

经全国中小学教材审定委员会
2004年初审通过

普通高中课程标准实验教科书

化学

选修5

有机化学基础

人民教育出版社 课程教材研究所 编著
化学课程教材研究开发中心



 人民教育出版社

目 录

引言

第一章 认识有机化合物

2

第一节 有机化合物的分类

1

第二节 有机化合物的结构特点

7

第三节 有机化合物的命名

13

第四节 研究有机化合物的一般步骤和方法

17

归纳与整理

31

复习题

35

第二章 烃和卤代烃

25

第一节 脂肪烃

33

第二节 芳香烃

37

第三节 卤代烃

40

归纳与整理

44

复习题

45

第三章 烃的含氧衍生物

45

第一节 醇 酚

48

第二节 醛

55

第三节 羧酸 酯

58

第四节 有机合成

59

归纳与整理

53

复习题

70

第四章 生命中的基础有机化学物质

72

第一节 油脂

74

第二节 糖类

79

第三节 蛋白质和核酸

85

归纳与整理

95

复习题

95

第五章 进入合成有机高分子化合物的时代

98

第一节 合成高分子化合物的基本方法

100

第二节 应用广泛的高分子材料

104

第三节 功能高分子材料

113

归纳与整理

117

复习题

113

结束语 有机化学与可持续发展

120

引言

经过初中化学和高中化学基础模块的学习之后，相信大家对于有机化学已经不再陌生了。有一个问题不知道同学们想过没有，化学家最初把化合物区分为有机化合物和无机化合物，是从它们来源的不同出发的，他们曾经认为，有机化合物只能来自有生命的动植物（这种看法被称为“生命力论”）。1828年，维勒偶然发现由典型的无机化合物氰酸铵（ NH_4CNO ）通过加热可以直接转变为动物排泄物——尿素（ NH_2CONH_2 ）的实验事实，促使人们把原来按照“生命力论”对化合物进行分类的方法，改变为按照元素组成为基础的分方法。既然如此，在元素周期表的百余种元素中，为什么只有碳元素会独领风骚，它的化合物和其他元素的化合物在化学中“平分天下”独成一类呢？

也许有同学会从有机化合物数目多、用途广泛来解释这个问题。这种分类方法存在着很大的随意性和不确定性，在科学上很少用作分类的依据。化学是一门主要从组成、结构、性质和变化的角度来研究物质的科学，化合物之所以被区分为无机化合物和有机化合物，只有从这个角度来理解才是合理的。也只有这样，我们才能学好有机化学。

在元素大家族中，碳是一个非常奇特的元素。在无机化合物中，它有着像金刚石、石墨和富勒烯（如 C_{60} ）这样性质和结构截然不同的单质，这种情况在周期表的其他元素中是很少见的。在生命领域中，有机物不仅数量多，而且在生命过程中起着关键作用。此外在人工合成的新化合物中（2004年的化合物总数已经超过2 000万种），有机化合物所占比例更是远远地超过了无机化合物。对于有机物和无机物之间的这种差别，只有从化学的角度，并通过与我们比较熟悉的无机化合物的对比，才能够对此有一个比较清晰的认识。什么是化学的角度？那就是依据近代原子分子结构和化学键理论，从组成、结构、性质和变化来研究和认识物质的角度。此外，虽然研究化学物质和现象的理论方法已经取得很大的进步（有多项诺贝尔化学奖与此有关），但是以实验为主并要求实证，仍然是研究和学习化学的最重要的方法。近年来，有机化学研究中理论方

法和实验方法相结合所取得的成绩非常突出。例如，有机化学家可以根据需求设计药物分子及功能材料等。这与碳元素的成键特性比较简单，以及人们对于有机分子结构与功能的关系有了比较深刻的认识有一定的关系。

最简单的分子设计，可以通过选取某个碳链和碳环作为基体，然后把碳链或碳环上原来由氢原子所占据的位置，换成具有所期望的某种性质的官能团的方法来实现。在这里官能团就像积木中的“功能”模块一样。这种思路可以用于新分子合成路线的拟定。合成出来的分子的组成、相对分子质量和分子结构，可以很方便地利用现代分析仪器及技术迅速地加以测定。对于一些组成比较简单、有官能团特征性检出反应的分子，化学分析方法仍然是一种常用的方法。例如，利用溴的四氯化碳溶液或 KMnO_4 酸性溶液的褪色反应检验分子中是否存在不饱和键；利用醛基的还原性反应来测定尿样中是否含有葡萄糖等。

合成有机高分子化合物的发明，开创了一个以组成和结构都非常简单的有机化合物为原料，制备性能相仿，甚至超过天然纤维、橡胶和其他材料的新时代，而且已经发展成为巨大的石油化工工业。高分子材料的改性可以在原料阶段进行，也可以在生成高分子的同时进行，还可以在生成高分子化合物之后再进一步进行修饰。从而使得高分子材料可以具有一般有机化合物所没有的性能。例如，导电高分子、高吸水性树脂、能够发射激光的高分子、具有生物活性的高分子、能够抗辐射的高分子和具有形状记忆功能的高分子等。

当你们学习了“有机化学基础”之后，就能体会到，神奇出自平凡，创新源自思考和需求，化学的魅力也就在其中。



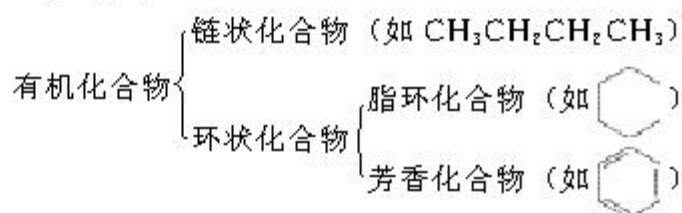
1

有机化合物的分类

有机化合物从结构上有两种分类方法：一是按照构成有机化合物分子的碳的骨架来分类；二是按反映有机化合物特性的特定原子团来分类。

一、按碳的骨架分类

按碳原子组成的分子骨架，有机化合物可分为链状化合物（如丁烷）和环状化合物，环状化合物又包括脂环化合物（如环己烷）和芳香化合物（如苯）。人们往往又将链状烃和脂环烃统称为脂肪烃。



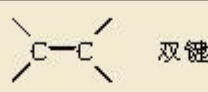

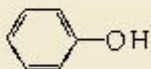
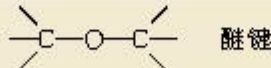
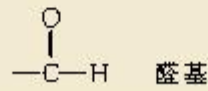
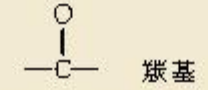
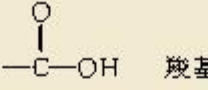
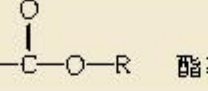
二、按官能团分类

烃分子里的氢原子可以被其他原子或原子团所取代，衍生出一系列新的化合物。如 CH_4 中的氢原子被氯原子取代得到 CH_3Cl ， CH_3Cl 还可以经过化学反应转变为其他有机化合物，如甲醇（ CH_3OH ）、乙酸（ CH_3COOH ）等。这些化合物从结构上看，都可以看作是烃的衍生物。

甲烷在常温下为气体，几乎不溶于水。甲醇沸点较高，常温下为液体，和水能以任意比例相互混溶；甲醇还能与羧酸反应生成酯。甲醇的这些特性取决于甲醇分子中含有的氢氧形成的原子团——羟基（ $-\text{OH}$ ），决定化合物特殊性质的原子或原子团叫官能团。由于双键和三键决定了烯烃和炔烃的化学性质，也被看成是一种官能团。表 1-1 列出了常见有机物的类别和官能团。

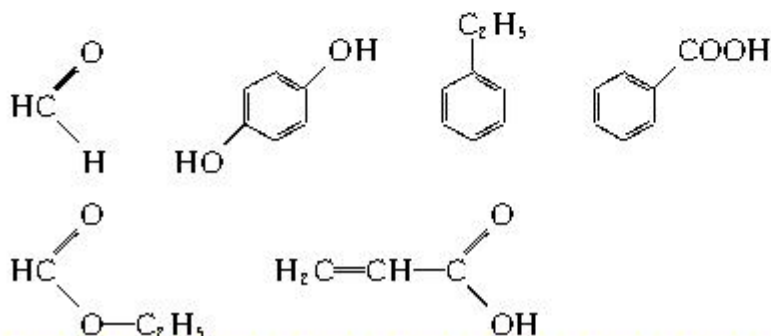
官能团 functional group

表 1-1 有机物的主要类别、官能团和典型代表物

类别	官能团	典型代表物的名称和结构简式
烷烃	—	甲烷 CH_4
烯烃	 双键	乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$ 三键	乙炔 $\text{HC}\equiv\text{CH}$
芳香烃	—	苯 
卤代烃	$-\text{X}$ (X 表示卤素原子)	溴乙烷 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$
醇	$-\text{OH}$ 羟基	乙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
酚	$-\text{OH}$ 羟基	苯酚 
醚	 醚键	乙醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$
醛	 醛基	乙醛 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
酮	 羰基	丙酮 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$
羧酸	 羧基	乙酸 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$
酯	 酯基	乙酸乙酯 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$

学与问

按官能团的不同可以对有机物进行分类，你能指出下列有机物的类别吗？



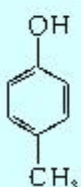
习 题



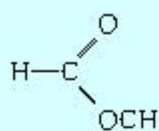
- 下列物质中不属于有机物的是 ()。
 - 氰化钠 (NaCN)
 - 醋酸 (CH_3COOH)
 - 乙炔 (C_2H_2)
 - 碳化硅 (SiC)
- 当前在人类已知的化合物中, 品种最多的是 ()。
 - V A 族元素的化合物
 - III B 族元素的化合物
 - 过渡元素的化合物
 - IV A 族元素的化合物
- 请你按官能团的不同对下列有机物进行分类:

(1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ _____;

(2) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ _____;

(3)  _____;

(4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{H}$ _____;

(5)  _____;

(6) CCl_4 _____.

2

有机化合物的结构特点

仅由氧元素和氢元素构成的化合物，至今只发现了两种： H_2O 和 H_2O_2 ，而仅由碳元素和氢元素构成的化合物却超过了几百万种，形成了极其庞大的含碳元素的化合物“家族”，这与碳原子的成键特点和碳原子间的结合方式有关。

一、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，不易失去或获得电子而形成阳离子或阴离子。碳原子通过共价键与氢、氧、氮、硫、磷等多种非金属形成共价化合物。科学实验证明，甲烷分子里，1 个碳原子与 4 个氢原子形成 4 个共价键，构成以碳原子为中心，4 个氢原子位于四个顶点的正四面体立体结构。

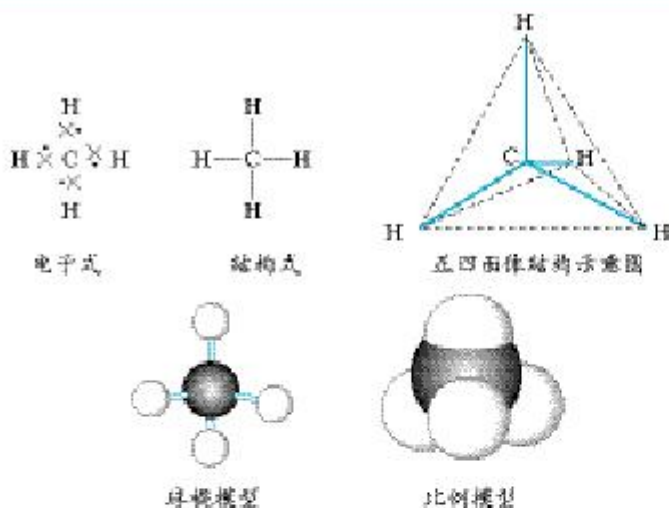


图 1-1 甲烷分子的电子式、结构式、正四面体结构示意图、球棍模型和比例模型

科学实验还表明：在甲烷分子里，4 个碳氢键是等同的，它们的键长均为 $109.3 \text{ pm}^{\text{①}}$ ，两个碳氢键间的夹角均为 $109^{\circ}28'$ ，键能为 $413.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

由于碳原子的成键特点，每个碳原子不仅能与氢原子或其他原子形成 4 个共价键，而且碳原子之间也能以共价键相结合。碳原子间不仅可以形成稳定的单键，还可以形成稳定的双键或三键。多个碳原子可以相互结合成长短不一的碳链，碳链

● 资料卡片

键长：成键的 2 个原子，原子核间的距离称为键长。

键角：分子中 1 个原子与另外 2 个原子形成的两个共价键在空间的夹角称为键角。

键能：以共价键结合的双原子分子，裂解成原子时所吸收的能量称为这种共价键的键能，键能越大，化学键越稳定。

^① $1 \text{ pm} = 10^{-11} \text{ m}$ 。

也可以带有支链，还可以结合成碳环，碳链和碳环也可以相互结合。因此，含有原子种类相同，每种原子数目也相同的分子，其原子可能具有多种不同的结合方式，形成具有不同结构的分子。

科学视野

碳原子的 sp^3 杂化与甲烷的结构

甲烷分子具有正四面体结构，它为什么会具有这样的结构呢？

我们已经知道，多电子原子的核外电子的能量是不同的。按电子的能量差异，可以将核外电子分成不同的能层（即电子层）。理论研究还证明，多电子原子中，同一能层的电子，能量也可能不同，还可以把它们分成能级，并用符号 $1s$ 、 $2p$ 等表示。例如，第一能层有 1 个能级（ $1s$ ），第二能层有 2 个能级（ $2s$ 和 $2p$ ），等等。当电子在不同的能级里运动时，其运动区域是不同的。人们根据电子的能量差异和运动区域的不同，认为核外电子分别处在不同的轨道上运动，并用 s 、 p 等来表示不同形状的轨道（如图 1-2）。在每个轨道里最多只能容纳 2 个电子。

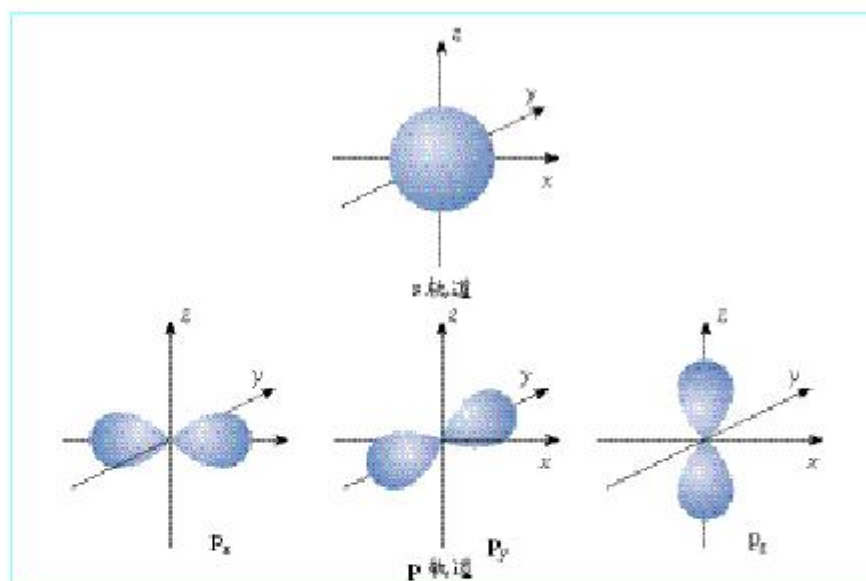


图 1-2 s 和 p 轨道

在碳原子里，核外的 6 个电子中 2 个电子占据了 $1s$ 轨道，2 个电子占据了 $2s$ 轨道，2 个电子占据了 $2p$ 轨道。

当碳原子跟 4 个氢原子形成甲烷时，碳原子的 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道会发生混杂，混杂后保持原有轨道总数不变，却得到 4 个相同的轨道，夹角都是 $109^\circ 28'$ ，称为 sp^3 杂化轨道（如图 1-3）。碳原子的 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道沿

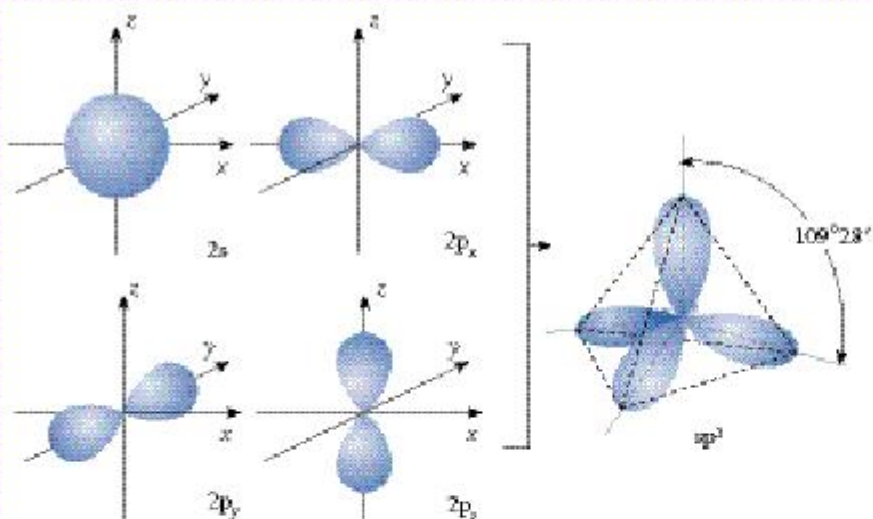


图 1-3 sp^3 杂化轨道

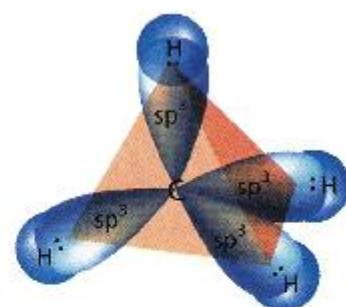


图 1-4 甲烷分子的正四面体结构

轨道对称轴重叠形成了碳氢 σ 键，这就构成了甲烷分子的正四面体结构（如图 1-4）。

烷烃分子是由碳氢和碳碳 σ 键组成的。 σ 键的强度较大，组成 σ 键的两个原子可以围绕键轴旋转，不影响键的强度。

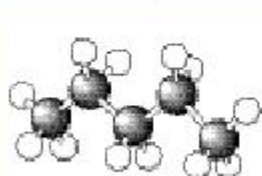
二、有机化合物的同分异构现象

思考与交流

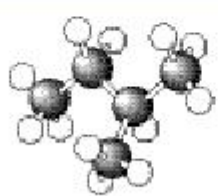
1. 以组成为 C_5H_{12} 的戊烷的三种同分异构体为例，回忆有关同分异构体知识。

2. 思考讨论并完成下表。

物质名称	正戊烷	异戊烷	新戊烷
结构式			
相同点			
不同点			



正戊烷



异戊烷



新戊烷

图 1-5 三种戊烷的球棍模型

同分异构现象 isomerism

同分异构体 isomer

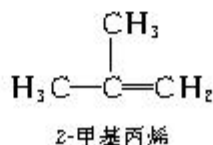
化合物具有相同的分子式，但结构不同，因而产生了性质上的差异，这种现象叫同分异构现象。具有同分异构现象的化合物互为同分异构体。在有机化合物中，当碳原子数目增多时，同分异构体的数目也就越多。同分异构现象在有机化合物中十分普遍，这也是有机化合物在自然界数目非常庞大的一个原因。

这种由于碳链骨架不同，产生的异构现象称为碳链异构。烷烃中的同分异构体均为碳链异构。

在丁烯(C_4H_8)分子里，含有碳碳双键，由于双键在碳链中位置不同产生的同分异构现象叫位置异构。如：



若烯烃分子中的碳链存在着支链，还可以形成碳链异构。如：

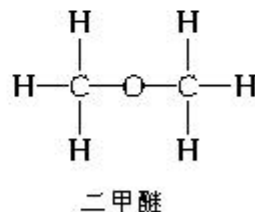
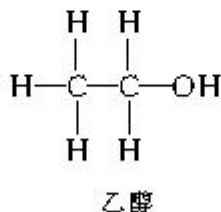


1-丁烯、2-丁烯、2-甲基丙烯的分子式均为 C_4H_8 ，它们互为同分异构体。

学与问

乙烷(C_2H_6)有5种同分异构体，你能写出它们的结构式吗？你能写出 C_3H_6 的同分异构体吗？

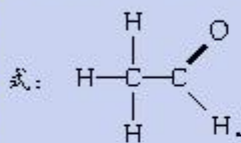
如果有机物分子式相同，但具有不同官能团的同分异构体叫官能团异构，如乙醇和二甲醚：



资料卡片

结构式、结构简式和键线式

有机化合物的组成、结构可以用结构式、结构简式和键线式表示。有机物分子中原子间的一对共用电子(一个共价键)用一根短线表示，将有机物分子中的原子连接起来，称为结构式。如乙醛的结构式：



如果省略碳碳单键或碳氢单键等短线，成为结构简式。如乙醛的结构简式： CH_3COOH 。

如果将碳、氢元素符号省略，只表示分子中键的连接情况，每个拐点或终点均表示有一个碳原子，称为键线式。如丙烯的键线式：



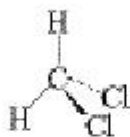
荷兰化学家雅科比·亨利克·范特霍夫在上中学时就非常爱好化学，他经常积攒起父母给的零用钱购买一些实验用的药品和仪器，进行家庭小实验。

在早期的有机化合物结构理论中，认为有机化合物的分子结构都是平面形的，即分子中所有的原子都处在同一平面内。例如，甲烷的碳原子和氢原子都在同一平面上。但是这种结构理论无法解释下列现象，如果甲烷的两个氢原子被两个氯原子取代得到二氯甲烷，按照平面结构理论，应当有两个异构体：



实验事实证明，组成为 CH_2Cl_2 的分子不存在异构体。

范特霍夫于1874年发表了《空间化学引论》，提出了一种新观点，他认为建立在平面结构基础上的化合物的结构式并不能反映它的真实结构，他提出在甲烷中，碳的四个价键指向四面体的顶点，碳原子位于四面体的中心，氢原子位于四个顶点上。像二氯甲烷这样的有机物，它的四面体模型只有一个^①（你可以做个模型检验一下这个结论）。



如果甲烷的四个氢原子被四个不同的原子取代，例如，氯溴碘代甲烷，它的异构体的数目就有两个，就像人的左右手似的（你相信吗？你也可以做个模型检验一下）。

范特霍夫的假说被许多实验事实所证实，他的碳价四面体学说还解释了一些当时弄不清的异构现象。

与此同时，法国化学家勒·贝尔也持有相同的观点。他们二人共同奠定了有机化合物三维空间结构学说的基础，这就是范特霍夫—勒·贝尔碳价四面体学说。

由于范特霍夫在化学研究上的贡献，他于1901年获诺贝尔化学奖，成为第一位获得诺贝尔奖的化学家。



图 1-6 雅科比·亨利克·范特霍夫
(Jacobus Henricus van't Hoff,
1852—1911)

^① 在立体结构式中，实线表示该键在纸平面上，实楔形线表示该键在纸平面前方，虚线表示该键在纸平面后方。



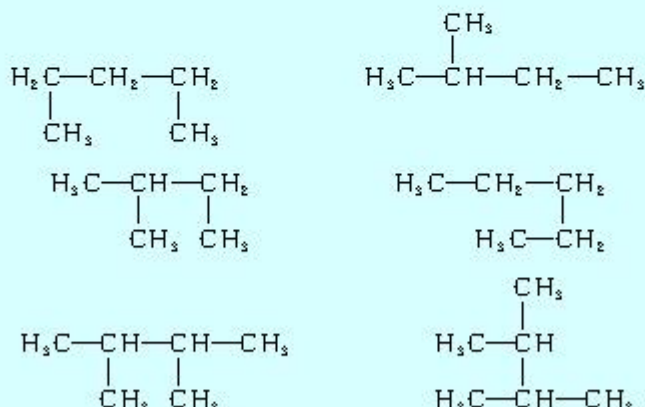
图 1-7 约瑟夫·阿希尔·勒·贝尔
(Joseph Achille Le Bel, 1847—1930)

习 题

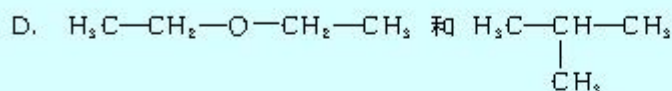
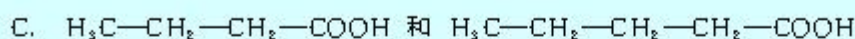
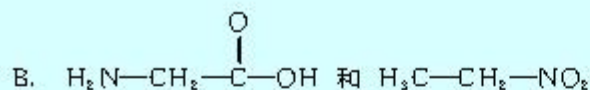
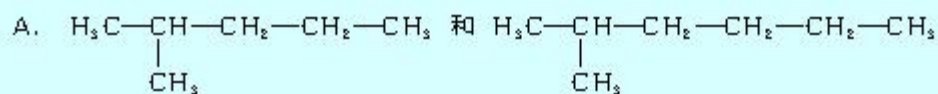


1. 碳原子最外电子层含有_____个电子, 1个碳原子可以跟其他非金属原子形成_____个_____键, 碳原子之间也能以共价键相结合, 形成_____键、_____键或_____键, 连接成稳定的长短不一的碳链或含碳原子数目不等的碳环, 从而导致有机物种类繁多, 数量庞大。

2. 下列几种结构简式代表了_____种不同的烃。

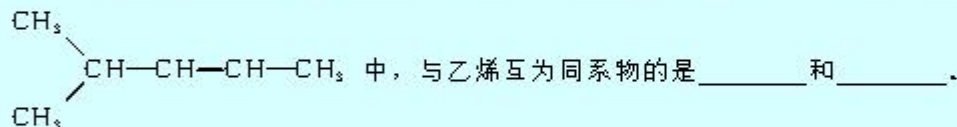


3. 下列各组物质中, 属于同分异构体的是 ()。



4. 烷烃 C_5H_{12} 的一种同分异构体只能生成一种一氯代物, 试写出这种异构体的结构简式。

5. 有机物 CH_3CH_3 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 C_6H_6 、



3

有机化合物的命名

有机化合物结构复杂，种类繁多，普遍存在着同分异构现象。为了使每一种有机化合物对应一个名称，按照一定的原则和方法，对每一种有机化合物进行命名是最有效的科学方法。

烷烃的命名是有机化合物命名的基础，其他有机物的命名原则是在烷烃命名原则的基础上延伸出来的。

一、烷烃的命名

烃分子失去一个氢原子所剩余的原子团叫做烃基。烷烃失去一个氢原子剩余的原子团就叫烷基，以英文缩写字母 R 表示。例如，甲烷分子失去一个氢原子后剩余的原子团“—CH₃”叫做甲基，乙烷（CH₃CH₃）分子失去一个氢原子后剩余的原子团“—CH₂CH₃”叫做乙基。

学与问

烷烃的同分异构体随着碳原子数目的增多而增多，并且烃基数目也会增多。你能写出丙烷（CH₃CH₂CH₃）分子失去一个氢原子后的烃基的结构简式吗？

烷烃可以根据分子里所含碳原子数目来命名。碳原子数在十以内的用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来表示。例如，CH₄叫甲烷，C₅H₁₂叫戊烷。碳原子数在十以上的用数字来表示。例如，C₁₇H₃₆叫十七烷。前面提到的戊烷的三种异构体，可用“正”“异”“新”来区别，这种命名方法叫习惯命名法。由于烷烃分子中碳原子数目越多，结构越复杂，同分异构体的数目也越多，习惯命名法在实际应用上有很大的局限性。因此，在有机化学中广泛采用系统命名法。下面以带支链的烷烃为例，初步介绍系统命名法的命名步骤。

(1) 选定分子中最长的碳链为主链，按主链中碳原子数目称作“某烷”。

(2) 选主链中离支链最近的一端为起点，用 1, 2, 3 等阿

二、烯烃和炔烃的命名

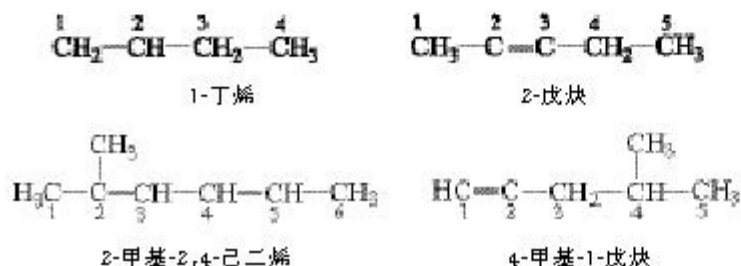
前面已经讲过，烷烃的命名是有机化合物命名的基础，其他有机物的命名原则是在烷烃命名原则的基础上延伸出来的。下面，我们来学习烯烃和炔烃的命名。

(1) 将含有双键或三键的最长碳链作为主链，称为“某烯”或“某炔”。


(2) 从距离双键或三键最近的一端给主链上的碳原子依次编号定位。

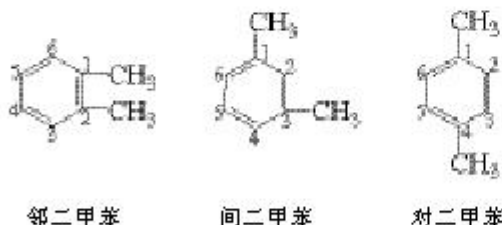
(3) 用阿拉伯数字标明双键或三键的位置（只需标明双键或三键碳原子编号较小的数字）。用“二”“三”等表示双键或三键的个数。

例如：



三、苯的同系物的命名

苯的同系物的命名是以苯作母体的。苯分子中的氢原子被甲基取代后生成甲苯，被乙基取代后生成乙苯(-C₂H₅)。如果两个氢原子被两个甲基取代后，则生成的是二甲苯。由于取代基位置不同，二甲苯有三种同分异构体。它们之间的差别在于两个甲基在苯环上的相对位置不同，可分别用“邻”“间”和“对”来表示：

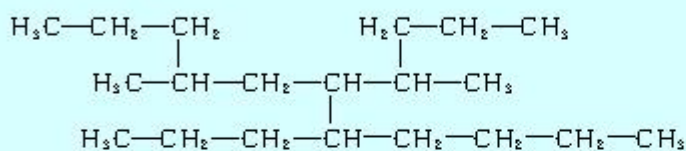


若将苯环上的6个碳原子编号，可以某个甲基所在的碳原子的位置为1号，选取最小位次号给另一甲基编号，则邻二甲苯也可叫做1,2-二甲苯，间二甲苯叫做1,3-二甲苯，对二甲苯叫做1,4-二甲苯。

习 题



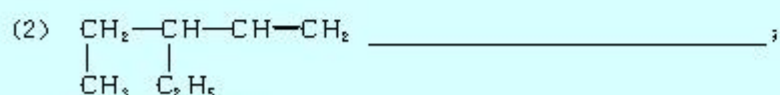
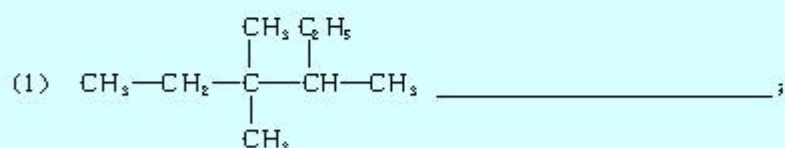
1. 现有一种烃可表示为：



命名该化合物时，认定它的主链上的碳原子数为（ ）。、

- A. 12 B. 11 C. 9 D. 8

2. 请给下列有机物命名：



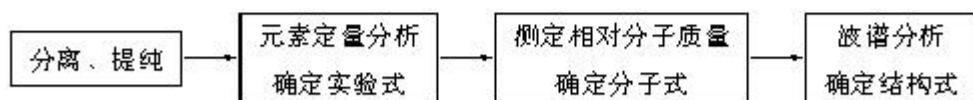
3. 请写出下列化合物的结构简式：

- (1) 2,2,3,3-四甲基戊烷；
- (2) 3,4-二甲基-4-乙基庚烷；
- (3) 3,5-二甲基-3-庚烯；
- (4) 3-乙基-1-辛烯；
- (5) 间甲基苯乙烯。

4

研究有机化合物的一般步骤和方法

从天然资源中提取有机物成分，首先得到的是含有机物的粗品。在工厂生产、实验室合成的有机化合物也不可能直接得到纯净物，得到的往往是混有未参加反应的原料，或反应副产物等的粗品。因此，必须经过分离、提纯才能得到纯品。如果要鉴定和研究未知有机物的结构与性质，必须得到更纯净的有机物。下面是研究有机化合物一般要经过的几个基本步骤：



一、分离、提纯

提纯混有杂质的有机物的方法很多，基本方法是利用有机物与杂质物理性质的差异而将它们分离。例如，提纯固体有机物常采用重结晶法，提纯液体有机物常采用蒸馏操作，也可以利用有机物与杂质在某种溶剂中溶解性的差异，用溶剂萃取该有机物的方法来提纯。

1. 蒸馏

蒸馏是分离、提纯液态有机物的常用方法。当液态有机物含有少量杂质，而且该有机物热稳定性较强，与杂质的沸点相差较大时（一般约大于 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ），就可以用蒸馏法提纯此液态有机物。

分离 separation
提纯 purification
蒸馏 distillation

实验 1-1

含有杂质的工业乙醇^①的蒸馏

在 250 mL 蒸馏烧瓶中，通过玻璃漏斗倒入 100 mL 工业乙醇，再在烧瓶中投入 1~2 粒素烧瓷片^②。装好蒸馏装置，往冷凝器中通入冷却水，加热蒸馏，蒸馏产物以每秒 3~4 滴为宜，分别收集以下馏分：

77 $^{\circ}\text{C}$ 以下 _____ mL;

77~79 $^{\circ}\text{C}$ _____ mL;

79 $^{\circ}\text{C}$ 以上 _____ mL.

