

# 揭阳职业技术学院

Jieyang Polytechnic

# 教 案

系（部）：化学工程系

讲授课程：有机化学

任课教师：陈仪

专业班级：石油化工技术 231、231（自主）

授课学期：2024-2025 学年第二学期

揭阳职业技术学院化学工程系

2025 年 2 月

课程名称	有机化学	专业班级	石化 241
教材名称	有机化学 辜萍萍		
授课题目	第一章 有机化合物绪论		
授课学时	4 学时		
课 型	理论 (√) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目标	<p>一、知识目标:</p> <p>1.掌握有机化合物的概念, 有机化合物的性质特点, 结构特点, 共价键理论和官能团的概念;</p> <p>2.熟悉有机化学的概念, 共价键的键参数和有机化合物的分类。;</p> <p>3.了解有机化学的发展简史。共价键的断裂方式, 有机化学与药学的关系及其学习方法。</p> <p>二、能力目标:</p> <p>1. 能描述有机化合物的概念和性质特点。</p> <p>2. 能正确书写有机化合物的结构式和结构简式。</p> <p>3. 能理解共价键的断裂方式和有机反应的类型。</p> <p>4. 能识别常见的官能团并对有机化合物分类。</p> <p>三、思政目标:</p> <p>1. 通过学习懂得物质的结构决定性质的规律。</p> <p>2. 通过对有机化学的发展简史的学习, 培养学生热爱科学的精神。</p>		
教学重点	1. 有机化合物的性质特点, 结构特点; 2. 共价键理论		
教学难点	共价键理论		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 (√) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	<p>1、有机化学发展简史 (20min)</p> <p>2、有机化合物和有机化学的概念 (20min)</p> <p>3、有机化合物的结构特点 (50min)</p> <p>4、有机化合物的性质特点 (40min)</p> <p>5、有机化合物的反应类型 (30min)</p> <p>6、有机化合物的分类 (20min)</p>		
思考题	有机化合物的分类方法有哪些? 请举例说明。		
作 业	课后练习		

## 第一章 有机化合物概述

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

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

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

### 第一节 有机化合物和有机化学

#### 一、有机化学发展简史

##### 1.古代对有机化合物的利用

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

##### 2.从无机体内提取有机物（1773–1805）

酒石酸、尿酸、乳酸等“生命力”学说

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

F.Wohler: 合成尿素 从无机物合成得到有机物

##### 4.进入合成时代（1849–1900–2012）

标志性成果：维生素 B12 牛胰岛素 紫杉醇

#### 二、有机化合物和有机化学的概念

**1.碳氢化合物（烃）**：只含有碳、氢两种元素的有机化合物。

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

**有机化合物**：碳氢化合物及其衍生物。简称有机物。

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

### 第二节 有机化合物的特点

#### 一、有机化合物的结构特点

##### （一）碳原子成键特点

##### 1. 碳原子的化合价

碳元素位于周期表地第2周期、第IV主族（电子构型为 $1s^22s^22p^2$ ），在有机化合物中，碳原子总是四价。

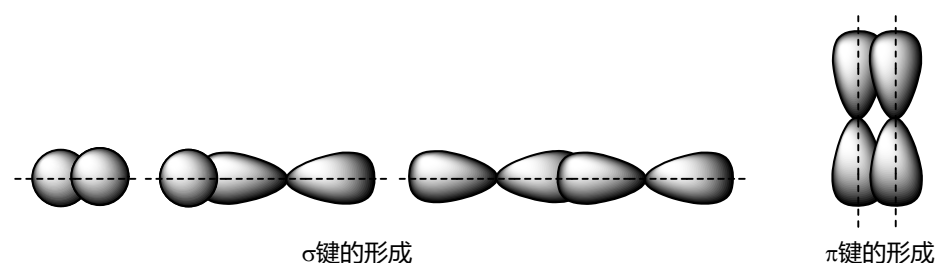
同理有机化合物中氢、氧、氮等原子的最外层的电子数分别为1、6、5个，可以分别与其他原子形成1条、2条、3条共价键，因此，在有机化合物物中，氢、氧、氮原子分别常为一价、二价、三价。

## 2. 共价键的类型

根据原子轨道的重叠方式不同，可将共价键分为 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键。

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

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



$\sigma$ 键和 $\pi$ 键的特点：

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

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

## 3. 碳原子的连接方式

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

单键：共用一对电子，用一条短线表示。

双键：共用两对电子，用两条短线表示。

叁键：共用三对电子，用三条短线表示。

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

碳原子具有以上多种连接方式，是有机化合物种类繁多的一个重要原因。

## (二) 共价键的键参数

### 1、键长

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

### 2. 键角

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

### 3. 键能

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

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

### 4. 键的极性

共价键的极性大小取决于两个成键原子电负性的差值。

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

(2) 共价键的极性

当两个相同的原子形成共价键时，由于它们的电负性相同，电子云在两个原

子间对称分布，这种键没有极性。

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

### （三）有机化合物的表示方法

**1. 结构式** 表示分子中各原子的排列顺序和连接方式的式子称为**结构式(或构造式)**，

在电子式的基础上，用一条短线“—”表示一对共用电子对，即一条短线表示一条共价键。

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

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

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

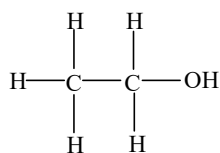
### 4. 立体结构的表示方法

棒球模型或球棍模型、比例模型、楔线式

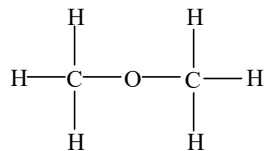
### （四）有机化合物的同分异构现象

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

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



乙醇(沸点  $78.3^{\circ}\text{C}$ )



二甲醚(沸点  $-23.5^{\circ}\text{C}$ )

## 二、有机化合物的性质特点

**1. 易燃烧** 有机化合物都含有碳元素，大多数还含有氢元素，因此大多数有机

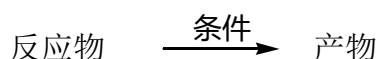
化合物都易燃烧，主要产物为二氧化碳和水。

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

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

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

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

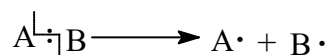


### 第三节 有机化合物的反应类型

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

#### 1. 均裂与自由基（或游离基）反应

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

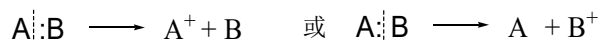


**自由基：**均裂时形成带有单电子原子或基团称为自由基（或游离基），它是一种瞬时存在的活性中间体。

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

#### 2. 异裂与离子型反应

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



异裂时形成正、负离子也是一种瞬时存在的活性中间体。

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

#### (1) 亲电反应

**亲电试剂 ( $E^+$ ):** 对电子具有亲和力的试剂叫亲电试剂 ( $E^+$ )。

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

#### (2) 亲核反应

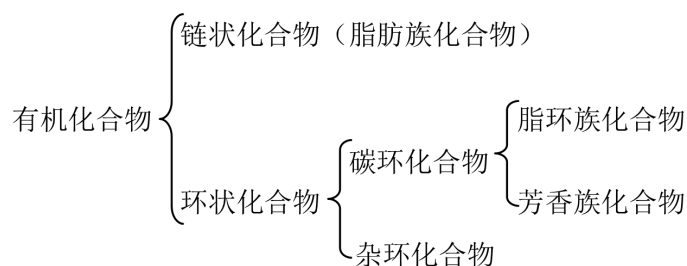
**亲核试剂 ( $:Nu^-$ ):** 对原子核具有显著亲和力的试剂称为亲核试剂 ( $:Nu^-$ )。亲核试剂能够提供电子, 一般是具有孤对电子的中性分子和负离子。

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

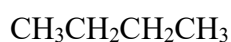
### 第四节 有机化合物的分类

#### 一、按碳架分类

根据碳原子连接方式的不同, 有机化合物可分为:



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



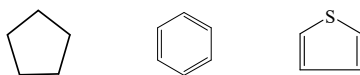
正丁烷



正丙醇

**2. 环状化合物** 这类化合物分子中碳原子与碳原子之间或碳原子与其它原子之

间连接形成闭合的环状结构。



环状化合物又可分为碳环化合物和杂环化合物。

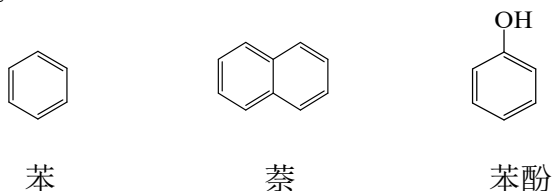
**碳环化合物：**成环原子全部为碳原子的环状化合物为碳环化合物；

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

碳环化合物又可分为脂环族化合物和芳香族化合物。

**脂环族化合物：**与脂肪族化合物性质相似的碳环化合物称为脂环族化合物。

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



## 二、按官能团分类

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

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

具体分类见表 1-6

## 第五节 有机化学与药学的关系

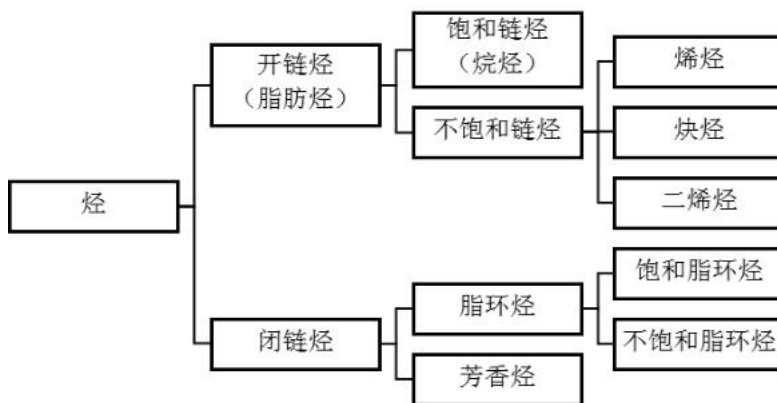
有机化学是一门重要的基础性学科，与药学的关系尤为密切。学习有机化学的基本概念、基本理论和基本技能，了解和掌握与药学相关的各官能团化合物的基本结构和化学性质，理解有机化合物结构和化学性质之间的联系和重要的反应机理，可以帮助我们认识药物的结构，了解药物在体内的药理及毒理作用，指导我们合理用药；为开发新药、药物合成、药物含量分析及质量控制、药物的储存保管等提供必需的有机化学知识；也为生物化学、药物化学、天然药物化学、药物分析学等后续课程的学习及相关领域的研究与开发打下坚实的基础。

课程名称	有机化学	专业班级	石化 241
教材名称	有机化学 辜萍萍		
授课题目	第二章 饱和链烃		
授课学时	6 学时		
课 型	理论 (√) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目标	<p>知识目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 掌握烷烃的分子结构和通式 <math>(C_nH_{2n+2})</math>。</li> <li>2. 熟悉烷烃的命名规则 (普通命名法和系统命名法)。</li> <li>3. 理解同系列、同分异构现象, 能写出简单烷烃的同分异构体。</li> <li>4. 了解烷烃的物理性质 (熔沸点、溶解性) 和化学性质 (卤代反应、氧化反应)。</li> <li>5. 知道烷烃的来源 (天然气、石油) 及重要应用 (燃料、溶剂)。</li> </ol> <p>技能目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 能准确命名直链和支链烷烃。</li> <li>2. 能书写烷烃的卤代反应方程式。</li> <li>3. 培养空间想象能力和结构分析能力。</li> </ol> <p>思政目标:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. 理解结构决定性质的规律。</li> <li>2. 培养科学思维和分析问题的能力。</li> </ol>		
教学重点	1. 烷烃的化学性质; 2. 书写烷烃的卤代反应。		
教学难点	书写烷烃的卤代反应		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 (√) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	<p>一、烷烃的结构、同系列、同分异构现象以及碳原子类型 (90min)</p> <p>二、烷烃的普通命名法和系统命名法 (90min)</p> <p>三、烷烃的物理性质、化学性质 (卤代反应、氧化反应) 以及烷烃的来源和重要应用。 (90min)</p>		
思 考 题	<ol style="list-style-type: none"> <li>1、为什么烷烃在常温下化学性质比较稳定?</li> <li>2、烷烃的物理性质如何随碳原子数的增加而变化?</li> </ol>		
作 业	课后练习		

## 第二章 饱和链烃

### 烃的概念和分类

1. 烃的概念：只有**碳和氢**两种元素组成的有机化合物。
2. 分类：



### 一、烷烃的结构

#### (一) 烷烃的定义和结构

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

#### (二) 碳原子的 $sp^3$ 杂化理论

甲烷是最简单的烷烃，分子式为  $CH_4$ 。

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

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





甲烷正四面体结构

## 二、烷烃的同系列、同分异构现象

### (一) 烷烃的同系列

最简单的烷烃甲烷的分子式为  $\text{CH}_4$ ，其他烷烃分子随着碳原子数目的增加，氢原子的数目也相应增加。总结甲烷至戊烷可以看出：

名称	结构简式	分子式
甲烷	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_4$
乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_6$
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_3\text{H}_8$
丁烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_4\text{H}_{10}$
戊烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{C}_5\text{H}_{12}$

**烷烃的分子通式：** $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  ( $n \geq 1$ )。从甲烷到戊烷，每增加 1 个碳原子，就增加 2 个氢原子，烷烃分子间相差 1 个或多个“ $\text{CH}_2$ ”。

**同系列：**这种结构相似、具有同一通式，且在组成上相差 1 个或多个“ $\text{CH}_2$ ”的一系列化合物，称为同系列，“ $\text{CH}_2$ ”称为**同系差**。同系列中的各化合物之间互为**同系物**。

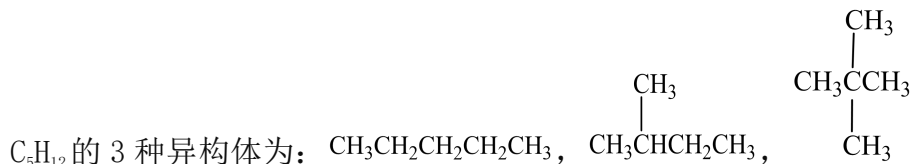
由于结构决定性质，同系物结构相似，化学性质相近，物理性质规律性变化。

### (二) 同分异构现象

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

**同分异构体：**分子式相同，结构不同的烷烃之间互为同分异构体，例如：

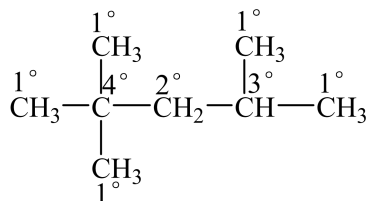
$\text{C}_4\text{H}_{10}$  的 2 种异构体为： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ （直链烷烃）， $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ （直链烷烃）



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

### （三）烷烃分子中四种类型的碳原子

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



## 三、烷烃的命名

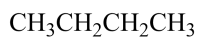
目前，常用的命名方法有普通命名法和系统命名法两种。

### （一）普通命名法

普通命名法主要适用于命名碳原子数较少、结构较简单的烷烃，基本原则概括如下：

**1. 直链烷烃** 根据分子中所含碳原子的数目称为“正某烷”。

当 $1 \leq \text{碳原子数} \leq 10$ 时，依次用天干甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示，其中含有1、2、3个碳原子的烷烃由于只有一种直链结构，通常直接称为甲烷、乙烷和丙烷；当碳原子数 $\geq 11$ 时，用中文数字十一、十二等表示。例如：



正丁烷



庚烷



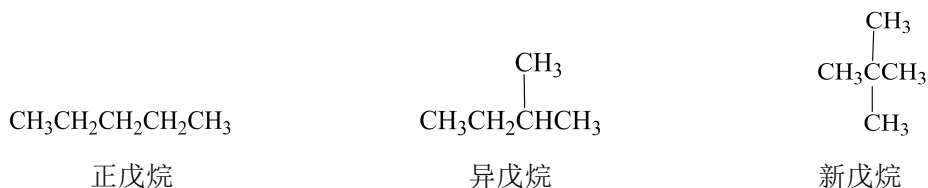
正十一碳烷

**2. 含支链烷烃** 根据烷烃一端第2位碳原子上甲基个数称为“异某烷”或“新某烷”。

当碳链一端第2位碳原子上只连1个甲基支链，且无其他支链时，按照碳原子总数称“异某烷”；

当碳链一端第2位碳原子上连有2个甲基支链，且无其他支链时，按照碳原子总数称“新某烷”。

例如，C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>的同分异构体分别为：



应用：由于异辛烷的抗爆性能较好，石油工业上，将标准异辛烷的辛烷值规定为 100，正庚烷的辛烷值规定为 0，两种烷烃混合后异辛烷的的百分比为辛烷值。用汽油辛烷值作为衡量汽油在气缸内抗爆震燃烧能力的一种数字指标，其值越高表示汽油抗爆性能越好，质量越好。

**3. 烷基** 烷基是指烷烃分子失去一个氢原子所剩下的原子团，生成的烷基通式为  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ ，常用 R—表示，如表 2-4 所示。

表 2-4 烷烃与烷基

烷烃名称	结构简式	烷基结构	烷基名称
甲烷	$\text{CH}_4$	$\text{CH}_3-$	甲基
乙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2-$	乙基
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	丙基
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}- \end{array}$	异丙基
丁烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	正丁基
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}- \end{array}$	仲丁基
异丁烷	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}_2- \end{array}$	异丁基
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{C}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔丁基

## (二) 系统命名法

6 个碳原子以上的烷烃需要采用系统命名法进行命名。系统命名法，简称 IUPAC 法，该方法可以准反映烷烃的分子结构、区分不同的有机物，使名称和结构式一一对应。

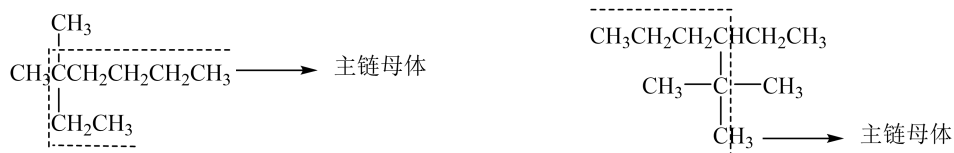
系统命名法命名原则为：

**1. 直链烷烃** 直链烷烃的系统命名法与普通命名法相似，只需将普通命名法的名称“正某烷”的“正”字去掉。

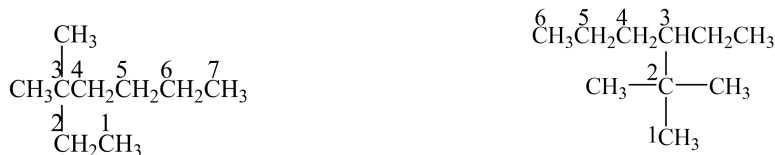
**2. 支链烷烃** 支链烷烃可看作直链烷烃的烷基取代衍生物，把支链烷基作为取代基。在整个名称中包括母体和取代基两部分，取代基名称在前，母体名称在

最后。

(1) 选主链 选取最长的碳链作为主链母体，根据主链碳原子数目称为“某烷”，其他支链作为取代基；当有几条等长的最长碳链时，应选择连取代基最多的碳链作为主链。例如：



(2) 编号 用阿拉伯数字 1、2、3...对主链碳原子进行编号。编号原则是：  
①从靠近取代基的一端开始，使取代基的位次之和最小；②如果碳链两端与支链等距离，则应从靠近较小、较简单取代基的一端开始编号。例如：



(3) 写名称 将取代基位次和名称写在母体前面，取代基的位次与名称之间用半字线“-”隔开。例如：



①如果有多个取代基，相同取代基进行合并，将其位次按从小到大顺序逐个写出（位次相同的也须重复写出），位次之间用逗号“，”隔开，并在取代基名称前用中文数字“二、三、四...”标明重复取代基数目；②取代基不相同，按较小到较大取代基顺序写出。例如



