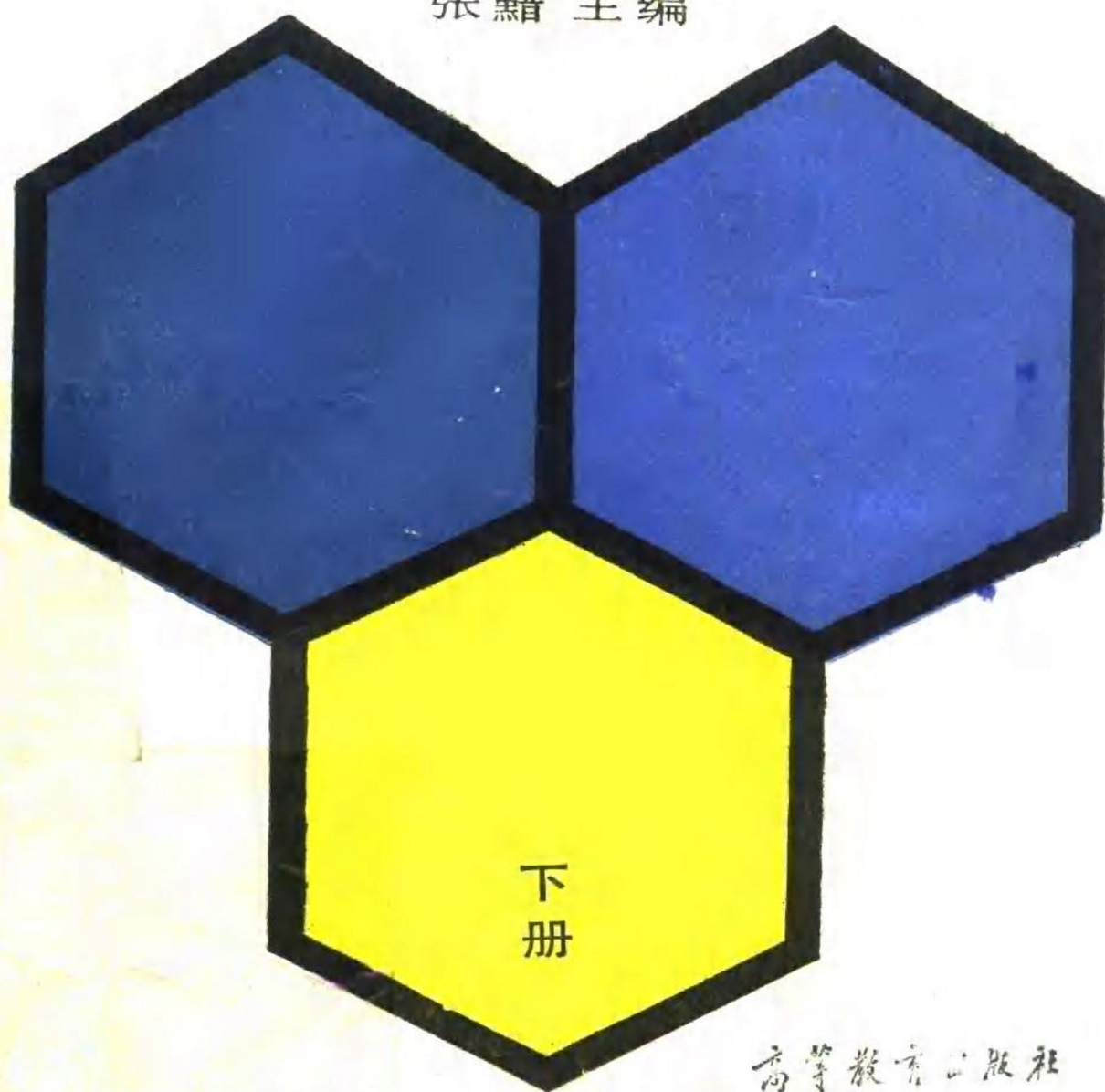


高等学校试用教材

有机化学教程

张黯 主编



高等教育出版社

高等学校试用教材

有机化学教程

下 册

张 贻 主编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是按照官能团体系,采用脂肪族化合物和芳香族化合物分编的方式编写的;重点讲述官能团的典型反应,将结构、历程及反应有机地结合在一起。本书比较多地用共轭、共振解释有机反应。书中各章都附有较多的习题,习题分为巩固概念的,扩大知识的,加深理解的,以及灵活运用的,习题形式不拘一格。本书文字叙述较简洁、通畅,重点、难点的阐述较为详尽,联系实际较紧密。全书共23章,分上、下两册出版。

本书可供高等学校应用化学专业用作教材,也可作为其它专业(讲课约110学时)有机化学课程的教材或参考书。

高等学校试用教材

有机化学教程

下 册

张 贻 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 18 字数 410 000

1990 年10月第1版 1990 年10月第1次印刷

印数 0 001—1 240

ISBN7-04-003132-9/O·967

定价 3.25 元

下册目录

第十五章 单环芳烃 苯环上的亲电

取代	531
§ 15.1 苯分子的结构	531
§ 15.2 单环芳烃的命名法	534
§ 15.3 单环芳烃的物理性质和波谱性质	536
1. 物理性质	536
2. 波谱性质	536
(1) 红外光谱	536
(2) 核磁共振谱	538
§ 15.4 单环芳烃的化学性质	540
1. 取代	540
(1) 氟交换—— π 络合物和 σ 络合物	540
(2) 硝化	542
(3) 卤化	544
(4) 磺化	544
(5) Friedel-Crafts 反应	545
2. 氧化	549
3. 加成	550
(1) 加氢	550
(2) 加氯	551
§ 15.5 苯环上亲电取代定位规律	552
1. 取代基的定位效应和相对反应活性	552
(1) 定位效应及其测定	552
(2) 相对反应活性及其测定	552
2. 两类取代基——邻对位定位基和间位定位基	553
3. 定位规律的解释——取代基 Y 的电子效应	554
4. 取代基 Y 的立体效应和邻位/对位异构体比	561
5. 分速度因数	562
6. 二取代苯的定位规律	564
7. 定位规律的应用	565
§ 15.6 芳烃的来源	569
1. 从焦炉气和煤焦油中分离	569

