

揭阳职业技术学院
化 学 工 程 系

授 课 教 案

2025-- 2026学年度第二学期

课程名称_____ 有机化学 _____

班 级_____ 应用化工技术（3+）251 _____

教 研 室_____ 应用化工技术教研室 _____

授课教师_____ 向亚林 _____

课程信息表

课程属性		职业能力课程		有无教学标准	有	
授课总学时		72	学分	4	周学时	4
选用教材	教材名称	有机化学				
	出版社	化学工业出版社				
	编(著)者	王俊茹、张茂美、向亚林				
	版次	2				
课程所需参考资料						
班级		应化(3+) 251	总人数	27		
考核方式		考试				
主要教学方法及手段		多媒体讲授、师生互动、案例分析等				
备注						

教案

章：第一章		
课题：绪论	学时	3
教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）： 知识目标： 1. 掌握有机化合物、有机化学的概念及有机化合物的特点、分类、反应类型； 2. 熟悉有机化合物的结构特点和共价键理论； 能力目标： 1. 熟练判断有机化合物的分类，并正确使用有机化合物的结构式、结构简式和键线式表示有机化合物。 2. 学会分析有机化学反应类型。		
教学重点及难点： 重点：有机化合物、有机化学的概念及有机化合物的特点、分类、反应类型；有机化合物的结构式、结构简式和键线式的表示； 难点：有机化学反应类型		
教学方法及手段： 1. 教师讲授为主，学生自学。 2. 多媒体辅助教学，虚拟动画、ppt 课件等。		
教学过程： <h2 style="text-align: center;">第一节 有机化合物和有机化学</h2> <p>一、有机化合物与有机化学</p> <p>把糖、脂肪、蛋白质、淀粉、橡胶等从动植物中得到的物质称为有机物。然而随着科学的发展，科学家们在实验室里把无机化合物成功地合成了有机化合物。</p> <p>1982 年，德国化学家维勒（F. Wohler）在实验室加热氰酸铵水溶液得到了哺乳动物的代谢产物——尿素；</p> <p>1845 年，德国化学家柯尔柏（H. Kolber）合成了醋酸；</p> <p>1854 年，法国化学家柏赛罗（M. Berthelot）合成了油脂。</p> <p>这些事实使人们清楚的认识到了：在有机物和无机物之间并没有一个明确的界限，但在组成、结构和性质等方面确实存在着某些不同之处。因此，“有机”这一名词不再反映固有的含义，但因习惯一直沿用至今。</p> <p>目前，从自然界发现和人工合成的有机物已经超过 4000 万种，新的有机物仍在不断地被发现和合成出来。</p> <p>大量的研究证明，有机化合物的主要特征是它们都含有碳元素，绝大多数还含有氢元素，有的还含有氧、氮、硫、磷、卤素等元素。由于有机化合物分子中的氢原子可以被其他的原子或原子团所代</p>		

替，从而衍生出许许多多其他的有机化合物，所以把碳氢化合物及其衍生物称为有机化合物，简称有机物。

研究有机化合物的化学就称为有机化学。但有些含碳元素的化合物如：一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐、金属氰化物等均具有典型的无机化合物的成键方式和化学性质，而且与其他无机化合物的关系密切，仍属于无机化合物。

二、有机化合物的特点和分类

1. 有机化合物的特点

碳是有机化合物的基本元素，由于碳原子位于元素周期表的第二周期第IVA族，最外层有4个电子，不容易失去或得到电子形成离子键；而是通过共用电子对形成共价键。所以使得有机化合物的结构和性质与无机化合物比较，具有以下一些特殊性。

- (1) 可燃性
- (2) 熔点低
- (3) 溶解性
- (4) 稳定性差
- (5) 反应速率比较慢
- (6) 反应产物复杂

以上有机化合物的特点，只是一般情况，不能绝对化，也有很多例外的情况。例如，酒精是有机物，却在水中可以无限溶解；四氯化碳是有机物，不但不能燃烧，反而能够灭火。所以，在认识有机化合物共性时，也要考虑它们的个性。

2. 有机化合物的分类与同分异构现象

(1) 有机化合物的分类

①按碳架分类

开链化合物 这类化合物中的碳链（也称碳架）是一条或长或短的链。由最初从油脂中发现这种长链，所以这类化合物又叫脂肪族化合物。例如：



环状化合物 这类化合物分子中含有由若干个碳原子组成的环，它们又可分为两类

脂肪族环状化合物（简称脂环化合物）由于这类化合物的性质与脂肪族化合物的性质相似，从结构上看它们可以看作是开链化合物的碳链相衔接而成，因此叫做脂环族化合物。例如



环丙烷



环丁烷



环戊烷

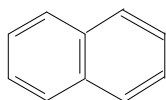


环己烷

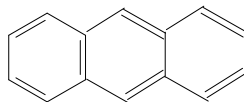
芳香族化合物 这类化合物分子结构中有一个或几个苯环结构，具有特殊的化学性质，与脂肪族、脂环族化合物的性质不同（后叙）。



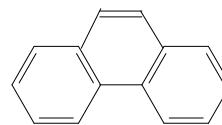
苯



萘

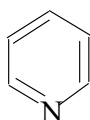


蒽

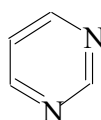


菲

□杂环化合物 这类化合物也是环状结构，但环是由碳原子和其他原子（主要是氧、硫、氮）组成。例如



吡啶



咪唑

②按官能团分类

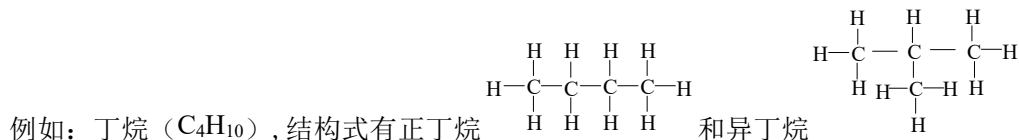
有机化合物中碳原子除了与氢原子相连接外，还可以与其他原子或原子团连接。例如连接-Cl、-COOH、-OH等。这些基团能使有机物表现出特有的化学性质。我们把这种能决定一类有机化合物物理化学性质的原子或原子团成为官能团（也叫功能基）。含有相同官能团的化合物归为一类，有相似的主要化学性质。例如乙烯（ $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ）、丙烯（ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ）、丁烯（ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ）……，由于这类化合物分子中都含有碳碳双键，因此，它们具有相似的化学性质

表 1—1 常见的有机化合物类别及其官能团

化合物类别	官能团	官能团名称	实例
烯烃	>C=C<	双键	乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
炔烃	$\text{-C}\equiv\text{C-}$	三键	乙炔 $\text{HC}\equiv\text{CH}$
卤代烃	-X (Cl, Br, I)	卤素	氯乙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$
醇和酚	-OH	羟基	乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
醚	>C-O-C<	醚键	甲醚 CH_3OCH_3
醛	-CHO	醛基	乙醛 CH_3CHO
酮	-CO-	羰基	丙酮 CH_3COCH_3
羧酸	-COOH	羧基	乙酸 CH_3COOH
胺	-NH_2	氨基	乙胺 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$
硝基化合物	-NO_2	硝基	硝基苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$
硫醇	-SH	巯基	乙硫醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$
磺酸	$\text{-SO}_3\text{H}$	磺酸基	苯磺酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$

(2) 同分异构现象和有机化合物结构的表示方法

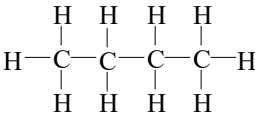
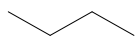
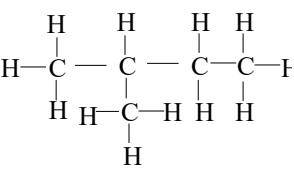
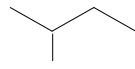
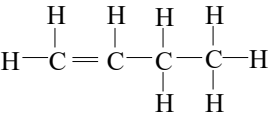
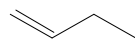
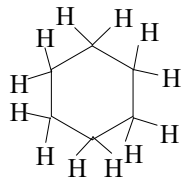
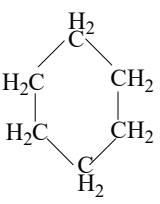
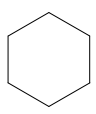
① 同分异构现象 分子式相同，而结构式不同的化合物，互称为同分异构体。这种现象称为同分异构现象。



同分异构现象是有机化合物特别普遍而又很重要的特点，也是造成有机化合物数目繁多的主要原因之一。

② 有机化合物结构的表示方法 由于在有机化合物中普遍存在同分异构现象，一个相同的分子组成可能同时具有多种不同的分子结构，它们的物理和化学性质是完全不同的。所以不能用只表示分子组成的分子式表示有机化合物，必须使用既可以表示分子的组成又可以表示分子结构的结构式、结构简式和键线式。

表 1—2 有机化合物结构的表示式

化合物	结构式	结构简式	键线式
正丁烷		CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃	
2-甲基丁烷		CH ₃ -CH(CH ₃)-CH ₂ -CH ₃	
正丁烯		CH ₂ =CH-CH ₂ -CH ₃	
环己烷			

三、有机化学与药学的关系

有机化学和药学的关系非常密切，无论怎样强调都不过分。有机化学对控制遗传、防止疾病、延长寿命等方面都起着非常重要的作用。绝大部分药物是有机化合物，中草药的有效成分也是有机化合物。我们熟知的消毒酒精、来苏儿等消毒剂都是常见的有机物。治疗感冒的阿司匹林、解热镇痛的扑

热息痛等等都是有机化合物。而有机化合物作为药物，一般都需要先用化学方法加工炮制，各种药物的提取、合成、精制、鉴定和保存也都离不开有机化学的基本理论和实验技能。因此，要学习好《药剂学》、《药物化学》、《药理学》、《药物化学》等专业课，必须学好有机化学。

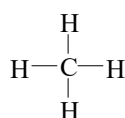
第二节 有机化合物的结构和共价键理论

一、有机化合物的结构

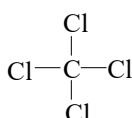
德国化学家凯库勒和英国化学家古柏在 1858 年提出了有机化合物分子中的碳原子是四价及碳原子之间相互连接成键的概念，成为有机化合物分子结构的最重要和最基础的理论。后经大量的科学家补充完善，建立起了经典的有机化合物的结构理论，其主要内容是：

(一) 碳原子总是四价

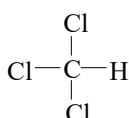
例如在甲烷 (CH_4)、四氯化碳 (CCl_4)、氯仿 (CHCl_3)、乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 等分子中，碳原子总是保持四价，且这四价是等同的，而氢和氯都是一价的，氧原子是二价的。



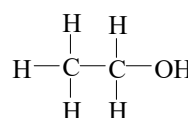
甲烷



四氯化碳



氯仿



乙醇

(二) 碳原子自相结合成键

碳原子不仅能和其他原子结合成键，还能自相结合成键。两个碳原子之间共用一对电子，形成一个共价键称为碳碳单键，用一条短直线“—”表示；两个碳原子之间共用两对电子，形成两个共价键称为碳碳双键，用两条短直线“=”表示；两个碳原子之间共用三对电子，形成三个共价键称为碳碳三键，用三条短直线“≡”表示。

	碳碳单键	碳碳双键	碳碳三键
电子式:	$\text{C}:\text{C}$	$\text{C}::\text{C}$	$\text{C}:::\text{C}$
结构式	$\text{C}-\text{C}$	$\text{C}=\text{C}$	$\text{C}\equiv\text{C}$

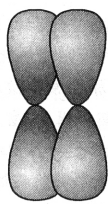
二、有机化合物中的共价键

(一) 共价键的类型

有机化合物的化学键一般都是共价键，由于原子轨道重叠的方式不同，共价键可分为 σ 键和 π 键两种类型。成键的两个原子沿着原子轨道对称轴方向“头碰头”重叠形成的键称为 σ 键。s轨道和s轨道之间、s轨道和p轨道之间、p轨道和p轨道之间均可以形成 σ 键。成键的两个原子由相互平行的p轨道从侧面“肩并肩”形成的键称为 π 键。见图 1—1。



σ 键的形成



π 键的形成

由于 σ 键和 π 键的成键方式不同，两者之间存在着许多差异， σ 键和 π 键的一些特点见表1—4

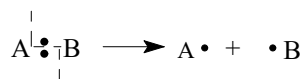
表1—4 σ 键与 π 键的比较

价键	σ 键	π 键
存在	可以单独存在	不能单独存在
形成	成键轨道沿键轴正面重叠，重叠程度较大	成键轨道侧面重叠，重叠程度较小
稳定性	键能较大，键稳定	键能较小，键不稳定
对称性	轴对称，成键原子可沿键轴自由旋转	面对称，成键原子不能自由旋转

有机化合物中的单键都是 σ 键，在双键和叁键中，一个为 σ 键，其余为 π 键。

(二) 共价键的断裂方式与有机化合物的反应历程

1. 均裂和游离基反应：共价键断裂时，如果成键的共用电子对均等地分配到成键的两个原子上，生成有孤电子的很活泼的原子或原子团，我们把这种原子或原子团叫做游离基。这种共价键的断裂方式叫做均裂。例如：



共价键均裂后产生游离基，有游离基参加的反应，称为游离基反应，也称自由基反应。游离基只是在反应中作为活泼中间体出现，它只能在瞬间存在。游离基反应一般在光、热等条件下进行，多为连锁反应，反应一旦发生，将迅速进行，直到反应结束。

2. 异裂和离子型反应：共价键断裂时，如果成键共用电子对保留在一个原子或原子团上，从而产生正离子和负离子，我们把这种共价键的断裂方式叫异裂。例如：

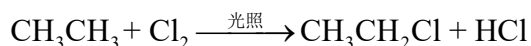


这种异裂后带正电荷和带负电荷原子或原子团所进行的反应，称为离子型反应。带正电荷的碳原子称为碳正离子，带负电荷的碳原子称为碳负离子。无论是碳正离子还是碳负离子都是非常不稳定的中间体，也只能在瞬间存在。但它可以引发反应，对反应的发生起着重要的作用。有机化学中的离子型反应一般发生在极性分子之间。

(三) 有机化合物的反应类型

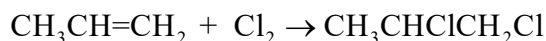
有机化学反应也常根据反应物和生成物的组成和结构的变化进行分类：

1. 取代反应 有机化合物分子中的某些原子或原子团被其它原子或原子团所代替的反应称为取代反应。例如：乙烷分子中的氢原子被卤素原子取代的反应。

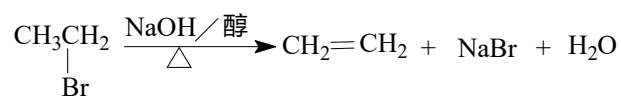


被卤素原子取代的反应，称为卤代反应。取代反应还有硝化反应、磺化反应、酯化反应、水解反应等。

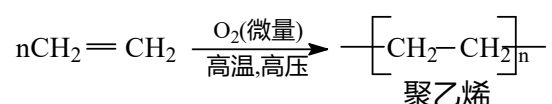
2. 加成反应 有机化合物分子中的双键或三键上的 π 键断裂加入其他原子或原子团的反应，称为加成反应。加成反应是不饱和化合物的特性反应。例如：丙烯和氯气的反应。



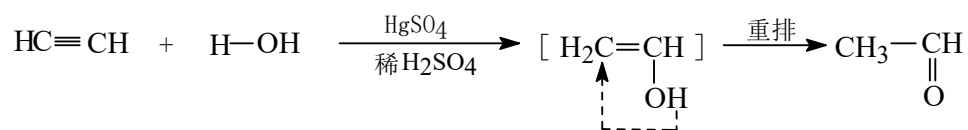
3. 消除反应 有机化合物在适当条件下，从一个分子相邻两个碳原子上脱去一个小分子（如 H_2O 、 HX 等）而生成不饱和（双键或叁键）化合物的反应称为消除反应。例如：一溴乙烷分子中脱去 HBr 而生成乙烯的反应。



4. 聚合反应 由许多单个小分子互相结合生成高分子（或较大分子）化合物的反应称为聚合反应。参加聚合反应的小分子称为单体，聚合后生成的大分子称为聚合物。例如：乙烯在一定条件下聚合成聚乙烯的反应。



5. 分子重排反应 由于有机化合物自身的稳定性较差，在常温、常压下、加热或在其他试剂等外界因素的影响下，分子中的某些基团发生转移或分子中碳原子骨架发生改变的反应。称为重排反应。例如：乙炔在催化剂（硫酸和硫酸汞溶液）作用下与水进行的加成反应，生成乙醛（ CH_3CHO ）而不是预期的乙烯醇，就是因为乙烯醇不稳定而在反应过程中自动发生了重排反应的原因。



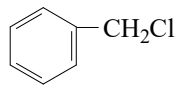
参考资料和辅助资料

作业:

一、单项选择题

- 下列化合物不是有机化合物的是 ()
A. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ B. CO_2 C. CH_3Br D. CCl_4
- 没有 π 键的化合物是 ()
A. CH_3CHO B. C_6H_6 C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ D. CH_3COCH_3
- 有机化合物不具备的特性是 ()
A. 可以燃烧 B. 稳定性差 C. 有机化合物中的碳都是正二价 D. 反应速度慢
- 既有 σ 键又有 π 键的化合物是 ()
A. CH_3OCH_3 B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ C. CH_3CHI_3 D. CH_3COCH_3
- 下列各组化合物互为同分异构体的是 ()
A. CH_3OCH_3 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
C. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ 和 CH_3COCH_3 D. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

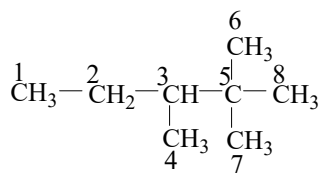
二、按官能团分类法, 下列化合物各属于哪一类化合物

- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
- 
- CH_3CHO
- CH_3COCH_3

三、问答题

- 说说有机化合物有哪些特点?
- 说说有机化合物反应有哪些反应类型?
- 结合自己的学习经验和特点, 谈谈如何学好有机化学?

章：第二章		
课题：开链烃	学时	8
<p>教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）：</p> <p>知识目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握烷烃、烯烃和炔烃的通式、同分异构现象、系统命名法、烯烃的顺反异构现象及主要的化学性质。 2. 熟悉链烃的结构及二烯烃的分类、命名、结构和性。 3. 了解烃的分类及卤代烃取代、烯烃的加成反应历程。 <p>能力目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 熟练应用系统命名法命名简单的烷烃、烯烃、炔烃和二烯烃，以及烯烃的顺反异构体。 2. 学会根据烯烃的氧化产物推断烯烃的结构；学会区分烷烃、烯烃和炔烃；学会识别烷烃分子中四种不同类型的碳原子。 <p>教学重点及难点：</p> <p>重点： 烷烃、烯烃和炔烃、二烯烃的分类、命名；烯烃的顺反异构体；根据烯烃的氧化产物推断烯烃的结构</p> <p>难点： 烷烃、烯烃和炔烃、二烯烃的化学性质和顺反异构体的命名；根据烯烃的氧化产物推断烯烃的结构</p> <p>教学方法及手段： 讲授与案例分析</p> <p>教学过程：</p> <p style="text-align: center;">第一节 烷烃</p> <p>只由碳和氢两种元素组成的化合物，称为碳氢化合物，简称为烃。烃是一类重要的有机化合物，烃分子里的氢原子被其它的原子或原子团替代后，可得到一系列有机化合物，因此可以把烃看作是有机化合物的母体。根据烃的结构和性质的不同，烃分为下列几类：</p> <div style="text-align: center;"> <pre> graph LR A[烃] --- B[开链烃 (脂肪烃)] A --- C[闭链烃 (环烃)] B --- D[饱和烃 (烷烃)] B --- E[不饱和链烃] D --- F[烷烃] E --- G[烯烃] E --- H[二烯烃] E --- I[炔烃] C --- J[芳香烃] C --- K[脂环烃] </pre> </div>		



按照在这个碳原子上所连的碳原子数目不同，常把碳原子分成如下四类：

伯碳原子(1°C)：只与1个碳原子直接相连的碳原子。如上述结构式中的C¹、C⁴、C⁶、C⁷、C⁸。

仲碳原子(2°C)：与2个碳原子直接相连的碳原子。如上述结构式中的C²。

叔碳原子(3°C)：与3个碳原子直接相连的碳原子。如上述结构式中的C³。

季碳原子(4°C)：与4个碳原子直接相连的碳原子。如上述结构式中的C⁵。

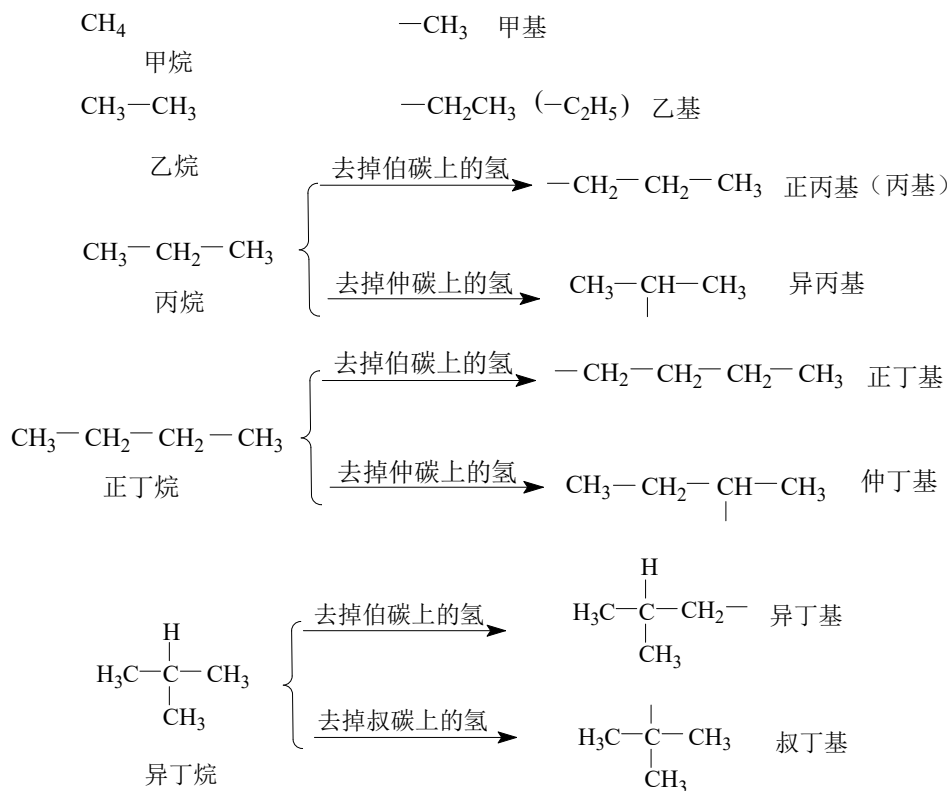
按氢原子所连结的那个碳原子的类型不同，把氢原子分成伯氢原子(1°H)、仲氢原子(2°H)和叔氢原子(3°H)三种类型。

你问我答

你知道为什么碳原子分为伯、仲、叔、季四种碳原子；而氢原子只有伯、仲、叔三种氢原子吗？

二、烷烃的命名

烷烃分子中去掉一个氢原子所剩下的原子团，称为烷基。常通用“-R”来表示烷基，它的组成通式是—C_nH_{2n+1}。简单烷基的命名是把它相对应名称中的“烷”字改为“基”字。常见简单的烷基有：



烷烃的命名通常有普通命名法和系统命名法。

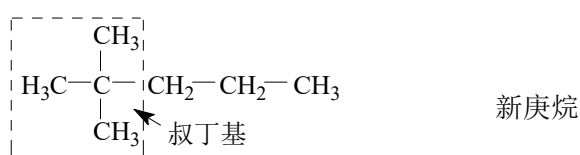
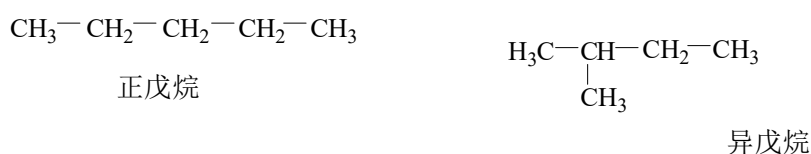
(一) 普通命名法

普通命名法只适用于结构比较简单的烷烃，其基本原则如下：

1. 按分子中碳原子数目称为“某烷”，碳原子数在十个以下的用天干（甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸）表示。十个碳原子以上用中文数字表示。例如：



2. 用“正”、“异”、“新”来区别异构体。把直链（不带支链）的烷烃称“正”某烷；把碳链一端具有异丙基（碳链一端第 2 位上连有一个甲基 CH_3 ），此外别无支链的烷烃，按碳原子数称为“异”某烷；把碳链一端具有叔丁基，此外别无支链的烷烃称为“新”某烷。例如：



对于结构比较复杂的烷烃，需要用系统命名法来命名。

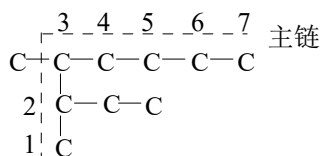
(二) 系统命名法

系统命名法是根据国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）制定的命名原则，结合我国文字特点而制定的。

烷烃的系统命名法主要原则和步骤如下：

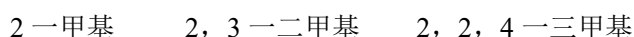
1. 选主链。选择含碳原子数最多的碳链作为主链（当作母体），按主链碳原子数称为“某烷”。某字的用法和普通命名法相同。主链外的碳链当作支链（取代基）。

2. 主链编号。从靠近支链的一端开始用阿拉伯数字给主链碳原子依次编号，确定取代基的位置。例如：



3. 取代基的表示。取代基的位号用它直接相连的主链碳原子的位号，把取代基的位号写在取代基名称和数目的前面，中间用短线隔开。如果有相同的取代基则合并起来，用汉字二、三、四等数字表

示取代基的数目；表示相同取代基位号的几个阿拉伯数字之间用“，”号隔开。例如：

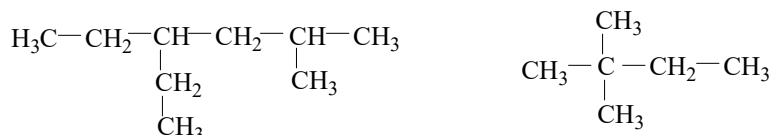


4. 名称表示。把取代基的位号，数目和名称写在“某烷”之前。若有几种不同的取代基，应把简单的（小的）写在前面，复杂的（大的）写在后面，中间再用短线隔开。例如：



2-甲基丁烷

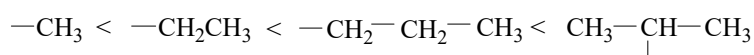
2, 3-二甲基戊烷



2-甲基-4-乙基己烷

2, 2-二甲基丁烷

常见烷基大小的顺序为：



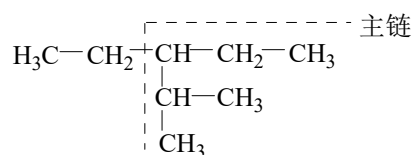
甲基

乙基

正丙基（丙基）

异丙基

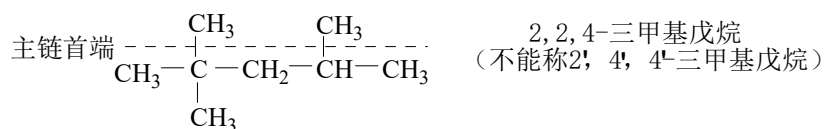
5. “等长”原则。如果有几条等长碳链均可作为主链时，应选择含支链（取代基）最多的碳链为主链。例如：



2-甲基-3-乙基戊烷（不能称 3-异丙基戊烷）

6. “等近”编号原则（最低系列原则）。如果主链上有几个相同取代基，并且有几种可能编号时，应按“最低系列”编号。

所谓“最低系列”是指从主链不同方向得到两种编号，比较两种编号的位次和，遇到位次和最小的，定为“最低系列”。例如：

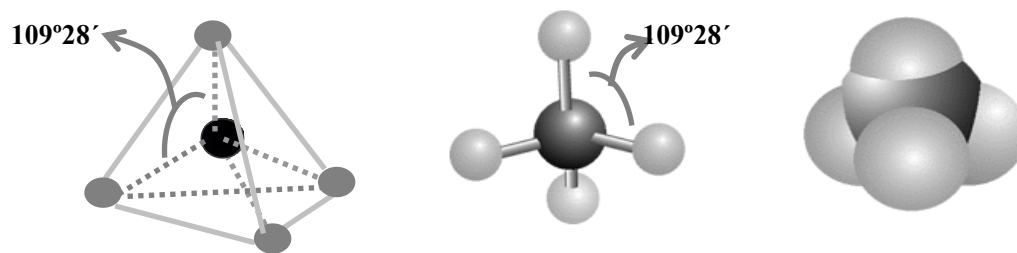


三、烷烃的结构

甲烷的分子式 CH_4 ，结构式为 $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 。这个结构式可以表示甲烷分子中碳原子与氢原子的成键情况，但却不能说明分子里各个原子间在空间的分布情况。

从图 2-1 可以看出：甲烷分子中的 5 个原子并不在一个平面内，而是形成一个正四面体的空间结

构。在这个空间结构里，碳原子位于正四面体的中心，4个氢原子分别位于正四面体的顶点。科学证明，甲烷分子中每两个相邻的价键在空间所夹的角度（键角）相等，都是 $109^{\circ}28'$ ；4个碳氢键的键长（两个成键原子核间的距离）都是 $109\text{pm}(0.109\text{nm})$ ；每个 C—H 键的键能（形成某一化学键时所放出的能量）都是 413KJ/mol 。



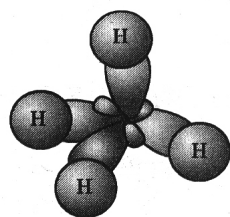
(a) 正四面体模型 (b) 球棍模型 (c) 比例模型

图 2-1 甲烷分子的空间结构示意图和分子结构模型

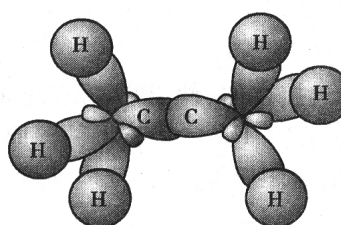
甲烷分子里的 C—H 键是由氢原子的 s 轨道，沿着碳原子的 sp^3 杂化轨道对称轴方向正面重叠（“头碰头”重叠）而成。其它烷烃分子中所有碳原子都是以 sp^3 杂化轨道形成 C—C σ 键和 C—H σ 键。例如乙烷分子中有 6 个 C—H σ 键和一个 C—C σ 键，键角仍是 $109^{\circ}28'$ ；C—C 键长是 0.154nm ，C—H 键长是 0.109nm 。



(a) σ 键的形成



(b) 甲烷分子的形成



(c) 乙烷分子的形成

图 2-3 σ 键的形成和烷烃的结构

由于烷烃中碳原子的 sp^3 杂化, 结果倾向保持正常键角 $109^\circ28'$, 因此碳链的立体形状不是直线形, 而呈曲折的锯齿形。图 2-4 是几种烷烃分子的球棒模型, 从图中可以看出: 即使不带支链的正丁烷、正戊烷的碳链也不是直线形, 而是锯齿形。

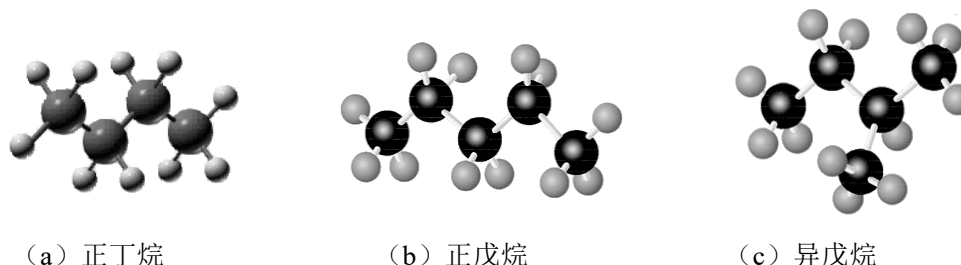


图 2-4 几种烷烃分子的球棒模型

四、烷烃的物理性质

烷烃的种类很多, 表 2-2 列出了部分烷烃的物理性质。

表 2-2 几种烷烃的物理性质

名称	分子式	结构简式	常温下状态	熔点 ($^\circ\text{C}$)	沸点 ($^\circ\text{C}$)
甲烷	CH_4	CH_4	气	-182.5	-164
乙烷	C_2H_6	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$	气	-183.3	-88.63
丙烷	C_3H_8	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$	气	-189.7	-42.07
丁烷	C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_2\text{-CH}_3$	气	-138.4	-0.5
戊烷	C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_3$	液	-129.7	36.07
庚烷	C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH}_3$	液	-90.61	98.42
辛烷	C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_6\text{-CH}_3$	液	-56.79	125.7
癸烷	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_8\text{-CH}_3$	液	-29.7	174.1
十七烷	$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{15}\text{-CH}_3$	固	22	301.8
二十四烷	$\text{C}_{24}\text{H}_{50}$	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{22}\text{-CH}_3$	固	54	391.3

从表 2-2 可以看出, 烷烃的物理性质随着分子里碳原子数目的增加, 呈现规律性的变化。在常温常压下, $\text{C}_1\sim\text{C}_4$ 的直链烷烃是气体; $\text{C}_5\sim\text{C}_6$ 是液体; C_{17} 以上是固体。它们的沸点和熔点随碳原子数目的增加而升高, 同系物之间, 每增加一个 CH_2 , 沸点约升高 $20\sim30^\circ\text{C}$ 。例如戊烷 C_5H_{12} 沸点 36.07°C , 己烷 C_6H_{14} 沸点 68.7°C 。此外, 在同分异构体中沸点随支链的增多而降低。烷烃都难溶于水, 易溶于乙醇、乙醚等有机溶剂; 它们的相对密度都小于 1。

五、烷烃的化学性质

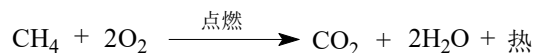
烷烃的化学性质比较稳定, 通常状况下, 它们不与强氧化剂、强酸、强碱作用。例如, 将甲烷气体通入高锰酸钾酸性溶液, 可以观察到高锰酸钾溶液不褪色, 说明甲烷不与强氧化剂反应。

烷烃的化学性质之所以稳定, 是因为烷烃分子里的化学键全部是 σ 键, σ 键是比较牢固的。但是化

学稳定性是相对的，在一定条件下， σ 键也可以断裂而发生某些化学反应。

(一) 氧化反应

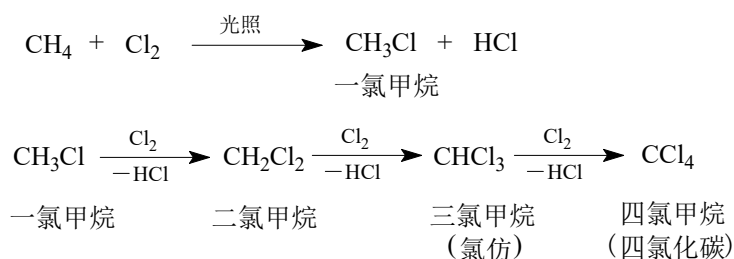
烷烃在空气中燃烧，生成二氧化碳和水，同时放出大量的热。例如，纯净的甲烷能在空气中安静地燃烧：



所以，甲烷是一种很好的气体燃料。

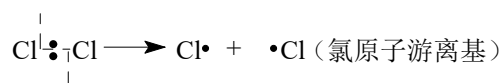
(二) 取代反应

烷烃在光照、高温或催化剂的作用下，可与卤素发生反应（卤代反应）。例如，把盛有氯气和甲烷的混合气体的集气瓶放在光亮的地方，就可以看到瓶中氯气的颜色会逐渐变浅。这是因为在光照条件下，氯气与甲烷发生了下述反应：



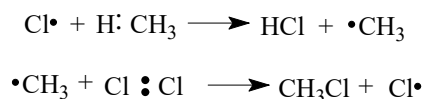
在这几步反应中，甲烷分子里的氢原子逐步被氯原子所替代。在光照的条件下，烷烃都能与氯气发生取代反应，其他的卤素也能与烷烃进行类似反应，因为卤素反应活性不同，所以与烷烃的的相对反应活性是： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。由于氟代反应非常剧烈，难以控制，而碘代反应非常缓慢以致难以进行，因此卤代反应通常是指氯代反应和溴代反应。

上述甲烷的氯代反应，一旦发生就连续下去，称为连锁反应。它的反应实质是共价键均裂引起的游离基反应。整个反应历程，是氯分子在光照或加热到 250°C 时，氯分子吸收外界能量，发生共价键均裂，产生带单电子的氯原子。

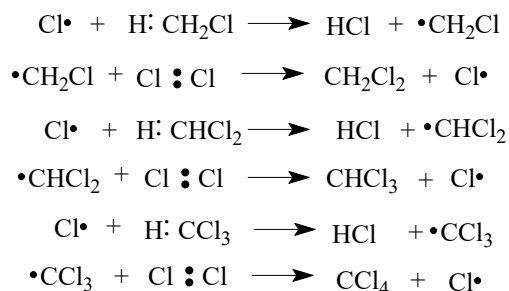


这是连锁反应的第一阶段，称为链的引发。

活泼的氯游离基立即夺取甲烷分子中的氢原子，产生甲基游离基，甲基游离基反过来进攻另一氯分子生成一氯甲烷，产生另一个新的氯游离基。



这个新的氯游离基可以重复上述反应，也可以与刚生成的一氯甲烷反应，逐步生成二氯甲烷，三氯甲烷和四氯化碳。这是连锁反应的第二阶段，称为链的增长。



游离基之间也可以互相结合，消耗游离基，导致连锁反应的停止，这个阶段称为链的终止。连锁反应经历链的引发、链的增长和链的终止三个阶段，才完成反应。

六、烷烃的来源和重要的烷烃

烷烃的天然来源主要是天然气和石油。天然气是蕴藏在地层内的可燃气体，其主要成分是甲烷。我国天然气蕴藏量很丰富，甲烷含量高，含硫量较低，是一种很好的化工原料。石油是从油田开采出来的，未经加工的石油称为原油。

原油是一种深褐色的粘稠液体，它的主要成分各种烃类（烷烃和环烷烃，个别地区产的石油还含芳香烃）的复杂混合物。根据不同需要，把石油进行分馏，按沸点不同，可获提各种石油产品。

（一）甲烷

甲烷是烃类里分子组成最简单的化合物，它的相对分子质量是 16，分子式是 CH_4 。甲烷是无色、没有气味的气体。在标准状况下，甲烷的密度是 0.717g/L ，约是空气密度的一半，它极难溶于水，很容易燃烧，是一种很好的气体燃料。但必须注意，如果点燃甲烷和氧气或空气的混合物，会立即发生爆炸。因此，在煤矿的矿井里，必须采取安全措施（严禁烟火、注意通风等），以防发生爆炸的危险。

（二）石油醚

石油醚是低级烷烃的混合物，透明无色的液体，它有两个品种，含 $\text{C}_5\sim\text{C}_6$ 的沸程为 $30\sim 60^\circ\text{C}$ ，含 $\text{C}_7\sim\text{C}_8$ 的沸程为 $70\sim 120^\circ\text{C}$ 。主要用作溶剂，它极易燃烧，使用和贮存时要特别注意防火措施。

（三）液体石蜡

液体石蜡是透明无色的液体，不溶于水和醇，能溶于醚和氯仿。医药上用作配制滴鼻剂或喷雾剂的基质，也用作缓泻剂。

（四）凡士林

凡士林是液体石蜡和固体石蜡的混合物，呈软膏状的半固体，不溶于水，溶于乙醚和石油醚。因为它不被皮肤吸收，并且化学性质稳定，不与软膏中的药物起变化，因此常用作软膏的基质。凡士林一般呈黄色，经漂白或用骨炭脱色，可得白色凡士林。

（五）石蜡

石蜡为白色蜡状固体，在医药上用于蜡疗和调节软膏的硬度，工业上是制造蜡烛的原料。

第二节 烯烃

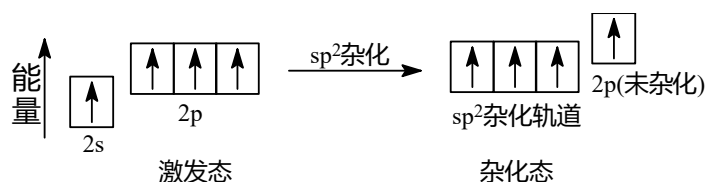
分子中具有碳碳双键或三键的烃称为不饱和烃 (unsaturated hydrocarbon), 包括烯烃、炔烃和二烯烃, 它们都是非常重要的有机化合物, 其中有的是人类生命不可缺少的物质, 例如维生素A、 β -胡萝卜素等。

分子中含有碳碳双键的烃称为烯烃。根据分子中碳碳双键的数目, 烯烃又可分为单烯烃 (含1个双键)、二烯烃 (含2个双键) 和多烯烃 (含多个双键)。通常烯烃是指含1个碳碳双键的不饱和烃, 通式是 C_nH_{2n} 。碳碳双键是烯烃的官能团。

一、烯烃的结构

(一) 碳原子的 sp^2 杂化

乙烯 ($H_2C=CH_2$) 是最简单的烯烃。物理方法测定证明乙烯分子中所有碳原子和氢原子都在同一平面上, 分子中的两个碳原子均发生了 sp^2 杂化。其杂化过程可表示为:



乙烯分子中的碳原子在成键时, 是以激发态的1个 $2s$ 轨道和2个 $2p$ 轨道进行杂化, 形成3个能量完全相同的 sp^2 杂化轨道。每个 sp^2 杂化轨道含有 $1/3s$ 成分和 $2/3p$ 成分, 这3个 sp^2 杂化轨道的对称轴在同一平面, 并以碳原子为中心, 分别指向正三角形的三个顶点, 杂化轨道对称轴之间夹角为 120° , 见图2-5所示。此外, 每个碳原子还剩下1个 $2p$ 轨道未参与杂化, 它的对称轴垂直于3个 sp^2 杂化轨道所处的平面, 见图2-6所示。

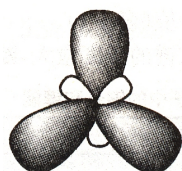


图 2-5 3 个 sp^2 杂化轨道

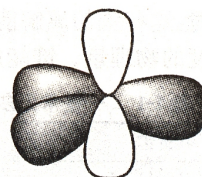
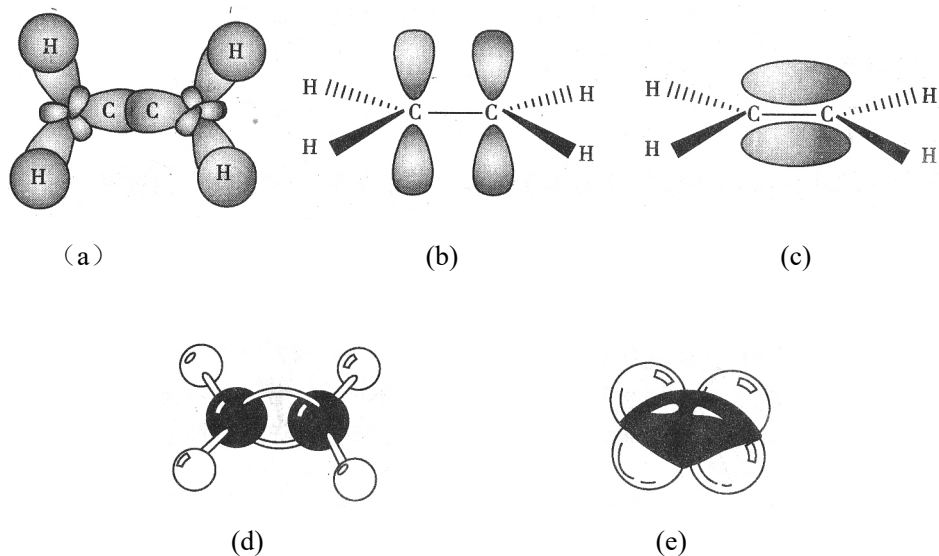


图 2-6 sp^2 杂化轨道与未杂化的 $2p$ 轨道

(二) π 键

形成乙烯分子时, 两个碳原子各以1个 sp^2 杂化轨道沿着键轴方向“头碰头”重叠, 形成1个 $C-C \sigma$ 键, 并用其余的 sp^2 杂化轨道分别与2个氢原子的 $1s$ 轨道重叠, 形成4个 $C-H \sigma$ 键, 这5个 σ 键都处于同一平面上。另外, 每个碳原子的一个垂直于上述平面的未参与杂化的 p 轨道, 可以彼此平行“肩并肩”地侧面重叠, 形成碳碳之间的第二个键, 这就是 $C-C \pi$ 键, 形成 π 键的一对电子叫做 π 电子。乙烯的形成过程, 见图2-7所示。



(a) 乙烯分子的 σ 键 (b) p轨道重叠 (c) π 电子云 (d) 球棍模型 (e) 比例模型

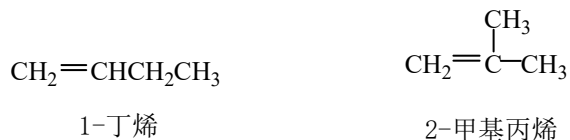
图 2-7 乙烯分子的 σ 键、 π 键和分子模型

π 键不如 σ 键牢固，也不稳定，容易断裂。这点还可以从键能数据得到证明：碳碳双键的键能为 $610\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，并不是单键键能 $345\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的两倍，而是 1.76 倍左右，可见 π 键的键能比 σ 键的键能小。

二、烯烃的同分异构现象和命名

(一) 同分异构现象

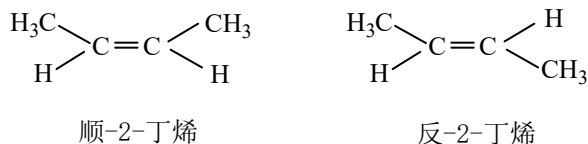
1. 碳链异构：与烷烃相似，由于碳链的骨架不同而引起的异构现象。例如：



2. 位置异构：由于双键在碳链上位置不同而引起的异构现象。例如：



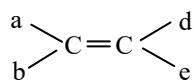
3. 顺反异构：在烯烃分子中由于碳碳双键不能自由旋转，致使与双键碳原子直接相连的原子或基团在空间的相对位置被固定下来，例如 2-丁烯有下列两种异构体：



这种异构体称为顺反异构体 (cis-trans isomerism)，又称几何异构体。

产生顺反异构的条件 虽然顺反异构现象在烯烃中普遍存在，但并非所有烯烃分子都存在顺反异构现象。产生顺反异构现象的条件是：①分子中存在限制碳原子自由旋转的因素，如双键，脂环等结构

。②在不能自由旋转的两端碳原子上，必须各自连接两个不同的原子或基团。例如：



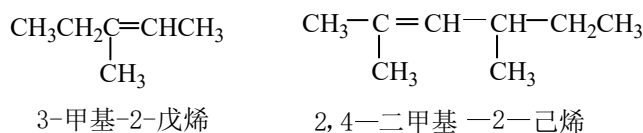
即 $a \neq b$ ， $d \neq e$ 时有顺反异构。但如果 $a=b$ 或 $d=e$ 时就不会产生顺反异构。

(二) 烯烃的命名

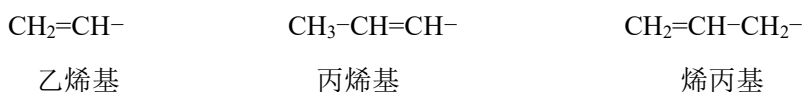
1. 烯烃的系统命名法

烯烃的系统命名法及其原则基本与烷烃相似，其要点是：

- (1) 选择含双键在内的最长碳链为主链，按主链碳原子数目命名为“某烯”。
- (2) 从最靠近双键的一端起，给主链碳原子依次编号，把双键碳原子的最小编号写在烯烃名称的前面，并用短线隔开。若双键正好在中间，则主链编号从靠近取代基一端开始。
- (3) 取代基的命名与烷烃相同。例如：

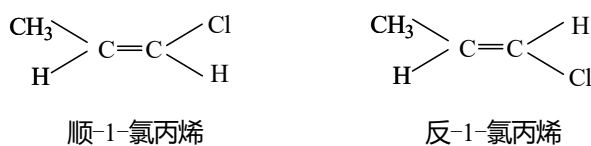


当烯烃去掉一个氢原子后剩下的一价基团叫烯基。常见的烯基有：



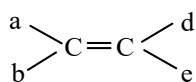
2. 顺反异构体的命名 顺反异构体的命名方法主要有两种：

(1) 顺反构型命名法：在顺反异构体中，当两个相同原子或基团处于双键平面同侧时，称为顺式（*cis*-）；处于双键平面异侧时，称为反式（*trans*-）。例如：

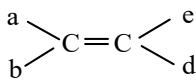


(2) Z、E构型命名法：当双键碳原子连有4个互不相同的原子或基团时，由于无法判断处在双键同侧（异侧）的两个原子或基团是否“相同”，难以用顺反构型法确定其构型。为此提出了以“次序规则”为基础的Z、E构型命名法。

用Z、E构型命名顺反异构体时，首先应确定双键上每一个碳原子所连接的两个原子或基团的优先次序。当两个“优先”基团位于双键同侧时，用Z（德文Zusammen的缩写，意为“共同”，指同侧）标记其构型；位于异侧时，用E（德文Entgegen的缩写，意为“相反”，指不同侧）标记其构型。书写时，将Z或E写在化合物名称前面，并用短线相隔。例如：当a优先于b，d优先于e时：



Z构型



E构型

次序规则的主要内容归纳如下：

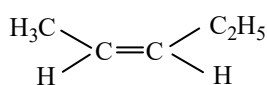
将双键碳直接相连的两个原子按原子序数由大到小排出次序，原子序数较大者为优先基团。现将常见的部分原子按原子序数大小排列如下：I, Br, Cl, S, P, O, N, C, H。按此规定，下列基团的先后次序应为： $-I > -Br > -Cl > -SH > -OH > -NH_2 > -CH_3 > -H$

若基团中与双键碳直接相连的原子相同而无法确定次序时，则须比较与该原子相连的其它原子的原子序数，直到比出大小为止。例如 $-CH_3$ 和 $-CH_2CH_3$ ，第一个原子都是碳，须比较以后的原子。在 $-CH_3$ 中，和碳原子相连的是H、H、H；但是 $-CH_2CH_3$ 中，和第一个碳原子相连的是C、H、H，其中有一个碳原子，碳的原子序数大于氢，所以 $-CH_2CH_3 > -CH_3$ 。同理 $-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_2CH_3 > -CH_2CH_3 > -CH_3$ 。

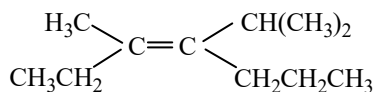
当基团中有不饱和键时，可拆开，当作2个或3个单键看待。



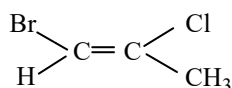
例如：



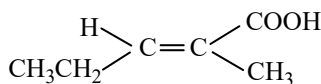
(Z)-2-戊烯



(E)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

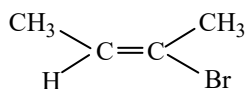


(Z)-2-氯-1-溴丙烯

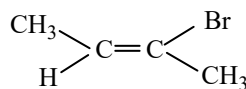


(E)-2-甲基-2-戊烯酸

Z、E构型命名法适用于所有的顺反异构体。但必须注意的是：顺式和Z型及反式和E型不一定都是对等的，即顺式并非一定是Z型，反式并非一定是E型，它们之间没有固定关系。例如：



顺-2-溴-2-丁烯
(E)-2-溴-2-丁烯



反-2-溴-2-丁烯
(Z)-2-溴-2-丁烯

三、烯烃的物理性质

烯烃的物理性质和相应的烷烃相似。在常温常压下， $C_2 \sim C_4$ 的烯烃为气体， $C_5 \sim C_{18}$ 的烯烃为液体

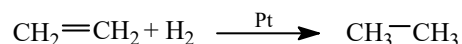
，C₁₉以上的烯烃为固体。烯烃都难溶于水而易溶于有机溶剂。

四、烯烃的化学性质

(一) 加成反应

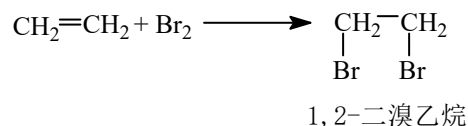
加成反应 (addition reaction) 是指在反应时，烯烃分子双键中的 π 键断裂，试剂中的两个原子或基团分别加到双键两端的碳原子上，形成两个新的 σ 键。这是烯烃的主要反应。

1. 催化氢化 烯烃与氢在催化剂 (Pt、Pd、Ni) 存在下，能发生加成反应，即碳碳双键中 π 键断裂，两个氢原子分别加到 π 键的两个碳原子上，形成饱和的烷烃。



此反应只有在催化剂存在下发生，因此称为催化氢化反应。氢化时所放出的热量叫做氢化热。由于此反应可以定量地进行，所以根据反应吸收氢的量来确定分子中所含双键的数目。

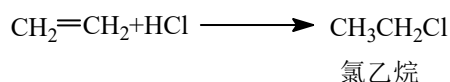
2. 加卤素 烯烃容易与氯或溴发生加成反应，生成邻二卤代烃。例如在常温下将乙烯气体通入溴的四氯化碳溶液或溴水中，溴的红棕色立即褪去，生成无色的1,2-二溴乙烷。



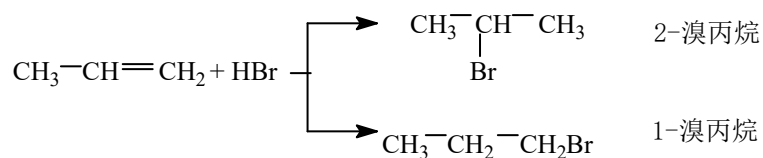
因为这个反应有明显的颜色变化，所以实验室常用此反应来检验不饱和烃。

卤素的反应活性为： $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ ， F_2 与烯烃反应太剧烈，同时发生聚合等副反应。 I_2 与烯烃反应，活性太低，难于进行，所以烯烃与卤素加成，是指加氯或加溴。

3. 加卤化氢 烯烃与卤化氢发生反应，生成卤代烷。卤化氢的反应活性顺序为： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。例如：

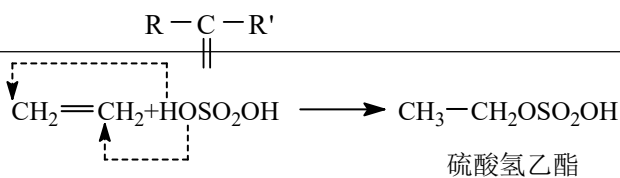


乙烯是对称烯烃，加氯化氢时，氯原子加到双键两边任一碳原子上，都生成一种产物。但对于结构不对称的烯烃如丙烯，与HX加成时就有两种情况，加成产物也可以有两种：

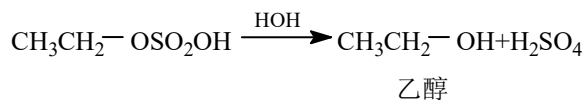


根据大量实验事实，1869年俄国化学家马尔可夫尼可夫 (Markovnikov) 总结出—条经验规则：当不对称烯烃和不对称试剂 (如HX、 H_2SO_4 等) 发生加成反应时，不对称试剂中带正电荷的部分，总是加到含氢较多的双键碳原子上，而带负电荷部分则加到含氢较少或不含氢的双键碳原子上，这就称为马氏规则。照此规则丙烯与HBr加成的主要产物应该是2-溴丙烷。

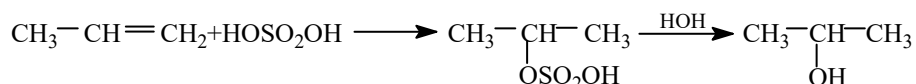
4. 加硫酸 烯烃与浓硫酸反应，生成硫酸氢酯，并溶于硫酸中。



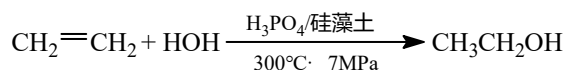
烷烃不与硫酸反应，因此利用此反应可以除去混在烷烃中的少量烯烃。如果将生成的硫酸氢乙酯，经水解则生成醇。



不对称烯烃与硫酸加成时，同样也服从马氏规则：



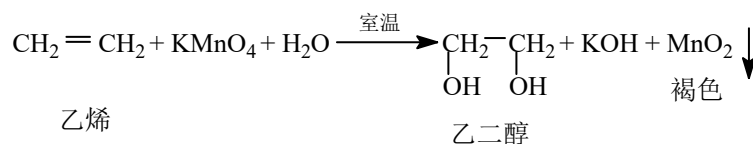
烯烃通过硫酸氢酯制备醇的方法称为硫酸间接水合法，工业上常用此法合成醇。烯烃也可在酸的催化下直接与水作用生成醇。例如：



(二) 氧化反应

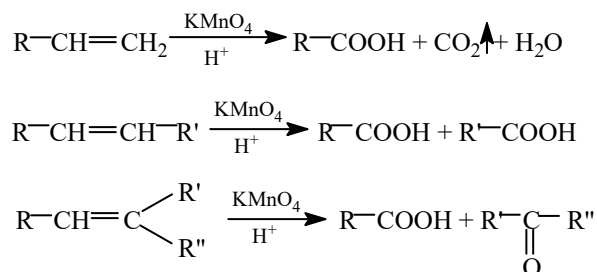
烯烃很容易被氧化，反应时双键的 π 键首先断裂，有时 σ 键也可被断裂打开。随着反应条件不同，氧化产物也不同。

烯烃与稀的高锰酸钾碱性冷溶液作用，在双键两端各加一个羟基，生成邻二醇，此反应称为羟基化反应。例如：

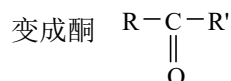


此反应能使高锰酸钾溶液的紫色立即消失，并生成褐色的二氧化锰沉淀。因为这个反应容易进行，速度又快，现象明显，易于观察，常用于检验不饱和烃。

如果烯烃与氧化性更强的酸性高锰酸钾溶液作用，则双键完全断裂生成二氧化碳、小分子羧酸和酮等产物，称为破裂氧化。



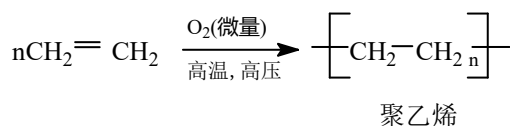
结构不同的烯烃进行破裂氧化反应，生成的氧化产物不同。一般来说，氧化后， $\text{CH}_2=$ 基变成 CO_2 和 H_2O ； $\text{RCH}=\text{}$ 基变成羧酸 $\text{R}-\text{COOH}$ ；



。所以破裂氧化在测定烯烃的分子结构时具有一定的参考价值，因为从反应生成的产物可以推断烯烃中双键的位置，即原来烯烃的结构。

(三) 聚合反应

在一定条件下，烯烃能自身发生加成反应，这种由低分子结合成更大分子的过程称为聚合反应 (polymerization)，生成的产物称为聚合物 (polymer)。例如：

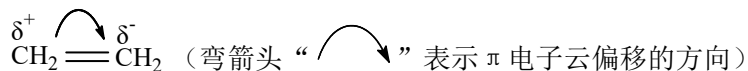


$$n=500\sim 2000$$

聚乙烯是一种无毒，电绝缘性很好的塑料，广泛用于食品袋、塑料杯等日用品的生产。

五、烯烃加成反应的机理

烯烃和卤素、卤化氢、硫酸的加成反应都属于亲电加成反应。现以乙烯和溴的加成反应为例来说明亲电加成反应历程。实验证明，在反应时，乙烯分子中的 π 键受极性物质的影响，使 π 电子云转向双键一端，双键的一个碳原子带部分负电荷 (δ^-)，另一个碳原子带部分正电荷 (δ^+)，使双键产生偶极。



同样，当溴分子接近乙烯分子时，由于受乙烯 π 电子的影响，也使溴分子极化成一端带正电，一端带负电的偶极分子： $\overset{\delta^+}{\text{Br}} \longrightarrow \overset{\delta^-}{\text{Br}}$ (直箭头“ \rightarrow ”表示 σ 电子云偏移的方向)

若将乙烯通入含溴的氯化钠水溶液时，反应除生成1,2-二溴乙烷外，还有少量的1-氯-2-溴乙烷，但没有1, 2-二氯乙烷。



如果加成反应是一步进行，即两个溴原子同时加到双键上，则生成物应只有 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ，而不应有 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 。这个事实说明乙烯与溴的加成反应是分两步完成的，第一步是先加上溴。由于带部分正电荷的溴 (Br^{δ^+}) 较带部分负电荷的溴 (Br^{δ^-}) 更不稳定，所以第一步带部分正电荷的溴首先向带部分负电荷的碳原子进攻，形成一个不稳定的 π 配合物 (π -complexes)。由于极化现象削弱了 $\text{Br}-\text{Br}$ 键，使溴分子发生异裂，一个溴原子成为带负电荷的溴离子而离去，另一个带正电荷的溴原子与乙烯形成环状溴正离子，称为溴鎓离子。反应的第二步是溴负离子 Br^- 从反面进攻溴鎓离子中两个碳原子之一，将三元环打开，形成产物1,2-二溴乙烷。

六、重要的烯烃

乙烯 乙烯 ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$) 常温常压下为无色气体。几乎不溶于水，溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。燃烧时火焰比甲烷明亮，并有黑烟。医药上，乙烯与氧的混合物可作麻醉剂且麻醉迅速，苏醒亦快。长期接触乙烯，有头晕、全身不适、乏力、注意力不能集中等症。农业上，乙烯用作植物生长调

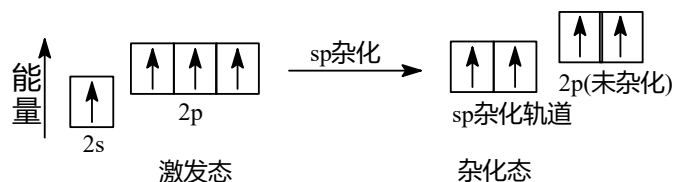
节剂，也可作未成熟果实的催熟剂。工业上，许多有机化工产品的生产如乙醇、乙醛、氯乙烯、醋酸、环氧乙烷、乙二醇等都是以乙烯作为原料。乙烯的聚合也广泛用在日常生活用品制造及电气、食品、制药和机械制造等各方面。乙烯的生产量可衡量一个国家的化工水平的高低。乙烯用量最大的是生产聚乙烯，聚乙烯是日常生活中最常用的高分子材料之一。

第三节 炔烃

分子中含有碳碳三键的烃称为炔烃。碳碳三键是炔烃的官能团。通式： C_nH_{2n-2} 。

一、炔烃的结构

乙炔 ($HC\equiv CH$) 是最简单的炔烃。物理方法测定证明乙炔分子中两个碳原子和两个氢原子在一条直线上，分子中的两个碳原子均发生了 sp 杂化。其杂化过程可表示为：



乙炔分子中的碳原子在成键时，是以激发态的 1 个 $2s$ 轨道和 1 个 $2p$ 轨道进行杂化，形成 2 个能量完全相同的 sp 杂化轨道。每个 sp 杂化轨道含有 $1/2 s$ 成分和 $1/2 p$ 成分，这 2 个 sp 杂化轨道的对称轴在一条直线上，彼此间夹角为 180° ，所以 sp 杂化又称为直线型杂化。

形成乙炔分子时，它的两个碳原子各以 1 个 sp 杂化轨道“头碰头”互相重叠，形成 1 个碳碳 σ 键，又各用余下的另 1 个 sp 杂化轨道和氢原子的 $1s$ 轨道重叠，形成两个碳氢 σ 键。乙炔分子中所有的 σ 键和成键的 4 个原子都在同一条直线上。同时，每一个碳原子的两个未参与杂化而又互相垂直的 p 轨道都垂直于碳碳 σ 键轴，并且能两两相互平行重叠，形成两个彼此相垂直的 π 键。乙炔的形成过程，见图 2-8 所示。

