
揭阳职业技术学院

Jieyang Vocational & Technical College

教 案

系（部）： 化学工程系

讲授课程： 有机化学

任课教师： 倪珊梅

专业班级： 分析检验技术 251、3+251、订单 251

授课学期： 2025-2026 学年第二学期

揭阳职业技术学院化学工程系

2026 年 3 月

《有机化学》课程综述

一、本课程的主要内容

- 1、掌握常见有机化合物的命名方法和同分异构现象，能根据要求正确书写出名称和结构式。
- 2、能运用价键理论初步认识简单有机化合物结构与性质的关系。
- 3、理解重要的各类有机化合物的物理性质及其变化规律。
- 4、掌握各类有机化合物的化学性质、制备及其相互转变的条件和规律。
- 5、能运用化合物官能团的性质，提出简单有机化合物的合成、鉴别、分离方法。
- 6、理解亲核取代、亲电取代、亲电加成、亲核加成和游离基反应历程。
- 7、掌握有机化学实验的一般知识和基本操作技能。

二、本课程与其他课程的关系

有机化学是化学类专业的基础课程是学习有机合成、药物合成、天然产物及相关类分析课程的基础，是理解及应用有机物的性质的关键。

三、本课程的现状及发展

本课程是国内外化学类专业的基础课程，各学校的相关专业都非常重视对学生化学物质结构、性质相互关系的理解。并以此为基础，引入有机化学在合成、材料、药物等化学领域的广泛应用。在强调理论教学的同时，大量引入电脑技术将抽象的化学反应中间过程通过形象的化学模型加以辅助教学，同时积极引入相当量的实践教学，让学生具备一定实验室开发基础。

授课日期 第一周（两次课）

教案编号 1

课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§1 绪论		
授课学时	2 节（ ）；3 节（ ）；其它（√）		
课 型	理论（√）；实验（ ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	通过教学，使学生能够较好： (1)了解有机化合物和有机化学的含义 (2)理解有机化合物的结构特点和性质特点 (3)熟悉有机化合物的表示方法 (4)了解学习有机化学的基本方法		
教学重点	第一节课：共价键参数 第二节课：有机化合物的结构特点和性质特点		
教学难点	第一节课：共价键参数 第二节课：有机化合物的结构特点和性质特点		
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.有机化学和有机化合物、有机化合物的性质特点	45min	
	2.有机化合物的结构特点和表示方法	45min	
	3.有机化合物的共价键	45min	
	3.有机酸碱概念、有机化合物的分类	45min	
思 考 题	1. 课本 P169 练一练 3 2. 课本 P170 练一练 7 3. 课本 P174 练一练 8(b)		
作 业	简述有机化合物的性质特点，并各举一到两个例子加以说明。		

教学后记	
------	--

第一节 有机化学的研究对象

一、有机化合物和有机化学

- 1、有机化合物是指碳氢化合物以及从碳氢化合物衍生而得的化合物。
- 2、有机化学是研究有机化合物及其衍生物的结构特征、合成方法和理化性质等的化学。

一、有机化合物的特点

1、分子组成复杂

组成元素不多，但数目庞大，结构相当复杂。

2、同分异构现象

例如：乙醇和甲醚分子式为： C_2H_6O 但化学结构不同。

乙醇 CH_3CH_2OH 甲醚 CH_3OCH_3

3、容易燃烧

绝大多数有机物都是可燃的。燃烧后生成二氧化碳和水。

4、难溶于水（特殊例外）

很多有机物难溶于水而易溶于有机溶剂，原理依据，相似相溶原理，与水形成氢键的能力差。

5、熔、沸点低

许多有机物在室温时呈气态和液态，常温下呈固态的有机物其熔点一般也很低。

例如：尿素 $132.7^\circ C$ 葡萄糖 $146^\circ C$ 。

6、反应速率较慢

经常需要几小时、几天才能完成，为了加速反应，往往需加热、光照或使用催化剂等。

7、反应复杂，副反应多

往往同一反应物在同一条件下会得到许多不同的产物。所以就降低了主要产物产率。

特殊例外：乙醇易溶于水、四氯化碳可灭火等。

三、有机化学的重要性

有机化学是有机化学工业的理论基础；研究天然有机化合物、发展染料、合成药物、香料、生产乙炔、石油化工产品的开发利用；生物学、医学等等都需要有坚实的有机化学知识。

第二节 共价键的一些基本概念

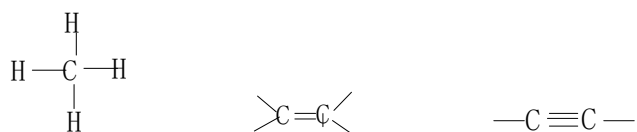
一、共价键理论

1、价键理论

(1) 原子轨道重叠或电子配对

基本理论在无机化学中已经介绍了，由一对电子形成的共价键叫做单键，用一条短直线表示，如果两个原子各有二个或三个未成键的电子，构成的共价键则为双键或叁键。

例如：



(2) 共价键的饱和性

当原子的未成键的一个电子与某原子的一个电子配对以后，就不能再与第三个电子配对了，这就是共价键的饱和性。

(3) 共价键的方向性

遵守最大重叠原理，分子的能量最低，形成最稳定的分子。

2、分子轨道理论

它是从分子的整体出发去研究分子中每一个电子的运动状态，认为形成化学键的电子是在整个分子中运动的。

分子轨道理论认为化学键是原子轨道重叠产生的，原子轨道重叠时就可以形成同样数目的分子轨道。

原子轨道组成分子轨道时，必须符合三个条件：

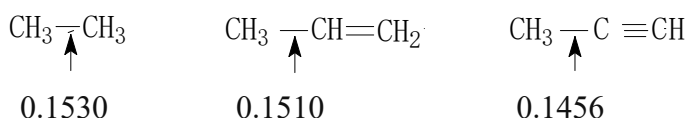
- (1) 对称匹配原则
- (2) 原子轨道重叠最大原则
- (3) 能量相近原则

分子轨道的对称性不同可将其分为 σ 轨道和 π 轨道。

二、共价键的键参数

1、键长：形成共价键的两个原子核间距离。键长的单位为nm。

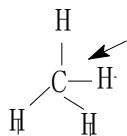
例：



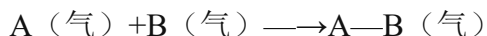
同一类型的共价键的键长在不同的化合物中可能稍有区别。

2、键角：两个共价键之间的夹角。

例： $109^\circ 28'$



3、键能：当A和B两个原子（气态）结合生成A—B分子（气态）时所放出的能量称为键能。用 ΔH 表示。



离解能：要使1mol A—B双原子分子（气态）共价键解离为原子（气态）时所需要的能量也就是键能，或叫键的离解能。用D表示。

共价键断裂时，必须吸热， ΔH 为正值；形成共价键时放热， ΔH 为负值。

注意：双原子分子，键能和离解能数值相等；

多原子分子，键能为离解能的平均值。

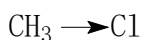
键能越大，键越牢固。

4、键矩：正、负电荷中心的电荷（e）与正负电荷中心之间的距离（d）的乘积称

为键矩。

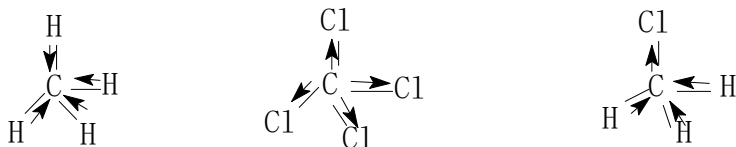
$$\mu = e d$$

键矩是用来衡量键极性的物理量，为一矢量，有方向性的，通常规定其方向由正到负，用箭头表示。例如：



两个相同的原子组成的键键矩为零；两个不相同的原子组成的键均有键矩。

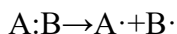
5、偶极矩：多原子分子各键的键矩向量和就是该分子的偶极矩。例如：



甲烷和四氯化碳是对称分子，各键矩向量和为零，故为非极性分子。氯甲烷分子中 C—Cl 键矩未被抵消， $\mu=1.94\text{D}$ ，为极性分子。所以，键的极性和分子的极性是不相同的。

三、共价键的断裂

1、均裂：成键的一对电子平均分给两个原子或原子团。

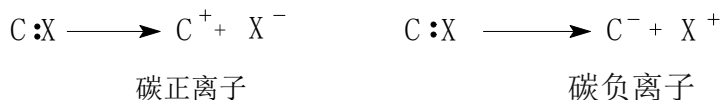


A· 称为自由基，或称为游离基。例如：



经过均裂生成自由基的反应称为自由基反应；一般在光、热作用下进行。

2、异裂：异裂生成正离子和负离子，有两种异裂：



例如： CH_3^+ CH_3^- 等；用通式： R^+ R^- 表示。

经过异裂生成离子的反应称为离子型反应；一般在酸、碱作用下进行。

了解：亲电反应 亲电试剂 亲电体 例如：金属离子、氢质子等。

亲核反应 亲核试剂 亲核体 例如：氢氧根负离子等。

第三节 诱导效应

1、定义：

在有机化合物中，由于电负性不同的取代基团的影响，使整个分子中成键电子云按取代基团的电负性所决定的方向而偏移的效应称为诱导效应。

2、特征：

诱导效应的特征是沿着碳链传递，并随碳链的增长迅速减弱或消失。

通过静电诱导而影响到分子的其他部分，没有外界电场的影响也存在。

3、表示形式：一般用 I 来表示诱导效应。—I 相当于吸电子效应，+I 相当于供电子效应，饱和的 C—H 键的诱导效应规定为零。

6



- +I I=0 -I
- 4、具有-I 效应原子和原子团的相对强度：
 同族元素：
 $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$ 从上到下依次减小
 同周期元素：
 $-\text{F} > -\text{OR} > -\text{NHR}$ 从左到右依次增强
 不同杂化态：
 $-\text{C}\equiv\text{CR} > -\text{CR}=\text{CR}_2 > -\text{CR}_2-\text{CR}_3$
- 5、具有+I 效应的原子团主要是烷基，相对强度是：
 $(\text{CH}_3)_3\text{C}- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}- > \text{CH}_3\text{CH}_2- > \text{CH}_3-$

第四节 研究有机化合物的一般步骤

1、分离提纯

重结晶法、升华法、蒸馏法、色层分析法以及离子交换法等。

2、纯度的检定

测定有机化合物的物理常数就可以检定其纯度。如熔点、沸点、相对密度和折射率等。

3、元素分析、实验式和分子式的确定

元素定性分析、元素定量分析、求各元素的质量比、计算实验式；测定相对分子质量，确定分子式。

例如：3.26g 样品燃烧后，得到 4.74gCO₂ 和 1.92gH₂O，实验测得其相对分子量为 60。

样品	CO ₂	H ₂ O
3.26g	4.74g	1.92g
	C 相对原子质量	12
碳质量=CO ₂ 质量×	$\frac{12}{44}$	
	$=4.74 \times \frac{12}{44} = 1.29\text{g}$	
碳质量	1.29	
$\frac{\text{碳质量}}{\text{样品质量}} \times 100\%$	$= \frac{1.29}{3.26} \times 100\% = 39.6\% (\text{C})$	
	H 相对原子质量×2	2
氢质量=H ₂ O 质量×	$\frac{2}{18}$	
	$=1.92 \times \frac{2}{18} = 0.213\text{g}$	
氢质量	0.213	
$\frac{\text{氢质量}}{\text{样品质量}} \times 100\%$	$= \frac{0.213}{3.26} \times 100\% = 6.53\% (\text{H})$	
	$(\text{O})\% = 100\% - (39.6\% + 6.53\%) = 53.87\%$	

计算原子数目比：

C:	$\frac{39.6}{12} = 3.30$	$3.30/3.30 = 1$
	7	
	6.53	
H:	$\frac{6.53}{1} = 6.53$	$6.53/3.30 = 1.98$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{53.87} \\ \text{O: } & \frac{\quad}{16} = 3.37 \quad 3.37/3.30 = 1.02 \\ & 1 : 1.98 : 1.02 \approx 1 : 2 : 1 \end{aligned}$$

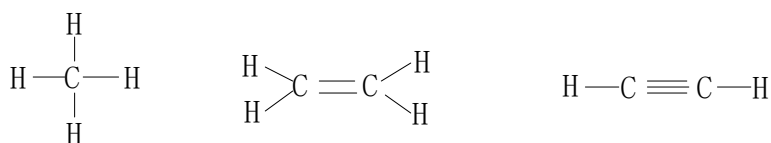
样品的实验式为 CH_2O 。测其分子量为 60，故分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

4、结构式的确定

应用现代物理方法如 X 衍射、红外光谱法、核磁共振谱和质谱等能快速、准确地得到分子的结构式。

分子的结构包括分子的构造、构型和构象。

5、构造式的写法



也可以用简略式书写：



第五节 有机化合物的分类和官能团

一、按碳架分类

1、开链化合物 分子中碳原子相互结合成碳链 的化合物



2、碳环化合物 分子中碳原子相互结合成 碳环的化合物

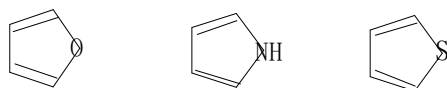
(1) 脂环化合物 分子中碳原子相互结合成碳环



(2) 芳香族化合物 分子中碳原子连接成特殊的芳香环



3、杂环化合物 这类化合物具有环状结构，但是组成环的原子除碳外，还有氧、硫、氮等其他元素的原子



二、按官能团分类

双键	烯烃	二烯烃	羰基	醛和酮
叁键	炔烃		羧基	羧酸
脂环	脂环烃		酰基	羧酸衍生物

苯环	芳香烃	硝基	硝基化合物
卤素	卤代烃	氨基	胺
羟基	醇和酚	杂原子	杂环
醚键	醚	糖类、甙类、	高分子化合物

表 1—5 重要官能团的名称和式子

化合物类别	官能团	官能团名称	实例
烯 烃	$C=C$	双 键	$CH_2=CH_2$
炔 烃	$C\equiv C$	三 键	$CH\equiv CH$
卤 代 烃	$-X$	卤 素	C_6H_5Cl
醇 和 酚	$-OH$	羟 基	CH_3CH_2OH C_6H_5OH
醚	$C-O-C$	醚 键	$C_2H_5OC_2H_5$
醛 和 酮	$C=O$	羰 基	CH_3CHO CH_3COCH_3
羧 酸	$COOH$	羧 基	CH_3COOH
硝基化合物	NO_2	硝 基	$C_6H_5NO_2$
胺	NH_2	氨 基	$C_6H_5NH_2$
偶氮化合物	$N=N$	偶氮基	$C_6H_5N=NC_6H_5$
重氮化合物	$N\equiv N$	重氮基	$C_6H_5N\equiv NCl$
硫醇和硫酚	SH	巯 基	C_2H_5SH C_6H_5SH
磺 酸	SO_3H	磺酸基	$C_6H_5SO_3H$

官能团 (functional groups) 是决定某类化合物的主要性质的原子, 原子团或特殊结构。显然, 含有相同官能团的有机化合物具有相似的化学性质。

课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§2 烷烃		
授课学时	2 节 ()；3 节 ()；其它 (√)		
课 型	理论 (√)；实验 ()；见习 ()；实训 ()；其它 ()		
教学目的	通过教学，使学生能够较好： (1)理解碳原子 SP_3 杂化及正面体构型概念 (2)掌握烷烃的系统命名法 (3)掌握烷烃的卤代、氧化和裂化反应 (4)了解烷烃的构象		
教学重点	第一次课：(1) 碳原子 SP_3 杂化及正面体构型概念(2) 烷烃的系统命名法 第二次课：(3) 烷烃的卤代、氧化和裂化反应		
教学难点	第一次课：碳原子 SP_3 杂化及正面体构型概念 第二次课：从结构角度去理解烷烃的卤代、氧化和裂化反应		
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	1.烷烃的通式、构造异构和命名	45min	
	2.烷烃的结构	45min	
	3.烷烃的构象	25min	
	4.烷烃的物理性质和化学性质	65min	
思考题			
作 业	P35 习题 3		
教学后记			

第一节 烷烃的同系列和同分异构现象

一、烷烃的同系列

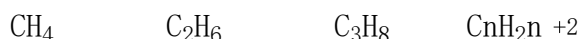


表 2-1 一些烷烃的名称和分子式

烷 烃	分子式	英文名	烷 烃	分子式	英
甲烷	CH ₄	methane	十一烷	C ₁₁ H ₂₄	undecane
乙烷	C ₂ H ₆	ethane	十二烷	C ₁₂ H ₂₆	dodecane
丙烷	C ₃ H ₈	propane	十三烷	C ₁₃ H ₂₈	tridecane
丁烷	C ₄ H ₁₀	butane	十四烷	C ₁₄ H ₃₀	tetradecane
戊烷	C ₅ H ₁₂	pentane	十五烷	C ₁₅ H ₃₂	pentadecane
己烷	C ₆ H ₁₄	hexane	二十烷	C ₂₀ H ₄₂	icosane
庚烷	C ₇ H ₁₆	heptane	三十烷	C ₃₀ H ₆₂	triacontane
辛烷	C ₈ H ₁₈	octane	一百烷	C ₁₀₀ H ₂₀₂	hectane
壬烷	C ₉ H ₂₀	nonane			
癸烷	C ₁₀ H ₂₂	decane	烷烃通式	C _n H _{2n+2}	

从表 2—1 可知，符合一个通式，结构相似、化学性质也相似，物理性质有规律变化的一系列化合物称为同系列。符合烷烃通式的一系列化合物称为烷烃的同系列。

二、烷烃的同分异构现象

分子式相同，而构造式不同的异构体称为同分异构体，又称构造异构体。

对于低级烷烃的同分异构体的数目和构造式，可利用碳干的不同推导出来。

例：写出庚烷的同分异构体的构造式（仅写碳干，省略氢原子）。

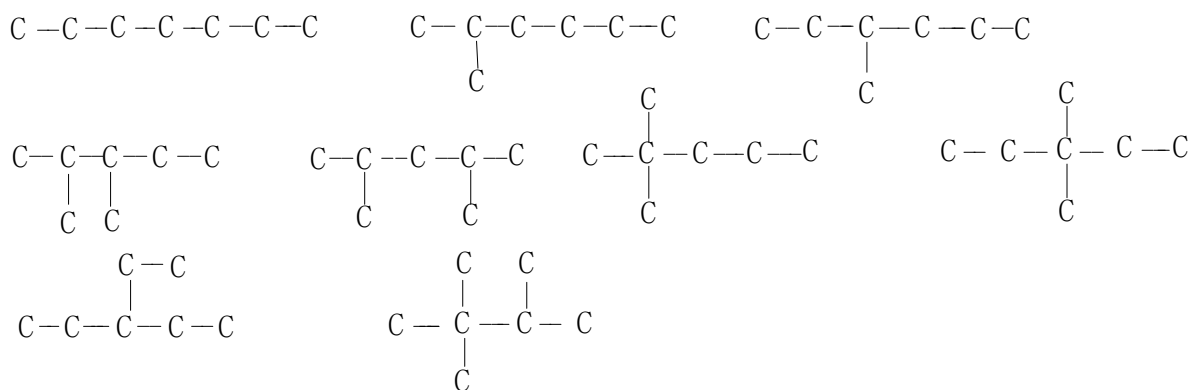
1、写出庚烷的最长（7 个碳）直链式。

2、写出少一个碳原子的直链式作为主链，把一个碳作支链（甲基），依次连在主链碳上，得二个异构体。

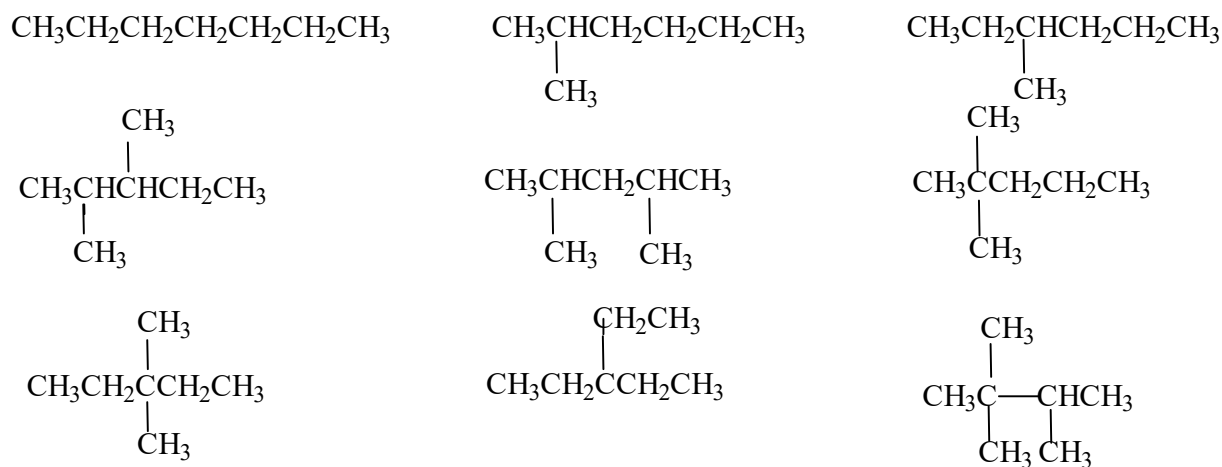
3、写出少二个碳原子的直链式作为主链，把二个碳当作二个支链或当作一个支链（乙基），依次连在主链碳上，得五个异构体。

4、写出少三个碳原子的直链式作为主链，把三个碳当作三个取代基，得一个异构体。其它的都是重复的，不算数。

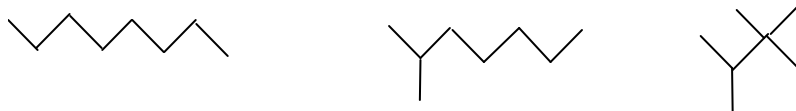
这样，庚烷的同分异构体有 9 个。用碳干式表示。



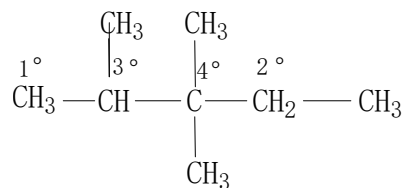
为了方便和清楚，可以用构造式或简式表示。



或锯架式表示。



三、伯、仲、叔和季碳原子与伯、仲、叔氢



与一个碳原子相连的称为伯碳原子或一级（primary）碳原子。 1°

与二个碳原子相连的称为仲碳原子或二级（secondary）碳原子。 2°

与三个碳原子相连的称为叔碳原子或三级（tertiary）碳原子。 3°

与四个碳原子相连的称为季碳原子或四级（quaternary）碳原子。 4°

伯碳上的氢为伯氢；

仲碳上的氢为仲氢；

叔碳上的氢为叔氢。

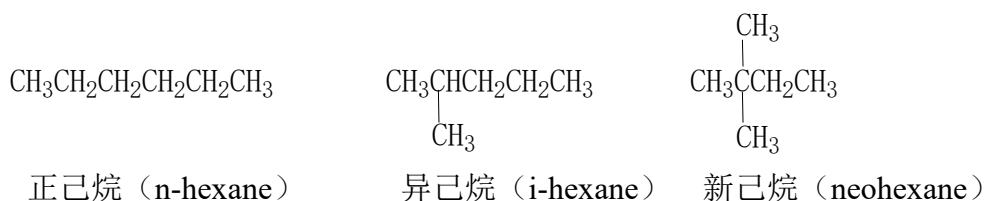
第二节 烷烃的命名

一、普通命名法

由一到十个碳原子的烷烃分别用甲、乙、丙、丁……癸烷表示。十一一起用汉文数字表示。烷烃的英文名词尾用-ane。

为了区别异构体，分别用正（normal）、异（iso）、新（neo）某烷表示。

例：



为了学习系统命名法，先了解烷基的名称。

二、烷基

1、小分子烷烃去掉一个氢原子剩下的原子团称为烷基；相应的英文只需将词尾“ane”改为“yl”。

表 2-3 一价烷基的名称

烷 基	中文名	英文名不	通用符号
CH_3	甲基	methyl	Me
C_2H_5	乙基	ethyl	Et
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$	正丙基	n-propyl	n-Pr
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	异丙基	isobutyl	i-Pr
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$	正丁基	n-butyl	n-Bu
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2$	异丁基	isobutyl	i-Bu
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	仲丁基	sec-butyl	s-Bu

$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	叔丁基	tert-butyl	t-Bu
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2$	异戊基	isopentyl	
$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2$	新戊基	neopentyl	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔戊基	tert-amyl	
$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3$	异己基	isohexyl	

2、去掉两个氢原子的称为亚基。

亚甲基	$\diagup\text{CH}_2$	1, 2—亚乙基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2-$
亚乙基	$\diagup\text{CHCH}_3$	1, 3—亚基	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

3、去掉三个氢原子的称为次基。

次甲基	$\diagup\text{CH}$	次乙基	$\diagup\text{CHCH}_3$
-----	--------------------	-----	------------------------

三、系统命名法

中国化学会根据 IUPAC 命名法和结合汉字特点制定的原则。

1、选取主链

选最长碳链，且含取代基最多。

2、编号

从靠近取代基最近的一端开始编号，用 1、2、3、……等表示。

3、写出取代基位次和名称

小的在前，大的在后；如有几个相同的取代基合并一处。

4、支链上有小取代基时应和名称一起放在括号内。

5、如有几个不同的取代基时，按次序规则较优的基团写在后面，简单基团写在前面。

常见烷基的排列顺序：

甲基<乙基<丙基<丁基<戊基<己基<异戊基<异丁基<异丙基

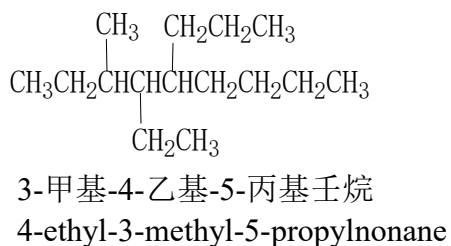
6、英文名称中的一、二、三、四等数字用相应的词头“mono”、“di”、“tri”、“tetra”等表示。

例 1: $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$

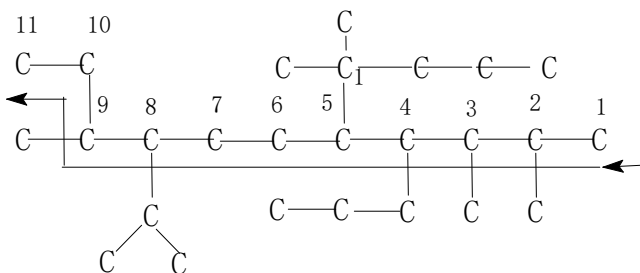
2—甲基—4, 5—二乙基庚烷

4, 5-diethyl-2-methylheptane

例 2:



例 3:



2, 3, 9—三甲基—4—丙基—8—异丙基—5-- (1, 1—二甲基丁基) 十一烷
注:国外一些书上取代基的书写次序与我国不同, 他们是根据英文字母顺序而排列。

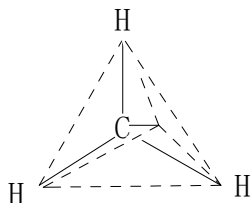
第三节 烷烃的构型

一、碳原子的四面体概念

范特霍夫和勒贝尔同时提出碳正四面体的概念。碳位于中心, 四个原子或原子团在四面体的顶点上。

例如:

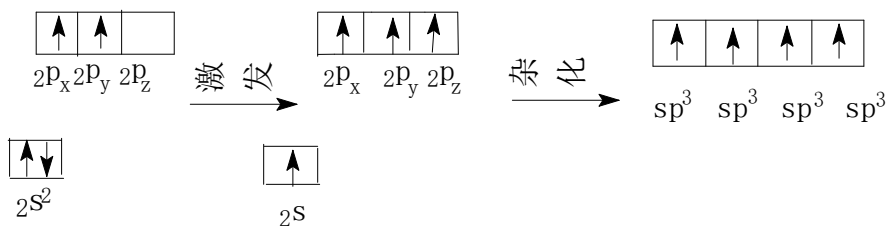
甲烷分子的构型是正四面体。四个碳氢键的键长都是 0.109nm, 键角为 $109^\circ 28'$ 。



常用凯库勒模型和斯陶特模型来表示。

二、碳原子的 sp^3 杂化

原子轨道杂化理论设想是:



每一个 sp^3 杂化轨道占 1/4S 成分和 3/4P 成分, 对称轴之间互成 $109^\circ 28'$ 。

三、杂化轨道特点：

- 1、更强的方向性；
- 2、四个杂化轨道完全相等；
- 3、四个键之间尽可能远离。

四、烷烃分子的形成

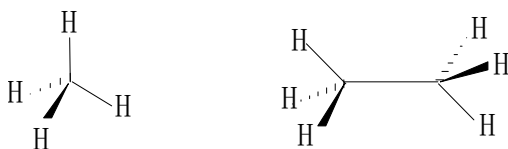
见书 24—26 面；了解清楚。

五、 σ 键的特点：

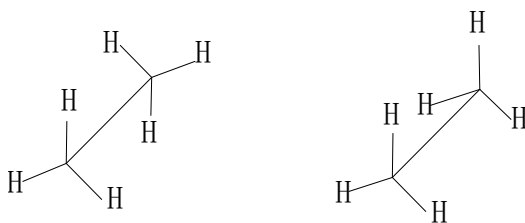
电子云沿键轴近似于圆柱形对称分布，成键的两个原子可以围绕着键轴自由旋转。

六、分子立体结构的表示方法

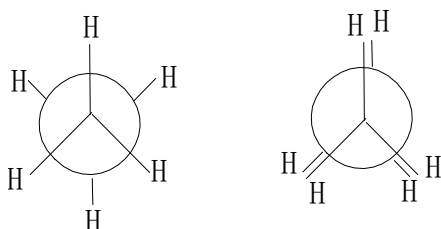
1、 楔形透视式

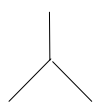


2、 锯架透视式



3、 纽曼 (Newman M S) 投影式



 表示前面的碳原子及其键；

 表示后面的碳原子及其键。

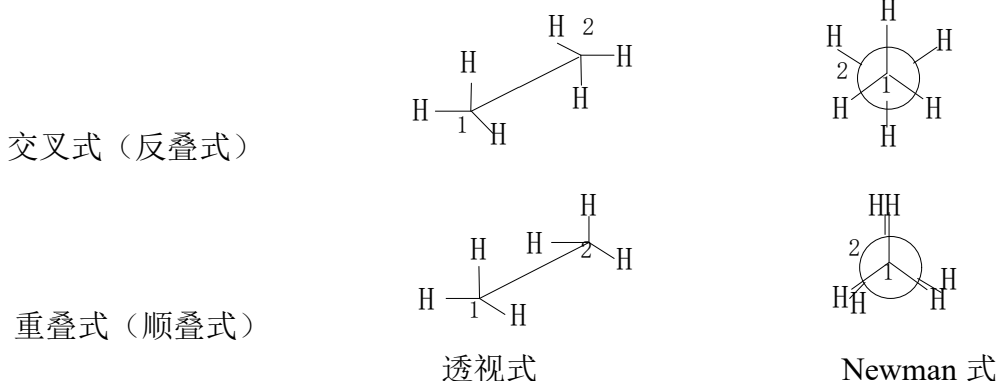
还有一种表示方法为费歇尔投影式，详见第六章。

第四节 烷烃的构象

一、乙烷的构象

构象：所谓构象（conformation）是指在有一定构造的分子通过单键的旋转，形成各原子或原子团的空间排列。

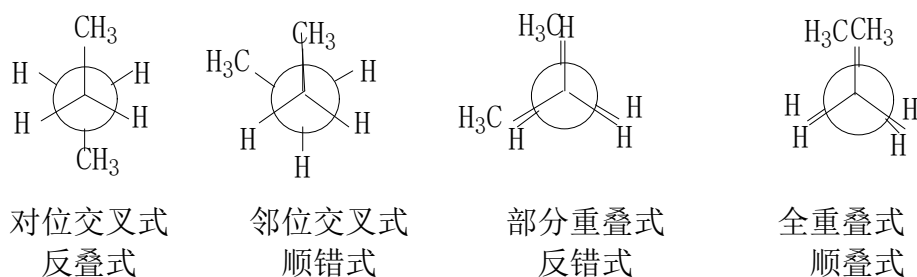
乙烷的许多构象中，交叉式或叫反叠式构象（antiperiplanar，简称为 ap）、重叠式或叫顺叠式构象（synperiplanar，简称为 sp）是两种极限的构象。



交叉式构象中三对氢原子距离最远，能量最低，最稳定；重叠式构象中三对氢原子的距离最近，能量最高，最不稳定。

由交叉式转变为重叠式时吸收 12.5kJ/mol 的能量；由重叠式转变为交叉式时会放出 12.5kJ/mol 的能量。

二、正丁烷的构象



同乙烷一样，正丁烷以 C₂—C₃ 单键旋转时也有许多不同的构象式，但是以上四种是主要构象。

全重叠式能量最高，对位交叉式能量最低。

第五节 烷烃的物理性质

有机化合物的物理性质一般包括状态、相对密度、沸点、熔点、溶解度和折光率等。

1、物质的状态

C₁—4 个碳的烷烃常态下是气体；C₅—16 个碳的烷烃是液体；C₁₇ 个碳以上的烷烃是固体。

2、沸点

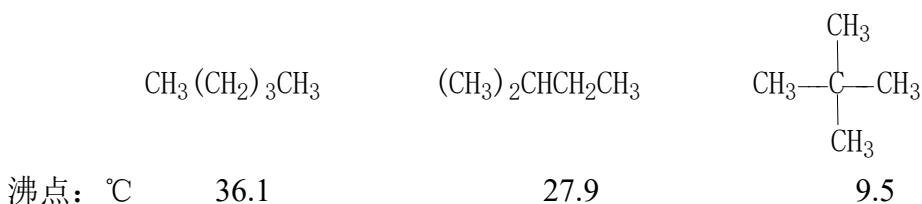
液体的沸点高低取决于分子间引力的的大小；分子间的引力称为范德华引力（静

电引力、诱导力、色散力)。正烷烃是非极性分子,引力是由色散力所产生的。

正烷烃的沸点随碳原子数目增加而升高。

正烷烃的沸点大于同数碳原子支链烷烃,支链越多,沸点越低。

例:



3、熔点

熔点的高低取决于分子排列紧密程度,排列越紧密,色散力越大,熔点越高。

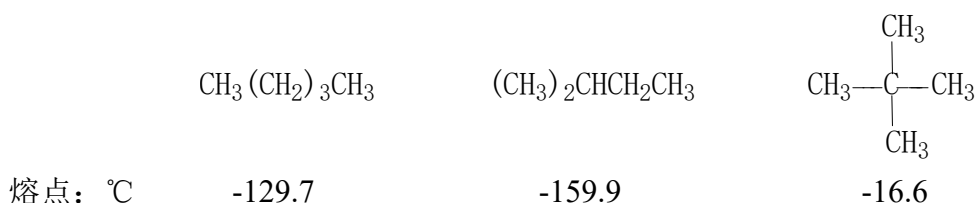
正烷烃的熔点也是随碳原子个数增加而升高。

偶数碳原子烷烃熔点大于邻位奇数烷烃。

直链烷烃的熔点大于支链烷烃。

高度对称的烷烃熔点在同数碳原子烷烃中最高。

例:



4、相对密度

随碳原子数目的增加逐渐增大。

分子间引力增大,分子间的距离相应减小,相对密度就增大。

5、溶解度

烷烃不溶于水,溶于某些非极性有机溶剂。可用“相似相溶”原理解释之。

例:石蜡不溶于水而溶于汽油。

思考题: P43-44 2、4、5、7

作业: P43-44 1、3、6、8

第六节 烷烃的化学性质

化学性质稳定,与强酸、强碱、氧化剂、还原剂等都不反应。可用作溶剂。但在燃烧、高温和光照时可以发生一些反应。

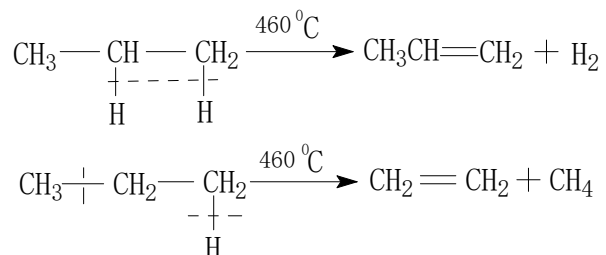
一、氧化反应 (oxidation reaction)



这就是汽油和柴油作为内燃机燃料的基本变化和根据。如果燃烧不完全,会产生大量 CO,也就是煤气中毒的主要原因。高级烷烃在催化剂作用下,可以发生部分氧化,生成高级脂肪酸,以工业化生产。

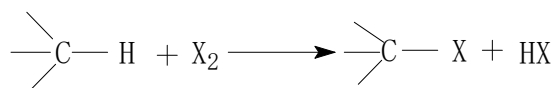
二、热裂反应 (pyrolysis reaction)

在高温及无氧的条件下发生键断裂的反应为热裂反应。

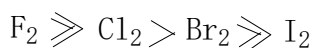


其它烷烃在 800—1100°C 时热裂产物主要是乙烯，其次是丙烯、丁烯、丁二烯等。另一种是应用催化剂的热裂，称为催化热裂。

三、卤代反应 (halogenation reaction)



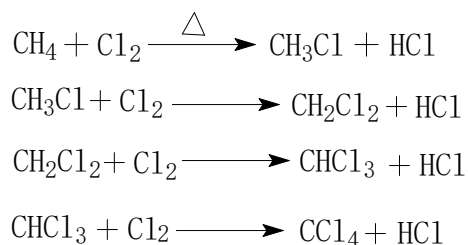
1、卤素反应活性



2、反应条件

除氟外，在常温和黑暗中不发生卤代反应，在紫外光漫射或高温下氯和溴易发生反应。

3、甲烷的氯代反应



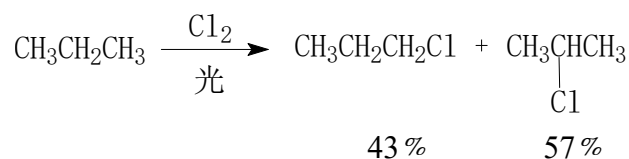
甲烷的氯代往往生成四种产物的混合物，但是控制一定反应条件和原料比，可使其中一种氯代物成为主要产品。

400—450°C，甲烷:氯气=10:1 几乎完全是一氯甲烷；

400°C 左右，甲烷:氯气体=0.263:1 主要生成四氯化碳。

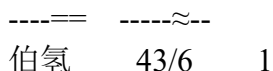
4、其它烷烃的卤代

(1) 氯代



在丙烷分子中伯氢有 6 个，仲氢 2 个，按理产率应是 3:1，这在高温 (>450°C) 时确实如此，但是在常温下为 43:57。通过计算就可以得出不同氢原子的反应活性来。

仲氢 57/2 4

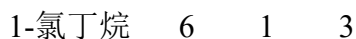
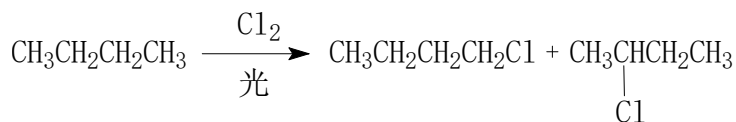


即：仲氢和伯氢的相对活性为 4:1

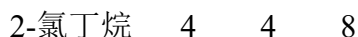
同理，利用异丁烷的氯代可算出：叔氢和伯氢的相对活性为 5:1

实验结果也表明，叔氢、仲氢、伯氢在常温条件下的相对活性为 5:4:1。利用这一关系式可以计算出其他烷烃的氯代产率。

例：



-----×-----



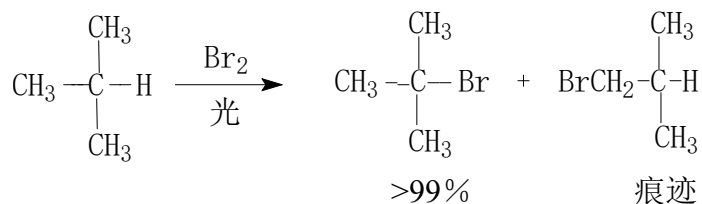
$$\text{1-氯甲烷} = 3 \div (3+8) = 27\%$$

$$\text{2-氯甲烷} = 8 \div (3+8) = 72\%$$

(2) 溴代反应

$$\text{叔氢:仲氢:伯氢} = 1600:82:1$$

例：叔丁烷的溴代反应



第七节 烷烃卤代反应历程

一、甲烷的氯代历程

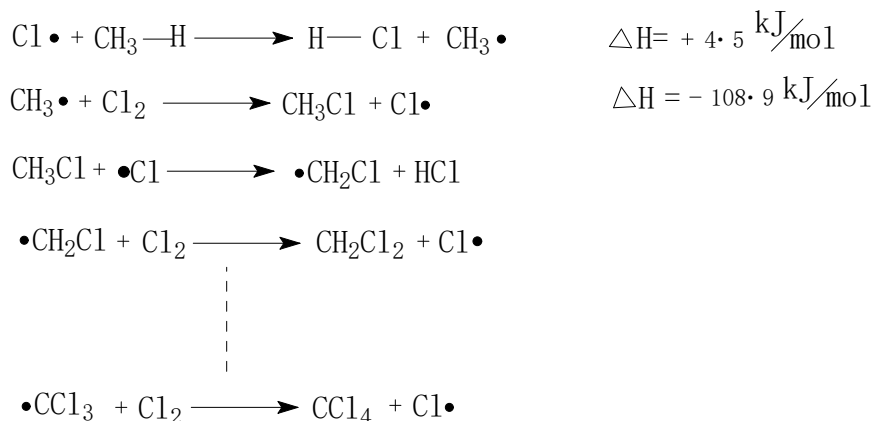
链引发(chain initiation):

由光和热提供能量，氯分子发生均裂，生成氯游离基。

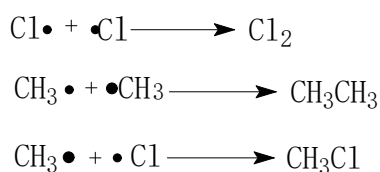


链传递(chain propagation):

每一步都消耗一个活泼质点，有产生一个新活泼质点。



链终止：活泼质点被消耗，不再产生了。

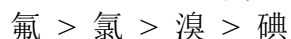


二、卤素对甲烷的相对反应活性

以甲烷一卤代为例说明：（见 P38 页 表 2—6）

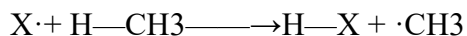
$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{R}}(\text{F}) &= -422.6 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{R}}(\text{Cl}) &= -104.9 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{R}}(\text{Br}) &= -37.7 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_{\text{R}}(\text{I}) &= +54.4 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

因氟代放热太多，反应太剧烈，难以控制；而碘代需要吸热，反应较难进行，故一般讲卤代反应主要是指氯代和溴代。它们的反应活性为：



反应热并不能完全反映反应的活性大小，只有反应的活化能才能真正反映反应的活性。

以甲烷第二步反应为例：



卤素	Cl	Br	I
E 活 / kJ·mol ⁻¹	16.7	77.8	136.4

反应所需活化能越小，反应活性越大，故反应活性有：



三、烷烃对卤代反应的相对活性与烷基自由基的稳定性

1、烷烃的卤代反应相对活性：

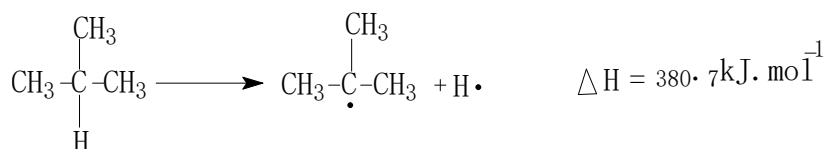
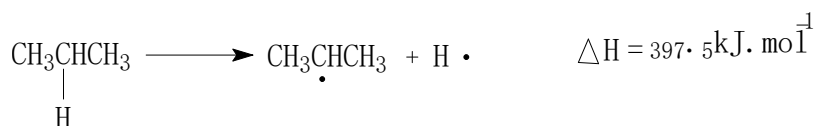
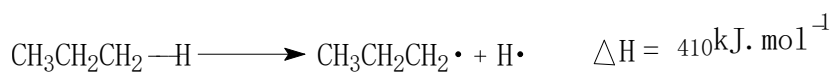
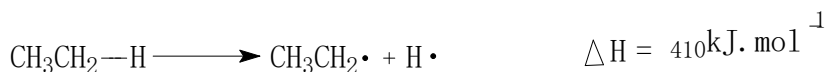
叔氢、仲氢、伯氢的活性次序是： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ ；

2、各种烷基自由基形成的难易程度：

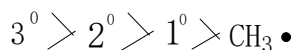
以甲烷、乙烷、丙烷、异丁烷形成自由基为例，观察形成的难易程度。

键能越小，自由基越容易生成。

因为 3° 的键能 $<$ 2° 的键能 $<$ 1° 的键能 $<$ 甲基自由基的键能，故有下面形成难易次序。 $\text{CH}_3\cdot > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$



3、烷基自由基的稳定性



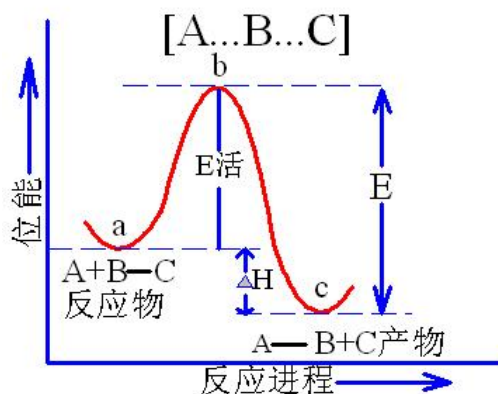
即三级 $>$ 二级 $>$ 一级 $>$ 甲基自由基

越稳定的自由基越容易生成，这就解释了烷烃分子中不同类形氢的反应活性次序。

第八节 过渡态理论

1、反应进程：

始态（反应物） \longrightarrow 过渡态 \longrightarrow 终态（产物）



2、反应位能变化：

见书 P40 页图 2—14:

反应物 A、B—C 处于能谷 a 点, 产物 A—B、C 处于能谷 c 点, 过渡态 (A...B...C) 处于能垒 b 点。

3、反应的活化能:

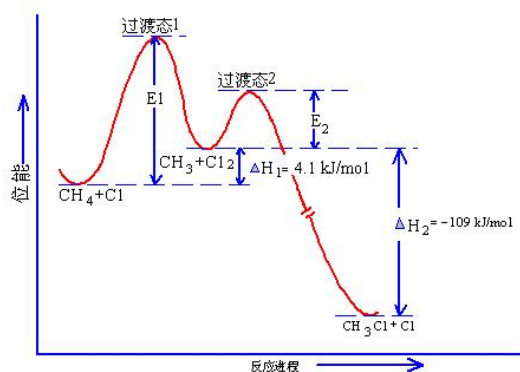
过渡态 (b) 和反应物 (a) 之间的内能差称为反应的活化能 (activation energy)。用 $E_{\text{活}}$ 表示。也就是发生反应所需要克服的能垒。

4、放热或吸热:

产物的能谷低于反应物时为放热反应,

产物的能谷高于反应物时为吸热反应。

5、甲烷氯代反应的两步反应:



$$\Delta H_1 = 4.1 \text{ kJ/mol} \quad E_1 = 16.7 \text{ kJ/mol}$$

第一步为吸热反应 第一步反应的活化能

$$\Delta H_2 = -109 \text{ kJ/mol} \quad E_2 = 4.2 \text{ kJ/mol}$$

第二步为放热反应 第二步反应的活化能

6、几个重点介绍:

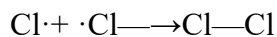
中间体: $\text{CH}_3\cdot$, $\text{R}\cdot$ 处于能谷, 可以分离出来, 可证明其存在;

过渡态: $(\text{Cl}\dots\text{H}\dots\text{CH}_3)$ 处于能垒, 不可以分离出来, 无法证明其存在。

因为 $E_1 > E_2$, 故第一步反应为决定速度的一步。

7、自由基结合:

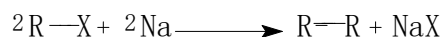
自由基是活性中间体, 结合时不需要活化能。



第九节 烷烃的制备

一、偶联反应

武慈合成法

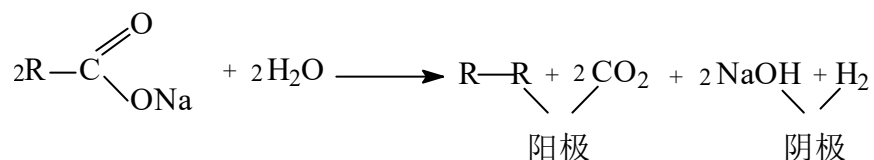


(1) 制得的烷烃比原料卤代烃的碳原子增加一倍;

用的卤代烃为溴代烃和碘代烃, 并且是伯卤代烃;

产率低, 副反应多, 不能用仲、叔卤代烃作原料。

2、柯尔贝法:



六碳以上脂肪酸合成烷烃产

二、还原反应

卤代烃、醇、醛、酮、羧酸及衍生物等还原得烷烃，将在以后的章节中介绍。

第十节 甲烷和天然气

一、燃料

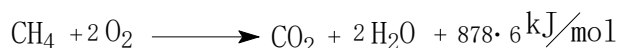
天然气的主要成分是甲烷，还含有其他烷烃。

甲烷存在于自然界中，是石油气、天然气、沼气的主要成分。

无色、无味、溶于有机溶剂中；可用作热源、化工原料。

1、燃烧

易燃烧、火焰呈青白色。



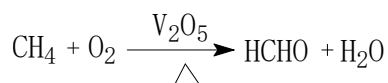
是煤矿中瓦斯爆炸的表现形式。

二、化工原料

1、当甲烷不完全燃烧，生成炭黑。

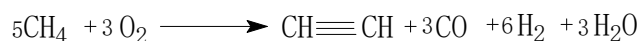


2、部分氧化



3、裂解生成乙炔

甲烷经过 3000°C 左右的电弧区，发生裂解反应生成乙炔和氢气。



4、生成合成气

甲烷与水蒸汽混合在 725 °C 通过镍催化剂，可以转变为一氧化碳和氢气；用来合成氨、尿素、甲醇等。

授课日期 第三周（两次课）

教案编号 3

课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§3 烯烃		
授课学时	2 节（ ）；3 节（ ）；其它（√）		
课 型	理论（√）；实验（ ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	通过教学，使学生能够较好： (1)掌握烯烃顺反异构的判断及命名 (2)理解碳原子的 SP ² 杂化及π键对其性质的影响 (3)掌握烯烃的化学性质及不对称加成规则 (4)了解烯烃亲电加成的反应机理 (5)了解诱导效应及对化学性质的影响		
教学重点	第一次课：(1) 烯烃顺反异构的判断及命名 (2) 碳原子的 SP ² 杂化及π键对其性质的影响 第二次课：(3) 烯烃的化学性质及不对称加成规则		
教学难点	第一次课：碳原子的 SP ² 杂化及π键对其性质的影响 第二次课：从结构角度理解烯烃的化学性质及不对称加成规则		
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.烯烃的通式、构造异构和命名	45min	
	2.烯烃的结构	45min	
	3.烯烃的顺反异构与命名	25min	
	4.烯烃的物理性质和化学性质	65min	
思 考 题			
作 业	P57 习题 6		

第一节 烯烃的结构

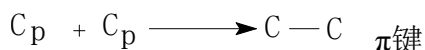
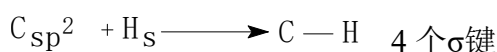
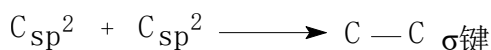
1、烯烃的双键特征:

一个 σ 键和一个 π 键。

2、 SP^2 杂化:

杂化轨道理论认为,在成键时是一个S轨道和2个P轨道杂化,组成三个等同的 SP^2 杂化轨道。对称轴之间成 120° 夹角。

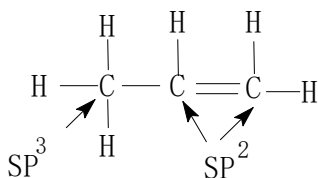
3、乙烯分子的形成:



4、 π 键的特点:

- (1) π 键没有对称轴,不能自由旋转;
- (2) π 键不能自主成键,只能与 σ 共存;
- (3) π 键不如 σ 键稳定,容易破裂,故容易发生化学反应;
- (4) π 键的键能为 264.4kJ/mol ,比 σ 键的键 345.6kJ/mol 小;
- (5) $C=C$ 双键的键长 0.134nm 比 $C-C$ 单键的键长 0.154nm 更短。

5、丙烯的结构:

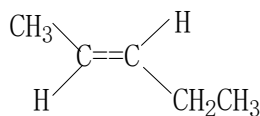
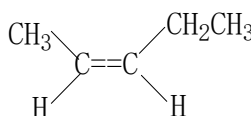
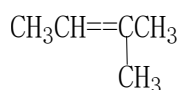
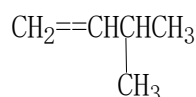
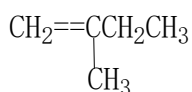


第二节 烯烃的同分异构和命名

一、烯烃的同分异构现象

除了碳干异构外,还有双键的位置异构以及由双键引起的顺反异构。所以,烯烃的异构现象比烷烃多。

例:戊烯的异构



所以，戊烯有 6 个异构体。

注意：如果在同一个双键碳原子上联有两个相同的原子或原子团时，则没有顺反异构体。

二、烯基

表 3-1 烯基的名称

烯基	中文名	英文名
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	乙烯基	vinyl
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$	丙烯基	propenyl
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-$	烯丙基	allyl
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丙烯基	isopropenyl

三、烯烃的系统命名

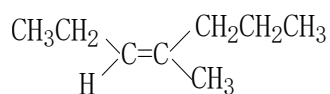
- 1、选主链（含双键的最长碳链）；
- 2、编号（从靠近双键的一端开始）；
- 3、标明双键的位置（放在烯烃的前面）；
- 4、其它同烷烃相同，英文名称只需将词尾“ane”改为“ene”。
- 5、顺、反命名法：