#### 四、烷烃的性质

##### (一) 烷烃的物理性质

①状态 室温下，直链烷烃中 C1~C4 是气体，C5~C17 是液体，C18 以上是

固体。

②熔沸点 直链烷烃熔点、沸点随相对分子质量的增大而升高；一般同分异构体支链越多，沸点越低。

③相对密度 烷烃的密度都小于 1，比水轻，随着相对分子质量的增大而略有增大。

④溶解性 烷烃是非极性或弱极性分子，不溶于水，能溶于四氯化碳等非极性或弱极性的有机溶剂。烷烃的物理性质可以为烷烃的检验分析、贮存运输、分离提纯等提供理论参考。

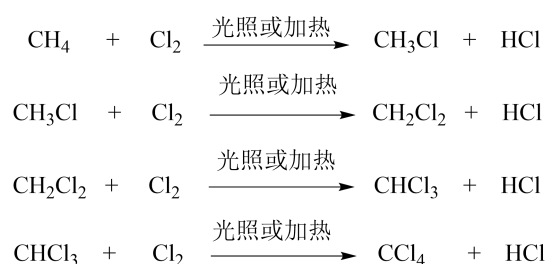
## (二) 烷烃的化学性质

烷烃属于饱和链烃，由 C—C $\sigma$ 键和 C—H $\sigma$ 键组成，常温下性质相对稳定，一般不与强酸、强碱、强氧化剂和强还原剂反应。但是在光照、加热或催化剂的作用下，可以发生取代反应、氧化反应。

### 1. 卤代反应

取代反应：有机物分子中的原子（或原子团）被其他原子（或原子团）取代的反应。卤代反应：取代反应中被卤素原子取代的反应。

在日光（或紫外光）照射或加热到 250℃以上时，甲烷能和氯气发生取代反应，甲烷分子中的 4 个氢原子可以逐个被氯原子取代，生成一氯甲烷（CH<sub>3</sub>Cl）、二氯甲烷（CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>）、三氯甲烷（CHCl<sub>3</sub>，即氯仿）、四氯甲烷（CCl<sub>4</sub>，即四氯化碳）4 种混合物：

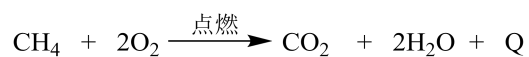


以上氯代反应为四种氯代产物混合物，工业上，为了得到某单一主产物，可以利用它们的沸点不同进行精馏，或控制反应物比例。用此方法可以得到二氯甲烷、氯仿或四氯化碳，它们都是实验室常用的有机溶剂。其他烷烃的氯代反应与甲烷类似，但产物更为复杂。

### 2. 氧化反应

烷烃在常温常压下既不与氧化剂（如高锰酸钾）反应，也不在空气中的自然氧化，但却能在空气中剧烈燃烧。

①在氧气充足的情况下，甲烷可以被完全氧化为二氧化碳和水，并放出大量的热。



甲烷是无色、无味、无毒且比空气轻的可燃气体，它是天然气、油田气、沼气和瓦斯的主要成份。汽油、柴油的主要成分也是烷烃，是不同碳原子数的烷烃混合物。

②在一定条件下，烷烃可被部分氧化生成含氧有机物羧酸、醇。

## 五、烷烃的来源和重要的烷烃

（一）烷烃的主要来源：在自然界中主要来源于天然气与石油，两者都是不可再生资源

（二）重要的烷烃：1. 液体石蜡； 2. 凡士林； 3. 石油醚

课程名称	有机化学	专业班级	石化 241
教材名称	有机化学 辜萍萍		
授课题目	第三章 不饱和链烃		
授课学时	12 学时		
课 型	理论 (√) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目标	<p><b>知识目标:</b> 掌握烯烃和炔烃的结构、通式、命名规则。 熟悉烯烃和炔烃的物理性质、化学性质及反应方程式。 了解重要的烯烃、炔烃及其应用。 掌握二烯烃的分类、命名和共轭效应。</p> <p><b>技能目标:</b> 能准确命名烯烃、炔烃和二烯烃。 能书写烯烃和炔烃的化学反应方程式。 能根据炔烃的氧化产物推断其结构。 能应用端炔的特征性质进行化学区分。</p> <p><b>思政目标:</b> 感悟有机化学在医药、化工等领域的应用, 培养科学为社会服务的意识。 通过学习烯烃和炔烃的性质, 树立科学探索精神。</p>		
教学重点	1、掌握不饱和烃的结构、通式、命名规则。 2、熟悉不饱和烃的物理性质、化学性质及反应方程		
教学难点	准确命名烯烃、炔烃和二烯烃, 并书写烯烃和炔烃的化学反应方程式		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	1、烯烃的结构与命名: 烯烃的通式、结构、 $sp^2$ 杂化、命名规则。(90min) 2、烯烃的同分异构: 碳链异构、位置异构、顺反异构。(90min) 3、烯烃的物理性质和化学性质 (90min) 4、炔烃的结构与命名: 炔烃的通式、结构、 $sp$ 杂化、命名规则。(90min) 5、炔烃的物理性质和化学性质 (90min) 6、二烯烃的分类与命名与化学性质 (90min)		
思 考 题	比较烯烃和炔烃的化学性质, 并解释为什么炔烃的化学性质比烯烃更活泼。		
作 业	课后习题		

## 第三章 不饱和链烃

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

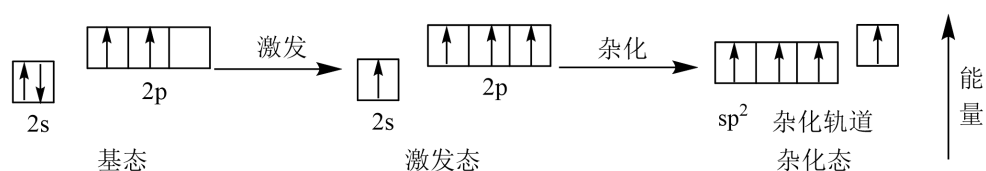
### 第一节 烯烃

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

#### 一、烯烃的结构和命名

##### (一) 烯烃的结构

##### 1. 碳原子的 $\text{sp}^2$ 杂化



$\text{sp}^2$  杂化轨道碳原子的3个  $\text{sp}^2$  杂化轨道对称分布

处于同一平面上，轨道对称轴之间的夹角为  $120^\circ$

未参与杂化的 p 轨道其对称轴垂直于  $\text{sp}^2$  杂化轨道对称轴所在的平面

##### 2. 乙烯的分子结构与双键的形成

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

##### 3. $\pi$ 键的特点

- (1) 不能自由旋转。
- (2) 不如 $\sigma$ 键牢固，易断裂。
- (3)  $\pi$ 电子有较大的流动性，在外界试剂电场的诱导下，电子云易变形，被破坏而发生化学反应。
- (4) 不能独立存在，只能在双键或三键中与 $\sigma$ 键共存。

##### (二) 烯烃的命名

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

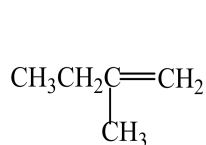
1. **选主链** 选含有碳碳双键在内的最长碳链作为主链母体，根据主链上的碳原子数目称为“某烯”。

2. **编号** 从靠近双键的一端开始编号，在此基础上使取代基的位次尽可能小。

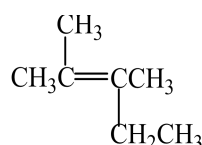
3. **写名称** 烯烃母体之前连双键位次，然后在双键位次之前依次写出取代基的位次、数目和名称。

① 取代基优先次序同烷烃，小基团先列出。

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

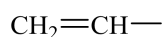


2-甲基-1-丁烯



2,3-二甲基-2-戊烯

烯烃分子中去掉一个氢原子后剩余的基团称为烯基。常用的几个烯基的名称如下：



乙烯基



烯丙基

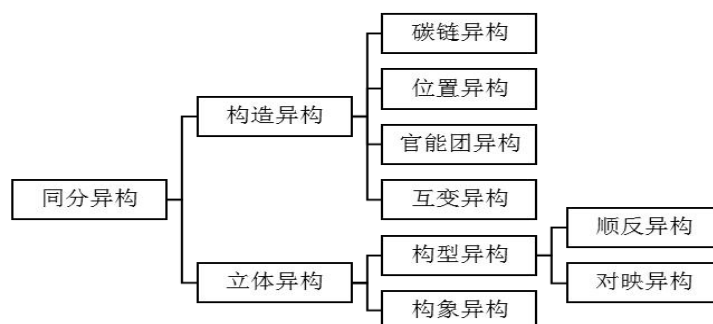


丙烯基

(双键和单电子相邻，名称里“烯”

和“基”字也相邻)

## 二、烯烃的同分异构

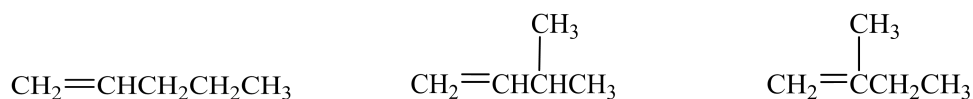


由于烯烃的结构中含有  $\text{C}=\text{C}$ ，故它的同分异构的种类要比烷烃复杂。烯烃的同分异构除了碳链异构外，还存在位置异构和顺反异构。

### (一) 碳链异构

$\text{C}_4$  以上的烯烃，由于碳原子以不同方式进行排列，使得碳链长度不同、取

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



## (二) 位置异构

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



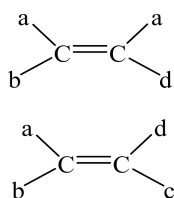
## (三) 顺反异构

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

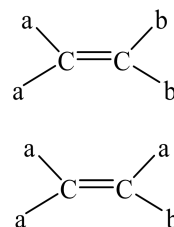
(1) 分子中至少有一个键不能自由旋转，如双键或脂环等；

(2) 两个不能相对自由旋转的原子中的每一个都必须连接有两个不同的原子或原子团。

有顺反异构的构型：



无顺反异构的构型：

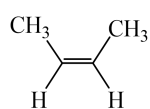


顺反异构体的熔、沸点等物理性质有差别，化学性质差别也较大。除此以外，顺反异构体药理作用差别也很大。

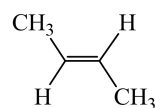
### 1. 顺、反命名法（结构简单，双键两端 C 上有相同原子或基团）

两个相同原子或基团在双键的同侧时称为顺式异构体，用“顺”来表示；

当两个相同原子或基团在双键的异侧的为反式异构体，用“反”来表示。



顺-2-丁烯



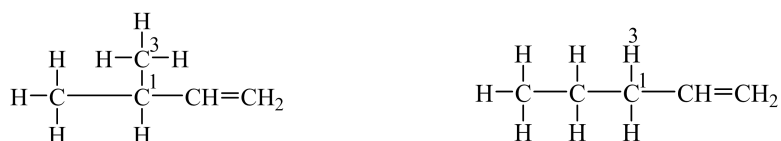
反-2-丁烯

### 2. Z、E 命名法（结构复杂烯烃）

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

- ① 暂不考虑立体异构, 根据系统命名法对碳链进行命名;
- ② 按照“次序规则”比较双键两端各自连接的两个原子或基团大小;
- ③ 如果两个比较大的原子或基团位于双键的同侧, 称为 Z 构型, 位于双键的异侧, 称为 E 构型。

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



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

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ 可看成  $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CH}- \end{array}$ ,  $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-$ 可看成  $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$

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



(Z)-4,4-二甲基-3-乙基-2-戊烯

(E)-4,4-二甲基-3-乙基-2-戊烯

### 三、烯烃的物理性质

在常温、常压  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  的烯烃为气体,  $\text{C}_5 \sim \text{C}_{18}$  的烯烃为液体,  $\text{C}_{19}$  以上的烯烃为固体。

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

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

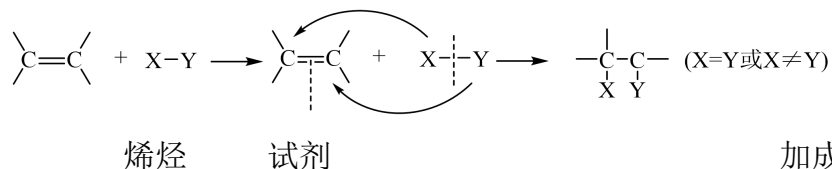
### 四、烯烃的化学性质

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

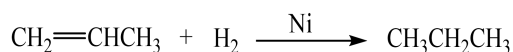
## (一) 加成反应

发生加成反应时，烯烃双键中的 $\pi$ 键断裂，试剂中的两个一价的原子或原子团分别

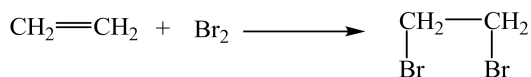
到双键的两个碳原子上，形成两个新的 $\sigma$ 键。该反应可用下式表示：



**1. 与 $\text{H}_2$ 加成** 常温、常压时，烯烃可以与 $\text{H}_2$ 加成生成烷烃。加入金属催化剂 Pt（铂）、Pd（钯）、Ni（镍）等，可以加快反应速率，工业上，常用活性较大的 Ni。如：



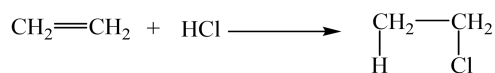
**2. 与卤素加成** 常温常压下，烯烃与卤素  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$  容易发生加成反应，生成相应的卤代烷烃。将烯烃加入到溴水或溴的四氯化碳溶液中，溴的红棕色褪去，实验室常用该方法鉴定含有不饱和结构的烯烃。烯烃与  $\text{F}_2$  反应过于剧烈难以控制，与  $\text{I}_2$  反应又太慢，故不常用。



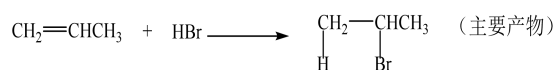
**3. 与卤化氢加成** 烯烃在催化剂的作用下与卤化氢（除 HF）发生加成反应，工业上用该反应生个别卤代烷烃。

根据烯烃双键两端的结构是否对称，烯烃可以分为对称烯烃和不对称烯烃。

①当烯烃为对称烯烃时，双键中的 $\pi$ 键打开，H 原子和卤原子分别加到双键的两个碳原子上即可。例如，乙烯与 HCl 加成反应生成氯乙烷。

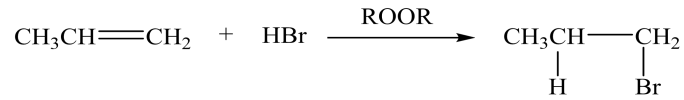


②当烯烃为不对称烯烃时，与卤化氢加成时，一般遵循马尔科夫尼科夫规律（简称马氏规则），可能生成两种产物。即不对称烯烃与卤化氢加成时，卤化氢中的 H 原子主要加到含 H 较多的双键碳原子上。



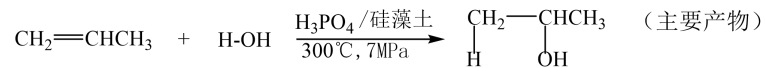
反马尔科夫加成-过氧化物效应：不对称烯烃与 HBr 加成时，如有过氧化物（R-O-O-R）存在，则主要生成的产物与马氏规则不一致，为反马尔科夫加成。

例如：



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

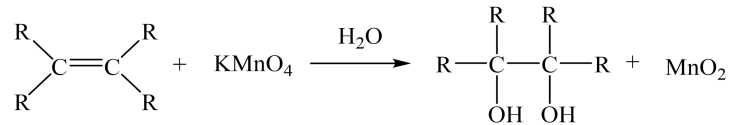
**4.与 H<sub>2</sub>O 加成** 在酸催化下，烯烃可以与 H<sub>2</sub>O 发生加成反应生成醇，此反应也符合马氏规则。这是工业上生产醇的一种常用方法，称为烯烃水合法。



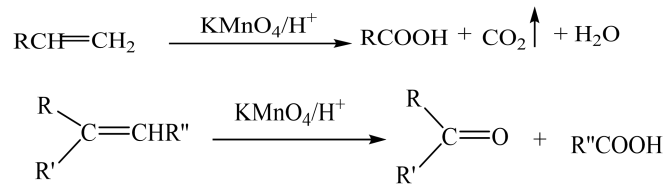
## (二) 氧化反应

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

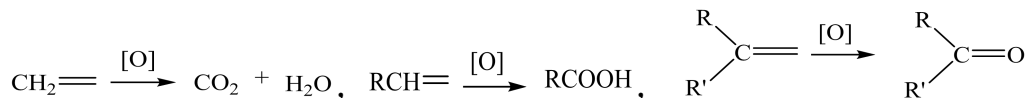
**氧化性：酸性 KMnO<sub>4</sub> > 中性（或碱性）KMnO<sub>4</sub>。**当烯烃与中性（或碱性）KMnO<sub>4</sub> 的冷溶液反应时，双键中的π键断裂，氧化生成邻二醇，KMnO<sub>4</sub> 的紫红色褪去生成褐色的 MnO<sub>2</sub> 沉淀。



当烯烃与酸性 KMnO<sub>4</sub> 溶液或在加热条件下氧化，则烯烃的碳碳双键完全断裂，最终氧化生成酮、羧酸、二氧化碳或它们的混合物，而 KMnO<sub>4</sub> 溶液紫红色褪去变为无色溶液。这也是鉴定 C=C 等不饱和键的常用方法之一。



从上述反应不难看出，不同结构的烯烃被酸性 KMnO<sub>4</sub> 氧化，所得到的产物有如下的规律：

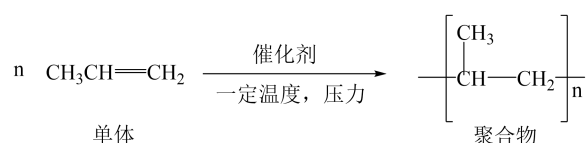


因此，可以通过鉴定氧化产物的组成，推断出烯烃分子结构。例如：某烯烃被酸性 KMnO<sub>4</sub> 氧化生成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、CH<sub>3</sub>COOH，根据上面规律可以得到该烯烃的结构为 CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>3</sub>。

## 四、烯烃的化学性质

### (三) 聚合反应

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

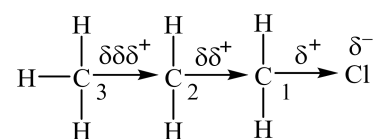


以乙烯或丙烯为单体经聚合而形成的高分子化合物聚乙烯（PE）或聚丙烯（PP）是常见的食品包装塑料，而聚氯乙烯塑料不能用来包装食品，因为单体氯乙烯有毒，而且该材料在加工时要加大量的增塑剂也对人体健康不利。

### 五、诱导效应

电负性不同的原子之间形成的共价键，成键电子云偏向电负性较大一方，使共价键产生极性，该极性不仅影响成键部分，还会影响邻近的其它键和原子。由于成键原子（或原子团）电负性不同，引起分子中的电子云沿碳链向某一方向偏移的现象，称为诱导效应，常用I表示。诱导效应是一种静电作用，是永久存在的电子效应。

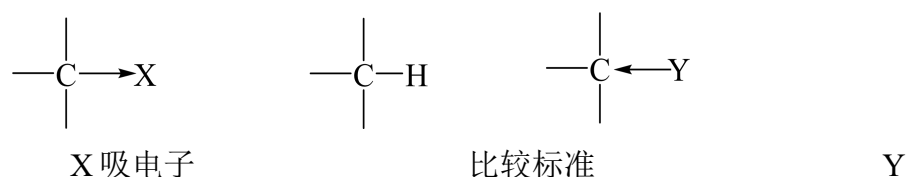
例如，当氯原子取代烷烃分子的末端氢原子后，由于电负性 $\text{Cl} > \text{C}$ ，使分子中邻近共价键的电子云分布发生如下变化：



首先C-Cl键的电子云偏向Cl原子，使Cl原子带有少量负电荷 $\delta^-$ （ $\delta$ 表示微小量）， $\text{C}_1$ 上带有少量正电荷 $\delta^+$ ，并吸引邻近C原子共价键上的电子云，使相邻 $\text{C}_2$ 也带有比 $\text{C}_1$ 更少一点的正电荷 $\delta\delta^+$ ，使 $\text{C}_3$ 带有比 $\text{C}_2$ 更少的正电荷 $\delta\delta\delta^+$ 。这种效应影响可以由近及远地沿碳链传递，随距离的增加而减弱，一般到第3个碳原子后就很微弱可忽略不计。

为了比较不同原子和基团诱导效应的大小，通常以有机化合物中最多的碳氢

键作为比较标准：



斥电子

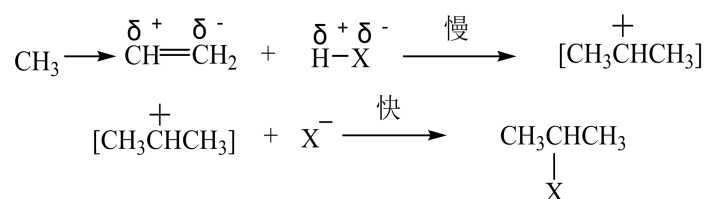
X 的电负性大于 H，取代 H 后 C-X 键的电子云偏向 X，X 称为吸电子基，吸电子基引起的诱导效应称为吸电子诱导效应（-I 效应）；相反，Y 的电负性小于 H，取代 H 后使 C-Y 键的电子云偏向 C，Y 称为供电子基（或斥电子基），供电子基引起的诱导效应称供电子诱导效应（+I 效应）。

