

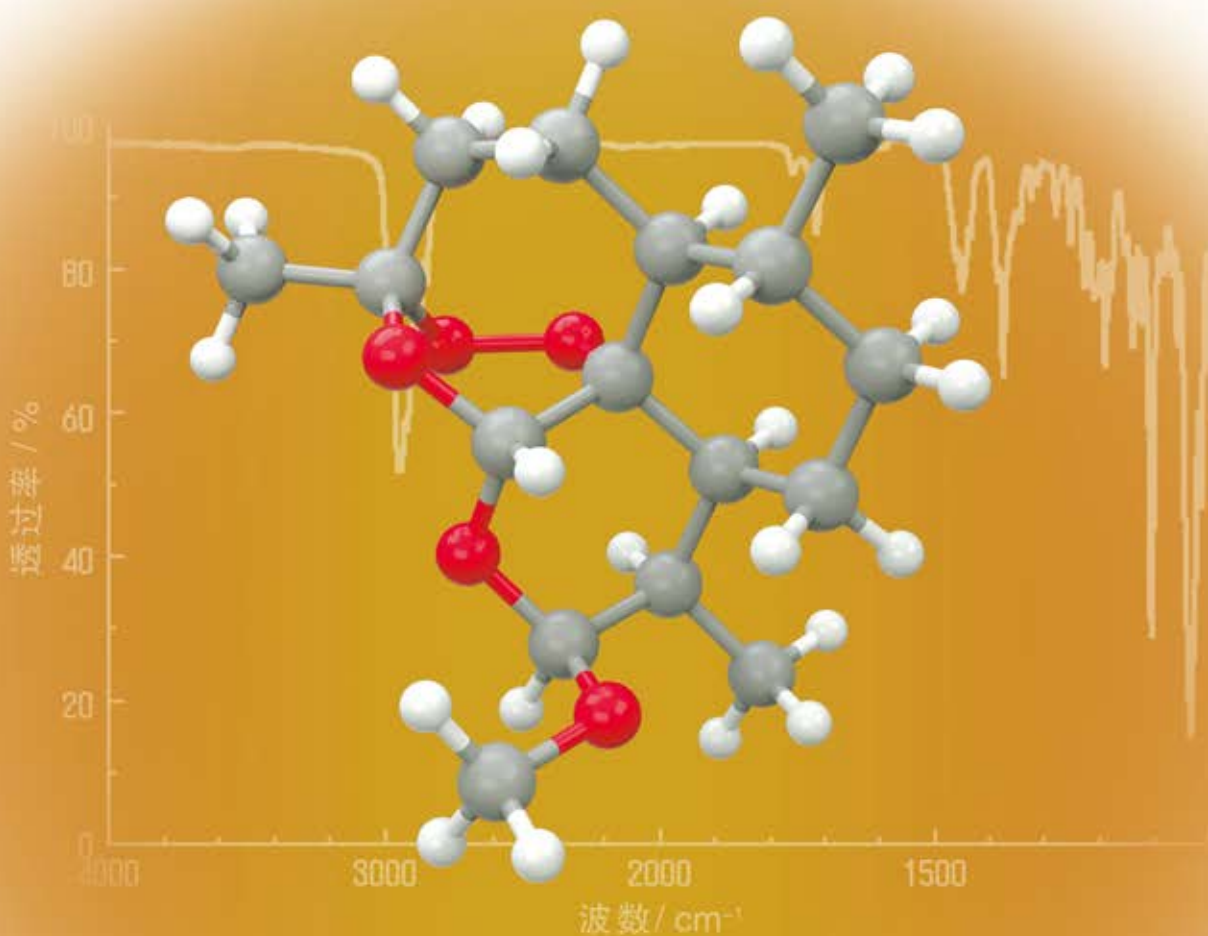



普通高中教科书

化学

选择性必修3

有机化学基础



 山东科学技术出版社

普通高中教科书

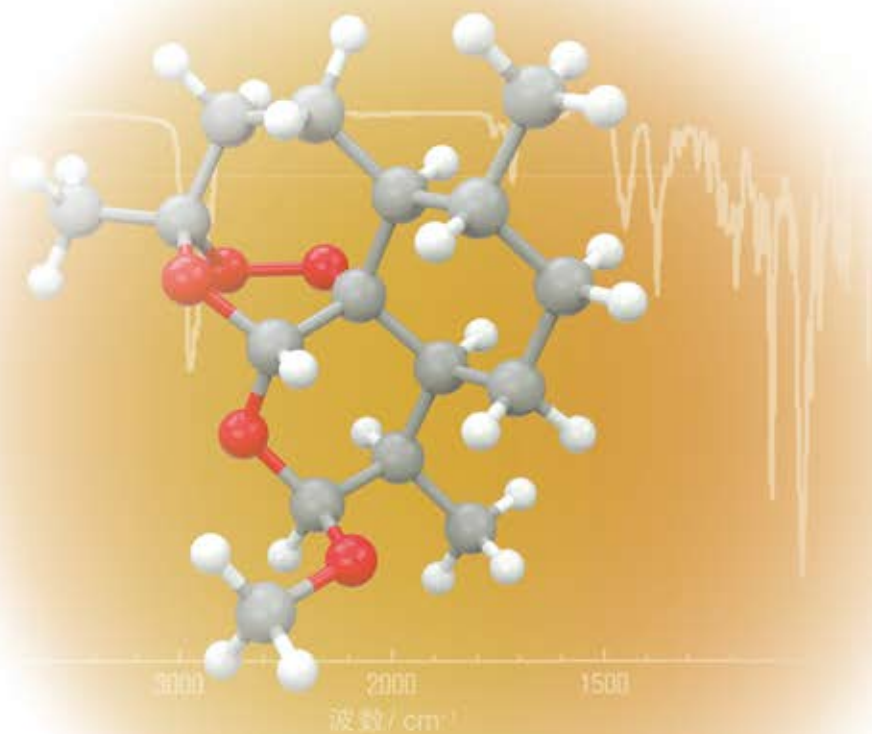
化学

选择性必修3

有机化学基础

总主编 王磊 陈光巨

本册主编 曹居东 王磊 尹冬冬



山东科学技术出版社

· 济南 ·

责任编辑：孙 婷 刘 楠 李康群 房慧君

封面设计：魏 然

版权所有·请勿擅自用本书制作各类出版物·违者必究
如对教材内容有意见、建议或发现印装质量问题，请与山东科学技术出版社联系
电话：0531-82098030 电子邮箱：sdkjy@sdcbs.com

致同学们

欢迎同学们进入高中化学课程的学习!

依据《普通高中化学课程标准(2017年版)》，化学课程分为必修课程、选择性必修课程和选修课程三大类。其中，必修课程是普通高中学生发展的共同基础，努力体现化学基本观念与发展趋势，促进同学们化学学科核心素养的发展，以适应未来社会发展需求，是全体同学必须修习的课程。选择性必修课程包括“化学反应原理”“物质结构与性质”“有机化学基础”三个模块，培养同学们深入学习与探索化学的志向，引导同学们更加深入地认识化学科学、了解化学研究的内容与方法、提升化学学科核心素养的水平，是同学们根据个人需求与升学考试要求选择修习的课程。选修课程包括“实验化学”“化学与社会”“发展中的化学科学”三个系列，面向对化学学科有不同兴趣和不同需要的同学，拓展化学视野，深化对化学科学及其价值的认识，是同学们自主选择修习的课程。

依据《普通高中化学课程标准(2017年版)》的理念和要求，我们编写了本套教材，力求选取最具化学学科核心素养发展价值的素材，按照科学、合理、有效的学习进阶，安排学习内容，设计学习活动，引导同学们学习最为核心的基础知识和基本技能，掌握最有价值的科学方法和思想方法，形成正确的思想观念和科学态度，达成“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”等方面化学学科核心素养的发展目标。

本册为选择性必修3《有机化学基础》教材。在学习本册教材的过程中，同学们将以必修课程为基础，遵照选择性必修课程标准，围绕“有机化合物的组成与结构”“烃及其衍生物的性质与应用”“生物大分子及合成高分子”三大主题，了解有机化合物的结构特点，认识相关类别有机化合物的性质与应用，建立“组成、

结构决定性质”的基本观念，掌握有机化学反应的主要类型，形成基于官能团、化学键与反应类型认识有机化合物的一般思路，了解测定有机化合物结构、探索性质、设计合成路线的相关知识，进一步发展化学学科核心素养。

本册教材的呈现形式保持着整套教材的特色：每节开始设置“联想·质疑”栏目，铺设情境，提出问题，为同学们的探究学习做好铺垫；通过“观察·思考”“活动·探究”“交流·研讨”“迁移·应用”等活动性栏目组织同学们进行自主探究和开展合作学习，并利用“方法导引”栏目对有关活动进行有效的指导；利用“资料在线”“拓展视野”“身边的化学”“化学与技术”等资料性栏目丰富同学们的知识、拓展同学们的思路；每节的“练习与活动”分为“学习·理解”“应用·实践”两个层次，每章的自我评价分为“学习·理解”“应用·实践”“迁移·创新”三个层次，提供精选习题和有关活动，以提升同学们理论联系实际的迁移应用能力以及发现问题、分析问题和解决问题的能力；每章在“本章自我评价”中列出化学学科核心素养的发展重点和学业要求，以便于同学们据此检查自己的学习情况；每章设置一个微项目，开展项目式学习，引导同学们面对实际的化学问题，学以致用，实现所学知识向关键能力和核心素养的转化。

本册教材共 3 章，含 10 节和 3 个微项目，全面反映了选择性必修课程“有机化学基础”在发展同学们化学学科核心素养方面的要求和学业要求。

相信本套教材能够成为同学们认识化学科学、学习化学学科的好帮手，为同学们在学校的组织和老师的指导下发展化学学科核心素养、提高学业水平，打下坚实的基础，开辟广阔的空间。



第 1 章
有机化合物 的结构与性质

通过必修课程的学习以及在日常生活中接触到的有机化合物的了解，你对有机化合物与无机物在结构和性质上的差异已经有了初步印象。此时，也许你会产生这样的疑问：有机化合物与无机物有什么不同？有机化合物的结构决定性质吗？有机化合物的结构和性质之间究竟有什么联系？……

本章将介绍人类认识和利用有机化合物的历史，帮助你初步认识有机化合物的结构特征以及结构对有机化合物种类、性质和性质的影响，并通过对反应类型的初步认识，了解有机化合物的学习以及发现和表征有机化合物分子结构的途径，开展有机化学的探索之门。

第 1 节 认识有机化学
第 2 节 有机化合物的结构与性质
第 3 节 醇 醚和羧酸
微项目 发现和表征有机化合物分子结构
——基于模型和实验的探究
本章自我评价



第 2 章
官能团 与有机化学反 应的 衍生物

对于有机化合物的性质，可以从结构化学角度去认识和探究。有机化合物的种类繁多，不同的有机化合物发生的反应各不相同，因此有机化学反应数量庞大且情况复杂。不过，懂得了官能团和有机化学基本知识和技能后，你会发现从低级衍生物的有机化学反应用规律可循的。看似纷繁的有机化合物之间的转化是可以有迹可循的。这使你对有机化合物的性质和应用的认识更加深刻！

烃的衍生物包括多类别的有机化合物，它们在重要的性质和用途，对于提高人类生活质量将持续发展发挥着重要作用。

第 1 节 有机化学反类型
第 2 节 醇和醚 糖类和核酸
第 3 节 羧酸 氨基酸和蛋白质
第 4 节 胺 酰胺和蛋白质
微项目 发现和表征有机化合物
——基于模型和实验的探究
本章自我评价



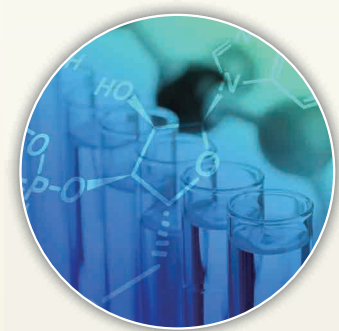
第 3 章
有机合成 及其 应用 合成高 分子化合物

有机合成是人类文明进步的标志，它使人们能最丰富的原料和反应条件创造出各种各样的有机化合物，包括自然界中已有的和人们需要从自然界中不再存在的有机化合物。从天然产物、食品、医药到各种工业材料，从高分子材料到各种新型材料，都可以利用有机合成来制备。这大大地促进了社会发展和人类文明进步！

通过本章的学习，你不仅可以了解有机合成的基本方法和程序，还可以提高分析问题和解决问题的能力，更深刻体会有机化学的价值。

第 1 节 有机化合物的合成
第 2 节 有机化合物结构的测定
第 3 节 合成高分子化合物
微项目 发现有机化合物中的离子导电材料
——基于模型和实验的探究
本章自我评价

CONTENTS 目录



第1章 有机化合物的结构与性质 烃

第1节 认识有机化学 /2

第2节 有机化合物的结构与性质 /13

第3节 烃 /25

微项目 模拟和表征有机化合物分子结构

——基于模型和图谱的探索 /39

本章自我评价 /44



第2章 官能团与有机化学反应 烃的衍生物

第1节 有机化学反应类型 /48

第2节 醇和酚 /59

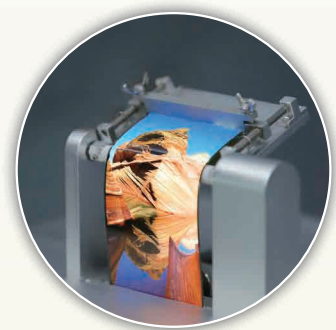
第3节 醛和酮 糖类和核酸 /72

第4节 羧酸 氨基酸和蛋白质 /87

微项目 探秘神奇的医用胶

——有机化学反应的创造性应用 /103

本章自我评价 /107



第3章 有机合成及其应用 合成高分子化合物

第1节 有机化合物的合成 /112

第2节 有机化合物结构的测定 /123

第3节 合成高分子化合物 /135

微项目 改进手机电池中的离子导体材料

——有机合成在新型材料研发中的应用 /146

本章自我评价 /150

附录

各章节中的主要术语与物质名称 /155

元素周期表 /157

第1章

有机化合物

的结构与性质

的 烃

通过化学必修课程的学习以及在日常生活中对所接触的有机化合物的了解，你对于有机化合物与无机物在结构和性质上的差异已经有了初步印象。此时，也许你会产生这样的疑问：有机化合物为什么种类繁多、数量巨大？有机化合物的结构究竟有什么特点？有机化合物的结构和性质之间究竟有什么关系？……

本章将介绍人类认识和应用有机化合物的简略历史，帮助你初步认识有机化合物的结构特征以及结构对有机化合物种类、数量和性质的影响，并通过组成较简单的一类有机化合物——烃的学习以及模拟和表征有机化合物分子结构的的活动，打开有机化学的探索之门。

第1节 认识有机化学

第2节 有机化合物的结构与性质

第3节 烃

微项目 模拟和表征有机化合物分子结构

——基于模型和图谱的探索

本章自我评价

第 1 节 认识有机化学

联想·质疑

现在，人们不仅能认识和合成自然界里存在的有机化合物，还能合成大量自然界里不存在的有机化合物。有机化合物的提取与合成极大地促进了化学科学的发展；有机新材料、新药物的不断涌现，极大地提高了人类的文明程度。可以说，有机化学已经成为化学科学最重要的分支之一。那么，你知道有机化学是怎样建立和发展起来的吗？有机化学发展的前景如何？有机化合物种类繁多、数量巨大，为了研究有机化合物，应怎样对它们进行分类和命名呢？



隐形眼镜



人造心脏

图1-1-1 利用有机合成材料制成的隐形眼镜和人造心脏

在现在已知的化合物中，有机化合物已达上亿种。有机化学（organic chemistry）就是以有机化合物（organic compound）为研究对象的学科。它的研究范围包括有机化合物的来源、结构、性质、合成、应用以及有关理论和方法等。当前，有机化学已经发展得比较成熟，但它仍然是一门充满挑战和机遇、富有活力的学科。

一、有机化学的发展

有机化学作为一门学科，萌发于 17 世纪，创立于 18、19 世纪。20 世纪，这一学科发展成一门内容丰富、涵盖面广、充满活力的学科。21 世纪，它又进入崭新的发展阶段。

1. 萌发和形成阶段

人类很早就开始利用有机化合物。例如，我国早在周朝时就设有“醕人”和“染人”等官职，专门负责制造酒、醋、染料等，并先于欧洲 100 多年出现了蒸馏分离技术。到 17 世纪，人类已经较为普遍地学会了酒、醋、染色植物和草药等的使用，了解了一些有机化合物的性质、用途和制取方法等，为有机化学的创立打下了基础。



18 世纪，人们对天然化合物进行了大量的提取工作，得到了许多有机化合物。例如，瑞典化学家舍勒（W.Scheele）就曾提取了酒石酸、柠檬酸、苹果酸、乳酸和草酸等有机化合物。一些重要的有机化合物如尿素、胆固醇、奎宁和马钱子碱等也是在那个时期被提取出来的。随着对动植物体天然化合物知识的不断积累，人们愈来愈深刻地认识到这类化合物与从矿物中得到的另一类化合物有着明显的不同，对这两大类化合物应该采用不同方法进行研究，这也就预示着一门新学科的诞生。

19 世纪初，瑞典化学家贝采里乌斯（J.Berzelius）首先提出“有机化合物”和“有机化学”这两个概念。他极富创意地用“有机”这一词汇表示来自动植物体的化合物，却错误地认为有机化合物得自天成，人类只能提取而不能合成有机化合物。

1828 年，贝采里乌斯的学生维勒（F.Wohler）首次在实验室里用无机物合成了尿素 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ 这种有机化合物，打破了无机物与有机化合物之间的界限。此后，醋酸、茜素、靛蓝甚至脂肪等一系列天然有机化合物相继在实验室里被合成出来。1830 年，李比希（J.Liebig）创立了有机化合物的定量分析方法。1848~1874 年，关于碳的价键、碳原子的空间结构等理论相继被提出，之后研究有机化合物的官能团体系又被建立起来，使有机化学成为一门较为完整的学科。

2. 发展和走向辉煌时期

进入 20 世纪，随着社会的发展和物理学等相关学科一系列研究成果的出现，有机化学有了极大的发展。有机结构理论的建立和有机反应机理的研究，使人们对有机化学反应有了新的掌控能力。红外光谱（IR）、核磁共振（NMR）、质谱（MS）和 X 射线衍射（XRD）等物理方法的引入，使有机分析达到了微量、高效、准确的程度。随着逆合成分析法设计思想的诞生以及有机合成路线设计实现程序化并进入计算机设计时代，新的有机化合物的合成速度大大提高。现在，人类不但能深入、广泛地了解自然界里存在的有机化合物的结构，而且能合成它们。例如，结构复杂的马钱子碱、肾上腺素、维生素 B_{12} 和红霉素等，甚至结构极其复杂的海葵毒素，都已被合成出来。

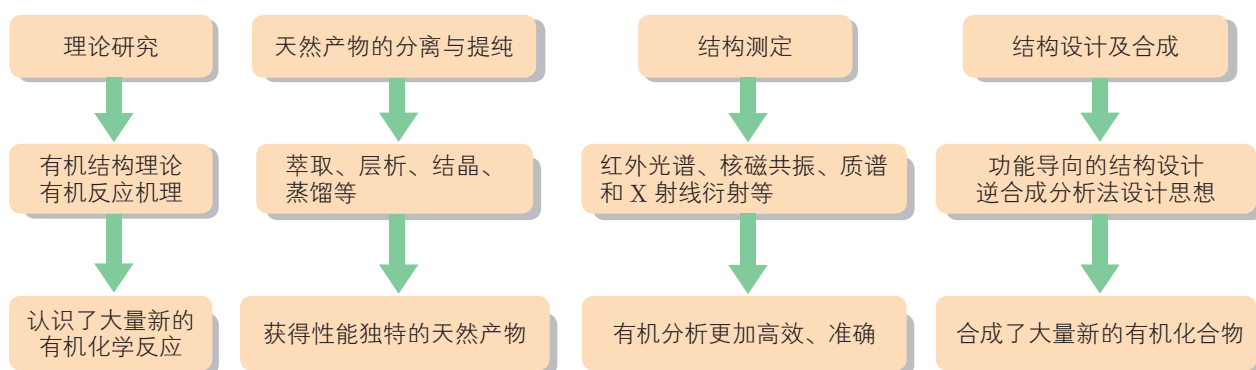


图 1-1-2 20 世纪以来有机化学发展示意图

资料在线

海葵毒素

海葵毒素是从海洋生物中分离出的一种剧毒物质，分子式为 $C_{129}H_{223}N_3O_{54}$ ，可能存在的异构体数目应有 2^{71} 个之多。合成海葵毒素是一项极具挑战性的工作。

哈佛大学 Kishi 教授领导的研究小组经过 8 年努力，于 1989 年完成了海葵毒素的全合成。

海葵毒素的全合成是有机化学家 100 多年来积极探索、不断积累的结果，它的成功预示着有机合成必将步入新的辉煌。

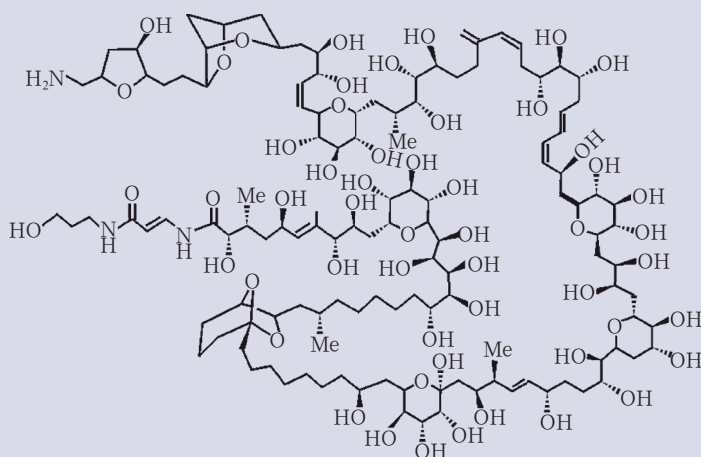


图1-1-3 海葵毒素的结构简式

可以说，凡是自然界里存在的有机化合物，运用有机化学方法都可以合成出来；即使是那些自然界里并不存在却是人类生存和发展需要的有机化合物，如药物、纤维、涂料、黏合剂、防火和防水材料中的有机化合物，运用有机化学方法也能合成出来。在人工合成的有机化合物中，有一大批是生理活性高、分子结构新颖而复杂的物质。无论是破译并合成蛋白质、认识并改造遗传分子，还是从分子水平上揭示生命的奥秘，有机化学都发挥着巨大的作用并成为生命科学赖以发展的坚实基础。

当代有机化学研究领域广阔，分支门类齐全，与多种学科密切相关。有机化学的分支学科包括有机分析化学、有机合成化学、天然产物化学、元素有机化学、金属有机化学、物理有机化学、生物有机化学、药物化学、高分子化学、农药化学等。这些分支学科的发展，使有机化学成为相关工业的基础。

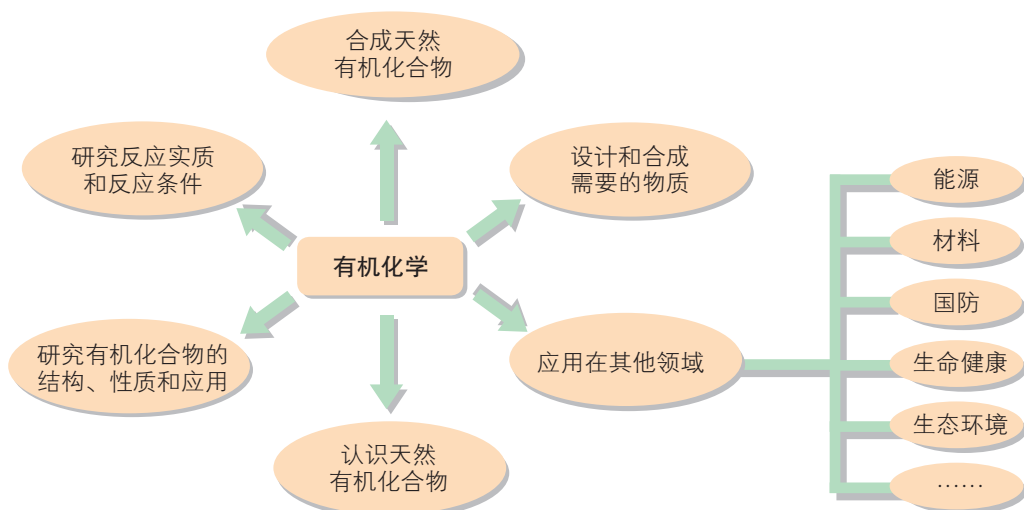


图1-1-4 有机化学应用示意图



进入 21 世纪，有机化学迎来了快速发展的黄金时代。随着有机化学的发展，人们将揭示生命科学的许多奥秘，创造出更多的具有优异性能的材料，以对环境友好的方式生产出更多的食品等。在能源、材料、国防、生命健康、生态环境等领域里，在推动科技发展和社会进步、提高人类生活质量、改善人类生存环境的过程中，有机化学已经并将继续显现它的高度开创性和解决重大问题的强大能力。

二、有机化合物的分类和命名

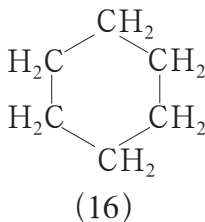
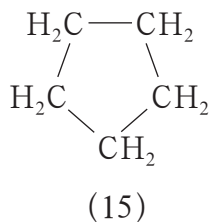
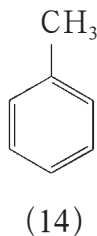
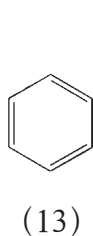
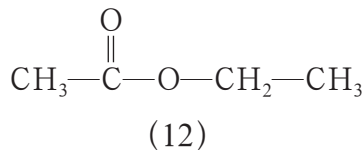
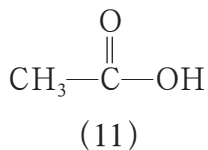
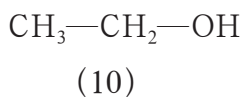
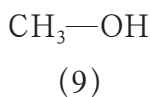
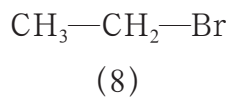
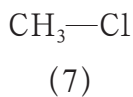
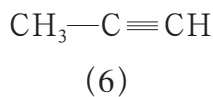
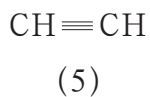
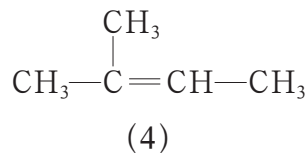
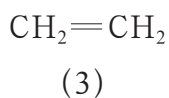
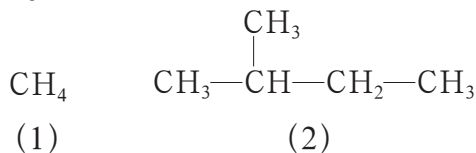


有机化合物种类繁多、数量巨大，为了便于认识和研究它们，有必要对其进行科学的分类和命名。

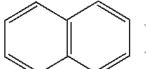


1. 有机化合物的分类

交流·研讨

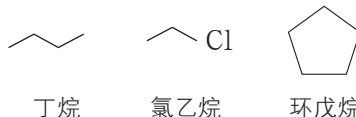
下面列出了 16 种有机化合物的结构简式，请尝试从不同角度对它们所代表的物质进行分类。



对于有机化合物，可以从不同的角度进行分类：根据组成中是否有碳、氢以外的元素，可分为烃和烃的衍生物；根据分子中碳骨架的形状，可分为链状有机化合物和环状有机化合物；根据分子含有的特殊原子或原子团（官能团），可分为烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、卤代烃、醇、醚、酚、醛、酮、羧酸、酯、胺和酰胺等。

从元素组成来看，只由碳、氢两种元素组成的有机化合物称为烃（hydrocarbon），如甲烷、乙烯、苯、环己烷等。在烃中，从分子中碳骨架的形状来看，碳原子之间结合成链的称为链烃（又称脂肪烃），含有碳环的称为环烃。链烃中，分子中的碳原子之间都以单键相连的称为烷烃（alkane），如甲烷、丙烷（ $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ ）；分子中的碳原子之间有碳碳双键的称为烯烃（alkene），如乙烯、丙烯（ $\text{CH}_3\text{—CH=CH}_2$ ）；分子中的碳原子之间有碳碳三键的称为炔烃（alkyne），如乙炔（ $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ）、丙炔（ $\text{CH}_3\text{—C}\equiv\text{CH}$ ）。环烃中，分子中有苯环的称为芳香烃（aromatic hydrocarbon），如苯、甲苯、萘（）；分子中没有苯环的称为脂环烃，如环己烷（）、环己烯（）。

省略有机化合物分子中的碳氢键、碳原子及与碳原子相连的氢原子，保留氮原子、氯原子等杂原子及与杂原子相连的氢原子，用短线表示分子中的碳碳键，每个端点或拐角处代表一个碳原子，用这种方式表示的结构简式称为键线式。例如：



乙醇、乙醛、一氯甲烷等有机化合物，其组成元素中除碳、氢两种元素外还含有氧、氯等元素。这些有机化合物的分子结构可以看作烃分子中的氢原子被其他原子或原子团取代而形成的，因此它们被称为烃的衍生物（derivative of hydrocarbon）。烃的衍生物种类很多，卤代烃、醇、醚、酚、醛、酮、羧酸、酯、胺和酰胺等都是烃的衍生物。

常见有机化合物的分类如图 1-1-5 所示。

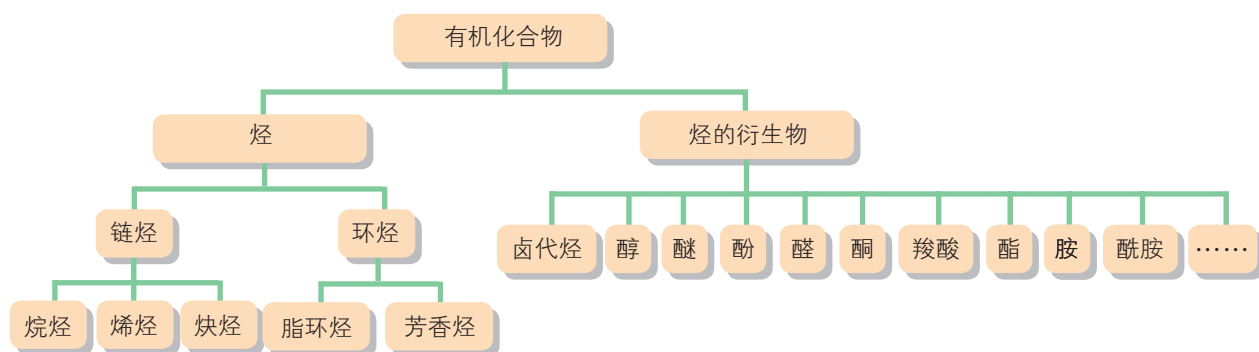

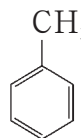
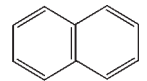
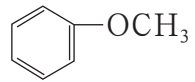
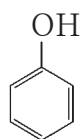
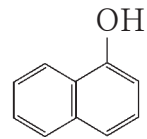
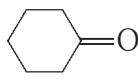


图1-1-5 常见有机化合物的分类

有机化合物分子中，决定着某类有机化合物共同特性的原子或原子团称为官能团（functional group）。例如，一氯甲烷分子含有的氯原子（ $-\text{Cl}$ ）、乙烯分子含有的碳碳双键（ $\text{C}=\text{C}$ ）、乙醇分子含有的羟基（ $-\text{OH}$ ）和乙醛分子含有的醛基（ $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ ）等分别为这些有机化合物的官能团。表 1-1-1 列出的是有机化合物的一些主要类别及其所含的主要官能团。



表 1-1-1 有机化合物的一些主要类别及其所含的主要官能团

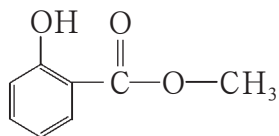
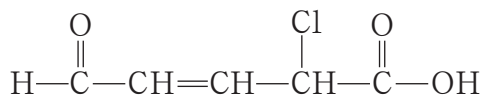
类别	官能团的结构及名称	有机化合物举例	
烃	烷烃	—	CH_4 甲烷 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \text{2-甲基丁烷} \end{array}$
	烯烃	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \end{array}$ 碳碳双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \text{4-甲基-2-戊烯} \end{array}$
	炔烃	—C≡C— 碳碳三键	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ 乙炔 $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ 2-丁炔
	芳香烃	—	 苯  甲苯  萘
烃的衍生物	卤代烃	—X 卤素原子(碳卤键)	CH_3-I 碘甲烷 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}$ 溴乙烷
	醇	—OH (醇)羟基	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$ 乙醇 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \\ \text{丙三醇(甘油)} \end{array}$
	醚	$\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}-\text{O}-\text{C} \\ \diagup \end{array}$ 醚键	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 乙醚  苯甲醚
	酚	—OH (酚)羟基	 苯酚  萘酚
	醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$ 醛基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$ 甲醛 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{H} \end{array}$ 乙醛
	酮	$\begin{array}{c} (\text{R}) \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ (\text{R}') \end{array}$ 酮羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$ 丙酮  环己酮

续表

类别	官能团的结构及名称	有机化合物举例	
烃的衍生物	羧酸 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ 羧基	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 乙酸	$\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 乙二酸(草酸)
	酯 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{R} \end{array}$ 酯基	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 乙酸乙酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2-\text{C}-\text{OCH}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2-\text{C}-\text{OCH} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2-\text{C}-\text{OCH}_2 \end{array}$ 硬脂酸甘油酯
	胺 $-\text{NH}_2$ 氨基	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ 苯胺	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$ 1,2-乙二胺
	酰胺 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}- \end{array}$ 酰胺基	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 乙酰胺	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ 碳酰胺(尿素)

迁移·应用

你已经认识了一些有机化合物的官能团，请运用所学知识判断以下两种有机化合物各含有哪些官能团。



分子结构相似，组成上彼此相差一个或若干个 CH_2 的一系列有机化合物为同系列(homologous series)。同系列中的各化合物互称同系物(homologous compound)。例如，烷烃同系列：甲烷(CH_4)、乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)、丁烷(C_4H_{10})等；分子中



只有一个碳碳双键的烯烃同系列：乙烯（ C_2H_4 ）、丙烯（ C_3H_6 ）、丁烯（ C_4H_8 ）、戊烯（ C_5H_{10} ）等。同系物的组成可用通式表示。例如，烷烃的组成通式为 C_nH_{2n+2} （ n 表示分子中的碳原子个数， $n \geq 1$ ），分子中只有一个碳碳双键的烯烃的组成通式为 C_nH_{2n} （ $n \geq 2$ ）。

2. 有机化合物的命名

在有机化学中广泛采用系统命名法对有机化合物进行命名。

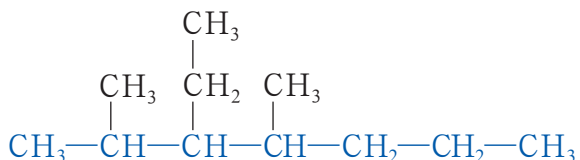
烷烃的分子结构相对简单，可以看作其他烃及烃的衍生物的母体，因此有机化合物的命名一般以烷烃的命名为基础。分子中没有支链的烷烃，是根据分子所含碳原子的数目来命名的：碳原子数在 10 以下的，用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来表示；碳原子数在 10 以上的，用中文数字来表示。例如， $CH_3(CH_2)_3CH_3$ 称为戊烷， $CH_3(CH_2)_{14}CH_3$ 称为十六烷。

对于分子中有支链的烷烃来说，采用系统命名法命名时要经过选主链、定编号、写名称等步骤。

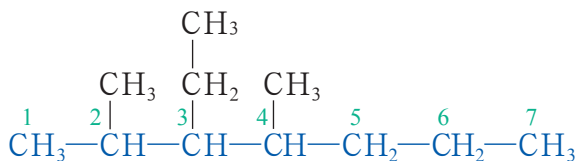
$$\begin{array}{ccccccc}
 & & CH_3 & & & & \\
 & & | & & & & \\
 & CH_3 & CH_2 & CH_3 & & & \\
 & | & | & | & & & \\
 CH_3- & CH- & CH- & CH- & CH_2- & CH_2- & CH_3
 \end{array}$$

现以 $CH_3-CH-CH-CH-CH_2-CH_2-CH_3$ 为例，学习烷烃的系统命名法。

(1) 选主链：选含碳原子数目最多的碳链为主链，将连在主链上的原子团看作取代基。按照主链碳原子的个数称为“某烷”。该烷烃分子中最长的碳链（下式蓝色碳链）含有 7 个碳原子，主链名称为庚烷。



(2) 定编号：从距离取代基最近的一端开始，用阿拉伯数字给主链的碳原子依次编号以确定取代基的位置。



(3) 写名称：将取代基的名称写在烷烃名称的前面，在取代基前面用阿拉伯数字注明它在烷烃主链上所处的位置，并用短线“-”将数字与取代基名称隔开。若主链上有相

知识支持

取代基

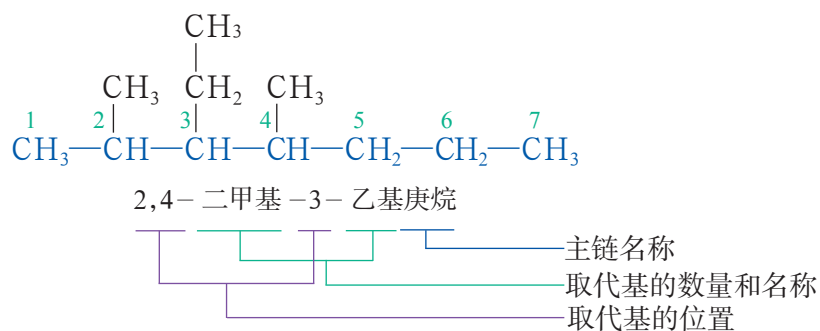
连接在有机化合物分子中主链上的原子或原子团称为取代基。烃分子去掉一个或多个氢原子之后剩余的部分称为烃基。其中，烷烃分子去掉一个或多个氢原子之后剩余的部分称为烷基。常见的烷基有：

CH_3-	甲基
CH_3CH_2-	乙基
$CH_3CH_2CH_2-$	丙基
CH_3CH- CH_3	异丙基

在对有机化合物系统命名时，可以把烃基（包括烷基）等看作取代基。

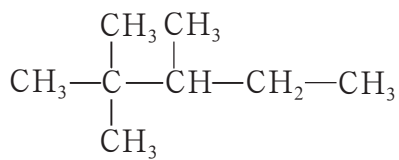
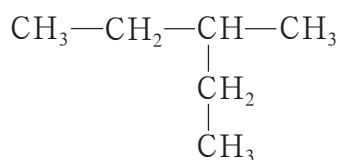
同的取代基，可以将取代基合并，用中文数字表示取代基的个数，用“，”将表示取代基位置的阿拉伯数字隔开；若主链上有不同的取代基，要把简单的写在前面、复杂的写在后面。

关于该烷烃的命名可图解为：



迁移·应用

请结合上例给以下烷烃命名。

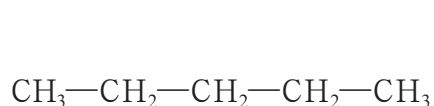


资料在线

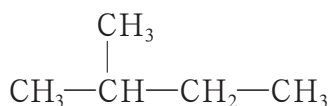
系统命名法的由来

1892年在日内瓦召开的国际化学会议制定的命名法称为国际命名法。此后，该法经国际纯粹与应用化学联合会（International Union of Pure and Applied Chemistry）召开会议修改并确定，故也称为IUPAC命名法。根据IUPAC命名法并结合我国语言文字的特点，由中国化学会（Chinese Chemical Society）制定的命名法称为系统命名法，亦称CCS法。

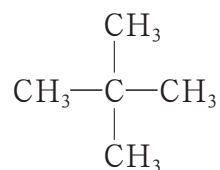
除了系统命名法外，人们也用习惯命名法来命名分子结构相对简单的烷烃。例如，分子式为 C_5H_{12} 的烷烃的三种同分异构体用习惯命名法分别命名为：



正戊烷



异戊烷



新戊烷



烯烃、炔烃以及烃的衍生物的命名与烷烃的命名原则上相似，具体命名方法待学习相应类别的有机化合物时再进行讨论。

了解有机化合物的分类和命名，将为大家今后学习有机化学打开方便之门。

练习与活动

学习·理解

1. 1828年，德国化学家维勒首次利用无机物合成出了有机化合物，突破了无机物与有机化合物之间的界限，开创了合成有机化合物的新时代。

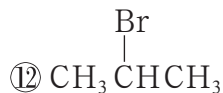
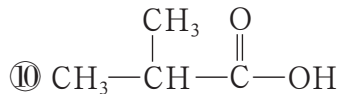
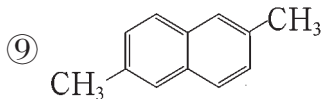
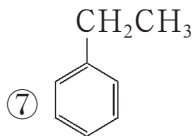
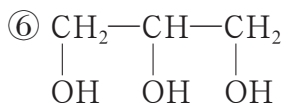
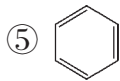
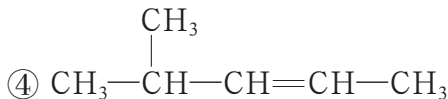
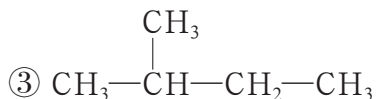
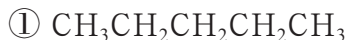
(1) 人类利用无机物首次合成的有机化合物是()。

- A. 蛋白质 B. 尿素 C. 甲烷 D. 醋酸

(2) 下列说法中，正确的是()。

- A. 有机化合物都是从动植物体中提取出来的
 B. 天然有机化合物可以用有机化学方法合成出来
 C. 有机化合物与无机物的性质完全不同
 D. 通过人工方法可以合成出自然界中原本不存在的有机化合物

2. 分析下列有机化合物的结构简式，完成填空并回答问题。



(1) 请对以上有机化合物进行分类, 将其编号填入下表, 并说明分类的理由。

类别	烷烃	烯烃	芳香烃	卤代烃	醇	醛	羧酸
编号							

(2) 以上有机化合物中, 哪些互为同系物? 请说明理由。

应用·实践

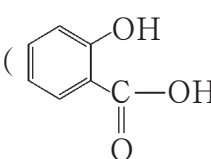
3. 下列烷烃的系统命名中, 不正确的是()。

- A. 2,3-二甲基丁烷 B. 3,3-二甲基丁烷
C. 3-甲基-2-乙基戊烷 D. 2,2,3-三甲基丁烷

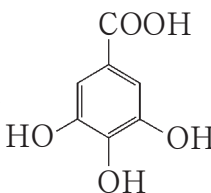
4. 某有机化合物的名称是2,2,3,3-四甲基戊烷, 其结构简式书写正确的是()。

- A. $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{CH}_3)_2$ B. $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_3$
C. $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ D. $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$

5. 阿司匹林可用作解热镇痛药, 其结构简式为  , 它可以水杨酸

() 为原料合成。酒石酸 ($\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$)、苹果酸

($\text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$) 被广泛用于食品工业。五倍子酸也称没食子酸, 其结构

简式为  , 被广泛用于有机合成。请观察以上有机化合物的结构, 并分别指

出它们含有哪些官能团。

第 2 节 有机化合物的结构与性质

联想·质疑

图 1-2-1 给出了六种常见有机化合物的分子球棍模型以及它们所能发生的某些反应。

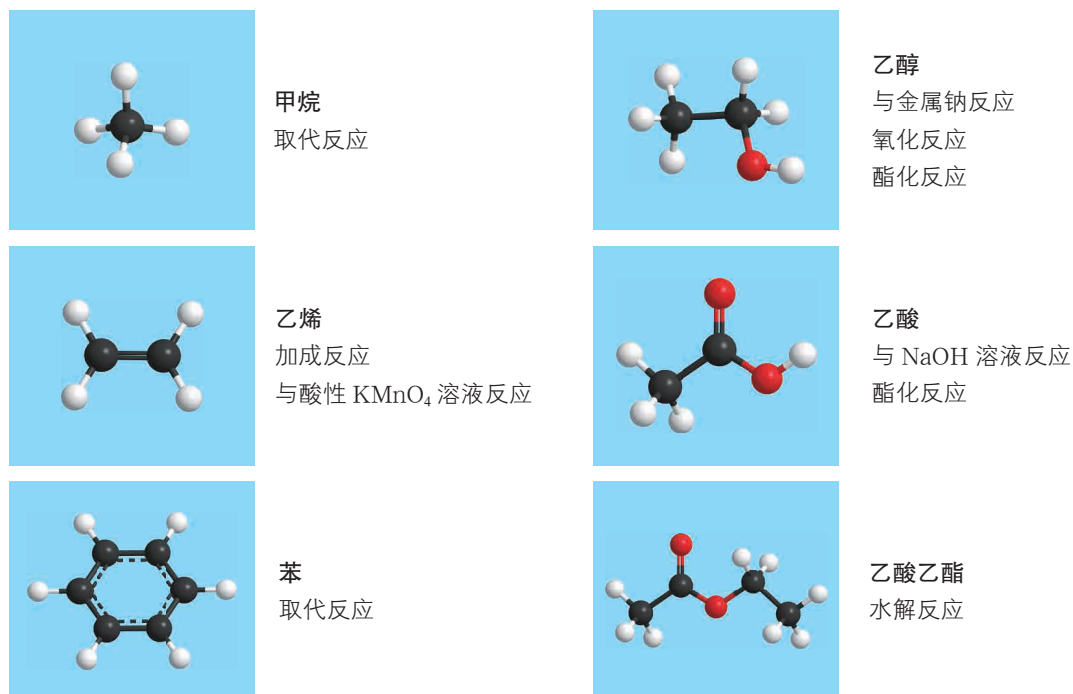


图 1-2-1 几种有机化合物的分子球棍模型及其所能发生的某些反应

不同类别的有机化合物具有不同的化学性质，这是由其结构特点决定的。那么，你了解有机化合物分子中碳原子的成键方式和官能团的结构特点吗？它们是怎样影响有机化合物的性质的？

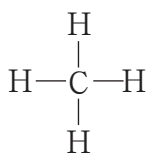
“结构决定性质，性质反映结构”这一规律在有机化学研究和学习中有着特殊的意义。有机化合物的结构是以分子中碳原子结合成的碳骨架为基础的，所以研究有机化合物的结构首先应研究碳原子的成键方式。

一、碳原子的成键方式

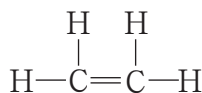


交流·研讨

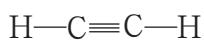
下面是一些有机化合物的结构式或结构简式。



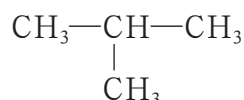
甲烷



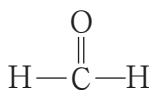
乙烯



乙炔



2-甲基丙烷



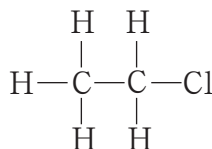
甲醛



环己烷



苯



氯乙烷

请根据上述有机化合物的结构式或结构简式回答：

1. 各有机化合物分子中，与碳原子成键的分别是何种元素的原子？
2. 各有机化合物分子中，碳原子的成键数目分别是多少？
3. 有机化合物分子中，碳原子的成键情况有何特点？

碳元素位于元素周期表第2周期ⅣA族。碳原子的最外电子层有四个电子，很难得失电子，通常以共价键与其他原子结合。

碳原子可以彼此间成键，也可以与氢、氧、氯、氮等元素的原子成键。碳原子成键方式的多样性，是有机化合物种类繁多的原因之一。

1. 单键、双键和三键

依据成键两原子之间共用电子对的数目可以将共价键分为单键、双键和三键。

碳原子可以与其他四个原子分别共用一对电子形成四个单键，如甲烷分子和氯乙烷分子中的碳原子；也可以与其他三个原子分别形成一个双键和两个单键，如乙烯分子和甲醛分子中的碳原子；还可以与其他两个原子分别形成一个三键和一个单键，如乙炔分子中的碳原子。



烷烃分子中的每个碳原子都与四个原子形成共价键（单键），在化学反应中碳原子原有的单键断裂后才能结合其他的原子或原子团，生成新的化合物。

甲烷分子中的碳原子与四个氢原子形成四个碳氢单键，任意两个键之间的夹角均为 $109^{\circ} 28'$ ，整个分子呈正四面体形。研究证实，其他烷烃分子中碳原子的成键方式都与甲烷分子中碳原子的成键方式相似，分子中的碳链呈折线形。丁烷、异戊烷的键线式如图 1-2-2 所示。



图1-2-2 丁烷、异戊烷的键线式

乙烯分子中有碳碳双键，每个碳原子连接着一个碳碳双键和两个碳氢单键，相邻两个键的夹角均接近 120° 。乙烯分子是平面形分子。

乙炔分子中有碳碳三键，每个碳原子连接着一个碳碳三键和一个碳氢单键，相邻两个键的夹角均为 180° 。乙炔分子是直线形分子。



图1-2-3 乙烯、乙炔分子结构示意图

乙烯和乙炔分子分别含有碳碳双键和碳碳三键，和乙烷相比它们的含氢数目都减少了，因此碳碳双键和碳碳三键称为不饱和键。由乙烯能与溴单质通过加成反应生成 1,2-二溴乙烷可以推断，乙烯分子碳碳双键中两个键的性质不相同，其中一个键较另一个键容易断裂。类似地，乙炔分子碳碳三键中三个键的性质也不相同，其中有两个键较另一个键容易断裂，所以乙炔能发生与乙烯类似的反应。

通常，若有机化合物分子中有不饱和键，在加成反应中反应活性较强，这是双键或三键中有部分键容易断裂、双键或三键两端的碳原子还可以再结合其他原子或原子团的缘故。

苯及其同系物，虽然其分子结构中有不饱和键，却与烯烃、炔烃的性质不大相同，这是由苯环结构的特殊性造成的。

追根寻源

甲烷、乙烯和乙炔分子中共价键有什么特点

量子力学用原子轨道描述核外电子的运动状态，碳原子最外电子层的四个原子轨道如图1-2-4所示。

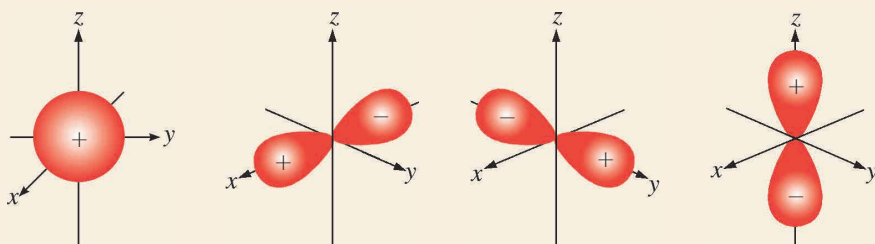


图1-2-4 碳原子最外电子层的原子轨道示意图

碳原子与其他原子成键时，这些轨道会全部或部分发生称作杂化的变化，形成一组彼此间能量相同、与原轨道数目相等的新轨道——杂化轨道。当碳原子与其他四个原子成键时，碳原子最外电子层的四个轨道全部参与杂化，杂化后形成的四个新轨道是空间伸展方向完全对称的杂化轨道。