^① 工业乙醇含水、甲醇等杂质，通过蒸馏可获得含 95.6% 乙醇（质量分数，下同）和 4.4% 水的共沸混合物（沸点 $78.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ）。

^② 将未上釉的废瓷片敲碎到米粒般大小即可用作沸石，素烧瓷片微孔中的气体受热膨胀后呈细小气泡状逸出，可成为液体受热时的气化中心，使液体平稳沸腾，防止暴沸。

重结晶 recrystallization

苯甲酸 benzoic acid

① 苯甲酸为白色片状晶体，熔点 122.4°C ，苯甲酸和苯甲酸钠均是食品防腐剂。苯甲酸在水中的溶解度： $0.17\text{ g}(25^{\circ}\text{C})$ ， $0.95\text{ g}(50^{\circ}\text{C})$ ， $6.8\text{ g}(95^{\circ}\text{C})$ 。

② 为了减少趁热过滤过程中损失苯甲酸，一般再加入少量蒸馏水。

2. 重结晶

重结晶的首要工作是选择适当的溶剂，要求该溶剂：
(1) 杂质在此溶剂中溶解度很小或溶解度很大，易于除去；
(2) 被提纯的有机物在此溶剂中的溶解度，受温度的影响较大。该有机物在热溶液中的溶解度较大，冷溶液中的溶解度较小，冷却后易于结晶析出，等等。

实验 1-2

苯甲酸^①的重结晶

将粗苯甲酸 1 g 加到 100 mL 的烧杯中，再加入 50 mL 蒸馏水，在石棉网上边搅拌边加热，使粗苯甲酸溶解，全溶后再加入少量蒸馏水^②。然后，使用短颈玻璃漏斗趁热将溶液过滤到另一 100 mL 烧杯中，将滤液静置，使其缓慢冷却结晶，滤出晶体。



粗苯甲酸



加热溶解



趁热过滤



冷却结晶

图 1-8 苯甲酸的重结晶

粗苯甲酸的状态：_____；

观察滤液冷却时的实验现象：_____；

重结晶后苯甲酸的状态：_____。

学 与 问

在苯甲酸重结晶的实验中，滤液放置冷却可以结晶出纯净的苯甲酸晶体。请你思考并与同学交流：温度越低，苯甲酸的溶解度越小，为了得到更多的苯甲酸晶体，是不是结晶时的温度越低越好？

3. 萃取

萃取包括液—液萃取和固—液萃取。液—液萃取是利用有机物在两种互不相溶的溶剂中的溶解性不同，将有机物从一种溶剂转移到另一种溶剂的过程。液—液萃取是分离、提纯有机物常用的方法，分液漏斗是萃取操作的常用玻璃仪器。一般是用有机溶剂从水中萃取有机物，常用的与水不互溶的有机溶剂有乙醚、石油醚、二氯甲烷等。固—液萃取是用有机溶剂从固体物质中溶解出有机物的过程，在实验室和工厂中用专用的仪器和设备进行这一操作。

分离、提纯后的有机物经过纯度鉴定后，可用于进行元素组成的分析、相对分子质量的测定和分子结构的鉴定。

科学视野

色谱法

色谱法最先由俄国科学家茨维特 (M. C. Цвет, 1872—1919) 用来分离、提纯植物色素。他在一根玻璃管的细端塞上一小团棉花，在管中充填碳酸钙粉末，让溶有绿色植物叶子色素的石油醚溶液自上而下地通过。结果植物色素便被碳酸钙吸附，分成三段不同的颜色，上段为绿色，中段为黄色，下段为黄绿色。他将碳酸钙吸附柱分段取出，并用乙醇洗脱，即得三种色素的溶液。经分析三种色素分别为绿色的叶绿素，黄色的叶黄素，黄绿色的胡萝卜素。茨维特把这种利用吸附剂对不同有机物吸附作用不同，分离、提纯有机物的方法叫色谱法。可惜他的柱色谱实验当时并未引起人们的注意。直到 25 年后，德国化学家库恩 (R. Kuhn, 1900—1967) 在分离、提纯、确定胡萝卜素异构体和维生素的结构中，应用了色谱法，并获得 1938 年诺贝尔化学奖。

自此后，色谱法成为化学家分离、提纯有机物不可缺少的方法。常用的吸附剂有碳酸钙、硅胶、氧化铝、活性炭等。20 世纪 40 年代后，根据物质在两相 (气—液、液—液等) 间溶解性或吸附能力不同，又相继发展了纸上色谱法、薄层色谱法、气相色谱法、液相色谱法等。

实践活动

用粉笔分离菠菜叶中的色素

取 5 g 新鲜的菠菜叶 (或其他绿色植物的叶子)，用剪刀剪

萃取 extraction

色谱法 chromatography

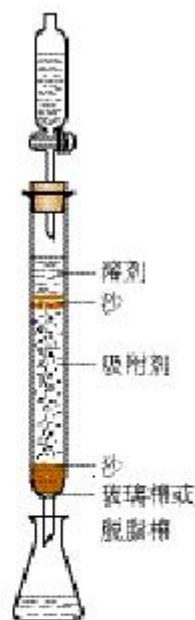


图 1-9 柱色谱装置

元素分析

elementary analysis



图 1-10 尤斯图斯·冯·李比希
(Justus von Liebig, 1803—1873)

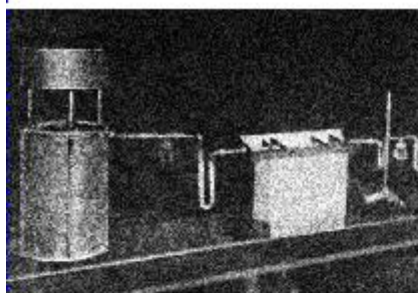


图 1-11 李比希元素分析仪



图 1-12 现代元素分析仪

碎后放入研钵中，加入 10 mL 无水乙醇或丙酮研磨成浆状，过滤除去渣子，将滤液放入 50 mL 烧杯中，再在烧杯中心垂直放置一根白粉笔。约 10 min 后观察并记录实验现象。

二、元素分析与相对分子质量的测定

1. 元素分析

用化学方法鉴定有机物分子的元素组成，以及分子内各元素原子的质量分数，这就是元素的定性、定量分析。元素定量分析的原理是将一定量的有机物燃烧，分解为简单的无机物，并作定量测定，通过无机物的质量推算出组成该有机物元素原子的质量分数，然后计算出该有机物分子所含元素原子最简单的整数比，即确定其实验式。

有机物的元素定量分析最早是由德国人李比希提出的。他用 CuO 作氧化剂将仅含 C、H、O 元素的有机物氧化，产生的 H_2O 用无水 CaCl_2 吸收， CO_2 用 KOH 浓溶液吸收。分别称出吸收前后吸收剂的质量，计算出碳、氢原子在分子中的含量，剩余的就是氧原子的含量。李比希还建立了含氮、硫、卤素等有机物的元素定量分析方法，这些方法为现代元素定量分析奠定了基础。现在，元素定量分析采用的是现代化的元素分析仪，由计算机控制，无论是分析的精确度，还是分析速度都已达到很高的水平。

【例题】 某含 C、H、O 三种元素的未知物 A，经燃烧分析实验测定该未知物碳的质量分数为 52.16%，氢的质量分数为 13.14%，试求该未知物 A 的实验式。

【解】 (1) 先确定该有机物中各组成元素原子的质量分数
由于碳的质量分数为 52.16%，氢的质量分数为 13.14%，
则氧的质量分数为 $1 - 52.16\% - 13.14\% = 34.70\%$ 。

(2) 再求各元素原子的个数比

$$\begin{aligned} N(\text{C}) : N(\text{H}) : N(\text{O}) &= \frac{52.16\%}{12.01} : \frac{13.14\%}{1.008} : \frac{34.70\%}{16.00} \\ &= 2 : 6 : 1 \end{aligned}$$

则该未知物 A 的实验式为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。

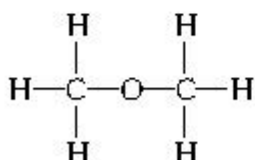
元素分析只能确定组成分子各原子的最简单的整数比。有了实验式，还必须知道该未知物的相对分子质量，才能确定它的分子式。目前有许多测定相对分子质量的方法，质谱法是最

精确、快捷的方法。

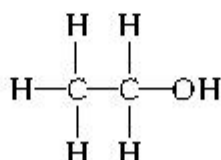
2. 相对分子质量的测定——质谱法

质谱是近代发展起来的快速、微量、精确测定相对分子质量的方法。它用高能电子流等轰击样品分子，使该分子失去电子变成带正电荷的分子离子和碎片离子。分子离子、碎片离子各自具有不同的相对质量，它们在磁场的作用下到达检测器的时间将因质量的不同而先后有别，其结果被记录为质谱图。图 1-14 中最右边的分子离子峰($\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{+}{\text{O}}\text{H}$)表示的是上面例题中未知物质 A 的相对分子质量。

未知物 A 的相对分子质量为 46，实验式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的式量是 46，所以未知物 A 的实验式和分子式都是 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 。但是，符合此分子式的结构式应有两种：



二甲醚



乙醇

究竟它是二甲醚还是乙醇？只有鉴定分子结构才能够确定。鉴定结构的方法有化学方法和物理方法。化学方法以官能团的特征反应为基础，鉴定出官能团，还要制备它的衍生物以进一步确认该未知物。当化合物结构比较复杂时，往往要耗费大量的时间。物理方法具有微量、快速、准确、信息量大等特点。分析仪器的进步，也大大改善了有机物结构的鉴定工作，这也是有机化学在近年来得到飞速发展的重要原因之一。与鉴定有机物结构有关的物理方法有质谱、红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱等，我们在这里仅介绍红外光谱与核磁共振氢谱的应用。

学与问

实验表明，许多咖啡和可乐饮料中含有兴奋性物质咖啡因。经实验测定，咖啡因分子中各元素的质量分数是：碳 49.5%，氢 5.20%，氮 16.5%，氧 28.9%，其摩尔质量为 194.1 g/mol，你能确定它的分子式吗？

三、分子结构的鉴定

1. 红外光谱

在有机物分子中，组成化学键或官能团的原子处于不断振

质谱

mass spectroscopy (MS)



图 1-13 质谱仪

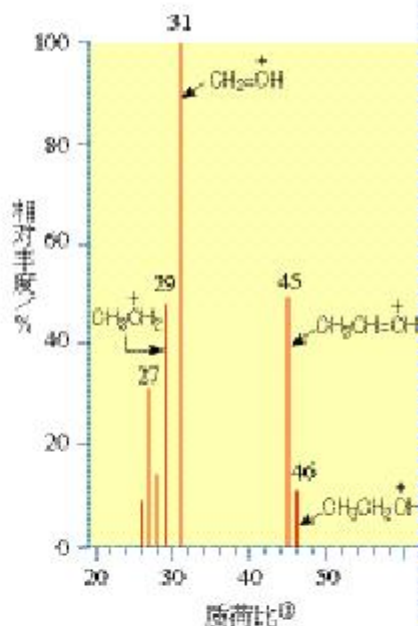


图 1-14 未知物 A 质谱图

① 分子离子与碎片离子的相对质量与其电荷的比值。

红外光谱

infrared spectroscopy (IR)



图 1-15 红外光谱仪

动的状态，其振动频率与红外光的振动频率相当。所以，当用红外线照射有机物分子时，分子中的化学键或官能团可发生振动吸收，不同的化学键或官能团吸收频率不同，在红外光谱图上将处于不同的位置，从而可以获得分子中含有何种化学键或官能团的信息。

例如，上面例题中未知物 A 的红外光谱图（如图 1-16）上发现有 O—H 键、C—H 键和 C—O 键的振动吸收。

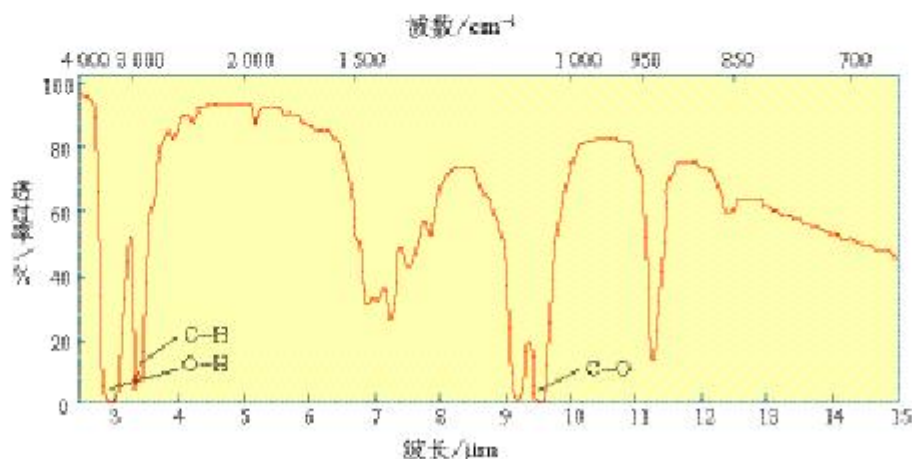


图 1-16 未知物 A 的红外光谱

因此，可以初步推测该未知物 A 是含羟基的化合物，结构简式可写为 C_2H_5-OH 。

2. 核磁共振氢谱

氢原子核具有磁性，如用电磁波照射氢原子核，它能够通过共振吸收电磁波能量，发生跃迁。用核磁共振仪可以记录到有关信号，处在不同化学环境中的氢原子因产生共振时吸收电磁波的频率不同，在谱图上出现的位置也不同，各类氢原子的这种差异被称为化学位移 δ ；而且吸收峰的面积与氢原子数成正比。因此，从核磁共振氢谱图上可以推知该有机物分子有几种不同类型的氢原子及它们的数目。

未知物 A (C_2H_5-OH) 的核磁共振氢谱有三个峰（如图 1-18），峰面积之比是 1 : 2 : 3，它们分别为羟基的一个氢原子，亚甲基 ($>CH_2$) 上的二个氢原子和甲基上的三个氢原子的吸收峰。而二甲醚 (CH_3OCH_3) 中的六个氢原子均处于相同的化学环境中，只有一种氢原子，应只有一个吸收峰（如图 1-19）。

核磁共振谱

nuclear magnetic resonance spectra (NMR)



图 1-17 核磁共振仪

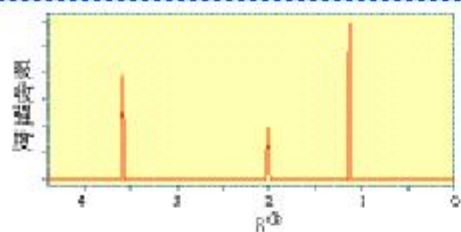


图 1-18 未知物 A 的核磁共振氢谱

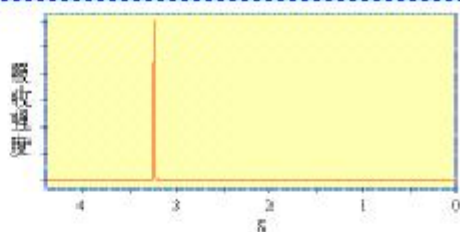


图 1-19 二甲醚的核磁共振氢谱

从上述未知物 A 的红外光谱和核磁共振氢谱可以知道：

(1) 红外光谱图表明有羟基—OH、C—O 键和烃基 C—H 键红外吸收峰；

(2) 核磁共振氢谱有三种类型氢原子的吸收峰。

因此，未知物 A 的结构简式应该是 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，而不是 CH_3OCH_3 。

① 化学位移 δ 以百万分之一即 10^{-6} 表示，也有的用百万分之一的英文缩写 ppm 表示。本书采用的是模拟核磁共振氢谱图。

科学视野

X-射线是一种波长很短（约 10^{-8} cm）的电磁波。X-射线晶体衍射技术用于有机分子（特别是复杂的生物大分子）结构的测定，可以获得更为直接而详尽的结构信息，近年来已成为物质结构测定的一种常规技术。

人们借助于可见光在物体表面的散射，可以看清楚它的外形和表面，但要“看清”分子的结构，就要依靠和分子及化学键尺寸相匹配的 X-射线。

X-射线和晶体中的原子（或离子）间的相互作用，可以产生衍射图形。经过计算可以从衍射图形获得分子结构的有关信息，包括键长、键角及分子的三维结构等。

习题

1. 对不纯的固体有机物进行提纯，常用的方法是_____法，该法主要要求溶剂：

- (1) _____；
- (2) _____。

提纯液态有机物常用的方法是_____，该法要求被提纯的液态有机物与杂质的沸点约相差_____。

2. 实验测定某有机物元素质量组成为 C：69%，H：4.6%，N：8.0%，其余是 O，相对分子质量在 300~400 之间，试确定该有机物的：

- (1) 实验式；
- (2) 相对分子质量；
- (3) 分子式。

3. 某有机物由 C、H、O 三种元素组成，它的红外吸收光谱表明有羟基 O—H 键和烃基上 C—H 键的红外吸收峰，且烃基与羟基上氢原子个数之比为 2：1，它的相对分子质量为 62，试写出该有机物的结构简式。

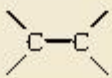
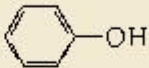
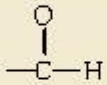
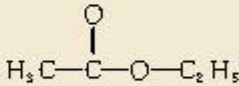
归纳与整理

一、有机物与人类的生存和社会发展密切相关，它极大地改善了人的衣、食、住、行和卫生健康条件。同时，在工农业生产以及能源、材料和科学技术领域都起着重要的作用。

二、有机化合物中均含有碳元素，碳在有机物中呈4价。碳原子既可和其他非金属原子形成共价键，碳原子之间也可以形成共价单键、双键和三键。碳原子间通过共价键相连既可以形成稳定的长短不一的链状化合物，也可以形成含碳原子数目不等的环状化合物。所以有机化合物结构复杂，数量庞大。

三、分子式相同的有机物，由于其结构的不同，会产生性质上的差异，这种现象叫做同分异构现象。分子式相同，结构不同的化合物互称同分异构体。同分异构现象有碳链异构、官能团异构、位置异构等。

四、按有机物的分类方法填写下表：

类别	官能团	典型化合物的名称和结构简式
烯烃	 双键	
		乙炔 $\text{HC}\equiv\text{CH}$
卤代烃		
	$-\text{OH}$ 羟基	
羧酸		
酚		苯酚 
醛		
		乙酸乙酯 

五、有机化合物按有机化合物命名原则命名。烷烃的命名是有机物命名的基础。烯烃、炔烃等的命名是烷烃命名方法的延伸。苯的同系物的命名以苯作母体。

六、研究有机物的一般步骤：

(1) 用重结晶、蒸馏、萃取等方法对有机物进行分离、提纯；(2) 对纯净的有机物进行元素分析，确定实验式；(3) 可用质谱法测定相对分子质量，确定分子式；(4) 可用红外光谱、核磁共振氢谱确定有机物中的官能团和各类氢原子的数目，确定结构式。

复 习 题

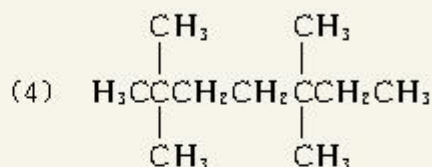
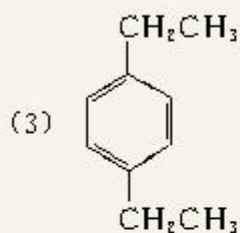
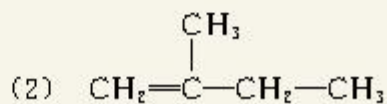
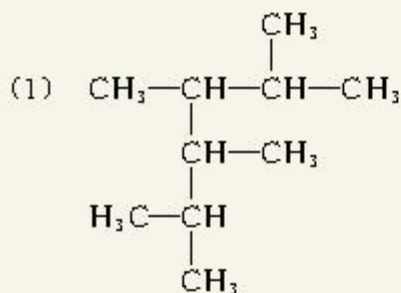
1. 根据碳原子成键的特点，碳原子可以相互结合成碳链或碳环。你认为 C_4H_{10} 可能有几种同分异构体？写出它们的结构式。

2. 举例说明什么是位置异构体？什么是官能团异构体？

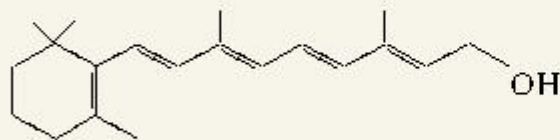
3. 填写下表：

类别	典型代表物名称	官能团名称	结构简式
醇			
酚			
醛			
羧酸			

4. 用系统命名法给下列有机物命名：



5. 下面的键线式表示维生素 A 的分子结构：



维生素 A

(1) 该分子内含有 _____ 个碳原子， _____ 个氢原子， _____ 个氧原子；

(2) 维生素 A 中氧的质量分数是 _____。

6. 研究有机物的一般步骤是什么？用什么方法确定有机物的相对分子质量？乙醇的红外光谱和核磁共振氢谱对确定乙醇的结构有何作用？

1

脂肪烃

烷烃 alkane

烯烃 alkene

一、烷烃和烯烃

思考与交流

表 2-1 和表 2-2 分别列举了部分烷烃与烯烃的沸点和相对密度。请你根据表中给出的数据，以分子中碳原子数为横坐标，以沸点或相对密度为纵坐标，制作分子中碳原子数与沸点或相对密度变化的曲线图。通过所绘制的曲线图你能得到什么信息？

表 2-1 部分烷烃的沸点和相对密度

名称	结构简式	沸点/℃	相对密度
甲烷	CH_4	-164	0.466 [*]
乙烷	CH_3CH_3	-88.6	0.572 ^{**}
丁烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	-0.5	0.578 8
戊烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	36.1	0.626 2
壬烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	150.8	0.718
十一烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	194.5	0.741
十六烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	287.5	0.774
十八烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3$	317.0	0.775

* 甲烷的相对密度是-164℃时的数据。

** 乙烷的相对密度是-100℃时的数据。

表 2-2 部分烯烃的沸点和相对密度

名称	结构简式	沸点/℃	相对密度
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-103.7	0.566 [*]
丙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	-47.4	0.519 3
1-丁烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	-6.3	0.595 1
1-戊烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	30	0.640 5
1-己烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	63.3	0.673 1
1-庚烯	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	93.6	0.697 0

* 乙烯的相对密度是-102℃时的数据。

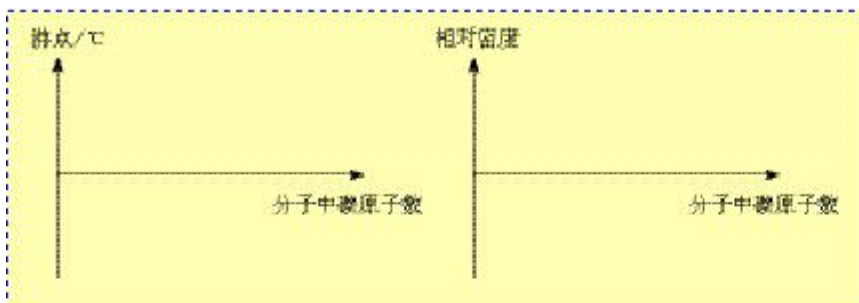


图 2-1 碳原子数与沸点或相对密度变化曲线图

烷烃和烯烃的物理性质随着分子中碳原子数的递增，呈规律性的变化，沸点逐渐升高，相对密度逐渐增大，常温下的存在状态，也由气态逐渐过渡到液态、固态。

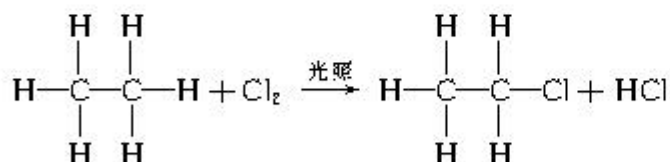
思考与交流

对化学反应进行分类是学习化学的重要方法之一。如我们学过的无机化学反应有两种主要的分类方法：(1) 根据反应前后物质的变化分为化合反应、分解反应、置换反应和复分解反应；(2) 根据化学反应中是否有电子转移，分为氧化还原反应和非氧化还原反应。

下面是我们已经学过的烷烃或烯烃的化学反应，请写出其反应的化学方程式，指出反应类型并说说你的分类依据。

- (1) 乙烷与氯气生成一氯乙烷的反应：_____
- (2) 乙烯与溴的反应：_____
- (3) 乙烯与水的反应：_____
- (4) 乙烯生成聚乙烯的反应：_____

与大多数无机反应为离子反应不同，有机反应大多是分子反应。因此，我们可以从认识分子组成及结构的变化来学习有机化学反应。如乙烷和氯气生成一氯乙烷的反应如下：



一氯乙烷与乙烷相比碳链结构保持不变，只是乙烷分子中的一个氢原子被氯原子取代，这就是取代反应。

又如，乙烯与溴的四氯化碳溶液所发生的反应如下：

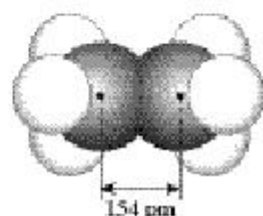


图 2-2 乙烷的比例模型

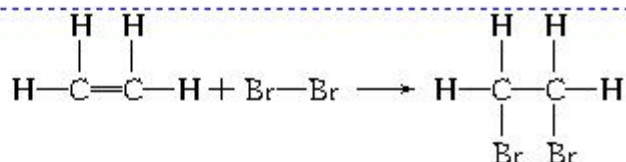
取代反应
substitution reaction

加成反应

addition reaction

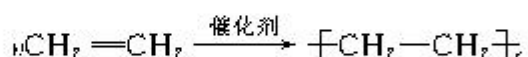
聚合反应

polymerization reaction



1,2-二溴乙烷与乙烯相比,碳原子之间的键合方式发生了变化。乙烯双键中的一个键断裂,两个溴原子分别加到原碳碳双键的两个碳原子上。这种反应叫做加成反应。

与加成反应相似,在乙烯生成聚乙烯的聚合反应中,乙烯双键中的一个键也发生了断裂,相互间通过碳碳单键结合,形成了具有很长碳链的高分子化合物。



学与问

由于烷烃和烯烃的结构不同,使其化学性质也存在着较大的差异,请完成下表的空白,并加以对比总结。

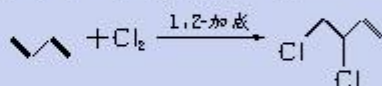
烃的类别	分子结构特点	代表物质	主要化学性质
烷烃			
烯烃			

资料卡片

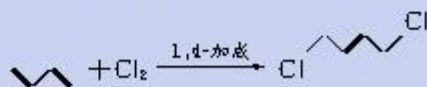
1,2-加成与1,4-加成

1,3-丁二烯分子内含有两个双键,当它与一分子氯气发生加成反应时,有两种产物:

(1) 1,2-加成: 1,3-丁二烯分子中一个双键断裂,两个氯原子分别与1号碳原子和2号碳原子相连。



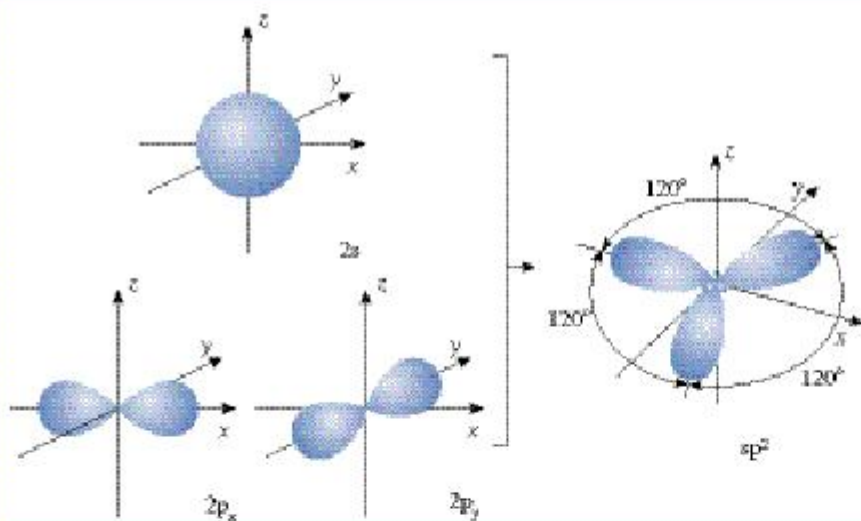
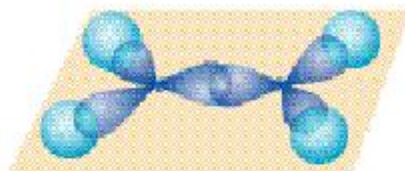
(2) 1,4-加成: 1,3-丁二烯分子中两个双键断裂,两个氯原子分别与1号碳原子和4号碳原子相连,在2号碳原子和3号碳原子之间形成一个新的双键。



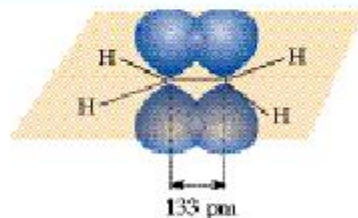
1,3-丁二烯的1,2-加成和1,4-加成是竞争反应,到底哪一种加成占优势,取决于反应条件。

我们已经知道甲烷分子是具有正四面体结构的立体分子，而通过研究却发现，组成乙烯分子的6个原子在同一平面内，是平面形结构。它为什么具有这样的结构呢？

在乙烯分子里，碳原子的1个2s轨道和2个2p轨道进行了 sp^2 杂化（如图2-3），剩下的1个2p轨道仍保持原状，没有参加杂化。杂化后的3个 sp^2 杂化轨道呈平面三角形，而剩下的未杂化的2p轨道垂直于3个 sp^2 杂化轨道构成的平面。碳原子第二能层上的4个电子分别占据3个 sp^2 杂化轨道和1个未杂化的2p轨道上。在构成乙烯分子时，2个碳原子各以2个 sp^2 杂化轨道与氢原子形成2个碳氢 σ 共价键，而2个碳原子之间又各以1个 sp^2 杂化轨道形成1个碳碳 σ 共价键（如图2-4）。除此之外，2个碳原子中未参加杂化的p轨道互相平行重

图 2-3 sp^2 杂化轨道图 2-4 乙烯分子中的 σ 键

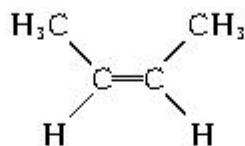
叠形成了一个 π 键（如图2-5）。因此，乙烯分子里的碳碳双键是由一个 σ 键和一个 π 键构成的。 π 键不如 σ 键牢固，比较容易断裂。所以在反应时乙烯分子中的 π 键易断裂并发生加成反应和氧化反应。

图 2-5 乙烯分子中的 π 键

二、烯烃的顺反异构

如果每个双键碳原子连接了两个不同的原子或原子团，双键碳上的4个原子或原子团在空间就有两种不同的排列方式，

产生两种不同的结构。例如，2-丁烯的每个双键碳原子都连接了不同的原子和原子团（—H 和—CH₃），2-丁烯就有两种不同的结构，一种是相同的原子或原子团位于双键同一侧；另一种是相同的原子或原子团位于双键的两侧。

