有机化学基础·六·「烃的衍生物(Shirley Amika)」

醇

醇的分类

- 1. 根据醇分子中所含羟基的数目:一元醇、二元醇、多元醇
- 2. 根据羟基所连烃基种类:

```
\left\{egin{aligned} & \operatorname{hinhing} \left\{ egin{aligned} & \operatorname{clip} \left( \operatorname{clip} \left( \operatorname{clip} \operatorname{clip} \left( \operatorname{clip} \operatorname{clip} \operatorname{clip} \left( \operatorname{clip} \operatorname{clip} \operatorname{clip} \operatorname{clip} \operatorname{clip} \left( \operatorname{clip} \operatorname{
```

生活中常见的醇

- 1. 甲醇(CHOH 木精): 无色、具有挥发性的液体易溶于水,沸点为65℃。甲醇有毒,误服会损伤视神经,甚至致人死亡。甲醇广泛应用于化工生产也可作为车用燃料
- 2. 乙二醇、丙三醇都是无色、粘稠、有甜味的液体,都易溶于水和乙醇,是重要的化工原料
 - 1. 乙二醇是汽车发动机防冻液的主要化学成分, 也是合成涤纶等高分子化合物的主要原料
 - 2. 丙三醇具有很强的吸水能力,可用于制造日用化妆品

物理性质

- 1. 沸点
 - 1. 饱和一元醇的熔沸点随分子中碳原子数的递增而逐渐增大
 - 2. 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的沸点(氢键的影响)
 - 3. 碳原子数相同时,**羟基个数**越多,醇的沸点越高;羟基的个数不限,但由于不稳定不存在一个 C 原子上连有2个羟 基的醇

①丙醇②丙二醇③丙烷④乙醇⑤丙醇等物质的沸点排列顺序:

(5) > (2) > (1) > (4) > (3)

2. 溶解性:

醇在水中的溶解度一般随分子中碳原子数的增加而降低。羟基越多、溶解度越大

理解: 烷基是憎水基,接的烷基越多,使得羟基形成氢键导致溶解度增加的效果减弱,因此溶解性降低甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙三醇等低级醇(碳数比较少的醇)可与水以任意比例混溶

3. 密度: 醇的密度比水的密度小

化学性质

醇的化学性质主要由**羟基**官能团所决定。在醇分子中,由于氧原子吸引电子的能力比氢原子和碳原子的强(氧的电负性更大,吸引电子的能力更强),使 O-H 和 C-O 的电子都向氧原子偏移。因此,醇在发生反应时, O-H 容易断裂,使羟基中的氢原子被取代,同样, C-O也易断裂,使羟基被取代或脱去,从而发生取代反应或消去反应

与活泼金属单质的置换反应

 $2\,\mathrm{CH_3CH_2OH} + 2\,\mathrm{Na} \longrightarrow 2\,\mathrm{CH_3CH_2ONa} + \mathrm{H_2} \uparrow$

现象: 钠沉于无水乙醇的底部, 表面有气泡产生, 慢慢消失; 放出的气体可在空气中安静地燃烧, 火焰呈淡蓝色(H_2); 烧杯壁上有水珠生成; 澄清石灰水未变浑浊(无 CO_2)

1. 乙醇羟基的 H 原子活泼性较水的 H 原子弱(醇分子中的烷基具有推电子作用)

推电子作用: CH₃CH₂-O-H

由于烷基具有推电子作用,使得 O-H 键极性变弱,因此反应不会很剧烈

- 2. 其它活泼金属如钾、钙等也可与乙醇反应产生 H。
- 3. 产物乙醇钠在水中强烈水解: CH₃CH₂ONa + H₂O → CH₃CH₂OH + NaOH

取代反应 (以乙醇为例)

1. 醇与浓的氢卤酸(HCl、HBr、HI)

分子的碳氧键发生断裂, 羟基被卤素原子取代, 生成相应的卤代烃和水

 $CH_3CH_2 \\ \vdots \\ OH + H \\ \vdots \\ Br \longrightarrow CH_3CH_2\mathbf{Br} + H_2O$

加热是为了蒸发为气体进入反应装置,加热并不是反应条件

2. 酯化反应(酸脱羟基醇脱氢)