共价键是通过原子轨道的重叠形成的。甲烷分子中碳原子的四个杂化轨道分别沿着各自的轴向与四个氢原子的原子轨道重叠，从而形成空间结构为正四面体形的分子。

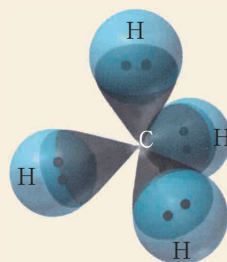
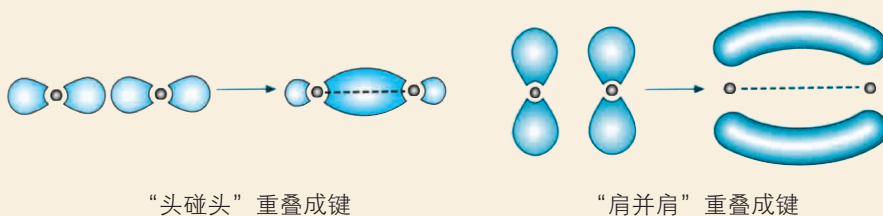


图1-2-5 甲烷分子中原子轨道重叠成键示意图

原子轨道通常采取两种不同的方式重叠成键：一种是沿着键轴方向“头碰头”重叠成键，这样形成的键叫作 σ 键；另一种是“肩并肩”重叠成键，这样形成的键叫作 π 键。

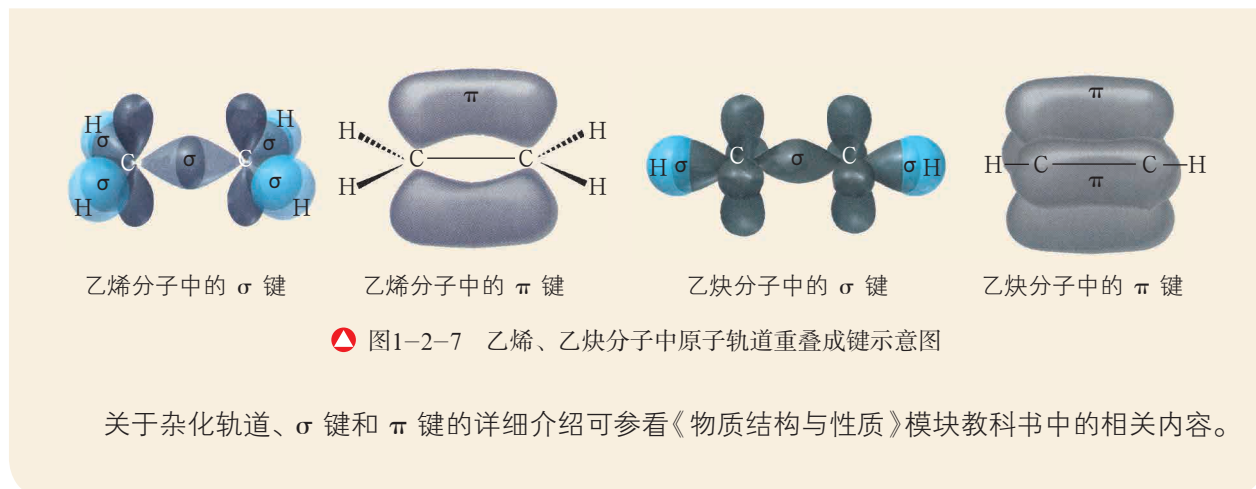


“头碰头”重叠成键

“肩并肩”重叠成键

图1-2-6 原子轨道的两种重叠成键方式示意图

σ 键轨道重叠程度大于 π 键，因此 σ 键的键能通常比 π 键的键能高。乙烯分子中两个碳原子的一对成键轨道以“头碰头”的方式重叠，另一对成键轨道受空间伸展方向的限制，只能以“肩并肩”的方式重叠，即双键中一个是 σ 键、一个是 π 键。乙炔分子的碳碳三键中，一个是 σ 键、两个是 π 键。乙烯和乙炔的化学性质之所以活泼，就是因为分子中有 π 键。



2. 极性键和非极性键

有机化合物的化学性质除了取决于分子是否含有不饱和键外，还与键的极性密切相关。

不同元素的两个原子成键时，由于元素原子的核内质子数不同，即核电荷数不同，核对外层电子吸引作用的强弱程度就不同，它们吸引共用电子的能力不同，共用电子将偏向吸引电子能力较强的一方，所形成的共价键是极性共价键，简称**极性键**（polar bond）。极性键中，共用电子偏向的成键原子带部分负电荷，共用电子偏离的成键原子带部分正电荷。

同种元素的两个原子成键时，它们吸引共用电子的能力相同，所形成的共价键是非极性共价键，简称**非极性键**（non-polar bond）。非极性键中，共用电子不偏向成键原子的任何一方，因此参与成键的两个原子都不显电性。

在研究有机化合物时，可以根据成键两原子吸引电子能力的差异判断键的极性，进而分析和预测有机化合物分子的反应活性部位（在反应中的断键部位）。

表 1-2-1 有机化合物分子中常见共价键的类型

键型	极性键	非极性键
单键	$\text{H}_3\text{C}-\text{H}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ $\text{H}_3\text{C}-\text{Br}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
双键	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \backslash \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{CH}_3 / \end{array}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
三键	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$

交流·研讨

乙醇和氯乙烷分子的结构式分别为 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 和 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 。请利用碳原子成键方式的有关知识，分析和预测乙醇和氯乙烷分子在反应中可能的断键部位。

分析和预测

分析角度	预测在反应中可能的断键部位
判断分子中是否有不饱和键：	
寻找分子中有极性的化学键：	

方法导引

共价键极性的判断和比较

通常，我们可以根据成键两原子吸引电子能力的差异判断键的极性。例如，在 C—O 键中，碳原子吸引电子能力较氧原子弱，因此 C—O 键为极性键，其中碳原子带部分正电荷、氧原子带部分负电荷。

我们还可以利用元素的电负性数值判断和比较键的极性。电负性是表示元素原子在成键时吸引电子能力强弱的一种标度。电负性数值越大，元素原子在成键时吸引电子的能力就越强；成键两元素电负性数值相差越大，键的极性就越强。例如，C—O 键的极性强于 C—Cl 键的极性。

表 1-2-2 某些元素的电负性数值

元素	H	C	N	O	F	S	Cl
电负性数值	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	2.5	3.0

共价键是否具有极性及极性的强弱程度对有机化合物的性质有着重要的影响。应注意的是，键的极性并不是一成不变的，受分子中邻近基团或外界环境的影响，键的极性及其强弱程度可能会发生变化。

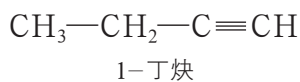
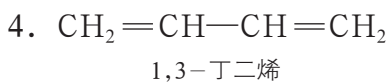
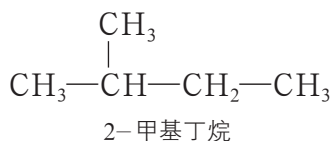
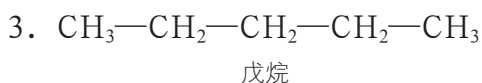
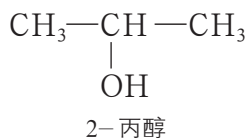
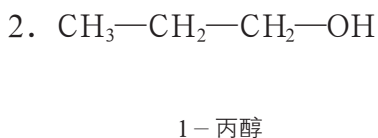
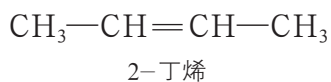
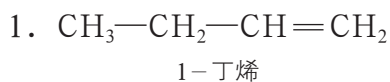


二、有机化合物的同分异构现象

碳原子成键方式的多样性导致有机化合物的同分异构现象，即分子组成相同而结构不同的现象。分子组成相同而结构不同的有机化合物互为同分异构体（isomer）。同分异构现象是有机化合物种类繁多的原因之一。

交流·研讨

下面每组中的两种有机化合物互为同分异构体。请尝试从碳原子的连接顺序以及官能团的类别和位置的角度，说明它们为什么互为同分异构体。



以上四组物质中，虽然每组中的两种物质互为同分异构体，但产生异构现象的原因不尽相同。戊烷和2-甲基丁烷虽然都是分子中有五个碳原子的烷烃，但由于碳骨架不同，它们互为碳骨架异构体；1-丁烯和2-丁烯、1-丙醇和2-丙醇分别具有相同的官能团，但官能团的位置不同，它们分别互为官能团位置异构体；1,3-丁二烯和1-丁炔，前者分子中有两个碳碳双键，后者分子中有一个碳碳三键，二者所含的官能团种类不同，它们互为官能团类型异构体。

碳骨架异构、官能团位置异构与官能团类型异构是有机化合物构造异构的不同表现形式，其关系如图1-2-8所示。

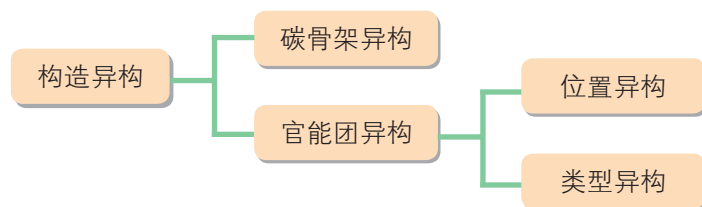


 图1-2-8 构造异构的表现形式示意图

除构造异构外，还有一类称作立体异构的重要的异构现象。具有立体异构关系的有机化合物分子中的原子或原子团的连接顺序相同，但原子或原子团的空间排布情况不同。顺反异构是一种常见的立体异构。

单键可以沿着键轴旋转，而双键不像单键那样可以旋转。当碳碳双键的两个碳原子所连的其他两个原子或原子团不同时，就会产生顺反异构现象。例如，2-丁烯有顺-2-丁烯和反-2-丁烯两种顺反异构体。

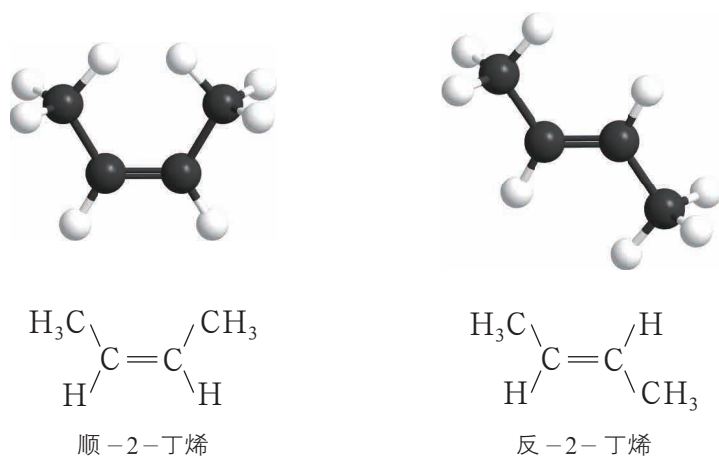


图1-2-9 2-丁烯的顺反异构体模型及结构简式

拓展视野

对映异构

与顺反异构一样，对映异构也属于立体异构。例如，丙氨酸（ $\text{CH}_3\text{CHNH}_2\text{COOH}$ ）就有如图1-2-10所示的两种对映异构体。

这两种丙氨酸分子呈镜像关系，不能完全重叠，就像人的左、右手一样。很多有机化合物特别是与生命现象有关的有机化合物都存在对映异构体，如葡萄糖、果糖等。

对映异构体往往与有机化合物的一些特殊性能相关。例如，20世纪50年代在全世界广泛使用的一种称作沙利度胺（也称“反应停”）的孕妇止吐药，它有两种对映异构体，其中一种没有副作用，另一种则可导致胎儿畸形。当时由于“反应停”中两种对映异构体同时存在，该药物的使用造成了数万名婴儿严重畸形。这一悲剧使人们意识到对映异构体可能在生物体内表现出完全不同的生理活性，也使科学家不断研发新方法以分离或合成某一特定的对映异构体。

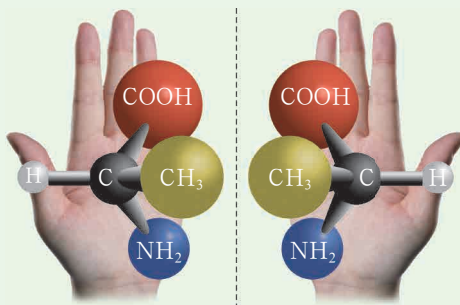


图1-2-10 丙氨酸的一一对映异构体模型



三、有机化合物结构与性质的关系

有机化合物的结构与性质之间有着密切的关系。如果已知某种有机化合物的结构，如何根据结构预测其性质呢？一般来说，首先要找出官能团，然后从是否含不饱和键、键的极性等角度进一步分析并预测该有机化合物的性质。

交流·研讨

乙酸 (CH_3COOH) 是你比较熟悉的一种有机化合物，请回忆它的化学性质。

羧基 ($-\text{COOH}$) 在结构上有什么特点？哪些性质反映了羧基的这些结构特点？乙酸和乙醇分子中都有羟基，但乙酸和乙醇的化学性质并不相同，你知道其中的原因吗？

1. 官能团与有机化合物性质的关系

一种官能团决定一类有机化合物的化学特性。例如，烯烃分子含有碳碳双键，因此烯烃可以与卤素单质、氢卤酸等发生加成反应。

官能团之所以能决定有机化合物的特性，主要有以下两方面的原因。

一方面，一些官能团含有不饱和键。例如，烯烃、炔烃分子中的 $\text{C}=\text{C}$ 键、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键，易发生相关的化学反应，使得烯烃、炔烃的某些化学性质比烷烃的活泼。

另一方面，一些官能团含有极性键。例如，醇的官能团是羟基 ($-\text{OH}$)，氢氧键有很强的极性，易发生相关的化学反应。

2. 不同基团间的相互影响与有机化合物性质的关系

有机化合物分子中相连接的基团间往往存在着相互影响，从而导致键的极性发生改变，使有机化合物表现出一些性质上的差异。例如，乙酸和乙醇分子中都有羟基 ($-\text{OH}$)，但

在乙酸分子中羟基与 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ 相连，在乙醇分子中羟基与 CH_3-CH_2- 相连，因此乙酸和乙醇的化学性质有所不同；醇和酚的分子中都有羟基，但由于分子中与羟基相连的烃基不同，使得醇和酚的化学性质有所不同；醛和酮的分子中都有羰基，但醛的羰基上只能连接一个烃基、酮的羰基上连接着两个烃基，使得醛和酮的化学性质也有所不同。

综上所述，我们可以根据有机化合物的官能团是否含不饱和键以及键的极性来推测该物质可能发生的反应；另外，在推测有机化合物的性质时还应考虑官能团与相邻基团之间的相互影响。

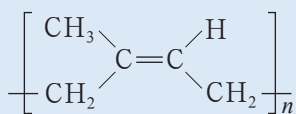
身边的化学

同分异构与物质性能的关系

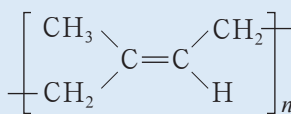
互为同分异构体的有机化合物，由于分子中碳骨架不同或官能团的种类、数目、位置不同，会导致其性质存在差异；即便上述因素均相同，只是分子中原子或原子团的空间排布不同，也会导致某些特殊性能的差异。

例如，天然橡胶在日常生活中有着非常广泛的应用，其主要成分是全顺式结构的聚异戊二烯，正是这种全顺式结构使得天然橡胶具备良好的弹性。另一种称作固塔波胶的物质，其组成与天然橡胶完全相同，但分子构型为反式的，它不像天然橡胶那样有弹性，实际应用价值不大。

天然橡胶和固塔波胶的结构简式如下：

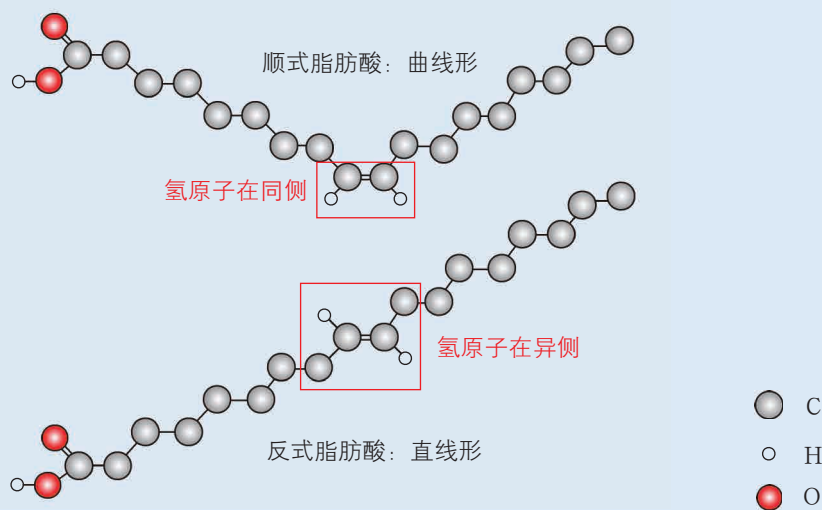


顺-1,4-聚异戊二烯
(天然橡胶)



反-1,4-聚异戊二烯
(固塔波胶)

又如，不饱和脂肪酸（结构如图1-2-11所示）是人体合成脂肪的重要原料，广泛存在于黄油、奶油等食品中。不饱和脂肪酸根据碳碳双键的构型可以分为两类：双键碳上的两个氢原子在同侧的称为顺式脂肪酸，在异侧的称为反式脂肪酸。顺式脂肪酸在人体内的代谢周期为7天左右；而反式脂肪酸的代谢周期为50天以上，且反式脂肪酸会导致人体肥胖，过度食用还可能增加得心脑血管疾病或阿尔茨海默病的概率。



▲ 图1-2-11 不饱和脂肪酸的结构示意图
(分子中部分碳原子上的氢原子已省略)



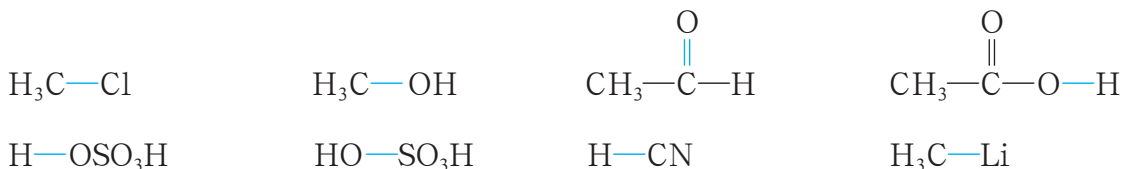
练习与活动

学习·理解

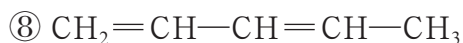
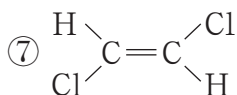
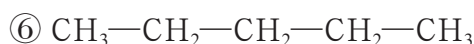
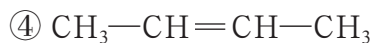
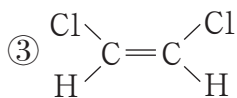
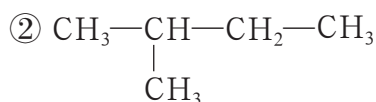
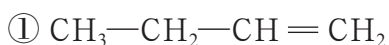
1. 请分析丙烯酸的结构，将分析结果填入表格中。

丙烯酸的结构式	分析角度				
	官能团	化学键		键的极性	
		键的饱和性		键的极性	
		饱和键	不饱和键	极性键	非极性键
$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} & \text{O} \\ & & \\ \text{H}-\text{C} & =\text{C} & -\text{C}-\text{O}-\text{H} \end{array}$					

2. 用部分正电荷 (δ^+) 和部分负电荷 (δ^-) 描述下列化合物分子中指定化学键 (蓝色) 的极性, 如 $\text{H}^{\delta^+}-\text{Cl}^{\delta^-}$ 。

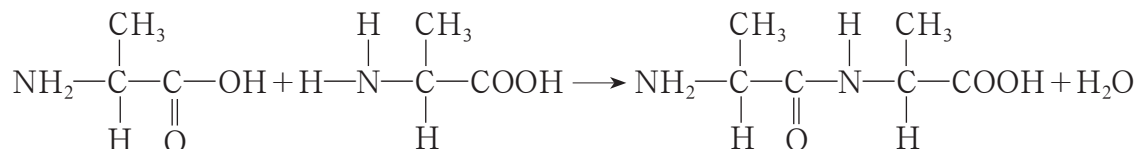


3. 判断下列有机化合物中哪些互为同分异构体, 并指出它们各属于何种类型的同分异构。



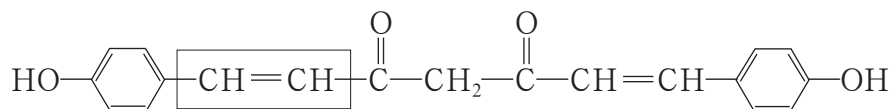
应用·实践

4. 丙氨酸是组成人体蛋白质的氨基酸之一。丙氨酸分子间可以发生如下反应：



请标出上述有机反应中断键和成键的部位。

5. 草药莪术根茎中有一种色素，用它制成的试纸可以检验溶液的酸碱性。该色素的结构简式为：



- (1) 该色素分子中的不饱和键为_____，极性键为_____。
- (2) 请预测方框中的结构片段可能具有的性质。
- (3) 查阅资料发现，该色素分子中的-OH可与NaOH溶液反应，但乙醇分子中的-OH不与NaOH溶液反应，请解释原因。

6. 通过本节的学习，你对有机化合物的结构有了哪些新的认识？你认为有机化合物的结构与性质之间有什么关系？试用你熟悉的某种有机化合物及其所能发生的化学反应，说明你的观点。

第3节 烃

联想·质疑

烃是一类重要的化工原料，生活中许多物品如塑料水杯、汽车轮胎等都是以各种各样的烃为主要原料制得的。那么，烃为什么会有如此重要的作用呢？这些重要的作用与它们的哪些性质有关呢？



图1-3-1 塑料水杯



图1-3-2 汽车轮胎

一、烷烃及其性质

烷烃是一种饱和链烃，属于脂肪烃。烷烃广泛存在于自然界中。例如，苹果表面的蜡状物质中有二十七烷（ $C_{27}H_{56}$ ），圆白菜叶子表层中有二十九烷（ $C_{29}H_{60}$ ），蚂蚁分泌的信息素的主要化学成分是十一烷（ $C_{11}H_{24}$ ）和十三烷（ $C_{13}H_{28}$ ），石蜡和凡士林都含分子中有20个以上碳原子的烷烃。



图1-3-3 苹果表面的蜡状物质中有二十七烷

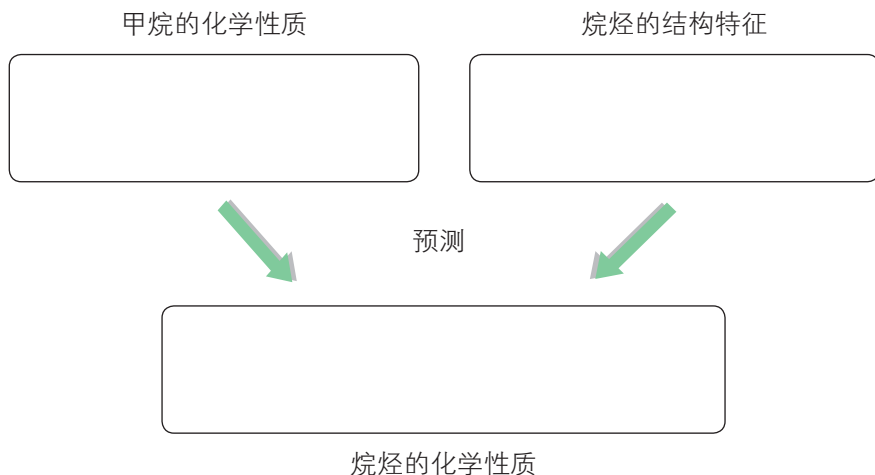
1. 烷烃的物理性质

烷烃的物理性质随分子中碳原子数的增加而呈现规律性变化。烷烃的熔点、沸点一般随碳原子数的增加而升高；常温、常压下的状态随碳原子数的增加逐渐由气态、液态变到固态。烷烃的密度比水小，且随相对分子质量的增加而增大。烷烃不溶于水，易溶于苯、乙醚等有机溶剂。

2. 烷烃的化学性质

交流·研讨

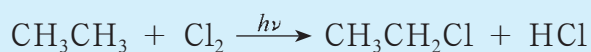
以甲烷的化学性质为依据，结合烷烃的结构特征，研讨烷烃的化学性质并完成下面的框图。



常温下烷烃很不活泼，与强酸、强碱、强氧化剂和还原剂等都不发生反应，只有在特殊条件（如光照或高温）下才发生某些化学反应，这与构成烷烃分子的碳氢键和碳碳单键的牢固程度较高有关。

与卤素单质的反应

烷烃与氯、溴单质在室温下的黑暗环境中不发生反应，但在紫外线（或强烈日光）照射下能发生反应。例如，乙烷与氯气在光照条件下发生反应生成相应的取代产物，其中氯乙烷为其一氯代产物。



烷烃与卤素单质发生反应，可得到烷烃分子中的氢原子被卤素原子取代的产物，如氯乙烷、1-氯丙烷等。分子中碳链较长的烷烃与氯气反应时，不同的碳氢键断裂可得到不同的取代产物。例如，丙烷与氯气在光照条件下发生取代反应时，生成的一氯代物有1-氯丙烷（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ ）和2-氯丙烷（ $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ ）两种。

追根寻源

烷烃与氯气的反应

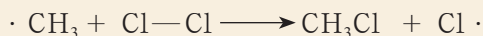
烷烃发生取代反应时，分子中的氢原子能逐个被氯原子取代，得到不同氯代物的混合物。现以甲烷的氯代反应为例具体分析其反应过程。

在光照条件下，一个氯分子分解为两个氯自由基（含有未成对电子的原子或基团称为自由基），氯自由基中有未成对的单电子，非常活泼，会使甲烷分子中的碳氢键断裂，生成含有未成对电子的甲基，即甲基自由基。



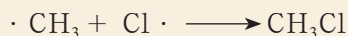
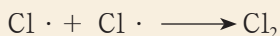


甲基自由基很活泼，可以与氯分子作用，生成氯甲烷和氯自由基。



生成的氯自由基再与甲烷反应重复上述过程，因此该反应可连续进行。当生成的氯甲烷与氯自由基反应时，可进一步生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。

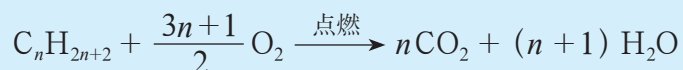
自由基之间可以互相结合形成稳定的化合物分子，反应即告终止。



这类反应通常称为自由基反应。

与氧气的反应

烷烃完全燃烧生成二氧化碳和水，同时放出大量的热。烷烃的燃烧可用下式表示。



烷烃的燃烧是十分重要的反应，烷烃燃烧时能放出大量的热，这使烷烃成为重要的能源之一。

不同的烃，碳元素所占的质量分数可能不同。质量相同的烃，碳元素的质量分数越低，完全燃烧时放出的热量越多。在所有烃中，烷烃的碳元素的质量分数比碳原子数相同的其他烃都低，因此人们倾向于选用烷烃尤其是相对分子质量小的烷烃做燃料。例如，天然气、沼气的主要成分是甲烷，液化石油气的主要成分是丙烷和丁烷。



图1-3-4 野外露营炉中充有的液化石油气在燃烧

二、烯烃和炔烃及其性质

自然界里存在许多烯烃，如番茄中的番茄红素、鲨鱼油中的角鲨烯都是烯烃。乙炔是常见的炔烃。



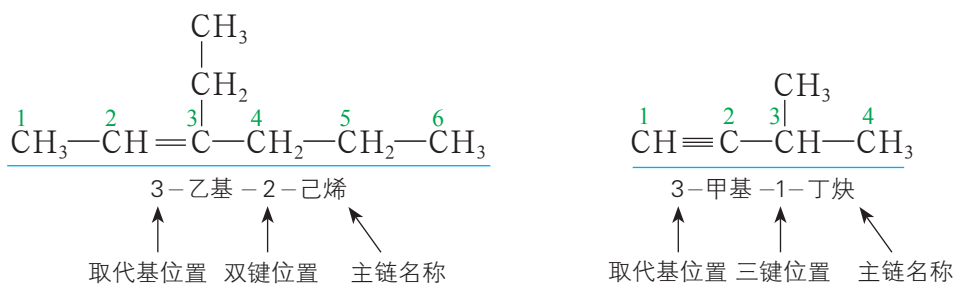
图1-3-5 番茄中存在番茄红素

交流·研讨

根据烯烃和炔烃的结构特点，推导烯烃和炔烃的组成通式并完成下表。

类别	分子中只有一个碳碳双键的烯烃	分子中只有一个碳碳三键的炔烃
组成通式		

烯烃和炔烃的命名规则与烷烃类似，不同的是：①选主链时，应选择含有碳碳双键或碳碳三键的最长的碳链；②定编号时，要从靠近双键或三键的一端开始编号；③由于分子中双键或三键的位置可以有所不同，所以在写名称时必须标明双键或三键碳原子的位置，把双键或三键碳原子的最小编号写在主链名称之前。例如：



1. 烯烃和炔烃的物理性质

烯烃、炔烃的熔点、沸点一般也随分子中碳原子数的增加而升高。烯烃和炔烃难溶于水，易溶于有机溶剂；密度比水小。

2. 烯烃和炔烃的化学性质

烯烃和炔烃都能燃烧，完全燃烧时生成二氧化碳和水，同时放出大量的热。燃烧时，乙炔的火焰比乙烯的更明亮且有黑烟产生，这是乙炔中碳元素的质量分数比乙烯高的缘故。

乙烯是组成最简单的烯烃。乙烯可以与溴单质发生加成反应，反应时乙烯分子中碳碳双键中的一个键断裂，两个溴原子分别加在断键的两个碳原子上。乙烯还可以使酸性 KMnO_4 溶液褪色，这是乙烯被酸性 KMnO_4 溶液氧化的结果。

乙炔是组成最简单的炔烃。乙炔分子中有碳碳三键，那么乙炔是否与乙烯类似，也能与溴单质、酸性 KMnO_4 溶液发生反应呢？



观察·思考

乙炔与溴的四氯化碳溶液、酸性KMnO₄溶液的反应

【实验1】将净化后的乙炔通入盛有溴的四氯化碳溶液的试管中，观察试管中溶液颜色的变化。

【实验2】将净化后的乙炔通入盛有酸性KMnO₄溶液的试管中，观察试管中溶液颜色的变化。

实验记录

实验序号	实验现象	实验结论



图1-3-6 乙炔与溴的四氯化碳溶液的反应

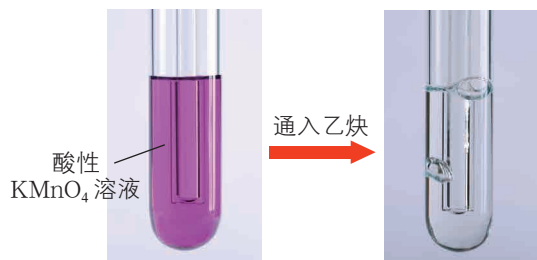
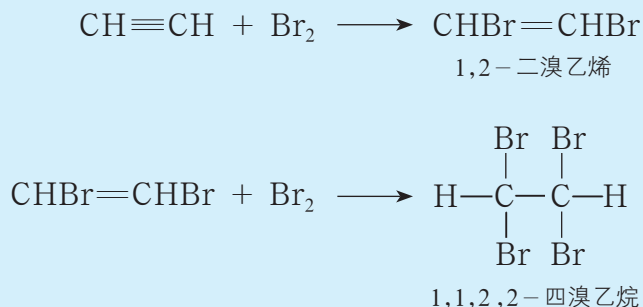


图1-3-7 乙炔与酸性KMnO₄溶液的反应

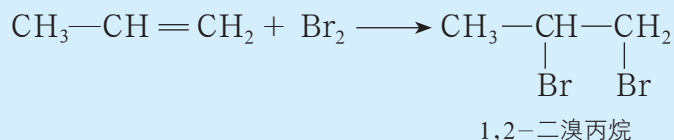
烯烃和炔烃分子都含有不饱和键，因此烯烃和炔烃具有相似的化学性质。

与卤素单质的加成反应

将乙炔通入溴的四氯化碳溶液中，可以观察到溶液逐渐褪色，这说明乙炔能与溴单质发生加成反应。



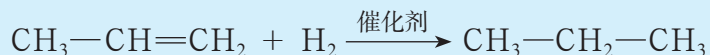
烯烃、炔烃都可以与溴单质发生加成反应，生成卤代烃。例如，丙烯可以与溴单质发生加成反应生成1,2-二溴丙烷。



烯烃或炔烃不仅能使溴的四氯化碳溶液褪色，也能使溴水褪色，这些反应常用于烯烃与烷烃或炔烃与烷烃的鉴别。

与氢气的加成反应

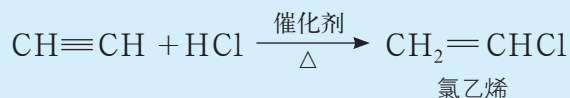
在铂黑、镍粉或钯等催化剂作用下，烯烃、炔烃还能与氢气发生加成反应，转化为饱和程度较高的烃。例如：



碳碳双键的加氢反应在工业生产和科学研究中都具有重要意义。例如，在工业上可将植物油催化氢化获得固态的人造黄油。又如，石油加工中对汽油进行加氢处理，可提高汽油的质量。在研究工作中，通过测定被吸收的氢气的物质的量可计算出所研究的分子中碳碳双键的数目，从而为确定其结构提供依据。

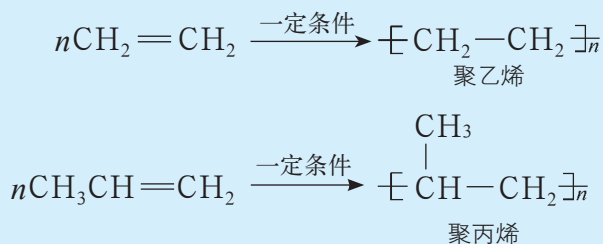
与氢卤酸的加成反应

烯烃、炔烃能与氢卤酸发生加成反应，工业上可以利用这些加成反应制备卤代烃。例如，工业上制备氯乙烯，利用的就是乙炔与氯化氢在一定条件下发生的加成反应。



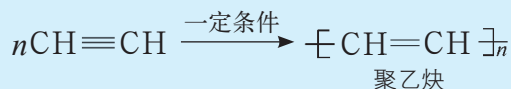
烯烃、炔烃分子间的反应

在一定条件下，烯烃分子间可以彼此加成聚合得到高分子化合物，如乙烯加成聚合可得到聚乙烯、丙烯加成聚合可得到聚丙烯。





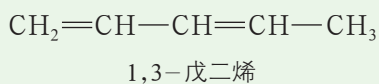
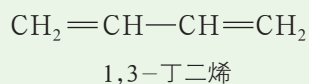
炔烃通常难以聚合生成高分子化合物，但在特殊条件下，乙炔也能发生聚合反应生成聚乙炔。聚乙炔在掺杂状态下具有较高的电导率。



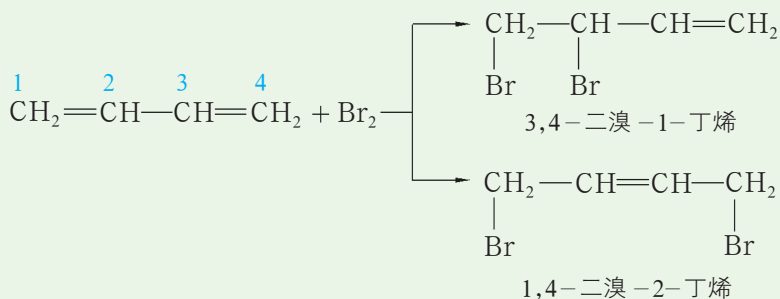
拓展视野

共轭二烯烃及其加成反应

分子中有两个碳碳双键且两个双键只相隔一个单键的烯烃叫作共轭二烯烃。例如，1,3-丁二烯和1,3-戊二烯都是共轭二烯烃。



共轭二烯烃的加成反应有两种方式。例如，1,3-丁二烯与溴单质加成时，分别可以得到溴原子加到1号C、2号C上和溴原子加到1号C、4号C上的两种产物。



与酸性 KMnO_4 溶液的反应

将乙炔通入盛有酸性 KMnO_4 溶液的试管中，可以观察到酸性 KMnO_4 溶液逐渐褪色，这是乙炔被酸性 KMnO_4 溶液氧化的缘故。

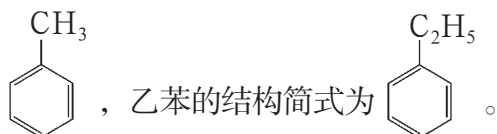
烯烃或炔烃在酸性 KMnO_4 溶液的作用下，分子中的不饱和键完全断裂时生成羧酸、二氧化碳或酮。用酸性 KMnO_4 溶液氧化碳碳双键或碳碳三键可以缩短碳链。

烯烃和炔烃分子中都有不饱和键，因此它们具有相似的化学性质：易于发生加成反应，也容易被氧化。通过这些反应，可以得到含有卤素原子、羰基、羧基等官能团的化合物，这在有机合成中具有重要的作用。

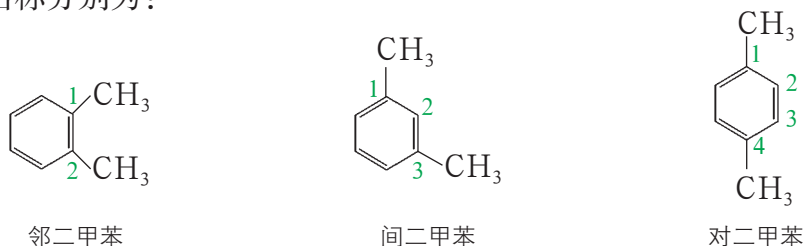
三、苯、苯的同系物及其性质

苯及其同系物都属于芳香烃。工业上芳香烃最初来源于煤焦油，现在主要来源于石油化学工业；其中，作为基本化工原料应用最多的是苯、乙苯和对二甲苯等。

苯是组成最简单的芳香烃。甲苯和乙苯均属于苯的同系物，甲苯的结构简式为



苯的同系物以苯为母体来命名。苯分子中的一个氢原子被一个甲基取代的生成物称为甲苯，被一个乙基取代的生成物称为乙苯，依次类推。苯分子中的多个氢原子分别被多个取代基取代时，取代基的位置可用“邻”“间”或“对”来表示。例如，二甲苯的三种同分异构体的名称分别为：

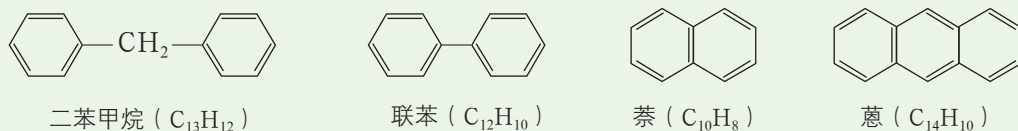


也可以给苯环上的碳原子编号（由连有取代基的碳原子开始）来区分多个取代基的相对位置。例如，邻二甲苯可称为1,2-二甲苯；间二甲苯可称为1,3-二甲苯；对二甲苯可称为1,4-二甲苯。

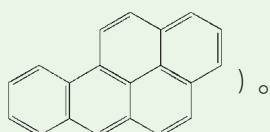
拓展视野

多环芳烃

分子中有多个苯环的芳香烃称为多环芳烃。多环芳烃分子中的苯环有着不同的连接方式。例如，在二苯甲烷分子中苯环通过脂肪烃基连接在一起，在联苯分子中苯环通过碳碳单键直接相连，在萘和蒽分子中苯环分别通过共用两个碳原子并合在一起。



像萘和蒽这样，通过两个或多个苯环的并合而形成的芳香烃通常称为稠环芳烃。许多稠环芳烃具有强致癌性。焚烧秸秆、树叶等物质形成的烟雾以及香烟的烟雾中都存在多种有害的稠环

芳烃，如苯并芘 ()。



PX在生产和生活中的应用

对二甲苯 (para-xylene) 俗称 PX, 为无色透明液体, 具有芳香气味, 能与乙醇、乙醚、丙酮等有机溶剂混溶, 属于低毒化合物。对二甲苯可用于生产对苯二甲酸, 进而生产聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯树脂。聚酯树脂是生产涤纶纤维、聚酯薄片、聚酯中空容器的主要原料。

1. 苯及其同系物的物理性质

苯是无色、有毒的液体; 沸点为 80°C , 熔点为 5.5°C ; 密度比水小; 不溶于水; 能溶解许多物质, 是良好的有机溶剂。甲苯、乙苯等苯的同系物在溶解性上与苯相似, 毒性比苯稍小。

2. 苯及其同系物的化学性质

交流·研讨

1. 苯在一定条件下能与单质溴发生取代反应, 那么, 它还能与其他试剂发生取代反应吗?
2. 苯不能被酸性 KMnO_4 溶液氧化, 苯的同系物能否被氧化?
3. 苯不能与溴水发生加成反应, 那么, 苯的同系物能否与溴水发生加成反应?

苯及其同系物都属于芳香烃, 但苯的同系物的分子中有与苯环相连的支链, 这使得苯的同系物表现出与苯不同的性质。

苯及其同系物的氧化反应

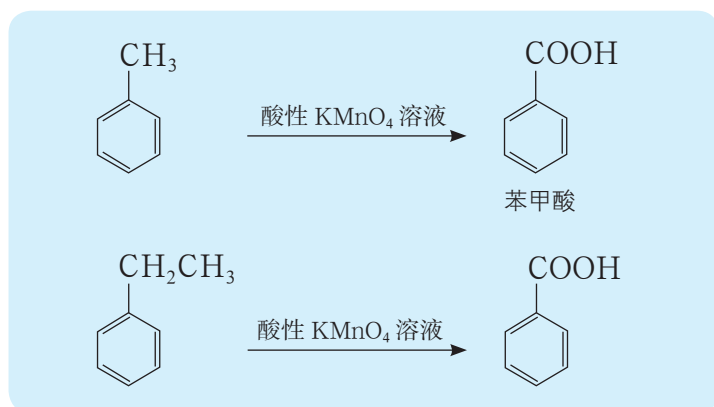
苯及其同系物都能燃烧, 完全燃烧时生成二氧化碳和水, 同时放出大量的热。

苯不能使酸性 KMnO_4 溶液褪色, 但某些苯的同系物可以使酸性 KMnO_4 溶液褪色。



图1-3-8 甲苯与酸性 KMnO_4 溶液的反应

在苯的同系物中，如果侧链烃基与苯环直接相连的碳原子上有氢原子，侧链烃基就能被酸性 KMnO_4 溶液氧化，通常被氧化为羧基。



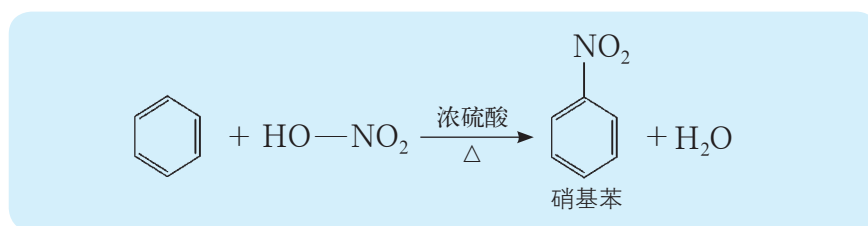
在本教科书中，对于副产物过多的有机化学反应，不用化学方程式表示，只用反应式表示。反应式一般不需要配平。

苯环侧链烃基能被酸性 KMnO_4 溶液氧化，这是苯环对烃基影响的结果。

与卤素单质、硝酸、浓硫酸的取代反应

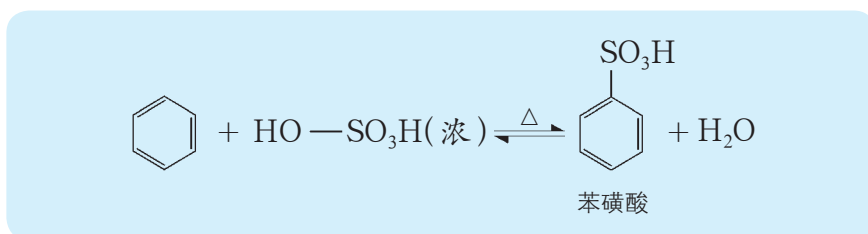
苯及其同系物不易发生加成反应而易发生取代反应。苯及其同系物除了能与溴单质等卤素单质发生取代反应外，在一定条件下还可以与硝酸、浓硫酸等发生取代反应。

例如，在浓硫酸作用下，苯与硝酸发生取代反应生成硝基苯和水。



苯与硝酸反应的温度是 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ ，而甲苯在约 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度下就能与硝酸发生取代反应生成邻硝基甲苯或对硝基甲苯，继续升高温度可生成 2,4,6-三硝基甲苯。2,4,6-三硝基甲苯是一种烈性炸药，俗称 TNT。也就是说，与苯相比，甲苯较易发生取代反应，这是甲基对苯环影响的结果。

又如，苯与浓硫酸在常温下很难发生反应，但加热时苯环上的氢原子可被磺酸基 ($-\text{SO}_3\text{H}$) 取代，生成苯磺酸。该反应是可逆反应。





洗涤剂及其去污原理

洗涤剂的主要成分是表面活性剂，表面活性剂是分子中既有亲水基又有亲油基的化合物。例如，十二烷基苯磺酸钠是某些洗涤剂的主要成分，它溶于水时电离生成十二烷基苯磺酸根离子和 Na^+ 。十二烷基苯磺酸根离子由两部分组成：一部分为烃基，它能与油脂污垢中的有机化合物分子相互作用，称为亲油基（或疏水基）；另一部分为 $-\text{SO}_3^-$ ，易溶于水，称为亲水基（或憎油基）。沾有油脂污垢的衣物浸入十二烷基苯磺酸钠的水溶液中时，亲油基与油脂相互作用，亲水基与水分子相互作用；油脂污垢被十二烷基苯磺酸根离子包围，逐渐分散成小的油珠，经过摩擦、振动进入水中，达到去污的目的。

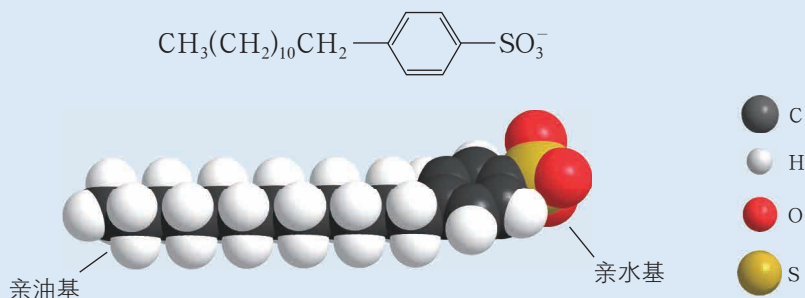
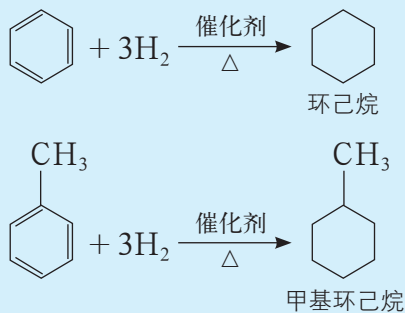


图1-3-9 十二烷基苯磺酸根离子的亲油基和亲水基示意图

与氢气的加成反应

苯及其同系物较难与氢气发生加成反应，只有在铂等做催化剂且加热、加压的条件下才能生成相应的环烷烃。例如，苯和甲苯与氢气发生加成反应分别生成环己烷和甲基环己烷。



苯及其同系物与氢气发生加成反应的困难程度以及它们均不能使溴的四氯化碳溶液褪色的事实，进一步说明了苯环中的碳碳键是介于碳碳单键和碳碳双键之间的特殊共价键。

追根寻源

苯分子的特殊结构

苯分子是平面形分子，分子中六个碳原子通过 σ 键结合成正六边形的碳环，每个碳原子通过 σ 键分别与一个氢原子结合，六个碳原子和六个氢原子处于同一平面内。这样，苯分子中每个碳原子还有一个空间伸展方向垂直于该平面的原子轨道，其中有一个电子；这六个轨道“肩并肩”相互重叠且程度相同，由此在环平面的上下形成了环状的离域大 π 键。该成键方式使得苯的结构较为特殊，其化学性质与乙烯、乙炔大不相同。

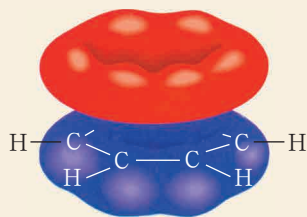
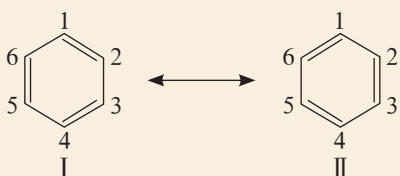


图1-3-10 苯分子中离域大 π 键结构示意图

苯的结构也可以用共振式表示：



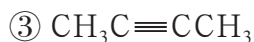
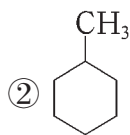
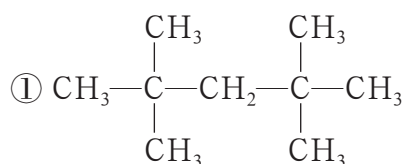
它的含义是苯分子中所有的碳碳键的键长相等，电子云的分布相当于两个经典结构式 I 和 II 的叠加，其能量比每一个经典结构式都低。在有机化学中，可使用上述两个经典结构式中的任意一个来表示苯的结构。共振论认为这两个经典结构可以通过电子的流动进行相互转换。

烷烃、烯烃、炔烃、苯及苯的同系物是烃类化合物的典型代表物质，认识它们的结构与性质的关系将为深入学习和研究有机化学打下良好的基础。

练习与活动

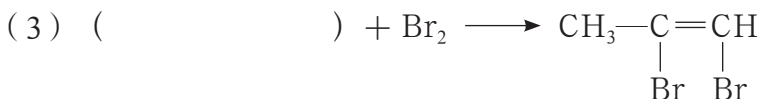
学习·理解

1. 以下各烃中，属于链烃的是_____，属于脂环烃的是_____，属于芳香烃的是_____。（填写序号）





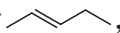
2. 根据所学知识填写下列空白。



3. 现有八种有机化合物：① 甲烷、② 苯、③ 聚乙烯、④ 乙烯、⑤ 2-丁炔、⑥ 环己烷、⑦ 邻二甲苯、⑧ 环己烯。其中，既能使酸性 KMnO_4 溶液褪色，又能与溴水反应使之褪色的是 ()。

- A. ③④⑤⑧ B. ④⑤⑦⑧ C. ④⑤⑧ D. ③④⑤⑦⑧

从有机化合物结构的角度出发，说明所选有机化合物具有上述性质的原因：_____。

4. 某有机化合物的键线式为 ，它的名称是 ()。

- A. 丁烯 B. 2-丁烯 C. 2-戊烯 D. 1-戊烯

应用·实践

5. 判断正误：有机化合物 A 的分子式为 C_2H_4 ，有机化合物 B 的分子式为 C_3H_6 ，所以 A 和 B 一定是同系物。 ()

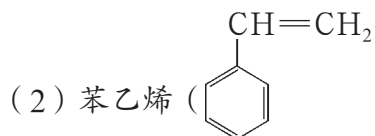
理由是_____。

6. 0.5 mol 某气态烃能与 1 mol HCl 加成，加成后产物中的氢原子又可被 3 mol 氯原子取代，则此气态烃可能是 ()。

- A. $\text{CH}\equiv\text{CH}$ B. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
C. $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ D. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$

7. 1834 年，德国科学家米希尔里希通过蒸馏安息香酸（苯甲酸）和石灰的混合物得到一种液体物质，将其命名为苯。

(1) 分子式为 C_6H_6 的有机化合物有多种同分异构体，由于苯的碳氢个数比与乙炔相同，人们曾认为它是一种不饱和烃。请写出分子式为 C_6H_6 的一种含碳碳三键且无支链的链烃的结构简式。



在常温下用镍作为催化剂与氢气加成通常得到乙苯，很难得到乙基环己烷，这说明_____。

(3) 苯乙烯加成聚合可得到的产物为_____ (用结构简式表示)。

8. 某烃的分子式为 $C_{11}H_{20}$ ，1 mol 该烃在催化剂作用下可以吸收 2 mol H_2 ；用酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化，得到丁酮 ($CH_3-C(=O)-CH_2CH_3$)、丙酮 ($CH_3-C(=O)-CH_3$) 和琥珀酸 ($HO-C(=O)-CH_2CH_2-C(=O)-OH$) 三者的混合物。请推测该烃的结构简式。

注：烯烃与酸性 $KMnO_4$ 溶液反应时，不同的结构可以得到不同的氧化产物。烯烃被氧化的部分与氧化产物的对应关系见下表。

烯烃被氧化的部分	$CH_2=$	$RCH=$	$\begin{array}{l} R' \\ \diagdown \\ C= \\ \diagup \\ R'' \end{array}$
氧化产物	$\begin{array}{c} HO-C-OH \\ \\ O \\ (CO_2, H_2O) \end{array}$	$\begin{array}{c} R-C-OH \\ \\ O \end{array}$	$\begin{array}{c} R' \\ \diagdown \\ C=O \text{ (酮)} \\ \diagup \\ R'' \end{array}$

9. 0.1 mol 某气态链烃充分燃烧可以生成 7.2 g 水。请据此回答下列问题。

(1) 试通过计算确定该烃可能的分子式和结构简式。

(2) 请对 (1) 中所确定结构的烃进行系统命名。

(3) 若经测定该烃存在支链，预测该烃能否被酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化、能否与溴水发生反应而使溴水褪色。

(4) 写出该烃燃烧的化学方程式。

模拟和表征有机化合物分子结构

——基于模型和图谱的探索

项目学习目标

- 通过模型搭建、图谱表征活动深入体会有机化合物的分子结构特征。
- 知道红外光谱、核磁共振等现代仪器分析方法在有机化合物分子结构测定中的应用，能结合简单图谱信息分析、判断有机化合物的分子结构。
- 形成多角度认识有机化合物分子结构的思路和方法，进一步体会“结构决定性质，性质反映结构”的学科思想。

有机化合物分子的主体结构由碳骨架和官能团两个部分组成。准确认识有机化合物的分子结构，对进一步研究有机化合物的化学性质、探索结构改变与性质变化之间的关系都有着十分重要的意义。

在本项目活动中，你将基于模型和图谱从多个角度探索有机化合物分子结构的奥秘。

项目活动 1 利用模型模拟有机化合物的分子结构

化学实验室里的分子模型可以帮助我们更好地认识有机化合物分子的空间结构。

1. 观察实验室里部分有机化合物的分子结构模型，写出这些模型对应的结构简式和分子式，并指出其属于哪类有机化合物。

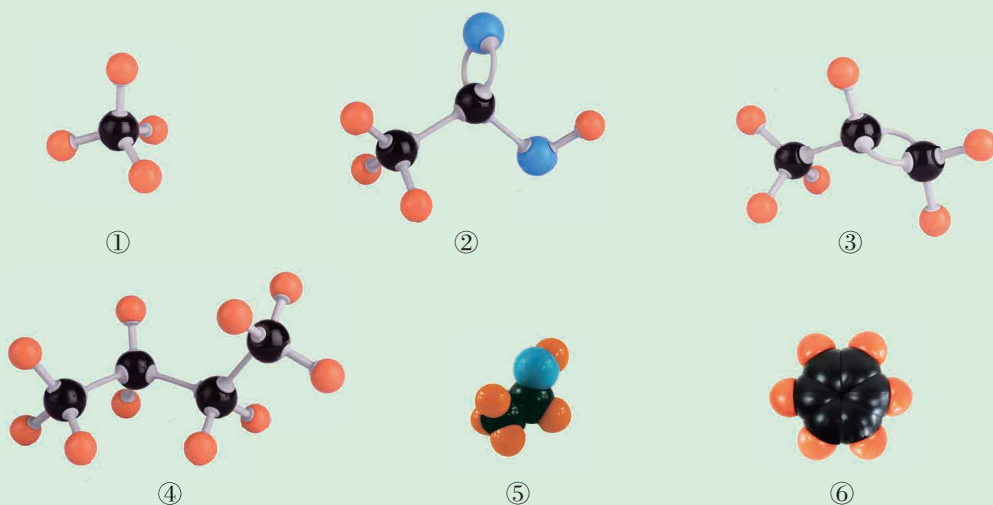


图1-4-1 部分有机化合物的分子结构模型

2. 请选取甲烷分子的球棍模型,用表示氟原子、氯原子、溴原子的球逐一替换甲烷分子球棍模型上表示氢原子的球。每次替换完成后,组内同学对比观察各自的球棍模型在空间排布上是否完全相同,并讨论其原因。

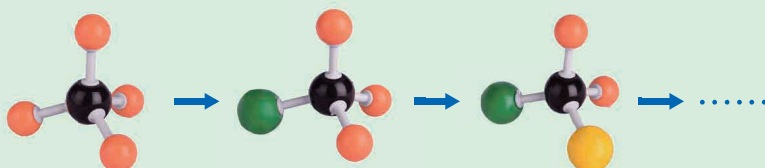


图1-4-2 氟、氯、溴原子逐一替换甲烷分子中的氢原子

3. 当一个有机化合物分子中含有除碳、氢原子之外的其他原子(杂原子)时,其结构会出现更多的变化方式。实验室里有一瓶标签脱落的有机试剂 X,其分子式为 $C_4H_{10}O$ 。分组合作,尽可能多地搭建出其可能结构的球棍模型,与小组成员交流你的思路,并思考是否搭建出了所有可能的结构。

4. 上述活动中,你是从哪些角度认识有机化合物分子结构的?