一些常见的吸电子基和供电子基诱导效应的相对强弱顺序如下：

吸电子基-I 效应：-F>-Cl>-Br>-I>-OR>-COR>-OH>-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>>-CH=CH<sub>2</sub>>-H

供电子基+I 效应：(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C->(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH->CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>->CH<sub>3</sub>->-H

不对称烯烃与不对称试剂加成时的马氏规则，可以用诱导效应解释，以丙烯和卤化氢的加成为例：丙烯可以看作乙烯的 1 个 H 原子被甲基取代生成的。乙烯 c=c 上的电子云平均分布在 2 个 C 之间，当 1 个 H 原子被供电子基团 CH<sub>3</sub>- 取代生成丙烯时，由于供电子效应 CH<sub>3</sub>->H，故 c=c 取代甲基的一侧供电子效应较强，使 c=c 的 π 电子云极化向未取代一侧偏移，从而 c=c 取代 CH<sub>3</sub>- 的碳原子上带少量正电荷（δ<sup>+</sup>），另一侧带少量负电荷（δ<sup>-</sup>）。



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

## 六、重要的烯烃

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

**2. 丙烯** 低毒，三大合成材料的基本原料，主要用于生产聚丙烯、丙烯腈、

异丙醇、丙酮和环氧丙烷等，另外丙烯可制丙烯酸及其脂类以及制丙二醇、环氧氯丙烷和合成甘油等。

3. 苯乙烯 工业上是合成树脂、离子交换树脂及合成橡胶等的重要单体。

## 第二节 炔烃

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

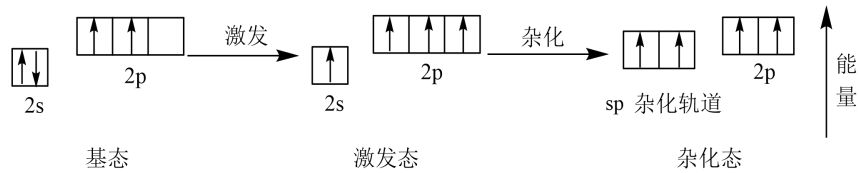
### 一、炔烃的结构和异构现象

#### (一) 炔烃的结构

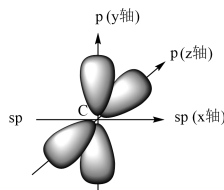
##### 1. 乙炔的分子结构

乙炔是最简单的炔烃，分子式为  $C_2H_2$ ，结构简式为  $H-C\equiv C-H$ 。

##### 2. 碳原子的 sp 杂化



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



键

图 3-8 sp 杂化碳原子

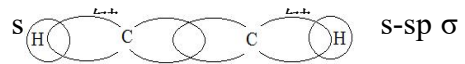


图 3-9 乙炔分子的  $\sigma$  键

##### 2. 乙炔的成键

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

在乙炔分子中，2 个碳原子分别以一个 sp 杂化轨道沿对称轴“头碰头”重叠形成 C-C  $\sigma$  键，同时分别以另一个 sp 杂化轨道与氢原子的 1s 轨道“头碰头”重叠，

各形成 1 个 C-H $\sigma$ 键，这 3 个 $\sigma$ 键的对称轴共直线（见图 3-9）。

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



(a) 乙炔分子的 2 个 $\pi$ 键

(b) 乙炔分子中 $\pi$ 电子云的分布

图 3-10 乙炔分子形成示意图

### 3. 炔烃的异构现象

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

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

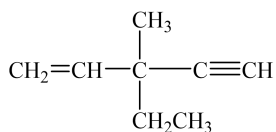
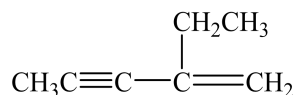
## 二、炔烃的命名

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

**2、烯炔的命名** 同时含有  $\text{C}=\text{C}$  和  $\text{C}\equiv\text{C}$  如果一个化合物中分子中，这一类烃称为烯炔。命名原则如下：（1）选主链 首先选择含有两官能团在内的最长碳链为主链，按其碳原子数称为某烯炔。

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

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



3-戊烯-1-炔

2-乙基-1-戊烯-3-炔

3-甲基-3-乙基

-1-戊烯-4-炔

### 三、炔烃的物理性质

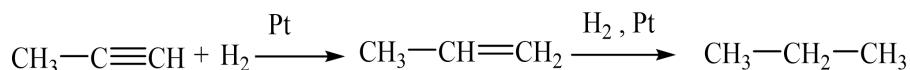
炔烃的物理性质与烷烃、烯烃相似，在常温下， $\text{C}_2\sim\text{C}_4$  的炔烃为气体， $\text{C}_5\sim\text{C}_{15}$  的炔烃为液体， $\text{C}_{16}$  及其以上的高级炔烃为固体。

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

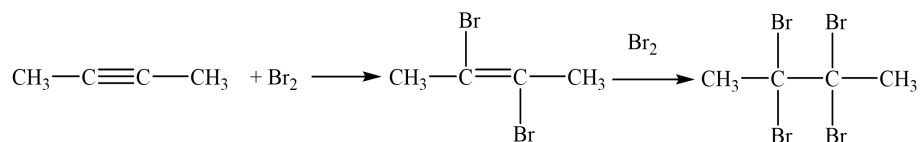
### 四、炔烃的化学性质

#### (一) 加成反应

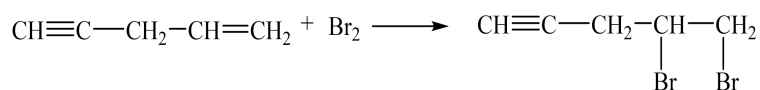
**1. 与氢气加成** 在铂或钯等活性较高的催化剂的作用下，炔烃可与氢气发生加成反应，先生成烯烃，再生成烷烃。生成烯烃后，由于烯烃比炔烃活泼，通常不会停留在烯烃阶段，而是直接生成烷烃。例如：



**2. 与卤素加成** 与烯烃类似，炔烃也可与卤素 ( $\text{Br}_2$  或  $\text{Cl}_2$ ) 进行加成反应。反应也是分两步进行，先生成二卤代烯烃，再生成四卤代烷烃。炔烃和溴水发生加成反应，可见溴水的红棕色褪去，该反应可用于鉴别炔烃。例如：

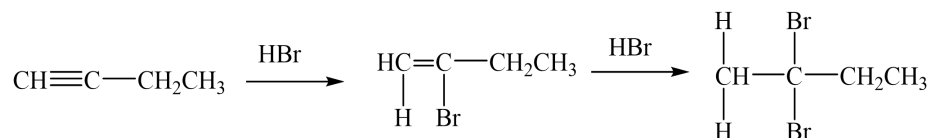


由于叁键的活性不如双键，当分子中同时存在双键和叁键时，卤素优先与双键发生加成反应。



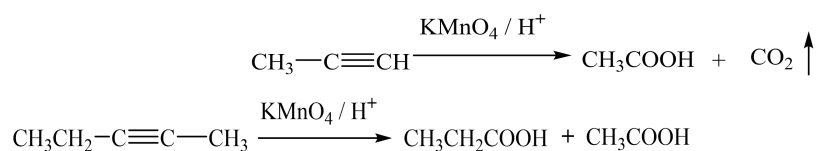
**3. 与卤化氢加成** 炔烃与卤化氢 ( $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$  或  $\text{HI}$ ) 的加成反应比较困难，

需要催化剂的催化才能正常发生。其中，与活性较大的 HBr 或 HI 在暗处就能发生。该反应也分为两步，第一步生成单卤代烯烃，第二步生成二卤代烷烃，两步都遵循马氏规则。例如：



## (二) 氧化反应

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

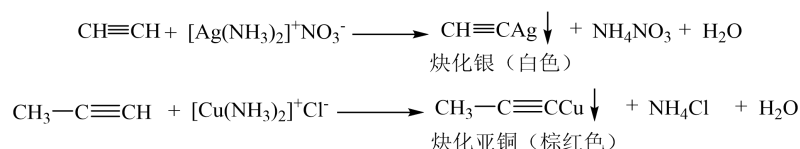


从上面的例子可以看出，连有炔氢的端炔碳被氧化为  $\text{CO}_2$ ，非端炔碳部分被氧化生成相应的羧酸，可以根据所得的产物的种类和结构推断被氧化炔烃的结构。

## (三) 端基炔的特征反应

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

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



## 五、乙炔

乙炔是最简单、最重要的炔烃。乙炔燃烧时能放出大量的热，氧炔焰的温度可以达到  $3000^\circ\text{C}$  左右，用于切割和焊接金属。同时，也是制造醋酸、乙醛、苯、合成橡胶和合成纤维等的基本原料。乙炔不存在于自然界，工业上用煤、石油或天然气为原料生产乙炔。实验室常用电石法制得乙炔。

### 第三节 二烯烃 (1 课时)

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

#### 一、二烯烃的分类和命名

##### (一) 二烯烃的分类

根据两个碳碳双键的相对位置不同，二烯烃可以分为三类：

1. 累积二烯烃 又称聚集二烯烃，两个双键与同一个碳原子相连的键

$>C=C=C<$  叫累积双键，含有累积双键的烃为累积二烯烃。

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

3. 隔离二烯烃 又称孤立二烯烃，两个双键被两个以上单键隔开，即含有

$>C=C(C)_nC=C<$  ( $n \geq 1$ ) 结构的二烯烃。

##### (二) 共轭二烯烃的命名

二烯烃的系统命名原则与烯烃相似，需要注意的有两点：

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

2. 编号 从靠近双键的一端开始编号，将取代基的位次和名称写在母体前面。

#### 二、共轭二烯烃的结构和共轭效应

##### (一) 共轭二烯烃的结构

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

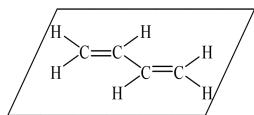


图 3-11 (a) 1,3-丁二烯的平面结构

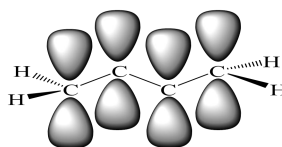


图 3-11 1,3-丁二烯的共轭

大  $\pi$  键

两个  $\pi$  键靠得很近，使得  $C_2$  与  $C_3$  之间也有一定程度的重叠，形成含有 4 个

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

## (二) 共轭效应

1,3-丁二烯，是最简单、最典型的共轭二烯烃。它具有 4 原子大 $\pi$ 键，构成 $\pi$ - $\pi$ 共轭体系。下面以它为例说明共轭二烯烃的结构对其稳定性的影响。

项目	乙烷	1,3-丁二烯	乙烯
碳碳键键长 (pm)	154	单键 148 双键 137	134
氢化热 (kJ.mol <sup>-1</sup> )	——	238.9	137.2

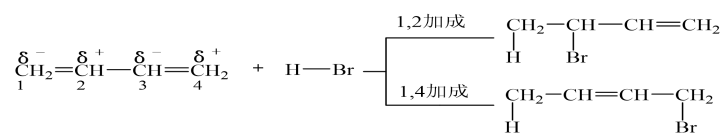
从上表可以看出，共轭效应特征可以总结为以下几点：①键长趋于平均化；②体系能量降低，稳定性增强；③沿共轭链传递，效应不减弱；④能出现极性交替现象等。

## 三、共轭二烯烃的化学性质

由于共轭体系的存在，共轭二烯烃能发生一些特殊的反应。

### (一) 1,2-加成与 1,4-加成

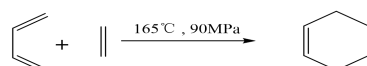
共轭二烯烃分子含有大 $\pi$ 键，并呈现极性交替现象，能与卤素  $\text{X}_2$  或卤化氢  $\text{HX}$  进行 1:1 亲电加成反应。例如 1,3-丁二烯与  $\text{HBr}$  加成，可以得到两种加成产物：



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

### (二) 双烯合成反应

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



课程名称	有机化学	专业班级	石化 241
教材名称	有机化学 辜萍萍		
授课题目	第四章 环烃		
授课学时	12 学时		
课 型	理论 (√) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目标	<p><b>知识目标:</b> 掌握脂环烃和芳香烃的分类、命名及结构特点。 理解脂环烃和芳香烃的物理性质和化学性质。 熟悉苯环上取代基的定位效应及其应用。 了解重要的芳香烃(如萘、蒽、菲)的结构和性质。</p> <p><b>技能目标:</b> 能准确命名脂环烃和芳香烃。 能书写脂环烃和芳香烃的典型化学反应方程式。 能利用取代基的定位效应预测反应产物。</p> <p><b>思政目标:</b> 感悟有机化学在医药、化工等领域的应用,培养科学为社会服务的意识。 通过学习芳香烃的性质,树立科学探索精神。</p>		
教学重点	1、掌握脂环烃和芳香烃的分类、命名及结构特点。2、掌握书写脂环烃和芳香烃的典型化学反应方程式		
教学难点	脂环烃和芳香烃的命名		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	1、脂环烃的分类与命名 (90min) 2、脂环烃的物理性质和化学性质 (90min) 3、苯的结构与芳香性 (90min) 4、苯及其同系物的物理性质 (45min) 5、苯及其同系物的化学性质: 亲电取代反应、加成反应、氧化反应 (135min)。 6、苯环上取代基的定位效应及应用 (45min) 7、稠环芳烃(萘、蒽、菲)的结构与性质 (45min)		
思 考 题	解释为什么苯环上的取代基会影响后续取代反应的位置,并以甲苯为例说明其定位效应。		
作 业	课后习题		

## 第四章 环烃

### 一、脂环烃的分类和命名

#### (一) 脂环烃的分类

表 脂环烃的分类

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

如表所示，根据分子中碳环的数目，脂环烃可分为单环脂环烃和多环脂环烃。

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



环丙烷 (小环)



环己烯 (中环)



环辛炔 (常见环)

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



螺[3.5]壬烷



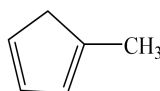
二环[2.2.1]庚烷

#### (二) 脂环烃的命名

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



环己烷

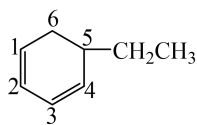
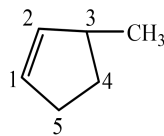
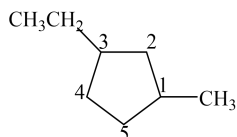
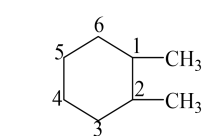


1-甲基环戊二烯



环辛炔

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



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

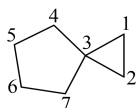
## 2.多环脂环烃

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

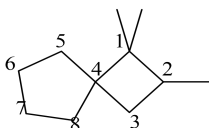
①写母体 按螺环烃中螺环所含 C 原子总数称为“螺[ ]某烃”。

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

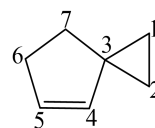
③写名称 “[ ]”中用阿拉伯数字由小到大列出两个 C 环除螺原子外的 C 原子数目，各数字之间以圆点“.”隔开，取代基写在母体之前，书写规则与烷烃相同。例如：



螺[2.4]庚烷



1,1,2-三甲基螺[3.4]辛烷



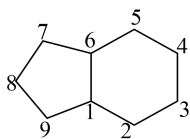
螺[2.4]-4-庚烯

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

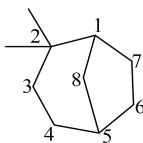
①写母体：按成环碳原子总数称为“二环[ ]某烃”。

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

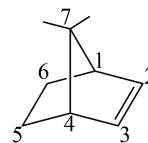
③写名称：二环桥环烃两桥头碳间形成三个“桥”， “[ ]”中用阿拉伯数字注明各桥由大到小所含碳原子数（桥头碳原子不计入），各数字之间用圆点隔开。例如：



二环[4.3.0]壬烷



2,2-二甲基二环[3.2.1]辛烷



7,7-二甲基二环[2.2.1]-2-庚烯

烯

## 二、饱和脂环烃的性质

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

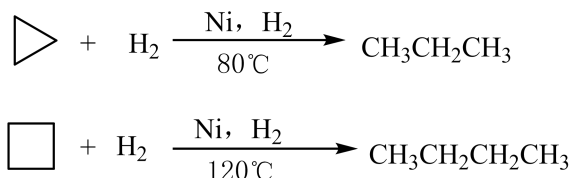
### （一）环烷烃的物理性质

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

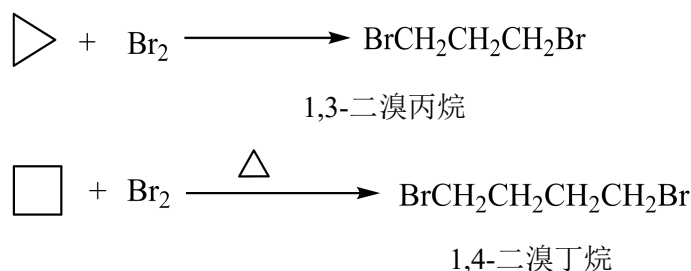
### （二）环烷烃的化学性质

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

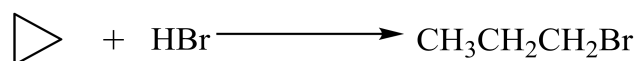
**1. 催化加氢** 在催化剂 Ni 的存在下，小环烷烃可进行催化加氢反应，生成开链烷烃，而五元环以上烷烃则在该条件下不反应。

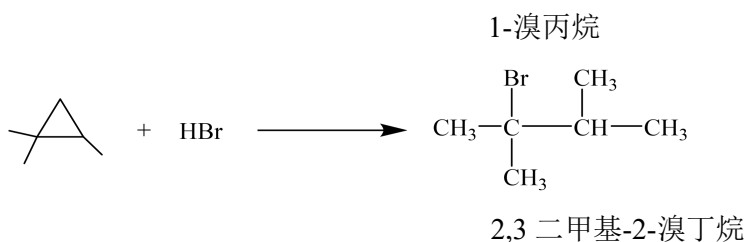


**2. 加卤素** 环丙烷在室温下可与卤素单质发生加成反应，环丁烷需要在加热条件下才与卤素加成，五元环以上的环烷烃很难与卤素加成。



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





### 三、环烷烃的结构及稳定性

为什么具有碳环结构的环烷烃有一些特殊性质，而且环越小活性越大呢？环烷烃的分子通式为  $C_nH_{2n}$  ( $n \geq 3$ )。杂化轨道理论认为环烷烃的碳原子也是  $sp^3$  杂化，其杂化轨道之间的夹角应为  $109.5^\circ$ ，但形成环丙烷分子时三个碳原子构成平面三角形， $\angle CCC$  应为  $60^\circ$ ，所以环丙烷中  $C-C$  键不能像开链烷烃那样沿轴向最大重叠，而是扭转一定角度部分重叠形成“弯曲键”，因其形似香蕉，又称香蕉键，测定键角  $\angle CCC$  约为  $105.5^\circ$ 。形成这种弯曲键的电子云偏离到轨道对称轴外侧，易受试剂进攻发生开环；同时弯曲键存在较大的角张力，使得环丙烷分子内张力大，体系内能高，结构不稳定，也导致容易开环。

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

## 第二节 芳香烃

### 一、苯的结构

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

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

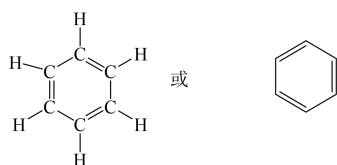


图 4-1 苯的凯库勒结构式

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

现代物理方法证明：苯分子 6 个 C 原子和 6 个 H 原子都在一个平面内，6 个 C 原子组成一个平面正六边形。碳碳键的键长是均等的，均为 139.7pm，介于单键（154pm）和双键（134pm）之间，所有的键角均为 120°，可知苯环中并没有交替出现的单、双键，碳与碳之间的化学键介于单键与双键之间，有六个碳碳单键和一个闭合的共轭大 $\pi$ 键。苯分子中的 6 个 C 均为  $sp^2$  杂化，每个 C 有三条杂化轨道：其中两条与相邻的碳原子形成 C-C $\sigma$ 键，六个碳组成一个平面正六边形；一条与 H 的 1s 轨道重叠形成形成 C-H $\sigma$ 键，共形成 6 个 C-H $\sigma$ 键；所有原子均在一个平面内。每个 C 均含有一个未参与杂化的 p 轨道，垂直于 $\sigma$ 键所在的平面，6 个 p 轨道相互平行，相互“肩并肩”侧面重叠，形成了一个闭合的大 $\pi$ 键。闭合的 $\pi$ - $\pi$ 共轭体系，如图 4-2 所示，电子云均匀的分布在环平面的上方和下方。

