

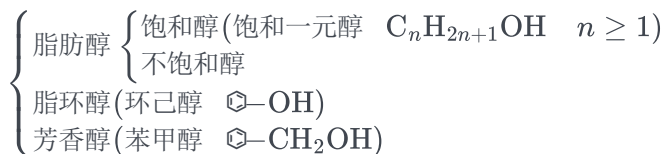
# 有机化学基础·六·「烃的衍生物(Shirley Amika)」

## 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：



### 生活中常见的醇

1. 甲醇( $\text{CHOH}$  木精)：无色、具有挥发性的液体易溶于水，沸点为  $65^\circ\text{C}$ 。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



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（ $\text{H}_2$ ）；烧杯壁上有水珠生成；澄清石灰水未变浑浊（无  $\text{CO}_2$ ）

#### 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： $\text{CH}_3\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\text{H}$

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 $\text{H}_2$

#### 3. 产物乙醇钠在水中强烈水解： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaOH}$

## 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



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）

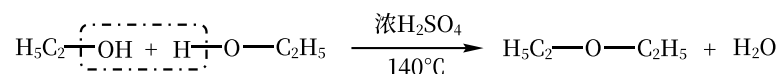


口诀：酸脱羟基醇脱氢

对乙醇上的氧原子进行  $^{18}\text{O}$  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  $^{18}\text{O}$  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  $140^\circ\text{C}$  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**两个羟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  $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$  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

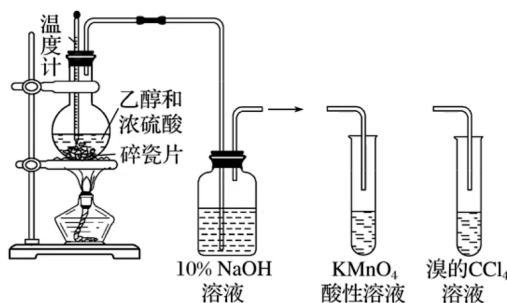
## 消去反应

- 将浓硫酸与乙醇按体积比 3 : 1 混合，即将 15mL 浓硫酸缓缓加入到盛有 5mL 95% 乙醇的烧杯中混合均匀（浓硫酸加入乙醇中），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 KMnO<sub>4</sub> 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

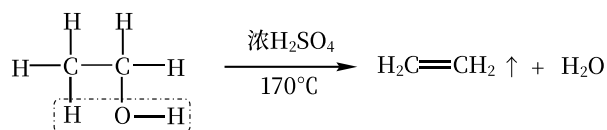
温度迅速 170：由于在 140°C 会发生脱水成醚，为避免产生杂质，应迅速升温

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 CO<sub>2</sub> 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

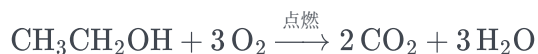
- 原理：



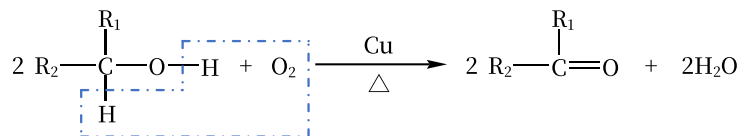
- 反应条件：邻位 C 原子上有 H

## 氧化反应

- 乙醇的燃烧：火焰呈淡蓝色，放出大量的热



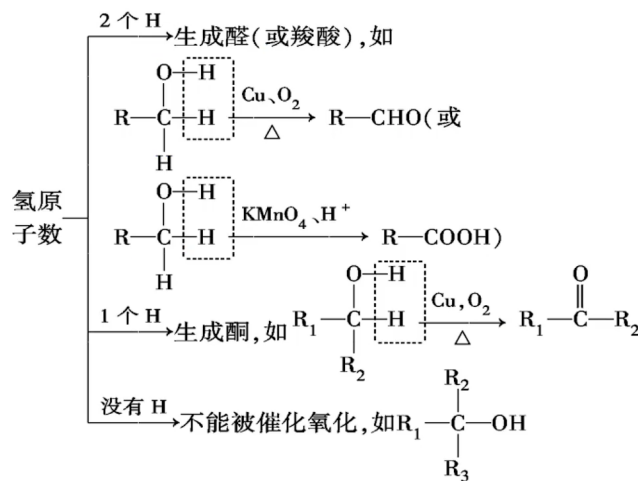
- 醇的催化氧化



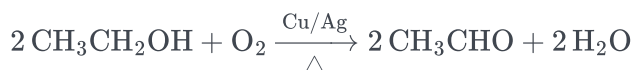
条件：与 -OH 相连的碳必须有 H，才能发生催化氧化反应

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)