2. 芳构化	570
§ 15.7 几个重要的单环芳烃	570
1. 苯	570
2. 甲苯	570
3. 二甲苯	571
4. 苯乙烯及其聚合物	571
§ 15.8 芳香性	571
1. Hückel $4n+2$ 规则——芳香性的一种判据	571
(1) 苯的 π 分子轨道和能级	571
(2) Hückel $4n+2$ 规则	573
2. 非苯芳烃	573
习题	576
第十六章 芳香族含氮化合物	580
芳香族硝基化合物	580
§ 16.1 芳香族硝基化合物的物理性质和波谱性质	580
§ 16.2 芳香族硝基化合物的化学性质	582
1. 还原	582
2. 环上亲电取代	584
§ 16.3 芳香族硝基化合物的制法	585
芳胺	586
§ 16.4 芳胺的物理性质和波谱性质	587
§ 16.5 芳胺的化学性质	589
1. 弱碱性	589
2. 烷基化和芳基化	591
3. 酰化	592
4. 磺酰化	592
5. 与亚硝酸反应	593
6. 氧化	593
7. 环上亲电取代	594
(1) 硝化	594
(2) 卤化	594
(3) 磺化和氯磺化	595
§ 16.6 芳胺的制法	595

重氮和偶氮化合物	596
§ 16.7 重氮盐的制备——重氮化反应	596
§ 16.8 重氮盐的反应及其在合成上的应用	597
1. 失去氮的反应	597
(1) 重氮基被卤素取代	597
(2) 重氮基被氰基取代	598
(3) 重氮基被羟基取代	598
(4) 重氮基被氢原子取代	599
2. 保留氮的反应	599
(1) 还原	599
(2) 偶联	599
§ 16.9 异氰酸酯	602
§ 16.10 染料	603
1. 颜色与分子结构的关系	604
2. 染料的分类	605
(1) 直接染料	605
(2) 媒染料	605
(3) 瓮染料	605
(4) 后生染料	605
(5) 活性染料	606
第十七章 卤代芳烃和芳磺酸芳香亲核取代	607
卤代芳烃	607
§ 17.1 卤代芳烃的物理性质和波谱性质	608
§ 17.2 卤代芳烃的化学性质	610
1. 碳-卤键的亲核取代	610
2. 与金属镁、锂和铜反应	611
(1) 与金属镁反应	611
(2) 与金属锂反应	611
(3) 与金属铜反应	611
3. 环上亲电取代	611
§ 17.3 芳香亲核取代的反应历程	612
1. 加成-消除历程	612
2. 消除-加成历程——苯炔历程	613
(1) 苯炔的结构	613
(2) 消除-加成历程	614
§ 17.4 卤代芳烃的制法	616
1. 卤素连在苯环上	616
(1) 直接卤化	616
(2) 从重氮盐制备	616
2. 卤素连在侧链上	617

(1) 直接氯化	617
(2) 环上氯甲基化	617
芳磺酸	618
§ 17.5 芳磺酸的性质	618
1. 物理性质	618
2. 化学性质	619
(1) 水解	619
(2) 碱熔	619
(3) 磺酰氯的生成	619
§ 17.6 芳磺酸的制法	620
§ 17.7 磺胺药物	621
§ 17.8 表面活性剂	622
1. 表面活性剂的定义及其构造特征	622
2. 表面活性剂的分类及几种常见的表面活性剂	623
(1) 离子型表面活性剂	623
(2) 非离子型表面活性剂	623
§ 17.9 离子交换树脂	624
1. 阳离子交换树脂	624
2. 阴离子交换树脂	625
习题	626
第十八章 芳香族含氧化合物	628
酚和芳醇	628
§ 18.1 酚的物理性质和波谱性质	629
§ 18.2 酚的化学性质	632
1. 弱酸性	632
2. 醚和酯的生成	633
(1) 醚的生成	633
(2) 酯的生成	635
3. 与氯化铁的显色反应	636
4. 环上亲电取代	636
(1) 卤化	636
(2) 硝化	637
(3) 亚硝化	638
(4) 磺化	638
(5) Friedel-Crafts 反应	638
(6) 与重氮盐偶联	639
(7) Kolbe 反应	640
(8) Reimer-Tiemann 反应	640
5. 氧化	641
§ 18.3 酚的制法	642