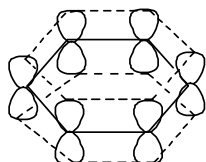


图 4-2 苯的共轭大 $\pi$ 键及电子云的分布

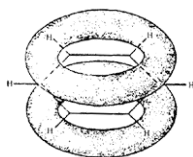



图 4-3 苯分子的比例模型

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

结构应用  来表示，由于习惯，凯库勒式仍可继续使用。

## 二、芳香烃的分类、同分异构现象和命名

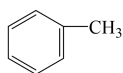
### （一）芳香烃的分类

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

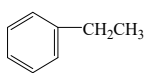
1. 单环芳烃 如苯、苯的同系物和苯基取代的不饱和烃等分子中只含有 1 个苯环。



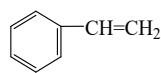
苯



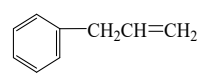
甲苯



乙苯

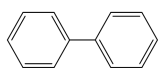


苯乙烯

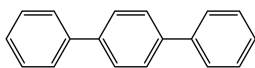


3-苯基丙烯

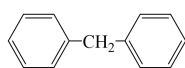
2. 多环芳烃 如联苯、联多苯、多苯代脂肪烃等分子中含有两个或两个以上独立苯环的芳香烃。最简单的联苯是二联苯。在二联苯中，每个苯环都保持了苯的结构特性。连接两个苯环之间的单键可以自由旋转，但当二联苯的四个邻位氢原子都被相当大的基团取代时，单键的旋转将会受到阻碍，并产生出一对光活性异构体。



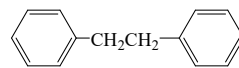
联苯



对苯联苯

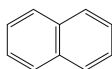


二苯甲烷

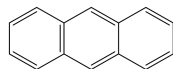


1,2-二苯乙烷

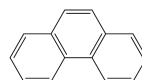
3. 稠环芳烃 分子中含有两个或两个以上的苯环的碳氢化合物，且苯环间通过共用 2 个相邻碳原子稠合而成的多环芳香烃，包括萘、蒽、菲、芘等 150 余种化合物，常见的具有致癌作用的芳烃多为四到六环的稠环化合物。如：



萘



蒽



菲

## (二) 芳香烃的同分异构现象和命名

### 1. 芳香烃的同分异构现象

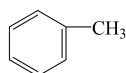
单环芳烃中最简单的化合物是苯，苯是单环芳烃的母体，其他单环芳烃可看作是苯环上的一个或几个氢原子被烷基取代，在组成上与苯相差一个或若干个“CH<sub>2</sub>”原子团，称为苯的同系物，通式为 C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub>(n≥6)。同分异构现象在芳香烃中很常见，主要包括以下两种情况：

(1) 由取代基本身的碳链异构引起的，如正丙苯和异丙苯互为同分异构体等。

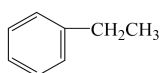
(2) 由苯环上取代基位置不同引起的，如邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯互为同分异构体等。

### 2. 芳香烃的命名

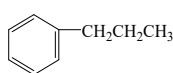
(1) 一元烷基苯的命名 苯环上有 1 个取代基称为一元烷基苯，命名时一般是以烷基作取代基，苯为母体，称为“某烷基苯”（“基”字常省略）。如：



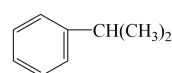
甲苯



乙苯

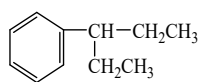


正丙苯

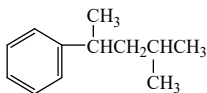


异丙苯

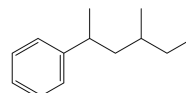
当烷基结构比较复杂不易命名时，一般以苯基作为取代基，烷烃为母体来命名。如：



3-苯基戊烷



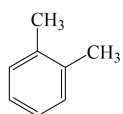
2-甲基-4-苯基戊烷



4-甲基-2-苯基己烷

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

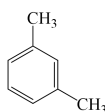
(2) 二元烷基苯的命名 如果苯环上有2个取代基称为二元烷基苯，由于两个取代基在苯环上的相对位置不同，会产生三种异构体。命名时，2个取代基的相对位置可用邻或 o-(ortho-)、间或 m-(meta-)、对或 p-(para-)等词头表示，也可用阿拉伯数字编号来表示。例如： $C_8H_{10}$



邻二甲苯

(o-二甲苯)

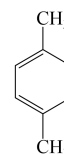
(1,2-二甲苯)



间二甲苯

(m-二甲苯)

(1,3-二甲苯)

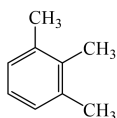


对二甲苯

(p-二甲苯)

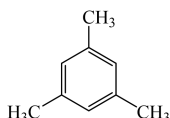
(1,4-二甲苯)

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



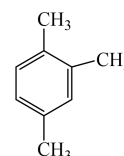
连三甲苯

1,2,3-三甲苯



均三甲苯

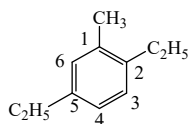
1,3,5-三甲苯



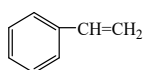
偏三甲苯

1,2,4-三甲苯

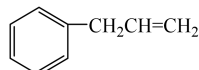
当苯环上有3个烷基取代基不同时，苯环须用阿拉伯数字编号并从最简单的取代基开始，尽可能使其他取代基的编号最小，如1-甲基-2,5-二乙基苯。



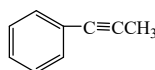
如果苯环上的取代基为不饱和烃基（即为苯代不饱和脂肪链烃）时，也是把不饱和烃作为母体，苯基当作取代基来命名。例如：



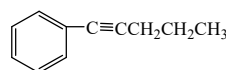
苯乙烯



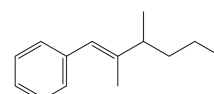
3-苯基丙烯



1-苯基丙炔



1-苯基戊炔



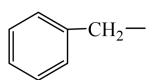
2,3-二甲基-1-苯基-1-

己烯

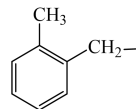
芳烃基 (-Ar)是指芳烃分子中去掉一个 H 原子后剩下的原子团, 如苯基 (ph-)是苯去掉一个氢原子, 苯甲基是甲苯的甲基上失去一个氢, 也称为苄基等。苯环上烃基较复杂或为不饱和烃基时, 则将苯环作为取代基命名。



苯基 (ph-)



苯甲基 (苄基)



邻甲苯基

### 三、苯及其同系物的物理性质

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

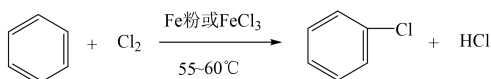
### 四、苯及其同系物的化学性质

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

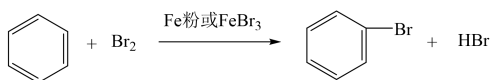
#### (一) 亲电取代反应

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

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

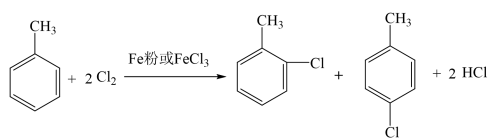


氯苯



溴苯

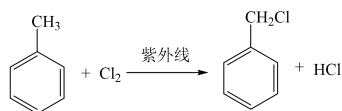
烷基苯的卤代反应比苯容易, 主要产物为邻位和对位的卤代。



邻氯甲苯

对氯甲苯

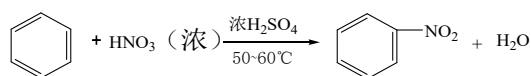
若无路易斯酸等催化剂存在，在紫外线照射或加热条件下，甲苯侧链上的 H 原子会被卤素取代。



苯甲基氯（氯化苄）

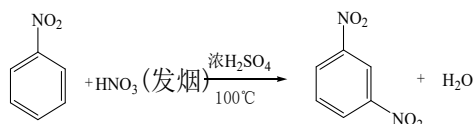
上述反应与烷烃的卤代反应一样，都属于自由基反应。因为与苯环直接相连的 $\alpha$ -C 上的 H 原子（即 $\alpha$ -H）受苯环影响比较活泼，且苯甲型自由基较稳定，卤素原子自由基更有利于进攻侧链而不是苯环，所以卤素原子优先取代 $\alpha$ -H。如果是较长的侧链，卤化反应也可以在别的位置发生，但是 $\alpha$ 位选择性最高。

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



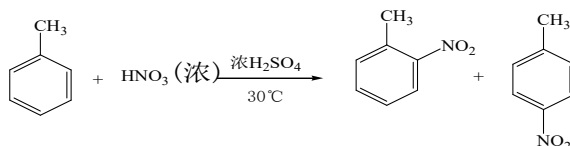
硝基苯

在更高的温度和更浓的混酸条件下，硝基苯还可继续发生硝化反应生成间二硝基苯。



间二硝基苯

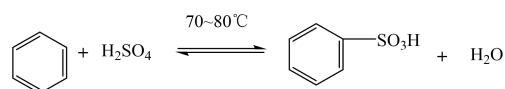
烷基苯比苯更易的硝化反应，生成邻位、对位的硝化产物。



邻硝基甲苯

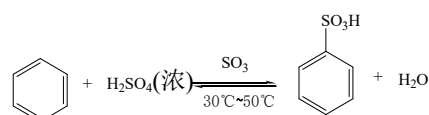
对硝基甲苯

3. 磺化反应 有机化合物分子中的 H 原子被磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）取代的反应称为磺化反应。苯及其衍生物与浓硫酸常温下难以反应，但在加热或发烟硫酸作用下苯环上的 H 原子能被磺酸基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ ）取代生成苯磺酸或取代苯磺酸。



苯磺酸

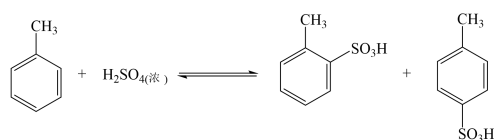
磺化反应是可逆的，其逆反应就是苯磺酸的水解。苯磺酸在加热条件下与稀硫酸反应，可失去磺酸基，生成苯。随着磺化反应的进行，硫酸逐渐被消耗，且生成的水不断增加，硫酸浓度减小，磺化反应速度变慢，而苯磺酸的水解速率会加快。采用发烟硫酸（浓硫酸和三氧化硫）作磺化试剂，可以使反应正向进行。三氧化硫与产物水反应生成硫酸，减小了生成物浓度，增大了反应物浓度，平衡正方向进行。



苯磺酸

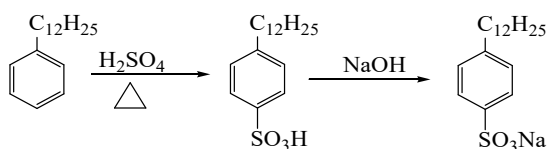
苯磺酸及其钠盐都易溶于水，可在不溶于水的有机药物分子中引入磺酸基，增加水溶性，提高药效。上述可逆反应（芳烃的磺化及芳磺酸脱磺酸基的反应），可用于制备或分离某些药物。具体做法是先让磺酸基占据苯环上的某一位置，然后进行其他反应，最后经水解除去磺酸基。

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



邻甲基苯磺酸（32%） 对甲基苯磺酸（62%）

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

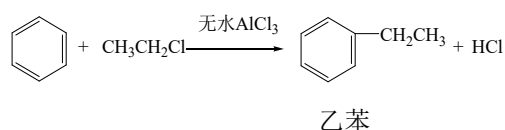


所得到的烷基苯磺酸的钠盐，烷基是亲油部分，磺酸基是亲水部分。十二烷基苯磺酸钠是中性的，对水硬度较敏感，不易氧化，起泡力强，去污力高，易与各种助剂复配，成本较低，合成工艺成熟，应用领域广泛，是非常出色的阴离子表面活性剂。十二烷基苯磺酸钠对颗粒污垢，蛋白污垢和油性污垢有显著的去污效果，对天然纤维上颗粒污垢

的洗涤作用尤佳，去污力随洗涤温度的升高而增强，对蛋白污垢的作用高于非离子表面活性剂，且泡沫丰富。

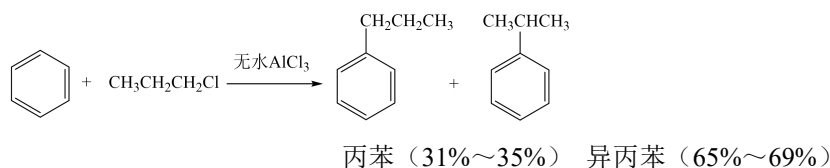
4. 傅里德-克拉夫茨反应 简称傅-克反应，是一类芳香族亲电取代反应。1877年由法国化学家查尔斯·傅里德（C.Friedel）和美国化学家詹姆斯·克拉夫茨（J.M.Crafts）共同发现。该反应主要分为两类：烷基化反应和酰基化反应，分别制备烷基苯和芳酮。有机化合物分子中的H原子被烷基取代的反应称为烷基化反应；有机化合物分子中的H原子被酰基取代的反应称为酰基化反应。

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



烷基化反应是在有机化合物分子中引入烷基的反应，常用的催化剂为无水三氯化铝。

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



傅-克烷基化反应可以用于制备苯的同系物，许多含有间位定位基的芳香族化合物往往不能发生傅-克反应，苯环上有强吸电子基团（-NO<sub>2</sub>、-SO<sub>3</sub>H、-COR等）时，降低了苯环上的电子云密度，不发生傅-克烷基化反应。硝基是很强的间位定位基，所以硝基苯常作为傅-克反应的溶剂。

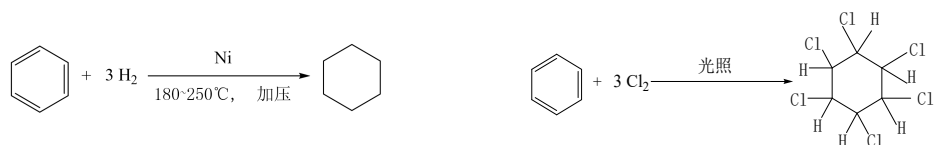
（2）傅-克酰基化反应 在路易斯酸如无水三氯化铝等催化剂作用下，苯与酰氯或者酸酐反应，苯环上的H原子被酰基（ $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}$ ）取代生成芳酮。酰基是一个间位定位基，当一个酰基取代苯环的H原子后，苯环的活性就降低了，控制合适的反应条件，反应可以停止在这一步，不会生成多元取代物的混合物，因此芳烃的酰基化反应产率一般较好。



## （二）加成反应

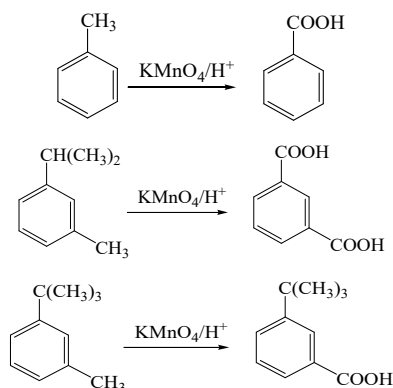
苯及其同系物具有特殊的稳定性，一般不易发生加成反应。但在特殊情况下，芳烃也能与氢气、卤素等发生加成反应，且总是3个双键同时反生反应，形成一个环己烷体

系。如苯与氢气在催化剂（Pt、Ni 等）、高温、高压条件下，一步反应生成环己烷；苯和氯在阳光下反应，生成六氯代环己烷。只在个别情况下，一个双键或两个双键可以单独发生反应。



### （三）氧化反应

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



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

## 五、苯环上取代基的定位效应及应用

### （一）定位效应

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

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

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

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

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

强烈致活作用：-NR<sub>2</sub>, -NHR, -NH<sub>2</sub>

中等致活作用：-OH, -OR, -OCOR, -NHCOR

弱致活作用：-R, -Ar

致钝作用：-F, -Cl, -Br, -I

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

最强致钝作用：-N<sup>+</sup>R<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>

中强致钝作用：-CN, -SO<sub>3</sub>H, -CHO, -COR, -COOH, -COOR

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

## (二) 定位效应的解释

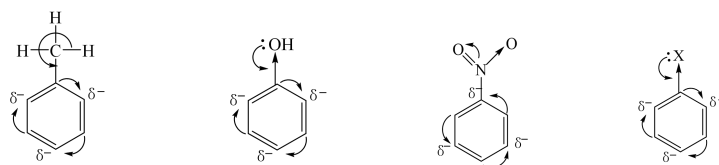
取代基的定位效应与取代基的诱导效应、共轭效应、超共轭效应等电子效应及立体效应有关。苯环是一个电子云均匀分布的闭合共轭体系，连有的取代基使苯环上电子云密度增加或降低，出现苯环上交替极化的现象。

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

(1) 烷基 与苯环相连时，烷基作为供电子基可产生供电子诱导效应；苯环大π键

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

(2) 羟基 当苯环上连有羟基 (-OH) 时，一方面 -OH 是吸电子基，会产生吸电子诱导效应，使苯环上的电子云密度降低；另一方面，-OH 中的 O 的 p 轨道的孤对电子与苯环上的 $\pi$ 电子云重叠形成 p- $\pi$ 共轭体系，产生供电子的共轭效应。一般情况下，吸电子诱导效应和供电子的共轭效应作用相反，但供电子共轭效应 > 吸电子诱导效应，最终使苯环上电子云的密度增大，尤其是邻、对位。-OR，-NH<sub>2</sub>，-NHCOR 等定位效应与 -OH 类似。



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

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

### (三) 定位效应的应用

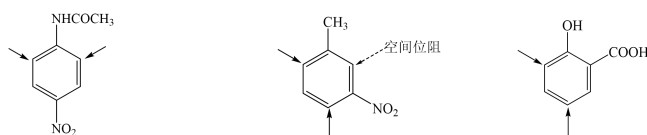
可应用定位效应，推测新导入取代基的位置。苯的多元亲电取代是指二元取代苯或含有更多取代基的苯衍生物进行亲电取代反应。二元取代苯进行亲电取代反应时，苯环上已有的取代基对新进入苯环的取代基也有定位作用。二元或多元取代苯的定位问题比一元取代苯复杂，最终反映出来的定位作用是苯环上已有取代基的综合作用，若已有取代基的定位作用一致，则它们的作用可以互相加强。

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

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

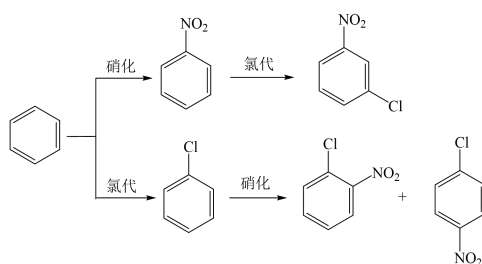


多数情况下，活化基团的作用超过钝化基团的作用。如苯环上原有的两个取代基一个是活化的邻、对位定位基，一个是钝化的间位定位基，则第三个取代基进入苯环的位置一般受由邻、对位定位基来决定。如：



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

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



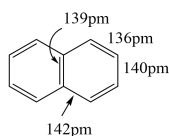
## 六、稠环芳烃

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

### (一) 萘

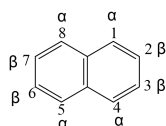
1. 萘的结构 萘是一个白色闪光片状的晶体，分子式为  $C_{10}H_8$ ，熔点  $80.2^{\circ}C$ ，沸点  $218^{\circ}C$ ，有特殊气味，易升华，不溶于水和冷的酒精中，可溶于热的酒精和乙醚中。具

有驱虫防蛀作用。萘可能有致癌作用，在工业上主要用于合成染料、农药等。主要来源于煤焦油和石油。有两个苯环并在一起共用一对相邻的碳原子，经 X 射线衍射分析可知，萘的两个苯环处于同一个平面，碳原子和氢原子都处于同一平面内，各键长数据如下图：

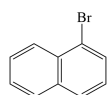


分子轨道理论认为：萘分子中的碳原子与苯相同，都以  $sp^2$  杂化，与相邻的碳原子、氢原子之间形成  $\sigma$  键，碳原子剩余的 p 轨道相互平行且垂直于环平面，侧面相互重叠形成含 10 个  $\pi$  电子的闭合大  $\pi$  键。但与苯环（苯中是一个  $\pi$  电子云分布均匀的闭合共轭体系，6 个碳原子完全相同，C-C 键键长相等）不同的是，萘分子中含有稠和碳原子，各碳原子的位置不是等同的，周围的电子云分布不均匀，各碳原子之间的键长也不尽相同，因此稳定性较苯差。

