



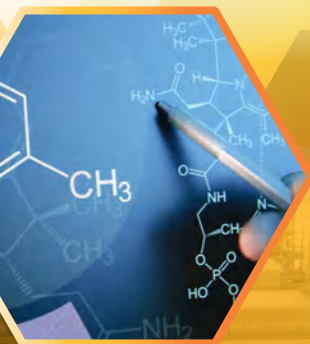
普通高中教科书

化学

HUA XUE

选择性必修3

有机化学基础



上海科学技术出版社

普通高中教科书

化学

HUA XUE

选 择 性 必 修 3

有机化学基础

上海科学技术出版社

主 编：麻生明 陈 寅

本册主编：王全瑞

编写人员：（以姓氏笔画为序）

王 辉 王程杰 占小红 匡云艳

孙兴文 杨海艳 沈正东 徐凯里

责任编辑：张明睿

美术设计：诸梦婷

普通高中教科书 化学 选择性必修3 有机化学基础

上海市中小学（幼儿园）课程改革委员会组织编写

出 版 上海世纪出版（集团）有限公司 上海科学技术出版社

（上海市钦州南路71号 邮政编码200235）

发 行 上海新华书店

印 刷 当纳利（上海）信息技术有限公司

版 次 2021年3月第1版

印 次 2021年3月第1次

开 本 890毫米×1240毫米 1/16

印 张 8.25

字 数 183千字

书 号 ISBN 978-7-5478-5301-6/G·1039

定 价 10.40元

版权所有·未经许可不得采用任何方式擅自复制或本产品任何部分·违者必究

如发现印装质量问题或对内容有意见建议，请与本社联系。电话：021-64848025，邮箱：jc@sstp.cn

全国物价举报电话：12315

声明 按照《中华人民共和国著作权法》第二十三条有关规定，我们已尽量寻找原作者支付报酬。原作者如有关于支付报酬事宜可及时与出版社联系。

• 目 录 •

第 1 章 认识有机化学 1

- 1.1 有机化学的建立和发展 3
- 1.2 有机化合物的结构 8
- 1.3 有机化合物的命名 16
- 本章复习 21

第 2 章 烃和卤代烃 23

- 2.1 脂肪烃 25
- 2.2 芳香烃 31
- 2.3 卤代烃 37
- 本章复习 42

第 3 章 烃的含氧衍生物 45

- 3.1 醇和酚 47
- 3.2 醛和酮 55
- 3.3 羧酸及其衍生物 62
- 本章复习 69

第 4 章 生物大分子与合成高分子 73

- 4.1 生物大分子 75
- 4.2 合成高分子 87
- 本章复习 98

第 5 章 有机化合物的合成与研究 101

5.1 有机合成初步 103

5.2 研究有机化合物的一般方法 111

本章复习 119

附 录 124

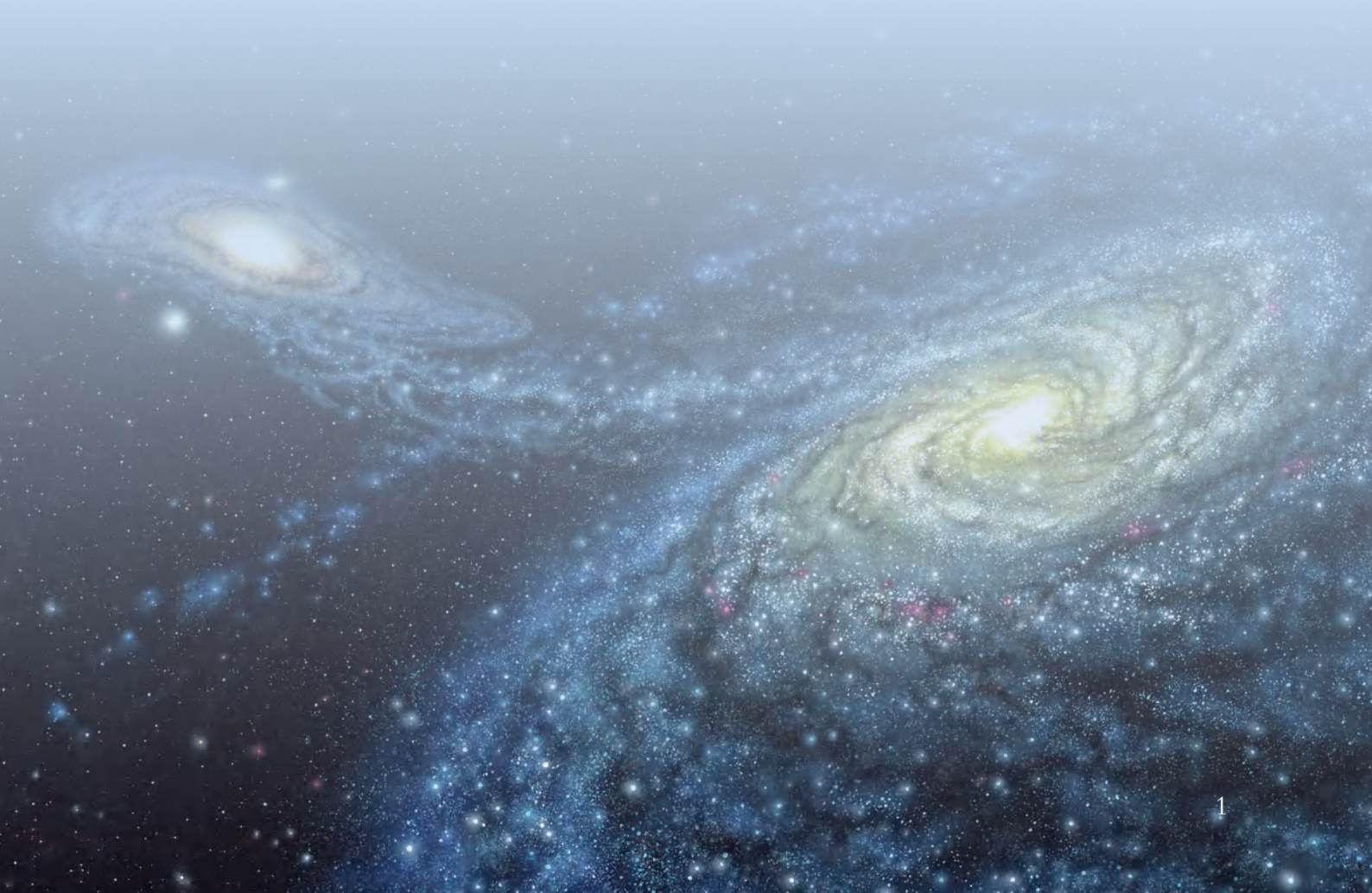
I 化学词汇中英文对照表 124

II 学生必做实验索引 126

第 1 章

认识有机化学

有机化合物是构成生命的基础物质，广泛存在于地球上。在浩瀚的星际空间也陆续发现了许多有机化合物。这些发现为人类探索天体演化、生命起源提供了丰富的信息。



1.1 有机化学的建立和发展

1.2 有机化合物的结构

1.3 有机化合物的命名

有机化学与人类日常生活密不可分，大到国民经济支柱产业，小到百姓衣食住行都离不开有机化学的应用，构成生命活动物质基础的核酸、蛋白质和糖类也是有机化合物。目前已知的有机化合物数量远远大于无机化合物，为何两者会存在如此大的差异，有机化合物的结构究竟有什么特点？面对数目如此庞大的有机化合物，科学家又是如何区分它们的？

本章将介绍人类认识、研究和应用有机化合物的简史，初步认识有机化合物的结构特征与常见有机化合物的分类和命名，为深入学习有机化学打好坚实的基础。

有机化学是研究有机物的结构、性质、制备、应用及其理论方法的学科。历经两个多世纪的演变，有机化学不仅能展示有机物的转化规律、设计并合成具有特定性能的有机物分子，还能与材料科学、环境科学及生命科学等领域不断地交叉融合，从而发展出新技术与新理论。有机化学的发展促进了国防、医药、材料、能源等方面的科技发展，为提高生活质量、改善生存环境做出了卓越的贡献。

学习聚焦

- ☒ 知道有机化学学科的发展简史
- ☒ 了解有机化学和有机化合物的定义

知识回放

- 常见的有机化合物及其应用

有机化学的建立和早期发展

人类很早就开始对动植物进行简单加工来获取有机物，例如酿酒、发酵之类的工艺就涉及了有机反应。此外，造纸、制糖、制备染料、提炼油脂等与有机物相关的生产实践也都一直伴随着人类文明的发展。

随着科学的发展，人们逐渐发现，与来自岩石、矿物等无生命体中的物质相比，从动植物中提取分离得到的某些物质在组成和性质上有很大差别，如在水中溶解性较差，熔、沸点较低，受热易分解（表 1.1）、易燃烧，发生的反应往往速率慢且复杂，常伴有副反应等等。

表 1.1 萘、葡萄糖和氯化钠的熔、沸点

物质		熔点 /℃	沸点 /℃
有机物	萘	80.5	217.7
	葡萄糖	150	200℃以上分解炭化
无机物	氯化钠	800.8	1 465

19 世纪初，化学家们普遍认为，生命体内存在特殊的“生命力”导致了这些物质的产生，因此称这类物质为“有机物”。1808 年，瑞典化学家贝采利乌斯 (Jöns Jacob Berzelius, 1779—1848) 在对有机物深入研究的基础上，首次提出了“有机化学”这一概念。

19 世纪 20 年代以后，尿素、草酸、醋酸等一大批天然有机物相继被人工合成，这些成就打破了有机物的“生命力论”，同时也提示人们，需要重新对有机物进行更为科学的界定，才能更好地促进有机化学的发展。

元素分析发现,所有的有机物中均含有碳元素,绝大多数还含有氢元素,部分有机物含有氧、氮等元素。于是化学家们认为,碳是构成有机物的基本元素,把含碳化合物称为有机物^①,把有机化学定义为研究含碳化合物的化学。值得注意的是,有机物与无机物之间没有绝对界限,在一定条件下可以相互转化。

进入19世纪后半叶,有机化学作为独立的专业领域得到确立。伴随有机物合成方法的发展,人们对复杂有机物分子的认识不断深入,在此基础上逐步提出和建立了许多经典有机化学理论,极大促进了有机化学的发展(图1.1)。

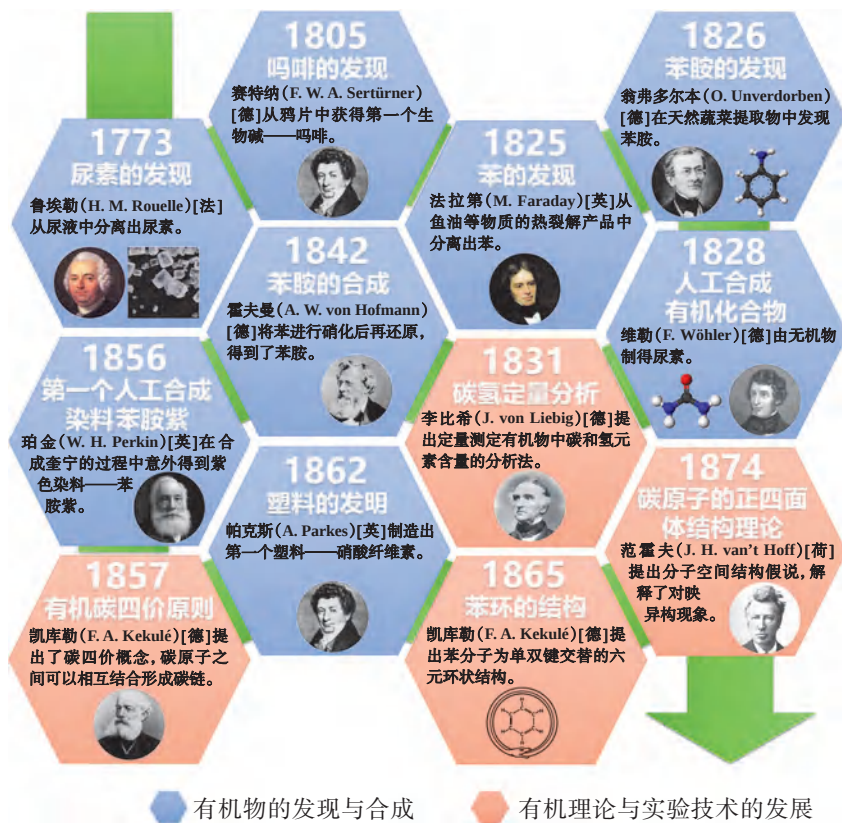


图 1.1 近代有机化学的发展

现代有机化学的发展

进入20世纪,随着原子结构的发现,有机化学从实验方法到基础理论都有了巨大的进展,也产生了不少分支学

^① 一氧化碳、二氧化碳、碳酸、碳酸盐等化合物虽然含有碳元素,但是它们不具有有机物的性质,这些含碳化合物属于无机物。

科,包括有机合成化学、高分子化学、天然产物化学、有机分析、有机立体化学等。

有机合成是创造有机物分子的主要手段。化学家们通过选择不同的起始原料,经过一系列基本合成反应,获得目标分子。通过对不同合成路线的评价,可以筛选出有工业前景的生产方法和工艺,这也是现代有机合成的发展方向之一。

有机分析主要研究有机物的分离、纯化、鉴定和测定,是人类认识和获取有机物的重要手段之一。例如,我国科学家从黄花蒿茎叶中分离提取出具有抗疟活性的青蒿素(图 1.2),成为治疗疟疾的首选药物,屠呦呦因此荣获诺贝尔奖。随着近代物理学和电子学的发展和渗透,特别是半导体材料、原子能材料等新兴领域的迅速发展,有机分析从传统的化学分析逐渐发展为更高效、更灵敏的仪器分析,通过快速、准确地测定有机物的分子结构,化学家们能够更好地从分子水平去认识物质世界,从而推动有机化学的发展。

21 世纪的有机化学能够合成出更多满足人们不同需要、具备各种特定性能的分子,为生产和技术部门提供尽可能多的新物质、新材料;并将更加关注研究能源和资源的开发利用,尤其是加强对绿色化学的研究,更好地促进社会可持续发展。同时,21 世纪的有机化学也将突破传统学科领域的框架,与其他自然科学进行深度的交叉融合,向着探索生命科学和宇宙起源的方向不断发展(图 1.3)。

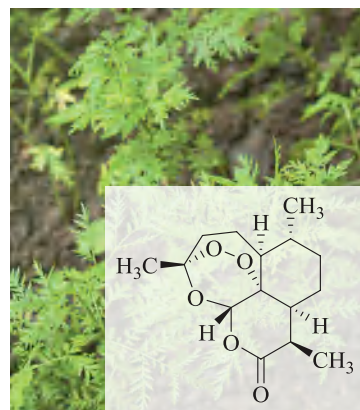


图 1.2 屠呦呦与青蒿素

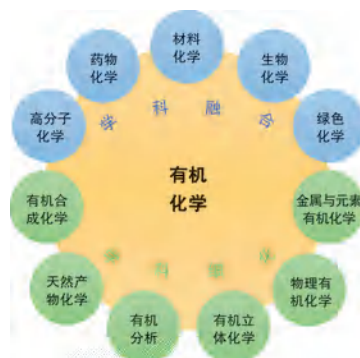


图 1.3 有机化学领域的不断细化与融合

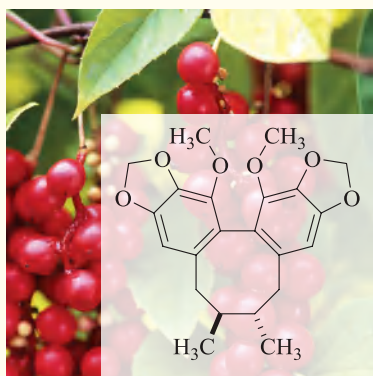
链接学科

天然产物化学

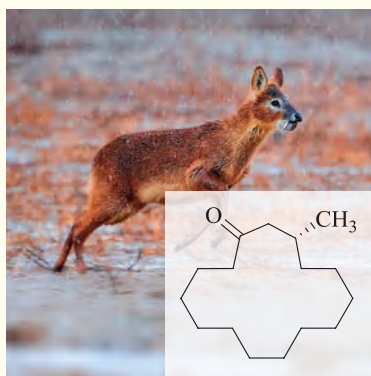
天然产物化学是研究源于植物、动物、微生物等天然产物中化学成分的一门学科,是有机化学的一个重要分支,主要研究具有生理活性、在医药及农药等领域有重要应用价值的天然有机物,指导人们科学、高效、合理地利用自然资源。

我国天然产物资源丰富,中草药应用历史悠久,天然产物化学方面的研究工作非常活跃,取得了显著的成果,如抗疟新药青蒿素、抗肝炎药五味子丙素、重要的香料和神经兴奋药物麝香酮、抗生素创新霉素(图 1.4)等临床药物的发现及应用。

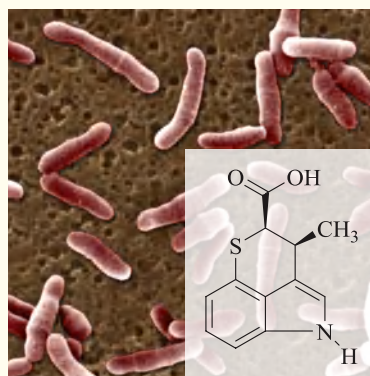
天然产物在生物体内的含量很少，远远不能满足制药需求。因此，化学家们一直不断尝试人工合成天然产物。比如含有麝香酮的麝香，过去往往采用猎麝取香的方法，导致野生麝的数量锐减。经过数十年的努力，我国化学家成功研制出人工麝香，其功能与天然麝香基本相同。人工麝香的广泛使用为珍稀野生动物保护做出贡献，有利于生态环境的可持续发展。



从五味子中提取的五味子丙素



从麝香中提取的麝香酮



从放线菌中提取的创新霉素

图 1.4 从植物、动物和微生物中提取的天然产物



学习指南

例题导引

- 问题：**
- 几位同学针对有机物展开了讨论，他们各自提出了一些观点。
 - 甲同学：有机物都是非电解质；
 - 乙同学：熔点低的化合物都是有机物；
 - 丙同学：不含碳的化合物可能是有机物；
 - 丁同学：不含氢的化合物也可能是有机物。
 - 他们的说法是否正确？为什么？
- 分析：**
- 有机物是指大多数的含碳化合物，大部分有机物中都含有氢元素，也存在少量不含氢元素的有机物，如甲烷的全氯取代产物四氯化碳 (CCl_4)。大多数有机物是非电解质，如烷烃、乙醇、蔗糖等，但也存在一些有机物能在水中发生电离，例如乙酸。有机物熔点低的原因是它们大多由分子构成，分子间作用力较弱，一些无机物同样也存在这种现象，如氯化氢、水等。因此，只有丁同学的说法是正确的。

练习巩固

1. 将左栏内容与右栏对应内容用短线连起来。

I. 19 世纪维勒由无机物制得尿素

a. 有机物成为人类的重要物质基础

II. 贝采利乌斯提出“有机化学”的概念

b. 有机化学成为一门完整的学科

III. 碳的价键理论、空间结构理论的发展

c. 有机化学的初步形成

IV. 合成有机物在生产、生活各方面的应用

d. 打破了“生命力论”

2. 判断下列说法是否正确。

(1) 有机物都是从生命体中提取出来的物质。 ()

(2) 含碳的物质一定是有机物。 ()

(3) 有机物和无机物在性质上的差别不是绝对的。 ()

(4) 所有的有机物都难溶于水。 ()

(5) 所有的有机物在一定条件下都能够相互转化。 ()

3. 古丝绸之路是我国历史上中外经济、文化交流的重要通道，其贸易范围十分广泛。判断下图中丝绸之路贸易商品的主要成分是否属于有机物。



瓷器



丝绸



茶叶



香料



明矾

(第3题)

4. 某有机物仅由碳、氢、氧三种元素组成，其相对分子质量小于 150。若已知该有机物中氧的质量分数为 50%，则分子中最多含有多少个碳原子？

学习聚焦

- ☒ 了解碳原子的成键方式与键的类型
- ☒ 掌握有机化合物结构的表示方法
- ☒ 理解有机化合物的同分异构现象
- ☒ 了解有机化合物的碳架分类方法

知识回放

- 烷烃的同分异构现象
- 甲烷、乙烯、乙炔与苯的结构特点

有机物中都含有碳原子。碳原子不仅能与氢、氧、氮、氯等元素原子形成化学键，而且碳原子之间还能相互结合，并连接形成直链、支链以及各种环状化合物。有机物中碳原子的成键方式有哪些特点，我们又该如何来表示有机物的结构呢？

有机化合物中碳原子的成键特点

碳原子最外层有 4 个电子，既不容易失去也难以得到 4 个电子以达到稀有气体元素原子的稳定结构。一般情况下，碳原子利用其最外层 4 个电子分别与其他原子之间通过共用电子对形成共价键。根据共用电子对数目不同，形成通常所说的单键、双键和三键，其中双键和三键称为不饱和键，如图 1.5 所示。

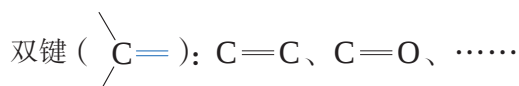
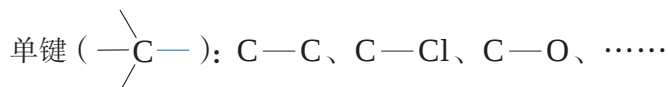


图 1.5 有机物中碳的成键方式

书写表达

写出甲烷、乙烯与乙炔分子的电子式、结构式与结构简式，说出它们的分子空间结构。

甲烷分子中碳原子与氢原子形成四个碳氢键，任意两个键之间的夹角均为 $109^{\circ}28'$ 。其他烷烃分子中碳原子的成键方式与甲烷相似，都与四个原子形成共价单键，这样的碳原子称为饱和碳原子。

乙烯和乙炔分子中，与每个碳原子成键的原子数目都小于4，这样的碳原子称为不饱和碳原子。形成双键的不饱和碳原子，相邻两个键的夹角约为 120° ；形成三键的不饱和碳原子，相邻两个键的夹角为 180° （图 1.6）。

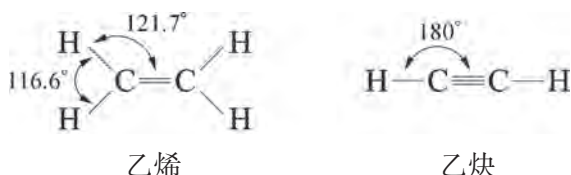


图 1.6 乙烯、乙炔分子结构示意图



我们可以通过共价键的键长和键能来研究共价键的性质，从而分析或预测简单有机物的化学性质。我们知道将乙烯通入溴的四氯化碳溶液^①中，溶液会褪色；如果改为通入乙烷，则溶液颜色无明显变化。根据以上实验现象，结合表 1.2，判断碳碳双键中两个键的性质是否完全相同？推测将乙炔通入溴的四氯化碳溶液时可能会出现怎样的现象？

表 1.2 几种碳碳键的键长与键能

碳碳键	键长 /pm	键能 / (kJ · mol ⁻¹)
碳碳单键 (C—C)	154	347
碳碳双键 (C=C)	133	615
碳碳三键 (C≡C)	120	839

从碳碳双键与碳碳单键的键能数据比较可以发现，乙烯分子的碳碳双键中的一个键较另一个键容易断裂；类似地，乙炔分子的碳碳三键中有两个键较另一个键容易断裂。所以乙烯、乙炔均能发生加成反应，这也是含有不饱和碳原子的有机物常见的性质。

^① 本书中如非特别注明溶剂，均为水溶液。

除了键长、键能外，共价键的极性对有机物的化学性质也具有非常重要的影响。不同元素两个原子成键时，由于它们吸引电子的能力不同，共用电子对将偏向吸引电子能力较强的一方，所形成的共价键称为极性键。而同种元素两个原子成键时，它们吸引电子能力相同，共用电子对不发生偏移，所形成的共价键称为非极性键。有机物的反应往往发生在极性键上。常见的极性键有碳氢键^①（C—H）、碳氯键（C—Cl）、碳氧键（C—O）、碳氧双键（C=O）、氢氧键（O—H）、碳氮键（C—N）等。

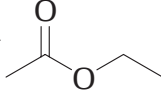
想一想

?

写出乙醇分子的结构式，分析其中存在的非极性键和极性键，预测乙醇分子中易发生反应的位置并举例说明。

有机化合物结构的表示方法

有机物分子的结构可以用结构式或结构简式来表示。除此以外，键线式也是表示有机物结构的常见方法，例如正己烷的键线式可以表示为，乙酸乙酯的键

线式可以表示为。在这些键线式中，折线上的

每个拐点和终点均表示一个碳原子，同时省略了结构中的碳原子及与碳原子相连的氢原子。

书写表达



分子式为 C_5H_{12} 的烷烃一共有三种，分别在下表中写出它们的结构简式与键线式，分析它们结构中的相同点和不同点。

物质名称	正戊烷	异戊烷	新戊烷
结构简式			
键线式			
相同点			
不同点			

^① 由于碳原子与氢原子吸引电子能力相近，碳氢键的极性较弱。

拓展视野

分子的立体结构表示

结构式和结构简式均不能表示分子真实的立体结构。例如甲烷分子的形状为正四面体形，但结构式却显示碳氢原子在一个平面上。为了正确表示分子的立体结构，化学家在平面上加入第三维坐标，以“—”表示在纸平面上的化学键；“ $\nearrow$ ”表示位于纸平面前方、指向观察者的化学键；“ $\dashv$ ”表示位于纸平面后方、远离观察者的化学键，这种表示方法叫做楔形式。图 1.7 表示了甲烷、乙烷与丙烷的楔形式和球棍模型的对应关系。

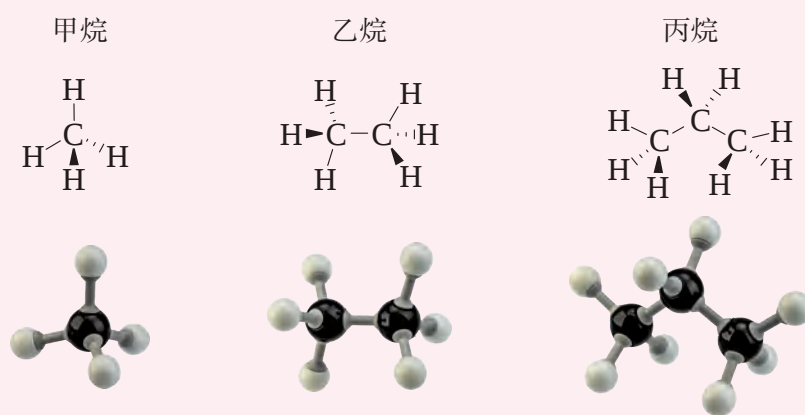


图 1.7 甲烷、乙烷与丙烷的楔形式与球棍模型

有机化合物的同分异构现象

大多数有机物都存在同分异构体，这是造成有机物数目繁多的主要原因之一。

如果不考虑分子的空间结构，仅是组成分子的原子排列顺序及连接方式不同而产生的异构体，称为构造异构。构造异构分为三类：像 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$ 这样，由于碳原子排列顺序差异，形成不



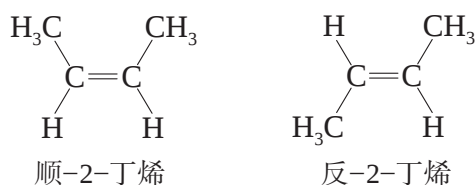
同的碳骨架而产生的同分异构现象，称为碳链异构；像 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 这样，具有相同官能团，但是



官能团在碳骨架上的位置不同而产生的同分异构现象，称为位置异构；像 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 这

样，因官能团种类不同而产生的同分异构现象，称为官能团异构。

立体异构是一类与分子空间结构有关的异构现象。互为立体异构体的有机物分子中的原子或原子团具有相同的连接顺序，但在空间上的排列情况不同。例如，碳碳双键由于不能发生旋转，因此2-丁烯存在两种不同的空间结构：



顺-2-丁烯分子中两个氢原子在双键的同侧，称为顺式，而反-2-丁烯分子中两个氢原子在双键的异侧，称为反式，这属于立体异构中常见的顺反异构现象。互为顺反异构体的有机物的性质存在差异，如顺-2-丁烯沸点为3.7℃，而反-2-丁烯沸点为0.9℃。

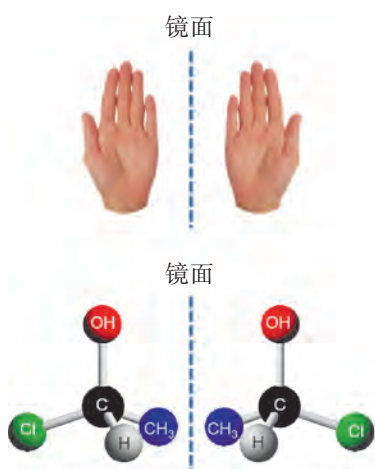


图 1.8 对映异构现象

想一想

?

