

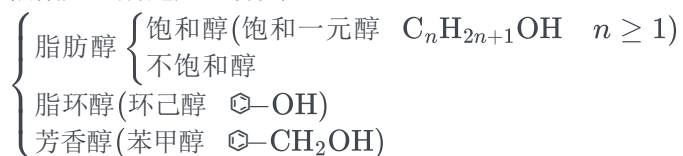
有机化学基础·六·「烃的衍生物(Shirley Amika)」

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(CHOH 木精)：无色、具有挥发性的液体易溶于水，沸点为 65°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丙三醇 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（ 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： $\text{CH}_3\overset{\vec{\cdot}}{\text{CH}_2}-\text{O}-\text{H}$

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 H_2

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

与 Na 反应生成 H_2 的官能团： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ (醇、酚)

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）

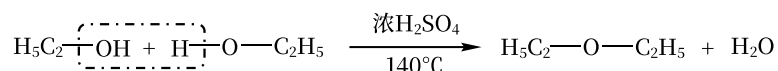


口诀：酸脱羟基醇脱氢

对乙醇上的氧原子进行 ^{18}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

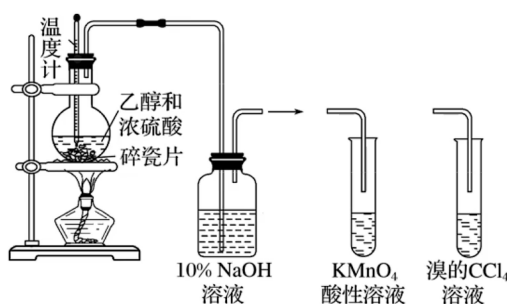
消去反应

- 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 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

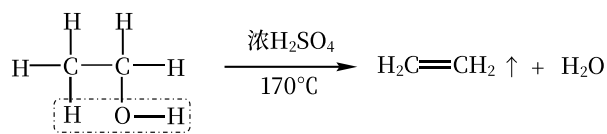
温度迅速 170：由于在 140°C 会发生脱水成醚，为避免产生杂质，应迅速升温

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：

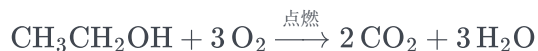


- 反应条件：邻位 C 原子上有 H**

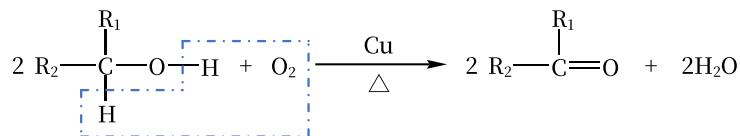
若邻位碳原子上有多种化学环境的氢原子，则有多种可能的消去方式

氧化反应

- 乙醇的燃烧**：火焰呈淡蓝色，放出大量的热



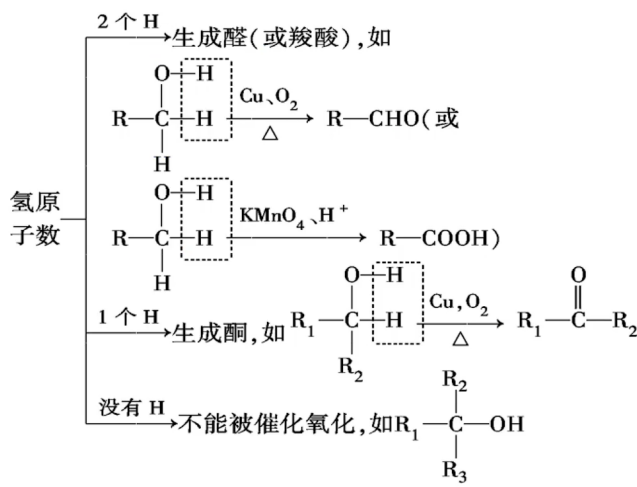
- 醇的催化氧化**



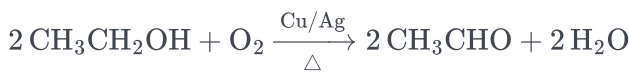
条件：与 -OH 相连的碳必须有 H，才能发生催化氧化反应

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)

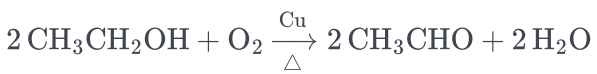


• 乙醇的催化氧化



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	Δ	②	
	分子间脱水	乙醇	浓硫酸, 140℃	①/②	
	酯化	乙醇、羧酸	浓硫酸, Δ	①	
消去反应		乙醇	浓硫酸, 170℃	②⑤	
氧化反应	催化氧化	乙醇、O ₂	Cu或Ag, Δ	①③	
	燃烧	乙醇、O ₂	点燃	全部	

