揭阳职业技术学院

生物工程系

授 课 教 案

2025 -- 2026 学年度第二学期

课程名称 有机化学（理论）

班　　级 药学 251、药学（三二分段）251、252

教 研 室 药学教研室

授课教师 韩文朋

课程信息表

<table>
<tr><td colspan="2">课程属性</td><td colspan="3">专业必修课程</td><td>有无大纲</td><td>有</td></tr>
<tr><td colspan="2">授课总学时</td><td>54+18</td><td>学分</td><td>4</td><td>周学时</td><td>3</td></tr>
<tr><td rowspan="4">选用教材</td><td>教材名称</td><td colspan="5">有机化学（第七版）</td></tr>
<tr><td>出版社</td><td colspan="5">高等教育出版社</td></tr>
<tr><td>编（著）者</td><td colspan="5">高等职业教育化学教材编写组</td></tr>
<tr><td>版次</td><td colspan="5">7</td></tr>
<tr><td colspan="2">课程所需
参考资料</td><td colspan="5">[1] 王俊茹、张茂美、向亚林，有机化学（第二版），北京，化学工业出版社
[2]陆阳主编，有机化学（第 9 版），北京：人民卫生出版社</td></tr>
<tr><td colspan="2">班级</td><td colspan="2">药学 251、药学（三二分段）251/252</td><td>总人数</td><td colspan="2">144
（41+103）</td></tr>
<tr><td colspan="2">考核方式</td><td colspan="5">考试</td></tr>
<tr><td colspan="2">主要教学方法及手段</td><td colspan="5">多媒体讲授、师生互动、案例分析、视频观摩</td></tr>
<tr><td colspan="2">备注</td><td colspan="5"></td></tr>
</table>

第一章 绪论

<table>
<tr><td>授课章节</td><td colspan="3">第一章 绪论</td></tr>
<tr><td>教学时数</td><td>4</td><td>教学方法及手段</td><td>讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法</td></tr>
<tr><td colspan="4">教学主要内容：

有机化合物和有机化学；
有机化合物的性质特点；
有机化合物的结构特点与表示方法；
有机化合物的共价键；
有机酸碱概念；

有机化合物的分类。</td></tr>
<tr><td colspan="4">教学目标及要求：

知识目标
了解有机化合物与有机化学的含义；
理解有机化合物的结构与性质特点；
熟悉有机化合物的表示方法；
了解学习有机化学的基本方法。
能力目标
培养学生分析问题、解决问题的能力
培养学生创新意识和创新能力
素养目标
养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。
思政元素
1、通过有机化学与人类生活，启发学生科技的人文情怀和科学兴趣</td></tr>
</table>

2、以有机化学发展史为例，弘扬科学精神，树立正确的人生观和价值观 3、思维导图学习法，培养科学思维、总结、归纳、联系的科学方法。	
教学重点及难点： 理解有机化合物的结构与性质特点； 熟悉有机化合物的表示方法；	思政内容设计
教学过程： **第一章 绪论** **第一节　有机化学和有机化合物** 一、有机化合物 有机化合物就是碳化合物，即碳氢化合物以及其衍生物。有机化合物大量存在于自然界，如粮、油、棉、麻、毛、丝、木材、糖、蛋白质、农药、塑料、染料、香料、医药、石油等大多数都是有机化合物。 二、有机化学和有机化学工业 有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物，有机化学就是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。通常把含有碳氢两种元素的化合物称为烃。因此，有机化合物就是烃及其衍生物，有机化学也就是研究烃及其衍生物的化学。有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的学科，是有机化学工业的基础。 **思政元素：以有机化学发展史为例，弘扬科学精神** 以史为鉴，可以知兴替。以有机化学课程的开篇绪论部分为例，介绍了有机化学的产生和发展的历史。从有机物的认识、利用，到有机化学概念的提出，生命力学说的兴起、抛弃，再到有机化学基本理论的建立和日趋完善，经历了漫长曲折的发展历史，正是德国化学家维勒等一大批科学家不盲从权威，不唯上，不畏艰难困苦，求真务实，发扬勇于探索、孜孜以求的科学精神，才逐步建立起现	1、科技的人文关怀，启发学生认识科学、探索科学的兴趣。 2、培养学生创新精神，科学精神，树立正确的人生观和价值观

代有机化学的大厦，这是后来者学习的榜样。又如糖化学的发展史中，德国著名化学家艾米尔·费歇尔做出了突出的贡献，被誉为“糖化学之父”，1902 年他获得了诺贝尔化学奖。英国化学家 Armstrong 勇于突破自己的导师艾米尔·费歇尔对单糖结构的认识局限，提出了单糖半缩醛环式结构，并成功地解释了成苷反应、变旋现象等问题。英国化学家 Haworth 发现了糖分子可呈环状结构，并测定了淀粉和纤维素的化学结构，大大推动了糖化学的发展，1937 年他获得了诺贝尔化学奖。Armstrong 和 Haworth 那种不畏权威、勇破迷信和勇于探索的科学精神永远活在后辈化学工作者的心中。

1858 年凯库勒和古柏尔提出有机化合物分子中碳原子是四价及碳原子之间相互连接成碳链的概念，成为有机化合物分子结构的，最原始和最基础的理论。

1861 年布特列洛夫对有机化合物的结构提出了较完整的的概念，提出原子之间存在着相互的影响。

1874 年范荷夫和勒贝尔建立分子的立体概念，说明了对映异构和顺反异构现象。

*碳原子总是四价的，碳原子自相结合成键，构造和构造式

第二节　　有机化合物的性质特点

一、容易燃烧

除少数例外,一般有机化合物都含有碳和氢两种元素，因此容易燃烧，生成二氧化碳和水,同时放出大量的热量。大多数无机化合物，如酸、碱、盐、氧化物等都不能燃烧。因而有时采用灼烧试验可以区别有机物和无机物。

二、熔点、沸点低

在室温下，绝大多数无机化合物都是高熔点的固体，而有机化合物通常为气体、液体或低熔点的固体。例如，氯化钠和丙酮的相对分子质量相当，但二者的熔、沸点相差很大。

NaCl （氯化钠）　　CH_3COCH_3 （丙酮）

相对分子质量	58.44	58.08
熔点/℃	801	-95.35
沸点/℃ *	1413	56.2

大多数有机化合物的熔点一般在 400 oC 以下，而且它们的熔、沸点随着相对分子质量的增加而逐渐增加。一般地说，纯粹的有机化合物都有固定的熔点和沸点。因此，熔点和沸点是有机化合物的重要物理常数，常利用熔点和沸点的测定来鉴定有机化合物。

三、难溶于水，易溶于有机溶剂

水是一种强极性物质，所以以离子键结合的无机化合物大多易溶于水，不易溶于有机溶剂。而有机化合物一般都是共价键型化合物，极性很小或无极性，所以大多数有机化合物在水中的溶解度都很小，但易溶于极性小的或非极性的有机溶剂（如乙醚、苯、烃、丙酮等）中，这就是“相似相溶”的经验规律。正因为如此，有机反应常在有机溶剂中进行。

四、反应速率慢、副反应多

无机反应是离子型反应，一般反应速度都很快。如 H+与 OH-的反应，Ag+与 Cl-生成 AgCl 沉淀的反应等都是在瞬间完成的。

有机反应大部分是分子间的反应，反应过程中包括共价键旧键的断裂和新键的形成，所以反应速度比较慢。一般需要几小时，甚至几十小时才能完成。为了加速有机反应的进行，常采用加热、光照、搅拌或加催化剂等措施。随着新的合成方法的出现，改善反应条件，促使有机反应速度的加快也是很有希望的。

有机化合物的分子大多是由多个原子结合而成的复杂分子，所以在有机反应中，反应中心往往不局限于分子的某一固定部位，常常可以在不同部位同时发生反应，得到多种产物。反应生成的初级产物还可继续发生反应，得到进一步的产物。因此在有机反应中，除了生成主要产物以外，还常常有副产物生成。

为了提高主产物的收率，控制好反应条件是十分必要的。由于得到的产物是混合物，故需要经分离、提纯的步骤，以获得较纯净

的物质。

思考：

书写有机化学反应方程式和无机化学反应方程式相同吗？为什么？

第三节　有机化合物的结构与表示方法

一、结构特点

思考：碳元素在元素周期表的位置？它的价电子结构是？

特点：碳原子不仅可以和其它元素的原子成键，也可以与自身碳原子成键；碳碳可以单键也可以双键、三键成键。同分异构现象是有机化学中极为普遍而又很重要的问题，也是造成有机化合物数目繁多的主要原因之一。

同分异构现象是指具有相同分子式，但结构不同，从而性质各异的现象。例如，乙醇和甲醚，分子式均为 C_2H_6O，但它们的结构不同，因而物理和化学性质也不相同。乙醇和甲醚互为同分异构体。

由于在有机化学中普遍存在同分异构现象，故在有机化学中不能只用分子式来表示某一有机化合物，必须使用构造式或构型式。

二、表示方法

1.　构造式

反映分子中原子间的连接顺序和连接方式为分子的构造。

2.　构造式的表示方法

（1）短线式

（2）简缩式

（3）键线式

第四节 有机化合物的共价键

一、共价键的属性

1.键长

形成共价键的两个原子的原子核之间，保持一定的距离，这个距离称为键长（键距）。不同的共价键具有不同的键长。即使是相同原子形成的共价键键长也不同。因为成键两原子的核间距，与两原子间成键电子云密度相关。例如：碳碳单键、双键、三键的键长。

2. 键角

共价键有方向性，任何一个两价以上的原子，与其他原子所形成的两个共价键之间都有一个夹角，这个夹角就叫做键角。如，H20 分子中有两个 O-H 键，这两个 O-H 键键轴之间的夹角叫做 H20 分子的键角，显然双原子分子没有键角。在≥3 个原子的分子中就有键角。

3.键能 （平均键能）

共价键形成时，有能量释出而使体系的能量降低。反之，共价键断裂时则必须从外界吸收能量。气态时原子 A 和原子 B 结合成 A-B 分子（气态）所放出的能量，也就是 A-B 分子（气态）离解为 A 和 B 两个原子（气态）时所需要吸收的能量，这个能量叫做键能。

4.键的极性

分子中以共价键相连的原子吸引电子的能力是不同的，有的大些，有的小些。元素的电负性表示分子中原子吸引电子能力的大小。电负性大的吸引电子能力大；电负性小的吸引电子能力小。

在甲醇（H3C-OH）分子中，O 原子上带部分负电荷，C 原子上带部分正电荷，即 $H_3C\delta+$—$O\delta$-H。这样的共价键具有极性，叫极性共价键。

共价键极性的大小是用键的偶极矩来度量。

思考：

1.共价键的极性与成键原子电负性的关系？

2.共价键的极性与分子的极性之间的关系？

二、共价键的断裂方式和反应类型

共价键的断裂可以有两种方式——均裂与异裂

均裂与均裂反应

均裂：断裂方式是均匀的裂解，也就是两个原子之间的共用电子对均匀分裂，两个原子各保留一个电子，形成自由基。

均裂反应：反应中有均裂发生。也叫自由基反应。

烷烃的光氯化和热氯化是自由基反应。

反应时，进攻烷烃的是 Cl·原子，即氯自由基。此反应中，产生 Cl·原子的氯（Cl2）是自由基试剂。

异裂与异裂反应

异裂：共价键断裂的另一种方式是不均匀裂解，也就是在键断裂时，两原子间的共用电子对完全转移到其中的一个原子上。这种断裂方式叫做键的异裂。键异裂的结果就产生了带正电或带负电的离子。

异裂反应：反应中有异裂发生。也叫离子反应。

在离子反应中，根据试剂本身是亲核的、还是亲电的，离子试剂分为亲核试剂和亲电试剂两类。

亲核试剂：反应时把它的孤对电子作用于有机化合物分子中与它发生反应的那个原子，而与之共有。

亲核反应：有机化合物与亲和试剂的反应，叫亲核反应。如溴丁烷的碱性水解。

亲电试剂：反应时试剂从有机化合物分子中与它发生反应的那个原子接受电子对，而与之共有。如：H+，Cl+，BF3 等都是亲电试剂。

亲电反应：有机化合物与亲电试剂的反应，叫亲电反应。如：乙醚与三氟化硼生成乙醚-三氟化硼络合物的反应。

第五节　有机酸碱概念

一、阿伦尼乌斯酸碱

酸：在水中离解出的阳离子全部为 H^+的

碱：在水中离解出的阴郭子全部为 OH^-的

二、质子酸碱

Brønsted 定 义： 酸：给出质子的分子或 离子 碱：接受质子的分子或离子 三、路易斯酸碱 Lewis 酸： 能够接受未共用电子对的分子或离子 Lewis 碱： 能够给出电子对的分子或离子 **第六节 有机化合物的分类** 一、按碳骨架分类 此种分类通常把有机化合物分为四大类。 1.开链化合物 因最初从动植物油脂中获取，所以也就叫脂肪族化合物。特点是：分子链都是张开的。乙烷、乙烯、乙醇等是脂肪化合物。 2.脂环化合物 这类化合物可以看做是由开链化合物连接闭合环状而得。它们的性质和脂肪族化合物相似，所以又叫做脂环化合物。环己烷、环己烯、环戊烷等是脂环化合物。 3.芳香族化合物 这类化合物大多数都含有芳环，它们具有与开链化合物和脂环化合物不同的化学特性。苯、甲苯、苯酚等是芳香族化合物。 4.杂环化合物 这类化合物特点是，在它们的分子中也具有环状构造，但是，在环中除碳原子外，还有其他原子存在（如氧、硫、氮）。糠醛、噻吩、吡啶等是杂环化合物。 二、按官能团分类 官能团是指有机化合物分子中特别能起反应的一些原子或原子团,这些原子或基团决定这类有机化合物的主要性质。例如，烯烃中的 C=C 双键，炔烃中的 C≡C 键等。	3、培养科学的思维，总结、归纳、联系的科学学习方法

【学习方法】 1.导学 如何利用教材中的学习指导掌握重点； 如何利用特色资源理解课程难点； 如何利用联系与习题巩固课程的重点与难度。 2.建议： 利用课程资源课前预习 听课、记笔记 整理、归纳、总结 做习题（巩固）—— 非常重要！！ 讨论及答疑 3、保持活跃的想法 4、大胆假设，科学分析，小心求证 **作业与思考 见书本课后习题**	

第二章 烷烃

授课章节	第二章 烷烃		
教学时数	4	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法
教学主要内容： 烷烃的通式和构造异构和命名； 烷烃的的结构； 烷烃的构象； 烷烃的物理性质； 烷烃的化学性质； 烷烃的来源。			

<table>
<tr><td colspan="2">教学目标及要求：

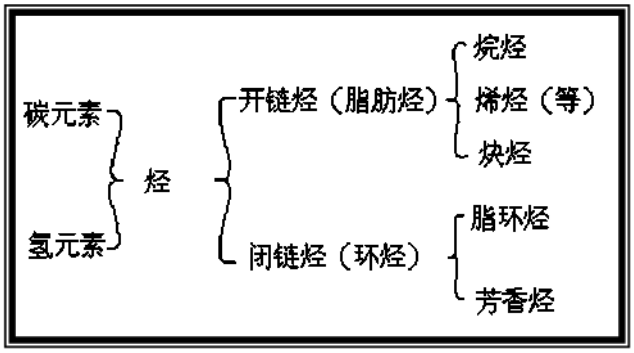
知识目标
理解饱和碳原子的杂化状态及正四面体概念；
烷烃的系统命名法；
掌握烷烃的卤代、氧化和裂化反应；
了解烷烃的构象。
能力目标
培养学生分析问题、解决问题的能力
培养学生创新意识和创新能力
素养目标
养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。
思政元素
烷烃主要来源于石油和天然气（不可再生的能源），培养学生的社会责任感，增强学生的环保意识。</td></tr>
<tr><td>教学重点及难点：

烷烃的系统命名法；
掌握烷烃的卤代、氧化和裂化反应；</td><td>思政内容设计</td></tr>
<tr><td>教学过程：
思政元素：烷烃主要来源于石油和天然气（不可再生的能源），通过介绍我国东北大庆石油发现、开采过程以及 2023 年 12 月 2 日，甘肃省环县洪德地区超亿整装大油田，培养学生的社会责任感，增强学生的环保意识，同时深植家国情怀，增强民族自信。（P37 阅读材料）

第二章 烷烃</td><td>1、深植家国情怀，增加民族自信
2、培养科学思维，从</td></tr>
</table>

第一节　烷烃的通式、构造异构和命名

分子中只含有碳和氢两种元素的有机化合物叫做碳氢化合物，简称烃。开链烃和闭链烃。开链烃又叫脂肪烃。脂肪烃分子中只含有 C-C 单键和 C-H 键的，叫烷烃。烷烃也叫石蜡烃。烷烃分子中既不含有 C=C 双键，也不含有 C≡C 三键，所以烷烃是饱和脂肪烃。



一、　烷烃的通式和同系列

1. 烷烃的通式

烷烃的通式　：　C_nH_{2n+2}

2. 同系列

同系列—具有同一分子式，在组成上相差一个或多个 CH_2,且结构和性质相似的一系列化合物称为同系列，同系列中的各化合物互称同系物。

系差—同系列相邻的两个分子式的差值 CH_2 称为系差.

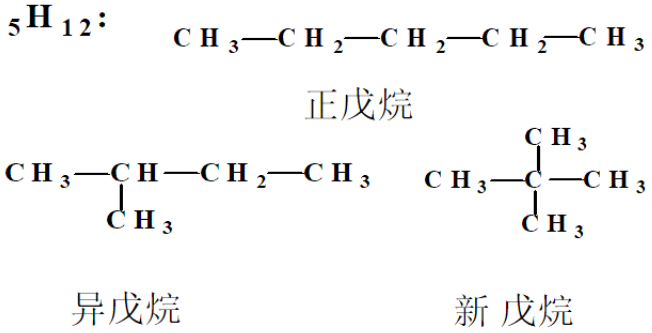
二、　烷烃的构造异构

C_4H_{10}：　$CH_3—CH_2—CH_2—CH_3$　　$CH_3—CH(CH_3)—CH_3$

正丁烷　　异丁烷

事物本质分析问题。对有机化学的学习，明确结构决定性质，相同结构规律相似

C_5H_{12}：

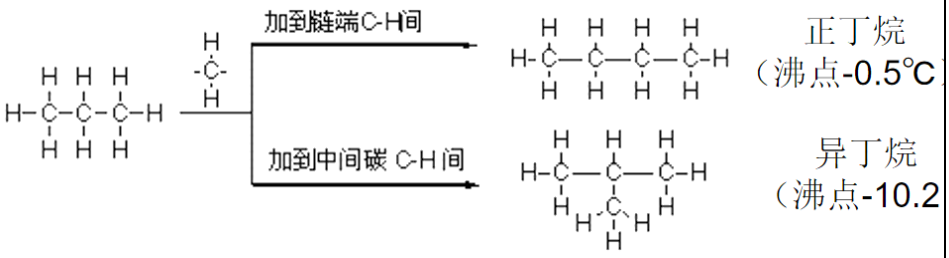


正戊烷　　异戊烷　　新 戊烷

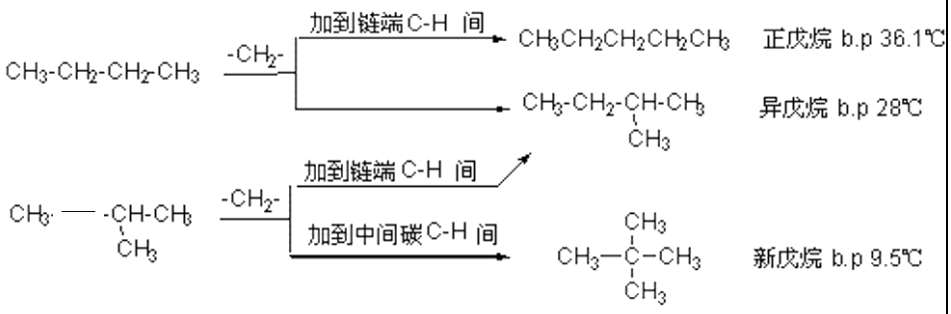
同分异构体：分子式相同，结构式不同的化合物

构造异构体：分子式相同，原子排列顺序不同的化合物

从丁烷开始有同分异构现象，可由下面方式导出：



由两种丁烷可异构出三种戊烷



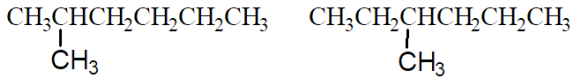
烷烃构造异构体的数目

碳原子数	异构体数	碳原子数	异构体数
1~3	1	8	18
4	2	9	35
5	3	10	75
6	5	15	4,347
7	9	20	366,319

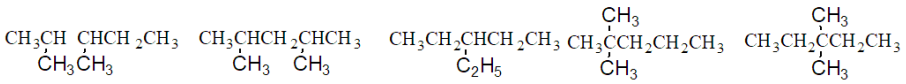
习题：推算简单烷烃的同分异构体（C_7H_{16}）

① 写出此烷烃的最长直链式。$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

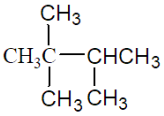
② 再写少一个C原子的直链，另一个C作为取代基。



③ 再写少二个C原子的直链，另二个C作为取代基。

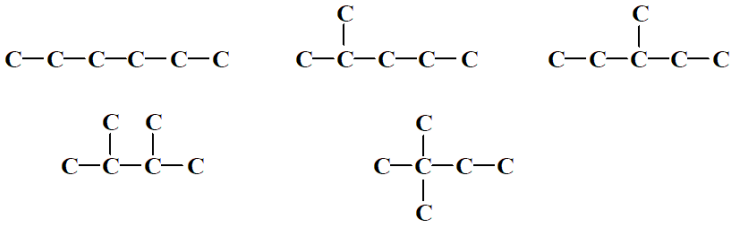


④ 类推，再写少三个C原子的直链。

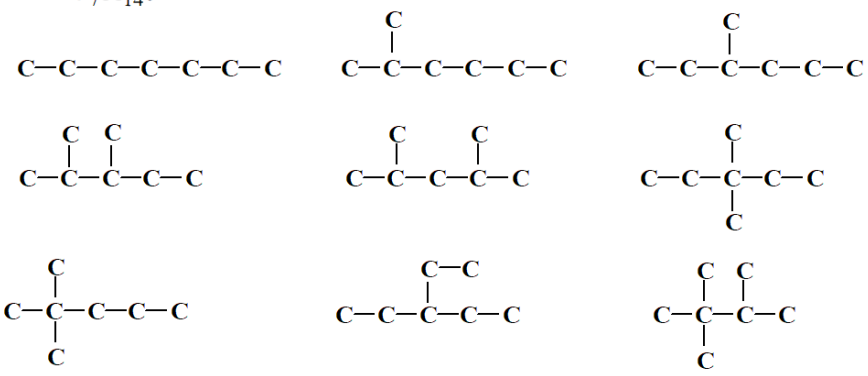


烷烃分子中，随着碳原子数增加，同分异构体迅速增加。举例(同分异构体的写法)：

C_6H_{12}：



C_7H_{14}：



$C_{10}H_{22}$可写出75个异构体；

$C_{20}H_{42}$可写出366319个异构体。

三、不同类型的 碳原子和氢原子

伯碳原子：在烃分子中仅与一个碳相连的碳原子叫做（或一级碳原子，用 1°表示）

仲碳原子：与两个碳相连的碳原子（或二级碳原子，用 2°表示）

叔碳原子：与三个碳相连的碳原子（或三级碳原子，用 3°表示）

季碳原子：与四个碳相连的碳原子（或四级碳原子，用 4°表示）

与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子，分别称为伯、仲、叔氢原子。

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

四、 烷基

烷基：从烷烃中去掉一个 H 原子，剩余的结构部分。

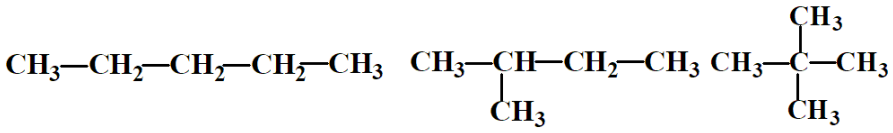
五、 烷烃的命名

1. 习惯命名法

(1)分别用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、

癸表示碳原子数在 10 个以下的碳的数目；C 原子数大于 10 的用十一、十二等数字表示。

(2)用“正”、“异”、“新”分别表示直链、一端具有异丙基或叔丁基的构造异构体。



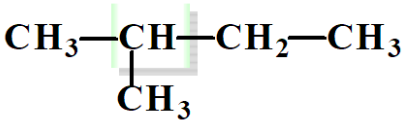
正戊烷　　异戊烷　　新戊烷

烷烃最早是根据碳原子数目来命名的，例如甲烷、乙烷、丙烷等。后来发现了异构体，就冠以不同形容词以示区别，例如丁烷的两个异构体，直链的叫做正丁烷，带有支链的叫做异丁烷；戊烷的三个异构体中，除正戊烷外，带有一个支链的叫做异戊烷，带有两个支链的叫做新戊烷。

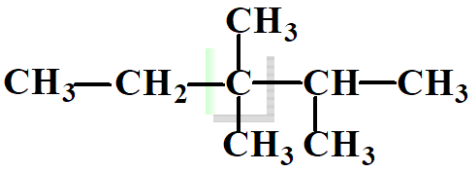
2. 衍生命名法

(1)以甲烷为母体，把其它的烷烃都看作是甲烷的烷基衍生物。

(2)选择连接烷基最多的 C 原子作为母体甲烷 ，按次序规则，将“优先”的基团后列出。



二甲基乙基甲烷

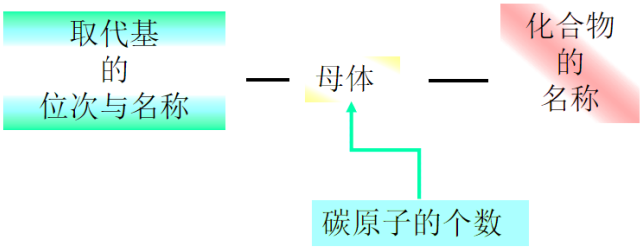


二甲基乙基异丙基甲烷

3. 系统命名法

International Union of Pure and Applied Chemistry，缩写作 IUPAC

系统命名是由三部分构成：



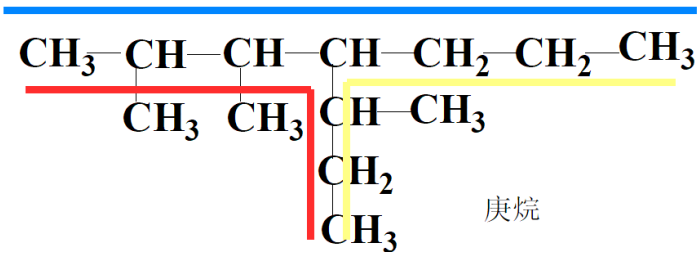
直链烷烃的命名与普通命名法相同。

(1) 选择主链，确定母体

a.选取最长的碳链作为主链。

b.对于相等长的碳链，选取含支链最多的碳链。

c.根据主链的碳原子数，称“某”烷。

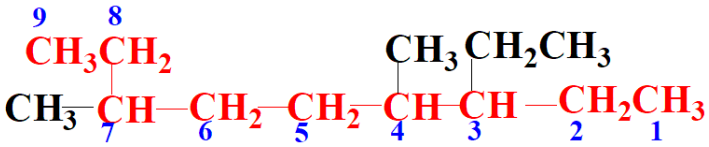


庚烷

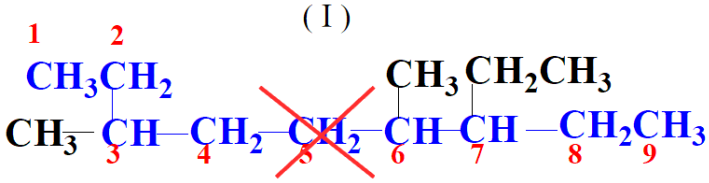
(2) 对主链上的碳原子编号 确定取代基的位次

a.从靠近支链一端依次用阿拉伯数字编号。

b.当编号有几种可能时，要使支链的位次号较小(符合“最低系列”规则)。



(Ⅰ)

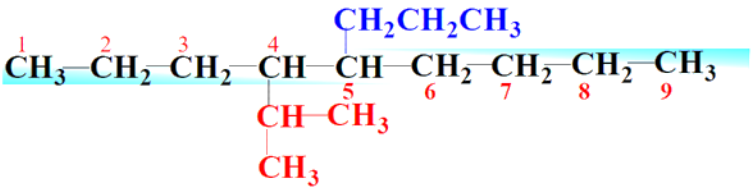


(3) 确定化合物的名称

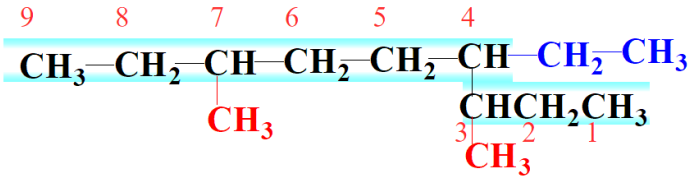
a. 将取代基的名称写在烷烃名称的前面，在取代基名称的前面，加上它的位次号，并用半字线“–”将两者连接。

b. 当含有几个不同的取代基时，按照“次序规则”，将“优先”的基团列在后面，各取代基 之间用半字线“–”连接。

c. 当含有几个相同的取代基时，用“一、二、三、四……”表示其个数，逐个标明其位次号 ，并用逗号分开。



5–丙基–4–异丙基壬烷

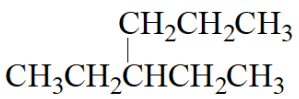


3,7–二甲基–4–乙基壬烷

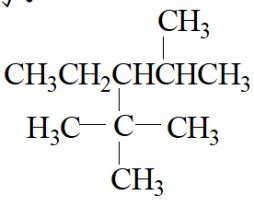
3、了解杂化理论发展的由来，树立科学认识问题、分析问题的精神

你问我答

你能尝试着命名下列化合物吗？（2）式可以称为2,4,4-三甲基戊烷吗？



（1）



（2）

第二节　烷烃的结构

一、　甲烷分子的结构

1.正四面体结构

2. C 原子是 sp3 杂化

二、其它烷烃的结构

由两个和两个以上碳原子组成的烷烃，除了具有 C－Hσ 键外，还有 C－C σ 键。

σ 键的特点：σ 键呈圆柱形对称，沿键轴自由旋转。

由于 σ 键是沿成键轨道方向交盖而成，在碳链中，C－C－C 的键角保持接近 109.5°。对于直链烷烃，其三维形状是曲折形，而不是直线形。

第三节　烷烃的构象

基本概念：由于 σ 键呈圆柱状对称，C－C 单键能够发生旋转，由此而导致的分子中的其它原子或基团在空间的排布方式不同，分子的这种立体形象——构象。由此产生的异构体——构象异构体。

一、乙烷的构象

二、正丁烷的构象

第四节　烷烃物理性质

一、物态

4、通过取代反应历程，透过现象看本质，理论与实

烷烃是无色物质，随着碳原子数的增多，由气态过渡到液态、固态。 二、沸点 1. 直链烷烃的沸点随相对分子质量的增加而升高。原因：分子间作用力——范德华力 范德华力:非极性分子、极性分子之间存在的吸引力。 2. 当 C 原子数相同时，含支链越多的烷烃，相应的沸点越低。 三、 熔点 1. 烷烃熔点的变化基本上与沸点相似，熔点随相对分子质量的增加而升高。 2. 偶数碳原子烷烃与奇数原子烷烃相比，其熔点升高较多。 3. C 原子数相同烷烃的不同异构体，对称性较好的异构体具有较高的熔点。 四、相对密度 随分子量↑，烷烃的相对密度↑，最后接近于(d≤0.8) 原因:分子量↑，分子间力↑，分子间相对距离↓，最后趋于一极限。 五、溶解度 当溶剂分子之间的吸引力和溶质分子之间，以及溶剂分子与溶质分子之间的相互吸引力相近时，溶解容易进行。 烷烃不溶于水，而易溶于四氯化碳—“结构相似者相溶” 六、折射率 光通过空气和介质的速度比为折射率，是物质的特性常数。折射率是液体有机化合物纯度的标志。直链烷烃的折射率随碳原子数的增多而增大。 **第五节　烷烃的化学性质** 一、卤代反应 烷烃能与卤素在高温或光照条件下发生取代反应。X2 的反应活性为 $F_2>Cl_2>Br_2>I_2$，其中氟代反应太剧烈，难以控制；而碘代反应太慢，难以进行，实际上广为应用的是氯代和溴代反应。	践反复认证的科学方法。

$$R{-}H + X_2 \xrightarrow{h\nu\text{或}\triangle} R{-}X + HX$$

烷烃　卤素　卤代烷　卤化氢

1.氯代反应

甲烷和氯在黑暗中不起反应，如果在日光或紫外光照射下，或加热，则起猛烈的反应，甚至发生爆炸，生成氯化氢和碳。

$$CH_4 + 2Cl_2 \xrightarrow{\text{强烈日光}} 4HCl + C + \text{热量}$$

烷烃的氯代反应一般难以停留在一取代阶段，通常得到各卤代烃的混合物。例如甲烷的氯代：

在控制好反应条件（漫射光、热或某些催化作用）下，甲烷与氯发生氯代反应，氢原子被氯原子取代，生成氯甲烷和氯化氢，同时有热量放出。

如条件：350～400℃，甲烷与氯反应生成氯甲烷、二氯甲烷、三氯甲烷和四氯甲烷。通常甲烷的氯化反应得到的是这四种氯代产物的混合物。

2.氯代反应机理

3.卤代反应的取向

二、氧化反应

有机化学中，经常把在有机化合物中引进氧或脱去氢的反应叫做氧化。烷烃在空气中可以燃烧:

$$CH_4 + 2O_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} CO_2 + 2H_2O + 891\ kJ \cdot mol^{-1}$$

工业上对烷烃或环烷烃氧化反应的利用：

$$R{-}CH_2{-}CH_2{-}R' + O_2 \xrightarrow[110℃]{MnO_2} RCOOH + R'COOH + \text{其它羧酸}$$

三、裂化、裂解反应

烷烃的高温裂化：也叫高温裂解。但加热到一定温度时（500℃-700℃），烷烃就开始分解，温度越高，分解越厉害。

烷烃的高温裂化或裂解产物复杂。实验证明，烷烃高温裂化或裂解的结果是：

（1）发生 C—C 单键断裂，烷烃分子中任何一个 C—C 单键都可能断裂生成较小的烷烃和烯烃；

（2）发生 C—H 键断裂，烷烃脱氢生成烯烃。

$$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{\triangle} \begin{cases} CH_4 + CH_2{=}CH-CH_3 \\ CH_3-CH_3 + CH_2{=}CH_2 \\ CH_2{=}CHCH_2CH_3 + H_2 \end{cases}$$

第六节　烷烃的来源

烷烃的天然来源主要是石油和天然气。

		所含物质	产物（用途）
石 油		烃类混合物，也叫原油。有些原油含大量烷烃，也有的含有环烷烃，还有的含有芳烃，以及少量的含氧、含硫、含氮的化合物。	1.汽油、煤油、柴油的轻质燃料。 2.润滑油、石油沥青、石油焦等。 3.烯烃、芳香烃基础有机化工原料。
天然气	干气	甲烷（常温下加压不能液化）	可做燃料，合成氯仿、四氯化碳、甲醇和甲醛，可制造水煤气、氢气、氮肥。
	湿气	甲烷、乙烷、丙烷、丁烷等。（加压可部分液化）	

作业与思考　见书本课后习题

第三章　烯烃

授课章节	第三章　烯烃		
教学时数	5	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法

教学主要内容：

烯烃的通式、构造异构和命名;

烯烃的结构;

烯烃顺反异构的命名;

烯烃的物理性质;

烯烃的化学性质;

烯烃的制法。

教学目标及要求：

知识目标

掌握烯烃顺反异构的判断与命名;

理解碳原子的 sp^2 杂化及 π 键对其性质的影响;

掌握烯烃的化学性质及不对称加成规则;

了解烯烃亲电加成的反应机理；

了解诱导效应及对化学性质的影响。

能力目标

培养学生分析问题、解决问题的能力

培养学生创新意识和创新能力

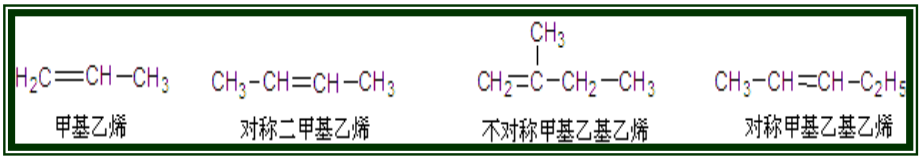
素养目标

养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。

思政元素

引导学生多关注日常生活中的化学问题，做到学以致用，又能增强学生的健康意识。

教学重点及难点：	思政内容设计
掌握烯烃顺反异构的判断与命名;	

掌握烯烃的化学性质及不对称加成规则。	
教学过程： **思政元素**：葡萄酒中含有诸多二苯乙烯类化合物，特别是白藜芦醇。大量研究表明白藜芦醇具有很强的抗癌效果，对乳腺癌、口腔癌、胃癌、肝癌、前列腺癌以及结肠癌等都有一定的效果。白藜芦醇的这种抗癌作用被誉为“20 世纪末本领域最新的科学发现”，这就是饮用适量葡萄酒的好处。引导学生多关注日常生活中的化学问题，做到学以致用，又能增强学生的健康意识。 **第三章 烯烃** 第一节　烯烃的通式、构造异构和命名 1.烯烃的通式 烯烃:链烃分子里含有碳碳双键的不饱和烃叫烯烃。 通式：C_nH_{2n} 2.烯烃的构造异构 含有四个和四个以上碳原子的烯烃都存在碳链异构，与烷不同，烯烃分子中存在双键，在碳骨架不变的情况下，双键在碳链中的位置不同，也可产生异构体，这种异构现象称为官能团位置异构。碳链异构和官能团位置异构都是由于分子中原子之间的连接方式不同而产生的，是构造异构。 烯基：从烯烃分子中去掉一个氢原子后所剩的基团。 二、 烯烃的命名 1. 衍生命名法 (1) 以乙烯作为母体； (2) 将其它烯烃分别看作乙烯的烷基衍生物； (3)取代基按“次序规则”，放在母体之前。  2. 系统命名法	1、培养药学学生对科学的兴趣 2、培养科学思维，从事物本质分析问题的科学方法，明确结构决定性质

(1)选择含碳碳双键的最长碳链为主链(母体);

(2)碳链编号时,应从靠近双键的一端开始;

(3)烯前要冠以官能团位置的数字(编号最小);

(4)其它同烷烃的命名规则。

(5) 当碳原子数超过 10 时，称“某碳烯” 。

第二节　烯烃的结构

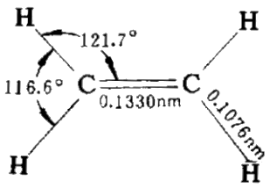
一、乙烯的结构

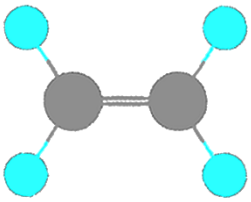
1.分子内 6 个原子共平面

2.碳碳键长

在乙烯分子中，每个碳原子都是 sp^2 杂化。

一个 C－Cσ 键和 6 个 C－Hσ 键共处同一平面。





3.杂化轨道理论解释乙烯的结构

所谓 sp^2 杂化是指激发态的碳原子以一个 2s 轨道和二个 2p 轨道进行杂化形成三个处于同一平面上的三个 sp^2 杂化轨道，这三个 sp^2 杂化轨道间的夹角为 120°，没有参与杂化的 p 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道所形成的平面。

sp^2 杂化的碳原子的几何构型为平面三角形。

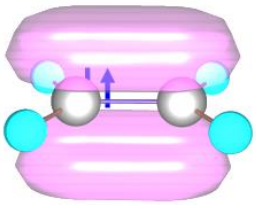
没有参加杂化的 p 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道所在的平面。

在形成乙烯分子时，两个碳原子各以一个 sp^2 杂化轨道以“头碰头”的方式重叠，形成 C-Cσ 键，每个碳原子上的另二个 sp^2 杂化轨道分别于氢原子的 1s 轨道重叠形成 C-Hσ 键。

C－Cπ 键的形成：垂直于 sp^2 杂化轨道所在平面且相互平行的 2 个 p 轨道进行侧面交盖，组成新的分子轨道——π 轨道。由此构成的共价键 ——π 键。

在 π 键中，电子云分布在两个 C 原子所处平面的上方和下

方。



乙烯分子中的π键

二、其它烯烃的结构

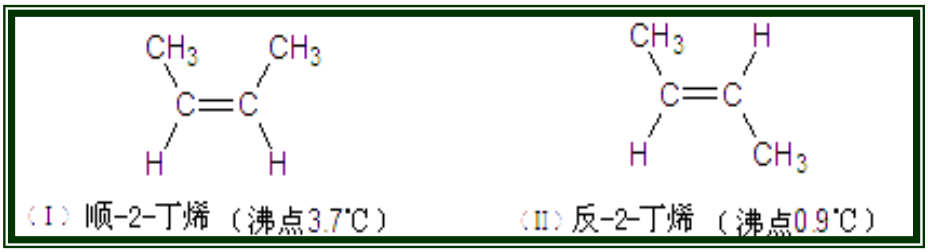
由于形成π键的原子轨道的重叠程度小于σ键，因此其稳定性也小于σ键，容易断裂；而且π电子并不是集中在两个原子核的连线上，原子核对其束缚力较小，电子流动性较大而易发生极化；如果组成碳-碳双键的两个碳原子绕π键轴作相对旋转，则π键断裂，因此π键限制了以双键相连的两个原子的自由旋转。

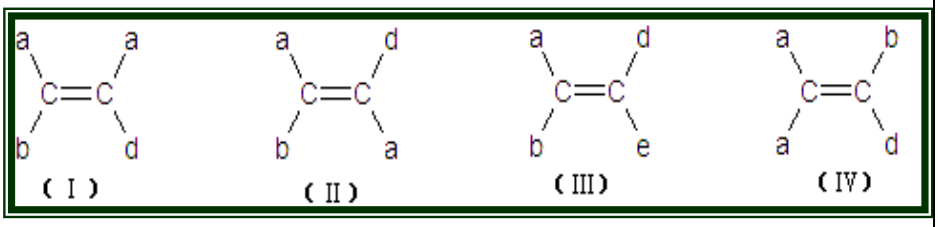
第二节　烯烃的顺反异构与命名

一、烯烃的顺反异构

顺反异构：　由于双键不能自由旋转，而双键碳上所连接的四个原子或原子团是处在同一平面的，当双键的两个碳原子各连接两个不同的原子或原子团时，就能产生顺反异构体。

例如丁烯，双键上的四个基团在空间就可以有两种不同的排列方式：





上述四个式子中，a、b、d、e 分别代表不同的原子或基团。因此，烯烃产生顺反异构的条件是：双键上必须连有不同的原子或

原子团。

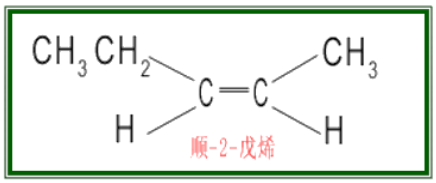
二、顺反异构体的命名

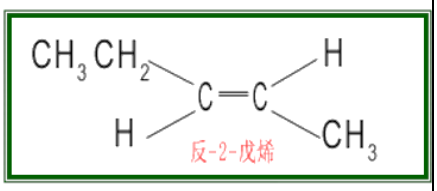
1.顺、反命名法

对于 abC=Cab 和 abC=Cac 这两类化合物，常用顺-反命名法命名。

顺式：相同的两个原子或基团在 C=C 双键的同侧。

反式：在 C=C 双键的两侧。例如：





2.Z-E 命名法

次序规则：是按照优先的次序排列原子或基团的几项规定。优先的原子或基团排列在前面。规定概括如下：

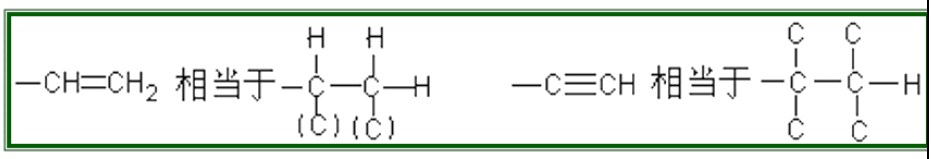
①按与双键碳原子相连的第一个原子的原子序数减小的次序排列原子或基团，对于同位素，按质量数减小的次序排列；孤对电子排在最后。

I＞Br＞Cl＞S＞F＞O＞N＞C＞D＞H 此处符号“＞”表示“优先于”。

②如与双键碳原子直接连接的原子的原子序数相同，就要从该原子期限外进行比较，依次外推，直到比较出大小为止。常见基团的优先次序如下：

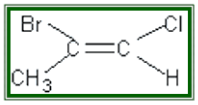
$C(CH_3)_3$＞$CH(CH_3)_2$＞CH_2CH_3＞CH_3

③当取代基团为不饱和基团时，应把双键或叁键看做是以单键与多个原子相连接，例如：

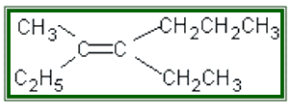


—C≡CH 应优先于 —CH=CH2

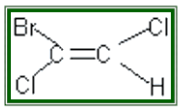
命名时，按照次序规则，比较双键碳原子上所连接的两个原子或基团哪一个优先，优先的两个原子或基团如果是位于双键的同色，就叫做 Z 式；如果是位于双键的两侧，就叫做 E 式。Z，E 写在括号里放在化合物名称的前面。例如：



次序规则：-Br>-CH_3, -Cl>-H, -Br和-Cl在同侧，故为Z型。



（E）-3-甲基-4-乙基-3-庚烯



（Z）-1，2-二氯-1-溴乙烯

第四节　烯烃的物理性质

烯烃是无色物质，具有一定的气味。常温下、常压下乙烯、丙烯、和丁烯是气体，直链 α-烯烃中，从 1-戊烯开始是液体，从 1-二十碳烯开始是固体。

下表给出了一些烯烃的物理常数。

名 称	构 造 式	熔点/℃	沸点/℃	相对密度（20℃）
乙烯	$CH_2=CH_2$	-169	-102	0.570
丙烯	$CH_3CH=CH_2$	-185	-48	0.610
1-丁烯	$CH_3CH_2CH=CH_2$	-130	-6.5	0.625
1-戊烯	$CH_3(CH_2)_2CH=CH_2$	-166	3.0	0.643
1-己烯	$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2$	-138	63.5	0.675
1-庚烯	$CH_3(CH_2)_4CH=CH_2$	-119	93	0.698
1-辛烯	$CH_3(CH_2)_5CH=CH_2$	-104	122.5	0.716

可以看出，直链 α-烯烃的沸点随着分子中碳原子数的增大而

升高；烯烃的相对密度（液态）都小于 1。随着碳原子数的增大，直链 α-烯烃的相对密度增大。烯烃几乎不溶于水，但可溶于非极性溶剂，如戊烷、四氯化碳和乙醚等。

第五节　烯烃的化学性质

一、加成反应

1.催化加氢

烯烃在铂、钯或镍等金属催化剂存在下，可以与氢加成而生成烷烃。

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_3{-}CH_3$$

这种加成反应是在催化剂表面进行的。催化剂能化学吸附氢气和烯烃，在金属表面可能形成金属的氢化物以及金属与烯烃的络合物。然后在金属表面活化了的一个氢原子与金属表面活化了的烯烃的碳碳双键的一个碳结合，得到中间体再与另一金属氢化物的氢原子生成烷烃，最后烷烃脱离催化剂表面。这一反应就是烯烃催化加氢反应。

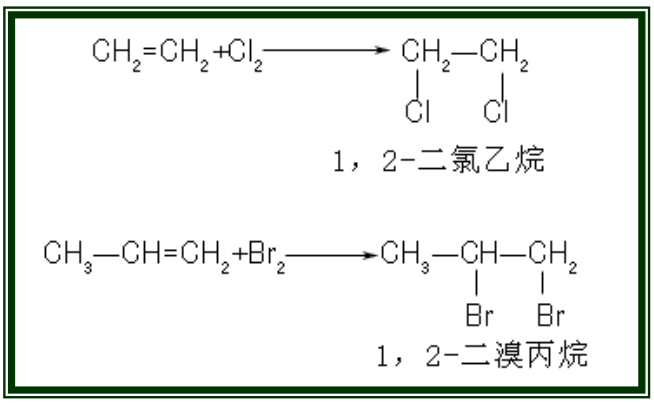
烯烃加氢可用于精制汽油和其他石油产品。石油产品中的烯烃易受空气氧化，生成的有机酸有腐蚀作用。还容易聚合生成树脂状物质，影响油品的质量。加氢后，因除去了烯烃，可以提高油品的质量。在某些精细合成中，常用加氢的方法除去不需的双键。利用加氢反应，也可以测定某些化合物的不饱和程度。

2.亲电加成

亲电加成反应：不饱和烃受亲电试剂进攻而引起的加成反应。

（1）加氯或溴

烯烃能与氯或溴加成，生成连二氯代烷或连二溴代烷。



卤素反应活性：F2 > Cl2 > Br2 > I2

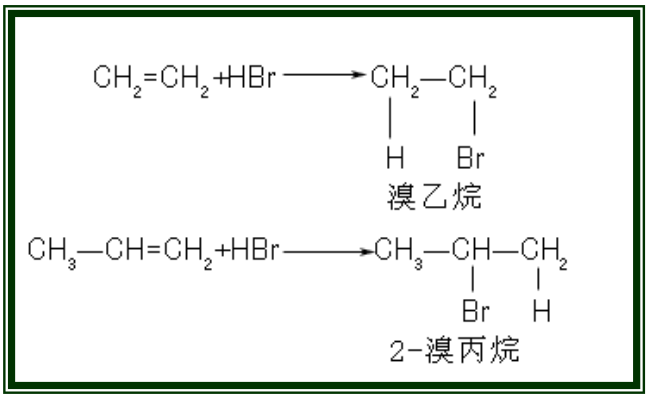
C=C 双键与溴或氯加成，即可在气相，也可在液相进行。反应在液相时，四氯化碳、1，2-二氯乙烷等是常用的溶剂，有时也加一些催化剂，如无水氯化铁。

C=C 双键与溴加成是检验 C=C 的一个方法。把红棕色的溴-四氯化碳溶液加到含有 C=C 双键的有机化合物或其溶液中，C=C 双键就迅速地与溴加成生成二溴化合物，而是使得红棕色消失，同时并不产生溴化氢气体。

在被检验的物质分子中，不能含有 C=C 双键以外的可与溴起反应的其他官能团。

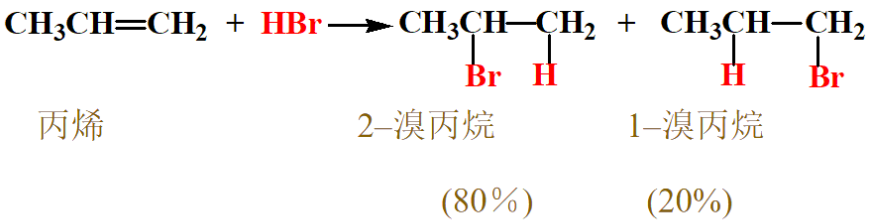
(2) 与卤化氢加成

烯烃可与卤化氢（氯化氢、溴化氢或碘化氢）发生加成反应，生成相应的卤代烷。



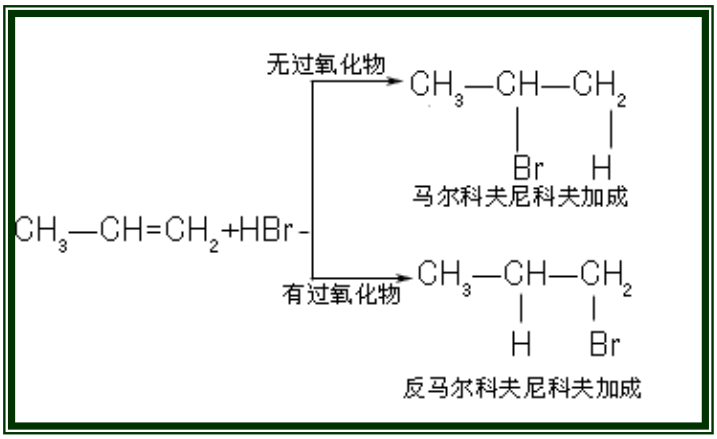
实验发现，烯烃与卤代氢加成生成的产物主要是 2-溴丙烷。卤化氢分子中的氢原子主要加在 C=C 双键含氢较多的那个碳原子上，卤原子则加在含氢较少的那个碳原子上。这是 1869 年马尔科

夫尼科夫根据实验结果总结出来的一条经验规则，叫马尔科夫尼科夫规则。加成产物“符合”马尔科夫尼科夫规则的，叫马尔科夫尼科夫加成。



卤化氢的活性顺序是：HI ＞ HBr ＞ HCl

反马尔科夫尼科夫加成—过氧化物效应：烯烃与溴化氢加成，如是在过氧化物存在下进行，得到的产物就与马尔科夫尼科夫规则不一致，是反马尔科夫尼科夫加成。



由于存在过氧化物而引起的加成定位的改变，叫做过氧化物效应。烯烃与卤化氢的加成，只有溴化氢有过氧化物效应。

思政元素：

马尔科夫尼科夫最著名的成就是他于 1869 年提出的关于氢卤酸与烯烃亲电加成反应的马氏规则。在这一规则中，他提出卤素加成到连接氢原子最少的碳上，氢加成到接有最多氢原子的碳上[1]。例如氯化氢（HCl）与丙烯 CH3－CH=CH2 加成倾向于得到 2-氯代的产物 CH3－CHCl－CH3 而不是 1-氯代的产物 CH3－CH2－CH2Cl 。这一规则在预测烯烃加成反应产物方面十分重要，但是并不能解决所有的问题。例如溴化氢在加成时既可遵循马氏规

3、通过马氏加成的发现和验证，培养学生勤于思考，勇于探索和创新精神，树立正确的人生态度与价值观。

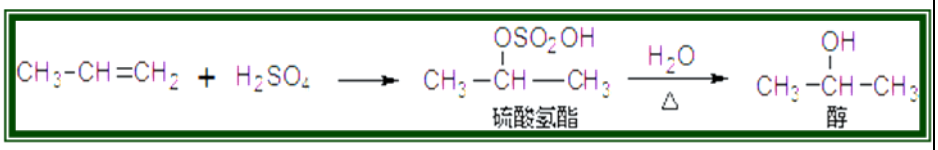
则，也可遵循反马氏规则，这一问题直到 1933 年才由莫里斯·S·卡拉施（Morris S. Kharasch）给出合理解释。

马尔科夫尼科夫在活着的时候并没有获得相应的承认。他的许多论文发表时使用的是俄语，的确使许多西欧化学家难以理解，但 1870 年他提出马氏规则的那一篇论文使用的是德语；然而这一规则只是他的一篇 26 页长的关于丁酸异构体的论文中一个 4 页的脚注，而且即使按照当时的标准这一理论的实验依据仍然太少。许多研究者认为，这一规则当时仅仅是一种猜想，直到大约 60 年后才得到承认在大多数情况下适用。

当时人们认为碳原子只能组成六元环，而马尔科夫尼科夫在 1879 年、1889 年分别合成了四元碳环和七元碳环，推翻了这一说法，为有机化学的发展做出了贡献。

（3）加硫酸

烯烃与硫酸在低温（0℃）下加成形成溶于硫酸的硫酸氢酯，硫酸氢酯在加热时可发生水解生成醇。硫酸与不对称烯烃的加成也遵守马氏规则。



工业上制备醇的方法之一——烯烃的间接 水合法。

（4）与水加成

在酸（常用硫酸或磷酸）催化下，烯烃与水直接加成生成醇。不对称烯烃与水的加成反应也遵从马氏规则。例如：

$$CH_2{=}CH_2 + HOH \xrightarrow[300℃,\ 7\ MPa]{H_3PO_4/硅藻土} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3{-}CH{=}CH_2 + HOH \xrightarrow[200℃,\ 2\ MPa]{H_3PO_4/硅藻土} CH_3\underset{\underset{OH}{|}}{C}HCH_3$$

