

普通高中

化学

HUA XUE

教学参考资料

选择性
必修3

有机化学基础

上海科学技术出版社

普通高中

化 学
教学参考资料

选择性必修 3 有机化学基础

上海科学技术出版社

主 编：麻生明 陈 寅
副 主 编：王全瑞 占小红
编写人员：王 辉 匡云艳 孙兴文 李子明 杨海艳 徐凯里

图书在版编目（C I P）数据

普通高中化学教学参考资料·选择性必修3 有机化学基础 / 上海市中小学（幼儿园）课程改革委员会组织编写；麻生明，陈寅主编。-- 上海：上海科学技术出版社，2023.8 (2025.8重印)
ISBN 978-7-5478-6159-2

I. ①普… II. ①上… ②麻… ③陈… III. ①中学化学课—高中—教学参考资料 IV. ①G634.83

中国国家版本馆CIP数据核字(2023)第069333号

责任编辑：张明睿

封面设计：诸梦婷

普通高中 化学教学参考资料 选择性必修3 有机化学基础

上海市中小学（幼儿园）课程改革委员会组织编写

出 版 上海世纪出版(集团)有限公司 上海科学技术出版社
(上海市闵行区号景路 159 弄 A 座 9F~10F 邮政编码 201101)

发 行 上海新华书店

印 刷 上海中华印刷有限公司

版 次 2023 年 8 月第 1 版

印 次 2025 年 8 月第 3 次

开 本 890 毫米×1240 毫米 1/16

印 张 18

字 数 469 千字

书 号 ISBN 978-7-5478-6159-2/G · 1162

定 价 54.00 元

● 目录 ●

第1章 认识有机化学 1

本章概述	1
1.1 有机化学的建立和发展	5
1.2 有机化合物的结构	10
1.3 有机化合物的命名	18
本章教学案例	23
本章教学问题讨论与教学资源链接	29
本章习题分析与答案	36

第2章 烃和卤代烃 38

本章概述	38
2.1 脂肪烃	42
2.2 芳香烃	48
2.3 卤代烃	55
本章教学案例	60
本章教学问题讨论与教学资源链接	81
本章习题分析与答案	101

第3章 烃的含氧衍生物 104

本章概述	104
3.1 醇和酚	107
3.2 醛和酮	116
3.3 羧酸及其衍生物	122
本章教学案例	129

本章教学问题讨论与教学资源链接	147
本章习题分析与答案	154

第4章 生物大分子与合成高分子 157

本章概述	157
4.1 生物大分子	160
4.2 合成高分子	172
本章教学案例	183
本章教学问题讨论与教学资源链接	194
本章习题分析与答案	208

第5章 有机化合物的合成与研究 211

本章概述	211
5.1 有机合成初步	214
5.2 研究有机化合物的一般方法	222
本章教学案例	230
本章教学问题讨论与教学资源链接	238
本章习题分析与答案	254

《化学练习部分》参考答案 258

第1章 认识有机化学

本章概述

本章地位和内容结构

一、本章地位

有机化合物是人类生存和发展的重要物质基础。通过高中化学必修部分的学习,学生已了解部分有机化合物的组成、结构、性质及其应用,在此基础上,本章将引领学生了解有机化学的建立与发展历程,帮助学生进一步了解有机化合物的结构特点、分类和命名,为后续有机化学的学习奠定重要的知识基础。

本章主要学习有机化学的发展历程、研究领域,以及在提高生活质量和改变生活方式上的重要作用,利用原子结构和化学键知识帮助学生理解有机化合物中碳原子的成键特征、成键方式及有机化合物的空间结构和表示方法,认识有机化合物的同分异构现象,了解有机化合物多样性的原因、分类依据和分类方法,进而较为系统地学习有机化合物的命名方法。

二、《课程标准》要求

本章内容对应《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》(以下简称《课程标准》)“课程内容”中“选择性必修课程”的“主题1：有机化合物的组成与结构”中的“有机化合物的分子结构”“有机化合物中的官能团”和“有机化合物中的化学键”。本章的具体内容要求和学业要求见表1-1。

表1-1 第1章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
有机 化 合 物 的 分 子 结 构	认识有机化合物的分子结构决定于原子间的连接顺序、成键方式和空间排布,认识有机化合物存在构造异构和立体异构等同分异构现象。	1. 能判断有机化合物分子中碳原子的饱和程度、键的类型,分析键的极性。 2. 能依据有机化合物分子的结构特征分析简单有机化合物的某些化学性质。 3. 能辨识同分异构现象,能写出符合特定条件的同分异构体,能举例说明立体异构现象。

内容要求		学业要求
有机化合物中的官能团	认识官能团的种类(碳碳双键、碳碳三键、羟基、氨基、碳卤键、醛基、酮羰基、羧基、酯基和酰胺基),从官能团的视角认识有机化合物的分类,知道简单有机化合物的命名。	1. 能辨识有机化合物分子中的官能团。 2. 能写出烃及其衍生物的官能团、简单代表物的名称。
有机化合物中的化学键	认识有机化合物分子中共价键的类型、极性及其与有机反应的关系。	

本章学习主要促进学生“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”“科学态度与社会责任”等方面化学学科核心素养的发展,具体要求如下:

- 通过对有机化学发展史及其研究领域的学习,感知有机化学世界的神奇与奥秘,欣赏有机化学对提高人们生活质量和促进社会发展的重要作用。
- 能初步根据有机化合物分子结构中碳原子的成键特点、共价键的类型和共价键的极性对有机化合物的化学性质及其反应规律进行分析预测,深化对“结构决定性质”的认识。
- 能辨识常见有机化合物的碳链异构、位置异构和官能团异构,通过书写符合特定条件的同分异构体的结构简式,进一步从微观层面理解有机化合物结构的复杂性。
- 能依据有机化合物的碳骨架和官能团对常见有机化合物进行分类,初步形成基于分类对有机化合物进行研究的意识。
- 在掌握烷烃的系统命名的基础上,初步了解烯烃、炔烃以及苯的同系物的命名,培养有序思维能力和体会科学研究方法的重要性。

三、教材的内容结构

本章包括以下三个部分的内容:第一部分,有机化学的建立与发展。主要介绍有机化学的形成和发展历程、研究领域,有机化学在提高人们生活质量和促进社会发展上的重要作用。第二部分,有机化合物的结构。主要介绍有机化合物分子结构中碳原子的成键特征、共价键的类型和共价键的极性及其对化学性质的影响,有机化合物结构的表示方法(结构式、结构简式和键线式);引入有机化合物的同分异构现象,介绍构造异构(碳链异构、位置异构和官能团异构)以及立体异构(顺反异构和对映异构);介绍有机化合物的分类,重点介绍以碳骨架和官能团为依据的分类。第三部分,有机化合物的命名。系统介绍有机化合物的命名,包括普通命名法和系统命名法,重点介绍烷烃的系统命名法,在此基础上迁移总结出烯烃、炔烃的系统命名以及苯的同系物的命名。本章教材的内容结构如图 1-1 所示。

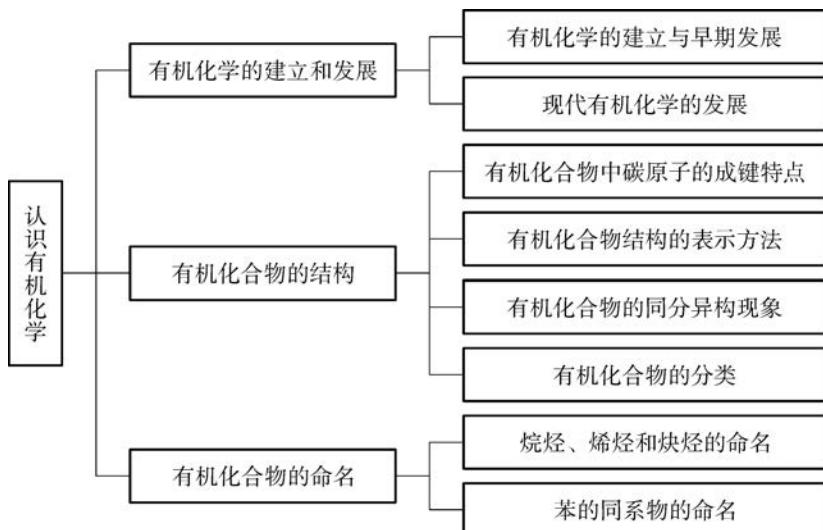


图 1-1 第 1 章内容结构

▶ 本章教学与课时建议

一、教学建议

1. 结合丰富生动的化学史实和具体的研究及应用实例,向学生展现有机化学的发展历程及其价值

“有机化学的建立和发展”一节具有特殊的教学地位和重要意义,将为学生系统地学习有机化学奠定重要的认识基础和情感基础。在教学中向学生展现有机化学形成与发展的基本历程,让学生体会到有机化学的发展经过了非常复杂且漫长的阶段,该部分主要为叙述性内容,我们可以围绕几个重要发展时期的代表人物的介绍来阐述这一形成与发展的过程,如贝采利乌斯、维勒、范特夫、李比希、霍夫曼等。可以简要介绍其生平,尤其是对有机化学发展的重大贡献,利用这些具体的人物故事吸引学生,培养学生学习有机化学的兴趣。在讲解现代有机化学的研究领域和重要性时,同样要避免简单叙述的处理方式,可结合具体实例,如食物中含有的维生素、葡萄糖、氨基酸,酒中的酒精,衣料中的合成纤维,装修材料中含有的甲醛,汽车使用的汽油、柴油,农业中使用的杀虫剂等。再结合新兴研究领域的具体案例,尤其是中国科学家有突出贡献的研究成果,以此增强学生学习有机化学的动力和民族自豪感。

2. 依托模型搭建活动促进学生对有机化合物结构的认知

本章内容涉及较多有机化合物结构的知识,用举例分析和讲解的方式进行教学,相对比较枯燥,建议将模型搭建活动与有机化合物结构的认知过程进行融合,让学生借助直观的结构模型,加上理性的分析、对比、提炼,从而实现自主构建知识体系。例如,学生搭建了不同碳骨架的模型可关联链烃、环烃;搭建了饱和度不同的模型可关联饱和链烃、不饱和链烃;拆装结构模型可关联同分异构现象等。此外,学生在搭建结构模型的同时练习书写结构式和结构简式,进行两者的相互印证,实现符号表征和微观结构的统一,进而达成符号表征与微观表征之间的顺利转换。

3. 通过分析总结、练习强化和迁移归纳的过程帮助学生系统学习有机化合物的命名

本章较为系统地介绍有机化合物的命名方法,通过学习,不仅可以让学生区分不同物质,还能利用命名来把握有机化合物分子结构的特殊性和分子组成,是学习有机化学知识的重要基础。因此在学习有机化合物命名时,首先,要让学生认识掌握命名法的重要性。其次,由于命名方法的程序步骤多,需要记忆的内容也多,就需要结合典型的案例来引导学生总结命名的一般步骤,同时还要加强练习并对学生经常犯的错误进行分析,强调注意事项和要点。最后,注重培养学生的主观能动性,以烷烃的系统命名法为基础,让学生自主延伸到烯烃、炔烃的系统命名以及苯的同系物的命名,必要时给予点拨和补充,培养学生自主学习能力和归纳总结能力。

4. 通过必修和选择性必修课程的衔接,帮助学生初步建立有机化合物分子中共价键的类型与极性对物质性质产生影响的认识视角

通过回顾必修课程中甲烷和乙烯的性质,引导学生从甲烷、乙烯、乙炔分子中碳原子的成键类型思考为什么甲烷能发生取代反应,但不能发生加成反应,而乙烯、乙炔却能发生加成反应?初步建立有机化合物分子结构中的共价键的类型对物质性质或反应规律的影响的认识。在此基础上,引导学生分析乙醇分子中的极性键和非极性键,结合乙醇与钠的反应、乙醇与乙酸的酯化反应,分析说明乙醇中的氢氧键和碳氧键的极性都较强,在反应中更容易发生断裂,帮助学生理解有机化合物分子中共价键的极性对物质性质的影响。

二、课时建议

1. 1 有机化学的建立和发展	1 课时
1. 2 有机化合物的结构	3 课时
1. 3 有机化合物的命名	2 课时

1.1 有机化学的建立和发展

教学目标

- 通过对有机化学的初步形成、发展历程及其研究领域的学习,了解有机化学发展过程中遇到的挑战和机遇,增强对有机化学的学习兴趣。
- 认识有机化学的发展对提升人们生活质量和促进社会发展的重要作用。
- 了解有机化学和有机化合物的定义。

教材解析

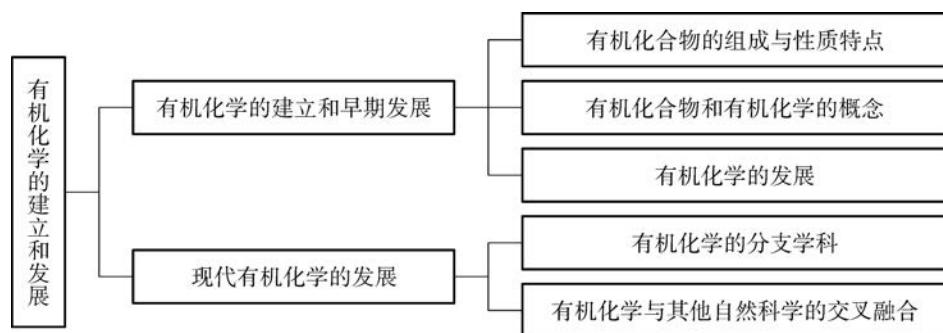
一、教材设计思路

教材在节引言中简明扼要地向学生介绍了有机化学学科的基本信息,指出有机化学是研究有机化合物的结构、性质、制备、应用及其理论方法的学科。该学科呈现出与其他学科交叉融合发展的趋势,并为国防、医药、材料、能源等方面科技发展做出了重要贡献。

在介绍“有机化学的建立和早期发展”时,从学生较为熟悉的、具有悠久历史的酿酒、造纸、制备染料、提炼油脂等生产实践出发,让学生认识到伴随着人类文明发展的很多生产实践与有机化合物有关。接着,教材通过表 1.1 呈现萘、葡萄糖和氯化钠的熔、沸点数据信息,引导学生对从动植物体中提取的某些物质与无生命体中的物质进行比较,认识前者的主要特点,再引出“生命力”理论视角下的有机化合物和有机化学的概念。紧接着,教材指出尿素、草酸、醋酸等一大批天然有机化合物相继被人工合成,打破了有机化合物的“生命力论”,由此从元素组成上重新对有机化合物和有机化学进行界定,并强调有机化合物与无机物之间没有绝对的界限,从而帮助学生清晰地了解到有机化学形成和发展初期的基本情况,对有机化合物和有机化学形成正确的认识。教材沿着学科发展的历史足迹,用图 1.1 概要地向学生展现了有机化学成为独立专业领域后,一些重要的发现和突破往往都伴随着理论和实验方法的发展,让学生感知理论和科学方法的发展对于学科发展的重要意义。

在“现代有机化学的发展”中,教材首先介绍了 20 世纪有机化学领域形成了诸多分支学科,并重点介绍了有机合成化学和有机分析的主要研究任务及其重要性,特别结合了青蒿素的提取、有机分析走向更为高效的仪器分析等,让学生对有机化学的分支领域有更深入的了解。接着教材将视线推进到 21 世纪的有机化学,指出有机化学不仅能合成出更多具备各种特定性能的分子以满足不同需要,为生产和技术部门提供尽可能多的新物质、新材料,而且还能与其他自然科学进行深度的交叉融合,从而产生了新兴的交叉学科。教材借助图例和链接学科栏目等向学生初步介绍这些交叉学科领域的框架和对社会发展的积极作用,旨在引发学生对学科前沿的关注和兴趣。

二、本节内容结构



1.1

有机化学的建立和发展

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

有机化学的建立和早期发展

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

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

表1.1 萘、葡萄糖和氯化钠的熔、沸点

物质	熔点 /℃	沸点 /℃
有机化合物	萘	80.2
	葡萄糖	150
无机物	氯化钠	801

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

19世纪20年代以后，尿素、草酸、醋酸等一大批天然有机化合物相继被人工合成，这些成就打破了有机化合物的“生命力论”，同时也提示人们，需要重新对有机化合

三、教材分析

可以结合之前学习的知识进一步补充总结：溶解性——大多数有机化合物不溶于水，易溶于有机溶剂，无机物一般溶于水，而不溶于有机溶剂；可燃性——有机化合物多数可以燃烧，无机物多数不可燃烧；化学反应——有机反应一般较复杂，副反应多，速率较慢；无机反应一般较简单，副反应少，速率较快。

可引用维勒所说“我应当告诉您，我制造出尿素并不求助于肾或动物——无论是人或犬”，引导学生体悟维勒利用尿素合成打破生命力论的意义。

3



- 通过对有机化学与日常生活、工农业生产、生命科学等联系紧密的内容进行交流与讨论，引导学生认识有机化学在促进人类文明可持续发展中发挥着日益重要的作用。
- 使学生感受到有机化学与其他学科的交叉渗透日益增多，已成为新兴领域的基础学科之一。

组织学生查阅有关资料,从有机化合物的发现与合成、经典有机化学理论和实验技术的发展两个方面了解有机化学的建立与早期发展。例如,从拉瓦锡发现有机化合物燃烧产生二氧化碳和水,为有机化合物元素定量分析奠定了基础;到李比希采用有机化合物的燃烧,精确测定产生的二氧化碳和水,用测定元素含量的方法,确定了物质的分子式;再到杜马建立氮的分析法。让学生认识到这些定量分析法的建立对于有机化学发展的重要意义。

物进行更为科学的界定,才能更好地促进有机化学的发展。

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

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



图1.1 近代有机化学的发展

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



通过讲述我国有机化学的初期研究以及现代有机化学的发展和重要贡献,帮助学生较为全面地了解我国有机化学的发展历程。

现代有机化学的发展

进入20世纪，随着原子结构的发现，有机化学从实验方法到基础理论都有了巨大的进展，也产生了不少分支学科，包括有机合成化学、高分子化学、天然产物化学、有机分析、有机立体化学等。

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

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

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

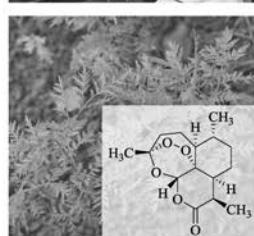


图1.2 屠呦呦与青蒿素

有机化学



图1.3 有机化学领域的不断细化
与融合

链接学科

天然产物化学

天然产物化学是研究源于植物、动物、微生物等天然产物中化学成分的一门学科，是有机化学的一个重要分支，主要研究具有生理活性、在医药及农药等领域



利用学生的生活经验或现代有机化学相关研究领域的典型案例来开展教学，培养学生对有机化学的学习兴趣。

可以为学生补充我国现代有机化学发展的背景：随着有机化学本身的发展及新的化学分析技术、物理方法以及生物学方法的不断涌现，人类在了解有机化合物的性能、反应以及合成方面有了更新的认识和研究手段。此外，材料科学和生命科学的发展，以及人类对于环境和能源的新要求，都给有机化学提出了新的课题和挑战。帮助学生更好地认识有机化学快速发展的基础和意义。

1.2 有机化合物的结构

教学目标

1. 认识有机化合物分子结构中碳原子的成键特点、成键方式及有机化合物的空间结构和表示方法。
2. 能判断典型有机化合物中共价键的类型和极性,能初步根据有机化合物的分子结构特点对其化学性质进行分析预测,深化对“结构决定性质”的理解。
3. 了解有机化合物存在构造异构和立体异构等同分异构现象,能辨识同分异构现象,通过书写符合特定条件的同分异构体的结构简式,从微观层面理解有机化合物结构的复杂性。
4. 了解有机化合物的一般分类方法,并能按照分子组成、分子骨架形状和官能团种类对常见的简单有机化合物进行分类。

教材解析

一、教材设计思路

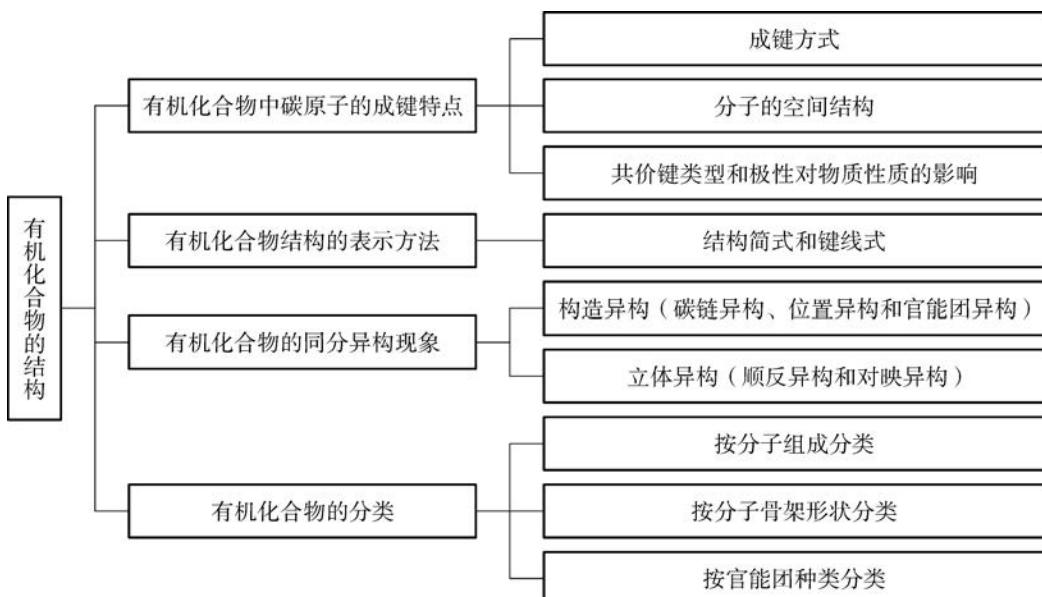
本节主要介绍有机化合物的结构特点、同分异构现象和分类。在回顾了必修部分已经学习的碳原子的结构和成键方式的基础上,本节进一步引导学生将视角落在共价键的类型和极性上。教材用图1.5梳理了有机化合物分子中碳原子形成的单键、双键和三键,并通过“书写表达”栏目引导学生书写甲烷、乙烯和乙炔分子的电子式、结构式和结构简式,分析和总结包含不同类型共价键的分子的空间结构特点。“想一想”(教材第9页)中要求学生结合所提供的共价键的键长和键能数据,分析预测乙烯、乙烷、乙炔等通入溴的四氯化碳溶液的现象,让学生学会从化学键类型的视角出发分析物质的性质。紧接着,引出共价键的极性对有机化合物的化学性质也具有重要影响,并简单介绍了极性键和非极性键,再通过“想一想”(教材第10页)让学生分析乙醇分子中的极性键和非极性键,预测乙醇分子中易于发生反应的位置,从而帮助学生建立另一个从化学键分析预测有机化合物性质的视角——共价键的极性。

在认识有机化合物分子结构中碳原子的成键特点、成键方式和有机化合物空间结构的基础上介绍“有机化合物的表示方法”。教材以正己烷、乙酸乙酯为例对键线式进行介绍,并借助“书写表达”(教材第10页)要求学生书写 C_5H_{12} 的三种同分异构体的结构简式和键线式,旨在加深学生对键线式的理解,同时也为接下来同分异构现象的学习做了必要铺垫。

在“有机化合物的同分异构现象”部分,教材首先结合了 C_5H_{12} 的同分异构体引出构造异构中的碳链异构,继而结合具体实例介绍构造异构中的位置异构和官能团异构。在介绍立体异构时,重点介绍了顺反异构现象,提供互为顺反异构体的有机化合物的性质信息,深化学生对“结构决定性质”的理解;通过“想一想”(教材第12页)分析2-丁炔是否存在顺反异构体,总结产生顺反异构现象的条件。最后,教材结合互为实物与镜像的图例简单介绍了对映异构现象。

在学习了有机化合物的结构特点和同分异构现象之后，学生认识了有机化合物结构的复杂性，也意识到要基于分类来认识和研究有机化合物。在“有机化合物的分类”部分，教材依据碳骨架和官能团对有机化合物进行系统分类。基于学生已经学习了乙烯中的碳碳双键、乙醇中的羟基和乙酸中的羧基等官能团，教材用图 1.9 将学生对官能团的认识拓展到氨基、醛基、酮羰基等常见官能团。该部分为有机合成构建碳骨架和官能团的学习也奠定了基础。

二、本节内容结构



三、教材分析

1.2

有机化合物的结构

学习聚焦

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

知识回放

- 烷烃的同分异构现象
- 甲烷、乙烯、乙炔与苯的结构特点

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

有机化合物中碳原子的成键特点

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

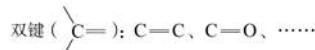
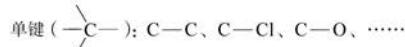


图1.5 有机化合物中碳的成键方式

书写表达

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

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



1. 引导学生观察甲烷、乙烯、乙炔的电子式、结构式，以发现碳原子之间或碳原子与其他原子共用电子对的情况与形成单双键的对应关系。
2. 结合教材必修二的知识基础，引导学生说出甲烷、乙烯与乙炔的分子空间构型，再利用甲烷、乙烯和乙炔等的分子球棍模型，让学生通过观察、分析和比较，进一步总结出碳原子形成单键、双键、三键时的结构特征。

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

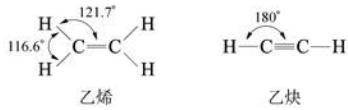


图1.6 乙烯、乙炔分子结构示意图



2

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

表1.2 几种碳碳键的键长与键能

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

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

^① 本书中如非特别注明溶剂，均为水溶液。

通过比较甲烷、乙烯、乙炔中的碳原子所连原子数目的不同引出饱和碳原子和不饱和碳原子的概念，基于碳原子价键总数为4，指出饱和碳原子所连原子数目为4，不饱和碳原子所连原子数目小于4。

只需要让学生知道键长和键能是了解共价键强弱和性质的参数，能反映其强弱或差异即可。



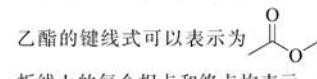
教师可以组织学生对碳碳单键、双键、三键的键长、键能进行比较，再结合乙烯、乙烷分别通入溴的四氯化碳溶液出现的现象，分析碳碳单键、双键、三键的强弱及其性质。

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



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

有机化合物结构的表示方法

有机化合物分子的结构可以用结构式或结构简式来表示。除此以外，键线式也是表示有机化合物结构的常见方法，例如正己烷的键线式可以表示为 ，乙酸乙酯的键线式可以表示为 。在这些键线式中，折线上的每个拐点和终点均表示一个碳原子，同时省略了结构中的碳原子及与碳原子相连的氢原子。



分子式为 C₅H₁₂ 的烷烃一共有三种，分别在下表中写出它们的结构简式与键线式，分析它们结构中的相同点和不同点。

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

① 由于碳原子与氢原子吸引电子能力相近，碳氢键的极性较弱。



- 通过乙醇结构和性质的分析，初步理解键的极性对有机化合物性质的影响，形成从键的类型、极性等去认识有机化合物的性质的方法。
- 通过书写戊烷的电子式、结构式、键线式和结构简式，引导学生进一步总结电子式、结构式、键线式和结构简式的关系。
- 极性键和非极性键、σ 键和 π 键等共价键的分类是认识有机化合物结构与性质的基础，也是教材选择性必修 2 中的重点内容。

拓展视野

分子的立体结构表示

结构式和结构简式均不能表示分子真实的立体结构。例如甲烷分子呈正四面体形，但结构式却显示碳氢原子在一个平面上。为了正确表示分子的立体结构，化学家在平面上加入第三维坐标，以“—”表示在纸平面上的化学键；“/”表示位于纸平面前方、指向观察者的化学键；“\”表示位于纸平面后方、远离观察者的化学键，这种表示方法叫做楔形式。

图 1.7 表示了甲烷、乙烷与丙烷的楔形式和球棍模型的对应关系。

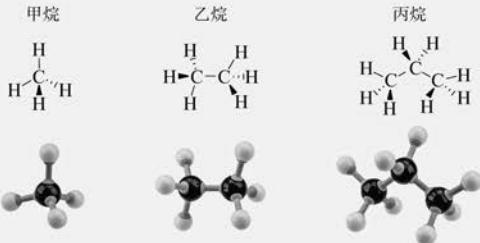


图 1.7 甲烷、乙烷与丙烷的楔形式与球棍模型

楔形式、锯架式、纽曼投影式和费歇尔投影式是 4 种表示分子立体结构的方式，它们之间的相互转换是立体化学的基础知识，但在高中阶段不作要求。结合球棍模型与楔形式，引导学生初步建立立体化学的观念。

有机化合物的同分异构现象

大多数有机化合物都存在同分异构体，这是造成有机化合物数目繁多的主要原因之一。

如果不考虑分子的空间结构，仅是组成分子的原子排列顺序及连接方式不同而产生的异构体，称为构造异构。构造异构分为三类：像 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$ 这样，由于碳原子排列顺序差异，形成不同的碳骨架而产生的同分异构现象，称为碳链异构；像 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 与 $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$ 这样，具有相同官能团，但是官能团在碳骨架上的位置不同而产生的同分异构现象，称为位置异构；像 $\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}$ 这

由于学生认识的有机化合物类型还较少，接触的有机化合物不多，不宜做过多的拓展，如单炔烃与二烯烃或环烯烃。



- 回顾丁烷两种同分异构体的结构，引出同分异构现象、概念以及碳链异构体。
- 分析典型物质的结构，介绍位置异构（如 1-丁烯和 2-丁烯）、官能团异构（如乙醇和甲醚）以及立体异构（顺反异构、对映异构）。

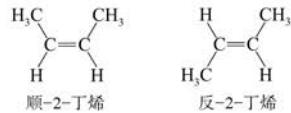
产生顺反异构的条件：一是分子中存在限制旋转的因素（如不饱和键），二是每个不能自由旋转的碳原子必须连接2个不同的原子或原子团。

引导学生观察图1.8，了解到互为实物和镜像关系，但彼此又不能重合的两个分子称为对映异构体。对映异构现象属于同分异构现象中的立体异构，对此内容不宜拓展到手性碳、手性分子等概念。

芳香族化合物是指包含苯环的化合物，可分为芳香烃和芳香烃的衍生物。芳香烃指的是含有苯环的烃，苯及苯的同系物属于芳香烃。此外，还有一类是两个或多个苯环合并而形成的称为稠环芳香烃。

样，因官能团种类不同而产生的同分异构现象，称为官能团异构。

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



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

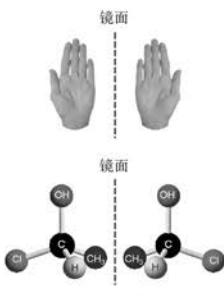


图1.8 对映异构现象

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

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

有机化合物的分类

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

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



1. 让学生观察顺-2-丁烯和反-2-丁烯的结构，并提示学生碳碳双键连接的原子或原子团虽然相同，但由于不能绕键轴旋转，所以上述两种分子不是同种分子，从而引出顺反异构现象。
2. 可以展示顺-2-丁烯和反-2-丁烯的熔沸点、密度等数据，帮助学生了解互为顺反异构体的两种分子因为结构的差异而引起的性质差异。
3. 在学习各种同分异构现象后，用知识结构图进行总结：同分异构体分为构造异构和立体异构两类。构造异构又分为碳链异构、位置异构和官能团异构，而立体异构又分为顺反异构、对映异构。

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

常见有机化合物的主要分类如图 1.9 所示。

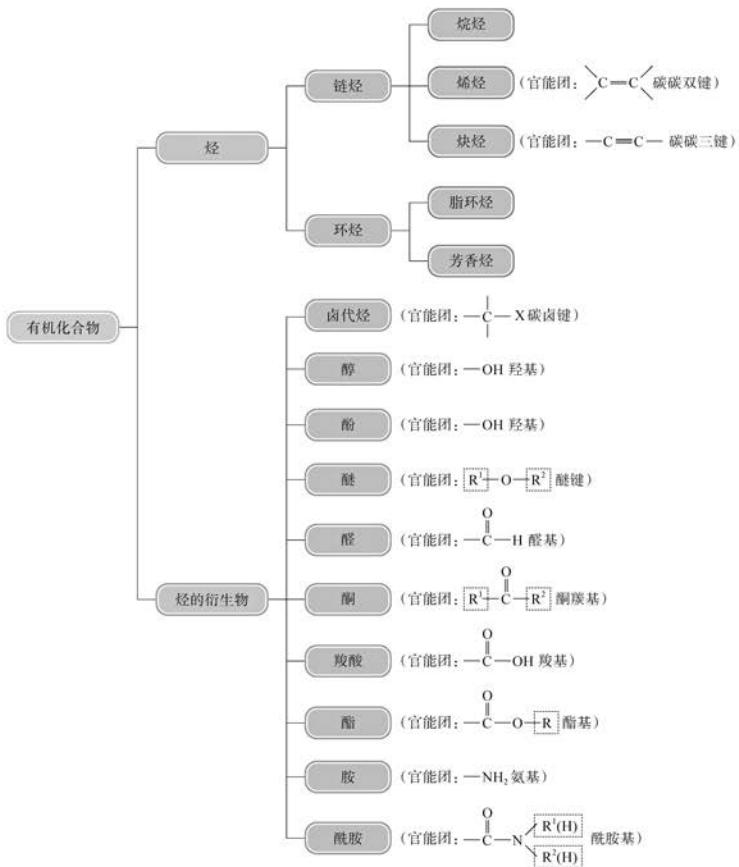


图 1.9 常见有机化合物的主要分类

回顾教材必修二中已学习的官能团的概念,引导学生理解官能团对有机化合物特殊性质的决定性作用以及对有机化合物进行分类时作为依据的意义。



学生之前已学过官能团的概念,并认识了不饱和键、羟基、羧基等。此处系统地整理了有机化合物的官能团,并据此对有机化合物进行了分类,不需要做更深入的介绍和对比。

1.3 有机化合物的命名

教学目标

1. 知道有机化合物的普通命名法。
2. 掌握烷烃的系统命名法。
3. 通过比较和归纳等方法,学会烯烃、炔烃、苯的同系物的命名,发展知识归纳总结和迁移的能力。

教材解析

一、教材设计思路

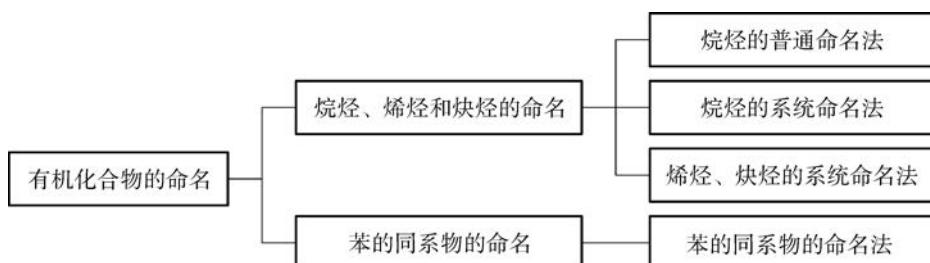
本节前言指出有机化合物结构复杂、种类繁多,需要对有机化合物加以命名,并指出烷烃分子结构相对简单,可以看作是其他烃和烃的衍生物的母体,因此有机化合物的命名以烷烃命名为基础,这为本节从烷烃命名再延伸到烯烃、炔烃、苯的同系物的命名铺设了线索。

教材首先呈现了一组常见有机化合物的普通命名,提出随着碳原子数的增加普通命名法不再适用,引出系统命名法,再结合实例,详细介绍了烷烃系统命名法的基本步骤,并通过“书写表达”(教材第17页)让学生进行烷烃系统命名的练习。

在学习烷烃系统命名法的基础上,对比烯烃、炔烃与烷烃的结构特点,提出烯烃和炔烃系统命名的主要规则,辅以实例介绍和书写练习,强化学生对命名规则的理解。

苯的同系物的命名仍然以烷烃的命名为基础,结合实例依次介绍有一个取代基、有两个或多个取代基时苯的同系物的命名。

二、本节内容结构



1.3 有机化合物的命名

学习聚焦

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

知识回放

- 甲基、乙基的结构简式
- 烷烃的普通命名法

资料库

常见的烷基

CH ₃ —	甲基
CH ₃ —CH ₂ —	乙基
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	(正)丙基
CH ₃ —CH— CH ₃	异丙基
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	(正)丁基
CH ₃ —CH—CH ₂ — CH ₃	异丁基
CH ₃ —CH ₂ —CH— CH ₃	仲丁基
CH ₃ —C— CH ₃	叔丁基

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

烷烃、烯烃和炔烃的命名

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

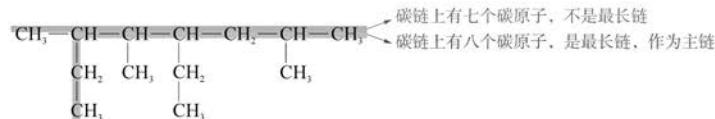
但随着碳原子数目的增加，烷烃的同分异构体数目急剧增加，无法再用普通命名法命名。因此，在有机化学中广泛采用“系统命名法”。

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

1. 烷烃的系统命名

对烷烃进行系统命名时，一般遵循以下规则：

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



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

16

三、教材分析

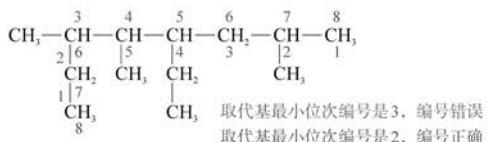
建议将烷烃的系统命名方法作为教学重点。烷烃的系统命名方法是有机化合物系统命名的方法基础，也是学习有机化学的基础。

简单介绍普通命名法，帮助学生了解不同命名方法的特点，以及利用系统命名法对烃进行命名的意义。

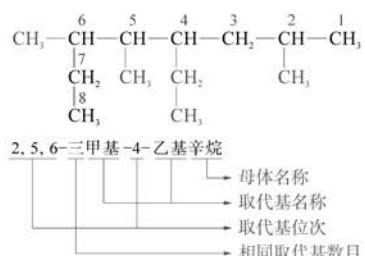


本节的内容是系统地学习有机化合物的命名方法，也是学生学习有机化学的重要环节。通过系统命名可以区别不同物质，获取分子的结构信息，还可以初步推断物质的性质。

引导学生回顾有机化合物的分类、结构特点,以及碳原子的成键特点与连接方式,再结合有机化合物普遍存在的同分异构现象,使得烷烃的系统命名更加容易掌握。

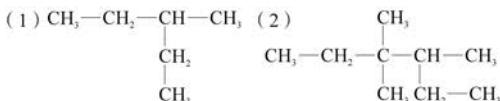


(3) 将取代基的名称写在烷烃名称的前面, 在取代基的前面列出其连接在主链上相应碳原子的编号。如果主链上有相同的取代基, 可以将取代基合并起来, 用“二”“三”等中文数字表示取代基数目, 并在各位次编号数字间用“,”隔开。如果主链上有几个不同的取代基, 就把简单的写在前面, 把复杂的写在后面。汉字与阿拉伯数字之间都用短线“-”隔开。



书写表达

1. 用系统命名法对下列烷烃进行命名。



2. 写出下列烷烃的结构简式。

(1) 2,2,4-三甲基己烷 (2) 2-甲基丁烷

2. 烯烃和炔烃的系统命名

烯烃和炔烃的系统命名与烷烃基本相似, 一般遵循以下规则:

(1) 选择含有碳碳双键或碳碳三键的最长碳链为主



- 结合具体例子, 引导学生归纳烷烃的系统命名法的一般步骤(选主链、编号位、写名称), 培养其自学和归纳能力。
- 通过命名练习强化学生对命名法的理解, 并注意学生在命名时经常出现的错误(如选错主链等), 以改错的形式组织学生展开讨论, 使学生明确产生错误的原因。

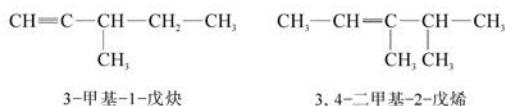
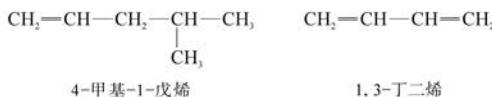
链，称“某烯”或“某炔”。

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

(3) 把支链作为取代基，取代基写法与烷烃相同。

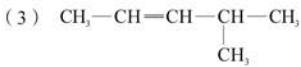
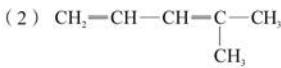
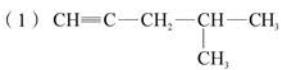
(4) 如果分子中含有多个碳碳双键或碳碳三键时，则分别以每一个碳碳双键或碳碳三键上较小的编号来表示位置，并用“,”隔开，再用“二”“三”等中文数字表示碳碳双键或碳碳三键的数目，如二烯、三炔等。

具体实例如下：



书写表达

用系统命名法对下列不饱和烃进行命名。



苯的同系物的命名

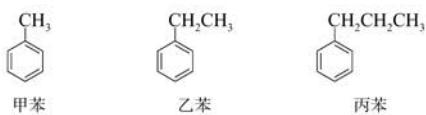
苯分子上的氢原子被烷基取代所得的产物称为苯的同系物。苯的同系物命名时，以苯环作为母体，侧链（即烷基）作取代基，将取代基的名称写在“苯”字的前面，通常“基”字可以省略。例如：



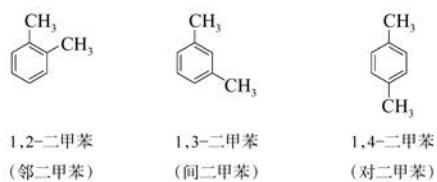
在学生充分掌握烷烃的系统命名法的基础上，先给出简单的烯烃让学生尝试命名，再逐渐增加碳原子个数，让学生归纳总结烯烃的系统命名法，从而实现将系统命名法从烷烃迁移运用到烯烃、炔烃。

烯烃、炔烃的系统命名与烷烃相似，不同点在于主链必须含有不饱和键，书写名称时必须在某烯或某炔前面标明双键或三键的位置。注意引导学生总结和辨析烯烃、炔烃与烷烃系统命名步骤的共性和差异。

当苯的同系物中侧链较复杂时,一般把苯环视为取代基,将较长的碳链视为主链来进行命名。目前不要求学生对此类复杂的苯的同系物进行命名。



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

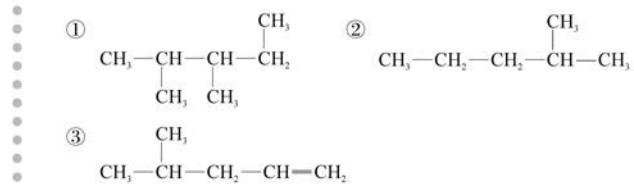


学习指南

例题导引

问题: • 以下几种烃的命名均有错误,请分析原因。
 ① 2,3,4-三甲基丁烷 ② 4-甲基戊烷
 ③ 2-甲基-4-戊烯

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



19

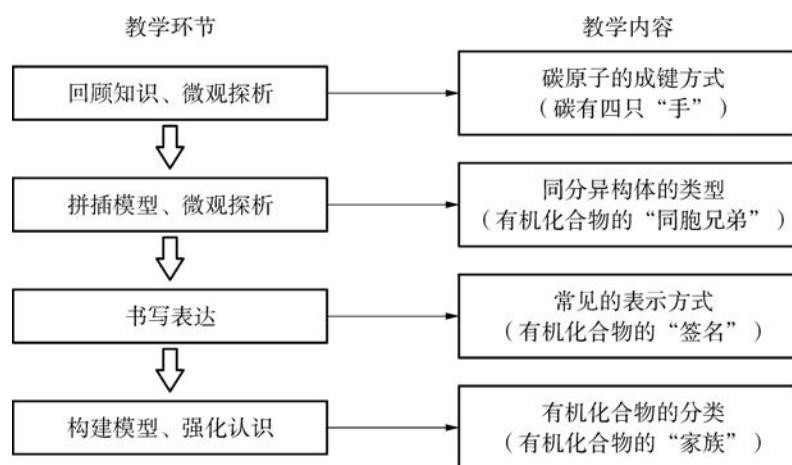


注意把握教学的难度,其他有机化合物的系统命名在后续章节中还会进行简单的介绍,在此处不宜拓展太多。

本章教学案例

有机化合物的结构

教学流程



教学过程

片段 1：碳原子的成键方式

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】自然界中有机化合物纷繁复杂,形态各异,给我们的生活、生产带来很多的便捷和惊喜,也为人类的健康提供了更多的帮助。</p> <p>【提问】结合已有的知识,你能说说有机化合物为何如此繁多复杂?这与碳原子的结构特点有什么联系吗?</p>	<p>【观看】激发兴趣,明确学习对象。</p> <p>【回答】回顾必修部分,结合教材相关知识,回答问题。</p>	由生活、生产中有机化合物入手,激发学生学习兴趣,让学生回忆必修部分有关有机化学的学习内容。从微观角度解释宏观现象,并能与教材进行初步的联系,为后续的教学铺垫。
<p>【过渡】碳原子在成键过程中,4个价键相当于4只“手”。</p> <p>【任务】请运用价键理论,画出常见的碳碳、碳氧、碳氮形成的化学键。</p> <p>【展示】学生画出的不同化学键。</p> <p>【引导】共价键的极性。</p> <p>【提问】还能从什么角度对上述化学键进行分类?</p>	<p>【倾听】</p> <p>【小组合作】回顾相关知识,画出共价键。</p> <p>【观察思考】简单评价,完善小组所画的共价键。</p> <p>【观察分析】根据共价键是否有极性进行分类。</p> <p>【思考回答】根据共用电子对数目的不同进行分类,回忆饱和键与不饱和键。</p>	通过问题思考、小组合作等形式,引导学生从不同的角度对有机化合物中常见的化学键进行分类。认识有机化合物中碳原子的成键方式。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【视频】乙烷、乙烯分别通入溴的四氯化碳溶液中。</p> <p>【信息】几种碳碳键的键长、键能。</p> <p>【提问】请描述实验现象并解释原因？</p> <p>【任务】实验室里分子式为 C_2H_6O 的试剂标签模糊了，请设计实验检验该试剂是否是乙醇。</p> <p>【引导】共价键的极性强弱对其化学性质也起到了重要的作用。</p>	<p>【观察思考】描述实验现象，结合所给信息，运用教材相关知识进行解释。</p> <p>【小组合作】回顾必修部分乙醇的相关性质，初步理解乙醇分子中的不同共价键的极性强弱对其性质的影响。</p>	通过观察实验现象，结合教材相关知识，从微观角度，解释实验现象。通过任务布置，引导学生从微观角度分析物质性质，进而设计实验解决问题。从微观结构角度分析并解释有机化合物的性质，强化“结构决定性质”的学科思想。