醇的同分异构体

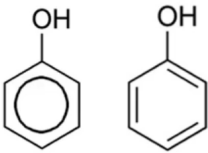


饱和一元醇的通式为 $C_nH_{2n+1}OH$ ，分子式满足 $C_{H2n+2}O$ 的有机物，可能是醇，也可能是醚，在醇醚里再分别考虑碳链异构、官能团位置异构。因此， C_3H_8O 、 $C_4H_{10}O$ 、 $C_5H_{12}O$ 不一定为同系物

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_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

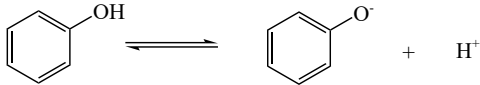
颜色	味道	状态	熔点	溶解度
无色	特殊气味	晶体	$43^{\circ}C$	室温下在水中的溶解度是9.2g 当温度高于 $65^{\circ}C$ 时能与水混溶； 苯酚易溶于酒精、苯等有机溶剂

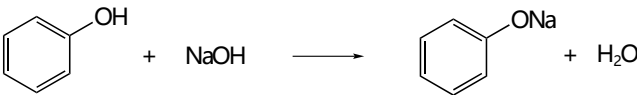
- 苯酚有毒，对皮肤有腐蚀性。如不慎沾到皮肤上，应立即用酒精冲洗，再用水冲洗（苯酚对酒精的溶解度比较大）
- 放置时间较长的苯酚往往是粉红色的，这是部分苯酚被空气中的氧气氧化所致（苯醌）。因此，苯酚应密封保存

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	

	实验操作及现象	结论
2	滴加5%氢氧化钠溶液并振荡试管 液体由浑浊变澄清	
3	向试管中继续滴加稀盐酸后 溶液由澄清又重新变浑浊	
4	向苯酚钠溶液中通入二氧化碳	

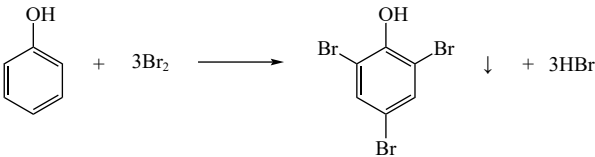
结论与说明：

1. 常温下苯酚在水中的溶解度不大
2. 苯酚有酚酸性；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
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 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 FeCl_3 作用显色，可用于检验其存在

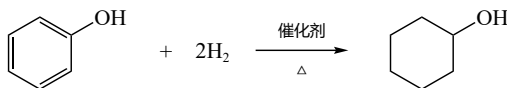
氧化反应

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：



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
- 官能团：**醛基，结构式为 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}\text{—}$ ，可简写为 —CHO
- 通式：**饱和一元醛的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O} (n \geq 1)$ 或 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO} (n \geq 0)$

前者可能存在同分异构体，后者直接指向饱和一元醛

物理性质

- 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
- 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
- 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

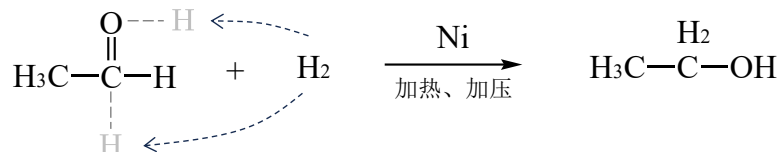
¹本身不形成氢键，与水形成氢键

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

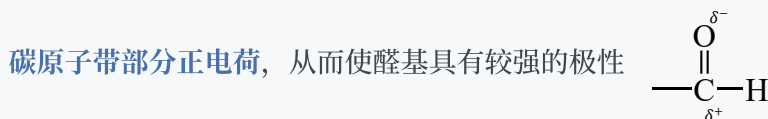


1. 醛基催化加氢一定生成端醇
2. 醛的催化加氢反应也是还原反应



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，

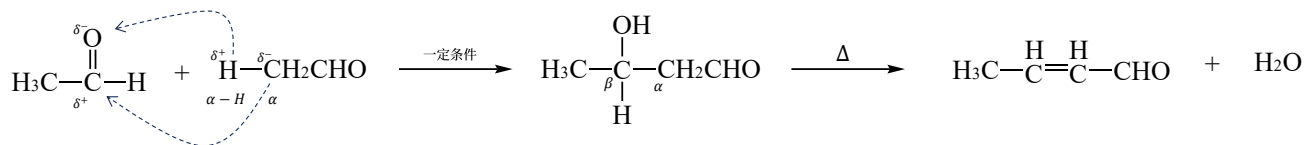


醛基与极性分子加成时，极性分子中带正电荷的原子或原子团连接在醛基的氧原子上，带负电荷的原子或原子团连接在碳原子（此类加成反应可用于增长碳链）



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 ($\alpha-\text{H}$) 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 $\alpha-\text{H}$ 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