1. 从异丙苯制备.....	642	§ 18.14 几个重要的芳酸及其衍生物.....	672
2. 氯苯水解.....	643	1. 苯甲酸及其衍生物.....	672
3. 苯磺酸钠碱熔.....	643	2. 水杨酸及其衍生物.....	673
§ 18.4 几个重要的酚.....	644	3. 邻苯二甲酸及其衍生物.....	674
1. 苯酚.....	644	4. 对苯二甲酸及其衍生物.....	675
2. 对苯二酚.....	644	习题.....	676
3. 双酚 A.....	644	第十九章 多环芳烃及其衍生物	681
§ 18.5 酚醛树脂.....	645	§ 19.1 多苯烷烃.....	681
§ 18.6 环氧树脂.....	646	§ 19.2 联苯.....	682
§ 18.7 芳醇.....	647	§ 19.3 萘.....	684
醌.....	648	1. 物理性质.....	685
§ 18.8 对苯醌.....	649	2. 化学性质.....	685
1. 加成.....	649	(1) 取代.....	685
2. 还原.....	651	(2) 氧化.....	689
芳醛和芳酮.....	652	(3) 还原.....	690
§ 18.9 芳醛和芳酮的物理性质		§ 19.4 萘胺和萘酚.....	691
和波谱性质.....	653	1. α -萘胺.....	691
§ 18.10 芳醛和芳酮的化学性质.....	656	2. β -萘胺.....	691
1. 加成.....	656	3. α -萘酚.....	691
2. 与氨的衍生物缩合.....	656	4. β -萘酚.....	691
3. 氧化.....	657	§ 19.5 蒽和菲.....	692
4. 还原.....	657	1. 物理性质.....	693
5. Cannizzaro 反应.....	658	2. 化学性质.....	693
6. Claisen-Schmidt 缩合.....	658	(1) 氧化.....	693
7. Perkin 反应.....	659	(2) 还原.....	693
8. 安息香缩合.....	659	(3) 取代.....	693
9. 环上取代.....	660	§ 19.6 蒽醌.....	694
§ 18.11 芳醛和芳酮的制备.....	660	§ 19.7 闭环法合成稠环化合物——Haworth	
1. 芳烃侧链氧化.....	660	合成.....	695
2. Gattermann-Koch 反应.....	661	§ 19.8 致癌芳烃.....	697
3. Vilsmeier 反应.....	661	§ 19.9 甾族化合物.....	698
4. 同碳二卤化物的水解.....	662	习题.....	699
5. Friedel-Crafts 酰基化.....	663	第二十章 杂环化合物	701
§ 18.12 苯甲醛和苯乙酮.....	664	§ 20.1 分类和命名法.....	701
1. 苯甲醛.....	664	1. 分类.....	701
2. 苯乙酮.....	665	2. 命名法.....	702
芳酸及其衍生物.....	666	§ 20.2 五元杂环化合物.....	705
§ 18.13 芳酸.....	666	1. 呋喃、吡咯和噻吩的结构.....	705
1. 芳酸的物理性质和波谱性质.....	666	2. 呋喃、吡咯和噻吩的性质.....	705
2. 芳酸的化学性质.....	669	(1) 呋喃.....	705
3. 芳酸的制法.....	671	(2) 吡咯.....	707

(3) 噻吩.....	708
3. 呋喃、吡咯和噻吩的制法.....	710
4. 糠醛.....	710
5. 吡吩及其衍生物.....	711
(1) 血红素.....	712
(2) 叶绿素.....	712
§ 20.3 六元杂环化合物.....	713
1. 吡啶的结构.....	713
2. 吡啶的性质.....	713
(1) 碱性.....	713
(2) 亲电取代.....	714
(3) 亲核取代.....	714
(4) 还原.....	715
(5) 氧化.....	715
(6) 侧链 α -H 的反应.....	716
§ 20.4 咪唑和嘧啶.....	717
§ 20.5 稠杂环化合物.....	718
1. 吲哚.....	718
2. 喹啉和异喹啉.....	719
3. 嘌呤.....	722
§ 20.6 生物碱.....	723
习题.....	724
第二十一章 周环反应.....	725
§ 21.1 前言.....	725
§ 21.2 前线轨道法.....	726
1. 分子轨道及其对称性.....	726
2. 前线轨道法.....	728
§ 21.3 电环化反应.....	729
1. $4n\pi$ 电子体系.....	729
2. $(4n+2)\pi$ 电子体系.....	732
§ 21.4 环加成反应.....	734
1. [2+2]环加成.....	735
2. [4+2]环加成.....	736
§ 21.5 σ 迁移反应.....	739
1. Cope 重排.....	743
2. Claisen 重排.....	744
习题.....	746
第二十二章 氨基酸和蛋白质.....	747
§ 22.1 氨基酸.....	747
1. 结构、分类和命名法.....	747
2. α -氨基酸的性质.....	750

(1) 偶极离子和等电点.....	750
(2) 氨基的酰基化和烃基化.....	752
(3) 与亚硝酸反应.....	753
(4) 与甲醛反应.....	753
(5) 与茚三酮反应.....	753
3. α -氨基酸的制法.....	753
(1) α -卤代酸的氨解.....	754
(2) 应用 Gabriel 合成法.....	754
(3) Strecker 合成法.....	755
(4) 蛋白质水解和微生物发酵.....	755
§ 22.2 多肽.....	755
1. 多肽结构的测定.....	755
(1) 测定分子量.....	757
(2) 氨基酸的定性定量分析.....	757
(3) 确定氨基酸在肽链中的排列顺序.....	757
2. 多肽的合成.....	759
(1) 氨基的保护.....	759
(2) 羧基的保护.....	761
(3) 羧基的活化.....	761
(4) 肽的合成.....	762
(5) 自动化肽合成法——Merrifield 法.....	762
§ 22.3 蛋白质.....	764
1. 蛋白质的分类和组成.....	764
2. 蛋白质的结构.....	764
(1) 一级结构.....	764
(2) 二级结构.....	765
(3) 三级结构.....	768
(4) 四级结构.....	768
3. 蛋白质的性质.....	770
(1) 偶极离子和等电点.....	770
(2) 溶胶性质和蛋白质沉淀.....	770
(3) 变性.....	770
(4) 水解.....	771
(5) 显色反应.....	772
§ 22.4 酶.....	772
1. 酶的分类和命名法.....	772
(1) 分类.....	772
(2) 命名法.....	772
2. 酶的化学本质和结构.....	773
3. 酶的催化作用原理.....	774
习题.....	775

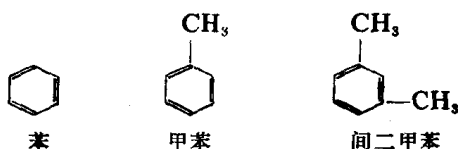
第二十三章 碳水化合物 核酸778	
碳水化合物..... 778	
§ 23.1 定义和分类..... 778	
§ 23.2 单糖..... 778	
1. 分类和命名..... 778	
2. 单糖的 D 和 L 构型..... 779	
3. D-(+)-葡萄糖的结构.....781	
(1) 开链式结构..... 781	
(2) 氧环式结构..... 781	
(3) 构象..... 783	
4. D-(-)-果糖的结构.....784	
5. 单糖的化学性质..... 785	
(1) 氧化..... 785	
(2) 还原..... 788	
(3) 脎的生成..... 789	
(4) 苷的生成..... 790	
(5) 醚的生成..... 790	
(6) 酯的生成..... 791	
6. 重要的单糖..... 792	
(1) 葡萄糖..... 792	
(2) 果糖..... 792	
(3) 核糖..... 792	
§ 23.3 二糖..... 793	
1. 蔗糖..... 793	
2. 麦芽糖..... 795	
3. 纤维二糖..... 796	
§ 23.4 多糖..... 797	
1. 淀粉..... 797	
(1) 淀粉的分离..... 797	
(2) 直链淀粉..... 798	
(3) 支链淀粉..... 799	
(4) 糊精..... 800	
(5) 淀粉的改性..... 800	
2. 纤维素..... 801	
(1) 硝酸纤维素酯..... 801	
(2) 醋酸纤维素酯..... 802	
(3) 纤维素黄原酸酯..... 802	
(4) 纤维素醚..... 802	
3. 糖元..... 803	
核酸..... 803	
§ 23.5 核酸的组成和类别..... 803	
§ 23.6 核苷和核苷酸..... 804	
§ 23.7 核酸的结构..... 806	
习题..... 809	