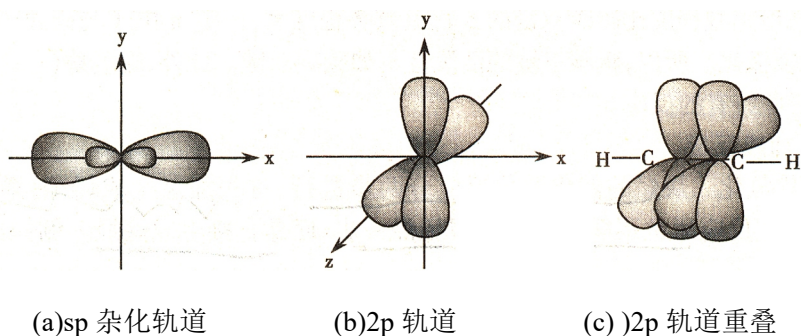


图 2-8 碳原子 sp 杂化

这两个 π 键在空间呈圆柱形对称地分布在 σ 键的四周，即两个 π 键的电子云围绕 σ 键形成一个圆筒形，见图 2-9 所示。由此可知，乙炔分子中的碳碳三键是由一个 σ 键和两个 π 键组成的。

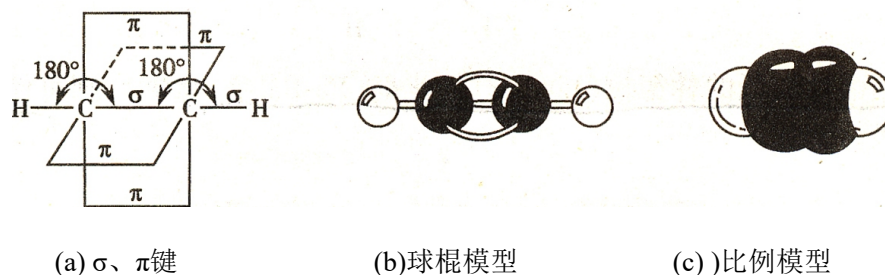


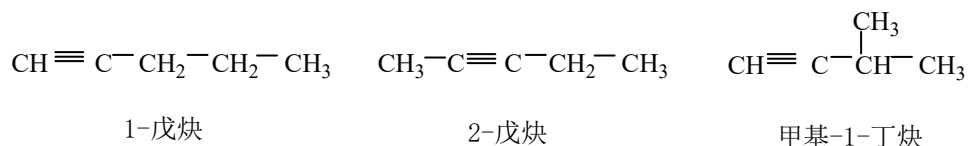
图 2-9 σ 、 π 键及乙炔的分子模型

在乙炔分子中，碳碳三键的键能为 $835\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，比碳碳双键的键能要高。碳碳三键键长为 120pm ，比乙烯的碳碳双键键长（ 135pm ）和乙烷的碳碳单键键长（ 154pm ）短。这是因为三键相连接的两个碳原子之间共享电子增加，电子云密度较大，增加了对两个碳原子核的吸引力，从而使两个碳原子更加靠近。这也说明乙炔分子中两个碳原子的 p 轨道重叠程度比乙烯分子中两个碳原子的 p 轨道重叠程度大，因此乙炔分子中的 π 键比乙烯分子中的 π 键强一些，乙炔分子中的 π 电子与电负性较大的 sp 杂化碳原子结合得更紧密，不易受外界亲电试剂的接近而极化。这种电子云密度分布情况既表现炔烃具有与烯烃相类似的不饱和性，同时又具有它自己独特的性质。

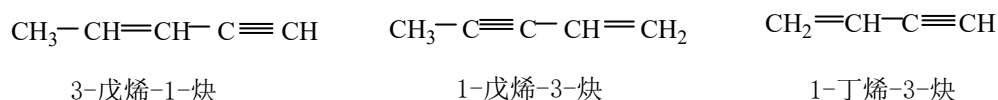
二、炔烃的同分异构现象和命名

炔烃的同分异构与烯烃相似，也是既有碳链异构又有碳碳三键的位置异构，但无顺反异构。由于炔烃分子中三键对侧链位置的限制，其异构体的数目比同碳原子的烯烃少。例如丁烯有 3 种异构体，既有碳链异构，还有位置异构。而丁炔只有 2 种异构体，即只有位置异构，而没有碳链异构。含 5 个碳原子的炔烃，也只有 3 种异构体。

炔烃的系统命名与烯烃相似，只需将“烯”字改作“炔”字即可。例如：



若炔烃分子中同时含有双、三键时，则选择包含双、三键的最长碳链为主链称某烯炔，编号从最先遇到双键或三键的一端开始，并以双键在前，三键在后的原则命名。如果双键和三键处于相同的编号位置，则从靠近双键一端开始编号，同样以双键在前，三键在后的原则命名。例如：



三、炔烃的物理性质

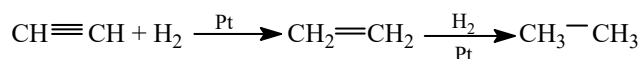
炔烃的物理性质与烯烃相似，也是随着分子量的增加而规律性的变化。在直链炔烃中， $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 的炔烃为气体， $\text{C}_5 \sim \text{C}_{15}$ 的炔烃为液体， C_{16} 以上的炔烃为固体。通常炔烃的沸点比相应的烯烃高 $10 \sim 20^\circ\text{C}$ ，密度也比相应的烯烃稍大。炔烃难溶于水，易溶于苯，丙酮、石油醚等有机溶剂。

四、炔烃的化学性质

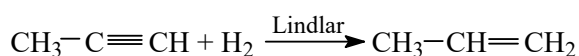
炔烃与烯烃分子结构相似，都含有 π 键，所以其化学性质也相似，可以发生氧化、加成、聚合等反应。但炔烃的碳碳三键键长短，键能大，所以碳碳三键的活泼性不如烯烃中的碳碳双键。此外，由于 $-\text{C}\equiv\text{CH}$ 所显示出极性等原因，炔烃可发生一些特有的反应。

(一) 加成反应

1. 催化氢化 一般情况下，炔烃的催化氢化反应分两步进行：第一步加一个氢分子，生成烯烃；第二步再与一个氢分子加成，生成烷烃。例如：



如果选用活性较低的林德拉(Lindlar)催化剂，即 $\text{Pb}-\text{BaSO}_4$ -喹啉，则可使加氢停留在生成烯烃阶段。例如：

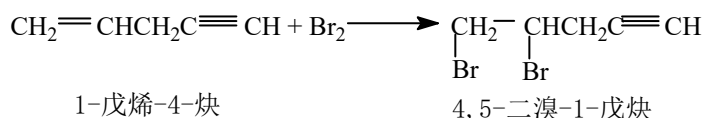


2. 加卤素 炔烃与氯或溴较易发生亲电加成反应。此反应也是分两步进行，首先加一分子氯或溴，生成二卤代物，继续加一分子氯或溴，生成四卤代物。例如：

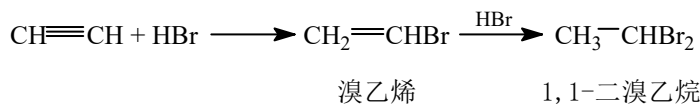


炔烃与溴加成，也使溴的颜色褪去，利用此法可鉴定不饱和烃。

由于三键的活性不如双键，所以当分子中既有双键又含有三键时，卤素 Br 首先加到双键上。例如：

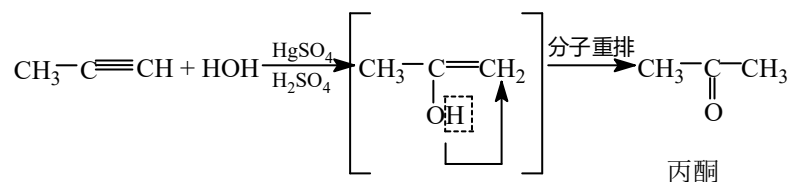
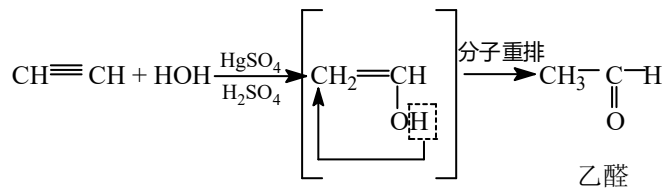


3. 加卤化氢 炔烃与氯化氢的加成反应在通常条件下较为困难，因氯化氢在卤化氢中活性较小，必须在催化剂存在下才能进行。若用活性较大的溴化氢加成，则在暗处即可反应，反应也分两步进行，第二步遵循马氏规则：



4. 加水 炔烃在催化剂（硫酸汞的硫酸溶液）存在下，能与水加成，首先生成不稳定的烯醇式中间体，然后立即发生分子内重排。如果炔烃是乙炔，则最终产物是乙醛；其它炔烃的最终产物都是酮。

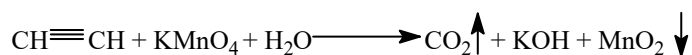
。



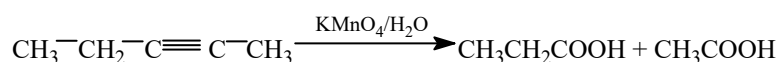
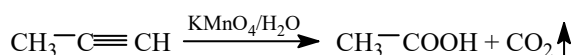
(二) 氧化反应

炔烃可被高锰酸钾溶液氧化，同时高锰酸钾溶液紫红色褪去，这一反应可用于鉴别。

乙炔被氧化时，生成二氧化碳，同时还有褐色的二氧化锰沉淀生成。例如：



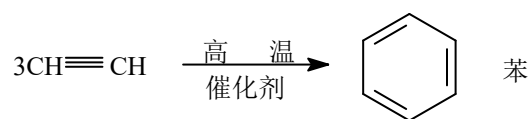
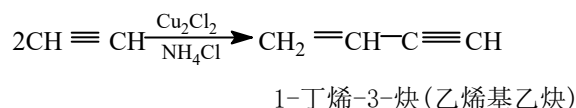
其它炔烃的氧化，可因结构不同而得到不同的产物。若炔烃的三键在 1-位碳原子上，三键断裂生成羧酸和二氧化碳。若三键碳原子上无氢原子，则氧化生成两分子羧酸。



通过对氧化产物结构的分析，常用于确定原炔烃的结构和三键的位置。

(三) 聚合反应

在不同催化剂作用下，乙炔可以分别聚合成链状或环状化合物。例如：



(四) 端基炔的特性—炔化物的生成

炔烃中直接与三键碳原子相连的氢原子比较活泼，具有一定的酸性，容易被金属取代，生成炔化物。

1. 被碱金属取代 乙炔和 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 结构的炔烃与强碱氨基钠反应生成炔化钠。

一、二烯烃的分类和命名

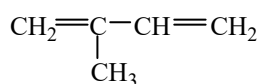
二烯烃分子中的两个碳碳双键的位置和它们的性质有密切的关系。根据两个碳碳双键的相对位置不同，二烯烃可分为三类：

1. 聚集二烯烃 两个双键与同 1 个碳原子相连，即含有 >C=C=C< 结构的二烯烃，又称累积二烯烃。例如丙二烯 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ 。此类化合物数量少，制备较难，稳定性较差。

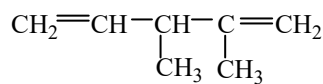
2. 隔离二烯烃 两个双键被 2 个或 2 个以上单键隔开，即含有 $\text{>C=C-(C)}_n\text{-C=C<}$ ($n \geq 1$) 结构的二烯烃，又称孤立二烯烃。例如 1,4-戊二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。该分子中两个双键距离较远，相互影响小，其性质与单烯烃相似。

3. 共轭二烯烃 两个双键中间隔 1 个单键，即含有 >C=C-C=C< 结构的二烯烃。例如 1,3-丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 。共轭二烯烃具有特殊的结构和性质，是本节讨论的重点。

二烯烃的命名与单烯烃相似，首先选择含两个双键的最长碳链作为主链，称为“某二烯”，从靠近双键一端开始给主链上的碳原子编号，将两个双键的位次标于主链名称前面，并用逗号隔开，取代基的命名与单烯烃相同。例如：



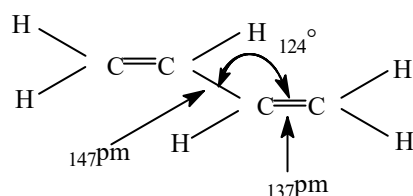
2-甲基-1,3-丁二烯



2,3-二甲基-1,4-戊二烯

二、共轭二烯烃的结构

最简单的共轭二烯烃是 1,3-丁二烯，结构为：



在 1,3-丁二烯分子中，两个双键的键长为 137pm，比一般烯烃分子中的碳碳双键的键长 135pm 长；而碳碳单键的键长为 147pm，又比一般烷烃分子中的碳碳单键的键长 154pm 短，这说明它的键长有平均化的趋势。

经测定，1,3-丁二烯分子中，4 个碳原子都是 sp^2 杂化，它们彼此各以 1 个 sp^2 杂化轨道相互重叠形成 3 个碳碳 σ 键，每个碳原子其余的 sp^2 杂化轨道分别与氢原子的 1s 轨道重叠，形成 6 个碳氢 σ 键。分子中所有的 σ 键和所有成键原子都在同一平面上。此外，每个碳原子还剩下 1 个未参与杂化的与这个平面垂直的 p 轨道。在 σ 键形成的同时，4 个碳原子的 4 个 p 轨道的对称轴垂直于 σ 键所在的平面，它们互相平行，侧面交盖重叠。即不仅 C_1 与 C_2 、 C_3 与 C_4 上的 p 轨道侧面重叠形成两个 π 键，而且 C_2 与 C_3 上的 p 轨道也有一定程度的重叠。见图 2-10 所示，这样，整个分子的 π 电子云连成一片，形成了以 4 个碳原子为中心的共轭 π 键。

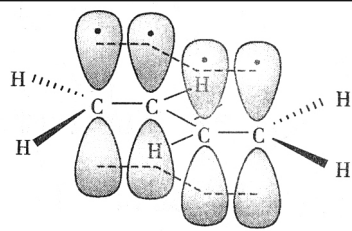


图 2-10 1,3-丁二烯的分子结构

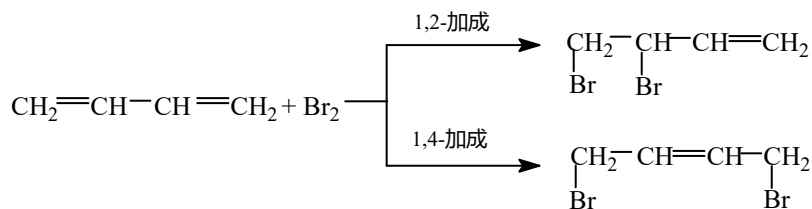
由此可知，1,3-丁二烯分子中 π 电子云分布不像在乙烯中那样只局限（或称“定域”）在 2 个成键碳原子之间，而是扩散（或称“离域”）到 4 个碳原子周围，形成一个整体，这样的现象称为 π 电子离域或键的离域，由 π 电子离域形成的 π 键称为离域 π 键或大 π 键。离域 π 键的形成，不仅使单、双键的键长产生了平均化的趋势，而且使分子的内能也降低，使体系趋于稳定，此种体系即为共轭体系。

三、1,3-丁二烯的化学性质

共轭二烯烃具有一般单烯烃的化学通性，如能发生加成、氧化、聚合等反应。但这类二烯烃分子中由于共轭体系的存在，两个双键的相互影响，这种特殊的结构又使得共轭二烯烃的性质具有某些特殊性。

（一） 1,2-加成与 1,4-加成

共轭二烯烃与一分子卤素、卤化氢等亲电试剂进行加成反应，产物通常有两种。例如溴与 1,3-丁二烯的加成反应：

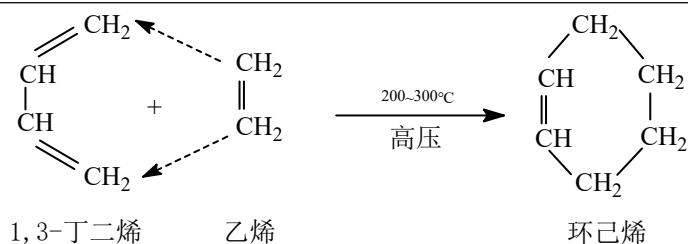


一种是断裂一个双键，两个溴原子加到 C_1 、 C_2 上，这种加成方式称为 1,2-加成。另一种是两个溴原子加到 C_1 、 C_4 上，使原来的两个双键消失，在 C_2 、 C_3 之间形成新的双键，称为 1,4-加成。这种既可发生 1,2-加成，又可发生 1,4-加成是共轭二烯烃加成的特点。

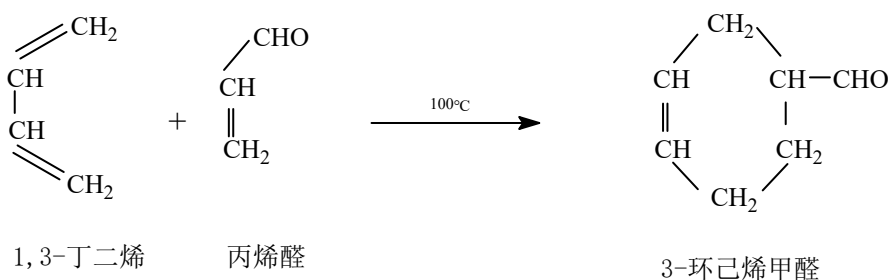
到底哪一种加成占优势，取决于反应条件。一般情况下，在低温及非极性溶剂中以 1,2-加成为主，高温及极性溶剂中以 1,4-加成为主。

（二） 双烯合成反应

共轭二烯烃与具有不饱和键的化合物发生 1,4-加成，生成环状化合物（通常为六元环）的反应称为双烯合成或狄尔斯-阿尔德（Diels-Alder）反应。



进行双烯合成需要两种化合物：一类叫双烯体，如 1,3-丁二烯（即共轭二烯类化合物）；另一类叫亲双烯体，如乙烯（即不饱和化合物单烯类或炔类）。当亲双烯体上连有吸电子基（如-CHO、-CN、-NO₂等）时，成环就易于进行，收率也高。例如：



双烯合成反应的应用非常广泛，是合成六碳环化合物的一种重要方法。

参考资料和辅助资料：

作业：

一、单项选择题

1. 烷烃分子中碳原子的空间几何形状是

- A. 四面体型 B. 平面四边形 C. 线性 D. 金字塔形

2. 两个碳原子之间以双键连接，所形成的碳碳键称为

- A. 碳碳单键 B. 碳碳双键 C. 碳碳三键

3. 异戊烷和新戊烷互为同分异构体的原因是

- A. 具有相似的化学性质 B. 具有相同的物理性质
C. 具有相同的结构 D. 分子式相同但碳链的排列方式不同

4. 只有σ键化合物是

- A. CH₃CHO B. CH₃CH₂CH₂CH₃ C. CH₃COCH₃ D. CH₂=CHCH₃

6. 下列化合物中不含叔碳原子的是

- A. CH₃CH(CH₃)₂ B. CH₃(CH₂)₂CH₃ C. (CH₃)₃CCH(CH₃)₂ D. CH(CH₃)₃

7. 某有机物的分子式为 C₆H₁₄，其同分异构体的数目有

A. 2 种 B. 3 种 C. 4 种 D. 5 种

8. 下列化合物中无顺反异构的是

A. 2-甲基-2-丁烯 B. 4-甲基-3-庚烯 C. 2,3-二氯-2-丁烯 D. 1,3-戊二烯

9. 下列化合物不能使溴水褪色的是

A. 1-丁炔 B. 2-丁炔 C. 丁烷 D. 1-丁烯

10. 下列化合物中和溴反应最快的是

A. 1-丁炔 B. 1-戊炔 C. 丙炔 D. 丙烯

11. 下列化合物能与银氨溶液反应，产生白色沉淀的是

A. 1,3-丁二烯 B. 1-丁炔 C. 乙烯 D. 2-戊炔

12. 下列化合物不能使高锰酸钾溶液紫红色褪色的是

A. 4-甲基-2-戊炔 B. 3-甲基己烷 C. 环己烯 D. 甲基环己烯

13. 用酸性高锰酸钾溶液氧化下列化合物，能生成酮的是

A. 2-戊炔 B. 1-丁烯 C. 3-甲基环己烯 D. 3-甲基-2-戊烯

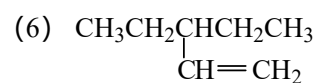
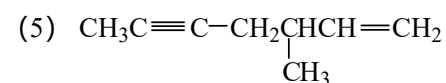
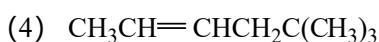
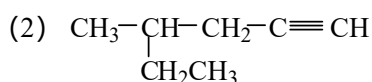
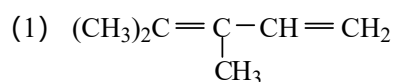
14. 鉴定末端炔烃常用的试剂是

A. 溴的四氯化碳溶液 B. 高锰酸钾溶液 C. 硝酸银的氨溶液 D. NaNO_3 溶液

15. 下列化合物结构中，属于隔离二烯烃的是

A. 1,4-戊二烯 B. 1,3-戊二烯 C. 1,3-丁二烯 D. 丙二烯

二. 写出下列化合物的名称和结构简式



(7) 异庚烷

(8) 新戊烷

(9) 2, 3-二甲基己烷

(10) 2, 2, 4, 一三甲基-6-乙基辛烷

(11) 2, 5-二甲基-3-乙基庚烷

(12) 反-2-己烯

(13) 1, 4-己二炔

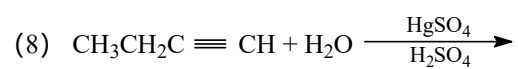
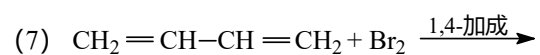
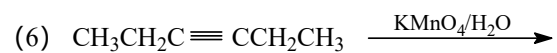
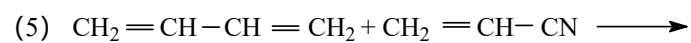
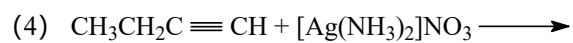
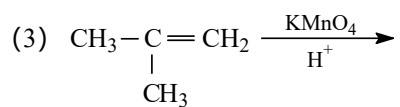
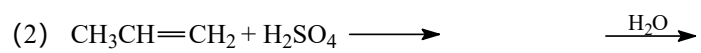
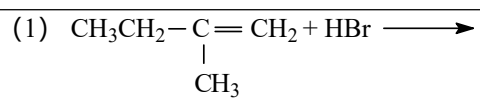
(14) 3, 3-二甲基-1-己炔

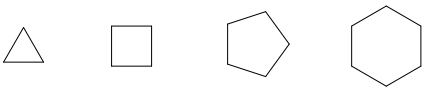
(15)

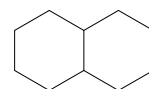
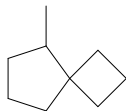
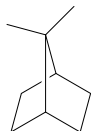
) 2, 3-二甲基-1-戊烯

(16) 3-乙基-1-戊烯-4-炔

三. 完成下列反应式



章：第三章		
课题：闭链烃	学时	6
<p>教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）：</p> <p>知识目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握脂环烃、芳香烃的结构、命名和单环芳烃及萘的主要化学性质；常见的定位基及其定位效应及应用； 2. 熟悉苯环的结构；熟悉苯的同系物的同分异构现象；熟悉萘的主要化学性质； 3. 了解芳香烃概念、分类，常见的芳香烃。 <p>能力目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 熟练应用定位效应正确预测一元取代苯发生取代反应的主要产物，选择合适的反应路线合成苯及其衍生物，学会鉴别含 α-H 的烷基苯； 2. 学会用化学方法鉴别常见的脂环烃、芳烃；具备根据化合物结构预判药物性质及提供用药咨询服务的能力。 		
<p>教学重点及难点：</p> <p>重点：脂环烃和芳香烃的结构、命名；单环芳烃及萘的主要化学性质；常见的定位基及其定位效应及应用。</p> <p>难点：应用定位效应正确预测一元取代苯发生取代反应的主要产物，选择合适的反应路线合成苯及其衍生物，学会鉴别含 α-H 的烷基苯；脂环烃和芳烃的鉴别；根据化合物结构预判药物性质。</p>		
<p>教学方法及手段：</p> <p>讲授与案例分析</p>		
<p>教学过程：</p> <p style="text-align: center;">第一节 脂环烃</p> <p>一、脂环烃的分类和命名</p> <p>(一) 脂环烃的分类</p> <p>脂环烃是指碳原子相互连接成环状结构而性质与开链脂肪烃相似的一类碳环化合物，称为脂肪族环烃，简称脂环烃。</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p style="text-align: center;">环丙烷 环丁烷 环戊烷 环己烷</p> <p>■根据分子中所含碳环的数目及碳、氢比例的不同，脂环烃可分为单环脂环烃和多环脂环烃。多环脂环烃又可分为桥环烃、螺环烃、稠环烃。</p> <p>例如：</p>		



环己烷 7,7-二甲基二环[2.2.1]庚烷 5-甲基螺[3.4]辛烷 十氢萘

单环脂环烃

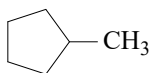
桥环烃

螺环烃

稠环烃

■根据环的大小,脂环烃可分为小环(3-4个C原子的环);普通环(5-7个C原子的环);中环(8-12个C原子的环);大环(12个以上C原子的环)。

■根据分子中饱和程度的不同,脂环烃可分为饱和脂环烃(环烷烃)和不饱和脂环烃(环烯烃)。
例如:

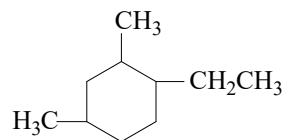
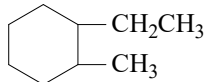
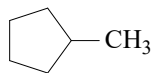


环丙烷 环己烷 甲基环戊烷 环己烯(环烯烃) 环戊二烯(环烯烃)

(二) 脂环烃的命名

1. 单环烷烃的命名 单环烷烃的命名是以碳环为母体,根据组成环的碳原子数目称为“环某烷”。当环上有取代基时,应在官能团编号遵循最小位次规则的基础上,将取代基的位次尽可能采用最小数字标出;当环上有不同取代基时,则按照“次序规则”决定原子或基团的排列顺序,取代基的名称应写在环烷烃的前面。

例如:



甲基环戊烷

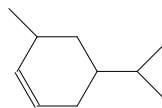
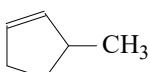
1-甲基-2-乙基环己烷

1,5-二甲基-2-乙基环己烷

2. 单环烯烃的命名 单环烯烃的命名是根据组成环的碳原子数目称为“环某烯”。

编号时首先应将双键的位次编为最小,取代基位次则以双键位次为准按照“次序规则”依次编号。

例如:



环戊烯

3-甲基环戊烯

3-甲基-5-异丙基环己烯

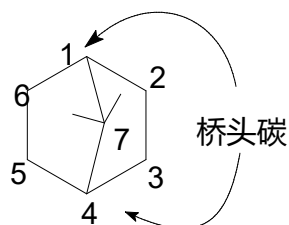
1,3-环戊二烯

3. 多环脂环烃的命名 双环和多元环的命名较复杂,下面将详细介绍桥环烃和螺环烃的命名。

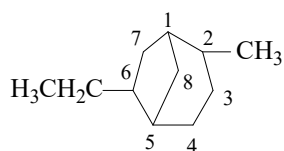
(1) 桥环烃的命名:桥环烃是指分子中含有两个或多个碳环的多环烃中,其中两个环共用两个或

两个以上碳原子的多环烃。①编号原则：从桥的一端开始，沿最长桥编至桥的另一端，再沿次长桥至始桥头，最短的桥最后编号；②命名：命名时应根据成环碳原子的总数目称为“环某烷”，并在“环”字后面的方括号中标出除桥头碳原子外的桥碳原子数（大的数目排前，小的排后），其它同烷烃的命名方法。

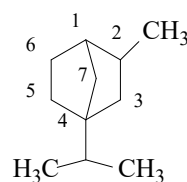
例如：



7,7-二甲基二环[2.2.1]庚烷



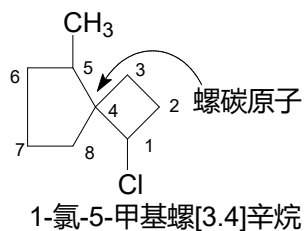
2-甲基-6-乙基二环[3.2.1]辛烷



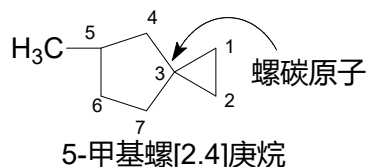
2-甲基-4-异丙基二环[2.2.1]庚烷

(2) 螺环烃的命名：螺环烃是指脂环烃分子中两个碳环共有一个碳原子的环烃。①编号原则：从较小环中与螺原子相邻的一个碳原子开始，途经小环到螺原子，再沿大环至所有环碳原子；②命名：根据成环碳原子的总数称为螺某烷，在方括号中标出各碳环中除螺碳原子以外的碳原子数目（小的数目排前，大的排后，如上图），其它同烷烃的命名。

例如：



1-氯-5-甲基螺[3.4]辛烷



5-甲基螺[2.4]庚烷

二、脂环烃的物理性质

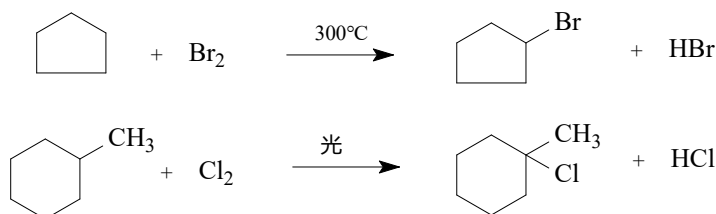
常温常压下，环丙烷、环丁烷为气体，环戊烷至环十一烷是液体，其它高级环烷烃为固体。环烷烃相对密度仍小于1，但其相对密度、熔点、沸点比含相同C原子数目的脂肪烃高，这是因为环烷烃的结构较对称，排列的较紧密，分子间作用力较大的缘故。环烷烃一般不溶于水，易溶于有机溶剂。

三、脂环烃的化学性质

脂环烃的化学性质与相应的脂肪烃类似。但由于具有环状结构，且环有大有小，故还有一些环状结构的特性。

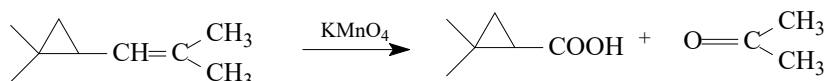
(一) 卤代反应

在高温或紫外线作用下，脂环烃上的氢原子可以被卤素取代而生成卤代脂环烃。如：



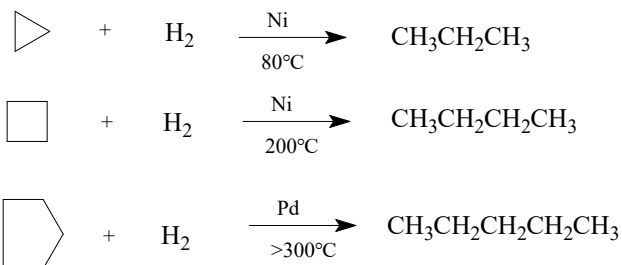
(二) 氧化反应

环烷烃在一般条件下不能被 KMnO_4 、 O_3 等氧化剂氧化。环丙烷虽然易发生开环加成反应，但对氧化剂是稳定的。环烯烃与开链烯烃相似，可被 KMnO_4 、 O_3 等氧化。



(三) 加成反应

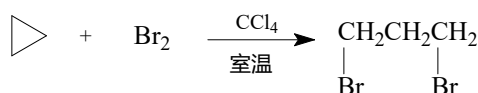
1. 加氢 在催化剂作用下，环烷烃加一分子氢生成烷烃。



环烷烃催化加氢反应的活性顺序：环丙烷 > 环丁烷 > 环戊烷。环己烷或六元以上环烷烃加氢开环非常困难。

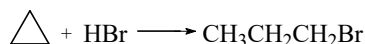
2. 与卤素 (X_2) 加成 环丙烷、环丁烷与烯烃相似，可与卤素单质发生加成反应，而环戊烷、环己烷及六元以上环烷烃则与开链烷烃相似，只能与卤素发生取代反应。

例如：

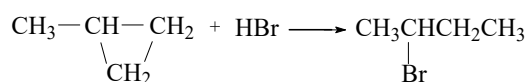


3. 与卤化氢的加成

环丙烷及其烷基取代物在常温与卤化氢进行开环加成反应，生成开链一卤代烷烃。例如：



烷基取代环丙烷与卤化氢发生开环加成时，碳环的断裂一般发生在含氢最少和含氢最多的两个碳原子之间的键上，反应遵循不对称加成规律——氢加到含氢较多的碳原子上，卤素加到含氢较少的碳原子上。例如：



环丁烷以上的环烷烃难于与卤化氢进行开环加成反应。

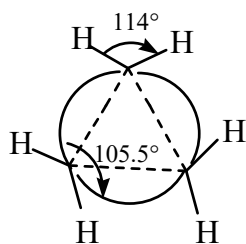
四、环烷烃的稳定性

从环烷烃的化学性质可以看出，环丙烷最不稳定，环丁烷次之，环戊烷比较稳定，环己烷以上的大环都稳定，这反映了环的稳定性与环的结构有着密切联系。

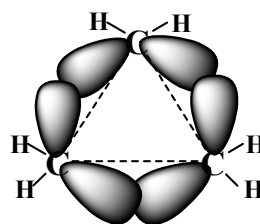
(一) 环丙烷的结构

环烷烃中的碳原子是采用 sp^3 杂化轨道成键的。根据环烷烃的构象分析得知环烷烃除环丙烷处于一个平面外，三元环以上的环烷烃，其成环碳原子都不在一个平面上。

以环丙烷为例，在环丙烷分子中，相邻两个碳上的两个氢原子彼此成重叠式，具有很大的张力。成环时，碳-碳键是以弯曲键（香蕉键）相互交盖的，且 C-C-C 键角为 105.5° ，H-CH 键角为 114° ，碳-碳键的 p 电子成分高，重叠程度较少，使电子云分布在连接两个碳原子的直线的外侧，因此容易被亲电试剂（ Br_2 、 HBr 等）进攻，从而具有一定的烯烃性质，并易开环。



环丙烷的结构



环丙烷的电子云结构

(二) 环丁烷、环戊烷和环己烷的结构

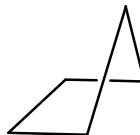
1. 环丁烷的结构 环丁烷的结构与环丙烷相似，碳-碳键也是弯曲成键，但弯曲程度略小，且碳原子不都在一个平面上，环张力减小，因此环丁烷较环丙烷稍稳定些。

你问我答：

脂环烃是具有环状结构的碳氢化合物，它与开链式的脂肪烃化合物在结构上有所不同，由于碳原子的成键特点，脂环烃在化学性质上较开链脂肪烃活泼，且随着环的增大，脂环烃的化学性质逐渐呈现惰性，那么，脂环烃与脂肪烃相比较，其环状结构究竟有什么特殊性呢？有哪些因素共同影响着脂环烃的稳定性呢？



环丁烷的结构



环戊烷的结构

2.环戊烷的结构 在环戊烷分子中，C-C-C 键之间的夹角为 108° ，接近 sp^3 杂化轨道间夹角 109.5° ，分子中几乎没有什么角张力，因此环戊烷是比较稳定的环烷烃，不易开环，环戊烷的性质与开链烷烃相似。

(三) 环张力与稳定性

在环丙烷分子中，电子云的重叠不能沿着 sp^3 轨道轴对称重叠，只能偏离键轴一定的角度以弯曲键侧面重叠，形成弯曲键（香蕉键），其 C-C-C 键角为 105.5° 。由于 C-C-C 键角要从 109.5° 压缩到 105.5° ，因此，环内存在一定的张力，这种由偏离正常键角引起的张力称为角张力（Baeyer 张力）。

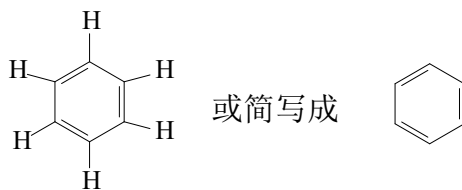
总之，环张力越大，分子的能量越高，稳定性越差，越容易开环加成。三元环中三个碳原子处于同一平面，角张力最大最不稳定，而其它多元环中碳原子不在同一平面，张力较小，稳定性较高。一般三元环易发生开环反应，而五元以上的环难于发生开环反应。

第二节 芳香烃

芳香烃一般是指分子中含苯环结构的碳氢化合物。现代芳烃的概念是指具有芳香性（易取代、难加成、难氧化）的一类环状化合物，它们不一定具有香味，也不一定含有苯环结构。

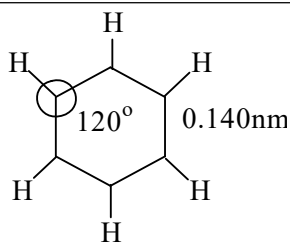
一、苯的结构

1865 年德国化学家凯库勒提出苯分子具有对称的六元碳环结构，每个碳原子上都连有一个氢原子，环上存在三个间隔的双键。



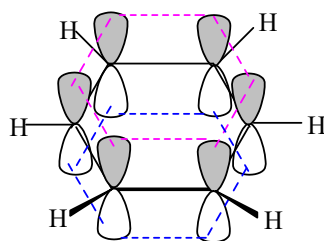
利用凯库勒结构，可以说明苯的一些实验事实，例如：苯的一元取代物只有一种；苯完全氢化后得到环己烷等。但是，凯库勒结构无法解决苯表现出的芳香性，不能完全反映出苯的真实结构。

现代物理方法（如 X-射线法、光谱法、电子衍射法等）测定苯的结构表明：（1）苯分子是平面正六边型，6 个碳和 6 个氢处于同一平面上。（2）6 个碳碳键等长，均为 0.140nm ，处于碳碳单键的 0.154nm 和碳碳双键的 0.134nm 之间；6 个碳氢键的键长均为 0.108nm 。（3）键角均为 120° 。如图 4-1 所示。



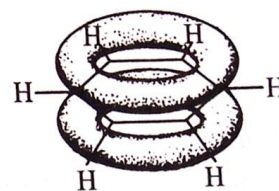
苯分子中 σ 键

(a)



p 轨道形成大 π 键

(b)



苯分子中 π 电子云分布

(c)

图 3-1 苯的分子结构

杂化轨道理论认为：苯分子的 6 个碳原子都是 sp^2 杂化的，相邻碳原子之间以 sp^2 杂化轨道互相重叠，形成 6 个均等的碳碳 σ 键，每个碳原子又各用一个 sp^2 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道重叠，形成碳氢 σ 键。由于碳原子的 3 个 sp^2 杂化轨道处在同一平面内，夹角为 120° ，所以苯的 6 个碳原子和 6 个氢原子共平面，6 个碳原子形成一个正六边形。每个碳原子除以 sp^2 杂化轨道形成两个碳碳 σ 键和一个碳氢 σ 键外，还有一个没有参加杂化的 p 轨道。6 个 p 轨道均垂直于苯平面而相互平行。这样，6 个 p 轨道之间相互侧面重叠，形成一个包含 6 个碳原子的环状闭合的大 π 键，称为芳香六隅体或芳香大 π 键。

大 π 键的形成，使得苯环中的 6 个 π 电子为 6 个碳原子所共享， π 电子云均匀地分布在环平面的上下方，电子云密度平均化，见图 6-1(c)。因此，苯环中没有单、双键区别，键长趋于一致。 π 电子在整个环状体系中的高度离域化，使体系能量降低，带来了特殊的稳定性。

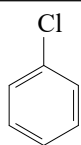
关于苯的结构及它的表达方式已经讨论了很多年，虽然提出了各种看法，但仍没有得到满意的结论。苯结构的书写方法，除仍沿用凯库勒结构式外，还可采用正六边形内加一个圆圈表示，圆圈代表苯分子中的闭合大 π 键。



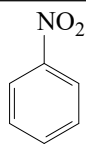
二、苯的同系物的异构现象和命名

(一) 同分异构

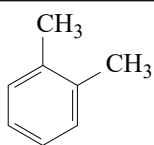
苯环上取代基位置不同引起苯衍生物的同分异构体。苯环上的氢被一个或几个取代基取代，得到一元、二元或多元取代的苯衍生物。苯的一元取代物只有一种，二元取代物有三种；如所有取代基完全相同，三元及四元取代物各有三种异构体，五元及六元取代物各有一种。



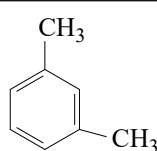
氯苯



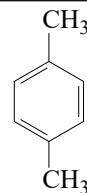
硝基苯



邻二甲苯



间二甲苯



对二甲苯

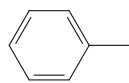
(二) 命名

苯衍生物的名称常见的有系统名称和惯用的俗名，这些俗名常基于它们的来源，并已被 IUPAC 接受继续使用。取代苯衍生物的系统命名如下：

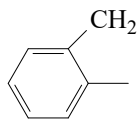
1. 一取代苯的命名

苯的一元取代物只有一种。当苯环上的取代基为简单烷基、硝基、亚硝基、卤素等的化合物命名时，将苯作为母体，将取代基的名称写在苯字前，称为某苯。如前述的甲苯、氯苯、硝基苯等。

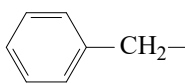
当苯环上的取代基的结构较复杂或为不饱和基团，或为多苯基取代芳烃或苯环侧链上有官能团时，则将苯作为取代基来命名。苯分子减去一个氢原子后剩下的基团称为苯基，而侧链上去掉一个氢原子的基团称为苯某基，如苯甲基或苄基。

 C_6H_5-

苯基

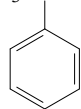
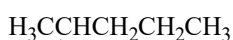
 $\alpha\text{-CH}_3C_6H_4-$

邻甲苯基

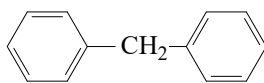
 $C_6H_5CH_2-$

苯甲基或苄基

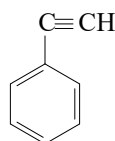
以下是几个将苯作为取代基来命名的例子：



2-苯基戊烷

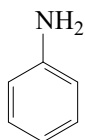


二苯甲烷

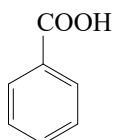


苯乙炔

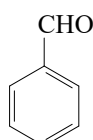
当取代基为氨基、羧基、醛基、酰基、磺酸基、羧基等官能团时，则将官能团作为母体。



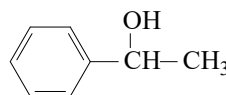
苯胺



苯甲酸



苯甲醛

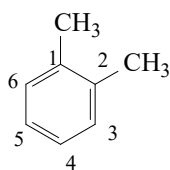


1-苯基乙醇

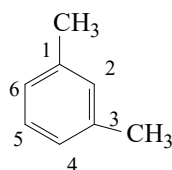
烷氧基（-OR）既可作为取代基，称烷氧基苯，也可与苯一起作为母体，称为苯基烷基醚。

2. 二取代苯的命名

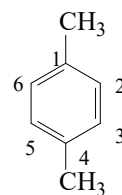
苯的二元取代物有三种异构体。命名时分别用 1,2-、1,3-、1,4-表示取代基的位次，也可用邻或 *o*- (*ortho*)、间或 *m*- (*meta*)、对或 *p*- (*para*) 来表示。例如：



1,2-二甲苯



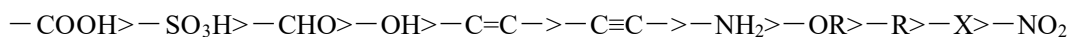
1,3-二甲苯



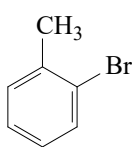
1,4-二甲苯

邻二甲苯 (*o*-二甲苯) 间二甲苯 (*m*-二甲苯) 对二甲苯 (*p*-二甲苯)

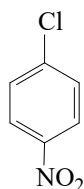
苯环上的两个取代基不同时，要选择一个官能团为主官能团，与苯环一起作为母体，另一个作为取代基。以下是一些官能团的优先顺序：



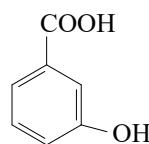
如果两个取代基均为烷基，则较小的官能团为主官能团。例如：



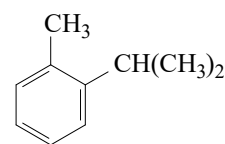
邻溴甲苯



对硝基氯苯



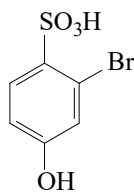
间羟基苯甲酸



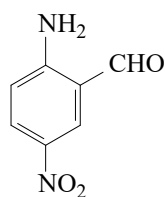
2-异丙基甲苯

3. 多取代苯的命名

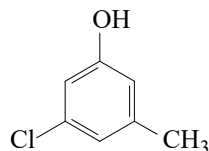
以上原则也适用于苯环上连有三个或更多取代基的化合物的命名。



4-羟基-2-溴苯磺酸

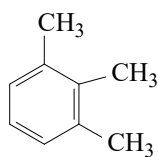


2-氨基-5-硝基苯甲醛

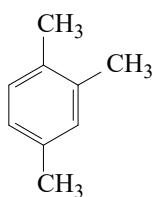


3-甲基-5-氯苯酚

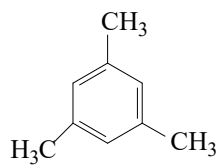
若苯环上的三个取代基相同，命名时分别用 1,2,3-、1,2,4-、1,3,5-表示取代基的位次，也可用连、偏、均表示。



1,2,3-三甲苯



1,2,4-三甲苯



1,3,5-三甲苯

(连三甲苯)

(偏三甲苯)

(均三甲苯)

三、苯和同系物的物理性质

苯及其同系物多数为液体，具有特殊的气味。沸点随着相对分子质量的增加而升高，一般每增加一个 CH_2 单位沸点升高 $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ ，含同数碳原子的各种异构体，其沸点相差不大，而结构对称的异构体，却具有较高的熔点。苯及其同系物的相对密度和折光率比相应的链烃和环烃高。

小贴士

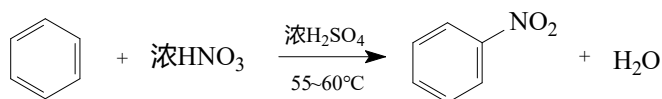
苯是一种较好的溶剂，但毒性较大，苯的蒸气可以通过呼吸道对人体产生损害，高浓度的苯蒸气主要作用于中枢神经，引起急性中毒，低浓度的苯蒸气长期接触损害造血器官。由于其毒性大，现在工业上已不用或尽量避免使用，常用甲苯来代替它。

四、苯和同系物的化学性质

芳烃的化学性质主要是芳香性，即易进行取代反应，而难进行加成和氧化反应。

(一) 亲电取代反应

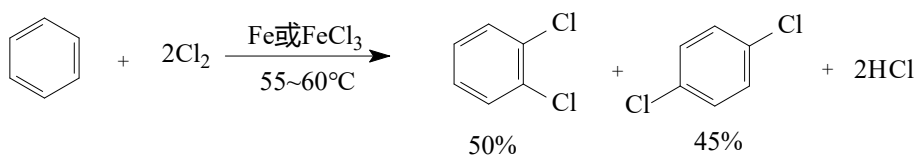
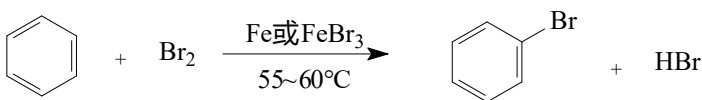
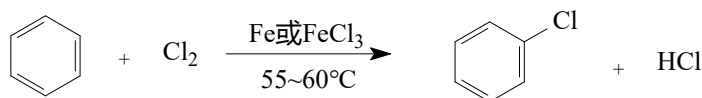
1. 硝化反应 苯与混酸（浓硝酸、浓硫酸的混合酸）反应，苯环上的氢原子被硝基（ $-\text{NO}_2$ ）取代，生成硝基苯。



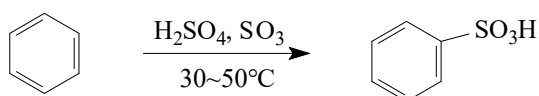
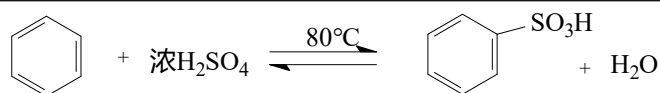
硝基苯 (98%)

浅黄色液体，很毒，能与血液中的血红素作用

2. 卤代反应 在催化剂铁粉或三卤化铁的作用下，苯与卤素反应，苯环上的氢原子被卤素（X）原子取代，生成卤代苯。



3. 磺化反应 苯与浓硫酸或发烟硫酸共热，苯环上的氢原子被磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）取代，生成苯磺酸。



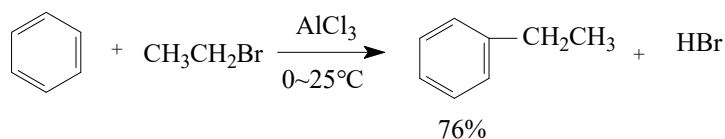
反应可逆，生成的水使 H_2SO_4 变稀，磺化速度变慢，水解速度加快，故常使用发烟硫酸进行磺化，以减少可逆反应的发生。

4. 付瑞德—克拉夫茨 (C.Friede—J.M.Crafts) 反应

1877 年法国化学家付瑞德和美国化学家克拉夫茨发现了制备烷基苯和芳酮的反应，简称为付—克反应。前者叫付—克烷基化反应，后者叫付—克酰基化反应。

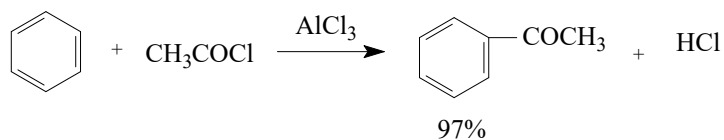
(1) 烷基化反应

苯与烷基化剂在路易斯酸的催化下生成烷基苯的反应称为付—克烷基化反应。



(2) 酰基化反应

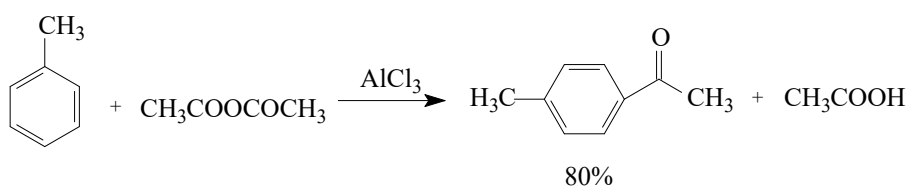
酰基化反应的特点：产物纯、产量高（因酰基不发生异构化，也不发生多元取代）。



乙酰氯

甲基苯基酮

苯乙酮



乙酸酐

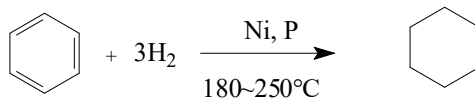
甲基对苯基酮

对甲基苯乙酮

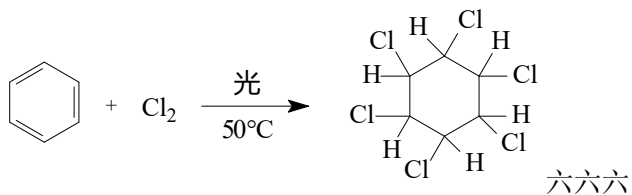
(二) 加成反应

苯在特定条件下，也能发生某些加成反应。

1. 加氢



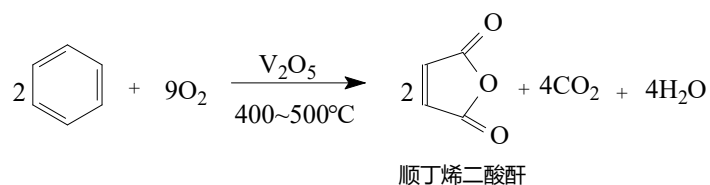
2. 加氯



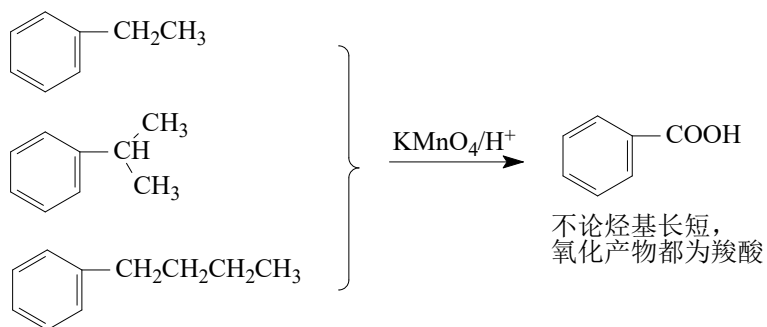
对人畜有害，世界禁用，我国从 83 年禁用。

(三) 氧化反应

苯环一般不易被氧化。在特定激烈的条件下，苯环可被氧化破坏。例如：

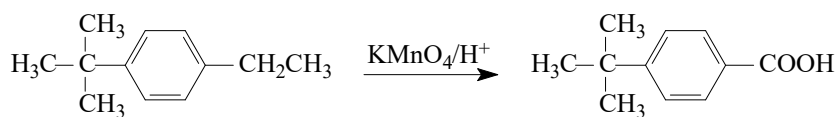


烷基苯（有 α -H 时）侧链易被氧化成羧酸。



当与苯环相连的侧链碳（ α -C）上无氢原子（ α -H）时，该侧链不能被氧化。

例如：

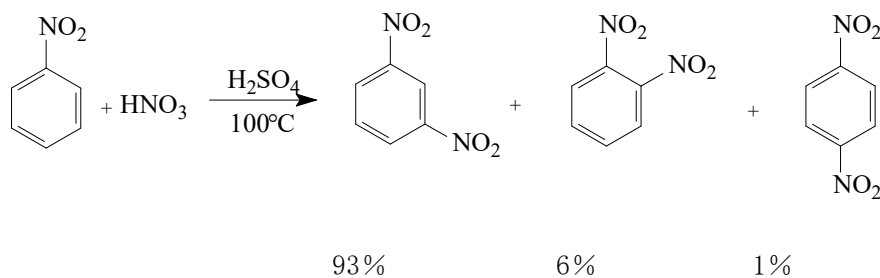


五、苯环亲电取代反应的定位规律和应用

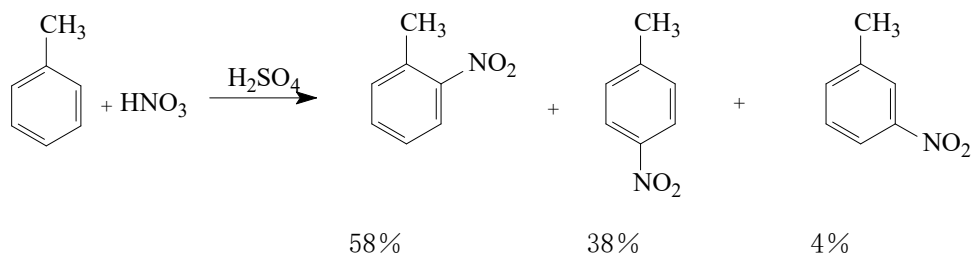
(一) 定位规律

一取代苯的亲电取代反应，新引入的取代基可以取代原有取代基的邻位、间位或对位上的氢原子，生成三种不同的二取代物。一取代苯的苯环上共有两个邻位，两个间位和一个对位氢原子，如果每个氢原子被取代的机会均等，生成的产物应该是三种二取代物的混合物，其中邻位异构体和间位异构体应各占 40% (2/5)，对位异构体应占 20% (1/5)。但实际上并非如此，主要产物只有一种或两种，这一点从上面讨论的各种取代反应可以看出。

例如：硝基苯的硝化比苯困难（反应速度是苯的 6×10^{-8} 倍），主要产物为间二硝基苯。



甲苯的硝化比苯容易（反应速度是苯的 25 倍），主要生成邻硝基甲苯和对硝基甲苯。



可见，一取代苯继续发生亲电取代反应时，新引入基团进入的位置及反应活性与新引入基团的性质无关，而是由环上原有的取代基决定的。人们将这种效应称为芳环上亲电取代反应的定位规律 (orienting effect)，环上原有的取代基叫定位基 (orienting group)。

定位基大致可分为两类：

第一类定位基：又称邻、对位定位基 (ortho & para director)，如烷基、卤素等，它们使新引入的基团主要进入其邻位和对位 (邻、对位产物 > 60%)。芳环上有第一类定位基时，亲电取代反应一般更容易进行 (与苯相比)。所以，第一类定位基一般使芳环活化 (卤素除外)。

第二类定位基：新引入的基团进入定位基的间位，又称间位定位基 (meta director)，如硝基等，

它们使新引入的基团主要进入其间位（间位产物>40%）。芳环上有第二类定位基时，亲电取代反应总是更困难（与苯相比）。所以，第二类定位基总是使芳环钝化。

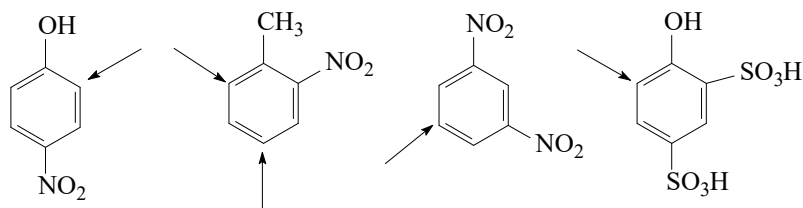
表 3-1 常见的邻、对位定位基和间位定位基及其对苯的活性的影响

邻、对位定位基	对活性的影响	间位定位基	对活性的影响
$-\text{NH}_2(\text{R}), -\text{OH}$	强活化	$-\text{NO}_2, -\text{CF}_3, -^+\text{NR}_3$	很强的钝化
$-\text{OR}, -\text{NHCOR}$	中等活化	$-\text{CHO}(\text{R}), -\text{COOH}(\text{R})$	强钝化
$-\text{R}, -\text{Ar}, -\text{CH}=\text{CR}_2$	弱活化	$-\text{COCl}, -\text{CONH}_2$	强钝化
$-\text{X}, -\text{CH}_2\text{Cl}$	弱钝化	$-\text{SO}_3\text{H}, -\text{C}\equiv\text{N}$	强钝化

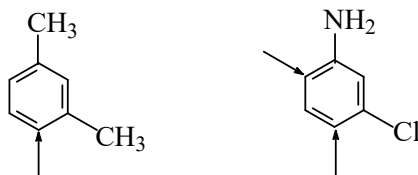
（二）定位规律的应用

根据定位规律，可预测反应的主要产物。苯环上已有两个取代基时，引入第三个取代基时，有下列几种情况：

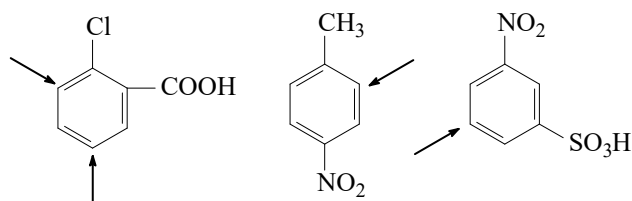
1. 原有两个基团的定位效应一致，例如：

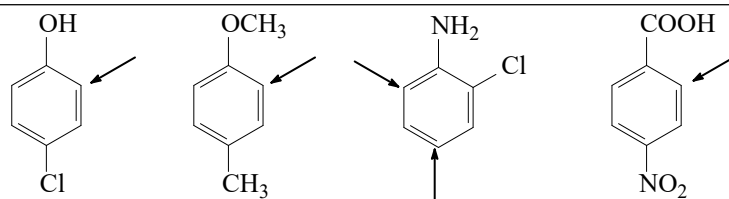


由于空间位阻的影响，新基团一般不易进入两个取代基中间的位置。



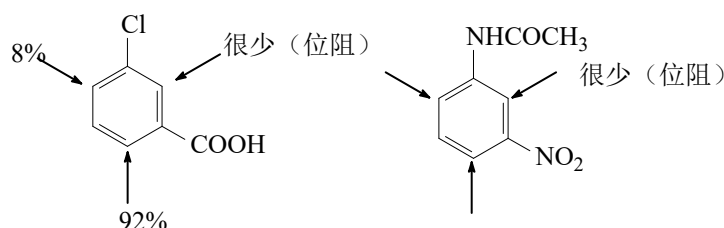
2. 原有两个取代基同类，而定位效应不一致，则主要由强的定位基决定新基团进入苯环的位置。例如：





定位基强弱 $-OH > -Cl$ $CH_3O- > -CH_3$ $-NH_2 > -Cl$ $-NO_2 > -COOH$

3. 原有两个取代基不同类，且定位效应不一致时，新导入基进入苯环的位置由邻、对位定位基指定。例如：



六、重要的单环芳烃

(一) 甲苯 ($C_6H_5CH_3$)

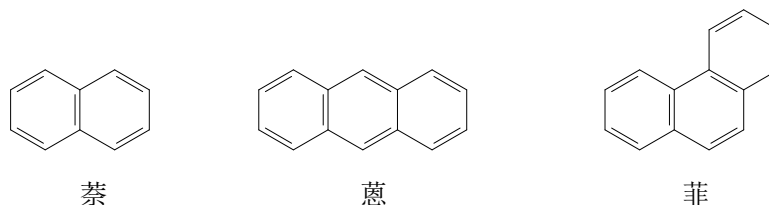
甲苯是无色透明、有芳香气味的液体，不溶于水，可混溶于苯、醇、醚等大多数有机溶剂。甲苯大量用作溶剂和汽油添加剂，也是有机化工的重要原料。一定条件下，甲苯发生歧化反应生成苯和二甲苯。通过这个反应不仅可以得到高质量的苯，同时得到二甲苯。随着苯和二甲苯用途的扩大，这一反应已成为甲苯的主要工业用途。

(二) 二甲苯 (C_8H_{10})

二甲苯为无色透明、有特殊气味的液体，易燃，比水轻，不溶于水，可混溶于无水乙醇、乙醚等有机溶剂。二甲苯存在于煤焦油中，有三个同分异构体。工业品为三种异构体的混合物，常用作溶剂。三种异构体各有其工业用途，邻二甲苯是合成邻苯二甲酸的原料；间二甲苯用于染料等工业；对二甲苯是合成涤纶的原料。分离三种异构体是工业上的一个重要课题。

七、稠环芳烃

稠环芳烃是由两个或两个以上苯环共用两个邻位碳原子稠合而成的多环芳烃。例如萘、蒽、菲等。

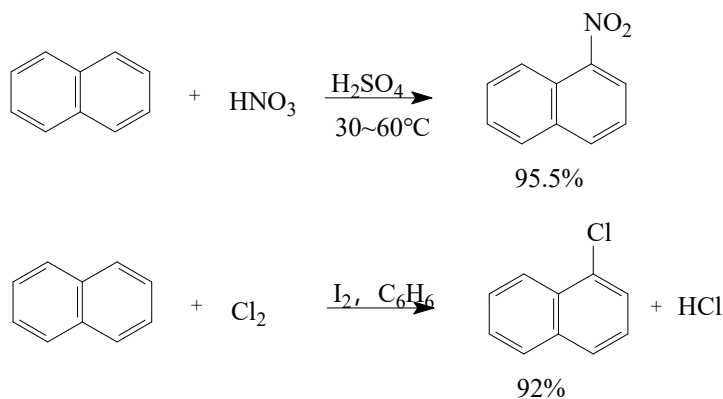


(一) 萘

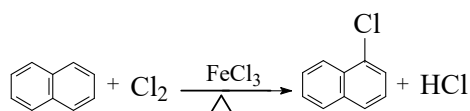
萘的分子式为 $C_{10}H_8$ ，可大量地从煤焦油中分离得到。萘为无色片状晶体，有特殊气味，熔点 $80^\circ C$ ，沸点 $218^\circ C$ ，易升华，不溶于水，易溶于热的乙醇等有机溶剂。萘的结构和苯相似，萘环上也主要发