片段 2：同分异构体的类型

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【任务1】请写出 C_5H_{10} 的同分异构体的结构简式。</p> <p>【引导】根据碳链由长到短(支链由无到多)的顺序书写同分异构体。</p> <p>【任务2】若该有机化合物中的一个氢原子发生取代反应，一氯代物有几种？</p> <p>【任务3】若该有机化合物是由烯烃发生加成反应制得的，烯烃有几种？</p> <p>【展示】学生书写的结构简式。</p> <p>【归纳】碳链异构、位置异构的同分异构体的书写方法和规律。</p> <p>【任务4】写出 C_3H_8O 的同分异构体。说说哪些结构可以和钠反应放出氢气。</p> <p>【展示】学生书写的结构简式。</p> <p>【归纳】常见的官能团异构。</p>	<p>【小组合作】书写同分异构体。初步构建书写同分异构体的一般方法。</p> <p>【小组合作】书写结构简式，知道醇类能和钠反应，醚类不能和钠反应。</p> <p>【思考归纳】</p>	通过小组合作的形式，书写简单分子的构造异构体。引导学生自主构建知识框架，在实践中归纳并整理准确书写同分异构体的一般方法。引导学生对已学知识，进行新视角下的分类，进而完善已有的知识框架。
<p>【任务1】请搭建 $CH_3—CH=CH—CH_3$ 的球棍模型。</p> <p>【展示】各小组搭建的球棍模型。</p> <p>【提问】$CH_3—CH=CH—CH_3$ 有几种空间结构，它们有什么特点？</p> <p>【介绍】立体异构中的顺反异构。</p> <p>【任务2】运用球棍模型搭建戊烯的结构，判断哪些具有顺反异构现象。</p> <p>【介绍】柠檬和柑橘中含有柠檬醛，自然界中柠檬醛有顺反两种同分异构体，由于两种浓度比例不同，从而产生不同的气味。</p>	<p>【小组合作】搭建球棍模型，小组交流。</p> <p>【观察交流】</p> <p>【倾听思考】</p> <p>【小组合作】搭建球棍模型，小组交流，归纳整理。</p> <p>【倾听】</p>	通过小组合作的形式，搭建球棍模型，仔细观察，理解有机化合物是有空间结构的。知道顺反异构现象，能判断哪些结构会出现顺反异构现象。知道自然界中的顺反异构现象，激发学习兴趣，体会化学在生产、生活中的运用。
<p>【任务】运用球棍搭建 $CH_3—CHBr—CHCl—CH_3$ 的球棍模型。</p> <p>【引导】有几种空间结构？属于顺反异构吗？它们在空间上有什么特点？</p> <p>【介绍】对映异构，手性碳。</p> <p>【介绍】(1) 手性分子药物在人类历史上发生过的最大一次灾难——20世纪60年代发生的“反应停”事件。(2) 2001年诺贝尔化学奖。(3) 我国科学家在不对称催化领域的卓越贡献。</p>	<p>【小组合作】搭建球棍模型，小组交流。</p> <p>【倾听思考】</p> <p>【倾听】</p>	通过小组合作形式，搭建球棍模型，仔细观察，理解对映异构的有机化合物结构特点。构建同分异构现象常见形式的知识框架，深度构建“结构决定性质，性质决定用途”的化学学科思想。通过真实情境的介绍，深刻认识化学对人类生活、医疗领域作出的重大贡献。

教学设计说明

本章节内容是在必修部分的基础上,对有机化学进行更深入的学习。通过对已有知识(如碳的4个价键、乙醇的性质等)的回顾,并将教材中相关知识(如共价键的饱和性、极性等)进行迁移,能够帮助学生进一步建立起“结构决定性质,性质决定用途”的重要的化学学科思想。

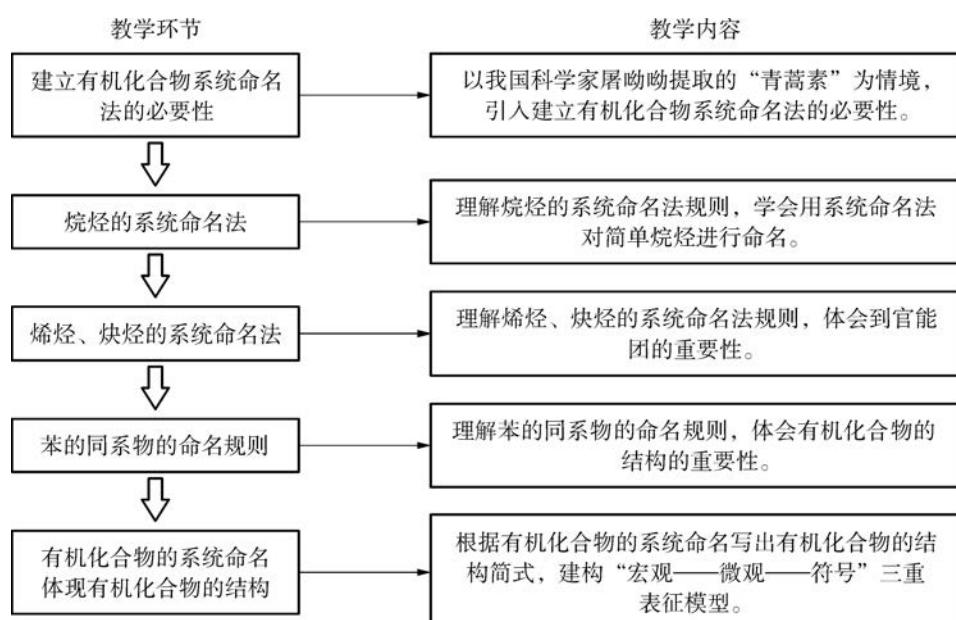
本节课多采用小组合作的活动形式,通过搭建球棍模型,帮助学生理解有机化合物的成键特点,感知其独特的立体结构。在同分异构体的书写中,引导学生通过练习,构建书写构造异构体的一般方法(如先写长主链、再写支链并调整位置,改变官能团类别等),为后续有机化合物命名学习铺垫。同时,利用球棍模型,帮助学生理解立体异构的现象。

通过真实情境的引入和介绍(如柠檬和柑橘类水果不同的气味,手性分子药物的发现等),激发学生的学习兴趣,引导学生感悟化学对人们日常生活、生产的重要作用。知道手性分子药物对人们健康生活的积极作用,为我国科学家的卓越贡献感到自豪。

案例提供者:华东师范大学第一附属中学 陈洁

有机化合物的命名

教学流程



教学过程

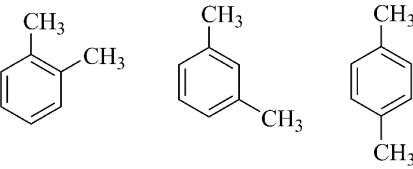
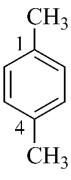
教师活动	学生活动	设计意图
环节1: 建立有机化合物系统命名法的必要性 【情景】我国科学家屠呦呦因成功分离提取出具有抗疟活性的青蒿素而获得诺贝尔奖。科学家们又进一步合成了双氢青蒿素、蒿甲醚。	【感悟】 情境中提及各物质的名称如“青蒿素”“蒿甲醚”并不能体现该有机化合物的组成和结构。	创设情境,激发学生的兴趣和民族自豪感,认识到建立有机化合物系统命名法的必要性。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【问题】青蒿素、双氢青蒿素、蒿甲醚的名称能体现它们的组成和结构吗？</p> <p>【展示】</p> <p>【资料卡片】</p> <p>1892年，各国化学家在日内瓦举行国际化学会议，拟定了有机化合物系统命名法。1930年在比利时的列日召开了国际化学联合会，修订并发展了该命名法。此后经过国际纯粹与应用化学联合会（简称IUPAC）的多次修订。1979年公布的《有机化学命名法》已普遍为各国所采用。中文的系统命名法是由中国化学会根据IUPAC命名法，结合中国文字特点制定的。</p>	<p>【阅读】了解有机化合物命名法的化学史。</p>	<p>了解科学家们为建立有机化合物系统命名法做出的努力，培养社会责任感。</p>
<p>环节2：烷烃的系统命名法</p> <p>【讲述】烷烃结构相对简单，通常被看作是其他烃及烃的衍生物的母体，有机化合物的命名一般也是以烷烃命名为基础。</p> <p>我们先来学习烷烃的系统命名法。</p> <p>【任务1】请同学们阅读课本中的烷烃系统命名法规则，提炼出烷烃系统命名法的要点，并给该烷烃进行命名。</p> <p>CH₃—CH—CH—CH—CH₂—CH—CH₃ CH₂ CH₃ CH₂ CH₃</p> <p>【任务2】请用烷烃系统命名法给下面的烷烃命名。</p> <p>CH₃—CH₂—C(CH₃)₂—CH₂—CH₃</p>	<p>【交流总结】</p> <p>烷烃系统命名法的要点：</p> <ul style="list-style-type: none"> ➢ 选主链称为某烷——“长”； ➢ 主链碳原子编号——“小”； ➢ 描述支链——取代基的名称、位次、相同取代基数目“并”。 <p>2, 5, 6-三甲基-4-乙基辛烷</p> <p>【书写表达】</p> <p>CH₃ CH₃—CH₂—C(CH₃)₂—CH₂—CH₃ CH₃—CH₂—CH₃ 碳链6个碳原子</p> <p>1 CH₃—²CH₂—³C(CH₃)₂—⁴CH—CH₃ CH₃—⁵CH₂—⁶CH₃</p>	<p>在阅读中提取关键信息，学会科学概括和准确表述。</p> <p>应用所学知识，夯实基础，解决问题。</p>

教师活动	学生活动	设计意图
<p>环节 3：烯烃、炔烃的系统命名法</p> <p>【问题】烯烃和炔烃的系统命名与烷烃基本相似，但因为分子结构的差异而有所不同。该烯烃主链为 5 个碳原子，为什么？</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & = & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & & \text{CH}_2 & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & & & \end{array}$	<p>【交流】</p> <p>$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & = & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & & \text{CH}_2 & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & & & \end{array}$</p> <p>主链为 6 个碳原子 ✗</p> <p>$\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & = & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & & \text{CH}_2 & & & & & & \\ & & & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & & & \end{array}$</p> <p>主链为 5 个碳原子 ✓</p> <p>【总结】</p> <p>碳碳双键是官能团，烯烃命名应选择含有碳碳双键的最长碳链为主链。</p>	<p>由认知冲突引发思考。</p> <p>层层推进，认识到官能团的重要性。</p>
<p>【问题 1】该炔烃被命名为：2-甲基-4-戊炔，请问是否正确？</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH} & \equiv & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & & & & \text{CH}_3 & & & & \end{array}$ <p>【任务 1】请同学们在烷烃系统命名法的基础上归纳出烯烃、炔烃命名时遵循的一般规则，并对上述炔烃进行命名。</p>	<p>【交流】</p> <p>不正确。甲基和碳碳三键的位次均错误。</p> <p>【总结】</p> <p>碳碳三键是炔烃的官能团，编号应该遵循官能团位次最小原则。</p> <p>【总结】</p> <p>烯烃、炔烃的命名时遵循的一般规则。</p> <p>正确命名：4-甲基-1-戊炔。</p>	<p>归纳总结，学会科学概括和准确表述。</p>
<p>【问题 2】那如果烃分子中含多个碳碳双键或碳碳三键又该如何命名呢？如图所示分子中含有两个碳碳双键。</p> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & = & \text{CH} & - & \text{CH} & = & \text{C} & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & & & & \text{CH}_3 & & & & \end{array}$ <p>【任务 2】请同学们阅读教材第 18 页。烯烃、炔烃命名(4)中的内容，并给该二烯烃进行命名。</p>	<p>【交流】</p> <p>$\begin{array}{ccccccc} 1 & \text{CH}_2 & = & 2 & \text{CH} & - & 3 & \text{CH} & = & 4 & \text{C} & - & 5 & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & & & & & \\ & & & & & & & & & \text{CH}_3 & & & & \end{array}$</p> <p>名称：4-甲基-1,3-戊二烯</p>	<p>问题驱动，层层深入，进一步体会有机化合物中官能团的重要性。</p>
<p>环节 4：苯的同系物的命名规则</p> <p>【讲述】前面我们学习的是链烃的系统命名法，其碳骨架为链状，不论哪一种烃，系统命名的第一步都是确定主链碳原子数目。而苯的同系物，苯环是分子中的重要结构，因此苯的同系物的命名规则与链烃有较大的差异。例如：</p> <p>这三种苯的同系物的命名就是以苯环作为母体，烷基作取代基。</p> <p>【任务】请同学们阅读教材第 18 页、第 19 页。苯的同系物命名一般遵循的规则，并给下面三种苯的同系物命名。</p>	<p>【交流】</p> <p>1,2-二甲苯 (邻二甲苯)</p> <p>1,3-二甲苯 (间二甲苯)</p>	<p>类比分析链烃和苯的同系物的分子碳骨架，体会有机化合物的结构的重要性。</p> <p>了解苯的同系物命名的一般规则。</p>

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
	 1,4-二甲苯 (对二甲苯)	
<p>环节 5：有机化合物的名称体现有机化合物的结构</p> <p>【讲述】有机化合物的系统命名法可以准确表征有机化合物的分子结构特点，因此，也可以根据有机化合物名称写出有机化合物的结构简式。</p> <p>【任务】请写出下列烃的结构简式。</p> <p>(1) 2,2,3-三甲基戊烷</p> <p>(2) 2-甲基-3-乙基-1-己烯</p>	<p>【交流】</p> <p>(1)</p> $\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & & & \end{array}$ <p>(2)</p> $\begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_2 & = & \text{C} & - & \text{CH} \\ & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ & & & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 \end{array}$	<p>感受有机化合物的结构和有机化合物的命名可以相互表征，建构“宏观——微观——符号”三重表征模型。</p>

教学设计说明

本案例属于第1章第3节的内容。学生已经通过必修部分的学习初步认识了甲烷、乙烯、乙醇、乙酸等有机化合物的结构和性质，能根据有机化合物具有的官能团进行简单的分类。通过对第1章第2节的学习，知道许多有机化合物都有同分异构体，难以再用普通命名法进行命名，因此需要建立一套科学、系统的有机化合物命名规则。

本案例以我国科学家屠呦呦成功提取的“青蒿素”及其转化产物为情境，可以激发学生的兴趣和民族自豪感，认识到建立有机化合物系统命名法的必要性。在烷烃、烯烃、炔烃和苯的同系物的命名教学中，“比较”思维贯穿始终。在烷烃系统命名法的学习过程中，引导学生阅读教材、分析例子，归纳烷烃的系统命名法，并着重发展学生在阅读中提取关键信息和分析总结的能力。在烯烃、炔烃的系统命名法学习过程中，注重创设问题情境，激发学生认知冲突，认识到官能团的重要性，意识到烯烃、炔烃与烷烃命名应有所区别，从而引出烯烃、炔烃的系统命名法。在苯的同系物的命名规则学习的过程中，引导学生关注苯环结构，认识到苯的同系物的命名与链烃有较大差异，由此提出苯的同系物的命名规则。

案例提供者：上海大学附属中学 鄢辉琴

本章教学问题讨论与教学资源链接

一、教学问题讨论

1. 烯烃的立体异构体命名

若烯烃分子中双键的两个碳原子均与不同的基团相连,这时会产生两个立体异构体,可以采用 $Z-E$ 构型来标示这两个立体异构体。即按顺序规则(见教学资源),两个双键碳原子上的两个顺序在前的原子(或基团)同在双键一侧的为 Z 构型(Z configuration),在两侧的为 E 构型(E configuration),如图 1-2 所示。

在采用 $Z-E$ 标示双键构型以前,曾采用顺/反来标示双键的构型,规定连在两个双键碳原子上的相同或相似的基团处于双键同侧称为顺,处在双键异侧的称为反。由于该方法在判断相似基团时会出现一些混淆,现在大多采用 $Z-E$ 构型标示。下面举一例予以说明(图 1-3)。

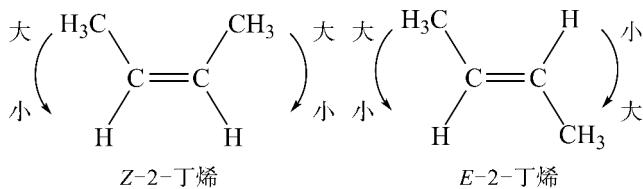


图 1-2

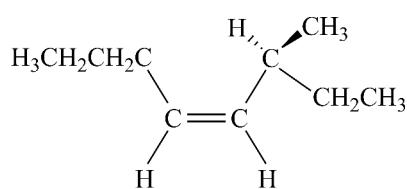
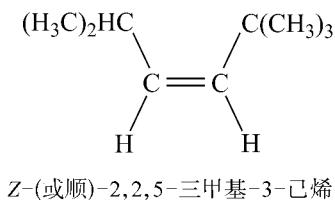


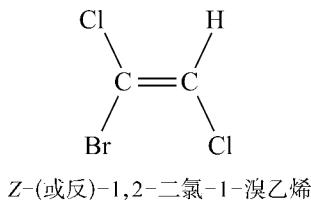
图 1-3

该分子中只有一个官能团: 碳碳双键。选含碳碳双键的最长链为主链。由于双键处于链的中间,因此无论从左向右编号还是从右向左编号,双键的位置号均为 4。在无法根据官能团的位置号来确定编号方向时,应让取代基的位号尽可能小,所以采用自右向左的编号方式。本化合物的 C3 是手性碳,其构型为 S ,分子中的碳碳双键为 Z 构型。因此本化合物的中文名称是(3 S ,4 Z)-3-甲基-4-辛烯,英文名称是(3 S ,4 Z)-3-methyl-4-octene。

下面再看两个命名的实例(图 1-4)。



Z-(或顺)-2,2,5-三甲基-3-己烯



Z-(或反)-1,2-二氯-1-溴乙烯

图 1-4

从上面的命名中可以看到,顺、反与 $Z-E$ 在命名时并不完全一致,即顺型不一定是 Z 构型,反型也不一定是 E 构型。

2. 手性与对映异构现象

手性(chirality)分子在三维空间中不能与其镜像完全重叠,正如人的左右手之间的关系。具有手性

的化合物称为手性化合物,许多手性化合物含有手性中心,例如连有四个互不相同的原子或基团的碳原子,中心的原子被称为不对称中心或手性中心。

大多数不对称性是在 sp^2 杂化的碳原子转化为 sp^3 杂化的原子时形成的,例如羰基、烯胺、亚胺和烯烃等发生化学反应,就有可能在分子中引入手性碳原子。此外,具有四面体结构的其他原子如氮、磷及硫等也可形成手性中心(图 1-5)。



图 1-5

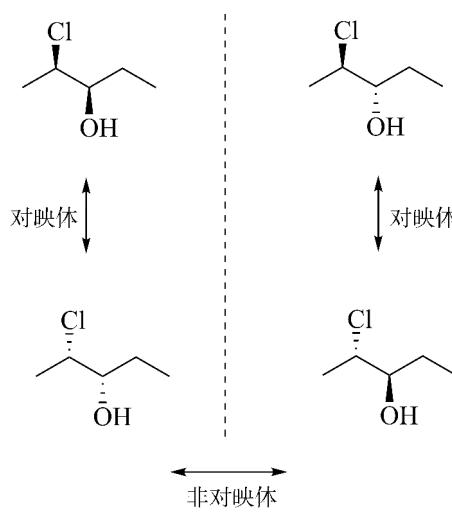


图 1-6

如果一个化合物的分子和其镜像能完全重合被称为非手性分子,而那些与它的镜像不能完全重合的分子则被称为手性分子。不能完全重合的镜像彼此互称为对映异构体,简称对映体。如果一个分子含有一个以上的手性中心,就有出现另一种立体异构现象的可能。通过任何操作均无法重合的立体异构分子称为非对映异构体,简称非对映体。例如,对 2 - 氯戊 - 3 - 醇而言,有图 1-6 中所示的 4 个不同结构,即两对对映体化合物,两对对映体之间不是实物与镜像的关系,此类立体异构体互为非对映体化合物。

对含三个不同取代基的胺而言,三个基团和氮原子上的孤对电子的“假四面体”排列,造成潜在的手性。但由于常温下连接氮原子中心的键快速内翻转,导致这些对映体无法分离。若胺通过

形成季铵盐、叔胺 N -氧化物或通过其他固定键合的途径将孤对电子固定,使内翻转受阻,手性氮化合物的对映体就能被分离得到。和氮相比,与磷原子相连的 $C-P$ 键在室温下翻转较慢,手性膦化合物的两个对映异构体较易得到。手性膦化合物存在于天然产物和药物分子中,在过渡金属催化和有机催化中被广泛关注。

分子的三维结构称为构型,有相对构型和绝对构型之分。早期光学异构体的绝对构型是未知的。为此德国化学家 Hermann Emil Fischer 决定将尽可能多的构型与一个标准结构的构型相关联,并选择了甘油醛作为标准结构。当时,作为标准结构的甘油醛绝对构型尚属未知,被人为设定。在 Fischer 投影式中,右旋甘油醛碳链中的不对称碳原子被画在纸平面上。醛羰基和羟甲基被画成好像是在纸平面的后面,羰基在投影式的顶部,羟甲基在底部。连接在不对称碳原子上的羟基和氢原子被画成水平方向并位于平面的前方,羟基在右边,氢原子在左边。Fischer 将这个构型指定为甘油醛的 D- 构型,用大写的 D 表示。与它相反构型的左旋对映体用大写字母 L 表示(图 1-7)。

按此定义,对于 $R-CHX-R'$ 类型的其他光学活性化合物,其结构式表示为:画出其垂直的主碳链最高编号的原子位于顶部,然后,如果 X 基团(通常为 $-OH$ 、 $-NH_2$ 或卤素)在右边,则相对构型是 D;如果该 X 基团在左边,则其构型为 L,并人为地把右旋的甘油醛选作 D- 构型。凑巧的是,1951 年,用现代结构分析方法证明了右旋甘油醛的绝对构型与当时人为指定的 D- 构型相同。

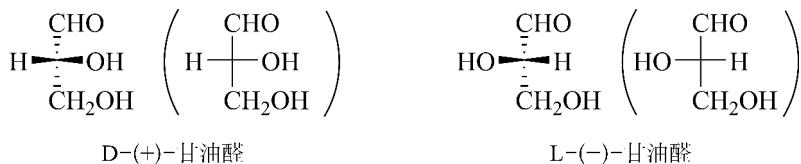


图 1-7

一个物质或化合物使偏振光的振动平面按顺时针方向偏转,称该物质或化合物为右旋的,用正号(+)或字母“d-”表示;左旋则是指该物质或化合物使偏振光的平面按逆时针方向偏转,标以负号(−)或“l-”。以酒石酸为例,有下列两种结构,分别冠以(+)-(−)-(图 1-8)。

手性化合物使偏振光平面发生偏转的性质称为光学活性,但是,等物质量的右旋和左旋对映体的混合物并无光学活性,因为两个对映体的旋光数值相等且方向相反,彼此的旋光被相互抵消。这种没有光学活性称为外消旋混合物或外消旋体。在混合物分子名称前加(±)-、dl-或 rac-来表示外消旋;内消旋体是指由于分子内的对称性造成该分子无光学活性,在分子名称加前缀 meso-来表示(图 1-9)。



图 1-8

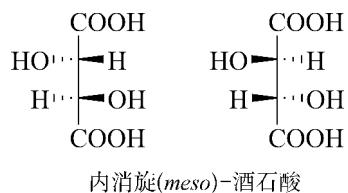


图 1-9

二、教学资源链接

1. 有机化学的主要分支学科及其发展

进入 20 世纪以来,有机化学从实验方法到基础理论都有了巨大的进展,显示出蓬勃发展的强劲势头和活力。世界上每年合成的近百万个新化合物中约 70% 以上是有机化合物。其中有些因具有特殊功能,而用于材料、能源、医药、生命科学、农业、营养、石油化工、交通、环境科学等与人类生活密切相关的行业中,直接或间接地为人类提供了大量的必需品。随着有机化学的发展,学科内部进一步分化,涌现了有机合成化学、金属与元素有机化学、物理有机化学、天然产物化学、有机催化化学、有机分析化学、绿色有机化学、有机功能材料化学等分支学科。

有机合成化学是指利用化学方法将单质、简单的无机物或简单的有机化合物合成比较复杂的有机化合物。国内外杰出的有机化学家们用一种又一种令人惊叹的合成方法完成了一个又一个具有深远影响力的新分子,将这门学科中科学与艺术的结合演绎到了极致。时至今日,有机合成已经成为化学领域中最重要的学科之一,其研究内容渗透到材料、生命、医药、农业、能源、环保等各个领域,在社会文明的发展和人们的日常生活中发挥着非常重要的作用。

我国科学家在有机合成领域取得了卓越的成绩。新中国成立初期,我国的科学家们迎难而上,经过不懈的努力,在抗生素、染料和甾体药物等的合成方面做出了出色的工作。其中最有代表性的工作就是人工合结晶牛胰岛素,从 1958 年开始,中国科学院上海生物化学研究所、中国科学院上海有机化学研究所和北京大学化学系三个单位联合,经过周密研究,确立了合结晶牛胰岛素的路线。经过 6 年多坚

持不懈的努力,终于在1965年9月17日成功合成了具有生理活性的结晶牛胰岛素。经过严格鉴定,实验合成的结晶牛胰岛素的结构、生物活性、物理性质、化学性质、结晶形状都和天然的牛胰岛素完全一样。这是世界上第一个人工合成的蛋白质,是化学史上的一次壮举,为人类认识生命、揭开生命奥秘迈出了一大步。

金属有机化学:是有机化学和无机化学交叉的一门分支课程,主要研究含有金属-碳(C-M)键的物质(即金属有机化合物)的化学反应及合成。其中的化学反应,包含了许多催化性质的反应以及跟金属配位有关的化学反应。金属有机化学使人们认识到无机化学和有机化学交叉产生的金属有机化学会产生巨大的活力和作用;同时还发现许多金属有机化合物在生物体系内有重要的生理功能,如维生素B₁₂,引起了生物学界的关注。

元素有机化学:习惯上将元素周期表中具有“石字旁”的元素和氟与碳成键的有机化合物的化学称之为元素有机化学,包括硅、磷、硼、砷等。其中有机磷、有机氟、有机硼、有机硅是元素有机化学四大支柱。近年来,有机硅、磷、硼、砷、氟、硒、碲等化学发展迅速,特别是有机硅化合物已成为有机合成的多性能试剂,并广泛应用于食品添加剂、医疗、药物、化妆品等多个领域,在工业上用于医用器材及具有特殊性能的橡胶。有机磷化合物是存在于自然界或模拟自然界具有生物活性的化合物而制备的,这一领域的发展,推动了生命科学的研究。

物理有机化学:是路易斯·哈米特(Louis Hammett)在1940年创造的一个术语,其重点是化学结构与反应性之间的关系,尤其是将物理化学的实验工具应用于有机分子的研究。研究的具体重点包括有机反应的速率,原料的相对化学稳定性,反应性中间体,过渡态和化学反应产物,以及影响化学反应性的溶剂化和分子相互作用的非共价方面。这些研究提供了理论和实践框架,以了解溶液或固态环境中结构的变化如何影响目标有机反应的反应机理和反应速率。

天然产物化学:主要针对中草药有效成分研究的基本方法和技术(包括中草药有效成分的预试验、中草药有效成分的经典提取分离方法、结晶、重结晶和有效成分纯度的判断、色谱分离方法、中草药有效成分的鉴定等),介绍各种中草药有效成分(包括生物碱、强心苷、皂苷、黄酮类等中性成分、萜类、有机酸、氨基酸、氰甙类、多糖类、蛋白质和酶)的结构、性能、分布及提取分离方法,并介绍天然香料(包括动物性香料和植物性香料)的生产方法及用途等。

有机催化化学:只含碳、氢、硫和其他非金属元素的“有机催化剂”对化学反应的催化作用。这是目前有机合成中最热门的领域之一。可按照催化机理分为烯胺活化、亚胺离子活化、SOMO活化、氢键活化(硫脲催化、手性质子酸催化、寡肽催化、金鸡纳生物碱催化)、手性相转移催化剂活化和氮杂环卡宾活化等。

有机分析化学:研究有机化合物实验时所用到的实验分析方法,可以对有机化合物的组成和结构进行定性和定量分析。一般分为元素分析和基于多种谱图(如红外、核磁等)的官能团分析。

绿色有机化学:采用无毒、无害的原料、催化剂和溶剂,选择具有高选择性、高转化率,不生产或少生产副产品并对环境友好的反应进行合成,其目的是通过新的合成反应和方法,开发制备单位产品产污系数最低、资源和能源消耗最少的先进合成方法和技术,从合成反应入手,从根本上消除或减少环境污染。

有机功能材料化学:有机功能材料是指具有独特的物理及化学性质(功能)的有机小分子、超分子及高分子材料,包括液晶材料、激光染料、光致变色材料、光导材料、太阳能电池材料等。

与其他学科不同的是,有机化学最卓越的特征是强大的创造力,不仅能够实现自然界中已有物质

的合成,还可以创造新物质并预测特性与功能。正是因为能够不断创造具有新结构和新功能的物质,并用于人类的生产生活,有机化学将始终处于核心地位,并占据化学科学的前沿阵地。通过与其他学科的交叉整合,越来越多的新型交叉学科将应运而生,这也为有机化学提供更多的机遇与发展空间。研究目标的多样化、化学过程的复杂化以及对于新物质结构、功能日益增多的需求,新的化学方法和理论不断被开发出来,这更加为有机化学提供了广阔的发展空间。

2. Cahn – Ingold – Prelog 命名法则(CIP 命名法则)

描述立体异构体的新系统称为 Cahn – Ingold – Prelog 或 CIP 命名法则,该法则是以顺序规则为基础,用一个前缀明确地说明分子的绝对构型,达到对手性化合物结构的准确表述。通过这些前缀,能够正确地画出分子结构的立体图。在 CIP 命名法则中,键合在手性中心的原子或基团按顺序规则编排次序。

该规则如下:①较高原子序数的原子排在较低的前面,对于同位素原子,较高质量的同位素排在较低的前面;②如果两个或多个相同的原子直接连接在不对称原子上,按规则①的顺序对侧链原子进行比较。如果侧链中没有杂原子,则烷基的顺序是叔基>仲基>伯基。当两个基团有不同的取代基时,先比较在每个基团中具有最高原子序数的取代基,依据这些取代基的顺序来决定这些基团的顺序,含有优先取代基的基团有最高的优先权,对于含有杂原子的基团,适合应用类似的规则;③对多重键,以双键或三键连接的原子对它所连接的原子作一次或二次重复,这些重复原子的余键被认为是原子序数为 0 的假定原子(或幻原子)。这条规则也适用于芳族体系;④对取代的烯基,具有 Z-构型的烯基比 E-构型的烯基优先;⑤对于手性基团,则 R>S,或 M>P,这里的 M 或 P 是表示螺旋手性基团的。

如果有基团与手性部分连接,按照这些基团的不同空间取向,手性分子可分为若干不同的类型。如图 1-10 所示,对于中心手性(central chirality)来说,当连接到中心原子 C 上的 x,y,z 和 w 为不同的 4 个取代基团时,没有对称性,称为中心手性体系。假设 4 个取代基按照 CIP 顺序规则以 $x>y>z>w$ 的顺序排列,将最小的基团 w 置于距离观察者最远方向,如果观察到 $x\rightarrow y\rightarrow z$ 是顺时针方向,则这个碳的构型定义为 R,反之,该手性碳的构型定义为 S。

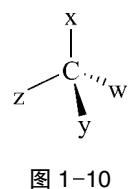


图 1-10

3. 中国化学会《有机化合物命名原则 2017》

中国化学会最早于 1978 年专门成立了“有机化学名词小组”。1983 年审定后正式出版了《有机化合物命名原则》(1980 版),此后一直是我国有机化合物中文命名的权威工具书。自 2008 年起,全国科学技术名词审定委员会和中国化学会组建的第二届化学名词审定委员会有机化学学科组,主要参考 IUPAC 1993 年建议的命名指南,开始对命名原则进行更新修订,历时近 10 年,正式颁布了《有机化合物命名原则 2017》。

2017 版命名原则相对于 1980 版命名原则的主要改变有:①以母体氢化物(parent hydride)的名称统一处理碳氢化合物和其他杂原子氢化物的命名;②以特性基团(characteristic group)代替官能团(functional group)来命名有机化合物;③将取代基或前缀的名称按照英文字母先后顺序排列,而不是按照 CIP(Cahn–Ingold–Prelog sequence rule)顺序排列;④选择最长碳链而不是重键(双键或三键)数最多的碳链作为主链;⑤原子和基团位次(locant of atoms and groups)的标明一律采用位次数字插入名称之前;⑥对杂环化合物的中文命名做出了与 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)命名接轨的新的安排。

(1) 各种“基”的命名

1980 版命名原则笼统地规定:一价的基团,包括氢化物(烃)从形式上去掉一个氢原子所剩下的基团

和各种一价的官能团,称为“基”,二价的基团称为“亚基”,三价的称为“次基”。例如: $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{OH}$ 分别被称为甲基、羧基和羟基, $-\text{CH}_2-$ 和 $=\text{CH}_2$ 都称为亚甲基, CH 和 $\equiv\text{CH}$ 都称为次甲基。

2017 版命名原则中一价“基”的含义与 1980 版命名原则基本相同。但对于二价和三价的基团,2017 版命名原则除保留“亚基”“次基”的通称外,还进一步将二价的基团区别为“叉基”和“亚基”,将三价的基团区别为“爪基”“基亚基”和“次基”。

(2) 母体氢化物和官能性母体

1980 版命名原则中并未提及母体氢化物和官能性母体,只是在命名开链化合物时有“选主链”、命名多官能团化合物时要选择“母体化合物”的说法。但在 2017 版命名原则中,母体氢化物的命名是有机化合物命名的基础和出发点。

根据 2017 版命名原则,有机化合物的 IUPAC 系统命名通常需要首先确定和命名母体结构,然后在此名称上加上所含的特性基团(与官能团的含义类似)、取代基以及相应的连缀字(如化、代、杂、合、并、缩等,有时可省略),用以表达由母体结构到真实化合物之间的结构差异。母体结构中最常见的是母体氢化物,其次是官能性母体。

(3) 特性基团

1980 版命名原则中并无“特性基团”的字样出现,而是用“官能团”来命名有机化合物。而 2017 版命名原则建议使用“特性基团”代替“官能团”来命名有机化合物。

(4) 取代基或前缀的排列顺序

在 1980 版命名原则中,取代基的排列顺序是按照 CIP 顺序规则由小到大排列的。而 2017 版命名原则则建议采用 IUPAC 的方法,按照英文字母顺序来排列取代基或前缀。但描述取代基个数的字头(如 di、tri、tetra 等)和描述取代基形状的斜体字头(如 *tert*-、*sec*-等)不计入字母顺序。例如:bromo(溴)排在 chloro(氯)的前面,ethyl(乙基)排在 methyl(甲基)的前面,methyl(甲基)排在 methyldene(甲亚基)的前面,isopropyl(异丙基)排在 methyl(甲基)的前面,tert-butyl(叔丁基)排在 ethyl(乙基)的前面。

(5) 位次号的位置

1980 版命名原则中官能团和重键的位次号放在主链碳原子数之前。而 2017 版命名原则中表明位次号的阿拉伯数字一律放在它们所代表的名称之前。

(6) 母体结构的编号

通常按照下列优先顺序对母体结构进行编号:①主特性基团的位次编号最小;②重键的位次编号最小;③若双键、三键处于相同的位次供选择时,则双键的位次编号最小;④取代基的位次编号最小。

当以不同方向编号,得到两种或两种以上不同的编号的系列时,遵循最低(小)位次组原则。2017 版命名原则对最低(小)位次组的定义为:数字位次组(set of locants)按数字由小及大进行排列,不同组相比较时,由首位开始,顺序依次比较至分出大小,小者位次组在前,为低(小)位次组。如 2,3,6,8 组前(小)于 3,4,6,8 组。以上表述虽然与 1980 版的文字表达不同,但含义相同。

①用“母体氢化物”来处理有机化合物的命名是中国化学会《有机化合物命名原则 2017》最重要的改变,“母体结构”的命名是有机化合物命名的基础和出发点。使用“母体氢化物”可以更方便地命名有机化合物。因此要努力克服思维惯性,尽快接受和适应 2017 版新规则。

②“特性基团”是仅在命名有机化合物时使用的新术语,其含义与“官能团”的含义相似但不相同。“官能团”是决定有机化合物性质的原子或基团,在命名时使用“特性基团”并未改变“官能团”的含义。

使用“特性基团”可以更准确地命名有机化合物,避免某些官能团中的碳原子被重复描述的情况。

③取代基或前缀按照英文字母顺序排列有利于国际交流,但是却给有机化学的教学带来了新的挑战。建议在讲解命名时给出化合物的英文名称。这样不仅有利于正确写出各种取代基或前缀的先后顺序,而且有利于正确地选择母体氢化物和官能性母体。

参考文献

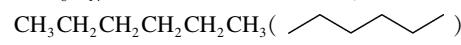
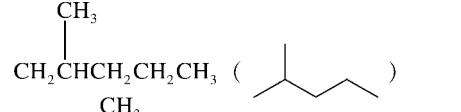
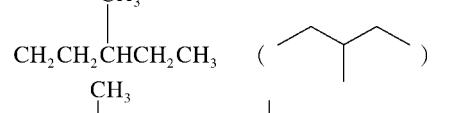
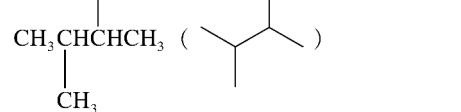
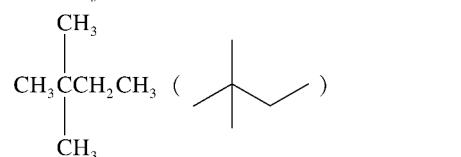
- [1] 中国化学会. 有机化合物命名原则: 2017 版[M]. 北京: 科学出版社, 2018.
- [2] 中国化学会. 有机化合物命名原则[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [3] 李小瑞, 姚团利, 赵艳娜, 张金. 有机化学: 第 2 版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [4] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学: 第 4 版[M]. 北京: 北京大学出版社, 2016.

本章习题分析与答案

1.1 有机化学的建立和发展

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	有机化学学科的发展简史	I c; II d; III a。
2	对有机化合物的认识	(1) ×; (2) ×; (3) ×; (4) ×。
3	认识有机化合物	丝绸、茶叶、香料的主要成分属于有机化合物。 瓷器为陶土烧制的，明矾为无机盐。
4	有机化合物的组成确定	最多含 5 个碳原子。 解题思路：因为相对分子质量小于 150，则氧原子个数应小于 $150 \times 50\% \div 16 = 4.6875$ ，因此氧原子最多 4 个。当分子中含有 4 个氧原子时，有机化合物的相对分子质量为 128，剩余碳氢元素的相对质量为 64，其中最多含 5 个碳原子与 4 个氢原子。

1.2 有机化合物的结构

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)								
1	认识同分异构现象	D								
2	认识不饱和碳原子	<table border="1"><tr><td>官能团名称</td><td>碳碳双键、羧基</td><td>碳碳双键</td><td>酯基、羟基</td></tr><tr><td>不饱和碳原子数</td><td>3</td><td>8</td><td>1</td></tr></table>	官能团名称	碳碳双键、羧基	碳碳双键	酯基、羟基	不饱和碳原子数	3	8	1
官能团名称	碳碳双键、羧基	碳碳双键	酯基、羟基							
不饱和碳原子数	3	8	1							
3	认识有机化合物的官能团	B								
4	同分异构体的书写，书写结构简式和键线式	根据烷烃的分子式通式 C_nH_{2n+2} ，以及式量为 86，可知 $14n+2=86$ ，因此 $n=6$ 。书写 C_6H_{14} 己烷的各种同分异构体，结构简式(键线式)对应如下： $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ () $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ () $CH_2CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ () $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$ () $CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$ ()								

1.3 有机化合物的命名

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	烷烃的命名选取主链	D
2	命名的表达方法	D
3	烃的命名与书写	(1) 2,2-二甲基丁烷 (2) 2,3,4-三甲基-3-己烯 (3) 1,2,4-三甲苯
4	有机化合物的命名与对应结构简式的书写	由于范围是烃类分子,因此1-丁?的可能性为:丁烯、丁炔。 分析后可能名称与对应结构如下: 2,3-二甲基-1-丁烯 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 3,3-二甲基-1-丁烯 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CH}_3)_3$ 3,3-二甲基-1-丁炔 $\text{CH}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	认识有机化合物	D
2	烷基与异构现象	C
3	碳原子的成键方式	C
4	了解反应类型与特点	A
5	辨识同系物、同分异构体等概念	(1) 同系物 (2) 相同物质 (3) 同分异构体 (4) 同分异构体
6	认识碳原子的成键与空间结构	(1) 不能 (2) 能(可以看作是乙烯的“取代物”) (3) 不能
7	烷烃的命名、同分异构体	(1) 2,2,3,4-四甲基戊烷,一氯代物有5种。 (2) C_7H_{16} ,符合要求的烷烃有两种结构: $\text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 或 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$

第2章 烃和卤代烃

本章概述

► 本章地位和内容结构

一、本章地位

通过石油化工和煤化工可以获得饱和烃、不饱和烃和芳香烃,这些烃类物质既是重要的能源,也是重要的有机化工产品。自然界中存在的卤代烃很少,大部分是人工合成的,将烃分子中的一个或多个氢原子用卤原子取代后所得到的卤代烃,既可以用作制冷剂、灭火剂、干洗剂、溶剂等,也是重要的有机中间体,在有机合成中可以起到重要的桥梁作用。

学生在必修部分已经学习过甲烷、乙烯、乙炔、苯的结构,甲烷、乙烯的性质及用途,对有机化合物和有机反应已经有了初步的认识。本章将通过实验探究等方式,来开展对己烷、乙烯、乙炔、苯、甲苯、1-溴丁烷等典型的有机化合物进行学习和研究,认识烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃、卤代烃等不同种类物质的组成、结构和性质,并了解其在生产、生活中的应用,可为后续烃的衍生物的学习奠定基础。

二、《课程标准》要求

本章内容对应《课程标准》中“选择性必修课程”的“主题2：烃及其衍生物的性质与应用”中的“烃的性质与应用”和“烃的衍生物的性质与应用”。本章的具体内容要求和学业要求见表2-1。

表2-1 第2章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
烃的性质与应用	认识烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃的组成和结构特点,比较这些有机化合物的组成、结构和性质的差异。了解烃类在日常生活、有机合成和化工生产中的重要作用。	<ol style="list-style-type: none">能写出烃的官能团、典型代表物的结构简式和名称,能够列举烃的典型代表物的主要物理性质。能描述和分析烃的典型代表物的重要反应,能书写相应反应的化学方程式。能基于官能团、化学键的特点与反应规律分析和推断烃的化学性质,根据有关信息书写相应反应的化学方程式。能综合应用有关知识,完成烃类物质的推断、检验官能团、设计有机合成路线等任务。能参与环境保护等与烃的性质、应用相关的社会性议题的讨论,并进行有科学依据的判断、评价和决策。

内容要求		学业要求
烃的衍生物的性质与应用	认识卤代烃的组成和结构特点、性质、转化关系及其在生产、生活中的重要应用	<ol style="list-style-type: none"> 能写出卤代烃的官能团、典型代表物的结构简式和名称，能够列举卤代烃的典型代表物的主要物理性质。 能描述和分析卤代烃的典型代表物的重要反应，能书写相应反应的化学方程式。 能基于官能团、化学键的特点与反应规律分析和推断卤代烃的化学性质。根据有关信息书写相应反应的化学方程式。 能综合应用有关知识，完成推断卤代烃、检验官能团、设计有机合成路线等任务。 能参与环境保护等与卤代烃性质应用相关的社会性议题的讨论，并作出有科学依据的判断、评价和决策。
学生必做实验	1-溴丁烷的取代反应	能对卤代烃中的碳卤键进行检验。

本章学习主要为促进学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”和“科学态度与社会责任”的化学学科核心素养的发展。本章的学科核心素养要求如下。

- 能从官能团、化学键、不饱和碳原子等角度认识烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃和卤代烃的组成和结构特点，能认识有机化合物分子中基团之间存在相互影响，能依此说明或预测其性质，并评估所做说明或预测的合理性。
- 能认识反应条件对有机反应的影响。能根据解决问题的需要，设计有关烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃和卤代烃等有机化合物组成结构的检测与合成方案。
- 能针对有关烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃和卤代烃等有机化合物的性质提出探究问题，能设计有关这些物质的转化、分离提纯、性质应用等实验方案，完成实验，描述实验证据并形成实验结论，能对实验方案、实验过程和实验结论进行评价，提出进一步探究的设想。
- 能认识烷烃、烯烃、炔烃、芳香烃和卤代烃等有机化合物在日常生活、有机合成和化工生产中的重要作用，并能从这些有机化合物的物理和化学性质的角度对有关能源、材料、人类健康、环境保护等实际问题进行分析、讨论和评估。

三、教材的内容结构

本章内容包括脂肪烃、芳香烃和卤代烃等知识，教材编写的内容结构如图 2-1 所示。

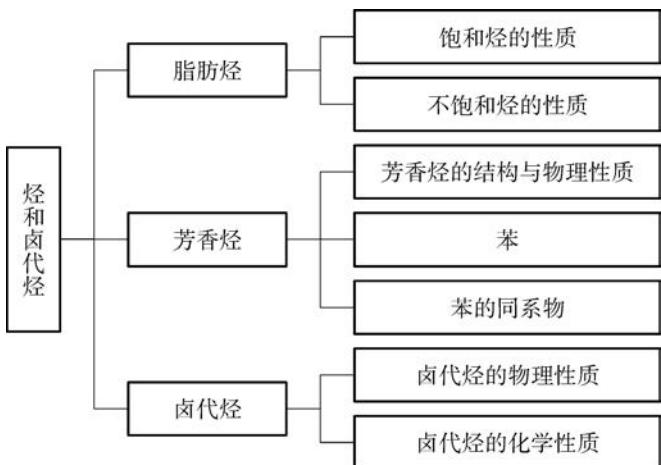


图 2-1 第 2 章内容结构

本章教学内容是对必修部分的延续和深化,建立在学生已经掌握有机化合物中碳原子的成键特点、官能团、有机化合物的分类及命名的基础上,以典型代表物为载体,先研究饱和烃的性质,进而研究烯烃、炔烃、苯及其同系物的性质,层层递进,并对烃类在生产、生活中的应用价值有所介绍,从而能够形成对烃类有机化合物形成较完整的认识。在完整认识烃类物质的性质、掌握研究有机化合物方法的基础上,教材以研究 1-溴丁烷作为卤代烃的典型代表物,通过“实验探究”“想一想”“书写表达”栏目,认识卤代烃的物理、化学性质,认识化学变化是可以调控,建立从化学键的角度认识物质的性质,深化“结构决定性质,性质反映结构”的观念。

▶ 本章教学与课时建议

一、教学建议

烃和卤代烃的学习是实现学生从对典型代表物的学习上升到对同类有机化合物的学习,也是从基于具体物质到基于官能团和化学键认识有机化合物的重要转变,有助于学生从更高层级认识有机化合物,也能够为后续学习更复杂的含氧衍生物打下基础。教学中应充分了解学生原有的知识基础,引导学生通过分析、预测、实验探究、归纳总结等方式来展开学习。

在第 1 节的教学中,可采用回顾、预测、归纳的方式。例如,在进行饱和烃性质的教学时,让学生通过回顾必修部分学习过的典型代表物甲烷的性质,同时运用化学键理论,分析烷烃的结构特点,结合分子的结构模型,再预测烷烃可能具有的性质并进行讨论,进而通过实验验证,来认识烷烃具有的化学性质。

在第 2 节的教学中,要充分利用苯分子结构探究的化学史,以培养学生对科技发展史的兴趣,认识到技术不仅可以改变日常生活,还可以对基础科学研究起到很大的促进作用。要利用探究苯的性质实验,帮助学生寻找证据进行推理,建立证据、结论与结构三者之间的逻辑关系。在“苯的同系物”部分,要引导学生利用已经掌握的苯和烷烃的基础知识,通过“对比、联想、迁移”的学习方法,讨论苯与苯的同系物的共性与个性,认识有机化合物分子中基团之间存在相互影响,从而构建苯的同系物的知识体系。

在第 3 节的教学中,要注重从实验的视角对比分析 1-溴丁烷的取代反应和消去反应,使学生聚焦于反应条件和微观过程的不同,从化学键的层面分析卤代烃的取代反应和消去反应,让学生对断键位置、反

应条件和反应类型三个方面展开充分的分析讨论活动,进而归纳发生取代和消去反应的卤代烃的结构特点,认识到官能团中键的极性越强,键就越容易断裂,认识到化学反应是可以调控的。

二、课时建议

2.1 脂肪烃	3 课时
2.2 芳香烃	2 课时
2.3 卤代烃	2 课时
学生必做实验 1-溴丁烷的取代反应	0.5 课时

2.1 脂 肪 烃

教学目标

1. 了解烷烃、烯烃和炔烃的物理性质与分子中碳原子数目的关系。
2. 掌握烷烃、烯烃和炔烃的化学性质。
3. 通过对有机化合物的结构特征分析进行类比迁移,实现对有机化合物的认识从典型代表物质的性质延伸到一类物质的性质,深化“结构决定性质、性质反映结构”的观念。
4. 了解烷烃、烯烃和炔烃在能源、化工生产和日常生活中的重要作用,形成保护环境、合理利用资源及可持续发展等理念。

