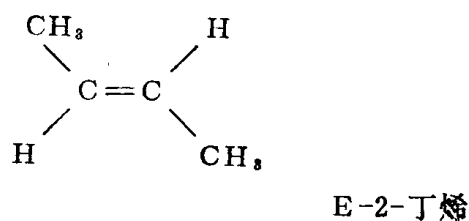
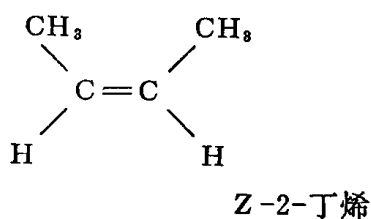
(2) 如第一个原子相同,则依次视第二、第三……个原子,同样从大到小依次排列。如

$-\text{CH}_2-\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$, 第一个原子(C)相同,但在 $-\text{CH}_3$ 中与碳相连的是三个氢原子(H、H、H),而在 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 中与碳原子相连的是两氢一碳原子(H、H、C),C在H前;

(3) 取代基为不饱和基团时,双键或叁键可看作以两个或三个单键与另一种原子相连。例如,

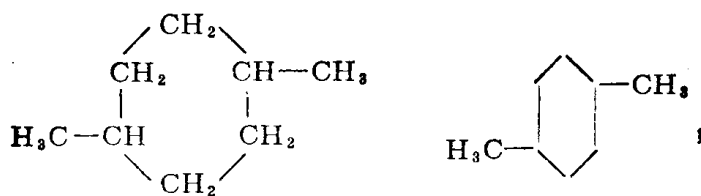


(4) 将双键两碳原子上的两个优先的原子或原子团在双键同侧者,称Z-构型;在双键异侧者,称E-构型。例如,

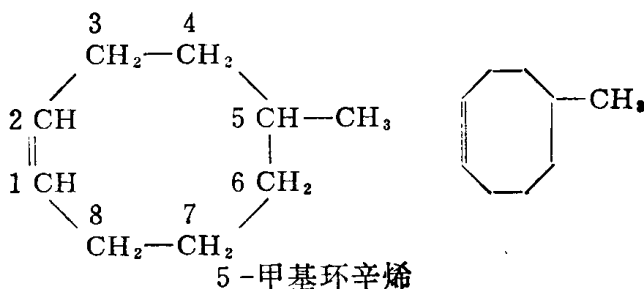


三、脂环烃

脂环烃的命名原则基本上与链烃相同,前面加一“环”字即可。为了书写方便,环上的氢和碳原子常可省略。如



1, 4 -二甲基环己烷



5-甲基环辛烯

环丙烷和环丁烷分子中C—C键键角小于 $109^{\circ}28'$ ，故环存在着张力，较不稳定，易于发生加成反应而开环。环丙烯和环丙炔等因张力更大而在一般情况下难以合成。环戊烷和环己烷分子中，环的张力小，故很稳定，化学性质与链烃相近。因此，有机化合物倾向形成六员环或五员环是一个普遍的规律。

思考题

课文中所举的1, 4-二甲基环己烷也有顺反异构体。请画出它们的立体构造式。

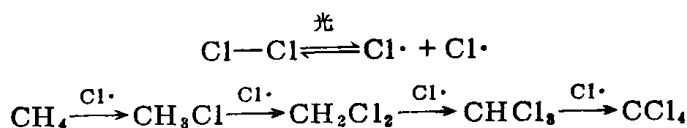
四、烷、烯、炔烃的性质

烷、烯、炔烃同属脂肪族烃类，物理性质上有某些共同处。例如，低级烃 C_1-C_5 为气体， $C_{10}-C_{18}$ 的高级烃为固体，中间的烃在室温下为液体。它们的密度仅 $0.7\sim 0.8\text{g/cm}^3$ ，不溶于水而溶于乙醇、乙醚中。它们的沸点和熔点均随其分子的相对质量的增大而增高；都具有特殊的气味和容易引燃。

由于饱和程度的不同，它们在化学性质上的差别比较显著。

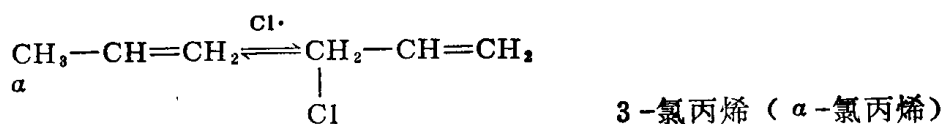
1. 烷烃的碳原子以稳定的 σ 键与氢相连接，性质不活泼，一般不与强酸、强碱、强氧化剂或强还原剂等离子型试剂起反应。化学惰性是烷烃的典型性质。但在受到游离基进攻时，仍可有多种反应发生。