口诀:酸脱羟基醇脱氢

对乙醇上的氧原子进行 18 O 进行追踪,发现出现在乙酸乙酯中,证明不是乙醇的碳氧键断裂(但一部分 18 O 还会留着乙醇中,因为是可逆反应)

3. 醇分子间脱水成醚

如果把乙醇与浓硫酸的混合物的温度控制在 140°C 左右, 每两个乙醇分子间会脱去一个水分子而生成乙醚

乙醚是一种无色、易挥发的液体,有特殊气味,有麻醉作用,易溶于有机溶剂。像乙醚这样由**两个烃基通过一个氧原** 子**连接起来的化合物叫做醚,醚的结构可**用 R-O-R' **来表示**, R 和 R' 都是烃基,可以相同,也可不同

醚类物质在化工生产中被广泛用作溶剂,有的醚可被用作麻醉剂

消去反应

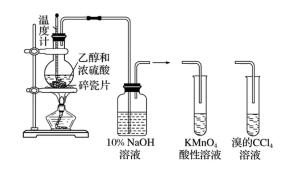
- 将 浓硫酸与乙醇按体积比 3:1 混合,即将 15mL 浓硫酸緩缓加入到盛有 5mL 95% 乙醇的烧杯中混合均匀(浓硫酸 m入乙醇中),冷却后再倒入长颈圆底烧瓶中,并加入碎瓷片防止暴沸
- 加热混合溶液, 迅速升温到 170°C, 将生成的气体先通入 NaOH 溶液除去杂质再分别通入 KMnO₄,酸性溶液和溴的四氯化碳溶液中, 观察现象

硫酸酒精 3:1: 浓硫酸作催化剂与脱水剂

温度迅速 170: 由于在 140°C 会发生脱水成醚, 为避免产生杂质, 应迅速升温

NaOH 溶液除杂:通过导管的不仅有乙烯,还有挥发出来的乙醇,同时浓硫酸发生碳化,碳与浓硫酸再次反

应,产生二氧化硫杂质,浓硫酸有强氧化性,生成CO2杂质



实验现象:产生了气体,该气体使酸性高锰酸钾溶液褪色,使溴的四氯化碳溶液褪色,烧瓶内有黑色固体生成

• 原理:

• 反应条件:邻位 C 原子上有 H

氧化反应

1. 乙醇的燃烧:火焰呈淡蓝色,放出大量的热

$$\mathrm{CH_{3}CH_{2}OH} + 3\,\mathrm{O_{2}} \stackrel{\text{{\tiny AMM}}}{\longrightarrow} 2\,\mathrm{CO_{2}} + 3\,\mathrm{H_{2}O}$$

2. 醇的催化氧化

$$2 R_2 \xrightarrow{R_1} C \xrightarrow{C} O \xrightarrow{H} + O_2 \xrightarrow{C} C = O + 2H_2C$$

条件:与-OH相连的碳必须有H,才能发生催化氧化反应

氧化反应:有机物分子中失去氢原子或加入氧原子的反应(去H加O)还原反应:有机物分子中加入氢原子或失去氧原子的反应(加H去O)

$$2 \wedge H$$
 生成醛(或羧酸),如 $O \rightarrow H$ $Cu \cdot O_2$ $R \rightarrow CHO($ 或 H $O \rightarrow H$ $KMnO_4 \cdot H^+$ $R \rightarrow COOH)$ H $O \rightarrow H$ $Cu \cdot O_2$ $R_1 \rightarrow C \rightarrow R_2$ R_2 R_2 R_2 R_3 R_3

• 乙醇的催化氧化

$$CH_{3}CH_{2}OH \xrightarrow{\stackrel{\textstyle \text{\tiny $\underline{4}$}}{\cancel{}}} CH_{3}CHO \xrightarrow{\stackrel{\textstyle \text{\tiny $\underline{4}$}}{\cancel{}}} CH_{3}COOH$$

$$2\,\mathrm{CH_3CH_2OH} + \mathrm{O_2} \xrightarrow[\triangle]{\mathrm{Cu/Ag}} 2\,\mathrm{CH_3CHO} + 2\,\mathrm{H_2O}$$