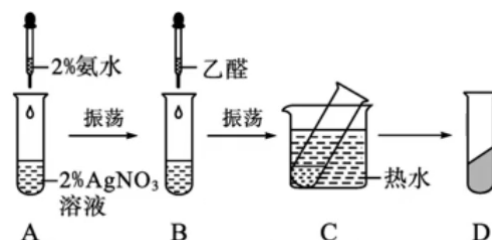
1. 银镜反应

- 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：



- 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

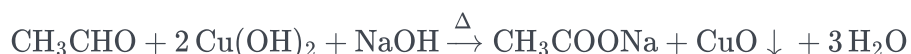


记忆：水银铵，123，再加一个羧酸铵

- 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 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应



$\text{Cu}(\text{OH})_2$ ：蓝色 Cu_2O ：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：斐林试剂检验葡萄糖（检验葡萄糖的醛基）

- 醛类的两个特征反应及 $-\text{CHO}$ 的检验

特征反应	银镜反应	与新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应
现象	产生光亮的银镜	产生砖红色沉淀
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 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 要现用现配 2. 配制新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 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

可以检验含醛基的物质：醛类、甲酸、甲酸酯、葡萄糖等还原糖

3. 被强氧化剂氧化

- 酸性 KMnO_4 溶液 $\xrightarrow{\text{醛}}$ 紫红色变为无色
- 酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 $\xrightarrow{\text{醛}}$ 橙色变为绿色
- 可以使溴水褪色，但不能使溴的 CCl_4 溶液褪色

4. 燃烧（具有可燃性）

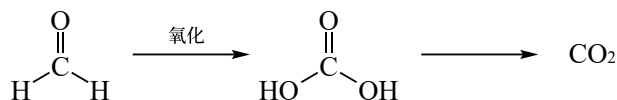


常见的醛类

甲醛

俗名蚁醛，最简单的醛类物质，是一种无色、有强烈刺激性气味的**气体**，易溶于水，质量分数为35%~40%的水溶液叫做**福尔马林**，具有防腐和杀菌能力，常作防腐杀菌剂（消毒、浸制标本）；制药（农药、消毒剂），香料，染料；制造酚醛树脂、脲醛树脂、维纶等

- 氧化



- 银镜反应： $\text{HCHO} + 4[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{\Delta} 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Ag}\downarrow + 6\text{NH}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
- 与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应： $\text{HCHO} + 4\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$
- 加成反应： $\text{HCHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{OH}$

苯甲醛

- 物理性质：**苯甲醛是最简单的芳香醛**，俗称苦杏仁油，是一种有苦杏仁味的无色液体
- 用途：苯甲醛是制造染料、香料及药物的重要原料

酮

酮的定义

1. 概念：羰基与两个烃基相连的化合物
2. 官能团：酮羰基（ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ ）
3. 酮结构可以表示为： $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$
4. 饱和一元酮的通式为： $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ （ $n > 3$ ）
5. 分子中含相同碳原子数的**饱和一元醛**与**饱和一元酮**的分子式相同，结构不同，互为同分异构体

丙酮

1. 结构简式： CH_3COCH_3
2. 丙酮的性质：无色透明的液体，沸点 56.2°C ，易挥发，能与水、乙醇等互溶
3. 丙酮**不能**被银氨溶液、新制的氢氧化铜等弱氧化剂氧化

在催化剂存在的条件下，**丙酮**可以发生**催化加氢反应**，也能与**氰化氢加成**

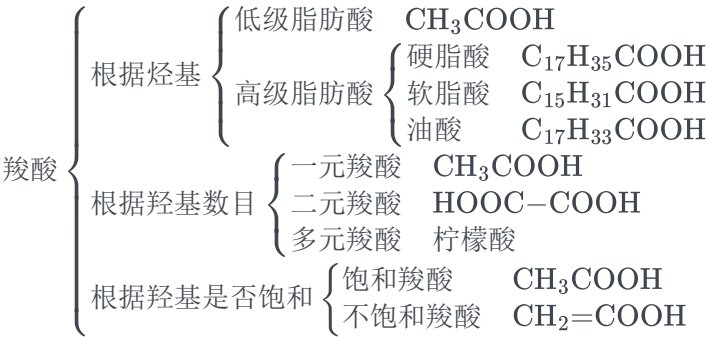
4. 酮是重要的有机溶剂和化工原料。例如，丙酮可用作化学纤维、钢瓶储存乙炔等的溶剂，还用于生产有机玻璃、农药和涂料等