(1) 卤代反应 烃中氢原子被卤素原子所取代。例如，



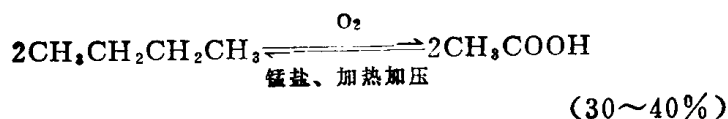
反应时剧烈放热，失去控制时会发生爆炸，产物是多种卤代物的复杂混合物。

烯烃与卤游离基反应时，取代首先发生在 α 位置上（官能团旁边的第一个碳原子）。例如，

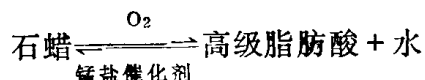


(2) 氧化反应 烃与氧在温度升高时激烈反应，发生燃烧，最终产物为 CO_2 和 H_2O ，并放出大量的热。在控制条件下，则可得到不同氧化程度的混合物。例如丁烷可被氧化为乙

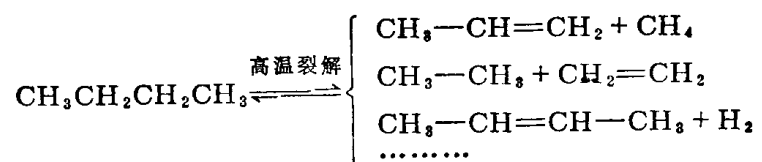
酸:



工业上常将高级烃石蜡氧化制取高级脂肪酸的混合物:



(3) 裂解反应 温度升高时, 烃分子中碳链发生断裂, 通过形成游离基而裂解成较小的分子。例如,

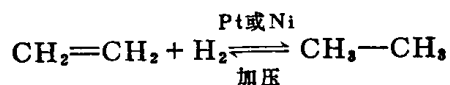


碳链愈长, 裂解产物愈复杂。在裂解的同时, 还伴有异构化、脱氢聚合、芳构化等反应, 还有部分焦或碳析出。

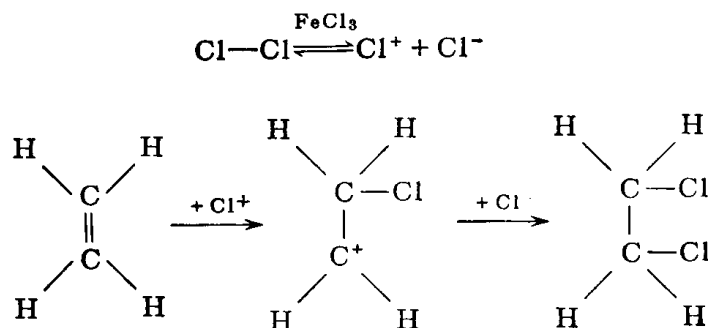
工业上常将石油的重馏分进行裂解, 以提高汽油的收率。铸造生产中, 常在型(芯)砂粘结剂中加入一些有机化合物作添加剂, 它们在浇注温度下会迅速裂解, 分解出碳和低级烃类。碳沉积在砂型表面, 形成了结晶性的光亮碳, 烃类则造成还原性的保护性气氛, 从而减少金属液与型砂间的作用, 避免粘砂缺陷的产生。

2. 不饱和烃的 π 键非常活泼, 可和许多离子型试剂发生反应, 打开 π 键进行加成反应。加成反应是烯、炔烃的典型反应。

(1) 加成反应 π 键打开而形成两个新的 σ 键的反应叫加成反应。加成往往是放热反应。

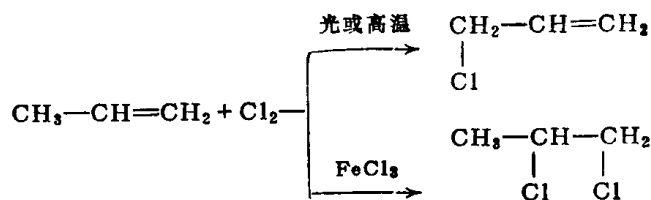


烯烃与卤素的加成反应属离子型反应。卤素 (Cl_2 , Br_2) 在催化剂影响下产生正、负卤离子, 正卤离子先进入双键形成正碳离子, 它再与负离子结合而得二卤化物产物。