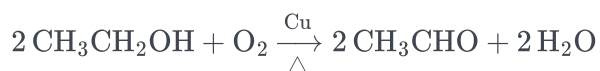


### • 乙醇的催化氧化



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

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



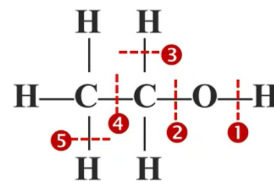
### 3. 醇与酸性重铬酸钾



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
取代反应	卤代	乙醇、浓HX	$\Delta$	②
	分子间脱水	乙醇	浓硫酸, $140^\circ\text{C}$	①/②
	酯化	乙醇、羧酸	浓硫酸, $\Delta$	①
消去反应		乙醇	浓硫酸, $170^\circ\text{C}$	②⑤
氧化反应	催化氧化	乙醇、 $\text{O}_2$	Cu或Ag, $\Delta$	①③
	燃烧	乙醇、 $\text{O}_2$	点燃	全部



# 醇的同分异构体

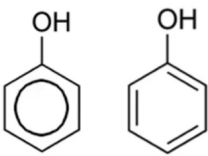
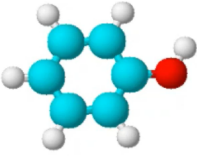

饱和一元醇的通式为 $C_nH_{2n+1}OH$ ，分子式满足 $C_{H2n+2}O$ 的有机物，可能是醇，也可能是醚，在醇醚里再分别考虑碳链异构、官能团位置异构。因此， $C_3H_8O$ 、 $C_4H_{10}O$ 、 $C_5H_{12}O$  不一定为同系物

## 酚

1. 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

2. 苯酚结构

分子式	结构简式	球棍模型	比例模型	官能团
$C_6H_6O$				—OH

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

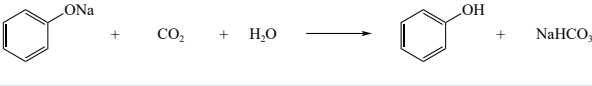
颜色	味道	状态	熔点	溶解度
无色	特殊气味	晶体	$43^{\circ}C$	室温下在水中的溶解度是 $9.2g$ 当温度高于 $65^{\circ}C$ 时能与水混溶； 苯酚易溶于酒精、苯等有机溶剂

- 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

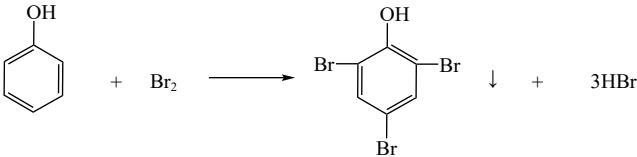
由于苯酚中的羟基和苯环直接相连，苯环与羟基之间的相互作用使酚羟基在性质上与醇羟基有显著差异。酚羟基中的氢原子比醇羟基中的氢原子更活泼，**苯酚的羟基在水溶液中能够发生部分电离，显示弱酸性**，故苯酚俗称石炭酸。**其水溶液不能使酸碱指示剂变色**

	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	常温下苯酚在水中的溶解度不大 
2	滴加5%氢氧化钠溶液并振荡试管 液体由浑浊变澄清	苯酚有酚酸性；苯酚钠易溶于水 
3	向试管中继续滴加稀盐酸后 溶液由澄清又重新变浑浊	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	向苯酚钠溶液中通入二氧化碳	酸性：碳酸 > 苯酚 > 碳酸根 

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

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
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  $\text{FeCl}_3$  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：



酚类物质一般都可以与  $\text{FeCl}_3$  作用显色，可用于检验其存在

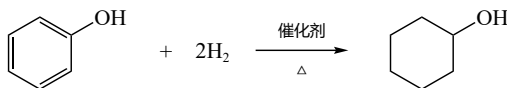
## 氧化反应

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：



新方案课本中对学习《烃的衍生物》一章的引言。

### 1. 卤代烃

$\text{CHCl}_3$ : 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”。

$\text{CCl}_2\text{F}_2$ : 一种氟氯烃（氟利昂）造成臭氧层空洞。

$\text{CCl}_4$ （四氯化碳）一种常用的有机溶剂。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ （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AgNO<sub>3</sub>溶液，观察实验现象。