有机化合物分子中原子或原子团的连接顺序、成键方式和空间排布方式决定了有机化合物的分子结构,这些结构要素的多样性使得有机化合物普遍存在同分异构现象。例如,分子式为 $C_4H_{10}O$ 的有机化合物存在碳骨架异构、官能团位置异构、官能团类型异构以及对映异构。

项目活动2 利用图谱表征有机化合物的分子结构

采用现代仪器分析方法,可以快速、准确地测定有机化合物的分子结构。常用的测定分子结构的方法有红外光谱(IR)、核磁共振(NMR)、紫外和可见光谱(UV)、质谱(MS),其原理是通过样品对特殊电磁波等的作用产生相应的信号(图谱),提供分子结构的信息,用于表征有机化合物的分子结构。

1. 通过模型搭建活动可知,分子式为 $C_4H_{10}O$ 的有机化合物的球棍模型有多种,该有机化合物可能的结构简式如图1-4-3所示。那么,如何确定该标签脱落的有机试剂 X 的分子结构是哪一种呢?

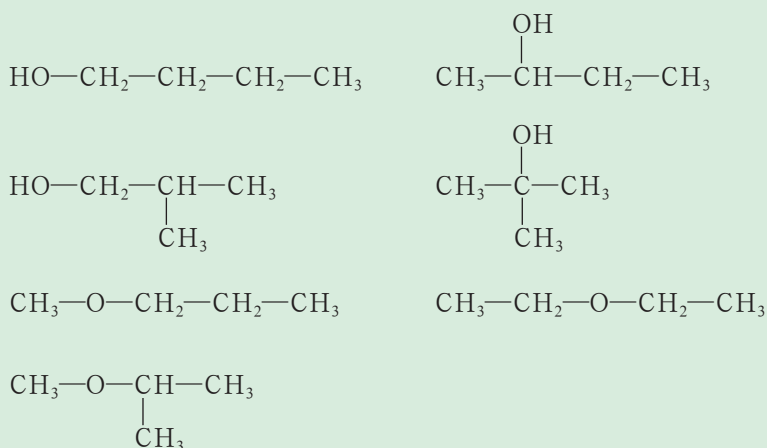


图1-4-3 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 的有机化合物可能的同分异构体

若想确定已知分子式的有机化合物的分子结构,需要确定碳骨架结构以及官能团的种类、位置和空间排布。通过仪器分析可知,试剂 X 的样品的红外光谱图如图 1-4-4 所示、核磁共振氢谱图如图 1-4-5 所示,请推断 X 分子的结构简式。

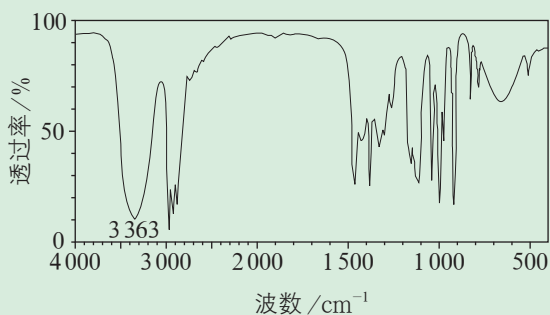


图1-4-4 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 的有机化合物X的红外光谱图

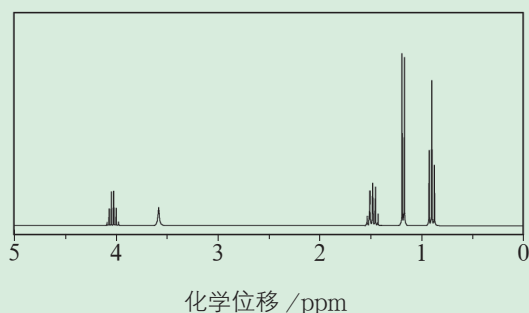


图1-4-5 分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 的有机化合物X的核磁共振氢谱图

2. 明确有机化合物的分子结构,有利于进一步探索有机化合物的性质。请从化学键的角度,分析和预测 X 分子可能的断键部位。

方法导引

分子式为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 的有机化合物 X 的红外光谱图中,在 3363 cm^{-1} 处有强而宽的吸收峰,由此可确定该分子结构含有官能团 $-\text{OH}$ 。其核磁共振氢谱图中有五种信号,说明该分子结构中有五种不同化学环境的氢原子,由此可确定该分子可能的结构简式为 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ 或 $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;又根据不同位置的信号峰

的面积比为 $1:1:2:3:3$,说明不同化学环境的氢原子的数目比为 $1:1:2:3:3$,由此可确定该分子的结构简式为 $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 。



红外光谱是样品分子吸收红外光得到的图谱，信号峰的位置和强度与化合物中化学键的振动频率（以波数 cm^{-1} 为单位）相关。分子结构中的各种官能团通常具有独特的红外信号，因此红外光谱可以提供有机化合物分子结构中官能团种类的信息。图 1-4-6 所示的红外分光光度计是常见的红外光谱测定仪器。

核磁共振谱是样品分子在特定磁场中吸收无线电波得到的图谱，图谱中的信号反映了原子核的运动状态，信号的位置和强度与原子核所处的环境密切相关。常见的核磁共振谱包括氢谱和碳谱。核磁共振氢谱中，处于不同化学环境中的氢原子在图谱上对应信号峰的位置不同，而且峰的面积与氢原子数成正比，由此可推断出有机化合物分子中不同化学环境的氢原子数目的比值。图 1-4-7 所示的核磁共振仪是常见的核磁共振谱测定仪器。

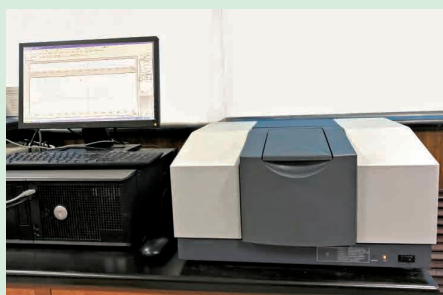


图 1-4-6 红外分光光度计



图 1-4-7 核磁共振仪

借助红外光谱和核磁共振谱，我们可以获得有机化合物分子的官能团、氢原子的类型和数目等信息，还可以利用质谱获得有机化合物的相对分子质量，利用紫外和可见光谱判断有机化合物分子结构中共轭程度的大小。

当有机化合物存在对映异构体时，由于对映异构体分子中各原子或原子团的连接顺序和成键方式完全相同，其红外光谱图和核磁共振氢谱图没有明显差异，因此无法区分有机化合物的对映异构体。

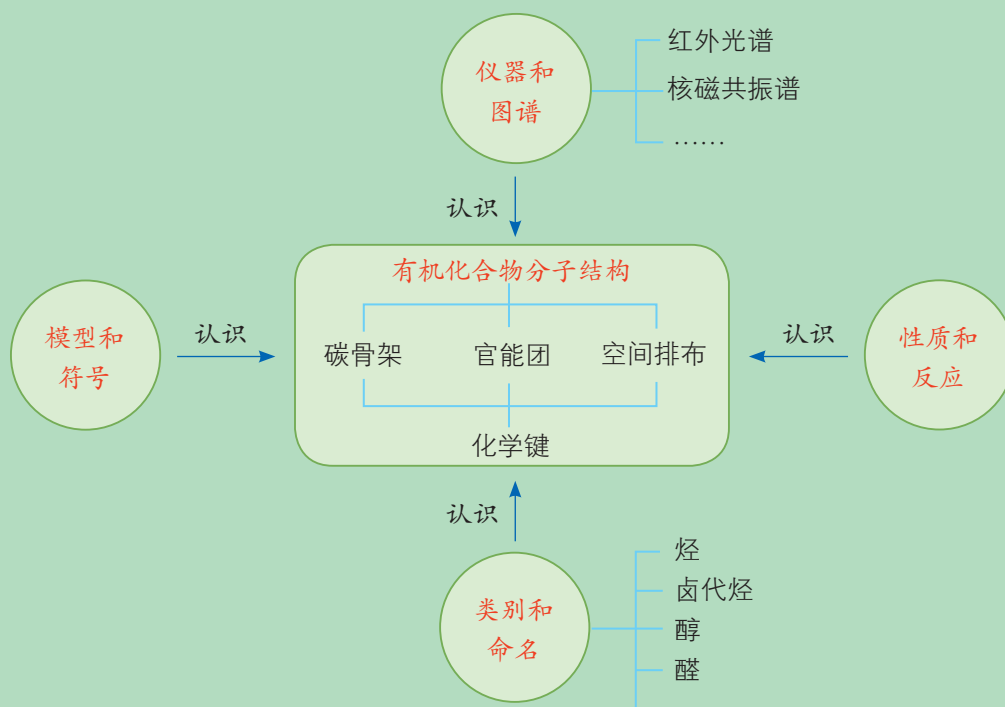
X 射线衍射也是测定有机化合物分子结构的重要方法之一（具体内容可参看《物质结构与性质》模块教科书），它可以确定原子间的距离和分子的三维结构，从而确定有机化合物分子的空间结构，区分有机化合物的对映异构体，进一步研究有机化合物的性质等。

近年来，研究者们发明的冷冻电子显微学技术更便于测定蛋白质、核酸等生物大分子的结构。



项目成果展示 ▶▶

总结在项目实施过程中从多角度认识有机化合物分子结构的思路和方法，示例如下：



本章自我评价

本章通过对有机化合物的分类、命名、分子结构特点及几类重要的烃的学习，继续发展“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”“变化观念与平衡思想”化学学科核心素养，重点发展“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”化学学科核心素养。请依据下表检查对本章的学习情况。

核心素养发展重点		学业要求
宏观辨识与微观探析	能从组成、结构等方面认识有机化合物的多样性。能从组成、官能团等多个视角对有机化合物进行分类。	1. 能辨识有机化合物分子中的官能团，判断有机化合物分子中键的饱和程度、键的类型，分析键的极性。能依据有机化合物分子的结构特征分析简单有机化合物的某些化学性质。 2. 能辨识同分异构现象，能写出符合特定条件的同分异构体，能举例说明立体异构现象。
证据推理与模型认知	能采用模型对有机化合物的结构进行表征。能说明组成、官能团、化学键的差异对有机化合物性质的影响。	3. 能写出烃及其衍生物的官能团、简单代表物的结构简式和名称。能列举烃的典型代表物的主要物理性质。 4. 能描述和分析烃的典型代表物的重要反应，能书写相应的反应式。

学习·理解

1. 请用图示表示有机化合物的分类，并给出相应的有机化合物实例。
2. 下列各组物质在一定条件下反应，可以制得较纯净的1,2-二氯乙烷的是()。
A. 乙烷与氯气混合
B. 乙烯与氯化氢混合
C. 将乙烯通入氯的四氯化碳溶液中
D. 将乙炔通入氯的四氯化碳溶液中
3. 以下有机化合物可能与列出的哪些试剂发生反应？请参照表中给出的示例，根据所学知识将有机化合物和能与之发生反应的试剂配对，将结果填写在空白处，并写出相应的反应现象或反应产物。

物质	试剂
① 乙烷	A. 酸性 KMnO_4 溶液
② 2-丁烯	B. 溴的四氯化碳溶液
③ 甲苯	C. 氢气 / 催化剂
④ 丙炔	



有机化合物的序号	试剂的序号	反应现象或反应产物
示例：②	B	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$

应用·实践

4. 构成有机化合物的元素种类不多，但是有机化合物种类繁多、数量巨大，你认为这是什么原因造成的？请阐明理由。

5. 下列分子的一氯取代产物（指有机产物）只有一种的是（ ）。

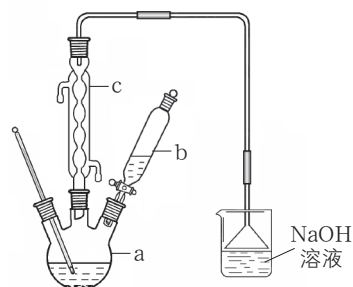
A. 甲苯 B. 对二甲苯 C. 2,2,3,3-四甲基丁烷 D. 异丁烷

6. 某有机化合物为苯的同系物，分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ ，且苯环上只有一个支链。请写出其符合条件的所有同分异构体的结构简式。

迁移·创新

7. 溴苯是一种化工原料，实验室合成溴苯的仪器装置示意图（夹持及加热装置略去）及有关数据如下：

物质	苯	溴	溴苯
密度 / ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.88	3.12	1.50
沸点 / $^{\circ}\text{C}$	80	59	156
在水中的溶解性	不溶	微溶	不溶



第7题图

按下列合成步骤完成各题。

(1) 向 a 中加入 15 mL 无水苯和少量铁屑, 向 b 中小心加入 4 mL 液态溴。由 b 向 a 中滴入几滴液溴, 有白色烟雾产生, 是因为生成了_____气体; 继续滴加至液溴滴完。装置 c 的作用是_____。

(2) 充分反应后, 经过下列步骤分离提纯。

① 向 a 中加入 10 mL 水, 然后过滤除去未反应的铁屑。

② 滤液依次用 10 mL 水、8 mL 稀 NaOH 溶液、10 mL 水洗涤。用 NaOH 溶液洗涤的作用是_____。

③ 向分离出的粗溴苯中加入少量无水氯化钙, 静置、过滤。加入氯化钙的目的是_____。

(3) 经以上分离操作后, 粗溴苯还含有的主要杂质为_____; 要进一步提纯, 下列操作中必须进行的是_____ (填写字母)。

A. 重结晶

B. 过滤

C. 蒸馏

D. 萃取

8. 请阅读资料后回答问题。

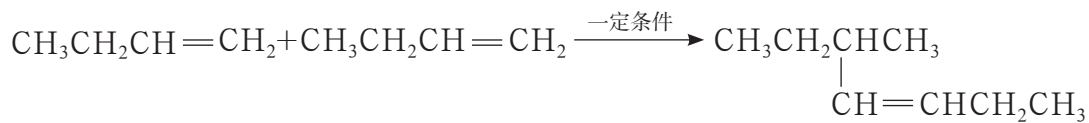
辛烷值是衡量汽油品质的指标, 辛烷值越大, 抗爆燃性越好, 汽油品质也就越高。若想从根本上提高汽油的辛烷值, 应尽量增加汽油中支链烷烃和环烷烃的比例。由于改善环境质量的紧迫性, 我国于 2019 年 1 月 1 日起实施国 VI 汽油标准, 要求汽油中烯烃含量小于 (或等于) 18%、芳香烃含量小于 (或等于) 35%。

石油炼制和石油化工生产过程中的副产物为大量的 C₄ 烃 (碳原子总数为 4 的烃), C₄ 烃可以通过多种途径生产汽油调和组分。异辛烷 (2,2,4-三甲基戊烷) 是高辛烷值清洁汽油的最理想调和组分。

(1) 列举常见的 C₄ 烃并对其进行分类。

(2) 你认为高品质清洁汽油的组成应该满足哪些条件?

(3) 已知反应:



请谈谈利用 C₄ 烃合成异辛烷的思路。



第2章

官能团与有机 化学反应 烃的 衍生物

对于有机化合物的化学性质，可以通过有机化学反应来认识和研究。有机化合物种类繁多，不同的有机化合物发生的反应又各不相同，因此有机化学反应数量巨大且情况复杂。不过，当有了官能团和有机化学反应类型的知识做指导后，你会发现令人眼花缭乱的有机化学反应是有规律可循的，看似纷繁的有机化合物之间的转化是可以有序进行的，这将使你对有机化合物性质和应用的认识更加深刻！

烃的衍生物包括许多类别的有机化合物，它们具有重要的性质和用途，对于促进人类社会的可持续发展发挥着重要作用。

第1节 有机化学反应类型

第2节 醇和酚

第3节 醛和酮 糖类和核酸

第4节 羧酸 氨基酸和蛋白质

微项目 探秘神奇的医用胶

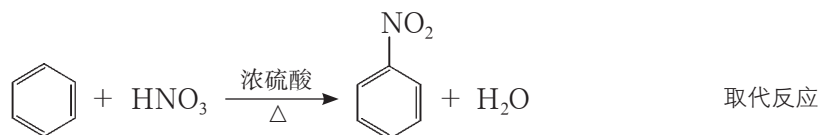
——有机化学反应的创造性应用

本章自我评价

第 1 节 有机化学反应类型

联想·质疑

你已经初步学习过一些有机化学反应及有机化学反应类型的知识。例如：



你是否思考过：应该从哪些方面认识一个有机化学反应？有机化合物的官能团与有机化学反应之间有何关系？有机化学反应有哪些主要类型？研究有机化学反应类型对认识有机化合物的化学性质和研究有机化合物之间的转化有何意义？

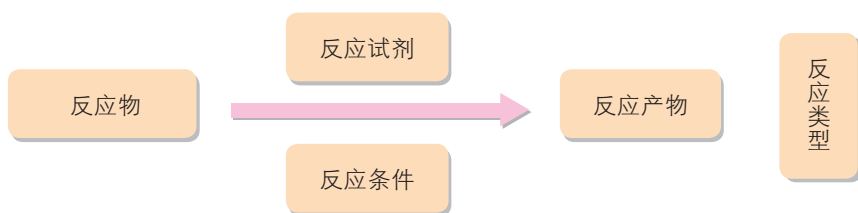


图2-1-1 有机化学反应的分析框架

加成反应、取代反应、氧化反应等是有机化学反应的主要类型。掌握有机化学反应类型，有助于人们深刻地认识有机化合物和有机化学反应。



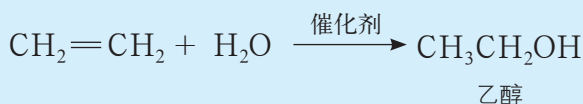
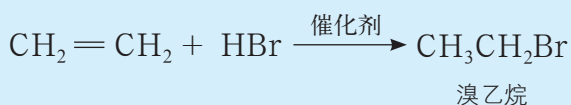
一、有机化学反应的主要类型

1. 加成反应

加成反应 (addition reaction) 是有机化合物分子中不饱和键两端的两个原子与其他原子或原子团结合, 生成新的有机化合物的反应。

从参与反应的有机化合物本身的特点来看, 除了分子中有碳碳双键或碳碳三键的有机化合物能够发生加成反应外, 分子中有碳氧双键的部分有机化合物如乙醛 ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$)、丙酮 ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$) 等, 也能发生加成反应。

从与有机化合物发生加成反应的试剂来看, 除了氢气、卤素单质及氢卤酸外, 水、氢氰酸 (HCN) 等也可作为加成反应的试剂。例如:



分子中不饱和键类型不同的有机化合物能与不同的特定试剂发生加成反应。例如, 分子中有碳碳双键的有机化合物能与卤素单质或氢卤酸发生加成反应; 分子中有碳碳三键的有机化合物既能与卤素单质或氢卤酸发生加成反应, 又能与氢氰酸发生加成反应。

加成反应是有机化学中极为常见且非常重要的一类反应, 在有机合成中有着广泛的用途。例如, 可以利用乙烯与水的加成反应制备乙醇, 利用乙炔与氢氰酸的加成反应制备生产腈纶的原料——丙烯腈。

追根寻源

不对称烯烃的加成反应

以丙烯与氢卤酸的加成反应为例。在丙烯分子中, 甲基是具有推电子性能的基团, 对碳碳双键会产生推电子作用, 最终使得双键碳原子之间的共用电子偏向双键中的链端碳原子, 使链端碳原子带部分负电荷, 而另一成键碳原子带部分

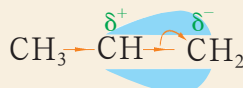
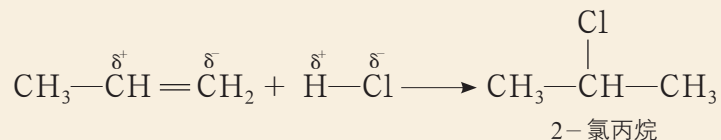


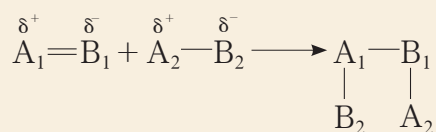
图2-1-2 甲基的推电子作用示意图

正电荷；丙烯与氢卤酸反应时， H^+ 加在了其中带部分负电荷的碳原子上， Cl^- 加在了其中带部分正电荷的碳原子上。



双键、三键本身或在外界条件的影响下，两端的原子分别带有部分正电荷和部分负电荷时，加成反应的结果是：双键或三键两端带部分正电荷（ δ^+ ）的原子与试剂中带部分负电荷（ δ^- ）的原子结合，双键或三键两端带部分负电荷（ δ^- ）的原子与试剂中带部分正电荷（ δ^+ ）的原子结合，生成反应产物。

当用 $\text{A}_1=\text{B}_1$ 和 A_2-B_2 分别表示分子中有双键的有机化合物和试剂时，可用下面的式子来表示加成反应的一般结果：



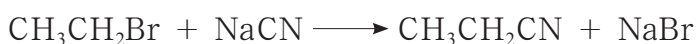
上述规律可以帮助我们认识分子结构不对称的烯烃与分子结构不对称的试剂的加成反应。

2. 取代反应

取代反应（substitution reaction）是有机化合物分子中的某个（或某些）原子或原子团被其他原子或原子团代替的反应。有机化合物分子中有极性单键时，有可能发生取代反应。

交流·研讨

请判断下列反应是否属于取代反应，试从断键、成键的角度概括取代反应的规律。





方法导引

分析取代反应的一种方法

有机化合物与极性试剂发生取代反应的结果可以用下面的通式来表示：

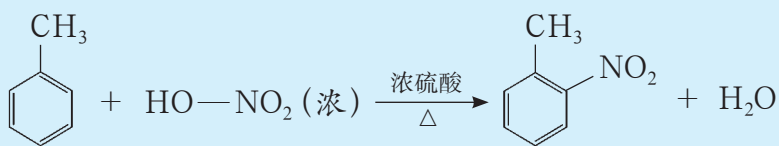


以乙醇与氢溴酸发生的取代反应为例：

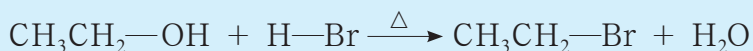


乙醇分子中带部分正电荷的乙基碳原子与溴化氢分子中带部分负电荷的溴原子结合生成溴乙烷分子，而乙醇分子中带部分负电荷的羟基氧原子与溴化氢分子中带部分正电荷的氢原子结合生成水分子。

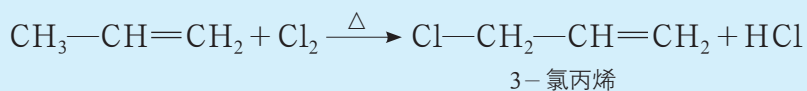
烷烃、芳香烃发生取代反应时主要是这些烃分子中的氢原子被其他原子或原子团取代。例如，甲苯分子中与苯环相连的氢原子可以被硝基（ $-\text{NO}_2$ ）取代。



除了与碳原子相连的氢原子能被取代外，有机化合物分子中与碳原子相连的卤素原子、羟基等也能被取代。例如，乙醇分子中的羟基可以被溴原子（ $-\text{Br}$ ）取代。



烯烃、炔烃、醛、酮、羧酸等分子中的烷基部分也可能发生取代反应，其中与官能团直接相连的碳原子（ $\alpha\text{-C}$ ）上的碳氢键最容易断裂而发生取代反应。例如，在一定条件下，丙烯与氯气发生取代反应，主要生成 $\alpha\text{-H}$ 被取代的反应产物：3-氯丙烯。



知识支持

α 、 β 的含义

在含有官能团的有机化合物分子中，与官能团直接相连的碳原子为 $\alpha\text{-C}$ ，其上的氢原子为 $\alpha\text{-H}$ ；与 $\alpha\text{-C}$ 相连的碳原子为 $\beta\text{-C}$ ，其上的氢原子为 $\beta\text{-H}$ 。

取代反应在有机合成中具有重要的作用。例如，人们可以通过卤代烷的取代反应，将有机化合物分子中的卤素原子转化为氨基等官能团，从而制得用途广泛的胺等有机化合物。

3. 消去反应

乙烯的产量是一个国家石油化工水平的重要标志。在工业上，生产乙烯的主要方法是石油裂解。在实验室中，乙烯是将乙醇和浓硫酸的混合物迅速加热至 170 °C 左右而制得的。

观察·思考

利用乙醇的消去反应制备乙烯

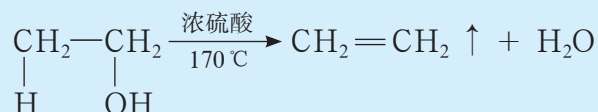
在圆底烧瓶中注入约 20 mL 乙醇与浓硫酸（体积比约为 1:3）的混合液，放入几块碎瓷片（避免混合液在受热时暴沸）。加热混合液，使混合液温度迅速上升到 170 °C，这时就有乙烯生成。将温度维持在 170 °C 左右，用排水集气法收集生成的乙烯。实验装置如图 2-1-3 所示。

请思考：实验中所发生的反应有何特点？



图2-1-3 实验室制备乙烯

由乙醇制备乙烯的反应的化学方程式为：



像这样，在一定条件下，有机化合物脱去小分子物质（如 H₂O、HBr 等）生成分子中有不饱和键的有机化合物的反应叫作消去反应（elimination reaction）。

能够发生消去反应的有机化合物除分子中有羟基的有机化合物外，还有分子中有卤素原子的有机化合物，如氯乙烷、溴乙烷、2-氯丙烷等。

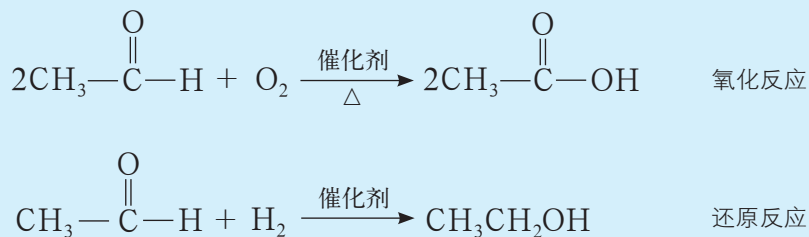
在发生消去反应时，可依据有机反应物脱去的小分子物质选取合适的试剂。例如，由醇脱去水制备烯烃时，常选用浓硫酸等试剂；由卤代烷脱去氢卤酸制备烯烃时，常选用 NaOH 的乙醇溶液等试剂。

在有机合成中，利用醇或卤代烷等的消去反应，可以在碳链上引入双键、三键等不饱和键。

除了加成、取代和消去等主要反应类型外，为了研究方便，人们还从有机化合物分子中氧原子数或氢原子数的增加或减少的视角对有机化学反应进行分类。通常，将有机化合物分子中增加氧原子或减少氢原子的反应称为氧化反应（oxidation reaction），将有机化



合物分子中增加氢原子或减少氧原子的反应称为**还原反应** (reduction reaction)。例如：



在氧化反应中，常见的氧化剂有氧气、酸性 KMnO_4 溶液、臭氧、银氨溶液和新制氢氧化铜悬浊液等；在还原反应中，常见的还原剂有氢气、氢化铝锂 (LiAlH_4) 和硼氢化钠 (NaBH_4) 等。利用氧化反应或还原反应，可以使有机化合物的官能团发生转变，实现醇、醛和羧酸等有机化合物之间的相互转化。

二、有机化学反应类型的应用——卤代烃的性质和制备

认识有机化学反应类型后，我们可以从有机化合物的结构出发，预测该有机化合物可能发生的化学反应的类型，然后选取合适的反应试剂，通过实验来验证所预测的反应能否发生。这一程序可用图 2-1-4 来表示。

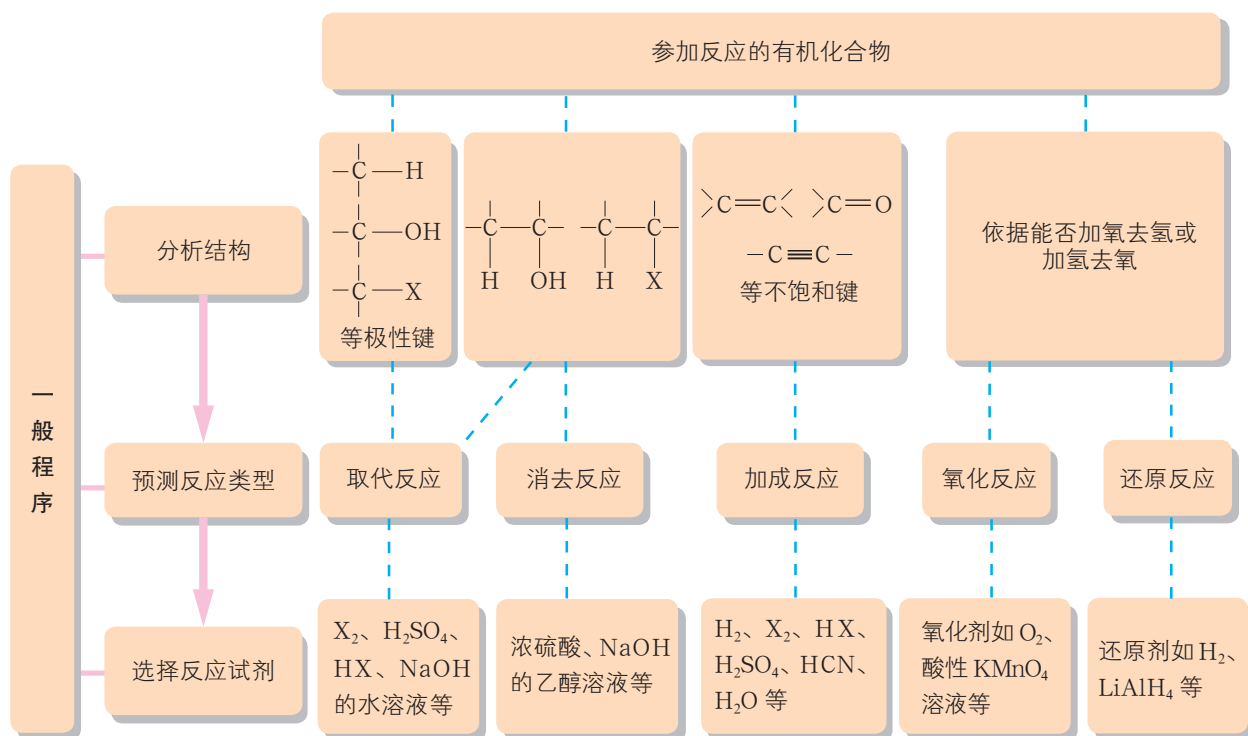


图 2-1-4 预测有机化合物可能发生的化学反应的程序示意图

利用有机化学反应，可以制备新的有机化合物，研究有机化合物的性质。

案例：卤代烃的性质和制备——以 1-溴丙烷为例

1-溴丙烷 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$) 属于卤代烃。卤代烃 (halohydrocarbon) 可以看作烃分子中一个或多个氢原子被卤素原子取代后所生成的化合物。卤代烃的种类很多, 根据取代卤素的不同, 分别称为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃; 也可以根据分子中卤素原子的多少分为一卤代烃、二卤代烃和多卤代烃; 还可以根据烃基的不同分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃和芳香卤代烃等。卤代烃的化学性质比较活泼, 能发生多种化学反应转化成其他类型的有机化合物。

身边的化学

卤代烃在生产 and 生活中的应用

卤代烃在工农业生产和人们的日常生活中都有着很重要的应用, 常被用作溶剂、麻醉剂以及许多药物合成的中间体。例如, 氯仿 (CHCl_3)、二氯甲烷 (CH_2Cl_2)、氯苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) 等常被用作溶剂; 用于运动中各种急性闭合性损伤的复方氯乙烷喷雾剂含有氯乙烷, 氯乙烷具有冷冻麻醉作用, 可以对损伤处产生快速镇痛效果; 三氟氯溴乙烷 (CF_3CHBrCl) 在医疗上被广泛用作吸入性麻醉剂; 溴乙烷是制造镇静类药物巴比妥的重要原料; 氯乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$)、四氟乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) 等常被用作有机高分子工业的原料。

分析有机化合物的结构, 预测反应类型

1-溴丙烷是无色液体, 比水重, 沸点为 $71\text{ }^\circ\text{C}$, 不溶于水, 易溶于有机溶剂。

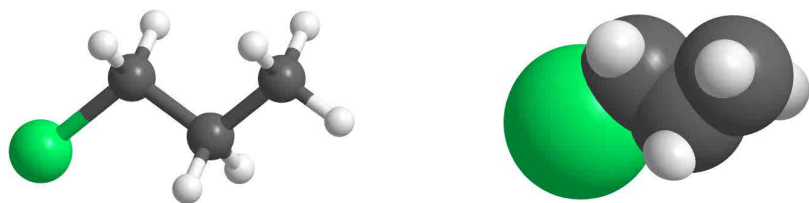
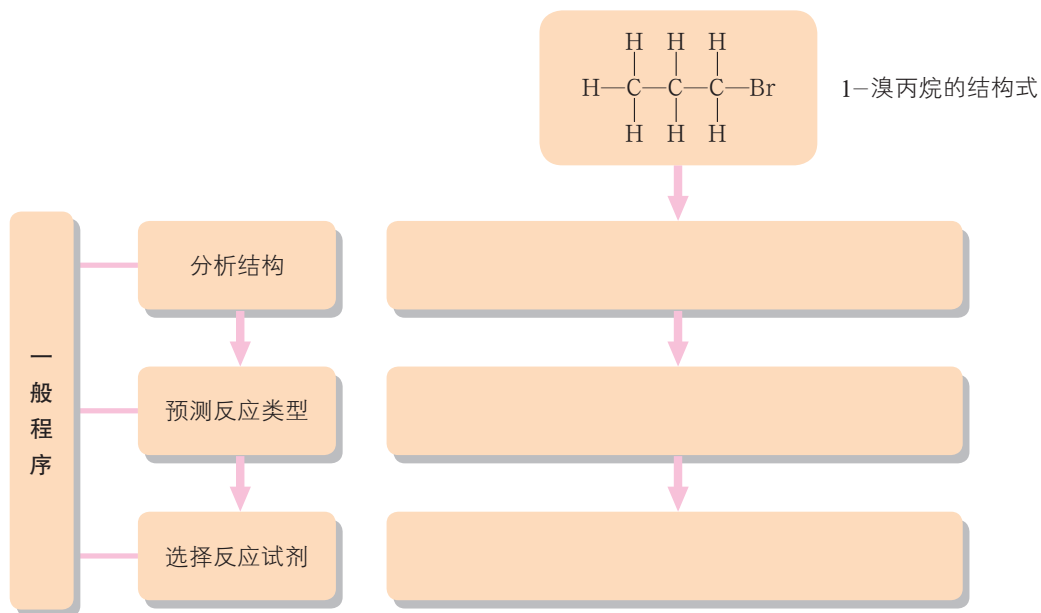


图2-1-5 1-溴丙烷的球棍模型和空间填充模型

请分析 1-溴丙烷的分子结构, 从其成键特点和基团相互影响的角度预测 1-溴丙烷能发生的反应的类型、判断与其作用的反应试剂等, 并将预测结果填入框图中。



观察·思考

1-溴丙烷的取代反应

实验用品

1-溴丙烷，5% NaOH 溶液， $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸，2% AgNO_3 溶液；
试管，试管夹，酒精灯，胶头滴管。

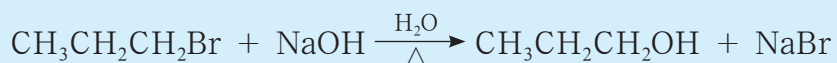
实验操作

取一支盛有少量 1-溴丙烷的试管，加入 1 mL 5% NaOH 溶液，充分振荡，并稍加热一段时间后，冷却、静置，待液体分层后，用滴管小心吸取少量上层液体，移入另一支盛有 1 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸的试管中，然后加入 2~3 滴 2% AgNO_3 溶液，观察现象。

实验记录

实验现象	实验结论

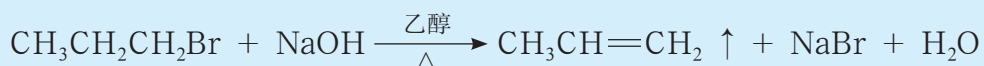
卤代烃在 NaOH 的水溶液中发生反应时，分子中的官能团——卤素原子被羟基取代，发生取代反应，生成相应的醇。例如：



思考

除了可以在 NaOH 的水溶液中发生取代反应生成相应的醇外，1-溴丙烷还可以与 NaCN、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ （乙醇钠）等试剂在一定条件下发生取代反应，请利用共价键的极性和反应类型等相关知识解释 1-溴丙烷的上述取代反应。

某些卤代烃还可以在特定条件下发生消去反应。例如，1-溴丙烷与 NaOH 的乙醇溶液共热时，分子中的溴原子与 $\beta\text{-H}$ 结合成溴化氢分子，发生消去反应，生成丙烯。



拓展视野

卤代烃与有机合成

饱和卤代烃易与 NH_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNa}$ 、NaCN 等发生取代反应，而使卤代烃的官能团发生转化或使卤代烃分子中的碳骨架增长；分子中有 $\beta\text{-H}$ 的饱和卤代烃还可以发生消去反应转变为不饱和烃。因此，卤代烃在有机合成中有着重要的应用，被称为有机合成的“桥梁”。

近年来，人们逐渐认识到许多卤代烃会对环境和人体产生严重的危害，因此卤代烃在有机合成中的应用范围开始受到限制。人们正在对涉及危害较大的卤代烃的有机合成路线进行积极的改造。

在有机合成中，卤代烃往往是改造有机化合物分子结构的中间产物，起着桥梁的作用。但是自然界中卤代烃的种类和含量较少，大多数卤代烃是人工合成的产物。

交流·研讨

以 1-溴丙烷的制备为例，结合图 2-1-4，选择合适的反应物和试剂制备 1-溴丙烷。

目标产物	参加反应的有机化合物	反应试剂	反应类型
1-溴丙烷			



通过分析卤代烃的组成和结构特点,应用有机化学反应类型的相关知识,人们可以分别利用烷烃与卤素单质的取代反应、醇与氢卤酸的取代反应、烯烃与卤素单质或氢卤酸的加成反应等得到卤代烃。例如,工业上,常采用1-丙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)与氢溴酸在加热条件下合成1-溴丙烷。

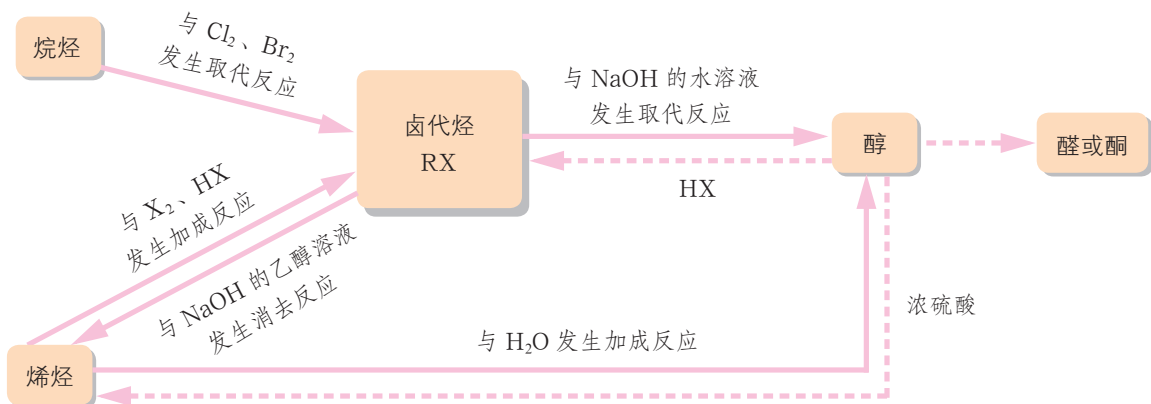


图2-1-6 卤代烃的制备与性质

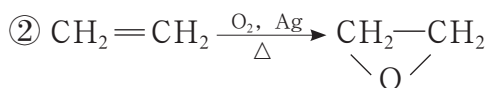
练习与活动

学习·理解

1. 下列反应中,属于消去反应的是()。

- A. 苯与浓硝酸、浓硫酸混合,温度保持在 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$
- B. 乙醇与浓硫酸共热,温度保持在 $170\text{ }^\circ\text{C}$
- C. 乙烷和氯气混合,光照
- D. 乙醇、乙酸和浓硫酸共热

2. 已知乙烯在酸性 KMnO_4 溶液的作用下,碳碳双键完全断裂生成二氧化碳;在银做催化剂时,可与氧气反应生成环氧乙烷。



下列说法中,正确的是()。

- A. 反应①是还原反应,反应②是氧化反应
- B. 反应①是氧化反应,反应②是还原反应
- C. 反应①②都是氧化反应
- D. 反应①②都是还原反应

3. 苯与氯气在不同条件下会发生不同类型的反应。在光照条件下,1 mol 苯能与 3 mol Cl_2 发生加成反应;在催化剂的作用下,1 mol 苯能与 1 mol Cl_2 发生取代反应。试写出这两个反应的化学方程式。

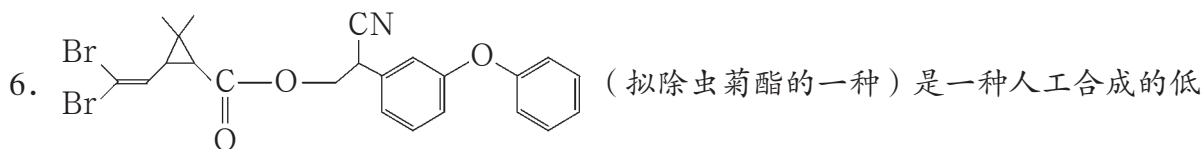
4. 请分析下列有机化学反应，完成表格。

反应物	反应部位的成键特点	反应试剂及反应条件	反应类型	生成物
$\begin{array}{c} \text{Br} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$		KOH 的乙醇溶液， 加热		
$\begin{array}{c} \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \quad \\ \text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$				乙二醇
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$		氯气		
$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$				丙烯

应用·实践

5. 现有化合物 A: $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$ 。以下对该物质可以发生的有机化学反应所属类型的判断中，不正确的是()。

- A. 化合物 A 能与 HCl 发生加成反应
- B. 化合物 A 能与酸性 KMnO_4 溶液发生氧化反应
- C. 化合物 A 可以发生消去反应
- D. 化合物 A 能与溴的四氯化碳溶液发生加成反应



毒、高效、对昆虫具有强烈杀灭作用的杀虫剂。以下对该化合物的叙述中，正确的是()。

- A. 分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{NO}_3\text{Br}_2$
- B. 至少含有三种官能团
- C. 不能发生取代反应
- D. 可能发生加成反应

7. 乙酸乙烯酯 ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$) 是有机合成的重要中间体，其聚合物聚乙酸乙烯酯广泛用于制备乳胶漆和黏合剂。若以乙炔为原料，选择哪种试剂与之发生一步加成反应就可制得乙酸乙烯酯？尝试写出反应的化学方程式。

8. 市售指甲油常含有大量挥发性的有机溶剂，如乙酸乙酯、乙二醇、二氯甲烷、1,1-二氯乙烷、1,2-二氯乙烷等。使用时，卤代烃的挥发会造成环境污染。某品牌指甲油宣称其产品使用的溶剂不含任何卤代烃，请你设计简单的实验进行检验。


第2节 醇和酚

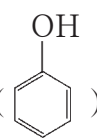
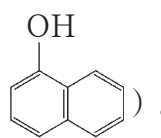
联想·质疑

醇和酚都是重要的有机化合物。例如，常用作燃料和饮料的酒精（乙醇）、汽车发动机防冻液中的乙二醇、化妆品中的丙三醇含有醇羟基，茶叶中的茶多酚、用于制药皂的苯酚、漆器上涂的漆酚含有酚羟基。

一位著名的有机化学家曾说过，假如让一个有机化学家带上10种有机化合物到荒岛上独自工作，他的选择里一定会有醇。有了醇，他就能合成出各种各样的有机化合物。那么，在有机化合物的合成中醇为什么会有如此重要的作用？

酚也是一种分子中含有羟基的有机化合物，它和醇的性质有何异同？

脂肪烃分子中的氢原子或芳香烃侧链上的氢原子被羟基取代后的有机化合物称为醇（alcohol），如乙醇（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ）、苯甲醇（）。

芳香烃分子中苯环上的氢原子被羟基取代后的有机化合物称为酚（phenol），如苯酚（）、萘酚（）。

虽然醇和酚的官能团均为羟基，但由于分子中与羟基相连的基团不同，醇和酚在性质上存在着较大差别。



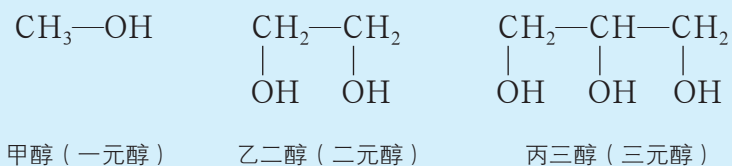
图2-2-1 含乙二醇的防冻液

一、醇概述



醇广泛存在于自然界中，是一类重要的有机化合物。醇在人类的生产、生活中有着重要的应用，如用作溶剂、燃料、消毒剂及有机合成原料等。

醇的种类很多。根据分子所含羟基的数目，醇可分为一元醇、二元醇、三元醇等；一般将一元醇以外的醇统称为多元醇。例如：

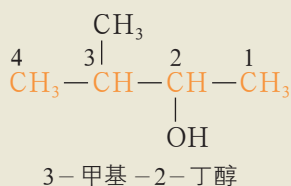


知识支持

醇的命名

1. 选择分子中连有羟基的碳原子在内的最长碳链做主链，按主链所含碳原子数称为某醇。
2. 对主链碳原子的编号由接近羟基的一端开始。
3. 命名时，羟基的位次号写在“某醇”的前面，其他取代基的名称和位次号写在母体名称的前面。