第十五章 单环芳烃 苯环上的亲电取代

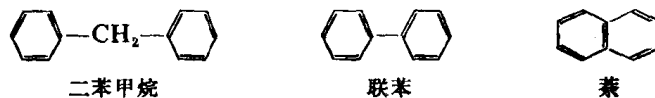
芳香烃 (Aromatic hydrocarbon) 简称芳烃, 一般是指分子中含有苯环结构的烃。芳烃及其衍生物总称为芳香族化合物。苯可以看作是芳香族化合物的母体。

芳烃按其构造可以分为两大类——单环芳烃和多环芳烃。

单环芳烃 分子中只含有一个苯环结构的芳烃叫做单环芳烃。例如:



多环芳烃 分子中含有两个或两个以上苯环结构的芳烃叫做多环芳烃。例如:



本书第十五章~第十八章讲述单环芳烃及其衍生物, 第十九章讲述多环芳烃及其衍生物。

§ 15.1 苯分子的结构

苯(C_6H_6)是一个共轭分子。实验测定, 苯分子中的六个 C 原子和六个 H 原子都在同一个平面内, 所有键角都是 120° , 所有碳-碳键的键长都是 0.139nm (介于典型的 C—C 单键键长 0.154nm 和典型的 C=C 双键键长 0.134nm 之间), 所有碳-氢键的键长都是 0.108nm (图 15.1)。

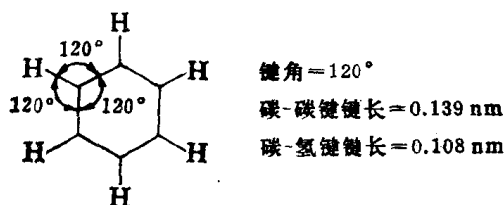


图 15.1 苯分子的形状

键角都是 120° , 显然这六个 C 原子是以 sp^2 轨道成键——互相以 sp^2 轨道形成六个 C—C σ 键, 并与六个 H 原子的 s 轨道形成六个 C—H σ 键。每一个 C 原子还剩余一个 p 轨道 (例如 p_z 轨道) 和一个 p 电子 (例如 p_z 电子)。这六个 p 轨道垂直于 C 原子核所在的平面, 互相平行 (图 15.2)。苯分子中这六个互相平行的 p 轨道并不是“肩并肩”地两两重叠形成三个 π 轨道, 每个 π 轨道上有两个电子, 形成三个 π 键; 而是“肩并肩”地、同等程度地两侧重叠形成一个整体, 在这个整体中有六个电子, 形成一个包括六个原子、六个电子的共轭 π 键 (图 15.3)。形成共轭 π 键的六个

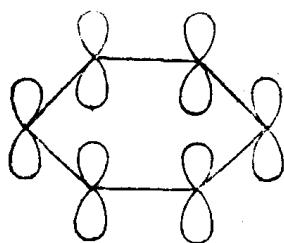


图 15.2 苯分子中的六个 p 轨道

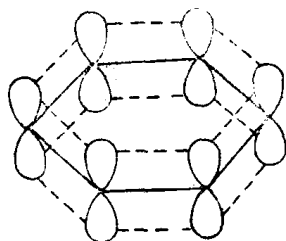


图 15.3 苯分子中的共轭 π 键

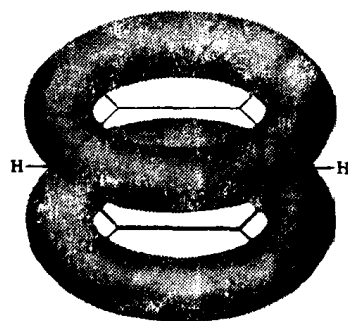
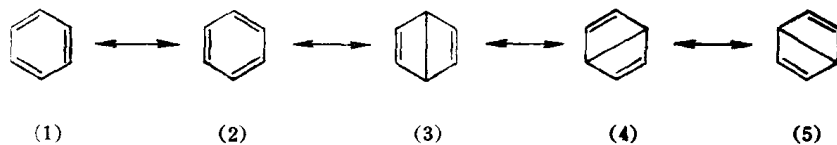


图 15.4 苯分子中的 π 电子云

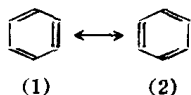
电子并不是分成三对分别定域于相邻的两个 C 原子之间,而是离域扩展到共轭 π 键包括的所有这六个 C 原子之上。这样,在苯分子中连接六个 C 原子的是六个等同的 $C-C\sigma$ 键和一个包括这六个 C 原子在内的环状共轭 π 键,因此苯分子中的六个碳-碳键是完全等同的,而不是单键、双键交替。

如果不是从轨道而是从电子云的观点来看,则是苯分子中互相平行的六个 p 电子云(例如 p_z 电子云)互相重叠形成一个共轭 π 键。这个共轭 π 键包括苯环六个 C 原子,电子云的形状好象是两个“救生圈”分处在苯环的上面和下面(图 15.4)。


从共振论来看,苯是一个共振分子,是下列五个共振结构的杂化体:




与共振结构(1)和(2)相比,(3)、(4)和(5)的能量很高,稳定性很小,对杂化体的贡献微不足道,可以略去不予考虑。所以,苯实际上只是共振结构(1)和(2)的杂化体。

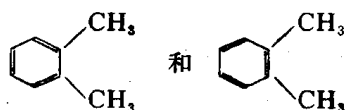


共振结构(1)和(2)是等同的,对杂化体的贡献是相同的,而苯是贡献相同的共振结构(1)和(2)的杂化体,从而可以看出,苯分子中的六个碳-碳键是完全等同的,是介于 $C-C$ 单键和 $C=C$ 双键之间的共价键,而不是单键、双键交替。

测定 1,3-丁二烯等脂肪烃的共轭能(或共振能)时,是以乙烯($CH_2=CH_2$)作为比较标准。测定苯等芳烃的共轭能(或共振能)时,则是以环己烯()作为比较标准。以环己烯作为比较标准,苯的共轭能(或共振能)是 150.6kJ/mol (习题 2)。这是一个相当大的数值,表明由于共轭(或共振)苯环具有特殊的稳定性。苯环的这种特殊稳定性反映在化学性质上,就是苯环上的取代反应远比苯环的加成反应容易进行(§ 15.4)。

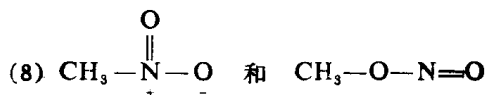
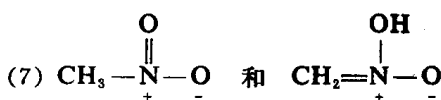
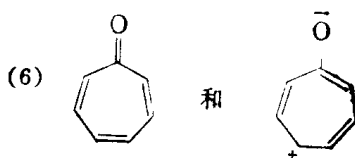
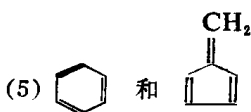
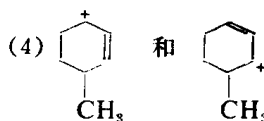
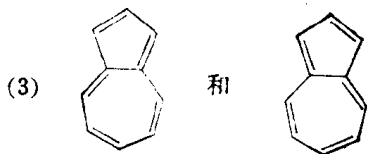
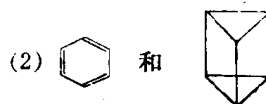
历史上自 1865 年起就用 Kekulé 提出的结构式  来表示苯分子的结构。Kekulé 结构

式的提出把芳香族化合物系统化,对于有机化学的发展起了重大的促进作用。但是, Kekulé 结构式有一个缺点,就是它没有反映出苯环的六个碳-碳键是等同的。例如,根据 Kekulé 结构式,邻二甲苯应该有下列两个构造异构体:

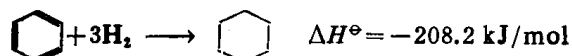
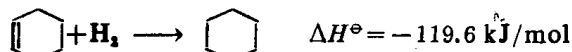


而实际上邻二甲苯只有一个,并没有构造异构体。原因是,苯环的六个碳-碳键是等同的,而不是单键、双键交替。为了表示苯分子中有一个环状共轭 π 键,六个碳-碳键是等同的,近些年来有些书籍中采用结构式 来表示苯分子的结构。但是,总的说来,用结构式 表示苯分子的结构并不比用 Kekulé 结构式优越,特别是对于复杂的稠环化合物,因此,本书中还是采用 Kekulé 结构式。

习题 1. 下列各对结构式代表的是共振结构,还是异构体? 如果是异构体,是哪类异构体?



习题 2. 实验测定,环己烯和苯的氢化热是:

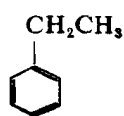


计算苯的共轭能(或共振能)。

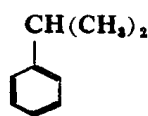
习题 3. 测定燃烧热,也可以得到共轭分子的共轭能(或共振分子的共振能)。从大量的燃烧热数据归纳得知,对于不共轭的有机化合物,一种给定的键的燃烧热基本上是一个定值。例如, C—H 键的燃烧热是 225.9 kJ/mol, C—C 单键是 206.3 kJ/mol, C=C 双键(顺式1,2-取代)是 491.2 kJ/mol。苯是共轭分子(或共振分子),它的燃烧热是 3301.6 kJ/mol。根据上列数据计算苯的共轭能(或共振能)。

§ 15.2 单环芳烃的命名法

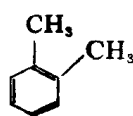
命名单环芳烃是以苯环作为母体, 烷基作为取代基^①, 叫做某烷基苯 (“基”字常省略)。当苯环上连有两个或两个以上的取代基时, 可用阿拉伯数字表明它们的相对位置; 当苯环上只连有两个取代基时, 也可用“邻”、“间”、“对”或 *o*-(*ortho*-)、*m*-(*meta*-)、*p*-(*para*-) 字头表明它们的相对位置; 当苯环上连有三个相同的取代基时, 也可用“连”、“偏”、“均”字头表明它们的相对位置。例如:



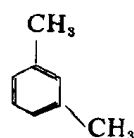
乙苯



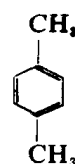
异丙苯



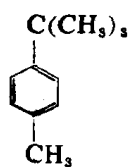
1,2-二甲苯
或邻二甲苯
或*o*-二甲苯



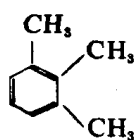
1,3-二甲苯
或间二甲苯
或*m*-二甲苯



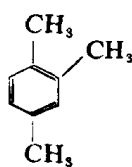
1,4-二甲苯
或对二甲苯
或*p*-二甲苯



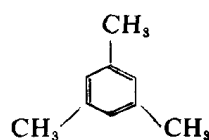
对叔丁苯



1,2,3-三甲苯
或连三甲苯

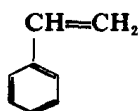


1,2,4-三甲苯
或偏三甲苯

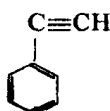


1,3,5-三甲苯
或均三甲苯

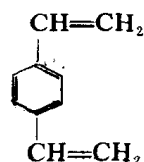
当苯环上连接的是不饱和烃基时, 通常是以不饱和烃作为母体, 苯环作为取代基(苯基)来命名。但有时也以苯环作为母体来命名。例如:



苯(基)乙烯

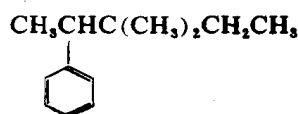


苯(基)乙炔

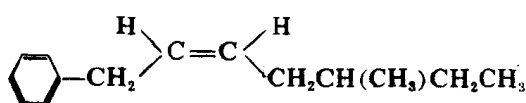


对二乙烯基苯


当苯环上连接的脂肪烃基比较复杂时, 则是以脂肪烃作为母体, 苯环作为取代基(苯基)来命名。例如:




3,3-二甲基-2-苯基戊烷



顺-5-甲基-1-苯基-2-庚烯

芳基 从芳烃分子的芳环上去掉一个或几个氢原子后所剩下的基团叫做芳基。芳环上去掉一个氢原子后所得到的芳基(一价芳基)通常用“Ar”表示。最简单、最常见的一价芳基 

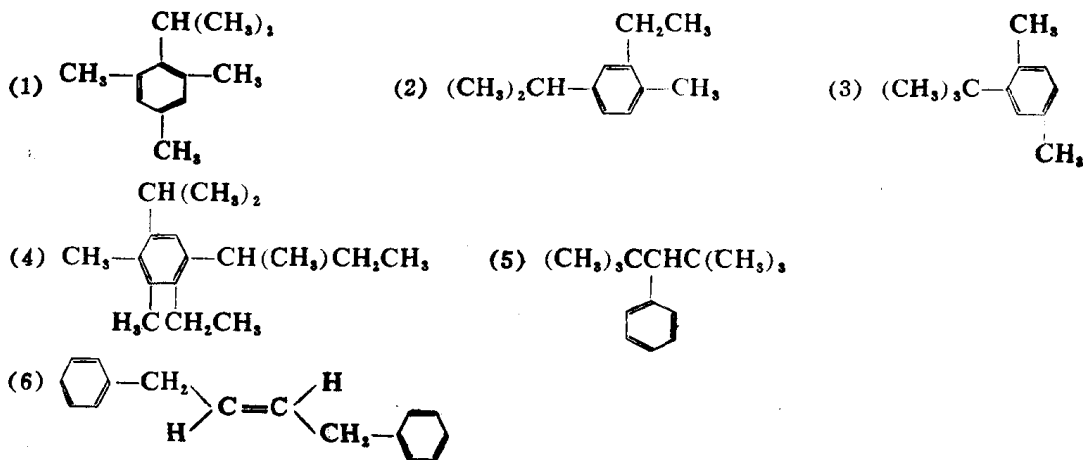
^① 芳烃的取代烃基也叫做侧链。

或 C_6H_5- ，叫做苯基，苯基也常用 Ph (Phenyl 的缩写) 表示；- CH_2- 或 $C_6H_5-CH_2-$ 叫做苄基或苯甲基，显然，苯甲基可用 $Ph-CH_2-$ 表示。

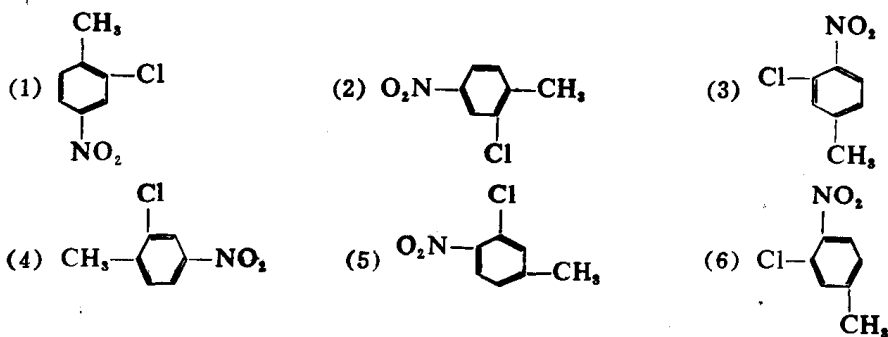
习题 4. 写出下列化合物的构造式：

- | | | |
|---------------|---------------|----------------|
| (1) 异丙苯 | (2) 异丁苯 | (3) 仲丁苯 |
| (4) 叔丁苯 | (5) 间乙叔丁苯 | (6) 对二烯丙苯 |
| (7) 2,4-二乙异丙苯 | (8) 3,5-二甲叔戊苯 | (9) 2,4,5-三甲乙苯 |

习题 5. 命名下列化合物：



习题 6. 下列化合物是否相同？



习题 7. 写出分子式是 C_9H_{12} 的单环芳烃的所有构造异构体，并命名。

习题 8. 写出下列苯的同系物的构造式和名称：

- | | |
|-----------------------------|---------------------------------|
| (1) C_8H_{10} ，只生成一个一溴化物 | (2) C_8H_{10} ，生成二个一溴化物 |
| (3) C_8H_{10} ，生成三个一溴化物 | (4) C_8H_{12} ，只生成一个一硝基化合物 |
| (5) C_8H_{12} ，生成二个一硝基化合物 | (6) C_8H_{12} ，生成三个一硝基化合物 |
| (7) C_8H_{12} ，生成四个一硝基化合物 | (8) $C_{10}H_{14}$ ，只生成一个一硝基化合物 |

习题 9. 二溴苯 ($C_6H_4Br_2$) 有三个异构体。它们的熔点分别是 $87^\circ C$ 、 $6^\circ C$ 和 $-7^\circ C$ 。实验室中通过大量的工作，制得六个硝基二溴苯 ($C_6H_3Br_2NO_2$)，并发现在这六个中有一个是与熔点为 $87^\circ C$ 的二溴苯有联系的 (也就是说，可以由这个二溴苯衍生出来或可以转变成为这个二溴苯)，有两个是与熔点为 $6^\circ C$ 的二溴苯有联系的，有三个是与熔点为 $-7^\circ C$ 的二溴苯有联系的。根据上述研究结果，判断哪个是邻二溴苯，哪个是间二溴苯，哪个是对二溴苯。

