

揭阳职业技术学院

Jieyang Vocational & Technical College

教 案

系（部）： 化学工程系

讲授课程： 有机化学

任课教师： 陈伟妮

专业班级： 新能源材料应用技术

揭阳职业技术学院化学工程系

新能源材料应用技术教研室

授课日期	第 1 周	教案编号	01
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	有机化合物概述		
授课学时	2 节 (); 3 节 (); 其它 (√)		
课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 ()		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1.掌握有机化合物的概念, 有机化合物的性质特点, 结构特点, 共价键理论和官能团的概念;</p> <p>2.熟悉有机化学的概念, 共价键的键参数和有机化合物的分类。;</p> <p>3.了解有机化学的发展简史。共价键的断裂方式, 有机化学与药学的关系及其学习方法。</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 能描述有机化合物的概念和性质特点。</p> <p>2. 能正确书写有机化合物的结构式和结构简式。</p> <p>3. 能理解共价键的断裂方式和有机反应的类型。</p> <p>4. 能识别常见的官能团并对有机化合物分类。</p> <p>5. 能理解有机化学与药学的关系。</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 通过学习懂得物质的结构决定性质的规律。</p> <p>2. 通过对有机化学的发展简史的学习, 培养学生热爱科学的精神。</p>		
教学重点	重点: 1. 有机化合物的性质特点, 结构特点; 2. 共价键理论		
教学难点	难点: 共价键理论		
教学方法	讲授 (√); 讨论 (√); 指导 (); 示教 (); 其它 ()		

电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()
	无 ()	
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()	
思考题	见教材	
作业	课后习题	
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。	

有机化学

绪论

内容摘要

有机化合物组成大多含有碳、氢、氧、氮等元素，有些化合物除这些元素外，还含有硫、磷、卤素等元素。

有机化合物的界定是人类在自然界的生产劳动和科学实验过程中，不断总结认识的结果。

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律、合成方法和应用以及它们之间的相互转变和内在联系，再运用这些理论去指导实践。

一、有机化学发展简史

1.古代对有机化合物的利用

西周时代人们就掌握了酿酒的方法，中国古代就有关于利用植物和动物的提取物质制备墨水、染料和药物等记载，《神农本草经》收载了 265 种重要药物，

2.从无机体内提取有机物 (1773 - 1805)

酒石酸、尿酸、乳酸等“生命力”学说

3.由提取进入到提取合成并举的时代 (1806 - 1828 - 1848)

F.Wohler: 合成尿素 从无机物合成得到有机物

4.进入合成时代 (1849 - 1900 - 2012)

标志性成果：维生素 B12 牛胰岛素 紫杉醇

二、有机化合物和有机化学的概念

1. 碳氢化合物（烃）：只含有碳、氢两种元素的有机化合物。

碳氢化合物（烃）的衍生物：碳氢化合物中的氢原子被其他原子或原子团所取代而衍变来的烃的衍生物。

有机化合物：碳氢化合物及其衍生物。简称有机物。

2. 有机化学：是研究碳氢化合物及其衍生物的组成、结构、性质、分离方法、合成方法、应用及其变化规律的一门学科。

第二节 有机化合物的特点

一、有机化合物的结构特点

（一）碳原子成键特点

1. 碳原子的化合价

碳元素位于周期表第 2 周期、第 IV 主族（电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ），在有机化合物中，碳原子总是四价。

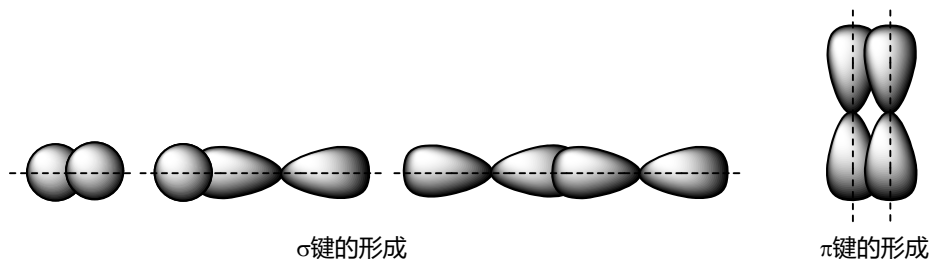
同理有机化合物中氢、氧、氮等原子的最外层的电子数分别为 1、6、5 个，可以分别与其他原子形成 1 条、2 条、3 条共价键，因此，在有机化合物中，氢、氧、氮原子分别常为一价、二价、三价。

2. 共价键的类型

根据原子轨道的重叠方式不同，可将共价键分为 σ 键和 π 键。

σ 键：成键的两个原子轨道沿着键轴的方向以“头碰头”的方式相互重叠所形成的共价键称为 σ 键。

π 键：两个平行的成键轨道从侧面“肩并肩”的相互重叠形成的共价键称为 π 键。



σ 键和 π 键的特点：

	σ 键	π 键
重叠方式	成键轨道沿键轴方向“头碰头”重叠	成键轨道平行侧面“肩并肩”重叠
重叠	较多	较少
性质	键能大，较稳定 不易极化 成键原子可沿键轴自由旋转	键能较小，不够稳定 易被极化 成键原子不能沿键轴自由旋转
存在	能单独存在	只能与 σ 键共存

在有机化合物物分子中，成键原子轨道重叠时首选沿键轴方向“头碰头”成键，故形成的单键都是 σ 键，双键或叁键中只有一个是 σ 键，其余均为 π 键。

3. 碳原子的连接方式

(1) 碳原子可以自相结合成键，碳碳原子间可以以单键、双键、叁键形成碳链或碳环

单键：共用一对电子，用一条短线表示。

双键：共用两对电子，用两条短线表示。

叁键：共用三对电子，用三条短线表示。

(2) 碳是有机物中最基本的元素，碳原子与碳原子之间相互连接，形成开放的链状或闭合的环状，构成了有机化合物的基本骨架。

碳原子具有以上多种连接方式，是有机化合物种类繁多的一个重要原因。

(二) 共价键的键参数

1、键长

以共价键结合的两原子核间的平均距离叫键长。常用单位为 nm ($1\text{nm}=10^{-9}\text{m}$)。键长的长短主要取决于两个成键原子的电子云重叠程度，重叠程度越大，键长越短，所形成的共价键越稳定，相反，重叠程度越小，键长越长，所形成的共价键越不稳定。

2. 键角

分子中两个相邻共价键之间的夹角叫键角。键角是决定有机化合物分子空间结构的一个重要的因素。例如甲烷分子中四个 C—H 键之间的夹角都为 109.5° ，所以甲烷分子的空间结构为正四面体型。

3. 键能

是描述共价键强度的一个物理量，在标准状态 101.325Kpa，298.15K 下，1mol 理想气态 A 原子和 1mol 理想气态 B 原子结合成 1mol 理想气态 AB 分子时，放出的能量称为**键能**；相反，1mol 理想气态 AB 分子的共价键断开，解离成 1mol 理想气态 A 原子和 1mol 理想气态 B 原子所要吸收的能量称为**解离能**。键能的单位是 kJ/mol。

一般说来，键能越大说明共价键的强度越大，断开时所要吸收的能量也越多，因此键越

牢固。

4. 键的极性

共价键的极性大小取决于两个成键原子电负性的差值。

(1) 电负性:是原子在化合物中吸引电子的能力的标度, 元素的电负性越大, 表示其原子在化合物中吸引电子的能力越强。

(2) 共价键的极性

当两个相同的原子形成共价键时, 由于它们的电负性相同, 电子云在两个原子间对称分布, 这种键没有极性。

共价键极性的 大小, 取决于两个成键原子的电负性差值。如电负性之差越大, 键的极性也越大; 反之, 若电负性之差越小, 键的极性也就越小。

(三) 有机化合物的表示方法

1. **结构式** 表示分子中各原子的排列顺序和连接方式的式子称为**结构式(或构造式)**, 在电子式的基础上, 用一条短线“—”表示一对共用电子对, 即一条短线表示一条共价键。

2. **结构简式** 为了简便, 将上述结构式中表示单键的短线省去, 将连在同一碳原子上的相同的原子或原子合并, 数目写在元素符号的右下角, 这样得到一种较简单的表示有机化合物结构的式子称为**结构简式或构造简式**。

3. **键线式** 省掉碳、碳氢基团, 用一条线段和除碳、碳氢以外的其他原子或原子团来表示有机化合物的基本碳骨架, 线段的折点或端点表示碳原子的式子称为**键线式**。

由于碳原子的成键特点, 碳链并不是一条直线, 而是锯齿形状。键线式较多用于表示环状有机化合物的结构。

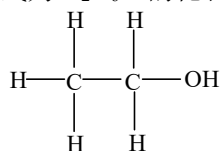
4. **立体结构的表示方法**

棒球模型或球棍模型、比例模型、楔线式

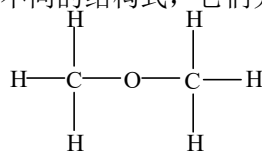
(四) 有机化合物的同分异构现象

分子组成相同而结构不同的化合物, 互称为同分异构体, 这种现象称为同分异构现象。

如: 分子式为 C_2H_6O 的化合物可以有两种不同的结构式, 它们分别是两种性质不同的物质。



乙醇(沸点 78.3°C)



二甲醚(沸点 -23.5°C)

二、有机化合物的性质特点

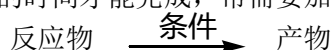
1. **易燃烧** 有机化合物都含有碳元素, 大多数还含有氢元素, 因此大多数有机化合物都易燃烧, 主要产物为二氧化碳和水。

2. **熔点低** 有机化合物的组成单元为共价键形成的分子，而分子间的作用力比较弱，故有机化合物的熔点都较低。

3. **一般难溶于水，易溶于有机溶剂** 有机化合物多为共价键结合的非极性或弱极性分子，而水是一种极性很强的溶剂，根据“相似相溶”原理，大多数有机化合物不溶或难溶于水，而易溶于非极性或弱极性的有机溶剂。

4. **一般不导电、是非电解质** 有机化合物中的化学键多为非极性或弱极性的共价键，在水溶液中或熔化状态下难以电离成离子，所以有机化合物一般为非电解质，在水溶液中或熔化状态下不导电。

5. **化学反应速度慢，产物复杂** 无机化合物之间反应主要为离子间的反应，反应迅速。而有机化合物的反应通常需要经历旧共价键的断裂和新共价键的形成过程，反应速度较慢，需要数小时，数天甚至更长的时间才能完成，常需要加热、搅拌或使用催化剂来加速。

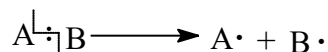


第三节 有机化合物的反应类型

有机化合物之间的化学反应，实际上是反应物分子共价键的断裂和生成物分子共价键的形成，即旧键的断裂和新键的形成过程。

1. 均裂与自由基（或游离基）反应

共价键断裂时，组成共用电子对的两个电子平均分给成键的两个原子或基团，这样的断键方式称为共价键的均裂。反应式如下：

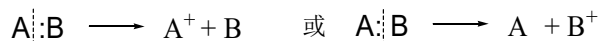


自由基：均裂时形成带有单电子原子或基团称为自由基（或游离基），它是一种瞬时存在的活性中间体。

自由基（或游离基）反应：这种通过均裂发生的反应称为自由基（或游离基）反应。这类反应一般在光、热或自由基引发剂的作用下进行。

2. 异裂与离子型反应

共价键断裂时，组成共用电子对的两个电子为某一原子或基团所占有，生成正、负离子，这种断键方式称为共价键的异裂。反应式如下：



异裂时形成正、负离子也是一种瞬时存在的活性中间体。

离子型反应：这种通过异裂发生的反应称为离子型反应。这类反应一般在酸、碱或极性物质催化下进行。

（1）亲电反应

亲电试剂（E⁺）：对电子具有亲和力的试剂叫亲电试剂（E⁺）。

亲电反应：亲电试剂由于缺少电子，容易进攻反应物中能够提供电子的部位，由这类亲电试剂进攻而发生的反应称为亲电反应。

（2）亲核反应

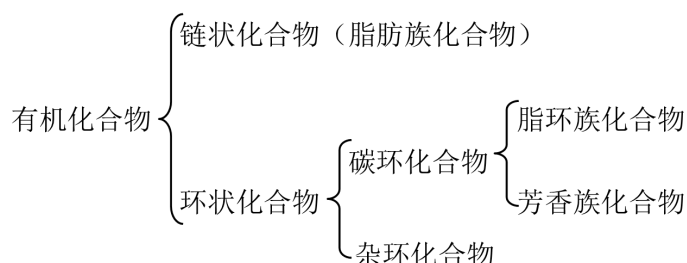
亲核试剂（:Nu⁻）：对原子核具有显著亲和力的试剂称为亲核试剂（:Nu⁻）。亲核试剂能够提供电子，一般是具有孤对电子的中性分子和负离子。

亲核反应：亲核试剂能提供电子，容易进攻反应物中较电正性的部位，由这类亲核试剂进攻而发生的反应称亲核反应。

第四节 有机化合物的分类

一、按碳架分类

根据碳原子连接方式的不同，有机化合物可分为：



1. **链状化合物** 这类化合物分子中碳原子与碳原子或碳原子与其他原子之间相互连接成链状，碳链上可以带有支链。由于这类化合物最初是从脂肪中发现的，所以又称为脂肪族化合物。

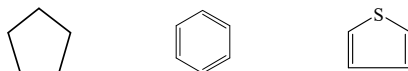


正丁烷



正丙醇

2. **环状化合物** 这类化合物分子中碳原子与碳原子之间或碳原子与其它原子之间连接形成闭合的环状结构。



环状化合物又可分为碳环化合物和杂环化合物。

碳环化合物：成环原子全部为碳原子的环状化合物为碳环化合物；

杂环化合物：成环原子除了碳原子外，还含有 O、N、S 等其他元素的原子称为杂环化合物。

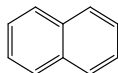
碳环化合物又可分为脂环族化合物和芳香族化合物。

脂环族化合物：与脂肪族化合物性质相似的碳环化合物称为脂环族化合物。

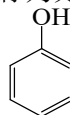
芳香族化合物：含有苯环或稠合苯环结构的碳环化合物称为芳香族化合物，性质与脂肪族化合物不同。



苯



萘



苯酚

二、按官能团分类

官能团：是分子中比较活泼，容易发生化学反应的原子或基团，官能团对化合物的性质起着决定性的作用。

含有相同官能团的有机化合物性质相似，因此根据不同官能团把有机化合物分为若干类。

具体分类见表 1-6

第五节 有机化学与药学的关系

有机化学是一门重要的基础性学科，与药学的关系尤为密切。学习有机化学的基本概念、基本理论和基本技能，了解和掌握与药学相关的各官能团化合物的基本结构和化学性质，理

解有机化合物结构和化学性质之间的联系和重要的反应机理，可以帮助我们认识药物的结构，了解药物在体内的药理及毒理作用，指导我们合理用药；为开发新药、药物合成、药物含量分析及质量控制、药物的储存保管等提供必需的有机化学知识；也为生物化学、药物化学、天然药物化学、药物分析学等后续课程的学习及相关领域的研究与开发打下坚实的基础。

总结：

1. 有机化合物：碳氢化合物及其衍生物。

2. 大多数有机化合物具有易燃烧，熔点低，难溶于水、易溶于有机溶剂，不导电，反应速度慢、产物复杂等特性。

3. 在有机化合物中，碳原子与其他原子通过共用电子对形成共价键，显4价、氢原子显1价、氧原子显2价、氮原子显3价、卤素原子显1价。

4. 在有机化合物中，碳原子成键方式有：碳原子之间可以形成碳碳单键、碳碳双键、碳碳叁键，还可以形成长短不一碳链或大小不同的碳环。

5. 成键的两个原子轨道沿着键轴的方向以“头碰头”的方式相互重叠所形成的共价键称为 σ 键，两个平行的成键轨道从侧面“肩并肩”的相互重叠形成的共价键称为 π 键。

6. 同分异构体：分子组成（分子式）相同而结构不同的化合物互称为同分异构体，具有同分异构体的现象称为同分异构现象，有机化合物普遍存在同分异构现象。

7. 共价键的键参数：键长、键能、键角、键的极性。共价键键长越短，共价键越牢固；共价键的键能越大，共价键越牢固；共价键的键角决定分子的立体形状；共价键分为极性共价键和非极性共价键，成键原子的电负性之差越大，键的极性越大。

8. 有机化合物的反应类型：通过均裂发生的反应称为自由基（或游离基）反应；通过异裂发生的反应称为离子型反应。

9. 有机化合物的分类：（1）按碳骨架分类：分为开链化合物和闭链化合物，闭链化合物又分为碳环化合物和杂环化合物，碳环化合物还可分为脂环族化合物和芳香族化合物。（2）按官能团分类：烯烃、炔烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、硝基化合物、胺等。

10. 官能团是指有机化合物中比较活泼、容易发生化学反应、决定有机化合物的主要性质的原子或基团。

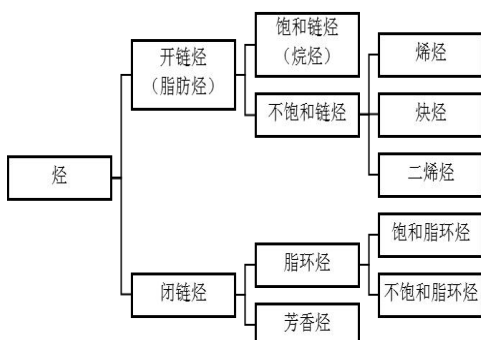
授课日期	第 2-3 周	教案编号	02
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第二章 饱和链烃		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1.掌握烷烃的分子结构</p> <p>2.掌握烷烃的通式、同系列、同系物和同分异构的概念</p> <p>3.了解烷烃碳原子种类</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1.掌握通过结构学习,培养空间想象能力</p> <p>2.通过同系物的学习培养学生观察、分析、推理和归纳的能力。</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 通过学习懂得物质的结构决定性质的规律。</p> <p>2. 通过熟悉分子结构中电子与键的转化关系,培养多种角度看问题的习惯。</p>		
教学重点	重点: 1. 烷烃的通式; 2. 甲烷的结构		
教学难点	难点: 烷烃碳原子类型		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 () ; 标本 () ; 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
思考题	见教材		

作 业	课后习题
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。

烃的概念和分类

1. 烃的概念：只有**碳和氢**两种元素组成的有机化合物。

2. 分类：



一、烷烃的结构

(一) 烷烃的定义和结构

饱和链烃：又称烷烃，它的分子中碳和碳均以单键（C—C）结合成链状（平面锯齿状），与氢原子也以单键（C—H）结合，即被氢原子所饱和。常见的烷烃有甲烷、乙烷、丙烷和己烷等。

(二) 碳原子的 sp^3 杂化理论

甲烷是最简单的烷烃，分子式为 CH_4 。

基态时：碳原子电子排布为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ ；杂化后：1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道互相混合后均分，形成 4 个能量相同的成键能力更强的 sp^3 杂化轨道，每个杂化轨道中含有 $1/4s$ 成分、 $3/4p$ 成分。

甲烷分子的空间结构为正四面体，键能、键长和键角均相等。碳原子 4 个 sp^3 杂化轨道分别与 4 个氢原子的 $1s$ 轨道沿对称轴方向以“头碰头”最大程度重叠，形成 4 个相同的 C—H (sp^3-s) σ 键。





甲烷正

四面体结构

二、烷烃的同系列、同分异构现象

(一) 烷烃的同系列

最简单的烷烃甲烷的分子式为 CH_4 ，其他烷烃分子随着碳原子数目的增加，氢原子的数目也相应增加。总结甲烷至戊烷可以看出：

名称	结构简式	分子式
甲烷	CH_4	CH_4
乙烷	CH_3CH_3	C_2H_6
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_3H_8
丁烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_4H_{10}
戊烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	C_5H_{12}

烷烃的分子通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \geq 1$)。从甲烷到戊烷，每增加 1 个碳原子，就增加 2 个氢原子，烷烃分子间相差 1 个或多个“ CH_2 ”。

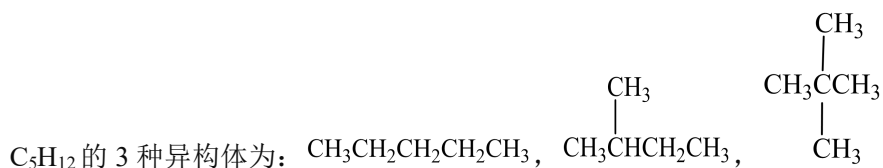
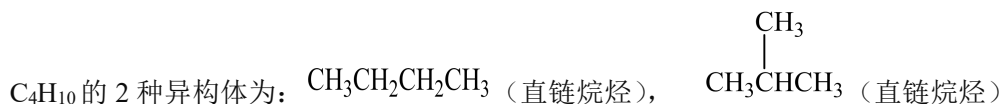
同系列：这种结构相似、具有同一通式，且在组成上相差 1 个或多个“ CH_2 ”的一系列化合物，称为同系列，“ CH_2 ”称为**同系差**。同系列中的各化合物之间互为**同系物**。

由于结构决定性质，同系物结构相似，化学性质相近，物理性质规律性变化。

(二) 同分异构现象

碳链异构：并不是所有的烷烃之间都是同系物。在烷烃中，当碳原子数 $n \geq 3$ 时，烷烃碳原子间的连接次序和排列方式不同时会产生同分异构现象，这类同分异构称为**碳链异构**。

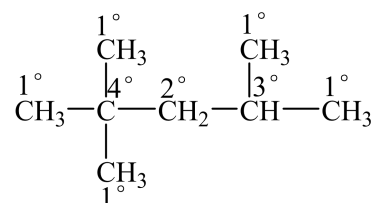
同分异构体：分子式相同，结构不同的烷烃之间互为**同分异构体**，例如：



随着烷烃碳原子数的增加，同分异构体的数量也会剧增。请试一试写己烷的同分异构体？庚烷呢？

（三）烷烃分子中四种类型的碳原子

根据烷烃分子中碳原子直接相连的碳原子数目不同，可将碳原子分为伯碳（一级碳， 1°C ）、仲碳（二级碳， 2°C ）、叔碳（三级碳， 3°C ）和季碳（四级碳， 4°C ）4类。



总结：烃的概念：只有碳和氢两种元素组成的有机化合物。

一、烷烃的结构

饱和链烃：又称烷烃，链状，分子以单键结合。甲烷分子的空间结构为正四面体，以 σ 键结合，键能、键长和键角均相等。

二、烷烃的同系列、同分异构现象

分子通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n \geq 1$)；同系差“ CH_2 ”。

同分异构体：分子式相同，结构不同的烷烃，烷烃为碳链异构

烷烃分子中碳原子种类：根据其直接相连的碳原子数目可分为伯仲叔季（ 1°C 、 2°C 、 3°C 、 4°C ）四类。

授课日期	第 4-5 周	教案编号	03
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第三章 不饱和链烃		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1. 掌握烯烃的通式和结构; 掌握烯烃的命名原则;</p> <p>2. 熟练进行烯烃的命名。</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 掌握烯烃通式和判断;</p> <p>2. 掌握烯烃的命名方法</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 运用对比和类比的方法了解物质的结构。</p> <p>2. 培养官能团决定物质性质的思想。</p>		
教学重点	重点: 1. 掌握烯烃通式和判断; 2. 掌握烯烃的命名方法		
教学难点	难点: 1. 掌握烯烃的命名方法; 2. 烯烃的同分异构分类与书写		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>) ; Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 模型 () ; 标本 () ; 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 ()		
思考题	见教材		
作 业	课后习题		

教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。
------	--------------------

第三章 不饱和链烃

不饱和烃的概念:不饱和链烃是指分子中含有双键 $\text{C}=\text{C}$ 、三键 $\text{C}\equiv\text{C}$ 等不饱和键的链烃。

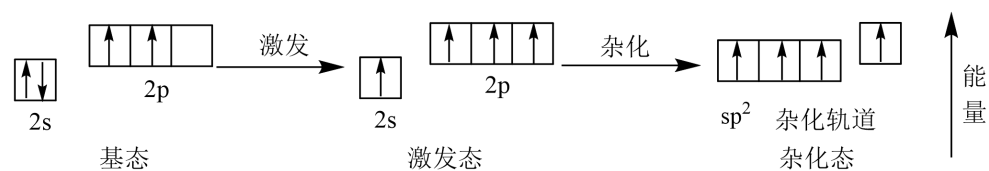
第一节 烯烃

烯烃是指分子中含有碳碳双键 $\text{C}=\text{C}$ 的链烃，碳碳双键是烯烃的官能团。通常烯烃是指单烯烃，因为 $\text{C}=\text{C}$ 上的 2 个 C 原子所连 H 原子比 C-C 各少 1 个，所以烯烃通式是 C_nH_{2n} ($n \geq 2$)。

一、烯烃的结构和命名

(一) 烯烃的结构

1. 碳原子的 sp^2 杂化



sp^2 杂化轨道碳原子的 3 个 sp^2 杂化轨道对称分布

处于同一平面上，轨道对称轴之间的夹角为 120°

未参与杂化的 p 轨道其对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道对称轴所在的平面

2. 乙烯的分子结构与双键的形成

碳碳双键是由 1 个 σ 键和 1 个 π 键所组成的； σ 键“头碰头”， π 键“肩并肩”； π 键键能 $<$ σ 键键能，碳原子不能围绕 C-C σ 键键轴自由旋转。

3. π 键的特点

(1) 不能自由旋转。

(2) 不如 σ 键牢固，易断裂。

(3) π 电子有较大的流动性，在外界试剂电场的诱导下，电子云易变形，被破坏而发生化学反应。

(4) 不能独立存在，只能在双键或三键中与 σ 键共存。

(二) 烯烃的命名

烯烃的命名采用 IUPAC 命名法，方法与烷烃类似，但要优先考虑双键。命名原则如下：

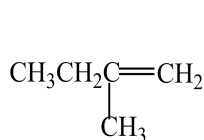
1. 选主链 选含有碳碳双键在内的最长碳链作为主链母体，根据主链上的碳原子数目称为“某烯”。

2. 编号 从靠近双键的一端开始编号，在此基础上使取代基的位次尽可能小。

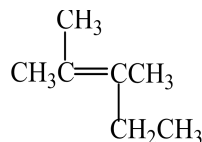
3. 写名称 烯烃母体之前连双键位次，然后在双键位次之前依次写出取代基的位次、数目和名称。

① 取代基优先次序同烷烃，小基团先列出。

② 双键的位置为双键碳中较小的编号，用阿拉伯数字标在母体之前，用“-”与母体“某烯”连接。例如：

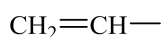


2-甲基-1-丁烯



2,3-二甲基-2-戊烯

烯烃分子中去掉一个氢原子后剩余的基团称为烯基。常用的几个烯基的名称如下：



乙烯基



烯丙基

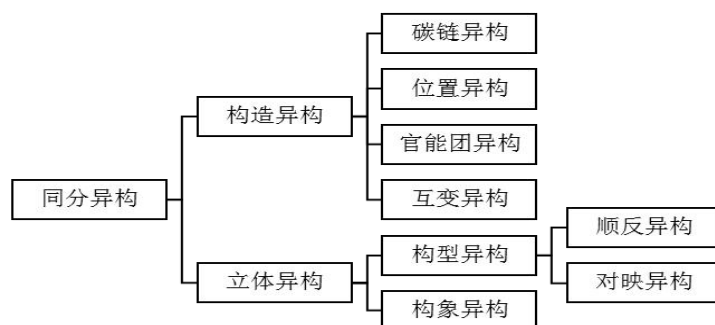


丙烯基

(双键和单电子相邻，名称里“烯”和“基”字也

相邻)

二、烯烃的同分异构

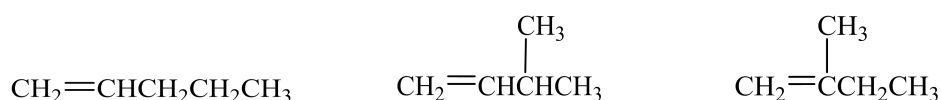


由于烯烃的结构中含有 $\text{C}=\text{C}$ ，故它的同分异构的种类要比烷烃复杂。烯烃的同分异构除了碳链异构外，还存在位置异构和顺反异构。

(一) 碳链异构

C_4 以上的烯烃，由于碳原子以不同方式进行排列，使得碳链长度不同、取代基或取代

基的相对位置不同，故存在碳链异构体，如烯烃 C_5H_{10} 有 3 种碳链异构体。



(二) 位置异构

由于双键在碳链中的位置不同而产生的同分异构体称为位置异构。如烯烃 C_5H_{10} 有两种位置异构：

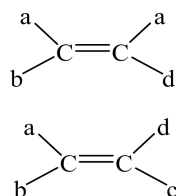


(三) 顺反异构

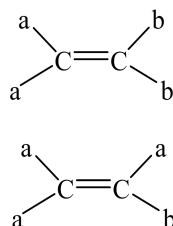
顺反异构，属于立体异构中的构型异构，是因为原子或基团在含双键或脂环结构的分子中存在不同的空间排列方式（即构型）而产生的一种异构现象。一个化合物存在顺反异构体，必须满足两个条件：

- (1) 分子中至少有一个键不能自由旋转，如双键或脂环等；
- (2) 两个不能相对自由旋转的原子中的每一个都必须连接有两个不同的原子或原子团。

有顺反异构的构型：



无顺反异构的构型：

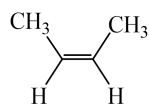


顺反异构体的熔、沸点等物理性质有差别，化学性质差别也较大。除此以外，顺反异构体药理作用差别也很大。

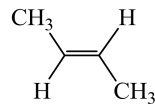
1. 顺、反命名法（结构简单，双键两端 C 上有相同原子或基团）

两个相同原子或基团在双键的同侧时称为顺式异构体，用“顺”来表示；

当两个相同原子或基团在双键的异侧的为反式异构体，用“反”来表示。



顺-2-丁烯



反-2-丁烯

2. Z、E 命名法（结构复杂烯烃）

Z 是德文 Zusammen 的字头，“一起，共同”的意思；E 是德文 Entgegen 是“相反”的意思。步骤：

- ① 暂不考虑立体异构，根据系统命名法对碳链进行命名；

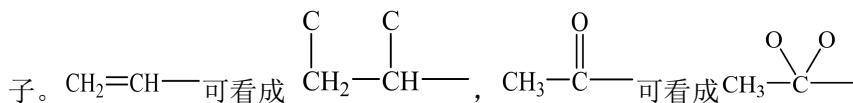
②按照“次序规则”比较双键两端各自连接的两个原子或基团大小；

③ 如果两个比较大的原子或基团位于双键的同侧，称为 Z 构型，位于双键的异侧，称为 E 构型。

次序规则的要点如下：(1) 比较原子序数或质量数大小；(2) 从邻近原子依次比较大小，直到比出。



(3) 比较含重键基团大小。把双键看成连有两个相同原子，²把三键看成连有三个相同原子。



根据系统命名法对进行命名，按上述次序规则排列双键碳原子上所连原子或基团的大小，再将 (E)、(Z) 写在系统命名前即可。例如：



(Z)-4,4-二甲基-3-乙基-2-戊烯 (E)-4,4-二甲基-3-乙基-2-戊烯三、**烯烃的物理性质**

在常温、常压 $C_2 \sim C_4$ 的烯烃为气体， $C_5 \sim C_{18}$ 的烯烃为液体， C_{19} 以上的烯烃为固体。

一般烯烃分子式相同时，沸点：直链 > 带支链，顺式 > 反式；但是熔点顺式 < 反式。

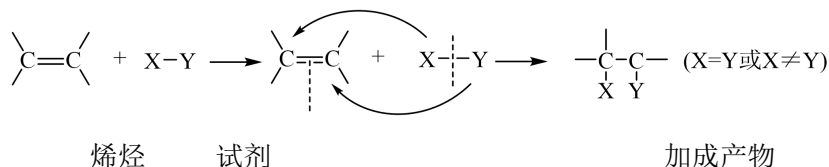
烯烃的密度比相应烷烃略高，但都小于 $1g/cm^3$ 。烯烃一般难溶于水，易溶于有机溶剂。

四、烯烃的化学性质

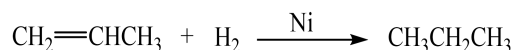
烯烃的碳碳双键是由 1 个 σ 键和 1 个 π 键组成的，其中 π 键键能低，不稳定，又易被极化，易断裂。因此，烯烃具有很大的化学活性，它易发生加成反应、氧化反应和聚合反应等。

(一) 加成反应

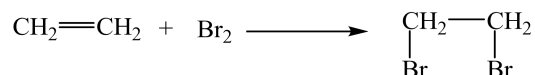
发生加成反应时，烯烃双键中的 π 键断裂，试剂中的两个一价的原子或原子团分别到双键的两个碳原子上，形成两个新的 σ 键。该反应可用下式表示：



1. 与 H_2 加成 常温、常压时，烯烃可以与 H_2 加成生成烷烃。加入金属催化剂 Pt (铂)、Pd (钯)、Ni (镍) 等，可以加快反应速率，工业上，常用活性较大的 Ni。如：

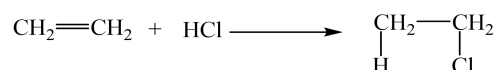


2. 与卤素加成 常温常压下, 烯烃与卤素 Cl_2 、 Br_2 容易发生加成反应, 生成相应的卤代烷。将烯烃加入到溴水或溴的四氯化碳溶液中, 溴的红棕色褪去, 实验室常用该方法鉴定含有不饱和结构的烯烃。烯烃与 F_2 反应过于剧烈难以控制, 与 I_2 反应又太慢, 故不常用。

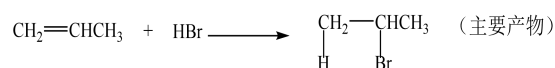


3. 与卤化氢加成 烯烃在催化剂的作用下与卤化氢 (除 HF) 发生加成反应, 工业上用该反应生个别卤代烷。

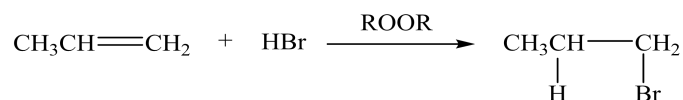
根据烯烃双键两端的结构是否对称, 烯烃可以分为对称烯烃和不对称烯烃。①当烯烃为对称烯烃时, 双键中的 π 键打开, H 原子和卤原子分别加到双键的两个碳原子上即可。例如, 乙烯与 HCl 加成反应生成氯乙烷。



②当烯烃为不对称烯烃时, 与卤化氢加成时, **一般遵循马尔科夫尼科夫规律 (简称马氏规则)**, 可能生成两种产物。即不对称烯烃与卤化氢加成时, 卤化氢中的 H 原子主要加到含 H 较多的双键碳原子上。

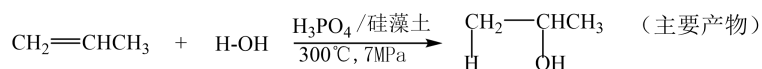


反马尔科夫加成-过氧化物效应: 不对称烯烃与 HBr 加成时, 如有过氧化物 (R-O-O-R) 存在, 则主要生成的产物与马氏规则不一致, 为反马尔科夫加成。例如:



这种因为过氧化物存在引起加成定位改变的现象称为过氧化物效应。过氧化物效应仅限于 HBr , HCl 和 HI 与不对称烯烃加成一般不存在过氧化物效应。

4. 与 H_2O 加成 在酸催化下, 烯烃可以与 H_2O 发生加成反应生成醇, 此反应也符合马氏规则。这是工业上生产醇的一种常用方法, 称为烯烃水合法。

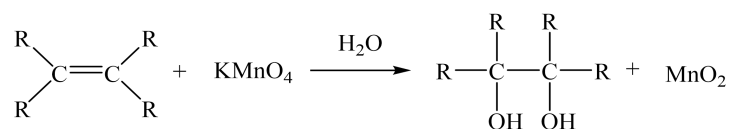


(二) 氧化反应

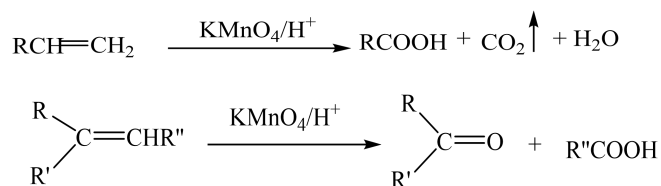
烯烃的双键很容易被氧化剂氧化, 氧化剂和反应条件不同, 烯烃的氧化产物会随之变化。

氧化性: 酸性 $\text{KMnO}_4 >$ 中性 (或碱性) KMnO_4 。 当烯烃与中性 (或碱性) KMnO_4 的冷溶液反应时, 双键中的 π 键断裂, 氧化生成邻二醇, KMnO_4 的紫红色褪去生成褐色的 MnO_2

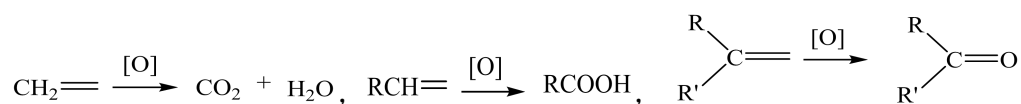
沉淀。



当烯烃与酸性 KMnO_4 溶液或在加热条件下氧化，则烯烃的碳碳双键完全断裂，最终氧化生成酮、羧酸、二氧化碳或它们的混合物，而 KMnO_4 溶液紫红色褪去变为无色溶液。这也是鉴定 $\text{C}=\text{C}$ 等不饱和键的常用方法之一。



从上述反应不难看出，不同结构的烯烃被酸性 KMnO_4 氧化，所得到的产物有如下的规律：

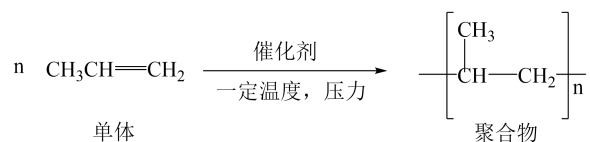


因此，可以通过鉴定氧化产物的组成，推断出烯烃分子结构。例如：某烯烃被酸性 KMnO_4 氧化生成 CO_2 、 H_2O 、 CH_3COOH ，根据上面规律可以得到该烯烃的结构为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 。

四、烯烃的化学性质

（三）聚合反应

烯烃分子中的 $\text{C}=\text{C}$ 不仅可以和其他分子加成，在合适的条件下，还可以自身分子间发生加成反应。在催化剂的作用下，若干个烯烃 $\text{C}=\text{C}$ 的 π 键断裂，并自身分子间相互聚集、结合，生成分子量较大的高分子化合物，这类反应称为聚合反应。聚合反应中这种低分子量的化合物称为单体，生成的高分子化合物为聚合物。例如丙烯的聚合：



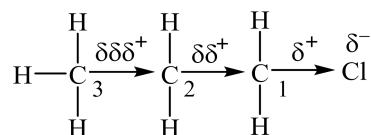
以乙烯或丙烯为单体经聚合而形成的高分子化合物聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP）是常见的食品包装塑料，而聚氯乙烯塑料不能用来包装食品，因为单体氯乙烯有毒，而且该材料在加工时要加大量的增塑剂也对人体健康不利。

五、诱导效应

电负性不同的原子之间形成的共价键，成键电子云偏向电负性较大一方，使共价键产生极性，该极性不仅影响成键部分，还会影响邻近的其它键和原子。由于成键原子（或原子团）

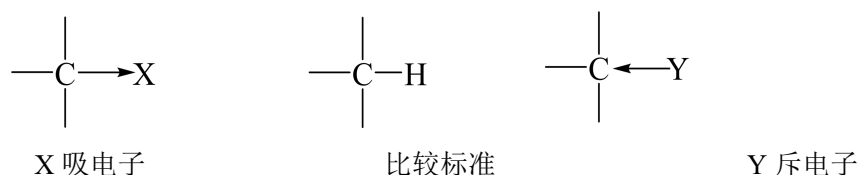
电负性不同，引起分子中的电子云沿碳链向某一方向偏移的现象，称为诱导效应，常用 I 表示。诱导效应是一种静电作用，是永久存在的电子效应。

例如，当氯原子取代烷烃分子的末端氢原子后，由于电负性 $\text{Cl} > \text{C}$ ，使分子中邻近共价键的电子云分布发生如下变化：



首先 C-Cl 键的电子云偏向 Cl 原子，使 Cl 原子带有少量负电荷 δ^- (δ 表示微量)， C_1 上带有少量正电荷 δ^+ ，并吸引邻近 C 原子共价键上的电子云，使相邻 C_2 也带有比 C_1 更少一点的正电荷 $\delta\delta^+$ ，使 C_3 带有比 C_2 更少的正电荷 $\delta\delta\delta^+$ 。这种效应影响可以由近及远地沿碳链传递，随距离的增加而减弱，一般到第 3 个碳原子后就很微弱可忽略不计。

为了比较不同原子和基团诱导效应的大小，通常以有机化合物中最多的碳氢键作为比较标准：



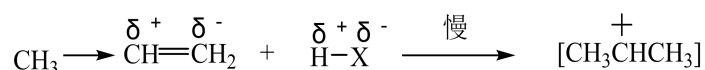
X 的电负性大于 H，取代 H 后 C-X 键的电子云偏向 X，X 称为吸电子基，吸电子基引起的诱导效应称为吸电子诱导效应 (-I 效应)；相反，Y 的电负性小于 H，取代 H 后使 C-Y 键的电子云偏向 C，Y 称为供电子基 (或斥电子基)，供电子基引起的诱导效应称供电子诱导效应 (+I 效应)。