已知碳碳三键不能旋转，2-丁炔 ($\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$) 是否存在顺反异构体？为什么？

对映异构是另一种立体异构现象，互为对映异构体的分子就像人的左手和右手一样，不能完全重合，互为实物与镜像（图 1.8）。

有机化合物的分类

目前，已知的有机物数量非常庞大。为方便研究和学习，有必要对其进行系统和科学的分类。分类的方法有许多种，例如根据分子组成中是否含有碳、氢以外的元素，分为烃和烃的衍生物。烃的衍生物又可以分为含氧衍生物、含氮衍生物等。

按分子骨架形状，有机物分为链状化合物（又称脂肪族化合物）与环状化合物。其中环状化合物又可分为脂环族（如环己烷 ）和芳香族化合物（如苯 ）。

按官能团种类，有机物可分为烯烃、炔烃、卤代烃、醇、羧酸、酯等。各种官能团之间的互相转化构成了有机反应的主要内容。

常见有机物的主要分类如图 1.9 所示。

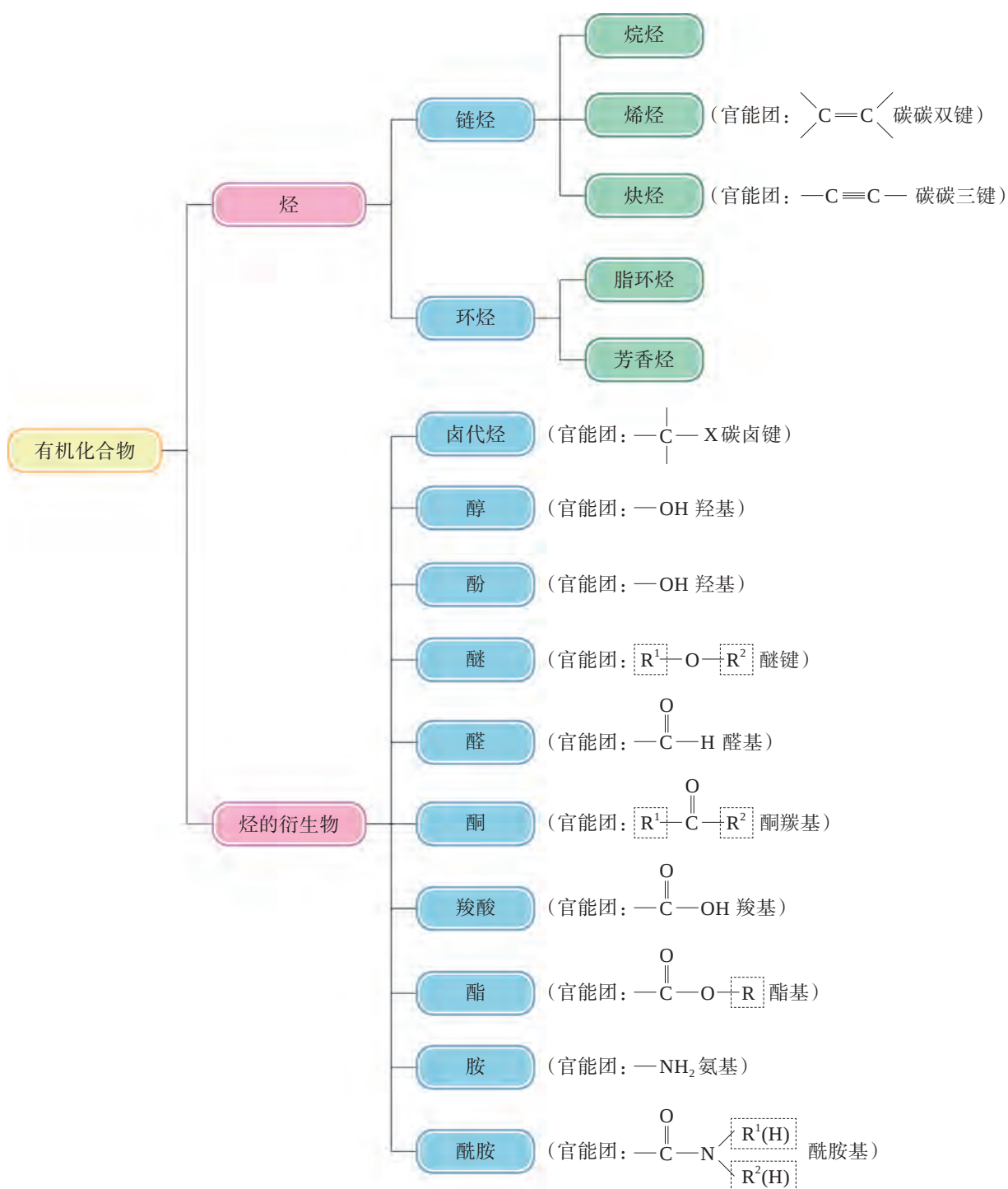


图 1.9 常见有机物的主要分类



学习指南

例题导引

问题： • 维生素 C 是人体必需的营养物质，人体缺乏维生素 C 会造成坏血病。已知维生素 C 的结构如图 1.10 所示，说出维生素 C 分子中的官能团。

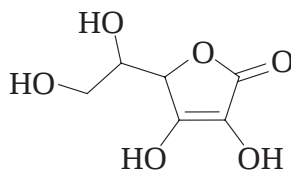


图 1.10 维生素 C 的结构

分析： • 观察键线式时注意代表共价键的折线每一个拐点处都代表一个碳原子。在分析有机物的官能团时，可以优先寻找分子中与氧原子、氮原子、卤素原子等有关的部位以及存在的双键或三键。维生素 C 分子中共有六处存在氧原子，分别是四个羟基和一个酯基，此外，在分子中还存在一个碳碳双键。具体分布如图 1.11 所示。

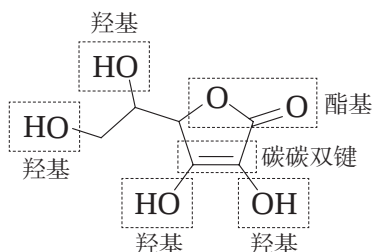
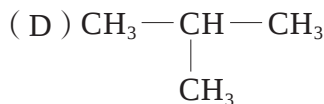
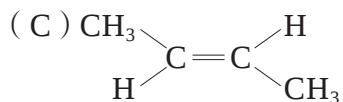
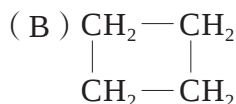
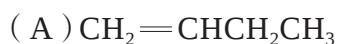


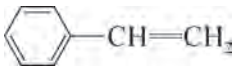
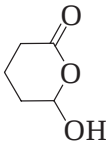
图 1.11 维生素 C 中含有的官能团

练习巩固

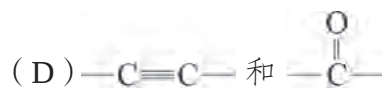
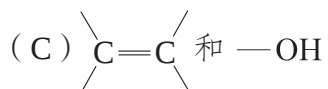
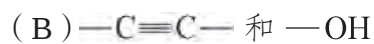
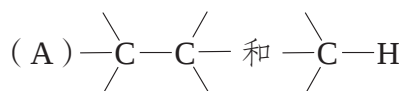
1. 下列有机物不是 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ 的同分异构体的是 ()。



2. 写出下列有机物中含有的官能团名称与不饱和碳原子的数目。

有机物	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$		
官能团名称			
不饱和碳原子数			

3. 有机物 $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ 的化学性质主要取决于 ()。



4. 某烷烃的相对分子质量为 86, 它共有五种同分异构体, 写出这五种同分异构体的结构简式和键线式。

学习聚焦

- ✓ 了解普通命名法和系统命名法
- ✓ 掌握烷烃、烯烃、炔烃和苯的同系物的系统命名

知识回放

- 甲基、乙基的结构简式
- 烷烃的普通命名法

有机物结构复杂、种类繁多。为了使有机物都有对应的名称，需要建立起一套科学、系统的有机物命名规则。烷烃分子结构相对简单，可以看作是其他烃及烃的衍生物的母体，因此有机物的命名一般以烷烃命名为基础，其他有机物的命名是在烷烃命名规则的基础上延伸出来的。

烷烃、烯烃和炔烃的命名

资料库

常见的烷基

CH_3-	甲基
CH_3-CH_2-	乙基
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	(正)丙基
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丙基
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	(正)丁基
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	异丁基
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	仲丁基
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	叔丁基

我们知道烷烃可以用“碳原子数+烷”来命名，例如甲烷、乙烷；遇到同分异构体可以加上相应的词头进行区分。例如正丁烷、异戊烷等，这种方法叫做“普通命名法”。

但随着碳原子数目的增加，烷烃的同分异构体数目急剧增加，无法再用普通命名法命名。因此，在有机化学中广泛采用“系统命名法”。

用系统命名法对烃进行命名时，首先应将烃分子中某一条碳链定为主链，主链上的氢原子被其他原子或原子团所取代时，这些原子或原子团称为取代基，如甲基、乙基等烷基。

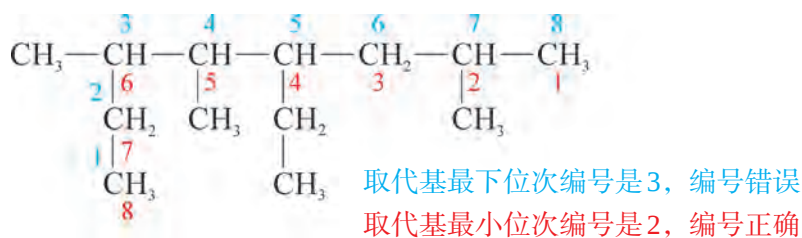
1. 烷烃的系统命名

对烷烃进行系统命名时，一般遵循以下规则：

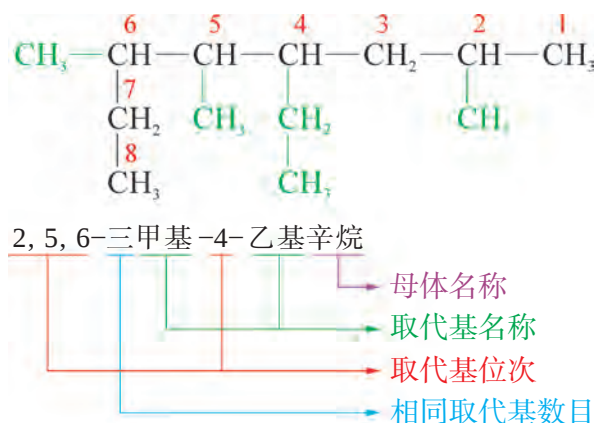
(1) 选择分子中最长的碳链作为主链，按主链上的碳原子数目称为“某烷”(母体)，将支链视为烷基取代基。例如：



(2) 从主链的一端开始，用阿拉伯数字依次给主链上的碳原子进行编号，尽可能使取代基具有最小的位次编号。例如：

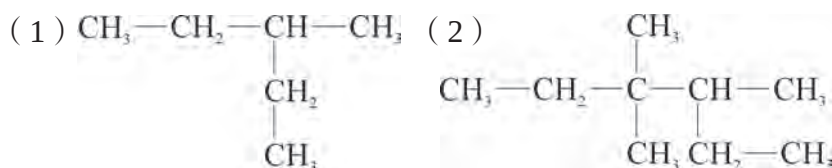


(3) 将取代基的名称写在烷烃名称的前面，在取代基的前面列出其连接在主链上相应碳原子的编号。如果主链上有相同的取代基，可以将取代基合并起来，用“二”“三”等中文数字表示取代基数目，并在各位次编号数字间用“，”隔开。如果主链上有几个不同的取代基，就把简单的写在前面，把复杂的写在后面。汉字与阿拉伯数字之间都用短线“-”隔开。



书写表达

1. 用系统命名法对下列烷烃进行命名。



2. 写出下列烷烃的结构简式。



2. 烯烃和炔烃的系统命名

烯烃和炔烃的系统命名与烷烃基本相似，一般遵循以下规则：

(1) 选择含有碳碳双键或碳碳三键的最长碳链为主

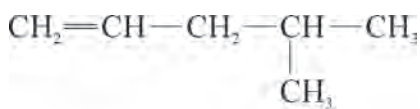
链，称“某烯”或“某炔”。

(2) 编号时使碳碳双键或碳碳三键所在位次最小，将其编号写在烯或炔的名称前，中间用短线“-”隔开。

(3) 把支链作为取代基，取代基写法与烷烃相同。

(4) 如果分子中含有多个碳碳双键或碳碳三键时，则分别以每一个碳碳双键或碳碳三键上较小的编号来表示位置，并用“,”隔开，再用“二”“三”等中文数字表示碳碳双键或碳碳三键的数目，如二烯、三炔等。

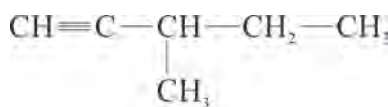
具体实例如下：



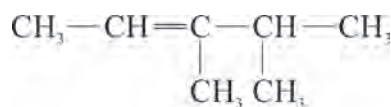
4-甲基-1-戊烯



1,3-丁二烯



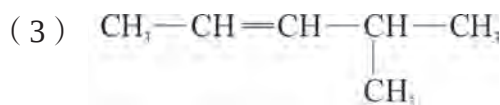
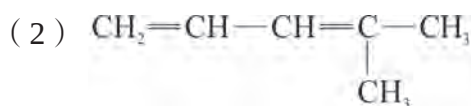
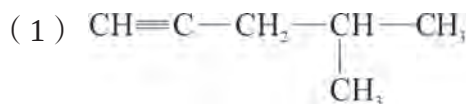
3-甲基-1-戊炔



3,4-二甲基-2-戊烯

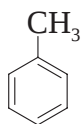
书写表达

用系统命名法对下列不饱和烃进行命名。

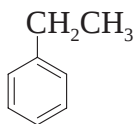


苯的同系物的命名

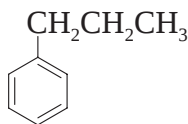
苯分子上的氢原子被烷基取代所得的产物称为苯的同系物。苯的同系物命名时，以苯环作为母体，侧链（即烷基）作取代基，将取代基的名称写在“苯”字的前面，通常“基”字可以省略。例如：



甲苯

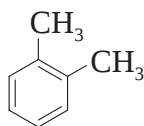
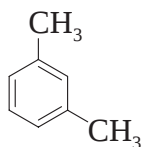
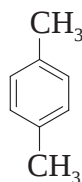


乙苯



丙苯

当苯环上有两个或多个烷基时，可将苯环上的 6 个碳原子编号以确定取代基的位次。例如二甲苯有三种同分异构体，可将某一个甲基所在的碳原子位次编号定为 1，且使另一个甲基位次编号最小再进行命名。取代基的相对位次有时也用“邻”“间”“对”等词头来表示。

1,2-二甲苯
(邻二甲苯)1,3-二甲苯
(间二甲苯)1,4-二甲苯
(对二甲苯)

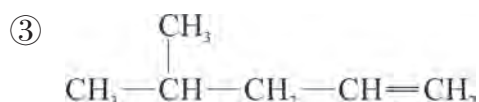
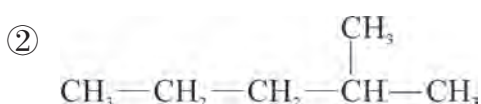
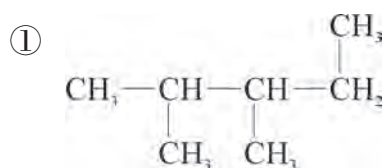
学习指南

例题导引

问题： • 以下几种烃的命名均有错误，请分析原因。

- ① 2,3,4-三甲基丁烷 ② 4-甲基戊烷
③ 2-甲基-4-戊烯

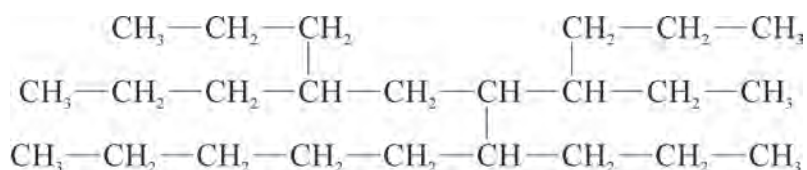
分析： • 在给有机物命名时，关键要遵循如下规则：(1) 主链碳最多（若有官能团，则主链必须包含官能团）；(2) 取代基编号最小（若有官能团，则必须满足官能团位次编号最小）；(3) 相同取代基合并。可以先写出题中每一个错误命名所对应的烃的结构简式，找出错误原因，再对其重新命名。



- 不难发现, ① 不符合“主链碳最多”规则, 应该选择含五个碳的碳链为主链, 即“戊烷”, 正确名称为: 2,3-二甲基戊烷; ② 不符合“取代基位次编号最小”规则, 正确名称为: 2-甲基戊烷; ③ 不符合“官能团位次编号最小”优先规则, 正确名称为: 4-甲基-1-戊烯。

练习巩固

1. 一种烃的结构简式可以表示为:



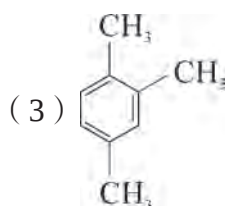
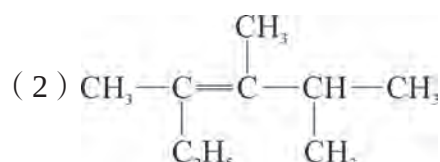
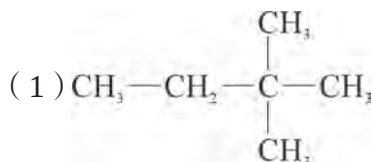
命名该化合物时, 主链上的碳原子数是 ()。

- (A) 9 (B) 10 (C) 11 (D) 12

2. 2-甲基丁烷中“2”是指 ()。

- (A) 主链上有两个碳原子 (B) 有两个相同的取代基
(C) 官能团在主链上位次编号为 2 (D) 取代基在主链上位次编号为 2

3. 用系统命名法对下列有机物进行命名。



4. 盛有某烃的试剂瓶上标签不慎污损, 仅能看到该烃系统命名为“□, □-二甲基-1-丁□”, 已知“□”处应为一个数字或一个汉字, 写出该烃可能的名称与对应的结构简式。

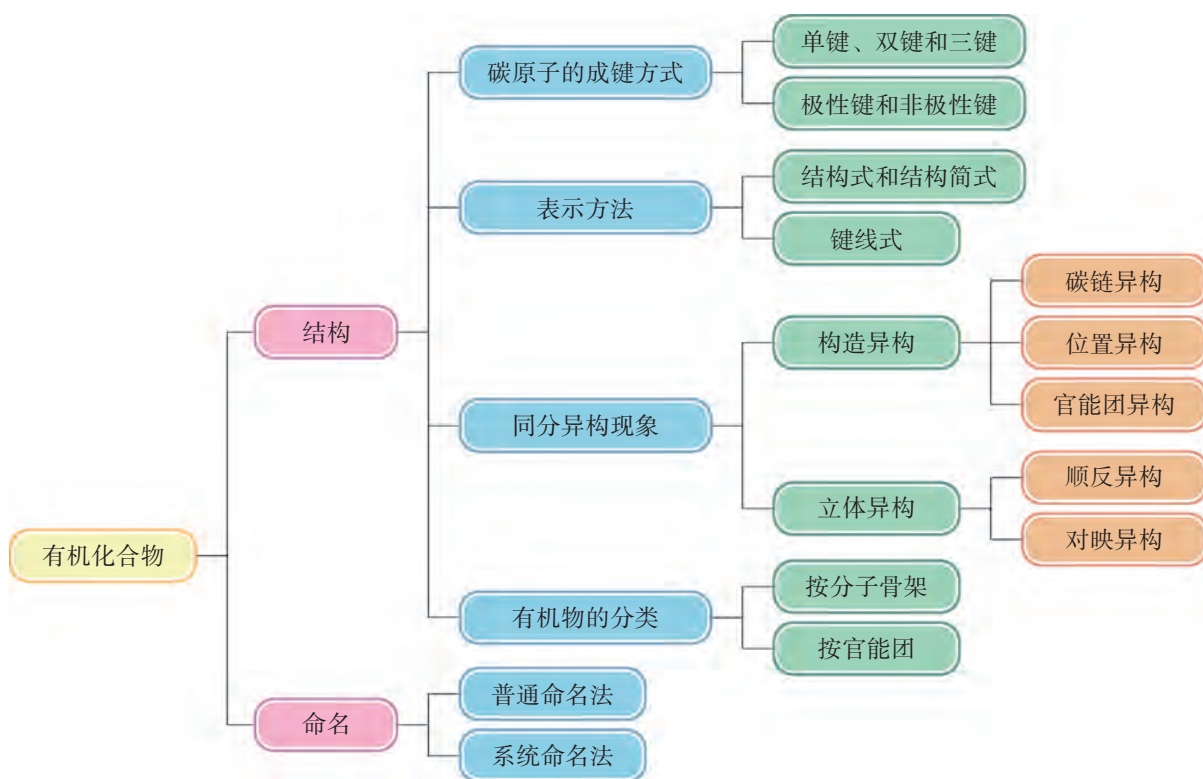


本章复习

素养提升

- 能判断有机物分子中碳原子的饱和程度、键的类型，分析键的极性；从原子间连接顺序、成键方式和空间排布认识有机物种类多样性和同分异构现象。
- 能采用模型、符号等多种方式对常见有机物的结构进行表征。
- 从分子骨架、官能团等多个角度对有机物进行分类；能对简单的烷烃、烯烃、炔烃及苯的同系物进行系统命名。

核心框图



练习巩固

1. 垃圾分类收集是实现废弃物减量化、资源化、无害化的有效手段，下列标志所对应的垃圾主要成分为有机物的是（ ）。

垃圾标志				
	金属类	破旧陶瓷品	玻璃类	废纸类
选项	(A)	(B)	(C)	(D)

2. 下列烷烃分子中去掉一个氢原子后所得的烷基不止一种的是 ()。

(A) 甲烷 (B) 乙烷 (C) 异丁烷 (D) 新戊烷

3. 在有机物中, 碳原子相互结合不可能 ()。

(A) 形成碳链 (B) 形成碳环 (C) 形成离子键 (D) 形成共价键

4. 下列烃类发生的反应中, 能说明分子中存在不饱和碳原子的是 ()。

(A) 加成反应 (B) 取代反应 (C) 燃烧反应 (D) 以上皆可

5. 下列各组中的两种有机物, 可能是相同的物质、同系物或同分异构体等, 请判断它们之间的关系:

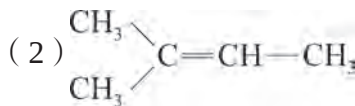
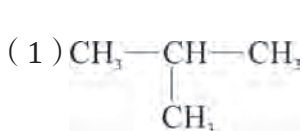
(1) 2-甲基丁烷和丁烷 _____。

(2) 新戊烷和 2,2-二甲基丙烷 _____。

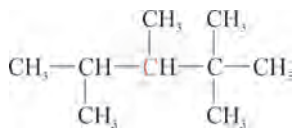
(3) 间二甲苯和乙苯 _____。

(4) 1-己烯和环己烷 _____。

*6. 判断下列有机物中所有碳原子是否能处于同一平面上。



*7. 人们将有机物中连有四个不同原子 (或原子团) 的碳原子称为手性碳原子, 如右图所示烷烃中含有一个手性碳原子 (用红色标记)。



(第 7 题)

(1) 此烷烃如何用系统命名法进行命名? 其一氯代物共有几种 (不考虑立体异构)?

(2) 具有手性碳原子且相对分子质量最小的烷烃的分子式是什么? 若不考虑立体异构, 符合上述要求的烷烃存在几种结构?

体验 · 分享

在下列选题中, 开展文献、调查、实验等研究, 并将成果和体会制作成海报、演示文稿, 进行分享和交流。

∞ 诺贝尔奖作为全球影响力最大的科技奖项, 从 1901 年以来, 已经走过了一百多年的历程。诺贝尔化学奖中有哪些获奖成就与有机化学有关? 这些成就如何促进了有机化学的发展?

∞ 某些有机物中含有金属元素, 并且碳原子与金属原子之间形成共价键, 这类有机物称为金属有机化合物。金属有机化合物在有机合成、医药、农业等方面有哪些应用?

注: 教材中打“*”号的练习题供有兴趣的同学完成。

第 2 章

烃和卤代烃

某些兰花能绽放出极似雌蜂形状的花朵，释放出由烃类化合物组成的信息素，引诱雄蜂来完成异花授粉。



2.1 脂肪烃

2.2 芳香烃

2.3 卤代烃

烃是仅由碳和氢两种元素组成的有机化合物。根据结构不同，烃可以分为脂肪烃和芳香烃。烃分子中的氢原子可以被卤素原子取代，所得产物称为卤代烃。烃和卤代烃等有机物发生的反应，具有反应缓慢、产物复杂等特点，在生成主要产物的同时，往往伴随有其他副产物的生成。当反应条件发生改变时，还会得到不同的产物。

本章主要学习脂肪烃、芳香烃以及卤代烃的结构和性质，了解其在生产、生活各领域中的应用。

脂肪烃是指分子中不含苯环的烃，最早是从脂肪中提取的，故而得名。在脂肪烃中，碳原子的排列形式可以呈链状或环状，分别称为脂链烃和脂环烃。根据是否含有不饱和键，又可以将脂肪烃分为饱和烃与不饱和烃。

学习聚焦

- ✓ 掌握烷烃、烯烃和炔烃的性质及其重要反应
- ✓ 能依据有机物的结构特征分析有机物的某些化学性质

饱和烃的性质

饱和烃在自然界中广泛存在。烷烃是天然气和石油的主要成分，工业上以石油为原料经过分馏得到各种烷烃。许多昆虫信息素中也含有烷烃，是昆虫交流的化学通信工具。

知识回放

- 烷烃
- 乙烯的主要化学性质
- 取代反应和加成反应

想一想

?

请根据乙烷、丙烷等烷烃分子的结构特征与甲烷的化学性质，预测烷烃可能具有的化学性质。

烷烃分子中的 C—H 键和 C—C 键的键能都较大，需要较高能量才能断裂，因此烷烃的化学性质比较稳定。

烷烃在一定条件下也能发生反应，例如烷烃燃烧生成二氧化碳和水，同时放出大量的热，故常用作燃料。

拓展视野

汽油标号的含义

在加油站加油时，可以看到汽油分为 92、95、98 等不同的标号。这些标号具有什么含义？

汽油的标号也称为辛烷值，辛烷值越高，表示汽油的抗爆性越好。不同的碳氢化合物具有不同的辛烷值，其中 2,2,4-三甲基戊烷（又称异辛烷）的抗爆性最好，其辛烷值定为 100，而正庚烷的抗爆性最差，其辛烷值定为 0。汽油的抗爆能力就取决于汽油内各种不同辛烷值的碳氢化合物的成分比例。如果某款汽油的抗爆性与含异辛烷 92%、正庚烷 8% 的标准汽油相同，那么这款汽油的标号就是 92，其他标号以此类推。但需要注意的是，汽油标号的高低只是表示辛烷值的大小，并不代表汽油的纯净度和清洁度，要根据汽车发动机压缩比合理选择汽油标号，过高或过低均不利于车辆行驶。



图 2.1 己烷与溴的取代反应

在光照或加热条件下，烷烃分子中的氢原子能被卤素单质中的卤原子代替，发生取代反应。如图 2.1 所示，对溶有液溴的己烷进行光照，可以看到溴的颜色逐渐褪去，两者发生了取代反应。

由于卤原子取代的位置不同、取代的数量不同，所以取代反应的产物比较复杂，一般得到的产物是混合物。各种产物的比例与反应物相对用量、卤素种类及烷烃的分子结构均有关，体现了有机反应的复杂性。

想一想

?

在光照条件下，异丁烷与氯气发生取代反应，生成的一氯代物有两种结构，分别是 2-甲基-1-氯丙烷^①

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{占 } 64\%)$$

和 2-甲基-2-氯丙烷

$$\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{占 } 36\%)$$

这与烷烃分子中的氢原子种类有关。是否存在对应一氯代物只有一种结构的烷烃？这样的烷烃应具备怎样的结构特征？

不饱和烃的性质

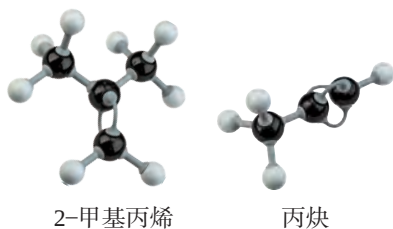


图 2.2 2-甲基丙烯、丙炔分子的球棍模型

烯烃和炔烃是常见的不饱和烃。中学阶段常说的烯烃或炔烃是指含有一个碳碳双键或碳碳三键的链烃，如 2-甲基丙烯、丙炔等，它们的球棍模型如图 2.2 所示。烯烃和炔烃的通式分别为 C_nH_{2n} ($n \geq 2$) 和 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n \geq 2$)。

此外，还存在含有多个不饱和键或环状结构的不饱和烃，如 1,3-丁二烯、环己烯等。

^① 卤代烃的命名一般需在母体名称前标明卤原子的位次。

不饱和烃在自然界中十分常见。乙烯是植物自身产生的一种激素，能促进果实的成熟。月桂烯、蒎烯、角鲨烯等都是天然存在的烯烃（图 2.3）。

烯烃和炔烃的物理性质与烷烃类似，一般比水轻，不易溶于水，易溶于苯等有机溶剂。

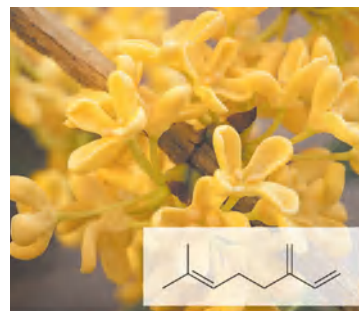
想一想

?

根据表 2.1 所提供的信息，分析随着碳原子数的递增，烯烃和炔烃的沸点呈现怎样的变化规律？常温常压下，烯烃和炔烃的状态与碳原子数有何关系？

表 2.1 一些烯烃和炔烃的物理性质

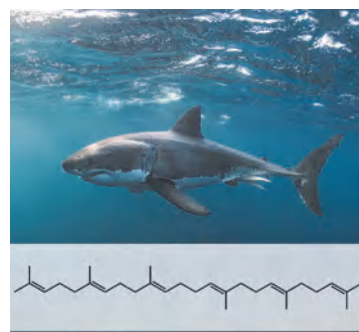
名称	结构简式	常温常压时的状态	熔点 /℃	沸点 /℃
丙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	气态	-185.2	-47.7
1-丁烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	气态	-185.3	-6.5
1-戊烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	液态	-165	30.1
丙炔	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_3$	气体	-102.8	-23.2
1-丁炔	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	气体	-126	8.1
1-戊炔	$\text{CH}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	液体	-106	40.2



月桂油中的月桂烯



松节油中的某种蒎烯



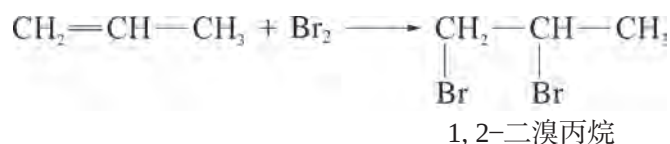
鲨鱼肝油中的角鲨烯

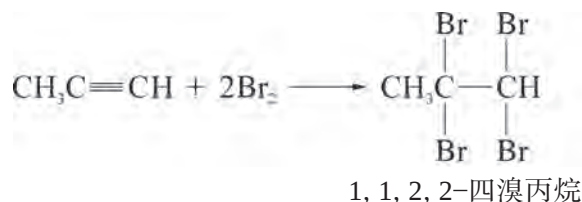
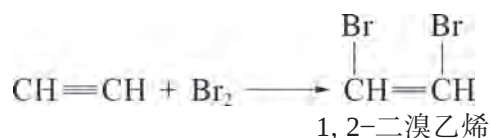
图 2.3 动植物体内存在的饱和烃

烯烃和炔烃分子结构中分别含有碳碳双键和碳碳三键，化学性质较活泼，能发生氧化反应、加成反应和加聚反应等。

烯烃和炔烃易被氧化，在不同反应条件下遇到不同的氧化剂，会生成不同的氧化产物。如在点燃条件下，烯烃和炔烃发生剧烈的氧化反应，生成二氧化碳和水，放出大量的热，并伴有黑烟。烯烃和炔烃均能使酸性高锰酸钾溶液褪色，此性质常用于推测烃分子中是否存在碳碳双键或碳碳三键。

烯烃和炔烃能在一定条件下发生加成反应。如：





当不对称烯烃或炔烃在与 HX 、 H_2O 等极性试剂发生加成反应时，产物有两种可能。

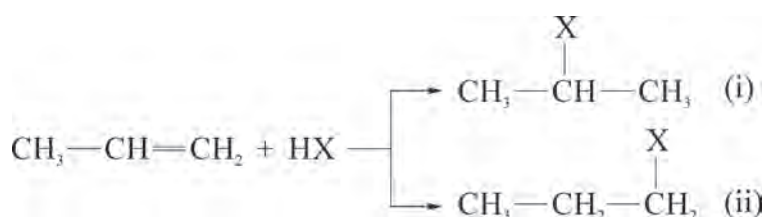


图 2.4 聚丙烯的相关制品

实验结果表明，通常情况下 (i) 是主要的加成产物，即氢原子加在含氢较多的双键碳原子上，卤素或其他原子及基团加在含氢较少的双键碳原子上^①。

一定条件下，烯烃或炔烃分子还能发生加聚反应生成高分子化合物。如丙烯加聚后得到的聚丙烯 $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$

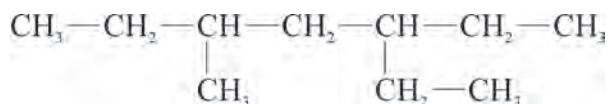
是一种生活中常见的塑料（图 2.4）。



学习指南

例题导引

问题：● 含有一个三键的炔烃完全加氢后产物的结构简式如下：



● 分析该炔烃可能有几种结构？

^① 此规则称为马氏规则，是俄国化学家马尔可夫尼可夫（Vladimir Vasilyevich Markovnikov, 1838—1904）在总结很多实验事实的基础上，于 1869 年提出的经验规则。

- 分析:
- 由炔烃的化学性质可知, 1 mol 碳碳三键完全加成, 需要 2 mol H_2 , 在每个原三键碳原子上引入两个氢原子。因此, 可以寻找烷烃分子中相邻的、各含有两个及以上氢原子的碳原子, 在它们之间可能是原碳碳三键的位置, 如图 2.5 所示。其中第二处与第三处位置等同, 因此该炔烃可能存在两种结构。

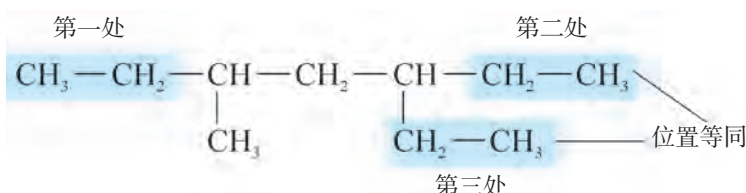


图 2.5 烷烃中可能是原碳碳三键的位置

另一种思路是基于碳的四价原则, 可以在烷烃的碳骨架上添加三键, 如图 2.6 所示, 如果不超过四根共价键, 则该位置可能是炔烃中碳碳三键的位置, 同样也可以作出判断。

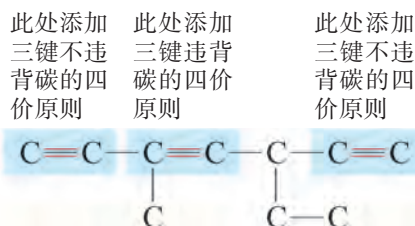


图 2.6 在烷烃分子碳骨架上添加三键后进行判断

练习巩固

- 由乙烯推测丙烯的结构或性质, 下列描述中正确的是 ()。
 - 分子中 3 个碳原子在同一直线上
 - 分子中所有原子在同一平面上
 - 与氯化氢加成只生成一种产物
 - 能发生加聚反应
 - 下列烷烃中, 既能由烯烃加氢得到也能由炔烃加氢得到的是 ()。
 - 2,3-二甲基丁烷
 - 2,2-二甲基丁烷
 - 2,2-二甲基丙烷
 - 2,4-二甲基戊烷
 - 1-丁炔的结构简式是 _____, 它与过量溴加成后产物的结构简式是 _____。
- 某炔烃与 1-丁炔互为同分异构体, 此炔烃与过量溴加成后产物的结构简式是 _____。

与 1-丁炔属于同系物且含碳原子数最少的有机物是_____，它能发生_____（填反应类型）制成导电塑料 —CH=CH— 。

4. 2-溴丁烷 ($\text{CH}_3\underset{\text{Br}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$) 是一种常见的有机试剂，可以通过烃 X 与

溴化氢发生反应制得。

(1) 烃 X 可能的结构简式为_____、_____。

为减少副产物，更适合作为原料的烃是_____（填名称）。

(2) 烃 Y 是烃 X 的同类别同分异构体，分子中含有一个甲基支链。

写出烃 Y 的结构简式：_____。

写出烃 Y 在一定条件下与 HBr 发生加成反应的化学方程式（写主要产物）：

_____。

有些烃分子结构中含有一个或多个苯环，称为芳香烃^①，简称芳烃。煤和石油是制备一些简单芳香烃如苯、甲苯等的原料，而这些简单芳香烃又是制备其他高级芳香族化合物的基本原料。

学习聚焦

- ✓ 理解芳香烃的组成和结构特点
- ✓ 掌握苯及苯的同系物的性质

知识回放

- 苯的结构

芳香烃的结构与物理性质

除苯、甲苯以外，常见的芳香烃还有乙苯、二甲苯、苯乙烯、联苯、萘等（图 2.7）。

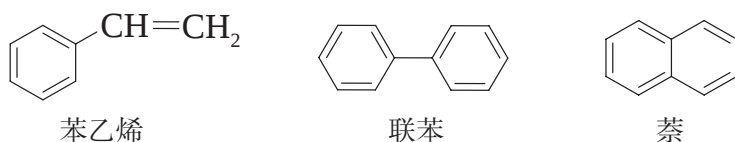


图 2.7 几种常见芳香烃的结构简式

芳香烃不溶于水，但溶于四氯化碳等有机溶剂。一般的芳香烃密度比水小，沸点随着相对分子质量增大而升高。芳香烃结构稳定，不易分解，且具有毒性，会对环境造成污染。

苯

苯是最简单的芳香烃。将苯和具有相同碳原子数的己烷作比较，发现苯分子中的氢原子数少得多，它的化学性质与乙烯、乙炔等不饱和烃是否相似？我们能否从以下实验中获取线索呢？