两个相同的基团在同一侧时为顺式，在两侧时为反式。

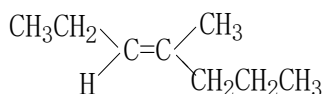
- 6、Z、E 命名法：

两个大基团在同侧时为（Z）构型，在两侧时为（E）构型。

例：4—甲基—3—庚烯 写出其构型并命名。



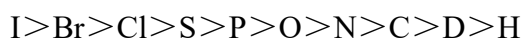
（Z）--4—甲基—3—庚烯



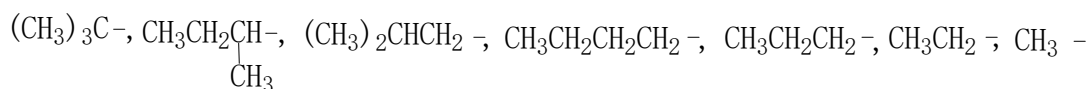
（E）--4—甲基—3—庚

8、常见基团的顺序规则：

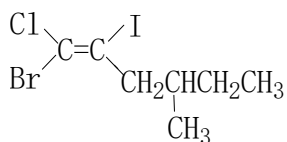
- （1）几种原子的顺序



- （2）几种常见的烷基的顺序



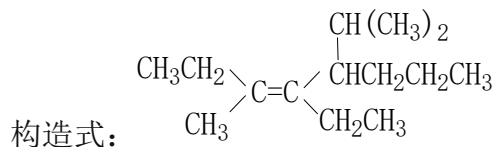
例：命名或写出构造式



(1)

命名: (E) --1--氯—1—溴—2—碘—4—甲基—1—己烯

(2) (Z) --3—甲基—4—乙基—5--异丙基—3—辛烯



第三节 烯烃的物理性质

烯烃的物理性质与烷烃相似, 见 52 页表 3—2。不多介绍。

但顺反异构体有点差异:

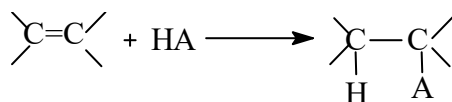
沸点: 顺式 > 反式 与分子的极性有关。

熔点: 反式 > 顺式 与分子的对称性有关。

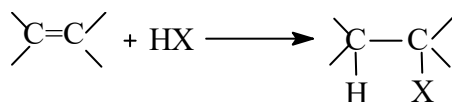
第四节 烯烃的化学性质

一、亲电加成

1、与酸的加成:



(1) 与卤化氢的加成:

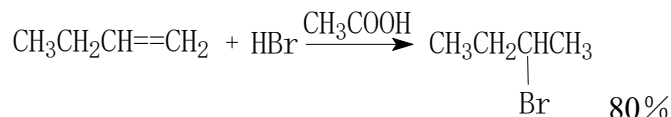


a、卤化氢活泼性次序:



b、不对称烯烃加成:

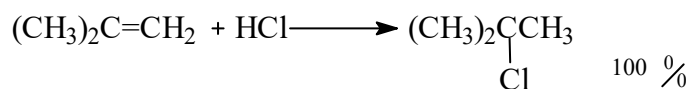
遵守马氏规则: 即氢原子加在含氢较多的碳上, 卤原子加在含氢较少的碳上。



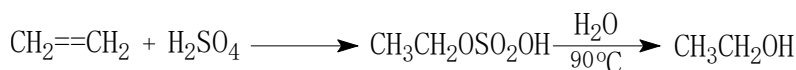
凡反应中键的形成或断裂, 有两种以上取向而有一主要产物生成者称为区位选择性。

马尔科夫尼科夫规则是历史上第一个发现的区位选择性规则。

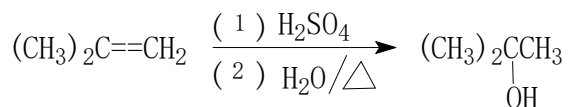
例:



(2) 与硫酸的加成:

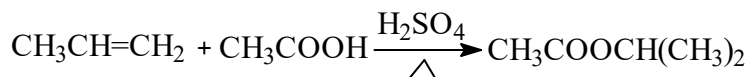


不对称烯烃与硫酸加成也遵守马氏规则。

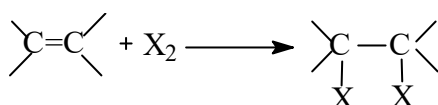


(1) 与有机酸的加成:

例:



2、与卤素的加成:

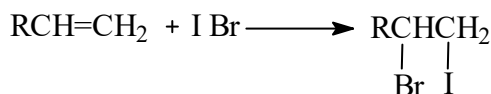


(1) 溴的四氯化碳溶液与烯烃加成时, 溴的颜色会消失, 实验室里常用这个反应来鉴别烯烃。

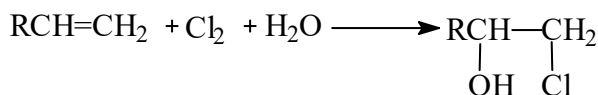
(2) 卤素活性: 氟 > 氯 > 溴 > 碘

氟与烯烃反应太激烈, 会使碳链断裂; 碘与烯烃难以反应。

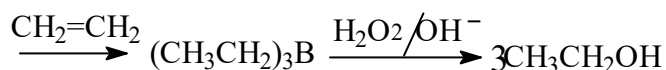
(3) 与 ICl, IBr 的加成 (混合试剂):



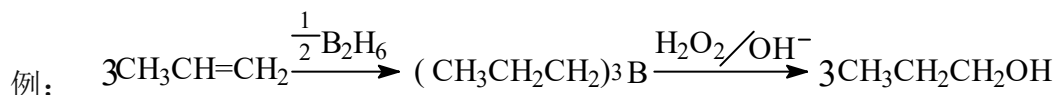
(4) 与卤素和水的反应:



3、与乙硼烷的反应:



不对称烯烃与乙硼烷加成后再过氧化氢碱性水解得反马氏规则产物。



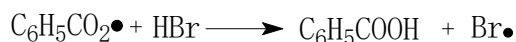
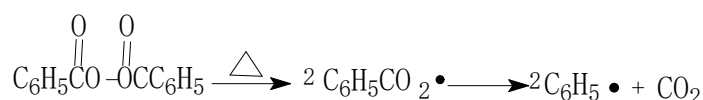
二、自由基加成反应

当有过氧化物 (H_2O_2 , ROOR) 存在时, 不对称烯烃与氢溴酸加成的反应取向刚好是反马氏规则的。但对 HCl , HI 加成反应的取向没有影响。

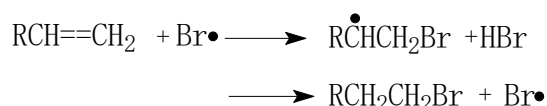


反应机理:

1、链引发：

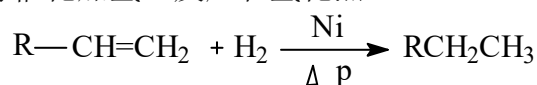


2、链增长：



3、链终止：（后面介绍）

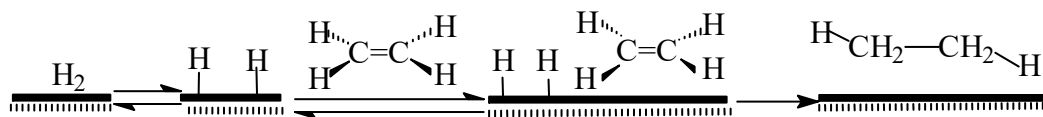
三、催化加氢（或称催化加氢）反应和氢化热



1、常用催化剂：

Ni, Pt, Pd, 瑞尼 Ni 等。

2、异相催化：



3、放热反应：

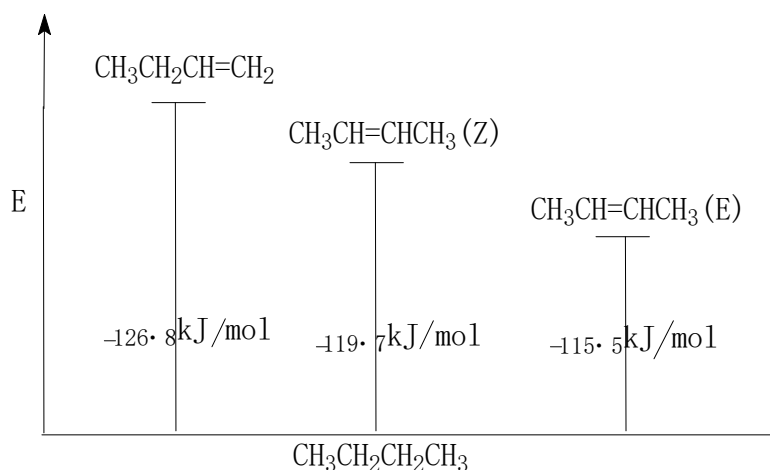
每个双键的氢化热约 125kJ / mol。

氢化热的大小可以得知烯烃的稳定性。氢化热越小，稳定性越大。

例： 顺—2—丁烯氢化热：119.7kJ / mol；

反—2—丁烯氢化热：115.5kJ / mol；

1—丁烯氢化热：126.8kJ/mol。



故反式烯烃稳定性大于顺式；顺式稳定性大于 1-丁烯。

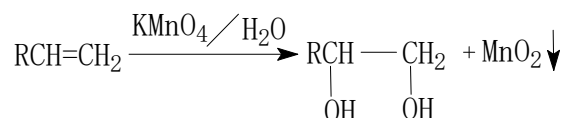
4、应用：

汽油品质的改进，把汽油中的烯烃氢化为烷烃；改进油脂的性质，将液态的油脂变为固态的脂肪，便于运输和储存。

四、氧化反应

1、KMnO₄或OsO₄氧化:

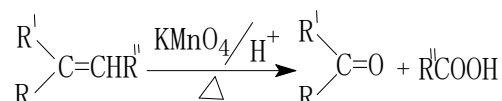
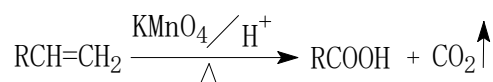
中性或碱性介质



在中性或碱性介质中高锰酸钾可以将烯烃氧化成邻二醇，自己被还原成二氧化锰，呈现棕褐色，可用来检验烯烃。

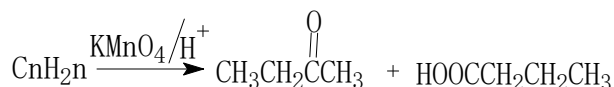
生成的邻二醇可能被继续氧化，得率低。如用四氧化锇代替，收率提高，生成顺式产物，但是毒性较大，且昂贵。

酸性介质

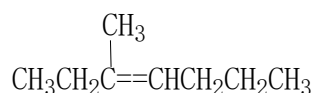


在酸性介质中高锰酸钾可以将烯烃氧化成羧酸、酮和二氧化碳，自己被还原成二价锰离子，紫色消失，可用来检验烯烃。根据生成物的结构可以推断烯烃的结构。

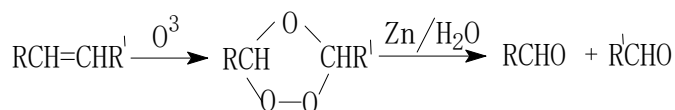
例:



原烯烃的结构为:



2、臭氧化反应:

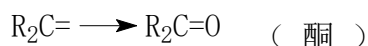
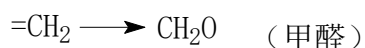


(1)常用还原剂

H₂/Pd Zn / H₂O 可将中间体最后还原成醛、酮。

LiAlH₄, NaBH₄ 可将中间体还原成醇。

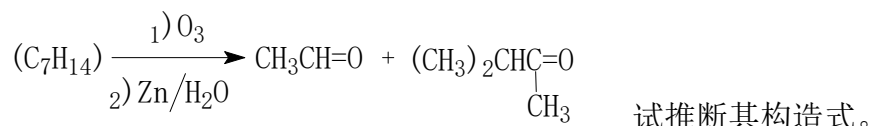
(2)还原水解产物



(3) 应用

因为臭氧化还原水解是定量进行，且选择性强，故常用来推断烯烃的结构。

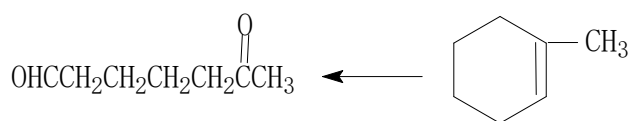
例：



去掉两个氧原子，把双键连接即可得。

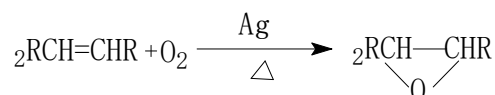
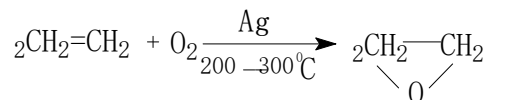
$$CH_3CH=C\underset{\substack{| \\ CH_3}}{CH}(CH_3)_2$$

例：

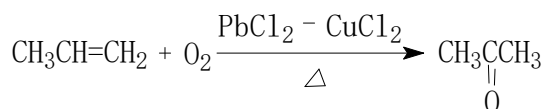
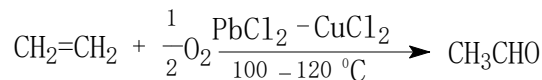


3、催化氧化：

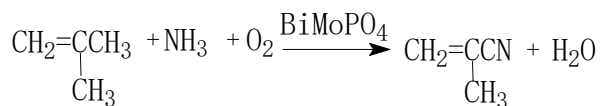
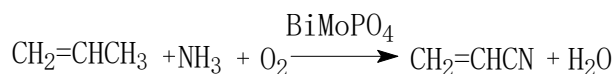
(1) 银催化氧化 生成环氧化合物。



(2) 氯化钼和氯化铜催化氧化 生成醛或酮。



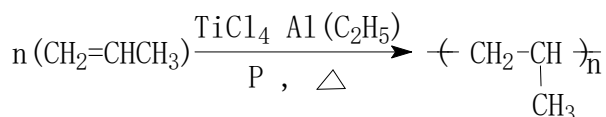
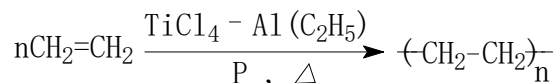
(3) 氧化铋与氧化铋或磷钼酸铋催化氨氧化 生成烯月青。



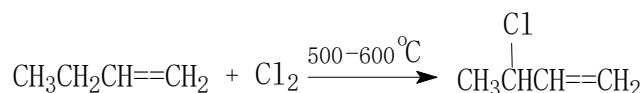
生成的产物在合成纤维中是重要的中间体。

五、聚合反应：

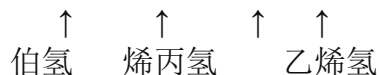
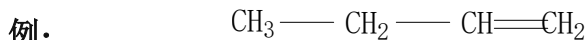
烯烃在烷基铝—四氯化钛络合催化剂的作用下，聚合成高分子化合物。



六、 α -氢的自由基卤代反应



为什么会有这样的结果？可以用下面的结果来解释。



乙烯氢难以反应，烯丙氢容易反应，其它氢处于中间状态，原因是离解能不同。

表 3—4 C—H 键的离解能 (kJ/mol)

烯丙氢		烷 氢		乙烯氢	
$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{H}$	318	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	380	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{H}$	435
		$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{H}$	397		
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{H}$	322	$\text{C}_2\text{H}_5\overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{H}$	397	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{H}$	427
		$\text{C}_2\text{H}_5-\text{H}$	410		

从表 3—4 的数据可知，不同的 C—H 键的离解能是不同的，大小顺序是：

烯丙 H < 叔 C--H < 仲 C--H < 伯 C--H < 乙烯 H

故反应活性大小顺序是：

烯丙 H > 叔 C--H > 仲 C--H > 伯 C--H > 乙烯 H

思考题:P75-76 1、3、8、10

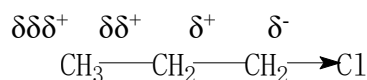
作 业:P75-76 2、4、6、11、12

讲 解:P75-76 5、7、9

第五节 诱导效应

1、定义：

在有机化合物中，由于电负性不同的取代基团的影响，使整个分子中成键电子云按取代基团的电负性所决定的方向而偏移的效应称为诱导效应。



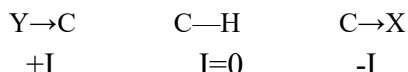
2、特征：

诱导效应的特征是沿着碳链传递，并随碳链的增长迅速减弱或消失。

通过静电诱导而影响到分子的其他部分，没有外界电场的影响也存在。

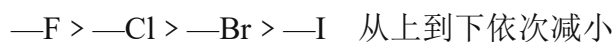
3、表示形式：一般用 I 来表示诱导效应。-I 相当于吸电子效应，+I 相当于供电子效应，饱和的 C—H 键的诱导效应规定为零。





4、具有-I 效应原子和原子团的相对强度:

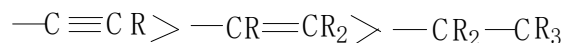
同族元素:



同周期元素:



不同杂化态:

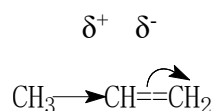


5、具有+I 效应的原子团主要是烷基, 相对强度是:



例: $CH_3-CH=CH_2$ 分子中的甲基与 π 键相连, 由于电负性 $Csp^3 < Csp^2$, 所以甲基具有

+I 效应使 π 键上的电子云发生偏移。

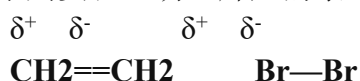


第六节 烯烃的亲电加成反应历程和马尔科夫尼科夫规则

第三节 烯烃的亲电加成反应历程:

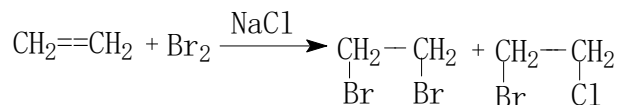
1、烯烃与溴加成

通过一系列实验证明, 烯烃的亲电加成反应历程受极性介质影响。



反应是一步完成的呢还是二步完成的?

例:

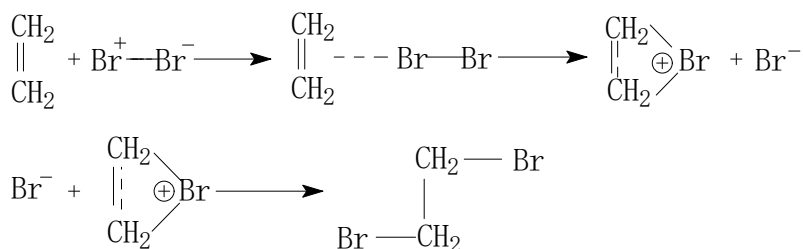


通过实验发现是二步完成的。否则就不会发生上面反应; 且溴是在第一步先加, 氯后加。

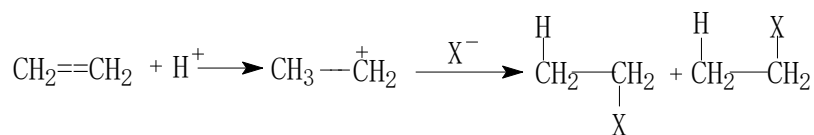
如果溶液中还有其它阴离子, 反应产物中也会出现。

1、综上所述:

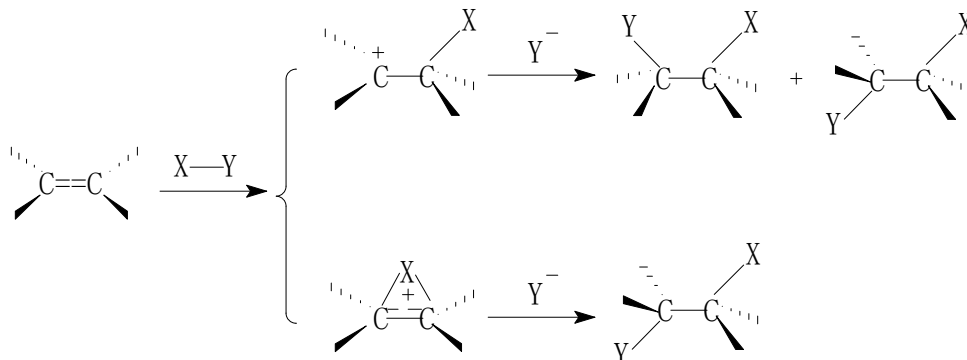
烯烃与溴的亲电加成反应历程可能为:



2、烯烃与各种酸的加成反应历程：



3、用通式表示：



二、马尔科夫尼科夫规则的解释和碳正离子稳定性：

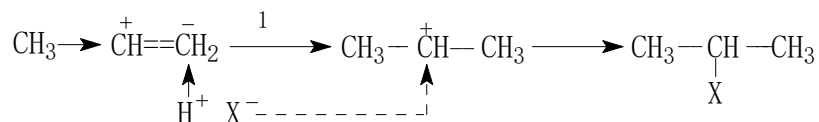
1、诱导效应和 $\sigma-\pi$ 共轭效应解释

例：以丙烯为例解释。

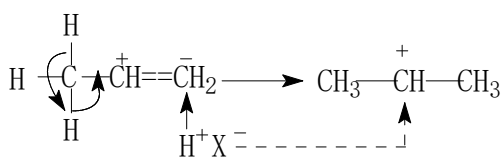
诱导效应解释：

甲基碳原子： SP^3 杂化，双键碳原子： SP^2 杂化；

SP^3 电负性 $<$ SP^2 杂化态，故甲基表现为向双键供电子。



$\sigma-\pi$ 共轭效应解释：



2、用活泼中间体碳正离子的稳定性来解释

碳正离子的稳定性与跟 $\sigma-\text{P}$ 超共轭效应的多少有关。

$(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ C—H $\sigma-\text{P}$ 共轭效应 9 个；

$(\text{CH}_3)_2\overset{+}{\text{C}}\text{H}$ C—H $\sigma-\text{P}$ 共轭效应 6 个；

$\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ C—H $\sigma-\text{P}$ 共轭效应 3 个；

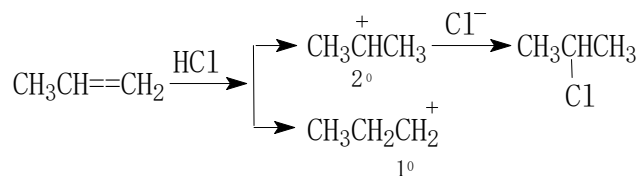
CH_3^+ C—H $\sigma-\text{P}$ 共轭效应无。

超共轭效应越多，正电荷越分散，碳正离子越稳定。故有：



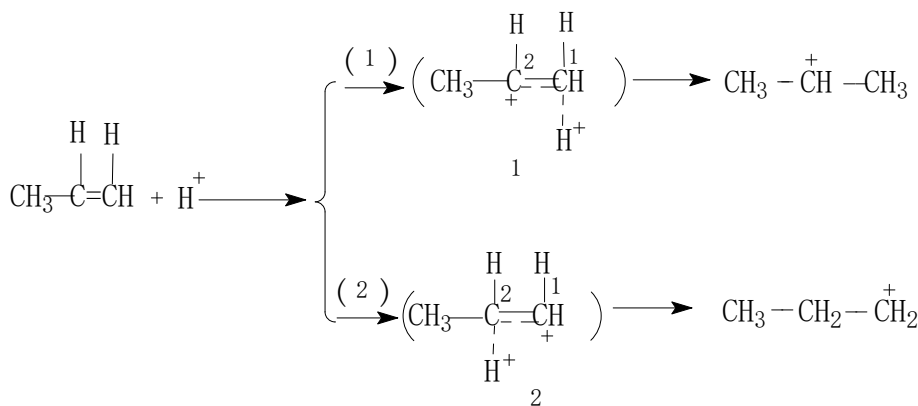
利用碳正离子的稳定性可以解释马氏规则的结果。

例：



由于稳定性 $2^\circ > 1^\circ$ ，故上式为主产物。

3、从过渡态来考虑



在过渡态 1 中，甲基分散了碳上的部分正电荷，稳定了过渡态 1；

在过渡态 2 中，甲基不能分散碳上的部分正电荷，因此过渡态 2 不如过渡态 1 稳定。

过渡态 (1) 稳定，活化能低，形成速率快，故加成产物 2-卤丙烷是主产物；

过渡态 (2) 不稳定，活化能高，形成速率慢，故加成产物 1-卤丙烷是次产物。

图 3-12 为丙烯和氢离子形成两种过渡态的位能曲线图。

第七节 乙烯和丙烯

一、乙烯

了解乙烯的性质、工，农业中的应用、来源以及乙烯利的应用。

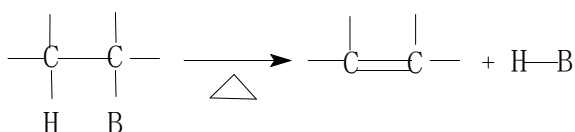
二、丙烯

了解丙烯的性质、工，农业中的应用、来源以及其依赖乙烯化工的发展而发

第八节 烯烃的制备

一、经由消除反应的合成方法

1、脱卤化氢和脱水

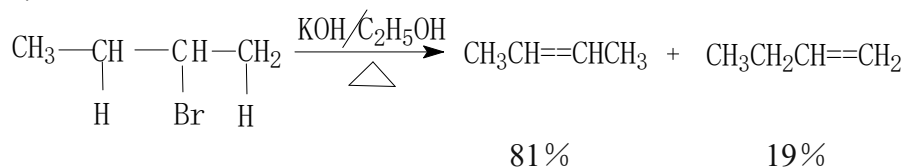


B=卤素、羟基

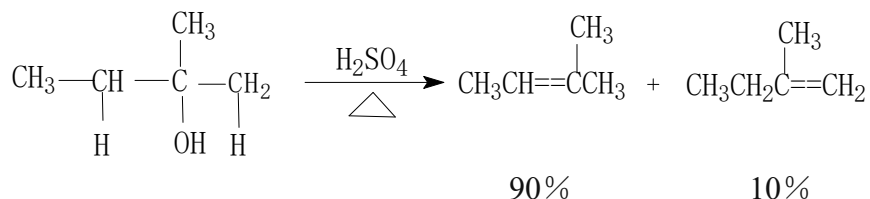
(1) 这类反应称为 β -消除反应；

(2) 脱 HX 和 H_2O 有一个取向问题，扎依采夫（以后再介绍）认为：生成的烯烃是双键两端取代基多的为主。

例 1:

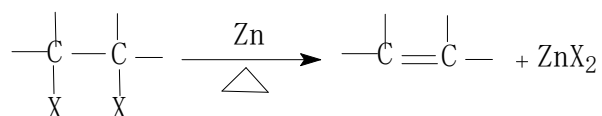


例 2:

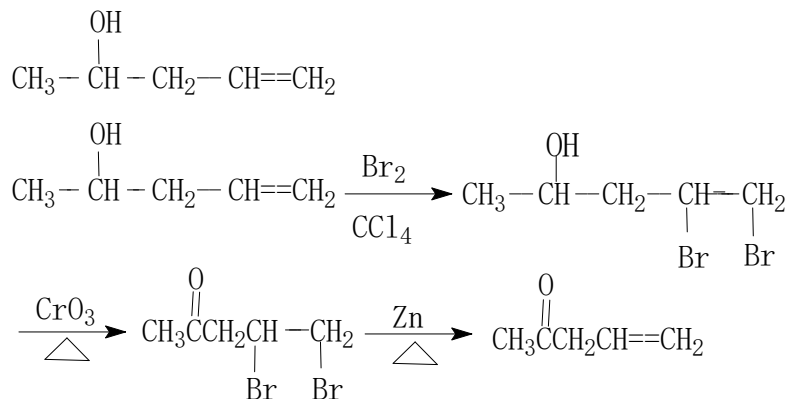


2、脱卤素

用 Zn 或 Mg 把邻二卤化物消除两个卤原子而得烯烃。在合成上应用不大，但可以用此方法保护双键。



例：下式要氧化羟基而不破坏双键，就可以用此方法。



二、炔烃的还原

在炔烃的性质中讨论。

授课日期 第四周（两次课）

教案编号 4

课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§4 炔烃		
授课学时	2 节（ ）；3 节（ ）；其它（√）		
课 型	理论（√）；实验（ ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	通过教学，使学生能够较好： (1)掌握炔烃的命名 (2)理解碳原子的 SP 杂化 (3)掌握炔烃的化学性质与应用 (4)了解炔烃的制备方法		
教学重点	第一次课：(1) 炔烃的命名；(2) 碳原子的 SP 杂化 第二次课：(3) 炔烃的化学性质与应用		
教学难点	第一次课：碳原子的 SP 杂化 第二次课：从炔烃的构型角度去理解炔烃的化学性质		
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.炔烃的通式、构造异构和命名	45min	
	2.炔烃的结构	45min	
	3.炔烃的物理性质和化学性质	65min	
	4. 炔烃的制法	25min	
思 考 题			
作 业	P70 习题 6		

第一节 炔烃

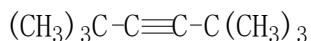
一、炔烃的结构（乙炔）

- 1、碳原子是 SP 杂化成键；乙炔成键的所有原子都在一条直线上。
- 2、碳、碳之间形成一个 C—C σ 键，两个互相垂直的 π 键；电子云分布象一个圆柱形。
- 3、C \equiv C 的键长为 0.120nm，比 C=C 更短。

二、炔烃的命名

- 1、与烯烃相似，无顺反异构，仅将“烯”改为“炔”。

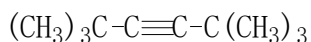
例：



2, 2, 5, 5—四甲基—3—己炔

- 2、英文名称将相应的烷烃词尾“ane”改为“yne”。

例：

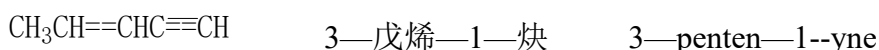
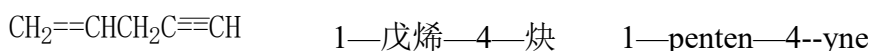


2, 2, 5, 5—tetramethyl—3--hexyne

- 3、同时含有双键和三键时；

- (1) 叫某烯、炔；
- (2) 双键和三键位置相同时，从双键一端开始编号；
- (3) 双键和三键位置不不同时，从位次小的一端开始编号。

例：



记住：命名时烯在前，炔在后。

三、炔烃的物理性质

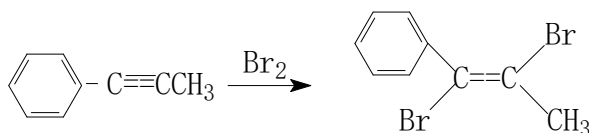
炔烃的物理性质与烯烃相似，但沸点比相应的烯烃高，相对密度比相应的烯烃大，在水中的溶解度也比相应的烷烃和烯烃大。

四、炔烃的化学性质

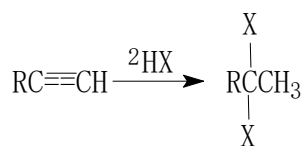
1、亲电加成（比烯烃更难些）

- (1) 加 1mol 试剂时，以反式加成产物为主。

例：



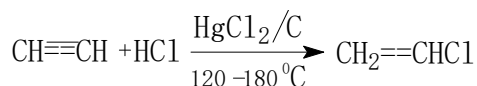
(2) 当加 2mol 试剂时, 得烷基衍生物。



该反应也遵守马氏规则。

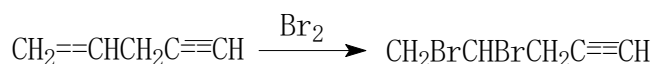
(3) 乙炔在催化剂的存在下可以得烯烃衍生物。

例:



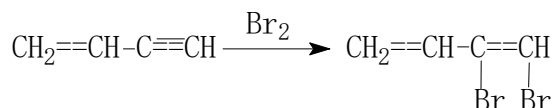
(4) 烯炔加成时, 如果加成的试剂为 1mol 时, 一般加在双键上。

例:



特殊例外。如果能生成共轭体系的也可以加在三键上。

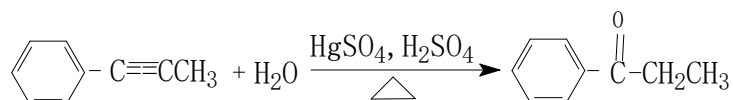
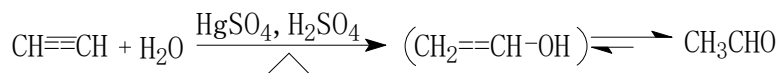
例:



2、水化

先生成烯醇, 再转变为稳定的羰基化合物。

例:



由于汞和汞盐毒性大, 现已逐渐被锌、铜、镉的磷酸盐取代。

3、氧化

与烯烃相似, 但炔烃更难一些。

(1) $\text{KMnO}_4 / \text{OH}^-$ 、 H^+ 氧化

例:



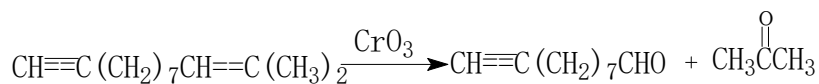
在碱性条件下, 生成羧酸盐和棕褐色二氧化锰沉淀, 紫色消失。

在酸性条件下, 生成羧酸和二氧化碳, 二价锰离子, 紫色消失。

两种方法都可以用来鉴定炔烃。

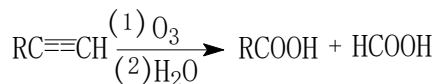
(2) 烯、炔共存时的氧化

例:



从上式也可以看出三键比双键难以氧化，故氧化发生在双键上。

(3) 臭氧氧化

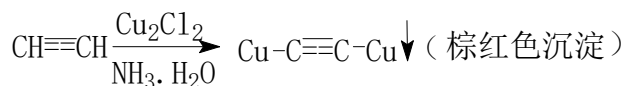
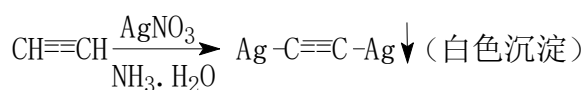


三键断裂，生成两个羧酸，同样可以用来推断原炔烃的结构。

4、炔化物的生成

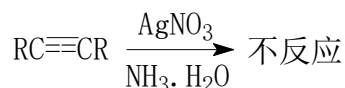
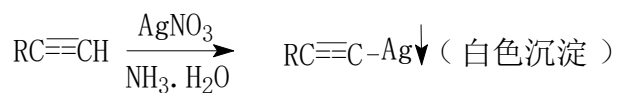
(1) 乙炔的反应

例：



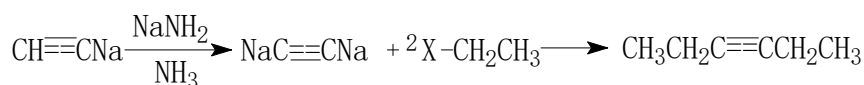
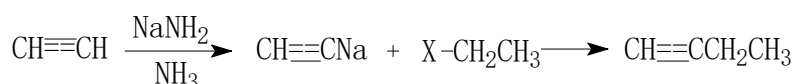
炔化银和炔化亚铜受热或震动易发生爆炸，故常用浓盐酸分解。

(2) 其它炔烃的反应



利用上法可以鉴定乙炔和末端炔烃。

(3) 炔化钠的生成和应用



此法可以用来增长碳链。末端炔烃也可以反应。

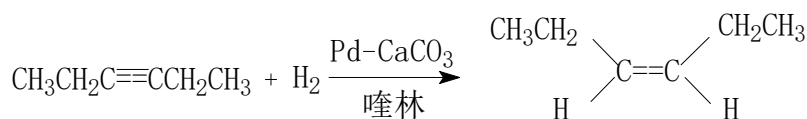
5、还原

(1) 催化加氢

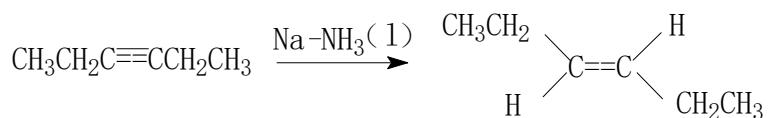
常用 Ni、Pt、Pd 等催化加氢，最后得到烷烃。

(2) 选择加氢

用林德拉 (Lindlar) 催化剂催化可得顺式产物。



在液氨中用钠或锂还原炔烃可得反式产物。

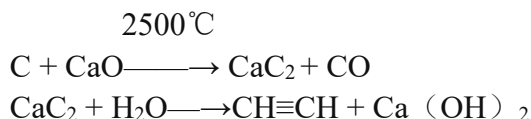


(3) 烯、炔共存时的加氢

炔烃比烯烃容易加氢, 如果分子中有双键和三键时, 加 1mol 氢则先加在三键上。

五、乙炔

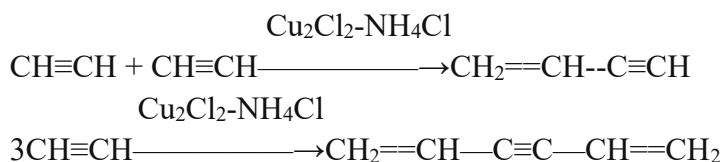
1、制备



2、性质

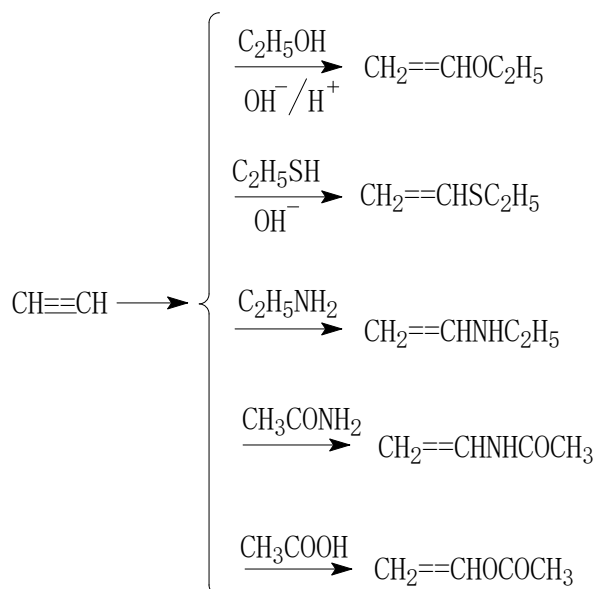
除了前面所讲的性质以外, 还可以发生以下反应:

(1) 聚合



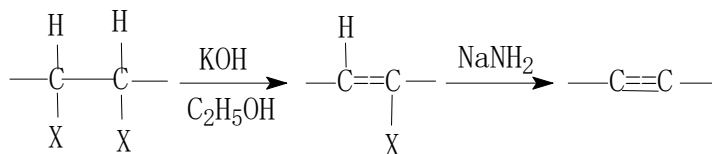
还有环状三聚; 环状四聚。

(2) 乙炔的其它反应

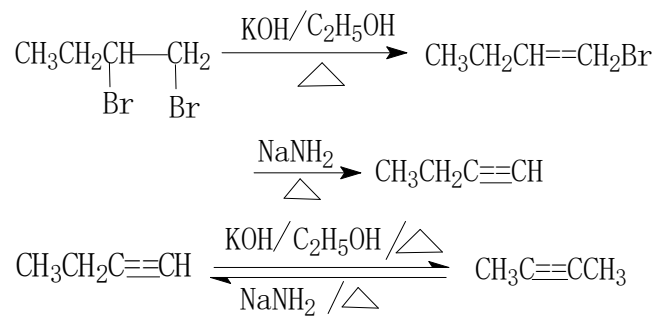


六、炔烃的制备

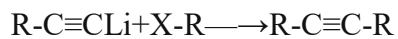
1、由二元卤代烃脱卤化氢



例:



2、由炔化物制备



炔化钠可得同样结果。

思考题: P98-99 1、5、6、

作业: P98-99 2、4、8、11、14

讲解: P98-99 3、9、16

授课日期 第五周（两次课）

教案编号 5

课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§5 二烯烃		
授课学时	2 节（ ）；3 节（ ）；其它（√）		
课 型	理论（√）；实验（ ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	通过教学，使学生能够较好： (1)掌握二烯烃的命名和分类 (2)理解共轭二烯烃的结构和共轭效应 (3)掌握炔烃的化学性质与应用 (4)了解炔烃的制备方法		
教学重点	第一次课：(1) 二烯烃的分类和命名；(2) 共轭效应 第二次课：(3) 二烯烃的化学性质与应用		
教学难点	第一次课：共轭效应 第二次课：二烯烃的化学性质与应用		
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. 二烯烃的通式、分类和命名	45min	
	2. 共轭二烯烃的共轭效应	45min	
	3. 二烯烃的物理性质和化学性质	65min	
	4. 二烯烃的制法	25min	
思 考 题			
作 业	P70 习题 6		

第一节 二烯烃的分类和命名

分类：根据两个双键的相对位置可分为三类：

1、累积二烯烃



2、共轭二烯烃



3、孤立二烯烃



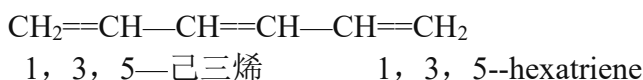
两个双键被一个以上亚甲基隔开的二烯烃。

命名：

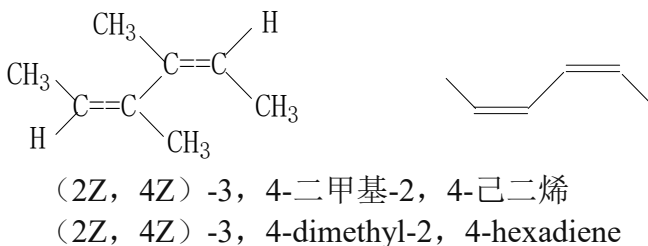
与单烯烃相似，把多个双键叫出来，顺反也标出来。

英文名称以词尾“adiene、triene”代替烯的词尾“ene”

例：



例：



二、二烯烃的结构与稳定性

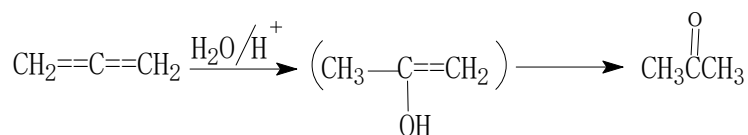
1、丙二烯

丙烯分子中碳原子的杂化形式和连接方式： $\text{Csp}^2 = \text{Csp} = \text{Csp}^2$

两个双键互相垂直，不可以旋转，如一个大双键一样；故也有顺反异构体。

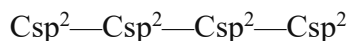
丙二烯不稳定，性质较活泼，可以发生加成反应。

例：



2、1, 3—丁二烯的结构

(1) 1, 3—丁二烯分子中碳原子的杂化形式和连接方式：



(2) 所有的原子都在一个平面上，碳碳之间的夹角为 120° ；

(3) 四个 P 轨道侧面重叠，形成包括四原子，四电子的共轭体系；

(4) 分子轨道理论解释:

四个原子轨道组成四个分子轨道组成 ψ_1 , ψ_2 成键轨道; ψ_3 , ψ_4 反键轨道。四个电子成对填充在成键轨道上。 ψ_1 、 ψ_2 叠加后, C_1-C_2 , C_3-C_4 双键性质更强。

(5) 共轭二烯烃中键长发生了变化, 即平均化了;

(6) 氢化热降低了。

例: 1, 3—丁二烯的氢化热



预计: $125.5 + 125.5 = 251\text{kJ/mol}$

实测: 238kJ/mol

降低了 13kJ/mol , 说明了共轭二烯烃的能量比孤立二烯烃低。

三、丁二烯和异戊二烯

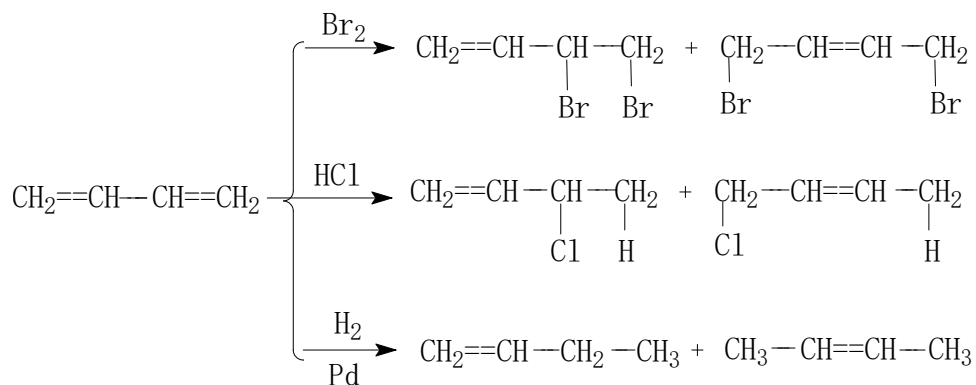
- 1、了解丁二烯的理化性质;
- 2、了解丁二烯的制备;
- 3、掌握丁二烯的聚合反应及聚合物的应用。



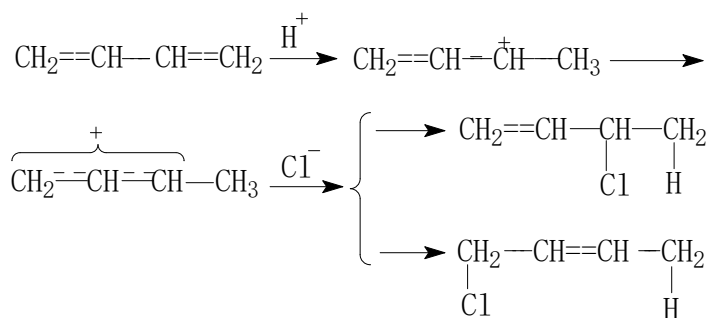
- 4、了解异戊二烯的理化性质;
- 5、了解异戊二烯的聚合物的应用。
- 5、掌握异戊二烯的聚合反应及聚合物(天然橡胶)的应用。

四、共轭二烯烃的反应

1、1, 4—加成



(1) 反应历程



(2) 加成方向及产物名称

氯负离子加在 C₂ 上，产物在原来的位置上保留一个双键，称为 1, 2—加成；
氯负离子加在 C₄ 上，产物在 2, 3 位置上生成一个新双键，称为 1, 4—加成。

(2) 产物的比例与反应条件

1, 3—丁二烯与溴的加成

极性溶剂：1, 4—加成占 70% (4℃)；1, 2—加成占 30% (4℃)；

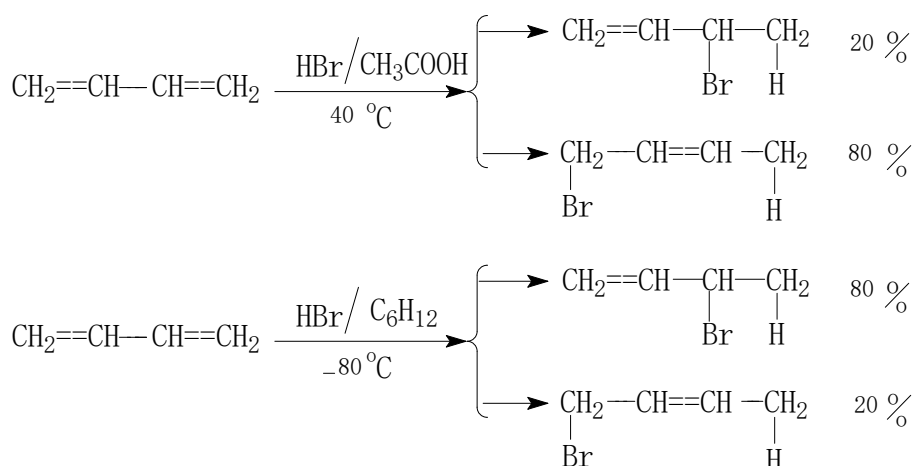
非极性溶剂：1, 4—加成占 46% (-15℃)；1, 2—加成占 54% (-15℃)。

在做题目时要注意条件。

例：1, 3—丁二烯与溴化氢的加成

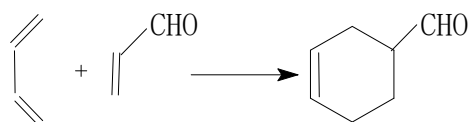
A、乙酸中，40℃ 以上；

B、环己烷中，-80℃。



2、狄尔斯—阿尔德反应（双烯合成）

(1) 反应方程式



这个反应是合成六员环的一个好方法。

(2) 双烯体和亲双烯体

提供共轭双键的烯烃为双烯体；提供一个双键的为亲双烯体；亲双烯体分子中连有吸电子基团时，反应容易进行。

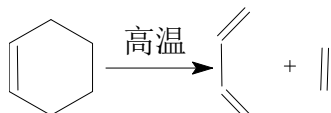
(3) 常见的吸电子基团

--CHO、--COOR、--COR、--CN、--NO₂ 等。

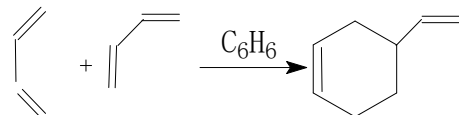
(4) 可逆反应

生成的环状化合物在加热时又会分解为原来的烯烃，此法可以用来检验或提

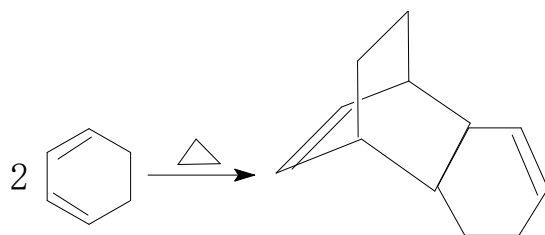
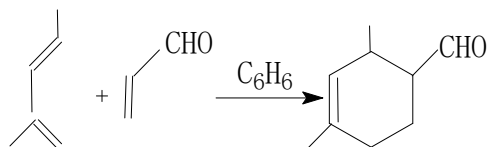
纯共轭二烯烃。



(5) 两分子共轭二烯烃也可以进行双烯合成



例:



第三节 共轭效应

一、共轭效应的产生和类型

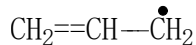
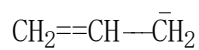
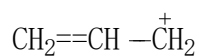
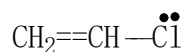
1、共轭效应 (conjugative effect) 的产生

共轭体系中各个 σ 键都在同一个平面上, 参加共轭的 P 轨道互相平行而发生重叠, 形成分子轨道。从而产生共轭效应。

2、类型



P- π 共轭:



二、共轭效应的特征

1、键长平均化

共轭链越长, 单键和双键的键长越相近; 苯环的六个 C—C 键的键长完全相等。

2、共轭烯烃体系的能量降低

例：1, 3—戊二烯



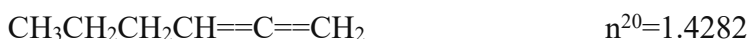
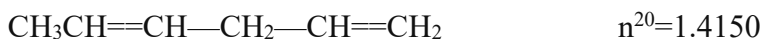
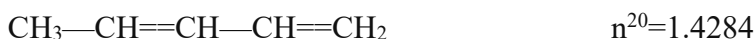
预计：117.1 + 125.5 = 242.6 kJ/mol

实测：225.9 kJ/mol

降低了 16.7 kJ/mol，说明了共轭二烯烃的能量比孤立二烯烃低。

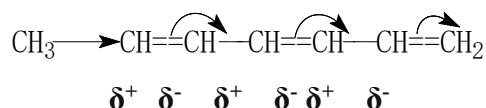
共轭的结果使体系具有较低的内能，分子稳定。

3、折射率较高



三、共轭效应的传递

当共轭体系一端受电场的影响时，就能沿着共轭链传递得很远，同时在共轭链上的原子将依次出现电子云分布的交替现象。



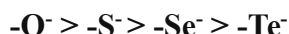
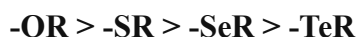
四、静态 P—π 共轭效应和静态 π—π 共轭效应的相对强度

1、P—π 共轭

P 电子朝着双键方向转移，呈供电子效应 (+C)。

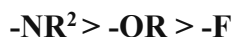
(1)、同族元素

从上至下，供电子能力减弱。



(2)、同周期元素

从左至右，供电子能力减弱。

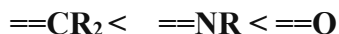


2、π—π 共轭

π 键电子云朝电负性强的元素偏移，呈现出吸电子效应 (-C)。

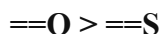
(1) 同周期元素：

从左到右，吸电子能力增强。



(2) 同族元素：

从上至下，吸电子能力减弱。



3、σ—π 和 σ—P 超共轭

超共轭效应一般都是供电子的。

参与共轭的 C—H 键越多，产生的超共轭效应越强。但超共轭效应相比来所比较弱。



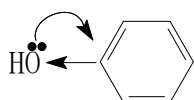
4、静态共轭效应和动态共轭效应

静态共轭效应是共轭体系的内在性质；动态共轭效应是外电场的影响下所表现的性质。

静态共轭效应对反应起促进作用，也能起阻碍作用；而动态共轭效应对反应总是起促进作用。

5、共轭效应常与诱导效应共存

例：



第四节 速率控制和平衡控制

1、速率控制

在有机反应中，一种反应物可以向多种产物方向转变时，在反应未达到平衡前，利用反应快速的特点来控制产物组成比例的，称为速率控制或动力学控制。

速率控制往往是通过缩短反应时间或降低反应温度来达到目的。

2、平衡控制

在有机反应中，一种反应物可以向多种产物方向转变时，利用平衡到达来控制产物组成部分比例的反应，称为平衡控制或热力学控制。

平衡控制一般是通过延长反应时间或提高反应温度使反应达到平衡点的。

例：1, 3—丁二烯与溴化氢的加成

低温时，1, 2—加成所需的活化能比 1, 4—加成的低，反应容易进行；且平衡尚未建立，生成的 1, 2—加成产物不容易逆转为碳正离子。故 1, 2—加成的速率比 1, 4—加成的速率快，1, 2—加成产物的含量多，反应为速率控制。

较高温度时，生成的 1, 2—加成产物容易转变为碳正离子而建立平衡。同时，温度升高可以满足 1, 4—加成时较高活化能的需要，因而加速了 1, 4—加成反应的进行。由于 1, 4—加成产物较稳定，一旦生成后就不容易逆转，故在平衡混合物中 1, 4—加成产物的含量多，反应为平衡控制。

授课日期 第六周（两次课）

教案编号 6

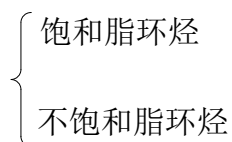
课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§6 脂环烃		
授课学时	2 节（√）；3 节（ ）；其它（ ）		
课 型	理论（√）；实验（ ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	通过教学，使学生能够较好： (1)掌握脂环烃的命名 (2)理解三元环、四元环不稳定的原因 (3)掌握单环脂环烃的化学性质 (4)了解环己烷的构象		
教学重点	第一次课：(1) 脂环烃的命名；(2) 三元环、四元环不稳定的原因； 第二次课：单环脂环烃的化学性质		
教学难点	第一次课：环烷烃的结构与环的稳定性 第二次课：单环脂环烃的化学性质		
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	45min	
	2.环烷烃的结构与环的稳定性	45min	
	3.脂环烃的物理性质和化学性质	65min	
	习题与复习	15min	