醛与酮的区别与联系

		醛	酮
官能团		醛基	酮羰基
官能团位置		碳链末端（最简单的醛是甲醛）	碳链中间（最简单的酮是丙酮）
化学性质	加成反应	均可与H ₂ 、HCN加成	
	氧化反应	能被银氨溶液、新制氢氧化铜等弱氧化剂氧化	不能被银氨溶液、新制氢氧化铜等弱氧化剂氧化
联系		碳原子数相同的饱和一元脂肪醛和饱和一元脂肪酮 互为同分异构体	

羧酸

- 1. 定义：由烃基（或氢原子）与羧基相连而构成的化合物
- 2. 官能团：-COOH
- 3. 饱和一元脂肪酸的通式：C_nH_{2n}O₂ （n ≥ 1） 或 C_nH_{2n+1}COOH （n ≥ 0）
- 4. 分类：



物理性质

- 1. 溶解性：分子中碳原子数在 4 以下的羧酸能与水互溶。随着分子中碳原子数的增加，一元羧酸在水中的溶解度迅速减小，甚至不溶于水（高级脂肪酸是不溶于水的蜡状固体）
- 2. 沸点：羧酸分子间可以形成氢键，由于羧酸分子形成氢键的机会比相对分子质量相近的醇多，羧酸的沸点比相应的醇的沸点高，并且随着分子中碳原子数的增加，一元羧酸的沸点逐渐升高

常见羧酸

- 甲酸（最简单的羧酸）

俗称蚁酸，是一种无色、有刺激性气味的液体，有腐蚀性，能与水、乙醇等互溶。甲酸在工业上可用作还原剂，在医疗上可用作消毒剂。甲酸中**既有醛基，又有羧基**，所以甲酸既具有醛的性质（银镜反应、与氢氧化铜反应、与高锰酸钾反应），又具有羧酸的性质（酸的通性、酯化反应）

• 苯甲酸

俗称安息香酸，是一种无色晶体，易升华，微溶于水，易溶于乙醇。其钠盐是常用的**食品防腐剂**

• 乙二酸

俗称**草酸**，是无色透明晶体，通常含有结晶水，可溶于水和乙醇，以钠盐或钙盐形式广泛存在于植物中。草酸钙(CaC_2O_4)难溶于水，是人体肾结石和膀胱结石的主要成分。乙二酸是化学分析中常用的还原剂

化学性质

羧酸的化学性质主要取决于羧基官能团。由于受氧原子电负性较大等因素的影响，O—H键、C—O键容易断裂：

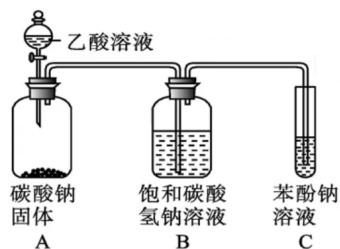
当**O—H键断裂时**：会解离出 H^+ ，使羧酸表现出酸性

当**C—O键断裂时**： $-\text{OH}$ 可以被其他基团取代，生成酯、酰胺等羧酸衍生物

弱酸性

1. 一元羧酸的电离方程式： $\text{R}-\text{COOH} \rightleftharpoons \text{R}-\text{COO}^- + \text{H}^+$
2. 能使酸碱指示剂变色：使得紫红色石蕊试纸变红
3. 与活泼金属发生置换反应： $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Mg} = \text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2 \uparrow$
4. 与碱性氧化物反应： $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CuO} = \text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
5. 中和反应： $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$
6. 与某些盐反应： $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CaCO}_3 = \text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$

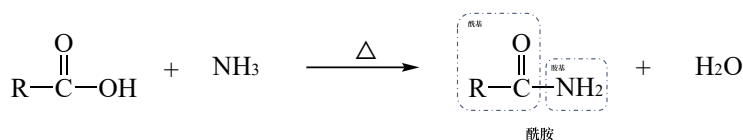
乙酸、碳酸和苯酚的酸性比较



1. A装置：有无色气体产生，说明酸性：乙酸 > 碳酸；
方程式： $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COONa} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
2. C装置：溶液变浑浊，说明酸性：碳酸 > 苯酚
方程式： $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + \text{NaHCO}_3$
3. B装置：
除去 CO_2 中的乙酸蒸气，防止对碳酸酸性大于苯酚的检验产生干扰
4. 实验结论：酸性乙酸 > 碳酸 > 苯酚

常见物质的酸性强弱：乙二酸 > 甲酸 > 苯甲酸 > 乙酸 > 丙酸 > 碳酸 > 苯酚 > HCO_3^-

取代反应



还原反应

与醛、酮的羰基相比，羧基中的羰基较难发生加成反应，只有在特定条件或催化剂作用下，反应才能进行。羧酸很难通过催化加氢的方法被还原，**用氢化铝锂能将羧酸还原为相应的醇**