实验探究



苯的性质



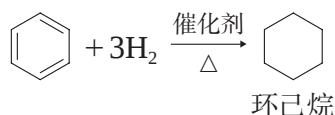
1. 向试管中加入少量苯，再加入少量溴水，振荡后静置片刻，观察现象。
2. 向试管中加入少量苯，再加入少量溴的四氯化碳溶液，振荡后静置片刻，观察现象。

^① “芳香”一词来源于有机化学发展初期，这类化合物几乎都在挥发性、有香味的物质中被发现，后来发现许多芳香族化合物并没有香味，但“芳香”一词仍沿用至今。

3. 向试管中加入少量苯，再加入少量酸性高锰酸钾溶液，振荡后静置片刻，观察现象。

编号	现象记录	实验结论
1		
2		
3		

实验结果表明，在上述条件下，苯不能和溴发生加成反应，也不和酸性高锰酸钾溶液反应，说明苯不具有像烯烃一样典型的碳碳双键。但在特定条件下，苯可以发生加成反应。例如，在镍作催化剂等条件下，苯可以与氢气发生加成反应，生成环己烷。



在点燃条件下，苯可以燃烧，火焰明亮、产生黑烟，并放出大量的热。

实验探究



苯的硝化反应



向加有磁力搅拌子^①的大试管中加入 1.5 mL 浓硝酸，并将大试管放在冷水浴中，启动搅拌，然后慢慢加入 2 mL 浓硫酸，再慢慢加入 1 mL 苯。在 55~60℃ 水浴中加热并搅拌 10 min，然后把试管内的混合液倒入另一只盛水的小烧杯里，用玻璃棒搅拌后静置（图 2.8）。

现象记录：_____

_____。

实验结论：_____

_____。

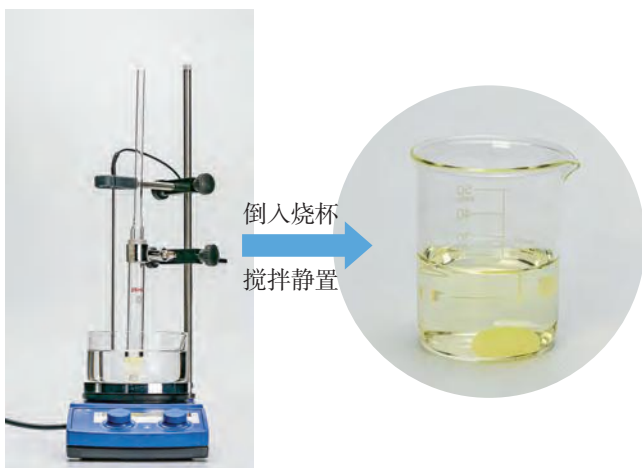
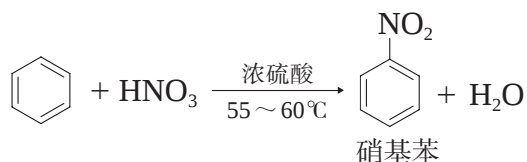


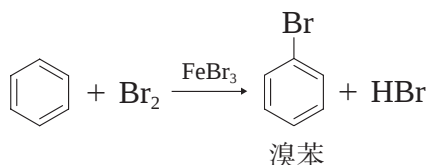
图 2.8 苯的硝化反应

① 本实验使用的是恒温磁力搅拌器，若不采用本装置，在配制试剂与反应过程中，需及时振荡试管。

苯与硝酸反应产生了一种淡黄色的液体^①，分析该产物的元素组成可知，其分子式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ，是苯分子中的一个氢原子被硝基（ $-\text{NO}_2$ ）所取代的结果，这个产物称为硝基苯，该取代反应又称为硝化反应。



除了和硝酸反应外，苯还可以在铁屑或溴化铁作催化剂的条件下和液溴发生取代反应，生成溴苯。



苯的同系物

苯和苯的同系物均符合通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$ ($n \geq 6$)，分子组成上相差一个或若干个 CH_2 原子团。

实验探究



甲苯的性质

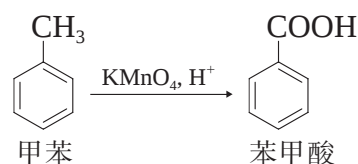


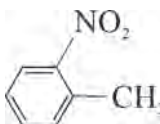
1. 向试管中加入少量甲苯，再加入少量溴水，振荡后静置片刻，观察现象。
2. 向试管中加入少量甲苯，再加入少量溴的四氯化碳溶液，振荡后静置片刻，观察现象。
3. 向试管中加入少量甲苯，再加入少量酸性高锰酸钾溶液，振荡后静置片刻，观察现象。

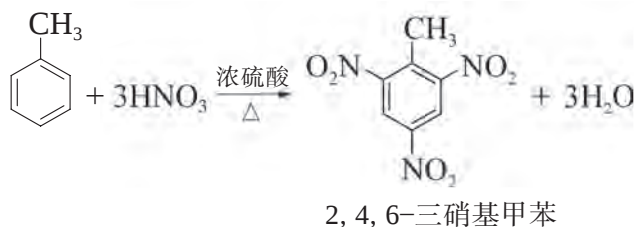
编号	现象记录	实验结论
1		
2		
3		

^① 实验中产生的淡黄色液体为不纯的硝基苯。硝基苯是一种无色、有苦杏仁味的油状液体，密度比水大。

实验表明, 甲苯和苯一样, 不能与溴发生加成反应, 其他苯的同系物也有类似性质。但由于苯环与烷基的相互作用, 有些苯的同系物又会表现出一些特殊的性质。例如, 甲苯能使酸性高锰酸钾溶液褪色, 这是甲基被高锰酸钾氧化的结果。



甲苯发生硝化反应时, 主要得到邻硝基甲苯 () 和对硝基甲苯 () 两种一硝基取代产物。在更高温度下, 一硝基甲苯中甲基邻位和对位的氢原子还能逐步被硝基取代, 最终生成 2,4,6-三硝基甲苯, 简称三硝基甲苯 (TNT) ^①。



想一想

?

分别比较苯与甲苯、甲烷与甲苯化学性质的差异, 你对有机物分子中基团间的相互作用有哪些认识?

苯及其同系物是重要的有机化工原料, 被广泛用于生产合成纤维、合成橡胶、塑料、农药、药物、染料、香料等。

^① 2,4,6-三硝基甲苯是淡黄色针状晶体, 不溶于水, 受热或撞击下依然稳定, 但在敏感的引爆剂作用下, 发生剧烈爆炸, 是一种烈性炸药, 在国防、开矿、建筑、兴修水利等方面有广泛应用, 被称为“炸药之王”。

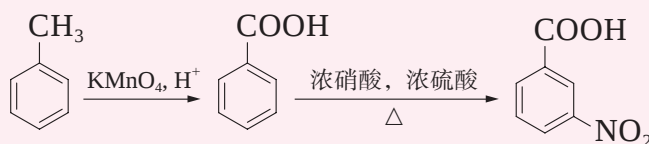
拓展视野

取代基定位效应

芳香族化合物在进行取代反应时，苯环上原有的取代基能够影响新进入的取代基的取代位置，这种效应称为取代基定位效应。

如果苯环上已有烷基、羟基、卤原子等取代基，在取代反应中，新取代基主要进入这些取代基的邻位和对位。如苯环上的取代基为硝基、羧基等，在取代反应中，新取代基主要进入这些取代基的间位，形成间位取代产物。

在进行有机物合成时要充分考虑取代基定位效应。例如，用甲苯制备间硝基苯甲酸时，要先将甲基氧化为羧基，才能使硝基顺利进入间位。



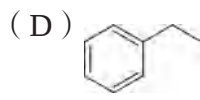
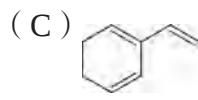
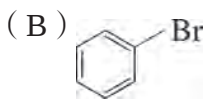
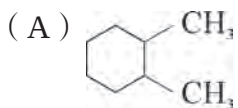
学习指南

例题导引

- 问题：** • 对氯甲苯 ($\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$) 是一种重要的有机合成原料，用于医药、农药、染料的制造，也可以作为有机合成的中间体及橡胶、合成树脂的溶剂。如何用甲苯合成对氯甲苯？
- 分析：** • 以甲苯为原料合成对氯甲苯有多种方法，其中之一就是直接氯代法，即通过甲苯和氯气在一定条件下进行取代反应制得。虽然甲苯甲基上的氢原子和苯环上的氢原子均可以被氯原子取代，但两者的反应条件不同：甲基上的氢原子被氯原子取代需要光照，而苯环上的氢原子被氯原子取代需要催化剂。因此可以选用铁屑或三氯化铁催化条件下甲苯与 Cl_2 进行取代，再从产物中分离出对氯甲苯。这也说明反应条件和试剂的选择对有机合成十分重要。

练习巩固

1. 下列有机物属于芳香烃的是 ()。



2. 下列关于苯的说法中, 正确的是 ()。

(A) 苯的分子式为 C_6H_6 , 它不能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色, 属于饱和烃

(B) 从苯的结构简式 () 看, 苯分子中含有碳碳双键, 应属于烯烃

(C) 苯分子为平面正六边形结构, 六个碳原子之间的化学键完全相同

(D) 在催化剂作用下, 苯与液溴反应生成溴苯, 发生了加成反应

3. 下列有关甲苯的实验事实中, 能说明侧链对苯环性质有影响的是 ()。

(A) 甲苯通过硝化反应生成三硝基甲苯

(B) 甲苯能使酸性高锰酸钾溶液褪色

(C) 甲苯燃烧产生很浓的黑烟

(D) 1 mol 甲苯与 3 mol H_2 发生加成反应

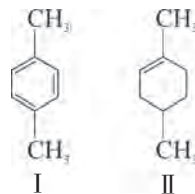
4. 下列关于化合物 I 和 II 的说法正确的是 ()。

(A) 两种化合物都能使溴水褪色

(B) 两种化合物都能使酸性高锰酸钾溶液褪色

(C) I 分子与 II 分子相比多了两个碳碳双键

(D) I 与 II 分别与足量 H_2 发生反应时, 形成的产物不相同



(第4题)

卤代烃可以看作是烃分子中的一个或多个氢原子被卤素原子取代后所生成的化合物。引入卤原子常常能改变有机物分子的性能，在有机合成中发挥着重要作用。

卤代烃的物理性质

只含有一个卤原子的卤代烃可用 $R-X$ 表示，根据 R 中是否含有不饱和键，可以分为饱和卤代烃和不饱和卤代烃。当 R 为烷基时，其通式为 $C_nH_{2n+1}X$ ($n \geq 1$)。

常温下，卤代烃中除少数为气体外，大多为液体或固体。卤代烃难溶于水，可溶于有机溶剂，沸点和密度都大于相应的烃。



阅读表 2.2，分析卤代烃的沸点与烃基中碳原子数目以及卤原子种类、数量等存在怎样的关系。

表 2.2 一些卤代烃的沸点 (°C)

卤代烃 ($R-X$)	X	
	Cl	Br
CH_3X	-24.2	3.56
CH_3CH_2X	12.3	38.2
$CH_3CH_2CH_2X$	46	71.0
CH_2X_2	40	97.0
CHX_3	61.2	149.6

卤代烃的化学性质

相较于烃中的碳碳键、碳氢键，卤代烃中的碳卤键键能更小。由于卤素原子吸引电子的能力较强，使共用电子对向卤原子偏移，碳卤键极性较大。由于碳卤键较容易断裂，使得卤代烃具有较强的反应活性。

学习聚焦

- ☒ 认识卤代烃的组成和结构特点
- ☒ 理解卤代烃的性质
- ☒ 理解反应条件对有机反应的影响
- ☒ 了解卤代烃的应用

知识回放

- 烷烃卤代
- 不饱和烃加成
- 苯的卤代反应

资料库

卤代烃中碳卤键平均键能

共价键	键能 / ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$C-Cl$	330
$C-Br$	275

实验探究



1-溴丁烷的取代反应



1. 在试管中滴入 15 滴 1-溴丁烷，再滴加 5 滴硝酸银溶液，振荡后观察分层情况以及有无浅黄色沉淀析出。

现象记录：_____。

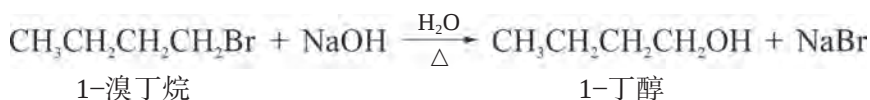
实验结论：_____。

2. 另取试管滴入 15 滴 1-溴丁烷，再加入 1 mL 5% 的 NaOH 溶液，充分振荡、加热、静置。接着从试管中吸取一定量水层溶液分别转移至另两支洁净试管中，向其中一支先加入稀硝酸酸化，再滴加几滴 AgNO_3 溶液，观察有无浅黄色沉淀析出。另一支直接加入 AgNO_3 溶液，会看到什么现象？

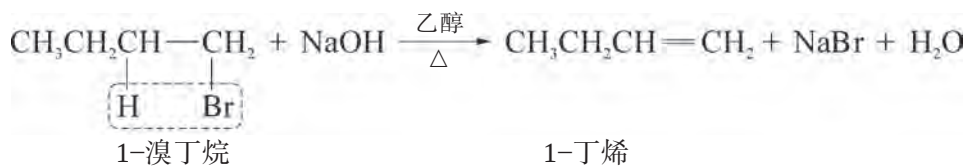
现象记录：_____。

实验结论：_____。

1-溴丁烷是难溶于水的非电解质，难以直接电离产生 Br^- ，因此与硝酸银溶液混合后不会析出浅黄色 AgBr 沉淀。当与氢氧化钠水溶液共热时，1-溴丁烷就会发生取代反应，溴原子被羟基取代生成 1-丁醇和溴化钠。



1-溴丁烷与强碱（如 NaOH、KOH）的醇溶液（如乙醇）共热，由于溶剂极性的改变，1-溴丁烷会直接在分子内脱去 HBr 生成 1-丁烯。像这样从有机物中脱除水、卤化氢等小分子，生成不饱和键的反应称为消去反应。



书写表达

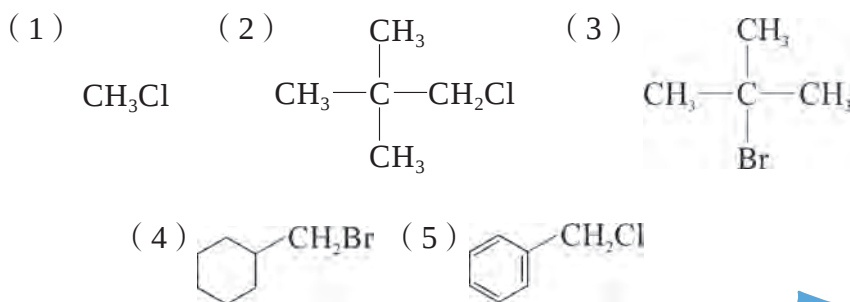
比较 1-溴丁烷的取代反应与消去反应，完成下表，认识反应条件对化学反应的影响。

反应类型	反应条件	断键方式	主要产物	结论
取代反应				
消去反应				

想一想

?

下列卤代烃与氢氧化钠的醇溶液共热，能否发生消去反应？若能，写出消去产物可能的结构简式；若不能，结合分子结构分析不能发生消去反应的原因。



卤代烃与碱作用时，烃基结构、溶剂及温度等不同，均有可能导致主要产物的不同。因此在进行有机物的转化时，特别要注意选择恰当的试剂与反应条件。

拓展视野

扎依采夫规则

1875 年，俄国化学家扎依采夫 (Aleksander Mikhaylovich Zaytsev, 1841—1910) 观察了许多消去反应后得出一个经验规则：当存在不同的消去取向时，通常氢是从含氢较少的碳上脱去而形成双键上取代基较多的烯烃，这就是扎依采夫规则。

例如，2-溴丁烷 ($\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$) 在碱性条件下发生消去时，会得到两种消去产物 1-丁烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$) 和 2-丁烯 ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$)。实验证明，消去产物中 2-丁烯的比例高达 81%，属于主要产物。

不仅是卤代烃，醇的消去反应也往往遵守扎依采夫规则。因此，我们可以利用此规则预测消去反应的产物，这在有机合成路线设计中十分有用。

卤代烃被大量用于化工生产、药物生产及日常生活中，如作为制冷剂、灭火剂、合成塑料的原料、有机溶剂、麻醉剂等（图 2.9）。



三氟一溴甲烷用作
高效快速灭火剂



用氯乙烯制成的
聚氯乙烯塑料管材

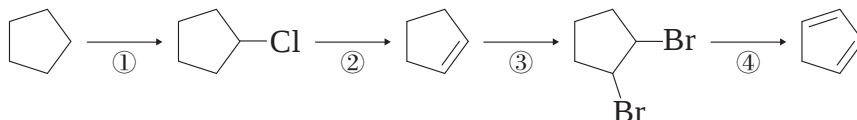
图 2.9 卤代烃的一些用途



学习指南

例题导引

问题： • 通过下面的物质转化过程，可以由环戊烷制得环戊二烯：



说出各步骤的反应类型以及所需的试剂、条件。

分析： • 首先应该比较产物与反应物分子在结构和组成上的变化，着眼于官能团的性质以及转化方法，再结合常见有机反应类型的特征，

从而确定各步骤的反应类型。

若基团间相互替代的反应属于取代反应：①；反应物中减少小分子且产物中出现不饱和键的属于消去反应：②④；不饱和程度减少的是加成反应：③。

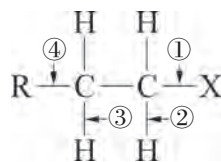
最后根据官能团的性质以及条件决定产物，明确各步反应的试剂和条件依次为：① 氯气，光照；② NaOH 的醇溶液，加热；③ Br₂ 的 CCl₄ 溶液；④ NaOH 的醇溶液，加热。

练习巩固

1. 卤代烃 RCH₂CH₂X 中的化学键如图所示：

(1) 当该卤代烃发生取代反应时，被破坏的键是_____；

(2) 当该卤代烃发生消去反应时，被破坏的键是_____。



(第1题)

2. 分析下列反应：① 1-溴丙烷与 2-溴丙烷分别和氢氧化钠的醇溶液混合加热；② 1-溴丙烷与 2-溴丙烷分别和氢氧化钠的水溶液混合加热。下列判断正确的是 ()。

(A) ①②产物均相同

(B) ①②产物均不同

(C) ①产物相同，②产物不同

(D) ①产物不同，②产物相同

3. 为证明溴乙烷能发生水解反应，取两支加有溴乙烷的试管，向其中一支试管中直接滴加 AgNO₃ 溶液，无明显现象发生。另一支试管中试剂的添加顺序正确的是 ()。

(A) NaOH HNO₃ AgNO₃

(B) NaOH AgNO₃ HNO₃

(C) HNO₃ AgNO₃ NaOH

(D) AgNO₃ NaOH HNO₃

4. 某一溴代烷 A 与氢氧化钠溶液混合后充分振荡，生成有机物 B；A 在氢氧化钠和 B 的混合液中共热生成一种气体 C；C 可由 B 与浓硫酸混合加热制得，C 可作果实催熟剂。则：

(1) A 的结构简式为_____。

(2) 写出 A 生成 B 的化学方程式：_____。

(3) 写出 A 生成 C 的化学方程式：_____。

(4) B 生成 C 的反应类型为_____。

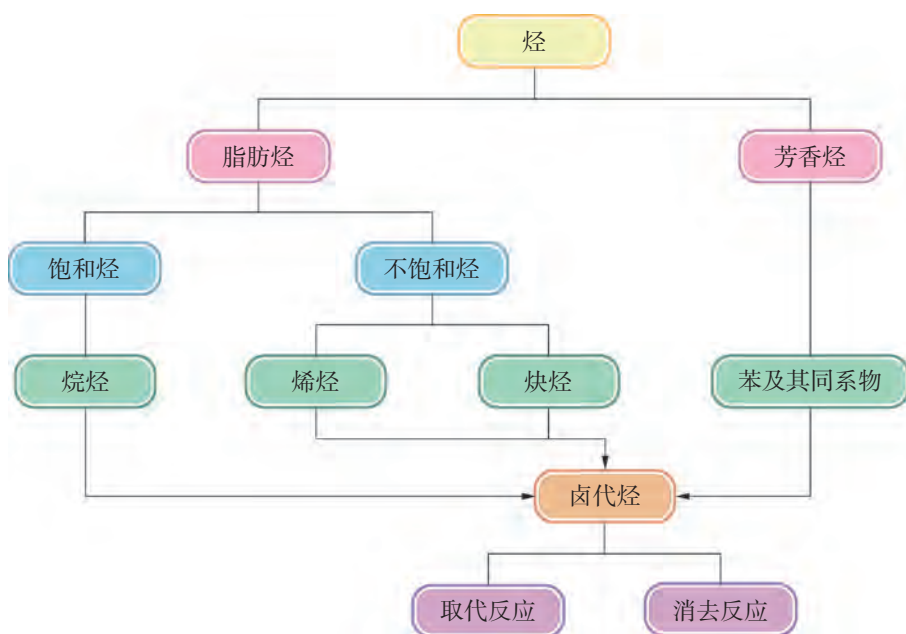


本章复习

素养提升

- 能从分子水平认识烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、卤代烃的组成和结构特征，并掌握其相关性质及重要应用。
- 能从物质的结构决定性质的角度理解有机反应物的结构对化学反应的影响。
- 能借助实验等手段比较苯及其同系物的结构和性质的联系和区别。
- 能从有机反应的特征来理解卤代烃在不同条件下的反应以及与其他有机物之间的相互转化关系。

核心框图



练习巩固

1. 能用酸性高锰酸钾溶液鉴别的一组物质是 ()。
(A) 乙烯、乙炔 (B) 苯、己烷
(C) 苯、乙苯 (D) 己烷、环己烷
2. 下列烷烃中，不可能是烯烃发生加成反应所得产物的是 ()。
(A) 异戊烷 (B) 乙烷 (C) 异丁烷 (D) 新戊烷
3. 要鉴别 1-己烯中是否混有少量甲苯，正确的实验方法是 ()。
(A) 先加足量溴水，然后再加入酸性高锰酸钾溶液

(B) 先加足量的酸性高锰酸钾溶液，然后再加入溴水

(C) 点燃这种液体，然后再观察火焰的颜色

(D) 加入浓硫酸与浓硝酸后加热

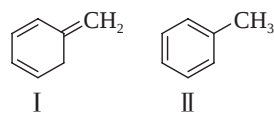
4. 下列关于化合物 I 和 II 的说法错误的是 ()。

(A) I、II 属于同分异构体

(B) I、II 都能使酸性高锰酸钾溶液褪色

(C) I、II 分别与足量 H_2 加成时所得产物相同

(D) I、II 分子中均含有三根碳碳双键



(第4题)

5. 将己烷、己烯、苯、甲苯四种液态烃与不同试剂混合，以己烷为样例绘制其余三种烃与各试剂混合后的状态并简要说明绘制依据。

	己烷	己烯	苯	甲苯
溴水				
绘制依据	分层、萃取			
溴的 CCl_4 溶液				
绘制依据	互溶、不反应			
酸性高锰酸钾溶液				
绘制依据	分层、不反应			

6. 氯乙烯是一种重要的化工原料，制备氯乙烯的方法有多种。

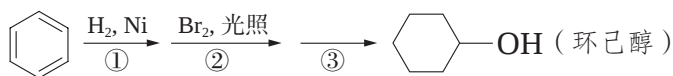
方法一：乙炔与 _____ 在催化剂存在下发生 _____ 反应。

化学方程式为：_____；

方法二：以乙烯、 Cl_2 为原料先发生加成反应，再使加成产物在一定条件下脱去 HCl 分子而获得，有关反应的化学方程式：_____、

_____。该方法除获得氯乙烯外还得到了副产物 _____。

7. 环己醇主要用作有机合成的原料和溶剂，可由苯经如下流程制得：



(1) 鉴别苯及其相邻同系物的试剂是_____。

(2) 反应②的类型是_____。

写出反应③的化学方程式：_____。

*8. 用如图所示的装置进行实验。向收集满乙炔的蒸馏烧瓶 A 中挤入少量液溴，轻轻振荡，片刻后可以看到溴的红棕色褪去，烧瓶壁上有无色液滴出现。打开止水夹，B 中的水沿导管倒吸入 A 中。完成下列填空：

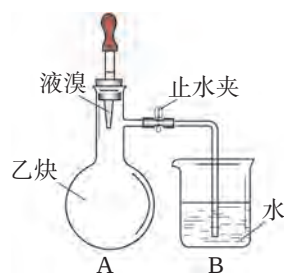
(1) 实验室收集乙炔应采用_____法。

(2) 烧瓶壁上出现的无色液滴的结构简式为_____、

_____。

(3) B 中的水沿导管倒吸入 A 中的原因是_____。

(4) 有人认为仅凭此实验现象无法确认 A 中发生反应的类型，可将 B 中液体更换为_____，若出现_____现象，则说明 A 中发生了_____反应。



(第 8 题)

体验 · 分享

在下列选题中，开展文献、调查、实验等研究，并将成果和体会制作成海报、演示文稿，进行分享和交流。

∞ 随着人们生活水平的大幅提高，“干洗”逐渐成为人们生活中的一部分，干洗行业也迅速发展起来。目前使用的干洗剂的主要成分有哪些，结合物质的性质说说干洗剂使用的注意事项。

∞ “城市垃圾治理，减少白色污染”是生态文明建设的重要内容，也是解决“城市病”的主要任务。上海老港再生能源利用中心采用先进的技术进行垃圾焚烧发电，可以使上海近一半的生活垃圾得以再次利用。请深入了解上海市目前垃圾处理现状以及亟待解决的问题，谈谈如何以实际行动为创建“天更蓝、水更清、地更绿、环境更宜人”的美丽上海贡献自己的力量。

第 3 章

烃的含氧衍生物

水果的香味来源于几种乃至几十种不同的化学成分组成的混合物，其中大多为醇、醛及酯等烃的含氧衍生物。这些物质含量虽少，却可以影响水果的风味。



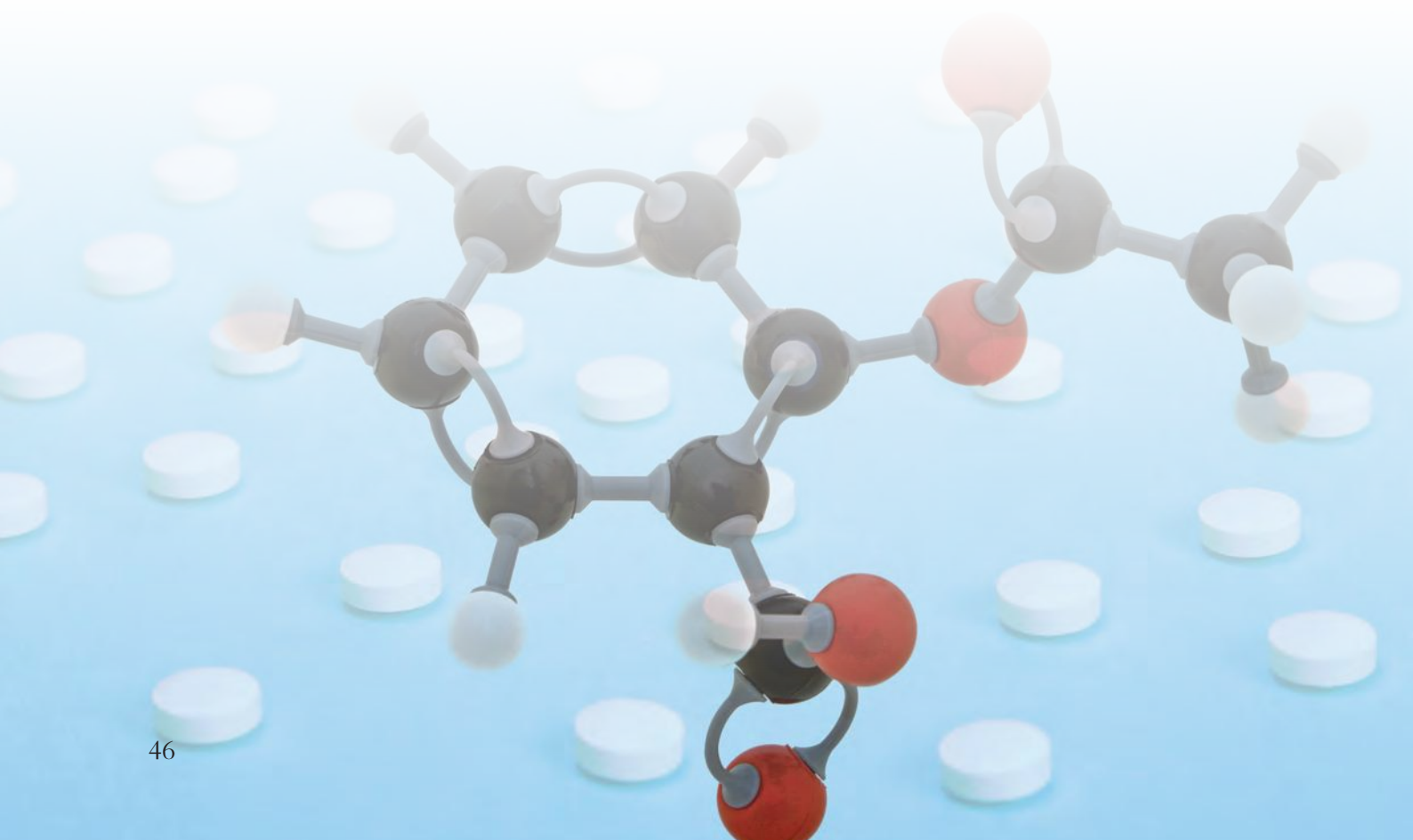
3.1 醇和酚

3.2 醛和酮

3.3 羧酸及其衍生物

绝大多数有机化合物分子中除了含有碳和氢以外，还含有其他元素，这些物质可以看作是烃的衍生物。其中烃的含氧衍生物是包括了醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、酯等一大类化合物，它们可被看作是烃分子中的氢原子被含有氧原子的原子团所取代而生成的。

本章主要认识烃的含氧衍生物的组成、结构特点、化学性质以及相互转化关系，进一步认识有机化合物分子中官能团对化学性质所起的作用，理解有机化合物分子中基团间的相互影响与性质的关系，深刻认识烃的含氧衍生物在生产、生活等领域的应用价值。



含羟基官能团的有机物是典型的烃的含氧衍生物。烃分子中饱和碳原子上的氢原子被羟基取代的产物称为醇；芳香烃分子中苯环上的氢原子被羟基取代的产物称为酚。虽然醇和酚的官能团均为羟基，但两者在性质上存在着较多差别。

醇的分类与物理性质

醇是一类重要的有机物，应用非常广泛（图 3.1）。醇的种类很多，根据分子中所含羟基的数目可将醇分为一元醇（含一个羟基，如乙醇）、二元醇（含两个羟基，如乙二醇）和多元醇（含三个及以上的羟基，如丙三醇）。如果醇分子中的烃基是烷基，这种醇又称为饱和醇。饱和一元醇的组成可用通式 $C_nH_{2n+1}OH$ ($n \geq 1$) 表示。



请对比表 3.1 中的数据，分析羟基对醇的沸点的影响。

表 3.1 部分醇和烷烃的结构简式、相对分子质量和沸点

名称	结构简式	相对分子质量 (含羟基数)	沸点 / $^{\circ}C$
甲醇	CH_3OH	32 (1)	64.7
乙烷	CH_3CH_3	30 (0)	-88.6
乙醇	CH_3CH_2OH	46 (1)	78.3
丙烷	$CH_3CH_2CH_3$	44 (0)	-42.1
1-丙醇	$CH_3CH_2CH_2OH$	60 (1)	97.2
乙二醇	$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$	62 (2)	197.3
丙三醇	$\begin{array}{c} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{array}$	92 (3)	290.0

学习聚焦

- ☒ 辨析醇和酚的定义和官能团
- ☒ 认识醇类的性质
- ☒ 认识苯酚的性质
- ☒ 理解羟基与其他基团之间的相互影响

知识回放

- 乙醇的结构与性质
- 羟基官能团
- 苯的化学性质



甲醇燃料电池



乙二醇作汽车防冻液



丙三醇用于配制化妆品

图 3.1 一些醇的用途



图 3.2 醇分子间的氢键

醇分子间存在氢键（图 3.2），这使得醇的沸点比相对分子质量相近的烃的沸点高得多，例如乙醇的沸点高于丙烷。若羟基数目增多，醇分子间形成的氢键增多，醇的沸点升高，如乙二醇的沸点高于乙醇。

醇分子中的羟基与水分子之间也可以形成氢键，使得含碳原子数少的醇具有良好的水溶性，如碳原子数为 1~3 的饱和醇与水可以任意比例互溶。

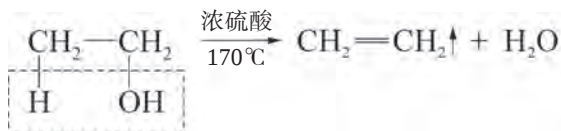
醇的化学性质

饱和一元醇具有和乙醇相似的化学性质，其分子中的碳氧键和氢氧键为极性键，在一定条件下可断裂，发生化学反应。

1. 涉及碳氧键断裂的反应



乙醇在浓硫酸作用下加热到 170℃，会在分子内脱去一分子水生成乙烯，其化学方程式为：

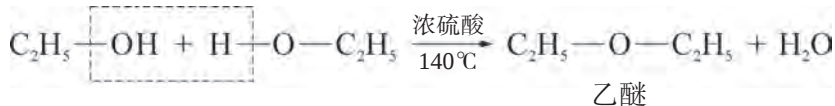


（1）结合乙醇分子发生脱水的断键位置，思考能发生消去反应的醇的分子结构特点是什么？

（2）根据醇分子中碳氧键、氢氧键具有极性的特点，分析乙醇是否还有其他的脱水方式？

在脱水剂（如浓硫酸）的存在下，很多醇在一定温度下也能发生消去反应，生成相应的烯烃。

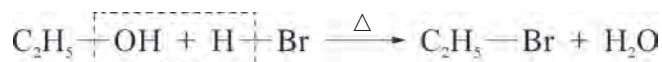
如果温度控制在 140℃，在浓硫酸的作用下乙醇会以另一种方式脱水，即每两个乙醇分子间脱去一个水分子，生成乙醚。其化学方程式如下：