教材解析

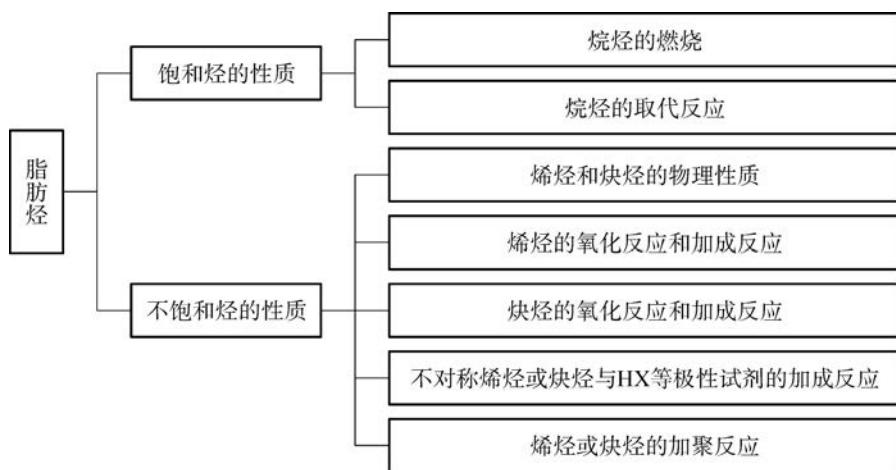
一、教材设计思路

本节是在学生掌握必修部分的基础上,从脂肪烃名称的由来,引出脂肪烃的分类,根据不同的分类方法,脂肪烃可以分为脂链烃和脂环烃,饱和烃和不饱和烃。由此展开对饱和烃和不饱和烃的有关性质和应用的学习和研究。

第一部分,通过“想一想”(教材第 25 页),让学生回顾甲烷的化学性质及烷烃的分子结构特征,预测烷烃可能具有的化学性质,如烷烃能燃烧,在光照条件下能与卤素发生取代反应,但产物往往是混合物,进而再通过“想一想”(教材第 26 页),使学生体会有机反应的复杂性和烷烃的结构对性质的影响。

第二部分,首先介绍烯烃和炔烃所含有的官能团,通过搭建球棍模型帮助学生认识烯烃和炔烃的结构,再通过“想一想”(教材第 27 页),与学生一起归纳烯烃、炔烃的物理性质的变化规律,接着从官能团的角度分析烯烃和炔烃具有的性质,并以乙烯和乙炔作为烯烃和炔烃的典型代表物,通过反应的化学方程式,使学生认识烯烃、炔烃与溴发生加成反应时的断键、成键方式,从而认识烯烃、炔烃类物质所具有的性质,并介绍不对称烯烃与 HX 、 H_2O 等极性试剂发生加成反应时,产物遵循马氏规则,使学生进一步形成“结构决定性质,性质反映结构”的观念,并了解烯烃和炔烃在日常生活中的重要作用。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.1 脂肪烃

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

饱和烃的性质

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



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

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

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



汽油标号的含义

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

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

25



1. 注意脂链烃、脂环烃和饱和烃、不饱和烃等脂肪烃的分类方法。
2. 教师可引导学生一起回顾之前所学的天然气、液化石油气、汽油、柴油、煤油等烃的混合物。



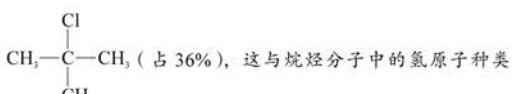
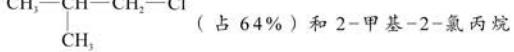
图 2.1 己烷与溴的取代反应

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

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

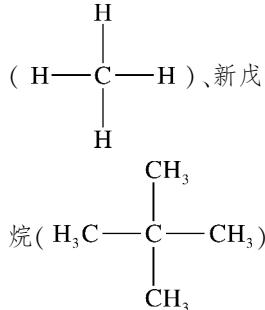
想一想

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



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

“想一想”：对应的一氯代物只有一种结构的烷烃，如甲烷



等，这样的烷烃具有高度的对称性，所有的 C—H 键相同。



图 2.2 2-甲基丙烯、丙炔分子的球棍模型

不饱和烃的性质

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

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

一个碳碳双键的不饱和度为 1，一个碳碳三键的不饱和度为 2。

^① 卤代烃的命名一般需在母体名称前标明卤原子的位次。



- 只要求学生知道异丁烷与氯气反应生成的一氯代物有 2 种， $-\text{CH}_3$ 中氢原子和 $-\text{CH}-$ 中的氢原子均有可能被氯原子取代。
- 教师可引导学生分析异丁烷的结构，其中 3 个 $-\text{CH}_3$ 共含 9 个氢原子，1 个 $-\text{CH}-$ 含 1 个氢原子，比例为 9:1，而异丁烷与氯气发生取代反应，生成的 2-甲基-1-氯丙烷与 2-甲基-2-氯丙烷的比例分别占 64% 和 36%，说明一氯代物的种类和数量不仅与不同化学环境的氢原子的数目有关，还与其他因素有关。
- 有机分子不饱和度又称缺氢指数或环加双键指数，是有机分子不饱和程度的量化标志，有机分子与碳原子数相等的开链烷烃相比较，每减少两个氢原子，则该有机分子的不饱和度就相应地增加 1。不饱和度用 Ω 表示： $\Omega = [N(\text{C}) \times 2 + 2 - N(\text{H})]/2$ 。掌握不饱和度的计算方法有助于加深对有机化合物结构的理解和分析。
- 帮助学生建立起由烷烃类物质典型的代表物具有的性质延伸至该类物质都具有相似的性质，深化“结构决定性质”的观念。

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

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



通过对数据的分析和讨论，引导学生发现：烯烃和炔烃的同系物中，随着碳原子数目的增加，其熔沸点逐渐升高；与烷烃类似，常温常压下，烯烃和炔烃的碳原子数 ≤ 4 时为气态，碳原子数 ≥ 5 时为液态。

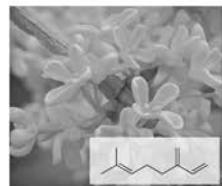
根据烷烃、烯烃和炔烃的通式可知：烯烃和炔烃碳元素含量更高，因此燃烧时，有黑烟产生。

烯烃、炔烃与高锰酸钾的酸性溶液反应，根据反应物的不同，生成的产物可能为二氧化碳、酮、羧酸等。

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

表2.1 一些烯烃和炔烃的物理性质

名称	结构简式	常温常压时的状态	熔点/℃	沸点/℃
丙烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$	气态	-185	-48
1-丁烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	气态	-185	-6.47
1-戊烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	液态	-165.2	29.9
丙炔	$\text{CH}=\text{CCH}_3$	气态	-102.7	-23.2
1-丁炔	$\text{CH}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$	气态	-125.7	8
1-戊炔	$\text{CH}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	液态	-106	40.1



月桂油中的月桂烯



松节油中的某种蒎烯



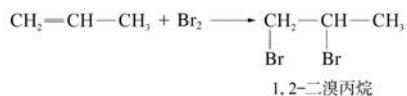
鲨鱼肝油中的角鲨烯

图2.3 动植物体内存在的不饱和烃

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

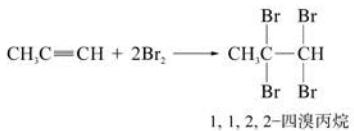
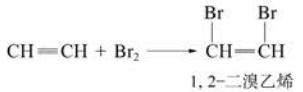
烯烃和炔烃均易被氧化，在不同反应条件下遇到不同的氧化剂，会生成不同的氧化产物。如在点燃条件下，烯烃和炔烃均会发生剧烈的氧化反应，生成二氧化碳和水，放出大量的热，并伴有黑烟。烯烃和炔烃均能使高锰酸钾的酸性溶液褪色，此性质常用于推测烃分子中是否存在碳碳双键或碳碳三键。

烯烃和炔烃能在一定条件下发生加成反应。如：



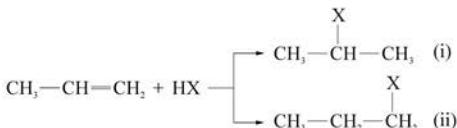
贴士

1. 学生在必修部分已经学习过乙烯、乙炔的分子结构及乙烯的相关化学性质和同系物的概念，引导学生认识乙烯发生加成反应的实质是碳碳双键发生反应，再从官能团的角度认识物质具有的性质，进而思考具有碳碳双键或碳碳三键的物质，如烯烃和炔烃，应具有与乙烯相似的化学性质，如均能发生氧化反应、加成反应和加聚反应等。
2. 帮助学生建立起由典型的代表物具有的性质，推广至烯烃、炔烃类物质具有相似的性质，深化“结构决定性质”的观念。



要求掌握烯烃与炔烃化学性质的异同。

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



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

一定条件下，烯烃或炔烃分子还能发生加聚反应生成高分子化合物。如丙烯加聚后得到的聚丙烯 $[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2]_n$ 是一种生活中常见的塑料（图 2.4）。



图 2.4 聚丙烯的相关制品

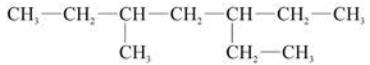
要求掌握马氏规则的适用范围。

聚丙烯 (PP) 具有较高的耐冲击性，抗多种有机溶剂和酸碱腐蚀，在工业上有广泛的应用，可用作输送管道、医疗器械、食品、药品包装材料等。

学习指南

例题导引

问题：含有一个三键的炔烃完全加氢后产物的结构简式如下：



分析该炔烃可能有几种结构？

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



1. 在一定条件下，乙炔发生加聚反应生成聚乙炔 ($[\text{CH}=\text{CH}]_n$)，是一种导电高分子材料。
2. 不对称烯烃与 HX 等物质发生加成反应时，是按照碳正离子中间体的机理进行的。马氏规则的适用范围是双键碳上有给电子基团（如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等）或具有孤电子对的原子或原子团（ $\text{X}、\text{O}、\text{N}$ 等）的烯烃的衍生物。

2.2 芳 香 烃

▶ 教学目标

1. 理解芳香烃的组成和结构特点。
2. 了解芳香烃的物理性质。
3. 掌握苯能与氢气发生加成反应、能与硝酸发生硝化反应、能与溴发生取代反应等性质。
4. 掌握苯的同系物能与高锰酸钾的酸性溶液发生氧化反应、能与硝酸发生硝化反应等性质。
5. 认识有机化合物分子中官能团之间存在相互影响。
6. 归纳和比较苯与脂肪烃、苯的同系物的结构和性质的异同点。
7. 了解芳香烃的用途,体会芳香烃在生产中的重要作用。

▶ 教材解析

一、教材设计思路

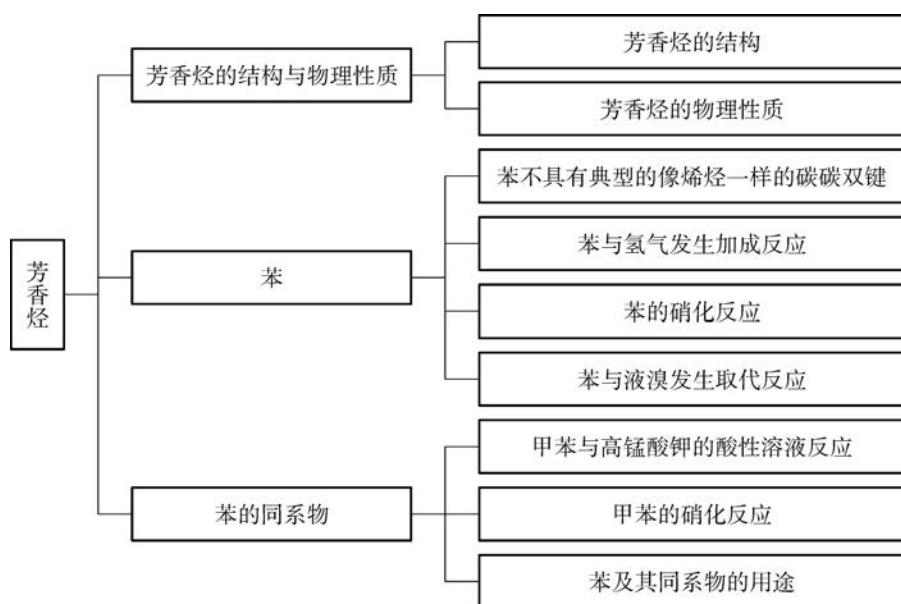
本节是在必修部分已学习过苯的结构的基础上,进一步学习苯、芳香烃的性质和用途。在必修部分,学生没有接触芳香烃的概念,因此教材首先从芳香烃的概念、来源及用途等方面的内容来引入。

第一部分,通过几种常见芳香烃的结构简式,使学生认识芳香烃的结构特点,并简单介绍了芳香烃的毒性,使学生初步认识到芳香烃会影响环境。

第二部分,由于必修部分仅简单介绍了苯的结构,学生知道苯分子中碳原子成键的特殊性,而没有学习苯的物理和化学性质,因此教材先通过实验来探究苯的化学性质,帮助学生进一步认识苯分子中碳碳键的特殊性。同时,苯也具有不饱和烃的某些性质,如在特定条件下,能与氢气发生加成反应和可燃烧等性质。最后,教材通过实验来探究苯的硝化反应,并通过苯与硝酸、与溴反应的化学方程式,帮助学生认识苯发生取代反应时断键和成键的方式。

第三部分,以甲苯为苯的同系物的典型代表物,通过实验探究(与苯性质的探究实验为平行实验)以及硝化反应,再通过“想一想”(教材第34页),引导学生通过对苯与甲苯分子结构上的相同点和不同点,归纳出苯与苯的同系物化学性质的相同点和不同点,认识基团之间存在相互影响。最后介绍芳香烃的用途,让学生体会芳香烃在生产中发挥的重要作用。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.2 芳香烃

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

甲苯、乙苯、二甲苯等物质的毒性较苯低。二甲苯有三种同分异构体，根据取代基的位置不同，分别为邻二甲苯、间二甲苯、对二甲苯，对二甲苯（PX）毒性较低。

芳香烃的结构与物理性质

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

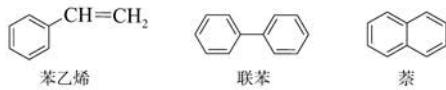


图2.7 几种常见芳香烃的结构简式

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

苯

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

实验探究

苯的性质

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

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



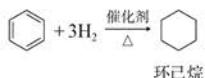
先引导学生认识苯的分子结构，苯的不饱和度 $\Omega = \frac{6 \times 2 + 2 - 6}{2} = 4$ ，不饱和程度较高；6个碳原子构成六元环状结构，

碳原子为 sp^2 杂化，未参与杂化的 p 轨道形成大 π 键；苯分子中的碳碳键不同于典型的碳碳单键和碳碳双键，苯环的大 π 键比烯烃的 π 键更稳定，不易发生加成等反应，可以通过实验来探究验证。

3. 向试管中加入少量苯，再加入少量高锰酸钾的酸性溶液，振荡后静置片刻，观察现象。

编号	现象记录	实验结论
1		
2		
3		

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



在点燃条件下，苯可以燃烧，火焰明亮、产生黑烟，并放出大量的热。

实验探究



苯的硝化反应



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

现象记录：_____。

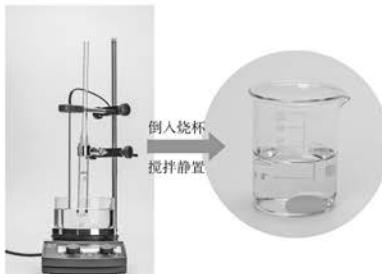


图 2.8 苯的硝化反应

实验结论：_____。

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



教师可通过引导学生分析苯的结构中还含有 C—H 键，结合前面学习过的脂肪烃能发生取代反应，预测苯中的 C—H 键可能也能发生断裂，发生取代反应。

“实验探究”：
1. 注意引导学生关注苯滴入溴水的现象。苯不溶于水且在上层，振荡后，溴被苯萃取出来，但没有发生加成反应。
2. 注意引导学生关注苯易溶于有机溶剂四氯化碳。

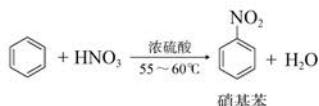
苯与硝酸不能直接进行硝化反应，必须加入浓硫酸。在浓硫酸作用下，硝酸生成硝基正离子 NO_2^+ ，可以与苯发生亲电取代反应。

加入铁屑时，铁与溴反应生成 FeBr_3 ，起催化作用的是 FeBr_3 。

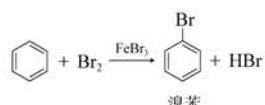
不同的卤素单质由于活泼性不同，发生卤化反应时，反应活性也不同。 F_2 与苯反应生成非芳香性的氟化物与焦油； I_2 需在 HNO_3 等氧化剂存在下才能与苯反应生成碘苯。

“实验探究”：注意与苯的性质实验（教材第31页）做对比。

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



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



苯的同系物

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

实验探究



甲苯的性质



- 向试管中加入少量甲苯，再加入少量溴水，振荡后静置片刻，观察现象。
- 向试管中加入少量甲苯，再加入少量溴的四氯化碳溶液，振荡后静置片刻，观察现象。
- 向试管中加入少量甲苯，再加入少量高锰酸钾的酸性溶液，振荡后静置片刻，观察现象。

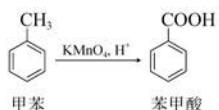
编号	现象记录	实验结论
1		
2		
3		

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

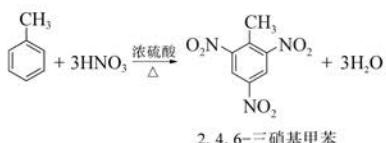


苯能发生硝化反应、溴代反应，难以发生加成反应，引导学生进一步认识苯分子结构的特殊性，深化“结构决定性质”的观念。

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



甲苯发生硝化反应时，主要得到邻硝基甲苯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NO}_2$)和对硝基甲苯($\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{NO}_2$)两种一硝基取代产物。在更高温度下，一硝基甲苯中甲基邻位和对位的氢原子还能逐步被硝基取代，最终生成2,4,6-三硝基甲苯，简称三硝基甲苯(TNT)^①。



不是所有苯的同系物均能被高锰酸钾的酸性溶液氧化，与苯环直接相连的碳原子上有氢原子的才能被氧化。不管侧链有多长，只要和苯环直接相连的碳原子上有氢原子，氧化的最终结果均是侧链变为只有一个碳的羧基。

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

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

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



1. 可以用表格的形式对比苯与甲苯、甲烷与甲苯结构的异同及对应物理、化学性质的异同，引导学生认识有机化合物分子中基团之间的相互影响，如果苯中的苯环使甲基的C—H键更容易断裂，更容易被氧化，甲基使苯环上的氢原子更易被 NO_2 、卤原子取代。
2. 帮助学生建立起由典型代表物苯、甲苯具有的性质延伸至芳香烃具有的相似的性质。

给电子基团会加速芳烃的取代反应,使后续的取代反应更容易发生,属于活化基团;吸电子基团会使芳烃的取代反应变慢,使后续的取代反应更难发生,属于钝化基团。

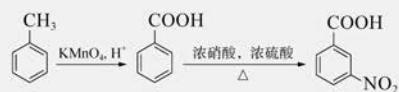
拓展视野

取代基定位效应

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

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

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



学习指南

例题导引

问题: 对氯甲苯 ($\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$) 是一种重要的有机合成原料,用于医药、农药、染料的制造,也可以作为有机合成的中间体及橡胶、合成树脂的溶剂。如何用甲苯合成对氯甲苯?

分析: 以甲苯为原料合成对氯甲苯有多种方法,其中之一就是直接氯代法,即通过甲苯和氯气在一定条件下进行取代反应制得。虽然甲苯甲基上的氢原子和苯环上的氢原子均可以被氯原子取代,但两者的反应条件不同:甲基上的氢原子被氯原子取代需要光照,而苯环上的氢原子被氯原子取代需要催化剂。因此可以选用铁屑或三氯化铁催化条件下甲苯与 Cl_2 进行取代,再从产物中分离出对氯甲苯。这也说明反应条件和试剂的选择对有机合成十分重要。



注意区分活化、钝化基团及邻、对位基团的区别,并非所有的钝化基团均为间位定位,一些基团的活化、钝化及定位效应见下表。

基团	活化/钝化	定位
卤素	钝化	邻、对位
$-\text{CF}_3$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{COCH}_3$	钝化	间位
$-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$	活化	邻、对位

2.3 卤代烃

教学目标

1. 认识卤代烃的组成和结构特点。
2. 了解卤代烃的物理性质。
3. 通过对卤代烃分别发生取代反应和消去反应的反应条件进行对比和归纳,认识通过反应条件的改变,可以调控某些化学反应。
4. 了解卤代烃的用途,认识卤代烃在有机合成中的重要作用。

教材解析

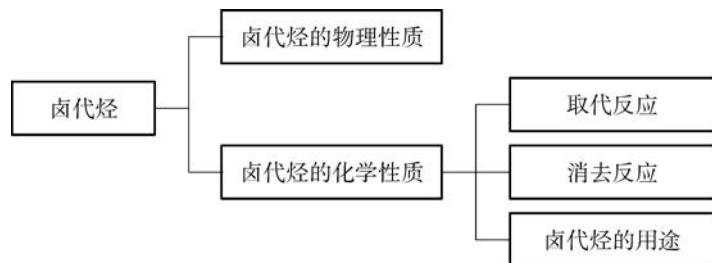
一、教材设计思路

卤代烃是一类重要的有机化合物,是连接烃和烃的含氧衍生物的重要桥梁。本节是在学生学过烃的有关性质的基础上,进一步学习卤代烃的物理、化学性质。

第一部分,教材中通过“想一想”(教材第37页),引导学生根据表格数据,归纳卤代烃的沸点与碳原子数目、卤原子种类、卤原子数量之间的关系。

第二部分,以1-溴丁烷作为卤代烃的典型代表物,通过“实验探究”(教材第38页),让学生认识1-溴丁烷能发生取代反应,掌握碳卤键官能团检验的方法,并通过给出1-溴丁烷发生取代反应和消去反应的化学方程式,使学生理解取代反应和消去反应的断键、成键方式及消去反应的概念,体会碳卤键极性大,容易断裂,故活性较强。在“书写表达”(教材第39页),要求学生通过表格分析取代反应和消去反应的反应条件、断键方式、产物类型,使学生认识到控制反应条件可以调控化学反应,从而实现物质转化的观念。“想一想”(教材第39页),通过分析不同分子结构的卤代烃是否能发生消去反应,以此进一步深化“结构决定性质,性质反映结构”的观念,并由典型代表物1-溴丁烷具有的性质延伸至卤代烃类物质具有的性质。最后介绍卤代烃的用途,引导学生了解卤代烃在化工生产、药物生产及日常生活中的重要作用。

二、本节内容结构



三、教材分析

2.3 卤代烃

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

卤代烃的物理性质

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

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

“想一想”：通过数据分析和讨论，引导学生发现随着碳原子数目的增加、卤原子数量的增加及卤素原子序数的增加，卤代烃的沸点逐渐升高。

可引导学生从电负性的角度分析，碳卤键的极性大于碳碳键和碳氢键，推测碳溴键更容易断裂，发生取代反应。

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

表 2.2 一些卤代烃的沸点 (℃)

卤代烃 ($R-X$)	X	
	Cl	Br
CH_3X	-23.7	3.5
CH_3CH_2X	12.3	38.2
$CH_3CH_2CH_2X$	46.6	71
CH_2X_2	39.75	97
CHX_3	61.2	149.1

卤代烃的化学性质

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

学习聚焦

认识卤代烃的组成和结构特点

理解卤代烃的性质

理解反应条件对有机反应的影响

了解卤代烃的应用

知识回放

烷烃卤代

不饱和烃加成

苯的卤代反应

资料库

共价键	键能 / (kJ · mol ⁻¹)
C—Cl	339
C—Br	285



卤代烃的空间结构与烃类似，因此物理性质与烃相似，如难溶于水、可溶于有机溶剂等。卤代烃可以看作烃中的氢原子被卤原子取代，因此沸点和密度大于对应的烃。除四个碳以下的氟代烷、两个碳以下的氯代烷和溴甲烷是气体外，大多卤代烷为液体或固体。一氟代烷和一氯代烷比水轻，溴代烷和碘代烷比水重，且随着卤原子数目的增加，密度增大。

实验探究



1-溴丁烷的取代反应



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

现象记录：_____。

实验结论：_____。

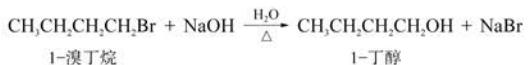
2. 另取试管滴入 15 滴 1-溴丁烷，再加入 1 mL 5% 的 NaOH 溶液，充分振荡、加热、静置。接着从试管中吸取一定量水层溶液分别转移至另两支洁净试管中，向其中一支先加入稀硝酸酸化，再滴加几滴 AgNO_3 溶液，观察有无浅黄色沉淀析出。另一支直接加入 AgNO_3 溶液，会看到什么现象？

现象记录：_____。

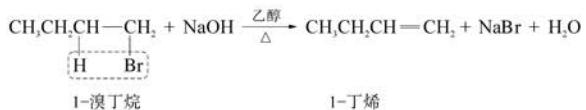
实验结论：_____。

氢氧化钠与硝酸银溶液反应生成氢氧化银，由于氢氧化银常温下不稳定，易分解为氧化银，因此可观察到棕褐色沉淀。

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



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



在 1-溴丁烷的取代反应实验中，教师可引导学生分析溶液的酸碱性，而且要排除对溴离子检验的干扰，需先加入硝酸酸化，再加入硝酸银溶液，才能生成浅黄色溴化银沉淀以检验生成的溴离子。

书写表达

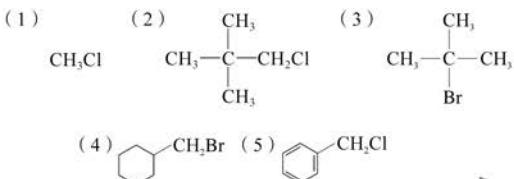
比较 1-溴丁烷的取代反应与消去反应，完成下表，认识反应条件对化学反应的影响。

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

想一想

?

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



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

拓展视野

扎依采夫规则

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



1. 引导学生从断键、成键的角度对卤代烃的取代反应和消去反应进行分析，两个反应的反应物均为 1-溴丁烷和氢氧化钠，都需要加热，但前者是在水溶液中反应，后者是在醇溶液中反应，两种不同的反应条件，引发了两种不同的断键方式，发生了两种不同类型的有机化学反应，进而生成了两种不同的产物，帮助学生认识到可以通过控制反应条件来调控化学反应。
2. 通过卤代烃的学习，引导学生从卤代烃的结构及官能团的角度进行整体认识，形成由典型代表物 1-溴丁烷具有的性质延伸至卤代烃类物质具有的性质。

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

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

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



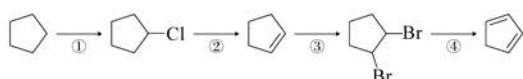
图2.9 卤代烃的一些用途

如果卤代烃按照扎依采夫规则发生消去反应时，可以得到不止一个立体异构体，反应具有立体选择性，主要得到大基团处于反式的异构体，如2-溴丁烷发生消除反应时，主要得到反-2-丁烯。

学习指南

例题导引

问题：通过下面的物质转化过程，可以由环戊烷制得环戊二烯：



说出各步骤的反应类型以及所需的试剂、条件。

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

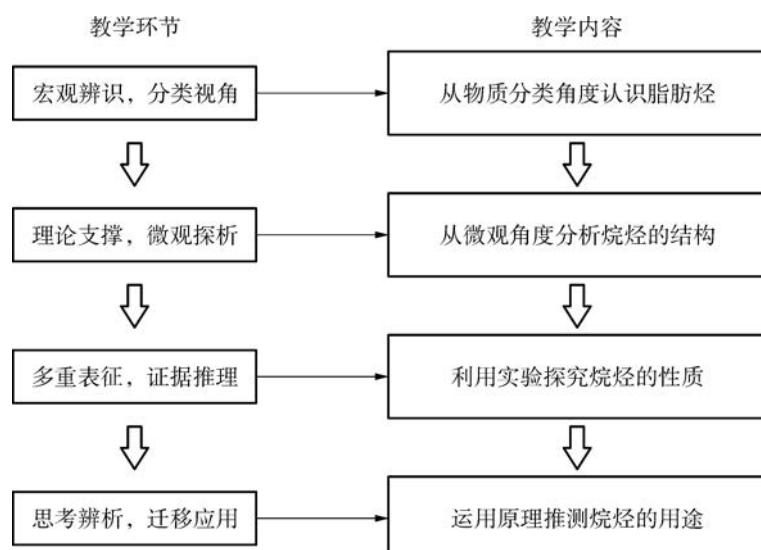


- 如果增加碱的强度及体积，扎依采夫规则的产物比例减少，如使用 $(\text{CH}_3)_3\text{COK}$ ，则反扎依采夫规则的产物为主要产物。
- 教师可引导学生查阅对人类文明可持续发展有重大作用的生活中的各种卤代烃，如麻醉剂三氟溴氯乙烷、溶剂氯仿等，了解其结构、性能和用途。

本章教学案例

饱和烃

教学流程



教学过程

片段1：饱和烃的结构特征

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】信息素是昆虫之间用于沟通和交流的化学物质,许多昆虫分泌的信息素中含有烷烃。例如,蟑螂能分泌出聚集信息素——正十一烷,雌虎蛾能分泌出性信息素——2-甲基十七烷。</p> <p>【展示】乙烷、丙烷、丁烷和异丁烷四种分子的球棍模型。</p> <p>【问题】从碳原子杂化方式以及共价键中原子轨道重叠方式的角度,分析烷烃分子具有哪些结构特征。</p> <p>【归纳】烷烃的结构特征如下:烷烃分子中的碳原子均为sp^3杂化,伸向四面体四个顶点方向的sp^3杂化轨道与其他碳原子或氢原子结合,说明与碳原子相连的四个原子在空间上形成四面体结构。另外,烷烃分子中的共价键均为σ键,即烷烃分子中的共价键均是单键。</p>	<p>【倾听】烷烃与昆虫信息素的介绍。</p> <p>【观察】分子模型中原子间的连接方式和空间位置等。</p> <p>【思考】化学键理论和烷烃分子的结构特征。</p>	<p>了解烷烃分子能调节动物行为,激发学生学习的兴趣。</p> <p>通过分子模型和化学键理论,从宏观和微观相结合的角度,初步认识烷烃的结构特征。</p>

片段2：饱和烃的化学性质

教师活动	学生活动	设计意图									
<p>【情境】下表提供两种烷烃的键能数据。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>烷烃</th><th>C—C键的键能(kJ·mol⁻¹)</th><th>C—H键的键能(kJ·mol⁻¹)</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>CH₃CH₃</td><td>368</td><td>415</td></tr> <tr> <td>CH₃CH₂CH₃</td><td>356</td><td>403</td></tr> </tbody> </table> <p>【问题】根据表中数据,解释烷烃的化学性质比较稳定的原因。</p> <p>【引导】烷烃分子中的共价键均为σ键,形成σ键时原子轨道的重叠程度较大,所以较稳定。</p> <p>【归纳】由于烷烃分子只含σ键,通过表中数据可以看出,两种烷烃分子中的C—C键的键能和C—H键的键能都较大,需要较高的能量才能断裂,因此烷烃的化学性质比较稳定。常温下,不能被高锰酸钾的酸性溶液氧化,也不与强酸、强碱或溴单质反应。</p>	烷烃	C—C键的键能(kJ·mol ⁻¹)	C—H键的键能(kJ·mol ⁻¹)	CH ₃ CH ₃	368	415	CH ₃ CH ₂ CH ₃	356	403	<p>【观察】表格中的数据。</p> <p>【思考】根据表中的键能数据分析原因。</p> <p>【记录】</p>	通过数据进行分析推理,预测烷烃的化学性质。
烷烃	C—C键的键能(kJ·mol ⁻¹)	C—H键的键能(kJ·mol ⁻¹)									
CH ₃ CH ₃	368	415									
CH ₃ CH ₂ CH ₃	356	403									
<p>【情境】石油和天然气都是重要的化石燃料。天然气的主要成分是甲烷,石油分馏的产物中如汽油、煤油和柴油等,主要成分均为烷烃。</p> <p>【实验】汽油(主要成分为异辛烷,用C₈H₁₈表示)燃烧的演示实验。</p> <p>【任务】写出异辛烷完全燃烧的化学方程式。</p> <p>【引导】提供异辛烷燃烧的热化学方程式:</p> $C_8H_{18}(g) + 12.5O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(l)$ $\Delta H = -5518 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <p>【归纳】烷烃完全燃烧时,烷烃被O₂氧化,生成二氧化碳和水。另外,由于燃烧时放出大量的热,所以许多烷烃常被用作燃料。</p> <p>【展示】汽车发动机工作的动画演示图。介绍发动机的两个组件:使汽油雾化的化油器;以高压脉冲产生电火花的火花塞。</p> <p>【问题】第一,分析上述两个组件的作用;第二,分析发动机排放的废气中含有CO的原因。</p> <p>【归纳】雾化的汽油与空气在燃烧室中充分混合,经电火花引燃,发生燃烧反应,产生高温高压,从而推动机械传动系统对外做功,整个过程是将燃料的化学能转化为活塞运动的机械能。另外,由于汽油会发生不完全燃烧,所以废气中含有CO。</p> <p>【任务】阅读教材:汽油标号的含义。</p>	<p>【倾听】化石能源与烷烃的简介。</p> <p>【观察】观察并记录实验现象。</p> <p>【思考】书写化学方程式。</p> <p>【观察】观察动画和图片。</p> <p>【讨论】</p> <p>【倾听】进一步认识汽车发动机的工作原理。</p> <p>【阅读】教材内容。</p>	通过了解生活中常见的汽油,初步认识性质与用途之间的密切关系。									
<p>【实验】异辛烷(系统名称为2,2,4—三甲基戊烷)的结构简式如下:</p> $ \begin{array}{ccccccc} & & CH_3 & & CH_3 & & \\ & & & & & & \\ CH_3 & — C & — CH_2 & — CH & — CH_3 & & \\ & & & & & & \\ & & CH_3 & & & & \end{array} $	<p>【观察】观察并记录实验现象。</p>	通过实验现象,推测反应原理,揭示反应实质,发展证据推理的学科核心素养。									

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>观察异辛烷与液溴在紫外光照射下,发生反应的实验现象。</p> <p>【问题】第一,根据甲烷与氯气在光照条件下的反应原理,推测上述反应所属的有机反应类型。第二,当异辛烷分子的一个氢原子被一个溴原子代替时,推测有机产物的种类(不考虑立体异构)。第三,写出异辛烷与液溴反应生成其中一种有机产物的化学方程式。</p> <p>【归纳】第一,在光照或加热条件下,烷烃分子中的氢原子被卤原子代替,发生取代反应。第二,由于卤原子取代的位置不同、取代的数量不同,所以产物比较复杂,一般为混合物。各种产物的比例与反应物的相对用量、卤原子的种类以及烷烃分子的结构均有关,体现了有机反应的复杂性。</p> <p>【任务】少数烷烃对应的一氯代产物只有一种结构,列举三种这样的烷烃,并分析这些烷烃的结构特征。</p>	<p>【思考】通过实验现象,分析反应原理。</p> <p>【讨论】</p>	<p>将取代反应的原理进行迁移,从个别物质到一类物质,认识烷烃之间的相似性和差异性,初步建立有机化合物的认知模型。</p>

片段3: 饱和烃的实际用途

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】石油醚是石油化工产品之一,其主要成分是戊烷和己烷,可用作溶剂、油脂的抽提剂等。</p> <p>【问题】根据烷烃的分子极性,分析石油醚的水溶性,并能用作油脂抽提剂的原因。</p> <p>【情境】丙烷是石油化工的重要产品,不仅能用作燃料,也可作为重要的化工原料。例如,丙烷先受热分解为丙烯,再利用丙烯合成1,2-二氯丙烷。</p> <p>【问题】1,2-二氯丙烷的结构简式如下:</p> $\begin{array}{ccccccc} & & \text{Cl} & & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{Cl} \end{array}$ <p>解释工业上不直接用丙烷与氯气反应制取1,2-二氯丙烷的主要原因。</p>	<p>【倾听】石油醚的用途。</p> <p>【讨论】</p> <p>【倾听】丙烷的用途。</p> <p>【回答】</p>	<p>通过对烷烃实际用途的探析,进一步认识物质的结构、性质与用途之间的密切关系。</p>

教学设计说明

烷烃作为石油和天然气两大化石能源的主要成分,在生产生活中用途广泛。烷烃是典型的饱和烃,也是有机反应研究的第一个有机化合物种类,认识烷烃的研究方法和思维模型对有机化学的学习至关重要。烷烃的化学性质与其结构密不可分,掌握烷烃分子的结构特征,不仅有利于学生理解其性质和用途,也有助于形成“结构决定性质,性质决定用途”这一学科观念。

本节课重点是烷烃的取代反应,难点是运用化学键理论,分析烷烃分子的结构特征。通过创设汽车发动机组件与化学反应原理相联系的真实问题情境,运用化学知识解决现实问题,让学生感受化学知识的实际应用,体现化学学科的意义和价值。以异辛烷的实验为载体,引导学生从实验现象探寻反应原理,从微观角度揭示反应本质,落实证据推理和模型认知的学科核心素养。

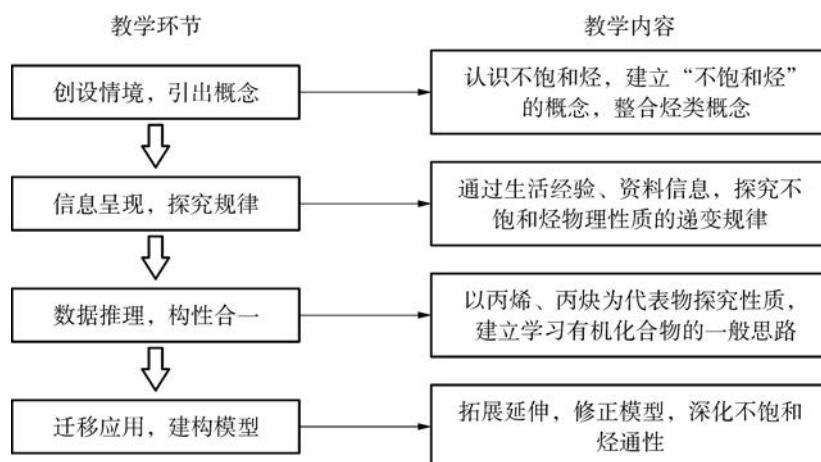
本节课遵循认识物质的一般顺序:烷烃的结构、烷烃的性质到烷烃的用途。因此在教学上建议选取

典型的烷烃,运用已学的化学键理论,结合分子结构模型等,分析其结构特点。通过烷烃性质实验的现象观察、分析推理等过程,认识烷烃的主要化学性质。通过分析烷烃的用途,深化认识烷烃结构和性质,促进学科思维发展。形成认识有机化合物的一般思路,不仅有利于学生进行知识建构,也有助于建立对有机化合物的认知模型,为进一步学习有机化学打下坚实的基础。

案例提供者:上海市七宝中学 周国亮

不饱和烃的性质

教学流程



教学活动

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】新宠“番茄红素”。</p> <p>【呈现】番茄红素软胶囊及相关介绍:番茄红素是植物中所含的一种天然色素,主要存在于西红柿的成熟果实中,是目前自然界中被发现的较强抗氧化剂之一。科学证明,人体内的氧自由基会侵害人体自身免疫系统,番茄红素清除自由基的功效远胜于类胡萝卜素和维生素E,因此可以有效防治因衰老、免疫力下降引起的各种疾病。</p> <p>【问题】已知番茄红素分子式为 $C_{40}H_{56}$,推测番茄红素为什么具有抗氧化功效。</p> <p>【呈现】番茄红素的结构简式:</p> <p style="text-align: center;"></p> <p>【讲述】番茄红素是具有 11 个共轭双键和 2 个非共轭双键组成的直链型烃类化合物。正是由于如此之高的不饱和度,才使其具有抗氧化功效。番茄红素是一种天然存在的不饱和的烯烃。</p>	<p>【倾听并思考】</p> <p>【思考并回答】 根据分子式为 $C_{40}H_{56}$,可知番茄红素不饱和度很高,应该是具有多个碳碳双键或者碳碳三键等官能团。</p>	<p>激发兴趣,引导学生关注不饱和烃的特征结构,自然引出新课。</p>

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图																		
<p>【呈现】教材第 27 页图 2.3 中三种不饱和烃</p> <p>【问题】(1) 这些不饱和烃都具有什么官能团? (2) 分子结构有什么异同点?</p> <p>【归纳】烯烃和炔烃都是常见的不饱和烃。中学阶段常说的烯烃或炔烃是指含有一个碳碳双键或碳碳三键的链烃。请写出单烯烃和单炔烃的通式。</p>	<p>【观看并回答】</p> <p>(1) 碳碳双键官能团</p> <p>(2) 相同点: 均只含有碳氢两种元素, 均有碳碳双键。不同点: 碳链连接方式不同, 有的是直链, 有的形成环; 含有的碳碳双键个数不同。</p> <p>【思考并书写】</p> <p>单烯烃 C_nH_{2n} ($n \geq 2$); 单炔烃 C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$)</p>	感悟化学与生活的关联, 关注学生对概念的自然形成过程, 强化对概念的理解。																		
<p>【呈现】8 个碳原子以内的常见烃的结构简式。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>名称</th> <th>结构简式</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>乙烷</td> <td>CH_3CH_3</td> </tr> <tr> <td>2-甲基丙烯</td> <td>$(CH_3)_2C=CH_2$</td> </tr> <tr> <td>丙炔</td> <td>$CH_3-C\equiv CH$</td> </tr> <tr> <td>1,3-丁二烯</td> <td>$CH_2=CH-CH=CH_2$</td> </tr> <tr> <td>环己烷</td> <td></td> </tr> <tr> <td>环己烯</td> <td></td> </tr> <tr> <td>苯</td> <td></td> </tr> <tr> <td>苯乙烯</td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>【问题】选择相对应的结构简式填在不同物质类别的横线上, 并说出不同分类标准中有机化合物的结构特点。</p> <p>_____ 饱和烃 脂肪烃 _____ _____ 不饱和烃 脂环烃 _____</p>	名称	结构简式	乙烷	CH_3CH_3	2-甲基丙烯	$(CH_3)_2C=CH_2$	丙炔	$CH_3-C\equiv CH$	1,3-丁二烯	$CH_2=CH-CH=CH_2$	环己烷		环己烯		苯		苯乙烯		<p>【思考并填写】</p> <p>饱和烃:</p> <p>CH_3CH_3 </p> <p>不饱和烃:</p> <p>$(CH_3)_2C=CH_2$</p> <p>$CH_3-C\equiv CH$</p> <p>$CH_2=CH-CH=CH_2$</p> <p></p> <p>脂链烃:</p> <p>CH_3CH_3</p> <p>$(CH_3)_2C=CH_2$</p> <p>$CH_3-C\equiv CH$</p> <p>$CH_2=CH-CH=CH_2$</p> <p>脂环烃:</p> <p></p> <p></p> <p>【思考并回答】</p> <p>脂肪烃是分子中不含苯环的烃。脂肪烃有不同的分类方法。根据碳原子排列形式, 分为脂链烃和脂环烃。根据是否含有不饱和键, 可分为饱和烃和不饱和烃。</p>	分类认识烃类有机化合物, 加强分类观, 进一步感悟不饱和烃、饱和烃的结构特点, 同时起到诊断和评价学生归纳、整理能力的作用。
名称	结构简式																			
乙烷	CH_3CH_3																			
2-甲基丙烯	$(CH_3)_2C=CH_2$																			
丙炔	$CH_3-C\equiv CH$																			
1,3-丁二烯	$CH_2=CH-CH=CH_2$																			
环己烷																				
环己烯																				
苯																				
苯乙烯																				

教师活动	学生活动	设计意图												
<p>【呈现】生活中的番茄汤。</p> <p>【问题】番茄红素可能有什么样的物理性质？</p> <p>【实验】番茄红素水溶性、溶于苯的实验</p> <p>【结论】烯烃一般比水轻，不易溶于水，易溶于常见的有机溶剂，如苯等。炔烃也是如此。</p> <p>【阅读】教材第 27 页的“想一想”。</p>	<p>【思考并推测】从生活中的经验和图片信息来看，推测番茄红素不溶于水，密度比水小。</p> <p>【观察并记录】</p> <p>【思考回答】沸点随着分子中碳原子数的增加而升高；常温常压下，烯烃和炔烃的状态随着碳原子数的增加，逐渐由气态变为液态，再到固态。</p>	通过对生活经验、实验观察、表格数据等信息加工，总结烯烃和炔烃的物理性质，诊断并发展学生观察归纳、总结规律的能力及水平。												
<p>【呈现】结合碳碳单键、碳碳双键和碳碳三键的键能和键长信息，解释烯烃和炔烃化学性质为什么比烷烃活泼。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>C—C</th> <th>C=C</th> <th>C≡C</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>键能/kJ·mol⁻¹</td> <td>347</td> <td>611</td> <td>837</td> </tr> <tr> <td>键长/nm</td> <td>0.154</td> <td>0.134</td> <td>0.120</td> </tr> </tbody> </table> <p>【问题】烯烃和炔烃与烷烃相比，有哪些不同的化学性质？</p> <p>【归纳】数据表明：碳碳双键和碳碳三键都不是由两个或者三个σ键直接加和而成，也更加说明“结构决定性质”。</p>		C—C	C=C	C≡C	键能/kJ·mol ⁻¹	347	611	837	键长/nm	0.154	0.134	0.120	<p>【思考回答】</p> <p>(1) C=C 键能比 C—C 键能的两倍要小，说明碳碳双键与碳碳单键相比，更易断裂。同样 C≡C 的键能小于 C—C 的三倍，说明碳碳三键与碳碳单键相比，更易断裂，因此烯烃和炔烃要比烷烃活泼。</p> <p>(2) 烯烃和炔烃能发生氧化反应、加成反应和加聚反应。</p>	基于表格数据，提取证据，完成推理并得出结论，是证据推理、知识模型建构、化学高阶思维形成的充分体体现。
	C—C	C=C	C≡C											
键能/kJ·mol ⁻¹	347	611	837											
键长/nm	0.154	0.134	0.120											
<p>【问题】以丙烯、丙炔为例，在不同反应条件下遇到不同的氧化剂，有何异同？</p> <p>【归纳】一般条件下，烯烃和炔烃都能燃烧，炔烃由于不饱和度更高，燃烧时产生的黑烟更浓。能使高锰酸钾的酸性溶液褪色，此性质可用来初步推测烃分子中是否存在碳碳双键或碳碳三键。</p> <p>【问题】书写丙烯与氢气、丙炔和氢气(1:1)反应的化学反应方程式。</p> <p>【问题】从化学键的角度分析上述两个反应过程中断键和成键的位置，分析该过程中结构变化的特点。思考上述两个反应产物是否还能继续与氢气反应，为什么？</p>	<p>【思考并回答】若在点燃条件下，丙烯和丙炔都会发生剧烈的氧化反应，生成二氧化碳和水，放出大量热，并伴有黑烟。但是炔烃的黑烟明显比烯烃浓。遇到高锰酸钾的酸性溶液这种氧化剂，丙烯和丙炔均能使之褪色。</p> <p>【思考并书写】</p> <p>【思考并回答】丙烯断开碳碳双键，发生加成反应，转化为丙烷，碳碳双键转化为碳碳单键。丙炔断开碳碳三键，发生加成反应，若 1:1 反应，转化为丙烯，碳碳三键转化为碳碳双键。第二个反应的产物还能继续与氢气反应，因为第二反应的产物是丙烯，还存在不饱和键，所以还能继续加成。</p>	以典型代表物的反应为载体，从宏观反应变化去分析微观本质原因，既加强了学生符号表征能力，又能使学生深化“结构决定性质”的核心观念。												
<p>【变式训练】某单烯烃与 H₂ 加成反应后的产物为：CH₃CH₂CH(CH₃)₂，该烯烃可能有几种？你是如何思考的？</p>	<p>【思考并回答】从熟悉的乙烯加成着手，加成时断裂 C=C 中的一根键，且同时在双键两端的碳原子上分别加上原子或原子团，故加的氢原子应在相邻的两个碳原子上，因此分析原烯烃结构的可能情况可从产物中两个相邻碳分别去掉 1 个氢原子得到，其结构共有 3 种。</p>	通过变式训练，逆向思维认识“不饱和烃”的加成反应，完成从“熟悉到陌生再到合理推测”的层层递进，逐步建立“结构-性质-类别”的三维认识。												