异丙醇

工业上主要制备醇的方法—烯烃的直接水合法。

（5）加次卤酸

烯烃与次氯酸加成生成氯代醇，如：

$$H_2C{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_2(OH)CH_2Cl$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + HOCl \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2Cl$$

反应特征：

符合Markovnikov规则。相当于同 1mol次氯酸 ($HO^{-}Cl^{+}$)加成。

二、聚合反应

分子聚合生成高分子化合物或高分子聚合物的聚合反应。

如：乙烯聚合生成聚乙烯，丙烯聚合生成聚丙烯。

三、 氧化反应

1. 氧化剂氧化

a.稀、冷的、碱性高锰酸钾氧化烯烃得连二醇:

$$3R{-}CH{=}CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \xrightarrow[\text{或中性}]{\text{稀}OH^-} 3R{-}\underset{OH}{CH}{-}\underset{OH}{CH_2} + 2MnO_2\downarrow + 2KOH$$

b. 烯烃与**热的、酸性**高锰酸钾氧化反应

$$\left.\begin{array}{l} RCH{=}CH_2 \\ RCH{=}CHR \\ RCH{=}\underset{\underset{R}{|}}{CR'} \end{array}\right\} \xrightarrow{[O]} \left\{\begin{array}{l} RCOOH + CO_2 \\ RCOOH + RCOOH \\ RCOOH + R{-}\underset{\underset{O}{\|}}{C}{-}R' \end{array}\right.$$

RCH=变为 RCOOH，CH_2= 变为 CO_2和H_2O。

$$\begin{array}{l} R \\ R' \end{array}\!\!>C{=}\text{变为}\ \begin{array}{l} R \\ R' \end{array}\!\!>C{=}O\text{，}R''CH\text{变为}R''COOH$$

c. **有机过氧化物**作氧化试剂：

$$CH_3CH{=}CH_2 + \underset{\text{过氧乙酸}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OOH} \longrightarrow \underset{\text{环氧丙烷}}{CH_3CH{-}CH_2\ (\text{环氧结构 O})} + CH_3COOH$$

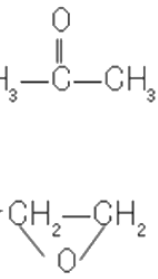
2. 催化氧化

烯烃催化氧化可生成不同的产物。如：

$$CH_2=CH_2+1/2O_2 \xrightarrow[100\sim125^\circ C]{PdCl_2\text{-}CuCl_2} CH_3CHO$$

$$CH_3-CH=CH_2+1/2O_2 \xrightarrow[120^\circ C]{PdCl_2\text{-}CuCl_2} CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$$

$$CH_2=CH_2+1/2O_2\ (空气) \xrightarrow[220\sim280^\circ C]{Ag}$$



环氧乙烷

四、 α–氢原子的反应

1.卤化反应

有 α-氢原子的烯烃和氯在高温作用下，发生 α-氢原子被氯取代的反应，得到的是取代产物而不是加成产物。

$$H_3C-CH=CH_2 + Cl_2 \xrightarrow{500^\circ C} H_2C(Cl)-CH=CH_2 + HCl$$

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[室温]{Cl_2\text{-}CCl_4} CH_3CHClCH_2Cl \quad 加成反应$$

$$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow[500^\circ C]{Cl_2,气相} CH_2ClCH_3=CH_2 \quad 取代反应$$

2. 氧化反应

第六节　烯烃的制法

一、从裂解气、炼厂气中分离

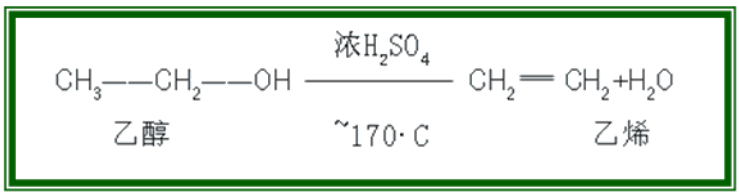
石油裂解(乙烯):

$C_6H_{14} \rightarrow CH_4 + CH_2=CH_2 + CH_3\text{-}CH=CH_2 +$ 其它

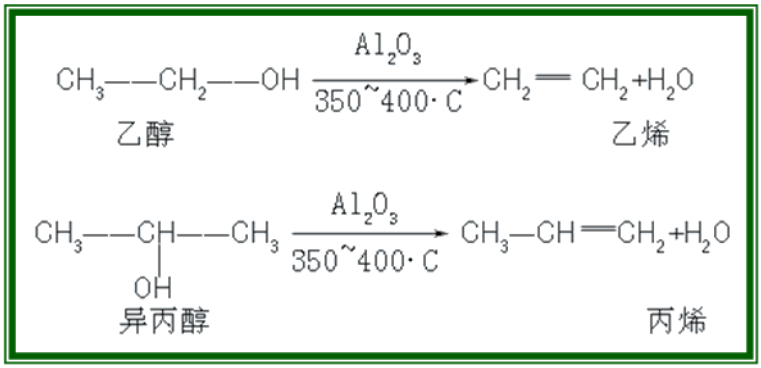
15%　40%　20%　25%

二、醇脱水

1.液相催化脱水：以浓硫酸为催化剂，加热时，醇即脱水生成烯烃。

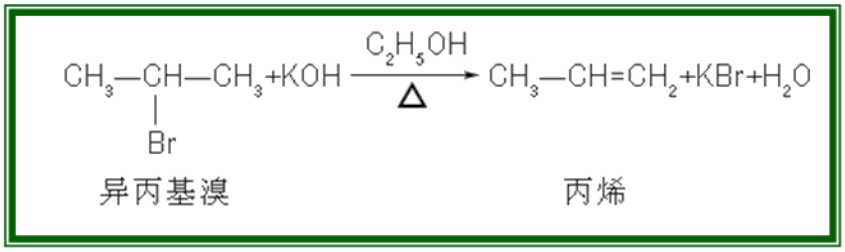


2.气相催化脱水：以氧化铝为催化剂，加热时，醇的蒸汽即在氧化铝的表面上脱水生成烯烃。



三、卤代烷脱卤化氢

卤代烷与浓的强碱醇溶液共热，会脱去一分子卤化氢生成烯烃。



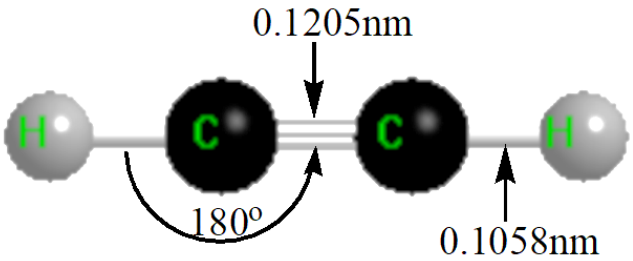
作业与思考 见书本课后习题

第四章 炔烃

授课章节	第四章 炔烃		
教学时数	3	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法

教学主要内容： 炔烃的通式、同分异构和命名； 炔烃的结构； 炔烃的物理性质； 炔烃的化学性质； 炔烃的制法。	
教学目标及要求： **知识目标** 掌握炔烃的命名； 理解碳原子的 sp 杂化； 掌握炔烃的化学性质与应用； 了解炔烃的制备方法。 **能力目标** 培养学生分析问题、解决问题的能力 培养学生创新意识和创新能力 **素养目标** 养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。 **思政元素** 引导学生在解决化学问题的同时，培养其社会责任感，遵守职业操守，遵纪守法，建立健全的人格，树立正确的世界观、人生观和价值观。	
教学重点及难点： 掌握炔烃的命名； 掌握炔烃的化学性质与应用；	思政内容设计
教学过程： **思政元素：**	

乙炔，俗称电石气，化学式 C_2H_2，是炔烃化合物系列中体积最小的一员，主要作工业用途，特别是烧焊金属方面。与氧气组成切割套装时，俗称风煤，风指压缩氧气，煤指乙炔。 乙炔于 1836 年由英国科学家艾德蒙·戴维（Edmund Davy）发现，1836 年，埃德蒙·戴维发现了一种气体，他认识到这是一种“新的氢碳化物”。这是在尝试分离钾金属时的意外发现。[15]他通过将碳酸钾与碳在高温下加热，产生了现在称为碳化钾（K2C2）的残留物，该残留物与水反应释放出这种新气体。 在他向布里斯托尔英国科学促进会宣读的论文中，戴维预见了乙炔作为照明气体的价值：“从这种新气体与大气接触时燃烧的亮度来看，作者认为，如果它能以低廉的价格获得，那么它非常适合用于人工照明。” 此后，直到 1860 年，马塞兰·贝特洛重新发现了这种碳氢化合物，并为其命名为“乙炔”，化学式为 C_2H_2。随后，根据乙炔的发现过程，碳化钙与水之间的类似反应被广泛用于乙炔的制造。 碳酸钙（石灰岩）和煤炭是生产乙炔的主要原料。首先，碳酸钙会转化为氧化钙，煤炭则转化为焦炭。然后氧化钙和焦炭会发生反应形成碳化钙和一氧化碳。碳化钙再和水反应，就能生成乙炔和氧化钙。在摄氏 400 度以上，乙炔会聚合生成乙烯基乙炔（C4H4）和苯（C6H6）。在摄氏 900 度以上则会形成炭黑。 引导学生在解决化学问题的同时，培养其社会责任感，遵守职业操守，遵纪守法，建立健全的人格，树立正确的世界观、人生观和价值观。 **第四章 炔烃** **第一节　炔烃的通式、同分异构和命名** 一、炔烃的通式与同分异构 定义:分子中含有碳碳叁键的烃叫做炔烃。 1.通式:　　C_nH_{2n-2}	1、通过乙炔的发现过程，启发学生对科学的兴趣以及对问题的分析，哪怕是失败，也可能从中获得意想不到的结果。 2、通过炔烃分子结构，认识炔烃性

官能团:　　-C≡C- 2.异构体 碳链不同和叁键位置不同所引起的。炔烃不存在顺反异构现象。 二、炔烃的命名 　炔烃的命名与烯烃相似，即选择含有叁键的最长碳链为主链，编号时从靠近三键的一端开始，命名时用阿拉伯数字标出三键的位置。 　当分子中同时含有双键和三键，则使双键、三键的位次和尽可能小，若从两个方向编号双键、三键位次和相同，则给双键较小编号，书写时先烯后炔。 **第二节　炔烃的结构** 1.碳原子的 sp 杂化 2.碳碳三键的组成　一个 σ 键，二个 π 键。 一、乙炔的结构 乙炔（CH≡CH）分子是一个直线形结构，四个原子都排布在同一直线上。X-光衍射和电子衍射等物理方法测定，分子中各键的键长与键角如下式所示：  乙炔分子的直线型结构 乙炔（CH≡CH）分子是一个直线形结构，四个原子都排布在同一直线上。 **第三节　炔烃的物理性质** 1.乙炔是无色无臭味的气体。 2.乙炔临界温度 36.5℃，临界压力是 6.17MPa。常温下增大压力可	质，培养科学思维，从事物本质分析问题的科学方法。

液化乙炔。

3.受震动会发生爆炸，所以在乙炔钢瓶中要填入多孔性物质（石棉、硅藻土）又要加入丙酮作为溶剂，以避免运输时危险。

4.乙炔难溶于水。

5.与空气组成爆炸性的混合气体。

炔烃的熔点、沸点比相同原子数的烯烃略高些，相对密度稍大一些。

第四节　炔烃的化学性质

炔烃的化学性质主要表现在官能团 C≡C 三键的加成反应上和炔烃的酸性上—炔氢被取代。

一、加成反应

1.催化加氢

炔烃催化加氢，生成烯烃。进一步加氢生成烷烃。

$$R-C\equiv C-R' \xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2} R-CH=CH-R' \xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2} RCH_2CH_2R'$$

林德拉 Lindlar 催化剂：该催化剂是一种钯沉淀于碳酸钙上，再利用醋酸铅处理而得到的加氢催化剂。铅可以降低钯的活性，使生成的烯烃不再加氢，而对炔烃的加氢仍然有效，因此加氢可停留在烯烃阶段。

2.亲电加成

（1）加氯或溴

炔烃与氯加成，可加上一分子或两分子氯，生成 1，2-二氯乙烯（或对称二氯乙烯）或 1，1，2，2—四氯乙烷（或对称四氯乙烷）。

$$CH\equiv CH \xrightarrow{Cl_2} CHCl=CHCl \xrightarrow{Cl_2} CHCl_2-CHCl_2$$

C≡C 三键与溴加成后，溴的红棕色消失，因此可以通过溴的退色来检验炔烃。

（2）加氯化氢或溴化氢

3、通过炔烃的亲电加成与亲

乙炔与氯化氢加成。在氯化汞-活性碳的催化下，气相，150~160℃，乙炔与氯化氢加成生成氯乙烯。此法是工业生产氯乙烯的方法。 $CH\equiv CH + HCl \xrightarrow[150\sim160℃]{HgCl_2\text{-活性炭}} CH_2=CHCl$ （3）加水 一般情况下，乙炔与水不发生反应。但在酸性水溶液中炔烃与水加成，先生成烯醇，后立刻转变为更稳定的羰基化合物。这是工业上生产乙醛的一个方法。 $HC\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} [H_2C=CH(OH)] \xrightarrow{重排} CH_3CHO$ $R-C\equiv CH + H_2O \xrightarrow[HgSO_4]{H_2SO_4} [R-C(OH)=CH_2] \xrightarrow{重排} R-C(=O)-CH_3$ 3.亲核加成 （1）加醇　　在碱的催化下,乙炔与醇加成生成乙烯基醚。 $HC\equiv CH + CH_3OH \xrightarrow[160\sim165℃,\ 2\sim2.5\ MPa]{20\%\ KOH} H_2C=CH-OCH_3$ 甲基乙烯基醚 （2）加醋酸 在醋酸锌-活性炭的催化下，气相，170~230℃,乙炔可与醋酸加成生成醋酸乙烯酯。醋酸乙烯酯是生产聚乙烯醇和醋酸乙烯酯的原料。 $HC\equiv CH + CH_3C(=O)-OH \xrightarrow[170\sim230℃]{Zn(OAc)_2/活性炭} H_2C=CH-O-C(=O)CH_3$ 乙酸乙烯酯 二、聚合反应 乙炔也能聚合。在不同条件下乙炔可生成链状的二聚物或三聚物，也可生成环状的三聚物或四聚物。	核加成，培养学生矛盾的对立统一规律。

乙炔的二聚物与氯化氢加成，得到 2-氯-1，3-丁二烯。是合成氯丁橡胶的单体。

三、氧化反应

与 C＝C 双键相似，C≡C 三键也被高锰酸钾氧化。最终的产物是二氧化碳（C≡C 三键断裂），高锰酸钾被乙炔还原生成棕色的二氧化锰沉淀。

$$3CH{\equiv}CH+10KMnO_4+2H_2O \longrightarrow 6CO_2+10KOH+10MnO_2$$

如果是非末端炔烃，氧化的最终产物是羧酸（C≡C 三键断裂）。

$$R{-}C{\equiv}C{-}R' \xrightarrow[\text{过量}]{KMnO_4} R{-}COOH+R'{-}COOH$$

四、炔氢的反应

1.炔氢的酸性

	$CH_3{-}CH_3$	$H_2C{=}CH_2$	$HC{\equiv}CH$
杂化状态	SP^3	SP^2	SP
电负性	2. 48	2. 73	3. 29
Pka	42	36. 5	25

➢与其他化合物酸性比较:

	H_2O	$HC{\equiv}CH$	NH_3
Pka	15. 7	25	34

2.被碱金属取代

由于炔氢具有酸性,可与金属钾或钠作用，生成金属炔化物。

金属炔化物是强亲核试剂,可与伯卤代烷进行亲核取代反应,生成较高级的炔烃

3.被重金属取代

由于炔氢具有酸性，可与银氨溶液或铜氨溶液反应生成白色或红棕色的金属炔化物沉淀，可被用来鉴别乙炔和端炔。

第五节　炔烃的制法

一、乙炔的制法

1.以电石为原料

高温电炉中加热生石灰和焦炭到 2500~3000℃，反应生成碳化钙（俗名：电石）。电石与水反应即得乙炔。

$$CaO+3C \xrightarrow[\text{电炉}]{2500\sim3000^{\circ}C} CaC_2+CO$$

$$CaC_2+2H_2O \rightarrow CH\equiv CH+Ca(OH)_2$$

2.以天然气为原料

天然气（CH4)在约 1500℃进行短时间裂解生成乙炔。

$$2CH_4 \xrightarrow[0.001\sim0.01s]{\sim1500^{\circ}C} CH\equiv CH+3H_2$$

以天然气为原料生成乙炔原料便宜，特别是在天然气资源丰富的地方更经济，但是此法得到得乙炔纯度较低。

二、其他炔的制法

1.利用炔钠和伯卤代烷制备

2.由邻二卤代烷或偕二卤代脱卤化氢制备

$$CH_3-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}} \xrightarrow[\triangle]{KOH,\ 乙醇} CH_3-C\equiv CH+2HBr$$

$$CH_3-CH_2-CHCl_2 \xrightarrow[\triangle]{KOH,\ 乙醇} CH_3-C\equiv CH+2HCl$$

作业与思考 见书本课后习题

第五章 二烯烃

<table>
<tr><td>授课章节</td><td colspan="3">第五章 二烯烃</td></tr>
<tr><td>教学时数</td><td>2</td><td>教学方法及手段</td><td>讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法</td></tr>
<tr><td colspan="4">教学主要内容：

二烯烃的分类和命名；
1，3-丁二烯烃的结构；
共轭π键和共轭效应；
共轭二烯烃的化学性质；

1，3-丁二烯的制法。</td></tr>
<tr><td colspan="4">教学目标及要求：

知识目标
了解二烯烃的分类；
掌握二烯烃的命名；
理解共轭π键的形成及共轭效应；
掌握二烯烃的化学性质。
能力目标
培养学生分析问题、解决问题的能力
培养学生创新意识和创新能力
素养目标
养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。
思政元素
引导学生在解决化学问题的同时，培养其社会责任感，遵守职业操守，遵纪守法，建立健全的人格，树立正确的世界观、人生观和价值观。</td></tr>
</table>

教学重点及难点： 掌握二烯烃的命名； 掌握二烯烃的化学性质。	思政内容设计
教学过程： **思政元素：** 狄尔斯－阿尔德反应是 1928 年由德国化学家奥托·迪尔斯（Otto Paul Hermann Diels） 和他的学生库尔特·阿尔德（Kurt Alder）发现的，他们因此获得 1950 年的诺贝尔化学奖。 最早的关于狄尔斯－阿尔德反应的研究可以上溯到 1892 年。齐克（Zinke）发现并提出了狄尔斯-阿尔德反应产物四氯环戊二烯酮二聚体的结构；稍后列别捷夫（Lebedev）指出了乙烯基环己烯是丁二烯二聚体的转化关系。但这两人都没有认识到这些事实背后更深层次的东西。 1906 年德国慕尼黑大学研究生阿尔布莱希特（Albrecht）按导师惕勒的要求做环戊二烯与酮类在碱催化下缩合，合成一种染料的实验。当时他们试图用苯醌替代其他酮做实验，但是苯醌在碱性条件下很容易分解。实验没有成功。阿尔布莱希特发现不加碱反应也能进行，但是得到了一个没有颜色的化合物。阿尔布莱希特提了一个错误的结构解释实验结果。 1920 年德国人冯·欧拉（von Euler）和学生约瑟夫（Joseph）研究异戊二烯与苯醌反应产物的结构。他们正确地提出了狄尔斯－阿尔德产物结构，也提出了反应可能经历的机理。事实上他们离狄尔斯－阿尔德反应的发现已经非常近了。但冯·欧拉并没有深入研究下去，因为他的主业是生物化学（后因研究发酵而获诺贝尔奖），对狄尔斯－阿尔德反应的研究纯属娱乐消遣性质的，所以狄尔斯-阿德尔反应再次沉没下去。 1921 年，狄尔斯和其研究生巴克（Back）研究偶氮二羧酸二乙酯（半个世纪后因光延反应而在有机合成中大放光芒的试剂）与胺发生的酯变胺的反应，当他们用 2-萘胺做反应的时候，根据元素分	1、应用狄尔斯-阿尔德反应的发现过程，启发学生利用烯烃知识深入思考，培养学生独立自主的思考问题、解决问题的能力，同时培养学生不断探索与创新的精神。

析，得到的产物是一个加成物而不是期待的取代物。狄尔斯敏锐地意识到这个反应与十几年前阿尔布莱希特做过的古怪反应的共同之处。这使他开始以为产物是类似阿尔布莱希特提出的双键加成产物。狄尔斯很自然地仿造阿尔布莱希特用环戊二烯替代萘胺与偶氮二羧酸乙酯作用，结果又得到第三种加成物。通过计量加氢实验，狄尔斯发现加成物中只含有一个双键。如果产物的结构是如阿尔布莱希特提出的，那么势必要有两个双键才对。这个现象深深地吸引了狄尔斯，他与另一个研究生阿尔德一起提出了正确的双烯加成物的结构。1928 年他们将结果发表。这标志着狄尔斯-阿德尔反应的正式发现。 在他们的论文两个作者很深远地看到了这个反应对有机合成观念的颠覆作用，他们预言了该反应日后将在天然产物合成领域的重大意义。当然两人在文章中也透露出地主恶霸的作风。先是在文章开头把阿尔布莱希特提出的错误结构这件事用很恶毒的语言痛批一顿。在文章最后又声明两人对该反应有专属权，不允许其他人使用（英译：We explicitly reserve for ourselves the application of the reaction discovered by us to the solution of such problems.）。当然，科学界不把这些话当回事。狄尔斯、阿尔德两人后来卷入该反应的发现权纷争中，分散了精力，没能实现他们预言的“在天然产物全合成中的应用”。 1950 年，伍德沃德第一个开创了狄尔斯－阿尔德反应在全合成中的应用。从此以后，合成大师们用睿智的大脑把狄尔斯－阿尔德反应的应用发挥到了炉火纯青的极致。 值得指出的是，在伍德沃德之前，中国化学家庄长恭曾经尝试过用狄尔斯－阿尔德反应来合成甾体化合物，但是由于当时缺乏对狄尔斯－阿尔德反应区域选择性的控制的知识而失败了。 引导学生在解决化学问题的同时，培养其社会责任感，遵守职业操守，遵纪守法，建立健全的人格，树立正确的世界观、人生观和价值观。	

第五章 二烯烃

第一节　二烯烃的分类和命名

二烯烃：脂肪烃分子中含有两个 C＝C 双键的烃叫做二烯烃，其通式为 C_nH_{2n-2}，与炔烃是同分异构体（官能团异构）。

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$　　$CH_2{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

1,3–丁二烯　　1,4–戊二烯

一、二烯烃的分类

二烯烃根据两个双键的相对位置分类。

1.累积双键二烯烃：两个双键连在同一个碳原子上的二烯烃。例：

$H_2C{=}C{=}CH_2$　　$H_2C{=}C{=}CH{-}CH_3$

2.共轭二烯烃：两个双键被一个单键隔开的二烯烃。例：

$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$　　$H_3C{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH_3$

3.隔离二烯烃：两个双键被两个或两个以上单键所隔开的二烯烃。例：

$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$　　$H_2C{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

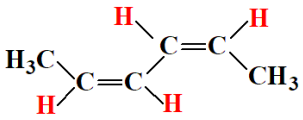
二、二烯烃的命名

二烯烃的命名与烯烃相似，只是在“烯”前面加上“二”字，编号时使双键的位次和保持较小，命名时用阿伯数字分别注明两个双键的位置。

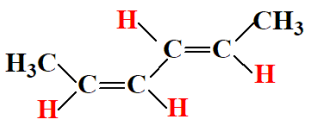
$H_2C{=}C{=}CH{-}CH_3$　　$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$　　$H_3C{-}CH(CH_3){-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH{=}CH_2$

1,2-丁二烯　　1,3-丁二烯　　6-甲基-1,4-庚二烯

二烯烃的顺反异构体的命名



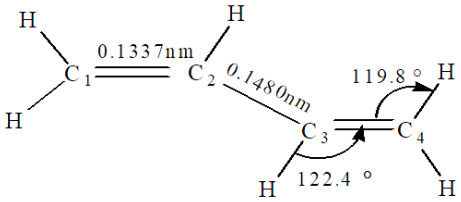
顺,顺–2,4–己二烯
(2*Z*,4*Z*)–2,4–己二烯



顺,反–2,4–己二烯
(2*Z*,4*E*)–2,4–己二烯

第二节　共轭二烯烃的结构与共轭效应

最简单的共轭二烯烃-- 1,3-丁二烯



(1)每个碳原子均为 sp^2 杂化的.

(2)四个碳原子与六个氢原子处于同一平面.

二、共轭效应

1.共轭大 π 键

由于 C_2 与 C_3 的 p 轨道的重叠，从而形成了包括四个碳原子在内的四个 p 轨道为一体的大 π 键，其结果是 C_1-C_2 或 C_3-C_4 的 p 电子并不象单烯烃那样只局限在两个碳原子核周围（电子的定域），而是可以扩展到四个碳原子核的周围，这种现象称电子的离域,这样的键为共轭大 π 键。

2.共轭效应

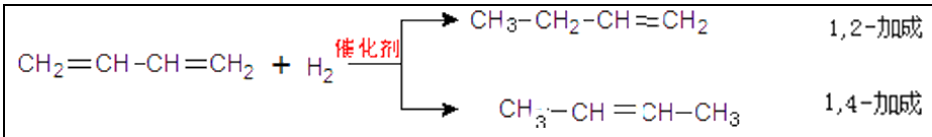
在共轭体系中，由于原子间相互影响，使整个分子的电子云的分布区域平均化，键长也趋于平均化，体系能量降低而稳定性增加的效应。

第三节　共轭二烯烃的反应性质

一、1,2-加成 和 1,4-加成

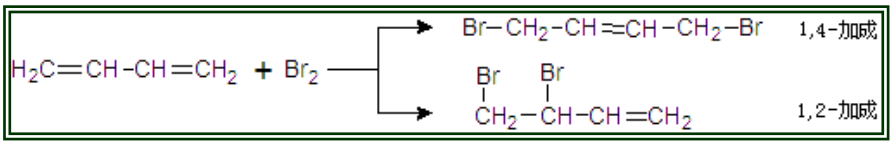
1.催化加氢

2、通过共轭二烯烃的结构特点，培养学生团队协作精神和共享、共建、共赢的发展思维。

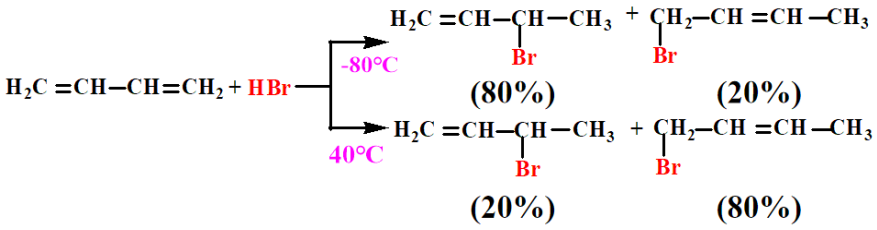


2.亲电加成

（1）加氯或溴



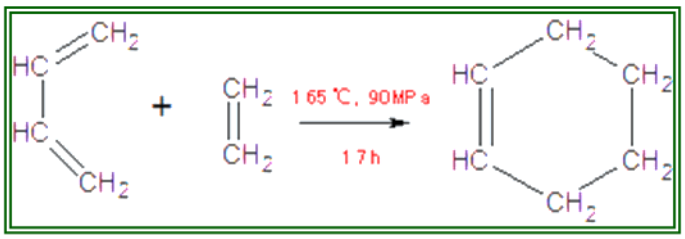
(2)加氯化氢或溴化氢



低温利于1,2–加成，温度升高，利于1,4–加成

二、双烯合成(狄尔斯-阿尔德反应)

共轭二烯可以与含有双键的化合物发生 1,4-加成生成六元环状化合物，这个反应称为狄尔斯-阿尔德（Diels-Alder）反应，又叫双烯合成反应。



三、聚合与橡胶

在催化剂存在下，共轭二烯烃可以聚合为高分子化合物—橡胶。橡胶分为天然橡胶与合成橡胶（顺丁橡胶、异戊橡胶、氯丁橡胶）两大类。

第四节　1，3-丁二烯的制备

1，3-丁二烯是无色可燃气体，沸点-4.4℃，在空气中的爆炸范

围是 2.0%到 11.5%（体积分数），不溶于水，易溶于油、苯等有机溶剂。 一、从石油裂解气中分离 二、丁烷或丁烯脱氢 **作业与思考 见书本课后习题**	

第六章 脂环烃

授课章节	第六章 脂环烃		
教学时数	3	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法
教学主要内容： 脂环烃的分类与命名 脂环烃的结构与环的稳定性 环烷烃的物理性质 脂环烃的化学性质 环己烷的构象 环烷烃的来源与制备			
教学目标及要求： **知识目标** 掌握脂环烃的命名 理解三元环、四元环不稳定的原因 掌握单环脂环烃的化学性质 了解环己烷的构象 **能力目标** 培养学生分析问题、解决问题的能力			

<table>
<tr><td colspan="2">培养学生创新意识和创新能力
素养目标
养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。
思政元素
引导学生在解决化学问题的同时，培养其社会责任感，遵守职业操守，遵纪守法，建立健全的人格，树立正确的世界观、人生观和价值观。</td></tr>
<tr><td>教学重点及难点：

掌握脂环烃的命名
掌握单环脂环烃的化学性质</td><td>思政内容设计</td></tr>
<tr><td>教学过程：
思政元素：
金刚烷胺（英语：Amantadine，常用名金刚胺）是美国 FDA 所批准的抗病毒和抗帕金森病药。根据美国疾病控制与预防中心的数据，100%的季节性 H3N2 流感和 2009 年 H1N1 流感大流行的流感病毒样本对金刚烷胺有耐药性。在美国，金刚烷胺不再被推荐作为感冒药；中国发布的《流行性感冒诊疗方案（2020 年版）》中，金刚烷胺被标注“对前流行的流感病毒株耐药，不建议使用”，并于《流行性感冒诊疗方案（2025 年版）》中删去了金刚烷胺。另外，金刚烷胺抗帕金森病的效果仍不确定，2003 年考科蓝指出没有充分的证据证明金刚烷胺抗帕金森病的效果和安全性。
金刚烷胺可由金刚烷来合成。金刚烷（英语：Adamantane），是一种脂环碳氢化合物，化学式为 C10H16，它是一种无色晶状固体，有樟脑气味。化学性质稳定，对光稳定，亲油性强，天然存在于石油中。金刚烷可以看作是三个己环的结合，是分子式为 C10H16 的异构体中最稳定的一种。金刚烷分子中碳原子的空间排列与金刚石中的相同，因此得名。</td><td>1、通过药物金刚烷胺的作用及来源，以及金刚烷的发现及研究历史，启发学生科学、客观的看待问题，培养学生立擅于总结、归</td></tr>
</table>

 1924 年，H. Decker 提出了金刚烷的存在，他将其称为**癸萜烯**（decaterpene）。同年，德国化学家 Hans Meerwein 使用甲醛与丙二酸二乙酯在哌啶存在时反应，第一次在实验中尝试合成金刚烷，但未成功。 1932 年捷克人 Landa 等人从南摩拉维亚油田的石油分馏物中发现了金刚烷。次年利用 X 射线技术证实了其结构。从石油中分馏得到的金刚烷含量极少，根据油田的不同，石油中的金刚烷含量在 0.0001%到 0.03%之间，因此完全无法用于商业生产。 1941 年，弗拉迪米尔·普雷洛格由 Meerwein 酯成功合成金刚烷，最终产率为 0.16%，因此此法难以推广。但该法可以用于合成某些金刚烷的衍生物。 1957 年,保罗·冯·拉居·施莱尔发现了一种更简便的方法：首先在催化剂（如二氧化铂）存在下将双环戊二烯氢化，然后使用路易斯酸（如氯化铝）催化将其转化为金刚烷。这种方法的产率提高到了 30-40%，并且有着相当的经济性，至今仍在实验室中使用，并推动了对金刚烷的表征研究。在超声波与超强酸催化剂的帮助下，金刚烷的合成产率后来分别提高到 60%和 98%。 **第六章 脂环烃** **第一节 脂环烃的分类与命名** 一、脂环烃的分类 脂肪烃：只有碳、氢两种元素组成的脂环化合物叫做脂环烃。 1.按分子中碳环的数目分为：单环脂环烃、二环脂环烃、多环脂环烃。 2.按碳环中是否存在不饱和键，可分为：环烷烃、环烯烃和环炔烃。 3.按环的大小分：小环（3～4 元）；普通环（5～7 元）；中环（8～11 元）和大环（十二碳以上）。	纳、解决问题的科学精神。

二、脂环烃的命名

1. 环烷烃的命名

同烷烃命名类似，只是在碳原子相同的烷烃名称之前加上“环”字。环上取代基的编号原则是使取代基位次或位次之和为最小。

对于比较复杂的化合物，或环上所带的支链不易命名时，可将环作为取代基。

2.不饱和脂环烃的命名

环烯烃和环炔烃的命名是以环烯烃和环炔烃为母体，环上碳原子编号以满足官能团碳原子位置为最小的前提下，使取代基有尽可能低的编号。

第二节 环烷烃的结构与环的稳定性

环烷烃的稳定性：环己烷 > 环戊烷 > 环丁烷 > 环丙烷

第三节 环烷烃的物理性质

在室温及常压下，环丙烷和环丁烷为气体，环戊烷至环十一烷为液体，环十二烷以上为固体。环烷烃的熔点、沸点和相对密度都比相应的烷烃略高一些。环烷烃不溶于水，易溶于有机溶剂。一些环烷烃的物理常数见下表。

名 称	熔 点/℃	沸点/℃	相对密度（20℃）
环丙烷	-127	-33	
环丁烷	-80	13	
环戊烷	-94	49	0.746
环己烷	6.5	81	0.778
环庚烷	-12	118	0.810
环辛烷	14	149	0.830

第四节 脂环烃的化学性质

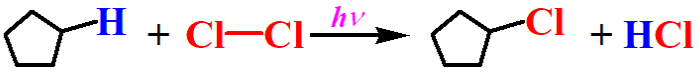
一、饱和脂环烃的性质

饱和脂环烃(环烷烃)与烷烃的性质相似，能发生取代反应，但不易被氧化。

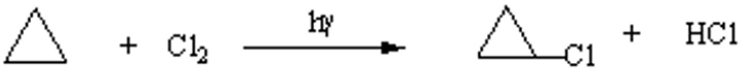
1.取代反应

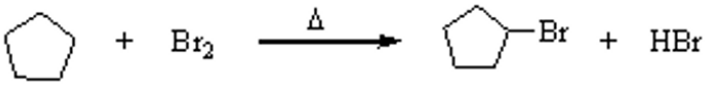
2、培养学生正确认识矛盾的对立统一规律。

3、培养



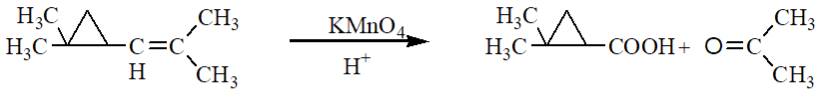
环戊烷　　环戊基氯(93%)



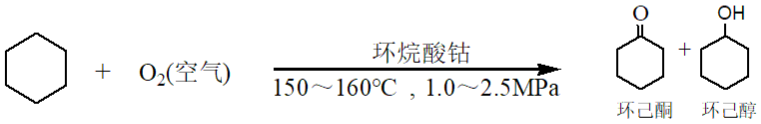


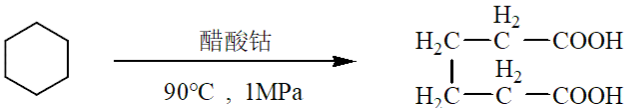
2.氧化反应

环烷烃在常温下不与$KMnO_4$等氧化剂反应。



当加热或在催化剂的作用下，用空气中的氧气或用硝酸等强氧化剂氧化环己烷，可得不同产物。

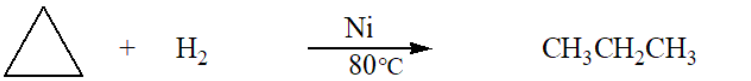


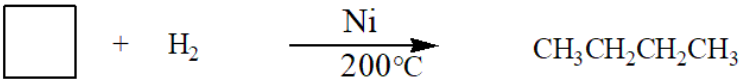


3.开环反应

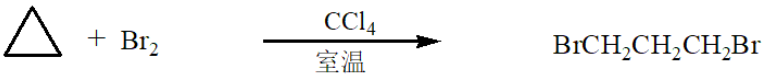
具有较大环张力的小环在外界试剂的作用下，可以开环加成形成链状化合物。

① 催化氢化





② 与卤素反应

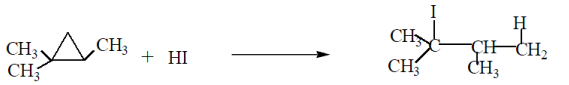


③与卤化氢的反应

学生总结、归纳、联系的科学方法。

③与卤化氢的反应　环丙烷、环丁烷与卤化氢进行开环反应，生成卤代烷。

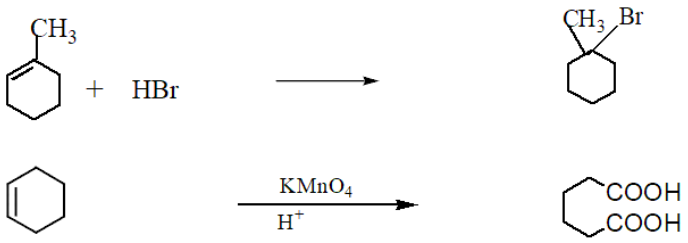
烃基取代的环丙烷与卤化氢反应时，碳碳键破裂发生在取代基最多与取代基最少的两个环碳原子之间，加成产物并遵循马氏规则。



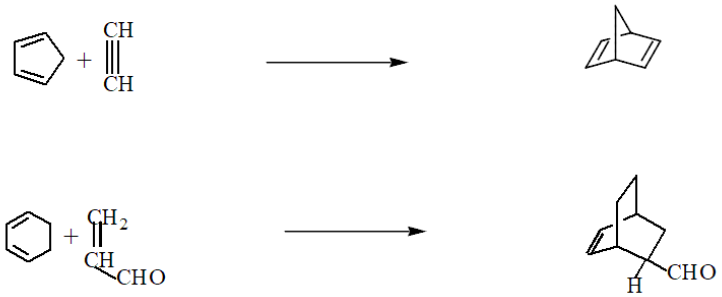
2,3- 二甲基-2-碘丁烷

二、不饱和脂环烃的性质

环烯烃具有一般烯烃的特性：催化加氢、亲电加成且遵循马氏规则，能被 $KMnO_4$ 等氧化剂氧化。



共轭二烯烃与亲双烯体发生双烯合成反应。共轭环二烯烃的双烯合成反应是制取二环化合物的重要方法。



第五节　环己烷的构象

环己烷的椅型和船型构象

环己烷主要以椅式构象存在，椅式构象的势能比船式低 29.7kJ·mol^{-1}，因而较稳定。

第六节 环烷烃的来源与制备

一、石油馏分异构化法 二、苯催化加氢法 **作业与思考 见书本课后习题**	4、培养学生化学结构和美学教育

第七章　芳香烃

授课章节	第七章 芳香烃		
教学时数	6	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法
教学主要内容： 芳烃的分类与命名; 苯的结构； 单环芳烃的物理性质； 单环芳烃的化学性质； 苯环上亲电取代反应的定位规律； 常见稠环芳烃的结构与性质； 芳烃的来源与制备。			
教学目标及要求： **知识目标** 掌握芳烃的命名; 理解苯分子中的共轭大π键的形成及其对性质的影响； 掌握苯及其同系物的化学性质； 理解苯环亲电取代反应机理； 掌握苯环亲电取代反应的定位规律及其应用； 了解常见稠环芳烃的结构特征及性质。 **能力目标**			

培养学生分析问题、解决问题的能力 培养学生创新意识和创新能力 **素养目标** 养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。 **思政元素** 以凯库勒和苯的结构式发现为例，增强自信心，培养为科学奉献的精神。	
教学重点及难点： 掌握芳烃的命名; 掌握苯及其同系物的化学性质； 掌握苯环亲电取代反应的定位规律及其应用；	思政内容设计
教学过程： **第七章 芳香烃** **思政元素：** **以凯库勒和苯的结构式发现为例，增强自信心，培养为科学奉献的精神** 以凯库勒和苯的结构式发现为例，介绍了苯的结构式发现的过程。尽管凯库勒是受梦中的启示提出了苯分子的结构式，但也是他长时间研究，苦苦冥想的结果。说明科学的发现不是一挥而就的，而是需要有准备的大脑，不畏艰难，为科学奉献的精神。以格氏试剂的发明人法国有机化学家维克多·格林尼亚如何从“花花公子”成长为“诺贝尔化学奖”获得者为典型案例，剖析格林尼亚成长的心路历程，以增强学生学习的自信心。以我国药物化学家屠呦呦与抗疟疾药物青蒿素的故事为案例，披露其寻找抗疟疾药物青蒿素的艰难曲折过程，因此而挽救了全球特别是发展中国家的数百万人的生命。她没有博士学位、留洋背景和院士头衔，被当时的媒体报道称为“三无”科学家，但通过自身的不懈努力，最终获得国际生物医学大奖“拉斯克”奖和诺贝尔生理学或医学奖。勉励学生做事要有吃苦耐劳的奉献精神，以此提高民族的自信	1、启发、培养学生探索科学、创新的精神，树立正确的人生态度和价值观。

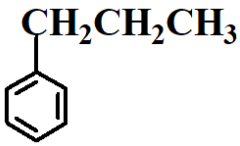
心；也说明妇女能顶半边天，女性也能在科学上大有作为，大放异彩。

第一节　芳烃的分类与命名

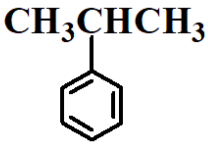
一、芳烃的分类

香族碳氢化合物简称芳香烃或芳烃，一般是指分子中含有苯环结构的烃。根据所含苯环数目的多少，芳烃可分：

1.单环芳烃

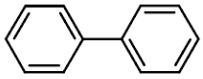


丙苯



异丙苯(枯烯)

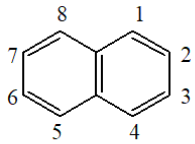
2.多环芳烃

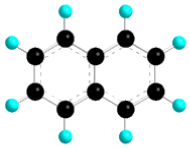


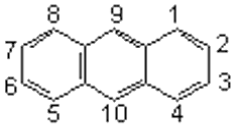
联苯

对联三苯

3.稠环芳烃





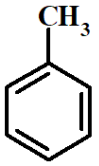


萘　　蒽

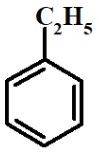
二、芳烃的命名

1.一元取代苯的命名

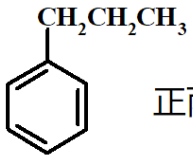
烷基为取代基，苯为母体。



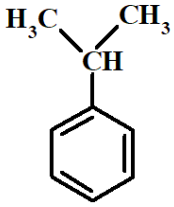
甲苯



乙苯



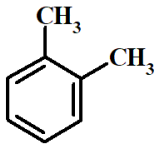
正丙苯



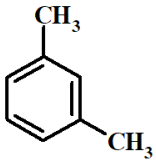
异丙苯

2. 苯的二元取代苯的命名

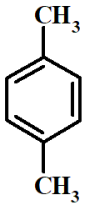
相同二元取代苯以“邻,间或对”字,或用 1,2-; 1,3-; 1,4-表示.或用英“O-”“m-”“P-”表示取代基来命名.



邻二甲苯
1,2-二甲苯
O-二甲苯



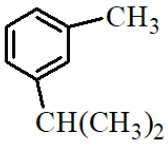
间二甲苯
1,3-二甲苯
m-二甲苯



对二甲苯
1,4-二甲苯
p-二甲苯

3.不同二元取代苯的命名

以苯环为母体，选择在次序规则中原子或基团的优先次序排列时，不优先的烷基所在碳编号为 1 位命名。如：



1-甲基-3-异丙苯　或 间甲异丙苯

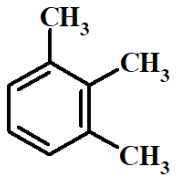
4.多元取代苯的命名

和不同二元取代苯的命名方法一样。

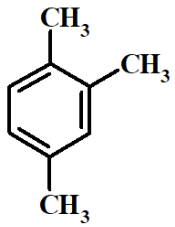
5.三个相同烷基取代苯的命名

用数字代表取代基的位置或用“连,偏,均”字表示它们的位置。

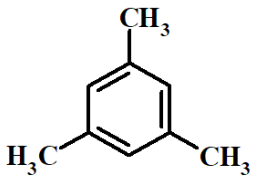
2、通过苯的命名，培养学生多角度分析问题、解决问题的科学方法。



1, 2, 3-三甲苯
(连三甲苯)



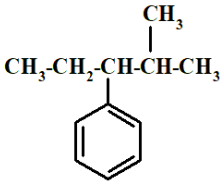
1, 2, 4-三甲苯
(偏三甲苯)



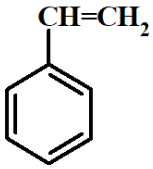
1,3,5-三甲苯
(均三甲苯)

6.复杂取代苯化合物的命名

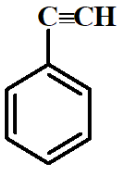
对结构复杂或支链上有官能团的化合物,也可把支链作为母体,苯环当作取代基命名。



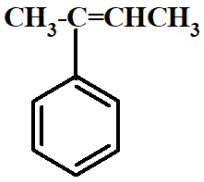
2-甲基-3-苯基戊烷



苯乙烯(乙烯基苯)



苯乙炔



2-苯基-2-丁烯

知识拓展：常见的芳基

芳基--芳烃分子的芳环上去一个 H,用 “Ar”表示.

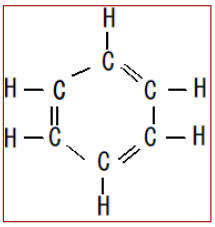
苯基--苯分子上去一个 H,用“Ph”表示.

甲苯基--甲苯分子中苯环上去一个 H

苄基--甲苯的甲基上去一个 H

第二节　苯分子的结构

1.凯库勒结构式

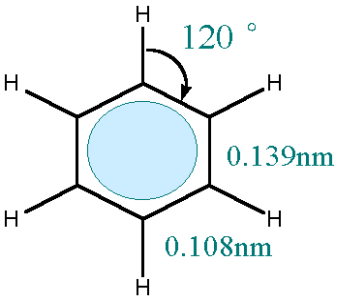


苯的凯库勒式结构

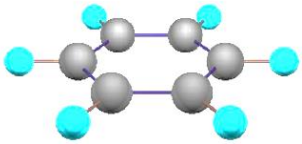
2.苯结构的实验事实：　现代物理方法（射线法、光谱法、偶极

2、科学认识事物，抓住事物的本质，掌握从本质分析问题的

距）证实苯具有 平面正六边形构型。

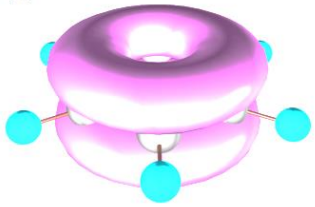


3. 苯分子中的 π 键



苯分子的原子共平面

6 个p 轨道垂直于环平面
彼此平行侧面交盖形成 闭合的
大 π 键



苯的闭合的π键电子云

键长平均化，C、H原子处于一个平面上。

第三节　单环芳烃的物理性质

苯及其同系物一般是无色液体，不溶于水，可溶于乙醇、乙醚等有机溶剂中，比重都比水轻，一般在 0.86～0.9 之间，燃烧时发生带浓烟的火焰。

在单环芳烃中以苯、甲苯和二甲苯为最常见，它们除了是重要的有机原料外，也是常用的溶剂。苯一般含有噻吩（一种含硫原子的杂环化合物），可以用浓硫酸洗涤而将噻吩除去。二甲苯有邻、间、对三种异构体，它们的沸点很接近，相差 1～5℃，很难用普通蒸馏方法将它们逐一分开，所以工业上的二甲苯往往是这三种异构体的混合物。

在苯的同系列中，每增加一个 CH2，沸点平均升高 25-30℃，含同数碳原子的各种异构体，其沸点相差不大，而结构对称的异构体却具有较高的熔点。

科学方法。

例如，邻一、间一、对二甲苯的沸点分别为 144℃、139℃、138℃。用高效分馏塔只能把邻二甲苯分出，由于结构对称的对二甲苯的熔点要比间二甲苯高 61℃，因此可以用冷冻的方法，使对二甲苯结晶出来，再用过滤的方法使它与间二甲苯分离。

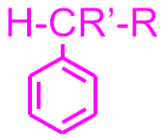
苯及其同系物的蒸气有毒，苯的蒸气可以通过呼吸道对人体产生损害，高浓度的苯蒸气主要作用于中枢神经，引起急性中毒。低浓度的苯蒸气，若长期接触，能损害造血器官而引起贫血。

苯及其常见同系物的一些物理常数

名 称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度
苯	5.5	80.0	0.879
甲 苯	-95.0	110.6	0.867
邻二甲苯	-25.2	144.4	0.880
间二甲苯	-47.9	139.1	0.864
对二甲苯	13.3	138.4	0.861
乙 苯	-95.0	136.2	0.867
正 丙 苯	-99.5	159.2	0.862
异 丙 苯	-96.0	152.4	0.862

第四节　单环芳烃的化学性质

苯不易发生氧化、加成等反应，而易发生取代反应的特性称为苯的芳香性。苯环上的 H 原子被-X、-$N0_2$、-SO_3H、-R 等原子或基团所取代。单环芳烃的结构与化学性质的关系：

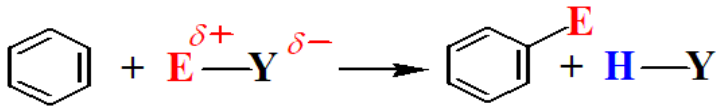


化学性质
- （1）苯环上的亲电取代反应
- （2）苯环上的加成反应和氧化反应
- （3）侧链的反应
  - 取代反应
  - 氧化反应

一、 亲电取代反应

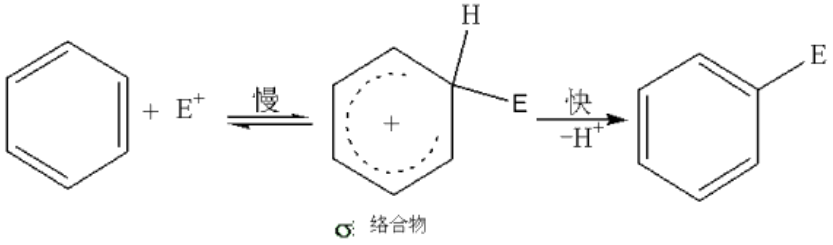
当芳环与亲电试剂作用时，发生取代反应：

3、培养药学专业兴趣，培养科学前沿与基础知识相联

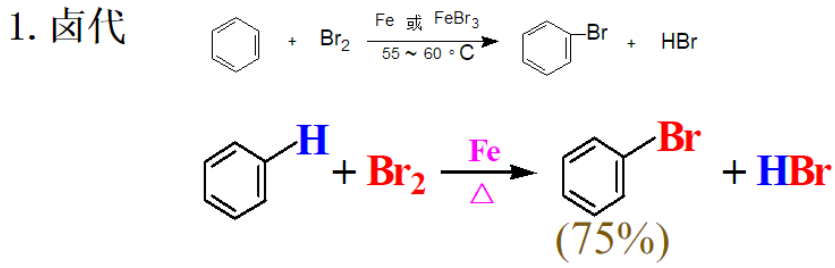


苯环上的 π 电子云分别位于环的上方或下方，相当于一个电子源。供电体：苯环；亲电体：E+, Lewis 酸

芳烃亲电取代反应历程表示如下：



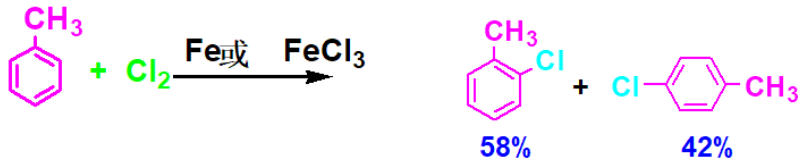
1.卤代



催化剂通常使用的Lewis 酸：$FeCl_3$, $FeBr_3$ 和 $AlCl_3$

$$2Fe + 3X_2 \longrightarrow 2FeX_3$$

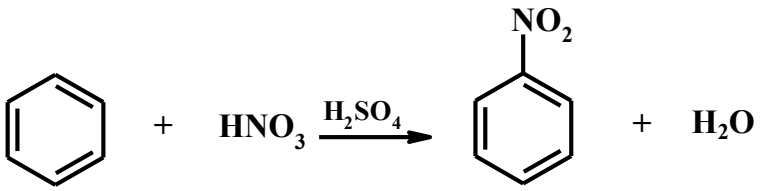
反应活性：$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$



实验事实证明，甲苯卤代比苯的卤代更容易。

2.硝化

苯及其同系物与混酸(浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4)在一定的温度下发生反应，苯环上的氢原子被硝基取代，生成硝基化合物。

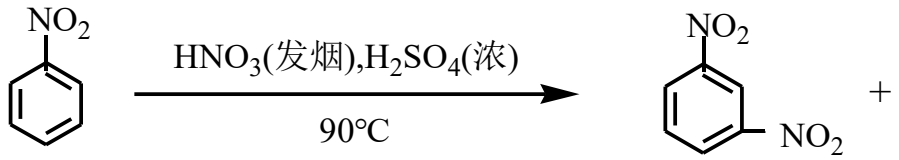


硝基苯不易继续硝化.在更高的温度下或发烟硫酸和发烟硝酸

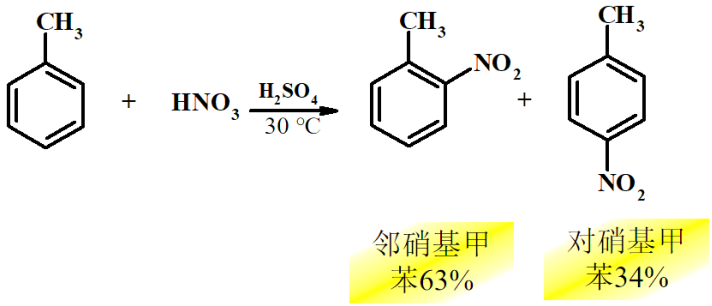
系，解决问题的思维方式和能力。

4、培养学生仔细、认真的学习态度。

的化合物作硝化剂才能引入第二个硝基,且主要生成间二硝基苯。



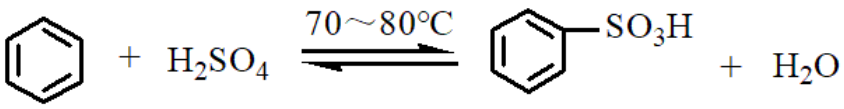
烷基苯在混酸的作用下,也发生环上取代反应,比苯容易,而且主要生成邻位和对位的取代物。如:



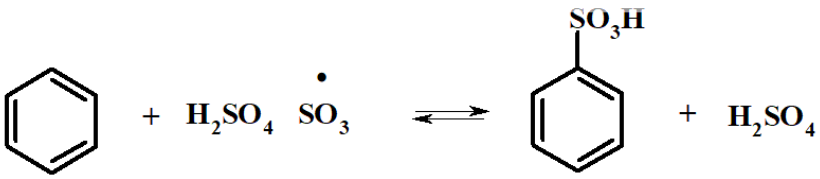
进一步硝化，生成2,4,6-三硝基甲苯（ TNT ）

3.磺化反应

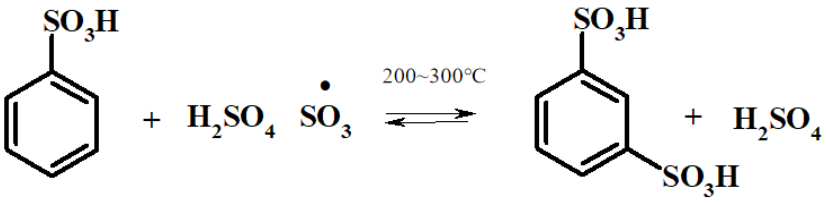
苯以及同系物在加热下与浓硫酸发生反应，苯环上的氢原子被磺酸基（－SO_3H）取代，生成苯磺酸。