例如：



甲醇 (methanol) 是组成最简单的一元醇；最早由木材干馏得到，故也称木醇。甲醇是无色、具有挥发性的液体，沸点为 $65\text{ }^\circ\text{C}$ ；有毒，误服会损伤视神经，甚至会致人死亡。甲醇是一种重要的化工原料，广泛用于化工生产，也可直接用作燃料。

乙二醇 (glycol) 是无色、无臭、具有甜味的黏稠液体，熔点为 $-16\text{ }^\circ\text{C}$ ，沸点为 $197\text{ }^\circ\text{C}$ ，能与水以任意比例互溶，能显著降低水的凝固点。乙二醇是目前汽车发动机防冻液的主要化学成分，也是合成涤纶等高分子化合物的主要原料。

丙三醇 (glycerol) 俗称甘油，是无色、无臭、具有甜味的黏稠液体，沸点为 $290\text{ }^\circ\text{C}$ ，能与水以任意比例互溶，具有很强的吸水能力。丙三醇主要用于制造日用化妆品和三硝酸甘油酯。三硝酸甘油酯俗称硝化甘油，主要用于制造炸药，还是治疗心绞痛药物的主要成分之一。

如果醇分子中的烃基是烷基，这种醇称为饱和醇，如甲醇、乙醇等。饱和一元醇可以看成是烷烃分子中的一个氢原子被羟基取代后的产物，其组成可用通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ($n \geq 1$) 表示。



图2-2-2 甲醇用作汽车的燃料



图2-2-3 用乙二醇等为原料合成的涤纶



表 2-2-1 给出了相对分子质量相近的醇和烷烃、烯烃的沸点数据。由这些数据可以看出，饱和一元醇的沸点比与其相对分子质量接近的烷烃或烯烃的沸点要高。这主要是因为一个醇分子中羟基上的氢原子与另一个醇分子中羟基上的氧原子相互吸引形成氢键（hydrogen bond），增强了醇分子之间的相互作用。

表 2-2-1 相对分子质量相近的醇和烷烃、烯烃的沸点

有机化合物的结构简式	相对分子质量	沸点 / $^{\circ}\text{C}$
CH_3OH	32	65
CH_3CH_3	30	-89
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	28	-102
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	78
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	-42
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	42	-48

知识支持

氢键

氢键是一种特殊的分子间作用力。它是指一个分子中与电负性大、半径小的元素原子 X 以共价键相连的氢原子，和另一个分子中电负性大、半径小的元素原子 Y 之间所形成的一种较强的相互作用，常用 $\text{X}-\text{H}\cdots\text{Y}$ 表示。氢键的键能为 $10\sim 40\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，比化学键弱很多，但比普通的分子间作用力（范德华力）强。

X、Y 是电负性大、半径小的原子，常见的有氟、氧、氮原子。例如，醇分子之间可以形成氢键，醇的水溶液中水分子和醇分子之间也可以形成氢键。

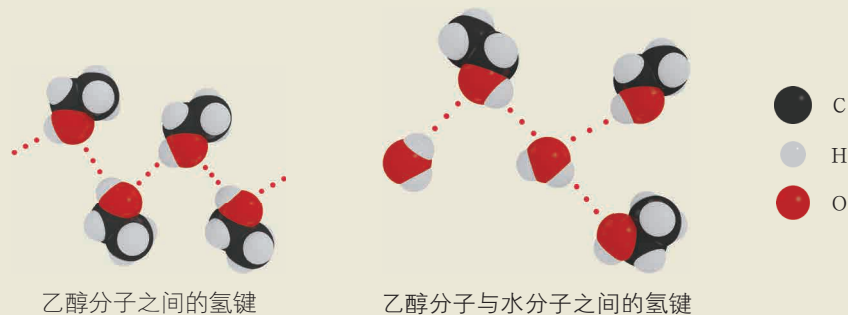


图 2-2-4 分子之间的氢键示意图

饱和一元醇也可以看成是水分子中的一个氢原子被烷基取代后的产物。当烷基较小时，醇分子与水分子形成氢键使醇与水互溶；随着分子中烷基所含碳原子数的增多，醇的物理性质逐渐接近烷烃。常温、常压下，饱和一元醇分子中碳原子数为 1~3 的醇能与水以任意比例互溶；分子中碳原子数为 4~11 的直链醇为油状液体，仅可部分溶于水；分子中碳原子数更多的高级醇为固体，难溶于水。

多元醇分子中的羟基较多，一方面增大了分子间形成氢键的概率，使多元醇的沸点较高；另一方面增大了醇与水分子之间形成氢键的概率，使多元醇具有易溶于水的性质。

二、醇的化学性质

交流·研讨

氧元素的电负性比氢元素和碳元素的电负性都大，醇分子中羟基上的氧原子对共用电子的吸引能力强，共用电子偏向氧原子，使碳氧键和氢氧键都显出极性，成为反应的活性部位。

醇分子中羟基上氧原子的强吸电子作用，使 α -H 和 β -H 都较为活泼。



以 1-丙醇为例，结合上述资料，分析醇的分子结构，预测反应的断键部位及相应的反应类型等，并将讨论结果填入下表。

分析结构		预测性质			
		断键部位	反应类型	反应试剂和条件	反应产物
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \beta \quad \alpha \end{array}$	官能团： 是否含不饱和键： 键的极性： 基团之间的相互影响：				

醇发生的反应主要涉及分子中的碳氧键和氢氧键：断裂碳氧键脱掉羟基，发生取代反应或消去反应；断裂氢氧键脱掉氢原子，发生取代反应或氧化反应。

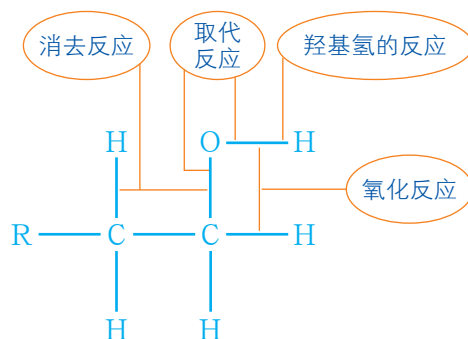


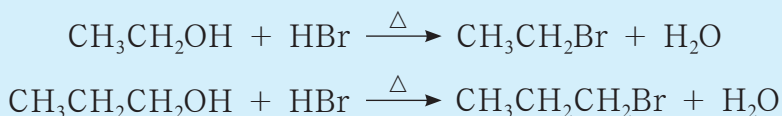
图2-2-5 醇分子发生反应的部位及反应类型



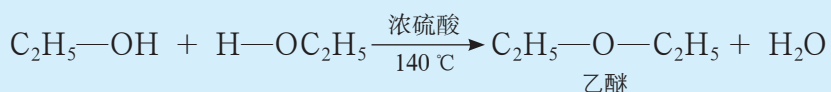
1. 羟基的反应

取代反应

醇与浓的氢卤酸（HCl、HBr、HI）发生反应时，分子中的碳氧键发生断裂，羟基被卤素原子取代，生成相应的卤代烃和水。例如：



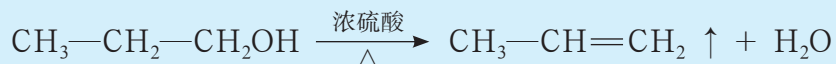
在酸做催化剂及加热的条件下，醇可以发生分子间的取代反应 [一个醇分子中的烃氧基（RO-）取代另一个醇分子中的羟基]，生成醚和水。例如，乙醇在浓硫酸做催化剂的情况下加热到 140 °C 时，会生成乙醚和水。



像乙醚这样，分子由两个烃基通过氧原子连接而成的有机化合物称为醚（ether）。烃基可以是烷基、烯基、苯基等。醚常用作有机溶剂。

消去反应

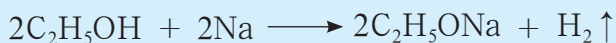
不仅乙醇能发生消去反应，其他分子中有 β-H 的醇在一定温度下也能发生消去反应并生成相应的烯烃。例如，丙醇发生消去反应能生成丙烯。



2. 羟基中氢的反应

与活泼金属的反应

由于氧元素与氢元素电负性的差异较大，羟基中氢氧键的极性比较强，所以羟基中的氢原子比较活泼，分子中有羟基的有机化合物能与钠、钾等活泼金属发生反应。例如，乙醇能与金属钠反应生成乙醇钠和氢气。

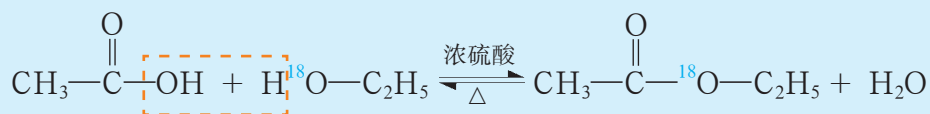


实验证明，乙醇与金属钠的反应要比水与金属钠的反应缓和得多。这是由于醇分子中的烷基具有推电子作用，使醇分子中的氢氧键不如水分子中的氢氧键容易断裂，因此醇分子中羟基氢原子的活泼性要比水分子中氢原子的活泼性弱一些。

与羧酸的反应

通过化学必修课程的学习，你已经知道乙醇与乙酸在浓硫酸催化并加热的情况下可以发生酯化反应生成乙酸乙酯和水。实验证明，其他的醇与羧酸也可以发生酯化反应生成酯和水。

乙醇和乙酸分子中都有羟基，那么，在发生酯化反应时脱掉羟基的是乙醇分子还是乙酸分子呢？在乙醇与乙酸反应制备乙酸乙酯时，利用同位素示踪法对乙醇分子中的氧原子进行标记，经过对生成物的检测，发现乙酸乙酯中含有氧的同位素 ^{18}O 。这说明，该反应中脱掉羟基的是乙酸分子，脱掉羟基氢原子的是乙醇分子。



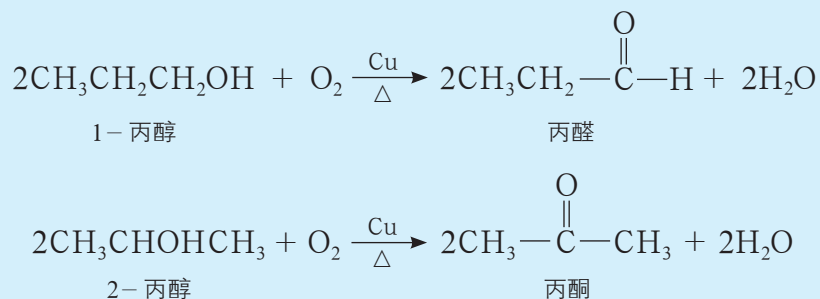
资料在线

同位素示踪法

同位素示踪法是以放射性同位素为示踪剂，对研究对象进行标记的微量分析方法。可以用同位素作为一种标记，制成含有同位素标记的化合物。利用放射性同位素不断地放出特征射线的性质，就可以通过核探测器随时追踪它在产物中的位置和数量。

3. 醇的氧化

醇可以燃烧生成二氧化碳和水。有些醇还可以被催化氧化，如1-丙醇和2-丙醇的催化氧化反应分别为：



醇的催化氧化反应能够实现由醇到醛或酮的转化。例如，工业上可利用甲醇的催化氧化生产甲醛。

醇具有上述性质且便宜易得，所以在有机化合物转化中占有非常重要的地位。图2-2-6表示了醇转化为其他类别有机化合物的情况。

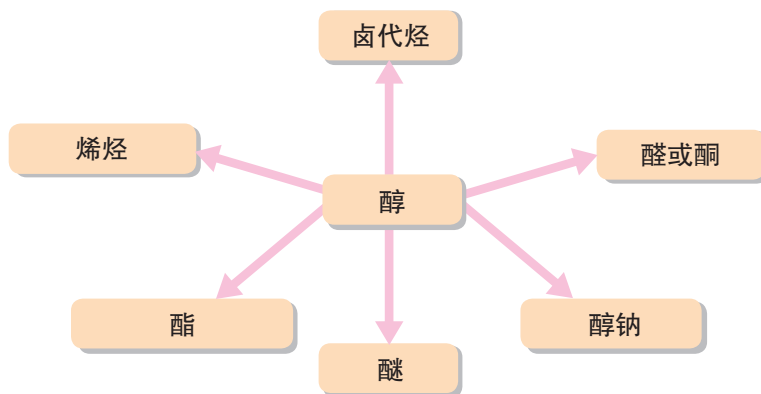
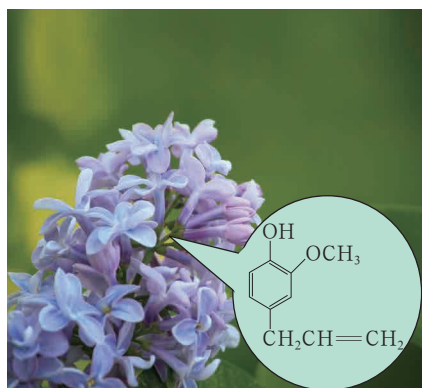


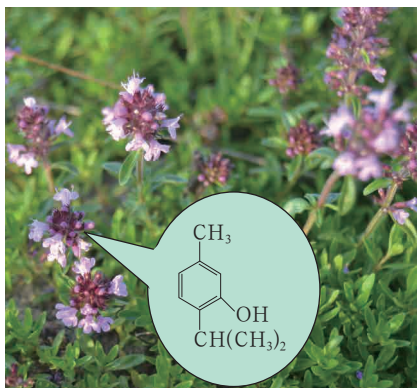
图2-2-6 醇转化为其他类别有机化合物示意图

三、酚

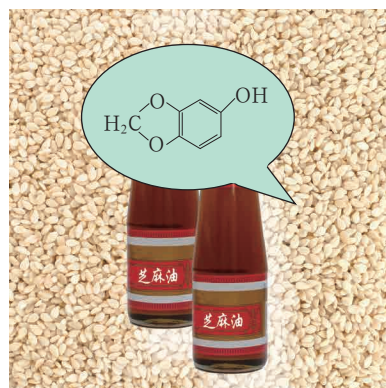
酚在自然界中广泛存在。例如，有些植物含有丁香酚、麝香草酚、芝麻酚等。很多酚类物质是重要的化工原料，如煤焦油中的苯酚、甲苯酚。



丁香酚



麝香草酚



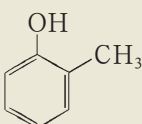
芝麻酚

图2-2-7 几种酚及其结构简式

知识支持

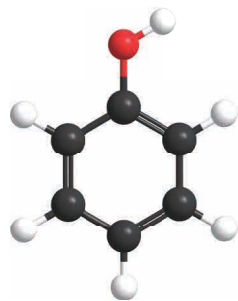
酚的命名

酚的命名是在苯、萘等名称后面加上“酚”字；若苯环上有取代基，将取代基的位次和名称写

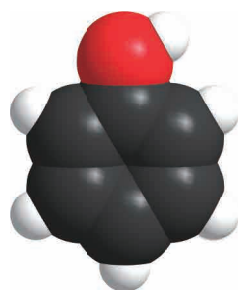
在前面。例如， 称为邻甲基苯酚。

苯酚 (phenol) 俗称石炭酸, 是组成最简单的酚, 结构简式为 .

苯酚是有特殊气味的无色晶体, 熔点为 $40.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, 暴露在空气中会因部分被氧化而呈粉红色。常温下苯酚在水中的溶解度不大, 温度高于 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时则能与水互溶。苯酚具有一定的杀菌能力, 可以用作杀菌消毒剂。因苯酚的浓溶液对皮肤有强烈的腐蚀性, 使用时要小心; 如果不慎沾到皮肤上, 应立即用酒精清洗。



球棍模型



空间填充模型

图2-2-8 苯酚的分子结构模型

活动·探究

苯酚的主要化学性质

从结构上看, 苯酚分子是由一个苯环和一个羟基组成的。那么, 苯酚是否具有与苯或醇相同的化学性质呢? 请利用下列试剂探究苯酚的性质, 并设计实验证明你的预测。

实验用品

苯酚, 蒸馏水, 乙醇, NaOH 溶液, Na_2CO_3 溶液, 紫色石蕊溶液, 溴水, FeCl_3 溶液; 试管, 胶头滴管, 药匙等。

实验方案设计及实施

性质预测	实验操作	实验现象	实验结论或化学方程式

讨论

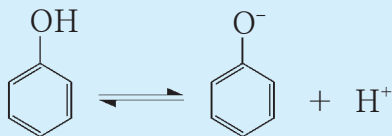
1. 比较苯酚与苯、苯酚与醇的化学性质。
2. 从苯酚的结构特点出发, 讨论分子中基团之间的相互影响。
3. 归纳总结苯酚的化学性质, 尝试写出有关反应的化学方程式。



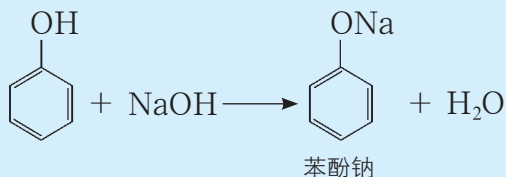
苯酚分子中羟基和苯环直接相连，相连基团之间的相互影响使得苯酚的化学性质与醇或苯的化学性质有明显的不同。

1. 苯环对羟基的影响

受苯环的影响，苯酚分子中的氢氧键比醇分子中的氢氧键更容易断裂，因此苯酚能在水溶液中发生微弱电离产生 H^+ 。



苯酚具有弱酸性，能与 NaOH 溶液反应，而醇却不能。苯酚与 NaOH 溶液的反应为：



若向苯酚钠的水溶液中通入二氧化碳，溶液会变浑浊。这是因为苯酚的酸性比碳酸弱，苯酚钠与碳酸反应生成溶解度较小的苯酚。

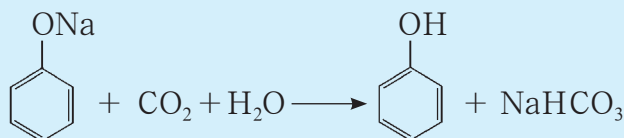


图2-2-9 向苯酚钠的水溶液中通入二氧化碳

苯酚分子中的碳氧键因受苯环的影响而不易断裂，因此苯酚不能与氢卤酸反应生成卤苯。

2. 羟基对苯环的影响

苯酚分子中的羟基使苯环容易发生取代反应。实验证明，连在苯环上的羟基对与其相邻和相对位置上的碳氢键的影响尤为明显，在发生取代反应时羟基邻位和对位上的氢原子较容易被取代。

将苯酚稀溶液滴加到溴水中，可以看到溶液中有白色沉淀产生。这是因为溴原子取代了苯环上与羟基处于邻位和对位的氢原子，生成了 2,4,6-三溴苯酚。

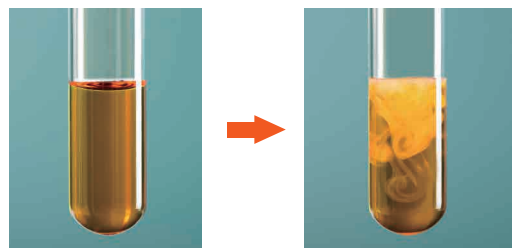
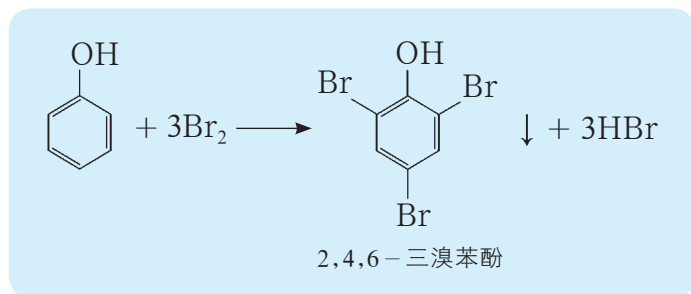
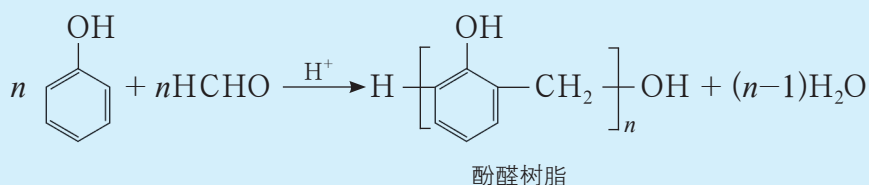


图2-2-10 苯酚稀溶液滴加到溴水中

这个反应很灵敏，很稀的苯酚溶液就能与溴水反应产生白色沉淀。因此，这一反应可用作苯酚的检验和定量测定。

另外，苯酚的稀溶液遇 FeCl_3 溶液会立即显紫色。大多数的酚都能与 FeCl_3 溶液反应显出颜色，因而这一反应也常用于酚的检验。

苯酚分子中的苯环受羟基的影响而被活化，还表现为苯酚能与甲醛发生聚合反应，生成酚醛树脂。



酚醛树脂是最早生产和使用的合成树脂。它不易燃烧，具有良好的电绝缘性，被广泛用来生产电闸、电灯开关、灯口、电话机等电器用品，俗称“电木”。

酚类化合物在人类的生产和生活中有着广泛的用途。例如，甲酚常用于制造有消毒作用的酚皂；从葡萄中提取的酚具有延缓衰老的功效，可用于制造化妆品；茶叶中的酚具有抗癌、防腐作用，可用于制备抗癌药物和食品防腐剂；很多农药的主要成分也含有酚类物质。

身边的化学

生漆与酚

树漆与蚕丝、蜂蜜在我国素有“三大宝”的美名。生漆是从漆树树干上取得的天然树漆，又称大漆或土漆，具有防腐蚀、耐强酸、耐强碱、防潮绝缘、耐高温等优良性质。生漆是世界公认的“涂料之王”，是车船、电缆、军工、建筑、家具和工艺品常用的高级涂料。它的主要成分之一

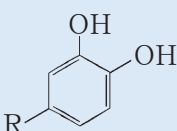
是漆酚，其结构简式为  (R 为长链烃基)。



图2-2-11 涂有生漆的漆器



果蔬变色与酚的氧化

多酚氧化酶在有氧的情况下可催化酚的氧化反应,使其变成深色物质。在果蔬加工过程中常常因此而出现褐色或黑色,影响果蔬的感观质量。

新鲜的香蕉、苹果、梨、茄子、马铃薯等果蔬被碰伤、切开或遭遇病害时,其组织中的酚暴露在空气中,容易在多酚氧化酶的催化下被氧化而发生褐变。

练习与活动

学习·理解

1. 有机化合物分子在不同的化学反应中会断裂不同的化学键,请就此完成下列各题。

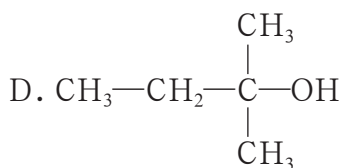
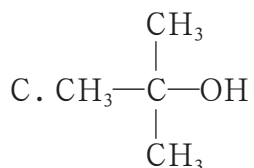
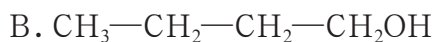
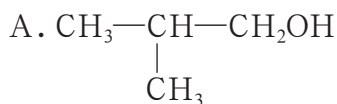
(1) 乙醇与乙酸反应生成乙酸乙酯时,乙醇分子中断裂的化学键为()。

- A. 碳氢键 B. 碳碳键
C. 碳氧键 D. 氢氧键

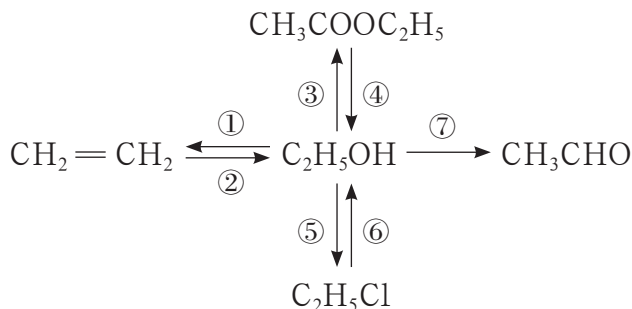
(2) 乙醇可以发生下列化学反应,在反应中乙醇分子断裂碳氧键而失去羟基的是()。

- A. 乙醇在浓硫酸存在时发生的消去反应
B. 乙醇与金属钠的反应
C. 乙醇与氢卤酸的取代反应
D. 乙醇与乙酸的酯化反应

(3) 下列各醇中,能发生消去反应生成 $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ 的是()。



2. 写出下列各物质相互转化的化学方程式, 并注明①②⑤⑥的反应类型。



化学方程式	反应类型
① _____	_____
② _____	_____
③ _____	_____
④ _____	_____
⑤ _____	_____
⑥ _____	_____
⑦ _____	_____

3. 下列关于苯酚的说法中, 不正确的是 ()。

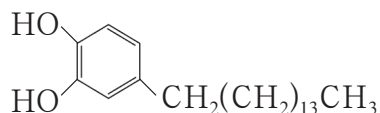
- A. 纯净的苯酚是粉红色晶体
- B. 有特殊气味
- C. 易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂
- D. 苯酚对皮肤有腐蚀性, 若沾到皮肤上, 可用浓 NaOH 溶液洗涤

4. 有机化合物分子中基团之间的相互影响会导致物质化学性质的不同。下列事实中, 不能说明上述观点的是 ()。

- A. 甲苯能使酸性 KMnO_4 溶液褪色, 而苯和甲烷不能使酸性 KMnO_4 溶液褪色
- B. 乙烯能发生加成反应, 而乙烷不能发生加成反应
- C. 苯酚能与 NaOH 溶液反应, 而乙醇不能与 NaOH 溶液反应
- D. 苯酚苯环上的氢原子比苯分子中的氢原子更容易被卤素原子取代

应用·实践

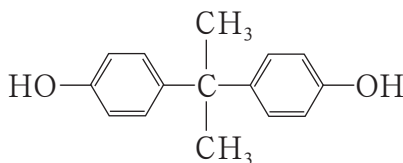
5. 生漆涂在物品表面, 在空气中干燥时会产生漆膜。漆酚是生漆的主要化学成分, 某种漆酚的结构简式为:



漆酚不具有的化学性质是 ()。

- A. 可与烧碱溶液反应
- B. 可与溴水发生取代反应
- C. 可与酸性 KMnO_4 溶液反应
- D. 可与 NaHCO_3 溶液反应放出二氧化碳

6. 在工业上双酚 A 被用来合成聚碳酸酯 (PC) 和环氧树脂等材料。双酚 A 的结构简式为:



下列关于双酚 A 的说法中, 正确的是 ()。

- A. 该化合物属于芳香烃
- B. 该化合物遇 FeCl_3 溶液显紫色
- C. 双酚 A 不能使溴水褪色, 但能使酸性 KMnO_4 溶液褪色
- D. 1 mol 双酚 A 与足量溴水反应, 最多消耗 4 mol Br_2

7. 两种有机化合物 A 和 B 互为同分异构体, 分子式皆为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ 。A 能与氢溴酸反应, 生成物的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}$, 而 B 不能与氢溴酸反应; A 不溶于 NaOH 溶液, 而 B 能溶于 NaOH 溶液; B 能使适量溴水褪色并产生白色沉淀, 而 A 不能。B 的一溴代物有三种。写出 A、B 的结构简式、名称以及有关反应的化学方程式。

第3节 醛和酮 糖类和核酸

联想·质疑

福尔马林是35%~45%的甲醛水溶液，某些动物标本通常被保存在稀释的福尔马林中。

丙酮是一种重要的有机溶剂，它在化学实验和工业生产中都有着广泛的应用。例如，工业上常以丙酮为原料制造塑料和涂料。

葡萄糖是供给人体能量的物质之一。高浓度的葡萄糖溶液（葡萄糖的质量分数在50%以上）配以相关的药物输入患者体内可以治疗肠道感染、静脉炎等多种疾病。

甲醛和丙酮分别属于哪类有机化合物？它们的结构和性质是怎样的？葡萄糖是一种组成较简单的糖类物质，它与甲醛和丙酮有什么联系吗？



图2-3-1 甲醛、丙酮和葡萄糖的常见用途举例

一、常见的醛、酮

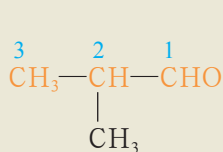
醛和酮都是分子中有羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 的化合物。在醛 (aldehyde) 分子中，羰基碳原子分别与氢原子和烃基 (或氢原子) 相连。醛的官能团是醛基 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 或 $-\text{CHO}$)。在酮 (ketone) 分子中，与羰基碳原子相连的两个基团均为烃基，烃基可以相同也可以不同。酮的官能团是酮羰基 $\left[\begin{array}{l} (\text{R}) \\ \backslash \\ \text{C}=\text{O} \\ / \\ (\text{R}') \end{array} \right]$ 。



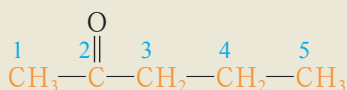
知识支持

醛、酮的命名

醛、酮的命名和醇的命名相似。下面所列的是一种醛和一种酮的结构简式和名称。



2-甲基丙醛



2-戊酮

饱和一元醛和饱和一元酮的组成通式皆为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ，分子中碳原子数相同的饱和一元醛和饱和一元酮互为同分异构体。

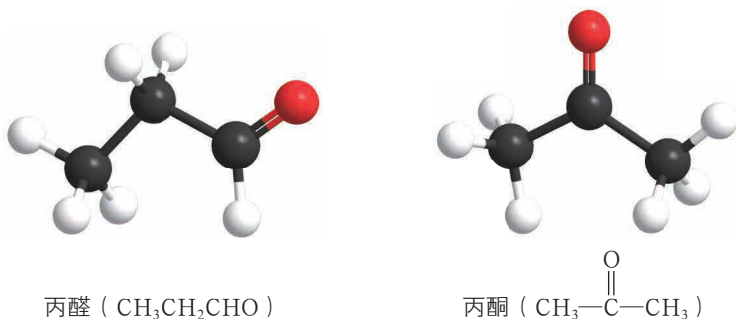


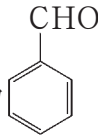
图2-3-2 丙醛和丙酮的分子球棍模型

交流·研讨

下表列出了分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 的醛和酮的部分同分异构体的结构简式，请写出属于醛、酮的其他同分异构体的结构简式，并举例说明这些异构体异构关系的类型。

异构体的 结构简式	① $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ② $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CHO}$	
	③ $\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ④ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	
异构类型 (每种各举 几例即可)	碳骨架异构	如：①和②
	官能团类型异构	如：①和③
	官能团位置异构	如：③和④

甲醛 (formaldehyde) 和乙醛 (acetaldehyde) 都是组成简单的饱和一元醛, 结构简式分别为 HCHO 和 CH_3CHO 。通常条件下, 甲醛是一种有强烈刺激性气味的无色气体, 沸点为 $-19.5\text{ }^\circ\text{C}$, 易溶于水。在工业上, 甲醛可用于制造脲醛树脂、酚醛树脂等。乙醛是有刺激性气味的无色液体, 沸点为 $20.8\text{ }^\circ\text{C}$, 易溶于水, 可由乙醇氧化而得。

苯甲醛 (benzaldehyde) 是组成最简单的芳香醛, 结构简式为 。苯甲醛是一种有苦杏仁气味的液体, 沸点为 $178\text{ }^\circ\text{C}$, 工业上称其为苦杏仁油, 它的衍生物存在于杏仁、桃仁等果实的种子中。苯甲醛是制造染料、香料的重要中间体。

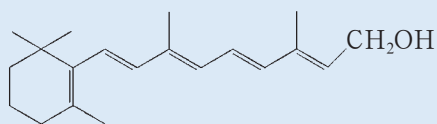
丙酮 (acetone) 是组成最简单的酮。它是一种有特殊气味的无色液体, 沸点为 $56.5\text{ }^\circ\text{C}$, 能与水以任意比例互溶, 并能溶解多种有机化合物。丙酮不仅是常用的有机溶剂, 还是重要的有机合成原料。

自然界中还存在许多具有重要生理作用的醛和酮, 它们的结构往往比较复杂, 分子中除醛基或酮羰基外还有其他官能团。

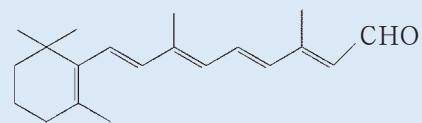
身边的化学

常见的醛、酮举例

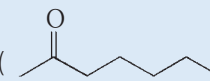
视黄醛 人体内缺乏维生素 A 会导致眼角膜硬化, 表现为在光线昏暗环境下或夜晚视物不清, 即夜盲症。这是因为维生素 A 在人体内很容易被氧化成视黄醛, 而视黄醛的缺乏是引起视觉障碍的主要原因。



维生素 A



视黄醛

2-庚酮 蜜蜂传递警戒信息的激素含有的 2-庚酮 () , 是昆虫之间进行化学通信的高活性微量化学信息物质之一。

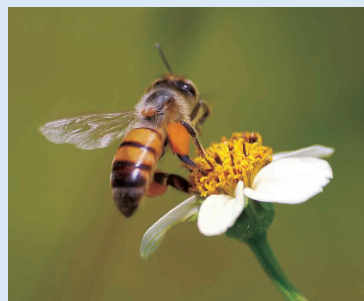


图2-3-3 蜜蜂



二、醛、酮的化学性质



交流·研讨

与其他有机化合物相比，醛、酮的化学性质较活泼，这与它们官能团的结构密切相关。

1. 请分析醛的结构特点，利用你所掌握的有机化合物结构与性质间关系的知识，推测醛可能具有的化学性质，完成下表。

分析结构		预测性质			
		断键部位	反应类型	反应试剂和条件	反应产物
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{R}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \\ \alpha \end{array} $	官能团： 是否含不饱和键： 键的极性： 基团之间的相互影响：				

2. 思考酮的化学性质与醛的化学性质有哪些相同点和不同点。

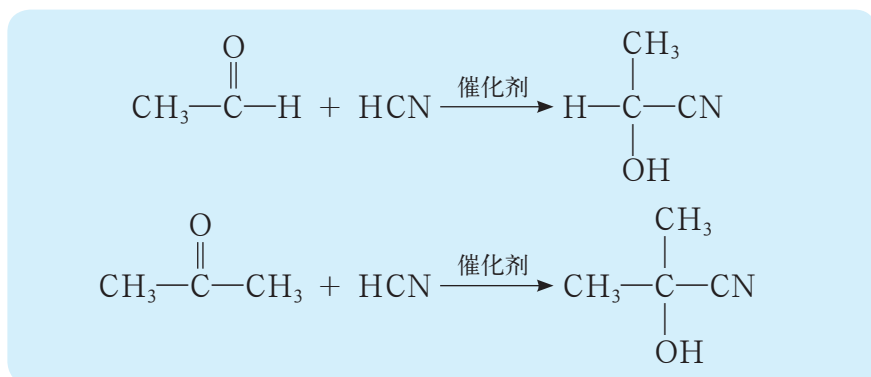
1. 羰基的加成反应

醛和酮分子中的羰基含有不饱和键，可以发生加成反应。能与醛、酮中的羰基发生加成反应的试剂有氢氰酸、氨及氨的衍生物、醇类等。

表 2-3-1 几种与醛、酮反应的试剂及加成产物

反应试剂	化学式	电荷分布 $\delta^+ \quad \delta^-$ A—B	与乙醛加成的产物
氢氰酸	H—CN	$\delta^+ \quad \delta^-$ H—CN	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{CN} \\ \\ \text{OH} \end{array} $
氨及氨的衍生物 (以胺为例，氨的衍生物指氨分子中的氢原子被其他原子团取代的物质)	RNH ₂	$\delta^+ \quad \delta^-$ H—NHR	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{NHR} \\ \\ \text{OH} \end{array} $
醇类 (以甲醇为例)	CH ₃ —OH	$\delta^+ \quad \delta^-$ H—OCH ₃	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{OCH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} $

醛或酮与氢氰酸加成，反应产物的分子比原来的醛分子或酮分子多了一个碳原子。例如：



这类加成反应在有机合成中可以用于增长碳链。

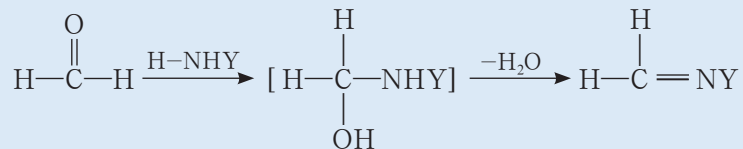
身边的化学

甲醛为什么有毒

现代科学研究表明，甲醛对人体健康有很大危害。当室内空气中甲醛含量为 $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时，就会有异味并引起人的不适感；食用含有甲醛的食品，也会使人中毒。

甲醛为什么有毒？它在人体内发生了什么变化？

醛、酮能与氨的衍生物发生加成反应，反应的产物还会发生分子内脱水反应。从总的结果来看，这类反应相当于在醛、酮和氨的衍生物分子之间脱掉了水分子。甲醛参与的相关反应可表示为：



人体中重要的生物大分子如核酸、蛋白质均含有氨基（ $-\text{NH}_2$ ），当甲醛进入人体后，其分子中的羰基会与这些氨基发生类似醛与氨的衍生物的反应，使得核酸或蛋白质大分子的结构发生改变；轻者导致人体出现病变，重者可造成一些重要基因突变而导致癌症发生。

2. 氧化反应和还原反应

氧化反应

醛和酮都能发生氧化反应。空气中的氧气就能氧化醛，一些弱氧化剂如银氨溶液、新制氢氧化铜悬浊液也能氧化醛，氧化产物通常为相应的羧酸盐。而酮比较稳定，只有很强的氧化剂才能将其氧化。之所以出现上述情况，是由于醛的氧化只是官能团的转变，而酮的氧化则涉及分子中碳碳单键的断裂。



活动·探究

醛的氧化反应

通过化学必修课程的学习，你已经知道葡萄糖能与新制氢氧化铜悬浊液反应产生砖红色的氧化亚铜（ Cu_2O ）沉淀，这其实就是葡萄糖分子中醛基发生的氧化反应。请设计实验验证醛基的还原性。

实验用品

乙醛，0.5% 酸性 KMnO_4 溶液，银氨溶液，10% NaOH 溶液，2% CuSO_4 溶液；
试管，烧杯，胶头滴管，酒精灯，三脚架，石棉网，试管夹等。

银氨溶液的配制和使用 在一支洁净的试管中，加入 1 mL 2% AgNO_3 溶液，边振荡边滴加 2% 氨水，直至最初产生的沉淀恰好消失，便得到银氨溶液，其主要成分的化学式为 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 。银氨溶液与醛的反应需要在 $60\sim 70\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中进行。

实验方案设计及实施

实验内容	实验操作	实验现象	化学方程式

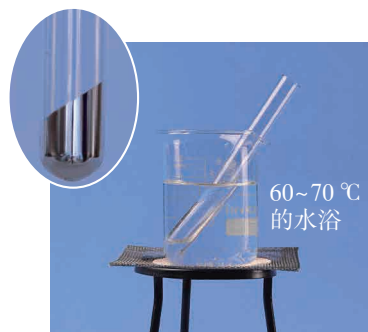


图2-3-4 乙醛与银氨溶液反应的实验

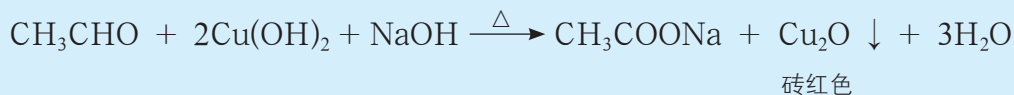
思考

你所得到的实验现象和其他同学的相同吗？如不同，请分析原因。

醛与银氨溶液的反应，因生成的金属银的薄层附着在洁净的试管内壁形成光亮的银镜，也称为银镜反应。乙醛发生银镜反应的化学方程式为：



乙醛与新制氢氧化铜悬浊液反应的化学方程式为：

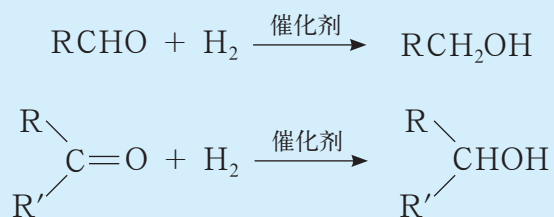


分子中有醛基的物质通常都能与银氨溶液、新制氢氧化铜悬浊液反应，且都有类似于乙醛与这些试剂反应时所产生的特殊现象。因此，银氨溶液和新制氢氧化铜悬浊液常用于检验有机化合物分子是否含有醛基。

还原反应

醛、酮分子中的羰基可以发生多种还原反应，还原产物一般是醇。

将醛、酮还原成醇可以采取多种方法，如可在铂、镍等催化剂存在时与氢气反应。



三、糖类和核酸

联想·质疑

通过化学必修课程的学习，你已经知道葡萄糖、蔗糖、淀粉和纤维素都是糖类，那么，它们的结构和性质是怎样的呢？

糖类是人体所需的重要营养物质之一，糖类与生命活动有什么关系呢？



图2-3-5 水果中富含糖类物质

从结构上看，糖类（saccharide）是指分子中有两个或两个以上羟基的醛或酮以及水解后可以生成多羟基醛或多羟基酮的有机化合物。糖类可分为单糖、低聚糖和多糖。1 mol 糖水解后能产生 2~10 mol 单糖的称为低聚糖。其中，能水解产生 2 mol 单糖的称为双糖（二糖），能水解产生 3 mol 单糖的称为三糖，依次类推。

活动·探究

几种糖的性质

葡萄糖、蔗糖、淀粉、纤维素的化学性质有什么区别和联系？完成实验得出自己的结论。

实验目的

1. 通过完成葡萄糖与银氨溶液、新制氢氧化铜悬浊液的反应，掌握醛基的检验方法。
2. 了解蔗糖、淀粉、纤维素的基本性质，知道这几种糖与葡萄糖之间的关系。

学生必做实验



实验用品

葡萄糖溶液, 蔗糖溶液, 淀粉溶液, 纤维素(脱脂棉), 银氨溶液, 稀硫酸(1:5), 90% 硫酸, 10% NaOH 溶液, 2% CuSO₄ 溶液, 碘水;

pH 试纸, 试管, 烧杯, 胶头滴管, 玻璃棒, 酒精灯, 三脚架, 石棉网, 试管夹等。

实验方案实施

1. 葡萄糖中醛基的检验

实验内容	实验操作	实验现象	解释或结论
用银氨溶液 检验醛基	(1) 取一支洁净的试管, 加入 1 mL 葡萄糖溶液 (2) 向葡萄糖溶液中加入 2 mL 银氨溶液, 不要振荡 (3) 将混合液平稳地放在 60 °C 左右的水浴中微热, 观察实验现象		
用新制氢氧化铜悬浊液 检验醛基	(1) 配制氢氧化铜悬浊液: 向试管中加入 2 mL 10% NaOH 溶液, 再加入 5~6 滴 2% CuSO ₄ 溶液 (2) 向新制氢氧化铜悬浊液中加入 2 mL 葡萄糖溶液, 加热, 观察颜色变化		

2. 蔗糖、淀粉的性质

实验内容	实验操作	实验现象	解释或结论
蔗糖的水解	(1) 取两支试管, 分别加入 1 mL 蔗糖溶液 (2) 向一份蔗糖溶液中加入 2~3 滴稀硫酸, 水浴加热几分钟, 再加入 NaOH 溶液调节至碱性 (3) 向两支试管中分别加入新制氢氧化铜悬浊液, 加热, 观察实验现象		
淀粉的水解	(1) 取两支试管, 分别加入 1 mL 淀粉溶液 (2) 向一份淀粉溶液中加入 2~3 滴稀硫酸, 水浴加热几分钟, 取出试管冷却至室温 (3) 从两支试管中分别取出少量溶液, 滴加碘水观察现象 (4) 将两支试管中的溶液分别用 NaOH 溶液调节至碱性, 加入新制氢氧化铜悬浊液, 加热, 观察实验现象		

3. 纤维素的性质 **选做**

实验内容	实验操作	实验现象	解释或结论
纤维素的水解	(1) 将一团脱脂棉放入干净试管中, 加入几滴 90% 硫酸, 用玻璃棒将脱脂棉搅成糊状。小火微热 (注意不要使溶液溅出), 得到亮棕色溶液, 再加入 NaOH 溶液调节至碱性 (2) 在上述溶液中加入新制氢氧化铜悬浊液, 加热煮沸, 观察实验现象		

思考

1. 你对实验中研究的几种糖有了哪些了解?
2. 通过实验, 你对蔗糖、淀粉、纤维素与葡萄糖之间的关系有了哪些认识?
3. 糖是生命体的重要能源物质, 你认为蔗糖、淀粉在人体内的转化过程与本实验中的转化过程相比, 有哪些区别和联系?

1. 单糖

单糖 (monosaccharide) 是不能水解为更小糖分子的糖类。葡萄糖 (glucose) 和果糖 (fructose) 是两种重要的单糖, 二者互为同分异构体, 分子式皆为 $C_6H_{12}O_6$ 。

葡萄糖的结构简式为 $CH_2OH(CHOH)_4CHO$ 。

葡萄糖分子中有一个醛基和五个羟基, 是一种六碳醛糖。葡萄糖可以发生银镜反应和酯化反应等。

果糖是自然界中甜度最高的单糖, 是一种六碳酮糖。

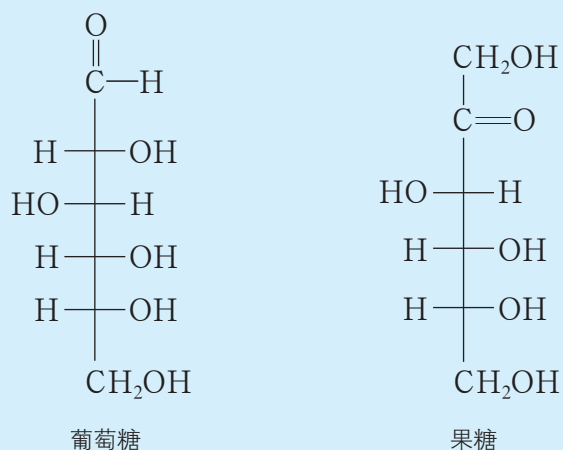


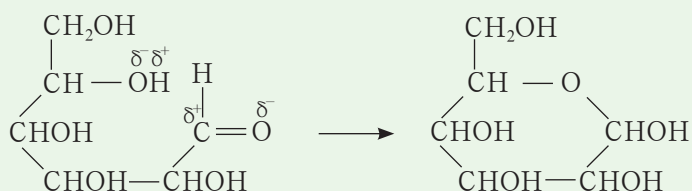
图2-3-6 葡萄糖与银氨溶液反应产生的“银镜”



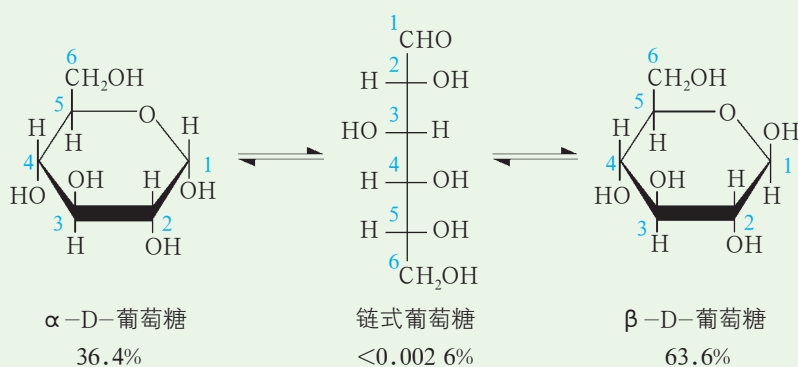
拓展视野

葡萄糖的氧环式结构

葡萄糖分子中的羟基和醛基相互作用形成氧环式结构。葡萄糖分子由链式结构转化为氧环式结构的过程可表示为：



在葡萄糖的水溶液中，存在着链式结构与两种氧环式结构（ α -D-葡萄糖和 β -D-葡萄糖）的平衡。

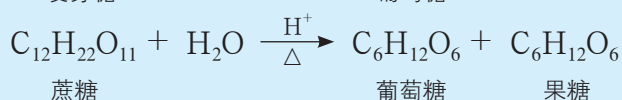
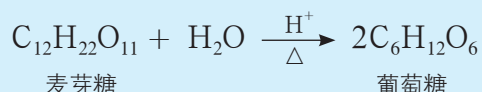


α -D-葡萄糖分子中，1号和2号碳原子上的羟基在环的同一侧； β -D-葡萄糖分子中，1号和2号碳原子上的羟基在环的两侧。

α -葡萄糖分子间脱水聚合形成淀粉分子， β -葡萄糖分子间脱水聚合形成纤维素分子。人体内有能水解 α -糖苷键的淀粉酶，而没有草食性动物体内存在的能水解 β -糖苷键的纤维素酶。因此，人体能消化淀粉，难以消化纤维素。

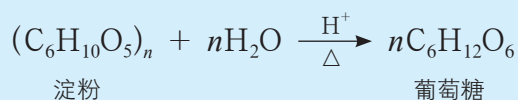
2. 双糖

双糖（disaccharide）又称二糖。常见的双糖有麦芽糖（maltose）和蔗糖（sucrose）。它们的分子式皆为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，但麦芽糖分子含有醛基，具有还原性；蔗糖分子不含醛基，不具有还原性。麦芽糖和蔗糖发生水解反应所得产物不同。

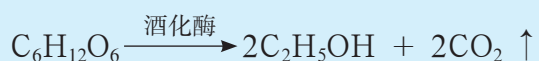


3. 多糖

多糖 (polysaccharide) 是 1 mol 糖能水解产生 n mol ($n > 10$) 单糖的糖类。常见的多糖有淀粉和纤维素，它们属于天然有机高分子化合物，分子都是由数目巨大的葡萄糖单元相互连接得到的，组成通式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。它们在性质上与单糖、双糖有很大的区别，没有甜味且不溶于水。淀粉和纤维素水解的最终产物相同，都是葡萄糖。



淀粉 (starch) 是植物的主要能量储备形式，也是人类膳食中糖类的主要来源，在体内被酶水解成葡萄糖供机体利用。另外，在食品工业上淀粉可用于制备葡萄糖、酿造酒和醋。淀粉水解后产生的葡萄糖可在酒化酶的作用下产生乙醇。



▲ 图2-3-7 马铃薯中的淀粉遇碘溶液变蓝

淀粉遇到碘溶液时会显蓝色，利用这一特性可以检验淀粉的存在。

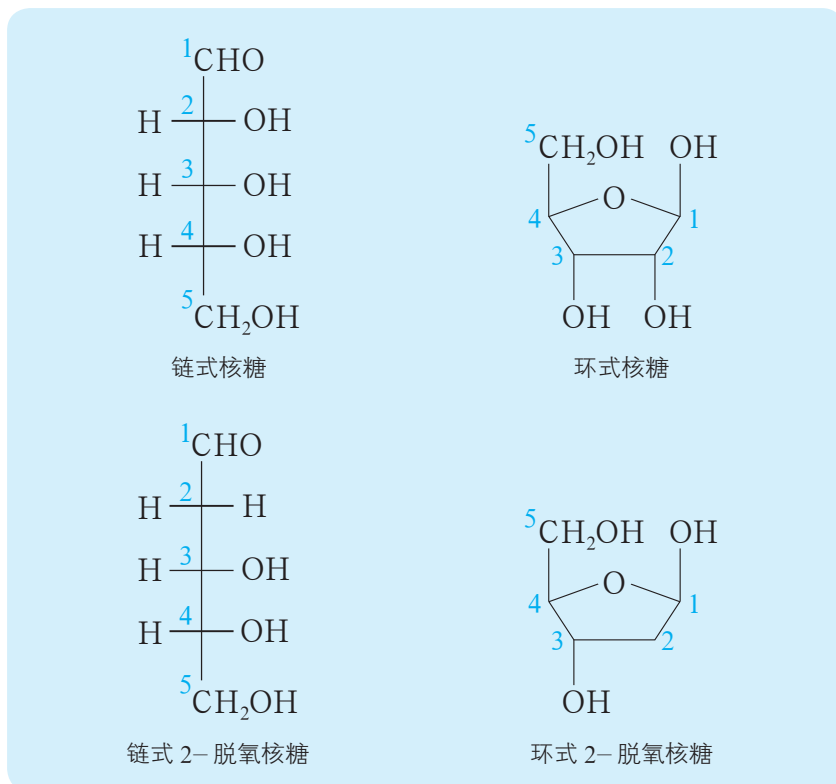
纤维素 (cellulose) 是自然界中分布最广的天然高分子化合物。它是植物细胞壁的主要成分，木材成分的 50% 和棉花成分的 90% 都是纤维素。纤维素的相对分子质量巨大，如棉花纤维的相对分子质量为 60 万，苧麻纤维的相对分子质量几乎达到 200 万。纤维素的分子中有数千个葡萄糖单元 ($C_6H_{10}O_5$)，其中每个葡萄糖单元有 3 个醇羟基，因此纤维素的组成通式也可以写成 $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ 。纤维素能水解，但比淀粉难水解。纤维素可以通过酯化反应制得纤维素硝酸酯 (俗名硝酸纤维)、纤维素乙酸酯 (俗名醋酸纤维) 等。

糖类是人类最重要、最廉价的能量来源。1 g 葡萄糖可产生 16.7 kJ 的热量。糖类是植物合成其他化合物的基本原料，并可充当植物的结构材料。糖类还能辅助脂肪的氧化，防止酸中毒，维持心脏和神经系统的正常功能，促进肠蠕动和消化液的分泌。生命体内，糖类常常与蛋白质构成糖蛋白。糖蛋白在生命体受精、发育与自身免疫等过程中，参与复杂的生物化学变化并发挥重要作用。



4. 五碳醛糖与核酸

核糖 ($C_5H_{10}O_5$) 和脱氧核糖 ($C_5H_{10}O_4$) 是单糖中两种重要的五碳醛糖, 其链式和环式结构如下:



核糖和脱氧核糖是生命遗传物质——核酸的重要组成部分。环式核糖与碱基、磷酸基团共同组成核糖核苷酸, 脱氧核糖与碱基、磷酸基团共同组成脱氧核糖核苷酸。核糖核苷酸的结构可以看成是由一个五碳醛糖分子分别与一个磷酸分子、一个碱基分子通过分子间脱水连接而成的。参与构成核糖核苷酸的碱基包括含有双环结构的腺嘌呤 (A) 和鸟嘌呤 (G) 以及含有单环结构的尿嘧啶 (U) 和胞嘧啶 (C)。

多个核糖核苷酸分子间脱水形成磷酸键后聚合而成的核糖核苷酸链构成了核糖核酸 (RNA), 多个脱氧核糖核苷酸分子间脱水形成磷酸键后聚合而成的脱氧核糖核苷酸链构成了脱氧核糖核酸 (DNA)。核糖核酸和脱氧核糖核酸统称为核酸。RNA 与 DNA 的区别是, RNA 的五碳醛糖是核糖, DNA 的五碳醛糖是脱氧核糖; 参与构成 DNA 的碱基除将尿嘧啶 (U) 替换成胸腺嘧啶 (T) 之外, 其余碱基与 RNA 相同。

大多数生命的遗传物质是 DNA (少数 RNA 病毒除外)。在以 DNA 为遗传物质的生命体中, DNA 是遗传信息的储存物质。RNA 则称作“遗传信使”, 参与遗传信息的传递和表达。因此, 可以说核酸是生命体遗传信息的分子载体。DNA 分子的螺旋状双链结构使遗传信息得以精准复制, 遗传信息在生物进程之中代代相承, 从而使子代具有与亲代相近的性状。如何从化学角度解读上述神奇的生命现象呢?