α - H 被取代的反应

羧酸分子中的 α - H 较活泼，易被取代。通过羧酸 α - H 的取代反应，可以合成卤代酸，进而制得氨基酸、羟基酸等



酯（羧酸衍生物）

- 定义：**酯是羧酸分子羧基中的 $-\text{OH}$ 被 $-\text{OR}'$ 取代后的产物，结构简写为 RCOOR' 其中 R 和 R' 可以相同，也可以不同，但 R' 不能接氢
- 官能团：** $-\text{COO}-$ （酯基）
- 通式：**饱和一元脂肪酸酯的分子通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ($n \geq 2$)
- 命名：**依据水解后生成的酸和醇的名称来命名：命名时，羧酸的名称写在前面，醇的名称写在后面，去掉「醇」换成「酯」，即命名为「**某酸某酯**」
- 存在：**酯类广泛存在于自然界中，很多鲜花和水果的香味都来自酯。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
- 用途：**日常生活中的饮料、糖果和糕点等常使用酯类香料

物理性质

- 低级酯是具有芳香气味的液体
- 难溶于水，密度一般比水小
- 易溶于苯、 CCl_4 、乙醇等有机溶剂中

化学性质

水解反应（取代反应）：

在酸或碱催化的条件下，酯可以发生水解反应生成相应的酸和醇。酯的水解反应是酯化反应的逆反应。在碱性条件下，酯水解产生的羧酸可以与碱发生反应，使羧酸浓度减小，即减小了生成物的浓度，化学平衡正向移动，使酯的水解程度加大



$\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ 的同分异构体（羧酸、酯、羟基醛）

例如： $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ （11种）

- 羧酸： $\text{C}_3\text{H}_7\text{—COOH}$ （丙基有2种不同结构）
- 酯（4种）
 $\text{H—COO—C}_3\text{H}_7$ （2种）、 $\text{CH}_3\text{—COO—C}_2\text{H}_5$ （1种）、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—COO—CH}_3$ （1种）
- 羟基醛（5种）
 $\text{C}^1\text{—C}^2\text{—C}^3\text{—CHO}$ （3种）、 $\text{C}^1\text{—C}^2(\text{C}_1)\text{—CHO}$ （2种）

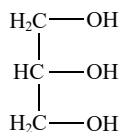
例如： $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ （25种）

- 羧酸： $\text{C}_4\text{H}_9\text{—COOH}$ （丁基有4种不同结构）
- 酯（9种）
 $\text{H—COO—C}_4\text{H}_9$ （4种）、 $\text{CH}_3\text{—COO—C}_3\text{H}_7$ （2种）、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{—COO—C}_2\text{H}_5$ （1种）、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{—COO—CH}_3$ （2种）
- 羟基醛（12种）
 $\text{C}^1\text{—C}^2\text{—C}^3\text{—C}^4\text{—CHO}$ （4种）、 $\text{C}^4\text{—C}^3\text{—C}^2(\text{C}_1)\text{—CHO}$ （4种）、 $\text{C}^1\text{—C}^2(\text{C}_1)\text{—C}^3\text{—CHO}$ （3种）、 $\text{C}^1(\text{C}_2)_3\text{—CHO}$ （1种）

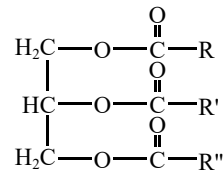
- 能与 NaOH(aq) 反应：4（中和）+9（水解）=13
- 能发生银镜反应：12（醛基）+4（甲酸酯）=16
- 既能与 NaOH(aq) 反应，又能发生银镜反应：4种（甲酸酯）

油脂

1. 定义：高级脂肪酸与甘油（丙三醇、



2. 结构：



其中 R、R'、R'' 可以表示饱和烃基或不饱和烃基

- 简单甘油酯：R、R'、R'' 相同
- 混合甘油酯：R、R'、R'' 不同

天然油脂大都为混甘油酯，且动、植物体内的油脂大都为多种混甘油酯的混合物，无固定熔沸点

注意：油脂不是高分子化合物

3. 分类：

1. 油：常温下呈液态，含有较多不饱和脂肪酸成分（含有碳碳双键）的甘油酯，如花生油、芝麻油、大豆油
2. 脂肪：常温下呈固态，含较多饱和脂肪酸成分的甘油酯，如牛油、羊油

4. 常见高级脂肪酸：

饱和脂肪酸：

- 软脂酸： $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$
- 硬脂酸： $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$