思考题	
作业	P97 习题

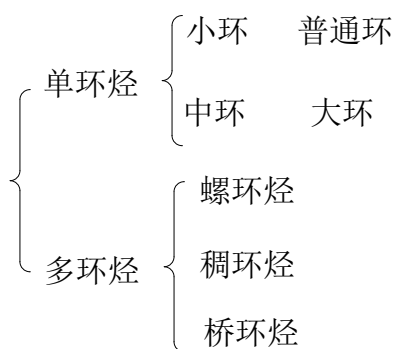
第一节 脂环烃的分类和命名

一、脂环烃的分类

1、按分子中有无不饱和键分类：



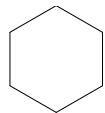
2、按分子中碳环数目分类



二、脂环烃的命名

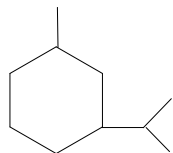
1、单环脂环烃的命名：

(1) 在相应的烷烃前面加一个环字。英文的冠以 (cyclo) 即可。



环己烷 cyclohexane

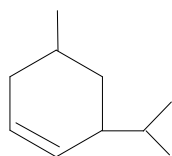
(2) 环上有取代基时则从最小的基团开始编号，使几个取代基位置代数和最小。



1—甲基—3—异丙基环己烷

1—methyl—3--isopropylcyclohexane

(3) 含双键的环烯从双键开始，经过双键编号、命名。



5—甲基—3—异丙基环己烯

5—methyl—3--isopropylcyclohexene

2、多环脂环烃的命名:

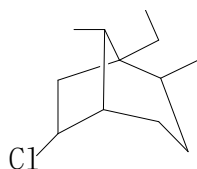
(1) 桥环烃

A 从桥头开始沿最长碳链编号到另一桥头，然后沿次长碳链到起始桥头，最短桥最后编。

B 注明环数，在环字后面的方括号内用阿拉伯数字由多到少列出，无碳原子的用(0)表示。

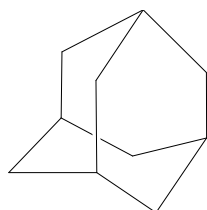
C 方括号后面写明某烷。当环上有取代基时，放在前面，用前面的方法分别叫出。

例:



2, 8—二甲基—1—乙基—6—氯二环〔3.2.1〕辛烷

6—chloro—1—ethyl—2, 8--dimethyldicyclo〔3.2.1〕octane


 三环〔3.3.1.1^{3,7}〕癸烷

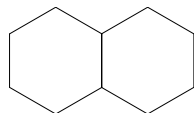
(2) 螺环烃和稠环烃的命名

根据碳原子总数称为螺某烷；在螺字后面方括号中用阿拉伯数字标出除螺原子之外的原子的数目，由少到多列出。编号是从螺原子邻位碳原子开始从小环到大环。



2—甲基—9—异丙基螺〔4.5〕癸烷

稠环烃可以用桥环烃的命名方法命名，也可以用相应的芳烃的氢化物命名。



十氢萘

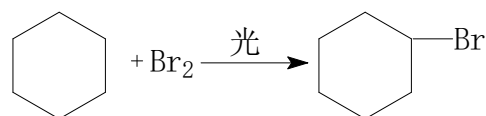
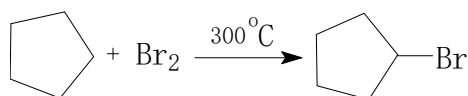
二环〔4.4.0〕癸烷

第二节 环烷烃的性质

环烷烃的物理性质与开链烷烃相似，但均比其高，具体见 105 面表 5—1。

化学性质:

1、取代反应（一般是五、六员环）

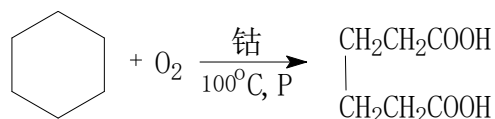
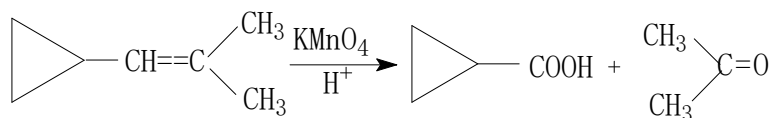


三、四员环主要加成反应。

2、氧化反应

环烷烃对氧化剂稳定，可以用来区别小环和烯烃。但环上的取代基如果有双键时，则双键被氧化。特殊例外。

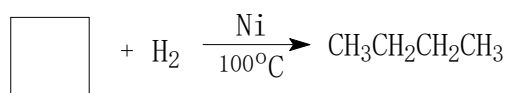
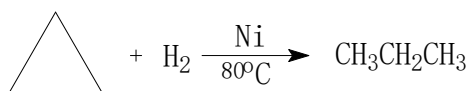
例：



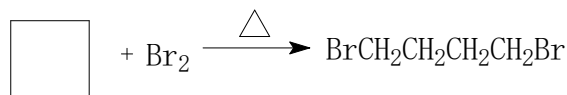
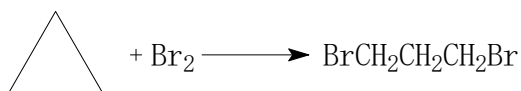
3、加成反应

小环（三、四员环）容易与氢气、卤素、卤化氢等试剂发生加成反应。反应时环破裂，所以称为开环反应。

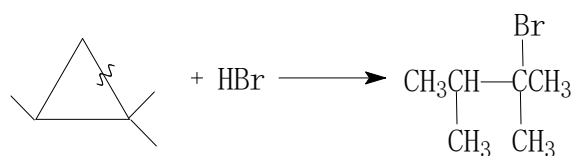
(1) 加氢



(2) 加卤素

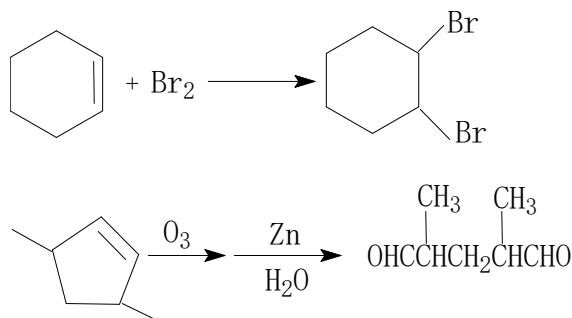


(3) 加卤化氢



环丙烷衍生物加卤化氢时，氢原子加在含氢较多的碳原子上，卤素加在含氢最少的碳上。

4、环烯烃的反应



思考题：P113-114 1、4、

作业：P113-114 5、6、7

第三节 环烷烃的结构与稳定性

1、现代价键理论：

按碳原子 sp^3 杂化，C—C—C 的键角应是 $109^\circ 28'$ ，而环丙烷的三个碳原子在同一平面上，经计算环丙烷 C—C—C 的键角为 105.5° ，这样，在成键时，必需把 C—C—C 的键角从 $109^\circ 28'$ 压缩至 105.5° ，此时，就会产生一种要求恢复正常键角的内力，称为“角张力”。从而使环丙烷易于开环。

环丁烷分子也存在角张力，但比环丙烷小些；环戊烷分子角张力很小，C—C—C 的键角已接近 $109^\circ 28'$ ；环己烷分子无角张力。（碳原子不在同一平面上。）

2、量子力学计算

环丙烷 C—C—C 之间形成的键不是直键，而是形如香蕉的弯键，结果容易起反应。

3、燃烧热和非平面结构

含碳原子数不同的环烷烃中，每个 CH_2 的燃烧热是不同的。它的大小反映出分子内能的高低。

表 5—2 环烷烃每个 CH_2 的燃烧热 (kJ / mol)

碳原子数 n	燃烧热 Hc / n	碳原子数 n	燃烧热 Hc / n
3	679	11	663
4	686	12	660
5	664	13	660
6	659	14	659
7	662	15	660
8	664	16	660
9	665	17	657
10	664		

根据燃烧热数据可以看出，从环丙烷到环己烷，每个 CH_2 的燃烧热逐渐降低，

说明环越小内能越大，故不稳定。

六元以上的中级环和大环，每个 CH_2 的燃烧热差不多等于 661 kJ/mol ，说明大环是稳定的。

经 X 射线分析，五碳以上的环，特别是中环和大环，它们的碳原子不在同一平面上，碳原子之间的键角接近正常键角，故大环稳定。

第四节 环己烷的构象

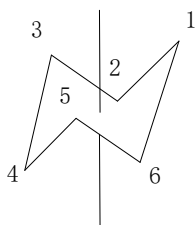
一、环己烷的构象

在环己烷分子中，碳原子是 SP^3 杂化，碳原子不共平面；碳碳键之间的夹角可以保持 $109^\circ 28'$ ，因此，环很稳定。

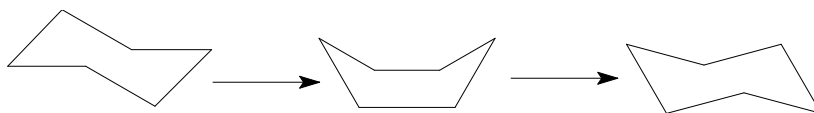
环己烷有两种极限构象：椅式构象、船式构象。

1、椅型构象：

(1) 六个碳原子排成两个平面：1, 3, 5 在上面，2, 4, 6 在下面。



(2) 环己烷的 $\text{C}-\text{C}$ 键不能象烷烃一样自由旋转，但可以在环不受破裂的范围内旋转。在旋转中，椅型和船型可以互相转变。船型构象比椅型构象能量高 29.7 kJ/mol 。



(3) 在椅式构象中，相邻的碳原子的键都处于邻位交叉式的位置。因此，环己烷的椅型构象既没有角张力，也没有扭转张力，故稳定。

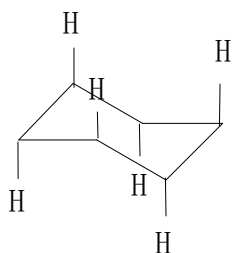
2、船型构象

在船型构象中，有四个 $\text{C}-\text{C}$ 键是交叉式，两个 $\text{C}-\text{C}$ 键是重叠式，重叠的氢原子间有斥力作用，且船头船尾距离较近，斥力较大，故船型构象能量高，不稳定。

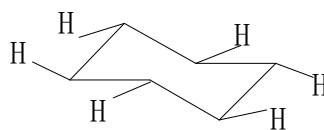
3、椅型构象中两种氢

第一类六个氢与分子的对称轴平行叫做直立键或 a 键。三个方向朝上，其余三个方向朝下。

第二类六个氢与分子的对称轴几乎垂直，叫做平伏键或 e 键。



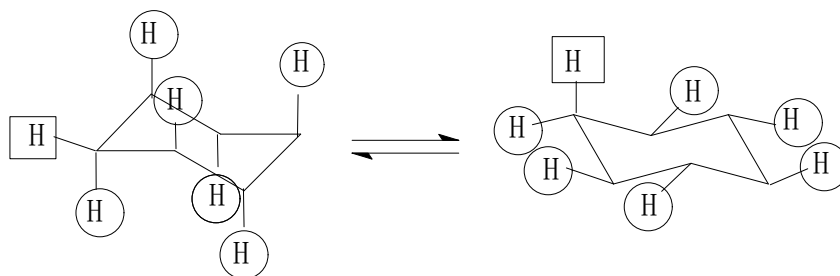
a 键



e 键

4、两种椅型构象的相互转化

由分子的热运动所产生，不会断裂碳碳键，室温下就可以进行。在互相转变中每一个 a 键都变成了 e 键，反之 e 键变成 a 键。



二、取代环己烷的构象

1、一元取代环己烷

例、甲基环己烷

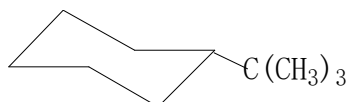


取代基处于 e 键稳定，能量低；取代基处于 a 键不稳定，能量高。因为取代基处于 a 键是氢原子之间的斥力较大，故不稳定。

取代基处于 e 键的能量较 a 键少 75.3 kJ / mol。

在室温下，甲基以 e 键连接的分子约占 95%，而以 a 键连接的分子约占 5%。

例：叔丁基环己烷



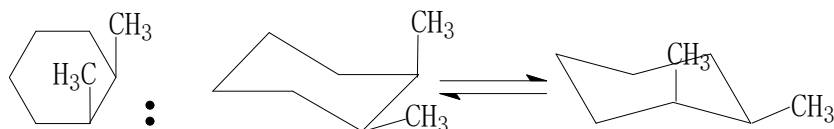
在室温下，叔丁基环己烷中叔丁基以 e 键连接的分子接近 100%。

2、二元取代环己烷

二元取代环己烷既有位置异构，又有顺反异构；故其比较复杂。

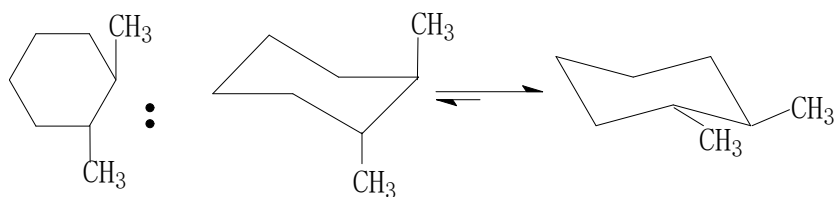
例：二甲基环己烷有：1, 1-、1, 2-、1, 3-、1, 4-四种位置异构体；后三者又有顺反异构体，故都要考虑它们的稳定构象。

例：顺 1, 2—二甲基环己烷



两个构象相同

例：反 1, 2—二甲基环己烷

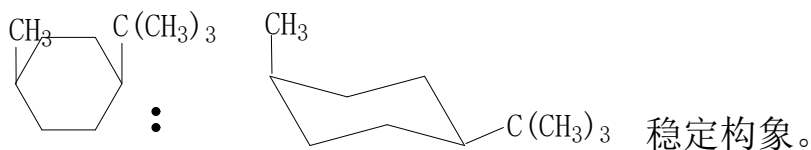


两个取代基都在 e 键的构象稳定，是主要构象。

3、两个不同的取代基的环己烷

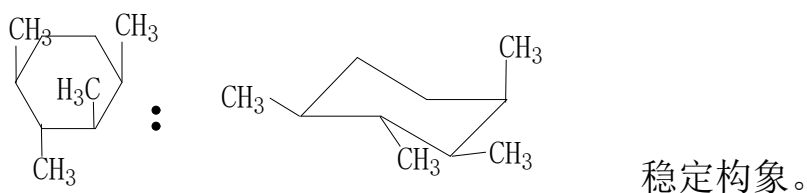
两个不同的取代基都在 e 键时最稳定，如果不是都在时，则以大基团在 e 键的构象较稳定。

例： (Z) -1-甲基-4-叔丁基环己烷



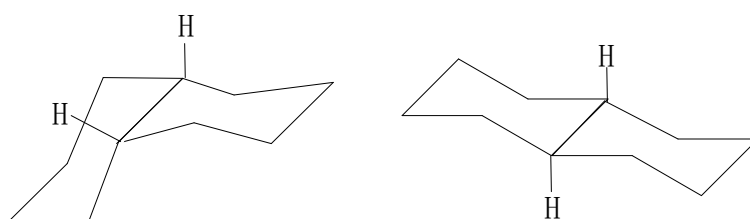
4、多元取代环己烷

多元取代环己烷的稳定构象是 e 键上取代基多的稳定。



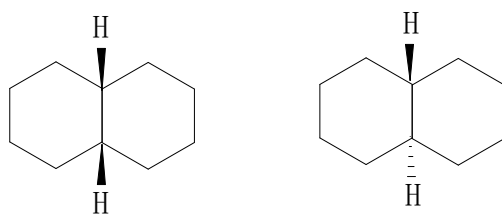
第五节 多环烃

一、十氢萘



十氢萘有两种异构体，顺式和反式都是由椅型构象稠合而成的。在顺式构象中两个桥头氢原子处于环的同一侧；在反式构象中两个桥头氢原子处于环的两侧。

通常用下式表示：

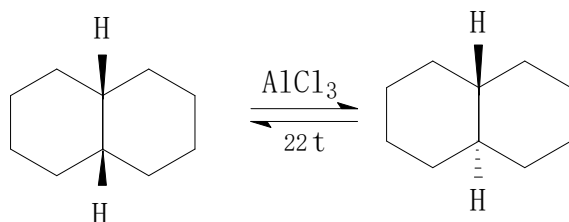


顺式

反式

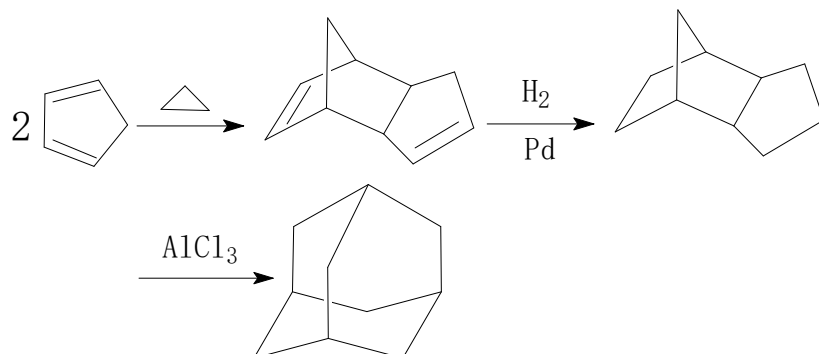
从它们的构象中可以看出，反式中两个取代基都在 e 键，而在顺式中一个是 e 键，另一个是 a 键，故反式比顺式稳定。反式的燃烧热比顺式的低 8.8 kJ/mol。

两者的燃烧热虽然相差不大，但难以相互转变，因为要断裂键才能达到目的。在三氯化铝催化下，搅拌 22 小时才能达到。



在十氢萘取代物中，取代基一般处于 e 键较为稳定。
在多环化合物中，以椅型最多的构象较稳定。

二、金刚烷



金刚烷由于结构高度对称，分子接近球形，有助于在晶格中紧密堆集，因此熔点高。

授课日期 第七周（两次课）

教案编号 7

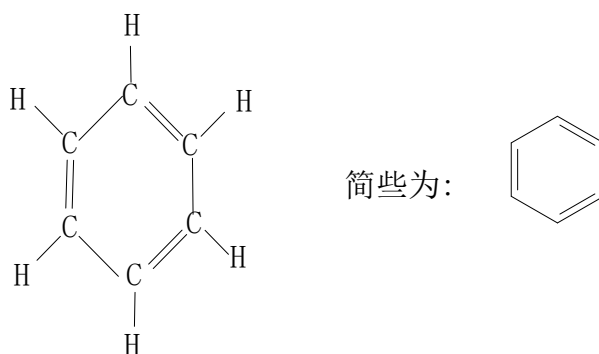
课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§7 芳香烃		
授课学时	2 节（ ）；3 节（ ）；其它（√）		
课 型	理论（√）；实验（ ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	通过教学，使学生能够较好： (1)掌握芳香烃的命名 (2)理解苯分子中共轭大 π 键的形成及其对性质的影响 (3)掌握苯及其同系物的化学性质 (4)理解苯环亲电取代反应机理 (5)掌握苯环亲电取代的定位规律及其应用		
教学重点	第一次课：(1) 芳香烃的命名；(2) 苯及其同系物的化学性质 第二次课：(3) 苯环亲电取代反应机理；(4)苯环亲电取代的定位规律及其 应用		
教学难点	第一次课：单环烃的化学性质 第二次课：苯环亲电取代的定位规律及其应用		
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.芳香烃的分类与命名		45min
	2.单环烃的物理性质和化学性质		45min
	3.苯环上亲电取代反应的定位规律		65min
	4.芳烃的来源与制备		25min

思考题	
作业	P127 习题 3

第一节 苯的结构

一、苯的凯库勒式

1、1865年凯库勒从苯（benzene）的分子式 C_6H_6 出发，根据苯的一取代物只有一种，说明六个氢原子是等同的；从而提出了苯的环状构造式，然后根据碳原子为四价，把苯写成：凯库勒式。苯的其它表示方法

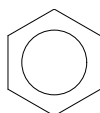


2、凯库勒式存在的缺点：

(1) 分子中含有三个双键，但不起烯烃类似的加成反应；
 (2) 按理说苯的邻二取代物应有两种，一种连在双键上，一种连在单键上；而实际上只有一种。

3、苯的其它表示方法：

有的书上用下式表示，但还有不足的地方。



二、苯分子结构的价键观点

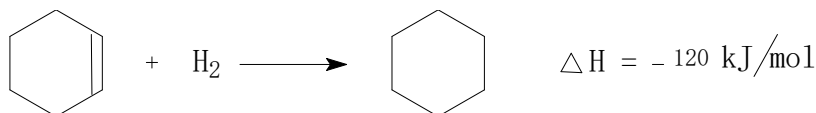
- 1、苯分子中六个碳原子都是 SP^2 杂化；
- 2、六个碳原子组成一个正六边形；
- 1、每个碳原子中没有参加杂化的 P 轨道侧面重叠组成了大 π 键。

三、苯的分子轨道模型

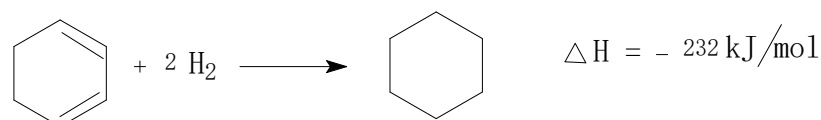
- 1、分子轨道认为六个 P 轨道线性组合成六个 π 分子轨道，三个成键轨道 Ψ_1 、 Ψ_2 、 Ψ_3 ；三个反键轨道 Ψ_4 、 Ψ_5 、 Ψ_6 。
- 2、 Ψ_1 能量最低，无节面， Ψ_2 、 Ψ_3 能量稍高，各有一个节面；六个 P 电子刚好填充到三个分子轨道，体系能量最低，分子稳定。
- 3、苯分子的大 π 键可以看作是三个 π 成键轨道叠加， Ψ_1 是六个碳原子之间电子云

密度都加大， Ψ_2 、 Ψ_3 均有增加和削弱，但刚好相互抵消。所以，苯的 C—C 键的键长完全平均化了。

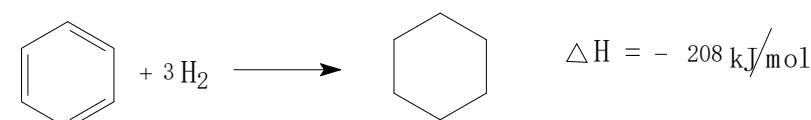
四、从氢化热看苯的稳定性



环己烯



1,3-环己二烯



1,3-丁二烯的氢化热 (232 kJ/mol) 略小于 (120 × 2 = 240 kJ/mol) 两倍环己烯。

苯的氢化热 (208 kJ/mol) 比 (120 × 3 = 360 kJ/mol) 三倍环己烯低 152 kJ/mol。氢化热小，说明其分子内能低；152 kJ/mol 的能量差正是苯环中存在共轭体系， π 键电子高度离域而造成苯特别稳定的结果。

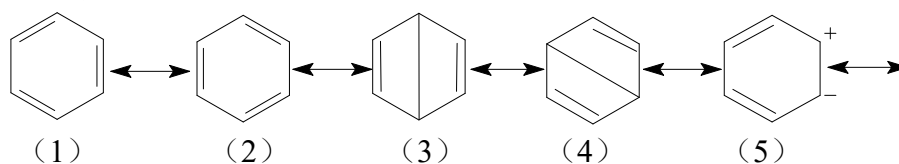
152 kJ/mol 的能量称为苯的共轭能或离域能。

共轭能越大，表示共轭体系越稳定，因此，苯比 1,3-丁二烯稳定得多。

五、共振论简介

共振论 (resonance theory) 的要点：

1、一个分子、离子或自由基的所有经典结构式均参与共振；



“ \longleftrightarrow ”为共振符号，与“ \rightleftharpoons ”符号不能混淆。

真实的分子、离子或自由基是各种极限结构组成的共振杂化体。

2、分子的稳定程度可用共振能表示。

因为共振使体系的内能降低；一般情况下共振能约等于氢化热。

例：苯的共振能：

环己烯的氢化热 (120 × 3 = 360 kJ/mol) — 苯的氢化热 (208 kJ/mol) = 152 kJ/mol。

152 kJ/mol 就是苯的共振能。

不同极限式对共振杂化体的贡献大小，大致有如下规则：

(1) 共价键较多的极限式更稳定，对共振杂化体的贡献更大；

- (2) 电荷分离式贡献很小；
- (3) 等价的极限式对共振杂化体的贡献相等；
- (4) 极限式中所有的原子均有完整的价电子层是较稳定的；
- (5) 负电荷处在较强电负性原子上的极限式比处在较弱电负性原子上的极限式来得稳定。

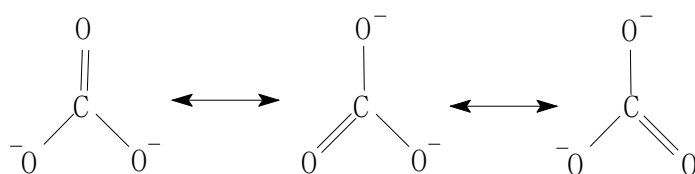
例：在苯中：

(1)、(2) 是主要的，贡献大；(3)、(4) 贡献小；(5) 是电荷分离式，贡献忽略不计。所以，苯的共振杂化体主要是 (1) 和 (2) 贡献的。
共振的结果 使分子的碳碳键长平均化，体系能量降低。

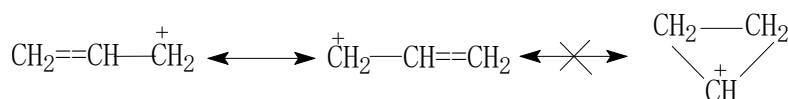
3、共振结构的书写原则

- (1) 遵守价键理论，碳原子有四个价键；
- (2) 原子核的相对位置不能变，电子排布有所区别；

例：碳酸根离子：



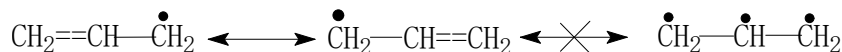
例：烯丙基正离子：



不存在共振

- (3) 在极限式中，未共用电子数必须相等。

例：烯丙基自由基：



不存在共振

六、苯的构造式的表示法



本教材中苯的构造式仍采用凯库勒式。

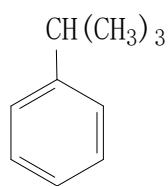
第二节 芳烃的异构现象和命名

1、二烷基以上取代的苯由于取代基的位置不同，故存在异构现象。在后面的命名中同时介绍。

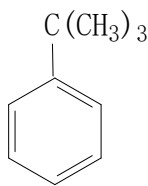
2、命名：

(1) 简单的烃基苯

以苯环为母体，烃基作为取代基，称为“某烃基苯”（基字常略去）。

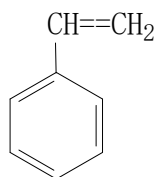


异丙苯
cumene

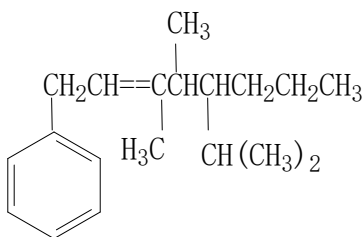


叔丁苯

(2) 较复杂的烃基苯，不饱和烃基苯等可以把苯当作取代基。

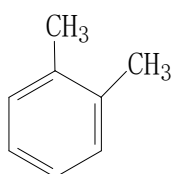


苯乙烯
styrene

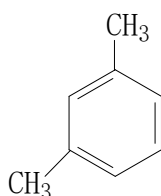


3, 4—二甲基—5—异丙基—1—苯基—2—辛烯

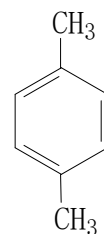
(3) 二烃基苯



邻二甲苯
o-xylene

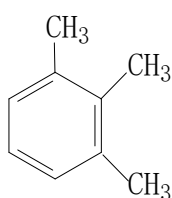


间二甲苯
m-xylene

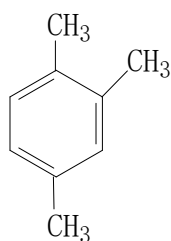


对二甲苯
p-xylene

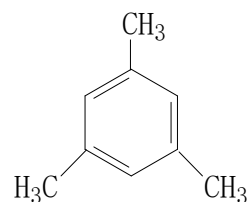
(4) 三烃基苯



连三甲苯
1, 2, 3—trimethylbenzene

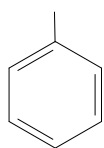


偏三甲苯
1, 3, 5--trimethylbenzene

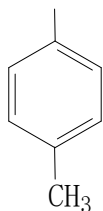


均三甲苯
1, 2, 4--trimethylbenzene

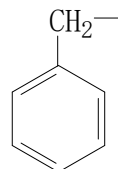
(5) 芳基的名称



苯基
Ph (Phenyl)



对甲苯基
4-methylphenyl



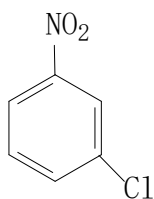
苄基
Bz (Benzyl)

3、命名规则：

(1) 一些只当作取代基的基团：

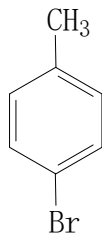
--NO₂、--NO、--X 等通常只作为取代基。

例：



间氯硝基苯

m-chloro nitrobenzene



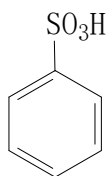
对溴甲苯

p-bromotoluene

(2) 一些取代基当作一类化合物来叫。

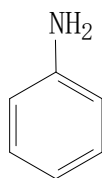
--NH₂、--OH、--SO₃H、--CHO、--COOH 等通常叫苯某某。

例：



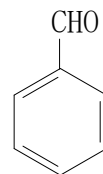
苯磺酸

benzene sulfonic acid



苯胺

aniline



苯甲醛

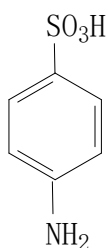
benzaldehyde

(3) 当环上有多取代基时，先选好母体，再编号，取代数和最小命名。常见基团的顺序如下：

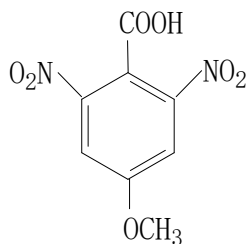
--Cl、--NO₂、--OR、--R、--NH₂、--OH、--COR、--CHO、--CN、--CONH₂、--COX、--COOR、--SO₃H、--COOH、正离子如—NR₃。

在这个顺序中排在后面的为母体，排在前面的为取代基。

例：



对氨基苯磺酸



2, 6—二硝基—4—甲氧基苯甲酸

第三节 单环芳烃的性质

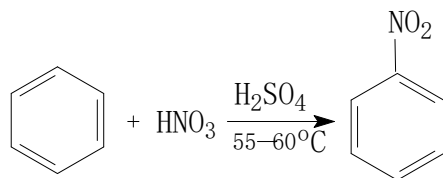
一、物理性质

无色液体，有芳香气味，不溶于水，相对密度比水小，火焰带黑烟，有毒。是一类良好的溶剂。其物理常数见书 153 面表 7—1。

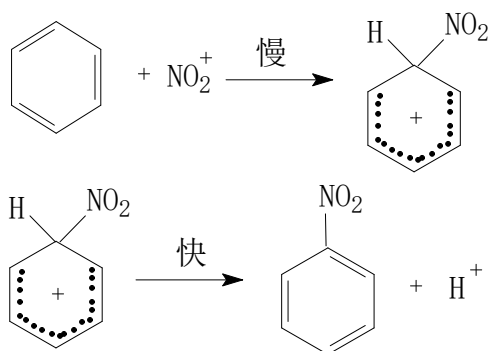
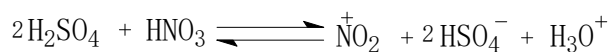
二、亲电取代反应

1、硝化反应

(1) 反应式

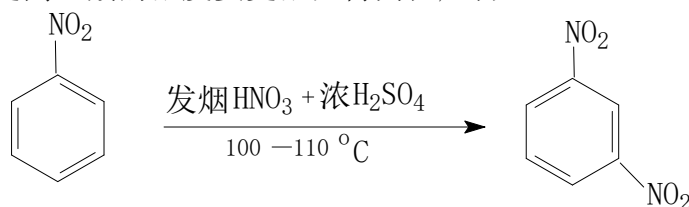


(2) 反应历程（亲电加成—消除）



(3) 二硝化反应

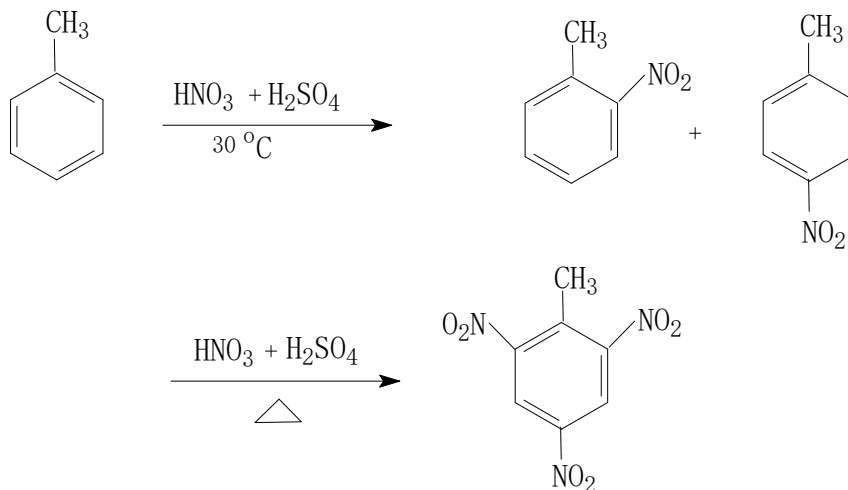
反应温度要更高，酸的浓度要更浓；得间位产物。



利用此法难以得到三硝化产物。

(4) 烷基苯的硝化

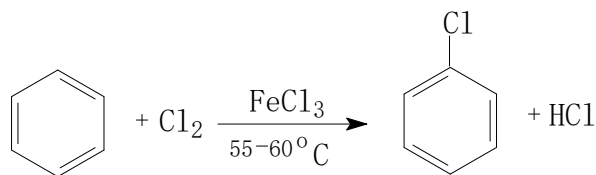
因为烷基活化了苯环，故烷基苯的硝化比苯更容易；得邻、对位产物。进一步硝化得三硝基取代产物。



硝化反应是一个放热反应，反应时应缓慢进行。

2、卤代反应

(1) 反应式



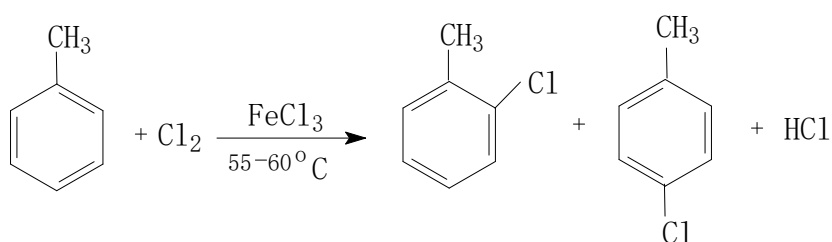
(2) 常用试剂和常用催化剂

Cl_2 、 Br_2 ; FeCl_3 、 FeBr_3 、 Fe 。

(3) 二卤代反应

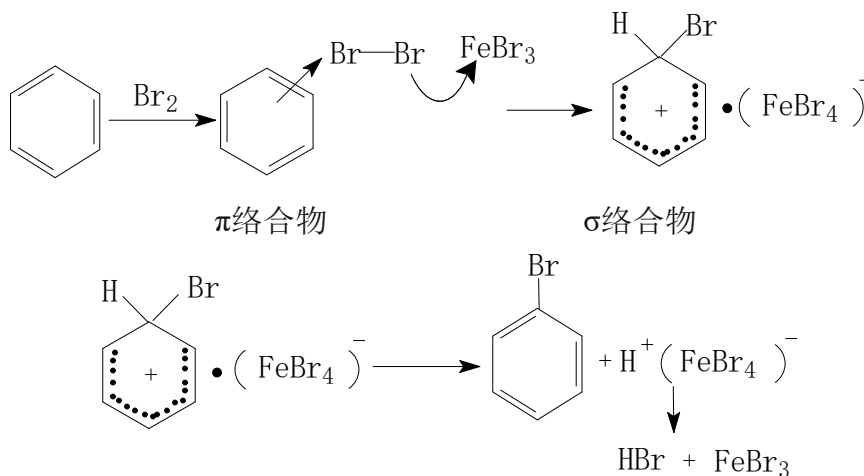
卤苯继续卤代可得少量的邻、对位产物。

(4) 烷基苯的卤代



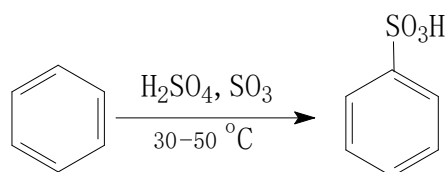
反应条件温和，反应速度快，邻、对位产物得率高。

(5) 反应历程（亲电加成—消除）

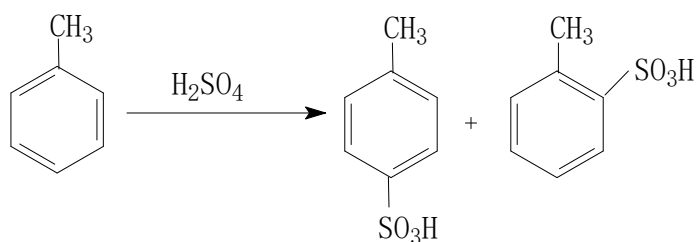


3、磺化反应

(1) 反应式



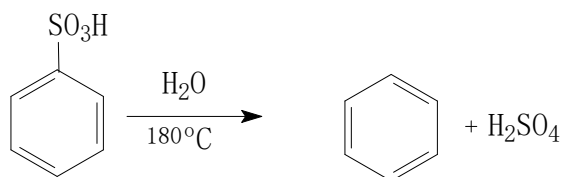
(1) 烷基苯的磺化



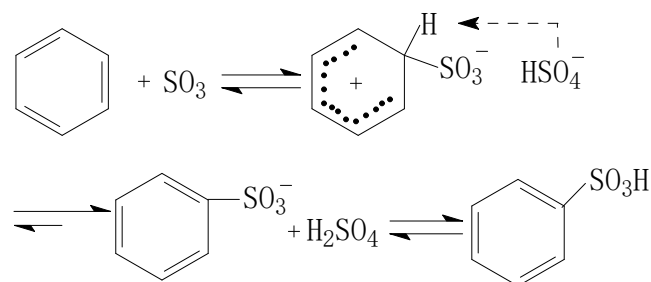
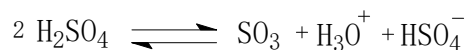
磺化时反应温度不同，产物不同。

0°C	53%	43%
100°C	79%	13%

(3) 脱磺酸基的反应 (磺化的逆反应)

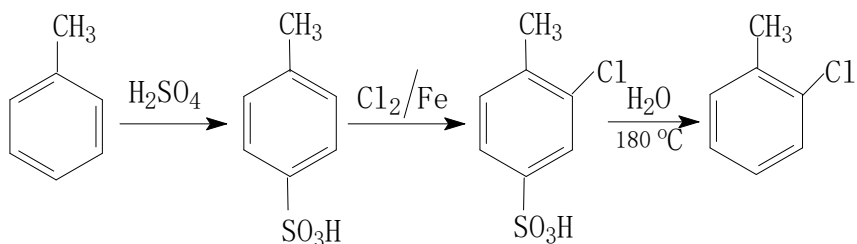


(4) 反应历程 (亲电加成—消除)



(5) 磺化反应的应用

例：合成邻氯甲苯



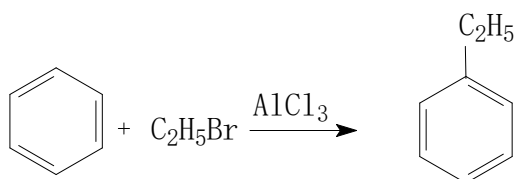
思考题：P185-186 1、3

作业：P185-186 2、4、6、

4、傅瑞德尔—克拉夫茨反应 (Friedel—Crafts)

傅-克烷基化反应

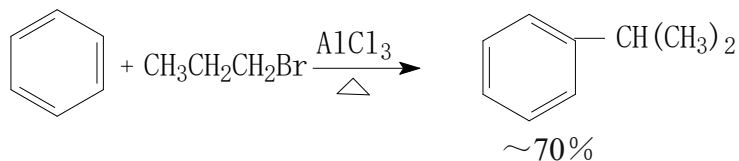
(1) 反应式



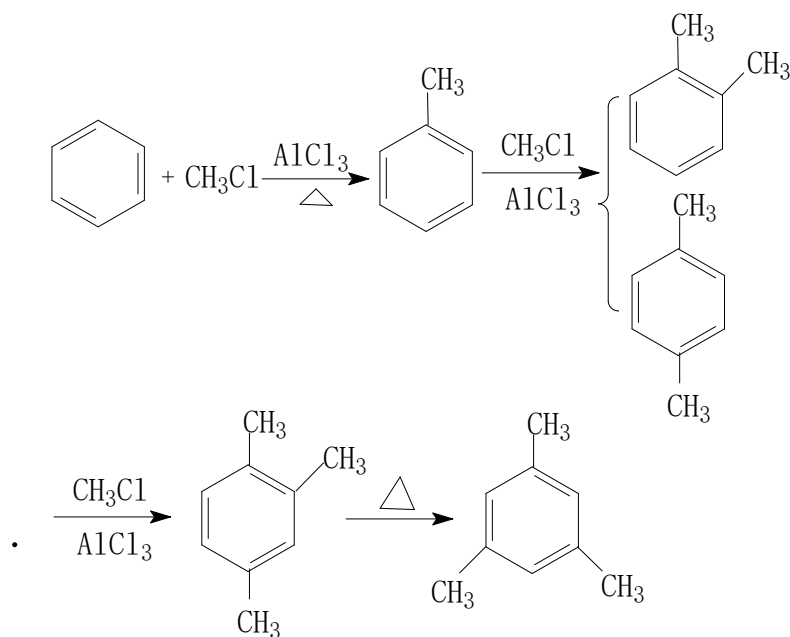
(2) 常用催化剂

AlCl_3 、 FeCl_3 、 BF_3 、无水 HF 、 SnCl_4 等。

(3) 三碳以上烷基会发生异构化



(4) 多取代产物

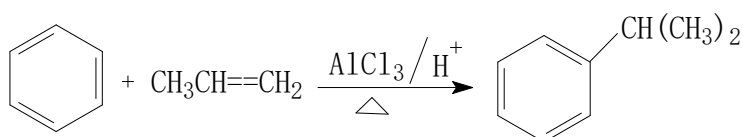


如果要得到一取代产物，在反应中苯的用量要大大过量。

(5) 如果苯环上有吸电子基团 (NO_2 、 COOH) 时，傅-克烷基化反应不会发生。

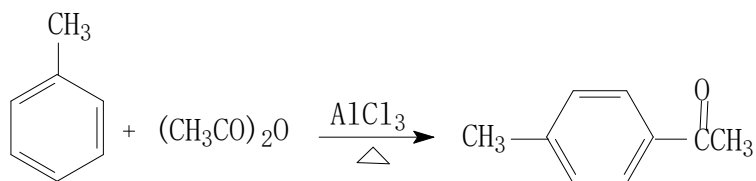
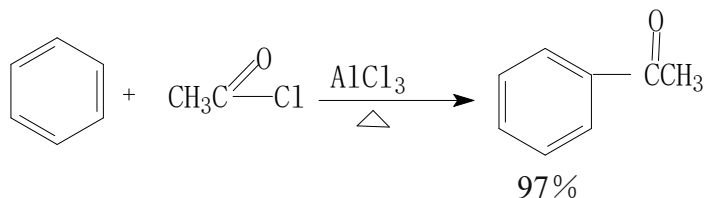
(6) 可用烯烃、醇作烷基化试剂。质子化是必要条件。

例：



傅-克酰基化反应

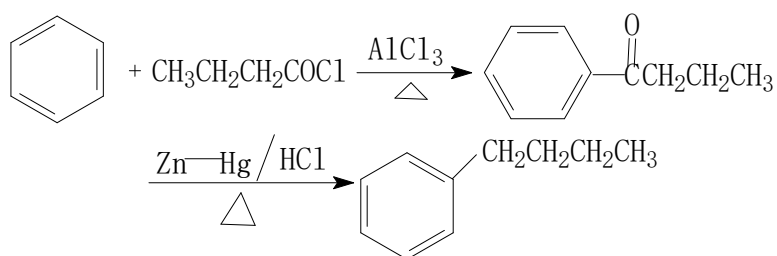
(1) 反应式



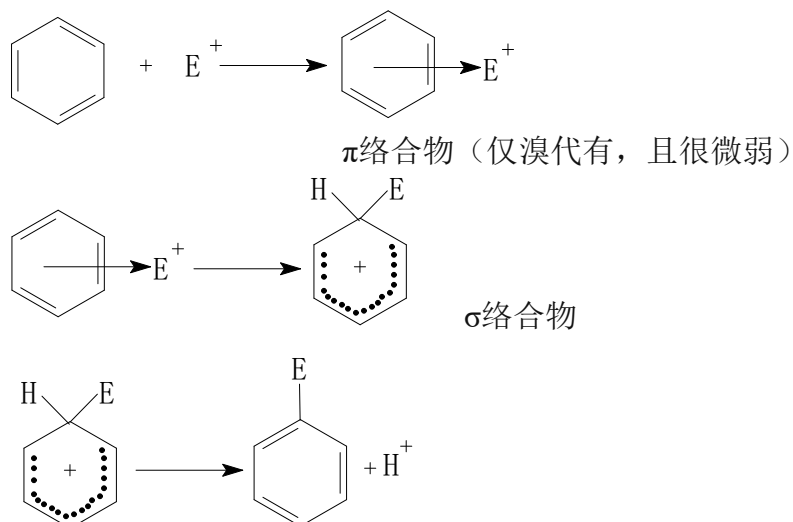
80%

- (2) 常用酰化试剂
乙酰氯、乙酸酐等。
- (3) 酰基化反应不会发生异构化
- (4) 如果苯环上有吸电子基团 (NO_2 、 COOH 、 SO_3H 、 CN 、 $\text{CH}_3\text{CO}-$) 时, 傅-克酰基化反应不会发生。
- (5) 无多取代产物

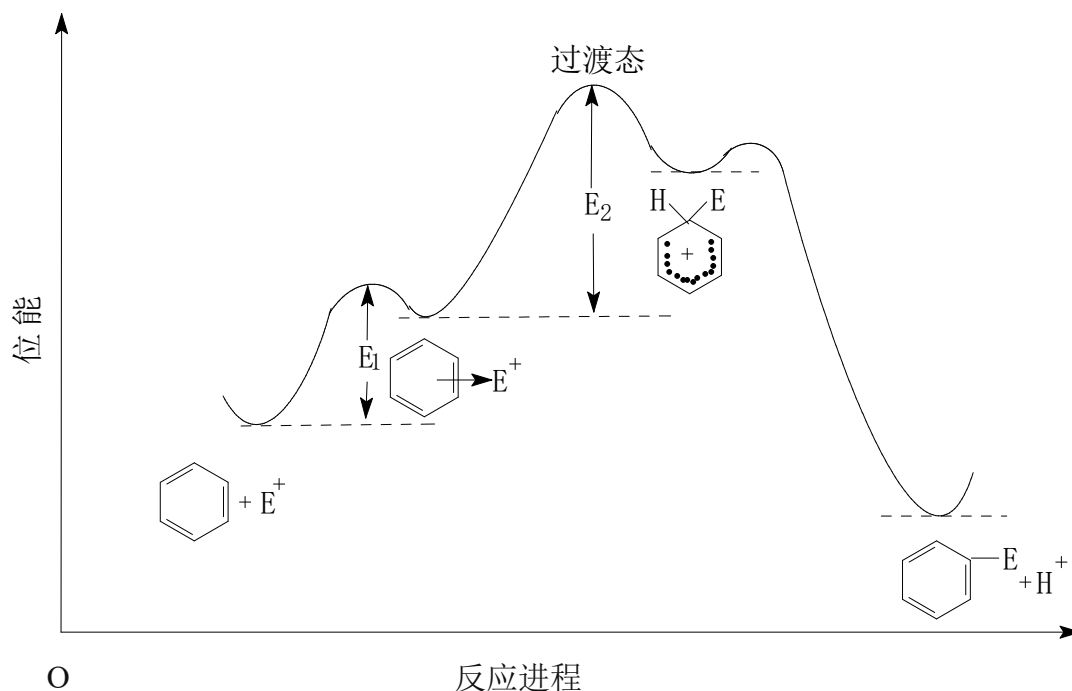
例:



5、苯环的亲电取代反应历程



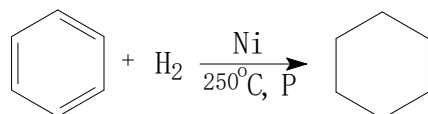
6、苯亲电取代反应进程—位能变化曲线图



三、加成反应

芳烃易起取代反应而难加成，但在特殊情况下还是能发生加成反应。

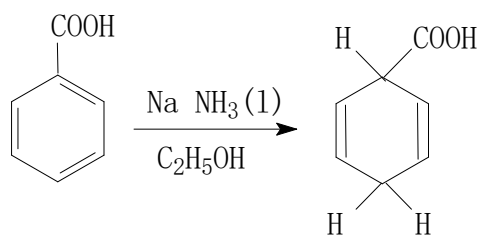
1、催化加氢



用 $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$ 作催化剂可以在室温下加氢。

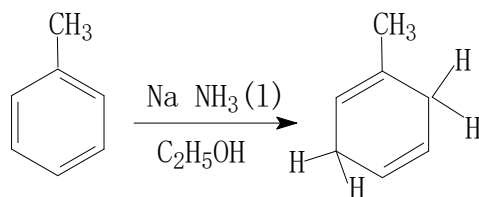
伯奇还原法 (Birch A J): 一般是发生 1, 4—加成。

例: 苯环上有吸电子基团, 可加快反应速率。



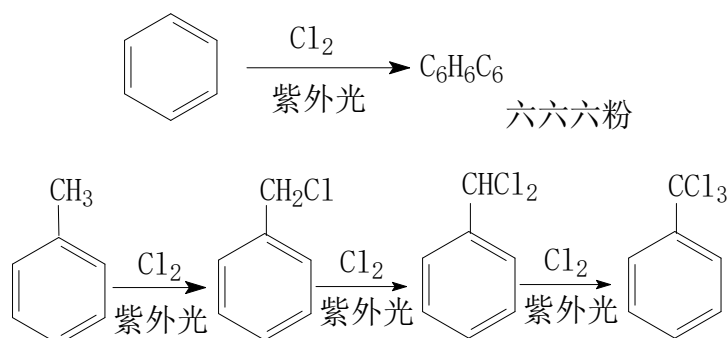
氢加在 1, 4 位, 生成 2, 5—环己二烯甲酸。

苯环上有供电子基团 (烷基、羟基、烷氧基、氨基), 可钝化苯环减慢反应速率。

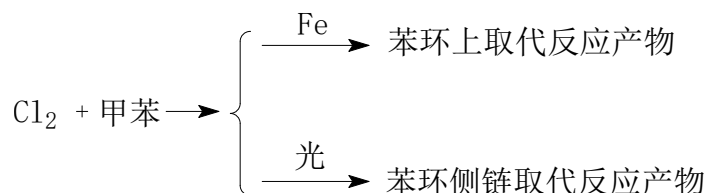


氢加在 2, 5 位, 生成 1—甲基—1, 4—环己二烯。

2、加氯



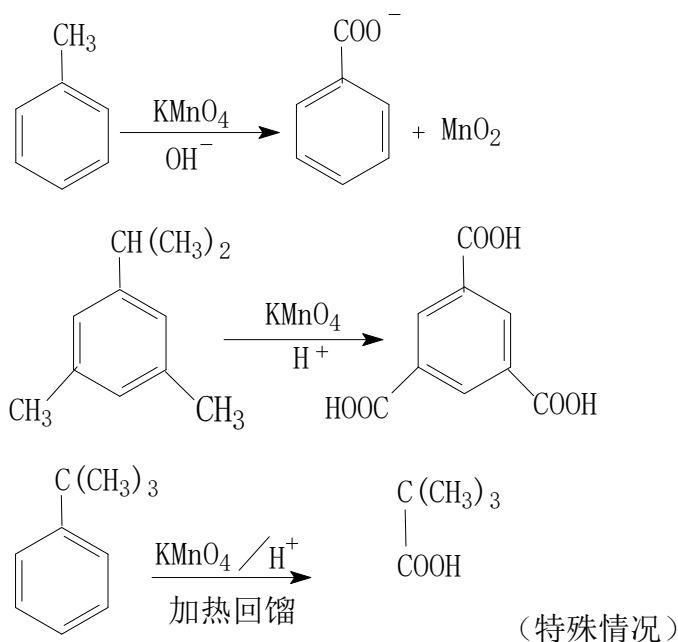
由此可见，甲苯的反应条件不同，产物就不同。



四、氧化反应

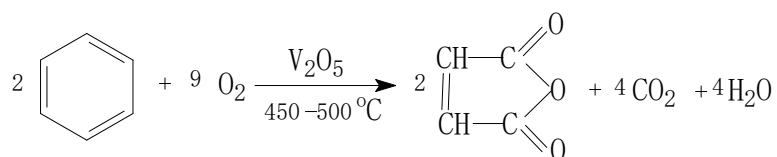
苯环不易氧化，但烃基苯则容易氧化。苯环上有几个取代基，则氧化成几个羧基（叔丁基在一般条件下不氧化。）

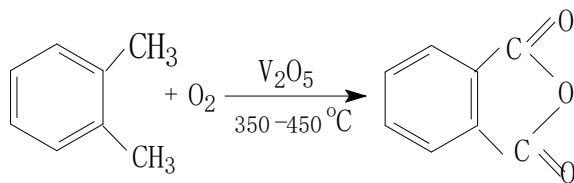
1、KMnO₄氧化



2、催化氧化

在激烈的条件下，苯环可以被五氧化二钒催化氧化成酸酐。





第四节 苯环的亲电取代定位效应

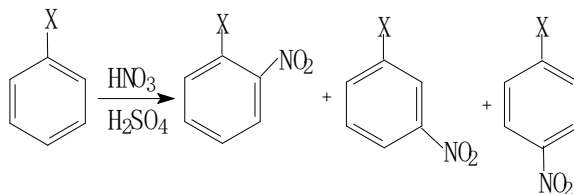
一、取代基定位效应--两类定位基

在讨论苯和甲苯的反应时，我们看到：

- 1、苯一取代只有一种产物；
- 2、甲苯一取代比苯容易，得邻、对位两种产物；
- 3、硝基苯一取代比苯难，得间位产物；
- 4、氯苯一取代比苯难，但得邻、对位两种产物。