生亲电取代反应。只是由于萘的芳香性比苯差，加成反应和氧化反应比苯容易。

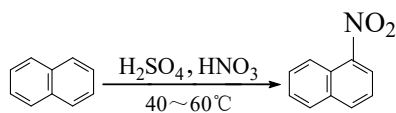
1. 亲电取代反应 和苯相比，萘更容易发生亲电取代反应。 α 位电子云密度比 β 位高，亲电取代反应的活化能小，反应速度快，所以，萘的亲电取代反应优先发生在 α 位。



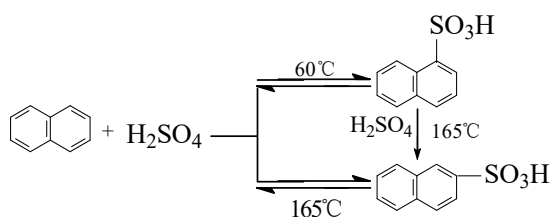
卤化反应：氯气通入萘的苯溶液中，在三氯化铁催化下生成 α -一氯萘，为无色液体。



硝化反应：萘在混酸中硝化，得主产物 α -一硝基萘，为黄色针状结晶。

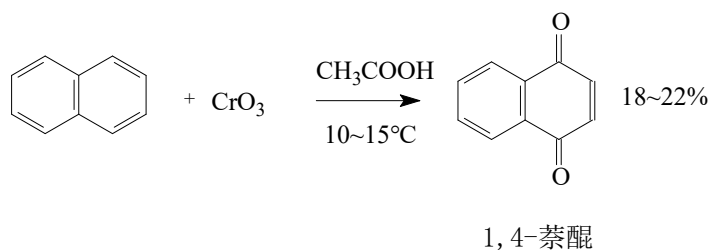


磺化反应：萘的磺化是可逆反应，反应温度不同，磺化的主产物不同。低温主要生成 α -萘磺酸，高温主要生成 β -萘磺酸。



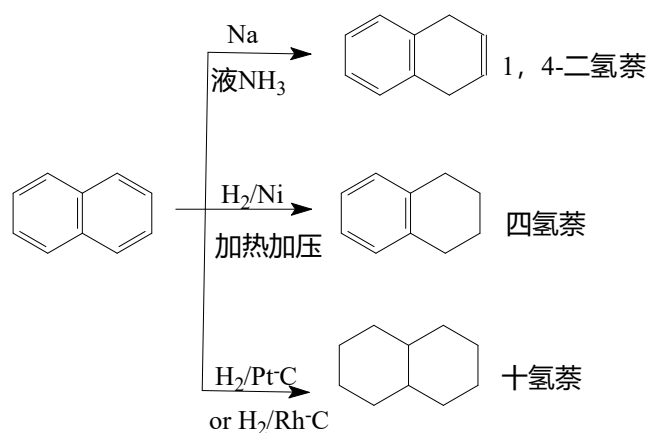
2. 氧化反应

萘比苯易被氧化，主要发生在 α 位上，条件不同得不同产物。例如：



3.还原反应

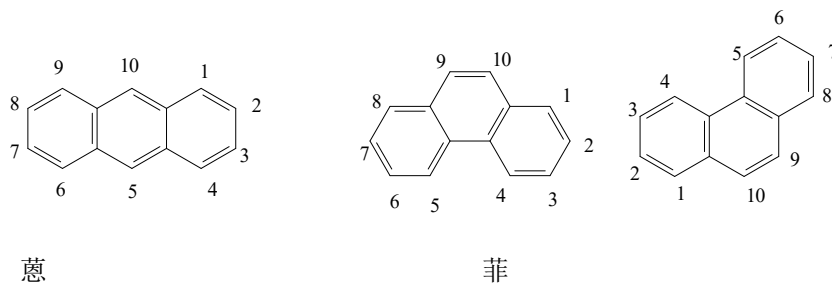
萘比苯容易被还原，还原产物与试剂及条件有关。



(二) 蒽和菲

蒽和菲都存在于煤焦油中，分子式均为 $C_{14}H_{10}$ ，二者互为同分异构体。蒽为无色片状晶体，熔点为 216°C ，沸点为 240°C ；菲为具有光泽的无色晶体，熔点为 101°C ，沸点为 340°C 。

蒽和菲均由三个苯环稠合而成，三个苯环都在一个平面上，都具有芳香大 π 键，具有一定的芳香性，但芳香性比萘差。蒽为直线稠合，菲为角式稠合，蒽和菲的编号是固定的，它们的结构式如下：



蒽

菲

1,4,5,8 位置相同，称为 α 位，2,3,6,7 位置相同，称为 β 位；9 和 10 位置相同，称为 γ 位。

参考资料和辅助资料

作业:

一、单项选择题

1.单环烷烃的通式是

- A. C_nH_{2n-2} B. C_nH_{2n+2}
C. C_nH_{2n} D. C_nH_{2n-6}

2.下列试剂能用于鉴别环丙烷和丙烯的是

- A.高锰酸钾 B.碘仿试剂
C.淀粉溶液 D.溴水

3.下列化合物中，化学性质最活泼的是

- A.正丁烷 B.甲基-环丙烷
C.环戊烷 D.环己烷

4.下列各组化合物互为同分异构体的是

- A.正丁烷与环丁烷 B.乙烯与环丙烷
C.环戊烷与 1-戊烯 D.环己烯与 2-己烯

5.分子式为 C_6H_{12} 的物质有可能是

- A.环己烷 B.环己烯
C.苯 D.2,4-己二烯

6.某物质分子式为 C_3H_6 ，该物质能使溴水褪色，但不能使 $KMnO_4$ 褪色，则该物质可能是

- A.环丙烯 B.丙烷
C.丙烯 D.环丙烷

7.下列化合物在常温下不能使溴水褪色的是

- A.正丁烷 B.环己烯
C.环丙烷 D.环己炔

8.下列物质中，能使高锰酸钾酸性溶液和溴水都褪色的是 ()

- A. C_5H_{12} B. C_3H_6 C. C_6H_6 D. $C_6H_5-CH_3$

9.能区分苯与甲苯的试剂是 ()

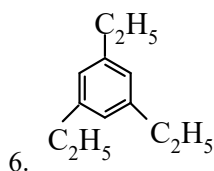
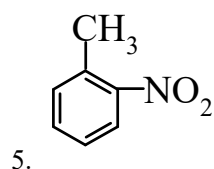
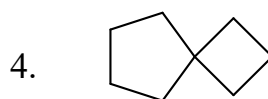
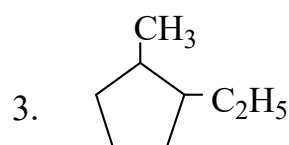
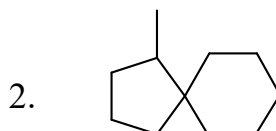
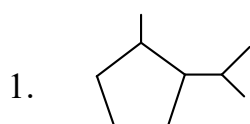
A.高锰酸钾 B.溴水 C.硝酸 D.硫酸

10.下列属于加成反应的是()

A.乙烯使紫色的酸性 KMnO_4 溶液褪色 B.乙炔使 Br_2 水褪色

C.甲烷与 Cl_2 在日光下反应 D.苯与 Br_2 反应

二、用系统命名法命名下列化合物或写出结构式



7.4-甲基环己烯

8. 对溴硝基苯

9.均三甲苯

三、推断题

1.某同学要分析分子式为 C_4H_8 的某化合物 (A), 经试验, 发现该化合物能使溴水褪色, 但不能使稀的高锰酸钾溶液褪色。当 1mol (A) 与 1molHBr 反应时, 能得到化合物 (B), (A) 的同分异构体 (C) 与 HBr 作用也能得到 (B), 并且发现化合物 (C) 既能使溴水褪色, 也能使稀的高锰酸钾溶液褪色, 请根据上述现象进行讨论, 推测化合物 (A) 的结构, 并写出化合物 (B)、(C) 的分子式和结构式。

章：第四章		
课题：卤代烃	学时	5
<p>教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）：</p> <p>知识目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握卤代烃的结构、分类和命名；卤代烃的主要化学性质； 2. 熟悉卤代烃的同分异构现象； 3. 了解认识几种重要的卤代烃在医药上的应用。 <p>能力目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 熟练运用系统命名法命名卤代烃； 2. 学会对卤代烃进行分类，利用卤代烃的命名法能说出其名称。 		
<p>教学重点及难点：</p> <p>重点：卤代烃的命名；卤代烃的主要化学性质</p> <p>难点：卤代烃的命名；卤代烃的主要化学性质</p>		
<p>教学方法及手段：</p> <p>讲授与案例分析</p>		

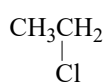
教学过程:

第一节 卤代烃的分类和命名

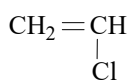
一、卤代烃的分类

卤代烃的通式常用(Ar)R-X表示, X代表卤原子, 是卤代烃的官能团, 包括F、Cl、Br、I。根据分子组成和结构特点, 可以从不同角度对卤代烃进行分类, 分类方法主要有以下四种。

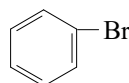
(一) 根据卤原子所连接烃基结构的不同, 卤代烃可分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃、卤代芳烃。根据卤代烯烃化学性质的差异, 还可以把卤代烃分为三类: 乙烯型、烯丙型、一般型(即除乙烯型、烯丙型以外的卤代烃)。



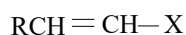
饱和卤代烃
(卤代烷烃)



不饱和卤代烃
(卤代烯烃)



卤代芳烃



乙烯型

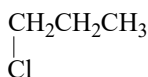
(卤原子与双键碳直接相连)



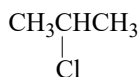
烯丙型

(卤原子连在 α -碳上)

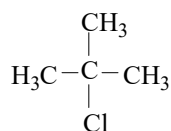
(二) 根据卤原子所连接碳原子的种类不同, 卤代烃可分为伯卤代烃(一级卤代烃)、仲卤代烃(二级卤代烃)、叔卤代烃(三级卤代烃)。



伯卤代烃

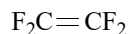


仲卤代烃

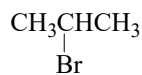


叔卤代烃

(三) 根据卤原子种类不同, 卤代烃可分为氟代烃、氯代烃、溴代烃、碘代烃。



氟代烃



溴代烃



碘代烃

(四) 根据分子中卤原子数目不同, 卤代烃可分为一卤代烃、二卤代烃、多卤代烃。



一卤代烃



二卤代烃



多卤代烃

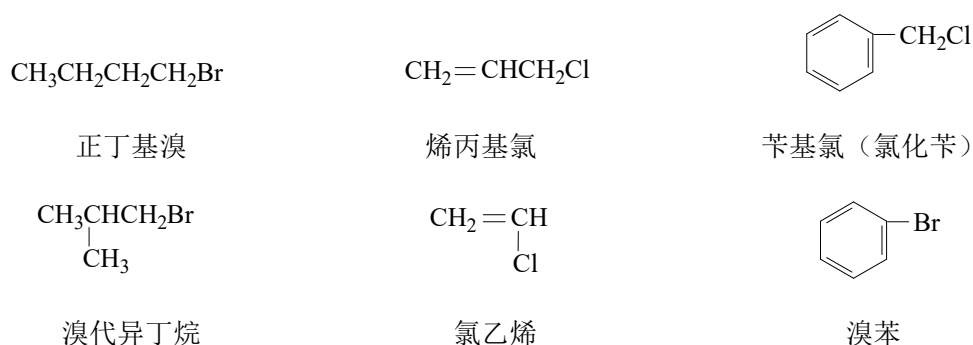
二、卤代烃的命名和同分异构现象

(一) 卤代烃的命名

简单的卤代烃可采用普通命名法，比较复杂的卤代烃按系统命名法命名，个别卤代烃有常用的俗名。例如：

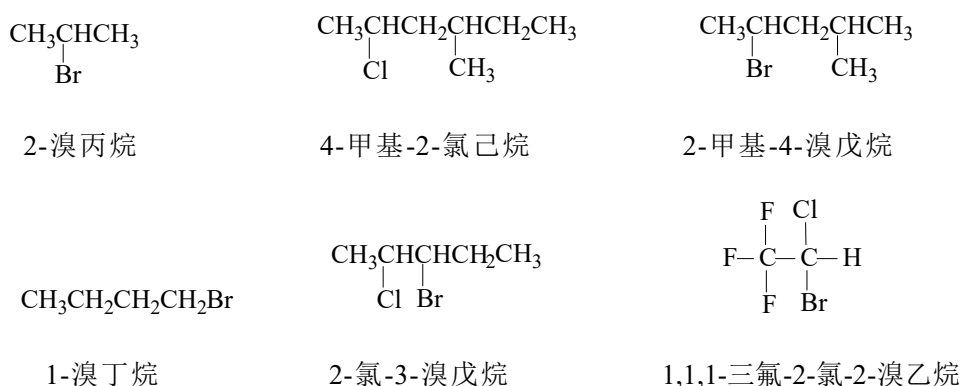


1. 普通命名法 按与卤原子相连的烃基名称来命名，称为“某基卤”或“卤代某烃”，“代”字可省略。例如：

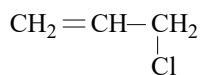


2. 系统命名法 以相应的烃为母体，把卤原子作为取代基，按烃的系统命名原则命名。

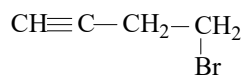
(1) 饱和卤代烃：选择含有卤原子的最长碳链为主链，卤原子为取代基，称“某烷”，给予卤原子以较小的位次编号，其他命名原则与烷烃相似。当卤原子与烷基位次相同，则给予烷基以较小的编号；当不同卤原子位次相同，则给予原子序数较小的卤原子以较小的编号；当同一碳原子上连接不同卤原子，则把原子序数较小的卤原子放在前面。例如：



(2) 不饱和卤代烃：选择含有不饱和键和卤原子的最长碳链为主链，卤原子为取代基，给予不饱和键以较小的位次编号，称“某烯”或“某炔”。例如：



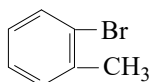
3-氯-1-丙烯



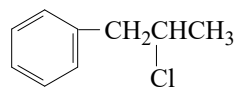
4-溴-1-丁炔

(3) 卤代芳烃：可以将芳烃作母体，也可以将脂肪烃作母体。

1) 以芳烃为母体，卤原子为取代基，芳烃的编号用阿拉伯数字，芳环侧链的编号用希腊字母。例如：

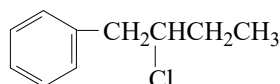


2-溴甲苯

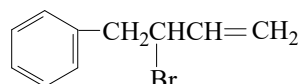


β -氯丙苯

2) 以脂肪烃为母体，芳环及卤原子为取代基。例如：



1-苯基-2-氯丁烷

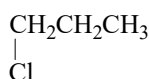


4-苯基-3-溴-1-丁烯

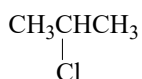
(二) 卤代烃的同分异构现象

卤代烃的同分异构体数目比相应的烃的异构体要多。

1. 饱和卤代烃 一卤代烃除了碳链异构外，还有卤原子的位置异构。例如：氯丙烷的同分异构体有两种：1-氯丙烷、2-氯丙烷；一氯代丁烷的同分异构体有四种。



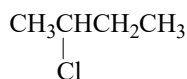
1-氯丙烷



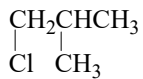
2-氯丙烷



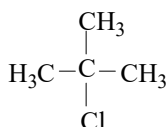
1-氯丁烷



2-氯丁烷

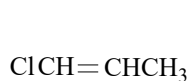


2-甲基-1-氯丙烷

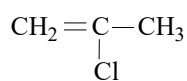


2-甲基-2-氯丙烷

2. 不饱和卤代烃 一卤代烃有碳链异构、不饱和键及卤原子位置异构，卤代烯烃还有顺反异构。例如：不包括顺反异构，氯丙烯的同分异构体有三种，氯丁烯的同分异构体有九种。



1-氯-1-丙烯

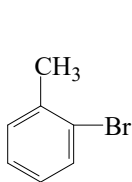


2-氯-1-丙烯

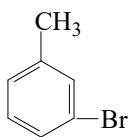


3-氯-1-丙烯

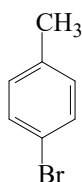
3. 卤代芳烃 一卤代芳烃有芳环上取代基位置异构、卤原子位置异构等。例如： C_7H_7Br 的同分异构体有四种。



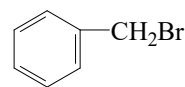
邻-溴甲苯



间-溴甲苯



对-溴甲苯



苄基溴

第二节 卤代烃的性质

一、卤代烃的物理性质

由于 C-X 键有一定极性，所以卤代烃的熔点、沸点、密度都比同碳原子数的相应烷烃高。常温下，氟甲烷、氟乙烷、氟丙烷、氯甲烷、氯乙烷、溴甲烷是气体，其他低级的卤代烷为液体，有一定的挥发性，15 个碳以上的卤代烃为固体。由于卤代烃不能和水分子形成氢键，所以均不溶于水，但能溶于醇、醚、烃类等有机溶剂。某些卤代烃本身常用作有机溶剂使用，如氯仿、二氯甲烷、四氯化碳。多数一氯代烃的密度比水小，而溴代烃、碘代烃的密度比水大，分子中卤原子增多，密度增大。卤代烃有毒，一般都是无色的，但溴代烃、碘代烃因分解产生游离的单质而带有一定的颜色。许多卤代烃具有强烈的气味。

二、卤代烃的化学性质

卤代烃的化学性质主要是由官能团卤原子决定的。由于卤原子的电负性大于碳原子，C-X 键为极性共价键，容易断裂，所以卤代烃的化学性质比较活泼，易发生取代反应、消除反应、还原反应及与金属反应等。

在卤代烃的化学反应中，C-X 断键的难易主要决定于键的可极化度。极化性强的分子，在外界条件影响下，更容易发生化学反应。在外界电场的影响下，由于 C-X 键极化性强弱的顺序为： $C-I > C-Br > C-Cl$ ，所以卤代烃在化学反应中的相对活性大小为： $R-I > R-Br > R-Cl$ 。此外，烃基结构对反应活性有明显影响，不同烃基结构卤代烃的相对活性大小为：烯丙型 $>$ 一般型 $>$ 乙烯型。

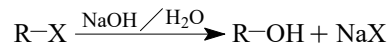
(一) 取代反应

取代反应是指卤代烃分子中的卤原子被其它基团所取代的反应。取代是卤代烃的基本反应之一，在合成上有着广泛的应用。

由于卤原子的电负性较强，C-X 键的共用电子对偏向于卤原子，使卤原子带上部分负电荷，碳原子带上部分正电荷；带正电荷的碳原子易受到带负电荷的试剂或带有电子对的试剂的进攻，C-X 键断裂，卤原子带着电子对以负离子的形式离去。带负电荷或带有电子对的试剂具有较大的电子云密度，

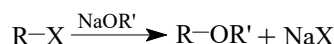
易进攻带部分正电荷的碳原子，称为亲核试剂。由亲核试剂进攻带部分正电荷的碳原子而引起的取代反应，称为亲核取代反应。亲核取代反应机理将在本章第三节详细讨论。

1. 水解反应 活泼卤代烃与水共热，卤原子被羟基取代，生成相应的醇，这是制备醇的方法之一。

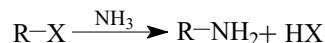


卤代烃的水解是一个可逆反应，通常用 NaOH 水溶液代替水，是为了使反应向生成醇的方向进行。

2. 醇解反应 伯卤代烃和醇钠作用，卤原子被烷氧基取代，生成相应的醚，这是制备不对称醚的方法之一。



3. 氨解反应 卤代烃与氨(NH₃)作用，卤原子被氨基(-NH₂)取代，生成有机胺，这是制备有机胺类化合物的方法之一。

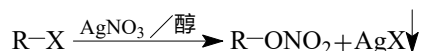


如果卤代烃过量，RNH₂可以和RX继续反应，生成R₂NH、R₃N，一分子的NH₃可与1~4分子的RX发生反应，生成多取代产物；如果NH₃过量，则主要生成RNH₂。

4. 与氰化钠反应 卤代烃与氰化钠在乙醇溶液中反应，卤原子被氰基取代，生成腈。由于反应后分子中增加了一个碳原子，是有机合成中增长碳链的方法之一。



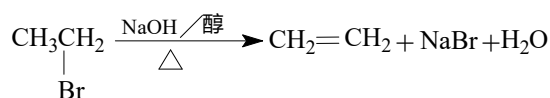
5. 与AgNO₃乙醇溶液反应 卤代烃与AgNO₃乙醇溶液反应，生成硝酸酯和卤化银沉淀。该反应可用来鉴别卤代烃。

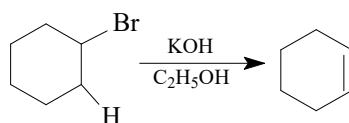
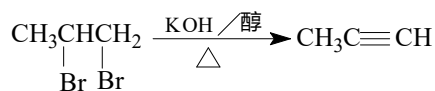


卤原子不同、或烃基不同的卤代烃，其反应活性有明显差异。烯丙型卤代烃、叔卤代烃和一般碘代烃在室温下就能和AgNO₃酒精溶液迅速作用而生成卤化银沉淀。伯氯代烃、仲氯代烃和溴代烃要在加热条件下才反应，生成卤化银沉淀。而乙烯型卤代烃即使加热也不反应。

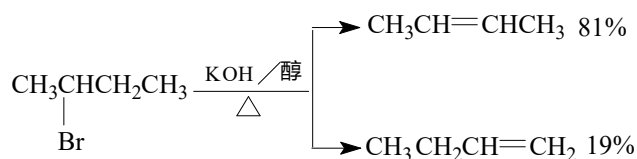
(二) 消除反应

消除反应是指从分子中消去一个简单分子，形成不饱和键的反应。卤代烃与强碱(NaOH、KOH等)的醇溶液作用时，脱去卤素与β-碳原子上的氢原子(β-H原子)而生成烯烃。消除反应是卤代烃另一类重要的反应，用来制备某些烯烃或炔烃。消除反应机理将在本章第三节详细讨论。





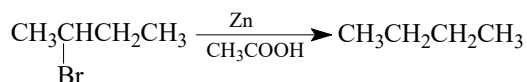
当卤代烃有多种 β -H 原子时，消除卤化氢时遵循扎依采夫(Saytzeff)规则，即主要脱去含氢较少的 β -碳原子上的氢原子，生成双键上有较多烃基的烯烃。



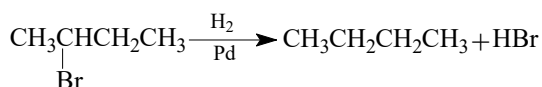
(三) 还原反应

还原反应是指卤代烃在一定条件下，碳卤键被还原成碳氢键，生成烃的反应。卤代烃被还原的难易： $\text{R-I}(\text{易}) > \text{R-Br} > \text{R-Cl}(\text{难})$ 。

1. 酸性还原剂——金属与酸



2. 中性还原剂——催化氢化

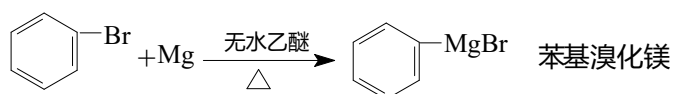
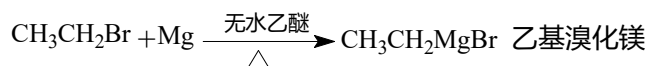


3. 碱性还原剂——硼氢化钠(NaBH_4)、氢化锂铝(LiAlH_4)、Na 的液氨溶液



(四) 与金属反应

卤代烃能与某些金属发生反应，生成金属原子直接与碳原子相连接的有机金属化合物。其中，卤代烃与金属镁在无水乙醚中反应生成的有机镁化合物被称为格林雅(Grignard)试剂，简称格氏试剂，一般用通式 RMgX 表示。



生成格氏试剂的反应速率与卤代烃的结构及种类有关。卤素相同时，反应速率为：伯卤代烃 $>$ 仲

卤代烃>叔卤代烃；烃基相同时，反应速率为： $R-I > R-Br > R-Cl$ 。一般选择活性适中、比较便宜的溴代烃。

格氏试剂是有机金属化合物中最重要的一类化合物，也是有机合成中非常重要的试剂之一。利用格氏试剂可以制备烷烃、醇、羧酸等有机物。格氏试剂非常活泼，易与空气中的氧、二氧化碳及含有活泼氢的化合物如水、醇、酸、胺等反应。因此在制备和应用格氏试剂时，不能用含有活泼氢的化合物作溶剂，必须使用无水乙醚作为溶剂，仪器要绝对干燥，反应最好在氮气保护下进行。

第三节 亲核取代反应和消除反应机理

三一、亲核取代反应机理

由亲核试剂进攻带部分正电荷的碳原子而引起的取代反应，称为亲核取代反应。不同的卤代烃进行水解反应时，在动力学上表现不同。例如叔丁基溴在氢氧化钠水溶液中反应时，其反应速率只与叔丁基溴的浓度成正比，而与氢氧化钠浓度无关，这种反应速率只取决于一种化合物浓度的反应，在动力学上称为一级反应， $v=k[A]$ 。

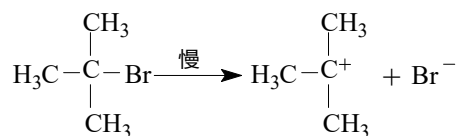
而溴甲烷在碱性水解时，反应速率与溴甲烷和碱的浓度成正比，这种反应速率取决于两种化合物浓度的反应，在动力学上称为二级反应， $v=k[A][B]$ 。

不同的卤代烃所表现出的不同的反应速率方程，说明反应的内部机理是不同的。研究发现，亲核取代反应有两种不同的反应机理，即单分子亲核取代(S_N1)机理和双分子亲核取代(S_N2)机理。

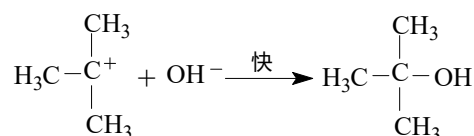
(一)单分子亲核取代机理(S_N1)

叔丁基溴的水解反应的历程为 S_N1 ，反应分 2 步进行。

第一步：叔丁基溴的 C-Br 键发生异裂，生成叔丁基碳正离子和溴负离子，此步反应速率很低，决定了整个反应的速率。



第二步：叔丁基碳正离子很快与碱结合生成叔丁醇。



该反应属于一级反应，反应速率 $v=k[(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}]$ ，这种只有一种分子参与了决定反应速率关键步骤的亲核取代反应称为单分子亲核取代 (S_N1) 反应。

S_N1 反应历程的特点是：1.一级动力学控制的反应，反应速率只与卤代烃的浓度有关，与亲核试剂的浓度无关；2.反应分两步进行；3.反应经过碳正离子活性中间体。

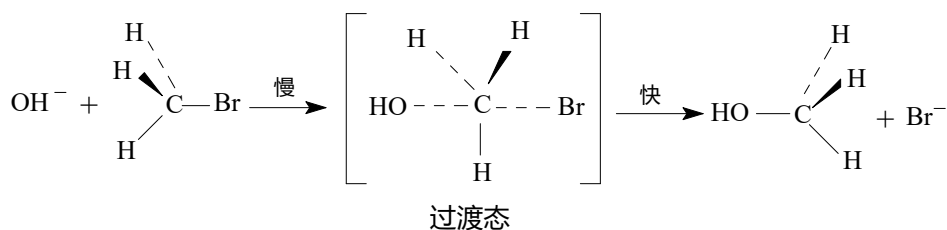
(二) 双分子亲核取代机理(S_N2)

溴甲烷的水解反应的历程为 S_N2 ，反应 1 步完成。



该反应属于二级反应，反应速率 = $k[\text{CH}_3\text{Br}][\text{OH}^-]$ ，这种有两种分子参与了决定反应速率关键步骤的亲核取代反应称为双分子亲核取代 (S_N2) 反应。

该反应过程中， OH^- 从 Br 的背面进攻带部分正电荷的 α -碳原子，形成一个过渡状态。C-O 键逐渐形成，C-Br 键逐渐变弱。



S_N2 反应历程的特点是：1.二级动力学控制的反应，反应速率与卤代烃及亲核试剂的浓度均有关；2.旧键的断裂与新键的生成同时进行，反应一步完成。

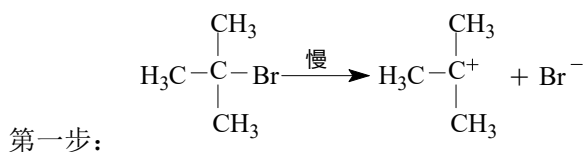
卤代烃的亲核取代反应受卤代烃结构、亲核试剂的浓度和亲核性、溶剂等因素的影响。 S_N1 和 S_N2 两种历程在反应中是同时存在、相互竞争的。通常叔卤代烃易按 S_N1 历程反应，伯卤代烃易按 S_N2 历程反应，仲卤代烃可以按 S_N1 历程反应，也可以按 S_N2 历程反应，或二者兼而有之。

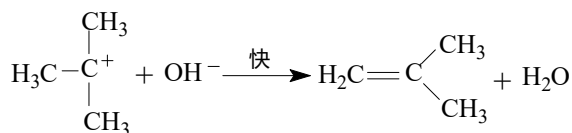
二、消除反应机理（建议去掉）

消除反应是指从分子中消去一个简单分子，形成不饱和键的反应。与亲核取代反应相似。卤代烃的消除反应有两种不同的反应机理，即单分子消除反应机理 ($E1$) 和双分子消除反应机理 ($E2$)。

(一) 单分子消除反应机理 ($E1$)

$E1$ 机理与 S_N1 机理一样，消除反应分两步进行，第一步生成碳正离子中间体，是控制反应速率的步骤，第二步碳正离子在碱的作用下，失去 β -质子而生成烯烃。例如叔丁基溴在碱性溶液中的消除反应历程为 $E1$ 。



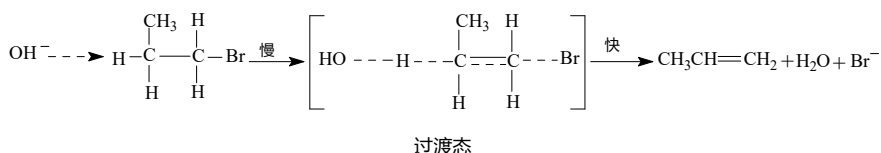


第二步:

该反应速率只与卤代烃浓度有关，决定反应速率的步骤只涉及卤代烃一种分子，所以称为单分子消除反应。E1 反应的产物符合扎依采夫(Saytzeff)规则，即生成双键上有较多烃基的烯烃。

(二) 双分子消除反应机理(E2)

E2 机理与 S_N2 机理一样，反应一步完成，卤代烃和碱试剂参与形成过渡态，反应速率与卤代烃和碱的浓度均有关，所以称为双分子消除反应。例如 1-溴丙烷在氢氧化钠乙醇溶液作用下的消除反应历程为 E2。



卤代烃的消除反应受卤代烃结构、试剂的碱性强弱和浓度、溶剂等因素的影响。通常叔卤代烃易发生 E1 消除，伯卤代烃易发生 E2 消除，仲卤居中。改变反应条件，可使某种卤代烃的消除由一种机理转向另一种机理。

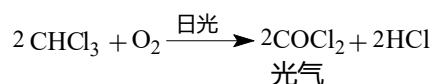
卤代烃的取代反应和消除反应同时发生，而且相互竞争。影响反应的因素包括卤代烃的结构、试剂的碱性和亲核性、溶剂的极性和反应温度等。可以通过控制反应条件，使反应向所希望的方向进行。通常情况下，伯卤代烃易发生取代反应，叔卤代烃易发生消除反应；试剂的碱性越强，浓度越高，越有利于消除反应，反之则有利于取代反应；强极性溶剂有利于取代反应，弱极性溶剂有利于消除反应；升高温度有利于消除反应。

第四节 常见的卤代烃

一、三氯甲烷 (CHCl₃)

三氯甲烷俗名氯仿，常温下是一种无色有甜味的液体，不燃，不溶于水，能溶解油脂、橡胶、有机玻璃等许多高分子化合物。氯仿在医学上，常用作麻醉剂，因其对心、肝的毒性较大，目前临床已很少使用。氯仿是重要的有机合成原料，主要用来生产氟利昂 (F-21、F-22、F-23)、染料和药物，还可用作抗生素、香料、油脂、树脂、橡胶的溶剂和萃取剂。氯仿与四氯化碳混合可制成不冻的防火液体。

氯仿在光照下易被空气氧化为有毒的光气 (碳酰氯)，故密封保存在棕色瓶中，并加入 1% 的乙醇破坏光气。



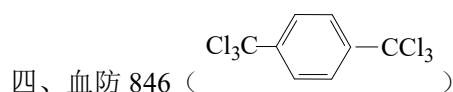
二、四氯化碳 (CCl₄)

四氯化碳是无色、易挥发、微溶于水、不易燃的液体，其蒸气比空气重，能使可燃物与空气隔绝以达到灭火的目的，故用作灭火剂。四氯化碳在高温时能发生水解生成光气，灭火时应注意室内空气流通，以防止中毒。

四氯化碳还可用作溶剂、香料的浸出剂、纤维的脱脂剂、药物的萃取剂、织物的干洗剂等，也可用来合成氟利昂、尼龙 7、尼龙 9 的单体；还可制三氯甲烷和药物；金属切削中用作润滑剂。

三、氟烷 (F₃C—CHClBr)

氟烷的化学名称为 1,1,1-三氟-2-氯-2-溴乙烷。氟烷为无色、无刺激性、不燃不爆的液体。性质不稳定，遇光、热可缓慢分解。氟烷是临床上常用的吸入性全身麻醉药之一，主要用于大手术的全身麻醉和诱导麻醉，麻醉作用比乙醚强，对呼吸道粘膜无刺激性，对肝、肾功能无持久性损害。但因麻醉作用较强，极易引起麻醉过深，出现呼吸抑制、心律失常等。



血防 846 的化学名称为六氯对二甲苯，分子组成为 8 个碳原子、4 个氢原子和 6 个氯原子，故而得名。血防 846 为白色、无味、有光泽的结晶粉末，不溶于水，可溶于酒精和氯仿。血防 846 是一种广谱抗寄生虫病药，临床上用于治疗血吸虫病、华支睾吸虫病和肺吸虫病，但由于不良反应较多，应及时采取对症处理，临床使用受到一定限制。

参考资料和辅助资料：

作业:

一、单项选择题

1. 下列物质属于叔卤代烃的是

- A. 3-甲基-1-氯丁烷 B. 2-甲基-3-氯-1-丁烯
C. 3-甲基-3-氯-1-丁烯 D. 2-甲基-1-氯丁烷

2. 下列物质可用作麻醉剂的是

- A. 氟烷 B. 氯仿 C. 溴仿 D. 四氯化碳

3. 叔卤代烃与 NaOH 的醇溶液加热, 产物主要是

- A. 醇 B. 醚 C. 酯 D. 烯烃

4. 烷基相同时, RX 与氢氧化钠水溶液反应速率最快的是

- A. RF B. RCl C. RBr D. RI

5. 2-甲基-2-溴-丁烷发生消除反应的主要产物是

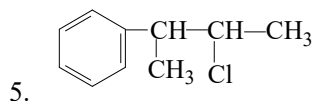
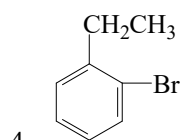
- A. 2-甲基-2-丁烯 B. 2-甲基-1-丁烯 C. 3-甲基-1-丁烯 D. 2-戊烯

6. 制备格氏试剂时, 可以用来作为保护气体的是

- A. O₂ B. HCl C. N₂ D. CO₂

二、用系统命名法命名下列化合物或写出结构式

1. CHClF_2 2. $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 3. $\text{CH}_3\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CH}_3$



6. 氯仿

7. 3-甲基-2,2-二氯戊烷 8. α -氯丙苯 9. 3-甲基-4-氯-1-戊烯 10. 苄基溴

三、用化学方法鉴别下列化合物

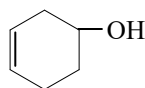
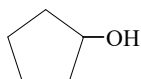
1. 1-溴丙烷、2-溴丙烯、3-溴-1-丙烯 2. 对溴甲苯、溴化苄、 β -溴乙苯

四、推断题

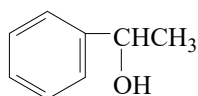
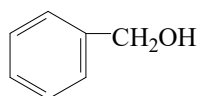
某溴代烃 A 与 KOH-醇溶液作用, 脱去一分子 HBr 生成 B, B 经 KMnO₄ 氧化得到丙酮和 CO₂, B 与 HBr 作用得到 C, C 是 A 的同分异构体, 试推断化合物 A、B、C 的结构, 并写出各步反应式。

章：第五章		
课题：醇 酚 醚	学时	7
教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）： 知识目标： 1. 掌握醇、酚、醚的结构、分类和命名方法；醇和酚主要化学性质； 2. 熟悉醚性质；熟悉醇、酚、醚的制备；熟悉重要的醇、酚、醚在医药上的应用； 3. 了解低级醇的物理性质。了解硫醇和硫醚的结构。 能力目标： 1. 熟练应用醇、酚、醚的命名法，能正确命名醇、酚、醚；能理解醇的取代反应、脱水反应、氧化反应的规律； 2. 学会伯、仲、叔醇的区分以及邻二醇的定性鉴定方法；学会定性鉴定酚的方法。 教学重点及难点： 重点： 醇、酚、醚的命名和主要化学性质 难点： 醇、酚、醚的系统命名法和主要化学性质；伯、仲、叔醇的区分以及邻二醇的定性鉴定方法；定性鉴定酚的方法。 教学方法及手段： 讲授与案例分析 教学过程：		
<h2 style="margin: 0;">第一节 醇</h2>		
<p>一、醇的结构、分类和命名</p> <p>（一）醇的结构、分类</p> <p>1. 醇的结构</p> <p>醇（alcohol）可以看成是脂肪烃基、脂环烃基以及芳环侧链与羟基（—OH）相连的化合物。—OH是醇的官能团，称为醇羟基。</p> <p>在醇分子中由于氧的电负性比碳和氢都大，使得碳氧键和氧氢键极性较强容易断裂，同时α和β位上的氢由于羟基的吸电子诱导效应也有一定的活泼性。这些结构特征都与醇的性质有着密切关系。</p> <p>2. 醇的分类</p> <p>（1）根据与羟基所连接的烃基不同，醇可以分为脂肪醇、脂环醇和芳香醇。又可根据烃基的饱和程度分为饱和醇和不饱和醇。</p> <div style="display: flex; align-items: center; margin-left: 20px;"> <div style="margin-right: 10px;">脂肪醇</div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 5px;">{</div> <div style="margin-right: 10px;">饱和醇</div> <div style="margin-right: 20px;">$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$</div> <div style="margin-right: 20px;">$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$</div> </div> <div style="margin-right: 10px;">不饱和醇</div> <div>$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$</div> </div>		

脂环醇



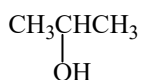
芳香醇



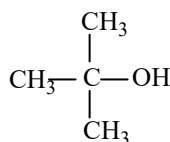
(2) 根据羟基所连接的碳原子类型不同，醇又可分为伯醇、仲醇和叔醇。



伯醇

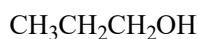


仲醇

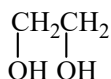


叔醇

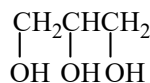
(3) 根据羟基的数目的不同，醇还可分为一元醇、二元醇和三元醇等。



一元醇



二元醇



三元醇

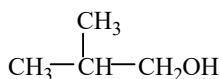
一般分子中含 2 个以上羟基的醇统称为多元醇。

(二) 醇的命名

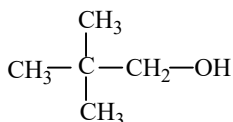
1. 普通命名法 可采用普通命名法命名结构简单的醇。命名时在烃基的名称后面加上“醇”字，“基”字一般省去。例如：



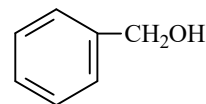
正丁醇



异丁醇

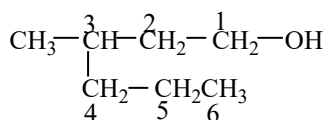


新戊醇

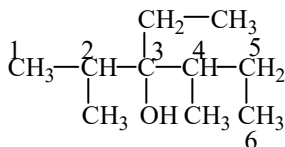


苯甲醇(苄醇)

2. 系统命名法 结构比较复杂的醇用系统命名法命名。命名时先选择连有羟基的碳原子在内连续的最长碳链为主链，根据主链的碳原子数称为“某醇”；然后将主链从靠近羟基的一端依次编号；最后将取代基的位次、数目、名称及羟基的位次依次置于醇的名称前面。例如：



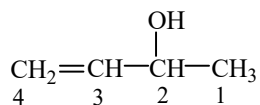
3-甲基-1-己醇



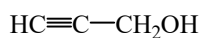
2,4-二甲基-3-乙基-3-己醇

不饱和醇的系统命名应同时选择连有羟基的碳原子和碳碳不饱和键的碳链作主链，根据主链所含碳原子数称为“某烯(或某炔)醇”。编号时从靠近羟基的一端开始，注意标明不饱和键的位次。

例如：

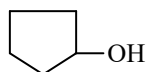


3-丙烯-2-醇

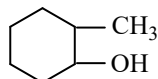


2-丙炔-1-醇

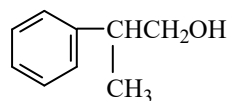
命名脂环醇时从羟基所连的环碳原子开始编号，并使环上其他取代基处于较小位次。而命名芳香醇时，则以侧链的脂肪醇为母体，将芳基作为取代基。例如：



环戊醇

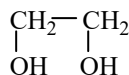


2-甲基环己醇

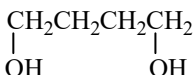


2-苯基-1-丙醇

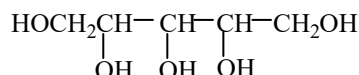
多元醇的命名须指明羟基的数目。例如：



乙二醇



1,4-丁二醇



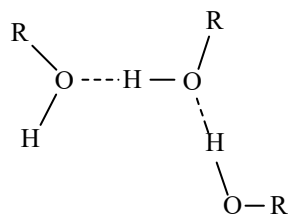
戊五醇

因为同一碳上连有 2 个羟基的结构不能稳定存在，所以乙二醇和丙三醇等不标明羟基的位次。

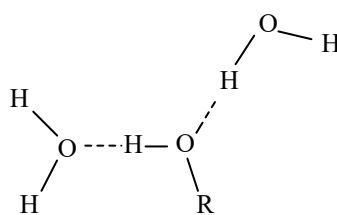
二、醇的物理性质

11 个碳原子以内的饱和一元醇为无色比水轻的液体，其中甲醇、乙醇和丙醇具有酒味，可以与水混溶，丁醇至十一醇带有臭味，水溶性不大；高于 11 个碳原子的高级一元醇是无色蜡状固体，不溶于水；低级的多元醇是粘稠的液体，高级的多元醇是固体。

低级醇的沸点比与它相对分子质量相近的烷烃要高得多，例如甲醇的沸点 64.7°C ，而与之相对分子质量接近的乙烷沸点仅为 -88.6°C ；乙醇沸点 78.3°C ，而丙烷沸点 -42.2°C 。造成醇的沸点显著偏高的原因是醇含有羟基，分子间可发生氢键缔合。液态时醇分子间通过氢键相互缔合，要使醇沸腾由液态变为单分子自由的气态，除克服普通分子间引力外，还需要更多的能量来破坏氢键，故醇的沸点较高。



醇分子间氢键缔合



醇与水分子间氢键缔合

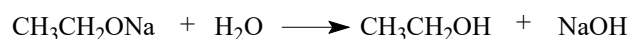
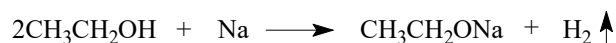
因为醇分子可以与水分子形成氢键的缘故，醇的水溶性也明显高于烷烃，低级醇甚至能与水混溶。随着碳原子数的增多，氢键的影响会逐渐减弱，这是因为一方面随着在分子中的比例增大，烃基对物理性质的影响逐渐占据主导地位，另一方面烃基的增大对氢键形成的阻碍作用也随之增大。

三、醇的化学性质

羟基是醇的官能团，由于氧原子的电负性大，醇的化学反应主要发生在羟基及其附近，主要包括O—H键和C—O键的断裂，此外，由于羟基的吸电子诱导效应， α -H和 β -H也有一定的活泼性，它们还能发生氧化反应、消除反应等。

(一) 与活泼金属的反应

与水一样，醇羟基中的H可与活泼金属作用，生成醇的金属化合物，同时放出氢气。但由于醇分子中，烷基的供电子诱导效应降低了氧氢键的极性，使得醇羟基的氢原子的活性要比水分子的氢弱，因此，可以理解乙醇与金属钠的反应要比水与金属钠的反应缓和得多。生成的醇钠遇水迅速水解。



乙醇钠是一种化学性质活泼的白色固体，其碱性非常强，不稳定，遇水迅速水解成醇和氢氧化钠，在有机合成中常作为强碱和乙氧基化剂使用。

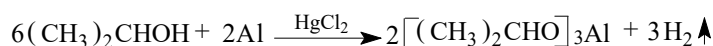
受烷基诱导效应的影响，不同类型的醇与金属反应时，他们的反应活性次序是：

甲醇 > 伯醇 > 仲醇 > 叔醇

与活泼金属发生置换反应的难易可以反映出物质的酸性强弱，因此醇的酸性比水要弱；而其共轭碱的碱性比NaOH还要强。

酸性 $\text{ROH} < \text{H}_2\text{O}$ 碱性 $\text{RONa} > \text{NaOH}$

其他活泼金属如钾、镁、铝等也可与醇反应。例如：



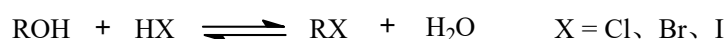
异丙醇

异丙醇铝

异丙醇铝可用于药物合成。

(二) 与无机酸的反应

1. 与氢卤酸反应 醇与氢卤酸反应，生成卤代烃和水。这是制备卤代烃的重要方法。

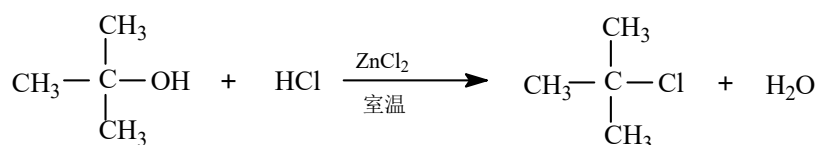


反应速率取决于醇的结构和酸的性质。各类醇的取代反应活性顺序与不同类型卤代烃的取代反应活性顺序相一致，原因同样是共轭效应和诱导效应的影响。

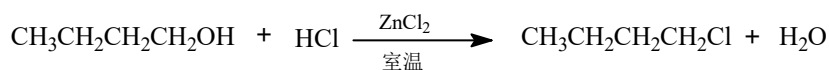
ROH 的反应活性顺序： 烯丙醇、苄醇 > 叔醇 > 仲醇 > 伯醇

HX 的活性顺序： HI > HBr > HCl

其中一般醇与盐酸的反应须用无水氯化锌做催化剂才能进行。由浓盐酸与无水氯化锌配成的溶液称为卢卡斯试剂 (Lucas agent)。含 6 个碳以下的低级醇可溶于卢卡斯试剂，反应后生成的氯代烃不溶于该试剂而出现浑浊或分层现象。在室温下，叔醇反应很快，立即浑浊；仲醇则需放置片刻才会出现浑浊或分层现象；伯醇在室温下数小时无浑浊或分层现象发生。例如：



立即浑浊



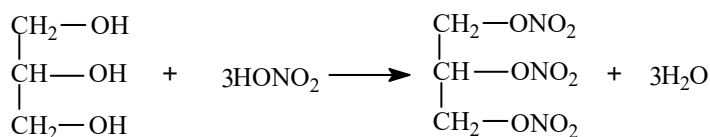
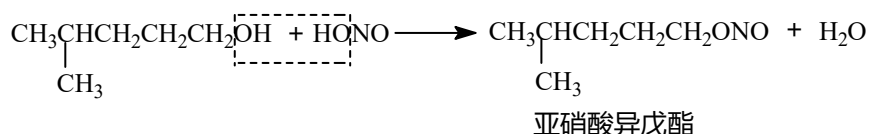
数小时不出现浑浊

因此可用卢卡斯试剂来区别含 6 个碳以下的伯、仲、叔醇。另外，烯丙醇和苄醇可以直接和浓盐酸在室温下反应。



2. 与无机含氧酸的反应

醇和酸脱水生成的物质称为酯，此类反应称为酯化反应。醇与含氧无机酸作用可以生成相应的酯，反应中醇脱羟基，酸脱氢。例如：



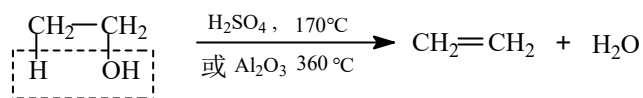
三硝酸甘油酯

亚硝酸异戊酯和三硝酸甘油酯（也称硝化甘油）在临床上用作缓解心绞痛与扩张血管的药物。

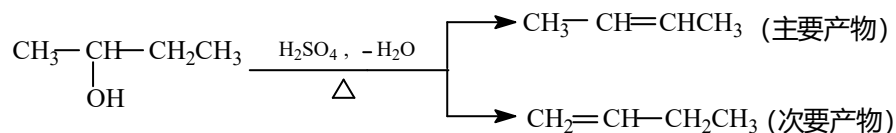
(三) 脱水反应

醇在脱水剂浓硫酸、无水氧化铝等存在下加热可发生脱水。脱水反应有两种方式，分子内脱水生成烯烃；分子间脱水生成醚。以哪种脱水方式为主，与醇的结构及反应的条件有关。

1. 分子内脱水 将乙醇和浓硫酸加热到 170℃, 或将乙醇的蒸汽在 360℃ 下通过氧化铝, 乙醇可经发生分子内脱(消除)水生成乙烯。

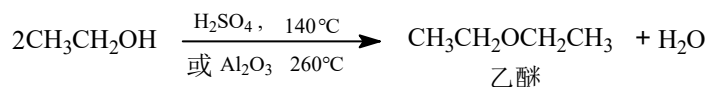


仲醇和叔醇分子内脱水时, 遵循扎依采夫规则, 即脱去含氢较少 β-C 原子上的氢, 生成双键上带有较多烃基的烯烃。例如:



不同结构的醇, 发生分子内脱水反应的难易程度是不同的, 其反应活性顺序为: 叔醇 > 仲醇 > 伯醇。

2. 分子间脱水 乙醇在硫酸存在下加热到 140℃, 或将乙醇的蒸汽在 260℃ 下通过氧化铝, 可经发生分子间脱水形成乙醚。

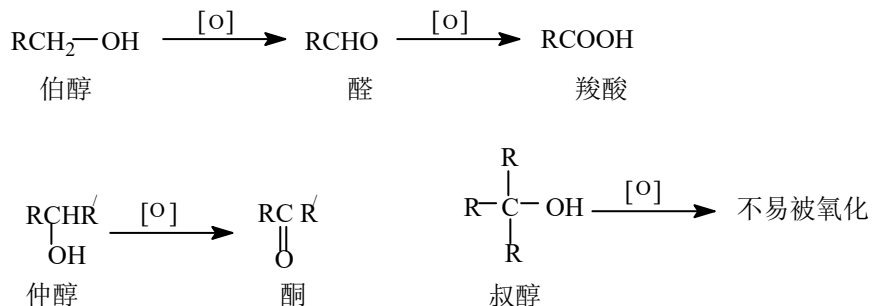


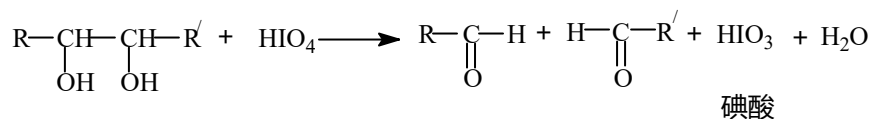
从上面反应可以看出, 相同的反应物, 相同的催化剂, 较高的温度有利于分子内脱水, 发生消除反应, 生成烯烃; 而相对较低的温度则有利于分子间脱水而生成醚。

(四) 氧化反应

与官能团直接相连的碳原子, 称为 α-碳原子, α-碳原子上的氢, 称为 α-氢原子。有机化合物结构中的 α-氢原子由于受官能团的影响往往比较活泼。

伯醇和仲醇有 α-氢原子存在, 很容易被氧化。伯醇首先被氧化成醛, 醛被继续氧化成羧酸(醛比醇更容易被氧化); 仲醇则被氧化成相应的酮。叔醇没有 α-氢原子, 难以被氧化。



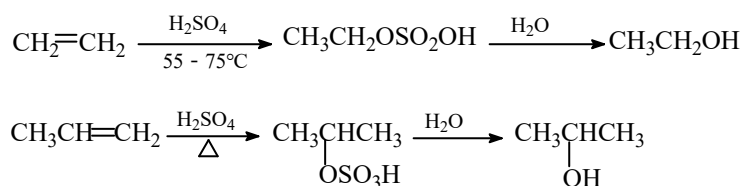


反应生成的磷酸可与硝酸银反应生成 AgIO_3 的白色沉淀。反应定量进行，因此可用于邻二醇的定量测定，并可根据生成的氧化产物推测邻二醇的结构。

四、醇的制备

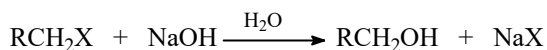
(一) 由烯烃制醇

醇可以由烯烃与硫酸通过间接水合法制得。例如：



(二) 由卤烃水解制醇

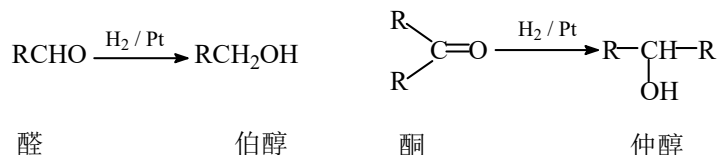
卤代烃在碱性水溶液中水解可以得到醇。例如：



(三) 由醛、酮还原制醇

醛、酮结构中的羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 可催化加氢还原成相应的醇。常用的催化剂为 Ni、Pd 和 Pt 等。

例如：



五、重要的醇

(一) 甲醇 (CH_3OH)

俗称木精或木醇，为具有酒味的无色透明液体，沸点 64.7°C ，最初是从木材的干馏液里分离提纯获得。现在在工业上可用 CO 和 H_2 在高压下经催化反应制得。甲醇能与水和大多数有机溶剂混溶，是实验室里常用的溶剂，也是一种重要的化工原料。甲醇有毒，服用少量（约 10ml）可使人失明，稍多量（约 30ml）可致死。工业酒精因含有较多甲醇，绝不可用来勾兑饮用酒。甲醇还用做无公害燃料，例如 20% 的甲醇和汽油的混合液为一种优良的发动机燃料。

(二) 乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)

是酒的主要成分，因而俗称酒精，为无色透明液体，沸点 78.3°C ，可以与水任意混溶。普通酒精的浓度为 0.955，其中含有 0.045 的水，因其为共沸溶液（沸点 78.2°C ），不能用普通蒸馏法

制得纯乙醇。通常实验室里制备无水乙醇，是在普通酒精中加入生石灰加热回流，水与石灰作用生成氢氧化钙，再经蒸馏得到含有微量水（约 0.002）的乙醇，最后用钠干燥可得 0.9995~1 的无水乙醇。工业上将普通酒精蒸汽通过生石灰吸收塔，经过精馏后制得无水乙醇；还可以在普通酒精中加入苯或正己烷，再通过分馏获得无水乙醇。此外，将普通酒精通过干燥的阳离子交换树脂可以得到无水乙醇。

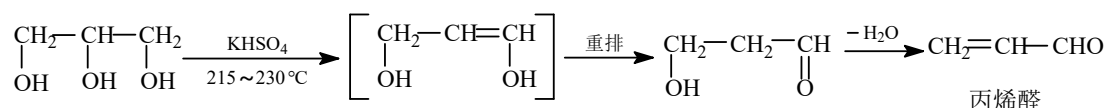
酒精可通过淀粉或糖类物质的发酵而得，我国是世界上最早发明酿酒的国家。

乙醇用途广泛，具有杀菌作用，75%乙醇溶液为消毒酒精，用于皮肤和器械的消毒；95%酒精溶液为药用乙醇，用于制备酞剂（如碘酞）及提取中药有效成分。

（三）丙三醇（ $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ）

俗称甘油，是一种黏稠且略带甜味的高沸点液体，沸点 290°C ，能以任意比例与水混溶。甘油吸湿性很强，对皮肤有刺激性，不得供药用。当含 20%的水时，甘油溶液即不再吸水，稀释的甘油溶液能润滑皮肤，在化妆品中作为润湿剂；临床上用作甘油栓，或用 50%甘油溶液灌肠，以治疗便秘。

甘油在硫酸氢钾存在下加热，失去两分子水生成具有刺激性气味的丙烯醛，我国药典以此作为甘油的鉴别反应。



（四）苯甲醇（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$ ）

又名苄醇，为具有芳香气味的无色液体，沸点 205°C ，难溶于水，可溶于乙醇、乙醚中。苯甲醇有防腐效能，还有弱的局部麻醉作用，故含有苯甲醇的注射用水称为无痛水，如用它作为青霉素钾盐的溶剂，可减轻注射时的疼痛。

第二节 酚

一、酚的分类和命名

（一）酚的分类

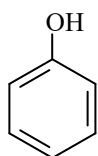
芳香烃的芳环与羟基直接相连的化合物称为酚（phenol）；结构通式为 $\text{Ar}-\text{OH}$ 。酚的官能团也是羟基，称为酚羟基。

根据分子中含有酚羟基的数目，酚可以分为一元酚、二元酚、三元酚等。分子中只含有一个酚羟基的酚为一元酚，含有两个以上酚羟基的酚为多元酚。按芳香烃基的不同，酚又可以分为苯酚、萘酚

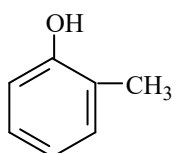
等。

(二) 酚的命名

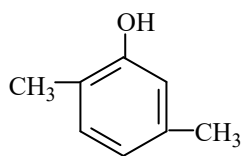
酚的命名一般是在酚字前面加上芳环的名称作为母体名称。母体前再冠以取代基的位次、数目和名称。例如：



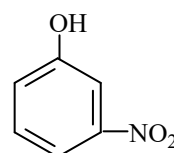
苯酚



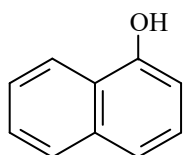
邻甲基苯酚



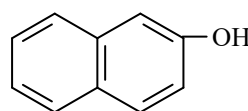
2,5-二甲基苯酚



间硝基苯酚

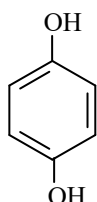


α -萘酚
(1-萘酚)

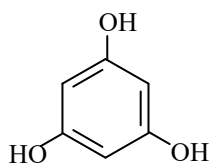


β -萘酚
(2-萘酚)

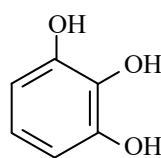
命名多元酚时，要标明羟基的数目和相对位置，称为某二酚、某三酚等。例如：



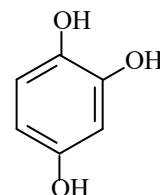
对苯二酚



1,3,5-苯三酚
(均苯三酚)

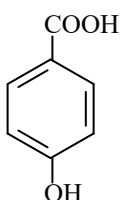


1,2,3-苯三酚
(连苯三酚)

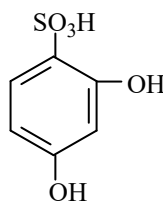


1,2,4-苯三酚
(偏苯三酚)

对于苯环上连有其他官能团的酚类也可把羟基作为取代基来命名。例如：



对羟基苯甲酸



2,4-二羟基苯磺酸

二、酚的物理性质

多数酚为无色晶体（由于酚在空气中易氧化，所以使用过的酚，常因为其中的少量杂质，而

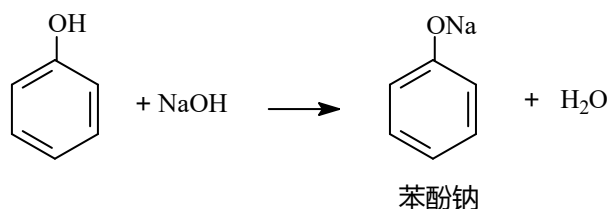
带有不同程度的黄色或红色)、有特殊气味。由于酚分子间以及酚与水分子间可以形成氢键,所以熔点、沸点和水溶性均比相应的烃高。一元酚微溶于水。多元酚随着分子中羟基数目的增多,水溶性则相应增大。酚易溶于有机溶剂。

三、酚的化学性质

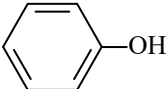
酚分子结构中具有羟基和苯环,应具有羟基和苯环的化学性质,但不能认为酚的性质是醇和芳香烃性质的简单加和。由于酚羟基与苯环形成了共轭体系,彼此间产生较大影响,使酚具有特殊的性质。

(一) 酚羟基的反应

1. 酸性 酚类具有弱酸性。例如,苯酚可以溶于氢氧化钠水溶液中,表现出它的酸性。

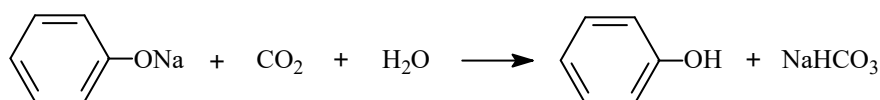


从 pKa 值可以知道,苯酚的酸性比水、醇强,但比碳酸弱。

	H_2CO_3		H_2O	ROH
pKa	6.35	10.0	15.7	16~19

其他一元酚的酸性与苯酚接近,因此有下列酸性顺序:碳酸 > 酚 > 水 > 醇

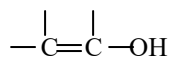
当苯环上连有吸电子基时,可使酸性增强。例如,2,4,6-三硝基苯酚的酸性(pKa=0.38)接近于无机强酸。而当苯环上连有供电子基时,可使酸性减弱,烷基酚的酸性一般比苯酚弱。由于酚的酸性较碳酸弱,因此向酚钠的水溶液通入二氧化碳,苯酚可重新游离出来。



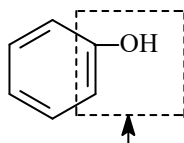
显然,难溶于水的酚,同样不溶于碳酸氢钠溶液。利用这一性质,可以区分酚和比碳酸酸性强的其他有机化合物。

大多数酚类化合物不溶或微溶于水,但能溶于碱溶液,又能被酸从他们的碱溶液中分离出来。

铁显色，实际上酚也具有烯醇式结构。其他含有烯醇式()结构的化合物都可以和三氯化铁发生同样的显色反应，因此在《中国药典》上，常利用这一显色反应来鉴别酚和烯醇式结构的化合物。



烯醇式结构

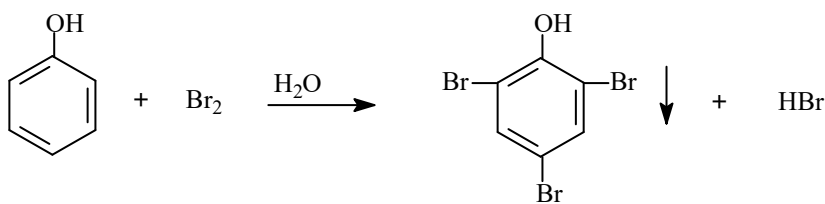


苯酚的烯醇式结构

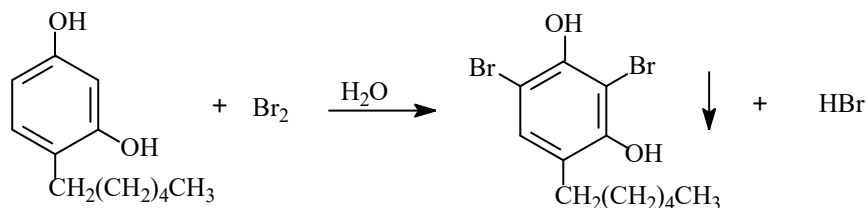
(二) 苯环上的取代反应

在酚的苯环上可以发生一般芳香烃的取代反应，主要有卤代、硝化、磺化等。酚羟基通过其氧原子上的未共用电子对与苯环的大 π 键发生 $p-\pi$ 共轭，使苯环的电子云密度升高，尤其是其邻、对位升高较多，因此酚比苯更容易发生取代反应，且主要发生在酚羟基的邻、对位。