交流·研讨

图2-3-8为DNA分子的局部结构示意图,请读取图中信息,讨论以下问题。

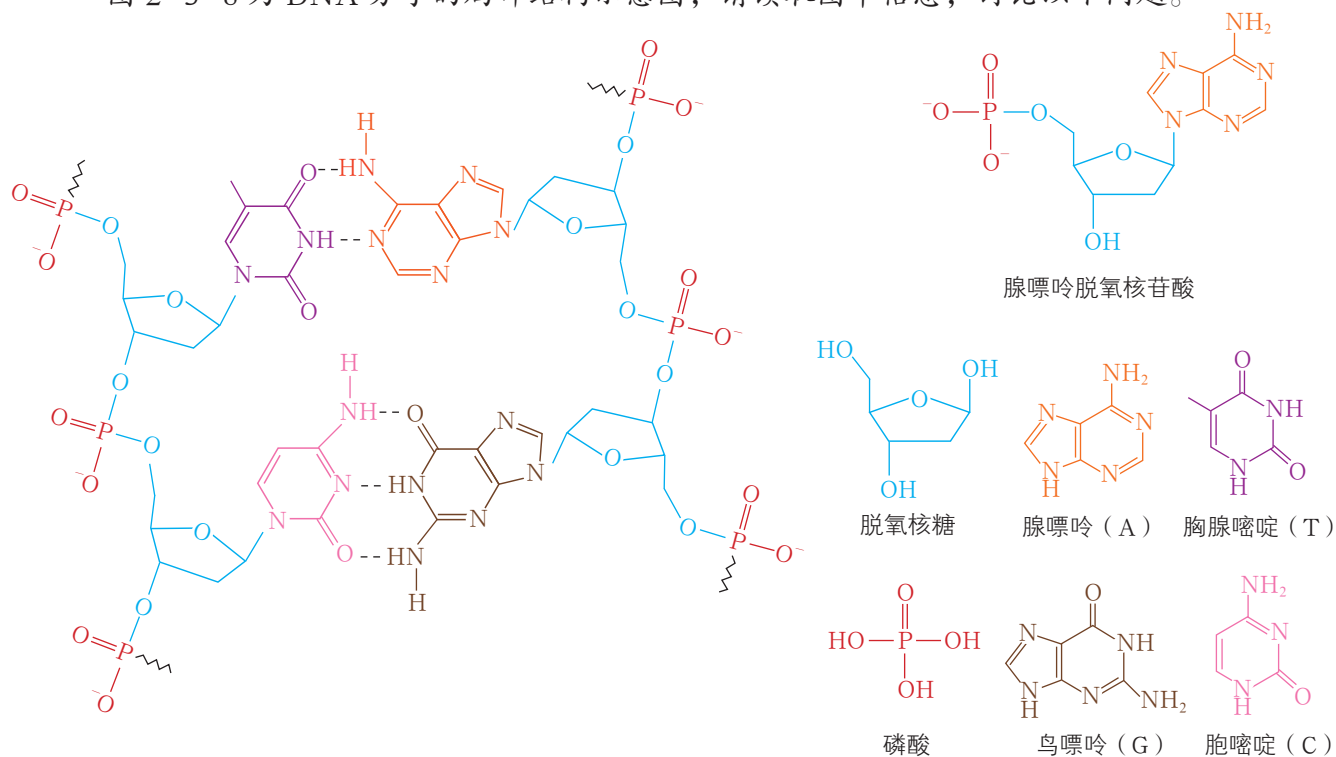


图2-3-8 DNA分子的局部结构示意图

1. DNA分子中有哪些官能团?请在图中标注出来。
2. 通过结构比对进行推断:脱氧核糖、磷酸及碱基(腺嘌呤、鸟嘌呤、胸腺嘧啶、胞嘧啶)形成脱氧核苷酸时结构发生了哪些转变?脱氧核苷酸聚合成DNA分子长链时结构发生了哪些转变?
3. 在图中标出DNA分子中的氢键,尝试从氢键的角度认识DNA分子的碱基配对原则。

核酸的分子结构决定其生物学性质。DNA分子的四种碱基均含N—H键,一个碱基中的N—H键的H原子与另一个碱基中的N原子或O原子能形成氢键。不同碱基间能形成的氢键数目是不同的,G与C配对能形成三个氢键、A与T配对能形成两个氢键,这样形成的氢键数目最多、结构最稳定。两条长链正是按照上述的碱基互补配对原则结合在一起形成了稳定的双螺旋结构,这也是DNA精准复制重要的结构基础。DNA分子中的遗传信息实际上就是碱基对的排布序列。

遗传信息从DNA转移至RNA中遵循碱基互补配对原则。DNA分子的两条链分离时,其中一条链在相关酶的作用下依照碱基互补配对原则“转录”出另一条链的副本mRNA,这个副本携带着遗传信息到达称作“蛋白质合成机器”的核糖体中。在tRNA的参与下,mRNA在核糖体中“翻译”出具有相应生命功能的蛋白质。

正因为具备上述功能,人们把核酸誉为“生命之源”“生命之本”。



练习与活动

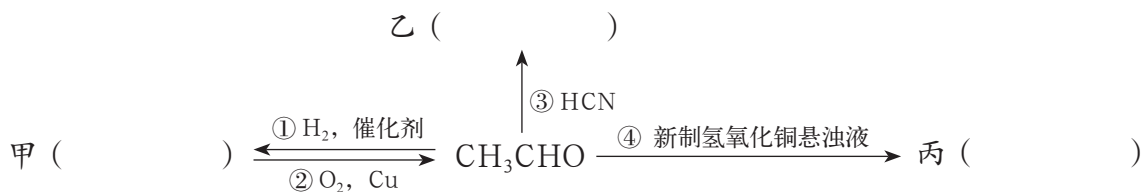
学习·理解

- 生活中的一些问题常涉及化学知识，下列叙述中，不正确的是（ ）。
 - 糯米中的淀粉一经发生水解反应，就可酿造成酒
 - 福尔马林是一种良好的杀菌剂，但不可用来消毒饮用水
 - 棉花和木材的主要成分都是纤维素
 - 室内装饰材料中缓慢释放出的甲醛、甲苯等有机化合物会污染空气
- 下列各组有机化合物的水溶液，能用新制氢氧化铜悬浊液鉴别的是（ ）。
 - 葡萄糖和乙醛
 - 丙醛和丙酮
 - 乙醛和乙酸
 - 麦芽糖和葡萄糖

3. 写出下列反应的化学方程式。

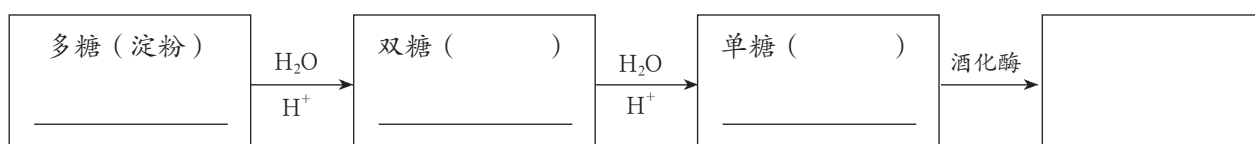
- 乙醛与氢氰酸的反应
- 乙醛与氨在一定条件下的反应
- 乙醛与甲醇在一定条件下的反应
- 丙酮与氢气的反应
- 丙醛与银氨溶液的反应
- 丙醛与新制氢氧化铜悬浊液的反应

4. 醛、酮在有机合成中是非常重要的中间产物。下面列出了乙醛和一些有机化合物的转化关系，请将各反应产物的结构简式填入相应的括号中。



- 上述反应分子中碳链增长的是_____（写出反应的序号即可）。
- 各物质分子中含氧的官能团分别是：甲_____，乙_____，丙_____。

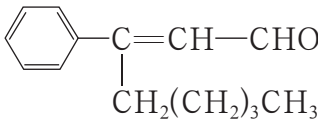
5. 下图表示的是糖类物质相关的转化关系，请根据图示写出各物质的名称和分子式。



6. 分子中有4个碳原子的饱和一元醇, 氧化后能生成醛的有()。

- A. 2种 B. 3种 C. 4种 D. 5种

应用·实践

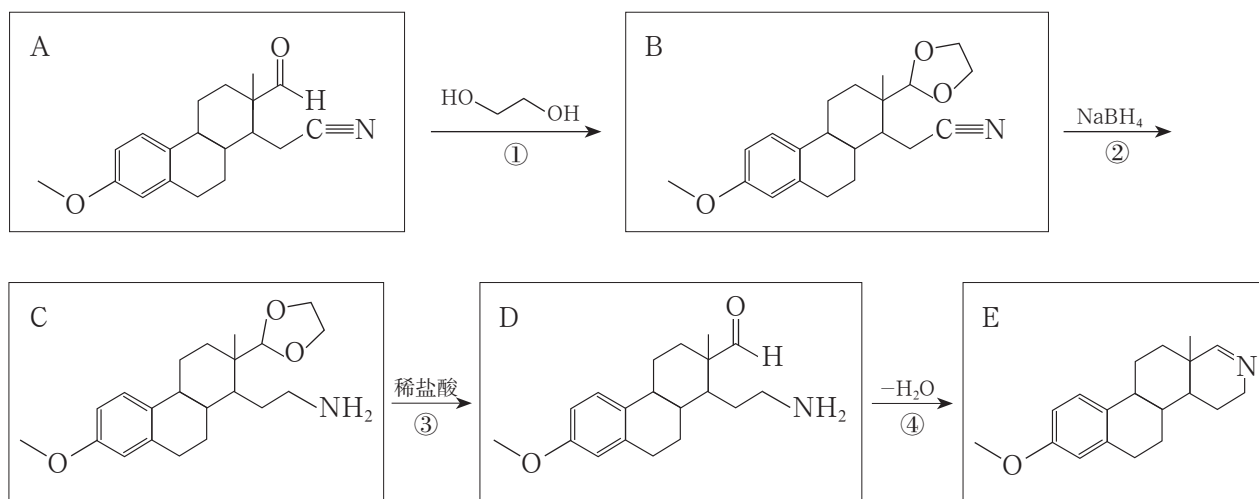
7. 一首脍炙人口的民歌《茉莉花》唱得沁人心脾。茉莉醛具有浓郁的茉莉花香, 其结构简式为 。下列关于茉莉醛的叙述中, 正确的是()。

- A. 茉莉醛与苯甲醛互为同系物
 B. 在加热和催化剂作用下加氢, 每摩尔茉莉醛最多能消耗 3 mol H₂
 C. 一定条件下, 茉莉醛能发生氧化、还原、酯化等反应
 D. 从理论上说, 202 g 茉莉醛能从足量银氨溶液中还原出 216 g 银

8. CH₃CH(CH₃)CH₂OH 是某有机化合物的加氢还原产物, 该有机化合物可能是()。

- A. 乙醛的同系物 B. 丙醛的同分异构体
 C. CH₂=C(CH₃)CH₂OH D. CH₃CH₂COCH₃

9. 药物 E 具有抗癌抑菌功效, 其合成路线如下:



合成过程中的 NaBH₄ 是一种很强的还原剂, 可以将 -C≡N 还原为 -CH₂NH₂。

(1) 反应①实际经历了两步反应。请根据 A 和 B 的结构, 推测这两步反应所属的反应类型。

(2) 设计反应①和③的目的是什么?

第4节 羧酸 氨基酸和蛋白质

联想·质疑

醋是人类最早认识和使用的具有酸味的有机化合物，其主要成分是乙酸。人体内的葡萄糖不完全氧化时，会生成乳酸存在于血液中。多肽和蛋白质是人体内重要的生命物质，组成它们的是氨基酸。乙酸、乳酸、氨基酸都属于羧酸或取代羧酸。那么，羧酸的组成是怎样的？决定羧酸性质的官能团是什么？

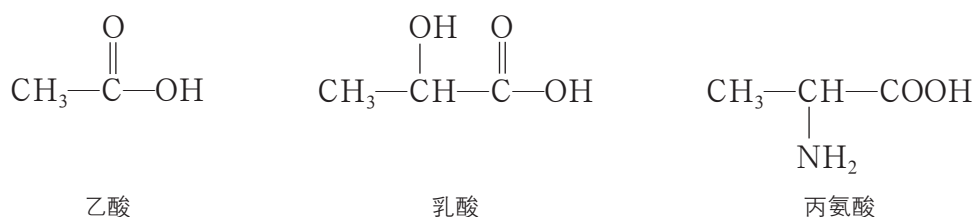


图2-4-1 乙酸、乳酸、丙氨酸的结构简式

蛋白质是人体必需的重要营养物质之一。蛋白质与生命活动有什么关系呢？

一、羧酸

羧酸在自然界中广泛存在，与人类生活关系密切。例如，许多羧酸是生物体代谢过程中的重要物质，食用油脂是某些羧酸的甘油酯，用于制造尼龙-66（一种合成纤维）的重要原料之一——己二酸也是羧酸。

1. 羧酸概述

分子由烃基（或氢原子）与羧基相连构成的有机化合物称为羧酸（carboxylic acid），

羧基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$ （-COOH）是羧酸的官能团。

根据分子中烃基种类的不同，羧酸可以分为脂肪酸（如乙酸、硬脂酸）和芳香酸（如苯甲酸、苯乙酸）。



2. 羧酸的化学性质

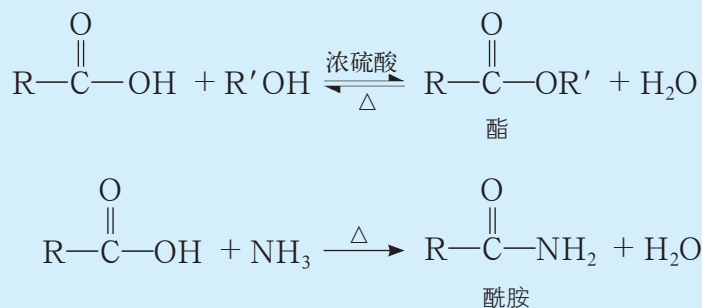
交流·研讨

下面是丙酸的结构式，请在式中标出可能发生化学反应的部位，并推测可能发生什么类型的化学反应。

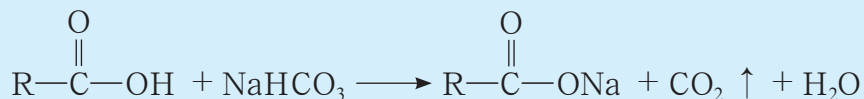
分析结构	预测性质
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	

羧基由羰基和羟基组成，基团之间的相互影响使得羧酸的化学性质并不是羟基和羰基具有的化学性质的简单加和。

与醇羟基类似，羧基中的羟基也可以发生取代反应。



羧基中羟基受羰基的影响，其中的氢原子更容易以离子形式电离出来，所以羧酸有酸性，其酸性通常强于碳酸。



与醛、酮的羰基相比，羧基中的羰基较难发生加成反应，只有在特定条件或催化剂作用下，反应才能进行。

羧酸很难通过催化加氢的方法被还原，用氢化铝锂能将羧酸还原为相应的醇。另外，羧酸分子中的 α -H 较活泼，易被取代。

表 2-4-1 羧酸的其他化学性质

化学性质	化学反应举例	用途举例
还原反应	$\text{RCOOH} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} \text{RCH}_2\text{OH}$	在有机合成中可用此反应实现羧酸向醇的转化
α -H 被取代的反应	$\text{RCH}_2\text{COOH} + \text{Cl}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{RCH}(\text{Cl})\text{COOH} + \text{HCl}$	通过羧酸 α -H 的取代反应, 可以合成卤代酸, 进而制得氨基酸、羟基酸等

追根寻源

羧酸分子中的羧基氢和 α -H 为什么有反应活性

羧酸的官能团是羧基。在羧基中, 碳原子最外层的四个单电子分别占据四个原子轨道。这四个原子轨道中, 有三个是杂化轨道, 它们位于同一平面内, 轨道间的夹角大约为 120° 。碳原子通过其中两个杂化轨道与两个氧原子各形成一个 σ 键, 通过余下的一个杂化轨道与氢原子或碳原子形成 σ 键。碳原子上还有一个未参与杂化的原子轨道, 垂直于三个杂化轨道所在的平面, 它与一个氧原子中的单电子所占据的原子轨道平行, 二者经重叠形成 π 键而构成羰基。因此, 羧基具有图 2-4-2 所示的结构。

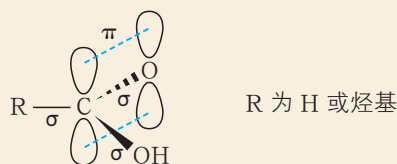


图 2-4-2 羧基的结构示意图

一方面, 由于羟基中氧原子的孤对电子所占据的原子轨道与羰基的 π 键会有一些的重叠, 电子向羰基方向移动, 形成一种“共轭”效应, 致使羟基中的氢原子更易电离成 H^+ , 表现为羧酸具有酸性。另一方面, 由于羧基整体具有吸电子作用, 使得 α -C 上的 C-H 键的极性增强, 在一定条件下 α -H 也能表现出反应活性。

3. 羧酸衍生物

羧酸分子中羧基上的羟基被其他原子或原子团取代得到的产物称为羧酸衍生物 (carboxylic acid derivative)。羧酸分子中的羧基去掉羟基后剩余的基团称为酰基 ($\text{RC}-$ 或 $\text{RCO}-$)。



酯 (ester) 是一种羧酸衍生物, 其分子由酰基和烃氧基 (RO-) 相连构成。酯广泛存在于自然界中, 密度一般比水小, 较难溶于水, 易溶于乙醇和乙醚等有机溶剂。低级酯是有香味的液体, 许多水果和花草的气味就是由其含有的酯产生的。很多果味食品并不一定是用鲜果制成的, 其中往往添加了相应的酯。

酯具有广泛的用途。很多香精、药物分子中有酯基。例如, 广泛用于农业生产和家庭除虫的低毒高效杀虫剂——拟除虫菊酯, 其分子中就有酯基; 某些抗生素如红霉素为大环内酯, 其分子中也有酯基。

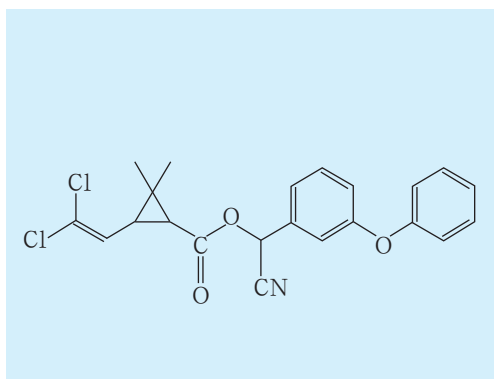


图2-4-3 某种拟除虫菊酯的结构简式

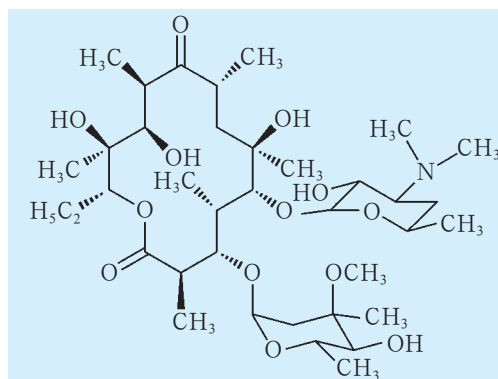
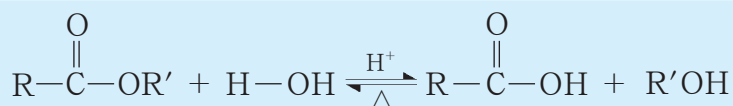


图2-4-4 红霉素的结构简式

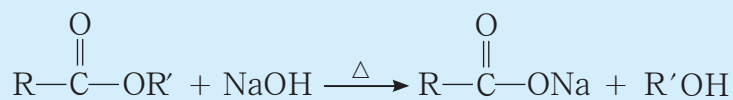
水解是酯的重要化学性质, 酯就是依据水解后生成的酸和醇的名称来命名的。例如,

HCOOC_2H_5 水解后生成甲酸和乙醇, 故称甲酸乙酯; $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$ 水解后生成苯甲酸和甲醇, 故称苯甲酸甲酯。

在酸或碱催化的条件下, 酯可以发生水解反应生成相应的酸和醇。酯的水解反应是酯化反应的逆反应。



酯在碱性条件下的水解程度大于在酸性条件下的水解程度, 其主要原因是在碱性条件下, 酯水解产生的羧酸可以与碱发生反应, 使羧酸浓度减小, 即减小了生成物的浓度, 化学平衡正向移动, 使酯的水解程度加大。此时, 酯的水解反应可用下式表示。



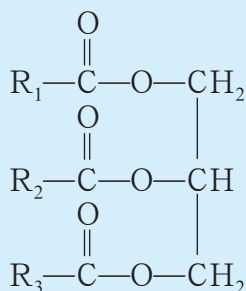
知识支持

浓度对化学平衡的影响

研究表明，温度、压强、浓度的改变通常会使得化学平衡发生移动。其他条件不变时，增大反应物浓度或减小生成物浓度，平衡正向移动；减小反应物浓度或增大生成物浓度，平衡逆向移动。

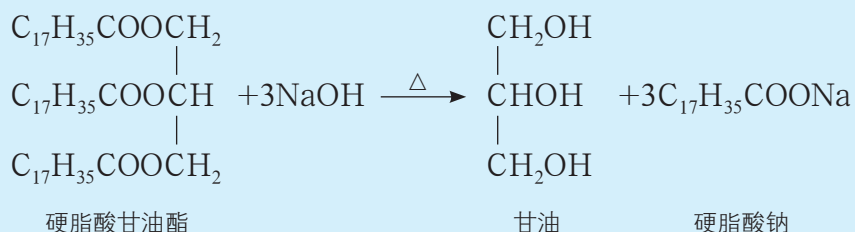
同理，以羧酸和醇制备酯时，要提高酯的收率，一种方法是增加羧酸或醇的用量；另一种方法是不断地从反应体系中移走生成的酯或水，以使平衡向酯化反应方向移动。

油脂 (oils and fats) 是人类不可缺少的食物，其主要成分是高级脂肪酸甘油酯，结构简式为：

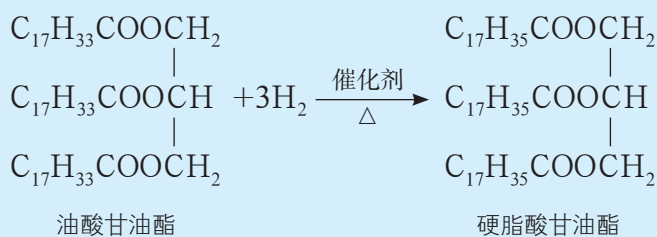


结构简式中的 R_1 、 R_2 、 R_3 代表饱和烃基或不饱和烃基（含碳碳双键），在天然油脂中， R_1 、 R_2 、 R_3 一般不相同。由饱和的高级脂肪酸如软脂酸 ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) 或硬脂酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$) 生成的甘油酯熔点较高，由不饱和的高级脂肪酸如油酸 ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) 生成的甘油酯熔点较低。动物脂肪和植物油都属于油脂。多数动物脂肪组成中饱和脂肪酸甘油酯含量较高，在常温下呈固态；花生油、芝麻油等植物油组成中不饱和脂肪酸甘油酯含量较高，在常温下呈液态。

食物中的油脂在人体内的代谢过程中会发生水解反应转化为高级脂肪酸和甘油，高级脂肪酸在酶的作用下进一步转化成二氧化碳和水，同时释放热量。工业上利用油脂在碱性条件下水解产生的高级脂肪酸盐生产肥皂，因此油脂在碱性条件下的水解反应又称为皂化反应。



不饱和程度较高的液态油含有碳碳双键，可以发生催化加氢反应，生成饱和程度较高的半固态的脂肪。



上述过程也称为油脂的氢化或硬化，由此可获得人造脂肪，也称硬化油。硬化油具有不易氧化变质、便于储存和运输等优势，可用作制肥皂和人造奶油的原料。

活动·探究

学生必做实验

乙酸乙酯的制备和性质

酸和醇能够发生反应生成酯和水，酯在酸或碱存在的条件下又会水解为酸和醇。如何设计实验方案才能更好地得到酯？如何证明酯在酸性、碱性条件下都会水解？

表 2-4-2 几种有机化合物的沸点

物质	乙醇	乙酸	乙酸乙酯
沸点 / °C	78.5	117.9	77.1

实验 1 乙酸乙酯的制备

实验目的

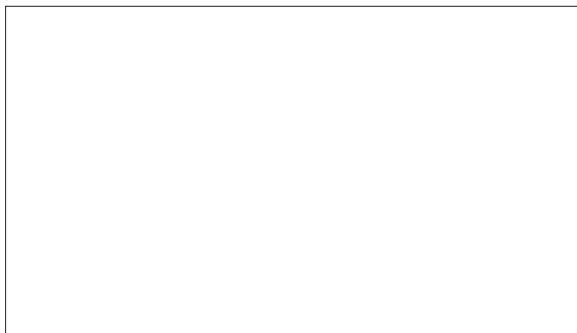
设计合理方案完成乙酸乙酯的制备。

实验用品

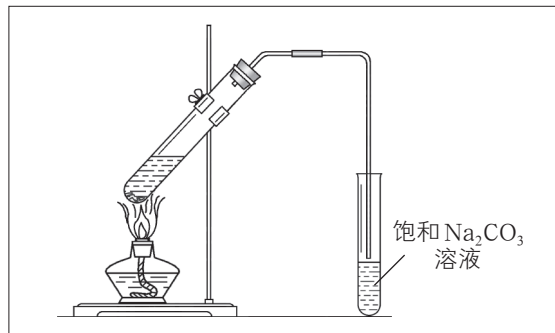
按一定体积比配好的无水乙醇、浓硫酸、冰醋酸的混合物，饱和 Na_2CO_3 溶液；pH 试纸，试管，橡胶塞，玻璃导管，酒精灯，铁架台（带铁夹），沸石（碎瓷片）等。

实验方案设计及实施

1. 确定反应原理



2. 选择实验装置



3. 设计操作方案并实施

实验操作	操作原理解释
(1) 按图连接实验装置, 检查气密性 (2) 在试管中加入无水乙醇、浓硫酸、冰醋酸的混合物, 试剂总体积不超过试管容积的1/3, 并加入沸石 (3) 在另一支试管中加入饱和 Na_2CO_3 溶液, 准备承接导管中流出的产物, 导管口不要伸入 Na_2CO_3 溶液中 (4) 点燃酒精灯, 加热反应物至微微沸腾后, 改用小火加热 (5) 观察饱和 Na_2CO_3 溶液上方形成的酯层, 获得粗制乙酸乙酯	在试管中加入沸石的原因: _____; _____; 加入饱和 Na_2CO_3 溶液的目的: _____; _____; 既要对反应物加热, 又不能使温度过高的原因: _____。

实验2 乙酸乙酯的水解

实验目的

完成乙酸乙酯在酸性和碱性条件下的水解。

实验用品

乙酸乙酯, 稀硫酸, NaOH 溶液, 蒸馏水;
 试管, 烧杯, 酒精灯, 三脚架, 石棉网等。

实验方案实施

实验操作	实验现象	实验结论
(1) 向三支试管中分别加入等体积(约2 mL)的稀硫酸、 NaOH 溶液、蒸馏水 (2) 向上述三支试管中分别缓慢加入等体积(约1 mL)的乙酸乙酯 (3) 将三支试管放在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴中加热几分钟, 观察实验现象		



拓展视野

乙酸乙酯的制备与纯化

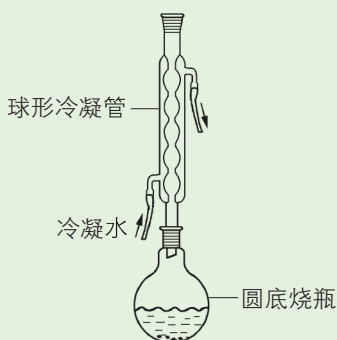
有机化学实验室大量制备乙酸乙酯通常经过反应回流和产物蒸馏提纯两个步骤。

步骤一：反应回流

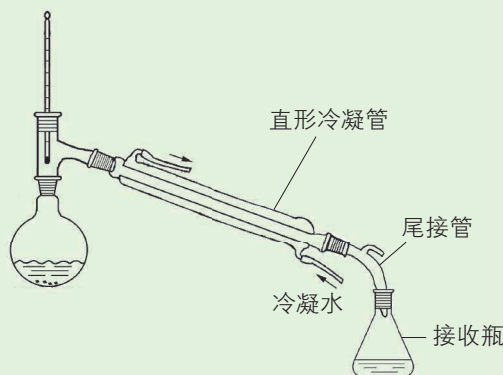
在圆底烧瓶中加入体积比为 1:1 的乙醇和冰醋酸，再加入乙醇和浓硫酸的混合物。将圆底烧瓶与球形冷凝管连接，用电加热套或油浴加热圆底烧瓶，并保持温度为 110~120 °C (图 2-4-5)。反应物和产物以气体形式从圆底烧瓶逸出进入冷凝管内管，冷凝管的外管以低进高出方式持续通入冷水，进入内管的气体遇冷又凝结为液体回流至圆底烧瓶中。

步骤二：产物蒸馏提纯

反应后将回流装置改装成蒸馏装置 (图 2-4-6)，用电加热套或油浴加热圆底烧瓶，控制温度在 80 °C 以下，获得粗产品。



▲ 图2-4-5 反应回流装置
(夹持仪器和加热装置略)



▲ 图2-4-6 蒸馏装置(夹持仪器和加热装置略)

在获得的粗产品中缓慢加入饱和 Na_2CO_3 溶液至无二氧化碳逸出，分液保留酯层；在酯层中加入等体积的饱和 NaCl 溶液，充分混匀，以洗出酯层中的少量碳酸钠，酯层用 pH 试纸检验呈中性，分液保留酯层；向产品中继续加入饱和 CaCl_2 溶液，充分混匀，以去除酯层中的乙醇，分液保留酯层；向产品中加入无水硫酸镁，干燥；对产品再次蒸馏，收集 77 °C 左右的馏分。

思考

为了更好地完成乙酸和乙醇反应生成乙酸乙酯的实验，需要考虑哪些问题？实验中哪些操作体现了对这些问题的思考结果？实验中添加的乙醇的量多于乙酸的量，这是为什么？通过此次实验活动，你对有机化学反应有了哪些新的认识？

酰胺 (amide) 是分子由酰基 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) 和氨基 ($-\text{NH}_2$) 相连构成的羧酸衍生物。

酰胺的官能团是酰胺基 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$)，酰胺基广泛存在于天然产物和合成药物分子中。

除甲酰胺 ($\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$) 是液体外, 其他酰胺多为无色晶体。低级的酰胺可溶于水, 随着相对分子质量的增大, 酰胺的溶解度逐渐减小。

酰胺在通常情况下较难水解, 在强酸或强碱存在下长时间加热可水解成羧酸 (或羧酸盐) 和氨 (或胺)。

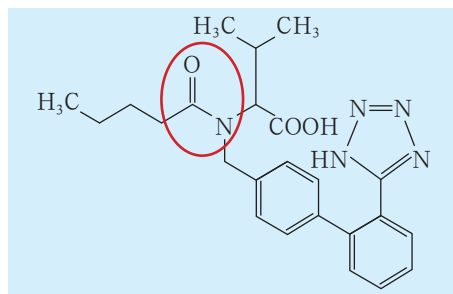
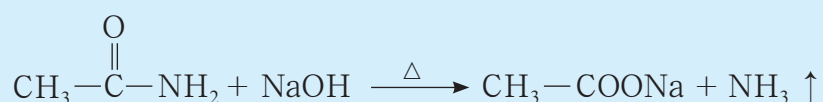
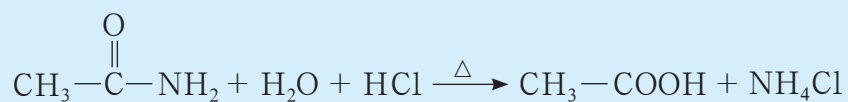


图2-4-7 含酰胺基的降压药缬沙坦的结构简式

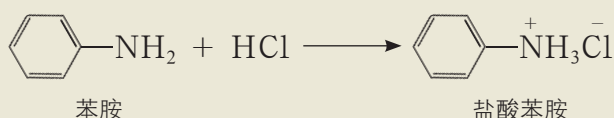


知识支持

胺

氨分子中的氢原子被烃基取代后的有机化合物称为胺 (amine), 其通式一般写作 $\text{R}-\text{NH}_2$, 其官能团是氨基 ($-\text{NH}_2$)。

胺类具有碱性, 能与盐酸、醋酸等反应生成水溶性较强的铵盐, 铵盐遇强碱重新生成胺, 故此性质常用于胺的分离。以苯胺为例, 苯胺是合成染料和农药的重要中间体, 它能与盐酸反应生成可溶于水的盐酸苯胺。



常见的羧酸衍生物还有酰卤、酸酐等。分子由酰基与卤素原子 ($-\text{X}$) 相连构成的羧酸衍生物称为酰卤, 如乙酰氯 ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$)。分子由酰基与酰氧基 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$) 相连构

成的羧酸衍生物称为酸酐, 如乙酸酐 ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$)。



二、氨基酸和蛋白质

联想·质疑

蛋白质是生命的物质基础，是生命活动的主要承担者。蛋白质在机体中发挥着多种生理功能，能够供给机体营养、提供保护机能、输送氧气、防御病菌侵袭、控制代谢过程等。

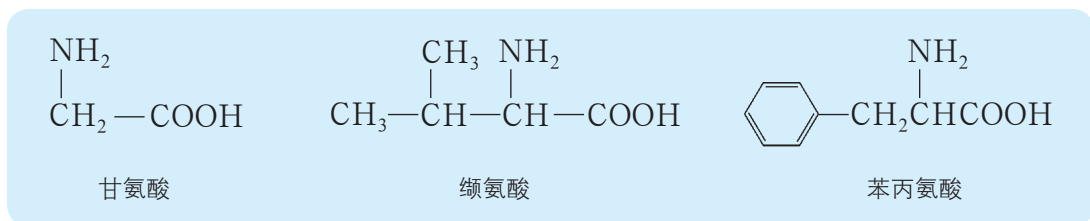
多肽也是一种在生命过程中有着重要作用的物质。蛋白质和多肽都由氨基酸组成。

蛋白质和多肽有什么区别？它们与氨基酸有什么关系？究竟是什么样的结构决定着蛋白质具有丰富的生理功能？

1. 氨基酸

从结构上看，氨基酸（amino acid）是氨基取代了羧酸分子中烃基上的氢原子形成的取代羧酸。蛋白质水解后可以得到氨基酸且得到的均为 α -氨基酸，即分子中氨基和

羧基都连在同一个碳原子上的氨基酸，其结构可表示为 $\text{R}-\overset{\text{NH}_2}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{COOH}$ 。R 基团不同，氨基酸的功能和用途也会有所不同。常见的 α -氨基酸有许多种。例如：



人体内组成蛋白质的常见氨基酸有 20 种，其中有 8 种是人体不能合成的，需要从食物中摄取，它们分别是赖氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸、异亮氨酸、缬氨酸、苏氨酸、苯丙氨酸和色氨酸。这 8 种氨基酸称为必需氨基酸，肉、蛋、鱼、奶、豆类食物是人体必需氨基酸的主要来源。

氨基酸分子中既有氨基又有羧基，是一种两性化合物，通常以两性离子形式存在。溶液的 pH 不同，氨基酸的两性离子可以发生不同的变化，人们可以利用这一性质对氨基酸进行分离。

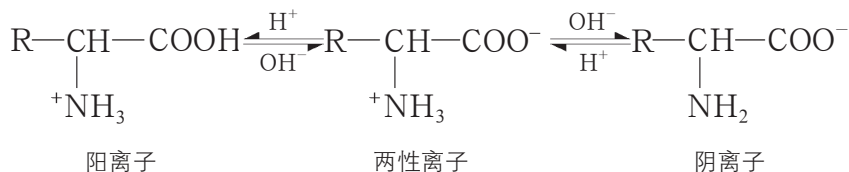
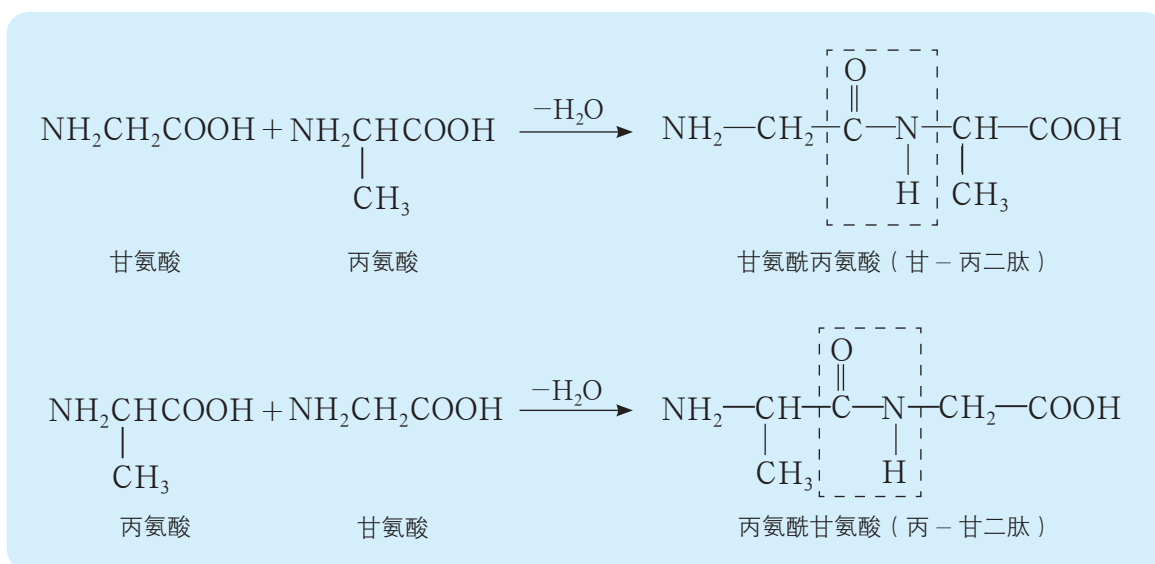


图2-4-8 氨基酸解离示意图

2. 多肽

一个 α -氨基酸分子的羧基与另一个 α -氨基酸分子的氨基脱去一分子水所形成的酰

胺键 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}-$) 称为**肽键** (peptide bond), 所生成的化合物称为**肽** (peptide)。由两个氨基酸分子脱水缩合形成的是二肽, 由三个氨基酸分子脱水缩合形成的是三肽, 依次类推。例如, 由甘氨酸分子和丙氨酸分子结合生成的二肽有两种。



二肽及以上均可称为**多肽** (polypeptide)。生物体中存在着一些具有特殊功能的多肽。例如, 谷胱甘三肽是由谷氨酸、半胱氨酸和甘氨酸脱水缩合形成的, 它参与人体细胞内的氧化还原作用, 临床上可作为解毒药。

3. 蛋白质

蛋白质 (protein) 是由 α -氨基酸分子按一定的顺序以肽键连接起来的生物大分子。蛋白质分子通常含有 50 个以上的肽键, 相对分子质量一般在 10 000 以上, 有的高达数千万。

蛋白质的结构不仅取决于多肽链的氨基酸种类、数目及排列顺序, 还与其特定的空间结构有关。

α -氨基酸是构成蛋白质的结构单元, 其分子的排列顺序决定了蛋白质的功能。 α -氨基酸分子脱水缩合形成的多肽是按一定顺序排列的链状结构, 这种顺序就是蛋白质的基本结构, 也称蛋白质的一级结构。

在一条多肽链中, 不相邻的碳氧双键和氮氢键之间可以形成氢键, 使多肽链具有规则的结构, 这就构成了蛋白质的二级结构, 主要有 α -螺旋和 β -折叠两种形式。



在蛋白质二级结构的基础上，同一条多肽链中的氨基酸残基之间可以形成氢键、二硫键（-S-S-）等，使二级结构再按照一定的形状卷曲，这就是蛋白质的三级结构，它是一种三维的空间结构状态。

由几条相同的多肽链组成的空间结构状态称为蛋白质的均一四级结构，由几条不同的多肽链组成的空间结构状态称为蛋白质的非均一四级结构。它们是蛋白质分子具有一定生物学功能的高级结构。

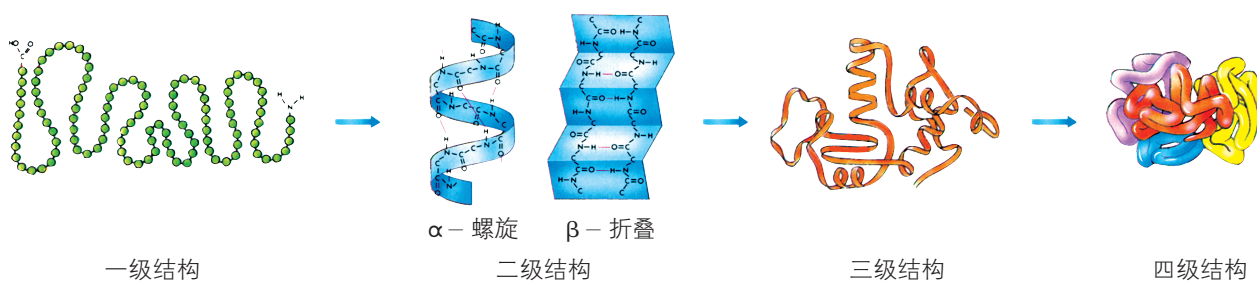


图2-4-9 蛋白质结构示意图

蛋白质结构中个别氨基酸发生改变时，很可能会改变蛋白质的生物活性。例如，在非洲流行的镰刀型细胞贫血症的病因是患者的血红蛋白分子中原本应该是谷氨酸的位置换成了缬氨酸。由此可见，蛋白质的结构与功能具有高度统一性。

4. 酶

酶（enzyme）是一种高效的生物催化剂，生物体新陈代谢过程中的许多化学反应都是在酶的催化作用下进行的。大多数酶属于蛋白质。

酶催化的主要特点是：

（1）需要比较温和的条件。当人体体温和血液 pH 处于正常值（体温约为 37 °C，血液 pH 约为 7）时，酶才能够发挥较好的催化作用。

（2）具有高度的专一性。某一种酶仅对某种物质的特定反应起催化作用并生成一定的产物，这就像“一把钥匙开一把锁”一样。例如，脲酶只能催化尿素的水解反应（生成氨和二氧化碳）。又如，麦芽糖酶只能催化麦芽糖的水解反应，蔗糖酶只能催化蔗糖的水解反应。

（3）效率非常高。酶在复杂的生物合成中的催化效率是目前任何化学工业使用的化学催化剂都无法比拟的。酶的催化效率是普通催化剂的 $10^7 \sim 10^{13}$ 倍。例如，对于双氧水（过氧化氢）分解为水和氧气的反应，如果用过氧化氢酶催化，反应速率可以提高 10^9 倍。

资料在线

我国科学家在生命科学研究领域中的贡献

探索生命的奥秘自古以来就是人类的梦想。蛋白质作为生命存在的形式，一直是生命科学研究的焦点，我国科学家在此研究领域作出了巨大贡献。

1965年，我国科学家汪猷、邢其毅、钮经义等首次由氨基酸合成了结晶牛胰岛素，这是第一个全人工合成的、与天然产物性质完全相同的、有生物活性的蛋白质。这一举世瞩目的成就博得了国际科学界的高度评价。

20世纪90年代，我国科学家参加了人类基因组计划。人类基因组计划的核心内容是测定人类基因组的全部DNA序列（约30亿个碱基对的序列），破译人类全部遗传信息，使人类在分子水平上全面地认识自我。我国科学家承担了约3000万个碱基对的测序任务。这一任务的完成，表明我国在基因组学研究领域已经达到了国际先进水平。

2002年，由我国科学家领导的人类肝脏蛋白质组计划正式启动。人类肝脏蛋白质组计划的启动，说明我国科学家已站在了生命科学研究领域的前沿。

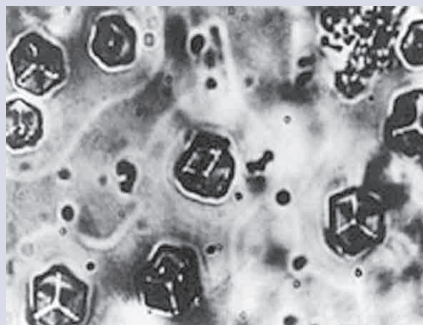
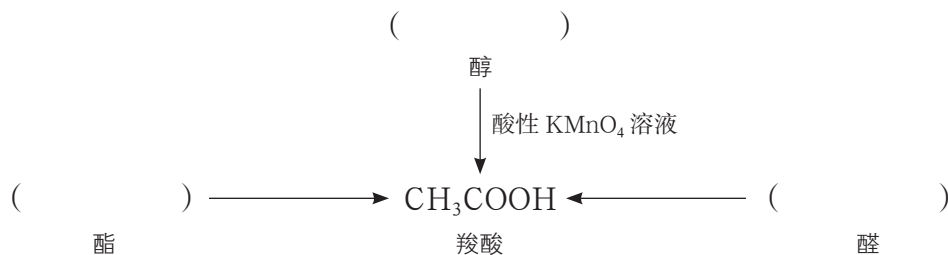


图2-4-10 结晶牛胰岛素

练习与活动

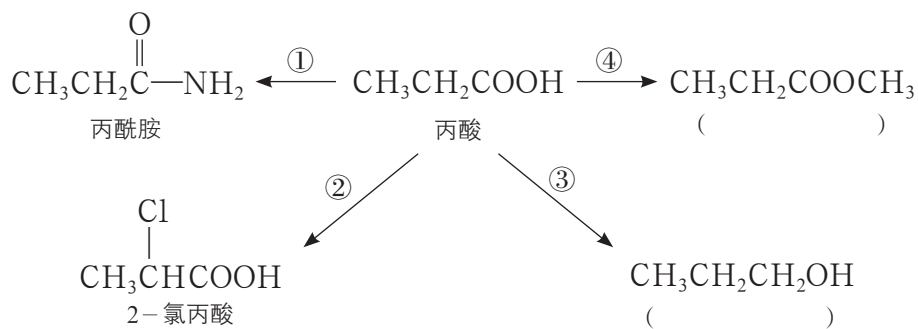
学习·理解

1. 醇、醛、酯等类别的有机化合物均可以转化为羧酸。请在括号内填写相应物质的结构简式。





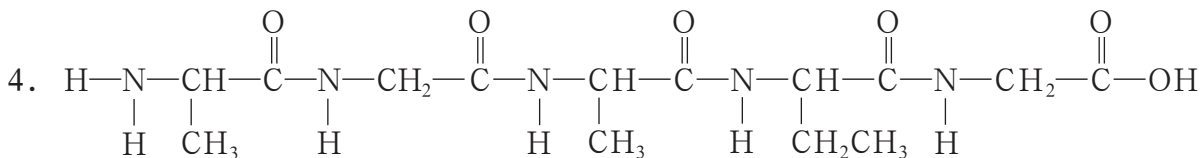
2. 下图表示的是丙酸与其他物质间的转化关系, 请在括号内填写有关物质的名称, 并写出与序号①②④对应的反应的化学方程式。