为了掌握反应规律，人们进行了大量的实验，得出下面结果：

表 7—2 一元取代苯的硝化反应



X	间 位	邻 位	对 位
OH	微量	40	60
CH ₃	3.5	56.5	40
C ₂ H ₅	--	55	45
CH (CH ₃) ₂	--	14	86
Cl	0.9	29.6	69.5
Br	1.2	36.4	62.4
I	1.8	38.3	59.7
⁺ N (CH ₃) ₃	100	--	--
NO ₂	93.2	6.4	0.3
CN	81	17	2
SO ₃ H	72	21	7
COOH	80.2	18.5	1.3
CHO	72	19	9
COCH ₃	70	--	--
CONH ₂	70	27	3

表 7—3 一硝基化在对位的相对速率

Y	相对速率		Y	相对速率
N(CH ₃) ₂	2X10 ¹¹		I	0.18
OCH ₃	2X10 ⁵		F	0.15
CH ₃	24.5		Cl	0.033
C(CH ₃) ₃	15.5		Br	0.030
CH ₂ COCH ₃	6.5		CH ₂ Cl	0.0302
CH ₂ COC ₂ H ₅	3.8		NO ₂	6×10 ⁻³
H	1		⁺ N(CH ₃) ₃	1.2×10 ⁻³

表 7—4 定位基的分类

定位基类别	速率比	产 物	定位基举例
第一类基	$\frac{k_{C_6H_5X}}{k_{C_6H_6}} > 1$	邻、对位	X= CH ₃ Ph N(CH ₃) ₂ NHCOCH ₃ OH OCH ₃
			X= COOH NO ₂ N ⁺ (CH ₃) ₂ CF ₃
第二类基	$\frac{k_{C_6H_5X}}{k_{C_6H_6}} < 1$	间 位	X= F Cl Br CH ₂ Cl
第三类基	$\frac{k_{C_6H_5X}}{k_{C_6H_6}} < 1$	邻、对位	

从大量的实验事实归纳如下：

- (1) 苯环上新导入的取代基的位置与原有取代基的性质有关。
- (2) 原取代基可以分为三类：
 - 第一类邻、对位定位基，使反应易于进行；进入邻、对位。
 - 第二类间位定位基，使反应难于进行；进入间位。

第三类定位基，既使反应难于进行，但又进入邻、对位。

(3) 现归纳为两大类：

A: 邻、对位定位基，又称 o (ortho)、p (para) 定位基，使新基团主要进入邻、对位 (o+p>60%)。

例: $-\text{O}^-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NHCOR}$ 、 $-\text{OCOR}$ 、 $-\text{CH}_3(\text{R})$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、

$-\text{F}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{I}$ 等。

一般使苯环活化，反应易于进行，卤素例外。

B: 间位定位基，又称 m (meta) 定位基，使新基团主要进入间位 (m>40%)。

例: $^+\text{NR}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 等。

定位基的解释

1、苯衍生物的偶极矩

见书 166 面表 7—5。

由于取代基的诱导效应和共轭效应使分子极化，决定了苯环上各个位置的电子云密度分布发生了变化。

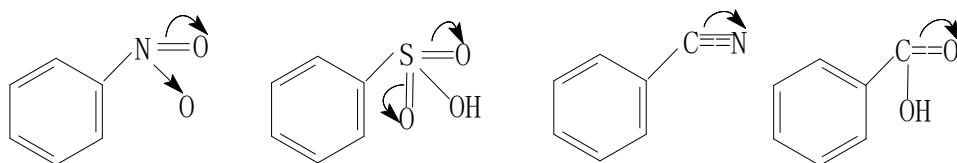
2、间位定位基

(1) 直接与苯环相连的原子含有不饱和键或者是正离子的基团，均为吸电子基。

(2) 使苯环电子云密度降低，不利于亲电试剂反应。

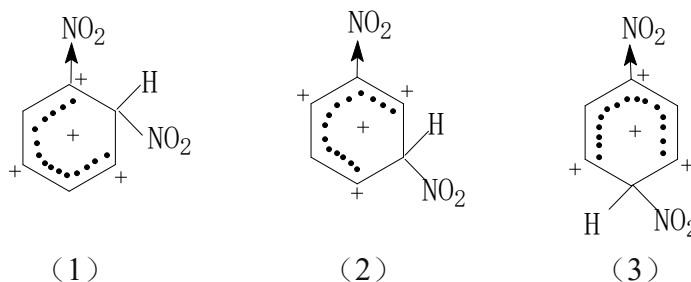
(3) 邻、对位电子云密度降低得多些，间位降低得少些，故新导入的基团一般进入间位。

(4) 例:



例: $-\text{NO}_2$

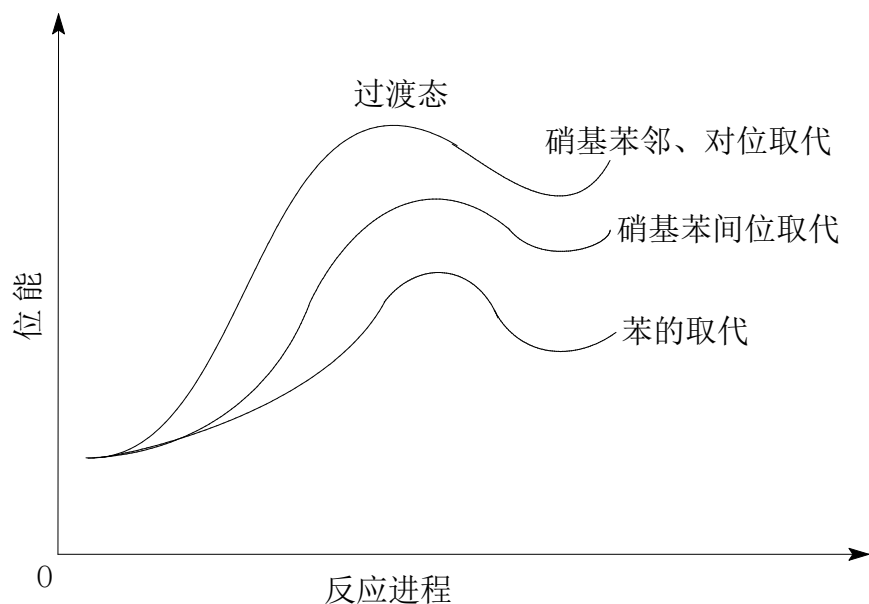
A: 从 σ 络合物的稳定性看主产物



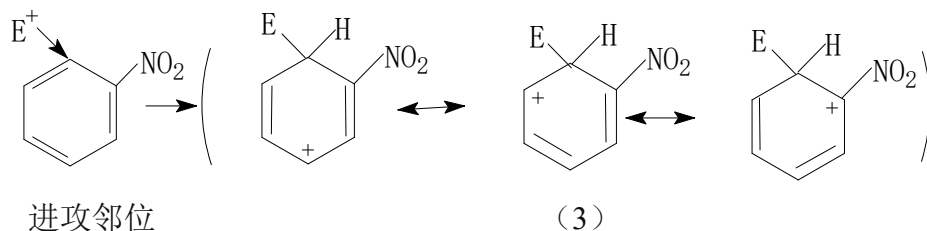
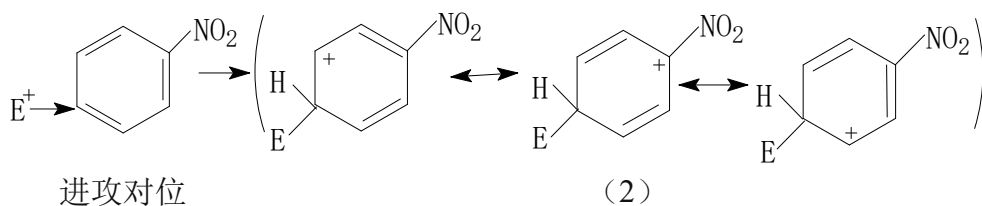
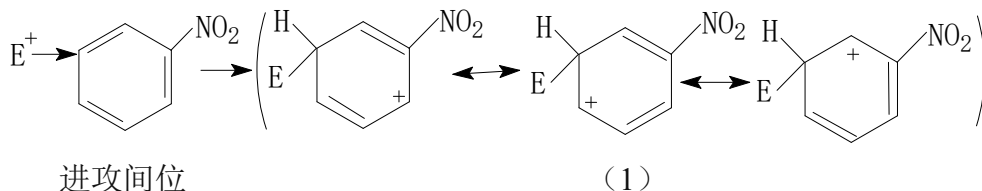
在以上三个 σ 络合物中，(2) 比 (1)、(3) 稳定些，因为硝基和带部分正电荷的碳原子不直接相连；故产物以 (2) 为主。

B: 从位能曲线图也可以看主产物

图 7—6 硝基苯与苯比较的反应进程—位能曲线图



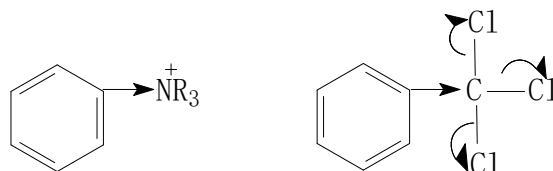
C: 从共振式看主产物



从生成的共振式来分析，(1)比(2)、(3)更稳定，故得间位产物。

因此，硝基是钝化苯环的、间位定位基。

例： $-\text{NR}_3^+$ 、 $-\text{CCl}_3$



以上两个取代基虽然没有共轭效应，但吸电子的诱导效应很大，使苯环上的电子云密度降低，特别是邻、对位降得更低，故也只能在间位上反应。

(5) 这类基团钝化苯环的强弱顺序大体为：

$-NR_3 > -NO_2 > -CF_3 > -CCl_3 > -CN > -SO_3H > -CHO > -COCH_3 > -COOH > -COOR > -CONH_2$

3、邻、对位定位基

一般来说是供电子基（卤素除外），使苯环电子云密度增加，有利于亲电试剂反应。邻、对位电子云密度增加得多些，间位增加得少些，故新导入的基团一般进入邻、对位。

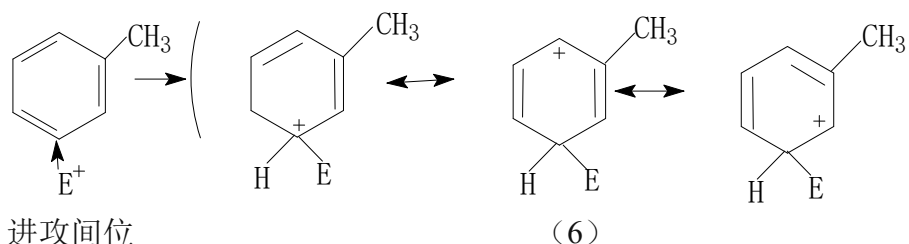
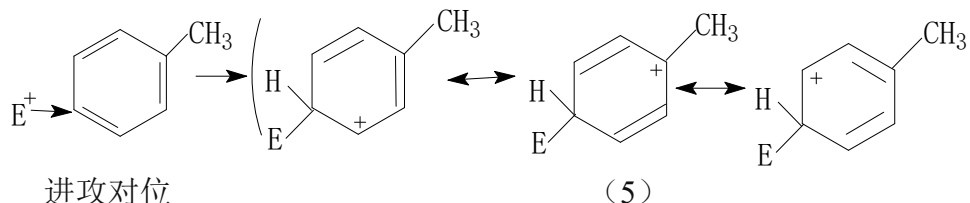
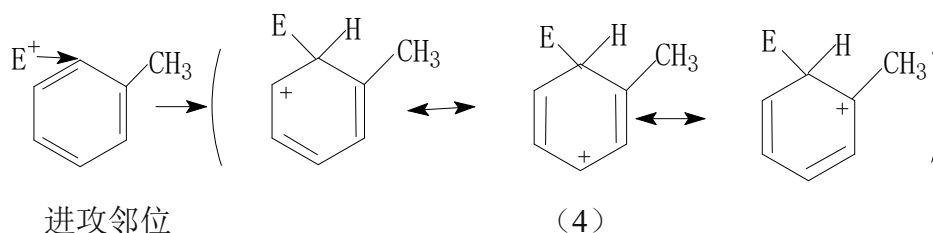
(1) 甲基

A、诱导效应 $SP^3 < SP^2$ ，甲基为供电子；

$\sigma-\pi$ 超共轭 甲基向苯环供电子；

两者作用的结果加强，使苯环上的电子云密度增加，故甲苯比苯容易反应；亲电取代时主要上在邻、对位。

B、从共振式看主产物



从生成的碳正离子来看，(4)、(5)的正电荷分散较好，能量较低，比较稳定，对共振杂化体的贡献大，因此，邻、对位取代容易进行。

(2) $X=OCOR$ 、 $NHCOR$ 、 OR 、 OH 、 NH_2 、 NR_2 等

A、诱导效应

氧和氮的电负性强于碳，为吸电子的，使苯环的电子云密度降低；

B、共轭效应

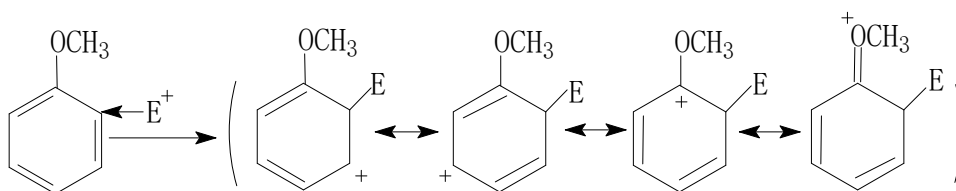
氧和氮都有未共用电子对，它与苯环形成 $P-\pi$ 共轭，向苯环供电子，使苯环的电子云密度升高；

两者作用的结果，动态共轭效应占了主导地位，使苯环电子云密度增大，邻、对位增加较多。故反应比苯容易进行，主要上在邻、对位。

共振理论来看

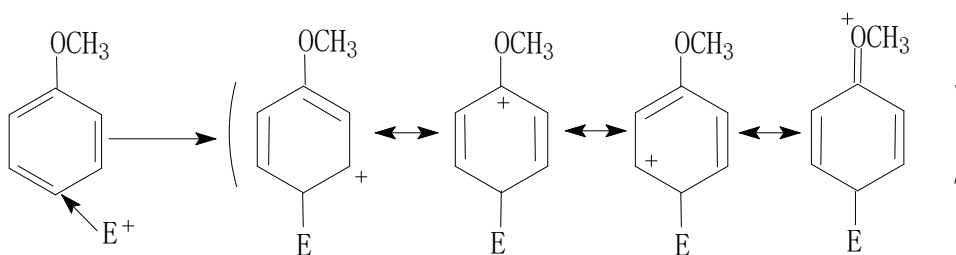
生成的三个 σ 络合物，邻、对位的较稳定；所以，反应产物主要是邻、对位异构体。

例：甲氧基苯（苯甲醚）



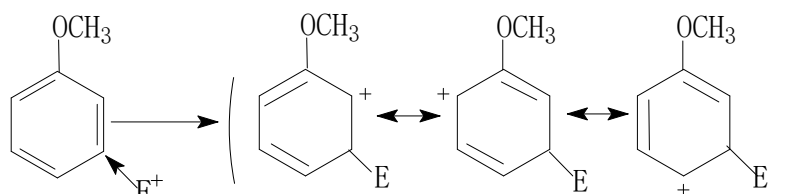
进攻邻位

(7)



进攻对位

(8)



进攻间位

(9)

当亲电试剂进攻苯甲醚时，得（7）、（8）、（9）三种正离子。其中（7）、（8）两种离子除了各有一个带正电荷的碳与甲氧基相连外，还各有一个氧原子带正电荷的极限式，结构特别稳定。而间位没有。所以，苯甲醚的亲电取代反应比苯容易，主要生成邻、对位产物。

(2) 卤素：

A、诱导效应

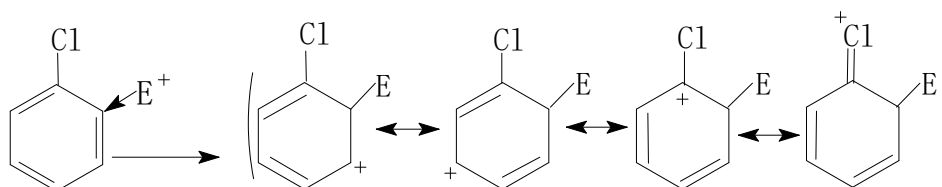
卤素的电负性强于碳，为吸电子的，使苯环的电子云密度降低；

B、共轭效应

卤素都有未共用电子对，它与苯环形成 P— π 共轭，向苯环供电子，使苯环的电子云密度升高；但因为卤素原子半径大而共轭不好，因此供电子较弱。

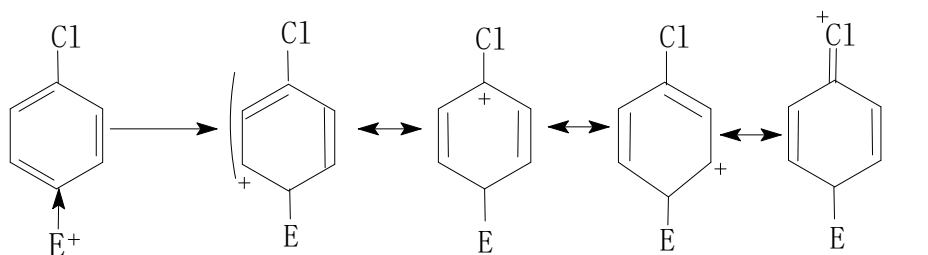
两者作用的结果是诱导效应大于共轭效应，使亲电取代反应较难进行。

C、从共振理论来看

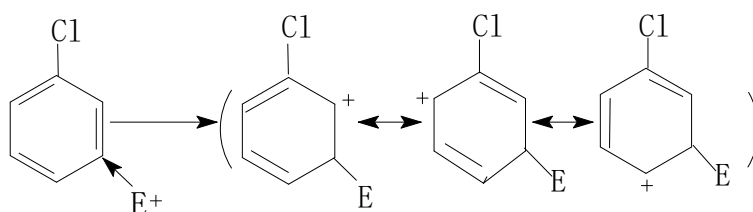


进攻邻位

(10)



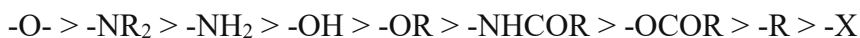
进攻对位 (11)



进攻间位 (12)

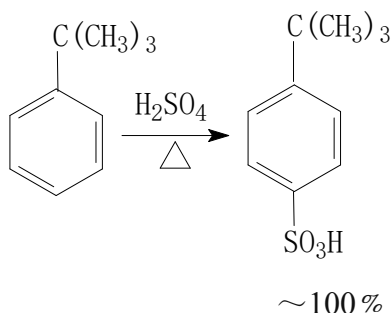
当亲电试剂进攻氯原子时，得(10)、(11)、(12)三种正离子。其中(10)、(11)两种离子除了各有一个带正电荷的碳与氯原子相连外，还各有一个氯原子带正电荷的极限式，结构比较稳定，容易生成。而间位没有。所以，氯苯的亲电取代反应虽然比苯难，但仍然主要生成邻、对位产物。

(4) 这些定位基团活化苯环的强弱顺序大体为：



亲电取代反应还受空间效应的影响，特别是邻位取代时影响最大。原有取代基空间位阻越大，邻位异构体越少；新引入基团的基团空间位阻越大，邻位异构体越少；两者都大时，邻位异构体更少。

例：叔丁基苯的磺化

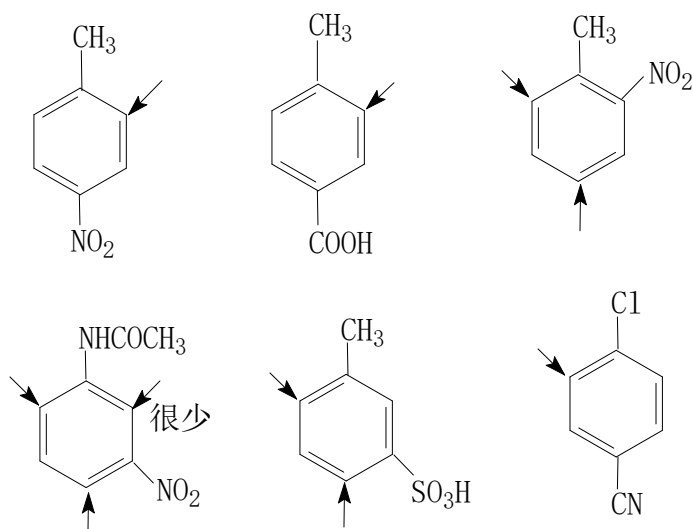


三、取代定位效应的应用

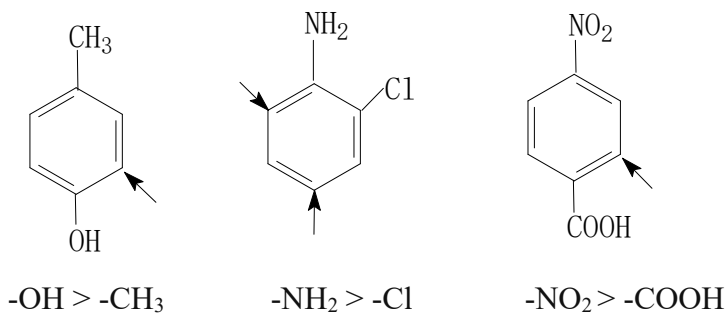
1、预测反应的主要产物

如果苯环上已有两个取代基时，第三个基团进入的位置取决于原来两个基团的性质和位置。

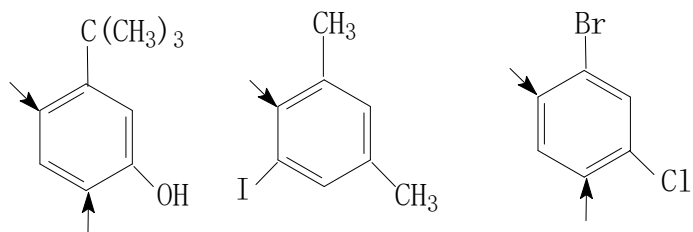
(1) 不同类型的取代基：受邻、对位定位基支配。



(2) 相同类型的取代基：受强的定位基支配。

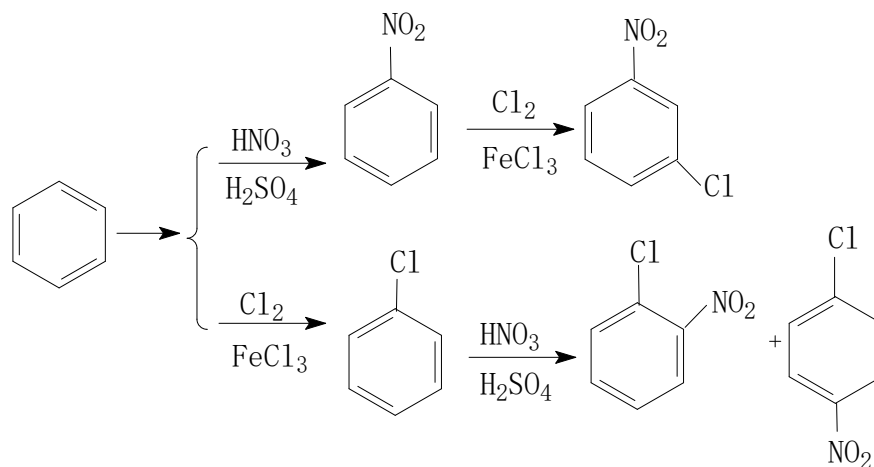


例：



2、指导选择合成路线

例：硝基氯苯的合成



思考题： P186-187 8、9、18、15

作业： P186-187 5、7、10、14

讲解： P186-187 11、12、13

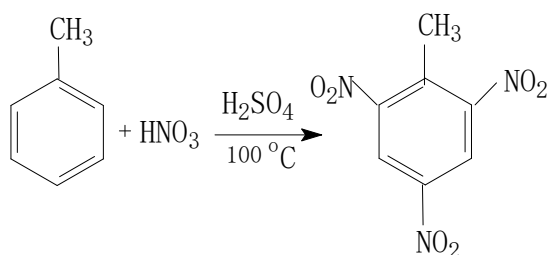
第五节 几种重要的单环芳烃

一、苯

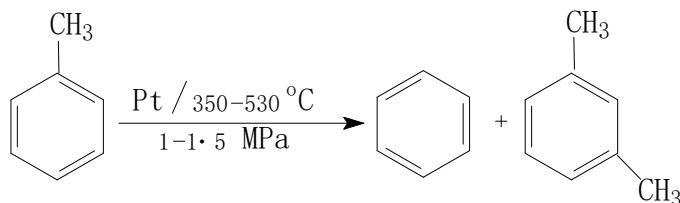
了解苯的物理性质，掌握苯的化学性质，看书 173 面 图 7—8。

二、甲苯

掌握 TNT 的制备和应用：



掌握甲苯的歧化反应：



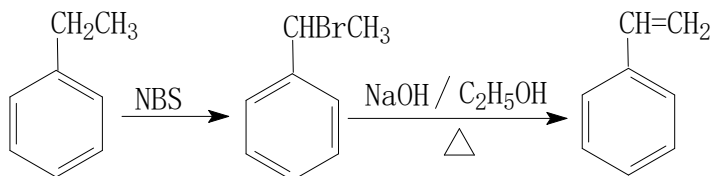
三、二甲苯

了解三种二甲苯的应用。特别是对二甲苯的应用。

四、乙苯和乙烯苯

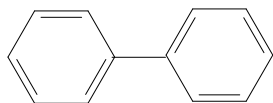
了解乙苯的制备；掌握乙烯苯的制备。

例：



第六节 多环芳烃

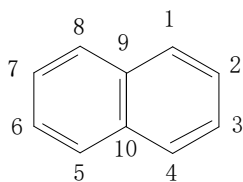
一、联苯



和苯一样，可以发生亲电取代反应，取代基主要上在 4—位上。

二、萘

1、萘的结构



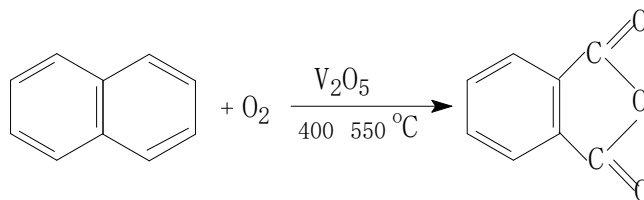
萘是由两个苯环共用两个相邻的碳原子稠合而成的。十个碳原子在同一个平面上，均以 SP^2 杂化成键，但 P 轨道重叠不完全象苯环，没有那么均匀；碳碳之间的键长也不相等。电子云分布以 1、4、5、8 为多。反应主要发生在这几个位上。

1、4、5、8 称为 α 位；2、3、6、7 称为 β 位。

2、萘的反应和用途

(1) 氧化反应

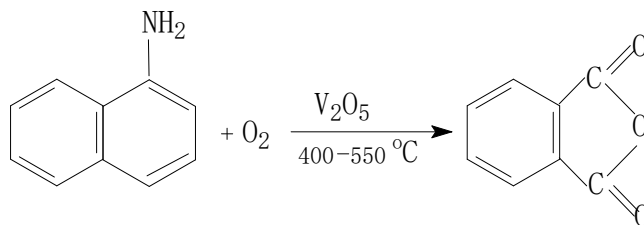
萘比苯更容易。

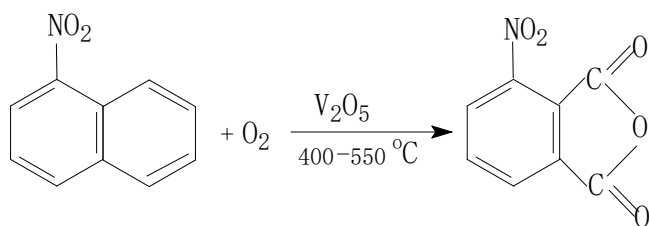


萘环上有取代基时，氧化断裂那个环上取决于取代基的性质。

连有第一类定位基时，使所在的苯环活化，氧化时容易断裂；连有第二类定位基时，使所在的苯环钝化，氧化时不容易断裂；故一般氧化另一个环。

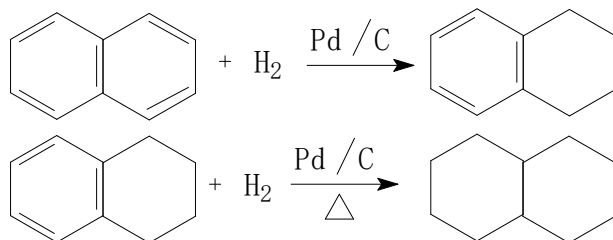
例：





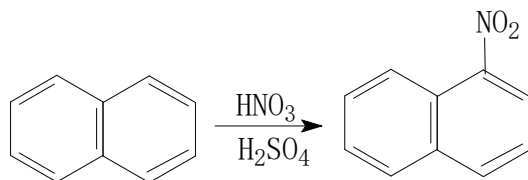
(2) 加成

萘比苯更容易。容易生成四氢萘，但较难生成十氢萘。



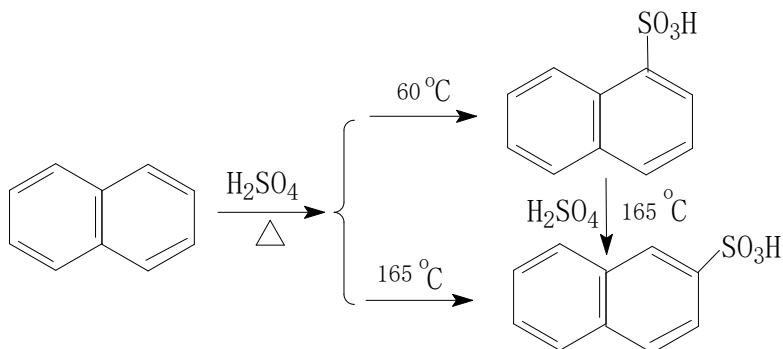
(3) 硝化反应

萘比苯更容易，常温下就可以进行，几乎都是 α -位取代产物。



(4) 磺化反应

与上面几个反应有所不同，低温时多为 α -萘磺酸，较高温时主要为 β -萘磺酸。加热时 α -萘磺酸转化为 β -萘磺酸。

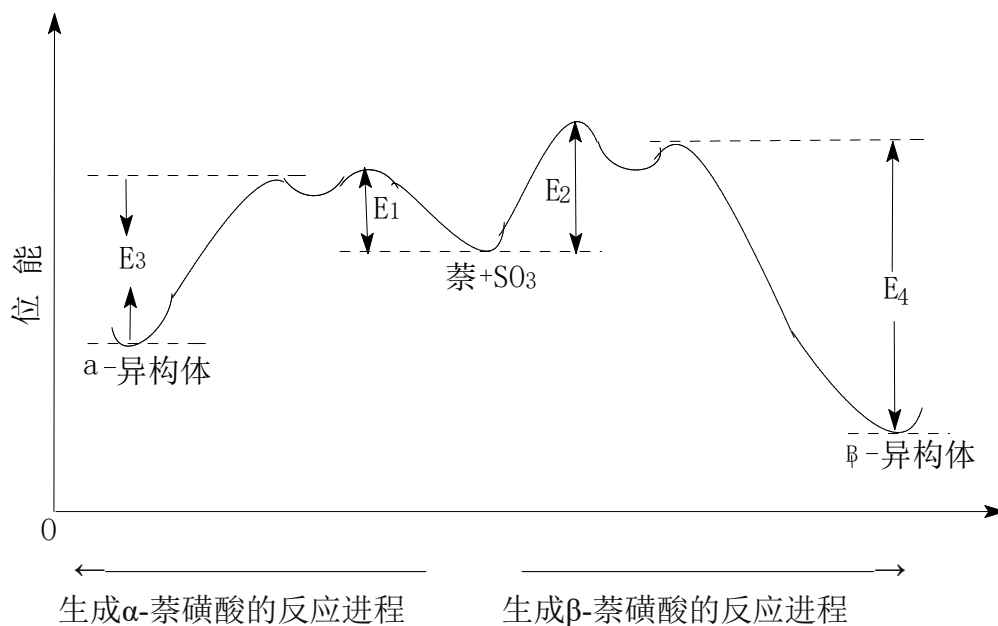


3、萘磺化反应的控制

萘磺化反应是一个竞争反应；较低温时（0--60 $^\circ\text{C}$ ）生成 α -异构体为多；说明反应所需活化能低；平衡尚未建立，脱磺酸基的反应速率也很慢，故主产物以 α -异构体为主。当温度升高时（>160 $^\circ\text{C}$ ），平衡已建立， α -异构体脱磺酸基的反应速率也加快；同时，温度升高使活化能更高的 β -异构体生成速率加快，而 α -异构体多数转化为 β -异构体，即 β -异构体更稳定。故主产物以 β -异构体为主。

因此，在低温时主要产物为 α -异构体；而在高温时，主要产物为 β -异构体。即在低温时为速率控制；高温时为平衡控制。

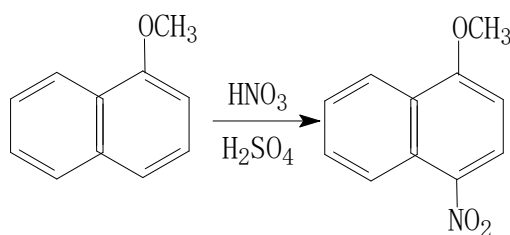
从位能曲线图也可以看出：



4、一取代萘的再取代反应

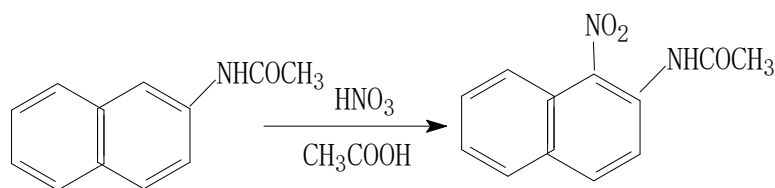
(1) 当萘环上有第一类定位基时，新取代基进入本环，发生同环取代。

例：1-甲氧基萘的硝化



原有取代基在萘环的 α 位时，新取代基主要进入同环的另一 α 位（4位）。

例：乙酰- β -萘胺

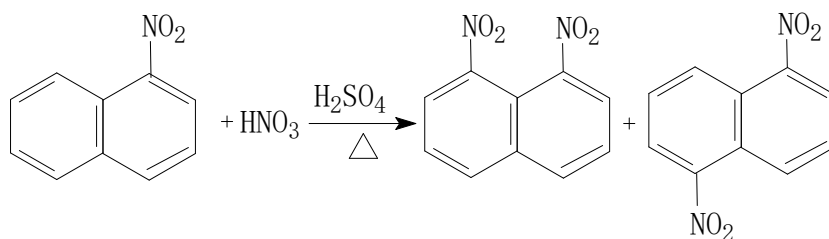


原有取代基在萘环的 β 位时，新取代基主要进入同环的另一 α 位（4位）。

(2) 当萘环上有第二类定位基时，新取代基进入另一个环，即发生异环取代。

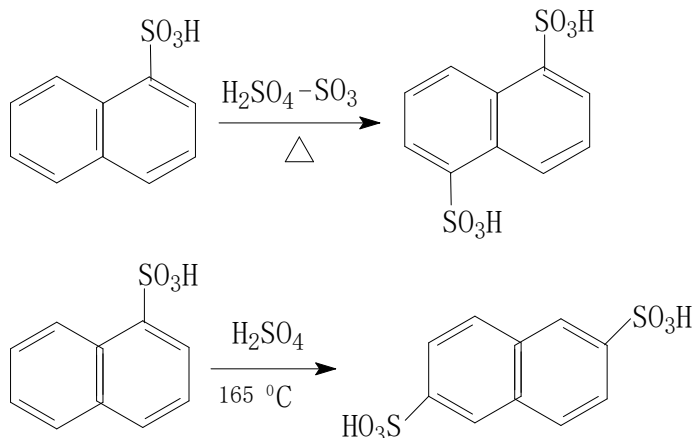
例： α -硝基萘的硝化

二硝化发生在另一个环上，也是上在 α -位。5，8—位都有。



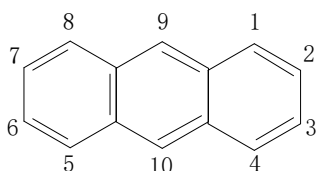
α-萘磺酸的磺化

二磺化发生在另一个环上，也是上在α-位。但主要是5—位取代，可能与磺酸基的空间位阻有关。如果温度加热到165℃以上时，则得β位产物。

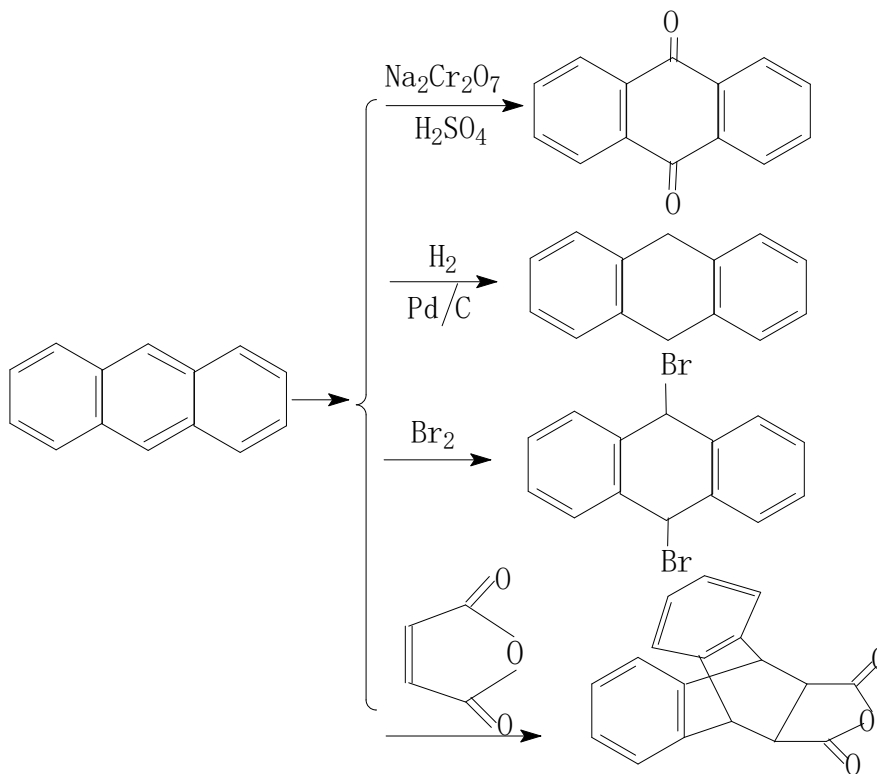


磺化反应有时会出现这种情况。

三、蒽



1, 4, 5, 8 位相同称为α位；2, 3, 6, 7 位相同称为β位；9, 10 位相同称为γ位。9, 10 位特别活泼，大部分反应都是发生在这两个位置上。而芳香性比苯和萘更差，所以能发生氧化、还原、加成和狄尔斯-阿尔德反应等。



四、菲

了解菲与蒽结构上的区别，化学反应的特点。

五、其他稠环烃

了解几种较重要的稠环烃及致癌烃名称和结构。

第七节 非苯系芳烃

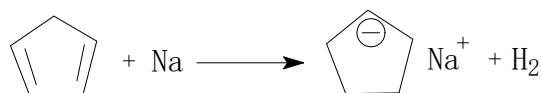
一、休克尔规则

休克尔 (Hückel E) 用分子轨道法计算指出:

当 π 电子数为 $4n+2$ 个(它们的成键轨道在基态时全部充满电子, 具有与惰性气体相似的结构); 环状的连续共轭体系; 所有的原子共平面; 这样的分子(离子)就具有芳香性。这叫休克尔规则 (Hückel's rule)。

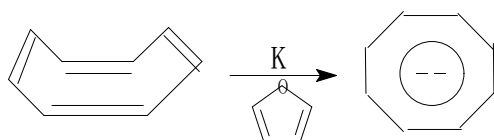
二、非苯芳烃

1、环戊二烯负离子



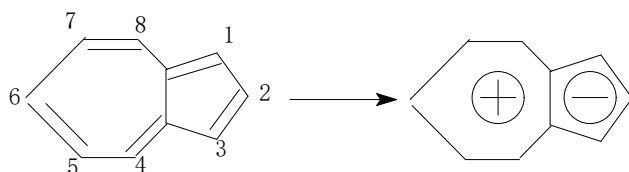
π 电子数为 $4n+2=6$ 个; 两个双键和一个P轨道组成连续的共轭体系; 共平面; 符合休克尔规则, 具有芳香性。可以发生亲电取代反应。

2、环辛四烯负离子



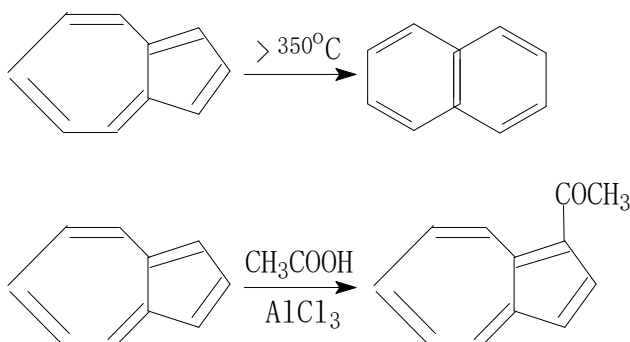
π 电子数为 $4 \times 2 + 2 = 10$ 个; 四个双键组成连续的共轭体系; 分子形状由盆状转变为共平面八角形; 符合休克尔规则, 具有芳香性。可以发生亲电取代反应。

3、奥



它是一个环戊二烯和一个环庚三烯稠合而成的; π 电子数为 $4 \times 2 + 2 = 10$ 个; 五个双键组成连续的共轭体系; 分子为共平面; 符合休克尔规则, 具有芳香性。可以发生亲电取代反应。加热到 350°C 定量地异构化成萘。

例:



同时还有少量的二取代产物。

4、大环芳香体系

具有交替单双键的单环多烯烃，通称为轮烯 (annulenes)。

分子式为 $(\text{CH})_x$ $X \geq 10$ ；命名时叫：(某) 轮烯

$X=10$ 叫 (10) 轮烯； $X=18$ 叫 (18) 轮烯

这类化合物是否有芳香性，主要决定于下列条件。

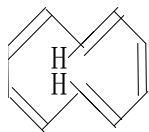
共平面或接近于平面；

环内氢原子间很少有空间排斥作用；

π 电子数目符合 $4n+2$ 规则。

例：环癸五烯-- (10) 轮烯和环十四碳七烯— (14) 轮烯

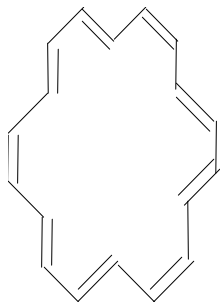
π 电子数： $4 \times 2 + 2 = 10$ ； $4 \times 3 + 2 = 14$ ：都符合休克尔规则；但轮内的氢原子有较大的排斥作用，整个分子不在一个平面上，故无芳香性。



(10) 轮烯

例：环十八碳九烯— (18) 轮烯

π 电子数： $4 \times 4 + 2 = 18$ ；符合休克尔规则；且轮内的氢原子的排斥作用很微弱，整个分子基本在一个平面上，故有芳香性。可以发生溴代、硝化等反应。



(18) 轮烯

第八节 富勒烯与 C_{60}

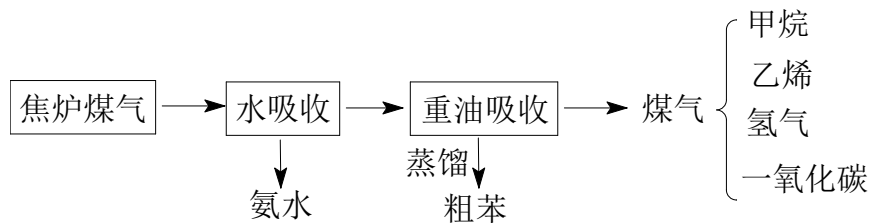
了解：

- 1、富勒烯 (fullerene) 的发现；
- 2、 C_{60} 的结构特点；

3、C₆₀的应用和研究前景。

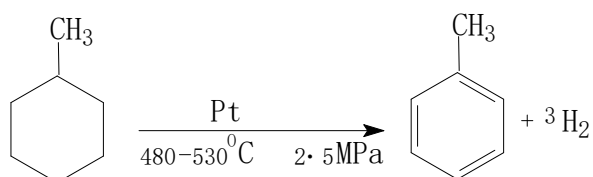
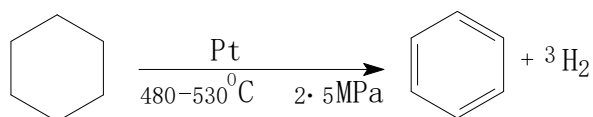
第九节 芳烃的来源

第四节 炼焦副产物回收芳烃

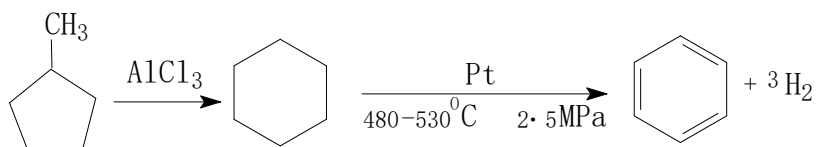


二、石油的芳构化

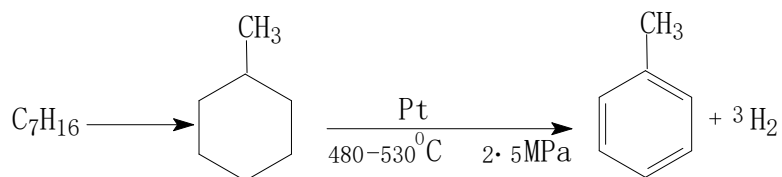
1、环烷烃脱氢生成芳香烃



2、环烷烃的异构化及脱氢生成芳香烃



3、烷烃的芳构化



授课日期 第八周（两次课）

教案编号 8

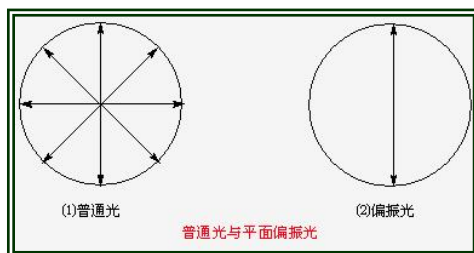
课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§8 对映异构		
授课学时	2 节（ ）； 3 节（ ）； 其它（√）		
课 型	理论（√）； 实验（ ）； 见习（ ）； 实训（ ）； 其它（ ）		
教学目的	一、理解物质的旋光性、旋光度、比旋光度、左旋体和右旋体等概念。 二、掌握手性碳原子、对映体、内消旋体、外消旋体含义及分子是否对称性的判断。 三、学会用费歇尔投影式表示构型式，掌握 D/L 和 R/S 两种标记构型的方法。		
教学重点	第一次课：（1）了解旋光性和偏振光；（2）掌握手性和手性分子 第二次课：含有一个手性碳原子化合物的对映异构		

教学难点	第一次课：手性分子判别中对称因素的确定 第二次课：含有一个手性碳原子化合物的对映异构	
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.偏振光与物质旋光性 2.手性和手性分子 3.含有一个手性碳原子化合物的对映异构 4.含有两个手性碳原子化合物的对映异构	45min 45min 45min 45min
思考题		
作业		
教学后记		

物质的旋光性

一、偏振光

光是一种电磁波。光波振动的方向是与光的前进方向垂直的。普通光的光波在各个不同的方向上振动。但如果让它通过一个尼科尔(Nicol)棱镜(用冰洲石制成的棱镜),则透过棱镜的光就只在一个方向(偏振面)上振动。这种光就叫做**平面偏振光**。偏振光能完全通过晶轴与其偏振面平行的尼科尔棱镜,而不能通过晶轴与其偏振面垂直的尼科尔棱镜。



二、旋光物质和不旋光物质

当偏光通过某些天然有机物（糖、酒石酸等）的溶液时，这些有机物能使偏光振动平面转动一个角度。这种性质叫做**物质的旋光性**或光学活性。这种物质叫做**旋光物质**或光学活性物质。从自然界得到的葡萄糖可使偏光振动平面向右转动（顺时针转动），叫右旋葡萄糖。这种使偏振光的偏振面向右旋的物质，叫做**右旋物质**；从自然界中得到的果糖可使偏光振动平面向左转动，这类物质叫做**左旋物质**。通常用“d”或“+”表示右旋；用“l”或“-”表示左旋。甲醇、乙醇、甲酸、乙酸等有机物不能使偏光振动平面转动，这些物质为不旋光物质或非光学活性物质。

三、旋光度和比旋光度

偏振光的偏振面被旋光物质所旋转的角度，叫做**旋光度**，用“ α ”表示。物质旋光性的大小可用比旋光度表示。

1mL 种含有 1g 溶质的溶液放在 1dm 长的盛液管中所测得的旋光度，叫做比旋光度。比旋光度可用下式表示：

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

式中 $[\alpha]$ 代表比旋光度； t 时测定时的温度； λ 是所用光源的波长； α 是旋光仪中测出的旋光度数； ρ_B 是溶液的质量浓度（g/mL）； l 是盛液管的长度（dm）。

若被测物质是纯液体，则按下式进行换算。式中： ρ ——液体的密度。

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l} \rho$$

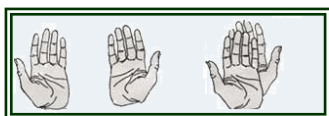
因偏振光的波长和测定时的温度对比旋光度也有影响，故表示比旋光度时，还要把温度及光源的波长标出，将温度写在 $[\alpha]$ 的右上角，波长写在右下角，即 $[\alpha]_{\lambda}^t$ 。例如某物质的比旋光度为：

$[\alpha]_D^{20} = +98.3^{\circ}$ （C, 1, CH₃OH），这说明该物质的比旋光度为右旋 98.3，测定时的温度为 20℃，使用 D 钠光，溶剂为甲醇，溶液浓度为 1%。

手性和对称性

一、手性的概念

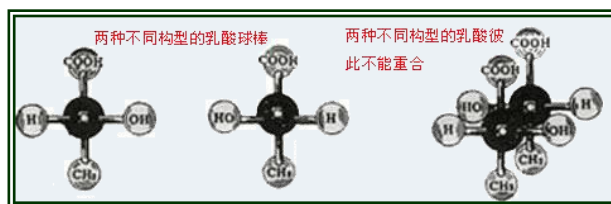
如果把左手放在一面镜子前，可以观察到镜子里的镜像与右手完全一样。所以左右手具有互为实物与镜像的关系，两者不能重合。因此，把这种物体与其镜像不能重合的性质称为手性。



二、分子的手性和旋光性

手性不仅是一些宏观物质的特征。有些分子也具有手性。任何分子不能与其镜像重合者，称为手性分子。手性分子都有旋光性。具有旋光性的分子都是手性分子。

饱和碳原子具有四面体结构，其立体结构可用模型清楚地表达出来。当四面体结构模型的中心碳原子连有四个不同的原子或原子团时，如乳酸分子中 C_2 连着 H 、 CH_3 、 OH 和 $COOH$ ，则可得到两种结构的模型，无论把它们怎样放置，都不能使它们完全重叠。因此，它们并不是相同的。



三、对映体和外消旋体

像乳酸这样，构造相同，构型不同，互为镜像与实物关系的两个分子互为对映异构体（简称对映体）。

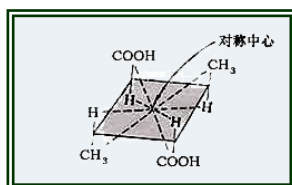
对映体是互为镜像的立体异构体。它们具有相同的熔点、沸点、偶极矩、折光率、相对密度和在一般溶剂中的溶解度，也具有相同的光谱性质。与非手性试剂作用时，其化学性质也一样。但对映体在立体结构上的差异，必然在性质上有所反映。对映体在物理性质上的不同，反映在具有不同的旋光性，即对偏振光的作用不同。

对映体是一对互相对映的手性分子，它们都有旋光性，而且它们的旋光能力是相同的，所不同的是两者的旋光方向相反，即一个对映体是左旋的，另一个对映体是右旋的。也就是：一对对映体分子，如果其中之一在一定条件下右旋多少度，则另一个在同样条件下左旋相同的度数。

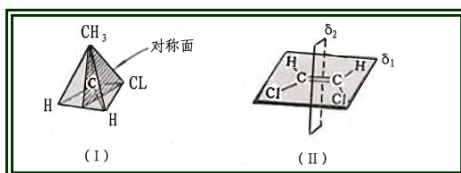
外消旋化：在非手性条件下合成手性化合物时，得到的都是外消旋产物。左旋体或右旋体转变成外消旋体失去旋光性的过程，称为外消旋化。

四、对称性—对称面和对称中心

分子能否与其镜像重合，即分子是否具有手性，与分子的对称性有关。因此，只要考察分子的对称性就能判断它是否具有手性。考察分子的对称性，需要考察的对称因素有四种，即：**对称面、对称中心、对称轴和交替对称轴。**



凡具有对称面、对称中心、交替对称轴其中一种对称因素的分子，都能与其镜像分子叠合，都是非手性分子。反之，都不具有上述对称因素的分子，是手性分子。是否有对称轴对分子是否有手性没有决定作用。



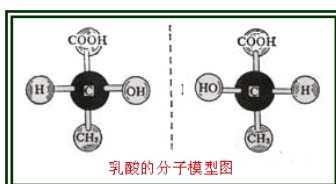
在有机化合物中，绝大多数非手性分子都具有对称面或对称中心，或者同时还具有4重交替对称轴。没有对称面或对称中心，只有4重交替对称轴的非手性分子是极个别的。因此，只要能判断一个分子既没有对称面，也没有对称中心，一般能初步断定它是一个手性分子。

含有一个手性碳原子的开链化合物的对映异构

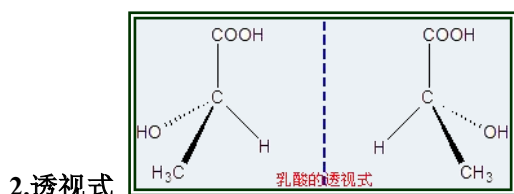
一、构型表示法

分子的构型是三维的（立体的），而子面则是二维的（平面）。在二维的纸面上表示手性碳原子，通常用模型、透视式或费歇尔投影式。

1.模型



上式是乳酸模型。图中表示法中，手性碳原子是在纸面上，用棒表示原子或基团与手性碳原子之间的共价键。共价键伸入手性碳原子内，表示出在纸平面前面；共价键连在手性碳原子周边上，表示出在纸平面后面。这种表示法书写较麻烦。



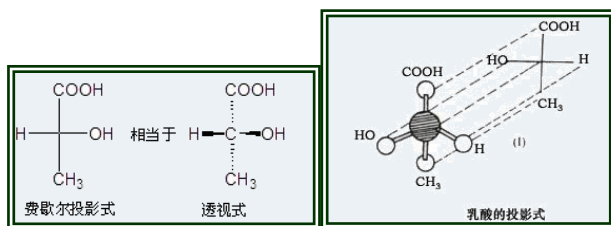
2.透视式

上图是乳酸构型的透视式。图中表示法中，手性碳原子也是在纸面上，用实线相连的原子或基团表示处在纸平面上；用楔形线相连的原子或基团表示处在纸面的前面，用虚线相连的原子或基团表示出在纸平面后面。这种表示法清晰、直观，但书写较麻烦。