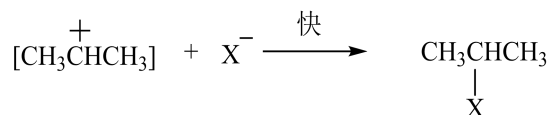
一些常见的吸电子基和供电子基诱导效应的相对强弱顺序如下：

吸电子基 -I 效应： $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I} > -\text{OR} > -\text{COR} > -\text{OH} > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{H}$

供电子基 +I 效应： $(\text{CH}_3)_3\text{C} > (\text{CH}_3)_2\text{CH} > \text{CH}_3\text{CH}_2 > \text{CH}_3 > -\text{H}$

不对称烯烃与不对称试剂加成时的马氏规则，可以用诱导效应解释，以丙烯和卤化氢的加成为例：丙烯可以看作乙烯的 1 个 H 原子被甲基取代生成的。乙烯 $\text{C}=\text{C}$ 上的电子云平均分布在 2 个 C 之间，当 1 个 H 原子被供电子基团 CH_3 -取代生成丙烯时，由于供电子效应 $\text{CH}_3 > \text{H}$ ，故 $\text{C}=\text{C}$ 取代甲基的一侧供电子效应较强，使 $\text{C}=\text{C}$ 的 π 电子云极化向未取代一侧偏移，从而 $\text{C}=\text{C}$ 取代 CH_3 -的碳原子上带少量正电荷 (δ^+)，另一侧带少量负电荷 (δ^-)。





当卤化氢与丙烯进行亲电加成时, HX 中带正电荷的 H⁺首先进攻带负电荷的双键碳原子上形成碳正离子, 然后卤素负离子加到带正电荷的碳原子上。

六、重要的烯烃

1. 乙烯 是石油化工最重要的基础原料, 是合成塑料、纤维等高分子材料的重要单体, 其产量标志着一个国家化工产业的发展水平。在农业上, 可以将未熟的水果摘下, 运到销售地后用乙烯催熟后再销售; 反过来, 也可以通过放浸泡过高锰酸钾的硅土吸收乙烯, 来达到延长水果和花朵的寿命, 方便运输。

2. 丙烯 低毒, 三大合成材料的基本原料, 主要用于生产聚丙烯、丙烯腈、异丙醇、丙酮和环氧丙烷等, 另外丙烯可制丙烯酸及其脂类以及制丙二醇、环氧氯丙烷和合成甘油等。

3. 苯乙烯 工业上是合成树脂、离子交换树脂及合成橡胶等的重要单体。

第三章 不饱和链烃

第二节 炔烃

炔烃是分子中含有碳碳叁键 (C≡C) 的不饱和烃。相同 C 原子数的炔烃比烯烃少两个氢原子, 因而炔烃通式为 C_nH_{2n-2} (n ≥ 2)。

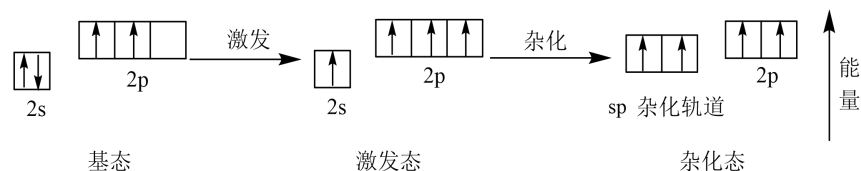
一、炔烃的结构和异构现象

(一) 炔烃的结构

1. 乙炔的分子结构

乙炔是最简单的炔烃, 分子式为 C₂H₂, 结构简式为 H—C≡C—H。

2. 碳原子的 sp 杂化



除了 2 个 sp 杂化轨道, 碳原子还余下 2 个未参与杂化的 p 轨道, 这 2 个 p 轨道的对称轴在同一平面内互相垂直, sp 杂化轨道对称轴所在的直线则垂直于该平面, 即 4 个轨道所在直线分别与 x 轴、y 轴和 z 轴重合 (见图 3-8)。碳原子的 4 个电子分别填充在这 2 个 sp 杂化轨道及 2 个 p 轨道上。

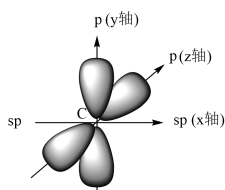


图 3-8 sp 杂化碳原子

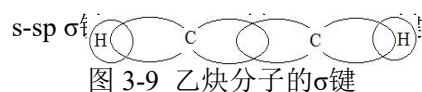


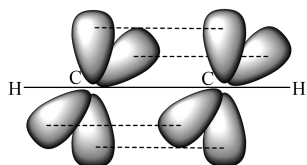
图 3-9 乙炔分子的σ键

2. 乙炔的成键

$\text{C}\equiv\text{C}$ 不是简单的3个单键的加合，而是由1个 σ 键和2个 π 键组成，这两个 π 键和烯烃中的 π 键类似，易起化学反应。

在乙炔分子中，2个碳原子分别以一个sp杂化轨道沿对称轴“头碰头”重叠形成C-C σ 键，同时分别以另一个sp杂化轨道与氢原子的1s轨道“头碰头”重叠，各形成1个C-H σ 键，这3个 σ 键的对称轴共直线（见图3-9）。

σ 键形成的同时，2个碳原子余下的2对未杂化的p轨道相互平行，分别“肩并肩”地重叠，生成互相垂直的2个 π 键，2个 π 键的电子云对称地分布在C-C σ 键的上下左右，呈圆筒形对称分布（见图3-10）。



(a) 乙炔分子的2个 π 键



(b) 乙炔分子中 π 电子云的分布

图 3-10 乙炔分子形成示意图

3. 炔烃的异构现象

与同碳的烯烃相比，炔烃的同分异构体的数量相对较少。因为炔烃的叁键碳原子上只能有一个取代基，且为直线型结构，因此，炔烃无顺反异构现象。四个以上碳的炔烃主要存在下列几种同分异构现象：

- ①碳链异构
- ②位置异构 是由于叁键在碳链上位置不同而引起的异构现象。
- ③官能团异构 炔烃可以和碳原子数相同的二烯烃及环烯烃互为同分异构体。

二、炔烃的命名

1. 炔烃的命名 与烯烃相似，只需根据 $\text{C}\equiv\text{C}$ 确定主链、编号，名称中将“烯”改为“炔”即可。例如：

2. 烯炔的命名 同时含有 $\text{C}=\text{C}$ 和 $\text{C}\equiv\text{C}$ 如果一个化合物中分子中，这一类烃称为烯

炔。命名原则如下：(1) 选主链 首先选择含有两官能团在内的最长碳链为主链，按其碳原子数称为某烯炔。

(2) 编号 编号时要使双键或三键的编号最小，即从靠近双键或叁键一端开始编号；如双键和叁键距离末端的位置相同，则编号时先烯后炔，即优先使双键的位置编号最小。

(3) 写名称 母体为“a-某烯-b-炔”，其中 a、b 分别表示双键和叁键位次；取代基的书写方法和其它烃的基本相同。例如：



三、炔烃的物理性质

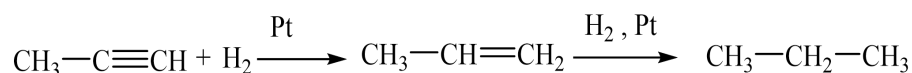
炔烃的物理性质与烷烃、烯烃相似，在常温下， $\text{C}_2\sim\text{C}_4$ 的炔烃为气体， $\text{C}_5\sim\text{C}_{15}$ 的炔烃为液体， C_{16} 及其以上的高级炔烃为固体。

一般炔烃的熔点、沸点和相对密度都随着碳数的增加而呈规律性变化，并且比相同碳数的烷烃、烯烃要高些。

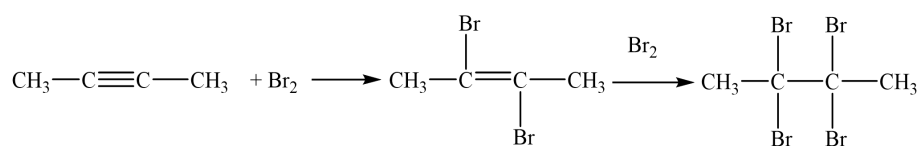
四、炔烃的化学性质

(一) 加成反应

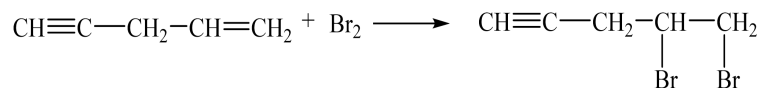
1. 与氢气加成 在铂或钯等活性较高的催化剂的作用下，炔烃可与氢气发生加成反应，先生成烯烃，再生成烷烃。生成烯烃后，由于烯烃比炔烃活泼，通常不会停留在烯烃阶段，而是直接生成烷烃。例如：



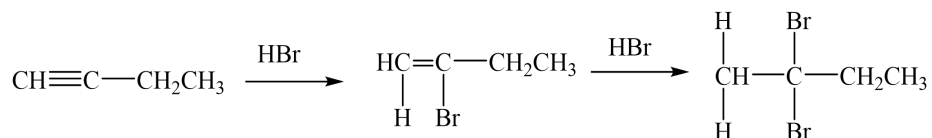
2. 与卤素加成 与烯烃类似，炔烃也可与卤素 (Br_2 或 Cl_2) 进行加成反应。反应也是分两步进行，先生成二卤代烯烃，再生成四卤代烷烃。炔烃和溴水发生加成反应，可见溴水的红棕色褪去，该反应可用于鉴别炔烃。例如：



由于叁键的活性不如双键，当分子中同时存在双键和叁键时，卤素优先与双键发生加成反应。



3. 与卤化氢加成 炔烃与卤化氢 (HCl、HBr 或 HI) 的加成反应比较困难, 需要催化剂的催化才能正常发生。其中, 与活性较大的 HBr 或 HI 在暗处就能发生。该反应也分为两步, 第一步生成单卤代炔烃, 第二步生成二卤代烷烃, 两步都遵循马氏规则。例如:

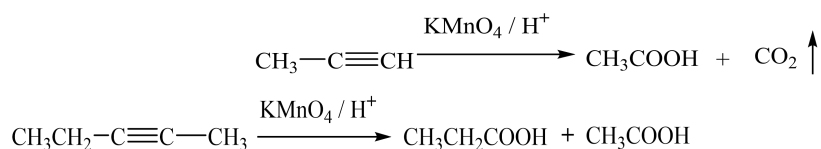


四、炔烃的

化学性质

(二) 氧化反应

炔烃能被酸性高锰酸钾氧化, 氧化时 $\text{C}\equiv\text{C}$ 全部断裂, 生成羧酸或二氧化碳。反应时与烯烃一样, 炔烃也能使高锰酸钾溶液褪色, 可用该反应鉴定炔烃的存在。例如:

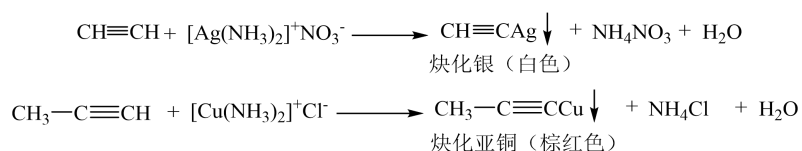


从上面的例子可以看出, 连有炔氢的端炔碳被氧化为 CO_2 , 非端炔碳部分被氧化生成相应的羧酸, 可以根据所得的产物的种类和结构推断被氧化炔烃的结构。

(三) 端基炔的特征反应

端基炔是指结构中含有 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 的炔烃, 由于 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的碳原子是 sp 杂化表现出较大的电负性, 使与 $\text{C}\equiv\text{C}$ 碳原子直接相连的 H 原子显示出微弱酸性, 可与强碱、碱金属反应, 还能与某些金属离子取代生成金属炔化物。

例如, 端基炔由于含有炔氢, 可以与硝酸银的氨溶液 ($\text{AgNO}_3/\text{NH}_3$ 溶液) 或氯化亚铜的氨溶液 (CuCl/NH_3 溶液) 反应, 则分别生成白色的炔化银或棕红色的炔化亚铜的沉淀, 可用于鉴定乙炔以及其他端基炔烃。。



五、乙炔

乙炔是最简单、最重要的炔烃。乙炔燃烧时能放出大量的热, 氧炔焰的温度可以达到 3000°C 左右, 用于切割和焊接金属。同时, 也是制造醋酸、乙醛、苯、合成橡胶和合成纤维

等的基本原料。乙炔不存在于自然界，工业上用煤、石油或天然气为原料生产乙炔。实验室常用电石法制得乙炔。

第三节 二烯烃 (1 课时)

分子中含有两个 $C=C$ 的开链不饱和烃，它的通式为 C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$)，和炔烃一样比烯烃少 2 个 H 原子。二烯烃和炔烃通式基本相同，官能团不同，故 C 原子数相同时，两者互为官能团异构体。

一、二烯烃的分类和命名

(一) 二烯烃的分类

根据两个碳碳双键的相对位置不同，二烯烃可以分为三类：

1. 累积二烯烃 又称聚集二烯烃，两个双键与同一个碳原子相连的键 $>C=C=C<$ 叫累积双键，含有累积双键的烃为累积二烯烃。

2. 共轭二烯烃 含有单双键交替的结构，即含有 $>C=C-C=C<$ 结构的二烯烃。

3. 隔离二烯烃 又称孤立二烯烃，两个双键被两个以上单键隔开，即含有 $>C=C(C)_nC=C<$ ($n \geq 1$) 结构的二烯烃。

(二) 共轭二烯烃的命名

二烯烃的系统命名原则与烯烃相似，需要注意的有两点：

1. 选主链 应选取含有两个双键的最长碳链作主链，称为“某二烯”，前面“-”连接双键的位次；

2. 编号 从靠近双键的一端开始编号，将取代基的位次和名称写在母体前面。

二、共轭二烯烃的结构和共轭效应

(一) 共轭二烯烃的结构

1,3-丁二烯是最简单、最具代表性的共轭二烯烃。经测定，4 个 C 原子和 6 个 H 原子都是同一平面，所有的键角接近 120° ，见图 3-11 (a)。

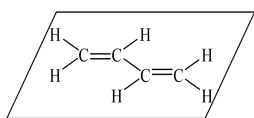


图 3-11 (a) 1,3-丁二烯的平面结构

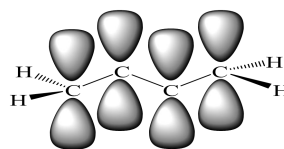


图 3-11 1,3-丁二烯的共轭大 π 键

两个 π 键靠得很近，使得 C_2 与 C_3 之间也有一定程度的重叠，形成含有 4 个碳原子 4 个

电子的共轭体系，表示为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。该体系中， π 电子运动范围扩展到4个C原子之间，这种现象称为 π 电子的离域。这种包括C原子 ≥ 3 个的 π 键称为大 π 键，1,3-丁二烯分子中的大 π 键如图3-11(b)所示。

(二) 共轭效应

1,3-丁二烯，是最简单、最典型的共轭二烯烃。它具有4原子大 π 键，构成 π - π 共轭体系。

下面以它为例说明共轭二烯烃的结构对其稳定性的影响。

项目	乙烷	1,3-丁二烯	乙烯
碳碳键键长 (pm)	154	单键 148 双键 137	134
氢化热 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	—	238.9	137.2

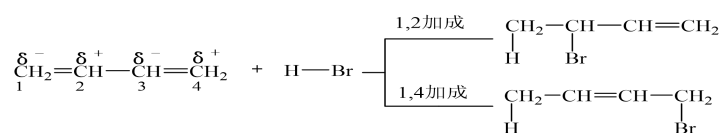
从上表可以看出，共轭效应特征可以总结为以下几点：①键长趋于平均化；②体系能量降低，稳定性增强；③沿共轭链传递，效应不减弱；④能出现极性交替现象等。

三、共轭二烯烃的化学性质

由于共轭体系的存在，共轭二烯烃能发生一些特殊的反应。

(一) 1,2-加成与 1,4-加成

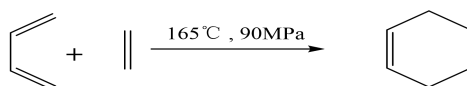
共轭二烯烃分子含有大 π 键，并呈现极性交替现象，能与卤素 X_2 或卤化氢 HX 进行1:1亲电加成反应。例如1,3-丁二烯与 HBr 加成，可以得到两种加成产物：



1,2-加成和1,4-加成在反应中同时发生，是共轭烯烃的特征加成方式之一。一般在低温时以1,2-加成为主，高温时以1,4-加成为主。

(二) 双烯合成反应

共轭二烯烃可与含 $\text{C}=\text{C}$ 或 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的不饱和有机化合物发生1,4-加成，生成含六元环状结构的化合物，该反应称为双烯合成反应，或狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应。



授课日期	第 6-7 周	教案编号	04
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第四章 环烃		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1. 掌握脂环烃的命名和化学性质。</p> <p>2. 理解脂环烃的分类; 典型饱和脂环烃的结构及稳定性的关系。</p> <p>二、能力目标:</p> <p>掌握脂环烃的化学性质并了解其在生活中的应用。</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>培养物质的结构决定物质的规律的思想, 学会理论联系实际。</p>		
教学重点	重点: 1. 脂环烃的分类和命名; 2. 饱和脂环烃的性质; 3. 环烷烃的结构及稳定性		
教学难点	难点: 脂环烃的化学性质		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>) ; Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 模型 () ; 标本 () ; 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 ()		
思考题	见教材		
作 业	课后习题		
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。		

第四章 环烃

一、脂环烃的分类和命名

(一) 脂环烃的分类

表 脂环烃的分类

分类根据	脂环烃					
碳环数目	单环脂环烃			多环脂环烃		
不饱和键	环烷烃	环烯烃	环炔烃	—	—	—
				大环		
成环碳数	小环 (C ₃ ~C ₄)	常见环 (C ₅ ~C ₆)	中环 (C ₇ ~C ₁₂)	(> C ₁₂)	—	—
两环共用碳数	—	—	—	—	螺环	桥环
					烃	烃

如表所示, 根据分子中碳环的数目, 脂环烃可分为单环脂环烃和多环脂环烃。

单环脂环烃根据环上有无不饱和键, 可分为环烷烃、环烯烃和环炔烃; 根据成环碳原子的数目, 又可分为小环、常见环、中环及大环脂环烃。例如:



环丙烷 (小环)



环己烯 (中环)



环辛炔 (常见环)

多环脂环烃指含有 ≥ 2 个碳环的烃, 主要包括螺环烃和桥环烃。两个碳环共用碳原子数为 1 的脂环烃称为螺环烃, 两个碳环共用碳原子个数 ≥ 2 的脂环烃称为桥环烃。例如:



螺[3.5]壬烷



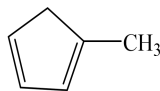
二环[2.2.1]庚烷

(二) 脂环烃的命名

1. 单环脂环烃 单环脂环烃的命名方法与相应的链烃相似, 只须在相应链烃名称前加“环”字。例如:



环己烷

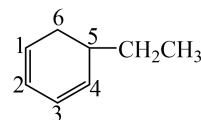
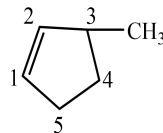
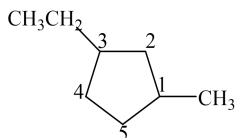
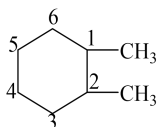


1-甲基环戊二烯



环辛炔

如果环上有取代基, 则给碳环编号时应使取代基位次最小; 如果是不饱和脂环烃, 则编号时应首先使不饱和键位次最小, 其次使取代基位次尽可能小。如:



1,2-二甲基环己烷 1-甲基-2-乙基环戊烷 3-甲基环戊烯 5-乙基-1,3-环二己烯

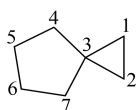
2.多环脂环烃

(1) 螺环烃 螺环烃中两环共用的碳原子叫螺原子。简单螺环烃的命名规则如下：

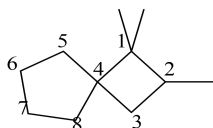
①写母体 按螺环烃中螺环所含 C 原子总数称为“螺[]某烃”。

②编号 从与螺原子相邻的小环 C 原子开始编号，到螺原子，再到大环，并使不饱和键或取代基位次尽可能最小。

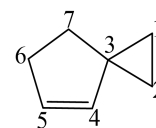
③写名称 “[]” 中用阿拉伯数字由小到大列出两个 C 环除螺原子外的 C 原子数目，各数字之间以圆点“.” 隔开，取代基写在母体之前，书写规则与烷烃相同。例如：



螺[2.4]庚烷



1,1,2-三甲基螺[3.4]辛烷



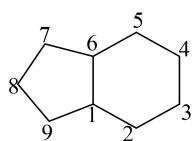
螺[2.4]-4-庚烯

(2) 桥环烃 桥环烃中两环共用的碳原子称为桥头碳原子。常见的桥环烃为二环桥环烃，断两根键能形成开链化合物，故为“二环”。二环桥环烃命名规则如下：

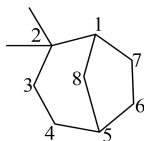
①写母体：按成环碳原子总数称为“二环[]某烃”。

②编号：从一个“桥头”碳原子开始编号，沿最长“桥”到第二个“桥头”碳原子，再沿次长“桥”再回到第一个“桥头”碳原子（桥头碳原子不重复编号），最后编最短的“桥”，其间使不饱和键或取代基位次尽可能最小。

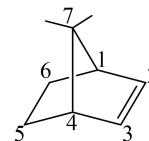
③写名称：二环桥环烃两桥头碳间形成三个“桥”，“[]” 中用阿拉伯数字注明各桥由大到小所含碳原子数（桥头碳原子不计入），各数字之间用圆点隔开。例如：



二环[4.3.0]壬烷



2,2-二甲基二环[3.2.1]辛烷



7,7-二甲基二环[2.2.1]-2-庚烯

二、饱和脂环烃的性质

脂环烃包括饱和脂环烃（环烷烃）和不饱和脂环烃，这里主要介绍饱和脂环烃，即环烷烃的理化性质。

（一）环烷烃的物理性质

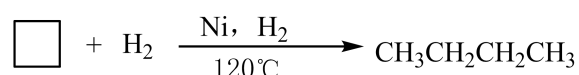
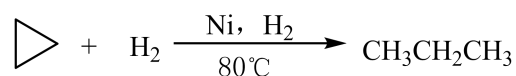
常温下， $C_3\sim C_4$ 的小环烷是气体； $C_7\sim C_{12}$ 的常见环烷烃和中环烷烃为液体； $>C_{12}$ 的大环烷烃为固体。由于环烷烃的环状结构有一定刚性，熔点、沸点变化规律与直链烷烃一样，但高于同碳数的开链烷烃。环烷烃的相对密度比水轻，都小于 1。易溶于有机溶剂，不溶于

水。

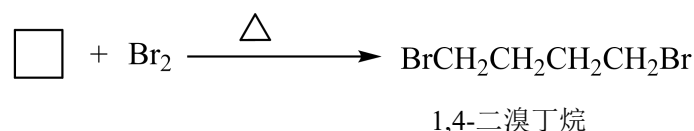
(二) 环烷烃的化学性质

环烷烃的化学性质也与同碳数的链烃类似，如能发生卤代反应，不能被高锰酸钾氧化。但是，由于分子中含有碳环，所以环烷烃尤其是小环烷烃有一些特殊性质，如开环加成反应。小环烷烃性质活泼，类似烯烃，能发生开环加成反应，且环越小，反应活性越大。一般来说，环烷烃的反应活性是：三元环>四元环>五、六元环。

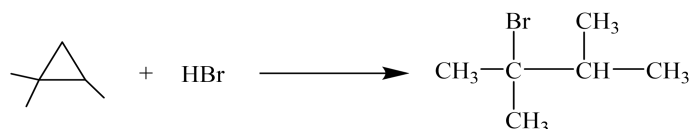
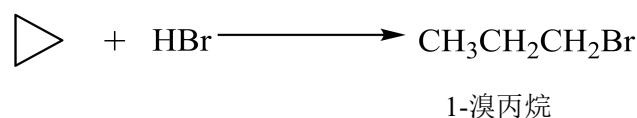
1. 催化加氢 在催化剂 Ni 的存在下，小环烷烃可进行催化加氢反应，生成开链烷烃，而五元环以上烷烃则在该条件下不反应。



2. 加卤素 环丙烷在室温下可与卤素单质发生加成反应，环丁烷需要在加热条件下才与卤素加成，五元环以上的环烷烃很难与卤素加成。



3. 加卤化氢 环丙烷及其烷基衍生物容易与卤化氢发生开环加成反应。当环上有取代基时，碳环的断裂一般发生在含氢最少和最多的两个碳原子之间，反应遵循马氏规则，即氢加到含氢较多的碳原子上。



2,3 二甲基-2-溴丁烷

三、环烷烃的结构及稳定性

为什么具有碳环结构的环烷烃有一些特殊性质，而且环越小活性越大呢？环烷烃的分子通式为 C_nH_{2n} ($n \geq 3$)。杂化轨道理论认为环烷烃的碳原子也是 sp^3 杂化，其杂化轨道之间的夹角应为 109.5° ，但形成环丙烷分子时三个碳原子构成平面三角形， $\angle\text{CCC}$ 应为 60° ，所以

环丙烷中 C—C 键不能像开链烷烃那样沿轴向最大重叠,而是扭转一定角度部分重叠形成“弯曲键”,因其形似香蕉,又称香蕉键,测定键角 $\angle\text{CCC}$ 约为 105.5° 。形成这种弯曲键的电子云偏离到轨道对称轴外侧,易受试剂进攻发生开环;同时弯曲键存在较大的角张力,使得环丙烷分子内张力大,体系内能高,结构不稳定,也导致容易开环。

环丁烷的结构与环丙烷相似,但是环丁烷四个碳原子并不在一个平面上,环中 C—C 键的弯曲程度不如环丙烷那样强烈,角张力没有环丙烷大,所以比环丙烷稳定。随着成环碳原子数的增加,成环碳原子不在同一个平面内,键角 $\angle\text{CCC}$ 基本保持在 109.5° ,也就是说碳原子的 sp^3 杂化轨道形成 C—C 键时,弯曲程度很小或不必弯曲就能实现最大程度的重叠,所以大环烷烃都比较稳定。

第二节 芳香烃

一、苯的结构

苯是最简单的芳香烃,分子式为 C_6H_6 。在常温下为一种高度易燃,有香味、无色的液体,是组成结构最简单的芳香烃,也是很多芳香族化合物的基本结构单元,很多药物中就含有苯环结构。苯为一种有机化合物,毒性高,可致癌,难溶于水,易溶于有机溶剂,本身也可作为有机溶剂。苯也是石油化工的基本原料,产量和生产的水平是一个国家石油化工发展水平的标志之一。

大量实验表明,在一般条件下,苯很难发生加成反应、氧化反应,易发生取代反应,并且苯的一元取代产物只有一种。1865年,德国化学家凯库勒提出了苯的环状结构模型,如图 4-1 所示。苯的 6 个 C 原子组成一个六元环,单双键交替出现,每个 C 原子上都连有一个 H 原子,十二个原子在一个平面上。这种结构式称为苯的凯库勒结构式。

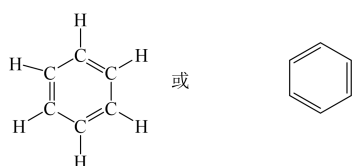


图 4-1 苯的凯库勒结构式

苯的凯库勒结构式可以较好地解释苯的一元取代产物只有一种,苯能催化加氢生成环己烷等一些客观事实,但也有一些问题难以解释,如苯中有双键存在却不易发生加成反应,苯的邻位二元取代产物只有一种等。由此可知,苯的凯库勒结构式并不能完全真实的反映苯结构。

现代物理方法证明:苯分子 6 个 C 原子和 6 个 H 原子都在一个平面内,6 个 C 原子组成一个平面正六边形。碳碳键的键长是均等的,均为 139.7pm ,介于单键 (154pm) 和双键 (134pm) 之间,所有的键角均为 120° ,可知苯环中并没有交替出现的单、双键,碳与碳之间的化学键介于单键与双键之间,有六个碳碳单键和一个闭合的共轭大 π 键。苯分子中的 6 个 C 均为 sp^2 杂化,每个 C 有三条杂化轨道:其中两条与相邻的碳原子形成 C—C σ 键,六个碳组成一个平面正六边形;一条与 H 的 $1s$ 轨道重叠形成形成 C—H σ 键,共形成 6 个 C—H

σ 键；所有原子均在一个平面内。每个 C 均含有一个未参与杂化的 p 轨道，垂直于 σ 键所在的平面，6 个 p 轨道相互平行，相互“肩并肩”侧面重叠，形成了一个闭合的大 π 键。闭合的 π - π 共轭体系，如图 4-2 所示，电子云均匀的分布在环平面的上方和下方。

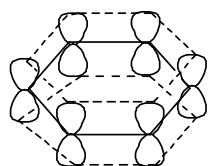


图 4-2 苯的共轭大 π 键及电子云的分布

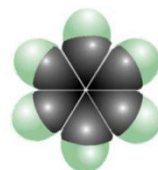
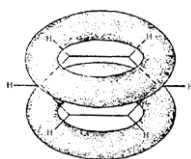


图 4-3 苯分子的比例模型

π - π 共轭体系中的 π 电子高度离域化，从而使 π 电子云完全平均化，体系内能降低，闭合共轭体系难以破坏，因此苯的结构稳定，不易发生加成反应、氧化反应。因为离域的 π 电子的流动性较大，所以容易受到亲电试剂的影响而发生亲电取代反应。苯的真实结构应用



来表示，由于习惯，凯库勒式仍可继续使用。

二、芳香烃的分类、同分异构现象和命名

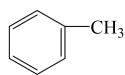
(一) 芳香烃的分类

苯是最简单的芳香烃。根据芳香烃分子中是否含有苯环，可将芳香烃分为两类，即苯系芳烃和非苯系芳烃。含有苯环的芳香烃称为苯系芳烃。苯系芳香烃根据所含苯环的数目、连接方式的不同，可分为单环芳烃、多环芳烃、稠环芳烃。

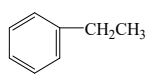
1. 单环芳烃 如苯、苯的同系物和苯基取代的不饱和烃等分子中只含有 1 个苯环。



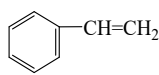
苯



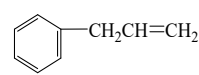
甲苯



乙苯

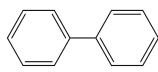


苯乙烯

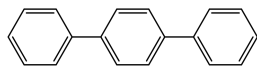


3-苯基丙烯

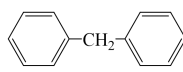
2. 多环芳烃 如联苯、联多苯、多苯代脂肪烃等分子中含有两个或两个以上独立苯环的芳香烃。最简单的联苯是二联苯。在二联苯中，每个苯环都保持了苯的结构特性。连接两个苯环之间的单键可以自由旋转，但当二联苯的四个邻位氢原子都被相当大的基团取代时，单键的旋转将会受到阻碍，并产生出一对光活性异构体。



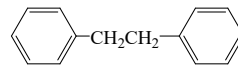
联苯



对苯联苯

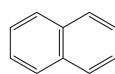


二苯甲烷

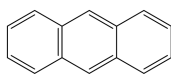


1,2-二苯乙烷

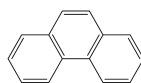
3. 稠环芳烃 分子中含有两个或两个以上的苯环的碳氢化合物，且苯环间通过共用 2 个相邻碳原子稠合而成的多环芳香烃，包括萘、蒽、菲、芘等 150 余种化合物，常见的具有致癌作用的芳烃多为四到六环的稠环化合物。如：



萘



蒽



菲

(二) 芳香烃的同分异构现象和命名

1. 芳香烃的同分异构现象

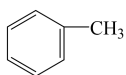
单环芳烃中最简单的化合物是苯，苯是单环芳烃的母体，其他单环芳烃可看作是苯环上的一个或几个氢原子被烷基取代，在组成上与苯相差一个或若干个“CH₂”原子团，称为苯的同系物，通式为 C_nH_{2n-6}(n≥6)。同分异构现象在芳香烃中很常见，主要包括以下两种情况：

(1) 由取代基本身的碳链异构引起的，如正丙苯和异丙苯互为同分异构体等。

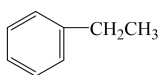
(2) 由苯环上取代基位置不同引起的，如邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯互为同分异构体等。

2. 芳香烃的命名

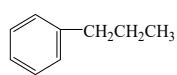
(1) 一元烷基苯的命名 苯环上有 1 个取代基称为一元烷基苯，命名时一般是以烷基作取代基，苯为母体，称为“某烷基苯”（“基”字常省略）。如：



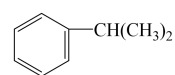
甲苯



乙苯

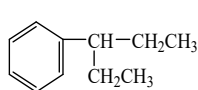


正丙苯

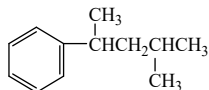


异丙苯

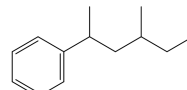
当烷基结构比较复杂不易命名时，一般以苯基作为取代基，烷烃为母体来命名。如：



3-苯基戊烷



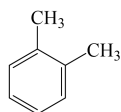
2-甲基-4-苯基戊烷



4-甲基-2-苯基己烷

当一元烷基苯烷基的碳原子数小于 3 时，没有异构体；当烷基含有 3 个或 3 个以上的碳原子时，可产生碳链结构不同的异构体，如正丙苯和异丙苯。

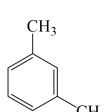
(2) 二元烷基苯的命名 如果苯环上有 2 个取代基称为二元烷基苯，由于两个取代基在苯环上的相对位置不同，会产生三种异构体。命名时，2 个取代基的相对位置可用邻或 o-(ortho-)、间或 m-(meta-)、对或 p-(para-)等词头表示，也可用阿拉伯数字编号来表示。例如：
C₈H₁₀



邻二甲苯

(o-二甲苯)

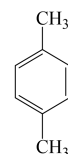
(1,2-二甲苯)



间二甲苯

(m-二甲苯)

(1,3-二甲苯)

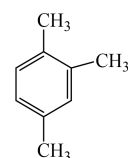
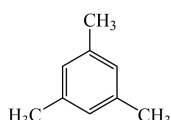
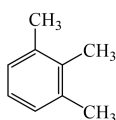


对二甲苯

(p-二甲苯)

(1,4-二甲苯)

(3) 三元烷基苯的命名 当苯环上有 3 个烷基，且 3 个烷基相同时，会有 3 种同分异构体，可以用连、偏、均来表示取代基的相对位置，也可用阿拉伯数字编号来表示。如：



连三甲苯

均三甲苯

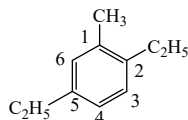
偏三甲苯

1,2,3-三甲苯

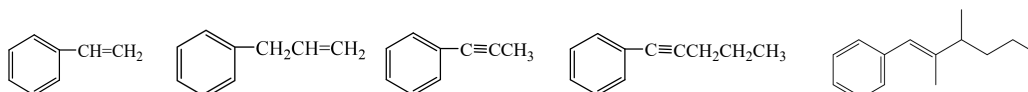
1,3,5-三甲苯

1,2,4-三甲苯

当苯环上有 3 个烷基取代基不同时，苯环须用阿拉伯数字编号并从最简单的取代基开始，尽可能使其他取代基的编号最小，如 1-甲基-2,5-二乙基苯。



如果苯环上的取代基为不饱和烃基（即为苯代不饱和脂肪链烃）时，也是把不饱和烃作为母体，苯基当作取代基来命名。例如：



苯乙烯

3-苯基丙烯

1-苯基丙炔

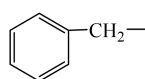
1-苯基戊炔

2,3-二甲基-1-苯基-1-己烯

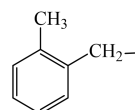
芳烃基 (-Ar)是指芳烃分子中去掉一个 H 原子后剩下的原子团，如苯基 (ph-)是苯去掉一个氢原子，苯甲基是甲苯的甲基上失去一个氢，也称为苄基等。苯环上烃基较复杂或为不饱和烃基时，则将苯环作为取代基命名。



苯基 (ph-)



苯甲基 (苄基)



邻甲苯基

三、

苯及其同系物的物理性质

苯及其同系物一般为无色、有特殊气味的液体，一般都比水轻。苯及其同系物不溶于水，易溶于有机溶剂，如乙醚、四氯化碳、石油醚等非极性溶剂，他们本身也是一种良好的溶剂。苯及其同系物的沸点随相对分子质量升高而升高。熔点除与相对分子质量大小有关外，还与其结构有关，对称性较好的分子熔点较高，故通常对位异构体由于分子对称，熔点较高。苯及其同系物的蒸汽有毒，长期吸入会损坏肝脏、造血器官、神经系统等，并能导致白血病。

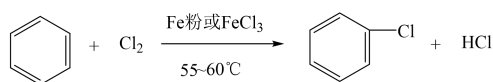
四、苯及其同系物的化学性质

苯是具有特殊稳定的环状共轭体系，表现出特殊的化学性质—易取代、难加成、难氧化，称为“芳香性”。

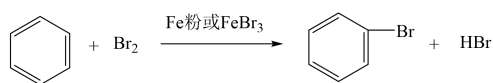
(一) 亲电取代反应

芳香亲电取代是指亲电试剂取代芳环上的 H 原子。典型的芳香亲电取代有苯环的硝化、卤代、磺化、烷基化和酰基化等。

1. 卤代反应 有机化合物分子中的 H 原子被卤素取代的反应称为卤代反应。苯与卤素在如路易斯酸铁粉或者三卤化铁（路易斯酸碱理论中的酸，是指可接受一个电子对的物质）的催化作用下，苯环上的 H 原子被卤素 Cl 或 Br 取代，生成氯苯或溴苯等卤代苯。苯的卤代反应通常是指氯代和溴代反应，碘不活泼反应难发生，氟代反应过于剧烈不易控制。

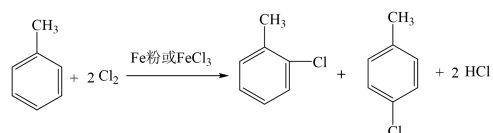


氯苯



溴苯

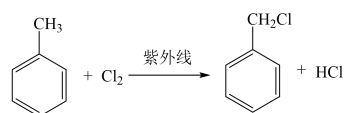
烷基苯的卤代反应比苯容易，主要产物为邻位和对位的卤代。



邻氯甲苯

对氯甲苯

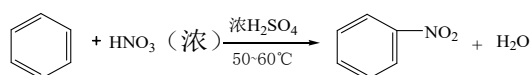
若无路易斯酸等催化剂存在，在紫外线照射或加热条件下，甲苯侧链上的 H 原子会被卤素取代。



苯甲基氯（氯化苄）

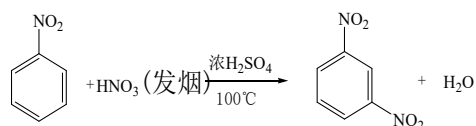
上述反应与烷烃的卤代反应一样，都属于自由基反应。因为与苯环直接相连的 α -C 上的 H 原子（即 α -H）受苯环影响比较活泼，且苯甲型自由基较稳定，卤素原子自由基更有利于进攻侧链而不是苯环，所以卤素原子优先取代 α -H。如果是较长的侧链，卤化反应也可以在别的位置发生，但是 α 位选择性最高。

2. 硝化反应 有机化合物分子中的 H 原子被硝基取代的反应称为硝化反应。苯与混酸（浓硝酸和浓硫酸的混合物）共热，硝基取代苯环上的 H 原子生成硝基苯，称为苯的硝化反应。反应的结果是苯环上的 H 原子被硝基取代。



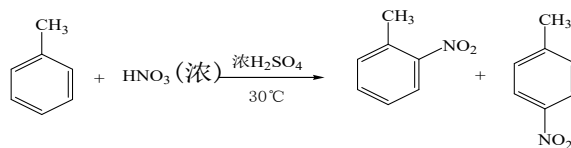
硝基苯

在更高的温度和更浓的混酸的条件下，硝基苯还可继续发生硝化反应生成间二硝基苯。



间二硝基苯

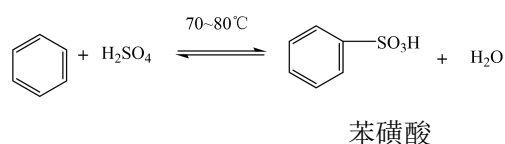
烷基苯比苯更易的硝化反应，生成邻位、对位的硝化产物。



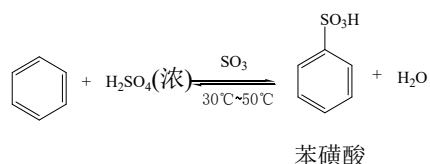
邻硝基甲苯

对硝基甲苯

3. 磺化反应 有机化合物分子中的 H 原子被磺酸基 (-SO₃H) 取代的反应称为磺化反应。苯及其衍生物与浓硫酸常温下难以反应，但在加热或发烟硫酸作用下苯环上的 H 原子能被磺酸基 (-SO₃H) 取代生成苯磺酸或取代苯磺酸。