铜丝 $\xrightarrow{\Delta}$ 变黑 $\xrightarrow{\text{插入Z 萨溶液}}$ 变红, 有刺激性气味产生

分析:
$$2 \text{ Cu} + \text{O}_2 \stackrel{\Delta}{=} 2 \text{ CuO}$$

$$2 \text{ CuO} + 2 \text{ CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ OH} \stackrel{\Delta}{\to} 2 \text{ Cu} + 2 \text{ CH}_3 \text{ CHO} + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$$

$$2 \text{ CH}_3 \text{ CH}_2 \text{ OH} + \text{O}_2 \stackrel{\text{Cu}}{\xrightarrow{\wedge}} 2 \text{ CH}_3 \text{ CHO} + 2 \text{ H}_2 \text{ O}$$

3. 醇与酸性重铬酸钾

$$K_2Cr_2O_7$$
(橙红色) + $C_2H_5OH + H_2SO_4 \longrightarrow Cr_2(SO_4)_3$ (绿色) + $CH_3COOH + K_2SO_4 + H$

交警利用乙醇能使橙色的酸性重铬酸钾变绿,检查司机是否酒后驾车

乙醇的反应与断键位置总结

反应类型		反应物	反应条件	断键位置	
置换反应		乙醇、活泼金属	-	1	
	卤代	乙醇、浓HX	Δ	2	нн
取代反应	分子间脱水	乙醇	浓硫酸, 140°C	1)/2	
	酯化	乙醇、羧酸	浓硫酸, △	1	$\begin{array}{c c} H - C + C + O + H \\ \hline \bullet + \bullet & \bullet \end{array}$
消去反应		乙醇	浓硫酸, 170°C	25	н н
氧化反应	催化氧化	乙醇、O ₂	Cu或Ag,△	13	
羊化 及应	燃烧	乙醇、O ₂	点燃	全部	

醇的同分异构体

饱和一元醇的通式为 $C_nH_{2n+1}OH$,分子式满足 $C_{H2n+2}O$ 的有机物,可能是醇,也可能是醚,在醇醚里再分别考虑碳链 异构、官能团位置异构。因此, C_3H_8O 、 $C_4H_{10}O$ 、 $C_5H_{12}O$ 不一定为同系物

酚

• 定义:(酚)羟基(-OH)与苯环直接相连的化合物称为酚

与 -OH 相连的苯环可以是单环, 也可以是稠环

• 苯酚结构

分子式	结构简式	球棍模型	比例模型	官能团
C ₆ H ₆ O	OH OH			-он

至少有12个原子共平面,最多有13个原子共平面

苯酚的物理性质

颜色	味道	状态	熔点	溶解度
无色	特殊气味	晶体	43°C	室温下在水中的溶解度是 9.2g 当温度高于65°C时能与 水混溶; 苯酚易溶于酒精、苯等有 机溶剂

- 苯酚有毒,对皮肤有腐蚀性。如不慎沾到皮肤上,应立即用酒精冲洗,再用水冲洗(苯酚对酒精的溶解度比较大)
- 放置时间较长的苯酚往往是粉红色的, 这是部分苯酚被空气中的氧气氧化所致(苯醌)。因此, 苯酚应密封保存

苯酚的化学性质

弱酸性

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。 酚羟基中的氢原子比醇羟基中的氢原子更活泼,苯酚的羟基在水溶液中能够发生部分电离,显示弱酸性,故苯酚俗称石 炭酸。其水溶液不能使酸碱指示剂变色

	实验操作及现象	结论
1	向盛有0.3g苯酚晶体的试管中加入2 毫升蒸馏水 振荡试管震荡后,液体呈乳白色沉 淀	$OH \longrightarrow O$
2	滴加5%氢氧化钠溶液并振荡试管 液体由浑浊变澄清	OH + NaOH + H ₂ O
3	向试管中继续滴加稀盐酸后 溶液由澄清又重新变浑浊	ONa + HCI OH + NaCI
4	向苯酚钠溶液中通入二氧化碳	ONa $+$ CO_2 $+$ H_2O \longrightarrow OH $+$ $NaHCO_3$

结论与说明:

- 1. 常温下苯酚在水中的溶解度不大
- 2. 苯酚有酪酸性; 苯酚钠易溶于水; 醇羟基不能和氢氧化钠反应, 但是酚羟基可以
- 3. 常温下苯酚在水中的溶解度不大, 生成的苯酚不能完全溶于水
- 4.酸性:碳酸>苯酚>碳酸根;反应产物与通入CO2的量无关