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【追问】若该物质是单炔烃加成后的产物,那对应的炔烃可能有几种?请说出你的思考过程。</p> <p>【追问】还有没有别的思考方法?</p>	<p>【思考并回答】若是单炔烃,需要2当量氢气,在每个C≡C的碳原子上分别引入两个氢原子。寻找产物分子中相邻的、各含有两个及以上氢原子的碳原子,在它们之间可能是原碳碳三键的位置。所以原来的单炔烃结构只可能是1种。</p> <p>【思考并回答】可基于碳的四价原则,在烷烃的碳骨架上添加双键或三键的方法,如果不超过四根共价键,则该位置可能是烯烃中碳碳双键或炔烃中碳碳三键的位置。</p>	
<p>【问题】书写丙烯分别与Br₂、HBr加成反应的化学方程式,并对其产物进行命名。</p> <p>【追问】两个反应有什么区别,为什么?</p> <p>【归纳】当“不对称”的烯烃或者炔烃与HX或H₂O等“不对称”的试剂发生加成反应时,产物就有可能是两种。实验结果表明,通常情况下,氢原子加在含氢较多的双键碳原子上,卤素或其他原子及基团加在含氢较少的双键碳原子上。此规则称为马氏规则,是俄国化学家马尔可夫尼可夫于1869年提出的经验规则。</p>	<p>【书写并命名】</p> $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{Br} \qquad \text{Br} \end{array}$ <p>1,2-二溴丙烷</p> $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{H} \qquad \text{Br} \end{array}$ <p>1-溴丙烷</p> $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{Br} \qquad \text{H} \end{array}$ <p>2-溴丙烷</p> <p>【学生反馈】前者只有一种产物,后者有两种产物。原因是丙烯是“不对称”烯烃,碳碳双键断裂,遇到“不对称”的HBr,就有生成两种产物的可能。</p>	类比书写方程式,产生认知冲突,思考加成产物时,能使问题的诊断功能得以强化,“微观探析”等学科核心素养得以发展。
<p>【视频】动画演示丙烯加聚反应。</p> <p>【问题】结合视频,书写丙烯加聚反应的化学方程式。</p> <p>【归纳】聚丙烯是生活中常见的塑料。一定条件下,烯烃或者炔烃分子都能发生加聚反应生成高分子化合物。</p> <p>【呈现】PE(聚乙烯)、PP(聚丙烯)、PTFE(聚四氟乙烯)、PVC(聚氯乙烯)、PS(聚苯乙烯)等塑料制品。</p> <p>【归纳】塑料是重要的有机合成高分子材料,应用非常广泛,改变了我们的生产、生活。但是废弃塑料带来的“白色污染”也越来越严重,我们要科学使用塑料制品,做好垃圾分类,有效控制和减少“白色污染”。</p> <p>【任务】以小组为单位合作完成“塑料的历史、发展和未来”为主题的调查报告。</p>	<p>【观看并书写】</p> $n \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{一定条件下}}$ $\left[\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$ <p style="text-align: center;"> CH₃</p> <p>聚丙烯</p> <p>【倾听并思考】</p>	借助动画,化抽象为具象。从学习和社会生活中选择研究主题,帮助学生将化学知识应用于生产、生活实践的意识。诊断并发展学生的科学态度与社会责任认识水平。

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【讲述】番茄红素这种不饱和烯烃,与常见的单烯烃不同,具有很多共轭双键,即两个碳碳双键被一个碳碳单键隔开。通常分子中双键(或三键)与单键相互交替排列的体系,称为共轭体系。最简单的共轭二烯烃是1,3-丁二烯($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$)。共轭体系的特点是能量低且稳定。已知较低温度-80℃时,发生1,2-加成;较高温度60℃时,发生1,4-加成。1,3-丁二烯发生加聚反应以1,4-加聚为主。</p> <p>【问题】(1)根据信息,写出共轭二烯烃的通式。 (2)1 mol 1,3-丁二烯完全反应,需要消耗含多少 mol Br_2 的溴水? (3)1,3-丁二烯与 Br_2 按物质的量(1:1)加成,写出可能的化学方程式。 (4)写出1,3-丁二烯在一定条件下发生加聚反应时产物的结构简式。</p>	<p>【观看并倾听】</p> <p>【思考并完成】 (1) $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ($n \geq 4$) (2) 2 mol (3) 1,4-加成 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow$ $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH} & = & \text{CH}_2 \\ & & & & & & \\ \text{Br} & & & & \text{Br} & & \end{array}$ 1,2-加成 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \longrightarrow$ $\begin{array}{ccccc} \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CH}=\text{CH}_2 \\ & & & & \\ \text{Br} & & \text{Br} & & \end{array}$ (4) $\left[\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$ 聚1,3-丁二烯 </p>	<p>让学生在“尝试”中迁移应用学过的知识去解决新问题,感悟不饱和烃的性质,随着官能团个数、位置的不同,修正知识模型。</p>

教学设计说明

本节课的重点是烯烃、炔烃的结构和性质学习,以及从微观角度理解和分析烯烃、炔烃结构和性质的异同点,建立“结构决定性质”的核心化学观念,掌握一般有机化合物的学习方法。从微观视角认识烯烃、炔烃的结构和性质是这节课的学习难点。同时,教学应该注意挖掘化学知识背后所包含的化学观念、化学思维、科学精神和社会责任。具有高度迁移性的“核心知识”才具有重要的教育价值,才能提升学生的核心素养。

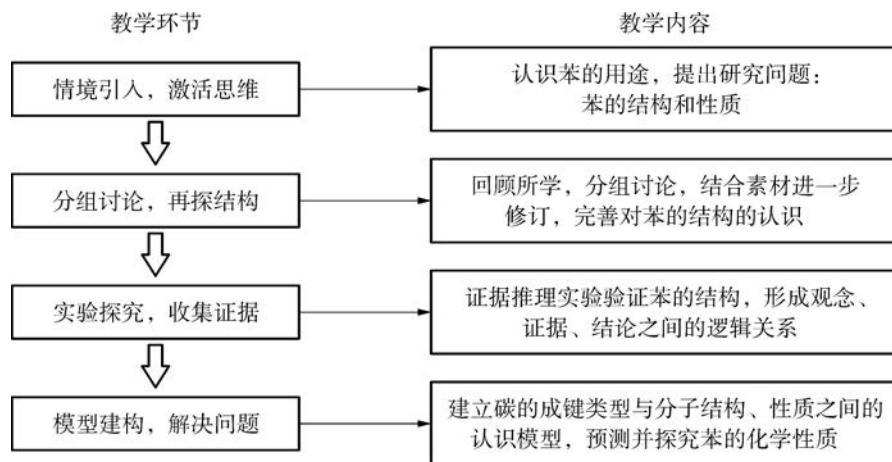
本节课的问题设计是基于学生已有的认知水平,引导学生从原有的经验中“生长”出新的知识,实现问题线索引领下的主题知识建构的教学。

第一个环节,首先创设生活情境,激发兴趣,引出不饱和烃概念。选择贴近学生生活却并不明白其中道理的情境。第二个环节,通过信息呈现问题线索,探究不饱和烃的物理性质的变化规律,培养学生分析、归纳的能力。第三个环节,通过提供键能数据,定性定量分析丙烯、丙炔这两个典型代表物的化学性质,通过联系对比、归纳推理等方法引导学生从化学键层面去理解烯烃、炔烃发生加成反应的本质,强化“结构决定性质”的化学观念。与此同时,也要引导学生关注“白色污染”,发展科学态度与社会责任。第四个环节,通过丙烯、丙炔迁移到1,3-丁二烯,将知识在新情境中进行应用,使问题的诊断功能得以强化,感悟碳碳双键性质既有“普遍性和相似性”,也有“特殊性和差异性”,对不饱和烃的知识模型进行完善,逐步形成科学的化学思维。

案例提供者:上海市闵行区教育学院 陆艳

苯的结构与性质

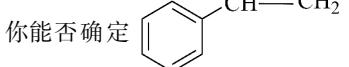
教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图						
<p>【情境】自制视频：苯的用途。</p> <p>【过渡】苯是最简单的芳香烃，是制备芳香族化合物的基本原料。必修部分已经初步学习了苯的结构，这节课将继续探究苯的结构和性质。</p>	<p>【观看视频】</p> <p>【倾听思考】</p>	从生活情境引入，体会学习苯的结构和性质的意义，激发学生的学习兴趣。						
<p>【任务1】评析凯库勒式苯分子结构的合理性，并尽可能多地列出所需要的科学事实或依据。小组合作完成下表。</p> <table border="1"><thead><tr><th>是否合理</th><th>所需科学事实或依据</th></tr></thead><tbody><tr><td>合理</td><td>1. 2. 3.</td></tr><tr><td>不合理</td><td>1. 2. 3.</td></tr></tbody></table>	是否合理	所需科学事实或依据	合理	1. 2. 3.	不合理	1. 2. 3.	<p>【分组讨论】 先独立思考，后小组讨论形成共识，完善表格，小组代表汇报交流。 可能的回答： 认为不合理的科学事实或依据： ①测苯分子中碳碳键的键长，苯分子中碳碳键应该等长，且键长介于碳碳单键与碳碳双键之间。②测溴苯、邻二氯苯有几种结构，应该均只有一种结构。③通过X射线衍射法，测苯分子结构，应该得到苯分子为平面正六边形结构。④实验证明苯不能使溴水或高锰酸钾的酸性溶液褪色。 认为合理的科学事实或依据：通过X射线衍射法，测苯分子结构，应该得到苯分子为平面正六边形，凯库勒式的环状结构具有合理性。</p>	通过“评析凯库勒式分子结构”激活知识储备，达到温故知新的目的。 通过亲历“解释证据与结论之间的关系，确定形成科学结论所需要的证据和寻找证据的途径”落实“证据推理”核心素养。
是否合理	所需科学事实或依据							
合理	1. 2. 3.							
不合理	1. 2. 3.							
<p>【提供资料】小组汇报后，提供资料，引导同学们进一步完善表格。</p> <p>资料1：1930年前后，科学家提出苯分子中存在一种特殊的共价键——离域π键（播放视频）。</p> <p>资料2：1935年，科学家用X射线衍射证实苯分子的结构是平面正六边形，并测得苯分子中碳碳键的键长介于碳碳单键和碳碳双键之间。</p> <p>资料3：2009年，科学家用原子力显微镜给单个并五苯分子拍照，直观地看到了苯环平面正六边形的结构。</p>								

教师活动	学生活动	设计意图												
<p>资料4：苯的核磁共振氢谱图证实：苯分子中的6个氢是完全等价的。</p> <p>资料5：现代化学研究表明：苯分子的邻位二元取代物只有一种结构。</p> <p>【过渡】仪器检测结果证明：凯库勒提出的苯分子结构有一定的合理性，但并不完全正确。那么，通过实验手段是否也能得出相同的结论呢？小组合作完成任务二：实验探究苯的性质。</p>														
<p>【任务2】实验探究：苯的性质。小组合作完成实验探究，并填写下表。</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>实验过程</th> <th>现象</th> <th>结论</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1. 向试管中加入1mL苯，再加入1mL溴水，振荡后静置片刻。</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>2. 向试管中加入1mL苯，再加入1mL溴的四氯化碳溶液，振荡后静置片刻。</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>3. 向试管中加入1mL苯，再加入1mL高锰酸钾的酸性溶液，振荡后静置片刻。</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	实验过程	现象	结论	1. 向试管中加入1mL苯，再加入1mL溴水，振荡后静置片刻。			2. 向试管中加入1mL苯，再加入1mL溴的四氯化碳溶液，振荡后静置片刻。			3. 向试管中加入1mL苯，再加入1mL高锰酸钾的酸性溶液，振荡后静置片刻。			<p>【分组实验】在3支小试管中各加入1mL苯，再分别加入1mL的溴水、溴的四氯化碳溶液、高锰酸钾的酸性溶液，振荡，然后观察现象，完成学案上的表格。</p> <p>【汇报交流】</p> <ol style="list-style-type: none"> 实验现象：溴水没有褪色；溶液分层，上层橙色，下层无色。 实验现象：溴的四氯化碳溶液没有褪色；溶液不分层。 实验现象：高锰酸钾的酸性溶液没有褪色；溶液分层，上层无色，下层紫红色。 <p>结论：①苯的物理性质：苯不溶于水，但溶于四氯化碳。苯的密度比水小。②苯的化学性质：在上述实验条件下，苯不能和溴发生加成反应，也不和高锰酸钾的酸性溶液反应，说明苯不具有像烯烃一样典型的碳碳双键。</p> <p>【思考、回答】师生一起完善“证据、结论与观念三者之间的逻辑关系”。</p>	设计实验探究苯的性质，寻找证据进行推理。建立证据、结论与观念三者之间的逻辑关系，进一步落实“证据推理”核心素养。
实验过程	现象	结论												
1. 向试管中加入1mL苯，再加入1mL溴水，振荡后静置片刻。														
2. 向试管中加入1mL苯，再加入1mL溴的四氯化碳溶液，振荡后静置片刻。														
3. 向试管中加入1mL苯，再加入1mL高锰酸钾的酸性溶液，振荡后静置片刻。														
<p>【小结】性质是推断结构的依据，是结构的宏观反映，结构是性质的微观本质。由此形成“结构决定性质，性质反映结构”的化学观念，而观念又指导我们的实践研究，这就是三者之间的逻辑关系。</p> <p>【任务3】请通过对比甲烷、乙烯、乙炔、苯的分子模型，建立碳的成键类型与分子空间结构、性质之间的关系图，形成认识模型，并根据模型预测苯的化学性质。</p> <p>【过渡】根据认识模型，依据苯的结构，我们猜测苯能够发生取代反应或加成反应，猜测是否有理有据，需要实验来验证。</p>	<p>【分组讨论】先独立思考，后小组讨论，小组代表汇报交流，教师引导，建构“碳的成键类型与分子空间结构、性质的关系”认识模型。</p>	通过建构烃分子中碳的成键类型与分子空间结构、性质的关系（认识）模型，预测并解释苯的性质，认识其特殊性，深化“结构决定性质”的科学观念。												

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【视频实验】(化学学习小组提前录制)向加有磁力搅拌子的大试管中加入 1.5 mL 浓硝酸,并将大试管放在冷水浴中,启动搅拌,然后慢慢加入 2 mL 浓硫酸,再慢慢加入 1 mL 苯。在 55~60℃ 水浴中加热并搅拌 10 min,然后把试管内的混合液倒入另一只盛水的小烧杯里,用玻璃棒搅拌后静置。</p> <p>【讲述】实验中产生的淡黄色液体为不纯的硝基苯。硝基苯是一种无色、有苦杏仁味的油状液体,密度比水大。其分子式为 $C_6H_5NO_2$,是苯分子中的一个氢原子被硝基($-NO_2$)取代的结果,这个产物称为硝基苯,该取代反应又称为硝化反应。请写出该反应的化学方程式。</p> <p>【问题1】根据实验事实写出反应的化学方程式,判断反应类型,并利用“碳的成键类型与分子空间结构、性质的关系”认识模型解释反应。</p> <p>实验事实1:苯在铁屑或溴化铁作催化剂的条件下和液溴反应,生成溴苯。</p> <p>实验事实2:在镍作催化剂、加热条件下,苯可以与氢气反应,生成环己烷。</p> <p>【过渡】利用“碳的成键类型与分子空间结构、性质的关系”认识模型,不仅可以推断未知烃的性质,还可以用该模型推断空间结构。</p> <p>【问题2】</p> <p>你能否确定  (苯乙烯) 的空间结构。</p>	<p>【观察实验,记录现象】生成了一种淡黄色的液体。</p> <p>【书写方程式】 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 \xrightarrow[\text{浓硫酸}]{55 \sim 60^\circ\text{C}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1) </p> <p>【书写方程式】 $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ (2) </p> <p>【解释】反应(1)和(2)为取代反应、反应(3)为加成反应。苯分子中的碳碳键介于碳碳单键和碳碳双键之间,决定了苯既有甲烷的性质又有乙烯的性质,但毕竟不是典型的碳碳单键和碳碳双键,所以与甲烷的取代、乙烯的加成反应的条件、难易程度不同。苯分子结构的特殊性决定了性质的特殊性。</p> <p>【回答】</p> <p>可能回答1:认为苯乙烯是平面形,因为苯和乙烯都是平面形。</p> <p>可能回答2:认为不一定在同一平面,因为两平面可以不共面,单键可以旋转。</p>	
<p>【总结】通过本节课的学习,我们进一步理解了苯分子的结构特点:空间构型是平面正六边形,碳碳键是介于碳碳单键和碳碳双键之间的特殊共价键。正是由于苯分子结构的特殊性,使得苯既可以发生加成反应也可以发生取代反应,再次印证了“结构决定性质,性质反映结构”的化学观念,此观念又可以反过来指导我们的实践。本节课我们还建构了“碳的成键类型与分子空间结构、性质的关系”认识模型,并在解决问题中体会模型在认识烃的空间结构和性质方面的作用。</p>	<p>【倾听和感悟】</p>	<p>概括总结本节课内容,进一步强化证据推理、建立认识模型的科学方法,进一步领会“结构决定性质,性质反映结构”的化学观念。</p>

教学设计说明

本案例属于第2章第2节的内容。“苯的结构与性质”一课是在学生学习了烷烃、烯烃、炔烃的知识内容,对脂肪烃的组成、结构与性质关系有了初步了解基础上,进入有别于脂肪烃的另外一类有机化合物——芳香烃的学习。“苯的结构与性质”作为芳香烃学习的起点,前承脂肪烃,后启芳香烃,是构成有机化合物知识网络的重要一环。

学科核心素养的形成是以知识的获取为载体的,不同知识承载的学科核心素养目标应得到充分的发掘。“苯的结构与性质”隐含的学科思想与方法是研究有机化合物分子结构和性质的一般思路,隐含的化学学科观念是物质“结构决定性质,性质反映结构”。因此,“苯的结构与性质”对于承载“证据推理与模

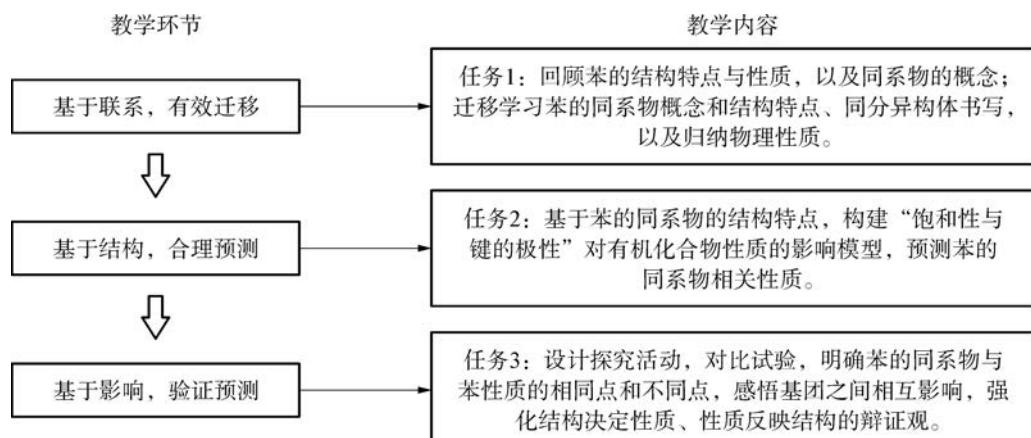
型认知”的培养价值是显而易见的。基于必修部分的学习，学生已初步认识了苯的结构特点，初步形成了物质的组成、结构决定物质性质的观念，也具备了一定的证据推理、建立模型的能力。

基于学情以及本目内容承载的育人价值，本案例采取“任务驱动，问题引领”的方式，以三个核心任务让学生不但掌握关于苯分子微观结构的具体知识，还通过化学史、科学实验、现代仪器分析和科学理论等多元化的教学素材让学生认识到这些具体知识是怎么来的，基于哪些证据、经过怎样的推理过程建立起结构模型。通过“宏观辨识与微观探析”“实验探究”等途径寻找证据，建立“科学结论通过多角度论证”的实证意识。通过“建立认知模型及应用模型解决问题”形成对物质结构及性质的理论解释，深刻体会“结构决定性质，性质反映结构”的观念，有效促进了学科核心素养的培育和发展。

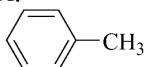
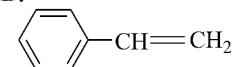
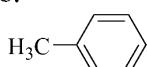
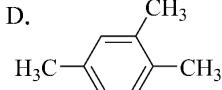
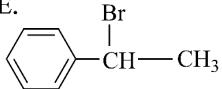
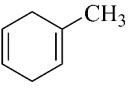
案例提供者：华东师范大学第二附属中学紫竹校区 赵春梅

苯的同系物

教学流程



教学过程

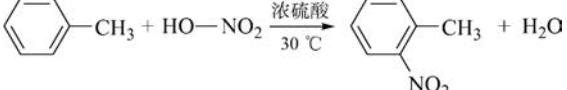
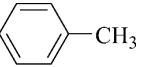
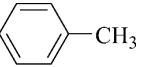
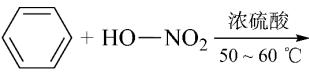
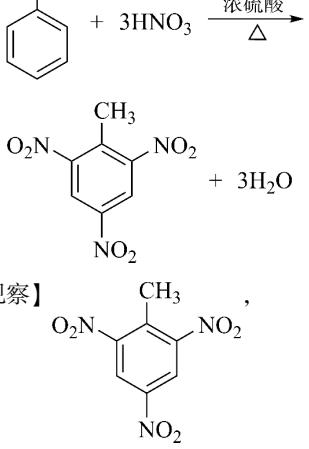
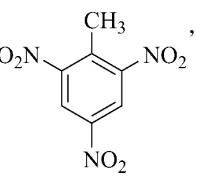
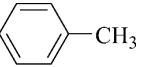
教师活动	学生活动	设计意图
<p>【任务1】回顾苯的结构特点与性质，以及同系物的概念，引出苯的同系物概念与结构。</p> <p>【提问】苯的同系物的结构特点。</p> <p>下列哪些属于“苯的同系物”？</p> <p>A. </p> <p>B. </p> <p>C. </p> <p>D. </p> <p>E. </p> <p>F. </p>	<p>【回顾】“同系物”的概念：结构相似，分子组成相差一个或若干个“CH₂”。</p> <p>【推理】“苯的同系物”的结构。</p> <p>(1) 结构相似，所以必须含“苯环”；</p> <p>(2) 分子组成相差一个或若干个“CH₂”，所以只能含1个苯环且侧链为烷基。</p>	<p>引导学生由“先知”推理“新知”，同时发展学生“证据推理与模型认知”的核心素养。</p> <p>考查学生知识运用能力。</p>

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图										
<p>【诱思】由烯烃的通式推知“苯的同系物”的通式。 (提示: 可以认为苯环比同碳原子的烯烃相当于多1个环和2个C=C, 由此少6个H原子)</p> <p>【提问】从物质分类角度认识苯的同系物与烃、芳香烃的关系。</p>	<p>【思考】正确选项为: A、C、D 【归纳】“苯的同系物”的概念和结构特点: (1) 概念: 苯环上的氢原子被其他烷基取代所得到的产物, 即为苯的同系物。 (2) 特点: 1个苯环且侧链为烷基。 (3) 通式: C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$) 【讨论】学生讨论并归纳出苯的同系物、芳香烃、烃三类物质之间的“类别关系图”。</p>	<p>归纳小结, 强化苯的同系物结构的认识, 发展学生模型认知核心素养。</p> <p>巩固物质分类方法, 为后续用类别通性预测苯的同系物的部分性质打下基础。</p>										
<p>【提问】苯的低级同系物同分异构体。 以 C_8H_{10} 芳香烃为例, 其同分异构体如下:</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>名称</th> <th>乙苯</th> <th>邻二甲苯</th> <th>间二甲苯</th> <th>对二甲苯</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>结构简式</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>【练习】书写 $C_{10}H_{14}$ 属于芳香烃且只有1个侧链的同分异构体。 【提示】(1) 有且只有1个苯环; (2) 只有1个侧链为 $-C_4H_9$; (3) 实质就是书写 $-C_4H_9$ 的四种异构与苯环相连即可。 【展示】“苯”“甲苯”“二甲苯”样品, 引导观察。 【诱思】常见的苯的同系物及其部分物理性质。 (1) 随碳原子数增多, 熔、沸点依次升高, 密度依次增大; (2) 同分异构体之间, 苯环上的支链越多, 对称性越好, 熔沸点越低, 密度越小。</p>	名称	乙苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯	结构简式					<p>【归纳】苯的低级同系物的同分异构体书写方法。 (1) 苯环不变, 仅仅改变侧链, 改变侧链一方面要改变烷基碳架及个数, 另一方面要改变烷基位置; (2) 若改变苯环, 较为复杂, 要与 $C=C$ 和 $C \equiv C$ 关联。 【思考并书写】领悟书写方法。</p> <p>【观察】“甲苯”“二甲苯”样品, 并与“苯”做对比, 归纳苯的同系物物理共性。 苯的低级同系物, 通常状况下都是无色、有特殊气味的液体, 密度小于水, 不溶于水, 易溶于有机溶剂, 其本身也是有机溶剂。 【思考】苯的同系物物理性质的递变规律。</p>	<p>引导学生掌握苯的低级同系物同分异构体的书写方法, 一方面培养变化观念, 为后面结构决定性质进行铺垫; 另一方面培养思维能力和模型构建能力。 通过引导学生观察样品, 发展学生宏观辨识核心素养, 运用比较归纳的方法得出苯的同系物物理性质的相似性与递变性。</p>
名称	乙苯	邻二甲苯	间二甲苯	对二甲苯								
结构简式												
<p>【任务2】展示模型, 预测变化 【情境】展示“甲苯”“乙苯”的分子结构模型, 引导学生观察。 【启发】以甲苯为例, 从结构角度思考预测苯的同系物的化学性质。 (1) 同系物结构相似, 性质相似。 一定要联系“苯”的性质去作合理预测。如甲苯中有甲基, 相当于苯分子中1个H原子被 $-CH_3$ 代替, 因此甲苯与苯的性质相似。</p>	<p>【观察】部分苯的同系物分子结构模型并与苯进行比较。 【思考】苯的同系物“甲苯”“乙苯”的结构式、结构简式(键线式)、空间填充模型和球棍模型, 并与“苯”的分子结构模型进行比较。</p> <p>【讨论】预测苯的同系物的化学性质 (1) 与苯相似的化学性质: ① 苯环上发生加成反应; ② 氧化反应(燃烧, $H^+ / KMnO_4$); ③ 苯环上发生卤代、硝化等取代反应。</p>	<p>通过分子结构模型, 强化分子结构的模型认知素养; 着重强调苯环上特殊的共价键, 为后续学习苯的同系物的化学性质奠定基础。也为理解基团间相互影响做好铺垫。</p>										

教师活动	学生活动	设计意图
<p>(2) 转换角度思考。 甲苯可看成是 CH_4 分子中 1 个 H 原子被苯基代替, 所以甲苯是否有甲烷类似的性质呢?</p> <p>【探析】科学合理预测苯的同系物化学性质还要基于如下角度:</p> <p>(1) 由苯环的不饱和性可推知反应活性部位应该在苯环, 预测可以发生加成反应和氧化反应; $\text{C}-\text{H}$ 键的极性反应活性部位应该为 $\text{C}-\text{H}$ 键, 预测可以发生取代反应。</p> <p>(2) 苯环与侧链的相互影响是苯的同系物与苯性质差异性的主要原因。</p> <p>【建模】引导学生分析“饱和性”与“键的极性”对有机化合物性质的影响模型。</p>	<p>(2) 与甲烷相似的化学性质: 与气态卤素单质在光照的条件下, 在侧链上发生取代反应。</p> <p>(3) 与苯化学性质差异性: ①肯定存在: 结构不完全相同; ②如何探寻差异性; 设计探究性实验; ③探析本质原因: 基团之间相互影响。</p> <p>【思考】 学生观察模型与倾听讲解, 思考“饱和性”与“键的极性”对有机化合物性质的影响。</p>	从物质类别到类别通性展开合理预测本身就是发展核心素养的能力要求, 同样是学科能力活动, 是打通核心素养的通道。既要体现“结构决定性质”的学科思想, 又要有联想、联系的哲学思维, 同时体现研究有机化合物的一般思路和方法, 从而有效发展学生模型认知核心素养。
<p>【任务 3】实验验证, 探究变化</p> <p>1. 加成反应(与苯对比)。</p> <p>(1) 分别在苯和甲苯中滴加溴的四氯化碳溶液;</p> <p>(2) 分别在苯和甲苯中滴加溴水。</p> <p>【启发】苯和甲苯都存在苯环, 在一定条件下均能与氢气发生加成反应。</p>	<p>【观察】</p> <p>(1) 苯、甲苯与 CCl_4 可以互溶, 因而溶液不分层;</p> <p>(2) 甲苯与苯一样与溴水混合, 因萃取而分层。</p> <p>【归纳】结论: 苯和甲苯均不能与溴的四氯化碳溶液发生加成反应。</p> <p>【探析】苯与甲苯中的苯环是介于 $\text{C}-\text{C}$ 与 $\text{C}=\text{C}$ 之间的特殊的键, 较稳定。</p>	通过演示实验, 学生观察对比, 得出结论。不仅加深了对苯与溴水混合发生萃取的理解, 而且也明白了甲苯同样可作萃取剂, 且苯、甲苯、四氯化碳之间符合相似形溶原理, 可以互溶。
<p>2. 氧化反应</p> <p>(1) 燃烧: 苯及其同系物都能燃烧。</p> <p>【演示】观察并思考原因, 写出苯的同系物燃烧通式。</p> <p>(2) 与 KMnO_4 的酸性溶液反应</p> <p>【演示】三支小试管中分别装有苯、甲苯、对二甲苯; 分别向其中滴加 KMnO_4 的酸性溶液, 观察现象。思考可能得出的结论。</p> <p>【思考】从宏观实验现象可以推理并得出什么结论?</p> <p>【启发】从结构寻找证据进行推理:</p> <p>①联系原有基础知识中“苯环”结构去思考, 并进行推理。</p> <p>②对比实验现象的差异, 推导可能原因。</p>	<p>【观察】燃烧现象: 火焰明亮且有浓的黑烟。 写出燃烧通式: $\text{C}_n\text{H}_{2n-6} + \frac{3n-3}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} n\text{CO}_2 + (n-3)\text{H}_2\text{O}$ </p> <p>【观察】实验现象:</p> <p>(1) 苯不能使 KMnO_4 的酸性溶液褪色;</p> <p>(2) 甲苯与二甲苯可以使 KMnO_4 的酸性溶液褪色。</p> <p>【推理】</p> <p>①苯不能被 KMnO_4 的酸性溶液氧化, 反映出苯环的稳定性, 根本原因是苯环中碳碳键是介于 $\text{C}-\text{C}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 之间的特殊共价键。</p>	培养学生观察能力、表征化学现象及探析其本质的能力。

教师活动	学生活动	设计意图																					
<p>(3) 归纳拓展</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>苯及其同系物</th><th>现象</th><th>检出主要生成物</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td></td><td>紫红色不褪去</td><td>_____</td></tr> <tr> <td></td><td>紫红色褪去</td><td></td></tr> <tr> <td></td><td>紫红色褪去</td><td></td></tr> <tr> <td></td><td>紫红色褪去</td><td></td></tr> <tr> <td></td><td>紫红色褪去</td><td></td></tr> <tr> <td></td><td>紫红色不褪去</td><td>_____</td></tr> </tbody> </table> <p>探析甲苯在氧化反应上的差异。</p> <p>【结论】 苯环侧链烃基能被 KMnO_4 的酸性溶液氧化, 这是苯环对连在苯环上的烃基影响的结果。</p>	苯及其同系物	现象	检出主要生成物		紫红色不褪去	_____		紫红色褪去			紫红色褪去			紫红色褪去			紫红色褪去			紫红色不褪去	_____	<p>②甲苯、对二甲苯能使 KMnO_4 的酸性溶液褪色。由此可知苯和苯的同系物性质差异较大。说明苯的同系物能被 KMnO_4 的酸性溶液氧化</p> <p>【讨论】 由实验现象和检出的主要生成物, 得出实验结论。</p> <p>(1) 与苯不同, 某些苯的同系物能被 KMnO_4 的酸性溶液氧化。</p> <p>(2) 苯的同系物中与苯环直接相连的碳原子上有氢原子才能被 KMnO_4 的酸性溶液氧化。</p> <p>(3) 苯的同系物中, 不管侧链多长, 氧化部位均为侧链中直接与苯环相连的有 H 碳原子上, 且均被 KMnO_4 的酸性溶液氧化为 “- COOH”。</p> <p>【思考】 思考教师的引导分析和推理。</p> <p>【归纳】 初步感悟苯环对甲基产生影响是苯的同系物在氧化反应上表现出差异的主要原因。</p>	<p>通过对实验现象的归纳和拓展, 学生认识能力、理解能力会得以提升; 宏微结合、变化观念、结构决定性质等思想得以强化。学生关于苯环对侧链的影响的理解会水到渠成。</p>
苯及其同系物	现象	检出主要生成物																					
	紫红色不褪去	_____																					
	紫红色褪去																						
	紫红色褪去																						
	紫红色褪去																						
	紫红色褪去																						
	紫红色不褪去	_____																					
<p>【追问】 既然苯环对侧链有影响, 那么侧链对苯环是否有影响呢?</p> <p>3. 取代反应</p> <p>(1) 卤代反应</p> <p>【说明】 甲苯与氯气在 FeCl_3 催化下反应情况为:</p> <p></p> <p>【诱思】 甲苯还可以看成是甲烷分子中的 1 个 H 原子被苯基代替。因此甲苯性质可能与甲烷的性质也有相似性, 应该能在光照条件下发生侧链上的取代反应。</p>	<p>在理解苯环对侧链影响的基础上, 将视角转移到“取代反应”上。</p> <p>【回顾】 苯与液溴取代反应</p> <p></p> <p>【思考】 甲苯与氯气在 FeCl_3 催化下的反应情况。</p> <p>【感悟】 显然, 这是甲基对苯环影响的结果, 甲基可以使苯环上与甲基的邻位和对位的 H 原子更加活泼, 因此在催化剂作用下, 得到的产物主要是卤原子取代邻位或对位上的 H 原子, 即邻氯甲苯或对氯甲苯。</p>	<p>学生体会基团之间相互影响; 深化“结构决定性质”的变化观。尤其让学生明确以下两点:</p> <p>①苯的同系物与苯结构上都有苯环, 因此能与卤素单质或硝酸在催化剂作用下在苯环上发生取代反应, 这一点与苯的性质相似。</p>																					

教师活动	学生活动	设计意图										
<p></p> <p>【强调】在光照情况下,与气态卤素单质如氯气发生取代的部位在侧链。</p> <p>(2) 硝化反应</p> <p>【说明】与苯相比,甲苯较易发生取代反应,这是甲基对苯环影响的结果。</p> <p></p> <p>思考:若继续升高温度,甲苯中与甲基处于邻、对位的H原子都可以被硝基取代,生成2,4,6-三硝基甲苯。</p> <p>【总结】苯的同系物与苯性质的相似性与差异性。</p> <table border="1" data-bbox="182 898 714 1313"> <tbody> <tr> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>苯环中的碳碳键是介于碳碳单键和碳碳双键之间的特殊共价键</td> <td>苯环与烷基相互影响</td> </tr> <tr> <td>难加成</td> <td>难加成</td> </tr> <tr> <td>难氧化</td> <td>能氧化</td> </tr> <tr> <td>易取代</td> <td>更易取代</td> </tr> </tbody> </table>			苯环中的碳碳键是介于碳碳单键和碳碳双键之间的特殊共价键	苯环与烷基相互影响	难加成	难加成	难氧化	能氧化	易取代	更易取代	<p>【感悟】条件不同,取代的位置不同。 【回顾】在浓硫酸作用下,苯与硝酸发生取代反应生成硝基苯和水。</p> <p></p> <p></p> <p>【观察】 </p> <p>2,4,6-三硝基甲苯(俗称:TNT),不溶于水的淡黄色晶体,烈性炸药。</p>	<p>②-X或-NO₂取代的部位是有要求的,涉及侧链基团对苯环上H的活化作用,即基团的定位效应。</p> <p>至此,基团间的相互影响逐渐被学生接受。“结构决定性质”的变化观念就会深入学生思维之中。</p>
												
苯环中的碳碳键是介于碳碳单键和碳碳双键之间的特殊共价键	苯环与烷基相互影响											
难加成	难加成											
难氧化	能氧化											
易取代	更易取代											

教学设计说明

本案例属于第2章第2节第3目的内容。本节课是在学习苯的结构和性质的基础上,拓展学习“苯的同系物”的性质。实际教学中,按照认知思维规律选择合适的方法,落实核心素养的教学要求,以如下三个认知层次为主线推进教学。

第一,基于联系,有效迁移。强化知识间的有效联系,实现有效迁移,既是一种学习方法,更是一种学习能力。教学设计中,通过对芳香烃的母体“苯”相关知识的理解迁移到“苯的同系物”的学习。同时引导学生从同系物概念迁移到苯的同系物的概念;从烯烃同系物通式推导方法迁移到苯的同系物通式推导。

第二,基于结构,合理预测。建立“结构决定性质”的思维模型。按照如下思路实现能力进阶。

(1) 苯的同系物组成结构及特点分析:以为例,其可看作是中的一个H原子被甲基(-CH₃)取代的产物;也可看成是CH₄分子中的一个H原子被苯环取代的产物。苯环与烷基两种基团组合在一起,应该不是简单的叠加而是存在相互影响的。

(2) 芬的同系物性质预测：①芬及同系物既然互为同系物，则结构相似，性质相似。预测甲芬应该和芬一样也能发生氧化反应、加成反应和取代反应(卤代和硝化)；②芬环与烷基组合，预测两者之间的相互影响会造成甲芬与芬性质上的差异。教学中紧扣相似点，找出不同点。

第三，基于影响，验证预测。为实施认知能力进阶，在预测基础上安排对比探究活动。

(1) 甲芬的加成反应：通过观察甲芬与溴的四氯化碳、甲芬与溴水混合时的变化情况，分析是否发生加成反应，从而了解甲芬与芬性质的相似性。

(2) 甲芬的氧化反应：通过芬和甲芬分别与 KMnO_4 的酸性溶液混合时现象的对比，深度认识芬环对甲基的影响。

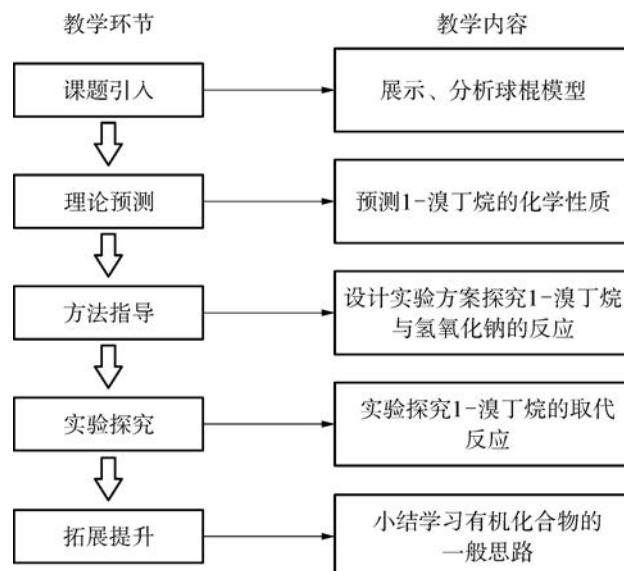
(3) 甲芬的取代反应。联系甲烷和芬均能发生卤代反应的条件，甲芬的卤代反应在不同条件下会有不同的取代部位；甲芬与芬均能硝化，由甲芬的硝化反应，进一步认识甲基对芬环的影响。

从认知层面、素养层面和方法层面精心安排教学内容和活动。从素养目标出发，挖掘教材内涵；从学科特征、能力进阶、思想方法等方面落实核心素养的教学要求，构建思维模型，打通素养通道；以诱思导学引领，尊重原有知识基础，符合学生的思维规律；按教学主体要求，突出化学学科特征，发挥化学实验功能，通过预测、验证、分析、推理、判断等思维过程，主动实现知识理解和能力进阶，符合认知规律；遵循课标理念，强化事物是相互联系的和“结构决定性质”的学科思想，实现知识的有效迁移，明确“结构决定性质，性质又反映结构”的辩证关系。

案例提供者：上海市闵行中学 王贵东

卤代烃的取代反应

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】 可结合教材第 40 页图 2.9,也可自行拓展其他素材,展示卤代烃在生活中的应用图片,突出卤代烃的重要用途,引入课题。</p> <p>【情境】展示 1-溴丁烷的球棍模型,引导学生观察和分析 1-溴丁烷的结构。</p> <p>【提问】请根据展示的 1-溴丁烷结构写出其分子式、结构式,并分析 1-溴丁烷分子中存在哪些化学键,其中你最关注什么键?</p> <p>【探究活动】 探究 1-溴丁烷的水溶性、密度(与水比较)、在有机溶剂中的溶解性。</p>	<p>【倾听、思考】</p> <p>【书写】1-溴丁烷的分子式、电子式、结构式、结构简式、官能团。</p> <p>【思考】1-溴丁烷的特殊结构是 C—Br 键(或者溴原子)。</p> <p>【预测】 1-溴丁烷的官能团是碳溴键,预测其在水和有机溶剂中的溶解性。</p>	<p>真实的情境是核心素养发展的平台。卤代烃的概念对学生而言是较为陌生的,因此首先展示生活、生产中常用的卤代烃产品,拉近卤代烃与学生的距离,让学生感受到卤代烃的重要作用,从生活走进化学,并产生强烈的学习和探究的欲望。</p> <p>同时通过 1-溴丁烷模型展示,引导学生关注 1-溴丁烷的分子结构和相应官能团。让学生感受到卤代烃的重要作用,从生活走进化学。</p>
<p>【实验】取少量 1-溴丁烷,先滴加稀 HNO_3,再滴加 AgNO_3。</p> <p>【提问】给出 1-溴丁烷在强碱环境能被极大诱发 C—Br 键的活性等相关信息,引导学生分析从中得到的信息,并引导学生设计 1-溴丁烷的反应体系。</p> <p>【任务 1】 请写出 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 与 NaOH 溶液反应的化学方程式。</p>	<p>【分析】 1-溴丁烷中的溴是溴原子,而非溴离子,所以 1-溴丁烷不能与 AgNO_3 溶液反应生成 AgBr 沉淀。</p> <p>【回答】选择常用强碱 NaOH 溶液或者 KOH 溶液与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 反应。</p> <p>【填写】 写出化学反应方程式。</p>	<p>通过创设一系列的问题情境,从而驱动学生不断地完成卤代烃化学性质模型的建构和应用,在问题的思考、讨论和解决过程中提高学生分析信息的能力,发展学生的高阶思维和核心素养。</p> <p>引导学生在对 1-溴丁烷和水反应做出断键的假设后,针对可能的产物设计多种实验方案进行检验,以寻找证据对假设进行证实,从而得出正确结论。</p>
<p>【任务 2】分组设计实验方案,证明 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 和 NaOH 溶液发生了化学反应。 提供: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$、$\text{NaOH}$ 溶液、稀 HNO_3、AgNO_3 溶液、pH 试纸。</p>	<p>【讨论】分组讨论并设计实验方案:用 AgNO_3 溶液检验 Br^-。</p> <p>【活动】分组开展实验。</p>	<p>提出猜想→设计方案→实施实验→获取证据→分析推理→形成结论→建立模型,使学生对卤代烃的化学性质有深入的理解。在此建模过程中,引导学生形成认识有机化合物性质的思路方法,体会基于证据推理和模型建构解决实际问题的一般过程。</p>
<p>【展示】1-溴丁烷的化学性质:取代(水解)反应。</p> <p>【总结】 引导学生总结归纳出研究有机化合物性质的一般思路:分析结构→理论指导→预测性质→设计实验方案→实验验证→得出结论。</p>		<p>小结本课内容,整理学习的思维过程。既可以增强学生对卤代烃水解反应的理解和应用,帮助学生形成卤代烃中卤素种类检验的思路和方法,同时也能进一步诊断、发展学生学科核心素养发展水平。</p>

教学设计说明

卤代烃在有机合成中起着承上启下的纽带作用,是原料和目标化合物之间的重要桥梁,理解和掌握卤代烃的概念、用途、主要化学性质等对于其在有机合成中的应用至关重要。卤代烃的性质对学生来说是未知的,其结构和性质又不是很复杂,因此有利于学生将学习的重点转向方法性知识的建构上。

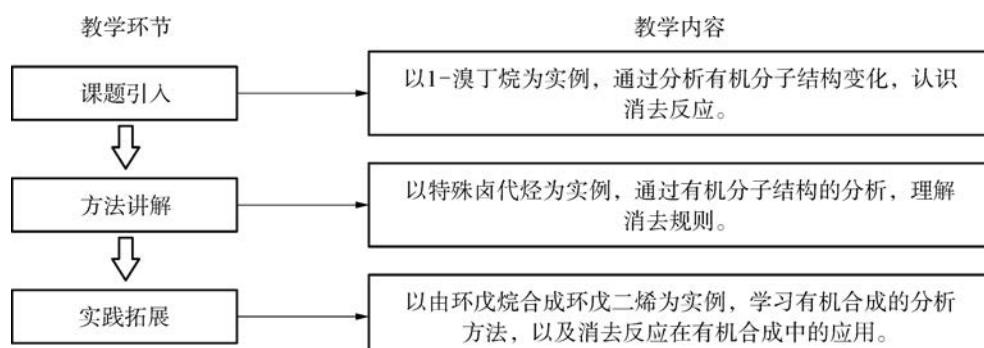
本案例设计时聚焦两点:一是构建研究有机化合物性质的一般程序:“分析结构→预测反应类型→选择试剂、条件→实验验证”;二是建立与研究步骤相匹配的思路和方法:在分析结构阶段,建立完整的认识有机化合物结构的角度;在预测反应类型阶段,丰富学生对有机化合物断键方式的认识,形成预测反应类型的思路;在选择试剂、条件阶段,可使学生认识到溶剂是影响有机反应选择性的因素之一;在实验验证阶段,建构设计实验验证反应类型的思路和方法,形成分析实验干扰因素的思路和角度,达成对无机实验与有机实验共通性的认识。

教学过程中从化学键的层面,分析卤代烃的取代反应,建立从化学键的层面分析有机化学反应的思路方法,发展“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”的学科核心素养。同时,通过展示生活、生产中常用的卤代烃产品在工农业生产和人们的日常生活中都有着重要的应用,使学生深刻认识到化学的重要价值,发展学生“科学态度与社会责任”的学科核心素养。

案例提供者:上海外国语大学闵行外国语中学 汪青

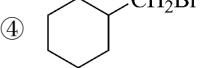
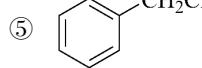
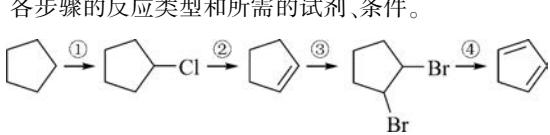
卤代烃的消去反应