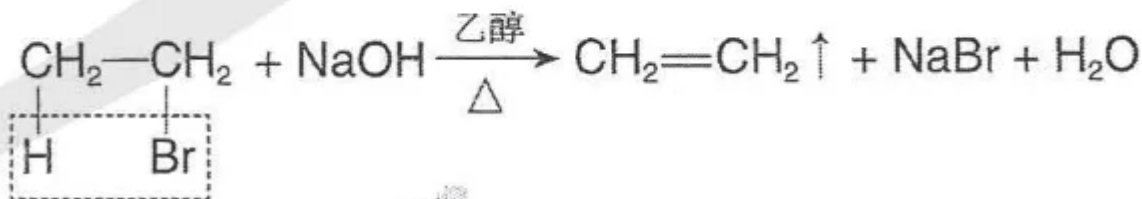
可以看到，试管中有浅黄色沉淀生成，该沉淀是AgBr。溴乙烷可以在NaOH水溶液中发生取代反应，也称溴乙烷的水解反应，羟基取代溴原子生成乙醇和溴化钠。



溴乙烷与在氢氧化钠的水溶液中发生取代反应。

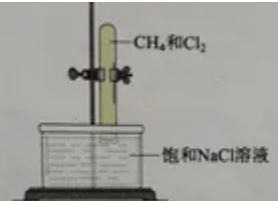
②消去反应（新方案将“消除反应”的称呼带入课本中）

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。



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：（CH<sub>4</sub>与Cl<sub>2</sub>的反应）



**【实验7-1】** 取两支试管，均通过排饱和NaCl溶液的方法收集半试管CH<sub>4</sub>和半试管Cl<sub>2</sub>，分别用铁架台固定好（如图7-8）。将其中一支试管用铝箔套上，另一支试管放在光亮处（不要放在日光直射的地方）。静置，比较两支试管内的现象。