取代反应

向盛有少量苯酚稀溶液的试管里逐滴加入过量饱和的溴水,边加边振荡

实验现象: 立即产生白色沉淀(该反应很灵敏,可用于苯酚的定性检验和定量测定)

羟基对苯环的影响,使苯环上羟基邻、对位氢原子更活泼,易被取代

酚与浓溴水发生取代反应时, 只取代羟基的邻, 对位氢原子, 间位氢原子不取代

由于相似相容原理(2, 4, 6-三溴苯酚溶于苯)该反应不能用于苯中苯酚的除杂

苯酚与苯取代反应的不同

	苯酚	苯
反应物	浓溴水与苯酚反应	液溴与苯
反应条件	不用催化剂	FeBr作催化剂
反应速率	反应灵敏, 速率快	反应速率较慢

	苯酚	苯
取代苯环上氢原子数	一次取代苯环上3个氢原子	一次取代苯环上1个氢原子
结论	苯酚与溴取代反应比苯容易	
原因	酚羟基对苯环影响,使苯环上(邻、对位)氢原子变得活泼	

显色反应

实验: 向盛有少量苯酚的稀溶液的试管中, 滴入几滴 FeCl3 溶液, 振荡, 观察现象

现象:溶液显紫色(利用这一反应也可以检验苯酚的存在)

原理:

 $6\,C_6H_5OH + Fe^{3+} \longrightarrow [Fe(C_6H_5O)_6]^{3-} + 6\,H^+$

酚类物质一般都可以与FeCl3作用显色,可用于检验其存在

氧化反应

苯酚晶体在常温下易被空气中的氧气氧化生成粉红色物质 苯酚可以被酸性高锰酸钾溶液等强氧化剂氧化,使高锰酸钾溶液褪色(与醇羟基类似)

加成反应

苯酚中含有苯环,可以与氢气发生加成:

醛

醛的定义

• 定义: 由烃基(或氢原子)与醛基相连而构成的化合物,简写为 RCHO

• 通式: 饱和一元醛的通式为 $C_nH_{2n}O(n \ge 1)$ 或 $C_nH_{2n+1}CHO(n \ge 0)$

前者可能存在同分异构体, 后者直接指向饱和一元醇

物理性质

- **1. 熔、沸点**:通常情况下,醛类除甲醛是气体外,其他醛都是无色液体或固体。醛类的熔、沸点随着分子内碳原子数的增加而呈增大趋势
- 2. 溶解性: 醛类物质在水中的溶解度随分子内碳原子数的增加而呈减小趋势, 这是由于属于极性基团的 CHO 在分子中所占的比例减小
- 3. 乙醇的物理性质

乙醛(CH_3CHO)是无色、具有刺激性气味的液体,密度比水小,沸点为 20.8° C,易挥发,易燃烧,能与水 1 、乙醇等 互溶

1本身不形成氢键, 与水形成氢键

化学性质

加成反应

1. 催化加氢

乙醛蒸气和氢气的混合气体通过热的镍催化剂,发生催化加氢反应,得到乙醇

- 1. 醛基催化加氢一定生成端醇
- 2. 醛的催化加氢反应也是还原反应

乙醇氧化成乙醛: $2 \, \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Cu/Ag}} 2 \, \text{CH}_3 \text{CHO} + 2 \, \text{H}_2 \text{O}$

2. 与 HCN 加成

在醛基的碳氧双键中,由于氧原子的电负性较大,碳氧双键中的电子偏向氧原子,使氧原子带部分负电荷,

醛基与极性分子加成时,极性分子中带正电荷的原子或原子团连接在醛基的氧原子上,带负电荷的原子或原子团连接在碳原子(此类加成反应可用于增长碳链)

3. 羟醛缩合反应(常用的增长碳链的方法)

醛分子中在醛基邻位碳原子上的氢原子 ($\alpha - H$) 受羰基吸引电子作用的影响,具有一定的活泼性,分子内含有 $\alpha - H$ 的醛在一定条件下可以发生加成反应,生成 β -羟基醛,该产物易失水,得到 α, β -不饱和醛

氧化反应

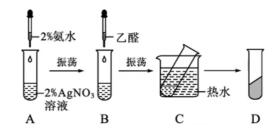
1. 银镜反应

• 银氨溶液的配制:

取 1mL 2% 的 $AgNO_3$,溶液于 **洁净** 试管中,然后边振荡试管边 逐滴 滴入 2% 的稀氨水,至产生的 沉淀恰好完全溶解,制得银氨溶液,化学反应方程式为:

$$AgNO_{3} + NH_{3} \cdot H_{2}O = AgOH \downarrow \\ + NH_{4}NO_{3} \\ AgOH + 2\,NH_{3} \cdot H_{2}O = [Ag(NH_{3})_{2}]OH + 2\,H_{2}O + (AgOH_{3}) + (AgOH_$$

• 向银氨溶液中滴入3滴乙醛,振荡后将试管放在热水浴中温热。观察实验现象



化学方程式: $CH_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2]OH \xrightarrow{\Delta} 2Ag \downarrow + CH_3COONH_4 + 3NH_3 + H_2O$

离子方程式: $CH_3CHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + OH^- \xrightarrow{\Delta} 2Ag \downarrow + CH_3COO^- + NH_4^+ + 3NH_3 + H_2O$

记忆: 水银铵, 123, 再加一个羧酸铵

- 该反应可以用来检验分子中是否存在醛基并可以确定醛基个数
 - 工业上可用银镜反应对玻璃涂银制镜和制保温瓶瓶胆

2. 与新制 Cu(OH)2 反应

$$2 \text{ NaOH} + \text{CuSO}_4 = \text{Cu(OH)}_2 \downarrow + \text{Na}_2 \text{SO}_4$$

$$\mathrm{CH_{3}CHO} + 2\,\mathrm{Cu(OH)_{2}} + \mathrm{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \mathrm{CH_{3}COONa} + \mathrm{CuO} \downarrow + 3\,\mathrm{H_{2}O}$$

Cu(OH)₂: 蓝色 Cu₂O: 砖红色

该反应可以用来检验分子中是否存在醛基并可以确定醛基个数 医院里,利用这一反应原理检查尿糖是否正常(检验葡萄糖的醛基)

特征反应	银镜反应	与新制的Cu(OH)2反应
现象	产生光亮的银镜	产生砖红色沉淀

特征反应	银镜反应	与新制的Cu(OH)2反应
注意事项	(1)试管内壁必须洁净 (2)银氨溶液现用现配 (3)水浴加热,不可用酒精灯直接加热 (4)醛用量不宜太多,如乙醛一般滴3滴 (5)银镜可用稀硝酸浸泡洗涤除去	(1)新制的Cu(OH) ₂ 要现用现配 (2)配制新制的Cu(OH) ₂ 时,所用 NaOH溶液必须过量 (3)该反应必须加热到沸腾,才有明显的 红色沉淀产生,但不能太久,否则会有 黑色的沉淀CuO生成

新方案课本中对学习《烃的衍生物》一章的引言。

1.卤代烃

CHCl3:氯仿 过去曾经作麻醉剂,能够与空气中的氧气作用生成"光气"。

CCl2F2: 一种氟氯烃(氟利昂)造成臭氧层空洞。

CCl4(四氯化碳)一种常用的有机溶剂。

CH3CH2Br(氯乙烷) 汽化时大量吸热, 具有麻醉镇痛作用。

官能团: 卤原子(新方案课本称"碳卤键")

书写时要写出具体的卤素名称,例如: 溴原子(碳溴键)

特征反应:

①取代反应(水解反应)

取一支试管, 滴入10~15滴溴乙烷, 再加入1 mL 5% NaOH溶液, 振荡后加热, 静置。待溶液分层后, 用胶头滴管小心吸取少量上层水溶液, 移入另一支盛有1 mL稀硝酸的试管中, 然后加入2滴AgNO3溶液, 观察实验现象。

可以看到,试管中有浅黄色沉淀生成,该沉淀是AgBr。溴乙烷可以在NaOH水溶液中发生取代反应,也称 溴乙烷的水解反应,羟基取代溴原子生成乙醇和溴化钠。

$$C_2H_5$$
—Br + NaOH $\xrightarrow{\text{th}}$ C_2H_5 —OH + NaBr

溴乙烷与在氢氧化钠的水溶液中发生取代反应。

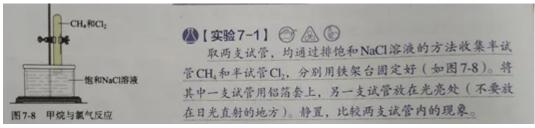
②消去反应(新方案将"消除反应"的称呼带入课本中)