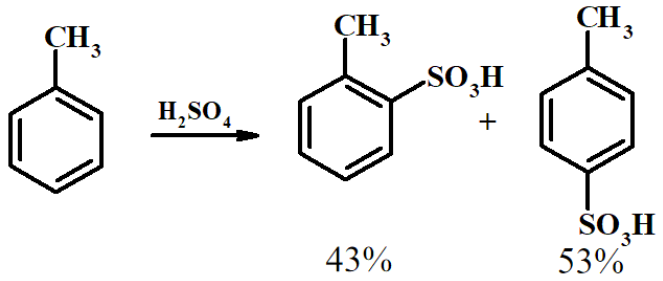
如用发烟硫酸发生反应，苯可在室温下被磺酸基（－SO_3H ）取代，生成苯磺酸。



苯磺酸在更高温度下继续磺化,可生成间苯二磺酸:

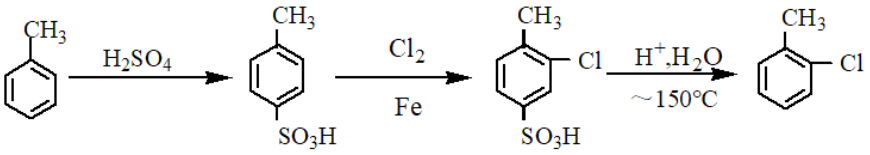


甲苯比苯容易磺化,主要产物:邻或对甲苯磺酸



知识拓展：磺化反应在有机合成中的应用

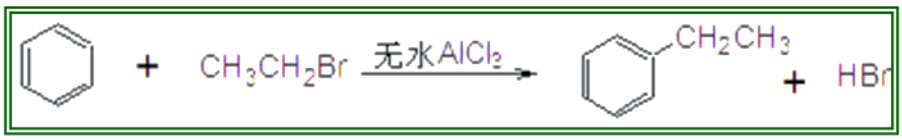
磺化反应是可逆反应，苯磺酸与水共热可脱去磺酸基。在有机合成中可以采取用磺酸基先占位，后除去的方法合成所需的化合物。例如，由甲苯制取邻氯甲苯时，若用甲苯直接氯代，得到难以分离的邻氯甲苯和对氯甲苯的混合物。若甲苯先磺化再氯化，产物经水解即可得到邻氯甲苯。

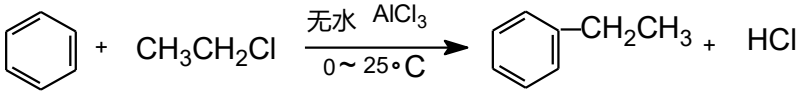


4.傅瑞德尔-克拉夫茨反应

傅瑞德尔-克拉夫茨（Friedel-Crafts）反应简称傅氏反应，它包括傅氏烷基化反应和傅氏酰基化反应。

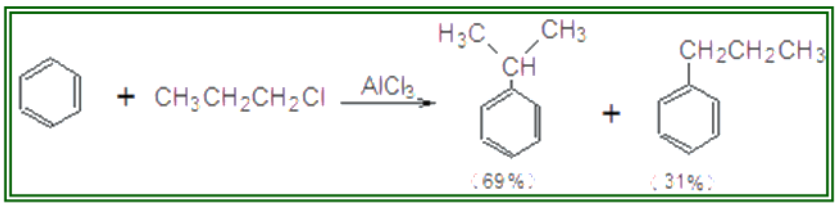
（1）烷基化 在无水三氯化铝的催化下，苯与卤代烷作用，芳环上引入烷基生成烷基苯，放出氯化氢的反应，叫傅氏烷基化反应，简称烷基化反应。常用的烷基化试剂有卤代烃、烯烃、醇等。催化剂除无水三氯化铝外，还可用无水三氯化铁、三氟化硼、氯化锌、硫酸等。





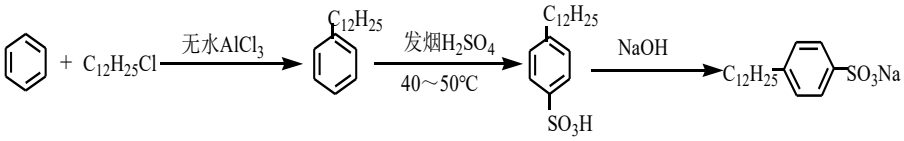
苯环上引入烷基后，由于烷基苯更易发生亲电取代反应，因

此往往产生多烷基苯。另外，当卤代烷烃含有三个碳原子时，则反应中常发生异构化（重排）。且异构化产物为主要产物。

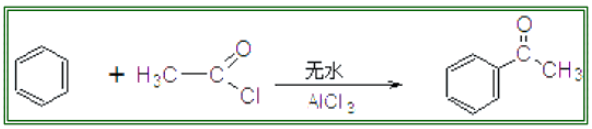


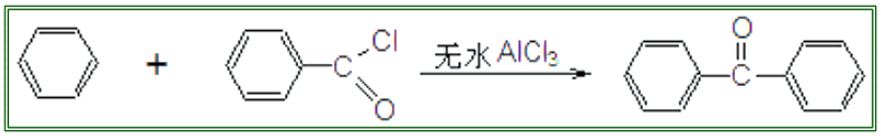
卤代烃是烷基化试剂，醇和烯烃也是常用烷基化试剂。

烷基化反应时，常常伴随多烷基化反应发生。为了使一烷基苯为主要产物，制备时，苯要过量。傅 -克烷基化反应在工业生产上有重要意义。工业上利用烷基化反应来制备合成洗涤剂（即洗衣粉）中的主要成分十二烷基苯磺酸钠。



（2）酰基化 在无水三氯化铝等路易斯酸的催化下，苯也能与酰氯（R-CO-Cl）或酸酐[(RCO$_2$）O]反应，生成芳香酮类，这一反应称为傅氏酰基化反应，简称酰基化反应。酰基化反应是制备芳香酮的重要方法。



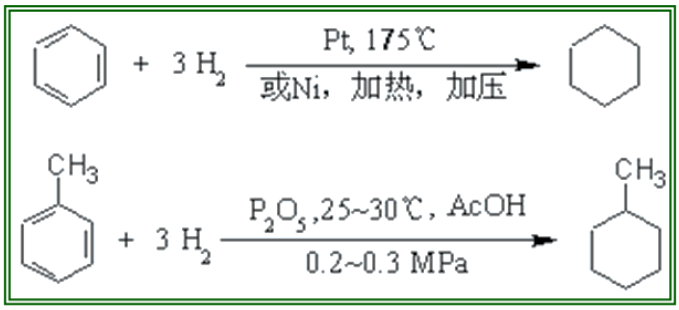


当芳环上连有硝基、羰基等强吸电子基团时，则不发生傅氏反应，因此酰基化反应不能生成多元取代物。

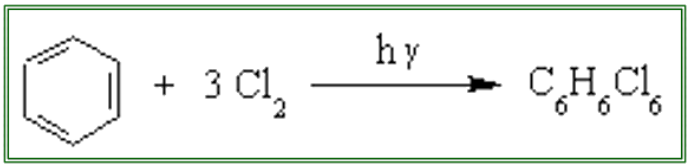
二、 加成反应

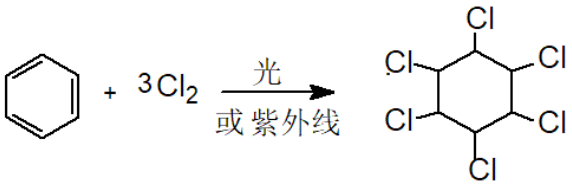
1.加氢 苯在催化剂存在时，于较高温度或加压下才能加氢生成

环己烷。



2.加氯　苯在紫外线的照射下能与氯加成生成六氯环已烷，简称666。

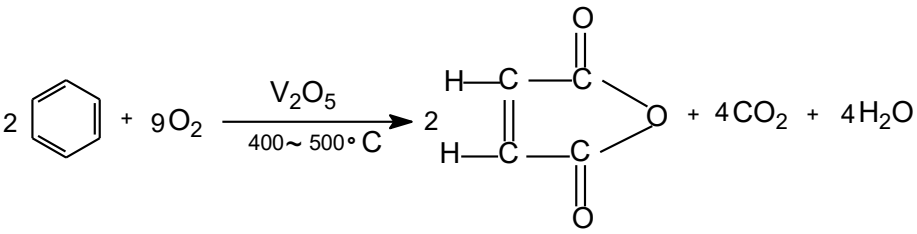


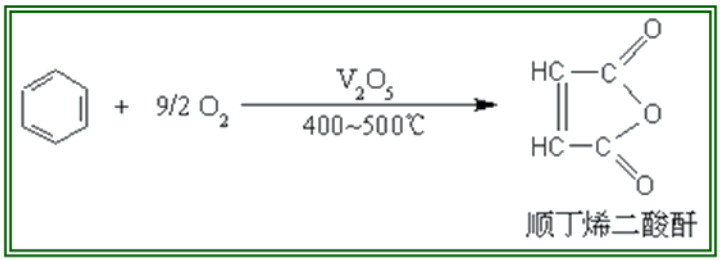


由于 666 化学性质稳定，残存毒性大，危害生态环境，现已禁止生产使用。

三、氧化反应

苯环很稳定的不易被氧化，不过在特殊的条件下苯环也能被氧化。例如，苯在五氧化二钒催化剂作用下能被空气氧化成顺丁烯二酸酐，这是工业上生成顺丁烯二酸酐的方法。





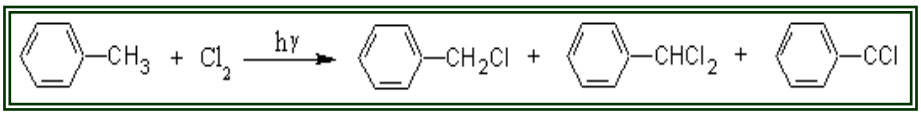
四、聚合反应

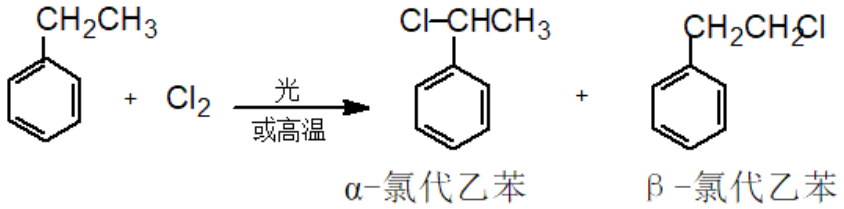
苯在一定的条件下也可以脱氢聚合生成聚对苯。

五、芳烃侧链上的反应

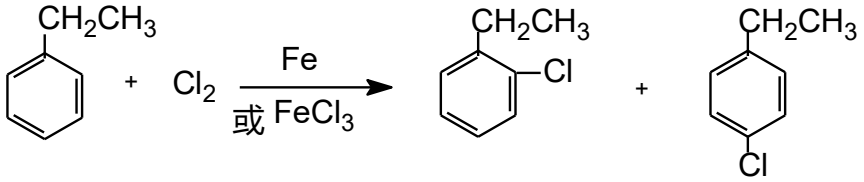
1.卤化反应

甲苯与氯气在光照下的反应发生在甲基上，生成氯化苄，同时生成少量苯基二氯甲烷和苯基三氯甲烷。



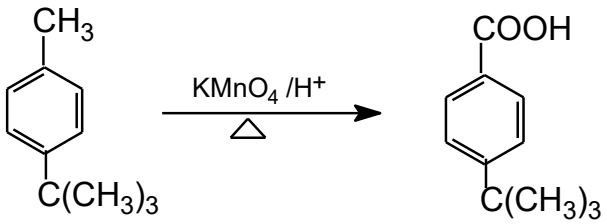


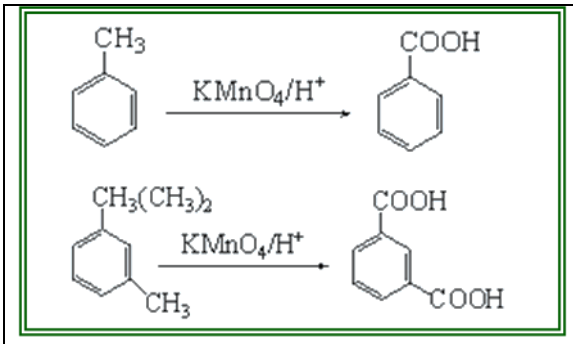
比较下反应，能得到什么启示？



2.氧化和脱氢反应

苯环本身很稳定。烷基苯易氧化，氧化侧链不管侧链多长，都变为羧基。



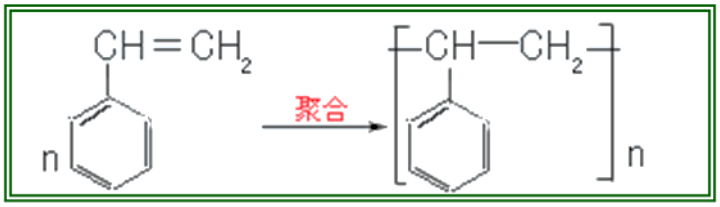


只要有 α-H 都可以氧化，常用氧化剂： $KMnO_4$、$K_2Cr_2O_7$、稀 HNO_3。某些烷基苯，在一定的条件下可以脱氢。

苯乙烯是由乙苯催化脱氢制得。

苯乙烯是生产聚苯乙烯，ABS 树脂、丁苯橡胶及离子交换树脂的原料。

在引发剂的作用下，苯乙烯可以聚合成聚苯乙烯。



聚苯乙烯的电绝缘性好，透光性好，易于着色，易于成型；缺点是耐热性差，较脆，耐冲击强度低。主要用于生产电器零件、仪表外壳、光学仪器等。

ABS 树脂指的是丙烯腈、1，3-丁二烯和苯乙烯的共聚物。共聚物中丙烯腈占 20%~30%，1，3-丁二烯占 6%~35%，苯乙烯占 45%~70%。主要用作工程塑料，广泛应用于汽车、建材、电器制品、家具等工业。

丁苯橡胶是世界上产量最大的合成橡胶。由丁二烯和苯乙烯共聚得到的合成橡胶，它的物理机械性能、加工性能和制品的使用性能都接近天然橡胶。耐热、耐油、耐磨、耐老化性能和硫化速度都优于天然橡胶，只是耐寒性、弹性、抗撕裂强度比天然橡

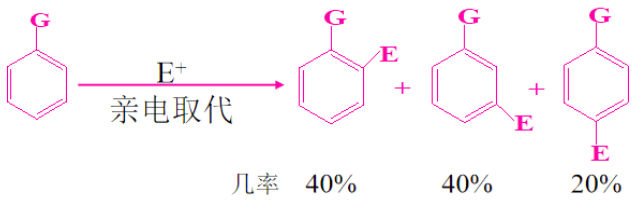
胶差，与天然橡胶并用可改善其性能。主要用于制造轮胎、运输皮带、胶管、胶鞋、防腐衬里、电绝缘材料等。

第五节　苯环上亲电取代反应的定位规律

一、一元取代苯的定位规律

苯的一元取代物只有一种。而一元取代苯 进行取代反应时，第二个基团取代环上不同位置的氢原子，可能得到邻、间和对位三种二元取代产物；但对一个具体反应来说，这些位置上的氢原子被取代的机会不是均等的。

如果不考虑取代基的影响，仅从统计规律的角度来分析，邻对位产物应为 60%，间位产物为 40%。



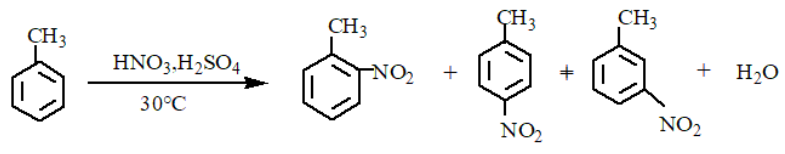
邻对位定位基：邻对位产物 ＞60%，G 为邻对位定位基。

间 位 定 位 基：间位产物>40%。 G 为间位定位基。

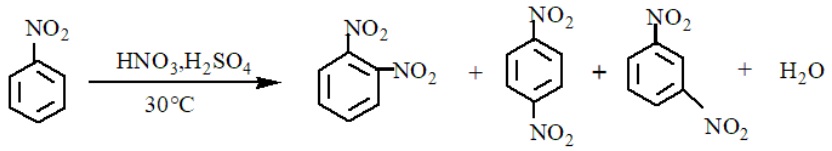
活 化 基 团：若取代基引入后，取代苯的亲电取代反应速度比苯快，则取代基为活化基团。

钝 化 基 团：若取代基引入后，取代苯的亲电取代反应速度比苯慢，则取代基为钝化基团。

例如，以甲苯和硝基苯的硝化为例，来观察一下反应产物的比例。

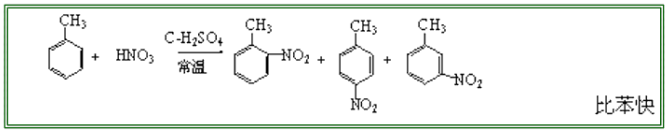


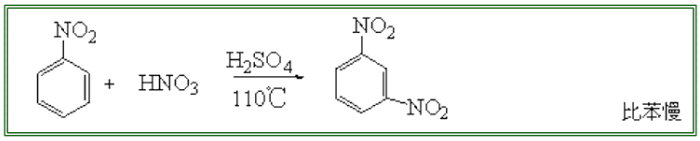
58%　　38%　　4%

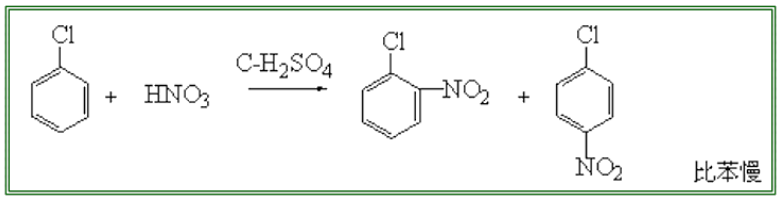


6.4%　　0.3%　　93.3%

再如：取代基对苯环的活性有影响定位基：







事实说明：第二个取代基进入的位置，是由第一个取代基的性质决定的，即原有取代基对新取代基的进入有定位效应，原有的取代基称为定位基。

定位效应：原有的取代基对后引入的取代基的指导作用叫定位效应。

二、两类定位基

根据实验结果可把苯环上原有取代基按其定位效应分成两类：

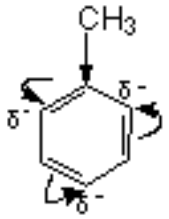
1.邻、对位定位基（第一类定位基）

这类定位基能使新引进的取代基主要进入它的邻位和对位（邻位和对位取代物之和大于 60％）。

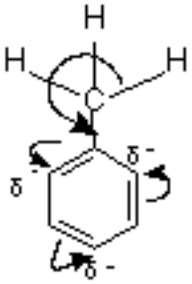
常见的邻对位定位基（按定位效应强弱排列）有：-O- ，-

$N(CH_3)_2$ ，$-NH_2$ ，-OH ，$-OCH_3$ ，$-NHCOCH_3$ ，-OCOR ，$-CH_3$ ，-R ，-X(I，Br，Cl)，$-CH_3COOH$ 等。 结构上的特点：与苯环直接相连的原子，一般都是饱和键或带有未共用电子对或带有负电荷，进行二元取代时，新引入的基团主要进入到定位基的邻位和对位。 特点：活化苯环，使反应容易进行，使新基进入邻、对位。 2.第二类定位基—间位定位基：一般使苯环钝化，即比苯难发生取代反应，发生取代反应时主要生成间位产物。 常见的间位定位基（按定位效应强弱排列）有：$-N^+(CH_3)_3$ ，$-NO_2$ ，-CN ，$-SO_3H$ ，-CHO ，-COR ，-COOH ，-COOR ，$-CONH_2$ 等。 定位的特点：与苯环相连的原子，一般带有不饱和键或带正电荷。进行二元取代反应时，新引入的基团主要进入其间位。 三、苯环上亲电取代反应定位规律的解释 苯环闭合大 π 键电子云是均匀分布的，即六个碳原子上电子云密度等同。当苯环上有一取代基后，取代基通过诱导效应或共轭效应使苯环上电子云密度升高或降低，同时影响到苯环上电子云密度的分布，使各碳原子上电子云密度发生变化。因此，进行亲电取代反应的难易以及取代基进入苯环的主要位置，会随原有取代基的不同而不同。从电子效应和空间效应两个主要方面解释。 1.取代基的电子效应 以几个典型的定位基为例作简要解释。 （1） 甲基 甲苯中的甲基碳原子为 sp3 杂化，苯环中碳原子为 sp2 杂化，sp3 杂化的碳原子的电负性弱于 sp2 杂化的碳原子，因此甲基可通过+I 效应向苯环提供电子。 同时甲基的三个 C—Hσ 键与苯环的 π 键有很小程度的重叠，形成 σ-π 共轭体系（也称超共轭体系），σ-π 共轭体系产生的超共轭效应使 C—H 键 σ 电子云向苯环转移。显然，甲基的+I 效应和	5、通过苯环的取代效应，树立有机化学结构思维，正确认识有机化合物结构和性质。

σ-π 超共轭效应均使苯环上电子云密度增加，由于电子共轭传递的结果，使甲基的邻、对位上增加的较多。所以，甲苯的亲电取代反应不仅比苯容易，而且主要发生在甲基的邻位和对位。

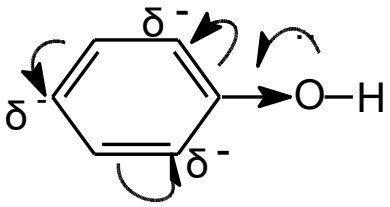


诱导效应(+I)



超共轭效应

（2）羟基（氨基）　它们是一个较强的邻、对位定位基。由于羟基中氧的电负性比碳的电负性强，对苯环表现出吸电子诱导效应（-I），使苯环电子云密度降低。但又由于羟基氧原子上 p 轨道上的未共用电子对可以与苯环上的 π 电子云形成 p-π 共轭体系，使氧原子上的电子云向苯环转移。由于给电子的共轭效应（+C）大于吸电子的诱导效应（-I），总的结果是羟基使苯环电子云密度增加，尤其是邻、对位增加较多，亲电取代反应时，苯酚比苯更为容易，而且取代基主要进入羟基的邻位和对位。

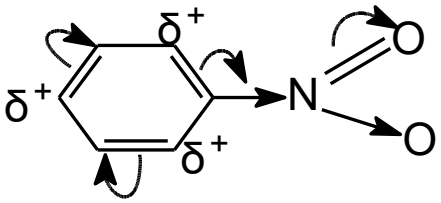


其它与苯环相连的带有未共用电子对的基团，如氨基、甲氨基、二甲氨基、甲氧基等对苯环的电子效应与羟基类似。

（3）　卤素　卤素对苯环具有吸电子诱导效应（-I）和供电子 p-π 共轭效应（+C），由于-I 强于+C，总的结果使苯环电子云密度降低，所以卤素对苯环上亲电取代反应有致钝作用，为致钝基团，亲电取代比苯困难。但当亲电试剂进攻苯环时，动态共轭效应起主导作用，供电子的共轭效应（+C）又使卤素的邻位和对位电子云密度高于间位，因此邻、对位产物为主要产物。

（4）硝基　它是一个间位定位基，它与苯环相连时，因氮原子

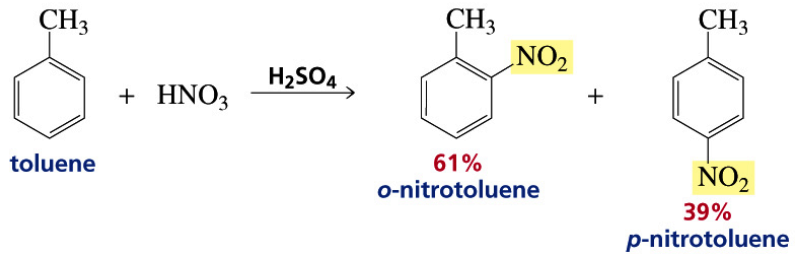
的电负性比碳大，对苯环具有吸电子诱导效应（-I）；同时硝基中的氮氧双键与苯环的大 π 键形成 π-π 共轭体系，使苯环上的电子云向着电负性大的氮原子和氧原子方向流动（-C）。两种电子效应作用方向一致，均使苯环上电子云密度降低，尤其是硝基的邻、对位降低的更多。硝基不仅使苯环钝化，亲电取代反应比苯困难，而且主要得到间位产物。



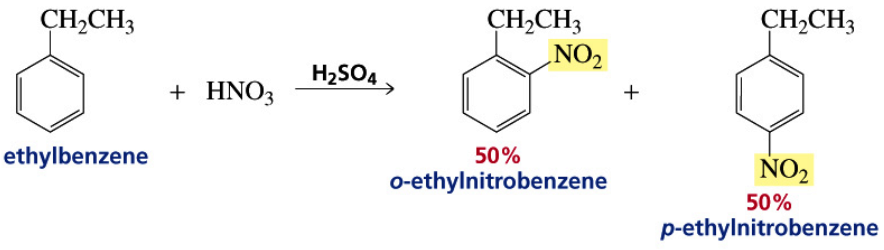
其它间位定位基，如氰基、羧基、羰基、磺酸基等对苯环也具有类似硝基的电子效应。

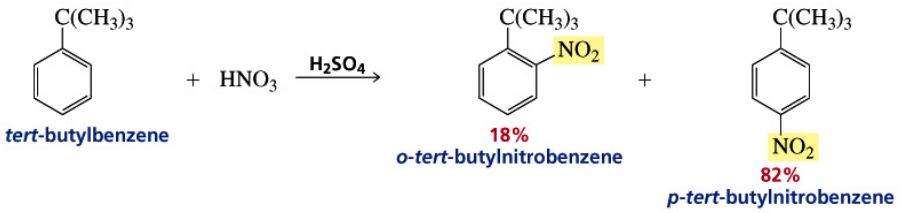
2.取代基的空间效应

取代基的空间位阻将影响邻对位比例，如：



取代基的体积越大，空间位阻大，邻位比例减少。



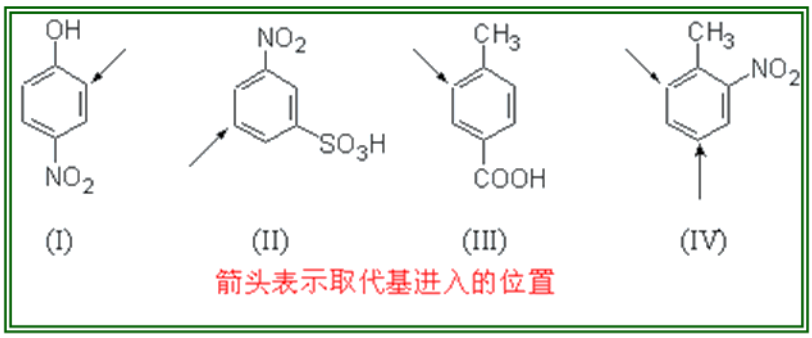


四、二元取代苯的定位规律

苯环上已有两个取代基时，第三个取代基进入的位置，取决于原有两个取代基。一般有以下几种情况：

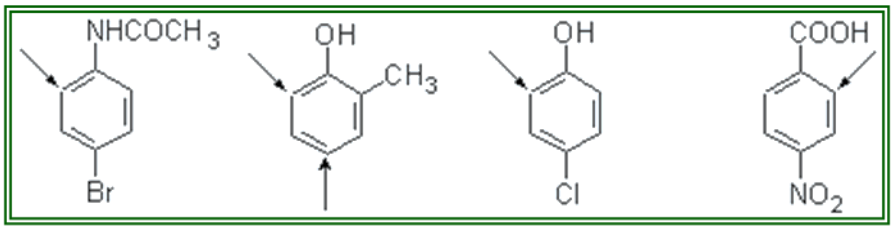
1.原有的两个取代基的定位效应一致时

此情况下，第三个取代基进入位置由于上述取代基的定位规则来决定。例如：

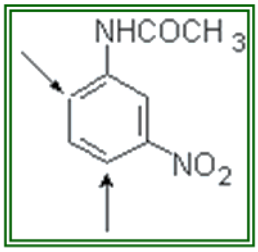


2.原有的两个取代基定位效应不一致时

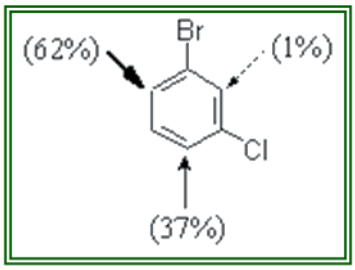
（1）同一类型的两个取代基的定位效应不一致时，第三个取代基进入的位置主要由定位效应强的取代基所决定。如：



（2）当两个取代基属于不同类型时，第三个取代基进入位置一般由邻对位定位基决定。例如：

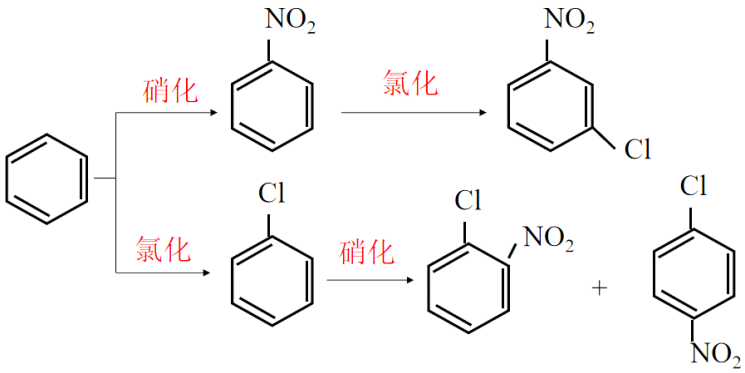


由于空间位阻，处于两基团之间的位置很少发生取代。

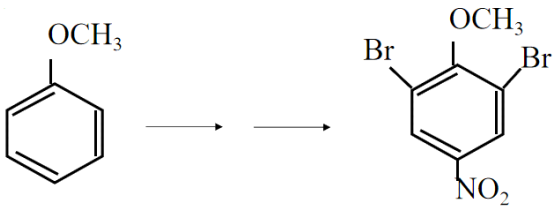


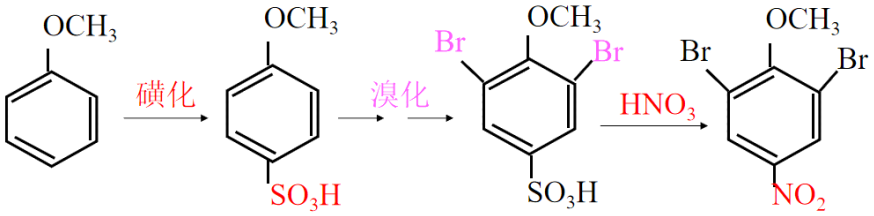
五、定位规律的应用

在科学实验及生产当中，应用定位规律，可以预测反应的主要产物，确定合理的合成路线，得到较高产量的合成产物。



应用举例 2:

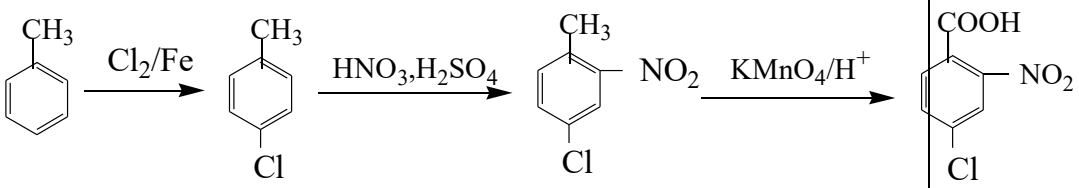




一般不先硝化，因为硝化后使苯环钝化，反应不易，产率低。

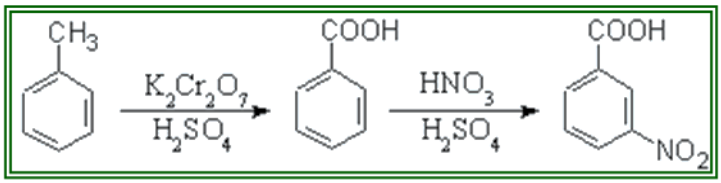
应用举例 3:

由甲苯合成 4-氯-2-硝基苯甲酸。甲苯应先卤代再硝化后氧化。

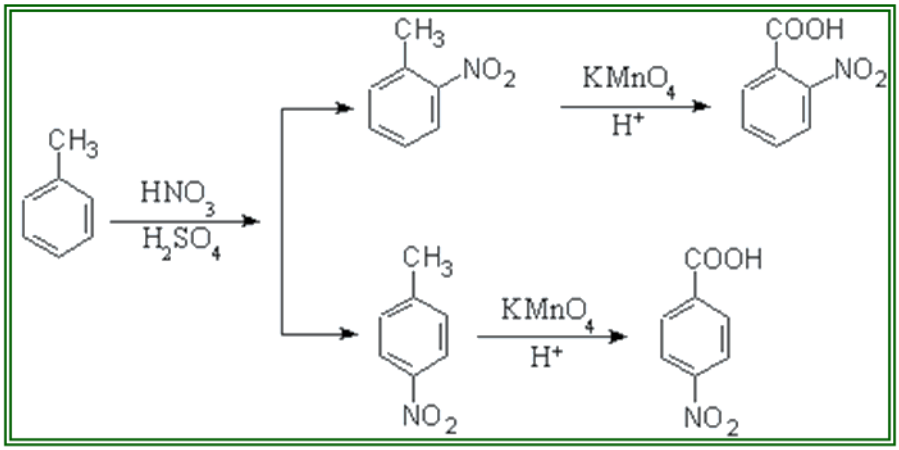


应用举例 4:

由甲苯合成间硝基苯甲酸：先氧化，后硝化。合成路线为：



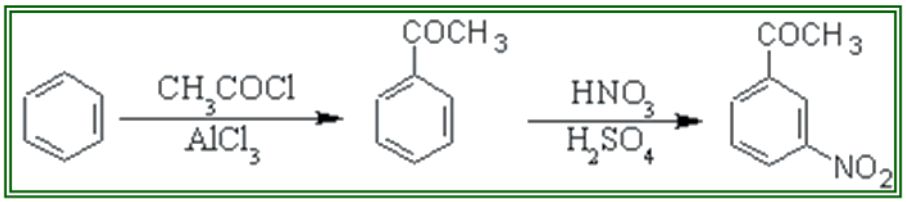
若合成邻硝基苯甲酸或对硝基苯甲酸，则顺序相反：



应用举例 5:

由苯合成间硝基苯乙酮

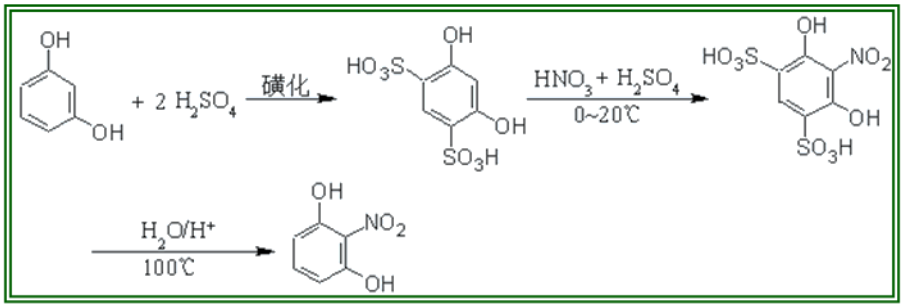
硝基是强吸电子基，不能进行傅氏反应。因此，从苯制备间硝基苯乙酮应先酰基化、后硝化。



应用举例 6：

由间苯二酚合成 2－硝基－1，3－苯二酚

以间苯二酚为原料经磺化、硝化、水解而制成产品。合成路线如下：



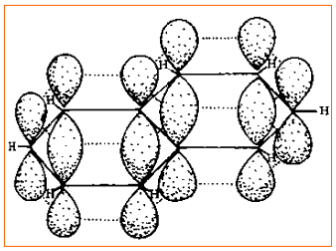
第六节　稠环芳烃

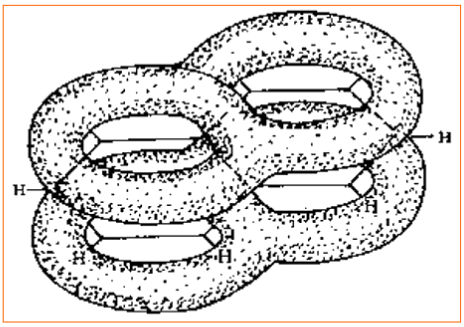
两个或两个以上的苯环共用两个邻位碳原子的化合物称为稠环芳烃。它们通常存在于煤焦油中，其相对密度大于 1，许多稠环芳烃为致癌物。萘、蒽、菲是合成染料、药物等的重要原料。

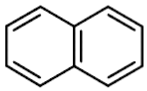
一、萘

1.萘分子的结构

萘是白色晶体，熔点 80.5℃，沸点 218℃，有特殊的气味，易升华。它不溶于水，而溶于热的乙醇及乙醚，常用作防蛀剂。萘分子中碳原子和氢原子都在同一平面内，碳-碳键的长度不全相等，各碳原子的位置也不完全等同，其中 1,4,5,8 四个位置等同，叫 α-位；2,3,6,7 四个位置也是等同，叫 β-位。结构如下：







萘的π轨道示意图

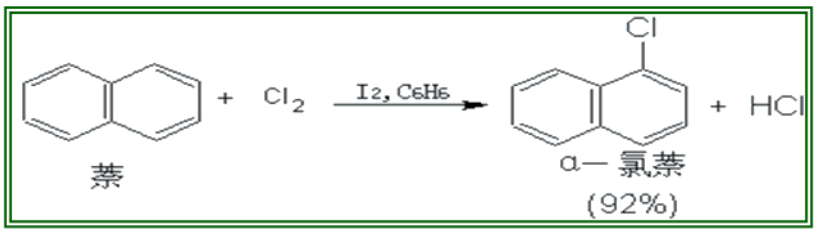
2.萘的性质

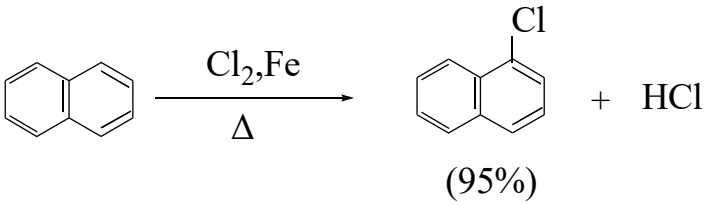
萘是无色片状晶体，熔点 80℃，沸点 218℃，易升华。萘具有芳香性，可以发生取代反应。由于萘的分子中各个碳原子电子云布不均匀，性质与苯有一定差异，它比苯易发生取代、氧化和加成等反应。

（1）亲电取代

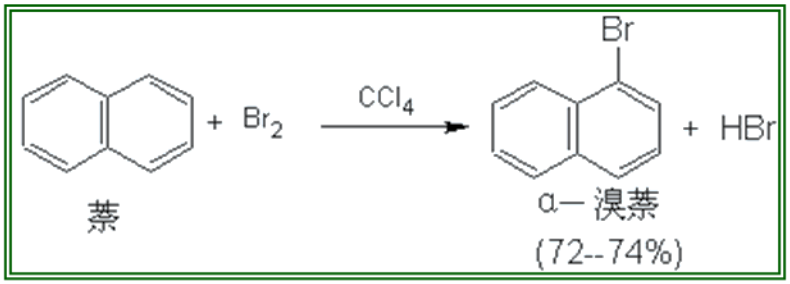
萘的亲电取代反应比苯容易进行。实验证实,萘的 α 位比 β 位活泼,取代反应一般发生在 α 位。

a.卤代 萘的氯化反应可以用苯作溶剂，产物为 α-氯萘：



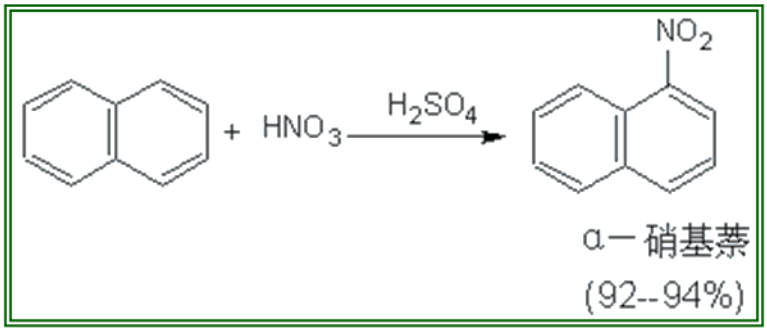


α-氯萘 是无色液体，沸点 259℃，常用作高沸点熔剂和增塑剂。萘的溴化不加催化剂即可进行，产物是 α-溴萘：



α-溴萘为无色液体，沸点 281℃。

b.硝化　萘用混酸硝化，主要产物是 α-硝基萘，只生成少量 β-硝基萘。

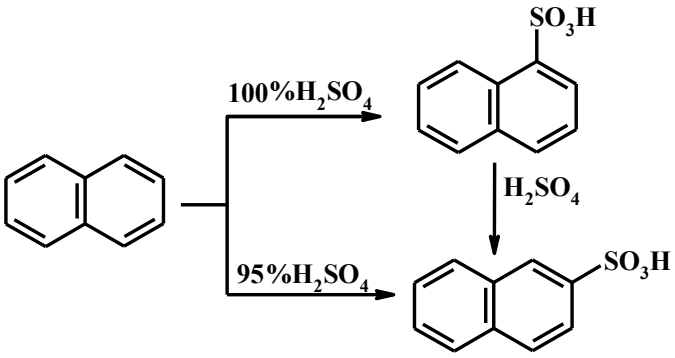


萘的硝化反应速度比苯的硝化要快几百倍.

α-硝基萘是黄色针状晶体,熔点 61℃,不溶于水而溶于有机溶剂.

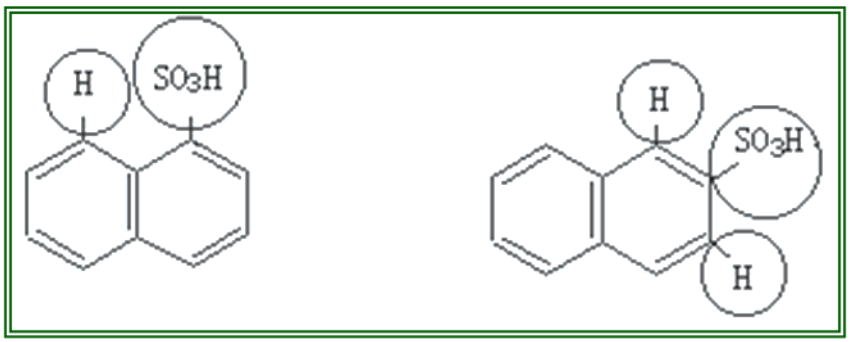
常用于制备α-萘胺(合成偶氮染料的中间体):

c.磺化萘　与浓硫酸在温度较低（低于 80℃）时磺化主要生成 α－萘磺酸；在高温（165℃）时主要生成 β－萘磺酸。磺化反应是可逆反应，在较高温度时，α－萘磺酸能迅速转变成 β－萘磺酸。



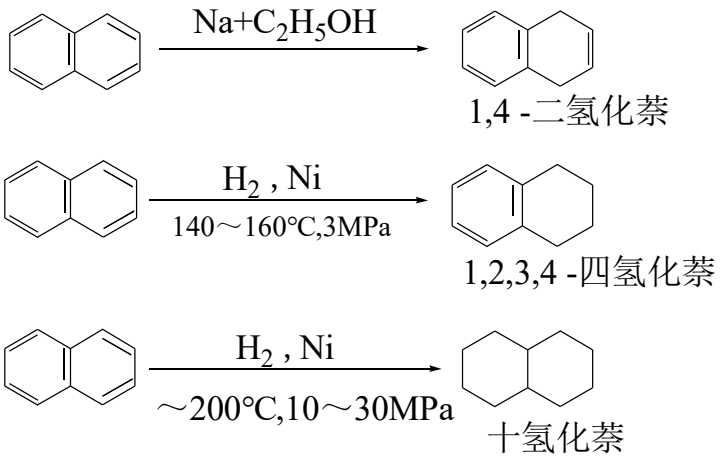
萘的 α-位比 β-位活泼，生成 α-萘磺酸的速度较快，但 α-萘磺酸中磺酸基与 8-位上的氢非常接近，其稳定性低于 β-萘磺酸，因此，α-萘磺酸更容易水解。磺化反应是可逆的，在较低温度下逆反应不显著，产物由速度控制，故以 α-萘磺酸为主；温度升高，产物

由平衡位置控制，故以较稳定的 β-萘磺酸为主。



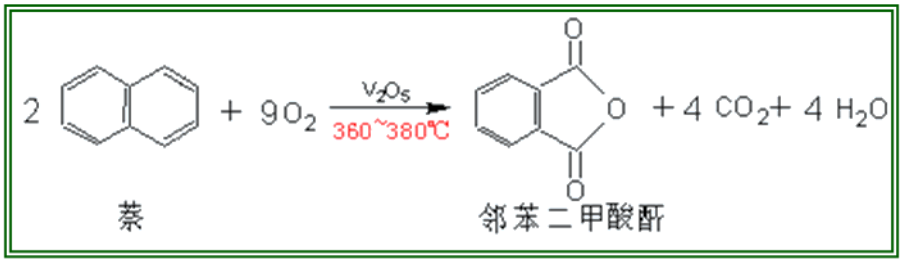
（2）加成反应

萘比苯易被加成，用新生态的氢就可以把萘还原为四氢化萘，进一步加氢可得到十氢化萘。四氢化萘(萘满)沸点 270.2℃;十氢化萘(萘烷),沸点 191.7℃.所以它们都是良好的高沸点溶剂.

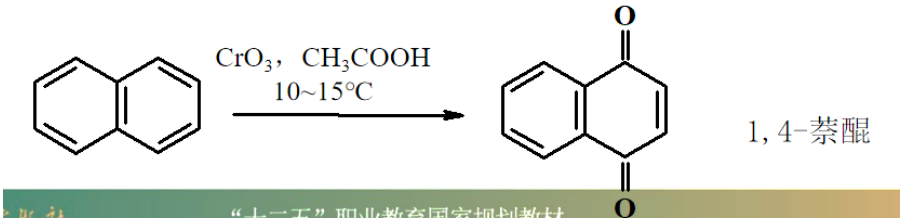


（3）氧化反应

萘比苯易氧化，不同的氧化条件，产物不同。如：在催化条件下氧化，一个环开环生成邻苯二甲酸酐：



这是邻苯二甲酸酐的一个工业制法，也是萘的主要用途。再如：



3.萘的亲电取代反应定位规律

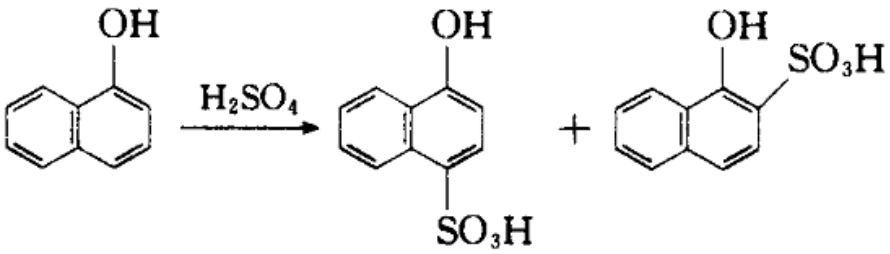
萘衍生物进行取代反应的定位作用要比苯衍生物复杂。

原则上:第二取代基的位置要由原有取代基的性质和位置以及反应条件来决定。但由于 位的活性高,在一般条件下,第二取代基容易进入 位。

此外,环上的原有取代基还决定发生“同环取代”还是“异环取代”。

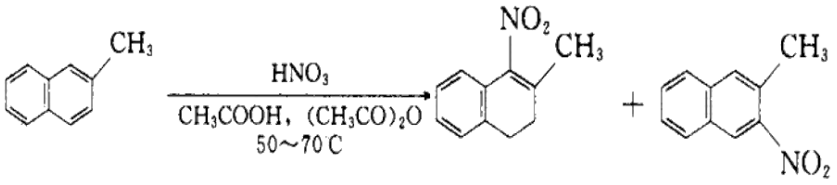
（1）当第一个取代基是邻对位定位基时

由于它能使和它连接的环活化,因此第二个取代基就进入该环,即发生“同环取代”.若原来取代基是在 α 位,则第二取代基主要进入同环的另一 α 位.



主要产物

若原来取代基是在 β 位,则第二取代基主要进入同它相邻的 α 位。

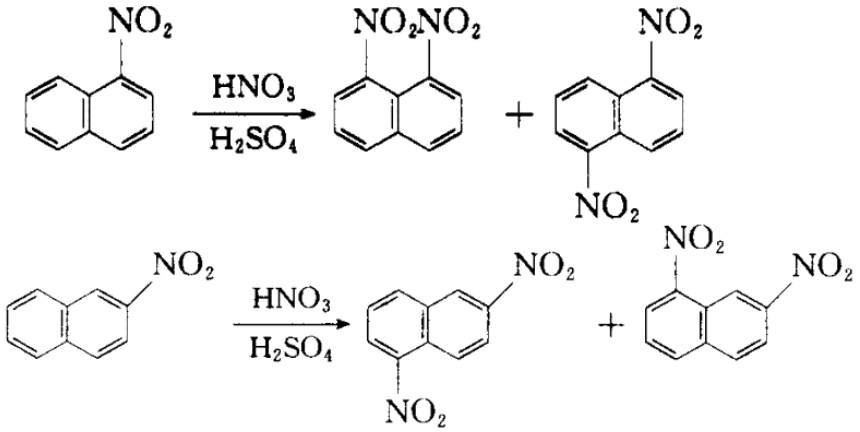


（主要产物） 10 ： 1(次要产物)

(2) 当第一个取代基是间位定位基时

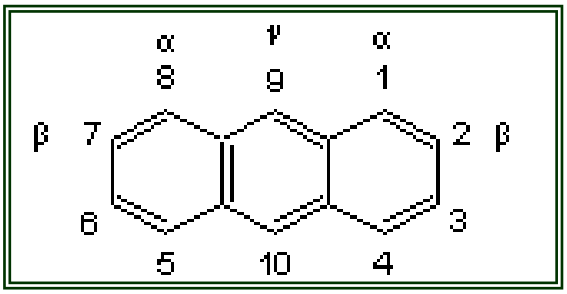
它使所连接的环钝化,第二个取代基便进入另一环上,发生“异

环取代”。不论原有取代基是在 α 位还是在 β 位,第二取代基一般进入另一环上的 α 位.