两个烃基通过一个氧原子连接而成的有机物称作醚，

结构表示为 R^1-O-R^2 ，如甲醚 (CH_3OCH_3)、甲乙醚 ($CH_3OCH_2CH_3$) 等。一些醚类化合物具有麻醉作用，如乙醚曾是临床常用的麻醉剂。

醇分子中羟基还能被卤素原子所取代。在加热条件下，乙醇与溴化氢发生反应，羟基被溴原子所取代，生成溴乙烷，这是制备溴乙烷的一种方法。

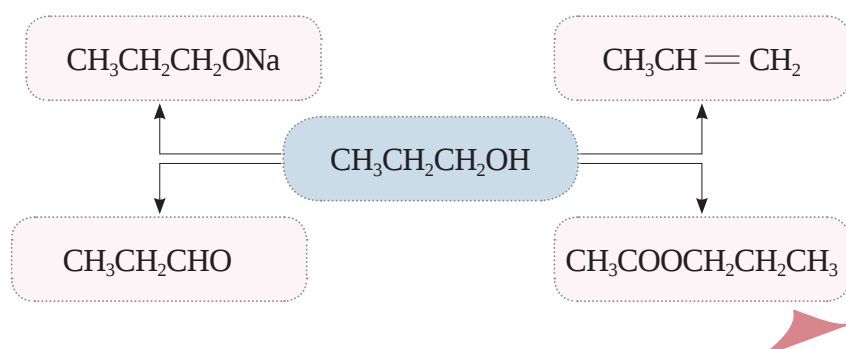


2. 涉及氢氧键断裂的反应

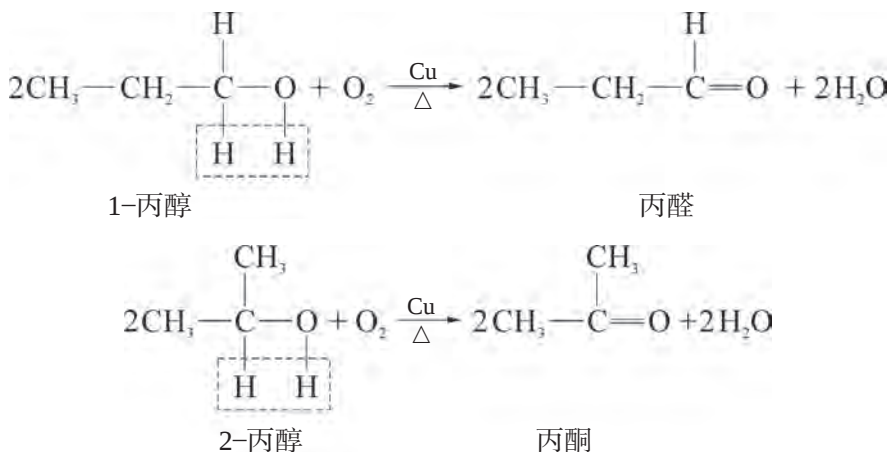
醇能与活泼金属反应生成氢气，能与羧酸发生酯化反应，也能被一些氧化剂所氧化，这些反应都涉及氢氧键的断裂。

书写表达

根据乙醇的化学性质，书写 1-丙醇 ($CH_3CH_2CH_2OH$) 进行下列反应的化学方程式：



醇可以燃烧生成二氧化碳和水。许多醇在 Cu 或 Ag 的催化作用下被 O_2 氧化成醛或酮，例如 1-丙醇被氧化后生成丙醛，2-丙醇被氧化后生成丙酮。此外，醇也可以被酸性高锰酸钾溶液等强氧化剂所氧化。

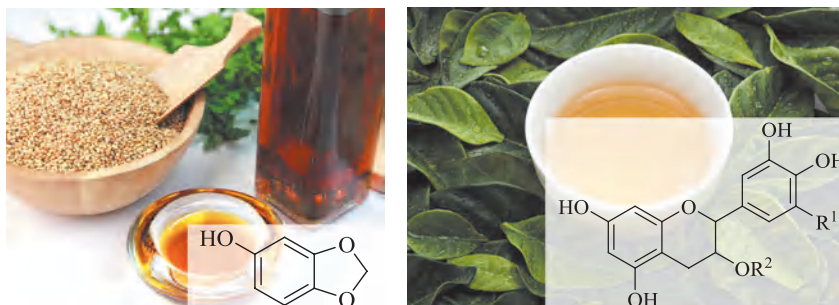


酚的性质与应用

酚在自然界中广泛存在，在药物、香料和茶叶中都含有酚的衍生物（图 3.3）。



退热药中的对乙酰氨基酚



芝麻油中的芝麻酚

茶叶中的茶多酚类

图 3.3 一些酚的衍生物

苯酚是最简单的酚类化合物，其分子式是 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$ ，结构简式是 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ 。我们将通过苯酚的性质的学习，来认识酚类化合物的性质以及基团间相互作用对有机物性质的影响。

实验探究



苯酚的物理性质^①



1. 观察苯酚晶体的颜色、状态，并嗅闻气味。取少量晶体加入试管中，先将试管浸在盛有热水的烧杯中，稍后再将试管浸在盛有冷水的烧杯中。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

① 苯酚有毒，苯酚的浓溶液对皮肤有强烈的腐蚀作用，如不慎将苯酚沾到皮肤上，应立即用酒精清洗，再用水冲洗。

2. 向盛有少量苯酚晶体的试管中，加入少量水配成浊液。将试管浸在盛有热水的烧杯中，然后再将试管浸在盛有冷水的烧杯中。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

3. 向盛有少量苯酚晶体的试管中，加入 2 mL 乙醇，振荡试管。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

常温下，纯净的苯酚是一种无色晶体，熔点为 41°C ，具有特殊气味，久置空气中会被氧化成粉红色的物质（图 3.4）。

常温下苯酚在水中的溶解度不大，会与水形成浊液；当温度高于 65°C 时，苯酚能与水以任意比例互溶。苯酚易溶于酒精、苯等有机溶剂。

由于苯酚中苯环与羟基直接相连，苯环与羟基之间的相互作用使得苯酚的化学性质与醇及苯有显著差异。

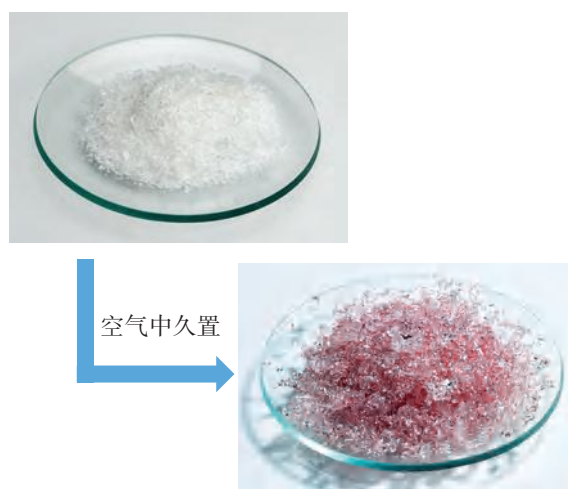


图 3.4 苯酚晶体在空气中久置后的变化

实验探究



苯酚的弱酸性

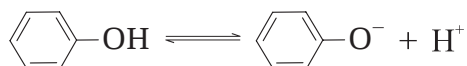


完成下列实验，并在表格中填写对应的实验现象，对比环己醇（C1CCCCC1O）和苯酚的性质并得出结论。

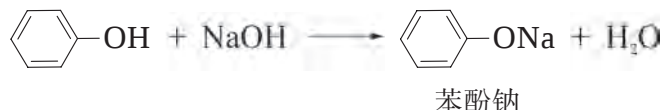
1. 在环己醇和苯酚的水溶液中分别滴加紫色石蕊试液。
2. 在环己醇和苯酚的浊液中滴加 5% 氢氧化钠溶液，振荡试管。
3. 向实验 2 所得的溶液中分别通入过量二氧化碳气体。

编号	现象记录	实验结论
1		
2		
3		

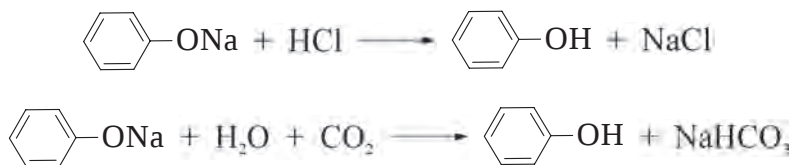
由于苯环对羟基的影响，使酚羟基的氢氧键较醇羟基的氢氧键更容易断裂，能发生微弱电离产生氢离子，因此苯酚具有弱酸性。



苯酚能与氢氧化钠反应，向苯酚的浊液中加入 NaOH 溶液后，生成苯酚钠，溶液变澄清。



苯酚的酸性比碳酸更弱，以至于苯酚不能使紫色石蕊试液变红。如果向澄清的苯酚钠溶液中滴加盐酸或通入二氧化碳气体，可以看到溶液由澄清变浑浊。这是因为易溶于水的苯酚钠在酸的作用下，又重新生成了苯酚。



实验探究



苯酚的取代反应



在盛有稀的苯酚溶液的试管中加入适量浓溴水，观察现象并得出结论。

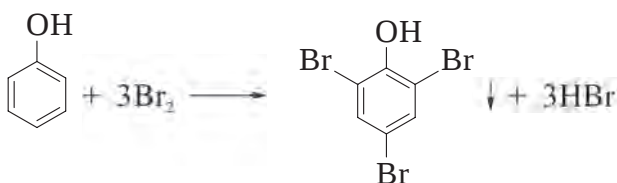
现象记录：_____。

实验结论：_____。



图 3.5 苯酚与浓溴水的反应

在苯酚分子中，苯环对羟基产生影响使其活性增大；同样，羟基也会对苯环产生影响，尤其会使处于酚羟基的邻位和对位上的氢原子非常容易被取代。苯酚可以与浓溴水在常温下反应，生成 2,4,6-三溴苯酚白色沉淀，如图 3.5 所示。该反应很灵敏。



另外，苯酚的稀溶液与 FeCl_3 溶液作用显紫色，该显色反应也可以用来检验苯酚等酚类化合物的存在，如图 3.6 所示。

酚是一类重要的化工原料，可用来制造酚醛塑料（俗称电木）、合成纤维（如锦纶）、药物、香料、染料、农药等。粗制的苯酚可用于环境消毒，从葡萄中提取的葡萄酚可用于制造化妆品，从茶叶中提取的茶多酚类可用于制备抗癌药物和食品防腐剂，很多农药的主要成分中也含有酚类物质。



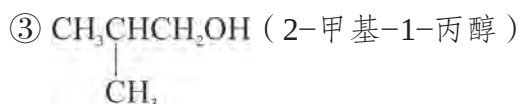
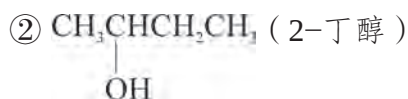
图 3.6 苯酚的显色反应



学习指南

例题导引

问题： • 分析下列三种含有 4 个碳原子的饱和一元醇的结构特点，完成填空。



(1) 其中能被 O_2 氧化生成醛的是_____。

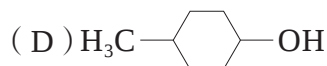
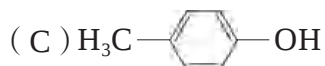
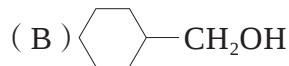
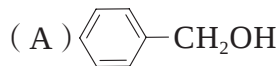
(2) 与浓硫酸共热发生消去反应时，能生成两种烯烃的是_____。

分析： • 从氧化和消去反应的原理出发来进行分析。根据醇羟基发生氧化反应的特点：具有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 结构的醇能被氧化生成醛，如①③；具有 $-\text{CHOH}$ 结构的醇能被氧化生成酮，如②。

根据邻碳上是否有氢以及氢原子的环境，分析消去反应的可能产物。可知①③两种醇经过消去反应后只能得到一种烯烃；②经过消去反应后能得到两种烯烃。

练习巩固

1. 下列属于苯酚同系物的是 ()。



2. 能说明苯环对羟基有影响, 使羟基变得更加活泼的事实是 ()。

(A) 苯酚能与浓溴水迅速反应

(B) 液态苯酚能与钠反应放出氢气

(C) 室温时苯酚不易溶解于水

(D) 苯酚的水溶液具有酸性

3. 某一元醇的分子式为 C₅H₁₂O, 其结构中 与羟基相连的碳原子上同时连有两个甲基与一个乙基。

(1) 请写出这种一元醇的结构简式_____, 该物质与乙醇的关系为_____ (填写编号)。

a. 同位素

b. 同系物

c. 同分异构体

d. 同素异形体

(2) 该一元醇的性质与乙醇相似。根据乙醇发生化学反应的断键方式推测该一元醇能否发生相应的反应, 并填写下表:

化学性质	若能发生反应, 则写出有机产物的结构简式; 若不能, 则说明原因
与金属钠反应	
浓硫酸, 加热 (分子内脱水)	
浓硫酸, 加热 (分子间脱水)	
与氧气反应 (Cu, 加热)	

4. 两种有机物 A 和 B 互为同分异构体, 分子式均为 C₇H₈O, 两者属于芳香烃的衍生物。A、B 均能与金属钠反应, A 不溶于 NaOH 溶液, 而 B 能溶于 NaOH 溶液; 在浓溴水中加入少量 B 的溶液能产生白色沉淀, 而 A 不能。已知 B 的一溴代物有三种。推测 A、B 的结构简式。

醛和酮是含有碳氧双键的两类重要化合物，与碳碳双键 $\text{C}=\text{C}$ 相比，碳氧双键 $\text{C}=\text{O}$ 具有较强的极性，在加成反应和氧化反应中表现出不一样的性质。

学习聚焦

- ✓ 认识醛的结构与性质
- ✓ 理解醛基的加成和氧化反应
- ✓ 了解酮的结构特点及其应用

醛、酮的结构及其物理性质

想一想

?

根据图 3.7 中的球棍模型，分析醛和酮在结构上有什么相同点和不同点？甲醛、乙醛、丙醛的分子式是什么？它们之间有什么关系？丙醛和丙酮又属于什么关系？

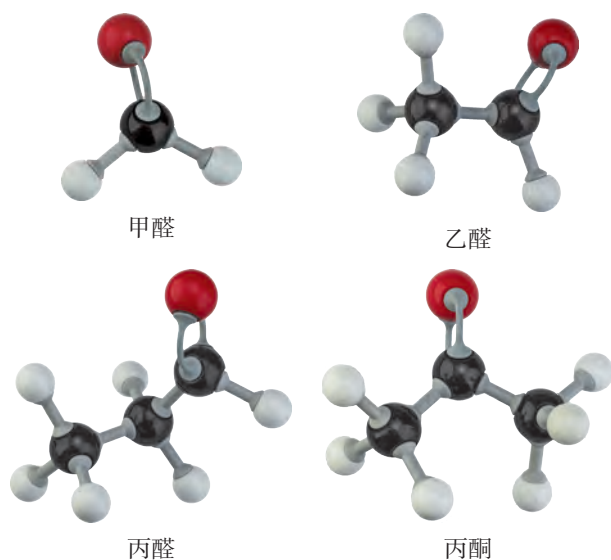


图 3.7 常见的醛、酮的球棍模型

碳氧双键与氢原子相连构成醛基官能团 ($\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—H}$, 简写为 —CHO)。一元醛的通式为 RCHO ，最简单的醛是甲醛 (HCHO)。35% ~ 40% 的甲醛水溶液称为福尔马林，它可以用于浸制生物标本，稀的甲醛水溶液还可以为种子消毒。

酮分子中与酮羰基相连的均为烃基，两者可以相同也可以不同，其通式为 $\text{R}^1\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—R}^2$ ，最简单的酮是丙酮

知识回放

- 加成反应
- 氧化反应

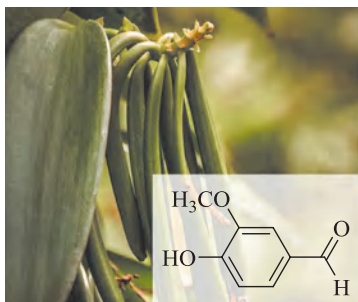


图 3.8 香草醛

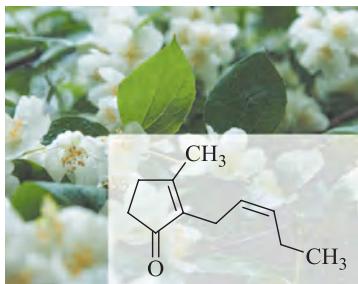


图 3.9 茉莉酮

($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$)。丙酮被广泛用作溶剂，也用于香料、塑料和黏合剂的加工等。

饱和一元醛和饱和一元酮的通式均为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ，相同碳原子数的醛与酮互为同分异构体，如丙醛和丙酮。

醛、酮中的羰基氧原子可以与水分子形成较强的氢键，所以低级的醛、酮在水中的溶解度很大。室温下，除甲醛为气体外，其他低级醛、酮都是液体。

许多醛、酮具有特殊的芳香味。例如香荚兰豆的香气成分中含有香草醛，也称香兰素，常用作食品添加剂的原料，起到增香作用（图 3.8）。茉莉花香气中含有茉莉酮可用于制造化妆品（图 3.9）。

链接职业

调香

某一种天然香料或合成香料单独使用时，往往不能得到令人满意的香味。但不同香料调和后，能形成具有宜人、稳定香韵的香精。设计香精配方的过程叫调香，专门研制香精配方和调配的人员称为调香师，其具体工作有：设计香料配方、选择天然原料、评价香精产品和对香气进行质量监控，并对工艺进行改进等（图 3.10）。调香师需要具备扎实的化学化工知识基础并熟悉生产工艺。



图 3.10 调香师在工作

醛的化学性质

醛基中的氢原子受羰基的影响，变得比较活泼，因此醛基容易被氧化成羧基。此外，羰基含有不饱和碳原子，碳氧双键容易断裂，发生加成反应。

1. 醛的氧化反应

醛具有较强的还原性，不仅能被酸性高锰酸钾溶液等强氧化剂氧化，也能被一些弱氧化剂氧化。

实验探究



乙醛的氧化反应



1. 在一支洁净的试管中，加入 1 mL 2% 的 AgNO_3 溶液，边振荡边滴加 2% 的氨水，直至最初产生的沉淀恰好消失，便得到银氨溶液^①。接着加入约 10 滴乙醛溶液，振荡后，水浴加热一段时间（图 3.11）。观察并记录实验现象。

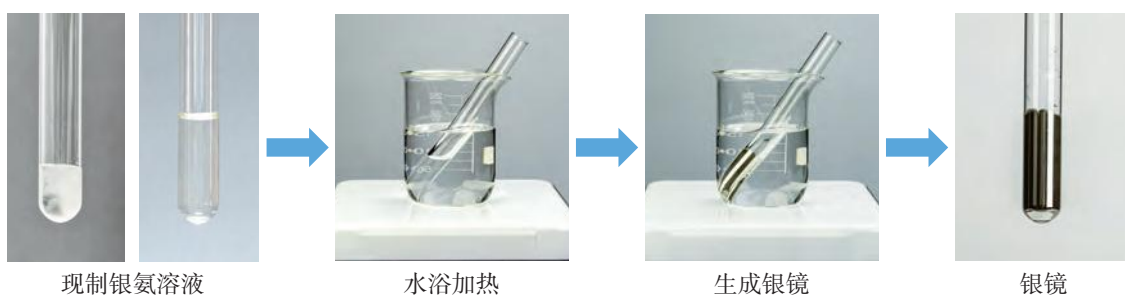


图 3.11 乙醛的银镜反应

现象记录：_____。

实验结论：_____。

2. 取一支洁净的试管，加入 2 mL 10% 的 NaOH 溶液，滴加 5 滴左右 2% 的 CuSO_4 溶液。再加入约 1 mL 乙醛溶液，加热至沸腾（图 3.12）。观察并记录实验现象。

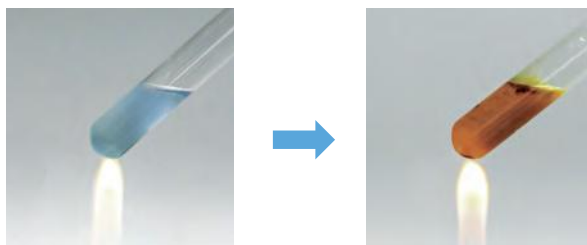


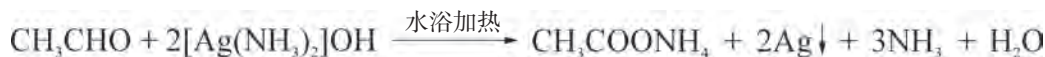
图 3.12 乙醛与新制氢氧化铜的反应

现象记录：_____。

实验结论：_____。

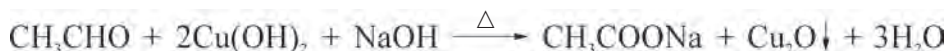
实验 1 中配制银氨溶液时，硝酸银先与氨水反应生成难溶的 AgOH 。当氨水过量时， AgOH 继续反应生成可溶的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 。 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 作为一种弱氧化剂，其中起氧化作用的是 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ，能把乙醛氧化为乙酸，而自身被还原为单质银，该反应的化学方程式为：

^① 银氨溶液现制现用，不可久置，以防生成易爆炸物质。



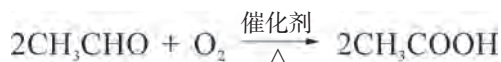
该反应称为银镜反应，工业上利用这一反应来制镜面或保温瓶胆。

实验2中，新制氢氧化铜也是一种弱氧化剂，乙醛与新制氢氧化铜反应生成砖红色的 Cu_2O 沉淀，该反应的化学方程式为：



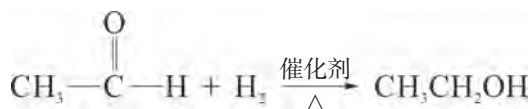
银氨溶液和新制氢氧化铜这两种试剂都可以用于检验有机物分子中的醛基。

乙醛在一定温度和催化剂存在的条件下，也能被空气中的氧气氧化，工业上曾采用乙醛催化氧化的方法制备乙酸。



2. 醛的加成反应

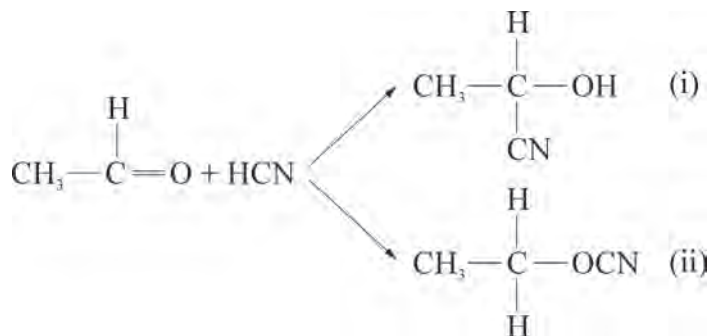
在铂、镍等催化剂存在时，醛中的碳氧双键能与氢气发生加成反应，产物为醇。



有机化学中一般把有机物得到氧或者失去氢的反应叫做氧化反应；把有机物失去氧或者得到氢的反应叫做还原反应。因此，醛、酮与氢气的加成反应也可看作还原反应。



醛基除了与 H_2 发生加成反应外，还能与 HCN 等极性分子发生加成反应。结合碳氧双键的极性，判断以下哪种有机物可能是乙醛与 HCN 的加成产物。



拓展视野

酚醛树脂的合成

酚醛树脂是酚类（如苯酚）与醛类（如甲醛）在酸或碱催化下进行反应的产物（图 3.13），具有良好的耐酸性能、力学性能和耐热性能，被广泛应用于制造胶黏剂、阻燃材料、砂轮片等。



图 3.13 酚醛树脂板

酚醛树脂的合成过程如图 3.14 所示。

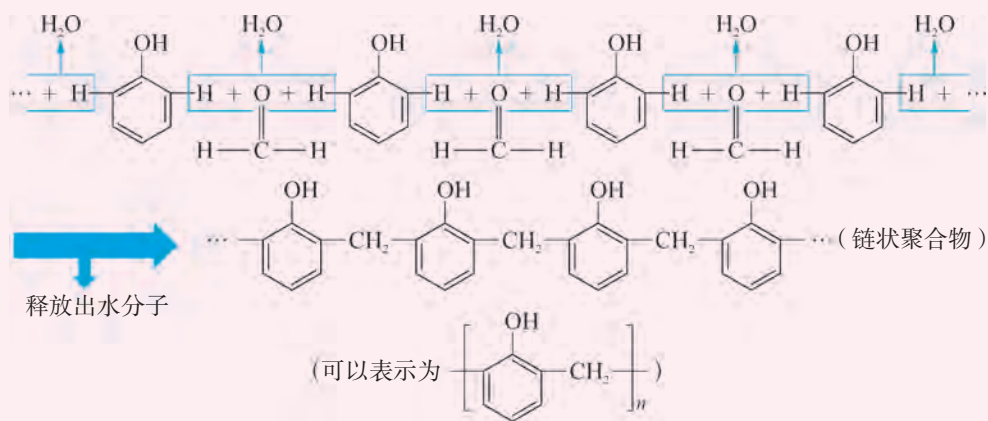


图 3.14 苯酚与甲醛反应示意图

随着反应进行，在链状聚合物之间形成交联结构，生成坚固的空间网状结构，如图 3.15 所示。

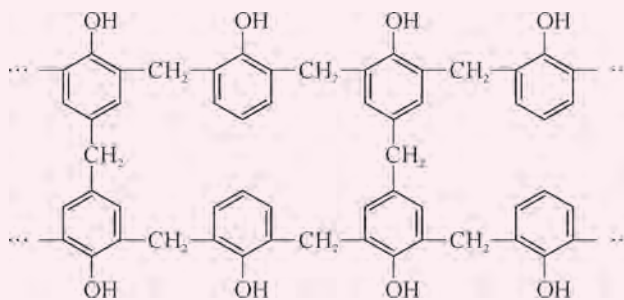


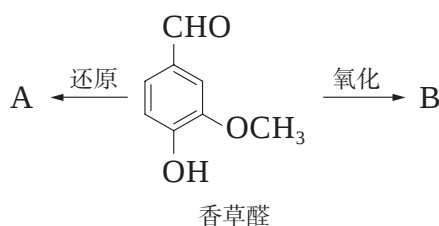
图 3.15 酚醛树脂中网状结构示意图



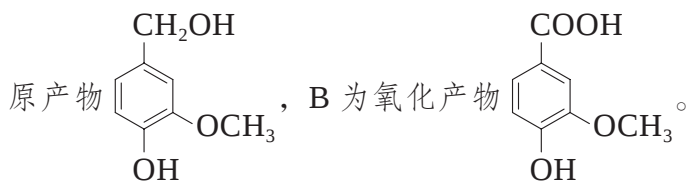
学习指南

例题导引

问题：• 写出下面香草醛中醛基发生氧化反应或还原反应后得到的有机物结构简式，思考转化过程中可能发生的副反应。



分析：• 醛既可以被氧化成羧酸，也可以被还原成醇。所以有机物 A 为还



而香草醛中还含有酚羟基和醚键以及苯环结构，其中酚羟基容易被氧化，苯环在一定条件下可被 H_2 加成，这些可能为上述转化过程中发生的副反应。

练习巩固

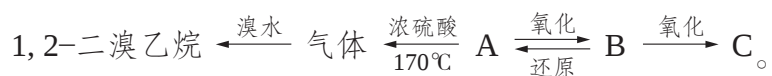
- 下列反应中，有机物被还原的是 ()。

(A) 乙醛的银镜反应
(B) 乙醛制乙醇

(C) 乙醇制乙醛
(D) 乙醇制乙烯
- 丙烯醛的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ ，下列有关它的叙述中正确的是 _____ (填写编号)。

- ① 能发生银镜反应
- ② 能使溴水或酸性 KMnO_4 溶液褪色
- ③ 与乙醛互为同系物
- ④ 1 mol 该物质只能与 1 mol H_2 加成
- ⑤ 能发生加聚反应
- ⑥ 能被新制氢氧化铜氧化

3. 有 A、B、C 三种烃的衍生物，相互转化关系如下：



其中 B 可发生银镜反应，C 跟石灰石反应产生能使澄清石灰水变浑浊的气体。

(1) A、B、C 的名称依次是_____、_____、_____。

(2) 写出下列反应的化学方程式。

① $\text{A} \rightarrow \text{B}$ _____。

② $\text{B} \rightarrow \text{C}$ _____。

③ $\text{B} \rightarrow \text{A}$ _____。

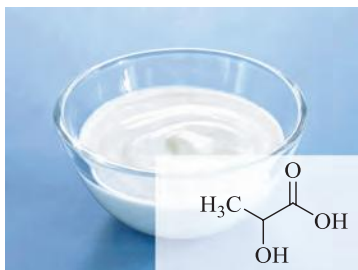
4. 某饱和一元醛 2.9 g 与足量银氨溶液完全反应析出 10.8 g 银，试通过计算推测该醛的结构简式。

学习聚焦

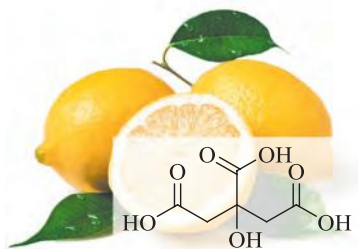
- ✓ 认识羧酸的组成和结构特点
- ✓ 掌握羧酸的性质、转化关系及其应用
- ✓ 认识酯的组成和结构特点
- ✓ 理解酯的性质及其应用
- ✓ 了解酰胺的组成及应用

知识回放

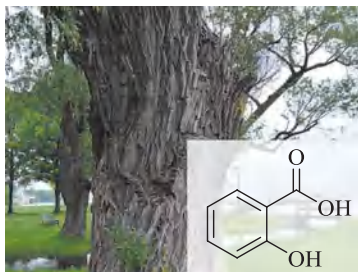
- 羧基官能团
- 乙酸的分子结构与化学性质



酸奶中含有的乳酸



柠檬中含有的柠檬酸



柳树皮中含有的水杨酸

图 3.16 几种常见的天然有机酸

醇、醛等有机物经过氧化反应后可以转化为羧酸，羧酸还能进一步反应得到酯和酰胺等羧酸衍生物。

羧基与羧酸

羧酸是由烃基（或氢原子）和羧基相连组成的有机物，

羧基（ $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—OH}$ ，可简写为 —COOH ）是羧酸的官能团。一元羧酸可以表示为 R—COOH ，饱和一元羧酸的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ （ $n \geq 1$ ）。

羧酸可以按与羧基连接的烃基结构，分为脂肪酸和芳香酸，通常又把脂肪酸分子中含碳原子数较多的称为高级脂肪酸（如硬脂酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ 、软脂酸 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ 、油酸 $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ ），含碳原子数少的称为低级脂肪酸。低级脂肪酸的水溶性很好，例如甲酸、乙酸能与水以任意比例互溶。自然界中的有机酸大多都含有羧基（图 3.16）。

羧酸的化学性质

羧酸的化学性质主要取决于羧基官能团。在羧基中

O—H 键和 C—O 键受 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—}$ 的影响，容易发生断裂，如图 3.17 所示。羧基较易电离出氢离子，因此羧酸具有酸的通性，并且酸性强于碳酸。同乙酸类似，其他羧酸也能与醇发生酯化反应。

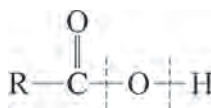


图 3.17 羧酸分子中易断裂的化学键

实验探究



乙酸和乙醇的酯化反应



在加有磁力搅拌子^①的试管里加入 3 mL 无水乙醇，启动搅拌，依次慢慢加入 2 mL 浓硫酸与 2 mL 冰醋酸。按图 3.18 所示连接装置，在 95℃ 左右的水浴中继续搅拌 10 min，将产生的蒸气经导管通到饱和碳酸钠溶液的液面上，观察现象。

现象记录：_____

_____。



图 3.18 乙酸和乙醇的酯化反应

实验结论：_____。

问题：结合勒夏特列原理，思考本实验中哪些措施提高了乙酸乙酯的产率？

酯化反应为可逆反应，以羧酸和醇制备酯时，为了提高酯化反应的产率，往往通过增加相对价廉易得的反应物的用量，不断地从反应体系中移走酯或水，以使平衡向酯化反应方向移动。如在乙酸乙酯的制备中，投料时加入过量的乙醇，加入较多的浓硫酸吸水，以及一边反应一边将乙酸乙酯蒸出等，都能提高乙酸乙酯的产率。

化学史话



从炸药到治疗心绞痛的药物——硝酸甘油

无机含氧酸（例如硫酸、硝酸等）也可以与醇形成酯，例如硝酸甘油就是硝酸与丙三醇形成的酯（图 3.19）。1847 年，意大利化学家索伯雷罗（Ascanio Sobrero, 1812—1888）在一次化学实验中误将甘油加到浓硝酸和浓硫酸的混合溶液中，搅拌时发生爆炸。索伯雷罗反复研究后发现，引起爆炸的物质是硝酸甘油。他在发表的论文中描述硝酸甘油是“黄色油状透明液体，性质极其不稳定，很难控制，极易爆炸”。

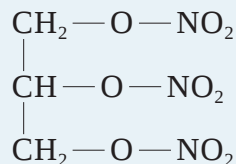


图 3.19 硝酸甘油的结构

① 若不采用此装置，配制反应液过程中，需提前加入沸石并及时振荡试管。

该研究报告引起了瑞典化学家诺贝尔 (Alfred Bernhard Nobel, 1833—1896) 强烈的兴趣。从小对炸药痴迷的诺贝尔随即专注于研究怎样才能驾驭“脾气不好”的硝酸甘油, 最终在 1864 年实现了硝酸甘油的安全生产与运输。随后, 硝酸甘油广泛被作为炸药应用于开矿、采煤以及筑路等。