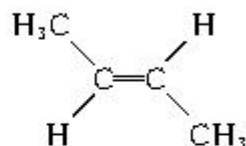


顺-2-丁烯

熔点：-139.3 ℃

沸点：4 ℃

相对密度：D. 621



反-2-丁烯

-105.4 ℃

1 ℃

D. 604

这两种结构的原子或原子团的连接顺序以及双键的位置均相同，区别仅仅是原子或原子团在空间的排列方式不同；它们的化学性质基本相同，但物理性质有一定的差异。已经知道，碳碳单键可以围绕键轴旋转而不影响键的强度，但是，碳碳双键不能旋转，否则就意味着键的断裂。像这种由于碳碳双键不能旋转而导致分子中原子或原子团在空间的排列方式不同所产生的异构现象，称为顺反异构。两个相同的原子或原子团排列在双键的同一侧的称为顺式结构（如顺-2-丁烯）；两个相同的原子或原子团分别排列在双键的两侧的称为反式结构（如反-2-丁烯）。

乙炔 ethyne

炔烃 alkyne

三、炔烃

分子里含有碳碳三键的一类脂肪烃称为炔烃。炔烃的物理性质与烷烃和烯烃相似，也是随着碳原子数目的增加而递变。

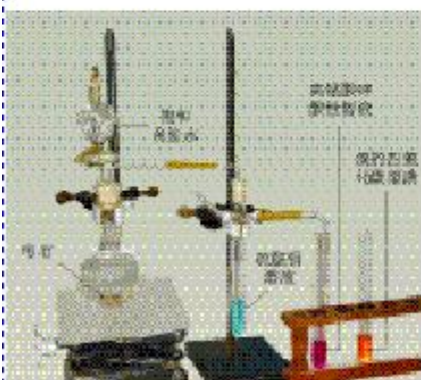
乙炔是最简单的炔烃，是无色、无味的气体，微溶于水，易溶于有机溶剂；分子式为 C₂H₂，结构式是：
H—C≡C—H 或简写成 HC≡CH。下面以乙炔为例来学习炔烃的主要化学性质。

实验 2-1

1. 乙炔的实验室制取

反应原理： $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{C}_2\text{H}_2 \uparrow$

如图 2-6 所示，在圆底烧瓶里放入几小块电石。旋开分液



注：硫酸铜溶液用于除去杂质

图 2-6 乙炔的实验室制取及性质

漏斗的活塞，逐滴加入饱和食盐水^①，便可产生乙炔气体。

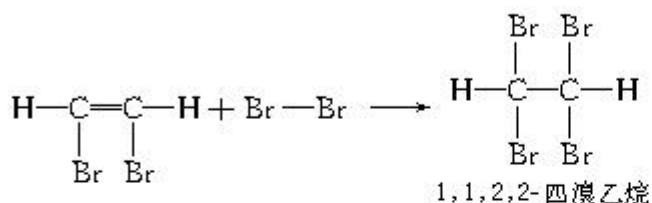
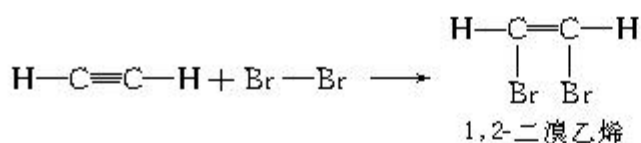
2. 乙炔的性质

实 验	现 象
将纯净的乙炔通入盛有高锰酸钾酸性溶液的试管中	
将纯净的乙炔通入盛有溴的四氯化碳溶液的试管中	
点燃验纯后的乙炔	

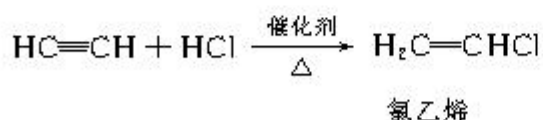
从乙炔的性质实验可知，乙炔可以在空气中燃烧（如图2-7），也易被高锰酸钾酸性溶液所氧化。乙炔燃烧的化学方程式为：



由于乙炔分子里含有不饱和的碳碳三键，乙炔能与溴发生加成反应。反应过程可分步表述如下：



与乙烯类似，在一定的条件下，乙炔也能与氢气、氯化氢等发生加成反应。例如，在催化剂存在的条件下，加热至150~160℃，乙炔与氯化氢发生加成反应，生成重要的化工原料氯乙烯：



炔烃的化学性质与乙炔相似，容易发生加成反应、氧化反应等，能使溴的四氯化碳溶液及高锰酸钾酸性溶液褪色。

^①为了减缓电石与水的反应速率，实验时常滴加饱和食盐水而不直接滴加水。



图 2-7 乙炔燃烧

资料卡片

乙炔在氧气中燃烧时放出热量，氧炔焰的温度可达3000℃以上。因此，常用来焊接或切割金属。



图 2-8 氧炔焰焊接金属

学与问

1. 哪些脂肪烃能被高锰酸钾酸性溶液氧化，它们有什么结构特点？

2. 在烯烃分子中如果双键碳上连接了两个不同的原子或原子团，将可以出现顺反异构。请问在炔烃分子中是否也存在顺反异构现象？

科学视野

碳原子的 sp 杂化与乙炔的结构

甲烷是立体分子，乙烯是平面分子，而组成乙炔分子的4个原子位于一条直线上，是直线形分子。在乙炔分子中每个碳原子是以1个 $2s$ 轨道和1个 $2p$ 轨道进行杂化的，形成了2个 sp 杂化轨道，这2个 sp 杂化轨道在同一条直线上（如图2-9）。每个碳原子都剩下2个 p 轨道没有参加杂化。在形成乙炔分子时，2个碳原子各以1个 sp 杂化轨道与氢原子形成1个碳氢 σ 共价键，同时又各以其另1个 sp 杂化轨道形成1个碳碳 σ 共价键（如图2-10）。除此之外，每个碳原子通过2个未参加杂化的 p 轨道互相平行重叠形成了2个 π 键（如图2-11）。因此，乙炔分子里的碳碳三键是由1个 σ 键和2个 π 键构成的，分子里的2个碳原子和2个氢原子处在一条直线上。乙炔的 π 键也较易发生断裂，易发生加成反应和氧化反应。

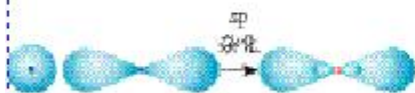


图 2-9 sp 杂化轨道



图 2-10 乙炔分子中的 σ 键

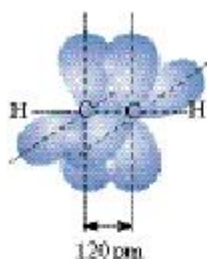


图 2-11 乙炔分子中的 π 键

四、脂肪烃的来源及其应用

思考与交流

图2-12形象地表示出了通过原油所制得的主要产品和它们的用途。请利用图中所显示的信息，并查阅资料、调查身边使用石油制品的情况，与同学交流脂肪烃的主要来源及其应用。

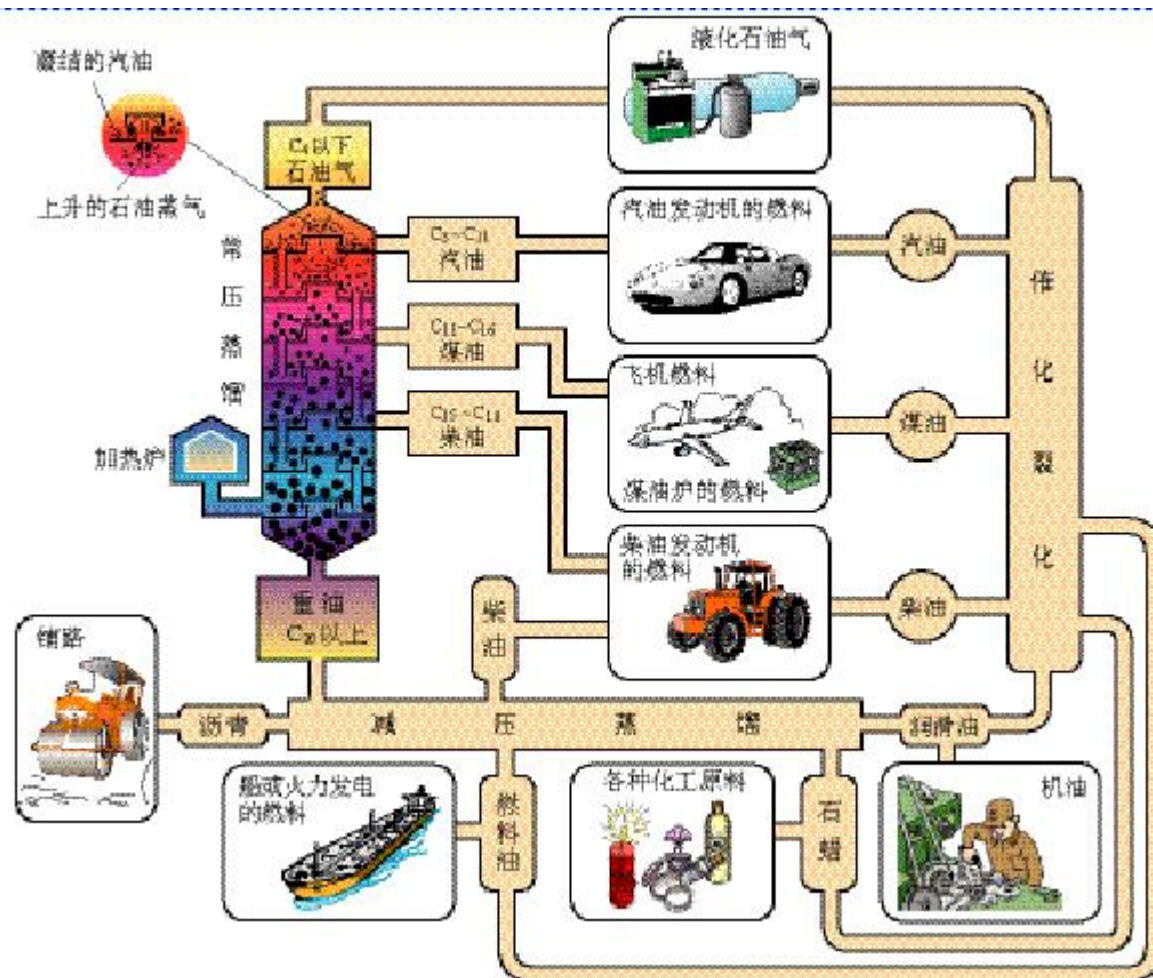


图 2-12 原油的分馏及裂化的产品和用途示意图

脂肪烃的来源有石油、天然气和煤等。石油中含有 1~50 个碳原子的烷烃及环烷烃。石油通过常压分馏可以得到石油气、汽油、煤油、柴油等；而减压分馏可以得到润滑油、石蜡等分子量较大的烷烃；通过石油的催化裂化及裂解可以得到较多的轻质油和气态烯烃，气态烯烃是最基本的化工原料；而催化重整是获得芳香烃的主要途径。

天然气的化学组成主要是烃类气体，以甲烷为主（按体积分数计约占 80%~90%）。天然气是高效清洁燃料，也是重要的化工原料。天然气的开采必须做到安全规范的操作，否则会造成严重的井喷事故，使生命财产蒙受巨大损失。横贯我国东西部、长约 4 000 km 的“西气东输”工程已于 2004 年 9 月 6 日输气运行并全线贯通，这项西部大开发的标志性工程对调整我国，尤其东部地区的能源和产业结构、保护生态环境、改善大气质量，以及提高人民生活质量将产生明显的促进作用。

煤也是获得有机化合物的源泉。通过煤焦油的分馏可以获

石油 petroleum
分馏 fractional distillation

得各种芳香烃；通过煤的直接或间接液化，可以获得燃料油及多种化工原料。我国在内蒙古自治区开工兴建“煤制油”工程，建成后可年产 500 万吨燃料油。此外，陕西、山西和云南等地也要成为“煤制油”工程基地。大力发展“煤制油”工程可以减少对石油产品的依赖和直接燃煤引起的环境污染。

学与问

石油化学工业是国民经济重要支柱之一，在石油化工中有分馏、催化裂化与裂解、催化重整等工艺。请比较这三种化学工艺的不同。

资料卡片

液化石油气

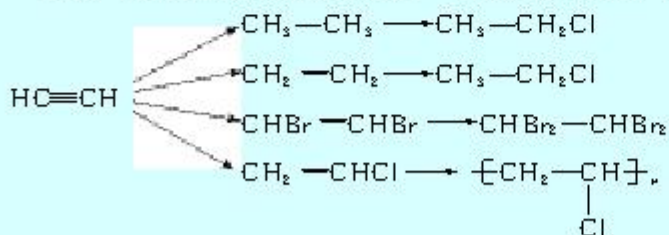
家庭和汽车用的罐装液化石油气（英文缩写名称 LPG）是丙烷、丁烷、丙烯、丁烯为主的石油产品。它们在常温常压下是气态，适当加压或降温就可以转变为液态，体积可缩小 250~300 倍，可装入耐压容器中贮存、运输。容器内的压强可达 $7 \times 10^5 \sim 8 \times 10^5 \text{ Pa}$ 。液化石油气是适于民用和工业用的清洁燃料，使用时通过减压阀门放出气体，与足量空气充分混合后点燃，便能充分燃烧。

气态的液化石油气比空气重约 1.5 倍，该气体的空气混合物爆炸范围是 1.7%~9.7%，遇明火即发生爆炸。所以使用时一定要防止泄漏，不可麻痹大意，以免造成危害。



习题

- 下列烷烃的一氯取代物中没有同分异构体的是（ ）。
A. 2-甲基丙烷 B. 丙烷 C. 丁烷 D. 乙烷
- 下列物质中，不能使溴的四氯化碳溶液和高锰酸钾酸性溶液褪色的是（ ）。
A. C_2H_4 B. C_3H_6 C. C_5H_{12} D. C_4H_8
- 相同质量的下列各烃，完全燃烧后生成 CO_2 最多的是（ ）。
A. 甲烷 B. 乙烷 C. 乙烯 D. 乙炔
- 写出下列各步变化的化学方程式，注明反应的类型，并分析各类反应发生在哪类物质之间。



- 实验证明顺-2-丁烯和反-2-丁烯都能和 H_2 发生加成反应，你认为生成的丁烷会有区别吗？为什么？

2

芳香烃

在烃类化合物中，有很多分子里含有一个或多个苯环，这样的化合物属于芳香烃。我们已学习过最简单、最基本的芳香烃——苯。

一、苯的结构与化学性质

苯的分子组成为 C_6H_6 ，从其分子组成上看具有很大的不饱和性，应具有不饱和烃的性质。但实验表明苯不能使高锰酸钾酸性溶液和溴的四氯化碳溶液褪色。由此可知，苯在化学性质上与烯烃和炔烃明显不同。

大量的研究表明，苯为平面形分子，分子中的 6 个碳原子和 6 个氢原子都在同一平面内，苯分子中的 6 个碳原子构成一个正六边形，碳碳键长完全相等，而且介于碳碳单键和碳碳双键之间。常用结构简式  或  来表示苯分子。

苯的结构比较稳定，但在一定条件下，如在催化剂作用下，苯可以发生取代和加成反应。

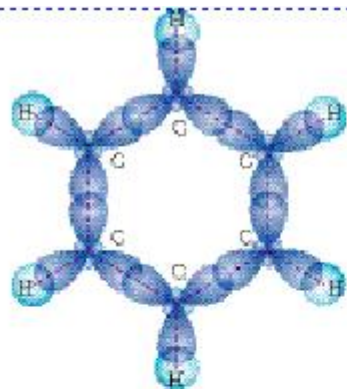
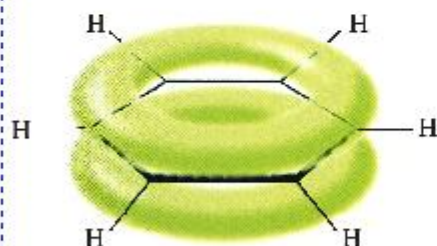
思考与交流

1. 烃均可以燃烧，但不同的烃燃烧现象不同。乙烯和乙炔燃烧时的火焰比甲烷的要明亮，并伴黑烟；而苯燃烧时的黑烟更多。请你分析产生不同燃烧现象的原因。
2. 写出下列反应的化学方程式及反应条件。

	反应的化学方程式	反应条件
苯与溴发生取代反应		
苯与浓硝酸发生取代反应		
苯与氢气发生加成反应		

3. 根据苯与溴、浓硝酸发生反应的条件，请你设计制备溴苯和硝基苯的实验方案。

芳香烃 arene
苯 benzene

图 2-13 苯分子中的 σ 键图 2-14 苯的大 π 键

苯分子里 6 个碳原子都以 sp^2 杂化方式分别与 2 个碳原子形成碳碳 σ 键、与 1 个氢原子形成碳氢 σ 键。由于碳原子是 sp^2 杂化，所以键角是 120° ，并且 6 个碳原子和 6 个氢原子都在同一平面内（如图 2-13）。另外，苯环上 6 个碳原子各有一个未参加杂化的 $2p$ 轨道，它们垂直于环的平面，相互平行重叠形成大 π 键（如图 2-14）。每个碳碳键的键长相等，其数值介于碳碳单键和碳碳双键之间。由于大 π 键的存在，使苯的结构稳定，难于发生加成和氧化反应，易于发生取代反应。

二、苯的同系物

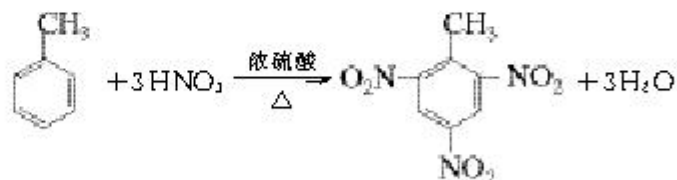
苯的同系物是苯环上的氢原子被烷基取代的产物，在性质上与苯有相似之处。但由于苯环和烷基的相互作用，会对苯的同系物的化学性质产生什么影响呢？

实验 2-2

把苯、甲苯各 2 mL 分别注入 2 支试管，各加入 3 滴 $KMnO_4$ 酸性溶液，用力振荡，观察并记录溶液的颜色变化。

实验表明，苯的同系物能使 $KMnO_4$ 酸性溶液褪色，这是由于甲苯上的甲基被 $KMnO_4$ 氧化的结果。

甲苯与浓硝酸和浓硫酸的混合物可以发生取代反应，如在 $30^\circ C$ 时苯环上的氢原子被硝基取代，主要得到邻硝基甲苯和对硝基甲苯两种一取代产物。再如，甲苯与浓硝酸和浓硫酸的混合酸在一定条件下也可以发生反应生成三硝基甲苯：



2,4,6-三硝基甲苯简称三硝基甲苯，又叫梯恩梯(TNT)，是一种淡黄色的晶体，不溶于水。它是一种烈性炸药，广泛用于国防、开矿、筑路、兴修水利等。

学与问

比较苯和甲苯被高锰酸钾酸性溶液氧化的现象，以及硝化反应的条件，你从中能得到什么启示？

三、芳香烃的来源及其应用

自从1845年人们从煤焦油内发现苯及其他芳香烃后，很长时间里煤是一切芳香烃的主要来源。但是，从一吨煤中，仅可以取得1 kg苯和2.5 kg其他芳香烃。由于芳香烃的需要不断增长，仅从煤中提炼芳香烃远不能满足化学工业生产的需要。自20世纪40年代以来，随着石油化学工业的发展，通过石油化学工业中的催化重整等工艺可以获得芳香烃。

一些简单的芳香烃，如苯、甲苯、二甲苯、乙苯等是基本的有机原料，可用于合成炸药、染料、药品、农药、合成材料等。

实践活动

查阅相关资料，了解苯及其同系物对人体健康的危害，提出使用苯时如何防止苯中毒的注意事项。

资料卡片

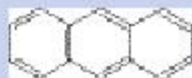
稠环芳香烃——萘、蒽

由两个或两个以上的苯环共用相邻的2个碳原子而成的芳香烃，称为稠环芳香烃。

萘是一种无色片状晶体，具有特殊的气味，易升华，曾经用来防蛀、驱虫，但因它有一定的毒性，现已禁止使用。萘是一种重要的化工原料，它的结构简式是：



蒽也是一种无色的晶体，易升华。蒽是生产染料的重要原料，它的结构简式是：



习题

1. 某芳香烃的分子式是 C_9H_{10} ，它可能有的同分异构体共_____种，其中_____（写结构简式）在苯环上的一溴代物只有一种。
2. 苯和甲苯相比较，下列叙述中不正确的是（ ）。
A. 都属于芳香烃
B. 都能使 $KMnO_4$ 酸性溶液褪色
C. 都能在空气中燃烧
D. 都能发生取代反应
3. 怎样区分己烷、1-己烯和邻二甲苯三种物质？
4. 写出下述变化的化学方程式，并注明反应条件和反应类型。



3

卤代烃

我们对一氯甲烷、1,2-二溴乙烷、氯乙烯、溴苯等名称已经陌生了。它们结构的母体是烷、烯、苯，但已经不属于烃了。这是因为其分子的组成除了碳、氢原子以外，还包括了卤素原子。这些都可看作是烃分子中的氢原子被卤素原子取代后生成的化合物，我们将此类物质称为卤代烃。卤代烃的种类很多，根据分子里所含卤素原子的不同，分为氟代烃、氯代烃、溴代烃和碘代烃，可用 $R-X$ ($X=$ 卤素) 表示。

常温下，卤代烃中除少数为气体外，大多为液体或固体。卤代烃不溶于水，可溶于大多数有机溶剂，某些卤代烃本身是很好的有机溶剂。卤代烃还是有机合成的重要原料，如氯乙烯、四氟乙烯等。

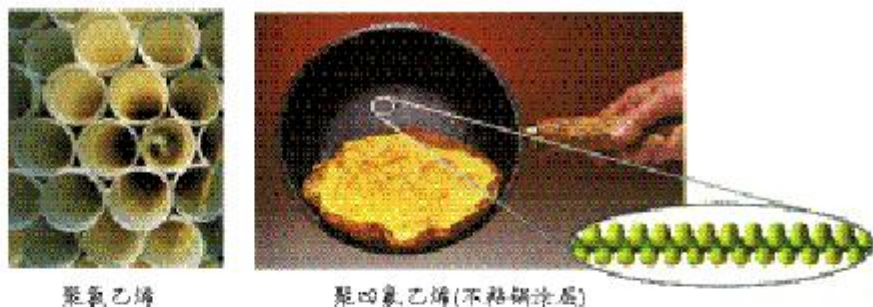


图 2-15 以卤代烃为原料的制品

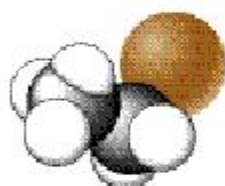


图 2-16 溴乙烷分子比例模型

溴乙烷的分子式为 C_2H_5Br ，结构简式为 CH_3CH_2Br 。它是无色液体，沸点 $38.4\text{ }^\circ\text{C}$ ，密度比水大，难溶于水，溶于多种有机溶剂。溴乙烷的核磁共振氢谱如图 2-17 所示。

在卤代烃分子中，卤素原子是官能团。由于卤素原子吸引电子的能力较强，使共用电子对偏移， $C-X$ 键具有较强的极性，因此卤代烃的反应活性增强。下面以溴乙烷为例来学习卤代烃的主要化学性质。

溴乙烷可以与 $NaOH$ 水溶液发生取代反应，羟基取代溴原子生成乙醇和溴化钠：

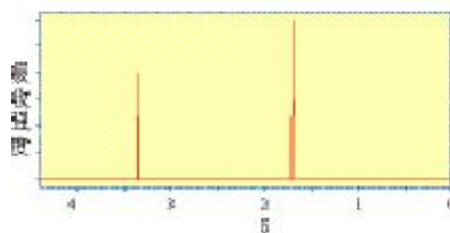
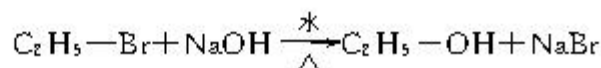
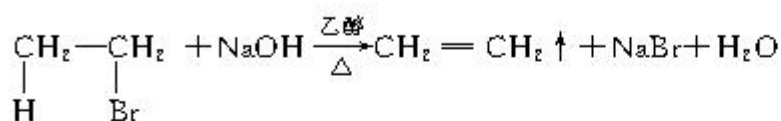


图 2-17 溴乙烷核磁共振氢谱

如果将溴乙烷与强碱（NaOH 或 KOH）的乙醇溶液共热，溴乙烷不再像在 NaOH 的水溶液那样发生取代反应，而是从溴乙烷分子中脱去 HBr，生成乙烯：



像这样，有机化合物在一定条件下，从一个分子中脱去一个或几个小分子（如 H₂O、HX 等），而生成含不饱和键化合物的反应，叫做消去反应。

科学探究

溴乙烷在不同溶剂中与 NaOH 发生不同类型的反应，生成不同的反应产物，可以通过实验的方法验证取代反应和消去反应的产物：

1. 设计溴乙烷在 NaOH 水溶液中发生取代反应的实验装置，并进行实验。

(1) 证明上述实验中溴乙烷里的 Br 变成了 Br⁻；

(2) 用何种波谱的方法可以方便地检验出溴乙烷的取代反应的产物中有乙醇生成？

2. 在溴乙烷与 NaOH 乙醇溶液的消去反应中可以观察到有气体生成。有人设计了实验方案（如图 2-18 所示），用高锰酸钾酸性溶液是否褪色来检验生成的气体是否是乙烯。请你思考以下问题：

(1) 为什么要在气体通入 KMnO₄ 酸性溶液前加一个盛有水的试管？起什么作用？

(2) 除 KMnO₄ 酸性溶液外还可以用什么方法检验乙烯？此时还有必要将气体先通入水中吗？

思考与交流

比较溴乙烷的取代反应和消去反应，并完成下表，体会反应条件对化学反应的影响。

消去反应

elimination reaction

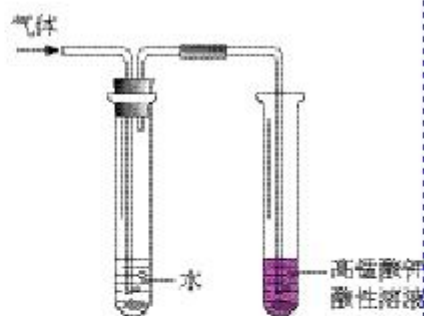


图 2-18 乙烯的检验

	取代反应	消去反应
反应物		
反应条件		
生成物		
结论		

有些多卤代烃，如氟氯代烷（商品名氟利昂）是含有氟和氯的烷烃衍生物，它们化学性质稳定、无毒，具有不燃烧、易挥发、易液化等特性，曾被广泛用作制冷剂、灭火剂、溶剂等。近年来发现含氯、溴的氟代烷可对臭氧层产生破坏作用，形成臭氧空洞，危及地球上的生物。国际上已禁止、限制其使用，正研制、推广使用替代品。

实践活动

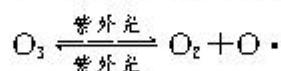
走访附近的有机玻璃加工店或洗衣店，了解是否使用了有机溶剂？向操作人员学习应如何安全地使用有机溶剂？

科学视野

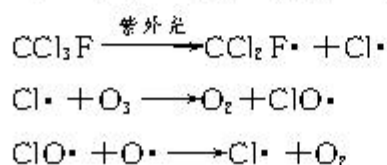
臭氧层的保护

卤代烃在日常生活中有着广泛的应用，例如，在消防上常用卤代烃做灭火剂，被看作最有效的灭火剂，广泛应用于资料室、变电房、博物馆等场所；在清洗业中，由于卤代烃是良好的有机溶剂，常用作清洗剂，应用于衣服干洗、机件的洗涤；等等。然而，自20世纪80年代以来，大量的科学研究表明使用卤代烃对臭氧（分子式为 O_3 ）层有破坏作用，使臭氧层产生“臭氧空洞”。为了保护臭氧层，国际社会于1985年和1987年分别制定了《保护臭氧层维也纳公约》和《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》，议定书中规定签约国要限制生产和消费某些卤代烃，并自1989年1月1日起生效实施。我国于1991年6月正式加入议定书。

1995年诺贝尔化学奖授予致力于研究臭氧层被破坏问题的三位环境化学家。大气中的臭氧层可滤除大量的紫外光，保护地球上的生物，其主要反应为：



研究表明，氟利昂可在强烈的紫外光的作用下分解，产生氯原子，氯原子会对臭氧层产生长久的破坏作用。以 CCl_3F 为例，它破坏臭氧层的反应过程可表示为：



大约每个氯原子可以与 10^5 个 O_3 分子发生反应。

习 题



- 1-氯丙烷和 2-氯丙烷分别与 NaOH 乙醇溶液共热的反应 ()。
 - A. 产物相同
 - B. 产物不同
 - C. 碳氢键断裂的位置相同
 - D. 碳氢键断裂的位置不同
2. 写出下列反应的化学方程式：
 - (1) 由 2-溴丙烷转化为丙烯；
 - (2) 由 1-溴丁烷和必要的无机试剂制取 1,2-二溴丁烷。
3. A、B、C、D 是四种有机物，它们的分子中均含有 2 个碳原子，其中 A 和 B 是烃。在标准状况下，A 对氢气的相对密度是 13；B 与 HCl 反应生成 C，C 和 D 混合后加入 NaOH 并加热，可生成 B。
 - (1) 判断 A、B、C、D 各是哪种有机物，写出它们的结构简式；
 - (2) 写出有关反应的化学方程式。

归纳与整理

一、脂肪烃的物理性质随着分子中碳原子数的递增，呈规律性的变化。请举例说明有哪些规律性的变化。

二、下表中给出了芳香烃的通式，请归纳出其他脂肪烃的通式。

烃的类别	烷烃	烯烃	炔烃	芳香烃
通式				C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$)

三、不同的烃具有不同的结构，因而也具有不同的化学性质。根据你所学的知识填写下表。

	结构特点	取代反应 (能/否)	加成反应 (能/否)	聚合反应 (能/否)	氧化反应 (能/否)	
					燃烧	高锰酸钾 酸性溶液
烷烃						
烯烃						
炔烃						
苯						

四、完成下表，归纳脂肪烃、芳香烃的来源与用途。

	主要来源	举例说明用途
脂肪烃		
芳香烃		

五、卤代烃的代表性物质有_____；主要的化学性质为（用化学反应式表示）：

复 习 题

1. 1 mol 某烃完全燃烧可得到 2 mol CO_2 ；在一定条件下，1 mol 该烃能与 2 mol H_2 发生加成反应，这种烃是（ ）。

- A. CH_4 B. C_2H_4 C. C_2H_2 D. C_3H_4

2. 下列各组物质中，能用高锰酸钾酸性溶液鉴别的是（ ）。

- A. 乙烯、乙炔 B. 乙烯、苯 C. 苯、甲烷 D. 苯、乙炔

3. 组成为 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}_2$ 的卤代烃，可能存在的同分异构体有（ ）。

- A. 3 种 B. 4 种 C. 5 种 D. 6 种

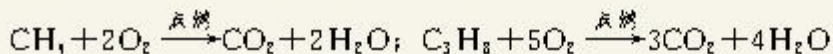
4. 下列化合物中，既能发生消去反应，又能发生水解反应的是（ ）。

- A. 氯仿 B. 氯甲烷 C. 乙醇 D. 氯乙烷

5. 汽油燃烧产生的汽车尾气中，所含的大气污染物主要是（ ）。

- A. 碳的氧化物 B. 硫的氧化物 C. 氮的氧化物 D. 磷的氧化物

6. 家庭使用的天然气（主要成分为 CH_4 ）、液化石油气（主要成分为 C_3H_8 ）燃烧反应的主要化学方程式分别为：



现有一套以液化石油气为原料的灶具，欲改为烧天然气，应采取的措施是（ ）。

- A. 减小空气进量，增大天然气进量 B. 减小空气进量，减小天然气进量
C. 增大空气进量，增大天然气进量 D. 增大空气进量，减小天然气进量

7. 在 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 、 $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_3\text{C}=\text{CHCl} \end{array}$ 、 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCHCl}_2$ 四种物质之间，
是_____发生加成反应的产物。

8. 分别完全燃烧 1 mol C_2H_6 、1 mol C_2H_4 、1 mol C_2H_2 ，需要氧气最多的是_____；生成水最少的是_____；生成_____质量相等。

9. 1 mol 某不饱和烃可以和 1 mol Cl_2 发生加成反应，生成 2,3-二氯-2-甲基戊烷，则该不饱和烃是_____。

10. 在 20 L 氧气中充分燃烧 4.0 L 乙烷，反应后气体的体积为多少？如将生成的气体通入足量石灰水中，剩余气体的体积是多少？（气体体积均为常温时的体积）

11. 乙烯跟氯化氢反应能生成氯乙烷（ $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ ）。按理论计算每吨乙烯能产生多少吨氯乙烷？