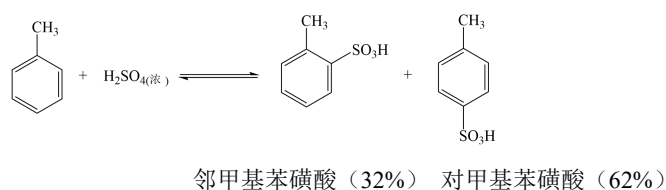


磺化反应是可逆的，其逆反应就是苯磺酸的水解。苯磺酸在加热条件下与稀硫酸反应，可失去磺酸基，生成苯。随着磺化反应的进行，硫酸逐渐被消耗，且生成的水不断增加，硫酸浓度减小，磺化反应速度变慢，而苯磺酸的水解速率会加快。采用发烟硫酸（浓硫酸和三氧化硫）作磺化试剂，可以使反应正向进行。三氧化硫与产物水反应生成硫酸，减小了生成物浓度，增大了反应物浓度，平衡正方向进行。

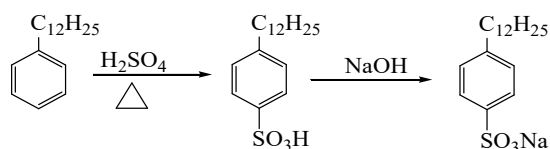


苯磺酸及其钠盐都易溶于水，可在不溶于水的有机药物分子中引入磺酸基，增加水溶性，提高药效。上述可逆反应（芳烃的磺化及芳磺酸脱磺酸基的反应），可用于制备或分离某些药物。具体做法是先让磺酸基占据苯环上的某一位置，然后进行其他反应，最后经水解除去磺酸基。

与苯的磺化反应相比，烷基苯的磺化反应更容易发生，生成邻位、间位取代产物，以对位产物为主。这是因为磺酸基体积较大，处于邻位时空间位阻大，不利于邻位产物的生成，同时磺化反应是可逆反应，已生成的邻位取代产物会逐渐转变为空间位阻小的对位取代产物。



洗衣粉和洗衣液的主要成分是烷基苯磺酸的钠盐，如对十二烷基苯磺酸钠。制备过程是十二烷基苯经磺化反应生成对十二烷基苯磺酸，再与氢氧化钠反应生成烷基苯磺酸钠。

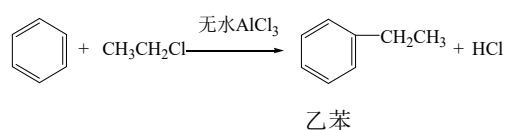


所得到的烷基苯磺酸的钠盐，烷基是亲油部分，磺酸基是亲水部分。十二烷基苯磺酸钠是中性的，对水硬度较敏感，不易氧化，起泡力强，去污力高，易与各种助剂复配，成本较低，合成工艺成熟，应用领域广泛，是非常出色的阴离子表面活性剂。十二烷基苯磺酸钠对

颗粒污垢, 蛋白污垢和油性污垢有显著的去污效果, 对天然纤维上颗粒污垢的洗涤作用尤佳, 去污力随洗涤温度的升高而增强, 对蛋白污垢的作用高于非离子表面活性剂, 且泡沫丰富。

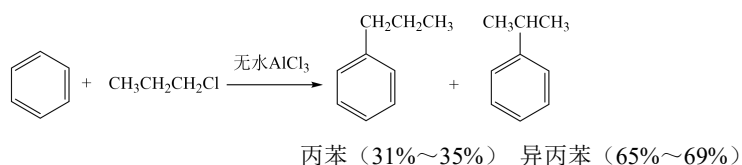
4. 傅里德-克拉夫茨反应 简称傅-克反应, 是一类芳香族亲电取代反应。1877年由法国化学家查尔斯·傅里德 (C.Friedel) 和美国化学家詹姆斯·克拉夫茨 (J.M.Crafts) 共同发现。该反应主要分为两类: 烷基化反应和酰基化反应, 分别制备烷基苯和芳酮。有机化合物分子中的 H 原子被烷基取代的反应称为烷基化反应; 有机化合物分子中的 H 原子被酰基取代的反应称为酰基化反应。

(1) 傅-克烷基化反应 在路易斯酸如无水三氯化铝等催化剂作用下, 苯环上的 H 原子被烷基取代, 生成烷基苯。



烷基化反应是在有机化合物分子中引入烷基的反应, 常用的催化剂为无水三氯化铝。

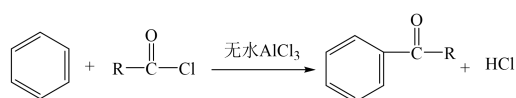
烷基化反应的缺点是副反应的发生, 当使用 3 个或 3 个以上碳原子的直链卤代烷作烷基化试剂时, 会发生碳链异构现象, 反应产物中烷基容易异构化。如:



傅-克烷基化反应可以用于制备苯的同系物, 许多含有间位定位基的芳香族化合物往往不能发生傅-克反应, 苯环上有强吸电子基团 (-NO₂、-SO₃H、-COR 等) 时, 降低了苯环上的电子云密度, 不发生傅-克烷基化反应。硝基是很强的间位定位基, 所以硝基苯常作为傅-克反应的溶剂。

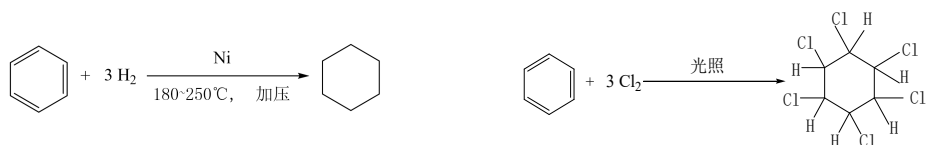
(2) 傅-克酰基化反应 在路易斯酸如无水三氯化铝等催化剂作用下, 苯与酰氯或者酸

酐反应, 苯环上的 H 原子被酰基 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) 取代生成芳酮。酰基是一个间位定位基, 当一个酰基取代苯环的 H 原子后, 苯环的活性就降低了, 控制合适的反应条件, 反应可以停止在这一步, 不会生成多元取代物的混合物, 因此芳烃的酰基化反应产率一般较好。



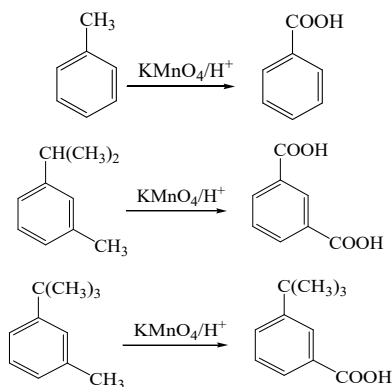
(二) 加成反应

苯及其同系物具有特殊的稳定性, 一般不易发生加成反应。但在特殊情况下, 芳烃也能与氢气、卤素等发生加成反应, 且总是 3 个双键同时反生反应, 形成一个环己烷体系。如苯与氢气在催化剂 (Pt、Ni 等)、高温、高压条件下, 一步反应生成环己烷; 苯和氯在阳光下反应, 生成六氯代环己烷。只在个别情况下, 一个双键或两个双键可以单独发生反应。



(三) 氧化反应

烯烃、炔烃在室温下可以迅速被高锰酸钾氧化，但苯结构稳定，即使在高温下与高锰酸钾同煮，也不会被氧化。烷基取代的苯，侧链含有 α -H 的苯的同系物非常容易被氧化，并且不论侧链多长，只要和苯环相连的碳上有氢，氧化的最终结果都是侧链变成只有一个碳的羧基，如果苯环上有两个不等长的侧链，通常是长的侧链先被氧化。一般情况下氧化时苯环仍保持不变。若烷基取代的苯侧链上不含 α -H，则不能发生氧化反应。只有苯环和一个三级碳原子相连或与一个极稳定的侧链相连时，在强烈的氧化条件下，侧链才得以保持，苯环被氧化成羧基。



烷基苯的氧化反应，多用于苯甲酸的制备和烷基苯的鉴别。苯环的侧链发生氧化反应，酸性高锰酸钾的紫红色逐渐褪去，可用于鉴别苯环侧链上是否含 α -H。每个含 α -H 的侧链均被氧化为与苯环相连的一个羧基，通过分析氧化产物中羧基的数目及相对位置，可推测出原有机物中侧链的数目及相对位置。

五、苯环上取代基的定位效应及应用

(一) 定位效应

1. 定位效应 一元取代苯进行二元取代时，苯环上已存在的基团对后进入基团的取代位置产生制约作用，这种制约作用即为取代基的定位效应。取代基的定位效应是与取代基的诱导效应、共轭效应、超共轭效应等电子效应有关的。

研究苯及甲苯的取代反应我们发现取代反应甲苯比苯更易发生，生成邻、对位取代产物；硝化反应硝基苯比苯困难，生成间位硝化产物。

可见，受原取代基影响，苯的一元取代产物如果继续进行二元取代，不光难易程度不同，而且第二个取代基进入的位置也不同。通过大量的实验，最终发现取代苯的二元取代反应的难易，以及新引入的第二个取代基进入苯环的位置，受到苯环上原有取代基的影响。苯环上原有的取代基被我们称为定位基，决定了新基团进入苯环的位置并影响取代反应发生的难易程度，定位基具有定位效应。

2. 两类定位基 根据定位基不同的定位效应, 可把定位基分为两大类: ①邻、对位定位基: 一般使新引入的取代基主要进入其邻位和对位。②间位定位基: 一般使新引入的取代基主要进入其间位。

(1) 邻、对位定位基 与苯环直接相连的原子、原子团多数有孤对电子或是负离子, 一般不含双键和叁键。这类定位基中可以使苯环上的亲电取代反应易于进行, 称为致活的邻对位定位基; 可以使苯环上的亲电取代反应难以进行, 称为致钝的邻对位定位基。如:

强烈致活作用: $-\text{NR}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NH}_2$

中等致活作用: $-\text{OH}$, $-\text{OR}$, $-\text{OCOR}$, $-\text{NHCOR}$

弱致活作用: $-\text{R}$, $-\text{Ar}$

致钝作用: $-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$

(2) 间位定位基 它们可以使苯环上的亲电取代反应难以进行, 并使后进入基团进入苯环时, 主要进入原取代基的间位。这类定位基与苯环直接相连的原子一般含重键或带正电荷。如:

最强致钝作用: $-\text{N}^+\text{R}_3$, $-\text{NO}_2$

中强致钝作用: $-\text{CN}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}$

综上所述, 邻、对位定位基(除卤素外)一般使苯环活化, 苯环上的亲电取代反应与苯相比更易发生, 称为活化基。间位定位基可使苯环钝化, 使苯环上的亲电取代反应与苯相比更困难, 称为钝化基。上述的邻、对位定位基和间位定位基中每个取代基的定位能力强弱不同, 其反应强弱次序大致如上所列顺序, 但不同的反应会有所差异。

(二) 定位效应的解释

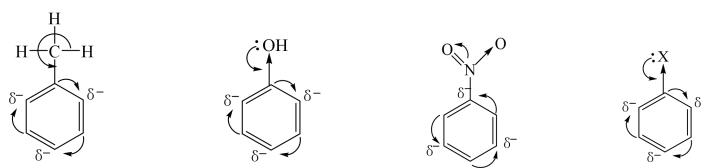
取代基的定位效应与取代基的诱导效应、共轭效应、超共轭效应等电子效应及立体效应有关。苯环是一个电子云均匀分布的闭合共轭体系, 连有的取代基使苯环上电子云密度增加或降低, 出现苯环上交替极化的现象。

1. 邻、对位定位基 除卤素外的邻、对位定位基都能产生供电子效应, 利于亲电取代反应的进行, 苯环上电子云的密度增加。

(1) 烷基 与苯环相连时, 烷基作为供电子基可产生供电子诱导效应; 苯环大 π 键与烷基上的碳氢 σ 键部分重叠, 形成了 $\sigma - \pi$ 超共轭体系。供电子诱导效应和 $\sigma - \pi$ 超共轭体系方向一致, 协同作用使苯环上电子云密度增大, 尤其是邻、对位电子云密度增大较为显著。邻、对位易受亲电试剂进攻, 生成邻、对位取代产物。烷基苯如甲苯等比苯易发生亲电取代反应。

(2) 羟基 当苯环上连有羟基 ($-\text{OH}$) 时, 一方面 $-\text{OH}$ 是吸电子基, 会产生吸电子诱导效应, 使苯环上的电子云密度降低; 另一方面, $-\text{OH}$ 中的 O 的 p 轨道的孤对电子与苯环上的 π 电子云重叠形成 p- π 共轭体系, 产生供电子的共轭效应。一般情况下, 吸电子诱导效应和供电子的共轭效应作用相反, 但供电子共轭效应 > 吸电子诱导效应, 最终使苯环上电子

云密度增大，尤其是邻、对位。 $-\text{OR}$ ， $-\text{NH}_2$ ， $-\text{NHCOR}$ 等定位效应与 $-\text{OH}$ 类似。



(3) 卤素 是一种致钝的邻、对位定位基，卤素原子电负性较大，是吸电子基团，具有吸电子的诱导效应，使苯环上的电子云密度降低。卤苯的卤原子 p 轨道上的孤对电子与苯环形成 p- π 共轭体系，产生弱的给电子共轭效应。但总的结果是吸电子的诱导效应大于给电子的共轭效应，因此卤素是吸电子基，它使苯环的电子云密度降低，亲电取代反应较难进行。在反应瞬间，动态的共轭效应起主导作用，生成邻、对位取代产物。

2. 间位定位基 降低了苯环上电子云的密度，钝化苯环，取代反应难发生。如硝基苯比苯难硝化，苯环的硝化是一个亲电取代反应。反应的关键步是硝基正离子进攻苯环形成中间体碳正离子。硝基为吸电子基，有吸电子的诱导效应，同时硝基的 π 轨道与苯环的离域 π 轨道形成一个 $\pi-\pi$ 共轭体系，使苯环的 π 电子云也向硝基迁移，所以硝基是一个具有强吸电子诱导效应和吸电子共轭效应的取代基。它使苯环的电子云密度有较大幅度的下降，尤其是邻、对位电子云密度降低更多，这一方面增加了硝基正离子进攻苯环的难度，同时也降低了反应过程中产生的中间体碳正离子的稳定性，所以硝基苯比苯难硝化且主要生成间位取代物。

(三) 定位效应的应用

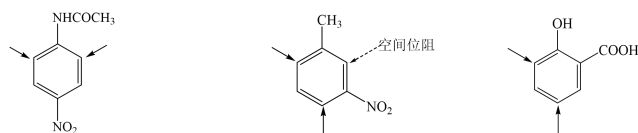
可应用定位效应，推测新导入取代基的位置。苯的多元亲电取代是指二元取代苯或含有更多取代基的苯衍生物进行亲电取代反应。二元取代苯进行亲电取代反应时，苯环上已有的取代基对新进入苯环的取代基也有定位作用。二元或多元取代苯的定位问题比一元取代苯复杂，最终反映出来的定位作用是苯环上已有取代基的综合作用，若已有取代基的定位作用一致，则它们的作用可以互相加强。

两个取代基中间的位置一般不易进入新基团。当已有取代基的定位作用不一致时，可参照下列经验规则：

强活化基团的影响比弱活化基团的影响大。如原有的两个取代基同为活化的邻、对位定位基时，则第三个取代基进入苯环的位置主要由定位效应强的定位基决定。

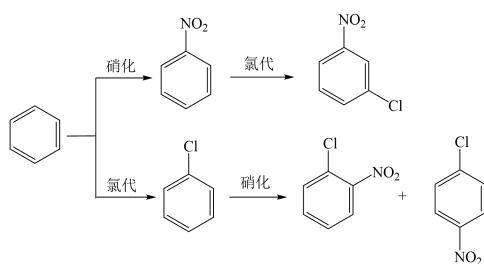


多数情况下，活化基团的作用超过钝化基团的作用。如苯环上原有的两个取代基一个是活化的邻、对位定位基，一个是钝化的间位定位基，则第三个取代基进入苯环的位置一般受由邻、对位定位基来决定。如：



如果原有的两个取代基都为钝化的间位定位基且定位效应不一致时，则由于苯环上的电子云密度降低太多，苯环的亲电取代反应不易发生。

巧妙地利用取代基的定位效应，合理地确定取代基进入苯环的先后次序可以有效地合成芳香族化合物。例如，由苯合成邻硝基氯苯要先氯化后硝化，而合成间硝基氧苯则要先硝化而后氯化。又如，用甲苯制备 3-硝基-5-溴苯甲酸时，因为三个取代基互为间位，因此要优先引入间位定位基，即要先氧化，再硝化，最后溴化。而用甲苯制备 2,4-一二硝基苯甲酸，则要先硝化再氧化。

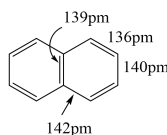


六、稠环芳烃

稠环芳烃是指分子中由 2 个或 2 个以上苯环共用两个相邻碳原子而形成的多环芳烃。其中具有代表性的主要有萘、蒽、菲等，它们是合成燃料、药物的重要原料，是重要的化工原料，主要存在于煤焦油的高沸点分馏产物中。

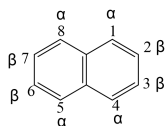
(一) 萘

1. 萘的结构 萘是一个白色闪光片状的晶体，分子式为 $C_{10}H_8$ ，熔点 $80.2^{\circ}C$ ，沸点 $218^{\circ}C$ ，有特殊气味，易升华，不溶于水和冷的酒精中，可溶于热的酒精和乙醚中。具有驱虫防蛀作用。萘可能有致癌作用，在工业上主要用于合成染料、农药等。主要来源于煤焦油和石油。有两个苯环并在一起共用一对相邻的碳原子，经 X 射线衍射分析可知，萘的两个苯环处于同一个平面，碳原子和氢原子都处于同一平面内，各键长数据如下图：

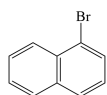


分子轨道理论认为：萘分子中的碳原子与苯相同，都以 sp^2 杂化，与相邻的碳原子、氢原子之间形成 σ 键，碳原子剩余的 p 轨道相互平行且垂直于环平面，侧面相互重叠形成含 10 个 π 电子的闭合大 π 键。但与苯环（苯中是一个 π 电子云分布均匀的闭合共轭体系，6 个碳原子完全相同，C-C 键键长相等）不同的是，萘分子中含有稠和碳原子，各碳原子的位置不是等同的，周围的电子云分布不均匀，各碳原子之间的键长也不尽相同，因此稳定性较苯差。

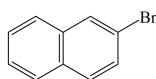
2. 萘及其衍生物的同分异构和命名 萘的结构式和分子中碳原子的编号如下：



萘分子中各碳原子位置不是等同的，其中 1、4、5、8 位等同，称为 α 位；2、3、6、7 位等同，称为 β 位，共用碳原子不编号。萘及其衍生物在命名时，用环碳原子的编号来表示取代基的位置，取代基位置不同时形成同分异构体。一取代萘衍生物结构异构体有两个，分别为 α -取代物（1-取代物）和 β -取代物（2-取代物）。



1（或 α ）-溴萘

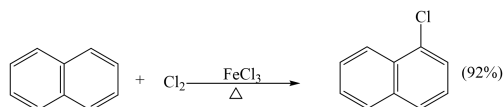


2（或 β ）-溴萘

3. 萘的性质 具有芳香烃的一般特性，具有芳香性，化学性质与苯相似，比苯更活泼，更容易发生取代、加成、氧化等化学反应。其中 α 位电子云密度较大，所以 α 位比 β 位更易发生反应。

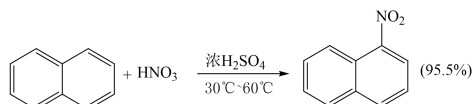
（1）亲电取代反应 萘比苯容易发生亲电取代反应，且 α 位电子云密度较大，亲电取代反应主要生成 α 位取代产物。

卤代反应：

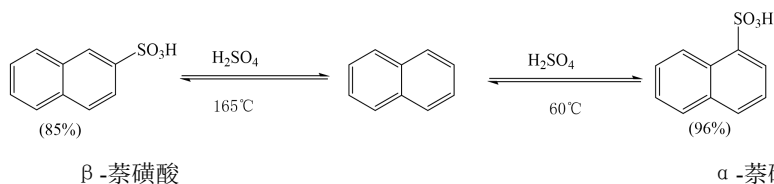


α -氯萘为无色液体，沸点 259°C ，可做高沸点溶剂和增塑剂。

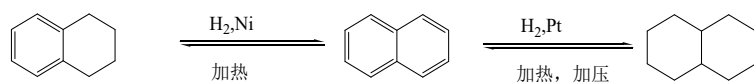
硝化反应：萘与混酸硝化主要生成 α -硝基萘。



磺化反应：萘在较低温度时磺化，主要生成 α -萘磺酸；在较高温度时磺化，主要生成 β -萘磺酸。 α -萘磺酸与硫酸共热到 165°C 时，也生成 β -萘磺酸。这是因为磺化反应是可逆反应，在低温时易发生在电子云密度高的 α 位，但因磺酸基体积较大，空间位阻大，不稳定。在较高温度时生成稳定的 β -萘磺酸。



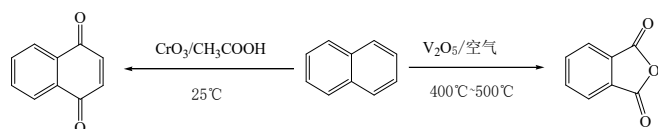
（2）加成反应 萘比苯更易加成，萘的不饱和性比苯显著，在一定条件下能与氯气和氢气等反应。如可部分或全部加氢生成四氢化萘或十氢化萘。



1,2,3,4-四氢化萘

十氢化萘

(3) 氧化反应 萘比苯更易被氧化，不同的氧化条件可得到不同的产物。室温下，萘可被三氧化铬氧化成 1,4-萘醌。强烈条件下，萘可被氧化生成邻苯二甲酸酐。邻苯二甲酸酐是重要的化工原料，工业上用来生产邻苯二甲酸酐。



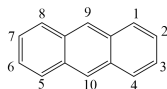
1,4-萘醌

邻苯二甲酸酐

(二) 蒽

蒽俗称“绿油脑”，纯蒽为蓝紫色的荧光单斜片状结晶，分子式为 $C_{14}H_{10}$ ，分子量 178.22，是含 3 个环的稠环香烃，熔点 $216^{\circ}C$ ，沸点 $340^{\circ}C$ 。有升华性，有毒。不溶于水，微溶于乙醇，溶于乙醚、苯、甲苯、氯仿、丙酮、四氯化碳。蒽蒸汽在 $700\sim 800^{\circ}C$ 及铂作用下，生成二聚物。

蒽的结构式和编号如下：

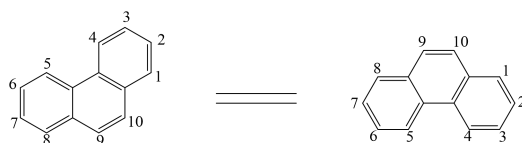


在蒽分子中，1、4、5、8 位 (α 位) 是等同的，2、3、6、7 位 (β 位) 是等同的，9、10 位 (γ 位) 是等同的，三个苯环的中心在一条线上，三个苯环都处在同一平面上，所有原子都处于同一个平面内，具有闭合大 π 键，有芳香性。

蒽结构与萘相似，比萘性质活泼，9、10 位 (γ 位) 化学活性较高，用硝酸或酸性高锰酸钾氧化，生成 9, 10-蒽醌，蒽醌是一类重要的染料。用钠和乙醇还原，生成 9,10-二氢化蒽。加氯生成 9,10-二氯化蒽。还可以作为共轭二烯，与顺丁烯二酐等在 9,10 位发生狄尔斯-阿尔德反应。蒽的衍生物是中药中的一些重要活性成分，如大黄、番泻叶等的有效成分。

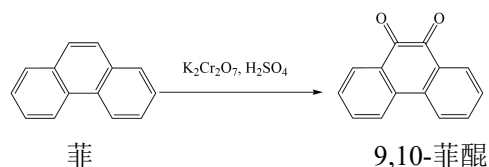
(三) 菲

菲和蒽互为同分异构体。菲是具有金属光泽的片状晶体，熔点 $101^{\circ}C$ ，沸点 $304^{\circ}C$ ，不溶于水，易溶于乙醇、苯和乙醚中，溶液有蓝色的荧光。菲的结构式和碳原子编号如下图所示：

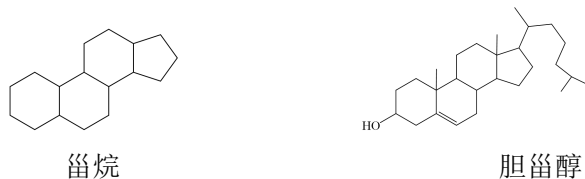


菲分子中 1、8 位等同；2、7 位等同；3、6 位等同；4、5 位等同；9、10 位等同，反应

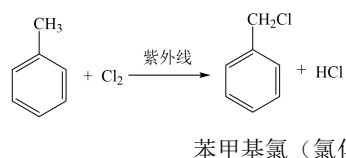
活性介于萘和蒽之间，9、10 位最活泼，菲氧化得到菲醌。菲分子中三个苯环都处在同一平面上，所有原子都处于同一个平面内，三个苯环的中心不在一条直线上，具有闭合大 π 键，有芳香性。



菲醌作为一种农药，用于防止小麦锈病、红薯黑斑病等。菲与氢发生加成反应，全氢化的菲与环戊烷合在一起的结构称为环戊烷多氢菲，又叫甾烷。它的衍生物（如胆甾醇、胆酸、性激素等）广泛存在于动植物体内，且具有重要的生理功能。



或加热条件下，甲苯侧链上的 H 原子会被卤素取代。



休克尔规则

含苯环的芳香烃都具有环状闭合共轭体系结构，都具有芳香性。但有些不含苯环的化合物，结构为环状闭合的共轭体系，性质也表现为环结构稳定，易发生取代反应，难发生加成和氧化反应等，具有与苯类似的芳香性。德国化学家休克尔（W.Hvckel）提出了判断芳香性的规则：在一个具有平面闭合共轭体系的多烯化合物中，若 π 电子数为 $4n+2$ ($n=0, 1, 2, 3, \dots$) 时，该化合物就具有一定的芳香性。这个规则称为休克尔规则，又称为 $4n+2$ 规则。如，苯具有 6 个 π 电子的平面闭合共轭体系，符合休克尔规则，具有芳香性。萘具有 10 个 π 电子的平面闭合共轭体系，符合休克尔规则，具有芳香性。蒽和菲具有 14 个 π 电子的平面闭合共轭体系，符合休克尔规则，具有芳香性。

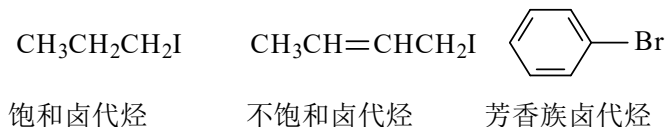
授课日期	第 8 周	教案编号	05
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第五章 卤代烃		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (); 其它 ()		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	1. 掌握 卤代烃的命名及化学性质; 卤代烃消除反应中的札依采夫规则; 伯、仲、叔卤代烃卤原子的活性。 2. 熟悉 卤代烯烃及卤代芳烃的分类和性质; 卤代烃的物理性质; 乙烯型和烯丙型卤代烯烃卤原子的活性。 3. 了解 重要的卤代烃。		
教学重点	重点: 能判断卤代烃的结构并能将其分类; 会用系统命名法命名卤代烃。 1. 烷烃的通式; 2. 甲烷的结构		
教学难点	难点: 能解释不同卤代烃的反应活性		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (); 示教 (); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
思考题	见教材		
作 业	课后习题		
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。		

第五章 卤代烃

一、卤代烃的分类和命名

(一) 卤代烃的分类

1. 根据卤原子所连接烃基的种类不同，分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃、芳香族卤代烃。



2. 根据与卤原子相连的碳原子的类型，将卤代烃分为伯卤代烃、仲卤代烃和叔卤代烃，分别以 1° 卤代烃、 2° 卤代烃、 3° 卤代烃表示。例如：

3. 根据卤代烃中所含卤原子的数目不同，分为一卤代烃、二卤代烃和多卤代烃。

4. 根据卤代烃分子中卤原子的种类不同，分为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃。

(二) 卤代烃的命名

1. 普通命名法 按与卤原子相连的烃基名称来命名，称为“某基卤”。

2. 系统命名法 复杂的卤代烃常采用系统命名法，以相应烃为母体，将卤原子作为取代基，按各类烃的系统命名原则进行命名。

(1) 卤代烷 选择连有卤原子的最长碳链为主链，把卤原子作为取代基。其他的命名原则与烷烃的命名基本相同。当出现卤原子与烷基的位次相同时，应给予烷基以较小的编号；不同卤原子的位次相同时，给予原子序数较小的卤原子以较小的编号。

(2) 不饱和卤代烃 选择含有不饱和键且连有卤原子的最长碳链作为主链，编号使不饱和键的位次尽可能小。例如：

(3) 芳香族卤代烃 既可以将芳烃作为母体，也可以将脂肪烃作为母体。以芳烃作为母体时，芳烃的编号一般用阿拉伯数字或希腊字母从芳环侧链开始编号。

二、卤代烃的物理性质

在室温下，除氟甲烷、氟乙烷、氟丙烷、氯甲烷、氯乙烷、溴甲烷是气体外，常见的卤代烃多为液体，15 个碳原子以上的高级卤代烷为固体。

卤代烃都有毒，许多卤代烃有强烈的气味。

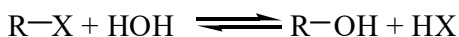
卤代烃均难溶于水，而易溶于醇、醚等有机溶剂。许多有机物可溶于卤代烃，故二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等是常用的有机溶剂。

有些一氯代烃的密度比水小，而溴代烃、碘代烃的密度均大于水；分子中卤原子增多，密度增大。

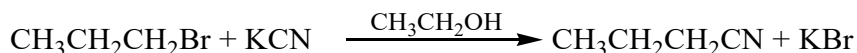
三、卤代烃的化学性质

(一) 取代反应

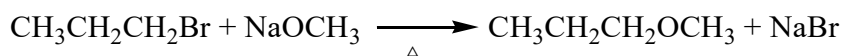
1. 水解反应 卤代烃能够与水作用，卤原子被羟基（—OH）取代。



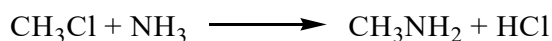
2. 与氰化物反应 卤代烃与氰化钠或氰化钾在醇溶液中反应，卤原子被氰基（—C≡N）取代生成腈，



3. 与醇钠反应 卤代烃与醇钠在加热条件下生成醚，这是制备醚的重要方法，称为威廉逊反应。例如：



4. 与氨反应 卤代烃与氨作用，卤原子被氨基（—NH₂）取代生成胺，常用于制备胺类化合物。例如：



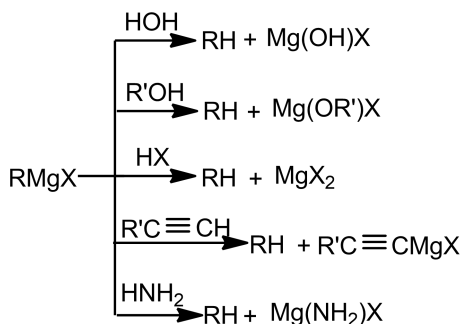
5. 与硝酸银反应 卤代烃与硝酸银的醇溶液反应生成卤化银沉淀和硝酸酯，这一反应常用于鉴别卤代烃。



(二) 消除反应

卤代烃与强碱的醇溶液共热，分子内脱去一分子的卤化氢生成烯烃。这种在分子内脱去一个小分子，生成含有不饱和键化合物的反应称为消除反应。

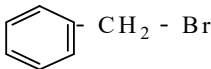
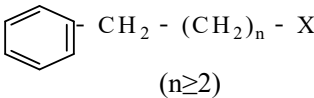
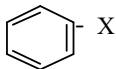
(三) 格氏试剂



四、卤代烃中卤原子的反应活性

不同类型卤代烃与硝酸银的醇溶液作用的条件

卤代烯丙型	卤代烷型	卤代乙烯型
-------	------	-------

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Br}$ 	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{X}$  ($n \geq 2$)	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X}$ 
室温下生成卤化银沉淀	加热后生成卤化银沉淀	加热也难以生成卤化银沉淀

五、重要的卤代烃

(一) 四氯化碳 (CCl_4)

是一种无色有毒液体，能溶解脂肪、油漆等多种物质，可用作溶剂。四氯化碳与水互不相溶，可与乙醇、乙醚、氯仿及石油醚等混溶。

四氯化碳不燃烧，沸点低，蒸汽比空气重，不导电，这些性质使它成为常用的灭火剂，但是由于它在 500 摄氏度以上时可以与水反应，产生二氧化碳和剧毒的光气、氯气和氯化氢气体，加之它会加快臭氧层的分解，现在甚少使用并被限制生产。

(二) 三氯甲烷 (CHCl_3)

俗称氯仿，是无色透明液体，有特殊气味。能与乙醇、苯、乙醚、石油醚等多种有机物混溶，是实验室和工业上常用的一种不燃性有机溶剂。

三氯甲烷对光敏感，遇光照会与空气中的氧作用，逐渐分解而生成剧毒的光气（碳酰氯）和氯化氢。因此，氯仿要保存在棕色瓶中，并装满，瓶口加以密封。

氯仿是有机合成原料，主要用来生产氟里昂、染料和药物。它有强的麻醉作用，可用作麻醉剂，但其对心脏和肝脏都有毒性，目前在临床上已不使用。

(三) 氟烷 (CF_3CHClBr)

学名 1,1,1-三氟-2-氯-2-溴乙烷，是无色透明液体，无刺激性，沸点 $49^\circ\text{C} \sim 51^\circ\text{C}$ ，有焦甜味，不燃不爆，性质稳定。氟烷是目前常用的吸入性全身麻醉药之一，具有效力高、毒性小的优点，但因其麻醉作用很强，极易导致麻醉过深而造成危险，所以使用时必须严格控制蒸汽吸入浓度。

(四) 四氟乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$)

在常温下为无色气体，不溶于水，溶于有机溶剂。可聚合生成聚四氟乙烯。

聚四氟乙烯是性能优良的塑料，机械强度高，化学稳定性高，具有耐酸、耐碱、耐高温和不溶于任何有机溶剂的特点，故有“塑料王”之称。可作人造血管等医用材料。

(五) 二氟二氯甲烷 (CF_2Cl_2)

俗称氟利昂，在常温下是一种无色无臭、无腐蚀性、不能燃烧的气体，化学性质稳定。沸点 -29.8°C ，易压缩成液态，解除压力后立即气化，并吸收大量的热，因此常用作冰箱、空调等

的致冷剂。由于氟利昂会破坏大气臭氧层而造成环境污染，已限制使用。

授课日期	第 8-9 周	教案编号	06
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第六章 醇、酚、醚		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1. 掌握醇的分类、命名</p> <p>2. 熟悉醇的物理性质</p> <p>3. 了解一些重要的醇;</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 会判断醇并分类。</p> <p>2. 会熟练地命名醇; 会写出重要的醇的结构。</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 通过醇性质的学习, 培养多种角度看问题的习惯</p> <p>2. 通过学习醇在医药化工上的应用, 了解医药医药发展与化学的关系</p>		
教学重点	重点: 醇的结构和命名		
教学难点	难点: 醇的命名		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 () ; 标本 () ; 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
思考题	见教材		

作 业	课后习题
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。

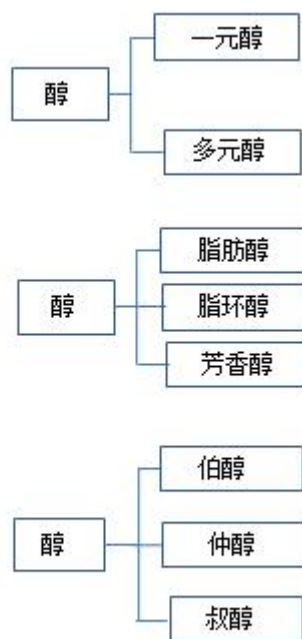
第六章 醇、酚、醚

醇的概念

醇的概念：醇、酚、醚都是烃的含氧衍生物。羟基（ >O- ）取代一个或多个脂肪烃、脂环烃或芳香烃侧链中的氢原子生成的化合物称为醇；羟基（ >O- ）取代芳香烃的芳环上的氢原子生成的化合物称为酚，该羟基被称为酚羟基，区别于醇中的羟基。醚可以看作是烃基（ -O- 或 >O- ）取代醇或酚中羟基上的氢原子生成的化合物。如：



一、醇的分类和命名



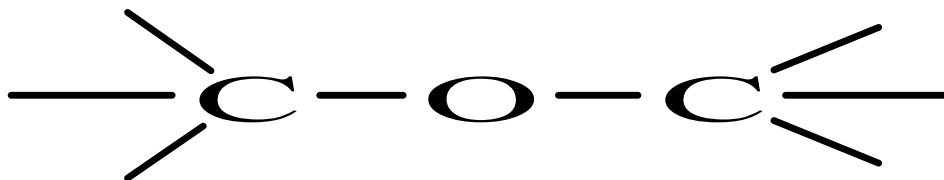
（二）醇的命名

1.普通命名法 结构比较简单的醇一般采用普通命名法。根据羟基连接的烃基名称命名，后加上“醇”字构成，“基”字通常省略。

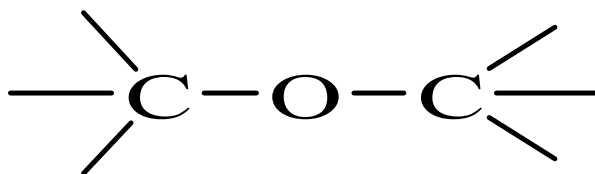


2. 系统命名法 系统命名法适用于所有醇的命名，基本的命名原则是：

(1) 饱和一元醇的命名 选择连接羟基碳原子在内的最长碳链作为主链，依据其碳原子的数目称为“某”醇；将主链从靠近羟基的一端碳原子依次开始编号；将取代基的位次、数目、名称及羟基的位次依次写在“某”醇前面，在阿拉伯数字和汉字之间用半字线隔开。例：



(2) 不饱和一元醇的命名 应选择含羟基的碳原子且包括不饱和键在内最长的碳链为主链。依据主链所含碳原子数目称为“某”烯(或“某”炔)醇。编号时应首先从靠近羟基一端开始编号，其次使碳碳双键或三键的位次最小，最后注意标明羟基以及不饱和键的位次。例：



(3) 脂环醇的命名 以醇为母体，从羟基连接的环碳原子开始编号，编号时尽量使环上的取代基编号最小，称为“环某”醇。例：



环己醇

4-甲基环己醇

(4) 芳香醇的命名 以侧链上的脂肪醇为母体，芳香基作为取代基。例：



(5) 多元醇的命名 尽可能选择包括多个羟基所连接的碳原子的最长碳链为主链，并按羟基的数目称为“某二”醇或“某三”醇，将羟基的位次写在母体前面。例：



三、醛和酮的物

理性质

①溶解度 随着羟基的增加，烷基对整个分子的影响加大，从而使高级醇的物理性质与烷烃近似，在水中溶解度降低

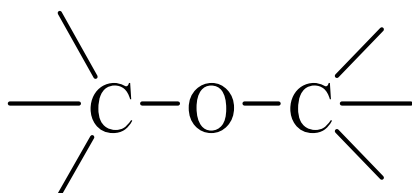
②熔沸点 直链一元醇沸点随羟基的增加而升高，羟基数相同的醇，支链醇越多沸点越

低。低级醇（C₁-C₄）沸点比碳原子数相同的烷烃高得多。

③密度 脂肪醇、脂环醇的密度大于含相同数量碳原子的烷烃，但仍比水轻。芳香醇的密度比水大。

四、醇的化学性质

醇的化学性质主要由官能团醇羟基($\text{>O-}\leftarrow$)决定，主要发生在羟基及与羟基相连的碳原子上，主要包括 $\text{>O-}\leftarrow$ 键和 $\text{>C-O-}\leftarrow$ 键的断裂， $\text{>O-}\leftarrow$ 键的断裂主要是醇的弱酸性； $\text{>C-O-}\leftarrow$ 键的断裂主要是亲核取代反应。此外，由于 α -H原子和 β -H原子的活性引发的氧化反应、消除反应等。表示如下：



(一) 与活泼金属反应

醇与活泼金属反应，发生 $\text{>O-}\leftarrow$ 键的断裂。例：



醇钠

不同的醇与活泼金属反应活性也不相同，反应的速率次序为：甲醇>伯醇>仲醇>叔醇。烷氧基负离子（RO⁻）碱性强弱与其共轭酸相反，为：叔醇钠>仲醇钠>伯醇钠>甲醇钠。

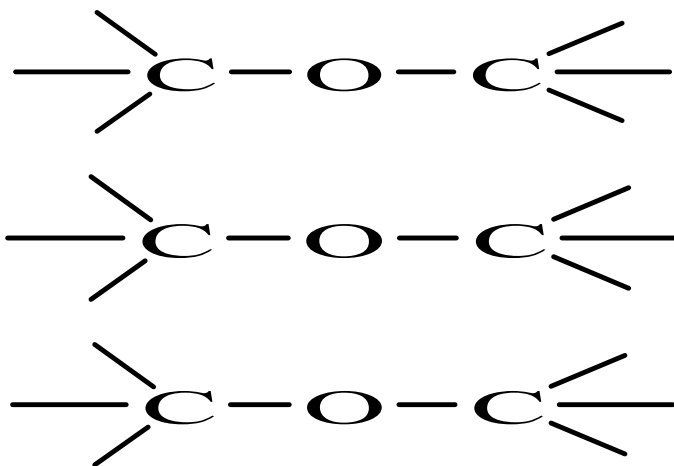
(二) 与无机酸的反应

1.与氢卤酸的反应 醇与氢卤酸（HX）发生取代反应，醇中羟基（ $\text{>O-}\leftarrow$ ）被卤素(-X)取代，生成卤代烃(RX)和水。这是制备卤代烃的重要方法之一。