1879 年, 英国医生梅瑞尔 (William Murrell, 1853—1912) 在临床试验中发现硝酸甘油能治疗心绞痛。直到一个多世纪后, 科学家们发现其主要的作用机制是能产生 NO。2002 年, 科学家又发现了实现硝酸甘油向 NO 转化的关键性的酶。现在硝酸甘油仍是一种常用的治疗心绞痛的药物 (图 3.20)。



图 3.20 硝酸甘油片



图 3.21 一些有水果香味的酯

酯与酰胺

1. 酯

酯是一类常见的羧酸衍生物, 广泛存在于花草、水果中 (图 3.21)。酯难溶于水, 易溶于有机溶剂, 密度一般比水小。低级酯通常是具有芳香气味的液体, 易挥发。白酒存放越久越香醇, 就是因为乙醇在催化剂作用下生成乙酸, 后者再与乙醇反应生成了酯。

饱和一元羧酸与饱和一元醇反应生成的酯的通式为

$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ($n \geq 2$), 结构简式为 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}'$, 官能团为酯基。酯的命名根据生成它的羧酸和醇, 称作“某酸某酯”, 如 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 乙酸乙酯、 HCOOC_2H_5 甲酸乙酯。

书写表达

写出分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ 属于羧酸和酯的所有同分异构体的结构简式。

酯的水解反应可看作是酯化反应的逆反应, 水解产物为羧酸和醇。酯的水解程度会受到溶液酸碱性的影响。

实验探究



乙酸乙酯的水解反应



酯的水解反应在酸性条件还是碱性条件下更有利于进行？设计实验方案对乙酸乙酯的水解反应条件进行探究。

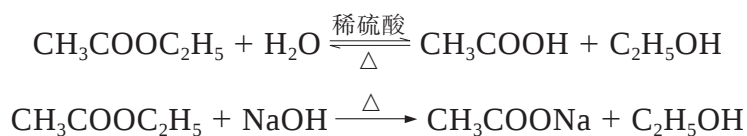
实验方案：_____

_____。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

实验表明，酯的水解反应在酸性条件下是可逆的，在碱性条件下水解则更为彻底。反应的化学方程式如下：



一些油脂由于含有碳碳双键，因此兼有酯类和烯烃的性质，在加热、加压及催化剂存在下，液态油脂可与 H_2 发生加成反应。工业上利用此反应制造植物黄油（图 3.22）。

因受 $-\text{OR}$ 的影响，酯分子中虽然含有碳氧双键，但不易与 H_2 发生加成反应，这一特征与羧酸类似。

2. 酰胺

含有氨基（ $-\text{NH}_2$ ）官能团的有机物称作胺（ RNH_2 ），胺是烃的含氮衍生物。羧酸与胺（或氨）发生脱水反应后可以

形成另一种重要的羧酸衍生物——酰胺（ $\text{R}'-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}-\text{R}$ ），如乙酰胺 CH_3CONH_2 ，其官能团为酰胺基。

胺和酰胺都是重要的生物分子，在制造药物、肥料、尼龙材料、肽类激素等方面均有广泛的应用。



氢化



图 3.22 液态玉米油加工成植物黄油

拓展视野

驱蚊利器——避蚊胺与驱蚊酯

驱蚊剂常用于户外防蚊。目前市场上常见的驱蚊产品大多含有避蚊胺或驱蚊酯成分，通过影响蚊虫的气味感知，让它们无法判断“猎物”的正确方位，从而起到避蚊效果。

避蚊胺（图 3.23）高效低毒，是目前世界上广泛使用的驱蚊化学品，在安全性和有效性方面是其他产品的“参考标准”。驱蚊酯（图 3.24）对多种昆虫都具有较好的驱避效果，能在不同气候条件下使用，与避蚊胺相比具有安全性更高、刺激性更小等特点，可以直接喷涂在皮肤上。化学家们仍在进一步研究驱蚊剂分子发挥作用的机理，希望开发出更安全有效的驱蚊产品，更好地为人类健康做出贡献。



图 3.23 含有避蚊胺的驱蚊产品

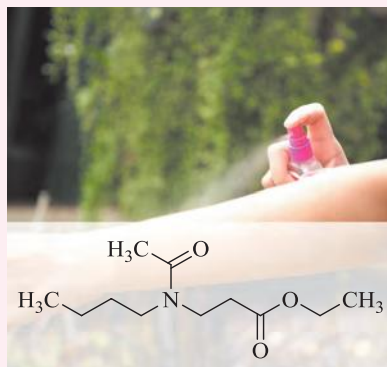


图 3.24 安全性更高的驱蚊酯

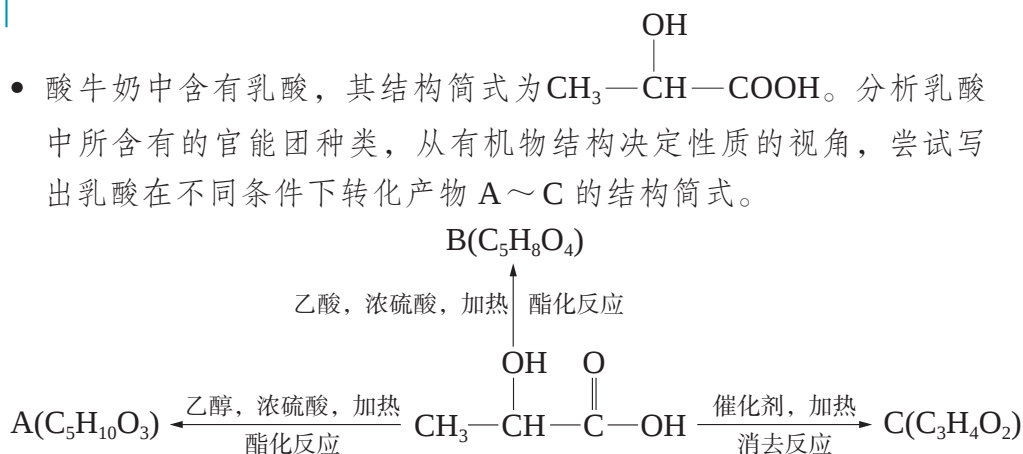


学习指南

例题导引

问题：

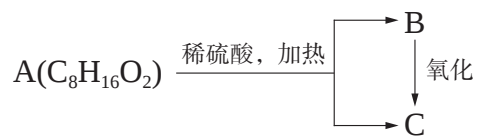
- 酸牛奶中含有乳酸，其结构简式为 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$ 。分析乳酸中所含有的官能团种类，从有机物结构决定性质的视角，尝试写出乳酸在不同条件下转化产物 A~C 的结构简式。



分析：首先观察乳酸中的官能团种类。乳酸中含有羧基，可以与乙醇发生酯化反应，因此 A 的结构简式为 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ；乳酸中还含有羟基，可以与乙酸发生酯化反应，因此 B 的结构简式为 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{COOH})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ ；乳酸中的羟基也能在催化剂作用下发生消去反应得到 C，其结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 。

练习巩固

- 具有下列分子式的有机物，一定不是酯类的是 ()。
 (A) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2$ (B) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ (C) $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_2$ (D) $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$
- 胆固醇是人体必需的生物活性物质，分子式为 $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$ 。一种胆固醇酯是液晶材料，分子式为 $\text{C}_{34}\text{H}_{50}\text{O}_2$ ，生成这种胆固醇酯的酸是 ()。
 (A) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOH}$ (B) $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$
 (C) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ (D) $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$
- 甲酸具有下列性质：① 挥发性；② 酸性；③ 比碳酸的酸性强；④ 还原性；⑤ 能发生酯化反应。下列各实验中，分别填写表现甲酸相应性质的编号：
 - 在碳酸钠溶液中加入甲酸有气体放出，说明甲酸_____。
 对应的化学方程式为：_____。
 - 在甲酸钠晶体中加入浓磷酸，加热后放出能使湿润蓝色石蕊试纸变红的气体，说明甲酸具有_____。
 - 与乙醇、浓硫酸混合后共热，能闻到一种果香味，说明甲酸_____。
 对应的化学方程式为：_____。
 - 在甲酸溶液中加入氢氧化铜，能看到溶液变蓝色，说明甲酸具有_____。
 - 在足量的新制氢氧化铜中加入少量的甲酸溶液，加热看到有砖红色沉淀生成，说明甲酸具有_____。
- 分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ 的有机物 A，能在酸性条件下水解，生成有机物 B 和 C，且 B 在一定条件下可以发生氧化反应转化为 C。
 具体转化关系如下图，试回答：



(第4题)

(1) 判断有机物 A、B、C 所属的类别：A _____；B _____；C _____。

(2) 写出有机物 C 的分子式_____。

(3) 下列结构简式是否可能为有机物 B？说明理由。



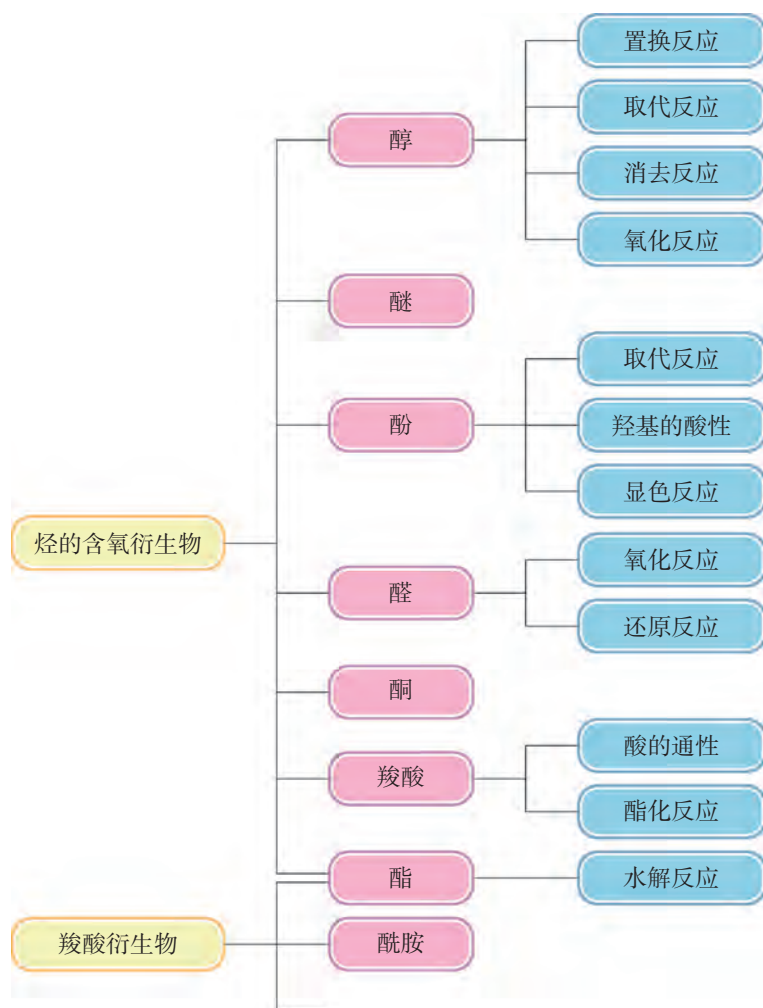


本章复习

素养提升

- 从分子水平认识醇、醚、酚、醛、酮、羧酸、酯、胺和酰胺的结构特征。依据醇、酚、醛、羧酸及酯的结构，说明官能团与物质性质的关系，并运用化学符号描述其化学变化。
- 从基团间相互影响的视角解释酚与醇的性质差异、酚与芳香烃的性质差异、醇与羧酸中氢氧键的性质差异等。
- 理解氢键对有机物水溶性和沸点等物理性质的影响。
- 从结构决定性质的视角，厘清各类烃的衍生物的代表物质与该类物质性质之间的关系，例如乙醇与饱和一元醇，乙酸与饱和一元羧酸。
- 从官能团的性质和化学变化的角度归纳各类有机物之间的相互转化关系，认识反应条件决定产物，初步体会有机合成的思路。

核心框图



练习巩固

1. 下列四组物质中属于同系物的是 ()。

(A) CH_3OH 和 CH_3OCH_3

(B) CH_3COOH 和 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

(C) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 和 HCHO

(D) -OH 与 - CH_2OH

2. 取两份质量相等的某有机物, 一份与足量的钠反应放出气体 $V_1 \text{ L}$, 另一份与足量 NaHCO_3 溶液反应放出气体 $V_2 \text{ L}$; 若同温同压下 $V_1=V_2$, 则该有机物可能是 ()。

(A) CH_3COOH

(B) $\text{HOOC}-\text{COOH}$

(C) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$

(D) $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

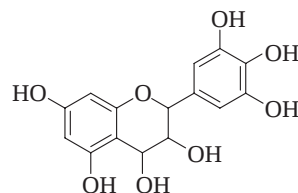
3. 葡萄籽提取物中含有原花青素, 具有抗氧化和自由基清除能力。原花青素结构简式如图所示, 下列说法错误的是 ()。

(A) 该物质既可被看作醇类, 也可被看作酚类

(B) 1 mol 该物质可与 4 mol Br_2 反应

(C) 1 mol 该物质可与 7 mol NaOH 反应

(D) 1 mol 该物质可与 7 mol Na 反应



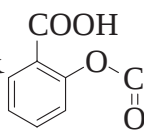
(第3题)

4. 0.60 g 某饱和一元羧酸与 $100 \text{ mL } 0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液恰好完全中和, 则该羧酸分子中含有 _____ 个碳原子。

5. 选用下列一种试剂就可以鉴别乙醇、乙醛、乙酸的是 (必要时可以加热) _____。

① 紫色石蕊试液 ② 碳酸钠溶液 ③ 银氨溶液

④ 新制氢氧化铜 ⑤ 溴水 ⑥ 酸性高锰酸钾溶液

6. 分析阿司匹林  的结构特点, 如果将阿司匹林药片研磨后, 分别放

入氢氧化钠溶液和稀硫酸溶液中加热, 会有什么反应发生呢? 写出对应生成产物的结构简式。

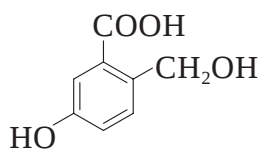
7. 以氯乙烷为原料制取乙二酸 ($\text{HOOC}-\text{COOH}$) 的过程中, 要经过下列步骤, 请排列出合理的官能团转化顺序 _____。

① 与 NaOH 的水溶液共热 ② 与 NaOH 的醇溶液共热

③ 与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 共热 ④ 在催化剂存在情况下与氯气加成

⑤ 在 Cu 或 Ag 存在的条件下与氧气共热

8. 请比较羧基、酚羟基、醇羟基上氢原子的活性大小，分别写出有机物



在下列条件下所生成产物的结构简式。

(1) 足量 Na:

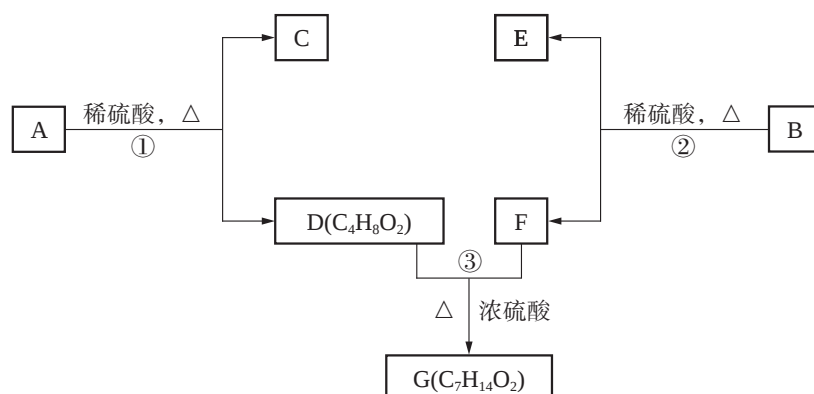
(2) 足量 NaOH 溶液:

(3) 足量 NaHCO₃ 溶液:

9. 分析以下有机物的结构特征，按要求填写下表:

有机物的结构简式	所含官能团名称	该官能团能够发生的有机反应列举	
		反应类型	对应条件及试剂

*10. A~G 都是有机物，它们的关系如下图所示:



(第 10 题)

(1) 化合物 C 的分子式是 C₇H₈O, C 遇 FeCl₃ 溶液显紫色, C 苯环上的一溴代物只有两种, 则 C 的结构简式为_____。

(2) 已知 D 分子中不含支链, 则反应①的化学方程式是_____。

(3) 芳香族化合物 B 与 A 具有相同官能团, 且 B 是 A 的同分异构体, 通过反应②, 化合物 B 能生成 E 和 F, E 的分子式为_____, F 可能的结构简式为_____。

体验 · 分享

在下列选题中, 开展文献、调查、实验等研究, 并将成果和体会制作成海报、演示文稿, 进行分享和交流。

- ∞ 查阅资料“固体酒精的制作”, 并设计方案, 在化学实验室制作完成。
- ∞ 有机物的转化“接龙”游戏——在黑板上写一个简单的有机物, 例如乙烯, 应用所学的官能团性质, 各小组内进行有机物的转化接龙, 实现不同途径的碳链增长和官能团转化。
- ∞ 萜类化合物广泛存在于自然界, 是构成某些植物的香精、树脂、色素等的主要成分。很多萜类化合物具有重要的生理活性, 是研究天然产物和开发新药的重要来源。以某一种萜类化合物为例, 介绍它在自然界中的存在, 具有的生理功能以及对药物开发的意义。

第 4 章

生物大分子与 合成高分子

蚕丝是蚕结茧时所分泌丝液凝固而成的蛋白质纤维，是人类利用最早的动物纤维之一，具有轻柔、弹性好、生物可降解等特性。中国是蚕丝的发源地，以养蚕、制丝、织绸为代表的蚕丝文化已成为中国浩瀚民族文化的重要组成部分。中国丝绸通过古代丝绸之路传播到全世界，成为我国与世界各国进行交流的“使者”，对于东西方的贸易与文化交流，起到了极大的促进作用。



4.1 生物大分子

4.2 合成高分子

高分子化合物无处不在。生物体内有许多重要的物质都是大分子，聚合物产品更是广泛影响着人们的生活，从儿童玩具到家用电器，从精密仪器到服装皮包，再到汽车、高铁、飞机等交通工具，都与聚合物密不可分。人类从远古时期就已经开始利用淀粉、纤维素、蛋白质等天然高分子材料。随着社会的发展，天然高分子已经无法满足人类的需求，人们开始利用各种化学方法制造新的高分子材料。

本章将学习糖类、蛋白质和核酸等生物大分子和常见的合成高分子的结构、性质与应用，了解它们对于生命活动以及生产、生活的重要意义，体会有机化学对生命科学、材料科学等相关学科发展的重要价值。



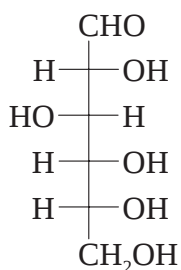
在生物体中，除水和无机矿物盐外，其他物质大多数是有机物。在细胞内部存在许多蛋白质、核酸、多糖等大分子，称为生物大分子，它们的分子量从几万到几百万，是维持生命必不可少的物质。

糖类

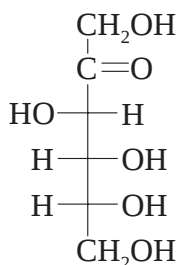
糖类化合物广泛分布于自然界，是重要的生命物质之一。从分子结构来看，糖类化合物是多羟基的醛或酮以及可以通过水解转化为多羟基的醛或酮的有机物。不能再水解的糖类称为单糖；水解以后产生两个单糖分子的称为“二糖”或“双糖”；水解以后产生多个单糖分子的称为“多糖”。

1. 单糖

葡萄糖与果糖都属于单糖，它们的分子式均为 $C_6H_{12}O_6$ ，互为同分异构体。两者的结构简式如下：



葡萄糖



果糖

纯净的葡萄糖是无色晶体，有甜味，易溶于水，稍溶于乙醇，不溶于乙醚。葡萄糖是自然界中分布最广的单糖，广泛存在于植物的果实、种子、花、叶中。

学习聚焦

- ☒ 了解葡萄糖的结构特点、主要性质与应用
- ☒ 了解淀粉、纤维素及其与葡萄糖的关系
- ☒ 认识氨基酸的结构特点和主要性质
- ☒ 知道氨基酸与蛋白质的关系
- ☒ 认识蛋白质的性质
- ☒ 知道脱氧核糖核酸与核糖核酸

知识回放

- 葡萄糖的检验
- 氨基与酰胺基

实验探究



葡萄糖的还原性



葡萄糖分子含有醛基，根据醛基的性质，预测葡萄糖能发生哪些反应？请设计实验方案验证葡萄糖是否具有还原性。

所提供试剂：葡萄糖溶液、硝酸银溶液、硫酸铜溶液、氢氧化钠溶液、氨水。

实验方案：_____。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

葡萄糖分子中含有醛基，能发生银镜反应，也能与新制氢氧化铜反应生成砖红色的氧化亚铜沉淀，因此葡萄糖具有还原性，属于还原性糖。

果糖广泛分布在植物中，在水果和蜂蜜中的含量较高。纯净的果糖是无色晶体，不易结晶，通常为黏稠性液体，易溶于水、乙醇和乙醚。

拓展视野

单糖的链状结构与环状结构

现代仪器分析证明，葡萄糖分子中链状结构仅占 0.024%，绝大多数是以环状结构形式存在，核糖、脱氧核糖等其他单糖也有类似现象（图 4.1）。

在一定条件下，单糖链状与环状结构之间达到动态平衡而共存。在碱性条件下，果糖还能发生分子重排转化为葡萄糖等其他单糖。

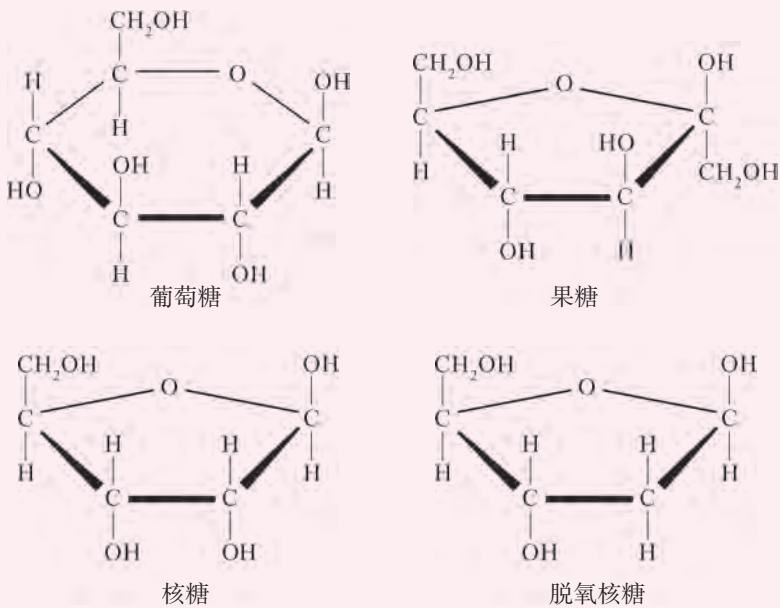
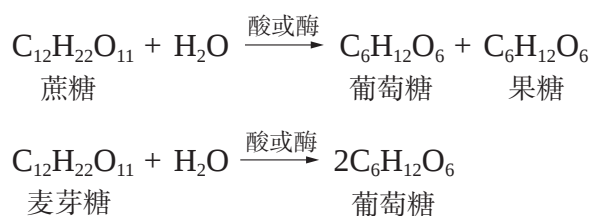


图 4.1 一些单糖的环状结构

2. 二糖

常见的二糖有蔗糖和麦芽糖。蔗糖是自然界中分布最广、最重要的二糖，在甘蔗和甜菜中的含量最为丰富。蔗糖能帮助人体更好地吸收铁元素。麦芽糖主要存在于发芽谷粒和麦芽中，也是淀粉在体内消化过程中的中间产物。

蔗糖和麦芽糖的分子式均为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，互为同分异构体，在酸性条件或酶的作用下都能水解形成单糖。蔗糖的水解产物为葡萄糖和果糖；麦芽糖的水解产物则全部是葡萄糖。



实验探究



蔗糖的水解



蔗糖不是还原性糖，但水解能产生具有还原性的单糖，请设计相关实验进行证明。

所提供试剂：蔗糖溶液、稀硫酸、氢氧化钠溶液、硫酸铜溶液、pH 试纸。

实验方案：_____。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

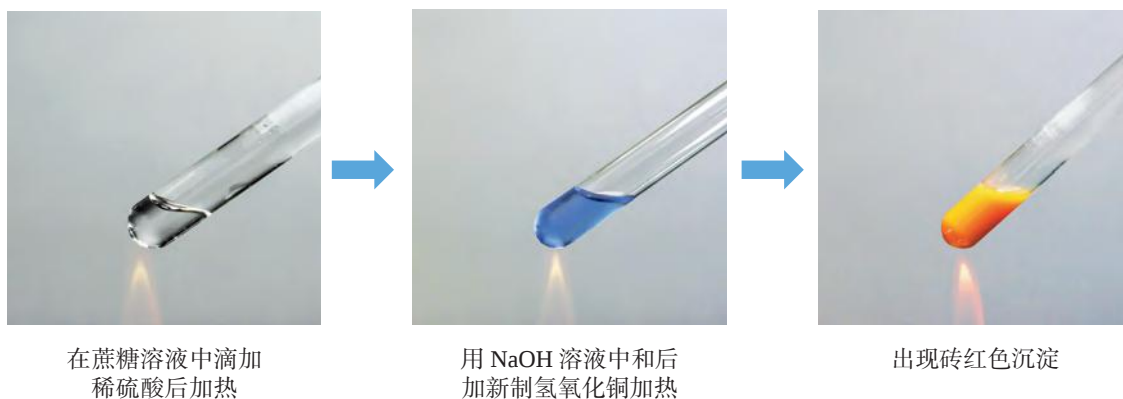


图 4.2 蔗糖水解产物中含有还原性糖

3. 多糖

淀粉和纤维素是最重要的多糖。它们都是由葡萄糖单元构成的天然聚合物，其化学式均可用 $(C_6H_{10}O_5)_n$ 表示。但是两者中葡萄糖单元间成键方式存在差异，导致内部结构不同。此外，直链淀粉为螺旋状，纤维素分子为平行伸展的链式结构，形成纤维素束（图 4.3）。两者性质和功能差异明显，如人体消化系统可以消化淀粉，却不能消化纤维素；而牛、马和羊等食草类动物却能以纤维素为主要能量来源。

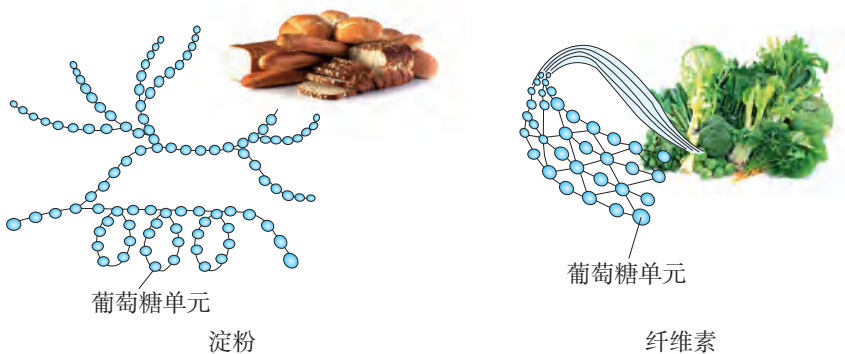
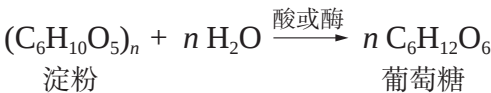


图 4.3 淀粉、纤维素的微观结构差异

淀粉溶液遇碘显蓝色^①。在酸或酶作用下，淀粉水解最终生成葡萄糖。



拓展视野

直链淀粉遇碘为何会变蓝

结构研究表明，直链淀粉分子链并不是直线形，而是螺旋形，形成许多空腔，具有很好的吸附性能。当淀粉遇到碘时，碘分子可以进入淀粉的螺旋空腔（图 4.4），形成一种蓝色的配合物。这种结合是不稳定的，当受热时，碘分子会离开，溶液的蓝色相应也会褪去。

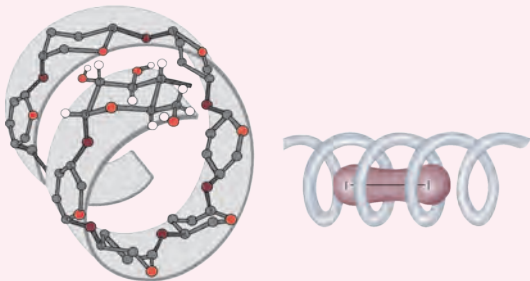


图 4.4 直链淀粉分子的螺旋结构及其吸附碘的示意图

① 淀粉分直链淀粉和支链淀粉，其中直链淀粉的溶液遇碘显蓝色。

纤维素在一定条件下也能水解形成葡萄糖。纤维素主要用于纺织、造纸等工业。膳食纤维是重要的营养素。

糖类在自然界中分布广泛，并且具有可再生的特性。因此，用糖类为原料生产精细化学品和燃料以替代传统石油化工产品越来越引起重视。目前，以纤维素代替粮食用于开发生物乙醇燃料或制造微生物燃料电池，已成为生物质能源发展的新方向。

氨基酸与蛋白质

蛋白质是构成生命的主要基础物质。氨基酸是组成蛋白质的基本结构单位。氨基酸的种类、数目及排列顺序不同，从而构建出结构复杂、种类繁多和功能各异的蛋白质。

1. 氨基酸

氨基酸是分子中既含有氨基（—NH₂）又含有羧基（—COOH）的化合物。由蛋白质水解所得到的氨基酸分子中，氨基都在羧基旁的第一个碳（称为α碳）上，故称为α-氨基酸（图 4.5）。

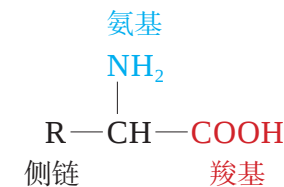


图 4.5 α-氨基酸的结构

组成蛋白质的α-氨基酸主要有二十种，它们的差异就在于侧链（—R）不同（表 4.1）。

表 4.1 一些氨基酸的结构与名称

结构	侧链（—R）	名称
NH₂ CH₂—COOH	—H	甘氨酸
NH₂ CH₃—CH—COOH	—CH ₃	丙氨酸
NH₂ HOOC—CH₂—CH—COOH	—CH ₂ —COOH	天冬氨酸

有机物中的氨基（—NH₂）的化学性质与氨气比较接近，都具有碱性。氨基酸分子内同时存在酸性基团（—COOH）和碱性基团（—NH₂），既能与碱又能与酸发生反应，属于两性化合物。

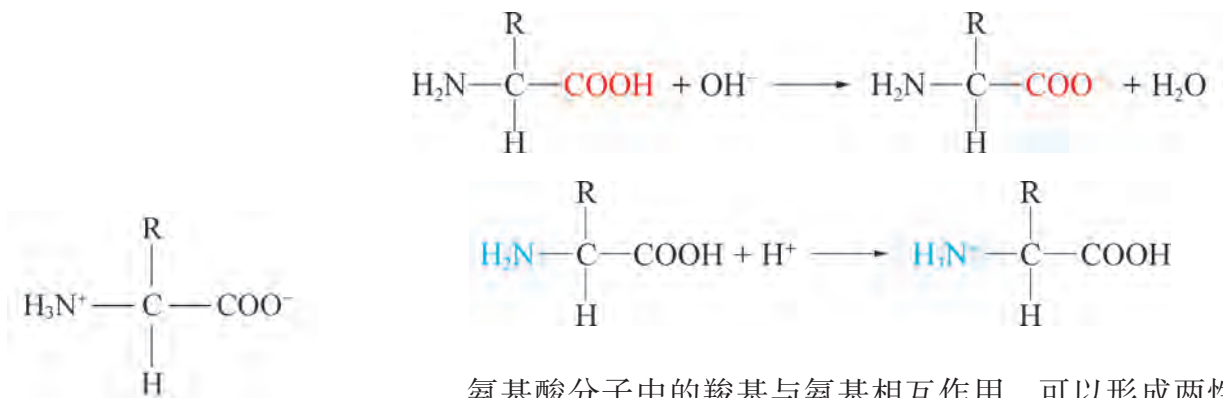


图 4.6 氨基酸两性离子

氨基酸分子中的羧基与氨基相互作用，可以形成两性离子（又称内盐）（图 4.6）。

实验探究



检验氨基酸的方法



向一洁净试管中加入 1 mL 0.1% 茚三酮水溶液，滴加 1% 甘氨酸水溶液后加热。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

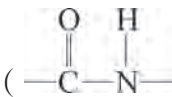


图 4.7 利用茚三酮反应采集指纹

在加热及弱酸性条件下，氨基酸能与茚三酮反应生成蓝紫色物质。该显色反应非常灵敏，被广泛应用于氨基酸的鉴定。在法医学上，可利用该反应来采集现场指纹（图 4.7）。

2. 多肽与蛋白质

氨基酸分子之间能发生脱水缩合，形成含有酰胺键（—C(=O)—NH—）的一类化合物，称为肽。肽分子中的酰胺键称为肽键。在一定条件下，肽键也能水解断裂，重新形成羧基与氨基（图 4.8）。



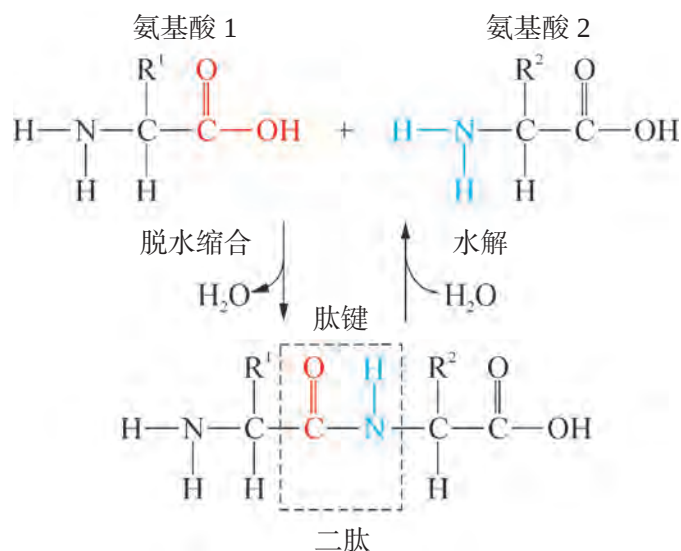


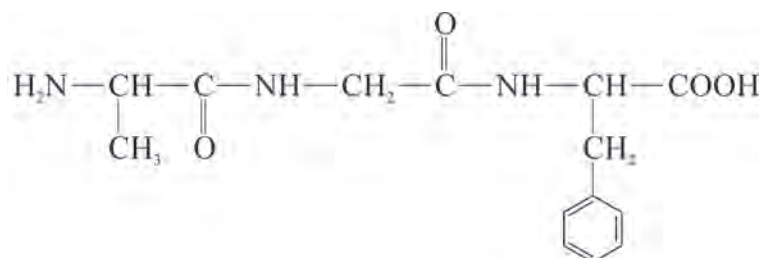
图 4.8 肽键的形成与水解

两分子氨基酸脱水缩合形成二肽；三分子氨基酸脱水缩合形成三肽，以此类推。通常把大于十肽的分子称为多肽。

想一想

?