12. 在标准状况下，11.2 L 乙炔跟溴起加成反应，理论上有多少克溴参加反应？

1

醇 酚

醇 alcohol

乙醇 ethanol

酚 phenol

资料卡片

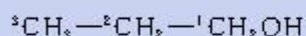
醇的命名

(1) 将含有与羟基(—OH)相连的碳原子的最长碳链作为主链, 根据碳原子数目称为某醇。

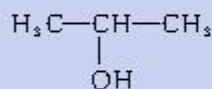
(2) 从距离羟基最近的一端给主链上的碳原子依次编号定位。

(3) 羟基的位置用阿拉伯数字表示; 羟基的个数用“二”“三”等表示。

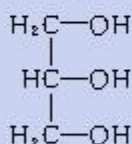
例如:



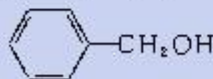
1-丙醇



2-丙醇



1,2,3-丙三醇 (甘油)



苯甲醇

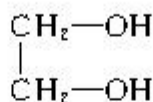
烃分子中的氢原子可以被羟基(—OH)取代而衍生出含羟基化合物, 如:



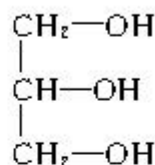
在上述例子中, 羟基与烷基或苯环侧链上的碳原子相连的化合物称为醇; 羟基与苯环直接相连而形成的化合物称为酚。

一、醇

根据醇分子中所含羟基的数目, 可以分为一元醇、二元醇和多元醇。分子中只含有一个羟基的, 叫做一元醇。如: 甲醇、乙醇等, 它们的通式是 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, 简写为 $\text{R}-\text{OH}$ 。分子里含有两个或两个以上羟基的醇, 分别叫做二元醇和多元醇, 如:



乙二醇



丙三醇

乙二醇和丙三醇都是无色、黏稠、有甜味的液体, 都易溶于水, 是重要的化工原料。



汽车用乙二醇防冻液



丙三醇用于配制化妆品

图 3-1 乙二醇和丙三醇的用途

思考与交流

表 3-1 列举了几种相对分子质量相近的醇与烷烃的沸点。请仔细阅读并对比表格中的数据，你能得出什么结论？把你的结论与同学进行交流。

表 3-1 相对分子质量相近的醇与烷烃的沸点比较

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

我们从表格中的数据可知，相对分子质量相近的醇和烷烃相比，醇的沸点远远高于烷烃。这是由于醇分子中羟基的氧原子与另一醇分子羟基的氢原子间存在着相互吸引作用，这种吸引作用我们称之为氢键（如图 3-2 所示）。甲醇、乙醇、丙醇均可与水以任意比例混溶，这是因为甲醇、乙醇、丙醇与水形成了氢键。

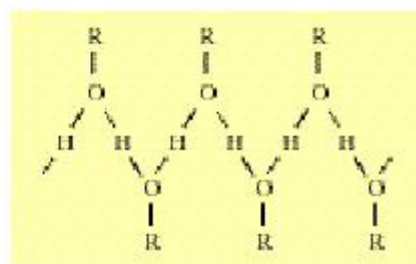


图 3-2 醇分子间形成氢键示意图

学与问

表 3-2 列举了一些醇的沸点。请你仔细阅读表格的数据，并作出解释。

表 3-2 一些醇的沸点

名称	分子中的羟基数目	沸点/℃
乙醇	1	78.5
乙二醇	2	197.3
1-丙醇	1	97.2
1,2-丙二醇	2	188
1,2,3-丙三醇	3	259

思考与交流

据某报 2002 年 10 月 11 日报道，2002 年 10 月 9 日下午，某厂发生一起严重化学事故。

该厂生产中需要无水苯作为溶剂，因此，使用苯前需用金属钠除掉苯中少量的水分。在生产过程中，由于某种原因，误将1 300 kg甲苯当作苯投进一个反应釜中，并向反应釜内投入了10 kg左右的金属钠。由于甲苯中含水量比苯少，金属钠不能被完全消耗掉，在反应釜四壁还残留有5 kg左右的金属钠。

由于金属钠很活泼，遇水即发生剧烈反应，危险性极大。该反应釜严重威胁着该厂和周围群众的安全。经过众专家研究后，提出了三种处理事故的建议：

- (1) 打开反应釜，用工具将反应釜内的金属钠取出来；
- (2) 向反应釜内加水，通过化学反应“除掉”金属钠；
- (3) 采用远程滴加乙醇的方法向反应釜内加入乙醇，并设置放气管，排放乙醇与金属钠反应产生的氢气和热量。

专家们进行了周密的研究和部署，经过紧张作业，至第二天晚8时，险情终于安全排除。

你认为哪一个建议更合理、更安全？你还有其他方案吗？请思考后与同学们交流。



图 3-3 乙醇分子比例模型

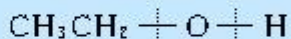
金属钠的化学性质很活泼，能与空气中的氧气，或与水发生剧烈反应；而乙醇与钠的反应却较平缓。

写出乙醇与金属钠反应的化学方程式：

_____。

乙醇除与金属钠反应外，还有哪些特性呢？下面我们以乙醇为例进一步来学习醇的化学性质。

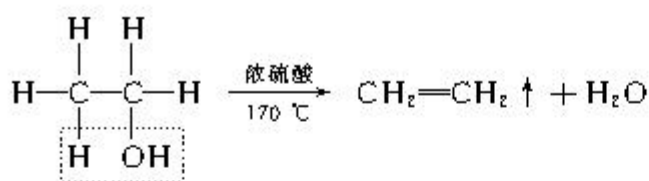
醇的化学性质主要由羟基官能团所决定，碳氧键和氧氢键容易断裂：



这是由于在醇分子中，氧原子吸引电子的能力比氢原子和碳原子强，O—H键和C—O键的电子对都向氧原子偏移，因而醇在起反应时，O—H键容易断裂，氢原子可被取代，如乙醇和钠反应；同样，C—O键也易断裂，羟基能被脱去或取代，如乙醇的消去反应和取代反应。

1. 消去反应

乙醇在浓硫酸的作用下，加热到170℃时生成乙烯。其反应方程式是：



在这个反应中，乙醇分子脱去一个水分子，生成了乙烯，显然该反应属于消去反应。

学与问

溴乙烷与乙醇都能发生消去反应，它们有什么异同？

实验 3-1

如图 3-4 所示，在长颈圆底烧瓶中加入乙醇和浓硫酸（体积比约为 1:3）的混合液 20 mL^①，放入几片碎瓷片，以避免混合液在受热时暴沸。加热混合液，使液体温度迅速升到 170 °C，将生成的气体通入高锰酸钾酸性溶液和溴的四氯化碳溶液中，观察并记录实验现象。



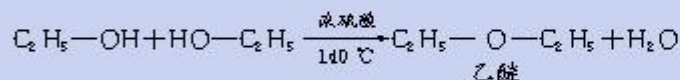
注：氢氧化钠溶液用于除去杂质

图 3-4 乙醇的消去反应

资料卡片

乙醇的分子间脱水成醚

如果把乙醇与浓硫酸共热的温度控制在 140 °C，乙醇将以另一种方式脱水，即每两个乙醇分子间脱去一个水分子，反应生成的是乙醚：



乙醇在不同温度下的脱水反应也说明了反应物在不同反应条件下可生成不同的产物。

2. 取代反应

乙醇与浓氢溴酸混合加热发生取代反应，生成溴乙烷：



^① 配制体积比为 1:3 的乙醇与浓硫酸混合液的方法：在烧杯中加入 5 mL 95%乙醇，然后，滴加 15 mL 浓硫酸，边加边搅拌，冷却备用。

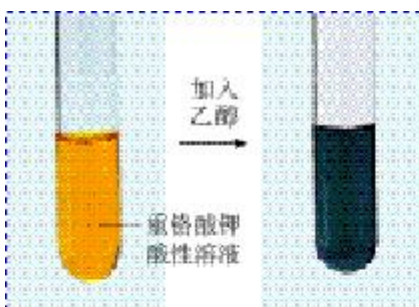


图 3-5 乙醇与重铬酸钾酸性溶液的反应

在上述反应中乙醇分子中的 C—O 键断裂，羟基被溴原子取代，这是制备溴乙烷的一种方法。

3. 氧化反应

学与问

乙醇在铜或银催化的条件下能与氧气反应，写出该反应的化学方程式：_____。

乙醇能不能被其他氧化剂氧化呢？

资料卡片

有机物的氧化、还原反应

在有机化学反应中，通常把有机物分子中失去氢原子或加入氧原子的反应叫做氧化反应。如乙醇在氧化剂的作用下失去了氢原子被氧化为乙醛，而乙醛在氧化剂的作用下加入了氧原子被氧化为乙酸，它们发生的都是氧化反应。与氧化反应相反，在有机化学反应中，有机物分子中加入氢原子或失去氧原子的反应叫做还原反应。

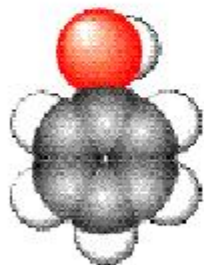


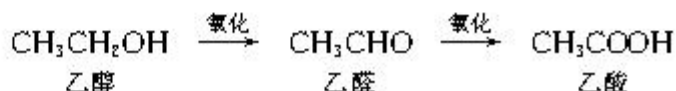
图 3-6 苯酚分子的比例模型

① 苯酚有毒，对皮肤有腐蚀性，使用时一定要小心，如不慎沾到皮肤上，应立即用酒精洗涤。

实验 3-2

如图 3-5 所示，在试管中加入少量重铬酸钾酸性溶液，然后滴加少量乙醇，充分振荡。观察并记录实验现象。

重铬酸钾($K_2Cr_2O_7$)酸性溶液也是一种常用氧化剂。乙醇能被重铬酸钾酸性溶液氧化，其氧化过程可分为两个阶段：



二、酚

苯酚是酚类化合物中最简单的一元酚，其分子式是 C_6H_5O ，结构简式是：



纯净的苯酚^①是无色晶体，但放置时间较长的苯酚往往是粉红色的，这是由于部分苯酚被空气中的氧气氧化所致。苯酚具有特殊的气味，熔点 $43\text{ }^\circ\text{C}$ 。苯酚易溶于乙醇等有机溶剂。室温下，在水中的溶解度是 9.3 g ，当温度高于 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 时，能与水混溶。

实验 3-3

完成下表中的实验，并填写实验现象。

实 验	现 象
(1) 向盛有少量苯酚晶体的试管中加入 2 mL 蒸馏水，振荡试管	
(2) 向试管中逐滴加入 5% 的 NaOH 溶液并振荡试管	
(3) 再向试管中加入稀盐酸	

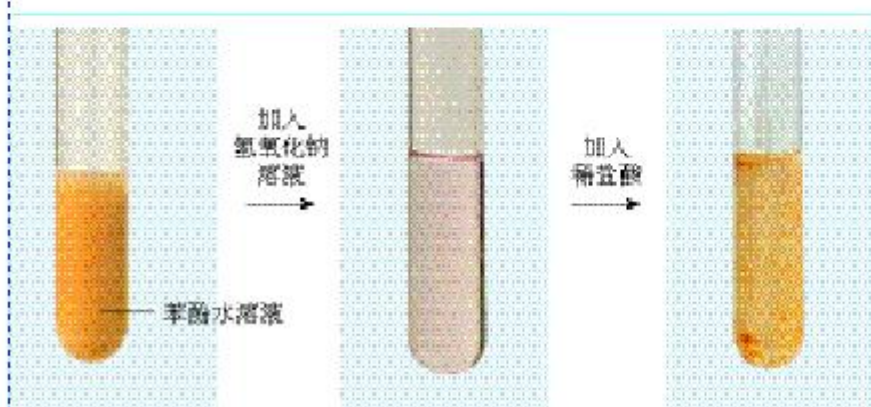
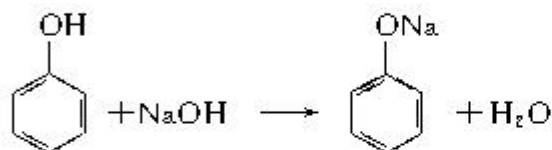
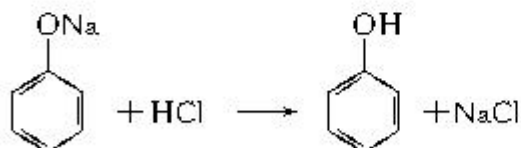


图 3-7 苯酚的酸性

由于苯酚中的羟基和苯环直接相连，苯环与羟基之间的相互作用，使酚羟基在性质上与醇羟基有显著差异：酚羟基比醇羟基更活泼。苯酚的羟基在水溶液中能够发生电离，显示酸性，能与 NaOH 反应，反应的化学方程式为：



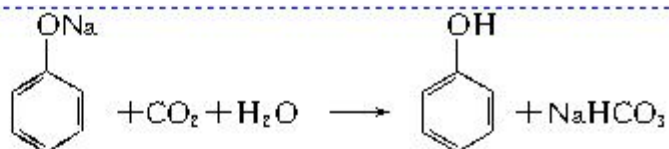
向苯酚钠的溶液中滴加少量稀盐酸，苯酚钠又重新生成了苯酚。



苯酚具有弱酸性，俗称石炭酸。如果向澄清的苯酚钠溶液中通入二氧化碳气体，可以看到澄清的苯酚钠溶液又变浑浊。这是因为易溶于水的苯酚钠在碳酸的作用下，重新又生成了苯酚：



图 3-8 苯酚与 Br₂ 的反应



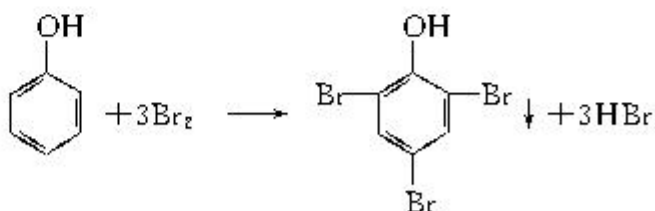
这说明苯酚的酸性比碳酸弱。

在苯酚分子中，苯基影响了与其相连的羟基的活性；反过来，羟基会不会影响与其相连的苯环活性？

实验 3-4

向盛有少量苯酚稀溶液的试管里滴加过量的饱和溴水，观察并记录实验现象。

苯酚分子中苯环上的氢原子很容易被溴原子取代，生成 2,4,6-三溴苯酚，反应的化学方程式为：



苯酚与溴的反应很灵敏，可用于苯酚的定性检验和定量测定。

学与问

你如何从分子内基团间相互作用来解释下列事实。

1. 苯和苯酚发生溴代反应的条件和产物有很大的不同。
2. 实验表明，苯酚的酸性比乙醇强。

苯酚是一种重要的化工原料，广泛用于制造酚醛树脂、染料、医药、农药等。化工系统和炼焦工业的废水中常含有酚类物质，这些物质是被控制的水污染物之一，在排放前必须经过处理。

实践活动

查阅有关资料，了解酚类废水的危害和工业上处理酚类废水的常用方法，并把你收集的资料设计成一份保护环境的宣传报道。

资料卡片

检验苯酚的存在也可利用苯酚的显色反应。向盛有少量苯酚溶液的容器中滴加几滴 FeCl₃ 溶液，可以看到溶液呈紫色。

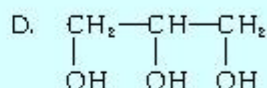
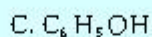
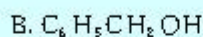


图 3-9 苯酚与 FeCl₃ 的反应

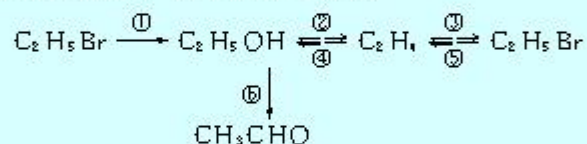
习 题



1. 下列物质中，不属于醇类的是()。



2. 写出下列物质间转化的化学方程式，并注明反应条件。



3. 为什么相对分子质量相近的醇和烷烃相比，醇的沸点远远高于烷烃？为什么甲醇、乙醇、丙醇易溶于水，而一般碳原子较多的高级醇水溶性较低？

4. 某有机化合物 A 含碳 76.6%，氢 6.4%，氧 17%，它的相对分子质量约为甲烷的 5.9 倍，求该有机物的分子式。在常温下，该有机物可与溴水反应生成白色沉淀，1 mol 该有机物恰好与 3 mol Br_2 作用，据此确定该有机物的结构简式。

2

醛

醛 aldehyde

甲醛 formaldehyde

福尔马林 formalin

乙醛 ethanal



图 3-10 用甲醛等合成的黏合剂制作的层压板



图 3-11 乙醛分子比例模型

醛是由烃基与醛基相连而构成的化合物，简写为 RCHO。甲醛(HCHO)是最简单的醛，为无色、有刺激性气味的气体，易溶于水。甲醛的用途非常广泛，它是一种重要的有机合成原料，能合成多种有机化合物；它的水溶液（又称福尔马林）具有杀菌、防腐性能等。

乙醛是无色、具有刺激性气味的液体，密度比水小，沸点是 20.8℃，易挥发，易燃烧，能跟水、乙醇等互溶。乙醛的

结构式：
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad || \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
，简写为 CH₃CHO。乙醛的核磁共振

氢谱如图 3-12 所示。

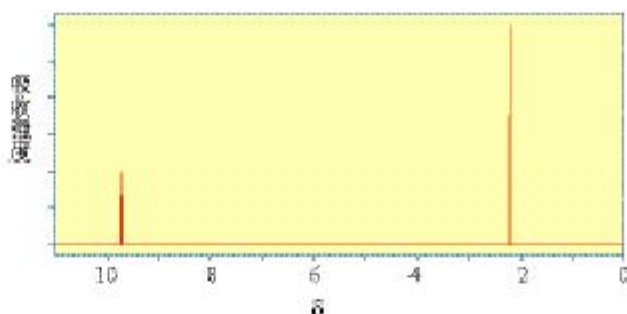


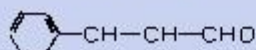
图 3-12 乙醛的核磁共振氢谱

资料卡片

自然界的许多植物中含有醛，其中有些具有特殊的香味，可作为植物香料使用。



桂皮含肉桂醛



杏仁含苯甲醛

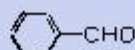


图 3-13 桂皮和杏仁中含有的醛

学与问

通过乙醛的核磁共振氢谱，你能获取什么信息？请你指出两个吸收峰的归属。

醛有哪些化学性质呢？下面以乙醛为例来学习醛的化学性质。

1. 氧化反应

实验 3-5

在洁净的试管中加入 1 mL 2% 的 AgNO_3 溶液，然后边振荡试管边逐滴滴入 2% 的稀氨水，至最初产生的沉淀恰好溶解为止，制得银氨溶液。再滴入 3 滴乙醛，振荡后将试管放在热水浴中温热。观察并记录实验现象。

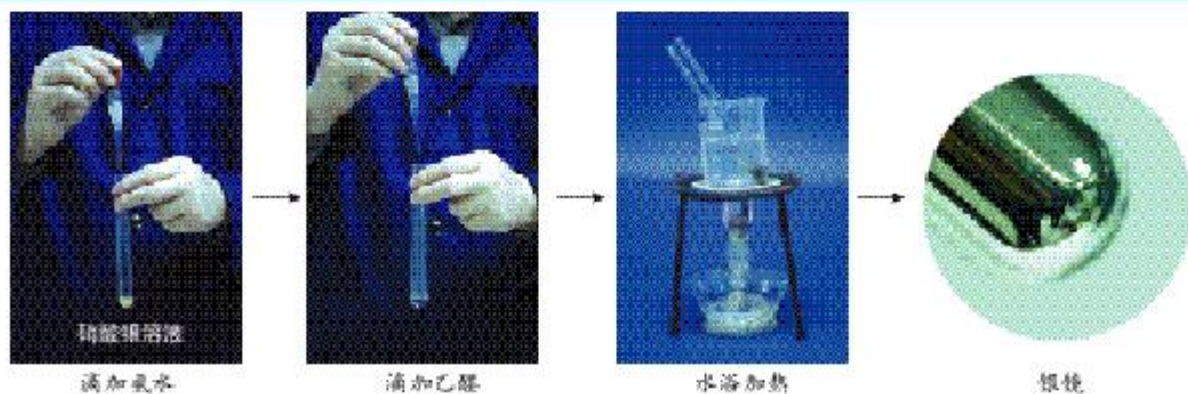
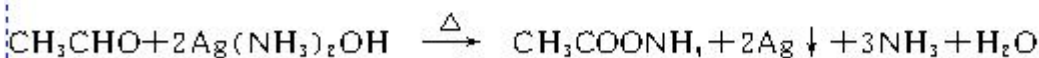


图 3-14 乙醛的银镜反应

实验 3-6

在试管里加入 10% 的 NaOH 溶液 2 mL，滴入 2% 的 CuSO_4 溶液 4~6 滴，得到新制的氢氧化铜，振荡后加入乙醛溶液 0.5 mL，加热。观察并记录实验现象。

在实验 3-5 中，硝酸银与氨水生成的银氨溶液的主要成分是 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ (氢氧化二氨合银)，它是一种弱氧化剂，能把乙醛氧化成乙酸，乙酸又与氨反应生成乙酸铵，而 Ag^+ 被还原成金属银：



由于生成的银附着在试管壁上形成银镜，所以该反应又叫做银镜反应。此反应常用来检验醛基。在工业上也用银镜反应来制镜或保温瓶胆^①。

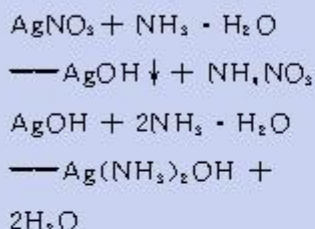
银镜反应

silver mirror reaction

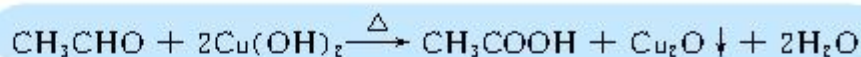
^① 现在制镜工业常用真空膜镀的方法，用铝膜来代替金属银。

资料卡片

制取银氨溶液所发生的反应方程式如下:

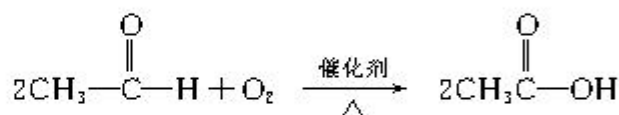


在实验 3-6 中,新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 也是一种弱氧化剂,能使乙醛氧化:



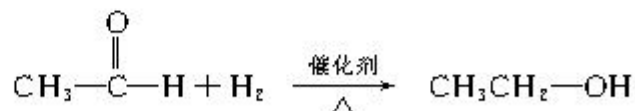
该反应生成了红色 Cu_2O 沉淀,也可以用来检验醛基。

乙醛如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成乙酸:



2. 加成反应

使乙醛蒸气和氢气的混合气体通过热的镍催化剂,乙醛与氢气即发生加成反应:



乙醛的催化加氢反应也是它的还原反应。

信息搜索

甲醛是一种重要的化工原料,用途十分广泛。但是使用不当会有害于人体健康。请以“甲醛”为关键词,在 Internet 网上搜索资料,根据资料写一篇如何安全使用甲醛的短文。

学与问

1. 写出甲醛发生银镜反应,以及与新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应的化学方程式。
2. 乙醛与氢气的加成反应,也可说乙醛发生了还原反应。为什么?
3. 结合乙醛的结构,说明乙醛的氧化反应和还原反应有什么特点。

科学视野

丙酮

羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 与两个烃基相连的化合物叫做酮

($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$)。丙酮 ($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$) 是最简单的酮类化合物,在常温下,丙酮是无色透明的液体,易挥发,具有令人愉快的气味,能与水、乙醇等混溶,丙酮是一种重要的有机溶剂和化工原料。

丙酮不能被银氨溶液、新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 等弱氧化剂氧化,可催化加氢生成醇。

习 题

1. 在硫酸铜溶液中加入适量的氢氧化钠溶液后，再滴入适量甲醛溶液（福尔马林），加热，可观察到的现象依次是_____；反应的化学方程式为_____。此反应可用于检验_____基的存在。

2. 某有机物的结构简式为 $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}=\text{CHO}$ ，下列对其化学性质的判断中，不正确的是()。

- A. 能被银氨溶液氧化
- B. 能使 KMnO_4 酸性溶液褪色
- C. 1 mol 该有机物只能与 1 mol Br_2 发生加成反应
- D. 1 mol 该有机物只能与 1 mol H_2 发生加成反应

3. 用化学方法鉴别下列各组物质：

- (1) 溴乙烷、乙醇、乙醛；
- (2) 苯、甲苯、乙醇、1-己烯、甲醛和苯酚溶液。

4. 分别写出丙醛与下列物质反应的化学方程式：

- (1) 与银氨溶液反应；
- (2) 与新制的氢氧化铜反应；
- (3) 与氢气反应。

5. 某有机化合物 A 对氢气的相对密度为 29，燃烧该有机物 2.9 g，生成 3.36 L 二氧化碳气体（密度为 1.977 g/L）。

- (1) 求该有机化合物的分子式；
- (2) 取 0.58 g 该有机化合物与足量银氨溶液反应，析出金属银 2.16 g。写出该化合物的结构简式。

3

羧酸 酯

羧酸 carboxylic acid

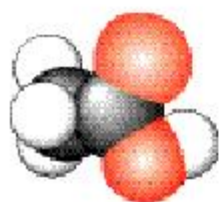
乙酸 ethanoic acid
(acetic acid)

图 3-15 乙酸分子比例模型

一、羧酸

羧酸是由烃基与羧基相连构成的有机化合物。根据与羧基相连的烃基的不同，羧酸可以分为脂肪酸（如乙酸、硬脂酸 $C_{17}H_{35}COOH$ ）和芳香酸（如苯甲酸 C_6H_5COOH ）等；根据羧酸分子中羧基的数目，羧酸又可以分为一元羧酸（如油酸 $C_{17}H_{33}COOH$ ）、二元羧酸（如乙二酸 $HOOC-COOH$ ）和多元羧酸等。羧酸在自然界和日常生活中广泛存在，是重要的工业原料。

乙酸是人类最熟悉的羧酸，是具有强烈刺激性气味的液体，沸点 $117.9\text{ }^\circ\text{C}$ ，熔点 $16.6\text{ }^\circ\text{C}$ ，乙酸易溶于水和乙醇。当温度低于熔点时，乙酸凝结成类似冰一样的晶体，所以纯净的乙酸又称为冰醋酸。乙酸的核磁共振氢谱如图 3-16 所示。

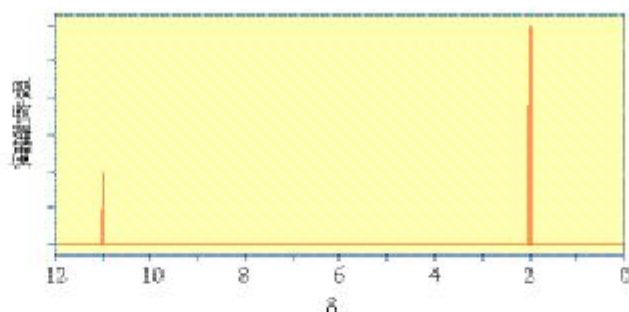


图 3-16 乙酸的核磁共振氢谱

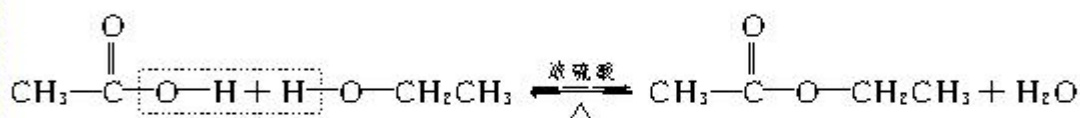
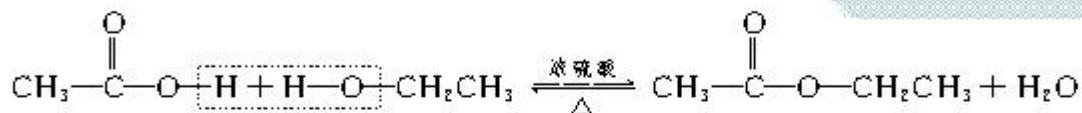
科学探究

1. 利用下图所示仪器和药品，设计一个简单的一次性完成的实验装置，验证乙酸、碳酸和苯酚溶液的酸性强弱。

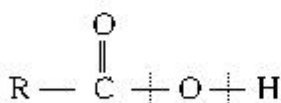


2. 我们已学习过乙酸与乙醇的酯化反应，从形式上看酯化反应是羧基与羟基之间脱去一个水分子。脱水时有下面的化学反应方程式所示的两种可能方式。你能设计一个实验方案来证明是哪一种吗？

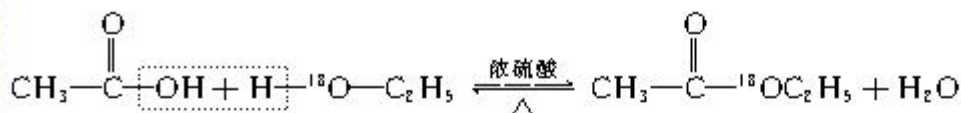
酯化反应 esterification



羧酸的化学性质与乙酸相似，主要取决于羧基官能团。在羧基的结构中，下面两个部位的键容易断裂：



当 O—H 键断裂时，容易解离出 H⁺，使羧酸具有酸性，如乙酸的酸性；当 C—O 键断裂时，羧基中的一OH 易被其他基团取代，如乙酸的酯化反应。在乙酸的酯化反应中，可以使用同位素示踪法证实其反应过程是乙酸分子羧基中的羟基与醇分子羟基的氢原子结合成水，其余部分相互结合成乙酸乙酯。可用化学方程式表示如下：



资料卡片

自然界中的有机酸

自然界的许多动植物中含有有机酸，例如，蚁酸（甲酸），安息香酸（苯甲酸），草酸（乙二酸）等。有些有机酸分子中既含有羧基也含有羟基，所以又叫做羟基酸，它们既具有羟基的特性，也具有羧基的性质，例如，柠檬酸，苹果酸，乳酸等。

蚁酸
HCOOH

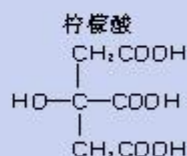


图 3-17 蚂蚁和柠檬中的有机酸

二、酯

酯是羧酸分子羧基中的—OH 被—OR'取代后的产物，简称为 RCOOR'，其中 R 和 R' 可以相同，也可以不同。低级酯是具有芳香气味的液体，密度一般小于水，并难溶于水，易溶于有机溶剂。酯类广泛存在于自然界，如苹果里含有戊酸戊酯，菠萝里含有丁酸乙酯，香蕉里含有乙酸异戊酯等。日常生活中的饮料、糖果和糕点等常使用酯类香料。

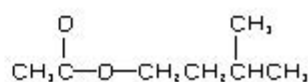
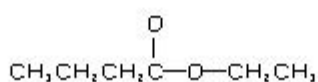
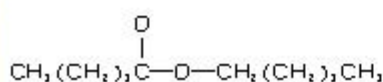


图 3-18 苹果、菠萝、香蕉中含有酯

酯 ester

乙酸乙酯 ethyl acetate

水解反应 hydrolysis
reaction



图 3-19 乙酸乙酯分子比例模型

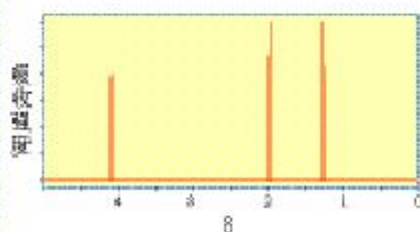


图 3-20 乙酸乙酯的核磁共振氢谱

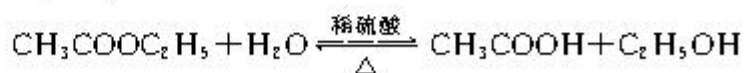
酯的重要化学性质之一是可以发生水解反应，生成相应的酸和醇。

科学探究

请你设计实验，探讨乙酸乙酯在中性、酸性和碱性溶液中，以及不同温度下的水解速率。

提示：可以通过观察酯层消失的时间差异，来判断乙酸乙酯在不同条件下水解速率的差别。

在酸或碱存在的条件下，乙酸乙酯水解生成了乙酸和乙醇。在酸存在的条件下乙酸乙酯的水解是可逆反应；而在碱性条件下由于生成了乙酸钠，水解反应是不可逆的。反应的化学方程式如下：