3.费歇尔投影式

费歇尔投影结构式书写方法。这种投影式是按照碳的四面体结构，按规定的原则将分子结构投影到平面上，用所得到的平面投影式来表示分子的立体结构。其书写规则为：

将手性碳原子和其四个价键用“+”表示，主碳链表示为垂直的“直链”，并将命名时编号较小的末端碳原子置于上方，序号较大的末端碳原子置于下方，横线上的价键表示在平面后方、竖线上的价键表示在平面前方的化学键，如乳酸用费歇尔投影式可表示为：



把一个分子模型写成费歇尔投影式时，要记住下列要点：

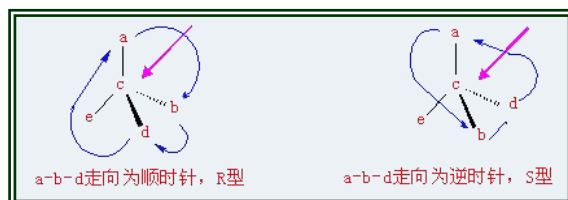
- ❖ 水平线和垂直线的交叉点代表模型中的手性碳，它处于纸面；
- ❖ 连于手性碳的水平线代表模型中向纸面前方伸出的键；
- ❖ 连于手性碳的垂直线代表模型中向纸面背后伸去的键
- ❖ 费歇尔投影式只能在纸面内旋转 180°，构型保持不变。绝对不能在纸面内旋转 90°或 270°，也不能把费歇尔投影式离开纸面翻动。

二、构型的标记

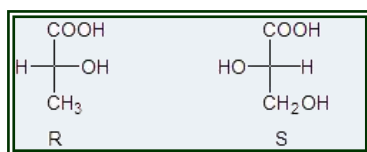
为使构型已确定的手性化合物能无误地、毫不混淆地表明其构型，R-S 构型标记法是普遍使用的一种方法。

将排序时最小的基团放在距观察者眼睛最远的地方，然后观察另外三个原子（基团）从大到小在平面上的走向，如 a→b→d 为顺时针，则其构型为 R，若为逆时针，则构型为 S。例：

将与手性碳原子相连的四个原子（基团）按优先次序规则排出其优先次序；例 a>b>c>d(“>”表示“优先于”)；



用费歇尔所表示的旋光异构体的构型，用 R-S 标记法来标记其构型时，要注意手性碳原子所连的四个原子（基团）并非共平面，而是横线上的基团在平面上方（前方），竖线上的基团在平面下方（后方）。例如下列旋光异构体的构型可用上述原则进行标记：



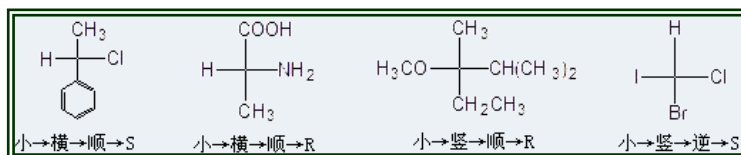
利用简易方法标记手性碳原子时，将四个原子（基团）视为在同一平面上，按优先次序排列四个原子（基团）的优先次序，若最小基团在横线方向上，那么另外三个原子（基团）

在平面上的走向如为顺时针，则其构型为 S，若另外三个原子（基团）在平面上的走向为逆时针，则其构型为 R；若最小原子（基团）在竖线方向上，另外三个原子（基团）在平面上走向为顺

时针，则其构型为 R，如为逆时针，则其构型为 S。即：

最小的基团在横线上，顺时针→S；逆时针→R

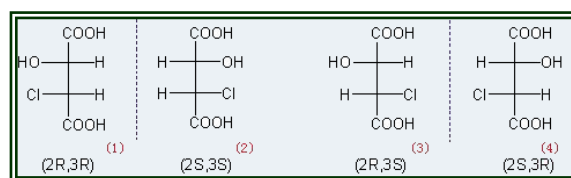
最小的基团在竖线上，顺时针→R；逆时针→S



含有两个手性碳原子的开链化合物的对映异构

一、含有两个不相同的手性碳原子

含有一个手性碳原子的化合物有两个对映异构体（一对对映体）。含有两个不同的手性碳原子的化合物就有四个对映异构体（两对对映体）。例如，2-羟基-3-氯丁二酸有下列两对对映体。

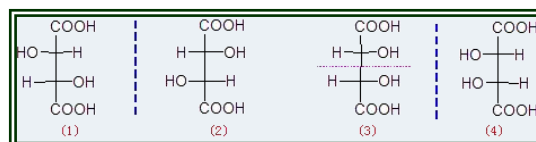


上述四个异构体中，（1）与（2）、（3）与（4）为对映体，但（1）与（3）或（4）、（2）与（3）或（4），虽为异构体，但并不互为镜像，因此，它们不是对映体。这种没有对映关系的构型异构体，称为非对映体。

当分子中含有 n 个不同的手性碳原子时，其构型异构体的数目 2^n 个，有 2^{n-1} 对对映体。

二、含有两个相同的手性碳原子

2, 3-二羟基丁二酸 C_2 上连有 -H、-OH、-COOH 和 -CH(OH)COOH， C_3 上也连有 -H、-OH、-COOH 和 -CH(OH)COOH 四个基团，即 C_2 、 C_3 二个手性碳原子所连的基团完全相同，因为一个手性碳可写出两个旋光异构体，故该化合物也可写出四个旋光异构体：



其中（1）与（2）可组成一对对映体。（3）与（4）好像也是一对对映体，但若将（3）或（4）任意一个在平面内旋转 180° ，即得到另一个旋光异构体，因此（3）和（4）实质上是一个物质。（1）、（2）、（3）这三种旋光异构体的构型分别为 2S, 3S、2R, 3R、2R, 3S。

在（3）中，红色的横线若代表一个平面，则这个平面可以把这个分子分为互为实物与镜像关系的两部分，因此，在（3）中存在一个对称面，因此，它是非手性分子，没有旋光性。由于分子内互为镜像关系的两半所产生的旋光性相互抵消使分子成为无旋光性化合物，称为内消旋体。故 2, 3-

二羟基丁二酸有三个旋光异构体。由此可见，含有手性碳原子的化合物不一定有旋光性。

外消旋体和内消旋体虽然都没有旋光性，但两者并不相同。外消旋体是混和物，可拆分，内消旋体是纯净物，不能拆分。

异构体的分类

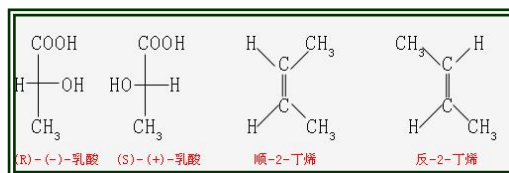
异构体：分子式相同的不同化合物叫做异构体。

构造：分子中原子间相互连接的顺序和方式叫做构造。

构造异构体：分子式相同，构造不同的化合物叫构造异构体。正丁烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和异丁烷、乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和甲醚 CH_3OCH_3 时构造异构体。

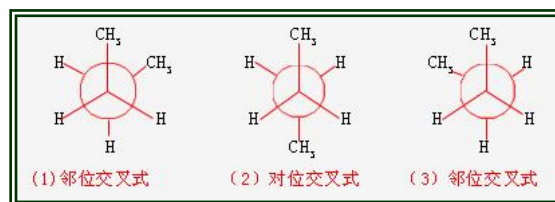
立体异构体：分子式相同，分子构造相同，仅仅是由于分子中原子在空间的排列不同（包括由于绕着分子内一个或几个单键转动而引起的排列不同）而产生的异构体叫做立体异构体。立体异构体一方面分为**构型异构体**和**构象异构体**；另一方面分为**对映异构体**（简称对映体）和**非对映异构体**（简称非对映体）。顺反异构体属于非对映体。

构型：分子中原子在空间的排列叫构型。排列相同叫构型相同；排列不同叫构型不同。分子构造相同，构型不同的化合物叫**构型异构体**。如：(R) — (—) — 乳酸和 (S) — (+) — 乳酸是乳酸的两个构型异构体，**顺-2-丁烯**和**反-2-丁烯**是 2-丁烯的两个构型异构体。



构象：绕着分子内一个或几个单键转动而引起的原子在空间的不同排列。

构象异构体：构型一定的分子可以有无穷多个构象。在能量-转动角曲线上能量极小的构象叫构象异构体。如：丁烷绕着 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 单键转动有三个构象异构体。



对映体：立体异构体中，互为物像关系的叫对映体。不是物像关系的叫**非对映体**。

如：(+)-酒石酸和(-)-酒石酸是对映体，(+)-酒石酸和内消旋酒石酸、(-)-酒石酸和内消旋酒石酸是对映体。顺反异构体是非对映体的一部分。如：顺-2-丁烯和反-2-丁烯也是非对映体。

异构体的分类总结：

异构体	
构造异构体	立体异构体
立体异构体	
构型异构体	构象异构体
立体异构体	
对映(异构)体	非对映(异构)体
顺反异构体	

授课日期 第九周(两次课)

教案编号 9

课程名称	有机化学(含实验)	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§9 卤代烃		
授课学时	2 节 () ; 3 节 () ; 其它 (√)		
课 型	理论 (√); 实验 () ; 见习 () ; 实训 () ; 其它 ()		
教学目的	一、了解卤代烃的分类、物理性质, 几种重要卤代烃的性质和用途。 二、掌握卤代烃的命名, 卤代烃的化学性质, 格利雅试剂的制备及注意事项。		
教学重点	第一节课: 卤代烃的化学性质及其鉴别; 第二节课: 亲核取代反应机理		

教学难点	第一节课：卤代烃的化学性质 第二节课：亲核取代反应机理	
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 2.卤代烃的物理性质和化学性质 3.亲核取代反应机理 4.芳烃的来源与制备	45min 65min 45min 25min
思考题		
作业	一、书面作业：课本 P174 练一练 8(a) 二、预习任务：醇	
教学后记		

教学过程：

卤代烃是烃类分子中的氢原子被卤原子取代后所生成的各种化合物的总称，简称卤烃。在卤代烃分子中，卤原子是官能团。本章讨论常见的氯代烃、溴代烃和碘代烃。相对于烃分子中的碳碳键而言，碳卤键具有一定的极性，因而卤代烃的性质比一般的烃类活泼，较易与其它试剂反应转变成各种化合物，是有机合成中常用的试剂。

卤代烃的分类和命名法

一、卤代烃的分类

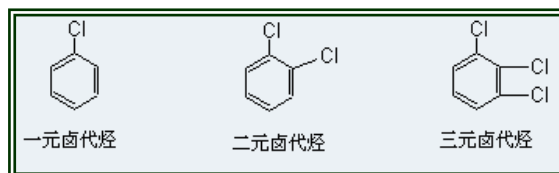
1.按照分子中烃基的类别卤代烃主要可分为**饱和卤代烃**、**不饱和卤代烃**及**芳香卤代烃**等。

卤代烷烃： CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3

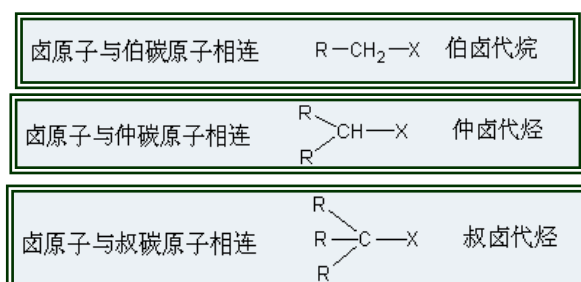
卤代烯烃： $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 、 $\text{ClHC}=\text{CHBr}$ $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$

卤代炔烃： $\text{HC}\equiv\text{CCl}$ 、 $\text{IC}\equiv\text{CCl}$

卤代芳烃：



2. 根据分子中与卤原子直接相连的碳原子的种类不同，可把卤代烃分为伯（一级）卤代、仲（二级）卤代、叔（三级）卤代等。



3. 按照卤原子的数目可分为一卤代烃和多卤代烃。一卤代烃通常用 RX 表示。

一元卤代烃： CH_3Cl 、 $CH_2=CHCl$ 、 $H_2C=CHBr$ 等，分子中只含有一个卤原子。

多元卤代烃：分子中含有多于一个卤原子，如：二元卤代烃， CH_2Cl_2 、三元卤代烃， $CHCl_3$ 、 $Cl_2C=CHCl$ 等。

二、卤代烃的命名法

1. 卤代烃的习惯命名法

对于简单的卤代烃，可根据卤原子相连的烃基来命名，例如：

$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$ 正丁基氯

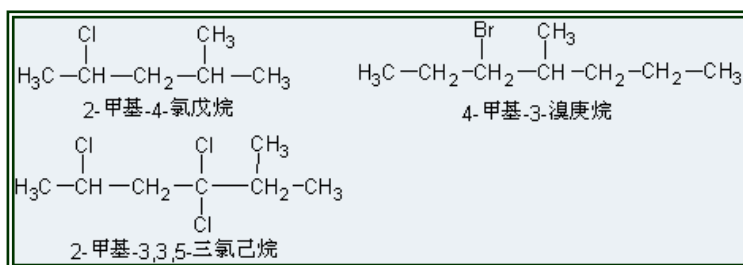
$(CH_3)_2CHCH_2Cl$ 异丁基氯

$(CH_3)_3CBr$ 叔丁基溴

$(CH_3)_3CCH_2I$ 新戊基碘

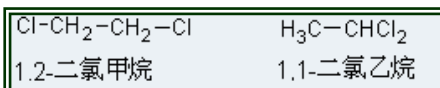
2. 卤代烃的系统命名法

以烷烃为母体，卤原子作为取代基；选择含有卤原子的最长碳链为主链，按“最低系列”原则将主链上碳原子的编号，然后按次序规则的顺序，以“较优”基团列在后的原则排列，由例如：



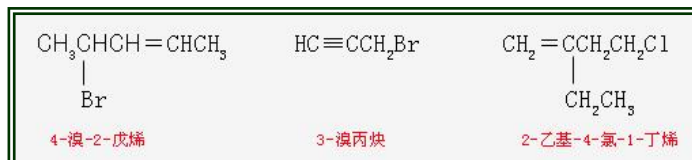
在多卤代烃的命名中，常用“对称”和“不对称”、“偏”等字样来命名多卤代。例如二氯乙烷的两个异

构体。



3. 不饱和卤代烃的系统命名法

选择含有不饱和键和卤原子的最长碳链 作为主链，从靠近不饱和键的一端开始将主链编号，以烯或炔为母体来命名。如：



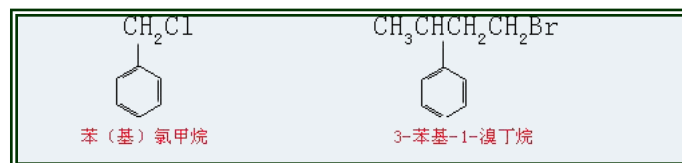
4. 卤代芳烃的命名法

卤原子直接连在芳环上时，以芳烃为母体，卤原子作为取代基来命名。如：



卤原子连在芳环侧链上时，则以这一支链脂肪烃为母体，芳基和卤原子都作为取代基来命名。

如：



卤代烃的物理性质

一、物理性质

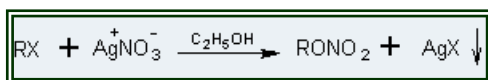
在常温常压下，除氯甲烷、氯乙烷和溴甲烷为气体外，其它常见卤代烃多为液体。纯净的卤代烃多数是无色的。溴代烃和碘代烃对光较敏感，光照下能缓慢的分解出游离卤素而分别带棕黄色和紫色。

当卤原子相同时，一元卤烷的沸点随碳原子数增加而升高。同一烃基的卤烷，以碘烷的沸点最高，溴烷、氯烷依次降低。

一元卤烷的相对密度大于同碳数的相应烷烃。一氯代烃的相对密度小于1，其余一卤代烃及多卤代烃的相对密度大于1。当烃基相同时，卤烷的相对密度随卤元素相对原子质量的增加而增加。如果卤素相同，则其相对密度随烃基的相对分子质量增加而减少。

卤代烃不溶于水，但彼此可以混溶，溶于醇、醚、酮、烃等有机溶剂。

卤代烃在铜丝上燃烧时能产生绿色火焰，这可用于鉴定卤素的存在。



❖ 此反应可用于不同结构的卤烷的分析鉴定。

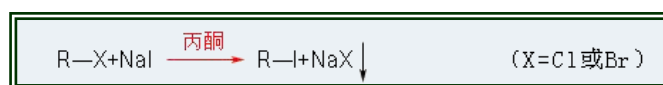
❖ 不同结构的卤烷反应活性次序是：

叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷。

❖ 相同结构中，不同卤素作为离去基团的反应性是：

RI > RBr > RCl > RF。

6.与碘化钠-丙酮溶液反应——氯化钠和溴化钠不溶于丙酮，而碘化钠易溶于丙酮，所以在丙酮中氯代烷和溴代烷可与碘化钠反应分别生成氯化钠和溴化钠沉淀。

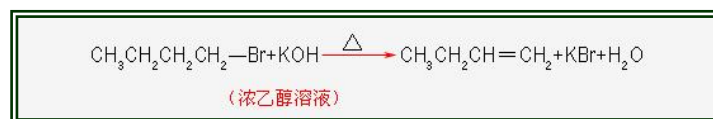


卤代烷（氯代烷和溴代烷）的活性顺序是：

伯卤代烷 > 仲卤代烷 > 叔卤代烷。

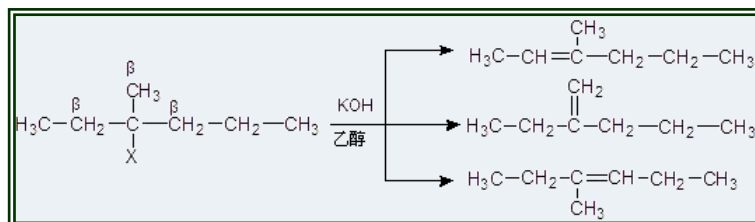
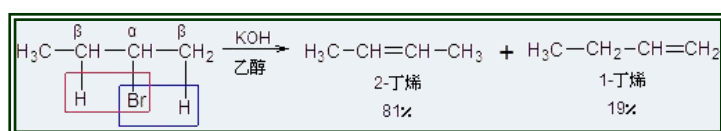
二、消除反应

在一定条件下，卤烷可发生以消除反应为主的反应，产物为烯烃或二烯烃。卤烷的消除反应主要有脱卤化氢和脱卤素。例如：



卤代烷的活性顺序是：

叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷



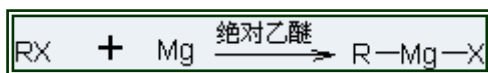
卤烷脱氢时，当两个β-碳上都有β-氢时，产物遵从查依采夫规则，即：氢原子从含氢较少的β-碳原子上脱去。

三、与金属镁反应——格利雅试剂的生成

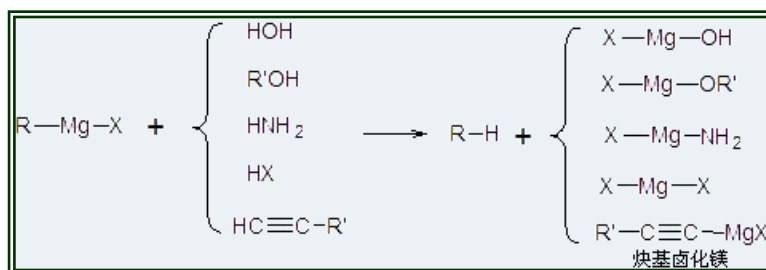
卤代烷能与某些金属（如镁、锂、钠等）反应，生成碳原子和金属原子直接相连的化合物，称

为金属有机化合物。这类化合物化学性质很活泼，能和多种化合物反应，是非常重要的和应用广泛的一类有机化合物。

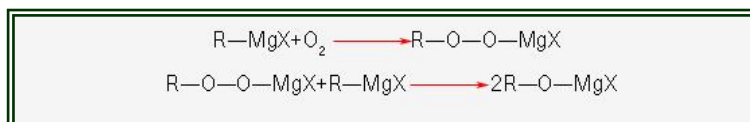
卤代烷与金属镁在无水乙醚中反应生成有机镁化合物，这种化合物称为格利雅（Grignard）试剂，简称格氏试剂。



格氏试剂能溶于乙醚。乙醚的作用是由于乙醚分子中的氧原子与格氏试剂中的镁原子间形成配价键而生成稳定的络合物。除乙醚外，四氢呋喃、苯和其它醚类也可作为反应溶剂。格氏试剂极为活泼，能与许多试剂作用，发生多种化学反应。如遇到水、醇、氨卤代氢等含活泼氢的化合物则分解为烷烃。



上述反应可用于制备烷烃，且都是酸碱反应，质子从弱碱转移为强碱。能分解 CH_3MgI 使之生成 CH_4 的化合物，能与含有酸性氢或活泼氢的化合物反应。格利雅试剂也与氧发生反应生成氧化产物。

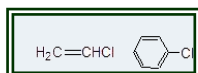


因此，制备格利雅试剂时，最好是在氮气的保护下进行。

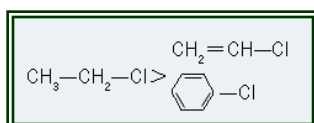
卤代烯烃和卤代芳烃

一、乙烯基型和苯基型卤代烃

卤原子和碳碳双键或芳环直接相连的卤代烃。如：

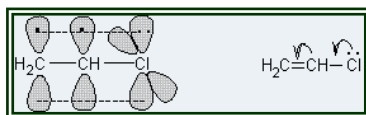


这类卤代烃的特点：卤原子的活性较小，在 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-Cl}$ 与亲核试剂 NaOH 、 RONa 、 NaCN 、 NH_3 等发生取代反应的条件下，它们很难或者不发生反应。卤原子的活性顺序是：



具有 $\text{C}=\text{C}-\text{Cl}$ 构造的卤代烃的卤原子活性较小的原因是，在氯乙烯分子中，氯原子的价电子

分布为 $3S^2$, $3P_x^2$, $3P_y^2$, $3P_z^2$ 其中一个未成对电子和碳原子的杂化轨道上的单电子组成 C-Cl 键。该键旋转一定角度,使氯原子上其中一对电子所处的 p 轨道与 C=C 键的 2 个 P 轨道平行而发生交盖,形成了 p 轨道和 π 键共同组成的共轭体系,该共轭体系称 p, π -共轭体系。

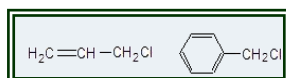


氯乙烯分子中的共轭体系共有四个电子,其中两个分别来自两个碳原子,另两个则来自氯原子。这种 P 电子数目超过原子数目的共轭体系叫做多电子共轭体系。

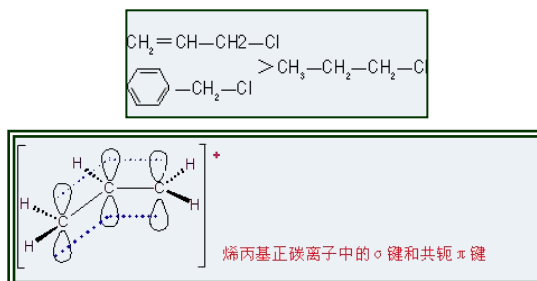
由于 P, π 共轭的结果,电子云分布趋向平均化,因此 C-Cl 键的偶极矩将减少,氯的一对电子因离域作用而为整个共轭体系所共有不再是氯原子所独占,使 C-Cl 键的电子云密度相应增加,带有部分双键性质,键长缩短, C-Cl 之间结合得更为紧密,氯原子的活泼性降低,不容易发生取代反应。

二、烯丙基型和苄基型卤代烃

卤原子和碳碳双键或芳环间相隔一个碳原子。

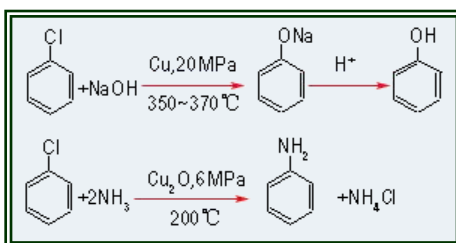


这类卤代烃的特点: 卤原子的活性较大,如与硝酸银-乙醇溶液反应时,立即生成卤化银沉淀。卤原子的活性顺序是由分子构造决定的。



三、卤代芳烃的水解和氨解

与苯环直接相连的卤原子,由于活性较小,只在强烈的反应条件下,才能水解和氨解。如:

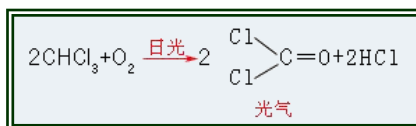


重要的卤代烃

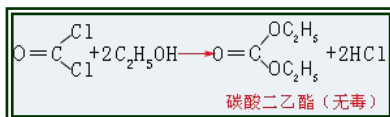
一、三氯甲烷

氯仿-又称三氯甲烷,为无色液体,沸点 61.2°C ,有强烈的麻醉作用,微溶于水,能与乙醇、乙醚、苯、石油醚等有机溶剂混溶。

光照下，氯仿能被空气氧化为毒性很强的光气。光气吸入肺中会引起肺水肿。每升空气中含有 0.5mg，吸入 10min 可致死。空气中最高允许浓度为 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。氯仿应保存于密封的棕色瓶中。



使用氯仿前需用 AgNO_3 检查有无 HCl 存在。工业氯仿中加入 0.5%~1% 乙醇作为稳定剂，如有光气生成乙醇将把它转变为无毒的碳酸二乙酯。



医学上曾用氯仿作为手术麻醉剂。但因麻醉性能过深，对肝脏有毒，并有致癌作用，所以不再使用。

氯仿是良好的有机溶剂，能溶解油脂、蜡、有机玻璃和橡胶等。一般采用甲烷氯化法生产氯仿。

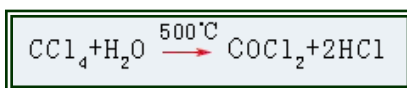
此外，工业上还可用乙醇或乙醛与次氯酸盐作用来合成氯仿。

二、四氯化碳

四氯化碳为无色液体，沸点 76.7°C ，微溶于水，可与乙醇、乙醚混溶。四氯化碳能溶解脂肪、油脂、树脂、橡胶等有机质，亦能溶解某些无机物，如硫、磷、卤素等。四氯化碳能伤害肝脏，空气中最高允许浓度为 $25\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

四氯化碳在空气中不能燃烧，沸点较低，易挥发、蒸气比空气重，且不导电。引起正气能将燃烧物体覆盖，使之与空气隔绝而熄灭，所以适用于扑灭油类着火及电源附近的火灾，是常用的灭火剂。

四氯化碳在 500°C 以上高温时，能水解生成剧毒的光气。因此在使用四氯化碳灭火时，要注意空气流通，防止中毒。



四氯化碳用途：溶剂、萃取剂、灭火剂、干洗剂。

三、二氟二氯甲烷

二氟二氯甲烷是无色、无臭、不燃的气体。无毒， 200°C 以下对金属无腐蚀性。溶于乙醇和乙醚。化学性质稳定。沸点 -29.8°C 。易压缩成液体，解除压力后立即汽化，同时吸收大量热。因此，是良好的制冷剂和气雾剂。

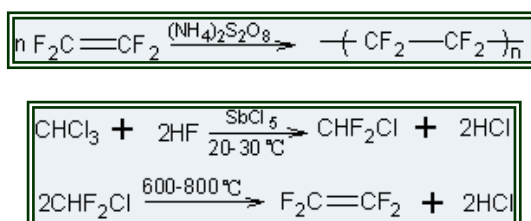
二氟二氯甲烷的商品名叫做氟利昂。实际上氟利昂是一类被氟及氯取代的烷烃的总称。它们都是优良的制冷剂。商业上用不同的代号表示各种氟利昂。如：

商业上用不同的代号表示各种氟利昂					
氟利昂	CCl_3F	CCl_2F_2	CCLF_3	$\text{CCL}_2\text{FCCLF}_2$	$\text{CCLF}_2\text{CCLF}_2$
代号	F-11	F-12	F-13	F-113	F-114

由于在制造和使用氟利昂时，逸入大气的氟利昂受日光中紫外线辐射分解出氯原子，破坏大气高空能屏蔽紫外线的臭氧层，导致大量紫外线透射到地面，对人类的生存及动植物生长产生极大的威胁。现在许多国家在研制氟利昂代用品。

四、四氟乙烯和聚四氟乙烯

四氟乙烯在常温下是无色气体，沸点 -76.3°C ，不溶于水，可溶于有机溶剂。在工业上四氟乙烯由氯仿合成，目前采用二氟氯甲烷裂解生产。四氟乙烯是单体，在过硫酸引发下，也可聚合成聚四氟乙烯。

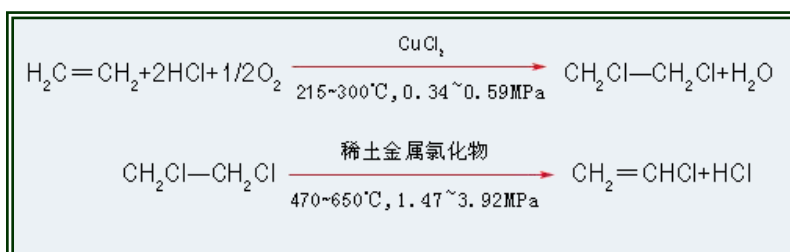


聚四氟乙烯是一个非常稳定的塑料，可在 -100°C — $+250^\circ\text{C}$ 范围内使用，化学稳定性超过一切塑料，与浓硫酸、强碱、元素氟和王水等都不起反应，无毒性，机械强度高且有自润滑作用，是个非常有用的工程和医用塑料。

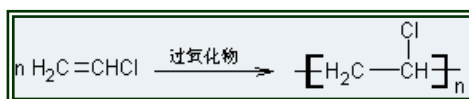
五、氯乙烯和聚氯乙烯

氯乙烯是无色气体，有微弱芳香气味，沸点 -13.8°C 。易溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。容易燃烧，与空气形成爆炸性混合物，爆炸极限为4%~22%。空气中最高允许浓度为 $50\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。长期接触高浓度氯乙烯可引起许多疾病，并有致癌作用。

目前生产氯乙烯的主要方法是氧氯化法。



氯乙烯容易聚合生成聚氯乙烯。



聚氯乙烯化学性质稳定，对光、热的稳定性较差，电绝缘性和机械性能较好，具自熄性。耐酸、耐碱，不易燃烧，不受空气氧化，不溶于一般溶剂等优良性能。常用于制造塑料制品，合成纤维、薄膜、管材及其它类似物，其溶液可做喷漆，在工业上有着广泛的应用。

3) 小结：这一章我们学习了卤代烃的命名法、制备方法、物理化学性质、亲核取代和消除的反应机理以及重要的卤代烃，要求同学们重点掌握卤代烃的命名法、卤代烃的化学性质、亲核取代和消除的反应机理。

授课日期 第十一、第十二周（4次课）

教案编号 10

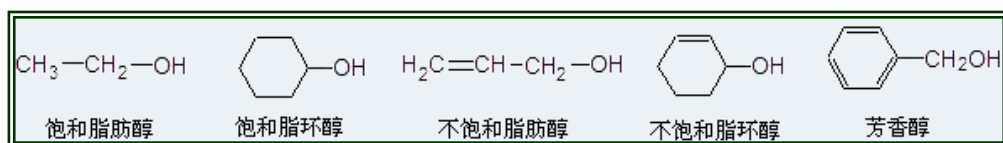
课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§10 醇 酚 醚		
授课学时	2 节（ ）；3 节（ ）；其它（√）		
课 型	理论（√）；实验（ ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	1) 了解醇、酚、醚的分类。 2) 熟练掌握醇、酚、醚的命名原则。 3) 了解醇、酚、醚的物理性质。 4) 熟练掌握醇、酚、醚的化学性质。 5) 了解几种重要醇、酚、醚的性质和用途。		
教学重点	第一次课：(1)醇的物理性质和化学性质 第二次课：(2) 酚的物理性质和化学性质 第三次课：(3) 醚的物理性质和化学性质 第四次课：(4) 三类化合物化学性质的同与异		

教学难点	第一次课：(1)醇的物理性质和化学性质 第二次课：(2) 酚的物理性质和化学性质 第三次课：(3) 醚的物理性质和化学性质 第四次课：(4) 三类化合物化学性质的同与异	
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 2.醇的物理性质和化学性质 3.酚的分类与命名 4.酚的物理性质和化学性质 5.醚的分类与命名 6.醚的物理性质和化学性质 7.醇、酚、醚的复习与习题解答	45min 90min 45min 45min 45min 45min 45min
思考题		
作业		
教学后记		

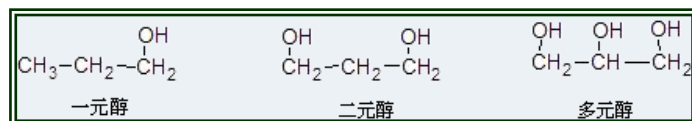
醇的分类和命名法

一、醇的分类

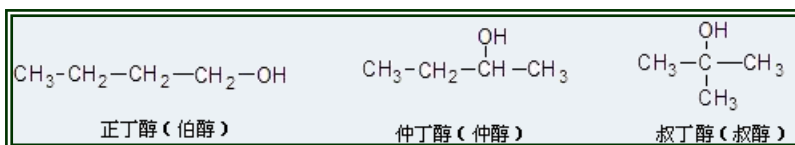
1.根据醇分子中烃基的结构不同可将其分为饱和脂肪醇和不饱和脂肪醇。例：



2.根据分子中含羟基的多少可分为一元醇、二元醇和多元醇。例：



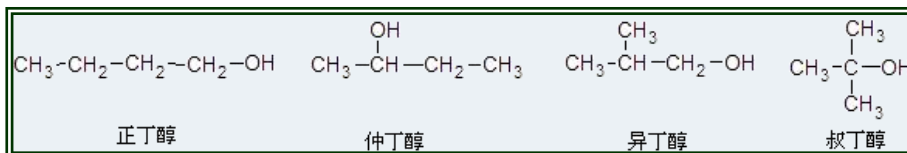
3.根据醇分子中与羟基相连的碳原子的类型可分为伯醇、仲醇和叔醇。例：



二、醇的命名法

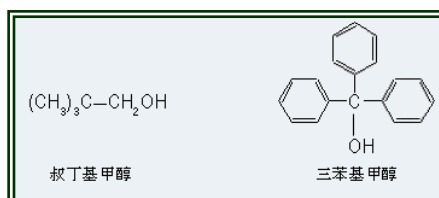
1. 习惯命名法

习惯命名法适用于低级一元醇，即在烃基后面加一“醇”字。例：



2. 衍生命命名法

衍生命命名法是以甲醇为母体，把其他醇看作是甲醇的烃基衍生物。如：



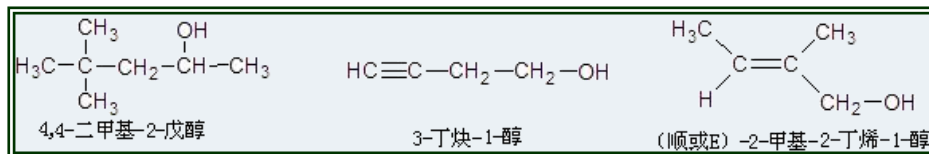
3. 系统命名法

羟基为官能团，以醇为母体命名，命名规则为：

(1) 选择连有羟基的最长碳链为主链，编号时从靠近羟基的一端开始，根据主链碳原子数称为“某醇”，书写时要标出羟基所在的位置。

(2) 对不饱和醇，主链应包括不饱和键，编号时从靠近羟基一端开始，命名时将表示主链碳原子数量的数字放在“烯”“炔”的前面，并分别标出不饱和键和羟基的位置，若有顺反异构，要标出其构型：

(3) 对多元醇，编号时，应使羟基的位次和保持较小，命名时分别标出羟基的位置。例：



§10.1.2 醇的性质

➤ 知识点回顾：重点回顾醇的结构

➤ 引入：在前面已经学习了醇的分类和命名以及醇的结构这些知识的基础上进一步学习新内容

——一醇的物理性质和化学性质。

1. 醇的物理性质

➤ 性状

支链饱和一元醇中，C₄以下的醇为有酒精气味的液体，C₅~C₁₁的醇为具有不愉快气味的油状液体，C₁₂以上的醇为无臭无味的蜡状固体。

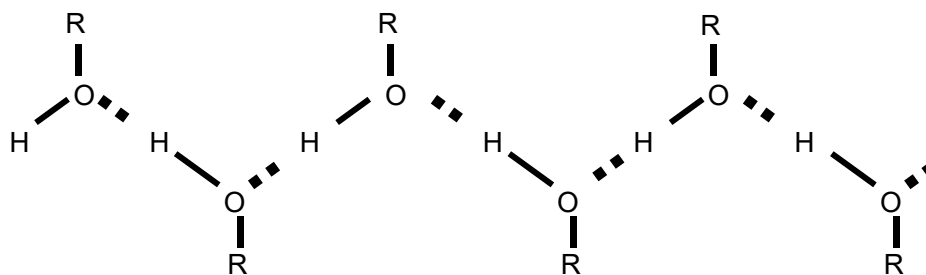
➤ 沸点 (b.P.)

(问题的引入) 思考与交流：对比表中的数据可以得出什么结论？

名称	结构简式	相对分子质量	沸点/°C
甲醇	CH ₃ OH	32	64.7
乙烷	C ₂ H ₆	30	-88.6
乙醇	C ₂ H ₅ OH	46	78.5
丙烷	C ₃ H ₈	44	-42.1
丙醇	C ₃ H ₇ OH	60	97.2
丁烷	C ₄ H ₁₀	58	-0.5

结论：相对分子质量相近的醇和烷烃，醇的沸点远远高于烷烃。

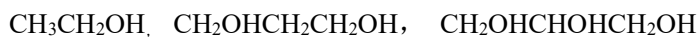
解释：由于醇分子中羟基的氧原子与另一醇分子羟基的氢原子间存在氢键。



➤ 溶解度

C₁~C₃的醇可以任意比例与水混溶，C₄以上的醇随相对分子量的增加，在水中的溶解度明显降低，C₉以上醇实际上已不溶于水。

[练习 1] 比较下列化合物的沸点：

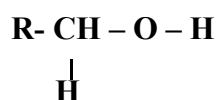


结论：多元醇中，分子中羟基越多，可形成更多的氢键，在水中的溶解度越大，沸点越高。

2.醇的化学性质

结构决定性质，从结构上分析醇类可以进行的反应。

醇的化学性质主要由羟基官能团所决定，同时也受到烃基的一定影响，从化学键来看，分子中的 C—O 键和 O—H 键都是极性键，因而醇分子中有两个反应中心。又由于受 C—O 键极性的影响，使得 α -H 具有一定的活性，所以醇的反应都发生在这三个部位上。



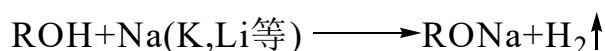
(1) O-H 键断裂

(2) C-O 键断裂

(3) α -H 具有一定的活泼性

2.1 O-H 键断裂，氢原子被取代

➤ 与活泼金属的反应



➤ 羟基被卤原子取代

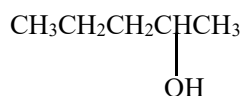


卢卡氏试剂在测定醇的结构中的应用：

分别放入盛有试剂的试管中，经振荡后，3°醇立刻反应，混浊后分为两层；2°醇 2-5min 反应，分为两层；1°醇放置 1h 无反应，必须加热才能反应，可用于鉴别 1°醇，2°醇，3°醇

各类醇与卢卡氏试剂反应的速率：3°醇 > 2°醇 > 1°醇

[练习 2] 下列醇中哪一种与盐酸反应活性最大？



[引入实例] “百年陈酒十里香”，是说经过陈放多年的酒老熟香味浓郁甜味甘醇，饮时才能清口甘爽回味悠长。酒为什么越沉越香？

➤ 酯化反应



$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$ (反应极慢，生成有果香味的乙酸乙酯，从而使酒越放越香)



此反应可用于检查醇的含量，例如，检查司机是否酒后驾车的分析仪就有根据此反应原理设计的。

[思考与交流] 生活中，你的亲朋好友有没有喝酒的？同学们有没有发现一个有趣的现象，喝了酒之后，有的人容易脸红？你知道是为什么吗？

解释：酒精（醇脱氢酶） \longrightarrow 乙醛（醛脱氢酶） \longrightarrow 乙酸 \longrightarrow CO₂和H₂O排出体外。

乙醛能使脸部毛细血管扩张而变红，所以喝酒脸红的人意味着他们有高效的醇脱氢酶，但是缺乏醛脱氢酶，所以体内迅速积聚大量乙醛而迟迟不能代谢，出现中毒现象，比如会面红耳赤、头疼。

[练习 3] 完成下列转变：



➤ **小结重点：醇的化学性质**

- 与活泼金属的反应
- 羟基被卤原子取代的反应
- 脱水反应
- 酯化反应
- 脱氢和氧化

➤ **作业布置：**

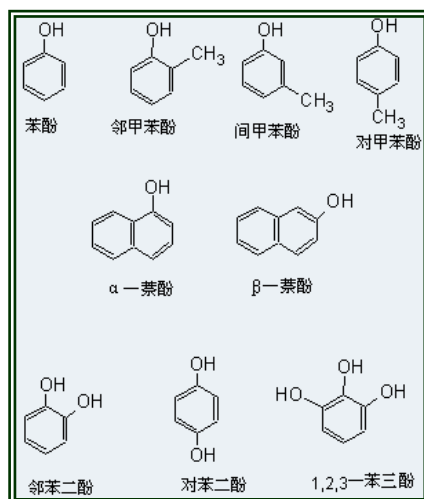
1、书面作业：课本 P174 练一练 8(a)

2、预习任务：几种重要的醇

酚的命名法

羟基与芳环相连的化合物叫酚。酚可以看作是水分子中的一个氢原子被芳烃基取代后的生成物，也可看是芳烃中的氢原子被羟基取代后的生成物。

酚类命名时，一般把“酚”字前加上芳烃的名称作母体，苯环上连接的其他基团作取代基。例如：

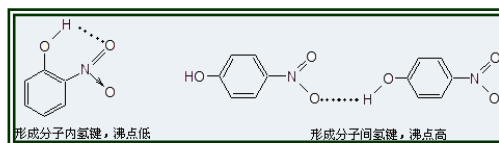


酚的物理性质

一、物理性质

酚大多为无色结晶固体，少数烷基酚为高沸点液体(如间甲苯酚)。酚微溶于水，能溶于酒精、乙醚等有机溶剂。酚类在空气中易被氧化而呈粉红色或红色。

由于酚分子间可形成氢键，因此酚的沸点都比较高。邻硝基苯酚可形成分子内氢键，对硝基苯酚则形成分子间氢键，因此二者的沸点差别较大。



酚的化学性质

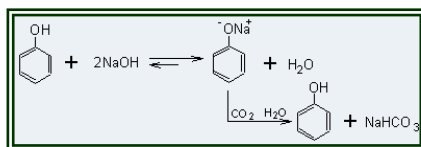
酚与醇分子中都有极性的 C-O 键和 O-H 键，它们能发生相似的反应。但由于酚羟基参与芳环共轭，使 O-H 键极性增大，C-O 键加强，因此，酚一方面酸性比醇大，另一方面较难发生羟基被取代的反应。酚羟基使芳环活化，容易发生环上的亲电取代。

一、酚羟基的反应

1. 酸性

酚的酸性		
酚	苯酚 $pK_a \approx 10$	酸性稍强
水	$pK_a \approx 15.7$	弱酸
醇	$pK_a \approx 18$	弱酸
碳酸	$pK_a \approx 6.38$	酸性稍强

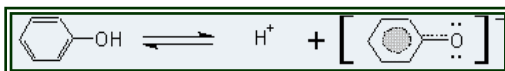
从上述表格中可以看出，酚是比醇、水强，比碳酸弱的酸，因此酚能溶于氢氧化钠水溶液生成酚钠，但不能与碳酸氢钠反应，相反将二氧化碳通入水溶液，酚即游离出来。



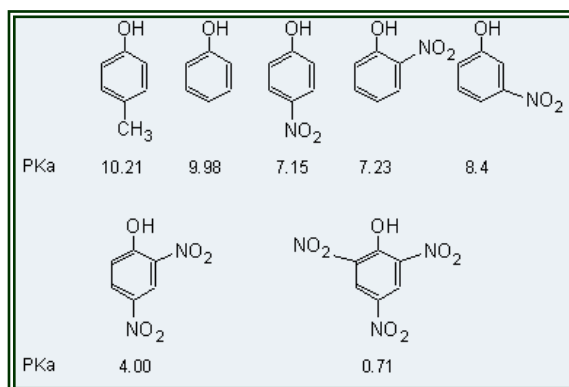
此性质可以用于区别、分离不溶于水的醇、酚等。

苯酚的酸性为什么比醇强？

苯酚呈酸性是由于苯氧负离子上的负电荷可以通过共轭作用而分散到苯环共轭体系中，使苯氧负离子比苯酚更稳定，因此，苯酚容易离解出质子而呈酸性。



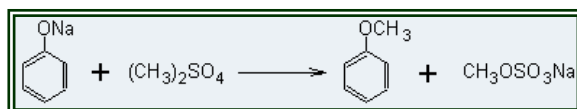
当苯环上有供电子取代基时，可使取代苯氧负离子不稳定，苯酚的酸性减弱；而当苯环上有吸电子取代基，可使取代苯氧负离子更稳定，苯酚的酸性增强。例如：



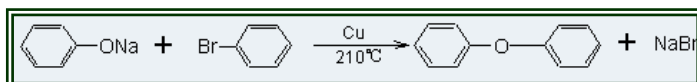
所以苯酚的邻对位上吸电子基团越多，酸性越强。

2. 酚醚的生成

酚与醇相似，可生成醚，但因酚羟基的碳氧键比较牢固(P- π 共轭的结果)，一般不能通过酚分子间脱水来制备，而是由酚金属与烷基化试剂（卤烷或硫酸酯）在弱碱性溶液作用而制得。例如：



二芳基醚需在铜催化下加热制得：

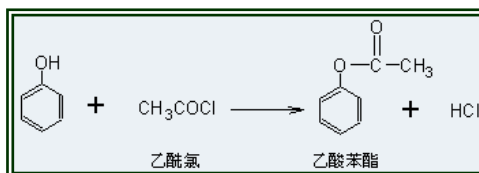


酚醚在氢碘酸作用下，酚醚分解为酚和烃基碘：



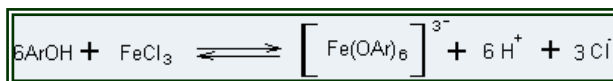
3. 酚酯的生成

与醇不一样，酚与羧酸直接酯化比较难，一般须与酸酐或酰氯作用才能生成酯。例如：

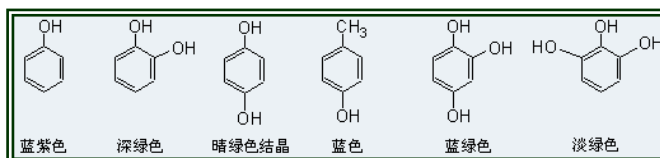


4.与氯化铁的显色反应

酚类与三氯化铁生成有颜色的络合物：



不同的酚其相应的络合物呈现不同颜色，例如：



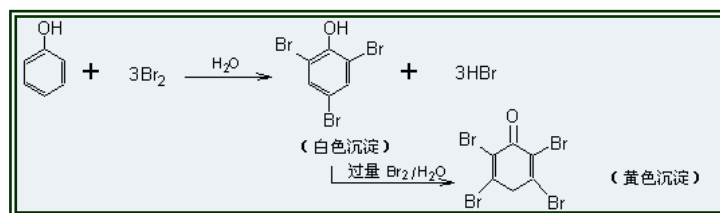
这种特殊的显色反应可用来检验酚羟基的存在。除酚类外，凡具有烯醇结构的化合物与 FeCl_3 都有显色反应。

二、芳环上的反应

羟基是强的邻对位定位基，可使苯环活化。该类反应有：

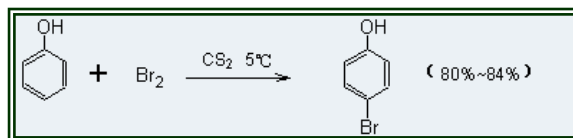
1.卤化

酚很容易发生卤化反应。苯酚与溴水作用，生成 2, 4, 6-三溴苯酚的白色沉淀。三溴苯酚在水中的溶解度极小，含有 $10\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 苯酚的水溶液也能生成三溴苯酚沉淀，故这个反应常用于苯酚的定性检验和定量测定。



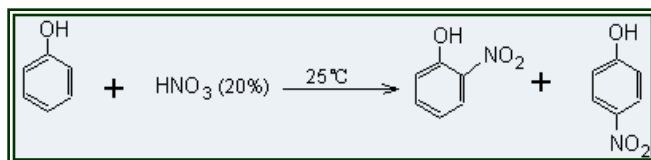
如溴水过量，则生成黄色的四溴衍生物沉淀。

如要生成一元取代对溴苯酚，则可在低温下，于非极性溶剂(如 CS_2 、 CCl_4)中，控制溴不过量而进行反应：



2.硝化

酚很容易硝化，与稀硝酸在室温下作用，即可生成邻硝基苯酚和对硝基苯酚混合物。

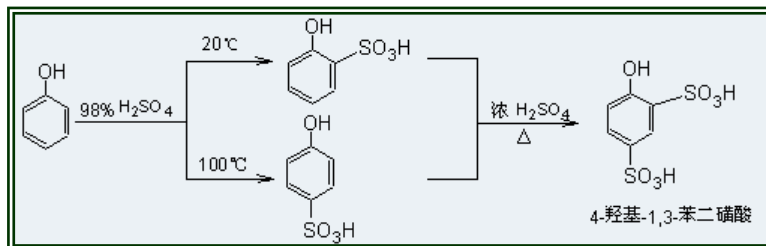


混合物可用水蒸气蒸馏方法分开。

3.磺化

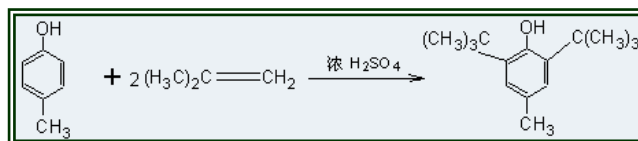
苯酚与浓硫酸作用，发生磺化反应而生成羟基苯磺酸。随磺化条件不同而分别得到不同产物，

例如：



4.傅瑞德尔-克拉夫茨反应

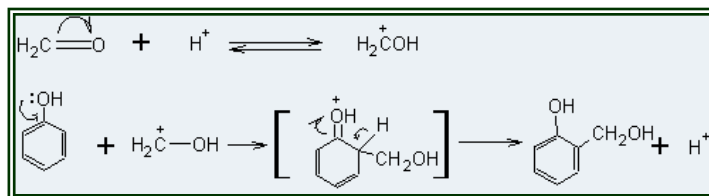
由于酚羟基的影响，酚比芳烃容易进行傅-克反应中，在傅-克反应中，如用 AlCl_3 作催化剂，因为酚羟基与三氯化铝可形成络合物(ArOAlCl_2)，故需用较多的 AlCl_3 。一般酚的烷基化反应是用醇或烯烃作烷基化试剂。例如：



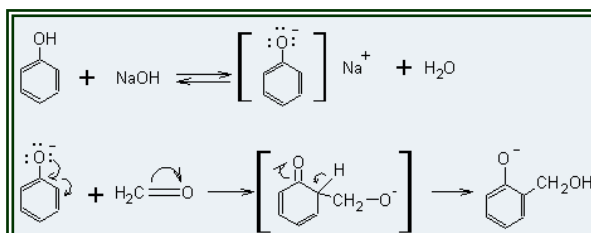
5.与羰基化合物的缩合反应

酚的邻对位上的氢特别活泼，可与羰基化合物(醛或酮)发生缩合反应。例如，苯酚和甲醛在酸或碱的作用下，按酚和醛的用量比例不同，可得到不同结构的高分子化合物。

(1) 酸催化反应

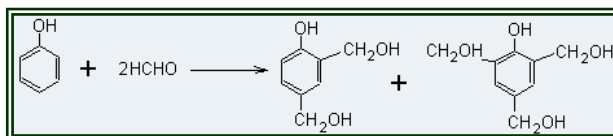


(2) 碱催化反应



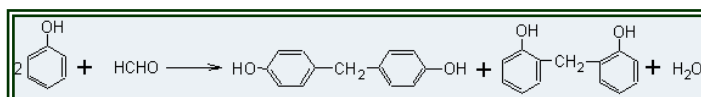
(3) 醛过量反应

当醛过量时，缩合产物是含羟甲基较多的 2, 4-二羟甲基和 2, 4, 6-三羟甲基苯酚：



(4) 酚过量反应

当酚过量时，缩合产物是不含羟甲基的 4, 4'-二羟基二苯甲烷和 2, 2'-二羟基二苯甲烷：

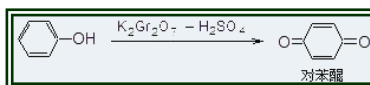


上述(3)和(4)所得的产物都是合成酚醛树脂的中间产物。这些中间产物相互缩合并与甲醛、苯酚继续作用，就可得到线型缩聚物—酚醛树脂。

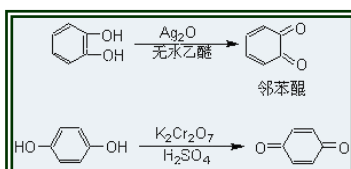
三、氧化和加氢

1. 氧化

酚易被氧化，产物较复杂。例如，在空气中，无色的苯酚被氧化而颜色逐渐变为粉红色、红色甚至暗红色。

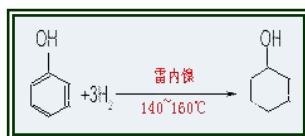


多元酚更易被氧化，例如：



2. 加氢

酚可通过催化加氢生成环烷基醇。如：工业生产中，苯酚在雷内镍催化下于 140~160℃ 通入氢气可生成环乙醇。环己醇是制备聚酰胺类合成纤维的原料。



重要的酚

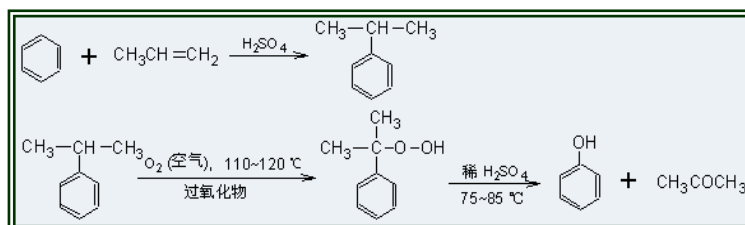
一、苯酚

苯酚俗名石炭酸。纯净的苯酚是无色透明针状晶体，熔点 43℃，具有特殊气味，在光照和空气中放置易因氧化而变成红色。苯酚微溶于冷水，在 65℃ 以上可与水混溶，易溶于乙醇、乙醚和苯等