某一个肽分子结构如下所示：



该肽分子由几个氨基酸脱水缩合形成？这些氨基酸的结构分别是什么？

蛋白质是由 α -氨基酸通过肽键相连的生物大分子。通常将相对分子质量在 10 000 以上的称为蛋白质，在 10 000 以下的称为多肽。蛋白质的特殊功能和活性取决于多肽链的氨基酸组成、数目及排列顺序，也与其特定的空间结构密切相关。

拓展视野

蛋白质的结构

蛋白质种类繁多、结构复杂，大多数蛋白质分子的结构尚未明确。科学家将蛋白质的结构层次分为四级进行研究。

蛋白质中肽链上 α -氨基酸的线性序列称为一级结构，每种蛋白质都有唯一而确切的氨基酸序列。在一级结构中，不相邻的部分肽键之间可形成分子内氢键，从而使得多肽的链具有特定的结构，此为蛋白质的二级结构。在此基础上，同一条肽链上的氨基酸残基之间通过形成二硫键（S—S），进一步促使二级结构按照一定的形状卷曲，构成了蛋白质的三级结构。多个具有三级结构的多肽

链（称为亚基）在空间中的立体分布与相互作用等构成了蛋白质的四级结构（图 4.9）。

我国科学工作者在 1969 年至 1973 年期间，运用 X 射线衍射分析技术，先后在 2.5 Å（长度单位， $1\text{ Å}=10^{-10}\text{ m}$ ）和 1.8 Å 分辨率水平测定了猪胰岛素的晶体结构，这是我国阐明的第一个蛋白质的三维结构，达到当时国际先进水平（图 4.10）。

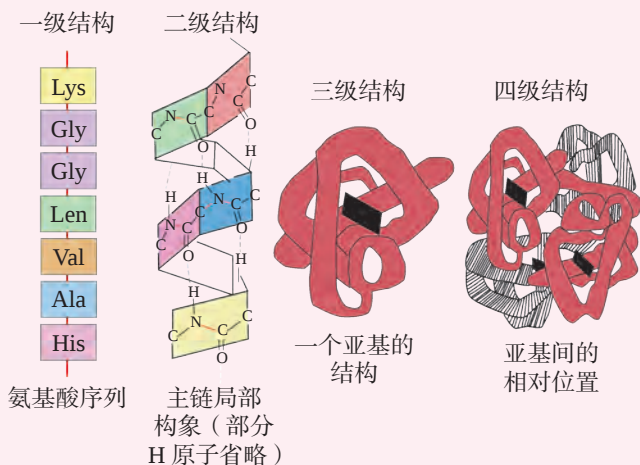
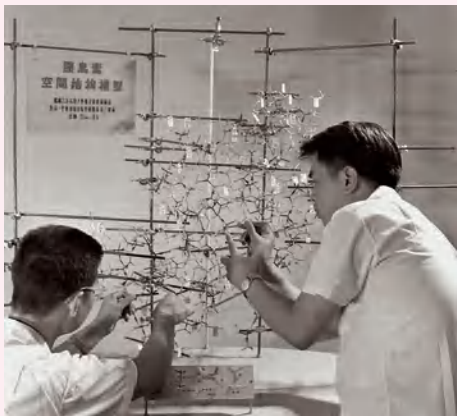


图 4.9 蛋白质各级结构示意图



1972 年发表的有关猪胰岛素晶体结构研究成果



科研人员根据测定结果搭建猪胰岛素空间结构模型

图 4.10 中国科学家测定的第一个蛋白质晶体结构

环境条件的变化容易影响蛋白质的内部结构，导致蛋白质功能特性产生变化，发生“盐析”或“变性”现象。含有苯环的蛋白质遇浓硝酸作用时会呈现黄色，该反应可用于检验这类蛋白质，如图 4.11 所示。

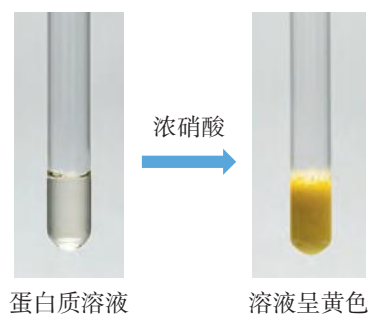


图 4.11 黄蛋白反应

核酸

核酸是生命奥秘所在，生物体的生长、发育、遗传、变异以及蛋白质的合成等都与核酸密切相关。核酸是以核苷酸为基本单元聚合形成的生物大分子。每一个核苷酸分子由三部分组成：含氮碱基、戊糖和磷酸基。磷酸基与戊糖分子间通过磷酸酯键连接，如图 4.12 所示。

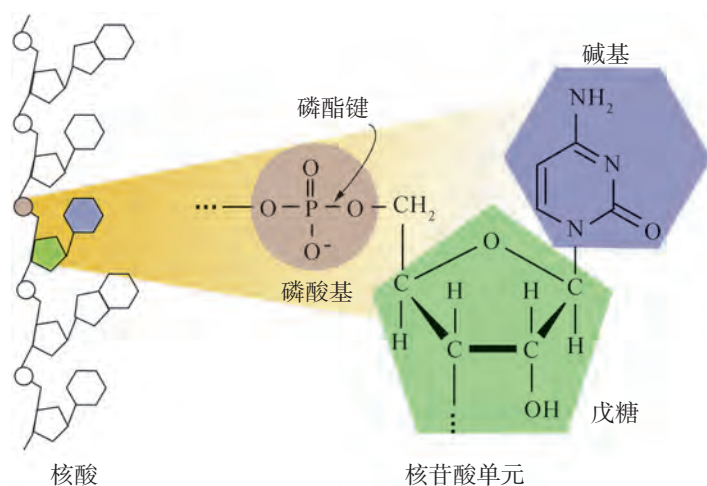


图 4.12 核酸与核苷酸单元结构

核苷酸中的戊糖可以是脱氧核糖或核糖，对应的核酸分别称为脱氧核糖核酸（DNA）和核糖核酸（RNA）。除了戊糖结构不同外，DNA 与 RNA 的含氮碱基也略有差异，

DNA 的四种含氮碱基分别是腺嘌呤 (A)、鸟嘌呤 (G)、胞嘧啶 (C) 与胸腺嘧啶 (T)，而 RNA 的四种含氮碱基除了胸腺嘧啶 (T) 用尿嘧啶 (U) 代替外，其余与 DNA 相同。

1953 年美国科学家沃森 (James Dewey Watson, 1928—) 和英国科学家克里克 (Francis Harry Compton Crick, 1916—2004) 共同提出了 DNA 结构模型，指出 DNA 是由两条核酸长链缠绕形成如旋转楼梯般的双股螺旋结构。碱基位于螺旋内侧，磷酸基和脱氧核糖位于螺旋外侧，两条 DNA 单链上的碱基之间严格遵循碱基互补配对规律形成氢键，从而使双螺旋能维持稳定存在，如图 4.13 所示。

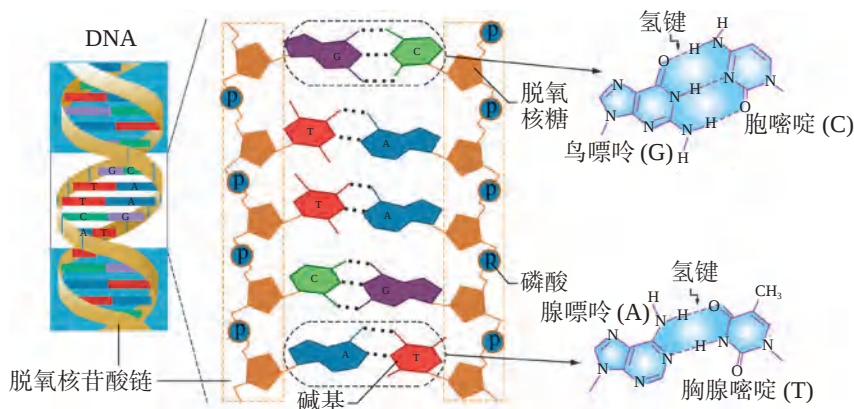


图 4.13 DNA 双螺旋结构与碱基互补配对规律

生物体的遗传信息都储存在 DNA 分子中，DNA 长链中碱基对不同的序列形成不同的遗传编码，这些遗传编码会先转录成 RNA 的形式，再用以合成各种不同的蛋白质，各种生物才能进行繁衍，生生不息。

生物大分子的化学结构一经测定，就可以在实验室中进行人工合成研究。中国科学家在该研究领域取得了令人瞩目的成绩，例如结晶牛胰岛素与酵母丙氨酸转移核糖核酸的人工合成，为人类认识生命，揭示生命奥秘奠定了理论基础。



学习指南

例题导引

问题：● 某学生设计并进行了三个实验，以检验淀粉的水解情况。

实验甲：

淀粉溶液 $\xrightarrow[\Delta]{\text{稀硫酸}}$ 水解液 $\xrightarrow{\text{氢氧化钠溶液}}$ 碱性溶液 $\xrightarrow{\text{碘水}}$ 溶液未变蓝

结论：淀粉已完全水解

实验乙：

淀粉溶液 $\xrightarrow[\Delta]{\text{稀硫酸}}$ 水解液 $\xrightarrow[\text{水浴加热}]{\text{银氨溶液}}$ 无银镜

结论：淀粉未发生水解

实验丙：

淀粉溶液 $\xrightarrow[\Delta]{\text{稀硫酸}}$ 水解液 $\xrightarrow{\text{氢氧化钠溶液}}$ 碱性溶液 $\xrightarrow[\Delta]{\text{新制氢氧化铜}}$ 砖红色沉淀

结论：淀粉已发生水解

请判断上述实验结论是否正确并说明理由。

分析：● 化学反应会受到环境酸碱性的影响，如淀粉的水解需要酸性环境、醛基的检验一般需要碱性环境等。当改变环境的酸碱性时，有时可能会导致反应无法进行，有时还可能会引发其他反应而造成干扰。实验甲中在碱性环境下用碘检验淀粉，会因为 I_2 与 OH^- 的反应而导致无法显色，因此不能作为淀粉不存在的依据。实验乙中在酸性环境下，葡萄糖无法与银氨溶液发生银镜反应，因此不能作为淀粉未水解的依据。实验丙的结论是正确的，但如果要证明淀粉部分发生水解，还应取水解液加入碘水，观察是否有显色现象。若溶液变蓝，则证明还有淀粉剩余，淀粉的水解反应并未完全。

练习巩固

1. 判断下列说法是否正确。

- (1) 糖类都含有 C、H、O 三种元素。 ()
- (2) 葡萄糖与蔗糖均能发生银镜反应。 ()
- (3) 淀粉与纤维素都是天然高分子化合物，都能水解成单糖。 ()

(4) 氨基酸是两性化合物，能与酸或碱反应生成盐。 ()

(5) 氨基酸和蛋白质均会变性。 ()

2. 将下列形成蛋白质分子结构的层次从小到大进行排列，依次是_____。

① 氨基酸

② 蛋白质

③ 二肽

④ 多肽

3. RNA 和 DNA 彻底水解后的产物 ()。

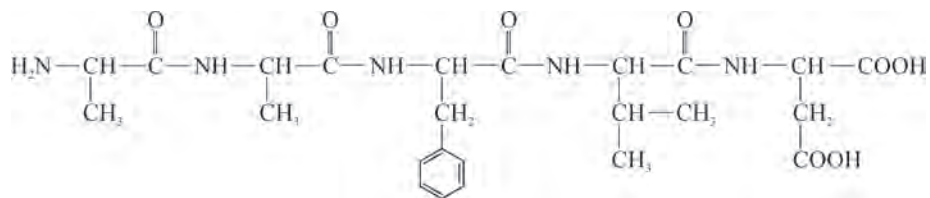
(A) 部分碱基不同，戊糖相同

(B) 部分碱基不同，戊糖不同

(C) 碱基相同，戊糖不同

(D) 碱基相同，戊糖相同

4. 某多肽分子的结构如下所示：



(第4题)

写出该多肽分子水解生成的各种氨基酸的结构简式。

在古代,人们使用的各种材料都是直接取自大自然的天然物质,或者把一些天然物质进行加工后制成的。随着生产领域的扩大,天然材料的品种和性能已经远远不能满足人类物质与文化生活需求的增长。20世纪以来,各种人工合成高分子材料应运而生,它们具有许多优于天然材料的性能。这些合成高分子的大量使用,改变了人类的生活方式,把人类物质文明的发展又向前推进了一大步。

聚合物的结构与性质

聚合物是由许多小分子单元重复连接而成的巨大分子,相对分子质量通常在 $10^4 \sim 10^6$ 。

同种聚合物分子的聚合度 n 大小并不相同,例如聚乙烯中 n 的范围大约是在 1 000 至 30 000,因此其中一个分子可能是 $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_{2\,000}$,而另一个分子则可能是 $\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_{20\,000}$ 。由此可见,聚合物实质上是由许多链节结构相同而聚合度不同的巨大分子所组成的混合物。

聚合物中巨大分子间的作用力很复杂,因此不同的聚合物具有不同的机械强度、硬度、弹性等性质。即使是同种单体形成的聚合物,由于结构差异,往往也呈现出不同的性质,可用于制造不同用途的物品。

学习聚焦

- ☒ 区分加聚反应与缩聚反应
- ☒ 对单体和高分子进行相互推断
- ☒ 认识聚合物结构与性质的关系

知识回放

- 加成反应
- 聚合反应与加聚反应
- 酯化反应

化学史话



聚乙烯生产工艺的发展

1933年,英国的两位化学家在高压下意外合成了聚乙烯,这是一种白色蜡状粉末,具有极好的化学稳定性:防水、无异味、耐碱,还有出色的绝缘性。1939年,第一个聚乙烯厂投入生产,产品被广泛用于各种军用设备。20世纪40年代后期,聚乙烯的生产工艺得到了很大的发展,通过使用高压管式反应器进行连续生产,聚乙烯产量与质量均得以迅速提升。这种用高压法生产的聚乙烯分子主链上具有许多支链,使得分子链无法整齐排布,因此密度较低,被称为低密度聚乙烯(LDPE)。低密度聚乙烯的熔点和机械强度较小,一般加工成塑料薄膜、电线护套等。1953年,德国化学家齐格勒(Karl Waldemar Ziegler, 1898—1973)发现了一种新型催化

剂，能使乙烯在相对温和的条件下进行聚合。用这种方法得到的聚乙烯分子主链上基本没有支链，分子链排布规整，因此具有较高的密度，称为高密度聚乙烯（HDPE）。高密度聚乙烯机械强度好，可以加工成瓶子、箱子、绳索等（图4.14）。

1957年，意大利化学家纳塔（Giulio Natta，1903—1979）实现了聚丙烯等其他聚合物的合成，开创了塑料的新天地。齐格勒和纳塔也因此共同获得了1963年的诺贝尔化学奖。

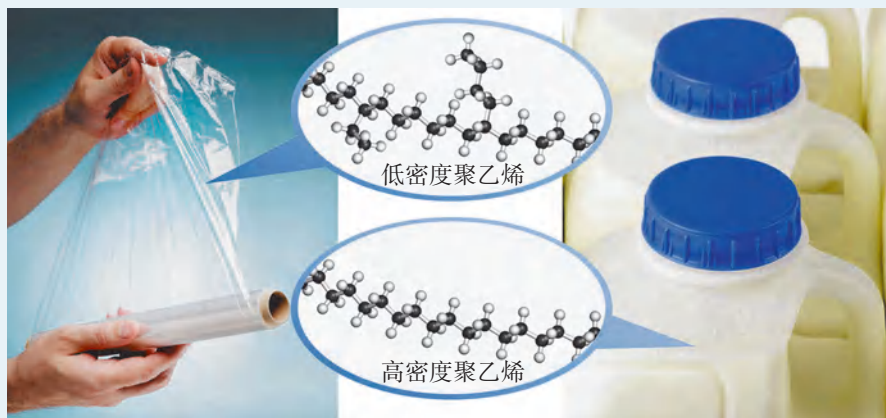


图 4.14 低密度聚乙烯与高密度聚乙烯

合成聚合物的方法

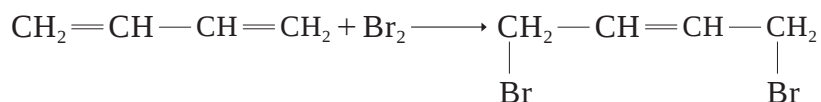
19世纪时，科学家们已经制造出少量高分子化合物，但由于受当时科技发展水平的限制，未能认识到聚合物的本质，无法进行大量生产。20世纪30年代，随着酚醛树脂等一批高分子化合物工业化生产的实现，人们对聚合物的组成结构与反应原理的了解逐渐深入，新的聚合物单体不断出现，具有工业化价值的高效催化聚合方法不断产生。目前根据过程的不同，聚合反应主要分为两类：加成聚合（加聚）反应和缩合聚合（缩聚）反应。

1. 加成聚合反应

由乙烯形成聚乙烯的反应属于加成聚合反应。在加聚反应过程中，单体分子没有失去任何原子，因此所得聚合物的链节原子组成与单体原子组成相同。常见的加聚反应产物除聚乙烯外，还有聚丙烯、聚氯乙烯^①、聚苯乙烯等。

^① 聚氯乙烯有毒，不能用于制造食物容器或婴幼儿玩具。

存在单双键交替结构的烯烃（如 1,3-丁二烯）在发生加成反应时，除了两个双键各自进行加成外，在一定条件下两个碳碳双键还能一起断裂，又同时生成一个新的双键，这种特殊的加成方式叫做 1,4-加成。例如：



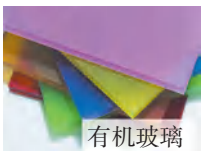
相应地，1,3-丁二烯在聚合时，也会发生 1,4-加聚反应，产物称为顺丁橡胶，是一种应用十分广泛的合成橡胶。



书写表达



我们可以通过单体来推测加聚产物的结构，也可以通过加聚产物的链节推断形成该聚合物的单体。请思考并完成下表。

单体结构简式	聚合物的结构简式	聚合物名称	生活中的实例
	$\left[\text{CH}_2-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	聚苯乙烯	 泡沫塑料
$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{COOCH}_3$		聚甲基丙烯酸甲酯	 有机玻璃
	$\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\underset{\text{Cl}}{\text{C}}-\text{CH}_2 \right]_n$	氯丁橡胶	 潜水服

两种或两种以上单体共同参加聚合反应，所形成的聚合物称作共聚物。利用共聚反应可设计和制造出符合人们所要求性能的聚合物，大大扩充了高分子材料的品种和应用领域。例如由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯组成的三元共聚物简称 ABS，在物理性能上具有刚、硬、韧的特征，是目前应用最广泛的一种工程塑料（图 4.15）。



图 4.15 用 ABS 塑料制作的积木

拓展视野

聚四氟乙烯

聚四氟乙烯的商品名称为“特氟龙”，这是一种以四氟乙烯为单体聚合而成的合成高分子材料。聚四氟乙烯不易受其他化学物质腐蚀，具有耐高温的特点，是很好的绝缘体。

聚四氟乙烯也是摩擦系数最低的固体之一，用以作平底锅和其他炊具的不粘涂层。国家游泳中心（“水立方”）的外立面材料所用的就是乙烯-四氟乙烯共聚物（ETFE）（图 4.16），具有耐腐蚀性、保温性佳、自清洁能力强的特点。



图 4.16 “水立方”外立面所用的 ETFE 膜材料

2. 缩合聚合反应

缩聚反应与加聚反应不同，在生成聚合物的同时，一般伴随有小分子（如水、卤化氢、氨等）生成（图 4.17）。如对苯二甲酸（ $\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$ ）与乙二醇（ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ）之间发生缩聚反应时，两种单体彼此发生酯化反应，在形成酯键的过程中释放出水分子（图 4.18）。

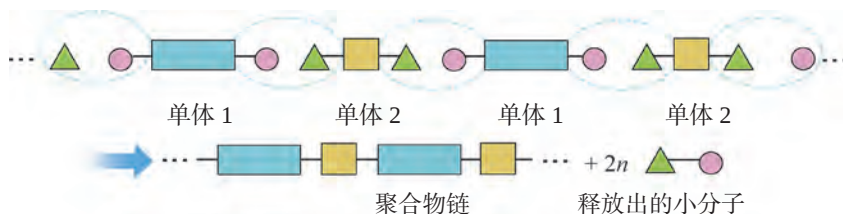


图 4.17 缩聚反应示意图

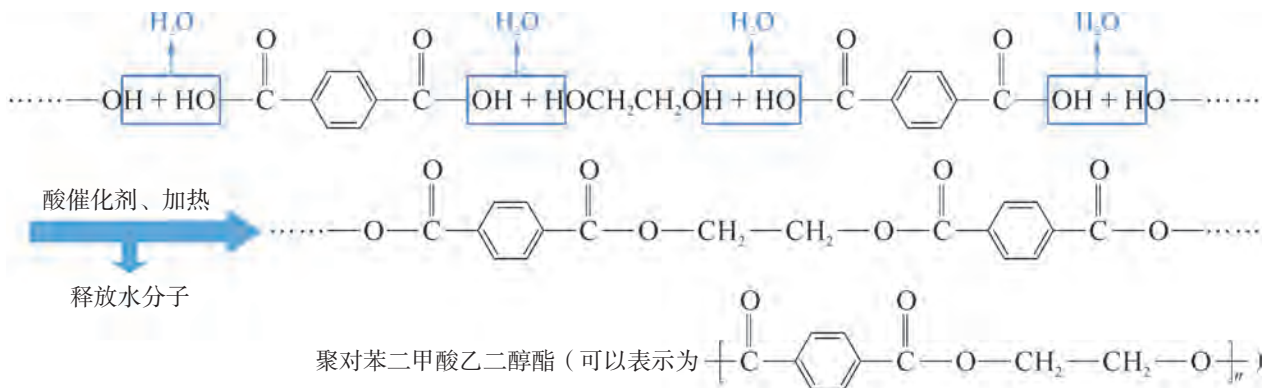
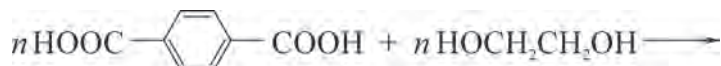


图 4.18 对苯二甲酸与乙二醇的缩聚反应^①

① 工业上还可以用对苯二甲酸二甲酯与乙二醇缩聚制备聚对苯二甲酸乙二醇酯，同时生成小分子甲醇。

书写表达

请完成对苯二甲酸与乙二醇缩聚反应的化学方程式。



在缩聚反应过程中，由于生成了小分子，因此所得聚合物的链节原子组成与单体原子组成不同。此外，除了二元羧酸、二元醇外，常见能发生缩聚反应的有机物还有羟基酸^①、氨基酸等。

想一想

?

要得到表 4.2 中的高分子，各需要几种单体？单体可能的结构简式是什么？

表 4.2 常见缩聚产物的结构、名称与应用

聚合物结构	聚合物名称	生活中的实例
$\left[\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_5-\text{NH} \right]_n$	聚酰胺 6 (尼龙-6)	 丝袜
$\left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	聚对苯二甲酰对苯二胺 (凯夫拉)	 防弹衣
$\left[\text{O}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{C}(=\text{O}) \right]_n$	聚乳酸	 免拆型手术缝合线

① 羟基酸是指分子中同时含有羟基和羧基的有机物。

合成高分子材料

通用的合成高分子材料包括塑料、橡胶、合成纤维、涂料、黏合剂等。随着科技的进步，许多具有特殊性能和用途的新型高分子材料不断问世，它们能满足光学、电学、化学、生物学、医学等方面的要求，称为功能高分子材料。

1. 塑料

塑料被广泛用于取代木材、石材、皮革、金属、玻璃、陶瓷等传统材料。常见的塑料有聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯。

不少塑料受热时会软化、发生流动而变形，冷却后又会硬化并保持一定形状，这种现象可交替反复进行，这种性质被称为热塑性，大多数线形或支链型聚合物具有这种性能。有些高分子材料成型后内部分子链之间产生交联，形成三维的网状结构，当再次加热时就不能再变软流动，我们称这种性质为热固性，酚醛树脂等高分子具有这种性能（图 4.19）。

2. 橡胶

按照制成方式的不同，橡胶可以分为天然橡胶和合成橡胶两类。

天然橡胶的主要成分是聚异戊二烯，未经加工的生胶通常弹性、强度等性能较差。工业上用硫对生胶进行改良处理，这个过程称为“硫化”。硫化后线性结构的橡胶分子间发生交联，从而使橡胶的弹性、强度等诸多性能都得到增强（图 4.20）。

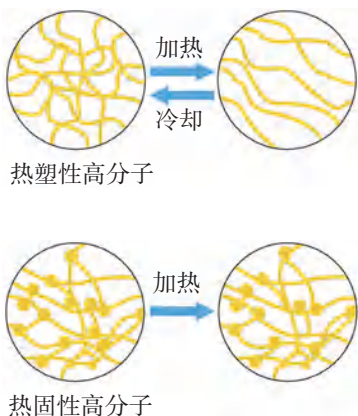


图 4.19 热塑性塑料与热固性塑料受热时结构变化示意图

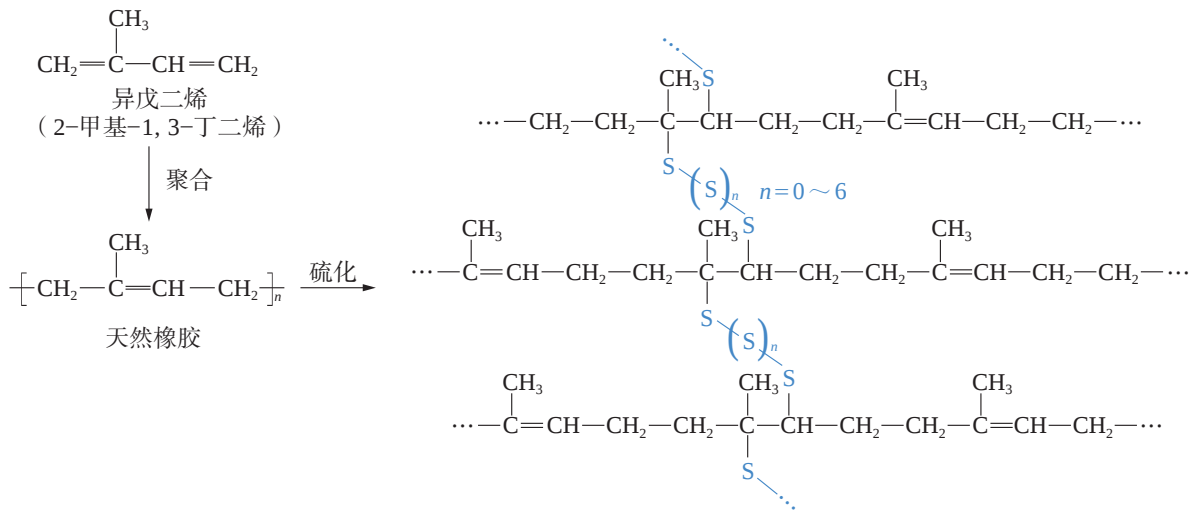


图 4.20 天然橡胶单体、聚合物与硫化后的结构

合成橡胶通过人工方法制得，主要品种有顺丁橡胶、合成天然橡胶、氯丁橡胶、丁腈橡胶、丁苯橡胶、硅橡胶等。相较于天然橡胶，它们在耐磨性、耐热性、抗老化等方面有着独特的优势。

3. 合成纤维

合成纤维是一类重要的线型有机高分子化合物。常见的合成纤维包括尼龙（聚酰胺纤维）、涤纶（聚酯纤维）、氨纶（聚氨酯纤维）、腈纶（聚丙烯腈纤维）、丙纶（聚丙烯纤维）、维纶（聚乙烯醇缩醛纤维）等。

合成纤维具有强度高、抗腐蚀、质轻、耐用等优点，其产品随处可见。例如，用丙纶无纺布制作医用纱布、口罩、湿巾等，生活中使用的环保袋材质也多为丙纶（图 4.21）。由于合成纤维在透气性、吸湿性等方面不如天然纤维，为了改善面料性能，往往将两种或多种纤维混纺。例如，腈纶与羊毛混纺的面料蓬松柔软，兼有羊毛保暖透气和腈纶抗菌抗蛀的性能（图 4.22）。

4. 功能高分子

功能高分子之所以具有特定的功能，是由于在分子链中结合了特定的功能基团，或者与具有特定功能的其他材料进行了复合。例如，某些链节上具有单双键交替结构的高分子经过某些特定处理后，会产生一定的导电性，其中最具有代表性的就是导电率达到了金属水平的聚乙炔（图 4.23）。科学家利用这一特点，制造出了一系列导电高分子材料，并开发出越来越多的具有特殊性能的新产品（图 4.24）。

又如，在具有网状结构、不溶性的高分子化合物中引入某些活性基团，可以得到具有离子交换能力的树脂。这些活性基团能够俘获水中的正离子或负离子，同时释放出 H^+ 或 OH^- ，借助这种离子交换过程，可以实现水的纯化（图 4.25）。

在医学上，将药物活性分子与高分子载体结合后，可以控制药物活性分子在人体内的释放浓度与速度，发挥更好的疗效（图 4.26）。



图 4.21 丙纶无纺布环保袋



图 4.22 腈纶与羊毛混纺织物

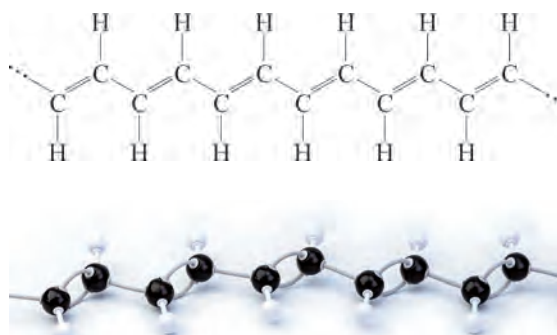


图 4.23 聚乙炔的结构与球棍模型

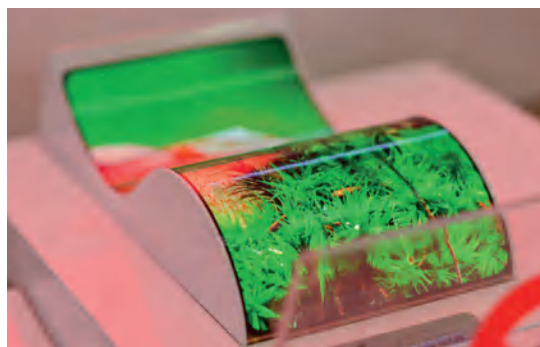
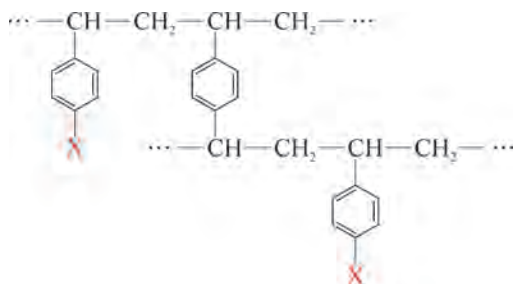


图 4.24 用导电高分子材料制作的柔性显示屏



阳离子交换树脂 $X = -SO_3H, -COOH$ 等

阴离子交换树脂 $X = -N^+(CH_3)_3OH^-$ 等

图 4.25 离子交换树脂的结构

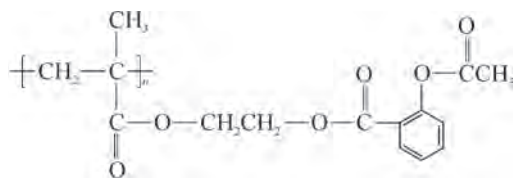
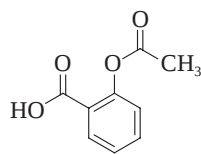


图 4.26 阿司匹林（上）与缓释长效阿司匹林（下）的结构简式

链接学科

材料化学

材料是人类社会前进的物质基础，材料的发展推动着人类社会的进步，成为人类文明发展的里程碑。材料更是科技进步的核心，与能源、信息并列为现代科学的三大支柱。一个国家材料的品种和产量是直接衡量其科学技术、经济发展水平和人民生活水平的重要标志之一。