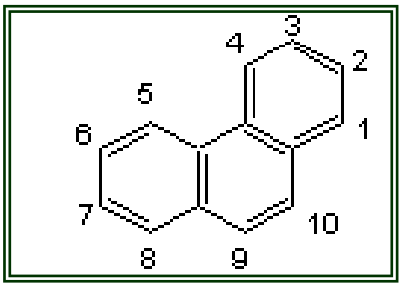


二、蒽和菲

蒽存在于煤焦油中, 分子式为 C14H10。蒽是无色的片状晶体，由弱蓝色的荧光。不溶于水，难溶于乙醇和乙醚，易溶于热苯。荣典 217℃，沸点 354℃。它可以从煤焦油中提取，主要用于合成蒽醌。蒽环的编号如下：



菲的分子式也为 $C_{14}H_{10}$，也是三个苯环稠合的稠环芳烃，但非直线形。菲与蒽是异构体。菲环的编号如下：

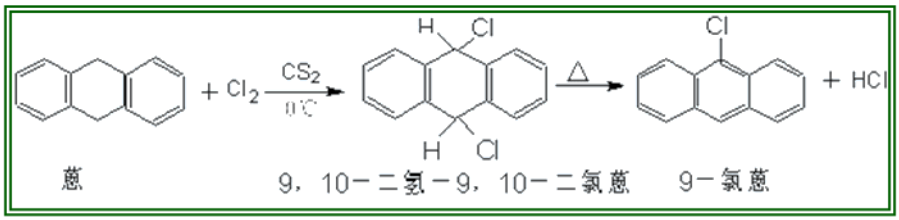


蒽是有光泽的无色片状晶体，熔点 101℃，沸点 340℃，不溶于水，易溶于苯，溶液有蓝色荧光，菲也可从煤油中提取。

蒽和菲互为同分异构体，化学性质也相似。可以发生亲电取代、加成和氧化，9，10 位活性最高。

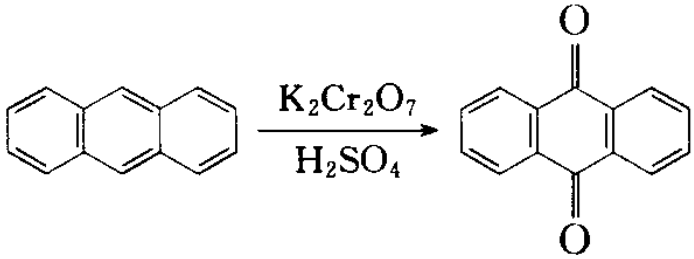
1.亲电取代反应

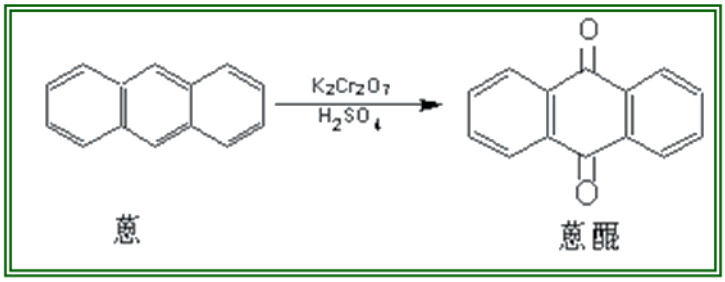
蒽与氯或溴在低温下生成加成产物，加热时放出卤化氢生成 9-氯蒽或 9-溴蒽。



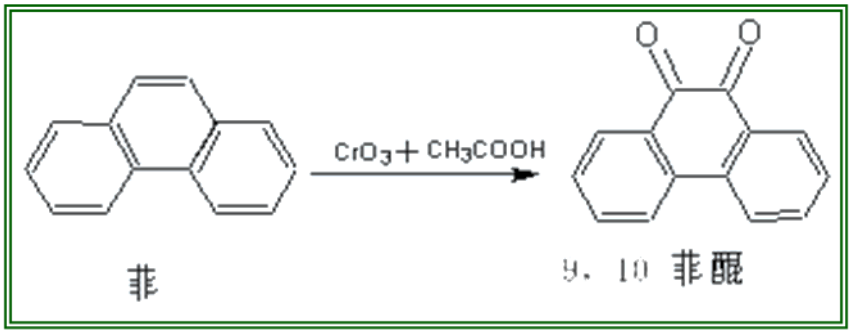
2.氧化反应

蒽容易氧化成醌—蒽醌。蒽醌的许多衍生物是染料中间体，用于制备蒽醌染料。





菲容易氧化成醌——菲醌。



菲醌是一种农药，可防止小麦莠病、红薯黑斑病等，不过目前，菲还没有突破性的重要用途。

知识拓展：　休克尔规则和芳香性

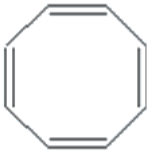
具有（4n+2）（n=0 或正整数）个 π 电子的环状共轭多稀化合物可望具有芳香性。这个规则适用于平面单环多稀体系。

按照休克尔规则，许多烃类化合物中，虽然没有苯环存在，但乃具有芳香性，故把这类化合物称为非苯芳烃。例如环丙基正离子、环戊二烯负离子和环庚三烯正离子，虽然它们的分子中没有苯环，但其 π 电子数符合 4n+2 规则，因此具有芳香性，属于非苯芳烃。

环丙烯正离子

环戊二烯负离子

环庚三烯正离子



环辛四烯

环辛四烯（[8]轮烯）分子中的 π 电子数为 8，不符合 4n+2 规则，故没有芳香性。

休克尔规则不仅可以判断苯环、稠环的芳香性，还可以判断其他碳环或含非碳元素环的芳香性。

第七节　芳烃的来源与制备

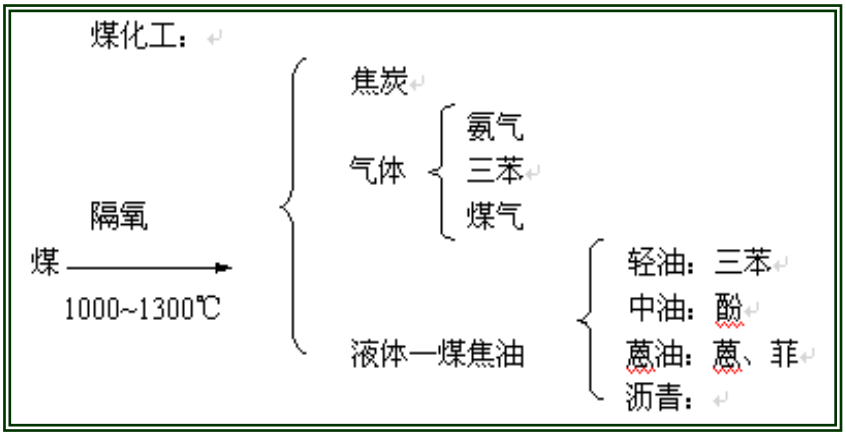
芳烃是重要的有机化工原料，其中最重要的是苯、甲苯、二甲苯和萘，它们是有机化工的基础原料。芳烃主要来源于石油加工和煤加工。

一、由石油加工得到芳烃

1.从石油裂解的副产物中提取芳烃

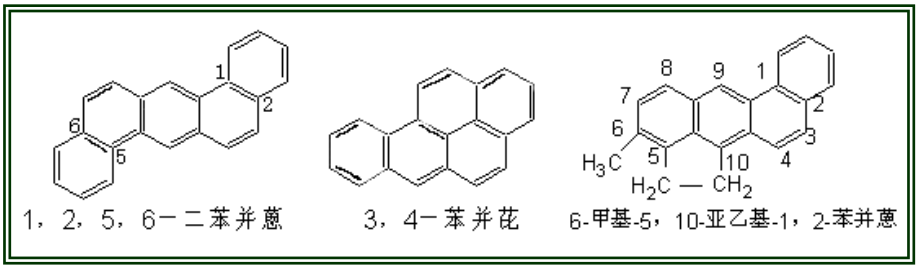
2.石油芳构化

二、从煤油中提取芳烃



知识拓展：致癌稠环芳烃

人们注意到在长期从事煤焦油作业的人员中有皮肤癌症的病例。后经研究，发现用合成方法制得的 1,2,5,6-二苯并蒽有显著的致癌性。煤焦油中存在的微量 3,4-苯并芘有着高度的致癌性。近年来的研究认为，致癌芳烃多为蒽和菲的衍生物。下面化合物均有显著的致癌作用。



作业与思考 见书本课后习题

第八章　对映异构

授课章节	第八章 对映异构		
教学时数	3	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法
教学主要内容： 理解 D/L 相对构型标记方法；			

理解分子结构中的对称因素； 掌握比旋光度的含义与应用； 掌握 R/S 构型标记方法。 掌握手性分子的表示方法。	
教学目标及要求： **知识目标** 理解 D/L 相对构型标记方法； 理解分子结构中的对称因素； 掌握比旋光度的含义与应用； 掌握 R/S 构型标记方法。 掌握手性分子的表示方法。 熟悉费歇尔投影式的书写方法。 **能力目标** 培养学生分析问题、解决问题的能力 培养学生创新意识和创新能力 **素养目标** 养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。 **思政元素** 以 2001 年诺贝尔化学奖为例，以培养学生对待科学严谨、务实、求真的态度，同时增强学生专业自信心，培养学生为科学奉献的精神。	
教学重点及难点： 掌握比旋光度的含义与应用； 掌握 R/S 构型标记方法 费歇尔投影式的书写方法	思政内容设计
教学过程： **思政元素：** **催化不对称合成——2001 年诺贝尔化学奖**	

2001 年 10 月 10 日，瑞典皇家科学院将本年度的诺贝尔化学奖授予了三位科学家，他们分别为曾在美国密苏里州圣路易斯市孟山都公司工作的威廉·诺尔斯博士、日本名古屋大学的野依良治教授及美国加利福尼亚州拉霍亚的斯克里普斯研究所的巴里·沙普利斯教授。诺尔斯博士与野依良治教授由于在催化手性氢化反应的开创性工作分享了一半的奖金□沙普利斯教授则因对催化手性氧化反应的发展作出突出贡献而获得了另一半奖金．这三位化学家在催化手性/不对称合成领域所取得的原创性贡献和突破性成就，无论是对学术研究还是对新的医药、材料的合成与发展都是极其重要的。他们的成就已成功地应用于许多药物，比如抗生素、心脏病药以及治疗帕金森综合症的药物的工业合成。此外，此项技术也用于生产调味剂、甜味剂及杀虫剂以及其他生物活性物质。 对映异构 按结构不同，同分异构现象分为两大类。一类是由于分子中原子或原子团的连接次序不同而产生的异构，称为构造异构。构造异构包括碳链异构、官能团异构、位置异构及互变异构等。另一类是由于分子中原子或原子团在空间的排列位置不同而引起的异构，称为立体异构。立体异构包括顺反异构、对映异构和构象异构。	1、启发、培养学生探索科学、创新的精神，树立正确的人生态度和价值观。
第一节 偏振光和物质的旋光性 一、偏振光 光是一种电磁波，光在振动的方向与其前进的方向垂直。普通光的光波是在与前进方向垂直的平面内，以任何方向振动。如果使普通光通过一个尼科尔棱镜，那么只有和棱镜的晶轴平行振动的光才能通过。如果这个棱镜的晶轴是直立的，那么只有在这个垂直平面上振动的光才能通过，这种只在一人方向上振动的光称为平面偏振光，简称偏振光。 二、旋光物质和非旋光物质	2、通过偏振光的发现，启发学生对科学的兴趣和探索未知事物的好奇心。

实验证明，当偏振光通过葡萄糖或乳酸等物质时，偏振光的振动方向会发生旋转。物质使偏振光的振动方向发生旋转的性质称为旋光性。具有旋光性的物质称为旋光性物质，或光活性物质。旋光性物质使偏振光的振动方向旋转的角度，称为旋光度，用 α 表示。如果从面对光线入射方向观察，使偏振光的振动方向顺时针旋转的物质称右旋体，用“+”表示，而使偏振光的振动方向逆时针旋转的物质，称左旋体，用“—”表示。

三、旋光度和比旋光度

旋光性物质的旋光度和旋光方向可用旋光仪来测定。

旋光度的大小和方向，不仅取决于旋光性物质的结构和性质，而且与测定时溶液的浓度（或纯液体的密度）、盛液管的长度、溶剂的性质、温度和光波的波长等有关。一定温度、一定波长的入射光，通过一个 1 分米长盛满浓度为 $1g\bullet ml^{-1}$ 旋光性物质的盛液管时所测得的旋光度，称比旋光度，用 $[\alpha]^t_\lambda$ 表示。所以比旋光度可用下式求得：

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

式中 ρ_B 是旋光性物质溶液的浓度，即 1 毫升溶液里所含物质的克数；L 为盛液管的长度，分米，*t* 为测定时的温度；λ 为光源的波长。在一定的条件下，旋光性物质的比旋光度是一个物理常数。

测定旋光度，可计算出比旋光度，从而可鉴定末知的旋光性物质。例如。某物质的水溶液浓度为 5g/100ml，在 1 分米长的盛液管内，温度为 20℃，光源为钠光，用旋光仪测出旋光度为-4.64º。按照上面的公式，此物质的比旋光度应为：

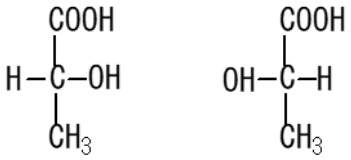
$$[\alpha]^t_\lambda = \frac{\alpha}{\rho_{\mathrm{B}} \times \mathcal{L}} \rightarrow \alpha = [\alpha]^t_\lambda \times \rho_{\mathrm{B}} \times \mathcal{L}$$

测定已知旋光性物质的旋光度，也可计算出该物质溶液的浓度。如一葡萄糖溶液在 1 分米长的盛液管中测出其旋光度为+3.4º，而它的比旋光度查知为+52.5º，按以上比旋光度公式即可

计算出此葡萄糖溶液的浓度： $$[\alpha]_\lambda^t = \frac{\alpha}{\rho_B \times \mathcal{L}} \rightarrow \rho_B = \frac{\alpha}{[\alpha]_\lambda^t \times \mathcal{L}} = \frac{3.4}{52.5 \times 1}$$ 第二节 手性和手性分子 一、手性的概念 象人的两只手，由于五指的构型不同，左手和右手互为实物和镜像关系，但不能完全重叠，称为手性。 具有手性的分子，称为手性分子或手征性分子。 判断一个化合物是不是手性分子，一般可考查它是否有对称面或对称中心等对称因素。 而判断一个化合物是否有旋光性，则要看该化合物是否是手性分子。如果是手性分子，则该化合物一定有旋光性。如果是非手性分子，则没有旋光性。所以化合物分子的手性是产生旋光性的充分和必要的条件。 二、手性分子和对映异构体 分子的对称因素：对称因素可以是一个点、一个轴或一个面。 对称面：把分子分成互为实物和镜像关系两半的假想平面，称为对称面。 对称中心：分子中任意原子或原子团与 P 点连线的延长线上等距离处，仍是相同的原子或原子团时，P 点就称为对称中心。 凡具有对称面或对称中心任何一种对称因素的分子，称为对称分子，凡不具有任何对称因素的分子，称为不对称分子。 第三节 含一个手性碳原子的化合物 一、对映异构 用不同的方法得到的乳酸，结构式相同，化学性质也相同，但它们的旋光性不同。例如，由肌肉过度运动产生的乳酸，可使偏振光的振动方向顺时针旋转 3。8 度；由左旋乳酸杆菌使葡萄糖或乳糖等发酵而产生的乳酸可使偏振光的振动方向向逆时针方向	3、通过手性分子，培养学生对化学结构的认识和对化学美学鉴赏能力。

旋转 3。8 度。这两种方法产生的乳酸分别称为右旋乳酸和左旋乳酸，分别用（+）-乳酸和（-）-乳酸表示。

分析乳酸分子结构，可知其含有一个连有四个不相同原子或原子团的碳原子，这种碳原子称为手性碳原子，一般用 C^*表示。乳酸分子中的第二个碳原子即为手性碳原子，它分别连接-OH、-COOH、$-CH_3$ 和-H4 个不相同的原子或原子团，这些基团在空间有两种不同的排列方式，可用立体结构式表示：



像乳酸分子这样存在构造相同，但构型不同，彼此互为实物和镜像关系，相互对映而不能完全重合的现象，叫做对映异构体。（+）-乳酸和（-）-乳酸是互为镜像关系的异构体，称对映异构体，简称对映体。因其对映体的旋光性不同，因此又称旋光性异构体或光学异构体。

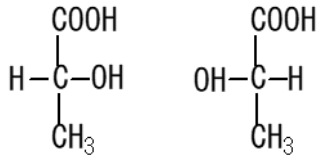
二、外消旋体

在实验室合成乳酸时，得到的是等量的左旋体和右旋体混合物，这种由等量的对映体所组成的混合物称为外消旋体。因这两种组分比旋光度相同，旋光方向相反。所以旋光性正好互相抵消。外消旋体不显旋光性，一般用（　）表示。

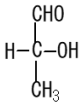
三、费歇尔投影式

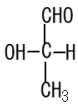
因对映异构属于构型异构，分子的构型最好用分子模型或立体结构式表示，但书写时相当不方便。一般用费歇尔投影式表示。其投影规则如下：一般将分子中含有碳原子的基团放在竖线相连的位置上，把命名时编号最小的碳原子放在上端。然后把这样固定下来的分子模型投影到纸平面上。这样将手性碳原子投影到纸面上，把分子模型中指向平面前方的两个原子或原子团投影到横线上，把指向平面后方的两个原子或原子团投影到竖线上，有时手性碳原子可略去不写。例如乳酸的一对对映体可用下式表

4、通过费歇尔投影式，培养学生探索和创新精神，树立正确的人生态度

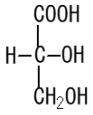
示：  由此可见,含一个手性碳原子的分子的费歇尔投影式是一个十字交叉的平面式。它所代表的分子构型是：十字交叉点处是手性碳原子，在纸面上，以竖线和手性碳原子相连的上、下两个原子或原子团位于纸平面的后方，以横线和手性碳原子相连的左右两个基团位于纸平面的前方。但是，由于同一个分子模型摆放位置可以是多种多样，所以投影后得到的费歇尔投影式也有多个。 费歇尔投影式必须遵守下述规律，才能保持构型不变： （1）投影式中手性碳原子上任何两个原子或原子团的位置，经过两次或偶数次交换后构型不变。 （2）如投影式不离开纸平面旋转 180 度，则构型不变。 （3）投影式中一个基团不动，其余三个按顺时针或逆时针方向旋转，构型不变。 反之，如基团随意变动位置，则构型可能发生变化。 四、构型的标示方法 两种不同的构型的对映异构体，可用分子模型、立体结构式或费歇尔投影式来表示。这些表示法只能一个代表左旋体，一个代表右旋体，不能确定两个构型中哪个是左旋体，哪个是右旋体。因旋光仪只能测定旋光度和旋光方向，不能确定手性碳原子上所连接基团在空间的真实排列情况。下面介绍两种构型的标示方法。 1、D、L 命名法 在 1951 年以前还没有实验方法测定分子的构型，因而选择一个简单的对映异构体，人为规定它的构型。费歇尔选择了（+）-甘油醛作为标准，其投影式为三个碳原子在竖线上，-CHO 位于上方，-CH_2OH 位于下方，（+）-甘油醛的羟基在右边，定为 D 构	和价值观。

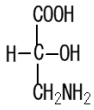
型，其对映体（-）-甘油醛的羟基在左边，定为 L 构型。

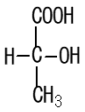

D-(+)-甘油醛


L-(-)-甘油醛

然后将其它分子的对映异构体与标准甘油醛通过各种直接或间接的方式相联系，来确定其构型，例如下列化合物都是 D 构型：


D-(-)-甘油酸


D-(+)-异丝氨酸

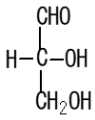

D-(-)-乳酸

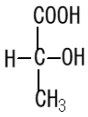
D、L 构型标示法有一定的局限性，它一般只能标示含一个手性碳原子的构型，由于长期习惯，糖类和氨基酸类化合物，目前仍沿用 D、L 构型的标示方法。

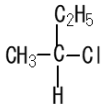
2、R、S 标示法

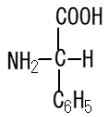
R、S 构型标示的方法，是 1970 年由国际纯粹和应用化学联合会建议采用的。它是基于手性碳原子的实际构型进行标示，因此是绝对构型。其方法是：按次序规则，对手性碳原子上连接的四个不同原子或原子团，按优先次序由大到小排列为 a→b→c→d，然后将最小的 d 摆在离观察者最远的位置，最后绕 a→b→c 划圆，如果为顺时针方向，则该手性碳原子为 R 构型；如果为逆时针方向，则该手性碳原子为 S 构型。

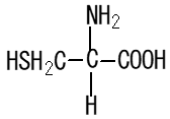
对于费歇尔投影式，直接按照 a→b→c 划圆方向标示 R、S 构型的规律是：当最小的基团在横线上时，如果 a→b→c 划圆方向是顺时针，为 S 构型，是逆时针为 R 构型；当最小基团在竖线上时，如果 a→b→c 划圆方向是顺时针，为 R 构型，是逆时针，为 S 构型。

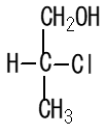

R-甘油醛

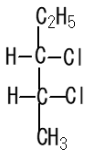

R-乳酸


S-2-氯丁烷


S-2-氨基苯乙酸


S-2-氨基-3-巯基丙酸


R-2-氯-1-丙醇


（2S，3R）-2，3-二氯戊烷

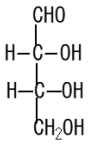
值得注意的是，D、L 构型和 R、S 构型之间并没有必然的对应关系。例如 D-甘油醛和 D-2-溴甘油醛，如用 R、S 标示法，前者为 R 构型，后者却为 S 构型。

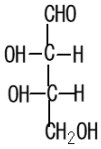
此外，化合物的构型和旋光方向也没有内在的联系，例如 D-（+）-甘油醛和 D-（-）-乳酸。因构型和旋光方向是两个不同的概念。构型是表示手性碳原子上四个不同的原子或原子团在空间的排列方式，而旋光方向是指旋光物质使偏振光振动方向旋转的方向。

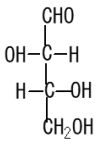
第四节、含两个手性碳原子的化合物

一、含两个不相同手性碳原子的化合物

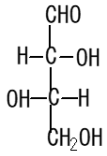
2，3，4-三羟基丁醛，分子中具有两个不相同的手性碳原子。2 号位手性碳原子连接的 4 个原子或基团分别是-OH、-CHO、-CH（OH）CH_2OH、-H，而 3 号位手性碳原子连接的 4 个原子或基团分别是-OH、-CH（OH）CHO、-CH_2OH、-H。这是两个不同的手性碳原子。由于每一个手性碳原子有两种构型，因此该化合物应有 4 种构型。它们的 4 个光学异构体的费歇尔投影式表示如下：


D-（-）-赤藓糖 2R，3R


L-（+）-赤藓糖 2S，3S



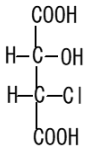
D-（-）-苏阿糖　2S，3R



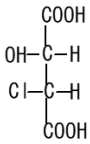
L-（+）-苏阿糖 2R，3S

由上可知，含一个手性碳原子的化合物，有两个光学异构体；含两个不相同手性碳原子的化合物，有 4 个光学异构体。依此类推，含有 n 个不相同手性碳原子化合物的光学异构体的数目应为 2^n 个，组成对映体的数目则有 2^{n-1} 对。

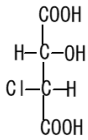
含两个手性碳原子的光学异构的构型，通常是用 R、S 构型标示方法，分别表示出手性碳原子的构型。对于费歇尔投影式，可直接按 a→b→c 划圆方向，标示手性碳原子的 R、S 构型。例如：



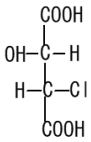
2R，3S



2S，3R



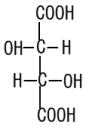
2S，3S



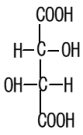
2R，3R

二、含两个相同手性碳原子的化合物

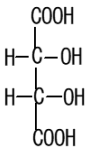
2，3-二羟基丁二酸（酒石酸），因第三碳原子和第二碳原子上连接的 4 个原子或基团，都是-OH、-COOH、-CH（OH）COOH、-H，，所以酒石酸是含两个相同手性碳原子的化合物。它和含两个不相同手性碳原子的四碳糖不同，只有三种构型。因其中赤型特征的分子，有对称面和对称中心，这两个手性碳原子所连接基团相同，但构型正好相反，因而它们引起的旋光度大小相等，方向相反，恰好在分子内部抵消，所以不显旋光性。



D-（-）-酒石酸 2S，3S



L-（+）-酒石酸 2R，3R



meso-酒石酸 2R，3S

像这种分子中虽有手性碳原子，但因有对称因素而使旋光性在内部抵消，成为不旋光的物质，称为内消旋体。通常以 meso 或 i 表示。内消旋体和对映体的纯左旋体或右旋体互为非对映体，所以内消旋体和左旋体或右旋体，除旋光性不同外，其它物理性质和化学性质都不相同。

由此可见，分子中有无手性碳原子不是判断分子有无旋光性的绝对依据。分子有旋光性的绝对依据是其具有手性。有些化合物，虽然不含有手性碳原子，但由于它有手性，也可以是光学活性物质。

内消旋体和外消旋体是两个不同的概念。虽然两者都不显旋光性，但前者是纯净化合物，后者是等量对映体的混合物，它可以用化学方法或其它方法分离成纯净的左旋体和右旋体。

作业与思考 见书本课后习题

第九章 卤代烃

授课章节	第九章 卤代烃		
教学时数	4	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法

教学主要内容：

卤代烃的分类和命名；

卤代烃的制备；

卤代烃的物理性质；

卤代烃的化学性质；

亲核取代反应机理；

卤代烯烃和卤代芳烃。

教学目标及要求：

知识目标

了解卤代烃的分类及亲核取代反应机理；

了解卤代烃的命名及性质；

理解双键的位置对卤原子活性的影响。

能力目标

培养学生分析问题、解决问题的能力

培养学生创新意识和创新能力

素养目标

养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。

思政元素

在讲解卤代烃、醇、酚、醚、醛和酮时，介绍有机卤化物、二噁英、甲醛与环境污染的关系，培养学生的社会责任感，增强学生的环保意识。

教学重点及难点：	思政内容设计
理解双键的位置对卤原子活性的影响。	
教学过程：	

思政元素：

天然存在的卤代烃种类不多，大多数卤代烃属于合成产物。卤代烃一般用 RX 表示（X=F、Cl、Br、I），卤原子是卤代烃的官能团。卤代烃容易发生碳卤键异裂、卤素被取代的反应。可以作为灭火剂、制冷剂、气雾剂、干洗剂、溶剂等，用途广泛。某些卤代烷如氟氯碳化合物（氟利昂）也是大气污染的主要来源之一， 能导致臭氧层的破坏，增加地表面的紫外线辐射强度。

作为一类烷基化试剂，卤代烷都是潜在的致癌物。这一大类化合物中反应性更强的成员通常会带来更大的风险，例如四氯甲烷。

1、介绍有机卤化物、二噁英、甲醛与环境污染的关系，培养学生的社会责任感，增强学生的环保意识。

第九章 卤代烃

第一节　卤代烃的分类和命名法

一、卤代烃的分类

1.根据分子中烃基的不同分类

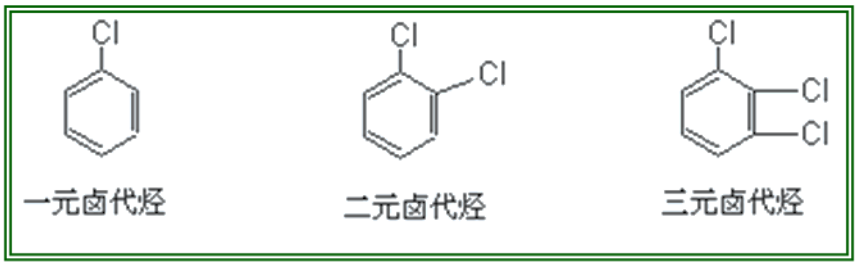
可分为饱和卤代烃、不饱和卤代烃及芳香卤代烃等。

饱和卤代烃：CH3Cl、CH2Cl2、CHCl3

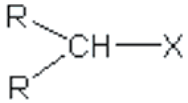
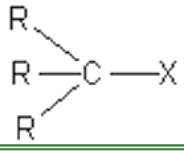
不饱和卤代烃：CH2=CHCl、CHC=CHBr Cl2C=CHCl

HC≡CCI

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）卤烃、仲（二级）卤烃、叔（三级）卤烃等。

卤原子与伯碳原子相连	$R-CH_2-X$	伯卤代烷
卤原子与仲碳原子相连		仲卤代烃
卤原子与叔碳原子相连		叔卤代烃

3.按照卤原子的数目：可分为一卤代烃和多卤代烃。

一元卤烃：CH_3Cl、$CH_2=CHCl$、$H_2C=CHBr$ 等，分子中只含有一个卤原子。（一卤代烃通常用 RX 表示）

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

二、卤代烃的命名

1.习惯命名法

对于简单的卤烷，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

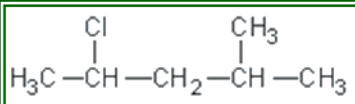
$(CH_3)_2CHCH_2Cl$ 异丁基氯

$(CH_3)_3CBr$ 叔丁基溴

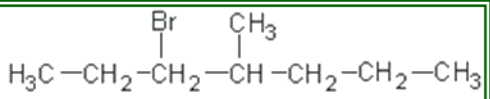
$(CH_3)_3CCH_2I$ 新戊基碘

3. 系统命名法

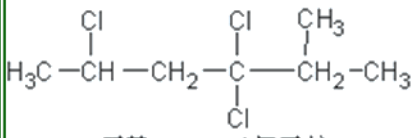
4. （1）饱和卤代烃 卤代烷以烷烃为母体，卤原子作为取代基；选择含有卤原子的最长碳链为主链，按“最低系列”原则将主链上碳原子的编号，然后按次序规则的顺序，以“较优”基团列在后的原则排列，由例如：



2-甲基-4-氯戊烷



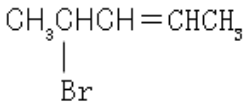
4-甲基-3-溴庚烷



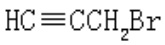
2-甲基-3,3,5-三氯己烷

（2）不饱和卤代烃

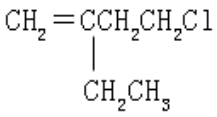
选择含有不饱和键和卤原子的最长碳链 作为主连，从不靠近不饱和键的一端开始将主链编号，以烯或炔为母体来命名。如：



4-溴-2-戊烯



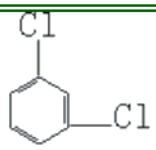
3-溴丙炔



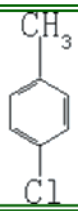
2-乙基-4-氯-1-丁烯

（3）卤代芳烃

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：

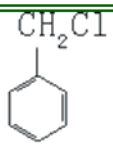


间二氯苯或1，3-二氯苯

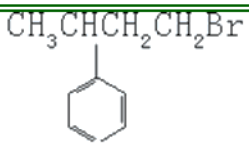


对氯甲苯或4-氯甲苯

卤原子连在芳环侧链上时，这一支芳烃为母体，芳基和卤原子都作为取代基来命名。如：



苯（基）氯甲烷



3-苯基-1-溴丁烷

第二节 卤代烃的制备

一、烃的卤代

1.烷烃的卤代

在光或高温作用下，烷烃可直接与卤素发生卤代反应，生成卤代烷。

$$CH_4+4Cl_2 \xrightarrow{350\sim400℃} CCl_4+4HCl$$

（过量）　　（96%）

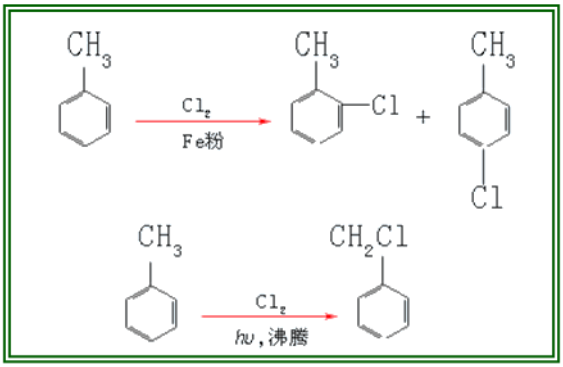
2.烯烃 α-氢原子被卤原子取代

高温下，烯烃的 α-氢原子可被卤素取代。如：

$$CH_2{=}CH{-}CH_3+Cl_2 \xrightarrow{500\sim530℃} CH_2{=}CH{-}CH_2Cl+HCl$$

3.芳烃的卤代

不同的反应条件下，可在芳烃的芳环或侧链上引入卤原子。如：



二、不饱和烃与卤素或卤化氢加成

1.烯烃容易与氯或溴发生加成反应，生成相应的二卤代烷。

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrCH_2CH_2Br$$

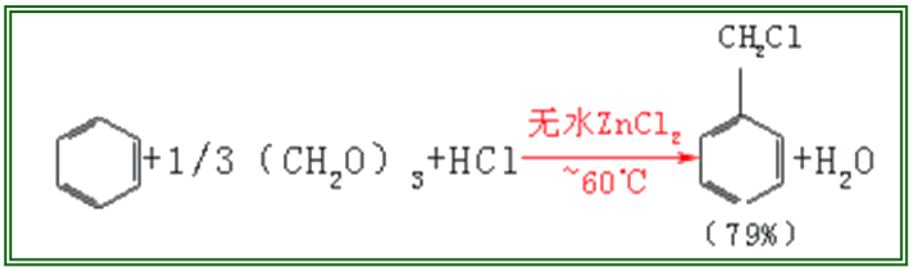
2.将干燥的卤化氢气体直接通入烯烃，烯烃与卤化氢在双键处发生加成作用，生成相应的卤烷。

$$CH_3CH{=}CH + HX \longrightarrow CH_3\overset{X}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

(HX=HCl,HBr,HI)

三、芳烃上的氯甲基化

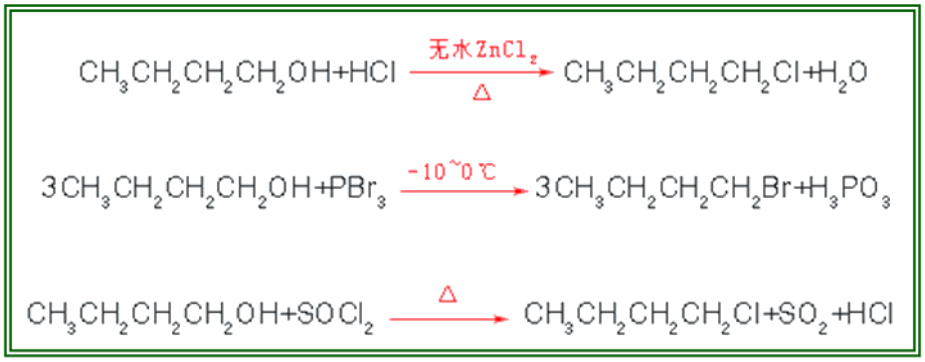
在催化剂无水氯化锌的作用下，芳烃与干燥的甲醛（三聚甲醛代替）和干燥的氯化氢反应，结果是苯环上的氢原子被氯甲基（—CH2Cl）取代——氯甲基化。如：



此反应是苯环上的亲电取代，与傅瑞德尔-克拉夫茨烷基化反应相似。

四、乙醇为原料制备

醇（ROH）与氢卤酸、三卤化磷、亚硫酰氯反应生成卤代烃（RX）。如：



此种方法是实验室中制备卤代烃常用的一个方法。

第三节 卤代烃的物理性质

1.状态：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。纯净的卤化烷多数是无色的。溴代烷和碘代烷对光较敏感，光照下能缓慢的分解出游离卤素而分别带棕黄色和紫色。

2.沸点：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。

3.密度：一元卤烷的相对密度大于同碳数的相应烷烃。一氯代烷的相对密度小于 1，其余一卤代烷及多卤代烷的相对密度大于 1。当烃基相同时，卤烷的相对密度随卤元素原子量的增加而增加。如果

2、通过卤代烃的结构，掌握其本质，并培养从其本质认识其性质，分析相关问题的科学方法。

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。

4.溶解度：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。

第四节 卤代烷的化学性质

一、取代反应

卤烷的取代反应主要有：水解、与氰化钠作用、与氨作用、与醇钠作用、与硝酸银作用。

1.水解—卤原子被羟基取代 卤代烷与水作用，可发生水解生成醇。

$$R-X + H_2O \rightleftharpoons R-OH + HX$$

为提高反应速率，使水解反应进行完全，常将卤代烷与强碱（NaOH 或 KOH）的水溶液共热。强碱在水溶液中可提供更多的比水更强的亲核试剂 OH-，故水解反应加快，同时因反应中生成的 HX 可与 NaOH 作用，也促使反应向右进行。

$$R-X + H_2O \xrightarrow[\triangle]{NaOH} R-OH + NaX$$

2.醇解—在相应的反应中，伯卤代烷与醇钠反应时一般可得到高产率的醚，若用叔卤代烷，则易发生生成烯的副反应。

$$\underset{\text{乙醇钠}}{CH_3CH_2CH_2CH_2-Br+CH_3CH_2ONa} \xrightarrow[\text{回流}]{CH_3CH_2OH} \underset{\text{乙（基）正丁（基）醚}}{CH_3CH_2CH_2CH_2-O-CH_2CH_3+NaBr}$$

3.氰解—伯卤代烷与氰化钠在醇溶液中加热回流，卤原子被取代生成腈。如：

$$CH_3CH_2CH_2CH_2-Br+NaCN \xrightarrow[\text{回流}]{\text{水-乙醇}} \underset{\text{正戊腈}}{CH_3CH_2CH_2CH_2-CN+NaBr}$$

生成的腈比反应物多一个碳原子，在有机合成上，这是增长碳链的一种重要方法。腈在酸性条件下水解可得到羧酸，利用这个反

应可由卤代烷制备多一个碳原子的羧酸。如：

$$H_3C-CH_2-Cl + NaCN \xrightarrow[\text{加热}]{\text{乙醇}} H_3C-CH_2-CN \xrightarrow[H^-]{H_2O} H_3C-CH_2-COOH$$

4.氨解—卤原子被氨基取代，伯卤代烷和过量的氨作用可制得伯胺。胺是一种有机碱，它与反应中生成的卤代氢反应生成盐。反应可控制在一级取代，也可继续反应，直至胺中氢原子被全部取代生成季铵盐。如：

$$\underset{\text{（过量）}}{CH_3CH_2CH_2CH_2-Br+2NH3} \longrightarrow \underset{\text{正丁胺（伯胺）}}{CH_3CH_2CH_2CH_2-NH2+NH4Br}$$

如用叔卤代烷分别与试剂 NaOH、RONa、NaCN 和 NH3 反应，发生的主要反应不是取代，而是消除—消除一分子卤化厅生成烯烃。如果是仲卤代烷，一般也生成较多地消除产物—烯烃。

5.与硝酸银-乙醇溶液反应—卤代烷与硝酸银的乙醇溶液作用可得到硝酸酯和卤化银沉淀。

$$RX + \overset{+}{Ag}\overset{-}{NO_3} \xrightarrow{C_2H_5OH} RONO_2 + AgX\downarrow$$

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。

$$R-X+NaI \xrightarrow{\text{丙酮}} R-I+NaX\downarrow \qquad (X=Cl\text{或}Br)$$

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。

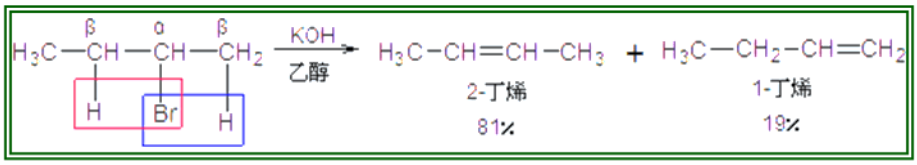
二、消除反应

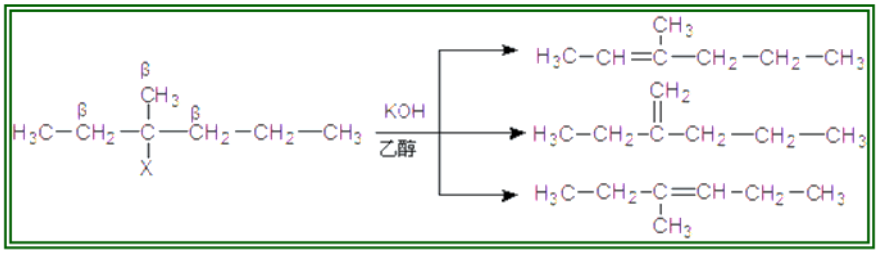
在一定条件下，卤烷可发生以消除反应为主的反应，产物为烯烃或二烯烃。卤烷的消除反应主要有脱卤化氢和脱卤素。如：

$$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}Br + KOH \xrightarrow[\text{（浓乙醇溶液）}]{\triangle} CH_3CH_2CH{=}CH_2 + KBr + H_2O$$

卤代烷的活性顺序是：

叔卤烷 > 仲卤烷 > 伯卤烷





卤烷脱氢时，当两个 β-碳上都 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

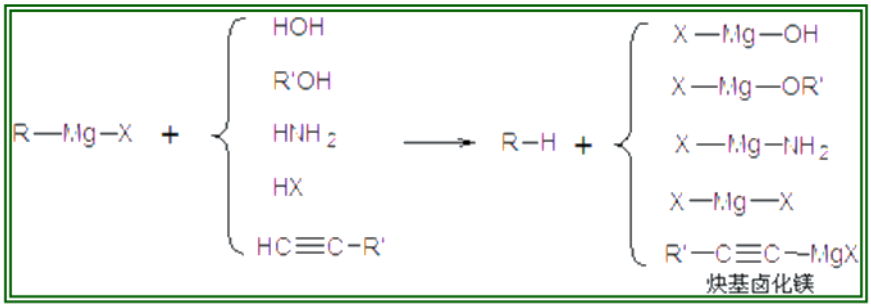
卤代烷能与某些金属（如镁、锂、钠等）反应，生成碳原子和金属原子直接相连的化合物，称为金属有机化合物。

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。

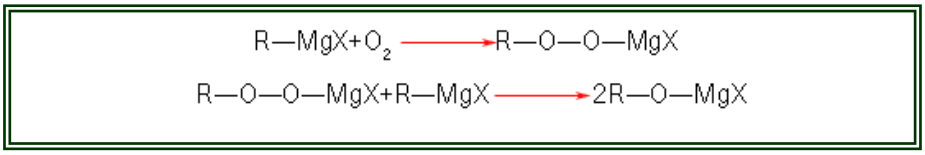
$$RX + Mg \xrightarrow{\text{绝对乙醚}} R{-}Mg{-}X$$

格氏试剂能溶于乙醚。乙醚的作用是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，如遇到水、醇、氨卤代氢等含活泼氢的化合物则分解为烷烃。



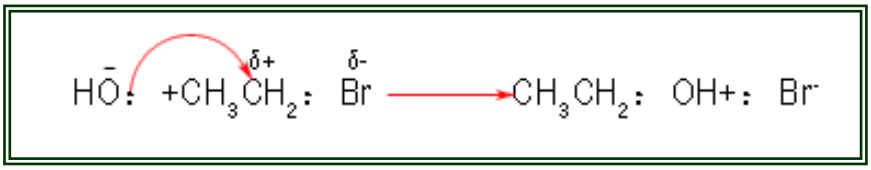
上述反应可用于制备烷烃，能分解 CH3MgI 使之生成 CH4 的化合物。格利雅试剂也与氧发生反应生成氧化产物。



因此，制备格利雅试剂时，最好是在氮气的保护下进行。

第五节 亲核取代和消除的反应机理

从反应基理看，卤代烷的取代—水解、醇解、氰解和氨解都是亲核取代。如：溴乙烷的碱性水解。



在溴乙烷分子中，溴的电负性较大，拉电子力较强，C：Br 间的共有电子对被拉向 Br 原子，使 Br 原子带有部分负电荷，与溴直接连接的 C 原子则带有部分正电荷—$CH_3\overset{\delta+}{C}H_2$：$\overset{\delta-}{Br}$。OH-是个亲核试剂,反应时用它的电子进攻溴乙烷中带有部分正电荷的那个 C 原子，结果是 OH 基取代了 Br 原子生成乙醇，Br 原子则带着 C：Br 间的共有电子对离去，生成 Br-。所以此类反应叫亲核反应。亲核取代通常用 SN 表示。

实验证明，SN 反应有两种不同的反应机理——双分子机理 SN2 和单分子机理 SN1。

一、双分子亲核取代机理（SN2）

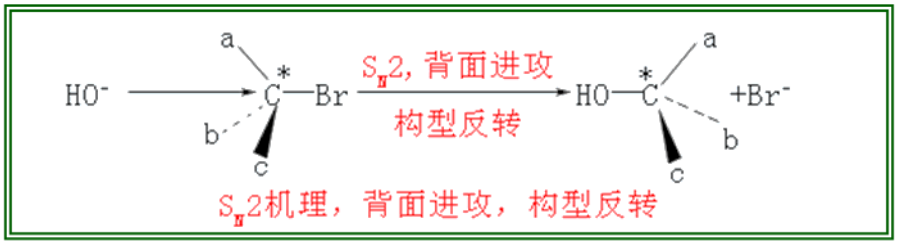
1. SN2 反应的历程

在乙醇-水溶液中，溴甲烷与 OH-（NaOH 或 KOH）的反应是 SN2

3、认识 SN1 和 SN2 反应机理，培养探索真理、勇于创新的精神，树立正确的人生态度和价值观念。

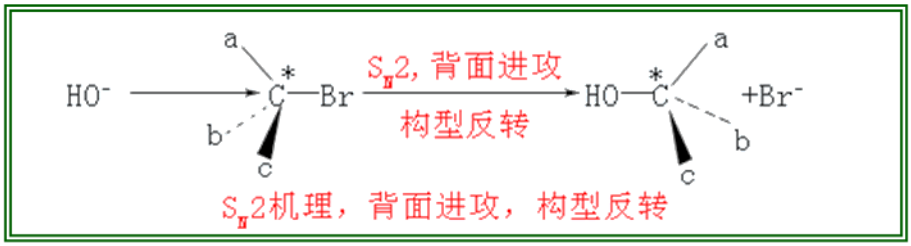
机理。

以此反应为实例说明 SN2 机理：



反应过程中，亲核试剂总是从溴的背面进攻碳原子，碳-溴键的断裂和碳-氧键的形成同时进行，反应一步完成。

产物发生瓦尔登反转，瓦尔登反转是 SN2 反应的一个重要标志。从能量变化来看，处于过渡态时，体系的能量最高。



瓦尔登反转：在 SN2 反应的立体化学中，亲核试剂总是从离去基团的背面进攻中心碳原子。在过渡状态，进攻试剂，中心碳原子和离去基团处在一条直线上，而中心碳原子和其它三个基团处于垂直于这条直线的平面上。最后，氢氧根与碳生成 O-C 键，溴则成溴离子离去，中心碳原子上的三个基团也完全偏到羟基的另以一边。此过程像雨伞被大风吹得向外翻转一样，所得产物的构型和反应物的构型相反，这称为瓦尔登转化或瓦尔登反转。

2.SN2 反应特点：

（1）反应过程中，亲核试剂总是从离去基团的背面进攻碳原子，碳-溴键的断裂和碳-氧键的形成同时进行；

（2）反应一步完成；

（3）反应速度不仅与底物溴甲烷的浓度成正比，而且也与亲核试剂碱的浓度成正比；

（4）SN2 反应得到的产物通常发生构形反转（瓦尔登反转）；

（5）卤原子相同时不同烷烃的活性次序：

卤代甲烷>伯卤代烷>仲卤代烷 >叔卤代烷

二、 单分子亲核取代机理

1. SN1 反应机理：在乙醇-水溶液（80%乙醇-20%水，体积比）中，以叔丁基溴与：OH-的反应，生成取代产物叔丁醇为例，描述 SN1 反应过程。

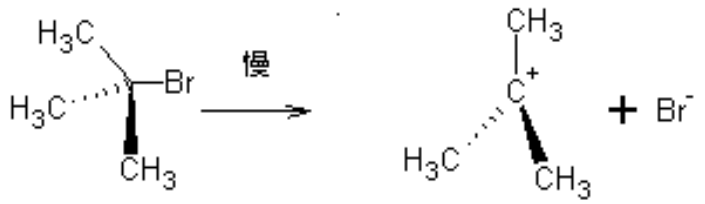
$$(CH_3)_3C-Br + :OH^- \longrightarrow (CH_3)_3C-OH + Br^-$$

SN1 是分步进行反应的。

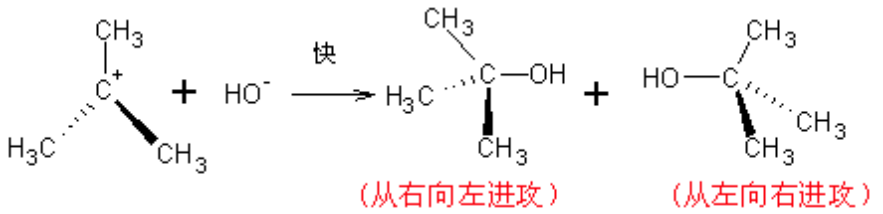
反应速度只与叔丁基溴的浓度有关，而与亲核试剂的浓度无关：

$$\upsilon_{水解} = K[(CH_3)_3CBr]$$

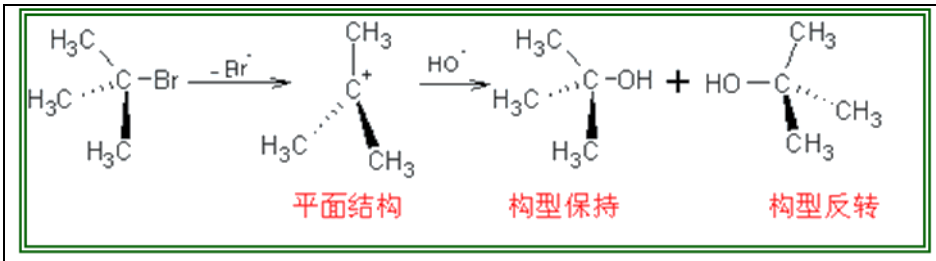
第一步：叔丁基溴分解为叔丁基碳正离子和溴负离子，是定速步骤。



第二步：叔丁基碳正离子立即与试剂或水作用生成水解产物叔丁醇：



在 SN1 反应的立体化学中,从第一步产生的叔碳正离子来看,碳原子由正四面体结构转变为三角形平面结构的碳正离子,带正电的碳正离子上有一个空的 P 轨道(该 P 轨道垂直于三角形平面结构),亲核试剂从平面两边进攻的机会均等。如果碳正离子所连的三个基团不同时，得到的产物外消旋化，也就是构型部分地反转：



2.SN1 反应特点:

（1）反应分两步进行,反应速度只与反应物的浓度有关,而与亲核试剂的浓度无关；

（2）反应过程有活性中间体-碳正离子生成，某些碳正离子可发生重排，生成更稳定的另一种碳正离子；

（3）如果碳正离子所连的三个基团不同时，得到的产物外消旋化。

（4）卤原子相同时不同烷烃的活性次序：

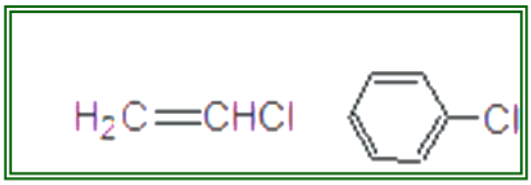
叔卤代烷 ＞ 仲卤代烷 ＞ 伯卤代烷 ＞ 卤代甲烷

第六节　卤代烯烃和卤代芳烃

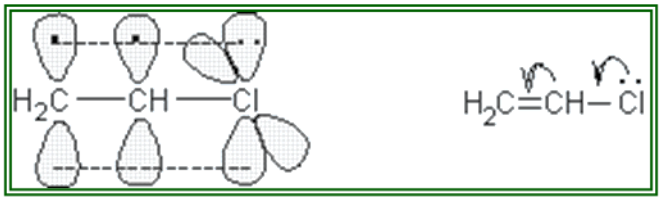
一、卤代烯烃和卤代芳烃的分类

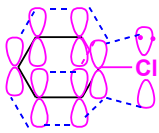
1.乙烯基型和苯基型卤代烃

卤原子和碳碳双键或芳环直接相连的卤代烃。如：



具有 C＝C—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，3P，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。





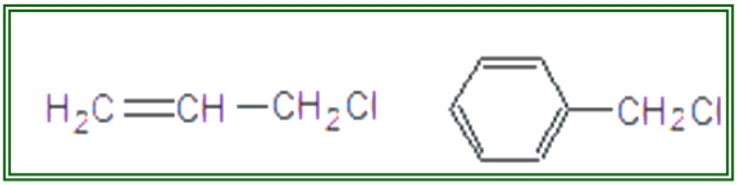
氯苯

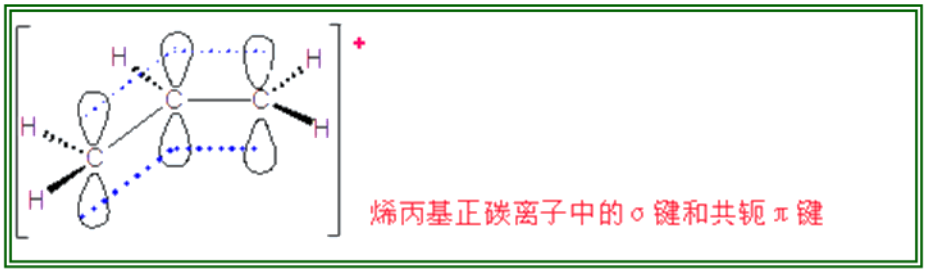
氯乙烯分子中的共轭体系共有四个电子，其中两个分别来自两个碳原子，另两个则来自氯原子。这种 P 电子数目超过原子数目的共轭体系叫做多电子共轭体系。

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。

2.烯丙基型和苄基型卤代烃

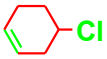
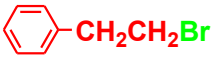
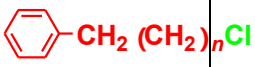
卤原子和碳碳双键或芳环间相隔一个碳原子。





3．隔离型卤代烃

例　　如　　：

$CH_2=CH_2CH_2CH_2Cl$　　  　　  　　 

二、卤代烯烃和卤代芳烃中卤原子的活性比较

1. 乙烯基型和苯基型卤代烃：卤原子的活性较小，它们很难或者不发生反应。

2. 烯丙基型和苄基型卤代烃：卤原子的活性最大。

3．隔离型卤代烃：卤原子的活性同卤代烃中的活性。

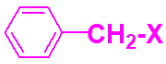
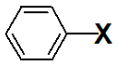
4.化学反应活性 决定于两个因素：

（1） 烃基的结构：　烯丙型 ＞ 隔离型 ＞ 乙烯型

（2） 卤素的性质：　R-I ＞ R-Br ＞ R-Cl

以 $AgNO_3$ 一醇溶液与各类卤代烃反应，表示其活性：

$$R\text{-}X + AgNO_3 \xrightarrow{\text{醇}} RONO_2 + AgX\downarrow$$

$CH_2=CHCH_2\text{-}X$  $(CH_3)_3C\text{-}X$ R - I	$R_2CH\text{-}X$ $R\text{-}CH_2\text{-}X$ $CH_2=CH(CH_2)_n\text{-}X$ $n \geq 2$	$CH_2=CH\text{-}X$ 
室温下立即生成AgX↓	加热才能生成 AgX↓	即使加热也不生成AgX↓

卤代烃的应用

思政元素：

有机氟化学从诞生起一直和社会需求紧密地联系在一起，社会对有机氟化合物和含氟材料的需求推动了有机氟化学学科的发展。我国有机氟化学研究始于 20 世纪 50 年代末，当时为了满足国防建设和国民经济发展的需要，提出了任务带科学的口号。20 世纪 70 年代末仅中国科学院上海有机化学研究所才真正意义上开始进行有机氟化学的基础和应用基础研究。经过前后三代人 40 余年的斗，中国科学院上海有机化学研究所已经成为国内有机氟化学基础和应用基础研究的重要基地，已形成了一支老中青相结合、国内独一无二的氟化学研究队伍。上海有机所的氟化学研究被国外学者称为“上海氟化学”。

我国是一个“氟”大国，萤石(CaF2)的储量占世界的 1/3，是世界上萤石最大的生产国和出口国。近年来，国家考虑到萤石是战略物质，对它的出口进行了限制。目前，我国大部分氟产品生产企业没有研发队伍，一些技术含量高的含氟材料需从国外进口。

为了充分利用我国的氟资源，促进我国的氟化学研究和氟化学工业的国家竞争力，为我国国民经济和国家安全所需的含氟化学品和和含氟材料提供技术源泉，同时整合上海有机化学研究所的有机氟化学研究力量，上海有机化学研究所自筹经费于 1998 年 6 月建立了“中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学开放实验室”。

4、通过我国有机氟化合物研究实验室，树立爱国主义精神 与民族自豪感，并坚定为中化民族的伟大复兴而努力奋斗的决心。

上海有机化学研究所一直将有机氟化学和含氟材料作为所的重要研究方向之一，在上海有机所二期创新的六大项目中，其中二项是有机氟化学和含氟材料的研究课题。同时，有机氟化学的研究已渗透到上海有机化学研究所的主要学科中（如：生命有机、有机合成和金属有机等）。根据中国科学院新时期的办院方针和学科布局，以及上海有机化学研究所有机氟化学的研究基础和队伍，中国科学院于 2002 年 12 月批准成立了“中国科学院上海有机化学研究所有机氟化学重点实验室”。实验室在 2004 年 3 月至 5 月的全国化学类国家重点实验室的评估中，被评为良好。 **作业与思考 见书本课后习题**	

第十章 醇酚醚

授课章节	第十章 醇酚醚		
教学时数	5	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法
教学主要内容： 有机化合物和有机化学； 有机化合物的性质特点； 有机化合物的结构特点与表示方法； 有机化合物的共价键； 有机酸碱概念； 有机化合物的分类。			
教学目标及要求： **知识目标** 了解醇分子间氢键对其沸点的影响； 理解醇酚醚的结构特点及其对性质的影响； 掌握醇酚醚命名及化学性质；			

<table>
<tr><td colspan="2">理解环氧乙烷的结构特征及其在合成上的应用。
能力目标
培养学生分析问题、解决问题的能力
培养学生创新意识和创新能力
素养目标
养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。
思政元素
以有机化合物的结构、性质和用途为例，培养辩证唯物主义的哲学思想</td></tr>
<tr><td>教学重点及难点：

掌握醇酚醚命名及化学性质；</td><td>思政内容设计</td></tr>
<tr><td>教学过程：

思政元素：以有机化合物的结构、性质和用途为例，培养辩证唯物主义的哲学思想
有机化合物的结构、性质和用途是进行有机化学课程教学的主线。结构决定性质，性质是结构的反映，性质决定用途，这蕴含着内因与外因辩证关系的哲学思想。比如：在浓硫酸的催化作用下，乙醇在 140℃时发生分子间的脱水反应，生成乙醚，而在 170℃时发生分子内的脱水反应生成乙烯，其结果是由乙醇的分子结构(内因)决定的，不同的反应温度(外因)影响其产物的变化，说明外因是变化的条件，内因才是变化的根据，外因通过内因而起作用。乙酰乙酸乙酯能够与活泼金属钠反应生成盐和释放出氢气，说明其含有活泼的氢；能使溴的四氯化碳溶液褪色，说明其含有碳碳不饱和键；能与三氯化铁溶液发生显色反应变为紫色，表明其含有烯醇式结构；能与羟胺反应生成肟，与苯肼反应生成苯腙，与氰酸或亚硫酸氢钠反应，说明其含有羰基。这些性质均</td><td>1、培养辩证唯物主义的哲学思想。</td></tr>
</table>

是其结构的反映。对苯二酚具有被弱氧化剂氧化生成对苯醌的性质，可以在摄影胶片显影处理时做显影剂来使用。又如许多酚类化合物有杀菌作用，可用作消毒杀菌剂。医院内常用作杀菌剂的来苏儿，就是甲酚与肥皂液的混合物；医用漱口水中的一种有效成分百里酚也有杀菌作用；五氯酚的钠盐可杀灭血吸虫疫区的登螺；某些酚类衍生物还可以用作木材或食物的防腐剂等。这些都是由酚的性质所决定的，反映了性质决定用途。