1. 卤代 苯酚的水溶液与溴立即产生 2, 4, 6-三溴苯酚的白色沉淀。

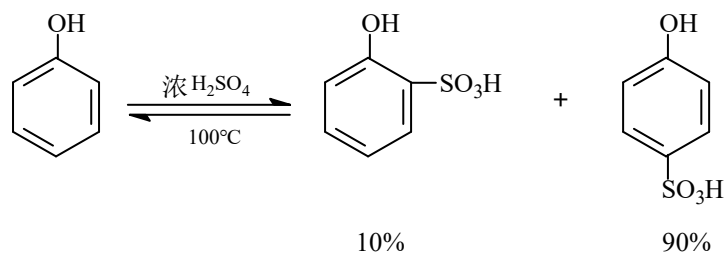


凡是酚羟基的邻、对位上还有氢的化合物均可与溴水作用，生成溴代物沉淀。例如，驱虫药己基间苯二酚（又称己塞雷锁辛）与溴水作用即刻产生沉淀。



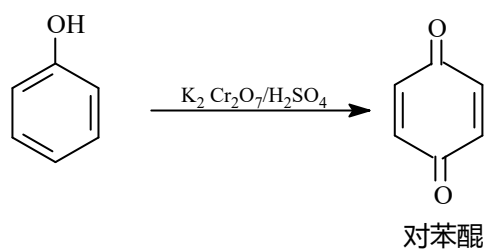
这类反应灵敏、迅速、简便，终点明显，可用于酚类化合物的定性和定量分析，称为溴量法。

2. 硝化反应 苯酚的硝化只需在室温下使用稀硝酸，很快就会生成邻硝基苯酚和对硝基苯酚混合物。

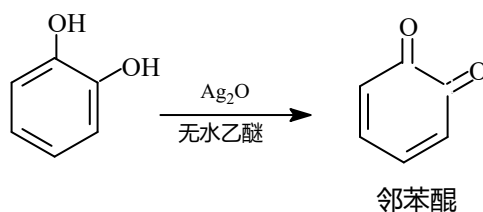


(三) 氧化反应

酚类化合物很容易被氧化。无色的苯酚在空气中能逐渐被氧化而显粉红色、红色或暗红色，产物很复杂。苯酚若用重铬酸钾的硫酸溶液以及高锰酸钾溶液氧化，则生成对苯醌。



多元酚更容易被氧化，产物也是醌类。例如：

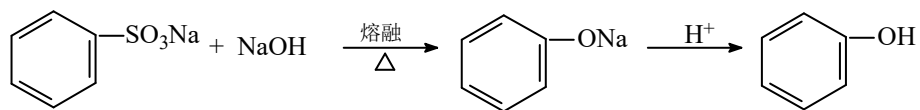


对苯二酚作为显影剂，就是因为它可以将曝光活化了的溴化银还原成金属银的性质。利用酚类化合物易被氧化的特性，人们常将许多酚作为抗氧化剂使用。

四、酚的制备

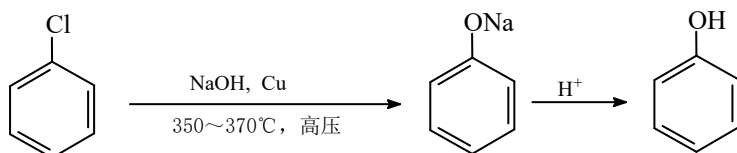
(一) 磺酸盐碱熔融法

芳香族磺酸盐与氢氧化钠共熔可生成酚的钠盐，再以酸处理即得酚。例如：

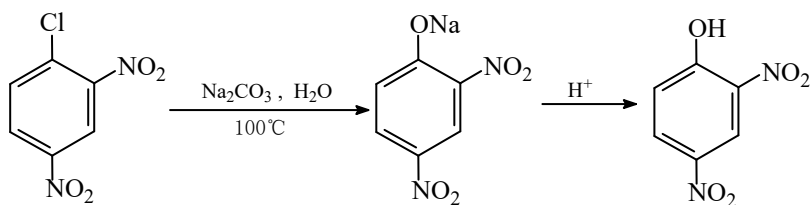
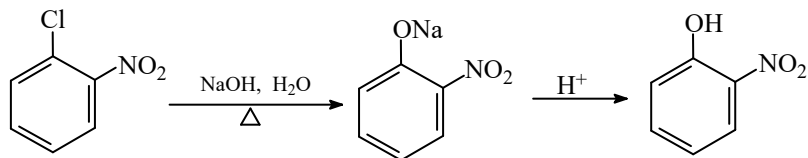


(二) 芳卤烃的水解

苯环上的卤素原子很不活泼，只有在高温、高压和催化剂存在的条件下，才可与稀碱发生水解反应生成酚。例如：

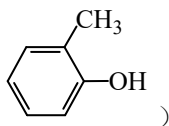


苯环上有吸电子基，尤其是处于卤素原子的邻、对位时，上述水解反应变得容易进行。例如：



四、重要的酚

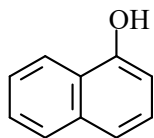
(一) 苯酚 (C₆H₅OH)



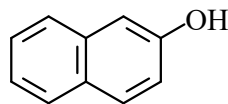
(三) 苯二酚

(四) 麝香草酚

(五) 萘酚有两种异构体：



α -萘酚



β -萘酚

α -萘酚是黄色结晶，与三氯化铁溶液作用生成紫色沉淀，是鉴定糖的莫立许（Molisch）试剂的主要成分。 β -萘酚是无色结晶，遇三氯化铁溶液，则生成绿色沉淀。 β -萘酚在医药上具有抗霉菌、细菌和寄生虫的作用。

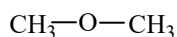
第三节 醚

一、醚的分类和命名

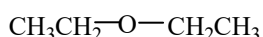
醚（ether）可看作是水分子中的两个氢原子被烃基取代后生成的化合物。醚的官能团称为醚键，其结构为 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array} \text{—O—} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \end{array}$

醚可分为单醚和混醚。氧原子两端的两个烃基相同的为单纯醚，简称单醚，例如， $\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$ ；两个烃基不同时为混合醚，简称混醚，例如， $\text{CH}_3\text{—O—CH}_2\text{CH}_3$ 。醚还可分为脂肪醚和芳香醚。两个烃基都是脂肪烃基的为脂肪醚；一个或两个烃基是芳香烃基的称芳香醚。另外，烃基与氧原子形成环状结构的醚称为环醚。

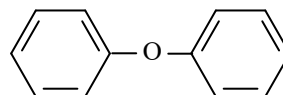
常见的醚通常采用普通命名法命名。单醚可根据烃基的名称，称为二某基醚，常把“二”和“基”字省略，直接称为“某醚”；混醚一般按由小到大的顺序先命名烃基，最后加个“醚”字；命名芳香混醚时，要把芳香烃基的名称放在脂肪烃基名称的前面。例如：



甲醚



乙醚



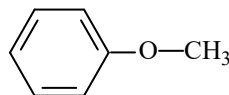
二苯醚



甲乙醚

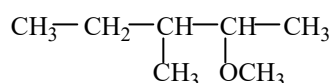


乙正丙醚

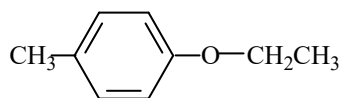


苯甲醚

结构复杂的醚采用系统命名法命名。以较大的烃基为母体，较小的烃基与氧合并作为取代基（称为烷氧基），进行系统命名。例如：

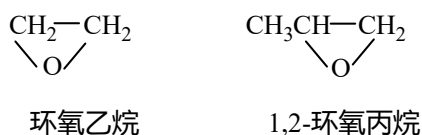


3-甲基-2-甲氧基戊烷



4-乙氧基甲苯

环醚的命名则通常称为环氧某烷。例如：



一、醚的物理性质

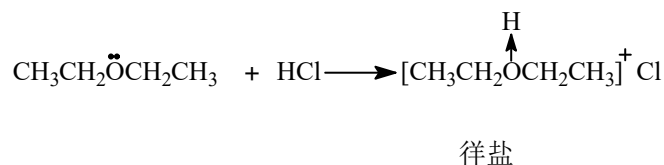
甲醚和甲乙醚在常温下为气体，其余的醚多是比水轻的无色液体，具有香味。醚的氧原子上没有连接氢原子，醚分子间不会形成氢键缔合，其沸点比与它同分异构的醇低很多。例如，乙醇的沸点为78.3℃，而它的异构体甲醚，却只有-25℃。醚中的氧原子可以与水分子形成氢键缔合，故水溶性与相应的醇相近。例如，乙醚和正丁醇常温下，在100克水中都约溶解8克。醚易溶于有机溶剂，又能溶解许多其他有机物。

三、醚的化学性质

醚的化学性质很不活泼，在许多化学反应中可用乙醚等作有机溶剂。

（一）佯盐的生成

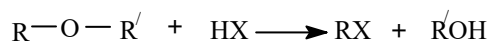
醚的氧原子有未共用电子对，能与强酸的质子通过配位键结合生成佯盐。例如：



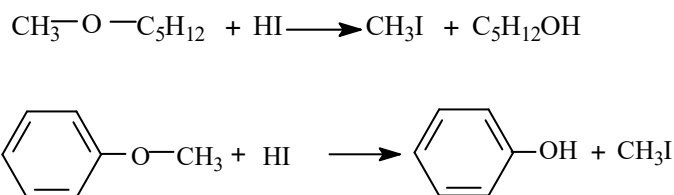
醚因为可以形成佯盐，所以可以溶于浓盐酸和浓硫酸等强无机酸。利用这一性质，可以区分醚和烷烃。例如，乙醚和正戊烷的沸点几乎相同，但乙醚能溶于冷的浓硫酸，而正戊烷不溶于浓硫酸，出现明显的分层现象。

（二）醚键的断裂

醚与氢卤酸共热，醚键断裂，生成卤代烃和醇。



脂肪混合醚断裂时，一般是小的烃基形成卤代烃；芳基烷基醚断裂时，生成卤代烷和酚。例如：

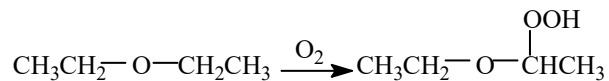


醚分子中含甲氧基时，利用此类反应生成的CH₃I与AgNO₃的沉淀反应，可测定甲氧基的含

量，称为蔡塞尔（S.zeisel）甲氧基测定法。

（三）过氧化物的生成

醚如长期与空气接触，可形成过氧化物杂质。氧化发生在 α -碳氢键上。例如：



氢过氧化物

氢过氧化物会进一步转化成结构更为复杂的过氧化物。过氧化物受热易分解爆炸。因此，在蒸馏乙醚时，注意不要蒸干。可将乙醚与酸性碘化钾溶液混合，检查乙醚中是否含有过氧化物杂质。如乙醚中有过氧化物，则无色的 I^- 会被氧化成 I_2 ，碘遇淀粉试纸即显蓝色。也

可用硫酸亚铁和硫氰化钾（KCNS）的混合溶液

与乙醚一起振摇，如果有过氧化物存在，会将亚

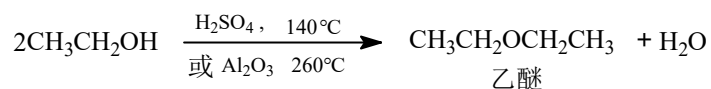
铁离子氧化成铁离子，后者与 CNS $^-$ 生成血红色的

配离子。在乙醚中加入适量 5% 的硫酸亚铁，振摇后，过氧化物可以分解破坏而被清除。

四、醚的制备

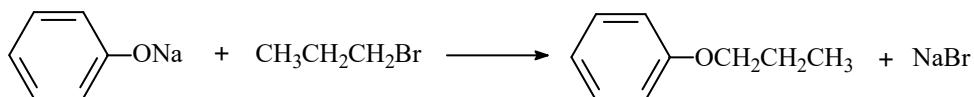
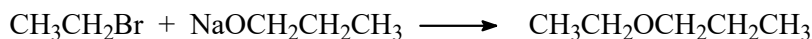
（一）醇脱水

醇分子间脱水可值得单醚。例如：



（二）威廉姆逊合成法

用醇钠或酚钠与卤代烃反应制备醚，称为威廉姆逊合成法。例如：



五、重要的醚

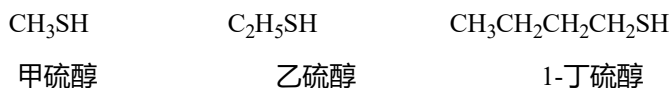
1. 乙醚 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$)
2. 环氧乙烷

第四节 硫醇和硫醚

一、硫醇

醇分子中的氧原子被硫代替后的化合物称为硫醇，通式为 RSH 。巯基 ($-\text{SH}$) 是硫醇的官能团。

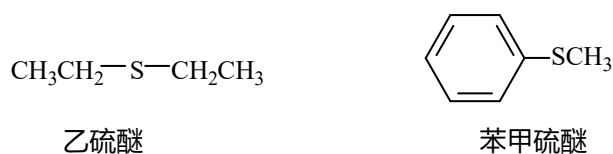
硫醇的命名与醇相似，只需在相应醇字前加一个“硫”字即可。例如：



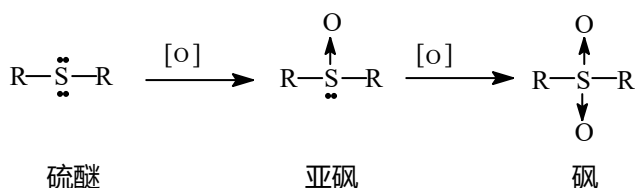
低级硫醇易挥发并具有非常难闻的气味，即使量很小时，气味也很明显。在燃气中常人为掺入少量低级硫醇以起报警作用。硫醇的沸点比同碳原子数的醇低。例如，乙硫醇的沸点只有 34.7°C ，而乙醇的沸点为 78.3°C 。硫醇的水溶性也比相应的醇低。乙醇与水可以任意比例混溶，而乙硫醇在常温下，在 100ml 水中的溶解度却只有 1.5g。这是由于硫的电负性比氧小，硫醇分子之间以及硫醇与水分子间无法形成氢键。

二、硫醚

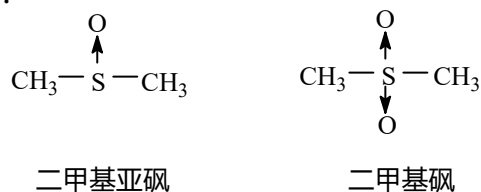
醚分子中的氧原子被硫代替后的化合物称为硫醚，通式为 RSR 。其命名与醚相似，只需在“醚”字前加“硫”字即可。例如：



硫醚是无色液体，不溶于水，可溶于醇和醚中。硫醚容易被氧化，首先生成亚砷，进一步被氧化生成砷。



亚硫酸基 ($-\text{SO}-$) 与 2 个烃基相连的化合物称为亚砷。硫酸基 ($-\text{SO}_2-$) 与 2 个烃基相连的化合物称为砷。例如：



二甲基亚砜 (DMSO), 是无色液体, 沸点 189℃, 能与水混溶, 是极性物质的良好溶剂。由于具有强的透皮能力, 它可用作某些药物的透入载体, 以加强组织的吸收, 例如用于配制皮肤病药剂。

参考资料和辅助资料

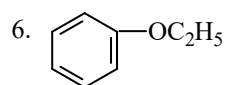
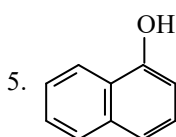
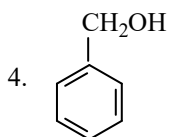
作业:

一、单项选择题

- 下列物质中, 沸点最高的是
A. 乙烷 B. 乙醚 C. 乙烯 D. 乙醇
- 1-丁醇和 2-丁醇互为
A. 碳链异构体 B. 位置异构体 C. 官能团异构体 D. 互变异构体
- 乙醇和甲醚互为
A. 碳链异构体 B. 位置异构体 C. 官能团异构体 D. 均不是
- 误食工业酒精将会危及人健康和生命, 这是因为其中含有
A. 乙醇 B. 苯 C. 乙醚 D. 甲醇
- 2-丁醇发生分子内脱水反应时, 主要产物是
A. 1-丁烯 B. 2-丁烯 C. 1-丁炔 D. 丁烷
- 下列物质中, 可用于鉴别正丁醇和叔丁醇的是
A. 硝酸银溶液 B. 溴水 C. 重铬酸钾和稀硫酸 D. 氢氧化钠
- 下列化合物中, 酸性最强的是
A. 苯酚 B. 邻甲基苯酚 C. 邻硝基苯酚 D. 2,4,6-三硝基苯酚
- 羟基直接与芳环相连的化合物属于
A. 醇 B. 醚 C. 酚 D. 卤烃

二、用系统命名法命名下列化合物或写出结构式

1. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 2. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCH}_3$



7. 邻苯二酚 8. 苯乙醇 9. 2-苯基-1-丙醇 10. 1,3-丙二醇

三、用化学方法鉴别下列化合物

1. 乙醇和乙二醇 2. 苯酚和苯甲醇 3. 正丁醇和叔丁醇 4. 乙醇和乙醚

五、推断题

1. 化合物(A)的分子式为 C_7H_8O , A 不溶于水、盐酸及碳酸氢钠溶液, 但能溶于氢氧化钠溶液。当用溴水处理 A 时, 它能迅速生成分子式为 $C_7H_5OBr_3$ 的化合物, 试写出 A 的结构简式。

章：第六章

课题：醛 酮 醌

学时

9

教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）：

知识目标：

1. 掌握醛、酮的结构、分类、命名和主要化学性质；
2. 熟悉醛、酮的结构与性质差异的关系；醛、酮的鉴别方法；醌的结构；
3. 了解醌的命名和性质、了解醛酮的亲核加成反应机理。

能力目标：

1. 能熟练应用醛、酮和醌的命名法，命名重要的醛、酮和醌；能理解醛、酮的相似反应：醛、酮的亲核加成反应、还原反应、 α -活泼氢的反应等；熟练应用醛、酮的化学性质分析醇、醛、酮和羧酸之间的转化；
2. 熟练应用醛和酮、脂肪醛和芳香醛的性质差异，鉴别常见的醛、酮。

教学重点及难点：

重点：醛、酮的命名和主要化学性质；醛、酮的鉴别方法

难点：醛、醌的命名；应用醛、酮的化学性质分析醇、醛、酮和羧酸之间的转化；常见醛、酮的化学鉴别

教学方法及手段：

讲授与案例分析

教学过程：

第一节 醛和酮

一、醛和酮的结构、分类和命名

(一) 醛和酮的结构、分类

1. 醛和酮的结构 醛和酮羰基中的碳原子与氧原子均为 sp^2 杂化，因此羰基的碳氧双键是由一个 σ 键和一个 π 键构成的，羰基氧原子上的两对未共用电子对分布于两个 sp^2 杂化轨道中。甲醛的分子结构见图 6-1。

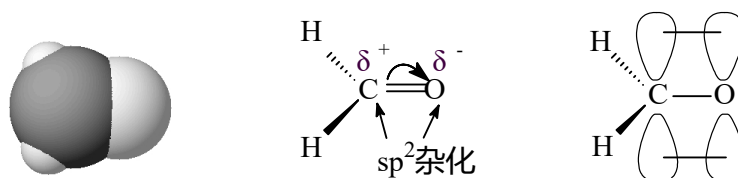


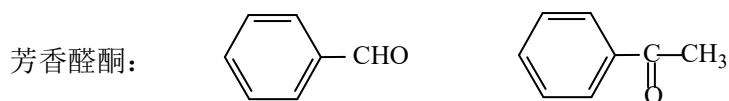
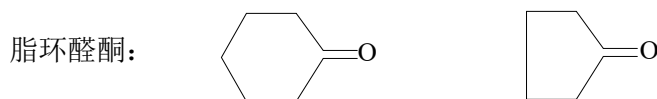
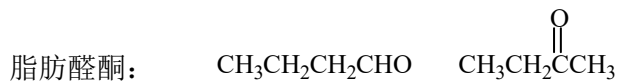
图 6-1

如图所示，由于氧原子的电负性比碳原子的大，羰基中的 π 电子云偏向于氧原子，使羰基氧带部分负电荷，羰基碳原子带部分正电荷。因而，羰基化合物是具有较强极性的化合物。

醛基 ($-\text{CHO}$) 是醛的官能团；酮基 ($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$) 是酮的官能团。

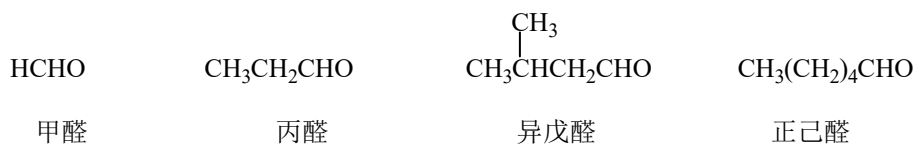
2. 醛和酮的分类 根据羰基所连烃基的不同醛酮可以分为脂肪醛酮、脂环醛酮及芳香醛酮等。

例如：

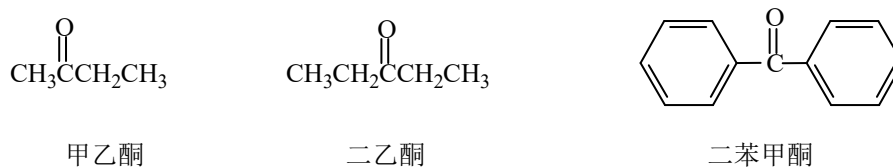


(二) 醛和酮的命名

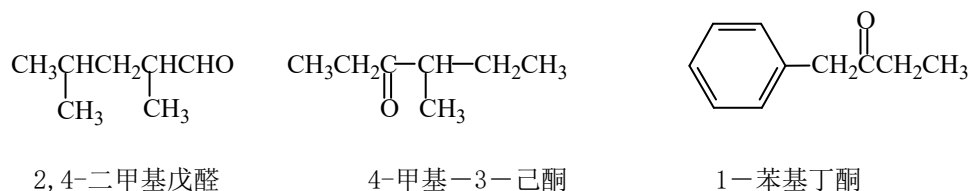
1. 普通命名法 对于结构简单的醛，可采用普通命名法。例如：



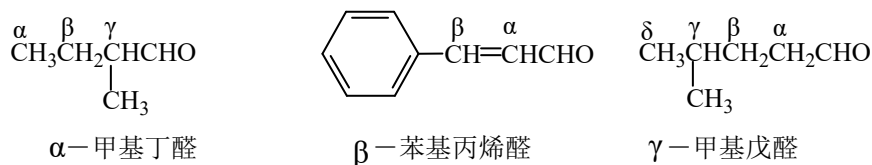
结构简单的酮可看成是甲酮的烃基衍生物，按照酮基所连接的两个烃基的名称而称为某某（甲）酮。其中脂肪酮的“甲”字一般省略，而芳香酮的甲字不省略。例如：



2. 系统命名法 结构复杂的醛酮采用系统命名法进行命名。命名时选择含有羰基碳原子的最长碳链做主链，称为某醛或某酮。由于醛基总是位于链端，醛的命名没有必要，也不要标出其位次。而在酮的命名时，对于主链含 5 个及以上碳原子以上的酮，需要标明处于链中的酮基的位次。例如：

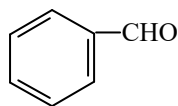


醛酮还经常采用希腊字母 α 、 β 、 γ 、 δ 等标明取代基的位次。例如：

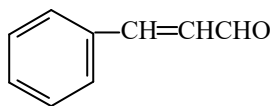


希腊字母标位次命名法的特点是突出了基团与官能团的距离，其中与官能团直接相连的碳原子为 α 碳。对于官能团位置固定于链端的醛和羧酸，经常采用这种命名方法。

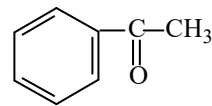
芳香醛酮命名时，把苯环作为取代基。例如：



苯甲醛



3-苯丙烯醛



苯乙酮

二、醛和酮的物理性质

除了甲醛在室温下是气体外，12个碳原子以下的脂肪醛酮均为液体。高级脂肪醛酮和芳香醛酮多为固体。

由于醛酮是极性较强的化合物，醛、酮分子间作用力较烷烃高，因此醛、酮的沸点比相应的烷烃高。醛、酮分子间不能像醇那样形成分子间氢键，因此其沸点比分子量相近的醇低。

低级的醛、酮能与水分子形成分子间氢键，故易溶于水，随着分子量的增加，水溶性迅速降低，六个碳以上的醛、酮几乎不溶于水，而易溶于有机溶剂。

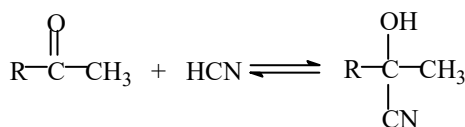
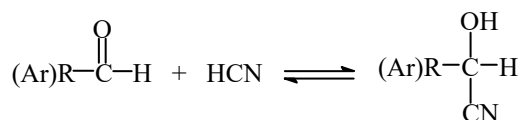
三、醛和酮的化学性质

醛酮的化学反应主要发生在两个部位，一是在醛酮的共同基团羰基上，第二是在 α -碳上。

(一) 亲核加成反应

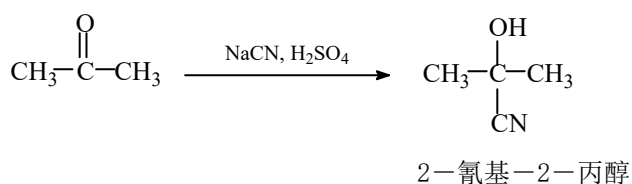
醛酮的羰基具有极性， π 键电子云很大程度地偏向电负性大的氧原子一端（见图6-1），带部分正电荷的羰基碳容易受到亲核试剂的进攻引发亲核加成反应。

1. 与氢氰酸加成 醛、脂肪族甲基酮（羰基上连接一个甲基的酮）以及8个环碳以下的环酮能与氢氰酸发生加成反应生成 α -氰基醇。反应通式为：



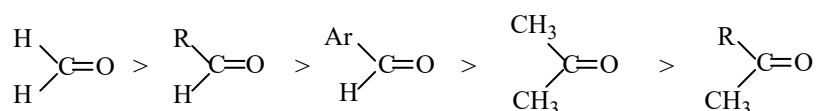
反应是可逆的。羰基与氢氰酸的加成反应使碳链增加了一个碳原子，在有机合成上，是增长碳链的一种方法。

氢氰酸是有剧毒的无色液体，挥发性大，使用不安全。在实验室中常用醛、酮与氰化钾或氰化钠溶液混合，再滴加硫酸使生成的氢氰酸直接参与加成反应。例如：

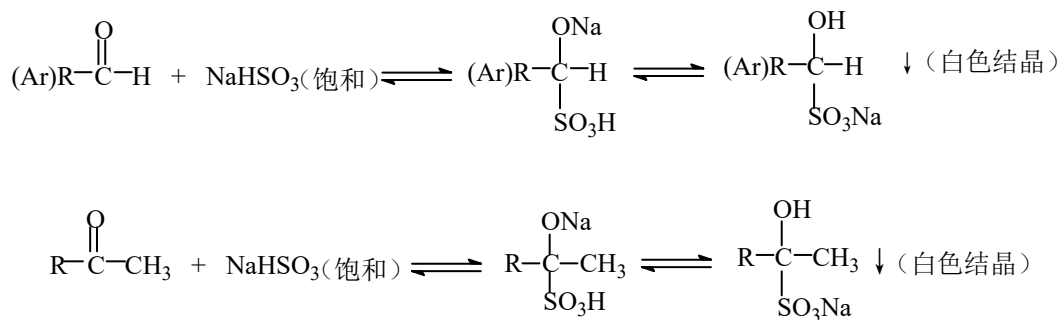


在醛、酮加成氢氰酸的反应体系中滴入少量碱，能显著加速反应。如果在反应中加入酸，则对反应有明显的抑制作用。例如丙酮与氢氰酸的加成反应无碱存在时，3~4小时内只有一半反应物反应。但如加一滴氢氧化钾溶液，则反应2分钟内完成。若加酸则使反应减慢。在大量酸存在下，几星期也不发生反应。这是因为氢氰酸是一个弱酸，加碱可瞬间增加亲核的CN⁻的数目，促进亲核加成反应的进行；加酸则使得CN⁻的浓度进一步降低，不利于亲核加成反应的进行。这也印证了反应是按照亲核加成机理进行的。

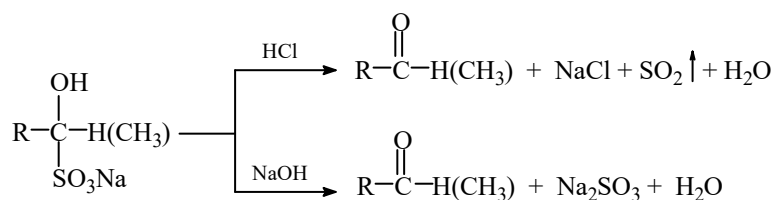
不同结构的醛、酮进行亲核加成反应的活性不同，其由易至难的顺序为：

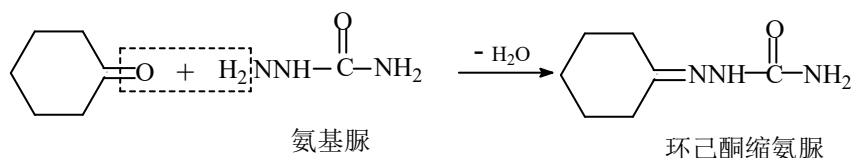


2. 与亚硫酸氢钠加成 醛、脂肪族甲基酮及8个碳以下的环酮能与亚硫酸氢钠饱和溶液发生加成反应，生成 α -羟基磺酸钠。 α -羟基磺酸钠不溶于饱和亚硫酸氢钠溶液而析出冰状结晶，可用做鉴别反应。



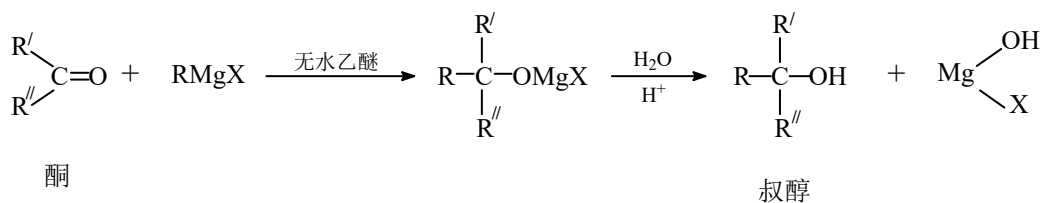
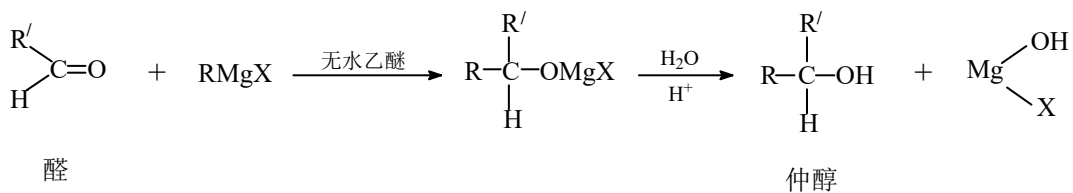
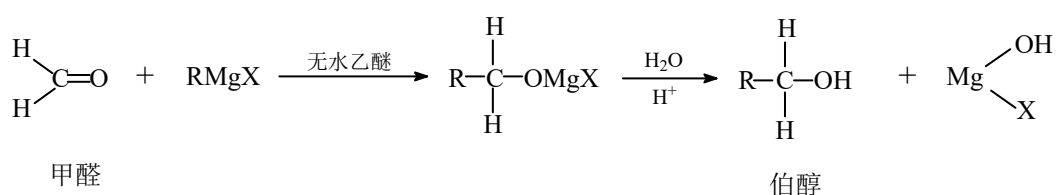
上述反应可逆，加酸或碱都可以使反应逆向进行，沉淀溶解重新恢复为原来的醛、酮，可用于分离和提纯此类醛、酮。





4. 与格氏试剂的加成 格氏试剂最重要的用途之一，就是与醛、酮反应合成醇。

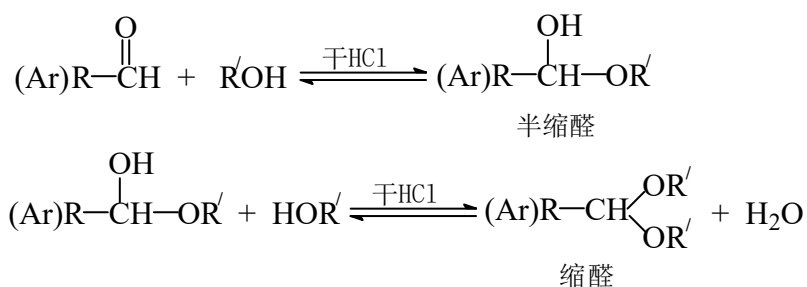
格氏试剂结构中烷基碳的电负性比镁大的多，碳镁键是强极性键（ $\overset{\delta^-}{\text{R}}-\overset{\delta^+}{\text{MgX}}$ ）。所以格氏试剂是一个烷基负离子（ R^- ）给予体，在与醛、酮反应时，烷基进攻羰基碳引发亲核加成，生成烷氧基卤化镁。烷氧基卤化镁遇稀酸水解为醇。



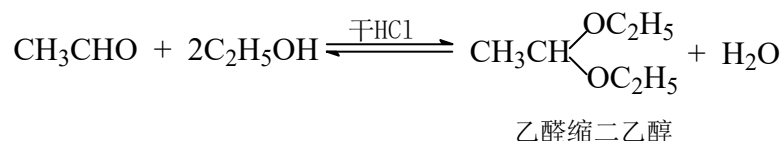
格式试剂活性很强，可以与所有类型的醛、酮作用。

5. 与醇的加成

在干燥氯化氢催化作用下，醛和醇先发生加成反应，生成半缩醛；半缩醛不稳定，继续和醇作用，失去一分子水生成缩醛。

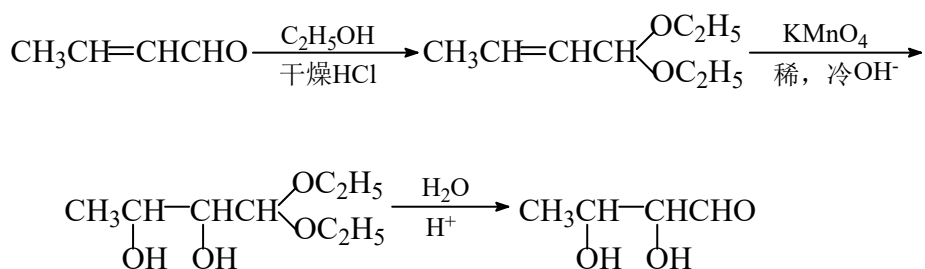


例如：



缩醛在结构上可看成是同碳二醚，对碱和氧化剂等是稳定的。缩醛对稀酸敏感，可水解成原来的醛和醇。在有机合成中，可利用这一性质保护活泼的醛基。例如：

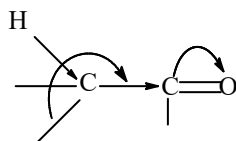
由 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ 合成 $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CHO}$ ，可由下面过程完成。



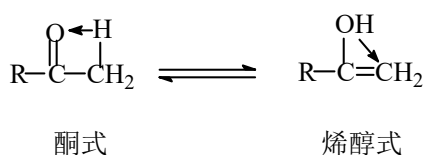
在此合成过程中，第一步生成缩醛的反应可称之为“保护”；第二步氧化碳碳双键可称为“改造”；最后一步，稀酸使缩醛结构复原醛基可称为“去保护”。

(二) α -活泼氢的反应

醛、酮的羰基通过吸电子诱导增强 α -碳氢键的极性，以及通过 σ - π 超共轭结合 α -碳氢键的共用电子对，均使得 α -氢原子具有质子化倾向，可发生一系列反应。 σ - π 超共轭以及羰基的吸电子诱导可示意如下：

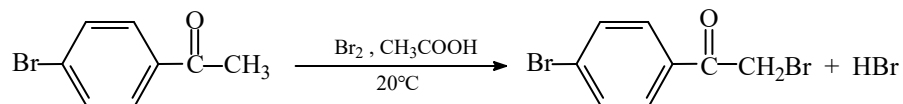


1. 酮式和烯醇式的互变 醛、酮的 α -H易于质子化，醛、酮的羰基氧原子电子云密度高且具有可接受质子的未共用电子对。因此， α -H在 α -C和羰基氧原子之间不停地来回移动，造成醛、酮不断地发生分子内结构重排，使得含有 α -H的醛、酮同时具有酮式和烯醇式两种存在形式。它们共处于一互变平衡中，称为互变异构体。

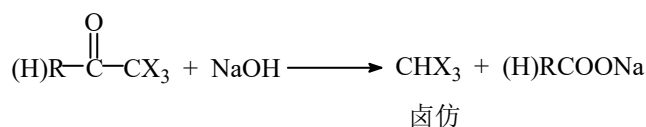
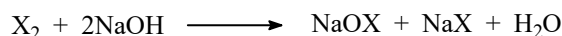


一般情况下，醛、酮的烯醇式异构体很不稳定，含量极少，可忽略不计。但某些结构醛、酮的烯醇式结构较为稳定，含量较高。

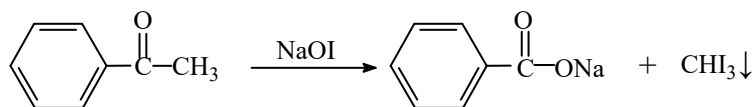
2. 卤代和卤仿反应 在酸或碱的催化下，醛、酮分子中的 α -H可逐步被卤素取代生成 α -卤代醛、酮。碱总是能够促进质子化。而酸的催化作用可概括为，通过羰基氧的质子化，进一步加大羰基对 α -碳氢键的吸电子作用，使 α -H更容易质子化。在酸的存在下，卤代可控制在一元卤代阶段。例如：



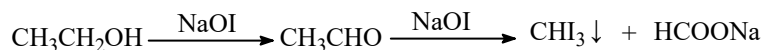
在碱催化下，卤代不能控制在一元卤代阶段，而是生成同一个碳上的 α -H全部被取代的多卤代产物。乙醛和甲基酮与卤素的碱性溶液作用，生成不稳定的同碳三卤代物，随即被碱分解为卤仿（ CHX_3 ）和羧酸盐。此类反应称为卤仿反应。通式：



最常用的卤素是碘，反应产物为碘仿。碘仿为不溶于水的淡黄色结晶，有特殊气味，很容易识别。因此，碘仿反应常用于乙醛和甲基酮的鉴别。例如：



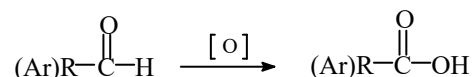
由于次碘酸钠具有氧化性，能把醇氧化为醛、酮，因此乙醇和能被氧化为甲基酮的醇也可以发生碘仿反应。



LiAlH_4 的还原性较强，还可以还原羧基等其它不饱和基团，当碳碳双键与羰基共轭时，也可以被 LiAlH_4 还原。

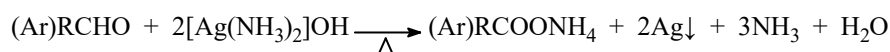
(四) 醛的特性反应

1. 氧化反应 在氧化剂作用下，醛基结构中的羰基碳原子和氢原子间容易插入一个氧原子成羧基，因此醛很容易被氧化成羧酸。通式为：

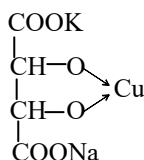


不仅常见的高锰酸钾等强氧化剂能够氧化醛，还有一些弱氧化剂如托伦（Tollens）试剂、斐林（Fehling）试剂等也可将醛氧化成羧酸。这些弱氧化剂与醛的作用常用作鉴别反应。

(1) 银镜反应：托伦试剂是由硝酸银、氢氧化钠和氨水配制而成的银氨配合物溶液，它可以氧化醛为相应羧酸的铵盐，本身被还原成金属银。反应产生的金属银附着在试管内壁上，可形成银镜。因此托伦试剂与醛的反应被称为银镜反应。通式为：



(2) 斐林反应：斐林试剂是由斐林试剂甲（ CuSO_4 溶液）和斐林试剂乙（酒石酸钾钠的 NaOH 溶液）等体积混合而成的。其中 Cu^{2+} 与酒石酸钾钠结构中的 2 个羟基（邻二醇结构）结合成深兰色的螯合物。



斐林试剂可氧化脂肪醛为脂肪酸，而铜离子被还原成砖红色的氧化亚铜析出沉淀。甲醛的还原性强，可将斐林试剂中的铜离子还原成金属铜，附着在试管壁上形成铜镜。



芳香醛一般不能被斐林试剂氧化。因此可用斐林试剂区分甲醛、脂肪醛和芳香醛。

2. 与希夫试剂反应 醛与希夫试剂作用可显紫红色，而酮则不显色，这一显色反应非常灵敏，

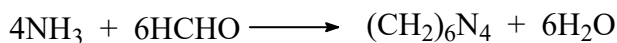
可用来鉴别醛和酮。使用这种方法时，溶液中不能存在碱性物质和氧化剂，也不能加热，否则会消耗亚硫酸，溶液恢复品红的红色，出现假阳性反应。

甲醛与希夫试剂作用生成的紫红色物质遇硫酸，紫红色不消失，而其他醛生成的紫红色物质加入硫酸后褪色，因此用这种方法也可以将甲醛和其他醛区分开。

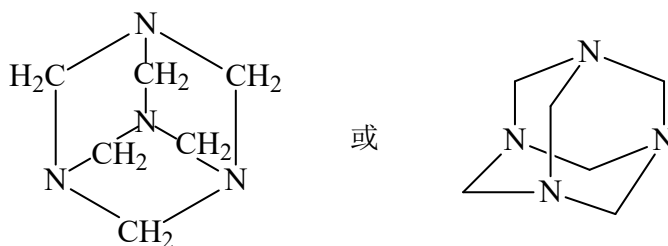
四、重要的醛和酮

(一) 甲醛(H-CHO)

甲醛溶液与氨水一起蒸发，会生成环六亚甲基四胺，药品名为乌洛托品 (Urotropine)。



乌洛托品的结构为：



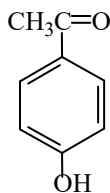
乌洛托品为无色结晶，熔点 263℃，易溶于水，有甜味。在医药上用作利尿剂及尿道消毒剂。

(二) 乙醛(CH₃CHO)

(三) 苯甲醛(C₆H₅-CHO)

(四) 丙酮(CH₃COCH₃)

(五) 对羟基苯乙酮



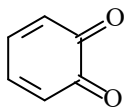
对羟基苯乙酮是中草药茵陈的有效成分，有利胆作用，服用安全、无副作用。

第二节 醌

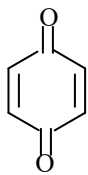
一、醌的结构和命名

(一) 醌的结构

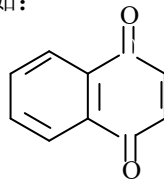
醌是一类具有环己二烯二酮共轭结构的化合物。例如：



邻苯醌



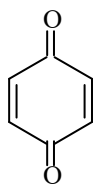
对苯醌



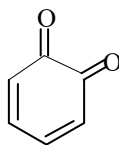
1,4-萘醌

(二) 醌的命名

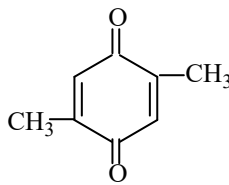
醌类化合物根据相应芳烃的名称而称为某醌。例如：



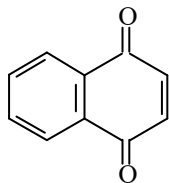
1,4-苯醌
(对苯醌)



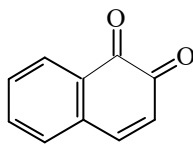
1,2-苯醌
(邻苯醌)



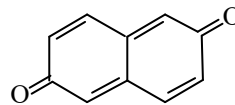
2,5-二甲基-1,4-苯醌



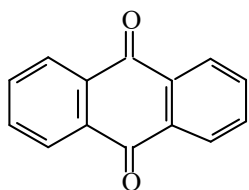
1,4-萘醌
(α -萘醌)



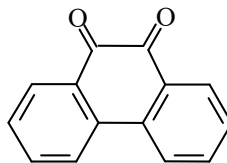
1,2-萘醌
(β -萘醌)



2,6-萘醌
(远-萘醌)



9,10-蒽醌



9,10-菲醌

二、醌的物理性质

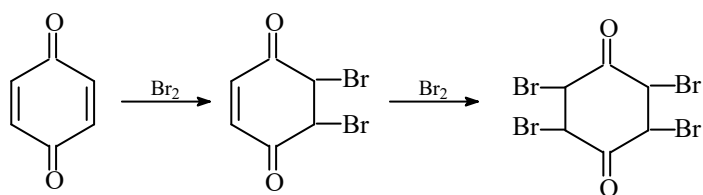
具有醌型结构的化合物通常具有颜色。对位醌大多为黄色，邻位醌大多为红色或橙色。因此醌类化合物是许多染料和指示剂的母体。常温下，醌类化合物都是固体。

三、醌的化学性质

醌类化合物具有 α,β -不饱和二酮结构，所以，能够发生碳碳双键和羰基的加成反应，又可发生共轭的1,4和1,6加成反应。

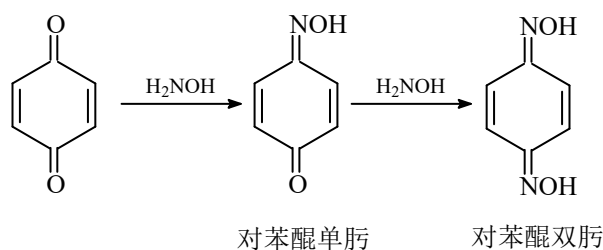
(一) 碳碳双键的加成反应

醌具有烯的性质，其中的碳碳双键可与卤素等亲电试剂发生加成反应。例如：



(二) 羰基与氨的衍生物加成

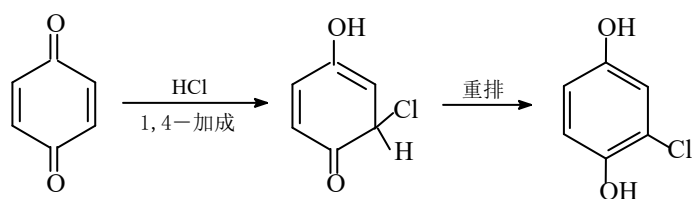
醌具有羰基化合物的性质，其中的羰基可与一些亲核试剂发生加成反应。例如对苯醌与羟胺反应，可生成单肟和双肟。



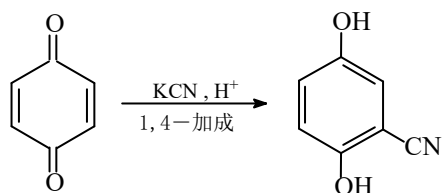
(三) 共轭加成反应

1. 1,4-共轭加成反应 醌具有 α,β -不饱和酮的结构，既可以发生亲电的 1,4-加成反应，也可以发生亲核的 1,4-加成反应。例如：

对苯醌与 HCl 发生亲电 1,4-加成反应

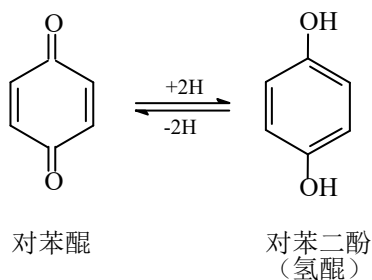


对苯醌与 HCN 发生亲核 1,4-加成反应



2. 1,6-共轭加成反应 对苯醌在亚硫酸水溶液中，经 1,6-加氢被还原为对苯二酚（氢醌）。此

是氢醌氧化成对苯醌的逆反应。

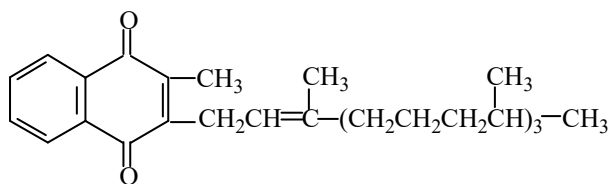


四、重要的醌

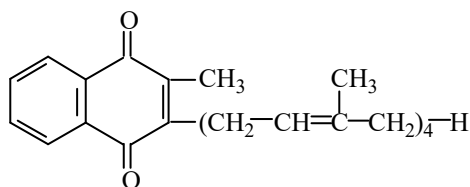
(一) 对苯醌

(二) α -萘醌

α -萘醌是黄色结晶，熔点 125°C ，微溶于水，易溶于乙醇和乙醚中，具有刺激性气味。 α -萘醌的衍生物存在于很多植物色素和动物体内，许多具有药物功效。例如具有止血作用的维生素 K_1 和 K_2 ，就是 2-甲基-1,4-萘醌的衍生物。

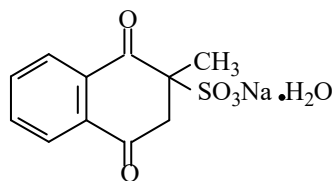


维生素 K_1



维生素 K_2

有研究表明，2-甲基-1,4-萘醌比维生素 K_1 、 K_2 具有更强的凝血能力。它可由合成方法制得，是不溶于水的黄色固体，但它的亚硫酸氢钠加成物溶于水，可用于注射，医药上称为维生素 K_3 ，其结构为：



维生素 K_3

维生素 K₃ 的水溶性和凝血能力均强于天然的维生素 K₁ 和 K₂。

参考资料和辅助资料

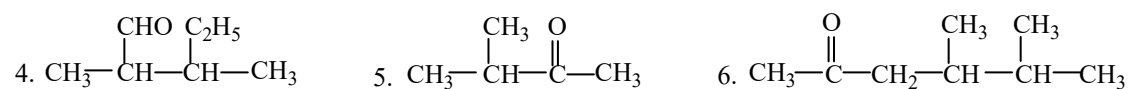
作业:

一、单项选择题

- 下列化合物中，能发生银镜反应的是
A. 丙酮 B. 苯甲醚 C. 苯酚 D. 苯甲醛
- 下列各组物质中，能用斐林试剂来鉴别的是
A. 苯甲醛和苯乙醛 B. 乙醛和丙醛 C. 丙醛和苯乙醛 D. 甲醇和乙醇
- 下列说法中，不正确的是
A. 醛酮的催化加氢属于还原反应
B. 在盐酸的催化下，乙醛可与甲醇发生缩合反应
C. 醛和脂肪族甲基酮的都能与氢氰酸发生加成反应
D. 斐林试剂只能氧化脂肪醛
- 常用作生物标本防腐剂的“福尔马林”是
A. 40% 甲醇溶液 B. 40% 甲醛溶液
C. 40% 丙酮溶液 D. 40% 乙醇溶液
- 下列试剂中，不能用来鉴别丙醛与丙酮的是
A. 溴水 B. 希夫试剂 C. 托伦试剂 D. 斐林试剂
- 丁醛和丁酮的关系是
A. 同位素 B. 同一种化合物 C. 互为同系物 D. 互为同分异构体
- 下列化合物中，经还原反应后能生成伯醇的是
A. 环己酮 B. 乙醛 C. 丁酮 D. 丙酮
- 下列化合物中，能与斐林试剂反应生成铜镜的是
A. 环己酮 B. 乙醛 C. 甲醛 D. 丙酮
- 下列化合物中，能与希夫试剂发生显色反应的是
A. 乙烷 B. 乙醚 C. 乙醛 D. 丙酮

二、用系统命名法命名下列化合物或写出结构简式

1. $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 2. $\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}=\text{CHCHO}$ 3. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$

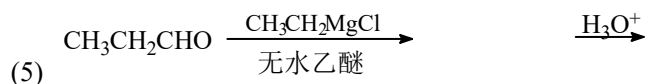
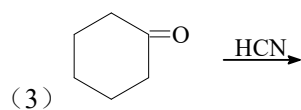
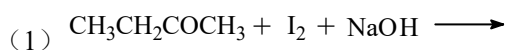


7. 4-甲基-3-戊烯-2-酮 8. 异戊醛 9. 2,4-戊二酮 10. 邻乙基苯乙醛

三、用化学方法鉴别下列化合物

1. 苯甲醛、乙醛、环己酮
2. 2-丁烯醛、异丁醛、3-戊酮

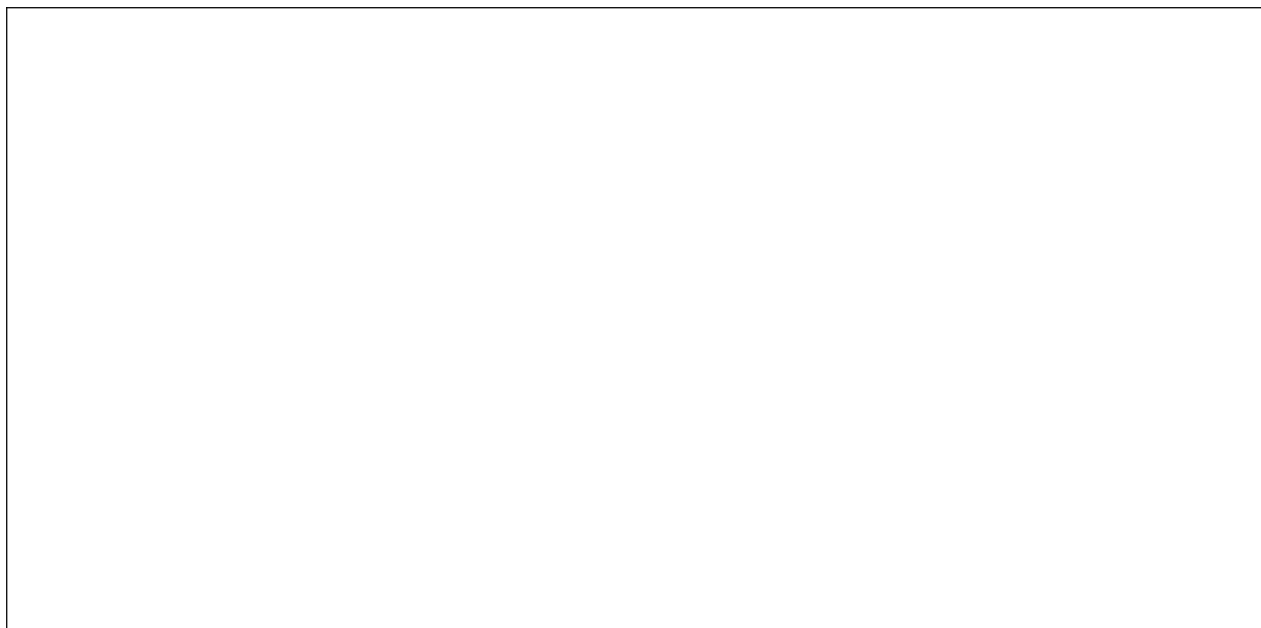
四、完成化学反应方程式



五、推断题

1. 某化合物化学式为 $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}$ (A), A 氧化后得一产物 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ (B)。B 可与亚硫酸氢钠饱和溶液作用, 并有碘仿反应。A 经浓硫酸脱水得一烯烃 C, C 被氧化可得丙酮。写出 A 可能的结构式及有关反应式。

2. 某化合物 A ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$) 可使溴水褪色, 可与 2,4-二硝基苯肼产生沉淀, 并能与三氯化铁显色, 无银镜反应。试写出 A 的结构式。

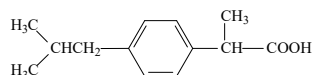


章：第七章		
课题：羧酸及其衍生物	学时	8
教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）：		
知识目标： 1. 掌握羧酸及羧酸衍生物的分类、命名和主要化学性质；掌握重要的羧酸及其衍生物与药物的关系； 2. 熟悉羧酸的结构和羧酸的制备；熟悉乙酰乙酸乙酯结构与性质关系及其特性，酮式分解和酸式分解； 3. 了解羧酸及其衍生物的物理性质和碳酸衍生物。		
能力目标： 1. 熟练应用羧酸、酰卤、酸酐、酯、酰胺的命名法，命名重要羧酸及羧酸衍生物； 2. 学会用化学方法合成和鉴别常见的羧酸及其衍生物和比较羧酸的酸性强弱。		
教学重点及难点： 重点： 羧酸及羧酸衍生物的命名和主要化学性质；重要的羧酸及其衍生物与药物的关系。 难点： 羧酸、酰卤、酸酐、酯、酰胺的命名；化学方法合成和鉴别常见的羧酸及其衍生物。		
教学方法及手段： 讲授与案例分析		
教学过程： <p style="text-align: center;">第一节 羧酸</p> <p>自然界中，羧酸常以游离态、羧酸盐或羧酸衍生物形式广泛存在于动植物体中，它们有些具有显</p>		

著的生物活性，能防病、治病，有些还是有机合成、工农业生产和医药工业的原料。分子中含有羧基（—COOH）的化合物称为羧酸，一元羧酸可用通式（Ar）RCOOH（甲酸为HCOOH）表示。

小贴士

具有抗炎、镇痛和解热作用的布洛芬，化学名称 2-（4-异丁基苯基）丙酸，属于羧酸类有机化合物。



一、羧酸的结构、分类和命名

（一）羧酸的结构

羧酸的官能团是羧基，是由羰基和羟基组成的。羟基原子的未共用电子对所在的 p 轨道与碳氧双键的 π 轨道平行在侧面交盖，形成 p- π 共轭体系。在此共轭体系中，由于共轭效应的影响，体系的电子云密度平均化，结果使羟基氧原子上的电子云密度有所降低，羰基碳原子上的电子云密度有所增高。

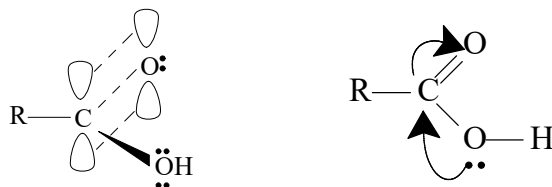
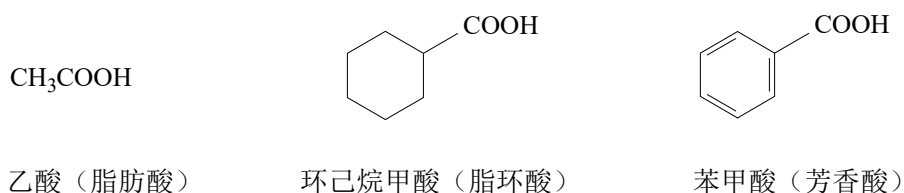


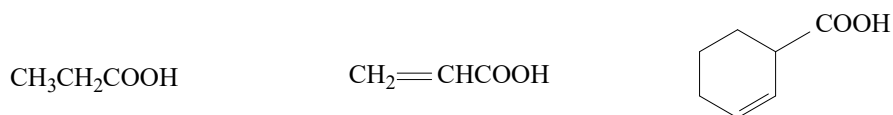
图 7-1 羧酸中的 p- π 共轭

（二）羧酸的分类

1. 根据羧酸分子中与羧基相连的烃基不同，羧酸可分为脂肪酸、脂环酸和芳香酸。例如：



2. 根据烃基是否饱和可分为饱和羧酸与不饱和羧酸。例如：

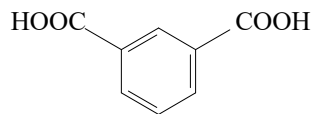


丙酸（饱和羧酸）

丙烯酸（不饱和羧酸）

2-环己烯甲酸（不饱和脂环酸）

3. 根据羧酸分子中所含羧基的数目，羧酸可分为一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。例如：



丁酸（一元酸）

丙二酸（二元酸）

间苯二甲酸（二元酸）

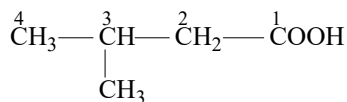
（三）羧酸的命名

1. 习惯命名法

许多羧酸最初是由其来源而得名的，如甲酸最初来自于蚂蚁，故称为蚁酸；乙酸存在于食醋中，故称为醋酸；苯甲酸是由安息香胶制得的，因此也叫安息香酸。

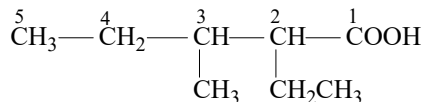
2. 系统命名法

（1）命名饱和脂肪酸时，选择含有羧基的最长碳链作为主链，按主链碳原子的数目称为某酸；编号从羧基碳原子开始，用阿拉伯数字（或从羧基相邻的碳原子开始用希腊字母 α ， β ， γ 等）表明取代基的位次，并将取代基的位次、数目、名称写于酸名称之前。例如：



3-甲基丁酸

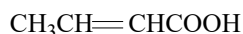
（ β -甲基丁酸）



3-甲基-2-乙基戊酸

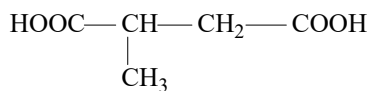
（ β -甲基- α -乙基戊酸）

（2）命名不饱和羧酸时，选择包含羧基和不饱和键的最长碳链为主链，称为“某烯（炔）酸”，同时标明不饱和键的位次。例如：



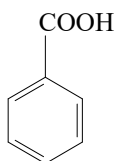
2-丁烯酸（ α -丁烯酸）

（3）命名脂肪二元羧酸时，主链中应含有两个羧基，称为某二酸。例如：

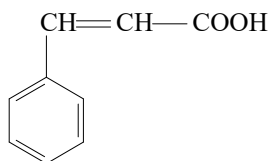


2-甲基丁二酸

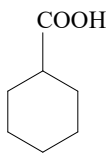
（4）命名芳香酸和脂环酸时，将芳环或脂环看作取代基，以脂肪酸为母体进行命名。例如：



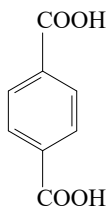
苯甲酸



3-苯基丙烯酸



环己甲酸



对苯二甲酸

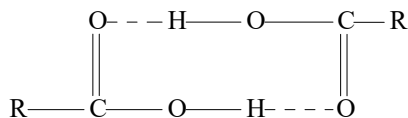
二、羧酸的物理性质

直链饱和脂肪酸中， $C_1\sim C_3$ 酸为具有酸味的刺激性气体， $C_4\sim C_9$ 酸为有腐败气味的油状液体， C_{10} 以上的羧酸为石蜡状固体。芳香酸和脂肪族二元酸常温下都是结晶状固体。固态羧酸基本上没有气味。

直链饱和脂肪酸的沸点随相对分子质量增大而升高；熔点则随碳原子数增加而呈锯齿状变化，含偶数碳原子的羧酸的熔点比前、后两个相邻的奇数碳原子的羧酸的熔点都高。

羧酸分子中羧基是亲水基团，可与水形成氢键，所以 $C_1\sim C_4$ 酸能与水混溶。随着分子质量的增大，非极性的烃基愈来愈大，使羧酸在水中的溶解度逐渐减小，含 6 个碳原子以上的羧酸难溶于水而易溶于有机溶剂。

羧酸的熔点与沸点比相对分子质量相近的醇高，例如相对分子质量均为 46 的甲酸和乙醇沸点相差 22°C ，这是由于羧酸分子间可以形成两个氢键而缔合成较稳定的二聚体。