思考与交流

乙酸与乙醇的酯化反应是可逆的，在制取乙酸乙酯的实验中如果要提高乙酸乙酯的产率，你认为应当采取哪些措施？

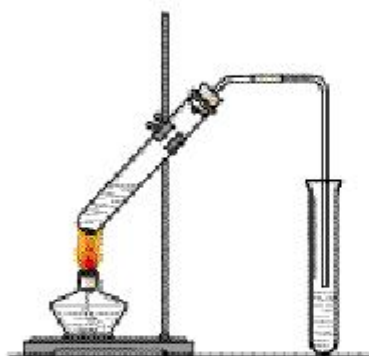


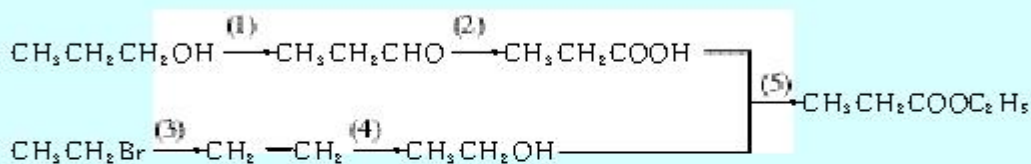
图 3-21 生成乙酸乙酯的反应

资料卡片

化学平衡移动原理：在一定条件下，当可逆反应达到平衡后，如果改变影响平衡的条件（如温度、浓度、压强），平衡就向能够减弱这种改变的方向移动。例如，乙酸乙酯的水解反应是可逆反应，当在碱性条件下，碱与水解生成的酸发生中和反应，减少了酸的浓度，平衡就会向增加酸的浓度的方向移动——正反应方向移动。这样可使酯的水解趋于完全。

习题

1. 乙酸乙酯在 KOH 溶液中水解，得到的产物是()。
A. 乙酸钾 B. 甲醇 C. 乙醇 D. 乙酸
2. 写出下列变化的化学方程式：



3. 有机物 A 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ，它与 NaOH 溶液共热蒸馏，得到含 B 的蒸馏物。将 B 与浓硫酸混合加热，控制温度可以得到一种能使溴的四氯化碳溶液褪色，并可作果实催熟剂的无色气体 C。B 在一定温度和催化剂存在的条件下，能被空气氧化为 D，D 与新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液加热煮沸，有红色沉淀和 E 生成。写出下述变化的反应方程式。(1) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ (2) $\text{B} \rightarrow \text{C}$ (3) $\text{B} \rightarrow \text{D}$ (4) $\text{D} \rightarrow \text{E}$

4. 某有机化合物 A 对氢气的相对密度为 30，分子中含碳 40%，含氢 6.6%，其余为氧。此有机物既可与金属钠反应，又可与氢氧化钠和碳酸钠反应。(1) 通过计算确定该有机物的分子式；(2) 根据该有机物的性质，写出其结构简式。

4

有机合成

从远古时代起，人类一直依靠自然资源生存。在实践中，人类逐渐学会了自然资源进行加工和转化。例如，通过酿酒、制药等以满足人类生活的需要。但自然资源是有限的，而且有时天然物质及其加工产品的性能也不尽如人意。

19世纪20年代人类开始进行有机合成的研究以来，有机化学家们不断地合成出功能各异、性能卓越的各种有机物。通过有机合成不仅可以制备天然有机物，以弥补自然资源的不足，还可以对天然有机物进行局部的结构改造和修饰，使其性能更加完美，甚至可以合成具有特定性质的、自然界并不存在的有机物，以满足人类的特殊需要。有机合成化学的迅速发展，使以染料合成和药物合成为重点的有机合成化学工业得以兴起，煤焦油和石油天然资源的综合利用得到了迅猛的发展。

一、有机合成的过程

以有机反应为基础的有机合成，是有机化学的一个重要内容。它是利用简单、易得的原料，通过有机反应，生成具有特定结构和功能的有机化合物。有机合成的任务包括目标化合物分子骨架的构建和官能团的转化，其过程就像建筑师建造一座大厦，从基础开始一层一层地向上构建。如图3-23所示，利用简单的试剂作为基础原料，通过有机反应连上一个官能团或一段碳链，得到一个中间体；在此基础上利用中间体上的官能团，加上辅助原料，进行第二步反应，合成出第二个中间体……经过多步反应，按照目标化合物的要求，合成具有一定碳原子数目、一定结构的目标化合物。

有机合成 organic synthesis

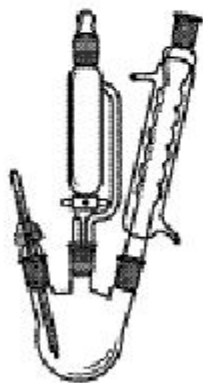


图 3-22 有机合成反应的一种装置

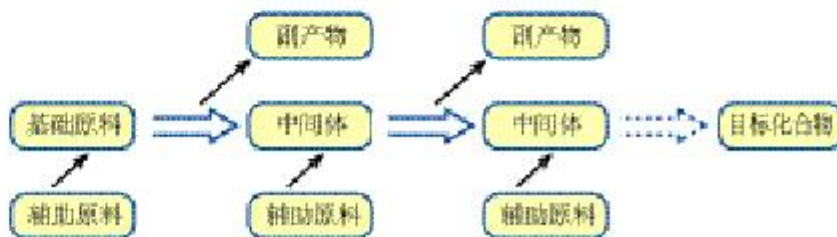


图 3-23 有机合成过程示意图

思考与交流

有机合成的思路就是通过有机反应构建目标化合物的分子骨架，并引入或转化所需的官能团。你能利用所学的有机反应，列出下列官能团的引入或转化方法吗？

1. 引入碳碳双键的三种方法是_____；

_____；_____。

2. 引入卤原子的三种方法是_____；

_____；_____。

3. 引入羟基的四种方法是_____；

_____；_____；_____。

二、逆合成分析法

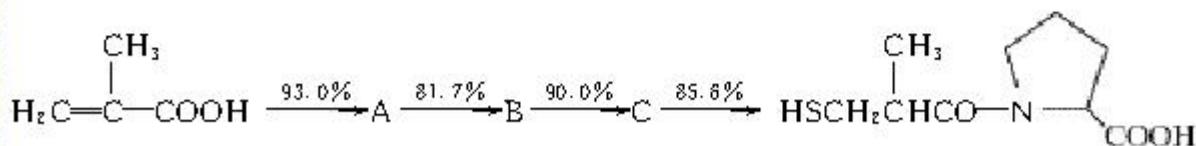
逆合成分析法是在设计复杂化合物的合成路线时常用的方法，它是将目标化合物倒退一步寻找上一步反应的中间体，该中间体同辅助原料反应可以得到目标化合物。而这个中间体的合成与目标化合物的合成一样，是从更上一步的中间体得来的。依次倒推，最后确定最适宜的基础原料和最终的合成路线。所确定的合成路线的各步反应其反应条件必须比较温和，并具有较高的产率，所使用的基础原料和辅助原料应该是低毒性、低污染、易得和廉价的。



图 3-24 逆合成分析法示意图

学与问

卡托普利 (Captopril) 为血管紧张素抑制剂，临床上用于治疗高血压和充血性心力衰竭。文献共报道了 10 条合成该物质的路线，其中最有价值的是以 2-甲基丙烯酸为原料，通过 4 步反应得到目标化合物。各步反应的产率如下：



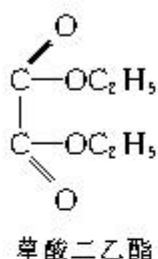
请计算一下该合成路线的总产率是多少？

资料卡片



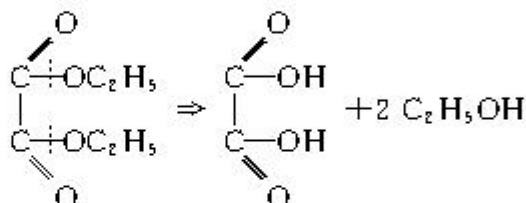
图 3-25 伊莱亚斯·詹姆斯·科里 (Elias James Corey, 1928—)

科里出生于美国，1945 年进入美国麻省理工学院学习，1951 年获得博士学位，现任哈佛大学教授。他于 1967 年提出了“逆合成分析原理”，将有机合成路线设计技巧艺术地变成了有严格思维逻辑的科学，并利用电子计算机来设计有机合成路线，开创了计算机辅助有机合成的新纪元。他所提出的有机合成理论及方法，促进了有机合成化学的飞速发展，因而获得了 1990 年诺贝尔化学奖。

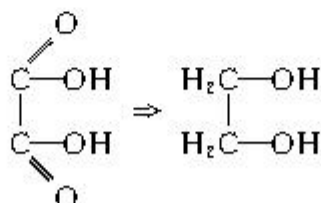


下面我们以草酸二乙酯的合成为例，说明“逆合成分析法”在有机合成中的应用。

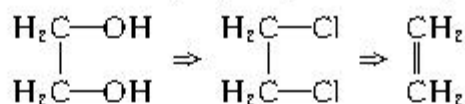
(1) 草酸二乙酯分子中含有两个酯基，按照酯化反应的规律我们将酯基断开，可以得到草酸（乙二酸）和两分子的乙醇。说明目标化合物可由两分子的乙醇和草酸通过酯化反应得到。



(2) 根据我们学过的知识，羧酸可以由醇氧化得到，草酸的前一步的中间体应该是乙二醇。

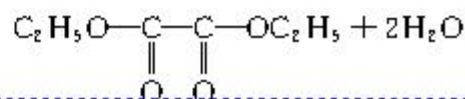
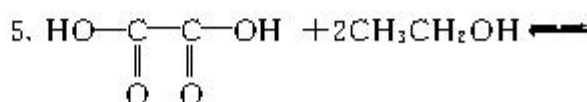
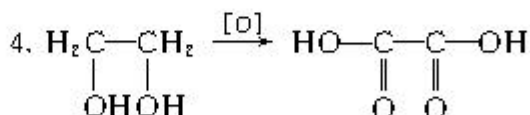
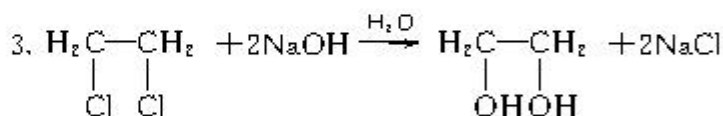
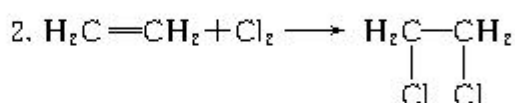
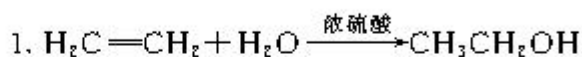


(3) 乙二醇的前一步中间体是1,2-二氯乙烷，1,2-二氯乙烷则可以通过乙烯的加成反应而得到。



(4) 乙醇可以通过乙烯与水的加成得到。

根据以上逆合成分析，可以确定合成草酸二乙酯的基础原料为乙烯，通过以下五步反应合成：

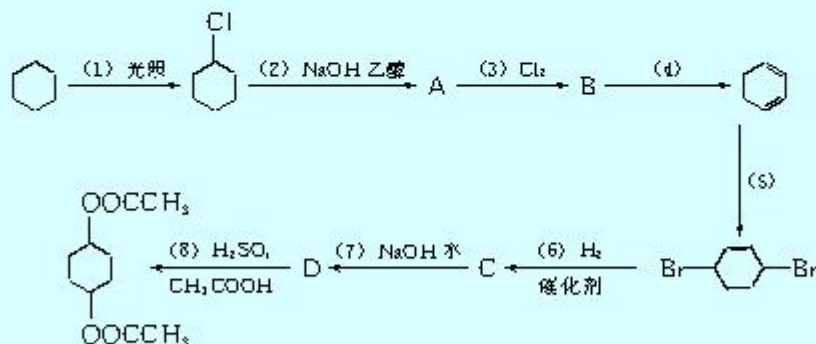


习 题

1. 写出以 2-丁烯为原料制备下列物质反应的化学方程式：

- (1) 2-氯丁烷； (2) 2-丁醇； (3) 2,3-二氯丁烷；
 (4) 2,3-丁二醇； (5) 1,3-丁二烯。

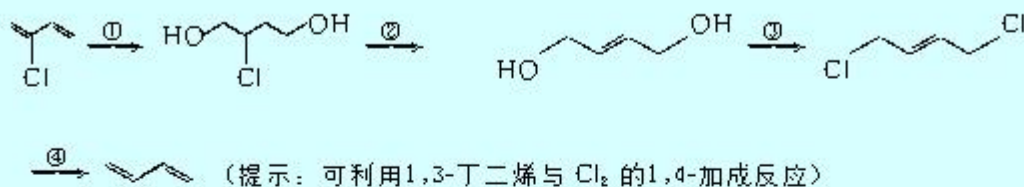
2. 二乙酸-1,4-环己二醇酯可通过下列路线合成：



请你写出各步反应的化学方程式，并指出其反应类型。

(提示：路线中 (5) 的反应可利用 1,3-环己二烯与 Br_2 的 1,4-加成反应)

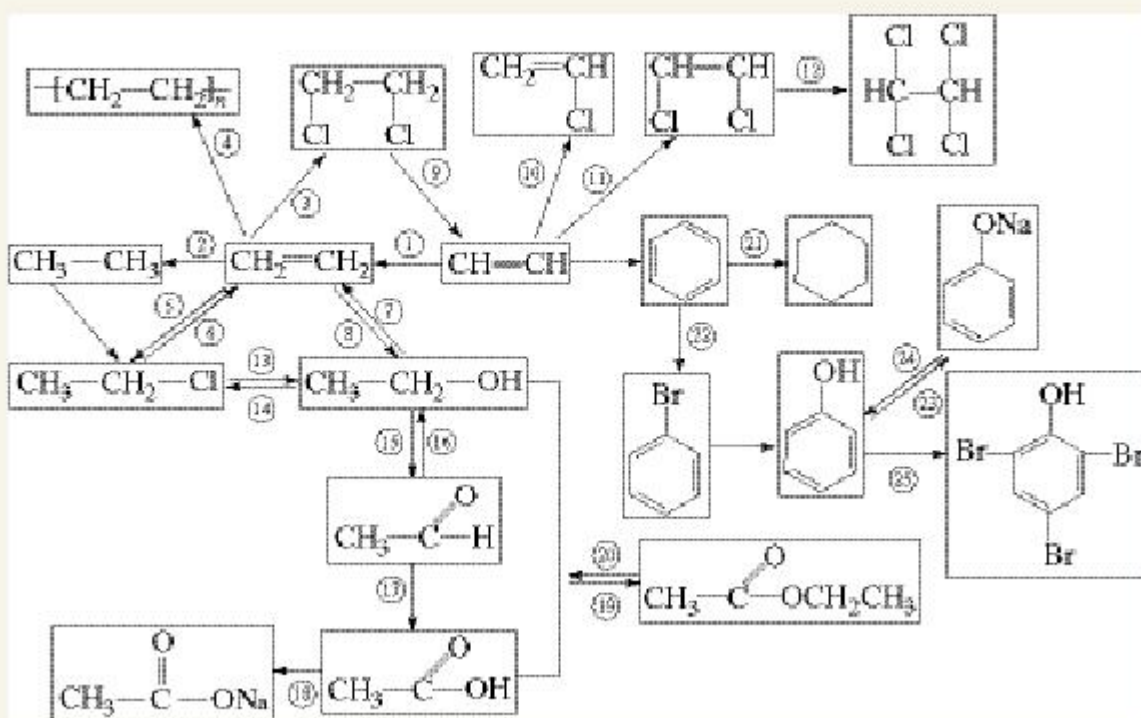
3. 2-氯-1,3-丁二烯 () 是制备氯丁橡胶的原料，它只比 1,3-丁二烯 () 多了一个氯原子。但由于双键上的氢原子很难发生取代反应，不能通过 1,3-丁二烯直接与氯气反应制得。2-氯-1,3-丁二烯的逆合成分析为：



请你根据此逆合成分析，完成它的合成路线，各步属于什么反应？

三、各类有机物之间的转化关系与有机合成

1. 各类有机物之间的转化关系：



上述各步反应属于何种类型？将反应的编号填入下表中。

加成反应		氧化反应	
聚合反应		还原反应	
取代反应		水解反应	
消去反应		酸碱反应	



2. 有机合成 了解逆合成分析确定有机合成路线的方法。

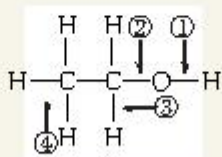
复 习 题

- 下列各组混合物中，用分液漏斗不能分离的是()。

A. 苯和水 B. 正己烷和水 C. 乙酸乙酯和水 D. 乙酸和乙醇
- 下列物质中，能与镁反应并生成氢气的是()。

A. 二氧化碳 B. 醋酸溶液 C. 乙烷 D. 碳酸钠溶液
- 由羟基与下列基团组成的化合物中，属于醇类的是()。

A. CH_3CH_2- B. - CH_2- C. CH_3- - D. $\text{R}-\text{CO}-$
- 针对下图所示乙醇分子结构，下述关于乙醇在各种化学反应中化学键断裂情况的说法不正确的是()。



- 与醋酸、浓硫酸共热时，②键断裂
 - 与金属钠反应时，①键断裂
 - 与浓硫酸共热至 170°C 时，②、④键断裂
 - 在 Ag 催化下与 O_2 反应时，①、③键断裂
- 某有机物的结构简式为 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}-\text{CHO} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{Cl} \end{array}$ ，该有机物不可能发生的化学反应是()。

A. 水解 B. 酯化 C. 加成 D. 氧化
 - 下列化合物在水中的溶解度，排列次序正确的是()。

a. $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ b. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_3$ d. $\begin{array}{c} \text{HOCH}_2\text{CHCH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

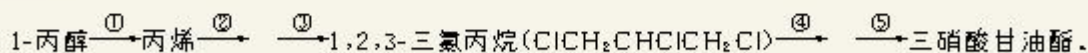
A. $d > b > c > a$ B. $c > d > a > b$ C. $d > a > b > c$ D. $c > d > b > a$

7. 用化学方法鉴别苯、乙醇、乙烯、甲醛和苯酚溶液。

- 写出鉴别方法和所用化学试剂的先后顺序；
- 写出有关反应的化学方程式。

8. 某有机物的分子式是 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ ，它的水溶液显酸性，能跟 Na_2CO_3 溶液反应，又能使溴水褪色。写出这种有机物的结构简式。

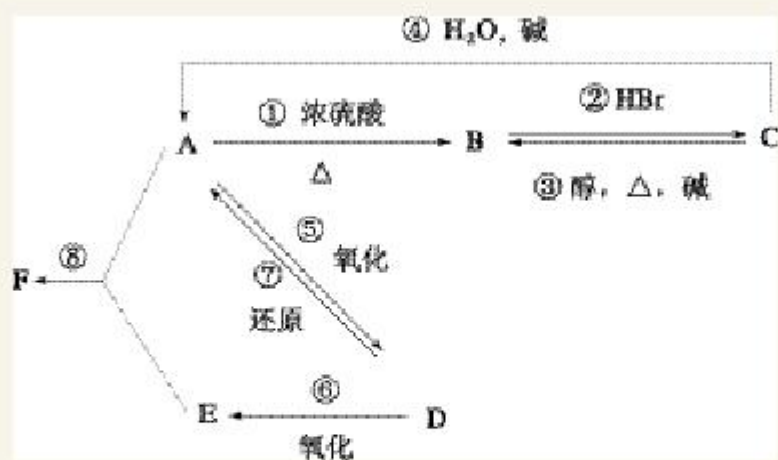
9. 硝酸甘油（三硝酸甘油酯）是临床上常用的抗心率失常药。该药可以丙烯为原料合成制得，其合成步骤如下：



(提示： $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$) 请你写出反应②④⑤各步变化的化学方程式。

如果在制取丙烯时所用的 1-丙醇中混有 2-丙醇，对所制丙烯的纯度有何影响？请简要说明理由。

10. 某有机物 A，由 C、H、O 三种元素组成，在一定条件下，由 A 可以转化为有机物 B、C 和 D、E；C 又可以转化为 B、A。它们的转化关系如下：



已知 D 的蒸气密度是氢气的 22 倍，并可以发生银镜反应。

(1) 写出 A、B、C、D、E、F 的结构简式和名称；

(2) 写出实现① ② ③ ④ ⑤ ⑥ ⑦ ⑧ 转化的化学方程式，并注明反应类型。

1

油脂

资料卡片

必需脂肪酸

组成油脂的多数脂肪酸在人体内都能合成，只有亚油酸、亚麻酸和花生四烯酸等在人体内不能合成，但它们又是维持正常生命活动不可缺少的，必须从食物中摄取，这些脂肪酸称为必需脂肪酸。

油脂 fats and oils

甘油三酯 triglyceride

单甘油酯

simple triglyceride

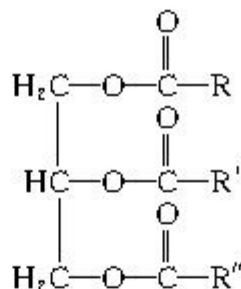
混甘油酯

complex glyceride

油脂是油和脂肪的统称。从化学成分上讲油脂都是高级脂肪酸与甘油形成的酯，属于酯类化合物。通常将常温下呈液态的油脂称为油，如花生油、芝麻油、豆油等植物油；呈固态的油脂称为脂肪，如牛脂、羊脂等动物油脂（习惯上也称为牛油、羊油等）。油脂不但是人类的主要营养物质和主要食物之一，也是一种重要的工业原料。

一、油脂的组成和结构

自然界中的油脂是多种物质的混合物，其主要成分是一分子甘油与三分子高级脂肪酸脱水形成的酯，称为甘油三酯。油脂的结构表示如下：



油脂结构中 R、R'、R'' 分别代表高级脂肪酸的烃基。组成油脂的高级脂肪酸种类较多，但多数是含偶数碳原子的直链高级脂肪酸，其中以含 16 和 18 个碳原子的高级脂肪酸最为常见，有饱和的，也有不饱和的。油脂中含有的常见高级脂肪酸有：

饱和脂肪酸：软脂酸（十六酸，棕榈酸） $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$

硬脂酸（十八酸） $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

不饱和脂肪酸：油酸（9-十八碳烯酸） $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$

亚油酸（9,12-十八碳二烯酸）
 $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$

如果 R、R'、R'' 相同，称为单甘油酯；如果 R、R'、R'' 不同的油脂称为混甘油酯。天然油脂大多数都是混甘油酯。

组成油脂的脂肪酸的饱和程度，对油脂的熔点影响很大。植物油为含较多不饱和脂肪酸成分的甘油酯，在常温下一般呈液态；动物油为含较多饱和脂肪酸成分的甘油酯，在常温下一般呈固态。

二、油脂的性质

油脂的密度比水小，在 $0.9\sim 0.95\text{ g/cm}^3$ 之间，它的黏度较大，触摸时有明显的油腻感。油脂难溶于水，易溶于汽油、乙醚、氯仿等有机溶剂。纯净的油脂是无色、无嗅、无味，但一般油脂因溶有维生素和色素等而有颜色和气味。天然油脂都是混合物，所以没有恒定的沸点、熔点。

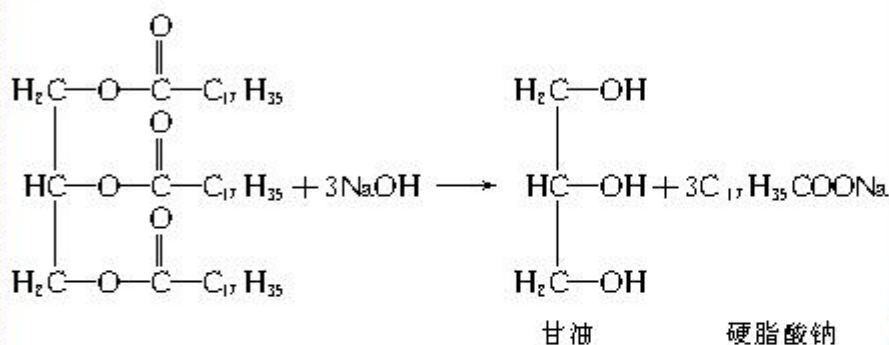
由于油脂是多种高级脂肪酸的甘油酯，具有酯的化学性质，能够发生水解反应。而高级脂肪酸中有饱和的，又有不饱和的。因此，许多油脂兼有烯烃的化学性质，可以发生加成反应。

1. 水解反应

在酸、碱或酶等催化剂的作用下，油脂均可发生水解反应。1 mol油脂完全水解的产物是1 mol甘油和3 mol高级脂肪酸(或盐)。

油脂在人体内的消化过程也是通过水解反应完成的。油脂在小肠内通过酶的催化发生水解反应，生成的高级脂肪酸和甘油作为人体的营养物质被小肠吸收。

油脂在碱性溶液(多采用氢氧化钠或氢氧化钾溶液)中水解，生成甘油和高级脂肪酸钠(或钾)盐。高级脂肪酸盐通常用于生产肥皂，所以，油脂在碱性溶液中的水解反应又称为皂化反应。



工业上就是利用油脂的皂化反应制造肥皂。由高级脂肪酸钠盐制成的肥皂，称为钠肥皂，又称硬肥皂，就是生活中常用的普通肥皂。由高级脂肪酸钾盐制成的肥皂，称为钾肥皂，又称软肥皂，多用作理发店、医院和汽车洗涤用的液体皂。

资料卡片

鱼油

鱼油的主要成分是EPA和DHA，EPA为二十碳五烯酸的英文缩写，DHA为二十二碳六烯酸的英文缩写。它们是人体不可缺少的重要营养素。虽然亚麻酸在人体内可以转化为EPA、DHA，但此反应的速率很小且转化量很少，远远不能满足人体对EPA、DHA的需要，因此必须从食物中直接补充。EPA和DHA普遍存在于海鱼及其他海洋生物中，只要多吃鱼，就可以获得丰富的EPA和DHA。

EPA可以降低血液黏度，化解血管壁内多余的脂肪，降低甘油三酯及胆固醇浓度，达到清理血栓、预防和改善心脑血管疾病的作用。DHA是生成大脑细胞的物质基础，大脑细胞的正常发育、记忆、思维都有赖于DHA的摄入。缺乏DHA将造成大脑发育障碍、记忆减退、老年痴呆。

皂化反应

saponification reaction

学与问

1. 写出油脂在酸性条件下水解反应的化学方程式。
2. 你在生活中使用肥皂时是否发现过这样的现象：肥皂在含有较多钙离子或镁离子的硬水中很难产生泡沫，而且生成一些黏性的、不溶于水的浮渣。为什么？

科学视野

肥皂的去污原理及合成洗涤剂

肥皂的主要成分是高级脂肪酸钠盐。它在水溶液中能电离出 Na^+ 和 RCOO^- ，在 RCOO^- 原子团中，极性的 $-\text{COO}^-$ 部分易溶于水，叫做亲水基，而非极性的烃基 $-\text{R}$ 部分易溶于油，叫做憎水基，具有亲油性。当肥皂与油污相遇时，亲水基的一端溶于水，而憎水基的一端则溶入油污中。由于肥皂既有亲水性又有亲油性，这就把原来互不相溶的水和油结合起来，使附着在织物表面的油污易被润湿，进而与织物逐步松开。同时，由于搓洗作用，油污就更易脱离织物而分散成细小的油滴进入肥皂液中，形成乳浊液。这时，肥皂液中的憎水基就插入到搓洗下来的油滴颗粒里，而亲水的 $-\text{COO}^-$ 部分则伸向水中，由于油滴颗粒被一层亲水基团包围而不能彼此结合，因此，经水漂洗后就可达到去污的目的。

根据肥皂的去污原理，人们研制出了各种各样的既具有亲水基和又有憎水基的合成洗涤剂。生活中，新型合成洗涤剂已成为人们青睐的对象。这样不仅节约了大量的动植物油脂，而且研制出的合成洗涤剂具有更强的去污能力。

然而，合成洗涤剂的大量使用也引起一些环境问题，很多洗涤剂产品含有对微生物生长有利的磷酸盐，使得排放的生活

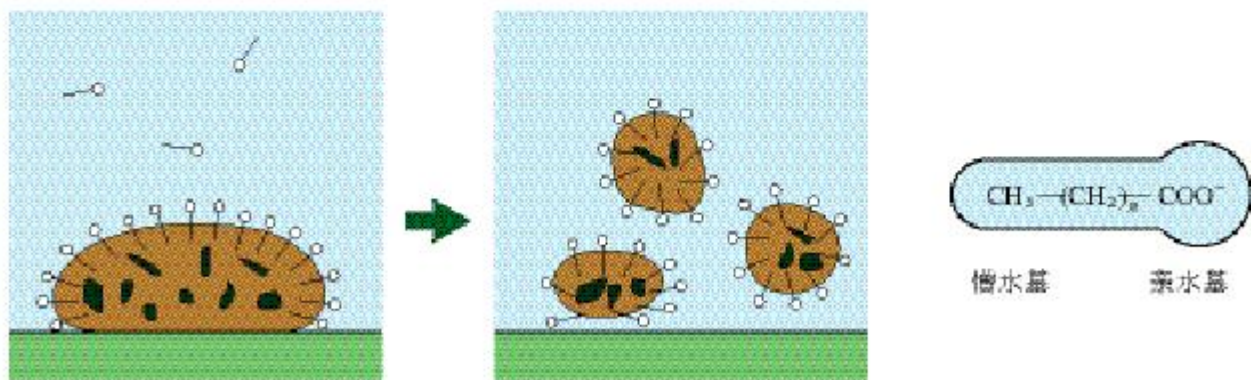


图 4-1 肥皂去污原理示意图

污水中含磷过多，造成了湖泊和海湾水的富营养化，促使水生藻类大量繁殖，产生赤潮和水华现象，消耗水中的溶解氧，造成缺氧、水质变色、使鱼类和水生生物死亡等水环境污染现象。现在正推广使用无磷洗涤剂，以改善我们的生活环境。

实践活动

1. 工业上生产肥皂要经过皂化、盐析、洗涤、整理等步骤。根据工业上的工艺过程，查阅相关资料，利用家中的动物或植物油及食用碱制取肥皂。

2. 根据你掌握的知识，设计一些小实验，比较肥皂和洗涤剂的不同。填写下表：

	肥皂	洗涤剂
在软水中的洗涤效果		
在硬水中的洗涤效果		
在微酸性水中的洗涤效果		
溶解性及是否适于洗衣机		
对皮肤的刺激性		

信息搜索

肥皂、合成洗涤剂都属于表面活性剂，大多数的合成洗涤剂是由阴离子表面活性剂及助剂制成的。请你以“表面活性剂”“种类”“使用”为关键词，在Internet网上搜索资料，根据资料写出一篇500字左右的介绍表面活性剂的短文。

2. 油脂的氢化

不饱和程度较高、熔点较低的液态油，通过催化加氢，可提高饱和度，转变成半固态的脂肪。由液态的油转变为半固态的脂肪的过程，称为油脂的氢化，也称油脂的硬化。这样制得的油脂叫人造脂肪，通常又称为硬化油。硬化油不易被空气氧化变质，便于储存和运输，可作为肥皂、人造黄油的原料。

油酸甘油酯通过氢化反应转变为硬脂酸甘油酯的化学反应方程式如下：

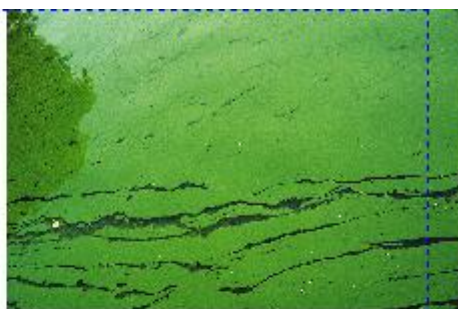


图 4-2 水藻大量生长的水面

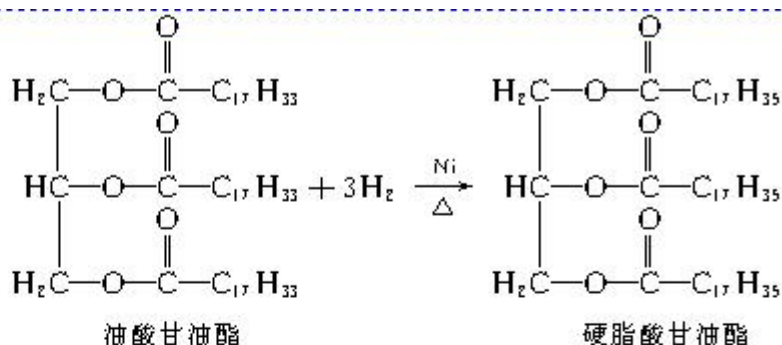
资料卡片

生物柴油

所谓生物柴油就是利用可再生的动植物油脂为原料，经反应改性成为可供内燃机使用的一种燃料。它是由动植物油脂与甲醇或乙醇，在酸或者碱性催化剂及高温(230~250℃)下进行反应，生成的高级脂肪酸甲酯或乙酯。生物柴油由于具有良好的燃料性能，并且安全、环保、可再生，也为废油脂的利用开辟了一条新途径。



图 4-3 人造黄油



习 题

- 油脂是_____和_____的总称。从化学结构来看，油脂是由 1 分子_____和 3 分子_____形成的酯。一般把在室温下为_____态的称为油，在室温下为_____态的称为_____。
- 下列关于油脂的叙述不正确的是()。
 - 油脂属于酯类
 - 油脂没有固定的熔沸点
 - 油脂是高级脂肪酸的甘油酯
 - 油脂都不能使溴水褪色
- 10 g 某天然油脂完全水解需要 1.8 g 氢氧化钠，1 kg 该油脂进行催化加氢，需消耗 12 g 氢才能进行完全。请推断 1 mol 该油脂中平均含有碳碳双键多少摩尔？
- 将 11.5 t 硬脂酸甘油酯进行皂化，若有质量分数为 85% 的硬脂酸甘油酯发生反应，所生成的硬脂酸钠可制成含硬脂酸钠质量分数为 60% 的肥皂多少吨？同时可分离出多少吨甘油？

2

糖 类

糖类是自然界中广泛分布的一类重要的有机化合物。日常食用的蔗糖、粮食中的淀粉、植物体内的纤维素、人体血液中的葡萄糖等均属糖类。糖类在生命活动过程中起着重要的作用，是一切生物体维持生命活动所需能量的主要来源。从低等微生物到高等生物的机体中，时刻都在进行着一系列复杂的糖代谢。

从分子结构上看，糖类可定义为多羟基醛、多羟基酮和它们的脱水缩合物。根据能否水解以及水解后的产物，糖类可分为单糖、低聚糖和多糖。凡是不能水解的糖称为单糖，如葡萄糖、果糖、核糖及脱氧核糖等。1 mol 糖水解后能产生2~10 mol 单糖的称为低聚糖。其中以二糖最为重要，常见的二糖有麦芽糖、乳糖和蔗糖等。1 mol 糖水解后能产生很多摩尔单糖的称为多糖，如淀粉、纤维素等。多糖属于天然高分子化合物。

一、葡萄糖与果糖

1. 葡萄糖

葡萄糖是自然界中分布最广的单糖，因最初是从葡萄汁中分离得到而得名。葡萄糖存在于葡萄及其他带有甜味的水果、蜂蜜中，植物的种子、叶、根、花中。动物的血液、脑脊液和淋巴液中也含有葡萄糖。葡萄糖的分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，是无色晶体，熔点为 $146\text{ }^\circ\text{C}$ ，有甜味，但甜度不如蔗糖，易溶于水，稍溶于乙醇，不溶于乙醚。

实验 4-1

1. 在一支洁净的试管中配制 2 mL 的银氨溶液，加入 1 mL 10% 的葡萄糖溶液，振荡，然后在水浴中加热 3~5 min，观察并记录实验现象。

2. 在试管中加入 2 mL 10% NaOH 溶液，滴加 5% $CuSO_4$ 溶液 5 滴，再加入 2 mL 10% 的葡萄糖溶液，加热。观察并记录实验现象。

糖类 saccharide

葡萄糖 glucose

果糖 fructose

资料卡片

糖类化合物由碳、氢、氧三种元素组成。大多数糖类化合物中氢和氧原子的比例恰好为 2:1，相当于水的组成，因此，用通式 $C_n(H_2O)_m$ 表示，所以糖类最早被称为“碳水化合物”，如葡萄糖($C_6H_{12}O_6$)、蔗糖($C_{12}H_{22}O_{11}$)、淀粉($C_6H_{10}O_5$)等。随着化学学科的发展，人们发现并不是所有的糖分子中的氢和氧原子的比例都是 2:1。例如，脱氧核糖的分子组成为 $C_5H_{10}O_4$ ，而有些物质虽符合此通式，从结构上看却不是糖，如乙酸 $C_2H_4O_2$ 、乳酸 $C_3H_6O_3$ 等。所以，称糖类为“碳水化合物”并不准确。但因沿用已久，迄今仍然在某些学科中使用。

学与问

将上述两个实验现象与第三章中实验 3-5 和实验 3-6 的现象进行比较, 你能够得出什么结论?