有机溶剂。

苯酚用途与制备

1. 苯酚是有机合成的重要原料，多用于制造塑料、医药、农药、染料等。
2. 苯酚有毒性，可用作防腐剂，在医学上可用作消毒剂。
3. 苯酚来源于煤焦油，还可通过氯苯水解或异丙苯氧化等方法制备。例如：

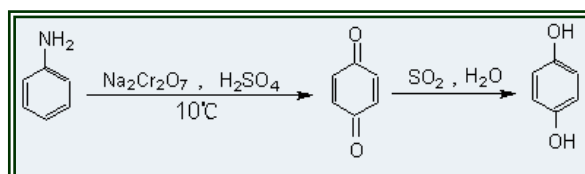


此方法优点是可同时生产两种常用工业原料苯酚和丙酮。每生产一吨苯酚可同时获得 0.6 吨丙酮。

二、对苯二酚

对苯二酚又称氢醌，是无色固体，熔点 170°C ，当温度稍低于熔点时易升华而不分解。溶于水、乙醇、乙醚。对苯二酚有毒，可渗入皮肤引起中毒，其蒸气可导致眼病。对苯二酚极易被氧化为醌。

对苯二酚是一个强还原剂，可用作**显影剂**，亦可作**防止单体聚合的阻聚剂**。对苯二酚可由苯胺氧化成对苯醌后，再经缓和还原剂还原而得。



三、萘酚

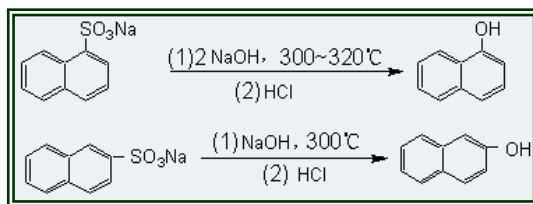
萘酚有 α 及 β 两种异构体，即 1-萘酚和 2-萘酚。

两种异构体都是能升华的结晶， α -萘酚是无色针状结晶，空气中颜色逐渐变为玫瑰色。熔点 96°C 难溶于水，微溶于四氯化碳。 β -萘酚是无色或稍带黄色片状结晶，空气和光照下颜色逐渐变深。熔点 $122\text{--}123^\circ\text{C}$ ，能溶于醇、醚等有机溶剂。

萘酚的化学性质与苯酚相似，呈弱酸性，易发生硝化、磺化等反应，萘酚的羟基比苯酚的羟基活泼，易生成醚和酯。

萘酚与三氯化铁发生颜色反应， α -萘酚与三氯化铁水溶液生成紫色沉淀， β -萘酚与三氯化铁则显绿色。

萘磺酸钠经碱熔可得相应的萘酚。



四、双酚 A 和环氧树脂

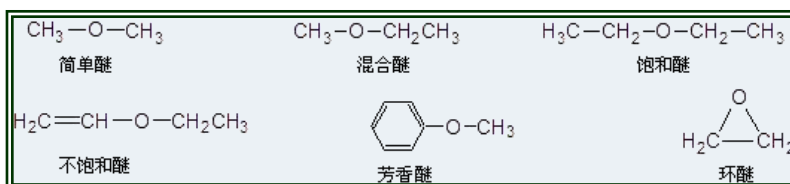
2, 2-二羟苯基丙烷俗称双酚 A，白色针状晶体，熔点 154℃，受热至 180℃分解，不溶于水，而溶于丙酮。工业上苯酚与丙酮在酸催化下缩合制得。

醚的分类和命名法

一、醚的分类

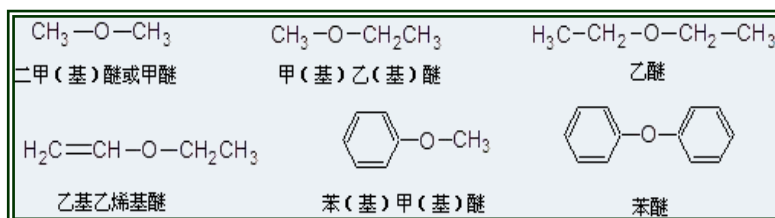
醚是由两个烃基通过氧原子相连而形成的化合物。醚可以看作是水分子中的两个氢原子被烃基取代的生成物。C-O-C 键称为醚键，是醚的官能团。

1. 根据醚分子中两个烃基是否相同可分为**单醚**和**混醚**；
2. 根据烃基的结构不同可分为**饱和醚**、**不饱和醚**和**芳香醚**；
3. 若烃基和氧原子连接成环则称为**环醚**。多氧大环醚称为**冠醚**。

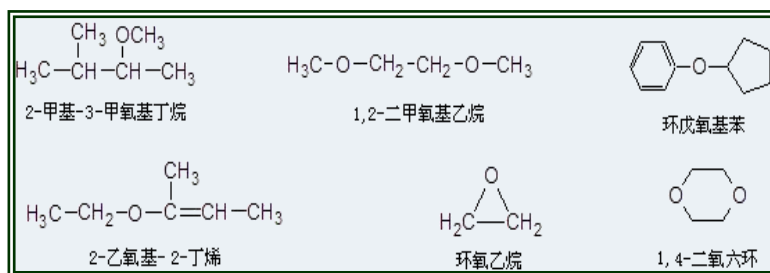


二、醚的命名法

1. 结构简单的醚用普通命名法命名，单醚是在两个烃基名称前写上“二”字（也可略去不写），后面加上“醚”字；
2. 混合醚按次序规则将两个烃基分别列出，然后加上醚字；
3. 不饱和醚则先写饱和烃基再写不饱和烃基，芳香醚先写芳烃基，再写出脂烃基。



4. 结构复杂的醚用系统命名法命名。命名时以烃为母体，选择最长碳链为主链，将碳数较少的烃基与氧原子在一起称为烷氧基 (RO-)，如为不饱和醚，则选不饱和程度较大的烃基为母体，环醚称为环氧化物。

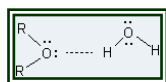


醚的物理性质

一、物理性质

除甲醚和甲乙醚是气体外，其余醚大多是无色有香味的液体，相对密度小于1。醚分子间不能形成氢键，其沸点与分子量相近的烷烃接近，低于其同分异构的醇。例如正庚烷沸点 98°C ，甲基戊基醚沸点 100°C ，而正己醇沸点 157°C 。

一般高级醚难溶于水，而低级醇在水中溶解度与相对分子质量接近的醇接近。例如乙醚和正丁醇在水中的溶解度都为 $8\text{g}/100\text{mlH}_2\text{O}$ 。这是由于醚键中的氧原子可与水中氢原子形成氢键：



对大多数醚而言，一般只微溶于水，而易溶于有机溶剂。醚本身是一个很好的有机溶剂。

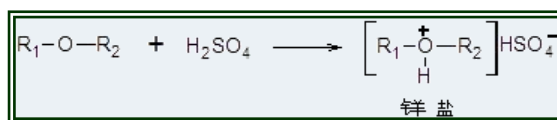
醚的化学性质

醚的氧原子与两个烃基相连，分子的极性很小，因此，醚很稳定，其稳定性仅次于烷烃，对强酸、强碱、稀酸、氧化剂及还原剂都十分稳定。但能发生下列反应。

- (1) 醚的质子化
- (2) 与氢卤酸反应
- (3) 过氧化物的生成

一、盐和配位络合物的生成

醚键的氧原子具有孤对电子，是一个路易斯碱，在常温下能与强酸中的氢离子结合形成类似盐类结构的化合物——盐。因此，醚溶于强酸(如 H_2SO_4 ， HCl 等)中。例如：



盐是弱碱强酸的盐，不稳定，遇水很快分解为原来的醚。在此过程中，如冷却程度不够，则部分醚可分解成醇。这一性质用于将醚从烷烃或卤代烃等混合物中分离出来。

醚还可借用分子中氧原子上的未共用电子对与缺电子试剂如三氟化硼、三氯化铝、格氏试剂等形成络合物。如：

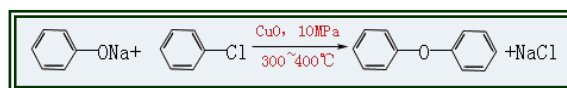
度比空气重 2.5 倍，易沉积于地面，当空气中含有 1.85-3.65%(v/v)的乙醚时，即引起燃烧和爆炸。故使用乙醚时应保持高度警惕，远离明火，将实验中逸出的乙醚引入水沟排出户外。

乙醚的极性小，较稳定，是良好的有机溶剂。乙醚能溶于乙醇、苯、氯仿等有机溶剂中，微溶于水(8g/100ml 水)，比水轻。与水能组成恒沸物，恒沸点为 34.15℃，恒沸物中含水 1.26%。在有机合成中所需用的无水乙醚的制取，是将经氯化钙干燥并蒸馏过的乙醚用金属钠进一步处理制得。

二、二苯醚

二苯醚 (PhOPh) 为无色晶体，熔点 26.8℃，不溶于水、酸及碱，但溶于醚、苯和冰醋酸。二苯醚具有特殊的气味。

工业上由苯酚的钾盐或钠盐与氯苯或溴苯在催化作用下，于 300~400℃、约 10MPa 的条件下反应，制得二苯醚。



二苯醚可作为载热体，73.5%二苯醚和 26.5%联苯的低共熔混合物（熔点 12℃，沸点 260℃）即使在 1MPa 下热值 400℃也不分解，是工业上常用的载热体。

授课日期 第十二、第十三周（四次课）

教案编号 11

课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§11 醛 酮		
授课学时	2 节 ()； 3 节 ()； 其它 (√)		

课 型	理论 (√); 实验 (); 见习 (); 实训 (); 其它 ()	
教学目的	一、熟悉醛、酮的分类; 掌握醛、酮的系统命名法。 二、理解醛、酮的物理性质; 掌握醛、酮的重要化学性质。 三、了解醛、酮的重要化合物。	
教学重点	第一次课: 一元醛酮、不饱和醛酮及取代醛酮的结构、命名 第二次课: 多官能团有机化合物的命名 第三次课: α -H 的活泼性。 第四次课: 醛酮的氧化与还原。	
教学难点	第一次课: 一元醛酮、不饱和醛酮及取代醛酮的结构、命名 第二次课: 多官能团有机化合物的命名 第三次课: α -H 的活泼性。 第四次课: 醛酮的氧化与还原。	
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、酮的分类与命名 2.多官能团有机化合物的命名 3.醛和酮的制备 4.醛、酮的物理性质和化学性质 5.重要的醛和酮 6.醛、酮的复习与习题解答	45min 90min 45min 90min 45min 45min
思考题		
作业		
教学后记		

第十一章 醛和酮 (8 学时)

教学过程:

醛、酮和醌分子含有羰基, 统称为羰基化合物, 羰基是羰基化合物的官能团。此三类化合物中, 醛、酮较为重要。

醛和酮的分类和命名法

一、醛和酮的分类

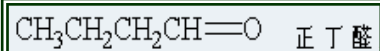
根据与羰基相连的烃基不同, 醛、酮可以分为脂肪族醛、酮和芳香族醛、酮; 根据烃基是否含

有不饱和键又可分为饱和醛、酮和不饱和醛、酮。分子中羰基数目可以是一个、两个或多个，因而又分为一元醛、酮，二元醛、酮和多元醛、酮等。

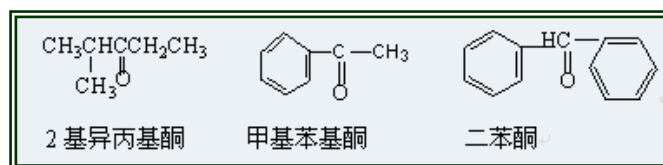
二、醛和酮的命名法

1. 习惯命名法

醛与醇与烷烃的习惯命名法相似，加：正、异、新字三种。

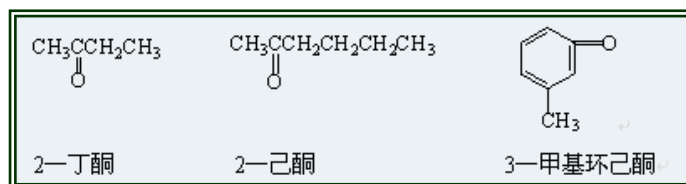


对酮的习惯命名法按所连的二个烃基来命名。

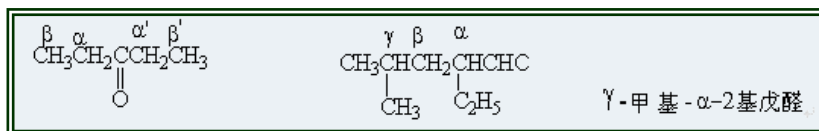


2. 系统命名法

选含羰基最长的 C 链为主链，编号从近的一端开始，醛 1-不写。



有时用希腊位置编号：



多官能团有机化合物的命名法

对羟基苯磺酸、邻羟基苯甲醛等多官能团化合物命名时，前者可以苯磺酸为母体，而不是以苯甲醛为母体，也不是以苯酚为母体。对于多官能团化合物，命名时究竟选那个官能团为主来决定母体名称呢？通常以下表所列举的官能团优先次序来确定母体和取代基。

一些重要官能团的优先次序					
官能团名称	官能团结构	官能团名称	官能团结构	官能团名称	官能团结构
羧基	—COOH	酮基	>C=O	三键	—C≡C—
磺基	—SO ₃ H	醇羟基	—OH	双键	>C=C<
酯基	—COOR	酚羟基	—OH	烷氧基	—O—R
酰卤基	—COX	巯基	—SH	烷基	—R
酰胺基	—CONH ₂	过氧化氢基	—O—O—H	卤原子	—X
腈基	—C≡N	氨基	—NH ₂	硝基	—NO ₂
醛基	—CH=O	亚氨基	>NH		

在同一个分子中有多个官能团时，以上表中处于最前面的官能团为优先基团，由它决定母体的

名称，其他官能团都作为取代基来命名。命名时，按最低系列原则和立体化学中的次序规则在母体名称前冠以取代基的位次、数目和名称。

醛和酮的物理性质

一、物理性质

甲醛在常温下为气体，其它醛酮为液体或固体。低级醛具有强烈的刺激气味，中级醛有花果香味，含 8~13 个碳原子的醛常应用于香料工业中。高级醛、酮为固体。

羰基是极性基团，故醛、酮分子间引力大。与相对分子质量相近的烷烃和醚相比，醛、酮的沸点较高。有由于醛、酮分子间不能形成氢键，因而沸点低于相对分子质量相近的醇。

化合物名称	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₃ 正丁烷	CH ₃ OCH ₂ CH ₃ 甲乙醚	CH ₃ CH ₂ CHO 丙醛	CH ₃ COCH ₃ 丙酮	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH 正丙醇
相对分子质量	58	60	58	58	60
沸点/℃	-0.5	10.8	49	56.1	91.2

对于高级醛、酮，随着羰基在分子中所占比例越来越小，与相对分子质量相近的烷烃的沸点差别也逐渐减小。

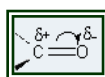
醛、酮中羰基氧原子带部分负电荷，能与水分子中的氢生成氢键，但不能象醇那样与水形成多分子氢键缔合物。因此，醛、酮在水中的溶解度比分子量相当的烃类和醚类大，而比分子量相当的醇类小。和醇相似，醛、酮在水中溶解度随分子量的增大而减小。

化合物	m.p.(℃)	b.p.(℃)	d_4^{20}	n_D^{20}	$\mu(D)$	溶解度(g) (100ml 水中)
甲醛	-92	-21	0.815	—	2.3	易溶
乙醛	-121	20.8	0.7834 (18℃)	1.3316	2.7	∞
丙醛	-81	48.8	0.8058	1.3636	2.7	20
丁醛	-99	75.7	0.8170	1.3843		4
戊醛	-91.5	103	0.8095	1.3944		
苯甲醛	-26	178.1	1.04151	1.5463	2.8	0.3
苯乙醛	<-10	195	1.0272	1.5255		
丙酮	-94.8	56.2	0.7899	1.3588	2.88	∞
丁酮	-86.4	79.6	0.8054	1.3788		37
2-戊酮	-77.8	102.4	0.8089	1.3895		
3-戊酮	-39.8	101.7	0.8138	1.3924		4.7
环己酮	-16.4	155.6	0.9478	1.4507		微溶
苯乙酮	20.5	202.0	1.0281	1.5372	3.02	不溶
二苯酮	48.1	305.9	1.146	—	2.95	不溶

醛和酮的化学性质

羰基是极性基团，碳原子上带有部分正电荷。同时，由于羰基吸引电子，使 α -C-H 键极性增加，因此，醛和酮能发生多种具有重要意义的反应。但是，醛分子中，羰基碳上至少有一个氢原子，而酮分子中羰基碳上没有氢原子，结构上的这种差异，使它们在化学性质是也有差异。一般地说，

醛比酮更活泼，某些反应往往为醛所特有。

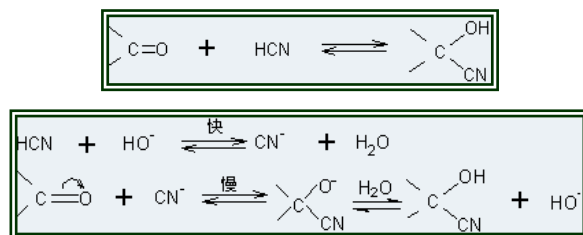


一、亲核加成

1. 加氢氰酸

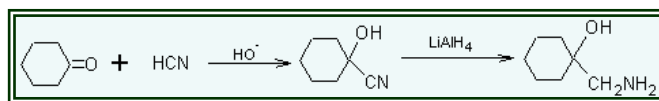
醛、脂肪族甲基酮和 8 个碳环以下的环酮，可以和氢氰酸发生加成反应，生成氰醇(Cyanohydrin)。

该反应可用于合成 β -羟基胺和 α, β -不饱和酸。



反应的各个阶段都是可逆的。因此，反应到达平衡时，必须将碱除去，在酸存在下才能将氰醇蒸馏出来。在碱存在下蒸馏时，氰醇将不断分解成易挥发的氢氰酸。

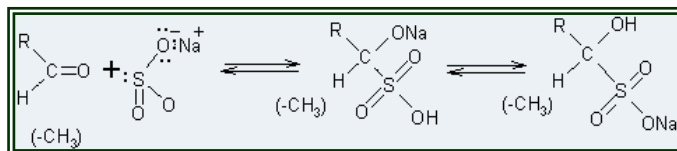
氰醇是有机合成中的一种重要中间产物。将氰基还原，可制得 β -羟基胺：



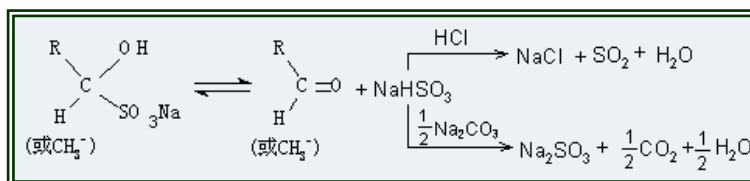
氰醇也可在不同条件下水解，制备 α -羟基酸或 α - β -不饱和酸。若在硫酸存在下将氰基醇解，则得到 α - β -不饱和羧酸酯。在工业上有机玻璃单体甲基丙烯酸甲酯，就是利用这个反应步骤来合成的。

2. 加亚硫酸氢钠

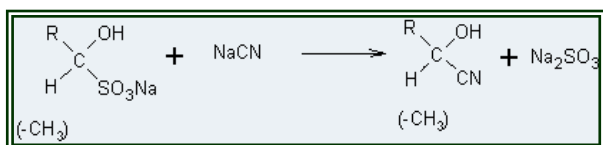
醛、脂肪族甲基酮和少于 8 个碳环以下的环酮可以饱和亚硫酸氢钠溶液发生亲核加成反应。能和氢氰酸加成的醛酮，也能和亚硫酸氢钠（或钾）加成生成稳定的加成产物。反应不需要任何催化剂：



醛、酮与亚硫酸氢钠加成，可用于鉴别、分别或提纯有关醛酮，也可间接合成氰醇。



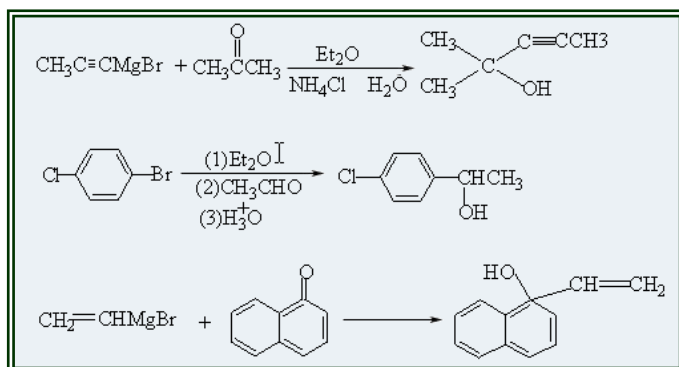
醛、酮的亚硫酸氢钠加成物与氰化钠作用生成氰醇：



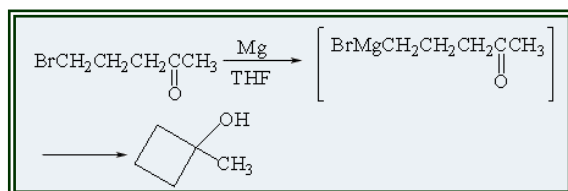
3.加格利雅试剂

与格利雅试剂加成，是制各种醇的方法。

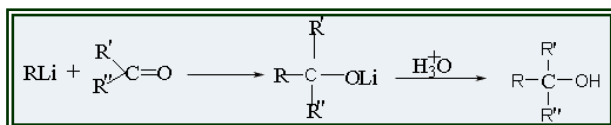
(1)与 RMgX 加成：



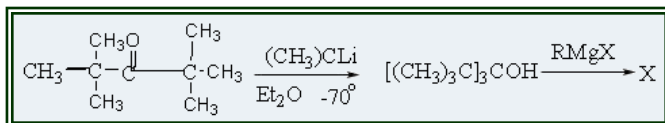
分子内加成：



(2)与 RLi 加成：

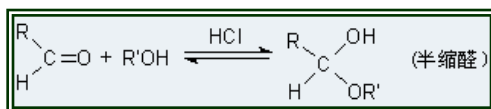


特点：RLi 较 RMgX 比，体积小，可和空阻大二酮反应。例：

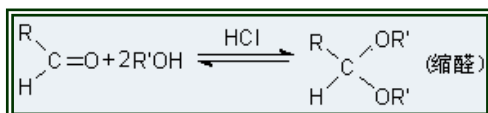


4.加醇

醛与醇加成，生成半缩醛和缩醛，合成上用来保护醛基。



在酸的催化下，醛可以和醇发生亲核加成反应，生成产物-半缩醛。半缩醛容易和一分子醇作用，失去一分子水分，生成缩醛。



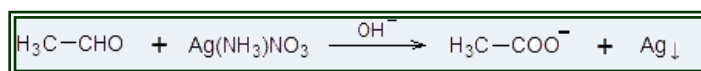
- (1) 对羰基没什么限制。
- (2) 脎、苯脎、缩脲都是固体，可作羰基化合物的鉴定。
- (3) 产物遇酸都分解，常作分离及提纯。
- (4) 脎的特殊反应：W-K 反应（形内尔-武系门-黄鸣龙反应）。

三、氧化还原反应

1. 氧化反应

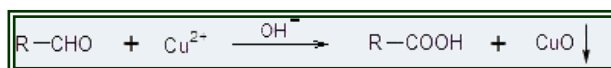
由于醛的羰基上连有氢原子，因此很容易被氧化生成同数碳原子的羧酸，空气中的氧就可以将醛氧化，所以存放时间较长的醛中常含有少量的羧酸。酮不易被氧化，因此常利用这一性质来区别醛和酮。实验室中常用托伦（Tollens）试剂、斐林（Fehling）试剂和本尼迪（Benedict）溶液等弱氧化剂氧化醛。

托伦试剂是硝酸银的氨溶液，其中含有银氨络离子 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ ， Ag^+ 在碱性条件下可将醛基氧化成羧基，而其本身被还原成单质银，若反应容器的器壁洁净，则生成的银离子可附着在器壁上而形成银镜，故该反应又叫**银镜反应**；若反应容器的器壁不洁净，则生成黑色银沉淀。



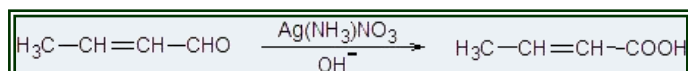
除 α -羟基酮外，所有的酮都不与托伦试剂反应，因此常用托伦试剂区别醛与酮。

斐林试剂是由硫酸铜溶液和酒石酸钾钠碱溶液混合而成。由于斐林试剂不稳定，配制后应分开保存，使用时等量混合。斐林试剂起氧化作用的是铜离子，在碱性条件下 Cu^{2+} 将脂肪醛氧化成羧酸，而其本身被还原成暗红色氧化亚铜沉淀。



斐林试剂只氧化脂肪醛，不能氧化芳香醛，因此利用斐林试剂既可以鉴别脂肪醛与酮，又可对芳香醛和脂肪醛进行定性鉴定。

上述两种试剂都不能氧化醛分子中的碳碳双键，以及 β 位或 β 位以远的羟基，所以是良好的选择性氧化剂。

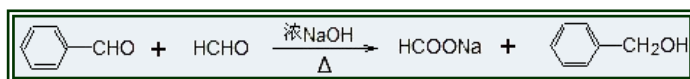


2. 还原反应

(1) 还原为醇

醛和酮都能容易地分别被还原为伯醇和仲醇。

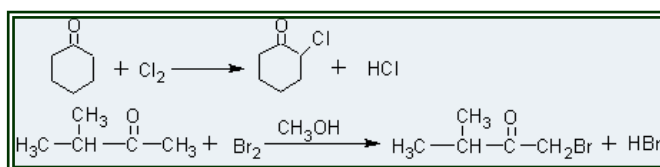
氧化为甲酸，另一分子醛被还原为醇：



四、 α -氢原子的反应

1. 卤化和卤仿反应

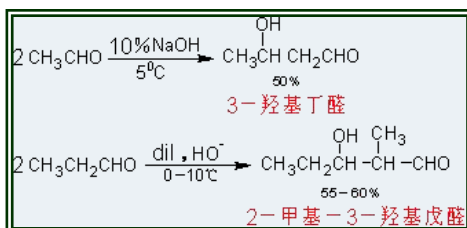
醛、酮分子中的 α -氢原子容易被卤素取代，生成 α -一卤代醛、酮。例如：



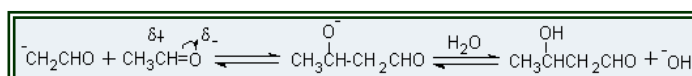
一卤代醛、酮往往可以继续卤代成二卤代、三卤代产物，这类反应可以被酸所催化或被碱所催化。三卤甲烷俗称卤仿， CHCl_3 、 CHBr_3 和 CHI_3 分别称为氯仿、溴仿和碘仿。碘仿反应可用于鉴别乙醛、甲基酮，也可用于羧酸制备。

2. 羟醛缩合反应

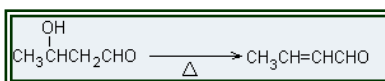
羟醛缩合：在稀碱存在下，两分子有 α -氢的醛互相结合生成 β -羟基醛的反应称为羟醛缩合反应。



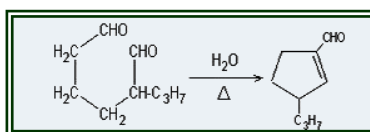
羟醛缩合反应机理：羟醛缩合反应，实际上是有 α -H的醛的自身加成反应。首先是碱夺取 α -C上具有微弱酸性的H，使 α -C变成具有强亲核性的碳负离子，然后对另一分子的羰基进行亲核加成反应：



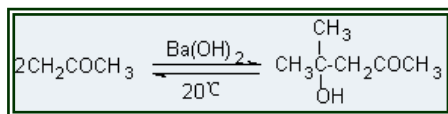
产物 β -羟基醛遇热容易失去水生成 α 、 β -不饱和醛：



分子内的羟醛缩合反应，若生成五元或六元环状化合物时，较易进行，有时不必加催化剂，在水溶液中加热即可发生。如：



羟酮缩合：碱催化下，具有 α -氢原子的酮也可发生羟酮缩合反应，生成 β -羟基酮，但反应较困难，平衡偏向反应物一边。平衡混合物中只有5%左右的缩合产物。如：

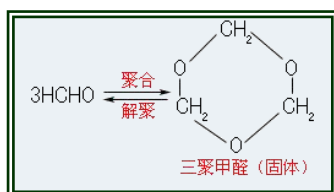


重要的醛和酮

一、甲醛

甲醛又名蚁醛，沸点 -21°C ，为无色、有刺激性气味的气体，与空气混合后遇火爆炸。甲醛溶于水，在36%~40%水溶液中称为“福尔马林”，福尔马林可使蛋白质变性，对皮肤有强腐蚀性，广泛用于消毒剂和防腐剂，能保护动物标本。

甲醛分子中只有两个氢原子和一个羰基，这种特殊的构造导致甲醛具有一些特殊的化学性质。它的立体阻碍小，性质活泼，有较强的还原性，易氧化成甲酸，进一步氧化成二氧化碳和水。容易发生自身羰基加成生成聚合度不同的各类聚合物。常温下，甲醛气体能自动聚合为三聚甲醛。



三聚甲醛为无色晶体，熔点 62°C ，在中性和碱性条件下相当稳定。三聚甲醛没有醛的性质，但在酸性环境中加热，容易解聚重新生成甲醛。

福尔马林即使在低温下，放置时间过久，会因析出白色固体多聚甲醛而变混浊。多聚甲醛的聚合度在12以下是水溶液；大于12则不溶于水，通常聚合度8~100之间。加热到 $180\sim 200^\circ\text{C}$ ，容易解聚，生成甲醛，所以多聚甲醛是贮存甲醛的最好形式。也是气态甲醛的方便来源。

甲醛在工业上大量用于合成酚醛树脂（俗称电木）、脲醛树脂、聚甲醛塑料等，如用于合成异戊橡胶、医学、制革等工业也要用甲醛。

二、乙醛

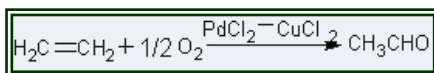
乙醛是无色液体，沸点 21°C ，有辛辣刺激性气味，能与水、乙醇、乙醚、氯仿等溶剂混溶。乙醛对眼睛及皮肤有刺激作用。乙醛蒸气与空气形成爆炸性混合物。

乙醛具有典型的醛的性质，室温时，在少量的硫酸条件下，乙醛易聚合成三聚乙醛； 0°C 或 0°C 以下，用干燥氯化氢处理，则聚合为四聚乙醛。

三聚乙醛是具有香味的无色液体，沸点 128°C ，具有醚和缩醛的性质，很稳定，不易氧化，加酸蒸馏可解聚为乙醛。由于乙醛的沸点太低，所以三聚乙醛是贮存乙醛的好形式。

四聚乙醛是无色固体，不溶于水，溶于乙醚，熔点 246℃，在 112~115℃可升华，升华的同时部分分解。在酸中加热完全解聚为乙醛。化学性质稳定，没有醛的性质。

乙醛可用多种方法生产，如乙炔水合、乙醇在银催化剂下脱氢及氧化等。随着石油工业的发展，逐渐用乙烯为原料用空气催化氧化法生成：



乙醛是有机合成的重要中间原料，主要用于生产乙酸、乙酸乙酯、乙酸酐、丁醇、1,3-丁二烯、季戊四醇、三氯乙醛等。

三、丙酮

丙酮为无色、易燃、易挥发的液体，沸点 56℃，能与水、乙醚、氯仿、吡啶、二甲基甲酰胺等溶液混溶。

丙酮是常用的有机溶剂，能溶解许多树脂、油脂、涂料、炸药、胶片、化学纤维等。同时也是各种维生素和激素生产过程中的萃取剂。

丙酮的工业制法：

1. 丙烯水合成异丙烯再催化脱氢。
2. 丙烯在氯化钯—氯化铜催化下空气氧化。
3. 丙烯和苯经傅氏反应生成异丙苯后，空气氧化再酸水解，同时得苯酚和丙酮两个产品。此法比较经济合理，但对设备和技术要求较高。

四、环己酮

环己酮是无色油状液体，有丙酮的气味，沸点 155.6℃，微溶于水，较易溶于乙醇、乙醚等溶剂。经常接触皮肤会引起皮炎，蒸气对人的视网膜和上呼吸道粘膜有刺激性。

环己酮具有典型的酮的化学性质，即是溶剂，又是合成己二酸和己内酰胺的原料。

环己酮通常以环己烷氧化所得环己酮与环己醇的混合为原料，用氧化锌为主的催化剂，在常压和 400℃左右的高温下进行催化脱氢制得。

五、苯甲醛

苯甲醛是最简单的芳香醛，俗称苦杏仁油，无色或淡黄色液体，具有类似苦杏仁的特殊气味。沸点 178℃，微溶于水，易溶于有机溶剂，可与乙醇、乙醚、苯、氯仿等混溶。

苯甲醛室温下能自动被空气中的氧缓慢氧化成苯甲酸，光对自动氧化反应起催化作用。长期贮存苯甲醛，应避光、隔绝空气，苯甲醛是有毒物质。

苯甲醛是重要的有机化工原料，用于合成染料和其中间体，也用于制造肉桂酸、苯甲酸苄酯、

合成香料等。

授课日期 第十五周

教案编号 12

课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§12 羧酸及其衍生物		
授课学时	2 节（ ）； 3 节（ ）； 其它（√）		
课 型	理论（√）； 实验（ ）； 见习（ ）； 实训（ ）； 其它（ ）		
教学目的	<p>通过教学，使学生能够较好：</p> <p>一 熟悉羧酸的分类并掌握其命名；理解羧酸的结构。</p> <p>二 理解羧酸及其衍生物的物理性质；掌握羧酸及其衍生物的重要化学性质。</p> <p>三 了解羧酸的重要化合物。</p>		
教学重点	<p>第一次课：羧酸的化学性质；</p> <p>第二次课：羧酸衍生物的性质酯缩合反应；</p>		
教学难点	<p>第一次课：羧酸的化学性质；</p> <p>第二次课：羧酸衍生物的性质酯缩合反应；</p>		
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.羧酸的分类与命名 2.羧酸的物理性质和化学性质 3.羧酸衍生物的分类与命名 4.羧酸衍生物的物理性质和化学性质	45min 45min 45min 45min
思考题		
作业	P237 习题 3	

第十二章 羧酸及其衍生物 (4 学时)

教学过程:

羧酸的分类和命名

羧酸: 羧酸是分子中含有羧基-COOH 的化合物。

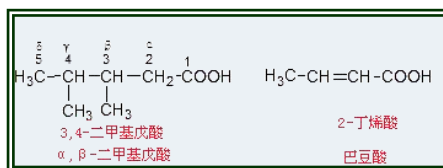
羧酸的衍生物: 羧酸可看作是烃分子中的氢原子被羧基取代后的产物, 羧酸分子中羧基上的羟基被其它原子或原子团取代后所形成的化合物叫羧酸的衍生物;

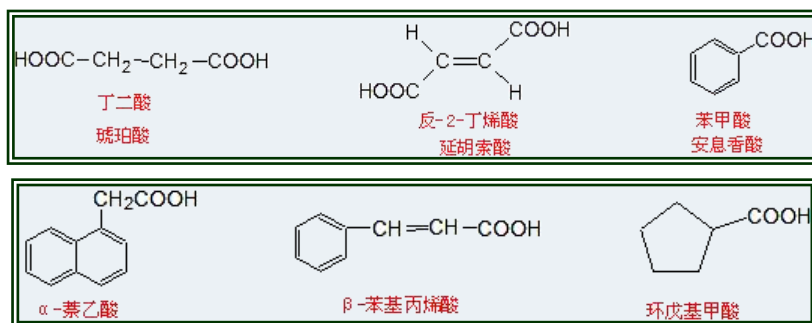
取代酸: 羧酸分子中烃基上的氢原子被其它原子或原子团取代后的产物叫做取代酸。

1. 根据烃基的种类不同, 羧酸可分为脂肪族羧酸、脂环族羧酸和芳香族羧; 饱和羧酸和不饱和羧酸。

2. 按照羧基数目不同, 羧酸可分为一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。

脂肪族一元羧酸在系统命名时原则与醛相同, 选择含羧基在内的最长碳链作主链, 按主链上碳原子数目称为某酸。对不饱和羧酸, 则选择含不饱和键在内的最长碳链作主链, 称某烯酸或某炔酸, 若主链碳原子数大于 10, 则在中文小写数字后加一个“碳”字。主链碳原子的编号从羧基碳原子开始, 用阿拉伯数字表示, 侧链与不饱和键的表示方法与烃类似; 或从羧基的邻位碳原子开始, 依次用 α 、 β 、 γ 、..... 等希腊字母表示。例:





羧酸的物理性质

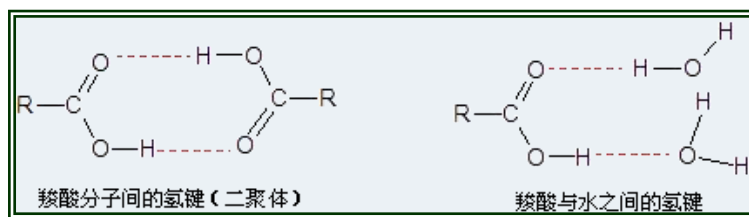
一、物理性质

1. $\text{C}_1\sim\text{C}_3$ 酸是液体，可溶于水，具有刺鼻的气味；
2. $\text{C}_4\sim\text{C}_6$ 酸为油状液体，部分地溶于水，具有难闻的气味；
3. C_{10} 以上脂肪酸是石蜡状固体，无味，不溶于水。
4. 芳香酸和二元酸是结晶固体，在水中溶解度不大。
5. 固态的羧酸没有气味。

所有二元酸都是结晶化合物，低级的溶于水，随分子量增加，在水中的溶解度减少，在脂肪二元酸系列中有这样一个规律，单数碳原子的二元酸比少一个碳的双数碳原子的二元酸溶解度大，熔点低。

一些羧酸的物理常数				
名称	熔点	沸点	溶解度	pK_a (25°C)
甲酸(蚁酸)	8	100.5	混溶	3.76
乙酸(醋酸)	16.6	118	混溶	4.76
丙酸	-21	141	混溶	4.87
丁酸	-6	164	混溶	4.81
戊酸	-34	187	4.97	4.82
己酸	-3	205	1.08	4.88
十四酸	54	200	0.002	
十六酸(软脂酸)	63	219	0.0007	
十八酸(硬脂酸)	70	235	0.0003	
苯甲酸(安息香酸)	122	250	0.34	4.19
苯乙酸	77	265	0.34	4.28
2-甲基丙酸(异丁酸)	-46.1	153.2	22.8	4.84
2,2-二甲基丙酸	35.3	163.7	3.0	5.02

羧酸分子间的氢键比醇分子间的氢键强，固态和液态的羧酸主要以双分子缔合体的形式存在。一些低级羧酸即使在气态时，也是以二聚体的形式存在。



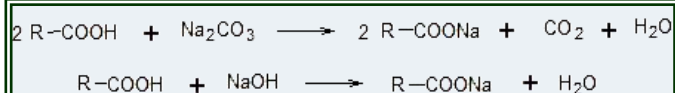
羧酸的化学性质

羧酸是由烃基和羧基组成的，其化学反应主要在羧基上进行。O-H 键的反应表现为羧酸的酸性；在酰化反应中，酰基转移到生成的产物中；失去羧基的反应称为脱羧反应。

羧基对 α -氢有较弱的活化作用，使其容易被卤素取代。此外，羧基还可以被还原成醛基或伯醇基。

一、酸性

羧酸在水中可解离出质子而成酸性，能使蓝色石蕊试纸变红。多数羧酸的 pK_a 值在 3.5~5 之间，其酸性比碳酸 ($pK_a=6.38$) 和苯酚 ($pK_a\approx 10$) 强，因此羧酸能与碳酸盐（或碳酸氢盐）作用生成羧酸盐，并放出二氧化碳。羧酸也能同金属氧化物和氢氧化物反应，生成盐和水：



不同结构的羧酸的酸性不同，诱导效应和共轭效应对酸性都有影响。同羧基直接或间接相连的基团为吸电子基团，O-H 键的极性增大，酸性增强。吸电子能力越强，吸电子基团越多，酸性越强。若连有斥电子基团，则会使酸性减弱，且斥电子基团越多，斥电子能力越强，酸性越弱。如下表：

一些取代羧酸的 pK_a 值					
取代羧酸	pK_a	取代羧酸	pK_a	取代羧酸	pK_a
CH_3COOH	4.75	ICH_2COOH	3.17	$CH_2CH_2CH_2COOH$ Cl	4.56
CH_2COOH NO_2	1.68	CH_3CH_2COOH	4.87	CH_3CHCH_2COOH Cl	4.06
CH_2COOH CN	2.47	$CH_3CHCOOH$ CH_3	4.84	$CH_3CH_2CHCOOH$ Cl	2.85
FCH_2COOH	2.59	CH_3 CH_3CCOOH CH_3	5.03	Cl_3CCOOH	0.7
$ClCH_2COOH$	2.85	$Cl_2CHCOOH$	1.48	$CH_2=CHCH_2COOH$	4.35
$BrCH_2COOH$	2.89	$CH_3CH_2CH_2COOH$	4.82	$CH_2=CCH_2COOH$	3.32

在邻对位取代的苯甲酸中，使苯环活化的基团使酸性减弱，使苯环钝化的基团则使酸性增强。
例：

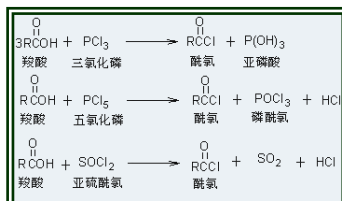
	$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	$\text{Br}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	$\text{F}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
pKa	4.76	2.90	2.86	2.59
	$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$	$\text{CHCl}_2-\text{COOH}$	Cl_3-COOH
pKa	4.76	2.86	1.26	0.64
	$\text{H}-\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{COOH}$
pKa	3.75	4.76	4.86	5.05

二、羟基被取代的反应

羧基中的羟基可被其他原子或基团取代，生成羧酸衍生物。

1. 酰氯的生成

将羧酸与三氯化磷、五氯化磷或亚硫酸酰一起加热，则生成酰氯。但 HCl 不能使羧酸生成酰氯。

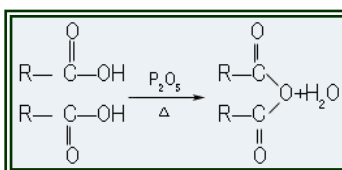


酰氯性质活泼，易水解通常用蒸馏法将产物分离。PCl₃ 适于制备低沸点酰氯如乙酰氯（沸点 52℃）。PCl₅ 适于制备沸点较高的酰氯。虽然 SOCl₂ 活性比氯化磷低，但它是最常用的试剂。它是低沸点的液体，在制备酰氯时，它既可作溶剂又可做试剂。

酰氯是一类重要的酰基化试剂。甲酰氯极不稳定，不存在。

2. 酐的生成

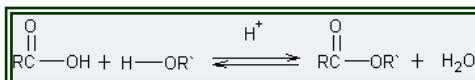
羧酸与强脱水剂一起加热生成酐。例如：



由于乙酸酐能较迅速地与水反应，价格又较低廉，且与水反应生成沸点较低的乙酸可通过分馏除去，因此常用乙酸酐作为制备其他酸酐时的脱水剂。

3. 酯的生成

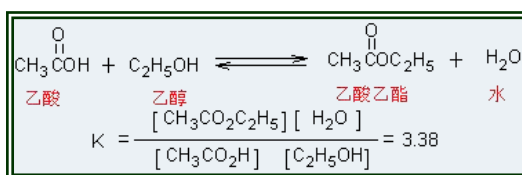
羧酸与醇在酸性催化剂存在下生成酯：



一般用硫酸、卤化氢或对甲苯磺酸作催化剂。如不加催化剂，反应速度很慢，但升高温度能加速反应的进行。甲酸等较强的羧酸在酯化时不需加无机酸做催化剂。

酯化反应的速度决定于醇和羧酸的结构。对于同一羧酸，伯醇的酯化速度大于仲醇，仲醇则远大于叔醇。同一类型的醇，分子量加大，酯化速度渐减慢。羧酸的α位如有支链，其酯化速度减慢。芳香酸的酯化速度小于直链羧酸。

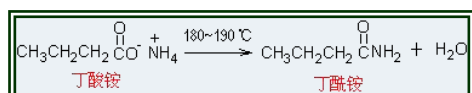
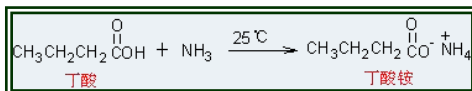
酯化是可逆反应，在达到平衡时，只有部分羧酸转变成酯，其转变百分数与平衡常数 K 有关。例如：等物质的量的乙酸和乙醇起酯化反应，达成平衡时只有 65% 的乙酸变成乙酸乙酯。



如乙醇的物质的量为乙酸的 10 倍，达成平衡后，有 97% 的乙酸转变为乙酸乙酯。因此，在酯化操作中，常使较便宜的原料（醇或酸）过量。

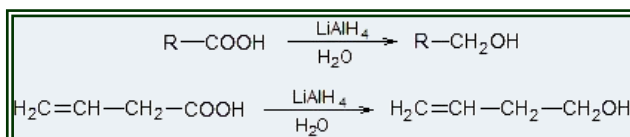
4. 酰胺的生成

羧酸和氨或胺在较低温度下生成铵盐，然后铵盐在较高温度下脱水生成酰胺。这个反应是可逆的，反应过程中不断蒸出所生成的水使平衡右移，产率很好。



三、还原

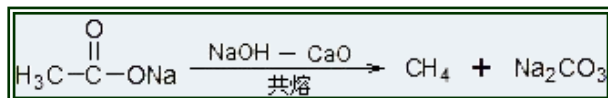
羧基还原羧酸很难，但采用氢化铝锂可将羧酸直接还原为伯醇。氢化铝锂还原羧酸可获高产率的伯醇，但由于价格昂贵，只是用于实验室使用。



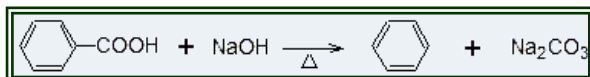
四、脱羧反应

脱羧反应：羧酸脱去二氧化碳的反应称为脱羧反应。

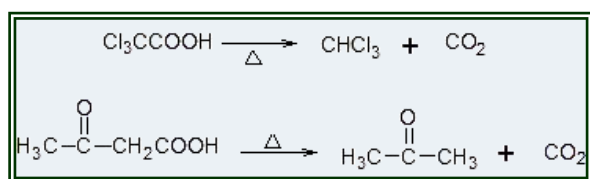
1. 饱和一元羧酸在加热时放出二氧化碳，生成复杂的烃类混合物，因此没有制备价值。



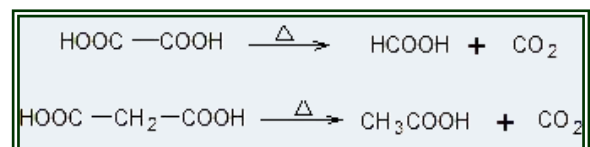
2. 脂肪酸的羧基较稳定，不易脱羧。



3. 羧酸的 α -碳原子上连有强吸电子基时，由于诱导效应使羧基很不稳定，易于脱羧。



4. 二元羧酸也较易发生脱羧反应。



五、烃基上的反应

1. α -H 的卤化

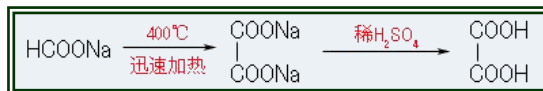
羧基与羰基类似，能使 α -H 活化，但羧基的致活作用比羰基小得多，必须在碘、硫或红磷等催化剂存在下 α -H 才能被卤原子取代。由于一元取代产物的 α -氢更加活泼，因此取代反应可继续发生下去生成二元、三元取代酸。

溶剂。

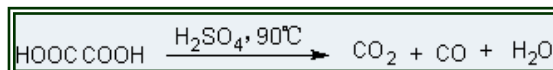
四、乙二酸

乙二酸俗称草酸，无色透明单斜晶体，常含有两个分子的结晶水，熔点 101.5℃；加热至 100℃ 可失去结晶水而得到无水草酸，熔点 189℃（分解），157℃ 时升华，易溶于水和乙醇，不溶于乙醚。

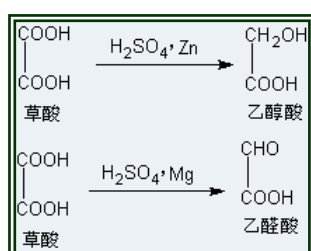
工业上用甲酸钠迅速加热至 400℃ 制得草酸钠，然后用稀硫酸酸化制得草酸。



草酸与浓硫酸一起加热生成二氧化碳、一氧化碳和水。



草酸在酸性溶液中用高锰酸钾氧化，生成二氧化碳和水，用不同的还原剂还原，生成乙醇酸或乙醛酸：



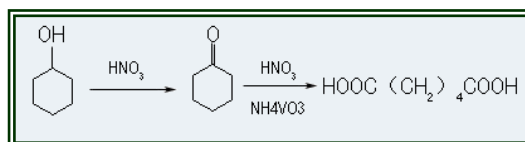
草酸及其铝盐、铋盐可作为媒染剂。

五、己二酸

己二酸俗称肥酸，为无色或带黄色的单斜晶体，熔点 153℃，无臭，微有酸味，微溶于水。

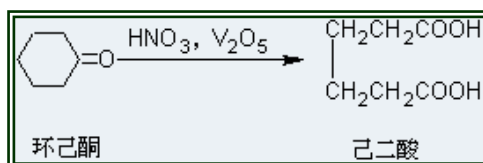
工业上制备己二酸有两种方法：

1. 环己醇氧化法



2. 环己烷氧化法

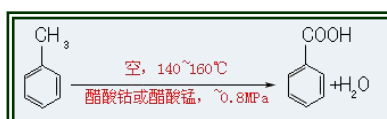
环己烷经催化氧化后，生成环己醇和环己酮的混合物，后者再氧化成己二酸。己二酸主要用于生产尼龙-66，也用于制备增塑剂等。



六、苯甲酸

苯甲酸常以苯甲酸苄酯形式存在于安息香胶中，俗称安息香酸，苯甲酸为无色晶体，略有特殊气味。熔点 122℃，沸点 250℃，100℃ 时可升华。微溶于冷水，能溶于热水，溶于乙醇、乙醚、氯仿的有机溶剂中，苯甲酸的酸性比一般脂肪酸的酸性强。

苯甲酸的工业制法是甲苯氧化：



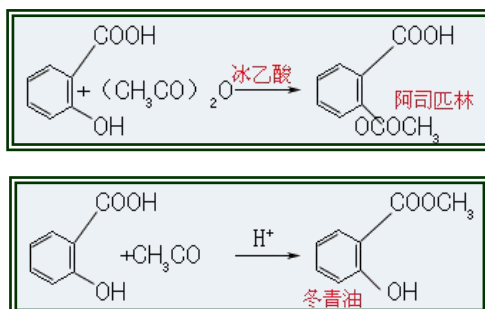
苯甲酸用于制备香料，它的钠盐可用于食品和药品中的防腐剂。

七、邻羟基苯甲酸

邻羟基苯甲酸俗称水杨酸。它是无色晶体，有刺激性气味，熔点 159℃，迅速加热可升华，能随水蒸气挥发。微溶于水，能溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。具有羧酸和酚的性质。与醇反应生成羧酸酯；与酸酐反应生成酚酯，如：

冬青油是无色液体，常用于外伤止痛剂，还可医治风湿病，广泛用于香料中。

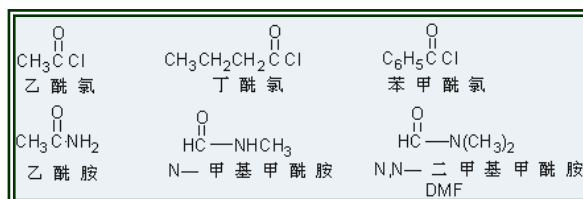
阿司匹林是解热镇痛剂，也可用于医治心血管病，预防脑血栓等。



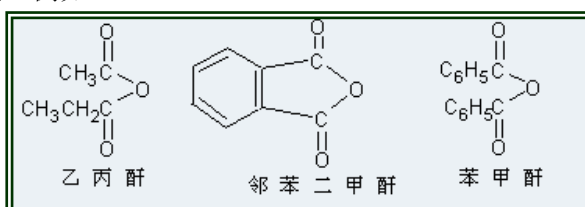
羧酸衍生物的命名法

羧酸衍生物是指酰氯、酸酐、酯、酰胺等是羧酸分子中羧基上的羟基被其它原子或原子团取代后的生成物。它们分子中都含有酰基，因此在化学性质上有很多相似之处。

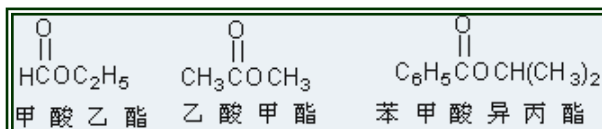
1. 酰氯和酰胺是根据分子中所含的酰基命名。酰卤包括酰氯、酰溴和酰碘，但常用的是酰氯。



2. 酸酐是根据它们水解所得酸命名。酸酐中含有两个相同或不同的酰基分别称为单酐和混酐，混酐的命名与混合醚相近。例如：



3. 酯是根据水解所得的酸和醇命名。例如：



羧酸衍生物的物理性质

一、物理性质

酰氯和酸酐是有刺激气味的无色液体或固体，难溶于水（低级的酰氯和酸酐遇水分解为羧酸），但可溶于一般的有机溶剂。酯在水中的溶解度低于相应的羧酸。某些酯是很好的有机溶剂。大多数酯是具有愉快香味的无色液体，许多水果的香味就是由酯产生的。酰卤、酸酐和酯的分子间不能形成氢键，所以它们的沸点比分子量相近的羧酸要低得多。酰胺分子间能形成氢键，而且缔合程度较大，因此其沸点较相应的羧酸高。多数酯的相对密度小于 1，而酰氯、酸酐和酰胺的相对密度几乎都大于 1。