醇与氢卤酸反应速率与醇的种类和氢卤酸的性质有关。

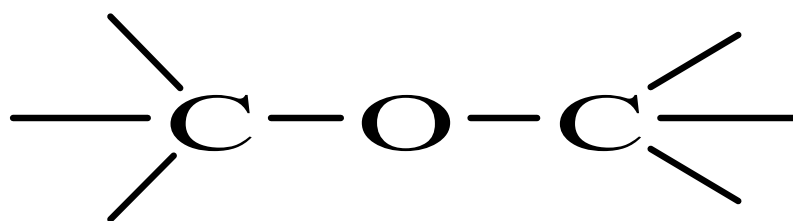
因此，可利用氢卤酸与醇反应速率的差异来鉴别 6 个碳以下的伯、仲、叔醇。所用的试剂为浓盐酸和无水氯化锌配制而成的溶液，称为卢卡斯（Lucas）试剂。例：



卢卡斯试剂法可用于鉴别六个碳原子以下的伯、仲、叔醇。

2.与无机含氧酸的反应 醇和酸作用脱水生成相应酯的反应，称为酯化反应。醇可以与

无机含氧酸如硫酸、硝酸、亚硝酸和磷酸等反应，分子间脱水生成相应的无机酸酯，例：



(三) 脱水反应

1.分子内脱水 醇在酸性条件下，分子内脱去一分子水，即醇羟基(-OH)与 $\beta\text{-H}$ 脱去，生成烯烃，属于 β -消除。例：将乙醇与浓硫酸加热到 170°C ，乙醇分子内脱去一分子水生成乙烯。



2.分子间脱水 两分子醇能分子间脱去一分子水形成醚。例：浓硫酸存在，乙醇与其共热到 140°C ，乙醇分子间脱一分子水生成乙醚。

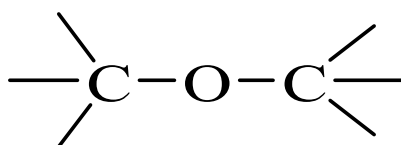


(四) 氧化反应

在有机化合物分子中引入氧原子或脱去氢原子的反应，称为氧化反应。伯醇首先被氧化成相应的醛，醛比醇更易被氧化，所以继续被氧化生成相应的羧酸。



仲醇被氧化生成相应的酮。酮比较稳定，同等条件下不继续被氧化。

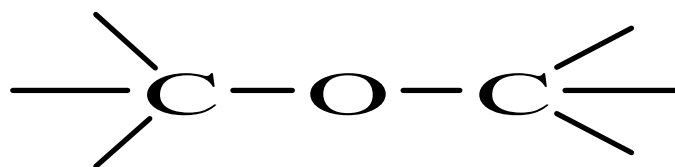


叔醇没有 $\alpha\text{-H}$ ，同样条件下，对氧化剂比较稳定。

(五) 多元醇的特性

多元醇分子中 -OH 比例增加，醇分子间，醇分子与水分子之间形成氢键的部位增多，因此低级多元醇比相同碳原子数目一元醇的沸点高得多。羟基的数目增多会使醇在水中溶解度增大，如丙三醇可与水互溶，且由于羟基数目增多甚至具有强吸湿性，可以增加难溶药物的溶解能力。

多元醇除具有一元醇的一般化学性质，因醇中羟基比例增加，互相影响从而产生某些特殊的性质，邻二醇（1, 2-二醇），如乙二醇、丙三醇等，可与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液反应生成一种深蓝色的甘油铜配合物。该反应可以用于具有邻二羟基结构的多元醇的鉴



4-羟基苯甲酸

4-羟基苯磺酸

2-羟基-5-甲氧基苯甲醛

二、酚的物理性质

① 大多数的酚类化合物常温下为结晶固体（少数烷基酚为高沸点液体），有特殊的气味。

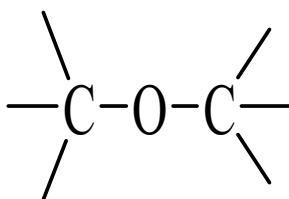
② 密度 其相对密度比水大。

③ 熔沸点 由于酚有酚羟基，分子间能形成氢键，因此沸点比分子量相近的烷烃类要高得多。

④ 溶解度 酚类化合物有一定的水溶解度。

三、酚的化学性质

酚羟基直接连在芳环，所以酚具有羟基和芳环所特有的性质。例如酚比醇的酸性强得多；酚 C-O 键不易断裂难以被取代；酚易被氧化；酚羟基可以活化芳环，使芳环易发生亲电取代反应等。苯酚活性表示如下：

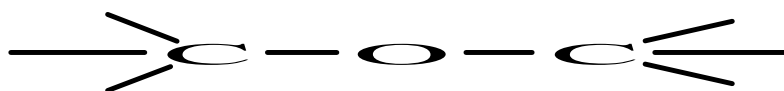


（一）弱酸性

酚受芳环影响表现出弱酸性，其酸性比醇强得多。酚羟基上的氧原子未共用电子对可以与芳环的 π 电子共轭，从而分散电子云密度，增加了 O-H 键的极性，更易解离，因此呈现酸性。酚不仅能和活泼金属反应，还能与强碱（如 NaOH 等）发生反应生成易溶于水的盐。



苯酚的 $pK_a=9.89$ ，酸性比碳酸($pK_a=6.35$)弱。不能与 $NaHCO_3$ 反应，因此在无色透明的苯酚钠水溶液中加入无机酸，甚至通入二氧化碳，就可以将苯酚从其钠盐中置换出来，溶液出现混浊。



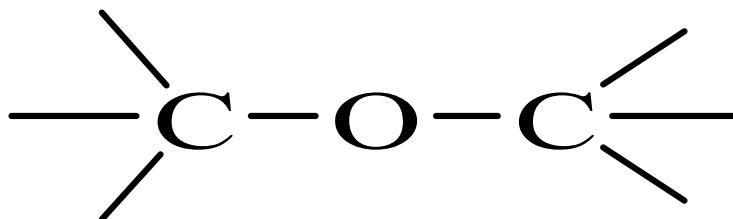
（二）与三氯化铁的显色反应

大部分含有酚羟基的化合物遇三氯化铁溶液可发生显色反应，主要是酚和三氯化铁中的铁离子配合生成有色的配离子。例：

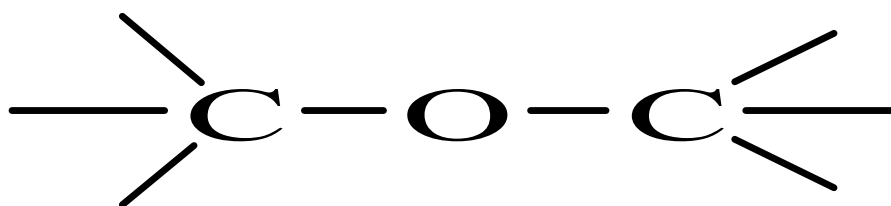


(三) 苯环上的取代反应

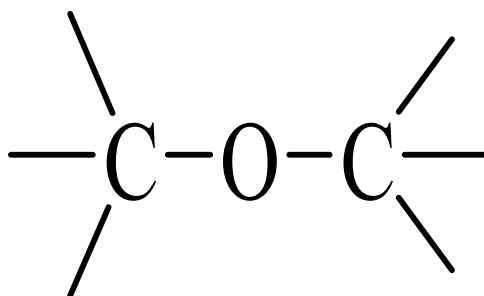
1. 卤代反应 室温下苯酚与溴水极易就发生亲电取代反应，立刻生成邻对位取代物，白色沉淀 2, 4, 6-三溴苯酚。



2. 硝化反应 在室温下苯酚很容易被硝化，与稀硝酸反应即可生成邻、对位硝基苯酚的混合物。

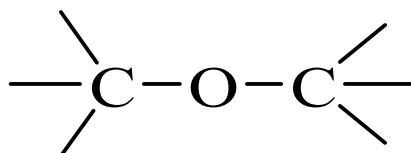


3. 磺化反应 反应温度对于苯酚的磺化反应有较大影响，温度不同，其与浓硫酸反应生成不同结构的磺酸。在较低温度下(15~25℃)主要生成邻羟基苯磺酸，为动力学产物；在较高温度下(100℃)主要生成对羟基苯磺酸，为更稳定的热力学产物。



(四) 氧化反应

酚很容易被氧化，不仅容易被强氧化剂氧化，酚甚至能被空气中的氧所氧化。无色的苯酚逐渐被空气中氧化会变成粉红色、红色或暗红色的复杂产物。酚类化合物在硫酸条件下与 $K_2Cr_2O_7$ 溶液反应可生成对醌类化合物。



四、重要的酚

1. 苯酚
2. 甲苯酚
3. 苯二酚
4. 萘酚
5. 麝香草酚

授课日期	第 10-11 周	教案编号	07
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第七章 醛、酮、醌		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1. 掌握醛和酮的分类、命名</p> <p>2. 熟悉醛、酮的物理性质</p> <p>3. 了解一些重要的醛、酮;</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 会判断醛和酮的分类</p> <p>2. 会熟练地命名醛、酮</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 通过醛、酮性质的学习, 培养多种角度看问题的习惯</p> <p>2. 通过学习醛、酮在医药化工上的应用, 了解医药医药发展与化学的关系</p>		
教学重点	重点: 醛、酮的结构和命名		
教学难点	难点: 醛、酮的命名		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>) ; Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 模型 () ; 标本 () ; 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 ()		
思 考 题	见教材		

作 业	课后习题
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。

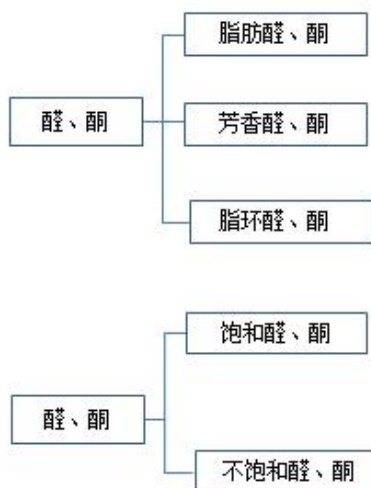
第七章 醛、酮、醌

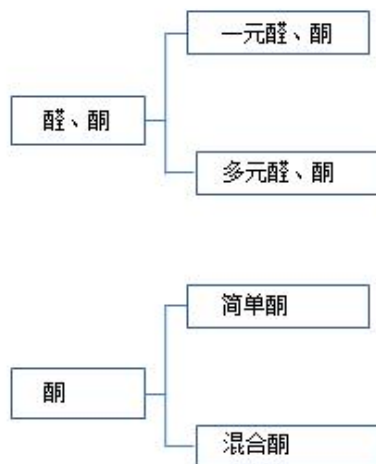
醛、酮的概念

醛、酮的概念：羰基是一个碳原子以双键与一个氧原子直接相连组成的官能团(>C=O)。

醛和酮分子中都含有羰基官能团，统称为羰基化合物。羰基碳原子的两端分别与烃基和氢原子直接相连的化合物称为醛(甲醛的羰基碳原子两端与 2 个 H 原子相连)，结构中($-\text{CHO}$)为醛基。羰基碳原子的两端均直接与烃基连接的化合物称为酮，结构中($-\text{CO}-$)为酮基。不饱和共轭环己二烯二酮类化合物称为醌。

一、醛酮的分类





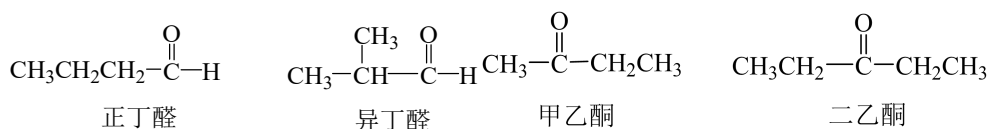
二、醛酮的命名

目前，常用的命名方法有普通命名法和系统命名法两种。

(一) 普通命名法

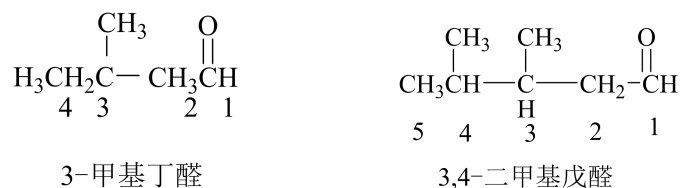
普通命名法主要适用于命名碳原子数较少、结构较简单的烷烃，基本原则概括如下：

简单的醛、酮一般用普通命名法。脂肪醛按所含碳原子数称为“某”醛，脂肪酮的命名与第六章所学醚的命名类似，按羰基两端相连的两个烃基命名，小烃基在前，大烃基在后，然后加上“酮”字。例如：



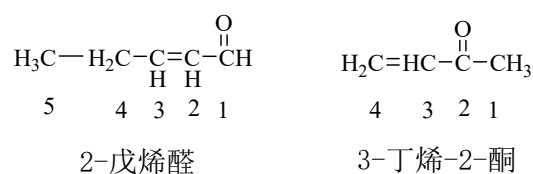
(二) 系统命名法

1. 饱和脂肪醛、酮的命名选择含有羰基的最长碳链为主链，根据主链碳原子数目称为“某”醛或“某”酮。从靠近羰基的一端开始编号，醛基编号总为1，可省略醛基位次，酮基的位次写在酮的名称前。在母体名称前表明取代基的位次、数目和名称（也可用希腊字母 α 、 β 、 γ ……给取代基编号）。例：

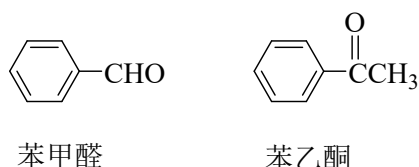


2. 不饱和脂肪醛、酮的命名选含有羰基和不饱和键的最长碳链为主链，使醛基或酮基的

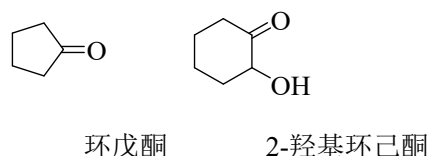
位次最小，同时在母体前标出不饱和键的位次。例：



3.芳香醛、酮的命名芳香烃基作为取代基来命名脂肪醛和酮。例：



4.脂环酮的命名脂环酮的命名与脂肪酮相似，称为“环某”酮，编号使羰基碳原子处于最小位次。例：

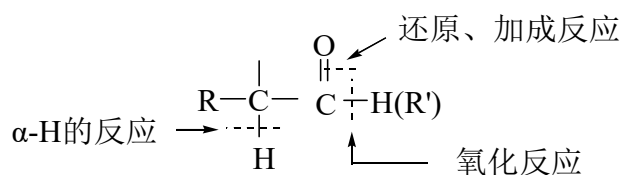


三、醛和酮的物理性质

- ①常温下，10个碳以下低级醛和酮为液体（除甲醛为气体），高级醛、酮为固体。
- ②熔沸点 醛和酮不能形成分子间氢键，所以沸点比碳原子数目相同的醇低，但是高于分子量相近的烷烃或醚。
- ③溶解性 低级醛、酮（如甲醛、乙醛、丙酮等）能与水混溶，是由于羰基中氧原子能与水分子中氢原子形成氢键。但是当醛、酮相对分子量增加，分子中烷基比例增加时，水中溶解度降低，C6以上醛、酮几乎不溶于水，易溶于苯、醚、四氯化碳等有机溶剂。

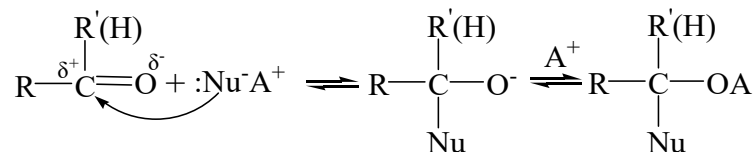
四、醛和酮的化学性质

醛和酮类化合物中都含有羰基，故有许多相似的化学性质，如羰基有一个 C=O 不饱和基团，所以易发生亲核加成反应，这是羰基的一大类重要反应。此外，还可以发生 α-H 反应、氧化反应及还原反应等。一般来说，醛化学性质比较活泼，具有不同于酮的一些特性反应。醛、酮化合物的主要反应及其反应部位描述如下：

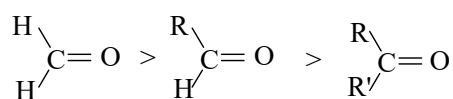


（一）加成反应

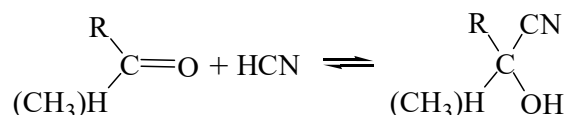
醛、酮的 C=O 双键中，C 带部分正电荷，O 带部分负电荷，在一定的条件下，容易发生亲核加成反应。反应通式如下：



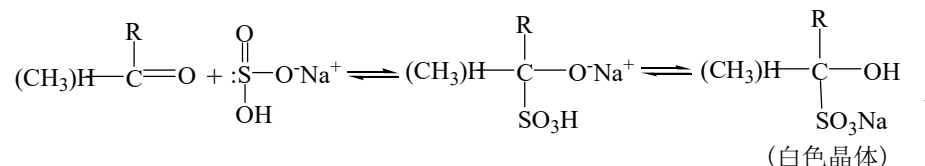
不同结构的醛、酮发生与同一个亲核试剂反应时，加成反应的难易程度不同，影响因素主要有电子效应和空间效应。①当烷基与羰基相连时，烷基为给电子基，使 C=O 键上碳原子带正电降低，因此不利于加成反应的进行。②当烷基与羰基相连时，同时增加了空间位阻，阻碍加成反应的进行。因此，下列化合物加成反应的活性顺序是：



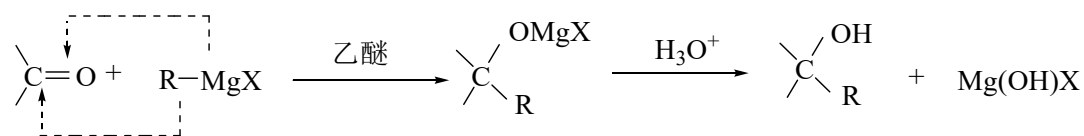
1. 与氢氰酸的加成 醛、脂肪族甲基酮及少于 8 个碳的环酮与氢氰酸加成生成 α -羟基腈（也称 α -氰醇）。例：



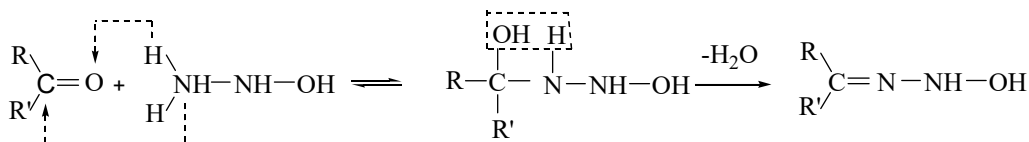
2. 与亚硫酸氢钠的加成 醛、脂肪甲基酮及少于 8 个碳的环酮与饱和亚硫酸氢钠水溶液加成生成 α -羟基磺酸钠加成产物，不溶于饱和亚硫酸氢钠溶液，析出白色晶体。



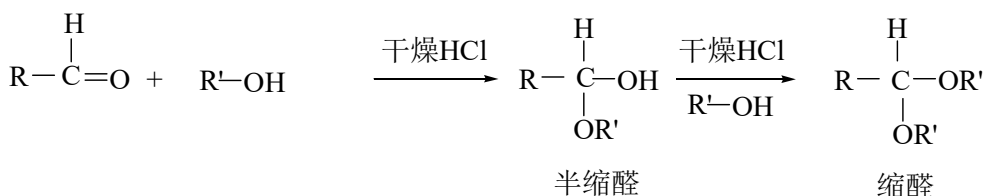
3. 与格氏试剂的加成 格氏试剂与醛、酮发生加成反应，产物水解后可得到醇，在有机合成中是制备醇的重要方法之一。



4. 与氨的衍生物的加成 氨的衍生物，如羟胺、肼、苯肼、2, 4-二硝基苯肼、氨基脲等能与醛、酮的羰基发生加成反应，加成产物不稳定易脱水，生成相应含有 C=O 的缩合产物。反应一般在弱酸性条件下进行。



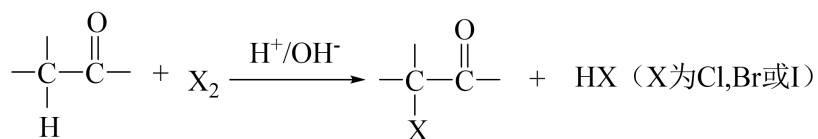
5.与醇的加成在干燥氯化氢等酸性催化剂的作用下，一分子醇先与一分子醛发生加成反应，生成半缩醛。半缩醛不稳定，半缩醛中羟基可继续与一分子醇羟基继续反应脱水，生成缩醛。



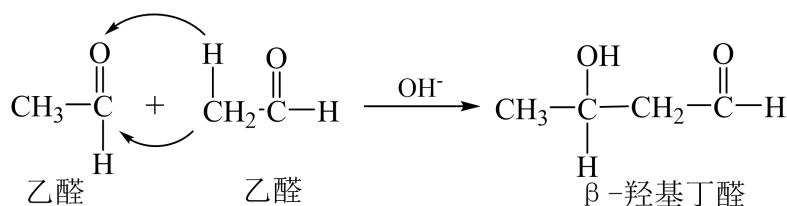
(二) α-氢的反应

在醛、酮中，由于受羰基的强吸电子影响，α-氢原子性质变得比较活泼。

1.卤代反应 在酸或碱作用下，醛、酮与卤素反应发生α-H的卤代反应，生成α-卤代醛、酮。在酸催化下，若控制好卤素用量，可使反应停止在一卤代阶段。在碱催化下，一般不易控制得到一卤代产物。例：



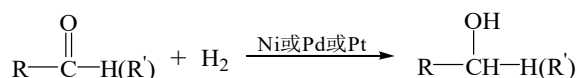
2.醇醛缩合 反应在稀碱或稀酸（常用稀碱）的作用下，两分子含有α-H醛（酮）能结合生成一分子β-羟基醛（酮）的反应叫做醇醛缩合反应。醇醛缩合反应是合成中增长碳链的一种重要的方法。例如：2分子乙醛在稀碱催化下的醇醛缩合反应如下：

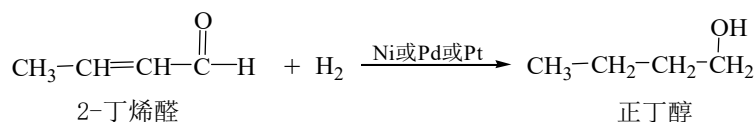


(三) 还原反应

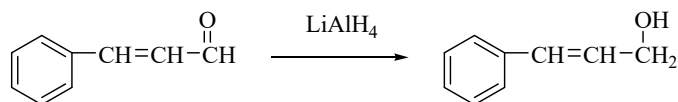
在有机化合物分子中引入氢原子或脱去氧原子的反应称为还原反应。

1.催化氢化在铂、钯或镍等催化剂存在下存在下被还原，醛被还原成相应的伯醇，酮被还原成相应的仲醇。但若分子中含有其他不饱和双键或三键，由于还原剂选择性不强，羰基和碳碳不饱和键都会被还原。例：





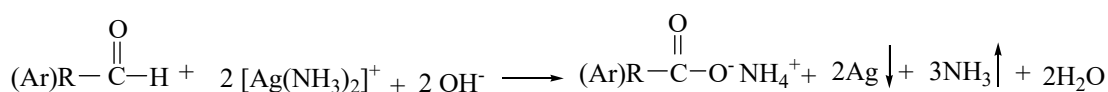
2.金属氢化物还原 NaBH_4 、 LiAlH_4 等金属氢化物还原剂，能将羰基还原成醇，而不还原分子中的双键或三键，具有较高的选择性。例：



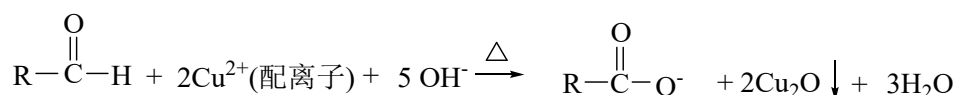
(四) 氧化反应

醛比较活泼，容易被氧化，可以被强氧化剂 KMnO_4 或 K_2CrO_3 等氧化，也能被弱氧化剂托伦（Tollens）试剂和斐林（Fehling）试剂等氧化。酮对氧化剂比较稳定。

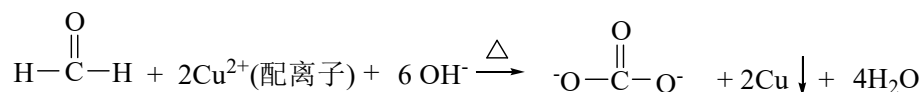
1.与托伦试剂反应托伦试剂是 NH_3 与 AgNO_3 反应生成的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 无色银氨配离子的试剂。试剂的主要是 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 有弱氧化作用，遇醛发生氧化还原反应，醛被氧化为相应的羧酸， Ag^+ 被还原成金属银，在洁净的试管壁上金属银形成明亮的银镜，故该反应亦称“银镜反应”，因酮性质较稳定，不被弱氧化剂氧化，所以不与托伦试剂发生反应。因此利用该反应，可将醛和酮类区分。例如：



2.与斐林试剂反应斐林试剂是 CuSO_4 、酒石酸钾钠在碱性溶液中混合制成的深蓝色铜配离子溶液。斐林试剂与脂肪醛共热，脂肪醛被氧化成相应的羧酸，铜配离子被还原成砖红色的氧化亚铜沉淀；例：



与甲醛共热生成铜镜，因甲醛还原性强，可以把 Cu_2O 进一步还原成金属 Cu ；



因此，利用斐林试剂，可区别脂肪醛、甲醛和芳香醛。

(五) 与希夫试剂反应

品红是一种红色染料，品红亚硫酸试剂是将 SO_2 通入到品红的水溶液中，至溶液的红色褪去而得到的无色溶液，又称希夫（Schiff）试剂。

醛与 Schiff 试剂反应显紫红色，而酮无此反应，故可用 Schiff 试剂来鉴别醛类化合物。使用这种方法时，不能加热，溶液中不能含有酸、碱性物质和氧化剂，否则会消耗亚硫酸，

溶液变回品红的红色, 出现假阳性反应。甲醛与 Schiff 试剂反应生成的紫红色物质, 加 H_2SO_4 后紫红色不消失, 而其他醛生成的紫红色物质遇硫酸后褪色, 故用此方法也可鉴别甲醛与其他醛。

五、重要的醛和酮

1. 甲醛; 2. 乙醛; 3. 苯甲醛; 4. 丙酮 **第二节 醌**

一、醌的定义、分类和命名

1、醌的定义

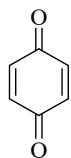
分子中含有环己二烯二酮的结构特征的化合物是醌, 醌是 α , β -不饱和环状共轭二酮。

2. 醌的分类

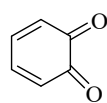
根据碳骨架醌可分为苯醌、萘醌、蒽醌、菲醌; 醌型结构有对醌型和邻醌型两种结构单位。醌环不是芳环, 因此醌类化合物没有芳香性。

3、醌的命名

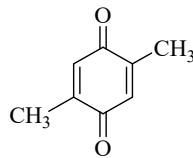
类化合物的命名是把醌视为相应的芳烃衍生物命名。由苯衍生的称为苯醌, 由萘衍生的称为萘醌等, 编号按照苯、萘编号原则, 使羰基位次最小。例:



1, 4-苯醌(对苯醌)



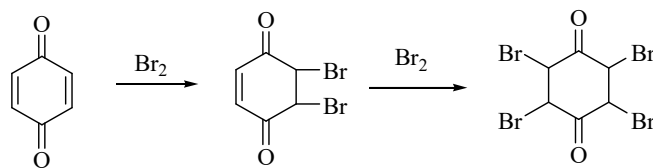
1, 2-苯醌(邻苯醌)



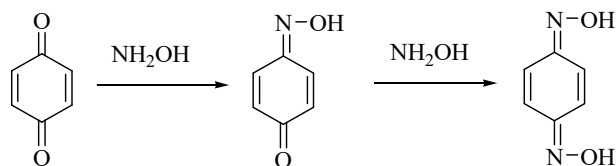
2, 5-二甲基-1, 4-苯醌

二、醌的化学性质

1. 碳碳双键的加成反应 对苯醌的 $\text{C}=\text{C}$ 能与卤素等亲电试剂发生加成反应。例:



2. 羰基的加成反应 醌类化合物中羰基能与氨的衍生物发生加成反应。例:

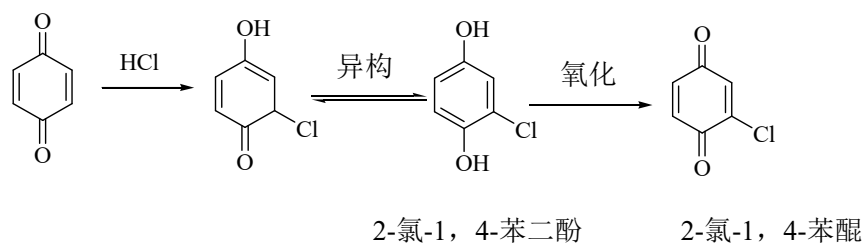


对苯醌

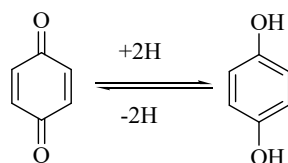
对苯醌一肟

对苯醌二肟

3. 1, 4-加成反应 对苯醌能与卤化氢、氢氰酸、亚硫酸氢钠等发生 1, 4-加成反应。例:



4. 还原反应 对苯醌容易被还原，产物为对苯二酚，即氢醌。例：



授课日期	第 12 周	教案编号	08
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第八章 羧酸及其衍生物		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (<input type="checkbox"/>); 见习 (<input type="checkbox"/>); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	1. 掌握 羧酸及羧酸衍生物的结构、系统命名、主要化学性质。 2. 熟悉 羧酸及其衍生物的分类; 羧酸的物理性质。 3. 了解 一些常见的羧酸及其衍生物。		
教学重点	重点: 能判断羧酸及其衍生物的结构并能将其分类; 能熟练地对羧酸及其衍生物进行命名。		
教学难点	难点: 会正确书写羧酸及其衍生物的典型化学反应方程式		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (<input type="checkbox"/>); 示教 (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (<input type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)	
	无 (<input type="checkbox"/>)		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (<input type="checkbox"/>); 标本 (<input type="checkbox"/>); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input type="checkbox"/>)		
思考题	见教材		
作 业	课后习题		
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。		

分子中含有羧基（-COOH）的化合物称为羧酸。除甲酸外，羧酸也可以看作是烃分子中的氢原子被羧基取代的衍生物。羧酸分子中羧基中的羟基被其他官能团取代后的产物称为羧酸衍生物，

第一节 羧酸

一、羧酸的结构、分类和命名

（一）羧酸的结构

一元羧酸结构通式为： $(\text{Ar})\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ 或简写为 $(\text{Ar})\text{RCOOH}$ （甲酸 R 为 H）。

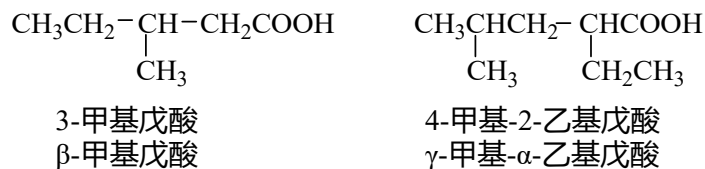
（二）羧酸的分类

根据羧酸分子中烃基的种类不同，羧酸可分为脂肪族羧酸、脂环族羧酸和芳香族羧酸；根据烃基是否饱和，可分为饱和羧酸和不饱和羧酸；按羧酸分子中所含羧基的数目不同，羧酸又可分为一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。

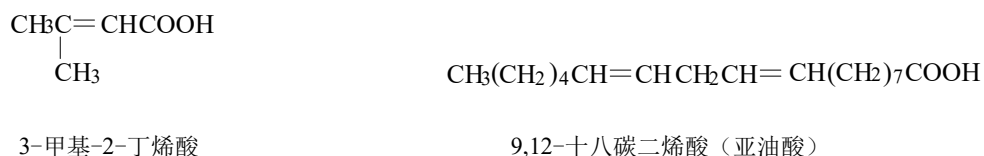
（三）羧酸的命名

羧酸的系统命名原则与醛相同，把“醛”字改为“酸”字即可。

1. 饱和脂肪酸：选择分子中含羧基的最长碳链作为主链，根据主链碳原子数目称为“某酸”。主链编号从羧基中的碳原子开始，取代基的位次用阿拉伯数字标示。简单的羧酸习惯上也常用希腊字母来表示取代基的位置，即与羧酸直接相连的碳原子位置为 α ，依次是 β 、 γ 、 δ …… ω 。 ω 是指碳链最末端的位置。



2. 不饱和脂肪酸：首先选择包含羧基和不饱和键在内的最长碳链作为主链，称为“某烯酸”或“某炔酸”。主链碳原子的编号仍从羧基开始，将双、叁键的位的位次写在某烯酸或某炔酸名称的前面。当主链碳原子数大于 10 时，需要在表示碳原子数的中文小写数字后加上“碳”字。



3. 二元脂肪酸：选择包含两个羧基在内的最长碳链作为主链，称为某二酸。

4. 脂环羧酸和芳香羧酸：将脂环和芳环看做取代基，以脂肪酸作为母体加以命名。

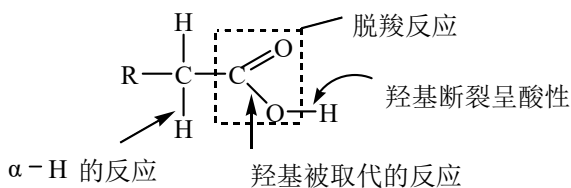
二、羧酸的物理性质

饱和一元羧酸中， $C_1 \sim C_3$ 的羧酸是有刺激性气味的液体； $C_4 \sim C_9$ 的羧酸是有令人不愉快气味的液体； C_{10} 以上的高级羧酸是无色无味的固体；脂肪二元酸和芳香酸都是结晶性固体。

C_4 以下的羧酸可与水混溶，随着碳链的增长，水溶性迅速降低。

羧酸的沸点比相对分子质量相近的醇高，

三、羧酸的化学性质



(一) 酸性

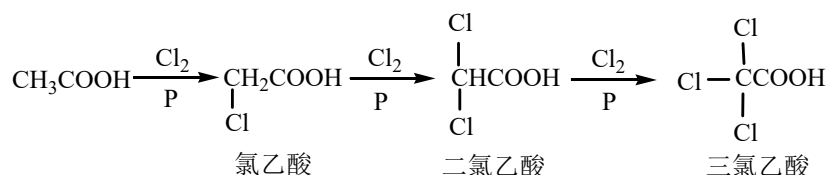
一元羧酸的酸性强弱如下：甲酸 > 苯甲酸 > 其他饱和一元羧酸。

羧酸与其他有关化合物的酸性强弱如下： H_2SO_4 、 HCl > $RCOOH$ > H_2CO_3 > C_6H_5OH > H_2O > ROH

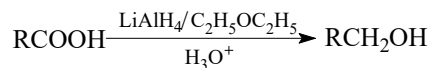
(二) 羧酸衍生物的生成

羧酸分子中羧基上的羟基在一定条件下可被卤素原子（-X）、酰氧基（-OOCR）、烷氧基（-OR）、氨基（-NH₂）取代，生成一系列的羧酸衍生物。

(三) α -氢的卤代反应

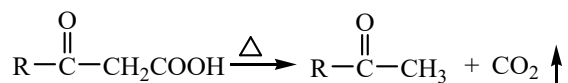


(四) 还原反应



(五) 脱羧反应

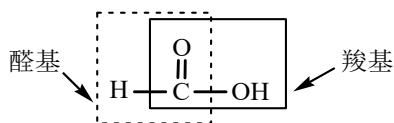
当一元羧酸的 α -C上连有强的吸电子基(如卤素、硝基、酰基、羧基等)时，脱羧反应较易发生。



四、重要的羧酸

(一) 甲酸 (HCOOH)

甲酸的结构比较特殊，羧基与氢原子直接相连，在其分子中既有羧基又有醛基：



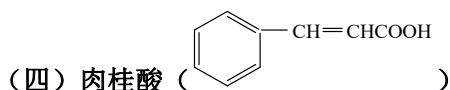
因此，甲酸既有羧酸的一般性质，也有醛的某些性质。甲酸在工业上常用作还原剂、甲酰化试剂，也可用作消毒剂和防腐剂。

(二) 乙酸 (CH₃COOH)

俗称醋酸，是食醋的主要成分。医药上通常配成 5g/L~20g/L 的乙酸稀溶液作为消毒防腐剂，可用于烫伤、灼伤感染的创面清洗。乙酸还有消肿治癣、预防感冒等作用。在食品添加剂中，乙酸是一种酸度调节剂。

(三) 苯甲酸 (C₆H₅COOH)

俗名安息香酸，苯甲酸具有一元羧酸的一切性质。苯甲酸对许多真菌、霉菌、酵母菌有抑制作用，其乙醇溶液可用于治疗癣类皮肤病，其钠盐常用作食品、药品的防腐剂。



也称桂皮酸，化学名为 β-苯丙烯酸，是无色晶体，熔点 133℃，难溶于冷水，易溶于热水及乙醇、乙醚等有机溶剂。肉桂酸可用于合成治疗冠心病的药物，在抗癌方面也有很大的应用。

(五) 乙二酸 (HOOC-COOH)

俗称草酸，是最简单的二元羧酸，由于草酸的强还原性，它也可用作漂白剂和除锈剂等。例如草酸能把高价铁还原成易溶于水的低价铁盐，因此，可用来除去铁锈或蓝墨水的污渍。

第二节 羧酸衍生物

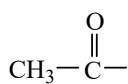
羧酸衍生物一般是指羧酸分子中的羟基被其它官能团取代后的产物，重要的羧酸衍生物

有酰卤、酸酐、酯和酰胺等。羧酸衍生物结构上都含有酰基 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$)，所以又称为酰基化

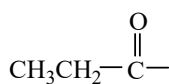
合物，可用通式 ($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{L}$) 来表示。

一、羧酸衍生物的分类和命名

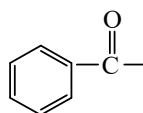
酰基是羧酸分子去掉羟基后剩余的基团，而酰基的命名是将相应羧酸的名称“某酸”改为“某酰基”。例如：



乙酰基



丙酰基



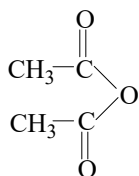
苯甲酰基

(一) 酰卤

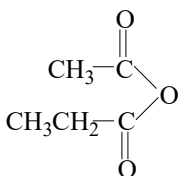
酰卤名称是由形成它的酰基和卤素组成的。酰卤根据酰基的名称和卤素的不同来命名，酰基的名称放在前，卤素的名称放在后，称为“某酰卤”。

(二) 酸酐

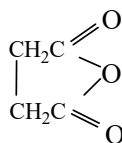
酸酐是由两分子羧酸脱水生成的，也可以看成是一个氧原子连接两个酰基所形成的化合物。根据两个脱水的羧酸分子是否相同，可以将酸酐分为单（酸）酐和混（酸）酐。命名单酐时根据相应羧酸的名称而称为“某酸酐”或“某酐”；命名混酐时，小分子的羧酸在前，大分子的羧酸在后；如有芳香酸时，则芳香酸在前，称为“某某酸酐”。例如：



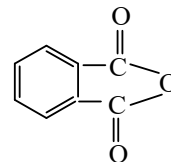
乙酸酐（醋酸酐）



乙丙酸酐



丁二酸酐



邻苯二甲酸酐

(三) 酯

一元醇和羧酸形成的酯，由形成它的羧酸和醇加以命名，羧酸的名称在前，醇的名称在后，但须将“醇”改为“酯”，称为“某酸某（醇）酯”。

(四) 酰胺

酰胺是酰基与氨基或烃氨基相连形成的化合物，其命名与酰卤相似，也是根据所含的酰基的不同而称为“某酰胺”。当氨基氮原子上的氢原子被烃基取代时，可用“N-”表示取代酰胺中烃基的位置。