不饱和脂肪酸

- 油酸： $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$
- 亚油酸： $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$

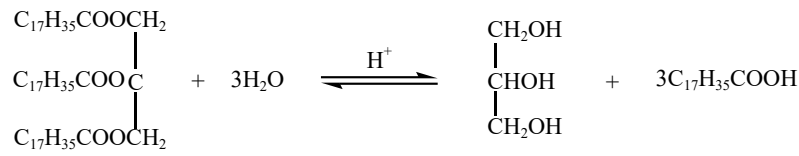
口诀：软15、硬17、油酸不饱17烯；亚油酸再多一个烯；最后均含一羧基

化学性质

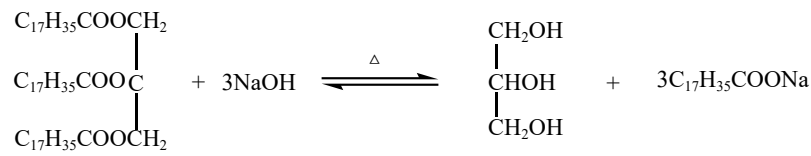
油脂是高级脂肪酸的甘油酯，其化学性质与乙酸乙酯的相似，能够发生水解反应而高级脂肪酸中又有不饱和的，因此许多油脂又兼有烯烃的化学性质，可以发生加成反应

水解反应

1. 酸性水解：油脂在酸性条件下水解生成高级脂肪酸和甘油



2. 碱性水解：油脂在碱性溶液(如KOH或NaOH溶液)中水解，生成甘油和高级脂肪酸盐。高级脂肪酸盐常用于生产肥皂，所以油脂在碱性溶液中水解反应又称皂化反应

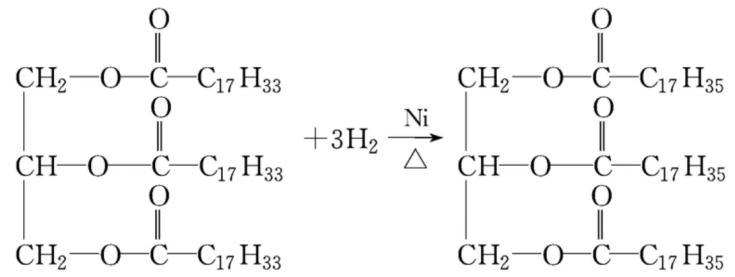


产物甘油与硬脂酸钠称为皂化液

皂化液 $\xrightarrow[\text{盐析}]{\text{饱和NaCl(aq)}}$ 析出 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa(s)}$ $\xrightarrow{\text{过滤}}$... \rightarrow 肥皂

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程度，转化为半固态脂肪这个过程称为油脂的氢化，也称油脂的硬化。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，可以制造肥皂和人造奶油的原料



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。

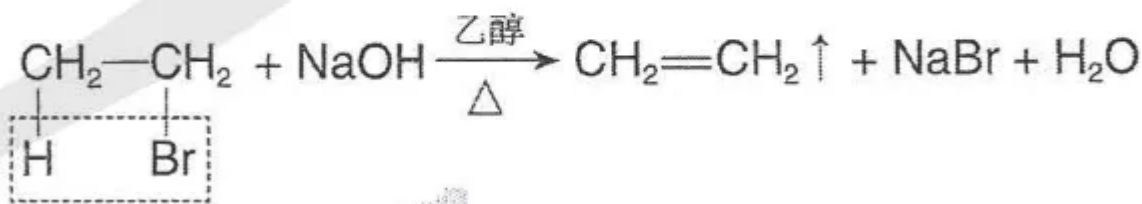
可以看到，试管中有浅黄色沉淀生成，该沉淀是AgBr。溴乙烷可以在NaOH水溶液中发生取代反应，也称溴乙烷的水解反应，羟基取代溴原子生成乙醇和溴化钠。



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：（CH₄与Cl₂的反应）

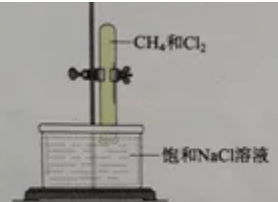


图7-8 甲烷与氯气反应

【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CH₄和半试管Cl₂，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。