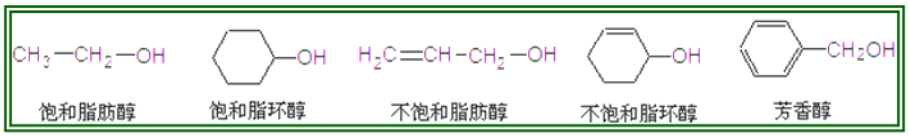
第十章 醇酚醚

第一节　醇

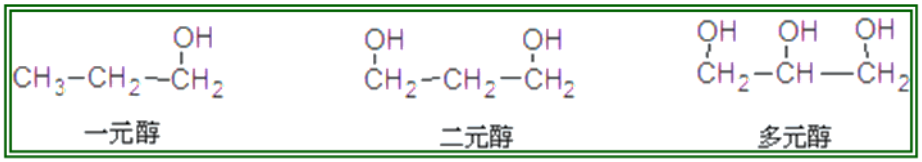
一、醇的分类与命名

1.醇的分类

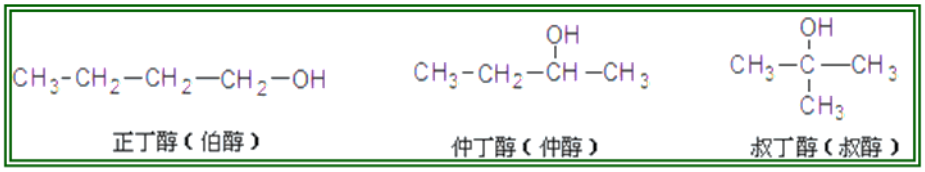
（1）根据醇分子中烃基的结构不同可将其分为饱和脂肪醇和不饱和脂肪醇。例：



（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：

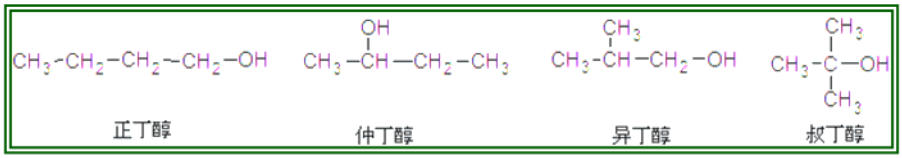


2.醇的命名法

（1）习惯命名法

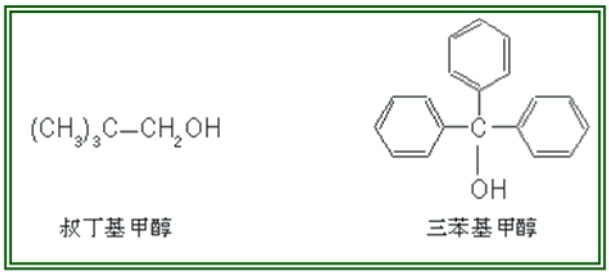
2、透过现象看本质，培养学生观察、分类、推测、总结的科学学习方法。

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）衍生命名法

衍生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：

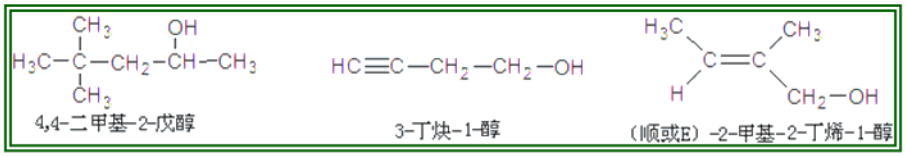


（3）系统命名法

（4）羟基为官能团，以醇为母体命名，命名规则为：

a.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。

b.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；例：

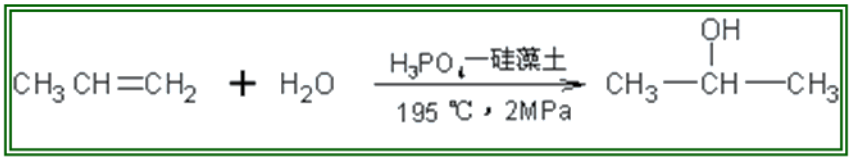


二、醇的制备

1.烯烃酸催化水合

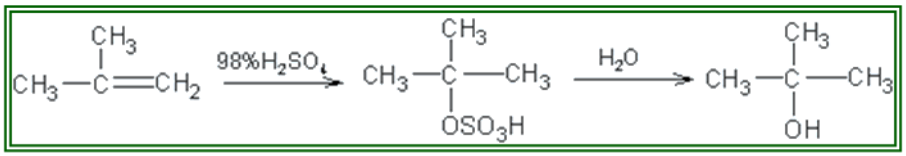
工业上以烯烃为原料，通过直接或间接可与水结合，生产简单的醇，如乙醇、异丙醇、叔丁醇等。

（1）直接水合　烯烃与水蒸汽在加热、加压和催化剂作用下直接生成醇。例如：



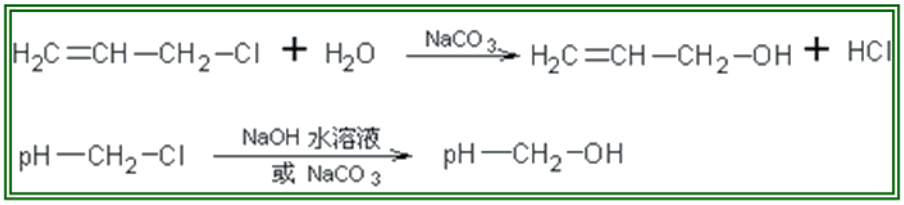
(2)间接水合

烯烃先生成硫酸氢酯，后者水解得到醇。例如：



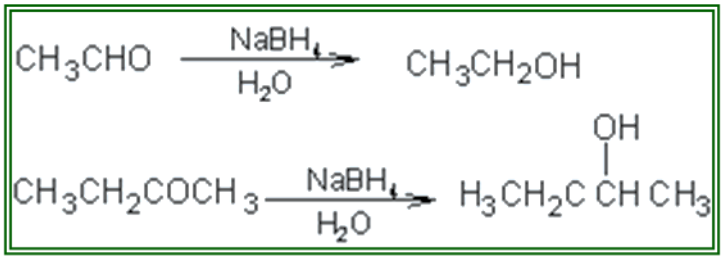
2.卤代烃水解

伯和仲卤代烃水解时常需要碱溶液，用水解可制得醇，但大多数情况下实用性不大，因为许多卤化物就是由醇制得，而且，水解过程中还有副反应（消除反应）产生烯烃。但在相应的卤代烃容易得到时，可用此法制备醇。例如烯丙醇和苄醇的制备：



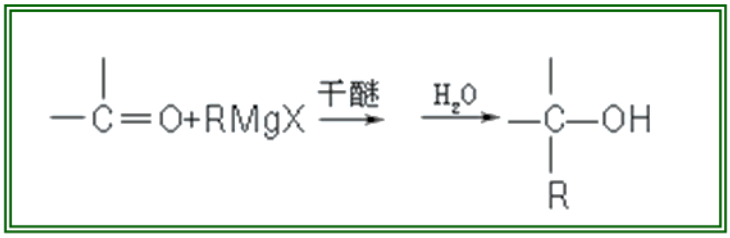
3.醛、酮、羧酸、酯的还原

醛、酮、羧酸及羧酸酯分子中都含有羰基，能还原成相应的伯醇和仲醇。它们能催化加氢(催化剂为 Ni、Pt 或 Pd)或用还原剂(LiAlH4 或 NaBH4)还原生成醇。除酮还原生成仲醇外，其余的还原产物都是伯醇。例如：



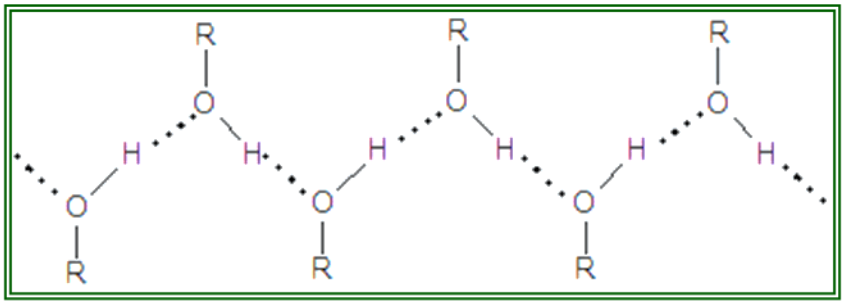
4.格利雅试剂合成

使用不同的醛和酮与格利雅试剂反应可制备伯醇、仲醇和叔醇。



三、醇的物理性质

1.相态和沸点：低级醇（C4 以下）是具有酒精气味的无色透明液体，C12 以上的直链醇为无臭无味蜡状固体，C5~C11 的醇具有不愉快气味的油状液体。因为氢键的存在，低级直链饱和一元醇的沸点比分子量相近的烷烃高得多。直链饱和一元醇的沸点随分子量增加而有规律地增高，每增加一个 CH2 沸点约升高 18-20°C。在异构体中，支链越多，醇的沸点越低。液态醇分子间可以氢键相互缔合（下图），氢键的键能约为 16～33kJ·mol-1,因此，醇有较高的沸点。二元醇和多元醇，因其分子间能形成更多的氢键，因此其沸点更高。

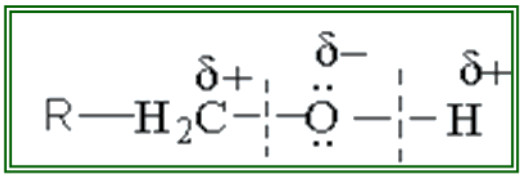


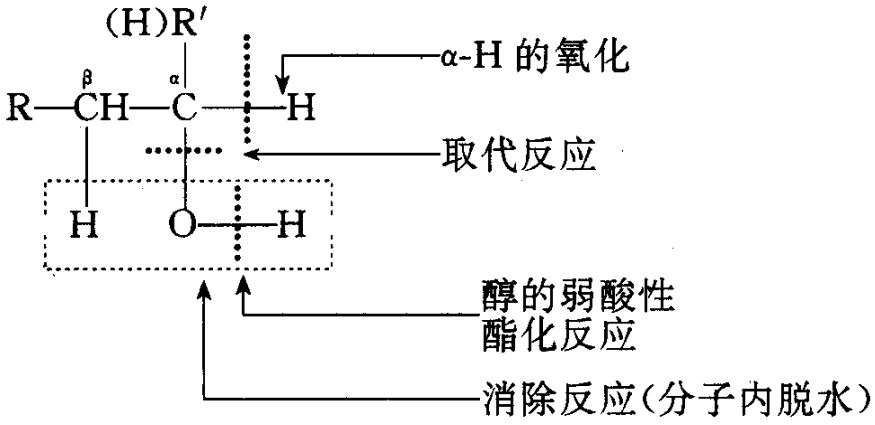
2.熔点和相对密度：除甲醇、乙醇和丙醇外，其余的醇其熔点和相对密度均随分子量的增加而升高。

3.溶解性：甲醇、乙醇和丙醇都能与水互溶。自正丁醇开始，随烃基增大，在水中溶解度降低，而在有机溶剂中溶解度增高。多元醇分子中含有两个以上的羟基，可以形成更多的氢键。因此，分子中所含羟基越多，其熔、沸点越高，在水中溶解度也越大。

四、醇的化学性质

醇的化学性质主要是由其官能团（羟基）决定的，同时也受到烃基的影响。醇分子中的 C－O 键和 O－H 键都是极性键，这是醇最易发生反应的两个部位。





1、与活泼金属反应

由于氢氧键是极性键，它具有一定的解离出氢质子的能力，因此醇与水类似，可与活泼的金属钾、钠等作用，生成醇钠或醇钾，同时放出氢气。

$HOH + Na \rightarrow NaOH + H_2$ 剧烈

$ROH + Na \rightarrow RONa + H_2$ 缓慢

各种不同结构的醇与金属钠反应的速度是：

甲醇 > 伯醇 > 仲醇 > 叔醇

醇羟基中的氢原子不如水分子中的氢原子活泼，当醇与金属钠作用时，比水与金属钠作用缓慢得多，而且所产生的热量不足以使放出的氢气燃烧。某些反应过程中残留的钠据此可用乙醇处理，以除去多余的金属钠。

醇的酸性比水小，因此反应所得到的醇钠可水解得到原来的醇。醇钠的化学性质活泼，它是强碱，在有机合成中可作缩合剂用，并可作引入烷氧剂的烷氧化试剂。

其它活泼的金属，例如镁、铝等也可与醇作用生成醇镁和醇铝。异丙醇铝和叔丁醇铝在有机合成上有重要的应用。

2、与无机酸的反应

（1）与氢卤酸反应

醇与氢卤酸作用生成卤代烃和水，这是制备卤代烃的重要方法。反应如下：

$ROH + HX \rightleftharpoons RX\downarrow + H_2O$

醇与氢卤酸反应的快慢与氢卤酸的种类及醇的结构有关。

不同种类的氢卤酸活性顺序为：

氢碘酸 > 氢溴酸 > 盐酸

不同结构的醇活性顺序为：

烯丙醇 > 叔醇 > 仲醇 > 伯醇

因此不同结构的醇与氢卤酸反应速度不同，这可用于区别伯、仲、叔醇。所用的试剂为无水氯化锌和浓盐酸配成的溶液，称为卢卡氏试剂。卢卡氏试剂与叔醇反应速度最快，立即生成卤代烷，由于卤代烷不溶于卢卡氏试剂，使溶液混浊。仲醇反应较慢，需放置片刻才能混浊分层。伯醇在常温下不反应，需在加热下才能反应。如：

RCH_2OH 常温下无变化，加热后反应

R_2CHOH 卢卡氏试剂 $\longrightarrow$ ↓ 放置片刻混浊分层

R_3COH 立即混浊分层

注意此反应的鉴别只适用于含 6 个碳以下的伯、仲、叔醇异构体，因高级一元醇也不溶于卢卡氏试剂。

（2）与含氧无机酸反应

醇与含氧无机酸如硝酸、硫酸、磷酸等作用，脱去水分子而生成无机酸酯。例如：

$CH_3CH_2OH + HNO_3 \rightarrow CH_3CH_2O–NO_2$ 硝酸乙酯

醇与硫酸作用，因硫酸是二元酸，随反应温度、反应物比例和反应条件不同，可生成酸性硫酸酯和中性硫酸酯。

$CH_3OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3O–SO_3H$

硫酸氢甲酯在减压下蒸馏可得到硫酸二甲酯。

$CH_3O–SO_3H \rightarrow CH_3O–SO_2–OCH_3$

硫酸二甲酯是无色油状有刺激性的液体，有剧毒，使用时应小心。它和硫酸二乙酯在有机合成中是重要的甲基化和乙基化试剂。

3、脱水反应

醇与浓硫酸混合在一起，随着反应温度的不同，有两种脱水方

式。在高温下，可分子内脱水生成烯烃；在低温下也可分子间脱水生成醚。例如：

$$CH_3CH_2OH + HOCH_2CH_3 + 浓\ H_2SO_4 \xrightarrow{140^\circ C} CH_3CH_2OCH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2OH + 浓\ H_2SO_4 \xrightarrow{170^\circ C} CH_2{=}CH_2$$

醇脱水生成烯烃的难易与醇的结构有关。例如：

$$CH_3CH_2CH_2CH_2{-}OH + 75\%H_2SO_4 \xrightarrow{140^\circ C} CH_3CH_2CH{=}CH_2$$ （主要产物）

$$CH_3CH_2CHOHCH_3 + 66\%H_2SO_4 \xrightarrow{100^\circ C} CH_3CH{=}CHCH_3$$ （主要产物）

$$CH_3CH_2COH(CH_3)_2 + 46\%H_2SO_4 \xrightarrow{87^\circ C} CH_3CH{=}C(CH_3)_2$$ （主要产物）

从以上例子可以看出，三类醇中最容易脱水的是叔醇、仲醇次之，伯醇最难。对于叔醇，分子内脱水可有两种方向，但主要产物与卤代烷烃脱卤代氢一样服从扎依采夫规则，生成双键碳原子上连有最多烃基的烯烃。

4、氧化反应

醇分子中由于羟基的影响，使得 α-氢较活泼，容易发生氧化反应。伯醇和仲醇由于有 α-氢存在容易被氧化，而叔醇没有 α-氢难氧化。常用的氧化剂为重铬酸钾和硫酸或高锰酸钾等。不同类型的醇得到不同的氧化产物。

伯醇首先被氧化成醛，醛继续被氧化生成羧酸。

$$RCH_2OH \xrightarrow{[O]} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$$

仲醇氧化成含相同碳原子数的酮，由于酮较稳定，不易被氧化，可用于酮的合成。

$$RCHOHR \xrightarrow{[O]} RCOR$$

五、重要的醇

1、甲醇：为无色透明的液体。甲醇能与水及许多有机溶剂混

3、通过几

溶。甲醇有毒，内服少量（10）可致人失明，多量（30）可致死。这是因为它的氧化产物甲醛和甲酸在体内不能同化利用所致。

2、乙醇：是无色透明的液体，俗称酒精。在医药上可作外用消毒剂。

3、丙三醇：俗称甘油，为无色粘稠状具有甜味液体，与水能以任意比例混溶。甘油具有很强的吸湿性，对皮肤有刺激性，作皮肤润滑剂时，应用水稀释。甘油三硝酸酯俗称硝酸甘油，常用作炸药，它具有扩张冠状动脉的作用，可用来治疗心绞痛。

4、乙二醇：是无色液体，有甜味，俗称甘醇。能与水、乙醇、丙酮混溶，但不溶于极性小的乙醚。乙二醇中由于相邻两个羟基相互影响的结果，具有一定的酸性，与其他邻二醇一样，可使新制备的氢氧化铜沉淀溶解，得深蓝色溶液。实验常用此法鉴别具有两个相邻羟基的多元醇。

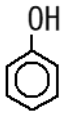
5、苯甲醇：又称苄醇，为无色液体。苯甲醇具有微弱的麻醉作用和防腐性能，用于配制注射剂可减轻疼痛。

第二节　　酚

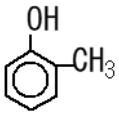
一、酚的分类和命名

酚可根据分子中所含羟基数目不同可分为一元酚和多元酚。

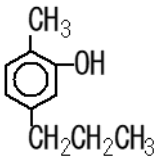
酚的命名是在“酚”字前面加上芳环名称，以此作为母休再冠以取代基的位次，数目和名称，例如：



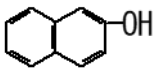
苯酚



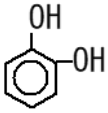
邻-甲基苯酚



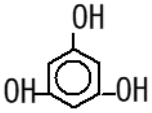
2-甲基-5-正丙基苯酚



2-萘酚

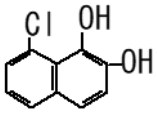


1，2-苯二酚



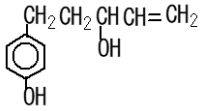
1，3，5-苯三酚

种常见的醇、酚等，激发学生对科学的热爱，应用专业知识，正确认识身边事物，培养自身的科技人文情怀。

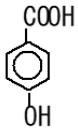


8-氯-1，2-萘二酚

对于某些结构复杂的酚，可把酚羟基作为取代基加以命名。例如：



5-（4-羟基）苯基-1-戊烯-3-醇

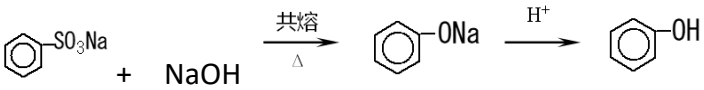


对羟基苯甲酸

二、酚的制法

1、磺酸盐碱熔融法

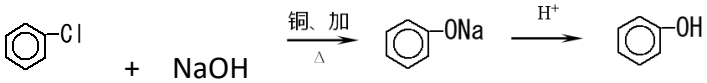
芳香族磺酸盐与氢氧化钠共熔，生成酚的钠盐，再以酸处理即得酚。



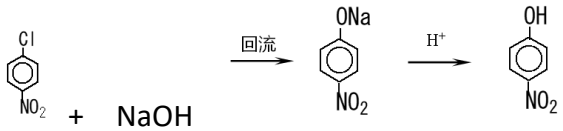
若芳环上有-X、-NO_2、-COOH 等官能团时，在高温和强碱条件下也会发生反应，生成酚。

2、卤代芳烃水解

卤代芳烃的卤原子很不活泼，一般需在高温、高压和催化剂的存在下与稀碱作用，才能反应生成酚，例如：



若在芳环的邻、对位上有一个或一个以上的强吸电子基团（如硝基），卤素原子变得活泼，反应很容易进行。例如，对硝基氯苯在氢氧化钠中回流便可水解生成对硝基苯酚。



3、由芳胺制备

芳香伯胺经重氮化，再进行水解便可得到酚。

三、物理性质

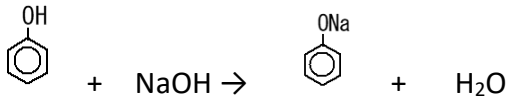
大多数酚为结晶性固体，仅少数烷基酚为液体。酚的沸点高于分子量与之相当的烃。苯酚及其同系物在水中有一定的溶解度，羟基越多，其酚在水中的溶解度也越大。

四、化学性质

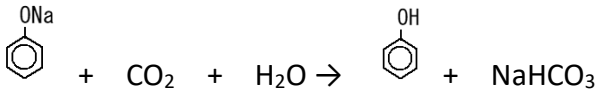
（一）酚羟基的反应

1、酸性

酚具有酸性，酚和氢氧化钠的水溶液作用，生成可溶于水的酚钠。



通常酚的酸性比碳酸弱，如苯酚的 PK 为 10，碳酸的 PK 为 6。38。因此，酚不溶于碳酸氢钠溶液。若在酚钠溶液中通入二氧化碳，则苯酚又游离出来。可利用酚的这一性质进行分离提纯。



苯酚的弱酸性，是由于羟基氧原子的孤对电子与苯环的 π 电子发生 P-π 共轭，致使电子离域使氧原子周围的电子云密度下降，从而有利于氢原子以质子的形式离去

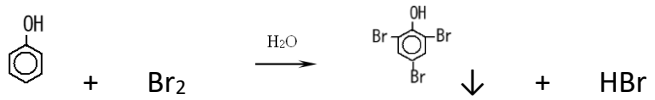
2、与三氯化铁反应

含酚羟基的化合物大多数都能与三氯化铁作用发生显色反应。故此反应常用来鉴别酚类。但具有烯醇式结构的化合物也会与三氯化铁呈显色反应。

（二）芳环上的亲电取代反应

1、卤代反应

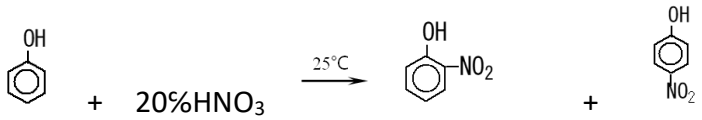
酚极易发生卤代反应。苯酚只要用溴水处理，就立即生成不溶于水的 2，4，6-三溴苯酚白色沉淀，反应非常灵敏。



除苯酚外，凡是酚羟基的邻、对位上还有氢的酚类化合物与溴水作用，均能生成沉淀。故该反应常用于酚类化合物的鉴别。

2、硝化反应

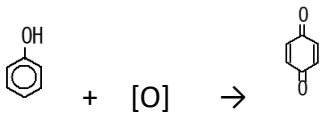
苯酚在常温下用稀硝酸处理就可得到邻硝基苯酚和对硝基苯酚。



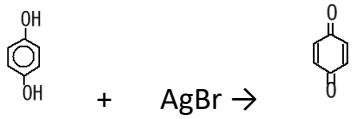
邻硝基苯酚和对硝基苯酚可用水蒸气蒸馏法分开。这是因为邻硝基苯酚通过分子内氢键形成　状化合物，不再与水缔合，也不易生成分子间氢键，故水溶性小、挥发性大，可随水蒸气蒸出。而对硝基苯酚可生成分子间氢键而相互缔合，挥发性小，不随水蒸气蒸出。

（三）氧化反应

酚类化合物很容易被氧化，不仅可用氧化剂如高锰酸钾等氧化，甚至较长时间与空气接触，也可被空气中的氧气氧化，使颜色加深。苯酚被氧化时，不仅羟基被氧化，羟基对位的碳氢键也被氧化，结果生成对苯醌。



多元酚更易被氧化，例如，邻苯二酚和对苯二酚可被弱的氧化剂（如氧化银、溴化银）氧化成邻苯醌和对苯醌。



五、重要的酚

1、苯酚：俗名石炭酸，为无色结晶，在水中有一定的溶解度，在 20℃每 100 克水约溶解 8。3 克苯酚。苯酚易溶于乙醚及乙醇中。

2、甲酚：有邻、间、对三种异构体。它们的混合物称为煤酚。

煤酚的杀菌力比苯酚强，因难溶于水，常配成 47%-53%的肥皂溶液，称为煤酚皂溶液，俗称“来苏尔”，是常用的消毒剂。

3、苯二酚：有邻、间、对三种异构体。邻苯二酚又名儿茶酚，间苯二酚又名雷锁辛，对苯二酚又名氢醌。

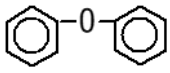
第三节　　醚

一、醚的分类和命名

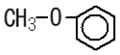
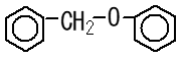
醚结构中与氧相连的两个烃基相同的称为简单醚，两个烃基不同的称为混合醚。

对于简单醚的命名是在烃基名称后面加“醚”字，混合醚命名时，两个烃基的名称都要写出来，较小的烃基其名称放于较大烃基名称前面，芳香烃基放在脂肪烃基前面。例如：

简单醚

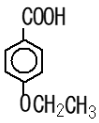
CH_3-O-CH_3 二甲醚（甲醚）　　  二苯醚

混合醚

$CH_3-O-CH_2CH_3$ 甲乙醚　　  苯甲醚　　 

苯基苄基醚

对于结构复杂的醚

$CH_3-O-CH_2CH_2CH(OH)CH=CH_2$ 5-甲氧基-1-戊烯-3-醇　　  对-乙氧基苯甲酸

具环状结构的醚称为环醚。例如；

环氧乙烷　　 四氢呋喃

二、性质

大多数醚在室温下为液体，有特殊气味。

由于醚分子中的氧原子与两个烃基结合，分子的极性很小。醚是一类很不活泼的化合物（环氧乙烷除外）。它对氧化剂、还原剂和碱都极稳定。如常温下与金属钠不作用，因此常用金属钠干燥醚。

但是在一定条件下，醚可发生特有的反应。

1、　盐的生成

因醚键上的氧原子有末共电子对，能接受强酸中的质子，以配位键的形式结合生成　盐。

$$R\text{-}O\text{-}R + HCl \rightarrow [R\text{-}OH\text{-}R]^{+}Cl^{-}$$

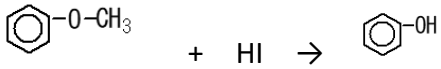
2、醚键的断裂

在较高的温度下，强酸能使醚键断裂，最有效的是氢卤酸，又以氢碘酸为最好，在常温下就可使醚键断裂，生成一分子醇和一分子碘代烃。若有过量的氢碘酸，则生成的醇进一步转变成另一分子的碘代烃。

$$R\text{-}O\text{-}R + HI \rightarrow RI + ROH$$

$$ROH + HI \rightarrow RI + H_2O$$

醚键的断裂有两种方式，通常是含碳原子数较少的烷基形成碘代物。若是芳香烃基烷基醚与氢碘酸作用，总是烷氧基断裂，生成酚和碘代烷。

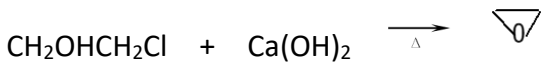


一、　　重要的醚

1、乙醚：是易挥发无色液体。在水中溶解度小，又比水轻，会浮在水面上。乙醚是

一种良好的有机溶剂。普通乙醚中常含有少量的水和乙醇，在有机合成中需使用无水乙醚时，先用固体氯化钙处理，再用金属钠处理，以除去水和乙醇。

2、环氧乙烷：为无色气体，能溶于水、醇及乙醚中。工业制备环氧乙烷是将氯乙醇与氢氧化钙共热。



环氧乙烷是极为活泼的化合物，在酸或碱催化下可与许多含活泼氢的化合物或订核试剂作用发生开环反应。试剂中的负离子或带部分负电荷的原子或基团，总是和碳原子结合，其余部分和氧原子结合生成各类相应的化合物。例如：

+ HCl → CH_2OHCH_2Cl

+ H_2O → CH_2OHCH_2OH

+ $HOCH_2CH_3$ $\xrightarrow[H^+]{OH^{-1}}$ $HOCH_2CH_2OCH_2CH_3$

+ HNH_2 → $CH_2OHCH_2NH_2$

+ HCN → CH_2OHCH_2CN

+ RMgX $\xrightarrow{无水醚}$ RCH_2CH_2OMgX

RCH_2CH_2OMgX + H_2O $\xrightarrow{H^+}$ RCH_2CH_2OH

环氧乙烷环上有取代基时，开环方向与反应条件有关，一般规律是：在酸催化下反应主要发生在含烃基较多的碳氧键间；在碱催化下反应主要发生在含烃基较少的碳氧键间。

作业与思考 见书本课后习题

第十一章 醛酮

授课章节	第十一章 醛酮		
教学时数	4	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法
教学主要内容： 醛酮的分类和命名； 醛酮的制备； 醛酮的物理性质； 醛酮的化学性质；			

重要的醛酮。

教学目标及要求：

知识目标

了解醛酮亲核加成反应机理；

掌握多官能团化合物的命名原则及醛酮的命名法；

掌握醛酮亲核加成反应及在合成、鉴别及分离提纯的应用；

掌握醛酮氧化还原反应及在鉴别醛酮等方面的应用；

掌握醛酮α-H 的性质及应用。

能力目标

培养学生分析问题、解决问题的能力

培养学生创新意识和创新能力

素养目标

养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。

思政元素

在讲解卤代烃、醇、酚、醚、醛和酮时，介绍有机卤化物、二噁英、甲醛与环境污染的关系，培养学生的社会责任感，增强学生的环保意识。

教学重点及难点：	思政内容设计
掌握多官能团化合物的命名原则及醛酮的命名法； 掌握醛酮亲核加成反应及在合成、鉴别及分离提纯的应用； 掌握醛酮氧化还原反应及在鉴别醛酮等方面的应用； 掌握醛酮 α-H 的性质及应用。	

教学过程：

思政元素：

甲醛已被世界卫生组织确定为致癌和致畸型物质，是无声无息的隐形杀手！据有关研究指出：甲醛短期对人体健康的影响有嗅觉异常、刺激、过敏、肺功能异常、肝功能异常和免疫功能异常等方面。甲醛浓度在空气中达到 0.06－0.07mg/m3 时，儿童会发生轻微气喘。甲醛含量为 0.1mg/m3 时，会有异味和不适感。甲醛达到 0.5mg/m3 时，可刺激眼睛，引起流泪。长期接触低剂量甲醛，可引起慢性呼吸道疾病、鼻咽癌。但是甲醛在消毒、组织固定方面，也具有广泛的用途。

1、辩证的认识问题，分析问题，培养学生辩证的思维方式。同时，培养学生的社会责任感，增强学生环保意识。

第十一章 醛酮

第一节　醛和酮的分类和命名

醛、酮分子含有羰基 ，统称为羰基化合物，羰基是羰基化合物的官能团。

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

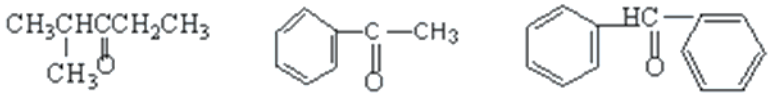
1.习惯命名法

醛与醇与烷烃的习惯命名法相似，加；正、异、新字三种。

$CH_3CH_2CH_2CH{=}O$　正丁醛

对酮的习惯命名法按 所连的两个烃基来命名。

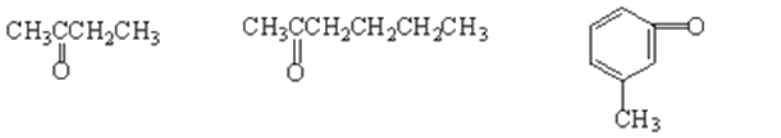
2、透过现象看本质，培养学生总结、归纳、联系的科学学习方法。



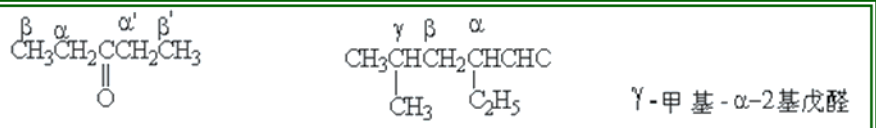
2 基异丙基酮　　甲基苯基酮　　二苯酮

2.系统命名法

选含羰基最长的 C 链为主链，编号从距羰基最近的一端开始，醛基位次 1-不写。



2—丁酮　　2—己酮　　3—甲基环己酮



γ-甲基-α-2基戊醛

第二节　多官能团有机化合物的命名

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_3H	醇羟基	—OH	双 键	>C=C<
酯 基	—COOR	酚羟基	—OH	烷氧基	—O—R
酰卤基	—COX	硫 基	—SH	烷 基	—R
酰氨基	—$CONH_2$	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。

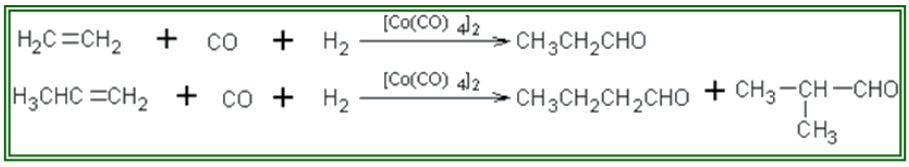
第三节　醛和酮的制备

一、醇脱氢或氧化反应制备

伯醇和仲醇通过氧化或脱氢反应，分别生成醛和酮。叔醇分子中没有 α－H，在相同条件下不被氧化。在实验室中重铬酸钠（或重铬酸钾）加稀硫酸是常用的氧化剂，由仲醇氧化制备酮，产率相当高。反应时可设法使生成的醛及时蒸出，避免继续与氧化剂接触，以提高醛的产率。此方法适用于制取沸点在 100℃以下的低级醛。因醛不会再进一步氧化，不需立即分离，故本法更适用于制备酮。

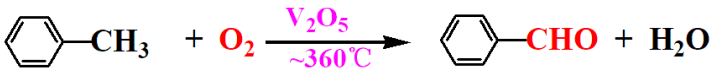
二、羰基合成制备

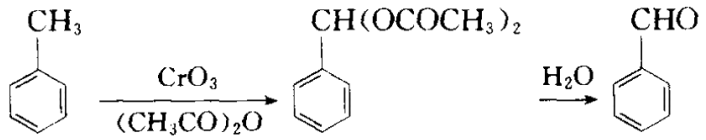
在八羰基二钴[Co（CO4）]2 的催化作用下，于 110～200℃,10～20MPa 下，可以发生反应，生成多一个碳原子的醛。这个反应叫做羰基合成。例如：



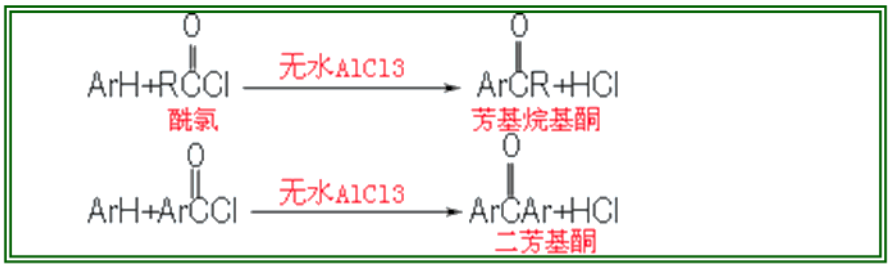
羰基合成又称氢甲酰化反应，相当于氢原子与甲酰基加到 C＝C 双键上。其产物以直链醛为主，是有机合成中使碳量增加一个碳原子的方法之一。

三、烷基苯氧化反应制备





四、傅瑞德尔-克拉夫茨酰基化反应制备芳酮



第四节　醛和酮的物理性质

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进的醇。

相对分子质量相近的烷、醚、醛、酮及醇的沸点

化合物名称	$CH_3CH_2CH_2CH_3$ 正丁烷	$CH_3OCH_2CH_3$ 甲乙醚	CH_3CH_2CHO 丙 醛	CH_3COCH_3 丙 酮	$CH_3CH_2CH_2OH$ 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。

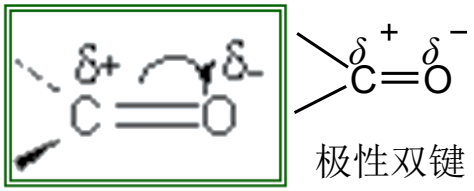
一些醛、酮的物理常数

化合物	m.p.(℃)	b.p.(℃)	d_4^{20}	n_D^{20}	μ(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

第五节　醛和酮的化学性质

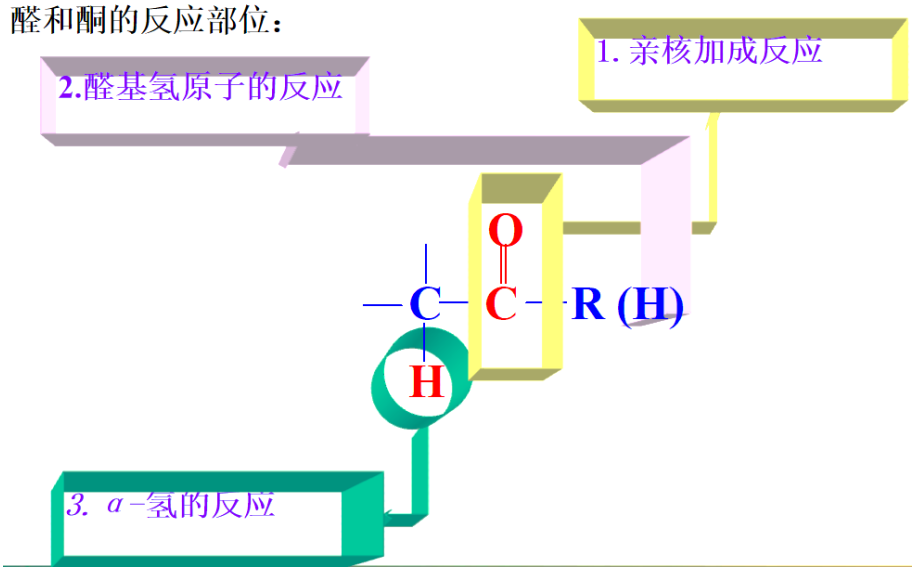
羰基是极性基团，碳原子上带有部分正电荷。同时，由于羰基

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。



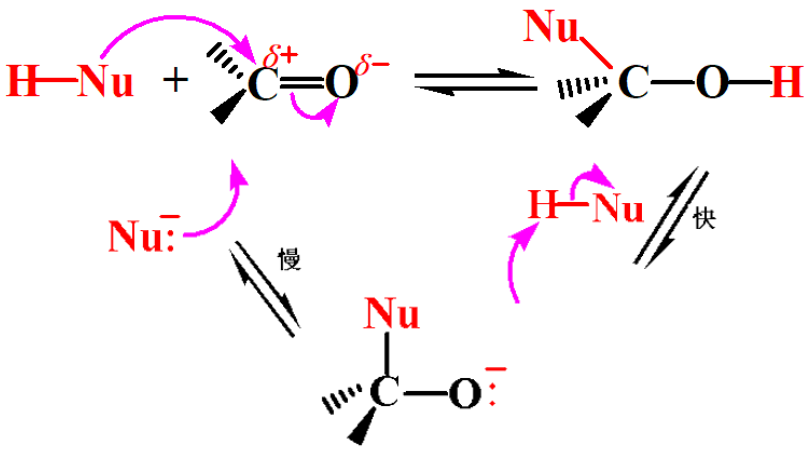
极性双键

醛和酮的反应部位：



一、羰基的亲核加成反应

亲核加成反应机理：

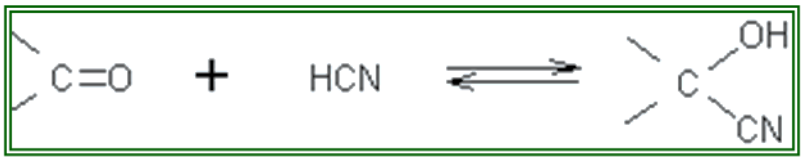


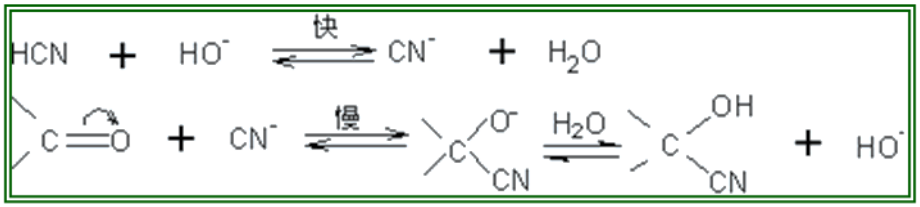
羰基在亲核加成反应中的活性，主要决定于和它相连的烃基的

性质－电子效应和空间效应。烃基的供电子性质，使羰基活性降低。烃基的体积大，则阻碍亲核试剂与羰基碳接近，因此，在亲核加成反应，醛的活性比酮高，在酮中，又以甲基酮的活性较高。

1.加氢氰酸

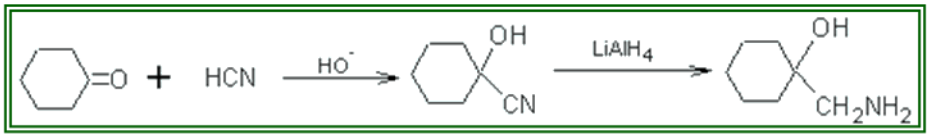
醛、脂肪族甲基酮和 8 个碳环以下的环酮，可以和氢氰酸发生加成反应，生成氰醇，该反应可用于合成 β-羟基胺和 α,β-不饱和酸。





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。

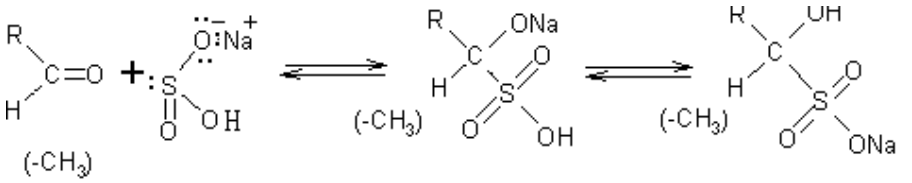
氰醇是有机合成中的一种重要中间产物。将氰基还原，可制得β－羟基胺：



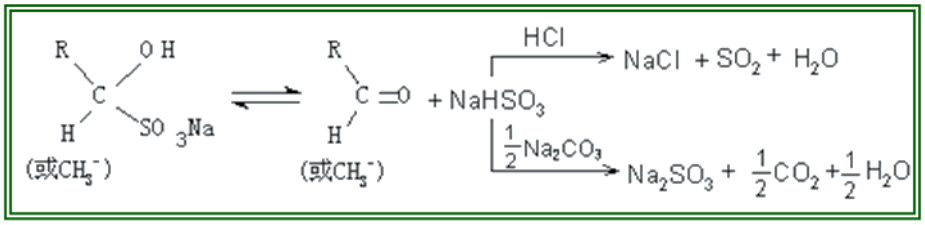
氰醇也可在不同条件下水解，制备 α-羟基酸或 α-β-不饱和酸。若在硫酸存在下将氰基醇解，则得到 α-β-不饱和羧酸酯。在工业上有机玻璃单体甲基丙烯酸甲酯，就是利用这个反应步骤来合成的。

2.加亚硫酸氢钠

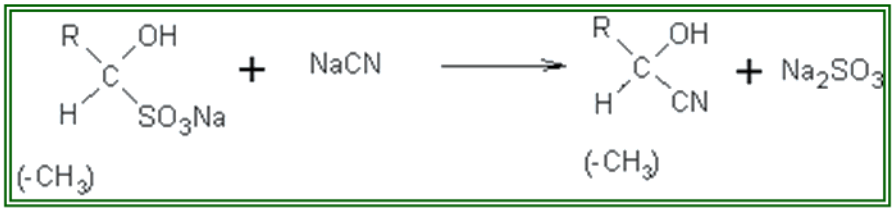
醛、脂肪族甲基酮和少于 8 个碳环以下的环酮可以饱和亚硫酸氢钠溶液发生亲核加成反应。能和氢氰酸加成的醛酮，也能和亚硫酸氢钠（或钾）加成生成稳定的加成产物。反应不需要任何催化剂：



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。

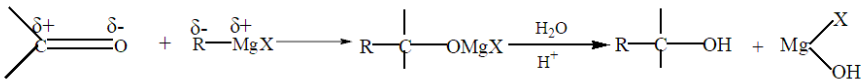


醛、酮的亚硫酸氢钠加成物与氰化钠作用生成氰醇：

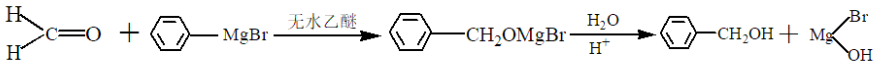


3.加格利雅试剂

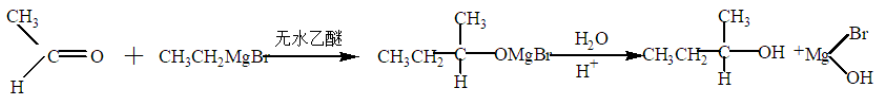
醛、酮与格氏试剂发生加成反应，所得产物经水解，可以制得不同类型的醇。反应通式为:



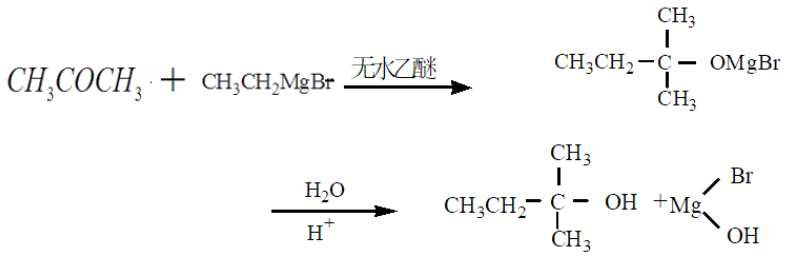
(1) 与甲醛反应，产物水解后可以制得伯醇。



(2) 与其它醛反应，产物水解后可以制得仲醇



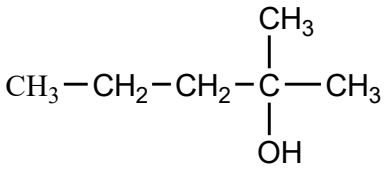
(3) 与酮反应，产物水解后可以制得叔醇。



例：以含有三个碳原子以内的任何有机化合物为原料，合成 2-甲基-2 戊醇。

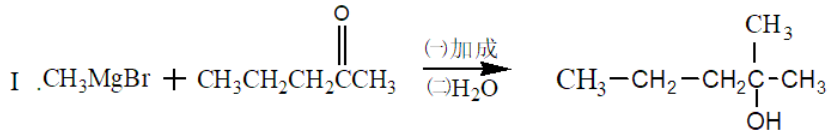
解：此题可用倒推法来解。

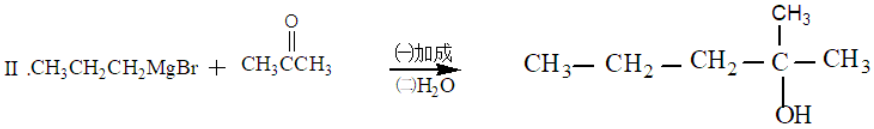
首先写出欲合成醇的构造式



然后根据所合成醇的类型—叔醇，可判断必须采用酮和格林尼亚试剂加成才能获得。关键是哪一种格林尼亚试剂加到哪一种酮上呢？在叔醇中，若连在 C-OH 上的三个 R 基相同时，格林尼亚试剂和酮只有一种结合方式；当连在 C-OH 上的 R 基团有两个相同时，则有两种结合方式；

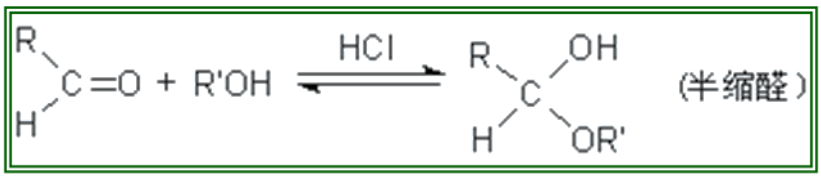
当连在上的 R 基团均不相同时，那就有三种结合方式；在 2-甲基 2-戊醇中，因为连在上的基团是相同的，所以合成该醇时，格林尼亚试剂和酮有（I）和（II）两种可能的结合方式.



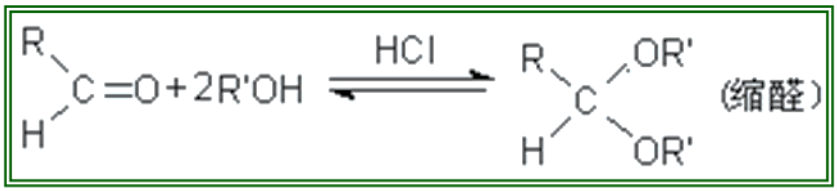


4.与醇的加成

醛与醇加成，生成半缩醛和缩醛，合成上用来保护醛基。

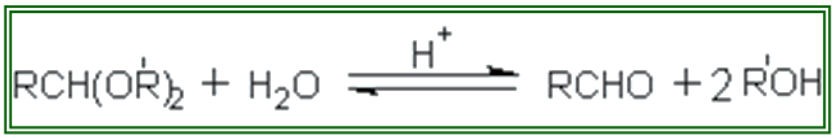


在酸的催化下，醛可以和醇发生亲核加成反应，生成产物-半缩醛。半缩醛容易和一分子醇作用，失去一分子水分，生成缩醛。

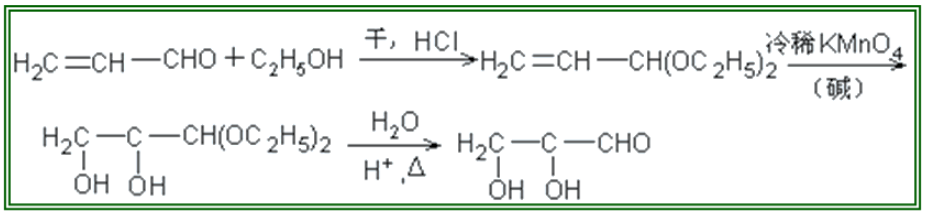


半缩醛不稳定，容易分解为原来的醛。

在酸的存在下，缩醛可以水解生成原来的醛和醇。

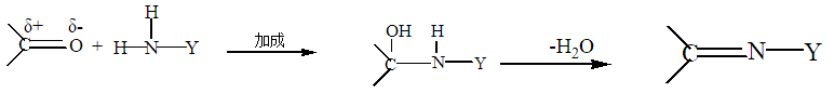


在有机合成中常利用缩醛的生成和水解来保护醛基。如由丙烯醛氧化制甘油醛就利用缩醛的生成来保护醛基。

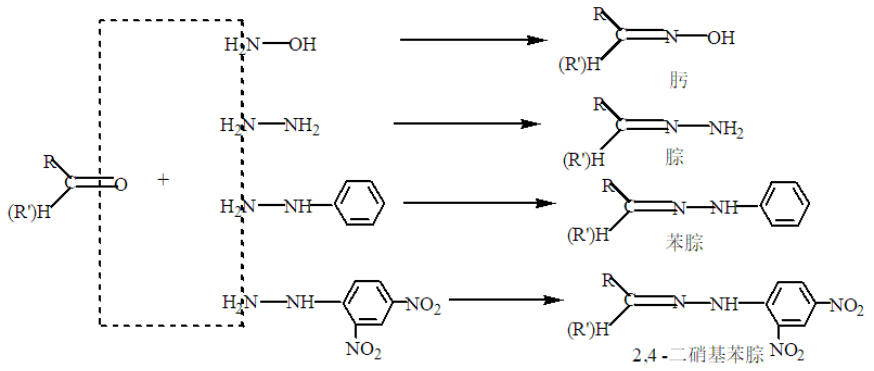


二、与氨的衍生物缩合反应

醛、酮与氨或氨衍生物发生缩合反应，脱去一分子水，生成含 C＝N 双键的化合物。这些衍生物有：NH_3 氨、H_2NR 伯胺、HNR_2 仲胺、H_2NOH 羟胺、H_2NNH_2 肼、 苯肼、氨基脲。



醛、酮与部分氨的衍生物的加成缩合反应方程式为



应用：醛酮与氨的衍生物加成缩合，产物一般是结晶固体，容易分离和提纯，并且具有一定的熔点，便于鉴定。在实验室，常用 2,4－二硝基苯肼作为鉴别羰基化合物的试剂，生成的 2,4－二硝基苯腙是黄色结晶，便于观察。

三、氧化还原反应

1.氧化反应

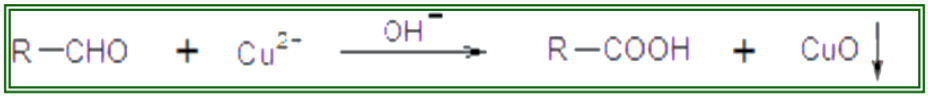
醛很容易被氧化生成同数碳原子的羧酸，空气中的氧就可以将醛氧化，所以存放时间较长的醛中常含有少量的羧酸。酮不易被氧化，因此常利用这一性质来区别醛和酮。实验室中常用托伦（Tollens）试剂、斐林（Fehling）试剂等弱氧化剂氧化醛。

托伦试剂是硝酸银的氨溶液，其中含有银氨络离子 Ag(NH3)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。

$$H_3C-CHO + Ag(NH_3)NO_3 \xrightarrow{OH^-} H_3C-COO^- + Ag\downarrow$$

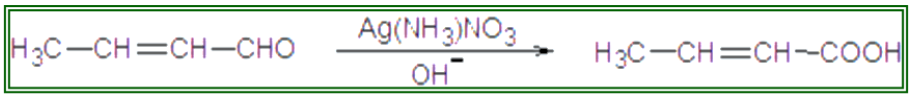
酮都不与托伦试剂反应，托伦试剂可区别醛与酮。

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。

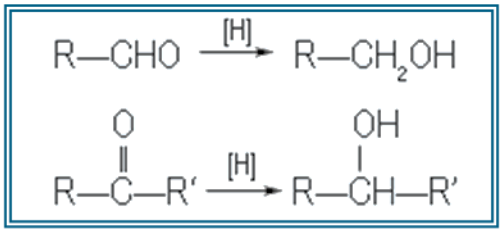
上述两种试剂都不能氧化醛分子中的碳碳双键，以及 β 位或 β 位以远的羟基，所以是良好的选择性氧化剂。



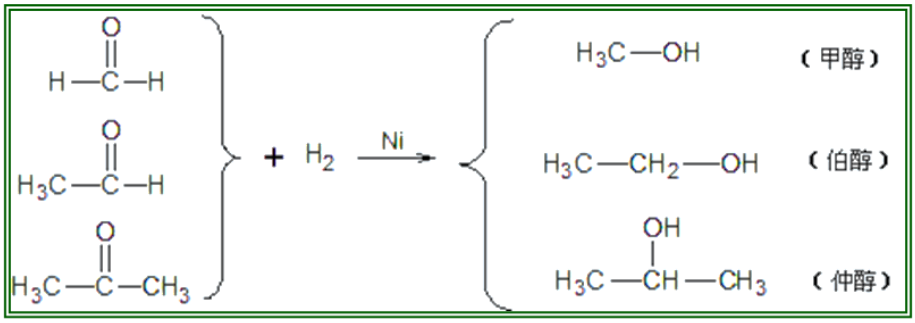
2.还原反应

（1）还原为醇

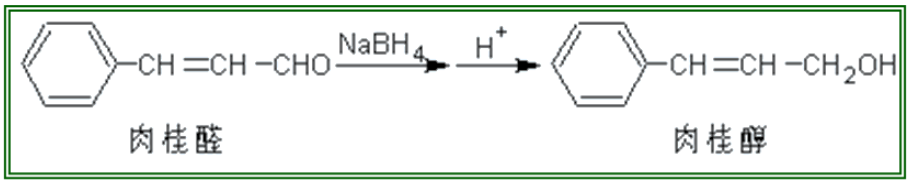
醛和酮都能容易地分别被还原为伯醇和仲醇。



催化加氢还原：在镍、钯等催化下，醛，酮分子中的羰基可加氢还原得到醇。



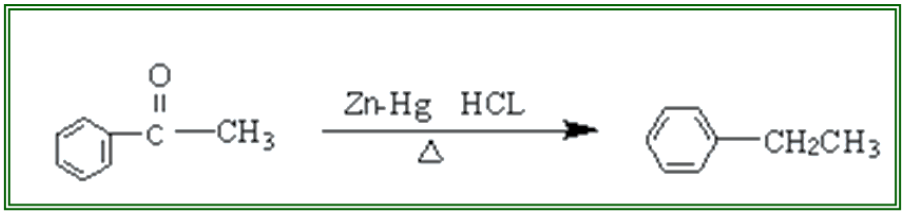
用金属氢化物还原：醛、酮也可用金属氢化物（如氢化硼钠，氢化铝锂）还原成相应的醇。