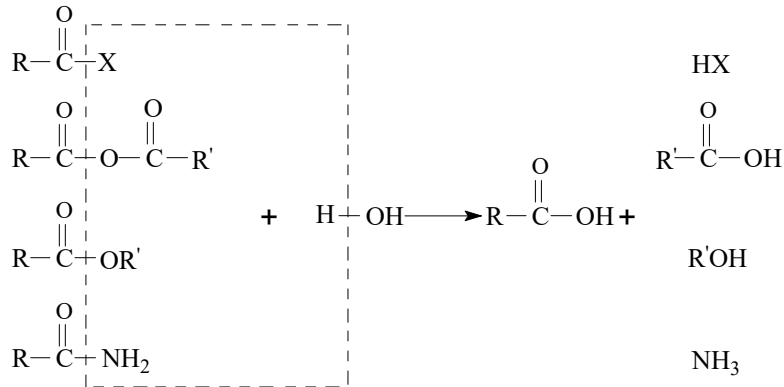
二、羧酸衍生物的物理性质

低级的酰氯和酸酐是具有强烈刺激性气味的液体。低级的酯是具有挥发性的无色液体，有令人愉快的芳香气味，许多水果和花草的香味是由于酯引起的，例如乙酸异戊酯有香蕉香味（俗称香蕉水），正戊酸异戊酯有苹果香味，苯甲酸甲酯有茉莉花香味。高级酯为蜡状固体。酰胺除甲酰胺是液体外，其他多为固体。

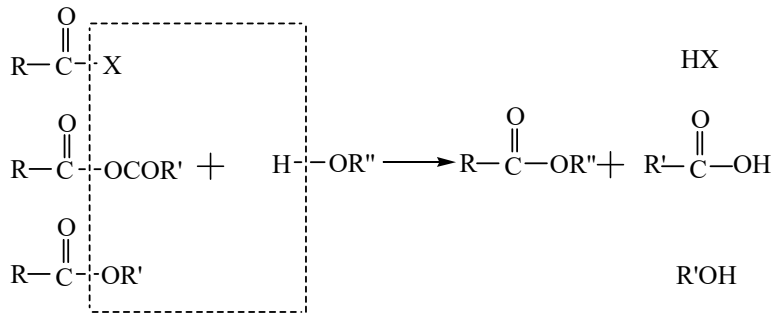
酰卤、酸酐和酯分子间不能形成氢键，它们的沸点比分子量相近的羧酸低。酰胺（除N,N-二取代酰胺外）由于分子间形成氢键缔合，故其沸点比相应的羧酸要高，一般是结晶性固体。

三、羧酸衍生物的化学性质

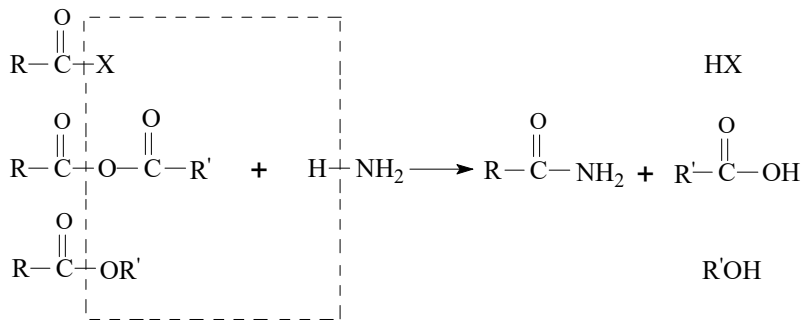
(一) 水解反应



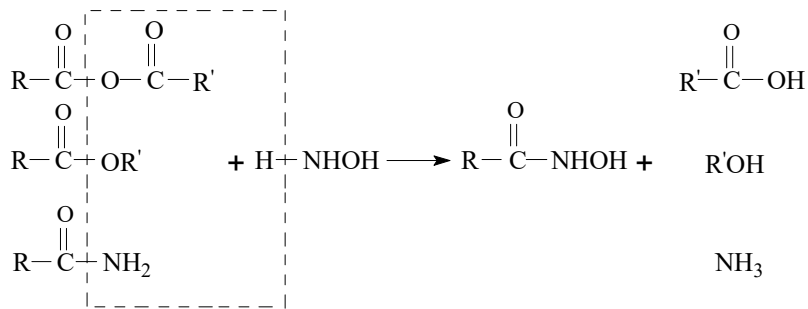
(二) 醇解反应



(三) 氨解反应



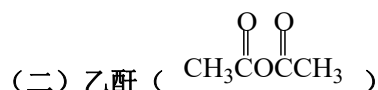
(四) 异羟肟酸铁盐反应



四、重要的羧酸衍生物

(一) 乙酰氯 (CH₃COCl)

为无色有刺激性气味的液体，遇水或乙醇引起剧烈分解。可溶解在氯仿、乙醚、苯等有机溶剂中。乙酰氯遇到空气中的水即可剧烈水解，产生氯化氢气体而冒白烟，并且放出大量的热。它是重要的乙酰化试剂，酰化能力比乙酸酐强，广泛用于有机合成。



又称醋酐，具有刺激气味的无色液体。沸点 139.6℃，微溶于水，在冷水中水解缓慢，能溶于乙醚和苯等有机溶剂。乙酰是良好的溶剂，也是重要的乙酰化试剂，工业上大量用于制造醋酸纤维素，还用于染料、医药、香料等方面。

(三) 乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

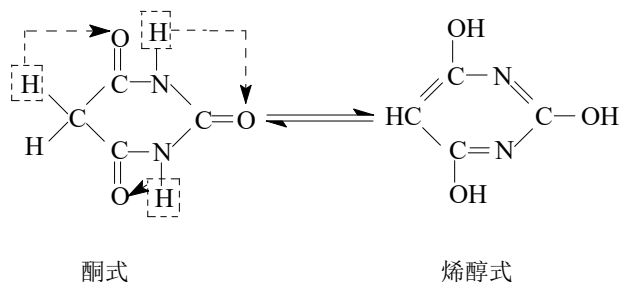
是无色透明液体，有果香味。沸点 77℃，微溶于水，能与氯仿、乙醇、丙酮和乙醚混溶。可用作清漆、人造革、硝酸纤维素、塑料等的溶剂，也可用于染料、药物、香料等。

(四) 乙酰乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

无色透明有芳香气味的液体，在常温下，乙酰乙酸乙酯的化学性质比较特殊，如：与金属 Na 反应放出 H_2 生成钠盐，能使 Br_2/CCl_4 溶液反应褪色，与 FeCl_3 溶液呈紫色反应，与苯肼等生成苯腙，能与 HCN 、 NaHSO_3 等反应。

(五) 丙二酰脲及巴比妥类药物

丙二酸二乙酯和脲在乙醇钠催化下缩合，生成丙二酰脲。丙二酰脲为无色结晶，熔点 245℃，微溶于水。在水溶液中存在下列酮式和烯醇式互变异构现象。



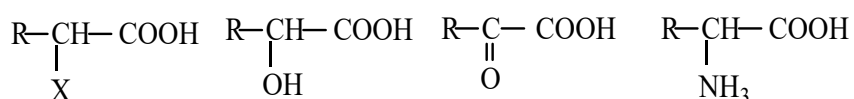
丙二酰脲的烯醇式结构显示较强的酸性 ($\text{pK}_a=3.98$)，又称为巴比妥酸。

授课日期	第 13-14 周	教案编号	09
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第九章 取代羧酸		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握卤代酸、羟基酸、羧基酸的分类、命名和化学性质。 2. 熟悉卤代酸、羟基酸、羧基酸的物理性质。 3. 了解各类重要的卤代酸、羟基酸、羧基酸的性质及用途。 <p>二、能力目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 能描述各类取代羧酸的结构并能将其分类。 2. 能根据系统命名原则对各类取代羧酸命名, 并能根据名称写出结构式。 3. 能根据取代羧酸的结构特点, 判断其酸性的强弱。 4. 能利用取代羧酸的性质鉴别相关有机化合物。 <p>三、情感态度目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 通过学习懂得物质的结构决定性质的规律。 2. 通过熟悉各类重要的卤代酸、羟基酸、羧基酸的性质及用途的学习, 培养学生医药的热爱。 		
教学重点	重点: 1. 卤代酸、羟基酸、羧基酸的分类、命名; 2. 卤代酸、羟基酸、羧基酸的化学性质。		
教学难点	难点: 卤代酸、羟基酸、羧基酸的化学性质。		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>) ; Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 模型 () ; 标本 () ; 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 ()		
思考题	见教材		

作 业	课后习题
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。

取代酸：从结构上讲，取代羧酸可以看作羧酸分子中烃基上的氢原子被其他原子或原子团取代而形成的化合物，简称取代酸。

根据取代基团的不同，可将取代羧酸分为卤代酸、羟基酸、羧基酸和氨基酸等，如下：



第一节 卤代酸

卤代酸：是羧酸分子中烃基上的氢原子被卤原子取代所形成的化合物。

一、卤代酸的分类和命名

1. 卤代酸的分类

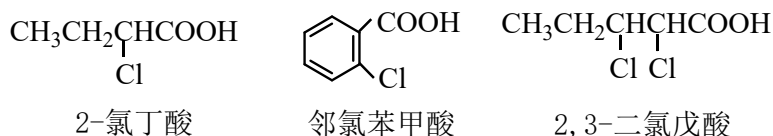
根据卤原子的不同，卤代酸可分为氟代酸、氯代酸、溴代酸、和碘代酸。

根据卤素取代的位置不同，卤代酸可分为 α -卤代酸、 β -卤代酸、 γ -卤代酸、.....。

根据卤原子的数目不同，卤代酸可分为一卤代酸、二卤代酸、多卤代酸。

2. 卤代酸的命名

- (1) 以羧酸为母体，卤素为取代基；
- (2) 碳链编号时,从羧基的碳原子开始；
- (3) 也可从与羧基相邻的碳原子开始，用 α ， β ， γ 等编号。



二、卤代酸的化学性质

卤代酸分子结构中具有羧基和卤原子两种官能团，因此不仅具有羧基和卤烃的一些典型性质，还有羧基与卤原子相互影响而表现出的一些特殊性质。

(一) 酸性

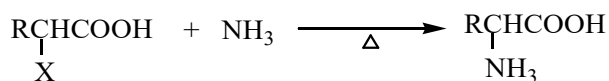
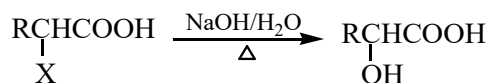
卤素是吸电子基，吸电子的诱导效应使酸性增强。

1. 仅卤素原子种类不同时，卤原子的电负性越大，其吸电子效应越强，卤代酸的酸性越强。
2. 仅卤素原子数目不同时，卤原子数目越多，吸电子诱导效应越强，卤代酸的酸性越强。
3. 仅卤素原子位置不同时，卤原子与羧基距离越近，吸电子诱导效应越强，卤代酸的

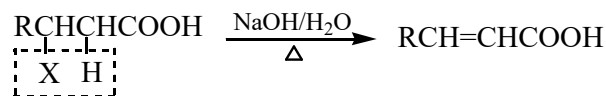
酸性越强。

(二) 化学特性

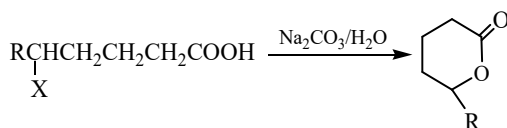
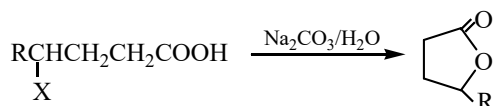
1、 **α -卤代酸**：卤原子受羧基的影响，活泼性增强，极易发生水解反应，与稀碱溶液作用生成 α -羟基酸，也易被其他的亲核试剂所取代生成对应的 α -取代羧酸。



2、 **β -卤代酸**：在同样条件下，由于 α -H受到羧基和卤素原子两个吸电子基团的影响而比较活泼，易发生消除反应，生成 α, β -不饱和羧酸。



3、 **γ 或 δ -卤代酸**：在稀碱的作用下生成稳定的五元或六元环的内酯。



三、重要的卤代酸

1. 三氟乙酸 (CF_3COOH)

缩写 TFA，是具有强烈刺激性气味的无色液体。溶于水、乙醇和乙醚。

三氟乙酸是许多有机化合物的良好溶剂，与二硫化碳 (CS_2) 合用可溶解蛋白质；也可用于合成各种含氟医药、农药和染料等领域；是酯化反应和缩合反应的催化剂；还可作为羟基和氨基的保护剂，用于糖和多肽的合成，是含氟精细化学品的重要的中间体之一。

2. 氯乙酸 (ClCH_2COOH)

又称氯醋酸或一氯乙酸，纯氯乙酸是无色易潮解的晶体，有刺激性气味。易溶于水，可溶于乙醇、乙醚、苯、三氯甲烷、二硫化碳。有强烈的腐蚀性。

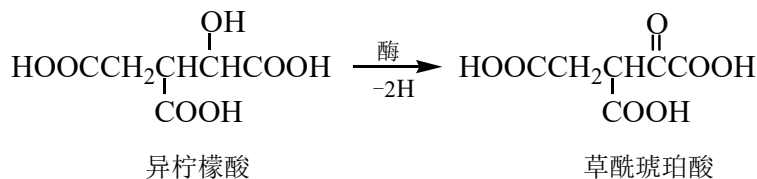
氯乙酸是一种重要的有机精细化工原料，是合成很多重要药物的中间体，在医药工业上用于合成咖啡因、巴比妥、肾上腺素、维生素 B₆ 等，氯乙酸及其酯类主要用于制取抗菌素、解痛类药、激素药、抗肿瘤药以及心血管系统、呼吸、消化系统的药物；在染料工业上用于生产靛蓝染料；在农药工业上用于合成乐果、除草剂、除莠剂等；还可用于制备羧甲基纤维素钠、乙二胺四乙酸、有色金属浮选剂和色层分析试剂等。

第二节 羟基酸

羟基酸是羧酸分子中烃基上的氢原子被羟基取代所形成的化合物。

一、羟基酸的分类和命名

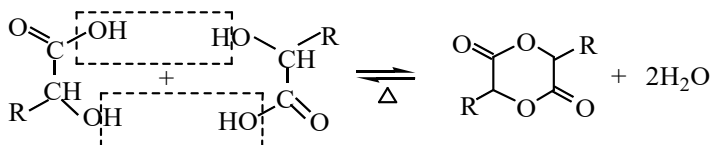
1. 分类 根据分子中羟基所连接的烃基不同分为醇酸和酚酸两类。羟基与脂肪碳链相



3. 脱水反应

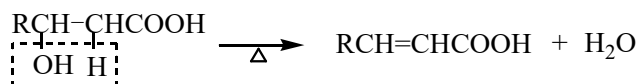
醇酸受热不稳定而易发生脱水反应，醇酸分子中羟基与羧基的相对位置不同，脱水方式及脱水产物也有所不同。

(1) **α -醇酸** α -醇酸受热时，一分子 α -羟基酸的羟基与另一分子 α -羟基酸的羧基交叉脱水，生成六元环状交酯。

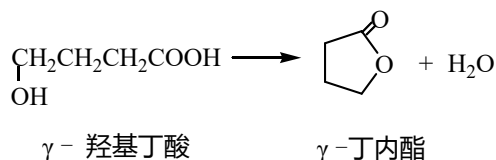


交酯与酸或碱的水溶液共热也可水解生成原来的 α -羟基酸。

(2) **β -醇酸** β -醇酸受热时，分子中的 β -羟基与较活泼的 α -氢结合脱去一分子水生成 α, β -不饱和羧酸。

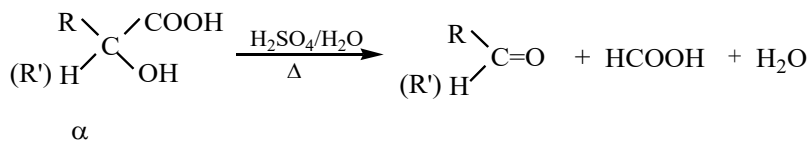


(3) **γ -醇酸和 δ -醇酸** γ -醇酸在室温下发生分子内脱水生成稳定的五元环状的 γ -内酯。 δ -羟基酸需加热时才能发生分子内脱水生成稳定的六元环状的 δ -内酯，且生成的 δ -内酯遇水易开环。

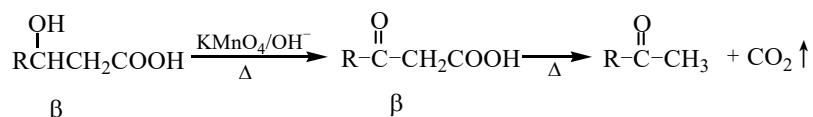


4. 脱羧反应

(1) **α -醇酸** α -醇酸与稀硫酸或稀的酸性高锰酸钾溶液共热，分解脱羧生成比原来少一个碳原子的醛或酮。



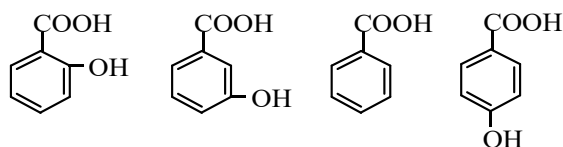
(2) **β -醇酸** β -醇酸用碱性高锰酸钾溶液处理，则氧化生成 β -酮酸后再脱羧生成少一个碳原子的甲基酮。



(二) 酚酸

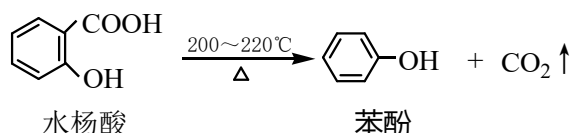
酚酸具有酚和芳香酸的一般性质，由于两种官能团的相互影响也具有一些特殊性质。

1. **酸性** 酚酸的酸性受羟基的吸电子诱导效应，和羟基与芳环之间供电子共轭效应的影响，但因羟基与羧基的相对位置不同，所以几种酚酸异构体的酸性强弱也有所不同。



pKa 3.00 4.12 4.17 4.54

2. **脱羧反应** 酚羟基处于邻位和对位的酚酸，加热到熔点以上时，发生脱羧反应生成相应的酚。



四、重要的羟基酸

(一) 乳酸 (CH₃CHOHCOOH)

制法: 葡萄糖在乳酸菌下发酵。

性质和用途:

无色粘稠液体，溶于水，乙醇和乙醚中。是典型的具有立体化学异构的化合物。

乳酸可作消毒剂，乳酸钙用作补钙药；聚乳酸可用作手术缝合线并且不用拆线。

(二) 苹果酸 (HOOCCHOHCH₂COOH)

系统名称为羟基丁二酸，最初来自苹果，俗名苹果酸。在其他未成熟的果实山楂、葡萄、杨梅、番茄等中也存在有苹果酸。

自然界的苹果酸是无色针状结晶，熔点 100 °C，易溶于水和乙醇，微溶于乙醚。苹果酸钠为易溶于水的白色粉末，可作低食盐病人的食盐代用品，苹果酸在食品工业中用作酸味剂、除臭剂等。

(三) 酒石酸 (HOOCCHOHCHOHCOOH)

系统名称为 2,3-二羟基丁二酸，最初来自葡萄酿酒所产生的酒石，故俗名为酒石酸。常以游离或盐的形式存在于各种植物和果实中，以葡萄中含量最高。

酒石酸是无色半透明的晶体或结晶性粉末，熔点 170 °C，有强酸味，易溶于水，不溶于有机溶剂。

(四) 柠檬酸

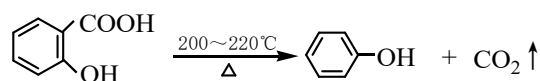
系统名称为 3-羟基-3-羧基戊二酸，存在于柠檬、柑桔、山楂、乌梅等果汁中。其中以柠檬中含量最高，故俗名为柠檬酸，又称枸橼酸。

柠檬酸为无色结晶，不含结晶水德尔枸橼酸熔点为 153 °C，含一分子结晶水的枸橼酸熔点为 100 °C，易溶于水、乙醇等，有较强酸味。

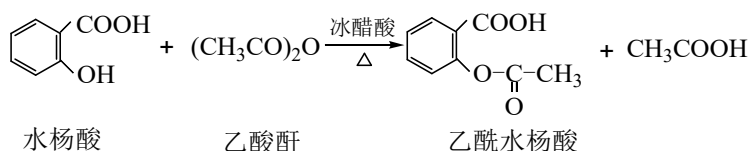
(五) 水杨酸

系统名称为邻羟基苯甲酸，主要存在于柳树或水杨树皮中，俗名柳酸或水杨酸。为白色针状结晶，熔点 159 °C，79 °C 可升华。微溶于冷水，易溶于乙醇、乙醚、氯仿和热水中。

水杨酸含有酚羟基和羧基两种官能团，具有酚和羧酸的一般性质，易被氧化、遇三氯化铁水溶液显紫色，水溶液呈酸性，能成盐、成酯等，加热至熔点易发生脱羧反应生成苯酚。



水杨酸具有杀菌防腐作用，常用作消毒防腐剂，其钠盐常作口腔清洁剂和食品防腐剂；其乙醇溶液可用作真菌感染引起的皮肤病的外用药；水杨酸还具有解热镇痛的作用。



乙酰水杨酸商品名为阿司匹林，是白色结晶，熔点 135 °C，无臭或微带酸味，难溶于水，易溶于乙醇、乙醚及三氯甲烷等有机溶剂。阿司匹林在无酚羟基遇 FeCl₃ 不显色，但潮湿空气中易水解生成水杨酸和乙酸与 FeCl₃ 显紫色，药典上以此检验和鉴别乙酰水杨酸。阿司匹林具有解热、镇痛、抗血栓形成、抗风湿的作用，对肠胃刺激性小，目前常用肠溶性阿司匹林直接内服退热镇痛。

(六) 没食子酸

系统名称为 3,4,5-三羟基苯甲酸，主要存在于五倍子、槲树皮和茶叶中，俗名五倍子酸。可用五倍子与稀酸加热或用酶水解制得。

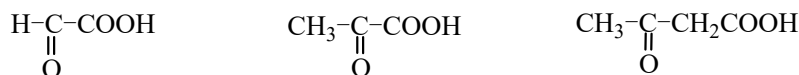
第三节 羧基酸

羧基酸：是分子中既含有羧基又含有羰基的化合物。

一、羧基酸的分类和命名

(一) 羧基酸的分类

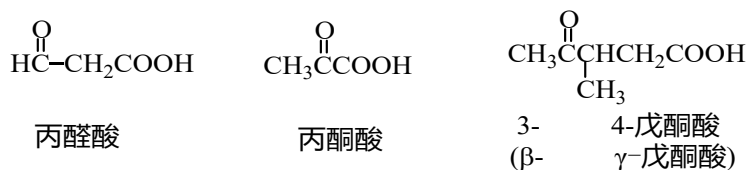
根据所含羧基是醛基还是酮基，将其分为醛酸和酮酸，分子中含有醛基的为醛酸，分子中含有酮基的为酮酸。根据羧基与羰基的相对位置分为α-羧基酸、β-羧基酸、γ-羧基酸……。



乙醛酸 (α-乙醛酸) 丙酮酸 (α-酮酸) 3-丁酮酸 (β-丁酮酸)

(二) 羧基酸的命名

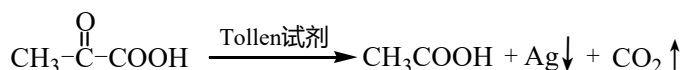
- (1) 选含羧基和羰基在内的最长碳链为主链，叫某酮(醛)酸。
- (2) 编号：从羧基碳原子开始链编号；酮酸必须在名称前注明羰基位次；醛酸可不注明醛基位次。
- (3) 酮酸也可从与羧基相邻的碳原子开始，用α, β, γ 等；



二、羧基酸的化学性质

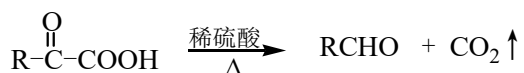
(一) α-酮酸的性质

1. 氧化反应 α-酮酸很容易被氧化，弱氧化剂即可将其氧化。



2. 脱羧和脱羧反应

在α-酮酸分子中，两个强吸电子基团羰基与羧基直接相连，使羰基碳和羧基碳原子之间的电子云密度降低，碳碳键很容易断裂，在与稀硫酸或浓硫酸共热时，分别发生脱羧和脱羧反应，生成少一个碳原子的醛或羧酸。



3. **氨基化反应** α -酮酸与氨在催化剂作用下可生成 α -氨基酸，称为 α -酮酸的氨基化反应。



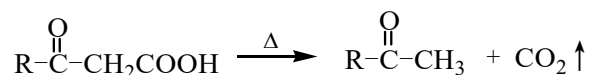
生物体内，在转氨酶的作用下， α -酮酸与 α -氨基酸可以相互转换成新的 α -酮酸与 α -氨基酸，该反应称为氨基转移反应。



α -

(二) β -酮酸的性质

1. **酮式分解** β -酮酸在加热条件下分解脱羧生成酮，称为酮式分解。



2. **酸式分解** β -酮酸与浓碱共热时， α -碳原子与 β -碳原子之间的键断裂，生成两分子羧酸盐，称为酸式分解。



三、重要的羧酸

(一) 乙醛酸 ($\text{HOOC}-\text{CHO}$)

乙醛酸是最简单的醛酸，存在于未成熟的水果和动植物组织内，为无色糖浆状液体，易溶于水。在医药方面，乙醛酸可用作制备阿莫西林及头孢氨苄的原料，制备治疗心血管疾病和高血压的药物阿替尔等。

(二) 丙酮酸 ($\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{COOH}$)

丙酮酸是最简单的 α -酮酸，无色刺激性气味的液体，沸点 165°C ，与水混溶，易溶于乙醇和乙醚。

(三) β -丁酮酸 ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{COOH}$)

β -丁酮酸又称乙酰乙酸，是最简单的 β -酮酸，为无色粘稠的液体，可与水和乙醇混溶。在低温下稳定，受热易脱羧生成丙酮； β -丁酮酸是人体内脂肪代谢的中间产物，在酶的作用下能与 β -羟基丁酸产生互变。



在医学上 β -丁酮酸、 β -羟基丁酸和丙酮三者统称为酮体，它们是脂肪酸在人体内不能

完全氧化成二氧化碳和水的中间产物。

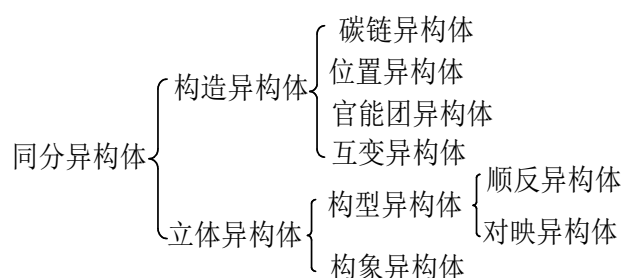
授课日期	第 14 周	教案编号	10
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第九章 取代羧酸		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (); 其它 ()		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1. 掌握旋光度、比旋光度的基本概念及关系, 对映异构体的概念和构型标记方法。</p> <p>2. 熟悉手性碳原子、内消旋体等的概念。</p> <p>3. 了解分子的手性与对称因素的关系。</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 会书写对映异构体的费歇尔投影式。</p> <p>2. 会用 D、L 和 R、S 命名法标记对映异构体的构型。</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 通过学习懂得对映异构体的构型标记方法的规律。</p> <p>2. 通过熟悉分子结构中手性与对称因素的关系, 培养多种角度看问题的习惯。</p>		
教学重点	重点: 1. 旋光度、比旋光度的基本概念; 2. 对映异构体的概念和构型标记方法		
教学难点	难点: 对映异构体的概念和构型标记方法		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (); 示教 (); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		

思考题	见教材
作业	课后习题
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。

第十章 对映异构

1. 有机化合物中同分异构现象：分为构造异构体和立体异构体两类。

2. 分类：



一、偏振光与物质的旋光性

1. **偏振光** 光是一种电磁波，电磁波是横波，光波振动的方向与其前进的方向垂直，振动方向和光波前进方向构成的平面叫做振动面。普通光是由不同波长在各自的振动面上振动的光波组成。用一个圆圈表示一束朝着人眼睛直射过来的普通光的横截面，用 \downarrow 表示光波振动的平面，假如让它通过一个尼科尔棱镜（Nicol Prism），只有与棱镜晶轴平行的射线才能通过。所以通过棱镜的光的光波仅在与棱镜晶轴平行的平面上振动，这种仅在一个平面振动的光称为平面偏振光，简称偏振光。

2. **旋光性** 自然界中有许多物质可以使偏振光的振动面发生改变，这种现象称为旋光现象，物质的这种性质称为旋光性，把具有这种性质的物质称为旋光性物质。

二、旋光度、比旋光度

1. **旋光度** 对偏振光不产生影响的称为非旋光性物质如水和乙醇等；能使偏振光的振动平面发生旋转的称为旋光性物质如葡萄糖和乳酸等。

2. **比旋光度** 影响物质旋光度大小的因素有很多，除与物质本身的分子结构有关外，还与测定时所用溶液的浓度、温度、旋光管的长度、光的波长以及溶剂（若为溶液）的性质等因素有关。如果把这些影响因素都固定，则此时测出的旋光度就可以成为一个旋光性物质的所特有的常数，通常用比旋光度 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 来表示。旋光度与比旋光度之间的关系可用下式表示：

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{\rho_B \times l} \quad (\alpha\text{-旋光度；}\lambda\text{-所用光源的波长；}t\text{-测定时的温度；}\rho_B\text{-溶液的质量浓度，}$$

单位是克每毫升； l -盛液管的长度，单位是分米)

第二节 手性和手性分子

一、手性的概念

人的左手和右手、左脚和右脚看起来非常相似，但彼此不能够重合，左手手套不能戴到右手上，左鞋也不能穿到右脚上。它们的关系就像实物与其在镜子里的镜像关系一样，相似而不能重合。人们将一种物质实物和镜像不能重合的特性称为手性，具有这种特征的分子称为手性分子，手性分子都具有旋光性。不具有手性的分子称为非手性分子，无旋光性。判断分子是否具有手性，与分子是否存在对称面或对称中心等对称因素有关。研究表明，具有旋光性或手性的分子，结构当中都不包含对称因素，也就是说分子是不对称的。对称因素主要包括对称面和对称中心。

假如有一个平面可以将分子分割成实物和镜像两部分，这个平面就是这个分子的对称面，这个分子就是对称分子，无手性。如图 10-6a，单烯烃中双键所连的原子共平面，再如图 10-6b、c 同一个碳上连有两个相同原子或基团的化合物，有对称面，为平面对称分子。假如分子中有一个点 i ，从分子中任何一个原子或基团向 i 点引连线并延长，在延长线等距离处都会遇到另一个相同的原子或基团，则点 i 称为对称中心，具有对称中心的分子也是对称性分子，为中心对称分子（图 10-7）。

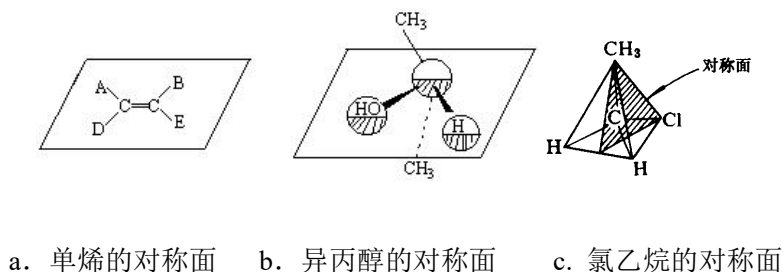


图 10-6 平面对称分子

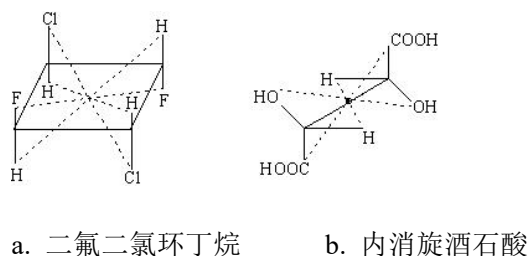
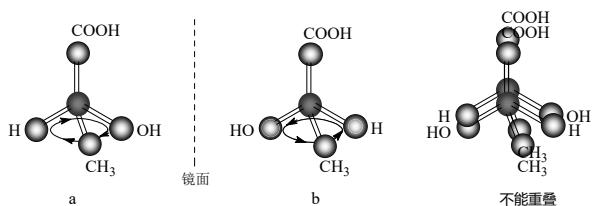


图 10-7 中心对称分子

二、手性分子和对映异构体

1. 手性分子与手性碳原子

一般来说，一个分子不存在对称面或对称中心这样的对称因素，这个分子就是手性分子，它就具有旋光性和对映异构。反之，若存在对称面或对称中心这样的对称因素，这个分子就



是非手性分子，它就无旋光性和对映异构。

对映异构体与外消旋体 在立体化学中，互为镜像关系又不能重合的立体异构体，互称

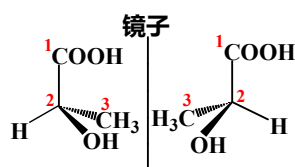
为对映异构体。对映异构体都有旋光性，其中一个为左旋的，一个为右旋的，所以对映异构体又称为旋光异构体。如含有一个手性碳原子的物质能且仅能写出两种构型，它们代表两种不同的分子，互为实物和镜像，但不能重合。

对映异构属于立体构型异构。一对对映体，互为实物和镜像，在结构上的差别只是空间的排列方式不同。一般地，凡具有手性的分子就有旋光性。一对对映体中必定有一个为左旋体，另一个为右旋体，且它们的比旋光度数值相等，方向相反。若等量混合一对对映体，可以得到没有旋光性的混合物称之为外消旋体，用(±)或 *dl* 表示。如等量混合(+)-乳酸和(-)-乳酸，由于旋光度大小相等，方向相反，互相抵消，旋光度为零，成为外消旋乳酸，用(±)-乳酸或 *dl*-乳酸表示。

第三节 含有一个手性碳原子化合物的对映异构

一、构型的表示

透视式也称楔形式，如图为乳酸分子的透视式，是一种立体图形表示法。楔形实线键表示基团伸向纸平面前方；虚线键表示基团在纸平面后方；实线键表示基团在纸平面上。



费歇尔投影式：1891年德国化学家费歇尔（Fischer）将一个手性碳原子的四面体立体模型投影在纸平面上得到平面影像。后来人们将这样得到的平面影像称为费歇尔投影式，如图乳酸对映体的费歇尔投影式。对映异构体的构型常用费歇尔投影式表示。其投影规则如下：

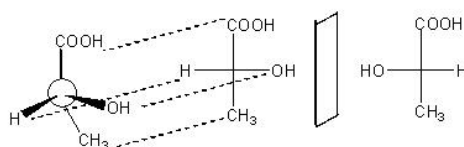
①将手性 C 原子放在纸平面上，两条相互垂直交叉的直线代表手性碳原子上的四个共价键，而十字交叉线的交叉点代表手性碳原子。

②连接于手性碳原子上的横键，代表指向纸平面前面的基团。

③连接于手性碳原子上的竖键，代表指向纸平面后面的基团。

④一般习惯将最长碳链竖直投影在纸平面上，同时把命名时编号最小的 C 放在上端。

手性分子的立体结构式可以任意旋转而不会改变分子的构型，而费歇尔投影式是用平面的投影式来表示化合物的立体构型，所以它不能离开纸平面翻转，否则会导致改变分子的构型。费歇尔投影式可以在纸平面上旋转 180° 或它的整数倍，其构型保持不变。

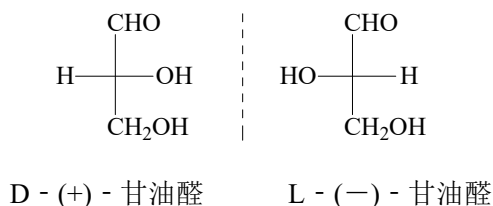


二、构型的标记

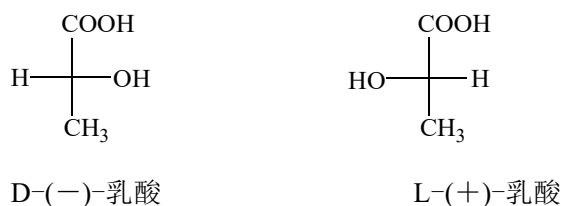
1. D、L 命名法

以D-甘油醛的构型为参照来确定光学活性化合物的构型称为相对构型。甘油醛的一对对

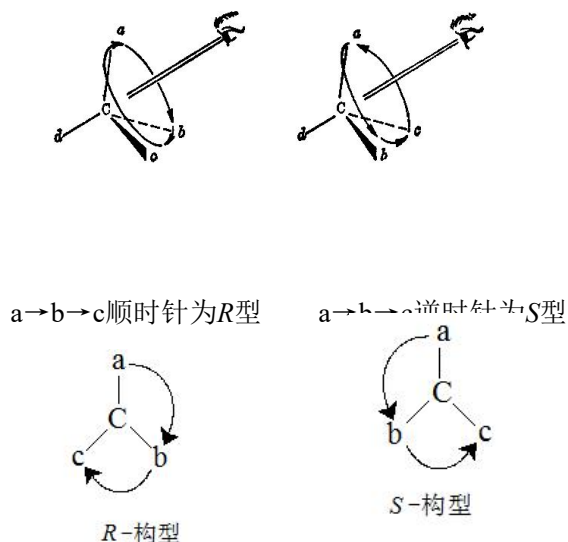
映体构型标记如下：



化合物的D和L只表示构型，与旋光方向无关，旋光方向与构型之间无对应关系，化合物的旋光方向是通过旋光仪测得的。命名时，需要表示构型和旋光方向。



2. R、S命名法 能真实反映空间排列情况的构型称为绝对构型。绝对构型是根据手性碳原子上4个不同的原子或基团在顺序规则中的先后次序来确定的。R、S是一种绝对构型标记法，将手性碳原子上连接的4个不同原子或原子团（a、b、c、d），按次序规则的优先次序由大到小排列，假设为 $a > b > c > d$ 。将最小的原子或基团d摆在离观察者最远的位置，视线与d及手性碳原子在一条直线上。最后绕 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 画圆，如果为顺时针方向，该化合物的构型为R-型，如果为逆时针方向，为S-型。

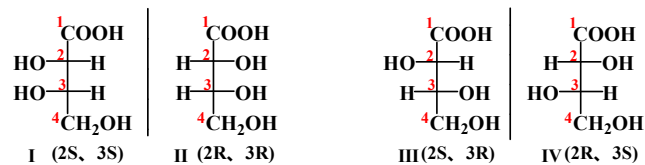


第四节 含有两个手性碳原子化合物的对映异构

一、含有两个不相同手性碳原子的化合物

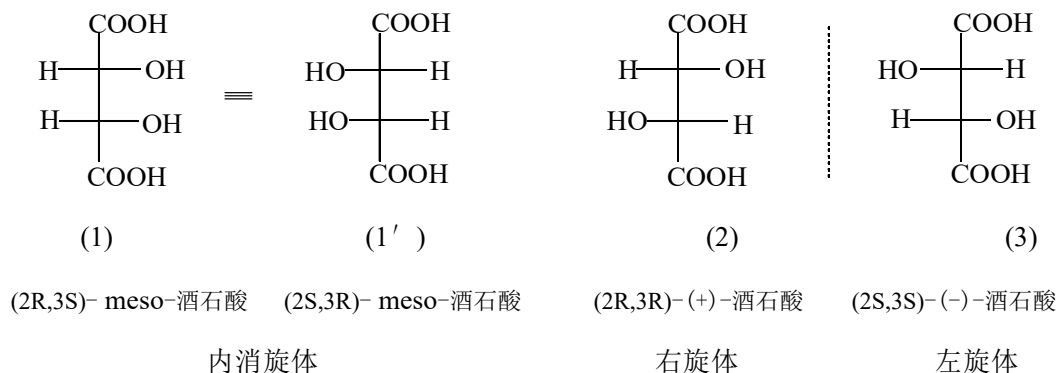
一般来说，分子中的不对称碳原子越多，旋光异构体的数目就越多。一个分子中有2个不同的手性碳原子，与手性碳相连的原子或基团可能有4种不同的空间排列方式，即有4

个对映异构体。例如： $\begin{matrix} 4 & 3^* & 2^* & 1 \\ \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH} & \text{COOH} \\ | & | & | & \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} & \end{matrix}$ ，其费歇尔投影式如下。分子中有两个不同的手性碳原子，存在 4 个对映异构体，二对对映体。其中 I 是 II 的镜像，III 是 IV 的镜像，所以它们是两对对映异构体 I 和 II，或者 III 和 IV。I 和 IV，或者 II 和 III 虽然有一部分是呈镜像关系，但是另一部分是相同的，因此它们不是对映体，而是非对映异构体(Diastereoisomer)。非对映异构体和对映异构体不同，它们之间的性质，不论是物理性质还是化学性质，都不相同。但是由于它们属于同类化合物，所以化学性质有些相似。



二、含有两个相同手性碳原子的化合物

当一个分子含有 2 个相同的手性碳原子时，光活性异构体的数目及性质就跟上面的情形不同了，旋光异构体数目小于 2^n 规则。例如酒石酸含 2 个相同手性 C^* ，有 3 个旋光异构体（内消旋体和一对对映体）。