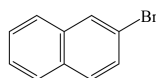
2. 萘及其衍生物的同分异构和命名 萘的结构式和分子中碳原子的编号如下：



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



1（或 $\alpha$ ）-溴萘

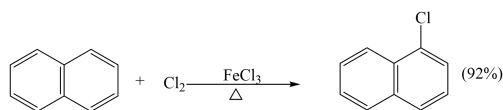


2（或 $\beta$ ）-溴萘

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

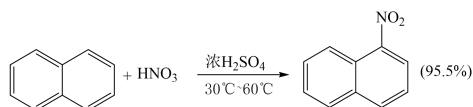
（1）亲电取代反应 萘比苯容易发生亲电取代反应，且  $\alpha$  位电子云密度较大，亲电取代反应主要生成  $\alpha$  位取代产物。

卤代反应：

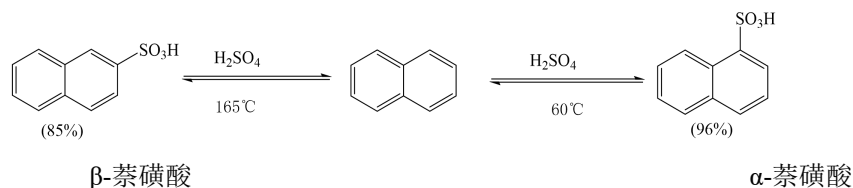


$\alpha$ -氯萘为无色液体，沸点  $259^\circ\text{C}$ ，可做高沸点溶剂和增塑剂。

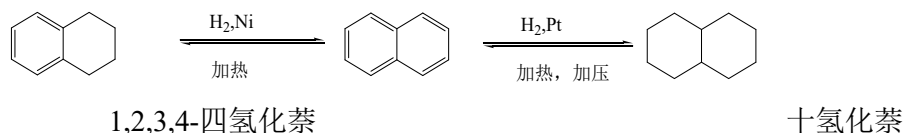
硝化反应：萘与混酸硝化主要生成  $\alpha$ -硝基萘。



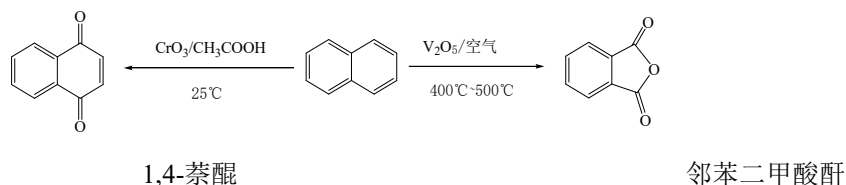
磺化反应：萘在较低温度时磺化，主要生成 $\alpha$ -萘磺酸；在较高温度时磺化，主要生成 $\beta$ -萘磺酸。 $\alpha$ -萘磺酸与硫酸共热到  $165^{\circ}\text{C}$  时，也生成 $\beta$ -萘磺酸。这是因为磺化反应是可逆反应，在低温时易发生在电子云密度高的 $\alpha$ 位，但因磺酸基体积较大，空间位阻大，不稳定。在较高温度时生成稳定的 $\beta$ -萘磺酸。



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



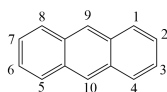
(3) 氧化反应 萘比苯更易被氧化，不同的氧化条件可得到不同的产物。室温下，萘可被三氧化铬氧化成 1,4-萘醌。强烈条件下，萘可被氧化生成邻苯二甲酸酐。邻苯二甲酸酐是重要的化工原料，工业上用来生产邻苯二甲酸酐。



## (二) 蒽

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

蒽的结构式和编号如下：



在蒽分子中，1、4、5、8 位 ( $\alpha$ 位) 是等同的，2、3、6、7 位 ( $\beta$ 位) 是等同的，9、10 位 ( $\gamma$ 位) 是等同的，三个苯环的中心在一条线上，三个苯环都处在同一平面上，所

有原子都处于同一个平面内，具有闭合大 $\pi$ 键，有芳香性。

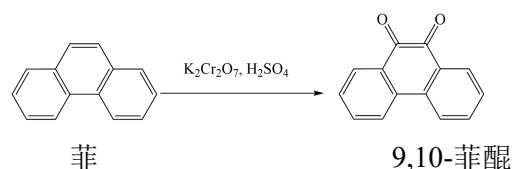
蒽结构与萘相似，比萘性质活泼，9、10位（ $\gamma$ 位）化学活性较高，用硝酸或酸性高锰酸钾氧化，生成9,10-蒽醌，蒽醌是一类重要的染料。用钠和乙醇还原，生成9,10-二氢化蒽。加氯生成9,10-二氯化蒽。还可以作为共轭二烯，与顺丁烯二酐等在9,10位发生狄尔斯-阿尔德反应。蒽的衍生物是中药中的一些重要活性成分，如大黄、番泻叶等的有效成分。

### （三）菲

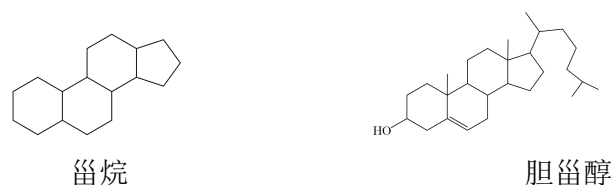
菲和蒽互为同分异构体。菲是具有金属光泽的片状晶体，熔点  $101^{\circ}\text{C}$ ，沸点  $304^{\circ}\text{C}$ ，不溶于水，易溶于乙醇、苯和乙醚中，溶液有蓝色的荧光。菲的结构式和碳原子编号如下图所示：



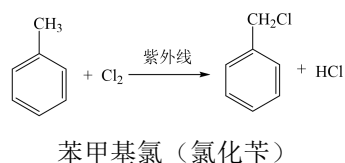
菲分子中1、8位等同；2、7位等同；3、6位等同；4、5位等同；9、10位等同，反应活性介于萘和蒽之间，9、10位最活泼，菲氧化得到菲醌。菲分子中三个苯环都在同一平面上，所有原子都处于同一个平面内，三个苯环的中心不在一条直线上，具有闭合大 $\pi$ 键，有芳香性。



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



或加热条件下，甲苯侧链上的H原子会被卤素取代。



课程名称	有机化学	专业班级	石化 241
教材名称	有机化学 辜萍萍		
授课题目	第五章 卤代烃		
授课学时	6 学时		
课 型	理论 (√) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目标	<b>知识目标:</b> 掌握卤代烃的分类、命名及化学性质。 理解卤代烃的札依采夫规则。 了解重要卤代烃的性质及应用。 <b>技能目标:</b> 能准确命名卤代烃。 能书写卤代烃的化学反应方程式。 <b>素养目标:</b> 培养结构决定性质的思维, 学会理论联系实际。 <b>思政目标:</b> 感悟有机化学在化工中的应用, 树立科学探索精神。		
教学重点	卤代烃的分类与命名方法。 卤代烃的化学性质 (取代反应、消除反应)。 札依采夫规则及其应用。		
教学难点	解释不同卤代烃 (伯、仲、叔) 的反应活性差异。 理解消除反应中札依采夫规则的机制。		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	1、卤代烃的分类与命名 (90min) 2、卤代烃的物理性质和化学性质 (135min) 3、重要卤代烃及应用 (45min)		
思 考 题	为什么仲、叔卤代烃的消除反应遵循札依采夫规则, 而伯卤代烃的消除反应活性较低?		
作 业	课后习题		

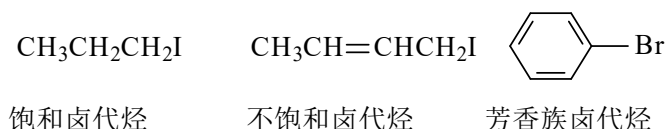
# 第五章 卤代烃

## 第五章 卤代烃

### 一、卤代烃的分类和命名

#### (一) 卤代烃的分类

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



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

3. 根据卤代烃中所含卤原子的数目不同，分为一卤代烃、二卤代烃和多卤代烃。

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

#### (二) 卤代烃的命名

1. 普通命名法 按与卤原子相连的烃基名称来命名，称为“某基卤”。

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

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

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

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

### 二、卤代烃的物理性质

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

卤代烃都有毒，许多卤代烃有强烈的气味。

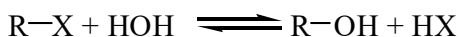
卤代烃均难溶于水，而易溶于醇、醚等有机溶剂。许多有机物可溶于卤代烃，故二氯甲烷、氯仿、四氯化碳等是常用的有机溶剂。

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

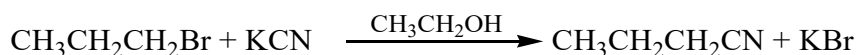
### 三、卤代烃的化学性质

#### (一) 取代反应

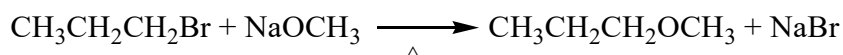
1. 水解反应 卤代烃能够与水作用，卤原子被羟基（—OH）取代。



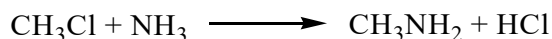
2. 与氰化物反应 卤代烃与氰化钠或氰化钾在醇溶液中反应，卤原子被氰基（—C≡N）取代生成腈，



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



4. 与氨反应 卤代烃与氨作用，卤原子被氨基（—NH<sub>2</sub>）取代生成胺，常用于制备胺类化合物。例如：



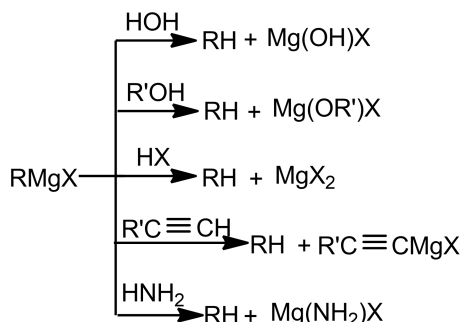
5. 与硝酸银反应 卤代烃与硝酸银的醇溶液反应生成卤化银沉淀和硝酸酯，这一反应常用于鉴别卤代烃。



#### (二) 消除反应

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

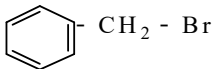
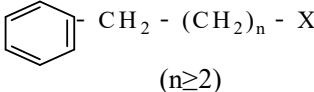
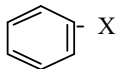
#### (三) 格氏试剂



### 四、卤代烃中卤原子的反应活性

不同类型卤代烃与硝酸银的醇溶液作用的条件

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

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

## 五、重要的卤代烃

### (一) 四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>)

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

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

### (二) 三氯甲烷 (CHCl<sub>3</sub>)

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

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

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

### (三) 氟烷 (CF<sub>3</sub>CHClBr)

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

### (四) 四氟乙烯 (CF<sub>2</sub>=CF<sub>2</sub>)

在常温下为无色气体，不溶于水，溶于有机溶剂。可聚合生成聚四氟乙烯。

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

### (五) 二氟二氯甲烷 (CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>)

俗称氟利昂，在常温下是一种无色无臭、无腐蚀性、不能燃烧的气体，化学性质稳定。沸点-29.8℃，易压缩成液态，解除压力后立即气化，并吸收大量的热，因此常用作冰箱、空调等的致冷剂。由于氟利昂会破坏大气臭氧层而造成环境污染，已限制使用。

课程名称	有机化学	专业班级	石化 241
教材名称	有机化学 辜萍萍		
授课题目	第六章 醇、酚、醚		
授课学时	12 学时		
课 型	理论 (√) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目标	<p><b>知识目标:</b> 掌握醇、酚、醚的分类、命名及物理性质。 熟悉醇、酚、醚的化学性质及典型反应。 了解重要醇、酚、醚的结构与应用。</p> <p><b>技能目标:</b> 能准确命名醇、酚、醚。 能书写醇、酚、醚的典型化学反应方程式。</p> <p><b>素养目标:</b> 通过学习醇、酚、醚的性质, 培养结构决定性质的思维, 学会理论联系实际。</p> <p><b>思政目标:</b> 感悟有机化学在医药、化工中的应用, 树立科学探索精神。</p>		
教学重点	1、醇、酚、醚的分类与命名。 2、醇、酚、醚的化学性质及典型反应。		
教学难点	1、醇、酚、醚的命名方法。 2、醇、酚、醚的化学反应机制及书写。		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	1、醇的分类与命名 (90min) 2、醇的物理性质和化学性质 (90min) 3、酚的分类与命名 (90min) 4、酚的物理性质和化学性质 (90min) 5、醛的分类与命名 (90min) 6、醛的物理性质和化学性质 (90min)		
思 考 题	为什么醇、酚、醚的化学性质差异较大, 尽管它们都含有氧原子?		
作 业	课后习题		

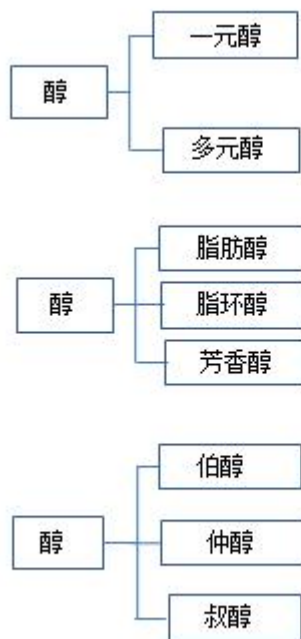
## 第六章 醇、酚、醚

### 醇的概念

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

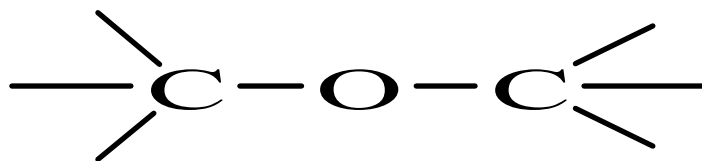


### 一、醇的分类和命名



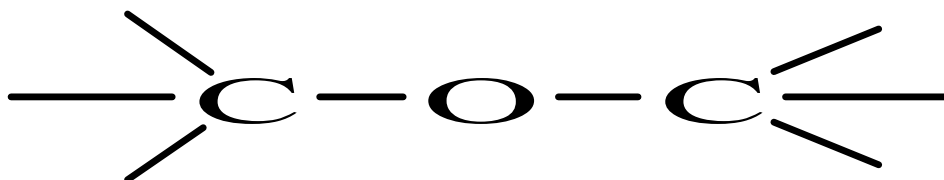
### (二) 醇的命名

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

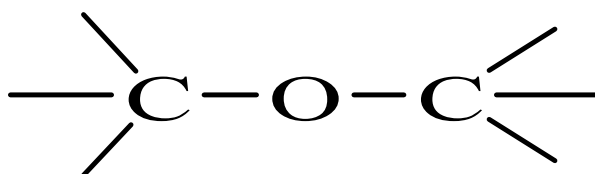


2. 系统命名法 系统命名法适用于所有醇的命名，基本的命名原则是：

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



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



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



环己醇

4-甲基环己醇

(4) 芳香醇的命名 以侧链上的脂肪醇为母体，芳香基作为取代基。例：



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



### 三、醛和酮的物理性质

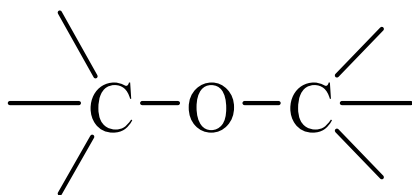
①溶解度 随着烃基的增加，烷基对整个分子的影响加大，从而使高级醇的物理性质与烷烃近似，在水中溶解度降低

②熔沸点 直链一元醇沸点随烃基的增加而升高，烃基数相同的醇，支链醇越多沸点越低。低级醇（C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>）沸点比碳原子数相同的烷烃高得多。

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

### 四、醇的化学性质

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



#### (一) 与活泼金属反应

醇与活泼金属反应，发生  $\text{>O-}$  键的断裂。例：



醇钠

不同的醇与活泼金属反应活性也不相同，反应的速率次序为：甲醇>伯醇>仲醇>叔醇。

烷氧基负离子（RO<sup>-</sup>）碱性强弱与其共轭酸相反，为：叔醇钠>仲醇钠>伯醇钠>甲醇钠。

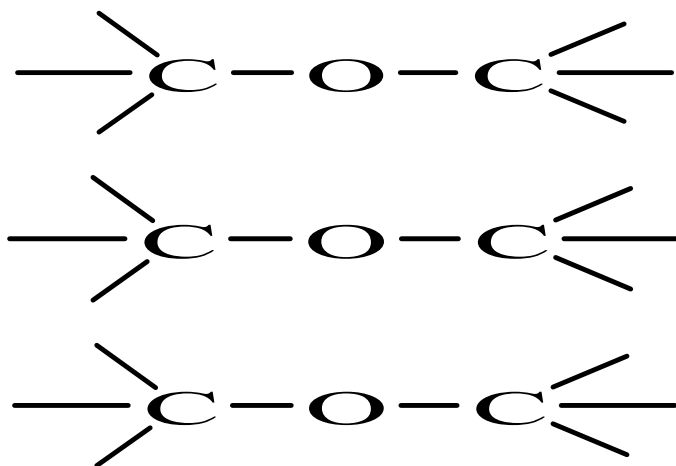
#### (二) 与无机酸的反应

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



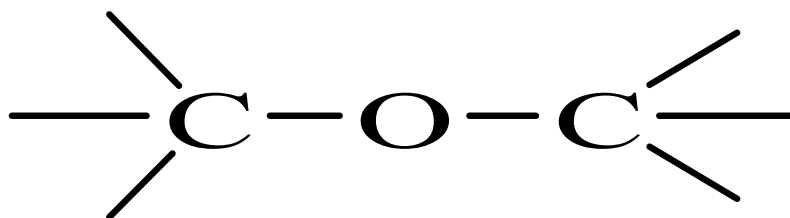
醇与氢卤酸反应速率与醇的种类和氢卤酸的性质有关。

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



卢卡斯试剂法可用于鉴别六个碳原子以下的伯、仲、叔醇。

**2.与无机含氧酸的反应** 醇和酸作用脱水生成相应酯的反应，称为酯化反应。醇可以与无机含氧酸如硫酸、硝酸、亚硝酸和磷酸等反应，分子间脱水生成相应的无机酸酯，例：



### (三) 脱水反应

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

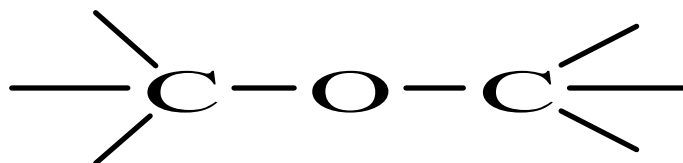


2.分子间脱水 两分子醇能分子间脱去一分子水形成醚。例：浓硫酸存在，乙醇与其共热到  $140^{\circ}\text{C}$ ，乙醇分子间脱一分子水生成乙醚。

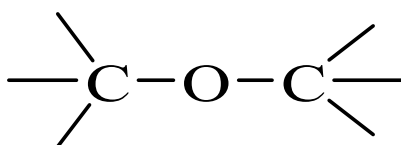


#### (四) 氧化反应

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



仲醇被氧化生成相应的酮。酮比较稳定，同等条件下不继续被氧化。



叔醇没有 $\alpha$ -H，同样条件下，对氧化剂比较稳定。

#### (五) 多元醇的特性

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

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



甘油

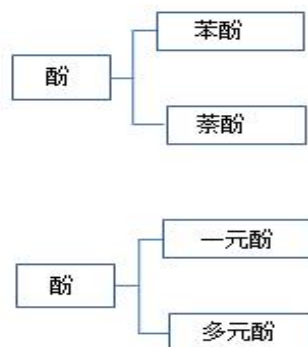
甘油铜

#### 五、重要的醇

1. 甲醇；
2. 乙醇；
3. 丙三醇；
4. 苯甲醇
5. 木糖醇
6. 甘露醇

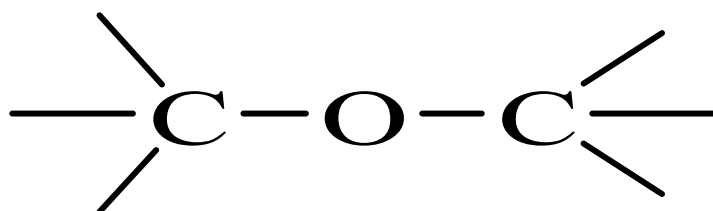
## 第二节 酚

### 一、酚的分类

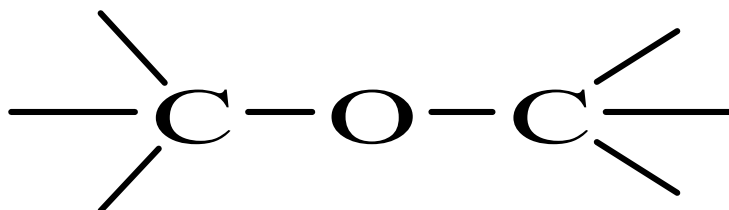


### 二、酚的命名

1.一元酚的命名 酚的衍生物的命名是在母体芳香环后面加上“酚”字，芳香环上所连基团（-R、-X、-NO<sub>2</sub>等）均被视为取代基，在名字前面加上取代基的位次、名称和数目。例：