图7-8 甲烷与氯气反应



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。

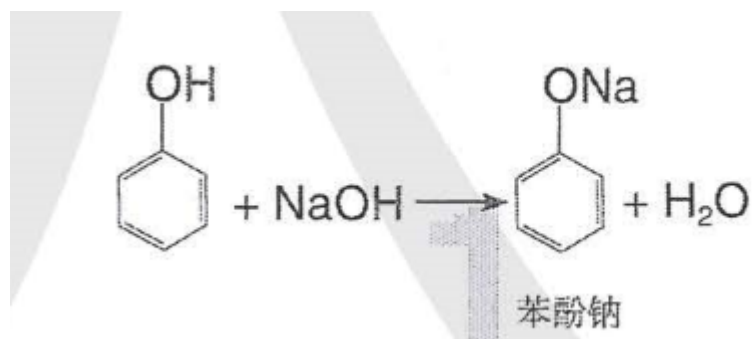
【不要执着地说用热水甚至是开水洗，老老实实用乙醇，靴靴。】

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。

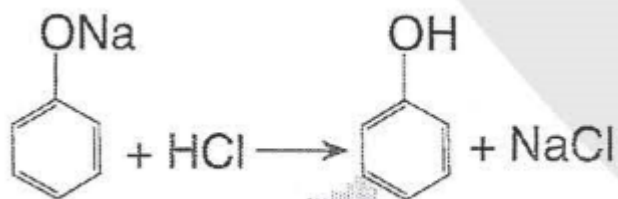
## 苯酚具有消毒作用

酚的化学性质：

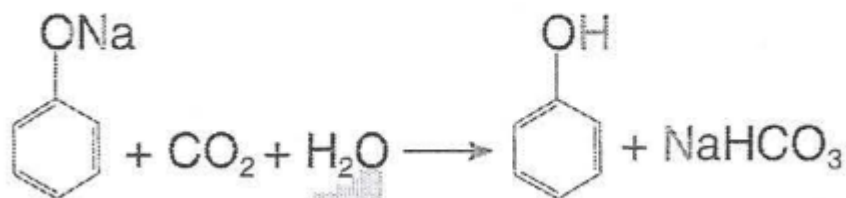
由于苯环与羟基之间的相互作用，酚羟基在性质上与醇羟基有着显著的差异。



醇羟基不能和氢氧化钠反应，但是酚羟基可以。

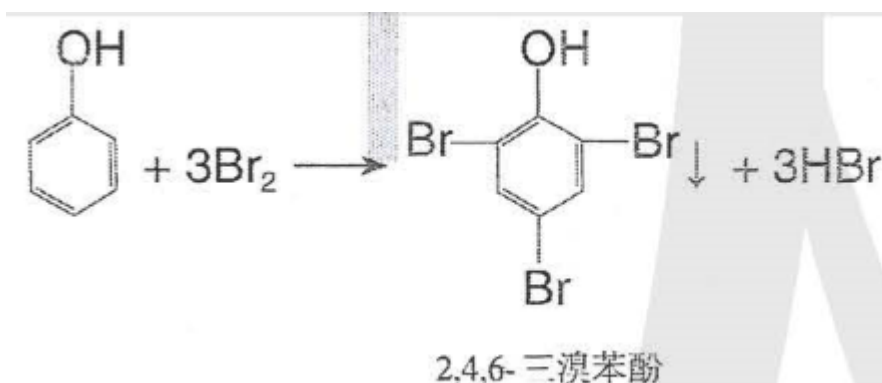


强制弱



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 $\text{CO}_2$ 的量无关。

苯酚酸性太弱，不能使紫色石蕊试纸变红。



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 $\text{FeCl}_3$ 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 $\text{FeCl}_3$ 作用显色，可用于检验其存在。

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

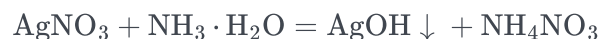
醛 (R-CHO)

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：



银镜反应：



(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：

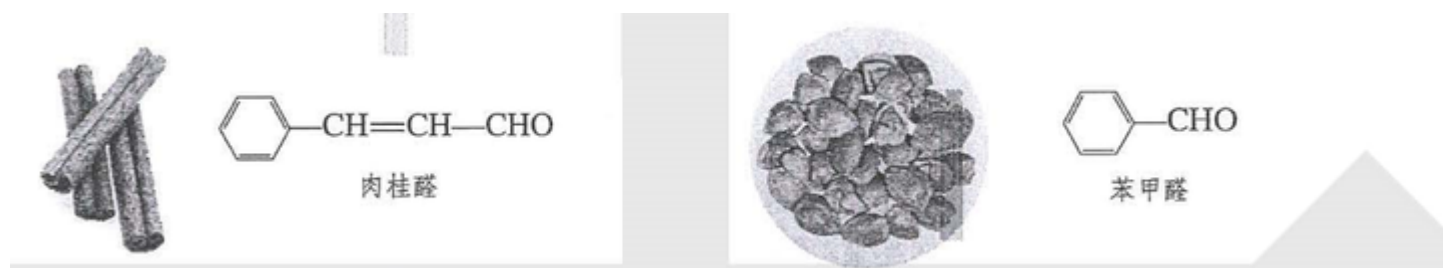


(为了严谨起见，我们不将其表述为《普通高中教科书：生物学》中的斐林试剂相关反应。)

·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。

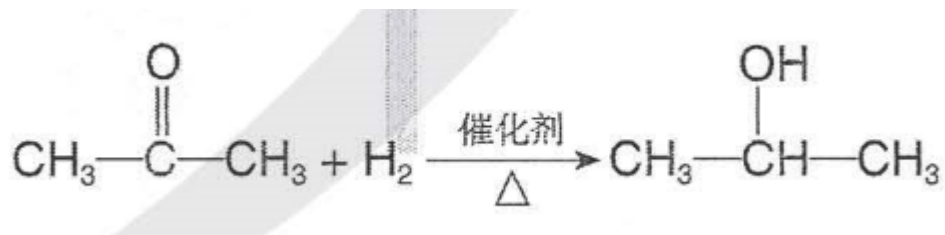
·酮 (R-CO-R')