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
【问题】1-溴丁烷与NaOH水溶液共热发生取代反应,那么与NaOH醇溶液共热又能发生什么反应呢? 【展示】1-溴丁烷与NaOH醇溶液共热反应的化学方程式。	【分析并回答】比较1-溴丁烷分别与NaOH水溶液共热、与NaOH醇溶液共热反应的化学方程式,分析两个反应的有机产物有什么不同。	初步知道有机化合物在不同介质中发生的反应不同。
【问题】1-溴丁烷与NaOH醇溶液共热反应时是如何生成1-丁烯的? 【解释】分析反应原理,引出消去反应。	【倾听与理解】倾听教师分析并阅读消去反应定义。	理解消去反应原理。

教师活动	学生活动	设计意图															
<p>【问题】乙醇与浓硫酸共热反应属于消去反应吗？请说明理由。</p>	<p>【分析并回答】分析反应原理，确认属于消去反应。</p>	<p>认识某些卤代烃、醇能发生消去反应。</p>															
<p>【问题】发生消去反应时，脱去的氢原子和卤原子或羟基，在分子中的位置关系是怎样的？</p> <p>【探索】下列卤代烃与氢氧化钠的醇溶液共热，能否发生消去反应？若能，写出消去产物可能的结构简式；若不能，结合分子结构分析不能发生消去反应的原因。</p> <p>① CH_3Cl ② $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{Cl}$ ③ $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ④  ⑤  ⑥ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$</p> <p>【讲述】扎依采夫规则</p>	<p>【分析并回答】分析 1-溴丁烷的消去反应，得出：相邻碳上脱去氢原子和卤原子或羟基，从而形成不饱和键和小分子。</p> <p>【总结并归纳】归纳消去反应规则：卤原子所连碳有相邻碳且连有氢原子时才会发生消去反应。</p> <p>【阅读】教材第 39 页的“拓展视野”。</p>	<p>从微观角度认识消去反应，理解消去规则。提升学生的“宏观辨识与微观探析”素养。</p>															
<p>【小结】根据表格内容，比较 1-溴丁烷的取代反应和消去反应。</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th>反应类型</th> <th>反应条件</th> <th>断键方式</th> <th>主要产物</th> <th>结论</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>取代反应</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>消去反应</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table>	反应类型	反应条件	断键方式	主要产物	结论	取代反应					消去反应					<p>【归纳与总结】完成表格填写并交流。</p>	<p>通过比较可以加深学生对卤代烃的取代和消去反应的理解。</p>
反应类型	反应条件	断键方式	主要产物	结论													
取代反应																	
消去反应																	
<p>【应用】由环戊烷合成环戊二烯的过程，请指出下列各步骤的反应类型和所需的试剂、条件。</p>  <p>【小结】有机合成推断的一般方法：比较各步的产物和反应物分子的组成和结构变化，着眼于官能团的变化，再结合官能团的性质及转化方法、典型有机反应类型的特征，确定各步的反应类型、试剂和条件。</p> <p>【探索】设计乙苯合成聚苯乙烯的合成路线。</p>	<p>【分析与思考】比较各步的产物和反应物分子的组成和结构变化，结合典型有机反应类型的特征，确定各步的反应类型、试剂和条件。</p>	<p>用具体实例学习有机合成的分析方法，以及理解取代反应和消去反应在有机合成中的应用。提升学生的“证据推理”素养。</p>															

教学设计说明

学习卤代烃的消去反应，按照由特殊到一般，由一般再到特殊的认识规律，即先选择 1-溴丁烷的消去反应进行研究，然后归纳出消去反应的原理，再从分子结构变化角度，通过不同卤代烃消去反应的分析，归纳出消去规则，形成“结构决定性质”的观念，建立通过认知模型，并能运用模型解释化学现象，揭示本质和规律的学习意识和能力。

通过对 1-溴丁烷的取代反应与消去反应的反应条件、断键方式和主要产物的对比，进一步认识化学变化需要一定的条件，并遵循一定的规律；再通过两例有机化合物的合成路径设计学习，进一步认识化学

变化是可以调控的，并学会有机合成的典型分析方法，提升学生分析、解决问题的能力。

通过类比、归纳与例证等手段，从宏观到微观、特殊到一般、一般到特殊，认识有机化学反应的规律、原理和规则，发展学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”和“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养，促进学生形成和建立分析化学反应的思路和方法。

案例提供者：上海中医药大学附属浦江高级中学 朱永华

本章教学问题讨论与教学资源链接

一、教学问题讨论

1. 烷烃取代反应的选择性

烷烃在高温、光照或者催化剂等条件下可以与卤素发生取代反应，生成的卤代烃产物比例除了与烷烃和卤素的相对用量有关系，还与烷烃分子本身结构和卤素种类有关系。

将丙烷、异丁烷分别与氯气在室温、光照下发生反应，产物中都含有两种比例不同且互为同分异构体的氯代烷烃（图 2-2）。

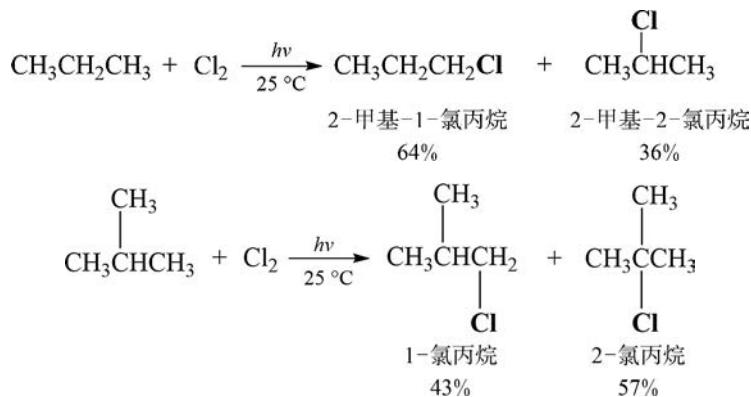


图 2-2

从实验结果可以看出，不同类型碳原子上的氢原子被取代时的反应活性（即被氯原子取代的选择性）不尽相同。为了理解反应的选择性，我们先要了解烷烃分子中碳原子和氢原子的分类。碳原子根据连接状态的不同被分为伯、仲、叔、季碳原子四种类型：

只与 1 个其他碳原子直接相连的碳原子，称为伯碳原子（也叫一级碳原子，primary carbon atom，可用 1° 表示）。与伯碳连接的氢原子就称为伯氢原子（或一级氢原子）。

与 2 个其他碳原子直接相连的碳原子称为仲碳原子（也叫二级碳原子，secondary carbon atom，可用 2° 表示）。与仲碳连接的氢原子就称为仲氢原子（或二级氢原子）。

与 3 个其他碳原子直接相连的碳原子称为叔碳原子（也叫三级碳原子，tertiary carbon atom，可用 3° 表示）。与叔碳连接的氢原子就称为叔氢原子（或三级氢原子）。

与 4 个其他碳原子直接相连的碳原子称为季碳原子（也叫四级碳原子，quaternary carbon atom，可用 4° 表示）。季碳上没有连接氢原子。

上面反应中的丙烷与异丁烷分子的碳与氢原子分类情况如下。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 2 个伯碳原子，6 个伯氢原子

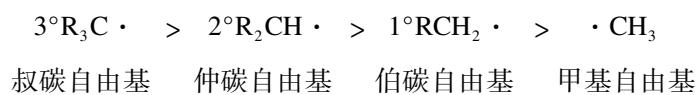
1 个仲碳原子，2 个仲氢原子（加粗）

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ 3 个伯碳原子，9 个伯氢原子
1 个叔碳原子，1 个叔氢原子（加粗）

根据统计学推导,在丙烷的氯代反应中,理论上6个化学环境相同的 1°H 被氯原子取代后生成的1-氯丙烷与2个 2°H 被氯原子取代的产物2-氯丙烷预期百分含量比例应该是6:2,即75%:25%。异丁烷的氯代产物2-甲基-1-氯丙烷预期百分含量应该是90%,2-甲基-2-氯丙烷是10%。但是实际的实验结果与理论统计存在很大的差异。这需要从反应历程中寻找答案。烷烃的卤代反应被证明是一类自由基反应,形成烷烃自由基的反应是决定整个卤代反应的决速步骤。某种意义上,通过比较烷烃自由基的稳定性高低(或者自由基的位能高低)就可以知道反应的活性大小。烷基自由基的稳定性可以用烷烃的C—H键均裂时的键离解能(bond-dissociation energy,用 DH° 表示)大小来判断。键离解能是共价键强度的量化指标,键离解能愈小,体系吸收的能量越少,C—H键易断裂,生成的自由基越稳定,即烷烃中氢原子越容易被夺去,活泼性越强。下表中列出了一些烷烃C—H键均裂的键离解能数值。

C—H键均裂	DH° (kJ·mol ⁻¹)	碳自由基结构与名称
$\text{CH}_4 \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3 + \text{H}\cdot$	435.0	$\dot{\text{C}}\text{H}_3$ 甲基自由基
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2 + \text{H}\cdot$	410.0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 伯碳自由基
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \dot{\text{C}}\text{H}_3\text{CHCH}_3 + \text{H}\cdot$	397.5	$\dot{\text{C}}\text{H}_3\text{CHCH}_3$ 仲碳自由基
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CCH}_3 + \text{H}\cdot$	385.0	$\begin{array}{c} \dot{\text{C}}\text{H}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CCH}_3$ 叔碳自由基

离解能数据表明,不同烷烃(R—H)生成烷基自由基的相对稳定性次序为:



自由基越稳定,越容易形成,与之相应的H更容易被卤素原子攫取。在氯化反应中,每一个 3°H 、 2°H 和 1°H 的相对反应活性(即相对选择性)可以参考丙烷与异丁烷的氯代产物含量与H原子个数计算出来:

$$\frac{2^{\circ}\text{H}}{1^{\circ}\text{H}} = \frac{57\%/2}{43\%/6} \approx 4 \quad \frac{3^{\circ}\text{H}}{1^{\circ}\text{H}} = \frac{36\%/1}{64\%/9} \approx 5$$

因此,在氯化反应中三种不同类型烷烃氢的相对反应活性比大致为: $3^{\circ}\text{H} : 2^{\circ}\text{H} : 1^{\circ}\text{H} = 5 : 4 : 1$,即活性次序为: $3^{\circ}\text{H} > 2^{\circ}\text{H} > 1^{\circ}\text{H}$ 。

综上所述,在烷烃的氯化反应中产物的相对含量是由烷烃分子结构中氢的活性和氢的个数决定的。

2. 烯烃亲电加成反应的选择性——马氏规则

烯烃的碳碳双键中,一个是 σ 键,一个是 π 键。 π 键是由两个互相平行的2p轨道侧面重叠形成的,轨道重叠程度弱于 σ 键的重叠,因此 π 键的键强($272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)小于 σ 键的键强($452 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),烯烃容易发生 π 键打开,与其他的原子或原子团形成两个新的 σ 键,生成饱和化合物的加成反应。

1869年,俄国化学家马尔科夫尼可夫(Vladimir Vasilyevich Markovnikov)在总结很多实验事实的基础上提出,对于像丙烯那样非对称取代的烯烃与卤化氢加成时,氢原子主要加在含氢较多的双键碳原子上,其他原子和原子团加在含氢较少的双键碳原子上,这个经验规律叫作Markovnikov规则(Markovnikov's rule),简称马氏规则。除了卤化氢(HX)试剂外,烯烃与其他极性试剂如H₂O、CH₃OH、HOX(次卤酸)等的加成也遵循马氏规则。例如下面烯烃的加成反应(图2-3)。

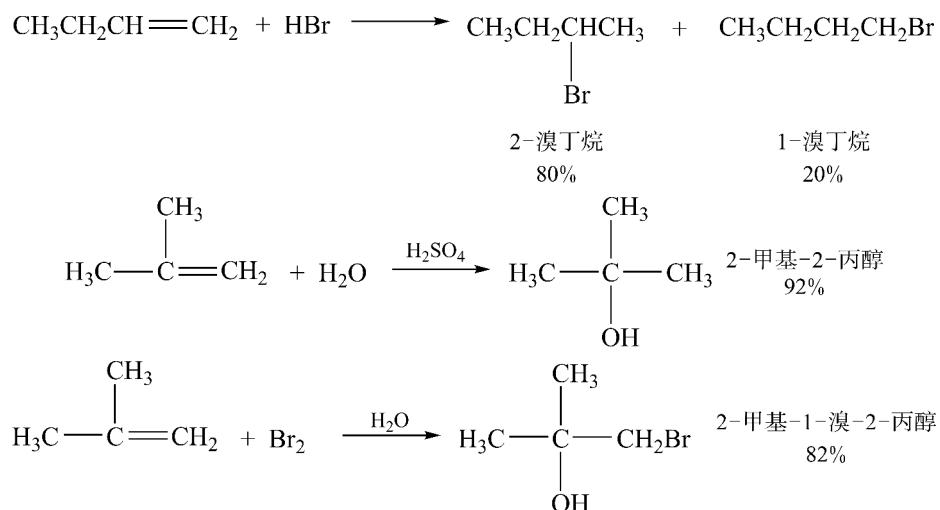


图 2-3

为什么烯烃的加成有这样的选择性?这可以从反应的机理上进行分析。

由于烯烃双键中π键电子云分布在两个碳原子所在分子平面的上方与下方,电子暴露于分子的外部,受原子核的约束较小,因此容易受到缺电子试剂(即亲电试剂,如H⁺、Br⁺等)的进攻生成碳正离子中间体,然后再与富电子试剂(即亲核试剂,如Br⁻、H₂O等)结合得到加成的饱和化合物。第一步反应的速率慢,是整个反应的决速步骤,生成的碳正离子越稳定,需要的反应位能越小,越有利加成反应的进行(图2-4)。

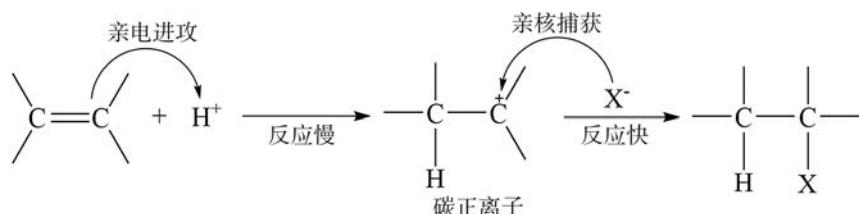


图 2-4

因此对于烯烃加成符合马氏规则主要从以下两个方面进行理论解析。

(1) 从烯烃分子的诱导效应

以上述1-丁烯与HBr加成为例,丁烯分子结构中乙基的给电子诱导效应使得双键的π电子云发生偏移,碳原子C1比碳原子C2拥有更大的电子云密度,因此C2会带微量正电荷,C1带微量负电荷。受静电作用的影响,C1更容易夺取H⁺,最后生成以2-溴丁烷为主的产物(图2-5)。

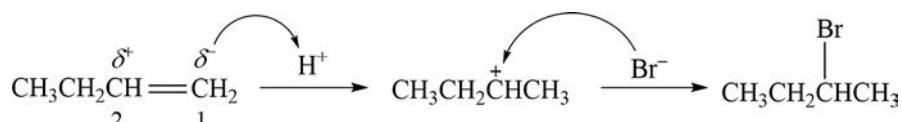


图 2-5

(2) 从反应中间体碳正离子的稳定性

结构不对称的 1-丁烯与 H^+ 加成, 可以加到 C1 或 C2 上, 分别生成仲碳正离子或伯碳正离子(图 2-6)。

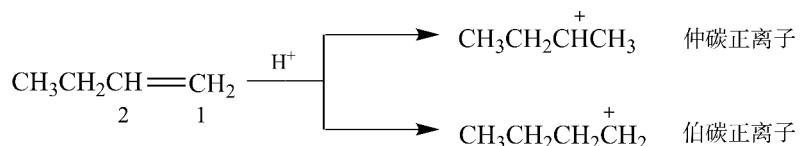
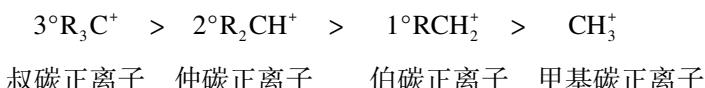


图 2-6

烷基具有给电子诱导效应, 碳正离子连接的烷基越多, 烷基上的 $\text{C}-\text{H}$ σ 键电子流向正电荷的电子密度越大, 正电荷越分散, 碳正离子越稳定, 一般烷基碳正离子的稳定性顺序为:



因此, 在上面 1-丁烯与 HBr 加成反应中, 倾向生成更多的稳定性更高的仲碳正离子中间体, 最后生成了符合马氏规则的主产物 2-溴丁烷。

3. 烯烃的加聚反应

烯烃在一定条件下, 能够发生相互加成(即加聚反应)生成高分子化合物。例如, 乙烯、丙烯、苯乙烯在催化剂作用下, 可聚合生成聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯(图 2-7)。

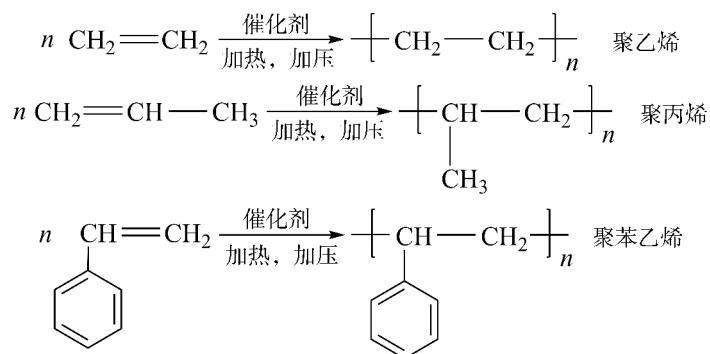


图 2-7

烯烃在一些酸性催化剂引发下发生的加聚反应, 类似烯烃与卤化氢加成的反应历程。以丙烯在酸性催化剂(以 HY 表示)引发聚合反应为例, 丙烯与 H^+ 优先生成仲碳正离子, 这时另外的丙烯分子双键是很好的电子源, 可以与碳正离子结合生成新的较稳定的仲碳正离子, 碳正离子再和另外的丙烯分子反应生成新的碳正离子, 如此重复进行, 使链得以不断加长(图 2-8)。

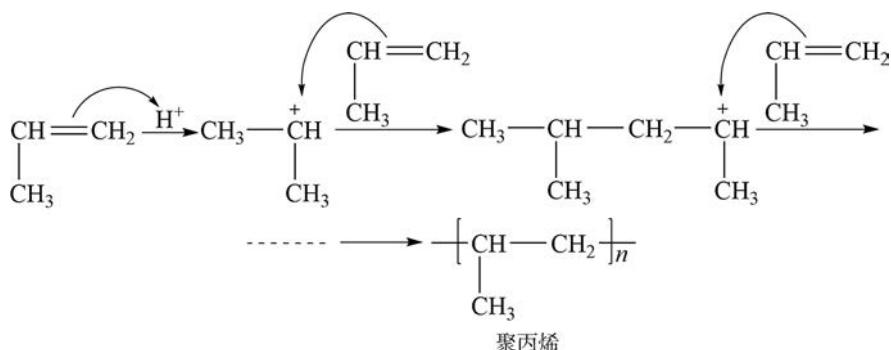


图 2-8

4. 苯的稳定性及取代反应

根据杂化轨道理论,苯分子中的6个碳原子都以sp²杂化轨道互相形成碳碳σ键,与6个氢原子分别形成碳氢σ键,碳原子之间的键角均为120°,排列为一个正六边形,所有碳原子和氢原子都在同一平面上。每个碳原子未参与杂化的2p轨道垂直于该平面,且彼此平行,通过相邻侧面重叠形成一个六电子体系的封闭的大π键(图2-9)。

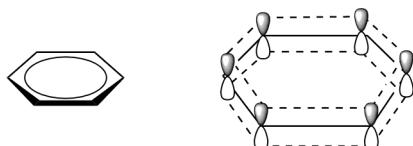


图 2-9

由于6个碳原子完全相同,所以大π键电子云在6个碳原子之间能够均匀分布,即电子云分布完全平均化,因此碳碳键长完全相等,无单双键之分。由于苯环大π键的高度离域,使分子能量大大降低,因此苯环具有高度的稳定性。

苯分子的稳定性可以用氢化热(heat of hydrogenation)这一热化学常数来证明。烯烃在催化剂(Pd、Pt等)作用下加氢生成饱和烷烃,放出的反应热称为氢化热,氢化反应放热越少(即氢化热的绝对值越小),烯烃越稳定。每个双键的氢化热约为-125 kJ·mol⁻¹(图2-10)。

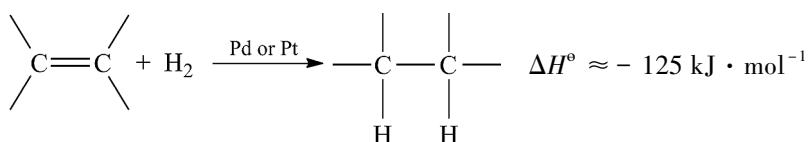


图 2-10

例如图2-11中是几个环状烯烃的氢化热。

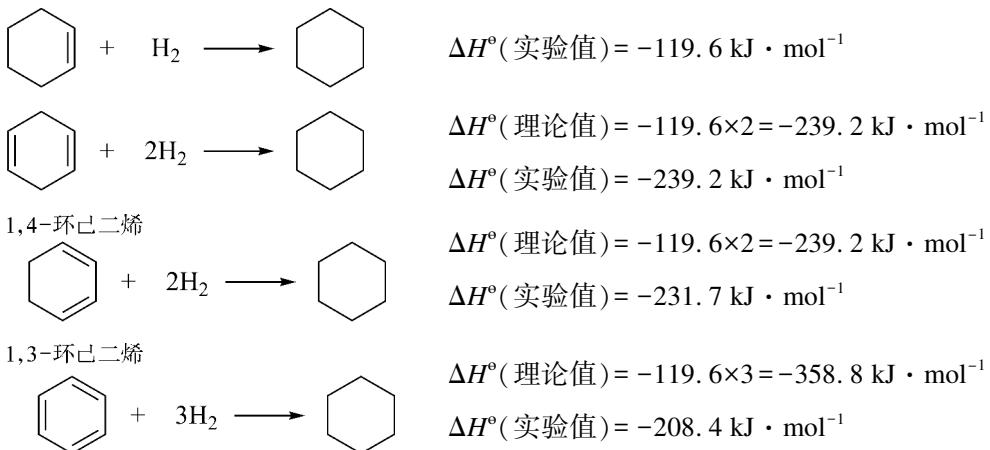


图 2-11

环己烯的氢化热为119.6 kJ·mol⁻¹,1,4-环己二烯(两个双键非共轭)的氢化热正好是环己烯的2倍,但是另外一个双键共轭的环己二烯,即1,3-环己二烯的氢化热数值较理论值偏小,二者氢化热的绝对值差7.5 kJ·mol⁻¹,说明共轭烯烃比非共轭烯烃稳定。若把苯的结构视为环己三烯,则其氢化热应是环己烯的3倍,即为358.8 kJ·mol⁻¹,而实际测得苯的氢化热仅为208.4 kJ·mol⁻¹,比理论值低150.4 kJ·mol⁻¹,这也说明苯分子不是一般的共轭三烯结构。人们把150.4 kJ·mol⁻¹这一氢化热的差值称为苯的离域能(resonance energy)或共轭能。正是由于苯具有离域能,使苯比环己三烯稳定得多。事实上,自然界中也不存在稳定的共轭环己三烯结构。

苯环中大π键的存在,使得苯环平面的上、下有较高的电子云密度,类似烯烃,很容易受到缺电子的亲电试剂(Electrophile,用E⁺表示)进攻,形成一个碳正离子,称为苯基碳正离子或σ络合物,σ络合物

是苯基碳正离子通过电子离域形成的不同结构式(称为共振式)的共振杂化体,能真正表示该碳正离子的真实结构。在此离子中苯环的基本结构已被破坏,失去了稳定性,为了维持苯环稳定的离域大 π 键,反应中间体往往倾向于通过失去一个质子而恢复苯环结构,因此,苯环最典型的反应是亲电取代反应(图 2-12)。

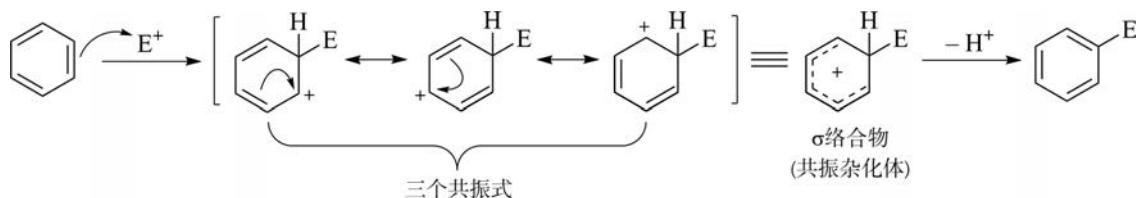


图 2-12

苯环发生的典型取代有苯环的硝化、卤化、磺化、傅-克烷基化和酰基化反应等,在化学工业上有着重要的用途。

苯在浓硝酸和浓硫酸的混合酸作用下发生硝化反应,该硝化反应的亲电试剂是 NO_2^+ (图 2-13)。

苯在无水三卤化铁 FeX_3 (X 一般为 Cl 或 Br)催化下,能与氯或溴发生苯环上的卤化反应生成氯苯或溴苯。由于氯化铁和溴化铁都很容易吸水,而铁粉与氯气或溴反应可生成三氯化铁或三溴化铁,因此也可以用铁粉代替三氯化铁、三溴化铁做催化剂(图 2-14)。

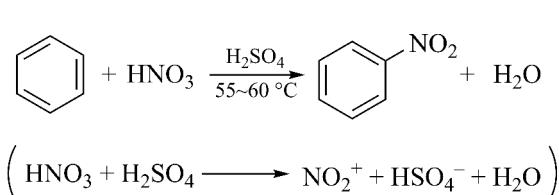


图 2-13

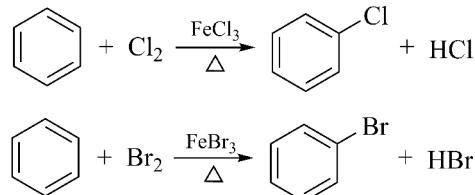


图 2-14

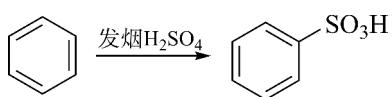


图 2-15

苯与发烟硫酸反应可以生成苯磺酸,有机化合物分子中的氢被磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)取代的反应称为磺化反应。一般磺化反应所用的试剂是三氧化硫 SO_3 ,但是由于三氧化硫是固体不溶于苯,通常都用把三氧化硫溶于硫酸的发烟硫酸进行磺化反应(图 2-15)。

5. 苯侧链的氧化反应

苯分子具有特殊的稳定性,即使与 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等强氧化剂在加热条件下,也不会被氧化。只有在剧烈的特定条件下,苯环才会发生氧化开环。例如在 V_2O_5 等的催化作用下,苯在高温下被氧气氧化成顺丁烯二酸酐(或称为马来酸酐)(图 2-16)。

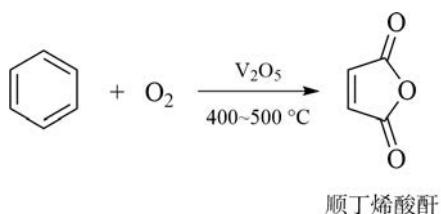


图 2-16

虽然苯环很稳定,但是当苯环带有烷基侧链时(即烷基苯),无论侧链有多长,只要和苯环相连的 α -碳上有氢,在KMnO₄、K₂Cr₂O₇或浓HNO₃等强氧化剂作用下,烷基侧链都被氧化生成只有一个碳的羧基,烷基苯最后形成苯甲酸。例如图2-17所示的烷基苯的氧化反应。

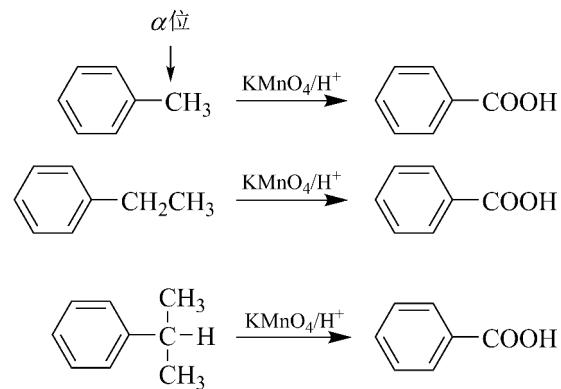


图 2-17

若侧链 α -碳上无H,一般不发生氧化。若用更强烈的氧化剂,苯环则会被氧化为羧酸(图2-18)。

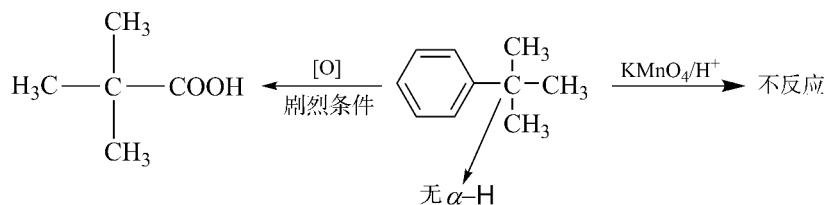


图 2-18

6. 卤代烃的取代反应与消除反应

卤代烃的种类与数目繁多,本章重点学习的是饱和一卤代烃(用R—X表示),即烷烃分子中一个氢原子被一个卤素原子(F、Cl、Br或I)取代后得到的产物。按照卤原子直接相连接的饱和碳原子(α -碳原子)不同种类分别称为伯卤代烃、仲卤代烃和叔卤代烃,也称为一级、二级、三级卤代烃,也可用1°、2°、3°卤代烃表示(图2-19)。

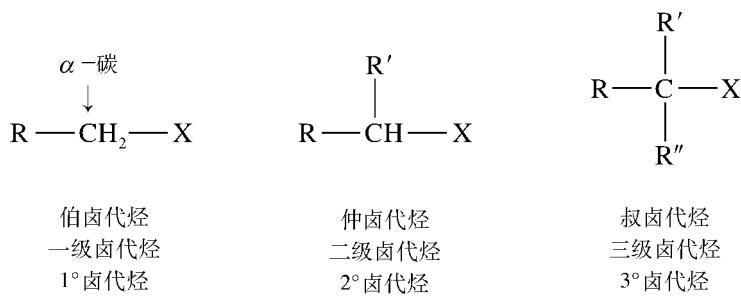


图 2-19

(1) 饱和卤代烃的取代反应

不同类型的卤代烃,其化学反应不同。卤代烃的主要特征是分子中极性C—X键,由于卤原子的电负性大于碳原子,C—X键的共用电子对偏向卤原子,使卤原子带有部分负电荷(δ^-),直接相连的碳原子带部分正电荷(δ^+)。因而在取代反应中,部分正电荷的碳原子容易受到负离子和其他富电子分子等亲

核试剂(Nucleophile,以Nu表示)的进攻,卤素带着一对电子,以负离子的形式离开,而碳原子与亲核试剂上的一对电子形成新的共价键。取代反应通式如图2-20所示。

亲核试剂主要分为两大类:一类是带有负电荷的负离子,如 OH^- 、 CN^- 、 OR^- ,另一类是带有孤对电子的富电子中性分子,如 H_2O 、 NH_3 、 ROH 等;负离子试剂给电子的能力强,成键快,亲核性一般强于中性分子。



图 2-20

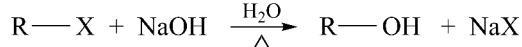


图 2-21

例如,卤代烃与水作用生成醇。通常条件下,该反应进行得慢,而且是可逆的,为了加快反应速度并且使反应尽量完全,通常将卤代烃在强碱(NaOH 或 KOH)的水溶液中加热,由于 OH^- 是比 H_2O 更强的亲核试剂,有利于反应加速进行,另外反应中产生的 HX 可被碱中和,有利于反应向生成醇的方向进行(图2-21)。

(2) 饱和卤代烃的消去反应

饱和卤代烃在强碱(NaOH 或 KOH)的醇溶液中加热,能从分子中脱去一分子的卤化氢,生成烯烃。化合物失去一个小分子生成不饱和键的反应称为消去反应(图2-22)。消去反应是卤代烃的另一类重要反应,也是卤代烃转化制备烯烃的重要途径之一。

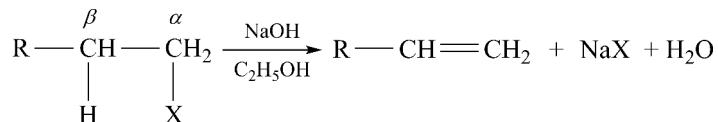


图 2-22

从反应式可以看出,消去反应脱去的是卤原子与 β -碳上的氢原子,因此这种反应又称为 β -消去反应。

如果一卤代烃分子中有两种或多种 β -H原子时,其消去取向遵循扎依采夫规则,即卤原子总是优先与含氢较少的 β -碳上的氢原子发生消去,生成的主要产物是双键碳原子上连有最多取代基的烯烃。

如图2-23所示,2-溴丁烷脱溴化氢的主要产物是2-丁烯,而1-丁烯的量较少。2-甲基-2-溴丁烷脱溴化氢的主要产物是2-甲基-2-丁烯,2-甲基-1-丁烯的量较少。

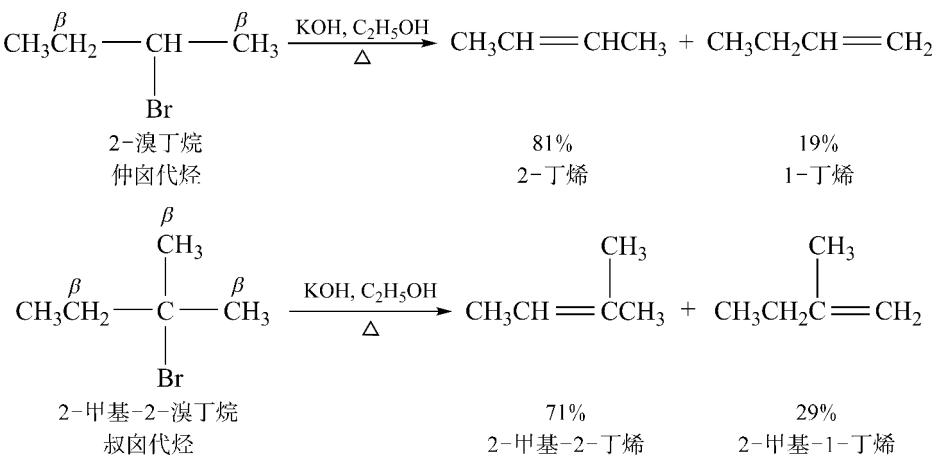


图 2-23

由扎依采夫规则可以判断,消去反应中不同卤代烃的相对反应活性为: $3^\circ RX > 2^\circ RX > 1^\circ RX$, 因为 $3^\circ RX$ 消去 HX 后得到是双键碳原子上连有最多取代基的烯烃。

二、教学资源链接

1. 诱导效应与共轭效应

当有机化合物发生反应时,无论是新键的形成还是旧键的断裂,都直接或间接地和分子中电子云的分布有关。如果我们能够对反应前或反应过程中分子内电子云的分布情况有所预见,就能对反应难易、反应速度快慢、反应选择性高低等问题进行合理的判断与解释。诱导效应与共轭效应是影响有机化合物分子中电子云分布最重要的两种电子效应。

诱导效应(inductive effect,用 I 表示)是指在有机化合物分子中,受电负性不同的取代基(原子或原子团)的影响,使整个分子中的成键电子云密度向某一方向偏移,使分子发生极化的效应。

诱导效应一般以乙酸的 $\alpha - H$ 为比较标准,规定其 $I=0$ 。如果取代基的吸引电子的能力比 $\alpha - H$ 强,则称取代基具有吸电子诱导效应(electron-withdrawing inductive effect),用 $-I$ 表示。反之,给电子能力强于 $\alpha - H$ 的取代基具有给电子诱导效应(electron-donating inductive effect),用 $+I$ 表示(图 2-24)。

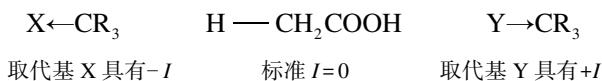


图 2-24

在诱导效应中,一般用箭头“ \rightarrow ”表示电子移动的方向,表示电子云的分布发生了变化。诱导效应具有电子云沿着单键传导,并且其影响沿着键由近到远逐渐减弱的特点,一般只考虑 3 根单键内的影响。

例如 $1 - 氯丙烷$ 分子中,由于氯原子的电负性大于碳原子电负性,具有吸电子诱导效应,因此 $C — Cl$ 键的电子云偏移到氯原子上,使其带上微量的负电荷(δ^-),直接相连的碳原子带微量正电荷(δ^+),这种效应沿着碳链传递到 C_2 上,使其带上更微量的正电荷($\delta\delta^+$),隔了 3 根 σ 键远的 C_3 也受到一些影响,但是影响已经非常弱了,所以带更少的正电荷(图 2-25)。

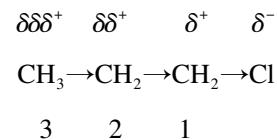


图 2-25

一些常见取代基的吸电子诱导效应强弱次序: $-NO_2 > -COOH > -COOR > -CHO$ (或 $—C(=O)—$) $> -F >$

$-Cl > -Br > -I > -OH > H > -CH_3 > -C_2H_5 > -CH(CH_3)_2 > -C(CH_3)_3$ 。

由此可知,烷基是具有给电子诱导效应的基团。这就为烷烃的卤代反应中不同碳自由基稳定性次序以及烯烃加成反应中不同碳正离子稳定性次序提供了合理的解释依据。

在不饱和化合物中,如果与不饱和键(双键或三键)相邻的原子上有 p 轨道,则此 p 轨道可以与不饱和键的 π 电子形成一个包括两个以上原子的 π 键,这种体系叫共轭体系。常见共轭体系类型有 $\pi - \pi$ 共轭体系(如 $1,3 - 丁二烯$,丙烯醛)、 $p - \pi$ 共轭体系(如氯乙烯、乙酸)等(图 2-26)。

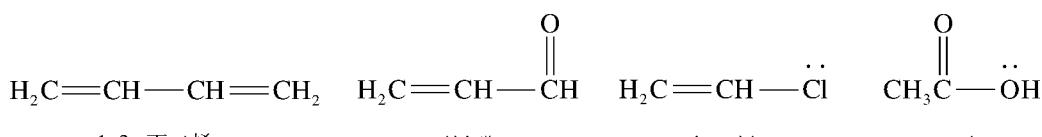


图 2-26

在共轭体系中,相邻 π 电子的相互重叠或 π 键与 p 电子的相互影响,使共轭体系中各键上的电子云密度发生了平均化,因此相邻的单键及不饱和键间的区别也部分或全部的消失,共轭体系中这种原子间的影响称为共轭效应(conjugative effect,用 C 表示)。共轭效应具有以下特点:(1)共轭效应只存在共轭体系中;(2)不论共轭体系有多大,共轭效应能贯穿整个体系,并且这种效应沿着共价键传递没有显著的渐远渐弱的情况。

在共轭体系中, π 电子(或 p 电子)的运动范围扩展到整个共轭体系,这种效应称为电子的离域。电子的离域会降低体系的能量,使分子更稳定,共轭体系越大,能量越低,分子越稳定;另外,共轭体系中电子的离域使电子云密度发生平均化,体现在键长上也发生了平均化,共轭体系中单键与不饱和键的键长有平均化的趋势。如图 2-27 所示,1,3-丁二烯中的键长相较于 1-丁烯中单键与双键的键长发生了变化。



图 2-27

苯环分子由于离域大 π 键的存在,导致所有碳碳键的键长完全一致(1.39\AA),苯分子也具有特殊的稳定性。

共轭体系中能增高 π 电子云密度的基团显示出给电子的共轭效应(electron-donating conjugation),用 $+C$ 表示。如与 $\text{C}=\text{C}$ 相连的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OR}$ 等基团具有 $+C$ 效应。共轭体系中能降低 π 电子云密度的基团显示出吸电子的共轭效应(electron-withdrawing conjugation),用 $-C$ 表示。如与 $\text{C}=\text{C}$ 相连的 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOH}$ 等基团具有 $-C$ 效应。共轭体系中一般用弧形箭头表示电子转移的趋向。

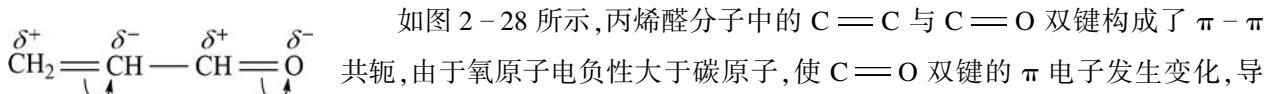


图 2-28

2. 共轭双烯 1,3-丁二烯的结构与性质

(1) 1,3-丁二烯的分子结构

在二烯烃中,若两个碳碳双键被一个碳碳单键隔离开,称为共轭二烯或共轭双烯。1,3-丁二烯是最简单的共轭二烯烃。在 1,3-丁二烯分子中,4 个碳原子都是 sp^2 杂化,彼此各以一个 sp^2 杂化轨道结合形成碳碳 σ 键,其余 sp^2 杂化轨道与氢原子成键。由于 sp^2 杂化轨道是平面分布的,所以分子中所有原子都在同一个平面上,每个碳原子上未参与杂化的 p 轨道垂直该平面并且相互平行,如图 2-29 所示。

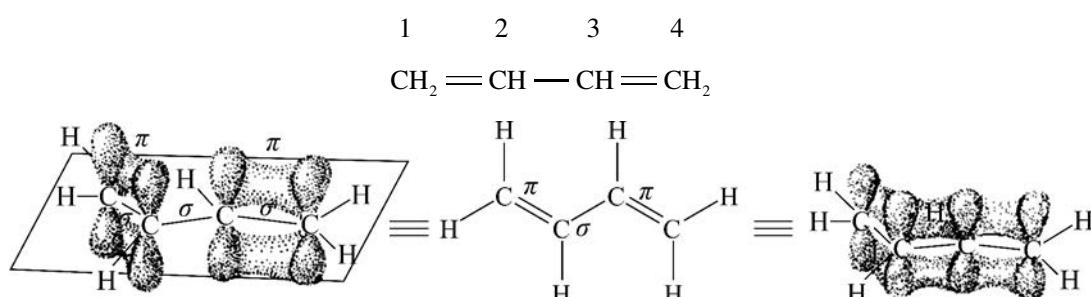


图 2-29

这样,不仅 C1 与 C2 之间、C3 与 C4 之间的 p 轨道重叠而形成 π 键,而且 C2 与 C3 之间的 p 轨道由于相邻又互相平行,也可以部分重叠,从而可以认为 C2、C3 之间的单键也具有部分双键的性质。也就是 1,3-丁二烯中 4 个 p 电子的运动范围不再局限于 C1、C2 或 C3、C4 间而是扩展到 4 个碳原子的范围,形成一个离域的大 π 键。离域 π 键的形成使分子中 $C=C$ 键与 $C-C$ 键的键长趋于平均化,也使分子比其他非共轭体系更稳定。

(2) 1,3-丁二烯的特殊化学性质(1,2-加成和1,4-共轭加成)

按照一般烯烃的反应特点,1,3-丁二烯与一分子试剂加成反应时,应该只得到1,2-加成产物,但实际上除了1,2-加成产物外,还有1,4-加成产物,并且往往1,4-加成产物是主要产物。如图2-30所示,与溴加成时,主要产物为C1与C4上各加一个溴,而在C2与C3之间新形成一个双键,这种加成称为1,4-加成,这是共轭烯烃的特殊反应性能。

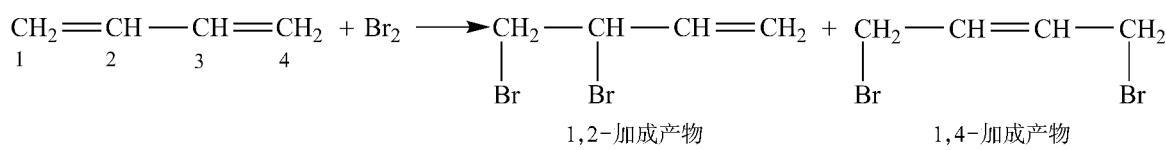


图 2-30

反应的第一步是 Br^+ 加到 C1 或 C4 上形成碳正离子, 该碳正离子是烯丙基型的碳正离子, 烯丙基型的碳正离子可用两个共振式或共振杂化体表示, 是一个 $p - \pi$ 共轭体系, 具有较好的稳定性, 其正电荷分布在 C2 和 C4 上。第二步是 Br^- 攻击 C2 或 C4 分别得到 1,2-加成产物或 1,4-加成产物(图 2-31)。

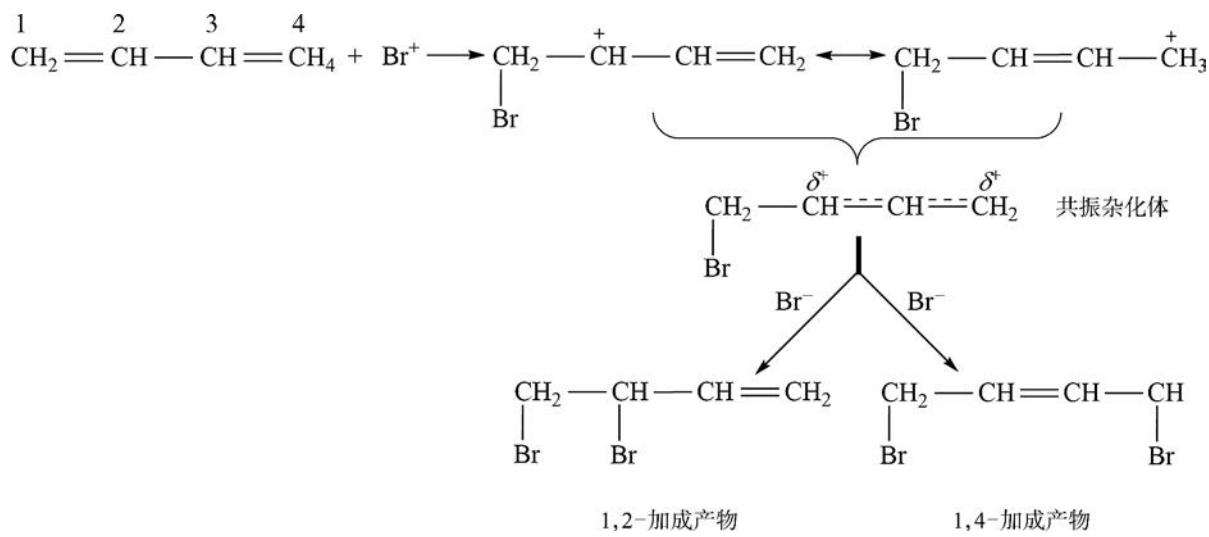


图 2-31

1,2-加成和1,4-加成产物的比例,取决于反应的条件。一般在较低温度下,主要受反应的活化能控制,以1,2-加成产物为主(动力学控制或速度控制),在较高温度下则主要受产物的热力学稳定性控制,以1,4-加成产物为主(热力学控制或平衡控制)。如图2-32所示,1,3-丁二烯与HBr的加成反应:

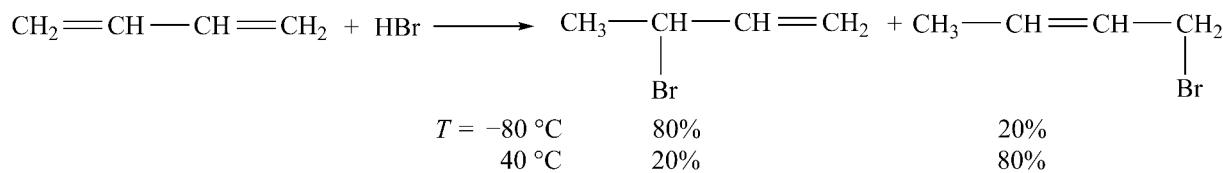


图 2-32

(3) 1,3-丁二烯的聚合

与简单烯烃一样,共轭二烯也可以聚合,1,3-丁二烯的聚合很独特,在聚合引发剂作用下,可以发生在C1和C2位的聚合,生成聚乙烯基乙烯,也可以发生在C1和C4位的聚合,生成反式聚丁二烯、顺式聚丁二烯或混合的聚合物(图2-33)。