如果将溴乙烷与强碱(如NaOH或KOH)的乙醇溶液 共热, 溴乙烷可以从分子中脱去HBr, 生成乙烯。

$$CH_2$$
— CH_2 + NaOH $\xrightarrow{\angle B}$ CH_2 = CH_2 ↑ + NaBr + H_2 O
 \xrightarrow{H} Br

溴乙烷在强碱的醇溶液中发生消去反应。

·生成卤代烃的实验: (CH4与Cl2的反应)



实验过程:均通过排饱和食盐水的方法收集半试管甲烷和半试管氯气,分别固定在铁架台上,将其中一支放在光亮处 (不要日光直射!容易发生爆炸!)另一支用铝箔套上,静置观察现象。

现象:光亮处的试管内壁出现油状液滴、水面上有少量白雾、试管中气体颜色变浅,饱和食盐水倒吸。

3.酚(羟基与苯环直接相连)

官能团: (酚) 羟基

纯净的苯酚是无色晶体,但放置时间较长往往变为粉红色,这是因为苯酚在空气中发生了氧化反应(苯酚被氧化为苯醌)。

苯酚具有弱酸性,俗称石炭酸。苯酚可以消毒。如果沾到手上,要用乙醇冲洗(不能用清水,因为苯酚常温下不溶于水),再用水冲洗。

【不要执着地说用热水甚至是开水洗, 老老实实用乙醇, 靴靴。】

苯酚有一定毒性和腐蚀性,使用不当会对人体产生毒害作用。酚类消毒剂一般只适于外用。至今,人们已经发现了多种消毒方法,如加热、使用消毒剂、紫外线照射等。

苯酚具有消毒作用

酚的化学性质:

由于苯环与羟基之间的相互作用、酚羟基在性质上与醇羟基有着显著的差异。

醇羟基不能和氢氧化钠反应, 但是酚羟基可以。

ONa OH
$$+ CO_2 + H_2O \longrightarrow + NaHCO_3$$

强制弱,这个反应说明,苯酚的酸性比碳酸弱,比碳酸氢根强,反应产物与通入CO2的量无关。

苯酚酸性太弱,不能使紫色石蕊试纸变红。

$$OH$$
 OH Br Br $+ 3HBr$ Br $2,4,6- 三溴苯酚$

苯酚与溴的取代反应, 可用于苯酚的定性检验与定量测定。

但是注意,由于相似相容原理(2,4,6-三溴苯酚溶于苯)该反应不能用于苯中苯酚的除杂。

苯酚与FeCl₃溶液作用显紫色,利用这一反应也可以检验苯酚的存在。酚类物质一般都可以与FeCl₃作用显色,可用丁检验其存在。

苯能和三氯化铁发生显色反应,呈紫色(生成的是配合物,不需要掌握其反应)

4.醛和酮

醛(R-CHO)

官能团: 醛基(即甲酰基)

醛的化学性质(以乙醛为例):

特征反应: 氧化反应 加成反应

银氨溶液的配制:

$$\begin{split} & \operatorname{AgNO}_3 + \operatorname{NH}_3 \cdot \operatorname{H}_2 \operatorname{O} = \operatorname{AgOH} \downarrow \\ & \operatorname{AgOH} + 2 \operatorname{NH}_3 \cdot \operatorname{H}_2 \operatorname{O} = \operatorname{Ag(NH}_3)_2 \operatorname{OH} + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \end{split}$$

银镜反应:

 $\mathrm{CH_{3}CHO} + 2\,\mathrm{Ag(NH_{3})_{2}OH} \stackrel{\triangle}{\longrightarrow} \mathrm{CH_{3}COONH_{4}} + 2\,\mathrm{Ag}\downarrow \\ + 3\,\mathrm{NH_{3}\cdot H_{2}O}$

(配平上该方程式中的产物表现为一盐二银三氨水,实际上氢氧化二氨合银是一个强碱,该反应其实是"强制弱"的反应。)

工业上曾用银镜反应制镜或保温瓶胆。

和新制氢氧化铜的反应:

 $\mathrm{CH_{3}CHO} + 2\,\mathrm{Cu(OH)_{2}} + \mathrm{NaOH} \overset{\triangle}{\longrightarrow} \mathrm{CH_{3}COONa} + \mathrm{Cu_{2}O} \downarrow \ + 3\,\mathrm{H_{2}O}$

(为了严谨起见,我们不将其表述为《普通高中教科书:生物学》中的斐林试剂相关反应。)

·其他STSE内容

甲醛的水溶液称福尔马林,可杀菌防腐,甲醛等可以合成黏合剂。

自然界中的醛:



桂皮中含有肉桂醛, 杏仁中含有苯甲醛。

·酮(R-CO-R')

官能团: (酮)羰基

特征反应: 加成反应

最简单的酮是丙酮, 常温下为无色透明液体。

丙酮不能被弱氧化剂氧化, 可以被加成生成醇。

O OH
$$\parallel$$
 CH₃—C—CH₃ + H₂ $\xrightarrow{\text{催化剂}}$ CH₃—CH—CH₃

丙酮的催化加氢反应

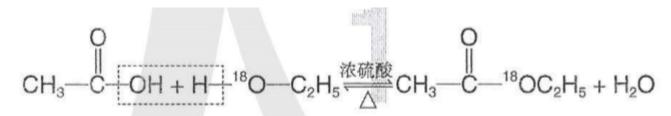
5.羧酸及其衍生物油脂

.羧酸(烃基和羧基直接相连构成的有机化合物)

官能团: 羧基

特征反应: 取代反应(酯化反应)

酯化反应机理:酸脱羟基醇脱氢

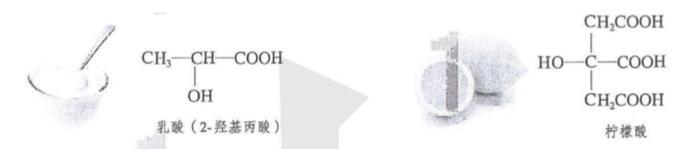


同位素示踪技术:"酸脱羟基醇脱氢"

乙酸: 乙酸是具有强烈刺激性气味的液体, 纯净的乙酸又称为冰醋酸。

自然界中的羧酸:

蚁酸(HCOOH)安息香酸(C6H6-COOH)草酸(乙二酸)



乳酸和柠檬酸也属于羧酸

.酯

官能团: 酯基

特征反应:取代反应(水解反应)

典型有机物:乙酸乙酯

乙酸乙酯的制备实验:



由于该装置只是插了一根导管,因此被裴成环公开批判。该装置简单可用,但为了高产率,可以进行改进,比如增加冷凝回流装置,详见各种有机实验题。

实验器材: 铁架台 试管 导管 酒精灯

试剂加入顺序: 乙醇 3mL 乙酸 2mL 浓硫酸 2mL (可以集成"醇, 硫, 酸")

反应过程中右侧试管内液体上层有无色透明的油状液体产生, 并且可以闻到香味。

饱和碳酸钠的作用: ①吸收乙醇 ②中和乙酸 ③降低酯的溶解度

浓硫酸的作用: ①催化剂 ②吸收反应生成的水, 使酯化反应平衡正向移动。

酯的水解反应:

酸性条件下水解:

$$\mathrm{CH_{3}COOCH_{2}CH_{3} + H_{2}O} \stackrel{\text{фимр}}{\underset{\triangle}{\rightleftharpoons}} \mathrm{CH_{3}COOH} + \mathrm{CH_{3}CH_{2}OH}$$

碱性条件下水解:

 $\mathrm{CH_{3}COOCH_{2}CH_{3} + NaOH} \xrightarrow{\triangle} \mathrm{CH_{3}COONa} + \mathrm{CH_{3}CH_{2}OH}$

注意酚酯的水解反应: (有苯环都不错了,凑合着看吧)

酸性条件下水解:

碱性条件下水解:

©
$$-O-CO-CH_3 + 2$$
 NaOH $\stackrel{\triangle}{\Longrightarrow}$ © $-ONa + CH_3COONa + H_2O$ (易错)

注意: 酚酯在碱性条件下的水解反应需要注意产物的问题(因为酚羟基与氢氧根反应)