(1) 和(1')是同一种异构体，将(1')在纸平面上旋转 180° ，与(1)完全重叠。(1)中有两个构型相反的不同 C^* ，若在两个 C^* 之间放一面镜子，则这两个不同 C^* 在分子内形成实物和镜像的关系，因而整个分子没有旋光性。我们把这种因分子内的两个 C^* 的构型不同，旋光性相互抵消，分子没有旋光性的立体异构体称为内消旋体(meso)。虽然内消旋体有 C^* ，但分子内有对称因素，是非手性分子。内消旋体无对映体，但有非对映体，如(1)和(2)，(1)和(3)之间不存在对映体的关系，将这种不呈镜像关系的旋光异构体互称为非对映体。(2)和(3)是一对对映体，等量(2)和(3)的混合物，形成外消旋体。与外消旋体不同，内消旋体是一种纯净物，不能分离成具有旋光性的化合物。

授课日期	第 15-16 周	教案编号	11
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第十一章 有机含氮化合物		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握: 硝基化合物和胺的分类、命名。 2. 掌握: 硝基化合物和胺主要物理性质、化学性质。 3. 熟悉: 理解硝基对苯环邻对位取代基性质的影响。 4. 熟悉: 季铵盐、季铵碱及重氮化合物的性质。 5. 了解: 常见的硝基化合物、胺、偶氮化合物。 <p>二、能力目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 准确书写硝基化合物和胺的典型化学反应方程式。 2. 会利用硝基化合物和胺的化学性质鉴别相关有机物。 <p>三、情感态度目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 通过学习懂得物质的结构决定性质的规律。 2. 通过熟悉分子结构, 培养多种角度看问题的习惯。 3. 通过学习, 了解医药发展与化学的关系。 		
教学重点	<p>重点: 1. 硝基化合物</p> <ol style="list-style-type: none"> 2. 胺 3. 重氮和偶氮化合物 		
教学难点	<p>难点: 胺</p>		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>) ; Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 模型 () ; 标本 () ; 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 ()		
思考题	见教材		

作 业	课后习题
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。

第十一章 含氮有机化合物

概念：

含氮有机物的种类很多，通常把分子中含有碳氮键的有机化合物，称为含氮有机化合物。

常见的含氮有机化合物有：硝基化合物、亚硝基化合物、胺、酰胺、腈、异腈、重氮化合物、偶氮化合物等。

硝基化合物一般写为 $R-NO_2$ ， $Ar-NO_2$ ，不能写成 $R-ONO$ （ $R-ONO$ 表示硝酸酯）。

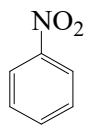
第一节：硝基化合物（1-2 课时）

一、硝基化合物的分类和命名

硝基化合物从结构上可看作是烃分子中的一个或多个氢原子被硝基取代后的衍生物，通式为 $R-NO_2$ 或 $Ar-NO_2$ ，其中官能团是硝基（ $-NO_2$ ）。

（一）分类

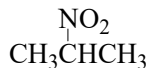
- 按硝基连接烃基的种类可将其分为芳香族硝基化合物（ $Ar-NO_2$ ）和脂肪族硝基化合物（ $R-NO_2$ ）。其中，脂肪族硝基化合物中根据硝基相连的碳原子的类型不同，又可分为伯、仲、叔硝基化合物，例如：



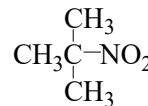
硝基苯



伯硝基化合物



仲硝基化合物

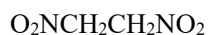


叔硝基化合物

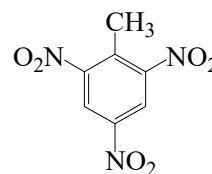
- 按分子中硝基的数目，可将其分为一元硝基、二元硝基及多硝基化合物，例如：



一元硝基化合物



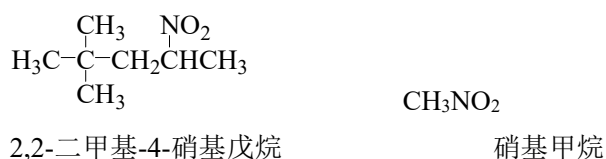
二元硝基化合物



多硝基化合物

（二）命名

硝基化合物的命名与卤代烃相似，通常以烃为母体，硝基作为取代基。例如：



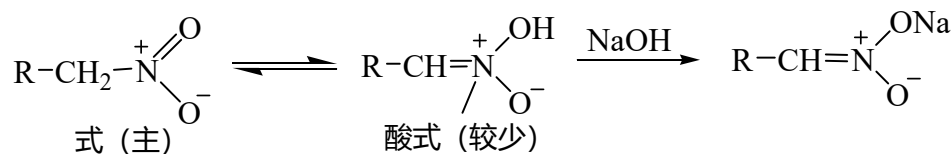
二、硝基化合物的物理性质

因为硝基具有较强的极性，所以硝基化合物是强极性分子，分子间的作用力较大，有较高的熔点和沸点，相对密度大于1，不溶于水，易溶于有机溶剂和浓硫酸。脂肪族硝基化合物多数是油状液体，芳香族硝基化合物除了一硝基化合物是高沸点液体外，一般为无色或淡黄色结晶固体，味苦。多硝基化合物还具有爆炸性，如2,4,6-三硝基甲苯（TNT）是强烈的炸药。多数硝基化合物有毒，它的蒸汽能透过皮肤被机体吸收而中毒，因此，在贮存和使用硝基化合物时应注意安全。

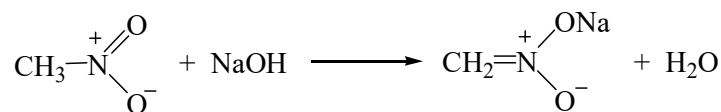
二、硝基化合物的化学性质

（一）酸性

硝基化合物中，与硝基相连的碳原子上有氢时，这类硝基化合物的最重要的性质是明显的酸性。这是由于硝基是强吸电子基，氢易受硝基的影响，产生相应的共轭碱：



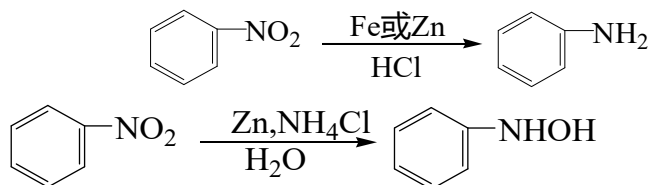
例如，硝基甲烷不溶于水，但可逐渐溶于NaOH溶液中。



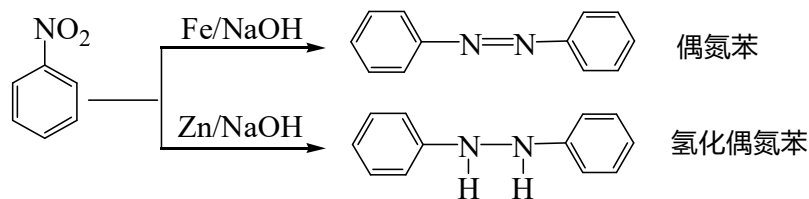
（二）还原反应

硝基化合物易被还原，在不同的还原条件形成不同的还原产物。

在酸性或中性介质中，硝基化合物可被Fe、Zn、Sn等还原为胺或羟胺。比如，硝基苯发生单分子还原，生成胺或羟胺。



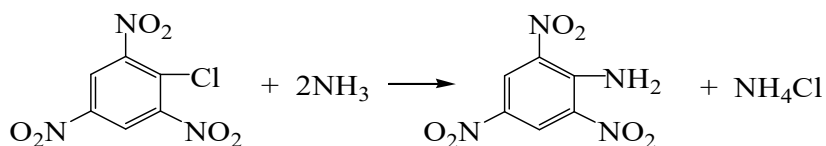
在碱性介质中，硝基苯多发生双分子还原，生成偶氮苯或氢化偶氮苯。



(三) 硝基对取代基的影响

硝基取代苯分子中的氢原子后,由于硝基是吸电子基团,导致苯环上的电子云密度降低,钝化了苯环。同时硝基对苯环上的其它取代基也产生极大的影响。例如:

1. 影响卤素的活泼性 通常,卤素直接连接在苯环上很难被氨基、烷氧基取代,但是当苯环上有硝基存在时,—NO₂对芳环呈现出强的吸电子诱导效应和吸电子共轭效应,使芳环的电子云密度下降则卤代苯的氨基化、烷基化在没有催化剂的条件下即可发生。例如:



2. 硝基影响酚的酸性 苯酚的苯环连有硝基,吸电子的硝基通过共轭效应的传递,导致羟基中的氢解离成质子的能力增加,使得酚的酸性增强,芳环上硝基的数目越多,这种影响也明显,尤其是当邻位和对位都引入硝基,如2,4,6-三硝基苯酚,它的酸性已接近无机酸。

化合物			
pKa	9.89	7.15	0.38

四、重要的硝基化合物

(一) 硝基苯

(二) 2,4,6-三硝基甲苯

(三) 2,4,6-三硝基苯酚

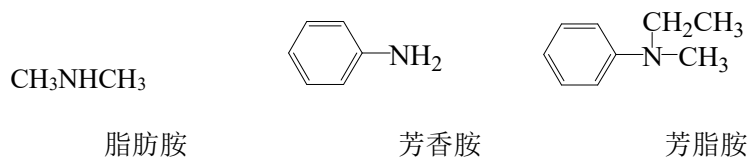
第二节 胺

胺类化合物可以看作是氨分子中的氢原子被烃基取代后的衍生物。

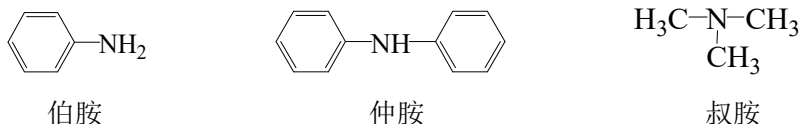
一、胺的分类和命名

(一) 分类

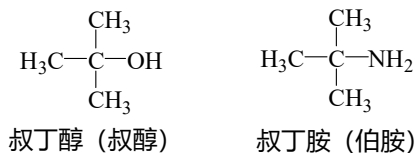
1. 根据氮原子所连接的烃基的种类，胺分为脂肪胺、芳香胺、芳脂胺。



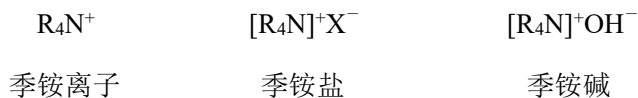
2. 根据氮原子上所连接烃基的数目分为伯胺（一级）、仲胺（二级）、叔胺（三级）。



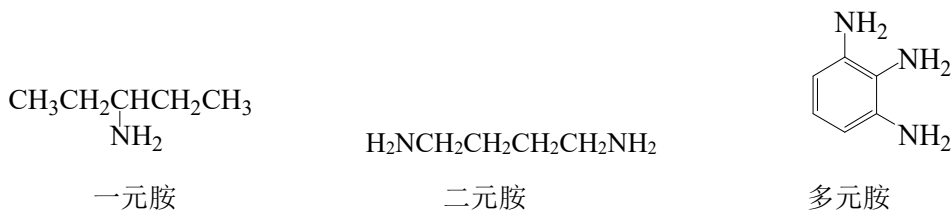
值得注意的是伯胺、仲胺、叔胺与伯醇、仲醇、叔醇的含义不同。伯胺、仲胺、叔胺是指氮原子上的烃基数目，而伯醇、仲醇、叔醇是指羟基所连碳原子的种类。如叔丁醇与叔丁胺，虽然两者都含有叔丁基，但前者是叔醇，后者则是伯胺。



叔胺分子与卤代烃反应，形成一种结构类似 NH_4^+ 的季铵离子，若季铵离子与 X^- 反应则形成季铵盐，而季铵离子与 OH^- 反应则生成季铵碱。

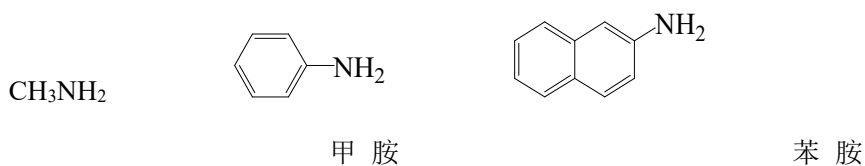


3. 根据分子中氨基的数目不同，分为一元胺、二元胺及多元胺。



（二）命名

1. 简单的胺，一般以胺为母体，即先写出连于氮原子上烃基的名称，再与胺字作为词尾。例如：

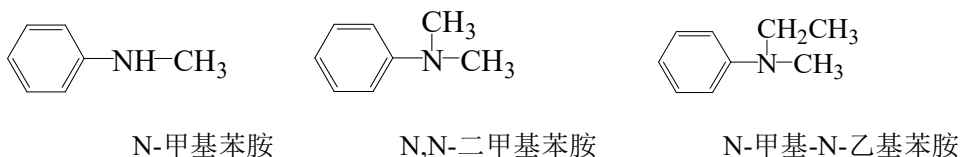


β -萘胺

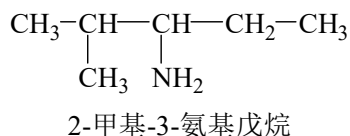
2. 氮原子上连有烃基的胺，若氮原子上所连烃基相同，用二或三表明烃基的数目；若氮原子上所连烃基不同，则按基团的优先次序规则对其进行排序命名；若是多元胺，则要用具体数字表明官能团的数目。例如：



3. 芳脂胺的命名，一般以芳香胺为母体，脂肪烃基为取代基，烃基前冠以“N-”或“N,N-”，表示该基团连在氨基的氮原子上，以区别连在苯环上。例如：



4. 较复杂胺的命名，通常以烃为母体，氨基作为取代基。例如：



二、胺的物理性质

低级脂肪胺如甲胺、二甲胺、三甲胺和乙胺，在常温下是无色气体，其他的低级胺是液体，能溶于水。十二胺以上为固体，不溶于水。低级胺的气味与氨相似，三甲胺有鱼腥味；丁二胺和戊二胺等有动物尸体腐败后的气味，它们又分别被称为腐胺与尸胺；高级胺无味。

胺的沸点比与其相对分子质量相近的烃和醚要高；但比相对分子质量相近的醇和羧酸低。芳香胺是无色高沸点的液体或低熔点的固体，有难闻的气味，并有毒性，胺很容易透过皮肤而被吸收或吸入其蒸气引起中毒，比如 β -萘胺和联苯胺是能引起恶性肿瘤的物质，使用时应注意防护。

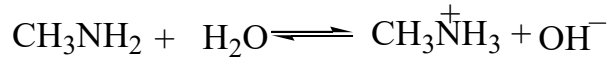
低级的伯胺、仲胺、叔胺都有较好的水溶性，因为它们能与水形成氢键，且随着相对分子质量的增加，烃基在分子中的比例增大，胺的水溶性迅速减小，所以中级胺、高级胺及芳香胺微溶或难溶于水。绝大多数胺均可溶于有机溶剂。

三、胺的化学性质

胺和氨的化学性质很相似，由于胺的氮原子上有未共用的电子对，它可以接受质子，使得胺分子中的氮原子呈现碱性和亲核性，能与 HNO_2 、酰基化试剂、氧化剂发生反应。

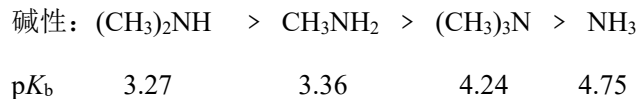
(一) 碱性

胺分子中氮原子上的未共用电子能接受质子，因而呈现碱性。例如：

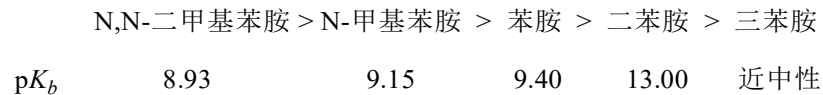


胺的碱性大小主要受两个方面的因素影响，即电子效应和空间效应。氮原子上的电子云密度越大，接受质子的能力就越强，碱性就越强；氮原子周围的空间位阻越大，其结合质子的能力就越弱，碱性就越小。

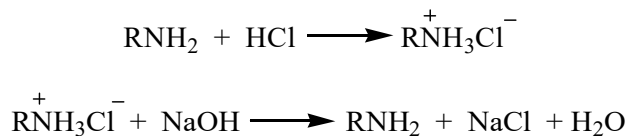
1. 脂肪胺的碱性 脂肪胺的碱性比氨稍强。脂肪胺中烃基是推电子基团，氮原子所连脂肪烃基越多，氮原子上的电子云密度越大，碱性就越强。因此，脂肪胺碱性由强到弱的顺序为：脂肪仲胺 > 脂肪伯胺 > 脂肪叔胺。例如：



2. 芳香胺的碱性 芳香胺的碱性比氨弱。由于氮原子上的未共用电子对与苯环形成了p-π共轭效应，使得氮原子上的电子云密度降低，同时芳环的空间效应增大，阻碍了氮原子接受质子的能力，因此，芳香胺的碱性比氨弱，且芳香胺中氮原子连接的芳环越多，碱性越弱。例如：

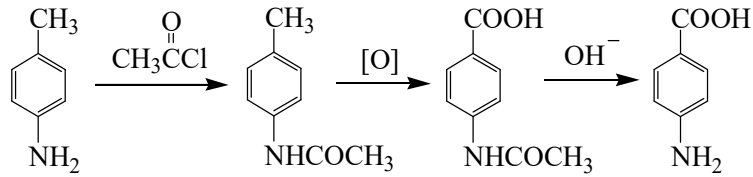


3. 胺与酸成盐 胺为弱碱，只能与强酸形成稳定的铵盐，这些铵盐遇强碱会释放出原来的胺。可以利用这一性质进行胺的鉴别、分离、提纯。如将不溶于水的胺溶于稀酸形成盐，经分离后，再用强碱将胺由铵盐中释放出来。例如：

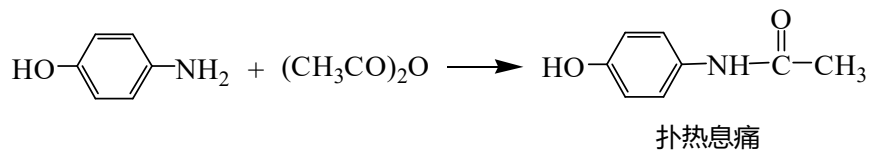


(二) 酰化、磺酰化反应

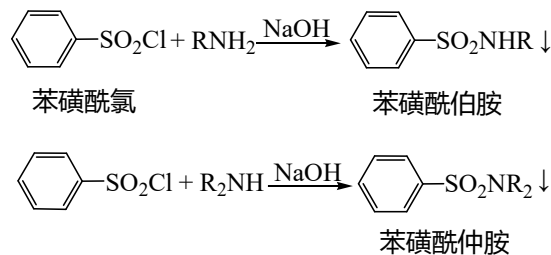
1. 酰化反应 伯胺和仲胺氮原子上的氢原子，被酰基取代生成酰胺的反应称为酰化反应，常见的酰基化试剂是酰卤、酸酐和酯。叔胺的氮原子上没有氢原子，不能发生酰基化反应。经酰化后生成的酰胺均是固体，在强酸或强碱的水溶液中加热易水解生成胺。因此，此反应在有机合成中常用来保护氨基。例如：



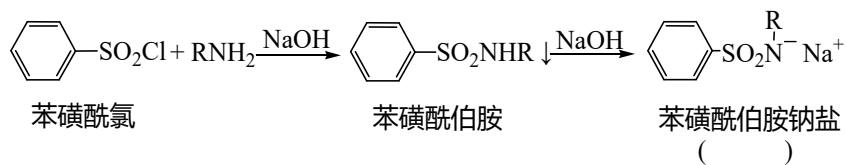
胺的酰化反应有许多重要的应用。比如在药物分子中引入酰基后可增加药物的脂溶性，有利于机体吸收，提高或延长其疗效，并降低药毒性。例如：对氨基苯酚具有解热镇痛的作用，但毒副作用大，若对其进行酰化反应后制成的对羟基乙酰苯胺（扑热息痛）就可大大降低毒副作用，且增强了药物疗效。



2. 磺酰化反应 伯胺、仲胺与磺酰化试剂在碱性介质中反应生成磺酰胺的反应称为磺酰化反应，又称兴斯堡（Hinsberg）反应，叔胺的氮原子上没有氢原子，不能发生磺酰化反应。常见的磺酰化试剂是苯磺酰氯和对甲基苯磺酰氯。例如：



伯胺磺酰化反应后生成的磺酰胺的 N 原子上的 H 受磺酰基影响呈弱酸性，可溶于氢氧化钠溶液生成盐；仲胺磺酰化反应生成的磺酰胺的 N 上没有 H，不能与碱性溶液成盐而呈固体析出。所以可以利用此反应鉴别或分离伯、仲、叔胺。例如：



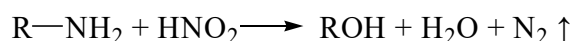
(三) 与亚硝酸反应

胺可以与亚硝酸反应，不同类型的胺与亚硝酸反应，反应的产物和现象不同。亚硝酸在室温下不稳定，所以反应时用的是亚硝酸钠与盐酸（或硫酸）的混合物来代替亚硝酸。

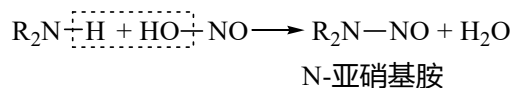
1. 脂肪族胺与亚硝酸反应

(1) 脂肪族伯胺与亚硝酸发生反应，定量地放出氮气。此反应可应用于脂肪胺和其它

有机化合物中氨基的含量测定。例如：

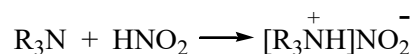


(2) 脂肪族仲胺与亚硝酸的反应，生成 N-亚硝基胺。例如：



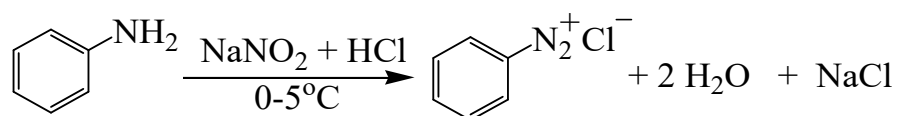
N-亚硝基胺是黄色不溶于水的油状液体，遇酸加热可分解为原来的仲胺。N-亚硝基胺具有强烈的致癌作用。

(3) 脂肪族叔胺因氮原子上无氢原子，不能发生硝化反应，只能形成不稳定的水溶性亚硝酸盐。脂肪族叔胺的亚硝酸盐用碱处理，可得到游离的脂肪族叔胺。

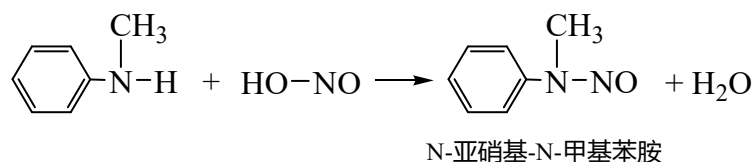


2. 芳香族胺与亚硝酸反应

(1) 芳香伯胺与亚硝酸在低温下反应（5℃以下）生成芳香重氮盐，此反应称为重氮化反应。例如：

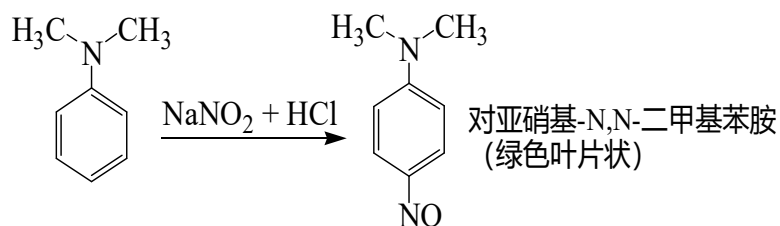


(2) 芳香仲胺与亚硝酸反应，生成 N-亚硝基胺。例如：

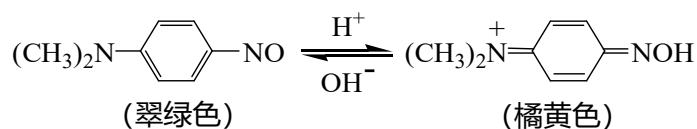


N-亚硝基胺是，不溶于水的黄色油状液体。N-亚硝基胺与稀酸共热，可分解为原来的胺，可用来分离、提纯仲胺。此类化合物具有较强的致癌作用。

(3) 芳香叔胺与亚硝酸反应，生成对亚硝基胺。例如：



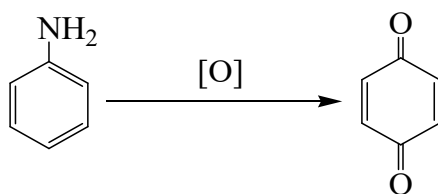
亚硝基芳香叔胺在碱性溶液中呈翠绿色，在酸性溶液中互变成醌式盐而呈橘黄色。



综上所述，根据脂肪族和芳香族伯、仲、叔胺与亚硝酸反应的不同产物和现象，可来鉴别伯、仲、叔胺。

(四) 氧化反应

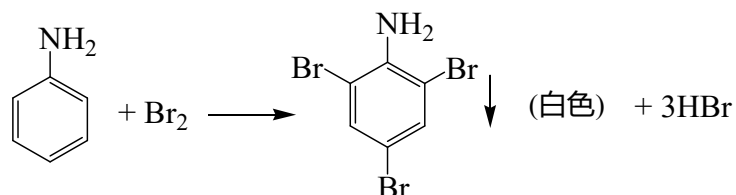
胺容易被氧化，芳香胺更容易被氧化。比如，纯苯胺是无色的，但暴露在空气中很快就变成黄色或红棕色的复杂氧化物。因此，在有机合成中，如果要氧化芳香胺上的其它基团时，首先要保护氨基。例如：



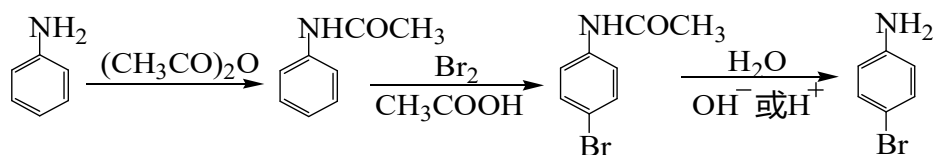
(五) 芳环上的亲电取代反应

芳胺氮原子上的未共用电子对与苯环发生供电子的共轭效应，导致苯环上的电子云密度增大，其中，氨基的邻对位电子云密度增加更显著，因此芳胺容易发生亲电取代反应。

1. 卤代反应 苯胺很容易发生卤代反应，与溴水反应迅速生成 2,4,6-三溴苯胺白色沉淀。此反应能定量完成，可用于苯胺的定性鉴别或定量分析。

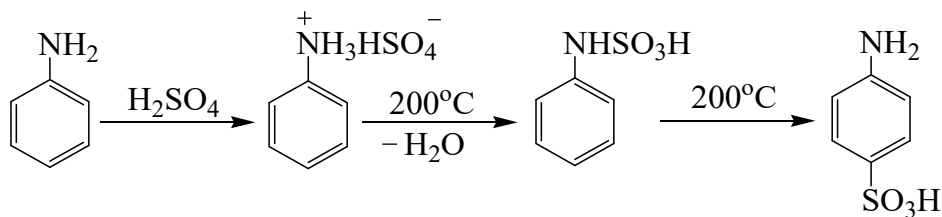


如要把卤代控制在一元卤代阶段，可先降低苯胺的活性后再进行溴代。如：



2. 磺化反应

苯胺的磺化是将苯胺溶于浓硫酸中，首先生成苯胺硫酸盐，在高温（200℃）加热脱水并重排生成对氨基苯磺酸。例如：



对氨基苯磺酸是白色固体，分子内同时含有碱性的氨基和酸性磺酸基，所以分子本身可形成盐，称为内盐。对氨基苯磺酸的酰胺，就是磺胺，是最简单的磺胺药物。

四、季铵盐和季铵碱

(一) 季铵化合物的定义

季铵化合物包括季铵盐和季铵碱，是一类重要的有机化合物。其中季铵盐是叔胺与卤代烃作用生成的产物；季铵碱是季铵盐与氢氧化钠作用生成的产物。季铵化合物可看作是氮原子上连有四个烃基的化合物，在结构上可以看作是铵离子 NH_4^+ 中的 4 个氢都被烃基所取代而生成的化合物。



季铵盐

季铵碱

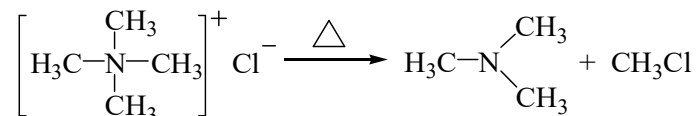
(二) 季铵化合物的命名

季铵化合物的命名，若氮原子上连接的四个烃基相同时，其命名与卤化铵和氢氧化铵的命名相似，称为卤化四某铵和氢氧化四某铵；若氮原子上连接的烃基不同时，烃基名称按次序规则进行排列。如：



(三) 季铵化合物的性质

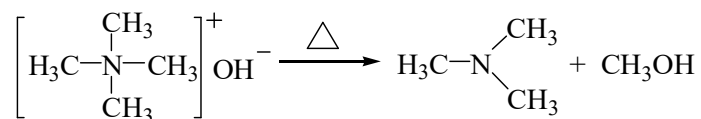
1. 季铵盐是白色结晶体，为离子型化合物，具有盐的性质，易溶于水，不溶于非极性有机溶剂。季铵盐对热不稳定，加热后易分解成叔胺和卤代烷。例如：



季铵盐的用途广泛，常用于阳离子表面活性剂，具有去污、杀菌和抗静电作用。可用于制备洗涤剂、乳化剂、悬浮剂、起泡剂、分散剂等。

2. 季铵碱是强有机碱，具有强碱性，其碱性氢氧化钠相当。常常作为碱性催化剂。

季铵碱对热也不稳定，加热易分解。例如：



五、重要的胺

(一) 甲胺

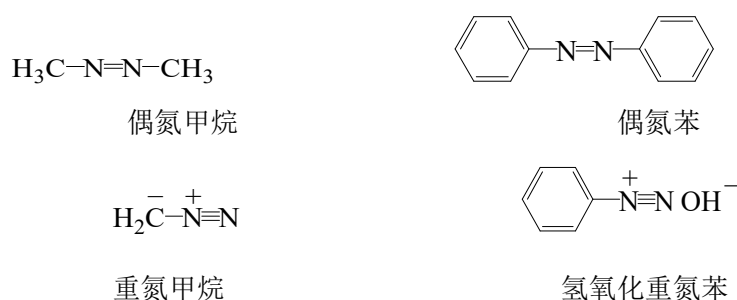
(二) 苯胺

(三) 乙二胺

(四) 多巴胺

第三节 重氮化合物和偶氮化合物

重氮化合物和偶氮化合物都含有一N=N—官能团。其中，若官能团一端与烃基相连，另一端与其他非碳原子或原子团相连的化合物称为重氮化合物。官能团两端都分别与烃基相连的化合物称为偶氮化合物。例如：

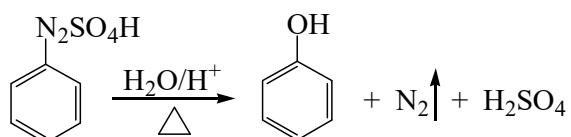


一、重氮盐的性质

重氮化合物中最重要的是重氮盐类。重氮盐是离子型化合物，具有盐的性质，易溶于水，不溶于有机溶剂。重氮盐的化学性质非常活泼，可发生许多反应，主要反应包括去氮反应和保留氮反应两类，在有机合成中应用广泛。

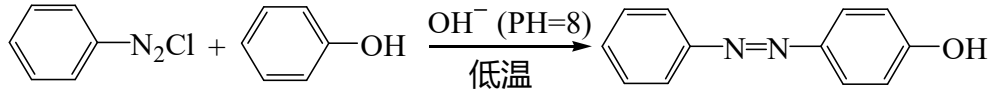
(一) 放氮反应

重氮盐分子中重氮基被其它原子或原子团取代，同时放出氮气的反应叫放氮反应，这种反应属于取代反应。通过重氮盐的放氮反应，可以将一些本来难以进入苯环上的基团，顺利地连接到芳香环上，在芳香化合物的合成中具有十分重要的意义。例如，在酸性介质中，重氮硫酸盐加热水解，重氮基被羟基取代，生成苯酚并放出氮气。

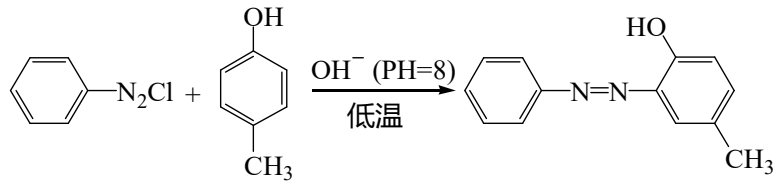


(二) 不放氮反应

重氮盐在低温下与芳胺或酚作用，生成有色的偶氮化合物，这类反应称为偶联反应，也称为不放氮反应。例如：



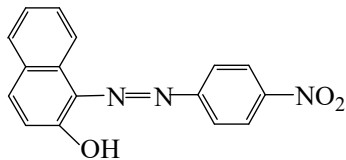
偶联反应一般发生在羟基或氨基的对位，若对位已有基团占据，则在邻位上反应，间位不能发生偶联反应。



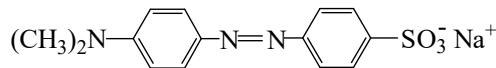
一般弱碱性条件有利于重氮盐与酚的偶联，中性或弱酸性条件则利于重氮盐与芳胺的偶联。

二、偶氮化合物

偶氮化合物是有色的固体物质，物质的颜色与其分子结构有关。有些偶氮化合物可以牢固地附着在纤维上且具有耐光和耐洗性，常用作染料。有些偶氮化合物随着溶液的 PH 改变而灵敏地变色，可以作为酸碱指示剂。有些偶氮化合物可以凝固蛋白质，能杀菌消毒而用于医药。有些偶氮化合物能使细菌着色，作为染料用于组织切片的染色剂。有些偶氮化合物可用作食用色素。例如：



对位红(染料)



甲基橙(酸碱指示剂)

授课日期	第 16 周	教案编号	12
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第十二章 杂环化合物和生物碱		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (); 其它 ()		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	1. 掌握 杂环化合物的命名及五元、六元杂环化合物的主要化学性质。 2. 熟悉 杂环化合物的分类; 五元、六元杂环化合物的结构特点; 生物碱的一般性质。 3. 了解 一些常见的杂环化合物和生物碱。		
教学重点	重点: 能判断杂环化合物的结构和分类; 会根据杂环化合物的结构理解杂环化合物的化学性质。		
教学难点	难点: 会根据杂环化合物、生物碱的性质鉴别相关化合物。		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (); 示教 (); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
思考题	见教材		
作 业	课后习题		
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。		

第一节 杂环化合物

杂环化合物是由碳原子和非碳原子共同组成环状骨架结构的一类有机化合物。环中非碳原子统称为杂原子，常见的杂原子有氮、氧、硫等。

一、杂环化合物的结构和分类

常见的杂环化合物母环的结构、类别和名称

类别	杂环母环结构及名称
五元杂环	 吡咯 呋喃 噻吩
	 吡唑 咪唑 噁唑 异噁唑 噻唑
六元杂环	 吡啶 γ -吡喃 哒嗪 嘧啶 吡嗪
	 吲哚 苯并呋喃 喹啉 异喹啉
稠杂环	 嘌呤 喋啶
	 吩噻嗪

二、杂环化合物的命名

(一) 杂环母环的命名

我国采用“音译法”来命名杂环母环，即按照杂环化合物母环英文名称的读音，选用同音汉字加“口”旁组成音译名，其中“口”代表环的结构。

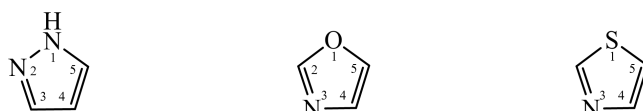
(二) 杂环母环的编号规则

1. 含一个杂原子的杂环 含一个杂原子的杂环，通常从杂原子开始，依次用阿拉伯数字 1, 2, 3 编号，或从与杂原子相邻的碳原子开始，依次用希腊字母 α , β , γ 编号。

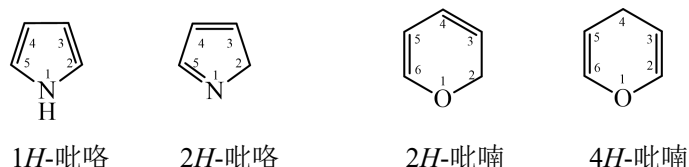
例如：



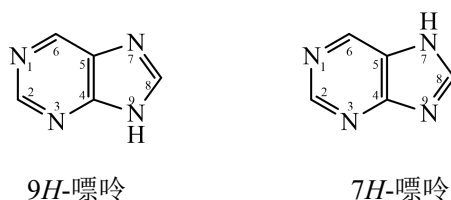
2. 含两个或多个杂原子的杂环 含两个或多个杂原子的杂环，编号时首先应使杂原子位次尽可能小，然后按 O、S、NH、N 的优先顺序对杂原子进行编号。例如：



3. 标氢 当杂环满足了杂环中拥有最多数目的非聚集双键后，环中仍有饱和的碳原子或氮原子，则这个饱和原子上所连接的氢原子称为“标氢”或“指示氢”，用其编号加 *H*（大写斜体）标注。例如：

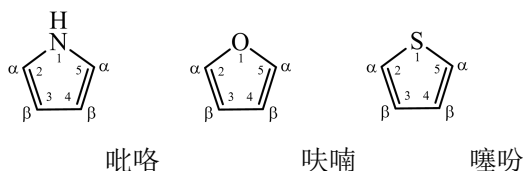


另外，当含活泼氢的杂环化合物及其衍生物存在着互变异构体，命名时需按上述标氢的方式进行标注。例如：



三、五元杂环化合物

五元杂环化合物包括含一个杂原子、含两个或多个杂原子的五元杂环化合物。



1. 吡咯、呋喃、噻吩的结构与芳香性 近代物理方法分析表明，吡咯、呋喃和噻吩三个化合物均是平面型的五元环结构。环中碳原子与杂原子均是 sp^2 杂化，相邻原子间彼此以 σ 键构成五元环，每个碳原子未杂化的 p 轨道中有一个电子，杂原子未杂化的 p 轨道中有两个电子，这些 p 轨道相互平行侧面重叠形成闭合的大 π 键，

2. 吡咯、呋喃、噻吩的性质

(1) 酸性

(2) 亲电取代反应 三个五元杂环都属于多电子杂环,碳原子上的电子云密度都比苯高,亲电取代反应容易发生,活性顺序为:吡咯>呋喃>噻吩>苯,其亲电取代反应主要发生在 α 位上, β 位较少。

① 卤代反应

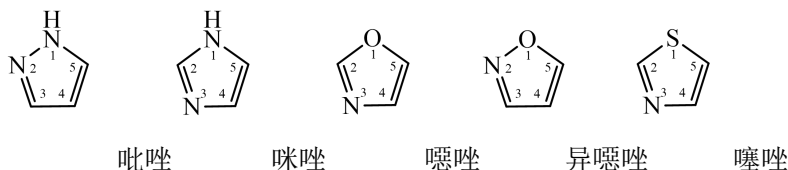
② 硝化反应

③ 磺化反应

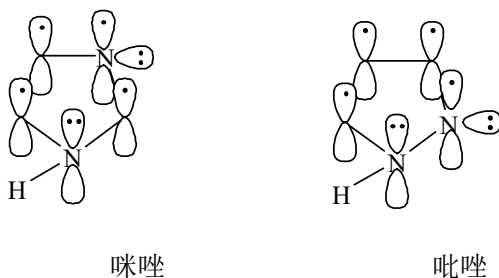
(3) 加成反应 吡咯、呋喃和噻吩均可进行催化加氢反应,失去芳香性得到饱和的杂环化合物。吡咯和呋喃可用一般催化剂还原,噻吩能使一般的催化剂中毒,需使用特殊的催化剂:

(二) 含两个杂原子的五元杂环化合物

含有两个杂原子的五元杂环化合物通称为唑类。唑类比较重要的有吡唑、咪唑、噁唑和噻唑等。



1. 吡唑、咪唑的结构和芳香性



2. 吡唑、咪唑的性质 吡唑和咪唑的环上有一个氮原子的孤对电子未参与共轭体系的形成,因而与水形成氢键的能力比吡咯强,在水中的溶解度比吡咯大。碱性也比吡咯强,能与强酸反应生成盐。由于吡唑和咪唑均能形成分子间氢键,因此具有较高的沸点。