2.多元酚的命名 要在“酚”前二、三……表明酚羟基的数目，并在芳环名字前面用阿拉伯数字标明酚羟基以及其他基团的位次。例：



3.复杂酚的命名 可以把酚羟基视作取代基来命名。例：



4-羟基苯甲酸

4-羟基苯磺酸

2-羟基-5-甲氧基苯

甲醛

## 二、酚的物理性质

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

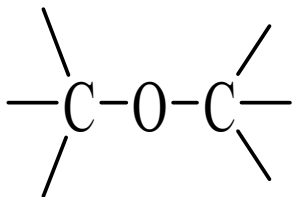
② 密度 其相对密度比水大。

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

④ 溶解度 酚类化合物有一定的水溶解度。

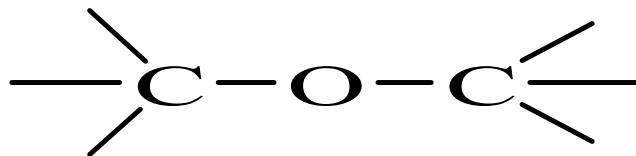
## 三、酚的化学性质

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

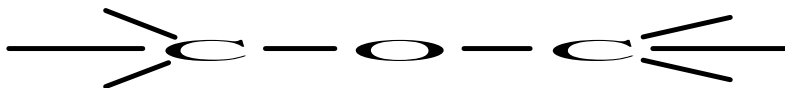


### （一）弱酸性

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



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



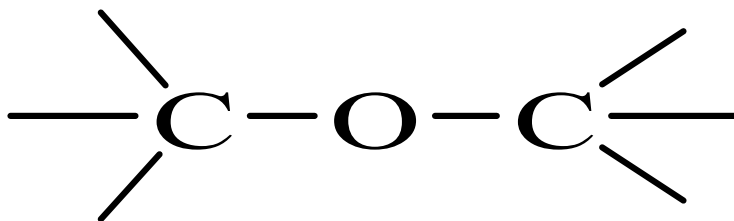
## (二) 与三氯化铁的显色反应

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

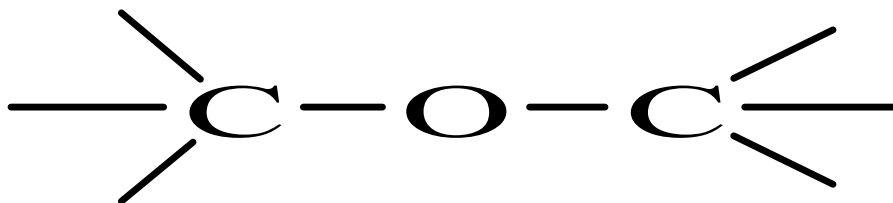


## (三) 苯环上的取代反应

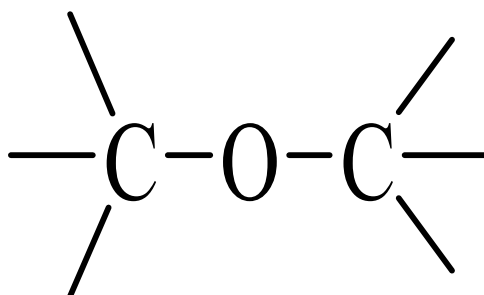
1. 卤代反应 室温下苯酚与溴水极易就发生亲电取代反应，立刻生成邻对位取代物，白色沉淀 2, 4, 6-三溴苯酚。



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



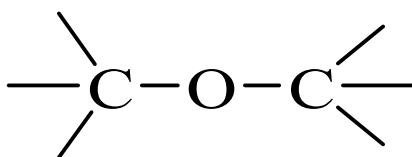
3. 磺化反应 反应温度对于苯酚的磺化反应有较大影响，温度不同，其与浓硫酸反应生成不同结构的磺酸。在较低温度下(15~25℃)主要生成邻羟基苯磺酸，为动力学产物；在较高温度下(100℃)主要生成对羟基苯磺酸，为更稳定的热力学产物。



## (四) 氧化反应

酚很容易被氧化，不仅容易被强氧化剂氧化，酚甚至能被空气中的氧

所氧化。无色的苯酚逐渐被空气中氧化会变成粉红色、红色或暗红色的复杂产物。酚类化合物在硫酸条件下与  $K_2Cr_2O_7$  溶液反应可生成对醌类化合物。



#### 四、重要的酚

1. 苯酚 2. 甲苯酚 3. 苯二酚 4. 萘酚 5. 麝香草酚

#### 第三节 醚

##### 一、醚的分类和命名

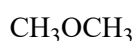
醚 (ether) 是醇或酚分子中的羟基上的氢原子被烃基取代的化合物。醚的官能团 ( $\text{—C—O—C—}$ ) 称为醚键, 通式为  $\text{R—O—R'}$ 。

##### (一) 醚的分类

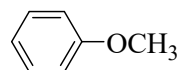
1. 按照分子中与氧原子连接的烷基是否相同, 可分为简单醚 ( $\text{R—O—R'}$ ) 和混合醚 ( $\text{R—O—R'}$ )。

$\text{CH}_3\text{OCH}_3$  乙醚 (简单醚)                       $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$  甲乙醚 (混合醚)

2. 根据分子中与氧原子连接的烷基的种类, 可分为脂肪醚和芳香醚。两个烷基都为脂肪烃的是脂肪醚; 1 个或者 2 个烃基是芳香烷基的是芳香醚。



脂肪醚



芳香醚

3. 如果氧原子与烷基连成环状结构则是环醚。



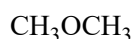
环氧乙烷



四氢呋喃

##### (二) 醚的命名

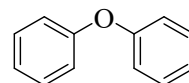
1. 单醚 命名简单醚时, 写出连接氧原子烃基的名称 (基字常省略) 后加上“醚”字即可, “二”字也可以省略, 命名为“某”醚。例:



(二) 甲(基)醚



(二) 乙(基)醚



(二) 苯(基)醚

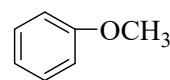
2.简单混醚 命名混合醚时，写出两个烷基的名称，称为某(基)醚，如果2个都是脂肪烃时，按烃基的大小，小烃基写在前面，大烃基写在后面，最后加上“醚”字即可，一般习惯上烃基的“基”字省略。如果有一个芳香烃时，芳香烃基写在烃基前面即可。例：



甲乙醚



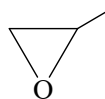
乙基乙烯醚



苯甲醚

3.环醚 命名环醚时，三元环可以命名为环氧“某”烷，其他则按杂环名称来命名。

例：

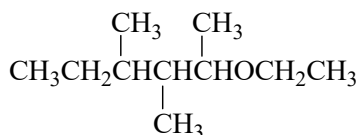


环氧丙烷

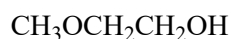


四氢呋喃

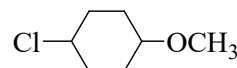
4.复杂混醚 命名复杂结构的醚时，取最长碳链的烃基为母体，将较简单的烷氧基视为取代基，称“某氧基”，后按照系统命名法命名。例：



3, 4-二甲基-2-乙氧基己烷



2-甲氧基乙醇



氯环己烷

1-甲氧基-4-

## 二、醚的物理性质

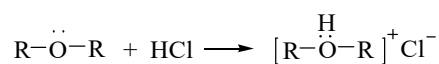
- ①熔沸点 沸点远低于分子量相同的醇，而与分子量相近的烷烃近似。
- ②溶解度醚中的氧原子可以与水形成分子间氢键，所以低级醚有一定水溶性，与分子量相近的醇差不多。

## 三、醚的化学性质

### (一) 铎盐的生成

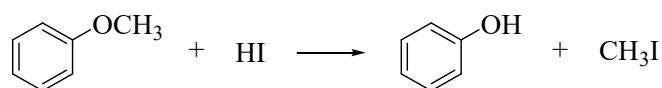
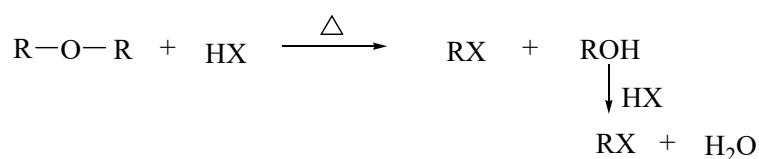
醚 C-O 键中氧原子上带有未共用电子对，可以与强酸(如浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$

等)作用接受质子, 生成铯盐。



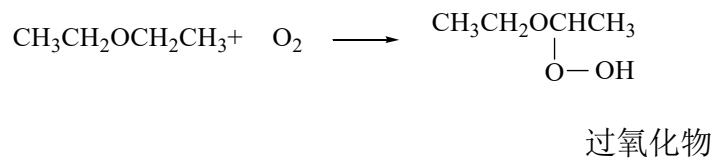
## (二) 醚键的断裂

高温下, 醚与浓的强酸(如浓氢卤酸)共热, C—O 键会发生断裂, 生成醇(酚)或卤代烷。若氢卤酸过量, 则过量的卤代烷与醇进一步反应生成卤代烷。HI 是使 C—O 键断裂的最有效试剂。如果是脂肪混醚进行该反应时, 一般是较小的烃基生成卤代烃; 芳基烷基醚进行该反应时, 则生成酚和卤代烃。而酚不再继续与氢卤酸反应。例:



## (三) 醚的氧化

醚对一般的氧化剂比较稳定, 但长期暴露于空气中, 会被空气中的氧气缓慢氧化, 生成过氧化物。



## 四、重要的醚

1. 乙醚
2. 环氧乙烷

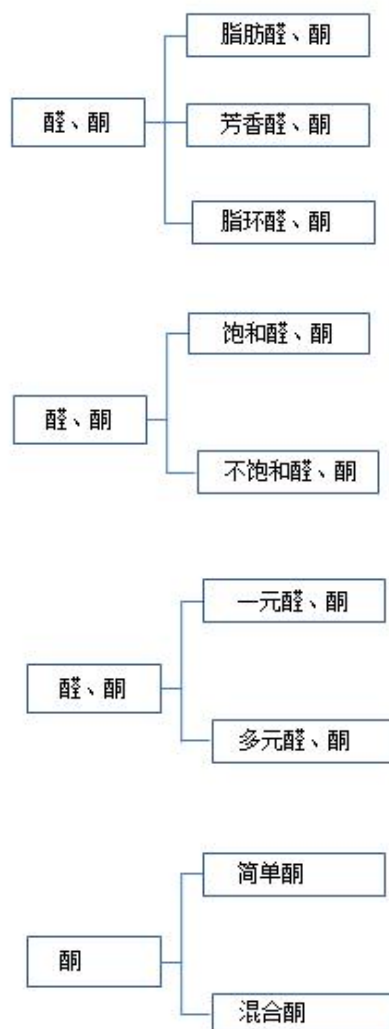
课程名称	有机化学	专业班级	石化 241
教材名称	有机化学 辜萍萍		
授课题目	第七章 醛、酮、醌		
授课学时	8 学时		
课 型	理论 (√) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目标	<b>知识目标:</b> 掌握醛、酮、醌的分类、命名及物理性质。 熟悉醛、酮、醌的化学性质及典型反应。 了解重要醛、酮、醌的结构与应用。 <b>技能目标:</b> 能准确命名醛、酮、醌。 能书写醛、酮、醌的典型化学反应方程式。 <b>思政目标:</b> 感悟有机化学在医药、化工中的应用, 树立科学探索精神。		
教学重点	1、醛、酮、醌的分类与命名。 2、醛、酮、醌的化学性质及典型反应。		
教学难点	1、醛、酮、醌的命名方法。 2、醛、酮、醌的化学反应机制及书写。		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	1、醛和酮的分类与命名 (90min) 2、醛和酮的物理性质与化学性质 (135min) 3、重要醛和酮及应用 (45min) 4、醌的分类、命名及化学性质 (90min)		
思 考 题	为什么醛的化学性质比酮更活泼? 请结合醛和酮的结构特点解释其原因。		
作 业	课后习题		

## 第七章 醛、酮、醌

### 醛、酮的概念：

羰基是一个碳原子以双键与一个氧原子直接相连组成的官能团( $\text{>C=O}$ )。醛和酮分子中都含有羰基官能团，统称为羰基化合物。羰基碳原子的两端分别与烃基和氢原子直接相连的化合物称为醛（甲醛的羰基碳原子两端与 2 个 H 原子相连），结构中（ $-\text{CHO}$ ）为醛基。羰基碳原子的两端均直接与烃基连接的化合物称为酮，结构中（ $-\text{CO}-$ ）为酮基。不饱和共轭环己二烯二酮类化合物称为醌。

### 一、醛酮的分类



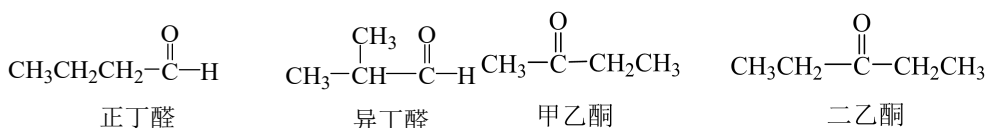
## 二、醛酮的命名

目前，常用的命名方法有普通命名法和系统命名法两种。

### (一) 普通命名法

普通命名法主要适用于命名碳原子数较少、结构较简单的烷烃，基本原则概括如下：

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

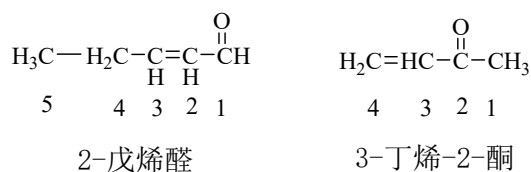


### (二) 系统命名法

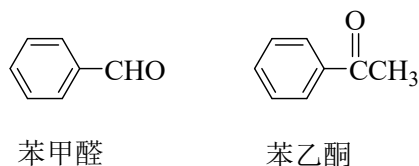
1. 饱和脂肪醛、酮的命名选择含有羰基的最长碳链为主链，根据主链碳原子数目称为“某”醛或“某”酮。从靠近羰基的一端开始编号，醛基编号总为1，可省略醛基位次，酮基的位次写在酮的名称前。在母体名称前表明取代基的位次、数目和名称（也可用希腊字母 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ ……给取代基编号）。例：



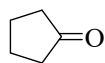
2. 不饱和脂肪醛、酮的命名选含有羰基和不饱和键的最长碳链为主链，使醛基或酮基的位次最小，同时在母体前标出不饱和键的位次。例：



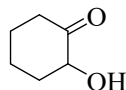
3. 芳香醛、酮的命名芳香烃基作为取代基来命名脂肪醛和酮。例：



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



环戊酮



2-羟基环己酮

### 三、醛和酮的物理性质

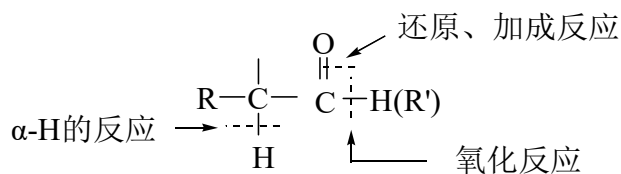
①常温下，10个碳以下低级醛和酮为液体（除甲醛为气体），高级醛、酮为固体。

②熔沸点 醛和酮不能形成分子间氢键，所以沸点比碳原子数目相同的醇低，但是高于分子量相近的烷烃或醚。

③溶解性 低级醛、酮（如甲醛、乙醛、丙酮等）能与水混溶，是由于羰基中氧原子能与水分子中氢原子形成氢键。但是当醛、酮相对分子量增加，分子中烷基比例增加时，水中溶解度降低，C6以上醛、酮几乎不溶于水，易溶于苯、醚、四氯化碳等有机溶剂。

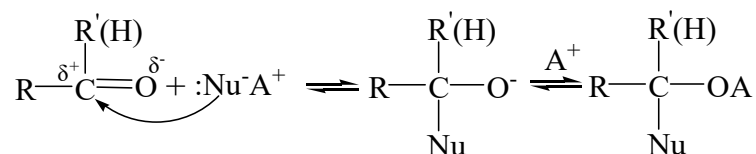
### 四、醛和酮的化学性质

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

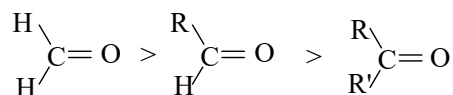


#### （一）加成反应

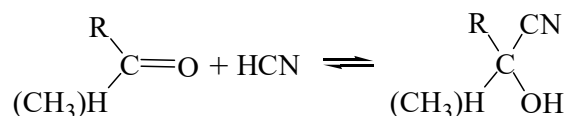
醛、酮的 C=O 双键中，C 带部分正电荷，O 带部分负电荷，在一定的条件下，容易发生亲核加成反应。反应通式如下：



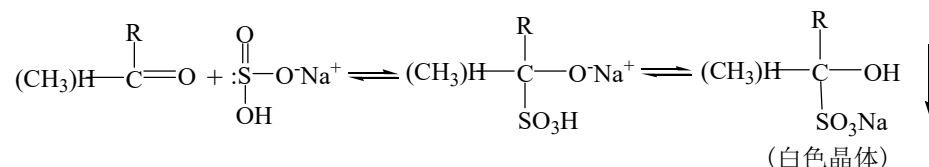
不同结构的醛、酮发生与同一个亲核试剂反应时，加成反应的难易程度不同，影响因素主要有电子效应和空间效应。①当烷基与羰基相连时，烷基为给电子基，使 C=O 键上碳原子带正电降低，因此不利于加成反应的进行。②当烷基与羰基相连时，同时增加了空间位阻，阻碍加成反应的进行。因此，下列化合物加成反应的活性顺序是：



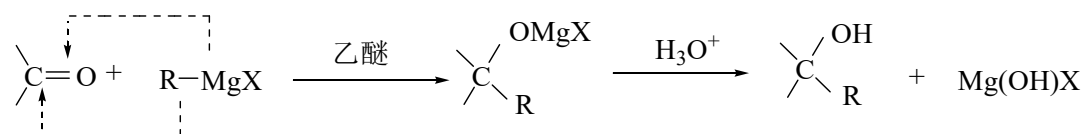
1. **与氢氰酸的加成** 醛、脂肪族甲基酮及少于 8 个碳的环酮与氢氰酸加成生成 $\alpha$ -羟基腈（也称 $\alpha$ -氰醇）。例：



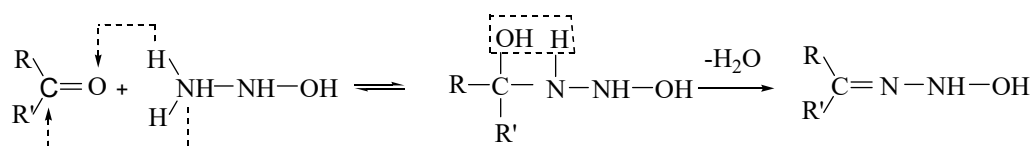
2. **与亚硫酸氢钠的加成** 醛、脂肪族甲基酮及少于 8 个碳的环酮与饱和亚硫酸氢钠水溶液加成生成 $\alpha$ -羟基磺酸钠加成产物，不溶于饱和亚硫酸氢钠溶液，析出白色晶体。