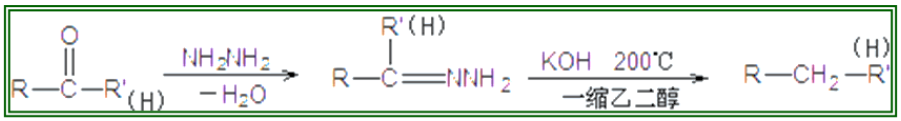
（2）羰基还原为亚甲基

醛、酮与钠汞齐、浓盐酸一起加热，则羰基被还原为亚甲基，

得到烷烃，这个反应叫克莱门森（Clemmensen）还原法。



克莱门森还原反应中间并不经过醇的阶段，反应的最后结果生成了亚甲基。对于酮，特别是芳香酮，这个还原反应具有重要的意义。在有机合成中，常用来合成直链烷基苯。克莱门森还原反应适合于对酸稳定的化合物。对酸不稳定而对碱稳定的醛、酮，可使用沃尔夫-凯惜纳-黄鸣龙还原法，此法是将醛、酮与肼和金属钠（或钾）在高温（约 200℃）加热反应，其缺点是高温，且需要在高压釜或封管中进行，操作不便，且产率较低。黄鸣龙进行了改进，不用封管而在一高沸点的溶剂（如一缩乙二醇）中，用氢氧化钠（钾）代替金属钠（钾），一同加热反应，羰基被还原成亚甲基：



思政内容：

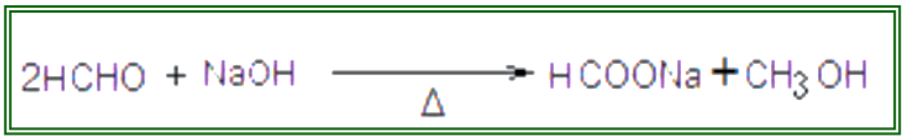
我国著名化学家，中科院院士黄鸣龙在美国做访问学者期间，跟随哈佛大学化学系费塞教授做研究。费塞让黄鸣龙做一个 Wolff-Kishner 实验， 黄开始反应后临时有事去纽约，临行前让隔壁一个黎巴嫩籍的同学帮忙照看反应。黄走后数日，处在回流中的烧瓶软木塞逐渐松动，开了个口子。黎巴嫩同学因为只答应照看反应，从而没有帮忙把软木塞扶正。其结果是反应物中的肼和生成的水全跑光了。黄回来一看非常意外，但很快他发现产率很高。在他给费塞的实验报告上写道：反应未正常完成，但产率很好。于是黄鸣龙改进法就这样被发现了。这个改进的意义在于使所需时间从 50 个小时缩短至 3 小时，产率从 40%提高到 90%，论文发表以后迅速成为标准方法。

3、通过黄鸣龙还原法的发现，培养学生总结、创新的科学精神，同时培养学生爱国主义

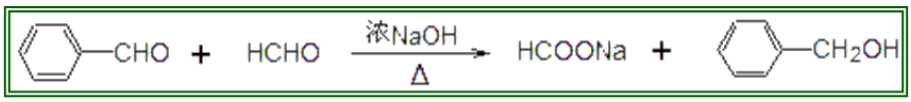
黄的改进之处在于令水和过剩的肼蒸发掉，然后反应混合物可以顺利地升温到所需的温度。而反应使用的乙二醇并不是黄的独创，而是 Soffer 的发明的。

3.歧化反应

不含 α-氢的醛，如甲醛、苯甲醛、乙二醛等，在浓碱的作用下，能发生分子间的氧化还原反应即一分子醛被氧化成酸而另一分子醛还原成醇，这个反应叫做歧化反应，也称作康尼查罗（Cannizarro）反应，例如：



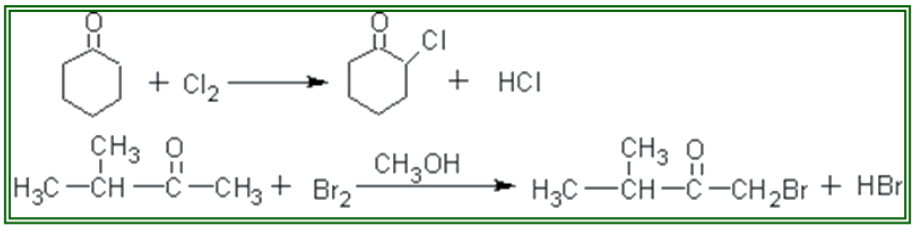
两种不含 α-氢的醛与浓碱共热，可以发生交叉康尼查罗反应。如果一分子醛是甲醛，则甲醛被氧化为甲酸，另一分子醛被还原为醇：



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：

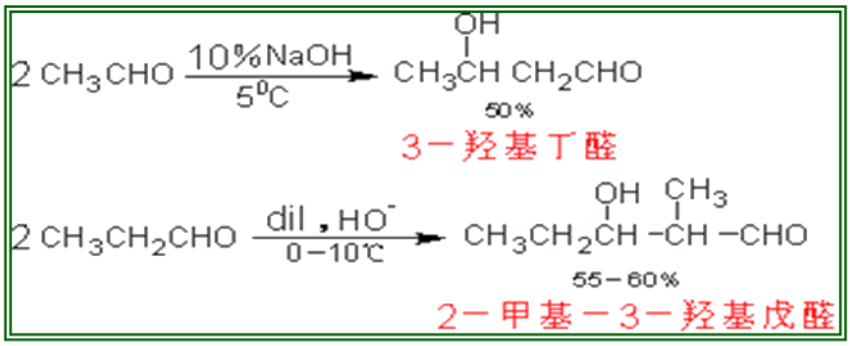


一卤代醛、酮往往可以继续卤代为二卤代、三卤代产物，这类反应可以被酸所催化或被碱所催化。三卤甲烷俗称卤仿，CHCl3、CHBr3 和 CHI3 分别称为氯仿、溴仿和碘仿。碘仿反应可用于鉴别乙醛、甲基酮，也可用于羧酸制备。

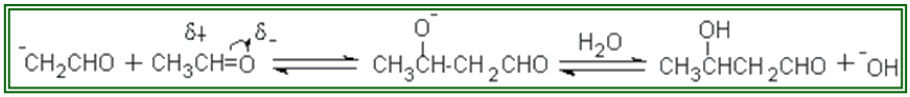
精神 与民族自豪感，坚定为中化民族的伟大复兴而努力 奋斗的决心。

2.羟醛缩合反应

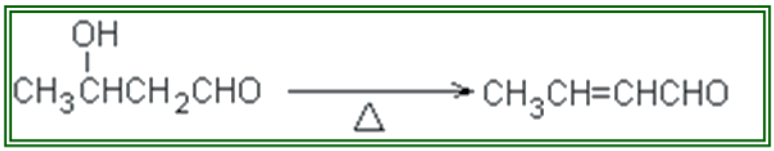
（1）羟醛缩合：在稀碱存在下，两分子有 α—氢的醛互相结合生成 β－羟基醛的反应称为羟醛缩合反应。



知识拓展：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。首先是碱的夺取 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：



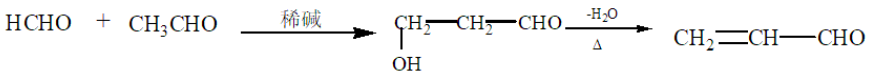
产物 β－羟基醛遇热容易失去水生成 α,β-不饱和醛：



通过羟醛缩合可以合成比原料醛多一倍碳原子的醛和醇。

（2）交叉羟醛缩合

两种都含有 α—氢原子的不同醛，如进行交叉羟醛缩合反应，反应后得到四种产物的混合物，在生产和合成上没有应用价值。不含 α—氢的醛与含有 α—氢原子的醛发生缩合反应时，控制适当的条件，可使产物以一种为主且产率较高，如工业上以甲醛与乙醛为原料制备丙烯醛。



练一练：

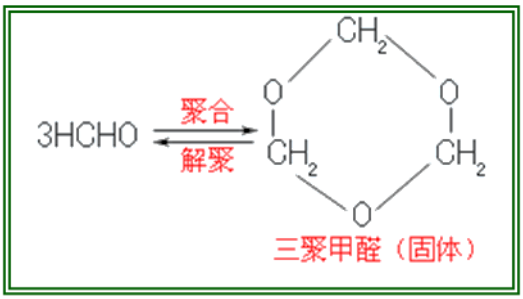
写出工业上从乙醛合成正丁醇的合成路线。

第六节　重要的醛酮

一、　甲醛

甲醛又名蚁醛，沸点-21℃，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℃，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 180~200℃，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℃，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。乙醛蒸汽与空气形成爆炸性混合物。

乙醛具典型的醛的性质，室温时，在少量的硫酸条件下，乙醛易聚合成三聚乙醛；0℃或 0℃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℃，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

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：

$$H_2C{=}CH_2 + 1/2\,O_2 \xrightarrow{PdCl_2-CuCl_2} CH_3CHO$$

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

环已酮是无色油状液体，有丙酮的气味，沸点 155.6℃，微溶

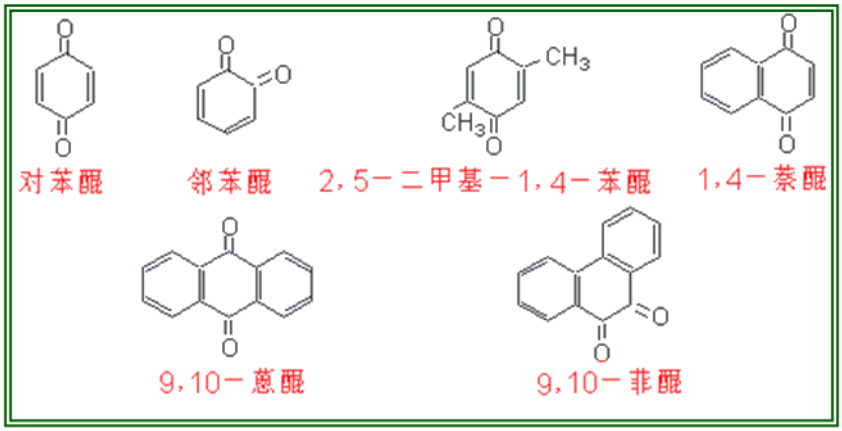
于水，较易溶于乙醇、乙醚等溶剂。经常接触皮肤会引起皮炎，蒸汽对人的视网膜和上呼吸道粘膜有刺激性。

环己酮具有典型的酮的化学性质，即使溶剂，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，在常压下和 400℃左右的高温下进行催化脱氢制得。

知识拓展：醌

醌是一类特殊的环二酮，通常是把具有环已二稀二酮构造的一类有机化物称为醌。一般把醌作为芳香烃衍生物来命名。



分子中的 或 构造单位，叫做醌型构造。具有醌型构造的化合物，通常都有颜色。一般对位醌呈黄色，邻位醌呈红色或橙色。

作业与思考 见书本课后习题

第十二章 羧酸及其衍生物

授课章节	第十二章 羧酸及其衍生物

<table>
<tr><td>教学时数</td><td>4</td><td>教学方法及手段</td><td>讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法</td></tr>
<tr><td colspan="4">教学主要内容：

羧酸和羧酸衍生物的分类和命名；
羧酸的制备；
羧酸和羧酸衍生物的物理性质；
羧酸和羧酸衍生物的化学性质；

重要的羧酸及羧酸衍生物。</td></tr>
<tr><td colspan="4">教学目标及要求：

知识目标
掌握羧酸和羧酸衍生物的命名；
掌握羧酸的化学性质；
掌握羧酸衍生物化学性质；
理解诱导效应、共轭效应对羧酸性质的影响。
能力目标
培养学生分析问题、解决问题的能力
培养学生创新意识和创新能力
素养目标
养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。
思政元素
引导学生在解决化学问题的同时，培养其社会责任感，遵守职业操守，遵纪守法，建立健全的人格，树立正确的世界观、人生观和价值观。</td></tr>
<tr><td colspan="3">教学重点及难点：

掌握羧酸和羧酸衍生物的命名；
掌握羧酸的化学性质；
掌握羧酸衍生物化学性质；</td><td>思政内容设计</td></tr>
</table>

教学过程：

思政元素：

关于醋的发明

传说在今天的山西运城有个叫杜康的人发明了酒。他儿子黑塔也跟杜康学会了酿酒技术。后来，黑塔率族移居现江苏省镇江的地方。在那里，他们酿酒后觉得酒糟扔掉可惜，就存放起来，在缸里浸泡。到了二十一日的酉时，一开缸，一股从来没有闻过的香气扑鼻而来。在浓郁的香味诱惑下，黑塔尝了一口，酸甜兼备，味道很美，便贮藏着作为“调味浆”。这种调味浆叫什么名字呢？黑塔把二十一日加“酉”字来命名这种调料叫“醋”。我国是世界上谷物酿醋最早的国家，早在公元前 8 世纪就已有了醋的文字记载。春秋战国时期，已有专门酿醋的作坊。到汉代时，醋开始普遍生产。南北朝时，食醋的产量和销量都已很大，其时的名著《齐民要术》曾系统地总结了我国劳动人民从上古到北魏时期的制醋经验和成就，书中共收载了 22 种制醋方法，这也是我国现存史料中，对粮食酿造醋的最早记载。

清代名医王士雄在《随息居饮食谱》中就有记载：“醋酸温、开胃、养肝、强筋、消食、下气、辟邪。” 另外经研究表明，醋还能促进代谢，减轻疲劳，降低餐后血糖，预防骨质疏松，提高胃肠道的杀菌能力，扩张血管，增强肝脏、肾的机能，还能美容护肤。 以优质糖和米酿制而成，含有 17 种氨基酸。

1、通过醋的发明及在中医中的应用，激发学生专业兴趣，培养学生职业素养和爱国主义精神，并坚定为中华民族复兴努力奋斗的决心。

第十二章 羧酸及其衍生物

第一节 羧酸

一、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。

1.羧酸的分类

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

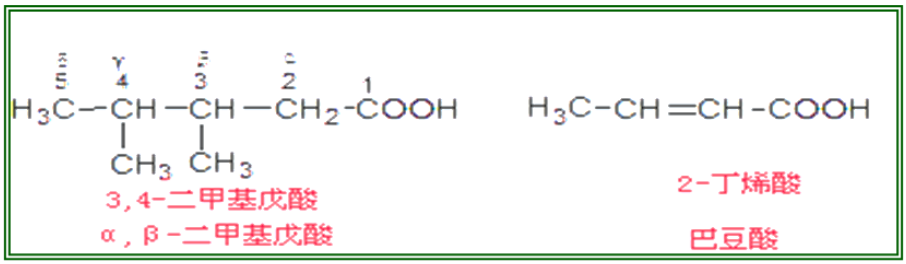
2、从事物

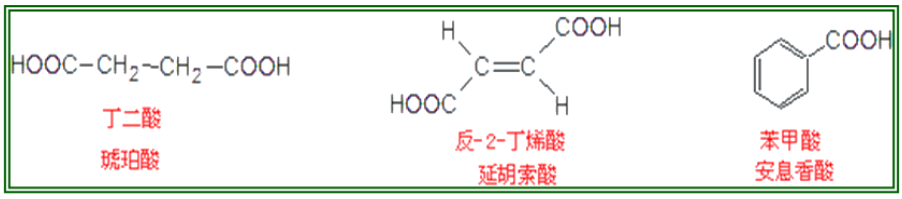
芳香族羧；饱和羧酸和不饱和羧酸。

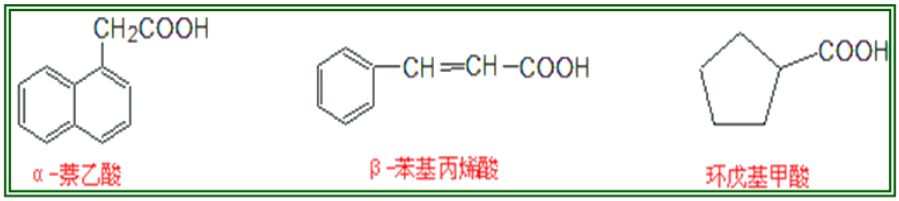
按照羧基数目不同，羧酸可分为一元羧酸、二元羧酸和多元羧酸。

2.羧酸的命名

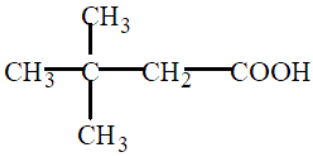
脂肪族一元羧酸在系统命名时原则与醛相同，选择含羧基在内的最长碳链作主链，按主链上碳原子数目称为某酸。对不饱和羧酸，则选择含不饱和键在内的最长碳链作主链，称某烯酸或某炔酸，若主链碳原子数大于 10，则在中文小写数字后加一个“碳”字。主链碳原子的编号从羧基碳原子开始，用阿拉伯数字表示，侧链与不饱和键的表示方法与烃类似；或从羧基的邻位碳原子开始，依次用 α、β、γ、……等希腊字母表示。例：

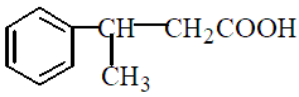


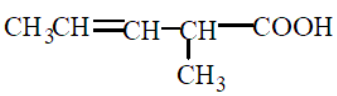


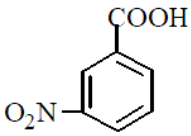


练一练：命名下列化合物：

1. 

2. 

3. 

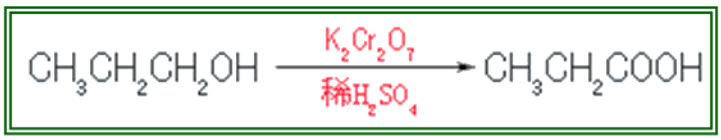
4. 

本质看问题，培养学生认识事物，抓住事物的本质，并利用事物本质认识世界的科学学习方法。

二、羧酸的制备

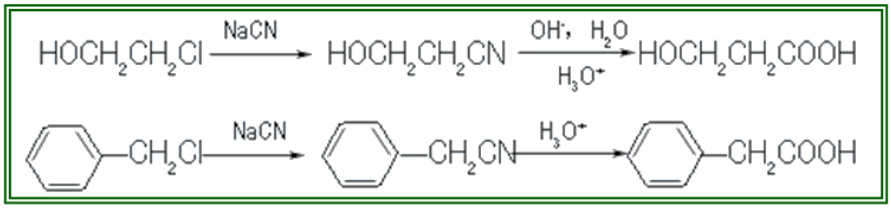
1.伯醇或醛氧化

伯醇或醛氧化是制备羧酸的方法，常用的氧化剂有重铬酸钾加硫酸、三氧化铬加冰醋酸、高锰酸钾、硝酸等。



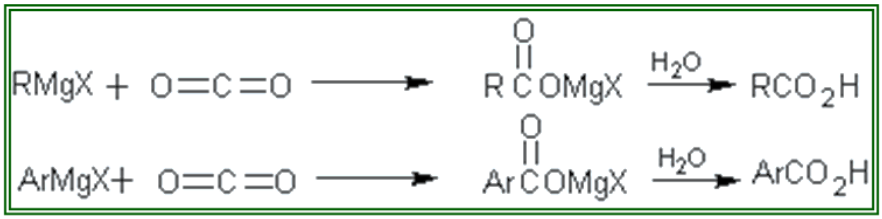
2.腈水解

脂肪腈或芳香腈在酸性或碱性溶液中水解成羧酸。脂肪腈常从卤代烃制得，故此法也可制备比原来卤代烃多一个碳原子的羧酸。



此法仅限于伯卤代烃、苄基型和稀丙基型卤代烃制备腈，其产率很高。仲、叔卤代烃因氰化钠碱性较强易失水成稀，卤代芳烃一般不与氰化钠反应。

3.格利雅试剂与 CO_2 作用



将格利雅试剂倒在干冰上，使二氧化碳与格利雅试剂加成，反应完毕后再水解。此法可从卤代烃制备多一个碳原子的羧酸。

三、羧酸的物理性质

a.C1~C3 酸是液体，可溶于水，具有刺鼻的气味；

b.C4~C6 酸为油状液体，部分地溶于水，具有难闻的气味；

c. C10 以上脂肪酸是石蜡状固体，无味，不溶于水。

d. 芳香酸和二元酸是结晶固体，在水中溶解度不大。

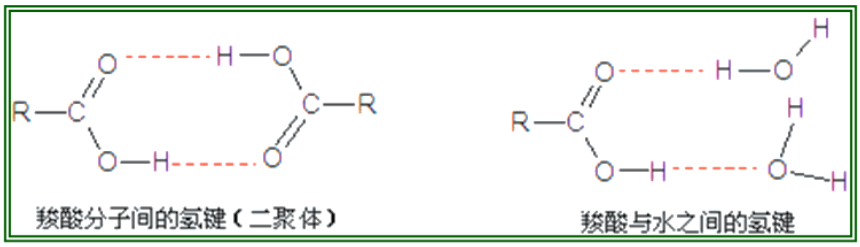
e. 固态的羧酸没有气味。

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℃）
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

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。

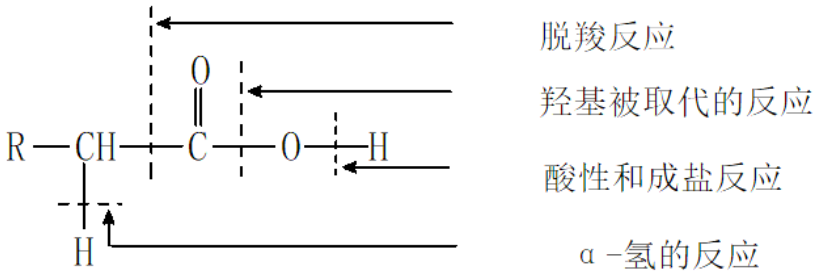


四、羧酸的化学性质

羧酸是由烃基和羧基组成的，其化学反应主要在羰基上进行。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；失去羰基的反应称为脱羧反应。

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

根据羧酸的结构，它可发生的一些主要反应如下所示：



1.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 pKa 值为 3.5～5，其酸性比碳酸（pKa=6.38）和苯酚（pKa≈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：

$$2\,R\text{-}COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\,R\text{-}COONa + CO_2 + H_2O$$

$$R\text{-}COOH + NaOH \longrightarrow R\text{-}COONa + H_2O$$

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_3CCOOH | CH_3 | 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，使苯环纯化的基团则使酸性增强。例：

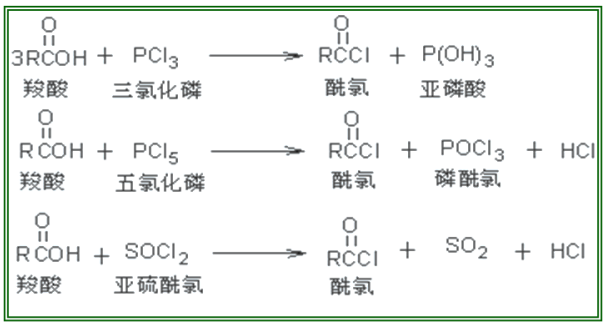
	$H_3C-COOH$	$Br-CH_2-COOH$	$Cl-CH_2-COOH$	$F-CH_2-COOH$
pKa	4.76	2.90	2.86	2.59
	$H_3C-COOH$	$CH_2Cl-COOH$	$CHCl_2-COOH$	Cl_3-COOH
pKa	4.76	2.86	1.26	0.64
	$H-COOH$	$H_3C-COOH$	$(CH_3)_2CH-COOH$	$(CH_3)_3C-COOH$
pKa	3.75	4.76	4.86	5.05

2.烃基被取代的反应

羧基中的烃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、五氯化磷或亚硫酰氯一起加热，则生成酰氯。但 HCl 不能使羧酸生成酰氯。

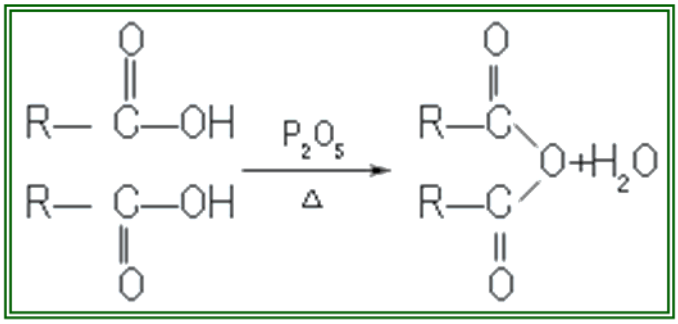


酰氯性质活泼，易水解通常用蒸馏法将产物分离。PCl3 适于制备低沸点酰氯如乙酰氯（沸点 52℃）。PCl5 适于制备沸点较高的酰氯。虽然 SOCl2 活性比氯化磷低，但它是最常用的试剂。它是低沸点的液体，在制备酰氯时，它既可作溶剂又可做试剂。

酰氯是一类重要的酰基化试剂。甲酰氯极不稳定，不存在。

(2)酸酐的生成

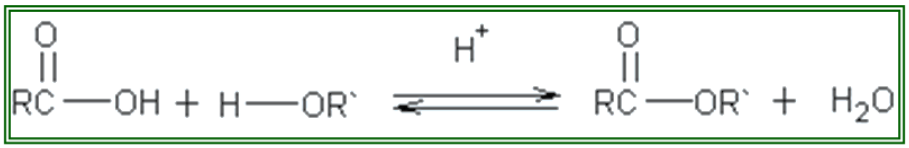
羧酸与强脱水剂一起加热生成酐。例如：



由于乙酸酐能较迅速地与水反应，价格由较低廉，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：



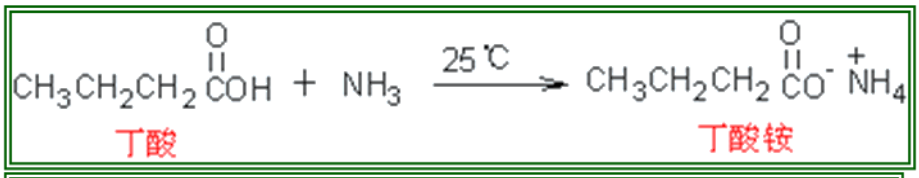
一般用硫酸、卤化氢或对甲苯磺酸作催化剂。如不加催化剂，反应速度很慢，但升高温度能加速反应的进行。

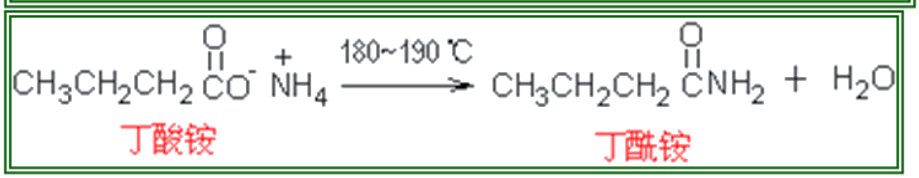
酯化是可逆反应，在达到平衡时，只有部分羧酸转变成酯，其转变百分数与平衡常数 K 有关。例如：等物质的量的乙酸和乙醇起酯化反应，达成平衡时只有 65%的乙酸变成乙酸乙酯。

$$CH_3COOH + CH_3(CH_2)_3OH \xrightarrow[\text{室温，100\%}]{\text{树脂}-SO_3H, CaSO_4(\text{干燥剂})} CH_3COO(CH_2)_3CH_3 + H_2O$$

（4）酰胺的生成

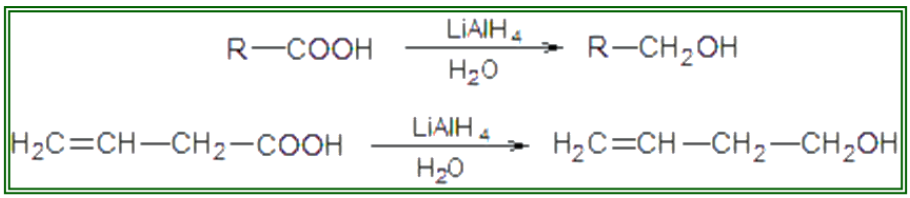
羧酸和氨或胺在较低温度下生成铵盐，然后铵盐在较高温度下脱水生成酰胺。这个反应是可逆的，反应过程中不断蒸出所生成的水使平衡右移，产率很好。





5. 还原反应

6. 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。

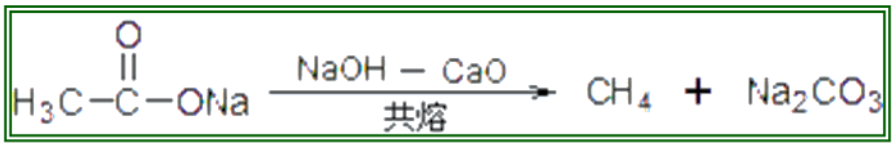


4.脱羧反应

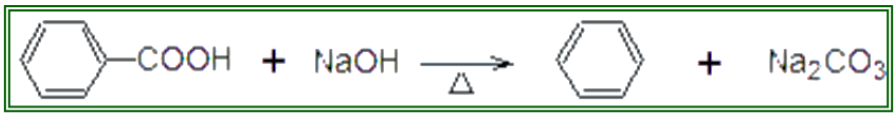
脱羧反应：羧酸脱去二氧化碳的反应称为脱羧反应。

a.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。

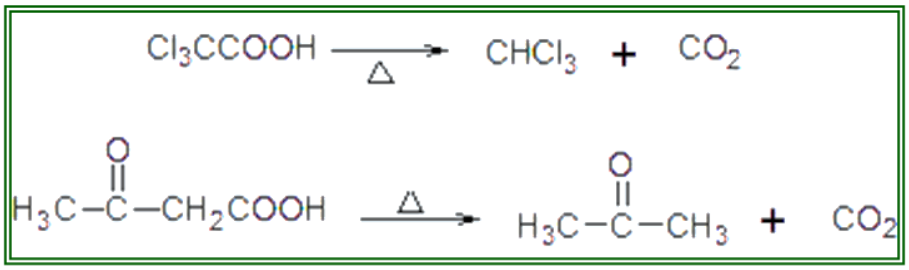
3、通过理论与实践相结合的方式，激发学生对科学的兴趣以及利用理论知识认识事物的能力。

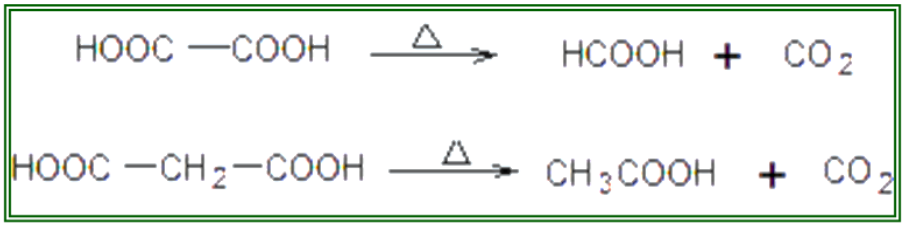


b.脂肪羧酸的羧计较稳定，不易脱羧。



c.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。

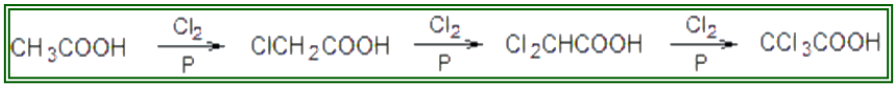




5.烃基上的反应

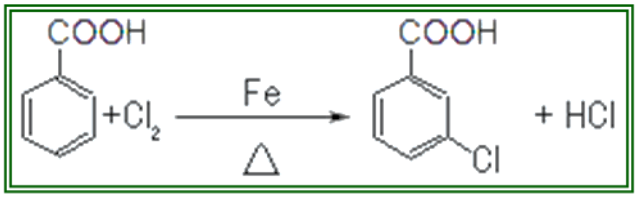
(1)α-H 卤化

羧基与羰基类似，能使 α-H 活化，但羧基得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。



(2)芳香酸的环上取代反应

羧基是间位定位基，所以芳香酸的亲电取代反应发生在芳香酸羧基的间位。例如：



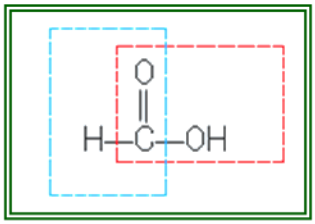
五、重要的羧酸

1.甲酸

甲酸俗称蚁酸，为物色有强烈刺激性气味的液体，沸点100.5℃，能与水、乙醇、乙醚混溶。加酸酸性较强，是饱和一元酸中酸性最强的。具有腐蚀性，能刺激皮肤起跑。存在于红蚂蚁体液中，也是蜂毒的主要成分。

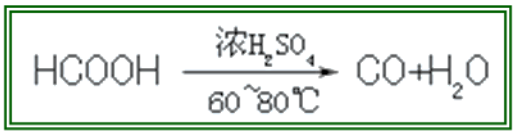
甲酸的工业制法：将一氧化碳与氢氧化钠溶液在加温加亚下反应生成甲酸钠，然后用浓硫酸处理，蒸出甲酸。

甲酸的特殊构造：羧基与氢原子相连，既有羧基构造，又有醛基构造。



因此，甲酸具有还原性，是还原剂。能被托伦和费林试剂氧化，也易被高锰酸钾氧化，使高锰酸钾溶液退色。这些性质常用于甲酸的定性鉴别。

甲酸与浓硫酸共热分解生成一氧化碳和水，是实验室制备纯一氧化碳的方法。



甲酸在工业上用作酸性还原剂、媒染剂、防腐剂、橡胶凝聚剂等。

4、通过常见羧酸，激发科学兴趣，并利用科学知识，认识、预防外来入侵物种红火蚁等，树立生态大健康的意识。

2.乙酸

乙酸俗称醋酸，常温时为无色透明具有刺激性气味的液体，沸点 118℃，熔点 16.6℃。低于熔点时无水醋酸凝固成冰状固体，俗称冰醋酸。乙酸能与水、乙醇、乙醚、四氯化碳等混溶。

工业生产乙酸法：

（1） 乙醛氧化

$$\underset{\text{乙醛}}{CH_3CHO} \xrightarrow{O_2,\ Mn(OAc)_2} \underset{\text{乙酸}}{CH_3COOH}$$

(2)丁烷或轻油的液相氧化，催化剂为Co，Cr，V或Mn的乙酸盐：

$$\text{丁烷} \xrightarrow[95—100℃,\ 1—5.5MPa]{O_2\ /\text{催化剂}} \text{乙酸} + \text{副产品}$$

(3)甲醇的羰基化（carbonylation），反应在铑催化剂存在下进行。

$$\underset{\text{甲醇}}{CH_3OH} + CO \xrightarrow[3.3—6.6MPa,\ 150—200℃]{\text{催化剂}} \underset{\text{乙酸}}{CH_3COOH}$$

乙酸是人类最早使用的有机酸，可用于调味品（食醋）。乙酸为重要的工业原料，广泛用于有机合成中，其主要用途是用来合成乙酸乙烯酯，纤维素乙酸酯。乙酸不易被氧化，乙酸乙酯还可用作溶剂。

3.丙烯酸

丙烯酸为类似醋酸的刺激性气味的无色液体，熔点 13.5℃，沸点 141.6℃，溶于水、乙醇和乙醚等溶剂中。酸性较强，能腐蚀皮肤，其蒸汽强烈刺激和腐蚀人体呼吸器官。工业上由丙烯的催化氧化生产：

$$\underset{\text{丙烯}}{H_2C{=}CHCH_3} + O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \underset{\text{丙烯醛}}{H_2C{=}CHCHO} + H_2O$$

$$\underset{\text{丙烯醛}}{H_2C{=}CHCHO} + 1/2\ O_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \underset{\text{丙烯酸}}{H_2C{=}CH\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH}$$

丙烯酸兼具羧酸和烯烃的性质，已发生氧化和聚合反应。控制反应条件可得到不同相对分子质量的、性质不同的聚丙烯酸。丙烯酸树脂黏合剂广泛用于纺织工业。

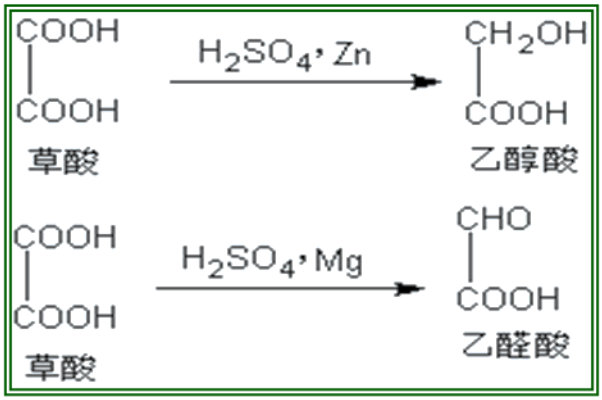
4.乙二酸

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。

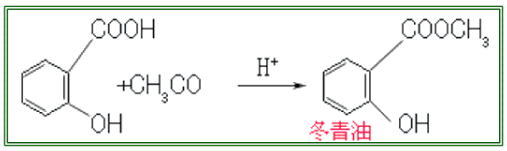
草酸与浓硫酸一起加热生成二氧化碳、一氧化碳和水。

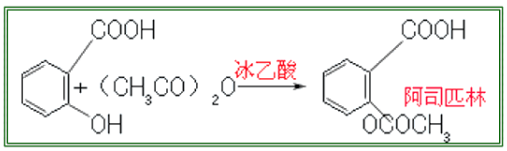
草酸在酸性溶液中用高锰酸钾氧化，生成二氧化碳和水，用不同的还原剂还原，生成乙醇酸或乙醛酸：



5.邻羟基苯甲酸

邻羟基苯甲酸俗称水杨酸。它是无色警惕，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。

第二节　羧酸衍生物

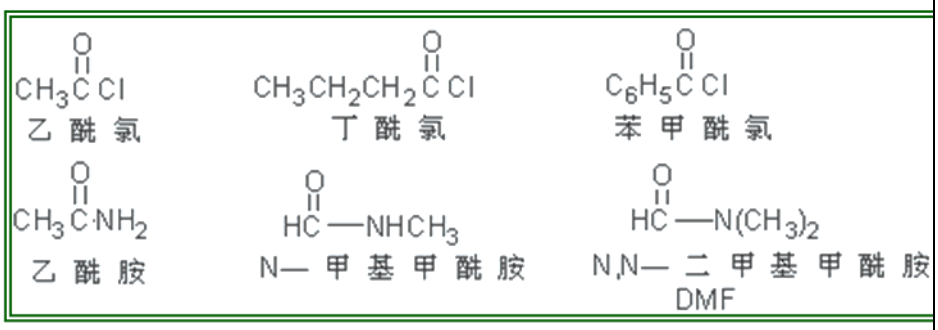
一、羧酸衍生物的分类和命名

1.羧酸衍生物的分类

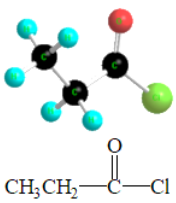
羧酸分子中羧基上的羟基被其它原子或原子团取代后的生成物。分为：酰氯、酸酐、酯、酰胺。

2.羧酸衍生物的命名

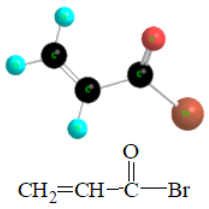
（1）酰氯和酰胺的命名　　根据分子中所含的酰基命名。酰卤包括酰氟、酰氯、酰溴和酰碘，但常用的是酰氯。



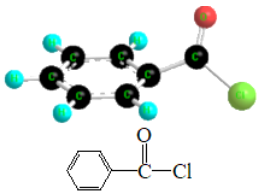
酰卤和酰胺都是以它们所含的酰基来命名。



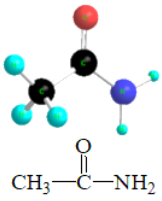
丙酰氯



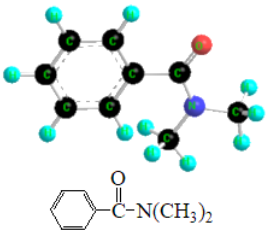
丙烯酰溴



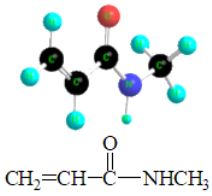
苯甲酰氯



乙酰胺



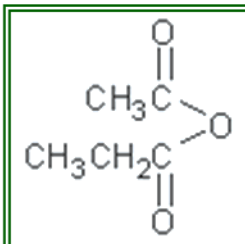
N, N-二甲基苯甲酰胺

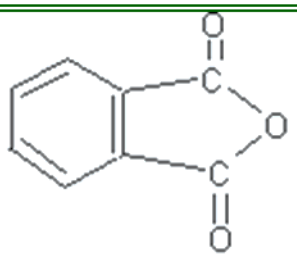


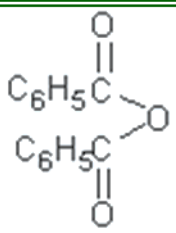
N-甲基丙烯酰胺

5、培养学生分析、联系、推理的科学学习方法，激发学生对专业的热爱。

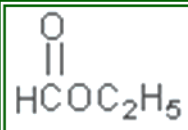
（2）酸酐是根据它们水解所得酸命名。酸酐中含有两个相同或不同的酰基分别称为单酐和混酐，混酐的命名与混合醚相近。例如：

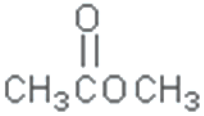

乙丙酐

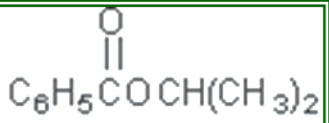

邻苯二甲酐


苯甲酐

（3）酯是根据水解所得的酸和醇命名。例如：


甲酸乙酯


乙酸甲酯


苯甲酸异丙酯

二、羧酸衍生物的物理性质

低级酰氯和酸酐是有刺激气味的液体。低级酯具有愉快香味。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。

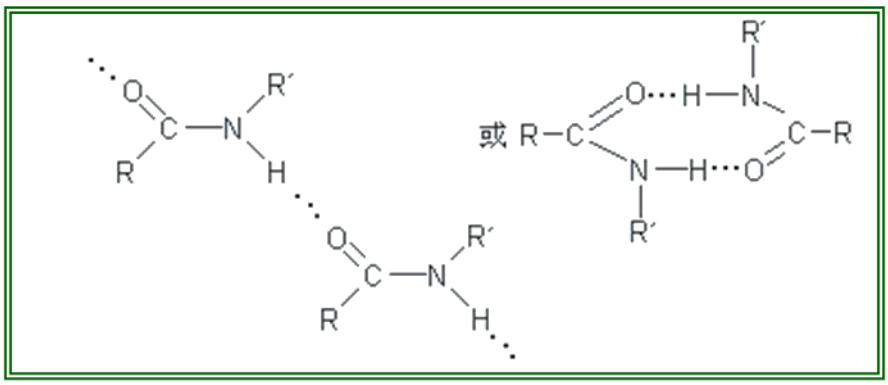
酰胺分子间能形成氢键，而且缔合程度较大，因此其沸点较相应的羧酸高。

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。

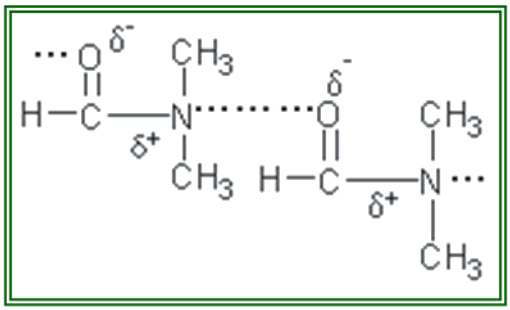
酰卤和酸酐在水中的溶解度比相应的羧酸小（低级的酰氯和酸酐遇水分解为羧酸），但可溶于一般的有机溶剂。酯在水中的溶解度低于相应的羧酸。某些酯是很好的有机溶剂。

酰氯的沸点比相应的羧酸低，低级酰氯遇水猛烈水解，水解产物能溶于水，表面上象酰氯溶解。酰氯的密度大于 1。

酰胺可以通过氮原子上的氢缔合：



高度缔合使酰胺的沸点高于相应的酸。除甲酰胺外，其他型的酰胺在室温下都是固体，氮原子上的氢被烃基取代，使缔合程度减少，沸点降低。例如：N，N-二甲基甲酰胺（沸点：153℃）、N-甲基甲酰胺（沸点：180-185℃）都比甲酰胺（210.5℃）低。N，N-二甲基甲酰胺虽然不能通过氢键缔合，但能通过偶极缔合：

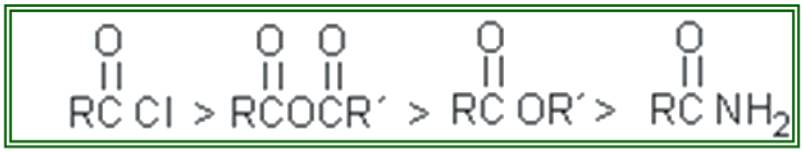


羧酸衍生物都可溶于有机溶剂，乙酸乙酯本身就是一个好的有机溶剂，大量用于油漆工业。

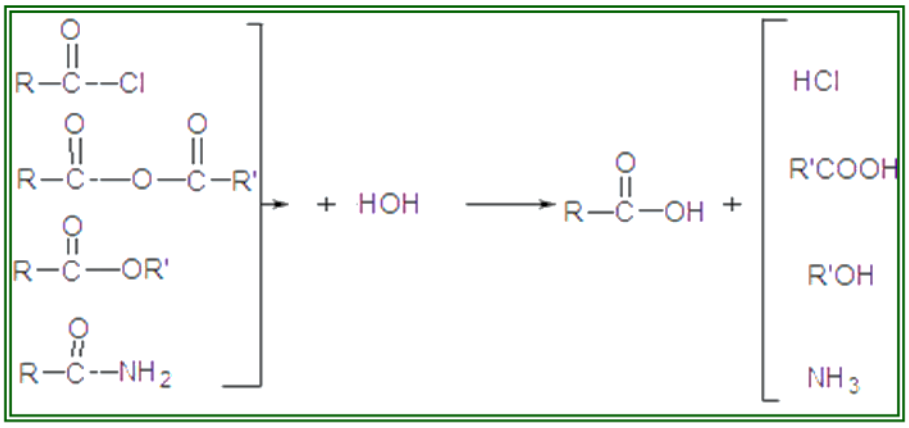
三、羧酸衍生物的化学性质

1.水解、醇解和氨解反应

羧酸衍生物的反应活性：酰卤＞酸酐＞酯＞酰胺



(1)水解



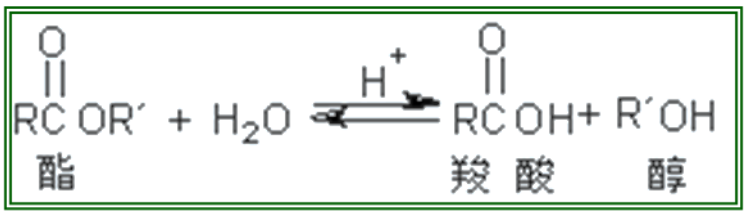
a. 酰卤极易水解，且反应猛烈；

b. 酸酐一般需加热才能水解；

c. 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.

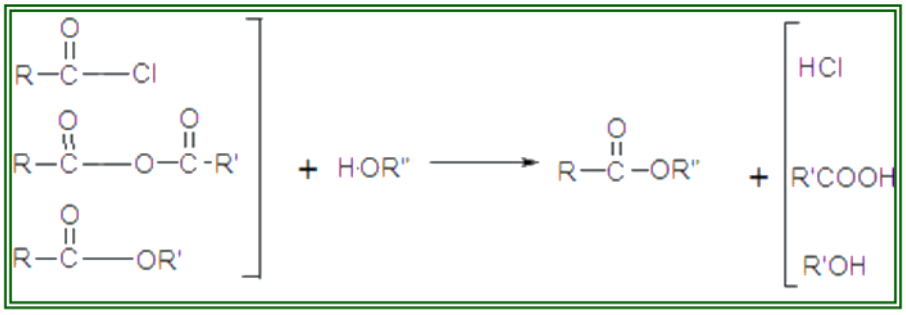
它们水解的活性次序为：酰卤＞酸酐＞酯＞酰胺

酯在酸性条件下的水解是酯化的逆反应，水解不完全，在碱催化的酯水解可以进行完全，此反应称为皂化反应。

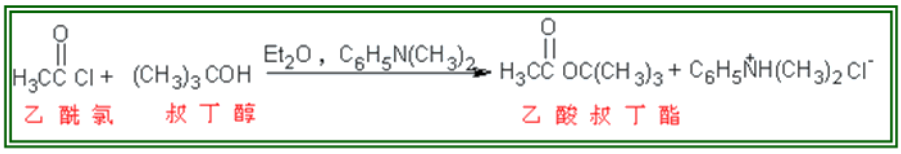


(2) 醇解

(3) 羧酸衍生物的醇解与水解相似，但产物为酯：

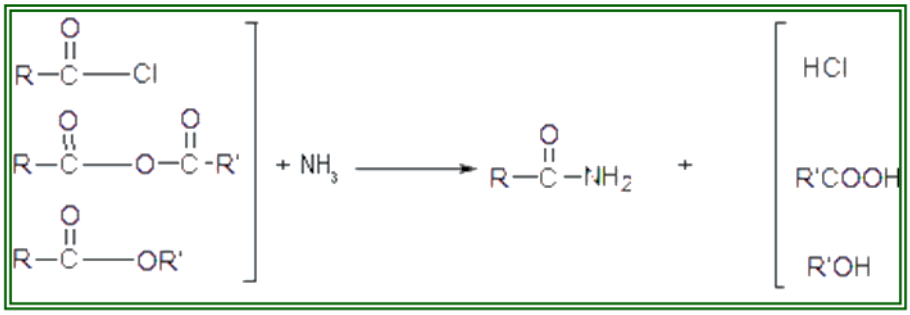


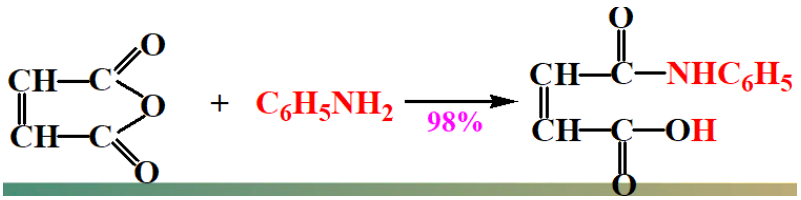
酰氯的醇解　　酰氯与醇或酚迅速作用生成相应的酯。在反应中常加入碱性物质，用来除去生成的氯化氢，以免产生不必要的副反应，如与不饱和醇加成或使醇发生取代重排等。



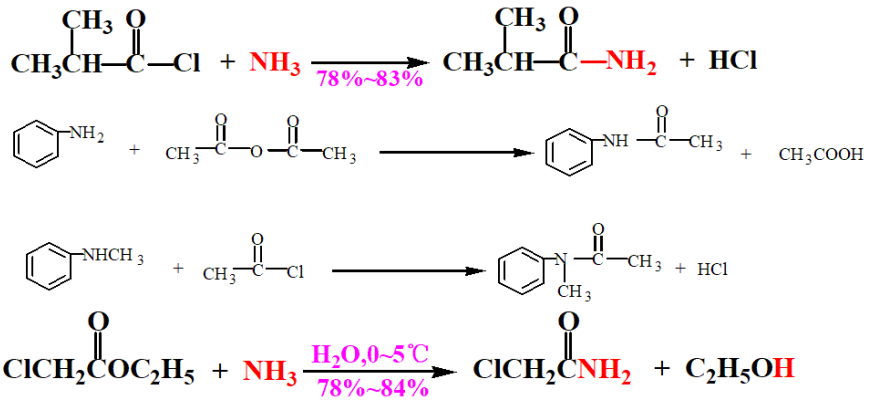
酯的醇解需在酸或碱催化下进行，其产物为新的酯和新的醇，因此，酯的醇解又叫酯交换反应，是可逆的，由此可由廉价的低级醇制取高级醇。

(3)氨解





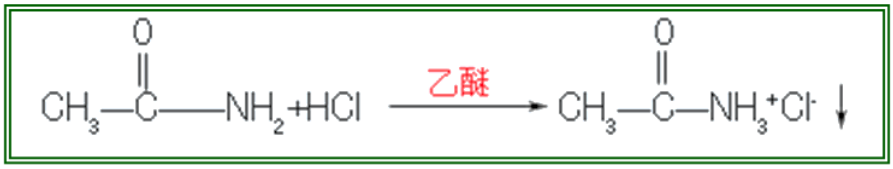
酰氯与浓氨水或胺在室温或低于室温下反应是实验室制备酰胺或 N- 取代酰胺的方法。反应迅速，并有高的产率。乙酰氯与浓氨水的反应太激烈，故常以乙酸酐代替乙酰氯，以便控制。酯或氨或胺的反应虽慢，但常被用于合成中。



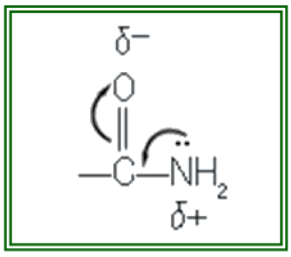
2.酰胺的特殊性质

（1）酰胺的弱碱性和弱酸性

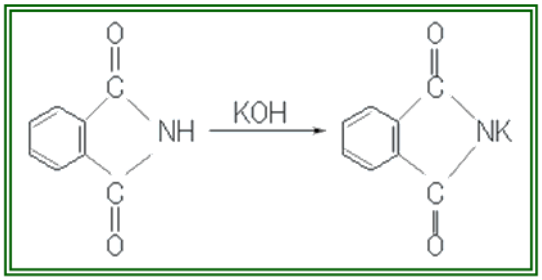
氨呈碱性，当氨分子中的氢原子被酰基取代，生成的酰胺则是中性化合物，不能使石蕊变色。但在一定条件酰胺还能表现出弱酸性和弱碱性。如在乙酰胺的醚溶液中通入氯化氢可生成不稳定的弱碱强酸的盐，水及分解。酰胺与浓硫酸也可生成盐而溶于浓硫酸中。



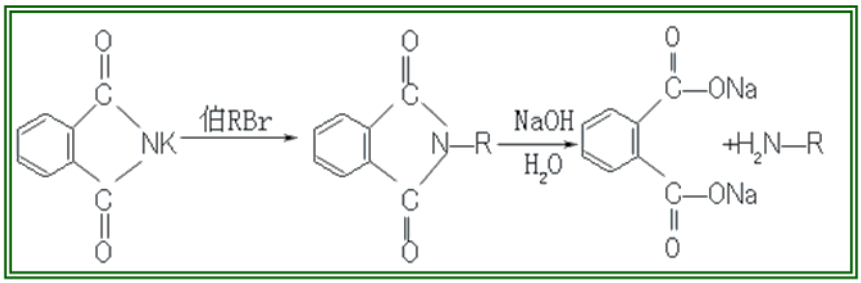
酰胺基是共轭体系，共轭的结果一方面使氨基碱性减弱，另一方面，增加了 N—H 键的极性，因而酰胺还可表现出一定的弱酸性（pKa 为 14-16）。如酰胺与金属钠在乙醚溶液中可生成钠盐，当遇水即分解。



如果氨分子中的两个氨原子都被酰基取代，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。



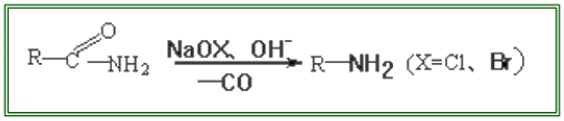
邻苯二甲酰亚胺的盐与陆诒万作用得到 N-烷基邻苯二甲酰亚胺，后者被氢氧化钠溶液水解生成伯胺。

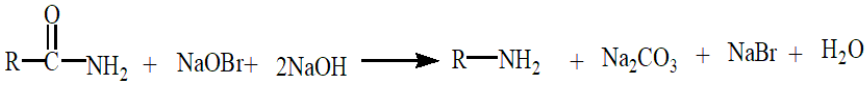


这是合成纯伯胺的一个方法，叫做盖布瑞尔合成。

(2）霍夫曼降解反应

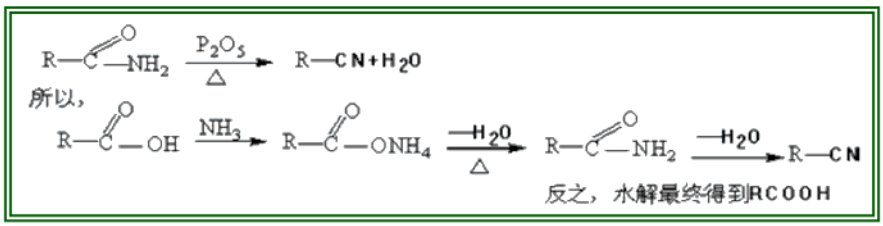
酰胺与次氯酸钠或次溴钠的碱溶液作用生成少一个碳原子的伯胺。这是霍夫曼法发现的制纯伯胺的一个好方法，在反应中碳链减少了一个碳原子，故称霍夫曼降解。