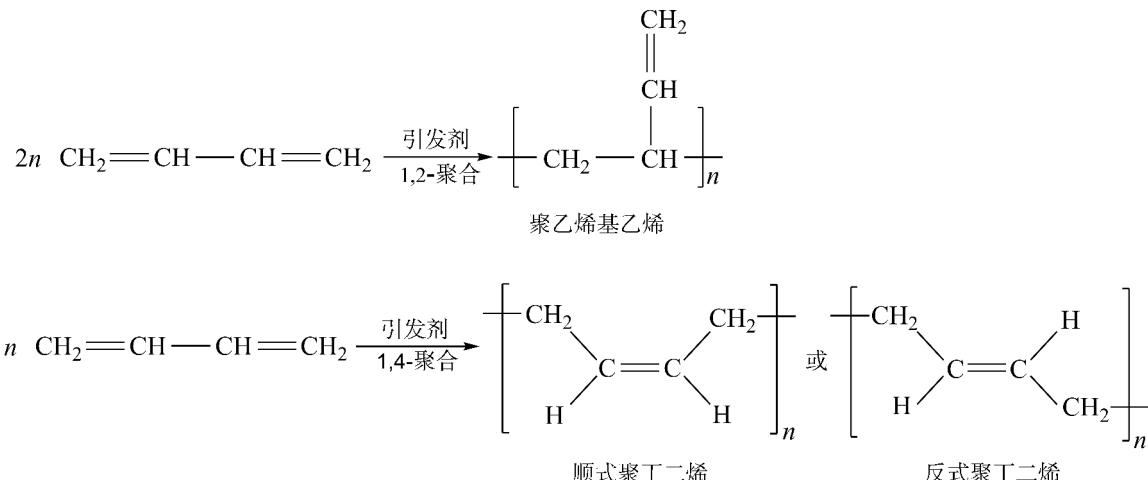


图 2-33

这些初始聚合物中的不饱和双键可以被外加的化学试剂引发,或被辐射照射而联接在一起,此时就产生了交联聚合物。在大多数聚合物中,单个的链之间可以相对运动,从而能模压及成型。然而在交联体系中,这样的形变是快速可逆的,链段能恢复原状,因此交联聚合物具有弹性特征。1,3-丁二烯以1,2-或1,4-模式聚合可给出具有不同交联程度的聚丁二烯,生成的聚合材料具有弹性,所以1,3-丁二烯是合成丁苯、丁腈以及氯丁等橡胶的重要单体。

3. 苯的取代基定位效应

苯受亲电试剂进攻发生取代反应生成一元取代的苯衍生物。如果一元取代的苯发生取代反应,那么已有的取代基将对后续基团进入苯环的位置产生一定的制约作用,即取代基的定位效应(directing effect)。取代基的定位效应是与取代基的电子效应(主要是诱导效应与共轭效应)紧密相关。

(1) 取代基的分类

诱导效应与原子的电负性有关。如果苯环上连接比碳电负性大的取代基,那么能使苯环上的 π 电子通过 σ 键向取代基移动,即取代基具有吸电子的诱导效应。反之,电负性比碳弱的取代基则对苯环有给电子的诱导效应。

共轭效应是取代基的p(或 π)轨道上的电子云与苯环的大 π 键电子云互相重叠,从而使p(或 π)电子发生较大范围的离域引起的,离域的结果若使取代基的p电子向苯环偏移则发生了给电子的共轭效应,如使苯环上的 π 电子向取代基偏移则发生了吸电子的共轭效应。

绝大多数取代基既可与苯环发生诱导效应,也可发生共轭效应,最终的表现是两者综合作用的结果。大部分取代基的诱导效应与共轭效应方向是一致的,但有的原子或基团的诱导效应与共轭效应方向不一致(典型的有卤素、羟基、烷氧基等)。

以苯甲醚为例,氧的电负性比碳大,它通过与苯环连接的 σ 键对苯环显示吸电子诱导效应,但是氧的p轨道能与苯碳环上的p轨道平行重叠,因此氧原子的孤对电子可以离域到苯环上,发生给电子的共轭效

应,但总的结果是给电子的共轭效应大于吸电子的诱导效应,因此甲氧基($-OCH_3$)是给电子基,它使苯环上的电子云密度增加(图 2-34)。

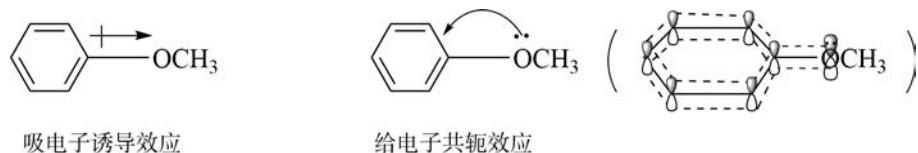


图 2-34

根据各种取代基的综合电子效应,以及对新引入取代基的位置和反应的难易,将原有的取代基大致分为三类。

①邻、对位定位基:这类基团与苯环直接相连的原子带有负电荷或者孤对电子(烷基- R、芳基- Ar 除外),能使苯环电子云密度升高,使苯环的亲电取代反应更容易发生(对苯环起到活化作用,使取代反应速率加快),使新引入的取代基主要进入原基团的邻、对位。常见取代基的定位能力以及对苯环的活化能力

从强到弱的次序为: $-O^- > -NR_2 > -NHR > -NH_2 > -OH > -OR > -NHCR > -OCR > -R > -Ar$

如图 2-35 所示,苯酚或苯胺与浓溴水在没有催化剂的作用下,就可以发生取代反应,而且很难止步在单取代产物,反应进行得很快,全部生成邻、对位的取代产物。

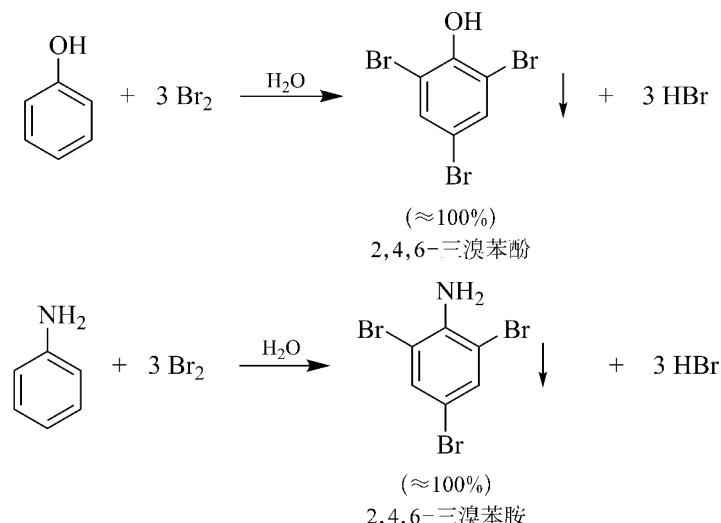


图 2-35

②间位定位基:这类基团与苯环直接相连的原子大多带有正电荷或不饱和的双键、三键等。这类基团使苯环电子云密度下降,使苯环的亲电取代反应难以发生(对苯环起到钝化作用,使取代反应速率变慢),使新引入的取代基主要进入原基团的间位。常见取代基的定位能力以及对苯环的钝化能力从强到

弱的次序为: $-NR_3^+ > -NO_2 > -CF_3 > -CCl_3 > -CN > -SO_3H > -CHO > -CR > -COOH > -COOR$

如图 2-36 所示,苯甲酸硝化反应的速度只有苯硝化速度的 $\frac{1}{1000}$,生成以间硝基苯甲酸为主的产物。

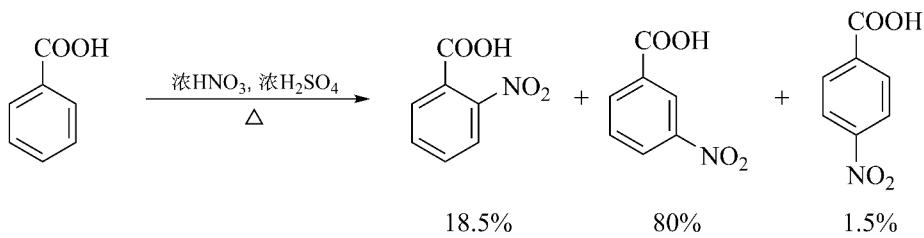


图 2-36

再例如,烈性炸药 TNT(2,4,6 -三硝基甲苯)的合成是从甲苯为原料,经过分阶段的三次硝化反应制备。工业生产中三次硝化反应的硝化试剂(即混合酸)浓度是逐渐增大,而且反应温度也是逐渐升高,这说明硝基的引入是钝化了苯环,使取代反应更难发生。另外,从合成路线中还可以了解到,当苯环上有不同类定位基时,多数情况下,活化基团的定位作用超过钝化基团的作用,因此前两次硝化得到的混合产物不必分离出来,直接反应到最后得到同一产物 2,4,6 -三硝基甲苯(图 2-37)。

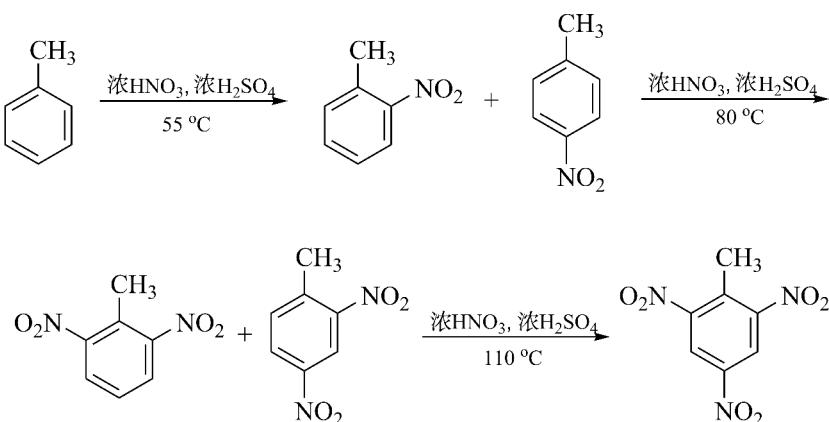


图 2-37

③有钝化作用的邻、对位定位基:这类定位基主要使氟原子取代基 X(F、Cl、Br、I),使新引入的取代基主要在其邻、对位,但是对苯环略微钝化,使取代反应比苯难进行一些。例如溴苯的溴代反应结果如图 2-38 所示。

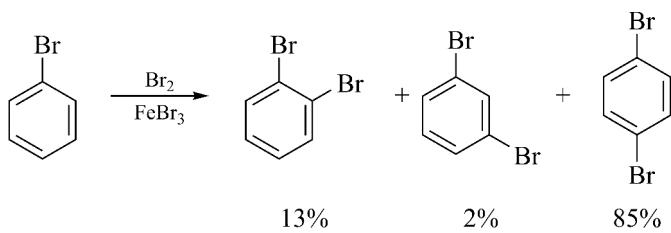


图 2-38

苯环的亲电取代反应不仅与定位基团电子效应有关,与取代基的体积大小也有关,取代基体积增大,邻位产物占比会降低。

(2) 定位规则的理论解释

前面提到,苯受亲电试剂进攻,生成 σ 络合物中间体,再失去质子恢复芳香性,完成取代反应。

一取代苯(取代基以 G 表示)的亲电取代反应的机理与苯类似,当亲电试剂(E^+)进攻相对 G 取代苯环的邻、间、对位置,那么生成相应不同取代位置的 σ 络合物中间体(图 2-39)。

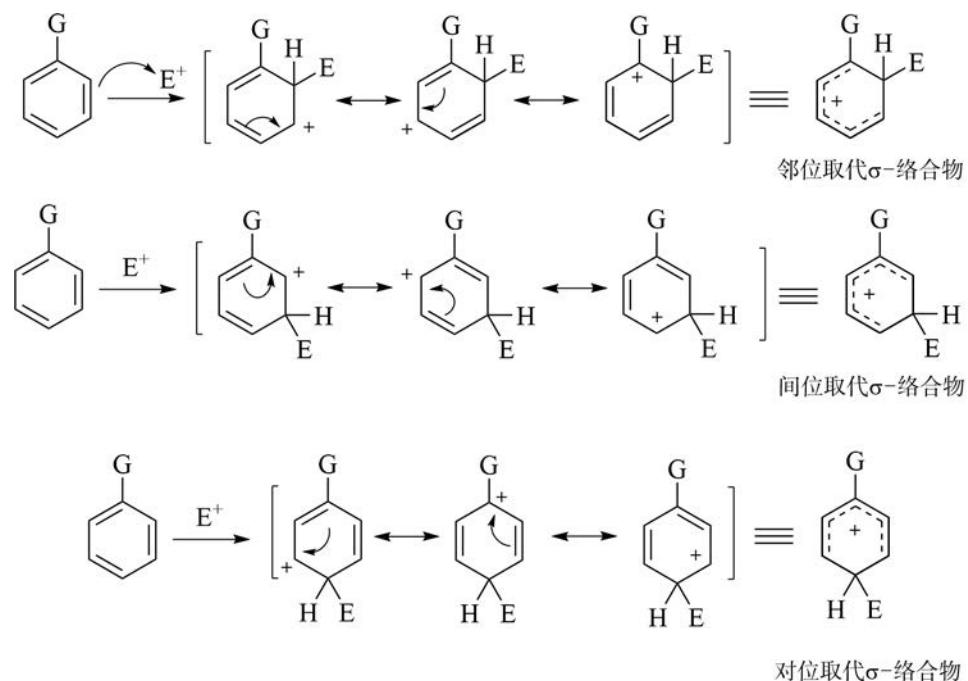


图 2-39

通过比较这三种双取代苯 σ 络合物与单取代苯 σ 络合物的相对稳定性,就可以确定取代基 G 是哪一类定位基。若双取代中任何一个 σ 络合物都比单取代苯 σ 络合物稳定,则取代基 G 使苯环活化,属于邻、对位定位基。反之,若单取代苯 σ 络合物比双取代中任何一个 σ 络合物都稳定,则取代基 G 使苯环钝化,属于间位定位基(图 2-40)。

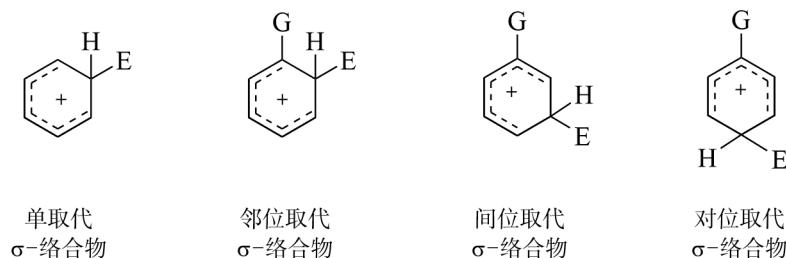
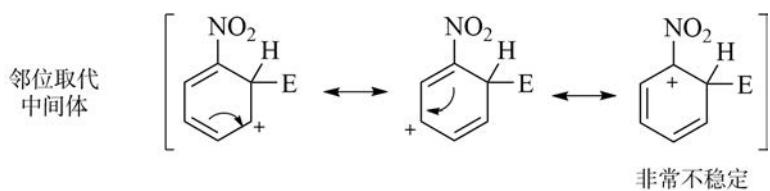


图 2-40

以硝基苯的取代为例,当取代发生在邻位或对位时,从中间体的共振式中可以看到,有直接与强拉电子硝基相连的碳正离子,这样就导致邻位或对位的 σ 络合物非常不稳定,而间位取代产生的中间体则没有这种不利的作用。因此,硝基苯发生取代时,产物应以间位异构体为主,硝基是间位定位基。又由于硝基的强拉电子效应,这三种取代的 σ 络合物都比单取代苯 σ 络合物的电子云密度低,更不稳定,因此硝基会钝化苯环(图 2-41)。



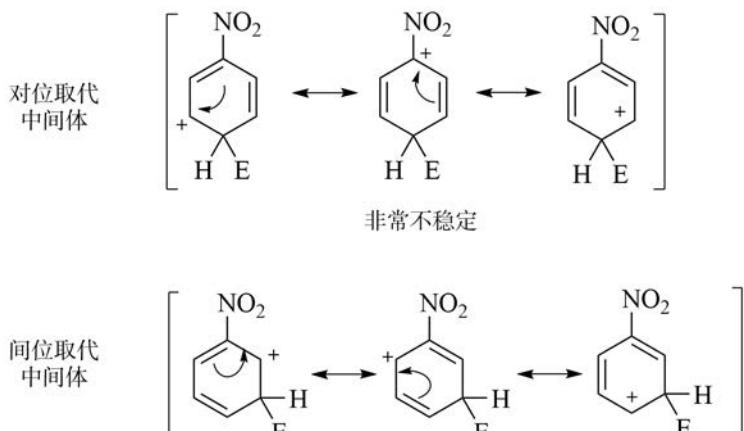


图 2-41

通过硝基苯发生亲电取代反应决速步的能量变化与苯的亲电取代反应的比较,如图 2-42 所示,也进一步验证了硝基对苯环是钝化基团,使进一步取代更难发生。

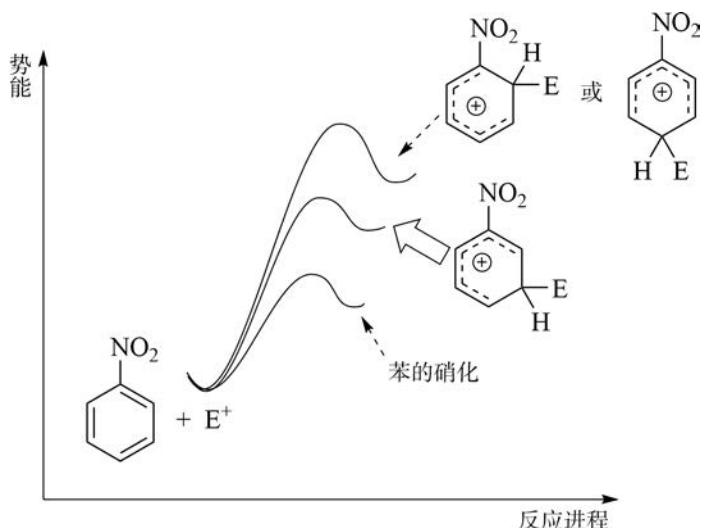


图 2-42

4. 芳香性及休克尔规则

在有机化学发展早期曾将有机化合物分为脂肪族化合物和芳香族化合物两大类。当时,所谓芳香族化合物是指从树脂和香精油中获得的那些具有香味的物质。随着认识的逐步深入,许多实验证明这些芳香族化合物大多含有苯环结构单元,而香味并不是这类化合物的本质。后来发现许多含有苯环的化合物,就其性质而言,应归属于芳香族化合物之列,但并无香味。这个时期,芳香性的概念开始与苯和苯的衍生物的性质联系在一起,认为芳香族化合物必定含有苯环,在性质上,更容易发生取代反应,不容易发生加成反应,对氧化剂、加热表现出一定程度的稳定性,这就是“经典的芳香性”。

进一步的研究发现,某些不含苯环的化合物也具有类似苯的性质,这说明芳香性并非苯及其衍生物所特有。随着电子理论的发展,芳香性被描述为体系的稳定因素,这种稳定因素来源于 π 电子的离域。因此,要认识芳香性概念的本质,只有借助于量子力学等。

1931年,德国化学家休克尔(E. Hückel)用简单的分子轨道理论,解释了芳香性的概念,提出了著名的休克尔规则,也称为休克尔 $4n+2$ 规则。即一个具有平面密闭共轭体系的单环多烯化合物,当 π 电子数为 $4n+2$ ($n=0,1,2,3\cdots$)时,才可能具有特殊的芳香稳定性。凡符合这个规则的体系,就称为芳香体系。

将环状闭合共轭体系, π 电子高度离域,具有离域能,体系能量低,较稳定,在化学性质上表现为易进行亲电取代反应,不易进行加成反应和氧化反应,这种物理化学性质定义为芳香性。

休克尔规则较完整、具体地提出了怎样的分子体系才可能有芳香性。例如:苯有6个 π 电子,符合 $4n+2$ 规则,6个碳原子在同一平面内,故苯有芳香性。而环丁二烯、环戊二烯、环辛四烯的 π 电子数不符合 $4n+2$ 规则,故无芳香性。一些不含苯环的环多烯烃或离子等也具有芳香性,这些烃类化合物称作非苯芳香烃,见表2-2。

表 2-2

n	π 电子数	结构	名称
0	2		环丙烯正离子
0	2		环丁二烯双正离子
1	6		环丁二烯双负离子
1	6		环戊二烯负离子
1	6		环庚三烯正离子或8-离子 3 A 6 3 0
2	10		环辛四烯双负离子

随着大环、多环共轭烯等化合物的研究发现,休克尔规则的应用范围也出现了一定局限性,特别是对于大环体系,利用休克尔规则判断有芳香性,但是由于大的环张力使化合物并不能稳定存在,再利用规则来对其化学行为作为判断依据,则是不准确的。现在,对于芳香性还提出了其他判据,例如以抗磁化率提升(DSE,diamagnetic susceptibility exaltation)法判断分子的芳香性。

5. 饱和卤代烃的取代反应与消去反应的并存与竞争

在碱性(NaOH或KOH)条件下,卤代烃可以发生取代反应,也可能发生消去反应,令人困惑。是否有一定的指导原则可以预测反应的结果,也就是如何确定一个卤代烃在碱性条件下究竟是取代反应还是消去反应占主导地位呢?

其实,卤代烃的取代和消去反应往往是同时发生且相互竞争的。但是两种反应产物的比例主要受卤代烃结构、试剂的碱性、溶剂的极性和反应温度等多种因素的综合影响。

(1) 卤代烃结构的影响

通常情况下,伯卤代烃倾向于发生取代反应。 α -碳原子上无支链的伯卤代烃与强亲核试剂(如 OH^- 、 RO^- 等)作用,主要发生取代反应。如图 2-43 所示,1-溴丙烷在乙醇钠的乙醇溶液中,室温条件下取代产物乙基丙基醚的产率可高达 91%。随着伯卤代烃 α -碳原子上支链的增多,取代反应速率会减慢,消去反应速率增加。

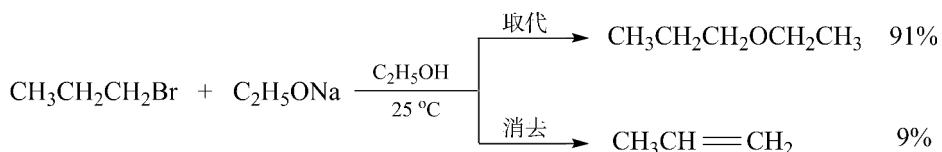


图 2-43

叔卤代烃易于发生消去反应,即使在弱碱性条件下(如 Na_2CO_3 的水溶液)也以消去产物为主。在纯水或乙醇这类亲核能力弱的中性分子溶液中,才以取代产物为主(图 2-44)。

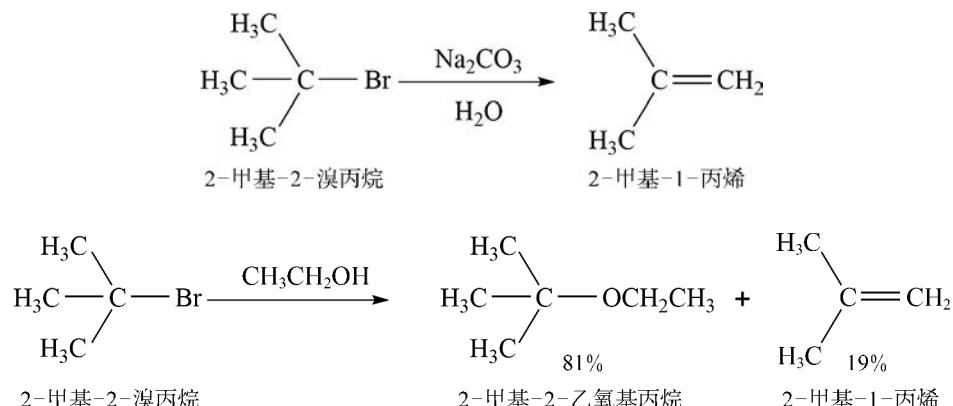


图 2-44

仲卤代烃和 β -碳原子上有支链的伯卤代烃,其反应情况介于伯卤代烃和叔卤代烃之间。一般情况下,由于卤代烃结构的空间位阻增加,发生消去反应的可能性也增加。如图 2-45 所示,在同样条件下,2-甲基-1-溴丙烷在乙醇钠的乙醇溶液中,相较于 1-溴丙烷,消去反应产物占比提高了很多。

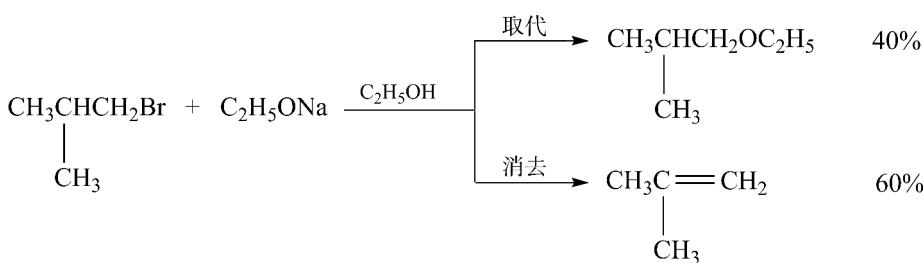


图 2-45

(2) 试剂的影响

亲核试剂一般都有未共用电子对,因此也表现出一定的碱性。试剂的碱性越强,浓度越大,越有利于发生消去反应。反之,试剂的碱性较弱,亲核性较强,则对取代反应有利。比 OH^- 碱性弱但亲核能力强的

试剂一般有: I^- 、 Br^- 、 RS^- 、 $RCOO^-$ 、 H_2O 、 ROH 等。如图 2-46 所示, 2-溴丙烷在乙酸钠的丙酮溶液里, 只发生取代反应。

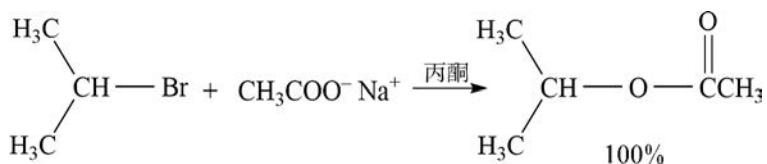


图 2-46

此外, 试剂的体积越大, 越不易进攻中心碳原子, 而较容易进攻空间位阻较小的 β -氢原子, 有利于发生消去反应。如图 2-47 所示, 1-溴丁烷在大位阻碱叔丁醇钾的叔丁醇溶液中, 得到 85% 的消去产物 1-丁烯。

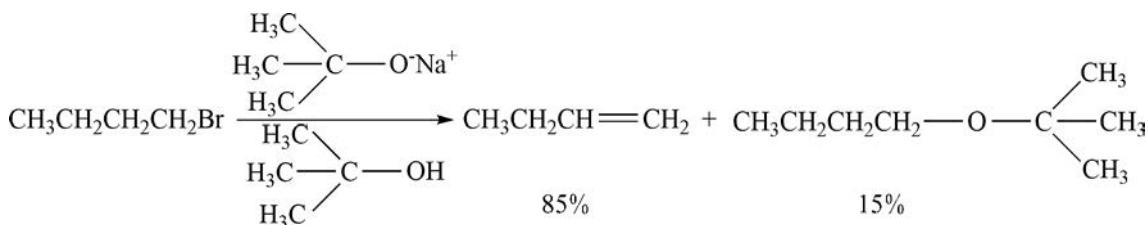


图 2-47

(3) 溶剂的影响

溶剂的极性对卤代烃的取代反应和消去反应有着不同影响。一般而言, 极性较高的溶剂有利于发生取代反应, 极性较低的溶剂有利于发生消去反应。

由卤代烃制备醇时, 一般在 $NaOH$ 或 KOH 的水溶液中(水的极性较大)进行。由卤代烃制备烯烃时, 一般在 $NaOH$ 或 KOH 的醇溶液中(醇的极性较小)进行(图 2-48)。

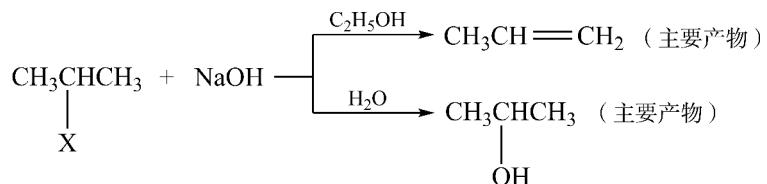


图 2-48

(4) 反应温度的影响

消去反应需要的活化能比取代反应高, 一般情况下, 升高反应温度将更有利与卤代烃发生消去反应, 能够增加消去产物的比例。

综上所述, 卤代烃的取代和消去反应是可以同时发生的, 两者之间的竞争受到多种因素的影响。将卤代烃进行一定转化时, 要根据卤代烃的不同结构, 选择适当的反应条件, 合成得到目标产物。

参考文献

[1] 戴立信, 席振峰, 罗三中等译. 有机化学结构与功能: 第 8 版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2022.

- [2] 王全瑞. 有机化学: 第 2 版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2018.
- [3] 高坤, 李瀛, 王清廉, 张炜. 有机化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2017.
- [4] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 有机化学: 第 4 版 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2016.

本章习题分析与答案

2.1 脂肪烃

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	烯烃的结构与性质	D
2	不饱和烃的性质以及烷烃的命名	B
3	炔烃的同分异构、同系物以及化学性质	$\text{CH} \equiv \text{C} — \text{CH}_2 — \text{CH}_3$, $\text{CH} \equiv \text{C} — \text{CH}_2 — \text{CH}_3$ 。 $\text{CH}_3 — \overset{\text{Br}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}} — \overset{\text{Br}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}} — \text{CH}_3$ 。 $\text{CH} \equiv \text{CH}$, 加聚反应
4	烯烃到卤代烃的转化	(1) $\text{CH}_2 = \text{CH} — \text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$ 2-丁烯 (2) $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2$, $\text{H}_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)_2 + \text{HBr} \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{H}_3\text{C} — \text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Br}$

2.2 芳香烃

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	芳香烃的概念	D
2	苯的结构与性质	C
3	甲苯的性质, 基团间的相互影响	A B 选项中描述的现象说明了苯环对甲基的影响。
4	苯的同系物的性质	B

2.3 卤代烃

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	卤代烃的化学性质	(1) ①; (2) ①③
2	卤代烃发生反应的条件	C

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
3	卤代烃中卤原子的检验	A
4	卤代烃与烯烃、卤代烃与醇的转化	(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaBr}$ (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{醇}} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \uparrow + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$ (4) 消去反应。

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)																												
1	烃的鉴别	C																												
2	烯烃的化学性质	D																												
3	苯的同系物与烯烃的性质	A																												
4	苯的同系物的性质	D																												
5	烃的性质与鉴别 (说明: 因还未曾学习羧酸, 所以这里反应产物羧酸的溶解性不要求考虑)	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>己烯</th> <th>苯</th> <th>甲苯</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>溴水</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>绘制依据</td> <td>己烯和溴加成褪色、分层</td> <td>分层、萃取</td> <td>分层、萃取</td> </tr> <tr> <td>溴的 CCl_4 溶液</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>绘制依据</td> <td>加成、不分层</td> <td>不分层、溶解</td> <td>不分层、溶解</td> </tr> <tr> <td>高锰酸钾的酸性溶液</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>绘制依据</td> <td>高锰酸钾氧化己烯褪色、不分层</td> <td>分层、不反应</td> <td>甲苯被氧化成苯甲酸, 紫红色褪去</td> </tr> </tbody> </table>		己烯	苯	甲苯	溴水				绘制依据	己烯和溴加成褪色、分层	分层、萃取	分层、萃取	溴的 CCl_4 溶液				绘制依据	加成、不分层	不分层、溶解	不分层、溶解	高锰酸钾的酸性溶液				绘制依据	高锰酸钾氧化己烯褪色、不分层	分层、不反应	甲苯被氧化成苯甲酸, 紫红色褪去
	己烯	苯	甲苯																											
溴水																														
绘制依据	己烯和溴加成褪色、分层	分层、萃取	分层、萃取																											
溴的 CCl_4 溶液																														
绘制依据	加成、不分层	不分层、溶解	不分层、溶解																											
高锰酸钾的酸性溶液																														
绘制依据	高锰酸钾氧化己烯褪色、不分层	分层、不反应	甲苯被氧化成苯甲酸, 紫红色褪去																											
6	以氯乙烯为例的简单有机合成	<p>方法一: 氯化氢; 加成。 $\text{CH} = \text{CH} + \text{HCl} \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{CH}_2 = \text{CHCl}$</p> <p>方法二: $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$</p> $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{醇}} \text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ 乙炔。																												

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
7	以卤代烃为桥梁的转化	<p>(1) 高锰酸钾的酸性溶液。(苯的同系物被高锰酸钾的酸性溶液氧化成苯甲酸,现象是紫红色褪去;苯不会被氧化。)</p> <p>(2) 取代反应。</p> $\text{Cyclohexyl-Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}} \text{Cyclohexyl-OH} + \text{NaBr}$
8	实验探究:乙炔、卤代烃的性质	<p>(1) 排水法。</p> <p>(2) $\begin{array}{c} \text{Br} & \text{Br} \\ & \\ \text{CH} & - & \text{CH} \\ & \\ \text{Br} & \text{Br} \end{array}$、$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ \\ \text{Br} \end{array}$</p> <p>(3) 乙炔是气体,反应后生成 1,1,2,2-四溴乙烷为液体,烧瓶 A 内压强减小,大气压将烧杯 B 中的水沿导管压入烧瓶 A。</p> <p>(4) 硝酸银溶液;硝酸银溶液倒吸入 A 中但不产生浅黄色沉淀;加成。</p>

第3章 烃的含氧衍生物

本章概述

本章地位和内容结构

一、本章地位

本章主要包括烃的含氧衍生物的组成与结构、性质、转化关系以及应用，有助于学生深化必修部分所学的有机化合物的相关知识。本章知识是后续第4章生物大分子与合成高分子、第5章有机化合物的合成与研究内容学习的重要基础。

本章可以帮助学生从官能团、化学键的角度预测和理解烃的含氧衍生物的主要性质，形成认识有机化合物的一般思路，厘清各类烃的含氧衍生物的代表物质与该类物质性质之间的关系，充分体会结构、性质与应用之间相互联系的化学基本思想。

二、《课程标准》要求

本章内容对应《课程标准》中模块3“有机化学基础”的“主题1：有机化合物的组成与结构”中的“有机化合物中的化学键”以及“主题2：烃及其衍生物的性质与应用”中的“烃的衍生物的性质与应用”“有机反应类型”和“学生必做实验”。本章的具体内容要求和学业要求见表3-1。

表3-1 第3章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
有机化合物中的化学键	认识有机化合物分子中共价键的类型、极性及其与有机反应的关系，知道有机化合物分子中基团之间的相互影响会导致键的极性发生改变，从化学键的角度认识官能团与有机化合物之间是如何相互转化的。	1. 能辨识有机化合物分子中的官能团，判断有机化合物分子中碳原子的饱和程度、键的类型，分析键的极性。 2. 能依据有机化合物分子的结构特征分析简单有机化合物的某些化学性质。
烃的含氧衍生物的性质与应用	认识醇、酚、醛、羧酸、酯的组成和结构特点、性质、转化关系及其在生产、生活中的重要作用，知道醚、酮、胺和酰胺的结构特点及其应用。	1. 能写出烃的衍生物的官能团、简单代表物的结构简式和名称；能够列举各类有机化合物的典型代表物的主要物理性质。 2. 能描述和分析各类有机化合物的典型代表物的重要反应，能书写相应的反应式。 3. 能基于官能团、化学键的特点与反应规律分析和推断含有典型官能团的有机化合物的化学性质。根据有关信息书写相应的反应式。
有机反应类型	认识加成、取代、消去反应及氧化还原反应的特点和规律，了解有机反应类型和有机化合物组成、结构特点的关系。	

内容要求		学业要求
学生必做实验	乙酸乙酯的制备与性质	能选择合适的实验试剂和仪器装置,控制实验条件,安全、顺利地完成乙酸乙酯的制备与性质实验。

本章学习主要促进学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”等方面的化学学科核心素养的发展,本章的学科核心素养要求如下:

- 能从分子水平认识醇、醚、酚、醛、酮、羧酸、酯、胺和酰胺的结构特征。依据醇、酚、醛、羧酸及酯的结构,说明官能团与物质性质的关系,并运用化学符号描述其化学变化。从基团间相互影响的视角解释酚与醇的性质差异、酚与芳香烃的性质差异、醇与羧酸中氢氧键的性质差异等。理解氢键对有机化合物水溶性和沸点等物理性质的影响,进一步发展“宏观辨识与微观探析”学科核心素养。
- 从官能团的性质和化学变化的角度归纳各类有机化合物之间的相互转化关系,认识反应条件影响产物,基于变化的观念,初步了解有机合成的过程。
- 通过设计实验方案探究烃的含氧衍生物的主要性质,发展“证据推理与模型认知”学科核心素养;基于有机化合物在生产、生活中的用途去感悟有机化学在创造新物质、提高人类生活质量及促进社会发展方面的重要贡献,发展“科学态度与社会责任”学科核心素养。

三、教材的内容结构

本章内容包括醇和酚,醛和酮,羧酸及其衍生物。教材编写的内容结构如图 3-1 所示。

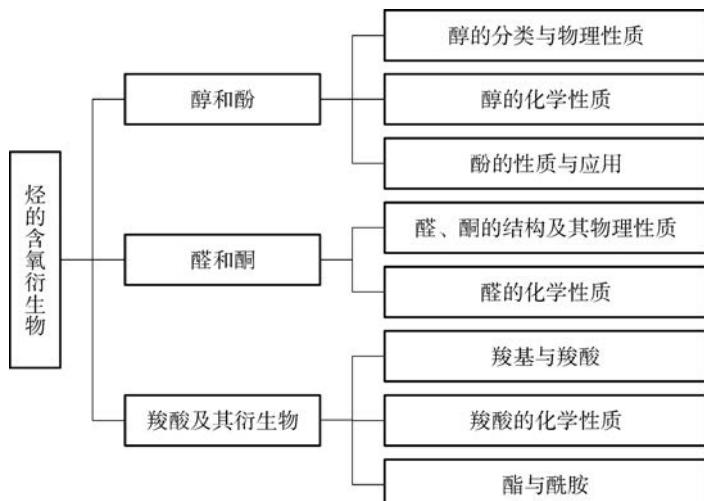


图 3-1 第 3 章内容结构

本章第一部分醇和酚,学生在必修部分中已经认识了生活中常见的有机化合物乙醇的组成、结构、性质与应用,知道了烃的衍生物概念以及碳碳双键、羟基等官能团。在此基础上,本章将进一步介绍醇类化合物,从组成、分类到物理性质和化学性质,侧重从结构的视角去理解物理性质的递变特点以及化学性质与化学键断裂变化的关联。在学习酚类物质时,以苯酚为代表性物质,通过实验探究去归纳苯酚的物理、化学性质,既能进一步认识有机化合物分子中官能团对化学性质所起的决定性作用,又能理解有机化合物分子中基团间的相互影响与性质的关系。第二部分醛和酮,从认识官能团的结构出发,以乙醛为代表介绍醛基的氧化反应

和还原反应,学生可体会到同为双键,醛中的碳氧双键与烯烃中的碳碳双键在性质上的差异。第三部分羧酸及其衍生物,直接从羧酸的介绍开始,认识其官能团、物理性质以及化学性质,应用化学反应原理去分析如何提高酯化反应的产率。再运用控制变量法设计实验,通过实验认识酯的结构与性质。

► 本章教学与课时建议

一、教学建议

1. 注重与必修部分教学内容的衔接,理解各节内容编排有所不同

由于在必修部分已经介绍过乙醇、乙酸,所以教材在介绍醇、羧酸时,直接从该衍生物类别出发,先介绍分类、物理性质,再从官能团种类、化学键的极性以及基团之间相互作用对共价键极性产生影响的微观视角,去认识和理解化学性质。但在必修部分没有介绍典型代表物苯酚、乙醛等,所以教材在介绍酚、醛和酯时,在了解官能团及类别概念之后,就着重以实验来探究典型代表物苯酚、乙醛、乙酸乙酯的物理性质和化学性质,最后通过结构与性质之间的紧密关联,推断各类衍生物的性质,了解物质的应用。

2. 准确把握课程标准,明确学习各类烃的衍生物对应的内容要求和学业要求

根据课程标准的要求,教材重点介绍醇、酚、醛、羧酸和酯的组成与结构特点、性质、转化关系,及其在生产和生活中的重要应用,简单介绍醚、酮、酰胺和胺的结构特点及应用。因此要准确把握各类烃的衍生物在教学内容上的深度和广度。有效组织实验探究活动,通过结构分析对有机化合物的性质进行预测,在实验过程中观察分析和推理归纳,促进学生对有机化合物的转化关系及应用形成结构化认识。

3. 注意从不同层级深化对有机化合物结构的认知水平

进行烃的含氧衍生物性质的教学时,可以从代表物、官能团、化学键进行认知,逐渐递进,由表及里,再由里及表,充分体现“结构决定性质,性质决定应用”。也就是具体教学时除了以典型代表物的具体反应为载体,通过类比迁移学习一类有机化合物的性质以外,还可以引导学生体会官能团、碳原子的饱和性和化学键的极性对有机化合物性质的影响,预测可能的断键部位与相应的反应,然后提供反应事实,再结合典型实例认识基团间存在相互影响导致的共价键极性的变化以及性质的改变,引导学生通过探究学习一类有机化合物的性质。进行有机反应的教学时,引导学生从反应物和生成物的官能团转化与断键成键的角度概括反应特征与规律,同时引导学生利用反应类型的规律来判断、说明和预测有机化合物的性质。充分关注结构与性质的关联,从而对有机化合物的化学性质进行分析解释。氢键、分子间作用力、共价键的极性等相关内容关联到“模块2 物质结构与性质”部分的知识应用;如何解释苯酚弱酸性、提高酯化反应产率等也会关联到“模块1 化学反应原理”的相关应用。

二、课时建议

3.1 醇和酚	3 课时
3.2 醛和酮	2 课时
3.3 羧酸及其衍生物	3 课时
学生必做实验 乙酸乙酯的制备与性质	1 课时

3.1 醇 和 酚

▶ 教学目标

1. 能描述醇的组成和结构特点,列举醇在生产、生活中的重要应用。
2. 能从分子组成和结构的角度解释醇类物质的主要物理性质及递变规律。
3. 能从化学键和反应规律的角度进一步认识醇的化学性质,并书写相应的反应式。
4. 能辨识酚的官能团并结合苯酚的结构和实验认识其主要化学性质,认识“基团之间相互影响会导致性质发生改变”。
5. 能以乙醚为例,描述醚的结构特点及其应用。

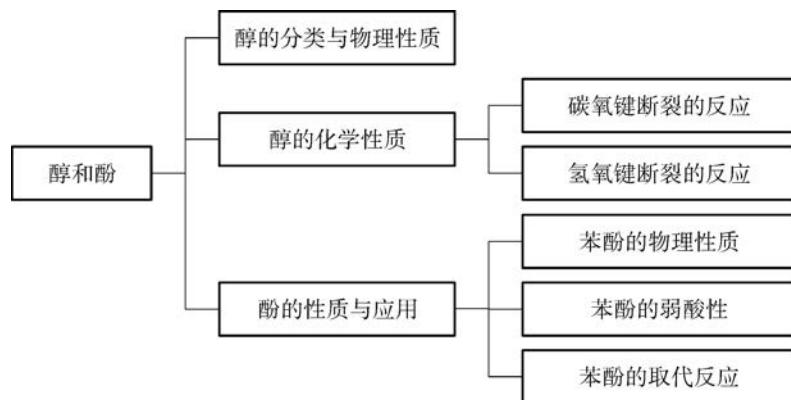
▶ 教材解析

一、教材设计思路

学生在必修部分学习了乙醇的结构、性质和应用,认识了烃的衍生物以及官能团的概念。本教材将“醇和酚”编入同一节,因为两者都含有羟基,但它们的化学性质却存在差异,这种差异能够很好地说明基团之间存在相互影响。充分利用教材中的“想一想”“书写表达”“实验探究”“例题导引”等栏目,在教学过程中可以设计较多探究活动,让学生自主思考与归纳,进一步引导学生从化学键视角理解有机化合物分子的结构,让学生从性质及结构的对比中领悟有机化学的研究方法和研究思想,认识醇和酚在生产生活中的应用,感悟化学对人类文明的贡献。

本节第一部分“醇的分类与物理性质”,对比表格中的数据,采取“控制变量法”引导学生分析碳原子数目、羟基数目对醇的沸点的影响,发展学生证据推理的能力水平。基于表格中的数据归纳得到一些规律性的事实之后,再从氢键、分子间作用力等结构视角对沸点、水溶性等进行分析和解释。紧接着第二部分“醇的化学性质”,聚焦官能团和化学键的断裂变化,分别从断裂碳氧键和氢氧键的视角来认识醇的消去反应、取代反应以及催化氧化反应。本节教材最后的“例题导引”旨在引导学生从分析饱和一元醇的结构特点出发,运用氧化和消去反应的原理进行分析。第三部分是“酚的性质与应用”,可以运用实验探究,引导学生观察、记录、分析、讨论,再对苯酚的物理性质、化学性质进行归纳。酚类物质的检验及重要应用也与性质紧密相关。

二、本节内容结构



3.1

醇和酚

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

醇的分类与物理性质

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



2

请对比表3.1中的数据，分析羟基对醇的沸点的影响。

表3.1 部分醇和烷烃的结构简式、相对分子质量和沸点

名称	结构简式	相对分子质量 (含羟基数)	沸点 /℃
甲醇	CH ₃ OH	32 (1)	64.7
乙烷	CH ₃ CH ₃	30 (0)	-88
乙醇	CH ₃ CH ₂ OH	46 (1)	78.3
丙烷	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44 (0)	-42.1
1-丙醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60 (1)	97.2
乙二醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	62 (2)	197.3
丙三醇	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	92 (3)	290

学习聚焦

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

知识回放

- 乙醇的结构与性质
- 羟基官能团
- 苯的化学性质



甲醇燃料电池



乙二醇作汽车防冻液

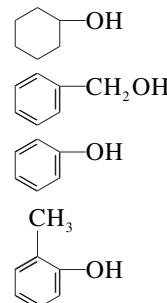


丙三醇用于配制化妆品

三、教材分析

结合定义引导学生明确醇和酚的结构差异，初步领略有机化合物分子中基团间的相互影响与性质的关系，量变引起质变，甚至虽含有相同官能团却属于不同类别。

可举例让学生辨析醇和酚，如：



饱和一元醇的通式是基于烃的含氧衍生物的视角，将饱和一元醇看成是羟基取代了烷烃中的氢原子，这也是书写饱和一元醇同分异构体的思考方法。

图片重点介绍的甲醇、乙二醇和丙三醇与生活密切相关，具有代表性，可以类比和推广，使学生体会到化学与生活的密切关系。



1. 引导学生对教材表3.1进行自主提炼规律，充分发展“证据推理与模型认知”的学科核心素养。可以从相对分子质量相近的醇与烃、碳原子数不同的饱和一元醇、碳原子数相同的一元醇与多元醇等几个角度去分析，比较沸点的变化，让同学们认识到羟基对物理性质的重要影响。
2. 结合醇的名称以及结构简式的书写，明确书写规范，了解醇的系统命名类似烯烃、炔烃的命名规则（教材第18页）。

有机化合物分子之间存在的氢键、有机化合物与水分子之间存在的氢键对醇的沸点、水溶性等物理性质产生重要影响,从“结构决定性质”“量变引起质变”角度去理解物理性质的递变性;从基团间相互影响角度进一步认识醇的化学性质与反应类型,去分析化学键的变化,发展“宏观辨识与微观探析”的学科核心素养。

“想一想”:引导学生从断裂哪些化学键视角去分析反应实质,其中问题(1)在53页“例题导引”中有分析和示例。从而引导学生去归纳“能发生消去反应的醇的结构特点”或“什么样的醇不能发生消去反应”,之后再运用规律进行演绎和判断。

第3章 烃的含氧衍生物

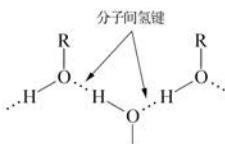


图3.2 醇分子间的氢键

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

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

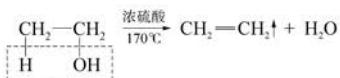
醇的化学性质

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

1. 涉及碳氧键断裂的反应



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

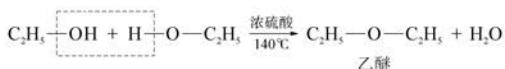


(1)结合乙醇分子发生脱水的断键位置,思考能发生消去反应的醇的分子结构特点是什么?