二聚体缔合

三、羧酸的化学性质

(一) 酸性

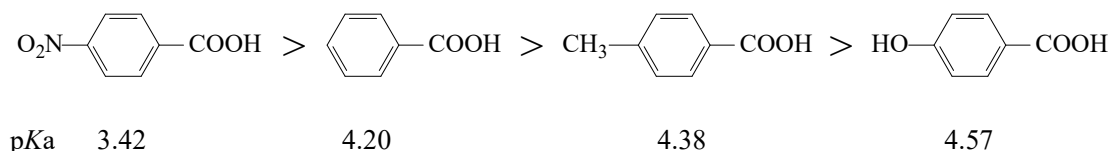
羧酸都具有酸性，在水溶液中可电离出氢离子，可使蓝色石蕊试纸变红。大多数一元酸 pK_a 值在 $3.5\sim 5$ 范围内，与无机强酸相比为弱酸，但比碳酸 ($\text{pK}_a=6.38$) 和酚 ($\text{pK}_a\approx 10$) 强，比醇的酸性强 10^{10} 倍以上。这主要是因为当羧酸电离为羧酸根负离子时，氧原子上带有一个负电荷，这样就更容易供给电子和羰基键形成 $\text{p}-\pi$ 共轭体系。电荷离域使负电荷平均分配于两个氧原子，增加了羧酸根负离子的稳定性，这也有利于羧酸离解成离子。

当羧基的烃基上（特别是 α -碳原子上）连有电负性大的基团时，由于它们的吸电子诱导效应，使氢氧间电子云偏向氧原子，氢氧键的极性增强，促使氢的解离，使羧酸酸性增强。由于诱导效应随距离增大而迅速减弱，故取代基距离羧基越远，其对羧基的酸性影响就会越小，当与羧基距离 $3\sim 4$ 个 σ

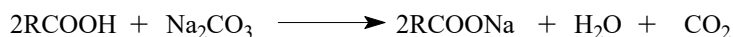
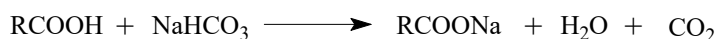
键时，其影响已微不足道。所以取代基的电负性越大、取代基的数目越多、距羧基的位置越近，都会使吸电子诱导效应增强，则羧酸的酸性就越强。

由于两个羧基的相互影响，饱和的二元羧酸的酸性比一元酸强，特别是乙二酸，两个电负性大的羧基直接相连接，使酸性显著增强。乙二酸的 $pK_{a1}=1.46$ ，其酸性比磷酸 ($pK_{a1}=1.59$) 还强。

取代基对芳香酸酸性的影响也有类似的规律。当羧基的对位连有硝基、卤素原子等吸电子基时，酸性增强；而对位连有甲基、甲氧基等斥电子基时，则酸性减弱。



羧酸能与碱中和生成羧酸盐和水，能分解碳酸盐或碳酸氢盐放出二氧化碳；在羧酸盐中加入无机强酸时，羧酸又游离出来。利用这一性质，不仅可以区别羧酸和苯酚，还可用于来分离提纯有关化合物。

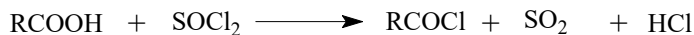
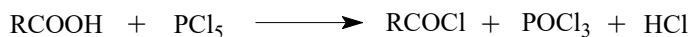
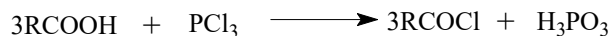


羧酸的钠盐、钾盐易溶于水，医药上常将一些含有羧基的、水溶性较差的药物转变成可溶性的羧酸盐，以便制成水剂或注射剂使用，如含有羧基的青霉素和氨苄青霉素临床使用的就是其钠盐或钾盐。

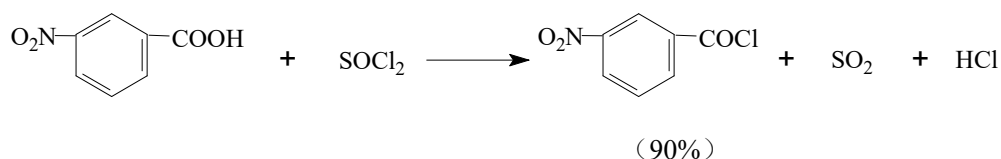
(二) 羟基被取代的反应

1. 酰卤的生成

羧酸（除甲酸外）与 PCl_3 、 PCl_5 、 SOCl_2 等反应生成相应的酰氯，但 HCl 不能使羧酸生产酰氯。

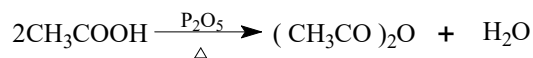


由于酰氯是一种活泼的羧酸衍生物，很容易分解，所以反应需在无水条件下进行。在分离提纯时，一般采用减压蒸馏的方法。实验室常用羧酸与 SOCl_2 反应制备酰氯，因为该反应的副产物都是气体，产物纯度好、产率高。例如：

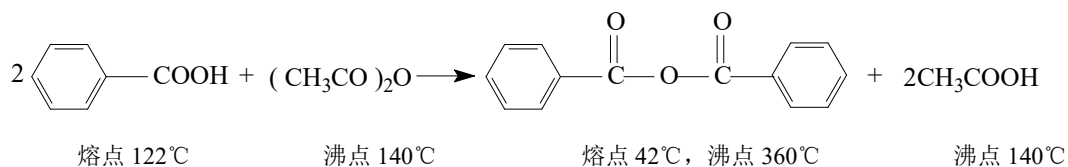


2. 酸酐的生成

羧酸（除甲酸外）在脱水剂作用下，加热脱水生成酸酐。常用的脱水剂有五氧化二磷和乙酸酐等。



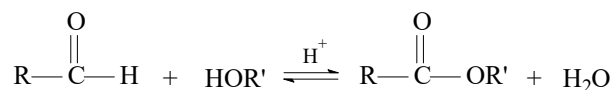
乙酸酐作为脱水剂时常用来制备其他高级酸酐，因为它能与水迅速反应，价格又较低廉，且与水反应生成沸点较低的乙酸可通过分馏除去。



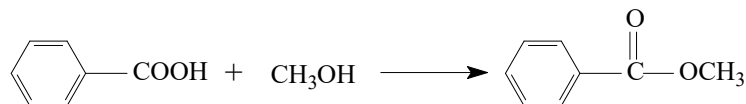
两个羧基相隔 2~3 个碳原子的二元酸，不需要任何脱水剂，加热就能脱水生成五元或六元环酐等。

3. 酯的生成

在强酸（如浓 H_2SO_4 、干 HCl 、对甲基苯磺酸或强酸性离子交换树脂）的催化下，羧酸与醇作用生成羧酸酯的反应，称为酯化反应。这是制备酯的最重要的方法。

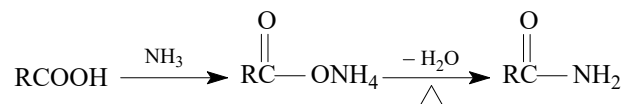


酯化反应是可逆反应。为了提高酯的产率，通常采用加过量的酸或醇，在大多数情况下，是加过量的醇，它既作试剂又可作溶剂。

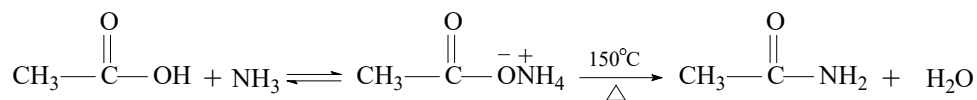


4. 酰胺的生成

羧酸与氨或胺反应，首先生成铵盐，然后高温（150℃以上）分解得到酰胺。这个反应是可逆的，在反应过程中不断蒸出所生成的水，可使平衡右移，产率很高。



例如：



（三）脱羧反应

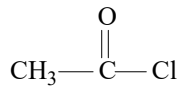
羧酸脱去二氧化碳的反应称为脱羧反应。低级羧酸的碱金属盐与碱石灰（ $\text{NaOH}+\text{CaO}$ ）共热，则发生脱羧生成烃，这是实验室用来制备甲烷的方法。

第二节 羧酸衍生物

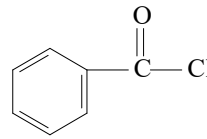
羧酸衍生物是指羧酸分子中的羟基被其它原子或基团取代后的产物。羧酸衍生物在构造上的相同之处是分子中均含有酰基，也统称为酰基化合物。可分为酰卤、酸酐、酯和酰胺等。

一、羧酸衍生物的分类和命名

(一) 羧酸分子中羧基上的羟基被卤原子取代后的化合物称为酰卤。酰卤的命名是将酰基的名称加上卤素的名称，但省略“基”字，称为“某酰卤”。例如：

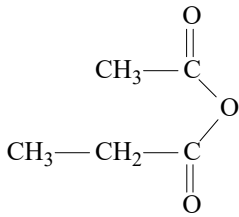


乙酰氯

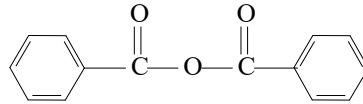


苯甲酰氯

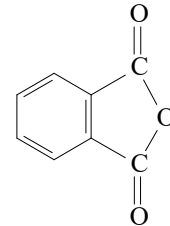
(二) 酸酐是根据相应的酸命名为“某酸酐”，有时省略“酸”字，称为“某酐”。例如：



乙丙(酸)酐

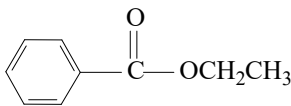


苯甲酸酐



邻苯二甲酸酐

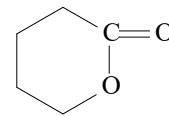
(三) 酯的命名是按照形成它的酸和醇称为某酸某酯，多元醇酯也可把酸的名称放在后面。若分子内形成的酯则称为“内酯”。



苯甲酸乙酯

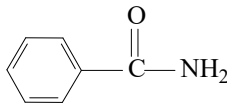


乙二醇二乙酸酯

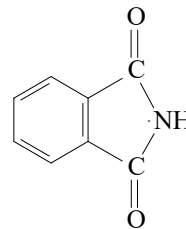


δ-戊内酯

(四) 酰胺是以其相应的酰基命名。例如：

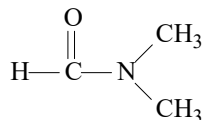


苯甲酰胺

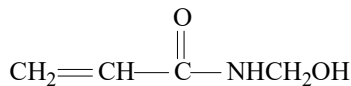


邻苯二甲酰亚胺

酰胺分子中氮原子上的氢原子被烃基取代后生成的取代酰胺命名时，在酰胺前冠以*N*-烃基。例如：

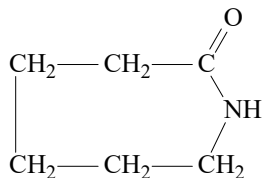


N,N-二甲基甲酰胺



N-羟甲基丙烯酰胺

含有一个—CO—NH—基的环状酰胺称为内酰胺。例如：



ε-己内酰胺

二、羧酸衍生物的物理性质

低级酰氯是无色有刺激性气味的液体，高级酰氯是白色固体，酰氯的沸点比原来的羧酸低。

低级酸酐是有刺激性气味的液体，壬酸酐以上的简单酸酐是固体。酸酐的沸点比相对分子质量相近的羧酸要低。

低级酯无色，具有果香气味，存在于水果中，可用作香料（如乙酸异戊酯等）。C₁₄以下的羧酸甲酯、乙酯均为液体。高级酯为蜡状固体。酯的沸点比相对分子质量相近的醇和羧酸都要低。

除甲酰胺为高沸点液体以外，大多数酰胺和N-取代酰胺在室温时是晶体。由于分子间的氢键缔合随氨基上氢原子逐步被取代而减少，故脂肪族N,N-二取代酰胺常为液体。

酰胺由于分子间氢键缔合比羧酸强，故沸点比相应的羧酸高（图7-2）；而酰氯、酸酐和酯则因分子间没有氢键缔合，它们的沸点比相对分子质量相近的羧酸低得多。例如，乙酰胺的沸点为222℃，比乙酸（沸点118℃）高得多，而乙酰氯的沸点为52℃，比乙酸低得多。

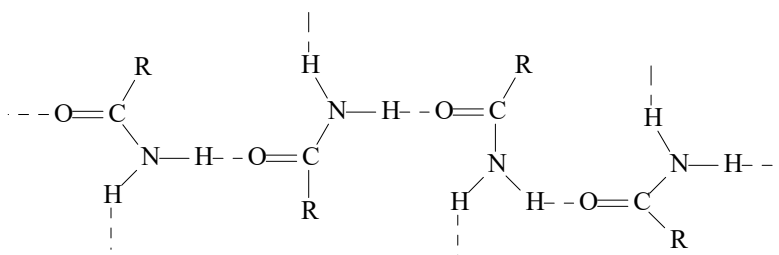


图7-2 酰胺分子间氢键示意图

酰氯、酸酐的水溶性比相应的羧酸小，低级的遇水分解。低级酯（C₃-C₅）有一定的水溶性，但随着碳原子数的增加而大大降低。低级酰胺可溶于水。N,N-二甲基甲酰胺和N,N-二甲基乙酰胺可与水混溶。

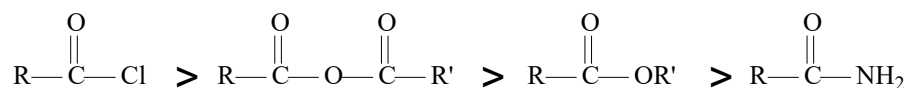
羧酸衍生物都可溶于有机溶剂。乙酸乙酯本身就是一种很好的有机溶剂，大量用于油漆工业。

三、羧酸衍生物的化学性质

由于羧酸衍生物分子中酰基所连的基团都是极性基团，故它们有相似的化学性质。

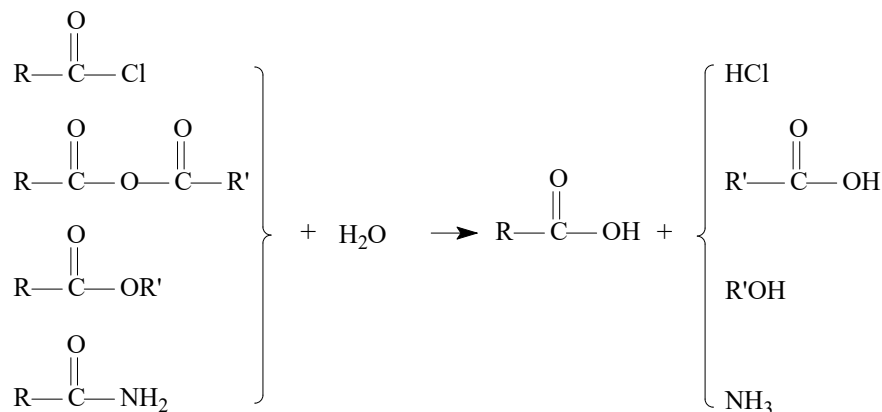
(一) 取代反应

羧酸衍生物的亲核取代反应是按加成-消除机理进行的。羧酸衍生物发生取代反应的相对活性为：

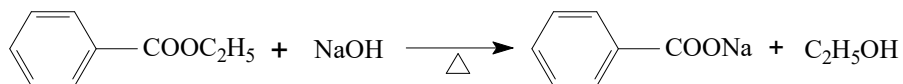
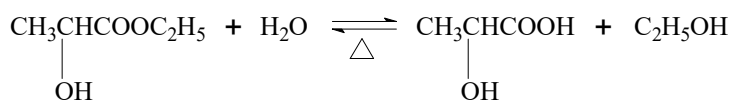


羧酸衍生物可通过取代反应而相互转化，活性较低的酰基化合物可从活性较高的酰基化合物合成，而逆方向的反应常常是困难的。

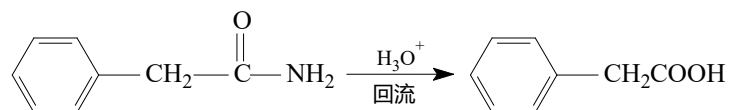
1. 水解 酰卤、酸酐、酯和酰胺都可以与水反应，生成相应的羧酸。



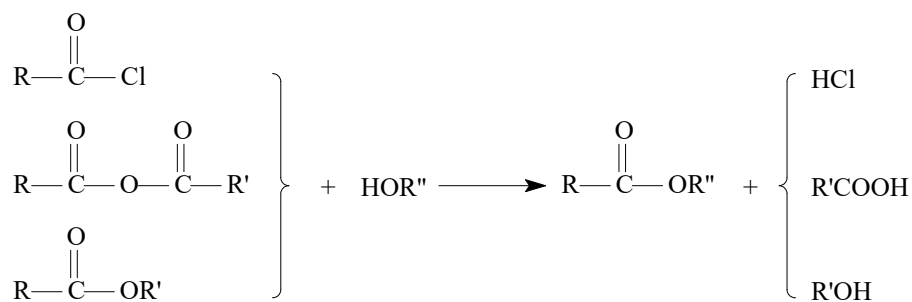
酰氯与水发生剧烈的放热反应。酸酐易与热水反应，在室温下与水反应速度很慢。酯的水解反应比较困难，需在酸或碱催化下加热才能进行，酯在碱性条件下发生的水解反应又称为“皂化反应”。



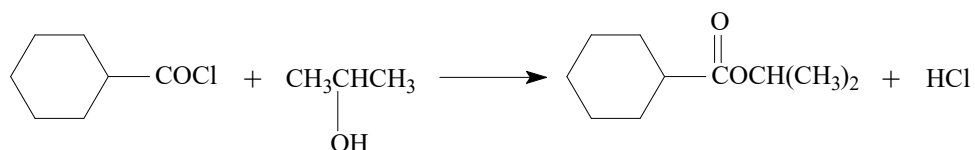
酰胺在酸性溶液中水解得到羧酸和铵盐；在碱性溶液中水解得到羧酸盐并放出氨。



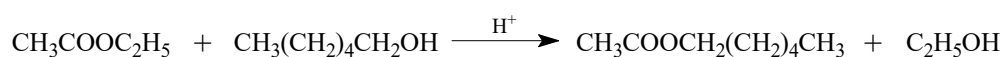
2. 醇解 酰卤、酸酐、酯都可以与醇反应，生成相应的酯。酰胺难进行醇解反应。



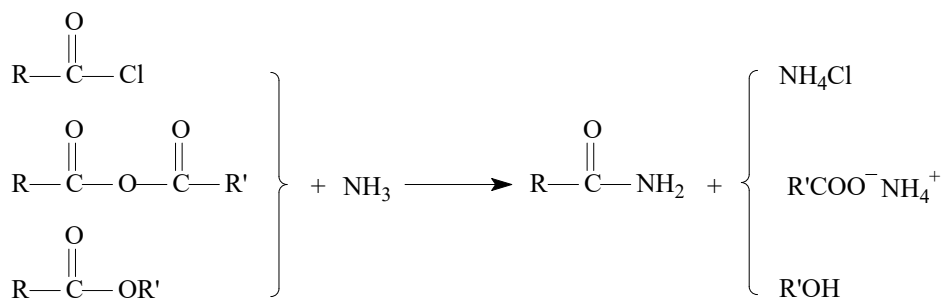
酰氯和酸酐可以直接与醇反应，生成相应的酯，这是制备酯的重要方法之一，尤其适用于其他方法难以合成的酯。例如：



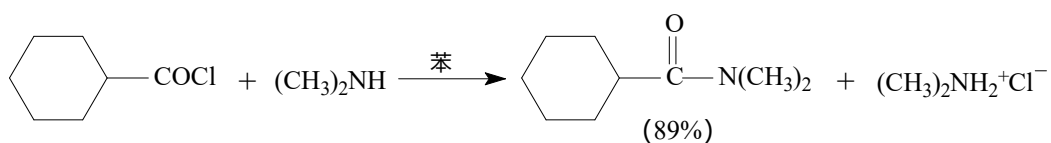
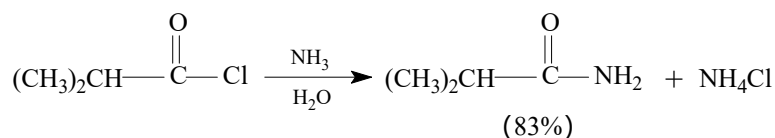
酯与醇的反应，需要在酸或碱催化下才能进行，反应生成新的酯和新的醇，所以酯的醇解又称为酯交换反应。例如：



3. 氨解 酰卤、酸酐、酯都可以顺利与氨反应，生成相应的酰胺。

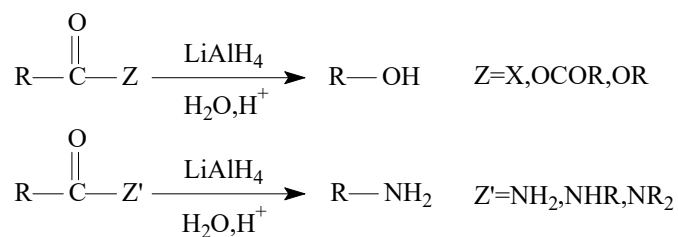


酰氯与浓氨水或胺（RNH₂、R₂NH）在室温或低于室温下反应是实验室制备酰胺或N-取代酰胺的方法，反应迅速，产率高。酯与氨或胺的反应虽然较慢，但也常用于合成中。例如：



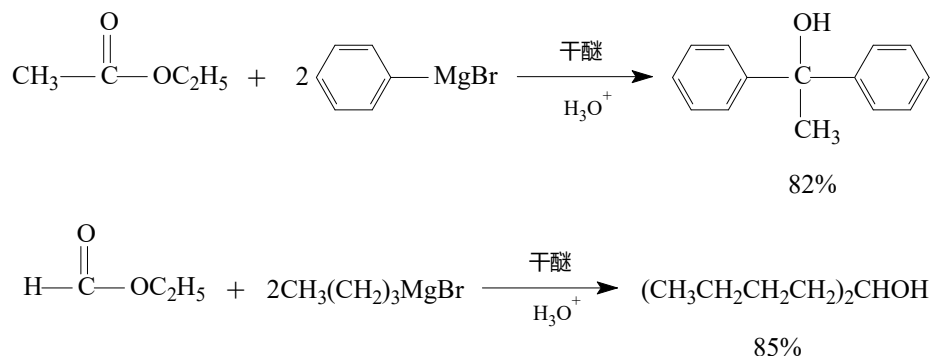
(二) 还原反应

酰卤、酸酐、酯和酰胺都可以被氢化铝锂还原，生成相应的醇和胺。



(三) 与格氏试剂的反应

酯与过量的格氏试剂在干醚中进行反应，然后水解，可以高产率得到醇。这是制备叔醇和仲醇（以甲酸酯为原料）的一种方法。例如：



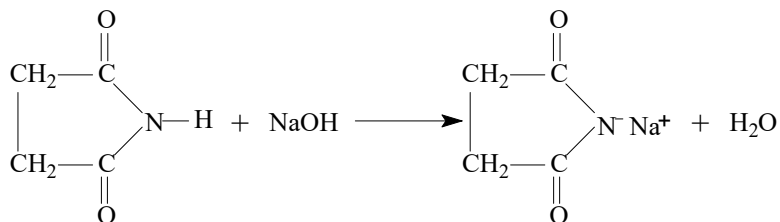
酰卤、酸酐和酰胺与格氏试剂的反应与酯类相似，产物都是醇。

(四) 酰胺的特殊性质

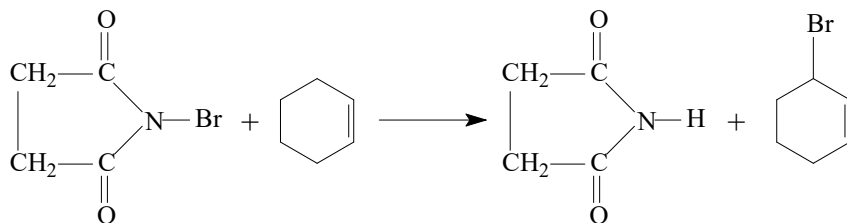
1. 酰胺的酸碱性

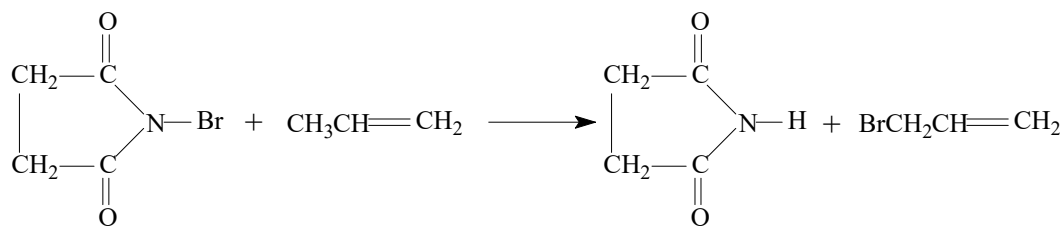
酰胺分子中的氮原子与酰基形成 p-π 共轭体系，氮上的未共用电子对离域，电子云向羰基偏移，使其电子云密度降低，因而碱性减弱。当氮原子与两个酰基相连，形成酰亚胺时，表现出弱酸性。

酰亚胺能与氢氧化钠等强碱作用生成相应的酰亚胺盐。例如：



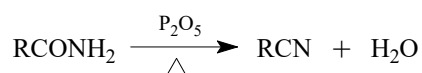
N-溴代丁二酰亚胺（NBS）是重要的溴化剂，常用来进行烯丙基氢的溴代反应，如：





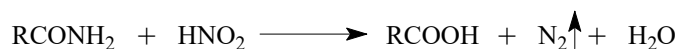
2. 脱水反应

伯酰胺与强脱水剂或高温加热，分子内脱水生成腈。这是制备腈的方法之一。常用脱水剂有五氧化二磷（ P_2O_5 ）和亚硫酰氯（ SOCl_2 ）等。



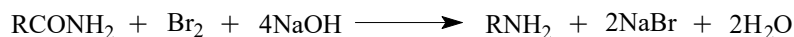
3. 与亚硝酸的反应

伯酰胺与亚硝酸作用，生成相应的羧酸并放出氮气。

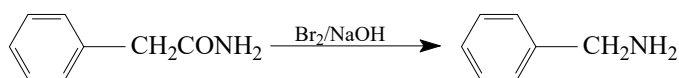


4. 霍夫曼降解反应

伯酰胺与卤素的碱性溶液作用，脱去羰基生成伯胺，在反应中使碳链减少一个碳原子。这是霍夫曼发现制胺的一个方法，称为霍夫曼（Hofmann）降解反应。



可以利用此反应制备伯胺。



四、重要的羧酸衍生物

(一) 乙酰氯

(二) 乙酰

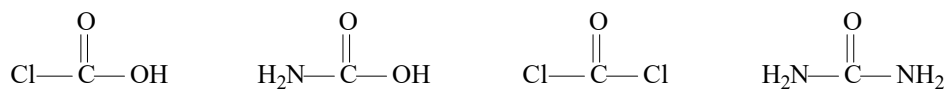
(三) 乙酸乙酯

(四) *N,N*-二甲基甲酰胺

(五) 邻苯二甲酸酐

第三节 碳酸衍生物

碳酸衍生物是指碳酸分子中的羟基被其他原子或基团（ $-\text{X}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等）取代后的产物。例如：



氯甲酸

氨基甲酸

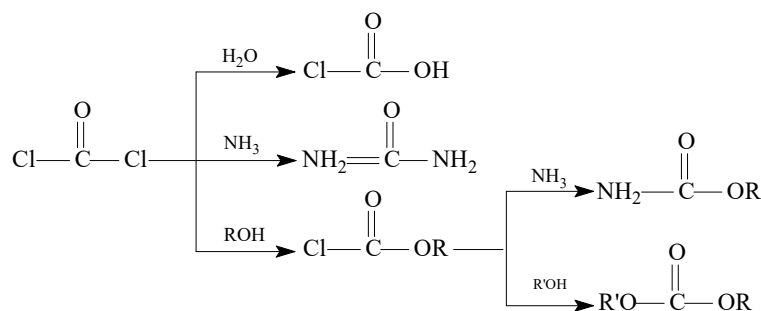
碳酰氯

碳酰胺（脲）

碳酸不稳定，碳酸一元衍生物也不稳定，不能以游离状态存在，如氯甲酸、氨基甲酸、酸式碳酸酯等。而碳酸二元衍生物绝大多数比较稳定。许多碳酸衍生物都是有机合成、药物制备的重要试剂，现仅对部分常见的且较为重要的碳酸衍生物进行介绍。

一、碳酰氯

碳酰氯（COCl₂）可看作碳酸分子中两个羟基被氯原子取代后的产物，俗称光气。它是一种极毒带甜味的气体，有腐草臭味，熔点-118℃，相对密度 1.432（0℃）。光气具有酰氯的一般特性，能发生水解、醇解和氨解反应。

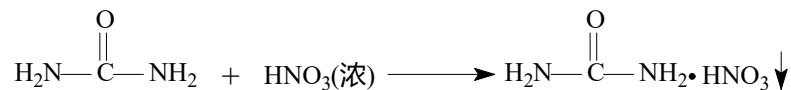


二、碳酰胺

碳酰胺[CO(NH₂)₂]俗称尿素或脲，是无色长棱形结晶，熔点 133℃。易溶于水及乙醇，难溶于乙醚。尿素是蛋白质在人或哺乳动物体内分解代谢的最终产物，成人每天从尿中排泄 25~30g 尿素。尿素具有酰胺的一般性质，但因两个氨基同时连在同一羰基碳上，因此也具有特殊的性质。

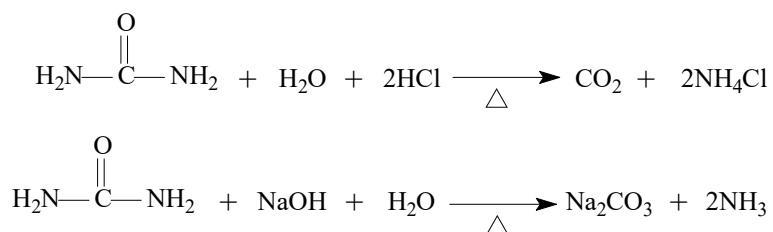
（一）弱碱性

尿素分子中由于两个氨基与羰基相连，因此两个氨基均能与羰基发生共轭效应，使其氮原子上的电子云密度比酰胺分子中氮原子上的电子云密度高，具有接受质子的能力，表现为弱碱性，与强酸作用生成盐。例如：在尿素的水溶液中加入浓硝酸，则析出硝酸脲的白色沉淀。



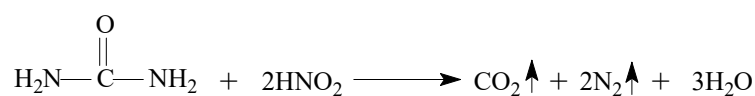
（二）水解

尿素在酸、碱或尿素酶的催化下，可水解生成氨或铵。



(三) 与亚硝酸反应

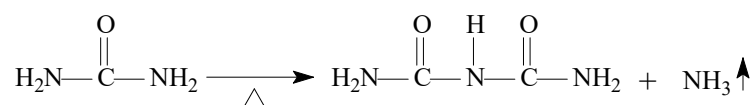
尿素与亚硝酸反应时，生成二氧化碳和水，定量放出氮气。通过测定氮气的量可以推断尿素的含量。



由于生成产物为气体和水，不会对反应的后处理带来影响，因此在重氮化反应中为了除去过量的亚硝酸常常加入脲。

(四) 缩二脲的生成及缩二脲反应

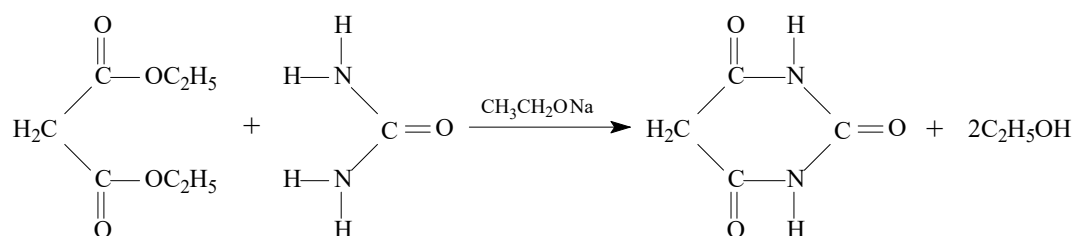
将固体尿素缓慢加热到超过其熔点（133℃）时，两分子尿素间脱去一分子氨，生成缩二脲。



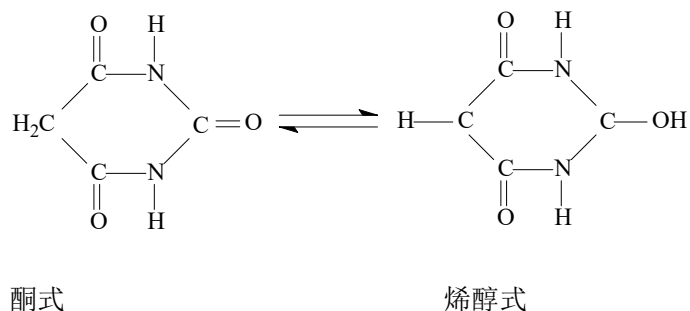
缩二脲为无色结晶，熔点 190℃，难溶于水，易溶于碱溶液。在缩二脲的碱性溶液中加入少量硫酸铜溶液，即呈紫色或紫红色，这个颜色反应称为缩二脲反应。不仅缩二脲能发生此反应，凡分子中含有两个或两个以上酰胺键（-CO-NH-）结构的化合物（如多肽和蛋白质）都能发生缩二脲反应。

(五) 酰脲的生成

脲与酰氯、酸酐或酯作用，可生成酰脲。例如尿素与丙二酸二乙酯在乙醇钠的催化下进行缩合反应，生成丙二酰脲。丙二酰脲为无色晶体，熔点 245℃，微溶于水。

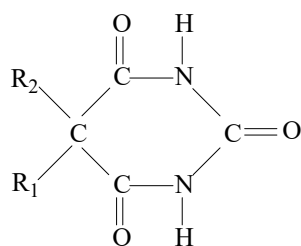


丙二酰脲分子中亚甲基的氢原子和氮原子上的氢都受两个羰基的影响，因而很活泼，在水溶液中存在酮式和烯醇式的互变异构平衡：



烯醇式具有弱酸性（ $\text{pK}_a=3.98$ ），酮式中亚甲基上的两个氢原子被烃基取代后所生成的衍生物，是

一类对中枢神经系统起抑制作用的化合物，具有镇静、催眠和麻醉的作用，总称为巴比妥类药物。通式为：

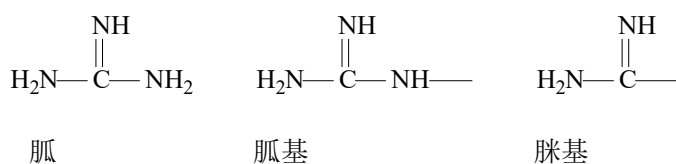


$\text{R}_1=\text{R}_2=\text{C}_2\text{H}_5$ 巴比妥； $\text{R}_1=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}_2=\text{C}_6\text{H}_5$ 苯巴比妥

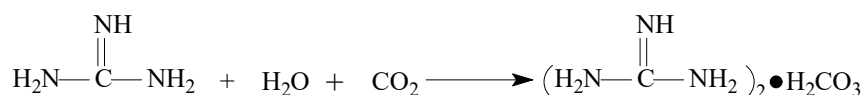
巴比妥类药物有成瘾作用，用量过大会危及生命。

三、胍

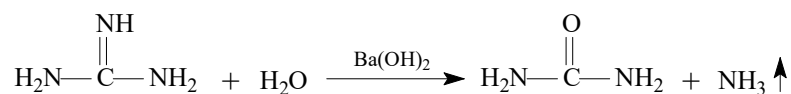
胍在结构上可看作是尿素分子中的氧被亚氨基（-NH-）取代后所形成的化合物，故又称为亚氨基脒。胍分子中去掉氨基上的一个氢原子后剩余部分称为胍基，去掉一个氨基后剩余的基团被称为脒基。



胍为无色结晶状物质，熔点 50°C ，吸湿性强，易溶于水。它是一个有机强碱， $\text{pKb}=0.52$ ，与 KOH 碱性相当，能吸收空气中的 CO_2 ，生成稳定的碳酸盐。



胍易水解，在氢氧化钡溶液中加热，生成脒和氨。因此胍常以盐的形式保存。



参考资料和辅助资料

作业：

一、单项选择题

1. 下列化合物哪个酸性最大

A. ClCH_2COOH

B. Cl_3CCOOH

C. CH_3COOH

D. Cl_2CHCOOH

2. 脂肪酸的 α -卤代反应中的催化剂是

- A. FeCl_3 B. P C. AlCl_3 D. Ni

3. 下列物质中不与格氏试剂反应的是

- A. 乙酸 B. 乙醛 C. 环氧乙烷 D. 绝对乙醚

4. 下列化合物中, 既能使高锰酸钾溶液褪色, 又能使溴水褪色, 还能与 NaOH 发生中和反应的化合物是

- A. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ B. CH_3-CH_3 C. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ D. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

5. $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 化学名称是

- A. 乙丙酸酯 B. 乙丙酸酐 C. 乙酰丙酸酯 D. 乙酸丙酯

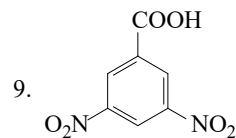
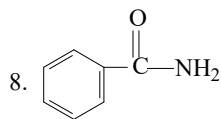
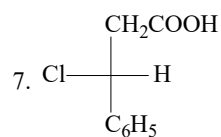
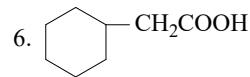
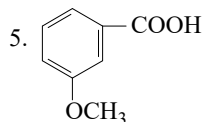
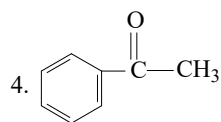
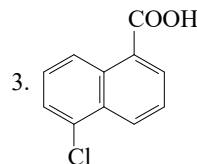
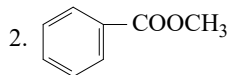
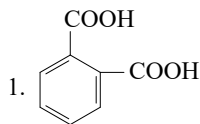
6. 下列物质中既能与托伦试剂发生银镜反应, 又能与碳酸钠反应的是

- A. 乙醇 B. 乙醛 C. 甲酸 D. 乙二酸

7. 鉴别甲酸和乙酸不能用下列哪种试剂

- A. KMnO_4 B. 托伦试剂 C. $\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ D. 菲林试剂

二、用系统命名法命名下列化合物或写出结构式



10. 2,2-二甲基戊酸

11. (3R)-3-羟基丁醛酸

12. α -萘乙酸

13. N-乙基乙酰胺

14. N-甲基-N-乙基对异丙基苯甲酰胺

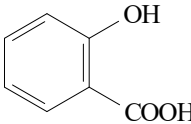
15. 邻苯二甲酸酐

16. 邻羟基苯甲酸苄酯

17. 对乙酰氧基苯甲酰氯

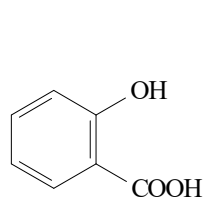
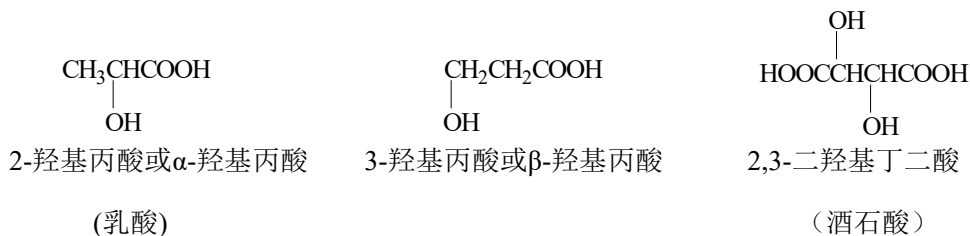
18. 顺-丁烯二酸

教案

章：第八章		
课题：取代羧酸	学时	4
教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）： 知识目标： 1. 掌握取代酸的结构、分类、命名和主要化学性质； 2. 熟悉卤代酸、羟基酸的制备。 3. 了解重要的取代酸在药学中的应用。 能力目标： 1. 熟练地根据取代酸的结构特点，判断并能比较其酸性强弱； 2. 学会鉴别醇酸、酚酸和酮酸。		
教学重点及难点： 重点：取代酸的命名和主要化学性质。 难点：取代酸酸性强弱的判断比较；学会醇酸、酚酸和酮酸的鉴别。		
教学方法及手段： 讲授与案例分析		
教学过程： <h3 style="text-align: center;">第一节 羟基酸</h3> <p>羟基酸是羧酸分子中烃基上的氢原子被羟基取代而生成的化合物。或分子中既有羟基又有羧基的化合物。</p> <p>一、羟基酸的分类和命名</p> <p>（一）羟基酸的分类</p> <p>1. 根据羟基的不同可以分为醇酸和酚酸两类。羟基与脂肪烃基相连的为醇酸；羟基与芳环相边的称为酚酸。例：</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"><div style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$<p>醇酸</p></div><div style="text-align: center;"><p>酚酸</p></div></div> <p>2. 根据羟基与羧基的位置不同，醇酸可分为α-羟基酸、β-羟基酸、γ-羟基酸、... ω-羟基酸（羟基连在碳链末端时，称为ω-羟基酸）等。例：</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"><div style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCOOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$<p>$\alpha$-羟基丙酸</p></div><div style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$<p>$\beta$-羟基丙酸</p></div><div style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$<p>$\delta$-羟基戊酸</p></div></div>		

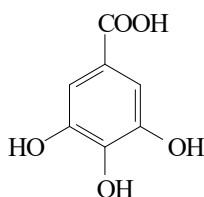
(二) 羟基酸的命名

羟基酸的命名以羧酸为母体，羟基为取代基来命名，取代基的位置用阿拉伯数字或希腊字母表示。许多羟基酸是天然产物，常根据其来源而采用俗名。例：



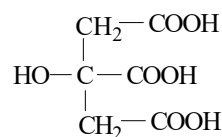
2-羟基苯甲酸或邻羟基苯甲酸

(水杨酸)



3,4,5-三羟基苯甲酸

(没食子酸)



3-羟基-3-羧基戊二酸

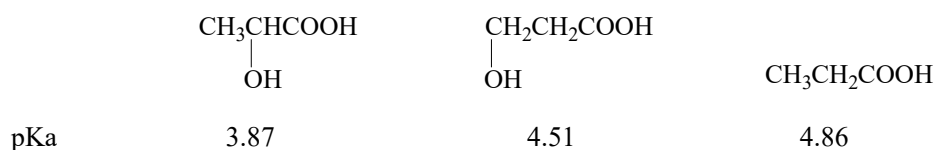
(柠檬酸)

二、醇酸的化学性质

醇酸分子中含有醇羟基和羧基两种官能团，故兼有醇羟基和羧基的一般性质。又由于羟基与羧基的相互影响，而使得醇酸表现出一些特殊的性质，而且这些特殊的性质因羟基与羧基的位置不同而表现出一定的差异。

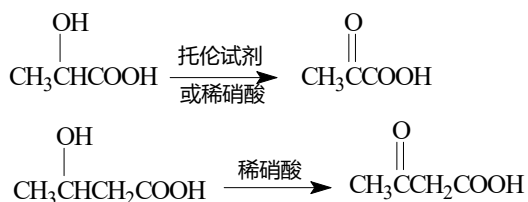
(一) 酸性

羟基连在脂肪烃基上时，由于羟基是吸电子基团，因此醇酸的酸性比相应的羧酸强，但随羟基和羧基的距离增大，这种影响依次减小，酸性逐渐减弱。例：



(二) 氧化反应

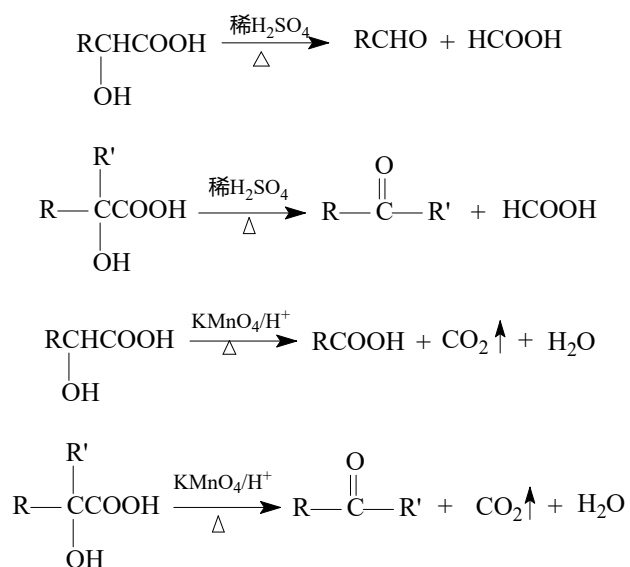
醇酸分子中羟基受到羧基的影响更容易被氧化。如托伦试剂、稀硝酸不能氧化醇，却能将醇酸氧化成醛或酮酸。例：



(三) 分解反应

α -醇酸与稀硫酸共热，则分解为甲酸和少一个碳原子的醛或酮。 α -醇酸与酸性高锰酸钾溶液共热，

则分解为二氧化碳和少一个碳原子的酸或酮。例：

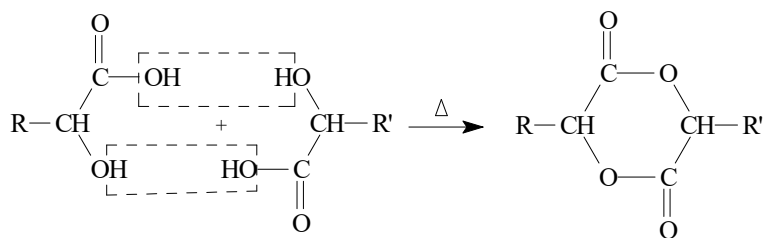


(四) 脱水反应

醇酸对热敏感，加热时容易发生脱水反应。羟基和羧基的相对位置不同，其脱水方式和脱水产物也不同。

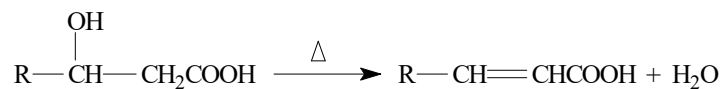
1. α -醇酸

α -醇酸受热时，两分子间交叉脱水，相互酯化，生成交酯。



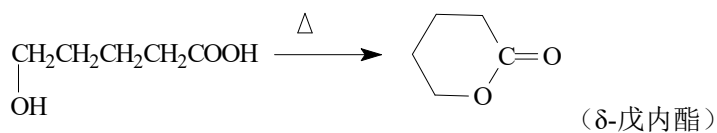
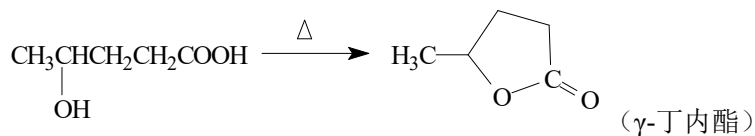
2. β -醇酸

β -醇酸受热发生分子内脱水，主要生成 α,β -不饱和羧酸。



3. γ -和 δ -醇酸

γ -和 δ -醇酸受热，生成五元和六元环内酯。

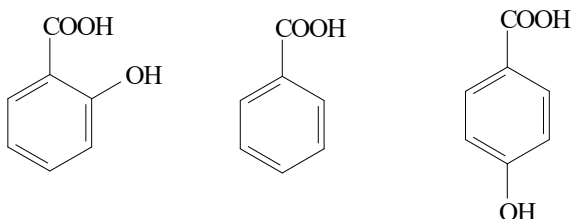


三、酚酸的化学性质

酚酸分子中含有酚羟基和羧基两种官能团，故兼有醇羟基和羧基的一般性质。如酚羟基有酸性并能使三氯化铁显紫色，羧基可成盐、成酯等。又由于羟基与羧基的相互影响，而使得酚酸表现出一些特殊的性质，而且这些特殊的性质因羟基与羧基的位置不同而表现出一定的差异。

(一) 酸性

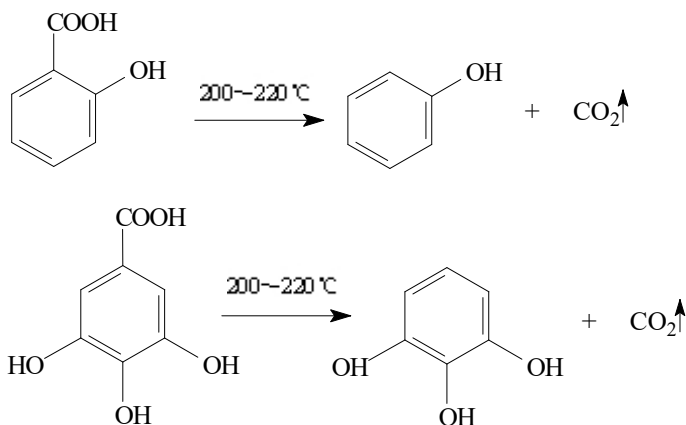
在酚酸中，羟基处于对位是供电子基，使酸性减弱，处于邻位由于氢键作用使酸性增强。例：



pKa 2.98 4.17 4.57

(二) 酚酸的脱羧

羟基处于邻对位的酚酸，对热不稳定，当加热到熔点以上时，则脱去羧基生成酚。例：



四、羟基酸的制备 (略)

五、重要的羟基酸

1. 乳酸

2. 酒石酸

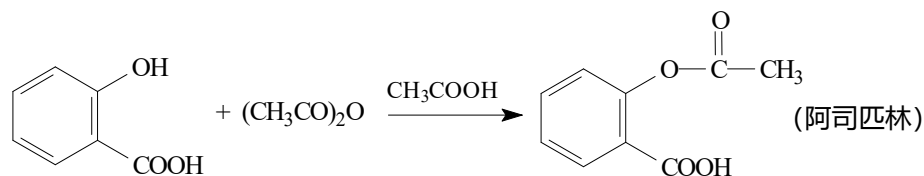
酒石酸钾钠可用作泻药和用于配制斐林试剂。酒石酸锑钾又称吐酒石，医药上用作催吐剂，也广泛用于治疗血吸虫病。

3. 苹果酸

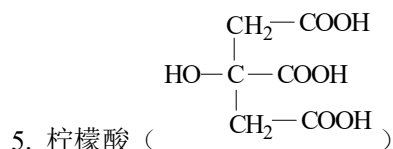
天然苹果酸为无色针状晶体，熔点 100°C，易溶于水和乙醇，是人体代谢的中间产物。苹果的钠盐可作为禁盐病人的食盐代用品。

4. 水杨酸

水杨酸也称柳酸，学名称为邻羟基苯甲酸，存在于柳树或水杨树皮中。由于直接内服对胃有强烈的刺激性作用，常用其衍生物乙酰水杨酸（阿司匹林）作解热镇痛剂和抗风湿药物。由水杨酸与乙酰酐在醋酸中加热到 80℃ 进行酰化而制得：



由阿司匹林、非那西丁与咖啡三者配制的制剂为复方阿司匹林，常称为 APC。近年来阿司匹林多用于治疗 and 预防心血管疾病，是典型的老药新用的例子。



柠檬酸也称枸橼酸，化学名称为 3-羟基-3-羧基戊二酸，存在于柑橘、山楂、乌梅等的水果中，尤以柠檬中含量最多。柠檬酸为无色结晶或结晶性粉末，无臭、味酸，易溶于水和醇，内服有清凉解渴作用，常用作调味剂、清凉剂。可用来配制饮料。柠檬酸的钾盐，用作祛痰剂和利尿剂。柠檬酸的钠盐也有防止血液凝固的作用，医药上用作抗凝血剂。柠檬酸的铁铵常用作补血剂，治疗缺铁性贫血。

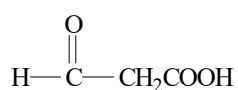
第二节 羧基酸

羧基酸又称氧代酸，是羧酸分子中烃基上的氢原子被羧基取代而生成的化合物。或分子中既有羧基又有羧基的化合物。

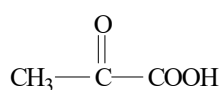
一、羧基酸的分类和命名

(一) 羧基酸的分类

1. 根据官能团的不同可以分为醛酸和酮酸两大类。羧基连在碳链端位的称为醛酸，羧基连在碳链中其它位置的称为酮酸。例：

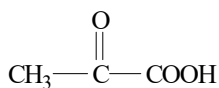


醛酸

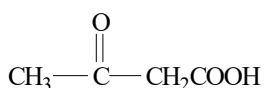


酮酸

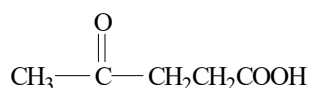
2. 根据羧基与羧基的位置不同，酮酸可分为 α -酮酸、 β -酮酸、 γ -酮酸等。例：



α-酮酸



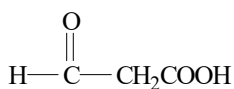
β-酮酸



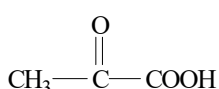
γ-酮酸

(二) 羧酸的命名

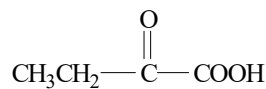
羧酸的命名以羧酸为母体，羧基为取代基来命名，取代基的位置用阿拉伯数字或希腊字母表示。称为“某醛酸”或“某酮酸”。命名酮酸时，应把酮基的位置标在“某酮酸”之前。许多酮酸也常使用俗名来命名。例：



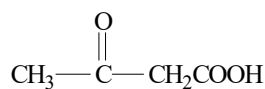
丙醛酸



丙酮酸

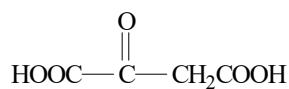


2-丁酮酸或α-丁酮酸



3-丁酮酸或β-丁酮酸

(乙酰乙酸)



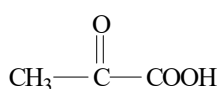
α-丁酮二酸

(草酰乙酸)

二、酮酸的化学性质

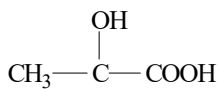
(一) 酸性

由于羧基的吸电子基团，故酮酸的酸性要大于相同碳原子的羧酸，又由于羧基吸电子能力大于羟基，因此羧基的酸性大于相应的羟基酸。结构不同的羧基酸，其分子中羧基距羧基越近，酸性越强。例：



pKa

2.50



3.87

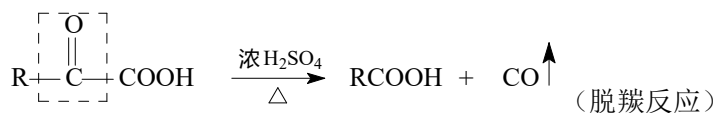
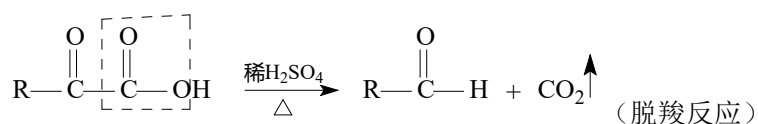


4.87

(二) 分解反应

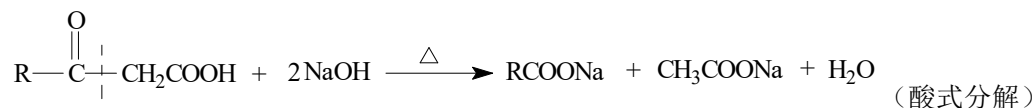
1. α-酮酸

α-酮酸的碳—碳键容易断裂，因为与稀硫酸或浓硫酸共热时可发生分解反应。

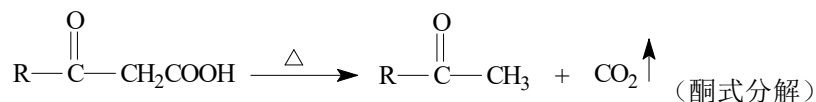


2.β-酮酸

β-酮酸与浓碱共热时，在α-碳原子与β-碳原子之间发生σ键断裂，生成两分子羧酸盐，称为β-酮酸的酸式分解。



β-酮酸受热脱羧生成酮，称为β-酮酸的酮式分解。



三、重要的羧酸及其酯

1.丙酮酸

2.β-丁酮酸

β-丁酮酸又叫乙酰乙酸，是最简单的β-酮酸。丙酮、β-丁酮酸和β-羟基丁酸总称为酮体。酮体存在于糖尿病患者的小便和血液中，并能引起患者的昏迷和死亡。所以临床上对于进入昏迷状态的糖尿病患者，除检查小便中含葡萄糖外，还需要检查是否有酮体的存在。

3. 乙酰乙酸乙酯

(1).互变异构

乙酰乙酸乙酯的酮式结构中亚甲基的α-H在一定程度上有质子化的倾向，α-H与羰基的氧原子结合，就形成了烯醇式结构。并且，酮式与烯醇式两种异构体可以不断地相互转变，并以一定比例呈动态平衡同时共存。

因此，乙酰乙酸乙酯能使溴水或溴的四氯化碳溶液褪色，表现出碳碳双键的性质；与金属钠反应放出氢气，生成钠的衍生物，表现出活泼氢的性质；与乙酰氯作用生成酯，表现出醇羟基性质；使三氯化铁水溶液作用呈紫红色，表现出烯醇的性质。

像这样两种或两种以上异构体相互转变，并以动态平衡同时共存的现象称为互变异构现象，酮式

和烯醇式称为互变异构体。在有机化学中普遍存在异构现象。凡是具有 $\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ -\text{C}-\text{C}- \\ | \end{array} \right)$ 结构单元的化合物都可能存在酮式与烯醇式互变异构现象，在不同物质的互变异构平衡体系中，互变异构体的相对含量也不相同。如表 8-1

酮式和烯醇式互变异构体的相对含量与其分子结构有关。一般来说，烯醇式所占的比例随着α-H的活性增强、分子内氢键的形成和π-π共轭体系的延伸而增加。

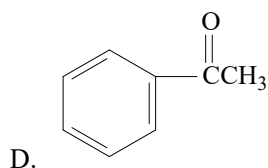
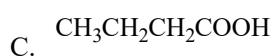
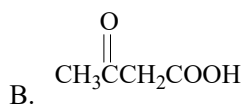
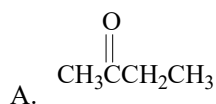
(2). 活泼亚甲基上 α -氢的酸性 乙酰乙酸乙酯分子中亚基由于有两个羰基的影响, 使得 α -氢原子的酸性比一般的醛、酮、酯的酸性强。在强碱, 如乙醇钠的作用下, 乙酰乙酸乙酯变成钠盐, 其中碳负离子作为亲核试剂, 与卤代烷、酰卤等发生亲核取代反应, 在 α -碳原子上引入烷基或酰基, 得到 α -取代乙酰乙酸乙酯。

参考资料和辅助资料

作业:

一、单项选择题

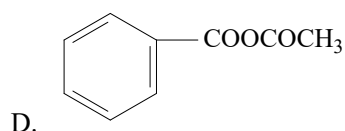
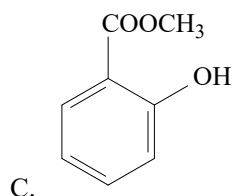
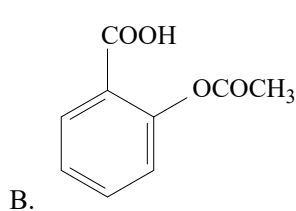
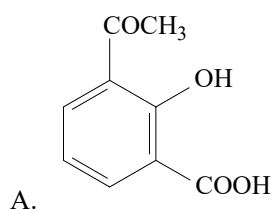
1. 下列化合物不能使 2,4-二硝基苯肼产生沉淀的是



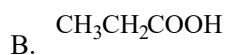
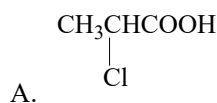
2. 化合物中与托伦试剂反应产生银镜的是

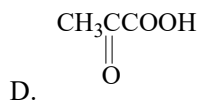
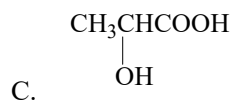
A. 乙酸 B. 乳酸 C. 丙酮酸 D. 水杨酸

3. 水杨酸和乙酸酐反应的主要产物是



4. 下列化合物酸性最强的是

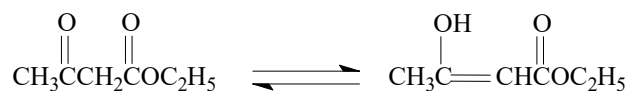




5. 酮体是指

- A. 丙酮、 β -丁酮酸和 β -羟基丁酸的统称 B. 丙酮、丙酸和乳酸的统称
C. 丙酮、丁酮和 2-戊酮的统称 D. 人的身体

6. 下列两个化合物的关系为

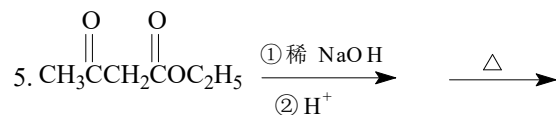
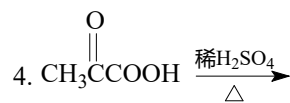
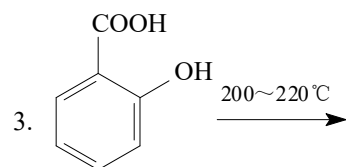


- A. 互变异构 B. 位置异构 C. 官能团异构 D. 碳链异构



- A. β -丁酮酸 B. β -丁酮酸 C. 乙酰乙酸 D. α -丁酮酸

二、完成化学反应方程式



章：第九章		
课题：立体化学基础	学时	7
<p>教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）：</p> <p>知识目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握对映体、旋光度、比旋光度、手性碳原子等概念以及分子结构与手性的关系，对映体的 D、L 构型和 R、S 构型的标示法；分子的对称性与对称因素等知识； 2. 熟悉费歇尔投影式的书写方法；熟悉环烷烃的构象； 3. 了解旋光仪的原理和构造；了解内消旋体、外消旋体的含义及外消旋体的拆分。 <p>能力目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 熟练地判断对映体的 D、L 构型和 R、S 构型； 2. 能认识手性（左旋体、右旋体）与药物活性的关系。 		
<p>教学重点及难点：</p> <p>重点：对映体的 R、S 构型的标示法；歇尔投影式的书写方法</p> <p>难点：判断对映体的 D、L 构型和 R、S 构型</p>		
<p>教学方法及手段：</p> <p>讲授与案例</p>		
<p>教学过程：</p> <p>立体异构是指分子中原子的连接次序虽相同，但由于在空间相互位置不同而产生的同分异构现象，包括构型异构和构象异构。构型异构是指分子的空间结构不同而产生的同分异构现象，如光学异构；构象异构是指具有相同的构型，但由于分子内单键的旋转而产生的异构现象。研究有机化合物分子的立体异构及由此而引起的理化性质变化的化学称为立体化学。</p> <h3 style="text-align: center;">第一节 对映异构</h3> <p>对映异构是构型异构的一种类型，由于这类异构体之间对光的作用不同，亦称为旋光异构或光学异构。</p> <h4>一、偏振光和物质的旋光性</h4> <h5>（一）偏振光</h5> <p>光是一种电磁波，其振动方向与前进方向垂直，且在垂直于传播方向的各个方向上的振动的光量是相等的。当其通过 Nicol 棱晶后，光强明显减弱，这是因为只有与 Nicol 棱晶上光栅平行的光才能通过，而其他方向上振动的光不能通过，这时所得到的光的振动平面只在一个方向上，把这种光称为平面偏振光，简称偏振光。</p>		

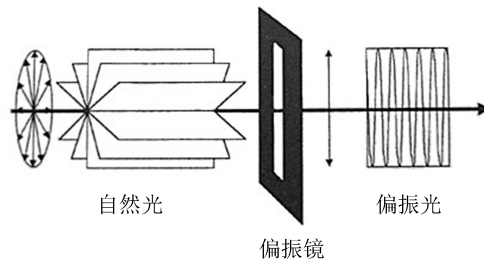


图 9-1 偏振光的产生示意图

(二) 物质的旋光性

实验发现，当偏振光通过某些天然有机物（如糖、酒石酸等）的溶液时会发生了一定角度的偏转。这种能使偏振光的振动平面发生旋转的性质称为旋光性。具有旋光性的物质称为旋光性物质或光活性物质。有些物质能使偏振光的振动方向向右旋转，称为右旋物质，用“+”(d)表示；反之称为左旋物质，用“-”(l)表示。例如，从自然界得到的葡萄糖为右旋葡萄糖，或(+)-葡萄糖；从自然界得到的果糖为左旋果糖，或(-)-果糖；从肌肉中得到的乳酸为右旋乳酸，或(+)-乳酸；葡萄糖发酵得到的乳酸为左旋乳酸，或(-)-乳酸。