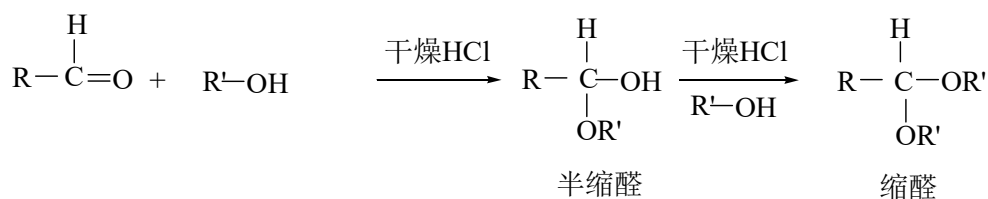
3. **与格氏试剂的加成** 格氏试剂与醛、酮发生加成反应，产物水解后可得到醇，在有机合成中是制备醇的重要方法之一。



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



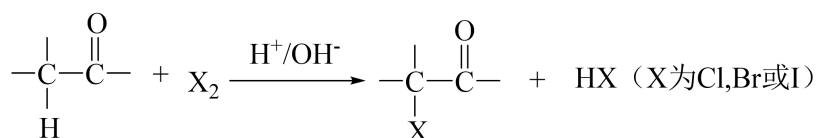
5. **与醇的加成** 在干燥氯化氢等酸性催化剂的作用下，一分子醇先与一分子醛发生加成反应，生成半缩醛。半缩醛不稳定，半缩醛中羟基可继续与一分子醇羟基继续反应脱水，生成缩醛。



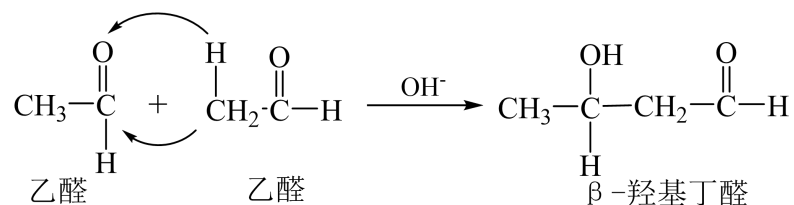
## (二) $\alpha$ -氢的反应

在醛、酮中，由于受羰基的强吸电子影响， $\alpha$ -氢原子性质变得比较活泼。

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



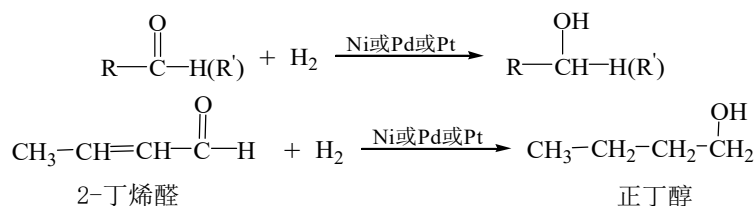
**2. 醇醛缩合** 反应在稀碱或稀酸（常用稀碱）的作用下，两分子含有 $\alpha$ -H醛（酮）能结合生成一分子 $\beta$ -羟基醛（酮）的反应叫做醇醛缩合反应。醇醛缩合反应是合成中增长碳链的一种重要的方法。例如：2分子乙醛在稀碱催化下的醇醛缩合反应如下：



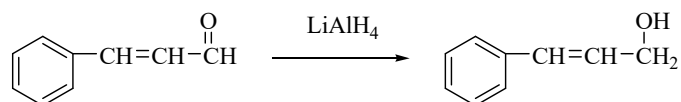
### （三）还原反应

在有机化合物分子中引入氢原子或脱去氧原子的反应称为还原反应。

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



**2. 金属氢化物还原**  $\text{NaBH}_4$ 、 $\text{LiAlH}_4$ 等金属氢化物还原剂，能将羰基还原成醇，而不还原分子中的双键或三键，具有较高的选择性。例：

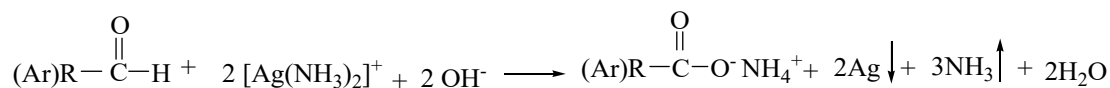


### （四）氧化反应

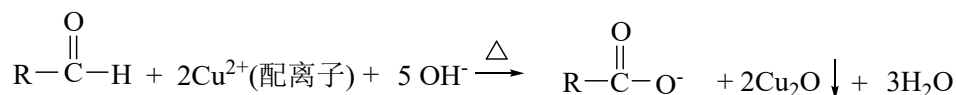
醛比较活泼，容易被氧化，可以被强氧化剂 $\text{KMnO}_4$ 或 $\text{K}_2\text{CrO}_3$ 等氧化，也能被弱氧化剂托伦（Tollens）试剂和斐林（Fehling）试剂等氧化。酮对氧化剂比较稳定。

**1. 与托伦试剂反应**托伦试剂是 $\text{NH}_3$ 与 $\text{AgNO}_3$ 反应生成的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 无色银氨配离子

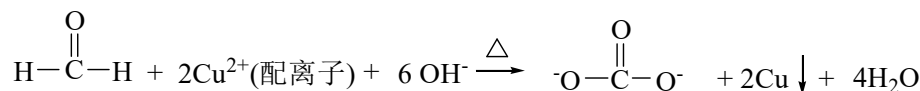
的试剂。试剂的主要是 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 有弱氧化作用，遇醛发生氧化还原反应，醛被氧化为相应的羧酸， $\text{Ag}^+$ 被还原成金属银，在洁净的试管壁上金属银形成明亮的银镜，故该反应亦称“银镜反应”，因酮性质较稳定，不被弱氧化剂氧化，所以不与托伦试剂发生反应。因此利用该反应，可将醛和酮类区分。例如：



**2.与斐林试剂反应**斐林试剂是  $\text{CuSO}_4$ 、酒石酸钾钠在碱性溶液中混合制成的深蓝色铜配离子溶液。斐林试剂与脂肪醛共热，脂肪醛被氧化成相应的羧酸，铜配离子被还原成砖红色的氧化亚铜沉淀；例：



与甲醛共热生成铜镜，因甲醛还原性强，可以把  $\text{Cu}_2\text{O}$  进一步还原成金属  $\text{Cu}$ ：



因此，利用斐林试剂，可区别脂肪醛、甲醛和芳香醛。

### (五) 与希夫试剂反应

品红是一种红色染料，品红亚硫酸试剂是将  $\text{SO}_2$  通入到品红的水溶液中，至溶液的红色褪去而得到的无色溶液，又称希夫（Schiff）试剂。

醛与 Schiff 试剂反应显紫红色，而酮无此反应，故可用 Schiff 试剂来鉴别醛类化合物。使用这种方法时，不能加热，溶液中不能含有酸、碱性物质和氧化剂，否则会消耗亚硫酸，溶液变回品红的红色，出现假阳性反应。甲醛与 Schiff 试剂反应生成的紫红色物质，加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  后紫红色不消失，而其他醛生成的紫红色物质遇硫酸后褪色，故用此方法也可鉴别甲醛与其他醛。

## 五、重要的醛和酮

1. 甲醛； 2. 乙醛； 3. 苯甲醛； 4. 丙酮

### 第二节 醌

#### 三、醌的定义、分类和命名

##### 1、醌的定义

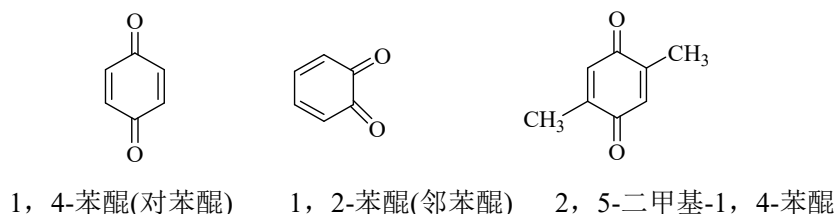
分子中含有环己二烯二酮的结构特征的化合物是醌，醌是  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和环状共轭二酮。

##### 2.醌的分类

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

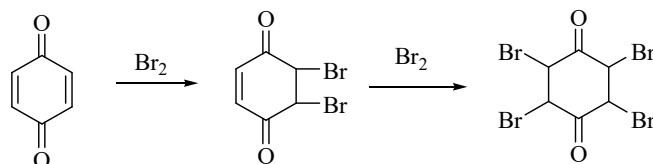
### 3、醌的命名

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

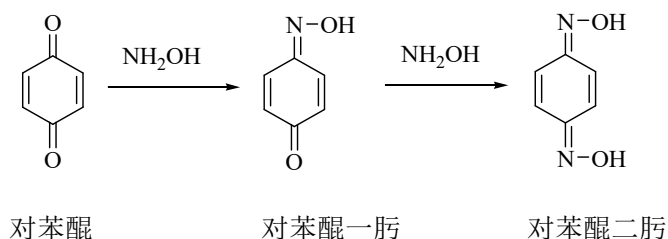


## 二、醌的化学性质

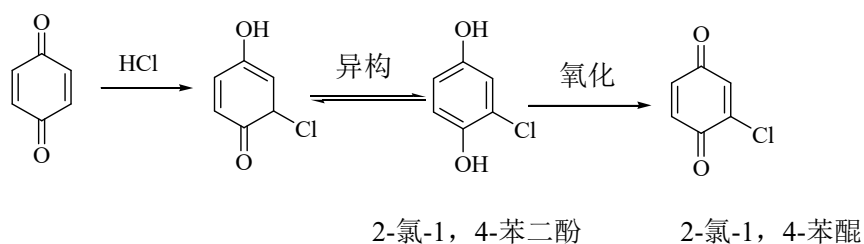
1. 碳碳双键的加成反应 对苯醌的 C=C 能与卤素等亲电试剂发生加成反应。例：



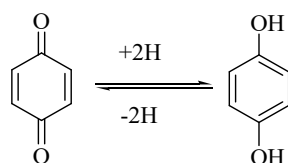
2. 羰基的加成反应 醌类化合物中羰基能与氨的衍生物发生加成反应。例：



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



4. 还原反应 对苯醌容易被还原，产物为对苯二酚，即氢醌。例：



课程名称	有机化学	专业班级	石化 241
教材名称	有机化学 辜萍萍		
授课题目	第八章 羧酸及其衍生物		
授课学时	8 学时		
课 型	理论 (√) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目标	<p><b>知识目标:</b> 掌握羧酸及其衍生物的结构、分类和命名。 熟悉羧酸及其衍生物的物理性质和化学性质。 了解常见羧酸及其衍生物的应用。</p> <p><b>技能目标:</b> 能准确命名羧酸及其衍生物。 能书写羧酸及其衍生物的典型化学反应方程式。</p> <p><b>素养目标:</b> 通过学习羧酸及其衍生物的性质, 培养结构决定性质的思维, 学会理论联系实际。</p> <p><b>思政目标:</b> 通过学习羧酸及其衍生物在医药、化工等领域的应用, 感悟化学对社会发展的重要贡献, 培养学生的社会责任感。</p>		
教学重点	1、羧酸及其衍生物的结构、分类和命名。 2、羧酸及其衍生物的化学性质及典型反应。		
教学难点	1、羧酸及其衍生物的命名方法。 2、羧酸及其衍生物的化学反应机制及书写。		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 ( ) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	1、羧酸的结构、分类与命名 (90min) 2、羧酸的物理性质与化学性质 (135min) 3、重要的羧酸及其应用 (45min) 4、羧酸衍生物的分类、命名与化学性质 (90min) 5、重要的羧酸衍生物及其应用 (45min)		
思 考 题	为什么羧酸的酸性比醇强, 但比无机强酸弱? 请结合羧酸的结构特点解释其原因。		
作 业	课后习题		

## 第八章 羧酸及其衍生物

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

### 第一节 羧酸

#### 一、羧酸的结构、分类和命名

##### (一) 羧酸的结构

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

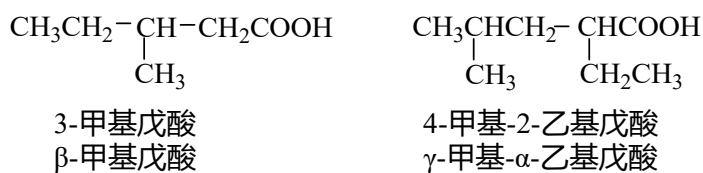
##### (二) 羧酸的分类

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

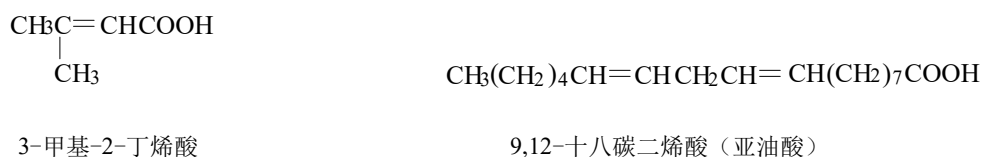
##### (三) 羧酸的命名

羧酸的系统命名原则与醛相同,把“醛”字改为“酸”字即可。

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



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



3. 二元脂肪酸:选择包含两个羧基在内的最长碳链作为主链,称为某二酸。

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

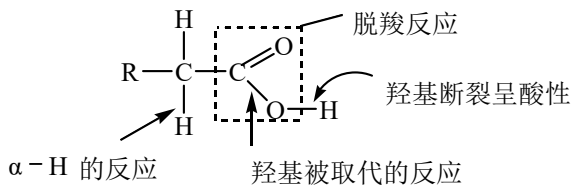
## 二、羧酸的物理性质

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

$C_4$ 以下的羧酸可与水混溶，随着碳链的增长，水溶性迅速降低。

羧酸的沸点比相对分子质量相近的醇高，

## 三、羧酸的化学性质



### (一) 酸性

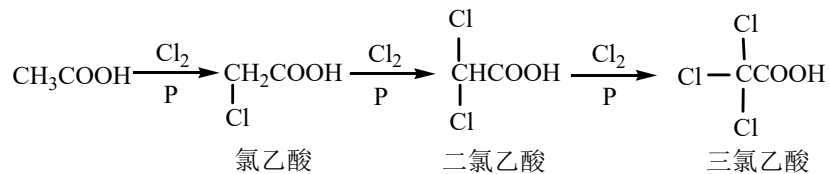
一元羧酸的酸性强弱如下：甲酸 > 苯甲酸 > 其他饱和一元羧酸。

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

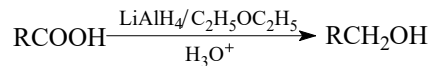
### (二) 羧酸衍生物的生成

羧酸分子中羧基上的羟基在一定条件下可被卤素原子（-X）、酰氧基（-OOCR）、烷氧基（-OR）、氨基（-NH<sub>2</sub>）取代，生成一系列的羧酸衍生物。

### (三) $\alpha$ -氢的卤代反应

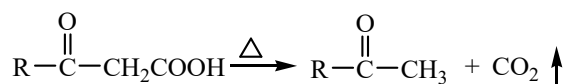


### (四) 还原反应



### (五) 脱羧反应

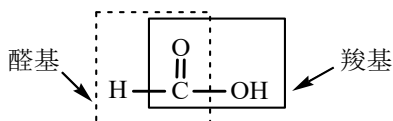
当一元羧酸的 $\alpha$ -C上连有强的吸电子基(如卤素、硝基、酰基、羧基等)时，脱羧反应较易发生。



## 四、重要的羧酸

### (一) 甲酸 (HCOOH)

甲酸的结构比较特殊, 羧基与氢原子直接相连, 在其分子中既有羧基又有醛基:



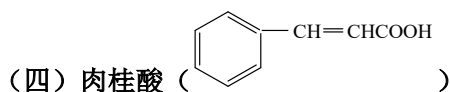
因此, 甲酸既有羧酸的一般性质, 也有醛的某些性质。甲酸在工业上常用作还原剂、甲酰化试剂, 也可用作消毒剂和防腐剂。

### (二) 乙酸 (CH<sub>3</sub>COOH)

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

### (三) 苯甲酸 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COOH)

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



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

### (五) 乙二酸 (HOOC-COOH)

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

## 第二节 羧酸衍生物

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

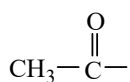
有酰卤、酸酐、酯和酰胺等。羧酸衍生物结构上都含有酰基 ( $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ ), 所以又称为酰基化

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

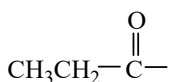
### 一、羧酸衍生物的分类和命名

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

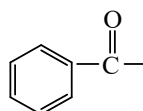
为“某酰基”。例如：



乙酰基



丙酰基



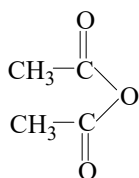
苯甲酰基

### (一) 酰卤

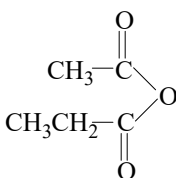
酰卤名称是由形成它的酰基和卤素组成的。酰卤根据酰基的名称和卤素的不同来命名，酰基的名称放在前，卤素的名称放在后，称为“某酰卤”。

### (二) 酸酐

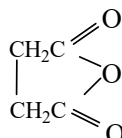
酸酐是由两分子羧酸脱水生成的，也可以看成是一个氧原子连接两个酰基所形成的化合物。根据两个脱水的羧酸分子是否相同，可以将酸酐分为单（酸）酐和混（酸）酐。命名单酐时根据相应羧酸的名称而称为“某酸酐”或“某酐”；命名混酐时，小分子的羧酸在前，大分子的羧酸在后；如有芳香酸时，则芳香酸在前，称为“某某酸酐”。例如：



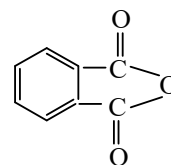
乙酸酐（醋酸酐）



乙丙酸酐



丁二酸酐



邻苯二甲酸酐

### (三) 酯

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

### (四) 酰胺

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

## 二、羧酸衍生物的物理性质

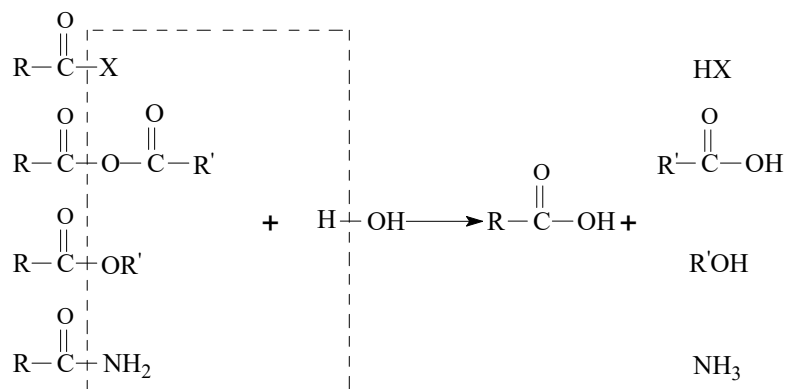
低级的酰氯和酸酐是具有强烈刺激性气味的液体。低级的酯是具有挥发性的无色液体，有令人愉快的芳香气味，许多水果和花草的香味是由于酯引起的，例如乙酸异戊酯有香蕉香味（俗称香蕉水），正戊酸异戊酯有苹果香味，苯甲酸甲酯有茉莉花香味。高级酯为蜡状固体。酰胺除甲酰胺是液体外，其他多为固体。