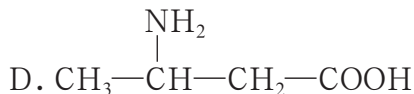
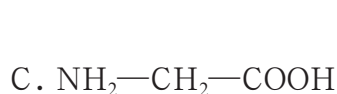
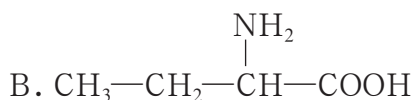
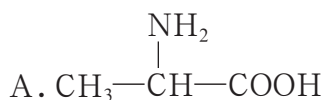
3. 判断下列说法是否正确, 并说明理由。

- (1) 分子中有羧基的物质溶于水后, 溶液一定显酸性。
- (2) 甲酸乙酯、乙酸甲酯、丙酸互为同分异构体。
- (3) 甲醛、乙酸、甲酸甲酯三种有机化合物的碳、氢、氧的质量比相同。
- (4) RCOOH 与 $\text{R}'\text{OH}$ 发生酯化反应时生成 $\text{RO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ 。
- (5) 能与 NaOH 溶液发生反应、分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 的有机化合物一定是羧酸。
- (6) 甲酸能发生银镜反应。

(7) $\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ 的名称为 2,3-二甲基己酸。

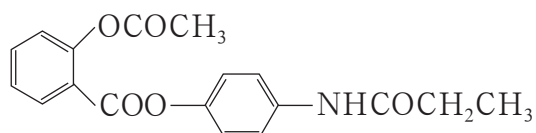


是由三种 α -氨基酸分子脱水缩合生成的五肽。这种五肽彻底水解时, 不可能产生的氨基酸是 ()。



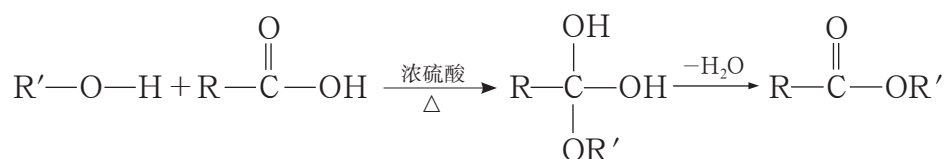
应用·实践

5. 某种解热镇痛药主要化学成分的结构简式为：



当它在碱性条件下水解并酸化后，得到_____种有机产物，它们的结构简式分别为_____。

6. 某些醇和羧酸发生酯化反应的过程如下：



由此可见，酯化反应并不是简单的取代反应。请分析此过程包含哪些类型的有机化学反应。

7. 动手实践

请按以下方法制作肥皂。

① 向烧杯中加入 20 g 油脂、10 mL 无水乙醇和 22 mL 30% NaOH 溶液，加热搅拌。当液面出现泡沫后，加强搅拌；当泡沫覆盖整个液面时，停止加热。

② 向皂化产物中缓缓加入适量的饱和食盐水（或食盐细粒）并搅拌，冷却后分离出上层的高级脂肪酸钠。

③ 向分离出的高级脂肪酸钠中加入 4 mL 饱和 Na_2SiO_3 溶液（或 4 g 松香），倒入模具中，冷凝固化。

请回答下列问题。

(1) 在制作过程中，加入乙醇和饱和食盐水的作用分别是什么？

(2) 有的同学制作出的肥皂中仍含有油脂，你认为这是什么原因造成的？可采取哪些措施来避免这种情况的出现？

探秘神奇的医用胶

——有机化学反应的创造性应用

项目学习目标

- 通过对医用胶结构与性能关系的探究，深入领会“结构决定性质，性质反映结构”的学科思想，建立有机化合物宏观性能与微观分子结构之间的联系，体验有机化学反应在实践中的创造性应用。
- 通过对医用胶改性的研讨，形成应用有机化合物性质分析解释实际现象、利用有机化学反应解决材料改性问题的思路，进一步巩固利用有机化学反应实现官能团转化的方法。

医用胶也称医用黏合剂，它和我们在日常生活中使用的胶水等黏合剂一样具有黏合的功能，不过它黏合的是比较特殊的物质——伤口的皮肤等人体组织。在外科手术中使用医用胶代替手术缝合线，既能减少患者的痛苦，又能使伤口愈合后保持美观。

在本项目活动中，你将对医用胶的分子结构与黏合性能的关系、医用胶的性能优化等问题进行探究。



图2-5-1 某品牌医用胶外盒及使用示意图

项目活动1 从性能需求探究医用胶的分子结构及黏合原理

理想的医用胶通常应满足以下性能需求：在血液和组织液存在的条件下可以使用，常温、常压下可以快速固化实现黏合，具有良好的黏合强度及持久性，黏合部分具有一定的弹性和韧性，安全，可靠，无毒性。

与同学们一起，利用“资料卡片”提供的信息，结合对有机化合物结构与性质的认识，讨论以下问题。

1. 从物质结构和性质的角度解读“常温、常压下可以快速固化实现黏合”“具有良好的黏合强度及持久性”等医用胶性能需求的含义，概括满足上述性能需求的有机化合物在性质、分子结构上应该具备哪些特征，将讨论结果填入表格中。

医用胶性能需求	相应有机化合物的性质特征	相应有机化合物的结构特征
常温、常压下可以快速固化实现黏合		
具有良好的黏合强度及持久性		

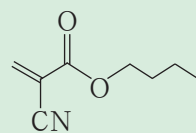
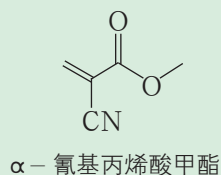
2. 分析 504 医用胶的分子结构，解释其产生黏合作用的原理：该医用胶分子含有哪些官能团？官能团之间有什么影响？官能团在黏合过程中分别起什么作用？在黏合过程中发生了什么反应，反应条件是什么？

3. 无机氰化物（含有 CN^- 的无机盐）有剧毒，为什么 504 医用胶的分子含有氰基却几乎没有毒性？

资料卡片

资料 1

α -氰基丙烯酸酯是一类瞬时胶黏剂的单体，具有单组分、无溶剂、黏结时无须加压、黏结后无须特殊处理、常温可固化、固化后无色透明且有一定的耐热和耐溶剂性等特点。其中， α -氰基丙烯酸甲酯（俗称 501）、 α -氰基丙烯酸乙酯（俗称 502）的聚合速度较快，但对人体组织的刺激性和毒性较大，被用作普通的瞬干胶。 α -氰基丙烯酸正丁酯（俗称 504）、 α -氰基丙烯酸正辛酯（俗称 508）既有较快的聚合速度，又对人体细胞几乎无毒性，同时还能与比较潮湿的人体组织强烈结合，被用作医用胶。



资料 2

氰基（ $-\text{CN}$ ）中的碳原子和氮原子通过三键相连接，使得氰基相当稳定，通常在化学反应中都以一个整体存在，目前许多临床使用的药物都含有氰基基团。氰基具有较强的极性，对碳碳双键基团具有活化作用，使其在常温、常压下即可发生加聚反应。氰基体积小，约为甲基的 $1/8$ ，因此氰基能够深入蛋白质内部与蛋白质端基的氨基、羧基形成较强的相互作用——氢键。

根据医用胶的性能需求可知，用作医用胶的有机化合物的分子结构应具有如下特点：首先，应含有能够发生聚合反应的官能团，如碳碳双键等；其次，应含有对聚合反应具有活化作用的官能团，如邻近碳碳双键的氰基、酯基等；再次，还应含有能够与蛋白质大分子形成氢键的官能团，如氰基等。具备上述结构特点的医用胶，室温下受到人体组织中的水的引发，可快速聚合，固化成膜，并与创面紧密镶嵌，表现出良好的黏合及止血性能。

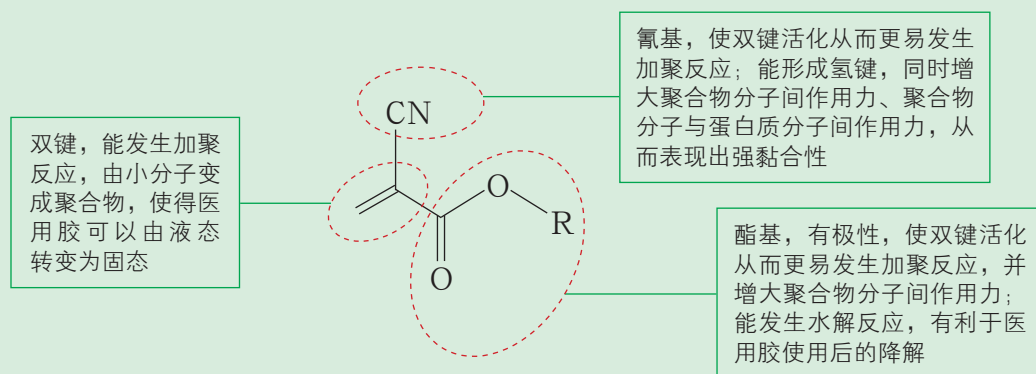


图2-5-2 α -氰基丙烯酸酯类医用胶的结构与性能的关系



对于有机化合物的分子结构，不仅要关注官能团、官能团与相邻基团之间的相互影响，还要关注官能团中化学键的极性和饱和程度，这样才能更加科学地解释或预测有机化合物可能发生的反应。

对于有机化学反应，不仅要关注反应物和产物的结构特点，还要关注反应试剂和反应条件，以便于按实际需求调控和利用有机化学反应；尤其要注意对有机化学反应发生的条件进行控制，以及通过改变反应物特定部位的结构来改变有机化合物的反应活性。

项目活动 2 通过结构转化改进医用胶的安全性等性能

在医用胶的使用过程中，人们发现仍然存在一些问题，如单体聚合放热对人体组织和细胞存在潜在危害、聚合后的薄膜柔韧性不够而导致黏结性能降低或使用部位受限、体内应用时有可能产生甲醛而引起炎症或局部组织坏死等，因此需要对医用胶进行改性以提高其柔韧性和生物相容性等性能。化学家利用有机化学反应对医用胶分子进行结构修饰，进而改良其性能。

以 α -氰基丙烯酸酯类医用胶为例，以下为研究者从安全性及使用需求的角度出发，进行结构修饰后的几种新型医用胶分子。

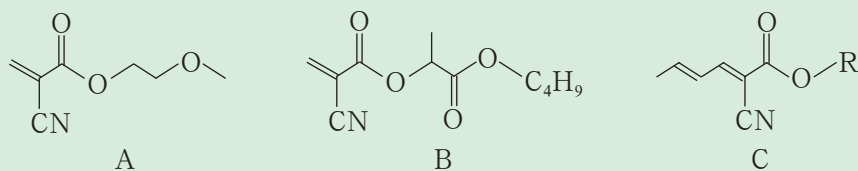


图2-5-3 α -氰基丙烯酸酯类医用胶结构修饰示例

利用“资料卡片”提供的信息，讨论下列关于医用胶安全性及改性的问题。

1. 分析 α -氰基丙烯酸正丁酯的结构（见项目活动 1 的“资料卡片”）和性质，推测其在使用过程中可能会出现哪些安全隐患。
2. 分别对比 A、B、C 与 α -氰基丙烯酸正丁酯的分子结构差异，推测结构修饰后的医用胶性能发生了哪些改变。
3. 推断如何利用有机化学反应实现从 α -氰基丙烯酸甲酯（见项目活动 1 的“资料卡片”）到 A 的转化。

资料卡片

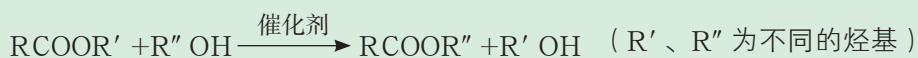
资料 1

研究发现， α -氰基丙烯酸正丁酯中，酯基上的正丁基变化会影响其耐水性、柔韧性、降解性等性能。例如，增长酯基碳链有助于提升固化胶的柔韧性并降低其聚合热；在酯基部

位引入易水解的官能团(图2-5-3, A、B)有利于加快其降解速率; 氰基丙烯酸部分的结构中有两个或者多个碳碳双键(图2-5-3, C), 则可发生交联聚合, 形成体型高聚物, 有助于增强医用胶的耐水、耐热、抗冷热交替等性能。

资料2

羧酸酯在催化剂存在时可与醇发生如下反应, 从而生成新的酯。



此反应称为酯交换反应, 常用于有机合成。

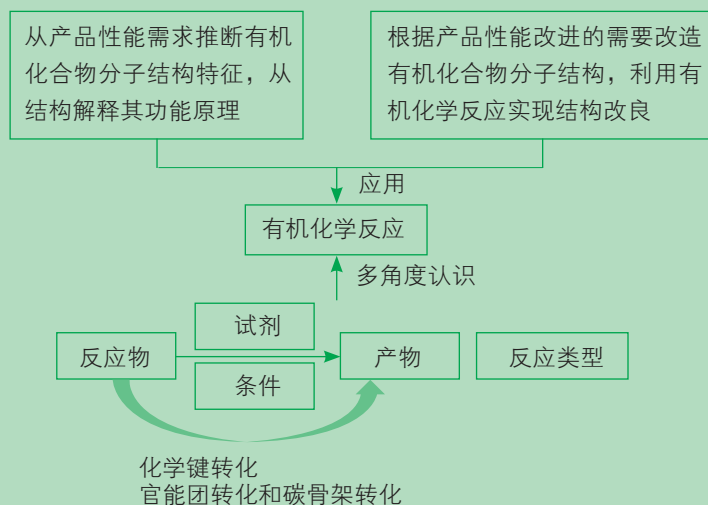
医用胶的安全性可以从两个方面进行衡量: 一是黏合过程中单体的聚合热、产生的聚合物等是否对人体有害, 二是聚合物在人体内的代谢过程中, 聚合物代谢时间、产生的小分子等是否对人体有害。

医用胶分子中的官能团和碳骨架在不同程度上决定其各种性能——黏合性、安全性、降解性等。化学家基于性能改进的需求设计新的医用胶分子, 即通过对医用胶的结构进行改造实现其性能改良。结构的改造则需要利用有机化学反应来实现, 为了使反应按照人们预期的方向发生, 需要从反应物、反应类型、反应试剂及反应条件等多个角度全面考虑。

上述医用胶的改性过程, 正是从反应物、反应类型等多个角度, 利用酯交换等有机化学反应, 使医用胶分子中原有的酯基转化成烷氧基等功能性基团, 从而使医用胶的性能更加符合人们的使用需求。

项目成果展示 ▶▶

归纳项目实施过程中应用有机化学反应的思路和方法, 示例如下:





本章自我评价

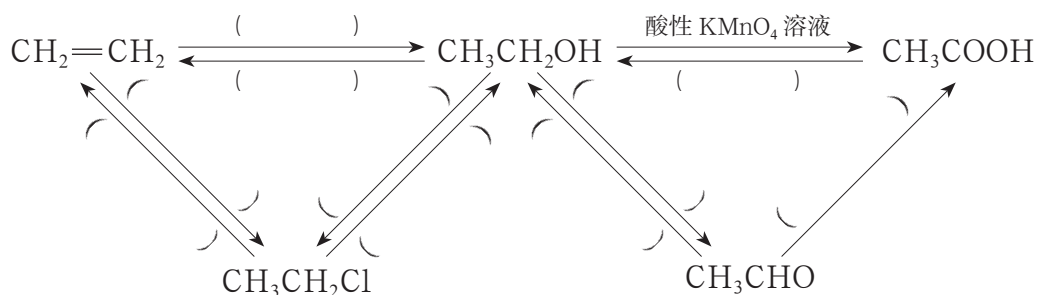
本章通过对有机化学反应类型、常见的烃的衍生物的学习，继续发展“科学态度与社会责任”化学学科核心素养，重点发展“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”“变化观念与平衡思想”“科学探究与创新意识”化学学科核心素养。请依据下表检查对本章的学习情况。

核心素养发展重点		学业要求
宏观辨识与微观探析	能从所含官能团的角度阐释烃的衍生物的主要性质，能分析烃的衍生物的性质与用途的关系。	<ol style="list-style-type: none"> 1. 能写出烃的衍生物的官能团、简单代表物的结构简式和名称；能列举各类烃的衍生物的典型代表物的主要物理性质。 2. 能描述和分析各类烃的衍生物的典型代表物的重要反应，能书写相关反应的反应式。 3. 能基于官能团、化学键的特点与反应规律分析和推断含有典型官能团的烃的衍生物的化学性质。根据有关信息书写相应的反应式。 4. 能列举典型糖类物质，能说明单糖、二糖和多糖的区别与联系，能探究葡萄糖的化学性质，能描述淀粉、纤维素的典型性质。 5. 能辨识蛋白质结构中的肽键，能说明蛋白质的基本结构特点，能判断氨基酸的缩合产物、多肽的水解产物。能分析说明氨基酸、蛋白质与人体健康的关系。 6. 能辨识核糖核酸、脱氧核糖核酸中的磷酸键，能基于氢键分析碱基的配对原理。能说明核糖核酸、脱氧核糖核酸对于生命遗传的意义。 7. 能参与营养健康等社会性议题的讨论，并作出有科学依据的判断、评价和决策。
证据推理与模型认知	能从类别、官能团、化学键等角度分析预测烃的衍生物的性质；能说明有机化合物的组成、官能团的差异对其性质的影响，形成“结构决定性质”的观念；能借助有机化学反应的分析模型从多个角度认识有机化学反应。	
变化观念与平衡思想	能从不同视角认识有机化学反应的多样性，形成化学变化是有条件的观念，认识反应条件对化学反应速率或化学平衡的影响。	
科学探究与创新意识	能设计实验方案探究烃的衍生物的主要性质。	

学习·理解

1. 通过本章学习, 你对各类烃的衍生物都有哪些新的认识? 它们的官能团各有什么结构特点? 官能团的结构决定了它们具有怎样的性质? 各类物质之间的转化关系如何? 请根据你的理解画出本章的知识网络图。

2. 填写下图中各反应发生时所需要的试剂, 写出相关反应的化学方程式, 并标明反应类型。



3. 请填写下表。

物质名称	甲醇	苯酚	甲醛	乙醛	甲酸	乙酸乙酯
状态 (常温、常压)						
水溶性						

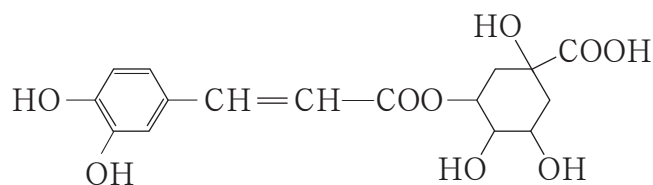
4. 下列说法中, 不正确的是()。

- A. 利用植物油的加成反应可以制得人造黄油
 B. 75% 酒精可使蛋白质变性从而起到消毒作用
 C. 纤维素在人体内可水解成葡萄糖, 供人体组织的营养需要



应用·实践

5. 绿原酸是咖啡热水提取液的成分之一, 结构简式如下:





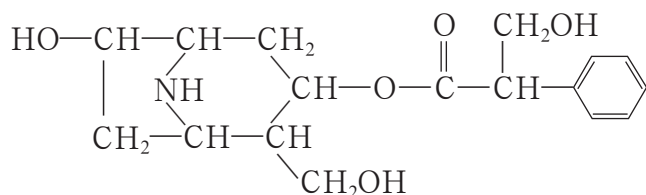
下列关于绿原酸的判断中，正确的是（ ）。

- A. 1 mol 绿原酸与足量 NaHCO_3 溶液反应，生成 3 mol CO_2 气体
 B. 1 mol 绿原酸与足量溴水反应，最多消耗 2.5 mol Br_2
 C. 1 mol 绿原酸与足量 NaOH 溶液反应，最多消耗 4 mol NaOH
 D. 绿原酸的水解产物均可与 FeCl_3 溶液发生显色反应

6. 一定量的某饱和一元醛发生银镜反应可得 21.6 g 银；将等量的该醛完全燃烧，生成 3.6 g 水。此醛可能是（ ）。

- A. 甲醛 B. 乙醛 C. 丙醛 D. 丁醛

7. 某有机化合物 A 的结构简式如下：



(1) A 的分子式是_____。

(2) A 在 NaOH 溶液中加热反应得到 B 和 C，C 分子含有苯环。B 和 C 的结构简式是：
 B _____，C _____。该反应属于_____反应。

(3) 室温下，C 用稀盐酸酸化得到 E，E 的结构简式是_____。

(4) 下列物质中，不能与 E 发生化学反应的是_____（填写序号）。

- ① 酸性 KMnO_4 溶液 ② FeCl_3 溶液 ③ Na_2CO_3 溶液 ④ 丁烷

8. 请按照以下方案自己动手制作甜酒酿，想想制作过程中发生了哪些你知道的化学变化。

原料：糯米 1 kg，酒曲 10 g。

制作步骤：

(1) 称取 1 kg 糯米，洗净后用凉水浸泡 12 小时，以手指能捏成粉末为好。

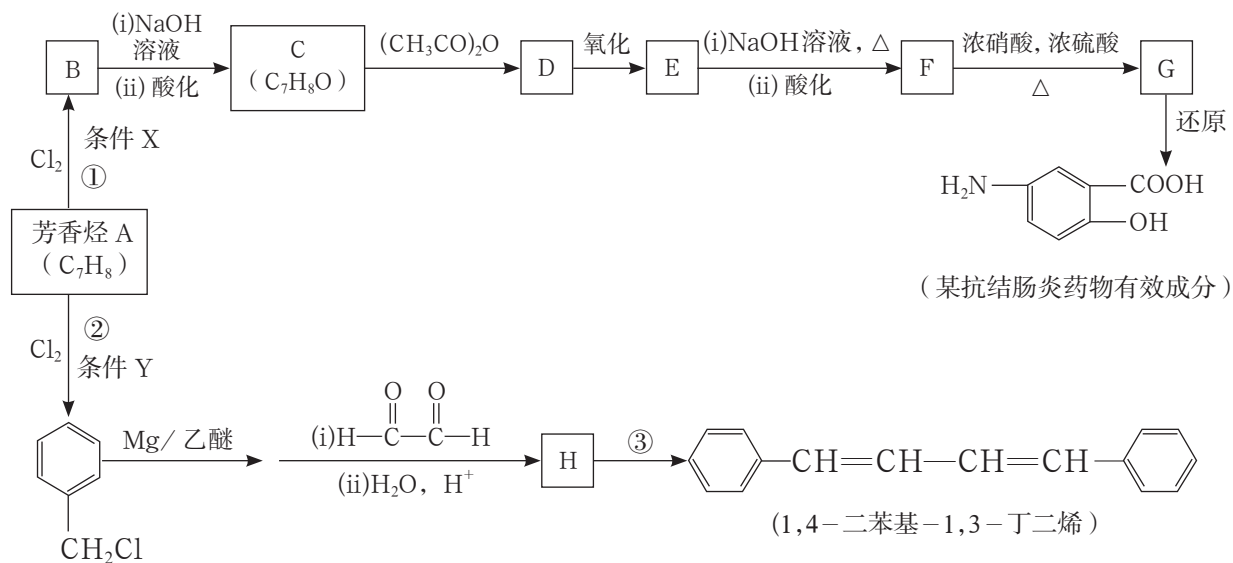
(2) 沥去水，把糯米放在蒸锅里蒸熟，以米粒无白心、不黏、不烂为好。

(3) 将蒸熟的糯米盛放在洁净的面盆里，用筷子将糯米挑松，冷却至 $30\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ 。将 10 g 酒曲研成粉末，加入少量温开水或冷开水调成浑浊液，分数次（留下少量）加入糯米中，搅拌均匀，使其分散成粒状。

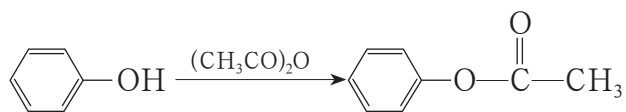
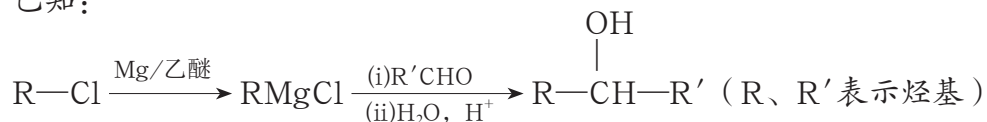
(4) 把拌匀酒曲的糯米倒进洁净、用开水烫过（作用是灭菌、加热容器）的容器中，轻轻压实，在中间留一个直径为 $1\sim 2\text{ cm}$ 、深入底部的小圆孔，再在糯米表面撒一点酒曲粉。然后将容器盖好，放在 $30\sim 35\text{ }^\circ\text{C}$ 的环境中发酵两天，即制得甜酒酿。

迁移·创新

9. 有机化工原料1,4-二苯基-1,3-丁二烯及某抗结肠炎药物有效成分的合成路线如下(部分反应略去试剂和条件):



已知:



请完成下列各题。

- 抗结肠炎药物有效成分分子中的含氧官能团是_____。
- ②中的反应条件是_____；F生成G的反应类型是_____。
- ①的化学方程式是_____。
- E的结构简式是_____。
- ③的化学方程式是_____。
- 设计C→D和E→F两步反应的目的是_____。
- 1,4-二苯基-1,3-丁二烯有多种同分异构体,写出符合下列条件的所有同分异构体的结构简式:_____。
a. 结构中有两个苯环,无其他环状结构 b. 苯环上的一硝基取代产物有两种



第3章

有机合成及其 应用 合成高分子化合物

有机合成赋予人类神奇的创造力，它使人们能用最简单的原料和反应制造出各种各样的有机化合物，包括自然界中已有的和人们需要但自然界中又不存在的有机化合物。从人们的衣、食、住、行离不开的日用化学品到高新科技所依赖的新型功能高分子材料，都可以利用有机合成制造出来，这极大地促进了社会发展和人类文明的进步！

通过本章的学习，你不仅可以了解有机合成的基本方法和程序，还可以提高分析问题和解决问题的能力，更深刻地体会有机化学的价值。

第1节 有机化合物的合成

第2节 有机化合物结构的测定

第3节 合成高分子化合物

微项目 改进手机电池中的离子导体材料

——有机合成在新型材料研发中的应用

本章自我评价

第 1 节 有机化合物的合成

联想·质疑

自 1828 年德国化学家维勒人工合成尿素以来，人类运用有机化学手段合成出许许多多自然界中存在的物质，也创造性地合成出许许多多自然界中并不存在的物质。有机合成的产物被广泛地应用于工业、农业、国防、医药卫生等各个领域。正如著名的有机合成化学家伍德沃德（R. Woodward）所说，有机合成的威力体现为在“老的自然界”旁边再建立起一个“新的自然界”。

你可曾体会到有机合成的重要性？你思考过合成有机化合物需要解决哪些问题吗？

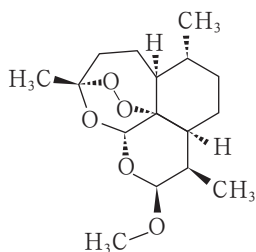


图3-1-1 以青蒿素为原料合成的蒿甲醚的结构简式

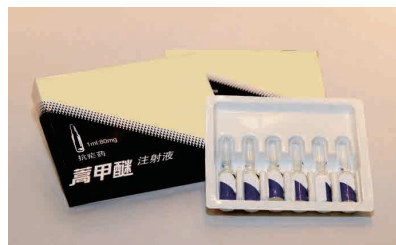


图3-1-2 以蒿甲醚为主要成分的抗疟药物

有机合成是有机化学中最令人关注的领域之一。从染料、炸药、农药和医药的合成，到塑料、合成橡胶和合成纤维等高分子化合物的合成，再到具有生物活性的一系列天然产物的全合成，无一不在改变着物质世界的面貌。

经过多年来的科学实践，有机合成已经建立起一整套科学方法和工作程序：对于自然界中已经存在的有机化合物，可以先测定其结构，再设计一定的合成路线来合成它们；也可以修改它们的结构、改良它们的性能，使它们更好地适应现代人类生产、生活的需要。而当人们需要某种具有特殊性质或功能的有机化合物时，则要先明确这种有机化合物应该具备什么样的结构，再进行合成工作。

在进行合成工作时，首先要进行合成路线设计，其核心在于构建目标化合物分子的碳骨架，引入所必需的官能团；然后根据可行的合成路线和步骤合成样品，并对其进行分离纯化；最后对纯化了的样品进行结构测定，试验其性质或功能。如果制得了所需要的有机化合物，就可进行大量合成；否则，需要审查原来的合成路线并予以改进或重新设计。

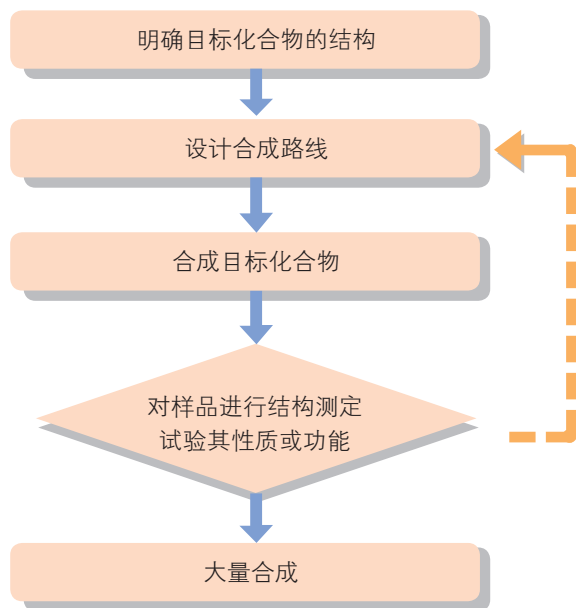


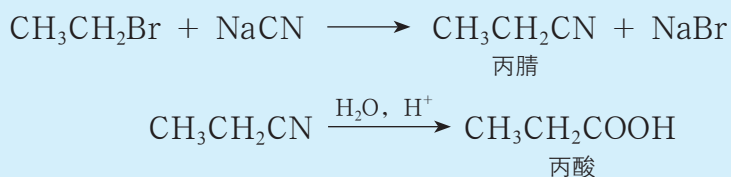
图3-1-3 有机合成流程示意图

一、有机合成的关键——碳骨架的构建和官能团的引入

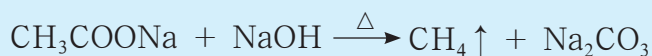
1. 碳骨架的构建

任何有机化合物的分子都是由特定碳骨架构成的，构建碳骨架是合成有机化合物的一项重要任务。构建碳骨架，包括在原料分子及中间化合物分子的碳骨架上增长或缩短碳链、成环或开环等。

有机合成所用的有机原料分子中的碳原子数若小于目标化合物分子中的碳原子数，在合成中就需要增长碳链。增长碳链可以通过一定的化学反应来实现，卤代烃的取代反应就可用于增长碳链。例如，溴乙烷与氰化钠反应时，分子中的溴原子被氰基取代而生成氰化物；该氰化物在酸性条件下水解，可以得到比溴乙烷分子多一个碳原子的丙酸分子。这一转化可表示为：



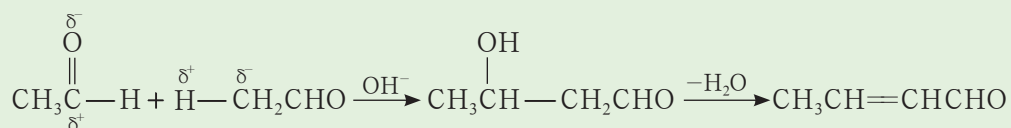
碳链的缩短在有机合成中也有所应用。烯烃、炔烃的氧化反应是缩短碳链的有效途径。羧酸或羧酸盐脱去分子中的羧基的反应也可以使分子中的碳链缩短，得到比羧酸或羧酸盐少一个碳原子的烷烃。例如，无水醋酸钠与氢氧化钠（通常用碱石灰——氢氧化钠与氧化钙的混合物）共热脱去羧基可生成甲烷。



拓展视野

利用羟醛缩合反应增长碳链

受羰基吸电子作用的影响,醛分子中的 α -H 活泼性增强。在一定条件下,分子中有 α -H 的醛会发生分子间加成反应。例如:



加成产物的分子中既有羟基又有醛基,故这一反应称为羟醛缩合反应。羟醛缩合反应可以增长碳链,在有机合成中有着重要用途。

2. 官能团的引入与转化

交流·研讨

关于官能团相互转化的基本反应,你在前面的有关章节里已经学习过,请以乙烯为起始物列出实现下列转化的途径。

在碳链上引入卤素原子的途径:

在碳链上引入羟基的途径:

在碳链上引入羰基的途径:

在碳链上引入羧基的途径:

官能团的转化在有机合成中极为常见,可以通过取代、消去、加成以及氧化、还原等反应来实现。图 3-1-4 表示的是以乙烯为起始物,通过一系列化学反应实现某些官能团之间的相互转化。

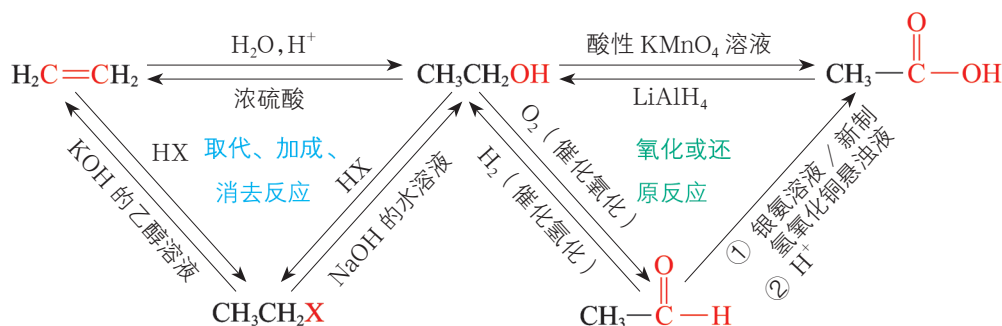


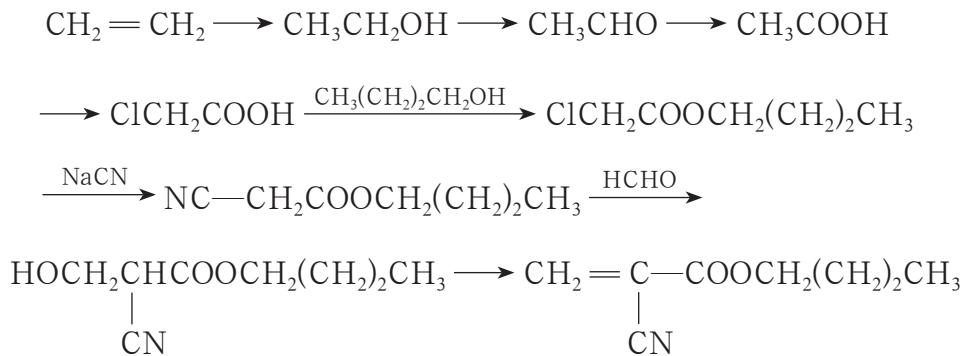
图3-1-4 官能团之间的相互转化示例

二、有机合成路线的设计

设计有机合成路线，可以从确定的某种原料分子开始，逐步经过碳骨架的构建和官能团的引入或转化来完成。在这样的有机合成路线设计中，首先要比较原料分子和目标化合物分子在结构上的异同，包括官能团和碳骨架两个方面的异同；然后设计由原料分子转化为目标化合物分子的合成路线。

交流·研讨

某种医用胶的分子结构为 $\text{CH}_2 = \overset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{C}}} - \text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 。某同学以乙烯为起始物，为这种有机化合物设计了如下合成路线。



在上述合成过程中，碳骨架是如何构建的？官能团是如何转化的？

设计有机合成的路线，还可以从目标化合物分子开始采用逆合成分析法来完成。所谓逆合成分析法就是从产物逆推原料、设计合理的合成路线的方法。在逆推过程中，需要逆向寻找能顺利合成目标化合物的中间有机化合物，直至选出合适的起始原料。只要

每步逆推是合理的，就可以得出科学的合成路线。当得到几条不同的合成路线时，就需要通过优选来确定最佳合成路线。在优选合成路线时，必须考虑合成路线是否符合化学原理以及合成操作是否安全可靠等问题。为了实现可持续发展，绿色合成思想已成为人们进行优选的重要指导思想，其主要出发点是：有机合成中的原子经济性，原料的绿色化，试剂与催化剂的无公害性。

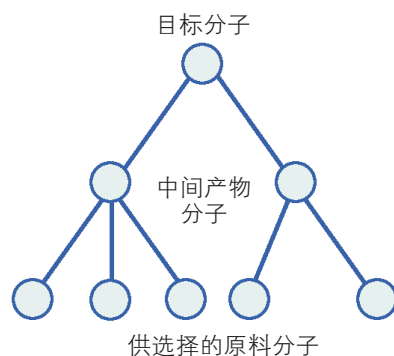


图3-1-5 用逆合成分析法确定原料分子示意图

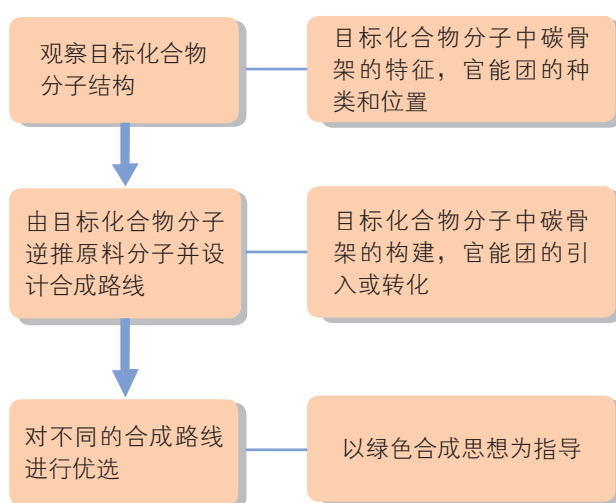


图3-1-6 逆合成分析法设计有机合成路线的一般程序示意图

资料在线

原子经济性

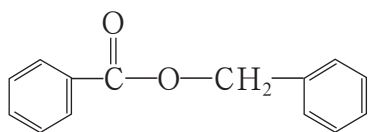
1991年，美国著名有机化学家特劳斯特（B. Trost）提出了原子经济性概念，认为高效的有机合成应最大限度地利用原料分子的每一个原子，使反应达到零排放。原子经济性可以用原子利用率来衡量：

$$\text{原子利用率}(\%) = \frac{\text{预期产物的相对原子质量总和}}{\text{反应物的相对原子质量总和}} \times 100\%$$

案例：利用逆合成分析法设计苯甲酸苯甲酯的合成路线

联想·质疑

苯甲酸苯甲酯（又称苯甲酸苄酯，结构简式为

）存在于多种植物香精中，可用作香料、食品添加剂等，还可用作塑料、涂料的增塑剂。此外，苯甲酸苯甲酯具有杀灭虱、蚤和疥虫的作用且不刺激皮肤，无异臭和油腻感，可用于治疗疥疮。

对于这样一种有机化合物，你准备通过怎样的合成路线来制备它呢？

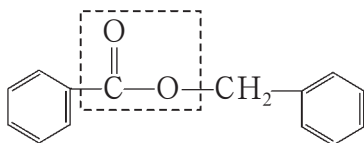


图3-1-7 水仙花含有苯甲酸苯甲酯

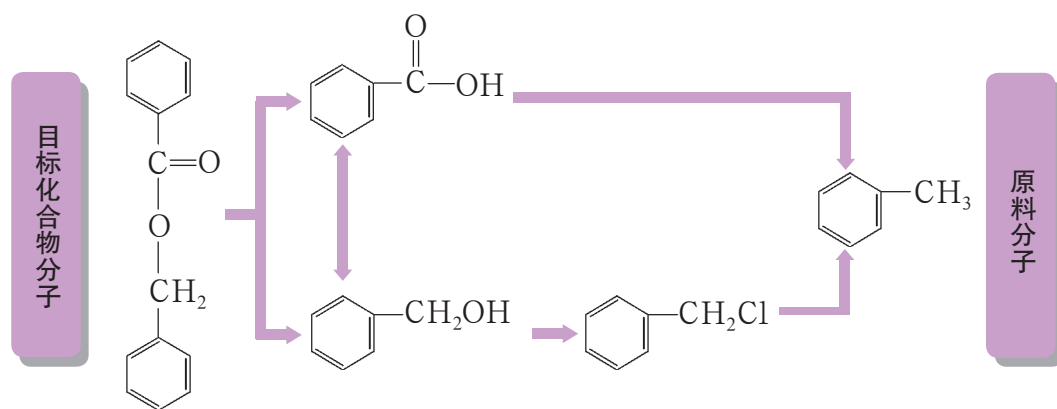


用逆合成分析法设计合成路线

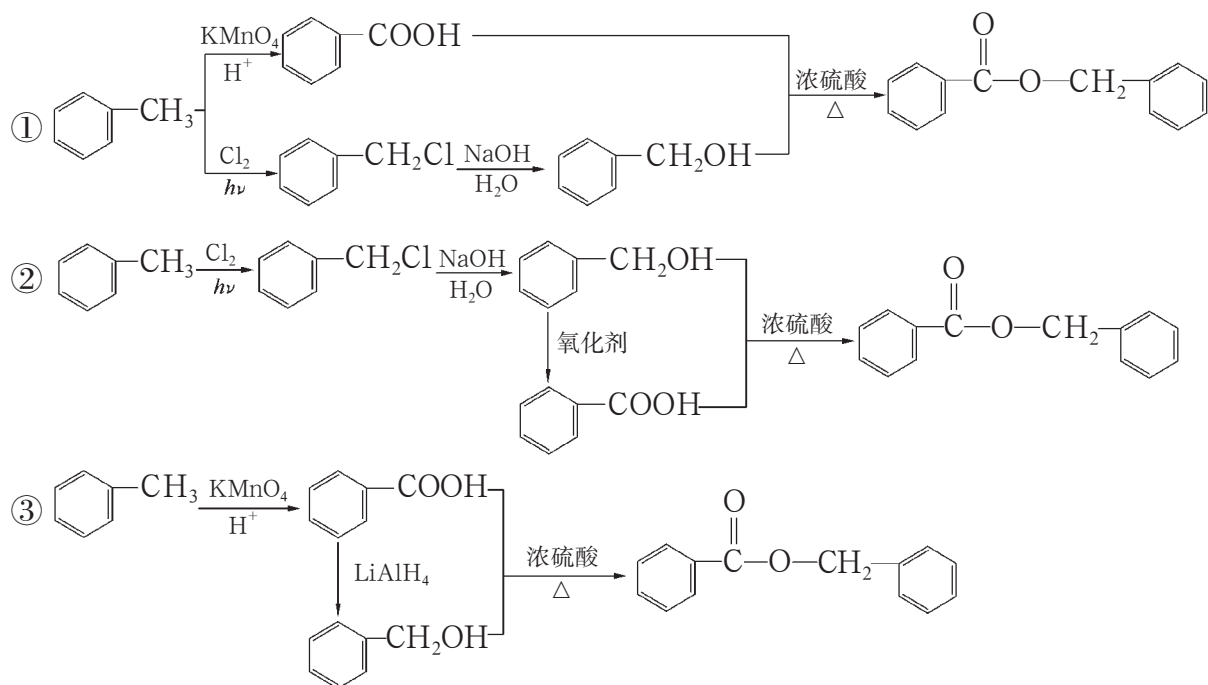
分析苯甲酸苯甲酯分子的结构可知苯甲酸苯甲酯为一种酯类化合物。

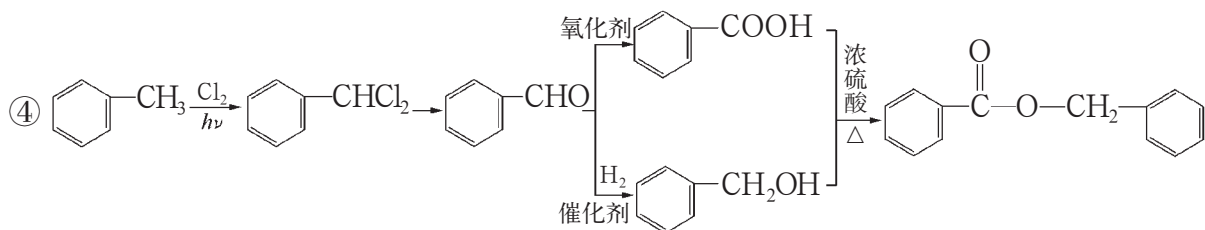


对于酯类化合物的合成，尽管可用的方法很多，但首先想到的往往是羧酸和醇的酯化反应。以此为出发点，依据烃及烃的衍生物之间的转化关系，按以下思路可由目标化合物分子逆推出原料分子。



以甲苯为原料合成苯甲酸苯甲酯，运用已学知识可以确定以下几条路线。

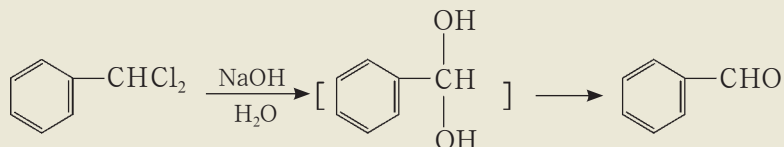




知识支持

一种不稳定的结构

分子中一个碳原子上同时连有两个羟基时是很不稳定的，其中 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$ 易转变为羰基，形成醛、酮类化合物。例如：



评价优选合成路线

对上述合成路线进行评价，优选出其中比较合理的路线。

路线②和路线④制备苯甲酸的步骤多、成本较高，而且使用较多的氯气不利于环境保护。

路线③的步骤较少，但所用还原剂 LiAlH_4 价格昂贵，要求无水操作，成本高。

路线①由甲苯分别制备苯甲酸和苯甲醇，然后由它们发生酯化反应制备苯甲酸苯甲酯，是比较合理的实验室合成路线。

化学与技术

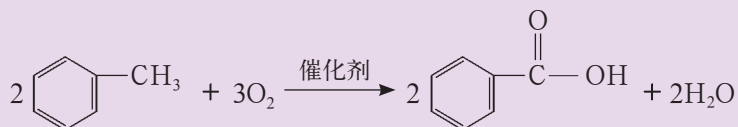
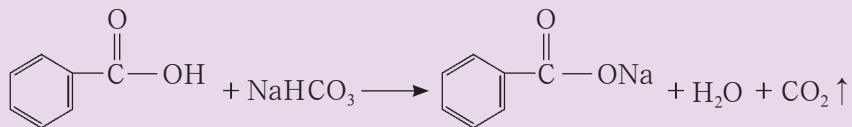
苯甲酸苯甲酯的工业合成

上述实验室合成路线①中，甲苯氧化制取苯甲酸需要使用大量的高锰酸钾，酯化反应需要使用大量的浓硫酸，成本高且易造成污染，故工业上一般不采用此路线。工业上，苯甲酸苯甲酯多采用苯甲酸钠与氯甲基苯（苄基氯， $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ ）在催化剂作用下直接反应来制备。

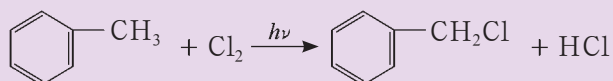




苯甲酸钠可用苯甲酸与碳酸氢钠制备，而苯甲酸的制备在工业上采用空气氧化法。



氯甲基苯可用甲苯与氯气制备。



逆合成分析法是合成设计的一种重要的思想方法。自这种方法诞生以来，有机化学家借助此法完成了一系列重要合成，如长叶松烯的合成、海葵毒素的合成等，大大推动了有机合成的发展。

三、有机合成的应用

有机合成是化学学科中最活跃、最具创造性的领域之一。迄今为止，人类已知的物质中95%以上为有机化合物，而这些有机化合物大多数是由人工合成的。通过有机合成制得的药物、材料、催化剂等物质广泛地应用于农业（如高效低毒杀虫剂、杀菌剂、除草剂、植物生长激素）、轻工业（如医药、染料、香料、涂料、合成塑料、黏合剂、表面活性剂）、重工业（如工程塑料、合成橡胶、发动机燃料及添加剂）、国防工业（如炸药、高能燃料、特殊合成材料）等众多领域。例如，在国防领域人们提出，若在立方烷分子上连接尽可能多的硝基则可以得到比TNT（三硝基甲苯）爆炸威力大得多的物质。在此思想的指导下，科学家经过反复实验，终于制得了被称为“超级炸药”的八硝基立方烷 [分子式为 $\text{C}_8(\text{NO}_2)_8$]。

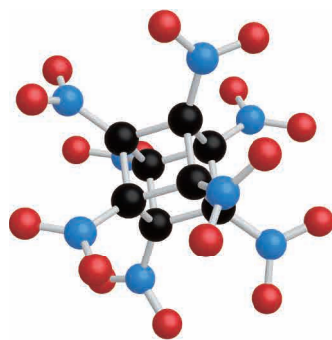


图3-1-8 八硝基立方烷的结构模型

在化学基础研究方面，有机合成也是一个重要的工具。例如，研制新的、具有特定性能的物质，往往要靠大量的合成工作来筛选；系统地认识有机化合物的物理性质和化学性质，往往需要利用有机合成的手段来实现；许多有机化学的基本理论以及新反应、新方法，是在大量有机合成实验的基础上发展起来的，并且要通过有机合成来证实和检验。

资料在线

20世纪以来在有机合成方面获诺贝尔化学奖的重要事件

1902年, 费歇尔(E. Fischer, 德国)因糖类和嘌呤类化合物的合成而获奖。

1912年, 格林尼亚(V. Grignard, 法国)因发明了格林尼亚试剂, 通过生成有机金属中间体, 实现从有机小分子合成大分子的重要方法而获奖。

1937年, 哈沃斯(S. Haworth, 英国)因发现了糖类环状结构和合成维生素C而获奖。

1950年, 狄尔斯(O. Diels, 德国)和阿尔德(K. Alder, 德国)因发现了双烯合成反应而获奖。

1963年, 齐格勒(K. Ziegler, 德国)和纳塔(G. Natta, 意大利)因发现了有机金属催化烯烃定向聚合, 实现了乙烯的常压聚合和丙烯的定向有规聚合而获奖。

1965年, 有机合成大师伍德沃德(R. Woodward, 美国)因先后合成了奎宁、胆固醇、可的松、叶绿素和利血平等一系列复杂有机分子和有机配体配合物而获奖。之后, 他又合成出结构复杂的维生素B₁₂。

1984年, 梅里菲尔德(R. Merrifield, 美国)因发明了多肽固相合成法而获奖。

1987年, 彼德森(C. Pedersen, 美国)、克拉姆(D. Cram, 美国)和莱恩(J.-M. Lehn, 法国)三人先后发现了一类具有特殊结构和性质的环状化合物, 并创建了“超分子的”化学, 为实现人们长期寻求合成与天然蛋白质功能一样的有机化合物这一目标取得了开拓性的成就而获奖。

1990年, 科里(E. Corey, 美国)因在长叶松烯、前列腺素等近100个天然产物的全合成工作中总结和提出了“逆合成分析法”而获奖, 直接影响到合成路线的策略。科里的贡献促进了有机合成化学的快速发展。

2000年, 黑格(A. Heeger, 美国)、马克迪尔米德(A. MacDiarmid, 美国)和白川英树(H. Shirakawa, 日本)因对导电塑料的发现作出的杰出贡献而获奖。

2001年, 诺尔斯(W. Knowles, 美国)、野依良治(R. Noyori, 日本)和夏普雷斯(K. Sharpless, 美国)因在不对称合成方面取得的成果而获奖, 为合成具有新特性的分子和物质开创了一个全新的研究领域。现在, 许多抗生素、消炎药和心脏病药物都是根据他们的研究成果制造出来的。

2005年, 肖万(Y. Chauvin, 法国)、格拉布(R. Grubbs, 美国)和施罗克(R. Schrock, 美国)因在有机化学的烯烃复分解反应研究方面作出的贡献而获奖。烯烃复分解反应广泛应用于生产药品和先进塑料等材料, 使生产效率更高、产品更稳定, 而且产生的有害废物较少。