资料卡片

糖的相对甜度

蔗糖	100
果糖	175
葡萄糖	74
麦芽糖	32

以上的两个实验现象与乙醛的反应现象相似, 说明葡萄糖与醛一样具有还原性。由此, 我们可以判断出葡萄糖分子中具有醛基的结构, 属于醛糖。通过其他的实验结果还可以推断出葡萄糖分子中具有五个羟基, 所以它是一种多羟基的醛, 其结构简式为:



葡萄糖是一种重要的营养物质, 它在人体组织中, 在酶的催化下进行氧化反应, 放出热量, 以维持人体生命活动所需要的能量。1 mol 葡萄糖完全氧化时可放出 2 804 kJ 的热量。

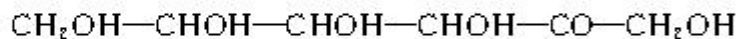


葡萄糖用于制镜业、糖果制造业, 还可用于医药工业。葡萄糖可直接被人体吸收。因此, 体弱和血糖过低的患者可利用静脉注射葡萄糖溶液的方式来迅速补充营养。

2. 果糖

果糖是最甜的糖, 广泛分布于植物中, 在水果和蜂蜜中含量较高。果糖的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, 是葡萄糖的同分异构体。纯净的果糖为无色晶体, 熔点为 $103\sim 105\text{ }^\circ\text{C}$, 它不易结晶, 通常为黏稠性液体, 易溶于水、乙醇和乙醚。

果糖分子中含有酮基, 为多羟基的酮, 属于酮糖, 其结构简式为:



科学探究

葡萄糖是醛糖, 具有还原性。果糖是酮糖, 是否也像葡萄糖一样具有还原性? 请你设计实验探究果糖是否具有还原性。

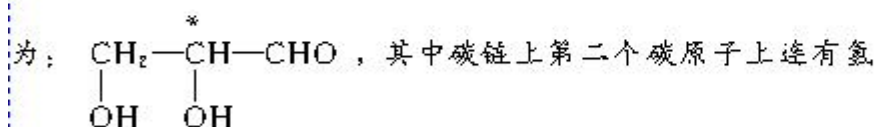
实践活动

以“糖尿病人”“食品”为关键词，在 Internet 网上搜索有关糖尿病人的饮食特点，根据搜索的材料写一篇约 500 字的短文，主题是关于糖尿病人的饮食特点。

科学视野

分子的手性

从结构上可将糖定义为多羟基醛、多羟基酮和它们的脱水缩合物。最简单的醛糖为丙醛糖，又称甘油醛。其结构简式为：



其中碳链上第二个碳原子上连有氢原子、羟甲基、羟基、醛基 4 个不相同的原子和原子团。这样的碳原子叫做“不对称碳原子”（在其上部加上 * 表示），也叫“手性碳原子”。含有不对称碳原子的分子，由于四个原子或原子团在空间的排布不同，形成了互为实物和镜像关系而又不能重叠的两种构型，通常称这样的构型异构为对映异构，它是有机化合物立体异构现象中的一种。这两种构型异构体可以比喻为人的左手和右手，它们相似但不能重叠，因此，把这样的分子称为“手性分子”。甘油醛的对映异构体如图 4-5 所示，分别称为 D-甘油醛和 L-甘油醛。自然界存在的葡萄糖和果糖都可以由 D-甘油醛合成得到，所以，自然界的葡萄糖和果糖都是 D-构型。

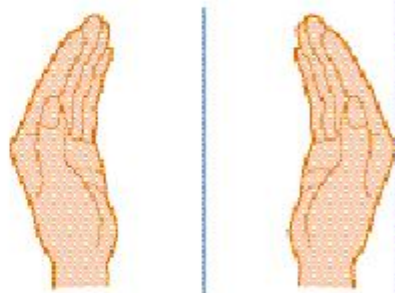


图 4-4 左、右手的镜像关系

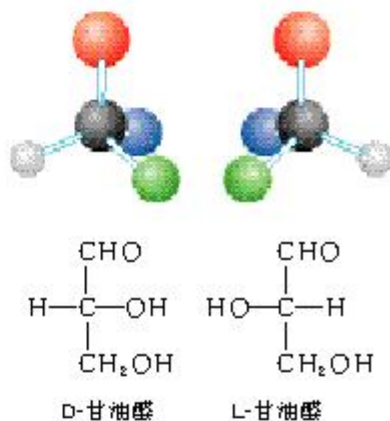
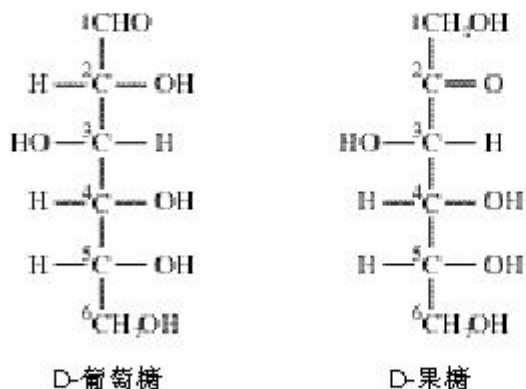
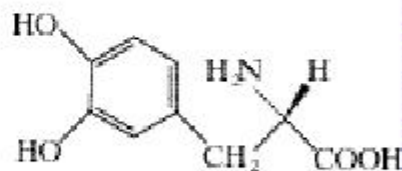


图 4-5 甘油醛的对映异构



手性分子的两种构型，在生理活性等方面有很大差别。例如，在人体细胞中，手性分子的一种构型可以被人体所吸收，有生理活性，但另一种构型却不能被人体吸收，没有生理活性，甚至是有毒的。例如，药物多巴，分子中有一个手性碳原



药物多巴结构简式



棉花



麻

图 4-8 富含纤维素的植物

质量约为几十万至百万。纤维素是由绿色植物通过光合作用合成的。纤维素在植物中构成细胞壁网络，是植物体的支撑物质。

纤维素是白色、无嗅、无味的具有纤维状结构的物质。其化学性质稳定，一般不溶于水和有机溶剂。但在一定条件下，某些酸、碱和盐的水溶液可使纤维素溶胀或溶解。纤维素与淀粉一样，没有还原性，但在强酸中的水解产物具有还原性。牛、马、羊等食草动物胃中的微生物能分泌出纤维素水解酶，它可将纤维素水解生成葡萄糖。

纤维素的用途十分广泛。棉、麻的纤维大量用于纺织工业。一些富含纤维的物质，如木材、稻草、麦秸、蔗渣等是造纸的原料。纤维素酯化后的产物，如硝酸纤维素和醋酸纤维素也是化工原料，用于制造塑料、油漆等。

科学视野

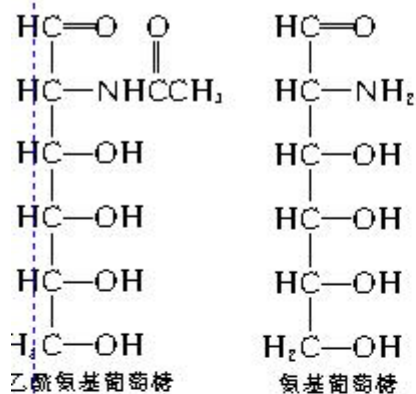
1. 甲壳质

在自然界中大量存在的多糖，除纤维素以外，还有由乙酰氨基葡萄糖相互结合形成的甲壳质，它是许多低等动物特别是节肢动物，如虾、蟹、昆虫等外壳的重要成分，每年约有上百亿吨的产量，是一种巨大的可再生资源。甲壳质不溶于水 and 一般的有机溶剂，因而难以应用。但甲壳质在碱溶液中可以脱去乙酰基生成以氨基葡萄糖作为单体的高聚物——壳聚糖。壳聚糖可溶于水、甲酸、乙酸等溶剂中，并具有良好的生物相容性和抗菌性能。由于其结构中存在着羟基、氨基，易于结构的转化和修饰。除在食品工业中有许多用途外，在医药、化工、生物、农业、纺织、印染、造纸、环保等众多领域中均具有重要的用途。可制成外科手术缝合线、人造皮肤、止血海绵等。壳聚糖还具有生物可降解性，可代替聚乙烯、聚氯乙烯做成可降解的农用薄膜、垃圾袋、食品包装袋等，还可用作果蔬保鲜剂。

2. 玉米及玉米核的综合利用

玉米粒的化学组成主要为淀粉(质量分数约 70%)、蛋白质(约 10%)、油脂(约 5%) 和纤维素(约 10%)。玉米经浸泡、破碎、分离提取后，可以得到以淀粉、玉米油、玉米蛋白、玉米纤维等初加工产品。

玉米的初加工产品经过深加工后，还可以得到 2 000 多种产品。例如，淀粉可以加工为变性淀粉、淀粉糖、淀粉高分子



材料、淀粉发酵产品等。淀粉发酵产品是以淀粉或淀粉水解的葡萄糖等为原料，经发酵转化成为多种有机产品，是化工、医药、食品等工业的重要原料，其中淀粉发酵生产的乙醇，现在已经推广为汽车的清洁燃料——乙醇汽油。

玉米核(或称玉米芯)的主要成分是多缩戊糖，与稀硫酸在加热加压下反应，可以制得糠醛。糠醛是重要的化工原料，具有广泛的用途。糠醛与苯酚在酸或碱催化下缩聚成的酚醛树脂，可用作砂轮、砂纸、砂布的黏合剂；糠醛的氧化产物己二酸和顺丁烯二酸酐分别是合成锦纶纤维和不饱和聚酯的重要单体；由糠醛的还原产物糠醇生产的糠醇树脂，可作耐腐蚀性的玻璃纤维增强塑料和防火泡沫塑料；糠醛还是合成咪唑啉酮(痢特灵)、咪唑西林等药物的原料。

调查你所在地区农产品(稻、麦、大豆、玉米、花生等)或农副产品(稻秸、麦秸、甘蔗渣、豆渣、花生壳、玉米核等)的综合利用概况，并根据地区特点提出你对综合利用情况的意见或建议。

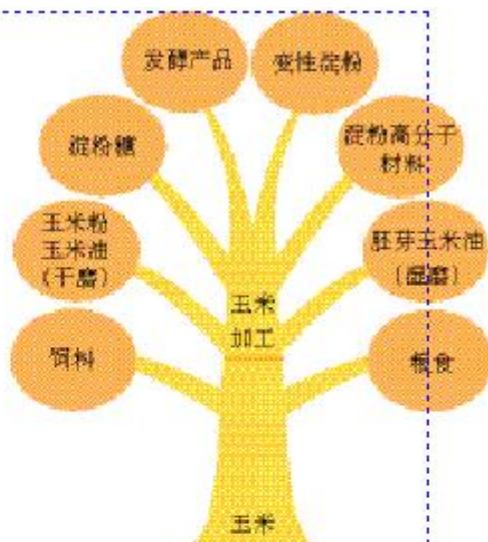
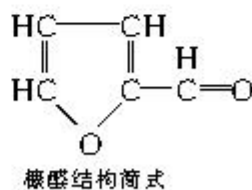


图 4-9 玉米综合利用示意图



习 题

1. 下列哪种化合物不属于高分子化合物()。
 - A. 淀粉
 - B. 纤维素
 - C. 氯乙烯
 - D. 蛋白质
2. 能与碘作用显蓝色的物质是()。
 - A. 淀粉
 - B. 葡萄糖
 - C. 蔗糖
 - D. 纤维素
3. 下列有关糖类物质的叙述正确的是()。
 - A. 糖类是具有甜味的物质
 - B. 糖类是具有 $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$ 通式的物质
 - C. 糖类是含有醛基或羰基的物质
 - D. 糖类是多羟基醛或多羟基酮及它们多个分子脱水而形成的高分子物质。
4. 能够在酸性溶液中水解，生成相对分子质量相同的两种物质的是()。
 - A. 麦芽糖
 - B. 蔗糖
 - C. 油脂
 - D. 淀粉
5. 下列物质中，在一定条件下既能发生水解反应，又能发生银镜反应的是()。
 - A. 蔗糖
 - B. 葡萄糖
 - C. 乙酸乙酯
 - D. 麦芽糖
6. 某工厂用含淀粉质量分数为 54% 的薯干 2.0 t 来制取乙醇。如果在发酵过程中有 85% 的淀粉转化为乙醇，制得的乙醇又含水 50%，可得这样的乙醇多少吨？

3

蛋白质和核酸

● 资料卡片

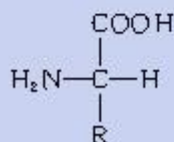
必需氨基酸

自然界中存在的氨基酸有几百种，但组成生物体内蛋白质的氨基酸只有 20 余种。其中有 8 种氨基酸在人体内不能合成，必须通过食物供给，这些氨基酸称为必需氨基酸。因此，为了维护人体的健康，应注意合理膳食、科学营养，保证人体必需氨基酸的摄取。

氨基酸 amino acid

● 资料卡片

氨基酸除甘氨酸外，均含有手性碳原子，因此有两种不同构型的对映异构体，在蛋白质中存在的都是如下所示的 L-型氨基酸。



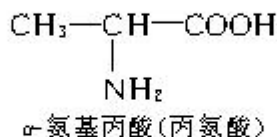
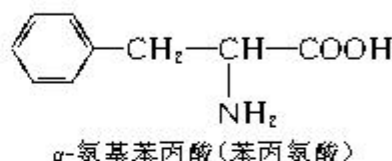
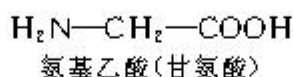
蛋白质是生物体内一类极为重要的功能高分子化合物，是生命活动的主要物质基础。从最简单的病毒、细菌等微生物直至高等生物，一切生命过程都与蛋白质密切相关。它不仅是细胞、组织、肌体、毛发等的重要组成成分，而且具有多种生物学功能。例如，机体内起催化作用的酶、调节代谢的激素以及发生免疫反应的抗体等均为蛋白质。总之，几乎一切生命活动过程都与蛋白质有关，没有蛋白质就没有生命。氨基酸是组成蛋白质的基本结构单位，要认识蛋白质，必须首先认识氨基酸。

一、氨基酸的结构与性质

羧酸分子烃基上的氢原子被氨基取代的化合物称为氨基酸。氨基酸分子中含有氨基和羧基，属于取代羧酸。

组成蛋白质的氨基酸几乎都是 α -氨基酸，即氨基在羧基的 α -位上。 α -氨基酸的结构简式可以表示为 $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ ，

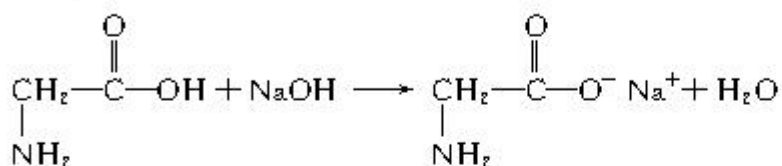
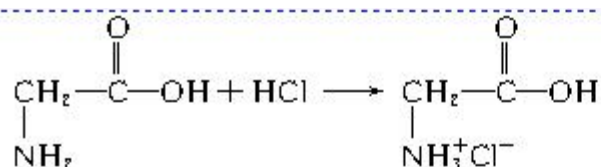
例如：



天然的氨基酸均为无色晶体，熔点较高，在 $200\sim 300\text{ }^\circ\text{C}$ 熔化时分解。它们能溶于强酸或强碱溶液中，除少数外一般都能溶于水，而难溶于乙醇、乙醚。

1. 氨基酸的两性

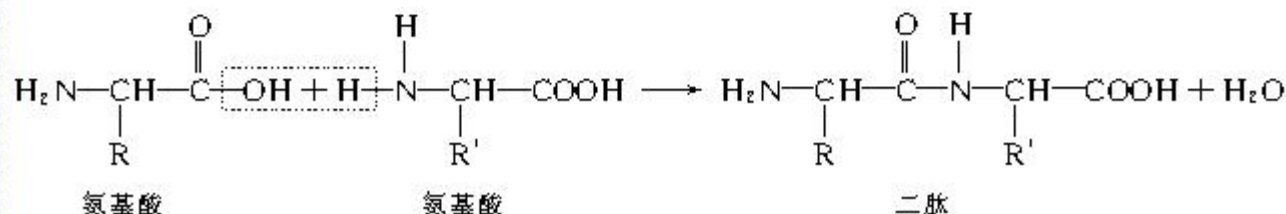
氨基酸分子中既含有羧基，又含有氨基，羧基是酸性基团，氨基是碱性基团。因此，氨基酸是两性化合物，能与酸、碱反应生成盐：



2. 成肽反应

两个氨基酸分子(可以相同,也可以不同),在酸或碱的存在下加热,通过一分子的氨基与另一分子的羧基间脱去一分子

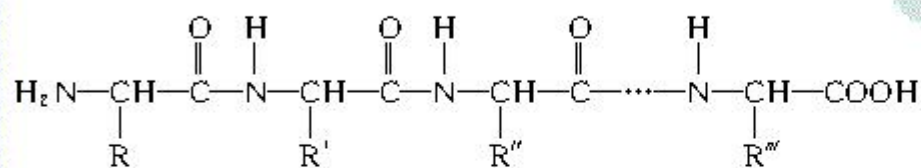
水,缩合形成含有肽键($-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$)的化合物,称为成肽反应。例如:



由两个氨基酸分子脱水后形成的含有肽键的化合物称为二肽。二肽还可以继续与其他氨基酸分子脱水生成三肽、四肽、五肽以至生成长链的多肽。

肽键 peptide bond

蛋白质 protein



多种氨基酸分子按不同的排列顺序以肽键相互结合,可以形成千百万种具有不同的理化性质和生理活性的多肽链。相对分子质量在10 000以上的,并具有一定空间结构的多肽,称为蛋白质。

资料卡片

由于生物组织中绝大部分氮元素都来自蛋白质，且各种来源不同的蛋白质的含氮量都相当接近，平均为16%。在任何生物样品中，1g氮元素相当于6.25g蛋白质，故只需测定蛋白质样品中的氮元素的质量分数，即可计算出蛋白质的质量分数。

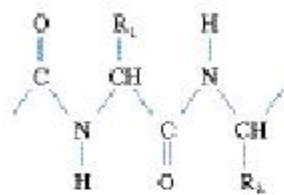
$$r_1(\text{蛋白质}) = r_1(\text{N}) \times 6.25$$

蛋白质的元素组成	
元素种类	质量分数/%
C	50~55
H	6~7
O	19~24
N	15~17
S	0~4

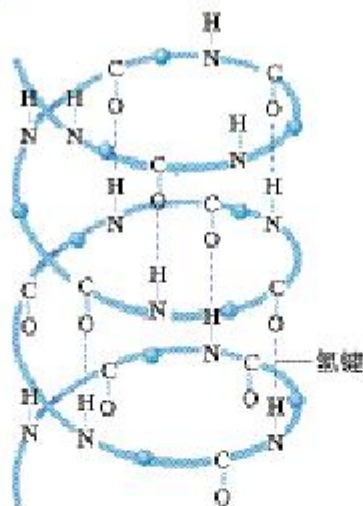
二、蛋白质的结构与性质

蛋白质是一类非常重要的含氮生物高分子化合物，其相对分子质量从几万到几千万。它是由C、H、O、N、S等元素组成，有些蛋白质含有P，少量蛋白质还含有微量Fe、Cu、Zn、Mn等。人体内所具有的蛋白质种类达到了10万种以上。

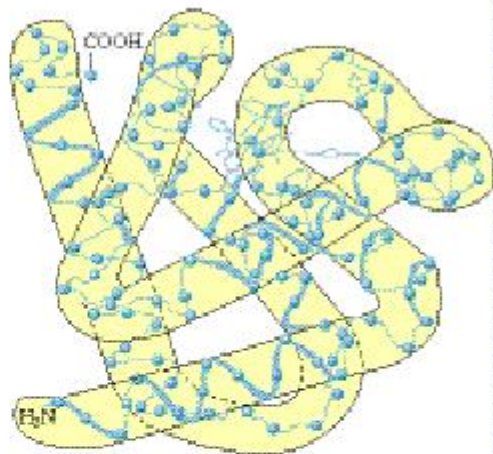
任何一种蛋白质分子在天然状态下均具有独特而稳定的结构，这是蛋白质分子结构中最显著的特征。各种蛋白质的特殊功能和活性不仅取决于多肽链的氨基酸种类、数目及排列顺序，还与其特定的空间结构密切相关。蛋白质分子中各种氨基酸的连接方式和排列顺序称为蛋白质的一级结构。蛋白质中各种氨基酸的排列顺序是十分重要的，它对蛋白质的性质起着决定性的作用。例如，牛胰岛素是由51个氨基酸、两条多肽链构成的。多肽链卷曲盘旋和折叠的空间结构，称为蛋白质的二级结构。蛋白质分子在二级结构基础上进一步盘曲折叠形成的三维结构，称为蛋白质的三级结构。每一个具有三级结构的多肽链称为亚基。蛋白质分子中，亚基的立体排布、亚基间相互作用与布局称为蛋白质的四级结构。



蛋白质的一级结构（多肽链）



蛋白质的二级结构（螺旋结构）



血红蛋白分子的三级结构

图4-10 蛋白质结构示意图

形成蛋白质的多肽是由多个氨基酸脱水形成的，在多肽链的两端必然存在着自由的氨基与羧基。而且，侧链中也有酸性或碱性基团。因此，蛋白质与氨基酸一样也是两性分子，既能与酸反应，又能与碱反应。除此之外，蛋白质还具有如下性质。

1. 水解

蛋白质在酸、碱或酶的作用下，水解成相对分子质量较小的肽类化合物，最终逐步水解得到各种氨基酸。食物中的蛋白质在人体内各种蛋白酶的作用下水解成各种氨基酸，氨基酸被肠壁吸收进入血液，再在体内重新合成人体所需要的蛋白质。

2. 盐析

少量的盐(如硫酸铵、硫酸钠、氯化钠等)能促进蛋白质溶解。当向蛋白质溶液中加入的盐溶液达到一定浓度时，反而使蛋白质的溶解度降低而从溶液中析出，这种作用称为盐析。

实验 4-2

在两支试管中各加入鸡蛋清溶液^① 2 mL，分别慢慢滴加饱和的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 Na_2SO_4 溶液，两支试管中是否有沉淀产生？在有沉淀的试管中加入蒸馏水，两支试管中的沉淀能否溶解？观察并记录实验现象。

由以上实验现象可知，蛋白质的盐析是一个可逆过程，盐析出的蛋白质稀释后仍能溶解，并不影响蛋白质的活性。采用多次盐析和溶解，可以分离提纯蛋白质。

3. 变性

在某些物理因素或化学因素的影响下，蛋白质的理化性质和生理功能发生改变的现象，称为蛋白质的变性。物理因素包括：加热、加压、搅拌、振荡、紫外线照射、超声波等；化学因素包括：强酸、强碱、重金属盐、三氯乙酸、乙醇、丙酮等。

实验 4-3

在两支试管中各加入鸡蛋清溶液 3 mL，将一支试管加热，试管中是否有沉淀产生？在另一支试管中加入 2 滴质量分数为 1% 的醋酸铅溶液，试管中是否有沉淀产生？在有沉淀的试管中加入蒸馏水，两支试管中的沉淀能否溶解？观察并记录实验现象。

实验 4-3 的现象说明，蛋白质的变性是一个不可逆过程，

资料卡片

蚕丝

养蚕起源于我国，已有五千多年悠久的历史，并通过“丝绸之路”将缫丝、织绸的技术传到意大利、法国、日本、朝鲜和印度等国。蚕丝是蚕体丝腺排出的黏状丝液，在空气中凝固成的蛋白质纤维，它是由 18 种氨基酸组成的。每根蚕丝由两根绞合在一起的丝素构成，丝素外有丝胶包裹，丝胶易溶于水，缫丝时将它除去。用蚕丝织成的丝绸是高级衣料，手感柔软，富有光泽，弹性比棉、毛纤维好，透气吸湿性俱佳。全世界年产蚕丝约 8 万多吨，我国年产就有 5 万多吨。

^① 取鸡蛋清 25 mL，加入 100 mL 蒸馏水，搅匀后，用浸湿的纱布过滤，即得鸡蛋清溶液。



图 4-11 醋酸铅使蛋白质变性、沉淀

资料卡片

大豆蛋白纤维

大豆蛋白纤维是将从大豆榨油后的豆粕中提取到的蛋白质，与一定比例的聚乙烯醇融合而成的纤维。大豆蛋白纤维具有多种纤维的优点，可与其他纤维混纺。大豆蛋白纤维的生产技术为我国原创，该生产技术为大豆的综合利用开创了新路。我国已建成年产1万多吨大豆蛋白纤维的生产基地。

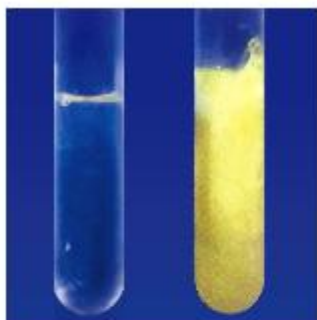


图 4-12 黄蛋白反应

变性后的蛋白质在水中不能重新溶解，同时也会失去原有的生理活性。

在日常生活中有时需要将蛋白质变性。例如，食物中的蛋白质变性后，酶才能发挥作用将其蛋白质消化，以利于人体吸收，食物加热烹调的过程实际上就是蛋白质的变性过程；用乙醇(质量分数 75%)、碘酒等消毒剂灭菌消毒也是让细菌、病毒蛋白质变性死亡。

有时也注意要防止蛋白质变性。例如，疫苗等生物制剂要冷冻保藏；登高山时防晒护目是防止强紫外线引起皮肤和眼睛蛋白质被灼伤变性。

学与问

1. 在临床上解救 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 等重金属盐中毒的病人时，要求病人服用大量含蛋白质丰富的生鸡蛋、牛奶或豆浆等。为什么？

2. 医院中一般使用酒精、蒸煮、高压和紫外线等方法进行消毒杀菌。为什么？

3. 松花蛋的腌制原理是什么？

4. 颜色反应

实验 4-4

在盛有 2 mL 鸡蛋清溶液的试管中，滴入数滴浓硝酸，微热，观察并记录实验现象。

我们观察到，蛋白质溶液中加入浓硝酸会有白色沉淀产生，加热，沉淀变黄色。含有苯基的蛋白质均能发生这个反应。皮肤、指甲不慎沾上浓硝酸会出现黄色就是这个缘故。

科学视野

人工合成结晶牛胰岛素

人和动物体内有一种由胰脏内细胞分泌出的激素叫胰岛素，它具有降低血糖和调节体内糖类代谢的功能。

1965 年 9 月 17 日，世界上第一个人工合成的蛋白质——牛胰岛素在中国诞生了。牛胰岛素是由 51 个氨基酸组成的，存在于牛的胰脏中。我国科学家历经 6 年半不懈的努力，获得

了人工合成的牛胰岛素结晶。它是第一个与天然性能完全一样的全合成的蛋白质。人工合成胰岛素，首先要把氨基酸按照一定的顺序连接起来，分别组成A链、B链，然后再把A、B两条链连在一起。这是一项复杂而艰巨的工作。经鉴定，人工合成的胰岛素的结构、生物活性、物理化学性质、结晶形状，都和天然的牛胰岛素完全一样，活力为87%。我国科学家在人工合成胰岛素方面所取得的成果，受到世界各国科学家的普遍赞扬。人工牛胰岛素的合成，标志着人类在认识生命，探索生命奥秘的征途中，迈出了关键性的一步，其意义与影响是巨大的。

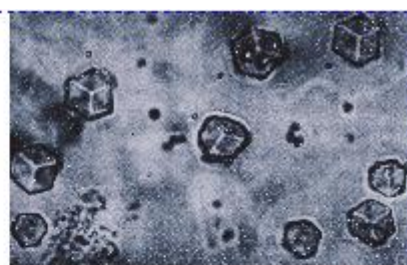


图 4-13 人工合成牛胰岛素结晶

三、酶

生物体是一个复杂的“化工厂”，在这个“化工厂”里同时进行着许多相互协调配合的化学反应。例如，食物在动物肠道内消化分解，分解出来的物质被吸收后，在各个组织细胞内进行的复杂的变化，都是通过化学反应来实现的。不仅仅是动物和人类，植物的种子发芽、开花、结果，以及所进行的光合作用过程，也离不开化学反应。这些反应必须在适合生物体生存的条件下温和地进行，还要求有较高的速率，而且需要随着环境和身体情况的变化随时自动地进行精密调节。如此苛刻的条件是怎样实现的呢？是靠一类生物催化剂——酶的作用。酶是一类由细胞产生的、对生物体内的化学反应具有催化作用的蛋白质。在酶的作用下，生物才会有消化、呼吸、运动、生长、发育、繁殖等生命活动，才会产生新陈代谢等化学变化。