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。

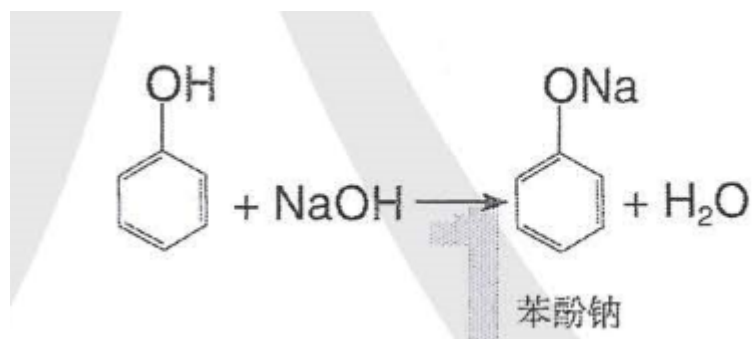
【不要执着地说用热水甚至是开水洗，老老实实用乙醇，靴靴。】

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。

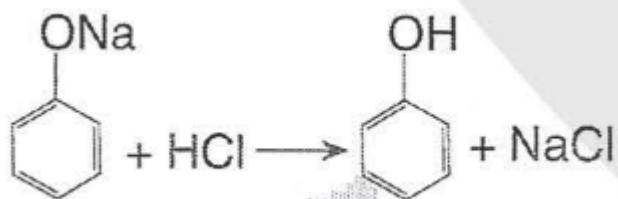
苯酚具有消毒作用

酚的化学性质：

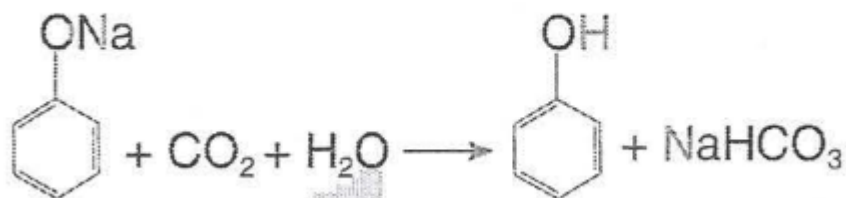
由于苯环与羟基之间的相互作用，酚羟基在性质上与醇羟基有着显著的差异。



醇羟基不能和氢氧化钠反应，但是酚羟基可以。

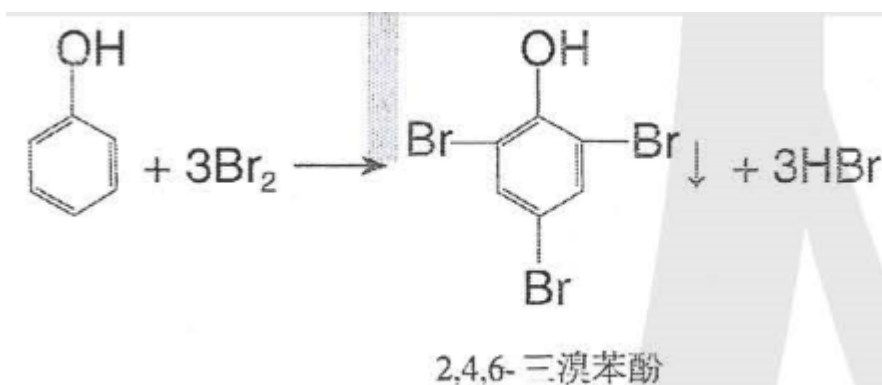


强制弱



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 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 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 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

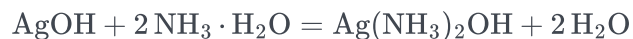
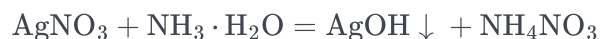
醛 (R-CHO)

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：

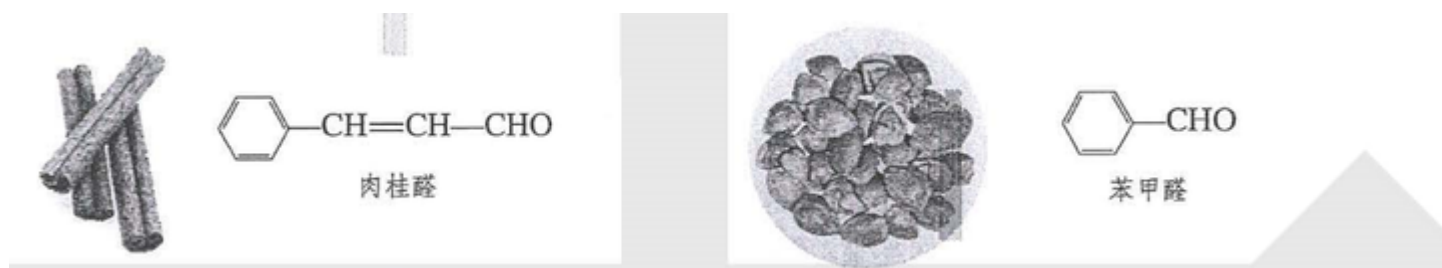


(为了严谨起见，我们不将其表述为《普通高中教科书：生物学》中的斐林试剂相关反应。)