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

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

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



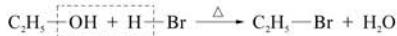
两个羟基通过一个氧原子连接而成的有机化合物称作



- 实验室制备乙烯的反应充分体现“条件影响产物”“有机反应复杂、副反应多”的有机反应特点。可以结合反应物以及反应条件去选择反应装置、分析可能的副反应并控制条件尽量减少副反应,并设计实验检验乙烯生成从而证明发生了消去反应。
- 消去反应的定义在“2.3 卤代烃”中出现,这里可引导同学们对比卤代烃和醇发生消去反应的反应条件、断键方式、有机产物、无机产物等。
- 本节中醇的化学性质部分没有从反应类型出发,而是根据断键部位讨论醇能发生的反应。学生在学习了这部分知识后,既能了解醇类的主要化学性质,又能强化根据结构推测性质的意识。

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

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

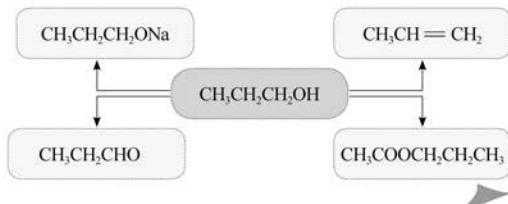


2. 涉及氢氧键断裂的反应

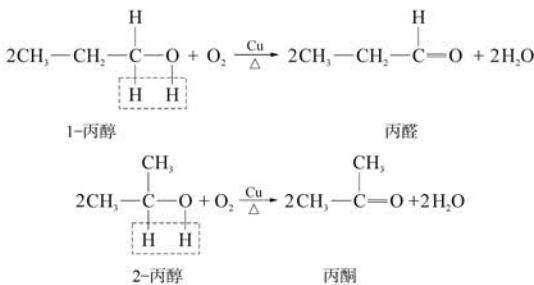
醇能与活泼金属反应生成氢气，能与羧酸发生酯化反应，也能被一些氧化剂所氧化，这些反应都涉及氢氧键的断裂。

书写表达

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



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



对醚的认识仅限于官能团“醚键”、醚的结构特点、用途、与饱和一元醇互为官能团异构，性质方面不做拓展。

这个取代反应断裂 $C-O$ 键，可以实现由醇到卤代烃的转化，对具体制备溴乙烷实验不做要求。

“书写表达”：基于必修 2 的“乙醇的化学性质”，归纳并迁移书写 1-丙醇相关转化的化学方程式，明确反应条件、反应类型，此处还可以补充 1-溴丙烷、正丙醚两个转化产物，从而完善醇的化学性质。



- 结合已掌握知识，可对“醇的氧化反应”做进一步的归纳，体现“条件影响产物的类别”；醇在氧气中燃烧、被高锰酸钾的酸性溶液或重铬酸钾的酸性溶液等强氧化剂氧化、在铜或银做催化剂条件下被氧气氧化等，进一步体现“性质决定用途”。
- 结合催化氧化需要断裂的化学键，分析不同的醇被氧化后生成的有机化合物类型，初步认识醛、酮的结构特点。
- 教师还可以补充一些与醇用途有关的资料：如酒精测定仪的原理、乙醇汽油、消毒酒精、固体酒精等。
- 教材上表达醇的化学性质的反应式中局部采用结构式，这是为了形象地说明醇在发生反应时的断键情况，实际书写时建议使用结构简式表达。

学生针对图3.3中的有机化合物找出其官能团，说出官能团名称，作为课的引入，也可结合教材第53页酚类的应用，让学生体会酚类物质在自然界中的广泛存在，知道自然界中有重要作用的有机化合物往往是多官能团化合物。

酚的性质与应用

酚在自然界中广泛存在，在药物、香料和茶叶中都含有酚的衍生物（图3.3）。



图3.3 一些酚的衍生物

苯酚是最简单的酚类化合物，其分子式是C₆H₆O，结构简式是c1ccccc1O。我们将通过苯酚的性质的学习，来认识酚类化合物的性质以及基团间相互作用对有机化合物性质的影响。

实验探究



苯酚的物理性质^①



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

现象记录：_____。

实验结论：_____。

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



本节设置了7个实验探究活动来认识苯酚的物理化学性质，教学中不应局限于“教师演示”“学生记录”，而应注意充分发挥这些实验在创设情境、引导学生提出问题、根据结构进行解释或预测、获取实验证据等方面的价值，培养学生敢于质疑和勇于创新，发展学生“科学探究与创新意识”的学科核心素养。

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

现象记录: _____。

实验结论: _____。

3. 向盛有少量苯酚晶体的试管中,加入2 mL乙醇,振荡试管。

现象记录: _____。

实验结论: _____。

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

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

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

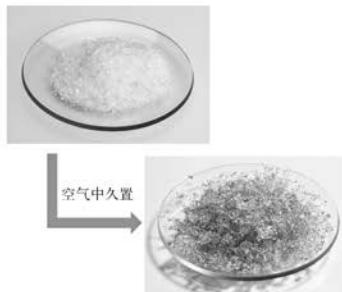


图3.4 苯酚晶体在空气中久置后的变化

实验探究



苯酚的弱酸性



完成下列实验,并在表格中填写对应的实验现象,对比环己醇(C1CCCCC1-OH)和苯酚的性质并得出结论。

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

编号	现象记录	实验结论
1		
2		
3		

51

“实验探究”:聚焦苯酚的熔点、溶解性等物理性质,并从羟基与苯环的结构特点以及相互作用去理解、预测其性质。

“实验探究”:引导学生回顾醇的物理性质的递变,从而预测环己醇的水溶性,并在实验中得以验证。

此处与环己基的对比充分体现苯环对羟基的重要影响。

为保证实验3的成功,要控制实验2中向苯酚浊液中滴加5%氢氧化钠溶液至浊液澄清时,立即停止滴加,使氢氧化钠不要过量。



关于苯酚化学性质的教学,核心要素是基团之间的相互影响,教师对结构的深层原因不要展开,不必讨论p-π共轭体系。

可结合弱电解质的电离平衡常数，对上述实验结论以及“苯酚的弱酸性”进行分析：苯酚 $K_a = 1.28 \times 10^{-10}$ ；碳酸 $K_{a1} = 4.3 \times 10^{-7}$ ， $K_{a2} = 5.7 \times 10^{-11}$

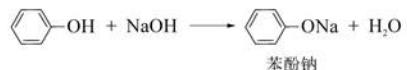
方程式中的苯酚不需加沉淀符号，因为是乳浊液。

“实验探究”：该实验成功的关键在于将稀的苯酚溶液滴加到浓溴水中，观察到出现白色沉淀时停止滴加。否则生成的三溴苯酚会溶解于过量的苯酚，导致观察不到明显的沉淀现象。

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



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



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



实验探究



苯酚的取代反应



在盛有稀的苯酚溶液的试管中加入适量浓溴水，观察现象并得出结论。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

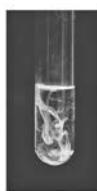
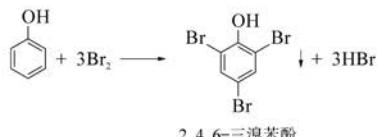


图 3.5 苯酚与浓溴水的反应

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



52



- 关于苯酚的弱酸性还可以进行实验探究：在苯酚浊液中滴加事先加过酚酞的碳酸钠溶液，观察是否有气泡产生、红色是否褪去、浊液是否澄清等，并尝试书写反应式。
- 对比苯、苯酚发生溴代反应的条件，体会羟基对苯环的活化作用；联系教材第 34 页甲基对苯环的影响，进一步加深基团之间相互影响会导致有机化合物性质发生改变的认识。

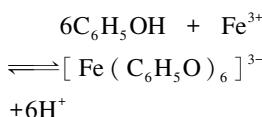
另外，苯酚的稀溶液与 FeCl_3 溶液作用显紫色，该显色反应也可以用来检验苯酚等酚类化合物的存在，如图 3.6 所示。

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



图 3.6 苯酚的显色反应

该显色反应是因为反应中有配合物生成，可表达为：



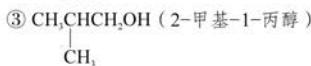
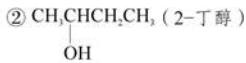
pH 过小或过大均不利于显色。

反应式不要求，属于酚类的特征反应，注意其他酚与 FeCl_3 的显色反应所呈现的不一定都是紫色。

学习指南

例题导引

问题： 分析下列三种含有 4 个碳原子的饱和一元醇的结构特点，完成填空。



(1) 其中能被 O_2 氧化生成醛的是_____。

(2) 与浓硫酸共热发生消去反应时，能生成两种烯烃的是_____。

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

具有 $-\text{CHOH}$ 结构的醇能被氧化生成酮，如②。

根据邻碳上是否有氢以及氢原子的环境，分析消去反应的可能

产物。可知①③两种醇经过消去反应后只能得到一种烯烃；②经过消去反应后能得到两种烯烃。



本节结束时，教师要引导学生从醇和苯酚结构出发，认识醇和苯酚各自的性质，深刻体会结构对性质的影响，比如钠与水反应剧烈，钠与乙醇反应就平缓些；苯能发生取代反应，甲苯更易发生取代反应；苯难以被氧化，甲苯能被氧化。从而进一步体会有机化合物基团间的相互影响，以及对有机化合物性质所起到的重要作用。

3.2 醛 和 酮

教学目标

1. 能描述醛的组成和结构特点、性质、转化关系及其在生产、生活中的重要应用。
2. 通过乙醇、乙醛和乙酸之间的相互转化,加深对有机反应中氧化反应和还原反应的理解,初步构建烃的含氧衍生物间的转化关系。
3. 能根据官能团的特点区分醛和酮,能列举醛、酮的代表物在生活中的应用。

教材解析

一、教材设计思路

醛和酮在人类生产、生活中的应用非常广泛,同时在官能团转化和有机合成中占有核心地位。本节第一部分“醛、酮的结构及其物理性质”从醛、酮官能团的结构特点出发,引导学生理解醛、酮的结构关系,认识饱和一元醛的同系物与同分异构体。接着从生产、生活中醛、酮的应用出发,引导学生认识常见的醛、酮,了解醛、酮的物理性质。

本节第二部分先对醛基的不饱和碳原子、共价键的极性进行结构分析,从而对醛的化学性质进行预测。接着以乙醛为代表物,通过实验探究去认识醛的氧化反应,这里包括银镜反应、与新制氢氧化铜两个典型反应,同时介绍了乙醛与氧气的反应。在介绍醛的加成反应时,重点介绍了乙醛与氢气的加成反应,此处教材明确提出有机化合物的氧化反应、还原反应的概念,并在本节末的“例题导引”中进一步巩固氧化反应和还原反应的概念。此外,“想一想”栏目提到了乙醛与氰化氢的加成反应,这里呼应了教材在介绍醛的化学性质之初,先从结构视角对醛基的不饱和程度、极性进行的分析以及对其化学性质的预测,突出了极性加成的思想。最后的“拓展视野”栏目介绍了酚醛树脂的合成,承上启下,既呼应了上一节苯酚的用途,也进一步对甲醛的工业应用进行介绍,同时为下一章正式学习缩聚反应埋下伏笔。

课程标准对酮的要求不高,只要求学生知道酮的结构特点和应用。因此教材没有专门设立栏目介绍酮,而是将其穿插在醛的内容中。

二、本节内容结构



3.2

醛和酮

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

醛、酮的结构及其物理性质

想一想

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

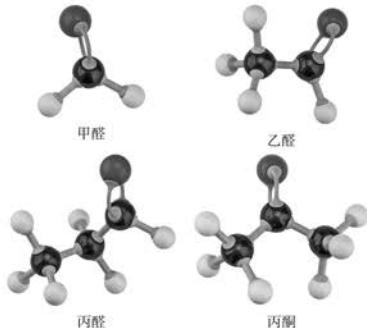


图 3.7 常见的醛、酮的球棍模型

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

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

学习聚焦

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

知识回放

- 加成反应
- 氧化反应

三、教材分析

分析比较碳氧双键与碳碳双键的不饱和性和键的极性，其差异导致二者在加成反应、氧化反应中具体反应试剂和反应条件的不同。

“想一想”：认识醛、酮的官能团，分析它们的相似和不同之处，辨识醛的同系物，认识饱和一元醛、酮互为官能团异构。

饱和一元醛的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ($n \geq 1$)，还可以写成 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CHO}$ ($n \geq 0$)，此表示是基于烃的含氧衍生物的视角，将饱和一元醛看作是醛基取代了烷烃中的氢原子，这也是书写饱和一元醛同分异构体的思考路径。



1. 醛和酮是含有羰基的两类重要化合物，在官能团的转化和有机合成中占据核心地位，可以形象地称之为“有机合成的中转站”。掌握醛、酮的结构和性质是系统学习有机化合物知识的关键，也是后续学习有机合成的基础。
2. 根据课程标准的要求，教材重点介绍醛，简单介绍酮，只要求学生知道酮的结构特点和应用。

教材第60页“例题导引”就以香草醛为例。这里可以让学生找出左图有机化合物中存在的官能团，说出官能团名称，基于“结构决定性质”，说出其可能发生的反应。

因为醛基和羰基都属于亲水基。这里可以引导学生基于有机化合物的组成和结构特点去分析和预测其水溶性。

“链接职业”：一方面可以让学生体会醛、酮类物质在香精香料方面的广泛应用，激发学生的学习兴趣，另外也展示了精细化学工业的一些研究领域和职业范畴。

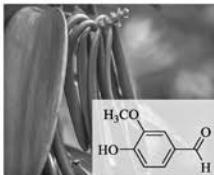


图3.8 香草醛

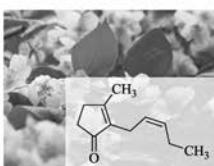


图3.9 茉莉酮

(CH₃—C=O—CH₃)。丙酮被广泛用作溶剂，也用于香料、塑料和黏合剂的加工等。

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

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

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

链接职业

调香

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



图3.10 调香师在工作

醛的化学性质

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

1. 醛的氧化反应

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



- 醛的化学性质直接从官能团的结构特点进行分析，同时基于基团之间的相互影响，侧重介绍氧化反应和还原反应。
- 有关醛的化学性质的两个实验探究，均以乙醛作为代表物质。在教材第75页“葡萄糖的还原性”探究实验中会应用到相关特征反应，进行具体实验方案的设计。

实验探究



乙醛的氧化反应



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

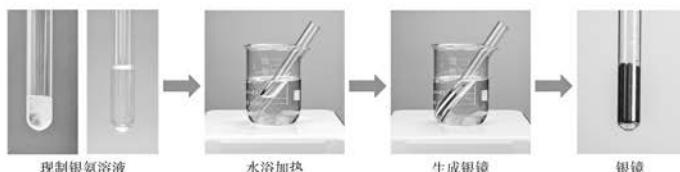


图 3.11 乙醛的银镜反应

现象记录：_____。

实验结论：_____。

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

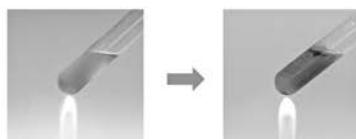


图 3.12 乙醛与新制氢氧化铜的反应

现象记录：_____。

实验结论：_____。

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

^① 银氨溶液现制现用，不可久置，以防生成易爆炸物质。



“实验探究”：注意配制银氨溶液的具体操作步骤以及对应的反应式。如果此实验并未看到光亮的银镜，而是得到许多黑色粉末，其实也生成了银单质。但由于试管洁净度不够、反应速率过快等因素，所以得到的是黑色粉末状银单质。可以事先用热碱液清洗试管，去除试管壁上的油污，使生成的银很好地附着在试管壁上，从而得到光亮的银镜。

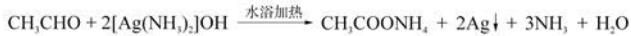


- 醛的化学性质涉及两个探究实验，这两个实验都要先配制弱氧化剂银氨溶液和氢氧化铜悬浊液，并且试剂配制过程较复杂，注意事项较多。例如，两个反应都要求在碱性条件下，因为 pH 增大，醛基的还原性增强，从而保证反应能够成功。在学生动手实验之前，教师应该将有关试剂配制的问题讲清楚；在实验过程中，教师应提醒学生认真观察反应现象，启发他们思考出现各种反应现象的原因，并进一步引导学生从氧化、还原角度分析反应。
- 由于学生初次接触醛基的特征反应实验，很容易出现由于操作不当而看到不同的实验现象的情况，对此，教师应及时组织讨论，可以使学生更加关注有关实验操作的细节和注意事项，加深其认识问题的程度，提高实验技能。

引导学生归纳醛基与还原产物银单质之间的定量关系,可用于计算和推断。

由于新制氢氧化铜为悬浊液,所以生成的氧化亚铜需要加沉淀符号。

两个实验的反应式中都考虑到溶液是碱性环境,因此有机产物都写成羧酸盐的形式。



该反应称为银镜反应,工业上利用这一反应来制镜面或保温瓶胆。

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



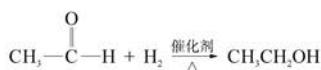
银氨溶液和新制氢氧化铜这两种试剂都可以用于检验有机化合物分子中的醛基。

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



2. 醛的加成反应

在铂、镍等催化剂存在时,醛中的碳氧双键能与氢气发生加成反应,产物为醇。

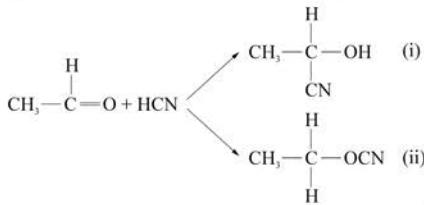


有机化学中一般把有机化合物得到氧或者失去氢的反应叫做氧化反应;把有机化合物失去氧或者得到氢的反应叫做还原反应。因此,醛、酮与氢气的加成反应也可看作还原反应。

“想一想”:启发学生进一步提升“宏观辨识与微观探析”的素养水平,从化学键的极性以及键的断裂与生成角度去推测醛发生加成反应产物的合理性,启发学生打开思路进行推测。

58

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



- 醛的化学性质的重点:一是氧化反应以及醛基检验的基本操作程序和特征现象;二是醛基既可以被氧化,也可以被还原,从而实现醛到羧酸、醇等烃的衍生物之间的相互转化。这里可以补充酮难以被氧化,但可以被氢气还原为醇,进一步完善有机化合物之间的相互转化关系。
- 教师还可以从醛在生产、生活中的应用或焦点问题出发,引导学生开阔思路,通过查阅资料,拓展了解醛的其他性质。甲醛中毒是环境领域中的常见问题,如从化学反应的角度怎样解释甲醛使人体中毒的现象?用甲醛做防腐剂的原理是什么?如何检测环境中的甲醛含量?生活中的甲醛从何而来?
- 醛能被弱氧化剂氧化,能否使高锰酸钾的酸性溶液褪色呢?再结合乙酸曾经的工业制法,进一步深化认识:条件不同,产物不同。

拓展视野

酚醛树脂的合成

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

酚醛树脂的合成过程如图 3.14 所示。

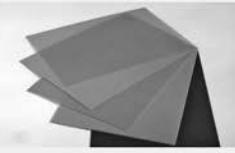


图 3.13 酚醛树脂板

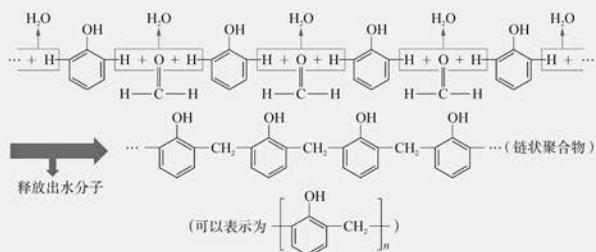


图 3.14 苯酚与甲醛反应示意图

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

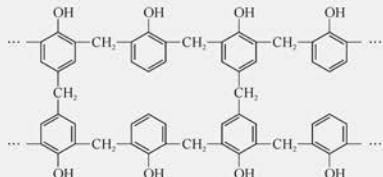


图 3.15 酚醛树脂中网状结构示意图

“拓展视野”：介绍了第一个人工合成的塑料——酚醛树脂，教师可以把相关化学史话和背景知识提供给感兴趣的学生。图 3.13 的缩合聚合的合成原理会在教材第 90 页正式学习。

3.3 羧酸及其衍生物

教学目标

1. 认识羧酸的官能团与组成,能对简单羧酸进行分类。能描述羧酸的结构特点、性质、转化关系及其在生产、生活中的重要应用。
2. 能描述酯的组成和结构特点、性质、转化关系及其在生产、生活中的重要应用。
3. 能描述和分析羧酸、酯的典型代表物的重要反应,能书写相应的反应式。
4. 能选择合适的实验试剂和仪器装置,控制实验条件,运用控制变量法完成乙酸乙酯的制备与水解实验。
5. 认识胺、酰胺的结构特点及其应用。

教材解析

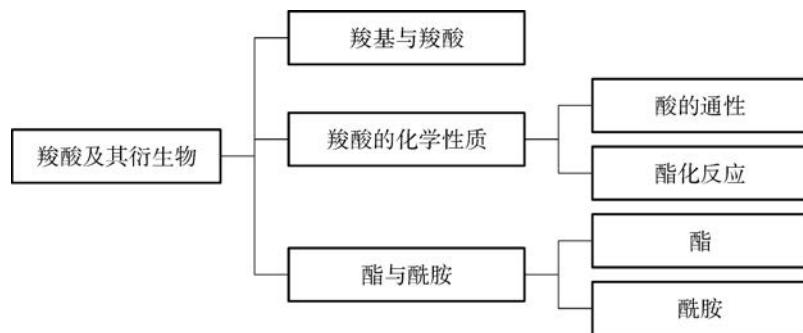
一、教材设计思路

本节包括羧酸和羧酸衍生物两部分内容。在必修部分已经介绍了乙酸的基础上,本节介绍了羧酸的一些简单分类,了解常见的几种羧酸的物理性质和用途,羧酸的化学性质主要取决于羧基官能团,教材分析了羧基的结构特点,引导学生注意到酮羰基对碳氧单键、羟基的影响,从而去预测和解释羧酸的化学性质。由于必修部分已经介绍了羧酸的典型代表物乙酸的性质,这里侧重酯化反应的条件控制,运用化学反应原理采取措施提高乙酸乙酯的产率,也可以让学生进一步去了解酯化反应的脱水方式。接下来的“化学史话”栏目介绍了硝化甘油,拓展了解无机含氧酸与多元醇的酯化反应。本节最后的“例题导引”涉及羟基酸的性质,而多元羧酸与多元醇生成聚酯会在下一章合成高分子进行学习。

第二部分是羧酸的衍生物“酯与酰胺”,先结合一些常见水果中含有的酯,介绍了酯的组成、结构、物理性质和简单命名,接着以控制变量的思想方法对乙酸乙酯的水解反应条件进行实验探究。必修部分已经介绍过油脂的概念和结构,油脂也是羧酸衍生物,这里可以做一个复习和呼应。此外,基于油脂所含的官能团和结构特点,对其可能的性质进行预测。而羧酸和酯难以与氢气发生加成反应也体现了基团之间的相互作用对性质的影响。本节最后介绍了酰胺和胺的结构特点,从生活中的应用实例入手让学生进一步认识氨基和酰胺基。

本节开篇从官能团性质和转化的角度介绍羧酸与醇、醛、酯等有机化合物之间的相互转化关系,旨在引导同学们关注转化,为第5章学习有机合成初步奠定基础。

二、本节内容结构



三、教材分析

图 3.16 展示了生活中常见的有机酸，可以从官能团种类、羧基数目、烃基结构进行比较分析，从而初步认识羧酸，并建立起关于羧酸的分类框架。

饱和一元羧酸的通式还可写成 $C_nH_{2n+1}COOH$ ，此表示是将饱和一元羧酸看作是羧基取代了烷烃中的氢原子，这也是书写饱和一元羧酸同分异构体的思考路径。

低级脂肪酸的水溶性很好，充分说明羧基也属于亲水基。羧基与羧基之间、羧基与水分子之间均存在氢键作用，因此可以分析和预测羧酸水溶性以及沸点的递变规律。

3.3

羧酸及其衍生物

学习聚焦

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

知识回放

- 羧基官能团
- 乙酸的分子结构与化学性质

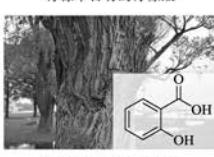


图 3.16 几种常见的天然有机酸

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

羧基与羧酸

羧酸是由烃基（或氢原子）和羧基相连组成的有机化合物，羧基（ $-C(=O)OH$ ，可简写为 $-COOH$ ）是羧酸的官能团。一元羧酸可以表示为 $R-COOH$ ，饱和一元羧酸的通式为 $C_nH_{2n}O_2$ ($n \geq 1$)。

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

羧酸的化学性质

羧酸的化学性质主要取决于羧基官能团。在羧基中 $O-H$ 键和 $C-O$ 键受 $C(=O)$ 的影响，容易发生断裂，如图 3.17 所示。羧基较易电离出氢离子，因此羧酸具有酸的通性，并且酸性强于碳酸。同乙酸类似，其他羧酸也能与醇发生酯化反应。

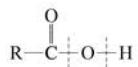


图 3.17 羧酸分子中易断裂的化学键



1. 此部分侧重学习的是乙酸的分子结构和化学性质。从结构的视角去分析基团之间的相互影响：由于羧基的影响，羟基的极性增强，在水溶液中电离出氢离子的程度增大，所以羧酸的酸性大于苯酚；由于羟基的影响，羧基不易被还原，所以羧酸难以被氢气还原。
2. 结合前面的学习，这里可以引导学生比较这几类物质中羟基氢原子的活泼性：羧酸、醇、苯酚。思考如何用简便方法证明有机化合物中存在羧基。
3. 芳香酸指的是羧基直接连接在苯环上的羧酸；羧基连接在苯环侧链上的羧酸属于脂肪酸。

实验探究



乙酸和乙醇的酯化反应

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

现象记录：
_____。



图3.18 乙酸和乙醇的酯化反应

实验结论：_____。

问题：结合勒夏特列原理，思考本实验中哪些措施提高了乙酸乙酯的产率？

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

化学史话



从炸药到治疗心绞痛的药物——硝酸甘油

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

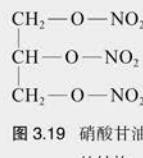


图3.19 硝酸甘油的结构

^① 若不采用此装置，配制反应液过程中，需提前加入沸石并及时振荡试管。

“实验探究”：结合反应物性质以及反应条件，分析发生酯化反应的同时可能会发生的副反应。结合可逆反应的特点引导学生在装置设计、投料方式、反应条件控制等诸多方面去分析如何提高酯的产率，学会运用平衡移动原理解决实际问题。

结合酯化反应的特点进行拓展延伸，启发学生开阔思路：当生成酯的沸点高于水时，采取什么措施提高酯的产率？多元羧酸与多元醇之间会发生怎样的酯化反应？无机含氧酸也能与醇发生酯化反应吗？

教师可以通过小视频让学生了解“化学史话”中的硝化甘油以及诺贝尔的发明贡献。同时拓宽了酯化反应的范畴。



- 由必修部分学习过的乙酸过渡到归纳羧酸的性质，然后再预测、演绎到其他羧酸、高级脂肪酸，最后再分析甲酸。基于其特殊的结构特点，甲酸既体现醛基的化学性质，也具备羧基的化学通性。进一步深化学生对“官能团决定有机化合物化学性质”的认识。
- 必修阶段学习过乙酸和乙醇反应生成酯，当时重点是有酯生成。本次制备乙酸乙酯的实验需要考虑转化率、产品除杂等问题，这是制备合成类任务的完整呈现。
- 结合学校具体实验条件，在保证安全的前提下，允许使用不同的实验装置、不同的实验条件去完成制备酯的实验。
- 教师可以引出研究化学反应机理的一种重要方法——同位素示踪法，来说明酯化反应的化学键断裂方式。必修部分只给了结果，结合实际学情和相关资料还可以进一步设计问题：¹⁸O为何标记的是乙醇中的氧原子，是否可以标记乙酸中的氧原子？最后通过文献信息帮助同学们真正理解酯化反应。

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

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



图 3.20 硝酸甘油片

结合图 3.21 中酯的结构，从生活走进化学，让学生感受到羧酸、酯与生活关系十分密切。

酯基属于疏水基，酯难溶于水，密度小于水。饱和一元酯与饱和一元羧酸具有相同的分子式通式，互为官能团异构体。

“书写表达”栏目在书写酯类的同分异构体时，结合酯的结构特点，将 3 个碳原子进行分配，结合实例给出酯的名称。

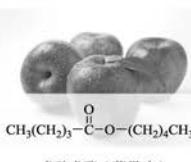


图 3.21 一些有水果香味的酯

酯与酰胺

1. 酯

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

饱和一元羧酸与饱和一元醇反应生成的酯的通式为

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

书写表达

写出分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ 属于羧酸和酯的所有同分异构体的结构简式。

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



教师可以向学生说明什么是羧酸的衍生物——羧基上的羟基被其他原子或原子团取代得到的有机化合物，这里重点介绍酯、油脂，酰胺也属于羧酸衍生物。至于酰卤、酸酐则不用特别介绍。

实验探究



乙酸乙酯的水解反应



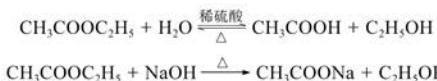
酯的水解反应在酸性条件还是碱性条件下更有利于进行？设计实验方案对乙酸乙酯的水解反应条件进行探究。

实验方案：_____。
_____。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

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



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

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

2. 酰胺

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

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

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

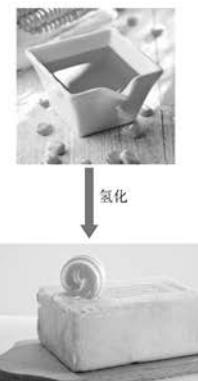


图 3.22 液态玉米油加工成植物黄油

“实验探究”：从可逆反应的视角去看待酯化反应与酯的水解反应，设计对比实验去探究酯的水解反应条件，引导学生思考基于什么现象判断酯已经发生了水解反应。必修部分中学过的油脂的皂化反应则是酯在碱性条件下水解的应用。

通过油脂氢化合成植物黄油说明官能团的结构决定有机化合物的性质。

羧基和酯基难以被氧化，也很难被氢气还原这一现象再次体现基团之间相互作用对有机化合物性质的影响。

如果要还原羧酸或酯，需要采用比氢气更强的还原剂，例如 LiAlH_4 。不要因为难以被氢气还原，就绝对化的认为羧酸或酯不能发生还原反应。否则在解决有机综合推断问题时如遇到类似转化，学生会存在认知障碍和困扰。



贴士

- 用化学平衡理论分析酯的水解反应是化学基本原理在有机化学反应中的具体应用。采用控制变量法设计实验去探究酯的水解反应条件，在实验活动中，学生体会不同方案的优劣，及时讨论解决实验中发现的新问题，体会科学探究的一般过程，有助于发展“科学探究与创新意识”的学科核心素养。
- 这里对于酰胺和胺的认识重点就是官能团的名称、结构以及相关应用，氨基的性质会在第 4 章学习氨基酸时介绍（教材第 80 页），酰胺键的水解在第 4 章蛋白质那里涉及（教材第 81 页）。当然也可将酰胺与酯进行类比去分析预测酰胺发生水解反应后的产物——羧酸和胺。通过对酯的性质的学习，初步领略羧酸衍生物这一大类物质。

拓展视野

“拓展视野”：能增强学生对有机化合物的用途与结构性质之间关系的认识，对辨识有机化合物结构中的特征官能团更加敏感。认识到为满足人类生活的迫切需要，化学家有责任通过有机合成开发出更加安全高效的产品。

驱蚊利器——避蚊胺与驱蚊酯

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

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

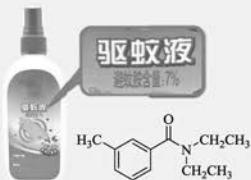


图3.23 含有避蚊胺的驱蚊产品

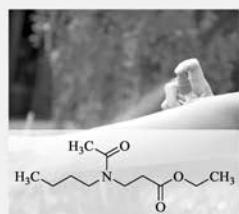
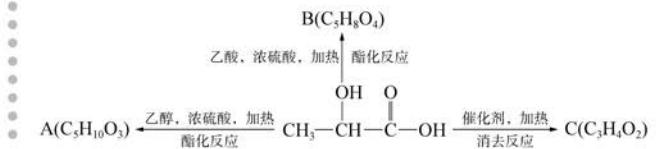


图3.24 安全性更高的驱蚊酯

学习指南

例题导引

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

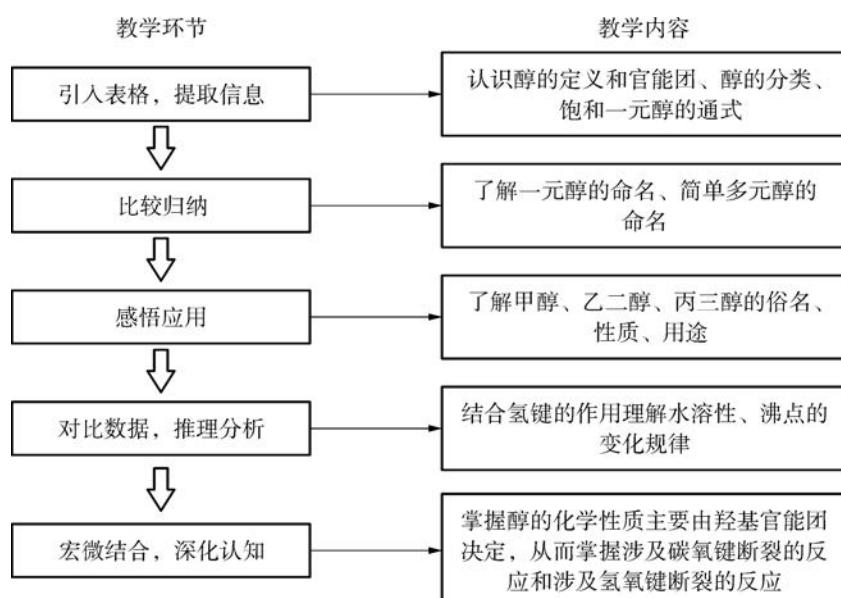


- “例题导引”栏目以乳酸为研究对象，结合反应条件以及反应前后分子组成的变化，去分析乳酸具体发生了什么反应，此外还可以进一步研究乳酸还能发生怎样的转化。教师可以根据实际学情进一步启发学生分析两个或多个乳酸分子形成环状酯或长链状酯，可以提供一些资料，介绍聚乳酸这类生物降解性非常好的绿色功能高分子材料。从而使学生进一步深化认识：“条件影响产物”“有机反应复杂、副反应多”。
- 学习完此节内容，教师可以让学生对已学过的有机化合物之间的转化关系以及相应反应条件和反应类型进行归纳和梳理，构成以官能团转化为线索的有机化合物知识体系，为后面学习有机合成奠定基础。

本章教学案例

醇的性质

教学流程



教学过程

片段 1：醇的物理性质及其变化规律

教师活动				学生活动	设计意图
【情境】相对分子质量相近的醇与烷烃的沸点比较				【感悟】观察、思考相对分子质量相近的醇与烷烃的沸点差异的规律。 【归纳】①相对分子质量接近的饱和一元醇和烷烃相比，饱和一元醇的沸点远远高于烷烃。②饱和一元醇，随分子中碳原子数的增加沸点逐渐升高。	通过对真实的物理数据分析，归纳出相对分子质量接近的饱和一元醇和烷烃沸点差异的规律，初步体会结构的改变对物质宏观性质的影响。
名称	结构简式	相对分子质量	沸点/℃		
甲醇	CH_3OH	32	64.7		
乙烷	CH_3CH_3	30	-88.6		
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	78.5		
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	-42.1		
丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60	97.2		
丁烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	58	-0.5		
【问题】从表中你能得出什么结论？					

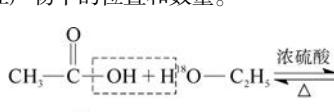
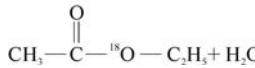
(续表)

教师活动	学生活动	设计意图																		
<p>【任务】分析羟基对醇沸点的影响</p> <p>①知识回顾：氢键是一种特殊的分子间作用力。它是指一个分子中与电负性大、半径小的元素原子X以共价键相连的氢原子，和另一个分子中电负性大、半径小的元素原子Y之间所形成的一种较强的相互作用，常用X—H…Y表示。氢键的键能为10~40 kJ·mol⁻¹，比化学键弱很多，但比普通的分子间作用力(范德华力)强。</p> <p>X、Y是电负性大、半径小的原子，常见的有氟、氧、氮原子。例如，醇分子之间可以形成氢键，醇的水溶液中水分子和醇分子之间也可以形成氢键。</p> <p>②思考：为什么相对分子质量接近的饱和一元醇和烷烃相比，饱和一元醇的沸点远远高于烷烃？</p>	<p>【分析并交流】 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，这是由于醇分子间存在氢键，增大了醇分子间的作用力。</p>	通过分析，归纳出氢键的存在增大了分子间作用力使得醇的沸点升高，初步体会羟基官能团的特殊结构对醇物理性质的影响。建立“宏观辨识与微观探析”的核心素养。																		
<p>【任务】仔细阅读表格中表列举的一些醇的沸点，找出规律并作出解释</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th>名称</th> <th>分子中的羟基数目</th> <th>沸点/℃</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>乙醇</td> <td>1</td> <td>78.5</td> </tr> <tr> <td>乙二醇</td> <td>2</td> <td>197.3</td> </tr> <tr> <td>1-丙醇</td> <td>1</td> <td>97.2</td> </tr> <tr> <td>1,2-丙二醇</td> <td>2</td> <td>188</td> </tr> <tr> <td>1,2,3-丙三醇</td> <td>3</td> <td>259</td> </tr> </tbody> </table>	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	<p>【对比迁移】 观察比较，得出结论：碳原子数相同的醇，羟基越多数目越多，沸点越高。</p> <p>【分析交流】 羟基的数目越多，形成氢键的数目越多，分子间作用力越大，沸点越高。</p>	通过对碳原子数相同的一元醇和多元醇沸点变化规律的比较，进一步从形成氢键的角度体会羟基的数量对醇的物理性质的影响。
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																		
<p>【问题】 甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙三醇等低级脂肪醇均可与水以任意比互溶，为什么饱和一元醇的溶解度随分子中碳原子数目的增加而减小呢？</p>	<p>【分析迁移】 小组讨论得出结论：醇分子中的羟基可以与水形成氢键，因此羟基所占的比重越大，醇的水溶性越好，羟基所占的比重越大醇的水溶性越差。</p>	由对醇的沸点的归纳分析迁移到对醇水溶性的比较归纳，更加深刻的体会官能团在分子中所占据的比重也成为影响物质性质的重要因素。																		

片段2：醇的化学性质

教师活动	学生活动				设计意图																
<p>【启发引导】 氧元素的电负性比氢元素和碳元素的电负性都大，醇分子中羟基上的氧原子对共用电子的吸引能力较强，共用电子偏向氧原子，使碳氧键和氢氧键都显出极性，成为反应的活性部位。醇分子中羟基上氧原子的强吸电子作用，使α-H和β-H都较为活泼。</p> $\text{R}-\underset{\beta}{\text{CH}_2}-\underset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{O}-\text{H}$ <p>【任务】 回忆乙醇的化学性质，以1-丙醇为例，结合上述资料，分析醇的分子结构，预测反应的断键部位及相应的反应类型、反应试剂和反应条件、反应产物，并将讨论结果整理成表格。</p>	<p>【分析预测】 类比分析，联系学习过的乙醇的性质预测1-丙醇可能发生反应的断键部位、相应的反应类型、反应试剂和反应条件、反应产物。</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th colspan="4">预测性质</th> </tr> <tr> <th>断键部位</th> <th>反应类型</th> <th>反应试剂和条件</th> <th>反应产物</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>O—H</td> <td>取代反应</td> <td>浓硫酸，加热</td> <td>酯类</td> </tr> <tr> <td>C—O</td> <td>取代反应</td> <td>浓氯化氢，加热</td> <td>卤代烃</td> </tr> </tbody> </table>				预测性质				断键部位	反应类型	反应试剂和条件	反应产物	O—H	取代反应	浓硫酸，加热	酯类	C—O	取代反应	浓氯化氢，加热	卤代烃	从羟基官能团中氧原子吸引电子能力强的角度，体会羟基氢、 α -H和 β -H都较为活泼，从微观上理解醇发生化学反应的断键位置、反应类型及反应产物。
预测性质																					
断键部位	反应类型	反应试剂和条件	反应产物																		
O—H	取代反应	浓硫酸，加热	酯类																		
C—O	取代反应	浓氯化氢，加热	卤代烃																		

教师活动	学生活动	设计意图																
	<p>(续表)</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th colspan="4">预测性质</th> </tr> <tr> <th>断键部位</th><th>反应类型</th><th>反应试剂和条件</th><th>反应产物</th></tr> </thead> <tbody> <tr> <td>$\alpha - H$, $O - H$</td><td>氧化反应</td><td>催化剂, 加热</td><td>丙醛</td></tr> <tr> <td>$\beta - H$, $C - O$</td><td>消去反应</td><td>浓硫酸, 加热</td><td>丙烯</td></tr> </tbody> </table>	预测性质				断键部位	反应类型	反应试剂和条件	反应产物	$\alpha - H$, $O - H$	氧化反应	催化剂, 加热	丙醛	$\beta - H$, $C - O$	消去反应	浓硫酸, 加热	丙烯	
预测性质																		
断键部位	反应类型	反应试剂和条件	反应产物															
$\alpha - H$, $O - H$	氧化反应	催化剂, 加热	丙醛															
$\beta - H$, $C - O$	消去反应	浓硫酸, 加热	丙烯															
<p>【小结】 醇发生的反应主要涉及分子中的碳氧键和氢氧键：断裂碳氧键脱掉羟基，能发生取代反应或消去反应；断裂氢氧键脱掉氢原子，能发生取代反应或氧化反应。</p> <p style="text-align: center;"> 消去反应：②④；取代反应：①② 氧化反应：①③；置换反应：① </p> <p>【任务】探究涉及碳氧键断裂的反应，根据断键的位置以及所发生反应的类型书写相应的化学方程式。（教师补充反应条件）</p> <p>①取代反应</p> <ol style="list-style-type: none"> 分子中的碳氧键发生断裂，羟基被卤素原子取代。 分子中的碳氧键、氢氧键发生断裂，发生分子间的取代反应。 <p>②消去反应</p> <p>【问题】是否所有的醇都可以发生消去反应，发生消去反应的醇有什么共同之处？</p> <p>【质疑】若醇分子中羟基含有多个$\beta - H$，则可能得到什么产物？请举例说明？</p>	<p>【分析推导书面表达】以乙醇为例推测书写化学方程式。</p> <p>【分析交流】得出结论：含有$\beta - H$的醇可发生消去反应。</p> <p>【讨论汇报】若醇分子含有多个$\beta - H$，则可能得到不同的产物。</p> $ \begin{array}{c} \text{CH}_3 - \underset{\substack{ \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \\ \xrightarrow{} \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \\ \xrightarrow{} \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \end{array} $	<p>通过分析推理，探究醇涉及碳氧键断裂的反应原理，辨析醇发生消去反应的条件及所得产物的规律，发展“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等核心素养。</p>																

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【任务】探究涉及氢氧键断裂的反应,根据断键的位置以及所发生反应的类型书写相应的化学方程式。</p> <p>①置换反应:与活泼金属的反应。 ②取代反应:与羧酸的反应。</p> <p>【问题】①为什么金属钠与乙醇反应不如钠与水反应剧烈? ②$\text{CH}_3\text{CH}_2^{18}\text{OH}$与$\text{CH}_3\text{COOH}$发生酯化反应生成的水分子中含有$^{18}\text{O}$吗?</p> <p>【理论支持微观探析】①由于醇分子中的烷基具有推电子作用,使醇分子中的氢氧键不如水分子中的氢氧键容易断裂,即醇分子中羟基上的氢原子不如水分子中的氢原子活泼,所以乙醇与钠的反应不如钠与水反应剧烈。 ②同位素示踪法是以同位素为示踪剂,对研究对象进行标记的微量分析方法。先用同位素作为一种标记,制成含有同位素标记的化合物,再通过仪器随时追踪它在产物中的位置和数量。</p> <p style="text-align: center;">   </p> <p>③醇的催化氧化反应</p> <p>【问题】是否所有的醇都可以发生催化氧化,醇催化氧化的规律是什么?</p>	<p>【分析推导书面表达】以乙醇为例推测书写化学方程式。</p> <p>【分析交流讨论汇报】1. 可从水分子中氢氧键断裂和醇分子中氢氧键断裂的难易程度分析。2. 从酯化反应中醇断键的位置分析产物水分子中不含有^{18}O。</p> <p>【书写表达】书写1-丙醇和2-丙醇在铜做催化剂的条件下被氧气氧化的化学方程式。</p> <p>【讨论汇报】总结醇催化氧化的规律:与$\alpha-\text{H}$的个数有关。</p> <p style="text-align: center;"> </p>	<p>通过分析推理,探究醇涉及氢氧键断裂的反应原理,从实际问题出发,运用对比分析的方法,从化学键断裂的难易角度理解基团之间的相互影响。结合同位素示踪法的科学探究化学反应机理的方法,了解科学的研究的手段。辨析醇发生催化氧化反应的条件及所得产物的规律,发展“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”“科学态度”等核心素养。</p>

教学设计说明

醇是继烃类化合物及卤代烃后学生学习的另一种典型的重要的有机化合物,也是学生接触的第一类有机含氧衍生物。醇在自然界中广泛存在,有着非常广泛的应用,在有机化合物的相互转化中处于核心地位。从内容上看,醇是学习烃的衍生物的重要枢纽,同时也是让学生实践研究有机化合物性质的一般方法和程序的重要载体。

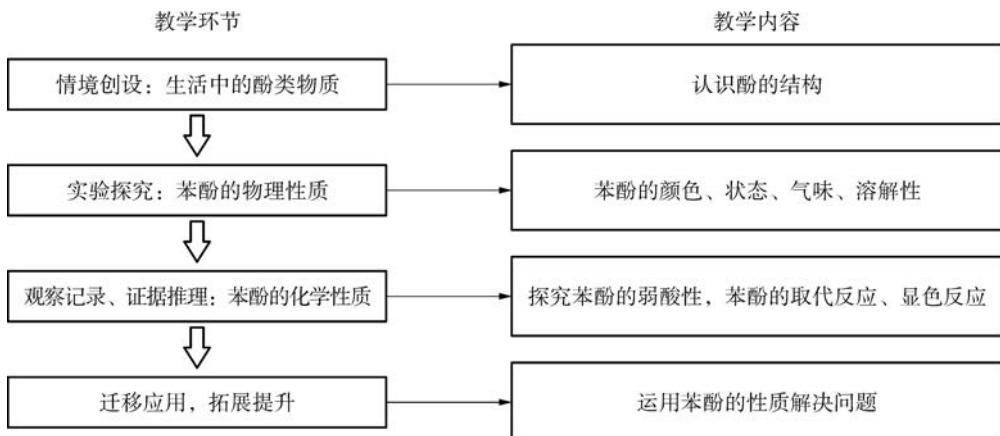
本节教材主要内容是认识醇类物质所具有的官能团——羟基,能够根据饱和一元醇的结构特征,辨析醇涉及碳氧键和氢氧键断裂的反应类型、反应条件、反应产物。教学的重难点在于培养学生通过分析物质结构预测物质的性质以及所能发生反应的能力,能够举例说明从醇到烯烃、卤代烃、醛、酮、酯的转化。发展学生的“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认识”“科学态度与社会责任”的化学学科核心素养。