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。



### 丙酮的催化加氢反应

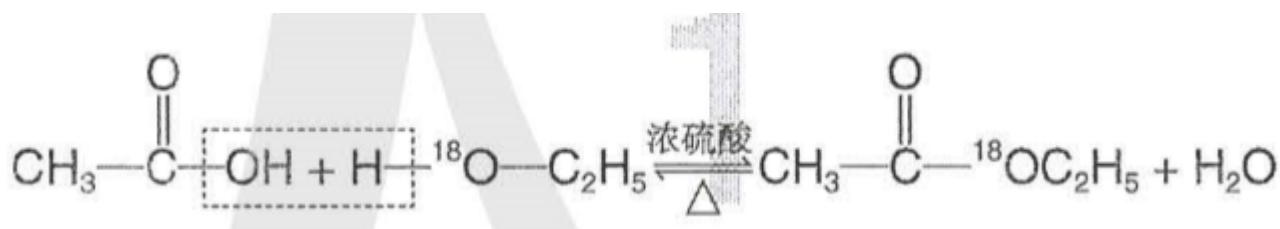
## 5.羧酸及其衍生物 油脂

·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

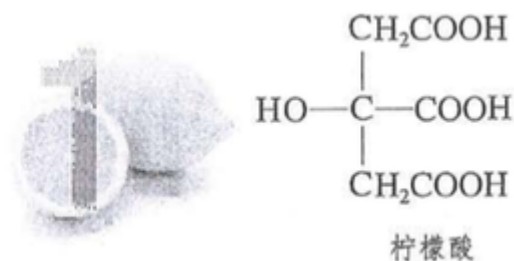
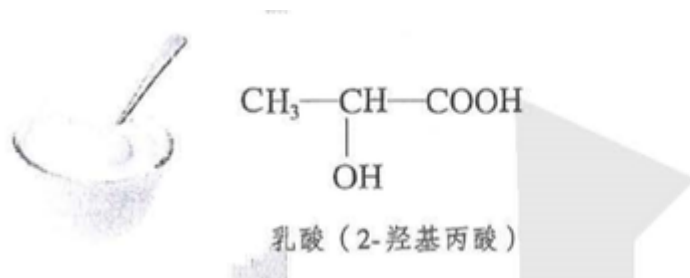


### 同位素示踪技术：“酸脱羟基醇脱氢”

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（C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-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：



碱性条件下水解：

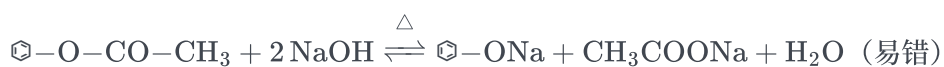


注意酚酯的水解反应：(有苯环都不错，凑合着看吧)

酸性条件下水解：



碱性条件下水解：



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） $C_{17}H_{35}-COOH$  软脂酸（棕榈酸，十六酸） $C_{15}H_{31}-COOH$

不饱和：油酸（9-十八碳烯酸） $C_{17}H_{33}COOH$  亚油酸（9,12-十八碳烯酸） $C_{17}H_{31}COOH$

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，没有恒定的熔沸点。

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，也称油脂的硬化。

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)


·酰胺\*

\*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。

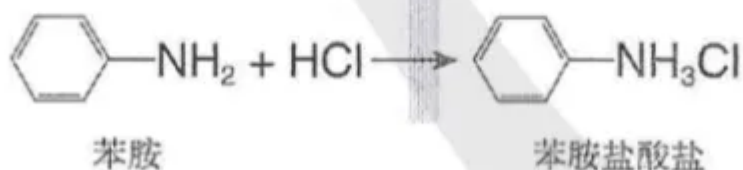
### 3. 酰胺

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 $R-NH_2$ 。胺也可以看作是烃分子中的氢原子被氨基<sup>①</sup>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( $CH_3-NH_2$ )；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(- $NH_2$ )。

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（-NR<sub>2</sub>）R和R<sub>2</sub>可以是氢原子或者烃基



## (2) 酰胺

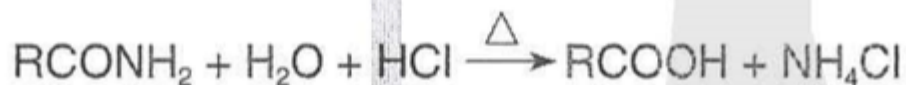
酰胺是羧酸分子中羟基被氨基<sup>①</sup>所替代得到的化合物。

其结构一般表示为  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ ，其中的  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$  叫做酰基， $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$  叫做酰胺基。

常见的酰胺有乙酰胺 ( $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ )、苯甲酰胺

( $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$ )、*N,N*-二甲基甲酰胺 [ $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ] 等。

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。



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， $\text{-NH-CO-}$ 在化学上被称为酰胺键，也叫肽键，是酰胺的官能团。