酯化反应的产物最好先书写小分子(比如水和羧酸钠等),在多官能团存在(比如卤原子、酚羟基)时,注意消耗 NaOH的物质的量关系。可以带入两边氧的数量验证。

·STSE:生活中的酯

苹果: 戊酸戊酯 菠萝: 丁酸乙酯 香蕉: 乙酸异戊酯 草莓: 乙酸异戊酯、乙酸乙酯

低价酯有一定的挥发性,难溶于水,可用作饮料、糖果、化妆品中的香料和有机溶剂。还可以用于指甲油和胶水的制造。

·油脂(化学本质为高级脂肪酸甘油酯)

油: 常温下呈液态(如花生油),脂肪:常温下呈固态(比如牛油,也称牛脂)

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。

饱和:硬脂酸(十八酸)C17H35-COOH 软脂酸(棕榈酸,十六酸)C15H31-COOH

不饱和:油酸(9-十八碳烯酸)C17H33COOH 亚油酸(9,12-十八碳烯酸)C17H31COOH

记忆: 软硬饱和, 软的十五碳, 油油不饱和(该考点目前未见出现)

天然的油脂都是混合物,没有恒定的溶沸点。

简单甘油酯: R,R',R"相同

混合甘油酯: R,R',R"不同

(注意:混合甘油酯仍然是纯净物)

特征反应:

取代反应(水解反应,同"酯"章节)

加成反应(仅不饱和脂肪酸甘油酯,兼有烯的性质)

·STSE:

油脂在碱性溶液中水解,称为"皂化反应",可用于清洗油污。

钠肥皂: 硬肥皂 钾肥皂: 软肥皂(理发店、医院常用)

其他相关: 鱼油(含有EPA、DHA)

油脂的氢化:将不饱和脂肪酸甘油酯,比如液态植物油,在一定条件下与氢气发生加成反应,提高其饱和程度,生成固态的氢化植物油,也称油酯的硬化。

油脂的氧化:不饱和脂肪酸甘油酯中含有碳碳双键,在空气中放置久了会被氧化,产生过氧化物与醛类物质等,变质油脂有一种难闻的"哈喇"味,不能食用。

(STSE挺多的,欢迎补充)

*注:"酰胺"一章为新方案教材中加入的内容,在这里仅引用加以介绍。

3. 酰胺

除了酯是羧酸衍生物,酰胺也是羧酸衍生物。在学习 酰胺前,下面先简单介绍一下胺。

(1)胺

烃基取代氨分子中的氢原子而形成的化合物叫做 胺,一般可写作 R—NH₂。胺也可以看作是烃分子中的 氢原子被氨基[®]所替代得到的化合物。例如,甲烷分子中 的一个氢原子被一个氨基取代后,生成的化合物叫甲胺 (CH₃—NH₂);苯分子中的一个氢原子被一个氨基取代后,

生成的化合物叫苯胺((______NH2)。

胺类化合物具有碱性,如苯胺能与盐酸反应,生成可 溶于水的苯胺盐酸盐。

胺的用途很广,是重要的化工原料。例如,甲胺和苯 胺都是合成医药、农药和染料等的重要原料。

①:或取代的氨基(-NRR')R和R'可以是氢原子或者烃基

(2) 酰胺

酰胺是羧酸分子中羟基被氨基^①所替代得到的化合物。

其结构—般表示为R—C—NH₂, 其中的R—C— 叫做 O I O I O I O I O I M基, —C—NH₂ 叫做酰胺基。

常见的酰胺有乙酰胺(CH₃—C—NH₂)、苯甲酰胺

酰胺在酸或碱存在并加热的条件下可以发生水解反应。 如果水解时加入碱,生成的酸就会变成盐,同时有氨气 逸出。

RCONH₂ + H₂O + HCI
$$\xrightarrow{\triangle}$$
 RCOOH + NH₄CI
RCONH₂ + NaOH $\xrightarrow{\triangle}$ RCOONa + NH₃ ↑

①:或取代的氨基(-NRR')R和R'可以是氢原子或者烃基

①:或取代的氨基(-NRR')R和R'可以是氢原子或者烃基

酰胺常被用作溶剂和化工原料。例如, N,N-二甲基甲酰胺是良好的溶剂,可以溶解很多有机化合物和无机化合物, 是生产多种化学纤维的溶剂, 也用于合成农药、医药等。

事实上,-NH-CO-在化学上被称为酰胺键,也叫肽键,是酰胺的官能团。