二、旋光仪

旋光物质使偏振光振动平面转动的角度和方向，可用旋光仪测定。图 9-2 为旋光仪示意图。

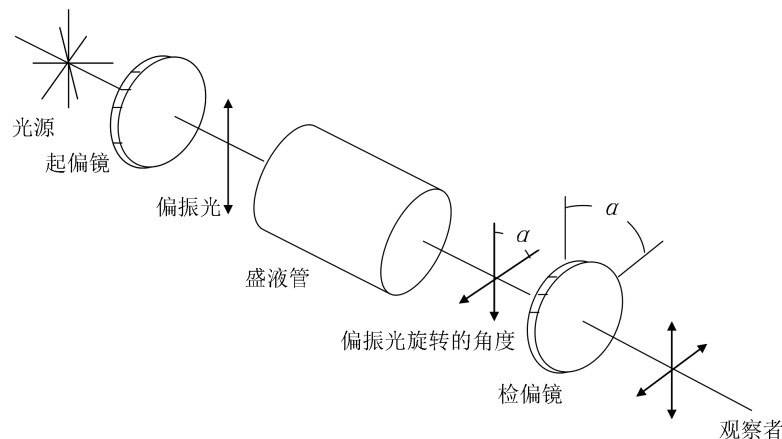


图 9-2 旋光仪示意图

旋光仪主要元器件包括一个单色光源、两个 Nicol 棱晶和一个盛测试液的盛液管。从光源发生的一定波长的光通过第一个 Nicol 棱晶（起偏镜）后变成偏振光，偏振光通过盛有旋光性物质的溶液试管后，其振动平面发生偏转，然后旋转第二个 Nicol 棱晶（检偏镜），使旋转的角度与偏振光的偏转角度相等（这时通过第二个 Nicol 棱晶的光最强），检偏镜旋转的角度和方向就是偏振光旋转的角度和方向。检偏镜与刻度盘相连，相关的数值可从刻度盘上读出。

三、旋光度和比旋光度

当偏振光通过旋光物质时，偏振光的振动平面被转动的角度，称为旋光度，通常用 α 表示。测定旋光物质的旋光度时，盛液管的长度、溶液的浓度、光源的波长、测定时的温度以及所用的溶剂都会对影响旋光度的数值，甚至改变旋光的方向。为了消除这些因素的影响，通常用比旋光度进行表示。即在一定温度下用一定波长的光，通过 1dm 长盛满浓度为 1g/ml 旋光性物质的盛液管时所测定的旋光度，称为比旋光度，用 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 表示。公式如下：

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha}{\rho B \times l}$$

式中： $[\alpha]$ 代表比旋光度； t 是测定时的温度； λ 是所用光源的波长； α 是旋光仪中测出的旋光度； ρB 是溶液的质量浓度（单位为 $\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ）； l 是盛液管的长度（单位为 dm ）。光源一般是钠光，波长为 589.3nm，用 D 表示；实验温度常为 20°C 或 25°C 。所以 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 通常表示成 $[\alpha]_D^{20}$ 或 $[\alpha]_D^{25}$ 。

通过旋光度的测定可计算出比旋度，再根据比旋光度的值鉴定某未知的旋光性物质。例如某物质的水溶液浓度为 $0.05\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ，在 1dm 长的盛液管内，温度为 20°C ，光源为钠光，用旋光仪测出其旋光度为 -4.64° 。依据上述公式可计算出比旋光度为 -92.8° ；而根据比旋光度查知，果糖的比旋光度为 -93° ，因此该物质可能为果糖。

另可根据测定已知旋光物质的旋光度和从手册查知的比旋光度，也可计算出该物质溶液的浓度。如一葡萄糖溶液在 1dm 长的盛液管中测出其旋光度 $+3.4^{\circ}$ ，而它的比旋光度查知为 $+52.5^{\circ}$ ，按以上比旋光度公式即可计算出此葡萄糖溶液的浓度为 $0.0647\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ 。制糖工业经常利用旋光度控制糖的浓度。

值得注意的是，当旋光物质是纯液体，可直接测定。但在计算比旋光度时，需将公式中的 ρB 改换成该液体的密度 ρ 。

四、手性分子和旋光性

（一）手性的概念

有些物质具有旋光性，而另一些物质不具有旋光性，这与物质的分子是否具有手性有关。如果把左手放在一面镜子前，可以观察到镜子里的镜像与右手完全一样。所以左手和右手具有互为实物与镜像的关系，两者不能重合（见图 9-3，图 9-4）。因此把这种物体与其镜像不能重合的性质称为手性。任何不能与其镜像重合的分子称为手性分子。

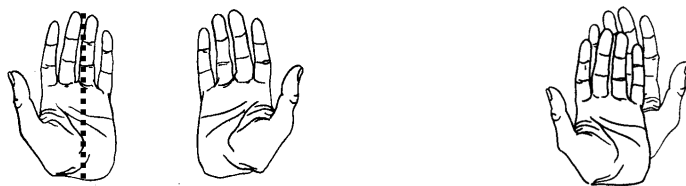


图 9-3 左右手互为镜像图

9-4 左右手不能重合

把两种呈对映关系的空间异构体，称为对映异构体，简称对映体。大量的实验事实表明，相同条件下，一对对映体使偏振光的振动方向发生改变的角度相等，但是方向相反。例如：

(+) -乳酸， $[\alpha]_D^{20} = +3.8^\circ$ ；(-) -乳酸， $[\alpha]_D^{20} = -3.8^\circ$ 。由于旋光性的不同，对映体之间又可称为旋光异构体或光学异构体。

具有手性的分子必然具有旋光性，所以分子的手性是产生旋光性的先决条件。一个分子是否具有手性，一般可从其是否具有对称面、对称中心、对称轴等对称因素进行判断。

1.对称面

如果一个平面能够把一个分子分成两部分，这两部分互为实物与镜像的关系，这个平面就是该分子的对称面。例如，如图 9-5，2-溴丙烷分子中有对称面，是对称性分子，不属于手性分子，不具有旋光性；而 2-溴丁烷分子中没有对称面，属于手性分子，具有旋光性。

2.对称中心

如果分子内有一个中心，通过此中心点作直线，距中心点等距离的两端有相同的原子或基团，此中心点称为该分子的对称中心。如图 9-6，1,3-二氟-2,4-二氯环丁烷 P 点是分子的对称中心，该分子必然能与它的镜像重叠，这个分子就不是手性分子，不具旋光性。

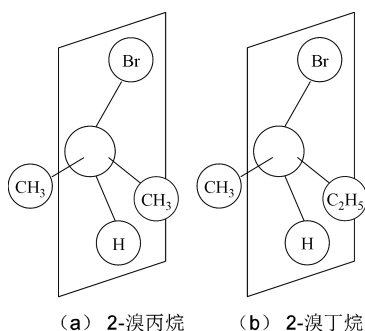


图 9-5 有机物分子的对称面

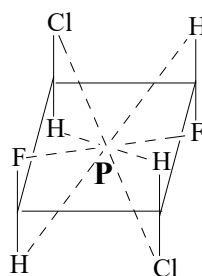
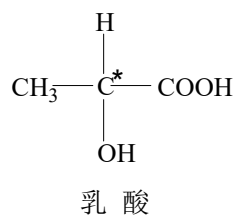


图 9-6 1,3-二氟-2,4-二氯环丁烷分子的对称中心

使分子具有手性的最普遍因素是含有手性碳原子。所谓手性碳原子就是和 4 个各不相同的原子或基团相结合的碳原子。手性碳原子常用符号“*”标出。如乳酸分子中 α 碳原子上连有(-H、-OH、-CH₃、

-COOH) 四个不同的原子或基团, 这个 α 碳原子就是手性碳原子。由于手性碳原子所连的 4 个原子或基团都是不同的, 没有对称面和对称中心, 不能与它的镜像重叠, 故具有手性。所以含有一个手性碳原子的分子是手性分子, 具有旋光性。



但应指出, 不是所有含有手性碳原子的化合物都具有旋光性。有些含有两个或多个手性碳原子的化合物由于分子有对称面或对称中心, 不是手性分子, 故无

旋光性; 另一些化合物的分子虽不含手性碳原子, 但分子中没有上述对称因素, 是手性分子, 具有旋光性。可见, 产生旋光性的根本原因是分子具有手性, 即分子结构的不对称性。

五、含一个手性碳原子的化合物

含有一个手性碳原子的化合物必定是手性的, 有两个构型异构体——对映体。

(一) 构型表示法

在二维的纸面上表示三维的分子构型, 通常是用模型、透视式或费舍尔投影式。下面主要介绍透视式和费舍尔投影式。

1. 透视式

主要运用不同形状的线表示基团的伸展方向。将手性碳原子表示在纸面上, 用实线表示在纸面上的键, 虚线表示伸向纸后方的键, 用楔形实线表示伸向纸前方的键 (图 9-7)。这种表示法清晰直观, 但书写较麻烦。



图 9-7 乳酸两种构型的透视式

2. 费舍尔投影式

费舍尔 (Fischer E) 投影式是采用投影的方式将分子的构型表示在纸面上。投影的规则是: 手性碳原子置于纸面内, 用横竖两线的交点代表这个手性碳原子, 横向的两个原子或基团指向纸面的前面, 竖向的两个原子或基团指向纸面的后面。投影时, 把含手性碳原子的主链放在竖向方向, 并把命名时编号最小的碳原子放在上端, 其他原子或基团放在水平方向上。

使用费舍尔投影式时, 要注意投影式不能离开纸面翻转, 可以在纸面上旋转 180° , 但不能旋转 90°

或 170° 。

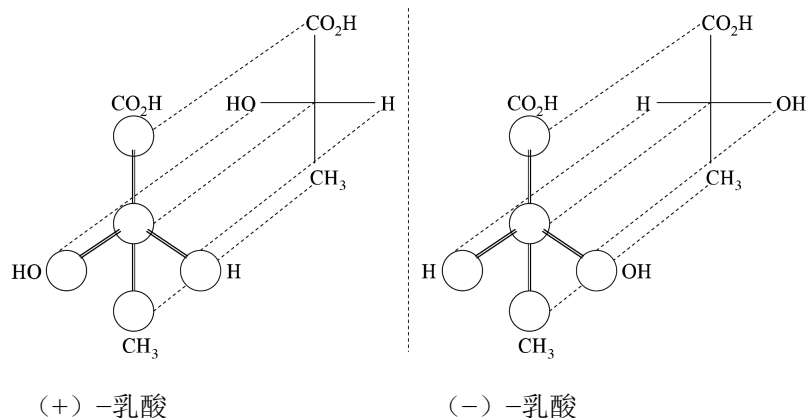


图 9-8 乳酸两种构型的费舍尔投影式

(二) 构型的标记

目前, 标记旋光异构体的方法有 *D/L* 标记法和 *R/S* (*R* 是拉丁文 *Rectus* 的缩写, 右的意思; *S* 是拉丁文 *Sinister* 的缩写, 左的意思) 标记法两种, 但 *R/S* 构型标记法是普遍使用的一种方法。

1. *D/L* 标记法

在使用 *R/S* 标记法之前, 人们使用 *D/L* 标记法。因为在 1951 年以前, 没有实验方法可测定分子中基团在空间的排列状况, 为了避免混淆, 曾以甘油醛为准作了人为的规定。甘油醛有如下两种构型:



人为规定右旋甘油醛以 (I) 的形式进行表示, 左旋甘油醛以 (II) 的形式进行表示。并把投影式中手性碳原子上的羟基在右边的称为 *D*-型; 在左边的称为 *L*-型。由于甘油醛的构型是人为规定而不是实际测出的, 所以叫相对构型; 由甘油醛衍生出来的化合物也是相对构型, 如乳酸的构型。其他分子的 *D/L* 构型是通过与标准甘油醛进行各种直接或间接的方式相联系而确定。但 1951 年人们利用 X 射线结构分析, 实际测出了酒石酸的绝对构型, 并由此推出人为规定的甘油醛的构型与实际构型正巧相符, 因此甘油醛的相对构型以及由此而来的 *D/L* 构型标记法, 实际上就是他们的绝对构型。

D/L 构型标记法有一定的局限性, 它只能标记一个手性碳原子的构型, 而对于含多个手性碳原子的化合物就无能为力了, 现以很少使用。由于长期习惯, 现在糖类和氨基酸类化合物尚沿用 *D/L* 构型标记法。1970 年以来, 国际上根据纯粹化学和应用化学联合会 (IUPAC) 的建议, 逐渐采用 *R/S* 标记

法。

2. R/S 标记法

R/S 标记法可以标记化合物中任何一个手性碳原子的构型。其主要内容如下：

① 次序规则 将手性碳原子上连接的四个不同原子或基团 a、b、c、d，按优先次序进行排列，并假设它们的优先次序为 $a > b > c > d$ (“>” 表示优先于)。

② 手性碳原子构型的判断规则 在 d 与手性碳原子两线的延长线上来观察其余三个原子或基团的排列情况，即以 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 的顺序划圆，如果为顺时针，则该手性碳原子为 R 构型；如果为逆时针，则该手性碳原子为 S 构型。

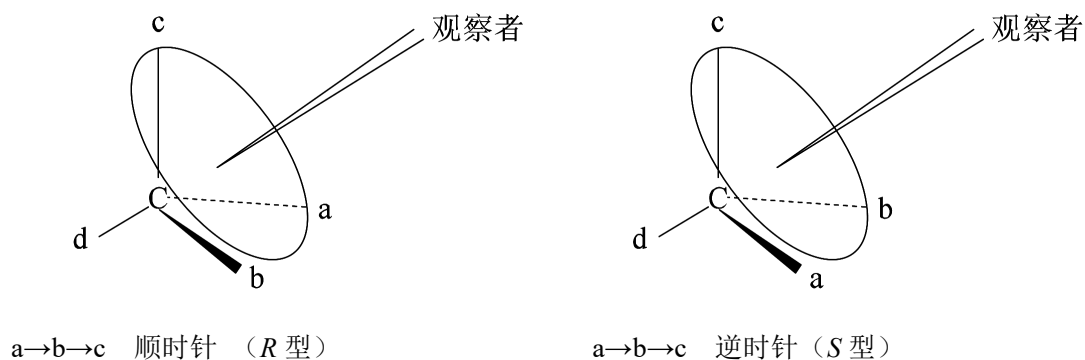


图 9-9 R-S 标记法

对于一个给定的费舍尔投影式，可以按下述方法标记其构型。如果按次序规则排列在最后的原子或基团 d 位于投影式的竖线上，而其余三个原子或基团 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为顺时针，则该投影式代表的构型为 R 型；反之， $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为逆时针方向，则为 S 型。如果 d 在横线上，其余三个原子或基团 $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为顺时针，则该投影式代表的构型为 S 型；反之， $a \rightarrow b \rightarrow c$ 为逆时针方向，则为 R 型。

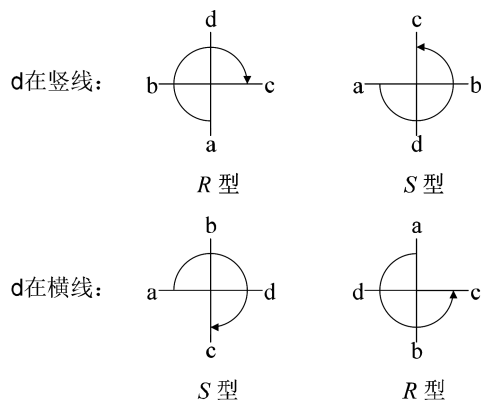
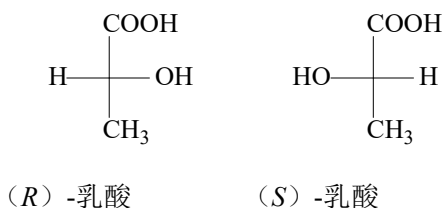


图 9-10 投影式的标记 ($a > b > c > d$)

例如：



R/S 标记法是基于手性碳原子的实际构型的，因此所标示的是绝对构型。

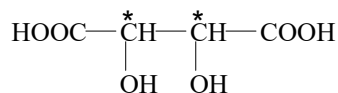
值得注意的是，*D/L* 构型、*R/S* 构型以及旋光方向之间并没有必然的相应关系。旋光化合物的完整系统命名，应该标出构型和旋光方向。例如，右旋乳酸应写作 (*S*) - (+) -2-羟基丙酸；左旋乳酸应写作 (*R*) - (-) -2-羟基丙酸；外消旋体应写作 (±) -2-羟基丙酸。

六、含两个手性碳原子的化合物

随着分子中手性碳原子的增多，旋光异构体的数目也会增多，且立体异构会变得更复杂。

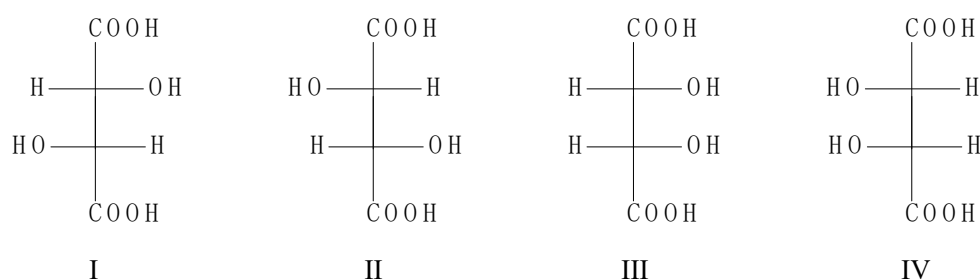
(一) 含两个相同手性碳原子的化合物

这类化合物中具有两个手性碳原子，而这两个手性碳原子连接完全相同的四个不同基团。例如 2,3-二羟基丁二酸（酒石酸），分子中具有两个手性碳原子， C_2^* 与 C_3^* 连接的四



2,3-二羟基丁二酸

个基团都是—OH、—COOH、—CH(OH)COOH 和—H，所以酒石酸是含有两个相同手性碳原子的化合物，其只有三种构型，费舍尔投影式如下：



(I 为 (2*R*,3*R*) -2,3-二羟基丁酸；II (2*S*,3*S*) -2,3-二羟基丁酸；III 和 IV 为 (2*R*,3*S*) 或 (2*S*,3*R*) -2,3-二羟基丁酸)

I 和 II 均具有旋光性，互为对映体。而 III 和 IV 是同一种化合物（III 在纸平面上旋转 180° 就变成了 IV），在这两个构型中，由于分子两个手性碳原子所决定的构型的旋光能力相同、方向相反，使得它们的旋光作用正好抵消，导致整个分子没有旋光性，称为内消旋体，以 “*meso*” 或 “*i*” 表示。从结构上看，III 和 IV 构型存在对称平面，是非手性分子，不具有旋光性。内消旋体和左旋体或右旋体互为非对映体，所以内消旋体和左旋体或右旋体，除旋光性不同外，其他的理化性质都不同。

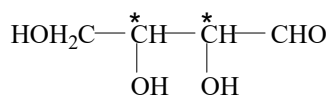
因此判断分子有无旋光性的绝对依据是分子是否具有手性，而不是分子是否含有手性碳原子。虽然有些化合物分子不含有手性碳原子，但由于它有手性，也可以是光活性化合物。

内消旋体和外消旋体是两个不同的概念。外消旋体是指一对对映体的等量混合物，不表现旋光性。虽然两者都不显旋光性，但前者是纯净化合物，而后者是等量对映体的混合物，外消旋体可以拆分成纯净的左旋体和右旋体，而内消旋体是不能拆分的。

(二) 含两个不相同手性碳原子的化合物

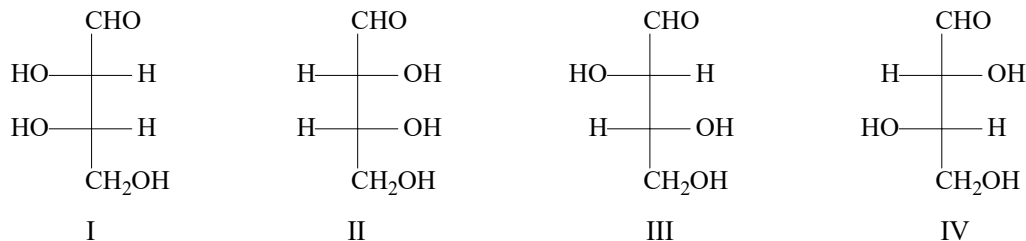
这类化合物中具有两个手性碳原子，而这两个手性碳原子所连接的四个原子或基团不完全相同。

例如 2,3,4-三羟基丁醛，其分子中含两个不同的手性碳原子 (C_2^* 、 C_3^*)。由于每个手



2,3,4-三羟基丁醛

性碳原子有两种构型，因此该化合物共有四种构型，如下所示：



(I (2S,3S)-2,3,4-三羟基丁醛；II (2R,3R)-2,3,4-三羟基丁醛；III (2R,3S)-2,3,4-三羟基丁醛；IV (2S,3R)-2,3,4-三羟基丁醛)

由投影式可以看出，含 2 个不同手性碳原子的分子存在着 2 对对映体，其中 I 与 II 呈一对对映体，III 与 IV 是另一对对映体。但 I 与 III、I 与 IV 或 II 与 III、II 与 IV 尽管呈立体异构，但并不是对映体，这种不呈镜像对映关系的立体异构体，称为非对映异构体，简称非对映体。非对映体之间除了旋光性不同外，理化性质也有一定的差异。

有机化合物中，随着手性碳原子数目的增多，其立体异构体的数目也增多。当分子中含有 n 个不同的手性碳原子时，就可以有 2^n 个对映异构体，组成 2^{n-1} 对对映体。

七、外消旋体的拆分

(一) 化学拆分法

(二) 诱导结晶法

(三) 生物化学拆分法

(四) 柱层析法

第二节 乙烷和环己烷的构象

一、乙烷的构象

烷烃分子中的 σ 键，其特点之一就是成键的原子之间可沿键轴任意旋转。我们将乙烷的球棍模型中的一个甲基固定不动，而使另一个甲基绕C—C σ 键旋转时，可以看到2个甲基中的氢原子的相对位置在不断改变，产生许多种不同的空间排列方式。这种由于围绕 σ 键的键轴旋转所产生的分子中原子或基团在空间的不同排列形式称为构象。由此产生的异构体称为构象异构体，属于立体异构体的一种。构象异构体之间的区别只是原子或原子团在三维空间的相对位置或排列方式不同。

乙烷分子中，由于C—C σ 键的旋转，可以产生无数个构象异构体。其中交叉式构象和重叠式构象是乙烷的两种典型构象，常用锯架式和纽曼投影式来表示（见图9-11）。

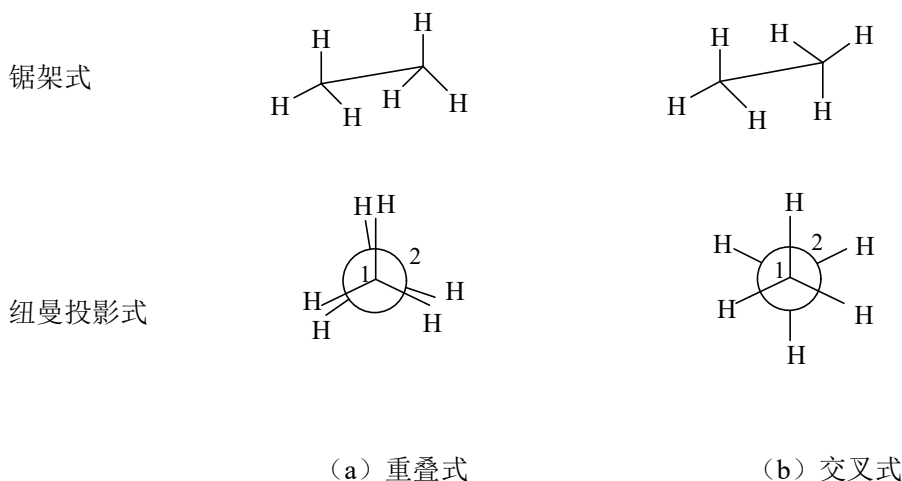


图9-11 乙烷的典型构象

在乙烷分子的交叉式构象中，两个碳原子上的氢原子之间距离最远，因此相互间排斥力最小，能量最低，分子最稳定，这种构象称为乙烷的优势构象。而重叠式构象中，两个碳原子上的氢原子距离最近，排斥力最大，能量最高，分子最不稳定。乙烷分子的重叠式和交叉式构象间的能量差为 $12.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，室温下，乙烷分子间相互碰撞产生的能量已超过此能量差，足以使C—C σ 键自由旋转，各种构象间在不断地迅速地相互转化，不可能分离出单一构象的乙烷分子。因此室温下的乙烷分子是各种构象的动态平衡混合体系，达到平衡时，交叉式构象（优势构象）所占比例较大。

二、环己烷的构象

环己烷因为环上C原子不在同一平面上，环内所有的C—C键角均接近正常的四面体键角，几乎无角张力。能量最低、最稳定构象是椅式构象，在椅式构象中，所有键角为 $109^{\circ}28'$ ，所有相邻两个

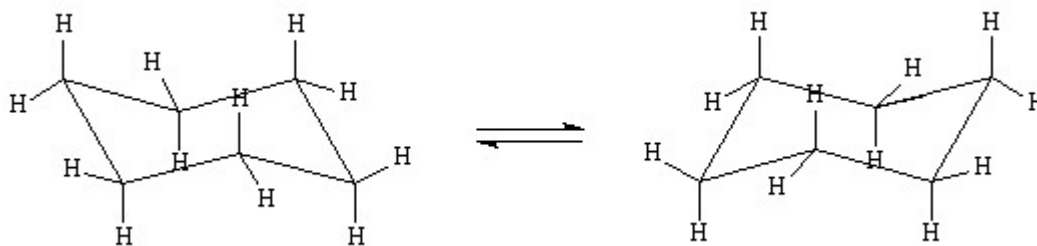


图 9-14 环己烷的 a 键与 e 键的相互转变

参考资料和辅助资料

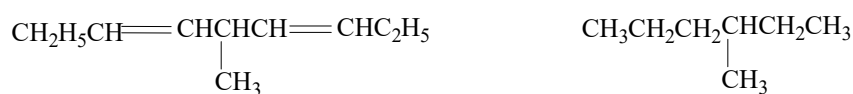
作业:

一、单项选择题

- 属于对映异构体的是 ()
 A. 构型异构 B. 构造异构 C. 旋光异构 D. 顺反异构
- 在手性分子中, 必然有 ()
 A. 手性碳原子 B. 对称轴 C. 对称面
 D. 镜像, 并且实物与镜像不能完全重合
- 用绝对构型标记对映体的方法是 ()
 A. 楔形式 B. 费舍尔投影式 C. D/L D. R/S
- 属于费舍尔投影式构型特点的是 ()
 A. 楔形线表示伸向纸面前方 B. 横后竖前碳纸面
 C. 立体式 D. 最小编号的碳原子在上端
- 3-羟基-3-羧基戊二酸无旋光性的原因是 ()
 A. 没有手性碳原子 B. 没有对称面 C. 没有对称中心 D. 无对称轴

二、问答题

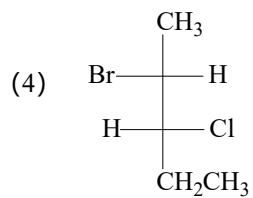
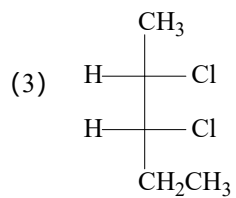
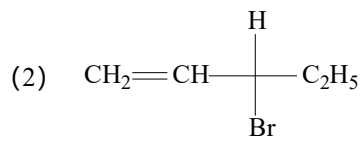
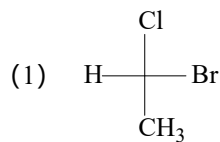
1. 什么叫手性碳原子? 下列化合物中有无手性碳原子? 如果有手性碳原子, 试用“*”标出。



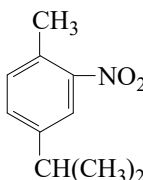
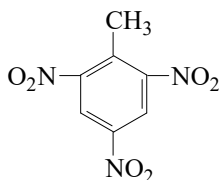
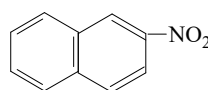
2. 如何判断分子有无对称因素? 下列化合物中哪些具有对称因素? 哪些是手性分子?



三、标记命名下列化合物 (*R/S* 标记)



教案

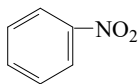
章：第十章		
课题：含氮化合物	学时	3
教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）： 知识目标： <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握胺的结构、分类、命名和主要化学性质； 2. 熟悉硝基化合物结构和命名以及季铵、重氮、偶氮化合物的结构特点； 3. 了解硝基化合物的分类。常见的胺及其衍生物。 能力目标： <ol style="list-style-type: none"> 1. 熟练应用胺、重氮和偶氮化合物的命名法命名其名称； 2. 学会判断胺的碱性、酰化反应和重氮盐的重氮化、偶联反应规律； 3. 能应用胺与亚硝酸反应或兴斯堡反应，鉴别伯、仲、叔 3 种胺。 		
教学重点及难点： 重点： 胺和硝基化合物的命名、主要化学性质 难点： 胺的碱性、酰化反应和重氮盐的重氮化、偶联反应规律；应用胺与亚硝酸反应或兴斯堡反应鉴别伯、仲、叔 3 种胺		
教学方法及手段： 讲授与案例		
教学过程： <div style="text-align: center; margin: 10px 0;"> <h2 style="margin: 0;">第一节 硝基化合物</h2> </div> <p>一、硝基化合物的结构、分类和命名</p> <p>（一）硝基化合物的结构、分类</p> <p>分子中含有硝基(—NO₂)官能团的化合物叫做硝基化合物。硝基化合物的官能团是硝基，从结构上可以看作是烃分子中的氢原子，被硝基取代后所形成的化合物。</p> <p>1. 根据分子中烃基的种类不同 硝基化合物可分为脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物。</p> <p>脂肪族硝基化合物，通式为 R—NO₂ 例如：</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin: 10px 0;"> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{—NO}_2$ <p>硝基甲烷</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{—NO}_2$ <p>硝基丙烷</p> </div> </div> <p>芳香族硝基化合物，通式为 Ar—NO₂ 例如：</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin: 10px 0;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>		

2-硝基-4-异丙基甲苯

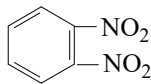
2,4,6-三硝基甲苯

2-硝基萘

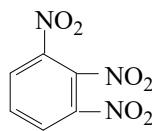
2.根据分子中硝基的数目不同 硝基化合物可分为一元硝基化合物、二元硝基化合物和多元硝基化合物。



硝基苯



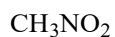
邻二硝基苯



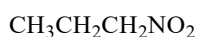
1,2,3-三硝基苯

(二) 硝基化合物的命名

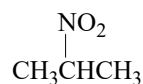
硝基化合物的命名与卤代烃相似。以烃为母体，把硝基作为取代基，称为硝基某烷。例如：



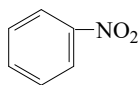
硝基甲烷



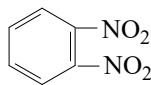
硝基丙烷



2-硝基丙烷



硝基苯



邻二硝基苯

二、硝基化合物的物理性质

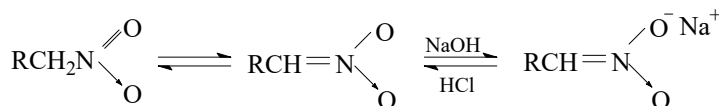
因为硝基具有强极性，所以硝基化合物是极性分子，有较高的沸点和密度。脂肪族硝基化合物多数是油状液体，芳香族硝基化合物除了硝基苯是高沸点液体外，其余多是淡黄色固体。有苦杏仁气味，味苦。不溶于水，溶于有机溶剂和浓硫酸。多数硝基化合物有毒，它的蒸汽能透过皮肤被机体吸收中毒，无论吸入或皮肤接触都能引起肝肾和中枢神经及血液中毒，在使用时应注意防护，故生产上应尽可能不用它作溶剂。

随着分子中硝基数目的增加，其熔点、沸点和密度增大、苦味增加，对热稳定性减少，有些是制作炸药的原料，受热易分解爆炸（如 TNT 是强烈的炸药）。

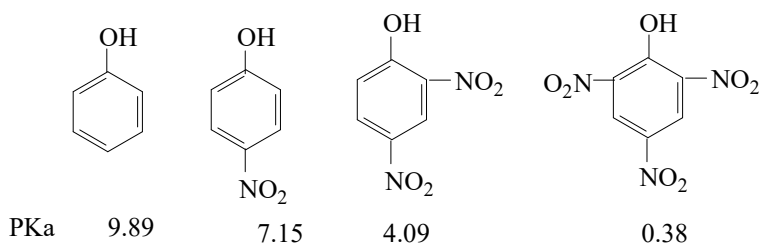
三、硝基化合物的化学性质

(一) 酸性

硝基为强吸电子基，能使 α -H 原子活性增强，所以有 α -H 的硝基化合物能产生假酸式-酸式互变异构，从而具有一定的酸性。例如硝基甲烷、硝基乙烷、2-硝基丙烷的 pKa 值分别为：10.2、8.5、7.8。



机强酸。



五、重要的硝基化合物

- (一) 硝基甲烷
- (二) 硝基苯
- (三) 2,4,6 - 三硝基甲苯
- (四) 2,4,6 - 三硝基苯酚

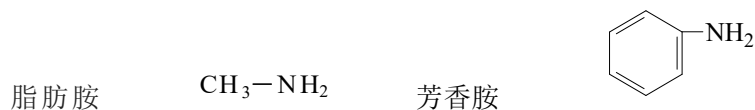
第二节 胺

一、胺的结构、分类和命名

(一) 胺的结构、分类

胺与氨的结构相似，可以看作是氨的烃基衍生物，即氨分子中的氢原子被一个或几个烃基取代而生成的化合物。

1.根据分子中氮原子所连烃基种类不同 胺可分为脂肪胺和芳香胺：氮原子与脂肪烃基相连称为脂肪胺；氮原子直接与芳香环相连称为芳香胺。



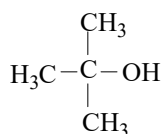
2.根据胺分子中与氮原子相连的烃基数目不同 胺可分为伯胺（1°胺）、仲胺（2°胺）、叔胺（3°胺）

伯胺：氮原子与 1 个烃基相连，通式为 $\text{R}-\text{NH}_2$ ，官能团为氨基（ $-\text{NH}_2$ ）。

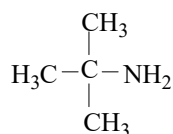
仲胺：氮原子与 2 个烃基相连，通式为 $\text{R}-\text{NH}-\text{R}'$ ，官能团为亚氨基（ $-\text{NH}-$ ）。

叔胺:氮原子与3个烃基相连,通式为 $\text{R}-\overset{\text{R}'}{\underset{|}{\text{N}}}-\text{R}''$,官能团为次氨基或叔氮原子($-\overset{|}{\text{N}}-$)。短线长短不一致

应该注意到,将胺分为伯、仲、叔胺和将醇分为伯、仲、叔醇的分类依据是不同的。伯、仲、叔醇是指它们的羟基分别与伯、仲、叔碳原子相连接,而伯、仲、叔胺是根据氮原子所连接的烃基数目确定的。如叔丁醇和叔丁胺,两者均有叔丁基,但前者是叔醇,后者是伯胺。



叔丁醇(叔醇)



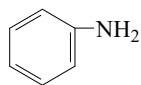
叔丁胺(伯胺)

还应该注意到,“氨”、“胺”及“铵”字的用法也是不同的。“氨”用来表示氨的基团,如气态氨或氨基($-\text{NH}_2$)、亚氨基($-\text{NH}$)、次氨基($-\text{N}$)等;“胺”用来表示氨的烃基衍生物,如甲胺(CH_3NH_2);而“铵”是用来表示 NH_4^+ 或其中的氢被烃基取代后的产物,如卤化铵、季铵盐、季铵碱

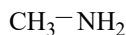
3.根据分子中氨基的数目不同 胺还可分为一元胺和多元胺等。

(二) 胺的命名

1.简单的胺命名时,以胺为母体,烃基作为取代基称为“某胺”。如

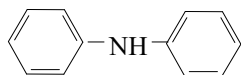


苯胺



甲胺

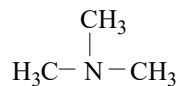
2.氮原子上连有两个或三个相同烃基的胺,在“胺”字前加上烃基的名称和数目。如



二苯胺

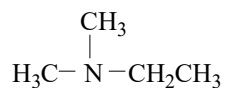


二乙胺

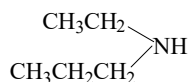


三甲胺

如果所连烃基不同，则把简单的烃基名称写在前面。如

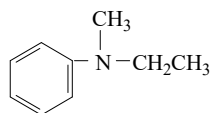


二甲乙胺

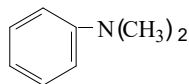


乙丙胺

3. 芳香胺的氮原子上连有烃基时，以芳香胺为母体，在脂肪烃基的前面加上字母“N”，表示该脂肪烃基直接连接在氮原子上。如

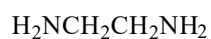


N-甲基-N-乙基苯胺

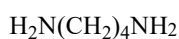


N, N-二甲基苯胺

4. 含有两个氨基的二元胺称“某二胺”，如

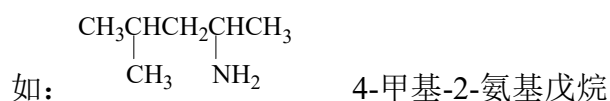


乙二胺



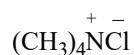
1, 4-丁二胺

5. 复杂胺的命名，以烃基作为母体，氨基作为取代基。

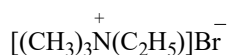


6. 季铵盐和季铵碱的命名原则与“铵盐”

和“碱”的命名相同。命名季铵盐时，将负离子和烃基名称放在“铵”字之前。如

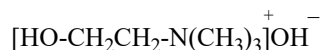
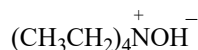


氯化四甲铵



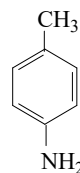
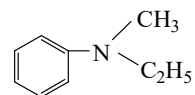
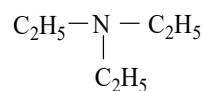
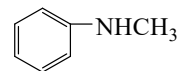
溴化三甲基乙基铵

季铵碱的名称与季铵盐相似。如



你问我答

用系统命名法命名下列化合物，并指明各属于哪一类胺？



氢氧化四乙铵 氢氧化三甲基-2-羟基乙铵（胆碱）

二、胺的物理性质

三、胺的化学性质

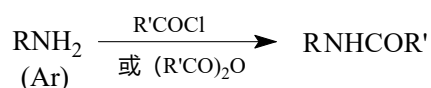
胺与氨相似，都含有未共用电子对的氮原子，所以它们的化学性质有相似之处。

（一）碱性

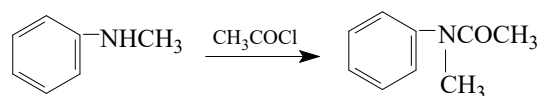
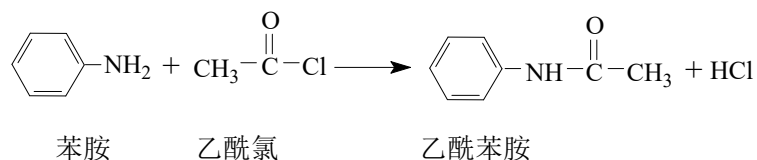
（二）酰化反应和磺酰化反应

1. 酰化反应

伯胺或仲胺均能跟酰氯（ RCOCl ）或酸酐作用生成酰胺，此反应称为酰化反应。反应时，氨基氮原子上的氢原子被酰基取代，使胺分子中引入一个酰基，生成酰胺。叔胺上的氮因无氢原子，不能发生此类反应。 RCOX 、 $(\text{RCO})_2\text{O}$ 、 RCOOR' 都可作为酰化剂。



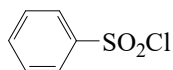
芳胺也容易与酸酐或酰氯作用，生成酰胺。



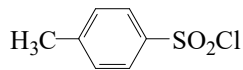
大多数胺是液体，经酰化后生成的酰胺是具有一定熔点的固体，而且比较稳定，在强酸或强碱的水溶液中加热易水解生成原来的胺。因此，酰化反应常用于胺类的分离、提纯和鉴定。另外此反应在有机合成上还常用来保护芳环上活泼的氨基。（先把芳胺酰化，把氨基保护起来，再进行其他反应，然后使酰胺水解再变为胺）。

2. 磺酰化反应（兴斯堡——Hinsberg 反应, 分离三种胺）

胺与磺酰化试剂反应生成磺酰胺的反应叫做磺酰化反应。常用的磺酰化试剂是苯磺酰氯和对甲基苯磺酰氯

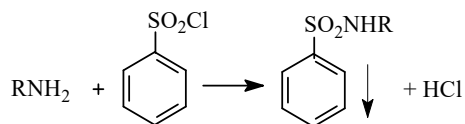


苯磺酰氯

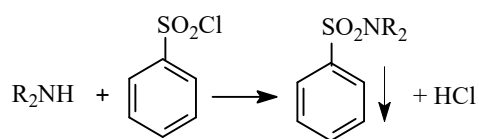


对甲基苯磺酰氯

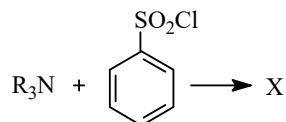
苯磺酰氯可与伯胺、仲胺发生苯磺酰化反应，叔胺因氮上无氢原子而不反应。



伯胺 苯磺酰氯 苯磺酰伯胺



仲胺 苯磺酰氯 苯磺酰仲胺



叔胺 苯磺酰氯

问题 / 案例分析

※ 鉴别和分离伯胺、仲胺、叔胺方

法：分别向三种胺溶液中滴加几滴 NaOH 溶液，分别加入苯磺酰氯 1~2 毫升，振荡，有沉淀生成的是仲胺。再分别向另外两支试管中加入盐酸酸化，有沉淀生成的是伯胺，叔胺始终

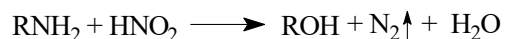
这个反应须在碱性介质中进行，反应生成的苯磺酰伯胺，因其氮原子上还有一个氢原子，受苯磺酰基的强吸电子诱导效应的影响显示弱酸性，可在反应体系的碱性溶液中生成盐而溶解。仲胺生成的苯磺酰胺，由于氮原子上没有氢原子，所以不能溶于碱性溶液而成固体析出。叔胺不发生反应。利用这些性质可以鉴别和分离三种胺类，称为兴斯堡反应。

(三) 与亚硝酸的反应

胺可与亚硝酸反应，不同的胺各有不同的反应产物和现象。

由于亚硝酸不稳定，在反应中实际使用的是亚硝酸钠与盐酸的混合物。

1. 伯胺 脂肪伯胺与亚硝酸反应能定量地放出氮气，可用于脂肪胺和其他有机化合物中氨基的测定。



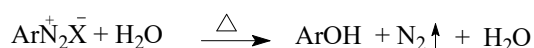
芳香伯胺与亚硝酸在过量无机酸和低温下反应，

生成芳香重氮盐，这个反应称为重氮化反应。



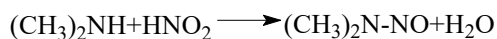
重氮盐

重氮盐不稳定，温度升高，重氮盐即分解成酚和氮气，其结果与脂肪族伯胺相似，但脂肪族伯胺即使在 0°C 也能放出氮气，可以鉴别芳香族伯胺与脂肪族伯胺。

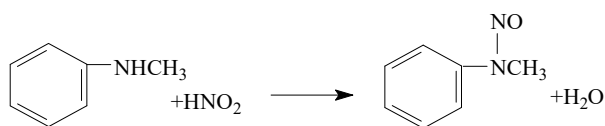


2.仲胺 脂肪或芳香仲胺与亚硝酸作用都生成 N-亚硝基胺。

例如：



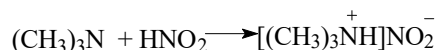
N-亚硝基二甲胺（黄色油状液体）



N-亚硝基-N-甲基苯胺（棕黄色固体）

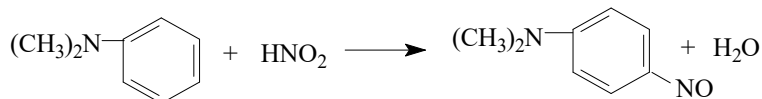
N-亚硝基胺与稀盐酸共热时，则水解而成原来的仲胺，可用来分离和提纯仲胺。

3.叔胺与亚硝酸的反应 脂肪叔胺因氮上无氢原子，一般无上述类似的反应。虽然在低温时能与亚硝酸生成盐，但是这个盐不稳定，很容易水解，加碱后可重新得到游离的叔胺。



三甲胺的亚硝酸盐

芳香叔胺虽氮上无氢原子，但芳香环上有氢，可与硝基发生亚硝化反应。生成芳香环上有亚硝基取代的产物。



对-亚硝基-N,N-二甲基苯胺(绿色片状晶体)

上述反应产物在碱性溶液中呈翠绿色，在酸性溶液中呈橘黄色。

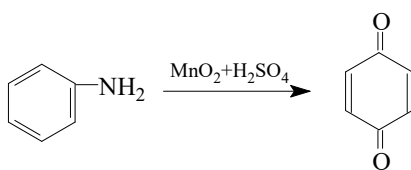
综上所述，利用不同胺类与亚硝酸反应的不同，可用来鉴别脂肪族或芳香族伯、仲、叔胺。亚硝基化合物一般都具有致癌毒性。

（四）胺的氧化

小贴士

亚硝基胺是黄色物质，遇稀盐酸加热可分解为原来的胺。亚硝基胺是致癌物质。大多数经加工的肉制品多含亚硝酸钠（着色剂、防腐剂），进入胃中与胃酸反应形成亚硝酸，再与体内存在的仲胺反应，生成致癌的亚硝基胺。服用维生素 C 可因它的还原性，阻断亚硝基胺在体内的合成。

胺易被氧化，芳香胺更易被氧化。久置后，空气中的氧可使苯胺由无色透明→黄→浅棕→红棕（似苯酚）。

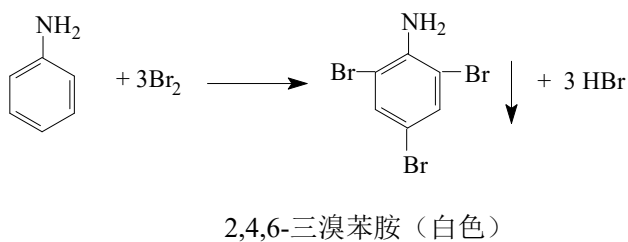


（五）芳环上的取代反应

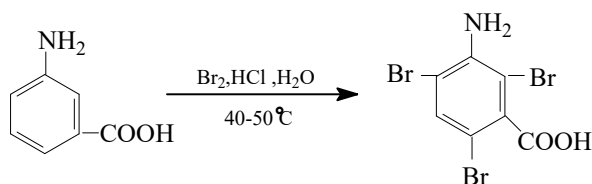
氨基是很强的邻对位定位基，在邻、对位上容易发生亲电取代反应。

1. 卤化

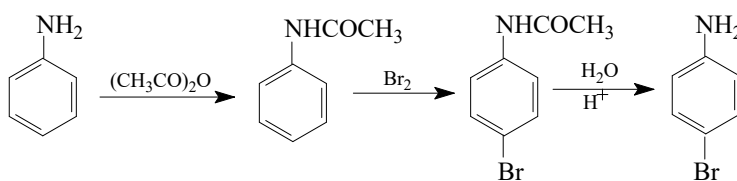
苯胺在水溶液中与卤素的反应非常快，溴化生成 2,4,6-三溴苯胺的白色沉淀，可用于检验苯胺，与苯酚相似。



当苯环上连有其它基团时，亦可发生类似的反应：



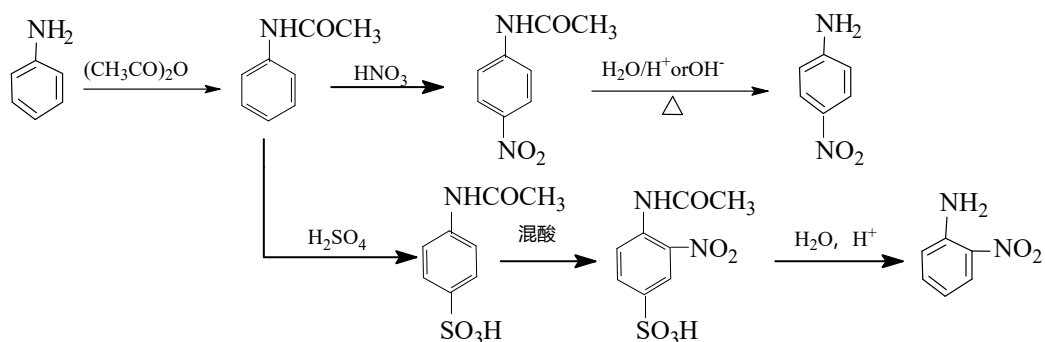
若想得到一元溴代产物，必须使苯胺先乙酰化，生成的乙酰苯胺再溴化，可得主要产物对溴乙酰苯胺，然后水解即得对溴苯胺。



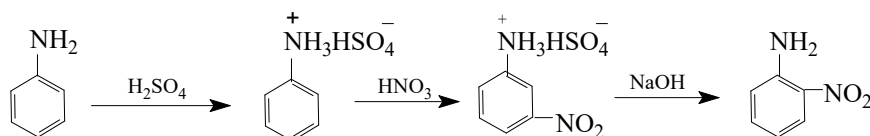
2. 硝化

因为苯胺极易被氧化，所以不宜直接硝化，而应“先保护氨基”。根据产物的不同要求，选择不同的保护方法。如果要在氨基的对位和邻位进行硝化反应，应选择不改变对位效应的保护方法。一般采

用酰基化方法。

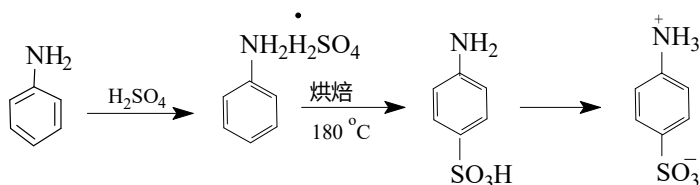


如果要在氨基的间位进行硝化反应，选择的方法应改变定位效应。先将苯胺溶于浓硫酸中，使之成为苯胺硫酸盐，因铵正离子是间位定位基，取代反应发生在其间位，再用碱处理游离出氨基。



3. 磺化

将苯胺溶于浓硫酸，先生成苯胺硫酸盐，此盐在高温下加热脱水，发生分子内重排，生成对氨基苯磺酸，其分子内同时存在的碱性氨基和酸性磺酸基可发生质子的转移，形成内盐。

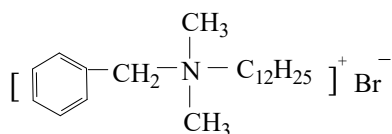


苯胺硫酸盐 对氨基苯磺酸 对氨基苯磺酸内盐（不溶于水）

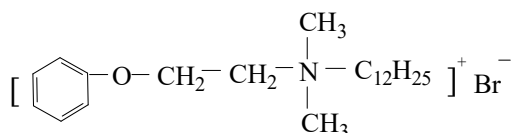
四、季铵盐和季铵碱（了解）

（一）季铵盐

季铵盐是结晶性固体，为离子型化合物。具有盐的性质，易溶于水，不溶于非极性溶剂，水溶液能导电。季铵盐的用途很广，有的是常用的试剂，如阴离子交换树脂、阳离子表面活性剂。在临床上，常用的消毒剂新洁尔灭和杜米芬是季铵盐，其中新洁尔灭是溴化二甲基十二烷基苄铵，杜米芬的化学名为溴化二甲基十二烷基（2-苯氧乙基）铵。



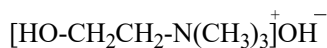
溴化二甲基十二烷基苄铵(新洁尔灭)



溴化二甲基十二烷基-(2-苯氧乙基)铵

(二)季铵碱

季铵碱的名称与季铵盐相似。如



氢氧化四乙铵 氢氧化三甲基-2-羟基乙铵(胆碱)

五、重要的胺

(一)乙二胺

乙二胺具有扩张血管的作用，乙二胺的正酸盐可用于治疗动脉硬化。

(二)苯胺

(三)胆碱

化学名称是氢氧化三甲基-2-羟基乙铵。具有碱性，因为它最初是从胆汁中发现的，故而称为胆碱。在脑组织和蛋黄中含量很高，是 α -卵磷脂的组成部分，胆碱在体内参加脂肪代谢，有抗脂肪肝的作用，临床上用胆碱治疗肝炎、肝中毒等疾病。

胆碱分子的羟基乙酰化产物，称为乙酰胆碱。它的结构式是：

$[\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{OH}^-$ ，是横纹肌松弛药，乙酰胆碱存在于相邻的神经细胞之间，它通过神经节传导神经刺激，是一种重要传递神经冲动的化学物质，也称为神经递质。

(四)对氨基水杨酸

对氨基水杨酸(简称PAS)是白色粉末，微溶于水，显酸性。PAS是抗结核药物，用于治疗各种结核病，对肠结核疗效较好。为增强疗效，常与链霉素、异烟肼等抗结核药并用。它与碳酸氢钠作用生成钠盐，可作针剂使用，但稳定性差，易变质，故在使用时临时配制

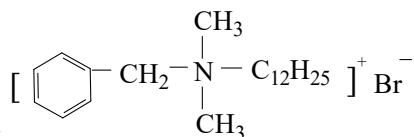
(五)麻黄素

麻黄素是从植物中提取的一种生物碱。分子中含有两个手性碳原子，有四个旋光异构体，其有效成分是左旋麻黄素。麻黄素在临床上主治支气管哮喘及鼻黏膜肿胀等，作用和肾上腺素类似。

小贴士

新洁尔灭为淡黄色胶状液体，有芳香气味，味极苦、易溶于水、有较强的杀菌和去污作用，毒性低，刺激性小，价格低廉。其 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 水溶液常用于手术前洗手、皮肤和外科器械消毒。

杜米芬为白色或微黄色片状晶体。毒性更小，可用于口腔、咽喉感染的辅助治疗和皮肤及器械消毒。



(六) 新洁尔灭 ()

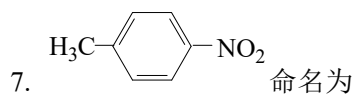
化学名称是溴化二甲基十二烷基苄铵，又叫溴化苄烷胺。常温下是一种淡黄色的胶体，芳香而味苦，吸湿性强，易溶于水和乙醇。结构中含有长链烷基的季铵盐，既含有憎水的烷基又含有亲水的季铵离子，所以在水溶液中，可以降低溶液的表面张力，乳化脂肪，起到去污清洁作用，又能渗入细菌内部，引起细胞破裂或溶解，起到抑制或杀菌作用；由于无刺激性，又不污染衣物，因而是一种较好的消毒防腐药，临床上多用于皮肤、黏膜、创面、器皿及手术前手的消毒。

参考资料和辅助资料

作业：

一、单项选择题

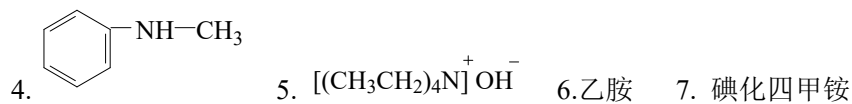
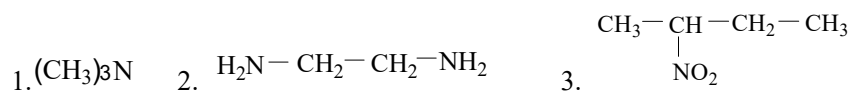
- 下列物质不能与溴水反应的是
A. 乙烯 B. 苯酚 C. 乙醚 D. 苯胺
- 下列属于伯胺的是
A. 乙胺 B. 二乙胺 C. 三乙胺 D. N-乙基苯胺
- 下列化合物不能发生酰化反应的是
A. 甲胺 B. 二甲胺 C. 三甲胺 D. N-乙基苯胺
- 能与苯胺反应生成白色沉淀的是
A. 盐酸 B. 溴水 C. 乙酰氯 D. 亚硝酸
- 甲胺的官能团是
A. 甲基 B. 氨基 C. 亚氨基 D. 次氨基
- 氨、甲胺、苯胺三者碱性相比较，由强到弱排列正确的是
A. 甲胺、氨、苯胺 B. 甲胺、苯胺、氨 C. 苯胺、氨、甲胺 D. 氨、苯胺、甲胺



- A. 2-硝基丁烷 B. 1-甲基-4-硝基苯 C. 对硝基甲苯 D. 苯胺
8. 对苯胺的叙述不正确的是

A.有剧毒 B.可发生取代反应 C.是合成磺胺类药物的原料 D.可与氢氧化钠成盐

二、用系统命名法命名下列化合物或写出结构式

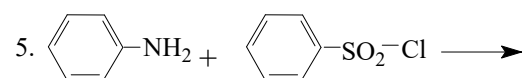
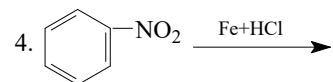
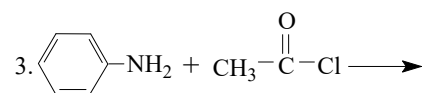
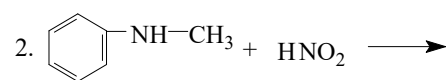
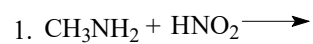


8. 苯胺 9. 邻甲基苯胺 10. 硝基苯

三、用化学方法鉴别下列化合物

1. 苯胺、苯酚、苯甲醛 2. 甲胺、二甲胺、三甲胺



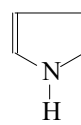
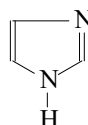
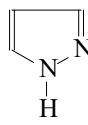


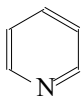
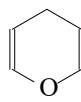
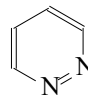
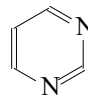
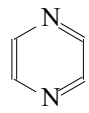
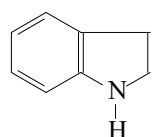
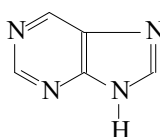
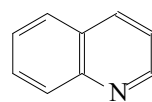
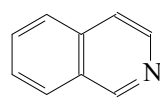
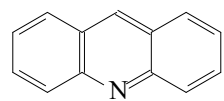
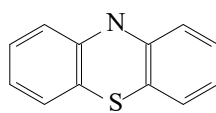
四、完成化学反应方程式



教案

章：第十一章		
课题：杂环化合物和生物碱	学时	4
教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）： 知识目标： 1. 掌握杂环化合物的分类和命名；五元杂环、六元杂环和稠杂环的结构和性质； 2. 熟悉生物碱的基本概念及分类。 3. 了解生物碱的一般性质、提取方法及重要的生物碱。 能力目标： 1. 熟练应用杂环化合物的命名法能说出常见杂环化合物的名称； 2. 学会判断五元杂环、六元杂环化合物的重要反应规律；学会用化学方法鉴别常见杂环化合物。		
教学重点及难点： 重点：杂环化合物的命名和性质 难点：化学方法鉴别常见杂环化合物		
教学方法及手段： 讲授与案例分析		
教学过程： 分子中含有由碳原子和其它原子共同组成的环的化合物称为杂环化合物。杂环中除碳原子外的其他原子称为杂原子，最常见的杂原子有 N、O、S 等。杂环可以是脂环（如四氢呋喃），也可以是芳环（如吡啶）。而脂环的性质与含杂原子的链烃相近，因此，一般不放在杂环化合物中讨论。本章讨论的是环系比较稳定，并且在性质上具有一定芳香性的杂环化合物。 <h3>第一节 杂环化合物</h3> <h4>一、杂环化合物的结构和分类</h4> <p>环状有机化合物中，构成环的原子除碳原子外还含有其它原子，且这种环具有芳香结构，则这种环状化合物叫做杂环化合物（heterocyclic compounds）。组成杂环的原子，除碳以外的都叫做杂原子。常见的杂原子有氧、硫、氮等。</p> <p>根据杂环母体中所含环的数目，将杂环化合物分为单杂环和稠杂环两大类。最常见的单杂环按环的大小分五元环和六元环。稠杂环按稠合环的形式分苯稠杂环化合物和杂环稠杂环化合物。另外，可根据单杂环中杂原子的数目不同分为含一个杂原子的单杂环、含两个杂原子的单杂环等。常见杂环化合物的结构和名称见表 13-1。</p>		

表 13-1 常见杂环母核及名称

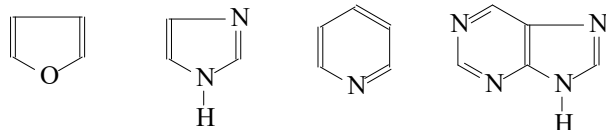
单杂环	五元杂环	 呋喃 (Furan)	 噻吩 (Thiophene)	 吡咯 (Pyrrole)		
		 咪唑 (imidazole)	 吡唑 (pyrazole)	 噻唑 (thiazole)	 噁唑 (Oxazole)	
	六元杂环	 吡啶 (γ-Pyridine)	 吡喃 (Pyrane)	 哒嗪 (Pyridazine)	 嘧啶 (pyrimidine)	 吡嗪 (Pyrazine)
稠杂环	 吲哚 (Indole)	 嘌呤 (Purine)	 喹啉 (Quinoline)	 异喹啉 (Iso-quinoline)	 吖啶 (Acridine)	 吩噻嗪 (Phenothiazine)

二、杂环化合物的命名

杂环化合物的名称包括杂环母环和环上取代基两方面。取代基的命名原则与前述基本一致。杂环

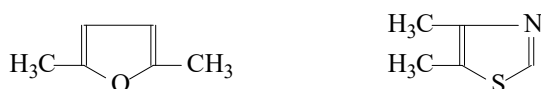
母环的命名采用译音命名法。

译音法是根据 IUPAC 推荐的通用名，按外文名称的译音来命名，并用带“口”旁的同音汉字来表示环状化合物。例如：



呋喃 咪唑 吡啶 嘌呤

杂环上有取代基时，以杂环为母体，将环编号以注明取代基的位次，编号一般从杂原子开始。含有两个或两个以上相同杂原子的单杂环编号时，把连有氢原子的杂原子编为 1，并使其余杂原子的位次尽可能小；如果环上有多个不同杂原子时，按氧、硫、氮的顺序编号。例如：