材料化学是从化学的角度研究材料的设计、制备、结构、性质和应用的一门学科，属于材料学与化学的交叉学科。材料化学最初源于陶瓷制造与冶金学，进入 19 世纪后，高分子化学的兴起为材料化学开辟了新的领域。橡胶、塑料、生物材料等革命性技术迅速发展，为现代工农业、交通运输、医疗卫生、军事技术，以及人们衣、食、住、行各方面，提供了多种性能优异的材料。随着科学技术的进步和经济的发展，具有高强度、高韧性、耐高温、耐极端条件等高性能的高分子材料发展十分迅速，为电子、航天工业等提供了必需的新材料。

塑料的回收与再利用

高分子材料的大量使用给人们的生活生产带来了便利，但由于有些塑料制品不易被生物降解^①，随意弃置会对生态环境造成污染，我们形象地称之为“白色污染”。

① 生物降解作用是指通过微生物作用将有机物转化为二氧化碳和水的过程。

我们可以通过减少使用、重复利用以及分类回收等方式，降低塑料废弃物的产生。

另一种从源头上解决废弃塑料制品问题的方法是开发可降解塑料。用天然可再生资源制造出来的聚合物通常都是可降解和无毒的，例如聚乳酸可由玉米等粮食作物发酵制得乳酸进行缩聚得到，同时聚乳酸也可在自然界的微生物催化作用下降解。图 4.27 总结了聚乳酸的生产与消耗的循环过程。



图 4.27 聚乳酸的生产及消耗循环

资料库

部分塑料分类回收标识



PET
聚对苯二甲酸
乙二醇酯



HDPE
高密度聚乙烯



PVC
聚氯乙烯



LDPE
低密度聚乙烯



PP
聚丙烯



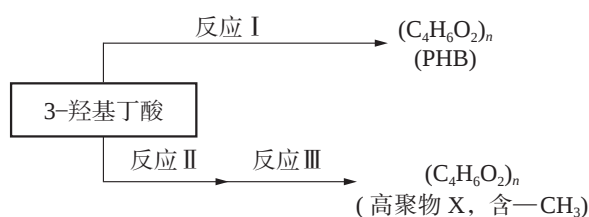
PS
聚苯乙烯



学习指南

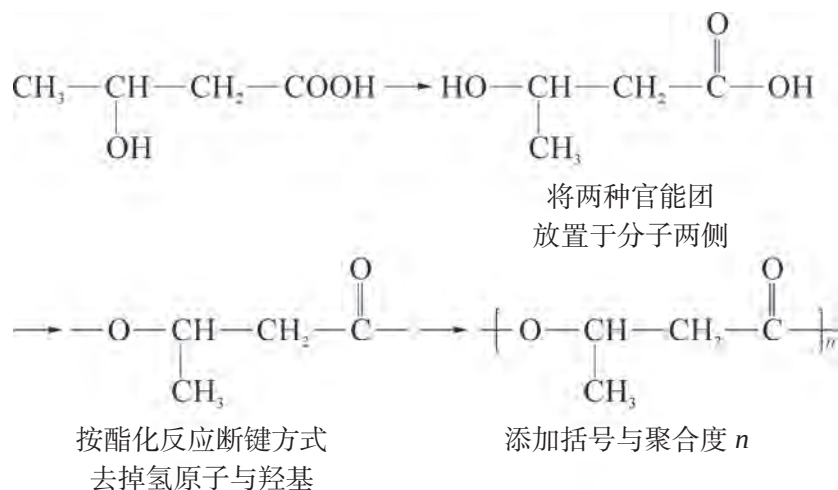
例题导引

问题：● 以下是以 3-羟基丁酸（ $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$ ）为原料合成两种高分子的路线：

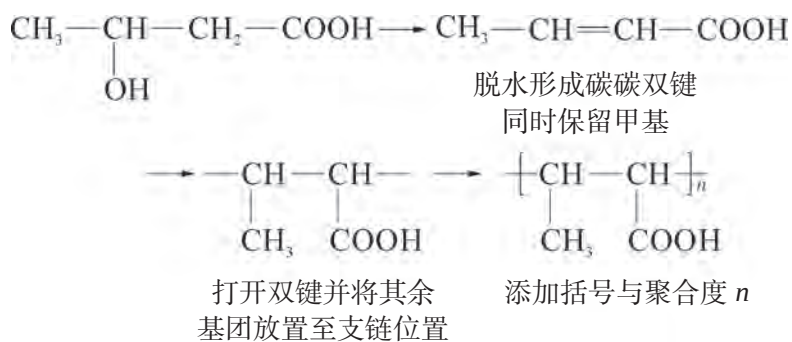


已知合成两种高分子的聚合方式不同。写出 PHB 与 X 的结构简式。

分析：3-羟基丁酸的结构中含有羟基和羧基两种官能团，且 3-羟基丁酸的分子式为 $C_4H_8O_3$ ，与 PHB 链节组成相比，减少了两氢一氧，因此 PHB 应为单体通过酯化过程进行缩聚的产物。可按以下步骤书写 PHB 结构：



X 通过加聚反应制得，其单体分子组成应与链节组成相同，为 $C_4H_6O_2$ ，结构中含有碳碳双键与甲基。由 3-羟基丁酸通过消去反应可以得到这种单体。可按以下过程书写 X 的结构：



练习巩固

- 判断下列说法是否正确。
 - 同种单体形成的高分子性质相同。 ()
 - 聚乙烯分子的链节是 $-\text{CH}_2-$ 。 ()
 - 含有碳碳双键的单体发生加聚反应后，产物中不存在碳碳双键。 ()
 - 制备缩聚产物都需要两种或两种以上单体。 ()

(5) 只含有一种官能团的有机物也有可能发生缩聚反应。 ()

(6) 天然高分子都是可降解的, 合成高分子都是不可降解的。 ()

2. 乙烯和丙烯按物质的量之比 1:1 聚合时, 可生成聚合物乙丙树脂, 写出其可能的结构简式_____。

3. 聚碳酸酯 (简称 PC) 具有很好的光学性能, 可用于制作灯罩、镜

片、光盘等。传统上用双酚 A ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$) 与有毒的光气

($\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{Cl}$) 经缩聚反应制备聚碳酸酯, 已知此过程中会产生 HCl 小分子。

(1) 请写出聚碳酸酯的结构简式。

(2) 一种新的制备聚碳酸酯的方法是用双酚 A 与碳酸二甲酯

($\text{CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{OCH}_3$) 缩聚, 请写出相应反应的化学方程式。新方法与传统方法相比有何优势?

4. 聚乙烯塑料难以降解, 处理不当会造成严重的“白色污染”。常见的处理方法有填埋法、焚烧法与热解法等。其中热解法是将聚乙烯塑料隔绝空气加强热使其分解, 部分热解产物如下表:

产物	氢气	甲烷	乙烯	丙烯	炭黑	其他液态烃
质量分数 (%)	12	24	12	16	6	30

请分析用填埋法、焚烧法与热解法处理聚乙烯废塑料, 相对较优的是哪一种方法, 说明理由。

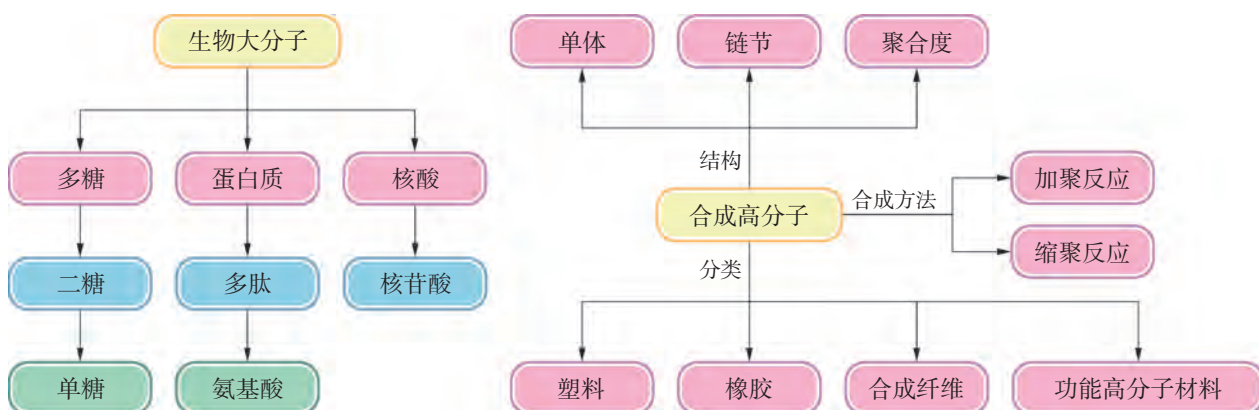


本章复习

素养提升

- 通过对自然现象、生活生产事实的解释或实际问题的解决，认识生物大分子和合成高分子的结构、性质与应用，体会有机化学对生命科学、材料科学等相关学科发展的重要价值。
- 认识糖类和蛋白质的组成和结构特点；能设计实验方案探究葡萄糖的化学性质，体会官能团对有机物性质的影响。
- 认识加聚反应与缩聚反应的特点；能对单体和高分子进行相互推断。
- 运用化学原理和方法，对营养健康、材料选择与使用、垃圾处理等社会性议题作出有科学依据的判断、评价和决策。

核心框图



练习巩固

1. “丝绸”是中国的名片，其主要成分是（ ）。
(A) 纤维素 (B) 蛋白质 (C) 聚乙烯 (D) 聚酯
2. 葡萄糖是一种单糖的主要原因是（ ）。
(A) 糖类中含碳原子数最少 (B) 不能再水解成更简单的糖
(C) 分子中只有一个醛基 (D) 葡萄糖与果糖是同分异构体
3. 向甲、乙两支试管中加入蛋白质溶液后，分别滴加饱和 NaCl 溶液和 CuSO_4 溶液，均有固体析出。下列结论中正确的是（ ）。
(A) 甲中蛋白质变性，乙中蛋白质未变性
(B) 甲中蛋白质未变性，乙中蛋白质变性

(C) 甲、乙中蛋白质均未变性

(D) 甲、乙中蛋白质均变性

4. 回答下列问题:

(1) 为何加热、紫外线照射和涂抹酒精等方法都能消毒杀菌?

(2) 为什么甲醛溶液 (福尔马林) 可以保存动物标本?

(3) 误食重金属盐中毒时, 为何可服用蛋清、牛奶或豆浆等以减轻毒性?

5. 某聚合物结构片段为 $\cdots \text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{OCH}(\text{CH}_3)\text{C}(=\text{O})\text{O}\cdots$, 由于该聚合物可被

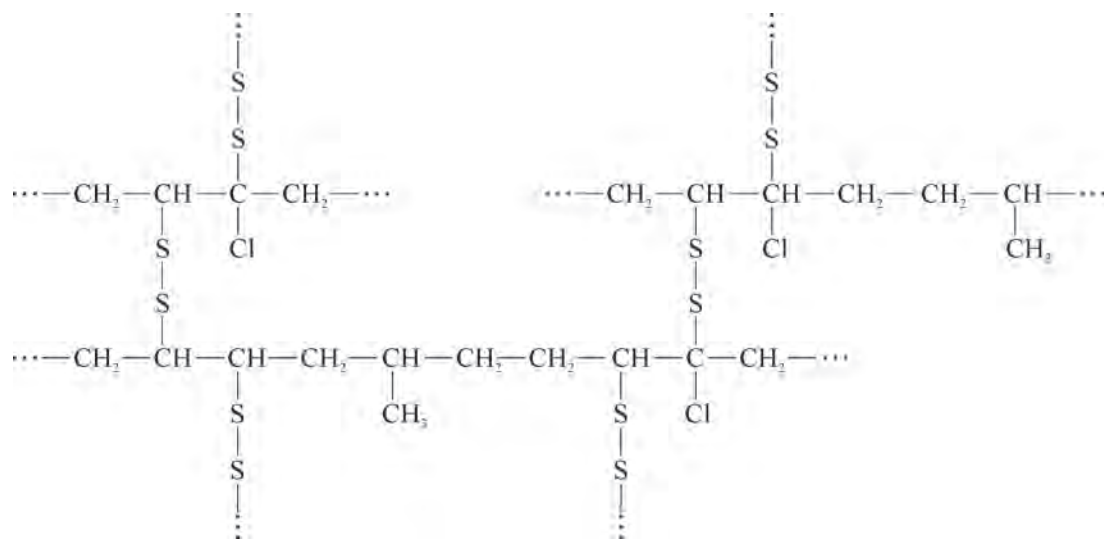
人体吸收, 因此常用作外科缝合手术的材料。写出合成该聚合物的单体的结构简式。

6. 水性黏合剂聚乙烯醇是聚乙酸乙烯酯 ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$) 经碱性水解制得的。

(1) 写出由聚乙酸乙烯酯制备聚乙烯醇的化学方程式。

(2) 怎样制取聚乙酸乙烯酯? 写出反应物的名称。

*7. 某橡胶硫化后的部分结构如下所示:



(第7题)

从结构看, 合成这种橡胶的单体至少有哪几种? 写出它们的结构简式。

体验 · 分享

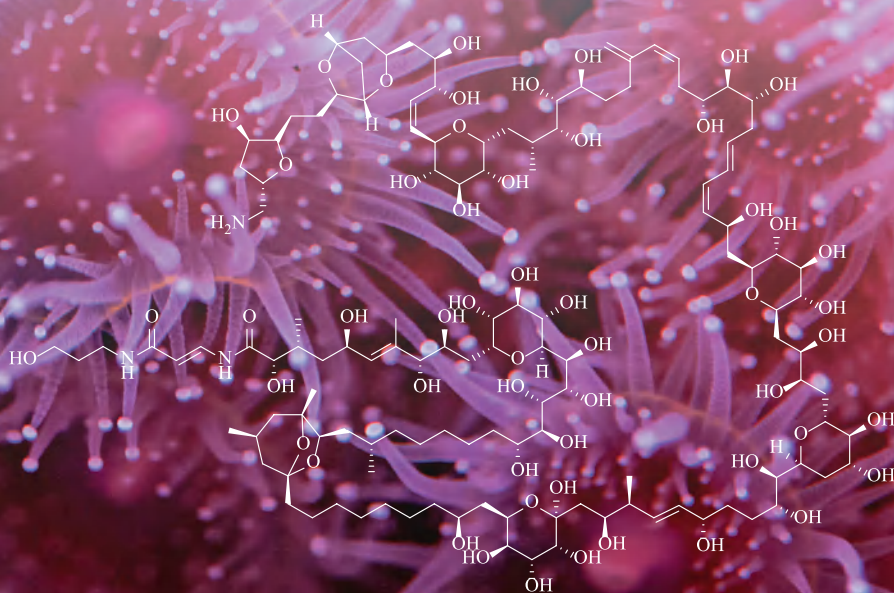
在下列选题中，开展文献、调查、实验等研究，并将成果和体会制作成海报、演示文稿，进行分享和交流。

- ∞ 糖类通常能在生物体内找到。以葡萄糖、果糖、蔗糖、纤维素和淀粉作为例子介绍有关简单糖类化合物的结构和用途。
- ∞ 我们从食物中摄取的蛋白质在人体内是如何变化的？需要经过怎样的过程才能使食物中的蛋白质转化为人体蛋白质？
- ∞ 什么是功能高分子？你身边的生活中的功能高分子有哪些？以其中一种为例，介绍该功能高分子的结构、特性与应用等。
- ∞ 牛奶主要是由水、脂肪、蛋白质与乳糖所组成，其中蛋白质中酪蛋白所占的比例有 80%。利用生活中常见的白醋与小苏打粉能从牛奶中提取酪蛋白并将其制成具有黏性的胶水。请查阅资料后制作一份牛奶胶水，测试其黏合木材的强度，并解释酪蛋白能作为黏合剂的原理。
- ∞ 在建筑物装饰时工人会用到一种填嵌缝隙或固定门窗玻璃等的膏状材料，称为“油灰”，这也是一种聚合物。我们可以用白乳胶、硼砂和水来制造油灰。请查阅资料后制作一份油灰，感受产物的手感与弹性。预测一下如果改变硼砂的使用量会对油灰的性能产生怎样的影响？尝试进行实验以验证你的预测。

第 5 章

有机化合物的合成与研究

全合成是以自然界生物体中分离、鉴定出的某种分子作为合成目标的一类有机合成。1994 年，化学家们完成了岩沙海葵毒素的全合成，这是目前已完成化学全合成中相对分子质量最大、手性碳原子最多的天然产物之一，其全合成路线设计之精巧，合成操作难度之大，堪称攀登有机合成领域的珠穆朗玛峰。



5.1 有机合成初步

5.2 研究有机化合物的一般方法

人类对有机化合物的研究经历了“从动植物中提取、分离、提纯一些天然产物”到“研究有机化合物的组成、结构、性质和应用”，再到“根据需要对有机化合物分子进行修饰、设计和合成”的发展过程，这也是有机化学发展的必经之路。

本章主要了解有机合成的基本方法和程序，了解研究有机化合物的一般方法，提升运用有机化学知识分析问题和解决问题的能力，更深刻地认识有机化学的价值。



有机合成是有机化学的核心。现代有机合成不仅能制备自然界中存在的天然有机物，而且还能创造自然界中不存在的新物质。有机合成能满足人类在材料、能源、医药、生命科学、环境科学等领域的需求，直接或间接地为人类提供了大量的必需品。在学习如何进行合成工作之前，我们先要学习如何进行合成路线设计并对其进行优化。

有机合成的一般过程

有机合成一般是利用化学方法将简单的有机物或无机物制成比较复杂的有机物的过程。通过有机反应使原料分子的化学键发生断裂，形成新的化学键，得到第一个中间体（中间产物）；再进行第二步反应，合成出第二个中间体……经过多步反应，最终得到目标产物（图 5.1）。

有机合成主要通过官能团的引入、转化与碳骨架的构建来实现。有机物的反应往往围绕官能团展开。了解官能团之间相互转化的关系，可以知道在有机物分子中引入或转化常见官能团的一些方法。

想一想

?

请在图 5.2 中按照样例在箭头上注明所需试剂与条件，并根据图中所示的转化关系，归纳在有机物分子中引入碳碳双键、卤原子和羟基的常用方法。

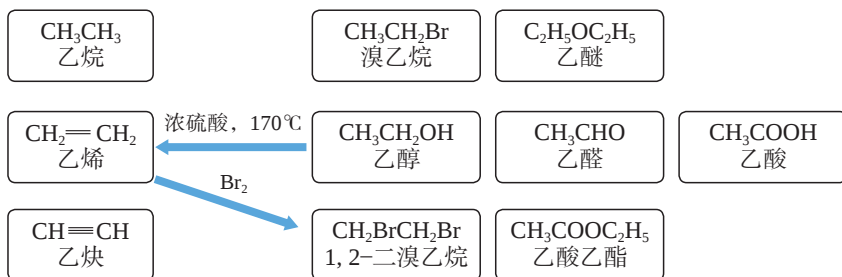


图 5.2 一些有机物间的转化关系

引入碳碳双键的方法：醇的消去反应、_____；

引入卤原子的方法：_____；

引入羟基的方法：_____。

学习聚焦

- ✓ 了解有机合成的概念及一般过程
- ✓ 了解设计有机合成路线的一般方法
- ✓ 认识有机合成中官能团引入、转化与碳骨架构建的方法
- ✓ 了解优化合成路线的指导思想

知识回放

- 官能团
- 有机反应类型

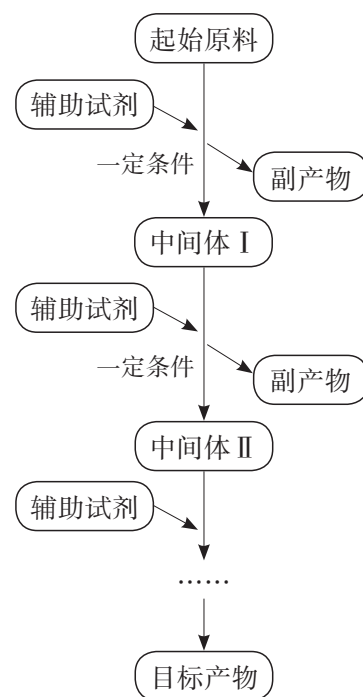


图 5.1 有机合成一般过程示意图

碳骨架的构建是有机合成的另一种重要方法，其包括增长或缩短碳链、成环或开环等。随着对有机合成的深入研究，许多可用于构建碳骨架的新反应陆续被发现，这些反应大多效率高、选择性好、反应条件温和，已成为现代有机合成的有效手段。

化学史话



复杂天然有机物合成的开拓者——伍德沃德

美国化学家伍德沃德（Robert Burns Woodward, 1917—1979）是在有机合成化学理论和实践上均取得划时代成果的有机化学家，他以极其精巧的技术，合成了奎宁、胆甾醇、叶绿素等多种复杂的有机物。据不完全统计，他合成的复杂有机物达 20 多种，被称为“现代有机合成之父”。

1965 年，伍德沃德因在有机合成方面的杰出贡献而荣获诺贝尔化学奖。获奖后，他并没有因为功成名就而停止工作，而是向着更艰巨复杂的化学合成方向前进。他组织了 14 个国家的 110 位化学家，协同攻关，探索维生素 B₁₂ 的人工合成。维生素 B₁₂ 的结构极为复杂，伍德沃德设计了一个拼接式（汇聚式）合成方案，即先合成维生素 B₁₂ 的各个局部片段，然后再把它们对接起来。这种方法后来成了合成有机大分子普遍采用的方法。历经十一年漫长的时间与近千个复杂的有机合成实验，伍德沃德团队终于完成了维生素 B₁₂ 的合成工作。

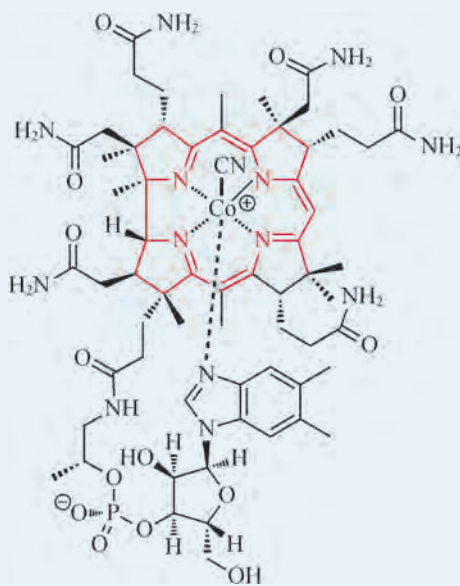


图 5.3 伍德沃德与维生素 B₁₂ 的结构简式

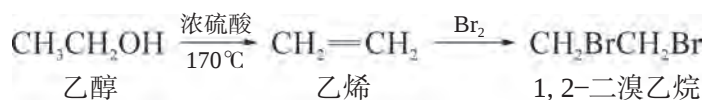
逆合成分析法

如何从原料出发去合成有机物呢？一种思路是通过对比，找出原料与目标产物的区别，从原料出发，通过中间体合成目标产物。而另一种思路是从目标产物的结构入手，通过切断化学键等方式逆推可能的中间体，继而再进行分析，得到前一步的中间体，如此反复，直至推得合适的起始原料，我们把这种方法称为逆合成分析法，如图 5.4 所示。



图 5.4 逆合成分析法示意图

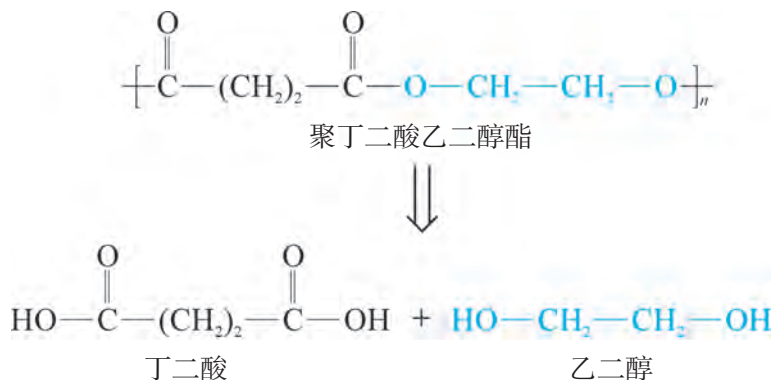
通常可以利用有机合成路线对合成过程进行规划和示意，书写有机合成路线时，一般以各主要中间体为节点，省略副产物，同时在箭头上下标明所用的辅助试剂与反应条件。例如由乙醇制备 1,2-二溴乙烷的合成路线可以表示为：



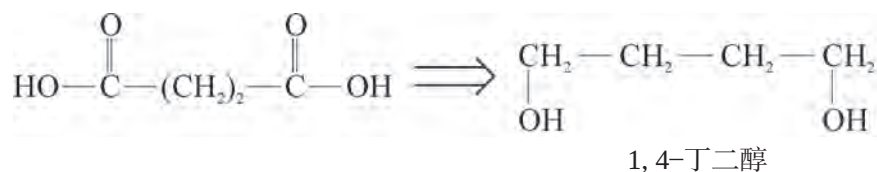
下面以聚丁二酸乙二醇酯的合成为例，说明“逆合成分析法”在有机合成中的应用。

聚丁二酸乙二醇酯是一种可生物降解的合成高分子，具有良好的柔顺性和热稳定性，在塑料薄膜、食品包装、生物材料等方面有着巨大的发展前景。该如何设计聚丁二酸乙二醇酯的合成路线呢？

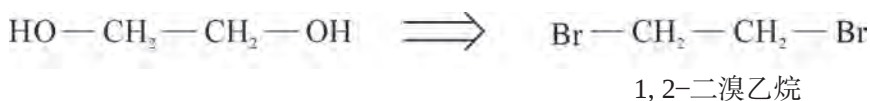
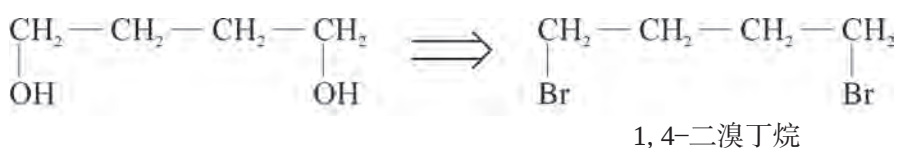
(1) 从聚丁二酸乙二醇酯的结构可知它是一种缩聚产物，单体应为丁二酸与乙二醇。



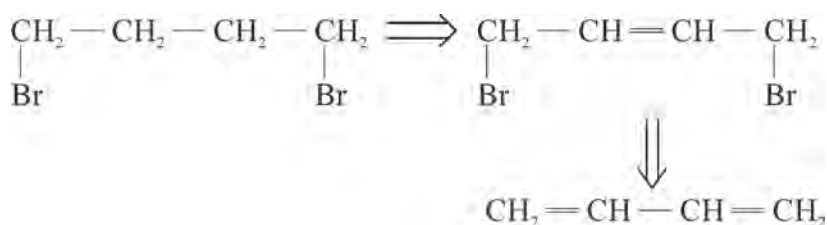
(2) 羧酸可由醇氧化得到, 因此丁二酸的前一步中间体应该是 1,4-丁二醇。



(3) 醇类化合物可由卤代烃水解得到, 因此 1,4-丁二醇与乙二醇的前一步中间体分别是 1,4-二溴丁烷和 1,2-二溴乙烷。



(4) 1,4-二溴丁烷的两个溴原子位于链的两端, 考虑通过 1,3-丁二烯与溴发生 1,4-加成制得, 在发生 1,4-加成后碳链中间会出现新的碳碳双键, 可以用催化加氢的方式还原为单键。



(5) 1,2-二溴乙烷可以通过乙烯与溴加成得到。

根据以上逆合成分析过程, 可以确定合成聚丁二酸乙二醇酯的原料为 1,3-丁二烯与乙烯。

书写表达

请完成图 5.5 中用 1,3-丁二烯与乙烯制备聚丁二酸乙二醇酯的合成路线。

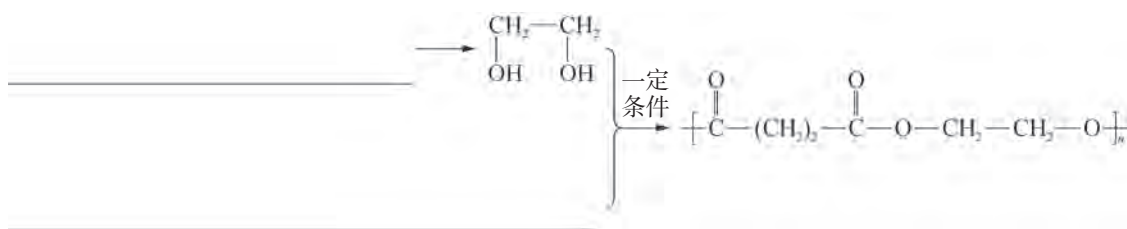


图 5.5 聚丁二酸乙二醇酯的合成路线

合成路线设计与优化

在设计和优化合成路线时,除考虑是否符合化学原理、合成操作是否安全可靠等问题外,还应尽量选择反应条件温和、副反应少、步骤少以及产率高的路线,所使用的起始原料与辅助试剂应尽量是无毒或低毒性、低污染、易得和廉价的。从可持续发展角度出发,有机合成中的原子经济性^①也是重要的参考指标。

想一想

?

在实际生产中,丁二酸普遍采用的是以淀粉、纤维素、葡萄糖、牛乳等为原料,利用细菌或其他微生物发酵的方法生产获得(图 5.6),而生产乙二醇采用的是乙烯制环氧乙烷后直接水合的方法(图 5.7)。

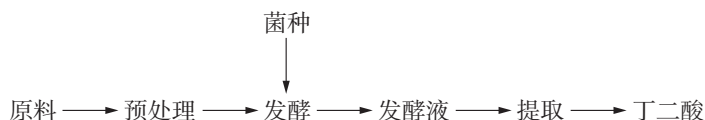


图 5.6 生物发酵法制备丁二酸的路线

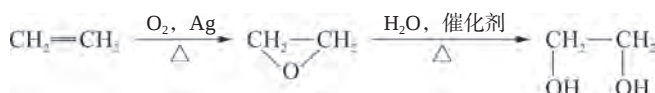


图 5.7 以乙烯为原料制备乙二醇的路线

工业上生产丁二酸与乙二醇的方法与用 1,3-丁二烯、乙烯与溴加成后再水解的方法相比,有哪些优势?