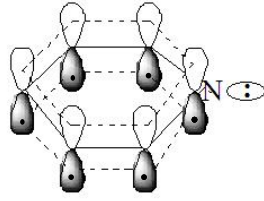
吡唑和咪唑都有互变异构现象,

四、六元杂环化合物

六元杂环化合物包括含一个杂原子的六元杂环,如吡啶;含两个杂原子的六元杂环,如嘧啶等。

(一) 含一个杂原子的六元杂环化合物

1. 吡啶的分子结构及芳香性

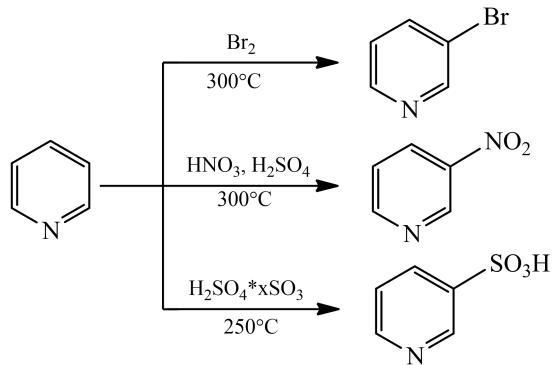


2. 吡啶的性质

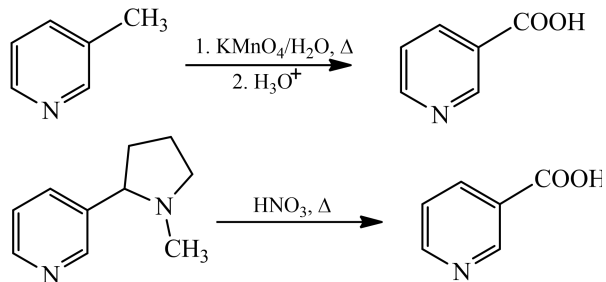
(1) **碱性** 与吡咯不同，吡啶环中氮原子上的孤对电子未参与成键，可接受质子，显弱碱性。吡啶的碱性 ($pK_b = 8.8$)，比苯胺 ($pK_b = 9.40$) 略强，比氨 ($pK_b = 4.75$) 和脂肪胺 (pK_b 小于 4.70) 弱。

吡啶与强酸可以形成稳定的盐，某些结晶型盐可以用于分离、鉴定及精制工作中。

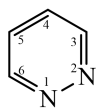
(2) 亲电取代反应



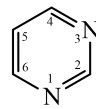
(3) 氧化还原反应



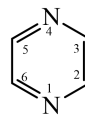
(二) 含两个杂原子的六元杂环化合物



哒嗪



咪唑



吡嗪

1. 结构与芳香性

二氮杂类化合物都是平面型分子，与吡啶相似。所有碳原子和氮原子均是 sp^2 杂化，每个原子未参与杂化的 p 轨道（每个 p 轨道有一个电子）侧面重叠形成大 π 键，具有芳香性。

2. 性质

二氮杂类化合物由于氮原子上含有孤对电子,可以与水形成氢键,吡嗪和嘧啶与水互溶,吡嗪由于分子对称,极性小,水溶解度降低。

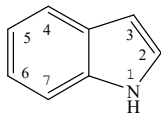
二氮杂的碱性均比吡啶弱。因为二氮杂中两个氮原子的吸电作用相互影响,使其电子云密度都降低,反而减弱了与质子的结合能力。二氮杂类化合物虽然含有两个氮原子,但当其中一个氮原子成盐变成正离子后,它的吸电子能力大大增强,致使另一个氮原子上电子云密度大大降低,再难与质子结合,故它们都是一元碱。

嘧啶的化学性质与吡啶相似,亲电取代反应更难发生,其硝化、磺化反应很难进行,但可以发生卤代反应,卤素进入电子云密度相对较高的5位上。当环上连有—OH、—NH₂等供电子基时,环上电子云密度增加,反应活性增加,能发生硝化、磺化反应。

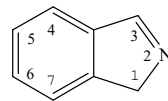
二氮杂母环不易氧化,当有侧链及苯并二氮杂氧化时,侧链及苯环可氧化成羧酸及二羧酸。

五、稠杂环化合物

(一) 吡啶

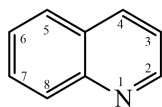


吡啶

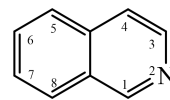


异吡啶

(二) 喹啶

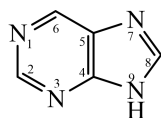


喹啶

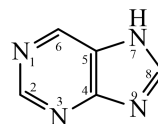


异喹啶

(三) 嘌呤

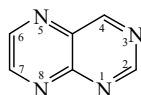


9H-嘌呤



7H-嘌呤

(四) 喋啶



第三节 生物碱

一、生物碱的分类和命名

生物碱大多根据其来源命名，例如从麻黄中提取的生物碱叫麻黄碱，从长春花中分离出的一种生物碱叫长春碱等。

二、生物碱的一般性质

大多数生物碱都具有一些相似的性质，称为生物碱的一般性质。

（一）生物碱的物理性质

大多数生物碱为无色或白色的味苦的结晶固体，少数为非晶体和液体。大多数生物碱分子中含有手性碳原子，具有旋光性，多为左旋体；多数不溶或难溶于水，易溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿和苯等有机溶剂中，少数如黄麻碱、烟碱、咖啡因等可溶于水。

（二）生物碱的化学性质

1. 碱性 绝大多数生物碱具有胺类或含氮杂环结构，一般呈碱性，

2. 生物碱的沉淀反应 大多数生物碱能与一些试剂生成难溶于水的有色的盐或配合物沉淀。这些能使生物碱发生沉淀反应的试剂统称为生物碱沉淀剂。利用生物碱的沉淀反应可以检验生物碱的存在或鉴别生物碱。

3. 生物碱的显色反应 生物碱还可以与一些试剂发生显色反应，并且结构不同显示的颜色也不同，这些能使生物碱发生显色反应的试剂统称为生物碱显色剂。

三、重要的生物碱

（一）烟碱

（二）麻黄碱

（三）茶碱、可可碱和咖啡碱

（四）吗啡、可待因和海洛因

（五）阿托品和莨菪碱

授课日期	第 16-17 周	教案编号	13
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第十三章 氨基酸和蛋白质		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 实验 () ; 见习 () ; 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1. 掌握氨基酸的定义、分类、结构、命名</p> <p>2. 掌握氨基酸的理化性质。</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 能熟练地命名氨基酸</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 懂得物质的结构决定物质的性质的思想。学会理论联系实际。</p> <p>2. 学会理论联系实际, 了解生命与氨基酸的关系。</p>		
教学重点	重点: 1. 氨基酸的结构、命名; 2. 氨基酸的理化性质		
教学难点	难点: 氨基酸的理化性质		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 指导 () ; 示教 () ; 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>) ; Author ware () ; 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 模型 () ; 标本 () ; 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>) ; 其它 ()		
思考题	见教材		
作 业	课后习题		

教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。
------	--------------------

第十三章 氨基酸和蛋白质

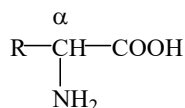
蛋白质是生命的物质基础。蛋白质是生物体内极为重要的生物大分子，具有多种生物学功能。与生命活动相关的主要蛋白质大约是由 20 种氨基酸（表 13-1）相互间氨基和羧基通过失水形成酰胺键构成的。

第一节 氨基酸

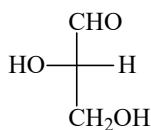
一、氨基酸的结构、分类和命名

（一）结构

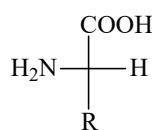
α -氨基酸至少有一个氨基和一个羧基连在同一个碳原子上，其中 R 代表不同的侧链基团。生物体内组成蛋白质的氨基酸，在化学结构上均属 α -氨基酸（脯氨酸为 α -亚氨基酸）， α -氨基酸是组成蛋白质的基本单位。



组成蛋白质的氨基酸分子（除甘氨酸外）中的 α -碳原子均为手性碳原子，具有旋光性。氨基酸的构型取决于 α -碳原子上氨基的位置，习惯上采用 D、L 构型命名法，以甘油醛为参考标准。在费歇尔投影式中，羧基写在竖线的上方，R 基写在竖线的下方，氨基和氢写在横线的两侧，凡氨基酸分子中 α -NH₂ 的位置与 L-甘油醛手性碳原子上 -OH 的位置相同者为 L 型，相反者为 D 型。构成蛋白质的氨基酸均为 L 型。如果用 R、S 标记法命名，除半胱氨酸 α -碳原子为 R 构型外，其余 α -氨基酸均为 S 构型。



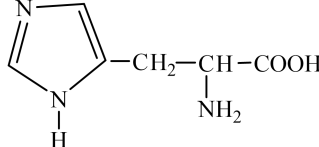
L-甘油醛



L-氨基酸

表 13-1 存在于蛋白质中的 20 种常见氨基酸

名称	中文缩写	符号	结构式	等电点
甘氨酸 (氨基乙酸)	甘	Gly (G)	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	5.97

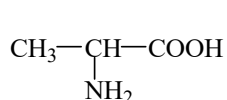
精氨酸 (α -氨基- δ -胍基戊酸)	精	Arg (R)	$\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{NH}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{COOH}$	10.76
组氨酸 [α -氨基- β -(5-咪唑基)丙酸]	组	His (H)		7.59

(二) 分类

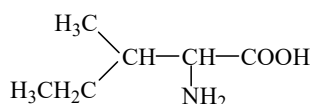
20 种蛋白质氨基酸在结构上的差别取决于侧链基团 R 的不同。通常根据 R 基团的化学结构或性质将 20 种氨基酸进行分类，分为脂肪族氨基酸、芳香族氨基酸和杂环氨基酸。此外，根据氨基酸分子中所含羧基和氨基的相对数目的多少将氨基酸分为酸性、中性、碱性氨基酸。

(三) 命名

氨基酸的系统命名是以羧酸为母体，氨基为取代基，称为氨基某酸，并用阿拉伯数字或希腊字母来标明氨基和其他取代基的位次。



α -氨基丙酸 (2-氨基丙酸)



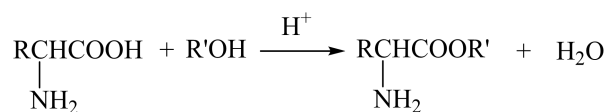
α -氨基- β -甲基戊酸 (2-氨基-3-甲基戊酸)

氨基酸按其来源和特性命名的方法，即氨基酸的俗名，更常用。

二、氨基酸的性质

(一) 羧基的反应

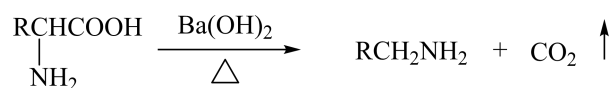
1. 酯化反应 在少量酸做催化剂时，氨基酸可以与醇反应生成酯。



2. 成盐反应 氨基酸分子中的羧基具有一定的酸性，可以与强碱如氢氧化钠反应生成氨基酸的钠盐。



3. 脱羧反应 在一定的条件下，氨基酸发生脱羧反应，生成相应的胺。

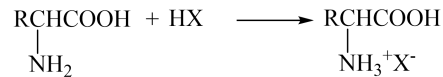


在生物体内脱羧酶的作用下，氨基酸可发生脱羧反应。如蛋白质在腐败时，由精氨酸等发生脱羧反应生成腐胺（丁二胺）；赖氨酸脱羧可得到戊二胺，俗称尸胺，所以动物死亡

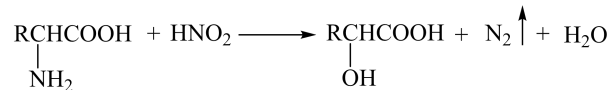
后因蛋白质腐烂会散发出难闻的气味，误食变质的肉类也可引起食物中毒。

(二) 氨基的反应

1. 氨基酸可以与酸反应成盐。机理是氨基酸分子中氨基的氮具有未共用电子对，可接受质子表现出一定的碱性。

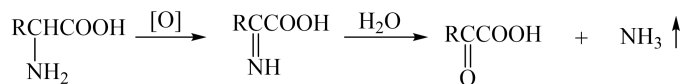


2. 与亚硝酸反应放出氮气，同时生成 α -羟基酸。



此反应可以定量的释放出氮气，通过测定 N_2 的体积即可计算出氨基酸和蛋白质分子中氨基的含量，称为范斯莱克氨基测定法。

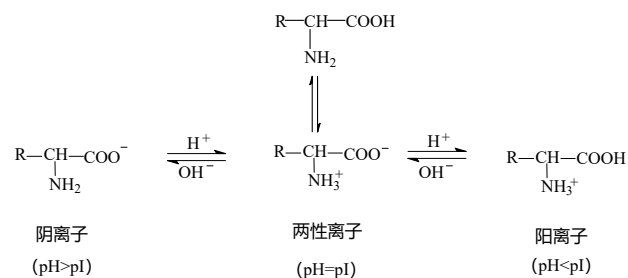
3. 氨基酸通过氧化脱氨反应先生成 α -亚氨基酸，继续水解生成氨和 α -酮酸。该反应为生物体内氨基酸分解代谢的重要途径之一。



(三) 氨基酸的特性

1. 两性电离和等电点 氨基酸是一个两性分子，含有酸性的羧基和碱性的氨基，既能与酸反应，也能与碱反应，是两性化合物。氨基酸分子内的羧基和氨基相互反应生成盐，称为内盐或两性离子，既有带正电荷的部分，又有带负电荷的部分。

pH 不同时，氨基酸在水溶液中的存在形式可表示如下：



2. 成肽反应

(四) 显色反应 凡是具有游离氨基的氨基酸的水溶液和水合茚三酮反应时都能生成一种紫色的化合物， α -氨基酸具有游离氨基，可与水合茚三酮溶液中共热，生成蓝紫色的化合物（罗曼紫），并放出 CO_2 。

第二节 蛋白质

蛋白质是由氨基酸残基通过肽键相互连接而形成的生物大分子，一般把相对分子质量超过 10000 的多肽称为蛋白质。

一、蛋白质的组成和分类

蛋白质主要由碳、氢、氧、氮四种化学元素组成（各化学元素的含量为：碳 50%~55%、氢 6.0%~7.3%、氧 19%~24%、氮 13%~19%），大多数蛋白质还含有硫（含量为：0%~4%），有些蛋白质还含有磷，少量蛋白质还含有微量金属元素如铁、铜、锰、锌等，个别蛋白质含有碘。

一般来说蛋白质的平均含氮量为 16%（人体内每 6.25 克蛋白质含 1 克氮），称 6.25 为蛋白质系数。样品中蛋白质的质量分数=每克样品含氮的质量 \times 6.25 \times 100%。

1. 根据蛋白质的形状分类

（1）纤维状蛋白 该类蛋白质呈纤维状，不溶于水。如毛发中的角蛋白和肌肉中的肌球蛋白等；

（2）球状蛋白 该类蛋白质呈球状，可溶于水或酸、碱、盐溶液，如红细胞中的红蛋白和蛋清中的蛋清蛋白等。

2. 根据化学组成分类

（1）单纯蛋白质 该类蛋白质纯粹由氨基酸通过肽键结合而成，水解的最终产物全部是 α -氨基酸

（2）结合蛋白质 该类化合物则是由单纯蛋白质和非蛋白部结合而成，其中的非蛋白部分称为辅基。

二、蛋白质的结构

蛋白质的结构很复杂，主要分为一级结构、二级结构、三级结构和四级结构。

三、蛋白质的性质

（一）两性

蛋白质是由 α -氨基酸通过肽键构成的高分子化合物，在分子中存在着游离的氨基和羧基，也是两性物质，并具有等电点。不同类的蛋白质具有不同的等电点。在等电点时，蛋白质的溶解度最小，且蛋白质颗粒不带电，易积聚而沉淀析出，可以采用电泳技术进行分离。

（二）沉淀

蛋白质溶液属于高分子化合物溶液，稳定是相对的、有条件的。若破坏蛋白质表层的水化膜，消除蛋白质所带的电荷，蛋白质就会凝聚而沉淀析出。方法如下：

1. 盐析 在蛋白质溶液中加入无机盐类如硫酸铵、硫酸钠等电解质至一定浓度时，蛋白质便会从溶液中沉淀析出的现象称为盐析。

2. 加脱水剂 向蛋白质溶液中加入亲水的有机溶剂（如甲醇、乙醇或丙酮等），破坏

了蛋白质分子的水化膜，使蛋白质沉淀析出。若沉淀后迅速将脱水剂与蛋白质分离，仍可保持蛋白质原有的性质。但若脱水剂浓度较大且长时间与蛋白质共存，会使蛋白质难以恢复原有的活性。

3. 加入重金属盐 当溶液 $\text{pH} > \text{pI}$ 时，主要以阴离子形式存在的蛋白质，可与重金属离子（如 Hg^{2+} 、 Ag^+ 、 Pb^{2+} 等）结合形成不溶于水的蛋白质盐并沉淀。这种沉淀析出的蛋白质盐失去了原有的活性，发生变性。如重金属离子杀菌作用的机理就是由于它能沉淀细菌蛋白质。再比如可以用蛋清和牛乳对重金属中毒进行解毒作用等。

4. 加入生物碱沉淀剂 当溶液的 $\text{pH} < \text{pI}$ 时，主要以阳离子形式存在的蛋白质，可与鞣酸、苦味酸、三氯醋酸、磷钨酸等生物碱沉淀剂的酸根结合，生成不溶的蛋白质盐。

（三）变性

在热、酸、碱、重金属盐、紫外线等作用作用下，蛋白质空间结构发生变化而引起蛋白质理化性质和生物活性的改变而凝结起来，这种凝结是不可逆的，不能再使它们恢复成原来的蛋白质，蛋白质的这种变化叫做变性。蛋白质变性后，就失去了原有的可溶性，也就失去了它们生理上的作用，因此蛋白质的变性凝固是个不可逆过程。性质改变后的蛋白质称为变性蛋白质。

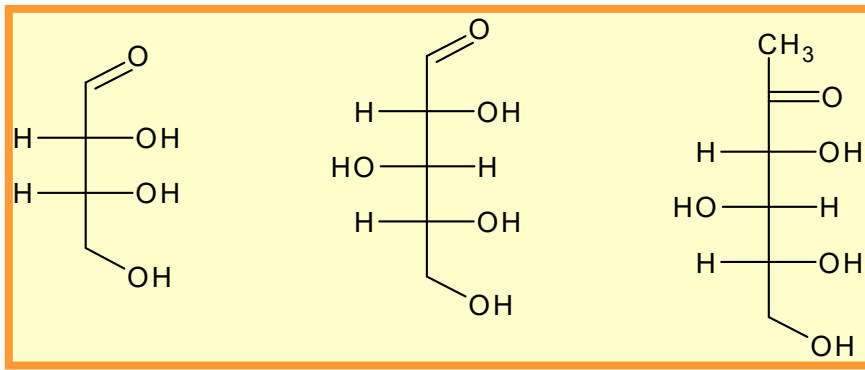
（四）蛋白质的鉴别

蛋白质能发生多种显色反应如表 13-2 所示，用来鉴别蛋白质。

表 13-2 蛋白质的颜色反应

反应名称	试剂	颜色	作用基团
缩二脲反应	CuSO_4 的碱性溶液	紫色或紫红色	肽键
米伦反应	硝酸汞、硝酸亚汞和硝酸混合液	红色	酚羟基
茚三酮反应	茚三酮稀溶液	蓝紫色	氨基
黄蛋白反应	浓硝酸-氨水	黄色-橙红色	苯环

授课日期	第 17 周	教案编号	13
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第十四章 糖类		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (); 其它 ()		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1. 掌握葡萄糖和果糖的结构; 葡萄糖和果糖的氧化、成脎、显色反应等化学性质。</p> <p>2. 熟悉糖类化合物的分类; 葡萄糖和果糖的成苷、成酯反应; 蔗糖、麦芽糖、乳糖的组成、结构及化学性质。</p> <p>3. 了解重要的单糖, 多糖淀粉、纤维素、糖原的组成、结构和性质。</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 能描述糖类化合物的结构并能将其分类。</p> <p>2. 能熟练书写单糖葡萄糖和果糖的链状结构及葡萄糖的环状哈沃斯透视式。</p> <p>3. 会用糖类化合物的性质鉴别相关有机物, 学会区分醛糖和酮糖、还原糖和非还原糖。</p> <p>4. 能理解单糖的变旋现象。</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 通过糖类的结构及性质的学习懂得物质的结构决定性质的规律。</p> <p>2. 通过学习糖类的分类, 培养学生解决问题的能力。</p>		
教学重点	重点: 1. 葡萄糖和果糖的结构; 2. 葡萄糖和果糖的氧化、成脎、显色反应等化学性质		
教学难点	难点: 葡萄糖和果糖的结构		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (); 示教 (); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		



丁醛糖

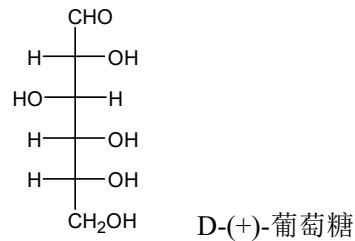
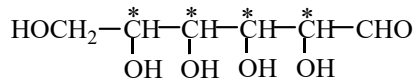
戊醛糖

己酮糖

一、单糖的结构

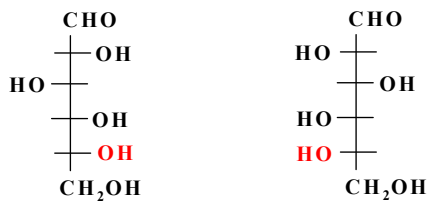
(一) 葡萄糖的组成和结构

1. 开链式结构和构型 由元素分析和相对分子质量测定确定葡萄糖为己醛糖，分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，大量实验事实推断葡萄糖具有开链的 2, 3, 4, 5, 6-五羟基己醛的基本结构。



开链结构的构型

D、L 构型的确定：距-CHO 最远的手性碳上的-OH 在右者为 D 型，在左者则为 L 型。

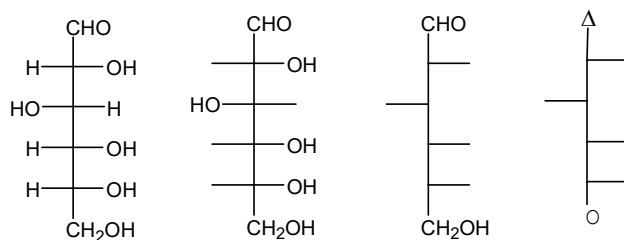


D-型

L-型

单糖的结构

D-(+)-葡萄糖的结构费歇尔投影式



天然存在的单糖大多是 D 型的。

变旋光现象

从不同溶剂结晶可得到两种晶体 D-(+)-葡萄糖。一种是从乙醇中结晶出来的，熔点 146°C ，比旋光度为 $+112^\circ$ ；另一种是从吡啶中结晶出来的，熔点 150°C ，比旋光度为

+18.7°。如将这两种新制的葡萄糖溶液分别置于旋光仪中，可以发现它们的比旋光度逐渐发生变化，一个降低，一个升高，最后二者都达到一个平衡值：+52.7°。这种在溶液中比旋光度自行改变的现象称为变旋光现象。

开链式结构无法解释糖的变旋光现象

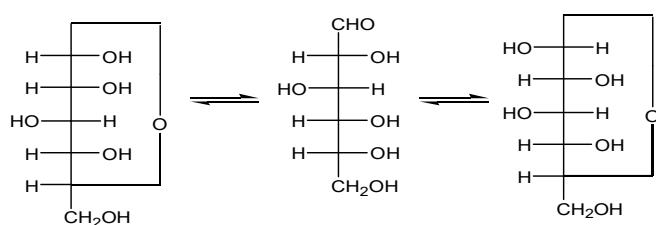
开链结构不能解释的性质：

不能与 NaHSO₃ 发生加成反应；

不与品红亚硫酸试剂显色；

2.环状结构

经 X 光衍射实验证明，D-(+)-葡萄糖一般是以 C5 上的羟基与醛基反应，以含氧的六元环的半缩醛形式存在，这种环状结构又称为氧环式结构，比较稳定。



α -D-(+)-葡萄糖

D-(+)-葡萄糖

β -D-(+)-葡萄糖

C1 上新形成的半缩醛羟基（苷羟基）与决定单糖构型的 C5 上的羟基在同侧者，称为 α-型；在异侧者，称为 β-型。

3、哈沃斯（Haworth）透视式

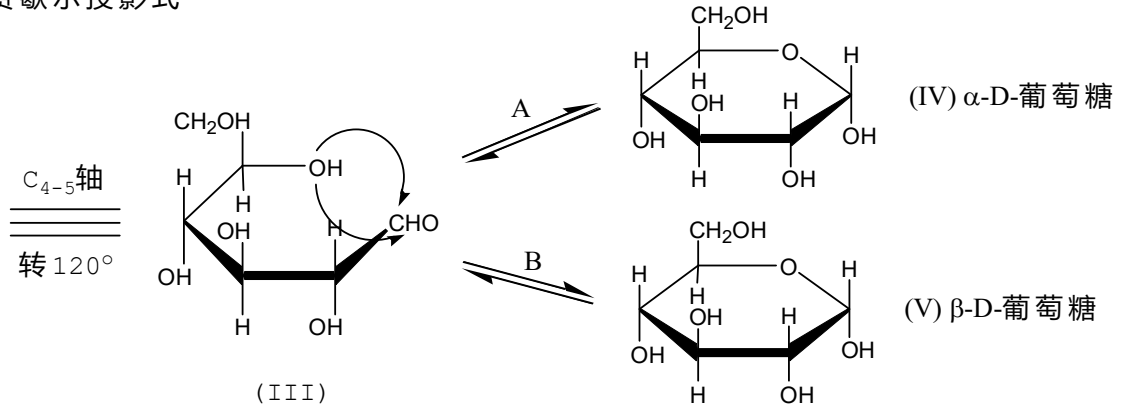
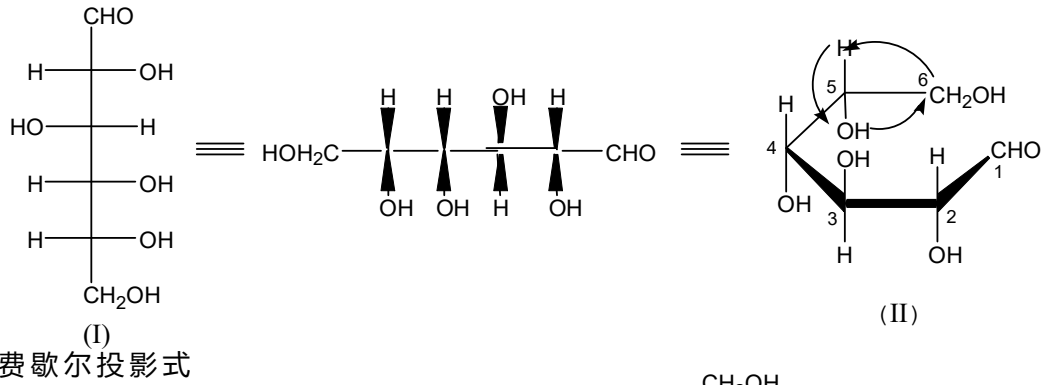
为了更真实和形象地表达单糖的氧环结构，以及分子中各原子及基团之间的相对位置，一般采用哈沃斯透视式来表示。

(1) 将环的平面垂直于纸平面，粗线表示在纸面的前方，细线表示在纸面的后方，将六元环中的氧原子写在纸平面的后右上方。

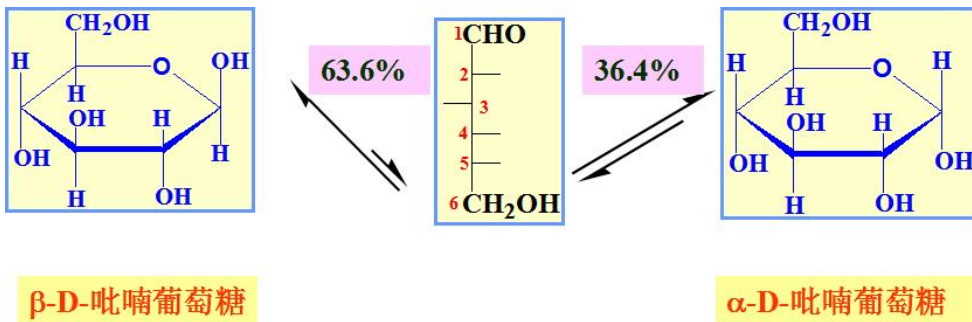
(2) 将葡萄糖开链结构中位于碳链左侧的氢和羟基写在环平面的上方，位于碳链右侧的氢和羟基写在环平面的下方。

(3) 羟甲基写在环平面上方者为 D 型糖，在平面下方为 L 型糖。

(4) 半缩醛羟基与羟甲基写在环的异侧的为 α 型，写在环的同侧的为 β 型。



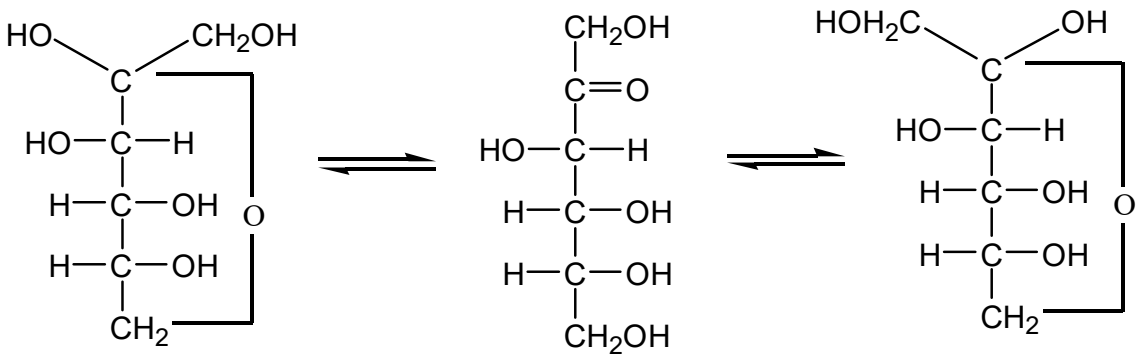
葡萄糖的存在形式



(二) 果糖的组成和结构

果糖的分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，与葡萄糖互为同分异构体。

1、开链式和氧环式结构



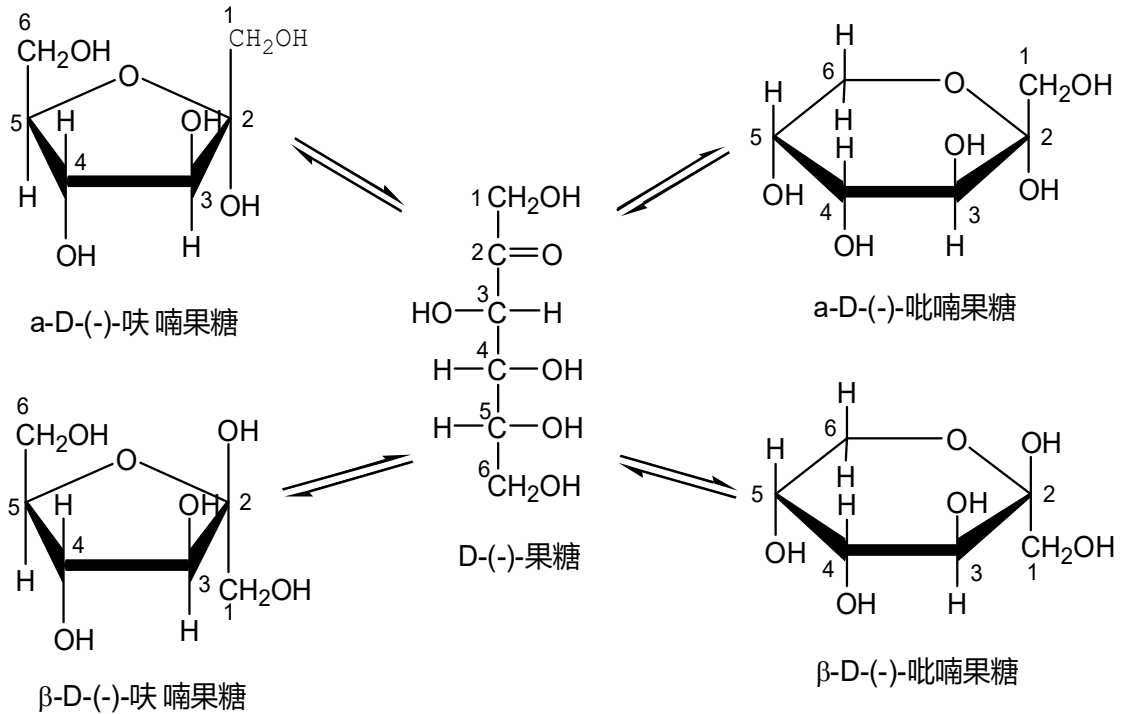
α -吡喃果糖

开链式果糖

β -吡喃

果糖

2、哈沃斯式结构



二、单糖的性质

(一) 物理性质

物 态： 结晶体

颜 色： 无色

味 道： 甜，以果糖最甜。

溶解性： 吸湿，极易溶于水，难溶于酒精，不溶于醚。

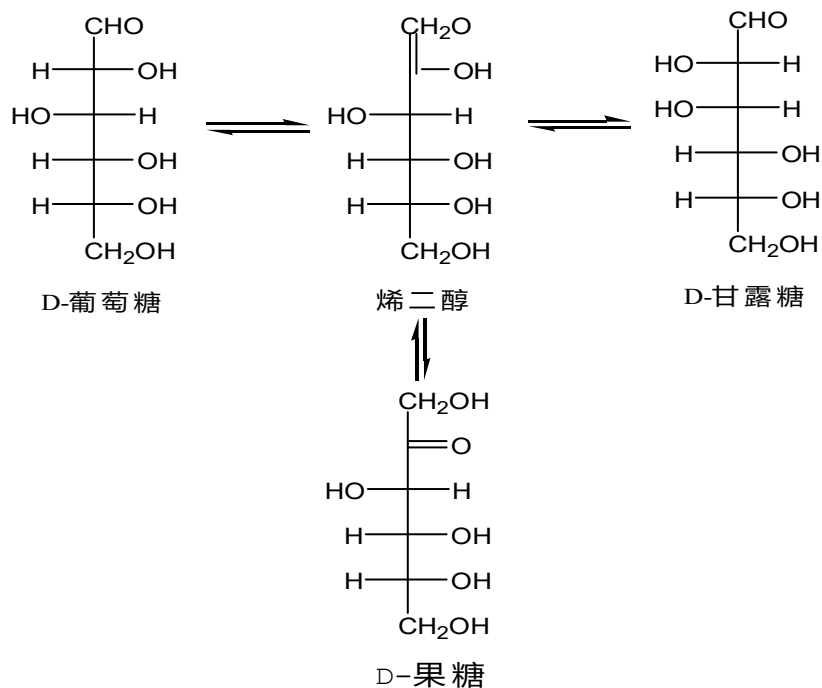
旋光性： 有（除二羟基丙酮单糖）

存在形式： 环状结构（在溶液中可与开链结构互变）

(二) 化学性质

1、差向异构化

酮糖和醛糖在稀碱性溶液中可发生相互转化。

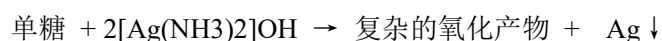


在含有多个手性碳原子的旋光异构体之间，只有 1 个手性碳原子的构型不同，而其他手性碳原子的构型完全相同的异构体，它们互称为差向异构体。差向异构体之间的转化称为差向异构化。

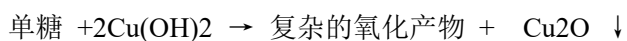
(二) 化学性质

2、氧化反应

(1) 被碱性弱氧化剂氧化



(托伦试剂)



(斐林试剂或班氏试剂)

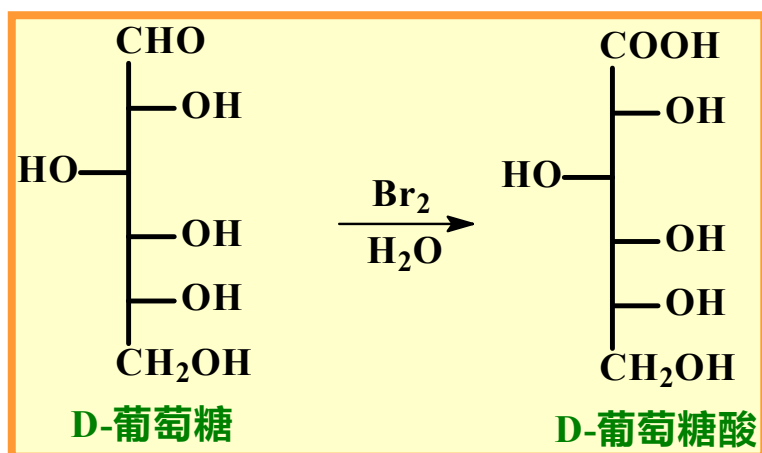
还原糖：凡是对与托伦试剂、班氏试剂、斐林试剂氧化的糖称还原糖，反之，非还原糖。

单糖都是还原糖。

临床检验工作的尿糖定性检出试剂：班氏试剂

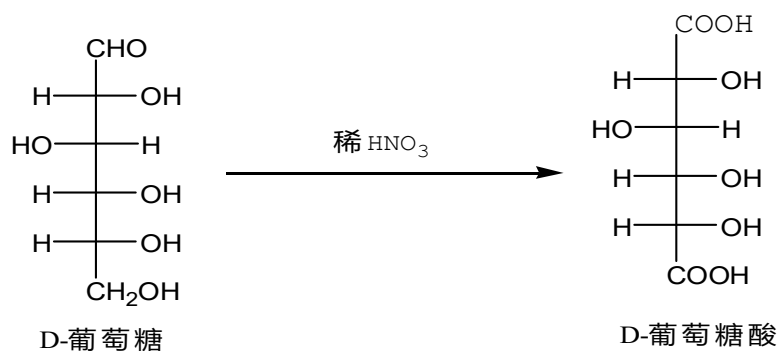
(2) 被溴水氧化

选择性地将醛基氧化成羧基。



溴水不氧化酮糖，可用于鉴别酮糖和醛糖。

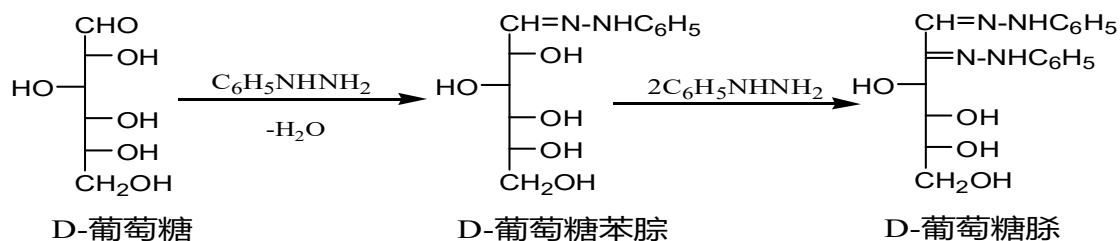
(3) 被稀硝酸氧化



醛糖与 HNO_3 反应生成二酸，酮糖在此条件下发生 C2-C3 键的断裂，生成小分子的醇酸。

3、成脎反应

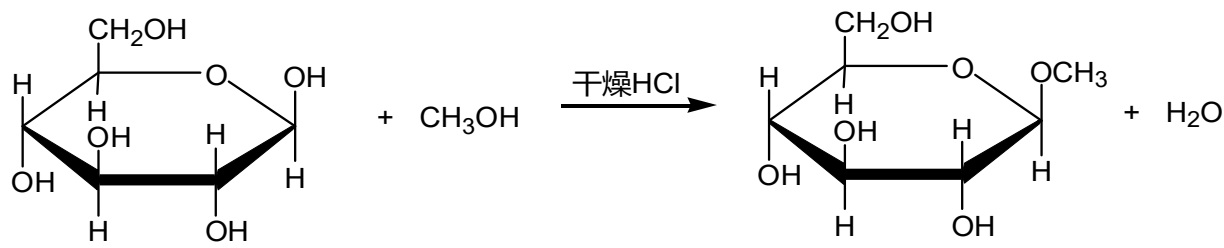
单糖具有羰基，可与苯肼反应生成苯腙，生成的苯腙还可与过量的苯肼作用，生成难溶于水的二苯腙黄色结晶，称为糖脎。



糖脎都是不溶于水的黄色晶体，不同的糖脎晶形不同，熔点不同，在反应中生成的速度也不一样，成脎反应可作糖的定性鉴别。

4、成苷反应

单糖环状结构中的半缩醛羟基较其他羟基活泼，在适当条件下，半缩醛羟基可与醇或酚等含羟基的化合物脱水生成具有缩醛结构的化合物，称为糖苷。该反应称为成苷反应。



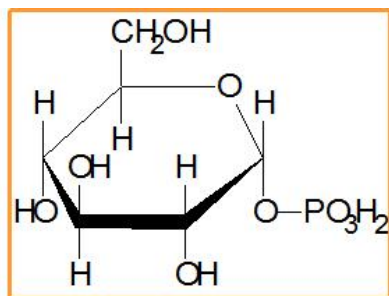
β -D-吡喃葡萄糖

β -D-甲基吡喃葡萄糖苷

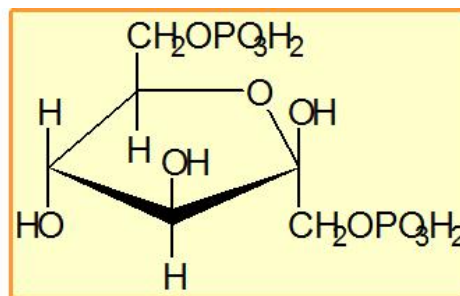
糖苷分子中已没有半缩醛羟基，在水溶液中不能转化为开链结构而产生醛基，因此糖苷无还原性。