（3）酰胺脱水反应

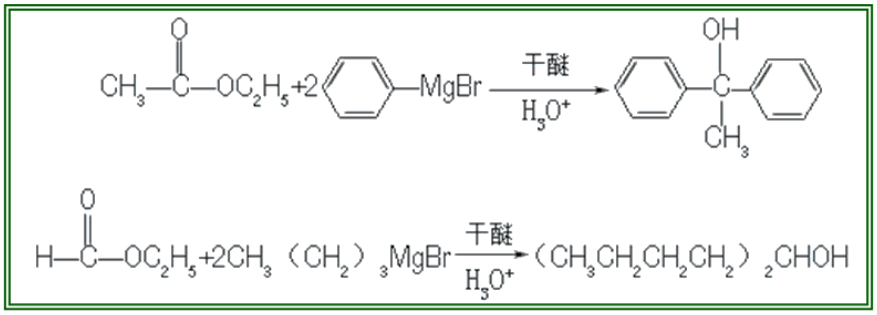
酰胺与强脱水剂共热则脱水生成腈。通常采用 P_2O_5、PCl_5、$POCl_3$、$SOCl_2$ 或乙酸酐等为水剂。



3.酯与格利雅试剂反应及酯的还原

（1）酯与格利雅试剂反应

酯与过量的格氏试剂反应，然后水解生成叔醇。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。



（2）酯的还原反应

a.催化氢化

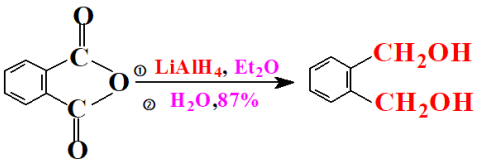
b.化学还原

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOC_2H_5 \xrightarrow[50\%]{Na,C_2H_5OH} CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_2OH$$

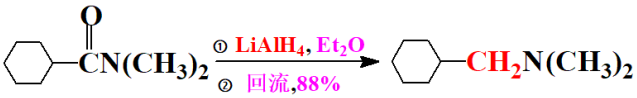
油酸乙酯　　油醇

工业上制备不饱和醇的唯一途径

$$C_{15}H_{31}CCl \xrightarrow[②\ H_2O,98\%]{①\ LiAlH_4,\ Et_2O} C_{15}H_{31}CH_2OH$$



$$CH_3CH{=}CHCH_2COOCH_3 \xrightarrow[②\ H_2O,75\%]{①\ LiAlH_4,\ Et_2O} CH_3CH{=}CHCH_2CH_2OH + CH_3OH$$



四、重要的羧酸衍生物质

1.邻苯二甲酸酐

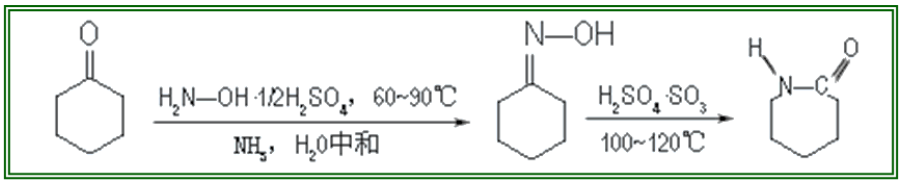
邻苯二甲酐为无色鳞片状晶体，熔点 131℃，沸点 284℃，易

升华，难溶于冷水，可溶于热水、乙醇、乙醚、氯仿及苯等。

邻苯二甲酐在工业上由邻二甲苯或萘的催化氧化生产，是染料、聚酯和增塑剂生产中的原料。

2.ε-已内酰胺

ε-已内酰胺将成为内酰胺，白色固体，熔点 69℃,薄荷味，熔于水和许多有机溶剂中。有毒。主要是由环已酮肟，在发烟硫酸作用下，进行贝克曼重排制得。



在高温（200-300℃）和微量水的作用下，已内酰胺发生开环聚合反应生成聚已内酰胺数酯，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”。

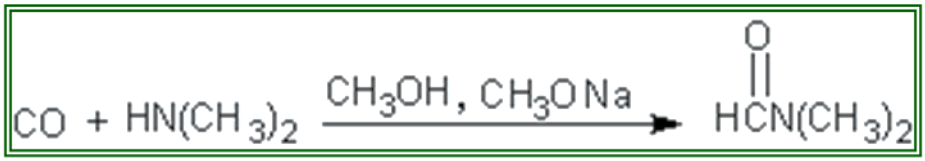
3.乙酸酐

无色具有刺激性的液体，沸点 139.5 ℃，是优良的溶剂。重要的化工原料，广泛用于制造醋酸纤维、合成染料、香料、涂料等。

4. 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甲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。它有万能溶剂之称。

作业与思考 见书本课后习题

第十三章 含氮化合物

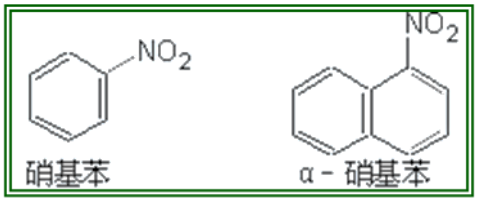
<table>
<tr><td>授课章节</td><td colspan="3">第十三章 含氮化合物</td></tr>
<tr><td>教学时数</td><td>4</td><td>教学方法及手段</td><td>讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法</td></tr>
<tr><td colspan="4">教学主要内容：

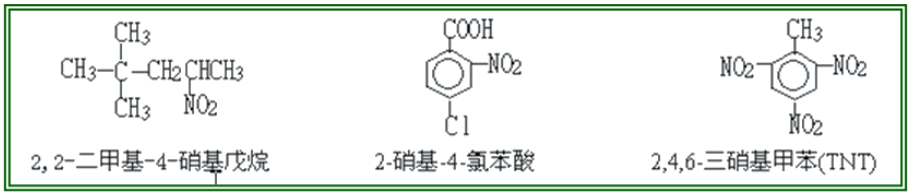
硝基化合物、胺的分类和命名；
胺、腈的制备，腈的命名；
硝基化合物、胺的物理性质；
硝基化合物、胺、腈的化学性质；

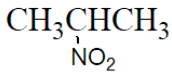
重氮盐的制备、性质及应用。</td></tr>
<tr><td colspan="4">教学目标及要求：

知识目标
掌握硝基化合物及胺的命名；
掌握芳香族硝基化合物、胺的化学性质；
理解硝基对苯环上邻、对位基团的影响；
掌握重氮盐在合成上的应用；
了解偶氮化合物的制备及偶氮染料。
能力目标
培养学生分析问题、解决问题的能力
培养学生创新意识和创新能力
素养目标
养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。
思政元素
引导学生在解决化学问题的同时，培养其社会责任感，遵守职业操守，遵纪守法，建立健全的人格，树立正确的世界观、人生观和价值观。</td></tr>
</table>

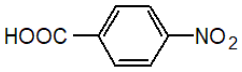
教学重点及难点： 掌握硝基化合物及胺的命名； 掌握芳香族硝基化合物、胺的化学性质； 掌握重氮盐在合成上的应用；	思政内容设计
教学过程： **思政元素** 氨基酸摄入过多，在体内会被脱羧酶脱去羧基，形成胺。体内大部分氨基酸脱羧生成的胺，都是有毒的。但少数几个除外。组氨酸脱羧生成组胺，组胺具有舒张血管，刺激胃液分泌的作用；色氨酸脱羧生成色胺，色胺是一种神经递质前体，可形成 5 羟色胺；酪氨酸脱羧生成酪胺，具有升高血压的功效；谷氨酸脱羧生成 γ -氨基丁酸，是脑中神经递质；赖氨酸脱羧生成尸胺，有毒，尸臭的主要成分，可根据此来判断死亡时间。 **第十三章 含氮化合物** **第一节　硝基化合物** 一、硝基化合物的分类和命名 1.硝基化合物的分类 烃分子中的氢原子被硝基（—NO2）取代的化合物成为硝基化合物。一元硝基化合物根据硝基所连得烃基不同进行分类，如脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物。 2.硝基化合物的命名 硝基化合物命名与卤代烃相同，即以烃为母体，硝基为取代基。如：CH3NO2（硝基甲烷）、CH3CH2CH2NO2（硝基丙烷）、硝基苯等。	1、培养学生的科技人文情怀，激发学生对专业的热爱，同时培养学生解决化学问题的能力。



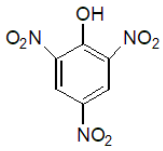




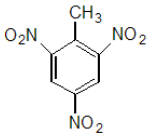
2-硝基丙烷



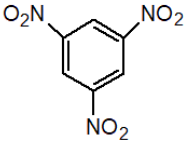
对硝基苯甲酸



2,4,6-三硝基苯酚
（苦味酸）



2,4,6-三硝基甲苯
（T N T）



1,3,5-三硝基苯
（T N B）

二、硝基化合物的物理性质

硝基化合物具有较大的偶极矩，具有较强的极性，低级的硝基甲烷是无色液体，有较大的偶极矩，因此，硝基是一个强的吸电子取代基， 但硝基甲烷却有较高的沸点。

低级硝基烷微溶于水，能溶解油脂、纤维素酯和许多合成树脂。

芳香族的一硝基化合物是无色或淡黄色的液体或固体。多硝基化合物则为黄色固体，通常具有爆炸性，可作炸药，例如 2，4，6-三硝基甲苯（TNT）。有的多硝基化合物具有香味，如，二甲苯麝香、酮麝香等可作香料。

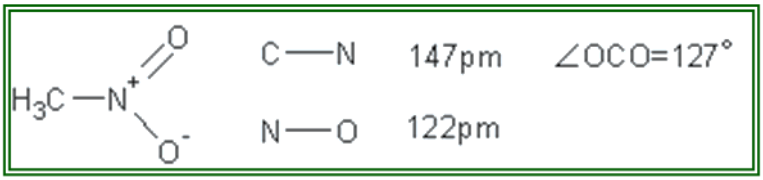
硝基化合物的相对密度都大于 1。硝基化合物均为有毒，皮肤接触或吸入蒸汽能和血液中的血红素作用引起中毒。

常见的硝基化合物的物理常数

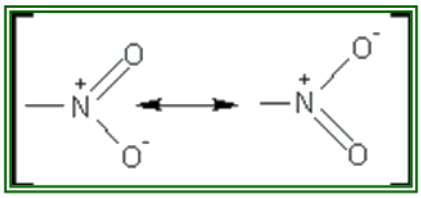
名称	熔点/℃	沸点/℃	相对密度 d_4^{20}
硝基甲烷	-28.6	101.2	1.1354（22℃）
硝基乙烷	-90	114	1.0448（25℃）
硝基苯	5.7	210.8	1.203
间二硝基苯	89.8	303	1.571
邻硝基甲苯	-9.3	222	1.163
	-4	222	1.163
间硝基甲苯	16.1	232.6	1.157
对硝基甲苯	52	238.5	1.286
2，4，6-三硝基甲苯	80.6	分解	1.654
2，4，6-三硝基苯酚	121.8	—	1.763
α-硝基萘	61	304	1.332

三、硝基化合物的化学性质

硝基甲烷分子的键长、键角为：



两个 N-O 键的键长相等，说明它们没有区别，因此，硝基的结构应用共振式表示：



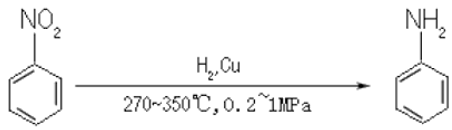
1.还原反应

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。

（1）催化加氢

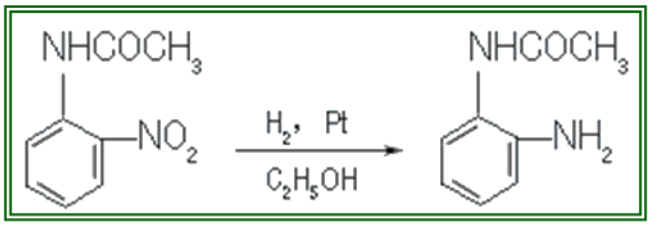
在催化剂的作用下，硝基苯可液化或气相加氢，生成苯胺。

$$R-NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{Ni} R-NH_2$$



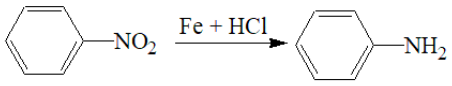
此为工业上制备本胺的方法。

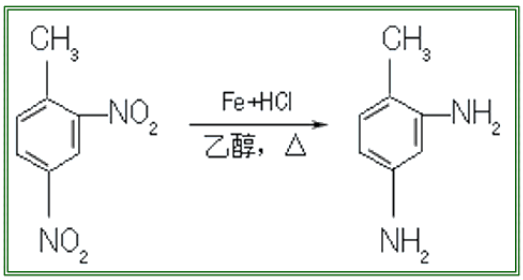
催化加氢是在中性条件下进行的，因此对于带有在酸性或碱性条件下水解的基团的化合物可采用此法还原。



（2）氯化亚锡和盐酸还原　当苯环上有其它易被还原的取代基时，用氯化亚锡和盐酸还原，它只还原硝基。

使用金属和酸做还原剂，尤其是铁和盐酸时，工艺简单，但污染严重。





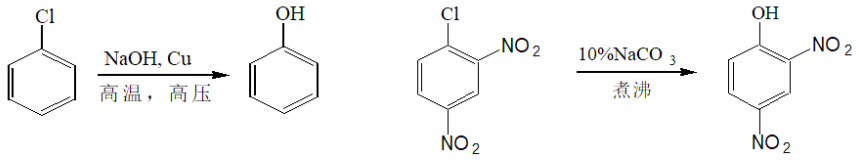
（3）氢化铝锂还原　它不仅还原硝基到氨基，而且还可以还原羰基、羧基、酯、酰胺、氰基等；但不能还原碳碳不饱和键。

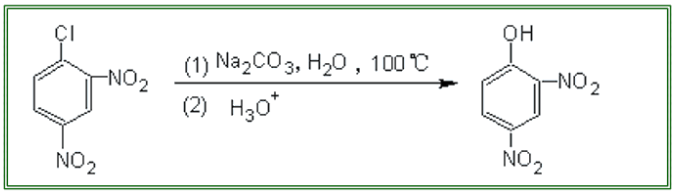
3.苯环上的取代反应

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，是苯环上的电子云密度大大下降，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。（见第七章）

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。





由于同样原因，硝基也使苯环上的羟基或羧基，特别是处于邻位或对位的羟基或羧基上的氢原子质子化倾向增强，即酸性增强。

第二节　胺

一、胺的分类和命名

1.胺的分类

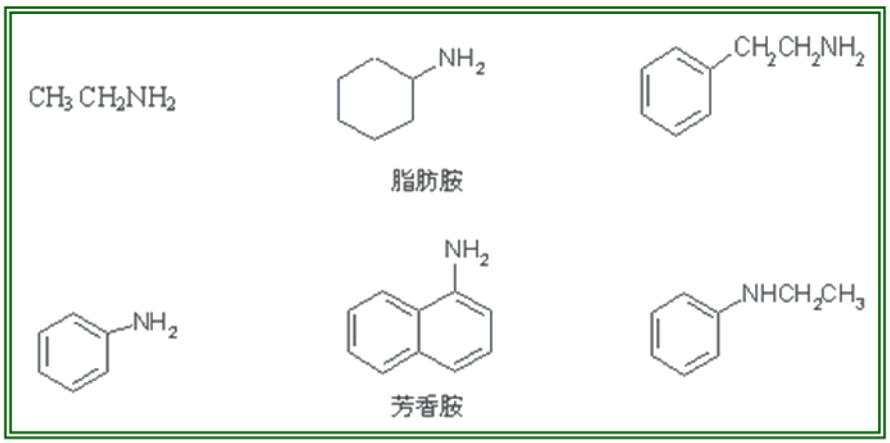
氨分子中的一个或几个氢原子被烃基取代物称为胺。氨中一个、两个或三个氢原子被烃基取代生成的化合物分别称为伯胺、仲胺和叔胺。也被称为一级胺、二级胺和三级胺。

NH_3	RNH_2	RR_1NH	RR_1R_2N
氨	伯胺	仲胺	叔胺

注意：

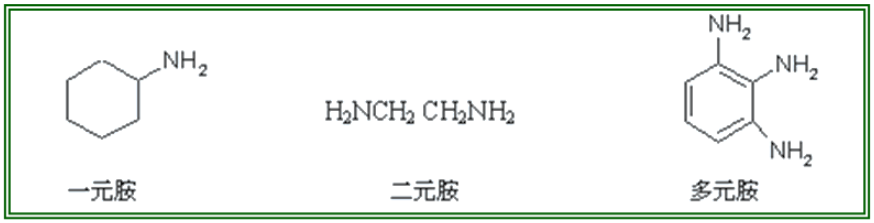
伯、仲、叔胺的含义和醇、卤代烃等的伯、仲、叔含义不同。它是由氨中所取代的氢原子的个数决定的，而不是由氨基所连接的碳原子的类型决定的。

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（NH_4）$^+X^-$分子中的四个氢原子被四个烃基取代后的化合物，成为季铵盐，如[N（CH_3）$_4^+$]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：

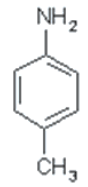


2.胺的命名法

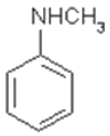
构造简单的胺一般用衍生命名法命名，此时把氨看作母体，烃基看作取代基。命名时省去“基”字。

CH_3NH_2 甲胺	CH_3NHCH_3 二甲胺	（CH_3）$_2NCH_2CH_3$ 二甲基乙基胺
$H_2NCH_2CH_2NH_2$ 1,2-乙二胺	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 1,6-己二胺	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$ 1,4-丁二胺（腐胺）

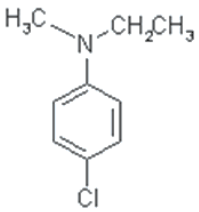
芳香胺的命名，一般把芳香胺定为母体，其它烃基为取代基。命名时应标出烃基的位置，接在氮上的烃基用“N-某基” 来表示。例如：



对甲基苯胺

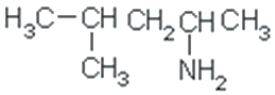


N-甲基苯胺

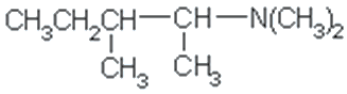


N-甲基-N-乙基对氯苯胺

复杂的胺则以烃为母体，氨基作为取代基来命名。如：



2-甲基-4-氨基戊烷



3-甲基-2-（N,N-二甲氨基）戊烷

季铵盐或季铵碱可以看作铵的衍生物来命名。例如：

$(CH_3)_4N^+Cl^-$

氯化四甲铵

$[(CH_3)_3N^+CH_2CH_3]OH^-$

氢氧化三甲基乙基铵

二、胺的制备

1.氨与卤代烃的反应

氨是亲核试剂，同卤代烃起反应生成首先伯胺的盐：

$$NH_3 + RX \longrightarrow RNH_3^+X^-$$

生成的伯胺盐迅速与氨发生质子转移而释出伯胺：

$$NH_3 + RNH_3^+X^- \longrightarrow RNH_2 + NH_4^+X^-$$

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：

$$CH_3(CH_2)_6CH_2Br + NH_3 \longrightarrow CH_3(CH_2)_6CH_2NH_2 + [CH_3(CH_2)_6CH_2]_2NH$$

1-溴辛烷		辛胺	二辛胺
1mol	2mol	45%	43%

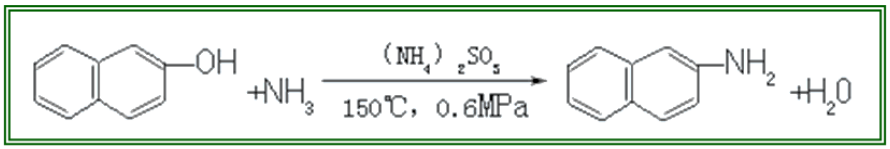
2.氨与醇或酚反应

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：

$$CH_3OH+NH_3 \xrightarrow[350\sim400℃,0.5MPa]{Al_2O_3} CH_3NH_2+(CH_3)_2NH+(CH_3)_3N+H_2O$$

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。

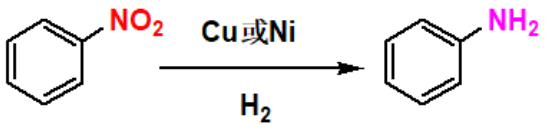
在亚硫酸胺或亚硫酸氢胺的催化下，氨与萘酚反应生成相应的萘胺。



此反应是可逆的，在酸性条件下，萘胺也能转变成相应的萘酚。

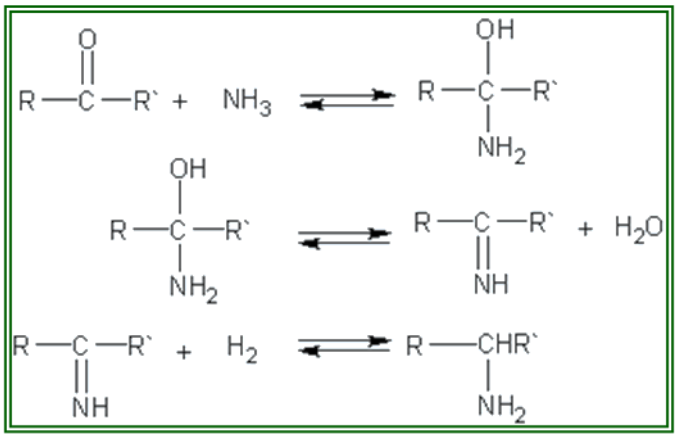
3.硝基化合物的还原

$$(Ar)RNO_2 \xrightarrow{还原} (Ar)RNH_2$$



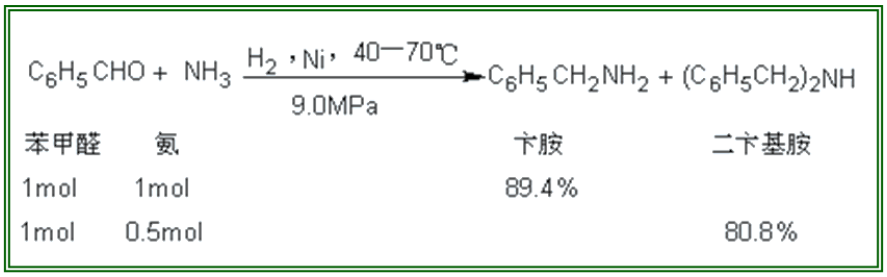
4.醛和酮的还原氨化

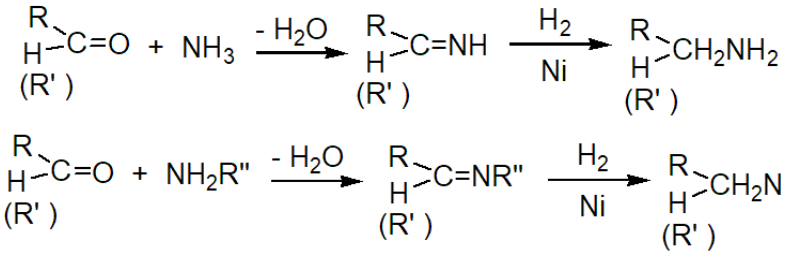
醛和酮与氨反应生成亚胺，亚胺经催化加氢后转变为伯胺：



该反应包括胺化和还原两种过程，因此称为还原胺化。生成的

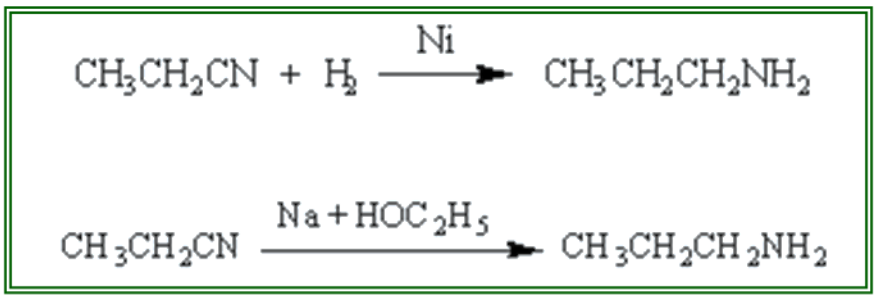
伯胺还可以与反应物醛、酮起加成反应，从而产生仲胺。氨的用量多，有利于伯胺的生成。

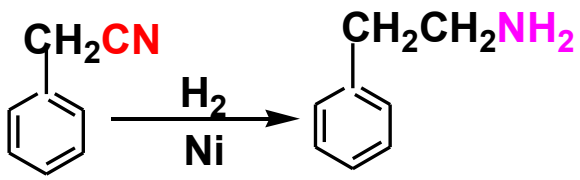




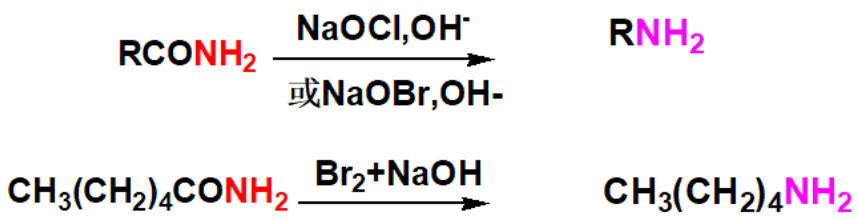
5.腈的还原

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：





6.霍夫曼降解反应



三、胺的物理性质

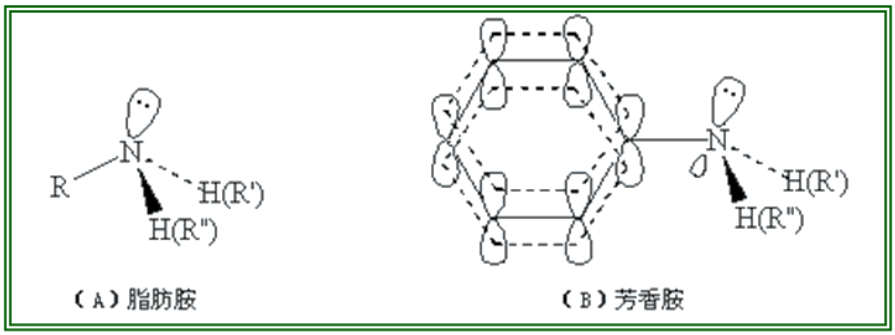
低级和中级脂肪胺为无色气体或液体，高级脂肪胺为固体，芳香胺为高沸点的液体或固体。低级胺具有氨的气味或鱼腥味，高级胺没有气味，芳香胺有特殊气味，并有较大的毒性。

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。

四、胺的化学性质

胺的结构与氨相似，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。

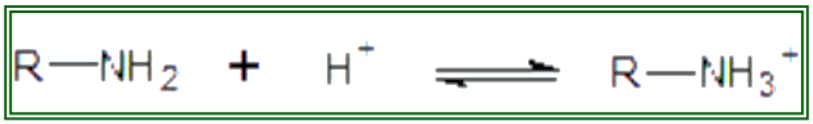


（A）脂肪胺　　（B）芳香胺

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。

1.碱性

胺的大部分化学性质与氮上的未共用电子对有关。胺显碱性。



胺在水溶液中，存在下列平衡：

$$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$$

$$K_b^\theta = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$$

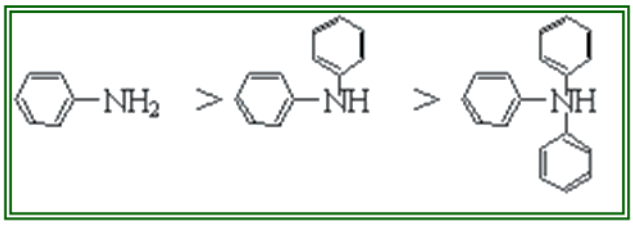
从实验测知:氨的 pK_b 为 4.75；脂肪胺的 pK_b 值为 3～5；芳香胺的 pK_b 值为 9～10。

胺类碱性呈以下规律：

（1）脂肪胺，在气态时，碱性比较是: 叔胺>仲胺>伯胺> 氨

气态时取决于氮原子上所连基团的电子效应；在水溶液中还取决于氮原子上所连基团的空间效应及与水的于溶剂化效应。

（2）但对芳胺来说，碱性是：



原因：由于氮上的未共用电子对与芳胺构成 p-π 共轭体系，氢原子的孤对电子流向苯环，降低了它接受的能力，芳环越多这种效应越强，同时空间效应也越强，溶剂化作用越小。

（3）苯环上取代基尤其是处于氨基的邻对位，电子效应对其碱性有直接的影响。

总的来说：各类胺的碱性强弱是：

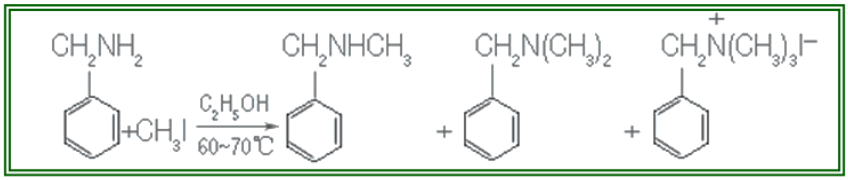
脂肪胺＞氨＞芳香胺。

2.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：

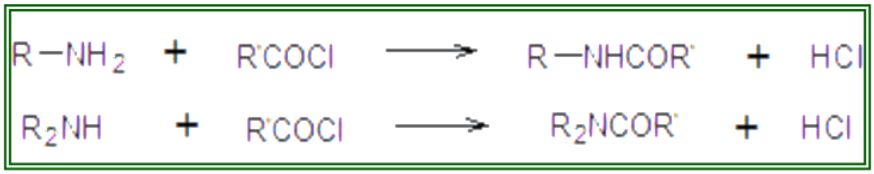


控制反应物的配比和反应条件，可得到以某种胺为主的产物。芳胺烷基化的活性低于脂肪胺。在硫酸等催化剂存在下，芳胺能与醇发生反应。这是工业上合成 N，N-二甲基苯胺的方法。如苯胺和甲醇的摩尔比为 1：1.2，可合成 N-甲基苯胺。

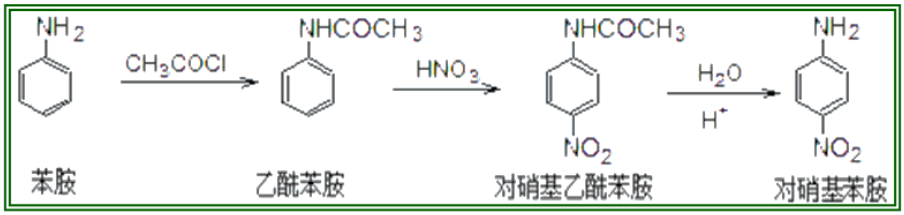
芳胺与卤代烷反应是，有卤化氢产生。。为防止卤化氢与芳胺成盐，在烷基化时要加入一定量的碱。

3.氮原子上的酰基化反应

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。



芳胺酰基化反应在合成中有广泛应用。 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。如苯胺直接用浓硝酸硝化，则苯胺可能被氧化而得不到对硝基苯胺；但生成酰胺将氨基保护再硝化，最后将酰基水解去掉即得对硝基苯胺：



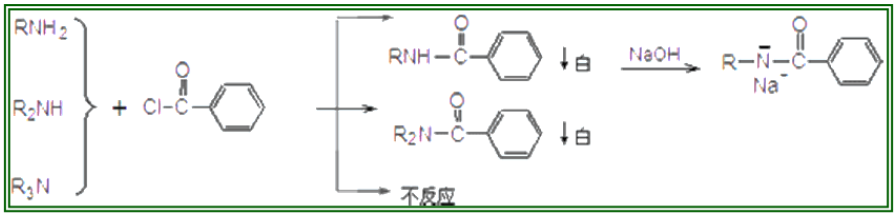
又因酰胺及其衍生物多是有一定熔点的固体，在酸或碱的催化下水解后，可生成原来的胺，利用酰基化反应可以分离、提纯胺的

混合物，并可根据产物酰胺的熔点与已知酰胺鉴定各种胺。

4.胺的磺酰化反应

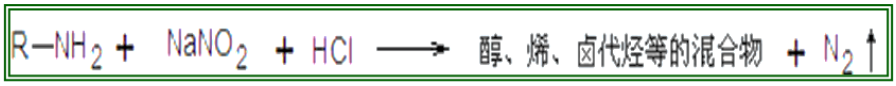
伯胺或仲胺与磺酰化试剂（对甲苯磺酰氯）反应，氮原子上的氢被磺酰基取代，生成磺酰胺的反应叫胺的磺酰化。

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。

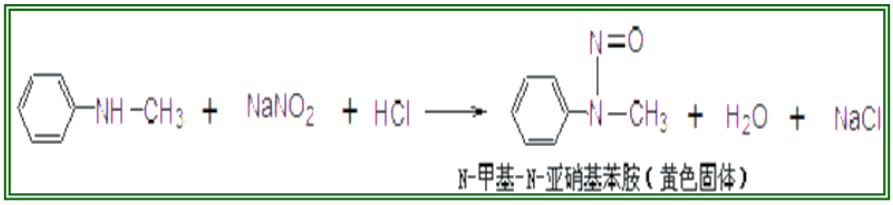


5.与亚硝酸反应

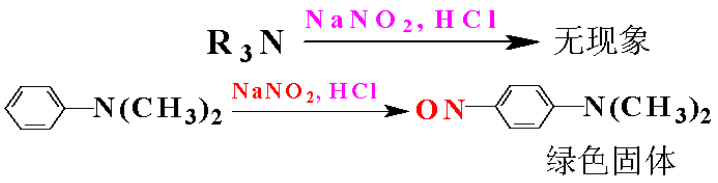
脂肪族伯胺与亚硝酸反应，声称不稳定的重氮盐，重氮盐易分解放出氮气，得到醇、烯烃、卤代烃等的混合物，在有机合成中没有合成价值，但可用于氨基（－NH_2）的定量分析。



仲胺与亚硝酸反应，生成黄色油状或固体的 N-亚硝基胺，它是一种很强的致癌物。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。



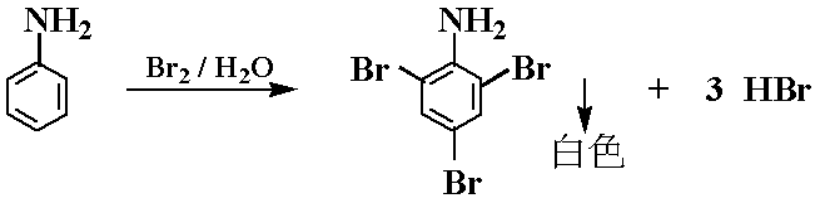
脂叔胺在强酸条件下，与亚硝酸成盐无现象。芳香族叔胺与亚硝酸作用，在芳环上发生亲电取代反应引入亚硝基。



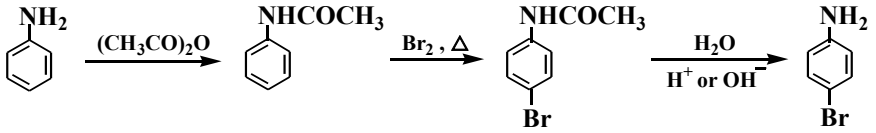
小结：伯、仲、叔胺与亚硝酸反应有不同的反应结果和现象，脂肪胺与芳香胺也有差异，用此反应鉴别伯、仲、叔胺。

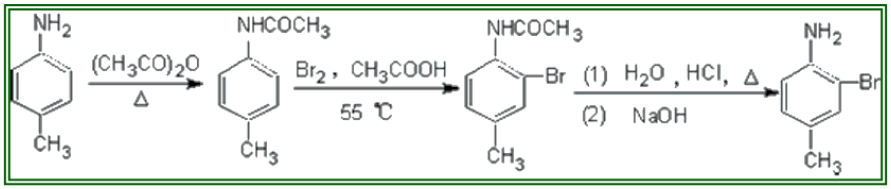
6.芳胺环上的亲电取代反应

（1）卤代反应　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。



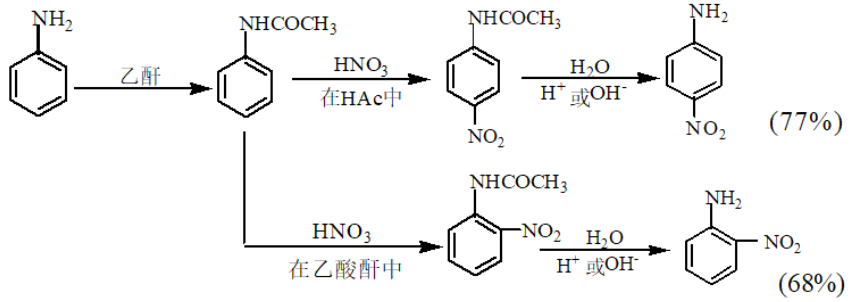
氨基用酰基保护后，反应可以停留在生成一溴或一氯化物的阶段。



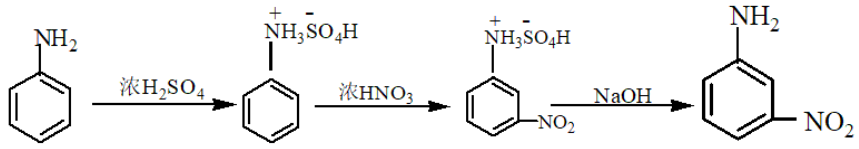


酰基的作用，是使氮原子上的电子密度降低，导致苯环碳原子的电子密度降低，从而减弱它对苯环的活化作用。

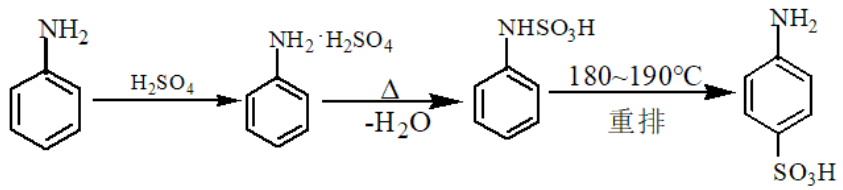
（2）硝化　苯胺直接用硝酸硝化时，因硝酸硝有氧化性，常伴着氧化反应。为了防止硝化时氨基被氧化，常采用乙酰化先保护好氨基；硝化后，再水解，得到硝基取代的苯胺衍生物。



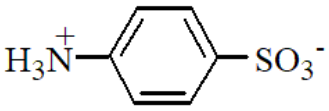
若将芳胺溶于浓硫酸中，使之生成硫酸盐，硝化时不被氧化。但成盐后形成的铵基为间位定位基，硝化产物主要是间位异构体。



（3）磺化　在 180~190℃加热等摩尔的苯胺和浓硫酸作用得到对氨基苯磺酸。



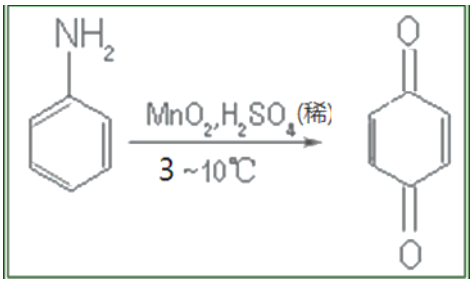
对氨基苯磺酸分子中同时存在酸性和碱性基团，是以内盐的形式存在：



它是无色晶体，是重要的染料中间体。

7.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 K2CrO7+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。



知识拓展：季胺盐和季铵碱

季铵盐是叔胺和卤代烷作用后生成的产物。

$$R_3N + RX \longrightarrow R_4N^+ X^-$$

季铵盐为无色晶体，溶于水，不溶于非极性有机溶剂。

季铵盐和其他的铵盐不同，因为它的氮原子上没有氢，在加热时不能离解成胺和酸，强碱对它也没有作用。当它的水溶液用氧化银处理时生成季铵碱。

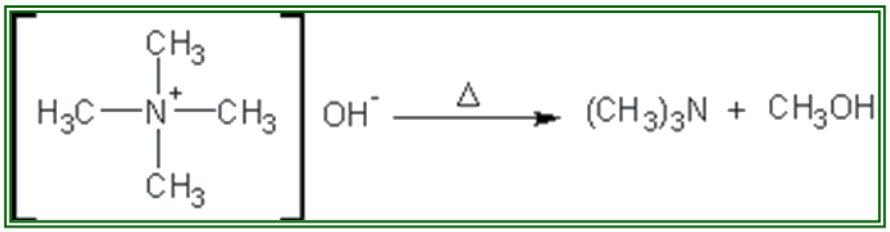
$$Ag_2O + H_2O \rightleftharpoons 2\,AgOH$$

$$[R_4N]^+X^- + AgOH \longrightarrow [R_4N]^+OH^- + AgX\downarrow$$

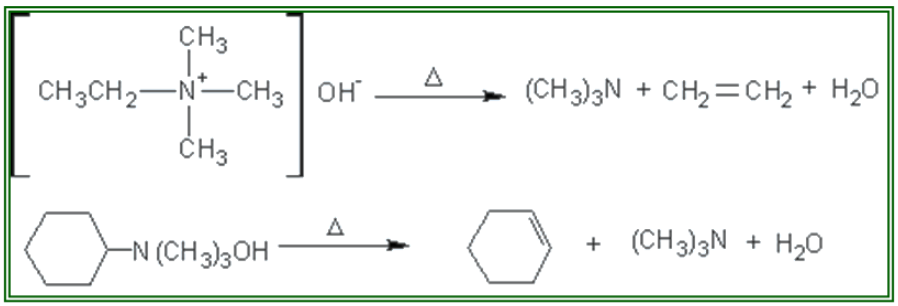
季铵碱和氢氧化钠（或钾）相似，易溶于水，能吸收空气中的 CO2，具有强碱性，是一个有机强碱。它和酸发生中和作用重新回到季铵盐。

$$[R_4N]OH + HX \longrightarrow [R_4N]X + H_2O$$

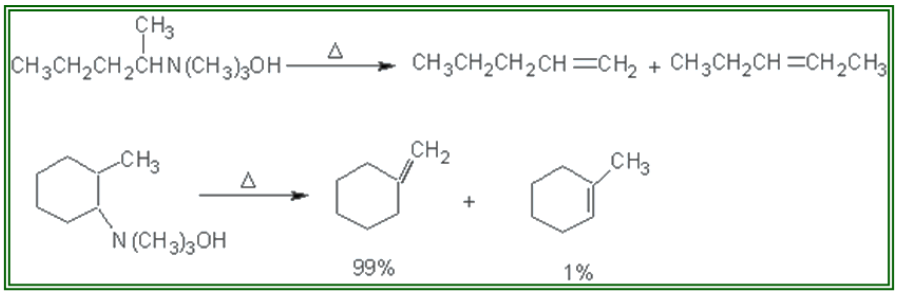
季铵碱加热会分解，分解产物和烃基有关。例如：氢氧化四甲胺受热时分解成甲醇和三甲胺。



其他的季铵碱则分解成烯烃、叔胺和水。



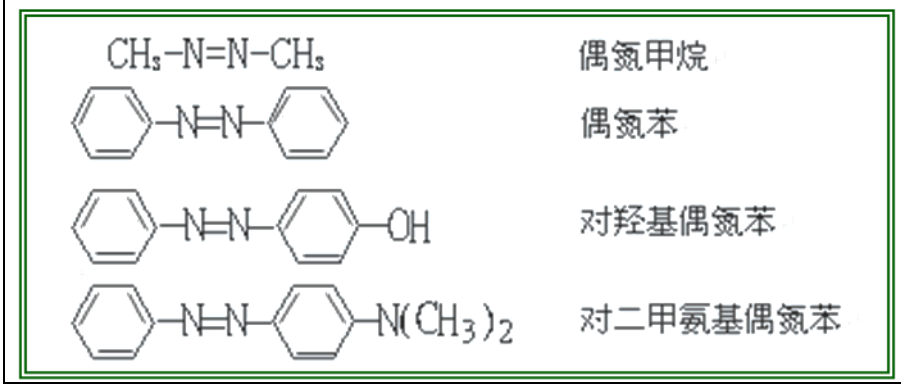
产生的烯烃是由烃基脱 β-氢而成。而且反应总是生成双键上带有较少烷基的烯烃为主。



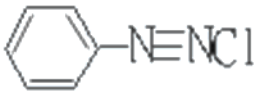
第三节　重氮和偶氮化合物

分子中含有-N＝N-原子团的化合物，依原子团所连接的取代基的不同分别形成重氮化合物和偶氮化合物。

偶氮化合物：该原子团两端均与烃基相连的化合物称为偶氮化合物；



重氮化合物：若该原子团的一端与烃基相连，而另一端除碳以外的其它原子或原子团相连，则称为重氮化合物。



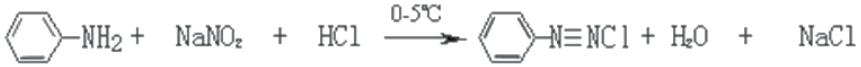
氯化重氮苯
（重氮苯盐酸盐）

硫酸重氮苯
（重氮苯硫酸盐）

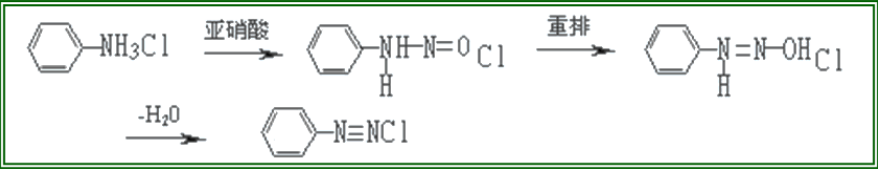
芳香族重氮化合物是在低温和强酸性溶液中，有芳伯胺与亚硝酸作用形成的产物。

一、重氮盐的制备—重氮化反应

在低温和强酸性水溶液中，芳香族伯胺和亚硝酸作用，生成重氮化合物，此反应称为重氮化反应。如：



重氮化反应的历程可能是铵盐先与亚硝酸作用，生成 N-亚硝基化合物，然后发生重排，最后再脱水生成重氮盐。



重氮盐大多不稳定，反应通常在低温（0~5°C）进行。碱性越强的芳伯胺，反应温度也要求越低。反之，碱性弱的芳伯胺，在可在较高温度下进行反应。

重氮化反应的终点常用 KI-淀粉试纸测定。因过量的 HNO2 可以把 I-氧化成 I2 使淀粉变蓝，表示反应已达终点。

二、重氮盐的性质

重氮盐具有盐的性质，易溶于水，不溶于乙醚等有机溶剂，其在水溶液中能解离为重氮盐正离子和负离子 X^-，因此水溶液能导电。干燥的重氮盐受热或受振动易发生爆炸，制备过程中一般不把它分离出来，而直接用于合成。重氮盐与某些金属盐（氯化锌）能

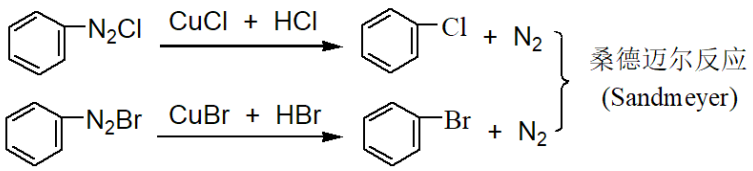
形成比较稳定的络合物。氟硼酸的重氮盐比较稳定，其固体在室温下也不分解。

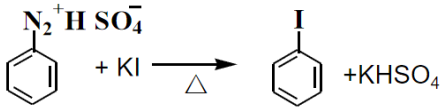
重氮盐的化学性质很活泼，可发生许多反应，主要有如下两类：一类是放氮反应，一类是不放氮的偶联反应。

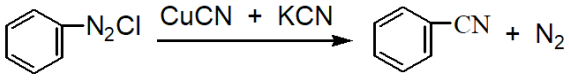
1.放氮反应

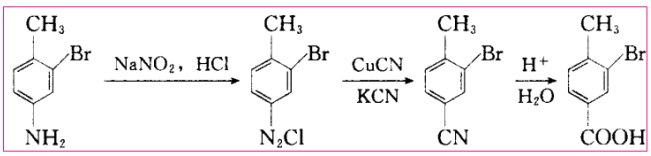
（1）重氮基被卤原子和氰基取代

桑德迈尔反应：重氮盐在亚铜盐的催化下，重氮基被氯、溴、碘、氰基取代，分别生成氯苯，溴苯和苯腈，同时放出氮气，此反应称为桑德迈尔反应。



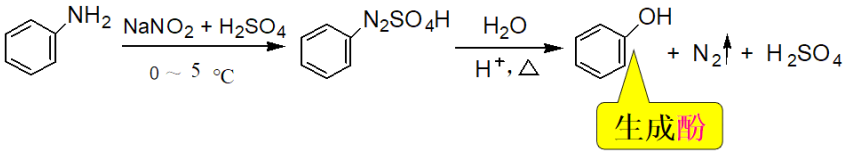


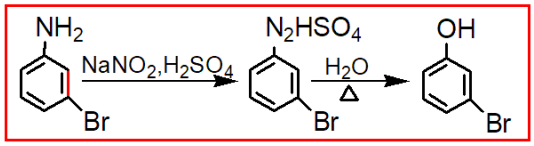


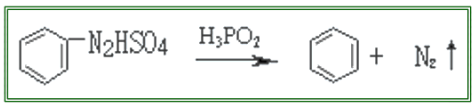


（2）重氮基被将羟基取代

重氮盐加热，重氮基被羟基取代，生成苯酚并放出氮气。



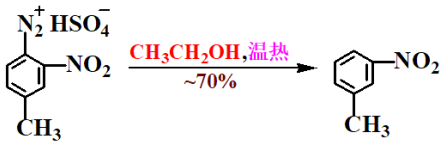




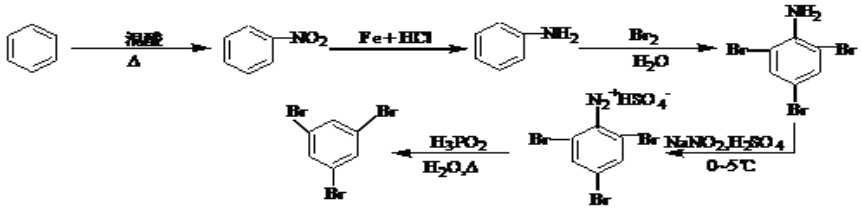
（3）重氮基被将氢原子取代

重氮硫酸盐和次磷酸或碱性甲醛水溶液作用，重氮基被氢原子取代并放出氮气。

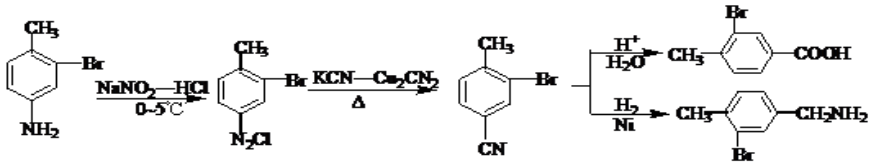
$$ArN_2^+Cl^- + H_3PO_2 + H_2O \longrightarrow Ar—H + H_3PO_3 + N_2 + HCl$$



应用举例 1：利用该性质可以合成某些不易用其它方法得到的芳香族化合物。如：由苯制备 1、3、5—三溴苯。



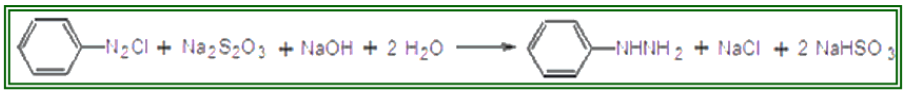
应用举例 2：由 4－甲基－3－溴苯胺制备 4－甲基－3－溴苯甲酸和 4－甲基－3－溴苯基甲胺。



2.保留氮的反应

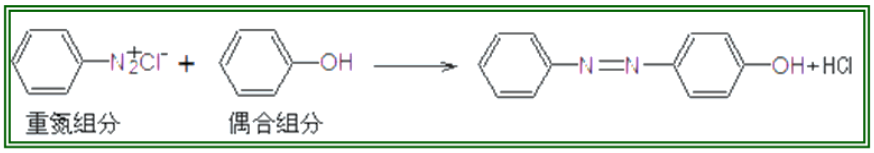
（1）还原成芳肼

这是制备芳肼及其衍生物的一个方法。所用的还原剂有氯化亚锡、锌粉、亚硫酸盐等。这是实验室及工业生产苯肼的方法。

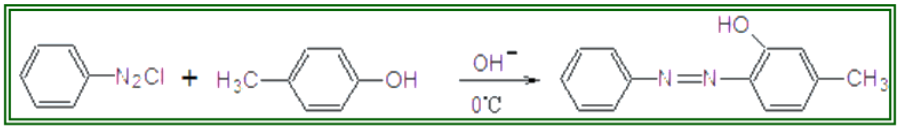


（2）偶合反应

重氮盐与酚或芳胺作用，生成含有偶氮基（－N＝N－）的化合物，称为偶氮化合物，这个反应称为偶联反应。如：



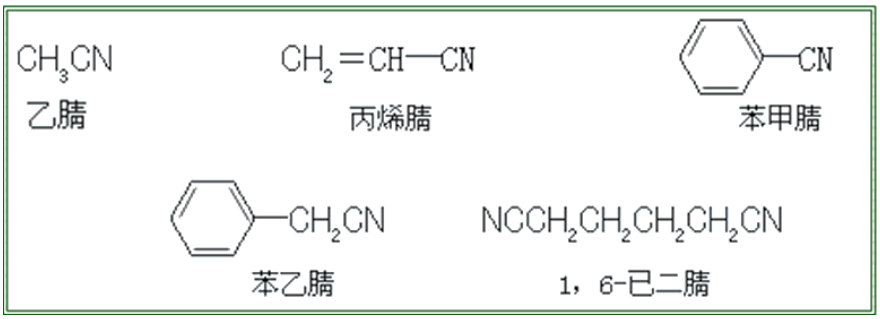
偶联反应中，重氮离是一个弱的亲电试剂，可以与活泼的芳香族化合物（酚或芳胺）作用。由于邻位有空间阻碍，取代一般发生在酚羟基或芳胺氨基的对位，如果对位被其它基团占据，则取代也可发生在邻位。如：



第四节　腈

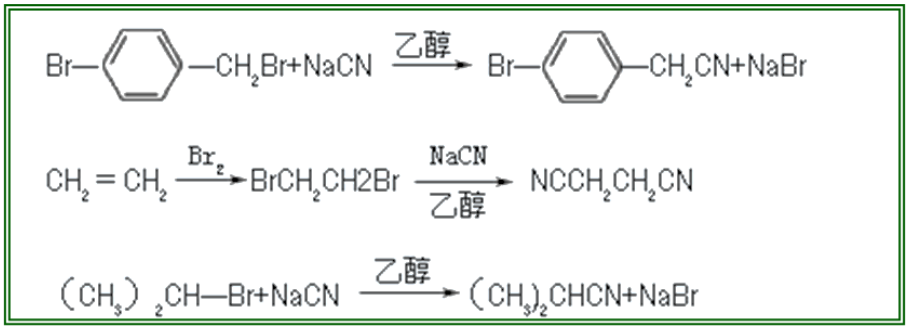
一、腈的命名

烃分子中的氢原子被氰基（—C≡N）取代生成的化合物成为腈。通常是以碳原子的数目命名为某腈。如：



二、腈的制备

1. 伯、仲卤代烷与氰化钠（钾）反应

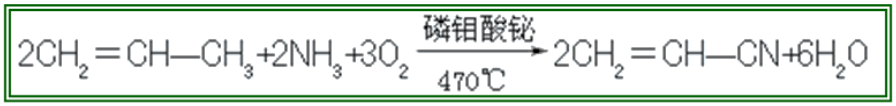


芳卤的反应活性低，一般不能用此法制备芳钾腈。

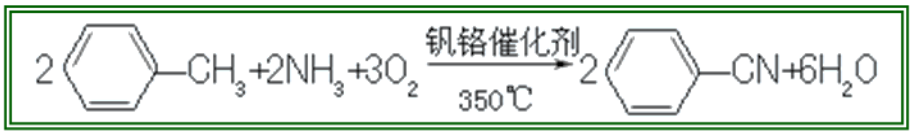
2.由桑德迈尔反应制备芳甲腈（略）

3.催化氨氧化法

适当催化条件下，丙烯等化合物与氨及氧气反应，，发生氨氧化，生成相应的腈。

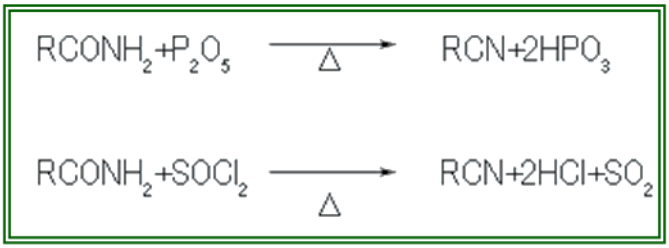


此法为工业生产丙烯腈的方法。利用氨氧化法反应也可由甲苯制备钾腈。

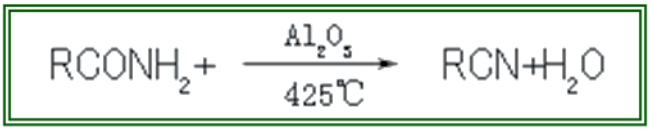


4.酰胺脱水

在加热条件下，酰胺与脱水剂反应生成腈。常用的脱水剂有五氧化二磷和氯化亚砜。



酰胺蒸气高温催化脱水也可生成腈。



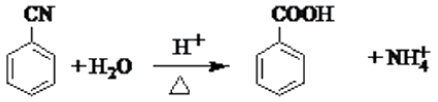
三、腈的性质

低级腈是无色液体，高级腈是固体。纯的腈没有毒性，但腈中常混有毒性较大的异腈。腈分子有较大的偶极矩，由于偶极矩大，虽然腈分子间不能形成氢键，但腈与相对分子质量相近的酮、胺相比，沸点较高。如：