羧酸衍生物的亲核取代反应就是按上述加成-消除机理进行的。总的反应速率与**加成、消除**两步反应速率有关。但第一步更重要。

酰基碳的正电性越大，立体障碍越小，越有利于加成；

离去基碱性越弱，离去能力越强，越有利于消除。

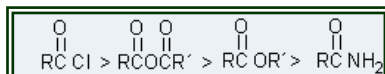
L 的离去能力是： $\text{Cl}^- > \text{RCOO}^- > \text{RO}^- > \text{NH}_2^-$ 。

就 R-CO-Cl 而言，氯原子强的 $-I$ 效应和较弱的 $+C$ 效应，使酰基碳上的正电性最高；

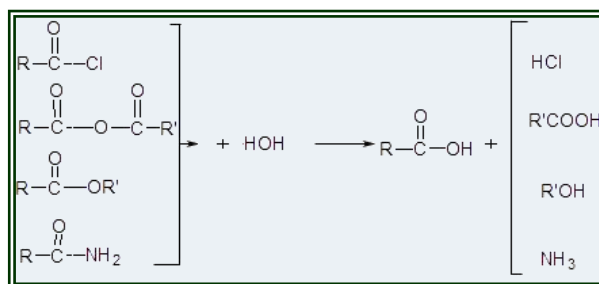
对 R-CO-NH_2 而言，氮原子较弱的 $-I$ 效应和较强的 $+C$ 效应，使酰基碳上的正电性最低；

R-CO-O-CO-R 和 $\text{R-CO-OR}'$ 则介于中间。

羧酸衍生物的亲核取代反应的相对活性为：



1. 水解

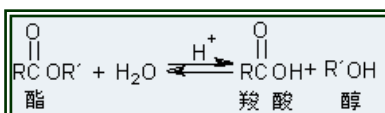


- 酰卤极易水解，且反应猛烈；
- 酸酐一般需加热才能水解；
- 酯和酰胺需加入无机酸（或碱）作催化剂，长时间加热回流才能水解。

它们水解的活性次序为：酰卤 > 酸酐 > 酯 > 酰胺

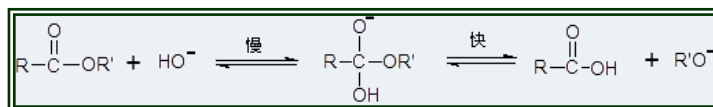
酯的水解

低分子量的酯在没有催化剂存在时也能缓慢水解。升高温度或在酸、碱存在下，水解速度加快。酯的水解是酯化的逆反应，在中性或酸性溶液中，酯、水、羧酸和醇形成动态平衡：



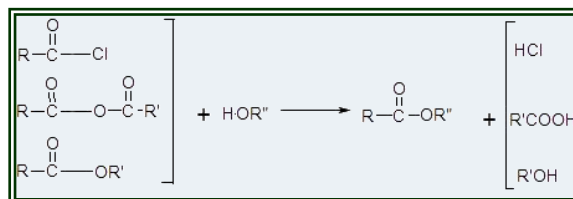
与酯化反应相似，生成相同的中间体，不同的是中间体消去醇而不是水。

碱催化的酯水解反应历程分两步进行：



2. 醇解

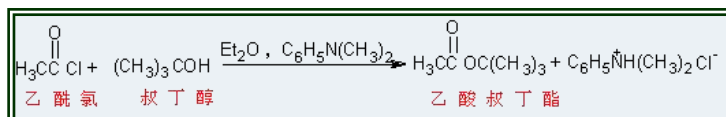
羧酸衍生物的醇解与水解相似，但产物为酯：



酰氯的醇解

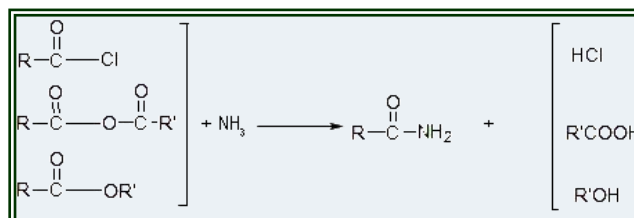
酰氯与醇或酚迅速作用生成相应的酯。在反应中常加入碱性物质，用来除去生成的氯化氢，以

免产生不必要的副反应，如与不饱和醇加成或使醇发生取代重排等。



酯的醇解需在酸或碱催化下进行，其产物为新的酯和新的醇，因此，酯的醇解又叫**酯交换反应**，是可逆的，由此可由廉价的低级醇制取高级醇。

3. 氨解



酰氯与浓氨水或胺在室温或低于室温下反应是实验室制备酰胺或 *N*- 取代酰胺的方法。反应迅速，并有高的产率。乙酰氯与浓氨水的反应太激烈，故常以乙酸酐代替乙酰氯，以便控制。酯或氨或胺的反应虽慢，但常被用于合成中。

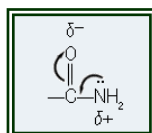
二、酰胺的酸碱性、霍夫曼降解、脱水反应

1. 酰胺的酸碱性

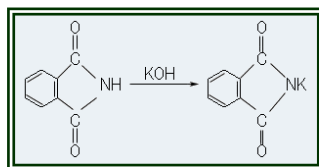
氨呈碱性，当氨分子中的氢原子被酰基取代，生成的酰胺则是中性化合物，不能使石蕊变色。但在一定条件酰胺还能表现出弱酸性和弱碱性。如。在乙酰胺的醚溶液中通入氯化氢可生成不稳定的弱碱强酸的盐，水及分解。酰胺与浓硫酸也可生成盐而溶于浓硫酸中。



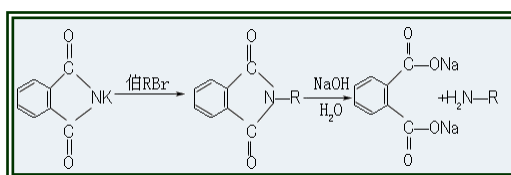
酰胺基是共轭体系，共轭的结果一方面使氨基碱性减弱，另一方面，增加了 N—H 键的极性，因而酰胺还可表现出一定的弱酸性（*pKa* 为 14~16）。如，酰胺与金属钠在乙醚溶液中可生成钠盐，当遇水即分解。



如果氨分子中的两个氢原子都被酰基取代，生成的酰亚胺氮原子上的氢原子显示出明显的酸性（*pKa* 为 9~10），能与氢氧化钠（或钾）的水溶液作用生成盐。



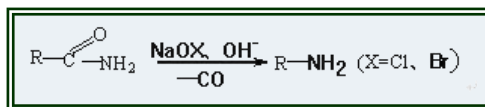
邻苯二甲酰亚胺的盐与氯乙烷作用得到 *N*-烷基邻苯二甲酰亚胺，后者被氢氧化钠溶液水解生成伯胺。



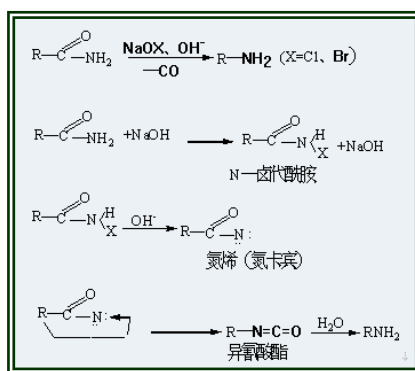
这是合成纯伯胺的一个方法，叫做盖布瑞尔合成。

2. 霍夫曼降解

酰胺与次氯酸钠或次溴酸钠的碱溶液作用是脱去羰基生成伯胺。这是霍夫曼法发现的制纯伯胺的一个好方法，在反应中碳链减少了一个碳原子，故称霍夫曼降解。

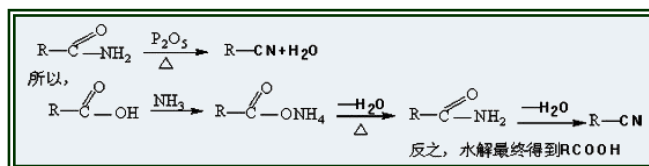


酰胺在 NaOBr 作用下生成伯胺。



3. 酰胺脱水反应

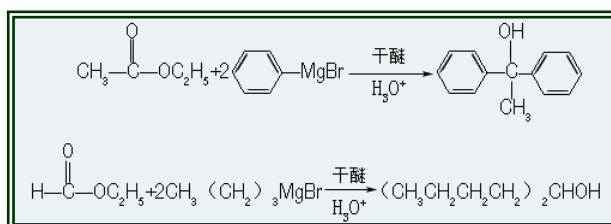
酰胺与强脱水剂共热则脱水生成腈。通常采用 P₂O₅、PCl₅、POCl₃、SOCl₂ 或乙酸酐等为脱水剂。



三、酯与格利雅试剂反应及酯的还原

1. 酯与格利雅试剂反应

酯与格利雅试剂反应，生成叔醇。在反应中酯先加 1mol 格利雅试剂，转变为酮，酮继续与格利雅试剂反应，生成叔醇。由于酮分子中的羰基比酯分子中的羰基活性更大，反应难以停留在生成酮的一步。如用甲酸酯与格利雅试剂反应，产物为仲醇。

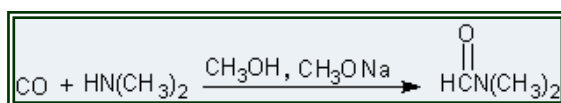


重要的羧酸衍生物

一、N, N-二甲基甲酰胺

N, N-二甲基甲酰胺 (DMF) 为无色透明液体，略带氨味，沸点 153℃，在空气中允许浓度为 20~50μg·g⁻¹。

工业上由一氧化碳和二胺在甲醇中有甲醇钠存在下反应得到 N, N-二甲基甲酰胺：

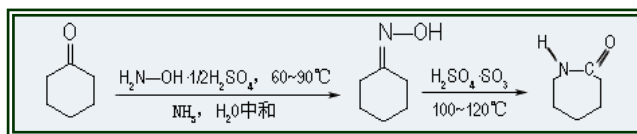


N, N-二甲基甲酰胺是化学性质稳定、沸点高、毒性小的优良非质子极性溶剂。也是一些在一

般有机溶剂中难溶的高聚物的溶剂，可用作聚丙烯腈抽丝溶剂。也可做甲酰化试剂。

三、 ϵ -己内酰胺

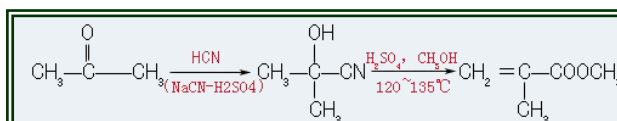
ϵ -己内酰胺简称为内酰胺，白色固体，熔点 69°C ，薄荷味，溶于水和许多有机溶剂中。有毒。主要是由环己酮肟，在发烟硫酸作用下，进行贝克曼重排制得。



在高温（ $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ ）和微量水的作用下，己内酰胺发生开环聚合反应生成聚己内酰胺数酯，经抽丝等工艺制成聚酰胺-6（尼龙-6）香味。我国商品名称“锦纶”。

五、甲基丙烯酸甲酯及其聚合物

甲基丙烯酸甲酯为无色液体，沸点 100°C 。工业上是以丙酮为原料，通过下列反应制备。



目前，趋向于用异丁烯氨氧化法生成甲基丙烯腈，然后用 CH_3OH 、 H_2SO_4 醇解制备甲基丙烯酸甲酯。甲基丙烯酸甲酯在引发剂引发下，易聚合生成无色透明聚合物。

聚甲基丙烯酸甲酯俗称有机玻璃，用于制造光学仪器、汽车和飞机的风挡及防护罩等。

小结：本章主要介绍了羧酸及其衍生物的命名法、物理化学性质及跟食品医药相关的重要的羧酸及羧酸衍生物，重点要求同学们掌握羧酸及其衍生物的命名法及化学性质。

授课日期 第十六周

教案编号 13

课程名称	有机化学（含实验）	专业班级	分析检验技术 251、3+251、订 单 251
教材名称	有机化学		
授课题目	§13 含氮化合物		
授课学时	2 节（ ）；3 节（ ）；其它（√）		
课 型	理论（√）；实验（ ）；见习（ ）；实训（ ）；其它（ ）		
教学目的	<p>通过教学，使学生能够较好：</p> <p>一、了解硝基化合物和氨基化合物的结构特征、命名方法和物理性质；</p> <p>二、理解胺的碱性与结构的关系及胺的碱性的应用、硝基对苯环化学性质的影响规律；</p> <p>三、掌握硝基化合物和胺的化学性质和制备方法、重氮盐的制备及其在有机合成中的应用。</p>		

教学重点	一 胺的化学性质，重氮化反应及其应用； 二 胺的酰基化反应； 三 重氮化反应及其在合成中的应用。	
教学难点	胺的化学性质，重氮化反应及其应用；	
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	第一节 硝基化合物	15min
	第二节 胺	20min
	第三节 重氮化合物和偶氮化合物	10min
	第四节 腈	5min
思考题		
作业	P237 习题 3	

第十三章 含氮化合物 (2 学时)

教学过程：

1) 介绍本课程所要学习内容：

第一节 硝基化合物

第二节 胺

第三节 重氮化合物和偶氮化合物

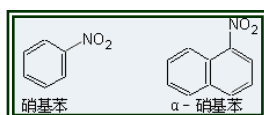
第四节 腈

2) 讲解本节课内容

分子内含氮元素的有机化合物称为有机氮化合物，种类很多，本章主要讨论硝基化合物、胺、腈、重氮盐。

硝基化合物

烃分子中的氢原子被硝基 ($-\text{NO}_2$) 取代的化合物称为硝基化合物。硝基化合物命名时，以烃为母体，硝基为取代基。如： CH_3NO_2 (硝基甲烷)、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ (硝基丙烷) 以及下面的硝基苯等。



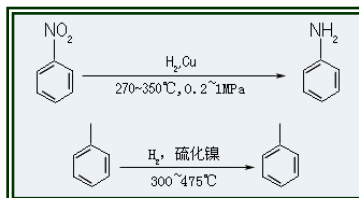
不含 α -氢原子的硝基化合物，如硝基苯没有这个性质。

(2) 还原反应

硝基化合物还原的最终产物是相应的胺。脂肪族硝基化合物的还原反应比较简单，本节主要讨论芳香族硝基化合物的还原反应。

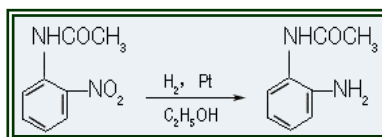
催化加氢

在催化剂的作用下，硝基苯可液化或气相加氢，生成苯胺。



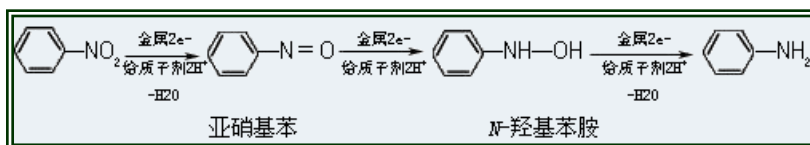
此为工业上制备苯胺的方法。

催化加氢是在中性条件下进行的，因此对于带有在酸性或碱性条件下水解的基团的化合物可采用此法还原。

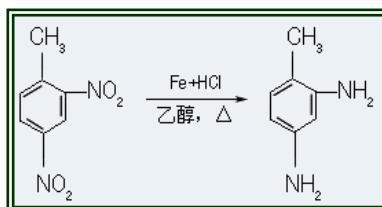


金属与给质子剂作还原剂

硝基化合物在强酸存在下，用铁、锡等金属还原，产物为伯胺，金属的作用是提供电子。根据对芳香族硝基化合物的电子顺磁共振谱，芳香族硝基化合物的还原可经过如下反应途径：

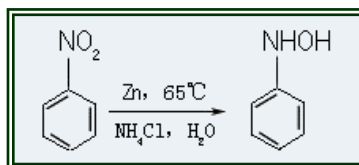


(a) 金属加酸性介质：



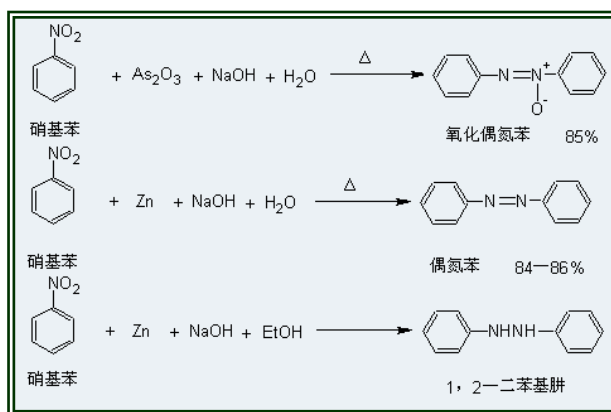
在上述的催化加氢和酸性介质中用金属还原的条件下，分离不出中间产物亚硝基苯和 *N*-羟基苯胺，因为它们比硝基苯更易还原，所以只能得到还原的最终产物苯胺。

(b) 金属加水、醇等中性介质：

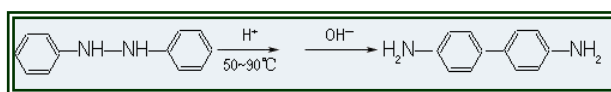


中性介质时，可还原成 *N*-羟基苯胺，也可还原成苯胺。如要制备亚硝基苯，可由 *N*-羟基苯胺氧化而得。

(c) 金属加碱性介质



在碱性介质条件下还原时,中间产物亚硝基苯和 *N*-羟基苯胺会互相作用而生成双分子缩合产物。其中偶氮苯在强酸性介质中可发生分子重排生成联苯胺可发生分子重排生成联苯胺。



联苯胺曾经是染料工业的重要原料。但联苯胺是一种强致癌物,长期接触可引起膀胱癌,发病潜伏期长达 15~20 年,现已停用。

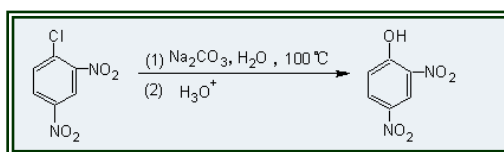
常用的还原法还有氢化铝锂还原、硫化物还原等。

(3) 苯环上的取代反应

硝基是间位定位基。由于硝基的强拉电子诱导效应和共轭效应,使苯环上的电子云密度大大降低,亲电子取代比苯困难,以至于不能与较弱的亲电试剂发生反应。

(4) 硝基对苯环上的其它基团的影响

硝基与苯环相连,使处于它邻、对位的环碳原子的电子云密度大大降低,以至于这些环碳原子有可能接受亲核试剂的进攻,而发生苯环上的亲核取代反应。



四、重要的芳香族硝基化合物

1. 硝基苯

硝基苯是淡黄色油状液体,熔点 5.7°C ,沸点 210.9°C ,相对密度 1.205 (25°C),有苦杏仁味,难溶于水,能溶于苯、乙醚、乙醇。能通过呼吸道和皮肤进入血液中,破坏血红素输送氧的能力,有很大毒性。空气中最大允许密度 $1\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。空气中爆炸极限 1.8% (下限,体积分数)。

硝基苯由苯与混酸直接硝化制得。

硝基苯还原可制得苯胺,是苯胺的主要生产方法。

2, 2, 4, 6-三硝基甲苯

简称 TNT,淡黄色针状晶体,熔点 80.6°C ,几乎不溶于水,微溶于乙醇,溶于苯、甲苯和丙酮。有毒,空气中最大允许浓度 $1.5\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。

TNT 是由甲苯与混酸经过分步硝化制得。TNT 是一种重要的炸药,熔点较低,熔融方便,易同其他成分混合,易灌注弹壳内,是既便宜又安全的猛烈炸药。亦称黄色炸药。

3, 2, 4, 6-三硝基苯酚

2, 4, 6-三硝基苯酚又名苦味酸,是黄色针状或块状晶体,熔点 121.8°C ,有毒,味极苦。能溶于热水、乙醇、苯及乙醚,难溶于冷水,水溶液呈酸性。

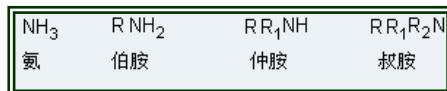
苦味酸用于制造硫化染料和炸药,也是检验生物碱的重要试剂。由于它的酸性很强,会腐蚀弹

壳，且生成的铁盐对震动和摩擦特别敏感，作炸药使用很不安全，现在弹药中趋于完全不用。

胺的分类、命名法和结构

一、胺的分类

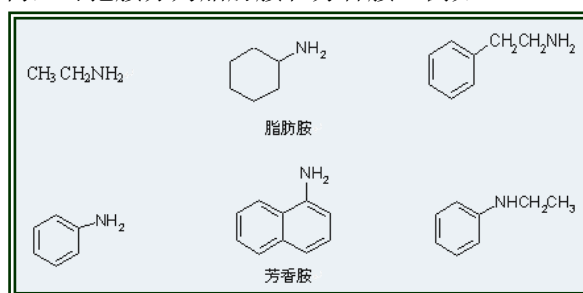
氨分子中的一个或几个氢原子被烃基取代物称为胺。胺分子中一个、两个或三个氢原子被烃基取代生成的化合物分别称为伯胺、仲胺和叔胺。也分别被称为一级胺、二级胺和三级胺。



注意!

此处的伯、仲、叔胺的含义和以前的醇、卤代烃等的伯、仲、叔含义不同。它是由氨中所取代的氢原子的个数决定的，而不是由氨基（ $-\text{NH}_2$ ）所连接的碳原子的类型决定的，与氨基所连碳原子是伯、仲还是叔无关。

根据分子中烃基的结构，可把胺分为脂肪胺和芳香胺。例如：

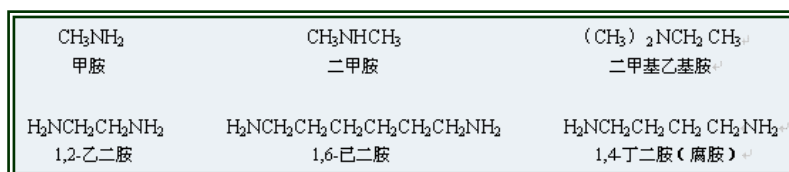


铵盐 $(\text{NH}_4)^+\text{X}^-$ 分子中的四个氢原子被四个烃基取代后的化合物，称为季铵盐，如 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{I}^-$ 。根据分子中氨基的数目，可把胺分为一元胺、二元胺和多元胺等。例如：

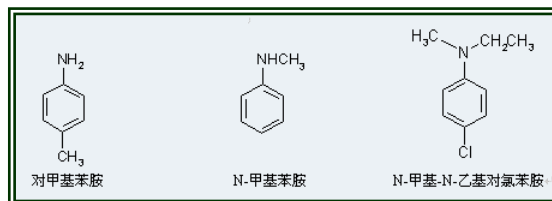


二、胺的命名法

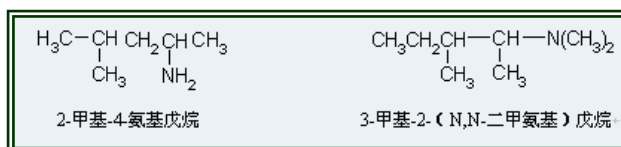
构造简单的胺一般用衍生物命名法命名，此时把胺看作母体，烃基看作取代基。命名时省去“基”字。



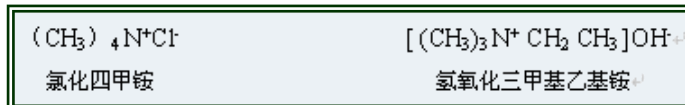
芳香胺的命名，一般把芳香胺定为母体，其它烃基为取代基。命名时应标出烃基的位置，接在氮上的烃基用“N-某基”来表示。例如：



复杂的胺则以烃为母体，氨基作为取代基来命名。例如：

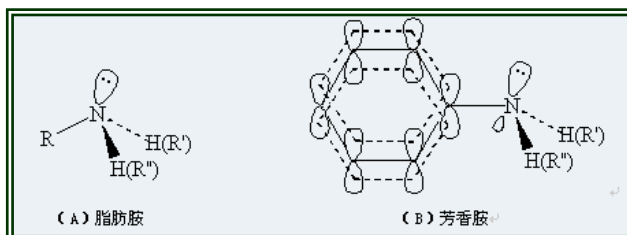


季铵盐或季铵碱可以看作胺的衍生物来命名。例如：



三、胺的结构

氨基是胺类化合物的官能团，氨基中的氮原子为不等性 sp^3 杂化，其中一个杂化轨道上有一对未共用电子对，其余三个杂化轨道上各有一个电子。这样，氮原子可以和其它三个原子分别形成三个 σ 键，胺分子的构型是三角锥形，与氨的构型相似。



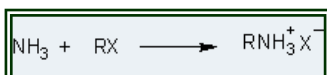
与氨相似，氨基中的氮原子上含有一对未共用电子对，有与其它原子共享这对电子的倾向，所以胺具有碱性和亲核性。在芳香胺中，由于未共用电子对与苯环 π 键发生部分重叠，使 N 原子的 sp^3 轨道的未成键电子对的 p 轨道性质增加，N 原子由 sp^3 杂化趋向于 sp^2 杂化。因此，这对未共用电子对与芳环的 π 电子可以形成 p- π 共轭体系，使芳香胺的碱性和亲核性都有明显的减弱。另外，芳香胺中的这种 p- π 共轭体系使芳环的电子云密度增大，因此芳香胺在芳环上容易发生亲电取代反应。

胺的制法

一、氨或胺的烃基化

1. 氨与卤代烃的反应

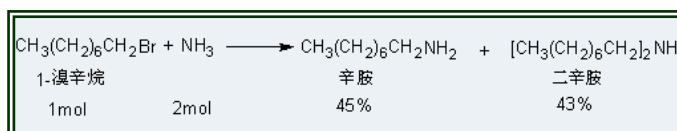
氨是亲核试剂，可以同卤代烃起反应生成伯胺的盐：



生成的伯胺盐迅速与氨发生质子转移而释出伯胺：

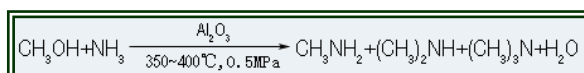


伯胺继续烃化，生成仲胺的盐、叔胺的盐和季铵盐，反应结束后加碱，得到的是各种胺的混合物，在一般情况下很难使反应停留在某一特定阶段。用过量的氨或伯胺作原料可以使主要产物为伯胺或仲胺，但产物仍为混合物，分离提纯有一定的困难。例如：

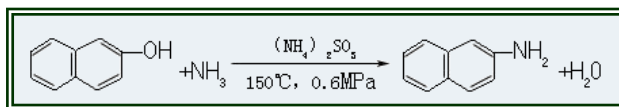


2. 氨与醇酚反应

工业生产常用醇与氨反应制备胺，因醇的来源方便，生产过程中对设备腐蚀不大，对生产较为有利。这个反应一般在催化剂存在下进行。如：



改变反应物的配比和反应条件，可以调节产物的比例。生成的产物通过蒸馏可将它们分离。在亚硫酸胺或亚硫酸氢胺的催化下，氨与萘酚反应生成相应的萘胺。



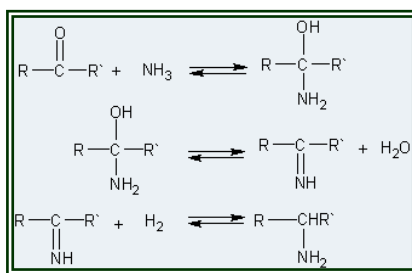
上述反应是可逆的，在酸性条件下，萘胺也能转变成相应的萘酚。

二、由还原反应制胺

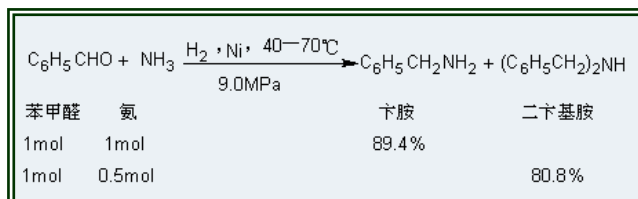
1. 硝基化合物的还原——制备芳胺的常用方法。

2. 醛和酮的还原氨化

醛和酮与氨反应生成亚胺，亚胺经催化加氢后转变为伯胺：

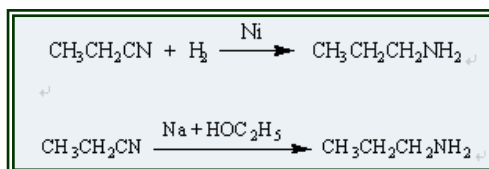


上述反应包括胺化和还原两种过程，因此称为还原胺化。生成的伯胺还可以与反应物醛、酮起加成反应，从而产生仲胺。氨的用量多，有利于伯胺的生成。



3. 腈和酰胺的还原

腈还原生成伯胺，是制备伯胺的一个方法。腈可用催化氢化或化学还原的方法还原为伯胺。例如：



除上述制备胺的方法外，还有盖布瑞尔合成和霍夫曼降解反应等方法。

胺的物理性质和波谱性质

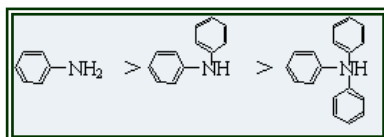
一、物理性质

常温下，低级和中级脂肪胺为无色气体或液体，高级脂肪胺为固体，芳香胺为高沸点的液体或固体。低级胺具有氨的气味或鱼腥味，高级胺没有气味，芳香胺有特殊气味，并有较大的毒性。

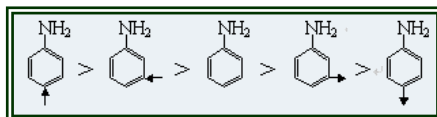
由于胺是极性化合物，除叔胺外，其它胺分子间可通过氢键缔合，因此胺的熔点和沸点比分子量相近的非极性化合物高。但由于氮的电负性比氧小，所以胺形成的氢键弱于醇或羧酸形成的氢键，因而胺的熔点和沸点比分子量相近的醇和羧酸低。

伯、仲、叔胺都能与水形成氢键，所以低级脂肪胺可溶于水。随着烃基在分子中的比例增大，溶解度迅速下降，所以中级胺、高级胺及芳香胺微溶或难溶于水。胺大都可溶于有机溶剂。

常见胺的物理常数



对于取代芳胺来说:

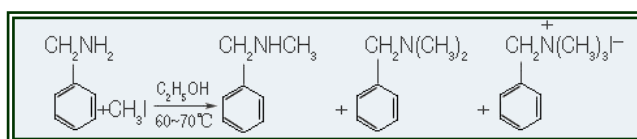


总的来说, 各类胺的碱性强弱是: **脂肪胺 > 氨 > 芳香胺**。

二、氮上的烃基化反应

胺与卤代烷、醇、酚等反应能在氮原子上引入烃基, 此反应称为胺的烃基化反应, 常用于仲胺、叔胺和季铵盐的制备。

伯胺与卤代烷反应, 生成仲胺、叔胺和季铵盐的混合物。如:



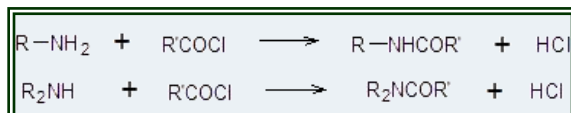
控制反应物的配比和反应条件, 可得到以某种胺为主的产物。

芳胺烷基化的活性低于脂肪胺。在硫酸等催化剂存在下, 芳胺能与醇发生反应。这是工业上合成 *N,N*-二甲基苯胺的方法。如苯胺和甲醇的摩尔比为 1: 1.2, 可合成 *N*-甲基苯胺。

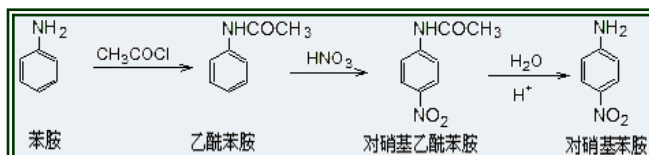
芳胺与卤代烷反应时, 有卤化氢产生。为防止卤化氢与芳胺成盐, 在烷基化时要加入一定量的碱。

三、氮上的酰基化反应

伯胺、仲胺的氮原子作为亲核中心, 还能与酰卤、酸酐等酰基化试剂作用生成酰胺, 称为胺的酰基化反应。叔胺则因氮原子上没有氢不能发生酰基化反应。



芳香胺与酰基化试剂作用也可生成酰胺, 酰胺比芳香胺难被氧化, 其水解又可得原来的芳香胺, 故芳香胺的酰基化在有机合成上常用来保护氨基。例如, 苯胺的硝化, 若直接用浓硝酸硝化, 则苯胺可能被氧化而得不到对硝基苯胺, 但利用生成酰胺将氨基保护起来, 然后硝化, 最后将酰基水解去掉即得对硝基苯胺:

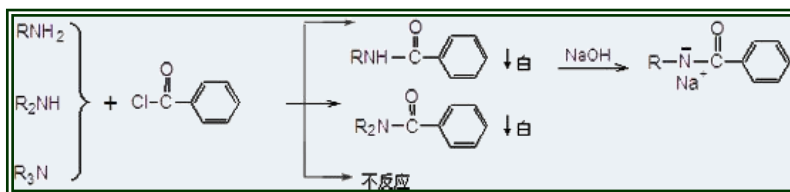


因芳香胺与酰基化试剂作用后易生成酰胺, 酰胺比芳香胺不易被氧化, 水解又可得到原来的胺, 所以芳香胺的酰基化在有机合成上常用于保护氨基。酰胺及其衍生物多是有一定熔点的固体, 在酸或碱的催化下水解后, 可生成原来的胺, 因此, 利用酰基化反应可以分离、提纯胺的混合物, 并可根椐产物酰胺的熔点与已知酰胺鉴定各种胺。

磺酰化: 伯胺或仲胺与磺酰化试剂 (对甲苯磺酰氯) 反应, 氮原子上的氢被磺酰基取代, 生成磺酰胺的反应叫胺的**磺酰化**。

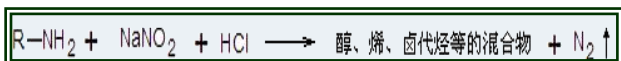
兴斯堡反应: 伯胺的磺酰化产物 (白色沉淀) 因其氮原子上的氢受磺酰基的影响呈酸性, 能与碱作用生成盐, 因此可溶于碱 (沉淀消失); 而仲胺的磺酰化产物因氮原子上无氢不能溶于碱溶液中;

叔胺的氮原子上没有氢不能发生磺酰化反应。利用这一性质，可以鉴别或分离、提纯伯、仲、叔胺。这个反应又称为**兴斯堡反应**。

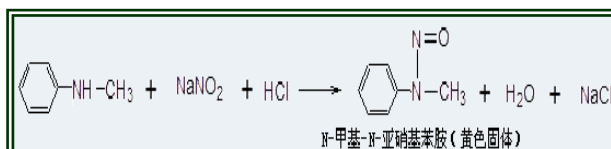


四、与亚硝酸反应

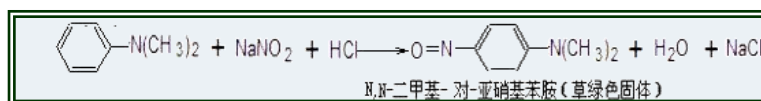
脂肪族伯胺与亚硝酸反应，生成不稳定的重氮盐，重氮盐易分解放出氮气，得到醇、烯烃、卤代烃等的混合物，在有机合成中没有合成价值，但可用于氨基（-NH₂）的定量分析。



仲胺与亚硝酸反应，生成黄色油状或固体的 *N*-亚硝基胺。*N*-亚硝基胺与稀盐酸或稀硫酸共热，又分解为原来的仲胺，利用此反应可以分离或鉴别仲胺。*N*-亚硝基胺是一种很强的致癌物。



叔胺在强酸条件下，与亚硝酸不发生反应。芳香族叔胺与亚硝酸作用，在芳环上发生亲电取代反应引入亚硝基。

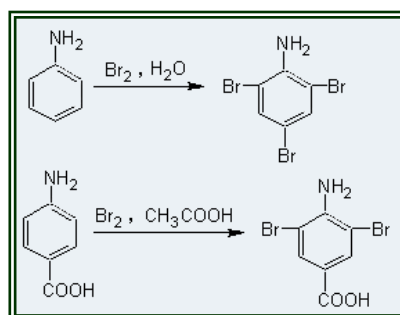


由上述可知，伯、仲、叔胺与亚硝酸反应有不同的反应结果和现象，脂肪胺与芳香胺也有差异，因此这个反应也可用于鉴别伯、仲、叔胺，但不如磺酰化反应明显。

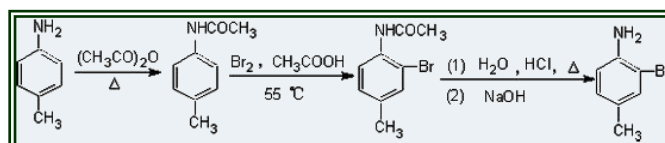
五、芳胺环上的亲电取代反应

1. 卤化

苯胺与氯和溴发生卤化反应，活性很高，不需催化剂常温下就能进行，并直接生成三卤苯胺。在氯化化和溴化反应中，迅速生成多氯和多溴化物，难以使反应停留在一氯化或一溴化的阶段。



氨基用酰基保护后，反应可以停留在生成一溴或一氯化物的阶段。

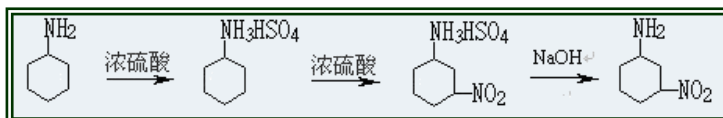


酰基的作用，是使氮原子上的电子云密度降低，导致苯环碳原子的电子密度降低，从而减弱它对苯环的活化作用。

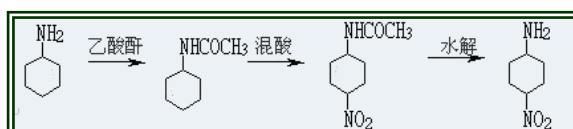
2.硝化

由于苯胺分子中氨基极易被氧化，所以芳香族胺要发生芳环上的硝化反应，就不能直接进行，而应先“保护氨基”。根据产物的要求，可采用不同的方法“保护氨基”。

如果要求得到间硝基苯胺，可先将苯胺溶于浓硫酸中，使之形成苯胺硫酸盐保护氨基。因铵正离子是间位定位基，进行硝化时，产物必然是间位产物，最后再用碱液处理，又把产物间硝基苯胺游离出来。

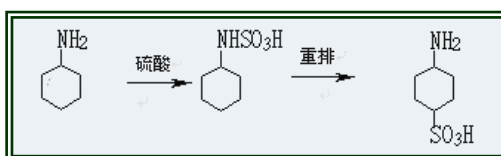


如果要得到对硝基苯胺，则应先将苯胺酰化，再水解除去酰基，最后得到对硝基苯胺。

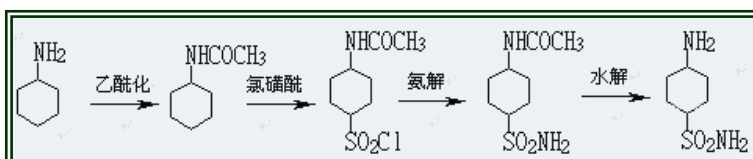


3.磺化

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

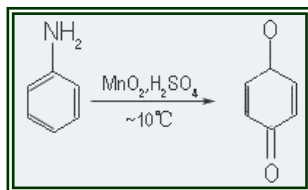


对氨基苯磺酸的酰胺，就是磺胺，是最简单的磺胺药物。它的合成如下：



六、胺的氧化

胺易被氧化，芳胺更易被氧化。如：苯胺在放置时被空气氧化而颜色变深。苯胺被漂白粉氧化，会产生明显的紫色，这可用于检验苯胺。用适当的氧化剂如 $K_2CrO_7 + H^+$ 氧化苯胺，能得到苯胺黑燃料。在酸性条件下，苯胺用二氧化锰低温氧化，生成对苯醌。



重要的胺

一、甲胺、二甲胺、三甲胺

甲胺、二甲胺、三甲胺在常温下都是无色气体，有特殊气味。有毒，易溶于水，水溶液呈碱性，能与酸成盐。

甲胺主要用于制造农药、医药等。

二甲胺用于制造染料中间体、农药、橡胶硫化促进剂等。

三甲胺是强碱性阴离子交换树脂的胺化剂，用于制造表面活性剂等。

二、乙二胺

乙二胺是最简单的二元胺。是无色或微黄色粘稠液体，有类似氨的气味。熔点 8℃，沸点 117℃，

溶于水和乙醇，微溶于乙醚。

乙二胺可用于环氧树脂的固化剂，也有用于有机合成和制造农药、活性染料、水质稳定剂和橡胶硫化促进剂。

三、己二胺

己二胺（1, 6-己二胺）是重要的二元胺，为无色片状晶体，有吡啶气味，有刺激性。熔点 42℃，沸点 204℃。微溶于水，易溶于乙醇、乙醚、苯。能吸收空气中的二氧化碳和水分。

己二胺是聚酰胺尼龙-66、尼龙-610、尼龙-612 的重要单体。工业上主要制法有三种：

(1) 以己二酸与氨反应生成铵盐、铵盐加热失水生成己二腈，后者催化氢化得己二胺；

(2) 以 1, 3-丁二稀为原料，与氯气 1, 4-加成，生成 1, 4-二氯-2-丁烯，后者与氰化钠反应后，再催化氢化生成己二胺；

(3) 以丙烯腈为原料，在适当的条件下电解还原二聚，在阴极产生己二腈，产率很高(85%~90%)，后者催化氢化得己二胺。

此种方法生产工艺流程短，产率高，杂质少。

四、苯胺

苯胺是无色油状液体，露置在空气中会逐渐变为深棕色，久之则变为棕黑色。有特殊气味。沸点 184℃。熔点 -6℃。微溶于水，能溶于醇及醚。苯胺有毒，能被皮肤吸收引起中毒。空气中允许浓度 5mg·m⁻³。

苯胺主要从硝基苯还原制得。

苯胺是有机化工原料。由苯胺可制染料和染料中间体，苯胺也用于制造橡胶促进剂、磺胺类药物等。

五、萘胺

α -萘胺是无色针状晶体，在空气中逐渐变为浅棕色，有难闻气味。熔点 50℃，沸点 301℃，易升华。难溶于水，能溶于醇与醚。有毒。可由硝基萘还原制得。主要用于制造染料中间体，也可用来制造农药、橡胶防老剂等。

β -萘胺是无色有光泽的片状晶体。熔点 110℃，沸点 306℃。不溶于冷水，溶于热水、乙醇、乙醚。能随水蒸气挥发。有毒，有致癌作用。

3) 小结：本章主要介绍了硝基化合物以及胺的命名、制备方法、物理化学性质以及重要的硝基化合物和胺。重点要求同学们掌握硝基化合物以及胺的命名以及化学性质。

4) 作业布置：P₃₂₁ 19、21

有机化学实验 课程教案

实验课学时数：36

适用专业：分析检验技术

任课教师：倪珊梅

授课学期：2024-2025 学年第二学期

实训项目教学设计

实验一 化学实训安全教育与常用仪器认领、洗涤和干燥

项目名称	化学实训安全教育与常用仪器认领、洗涤和干燥		项目编号	
隶属课程	有机化学实验			
教学目的	1、熟悉有机化学实验室的规则和要求。 2、领取有机实验常用仪器，熟悉其名称、规格及使用注意事项。 3、学习并练习使用常用仪器的洗涤和干燥方法。			
教学学时	3 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	实验室规则和安全教育	保证有机化学实验正常进行，保证实验的安全开展，学生必须严格遵守有机化学实验室规则。	教师讲授并举例。	
	有机玻璃仪器的认识	认识接下来课程常规玻璃仪器，尤其是蒸馏整套仪器。	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	有机玻璃仪器的认领跟洗涤	根据实验二的装置图认领玻璃仪器并学习洗涤的方法。	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	蒸馏装置图的搭建	依照横平竖直的标准搭建蒸馏装置	学生实践操作，教师从旁指导。	
	实验报告的书写	能正确编制报告，画出装置图，实验内容完整、书写正确、清晰。		课后完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	1、 实践操作（50分）； 2、 实训报告（40分）； 3、 实验过程及实验结束后良好的工作习惯和卫生习惯（10分）。			
分组要求	2-3 位同学协作操作。			
其它要求				

基本内容

一、实验室规则和安全教育

1. 有机化学实验室规则

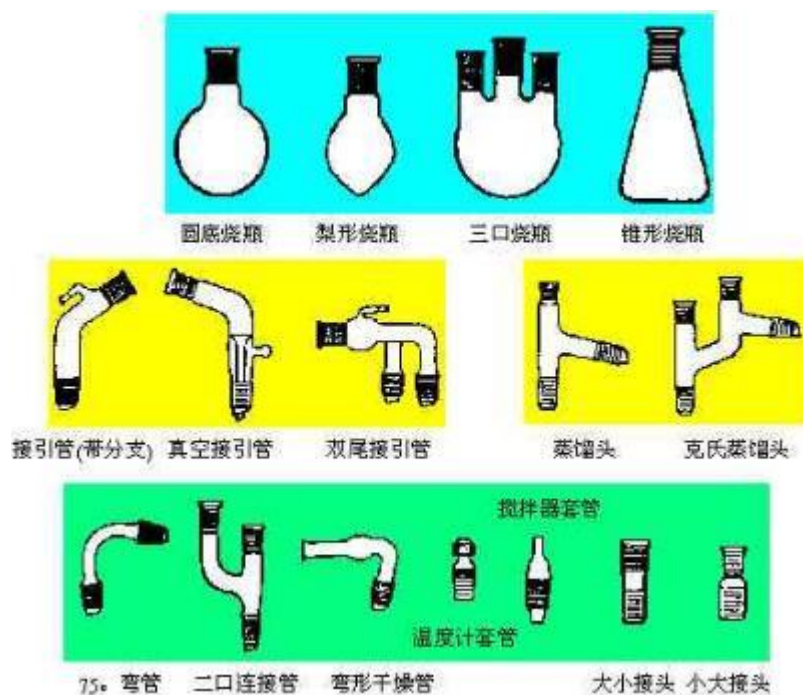
为了保证有机化学实验正常进行，培养良好的实验方法，并保证实验室的安全，学生必须严格遵守有机化学实验室规则。

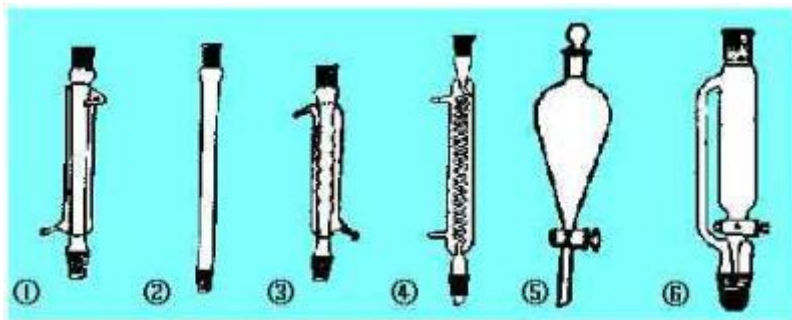
- (1) 切实做好实验前的准备工作。
- (2) 进入实验室时，应熟悉实验室灭火器材，急救药箱的放置地点和使用方法。
- (3) 实验时应遵守纪律，保持安静。
- (4) 遵从教师的指导，按照实验教材所规定的步骤、仪器及试剂的规格和用量进行实验。
- (5) 应经常保持实验室的整洁。
- (6) 爱护公共仪器和工具，应在指定地点使用，保持整洁。
- (7) 实验完毕离开实验室时，应把水、电和煤气开关关闭。

2. 有机化学实验室安全知识

由于有机化学实验室所用的药品多数是有毒、可燃有腐蚀性或有爆炸性的，所用的仪器设备大部分是玻璃制品，故在实验室工作，若粗心大意，就易发生事故。必须认识到化学实验室是潜在危险场所，必须经常重视安全问题，提高警惕，严格遵守操作规程，加强安全措施，事故是可以避免的。

二、有机实验仪器的认识

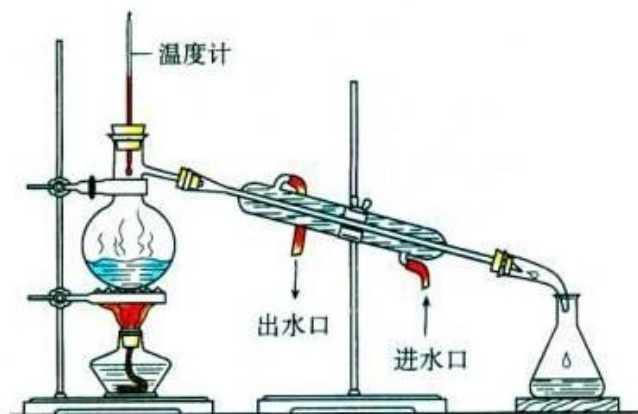




直形冷凝管 空气冷凝管 球形冷凝管 蛇形冷凝管 分液漏斗 恒压滴液漏斗

三、蒸馏装置的搭建

请从上方选择设备搭建蒸馏装置，须写明每个设备的名称，注明热源，进水和出水方向，须画图。



水蒸气蒸馏装置

四、做好数据记录和实验报告

1、实验报告的书写应实事求是、独立完成，同学间可互相讨论，但严禁杜撰、修改实验数据或抄袭他人数据和报告。

2、目的、原理、过程、结果、分析与讨论应简明详实。

3、书写应字迹工整，段落结构层次清楚，文字叙述准确、规范。

实训项目教学设计

实验二 工业乙醇的蒸馏及沸点的测定

项目名称	工业乙醇的蒸馏及沸点的测定		项目编号	
隶属课程	有机化学实验			
教学目的	1、了解蒸馏提纯液体有机物的原理、用途。 2、掌握蒸馏提纯液体有机物的操作步骤。 3、了解沸点测定的方法和意义。			
教学学时	3 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	蒸馏操作在有机实验的应用	蒸馏是分离和提纯液态有机化学物最常用的一种方法。	教师讲授。	
	沸点的定义跟应用沸点鉴别有机化合物并判断其纯度	纯的有机物有固定的沸点，混合物的沸点降低沸程变宽。	教师讲授。	
	乙醇的蒸馏	依照横平竖直的标准搭建蒸馏装置，控制蒸馏的温度和速度，	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	测定沸点	注意观察和记录，记录这部分液体开始馏出到最后一滴时的温度计的读数	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	实验报告的书写	能正确编制报告，画出装置图，实验内容完整、书写正确、清晰。		课后完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	1、实践操作（50分）； 2、实训报告（40分）； 3、实验过程及实验结束后良好的工作习惯和卫生习惯（10分）。			
分组要求	2-3位同学协作操作。			
其它要求				

基本内容

一. 实验目的

- 1、了解蒸馏提纯液体有机物的原理、用途。
- 2、掌握蒸馏提纯液体有机物的操作步骤。
- 3、了解沸点测定的方法和意义。

二. 实验原理

蒸馏是分离和提纯液体有机物质的最常用方法之一。液体加热时蒸汽压就随着温度升高而加大，当液体的蒸汽压增大到与外压相等时，会有大量气泡从液体内逸出，液体沸腾。这时的温度称为液体的沸点。

蒸馏是将液体加热到沸腾，使液体变为蒸汽，然后使蒸汽冷却再凝结为液体这两个过程的联合操作。因为组成液体混合物的各组分的沸点不同，当加热时，低沸点物质就易挥发，变成气态，高沸点物质不易挥发汽化，而留在液体内，这样，我们就能把沸点差别较大（至少 30℃ 以上）的两种以上混合液体分开，以达到纯化的目的。同时，利用蒸馏法，可以测定液体有机物的纯度，每一种纯的液体有机物质，在平常状况下，都有恒定的沸点（恒沸混合物除外），而且恒定温度间隙小（纯粹液体的沸程一般不超过 1-2℃）；当有杂质存在，则沸点会有变化（有时升高，有时降低，根据杂质温度高低而变化），而且沸点的范围也会加大。

沸点相近的有机物，蒸汽压也近于相等。因此，不能用蒸馏法分离，可用分馏法分离；对于沸点高、受热易分解的物质，可用减压蒸馏或水蒸气蒸馏来分离提纯。

三. 实验步骤

1、加料：清洗所有蒸馏装置，并用量筒量取 80ml 工业酒精装入烧瓶中，再放入 2-3 颗沸石。

2、安装蒸馏装置。首先将所需要的蒸馏装置均准备齐全（如上仪器），先从热源（酒精灯）处开始，然后“由下而上，由左到右”。在一铁架台上，依次由下往上安放热源（水浴锅）、烧瓶、蒸馏头以及温度计；再从左到右接上冷凝管，用另一个铁架台将冷凝管中间夹住以固定，再接上接引管，将接引管通入锥形瓶中，在冷凝管上接上两根胶管，下端接到水源上，上端放入水槽中。整个装置要求准确端正，无论从正面还是侧面观察，全套仪器中各个仪器的轴线都要在同一水平面内；所有的铁夹和铁架都应尽可能整齐地放在仪器的背部。

3、加热蒸馏。接通冷凝水，水浴锅加热。通过水浴加热使烧瓶中的酒精开始沸腾并有液体馏出，开始调整速度，使液体馏出速度为每秒钟 1-2 滴为宜，当速度趋于平衡时，用计时器开

始计时，此时，并重新换一个锥形瓶来接收馏出液体，并记录下此时的温度。通过观察锥形瓶中馏出液体的体积，当差不多达到有 2ml 时，再换上另一个锥形瓶收集，并记录下此时的时间以及蒸馏气体的温度，用量筒量出换下来的馏出液体的体积并记录。就这样反复收集记录，待到烧瓶中的工业酒精差不多蒸馏完全，灭掉酒精灯，停止实验。

4、将所用的蒸馏仪器拆下来，用水洗干净，放会之前去的地方，注意别将玻璃仪器弄坏。再将实验桌面打理干净。

四. 数据记录及其处理

乙醇的蒸馏数据记录

t/mi
n
V/ml
T/K
V 总
/ml

五. 问题讨论

1. 常量法蒸馏与微量法测沸点个适用于那些情况？在高原地区蒸馏时，对沸点是否有影响？偏低还是偏高？

答：微量法一般用于现场监控，对数据准确度要求不高，但是可以监控数据的变化，当提供的液体不足以作沸点的常规测定时一般用微量法。常量法一般用于液体足够时的一般测量。在高原地区沸点会受一定影响，使沸点偏低。