历史上，这是 Körner 绝对定位法判断邻、间和对异构体的第一个例子。

习题 10. 已知有六个二氨基苯甲酸 $(\text{H}_2\text{N})_2\text{C}_6\text{H}_3\text{COOH}$, 它们脱羧后都生成苯二胺 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ 。其中三个生成的是熔点为 63°C 的苯二胺; 两个生成的是熔点为 104°C 的苯二胺; 一个生成的是熔点为 142°C 的苯二胺。写出这三个苯二胺的构造式, 命名, 并注明熔点。

§ 15.3 单环芳烃的物理性质和波谱性质

1. 物理性质

单环芳烃通常是无色液体, 不溶于水, 溶于某些有机溶剂, 例如四氯化碳、乙醚等。二聚乙二醇、环丁砜、*N,N*-二甲基甲酰胺等溶剂, 对于溶解芳烃有高度的选择性, 因此常用这些溶剂萃取芳烃。单环芳烃的相对密度小于 1, 一般在 $0.86\sim 0.90$ 之间。单环芳烃有特殊的气味, 有毒, 易燃烧, 使用时应注意。表 15.1 给出一些单环芳烃的物理常数。

表 15.1 一些单环芳烃的物理常数

名称	构造式	熔点/ $^\circ\text{C}$	沸点/ $^\circ\text{C}$	相对密度(20°C)
苯	C_6H_6	5.5	80	0.879
甲苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	-95	111	0.866
邻二甲苯	$1,2-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	-25	144	0.880
间二甲苯	$1,3-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	-48	139	0.864
对二甲苯	$1,4-\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	13	138	0.861
连三甲苯	$1,2,3-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	-25	176	0.895
偏三甲苯	$1,2,4-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	-44	169	0.876
均三甲苯	$1,3,5-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$	-45	165	0.864
乙苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$	-95	136	0.867
正丙苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-99	159	0.862
异丙苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-96	152	0.862

从表 15.1 可以看出, 随着分子中碳原子数(或分子量)的增大, 单环芳烃的沸点升高。熔点的变化则有所不同, 在苯的二元取代化合物中, 对位异构体的熔点最高。例如, 对二甲苯的熔点比邻二甲苯和间二甲苯的高。一般说来, 熔点越高, 异构体的溶解度也就越小。

习题 11. 甲苯的沸点比苯高 31°C , 而熔点低 $\sim 100^\circ\text{C}$ 。解释原因。

习题 12. 对二甲苯的沸点与邻二甲苯和间二甲苯相差不大, 而熔点则高得多。为什么?

习题 13. 芳烃不溶于水。为什么?

2. 波谱性质

(1) 红外光谱 苯环 C—H 键伸缩振动在 $3000\sim 3100\text{cm}^{-1}$ 产生吸收峰; 面内弯曲振动在 $1000\sim 1100\text{cm}^{-1}$; 面外弯曲振动在 $650\sim 900\text{cm}^{-1}$ 。面外弯曲振动频率与苯环上取代基的数目和位置有密切关系, 常用于鉴定。

一取代苯 有 5 个相邻 H $690\sim 710\text{cm}^{-1}, 730\sim 770\text{cm}^{-1}$

邻二取代苯 有 4 个相邻 H $735\sim 770\text{cm}^{-1}$

间二取代苯 有 3 个相邻 H $690\sim 710\text{cm}^{-1}, 750\sim 810\text{cm}^{-1}$

对二取代苯 有 2 个相邻 H $810\sim 840\text{cm}^{-1}$

苯环碳-碳键(通常用 $\text{C}=\text{C}$ 表示)伸缩振动在 $1500\sim 1600\text{cm}^{-1}$, 通常有两个或三个吸收峰。图 15.5 是甲苯的红外光谱。