·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。

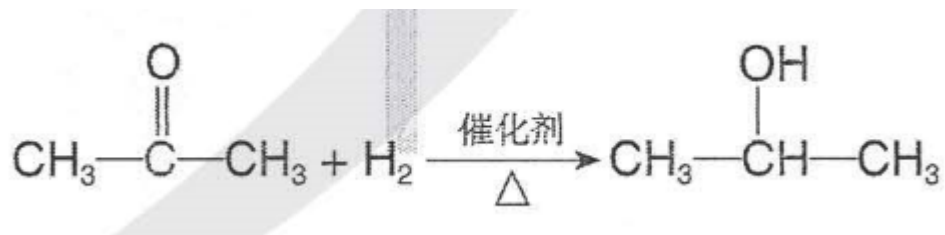
·酮 (R-CO-R')

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

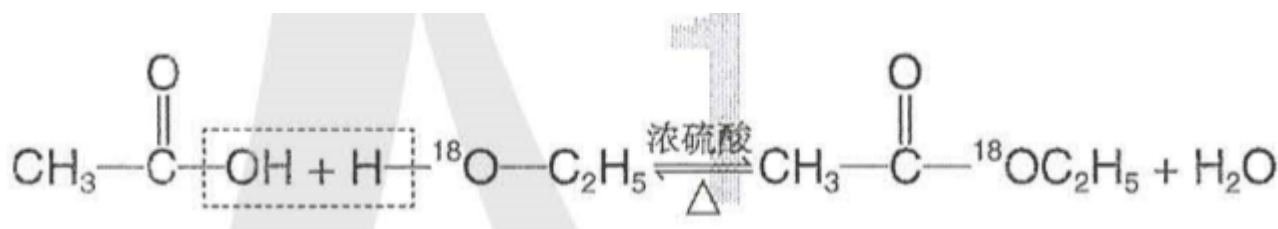
5. 羧酸及其衍生物 油脂

·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

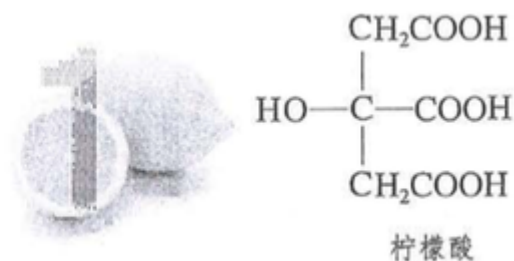
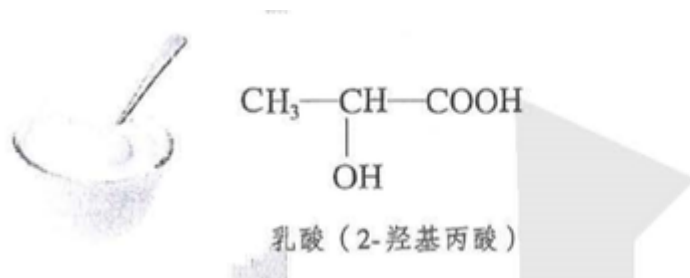


同位素示踪技术：“酸脱羟基醇脱氢”

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（C₆H₅-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：

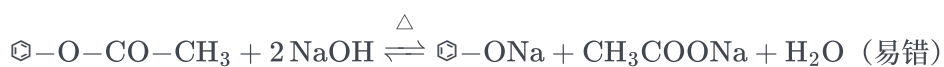


注意酚酯的水解反应：(有苯环都不错，凑合着看吧)

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。

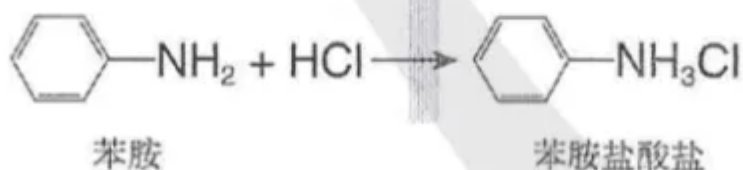
3. 酰胺

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^①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（-NR₂）R和R₂可以是氢原子或者烃基

(2) 酰胺

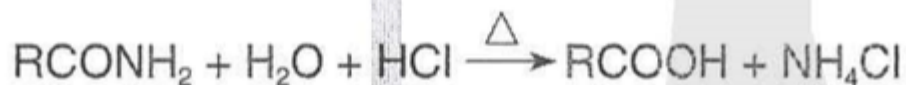
酰胺是羧酸分子中羟基被氨基^①所替代得到的化合物。

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， -NH-CO- 在化学上被称为酰胺键，也叫肽键，是酰胺的官能团。