2010年, 赫克(R. Heck, 美国)、根岸英一(E. Negishi, 日本)和铃木章(A. Suzuki, 日本)因其创造的“钯催化的交叉偶联方法”能够使稳定的碳原子更容易联结在一起形成复杂的碳基分子, 同时有效避免了过多不必要的副产品的产生而获奖。

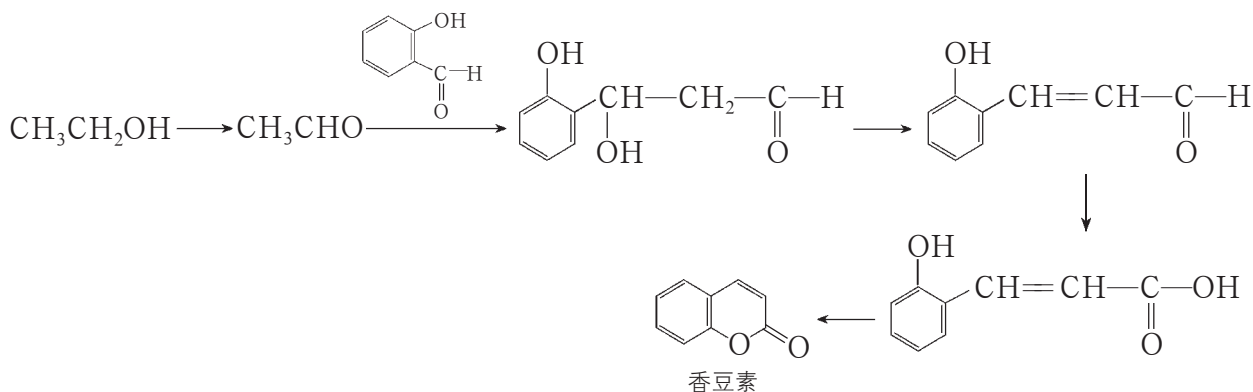
2016年, 索维奇(J.-P. Sauvage, 法国)、斯托达特(J. Stoddart, 英国)、费林加(B. Feringa, 荷兰)因在“设计和合成了行动可控、在给予能源后可执行任务的分子机器”方面作出的贡献而获奖。



练习与活动

学习·理解

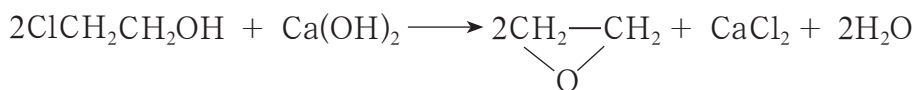
- 下列反应中，可在有机化合物分子中引入卤素原子的是（ ）。
 - 消去反应
 - 酯化反应
 - 水解反应
 - 取代反应
- 下列反应中，可在有机合成中用于增长碳链的是（ ）。
 - 乙醛与氢氰酸的加成反应
 - 乙醇与浓硫酸共热到 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$
 - 乙酸丙酯的水解反应
 - 乙烯的加聚反应
- 近 100 年来，有机合成的发展极大地改变了物质世界的面貌，改善了人类的生活条件。请查阅资料，举例说明。
- 利用所学的有关知识设计以下有机合成路线，并说明在合成中你是通过怎样的反应完成官能团转化或碳链增长的。（除指定的起始物外，其他试剂可自行选用）
 - 由 1-溴丙烷制取 2-丙醇
 - 由溴乙烷合成丙酸
- 香豆素是一种用途广泛的香料，可用于配制香精以及制造日用化妆品和香皂等。某同学设计的香豆素的合成路线为：



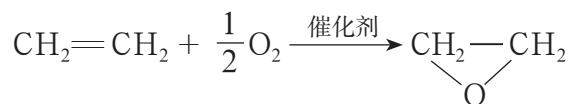
结合本节教材中“拓展视野”栏目分析：上述合成过程中，碳骨架是通过什么反应构建的？官能团是通过什么反应转化的？

应用·实践

6. 环氧乙烷的工业生产中,经典的氯代乙醇法为:

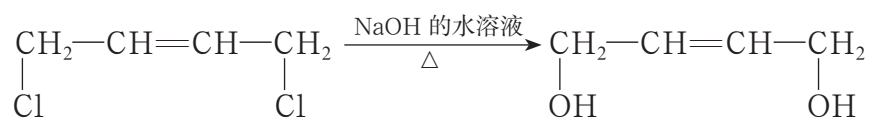


近代工业方法为:



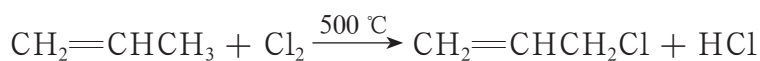
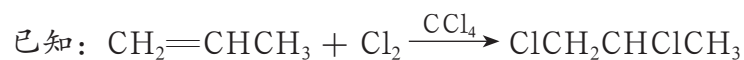
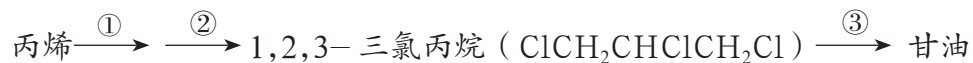
请与同学们交流,依据绿色合成思想对上述两种合成方法进行简单评述。

7. 丁烯二酸($\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$)可用于制造不饱和聚酯树脂,也可用作食品的酸性调味剂。某同学以 $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 为原料,设计了下列合成路线:



上述设计存在什么缺陷?请写出改进后的合成路线。

8. 由丙烯合成甘油可采用下列三步反应:



写出①②③各步反应的化学方程式,并分别注明其反应类型:

① _____;

② _____;

③ _____。

第 2 节 有机化合物结构的测定

联想·质疑

当人们从自然界中得到某一新化合物并将其提纯以后，测定其结构就是最重要的工作了。只有确定了这种化合物分子的结构，才能进一步了解和应用这种化合物。

在有机合成中，对天然产物合成的首要工作就是测定目标化合物分子的结构；而对人工设计的有机化合物，在合成后也必须测定其结构才能确定它是否就是目标产物。

那么，怎样对有机化合物进行结构测定呢？结构测定在有机化学中有什么重要作用？

结构测定在研究和合成有机化合物中占有极其重要的地位。测定有机化合物结构的方法很多，归根结底都是依据它们自身所具有的物理性质或化学性质来进行测定的，其核心步骤是确定其分子式以及检测分子所含的官能团及其在碳骨架上的位置。

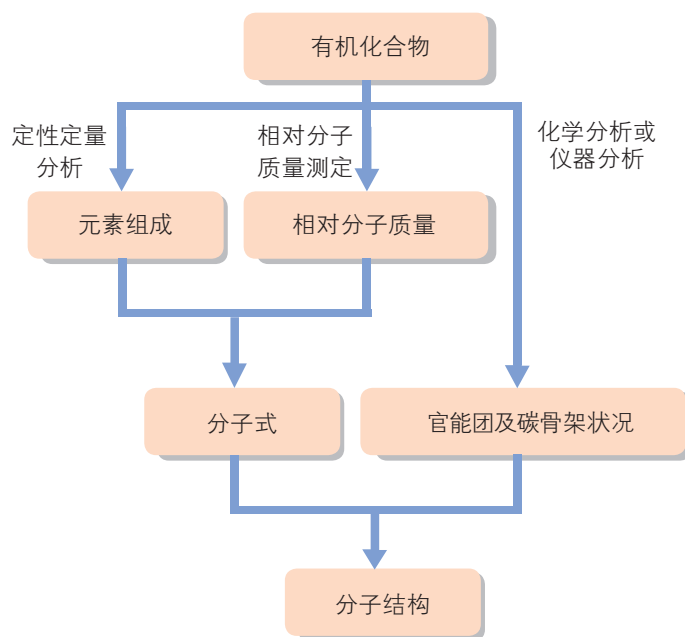


图3-2-1 测定有机化合物结构流程示意图

方法导引

分离、提纯有机化合物的常见方法

从自然界提取或通过人工合成的有机化合物通常含有杂质，需要通过分离、提纯后才能进行结构测定，常见的分离、提纯有机化合物的方法有蒸馏、重结晶和萃取等。

蒸馏是分离、提纯液态有机化合物的常用方法。当液态有机化合物热稳定性较强、含有的杂质质量较少且与杂质沸点有显著差别（一般大于 30°C ）时，可用蒸馏的方法提纯。

重结晶是分离、提纯固态有机化合物的常用方法。其原理是利用有机化合物在某种溶剂中的溶解度受温度影响较大，加热使其溶解于溶剂中，再降温使其溶解度下降，从而析出该有机化合物的结晶。重结晶的关键包括：（1）选择适当的溶剂。杂质在此溶剂中的溶解度较大或较小，易于除去；被提纯的有机化合物在此溶剂中温度较高时溶解度较大，温度降低时溶解度迅速减小，冷却后易于结晶析出。（2）样品中杂质含量较少（通常质量分数小于 5%）。

萃取是富集有机化合物的常用方法，一般是用有机溶剂从水中萃取有机化合物，常用的与水互不相溶的有机溶剂有乙醚、石油醚、二氯甲烷等。萃取后通常还需要利用蒸馏、反萃取等方法将待测有机化合物与有机溶剂进一步分离。

一、有机化合物分子式的确定 

要确定有机化合物的分子式，首先需要知道该物质由哪些元素组成、各元素的质量分数是多少。

组成有机化合物的元素种类并不多，最常见的是碳、氢、氧、氮、卤素等元素，各元素的质量分数通常需要借助有机化合物的化学性质进行定量测定。得知碳、氢、氮、卤素等元素的质量分数后，若总和小于 100%，其差值一般就是氧元素的质量分数。

测定碳、氢元素的质量分数最常用的方法是燃烧分析法，其程序为：将样品置于氧气流中燃烧，燃烧后生成的水和二氧化碳分别用吸水剂和碱液吸收，称重后即可分别计算出样品中碳、氢元素的质量分数。

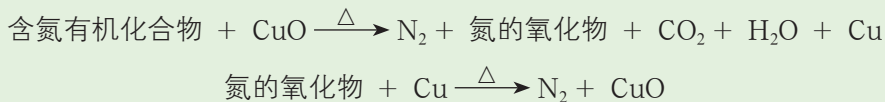
确定了有机化合物的元素组成后，还要测定其相对分子质量。测定有机化合物相对分子质量的方法很多，使用质谱仪进行测定就是常用的一种。



拓展视野

有机化合物元素组成的测定

氮元素质量分数的测定 将样品通入二氧化碳气流中，在氧化铜的作用下生成氮气；反应时可能有一部分氮转变成氮的氧化物，需借助金属铜将它们还原成氮气；然后测定氮气的总体积，计算出氮在有机化合物中的质量分数。



卤素质量分数的测定 将含有卤素的有机化合物与发烟硝酸和固体硝酸银一同放入密闭体系中加热，卤素原子转变为卤素离子并生成卤化银沉淀。

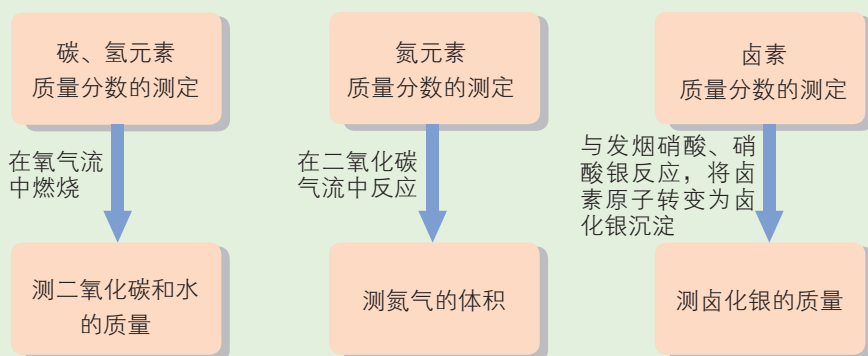


图3-2-2 有机化合物元素组成测定示意图

二、有机化合物结构式的确定



测定有机化合物的结构，关键是确定分子的不饱和度及典型的化学性质，进而确定分子所含有的官能团及其所处的位置。

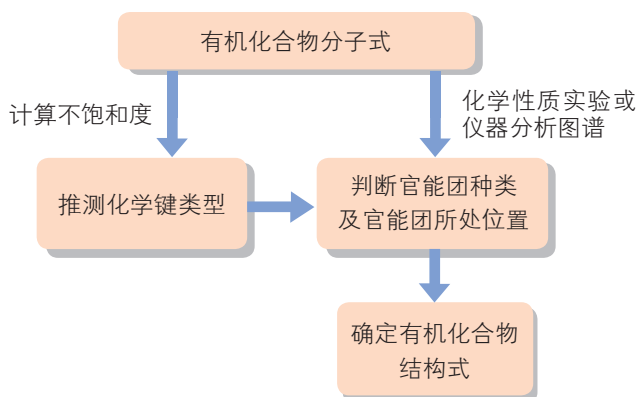


图3-2-3 确定有机化合物结构式流程示意图

1. 有机化合物分子不饱和度的计算

不饱和度可以提供有机化合物分子是否含有不饱和键或环等结构信息。表 3-2-1 列举了几种基团的不饱和度。

表 3-2-1 几种基团的不饱和度

基团	不饱和度	基团	不饱和度
一个碳碳双键	1	一个碳碳三键	2
一个羰基	1	一个苯环	4
一个脂环	1	一个氰基	2

• 方法导引 •

如何计算有机化合物分子的不饱和度

有机化合物分子的不饱和度为：

$$x + 1 - \frac{y}{2}$$

式中： x 为碳原子数， y 为氢原子数。

在计算不饱和度时，若有机化合物分子含有卤素原子，可将其视为氢原子；若含有氧原子，则不予考虑；若含有氮原子，就在氢原子总数中减去氮原子数。例如，分子式为 $C_6H_5NO_2$ 的分子的不饱和度为：

$$6 + 1 - \frac{(5-1)}{2} = 5$$

2. 确定有机化合物的官能团

有机化合物的官能团都有着较为特殊的化学性质，所以可以通过化学反应对其进行鉴别检验，从而推断该有机化合物是否具有此官能团。表 3-2-2 列出的是一些官能团的实验推断方法。

表 3-2-2 一些官能团的实验推断方法

试剂	判断依据	可能的官能团
溴的四氯化碳溶液	橙红色溶液褪色	碳碳双键或碳碳三键
酸性 $KMnO_4$ 溶液	紫色溶液褪色	
$NaOH$ 溶液（加热）、稀硝酸、 $AgNO_3$ 溶液	有沉淀产生	卤素原子
钠	有氢气放出	醇羟基
$FeCl_3$ 溶液	显色	酚羟基
溴水	有白色沉淀产生	
银氨溶液（水浴）	有银镜生成	醛基
新制氢氧化铜悬浊液（加热）	有砖红色沉淀产生	
$NaHCO_3$ 溶液	有二氧化碳气体放出	羧基



活动·探究

学生必做实验

有机化合物中常见官能团的检验

实验1 利用官能团性质鉴别有机化合物

实验室中有四瓶标签模糊的无色溶液，分别是乙醇溶液、乙醛溶液、乙酸溶液和苯酚溶液。你能用化学方法将它们鉴别出来吗？

实验目的

通过官能团检验，鉴别乙醇、乙醛、乙酸、苯酚。

实验用品

待鉴别试剂（乙醇溶液、乙醛溶液、乙酸溶液、苯酚溶液）， FeCl_3 溶液， NaHCO_3 溶液，10% NaOH 溶液，2% CuSO_4 溶液，酸性 KMnO_4 溶液；

pH 试纸，试管，烧杯，胶头滴管，玻璃棒，酒精灯，表面皿，镊子，滤纸，试管夹等。

实验方案设计

1. 分析乙醇、乙醛、乙酸、苯酚四种有机化合物中的官能团，明确含有这些官能团的有机化合物可能具有的性质。

2. 选择用于鉴别四种物质的化学反应。

3. 给样品编号，设计实验操作过程，用实验流程图说明操作方案，完成鉴别。

方法导引

物质鉴别与检验

用于物质鉴别与检验的化学反应一般具有操作简便、现象明显、灵敏度高、专一性强的特点。

进行多种物质鉴别时，可优先利用各物质的独特性质鉴别；没有独特性质时，可利用某种性质对物质分组之后再进一步鉴别。

实验方案实施

实验内容	实验现象	实验结论

实验2 推断有机化合物中的官能团 选做

阿司匹林是一种历史悠久的解热镇痛药，用于治疗感冒、发热、头痛、牙痛、关节痛等，还能抑制血小板聚集。阿司匹林微溶于水，化学式为 $C_9H_8O_4$ ，分子含有苯环，不含其他环状结构。阿司匹林中还有哪些官能团？你能用化学方法推断出来吗？

实验目的

利用化学方法检验阿司匹林中的官能团。

实验用品

阿司匹林药片，酸性 $KMnO_4$ 溶液， $FeCl_3$ 溶液， $NaHCO_3$ 溶液，稀硫酸，10% $NaOH$ 溶液，2% $CuSO_4$ 溶液，铜丝；

pH 试纸，试管，烧杯，胶头滴管，酒精灯，研钵，镊子，玻璃棒，表面皿，滤纸，三脚架，石棉网，试管夹等。

市售阿司匹林药片常含有硬脂酸镁等难溶物质，实验时可以用研钵将药片研成粉末，加少量水溶解，每次取少量清液作为检验样品。

实验方案设计及实施

1. 列出阿司匹林分子中连接在苯环上的官能团组合的所有可能情况。

2. 选择易于检验的官能团，设计实验方法和顺序检验官能团的种类。

欲检验的官能团	检验方法	实验现象	实验结论

3. 根据上述检验结果，判断还需要进一步检验的官能团种类，设计实验方案并完成检验。

欲检验的官能团	检验方法	实验现象	实验结论

实验结论

综合上述实验结果推断，阿司匹林中的官能团是_____。

思考

1. 请写出你在实验1中使用的物质鉴别方案所涉及的化学反应的化学方程式。了解其他同学的鉴别方案，分析每种方案的优势或不足。

2. 在实验过程中你遇到异常现象了吗？如遇到过，请对异常现象作出合理的分析和解释。

3. 你认为检验有机化合物中的官能团时，需要考虑哪些问题？



实际上，用传统的化学方法来确定有机化合物结构的工作有时是相当复杂的，吗啡结构的测定就是典型的实例之一。1805年人们就从鸦片中提取出纯净的吗啡，但是吗啡的分子结构直到1952年才确定下来，前后大约用了150年的时间！

随着科学技术的发展，现代物理测试方法和仪器分析法的应用，使近代有机化合物结构的测定工作大为改观，人们可以通过红外光谱（IR）及核磁共振（NMR）等方法快速准确地确定有机化合物的分子结构。

化学与技术

有机化合物结构测定方法的发展

有机化合物结构测定方法的发展对有机化学的发展起了非常重要的作用。例如，19世纪上半叶创建的有机元素定量分析方法，使有机化学正式成为一门新的学科；20世纪初创立的有机化合物微量分析方法，使对一些含量极微的天然有机化合物的研究成为可能；20世纪50年代创建的纸上色谱和气相色谱等方法，为分析氨基酸和蛋白质结构提供了有力的工具。另外，波谱方法也在化合物的结构测定方面非常重要。常用的四大谱中，紫外和可见光谱建立于20世纪30年代，红外光谱建立于20世纪40年代，它们为化学家提供了识别有机化合物生色团和官能团的有效方法；质谱建立于20世纪50年代，它可给出有机化合物的相对分子质量，并且通过裂解方式提供分子的结构信息；核磁共振发展于20世纪60年代，它有助于确定有机化合物分子的骨架结构。但是，这四种测定方法能提供的结构信息仍然有限，利用它们难以测定有机化合物分子的空间结构。产生于20世纪初的X射线衍射法则能够弥补上述不足，目前利用该方法甚至能够测定出一些结构非常复杂的生物大分子的空间结构。波谱技术及X射线衍射技术在不断创新发展，由于其用样量少、快速、方便，结构信息丰富，目前已成为有机化合物结构测定中常用的重要手段。

案例：某种医用胶的结构测定

在《探秘神奇的医用胶》微项目学习中，我们了解了 α -氰基丙烯酸酯类医用胶的性能及结构特点，并尝试对其结构进行改良。下面，我们将探讨如何测定这类医用胶的分子结构。



图3-2-4 医用胶

确定分子式

1. 测定实验式。

燃烧 30.6 g 某种医用胶样品，实验测得生成 70.4 g 二氧化碳、19.8 g 水、2.24 L 氮气（已换算为标准状况），请通过计算确定其实验式。

2. 确定分子式。

由质谱分析法测定出该样品的相对分子质量为 153.0，请确定其分子式。

方法导引

由相对分子质量确定分子式

某仅含碳、氢、氧三元素的有机化合物，若 $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 1 : 2 : 1$ ，则其实验式为 CH_2O ，式量为 30。

进一步测出有机化合物的相对分子质量后，就可以根据其相对分子质量对实验式式量的倍数来确定分子式。若上例中样品的相对分子质量为 60，是 CH_2O 式量（30）的 2 倍，则该有机化合物的分子式就是 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

化学与技术

质谱法测定有机化合物的相对分子质量

待测化合物分子吸收能量生成分子离子，分子离子具有较高能量，会按化合物自身特有的规律分裂，生成一系列确定组成的碎片离子，将所有不同质量的离子和各离子的多少按质荷比记录下来，就得到一张质谱图。质谱图记录了有机化合物分子裂解碎片形成的带正电荷的各种离子的质量大小。一般最大的离子质量就是有机化合物的相对分子质量。使用高分辨率质谱仪，用几微克的样品就可以准确地测出有机化合物的相对分子质量。

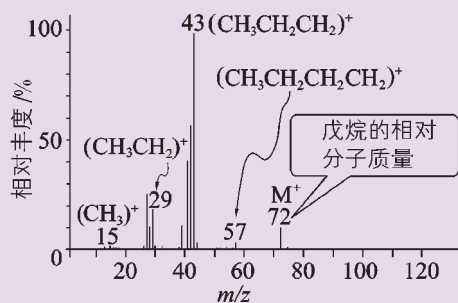


图3-2-5 戊烷的质谱图

推导结构式

1. 计算该样品分子的不饱和度，推测分子中是否有苯环、碳碳双键、碳碳三键或碳氧双键。

2. 用化学方法推断样品分子中的官能团。

利用该医用胶样品分别做如下实验：① 加入溴的四氯化碳溶液，橙红色溶液褪色；



② 加入 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液、硫酸及 KOH 的甲醇溶液，无明显变化；③ 加入 NaOH 溶液并加热，有氨气放出。请依据上述实验现象推测该样品分子可能含有哪些官能团。

资料在线

硝基和氰基的检验

$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液、硫酸及 KOH 的甲醇溶液可检验硝基 ($-\text{NO}_2$) 的存在，判断依据是 Fe^{2+} 被氧化为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ，混合液呈现红棕色。

加入强碱水溶液并加热可检验氰基 ($-\text{CN}$) 的存在，判断依据为有氨气放出。

3. 波谱分析。

(1) 测得医用胶样品的红外光谱图如下：

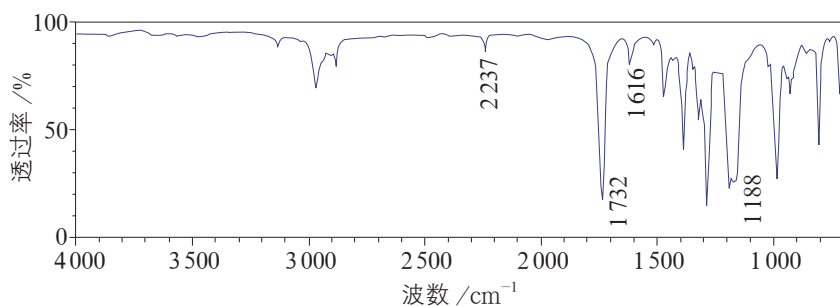
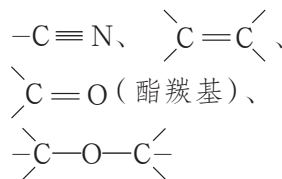


图3-2-6 医用胶样品的红外光谱图

该有机化合物分子中存在：



(2) 测得医用胶样品的核磁共振氢谱图如下：

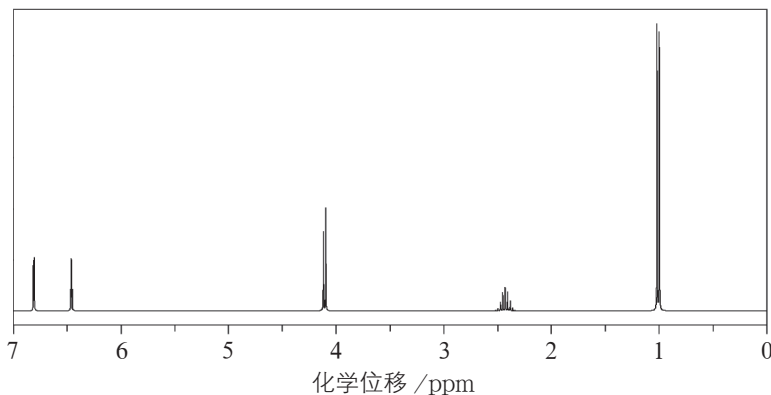


图3-2-7 医用胶样品的核磁共振氢谱图

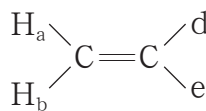
样品的核磁共振氢谱图和核磁共振碳谱图提示：该有机

化合物分子含有 $\text{CH}_2=\overset{|}{\text{C}}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 等基团。

据此可以推测出样品分子的官能团在碳链上的位置。

① 该有机化合物分子含有五种不同化学环境的 H 原子，其个数比为 1 : 1 : 2 : 1 : 6。

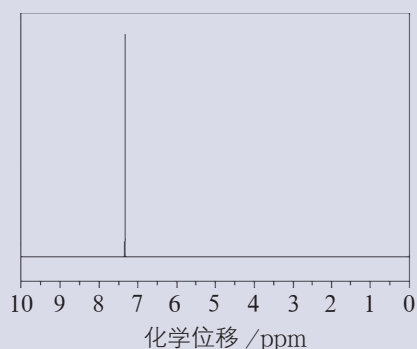
② 下面分子结构中 d、e 代表除氢原子以外的不同原子或基团。 H_a 与 H_b 两个氢原子在该分子的核磁共振氢谱图中会显示出两组峰，其峰面积之比为 1 : 1。



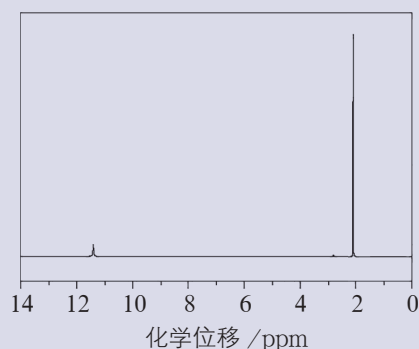
4. 综上所述, 该样品分子的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}\equiv\text{N})-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ 。

资料在线

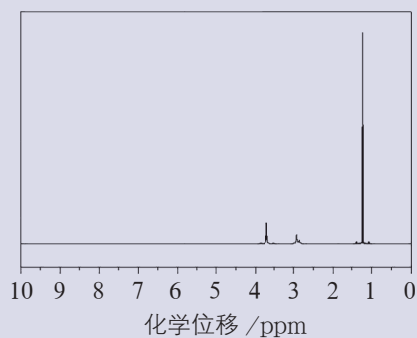
苯等有机化合物的核磁共振氢谱图



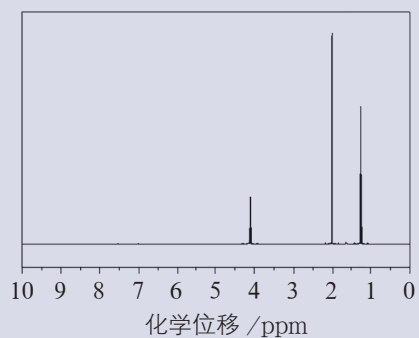
苯



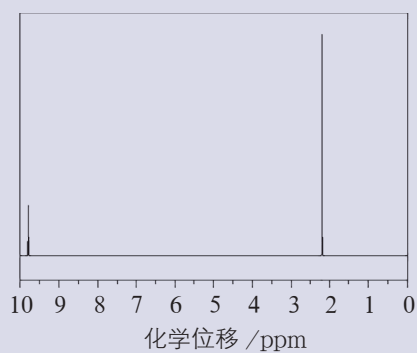
乙酸



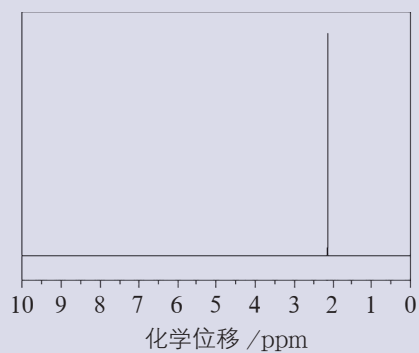
乙醇



乙酸乙酯



乙醛



丙酮

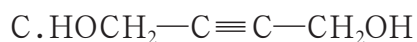
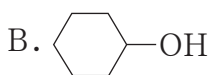
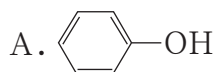
有机化合物的结构测定不仅应用于有机合成中, 也广泛应用于分子生物学、天然产物化学、医药学以及石油化工、环境科学、材料科学和国防科学等领域。为了满足这些领域的需求, 化学工作者正在不断改进结构测定所需要的手段和方法。



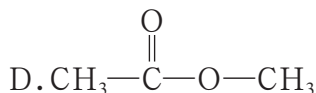
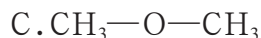
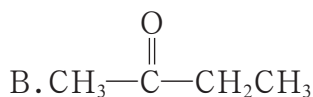
练习与活动

学习·理解

1. 下列有机化合物分子中，不饱和度为2的是（ ）。



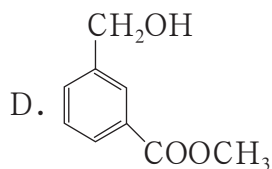
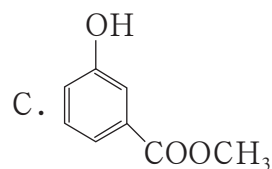
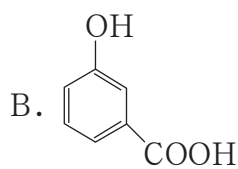
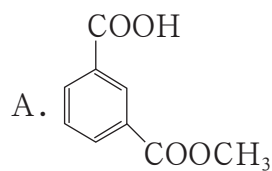
2. 下列有机化合物分子中，在核磁共振氢谱图中能显示三组信号峰的是（ ）。



3. 某芳香族有机化合物的分子式为 $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$ ，它的分子（除苯环外不含其他环）中不可能有（ ）。

A. 两个羟基 B. 一个醛基 C. 两个醛基 D. 一个羧基

4. 将一定量的有机化合物 A 溶于烧碱溶液中，滴入酚酞溶液呈红色，煮沸 5 分钟后溶液红色变浅，再向其中加入盐酸，溶液显酸性，并析出白色晶体；取少量上述晶体放到 FeCl_3 溶液中，溶液呈紫色。有机化合物 A 可能是（ ）。



5. 选用合适的方法鉴别下列各组物质。

(1) 乙醇与乙醛

(2) 乙醇与乙酸

(3) 乙醛与乙酸

(4) 乙烷与乙炔

(5) 苯与甲苯

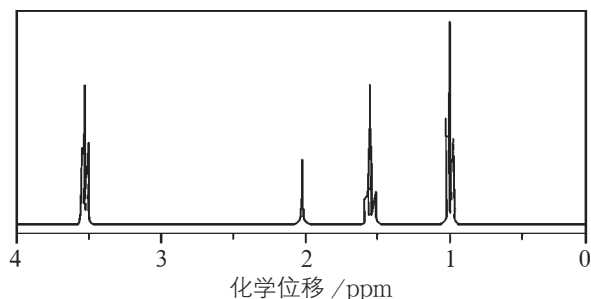
(6) 乙酸与乙酸乙酯

(7) 苯甲醇水溶液与苯酚水溶液

(8) 葡萄糖溶液与蔗糖溶液

应用·实践

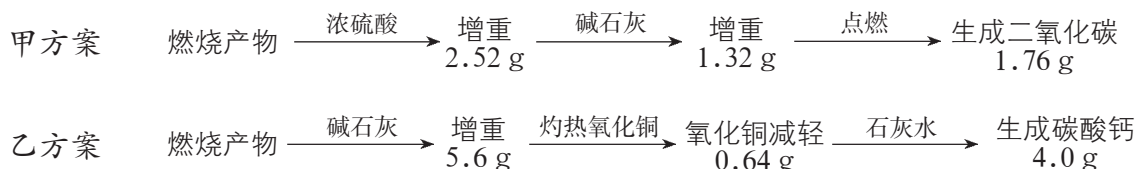
6. 用波谱方法测定某有机化合物的结构, 质谱图表明其相对分子质量为 60; 红外光谱图上发现有 C—H 键、O—H 键、C—O 键的振动吸收; 核磁共振氢谱图如图所示(峰面积之比为 2:1:2:3)。



第6题图

- (1) 该有机化合物分子中共有 _____ 种不同化学环境的氢原子。
- (2) 该有机化合物属于哪一类物质?
- (3) 该有机化合物的分子式为 _____, 结构简式为 _____。
- (4) 写出该有机化合物所有同分异构体的结构简式: _____。

7. 为测定一种烃 A 的分子式, 取一定量的 A 置于密闭容器中燃烧, 定性实验表明燃烧产物是二氧化碳、一氧化碳和水蒸气。学生甲、乙分别设计了如下两个方案, 皆认为根据自己的方案能求出 A 的实验式。他们测得的有关数据如下(图中的箭头表示气体的流向, 实验前系统内的空气已排除):



请完成下列各题。

- (1) 根据甲、乙两种方案, 你认为能否求出 A 的实验式?
- (2) 请根据你选出的方案, 通过计算确定 A 的实验式。
- (3) 若要确定 A 的分子式, 是否还需要测定其他数据? 如果需要, 应该测定哪些数据?

8. 现有某有机化合物样品, 对其进行如下操作:

- (1) 充分燃烧 6.51 g 该样品, 得到 20.47 g 二氧化碳和 8.36 g 水。
- (2) 质谱分析得该物质的相对分子质量为 84, 该有机化合物的分子式为 _____。
- (3) 向该有机化合物中加入少量溴的四氯化碳溶液, 溶液褪色, 用酸性 KMnO_4 溶液氧化该物质只能得到丙酸, 该有机化合物的结构简式为 _____。

第 3 节 合成高分子化合物

联想·质疑

合成高分子化合物已经广泛应用于人们的日常生活。例如，合成橡胶制成的汽车轮胎极大地改善了车胎的性能，合成高分子材料制成的涂料和隔音、隔热材料使得居室更加美观实用，合成纤维制成的服装改善了人们“穿”的质量。



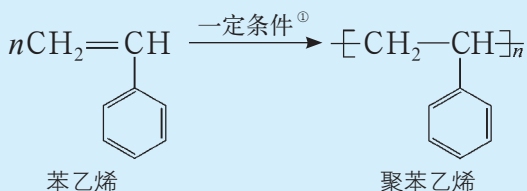
高分子化合物具有什么性质？高分子化合物是怎样合成出来的？

图3-3-1 由高分子材料制成的降落伞

20 世纪初，第一种人工合成的高分子化合物——酚醛树脂的生产实现了工业化，满足了电器工业发展对绝缘材料的需求。此后，高分子材料工业蓬勃发展起来，以煤、石油和农副产品为原料制得的塑料、合成橡胶、合成纤维等常见的高分子材料以及新型功能高分子材料等不断产生。它们具有许多优于天然材料的性能，在国民经济的各个领域发挥着越来越重要的作用。

一、高分子化合物概述

高分子化合物 (macromolecule 或 polymer) 一般是指由成千上万个原子以共价键连接形成的、相对分子质量很大 ($10^4 \sim 10^6$ 甚至更大) 的化合物 (简称高分子)，又称大分子化合物 (简称大分子)。高分子多是由小分子通过聚合反应而生成的，因此，也称为高聚物，常称为聚合物。能用来合成高分子化合物的小分子化合物称为单体 (monomer)。高分子化合物可由单体通过聚合反应制得。例如，制备聚苯乙烯的反应为：



其中，苯乙烯为单体，聚苯乙烯为聚合物。

图3-3-2 由聚苯乙烯制成的灯罩

① 聚合反应的发生通常需要一定的引发剂或催化剂。

从结构上看，聚苯乙烯 $\text{[-CH}_2\text{-CH-]}_n$ 是由相同的结构单元 $\text{-CH}_2\text{-CH-}$ 重复连接而

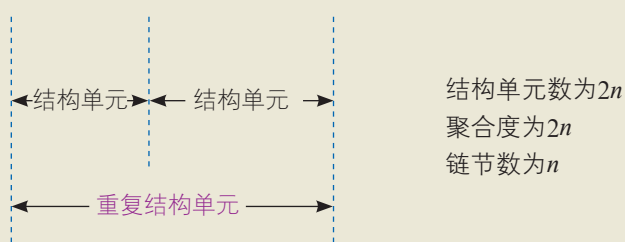
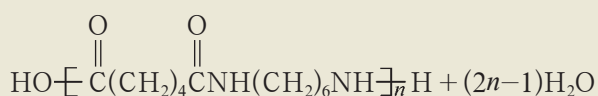
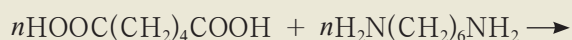


成的。这种化学组成和结构均可以重复的最小单位称为重复结构单元，又称链节（chain element）。重复结构单元数 n 又称链节数。

知识支持

结构单元与聚合度

在分子化合物的分子链中，与单体相对应的最小结构单位称为结构单元。在一个分子化合物中，结构单元的总数表示形成该分子化合物时反应掉的单体数，称为聚合度。由一种单体聚合后形成的分子化合物中，结构单元数 = 聚合度 = 链节数；由两种或两种以上的单体聚合后形成的分子化合物中，结构单元数 = 聚合度 \neq 链节数。



高分子化合物种类繁多，在学习或研究高分子化合物时需要对其进行分类，比较常见的是图 3-3-3 所示的四种分类。

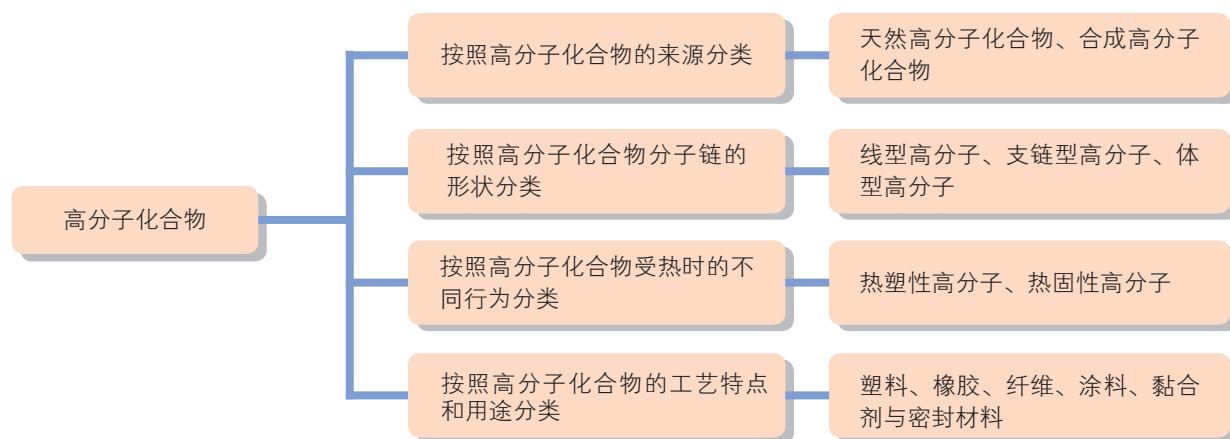


图3-3-3 高分子化合物分类示意图

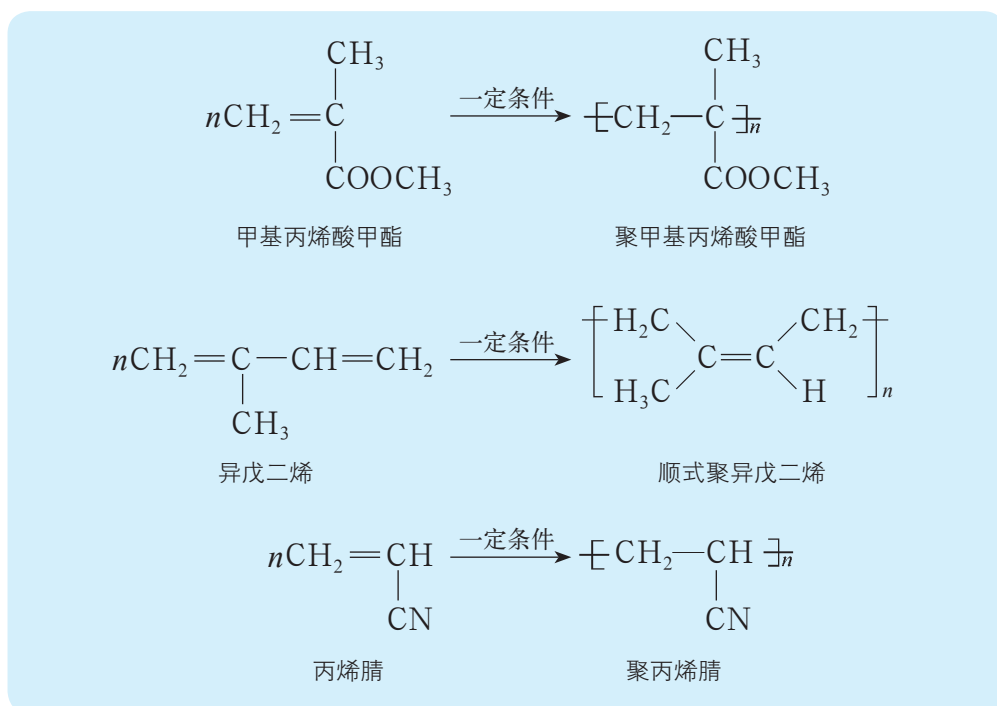


二、高分子化合物的合成——聚合反应

由小分子物质合成高分子化合物的化学反应称为**聚合反应** (polymerization)。聚合反应通常分为**加成聚合反应**和**缩合聚合反应**。

1. 加成聚合反应

加成聚合反应 (addition polymerization) 是指单体通过加成的方式生成高分子化合物的聚合反应, 简称**加聚反应**。在加聚反应的过程中, 没有小分子化合物产生。常见的塑料如**聚甲基丙烯酸甲酯** (有机玻璃)、橡胶如**顺式聚异戊二烯** (合成天然橡胶)、纤维如**聚丙烯腈** (腈纶), 都是由加聚反应制得的。



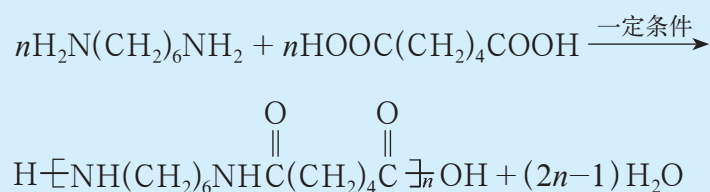
资料在线

施陶丁格与高分子科学

施陶丁格 (H. Staudinger) 是德国著名化学家, 也是高分子科学的创始人。1920年, 他发表了具有划时代意义的《论聚合》, 提出“无论天然或合成的聚合物, 其形态和特性都可以由具有共价键连接的链式高分子结构来解释”的观点, 从而把“大分子”这个概念引进科学领域。该观点一经提出, 立即与当时占主流的“胶体理论”的信奉者产生了一场激烈的学术争论。“胶体理论”认为纤维素是葡萄糖的缩合体, 但后来越来越多的实验数据都证实了“大分子”概念的正确性。1953年, 施陶丁格因发现“链状大分子物质”而走上了诺贝尔化学奖的领奖台。

2. 缩合聚合反应

缩合聚合反应 (condensation polymerization) 是指由单体通过分子间的相互缩合而生成高分子化合物的聚合反应, 简称缩聚反应。在缩聚反应过程中, 伴随有小分子化合物 (如水) 的产生。例如, 合成聚酰胺-66 (尼龙-66) 纤维就是由己二酸与己二胺经多步脱水缩合制得的, 所发生的反应为:



三、高分子化学反应

有高分子化合物参与的化学反应称为高分子化学反应。利用高分子化学反应, 可将已有的天然或合成高分子转变为新的高分子。按照反应过程中聚合度的变化情况, 高分子化学反应可分为聚合度变大、变小和不变的反应。反应的目的一般是为高分子带来某种特定的功能或性质, 或者是得到一种全新的高分子化合物。

例如, 将聚丁二烯橡胶溶解在苯乙烯中, 并引发苯乙烯聚合, 就可以将聚苯乙烯的分子链“接枝”到聚丁二烯的分子链上, 实现了高分子聚合度的变大, 得到具有高抗冲击性能的聚苯乙烯, 这种材料主要用作家电外壳、汽车和医疗器械的零部件等。

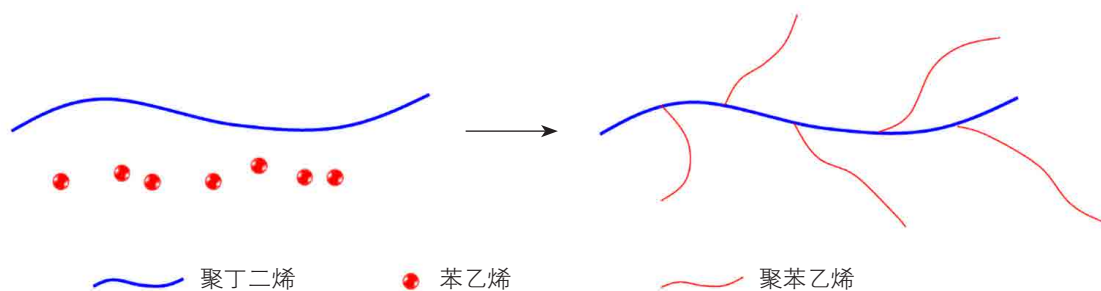


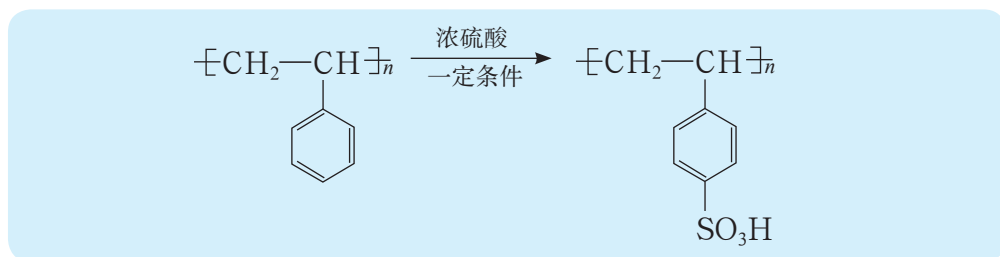
图3-3-4 合成高抗冲聚苯乙烯示意图

高分子化合物可以在力、热、光、化学物质、水或微生物等作用下降解, 发生聚合度变小的反应。例如, 废旧有机玻璃在 270 °C 时可以完全降解为单体, 实现了废旧塑料的再利用; 淀粉和纤维素在酶的作用下水解为葡萄糖, 为生命活动提供了能量; 高分子材料在使用过程中老化的主要原因之一通常是高分子链发生了降解。

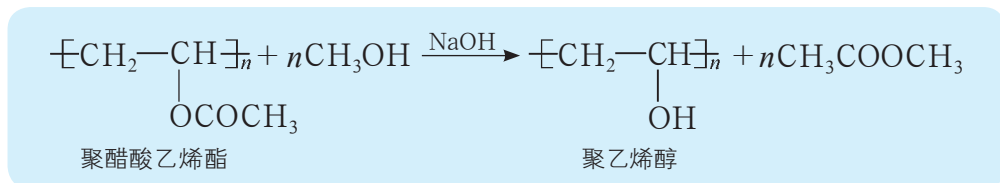
聚苯乙烯的苯环上可以发生磺化反应, 磺化程度较高时甚至可以使原本难溶于水的聚



苯乙烯变得极易溶于水。这一过程只是高分子链上某些原子或原子团的化学变化，高分子链的聚合度并没有发生变化。



又如，聚醋酸乙烯酯可用作白乳胶、塑料薄膜和涂料等，是一种难溶于水的高分子化合物，它与甲醇在一定条件下反应，可以得到一种新的高分子化合物聚乙烯醇，酯基转变为羟基的结果使聚乙烯醇在水中的溶解性很好，其水溶液可用作医用滴眼液，聚乙烯醇与甲醛反应还可用于生产合成纤维维纶（聚乙烯醇缩甲醛）。



像聚乙烯醇这类高分子化合物，虽然不能利用不稳定的乙烯醇单体通过聚合反应得到，却可以通过高分子化学反应来合成，因此高分子化学反应为高分子化合物的合成提供了聚合反应之外的一种新思路。

四、合成高分子材料



活动·探究

在塑料制品出厂时，厂家会在产品上面印上标识。表3-3-1中列出了常见塑料制品的标识。

表3-3-1 塑料制品的标识

塑料名称	聚对苯二甲酸乙二(醇)酯	高密度聚乙烯	聚氯乙烯	低密度聚乙烯	聚丙烯	聚苯乙烯	其他塑料
英文简称	PET	HDPE	PVC	LDPE	PP	PS	Others
塑料标识代码	1	2	3	4	5	6	7

请寻找五种塑料制品，查看上面的标识，思考并与同学们讨论下列问题。

1. 这些塑料的单体是什么？
2. 请举例说明不同成分的塑料的用途有什么不同。

生活中的各种塑料制品大都是由合成高分子材料加工制得的。合成高分子材料 (synthetic polymer material) 是以合成高分子化合物为基本原料, 加入适当助剂, 经过一定加工过程制成的材料。这里的助剂, 通常指填料、增塑剂、颜料、发泡剂等。

1. 常见的合成高分子材料

通过化学必修课程的学习, 你已经知道塑料、合成橡胶、合成纤维称为三大合成材料。

三大合成材料的主要成分是树脂。树脂是一种俗称, 凡人工合成的、未经加工处理的任何聚合物都称为树脂。塑料通常是由树脂及各种助剂组成的。塑料中, 树脂的质量占塑料总质量的 40% 以上; 有些塑料如有机玻璃、聚乙烯、聚苯乙烯等基本是由树脂组成的。

塑料的性能不仅取决于树脂本身, 助剂有时也会起较大的作用。填料可降低成本, 增强塑料的机械性能、耐热性和绝缘性; 常用的填料有石棉、木粉、玻璃纤维等。增塑剂能改善塑料的柔软性, 使塑料易于加工成型; 常用的增塑剂有邻苯二甲酸二丁酯及邻苯二甲酸二辛酯等。稳定剂的作用是防止塑料在加工和使用过程中因热、光等外界因素影响而发生性能变坏; 常用的稳定剂有硬脂酸铅等。脱模剂的作用是防止塑料制品在成型过程中粘在金属设备或模具上; 常用的脱模剂是硬脂酸及其盐类。在塑料中加入发泡剂偶氮二异丁腈及碳酸铵等, 可以制得具有无数微孔的泡沫塑料。