5、成酯反应

单糖分子中的半缩醛羟基和醇羟基均能与酸作用生成酯，与磷酸作用则生成磷酸酯。



α -D-吡喃葡萄糖-1-磷酸酯

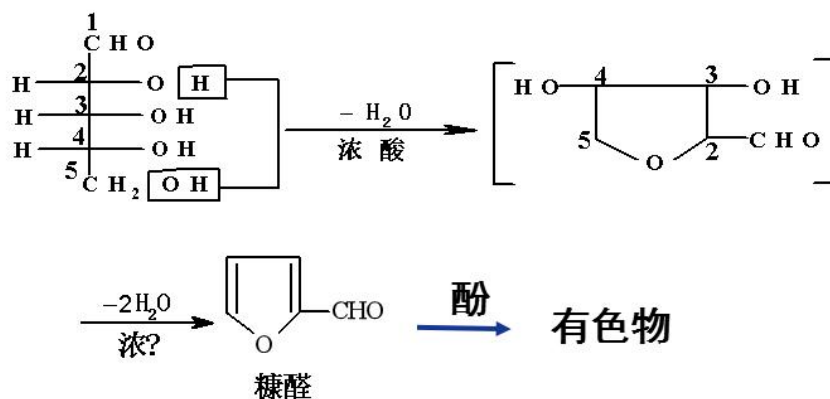


β -D-呋喃果糖-1, 6-二磷酸酯

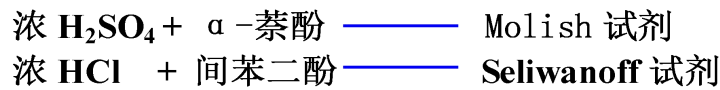
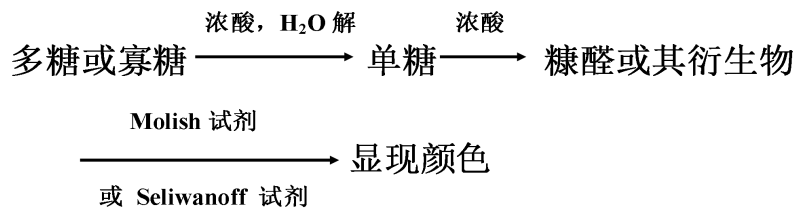
单糖的磷酸酯在生命过程中具有重要意义，是人体内许多代谢过程中的中间产物。

6、颜色反应

单糖在浓酸中可发生分子内脱水反应，生成糠醛或糠醛衍生物。



糠醛及其衍生物在浓酸存在下，可以与某些酚类物质发生反应生成有色物质，可以利用这类反应来**鉴别糖类物质**，如 **Molish 反应** 和 **Seliwanoff 反应**。



Seliwanoff 试剂： **醛糖**反应慢，**酮糖**反应快

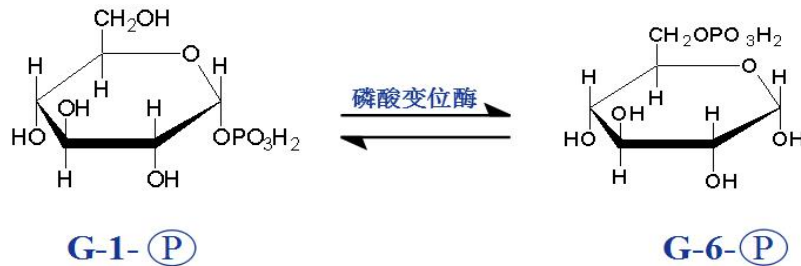
三、重要的单糖

(一) 葡萄糖 人体所需能量的重要来源

血糖：人体血液中的葡萄糖称为血糖。

正常人空腹血糖浓度正常值为 3.89~6.11mmol/L。

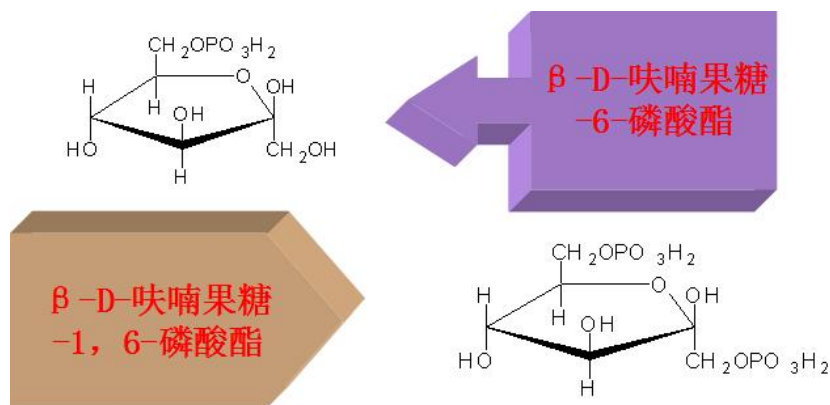
尿糖：尿液中的葡萄糖，当血糖浓度超过 8.89~10.0mmol/L 时，超过肾小管最大重吸收能力，葡萄糖则随尿排出，出现糖尿。



(二) 果糖

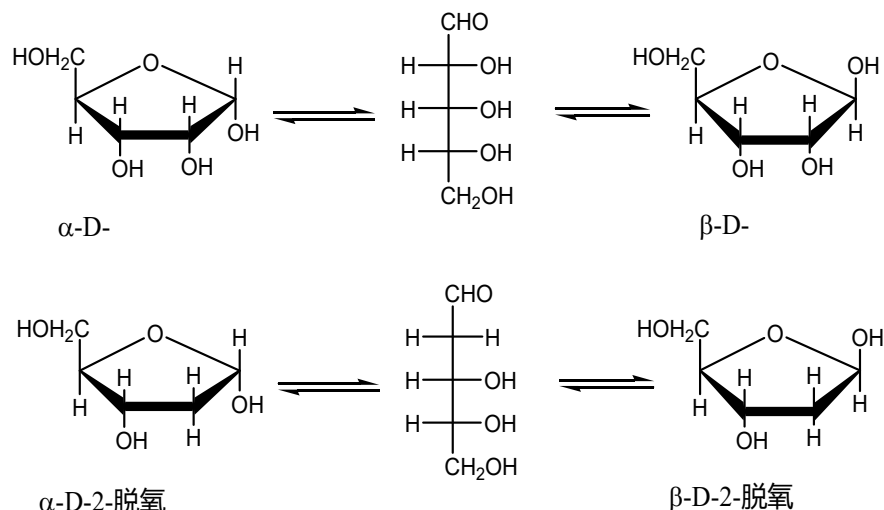
游离态（单分子）：以六元环的半缩酮结构存在

结合态（与其他分子结合）：以六元环的半缩酮结构存在



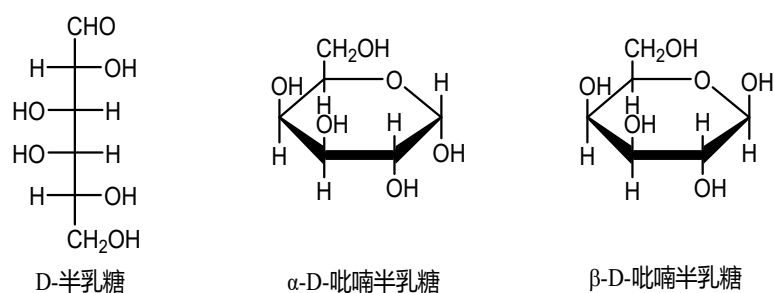
(三) 核糖、2-脱氧核糖 是核酸的重要组成部分

D-核糖和 D-2-脱氧核糖是核酸中的碳水化合物组分，以呋喃糖型广泛存在于植物和动物细胞中。核糖的分子式为 $C_5H_{10}O_5$ ，脱氧核糖的分子式为 $C_5H_{10}O_4$ ，他们是 D-型戊醛糖，具有左旋性，也具有开链式结构和环状结构，环状结构中含有呋喃环。



(四) 半乳糖

D-半乳糖是己醛糖，是 D-葡萄糖的 C_4 差向异构体，具有还原性和变旋光现象，平衡时的比旋光度为 $+83.3^\circ$ 。



(五) 氨基糖

天然氨基糖是己醛糖分子中 C_2 位的羟基被氨基取代后的糖衍生物，常见的氨基糖有葡萄糖

胺和半乳糖胺，例如 D-氨基葡萄糖、D-氨基半乳糖。氨基糖是皮质素、硫酸软骨素、动物组织和软骨中的多糖的组成单元。临床上几个重要的抗生素，链霉素、赤霉素、庆大霉素都含有至少一个氨基糖。

第二节 低聚糖

【低聚糖分类】

低聚糖：又称寡糖，由 2-10 个单糖分子缩合而成，低聚糖又可分为二糖、三糖……等。

二糖是比较重要的寡糖。常见的蔗糖、麦芽糖、乳糖都是二糖。

二糖：单糖分子中的半缩醛羟基（苷羟基）与另一分子单糖中的羟基（可以是苷羟基，也可以是其他羟基）作用，脱水而形成的糖苷。

还原性二糖：一分子单糖的苷羟基与另一分子糖的羟基缩合而成的二糖。

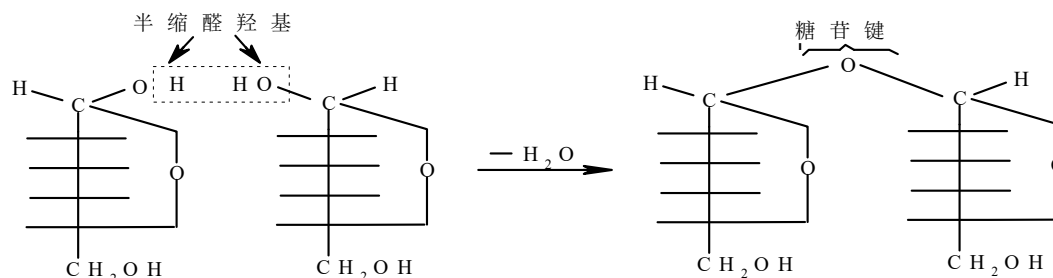
非还原性二糖：一分子单糖的苷羟基与另一分子糖的苷羟基缩合而成的二糖。

【非还原性二糖的结构和性质】

结 构：无半缩醛羟基

物理性质：类似单糖

化学性质：无还原性、变旋作用及成脎等性质。

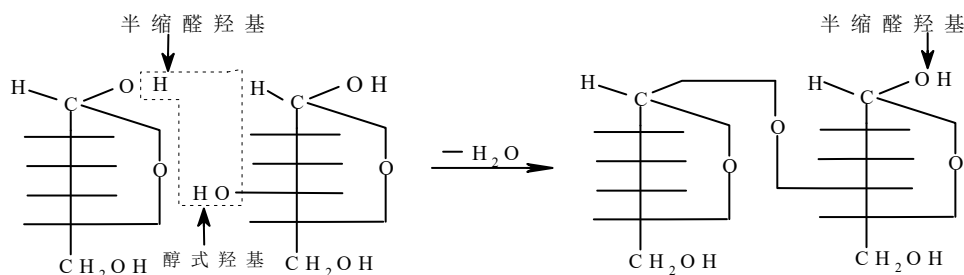


【还原性二糖的结构和性质】

结 构：有一个半缩醛羟基

物理性质：类似单糖

化学性质：类似单糖

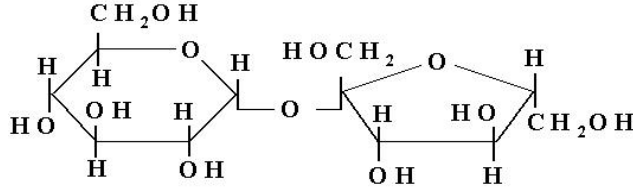


单糖有 α -和 β -两种构型，苷键也有 α -苷键和 β -苷键之分

一、蔗糖

属非还原性二糖， α -D-葡萄糖和 β -D-果糖形成的苷。

1.结构:



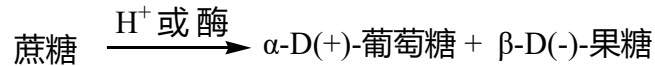
α -1, 2-苷键或 β -2, 1-苷键

2.还原性: 蔗糖无半缩醛(酮)羟基, 为非还原性糖

蔗糖 + 班氏试剂 \longrightarrow



3. 水解(稀酸或蔗糖酶): 蔗糖 \longrightarrow 葡萄糖 + 果糖



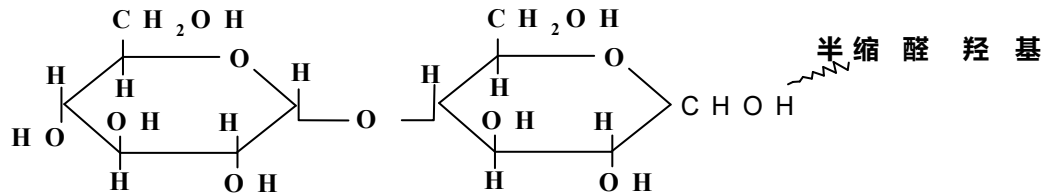
水解前: $[\alpha]_D^{20} = +66.5^\circ$

$[\alpha]_D^{20} = -19.8^\circ$

二、麦芽糖

属还原性二糖， α -D-葡萄糖和D-葡萄糖形成的苷。

1.结构:



α -1, 4-苷键

2.还原性: 麦芽糖分子有半缩醛羟基, 为还原性糖

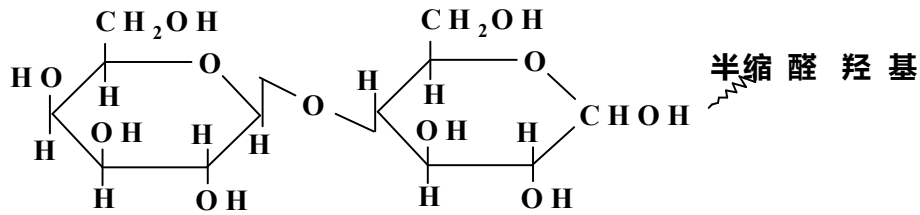
麦芽糖 + 班氏试剂 \longrightarrow 砖红色 \downarrow

3. 水解: 麦芽糖 $\xrightarrow{\text{麦芽糖酶}}$ 两分子葡萄糖

三、乳糖

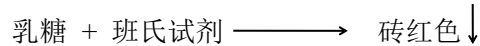
属还原性二糖， β -D-半乳糖和D-葡萄糖形成的苷。

1.结构:



β-1, 4-苷键

2.还原性：乳糖分子有半缩醛羟基，为还原性糖



3. 水解：麦芽糖 $\xrightarrow{\text{酸或乳糖酶}}$ 葡萄糖 + 半乳糖

第三节 多糖

1.定义：由数百上千个单糖分子以苷键连结聚合而成的高分子化合物。

结构单位：单糖（结构单位之间以苷键相结合）

相对分子质量：几万至几百万

直链上苷键：α-1,4、β-1,3 和 β-1,4-

支链之间苷键：α-1,6-苷键

2. 水解：多糖 $\xrightarrow{\text{水解}}$ 单糖（最终产物）

3. 分类：匀多糖、杂多糖、粘多糖

4.物理性质：

物 态：多为无定形粉末

味 道：无甜味

溶解性：难溶于水、酒精、醚。

旋光性：有

5.化学性质：

能被酸或酶催化水解、脂化等，但无还原性等性质。

一、淀粉

来源：几乎存在于所有绿色植多数组织中

分类：直链淀粉和支链淀粉

存在：在天然淀粉中约有 20-30%的淀粉为直链淀粉。

直链淀粉——在冷水中不溶解，略溶于热水。

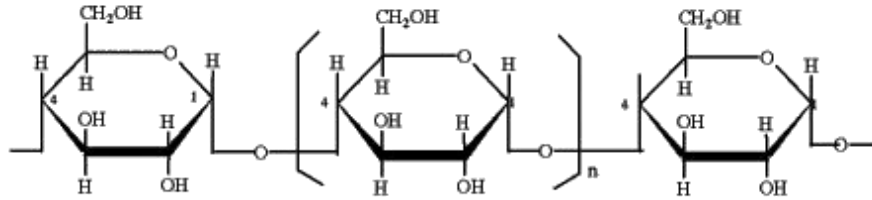
支链淀粉——吸收水分，吸水后膨胀成糊状。

结构单元：D-葡萄糖

苷 键： α -1,4-及 α -1,6-苷键

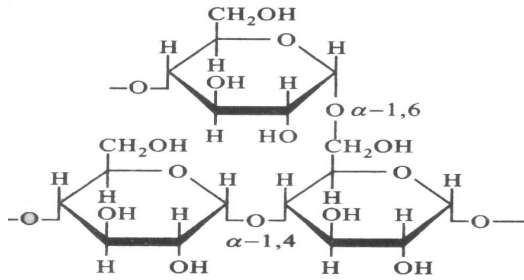
化学性质：直链淀粉遇碘显蓝紫色；水解

直链淀粉： α -D-葡萄糖以 α （1→4）糖苷键型缩合而成。



直链淀粉

支链淀粉： α -D-葡萄糖以 α （1→4）糖苷键和 α （1→6）糖苷键缩合而成。



水解及遇碘显色：



用 途：作为葡萄糖、酿酒的原料；配制片剂；浆纱。

二、糖原

来源：广泛存在于动物体中，人体含量：400 g，颗粒形式存在于肝细胞和肌肉组织，由食物消化的葡萄糖转化而成。

结构： 单元， α -D-葡萄糖

苷键， α -1,4 和 α -1,6 苷键，每 12-18 个 α -1,4 苷键相连的葡萄糖，有一个 α -1,6 苷键。

用途：储存能量。

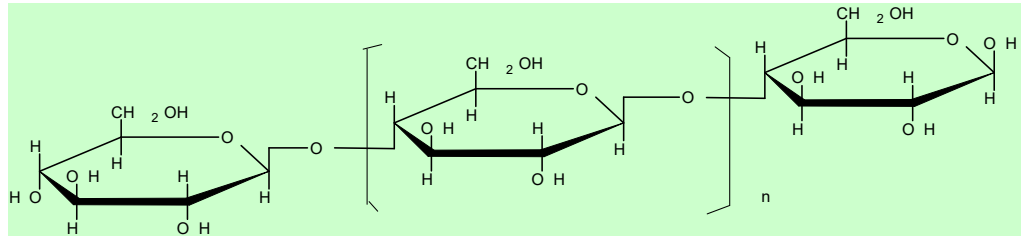
性质：无定形粉末，遇碘显紫红色或者紫蓝色，无还原性，水解后产生 D-葡萄糖。

三、纤维素

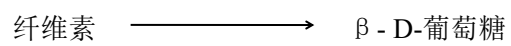
来源：植物纤维部分，构成所有活的植物的细胞壁纤维组织。

性质：水解得到 D-葡萄糖

结构：由葡萄糖构成，由 β -D-葡萄糖以 β (1 \rightarrow 4) 糖苷键相连接，不含支链。



水解：



苷键类型： β -1, 4 苷键

人体：淀粉酶对 α -1, 4 苷键和 α -1, 6 苷键有效。

食草动物：消化道中的微生物所分泌的酶能催化水解 β -1, 4 苷键的葡萄糖。

授课日期	第 18 周	教案编号	14
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第十五章 脂类、萜类和甾体化合物		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (); 其它 ()		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1. 掌握脂类、萜类和甾体化合物的结构。</p> <p>2. 掌握脂类、萜类和甾体化合物在生命中的作用和地位。</p> <p>3. 了解一些常见的脂类、萜类、甾体化合物。</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 掌握脂类、萜类和甾体化合物的结构及其化学性质</p> <p>2. 通过学习培养学生观察、分析、推理和归纳的能力。</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 通过脂类、萜类和甾体化合物在生命中的作用和地位, 培养多种角度看问题的习惯。</p>		
教学重点	重点: 1. 油脂的通式; 2. 萜的结构 3. 甾的结构		
教学难点	难点: 异戊二烯规律, 脂类、萜类和甾体化合物的化学性质		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (); 示教 (); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		
思考题	见教材		
作 业	课后习题		

教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。
------	--------------------

第十五章脂类、萜类和甾体化合物

总述

脂类、萜类和甾体化合物是广泛分布于动物、植物、昆虫及微生物等生物体中的有机化合物。它们与生物体的生命活动有着密切的关系。

第一节 脂 类

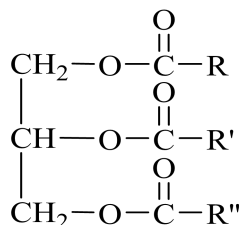
脂类又称脂质，包括油脂和类脂，是广泛存在于动植物体内的不溶于水但易溶于有机溶剂的一类重要有机化合物，是维持生命活动不可缺少的物质。

一、油脂

油脂包括油和脂肪，是人类的营养物质之一，广泛存在于动植物体内。常温下呈液态的油脂称为油，如花生油、大豆油、菜籽油等植物油；常温下呈固态或半固态的油脂称为脂肪，如奶油、猪油、牛油等动物油。

(一) 油脂的结构和命名

1. 油脂的结构 从化学结构和组成上来看，油脂是一分子甘油和三分子高级脂肪酸形成的酯，称为三酰甘油或甘油三酯，医学上将血液中的油脂统称为甘油三酯。其结构通式如下：



在甘油三酯的结构式中，若原子团 R、R'、R'' 相同，称为单甘油酯；若 R、R'、R'' 不同，则称为混合甘油酯。天然油脂多为混合甘油酯。

组成油脂的高级脂肪酸种类较多，但多数是含偶数碳原子的直链羧酸，以含碳原子数为 16 和 18 的最常见。油脂中常见的脂肪酸见表 15-1。

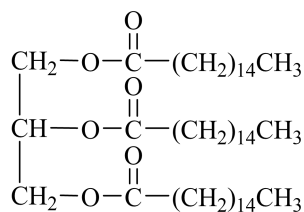
表 15-1 油脂中常见脂肪酸的结构和名称

类别	名称	结构式
饱	月桂酸（十二酸）	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$
和	豆蔻酸（十四酸）	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
脂	软脂酸（十六酸）	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$

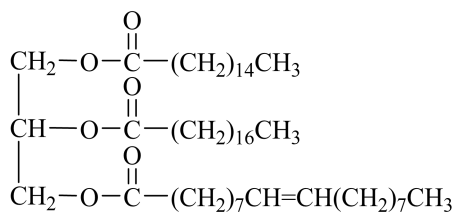
肪	硬脂酸（十八酸）	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
酸	花生酸（二十酸）	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
不	油酸（9-十八碳烯酸）	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
饱	亚油酸（9, 12-十八碳二烯酸）	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
和	亚麻酸（9, 12, 15-十八碳三烯酸）	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$
脂	桐油酸（9, 11, 13-十八碳三烯酸）	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3(\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
肪	花生四烯酸（5, 8, 11, 14-二十碳四	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
酸	烯酸）	

值得注意，多数脂肪酸在人体内可以合成，而亚麻酸和亚油酸等少数脂肪酸在人体内不能合成，花生四烯酸虽然能自身合成，但合成量少。这些机体生命活动必不可少，人体不能合成或合成量不足，必须由食物供给，称为必需脂肪酸。

2. 油脂的命名 油脂是一分子甘油和三分子高级脂肪酸形成的酯，根据高级脂肪酸中烃基是否相同将其分为单甘油酯和混甘油酯，它们的命名方法与酯类化合物的命名相似。若为单甘油酯，命名时，一般将甘油的名称写在前面，高级脂肪酸的名称写在后面，称为甘油某酸酯，如甘油三软脂酸酯；若为混合油酯，则需将脂肪酸的名称分别列出，并在名称前标明脂肪酸的位置。例如：



甘油三软脂酸酯



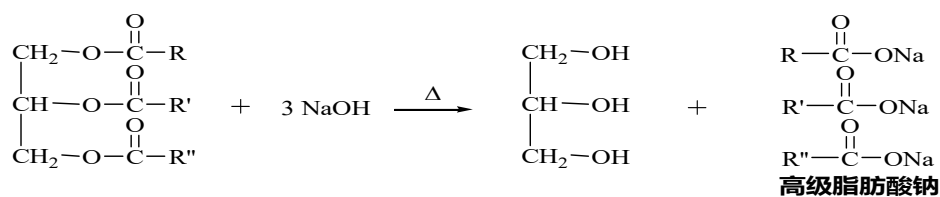
甘油- α -软脂酸- β -硬脂酸- α' -油酸酯

（二）油脂的性质

1. 物理性质 纯净的油脂是无色、无味的液体或固体，但多数油脂因溶有维生素、色素而具有不同的颜色和气味；油脂比水轻，不溶于水，易溶于乙醚、氯仿等有机溶剂。天然的油脂是混合物，无恒定的熔沸点。

2. 化学性质 油脂具有酯的典型反应；另外，由于分子中含不同数目的碳碳双键结构，故油脂还可以发生加成、氧化反应等。

（1）皂化反应 油脂在酸、碱或脂酶的作用下，水解生成一分子甘油和三分子脂肪酸。若在碱性溶液中（如 NaOH 或 KOH）反应时，则生成甘油和高级脂肪酸盐。例如：



高级脂肪酸的钠盐就是常用的肥皂或医药上的乳化剂。因此油脂的碱性溶液中的水解又称皂化反应。

皂化反应中，1 g 油脂完全皂化所需氢氧化钾的毫克数称为油脂的皂化值。根据皂化值的大小可以判断油脂的平均相对分子质量。皂化值越大，油脂的平均相对分子质量越小，表示该油脂中的平均相对分子质量较低的脂肪酸越多。

(2) 加成反应 含不饱和脂肪酸的油脂，其中的碳碳双键能与氢气、碘等发生加成反应。①氢化：油脂通过催化加氢化制得氢化油。原来的液态的油转化为固态或半固态的氢化油，又称硬化油，硬化油便于贮存和运输。②加碘：碘可和油脂中的碳碳双键发生加成反应，常用于测定油脂的不饱和度。100g 油脂所能吸收碘的克数称为碘值。根据碘值，可以判断油脂的不饱和程度，碘值越大，不饱和程度越高。

(3) 酸败 油脂在空气中久置后产生难闻气味的现象称为酸败。酸败是不饱和脂肪酸甘油酯中的碳碳双键受空气中的氧、水或细菌的影响，不饱和键被氧化、水解而产生有特殊气味的低级醛、酮和羧酸所致。因此，油脂应保存在干燥、避光的密闭容器中。

油脂酸败的程度可以用酸值来表示。中和 1 g 油脂中的游离脂肪酸所需氢氧化钾的毫克数称为该油脂的酸值。酸值越大，表明油脂酸败程度越严重。

皂化值、碘值、酸值是油脂品质分析的重要理化指标，药典对药用油脂的皂化值、碘值、酸值有严格的规定，常见的皂化值、碘值、酸值见表 15-2。

表 15-2 一些常见油脂的皂化值、碘值和酸值

油脂	皂化值	碘值	酸值
猪油	193~200	46~66	1.56
蓖麻油	176~187	81~90	0.12~0.8
棉籽油	191~196	103~115	0.6~0.9
大豆油	189~194	124~136	
亚麻油	189~196	170~204	1~3.5
花生油	185~195	83~93	

二、类脂

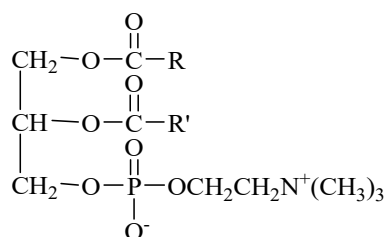
生物体内除了油脂外，还含有许多类似油脂的物质，称为类脂。从组成上来看类脂主要包括两大类：一类是复杂的酯类化合物，如磷脂、糖脂；另一类是醇类化合物，如甾醇。它们与生物膜的结构和功能有密切的关系。

(一) 磷脂

磷脂是一类含磷的类脂化合物，是构成人体所有细胞与组织的成分。在大脑、肝脏和心脏中含量最多。植物的种子及胚芽、大豆及蛋黄中也含有丰富的磷脂。

根据磷酸酯组分的不同将磷脂分为甘油磷脂和鞘磷脂两类，它们的结构和油脂相似，水解后除了生产甘油和脂肪酸外，还有磷酸和含氮的有机碱。最常见的磷脂是卵磷脂和脑磷脂。

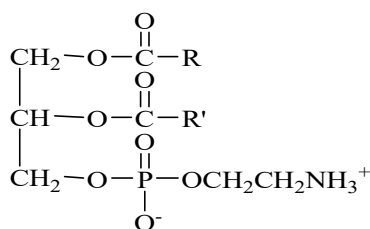
1. 卵磷脂 卵磷脂是白色蜡状固体，不溶于水和丙酮，易溶于乙醚、乙醇、氯仿。由于卵磷脂中的不饱和脂肪酸在空气中氧化，其易变为黄色或棕色。



卵磷脂

卵磷脂是磷脂酸分子中磷酸部分上的羟基与胆碱经酯化反应所形成的的化合物，又称磷脂酰胆碱。

2. 脑磷脂 脑磷脂和卵磷脂同时存在于动植物的各组织和器官中，因其在脑组织中的含量较多而得名。脑磷脂的结构和理化性质与卵磷脂相似，在空气中因氧化而逐渐变成棕黄色，脑磷脂能溶于乙醚，不溶于丙酮和冷乙醇。



脑磷脂

脑磷脂是磷脂酸分子中磷酸部分上的羟基与胆胺经酯化反应所形成的的化合物，又称磷

脂酰乙醇胺或磷脂酰胆胺。

（二）糖脂

糖脂是由糖、高级脂肪酸和鞘氨醇结合而成的化合物，常与磷脂共存于脑和神经组织中。糖脂种类繁多，其中仅含一个糖基的鞘糖脂统称脑苷脂，有葡萄糖脑苷脂、半乳糖脑苷脂等。

糖脂也是动植物细胞膜的组成成分，主要存在于脑和神经组织中，与细胞的生理活性密切相关。糖脂还是细胞表面抗原的重要组分，具有抗肿瘤、免疫调节等生理活性，且具有作用温和、毒副作用小等优点，因此，适用于某些慢性疾病的防治。

（三）蜡

蜡是高级脂肪酸与脂肪族高级一元醇形成的酯。形成蜡的脂肪酸和醇的碳原子数都在16个以上，且都为偶数碳原子。天然蜡是一种混合物，多为固体，不溶于水，能溶于乙醚、苯、氯仿等有机溶剂中。

在空气中蜡不易变质，难于发生皂化反应，即使在人体内也不能被脂肪酶所水解，没有营养价值。常见的蜡有蜂蜡、虫蜡、鲸蜡、棕榈蜡和羊毛蜡等，它们可用作制造蜡纸、鞋油、地板蜡、软膏的基质、润滑油等的原料。

（四）甾醇

甾醇又称类固醇，普遍存在于动植物的组织中，属于甾体化合物。主要包括胆固醇、胆酸、维生素D和类固醇激素。关于常见的甾醇将在本章第三节详细介绍。

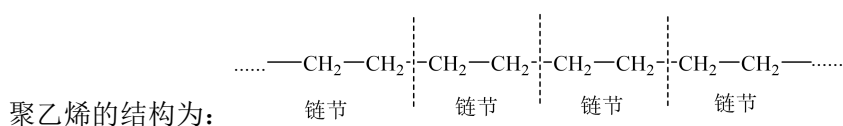
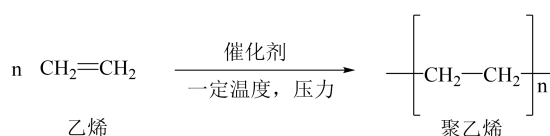
授课日期	第 18 周	教案编号	15
课程名称	有机化学	专业班级	新能源材料应用技术
教材名称	有机化学		
授课题目	第十六章 药用合成高分子化合物		
授课学时	2 节 (<input checked="" type="checkbox"/>); 3 节 (); 其它 ()		
课 型	理论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 实验 (); 见习 (); 实训 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 (<input checked="" type="checkbox"/>)		
教学目的	<p>一、知识目标:</p> <p>1. 掌握高分子化合物的概念;</p> <p>2. 熟悉高分子化合物的分类、特性;</p> <p>3. 了解高分子化合物老化和降解以及命名。</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 会识别高分子化合物的单体、链节和聚合度;</p> <p>2. 知道高分子化合物的分类和主要特性;</p> <p>3. 能知道老化和降解的区别, 了解相应的预防措施。</p> <p>三、情感态度目标:</p> <p>1. 培养理论联系实际的思想。</p> <p>2. 通过学习了解高分子化合物在生活和工业上的广泛应用。</p>		
教学重点	重点: 1. 识别高分子化合物的单体、链节和聚合度; 2. 老化和降解的区别。		
教学难点	难点: 识别高分子化合物的单体、链节和聚合度。		
教学方法	讲授 (<input checked="" type="checkbox"/>); 讨论 (<input checked="" type="checkbox"/>); 指导 (); 示教 (); 其它 ()		
电子教案	有 (<input checked="" type="checkbox"/>)	Microsoft PowerPoint (<input checked="" type="checkbox"/>); Author ware (); 其它 ()	
	无 ()		
教学资源	多媒体 (<input checked="" type="checkbox"/>); 模型 (); 标本 (); 实物 (<input checked="" type="checkbox"/>); 音像 (<input checked="" type="checkbox"/>); 其它 ()		

思考题	见教材
作业	课后习题
教学后记	教学内容与工作实际情况尽量联系着讲。

第一节 高分子化合物概述

一、高分子化合物的基本概念

高分子化合物简称高分子，又称聚合物或高聚物，通常相对分子质量在一万到几百万之间，但化学组成一般比较简单，是由一种或多种简单化合物经过加聚或缩聚得到。其中，单体间反应生成高分子化合物，同时生成水、氨等小分子的反应叫缩聚反应；烯烃或其衍生物等小分子直接加成生成高分子化合物，该反应叫加聚反应。例如：



这里，乙烯是聚合成高分子化合物的小分子，称为单体； $\left(\text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)$ 是组成高分子的重复结构单位，称为链节； n 表示链节数目，称为聚合度。

二、高分子化合物的分类

(一) 按来源分类

高分子化合物按来源分类可分为天然高分子、半合成高分子和合成高分子三类。①天然高分子包括：淀粉、蛋白质和纤维素等。②半合成高分子，例如：淀粉在碱性条件下与氯乙酸作用生成羟甲淀粉钠，纤维素和乙酸反应可以得到乙酸纤维素等。③合成高分子化合物，例如：丙烯酸分子加聚生成聚丙烯酸，环氧乙烷与水缩聚生成聚乙二醇等。

(二) 按性能和用途分类

高分子化合物按性能和用途分类可分为塑料、纤维和橡胶三大类，另外，涂料、粘合剂和离子交换树脂也是与生活密切相关的高分子。

塑料是以合成或天然高聚物为基本成分，按比例添加助剂，经塑化成型的材料。①按其受热行为可分为热塑性塑料和热固性塑料。热塑性塑料可以溶解、熔融，加热变软，冷却变

硬，可以反复加工成型，例如“四烯”：聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯和聚苯乙烯；热固性塑料则不溶解、不熔融，不能反复加工，固化不可逆，例如酚醛树脂、环氧树脂等。②按结晶形态可分为结晶性塑料和无定性塑料。

纤维是有一定强度的线型或丝状的高分子材料。纤维分为天然纤维和化学纤维，合成纤维就是化学纤维中的一种，是低分子化合物经过化学合成和机械加工制得的线形或丝状的高聚物。与天然纤维相比，合成纤维弹性大、强度高、耐磨、耐腐蚀，常见的有“四纶”：锦纶、涤纶、腈纶和维纶。

橡胶是具有可逆形变高弹性的聚合材料。橡胶也有天然橡胶和合成橡胶之分，合成橡胶是由人工合成的高弹性聚合物，具有绝缘性、气密性、高弹性、耐油等优点，如橡胶中的“四胶”：顺丁橡胶、丁苯橡胶和乙丙橡胶和异戊橡胶。

（三）按主链结构分类

高分子化合物按主链结构分类，可分为有机高分子、元素有机高分子和无机高分子。

1. 有机高分子 是主链结构中含有 C、O、N、S、P 等原子的大分子。如聚乙烯、聚丙烯、酚醛树脂、丁苯树脂等。

2. 元素有机高分子 该类高分子是主链由 Si、B、Al、O、P、S 等非 C 原子构成，而侧链却是由含 C、H、O 的有机基团，例如有机硅橡胶。

3. 无机高分子 是主链和侧链都不含 C 原子的高分子，主要分为均链无机高分子和杂链无机高分子。

三、高分子化合物的命名

高分子化合物主要有 3 种命名方法，即习惯命名法、系统命名法和商品名法。

（一）习惯命名

（1）天然高分子及其衍生物的习惯命名

天然高分子一般都会有俗名，如淀粉、纤维素、蛋白质等。多数天然高分子是根据其来源进行命名的，如海藻酸、甲壳素、阿拉伯胶等。天然高分子的衍生物的命名也简单，一般是在原天然高分子的名称前加上改性所引入的基团作为前缀，例如羟甲基淀粉、甲基纤维素。

（2）合成高分子的习惯命名

这种命名方法简单又常用，可以反映高分子的化学结构。

①仅由烯烃等一种单体通过加聚反应制得的加聚物，命名时仅需在单体名称前面加个“聚”字。如：聚乙烯、聚氯乙烯等。

②由两种或两种以上单体通过聚合制得的高分子，命名时主要是单体+后缀。一般是在单体名称后加“共聚物”，如乙烯-醋酸乙烯共聚物、丁二烯-苯乙烯共聚物等；也可以在聚合

物单体或单体简称后加“树脂”或“橡胶”进行命名，如丙烯酸树脂是甲基丙烯酸与丙烯酸酯等加聚而成，丁腈橡胶是由丁二烯与丙烯腈聚合而成。

四、高分子化合物的特性

高分子化合物具有其特殊结构，即线型结构和体型结构。图 16-1(a)和图 16-1(b)是线型高分子化合物。图 16-1(c)是体型高分子化合物。

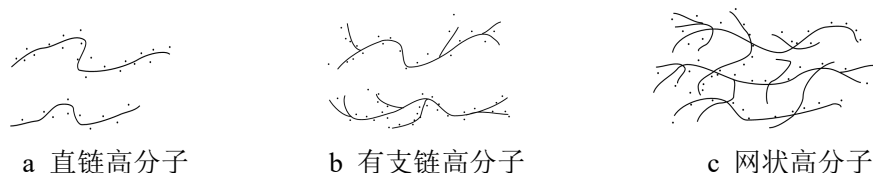


图 16-1 线型和体型高分子结构

高分子化合物的特性：

1. 溶解性 高分子化合物溶解缓慢。在适当的有机溶剂中，线型高分子可以先溶胀，再进一步溶解，如聚氯乙烯可以溶于环己醇；而网状的体型高分子一般不溶解，只能停留在溶胀状态。

2. 可塑性 高分子化合物材料中，线型分子一般具有热塑性，在高温下呈流动状态，可以塑制成型。利用这一特性，可将高分子材料加工成薄膜、纤维及各种形状的产品。

3. 高弹性 是高分子化合物的柔顺性体现。线型高分子的分子链长，且可以自由旋转，使链节拉直伸长，该性能称为柔顺性，主要体现为高弹性。在外力作用下，金属材料的弹性不超过 1%，而某些高分子化合物伸长率高达 1000%，一旦外力消失，仍可基本恢复原状，表现出良好的弹性。

4. 结晶性 高分子结晶具有不完全性，分为结晶区和非结晶区。高分子中结晶区域所占百分数称为结晶度，结晶度越大，硬度、强度和弹性越高。

5. 电绝缘性 部分高分子化合物不导电，是优良的绝缘材料。不含极性基团的高分子化合物，如聚乙烯、聚丙烯等，由于键的极性很小，不易电离，因此不易导电，可用于包裹电缆、电线等。

而药用高分子化合物除具有上述几种特性外，还具有其更为特殊的性能：

1. 渗透性和透气性

渗透性，是指高浓度的液体透过高分子材料的一个表面，传递到另一面的扩散、吸收和渗出过程，使其成为低浓度液体的性质。而透气性是气体透过高分子材料的性能。高分子化合物用于药物传递系统时，可以通过渗透性调节释药速率。

2. 生物相容性和安全性

生物相容性，一般是指高分子材料与宿主相互作用后产生的生物或理化性能，包括组织相容性和血液相容性。组织相容性包括无抗原性、无诱变性、无致癌性、无致畸性等。血液相容性，则包括抗凝血性、抗溶血性、抗血小板血栓形成和抗白细胞减少性等。通常，用于治疗人体组织病变、替代人体某一部分或脏器以及修补人体缺陷的高分子材料对生物相容性和安全性要求较高。

五、合成高分子化合物的老化与降解

（一）老化

老化，是指高分子化合物加工、储存和加工过程中，因为受到光、热、高能射线、氧、水和微生物等环境因素作用下，弹性、可塑性和机械强度等性能下降的过程，主要是化学变化。

老化分类：①C-H键断裂，链与链之间发生交联反应，产生网状体型结构，使高分子化合物变硬、变脆，伸长率下降，从而失去弹性；②裂解，使长链变短，高分子化合物分子量变小，材料变软、变粘，从而失去机械强度。这两个过程几乎同时发生。

防护措施：减少单体不饱和键改善高分子结构，加工过程添加防老化剂，还可以用涂漆、镀金等物理方式。

（二）降解

老化的第2种情况，即高分子链被分裂成较短链的过程称为降解，又称裂解。影响高分子化合物降解的因素包括化学因素、物理因素和生物因素。

①由化学因素引起的降解：主要有氧化、水解、胺解和醇解等。②引起降解的物理因素：光、热以及机械作用（力）等。③引起降解的生物因素：酶或微生物的作用等。