2. 为什么蒸馏时要加沸石？若加热时发现未加沸石，为什么一定要冷却后才能补加？

答：加沸石防止暴沸，如果不冷却就加入沸石，会引起严重的暴沸，部分液体会冲出瓶外，如是易燃物，可能引起火灾。

3. 如果液体有一恒定沸点，能否认为是纯物质？液体中含有水分，一般引起沸点上升还是下降？

答：不能。一些混合物也有恒定的沸点，比如一些盐的水溶液，乙醇水溶液等。液体中含有水分，其沸点一般会下降。根据道尔顿分压定律，当不溶于水的有机物与水混合在一起时，整个体系的蒸汽压 $P = P_{H_2O} + P$ ，此时混合物各组分的总压大于和等于外界大气压，混合物开始沸腾，这时的温度必小于任一组分的沸点。

实训项目教学设计

实验三 苯甲酸的重结晶及过滤

项目名称	苯甲酸的重结晶及过滤		项目编号	
隶属课程	有机化学实验			
教学目的	1、了解重结晶提纯固体有机化合物的原理和意义； 2、掌握重结晶的基本操作；			
教学学时	3 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	重结晶的应用	重结晶是分离提纯纯固体化合物的一种重要的、常用的分离方法	教师讲授。	
	重结晶的原理	利用混合物中各组分在某种溶剂中溶解度不同或同一溶剂中不同温度时的溶解度不同而使它们相互分离。	教师讲授。	
	重结晶过程	配制沸腾饱和溶液，稍冷后用活性炭脱色，热过滤，室温下静置结晶。抽滤收集结晶	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	称重计算回收率	跟样品对比，称重计算回收率	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	实验报告的书写	能正确编制报告，画出装置图，实验内容完整、书写正确、清晰。		课后完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	1、 实践操作（50分）； 2、 实训报告（40分）； 3、 实验过程及实验结束后良好的工作习惯和卫生习惯（10分）。			
分组要求	2-3 位同学协作操作。			
其它要求				

基本内容

一、实验目的

- 1、了解重结晶提纯固体有机化合物的原理和意义；
- 2、掌握重结晶的基本操作；

二、实验原理

从有机合成反应分离出来的固体粗产物往往含有未反应的原料、副产物及杂质，必须加以分离纯化，重结晶是分离提纯纯固体化合物的一种重要的、常用的分离方法之一。

适用范围：它适用于产品与杂质性质差别较大、产品中杂质含量小于 5 % 的体系。

原理：利用混合物中各组分在某种溶剂中溶解度不同或在同一溶剂中不同温度时的溶解度不同而使它们相互分离。

固体有机物在溶剂中的溶解度随温度的变化易改变，通常温度升高，溶解度增大；反之，则溶解度降低，热的为饱和溶液，降低温度，溶解度下降，溶液变成过饱和易析出结晶。利用溶剂对被提纯化合物及杂质的溶解度的不同，以达到分离纯化的目的。

三、仪器、药品

粗苯甲酸、循环水真空泵、恒温水浴锅、热水保温漏斗、玻璃漏斗、玻璃棒、表面皿、抽滤瓶、布氏漏斗、酒精灯、滤纸、量筒、刮刀、沸石

四、实验步骤

1. 将被纯化的化合物，在已选好的溶剂中，配制成沸腾或接近沸腾的饱和溶液。（同时准备好热水保温漏斗）

150ml 锥形瓶+3g 粗苯甲酸+60ml 水+n 粒沸石 \longrightarrow 加热溶解

2. 将上过热溶液趁热过滤，除去不溶物。

(1) 在漏斗里放一张叠好的折叠滤纸，并用少量热水润湿，将上述热溶液尽快地倾入热水漏斗中。

(2) 每次倒入的溶液不要太满，也不要等溶液全部滤完后再加。

(3) 过滤过程中要不停地向夹套补充热水，以保持溶液的温度便于过滤。所有溶液过滤完毕后，用少量热水洗涤锥形瓶和滤纸，用表面皿将盛滤液的瓶盖好。

(4) 滤纸大小要和布氏漏斗底大小像吻合，不可太大，或太小，滤纸用少量冷水润湿，吸紧。

(5) 停止抽滤时，先拿样、布氏漏斗，再关闭水泵，避免回吸。

3. 将滤液冷却，使结晶析出。

4. 用布氏漏斗抽滤。
5. 洗涤，干燥。
6. 测熔点。
7. 计算回收率。

五、实验装置图

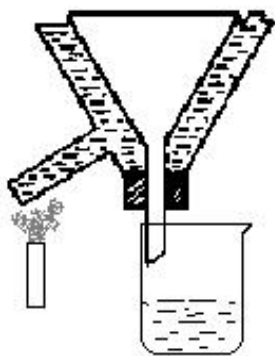


图 1. 重结晶热过滤装置

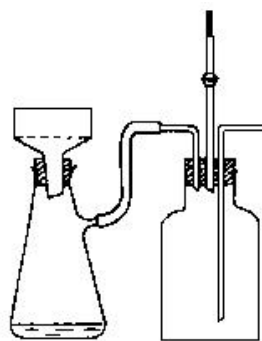


图 2. 抽滤装置

六、注意事项

1. 在热过滤时，整个操作过程要迅速，否则漏斗一凉，结晶在滤纸上和漏斗颈部析出，操作将无法进行。
2. 洗涤用的溶剂量应尽量少，以避免晶体大量溶解损失。
3. 用活性炭脱色时，不要把活性炭加入正在沸腾的溶液中。
4. 滤纸不应大于布氏漏斗的底面。
5. 停止抽滤时先将抽滤瓶与抽滤泵间连接的橡皮管拆开，或者将安全瓶上的活塞打开与大气相通，再关闭泵，防止水倒流入抽滤瓶内。

七、思考题

1. 简述重结晶过程及各步骤的目的。
2. 加活性炭脱色应注意哪些问题？
3. 如何选择重结晶溶剂？

实训项目教学设计

实验四 毛细管法测定苯甲酸的熔点

项目名称	毛细管法测定苯甲酸的熔点		项目编号	
隶属课程	有机化学实验			
教学目的	1、了解熔点测定的基本原理和意义 2、掌握熔点测定的基本方法			
教学学时	3 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	熔点的定义跟在有机化学实验中的应用	在一定温度下，固液两相达到平衡，此时的温度即为该化合物的熔点。利用测定熔点，可以鉴别未知化合物，还可以判断被测化合物的纯度	教师讲授。	
	样品的装填	需用借助一支长玻璃管，毛细管在管内自由下落，使样品装填紧密，以便热源传递均匀	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	熔点测定装置	使用提勒管，管内装入熔点液，上方装温度计，使样品与温度计红头同一条直线	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	熔点测定	酒精灯加热，控制温度，观察样品熔融情况，记录始熔和全熔的温度，确定熔程	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	实验报告的书写	能正确编制报告，画出装置图，实验内容完整、书写正确、清晰。		课后完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	1、 实践操作（50分）； 2、 实训报告（40分）； 3、 实验过程及实验结束后良好的工作习惯和卫生习惯（10分）。			
分组要求	2-3位同学协作操作。			
其它要求				

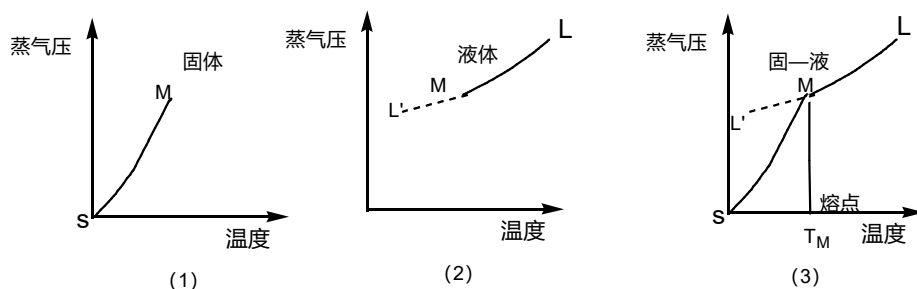
基本内容

一、实验目的

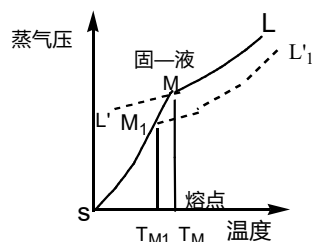
- 1、了解熔点测定的基本原理和意义
- 2、掌握熔点测定的基本方法

二、实验原理

晶体化合物的固液两态在大气压力下成平衡时的温度称为该化合物的熔点。纯粹的固体有机化合物一般都有固定的熔点，即在一定的压力下，固液两态之间的变化是非常敏锐的，自初熔至全熔（熔点范围称为熔程），温度不超过 $0.5-1^{\circ}\text{C}$ 。如果该物质含有杂质，则其熔点往往较纯粹者为低，且熔程较长。故测定熔点对于鉴定纯粹有机物和定性判断固体化合物的纯度具有很大的价值。



物质的温度与蒸气压曲线图



(4) 杂质的影响

如果在一定的温度和压力下，将某物质的固液两相置于同一容器中，将可能发生三种情况：固相迅速转化为液相；液相迅速转化为固相；固相液相同时并存。

上图（1）表示该物质固体的蒸气压随温度升高而增大的曲线；

上图（2）表示该物质液体的蒸气压随温度升高而增大的曲线；

上图（3）表示（1）与（2）的加合，由于固相的蒸气压随温度变化的速率较相应的液相大，最后两曲线相交于 M 处（只能在此温度时），此时固液两相同时并存，它所对应的温度 T_M 即为该物质的熔点。

上图（4）当含杂质时（假定两者不形成固溶体），根据拉乌耳 (Raoult) 定律可知，在一定的压力和温度条件下，在溶剂中增加溶质，导致溶剂蒸气分压降低（图中 $M_1L'_1$ ），固液两相交点 M_1 即代表含有杂质化合物达到熔点时的固液相平衡共存点， T_{M1} 为含杂质时的熔点，显然，此时的熔点较纯粹者低。

三、测试的样品

待测样品	测试方法	m. p. (°C)
苯甲酸 (实验四产品)	毛细管法	122-123 (122.4°C)
苯甲酸 (分析纯)	毛细管法	122-123 (122.4°C)

四、仪器、药品

仪器：①Thiele 管；②200°C温度计；③熔点管、长玻璃管(60cm)；④表面皿 (中号)、锉刀、切口软木塞、胶塞、橡皮圈⑤酒精灯

药品：苯甲酸；液体石蜡 (热载体)；工业酒精

五、实验步骤

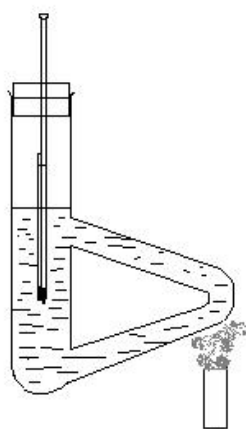
熔点测定

(1) 封管

将直径 1~1.5mm，长约 60~70mm 的毛细管的一端封口，作熔点管。

(2) 装样

将少量干燥待测的有机化合物置于干净的表面皿上，用玻匙研细成粉末状；堆成绿豆大的小堆，将熔点管的开口端插入堆中数次，样品即被挤入管内，将熔点管的开口端向上竖立，让熔点管在一支长约40cm的干净玻璃管中自由落下，直到装入样品的高度约3mm为止。



(3) 装置

倒液体石蜡至 50mL 小烧杯容量的 2/3 处，用铁夹固定温度计上端的软木塞，让温

度计悬置于油浴正中（水银球距杯底约 1cm），环形玻璃搅拌棒套在温度计外可上下搅动，以保持传热均匀。利用液体石蜡的粘附作用将装有样品的熔点管贴在温度计上，其封闭端位于温度计水银球中部并使温度计的刻度正对着观察者。

(4) 测定

用小火缓缓加热油浴，同时不断搅拌。开始，升温速度可以快一些，每分钟控制在 5℃左右。当浴温在该样品熔点下 10℃~15℃时，将火焰调小，控制每分钟升温在 1℃~2℃。仔细观察熔点管内样品的变化情况和温度计读数，记录下样品开始塌落并有液相产生时（初熔）和样品完全变为液体时（全熔）温度读数，即为该样品的熔点范围。

六、注意事项

1. 样品要研细、装实，使热量传导迅速均匀。样品高度 2-3mm，沾附于管外粉末必须擦去，以免污染加热浴液。

2. 控制升温速度，开始稍快，当传热液温度距离该化合物熔点约 10℃时，调整火焰上升速度为 1-2℃/min，愈接近熔点，升温速度愈慢，使 0.2-0.3/min。

七、讨论题

1. 测定熔点时产生误差的因素有哪些？

2. 两个样品的熔点相同，能否确定它们是同一种物质？

3. 测定熔点时，下列情况对实验结果有何影响？

(1) 加热过快 (2) 样品中有杂质 (3) 熔点管太厚

(4) 熔点管不干净 (5) 温度计未校正

4. 若样品研磨的不细，对装样品有什么影响？对测定有机物的熔点数据是否可靠？

5. 加热的快慢为什么会影响熔点？在什么情况下加热可以快一些，而在什么情况下加热则要慢一些？

实训项目教学设计

实验五、六 乙酸乙酯的制备

项目名称	乙酸乙酯的制备		项目编号	
隶属课程	有机化学实验			
教学目的	1、学习用乙酸乙酯的原理和方法； 2、学习分馏的基本操作技能。 3、学习干燥液体的方法。 4、基本掌握使用分液漏斗洗涤液体的基本操作。			
教学学时	4 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	醇和羧酸的脱水制备酯	所用催化剂为高浓度硫酸必须控制反应条件和反应温度。	教师讲授。	
	乙酸乙酯的制备	乙醇和乙酸在酸性条件下脱水反应生成乙酸乙酯，反应在沸水浴中进行，需控制馏出速度	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	乙酸乙酯的精制	重蒸粗产品	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	称重及计算产率	称重计算产率，需根据反应物质量算出理论产率	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	实验报告的书写	能正确编制报告，画出装置图，实验内容完整、书写正确、清晰。		课后完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	1、实践操作（50分）； 2、实训报告（40分）； 3、实验过程及实验结束后良好的工作习惯和卫生习惯（10分）。			
分组要求	2-3 位同学协作操作。			
其它要求				

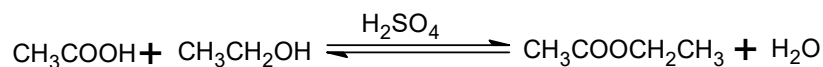
一、实验目的

一、实验目的

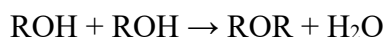
1. 了解从有机酸合成酯的一般原理及方法。
2. 掌握蒸馏、分液漏斗的使用等操作。

二、实验原理

主反应：



副反应：

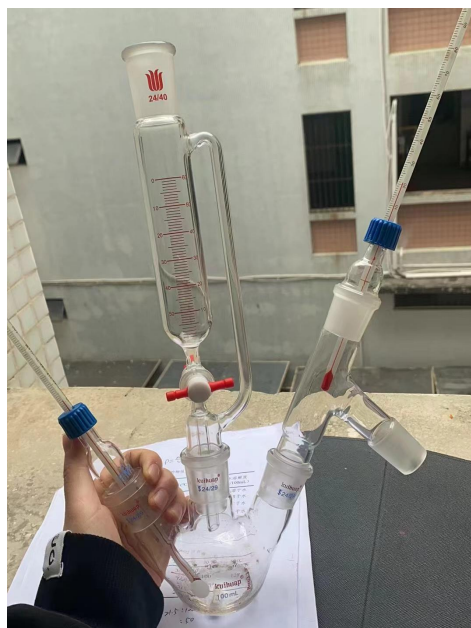
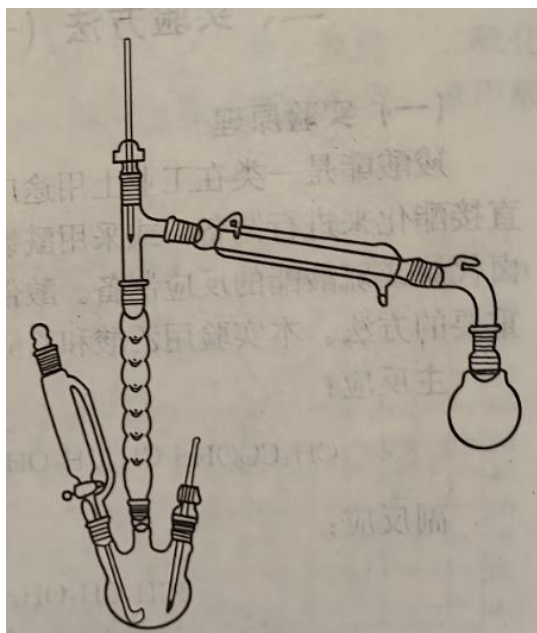


三、仪器与药品

药品：95%乙醇20 mL（16 g，0.33 mol）、冰醋酸11.7 mL（13 g，0.22 mol）、浓硫酸、饱和碳酸钠水溶液、饱和氯化钙水溶液、饱和氯化钠水溶液、无水硫酸镁、无水氯化钙（用于干燥乙酸乙酯）

仪器：电热套、250 ml三口瓶、刺形分馏柱、200℃温度计、蒸馏头、直型冷凝管、尾接管、锥形瓶、分液漏斗、20ml量筒、Ph试纸、玻璃棒

仪器和反应装置图：



反应装置图

四、实验步骤

1. 酯化与蒸馏 实验装置如图上图左所示。先称量 16g 无水乙醇到滴液漏斗，放大约 5ml 到三口烧瓶，加入搅拌子，再称 14g 乙酸入滴液漏斗混匀。再大约量取 3ml 浓硫酸倒入三口烧瓶，搭装置。装好仪器后，在滴液漏斗中缓慢滴入乙酸和乙醇的混合液，然后将三烧瓶在石棉网上小心加热到 110~120℃，这时蒸馏管口应有液体流出，再自滴液漏斗慢慢滴入其余的混合液(25~30min)，控制滴加速度和馏出速度大约一致，并维持反应温

度在 110~120°C。滴加完毕后，继续加热，直至温度升高到 130°C 不再有馏出液为止。

2. 产品的精制 此时馏出液中含有乙酸乙酯及少量乙醇、乙醚、水和醋酸。在摇动下，慢慢向粗产物中加入饱和碳酸钠溶液(约 9mL)，将产物中混杂的酸性物质除去，至无二氧化碳气体逸出，酯层对 pH 试纸试验呈中性。将混合液移入分液漏斗，充分振摇(注意及时放气)后静置，分去下层水相。酯层先用 9mL 饱和氯化钠溶液洗涤，再每次用 10mL 饱和氯化钙溶液洗涤两次。弃去下层液，酯层自漏斗上口倒入干燥的锥形瓶中，用无水硫酸镁干燥。

3. 称重及计算产率 将干燥抽滤得到的乙酸乙酯称量质量，并计算产率。乙酸乙酯的产量为 10~12 g。

五、注意事项

1. 酯化反应所用仪器必须无水，包括量取乙醇和冰醋酸的量筒也要干燥。
2. 加热之前一定将反应混合物混合均匀，否则容易炭化。
4. 用 10% 碳酸钠水溶液洗涤有机相时有二氧化碳产生，注意及时给分液漏斗放气，以免气体冲开分液漏斗的塞子而损失产品。
5. 正确进行蒸馏操作，温度计的位置影响流出温度，温度计水银球的上沿与蒸馏头下沿一平。
6. 有机相干燥要彻底，不要把干燥剂转移到蒸馏烧瓶中。
7. 反应和蒸馏时不要忘记加沸石。
8. 在馏出液中除了酯和水外，还含有少量未反应的乙醇和乙酸，也含有副产物乙醚。故必须用碱除去其中的酸，并用饱和氯化钙除去未反应的醇。否则会影响到酯的得率。
9. 当有机层用碳酸钠洗过后，若紧接着就用氯化钙溶液洗涤，有可能产生絮状碳酸钙沉淀，使进一步分离变成困难，故在两步操作间必须用水洗一下。由于乙酸乙酯在水中有一定的溶解度，为了尽可能减少由此而造成的损失，所以实际上用饱和食盐水来进行水洗。
10. 乙酸乙酯与水或乙醇可分别生成共沸混合物。因此，有机层中的乙醇不除净或干燥不够时，由于形成低沸点共沸混合物，从而影响酯的产率。

六、思考题

1. 酯化反应有什么特点？在实验中如何创造条件促使酯化反应尽量向生成物方向

进行？

2. 本实验若采用醋酸过量的做法是否合适？为什么？
3. 蒸出的粗乙酸乙酯中主要有哪些杂质？如何除去？

实验七 双乙酸钠的制备

项目名称	实验七 双乙酸钠的制备		项目编号	
隶属课程	有机化学实验			
教学目的	1、掌握机械搅拌、三口瓶的经典合成装置的应用操作。 2、观测晶体生长过程。			
教学学时	3 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	机械搅拌、三口瓶的经典合成装置的搭建	完成实验	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	投料制备	计算浓度并完成实验	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	实验报告的书写	能正确编制报告，画出装置图，实验内容完整、书写正确、清晰。		课后完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	4、实践操作（50分）； 5、实训报告（40分）； 6、实验过程及实验结束后良好的工作习惯和卫生习惯（10分）。			
分组要求	2-3位同学协作操作。			
其它要求				

实验七 双乙酸钠的制备

一、实验目的

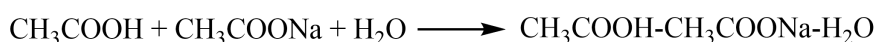
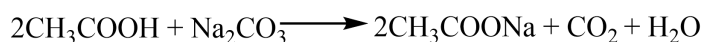
- 1、掌握机械搅拌、三口瓶的经典合成装置的应用操作。
- 2、观测晶体生长过程。

二、实验原理

双乙酸钠(Sodium diacetate, 简称 SDA), 又名二醋酸一钠, 是醋酸钠与醋酸分子复合化合物, 化学式为 $\text{CHCOONa} \cdot \text{CHOOH} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, 外观为白色结晶粉末, 带有醋酸

气味。双乙酸钠(SDA)是粮食、食品、饲料添加剂中最优秀的防霉保鲜新品种之一，属化工局重点推广的项目。它具有高效防霉、保鲜、增加营养价值等功效，既适用于粮食种子的安全贮藏，亦实用于饲料的防霉保鲜、增加营养价值、提高适口性，尤其适用于玉米、谷物的保鲜，效果优于丙酸钙，添加量仅为丙酸钙的一半，而价格却比丙酸钙还低，是联合国和世界卫生组织推荐的化工产品，在美、欧、日已广泛应用。

本次实验采用乙酸和碳酸钠反应生成双乙酸钠，用三口瓶在电动搅拌机的作用下反应，此法优点是制造工艺简单，产物结晶颗粒大小均匀。醋酸先与碳酸钠反应生成醋酸钠，醋酸钠再与体系中的醋酸反应生成双乙酸钠。反应原理如下：



三、器材与耗材

仪器：电动搅拌器+250ml 配套使用的搅拌机 7 套；

电热套 7 个；

循环水泵 2-3 台；

玻璃仪器：三口烧瓶 250ml 7 个；

球形冷凝管 7 个；

恒压滴液漏斗+配套玻璃塞 7 套；

100mL 烧杯 7 个+玻璃棒 7 支+量筒 50mL 7 个；

抽滤装置 7 套+配套滤纸一盒；

试剂：无水碳酸钠、醋酸

其他：纸巾一包、称量纸一包、冷水橡胶管 14 根以上。

四、实验装置



五、操作步骤

- (1) 向 250ml 三口烧瓶上装置电动搅拌器，称取约 6g Na_2CO_3 加入三口瓶中，加入 5-6ml 水，常温下开动搅拌器；
- (2) 边搅拌边将 25ml 冰醋酸于恒压滴液漏斗缓慢滴加到三口瓶中，控制滴加速度使滴加时间大于 5 分钟；(大约 1D/s)
- (3) 待冰醋酸滴加完毕，使用电热套加热回流 30min；保证回流时间为 30min；
- (4) 结束加热，将三口瓶中反应液倒入烧杯中，冷却，观测晶体的生长过程。
- (5) 晶体不再增加，抽滤，得双乙酸钠粗品。称重计算。

五、结果与计算

碳酸钠投入量： $6\text{g}/106=0.057\text{mol}$

冰醋酸投入量： $(25\text{ml}\times 1.05\text{g/ml})/(60\times 2)=0.219\text{mol}$

双乙酸钠理论值： $0.057\times 142\times 2=16.19\text{g}$

六、思考题

请描述双乙酸钠晶体的成长过程。

实训项目教学设计

实验八 菠菜叶中叶绿素、胡萝卜素、叶黄素的分离提取

项目名称	菠菜叶中叶绿素、胡萝卜素、叶黄素的分离提取		项目编号	
隶属课程	有机化学实验			
教学目的	1、了解提取法的基本原理 2、初步掌握薄层层析和柱层析分离方法的基本操作 3、了解用紫外光谱法对胡萝卜素的测定			
教学学时	3 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	色谱原理	色谱法利用混合物中各组分在某一物质中的吸附或溶解性能（即分配）的不同，或其它亲和作用性能的差异，使混合物的溶液流经该种物质，进行反复的吸附或分配等作用，从而将各组分分开。	教师讲授。	
	色素的萃取分离	菠菜叶研碎，用甲醇萃取，抽滤保留滤液，再用石油醚-甲醇混合液萃取两次，合并抽滤后的滤液。	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	洗涤干燥	萃取液转入分液漏斗，用水洗涤两次，分去水层除去甲醇。洗涤时要轻轻旋荡，防止产生乳化。石油醚层用无水硫酸钠干燥后转入烧瓶。	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	浓缩	在水浴中蒸到石油醚体积剩 1mL 左右。	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	薄层层析	把处理好的萃取液点样在层析板上，在石油醚-乙酸乙酯的混合液做展开剂的带动下在层析缸里展开。待展开剂上升到规定高度，取出层析板，晾干，做标记，计算 Rf 值	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	实验报告的书写	能正确编制报告，画出装置图，实验内容完整、书写正确、清晰。		课后完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	1. 实践操作（50分）； 2. 实训报告（40分）； 3. 实验过程及实验结束后良好的工作习惯和卫生习惯（10分）。			

分组要求	2-3 位同学协作操作。
其它要求	

基本内容

一、实验目的

- 1、了解提取法的基本原理
- 2、初步掌握薄层层析和柱层析分离方法的基本操作
- 3、了解用紫外光谱法对胡萝卜素的测定

二、实验原理

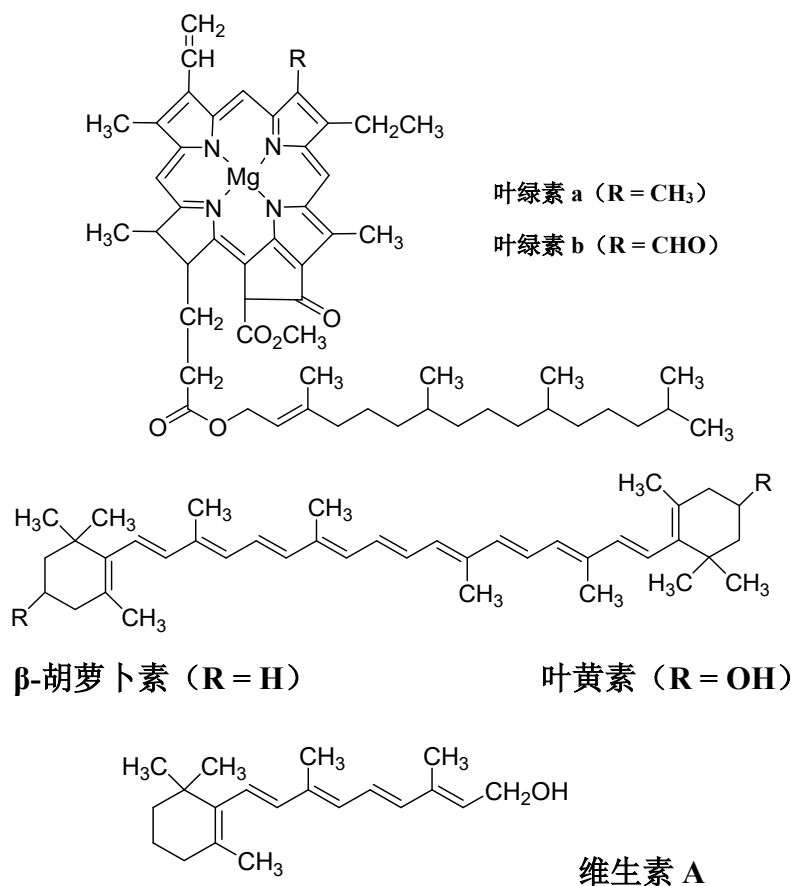
1、叶绿素简介

绿色植物如菠菜叶中含有叶绿素（绿）、胡萝卜素（橙）和叶黄素（黄）等多种天然色素。它们在把光能转变为化学能的光和作用中起着重要作用。本实验从菠菜中提取上述各色素，并通过薄层层析进行分离。

叶绿素存在两种结构相似的形式——叶绿素 a ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$) 以及叶绿素 b ($C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$)，其差别仅是 a 中一个甲基被 b 中的甲酰基所取代。它们都是吡咯衍生物与金属镁的络合物，是植物进行光合作用所必需的催化剂。植物中叶绿素 a 的含量通常是 b 的 3 倍。尽管叶绿素分子中含有一些极性基团，但大的烃基结构使它易溶于醚、石油醚等一些非极性的溶剂。

胡萝卜素 ($C_{40}H_{56}$) 是具有长链结构的共轭多烯。它有三种异构体，即 α -、 β -和 γ -胡萝卜素，其中 β -异构体含量最多，也最重要。在生物体内， β -异构体受酶催化氧化即形成维生素 A。目前 β -胡萝卜素已可进行工业生产，可作为维生素 A 使用，也可作为食品工业中的色素。

叶黄素 ($C_{40}H_{56}O_2$) 是胡萝卜素的羟基衍生物，它在绿叶中的含量通常是胡萝卜素的两倍。与胡萝卜素相比，叶黄素较易溶于醇而在石油醚中溶解度较小。



菠菜中各色素的理化性质

β-胡萝卜素, 叶黄素, 叶绿素 a 和叶绿素 b 四种色素在叶绿体中的含量比约为 2:1:3:1。

(1) 叶绿素 a

有四个甲基与卟吩核连接(R = -CH₃)。蜡状蓝黑色微小晶体。熔点 117~120℃。溶于乙醇、乙醚、丙酮、氯仿、二硫化碳和苯, 不溶于石油醚。其乙醇溶液是蓝绿色, 并有深红色荧光。

(2) 叶绿素 b

有三个甲基和一个醛基与卟吩核连接(R = -CHO)。蜡状蓝黑色微小晶体。熔点 120~130℃。溶于乙醇和乙醚, 难溶于石油醚。乙醚溶液有亮绿色。其它有机溶剂的溶液通常是绿色至黄绿色, 并有红色荧光。由绿叶用乙醇萃取而制得, 也可用化学方法合成。

(3) 胡萝卜素

胡萝卜素有多种异构体, 是四萜类化合物。α-胡萝卜素为红色结晶。熔点 187℃。旋光度 +385°(c=0.08, 苯)。溶于乙醚、苯、氯仿。β-胡萝卜素为红棕色结晶, 熔点 181℃, 溶于乙醚、丙酮、苯、石油醚。γ-胡萝卜素为紫色棱形结晶, 熔点 177.5℃, 溶于苯、氯仿。α-, β-和γ-胡萝卜素常共存于许多植物中, β-胡萝卜素含量最高。β-胡萝卜素在植

物中几乎总是和叶绿素共存，含量最多的是胡萝卜、棕榈油以及多种绿叶植物。用做食物色素、保健食品，以及作防晒化妆品成分，还可用作制造维生素 A 的原料。

(4)叶黄素

又称胡萝卜醇(carotenol)。一类羟基类胡萝卜素的衍生物。以乙醚加甲醇精制，得黄色穗状物。具金属光泽的结晶。熔点 183℃。不溶于水，溶于油性溶剂。光稳定性较好。主要与叶绿素、胡萝卜素共存于绿色植物的叶和花中。在天然黄色素中，它的价格较贵，可用于食品着色。也有添加于禽饲料中，使禽蛋蛋黄增进黄色。

2、色谱原理

色谱法利用混合物中各组分在某一物质中的吸附或溶解性能（即分配）的不同，或其它亲和作用性能的差异，使混合物的溶液流经该种物质，进行反复的吸附或分配等作用，从而将各组分分开。

薄层色谱属于固-液吸附层析的类型。通常是把吸附剂放在玻璃板上成为一个薄层，作为固定相，以有机溶剂作为流动相。实验时，把要分离的混合物滴在薄层板的一端，用适当的溶剂展开。当溶剂流经吸附剂时，由于各物质被吸附的强弱不同，就以不同的速率随着溶剂移动。展开一定时间后，让溶剂停止流动，混合物中各组分就停留在薄层板上显示出一个个色斑的色谱图。若各组分无色，可喷洒一定的显色剂使之显色。

混合物中各物质在薄板上随溶剂移动的相对距离称为比移值（ R_f 值）。

$$R_f = \frac{\text{溶质最高浓度中心至原点中心的距离}}{\text{溶剂前沿至原点中心的距离}}$$

如图 1 中：

$$R_f(\text{化合物1}) = \frac{3.0\text{cm}}{12\text{cm}} = 0.25$$

$$R_f(\text{化合物2}) = \frac{8.4\text{cm}}{12\text{cm}} = 0.70$$

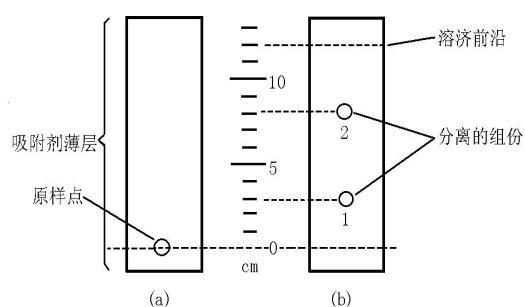


图 1 薄层色谱效果图 (a) 原板, (b) 已展开层析板

在一定条件下，各物质具有一定的 R_f 值。不同物质在相同条件下，具有不同的 R_f 值。因此，可利用 R_f 值对物质进行定性鉴定。但物质的 R_f 值常因吸附剂的种类和活性、薄层的厚度、展开剂及温度等的不同而异。所以在鉴定样品时，常用已知成分作对照试验，在同一个薄层板上进行层析，然后通过 R_f 值的比较，对物质作定性鉴定。根据斑点的面积大小和颜色的深浅的标准物的对照下还可进行定量。

化合物的吸附性与其极性成正比，化合物分子中含有极性较大的基团时吸附性也较强。展开剂（溶剂）的极性越大，则对化合物的洗脱力越大，则 R_f 越大（如果样品在溶剂中有一定的溶解度）。

本实验利用有机溶剂将菠菜中的色素浸提出来，利用薄层层析法将色素分离开来，根据各色素的颜色、分子极性与 R_f 值的关系、吸收光谱、荧光对分离出的色素进行鉴定归属，讨论结构对 R_f 值、吸收光谱的影响。

三、主要试剂及仪器

新鲜脱水菠菜、石油醚、乙醇、丙酮、乙酸乙酯、硅胶（柱层析用）、层析柱、层析板、层析缸、剪刀、研钵、烧杯、天平、点样毛细管、锥形瓶、玻璃棒、洗耳球、布氏漏斗、滤纸、梨形分液漏斗、点样瓶、紫外灯。

四、实验步骤

1、色素的提取：

称取 5 克新鲜的脱水菠菜，用剪刀剪碎，放在锥形瓶中，加入 30 mL 2 : 1 (v/v) 的石油醚和乙醇混合溶剂，浸没菠菜叶片，用玻棒搅动数分钟，以利于菠菜叶的细胞破裂，色素浸出。布氏漏斗抽滤，将菠菜汁转入分液漏斗，分别用等体积的饱和食盐水和蒸馏水洗涤两次，以除去萃取液中的乙醇（洗涤时要轻轻旋荡，以防止产生乳化）。弃去水-乙醇层，石油醚层用无水硫酸钠干燥。

2、薄层层析

将上述的萃取液用毛细管点在硅胶 G 的预制板上，小心放入预先加好选定展开剂石油醚-乙酸乙酯（3：2）的层析缸中，待展开剂上升至规定高度时，取出层析板在空气中晾干，用铅笔做出标记，测量各色斑及溶剂前沿到原点的距离，并计算比移值 R_f 。

3、柱层析：

在层析柱下端塞入少许脱脂棉，称取 8g 硅胶加入 30 mL 的石油醚进行搅拌后小心

加入层析柱中，小心打开柱下旋塞，保持石油醚高度不变，留下的硅胶在柱子中堆积。必要时用洗耳球在层析柱的周围敲击，使吸附剂填装地更平整致密。柱中溶剂面，由下端旋塞控制，不使溢满，更不能让溶剂液面低于硅胶表面。装完后，打开下端旋塞，放出溶剂，直到硅胶表面剩下 1-2 mm 高为止（任何情况下，硅胶表面不得露出液面）。在硅胶上面小心的加入少量石英砂。将干燥后的萃取液倾壁法导入 100 mL 圆底烧瓶中，在旋转蒸发仪上浓缩至剩余约 1 mL 时，将浓缩液小心地从柱顶部加入。加完后打开活塞，让液面下降到柱中砂层，关闭活塞，加几滴石油醚冲洗内壁，打开活塞，使液面下降如前。在柱顶小心加入约 1.5-2 cm 高度的石油醚-乙酸乙酯（5：1）洗脱剂，层析即开始进行。当第一个有色成分即将滴出时，另取一洁净的锥形瓶收集，得黄色溶液，即胡萝卜素。（溶剂 10 mL）。将洗脱剂换成 3：1 的石油醚-乙酸乙酯混合液（溶剂：20 mL），继续洗脱可得到第二色带的黄绿色溶液，即叶绿素 a。然后再用 3：2 的石油醚-乙酸乙酯（溶剂：10 mL）进行洗脱，继续洗脱后可得到叶黄素。

五、实验数据记录

溶剂前沿至原点中心的距离/cm:

菠菜叶片色素色谱分析数据

编号	颜色	溶质的最高浓度中心至 原点中心的距离	Rf 值
1			
2			
3			
4			
5			

六、思考与讨论

1. 薄层的展开为什么要在密闭容器中？
2. 点样时如样品斑点过大有什么坏处？若将样品斑点浸入展开剂中会有什么后果？
4. 常用的薄层色谱的显色剂有哪些？

实训项目教学设计

实验九、十 阿司匹林的制备与精制

项目名称	阿司匹林的制备		项目编号	
隶属课程	有机化学实验			
教学目的	1、学习用阿司匹林制备的原理和方法； 2、学习重结晶的基本操作技能。 3、基本掌握使用分液漏斗洗涤液体的基本操作。			
教学学时	6 学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	酚和羧酸的脱水 制备酯	所用催化剂为高浓度硫酸必须控制反应条件和反应温度。	教师讲授。	
	阿司匹林的制备	水杨酸中的酚羟基和乙酸在酸性条件下脱水反应生成阿司匹林,反应在沸水浴中进行,需控制馏出速度	教师讲授并示范,学生实践操作。	
	阿司匹林的精制	重结晶粗产品	教师讲授并示范,学生实践操作。	
	称重及计算产率	称重计算产率,需根据反应物质量算出理论产率	教师讲授并示范,学生实践操作。	
	实验报告的书写	能正确编制报告,画出装置图,实验内容完整、书写正确、清晰。		课后完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	4、实践操作 (50 分); 5、实训报告 (40 分); 6、实验过程及实验结束后良好的工作习惯和卫生习惯 (10 分)。			
分组要求	2-3 位同学协作操作。			
其它要求				

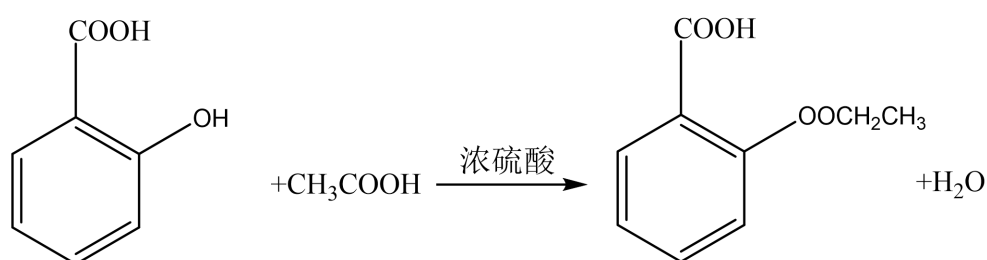
一、实验目的

- (1)了解阿司匹林制备的反应原理和实验方法。
- (2)通过阿司匹林制备实验，初步熟悉有机化合物的分离、提纯等方法。
- (3)巩固称量、溶解、加热、结晶、洗涤、重结晶等基本操作。

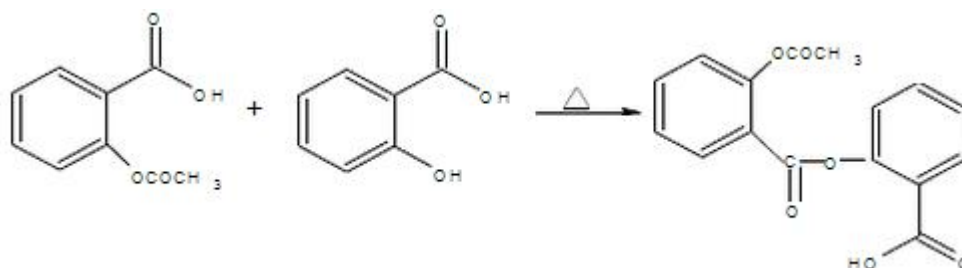
二、实验原理

水杨酸分子中含羟基(-OH)、羧基(-COOH)，具有双官能团。本实验采用以强酸硫酸为催化剂，以乙酸为乙酰化试剂，与水杨酸的酚羟基发生酰化作用形成酯。

1. 反应方程式



2. 副反应



3. 主要试剂和产品的物理性质

名称	分子量	m. p. 或 b. p.	水	醇	醚
水杨酸	138	158(s)	微	易	易
醋酐	102.09	139.35(1)	易	溶	∞
乙酰水杨酸	180.17	135(s)	溶、热	溶	微

三、仪器和药品

仪器：布式漏斗，真空泵，100ml 锥形瓶，水浴锅，温度计等，铁架台、电热套、球形冷凝管、圆底烧瓶。

药品：水杨酸，冰醋酸，无水乙醇，浓硫酸等。

四、实验内容

1. 阿司匹林粗品的制备

1) 反应

将 4g 干燥的水杨酸和 10 mL 乙酸依次加入 100 mL 锥形瓶中，滴入 5 滴浓硫酸，充分振荡后，将混合物在 70℃-85℃ 水浴中加热 35min，然后在 85-95℃ 中水浴加热 25min，并不断振荡使反应完全。

2) 结晶

(2) 取出锥形瓶，将液体转移至 250mL 烧杯并冷却至室温(可能会没有晶体析出)。加入 50mL 水，同时剧烈搅拌:冰水中冷却 10min，晶体完全析出。

(3) 抽滤。冷水洗涤几次，尽量抽干，固体转移至表面皿，风干。

2. 纯化

(1) 粗产品置于 100mL 烧杯中缓慢加入饱和 NaHCO_3 溶液，产生大量气体，固体大部分溶解(微溶于水的水杨酸生成水杨酸钠溶于水)。共加入约 5mL 饱和 NaHCO_3 溶液搅拌至无气体产生。(不溶物为副产物高聚物)

(2) 用干净的抽滤瓶抽滤，用 5-10mL 水洗(可先转移溶液，后洗)。将滤液和洗涤液合并并转移至 100mL 烧杯中，缓缓加入 15mL 4mol/L 的盐酸，PH 值调至 1.5，阿司匹林钠再一次反应生成阿司匹林沉淀。边加边搅拌，有大量气泡产生。

(3) 用冰水冷却 10min 后抽滤，2~3mL 冷水洗涤几次，抽干，干燥，称量。

(4) 产品纯度检验:取几粒结晶，加 5mL 水，滴加 1% FeCl_3 溶液，检验纯度。

七、思考题

(1) 反应容器为什么要干燥无水?

(2) 加入浓硫酸的目的是什么?

(3) 本实验中可产生什么副产物?

(4) 水杨酸可以在各步纯化过程和产物的重结晶过程中被除去，如何检验是否除尽?

实训项目教学设计

实验十一、十二 从茶叶中提取咖啡因

项目名称	从茶叶中提取咖啡因（6学时）		项目编号	
隶属课程	有机化学实验			
教学目的	1、了解从茶叶中提取咖啡因的原理和方法 2、通过从茶叶中提取咖啡因，了解从天然产物中提取生物碱的全过程 3、掌握用索氏提取器进行固液萃取的原理和操作方法 4、掌握升华的原理和利用升华进行固体有机化合物提纯的操作方法。			
教学学时	6学时			
教学设计	教学要点	训练要点与要求	训练方法	备注
	索氏提取器的原理和应用	脂肪提取器是利用溶剂回流和虹吸原理，使固体物质连续不断地为纯溶剂所萃取的仪器。需根据所提取物质选择相溶的溶剂。	教师讲授。	
	升华的原理	将具有较高蒸气压的固体物质不经熔融直接变成蒸气，蒸气遇冷后又变成固体的过程。升华的物质需在其熔点具有相当高的蒸气压。升华是纯化固体有机物的一种方法。	教师讲授。	
	提取	装好索氏提取器，称取 10g 干茶叶放入滤纸筒，用线绳包扎严实紧密，放入提取器中，圆底烧瓶用 95%乙醇做抽取剂，水浴加热回流提取，大概 5-6 次的过程。	教师讲授并示范，学生实践操作。	
	浓缩与结晶	撤去提取器和冷凝管，继续加热蒸发大部分乙醇，剩下 10mL 左右的残液倒入蒸发皿中，加入生石灰，蒸汽浴加热至干燥粉状。	教师讲授并示范，学生实践操作。	

	升华	干燥的粗咖啡因晶体放入蒸发皿,上面盖上刺有小孔的圆形滤纸,取一支孔径合适的三角漏斗罩在滤纸上,用酒精灯小火加热,蒸气会在漏斗内壁和滤纸上结晶,收集晶体,再用大火加热,进行第二次升华,合并二次产物。	教师讲授并示范, 学生实践操作。	
	实验报告的书写	能正确编制报告, 实验内容完整、书写正确、清晰。		课后完成
考核方法	实践考核。			
考核标准	1. 实践操作 (50 分); 2. 实训报告 (40 分); 3. 实验过程及实验结束后良好的工作习惯和卫生习惯 (10 分)。			
分组要求	2-3 位同学协作操作。			
其它要求				

基本内容

一、实验目的

- 1、了解从茶叶中提取咖啡因的原理和方法
- 2、通过从茶叶中提取咖啡因, 了解从天然产物中提取生物碱的全过程
- 3、掌握用索氏提取器进行固液萃取的原理和操作方法
- 4、掌握升华的原理和利用升华进行固体有机化合物提纯的操作方法。

二、茶叶的组成

茶叶中含有咖啡因, 约占 1~5%, 另外还含有 11~12% 的丹宁酸 (鞣酸), 0.6% 的色素、纤维素、蛋白质等。

三、咖啡因的用途及性质

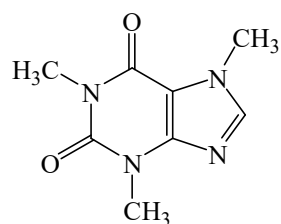
咖啡因具有刺激心脏、兴奋大脑神经和利尿等作用, 因此可用作中枢神经兴奋药。它也是复方阿司匹林等药物的组分之一。

咖啡因易溶于氯仿 (12.5%), 水 (2%) 及乙醇 (2%) 等。含结晶水的咖啡因为无色针状晶体, 在 100℃ 时即失去结晶水, 并开始升华, 在 120℃ 升华显著, 178℃ 升华很快。

其他名称: 咖啡碱; 茶素; Chffeine, Thein; Guaranina, Methyl; Thtobromine。

咖啡因是一种生物碱, 为嘌呤的衍生物, 化学名称是 1, 3, 7-三甲基-2, 6-二氧嘌呤

呤，其构造式为：

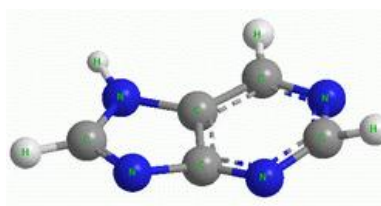
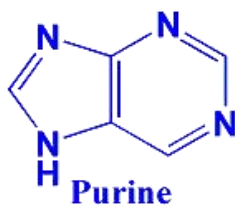


咖啡因

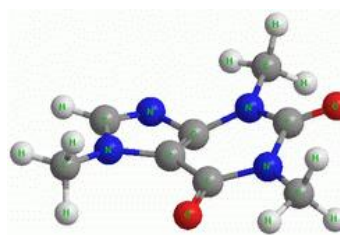
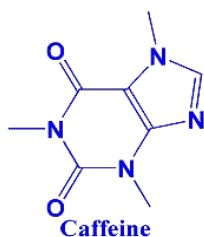
1, 3, 7-三甲基-2, 6-二氧嘌呤

其结构式与茶碱，可可碱类似：

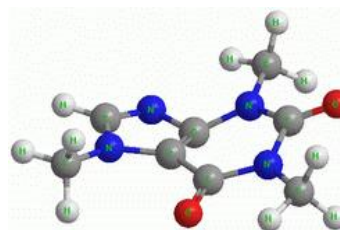
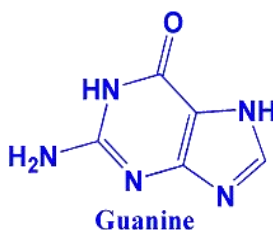
嘌呤
(Purine)



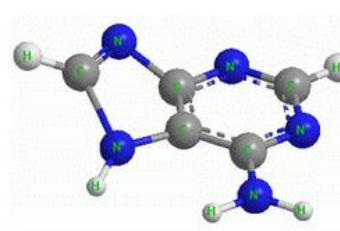
咖啡因
(Caffeine)



茶碱
(Guanine)



可可碱
(Adenine)



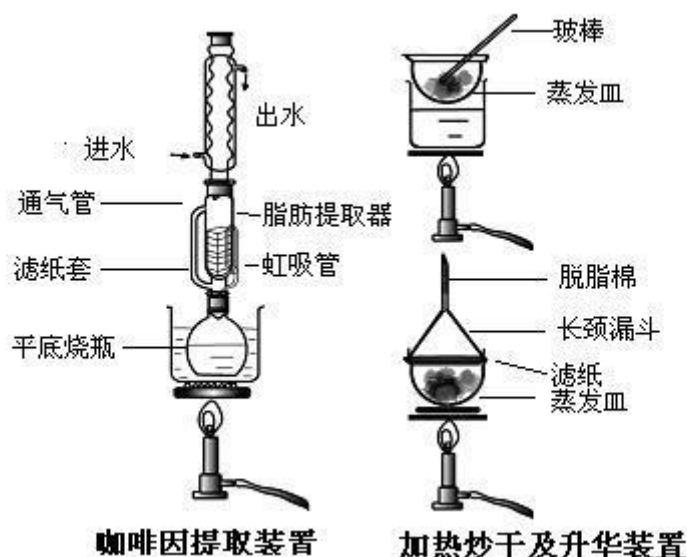
四、实验原理

为了提取茶叶中的咖啡因，可用适当的溶剂（如乙醇等）在索氏提取器中连续萃取，然后蒸去溶剂，即得粗咖啡因。粗咖啡因中还含有其它一些生物碱和杂质（如单宁酸）等，加入生石灰，是单宁酸和生石灰反应生成钙盐，使咖啡因游离出来，再利用升华法进一步提纯。

五、仪器与药品

Soxhlet（索氏）提纯器、蒸发皿、漏斗、蒸馏烧瓶、冷凝管、接尾管、三角瓶、酒精灯、500ml 烧杯、三角架、铁圈、铁夹、温度计、石棉网、滤纸、线、棉花、茶叶、乙醇、生石灰

六、实验装置图



七、实验步骤

1. 粗提:

①仪器安装: 采用脂肪提取器。

②连续萃取: 称取 10g 茶叶, 研细, 用滤纸包好, 放入脂肪提取器的套筒中, 用 80mL95%乙醇水浴加热连续萃取 2~3h。

③蒸馏浓缩: 待刚好发生虹吸后, 把装置改为蒸馏装置, 蒸出大部分乙醇。

④加碱中和: 趁热将残余物倾入蒸发皿中, 拌入 3~4g 生石灰, 使成糊状。

⑤蒸气浴加热, 不断搅拌下蒸干。

⑥焙炒除水: 将蒸发皿放在石棉网上, 压碎块状物, 小火焙炒, 除尽水分。

2. 纯化:

①仪器安装: 安装升华装置。用滤纸罩在蒸发皿上, 并在滤纸上扎一些小孔, 再罩上口径合适的玻璃漏斗。

②初次升华: 120℃砂浴升华。刮下咖啡因。

③再次升华: 残渣经拌和后升高砂浴温度升华。合并咖啡因。

3. 检验 (熔点测定)

称重后测定熔点。纯净咖啡因熔点为 234.5℃。

八、实验说明及注意事项

1. 脂肪提取器是利用溶剂回流和虹吸原理，使固体物质连续不断地为纯溶剂所萃取的仪器。溶剂沸腾时，其蒸气通过侧管上升，被冷凝管冷凝成液体，滴入套筒中，浸润固体物质，使之溶于溶剂中，当套筒内溶剂液面超过虹吸管的最高处时，即发生虹吸，流入烧瓶中。通过反复的回流和虹吸，从而将固体物质富集在烧瓶中。脂肪提取器为配套仪器，其任一部件损坏将会导致整套仪器的报废，特别是虹吸管极易折断，所以在安装仪器和实验过程中须特别小心。

2. 用滤纸包茶叶末时要严实，防止茶叶末漏出堵塞虹吸管；滤纸包大小要合适，既能紧贴套筒内壁，又能方便取放，且其高度不能超出虹吸管高度。

3. 若套筒内萃取液色浅，即可停止萃取。

4. 浓缩萃取液时不可蒸得太干，以防转移损失。否则因残液很粘而难于转移，造成损失。

5. 拌入生石灰要均匀，生石灰的作用除吸水外，还可中和除去部分酸性杂质（如鞣酸）。

6. 升华过程中要控制好温度。若温度太低，升华速度较慢，若温度太高，会使产物发黄（分解）。

7. 刮下咖啡因时要小心操作，防止混入杂质。

九、思考题

1. 本实验中使用生石灰的作用有哪些？

2. 除可用乙醇萃取咖啡因外，还可采用哪些溶剂萃取？

3. 脂肪提取器由哪几部分组成？它的萃取原理是什么？它比一般的浸泡萃取有哪些优点？

4. 滤纸筒中装茶叶的高度为什么不能超过虹吸管？为什么茶叶末不可漏出滤纸筒？

5. 在升华操作中应注意什么？