酶对于许多有机化学反应和生物体内进行的复杂的反应具有很强的催化作用，酶的催化作用具有以下特点：(1) 条件温和、不需加热。在接近体温和接近中性的条件下，酶就可以起催化作用。在30~50℃酶的活性最强，超过适宜的温度时，酶将失去活性。(2) 具有高度的专一性。例如，蛋白酶只能催化蛋白质的水解反应，淀粉酶只对淀粉起催化作用，如同一把钥匙开一把锁一样。(3) 具有高效催化作用。酶催化的化学反应速率，比普通的催化剂高 $10^7 \sim 10^{13}$ 倍。

目前，已经知道的酶有数千种。酶已经得到了广泛的应用，如淀粉酶应用于食品、发酵、纺织、制药等工业；蛋白酶

用于医药、制革等工业；脂肪酶用于脂肪水解、羊毛脱脂等。酶还可用于疾病的诊断。

核酸 nucleic acid
核糖核酸
ribonucleic acid (RNA)
脱氧核糖核酸
deoxyribonucleic acid
(DNA)
碱基 base

四、核酸

核酸是一类含磷的生物高分子化合物，一般由几千到几十万原子组成，相对分子质量可达十几万至几百万。因最早由细胞核中分离得到，而且具有酸性而得名。根据其组成，核酸分为脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)。核酸在生物体的生长、繁殖、遗传、变异等生命现象中起着决定性作用。

DNA 大量存在于细胞核中，是生物体遗传信息的载体。在 DNA 分子中四种碱基的排列顺序即为生物体的遗传密码；生物种类间的差异，也是由于四种碱基的排列的序列不同而产生的。DNA 同时还指挥着蛋白质的合成、细胞的分裂和制造新的细胞。RNA 主要存在于细胞质中，根据 DNA 提供的信息控制体内蛋白质的合成。

我国在核酸的研究中也取得了令人瞩目的成绩。1981年，我国科学工作者用人工方法合成了酵母丙氨酸转移核糖核酸。我国还是唯一参加世界人类基因组研究的发展中国家，这些都标志着我国在核酸领域研究中达到了世界先进水平。

资料卡片

核酸的化学组成

核酸在稀盐酸中可以逐步水解，水解的最终产物是磷酸、戊糖和碱基。所以，核酸是由磷酸、戊糖和碱基通过一定的方式结合而成的。

RNA 和 DNA 中所含的糖都是 5 个碳原子的核糖，它们均以环状结构存在于核酸中。RNA 中的戊糖是核糖；DNA 中的戊糖是 2-脱氧核糖，其差别仅在于 2 号碳原子上少了一个氧原子。

核酸中的碱基是含氮原子的碱性环状化合物，分为两类：嘧啶碱和嘌呤碱。RNA 和 DNA 中各含有两种嘧啶碱和两种嘌呤碱，碱基中的氮原子与戊糖相连形成核苷，核苷与磷酸相连形成了组成核酸的基本单元——核苷酸，核苷酸一个接一个形成的聚核苷酸链就是核酸。核酸在酶催化下完全水解产物如图 4-14 所示。由脱氧核糖等组成的核酸称为脱氧核糖核酸(DNA)，由核糖等组成的核酸称为核糖核酸(RNA)。DNA 具有双螺旋结构(如图 4-15)。

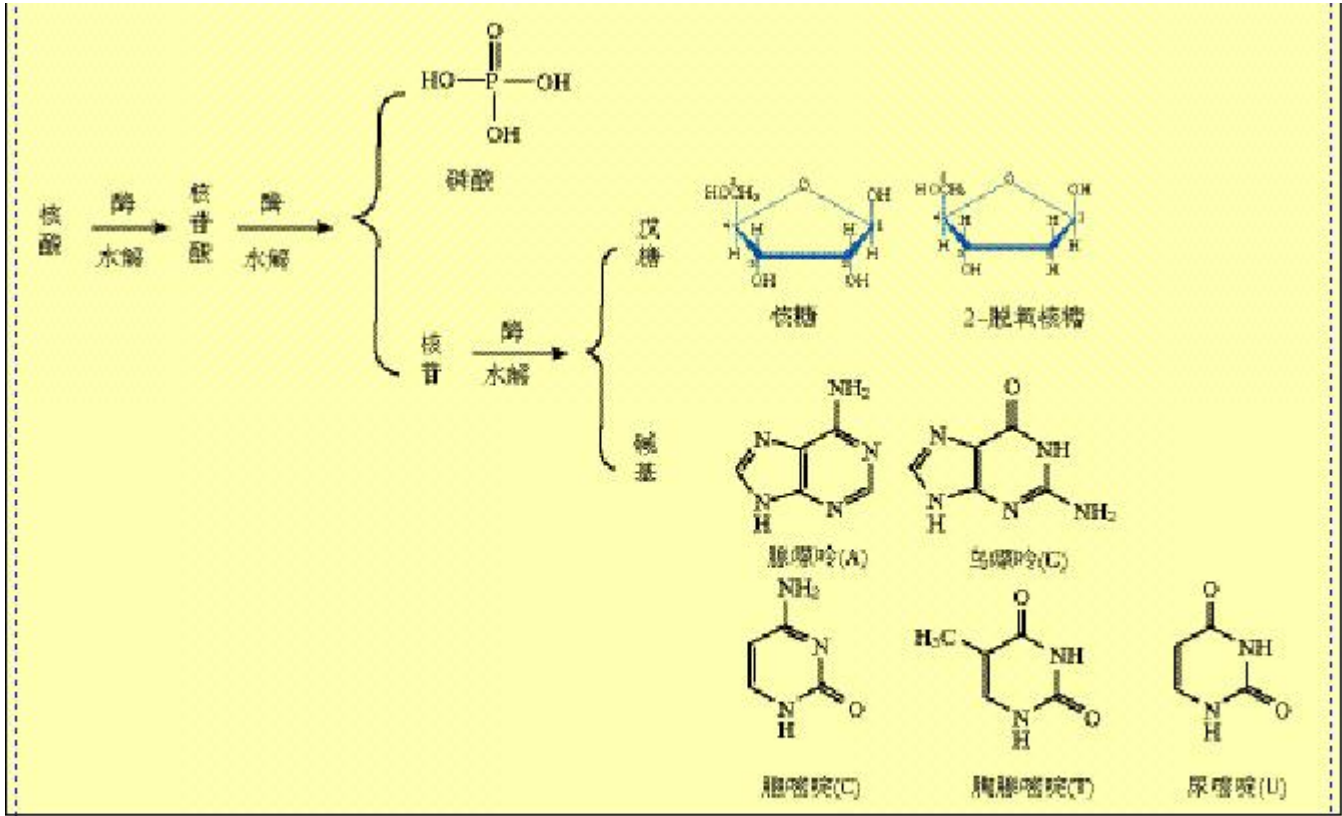


图 4-14 核酸水解产物

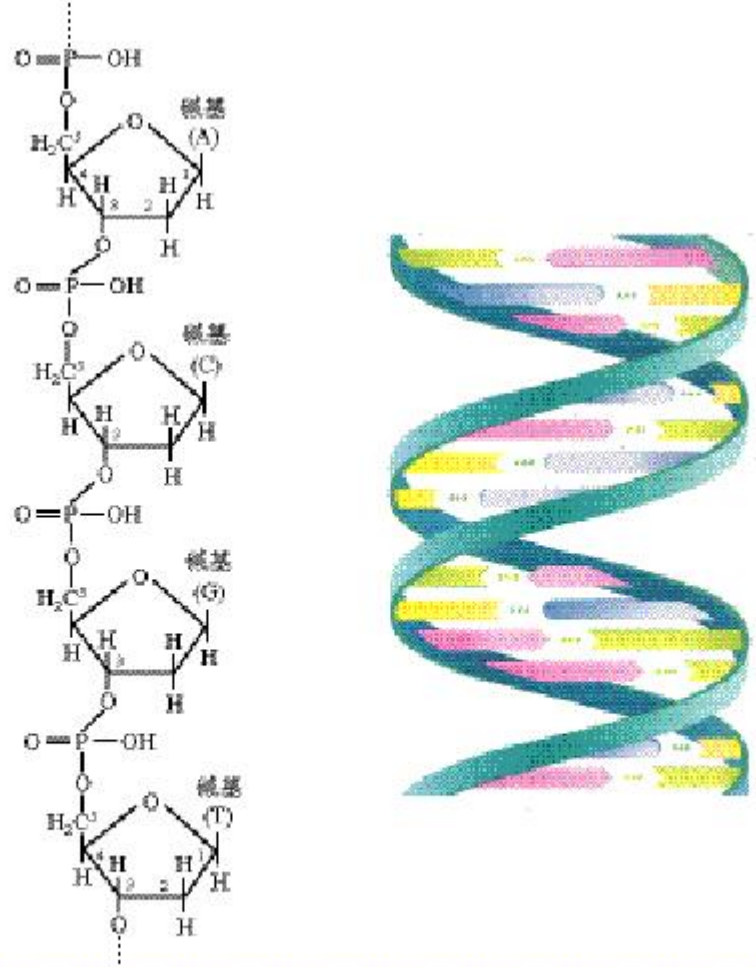


图 4-15 脱氧核糖核酸(DNA)的结构示意图

习 题



1. 下列哪种元素不是蛋白质的主要组成元素()。
A. 碳 B. 氢 C. 氮 D. 氧
2. 肽键是蛋白质哪级结构中的主键()。
A. 一级结构 B. 二级结构 C. 三级结构 D. 四级结构
3. 蛋白质受某些理化因素的影响,其空间结构发生变化,引起蛋白质理化性质和生物活性的变化,称为蛋白质的()。
A. 水解 B. 变性 C. 盐析 D. 沉淀
4. 下列哪种作用不属于蛋白质变性()。
A. 制作豆腐 B. 制作干酪 C. 淀粉水解 D. 酒精消毒杀菌
5. 用甘氨酸和丙氨酸缩合最多可以形成()种二肽。
A. 1 B. 2 C. 3 D. 4
6. 某蛋白质含有 0.64% 的硫,经测定它的分子里只含有 2 个硫原子,计算这种蛋白质的相对分子质量。

归纳与整理

一、油脂是油和脂肪的统称，是高级脂肪酸与甘油形成的酯，是人类的主要营养物质之一，还是人类的一种储能形式。

二、油脂具有酯的化学性质，在酸、碱或酶等催化剂的作用下发生水解反应，油脂在碱性溶液中的水解反应称为皂化反应。肥皂的主要成分为高级脂肪酸钠盐。油脂中的不饱和高级脂肪酸可以发生加成反应。

三、多羟基醛、多羟基酮和它们的脱水缩合物称为糖。根据能否水解以及水解后的产物，糖类可分为单糖、低聚糖和多糖。糖类是一切生物体维持生命活动所需能量的主要来源。根据所学的糖的知识填写下表：

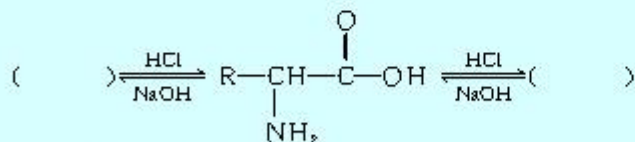
	能否水解	水解产物	醛糖/酮糖	还原性
葡萄糖				
果糖				
蔗糖			——	
麦芽糖			——	
淀粉			——	
纤维素			——	

四、氨基酸分子中既含有羧基，又含有氨基，既可与酸反应，又可与碱反应，是两性化合物。各种氨基酸通过肽键相连形成多肽链，具有一定空间结构的多肽称为蛋白质。蛋白质能够发生水解反应和颜色反应，可以在无机盐中发生盐析，在某些物理和化学因素的作用下变性。

五、核酸是含磷生物高分子化合物，分为脱氧核糖核酸(DNA)和核糖核酸(RNA)。DNA是生物体遗传信息的载体，蛋白质合成的模板；RNA参与生物体内蛋白质的合成。

复 习 题

1. 油脂在强碱溶液中水解, 生成_____和_____, 该反应属于_____反应, 通常称为_____反应, 工业上用来制取_____.
2. 从结构上看, 糖类是_____. 根据水解产物, 糖可以分为_____、_____和_____.
3. 根据官能团的不同, 单糖可分为_____和_____. 葡萄糖为_____, 果糖为_____. 根据其是否有还原性, 糖可分为_____和_____. 麦芽糖为_____, 蔗糖为_____.
4. 氨基酸分子中既含有酸性基团_____, 又含有碱性基团_____, 所以氨基酸具有_____.
5. 蛋白质主要是由_____, _____, _____, _____四种元素构成, 它的一级结构是多个不同的氨基酸通过_____结合而成的.
6. 能使蛋白质变性的物理因素主要有_____, _____, _____, _____等, 化学因素主要有_____, _____, _____, _____等.
7. 核酸分为 DNA 和 RNA, DNA 的主要功能是_____; RNA 的主要功能是_____.
8. 对于淀粉与纤维素关系的叙述, 错误的是().
 A. 都是非还原糖
 B. 都符合分子式($C_6H_{10}O_5$)
 C. 互为同分异构体
 D. 都是天然高分子化合物
9. 油脂的硬化属于().
 A. 酯化反应
 B. 加成反应
 C. 水解反应
 D. 聚合反应
10. 下列物质中属于油脂的是().
 A. 甘油
 B. 石油
 C. 植物油
 D. 油酸
11. 淀粉水解的最终产物是().
 A. 二氧化碳和水
 B. 葡萄糖
 C. 麦芽糖
 D. 蔗糖
12. 下列糖中, 既能发生银镜反应, 又能发生水解反应的是().
 A. 葡萄糖
 B. 果糖
 C. 麦芽糖
 D. 淀粉
13. 下列糖中, 水解前后均可发生银镜反应的是().
 A. 蔗糖
 B. 麦芽糖
 C. 淀粉
 D. 纤维素
14. 医药中, 常用酒精来消毒, 是因为酒精能够().
 A. 与细菌蛋白体发生氧化反应
 B. 使细菌蛋白体发生变性
 C. 使细菌蛋白体发生盐析
 D. 与细菌配合体生成配合物
15. 在括号内填上相应物质的结构简式.



16. 你如何理解油脂、糖、蛋白质和核酸是人体生命的化学基础物质? 它们各自的功能是什么?
17. 在三支试管中分别盛有葡萄糖、蔗糖和淀粉三种溶液, 你如何用化学方法区分它们?

18. 写出下列反应的化学方程式：

(1) 油脂的皂化反应；

(2) 蔗糖的水解反应；

(3) 氨基酸的成肽反应。

19. 已知某蛋白质含氮的质量分数为 15%，若成年人每天排出尿素 25 g，则每天从食物中摄取的蛋白质的质量平均为多少克？

20. 用 50 t 含淀粉 80%（质量分数）的粮食，可以制得多少千克葡萄糖？（假设葡萄糖的产率为 85%）

1

合成高分子化合物的基本方法

加成聚合

addition polymerization

单体 monomer

聚乙烯 polyethylene

链节 chain element

重复结构单元

constitutional

repeating unit

聚合物 polymer

聚合度

degree of polymerization

一、加成聚合反应

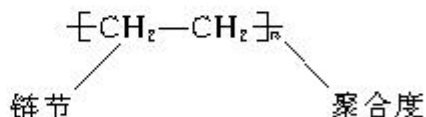
聚乙烯是一种常用塑料，是由乙烯在一定条件下，通过加成聚合反应（简称加聚反应）得到的高分子化合物，结构呈链型。高分子化合物又称为聚合物。



图 5-1 聚乙烯分子模型

像乙烯这类能够进行聚合反应形成高分子化合物的低分子化合物被称为单体；高分子化合物中化学组成相同、可重复的最小单位称为链节，也称重复结构单元，聚乙烯的链节为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ；高分子链中含有链节的数目称为聚合度，通常用 n 表示。

书写高分子化合物结构式时，将链节写在方括号内，它的聚合度 n 写在方括号外的右下角，如聚乙烯结构简式写为：



聚合物的平均相对分子质量 = 链节的相对质量 $\times n$

思考与交流

下表中列出了一些单体及它们的分子式，思考并与同学交流，这些单体的聚合产物是什么，把讨论结果填在表中空白处。

单体名称	单体结构简式	聚合物
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	
丙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	
氯乙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	
丙烯腈	$\text{CH}_2=\text{CHCN}$	
丙烯酸	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	
醋酸乙烯酯	$\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$	
丁二烯	$\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}_2$	
乙炔	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	

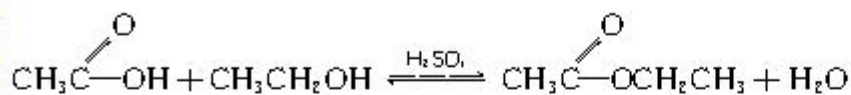
学与问

通过聚合物的链节，可以看出聚合物的单体，你知道下面两个聚合物是由何种单体聚合而成的吗？



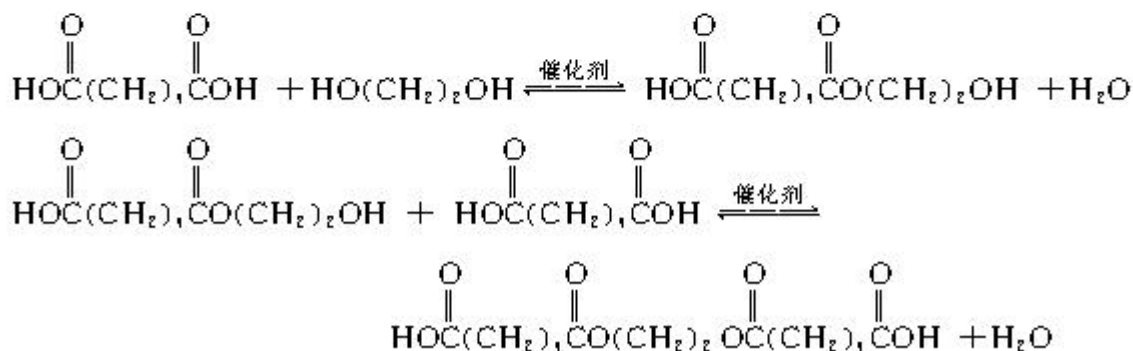
二、缩合聚合反应

我们曾经学习过乙酸和乙醇在酸催化下发生酯化的反应：

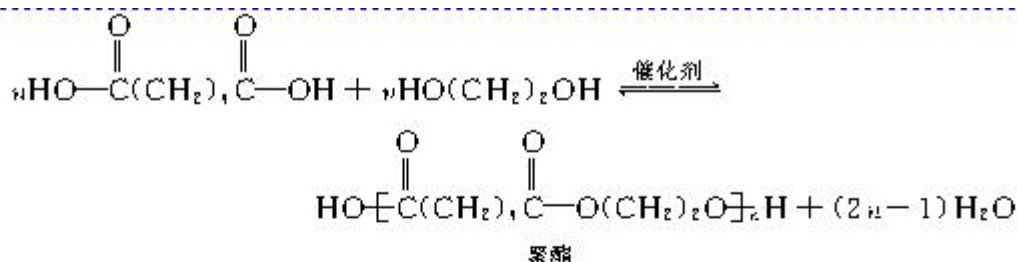


乙酸和乙醇分别是一元酸和一元醇，如果用二元酸和二元醇发生酯化反应，就会得到连接成链的聚合物（简称聚酯）。

如己二酸 $\text{HO}(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})(\text{CH}_2)_4(\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C})\text{OH}$ 与乙二醇 $\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ 之间的缩合聚合反应（简称缩聚反应）过程为：



缩合聚合 condensation
polymerization
聚酯 polyester

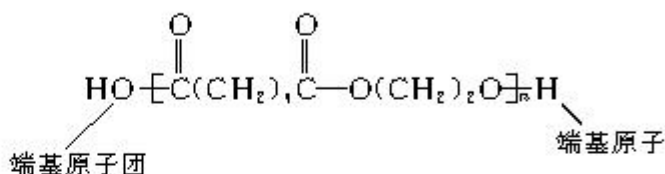


缩聚反应与加聚反应不同，在生成聚合物的同时，一般伴随有小分子副产物（如 H_2O 等）的生成。作为缩聚反应单体的化合物应至少含有两个官能团。含两个官能团的单体缩聚后生成的缩合聚合物呈现为线型结构。例如，合成纤维锦纶-66 是由己二酸 $\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ 与己二胺 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$ 缩聚成的线型结构聚合物。

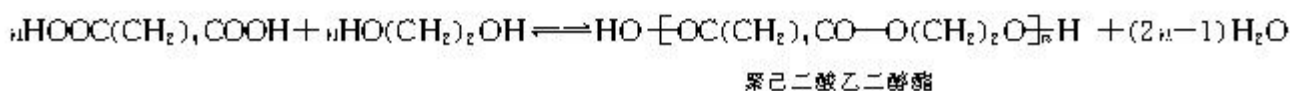
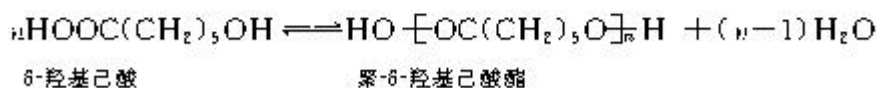
学与问

含有两个官能团的单体缩聚后生成的缩合聚合物呈现为线型结构。含有三个官能团的单体缩聚后生成的缩合聚合物会呈现什么样的结构？

书写缩合聚合物（简称缩聚物）结构式时，与加成聚合物（简称加聚物）结构式写法有点不同，缩聚物结构式要在方括号外侧写出链节余下的端基原子或原子团，而加聚物的端基不确定，通常用横线“—”表示。

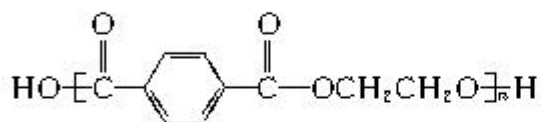


写缩聚反应方程式时，除单体物质的量与缩聚物结构式的下角标要一致外，也要注意生成小分子的物质的量。由一种单体进行缩聚反应，生成小分子物质的量应为 $(n-1)$ ；由两种单体进行缩聚反应，生成小分子物质的量应为 $(2n-1)$ 。例如：



学与问

如果一个聚合物是由缩聚反应得到的，在寻找它的单体时不但要看它的链节结构，还要分析它是通过哪一类有机化学反应缩合的。你能看出下列聚合物是由什么单体缩聚而成的吗？

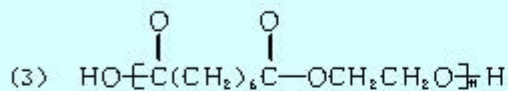
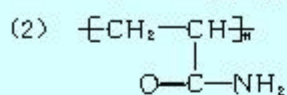
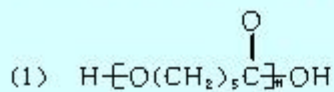


习题

1. 写出下列单体聚合得到的聚合物结构简式：

- (1) 丙烯；
- (2) 丙烯酸甲酯；
- (3) 对苯二甲酸和 1,4-丁二醇。

2. 写出下列聚合物的单体和它们的聚合反应方程式：



2

应用广泛的高分子材料

资料卡片

高分子化合物的命名

天然高分子化合物习惯用专有名称。例如，纤维素、淀粉、甲壳质、蛋白质等。

合成高分子化合物一般在单体名称前加上“聚”，例如，聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈等。如果是由两种单体聚合而成的高聚物有两种命名法，一是在两种单体前加“聚”，例如，聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙二酰乙二胺；二是在两种单体名称后加上“树脂”，例如，酚醛树脂、脲醛树脂等。树脂的含义是指未加工处理的聚合物。

合成橡胶的名称通常在单体名称后加上“橡胶”，例如，乙(烯)丙(烯)橡胶、顺丁(二烯)橡胶等。

合成纤维的名称常用“纶”，例如，涤纶(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、腈纶(聚丙烯腈)、氯纶(聚氯乙烯)等。

塑料 plastic

加工助剂 processing agent

人工合成高分子化合物的成功为人工合成材料开辟了新路，改变了只能依靠天然材料的历史。合成高分子材料由于用途广泛、多样，性能优异，而且，其合成原料一般来自于含量丰富的天然资源，具有价廉、易得、适于大规模工业生产的特点，在经济发展和改善人民生活中发挥着极大的作用。在我国积极进行经济建设的今天，合成高分子材料工业也得到了蓬勃发展。合成材料品种很多，按用途和性能可分为合成高分子材料(包括塑料、合成纤维、合成橡胶、黏合剂、涂料等)；功能高分子材料(包括高分子分离膜、液晶高分子、导电高分子、医用高分子、高吸水性树脂等)和复合材料。其中，被称为“三大合成材料”的塑料、合成纤维和合成橡胶应用最广泛。

一、塑料

塑料的主要成分是合成高分子化合物即合成树脂，例如，聚乙烯、聚氯乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、酚醛树脂等。为了适应工农业生产和生活的各种要求，还需要在高分子材料中掺入各种加工助剂来改进其性能。例如，聚氯乙烯是一种无色、硬质、耐热性差的材料。为改善它的性能，提高其实用价值，需要加入各种加工助剂，为提高聚氯乙烯的柔韧性加入增塑剂，为改进它的耐热性加入热稳定剂，为赋予它各种漂亮的颜色加入着色剂……加入各种加工助剂改性的聚氯乙烯可以制成柔软的雨衣、拖鞋、桌布和各种管材、板材等产品。

物质结构决定其性质的原则，同样适用于高分子化合物。例如，聚乙烯等制成的塑料可以反复加热熔融加工，是热塑性塑料；而用酚醛树脂等制成的塑料不能加热熔融，只能一次成型，是热固性塑料。下面分别以聚乙烯和酚醛树脂为例来说明高分子结构对性能的影响。



图 5-2 多彩的塑料制品

1. 聚乙烯

聚乙烯具有极其广泛的用途，有高压聚乙烯和低压聚乙烯之分。高压聚乙烯是在 150 MPa~300 MPa、170~200 ℃ 的温度下，并在引发剂作用下使乙烯发生加成聚合反应，得到的聚乙烯相对分子质量较低，密度也低(0.91~0.93 g/cm³)，主链上带有长短不一的支链，熔融温度为 105~115 ℃，称为低密度聚乙烯(LDPE)。低压聚乙烯是在较低压力下，在催化剂的作用下使乙烯发生加成聚合反应，生成的聚乙烯相对分子质量较高(≥50 万)，密度也较高(0.94~0.96 g/cm³)，熔融温度为 131~137 ℃，称为高密度聚乙烯(HDPE)。

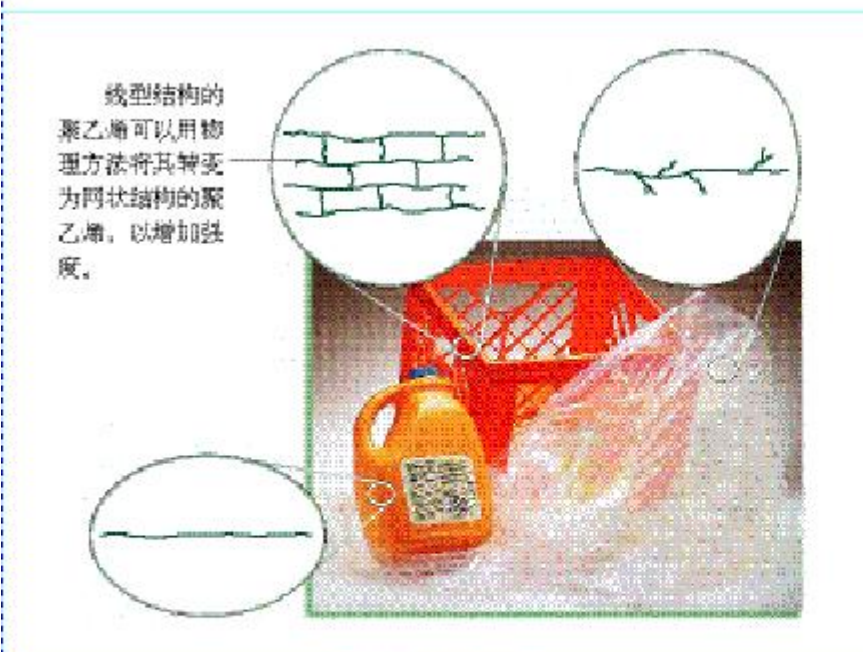


图 5-3 聚乙烯制品

烷烃分子中的碳碳单键可以围绕键轴旋转而不影响键的强度。聚乙烯分子链上的碳原子完全由碳碳单键相连，可以想

● 资料卡片

增塑剂的毒性

增塑剂是用来提高聚合物的可塑性和塑料制品的柔韧性而加入的有机化合物，如邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯等。但是，大白鼠试验表明，这些增塑剂可引起鼠胎畸形与肝脏癌细胞增殖。邻苯二甲酸二丁酯可引起人的中毒性肾炎、神经炎等，所以，不能用含增塑剂的聚氯乙烯薄膜等作食品包装材料。

图 5-4 线型结构示意图



图 5-5 支链型结构示意图



图 5-6 医用聚乙烯无纺布防护服

象，在常温下聚乙烯分子链上的碳碳单键发生旋转，使它不可能呈一条直线，只能呈不规则的卷曲状态，许许多多聚乙烯分子纠缠在一起好似一团乱麻。当有外力作用时，卷曲的高分子可以被拉直或部分被拉直，除去外力，高分子又恢复卷曲状态，因此，高分子化合物都具有一定的弹性。

为什么高压聚乙烯比低压聚乙烯的熔点低、密度也低呢？这是因为高分子链之间的作用力与链的长短有关，高分子链越长即高分子相对分子质量越高，高分子之间的作用力越大；此外，还与高分子链之间的疏密远近有关，高压聚乙烯主链带有长短不一的支链，支链结构有碍碳碳单键的旋转和链之间的接近，链之间的作用力就比低压聚乙烯低，熔点和密度也就较低。相反，低压聚乙烯是线型结构，少有或没有支链，链之间容易接近，因此低压聚乙烯链之间的作用力较大，密度和熔点都较高压聚乙烯高。线型结构聚乙烯加热可熔融，也可溶于一些溶剂中。高压聚乙烯一般做薄膜用，不用加入增塑剂就显得十分柔软，可做食品包装袋等薄膜制品。低压聚乙烯较硬一些，可以做瓶、桶、板、管与棒材等。

现在通过改进聚合反应的催化剂，得到了超高相对分子质量(≥ 100 万)、性能更为优越的聚乙烯。这种聚合物具有高强度和高耐磨性，熔融温度为 $135\sim 137\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，使用温度在 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上，可用作防弹头盔、防弹衣的材料。

实践活动

我们生活中的一些现象就可以体现出合成高分子材料的许多性能。你可以做以下两个小实验，结合你所学的聚合物的结构知识，解释现象。

1. 从聚乙烯食品袋上剪下一条塑料薄膜，量出它的长度(cm)，用力拉伸至接近断裂为止，再量出它的长度(cm)。
2. 取一小段聚丙烯塑料绳，试一试在哪个方向上容易撕扯开。

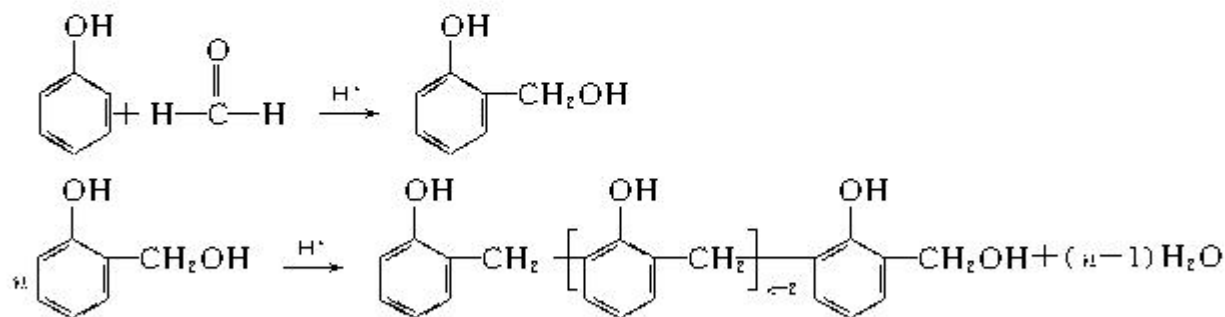
现在废弃的塑料制品有害于环境，被称为“白色污染”物。因为它们在大自然中降解非常慢，有人估计废弃的农用薄膜在土壤中可长达100年不分解。为了根除“白色污染”，人们联想到淀粉、纤维素可以在大自然中被微生物降解，以及有些高分子材料在吸收光能的光敏剂的帮助下也能降解的事实，研究出微生物降解和光降解两类高分子化合物。微生物降解高分子在微生物酶的作用下切断某些化学键，降解为小分子，再进一步转变为 CO_2 和 H_2O 而消失。光降解高分子是在阳光等的作用下，高分子的化学键被破坏而发生降解的过程。它们将为消除“白色污染”带来希望。