涂料、黏合剂与密封材料等也是生活中常见的合成高分子材料。

涂料是一种涂布于物体表面后能结成坚韧保护膜的物质, 它常涂在家具、道路指示牌以及船舶的表面, 起美化和保护内部物体的作用。涂料中最主要的成分是成膜物质, 成膜物质一般是天然树脂或合成树脂。可用作成膜物质的合成高分子化合物主要有酚醛树脂、聚醋酸乙烯酯树脂、聚丙烯酸酯树脂、聚酯树脂等。例如, 聚(甲基)丙烯酸酯树脂就是一种重要的成膜材料, 其高分子链的饱和结构赋予了涂料优异的耐候性能, 任凭风吹日晒, 它都可以保有较好的光泽、防水性能和抗老化性能, 多用于外墙涂料。

长期以来, 糨糊被用作纸制品的黏合剂。随着高分子材料的开发, 目前使用的黏合剂是以各种树脂如酚醛树脂、脲醛树脂等为主要成分制成的。502 瞬间强力胶是日常生活中常用的一种黏合剂, 它是由 α -氰基丙烯酸酯类有机化合物

$$\text{CH}_2=\underset{\text{CN}}{\text{C}}-\text{COOR}$$

和其他助剂配制而成的。这类有机化合物在微量水的引发下, 可以快速发生聚合反应, 在两层物体间形成聚合物, 对金属、陶瓷、塑料等均有较好的黏合效果。



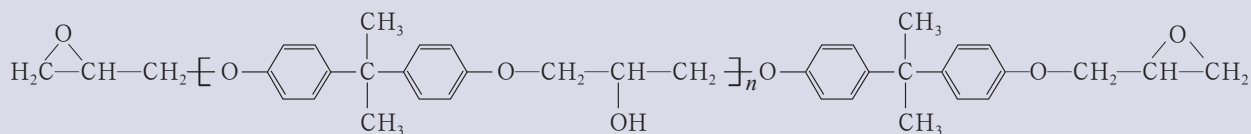
图3-3-5 有机玻璃制作的音箱



万能胶——环氧树脂黏合剂

环氧树脂黏合剂因分子链的刚性和含有极性的环氧基团，而具有黏合强度高、收缩率低、化学性质稳定等优点，对金属、陶瓷、塑料及木材等均具有较好的黏结力，具有“万能胶”的美誉。

这种黏合剂可由双酚 A ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$) 与环氧氯丙烷 ($\text{H}_2\text{C}-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2\text{Cl}$) 在碱性条件下制得，结构简式为：



环氧树脂黏合剂分为热固化黏合剂和室温固化黏合剂两种。热固化黏合剂需要在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 以上，同时加入含有羧基或羟基的物质来发挥黏合作用。室温固化黏合剂利用环氧基团与胺类物质（交联剂）在室温下快速反应达到交联固化的目的，保存时需要将黏合剂与交联剂分开，使用时按一定比例混合即可，这就是生活中常用的 AB 胶。

2. 功能高分子材料

功能高分子（functional polymer）是指除了具有一般高分子的力学性能外，还具有特殊物理、化学或生物等功能的高分子。一般在高分子链的主链、侧链或交联网络的内部或表面含有某种功能性基团。

功能高分子的制备方法一般有两种：一种是将功能性基团通过某种反应或作用连接到已有的高分子中，另一种是将含有功能性基团的单体进行聚合。

目前，常用功能高分子材料的分类如图 3-3-6 所示。

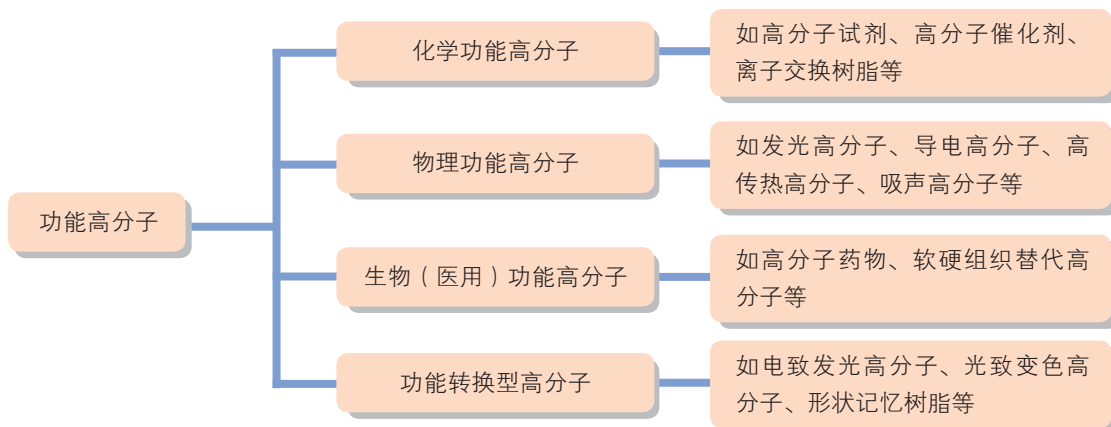


图3-3-6 功能高分子材料分类示意图

离子交换树脂 离子交换树脂是高分子发展史上第一个功能高分子产品，它的生产和使用始于20世纪30年代，主要用于高纯水、软水的制备及工业废水的处理。20世纪60年代以来，离子交换树脂的催化功能也被广泛用于有机合成。梅里菲尔德因发明以离子交换树脂为载体进行的多肽固相合成方法，获得了1984年的诺贝尔化学奖。

离子交换树脂是通过普通高分子化合物的化学反应制得的，最常用的树脂母体是苯乙烯与二乙烯基苯的交联聚合物。向聚合物中引入磺酸基(-SO₃H)、羧基(-COOH)等基团，得到酸性的阳离子交换树脂，可与溶液中的阳离子进行交换反应。例如：



如果向聚合物中引入氨基(-NH₂)等基团，则得到碱性的阴离子交换树脂，可与溶液中的酸根离子进行交换。

医用高分子 医用高分子材料可用于制作医疗部件或装置，也可用于诊断治疗或代替人体的组织和器官。医用高分子材料按照性能分为生物可降解型和非降解型两类。

生物可降解型的医用高分子材料有可吸收缝合线、黏合剂、缓释药物等，当它们降解成小分子后可被生物体吸收或通过代谢而排出体外。例如，聚乳酸 $\text{H}-\left[\text{O}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\right]_n-\text{OH}$

就是一种可降解的医用高分子材料，它对人体有高度安全性并可被组织吸收，主要用作一次性输液工具、免拆型手术缝合线、人造皮肤支架等。平均相对分子质量很大的聚乳酸有着优异的力学性能，已用来替代不锈钢作为骨钉、骨板而被大量使用，其被人体吸收代谢的特性可使患者免受二次开刀之苦。

生物非降解型的医用高分子材料可用于制作人造血管、人造心脏、隐形眼镜等，它们与生物体接触后具有长期稳定性。用于临床研究的这类材料主要有硅橡胶、聚(甲基)丙烯酸甲酯、聚氨酯、聚四氟乙烯等。

目前，高分子化合物的功能化研究已经成为化学家设计、合成有机化合物时需要考虑的重要问题。从人类生产、生活的具体需求出发，研究高分子化合物结构与其性质和功能之间的关系对于功能高分子的设计、合成具有重要的指导意义，而这种关系的研究越来越多地需要物理、化学、生物和医学等多个学科的交叉与融合。年轻的高分子科学正在迅速改变着世界的面貌，为我们的美好生活带来了无限可能。



图3-3-7 以聚氨酯为主要材料的医用矫形绷带



拓展视野

高分子导体与半导体

1977年，科学家发现掺杂了碘的聚乙炔可以变成导体，这种导体具有优良的光学和电学性能，可以代替金属制品进行电磁波的屏蔽。这种传统意义上的绝缘体竟然表现出导体的许多光、电、磁等特性，意味着一种新的功能高分子——导电高分子诞生了。这一发现获得了2000年的诺贝尔化学奖。导电高分子材料的研究历史不长，但它作为新一代电子材料，已经在电磁屏蔽、塑料芯片、显示设备、人造肌肉等方面获得了广泛的应用。

高分子半导体材料主要用于聚合物电致发光二极管(PLED)中，电致发光是指通过某种材料将电能直接转化为光能的过程，具有柔性、可湿法加工是PLED最大的特点。1992年，黑格教授的研究小组发明了用塑料作为基底的柔性显示器件，将电致发光器件最迷人的一面展示给了世界。

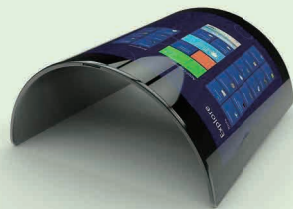


图3-3-8 导电高分子材料为基底的柔性显示器

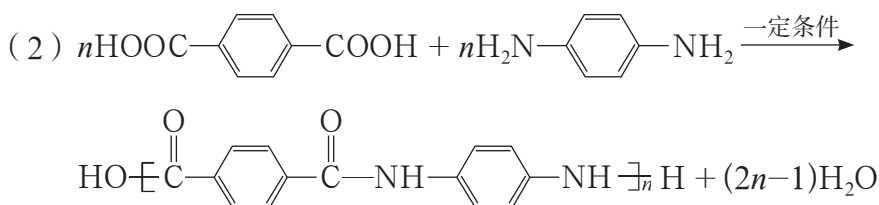
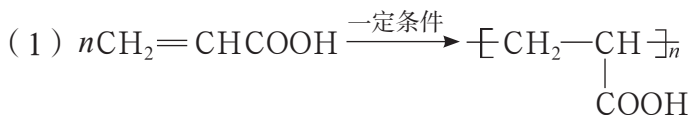
练习与活动

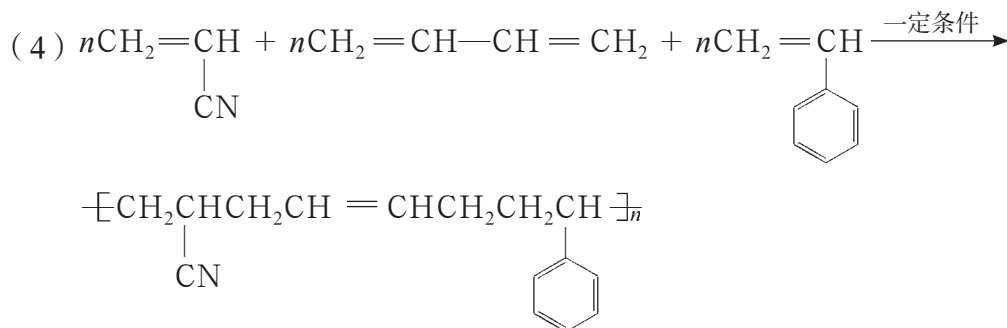
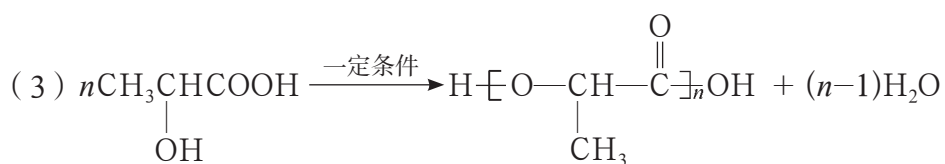
学习·理解

- 下列对合成材料的认识中，不正确的是()。
 - 高分子化合物又称聚合物或高聚物，大多由小分子通过聚合反应制得
 - $$\text{H} \left[\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n \text{OH}$$
 的单体是

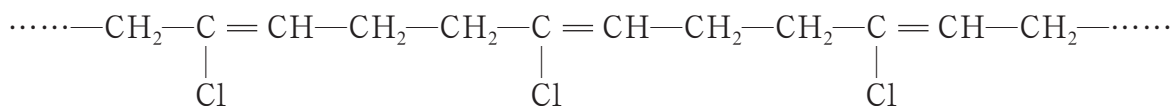
$$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$$
 与

$$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$$
 - 聚乙烯是由乙烯发生加聚反应生成的纯净物
 - 高分子化合物按照来源可分为天然高分子和合成高分子
- 观察下列聚合反应，请判断哪些属于加聚反应、哪些属于缩聚反应。





3. 氯丁橡胶的化学结构可表示为：



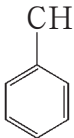
其链节为 _____，单体为 _____；该高分子化合物是通过 _____
(填“加聚”或“缩聚”)反应制得的。

4. 请将下表填写完整。

高分子化合物	结构简式	单体	聚合反应的化学方程式
			$n \text{CH}_2 = \text{CHCl} \xrightarrow{\text{一定条件}} \left[\text{CH}_2 - \underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$
聚苯乙烯			
聚乳酸		$\text{CH}_3 \underset{\text{OH}}{\text{CH}} \text{COOH}$	
聚酰胺-6 (尼龙-6)	$\text{H} \left[\text{NH}(\text{CH}_2)_5 \overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n \text{OH}$		
聚对苯二甲酸 乙二(醇)酯 (涤纶)		$\text{HOOC} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{COOH}$ $\text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$	



应用·实践

5. 苯乙烯 () 和丙烯腈 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$) 在一定条件下可以发生聚合反应生成一种高分子化合物 ($[-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-]_n$)。在该高分子化合物中, 苯乙烯和丙烯腈形成的结构单元相互交替排列。请写出此聚合反应的化学方程式, 并说明此聚合反应是加聚反应还是缩聚反应。

6. $\cdots\cdots-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}_6\text{H}_3}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{N}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{C}_6\text{H}_3}-\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{N}}-\cdots\cdots$ 是一种具有较好耐热性、耐水性和高频电绝缘性的高分子化合物(树脂), 它是由三种单体在一定条件下聚合而成的(同时还生成水)。这三种单体分别是 _____、_____ 和 _____ (写结构简式), 它们的物质的量之比为 _____ (按以上回答单体的顺序写比例式)。

改进手机电池中的离子导体材料

——有机合成在新型材料研发中的应用

项目学习目标

- 通过设计手机新型电池中的离子导体材料，将研究材料性能问题转化为研究有机化合物的性质问题，聚焦有机化合物的功能基团，设计高分子化合物的分子结构，建立从化学视角分析、解决材料问题的思路和方法。
- 合理应用逆推法和正推法设计有机材料的合成路线，并通过合成路线的选择和评价活动，体会官能团保护、“绿色化学”等思想。

锂离子电池因其工作电压高、体积小、质量轻、能量高、无污染、循环寿命长等优点，成为目前市场上手机电池的首选。虽然拥有众多优点，但传统锂离子电池中所用的离子导体多为液态，易发生泄露、爆炸等危险，安全性低。因此，研究人员不断尝试对电池中的离子导体材料进行优化和改进。

在本项目活动中，你将对手机电池中新型材料的研发进行探究。

项目活动 1 设计手机新型电池中离子导体材料的结构

某种锂离子电池的工作原理如图 3-4-1 所示。

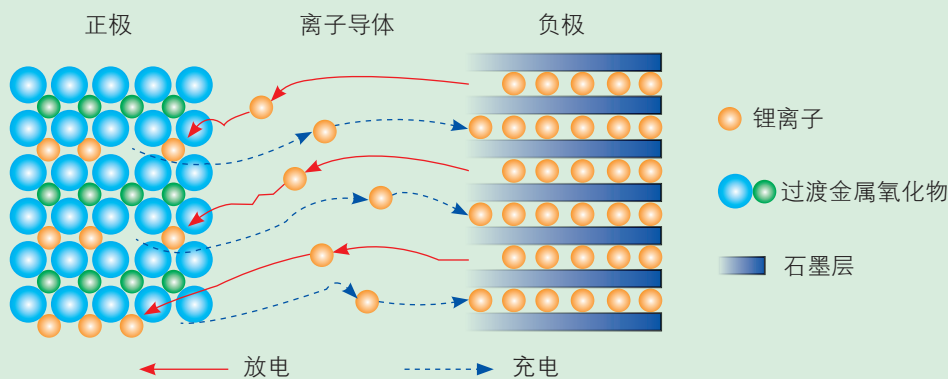


图3-4-1 某种锂离子电池的工作原理示意图

该电池的负极材料为石墨，正极材料为过渡金属氧化物，离子导体由锂盐掺杂在液态的有机溶剂中形成。电池在放电时，外电路中电子从负极移动到正极，内电路中锂离子通过有机溶剂的传导从负极移动到正极，形成闭合回路；充电时，内电路中锂离子同样通过有机溶剂的传导从正极移动到负极。



如果你是一名电池设计师，请尝试思考、解决下列问题。

1. 为使锂离子电池正常工作，同时避免有机溶剂为液态时所带来的安全隐患，理想的离子导体材料中的有机溶剂应该具备哪些基本性能？

2. 小组合作，结合“资料卡片”提供的信息，讨论满足上述性能要求的有机溶剂的结构特点，写出相应的有机化合物的结构简式，并交流讨论。

方法导引

在解决设计分子、改进材料性能的实际问题过程中，首先要依据产品需求充分分析材料性能，进而依据材料性能寻找关键结构单元，最终完成分子的结构设计。

资料卡片

资料 1

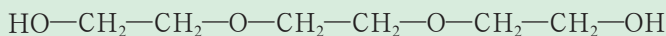
传统锂离子电池中一般使用 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 等锂盐作为电解质，其在酯类溶剂中有较好的溶解性。依据溶解性的要求，通常使用碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸丁烯酯 (BC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 中的一种或几种含酯基的混合物作为有机溶剂。

资料 2

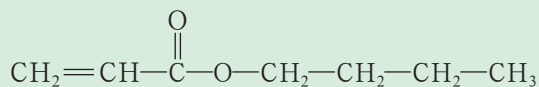
醚键的化学和电化学性质稳定，它能够通过醚氧原子与锂离子之间不断地结合、分离而实现离子传导。例如，分子中有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 等醚键结构单元的有机化合物，对锂盐均能起到良好的离子导体的作用。

在设计离子导体中有机溶剂的结构时，应考虑作为溶剂需同时具备溶解并传导锂离子两种性能。分析“资料卡片”的信息可知，酯基的存在能够很好地提高有机溶剂对锂盐的溶解性，醚键的存在对锂离子传导具有很好的效果。这两种结构特征成功地解决了有机溶剂对锂盐的溶解和锂离子传导这两个问题。此外，还应考虑安全性问题。有机溶剂应该性能稳定且为固态，具有交联结构的高分子是能够满足这一要求的理想材料。因此，新型的有机溶剂应该是一种结构单元中有酯基、醚键的高分子。

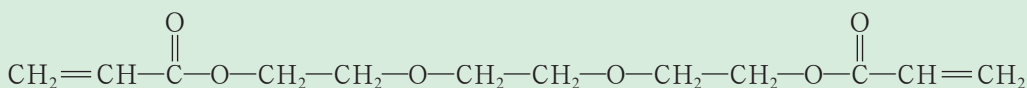
依据这样的思路，我国科学家提出以二缩三乙二醇二丙烯酸酯与丙烯酸丁酯的共聚物做有机溶剂基体，通过与锂盐复合可以形成良好的聚合物离子导体材料，将固态新型聚合物锂离子电池的发展向前推进了一步。



二缩三乙二醇



丙烯酸丁酯



二缩三乙二醇二丙烯酸酯

项目活动2 合成离子导体材料中有机溶剂的单体

二缩三乙二醇二丙烯酸酯和丙烯酸丁酯单体借助适当助剂（引发剂、增塑剂），在搅拌均匀的条件下发生共聚所形成的高分子作为有机溶剂与锂盐复合在一起，是一种新型的手机电池离子导体材料。那么，二缩三乙二醇二丙烯酸酯和丙烯酸丁酯单体是如何获得的呢？

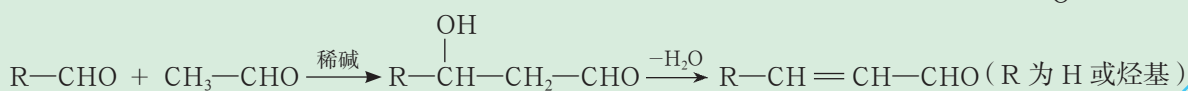
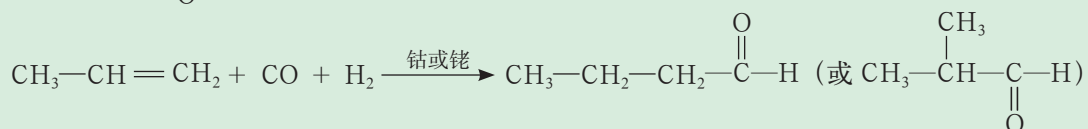
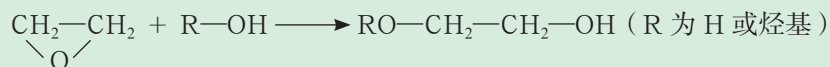
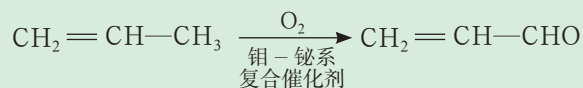
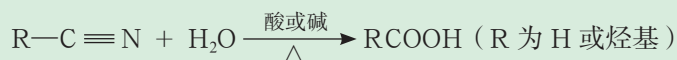
小组合作，讨论完成：

1. 利用已有的有机合成知识及“资料卡片”所提供的反应信息，以乙烯或丙烯为基础原料（其他无机试剂任选），设计二缩三乙二醇二丙烯酸酯或丙烯酸丁酯的合成路线，画出流程图，并进行小组间的展示和交流，阐述设计思路。

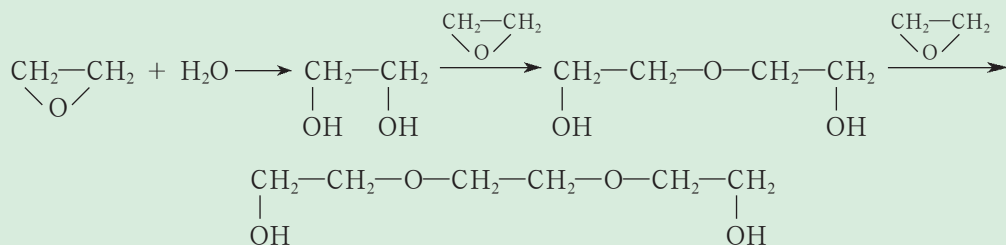
2. 请对各组设计的不同合成路线方案进行分析评价，并梳理分析评价的角度。

资料卡片

本项目活动中可能用到的一些有机化学反应：



通过逆推和正推思路相结合的方式，可以设计出多条二缩三乙二醇二丙烯酸酯或丙烯酸丁酯的合成路线。为保证可行性，在设计合成路线时要考虑碳骨架的构建，不仅是碳链的增长与缩短，还可以是成环与开环。例如，根据“资料卡片”提供的反应信息，二缩三乙二醇可以利用以下方法进行合成。





利用环氧乙烷与水反应开环的方式，能够更好地控制乙二醇的聚合程度，获得更高产率的二缩三乙二醇目标化合物。

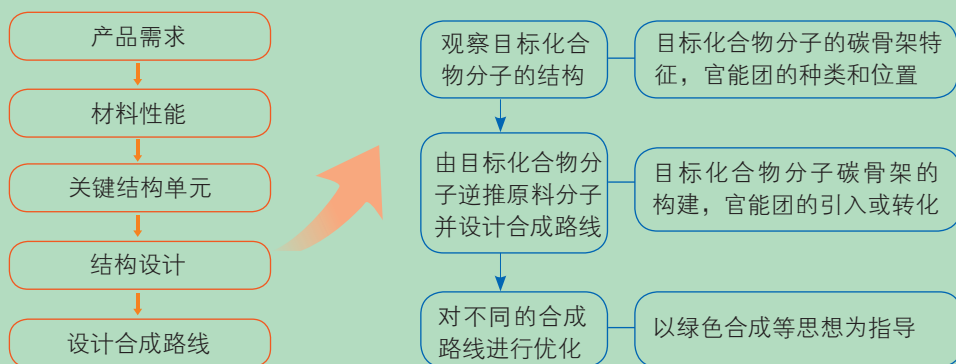
在考虑官能团的转化时，对于含有多个官能团的有机化合物，若想选择性地实现某一个官能团的转化，则需对其他官能团加以保护，使其在反应过程中不致遭到破坏，待反应完毕后，再予以脱除，恢复原来的官能团。例如，在获得 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ 进而合成 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ 的过程中，若选择高锰酸钾等强氧化剂直接氧化，碳碳双键和醛基将同时发生转化，而碳碳双键的破坏是我们所不希望的，这时就需要考虑对碳碳双键采取先保护后恢复的方法。碳碳双键的保护可以先与卤化氢进行加成，在完成所需要的转化后再消去，重新得到原来的双键。

设计出不同的合成路线后，还要通过选择和优化来确定最佳合成路线。在选择和优化合成路线时，必须综合考虑合成路线是否符合化学原理，增强绿色合成的意识，关注合成操作的安全性、原子经济性、试剂与催化剂的无公害性等问题。工业上，对于合成路线的选择还会更多地考虑社会、经济、环境、科技的共同作用和综合影响。科研工作者至今仍在对一些重要有机化合物原料的工业合成方法不断进行优化和改进。

通过探秘手机电池中的离子导体材料，你一定感受到了有机化学知识如何应用于解决真实复杂的材料问题。人们对新产品、新功能的需求给有机化学带来了无限的前景，同时也赋予了有机化学更多的使命。

项目成果展示 ▶▶

总结在项目完成的整个过程中基于有机合成解决实际材料问题的思路和方法，示例如下：



本章自我评价

本章通过对有机化合物结构测定、有机合成及合成高分子的学习，继续发展“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”化学学科核心素养，重点发展“变化观念与平衡思想”“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”化学学科核心素养。请依据下表检查对本章的学习情况。

核心素养发展重点		学业要求
变化观念与平衡思想	能根据解决问题的需要设计典型有机化合物的组成结构、检测与合成的方案；能基于“绿色化学”的理念设计有机化合物合成的方案，并对方案进行评价和优化；能分析评估物质转化过程对环境和资源利用的影响。	1. 能说出测定有机化合物分子结构的常用仪器分析方法，能结合简单图谱信息分析判断有机化合物的分子结构。 2. 能综合应用有关知识完成推断有机化合物、检验官能团、设计有机合成路线等任务。
科学探究与创新意识	能列举物质组成和结构测定的仪器分析方法，能运用仪器分析的数据或图表推测简单物质的组成和结构；能对实验方案、实验过程和实验结论进行评价，提出进一步探究的设想。	3. 能对单体和高分子进行相互推断，能分析高分子的合成路线；能写出典型的加聚反应和缩聚反应的反应式。 4. 能举例说明塑料、合成橡胶、合成纤维的组成和结构特点；能列举重要的合成高分子化合物，说明它们在材料领域中的应用。
科学态度与社会责任	能运用化学原理和方法对解决生产和生活中的热点问题提出创造性的建议，能对化学技术推广应用和化学品使用进行分析和风险评估；能依据“绿色化学”思想分析某些化学产品在生产和应用中存在的化学问题，提出处理或解决化学问题的方案。	5. 能参与材料选择与使用、垃圾处理、环境保护等与有机化合物性质应用相关的社会性议题的讨论，并作出有科学依据的判断、评价和决策。

学习·理解

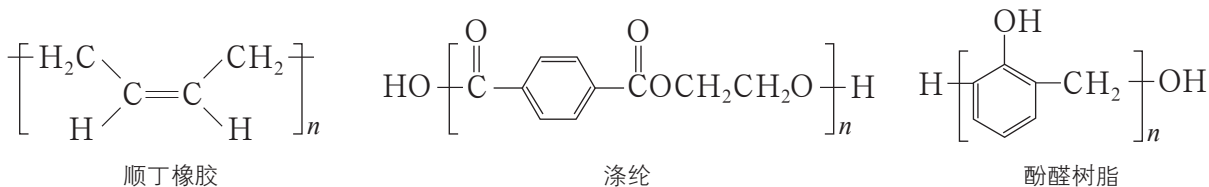
1. 通过本章的学习，你对有机化合物的合成有了哪些了解？遇到未知有机化合物时，你能想办法确定它的结构吗？你对高分子化合物有了哪些新的认识？请设计一张图表总结你学习本章的收获。



2. 下列说法中, 不正确的是 ()。

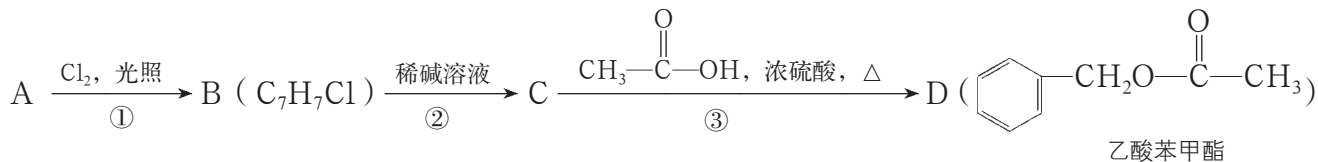
- A. 核磁共振氢谱不能区分 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 CH_3OCH_3
- B. 用溴水可以鉴别苯酚溶液、2,4-己二烯和甲苯
- C. 室温下, 在水中的溶解度: 甘油 > 苯酚 > 溴乙烷
- D. 两种二肽互为同分异构体, 二者的水解产物可能相同

3. 关于下列三种常见高分子材料的说法中, 正确的是 ()。



- A. 顺丁橡胶、涤纶和酚醛树脂都属于天然高分子材料
- B. 顺丁橡胶的单体与反-2-丁烯互为同分异构体
- C. 涤纶是对苯二甲酸和乙二醇通过缩聚反应得到的
- D. 酚醛树脂的单体是苯酚和甲醇

4. 乙酸苯甲酯可提高花或果的芳香气味, 故常用于化妆品工业和食品工业。乙酸苯甲酯可以用下面的设计方案合成。



(1) 写出 A、B、C 三种有机化合物的结构简式:

A _____, B _____, C _____。

(2) 分别写出①②③三个步骤发生反应的化学方程式, 并指明所属的有机反应类型。

(3) 化合物 D 分子中的官能团是如何形成的?

应用·实践

5. 生物材料衍生物 2,5-呋喃二甲酸 ($\text{HOOC}-\text{C}_4\text{H}_2\text{O}-\text{COOH}$) 可以替代化石燃料衍生物对苯二甲酸, 与乙二醇合成聚 2,5-呋喃二甲酸乙二(醇)酯 (PEF)。下列说法中, 正确的是 ()。

- A. 合成 PEF 的反应为加聚反应
- B. PEF 不能与氢气发生加成反应

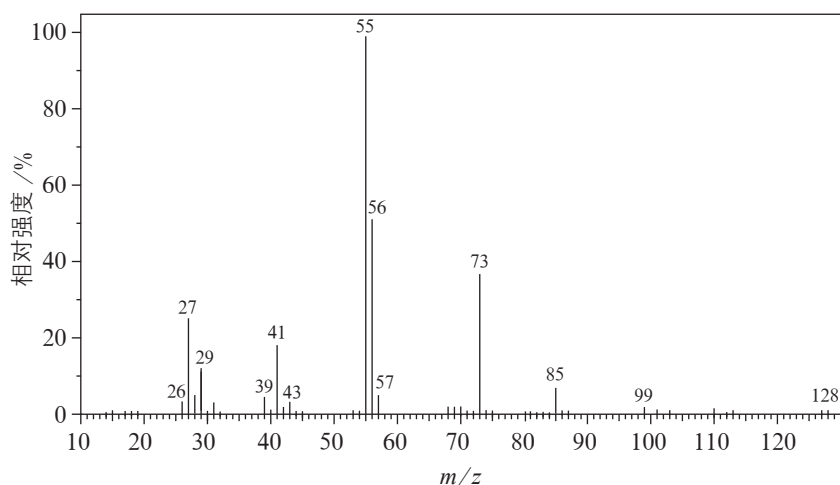
C. PEF 的结构简式为 $\text{HO} \left[\text{C}(=\text{O}) - \text{C}_4\text{H}_2\text{O} - \text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{H}$

D. 通过红外光谱法测定 PEF 的平均相对分子质量可得知其聚合度

6. 某同学用丙烯酸和某种醇为原料合成了一种丙烯酸酯，并对其进行了分离、提纯后，依据所设计的结构测定方案，对获得的丙烯酸酯进行了结构表征。该同学测得的相关数据和谱图如下：

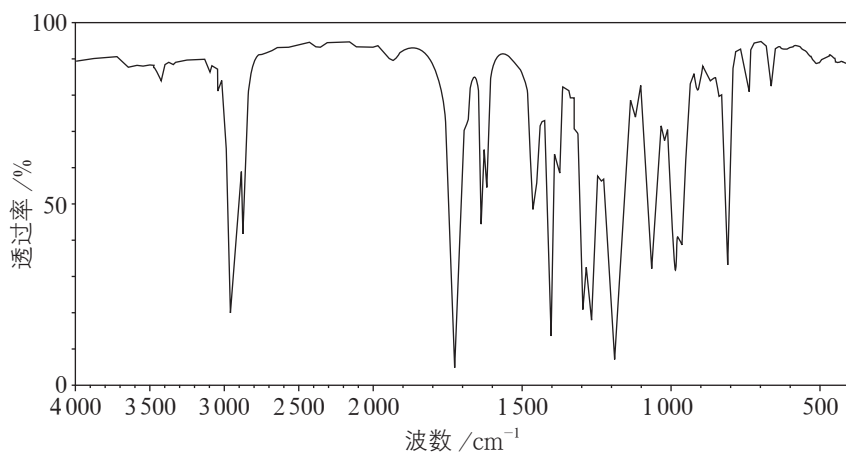
(1) 经元素分析测得，目标化合物中各元素的含量：C, 65.60%; H, 9.44%; O, 24.96%。

(2) 测得的目标化合物的质谱图如下：

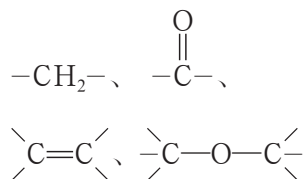


该有机化合物的
相对分子质量为128。

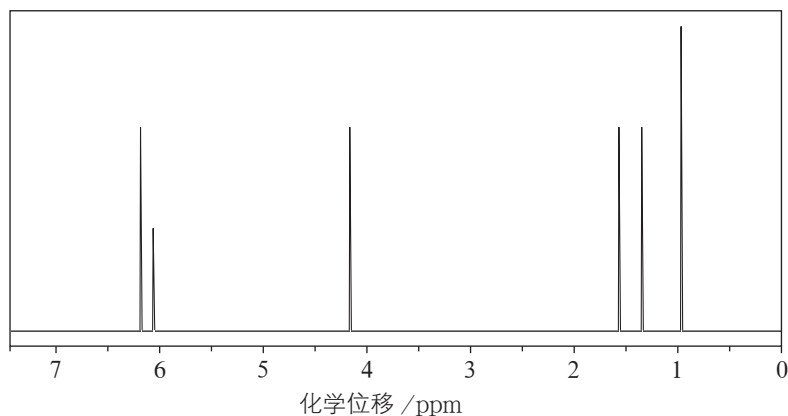
(3) 测得的目标化合物的红外光谱图如下：



该有机化合物分子
中存在：



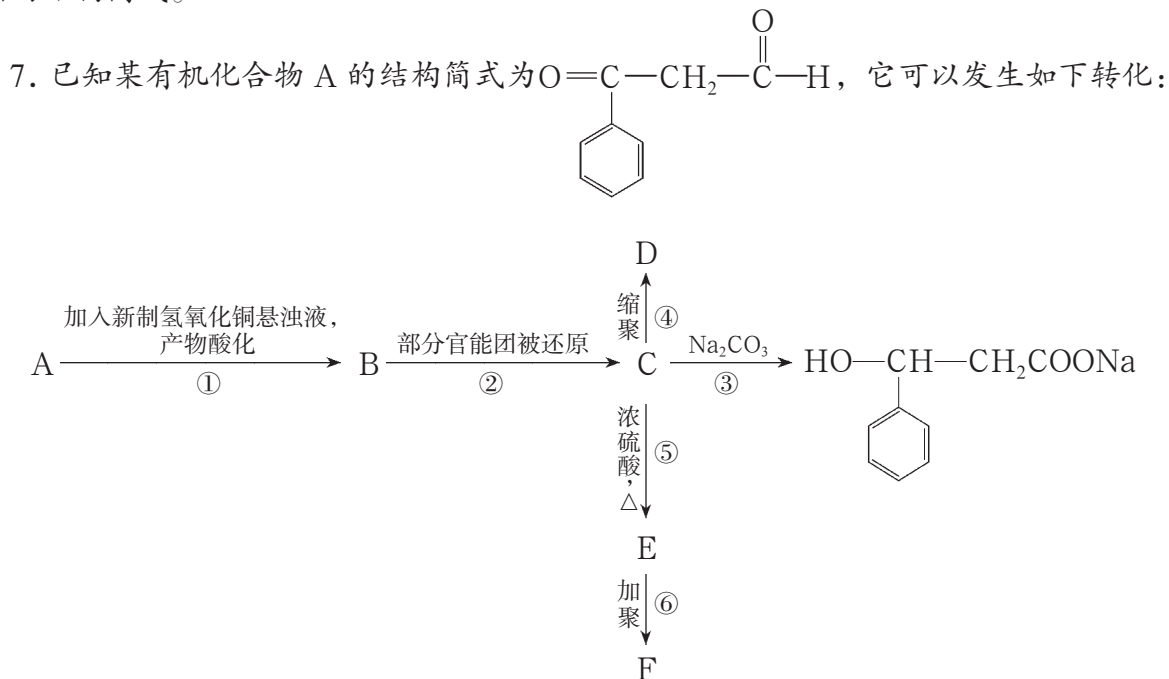
(4) 测得的目标化合物的核磁共振氢谱图如下：



该有机化合物分子
含有六种不同化学环境
的H原子，其个数比
为1:2:2:2:2:3。



根据元素分析、质谱、红外光谱、核磁共振氢谱所测得的信息，请确认所合成的丙烯酸酯的结构简式。



(1) 写出下列物质的结构简式：

B _____, C _____, D _____, F _____。

(2) 写出相应序号反应的化学方程式：

① _____；

③ _____；

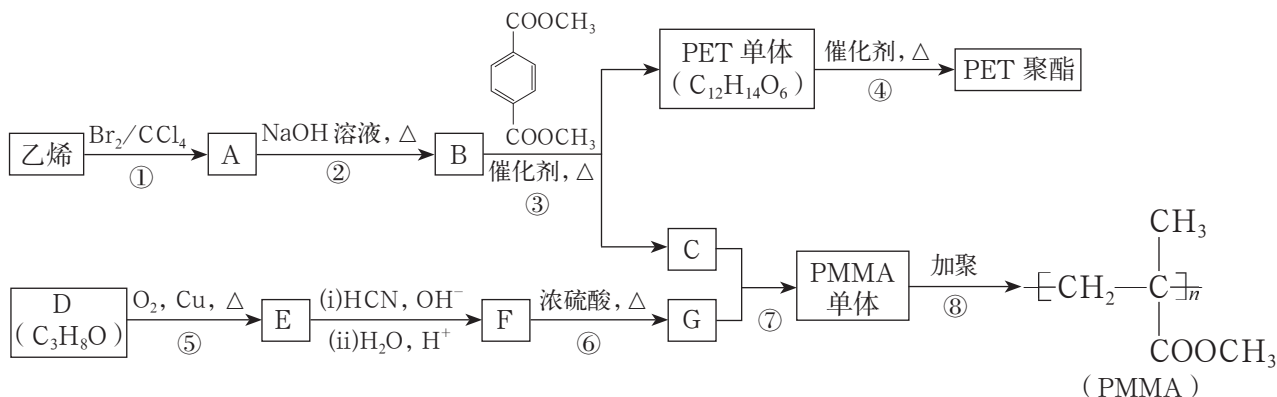
④ _____；

⑥ _____。

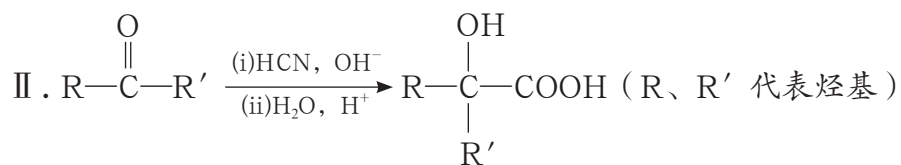
(3) 在本题涉及的化学反应中，由 C 生成 E 的反应类型是 _____。

迁移·创新

8. 高分子材料 PET 聚酯树脂和 PMMA 的合成路线如下：



已知:



- (1) 步骤①的化学反应类型是 _____。
- (2) 步骤②发生反应的化学方程式为 _____。
- (3) PMMA 单体的官能团名称是 _____、_____。
- (4) E 的核磁共振氢谱图显示只有一组峰, 步骤⑤的化学方程式为 _____。
-
- (5) F 的结构简式为 _____。
- (6) G 的某种同分异构体与 G 具有相同官能团且为顺式结构, 其结构简式是 _____。
-
- (7) 写出由 PET 单体制备 PET 聚酯并生成 B 的反应的化学方程式: _____。
-

附 录

各章节中的主要术语与物质名称

术语或物质名称	英文	章 - 节 - 页		
有机化学	organic chemistry	1	1	2
有机化合物	organic compound	1	1	2
烃	hydrocarbon	1	1	6
烷烃	alkane	1	1	6
烯烃	alkene	1	1	6
炔烃	alkyne	1	1	6
芳香烃	aromatic hydrocarbon	1	1	6
烃的衍生物	derivative of hydrocarbon	1	1	6
官能团	functional group	1	1	6
同系列	homologous series	1	1	8
同系物	homologous compound	1	1	8
极性键	polar bond	1	2	17
非极性键	non-polar bond	1	2	17
同分异构体	isomer	1	2	19
加成反应	addition reaction	2	1	49
取代反应	substitution reaction	2	1	50
消去反应	elimination reaction	2	1	52
氧化反应	oxidation reaction	2	1	52
还原反应	reduction reaction	2	1	53
卤代烃	halohydrocarbon	2	1	54
醇	alcohol	2	2	59
酚	phenol	2	2	59
甲醇	methanol	2	2	60
乙二醇	glycol	2	2	60
丙三醇	glycerol	2	2	60
氢键	hydrogen bond	2	2	61
醚	ether	2	2	63
苯酚	phenol	2	2	66
醛	aldehyde	2	3	72
酮	ketone	2	3	72

续表

术语或物质名称	英文	章 - 节 - 页		
甲醛	formaldehyde	2	3	74
乙醛	acetaldehyde	2	3	74
苯甲醛	benzaldehyde	2	3	74
丙酮	acetone	2	3	74
糖类	saccharide	2	3	78
单糖	monosaccharide	2	3	80
葡萄糖	glucose	2	3	80
果糖	fructose	2	3	80
双糖	disaccharide	2	3	81
麦芽糖	maltose	2	3	81
蔗糖	sucrose	2	3	81
多糖	polysaccharide	2	3	82
淀粉	starch	2	3	82
纤维素	cellulose	2	3	82
羧酸	carboxylic acid	2	4	87
甲酸	methanoic acid	2	4	88
苯甲酸	benzoic acid	2	4	88
乙二酸	ethanedioic acid	2	4	88
羧酸衍生物	carboxylic acid derivative	2	4	90
酯	ester	2	4	91
油脂	oils and fats	2	4	92
酰胺	amide	2	4	95
胺	amine	2	4	96
氨基酸	amino acid	2	4	97
肽键	peptide bond	2	4	98
肽	peptide	2	4	98
多肽	polypeptide	2	4	98
蛋白质	protein	2	4	98
酶	enzyme	2	4	99
高分子化合物	macromolecule 或 polymer	3	3	135
单体	monomer	3	3	135
链节	chain element	3	3	136
聚合反应	polymerization	3	3	137
加成聚合反应	addition polymerization	3	3	137
缩合聚合反应	condensation polymerization	3	3	138
合成高分子材料	synthetic polymer material	3	3	140
功能高分子	functional polymer	3	3	141

元素周期表

族 周期	I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0 族 电子数
1	1 H 氢 1s ¹ 1.008						17 VII A	2 He 氦 1s ² 4.003
2	3 Li 锂 2s ¹ 6.941	4 Be 铍 2s ² 9.012					16 VI A	10 Ne 氖 2s ² 2p ⁶ 20.18
3	11 Na 钠 3s ¹ 22.99	12 Mg 镁 3s ² 24.31					15 V A	18 Ar 氩 3s ² 3p ⁶ 39.95
4	19 K 钾 4s ¹ 39.10	20 Ca 钙 4s ² 40.08					14 IV A	36 Kr 氪 4s ² 4p ⁶ 83.80
5	37 Rb 铷 5s ¹ 85.47	38 Sr 锶 5s ² 87.62					13 III A	54 Xe 氙 5s ² 5p ⁶ 131.3
6	55 Cs 铯 6s ¹ 132.9	56 Ba 钡 6s ² 137.3					12 II B	86 Rn 氡 6s ² 6p ⁶ [222.]
7	87 Fr 钫 7s ¹ [223.]	88 Ra 镭 7s ² [226.]					11 I B	118 Og 氮* [294.]
							10 VIII	
							9 VIII	
							8 VIII	
							7 VII B	
							6 VI B	
							5 V B	
							4 IV B	
							3 III B	
							2 II B	
							1 I B	

原子序数
元素名称,
注*的是
人造元素

元素符号, 红色
指放射性元素

价电子排布, 加括号的
表示可能的价电子排布
相对原子质量, 加括号的数
据为该放射性元素半衰期最
长同位素的质量数

过渡元素

57 La 镧 5d ¹ 6s ² 138.9	58 Ce 铈 4f ¹ 5d ¹ 6s ² 140.1	59 Pr 镨 4f ³ 6s ² 140.9	60 Nd 钕 4f ⁴ 6s ² 144.2	61 Pm 钷 4f ⁵ 6s ² [145.]	62 Sm 钐 4f ⁶ 6s ² 150.4	63 Eu 铕 4f ⁷ 6s ² 152.0	64 Gd 钆 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² 157.3	65 Tb 铽 4f ⁹ 6s ² 158.9	66 Dy 镝 4f ¹⁰ 6s ² 162.5	67 Ho 钬 4f ¹¹ 6s ² 164.9	68 Er 铒 4f ¹² 6s ² 167.3	69 Tm 铥 4f ¹³ 6s ² 168.9	70 Yb 镱 4f ¹⁴ 6s ² 173.0	71 Lu 镥 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ² 175.0
89 Ac 锕 6d ¹ 7s ² [227.]	90 Th 钍 6d ² 7s ² 232.0	91 Pa 镤 5f ² 6d ¹ 7s ² 231.0	92 U 铀 5f ³ 6d ¹ 7s ² 238.0	93 Np 镎 5f ⁴ 7s ² [237.]	94 Pu 钚 5f ⁶ 7s ² [244.]	95 Am 镅 5f ⁷ 7s ² [243.]	96 Cm 锔 5f ⁷ 6d ¹ 7s ² [247.]	97 Bk 锫 5f ⁹ 7s ² [247.]	98 Cf 锿 5f ¹⁰ 7s ² [251.]	99 Es 镱* 5f ¹¹ 7s ² [252.]	100 Fm 镆* 5f ¹² 7s ² [257.]	101 Md 钔* 5f ¹³ 7s ² [258.]	102 No 镎* 5f ¹⁴ 7s ² [259.]	103 Lr 铹* (5f ¹⁴ 6d ¹ 7s ²) [262.]

后 记

鲁科版《普通高中教科书 化学》经教育部审定通过，共五册，包括必修两册、选择性必修《化学反应原理》《物质结构与性质》和《有机化学基础》三册。

本套教材的编写工作，认真贯彻《普通高中化学课程标准（2017年版）》的要求，全面体现学生发展核心素养和化学学科核心素养，落实“立德树人”的根本任务，综合反映学生发展、社会发展和学科发展对普通高中化学教材在基础性、时代性、选择性方面的要求，遵循科学教育的规律，倡导积极主动的多样化学习方式和科学有效的学习策略，培养学生的创新精神和实践能力，在义务教育的基础上为进一步提高学生的核心素养构建新的发展平台。

全套教材由普通高中化学课程标准研制组负责人和修订组核心成员、北京师范大学王磊教授，以及北京师范大学陈光巨教授共同担任主编。参加本版教材编写的人员有北京师范大学、北京大学、清华大学、首都师范大学、北京海淀教师进修学校等著名高校和教研机构的化学学科专家与化学教育专家，以及来自全国多所著名重点中学和区域教研机构的特级教师与中青年骨干教师。高水平的编写队伍、审读专家和教学实践试用团队，保证了全套教材的科学性、先进性和教学适宜性。

选择性必修3《有机化学基础》教材由曹居东、王磊、尹冬冬教授担任主编，核心作者有陈颖、赵河林、黄燕宁、刘正平、邢国文、庞雪、刘聪、周冬冬。

卢忠林、靳豪、齐红涛、范晓琼、徐敏、陈松、尚荣荣、宋扬、于乃佳、张毅强、宋晓敏、艾涛、王耀、吴卫东、李海刚等参与了教材编写的研讨和教学试用研究。邵欣为教材修订做了许多助理工作。本教材部分模型图片由北京海码迷笛多媒体技术有限公司制作，实验图片由济南德润高级中学协助拍摄。

此次教材修订编写过程中，许多高校学科专家对教材提出了诸多宝贵的修改建议。同时，从第一版教材2004年进入实验区以来，山东、广东、海南、宁夏、安徽、福建、河南、陕西、四川等省区的教育部门和广大教研人员、一线教师，通过多种方式对教材提出了宝贵意见和修改建议，并积极参与到此次修订编写、讨论和试教试用中。在此，不一一列出名字，编写组对各位的热忱付出，表示衷心的感谢！

本套教材的编写得到了教育部教材局的关心和指导。山东科学技术出版社对本套教材的出版极为重视，在人力、物力等方面给予了大力支持。

本套教材中的部分图片引自有关图书资料，特向这些图片的制作者和有关图书的出版者表示感谢；因多种原因，事先未联系上个别图片的制作者和出版者，特向他们表示歉意。

在此，向所有关心和支持本套教材编写、出版、发行的单位和同志致以诚挚的谢意！

由于时间仓促，书中难免有疏漏之处，恳请广大师生和教学研究人员提出宝贵意见，以便使其不断完善。

北京师范大学基础教育化学教材编写委员会
2019年10月

普通高中教科书

化学

必修 第一册

必修 第二册

选择性必修1 化学反应原理

选择性必修2 物质结构与性质

选择性必修3 有机化学基础

普通高中教科书

化学

选择性必修3 有机化学基础

PUTONG GAOZHONG JIAOKESHU

HUAXUE XUANZEXING BIXIU 3

YOUJI HUAXUE JICHU

总主编 王磊 陈光巨

本册主编 曹居东 王磊 尹冬冬

主管单位：山东出版传媒股份有限公司

出版者：山东科学技术出版社

地址：济南市市中区英雄山路189号
邮编：250002 电话：(0531) 82098088
网址：www.lkj.com.cn
电子邮箱：sdlkj@sdlcbsm.com

发行者：山东新华书店集团有限公司

地址：济南市市中区英雄山路189号
邮编：250002 电话：(0531) 82797666

印刷者：山东新华印刷厂潍坊厂

地址：潍坊市潍州路738号
邮编：261031 电话：(0536) 2116806

规格：大16开(210 mm × 297 mm) 印张：10.25 字数：236千字

版次：2019年12月第1版 2021年11月第5次印刷

ISBN 978-7-5331-9988-3 定价：11.58元

价格批准文号：鲁发改价格核(2021)609022 举报电话：12345



绿色印刷产品

ISBN 978-7-5331-9988-3



9 787533 199883 >

定价：11.58元