	丙腈	正丙醇	丙酮	正丙胺
相对分子质量	55	60	58	59
沸点/℃	97.0	97.2	56.5	49

低级腈可溶于水，随着相对分子质量增大，腈在水中的溶解度下降。氰基上的碳原子可以接受水、醇等亲核进攻，发生水解和醇解。

1.水解反应

$CH_3CN + H_2O \xrightarrow[\triangle]{H^+} CH_3COOH + NH_4^+$  2. 醇解反应 $RCN + R'OH \xrightarrow[H^+]{H_2O} RCOOR' + NH_3$ 3. 还原反应 $CH_3CH_2CN + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3CH_2CH_2NH_2$ $CH_3CH_2CN \xrightarrow{Na+HOC_2H_5} CH_3CH_2CH_2NH_2$ **作业与思考 见书本课后习题**	

第十四章 杂环化合物

授课章节	第十四章 杂环化合物		
教学时数	3	教学方法及手段	讲授法、讨论法、直观演示法、练习法、自主学习法
教学主要内容： 杂环化合物的分类和命名； 呋喃、吡咯、噻吩的结构与性质； 糠醛的制备与性质； 吡啶的结构与性质； 烟碱等重要的吡啶衍生物。			
教学目标及要求： **知识目标** 了解杂环化合物的分类和命名； 理解杂环化合物的结构与芳香性； 掌握呋喃、吡咯、噻吩和吡啶的性质； 了解重要的稠杂环化合物的性质。 **能力目标**			

<table>
<tr><td colspan="2">培养学生分析问题、解决问题的能力
培养学生创新意识和创新能力
素养目标
养成科学严谨、认真细致、实事求是的学风和创新意识、创新精神；初步具备辩证思维能力；初步形成专业意识和职业道德。
思政元素
引导学生在解决化学问题的同时，培养其社会责任感，遵守职业操守，遵纪守法，建立健全的人格，树立正确的世界观、人生观和价值观。</td></tr>
<tr><td>教学重点及难点：

掌握呋喃、吡咯、噻吩和吡啶的性质；</td><td>思政内容设计</td></tr>
<tr><td>教学过程：

思政元素：
青霉素的发现
1928 年夏，英伦三岛的天气特别闷热——伦敦大学圣玛丽医学院赖特研究中心也破例放了暑假。细菌学教授亚历山大·弗莱明（1881～1955）连实验台上杂乱无章的器皿都没有收拾好，就准备到海滨去度假了——这是他多年科研生涯中的第一次。9 月初，天气渐凉，度假的人们陆续回来了。弗莱明跨进他离开多日的实验室。“糟了，长霉菌了！”弗莱明小心翼翼地取出一个个培养细菌的器皿，取到第五个时，突然惊奇地叫了起来。
此前，弗莱明曾从病人的脓中提取了葡萄球菌，放在盛有果子冻的玻璃器皿中培养，繁殖起来的金黄色葡萄球菌他称为“金妖精”，密密麻麻地出现在果子冻上。这“金妖精”使人生疖、长痈、患骨髓炎，引起食物中毒，很难对付。他培养它，就是为了找到能杀死它的方法。现在，他看到玻璃器皿里有一个地方沾上绿色的霉，开始向器皿四周蔓延，这就是他惊叫的原因。</td><td>1、激发学生学习的兴趣，培养创新精神，职业道德操守，树立正确的人生观和价值观。</td></tr>
</table>

培养液受到污染而发霉，就不能再用来做实验了。通常的做法，就是把它一倒了之。但弗莱明却没有这样做，他要看是哪种霉菌在捣乱。于是拿起培养皿来仔细观察，想了解为什么发霉的培养液就不能再用了。对着亮光，他发现了一个奇特的现象：在青绿色的霉花周围出现一圈空白——原来生长旺盛的“金妖精”不见了！

弗莱明立即意识到，可能出现了某种了不起的东西。他兴奋地迅速从培养器皿中刮出—点霉菌，小心翼翼地放在显微镜下观察。透过厚厚的镜片，他终于发现这种能杀死“金妖精”的青绿色霉菌是青霉菌。随后，他把青霉菌分离出来。他还发现，“金妖精”每次要和青霉菌“短兵相接”之前，都会“望而却步”——在青霉菌前 2.5 厘米处“安营扎寨”。

弗莱明继续在培养液中繁殖了许多青霉菌，然后把过滤过的培养液滴到“金妖精”中去。奇迹出现了——几小时之内“金妖精”们全部死亡。他又把培养液稀释 1/2、1/4……直到 1/800，分别滴到“金妖精”中。结果，他发现“金妖精”们全部“死光光”。他还发现，青绿色霉花还能杀灭白喉菌、炭疽菌、链球菌和肺炎球菌等——青霉菌具有高强而广泛的杀菌作用被类似的实验证实了。

1928 年 9 月 15 日，弗莱明在圣玛丽医学院公布了他的发现。他还于 1929 年 2 月 13 日向伦敦医学俱乐部提交了有关论文《青霉素——它的实际应用》，并被刊登在《新英格兰医学杂志》上。

后来牛津大学邓恩学院院长病毒学教授弗洛里、钱恩、希特利等人分别验证了其功效，并提纯了青霉素。为了造福人类，他们主动放弃申请专利。

第十四章 杂环化合物

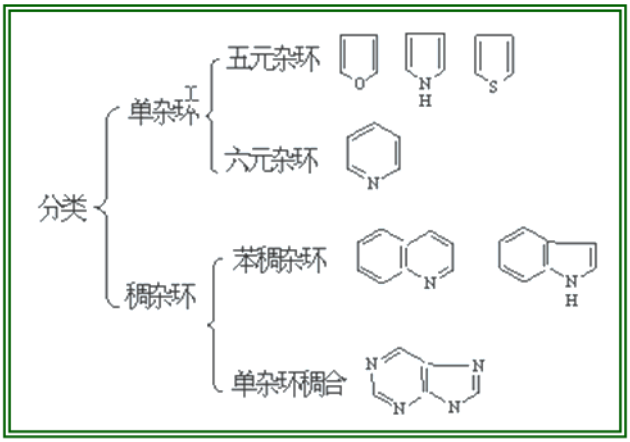
第一节　杂环化合物的分类和命名法

一、杂环化合物的分类

分子中含有由碳原子和其它原子共同组成的环的化合物称为

杂环化合物。杂环中的非碳原子称为杂原子，最常见的杂原子有 N、O、S 等。象环醚、内酯、环酐及内酰胺等似乎也应属于杂环化合物。但是，由于这些环状化合物容易开环形成脂肪族化合物，其性质又与相应的脂肪族化合物类似，因此，一般不放在杂环化合物中讨论。本章讨论的是环系比较稳定，并且在性质上具有一定芳香性的杂环化合物。

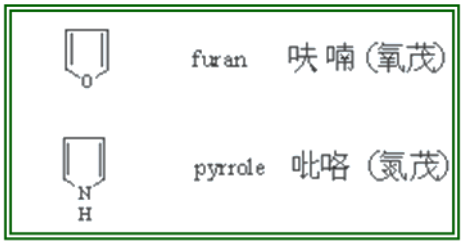
根据环数的多少分为单杂环和多杂环；单杂环又可根据成环原子数的多少分为五元杂环及六元杂环等；多杂环稠杂环、桥杂环及螺杂环，其中以稠杂环较为常见。



二、杂环化合物的命名

杂环化合物的名称包括杂环母体及环上取代基两部分。杂环母环的命名有音译法和系统命名法两种。

1.音译法：是用外文谐音汉字加"口"偏旁表示杂环母环的名称。如呋喃等。



2.系统命名法：是把杂环看作杂原子转换了相应碳环中的碳原子，命名时以相应的碳环为母体，在碳环名称前加上杂原子的名称，称为“某（杂）某”。如吡啶称为氮（杂）苯，喹啉称为 1-氮（杂）萘。

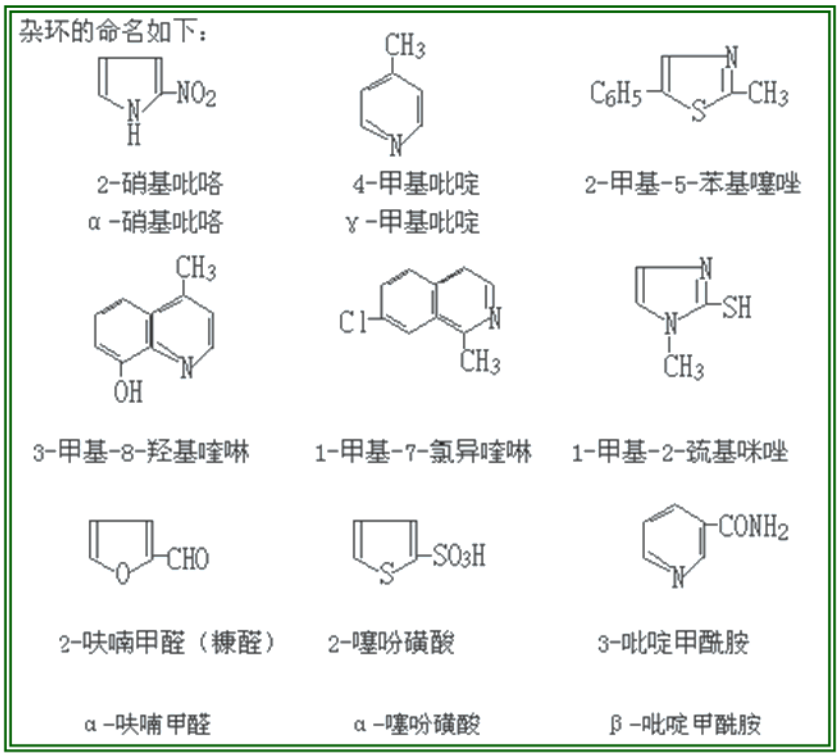
杂环母环的编号规则：

（1）含 1 个杂原子的杂环，从杂原子开始用阿拉伯数字或从靠近杂原子的碳原子开始用希腊字母编号。

（2）如有几个不同的杂原子时，则按 O、S、-NH-、-N=的先后顺序编号，并使杂原子的编号尽可能小。

（3）有些稠杂环母环有特定的名称和编号原则。

杂环的命名如右：

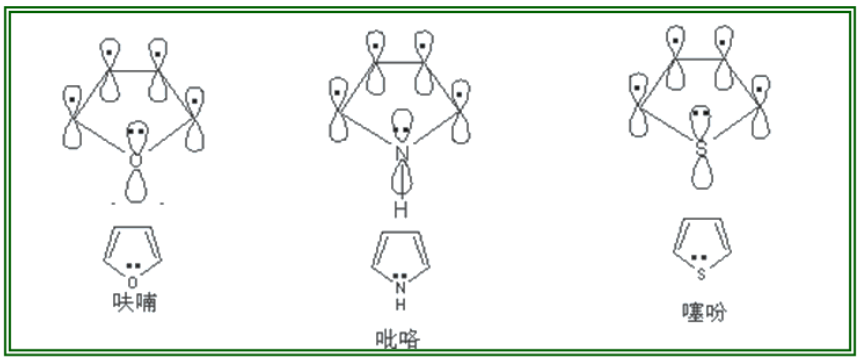


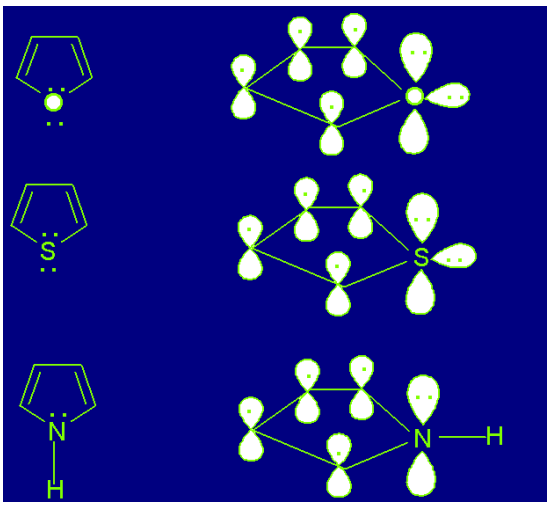
第二节　五元杂环化合物

一、五元杂环化合物的结构

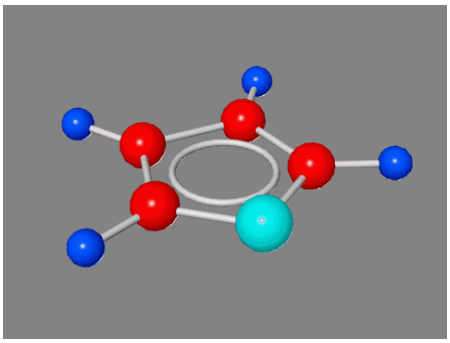
呋喃、噻吩、吡咯结构上有共同点：即环上原子共平面，彼此以 σ 键相连接；每一碳原子还有一个电子在 p 轨道上，杂原子有两个电子在 p 轨道上，这五个 p 轨道垂直于环所在的平面相互交盖形成大 π 键—一个闭合的共轭体系。它们环上都有六个 π 电子，都具有芳香性。

2、通过杂环化合物与休克尔规则，培养学生科学认识事物的能力，同时





呋喃、噻吩和吡咯的球棒结构式



二、五元杂环化合物的物理性质

五元杂环化合物不溶于水，易溶于有机溶剂。呋喃、吡咯、噻吩为液体，有特殊的气味。

几种常见的杂环化合物的物理性质

名 称	熔点/℃	沸点/℃	溶解性能
呋喃	-86	31.4	不熔于水，易溶于乙醇、乙醚
噻吩	-38	84	不熔于水，溶于乙醇、乙醚、苯
吡咯	-18.5	131	不熔于水，易溶于乙醇、乙醚
吲哚	+52	253（分解）	熔于热水，易溶于乙醇、乙醚
吡啶	-41.5	115.6	熔于水，也易溶于乙醇、乙醚
喹啉	-15	238	不熔于水，易溶于乙醇、乙醚

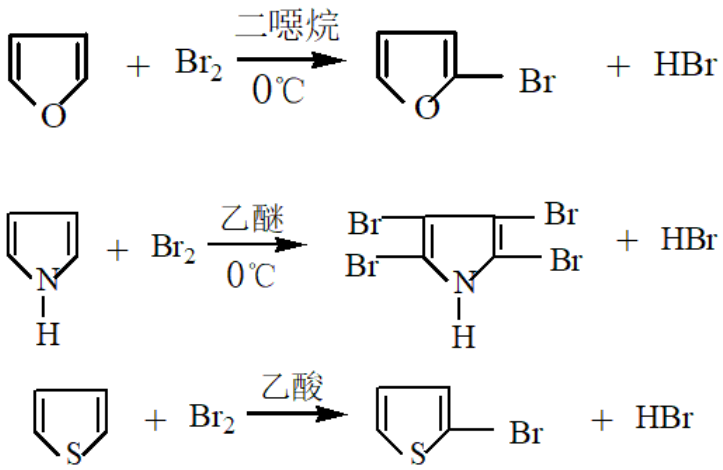
培养学生团队协作精神和共享、共赢的理念。

三、五元杂环化合物的化学性质

1.亲电取代反应

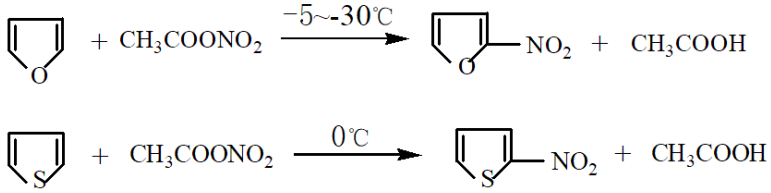
与苯相似，呋喃、噻吩、吡咯及吡啶等芳杂环碳原子上的氢原子，也能被亲电试剂取代，生成芳杂环的衍生物。呋喃、噻吩、吡咯是平面形分子，分子内都存在封闭的共轭体系，具有类似苯环的结构。由于成环的原子只有五个，而杂原子有两个电子参与共轭，所以，环上的电子云密度比苯环的大，比苯容易发生亲电取代反应；由于杂原子的吸电子作用，使得 α 位的电子云密度大于 β 位的，亲电取代一般发生在 α 位。

（1）卤代反应

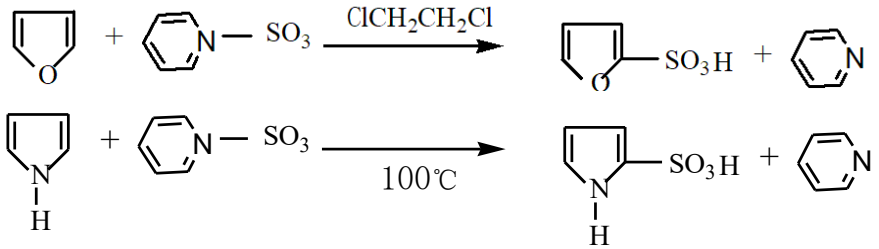


（2）硝化反应　　呋喃、噻吩、吡咯易在强酸性条件下发生环的破裂，所以硝化时不用浓硝酸和浓硫酸的混合物，而用比较缓和的试剂，如乙酰基硝酸酯（CH_3COONO_2）。乙酰基硝酸酯是无色发烟易吸潮的液体，因易爆炸，在使用时配制：

$$(CH_3CO)_2O + HONO_2 \longrightarrow CH_3COONO_2 + CH_3COOH$$



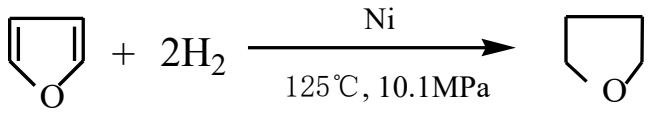
（3）磺化反应　　呋喃、吡咯容易在强酸性条件下发生环的破裂，所以磺化时用吡啶三氧化硫。



噻吩比较稳定，可用浓硫酸磺化，室温下即可反应，生成 2-噻吩磺酸。

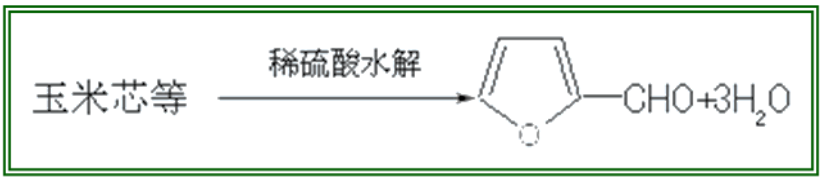
2.还原反应

五元杂环化合物在加温、加压及催化剂作用下，可加氢还原。



四、重要的五元杂环化合物—糠醛

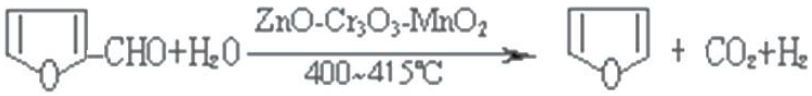
呋喃作重要的衍生物是呋喃甲醛，俗称糠醛。它的制备方法使用 3%~5%H_2SO_4 水解糠皮、玉米芯、花生皮等农副产物。



糠醛是无色液体，沸点 162℃，因易收空气氧化，通常带有黄色或棕色。并能与醇、醚、醛混溶，相对密度 1.160，可溶于水，有毒，是很重要的有机化工原料。在醋酸存在下，糠醛与苯胺作用呈深红色，可用来检验糠醛。

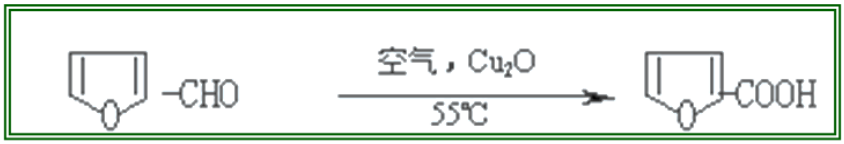
糠醛与苯甲醛的化学性质相似，可发生银镜反应和歧化反应等。

以糠醛为原料制备呋喃，是呋喃的主要工业制法。将糠醛蒸气与水气混合，在催化剂及加热条件下糠醛转变为呋喃。



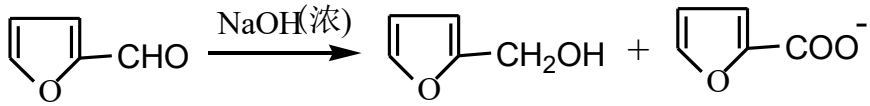
糠醛经催化氢转化为四氢糠醇，具有醇和醚的性质，是优良的溶剂。

糠醛用 KMnO4 的兼容也活用 Cu 或 Ag 的氧化物为催化剂，用空气氧化生成糠酸。



糠醛作为溶剂，可选择性地从石油、植物油中萃取其中的不饱和组分和含硫化合物。如从润滑油种萃取芳香烃等以精致润滑油。在合成橡胶工业中用于提纯丁二烯和异戊二烯。

糠醛不含 α一氢，其化学性质与苯甲醛相似可以发生银镜反应，在浓碱的条件下也发生康尼查罗（Cannizzaro）反应。

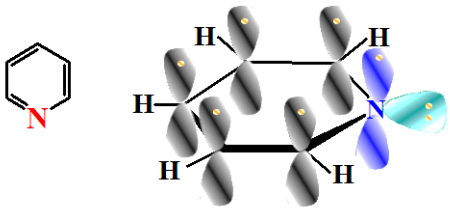


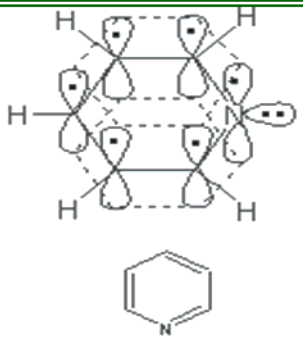
第三节　六元杂环化合物

一、吡啶的结构

吡啶的结构与苯环很相似，氮原子与碳原子处在同一平面上，原子间是以 sp^2 杂化轨道相互交盖形成六个 σ 键，键角为 120°。

吡啶环上每一原子还有一个电子在 p 轨道上，p 轨道与环平面垂直，相互交盖形成包括六个原子在内的分子轨道。π 电子分布在环的上方和下方。每个碳原子的第三个 sp^2 杂化轨道与氢原子的 s 轨道交盖形成 σ 键。氮原子的第三个 sp^2 杂化轨道上有一对未共用电子对。由于氮原子电负性比碳原子的大，吡啶环为缺电子芳杂环。





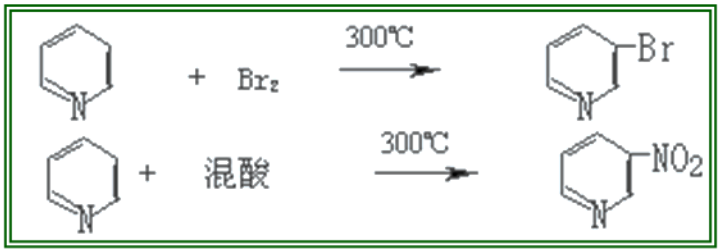
吡啶分子轨道示意图

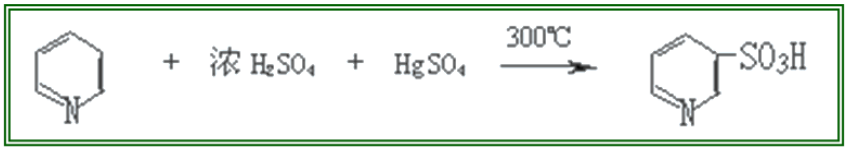
二、吡啶的性质

吡啶有毒，是无色而具有特殊臭味的液体，沸点 115℃，熔点 -42℃，相对密度 0.982，可与水、醇、乙醚等混溶，还能溶解大部分有机化合物和许多无机盐类，因此吡啶是一个很好的溶剂。

由于吡啶分子中氮原子的电负性比碳原子大，环上碳原子电子云密度有所降低；同时，在亲电取代反应中试剂通常是酸性，使氮原子先与酸结合成吸电性的铵离子，因而环上碳原子电子云密度更加降低。所以，吡啶比苯难进行亲电取代反应，其反应条件要求较高。吡啶环上碳原子的电子云密度普遍降低，而其中以 β 位降低的较少，所以亲电取代反应主要发生在 β-位。

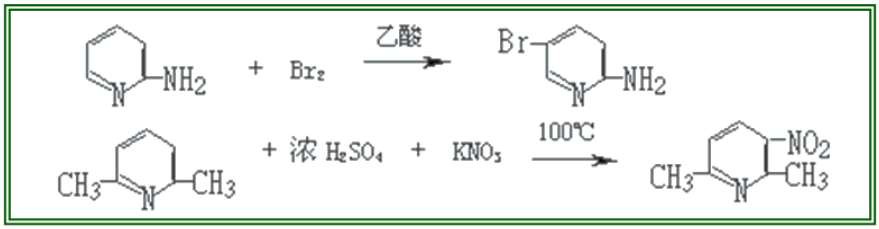
1.亲电取代反应



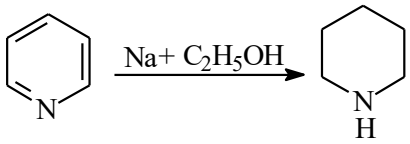


吡啶和硝基一样不发生傅瑞德尔-克拉夫茨反应。

若吡啶环上有第一类定位基时，能使吡啶环活化。它们的亲电取代反应就可以在较温和的条件下进行，取代位置由第一类定位基决定。

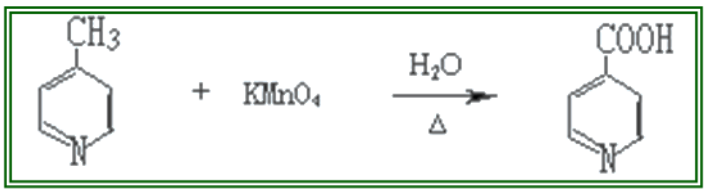


2.还原反应



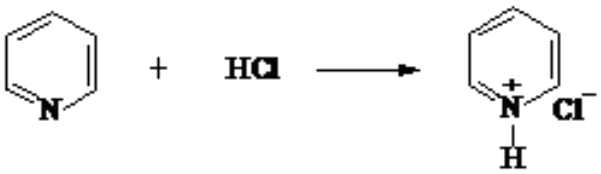
3.氧化反应

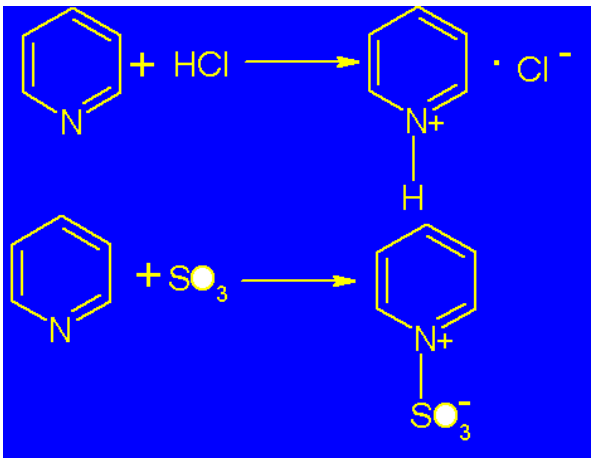
吡啶环上的电子云密度因氮原子的存在而降低，因此环对氧化剂比较稳定。当环上有烃基时，烃基容易被氧化。



4.碱性

吡啶属于叔胺，显碱性；与卤代烷作用生成季铵盐。十二个碳原子以上的卤代烷与吡啶生成的季铵盐是重要的阳离子表面活性剂。





三、重要的吡啶衍生物

知识拓展：喹啉 喹啉存在于煤焦油和骨焦油中，要用烯硫酸提取，也可用合成方法制得。 喹啉是无色油状液体，有特殊臭味，沸点 238℃，相对密度 1.095,难溶于水，易溶于有机溶剂。它是一种有用的高沸点溶剂。喹啉具有弱碱性（pKa=4.9），与酸可以成盐。最重要的合成方法是斯克洛普合成法。加热苯胺、甘油、浓硫酸和硝基苯的混合物可制得喹啉。 喹啉是合成药物的中间体。8-羟基喹啉能与 Mg、Al、Mn、Fe、Cd、Ni、Cu 等离子络合，用于分析测定这些离子。 **作业与思考 见书本课后习题**	

揭阳职业技术学院

课　程　教　案（实训指导）

课程名称：　有机化学实训

授课专业：药学 251、药学（三二分段）251、252

撰 写 人：　　韩文朋

实训（验）项目单

编制部门：生物工程系　　编制人：韩文朋　　编制日期：　年　月　日

<table>
<tr><td>项目编号</td><td>一</td><td>项目名称</td><td>实验室安全常识教育及萃取实验</td><td>实训班级</td><td></td><td>学时</td><td>3</td></tr>
<tr><td>课程名称</td><td colspan="3">有机化学实训</td><td>教材</td><td colspan="3">有机化学实验</td></tr>
<tr><td>教学目标及要求</td><td colspan="7">知识目标
1.建立实验安全意识，学会预防及处理实验安全事故
2.熟悉有机化学基本实验仪器的正确操作
3.掌握萃取实验操作方法
能力目标
培养具备灵活运用萃取技术的能力
提高学生的实验技能和实验设计能力
提高学生的团队协作意识
素养目标
培养良好的实验习惯和科学严谨的工作作风，以及分析问题和解决问题的能力
培养观察、推理能力，以及由实验素材总结系统理论的思维方法
思政元素
引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学方法论。</td></tr>
<tr><td>教学重点</td><td colspan="7">分液漏斗的使用</td></tr>
<tr><td>教学难点</td><td colspan="7">萃取的原理</td></tr>
<tr><td>教学方法及手段</td><td colspan="7">老师讲解示范，学生操作</td></tr>
<tr><td>仪器材料</td><td colspan="7">仪器：分液漏斗、漏斗架、量筒
材料：冰醋酸、乙酸乙酯、蒸馏水</td></tr>
</table>

教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（2 分钟） 提问：有机化学实验室常见的安全、事故处理和急救有哪些？我们进入有机化学实验室，需要了解的实验室安全常识，包括防火、防止爆炸、防止中毒、急救常识（割伤、化学药品灼伤、烫伤、眼伤）。学了安全常识，那么我们开始第一个实训内容——萃取实验。 2、新课内容（120 分钟） 教师介绍实验室安全与实验事故的预防和处理、常用玻璃仪器的规范操作。讲解萃取实验的原理及操作步骤，演示分液漏斗的检漏及正确操作方式。让学生按实验步骤操作，教师巡查指导。要求学生实验完回收有机层、清洗仪器并归位。 2.1 实验原理 萃取：用溶剂从固体或液体混合物中提取所需要的物质，分为液液萃取、液固萃取。 2.2 实验方法与步骤 （1）检漏 关闭分液漏斗的活塞，打开上口的玻璃塞，往分液漏斗中注入适量水，垂直放置，观察活塞周围是否漏水。盖紧上口玻璃塞，再用右手压住分液漏斗上口玻璃塞部分，左手握住活塞部分，把分液漏斗倒转，观察上口玻璃塞是否漏水，将分液漏斗正立，用左手转动活塞，看是否灵活，并将活塞旋转 180 度，再次倒立，观察活塞是否漏水。 （2）装液	**要求** 提问学生，引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学方法论。（**思政元素**）

	用量筒量取 10mL 冰醋酸-乙酸乙酯（1:9）混合液，倒入分液漏斗，然后再注入 30mL 水，盖好玻璃塞。 （3）振荡 用右手压住分液漏斗口部，左手握住活塞部分，把分液漏斗倒转过来振荡，使两种液体充分接触；先振荡后打开活塞，使漏斗内气体放出，继续振荡两至三次。 （4）静置分层 将分液漏斗放在铁架台上，静置待液体分层。 （5）分液（取下层溶液） 在分液漏斗下方放置一个烧杯，杯壁靠近漏斗下口。将分液漏斗颈上的玻璃塞打开（即：使塞上的凹槽对准漏斗上的小孔），再将分液漏斗下面的活塞拧开，使下层液体慢慢延烧杯壁流下。 （6）分液（取上层溶液） 待下层液体全部流尽时，迅速关闭活塞，分液漏斗内上层液体由分液漏斗上口倒出。 3、小结（3 分钟） 4、布置复习思考题（10 分钟） 1.使用分液漏斗进行液-液萃取时有哪些注意事项？ 2.如果在振荡过程中液体出现乳化现象，可以怎么处理？	
课外作业	完成实验报告	

课后体会	1．在今天的实验中，对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。 2．萃取试验必须讲清原理、具体步骤及注意事项。

实训（验）项目单

编制部门：生物工程系　　编制人：韩文朋　　编制日期：　年　月　日

项目编号	二	项目名称	微量法测定熔点	实训班级		学时	3
课程名称	有机化学实训			教材	有机化学实验		
教学目标及要求	**知识目标** 1．了解熔点测定的原理和意义。 2．掌握毛细管法测定熔点的操作。 **能力目标** 培养具备灵活运用微量法测定熔点技术的能力 提高学生的实验技能和实验设计能力 提高学生的团队协作意识 **素养目标** 培养良好的实验习惯和科学严谨的工作作风，以及分析问题和解决问题的能力 培养观察、推理能力，以及由实验素材总结系统理论的思维方法 **思政元素** 引导学生仔细观察，细致实验的动手能力，同时引导学生通过理化性质进行物质成分推理。						
教学重点	毛细管法测定熔点的基本原理及操作流程						
教学难点	创造条件促使熔点测定更加准确						
教学方法及手	老师讲解示范，学生操作						

段		
仪器材料	仪器：温度计、 B 型管 (Thiele 管) 、毛细管、玻璃管、酒精灯、表面皿 材料：石蜡油、萘、苯甲酸、未知物质	
教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（2 分钟） 熔点是纯净有机物的重要物理常数之一。它是固体有机化合物固液两态在大气压力下达成平衡的温度，纯净的固体有机化合物一般都有固定的熔点，固液两态之间的变化是非常敏锐的，自初熔至全熔（称为熔程）温度不超过 0.5～1℃。加热纯有机化合物，当温度接近其熔点范围时，升温速度随时间变化约为恒定值。 化合物温度不到熔点时以固相存在，加热使温度上升，达到熔点。开始有少量液体出现，而后固液相平衡。继续加热，温度不再变化，此时加热所提供的热量使固相不断转变为液相，两相间仍为平衡，最后的固体熔化后，继续加热则温度线性上升。因此在接近熔点时，加热速度一定要慢，每分钟温度升高不能超过 2℃，只有这样，才能使整个熔化过程尽可能接近于两相平衡条件，测得的熔点也越精确。当含杂质时（假定两者不形成固溶体），根据拉乌耳定律可知，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，固液两相交点 M′即代表含有杂质化合物熔点时的固液相平衡共存点，TM′为含杂质时的熔点，显然，此时的熔点较纯粹者低。	**要求** 1.对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。 2. 必须正确熔点测定装置，注意酒精灯使用安全，引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学方法论。（**思政元素**）

	我们今天实训内容为微量法测定熔点。 2、新课内容（120 分钟） 教师演示齐列熔点测定管装置，讲解测定方法及操作步骤。让学生按实验步骤操作，教师巡查指导。要求学生实验完清洗仪器并归位。 2.1 实验原理 加热纯有机化合物，当温度接近其熔点范围时，升温速度随时间变化约为恒定值。 2.2 实验方法与步骤 1. 装样：取一根毛细管，将一端在酒精灯上转动加热，烧融封闭。取干燥、研细的待测物样品放在表面皿上，将毛细管开口一端插入样品中，即有少量样品挤入熔点管中。然后取一支长玻璃管，垂直于桌面上，由玻璃管上口将毛细管开口向上放入玻璃管中，使其自由落下，将管中样品夯实。重复操作使所装样品约有 2~3mm 高时为止。 2. 安装：向 Thiele 管中加入石蜡油作为加热介质，直到支管上沿。在温度计上附着一支装好样品的毛细管，毛细管中样品与温度计水银球处于同一水平。将温度计带毛细管小心悬于 Thiele 管中，使温度计水银球位置在 Thiele 管的直管中部。 3. 测定：在 Thiele 管弯曲部位加热。接近熔点时，减慢加热速度，每分钟升 1℃左右，接近熔点温度时，每分钟约 0.2℃。观察、记录样品中形成第一滴液体时的温度（初熔温度）和样品完全变成澄清液体时的温度（终熔温度）。熔点测定应有至少两次平行测定的数	

	据，每一次都必须用新的毛细管另装样品测定，而且必须等待石蜡油冷却到低于此样品熔点 20~30℃时，才能进行下一次测定。 4. 未知样品测定：可用较快的加热速度先粗测一次，在很短的时间里测出大概的熔点。实际测定时，加热到粗测熔点以下 10~15℃，必须缓慢加热，使温度慢慢上升，这样才可测得准确熔点。 3、小结（3 分钟） 4、布置复习思考题（10 分钟） 熔点测定可能产生误差的因素？	
课外作业	完成实验报告	
课后体会	1．在今天的实验中，对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。 2．必须正确熔点测定装置，注意酒精灯使用安全。	

实训（验）项目单

编制部门：生物工程系　　编制人：韩文朋　　编制日期：　年　月　日

项目编号	三	项目名称	酒精、盐水密度的测定	实训班级		学时	3
课程名称	有机化学实训			教材	有机化学实验		
教学目标及要求	**知识目标** 1. 了解密度测定的原理和意义。 2. 掌握密度计的操作。 **能力目标** 培养具备灵活运用密度测定技术的能力 提高学生的实验技能和实验设计能力						

	提高学生的团队协作意识 **素养目标** 培养良好的实验习惯和科学严谨的工作作风，以及分析问题和解决问题的能力 培养观察、推理能力，以及由实验素材总结系统理论的思维方法 **思政元素** 引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学方法论。	
教学重点	用密度计测定不同含量的酒精、盐水密度，并绘制密度曲线	
教学难点	密度计测定密度的基本原理	
教学方法及手段	老师讲解示范，学生操作	
仪器材料	仪器：密度计、250/500mL 量筒 材料：酒精、食用盐、蒸馏水	
教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（2 分钟） 密度是物质的物理常数，纯净的有机物质都有一定的密度，不同有机物质的密度一般是不同的。因此我们可以利用密度来鉴别物质。其办法是测定待测物质的密度，把测得的密度和密度表中各种物质的密度进行比较就可以鉴别物体是什么物质做成的。我们今天实训内容——酒精、盐水密度的测定 2、新课内容（120 分钟） 教师讲解密度计的使用原理及不同浓度的酒精及盐水密度测定操作步骤。让学生按实验步骤操作，教师巡查指导。要求学生实验完清	**要求** 对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学

洗仪器并归位。

2.1 实验原理

地球引力将一个物体拉向地面，但如果将一个物体放在液体中，浮力会对其施加一个相反的力。浮力等于置换液体的物体的重力。

密度计是根据物体漂浮时的重力和力的平衡以及阿基米德原理制成的。功能好的密度计只能处于漂浮状态，所以浮力向上的力略大于重力向下的力。但是在平衡状态下，重力等于浮力。

因为密度计的重力没有变化，所以排出的水的体积是一样的。然而，它变得更重，因为它含有更多的水。当重力大于浮力时，密度计会下沉。密度计的重量小于同体积水的重力，所以密度计又浮起来了。

密度计读数自下而上大，自上而下刻度值逐渐增大，但刻度不均匀，上稀下密。其示数表示液体的密度，单位为克/立方厘米。

$F_{浮}=\rho g V_{排}$

2.2 实验方法与步骤

1、用密度计（比轻计）测定不同含量的酒精密度，并绘制密度曲线。测未知浓度酒精的密度，推测其浓度。

酒精	95%	47.5%	23.7%	11.8%
密度（g/cm^3）				

2、用密度计（比重计）测定不同含量的盐水

精神和科学方法论。（**思政元素**）

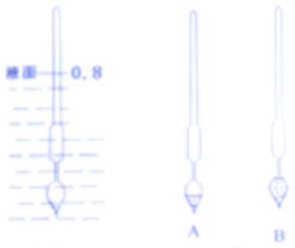
密度，并绘制密度曲线。测未知浓度盐水的密度，推测其浓度。

盐水	10g/L	20g/L	30g/L	40g/L
密度（g/cm^3）				

3、小结（3 分钟）

4、布置复习思考题（10 分钟）

1、用密度计测量液体密度时，如图 1 所示，它的重力和浮力大小_____，液体的密度越大，密度计的位置也就越_____（选填“高”或“低”）



甲　　乙

2、实验室中，常用密度计测量液体的密度，其刻度示数为液体的密度与水的密度比值．测量时．密度计竖直漂浮在液体中，静止时液面所对应的刻度即表示液体的密度．如图甲所示．

密度计由密封的玻璃管和配重制成．玻璃管

	上端均匀部分用来标刻度；下端玻璃泡内装密度大的铅丸或水银做配重，适量的配重是确保密度计竖直漂浮的关键. 密度计分为“比重计”和“比轻计．测量密度大于水的液体时用比重计，比重计的最小刻度线是“1”；测量密度小于水的液体用比轻计，比轻计的最大刻度线是“1”. 图乙中 A、B 两支密度计，一支是比重计，一支是比轻计，它们的玻璃管完全相同，B 中配重质量大于 A. （1）如图甲，被测液体的密度_____. （2）图甲中，“0.7”刻度的位置在“0.8”的_____（上/下）方. （3）将 A、B 两支密度计放入水中，漂浮时露出水面较长的密度计是_____（A/B）. （4）图乙中_____（A/B）是比轻计. （5）关于 A、B 两支密度计刻度线“1”位置的说法正确的是_____ A．两密度计刻度线“1”均在密度计刻度的上端 B．两密度计刻度线“1”均在密度计刻度的下端 C．密度计 A 的刻度线“1”在刻度的上端，B 密度计的刻度线“1”在刻度的下端 D．密度计 B 的刻度线“1”在刻度的上端，A 密度计的刻度线“1”在刻度的下端	
课外作业	完成实验报告	
课后体会	在今天的实验中，对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。	

实训（验）项目单

编制部门：生物工程系　　编制人：韩文朋　　编制日期：　年　月　日

<table>
<tr><td>项目编号</td><td>四</td><td>项目名称</td><td>工业乙醇的蒸馏提纯</td><td>实训班级</td><td></td><td>学时</td><td>3</td></tr>
<tr><td>课程名称</td><td colspan="3">有机化学实训</td><td>教材</td><td colspan="3">有机化学实验</td></tr>
<tr><td>教学目标及要求</td><td colspan="7">知识目标
1.理解常压蒸馏的原理与意义
2.掌握蒸馏装置的安装与操作
能力目标
培养具备灵活运用蒸馏提纯技术的能力
提高学生的实验技能和实验设计能力
提高学生的团队协作意识
素养目标
培养良好的实验习惯和科学严谨的工作作风，以及分析问题和解决问题的能力
培养观察、推理能力，以及由实验素材总结系统理论的思维方法
思政元素
引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学方法论。</td></tr>
<tr><td>教学重点</td><td colspan="7">蒸馏装置的正确安装</td></tr>
<tr><td>教学难点</td><td colspan="7">蒸馏过程的速度和温度控制</td></tr>
<tr><td>教学方法及手段</td><td colspan="7">老师讲解示范，学生操作</td></tr>
<tr><td>仪器材料</td><td colspan="7">仪器：圆底烧瓶、蒸馏头、温度计、冷凝管、接引管、接收器、量筒
材料：工业酒精、沸石</td></tr>
<tr><td colspan="8">教学过程设计</td></tr>
</table>

操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（2 分钟） 蒸馏是一种热力学的分离工艺，它利用混合液体或液-固体系中各组分沸点不同，使低沸点组分蒸发，再冷凝以分离整个组分的单元操作过程，是蒸发和冷凝两种单元操作的联合。与其它的分离手段，如萃取、过滤结晶等相比，它的优点在于不需使用系统组分以外的其它溶剂，从而保证不会引入新的杂质。 2、新课内容（120 分钟） 教师演示蒸馏装置连接及拆卸方式，强调蒸馏过程的速度和温度控制的重要性。让学生按实验步骤操作，教师巡查指导。要求学生实验完清洗仪器并归位。 2.1 实验原理 利用液体混合物中各组分挥发度的差别，使液体混合物部分汽化并随之使蒸气部分冷凝，从而实现其所含组分的分离。是一种属于传质分离的单元操作。广泛应用于炼油、化工、轻工等领域。其原理以分离双组分混合液为例。将料液加热使它部分汽化，易挥发组分在蒸气中得到增浓，难挥发组分在剩余液中也得到增浓，这在一定程度上实现了两组分的分离。两组分的挥发能力相差越大，则上述的增浓程度也越大。在工业精馏设备中，使部分汽化的液相与部分冷凝的气相直接接触，以进行汽液相际传质，结果是气相中的难挥发组分部分转入液相，液相中的易挥发组分部分转入气相，也即同时实现了液相的部分汽化和汽相的部分冷凝。	**要求** 对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学方法论。（**思政元素**）

	2.2 实验方法与步骤 （1）检漏 （2）加料 用量筒量取工业酒精 80mL，经漏斗倒入 125mL 的蒸馏瓶中，注意不能使液体从支管流出。然后，加入 2～3 粒止暴剂（沸石），将蒸馏装置安装好，并检查装置是否安装合格。 （3）加热蒸馏 接通冷凝水（下进上出），用电热套加热。瓶内的液体在沸腾之前加热的火焰可适当大些，注意观察蒸馏瓶内的现象和温度计读数的变化。当温度计读数急剧上升时，应适当减小火焰，让水银球上的液滴和蒸气达到平衡。然后，再增大火力使液体沸腾进行蒸馏，控制加热温度，调节蒸馏速度，一般蒸馏速度以每秒钟自接液管滴下 1～2 滴馏出液为宜。当温度计读数为 77℃时，应更换个洁净干燥、已知质量的接收瓶来接收馏出液，收集 77～79℃的馏分。当瓶内仅剩少量液体（约 0.5mL），不再有馏出液蒸出，温度计的读数会突然下降，这时可停止加热，撤去火焰，结束蒸馏。 （4）称量并计算产率 称量所收集馏分的质量或者量取其体积，计算产率。 3、小结（3 分钟） 4、布置复习思考题（10 分钟） 1.安装蒸馏装置时应该注意哪些问题？	

	2.为什么应该控制蒸馏速度？	
课外作业	完成实验报告	
课后体会	1．在今天的实验中，对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。 2．要正确连接与拆卸蒸馏装置。	

实训（验）项目单

编制部门：生物工程系　　编制人：韩文朋　　编制日期：　年　月　日

项目编号	五	项目名称	乙酸乙酯的制备	实训班级		学时	3
课程名称	有机化学实训			教材	有机化学实验		
教学目标及要求	**知识目标** 1．掌握直接酯化法的原理及反应条件 2．巩固蒸馏、回流、萃取等实验操作 **能力目标** 培养具备灵活运用乙酸乙酯制备技术的能力 提高学生的实验技能和实验设计能力 提高学生的团队协作意识 **素养目标** 培养良好的实验习惯和科学严谨的工作作风，以及分析问题和解决问题的能力 培养观察、推理能力，以及由实验素材总结系统理论的思维方法 **思政元素**						

	引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学方法论。	
教学重点	酯化反应制备乙酸乙酯的基本原理及操作流程	
教学难点	创造条件促使酯化反应更加完全，提高产率	
教学方法及手段	老师讲解示范，学生操作	
仪器材料	仪器：圆底烧瓶、蒸馏装置、pH 试纸、分液漏斗、锥形瓶 材料：冰醋酸、乙醇、无水氯化钙、沸石、碳酸钠、氯化钠、氯化钙 、无水硫酸镁	
教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（2 分钟） 乙酸乙酯是无色透明液体，低毒性，有甜味，浓度较高时有刺激性气味，易挥发，对空气敏感，能吸水分，使其缓慢水解而呈酸性反应。能与氯仿、乙醇、丙酮和乙醚混溶，溶于水(10%ml/ml)。能溶解某些金属盐类（如氯化锂、氯化钴、氯化锌、氯化铁等）。相对密度 0.902。熔点-83℃。沸点 77℃。折光率 1.3719。闪点 7.2℃（开杯）。易燃。蒸气能与空气形成爆炸性混合物。半数致死量（大鼠，经口）11.3ml/kg。我们今天实训内容——乙酸乙酯的制备。 2、新课内容（120 分钟） 教师讲解乙酸乙酯制备原理，示范蒸馏、回流、萃取等实验操作。让学生按实验步骤操作，教师巡查指导。要求学生实验完清洗仪器并归位。	**要求** 对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学方法论。（**思政元素**）

	2.1 实验原理 主反应：$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$ 副反应：$2CH_3CH_2OH \xrightleftharpoons{H_2SO_4} CH_3CH_2OCH_2CH_3 + H_2O$ $CH_3CH_2OH \xrightarrow{H_2SO_4} CH_2{=}CH_2 + H_2O$ 2.2 实验方法与步骤 1．产品的制备 在 100mL 圆底烧瓶中加入 11.7mL 冰醋酸、20mL 乙醇和 1.5～2g 无水氯化钙，摇匀后加几粒沸石，装上回流冷凝管。在水浴上加热回流 0.5h。稍冷后，改为蒸馏装置，在水浴上加热蒸馏直至在沸水浴上不再有馏出物为止，得粗乙酸乙酯。 2．产品的精制 在摇动下，往粗产品中慢慢饱和碳酸钠至不再有二氧化碳气体逸出，有机相对 pH 试纸呈中性为止。将液体转入分液漏斗中，振摇后静置，分去水层，有机层用 9mL 饱和氯化钠溶液洗涤后再每次用 9mL 饱和氯化钙溶液洗涤两次。酯层转入干燥的锥形瓶中，用无水硫酸镁干燥。将干燥好的粗乙酸乙酯滤入 50mL 圆底烧瓶中，在水浴上进行蒸馏，收集 73～78℃馏分口。 3．称重及计算产率将乙酸乙酯的馏出液称量并计算产率。产量 10～12g。 3、小结（3 分钟） 4、布置复习思考题（10 分钟） 1．酯化反应有什么特点？本实验如何创造条件促使酯化反应尽量向生成物方向进行？ 2．本实验可能有哪些副反应？	
课外作业	完成实验报告	

课后体会	1．在今天的实验中，对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。 2．巩固蒸馏、回流、萃取等实验操作。

实训（验）项目单

编制部门：生物工程系　　编制人：林俊虹　　编制日期：　年　月　日

项目编号	六	项目名称	茶叶中咖啡因的提取	实训班级		学时	3
课程名称	有机化学实训			教材	有机化学实验		
教学目标及要求	**知识目标** 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过程 3．掌握索氏提取器进行固-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 **能力目标** 培养具备灵活运用索氏提取技术的能力 提高学生的实验技能和实验设计能力 提高学生的团队协作意识 **素养目标** 培养良好的实验习惯和科学严谨的工作作风，以及分析问题和解决问题的能力 培养观察、推理能力，以及由实验素材总结系统理论的思维方法 **思政元素** 引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学						

	方法论。	
教学重点	索氏提取器提取天然产物的操作方法	
教学难点	升华实验的操作	
教学方法及手段	老师讲解示范，学生操作	
仪器材料	仪器：圆底烧瓶、索氏提取器、冷凝管、滤纸、水浴锅、电炉、蒸发皿 材料：茶叶、乙醇、生石灰	
教学过程设计		
操作原理与步骤	1、学情分析和新课导入（2 分钟） 植物中的生物碱常以盐（能溶解于水或醇）的状态或以游离碱（能溶于有机溶剂）的状态存在。因此可根据生物碱与这些杂质在溶剂中的不同溶解度及不同的化学性质而加以分离。我们今天实训内容——茶叶中咖啡因的提取。 2、新课内容（120 分钟） 教师示范索氏提取装置，讲解实验原理及操作步骤。让学生按实验步骤操作，教师巡查指导。要求学生实验完清洗仪器并归位。 2.1 实验原理 茶叶中的生物碱均为黄嘌呤的衍生物，有咖啡碱、茶碱、可可碱等，其中以咖啡碱含量最多，约为 1～5%，咖啡因弱碱性，易溶于氯仿（12.5%），水（2%），乙醇（2%）等。利用其溶解性可顺利将其从茶叶中提取出。 含结晶水的咖啡因为无臭、味苦的白色结晶，100℃时即失去结晶水，并开始升华，120℃时升华相当显著，至 178℃时升华很快。	**要求** 对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。引导学生在实践中树立安全防护意识，强化科学精神和科学方法论。（**思政元素**）

	无水咖啡因的熔点为 234.5℃，因此可用升华的方法提纯咖啡因粗品。 咖啡因具有刺激心脏、兴奋大脑神经和利尿的作用，主要用作中枢神经兴奋药，它是复方阿司匹林等药物的组分之一。 2.2 实验方法与步骤 （一）咖啡因的粗提取 **1．提取：**装好索氏提取器。称取 10g 干茶叶放入滤纸筒中，茶叶上面盖滤纸，将滤纸筒放入提取器中。在圆底烧瓶中加入 75mL 95％乙醇，用水浴加热回流提取，直到提取液颜色较浅为止（连续提取 1h），当提取器中的冷凝液刚刚虹吸下去时，立即停止加热。 **2．浓缩与结晶：**安装蒸馏装置，回收提取液中的大部分乙醇，趁热将烧瓶中的残液倒人蒸发皿中，加入 4g 左右生石灰。在蒸气浴上蒸发至干（不断搅拌，压碎块状物），将蒸发皿放在石棉网上小火焙烧片刻除去水分。 **3．称重及计算产率：**称量干燥粗咖啡因的质量，计算干茶叶中咖啡因的含量。 （二）咖啡因的升华实验 将咖啡因粗结晶放入蒸发皿中，用一张刺有许多小孔的圆形滤纸盖在蒸发皿上，再取一支口径合适的漏斗罩在滤纸上，小心加热蒸发皿，逐渐升温，咖啡因蒸气在漏斗内壁和滤纸上结晶。当滤纸上出现大量白色结晶时，暂停加热，让其自然冷却至 100℃左右。小心取下漏斗，揭开滤纸，用小刀将滤纸和漏斗上的咖啡因结晶刮下。将蒸发皿中的残渣搅拌后，	

	重新罩上滤纸和漏斗，用较大的火焰加热，进行第二次升华。合并两次升华得到的咖啡因。 3、小结（3 分钟） 4、布置复习思考题（10 分钟） 1．索氏提取法和一般的浸泡萃取比较有哪些优点？ 2．升华操作有哪些关键技术？	
课外作业	完成实验报告	
课后体会	1．在今天的实验中，对学生强调与示范实验操作的规范性很重要，这将有益于今后的一系列实验与实习中规范性的形成。 2．要正确连接索氏提取装置。	