微生物降解高分子，如聚乳酸等可以用作手术缝合线、药物缓释材料等医用材料、购物袋与食品包装袋等。光降解塑料，如加入光敏剂的聚乙烯等可以做农用地膜、包装袋等。

近年来，我国科学工作者已成功研究出以 CO_2 为原料生产可降解高分子材料的技术，并已投入小规模生产，为消除“白色污染”和减轻 CO_2 的温室效应作出了贡献。

2. 酚醛树脂

酚醛树脂是用酚类(如苯酚)与醛类(如甲醛)在酸或碱的催化下相互缩合而成的高分子化合物。在酸催化下，等物质的量的苯酚与甲醛反应，苯酚邻位或对位的氢原子与甲醛的羰基加成生成羟甲基苯酚，然后羟甲基苯酚之间相互脱水缩合成线型结构高分子：



在碱催化下，等物质的量的甲醛与苯酚或过量的甲醛与苯酚反应，生成羟甲基苯酚、二羟甲基苯酚、三羟甲基苯酚等，然后加热继续反应，就可以生成网状结构的酚醛树脂。

可降解高分子
degradable polymer



图 5-7 微生物降解塑料

酚醛树脂 phenolic resin

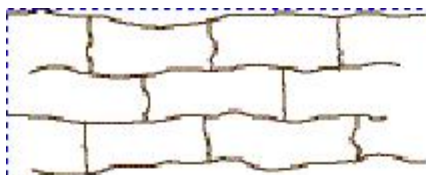


图 5-8 网状结构



图 5-9 宇宙飞船返回舱烧蚀后外壳

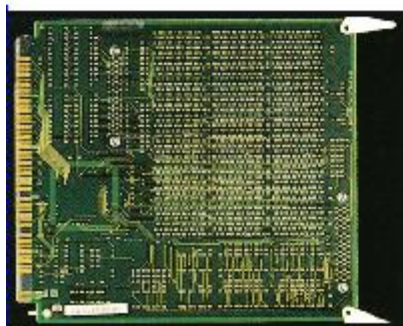


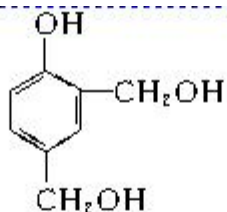
图 5-10 用酚醛树脂底板制作的集成电路板



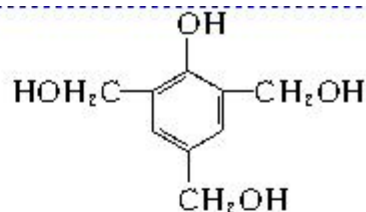
图 5-11 酚醛树脂手柄



图 5-12 酚醛树脂等制作的制品



2,4-二羟甲基苯酚



2,4,6-三羟甲基苯酚

思考与交流

为什么用碱催化生成的酚醛树脂能形成网状结构？你能画出酚醛树脂的部分网状结构吗？

实验 5-1

酚醛树脂的制备及性质

(1) 在试管中加入 2 g 苯酚，3 mL 质量分数为 40% 的甲醛溶液和 3 滴浓盐酸，在沸水浴中加热；

(2) 当试管中反应物接近沸腾时，从沸水浴中取出试管并用玻璃棒搅拌反应物，注意观察并记录实验现象；

(3) 待试管冷却至室温，向试管中加入适量乙醇，观察树脂是否溶解；

(4) 再把试管放在热水浴中加热，观察树脂是否溶解。

具有网状结构的高分子受热后都不能软化或熔融，也不溶于任何溶剂。酚醛树脂主要用作绝缘、隔热、难燃、隔音器材和复合材料。如做烹饪器具的手柄，一些电器与汽车部件，导弹头部、返回式卫星和宇宙飞船外壳等的烧蚀材料。

通过以上的学习我们可以知道，合成高分子化合物的结构大致可以分三类：线型结构、支链型结构和网状结构（也称体型结构）（如图 5-4、5-5、5-8）。

思考与交流



尿素 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$ 是蛋白质的代谢产物，随人尿排出体外。尿素氮原子上的氢原子可以像苯环上的氢原子那样与甲醛发生加成反应，并可缩聚成线型和网状结构的脲醛树脂。脲醛树脂可做木材等的黏合剂，制作食用器具（俗称电玉），你

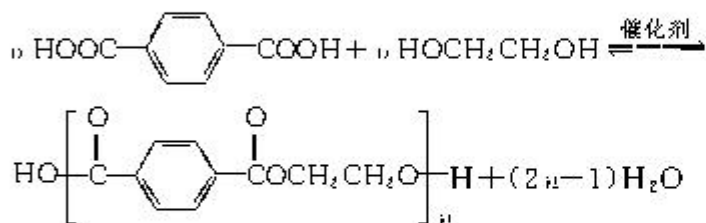
能写出麻甲醛树脂的线型和网状结构式吗?

二、合成纤维

棉花、羊毛、蚕丝和麻等是天然纤维；用木材等为原料，经化学加工处理的是人造纤维；用石油、天然气、煤和农副产品作原料加工制得单体，经聚合反应制成的是合成纤维。人造纤维与合成纤维统称为化学纤维。

合成纤维工业创立于20世纪40年代。由于合成纤维性能优异，原料来源丰富、价格便宜、用途广泛、生产不受气候等自然条件的限制，使其得到了非常迅速的发展。涤纶、锦纶、腈纶、丙纶、维纶和氯纶被称为合成纤维的“六大纶”，它们具有强度高、弹性好、耐腐蚀、不缩水、质轻保暖等优点。合成纤维除了改善了人们的穿着外，还被广泛用于工农业生产和高科技的各个领域。例如，工业用隔音、隔热、绝缘、包装材料；渔业用的渔网、缆绳；医疗用的输液管、缝合线、止血棉等。此外，像降落伞、飞行服、太空服等都离不开合成纤维。合成纤维的优点是强度高，做成的服装挺括不皱，但在透气性、吸湿性等方面不如天然纤维。可以通过两类纤维混合纺制，使它们的性能互补而加以改善。合成纤维中，维纶（聚乙烯醇）具有较好的吸湿性，被称为“人造棉花”，是因为在其分子链上含有羟基的缘故。

合成纤维中目前产量占第一位的是聚酯纤维——涤纶，涤纶是聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维的商品名。它是用对苯二甲酸与乙二醇在催化剂作用下生产的：



人们希望穿着衣服既柔软舒适又结实挺括、有弹性。什么样的聚合物可以作为制作服装的纤维？首先，要让服装柔软贴身就要求聚合物为无支链或无较大支链的线型分子，以使高分子链段易于围绕单键键轴旋转运动，一个高分子链像一根柔软的线，高分子链互相缠绕在一起形成无序的非晶区，使纤维柔软并有弹性；另外，要让服装结实、不变形就要求高分子在纤维加工过程中，通过拉伸工艺使链段在拉伸方向上取向，

合成纤维 synthetic fiber



图 5-13 聚酯纤维等制作的宇航服



图 5-14 合成纤维制成的滑翔伞

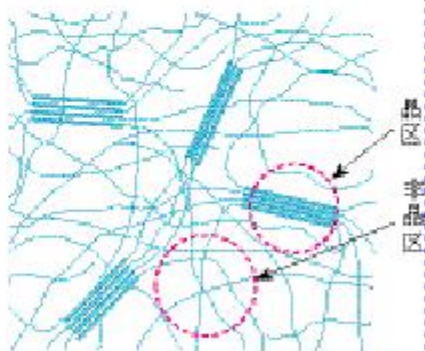


图 5-15 高分子化合物部分晶区与非晶区示意图

局部链段有序排列，增大了分子链间的吸引力，形成晶区，保证了服装结实耐穿、不变形。

三、合成橡胶

合成橡胶 synthetic rubber
天然橡胶 natural rubber



图 5-16 合成橡胶轮胎

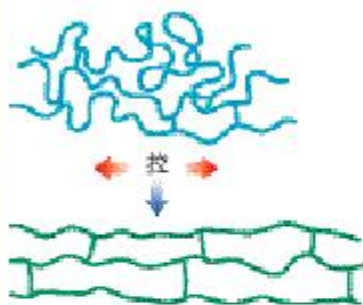
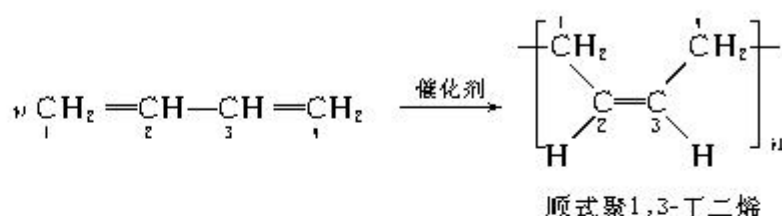


图 5-17 交联橡胶弹性示意图

橡胶是一类具有弹性的物质，当施以外力时形状将发生改变，去除外力又恢复原来的形状。橡胶广泛用于工业、农业、国防、交通及人民生活的方方面面。全世界每年制造汽车、飞机用的轮胎就要消耗掉大量的橡胶，而天然橡胶无论是产量还是性能上都不能满足需要。

合成橡胶于 20 世纪初开始出现，40 年代起得到了迅速发展。现在已经有丁苯橡胶、顺丁橡胶、合成天然橡胶、丁腈橡胶、氯丁橡胶、乙丙橡胶、硅橡胶等品种。它们各自在耐磨性、耐油性、耐寒性、耐热性、耐燃性、耐腐蚀性、耐老化等方面有着独特的优势。橡胶的相对分子质量比塑料、合成纤维都要高，一般在 $10^5 \sim 10^6$ 范围内。我们以顺丁橡胶为例来了解合成橡胶的概貌。

顺丁橡胶是以 1,3-丁二烯为原料，在催化剂存在下，1,3-丁二烯的两个双键打开，在 2 号与 3 号碳原子间形成新的双键，1 号和 4 号碳原子分别与另一个 1,3-丁二烯分子相互连接成链，得到以顺式结构为主的聚 1,3-丁二烯：

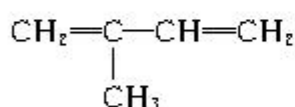


顺式聚 1,3-丁二烯是线型结构，分子链也较柔软，具有较好的弹性。顺丁橡胶是顺式聚 1,3-丁二烯与硫磺等硫化剂混炼而成的。硫化剂的作用是打开顺式聚 1,3-丁二烯的双键，以 -S-S- 键将顺丁橡胶的线型结构连接为网状结构，得到既有弹性又有强度的橡胶。但交联程度不宜过大，否则会失去弹性。

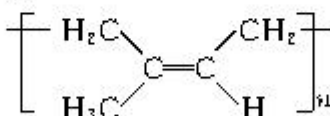
目前世界上顺丁橡胶的产量仅次于丁苯橡胶，居第二位。顺丁橡胶的特点是弹性高、耐磨、耐寒性好，可在寒冷地带使用，主要用于制造轮胎、胶鞋、胶带等。

天然橡胶有两种，一种是巴西三叶橡胶树产出的橡胶，通常就称为天然橡胶；另一种是杜仲树产出的橡胶，称为杜仲胶，也称古塔波胶。

切割巴西三叶橡胶树树皮，由树皮内乳管流出白色胶乳，经浓缩得到乳胶，可制成医用手套等产品。胶乳加醋酸凝结、压片、干燥，制成生胶片。生胶性能有许多缺陷，不耐磨，不易成型，溶于汽油等有机溶剂。天然橡胶是异戊二烯的聚合物，具有顺式结构，称为顺式聚异戊二烯。



异戊二烯
(2-甲基-1,3-丁二烯)

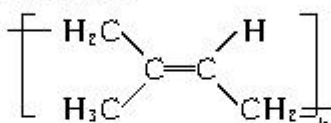


天然橡胶的结构简式
(顺式聚异戊二烯)

天然橡胶原为线型高分子，经硫化后转变成网状结构，增加了它的弹性和强度。

巴西三叶橡胶树只在暖湿地带生长，我国海南、云南等省已引种成功。

杜仲胶可从杜仲树的树皮、叶、果实中提取。杜仲树是我国特产，适应性强，种植范围广，我国四川、贵州、湖南、陕西、湖北等省都有大面积种植。杜仲胶也是异戊二烯的聚合物，与天然橡胶不同的是，它是反式结构。杜仲胶硬而弹性差，但绝缘性好。我国科学工作者正在开发研究杜仲胶，使它既能做塑料也能做橡胶。现在已开发出多种产品，如杜仲胶形状记忆材料，代替石膏的医用骨科夹板，海底电缆，绝缘器件和高尔夫球外壳等。



杜仲胶的结构简式(反式聚异戊二烯)



图 5-18 天然橡胶树采胶



图 5-19 杜仲树

习 题



1. 根据下表所列数据, 计算聚合物的聚合度 n , 你能根据这些数据看出塑料、合成纤维、橡胶聚合度的差别吗?

聚合物	单体或链节的相对质量	聚合物相对分子质量	聚合度
聚氯乙烯	62.5	$5 \times 10^4 \sim 15 \times 10^4$	
聚苯乙烯	104	$10 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$	
腈纶	53	$2.5 \times 10^4 \sim 4 \times 10^4$	
氯纶	62.5	$6.3 \times 10^4 \sim 9.4 \times 10^4$	
顺丁橡胶	54	$25 \times 10^4 \sim 30 \times 10^4$	
天然橡胶	68	$20 \times 10^4 \sim 40 \times 10^4$	

2. 天然纤维的吸湿性优于合成纤维, 合成纤维中吸湿性较好的是_____。为什么?

- A. 聚酰胺纤维(锦纶) B. 聚酯纤维(涤纶)
C. 聚乙烯醇纤维(维纶) D. 聚丙烯纤维(丙纶)

3. 合成橡胶 $\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CN} \right]_n$ 是用两种单体共聚而成, 可能的单体有:

- a. $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}=\text{CH}_2$ b. $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CN})=\text{CH}_2$
c. $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2$ d. $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$
e. $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2$ f. $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}(\text{CN})-\text{CH}_2$

该聚合物是由_____和_____聚合而成的。

4. 天然橡胶具有弹性, 但强度差, 易发黏。研究人员在研究天然橡胶改性过程中, 意外发现橡胶与硫磺混合共热, 可以使橡胶制品性能大为改观。橡胶硫化程度越高, 强度越大, 弹性越差。下列橡胶制品中, 硫化程度较高的是()。

- A. 医用橡皮手套 B. 皮鞋鞋底 C. 自行车内胎 D. 橡皮筋

5. 硅橡胶具有无毒、无味、耐高温又耐低温, 可制成耐温垫圈、密封件和人造心脏、人造血管等。它是由单体二甲基二氯硅烷 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 水解得到二甲基硅二醇, 经脱水缩聚成的聚硅氧烷。请用化学方程式写出上述过程。

3

功能高分子材料

当今，人们将能源、材料和信息工程视为影响社会经济发展和进步的三大支柱产业。材料是能源和信息发展的基础，有机合成高分子材料又是材料工业的一个重要方面。为满足高科技产业蓬勃发展的需要，化学工作者在不断地研制各种具有特殊功能的新型功能高分子材料。这其中包括具有新型骨架结构的高分子材料，还包括在合成高分子的主链或支链上引入某种功能原子团，使其显示出在光、电、磁、声、热、化学、生物、医学等方面的特殊功能。这些功能高分子材料的优异性能在通信、交通、航空航天、医疗、医药、建筑、印刷、海水淡化、农林园艺等许多领域发挥了重要作用。

人们探求某种新型高分子材料时，总要研究分子结构与功能之间的关系，设计出具有特殊功能的高分子结构以及合成它的路线和方法。高分子应具有什么样的主链？它应该带有哪种功能基？是由带功能基的单体合成高分子，还是先合成高分子主链，然后再在主链上引入功能基？这些都是设计功能高分子材料时需要考虑的问题，而这也仅仅是探求新型高分子材料的第一步。在实践过程中还要不断修正设计方案，经过不断实验才能合成出目标功能高分子化合物。

例如，干旱地带和人们的生活中需要高吸水性材料，如何合成高吸水性材料？人们从棉花、纸张等纤维素产品具有吸水性中得到启发，纤维素分子链带有许多亲水原子团——羟基(-OH)。但是，它们的吸水能力只有其本身质量的20~40倍，而且挤压后水的保有量很少。我们希望合成的高吸水性材料比棉花、纸张等吸水性能要高得多，要吸收其本身质量的数百倍甚至上千倍的水，而且保水能力要强，还能耐一定的挤压作用。

有两种办法可以获得具有高吸水性能的树脂。(1)对淀粉、纤维素等天然吸水材料进行改性，在它们的高分子链上再接上含强亲水性原子团的支链，以提高它们的吸水能力。例如，将淀粉与丙烯酸钠在引发剂作用下共聚，生成以淀粉为主链的接枝共聚物^①，同时与交联剂反应，生成具有网状结构的

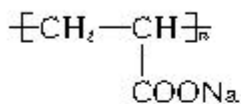
功能高分子 functional
polymer

高吸水性树脂
super absorbent
polymer(SAP)



图 5-20 接枝共聚物示意图

① 两种或多种单体共同聚合生成的产物即为共聚物。



聚丙烯酸钠

淀粉——聚丙烯酸钠接枝共聚物高吸水性树脂；(2) 以带有强亲水性原子团的化合物，如丙烯酸 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COOH}$ 等为单体，均聚或两种单体共聚得到亲水性高聚物。例如，丙烯酸单体用 NaOH 中和得到丙烯酸钠，加入少量交联剂，再在引发剂作用下发生聚合，得到具有网状结构的聚丙烯酸钠高吸水性树脂。这两种方法有一个共同的特点，都要在反应中加入少量含两个双键的二烯化合物作为交联剂，让高聚物分子链间发生交联，得到具有网状结构的树脂。

学与问

在橡胶工业中，制造橡胶要经过硫化工艺，将顺丁橡胶的线型结构连接为网状结构。在制备高吸水性树脂时也要加入交联剂，以得到具有网状结构的树脂。请你想一想，为什么都要做成网状结构？目的是否相同？

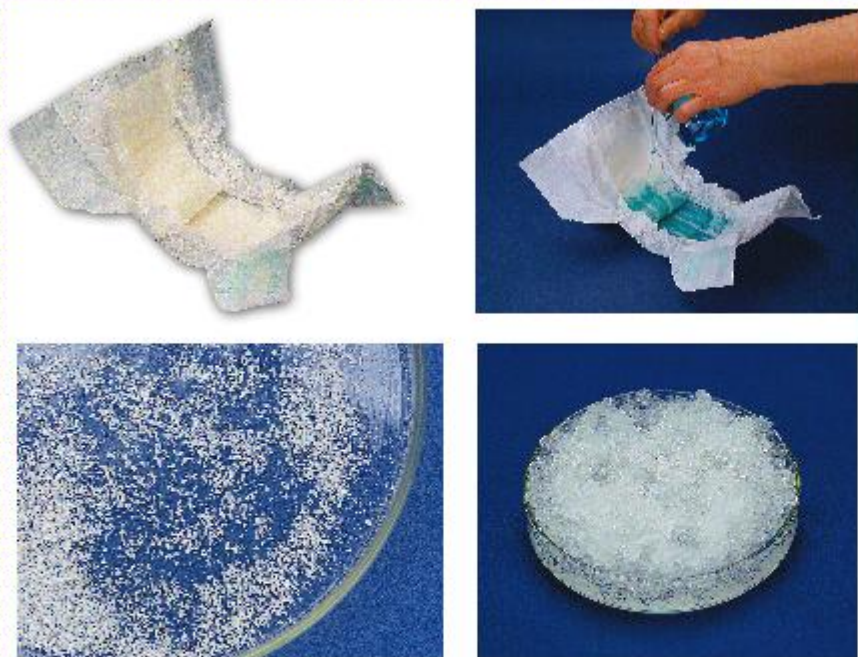
有了高吸水性树脂就可以在干旱地区用于农业、林业、植树造林时抗旱保水，改良土壤，改造沙漠。例如，在苗木根部放上一些吸足了水的高吸水性树脂，使它们在发育过程中始终有充足的水分，保障它们茁壮成长而不会干枯而死。再如，婴儿用的“尿不湿”可吸入其自身重量约几百倍的尿液而不滴不漏，可以保证婴儿夜晚安睡和白天的活动。

科学探究

取一片“尿不湿”，放入塑料袋并在袋中进行以下操作(考虑一下为什么?)：用剪刀剪开“尿不湿”，取出白色棉絮状(有少量颗粒状)聚丙烯酸钠。试做下列实验：

1. 在已知质量的 100 mL 烧杯中放入 70 mL 水，再放入 1 g 颗粒状或棉絮状聚丙烯酸钠(m_1)，用玻璃棒充分搅匀后静置 10 min，观察和记录现象。倾出未吸收的水，再称出吸水后的聚丙烯酸钠的质量(m_2)，按式 $(m_2 - m_1)/m_1$ 算出聚丙烯酸钠的吸水率。

2. 取 1 g 医用脱脂棉或餐巾纸，依上述同样方法算出它的吸水率，并与聚丙烯酸钠的比较。



未吸水的“尿不湿”和聚丙烯酸钠颗粒 吸水后的“尿不湿”和聚丙烯酸钠

图 5-21 高吸水性树脂——“尿不湿”

近年来，液晶高分子、医用高分子、高分子涂料等也得到了深入的研究和广泛的应用。此外，为弥补某种单一材料在性能上的缺陷，将几种不同材料组合在一起制成的复合材料也得到了迅猛发展。复合材料往往可以集合几种材料的优异性能，使其应用更加广泛。例如，以玻璃纤维、碳纤维等无机材料作为增强材料，酚醛树脂、环氧树脂等为基体做成的增强塑料就是典型的复合材料。它具有强度高、质量轻、耐高温、耐腐蚀等特点，可以应用来做建筑材料和汽车、轮船、人造卫星、宇宙飞船的外壳和构件。

总之，随着经济的发展，各行各业对材料的需求在逐渐增多，有机高分子材料的种类日见增多，应用也越来越广泛，在人们的生产和生活中将发挥越来越重要的作用。



图 5-22 复合材料制成的船体

科学视野

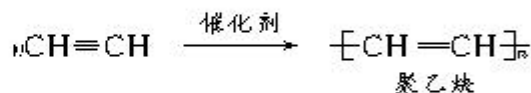
导电高分子的发现

2000 年的诺贝尔化学奖授予了美国的物理学家黑格 (A. J. Heeger)、美国的化学家马克迪尔米德 (A. G. MacDiarmid) 和日本化学家白川英树 (Shirakawa)，奖励他们在导电高分子、有机半导体方面的开创性工作，这项工作开辟了材料科学的新领



图 5-23 用导电高分子材料制成的电子器件

域，意义非常重大。利用这些导电高分子材料可以制造出许多新颖的电子器件(如发光二极管)、轻便的彩色显示器、可以卷曲的电视大屏幕……实际上，这项工作早在 20 多年前就已经开始了。20 世纪 70 年代，白川英树的学生在一次做聚乙炔实验时，误将催化剂的用量多加了 1 000 倍，结果在反应液的表面形成了一层银白色发亮的膜状物，白川英树对此偶然发现的反常现象进行了更深入的研究，终于发现了改性的催化剂，得到了具有金属光泽的，显示出半导体性质的聚乙炔膜。



与此同时，美国宾夕法尼亚大学化学系的马克迪尔米德教授，也在从事导电无机聚合物的研究。1976 年马克迪尔米德邀请白川英树到美国，与黑格一起合作研究具有导电性的聚乙炔，发现以 I_2 掺杂的聚乙炔具有与金属一样的导电性，比原聚乙炔膜提高了一百多万倍。1977 年在纽约召开的国际学术会议上，白川英树把聚乙炔薄膜串接在由小灯泡和电源组成的电路中，灯泡亮了。

现在，有机导电高分子材料的理论和应用研究方兴未艾，除聚乙炔外，还发现了一些其他具有导电性能的有机高分子材料，如聚苯胺等。

习 题

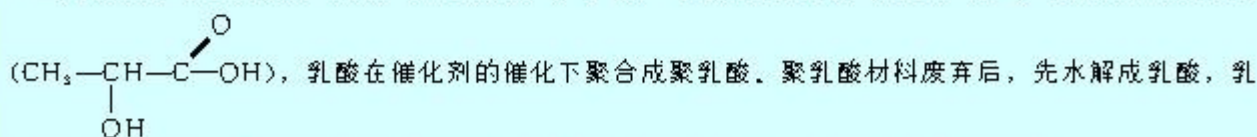


2. 聚碳酸酯的透光率良好，可制作车、船、飞机的挡风玻璃，以及眼镜镜片、光盘、唱片等。原来合成聚碳酸酯的一种原料是有毒的光气(又称碳酰氯 COCl_2)，现在改用绿色化学原料碳酸二甲酯



- A. 二卤化物 B. 二酚类 C. 二醛类 D. 二烯类

3. 聚乳酸是一种新型可生物降解的高分子材料，主要用于制造可降解纤维，可降解塑料和医用材料。它以淀粉为原料，先水解为葡萄糖，再在乳酸菌的作用下将葡萄糖转变为乳酸



归纳与整理

一、高分子化合物相对分子质量

化合物	相对分子质量的特点(范围、分布)	举 例
低分子化合物		
高分子化合物		

二、聚合物的线型结构、支链型结构与网状结构

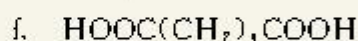
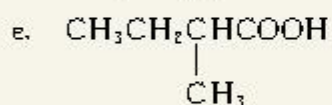
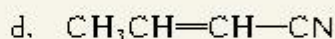
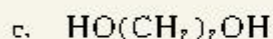
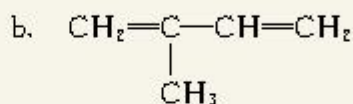
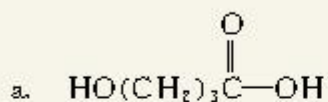
聚合物的结构	举 例	性能与应用
线型结构		
支链型结构		
网状结构		

三、各类聚合物的合成、结构与用途

单体名称	单体结构	聚合反应类型	聚合物的结构	主要用途
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	加成聚合		
苯酚、甲醛 (酸催化)				
对苯二甲酸、 乙二醇				
1,3-丁二烯				
丙烯酸钠				

复 习 题

1. 下列化合物中

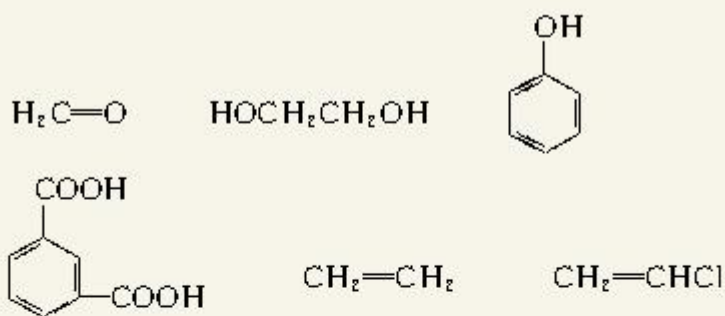


(1) 可发生加聚反应的一个化合物是_____，加聚物的结构式为_____；

(2) 可发生缩聚反应的一个化合物是_____，缩聚物的结构式为_____；

(3) 可发生缩聚反应的两个化合物是_____和_____，缩聚物的结构式为_____。

2. 在下列化合物中



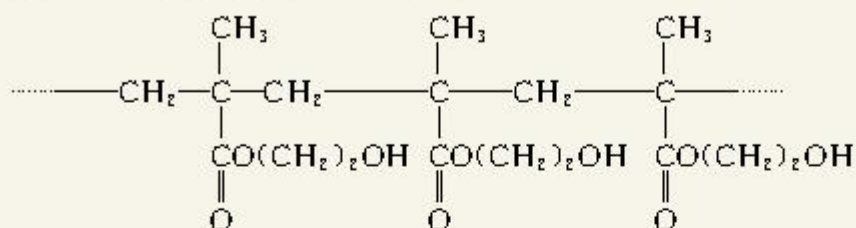
(1) 适于制作塑料食品盒的单体是_____，聚合反应方程式为_____；

(2) 适于配制不锈钢锅手柄的单体是_____，聚合物的结构式为_____；

(3) 可制造塑料拖鞋的单体是_____，聚合物的结构式为_____；

(4) 可制造合成纤维织物的单体是_____，它的聚合反应方程式是_____。

3. 用作软质隐形眼镜材料的聚合物是：



(1) 该聚合物单体的结构是_____，该单体的名称为_____；

(2) 它是呈线型结构的加成聚合物，该聚合物的结构式应写为_____。

4. 请设计高温热解聚苯乙烯泡沫塑料（常用作防震包装材料），回收苯乙烯的实验方案。

5. 氯丁橡胶具有耐燃、耐油等优良性能，它的单体为2-氯-1,3-丁二烯，请写出它的结构式与氯丁橡胶的结构式。

结束语 有机化学与可持续发展

我们已经学习了不少有机化学知识，应该能体会到有机化学在发展工农业生产，提高人类物质生活水平中所起的重大作用。同时，也应该感到氯氟烃对臭氧层的破坏、大气环境的恶化、CO₂的温室效应、生产和生活污染物威胁人类生存环境等全球环境问题，向有机化学提出了挑战。为了使人类社会可持续发展，有机化学的任务之一就是要研究如何保护和充分利用不可再生的矿物资源；开拓和充分利用可再生的生物质资源，使人类社会的生产和生活进入可持续发展的良性循环。

20世纪90年代提出的“绿色化学”概念，要求利用可再生的原料生产化学产品，保护生态环境；化学产品的生产过程应该是环境友好的，不产生危害环境的废弃物，实行清洁生产；为社会提供有益无害的化学产品。

现在地球上可再生的生物质资源为人类社会提供了各种物质。但是，农、林、副产品的综合利用远远没有达到应有的水平。例如，植物纤维素每年以上千亿吨的产量不断再生，而为人类利用的纤维素仅占1.5%。我国吉林等省用玉米生产燃料乙醇、玉米秸秆餐具、玉米淀粉降解塑料等产品已成规模，也有用豆渣制取大豆蛋白纤维、用玉米芯生产糠醛等化学品的成熟技术……但是，麦秸和稻草等的利用仍未解决，仅有5%的秸秆用于造纸，大量的秸秆被废弃，甚至焚烧而污染大气。如何充分利用这些可再生的资源是目前需要研究的重大课题，期望用生物质原料代替煤、石油和天然气的那一天能早日实现！

工厂或实验室常以有机溶剂进行萃取操作

或作为有机反应的介质，这些溶剂不仅易燃易爆，而且还会对环境和人体造成毒害。多年来人们一直在寻求对环境、人体无毒又安全的“绿色”溶剂。20世纪60年代，人们发现超临界流体对有机物的溶解力很强，其中超临界CO₂流体就是一例，它具有无毒、无残留、惰性、价廉、可以循环使用的优点。近20年来，超临界CO₂流体作为萃取溶剂所进行的萃取研究，涵盖了药品、食品、香料、化工等行业。在超临界流体中进行卤代、加氢、氧化、聚合等有机反应的研究也已初见成果。今后，超临界流体有望部分取代挥发性的有机溶剂，从而消除溶剂的残留以及对环境的污染。

有机反应往往产生副产物和废弃物，对环境造成污染。将原料分子中的原子百分之百地转化为产物，实现零排放是化学家的理想，这就是“原子经济性”。现在有的反应的原子利用率已经达到100%，一个经典的例子就是环氧乙烷的生产。原工艺使用的氯乙醇法，要用氯气并产生大量氯化钙，原子利用率只有25%；现在用银催化氧化乙烯，原子利用率达100%。提高有机反应的原子利用率应从选择新原料、采用新型催化剂、改用新的反应路线等方面不断地探索。

按照可持续发展的要求，有机化学还有许多要研究和解决的问题。从反应原料到反应产品，从反应条件到反应路线，将原来依赖矿物资源转变为开发生物质资源的新路线。虽然任务繁重，头绪很多，只要经过人们一代又一代的不懈努力，更加美好的可持续发展的社会一定会到来！