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

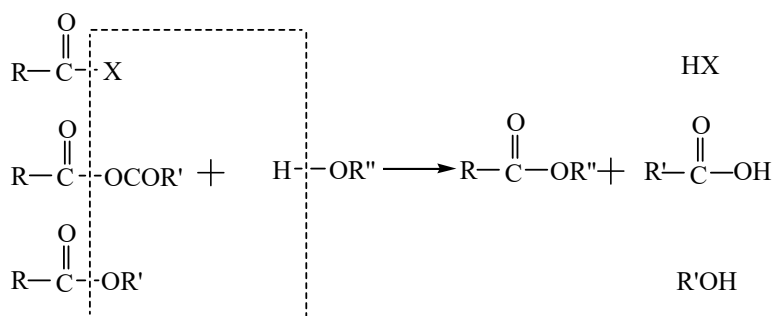
固体。

### 三、羧酸衍生物的化学性质

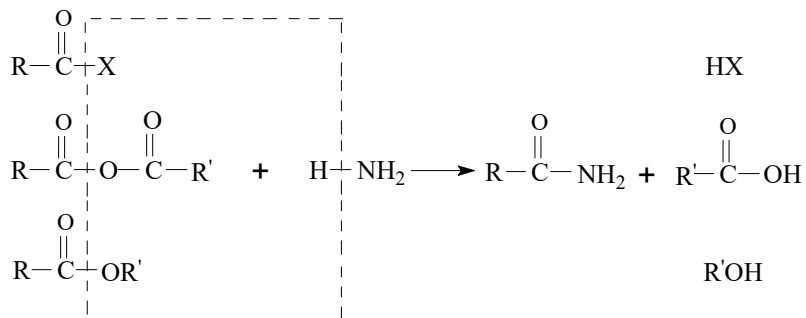
#### (一) 水解反应



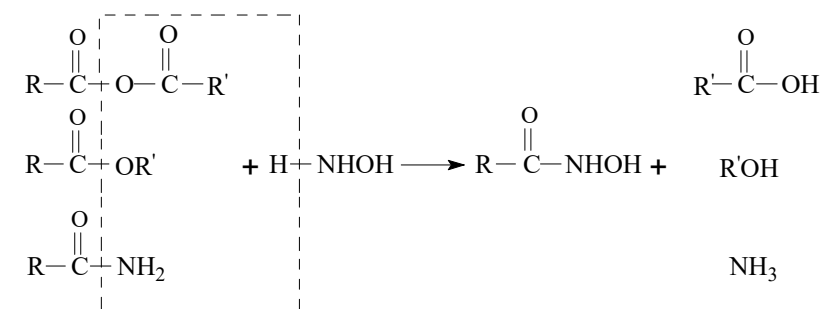
#### (二) 醇解反应



#### (三) 氨解反应



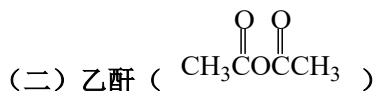
#### (四) 异羟肟酸铁盐反应



### 四、重要的羧酸衍生物

### (一) 乙酰氯 (CH<sub>3</sub>COCl)

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



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

### (三) 乙酸乙酯 (CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

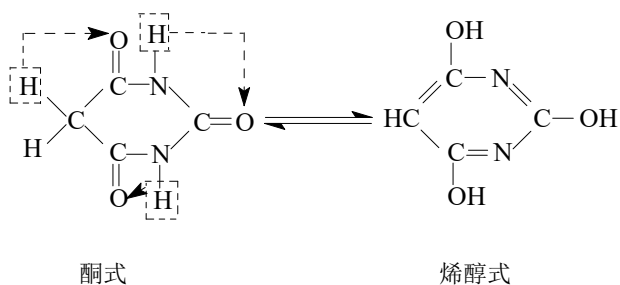
是无色透明液体，有果香味。沸点 77℃，微溶于水，能与氯仿、乙醇、丙酮和乙醚混溶。可用作清漆、人造革、硝酸纤维素、塑料等的溶剂，也可用于染料、药物、香料等。

### (四) 乙酰乙酸乙酯 (CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)

无色透明有芳香气味的液体，在常温下，乙酰乙酸乙酯的化学性质比较特殊，如：与金属 Na 反应放出 H<sub>2</sub> 生成钠盐，能使 Br<sub>2</sub>/CCl<sub>4</sub> 溶液反应褪色，与 FeCl<sub>3</sub> 溶液呈紫色反应，与苯肼等生成苯腙，能与与 HCN、NaHSO<sub>3</sub> 等反应。

### (五) 丙二酰脲及巴比妥类药物

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



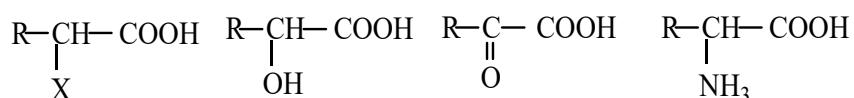
丙二酰脲的烯醇式结构显示较强的酸性 (pK<sub>a</sub>=3.98)，又称为巴比妥酸。

课程名称	有机化学	专业班级	石化 241
教材名称	有机化学 辜萍萍		
授课题目	第九章 取代羧酸		
授课学时	6 学时		
课 型	理论 (√) ; 实验 ( ) ; 见习 ( ) ; 实训 ( ) ; 其它 ( )		
教学目标	<p><b>知识目标:</b> 掌握卤代酸、羟基酸、羧基酸的分类、命名和化学性质。 熟悉取代羧酸的物理性质。 了解重要取代羧酸的性质及应用。</p> <p><b>技能目标:</b> 能描述取代羧酸的结构并进行分类。 能根据系统命名原则对取代羧酸进行命名。 能根据取代羧酸的结构特点, 判断其酸性的强弱。</p> <p><b>素养目标:</b> 通过学习取代羧酸的结构与性质, 培养学生分析问题的能力。</p> <p><b>思政目标:</b> 引导学生思考化学工业对环境的影响, 树立绿色化学可持续发展的理念。</p>		
教学重点	1、卤代酸、羟基酸、羧基酸的分类和命名。 2、取代羧酸的化学性质及其应用。		
教学难点	1、取代羧酸的化学性质(如酸性、氧化反应、脱水反应等)。 2、取代羧酸的命名方法及结构特点。		
教学方法	讲授 (√) ; 讨论 (√) ; 指导 ( ) ; 示教 ( ) ; 其它 ( )		
电子教案	有 (√)	Microsoft PowerPoint (√) ; Author ware ( ) ; 其它 ( )	
	无 ( )		
教学资源	多媒体 (√) ; 模型 ( ) ; 标本 ( ) ; 实物 ( ) ; 音像 (√) ; 其它 ( )		
教学过程 时间安排	1、取代羧酸的分类与命名 (90min) 2、取代羧酸的物理性质与化学性质 (90min) 3、重要的取代羧酸及其应用 (90min)		
思 考 题	为什么卤代酸的酸性比普通羧酸更强? 请结合卤代酸的结构特点解释其原因。		
作 业	课后题		

## 第九章 取代羧酸

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

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



### 第一节 卤代酸

**卤代酸**：是羧酸分子中烃基上的氢原子被卤原子取代所形成的化合物。

#### 一、卤代酸的分类和命名

##### 1. 卤代酸的分类

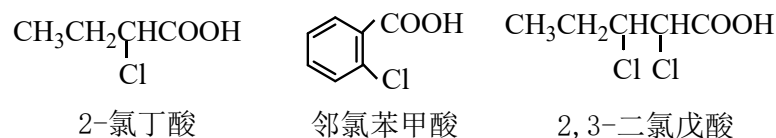
根据卤原子的不同，卤代酸可分为氟代酸、氯代酸、溴代酸、和碘代酸。

根据卤素取代的位置不同，卤代酸可分为 $\alpha$ -卤代酸、 $\beta$ -卤代酸、 $\gamma$ -卤代酸、.....。

根据卤原子的数目不同，卤代酸可分为一卤代酸、二卤代酸、多卤代酸。

##### 2. 卤代酸的命名

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



#### 二、卤代酸的化学性质

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

##### (一) 酸性

卤素是吸电子基，吸电子的诱导效应使酸性增强。

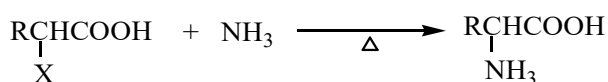
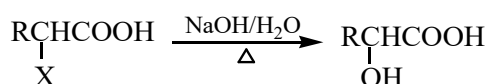
1. 仅卤素原子种类不同时，卤原子的电负性越大，其吸电子效应越强，卤代酸的酸性越强。

2. 仅卤素原子数目不同时，卤原子数目越多，吸电子诱导效应越强，卤代酸的酸性越强。

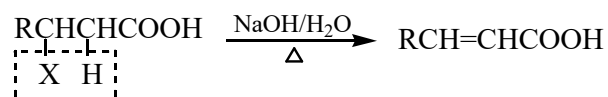
3. 仅卤素原子位置不同时，卤原子与羧基距离越近，吸电子诱导效应越强，卤代酸的酸性越强。

## (二) 化学特性

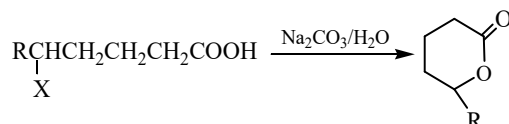
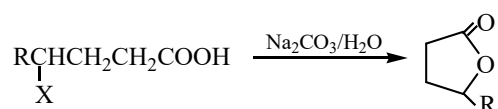
1、 $\alpha$ -**卤代酸**：卤原子受羧基的影响，活泼性增强，极易发生水解反应，与稀碱溶液作用生成 $\alpha$ -羟基酸，也易被其他的亲核试剂所取代生成对应的 $\alpha$ -取代羧酸。



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



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



## 三、重要的卤代酸

### 1. 三氟乙酸 ( $\text{CF}_3\text{COOH}$ )

缩写 TFA，是具有强烈刺激性气味的无色液体。溶于水、乙醇和乙醚。

三氟乙酸是许多有机化合物的良好溶剂，与二硫化碳 ( $\text{CS}_2$ ) 合用可溶解蛋

白质；也可用于合成各种含氟医药、农药和染料等领域；是酯化反应和缩合反应的催化剂；还可作为羟基和氨基的保护剂，用于糖和多肽的合成，是含氟精细化学品的重要的中间体之一。

## 2. 氯乙酸 (ClCH<sub>2</sub>COOH)

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

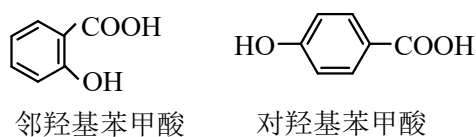
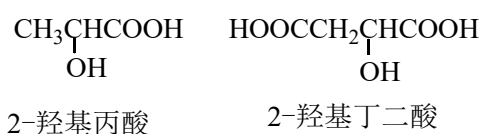
氯乙酸是一种重要的有机精细化工原料，是合成很多重要药物的中间体，在医药工业上用于合成咖啡因、巴比妥、肾上腺素、维生素 B<sub>6</sub> 等，氯乙酸及其酯类主要用于制取抗菌素、解痛类药、激素药、抗肿瘤药以及心血管系统、呼吸、消化系统的药物；在染料工业上用于生产靛蓝染料；在农药工业上用于合成乐果、除草剂、除莠剂等；还可用于制备羧甲基纤维素钠、乙二胺四乙酸、有色金属浮选剂和色层分析试剂等。

## 第二节 羟基酸

羟基酸是羧酸分子中烃基上的氢原子被羟基取代所形成的化合物。

### 一、羟基酸的分类和命名

1. 分类 根据分子中羟基所连接的烃基不同分为醇酸和酚酸两类。羟基与脂肪碳链相连的称为醇酸、与芳环直接相连的称为酚酸。例如：



根据羟基的位置不同，醇酸可分为 α-羟基酸、β-羟基酸、γ-羟基酸和 δ-羟基酸等。

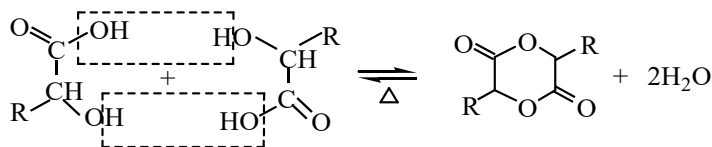
### 2. 命名

(1) 以羧酸为母体，羟基为取代基；



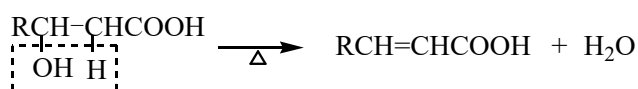
不同，脱水方式及脱水产物也有所不同。

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

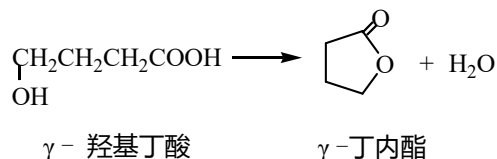


交酯与酸或碱的水溶液共热也可水解生成原来的α-羟基酸。

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

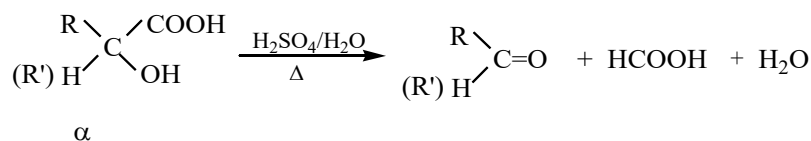


(3) **γ-醇酸和δ-醇酸** γ-醇酸在室温下发生分子内脱水生成稳定的五元环状的γ-内酯。δ-羟基酸需加热时才能发生分子内脱水生成稳定的六元环状的δ-内酯，且生成的δ-内酯遇水易开环。

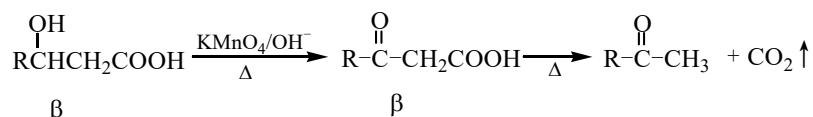


#### 4. 脱羧反应

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



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

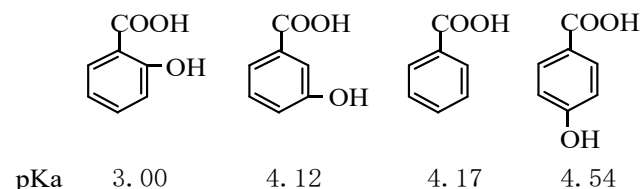


#### (二) 酚酸

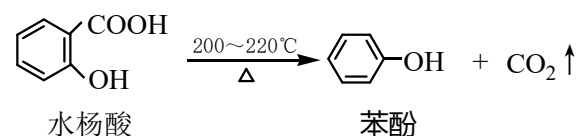
酚酸具有酚和芳香酸的一般性质，由于两种官能团的相互影响也具有一些特

殊性质。

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



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



#### 四、重要的羟基酸

##### (一) 乳酸 (CH<sub>3</sub>CHOHCOOH)

**制法：**葡萄糖在乳酸菌下发酵。

**性质和用途：**

无色粘稠液体，溶于水，乙醇和乙醚中。是典型的具有立体化学异构的化合物。

乳酸可作消毒剂，乳酸钙用作补钙药；聚乳酸可用作手术缝合线并且不用拆线。

##### (二) 苹果酸 (HOOCCHOHCH<sub>2</sub>COOH)

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

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

##### (三) 酒石酸 (HOOCCHOHCHOHCOOH)

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

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

#### (四) 柠檬酸

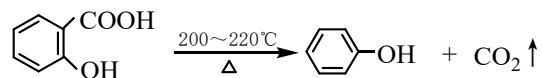
系统名称为 3-羟基-3-羧基戊二酸，存在于柠檬、柑桔、山楂、乌梅等果汁中。其中以柠檬中含量最高，故俗名为柠檬酸，又称枸橼酸。

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

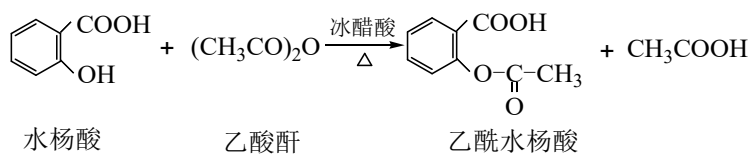
#### (五) 水杨酸

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

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



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



乙酰水杨酸商品名为阿司匹林，是白色结晶，熔点 135 °C，无臭或微带酸味，难溶于水，易溶于乙醇、乙醚及三氯甲烷等有机溶剂。阿司匹林在无酚羟基遇 FeCl<sub>3</sub> 不显色，但潮湿空气中易水解生成水杨酸和乙酸与 FeCl<sub>3</sub> 显紫色，药典上以此检验和鉴别乙酰水杨酸。阿司匹林具有解热、镇痛、抗血栓形成、抗风湿的作用，对肠胃刺激性小，目前常用肠溶性阿司匹林直接内服退热镇痛。

#### (六) 没食子酸

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

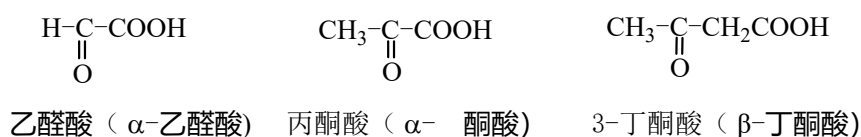
### 第三节 羧酸

**羧酸**：是分子中既含有羰基又含有羧基的化合物。

#### 一、羧酸的分类和命名

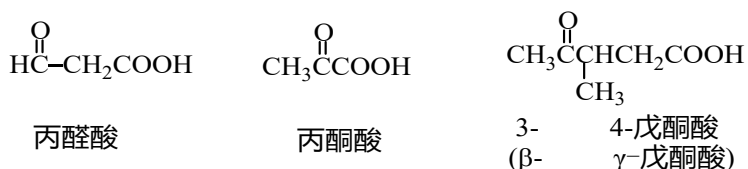
##### (一) 羧酸的分类

根据所含羰基是醛基还是酮基，将其分为醛酸和酮酸，分子中含有醛基的为醛酸，分子中含有酮基的为酮酸。根据羰基与羧基的相对位置分为 $\alpha$ -羧酸、 $\beta$ -羧酸、 $\gamma$ -羧酸……。



##### (二) 羧酸的命名

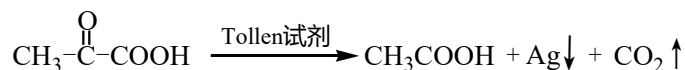
- (1) 选含羧基和羰基在内的最长碳链为主链，叫某酮(醛)酸。
- (2) 编号：从羧基碳原子开始链编号；酮酸必须在名称前注明羰基位次；醛酸可不注明醛基位次。
- (3) 酮酸也可从与羧基相邻的碳原子开始，用 $\alpha$ ， $\beta$ ， $\gamma$ 等；



#### 二、羧酸的化学性质

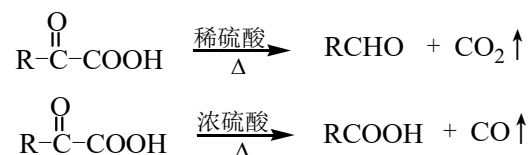
##### (一) $\alpha$ -酮酸的性质

1. 氧化反应  $\alpha$ -酮酸很容易被氧化，弱氧化剂即可将其氧化。



##### 2. 脱羧和脱羰反应

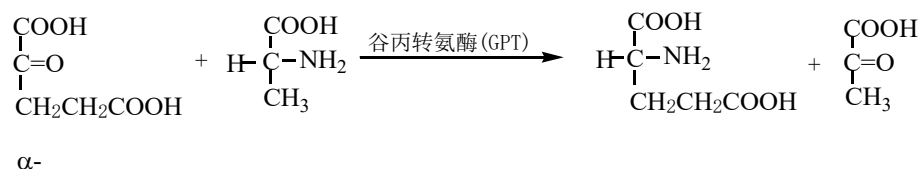
在 $\alpha$ -酮酸分子中，两个强吸电子基团羰基与羧基直接相连，使羰基碳和羧基碳原子之间的电子云密度降低，碳碳键很容易断裂，在与稀硫酸或浓硫酸共热时，分别发生脱羧和脱羰反应，生成少一个碳原子的醛或羧酸。



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

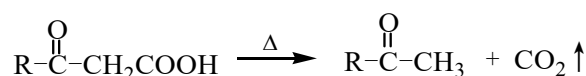


生物体内，在转氨酶的作用下， $\alpha$ -酮酸与 $\alpha$ -氨基酸可以相互转换成新的 $\alpha$ -酮酸与 $\alpha$ -氨基酸，该反应称为氨基转移反应。



## (二) $\beta$ -酮酸的性质

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



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



## 三、重要的羧酸

### (一) 乙醛酸 (HOOCC-CHO)

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

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

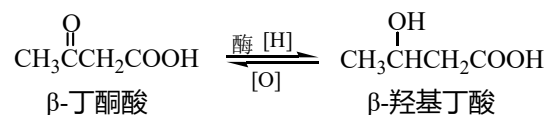
丙酮酸是最简单的 $\alpha$ -酮酸，无色刺激性气味的液体，沸点 165 °C，与水混

溶，易溶于乙醇和乙醚。



$\beta$ -丁酮酸又称乙酰乙酸，是最简单的 $\beta$ -酮酸，为无色粘稠的液体，可与水和乙醇混溶。

在低温下稳定，受热易脱羧生成丙酮； $\beta$ -丁酮酸是人体内脂肪代谢的中间产物，在酶的作用下能与 $\beta$ -羟基丁酸产生互变。



在医学上  $\beta$ -丁酮酸、 $\beta$ -羟基丁酸和丙酮三者统称为酮体，它们是脂肪酸在人体内不能完全氧化成二氧化碳和水的中间产物。