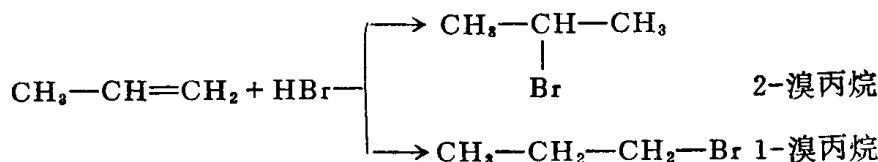


思考题

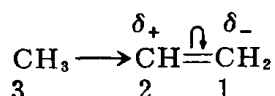
试说明为什么下列两反应条件不同会得到完全不同的产物?



但丙烯与HBr加成时, 有两种可能的产物:

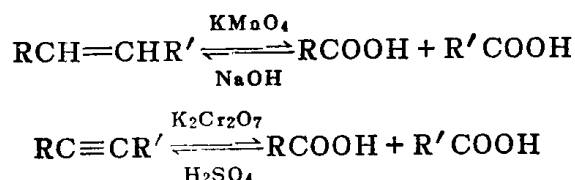


实验证明, 反应的主要产物是2-溴丙烷, 而1-溴丙烷很少, 原因是甲基-CH₃有排斥电子的能力, 使烯键中 π 电子云偏向较远的碳原子, 而使丙烯分子中C₂和C₁出现了部分正、负电荷(δ_+ 和 δ_-):

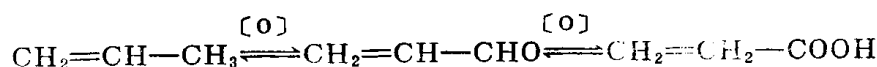


而极性试剂HBr中的H⁺总是进攻带部分负电荷的C₁, Br⁻则进攻带部分正电荷的C₂。在大量的实验中概括出一条规律, 即分子结构不对称的烯烃与极性试剂加成时, 试剂中带正电荷的基团总是加到双键中含氢较多的碳原子上去; 而带负电荷的基团总是加到含氢较少的碳原子上去。这被称作“马尔柯夫尼柯夫(Марковников)规则”。

(2) 氧化反应 烯键和炔键受到强氧化剂进攻时, 也容易断裂, 最终产物为羧酸:

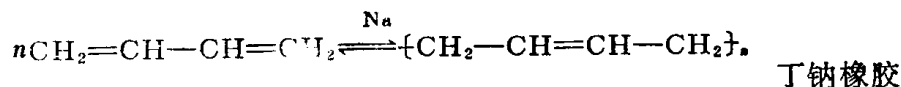
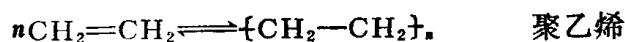


烯烃与氧游离基的反应时, 先发生在 α -位置上。如由丙烯氧化最终得到丙烯酸:

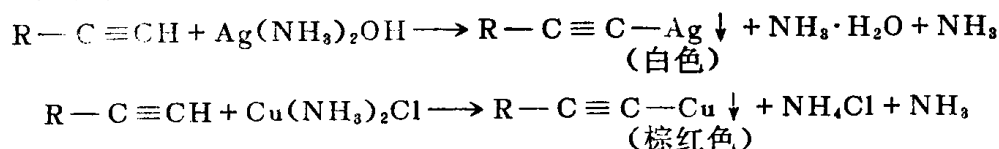


不饱和烃和高锰酸钾溶液共热, 可使后者褪色, 故常用以检验不饱和烃。

(3) 聚合反应 不饱和烃在催化剂存在下, 会发生各种聚合反应。例如,



(4) 炔化物的生成 含活泼氢的炔烃有下列反应发生, 这是检验炔烃的一种方法。



五、芳烃

1. 芳环 含有芳环的烃称作芳烃。所谓芳环是指成环的所有原子都在同一平面上, 环平面中的 π 电子满足 $4m+2$ ($m=0, 1, 2, \dots$), 即为2、6、10、14……, 并连成大