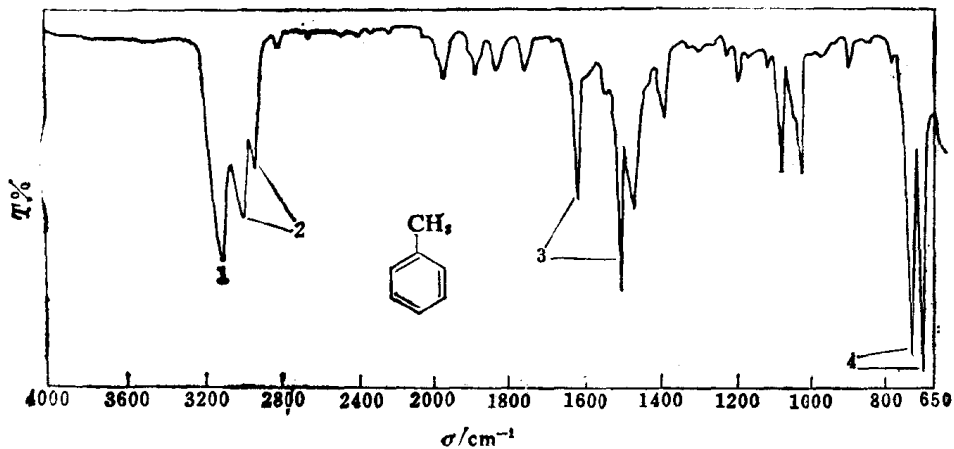
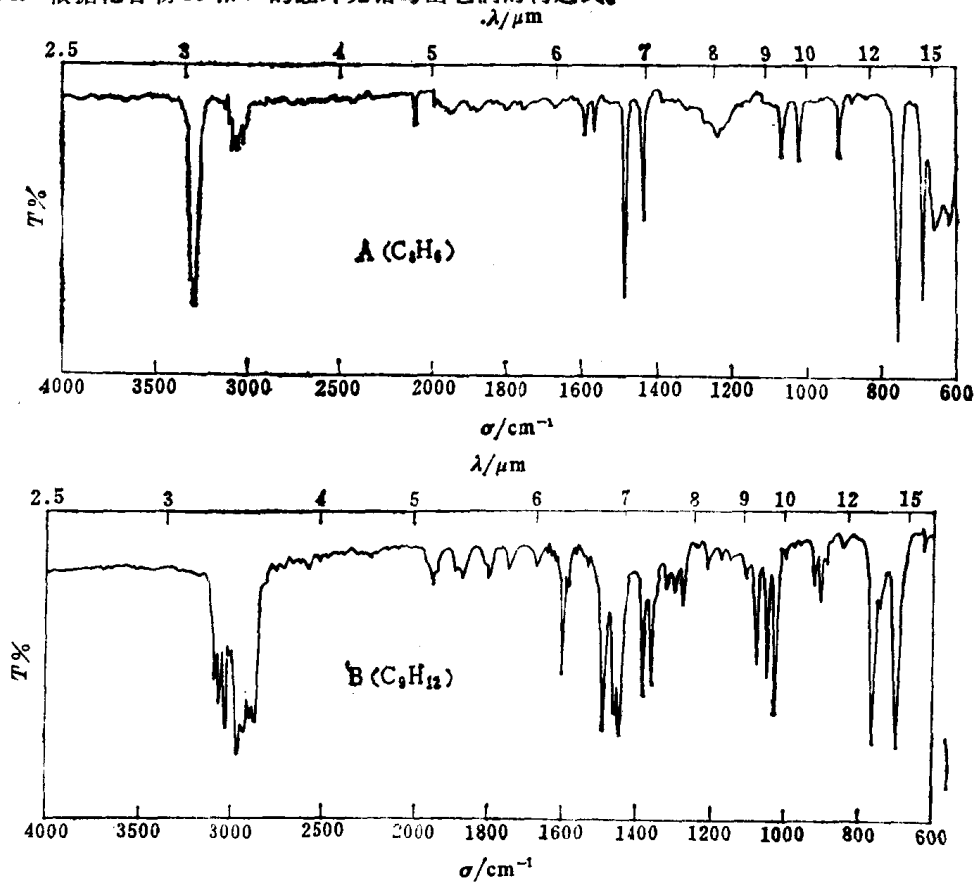


图 15.5 甲苯的红外光谱

1. 苯环 C—H 伸缩振动 2. 甲基 C—H 伸缩振动
3. 苯环 C=C 伸缩振动 4. 一取代苯

习题 14. 根据化合物 A 和 B 的红外光谱写出它们的构造式。



(2) 核磁共振谱 苯环上的质子处在去屏蔽区，它的吸收峰出现在低场。苯环质子核磁共振谱的特征是在 $\delta=6\sim 8.5$ ppm 处有吸收峰。苄基型质子在 $\delta=2.2\sim 3$ ppm 处有吸收峰。图 15.6 和 15.7 分别示出甲苯和对甲叔丁苯的质子核磁共振谱。

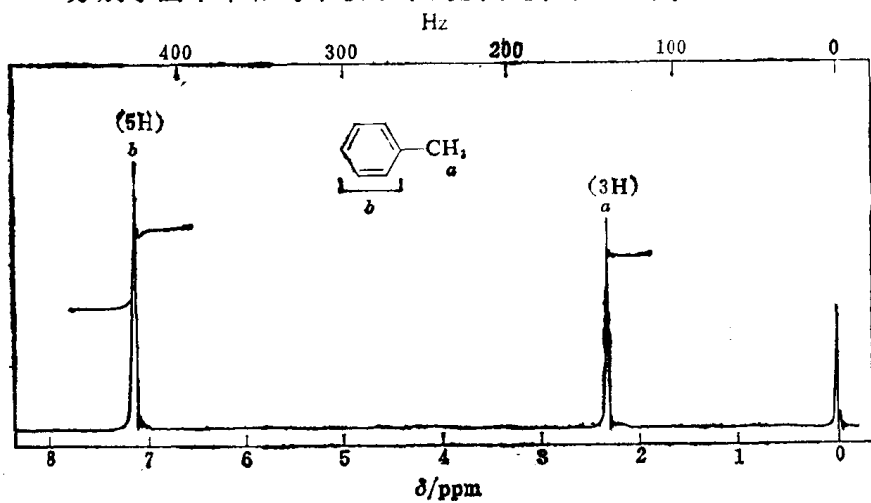


图 15.6 甲苯的质子核磁共振谱

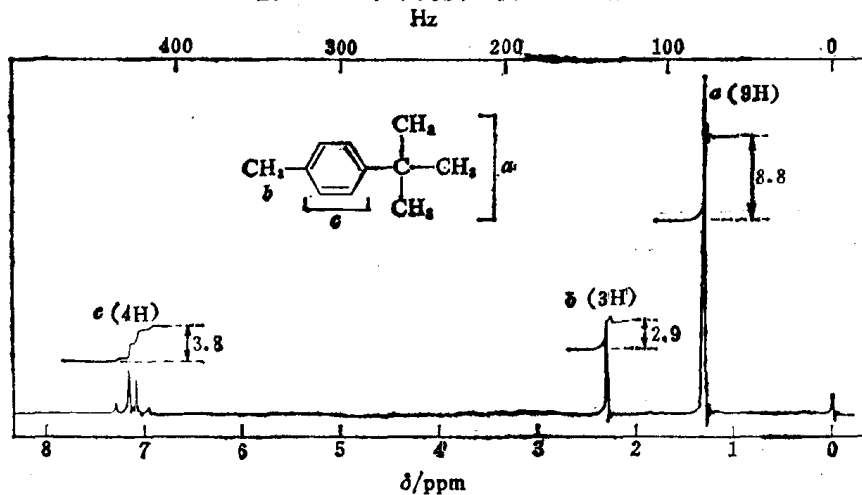


图 15.7 对甲叔丁苯的质子核磁共振谱

习题 15. 根据化合物 A、B、C 和 D 的质子核磁共振谱，写出它们的构造式。