拓展视野

官能团的保护

对于多官能团有机物,有时需要选择性地在—个官能团上进行反应,而此时其他官能团可能会在该条件下发生反应被破坏,从而导致目标产物损失,在设计有机合成路线时应避免这种情况发生。

^① 原子经济性是指化学品合成过程中,合成方法和工艺应能把反应过程中所用的所有原材料尽可能多地转化到最终产物中。

会被破坏。此时可以先用 HCl 加成，形成 $\begin{array}{ccccccc} & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 \\ & | & & & & | & & | \\ & \text{OH} & & & & \text{Cl} & & \text{OH} \end{array}$ 后进行氧化，

例题导引

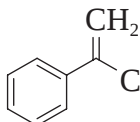
问题:

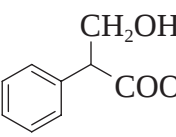


图 5.8 两条合成路线示意图

在实际实验中发现路线二的结果不如路线一理想，请说明理由。

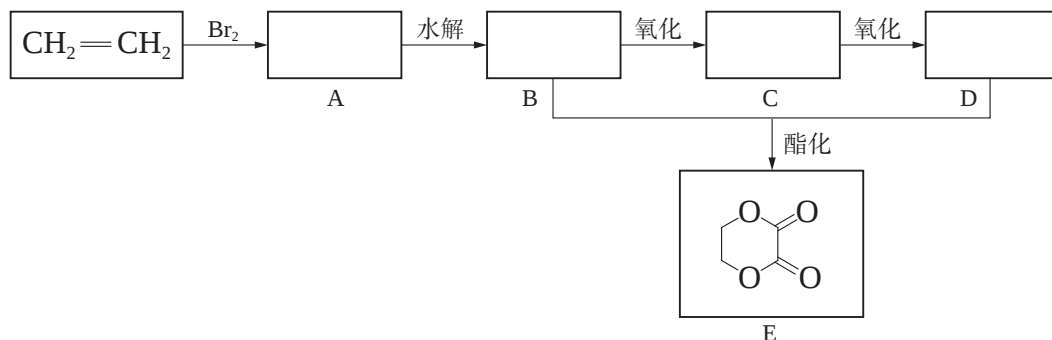
分析：



影响。路线二的中间体结构应为 ，在浓硫酸条件下进行消去时，还有可能发生分子内或分子间的酯化反应，由于存在副反应而导致 α -苯基丙烯酸 的产率下降，故路线二的结果不如路线一理想。

练习巩固

1. 由乙烯和其他无机原料合成环状化合物 E，请在下图的方框中填入合适的化合物的结构简式。

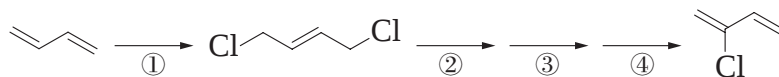


(第1题)

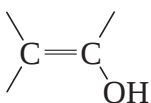
2. 设计从 1-溴丙烷制取 2-丙醇的合成路线，说明在合成中是通过怎样的反应完成官能团转化的。

3. 2-氯-1,3-丁二烯 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$) 是制备氯丁橡胶的原料，由

于碳碳双键上的氢原子很难发生取代反应，因此它不能通过 1,3-丁二烯与 Cl_2 直接反应得到。下图是以 1,3-丁二烯为原料合成 2-氯-1,3-丁二烯的路线（反应试剂和反应条件未标出）：

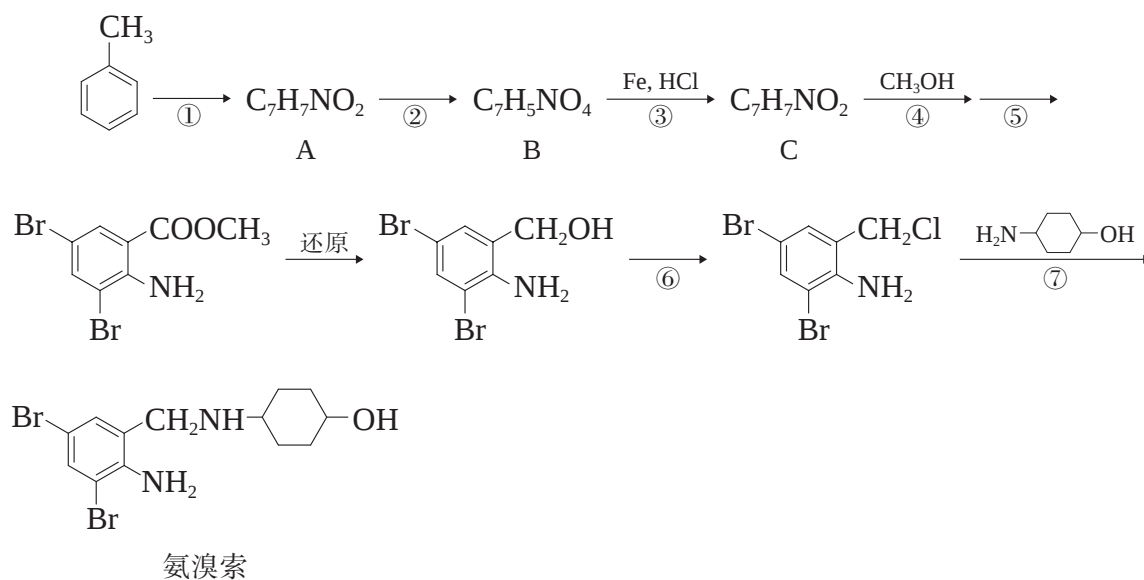


(第3题)

已知： 结构不稳定。

写出上述合成路线中各步的化学方程式并指明反应类型。

*4. 沐舒坦是临床上使用广泛的祛痰药，其主要成分为氨溴索。下图是其多条合成路线中的一条（部分反应试剂和反应条件未标出）：



对比每一步反应前后有机物的分子式或结构简式，分析①～⑦的反应类型以及 A～C 的结构简式。

有机合成实验完成后,得到的是有机物的粗品,通常需要经过分离、提纯得到纯品,然后对纯品进行元素分析、分子式确定、分子结构测定,并进一步研究其性质或功能。

有机化合物的分离与提纯

要鉴定和研究未知有机物的结构与性质,通常需要得到纯净的有机物。操作简单而应用广泛的有机物分离和提纯的方法主要有蒸馏、萃取、分液、重结晶、升华、色谱分离等,可以根据待提纯化合物的物理性质合理选择。有时还要使用一些化学反应将杂质或被提纯物质进行转化,便于更好地分离。

想一想

指出提纯下列有机物(括号内为杂质)应采用什么方法,并解释原因。

(1) 溴苯(溴); (2) 乙酸乙酯(乙酸); (3) 苯(苯酚)

在一般情况下,离子化合物在水中具有较大的溶解度,而在有机溶剂中溶解度很小。利用这一性质,可以用酸或碱将某些杂质(如乙酸、苯酚、液溴)转化为离子化合物除去。

拓展视野

色谱分离技术

色谱分离又称层析分离,是利用混合物中各组分在两相(流动相和固定相)中吸附能力或分配系数的不同,而实现分离的一种方法。当混合物随流动相流过固定相时,发生多次吸附、脱附或分配平衡过程。例如用柱色谱分离有机物时,不同的成分随着洗脱液(流动相)以不同的速率沿色谱柱向下移动,最终

学习聚焦

- ☒ 了解有机化合物分离和提纯的方法
- ☒ 能辨识有机化合物分子中的官能团
- ☒ 知道有机化合物结构鉴定的一般研究过程
- ☒ 了解用于有机化合物结构测定的现代常用仪器技术
- ☒ 结合简单图谱信息分析判断有机化合物的分子结构

知识回放

- 蒸馏、分液、萃取
- 羟基、醛基、羧基

达到分离的效果(图 5.9)。这种方法在分析化学、有机化学、生物化学等领域有着非常广泛的应用。

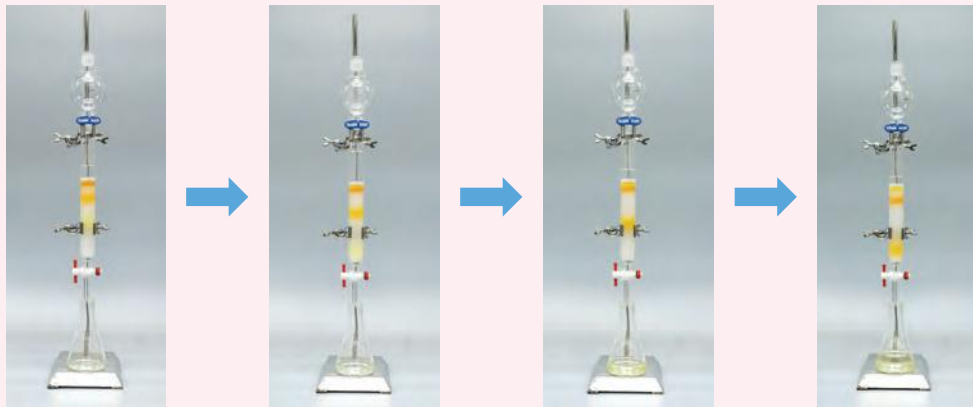


图 5.9 用柱色谱分离有机物

按固定相载体不同,色谱可以分为柱色谱、纸色谱、薄层色谱等;按流动相的状态不同,可以分为气相色谱、液相色谱、超临界流体色谱等。色谱分离技术不仅能快速完成复杂样品的分离纯化,而且常与其他分析仪器联用,如气相色谱-质谱联用(GC-MS),高效液相色谱-质谱联用(HPLC-MS),可以高效地解决复杂物质的分离和分析,在化学和生物领域的研究中发挥着越来越重要的作用。

有机化合物元素分析和分子式的确定

确定有机物结构需要确定其分子式。而确定分子式首先要测定有机物的元素组成以及各元素的质量分数,通常可以利用物质的燃烧反应进行定量测定^①。



?

准确称量某有机物样品 0.90 g,经充分燃烧后,只生成 CO_2 和 H_2O 。将产物先通过 CaCl_2 , CaCl_2 的质量增加 0.54 g,再通过碱石灰,碱石灰质量增加 1.32 g。能否据此确定样品的元素组成?能否确定样品的分子式?若不能,则还需要哪些数据?

^① 随着科学仪器的发展,20 世纪 60 年代以后,有机物的元素分析可借助测试快捷且结果精准的元素自动分析仪来完成。

通过元素定量分析的结果可以确定分子中各原子的最简整数比,即该分子的实验式(最简式)。实验式不一定能代表化合物分子真正所含的原子数目,还必须结合相对分子质量才能确定化合物的分子式。

测定有机物相对分子质量的方法很多,质谱法是近代发展起来的快速、灵敏地测定相对分子质量的方法。它利用高能电子束轰击样品分子,产生具有不同质荷比(质量电荷之比,用 m/z 表示)的正离子,形成对应的谱图——质谱图。图 5.10 是乙酸乙酯的质谱图,图中每一个峰都代表一种离子,其中 m/z 值最大的峰源自分子离子,数值与分子的相对分子质量相等,对于乙酸乙酯来说,分子离子峰的 m/z 值为 88。

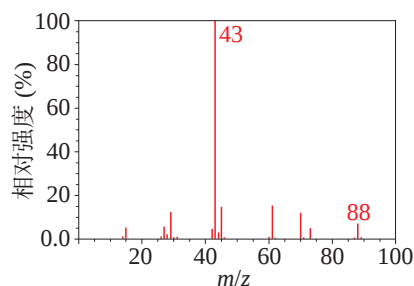


图 5.10 乙酸乙酯的质谱图

有机化合物结构的测定

由于有机物普遍存在同分异构现象,确定了化合物的分子式后,接下来对有机物结构的确定是一项非常重要的工作。确定有机物的结构,关键在于判定分子所含有的官能团及其所处的位置。

由于有机物的官能团都有着相对独立和特定的化学性质,因此可以通过官能团的特征化学反应对其进行检验。

实验探究



有机物中常见官能团的检验



某无色液体可能是无水乙醇、冰醋酸、苯酚溶液、乙醛溶液、乙酸乙酯、环己烯或 1-溴丁烷中的一种,请设计实验方案进行确认。

所提供试剂:待测无色液体、金属钠、溴的四氯化碳溶液、酸性高锰酸钾溶液、稀硝酸、氢氧化钠溶液、氨水、硫酸铜溶液、氯化铁溶液、硝酸银溶液、碳酸氢钠溶液、蒸馏水。

实验方案:_____。

现象记录:_____。

实验结论:_____。



某链状有机物 X 的分子式为 C_4H_8O 。

(1) 取少量 X 样品，分别进行两个实验，结果如下表所示。请根据检测结果，完成表中的推断。

试剂	实验结果	推断
银氨溶液	无银镜产生	X 不含有的官能团 (可不止一种):
溴的四氯化碳溶液	溴的颜色褪去	X 可能含有的官能团 (可不止一种):

(2) 能否就此确定 X 所含官能团? 若可以, 写出 X 可能的结构; 若不可以, 还需进行哪些实验?

由于官能团的性质往往会受到分子中其他结构的影响, 因此在检验官能团时, 一般要考虑从多角度进行实验, 相互印证, 经综合分析研究后再得出结论。

事实上, 用化学方法来确定一些复杂有机物的结构时不仅准确率低而且烦琐耗时。20 世纪下半叶以来, 光谱学的问世和发展, 为有机物结构的测定提供了强有力的工具。目前, 科学家们利用红外光谱 (IR)、核磁共振波谱 (NMR)、单晶 X 射线衍射等现代仪器分析方法, 可以快速准确地确定有机物的分子结构。

红外光谱法是一种常用的光谱技术。当红外光透过样品时, 不同的化学键或官能团吸收不同频率的红外光, 所得到的吸收光谱称为红外吸收光谱。对红外光谱进行分析, 一般可以为判断分子中是否存在某些官能团或化学键提供有价值的信息。图 5.11 是乙酸乙酯的红外光谱图, 在约 3000 cm^{-1} 、 1735 cm^{-1} 和 1200 cm^{-1} 处出现吸收带, 说明乙酸乙酯分子中存在一些共价键, 其振动频率与这些波数对应的辐射频率吻合 (图 5.12)。

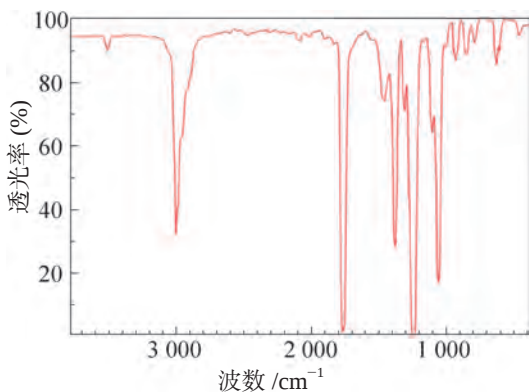


图 5.11 乙酸乙酯的红外光谱图

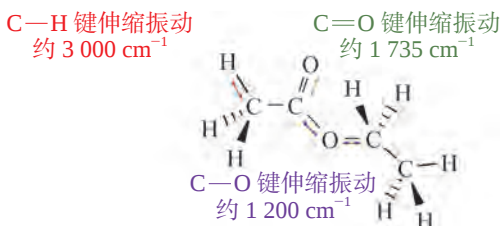


图 5.12 乙酸乙酯分子中一些与吸收带相关的振动

核磁共振波谱也是鉴定有机物结构的重要方法。核磁共振氢谱是应用最广泛的核磁共振波谱之一。在一个有机分子中，化学环境不同的氢原子会在核磁共振氢谱上形成不同的峰。图 5.13 是乙酸乙酯的核磁共振氢谱图，其中每一组峰代表一种化学环境的氢原子，它们与标准氢原子的吸收峰频率间的差异称为化学位移，用 δ 表示。由谱图可知，三组峰各自处于特定的化学位移，说明乙酸乙酯中共有三类化学环境不同的氢原子。从峰的面积比可以得出这三类氢原子的数量之比为 3 : 3 : 2。

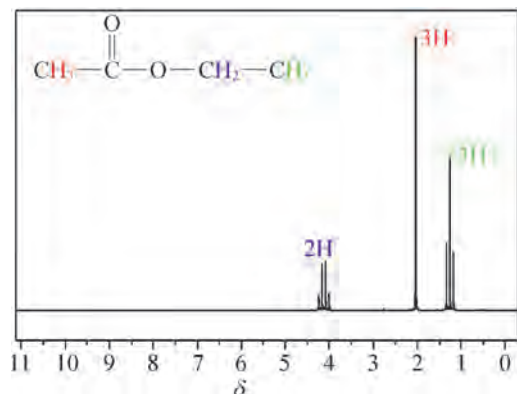


图 5.13 乙酸乙酯的核磁共振氢谱图



PTA 结构测定

PTA 是生产合成纤维的原料之一，常温下为固体，难溶于水。现有一定量 PTA 样品，请尝试利用现代仪器分析方法测定 PTA 的结构。

(1) 测定分子式

元素分析显示，样品仅含 C、H、O 三种元素，其中碳元素的质量分数为 0.578，氢元素的质量分数为 0.036。样品的质谱图显示分子离子峰的 m/z 值为 166。

请通过计算确定样品的分子式。

(2) 推导结构式

① 用化学方法检验样品分子中的官能团。

分别取一定量的样品进行官能团检验，结果如表 5.1 所示。

表 5.1 官能团检验结果

试剂	实验结果	试剂	实验结果
溴的四氯化碳溶液	不褪色	银氨溶液	无银镜生成
FeCl_3 溶液	无显色现象	NaHCO_3 溶液	有气体产生

由上述现象可以得知样品可能具有哪些官能团？

② 推测样品分子的碳骨架结构和官能团在碳骨架上的位置。

样品的红外光谱图显示分子中含有 O—H 键与 C=O 键，核磁共振氢谱图显示分子中存在两类化学环境不同的氢原

子,其数量之比为 1 : 2。

综合推测样品分子中官能团在碳骨架上的位置。

综上所述,PTA 的结构简式应为_____。

链接职业

司法鉴定

运用科学技术和专业知识对涉及的问题进行鉴别和判断,并提供鉴定意见,这是司法程序中有关技术工作的一项重要内容。从事司法鉴定工作的人员称为司法鉴定员,常见的司法鉴定工作包括物证鉴定、法医鉴定、声像资料鉴定等。

司法鉴定的历史十分久远。早在唐朝,我国就已经出现利用指纹来确认和鉴别物证的技术。南宋法医学专家宋慈(1186—1249)于1247年所撰的《洗冤集录》,系统总结了古代司法检验的经验,是世界上最早的法医类专著,宋慈也被尊为世界法医学奠基人。

随着科技的进步,现代司法鉴定已经发展出大量新技术来分析血液、指纹、DNA 样本、弹药、药品和毒品、土壤、微生物、燃烧残留物等。结合光谱、质谱等现代仪器分析技术,司法鉴定员可以对细微的证据进行定性、定量分析,确保鉴定结果的科学性,为司法过程提供有效证据(图 5.14)。



图 5.14 司法鉴定工作



学习指南

例题导引

- 问题: • 图 5.15 和图 5.16 分别是丙醛与丙酮的核磁共振氢谱图,请判断哪一张属于丙醛,哪一张属于丙酮,并说明理由。

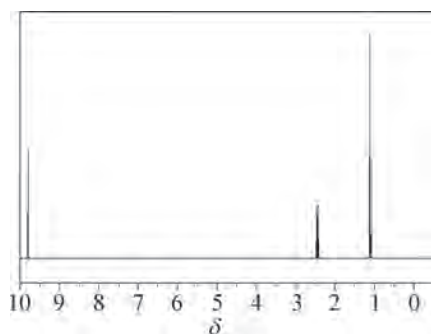


图 5.15

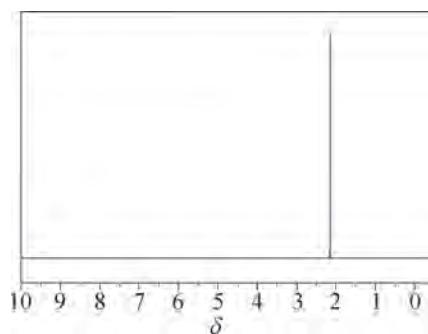


图 5.16

分析：

- 核磁共振氢谱中每一组峰代表一种化学环境不同的氢原子。丙醛的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ，其分子中有三种不同的氢原子，分别是甲基、亚甲基（ $-\text{CH}_2-$ ）和醛基上的氢原子，对应的谱图有三组峰。而丙酮的结构简式为 CH_3COCH_3 ，分子的对称性好，所有氢原子的化学环境均相同，对应的谱图中只有一组峰。观察所提供的谱图，不难确定图 5.15 属于丙醛，图 5.16 属于丙酮。

练习巩固

1. 将下列混合物与对应的分离方法间进行连线。

- | | | |
|----------|---|----|
| 汽油与乙酸钠溶液 | ● | 蒸馏 |
| 乙醇和丁醇 | ● | 萃取 |
| 溴化钠和溴单质 | ● | 分液 |

2. 有机物 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 的结构可能是 CH_3COOH 或 HOCH_2CHO ，可利用化学分析方法或仪器分析方法确认其结构。

(1) 说出两种化学分析方法，描述如何根据现象确认结构。

(2) 说出两种仪器分析方法，描述如何根据谱图确认结构。

3. 有机物 A 只含有 C、H、O 三种元素，常用做有机合成中间体。已知：

① 16.8 g 该有机物经燃烧可生成 44.0 g CO_2 和 14.4 g H_2O ；

② 质谱图中分子离子峰的 m/z 值为 84；

③ 红外光谱分析表明 A 分子中含有 $\text{O}-\text{H}$ 键和位于分子末端的碳碳三键；

④ 核磁共振氢谱显示分子中存在三类化学环境不同的氢原子，其数量之比为 6:1:1。

根据以上信息，写出 A 的分子式与结构简式。

4. 有机物 A 可由葡萄糖发酵得到，也可从酸牛奶中提取。纯净的 A 为无

色黏稠液体，易溶于水。为研究 A 的组成与结构，进行了如下实验：

(1) 取 9.0 g A 在足量氧气中充分燃烧，并使其产物依次缓缓通过浓硫酸、碱石灰，发现分别增重 5.4 g 和 13.2 g；

(2) 另取两份 9.0 g A 分置于不同的试管中。分别往其中加入足量的 NaHCO_3 粉末与足量的金属钠，均有气体产生，且在相同状况下，气体体积基本相同；

(3) A 的质谱图显示其分子离子峰的 m/z 值为 90，核磁共振氢谱显示分子中存在四类化学环境不同的氢原子，其数量之比为 1 : 1 : 1 : 3。

根据以上信息，写出 A 的分子式与结构简式。

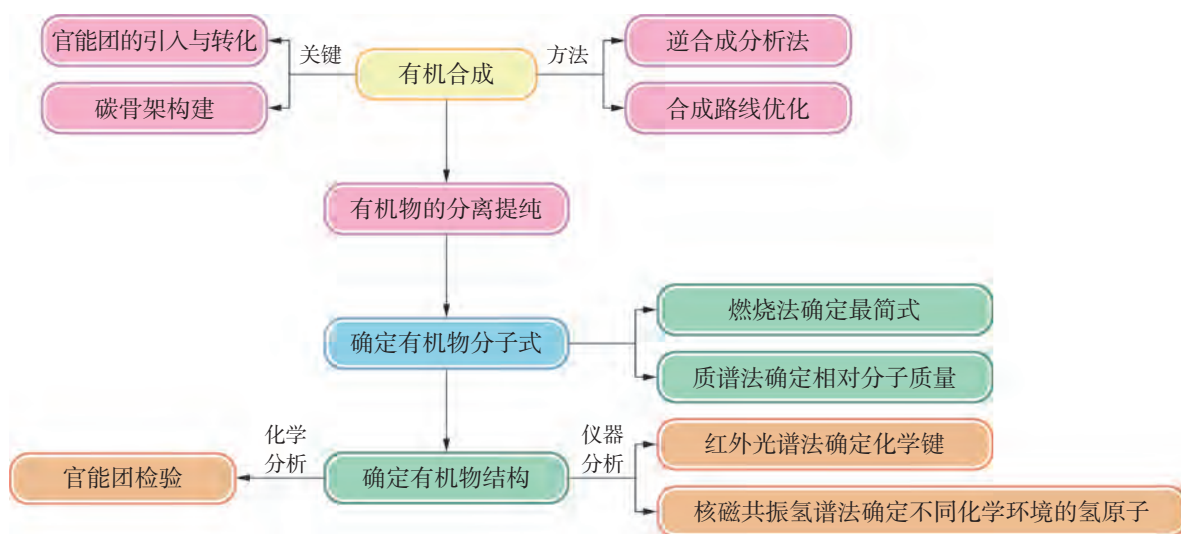


本章复习

素养提升

- 了解设计有机合成路线的一般方法，认识有机物的转化和合成在社会经济可持续发展、提高生活质量等方面的重要贡献。
- 能根据解决问题的需要，设计有机物组成、结构检测与合成的方案；能依据“绿色化学”思想对有机合成路线进行评价或优化。
- 能从官能团角度认识有机物的性质，选择合适的实验试剂与仪器装置，安全、顺利地完 成有机物中常见官能团的检验。
- 了解现代仪器分析方法在有机物分子结构测定中的应用，能根据仪器分析的数据或图谱推测简单有机物的组成和结构。

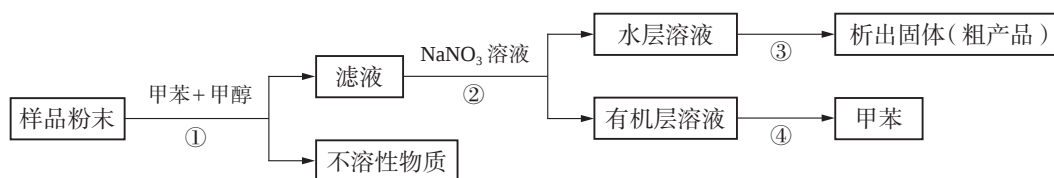
核心框图



练习巩固

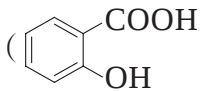
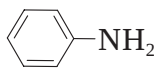
1. 由 2-氯丙烷为主要原料制取 1,2-丙二醇时，经过的反应为 ()。
(A) 加成—消去—取代 (B) 取代—消去—加成
(C) 消去—加成—取代 (D) 取代—加成—消去
2. 有机物的天然提取和人工合成往往得到的是混合物，假设要研究一种有机混合物中某个成分的结构，一般要采取的几个步骤是 ()。
(A) 分离、提纯→确定分子式→确定实验式→确定结构式

- (B) 分离、提纯→确定实验式→确定分子式→确定结构式
 (C) 分离、提纯→确定结构式→确定实验式→确定分子式
 (D) 确定分子式→确定实验式→确定结构式→分离、提纯
3. 能够快速、微量、精确地测定相对分子质量的方法是 ()。
 (A) 质谱法 (B) 红外光谱法
 (C) 核磁共振氢谱法 (D) 燃烧法
4. 分子式为 C_2H_6O 的有机物有乙醇和甲醚两种同分异构体, 下列不能用于区别两者的方法是 ()。
 (A) 红外光谱 (B) 核磁共振氢谱
 (C) 燃烧分析 (D) 与金属钠反应
5. 按以下实验方案可以从海洋动物柄海鞘中提取具有抗肿瘤活性的天然产物。



(第5题)

写出各步所用的分离方法。

6. 在实验室中, 常常利用有机物的酸碱性进行混合物的分离。设计从含有水杨酸 ()、苯酚、苯胺 ()、硝基苯四种物质的苯溶液中依次分离溶质的实验方案。已知水杨酸、苯酚、苯胺均微溶于水且苯胺属于有机弱碱。

*7. 有机物 A 为食品包装袋内常用的防腐剂, 具有如下性质:

① A 难溶于水, 可以使溴的四氯化碳溶液褪色;

② $A + H_2O \xrightarrow[\Delta]{H^+} B(C_4H_4O_4) + CH_3OH$ (未配平);

③ A 的质谱图显示分子离子峰的 m/z 值为 144, 核磁共振氢谱图显示分子中存在两类化学环境不同的氢原子, 其数量之比为 1 : 3。

已知 B 分子中没有支链。

(1) 根据上述信息, 写出 A、B 的结构简式。

(2) 天冬氨酸 ($C_4H_7NO_4$) 是组成人体蛋白质的氨基酸之一, 可由 B 通过以下反应制取:



写出天冬氨酸的结构简式并指出合成路线中两步反应的反应类型。

8. 写出下列有机物的合成路线。

(1) 由苯乙醇 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) 制备苯乙炔 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$)。

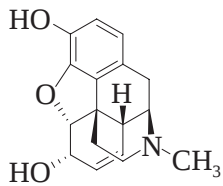
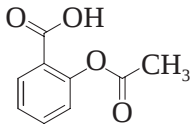
(2) 以甲苯为原料制备苯甲醛 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$)。

(3) 以对甲酚 ($\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$) 为原料制备 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_3$ 。

*9. 吗啡在医学上用作强效镇痛剂，但其最大缺点是易成瘾。这使得长期吸食者无论从身体上还是心理上都会对吗啡产生严重的依赖，从而对自身和社会均造成极大的危害。在一次扫毒行动中，警方查获了一批吗啡药片，但持有者声称这些药片只是阿司匹林。假设你是一名司法鉴定员，请完成关于这批药片的化验报告，你的专业意见对是否起诉这名持有者至关重要。

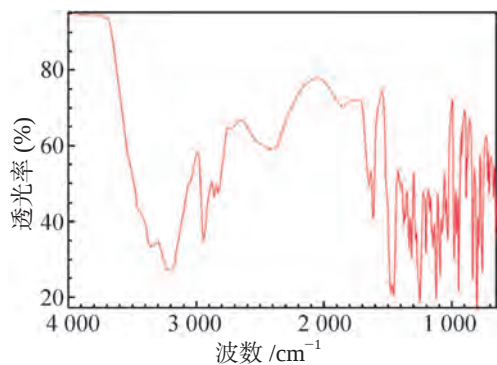
对药品进行以下测试：观察外观 (a)、红外光谱法 (b、c)、质谱法 (d)。

相关资料：

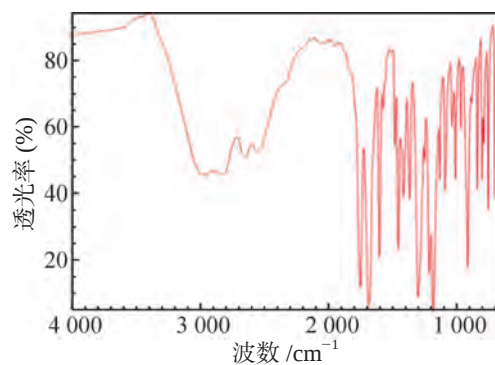
	吗啡	阿司匹林
结构简式		
相对分子质量	285	180
外观	白色片剂	白色片剂



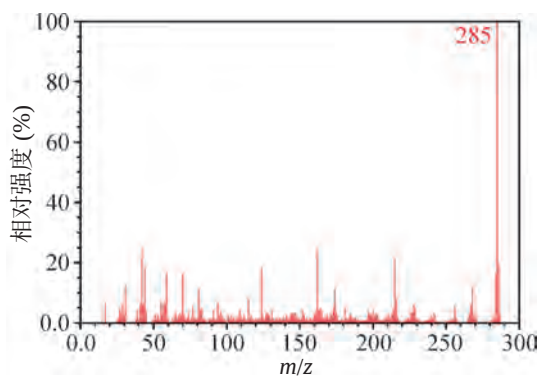
(a) 药片的外观



(b) 查获的药片主要成分的红外光谱图



(c) 阿司匹林的红外光谱图



(d) 查获的药片主要成分的质谱图

(第9题)

可疑药物化验报告

1. 外观

药片的颜色：_____。

可疑药物确认为吗啡的可能性：☐有可能 ☐没有可能 ☐资料不足

2. 红外光谱法

可疑药物红外光谱分析结果如下：

吸收带波数 /cm ⁻¹	强度	分析
3 000 ~ 3 600	强	O—H
1 610	强	C=C

可疑药物确认为阿司匹林的可能性：☐有可能 ☐没有可能 ☐资料不足
原因：_____。

可疑药物确认为吗啡的可能性：☐有可能 ☐没有可能 ☐资料不足

3. 质谱法

分子离子峰的 m/z 值为_____。

可疑药物确认为吗啡的可能性：☐有可能 ☐没有可能 ☐资料不足

4. 结论：可疑药物 ☐是 ☐不是 吗啡

注：请在相关选项前的☐内画“√”。

体验 · 分享

在下列选题中，开展文献、调查、实验等研究，并将成果和体会制作成海报、演示文稿，进行分享和交流。

- ∞ 近 100 年来，有机合成的发展极大地改变了物质世界的面貌，改善了人类的生活条件。请举例说明。
- ∞ 了解因研究有机合成或物质结构分析而荣获诺贝尔化学奖的某一位科学家的生平及其所做出的贡献，谈谈你的感受。
- ∞ 第一台医用核磁共振成像仪于 20 世纪 80 年代初问世，它是继 CT (Computed Tomography, 电子计算机断层扫描) 后医学影像学的又一重大进步。核磁共振成像技术 (MRI) 在医学临床上通过什么工作原理可以对许多疑难病变做出诊断与鉴别？
- ∞ 多年来，人们使用不同的方法生产醋酸，这些方法或多或少都体现了一些绿色化学的理念。请梳理工业上生产醋酸的常见方法，并从绿色化学角度进行评价。

附录

I 化学词汇中英文对照表

中文	英文	中文	英文
氨基酸	amino acid	结构式	structural formula
胺	amine	聚合物	polymer
醇	alcohol	立体异构	stereoisomerism
单糖	monosaccharide	链节	chain element
单体	monomer	卤代烃	haloalkane
蛋白质	protein	麦芽糖	maltose
淀粉	starch	醚	ether
多肽	polypeptide	命名	nomenclature
多糖	polysaccharide	逆合成分析	retrosynthetic analysis
二糖	disaccharide	葡萄糖	glucose
二烯烃	diene	羟基	hydroxyl
芳香烃	aromatic hydrocarbon	取代	substitution
非极性键	nonpolar bond	醛	aldehyde
酚	phenol	醛基	formyl
功能高分子	functional polymer	炔烃	alkyne
共价键	covalent bond	生物降解	biodegradation
构造异构体	constitutional isomer	水解	hydrolysis
官能团	functional group	塑料	plastic
果糖	fructose	羧基	carboxyl group
核磁共振氢谱	proton nuclear magnetic resonance spectroscopy	羧酸	carboxylic acid
核酸	nucleic acid	缩聚	condensation polymerization
红外光谱	infrared spectroscopy	肽键	peptide bond
极性键	polar bond	羰基	carbonyl group
加成	addition	糖类	saccharide
加聚反应	addition polymerization	同分异构体	isomer
键能	bond energy	酮	ketone
键线式	bond-line formula	烷烃	alkane
结构简式	condensed structural formula	烯烃	alkene

(续表)

中文	英文	中文	英文
纤维素	cellulose	原子经济性	atom economy
酰胺	amide	蔗糖	sucrose
橡胶	rubber	脂肪酸	fatty acid
消去	elimination	脂肪烃	aliphatic hydrocarbon
油脂	oil and fat	酯	ester
有机合成	organic synthesis	酯化	esterification
有机化合物	organic compound	质谱	mass spectrometry
有机化学	organic chemistry		

II 学生必做实验索引

学生必做实验	实验名称	页码
乙酸乙酯的制备与性质	乙酸和乙醇的酯化反应	63
	乙酸乙酯的水解反应	65
有机化合物中常见官能团的检验	1-溴丁烷的取代反应	38
	苯酚的取代反应	52
	乙醛的氧化反应	57
	有机物中常见官能团的检验	113
糖类的性质	葡萄糖的还原性	75
	蔗糖的水解	77

后 记

本册教材根据教育部颁布的《普通高中化学课程标准（2017年版）》编写并经国家教材委员会专家委员会审核通过。

编写过程中，上海市中小学（幼儿园）课程改革委员会专家工作委员会，上海市教育委员会教学研究室，上海市课程方案教育教学研究基地、上海市心理教育教学研究基地、上海市基础教育教材建设研究基地及基地所在单位华东师范大学，上海市化学教育教学研究基地（上海高校“立德树人”人文社会科学重点研究基地）及基地所在单位复旦大学给予了大力支持。复旦大学化学实验教学示范中心为本册教材中化学实验的验证和拍摄提供支持。许多专家和社会各界朋友十分关心并提出很多意见和建议。在此一并表示诚挚的敬意！

本册教材出版之前，我们就教材中使用的照片、图片等选用作品，通过多种途径与作者进行了联系，得到了他们的大力支持，在此表示衷心的感谢！对于未联系到的作者，我们也希望作者能及时联系出版社，以便出版社支付相应的稿酬。

欢迎广大师生来电来函指出教材的差错和不足，提出宝贵意见，我们将不断修订，使教材趋于完善。

2020年5月

本册教材图片提供信息：

本册教材中的图片由视觉中国、IC photo、中国全球图片总汇（图 1.2）等提供。

化学

HUA XUE

选 择 性 必 修 3

有机化学基础



绿色印刷产品

ISBN 978-7-5478-5301-6



9 787547 853016 >

定价：10.40元