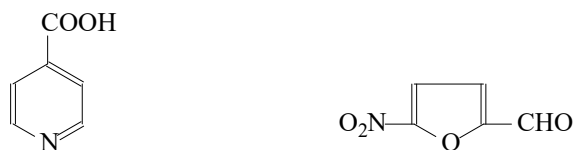
2,5-二甲基呋喃 4,5-二甲基噻唑

当只有 1 个杂原子时，也可用希腊字母编号，靠近杂原子的第一个位置是 α -位，其次为 β -位、 γ -位等。例如：



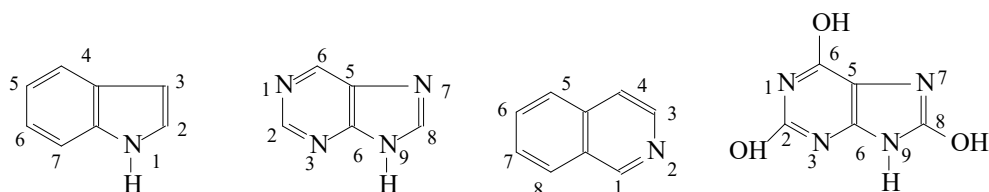
α -呋喃甲醛 γ -甲基吡啶

当环上连有不同取代基时，编号根据顺序规则及最低系列原则。结构复杂的杂环化合物是将杂环当做取代基来命名。例如：



4-吡啶甲酸 5-硝基-2-呋喃甲醛

稠杂环的编号一般和稠环芳烃相同，但有少数稠杂环有特殊的编号顺序。例如：

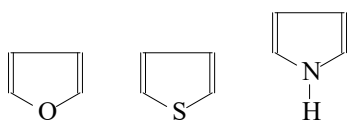


吲哚 嘌呤 异喹啉 2,6,8-三羟基嘌呤

三、五元杂环化合物

(一) 五元杂环化合物的结构与芳香性

五元杂环化合物中最重要的是呋喃、噻吩、吡咯及它们的衍生物。



呋喃 噻吩 吡咯

杂原子氧、硫、氮的电负性比碳原子大，使环上电子云密度分布不象苯环那样均匀，所以呋喃、噻吩、吡咯分子中各原子间的键长并不完全相等，因此芳香性比苯差。

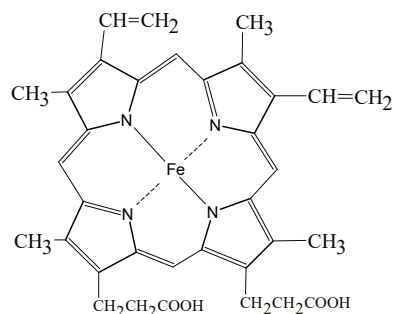
由于杂原子的电负性强弱顺序是：

氧>氮>硫，所以芳香性强弱顺序如下：苯>噻吩>吡咯>呋喃。

小贴士

血红素

血红素是重要的吡咯衍生物。其分子结构中有一个基本骨架卟吩。卟吩环是由四个吡咯环的 α 碳原子通过四个次甲基(-CH=)相连而成的共轭体系。二价铁离子在卟吩环的中间空穴处通过共价键及配位键与卟吩环形成配合物，同时四个吡咯环的 β -位还各有不同的取代基。



血红素

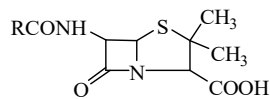
血红素与蛋白质结合成为血红蛋白，存在于红细胞中，是运输氧气、二氧化碳的物质。

小贴士

人类治疗细菌性感染的第一个武器——青霉素

高效、低毒、价廉，广泛应用于临床的青霉素是从青霉菌培养液中提制的药物，是第一种能够治疗人类疾病的抗生素，它的研制成功大大增强了人类抵抗细菌性感染的能力，并带动了抗生素家族的诞生。1945年，弗莱明、弗洛里和钱恩因“发现青霉素及其临床效用”而共同荣获了诺贝尔生理学或医学奖。

青霉素类药是噻吩的衍生物，其的基本结构为：



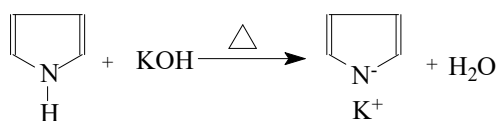
各种青霉素之间的差别在于式中-R的不同。抗菌效果最好的青霉素G中的-R为苯甲基。由于分子中含有-COOH，常制成钠盐或钾盐，可供注射用。近年来已研制出多种半合成青霉素，它们以含有杂环的6-氨基青霉烷酸(6-APA)为原料，引入不同的R基，用以克服天然青霉素的缺点，均广泛应用于临床。

(二) 五元杂环化合物的性质

1、溶解性 吡咯、呋喃和噻吩在水中溶解度都不大，而易溶于有机溶剂。溶解1份吡咯、呋喃及噻吩，分别需要17、35、700份的水。吡咯之所以比呋喃易溶于水，是由于吡咯氮原子上连接的氢原子，可与水形成氢键；呋喃环上的氧也能与水形成氢键，但相对较弱；而噻吩环上的硫不能与水形成

氢键，所以水溶性最差。

2、酸碱性 吡咯不显碱性，呈弱酸性，可与碱金属、氢氧化钾或氢氧化钠作用生成盐。

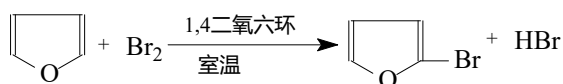


呋喃分子中的氧原子也因其未共用的电子对参与了大 π 键的形成，而失去了醚的弱碱性，不易与无机强酸反应。噻吩中的硫原子不能与质子结合，所以也无碱性。

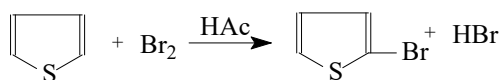
3、取代反应 多电子共轭体系能发生取代反应。其亲电取代反应主要发生在电子云密度更为集中的 α -位上，而且比苯容易。

(1) 卤代反应

呋喃、噻吩、吡咯比苯活泼，一般不需催化剂就可直接卤代。

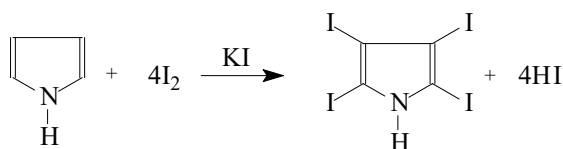


α -溴呋喃



α -溴噻吩

吡咯极易卤代，例如与碘-碘化钾溶液作用，生成的不是一元取代产物，而是四碘吡咯。

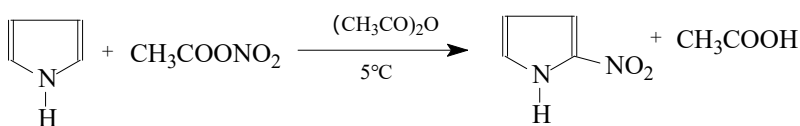


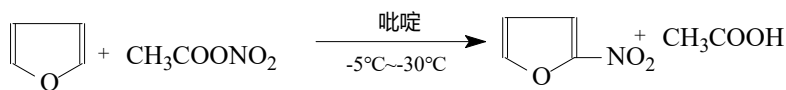
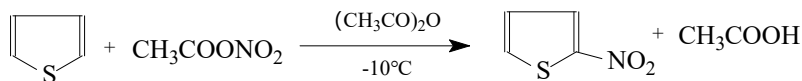
2, 3, 4, 5-四碘吡咯

(2) 硝化反应

在强酸作用下，呋喃与吡咯很容易开环形成聚合物，因此不能象苯那样用一般的方法进行硝化。

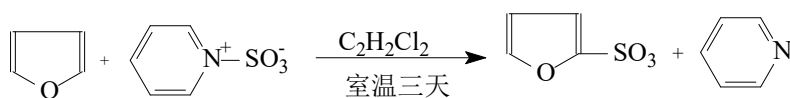
五元杂环的硝化，一般用比较温和的非质子硝化剂——乙酰基硝酸酯 ($\text{CH}_3\text{COONO}_2$) 和在低温度下进行，硝基主要进入 α -位。



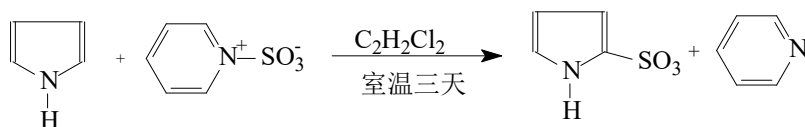


(3) 磺化反应

呋喃、吡咯对酸很敏感，强酸能使它们开环聚合，因此常用温和的非质子磺化试剂，如用吡啶与三氧化硫的加合物作为磺化剂进行反应。

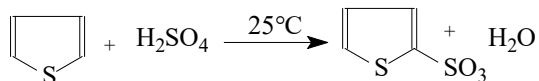


α-呋喃磺酸



α-吡咯磺酸

噻吩对酸比较稳定，室温下可与浓硫酸发生磺化反应。

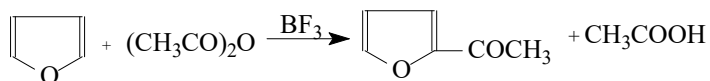


α-噻吩磺酸

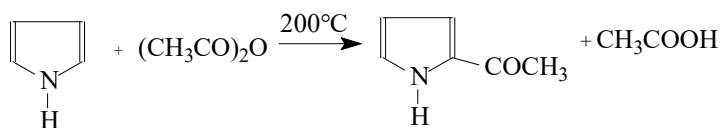
从煤焦油所得的粗苯中常含有少量的噻吩，由于苯和噻吩的沸点相近，用分馏法很难除去噻吩，因此可利用苯在同样条件下不发生反应，可将噻吩从粗苯中除去。

(4) 傅-克反应

傅克酰基化反应常采用较温和的催化剂如 SnCl_4 、 BF_3 等，对活性较大的吡咯可不用催化剂，直接用酸酐酰化。吡啶一般不进行傅克酰基化反应。



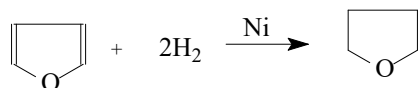
α-乙酰基呋喃



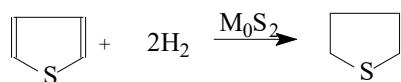
α-乙酰基吡咯

4、氢化反应

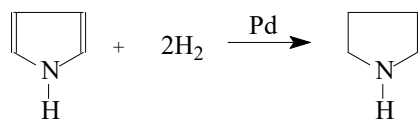
呋喃、噻吩、吡咯均可进行催化加氢反应，产物是失去芳香性的饱和杂环化合物。呋喃、吡咯可用一般催化剂还原。噻吩中的硫能使催化剂中毒，不能用催化氢化的方法还原，需使用特殊催化剂。



四氢呋喃



四氢噻吩



四氢吡咯

杂环化合物的氢化产物，因为破坏了杂环上的共轭体系而失去了芳香性，成为脂杂环化合物，因此四氢吡咯相当于脂肪族仲胺，四氢呋喃和四氢噻吩相当于脂肪族醚和脂肪族硫醚，从而表现出它们相应的化学性质。如四氢吡咯的碱性比吡咯强，其碱性也和脂肪族仲胺相当。

四、六元杂环化合物

六元杂环化合物是杂环类化合物最重要的部分，尤其是含氮的六元杂环化合物，如吡啶、嘧啶等，他们的衍生物广泛存在与自然界，很多合成药物也含有吡啶环和嘧啶环。六元杂环化合物包括含一个杂原子的六元杂环；含两个杂原子的六元杂环；以及六元稠杂环等。

(一) 六元杂环化合物的结构与芳香性

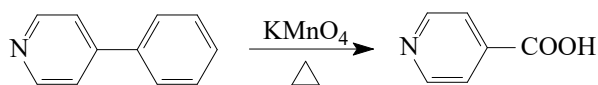
(二) 六元杂环化合物的性质

1、溶解性

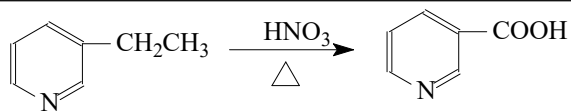
2、酸碱性

3、氧化反应

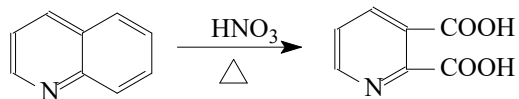
吡啶对氧化剂相当稳定，比苯还难氧化。当吡啶环带有侧链时，侧链被氧化，生成吡啶甲酸。



γ-吡啶甲酸



β-吡啶甲酸



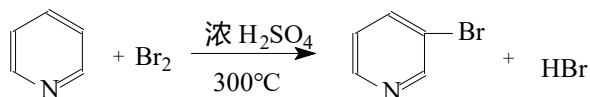
α, β-吡啶二甲酸

4、取代反应

由于吡啶环上N原子的存在，使环上C原子的电子云密度降低。因此，要在比较强烈的条件下才能发生亲电取代反应，且一般发生在β-位上。

(1) 卤代反应

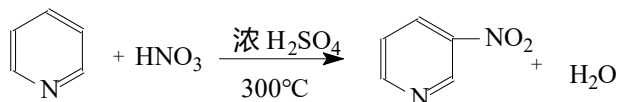
吡啶的卤代反应比苯难，不但需要催化剂，而且要在较高温度下进行。



3-溴吡啶

(2) 硝化反应

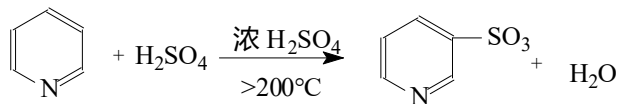
吡啶的硝化反应需在浓酸和高温下才能进行，硝基主要进β-位。



β-硝基吡啶

(3) 磺化反应

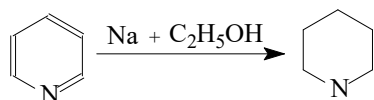
吡啶在硫酸汞催化和加热的条件下才能发生磺化反应。



β-吡啶磺酸

5、氢化反应

吡啶的还原反应比苯易，如金属钠和乙醇就可使其氢化。



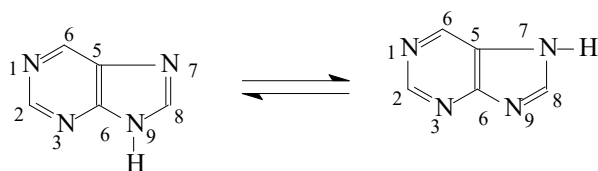
六氢吡啶

五、稠杂环化合物

(一) 嘌呤

嘌呤广泛存在于动植物体内，比如具有兴奋作用的植物性生物碱咖啡因、茶碱、可可碱都含有嘌呤环系。嘌呤环类化合物还有抗肿瘤、抗病毒、抗过敏、降胆固醇、利尿、强心、扩张支气管等作用。因此嘌呤衍生物在生命过程中起着非常重要的作用。

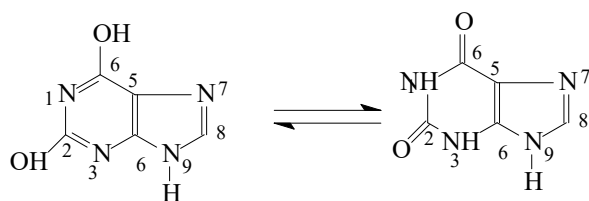
嘌呤环存在着互变异构现象（由于有咪唑环系），它有 9H 和 7H 两种异构体。



9H-嘌呤

7H-嘌呤

2,6-二羟基-7H-嘌呤称为黄嘌呤，有两种互变异构形式，其衍生物常以酮的形式存在。

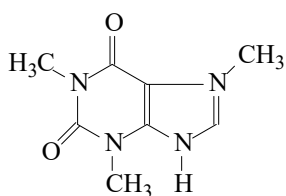


2,6-二羟基嘌呤(烯醇式)

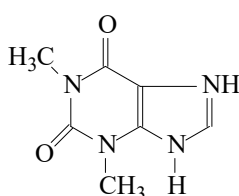
酮式

(黄嘌呤)

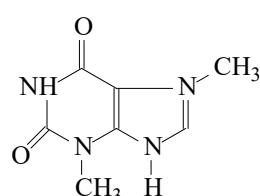
黄嘌呤的甲基衍生物在自然界存在广泛，如咖啡因、茶碱和可可碱存在于茶叶或可可豆中。具有利尿和兴奋神经的作用，其中咖啡因和茶碱供药用。



咖啡因



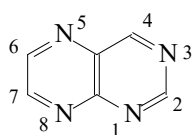
茶碱



可可碱

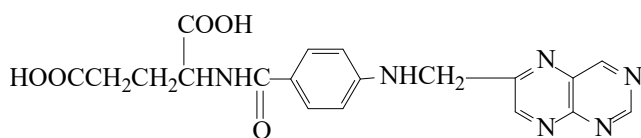
(二) 嘧啶

嘧啶由嘧啶环和吡嗪环稠合而成。因最早发现于蝴蝶翅膀色素中而得名。

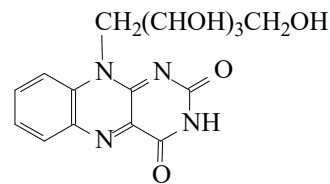


嘧啶为黄色片状结晶，熔点 140℃，水溶解度为 1:7.2，具有弱碱性（pKa4.05）。其碱性比嘧啶和

吡嗪都强。喋啶环系也广泛存在于动植物体内，是天然药物的有效成分。如叶酸及维生素 B₂ 的分子中都有喋啶环的结构。



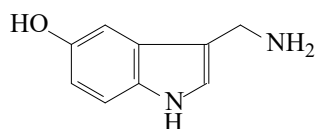
叶酸



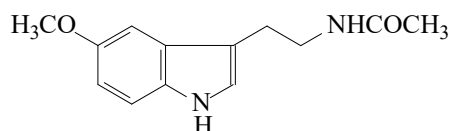
VB2 (核黄素)

(三) 吲哚

吲哚存在于煤焦油中，为无色片状结晶，熔点 52℃，具有粪臭味，但极稀溶液则有花香气味，可溶于热水、乙醇、乙醚中。吲哚环系在自然界分布很广，如蛋白质水解得色氨酸，天然植物激素β-吲哚乙酸（也是一类消炎镇痛药物的结构）、蟾蜍素、利血平、毒扁豆碱等都是吲哚衍生物。吲哚的许多衍生物具有生理与药理活性，如 5-羟色胺（5-HT）、褪黑素（melatonin）等。



5-HT



褪黑素

瞭望台

[吲哚美辛]

[性状] 类白色或微黄色结晶性粉末；几乎无臭，无味。在丙酮中溶解，在甲醇、乙醇、氯仿或乙醚中略溶，在苯中微溶，在甲苯中极微溶解，在水中几乎不溶。熔点：158~162℃。

[药理及应用] 通过抑制体内前列腺素(PG)合成而产生解热、镇痛及消炎作用。作用强。

(1)解热作用、缓解炎性疼痛作用明显，用于急、慢性风湿性关节炎、痛风性关节炎及癌性疼痛。也可用于滑囊炎、腱鞘炎及关节囊炎等。(2)抗血小板聚集，可防止血栓形成，但疗效不如阿司匹林。(3)用于胆绞痛、输尿管结石症引起的绞痛；对偏头痛也有一定疗效，也可用于月经痛。口服吸收迅速、良好，在血浆中与蛋白结合率约 90%，在肝内部分代谢，排泄快。t_{1/2}为 7~12 小时。

[注意](1)常见副作用为胃肠道反应(恶心、呕吐、腹痛、腹泻、溃疡，有时并引起胃出血及穿孔)。饭后服用本品胶囊剂可减少胃肠道反应。(2)中枢神经系统症状(头痛、眩晕等)的发生率不低(20%~50%)，若头痛持续不退，应停药。(3)可引起肝功能损害(黄疸、氨基转移酶升高)。(4)抑制造血系统(粒细胞减少等，偶有再生障碍性贫血)。(5)过敏反应：常见的有皮疹、哮喘。与阿司匹林有交叉过敏性，对后者过敏者不宜用本品。(6)有报道，与氨苯喋啶合用可引起肾功能损害。(7)溃疡病、震颤麻痹、精神病、癫痫、支气管哮喘患者，肾功能不全者以及孕妇忌用。儿童对本品较敏感，有用本品后因激发潜在性感染而死亡者，故儿童亦慎用。

第二节 生物碱

一、生物碱概述

生物碱是一类存在于生物体内具有明显生理活性的含氮碱性有机物。由于生物碱主要是从植物中得到的，所以又称植物碱。生物碱分子中通常有含氮的杂环结构，是中草药的重要的有效成分。它们多数以与有机酸结合成盐的形式存在，少数以游离碱、酯或苷的形式存在。

多数生物碱具有一定的生理作用和药用价值。例如黄连中的小檗碱（黄连素）具有抗菌、止痢的作用；麻黄中的麻黄碱能发汗解热，平喘止咳；吗啡有镇痛作用；长春花中的长春新碱和长春碱具有抗癌的作用；喜树碱有显著的抗癌活性。我国在生物碱方面进行了大量的研究工作，并取得了可喜的成果。

对生物碱结构和性质的研究，是寻找新药的捷径。例如，从金鸡纳树皮中提取奎宁，到抗疟疾药物的合成，从研究鸦片中的吗啡到人工合成镇痛药等，都与生物碱的研究息息相关。生物碱的毒性很大，量小可以治疗疾病，量大会引起中毒。因此，使用时必须注意剂量。

到目前为止，已知结构的生物碱就已达两千多种，其分类方法有很多，常根据化学结构进行分类为：有机胺类、吡咯衍生物类、喹啉类衍生物类等十几种类。也可根据来源进行分类，如石蒜生物碱、长春花生物碱等。

生物碱多根据其来源命名，如麻黄碱来源于麻黄，烟碱来源于烟草等。此外也可采用国际通用名称的译音，如烟碱又名尼古丁等。

二、生物碱的分类和命名

生物碱的种类繁多，结构复杂，可按植物的来源进行、生源途径或母核基本结构进行分类。根据母核结构分为有机胺类、吡咯衍生物类、吡啶衍生物类、喹啉衍生物类等。

生物碱的结构比较复杂，很少用系统命名法命名，大多根据其来源命名，如麻黄碱来源于麻黄，烟碱来源于烟草，毒芹碱来源于毒芹草。某些生物碱采用国际通用名称的译音，如烟碱又称为尼古丁。

三、生物碱的性质

生物碱绝大多数是无色或白色固体，个别为液体，有的有颜色。如尼古丁为液体，黄连素为黄色。生物碱大多难溶于水，易溶于有机溶剂，也可溶于稀酸而生成盐类。大多数生物碱具有旋光性，且多为左旋体。

（一）碱性

（二）沉淀反应

（三）显色反应

四、重要的生物碱

大多数生物碱具有生理活性，是中草药的有效成分。重要的生物碱有：

(一) 麻黄碱

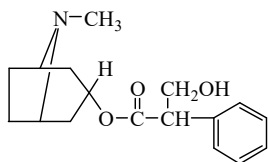
存在于麻黄中。游离的麻黄碱为无色似蜡状的固体或结晶形固体或为颗粒，无臭。常见的多含有半分子结晶水，熔点为 40℃，易溶于水或乙醇，可溶于氯仿、乙醚及苯。其水溶液具有碱性，能与无机酸或强有机酸结合成盐。

麻黄碱属于芳烃胺类，氮原子在侧链上，因此与一般生物碱的性质不完全相同。如游离的麻黄碱有挥发性，在水和有机溶剂中均能溶解，与多种生物碱沉淀剂不易产生沉淀等。

麻黄碱有类似肾上腺素的作用，能扩张支气管，收缩粘膜血管，兴奋交感神经，增高血压等。临床上常用其盐酸盐治疗支气管哮喘，过敏反应、鼻粘膜肿胀和低血压等。

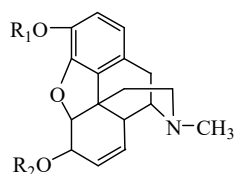
(二) 烟碱

烟碱又名尼古丁，是存在于烟草中的一种吡啶类生物碱。烟碱为无色油状液体，沸点 246℃，能溶于水和一般有机溶剂，有旋光性，天然存在的为左旋体。烟碱有毒，少量可使中枢神经兴奋，呼吸增强，血压升高。大量则抑制中枢神经，出现恶心、呕吐、头痛、使心脏麻痹以致死亡。



(三) 莨菪碱

莨菪碱存在于颠茄、莨菪、曼陀罗、洋金花等茄科植物中，莨菪碱是莨菪醇和莨菪酸所形成的酯。莨菪碱为左旋体，在碱性条件下或受热时易消旋化，消旋化的莨菪碱即阿托品。临床上用硫酸阿托品治疗平滑肌痉挛、胃及十二指肠溃疡、散瞳、盗汗和胃酸过多等，也可用于麻醉前给药、有机磷农药中毒和锑引起的阿斯综合症。



吗啡 $R_1=R_2=H$

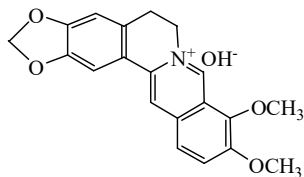
可待因 $R_1=CH_3$ $R_2=H$

海洛因 $R_1=R_2=CH_2C(=O)CH_3$

(四) 吗啡

吗啡存在于鸦片中。吗啡为白色结晶，微溶于水，味苦。吗啡对中枢神经有麻醉作用，镇痛作用强，但易成瘾，使用时必须严格控制。

吗啡的甲基衍生物称为可待因，白色晶体，难溶于水。可待因的生理作用与吗啡相似，虽然镇痛作用比吗啡弱，成瘾性较吗啡小，但仍不宜滥用。临床上用于治疗严重干咳等。吗啡分子中的羟基经乙酰化反应生成的二乙酰吗啡即海洛因，不存在于自然界，是作用和毒性都比吗啡强得多，从不作为药用，是对人类危害最大的毒品之一。



(五) 小檗碱

小檗碱又名黄连素，是黄连、黄柏、三颗针等中草药的主要有效成分，属于异喹啉类生物碱。游离的小檗碱主要以季铵碱的形式存在，在植物中常以盐酸盐的形式存在。小檗碱为黄色针状结晶，能缓慢溶于水和乙醇，较易溶于热水和热乙醇，几乎不溶于乙醚。

小檗碱有显著的抗菌作用，对痢疾杆菌、葡萄球菌、链球菌均有抑制作用。临床上常用其盐酸盐来治疗细菌性痢疾和肠炎等。

参考资料和辅助资料

作业：

一、单项选择题

- 下列化合物中碱性最强的是
A. 3-羟基吡啶 B. 3-硝基吡啶 C. 吡啶 D. 六氢吡啶
- 下列化合物中水溶性最大的是
A. 2-羟基吡咯 B. 2-硝基吡咯 C. 2-甲基吡咯 D. 吡咯
- 下列杂环化合物芳香性顺序为
A. 呋喃>噻吩>吡咯 B. 吡咯>呋喃>噻吩
C. 噻吩>吡咯>呋喃 D. 吡咯>噻吩>呋喃
- 呋喃、吡咯、噻吩水溶性大小顺序为
A. 吡咯>呋喃>噻吩 B. 吡咯>噻吩>呋喃
C. 呋喃>吡咯>噻吩 D. 噻吩>吡咯>呋喃
- 除去苯中混有的少量噻吩，可选用的试剂是
A. 浓盐酸 B. 浓硫酸 C. 浓硝酸 D. 冰醋酸
- 下列物质中，能使高锰酸钾溶液褪色的是
A. 苯 B. 2-硝基吡啶 C. 3-甲基吡啶 D. 吡啶
- 下列化合物不属于五元杂环的是
A. 呋喃 B. 吡啶 C. 噻吩 D. 吡咯

8. 下列化合物不属于六元杂环的是

- A. 吡喃 B. 吡啶 C. 噻吩 D. 嘧啶

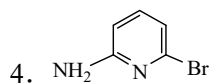
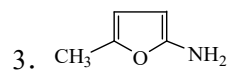
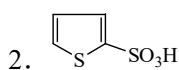
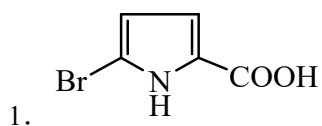
9. 下列属于稠杂环化合物的是

- A. 吡喃 B. 吡啶 C. 嘌呤 D. 嘧啶

10. 下列物质中不属于稠杂环化合物的是

- A. 吡啶 B. 噻吩 C. 喹啉 D. 嘌呤

二、命名下列化合物或写出结构简式



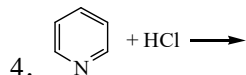
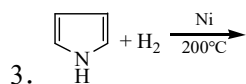
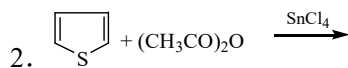
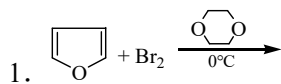
5. 4-吡啶甲酸甲酯

6. 2-吡咯乙酸

7. 3-吡咯甲酰胺

8. 2-甲氧基噻吩

三、完成下列反应方程式



章：第十二章

课题：氨基酸和蛋白质

学时

0（自学）

教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）：

知识目标：

1. 掌握氨基酸的结构、分类、命名和主要化学性质；
2. 熟悉蛋白质的组成和主要化学性质；

能力目标：

1. 学会判断不同酸碱性溶液中氨基酸、蛋白质的存在方式；
2. 学会鉴别 α -氨基酸。

教学重点及难点：

重点：氨基酸的命名和主要化学性质

难点：判断不同酸碱性溶液中氨基酸、蛋白质的存在方式；学会 α -氨基酸的鉴别

教学方法及手段：

自学

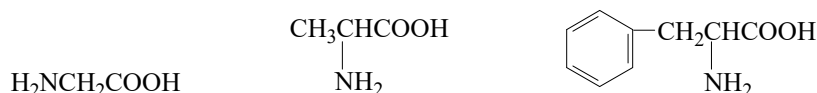
教学过程：

第一节 氨基酸

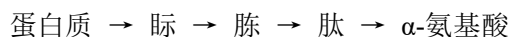
一、氨基酸的结构、分类和命名

（一）氨基酸的结构

氨基酸是羧酸分子中烃基上的氢原子被氨基取代而形成的化合物。氨基酸分子中同时含有氨基和羧基两种基团，是具有复合官能团的化合物。如：



氨基酸是构成蛋白质的基本单位。当蛋白质在酸、碱或酶的作用下水解时，逐步降解为较简单的分子，最终转变成各种不同的 α -氨基酸的混合物，其水解过程可简单表示如下：

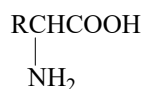


自然界存在的氨基酸约有 300 种，但由蛋白质水解得到的氨基酸约 20 余种（见表 12-1），这 20 余种氨基酸都具有特异的遗传密码，故有编码氨基酸之说。其中有 8 种氨基酸在人体内不能合成，但又是人体所必需的，只有依靠食物供给，称为必需氨基酸。因此，人们不能偏食，保证食物的多样化以获得足够的人体必需氨基酸。

（二）氨基酸的分类

根据氨基和羧基的相对位置不同，氨基酸可分为 α -氨基酸、 β -氨基酸、 γ -氨基酸等。构成蛋白质的

氨基酸都是 α -氨基酸，其结构通式为：



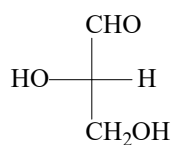
根据分子中烃基的结构不同，氨基酸可分为脂肪族氨基酸、芳香族氨基酸和杂环氨基酸。

根据分子中所含氨基和羧基的相对数目不同，氨基酸又可分为中性氨基酸（氨基和羧基的数目相等）、碱性氨基酸（氨基的数目多于羧基的数目）、酸性氨基酸（羧基的数目多于氨基的数目）。

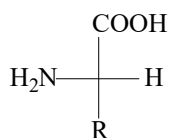
（三）氨基酸的命名

氨基酸的系统命名法与羧酸相同。一般以羧酸为母体（其碳原子的位次以阿拉伯数字标示，习惯用希腊字母 α 、 β 、 γ 等标示），氨基作为取代基来命名。但氨基酸通常根据其来源或某些特性而采用俗名，如天门冬氨酸源于天门冬植物；甘氨酸因具甜味而得名；胱氨酸最先得自尿结石。

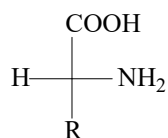
氨基酸的构型习惯采用D、L标记法，由蛋白质水解得到的氨基酸都是L-型的，因此L常常省略不写。



L-甘油醛



L-氨基酸



D-氨基酸

小贴士

你想长高吗？想提高体能吗？想加快创伤愈合吗？

赖氨酸是碱性必需氨基酸，可调节人体代谢平衡。在食物中添加少量赖氨酸，可以刺激胃蛋白酶和胃酸的分泌，提高胃液分泌功效，使食欲增强，促进幼儿生长与发育。赖氨酸还能提高钙的吸收及其在体内的积累，加速骨骼生长。在医药上赖氨酸可作为利尿剂的辅助药物，治疗因血中氯化物减少而引起的铅中毒等。在鱼肉、豆类制品、杏仁、花生、南瓜子、芝麻等中含赖氨酸较多。

异亮氨酸为中性必需氨基酸，能治疗神经障碍、食欲不振和贫血，在肌肉蛋白质代谢中特别重要，并能调节能量水平，帮助提高体能，增进肌肉的生长发育，加快创伤愈合。广泛应用于医药和食品领域，近年来在运动食品行业中

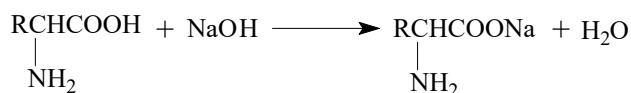
二、氨基酸的物理性质

α -氨基酸都是无色晶体，熔点较高，一般在 200~300℃ 之间，加热至熔点易分解脱羧放出 CO_2 ，其味有鲜、甜、苦及无味等。如谷氨酸的钠盐有鲜味，是味精的主要成分。它们都能溶于酸或碱中，除少数外，一般能溶于水，难溶于乙醇、乙醚、石油醚、苯等有机溶剂。除甘氨酸外，分子中的 α -碳原子都是手性碳原子，具有旋光性，天然蛋白质水解得到的氨基酸都是 L-型。

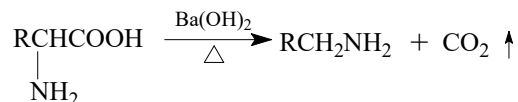
三、氨基酸的化学性质

(一) 羧基的反应

1. 成盐反应 氨基酸分子中具有酸性的羧基，能与强碱氢氧化钠反应，生成氨基酸的钠盐。例如：



2. 脱羧反应 氨基酸在氢氧化钡存在下加热，可脱羧生成胺。

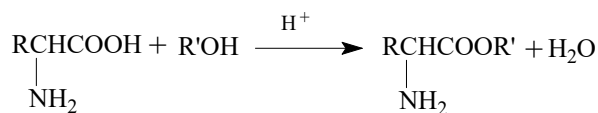


小贴士

组氨酸脱羧成组胺——营养变中毒

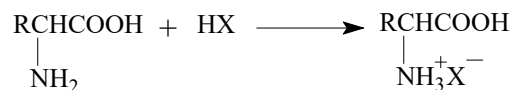
海产鱼中的青皮红鱼类，如鲐鱼、青鱼、秋刀鱼、鲭鱼、鱼参、沙丁鱼、金枪鱼等及河产鱼鲫鱼中富含组氨酸。当鱼不新鲜或发生腐败时，细菌在其中大量生产繁殖，鱼体内游离的组氨酸经脱羧酶作用脱去羧基变成组胺。一般食用 0.5~1 小时就可出现中毒症状，最快的 5 分钟，最慢的 4 小时。此外，腌制咸鱼时，如

3. 酯化反应 在少量酸的存在下，氨基酸能与醇发生酯化反应。

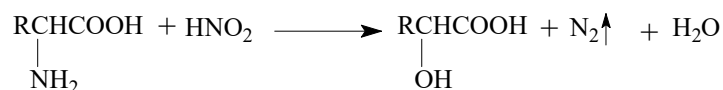


(二) 氨基的反应

1. 成盐反应 氨基酸分子的氨基与氨分子相似，氮原子上有一对未共用电子对，可以接受质子，表现出碱性。因此，氨基酸可与酸反应生成盐。

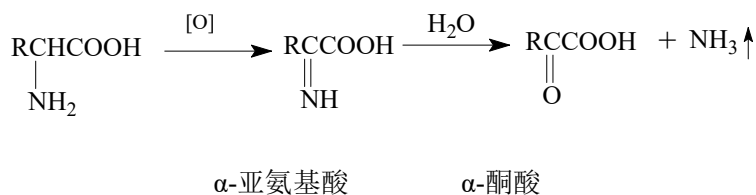


2.与亚硝酸反应 α -氨基酸中的氨基（伯胺），能与亚硝酸反应放出氮气，并生成 α -羟基酸。



由于此反应可定量释放出氮气，故可计算出氨基酸分子中氨基的含量，也可测定蛋白质分子中的游离氨基含量，此法称范斯莱克（Van Slyke）氨基测定法。

3.氧化脱氨反应 氨基酸通过氧化脱氢可先生成 α -亚氨基酸，再水解得到 α -酮酸和氨。



该反应是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
- 2.成肽反应

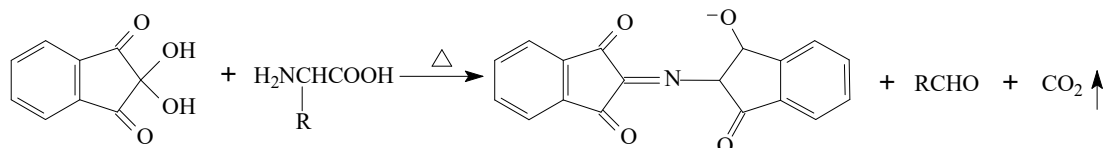
知识拓展

多肽的生理活性

自然界中存在很多多肽，它们在生物体内起着各种不同的作用。例如， γ -谷氨酰半胱氨酰甘氨酸是广泛存在于生物细胞中的一种三肽，俗名谷胱甘肽。谷胱甘肽因含有巯基，易氧化。它在生物体内的主要生理作用是防止氧化剂对其他生理活性物质的氧化，对细胞膜上含有巯基的膜蛋白和体内某些含有巯基的酶起到保护作用。在药物中，有些抗生素和激素也是多肽化合物。如能促分娩、产后止血和子宫恢复的催产素；能促进糖代谢的胰岛素；能扩张血管、降低压力、改善心律的心钠素；

（四）氨基酸的显色反应

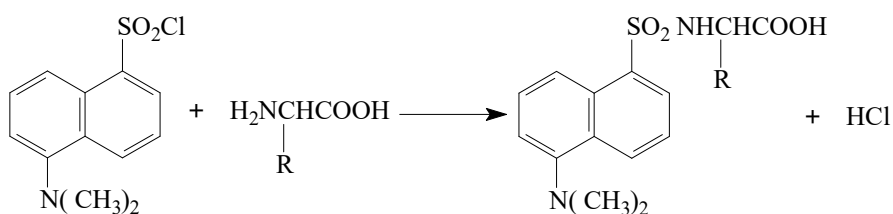
1.茚三酮反应 α -氨基酸与茚三酮的水合物在溶液中共热，发生一系列反应，最终生成蓝紫色的化合物（称为罗曼紫），并放出 CO_2 。但含有亚氨基的氨基酸，如脯氨酸与茚三酮反应呈黄色。这是鉴别 α -氨基酸最灵敏、最简便的方法。凡含有 α -氨基结构的化合物，如多肽和蛋白质都能发生此显色反应。



水合茚三酮 (蓝紫色)

该反应释放的 CO_2 量与氨基酸的量成正比，故又可作为氨基酸的定量分析方法。

2. 与丹酰氯的反应 丹酰氯简称为 DNS-Cl，化学名称为 5-二甲氨基萘磺酰氯，在温和条件下，它可与氨基酸发生酰化反应生成丹酰基氨基酸，在紫外光下呈现强烈的黄色荧光。此反应灵敏度高，常用于微量氨基酸的定量测定。



丹酰氯

丹酰基氨基酸

四、重要的氨基酸

- (一) 谷氨酸
- (二) 赖氨酸
- (三) 蛋氨酸
- (四) 亮氨酸
- (五) 组氨酸

第二节 蛋白质

一、蛋白质的组成和分类

(一) 蛋白质的组成

蛋白质是由多种 α -氨基酸通过肽键连接而成的化合物。不同来源的蛋白质，组成元素都很相似，主要有：碳 50%~55%，氢 6%~7%，氧 19%~24%，氮 13%~19%，硫 0%~4%；有些蛋白质还含有磷、铁、碘、镁、锌、铜等元素。

大多数蛋白质的含氮量很接近，平均约为 16%，即任何生物样品中，每克氮相当于 6.25g 蛋白质，因此，6.25 称为蛋白质系数。只要测定生物样品中的含氮量，就可以计算出其中蛋白质的大致含量。

样品中蛋白质的百分含量=每克样品含氮的克数 $\times 6.25 \times 100\%$

(二) 蛋白质的分类

蛋白质的种类繁多，分类方法不一，主要有以下三种：

1. 根据分子形状不同分类

(1) 纤维蛋白：纤维蛋白的外形近似于细棒或纤维状，多是构成机体的结构材料。大多不溶于水，如丝蛋白、角蛋白、胶原蛋白等。

(2) 球蛋白：球蛋白的形状近似于球形或椭圆形，生物界中的大多数蛋白质为球蛋白。一般可溶于水或酸、碱、盐溶液，如酪蛋白、蛋清蛋白、血红蛋白等。

2. 根据化学组成不同分类

(1) 单纯蛋白质：单纯蛋白质是完全由 α -氨基酸通过肽键结合而成的蛋白质，其水解的最终产物都是 α -氨基酸。如蛋清蛋白、角蛋白。

(2) 结合蛋白质：结合蛋白质是由单纯蛋白质和非蛋白质（又称辅基）组成的蛋白质，这类蛋白质完全水解后，除生成 α -氨基酸外，还含有糖、脂肪、色素和含磷、含铁化合物等。根据辅基不同，结合蛋白质又可分为核蛋白、脂肪蛋白、糖蛋白、磷蛋白、血红素蛋白等。

3. 根据功能不同分类

(1) 活性蛋白质：指生命活动中具有一定特殊生理活性的蛋白质，如酶、蛋白质激素、受体蛋白质等。活性蛋白质占蛋白质的绝大部分。

(2) 非活性蛋白质：指生物体中起保护或支撑作用的蛋白质，如胶原蛋白、角蛋白、弹性蛋白等。

二、蛋白质的结构

(一) 蛋白质的一级结构

(二) 蛋白质的空间结构

1. 蛋白质的二级结构

(1) α -螺旋形 蛋白质分子中的主链以每 3.6 氨基酸残基，盘成一个右手螺旋，侧链不参与螺旋构成而居螺旋外侧。

(2) β -折叠结构 多肽链折叠成锯齿状的伸展结构称为 β -折叠结构，两段以上的 β -折叠结构以氢键相连接而平行排列成片层结构，故又称 β -片层结构。

除了 α -螺旋和 β -折叠外，蛋白质二级结构还包括 β -转角和无规卷曲。

2.蛋白质的三级结构

3.蛋白质的四级结构

三、蛋白质的性质

蛋白质由氨基酸组成，因此，蛋白质具有一些与氨基酸相似的性质，如两性电离、等电点及某些颜色反应等。蛋白质是一种高分子化合物，相对分子质量大，有复杂的空间结构，故又有其特有的性质，如胶体性质、沉淀、变性等。

(一) 两性电离和等电点

(二) 蛋白质的沉淀

1.盐析

2.脱水剂沉淀法

3.重金属盐沉淀法

4.生物碱试剂沉淀法

(三) 蛋白质的变性

(四) 蛋白质的水解

(五) 蛋白质的颜色反应

1.缩二脲反应

2.茚三酮反应

3.黄蛋白反应

4.米伦反应

参考资料和辅助资料

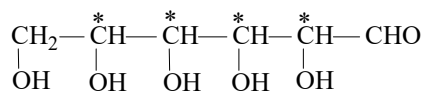
作业：

章：第十三章		
课题：绪论	学时	3
<p>教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）：</p> <p>知识目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握糖的定义、分类及结构特点；掌握单糖的氧化反应、成苷反应、变旋光现象； 2. 熟悉典型双糖的结构及主要化学性质； 3. 了解淀粉、糖原、纤维素的结构、性质及其重要的糖在医药上的应用。 <p>能力目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 熟练书写葡萄糖、果糖的链状结构和葡萄糖的环状哈沃斯透视式； 2. 学会区分醛糖与酮糖、还原性糖与非还原性糖、淀粉与糖原及糖类化合物的检验。 		
<p>教学重点及难点：</p> <p>重点：单糖的氧化反应、成苷反应、变旋光现象</p> <p>难点：葡萄糖、果糖的链状结构和葡萄糖的环状哈沃斯透视式；醛糖与酮糖、还原性糖与非还原性糖、淀粉与糖原及糖类化合物的检验</p>		
<p>教学方法及手段：</p> <p>讲授与案例</p>		
<p>教学过程：</p> <h3 style="text-align: center;">第一节 单糖</h3> <p>糖类化合物由 C、H、O 三种元素组成，大部分糖类化合物分子中氢原子和氧原子的数目是 2:1，与水中氢和氧的原子比例一致，所以曾经把糖类物质称为“碳水化合物”，组成通式为 $C_m(H_2O)_n$。但是后来的结构研究发现，糖类化合物是多羟基醛、多羟基酮及其脱水缩合物。有些不具有糖类性质的化合物如羧酸类物质醋酸($C_2H_4O_2$)、醛类物质甲醛(CH_2O)，其分子组成却符合 $C_m(H_2O)_n$。因此，把糖称为“碳水化合物”是不够确切的，但由于习惯，这一名称现在仍然使用。</p> <p>一、单糖的组成和结构</p> <p>(一) 单糖的组成</p> <p>单糖是不能水解、含有 3~6 个碳原子的多羟基醛或多羟基酮。根据所含碳原子数目，单糖可分为丙糖、丁糖、戊糖、己糖等；根据结构可分为醛糖和酮糖。自然界所发现的单糖，主要是戊糖（如核糖和脱氧核糖）和己糖（如葡萄糖和果糖）。最简单的单糖是丙糖：甘油醛和 1,3-二羟基丙酮。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCHO} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>甘油醛</p> </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2\text{CCH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ <p>1,3-二羟基丙酮</p> </div> </div>		

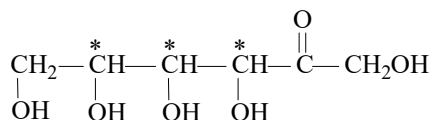
(二) 单糖的结构

糖都具有手性中心，分子有旋光性。一般的单糖碳链无分支，含有多个手性碳原子，有 n 个手性碳原子的糖具有 2^n 个旋光异构体。

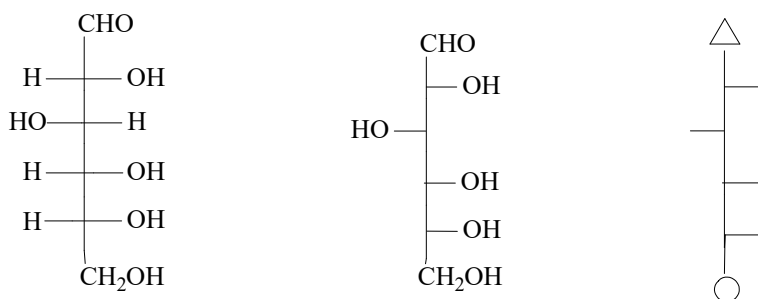
1. 单糖的开链结构及构型 葡萄糖分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，是一个五羟基己醛糖，分子中 6 个碳原子连接成直链，有 4 个手性碳原子。



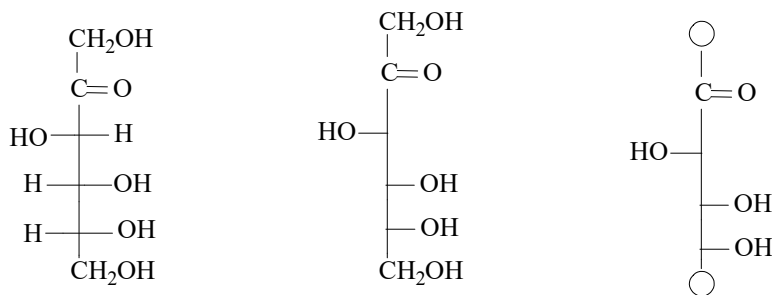
果糖分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，和葡萄糖互为同分异构体。果糖是一个直链型五羟基己酮糖，有 3 个手性碳原子。



糖类化合物的开链结构一般用费歇尔投影式表示，有 3 种表示方法。①将碳链垂直放置，醛基或酮基放在上方，省略中间手性碳原子，把氢原子和羟基分列在碳链两侧；②主链不变，竖线代表碳链，每一横线代表一个羟基，标在羟基所在的一侧，省略手性碳原子上的氢；③主链不变，用“ Δ ”代表醛基，用“ \circ ”代表羟甲基（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）。则葡萄糖开链结构的费歇尔投影式表示如下：

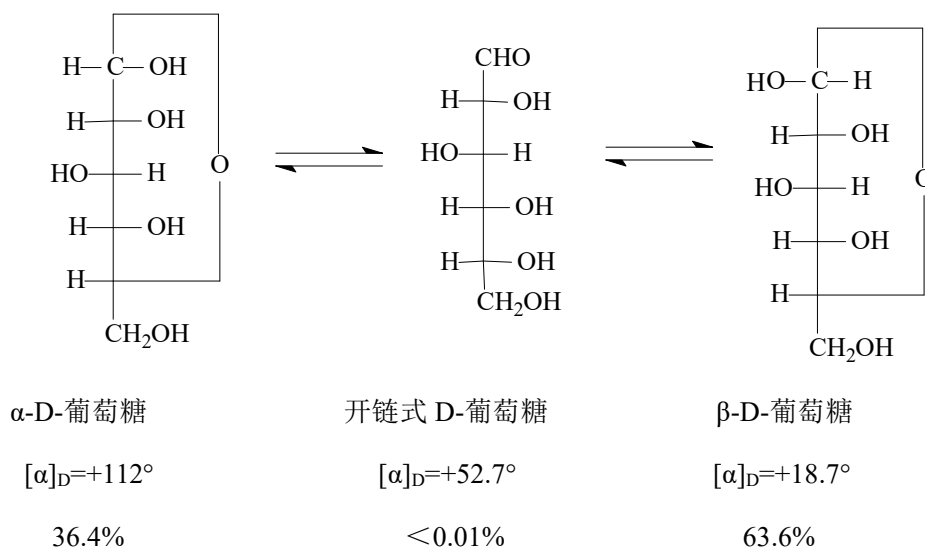


果糖开链结构的费歇尔投影式表示如下：

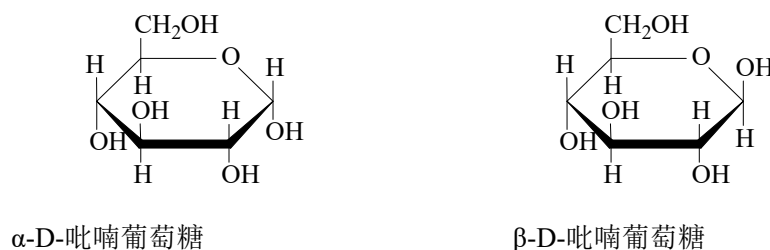


糖分子中编号最大的手性碳（即 C_5 ）的构型和 D-甘油醛构型相同者（羟基在右），称为 D 型。所以葡萄糖和果糖均为 D-构型，分别称 D-葡萄糖、D-果糖。此外，D-核糖、D-脱氧核糖也是单糖。

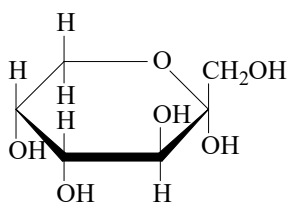
2.环状结构 新配制的葡萄糖溶液，随着时间变化，比旋光度逐渐减小或增大，最后达到恒定值 $+52.7^\circ$ ，这种现象称为变旋光现象。葡萄糖分子中含有醛基，但却不与希夫试剂发生显色反应；在无水酸性条件下，1分子葡萄糖只与1分子甲醇反应。葡萄糖的这些性质都是其开链式结构无法解释的。研究发现，葡萄糖分子中同时存在着醛基和羟基，可以发生分子内反应， C_5 上的羟基与醛基反应，生成具有半缩醛结构的含氧六元环状化合物，有 α -和 β -两种光学异构体。糖分子中的半缩醛羟基称为苷羟基。通常把苷羟基和 C_5 上原羟基在同侧的称为 α -型，异侧的称为 β -型。这两种异构体在溶液中可以通过开链式结构相互转变，达到平衡。



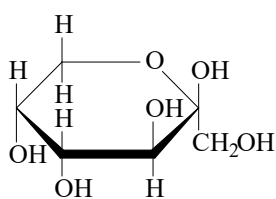
葡萄糖的含氧六元环状结构与六元杂环吡喃相似，称为吡喃葡萄糖，一般用哈沃斯（Haworth）透视式表示。葡萄糖哈沃斯式的写法是：①画一个含1个氧原子的六边形平面，环平面垂直于纸平面，纸平面正前方用粗线，两侧用楔形线，纸平面后方用细线；②环上碳原子省略，氧原子写在环平面的后右上方，按顺时针方向从氧原子右下侧的碳原子开始编号；③将费歇尔投影式中位于碳链左侧的基团写在环平面上方，碳链右侧的基团写在环平面下方。 C_1 上的半缩醛羟基与 C_5 上的羟甲基在环的异侧的为 α -型，在环的同侧的为 β -型。



与葡萄糖相似，果糖也主要以氧环式结构存在，当酮基与 C_6 上的羟基结合形成六元环状半缩酮，具有吡喃结构，称为D-吡喃果糖；当酮基与 C_5 上的羟基结合形成五元环状半缩酮，具有呋喃结构，称为D-呋喃果糖。



α -D-吡喃果糖



β -D-吡喃果糖

你问我答

画出 α -D-呋喃果糖的哈沃斯透视式。

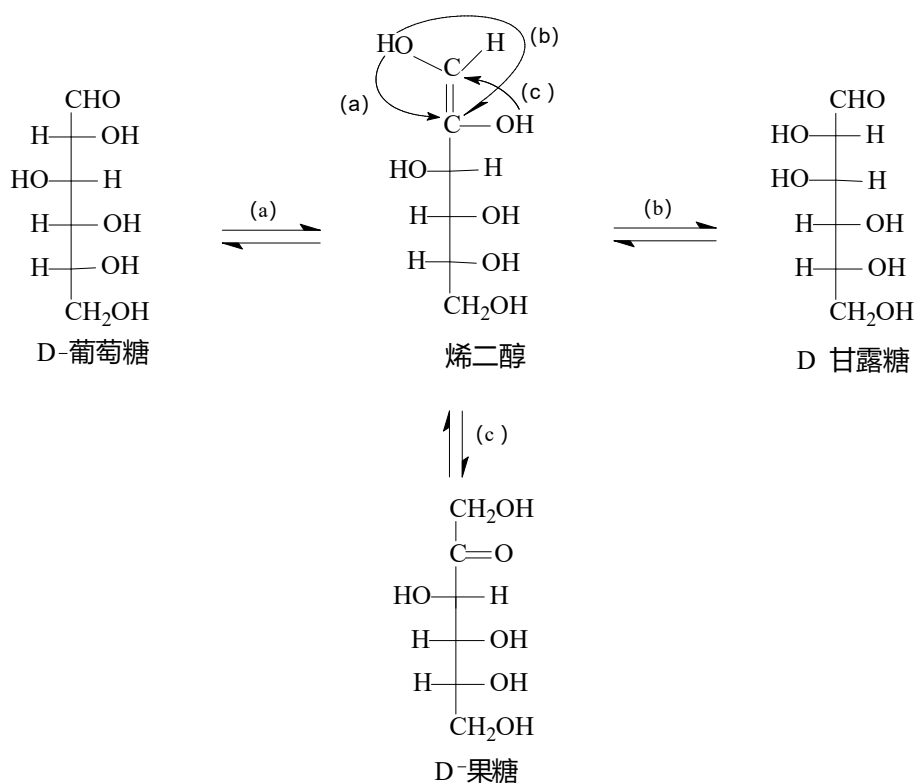
二、单糖的性质

(一) 单糖的物理性质

单糖都是无色晶体，有甜味，具有吸湿性，易溶于水，难溶于乙醇等有机溶剂。除丙酮糖外，单糖都具有旋光性，溶于水时出现变旋光现象。

(二) 单糖的化学性质

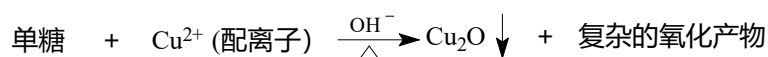
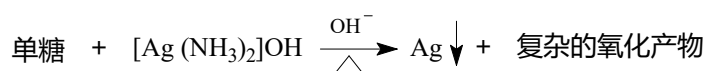
1. 差向异构化 在碱性条件下，D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-果糖可通过烯二醇中间体相互转化，生成 3 种糖的互变平衡混合物。D-葡萄糖和 D-甘露糖为醛糖，D-果糖为酮糖，可见，在碱性条件下，醛糖和酮糖之间可以相互转化。



D-葡萄糖和 D-甘露糖仅 C_2 构型不同，其他手性碳原子构型都相同，这种仅一个手性碳原子的构型不同，其余手性碳原子的构型完全相同的异构体互称为差向异构体，它们之间的转化称为差向异构

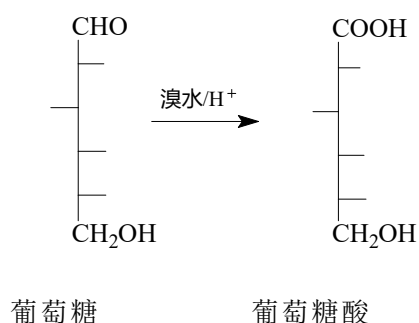
化。这种转化在生物体内酶的催化下也可进行。如在体内糖代谢过程中，在酶的催化下，6-磷酸葡萄糖可异构化为6-磷酸果糖。

2.氧化反应 单糖都能被碱性的弱氧化剂如托伦试剂、斐林试剂和班氏试剂所氧化，分别生成银镜和砖红色的氧化亚铜沉淀，说明单糖具有较强的还原性。具有还原性的糖称为还原性糖，没有还原性的糖称为非还原性糖，单糖都是还原性糖。

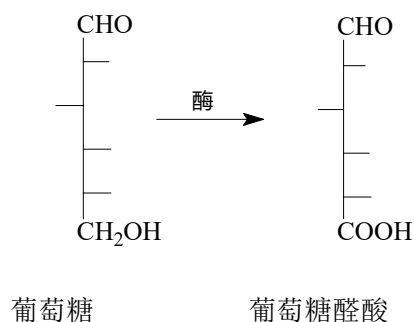


斐林试剂使用时一般为现用现配。班氏试剂是斐林溶液的改良试剂，含有 Cu^{2+} 配离子，它与醛或醛（酮）糖反应也生成 Cu_2O 砖红色沉淀。班氏试剂是由硫酸铜、碳酸钠和柠檬酸钠配制成的蓝色溶液，比斐林试剂稳定，可存放备用，不需要临时配制，使用方便，临床上常用它来检验糖尿病患者的尿液中是否含有葡萄糖，并根据产生的 Cu_2O 沉淀的颜色深浅以及量的多少来判断葡萄糖的含量。

醛糖可在酸性条件下被溴水氧化为糖酸，溴水褪色，酮糖则不被氧化，可以此来区分醛糖和酮糖。



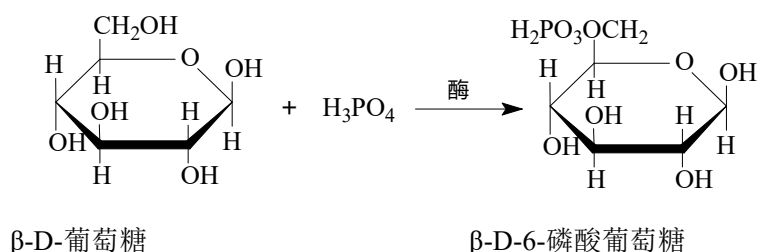
葡萄糖酸系列产品是食品、医药等产业用途极为广泛的一种产品，在人体新陈代谢中起着重要作用，如葡萄糖酸钾、葡萄糖酸钠、葡萄糖酸钙、葡萄糖酸锌等作为人体营养强化剂及药用补充剂，均有很好的治疗效果。在体内酶催化下，葡萄糖的伯醇羟基可以被氧化为羧基，生成葡萄糖醛酸。葡萄糖醛酸能与肝、胆中的有毒物质如醇、酚等结合成无毒化合物，随尿排出体外，因此葡萄糖醛酸是体内重要的解毒物质。



小贴士

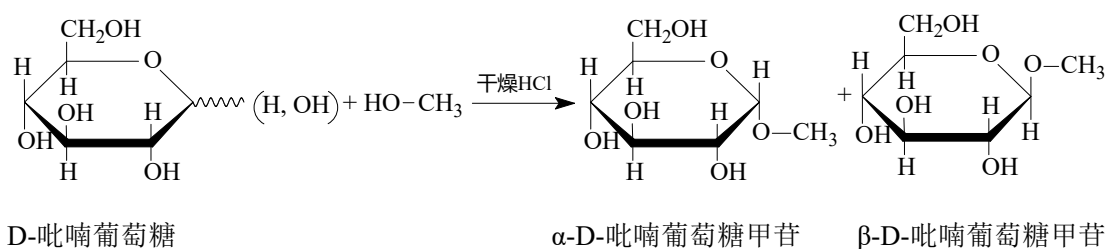
葡萄糖醛酸可分子内部成酯，称葡萄糖内酯，是非处方类保肝药品“肝泰乐”的主要成分。肝泰乐进入机体后可与含有羟基或羧基的有毒物质结合，形成低毒或无毒结合物随尿排出，有保护肝脏及解毒作用。另外，葡萄糖醛酸可使肝糖原含量增加，脂肪储量减少，可用于急慢性肝炎的辅助治疗，对食物或药物中毒时保肝及解毒有辅助作用。

3.成酯反应 单糖分子中的多个羟基都可以被酯化。例如，人体内的葡萄糖在体内酶的作用下可与磷酸作用生成葡萄糖-1-磷酸酯（俗称 1-磷酸葡萄糖）、葡萄糖-6-磷酸酯（俗称 6-磷酸葡萄糖）。



糖在体内的代谢过程中，首先要经过磷酸酯化，然后才能进行一系列的化学反应。例如，1-磷酸葡萄糖是体内合成糖原的原料，同时也是糖原在体内分解的最初产物。因此，糖的磷酸酯化是体内糖原储存和分解的基本步骤之一，在生命过程中具有很重要的意义。

4.成苷反应 与半缩醛（酮）一样，单糖环状结构中的半缩醛（酮）羟基（即苷羟基）较活泼，能与一些含有羟基的化合物脱水生成缩醛（酮）形式的产物，称为糖苷。例如，D-葡萄糖在干燥 HCl 的条件下，与甲醇回流加热，生成 α -型和 β -型的 D-葡萄糖甲苷的混合物。

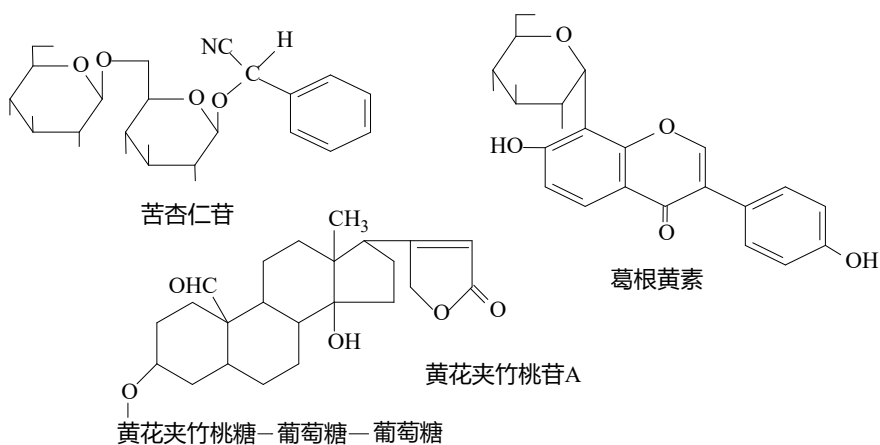


糖苷通常由糖和非糖两部分组成，糖的部分称为糖苷基，非糖部分称为苷元或配糖基，二者通过氧原子相连的键称为氧苷键。根据成苷的半缩醛羟基是 α -型或 β -型，可将苷键分为 α -苷键和 β -苷键两类。

糖苷分子中没有半缩醛羟基，在中性或碱性溶液中较稳定，不能转变成开链式结构，因此没有变旋光现象和还原性，不能与托伦试剂、斐林试剂、班氏试剂发生反应。但在稀酸或酶的催化作用下，易水解成原来的糖和苷元。

小贴士

糖苷广泛存在于自然界中，大多具有生物活性，是许多中草药的有效成分。例如，苦杏仁中含有的苦杏仁苷有止咳作用；葛根中的葛根黄酮具有明显的扩张冠状动脉作用，临床上用于冠心病、心绞痛的辅助治疗；夹竹桃科植物黄花夹竹桃果仁中含的甙体苷类化合物，是临床上用来治疗心力衰竭和心律失常的药物，称为“强心灵”；人参中的人参皂苷有较强的抑制肿瘤细胞生长作用，能够促进癌细胞再分化并逆转为非癌细胞。



5.颜色反应 糖能与某些试剂发生特殊的颜色反应，常用于糖类物质的鉴别。

(1) 莫立许 (Molisch) 反应 用浓硫酸作脱水剂，用 α -萘酚作显色剂，生成紫色缩合物。具体操作是：在糖的水溶液中加入 α -萘酚的酒精溶液，然后沿容器壁慢慢加入浓硫酸，不得振摇，使浓硫酸沉到底部，在浓硫酸和糖溶液的交界面很快出现紫色环，这就是莫立许反应。所有糖，包括单糖、低聚糖和多糖，都能发生此反应，而且反应很灵敏，常用于糖类物质的鉴别。

(2) 塞利凡诺夫 (Seliwanoff) 反应 用盐酸作脱水剂，用间苯二酚作显色剂，生成鲜红色缩合物。间苯二酚的盐酸溶液称为塞利凡诺夫试剂。具体操作是：在酮糖（游离酮糖或双糖分子中的酮糖）的溶液中，加入塞利凡诺夫试剂，加热，很快出现红色。在相同条件下，醛糖缓慢显现淡红色，或观察不到变化。所以，可用此反应来鉴别酮糖和醛糖。

三、重要的单糖

(一) D-葡萄糖

D-葡萄糖分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，是自然界分布最广的单糖，是植物光合作用的产物，因在葡萄中含量丰富而得名。

人体血液中的葡萄糖称为血糖，是人体所需能量的主要来源，中枢神经系统几乎全部依赖血糖提供能量。正常人血糖浓度为 $3.9\sim 6.1\text{mmol/L}$ ，保持血糖浓度的恒定具有重要的生理意义。葡萄糖具有强心、利尿和解毒作用，在医学上主要用作注射用营养剂，其浓度为 50g/L 。

(二) D-果糖

D-果糖分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，广泛分布于水果和蜂蜜中，是最甜的一种单糖。

人体内果糖也能与磷酸形成酯，如果糖-6-磷酸酯和果糖-1,6-二磷酸酯，是体内糖代谢的中间产物，在糖代谢过程中有着重要作用。果糖-1,6-二磷酸酯还是一种高能营养性药物，有增强细胞活力和保护细胞的功能，可作为心肌梗死及各类休克的辅助

药物。含有 42%果糖和 58%葡萄糖的混合物称为果葡糖浆或高果糖浆，它是用淀粉作原料生产出来的，成本低，且具有天然蜂蜜的香味，在食品工业中有着广泛用途。

(三) D-核糖和 D-脱氧核糖

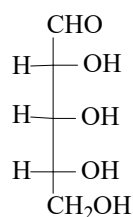
D-核糖的分子式为 $C_5H_{10}O_5$ ，D-脱氧核糖的分子式为 $C_5H_{10}O_4$ ，它们是生物体内重要的戊醛糖，均为结晶固体，具有左旋性，比旋光度分别为 -21.5° 和 -60° 。在自然界中均不以游离态存在，常与磷酸和一些有机含氮杂环结合而存在于核蛋白中，是组成核糖核酸 (RNA) 和脱氧核糖核酸 (DNA) 的重要成分，在细胞中起遗传作用，与生命现象有着密切联系。在核酸中核糖和脱氧核糖都以 β -呋喃

瞭望台

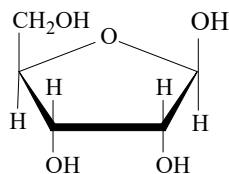
糖尿病是由于遗传因素、免疫功能紊乱、精神因素等导致机体胰岛功能减退、胰岛素抵抗等引发的糖、蛋白质、脂肪、水和电解质等代谢紊乱综合症。临床上以高血糖为主要特点，典型病例可出现多尿、多饮、多食、消瘦，即“三多一少”症状。糖尿病主要分 I 型糖尿病、II 型糖尿病、妊娠糖尿病。I 型糖尿病是一种自体免疫疾病，多发生于儿童及青少年；II 型糖尿病多发生于 35~40 岁以上的成人，占糖尿病患者 90%以上；妊娠糖尿病多发生于孕妇，产后可自动消失。糖尿病可引发并发症致残或致死。

中国目前是世界上糖尿病人数最多的国家，每天新增糖尿病人超过一万六千，且越来越年轻化。不良饮食生活习惯如长期或大量食用高热量的食物、缺少运动、过度劳累、精神压力大等也能引起糖尿病。

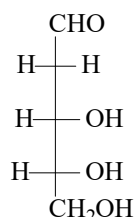
糖存在，称为 β -D-呋喃核糖和 β -D-呋喃脱氧核糖。



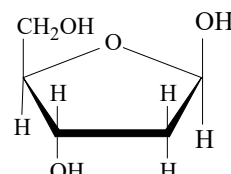
D-核糖



β -D-呋喃核糖



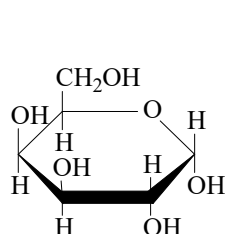
D-脱氧核糖



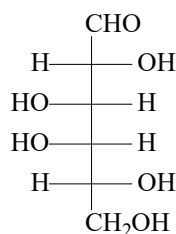
β -D-呋喃脱氧核糖

(四) D-半乳糖

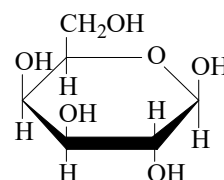
D-半乳糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ，是 D-葡萄糖的 C_4 差向异构体，是乳糖、琼脂、树胶等的组成成分。半乳糖为无色结晶，熔点为 $165\sim 166^\circ\text{C}$ ，能溶于水和乙醇，其水溶液比旋光度为 $+83.8^\circ$ 。



α -D-吡喃半乳糖



D-半乳糖



β -D-吡喃半乳糖

奶和乳制品含有的乳糖是饮食中半乳糖的主要来源。半乳糖通过转化为葡萄糖-1-磷酸为细胞代谢提供能量，但是体内某些酶的缺失可引起血液中半乳糖水平升高，即半乳糖血症。

第二节 低聚糖

由 2~9 个单糖通过苷键结合而成的糖称为低聚糖。根据分子中所含单糖个数，可将低聚糖分为二糖、三糖、四糖等。二糖又称为双糖，是最简单的低聚糖，它是一分子单糖的半缩醛羟基与另一分子单糖的羟基脱水缩合而成的产物。双糖也是成苷反应的产物，只是其配糖基为另一分子单糖而已。如果双糖分子是通过一分子单糖的苷羟基与另一分子单糖的非苷羟基之间脱水缩合而成的，双糖分子中的配糖基部分仍保留有一个苷羟基，则在溶液中可以开环转变为开链式结构，并形成开链结构与环状结构的互变平衡，这样的双糖具有还原性和变旋光现象。如果两个单糖分子通过 2 个苷羟基之间脱水缩合形成双糖，其分子中不再有苷羟基，则没有还原性，也没有变旋光现象。

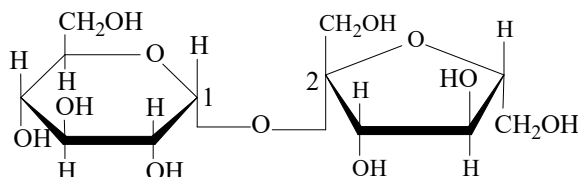
双糖广泛存在于自然界，其物理性质类似于单糖，能形成结晶，易溶于水，有甜味，有旋光性等。常见的较重要的双糖有蔗糖、麦芽糖、乳糖等，它们的分子式都是 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 。

一、蔗糖

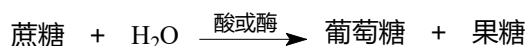
蔗糖就是普通的食用糖，是自然界中分布最广的双糖，因在甘蔗和甜菜中含量较高，又称甜菜糖。

蔗糖为白色晶体，熔点 186℃，甜度仅次于果糖，易溶于水而难溶于乙醇，具有右旋性，在水溶液中的比旋光度为 +66.7°。

蔗糖是由 1 分子 α -D-吡喃葡萄糖 C-1 上的苷羟基与 1 分子 β -D-呋喃果糖 C-2 上的苷羟基通过 α -1,2-苷键结合而成的双糖。其结构式为：



蔗糖分子中无苷羟基，因而没有还原性，无变旋光现象，为非还原性双糖，不能被托伦试剂、斐林试剂、班氏试剂氧化。蔗糖在酸或转化酶的作用下，水解生成等量的葡萄糖和果糖的混合物，其比旋光度为 -19.7°。蔗糖具有右旋性，而水解后的混合物是左旋的，因此常将蔗糖的水解反应称为蔗糖的转化，水解产物称为转化糖。蜂蜜中大部分是转化糖。

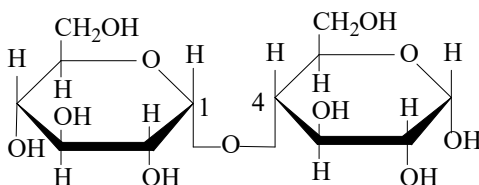


蔗糖主要供食用，在医药上主要用作矫味剂和配制糖浆。蔗糖高浓度时能抑制细菌生长，因此又可作食品、药品的防腐剂和抗氧化剂。将蔗糖加热到 200℃ 以上，可得到褐色焦糖，常用作饮料和食品的着色剂。

二、麦芽糖

麦芽糖是淀粉水解的中间产物，主要存在于麦芽中。米饭、馒头在嘴里慢慢咀嚼会有甜味，就是因为唾液里有唾液淀粉酶，唾液淀粉酶可以把淀粉水解成麦芽糖，所以觉得甜。

麦芽糖由一分子 α -D-吡喃葡萄糖 C-1 上的苷羟基与另一分子 α -D-吡喃葡萄糖 C-4 上的醇羟基脱水，通过 α -1,4-苷键结合而成。在酸或酶的作用下，麦芽糖可水解生成 2 分子葡萄糖。麦芽糖结构为：



麦芽糖分子中还保留 1 个苷羟基，在水溶液中存在开链结构与环状结构的互变平衡，因而具有变旋光现象和还原性，是还原性双糖，能与弱氧化剂托伦试剂、斐林试剂、班氏试剂等反应。

麦芽糖有营养价值，可作糖果，是市售饴糖的主要成分，还可用作细菌的培养基。以淀粉为原料，在麦芽中的淀粉酶作用下，可制得麦芽糖。

你问我答

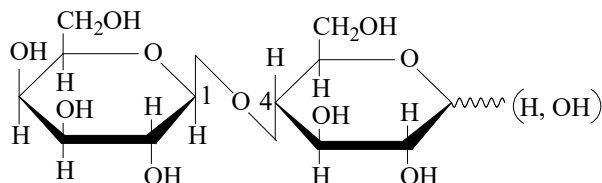
你知道白糖、红糖、冰糖、方糖、棒棒糖、饴糖的主要成分是什么吗？

三、乳糖

乳糖存在于哺乳动物的乳汁中，人乳中约含 6%~8%，牛乳中约含 4%~6%，是婴儿发育必需的营养物质，工业上可从乳酪的副产品乳清中得到。

乳糖为白色晶体，微甜，水溶性较小，无吸湿性。

乳糖由 1 分子 β -D-吡喃半乳糖 C-1 上的苷羟基与一分子 D-吡喃葡萄糖 C-4 的醇羟基脱水，通过 β -1,4-苷键结合而成，在稀酸或酶的作用下，乳糖水解生成半乳糖和葡萄糖。乳糖结构如下：



在食品工业中，乳糖用于婴儿食品及炼乳中；在医药上，用作散剂和片剂的填充剂。

第三节 多糖

多糖是天然高分子化合物，由成千上万个单糖分子之间脱水通过苷键缩合而成，相对分子质量几万甚至更多。由同种单糖组成的多糖称匀多糖，如淀粉、纤维素、糖原等，它们都是由葡萄糖分子脱水缩合而成；由不同种单糖组成的多糖称杂多糖，如魔芋甘露聚糖，它由甘露糖和葡萄糖组成。

多糖具有重要的生理功能，与生命现象密切相关。如淀粉和糖原是植物和动物体内葡萄糖的储存形式；纤维素和甲壳质是动植物的骨架；许多酶和激素的作用也与其所含的糖有关；人参、黄芪、灵芝、银耳、香菇中含有的多糖具有抗肿瘤、增强免疫、降血脂、降血糖、抗肝炎、抗衰老等广泛的生物活性。

一、淀粉

淀粉是人类最主要的食物之一，也是绿色植物光合作用的产物，广泛存在于植物的茎、块根和种子中，是植物储存的养分。稻米、小麦、玉米及薯类中淀粉含量较丰富。淀粉是无臭无味的白色粉末状物质，是由 α -D-葡萄糖脱水缩合而成的多糖。

(一) 直链淀粉

直链淀粉存在于淀粉的内层，难溶于冷水，可溶于热水，由几百个或上千个 α -D-吡喃葡萄糖通过 α -1,4-苷键结合而成。直链淀粉的多糖链很少有分支，但也不是直线型的，而是卷曲成有规则的螺旋状（见图 11-1），这是由于分子内氢键的作用。每个螺旋圈含六个 D-葡萄糖单位。直链淀粉的分子结构如下。

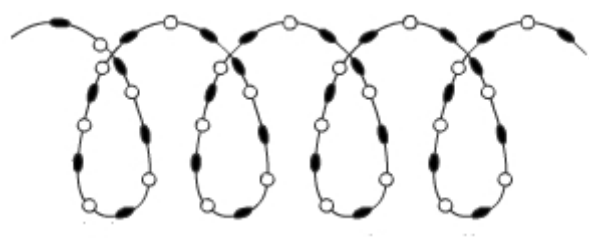
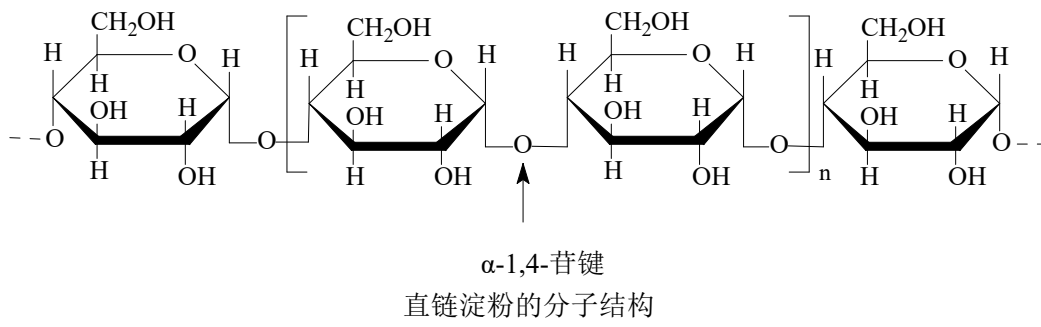


图 11-1 直链淀粉结构示意图

直链淀粉溶液遇碘显深蓝色，加热后颜色消失，冷却后蓝色复现。这是因为直链淀粉的螺旋状结构存在空隙，恰好容纳碘分子进入，碘分子通过范德华力与淀粉作用生成蓝色配合物。利用这个性质，可以定性鉴别淀粉。

(二) 支链淀粉

支链淀粉存在于淀粉的外层，组成淀粉的皮质，难溶于热水，可膨胀成糊状。支链淀粉所含葡萄糖单位比直链淀粉多，一般有 1 000~300 000 个左右，相对分子质量也更大，有的可达几百万。支链淀粉的结构非常复杂，具有树枝形分支（见图 11-2），它是由几十个α-D-吡喃葡萄糖通过α-1,4-苷键结合成短的直链，此直链上又可通过α-1,6-苷键形成侧链，在侧链上又会出现另一个分支侧链，每一个支链平均含有约 15-18 个葡萄糖单位。支链淀粉遇碘显蓝紫色。支链淀粉的分子结构如下。

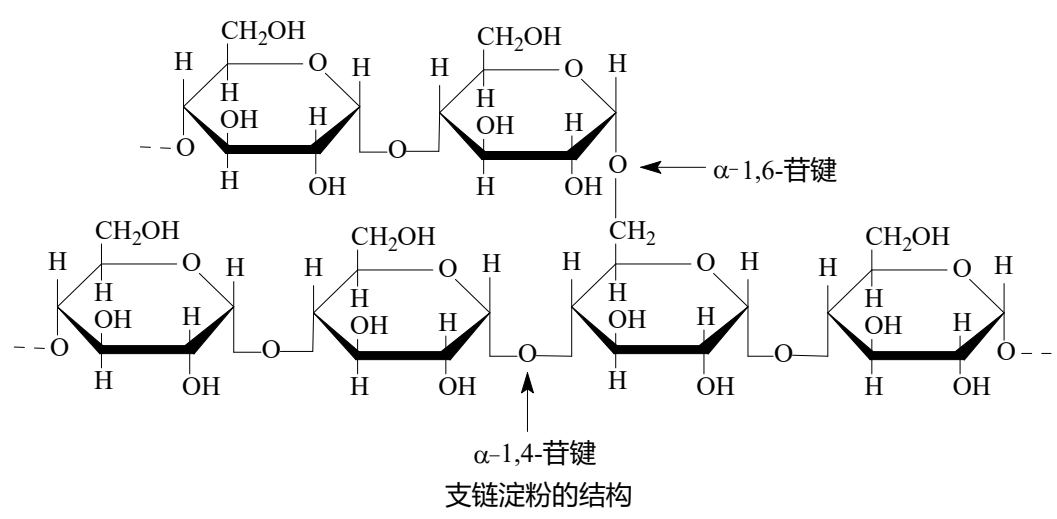
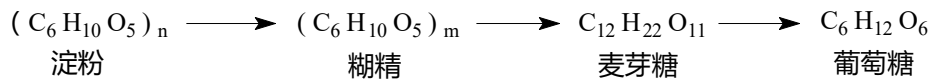




图 11-2 支链淀粉结构示意图

淀粉在酸或酶的作用下可逐步水解，先生成分子量比淀粉小的多糖（糊精），最终生成 α -D-葡萄糖。



糊精是淀粉水解的中间产物，它是白色或淡黄色粉末，溶于冷水，有黏性，可作黏合剂。淀粉无明显药理作用，大量用作制取葡萄糖，在药物制剂中常作赋形剂、润滑剂等。

二、糖原

糖原是在人和动物体内储存的一种多糖，又称动物淀粉或肝糖，主要储存于肝脏和骨骼肌中，分别称为肝糖原和肌糖原。肝糖原分解主要维持血糖浓度，当血糖浓度增高时，多余的葡萄糖就聚合成糖原储存于肝内；当血糖浓度降低时，肝糖原就会分解成葡萄糖进入血液，以保持血糖浓度正常，为各组织提供能量。肌糖原分解为肌肉自身收缩供给能量。正常成年人体内约含糖原 400g。

糖原的结构与支链淀粉相似（见图 11-3），也是由 α -D-吡喃葡萄糖通过 α -1,4-苷键和 α -1,6-苷键结合而成，但其分支程度更高，每隔 3~4 个葡萄糖单位就出现一个分支，其相对分子质量在几百万至几千万之间。



图 11-3 糖原结构示意图

糖原是白色无定形粉末，可溶于热水而形成透明胶体溶液，遇碘显红色。

三、纤维素

纤维素是自然界中分布最广、含量最多的多糖，它是植物细胞壁的主要成分。纤维素是由几千至上万个 β -D-葡萄糖单位通过 β -1,4-苷键结合而成的直链分子，无分支。纤维素分子链通过氢键相互扭合

形成绳索状纤维素链（见图 11-4）。纤维素的结构如下。

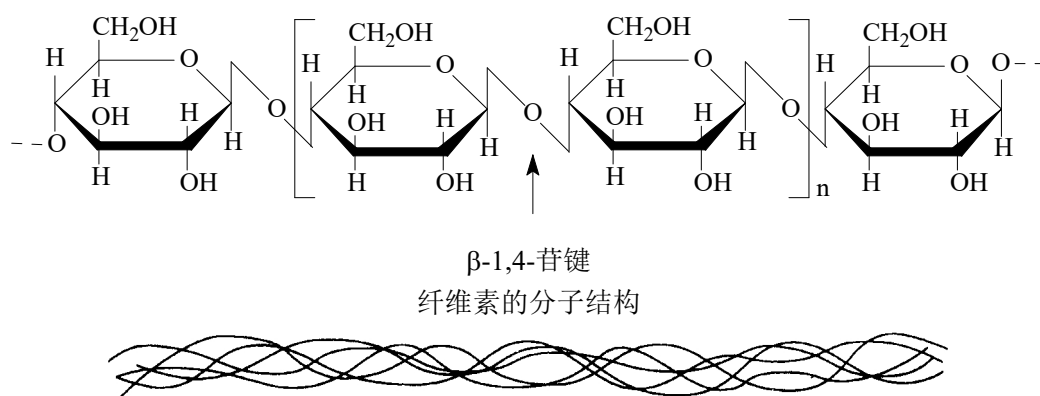


图 11-4 绳索状纤维素链结构示意图

纤维素在高温、高压下经酸水解的最终产物是β-D-葡萄糖。虽然纤维素和淀粉一样都是由 D-葡萄糖组成，但由于人体内的淀粉酶只能水解α-1,4-苷键，不能水解β-1,4-苷键，因此，纤维素不能被人体消化吸收，不可直接作为人体的营养物质。但纤维素有刺激胃肠蠕动、抗肠癌、防止便秘、降低血清胆固醇等作用，所以食物中保持一定量的纤维素有益于人体健康。食草动物如牛、马、羊等胃中的微生物能分泌出水解β-1,4-苷键的酶，将纤维素水解成葡萄糖，所以纤维素可作为食草动物的饲料。

纤维素及其衍生物用途很广，在纺织、化工、国防、食品、医药等均有应用。在药物制剂中，纤维素可用作片剂的黏合剂、填充剂、崩解剂、润滑剂和赋形剂。临床上，纤维素可用作医用脱脂棉和纱布。下面介绍几种与医药有关的纤维素和纤维素衍生物：

（一）微晶纤维素(Microcrystalline Cellulose, MCC)

微晶纤维素的黏合力很强，可用作片剂的黏合剂、填充剂、崩解剂或润滑剂、胶囊稀释剂，又是良好的赋形剂，可直接用于干粉压片。

（二）甲基纤维素(Methyl Cellulose, MC)

甲基纤维素具有良好的成膜性、表面耐磨性、稳定性，可用作片剂的黏合剂、液体药剂的增稠剂、稳定剂、薄膜包衣材料等。

（三）乙基纤维素(Ethyl Cellulose, EC)

乙基纤维素具有良好的韧性、耐寒性、成膜性、热稳定性，广泛用于缓释制剂的制备，如用作包囊辅料制备缓释微囊，也可用作固体分散物的载体，适用于对水敏感的药物，还可用作片剂粘合剂和薄膜包衣材料等。

（四）羟丙基甲基纤维素(Hypromellose Cellulose, HPMC)

羟丙基纤维素具有乳化、增稠、黏合、成膜等特性，可用于制备混合材料骨架缓释片、缓释胶囊、片剂粘合剂、包衣成膜剂等。

参考资料和辅助资料

作业:

一、单项选择题

1. 下列说法正确的是

- A. 糖类都符合通式 $C_m(H_2O)_n$ B. 糖类都有甜味
C. 糖类一般都含有碳、氢、氧三种元素 D. 糖类都能发生水解反应

2. 自然界存在的葡萄糖都是

- A. D-构型 B. 绝大多数是 D-构型
C. L-构型 D. 绝大多数是 L-构型

3. 下列糖属于酮糖的是

- A. 葡萄糖 B. 果糖 C. D-半乳糖 D. 核糖

4. 可用于区分葡萄糖和果糖的试剂是

- A. 托伦试剂 B. 斐林试剂
C. 塞诺凡利夫试剂 D. 莫立许试剂

5. 下列糖中最甜的是

- A. 葡萄糖 B. 果糖 C. 蔗糖 D. 核糖

6. 血糖通常是指血液中的

- A. 葡萄糖 B. 果糖 C. 半乳糖 D. 糖原

7. 下列糖属于非还原性糖的是

- A. 蔗糖 B. 葡萄糖 C. 麦芽糖 D. 果糖

8. 临床上检验糖尿病患者尿糖的常用试剂是

- A. 班氏试剂 B. 托伦试剂 C. 溴水 D. 斐林试剂

9. 蔗糖的水解产物是

- A. 葡萄糖 B. 葡萄糖和果糖 C. 葡萄糖和半乳糖 D. 果糖

10. 糖在人体内的储存形式是

- A. 葡萄糖 B. 蔗糖 C. 纤维素 D. 糖原

11. 下列化合物既有还原性，又能水解的是

A.果糖 B.蔗糖 C.麦芽糖 D.淀粉

12.下列糖中，不能直接作为人类营养物质的是

A.糖原 B.淀粉 C.纤维素 D.葡萄糖

13.下列糖遇碘显蓝色的是

A.果糖 B.淀粉 C.葡萄糖 D.纤维素

14.下列化合物中，具有还原性的是

A.纤维素 B.糖原 C.淀粉 D.乳糖

二、用化学方法鉴别下列化合物

1.果糖和蔗糖

2.葡萄糖、蔗糖和淀粉

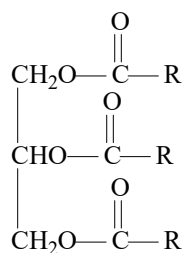
3.糖原和淀粉

4.蔗糖、果糖和葡萄糖

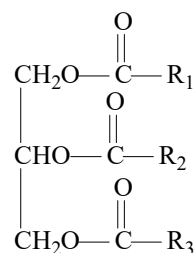
三、推断题

有一单糖衍生物 A 的分子式为 $C_8H_{16}O_6$ ，不能与托伦试剂发生银镜反应，水解后生成 B 和 C 两种产物。B 的分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，能使溴水褪色，一分子 B 可与一分子果糖结合生成蔗糖。C 的分子式为 C_2H_6O ，能发生碘仿反应。请写出 A、B、C 的结构式

章：第十四章		
课题：脂类、萜类和甾族化合物	学时	2
<p>教学目的及要求（包括本课题要完成的教学任务、专业知识、专业技能、素质能力培养等）：</p> <p>知识目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 掌握脂类分类和主要化学性质；掌握萜类和甾族化合物的结构的基本特征和命名； 2. 熟悉油脂和磷脂的基本结构；熟悉重要的甾族化合物； 3. 了解萜类化合物和甾族化合物的分类。 <p>能力目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 熟练应用萜类和甾族化合物结构推测它们的主要性质； 2. 学会萜类和甾族化合物的结构的基本特征。 		
<p>教学重点及难点：</p> <p>重点： 萜类和甾族化合物的结构的基本特征和命名</p> <p>难点： 应用萜类和甾族化合物结构推测它们的主要性质</p>		
<p>教学方法及手段：</p> <p>讲授</p>		
<p>教学过程：</p> <p style="text-align: center;">第一节 脂类</p> <p>脂类是脂肪酸的酯或与这些酯有关的物质，一般分为油脂和类脂两大类。</p> <p>一、油脂</p> <p>油脂是油和脂肪的总称，室温下呈液态的称为油，如花生油、菜子油、芝麻油等，通常来源于植物；室温下呈固态的称为脂肪，如猪脂、牛脂、羊脂等，通常来源于动物。油脂是动植物体的重要成分。人体内油脂一般储存于皮下，肠系膜等组织，含量变化较大，不仅在体内氧化时放出大量热能，而且又是脂溶性维生素 A、D、E、K 等的良好溶剂。</p> <p>（一）油脂的组成和结构</p> <p>从化学结构和组成上看，油脂的主要成分是高级脂肪酸的甘油酯。每一个甘油酯分子都是 1 分子甘油和 3 分子高级脂肪酸组成的酯，医学上称为甘油三酯。由 3 个相同的脂肪酸和甘油所成的甘油三脂肪酸酯叫做单甘油酯。由不同的脂肪酸和甘油所形成的酯叫做混甘油酯。一般油脂多为 2 个或 3 个不同脂肪酸的混合甘油酯。其结构通式如下：</p>		



单甘油酯



混甘油酯

R_1 、 R_2 、 R_3 代表高级脂肪烃基，可以是饱和的，也可以是不饱和的。组成油脂的脂肪酸绝大多数是偶数碳原子的直链羧酸，在高等动植物体内主要存在 12 碳以上的高级脂肪酸，12 碳以下的低级脂肪酸存在于哺乳动物的乳脂中。

小贴士

亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸等不饱和脂肪酸的营养价值高，对人体的生长和健康是必不可少的，这些不饱和脂肪酸在人体内不能合成，必需从食物中摄取。所以被称为人体内的“必须脂肪酸”。它们在植物中含量高，花生四烯酸是合成前列腺素、血栓素等的原料；亚麻酸在体内可转化成 EPA 和 DHA。DHA 俗称脑黄金，是神经系统细胞生长及维持的一种主要元素，是大脑和视网膜的重要构成成分，在人体大脑皮层中含量高达 20%，在眼睛视网膜中所占比例最大，约占 50%，因此，对胎婴儿智力和视力发育至关重要。EPA 俗称血管清道夫，具有帮助降低胆固醇和甘油三酯的含量，促进体内饱和脂肪酸代谢。从而起到降低血液粘稠度，增进血液循环，提高组织供氧而消除

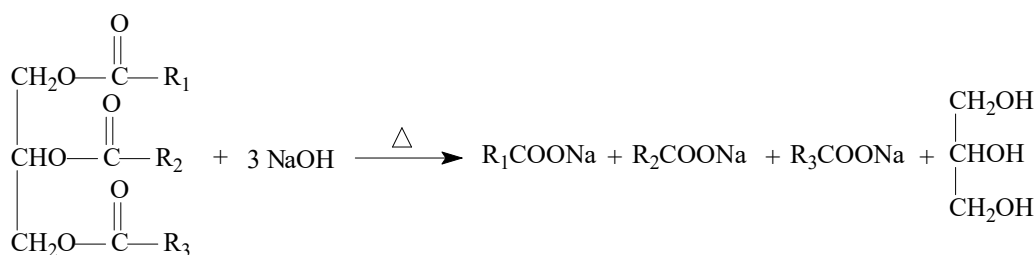
(二) 油脂的性质

1. 物理性质

纯净的油脂是无色、无臭、无味的物质，相对密度比水小，不溶于水，易溶于乙醚、氯仿、丙酮、苯及热乙醇中，油脂的熔点和沸点与组成甘油酯的脂肪酸的结构有关，脂肪酸的链越长越饱和，油脂的熔点越高；脂肪酸的链越短越不饱和，油脂的熔点则越低。由于天然油脂都是混合物，所以没有恒定的沸点和熔点。

2. 化学性质

(1) 皂化 将油脂用氢氧化钠（或氢氧化钾）水解，就得到脂肪酸的钠盐（或钾盐）和甘油。高级脂肪酸的钠盐就是肥皂。因此把油脂放在碱性溶液中水解的反应称为皂化。



油脂不仅在碱的作用下可被水解，在酸或某些酶的作用下，也同样能被水解。

使 1g 油脂完全皂化所需要的氢氧化钾的毫克数称为皂化值。根据皂化值的大小，可以判断油脂中所含脂肪酸的平均相对分子质量大小。皂化值越大，脂肪酸的平均相对分子质量越小。

(2) 加成 含不饱和脂肪酸的油脂，分子里的碳碳双键可以和氢、碘等加成。

①加氢 含不饱和脂肪酸较多的油脂，可以通过催化加氢使油脂的不饱和程度降低，液态的油就能转化为半固态或固态的脂肪。这种加氢反应称为“油脂的硬化”。当油脂含不饱和脂肪酸较多时，容易氧化变质，经氢化后的油脂不易被氧化，而且因熔点提高，有利于贮存和运输。

②加碘 不饱和脂肪酸甘油酯的碳碳双键也可以和碘发生加成反应。根据一定量油脂所能吸收碘的数量，可以判断油脂组成中脂肪酸的不饱和程度。一般把 100g 油脂所吸收碘的克数称为碘值。碘值大，表示油脂的不饱和度大。碘值是油脂分析的重要指标之一。

(3) 酸败 油脂经长期贮存，逐渐变质，便会产生难闻的气味，这种变化称为油脂的酸败。引起油脂酸败的原因有两个：一是空气中的氧使油脂氧化生成过氧化物，再分解成低级醛、酮、酸等。二是微生物（酶）的作用，使油脂水解为甘油和游离的脂肪酸，脂肪酸再经微生物作用，进一步氧化和分解，生成一些常有特殊气味的小分子化合物。在有水、光、热及微生物的条件下，油脂很容易发生这些反应。中和 1g 油脂中的脂肪酸所需要的氢氧化钾的毫克数称为油脂的酸值。酸值越大，说明油脂酸败程度越严重。

二、类脂（了解）

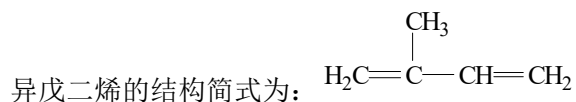
类脂在物态及物理性质方面与油脂相似，因此称为类脂。类脂是组成原生质的重要物质，它在各种器官中含量恒定，不因饥饿或病理状态发生较大的变化。一般分为磷脂、糖脂、脂蛋白、类固醇及固醇类。

第二节 萜类化合物

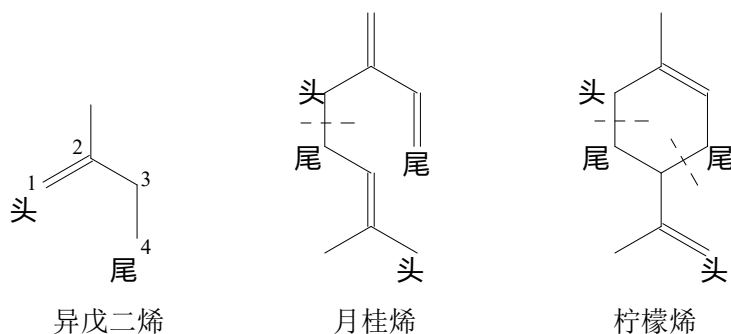
萜类化合物是一类重要的天然脂环化合物，广泛分布在动植物界，特别在植物精油中，属于挥发性物质。

一、萜类化合物的结构

萜类化合物从结构上可划分为若干个异戊二烯单位，这称为异戊二烯规则。大多数萜类分子是由异戊二烯骨架头一尾相连而成，少数由头一头相连或尾一尾相连而成。它们具有 $(C_5H_8)_n$ 的通式。因此，萜类化合物是异戊二烯的低聚合物以及它们的氢化物和含氧衍生物的总称。



由于萜类化合物结构比较复杂，为了简便起见，一般常写为键线式。例：



少数天然萜类化合物的碳原子数并不是5的倍数，如茯苓酸含31个碳原子；有些化合物的碳原子数是5的倍数，却不能按异戊二烯规则分割碳架，如葑烷；还有一些化合物虽然是异戊二烯的高聚体，但不属于萜类化合物，如天然橡胶。必须明确的是，萜类化合物并不是通过异戊二烯聚合而成的。

二、萜类化合物的分类

萜类化合物根据分子中所含异戊二烯骨架的多少可分为单萜、倍半萜、二萜等。见表14-2。

表 14-2 萜类化合物的分类

类别	异戊二烯单元数	碳原子数	实例
单萜类	2	10	柠檬醛、薄荷醇
倍半萜类	3	15	金合欢醇、愈创木萜
二萜类	4	20	维生素 A、植物醇
三萜类	6	30	甘草次酸
四萜类	8	40	胡萝卜素
多萜类	>8	>40	

萜类化合物也可根据碳架的不同分为链状和环状（单环、双环和多环等）

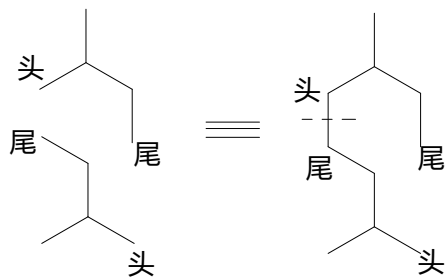
三、单萜类化合物

单萜类化合物由2个异戊二烯单元组成，含10个碳原子。根据两个异戊二烯单元的连接方式不同，

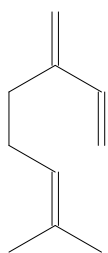
单萜有可以分成为链状单萜、单环单萜和双环单萜。

(一) 链状单萜类

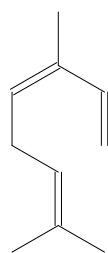
链状单萜类由两个异戊二烯头尾相连而成，主要有两种——月桂烯和罗勒烯，其含氧衍生物重要的如香叶醇、香茅醇和柠檬醛等。是香精油的主要成分。链状单萜类的基本骨架为：



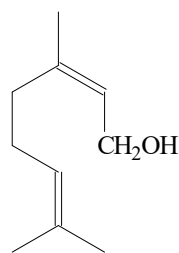
常见链状单萜类物质如下：



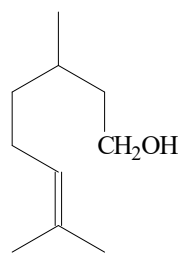
月桂烯



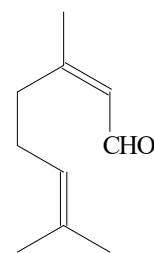
罗勒烯



香叶醇



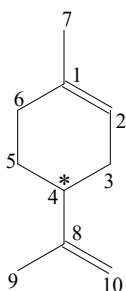
香茅醇



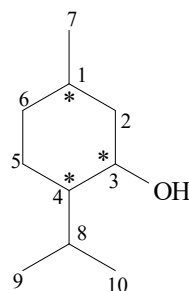
柠檬醛

(二) 单环单萜类

单环单萜是由两个异戊二烯单位连接构成的具有一个六元环的化合物，主要有苧烯、薄荷醇等。



苧烯 (1,8-萜二烯)



薄荷醇 (3-萜醇)

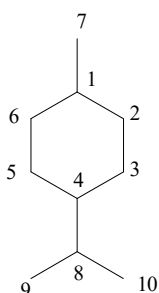
苧烯又称柠檬烯或1,8-萜二烯。因分子中含有一个手性碳原子，所以有一对对映体，其左旋体存在于松节油中，右旋体存在于柠檬油中，外消旋体则存在于松节油中。它们都是具有柠檬香味的液体，可用做香料。

薄荷醇含有3个手性碳原子，理论上应有8个旋光异构体，但天然薄荷醇中只含有左旋薄荷。左旋薄荷醇又称薄荷脑，是低熔点的固体，具有穿透性的芳香、清凉气味，有杀菌、防腐作用和局部止

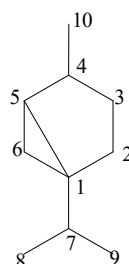
痛、止痒的效力。广泛应用于医疗、化妆品及食品工业中。如清凉油、人丹、牙膏、糖果等均含有此成分。

(三) 双环单萜类

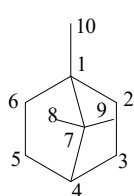
双环单萜是由两个异戊二烯单位连接成的一个六元环并桥合而成三元环、四元环和五元环的桥环结构，它们的母体主要有**薄荷烷**、**薜烷**、**蒎烷**、**蒎(蒎)烷**等几种。但自然界中以蒎烷和蒎烷衍生物与药学关系更为密切。以下是四种双环单萜的基本碳架、编号及名称



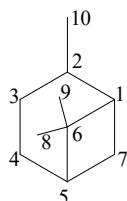
薄荷烷 (基本碳架)



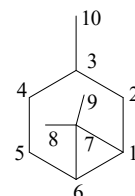
薜烷 (C₄~C₆ 相连)



蒎烷 (C₈~C₁ 相连)

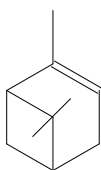


蒎烷 (C₈~C₂ 相连)

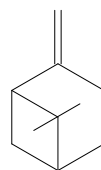


薜烷 (C₈~C₃ 相连)

蒎烷衍生物中重要的是蒎烯，蒎烯有 α 和 β 两种异构体。结构如下：



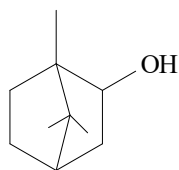
α -蒎烯



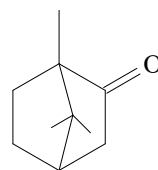
β -蒎烯

它们都存在于松节油中，其中 α -蒎烯是主要成分，含量约70%~80%。松节油具有局部止痛作用，可用作外用止痛药。 α -蒎烯的主要用途是作合成樟脑、龙脑及紫丁香香料的原料。

蒎烷衍生物中重要的是2-蒎醇（即龙脑）和2-蒎酮（即樟脑）。结构如下：



龙脑



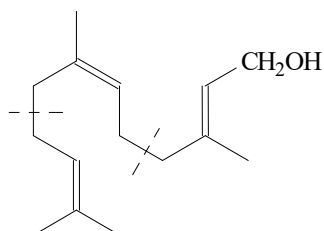
樟脑

龙脑 (Borneol) 又称樟醇 (Camphol), 俗名冰片, 为透明六角形片状结晶, 可看成樟脑的还原产物, 也是合成樟脑的中间产物。龙脑存在于某些植物的挥发油中, 具有类似胡椒又似薄荷的香气, 能升华, 但挥发性较樟脑小。不溶于水, 易溶于乙醚、乙醇、氯仿等有机溶剂。龙脑具有发汗、镇痉、止痛等作用, 是一种重要的中药, 是人丹、冰硼散、六神丸等药物的主要成分之一。自然界存在的龙脑有左旋体和右旋体两种, 合成品为外消旋体。

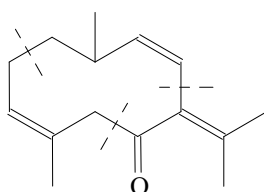
樟脑分子中有 2 个手性碳原子, 理论上应有四个光学异构体, 但实际上只存在具有顺式构型的一对对映体, 这是因为桥环需要的船式构象决定的。从樟树中得到的樟脑是右旋体, 人工合成樟脑为外消旋体。樟脑为无色闪光结晶, 易升华、香味、难溶于水、易溶于有机溶剂。樟脑的气味有驱虫作用, 可用于衣物的防虫剂。樟脑是呼吸及循环系统的兴奋剂, 对呼吸或循环系统功能衰竭的病人, 可作为急救药品。但由于水溶性低, 在使用上受到限制。若在 C₁₀ 位置上引入亲水性的磺酸钠基团, 所得的樟脑磺酸钠易溶于水, 可制成注射剂用于呼吸与循环系统的急性障碍及对抗中枢神经抑制药的中毒等病症。

四、倍半萜类化合物

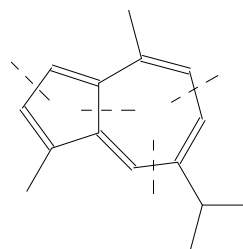
倍半萜类化合物由 3 个异戊二烯单位构成, 含 15 个手性碳原子。倍半萜多以含氧衍生物, 如醇、酮、内酯等形式存在于挥发油中, 是挥发油中高沸点部分的主要组成物, 多有较强的香气和生物活性。其基本母核也分为链状、单环、双环、三环和四环等多种, 分子中的环系可以是小环、普通环、中环以及大环, 它们的化学结构只是近几十年来才逐渐为人们所认识。常见的倍半萜类化合物有合金欢醇、杜鹃酮、愈木创萘等。



金合欢醇



杜鹃酮



愈木创萘

金合欢醇是一种开链倍半萜, 存在于香茅草、橙花、玫瑰等多种芳香植物的挥发油中, 为无色油

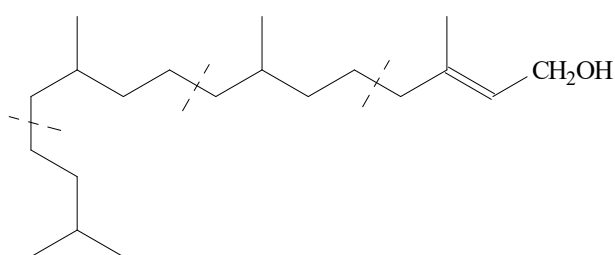
状液体，是一种名贵香料。它还有昆虫保幼激素活性。昆虫保幼激素过量，可抑制昆虫的变态和成熟。

杜鹃酮，又名大牻牛儿酮，存在于兴安杜鹃（满山红）叶的挥发油中，是一个十元环的单环倍半萜。满山红挥发油具有止咳、祛痰、平喘作用，可用于治疗慢性支气管炎、杜鹃酮是其主要成分。

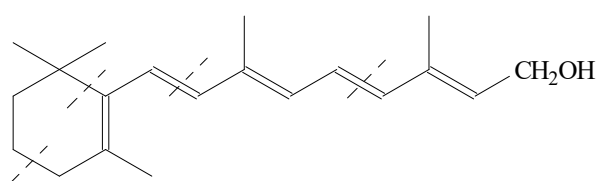
愈创木奥存在于蒺藜科植物愈创木挥发油、老鹳草挥发油等中的一种倍半萜成分。它是蓝色针状结晶，有抗炎作用，能促进烫伤或灼伤创面的愈合，是国内烫伤膏的主要成分之一。

五、二萜类化合物

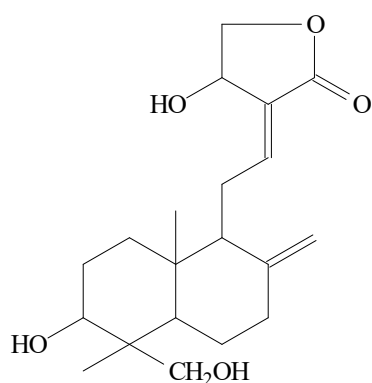
二萜是由 4 个异戊二烯单元构成，含 20 个碳原子。也有链状和环状等结构。二萜类化合物在自然界分布广泛，是植物乳汁的主要成分。常见的二萜类化合物有植物醇、维生素 A、穿心莲内酯等。



植物醇



维生素 A



穿心莲内酯

植物醇为链状二萜，是叶绿素的主要成分，维生素 E 和维生素 K1 的合成原料。

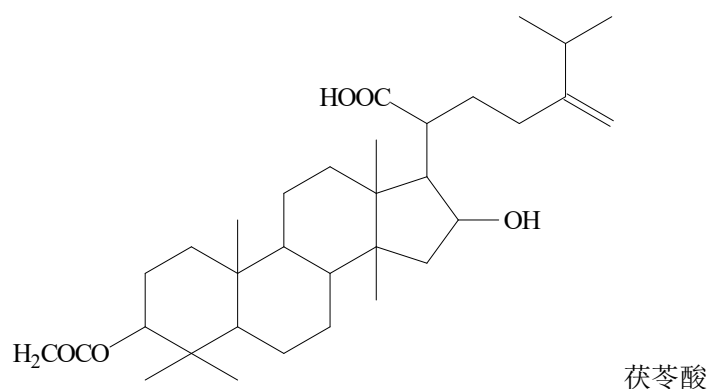
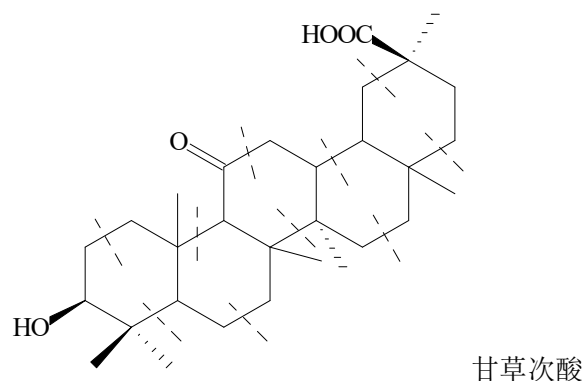
维生素 A 为单环二萜，存在于动物肝脏中，特别是鱼肝中含量更丰富。易被空气氧化或高温也易破坏，故应低温避光保存。

松香酸是松香的主要成分，可广泛应用于造纸、制皂、涂料等。

穿心莲内酯为双环二萜，是抗炎药穿心莲的主要成分，临床上用于治疗急性痢疾、胃肠炎、咽喉炎等。

六、三萜和四萜类化合物

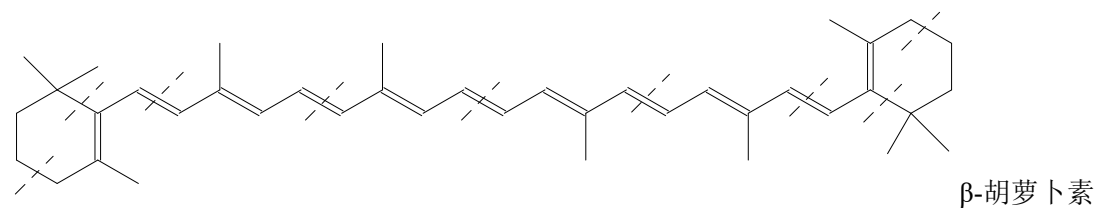
三萜类化合物由 6 个异戊二烯单元构成，含 30 个碳原子。许多常用的中药如人参、三七、柴胡、甘草等都含有这类成分。三萜的基本骨架以四环、五环最常见，链状的较少。常见的三萜类化合物有甘草次酸、茯苓酸、角鲨烯等。

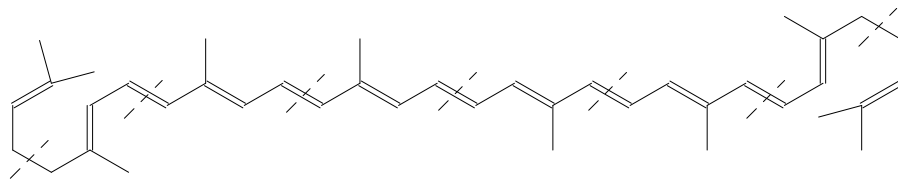


甘草次酸是一个五环三萜类化合物。是由甘草中的干草苷称为甘草酸，在酸性条件下水解得到的苷元。

茯苓酸是一个四环三萜类化合物。是中药茯苓的主要成分，具有利尿、健脾、安神等作用。茯苓酸含 31 个碳原子，是少数的碳原子数不是 5 的倍数的萜类化合物。

四萜类化合物是由 8 个异戊二烯单元构成，含 40 个碳原子，大多数结构复杂。常见的是多烯色素类，这类化合物多含有一个较长的共轭体系，常有鲜艳的由红到黄的颜色。例如：胡萝卜素、番茄红素及叶黄素等。





番茄红素

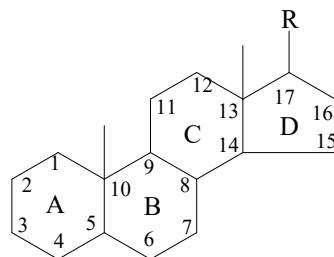
胡萝卜素存在于大多数植物中，与叶绿素共存于植物的叶中一起参与光合作用。胡萝卜素有很多种，最常见的是 α -、 β -、 γ -三种异构体，其中最重要的是 β -胡萝卜素。 β -胡萝卜素，它在动物体内转化成维生素 A，所以称为维生素 A 原，能治疗夜盲症。

番茄红素是从番茄中得到的，许多其他水果中亦含有。番茄红素在生物体内可以合成各种胡萝卜色素。

第三节 甾族化合物

一、甾族化合物的基本结构

甾族化合物也称类固醇化合物，是一类广泛存在于动植物组织中的重要天然化合物。这类化合物分子都具有一个环戊烷多氢菲的骨架。绝大多数甾族化合物除具有这种骨架外，还含有 3 个侧链。4 个环用 A、B、C、D 字母表示，环上的 17 个碳原子按顺序编号，可以用以下基本结构式表示：



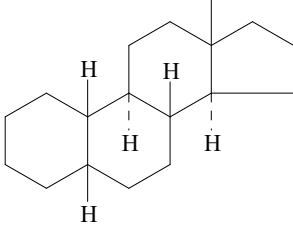
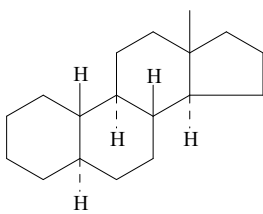
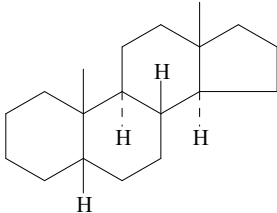
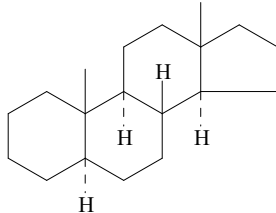
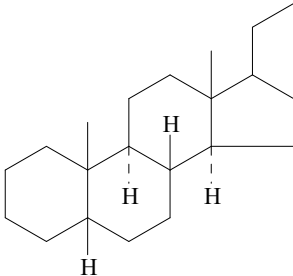
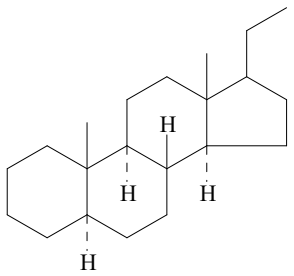
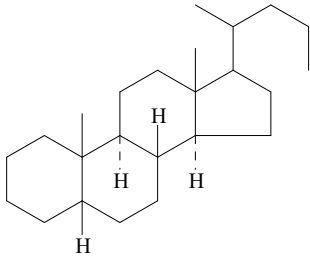
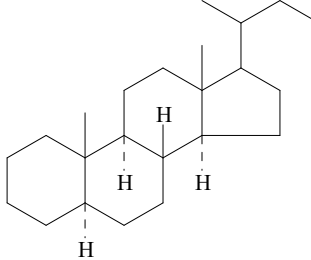
在 C_{10} 和 C_{13} 上连有甲基，这种甲基称为角甲基，在结构式中用竖线“|”表示， C_{17} 上连有各种不同的烃基、氧原子或其它基团， C_3 上一般连有羟基。“甾”字中的“田”表示 4 个环，“<<<”表示 C_{10} 、 C_{13} 及 C_{17} 上的 3 个侧链取代基。基本骨架中，有的环是完全饱和的，有的环则在不同位置含有不同数目的双键。

二、甾族化合物的命名

很多自然界的甾体化合物都有其各自的习惯名称。其系统命名首先需要确定母核的名称，然后在母核名称的前后表明取代基的位置、数目、名称及构型。

根据 C_{10} 、 C_{13} 、 C_{17} 所连侧链的不同，甾体化合物常见的基本母核有 6 种，其名称见表 14-3。

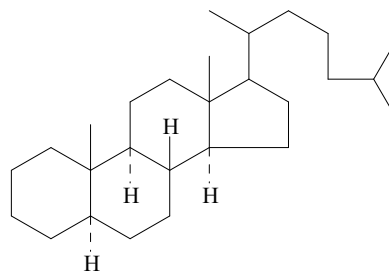
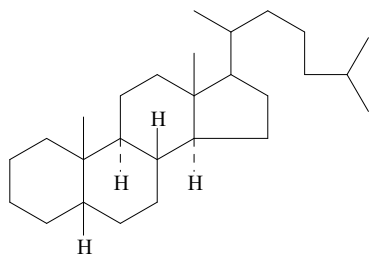
表 14-3 甾体常见的六种母核结构及其名称

甾体基本母核名称 及结构特征	甾体基本母核的结构式	
	正系	别系
雌甾烷 C ₁₃ 上无角甲基 C ₁₇ 上无取代基	 <p>5β-雌甾烷</p>	 <p>5α-雌甾烷</p>
雄甾烷 C ₁₀ 、C ₁₃ 上有甲基 C ₁₇ 上无取代基	 <p>5β-雄甾烷</p>	 <p>5α-雄甾烷</p>
续表		
甾体基本母核名称 及结构特征	甾体基本母核的结构式	
	正系	别系
孕甾烷 C ₁₀ 、C ₁₃ 上有甲基 C ₁₇ 上是乙基	 <p>5β-孕甾烷</p>	 <p>5α-孕甾烷</p>
胆烷 C ₁₀ 、C ₁₃ 上有甲基 C ₁₇ 上有取代基	 <p>5β-胆烷</p>	 <p>5α-胆烷</p>

胆甾烷

C₁₀、C₁₃上有甲基

C₁₇上有取代基



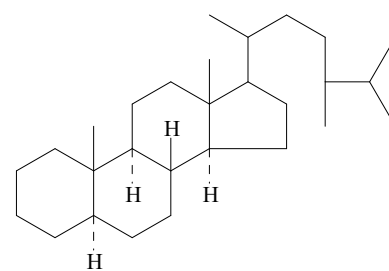
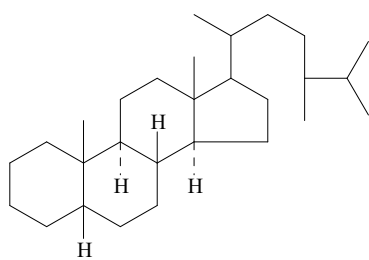
5α-胆甾烷

5β-胆甾烷

麦角甾烷

C₁₀、C₁₃上有甲基

C₁₇上有取代基

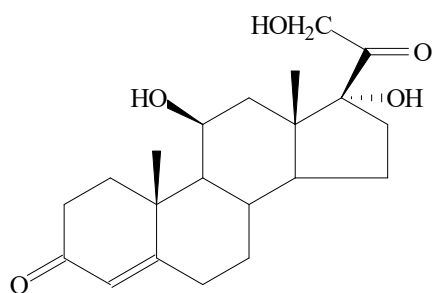


5α-麦角甾烷

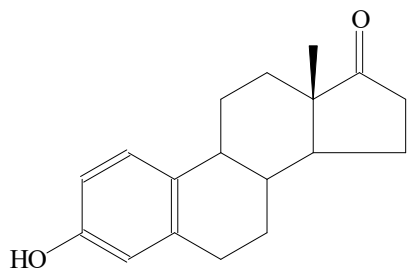
5β-麦角甾烷

选定母核名称后，再根据以下规则对甾体化合物进行命名：

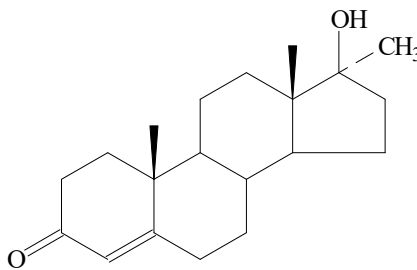
1. 母核中含有碳碳双键时，将“烷”改为相应的“烯”，并标出双键的位置。
2. 母核上连有取代基或官能团时，取代基的名称、位置及构型放在母核名称前，若官能团做为母体时，将其放在母核名称之后。例如：



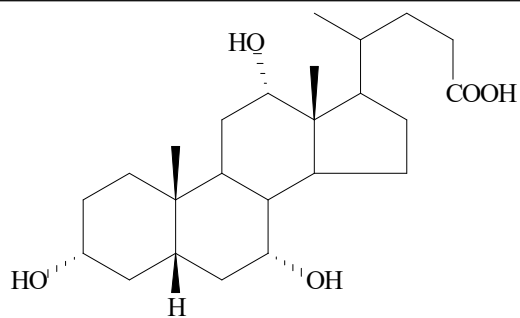
11β,17α,21-三羟基孕甾-4-烯-3,20-二酮（氢化可的松）



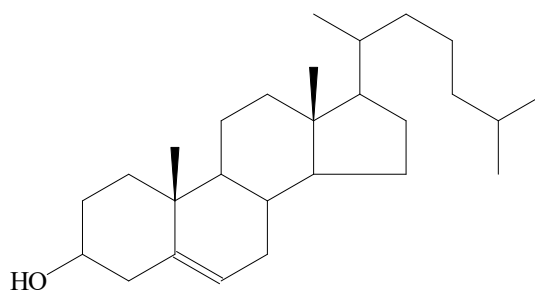
3-羟基-1,3,5(10)-雌甾三烯-17-酮（雌酚酮）



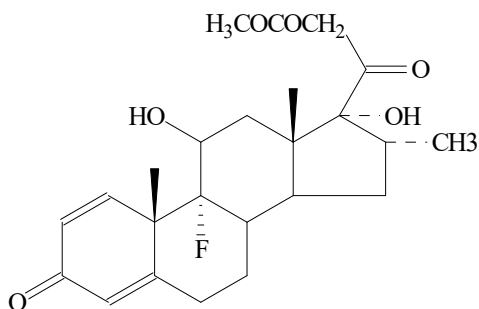
17α-甲基-17β-羟基雄甾-4-烯-3-酮（甲基睾丸素）



3α,7α,12α-三羟基-5β-胆烷-24-酸 (胆酸)



胆甾-5-烯-3β-醇 (胆固醇)



16α-甲基-11β,17α,21-三羟基-9α-氟孕甾-1,4-二烯-3,20-二酮-21-乙酸酯 (醋酸地塞米松)

三、几类重要的甾族化合物

(一) 甾醇类

1. 胆固醇 (胆甾醇)
2. 7-脱氢胆固醇和麦角固醇

(二) 胆甾酸类

(三) 甾体激素 (类固醇激素) 类

1. 性激素
2. 肾上腺皮质激素

参考资料和辅助资料

作业:

单项选择题

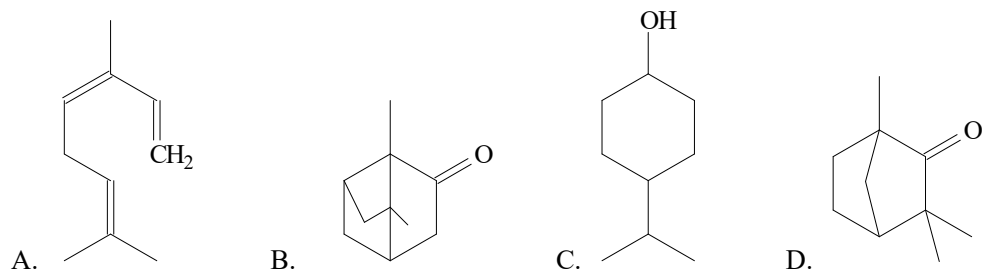
1. 通常认为萜类化合物的基本单元是

- A. 异戊二烯 B. 1,2-戊二烯 C. 1,3-戊二烯 D. 1,4-戊二烯

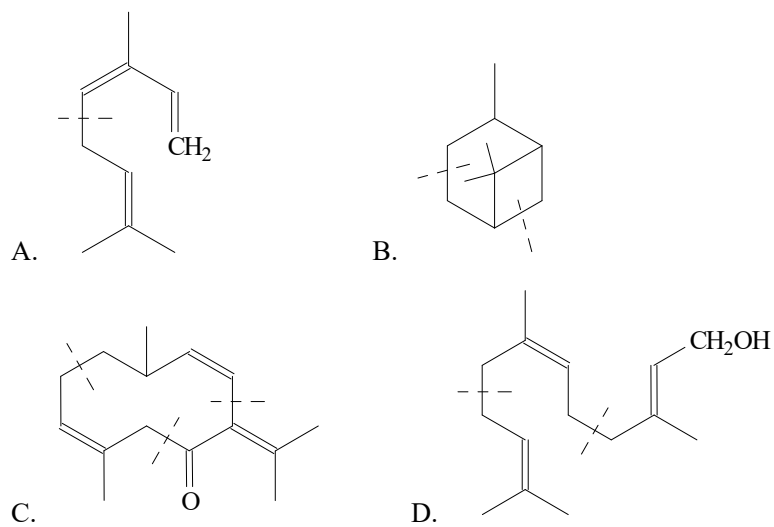
2. 倍半萜类化合物中碳原子数目为

- A. 5 B. 15 C. 20 D. 25

3. 下列化合物中不属于萜类化合物的是



4. 下列化合物中按照异戊二烯规则分割碳架错误的是



5. 甾族化合物的基本结构为

- A. 环戊烷多氢菲 B. 环戊烷 C. 全氢菲 D. 苯并菲

6. 下列不是甾族化合物基本母环的是

- A. 雄甾烷 B. 雌甾烷 C. 孕甾烷 D. 胆固醇