本节内容重点是建立微观结构决定宏观性质的化学观,在认识官能团结构特点的基础上,通过分析氢键的作用建立对醇物理性质及其变化规律的认知。通过分析化学键的极性预测断键位置,结合必修课程中学习的乙醇的化学性质,进而预测醇类物质能够发生的化学反应。通过类比迁移,从结构上认识醇发生消去反应和催化氧化反应的条件及断键的规律,并建立反应探究模型。通过同位素示踪法进一步了解科学探究化学反应机理的实验手段,体会学科育人的价值观。

案例提供者:上海市控江中学 孙雨竹

酚的性质与应用

教学流程

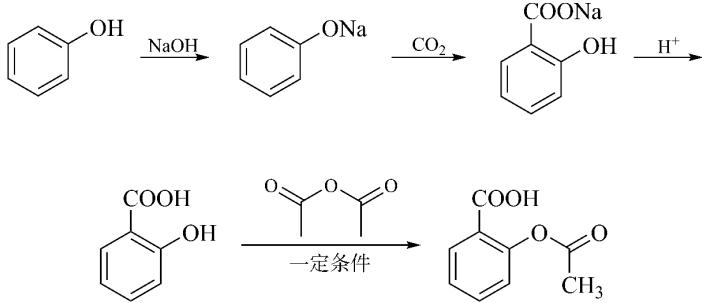


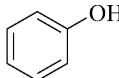
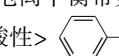
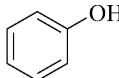
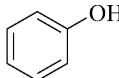
教学过程

片段 1：苯酚的溶解性探究

教师活动	学生活动	设计意图
【问题】结构决定性质,根据苯酚的结构,分析苯酚的水溶性。	【分析】根据苯酚中含有羟基和苯环:羟基、有亲水性;苯环、有疏水性。推测苯酚在水中的溶解度较小。	
【活动布置】通过实验,比较苯酚在冷水、热水、乙醇中的溶解性。	【实验、观察并描述现象】 ①在盛有少量苯酚的试管中加入少量的水。 ②将试管浸在盛有热水的烧杯中,然后再将试管浸在盛有冷水的烧杯中。 ③向盛有少量苯酚晶体的试管中,加入2 mL乙醇,振荡试管。	引导学生从结构上预测苯酚的性质,培养结构决定性质的思想。 在教师的帮助下,通过“性质推测→实验验证→分析归纳”认识研究物质性质的基本方法。
【应用】使用苯酚时,如果不慎沾到皮肤上,应该如何处理呢?	【回答】应立即用酒精清洗。	

片段 2：苯酚的弱酸性探究

教师活动	学生活动	设计意图
【资料】阿司匹林的合成路线图: 		从阿司匹林的合成路线引入苯酚的性质探究,激发学生的学习兴趣,从合成路线中分析苯酚的性质,提升从文献资料中提取证据、分析问题的能力。

教师活动	学生活动	设计意图						
<p>【问题】从以上流程图中,推测苯酚具有怎样的化学性质?</p> <p>【问题】如何设计实验,验证苯酚的酸性?</p> <p>【资料】苯酚钠的性质。 苯酚钠,是一种有机化合物,化学式为 C_6H_5ONa,为白色易潮解的针状结晶,溶于水、乙醇。可以用作防腐剂、有机合成中间体,在防毒面具中用以吸收光气。</p> <p>【活动布置】实验验证苯酚的酸性。</p> <p>①实验中观察到了什么现象?</p> <p>②从中可以得到什么结论?</p>	<p>【分析】苯酚能与氢氧化钠反应,具有一定的酸性。</p> <p>【交流】利用 pH 试纸测定;利用紫色石蕊试液检验;用苯酚浊液与 NaOH 溶液反应,观察溶液是否变澄清。</p> <p>【实验、观察、描述实验现象】 苯酚不能使紫色石蕊试液变红;苯酚溶液的 pH<7;苯酚浊液中加入 NaOH 溶液,溶液变澄清。</p> <p>【结论】苯酚具有弱酸性。</p>	通过实验探究苯酚的酸性,培养学生证据推理的能力。						
<p>【问题】根据阿司匹林合成路线的第二步,分析苯酚与碳酸酸性的强弱。</p> <p>【资料】</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <thead> <tr> <th>弱酸</th> <th>K_a</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>H_2CO_3</td> <td>$K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$</td> </tr> <tr> <td></td> <td>$K_a = 1.0 \times 10^{-10}$</td> </tr> </tbody> </table> <p>【讲述】从电离平衡常数上述可知: H_2CO_3 的酸性 >  的酸性 > HCO_3^- 的酸性</p> <p>【问题】依据复分解反应发生的条件,能否利用苯酚、碳酸钠溶液,用实验验证苯酚的酸性弱于 H_2CO_3,强于 HCO_3^-?</p> <p>【活动布置】实验验证苯酚的酸性弱于 H_2CO_3,强于 HCO_3^-。</p> <p>①实验中观察到了什么现象?</p> <p>②从中可以得到什么结论?</p> <p>③尝试写出反应的化学方程式。</p>	弱酸	K_a	H_2CO_3	$K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$		$K_a = 1.0 \times 10^{-10}$	<p>【回答】$-ONa$ 与 CO_2 反应,生成 $-OH$,说明碳酸的酸性更强。</p> <p>【思考、讨论】</p> <p>【实验、观察、描述实验现象】 苯酚浊液与碳酸钠溶液反应,溶液变澄清,说明生成苯酚钠,但是无气泡冒出,说明另一产物是碳酸氢钠。</p> <p>【书写表达】苯酚与碳酸钠的化学反应方程式。</p>	提升从文献资料中提取证据、分析问题的能力。
弱酸	K_a							
H_2CO_3	$K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$							
	$K_a = 1.0 \times 10^{-10}$							
<p>【总结】苯酚有弱酸性。通过比较苯酚与乙醇的性质,得出由于苯环对羟基的影响,使酚羟基的氢氧键较醇羟基的氢氧键更容易断裂,能发生微弱电离产生氢离子。</p>	<p>【分析对比】回顾乙醇的性质并与苯酚的性质做对比。</p>	通过苯酚与乙醇性质的对比,感受基团间相互作用对有机化合物性质的影响。						

教学设计说明

苯酚是重要的芳香烃衍生物,其与醇类物质具有相同的官能团,但是性质却不完全相同。本节知识安排在醇类之后,便于苯酚与乙醇性质的对比。理解酚羟基与醇羟基的区别,不仅突出了官能团对有机

化合物性质的影响,而且充分体现基团之间相互影响的学科思想,突出了结构决定性质的本质规律,为后面烃的衍生物的学习提供了方法。

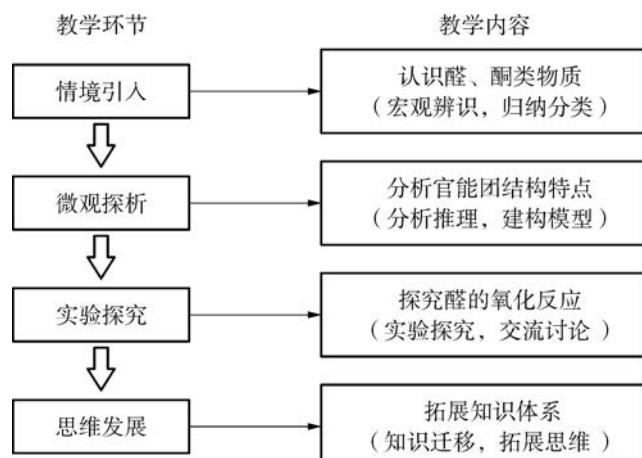
本节课从苯酚的结构出发,预测苯酚的物理性质和化学性质,可以发展学生“宏观辨识与微观探析”的化学学科核心素养。组织学生设计实验,验证苯酚的弱酸性,引导学生进行实验前的分析预测和对实验现象的分析解释,让学生经历“性质推测→实验验证→分析归纳”,认识研究物质性质的基本方法,从而发展学生“宏观辨识与微观探析”和“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养,提升高阶思维能力。

本节内容的重点是苯酚的化学性质。在教学时,可以从分析苯酚的结构出发,回忆苯、甲苯、醇的性质,结合阿司匹林的合成路线等信息,预测苯酚的化学性质,强化“结构—性质—用途”的有机化学学习模式。同时设计一系列实验,帮助学生深入了解苯酚的化学性质。例如,引导学生联想酸的通性,设计实验验证苯的酸性;结合碳酸与苯酚的电离平衡常数,比较碳酸与苯酚酸性的强弱,并设计实验验证,结合实验现象落实苯酚与碳酸钠反应这一难点。

案例提供者:复旦大学附属中学 张苧丹

醛 和 酮

教学流程



教学过程

片段 1: 认识醛、酮类物质

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【展示】自然界中有芳香味的植物图片(如茉莉花、肉桂等)以及与其相关联的醛、酮类物质的结构简式。</p> <p>【引入】自然界的许多植物中含有醛、酮类物质,其中有些具有特殊的香味,可作为植物香料使用,如香草醛、茉莉酮、肉桂醛、柠檬醛,请同学们观察以上物质对应的结构简式,归纳醛类物质和酮类物质的结构特点。</p>	<p>【讨论】通过观察物质结构简式,归纳醛类和酮类物质结构特点。</p> <p>醛类含 $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{H}$;</p> <p>酮类含 $\text{R}^1-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{R}^2$。</p>	创设情境,让学生感受自然界存在的醛酮,体会有机化合物无处不在的魅力。通过观察物质结构,学会从官能团的视角对有机化合物进行分类。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【归纳】</p> <p>醛: 醛基($\text{—C}\overset{\text{O}}{=}\text{H}$)与烃基(或氢原子)直接相连的化合物。</p> <p>酮: 酮羰基($\text{R}^1\overset{\text{O}}{=}\text{C}\text{—R}^2$)与两个烃基相连的化合物。</p>		
<p>【展示】常见的醛、酮的球棍模型。 甲醛、乙醛、丙醛、丙酮球棍模型</p> <p>【任务】写出这些物质的分子式,归纳饱和一元醛和饱和一元酮的通式。</p> <p>【追问】相同碳原子数的饱和一元醛和一元酮存在什么关系?</p>	<p>【书写】$\text{CH}_2\text{O}、\text{C}_2\text{H}_4\text{O}、\text{C}_3\text{H}_6\text{O}、\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$。</p> <p>【归纳】 饱和一元醛的通式: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}(n \geq 1)$; 饱和一元酮的通式: $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}(n \geq 3)$。</p> <p>【回答】相同碳原子数的饱和一元醛和一元酮互为同分异构体,如丙醛和丙酮属于同分异构体。</p>	根据分子式,发现规律,总结醛、酮的通式。巩固同分异构体的概念。

片段 2：官能团结构分析

教师活动	学生活动	设计意图								
<p>【问题 1】找出醛、酮类物质中的不饱和键,指出可能发生的反应。</p> <p>【问题 2】分析醛、酮官能团中羰基的极性键。</p> <p>【问题 3】根据基团的相互影响,和羟基类比,预测含羰基的物质中哪些键容易断裂?</p> <p>【资料】元素电负性</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tr> <td>元素</td><td>H</td><td>C</td><td>O</td></tr> <tr> <td>电负性</td><td>2.1</td><td>2.5</td><td>3.5</td></tr> </table> <p>【引导】对学生的回答不做点评,可以设置悬念,为后续探究化学性质做好结构铺垫。</p>	元素	H	C	O	电负性	2.1	2.5	3.5	<p>【讨论回答 1】羰基(碳氧双键)具有不饱和性,类似碳碳双键,能发生加成反应。</p> <p>【讨论回答 2】由于氧原子的电负性较大,羰基中的电子对偏向氧原子,从而使羰基具有较强的极性。</p> <p>【讨论回答 3】可能是碳氧双键,可能是与羰基相连的碳氢键。</p>	根据化学键的特点,预测醛、酮物质的化学性质。引导学生理解“结构决定性质”的研究方法。
元素	H	C	O							
电负性	2.1	2.5	3.5							
<p>【信息】35%~40%的甲醛水溶液称为福尔马林,可以浸制生物标本,稀的甲醛水溶液还可以为种子消毒。丙酮(CH_3COCH_3)被广泛用作溶剂,也可用于香料、塑料和黏合剂的加工等。</p> <p>【提问】从官能团结构分析低级醛、酮溶于水的原因。</p>	<p>【思考回答】醛、酮的羰基中的氧带部分负电荷,可以与水分子形成较强的氢键,所以在水中溶解性增大。</p>	发展“宏观辨识与微观探析”的核心素养。								

片段 3：实验探究

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【实验探究 1】乙醛的银镜反应</p> <p>【课前布置】查阅银镜实验相关资料,学生分组实验,完成实验报告。</p>	<p>【课前】学生分组实验</p> <p>【分组交流】各组实验现象和结果展示,分析实验成功或失败的原因。</p>	运用查阅资料、对比分析等方法进行实验探究。在小组交流中体会控制实

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【提问】实验成功的关键是什么？</p> <p>【提问】银镜反应的应用</p>	<p>书写银氨溶液制备中的化学方程式。</p> <p>【结论】$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$作为弱氧化剂能把乙醛氧化为乙酸。</p> <p>【归纳实验关键】</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 制备银氨溶液时，试剂滴加顺序不能颠倒，且氨水不能过量(氨水太多会生成易爆炸的雷酸银)。 (2) 银氨溶液必须是新制的(久置的银氨溶液会生成易爆炸的叠氮化银 AgN_3)。 (3) 试管内壁应洁净，必须用水浴加热，不能用酒精灯直接加热。 (4) 加热时不能振荡或摇动试管。 (5) 可以用稀 HNO_3 清洗做过银镜反应的试管。 <p>【应用】</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 制镜面或保温瓶。 (2) 定量或定性的检测醛基。 	<p>验条件的重要性。渗透“量变引起质变”的哲学思想，引导学生树立严谨的科学态度，尊重实验事实。</p> <p>促进学生合作交流，引导学生对实验过程和结果进行反思，培养学生实验探究的能力。</p>
<p>【实验探究 2】乙醛与新制氢氧化铜的反应</p> <p>【演示实验】</p> <p>【提示】NaOH 溶液过量，加热煮沸。</p> <p>【提问】参照银镜反应原理，解释以上实验现象且书写化学方程式。</p> <p>【追问】在 KMnO_4 的酸性溶液或溴水中滴加乙醛溶液的现象及原理。</p> <p>【叙述】乙醛在催化剂加热条件下能被氧气氧化。请写出化学方程式。</p>	<p>【观察讨论】</p> <p>【现象】产生砖红色沉淀</p> <p>【结论】乙醛被新制氢氧化铜氧化成乙酸。</p> <p>【书写化学方程式】</p> <p>【回答】出现褪色现象。乙醛具有一定还原性，被 KMnO_4 的酸性溶液、溴水等强氧化剂氧化。</p> $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{CH}_3\text{COOH}$	<p>能运用已建立的认知模型，解释实验现象，揭示现象的本质和规律。发展学生“证据推理和模型认知”的核心素养。</p>

片段 4：拓展知识体系

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【引导】根据羰基的特点，书写乙醛、丙酮与氢气反应的化学方程式。</p> <p>【提问】整理乙醇、乙醛和乙酸三者之间的转化关系，分析三者的分子结构和官能团的变化情况，归纳有机反应中氧化反应和还原反应的特点。</p>	<p>【书写化学方程式】</p> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{CH}_3$ <p>【归纳总结】</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons[\text{还原}]{\text{氧化}} \text{CH}_3\text{CHO} \xrightleftharpoons[\text{还原}]{\text{氧化}} \text{CH}_3\text{COOH}$ <p>氧化反应：有机化合物得到氧或者失去氢的反应。 还原反应：有机化合物失去氧或者得到氢的反应。</p>	<p>引导学生从反应物和生成物的官能团转化与断键、成键的角度概括反应特征与规律。体会有机化学与无机化学学习方法的差异。</p>
<p>【提问】醛、酮类物质除了与氢气发生加成，也可以与 HCN 等极性分子发生加成反应，分析乙醛与 HCN 加成产物的可能性，且说明理由。</p> <p>【练习】乙醛与 NH_3、CH_3OH 的加成反应。</p>	<p>【回答】HCN 是极性分子，带正电荷的 H 原子加在氧原子上、带负电荷的 $-\text{CN}$ 加在碳原子上。</p> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H} + \text{H}-\text{CN} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{CN}}{\underset{ }{\text{C}}}}-\text{H}$ <p>【完成练习】</p>	<p>从化学键的极性合理推断，学会知识迁移应用，发展学生的学科思维。</p>

教学设计说明

醛、酮类物质的学习,是对前面醇学习的深化,同时为后续的羧酸、酯和糖类的学习打下坚实的基础,具有承前启后的纽带作用。醛基既能转化成羟基,又能转化成羧基,在官能团的转化、有机合成中占有核心地位。通过乙醛化学性质的实验探究学习,学生能从“结构决定性质”的规律出发,学会自主构建化学知识体系的方法。

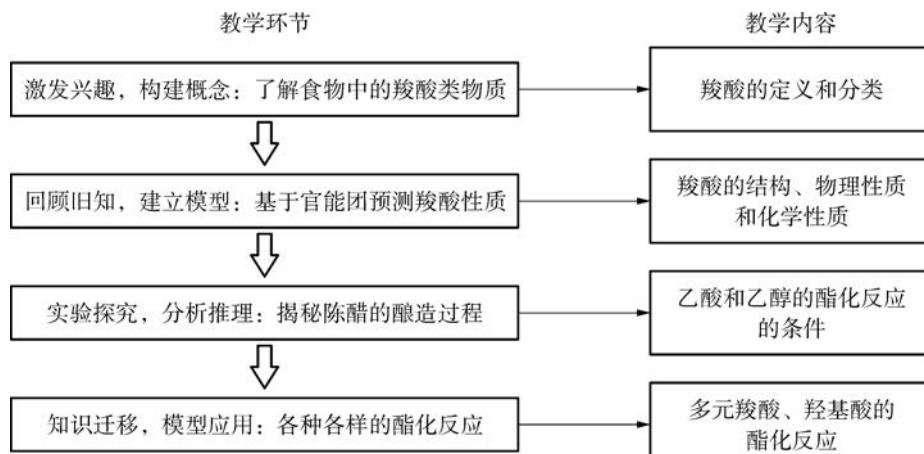
通过对官能团的结构分析、明确官能团和醛、酮类性质的关系。利用醛、酮性质的相似性和差异性,体会分子中基团间的相互作用对物质性质的影响。促使学生形成“结构决定性质”的观念,发展学生“宏观辨识与微观探析”的核心素养。通过实验探究乙醛的银镜反应,初步建立醛类的认知模型,并运用认知模型解释化学现象,发展“科学探究与创新意识”和“证据推理与模型认知”的核心素养。

本节课引导学生分析官能团中碳原子的饱和性和化学键的极性,用类比方法对物质的性质进行预测和解释。利用 HCN 对羰基的加成产物可能性分析,发展学生的学科思维。本节课的重难点是乙醛的氧化反应,教学中通过对银镜实验的探究,学生进行资料搜集,实验现象分析,不仅能推断出弱氧化剂氧化乙醛的原理,还能提高实验探究能力。引导学生根据银镜反应原理,解释乙醛与新制氢氧化铜溶液、高锰酸钾的酸性溶液、溴水以及氧气的反应,完成知识的迁移。

案例提供者: 上海交通大学附属中学嘉定分校 张霞

羧 酸

教学流程



教学过程

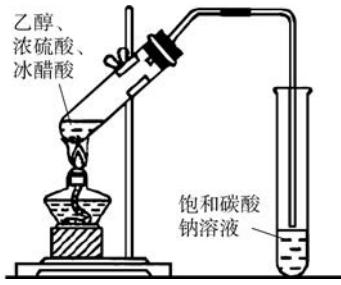
片段 1: 羧酸的结构与性质

教师活动	学生活动	设计意图
活动 1: 比较并解释羧酸的水溶性。 【数据】25℃常见羧酸的溶解度数据 【归纳】对于饱和一元羧酸,随着碳原子数的增加,溶解度减小;而芳香酸、高级脂肪酸则溶解度较差。	【分析数据、交流讨论】 归纳羧酸的溶解性。	通过分析不同羧酸的水溶性差异,引导学生从官能团的性质分析原因,充分体会“结构决定性质”的学科观念。

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【提问】从官能团结构的角度,解释羧酸的溶解度为什么会呈现出这样的变化规律?</p> <p>【归纳】羧基官能团对羧酸物理性质的影响。</p>	<p>【思考、回忆】 从官能团的角度解释羧酸的溶解性。</p> <p>【思考、总结、感悟】</p>	
<p>活动 2: 预测羧酸的化学性质</p> <p>【提问】羧基官能团如何影响羧酸的化学性质呢?以乙酸为代表物质,推测羧酸具有哪些化学性质?(试结合羧酸的结构进行分析)</p> <p style="text-align: center;">$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}-\text{C}+\text{O}+\text{H} \end{array}$</p> <p>【追问】同样含有羟基的结构,我们之前学习的醇类物质有酸性吗?</p> <p>【追问】为什么会有这样的差异呢?</p> <p>【讲述】基团之间还存在相互影响,羧基中的羰基对 O—H 键有活化作用,使其更容易断裂发生反应。</p> <p>【提问】那么羧基中的羟基对羰基有什么影响吗?</p> <p>【归纳】基团之间的相互作用普遍存在,会影响有机化合物的性质。</p> <p>【提问】羧酸还有哪些性质呢?</p> <p>【讲述】此外羧酸还可以与氨或胺发生取代反应得到酰胺。</p> <p>【归纳】羧酸的化学性质。</p>	<p>【小组讨论】 回顾乙酸的性质,分析羧酸的通性。</p> <p>【疑惑】 【思考、感悟】</p> <p>【回忆、思考】 根据醛、酮、羧酸的性质差异进行分析。</p> <p>【思考、总结】</p>	引导学生回顾乙酸的化学性质,预测羧酸的通性,并从官能团的角度进行分析和解释,落实“证据推理与模型认知”的核心素养。

片段 2: 乙酸和乙醇酯化反应条件探究

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】陈醋的酿造过程</p> <p>【材料】山西陈醋的酿造一般以高粱(主要成分为淀粉)为原料,酿造工艺主要有:蒸拌糖化→酒精发酵→醋酸发酵→陈酿等步骤。</p> <p>【提问】陈醋酿造的过程中包含哪些反应,涉及哪些物质类别(官能团)之间的转化?</p> <p>【提问】陈酿是山西酿醋的关键步骤,且陈酿时间越长,风味越好。发酵得到醋酸后,为什么还要进行陈酿?</p> <p>【追问】而陈酿往往需要近一个月,可见这个反应速率是很慢的,有哪些方法可以加快这个反应的速率呢?</p>	<p>【阅读材料,回忆旧知】</p> <p>【思考、回答】 回顾含氧有机化合物的相互转化。</p> <p>【思考、讨论】 (书写化学方程式)回顾加快反应速率的方法。</p>	通过陈醋酿造过程中物质的转化,引导学生初步建立醇、醛、酸、酯的转化关系,形成以官能团变化为主线的思维框架,构建有机化学的学习体系。
<p>【过渡】下面我们来进行乙酸和乙醇酯化反应,看看能否迅速制得产物?</p> <p>活动 1: 乙酸和乙醇酯化反应的装置选择</p>		

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【演示实验】乙酸乙酯的制取：在试管中加入3mL无水乙醇，边振荡边加入2mL催化剂浓硫酸和2mL冰醋酸，如图所示搭建装置，用酒精灯加热，将产生的蒸气经导管通到饱和碳酸钠溶液的液面上方。</p>  <p>【提问】反应速率确实明显加快了，但为什么会出现棕褐色呢？ 【数据】乙醇、乙酸和乙酸乙酯沸点。 【追问】结合数据分析，反应温度太高还可能导致什么问题？ 【追问】可以怎么改进装置呢？ 【展示】改进后的实验装置（教材第63页图3.18）。</p>	<p>【观察现象，回答】 使用催化剂并加热反应，饱和碳酸钠溶液液面上方很快产生了一层油状液体，但是很快，试管中的反应液颜色变深为深褐色。</p> <p>【思考，回答】 可能温度太高，发生副反应如乙醇炭化。 【观察数据，思考】 【思考、讨论】 结合物质的沸点，思考讨论温度过高的影响。 【思考，回答】 降低反应温度的一些方法。 【小组实验，观察现象】</p>	引导学生基于假设进行实验探究，对实验过程中出现的“异常”现象分析可能的原因，并提出改进方案，养成严谨求实的科学态度。
<p>活动2：乙酸和乙醇酯化反应中提高产率的方法 【提问】刚才我们主要围绕是反应的速率进行讨论，那么在制取乙酸乙酯的实验中，有哪些做法可以提高乙酸乙酯的产率呢？请结合化学反应原理的有关知识进行解释。 【归纳】乙酸和乙醇酯化反应的条件。</p>	<p>【思考，小组讨论】 运用勒夏特列原理分析可以提高乙酸乙酯产率的做法。</p>	通过运用勒夏特列原理分析提高乙酸乙酯产率的做法，引导学生感受反应条件对于化学平衡的影响，培养变化观念和平衡思想的学科素养。
<p>【提问】山西老陈醋在“陈酿”时，历来有“夏伏晒，冬捞冰”的说法，即让酿造的食醋在夏日烈晒蒸发水分，冬日结冰捞出冰块，这种说法有什么科学依据吗？</p>	<p>【思考、回答】 运用平衡移动原理解释温度对于乙酸乙酯产率的影响。</p>	引导学生迁移应用所学知识，分析和解释生产生活中的具体问题，实现知识的迁移，真正理解知识，学以致用。

教学设计说明

本节是选择性必修3第3章第3节“羧酸及其衍生物中羧酸”的相关内容。在必修二教材第3节“乙醇和乙酸”中学生学习了代表物质乙酸的物理、化学性质，而在本课中要求学生从“结构决定性质”的视角，根据官能团预测和解释羧酸的性质，同时还需要学生综合应用物质结构、化学反应原理相关内容解释化学现象和问题。

本节课的重点是引导学生从微观层面认识羧酸的宏观性质，发展并强化“结构决定性质，性质决定用

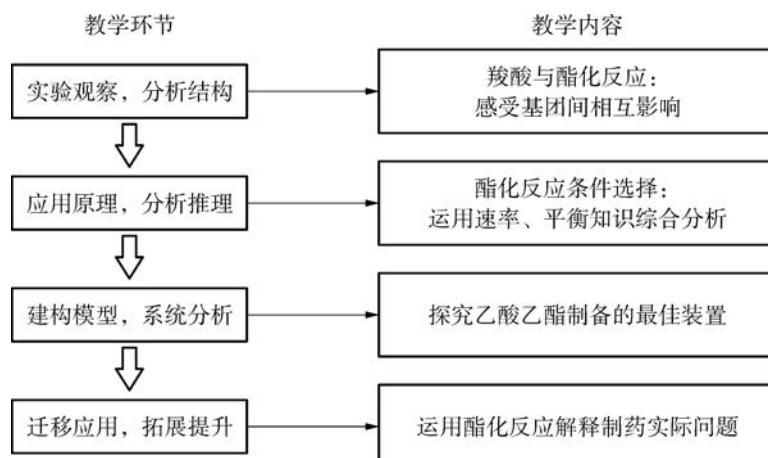
途”的学科观念,本节的教学以食物中的羧酸为情境,将羧酸贯穿始终。首先呈现食物中常见的羧酸,如醋酸、柠檬酸、乳酸、草酸等物质的结构简式,引导学生发现其结构上的共性,自主归纳构建的羧酸的概念。随后引导学生从羧酸的结构出发,结合羧基官能团的性质,分析并解释羧酸的主要性质,培养“宏观辨识与微观探析”的素养。通过陈醋的酿造过程,探究乙酸乙酯制备过程中对反应条件的控制。最后迁移拓展,让学生运用已有官能团性质和酯化反应的模型,分析多元羧酸(如草酸等)、羟基酸(如乳酸等)相对复杂的酯化反应,从而加深对酯化反应的认识。

通过真实情境贯穿羧酸性质的学习,激发学生的学习兴趣和动机,感悟化学学科对于生产生活实践的作用,体会“学以致用”的学科价值。

华东师范大学第一附属中学 严仪昀

羧 基 与 羧 酸

教学流程



教学过程

片段 1：羧酸与酯化反应

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】展示食醋及成分乙酸、酸奶及成分乳酸、柠檬及成分柠檬酸、柳树皮及成分水杨酸图片与结构简式。</p> <p>【任务】介绍羧酸的定义、饱和一元羧酸的通式、羧酸常见的分类。</p>	<p>【感悟】倾听、体会。</p> <p>【迁移】将醇、醛常见分类迁移到羧酸。</p>	<p>通过身边常见物质成分介绍,引导学生概括羧酸的定义,引出羧酸的通式和分类,强化学生的分类观。</p>
<p>【任务】理解羧酸 O—H 断裂的反应。</p> <p>【实验】取两个小烧杯,分别加入等体积乙醇与 0.1 mol/L 乙酸溶液,再加入等大的金属钠。另取两支试管,分别加入等体积的乙醇与 0.1 mol/L 乙酸溶液,再分别加入等量碳酸氢钠粉末,观察并记录现象。</p>	<p>【感悟】观察、记录并描述两者现象区别。</p>	<p>从宏观实验现象出发,引导学生结合已学结构知识解释两者中羟基的活性差异,是由于与羟基所连基团所致,深刻体会“结构决定性质”。</p>

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【问题】通过上述实验,对乙酸和乙醇中的羟基活泼性的区别有所认识,分析两者羟基活泼性差异可能是因为什么因素导致的?</p> <p>【任务】理解不同羧酸酸性的差异。</p> <p>①展示:给出甲酸、乙酸、丙酸、氯乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸的 pK_a 数值,归纳其中的规律。</p> <p>②思考:如何从结构知识对六种酸的酸性强弱进行解释?</p>	<p>【分析】乙酸中,羟基与 $\text{C}=\text{O}$ 相连,乙醇中,羟基与 CH_2- 相连, $\text{C}=\text{O}$ 使 $\text{O}-\text{H}$ 更易断裂。</p> <p>【对比】分析六种酸与羧基直接相连官能团有所差异。</p> <p>【分析】尝试结合结构知识电负性、化学键极性解释酸性差异。</p>	<p>基于 K_a 大小的意义,通过数据对比进行规律的归纳,并引导学生从结构视角去解释,同时深刻理解基团间相互影响会使性质发生改变。</p>
<p>【任务】理解羧酸 $\text{C}-\text{O}$ 断裂的反应</p> <p>①讲述乙酸与乙醇可以在浓硫酸、加热的条件下发生取代反应,其中产物之一为水,请同学们思考另一产物。</p> <p>②介绍利用同位素示踪法,分析酯化反应的具体过程:羧酸脱羟基、醇脱氢。</p> <p>③示范乙酸与乙醇酯化反应的化学方程式,学生类比书写丙酸和甲醇、硬脂酸和乙醇反应的化学方程式。</p>	<p>【分析】通过已有产物水,分析断键情况有多种,即羧酸中断裂 $\text{C}-\text{O}$ 键还是 $\text{O}-\text{H}$ 键。</p> <p>【书写】倾听、书写。</p>	<p>通过酯化反应学习,关注酯化反应中羧酸一般断裂 $\text{C}-\text{O}$ 键,加深理解 $\text{C}=\text{O}$ 与羟基的相互影响。加深对“结构决定性质”的认识。</p>

片段 2: 乙酸乙酯的制备与条件选择

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【问题】对于制备原理: $\text{CH}_3\text{COOH(1)} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH(1)} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5(1) + \text{H}_2\text{O(1)}$,请同学们从动力学进行制备的可能性分析。</p>	<p>【分析】将反应原理中反应自发性应用于具体实例。</p>	<p>创设热力学与动力学的认知冲突的真实情境,为下一环节选择最适条件服务。</p>
<p>【任务】探究乙酸乙酯制备最适条件</p> <p>①展示数据:上述制备反应 $\Delta H(298 \text{ K}) = 9.20 \text{ kJ/mol}$, 制备时应选择什么温度。</p> <p>②展示数据:假设常温下进行,25°C 时的平衡常数 $K \approx 4$。分别取 0.1 mol 乙醇与乙酸,混合体积为 $V \text{ L}$,混合搅拌足够长时间,计算乙酸乙酯产率为多少?</p> <p>③结合上述热力学角度的推导得出结论“常温下,无催化剂”好像能很好地制备乙酸乙酯,再介绍该反应常温下基本不发生的事实,引导学生思考导致二者差异的原因。</p> <p>④借助“工业制备条件多因素分析”模型,迁移并选择酯化反应制备的可能条件。讲解实验室制备乙酸乙酯的最适温度和条件。</p>	<p>【分析】得出结论,制备应该在低温下进行(该结论错误,为后续分析做铺垫)。</p> <p>【分析】应用平衡三段式模型,计算乙酸乙酯产率约为 66.7%。</p> <p>【分析】基于反应速率考量,反应该选择一定温度而非室温,并且添加合适催化剂。</p>	<p>通过热力学角度的定量计算分析反应理论上发生的可能性。再与常温下该反应基本不发生这一事实制造认识冲突,引导学生认识动力学和热力学是分析化学反应两个不同的角度,需要辩证看待反应快慢与反应能否发生。</p>

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【任务】乙酸乙酯制备装置的搭建</p> <p>①展示数据：乙酸、乙醇、乙酸乙酯的沸点；乙酸、乙醇、乙酸乙酯的单价。请同学设计合理方案，尽可能提高乙酸乙酯的产率。</p> <p>②实验装置综合评价：展示学生不同答案，从操作可行性、装置简便性、产率与副反应等多角度进行分析评价。并给出最适合的装置图。</p> <p>③在95℃、浓硫酸做催化剂的条件下，酯化反应产率仍不高，具体实验操作过程中，我们还可以采取哪些措施提高产率。</p>	<p>【分析绘制】结合乙烯、乙炔和硝基苯的实验室制备装置，在勒夏特列原理指导下进行实验装置的绘制。</p> <p>【书写】倾听、书写。</p> <p>【讨论交流】由影响平衡移动因素温度、浓度、压强推测，可以提高反应物乙醇用量，成本更低的乙醇略过量。</p>	<p>制备装置的设计以求学生基于所学常见有机化合物制备装置，在勒夏特列原理指导下主动“生成”可能的装置，完善物质制备模型，加深学生平衡思想，落实模型认知与实验探究的核心素养。</p>

片段3：酯化反应应用

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】对于发热症状，可以适当摄入布洛芬（一种常见的解热镇痛药物），展示布洛芬结构简式。但是因为一些禁忌证患者，不宜直接摄入布洛芬，而是采用一些布洛芬修饰产物。缓释布洛芬是其中之一，展示结构。请同学们思考，为什么要进行分子修饰。再合成缓释布洛芬时，可能发生了哪些反应？</p>	<p>【分析】交流、讨论。</p>	<p>学化学用化学应为化学教学永远的追求，热点词汇布洛芬的引入，让同学们感悟化学物质就在身边。也同时通过化学知识的学习学会合理用药，提高社会责任感。</p>
<p>【任务】你是研究员，你可能对布洛芬进行何种分子修饰？课后查阅相关资料，完成设计任务。</p>	<p>【倾听】课后查阅相关资料，交流讨论。</p>	<p>开放性任务的布置，学生课后查阅资料，交流讨论即可完成。</p>

教学设计说明

羧酸作为含氧衍生物转化的中间桥梁，既是醇、醛、酸连续氧化的终态，又是合成酯的原料之一，学习羧酸能够很好地构建含氧衍生物转化的认知模型。本节在必修课程中知道乙酸酸性基础之上，侧重从结构角度再认识羧酸，体现结构决定性质的思维方式。乙酸乙酯制备条件和装置选择则为选必原理模块热力学、动力学知识的综合应用。

本节羧酸性质较少，主要是酯化反应与乙酸乙酯的实验室制备。本节需要学生运用结构模块知识解释乙酸中的羟基能够电离使之具有酸性，从而加深认识基团之间相互影响，构建“基团相互影响”认知模型。在学习乙酸乙酯制备装置与实验操作，需要深挖所蕴含的原理性知识。深刻理解运用化学原理调控化学反应，学会在多因素影响情境中，选择最适条件。通过制备中平衡移动原理的具体应用，强化学生的平衡思想。

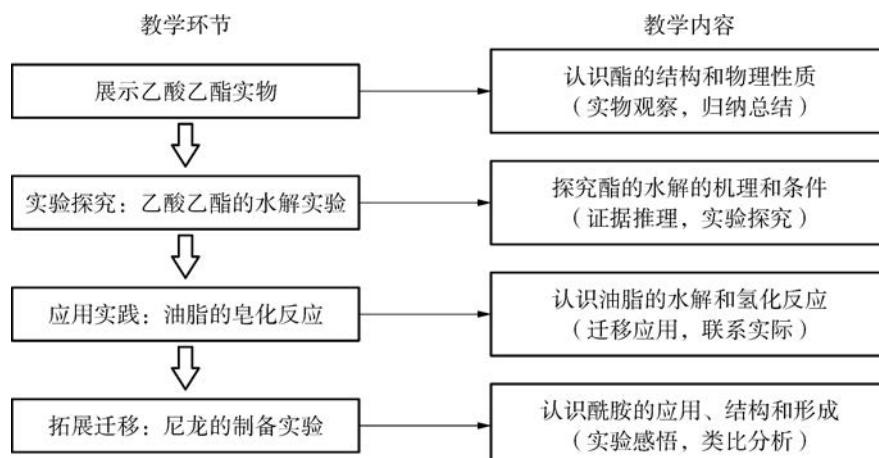
本节内容的落实，需要选必原理模块与结构模块的融入。理解羧酸酸性可用知识类比迁移方法，将由“醇羟基不具备明显的酸性而酚羟基具备”的事实所构建的基团间相互影响的认知模型迁移到羧酸。在深刻理解羰基与羟基相互影响，创设情境解释常见羧酸酸性差异可能的原因，加深学生对“结构决定性质”的理解。实验室制备乙酸乙酯，则从反应发生的可能性探讨入手，创设热力学可行但常温下基本不反

应的真实情境。将必修部分化工条件选择的思想运用在此处。最后由学生担任研究员，基于原料性质综合考虑，绘制乙酸乙酯制备的装置，强化学生运用理论知识，综合分析解决实际问题的能力。热点词汇“布洛芬与缓释布洛芬”内容的引入，旨在让学生深刻体会化学在生活生产中的重要应用，依据所学化学知识也能指导日常生活中合理用药，增强社会责任感。

案例提供者：上海市杨浦高级中学 胡中宇

酯 和 酰 胺

教学流程



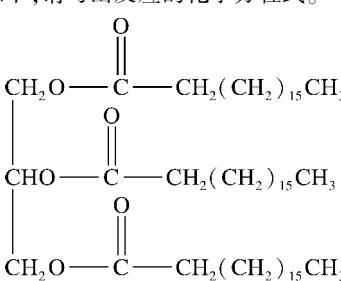
教学过程

片段 1：认识酯的结构和物理性质

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【视频】播放《水果传》的视频，了解不同水果的香味中含有的不同酯。</p> <p>【展示】现场展示乙酸乙酯实物，介绍低级酯的物理性质。</p>	<p>观看、感悟、倾听</p> <p>【回答】气味、状态、溶解度、密度和挥发性。</p>	从生活中的事物入手，感悟低级酯的物理性质。
<p>【回顾】书写乙酸乙酯制备的方程式。</p> <p>【任务】分析酯基结构，书写饱和一元羧酸与饱和一元醇生成的酯的通式。</p> <p>【讲解】酯的命名根据生成它的羧酸和醇，称作“某酸某酯”。</p>	<p>【分析】 通式：$C_nH_{2n}O_2 (n \geq 2)$</p>	回顾已学的酯化反应，掌握其结构，归纳酯的通式，为引出酯的水解进行铺垫。

片段 2：探究酯的水解条件和反应机理

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】白酒经过较长时间的储存会变得更加香醇可口，这一变化是由于其中的醇类物质与有机酸发生酯化反应，产生了特殊的香味。但是，若容器密封性不够好，储存时间过长，酒的香味又会消失。</p>		陈酒香是生活常识，但存放时间过长反而不香，很多同学并不知道。在矛盾中激发学生的兴趣，从已有知识中引导学生发现酯的水解。

教师活动	学生活动	设计意图										
<p>【提问】试结合乙酸和乙醇发生的酯化反应方程式分析原因。</p> <p>【讲解】酯化反应的逆反应称为酯的水解，水解产物为羧酸和醇。</p>	<p>【回答】反应为可逆反应，在某些条件下反应向逆方向移动。</p>											
<p>【任务】探究酯的水解时的断键。</p> <p>【资料】在同位素标记实验中，乙酸戊酯用$H_2^{18}O$在碱性条件下水解，结果得到的羧酸负离子中有^{18}O。</p> <p>【提问】请同学们从所给证据中对酯水解时的断键进行分析判断。</p>	<p>【回答】酯的水解是酰氧键的断裂。</p>	<p>通过对资料的分析，从微观结构推理，落实“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”的核心素养。</p>										
<p>【任务】探究酯的水解条件。</p> <p>【提问】乙酸乙酯的水解速率和程度与哪些条件有关？</p> <p>【实验探究】探究溶液酸碱性对酯的水解速率和程度的影响。</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <th style="text-align: center;">实验操作</th> </tr> <tr> <td style="padding: 5px; vertical-align: top;"> 1. 在3支试管中各加入1mL乙酸乙酯，再分别加入等体积的蒸馏水、稀硫酸和含有酚酞的氢氧化钠溶液。 2. 水浴加热，记录酯层消失和酯香味消失的时间（或者相同时间内酯层减少的程度）。 </td> </tr> </table> <p>分析实验结果，讨论并给出相应结论。</p> <p>【提问】为什么可以通过比较酯层消失的时间来判断水解速率的大小？</p> <p>【提问】请从平衡移动的角度解释为何碱性条件下水解程度彻底且速率较快。</p>	实验操作	1. 在3支试管中各加入1mL乙酸乙酯，再分别加入等体积的蒸馏水、稀硫酸和含有酚酞的氢氧化钠溶液。 2. 水浴加热，记录酯层消失和酯香味消失的时间（或者相同时间内酯层减少的程度）。	<p>【讨论】溶液酸碱性、温度、催化剂……</p> <p>【实验记录】</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <th>物质</th> <th>蒸馏水</th> <th>稀硫酸</th> <th>氢氧化钠溶液</th> </tr> <tr> <td>现象</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> </table> <p>【结论】酯在酸性条件下水解速率较慢，为可逆反应。碱性条件下水解速率较快，反应几乎完全进行，为不可逆反应。</p> <p>【分析】从反应物与生成物的水溶性角度分析。</p> <p>【分析】水解生成的羧酸与碱发生中和反应，使平衡正向移动。且该过程放热，有利于增大水解速率。</p>	物质	蒸馏水	稀硫酸	氢氧化钠溶液	现象				<p>探究过程中引导学生注重控制变量的实验方法，设计科学的实验方案。对比不同现象，用“变化观念与平衡思想”对结果进行分析。条件允许的情况下，可分组对不同因素（如温度）进行实验探究。</p>
实验操作												
1. 在3支试管中各加入1mL乙酸乙酯，再分别加入等体积的蒸馏水、稀硫酸和含有酚酞的氢氧化钠溶液。 2. 水浴加热，记录酯层消失和酯香味消失的时间（或者相同时间内酯层减少的程度）。												
物质	蒸馏水	稀硫酸	氢氧化钠溶液									
现象												
<p>【应用】游牧民族利用羊油脂肪和工业用碱熬制肥皂。其中羊油脂肪的成分之一结构如下，请写出反应的化学方程式。</p> <p style="text-align: center;">  $\begin{array}{c} O \\ \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CHO}-\text{C}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3 \end{array}$ </p> <p>【讲解】反应所得的高级脂肪酸钠就是日常使用的肥皂，这一反应也称为皂化反应。</p> <p>【提问】不饱和酸熔点较低，若使用含较多不饱和酸的油脂制肥皂，质量会较差，如何克服这一问题？</p> <p>【展示】工业上利用液态油脂与氢气发生加成反应制造植物黄油。</p>	<p>书写油酸甘油酯的水解反应方程式。</p> <p>【分析】油脂的硬化：在加热、加压及催化剂的条件下发生加成反应。</p>	<p>从生活中的实际应用出发，巩固、迁移并提升对于酯的水解的认识。</p>										

片段3：认识胺和酰胺

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【任务】认识酰胺及其官能团结构。</p> <p>【演示实验】向装有己二胺水溶液的烧杯中,缓慢倒入己二酰氯的环己烷溶液,用镊子将界面上的膜提起,缠绕在玻璃棒上,这就是人类合成的第一种纤维尼龙。</p> <p>【讲解】展示己二胺、己二酰氯、尼龙纤维的结构。介绍胺的结构及其官能团氨基;酰胺结构及其官能团酰胺基。</p>	观察、感悟、理解	以趣味实验激发学生的兴趣,从酰胺物质的实际用途出发,带领学生认识胺和酰胺的结构及其官能团。
<p>【任务】了解酰胺的形成过程。</p> <p>【资料】尼龙还可以通过己二酸与己二胺聚合得到,其反应原理同酯化反应类似,均是发生取代反应,脱水形成。</p> <p>【提问】请写出一个己二酸分子与一个己二胺分子脱去一份水所发生的化学反应。</p> <p>【提问】比较羧基、酯基、酰胺结构的异同,认识其性质间的异同。</p>	<p>【分析】酰胺基的结构和酯基类似,羧酸提供羟基,而氨基提供氢进行取代。书写化学反应方程式。</p> <p>【分析】酯和酰胺结构与羧酸类似,羧基中的羟基被取代,是羧酸衍生物。</p>	对酯化反应的机理进行迁移,理解酰胺形成的过程,为之后蛋白质中酰胺键的学习打下基础。

教学设计说明

官能团的性质和反应机理是有机学习中的重点,也是有机合成中的基础。本节课基于“结构、性质、用途”的主线,从对酯和酰胺结构的认识,到官能团反应机理及条件的探究,最后落脚应用,为后续蛋白质及合成高分子的学习打下基础。教学过程中,对理论证据进行推理,提高学生的微观探析能力,从“宏观、微观和符号”三种水平上认识和理解化学知识,并建立三者之间的内在联系。

本课内容知识点较多,教学的重难点在酯的水解原理及其在酰胺合成时的运用。从酯的结构入手,探究酯的水解过程时,帮助学生从微观角度,运用证据推理的方式分析其断键与成键,借助控制变量的研究方法,帮助学生学会分析实验现象并进行证据推理,提升学生实验设计、实验分析、解决问题的能力,培养学生“实验探究与创新意识”和“变化观念与平衡思想”的学科素养。

本节课在从微观角度探析机理,设计实验对不同酸碱性条件下的水解速率和程度进行比较,进一步加深对酯水解反应的认识,并给出其在实际生产、生活中的应用,引出油脂的皂化反应。再进一步类比迁移至同为羧酸衍生物的酰胺,以趣味实验和生活应用引入,从反应物结构及产物对其形成过程进行推理。让学生在真实情境中体验解决问题过程中的困惑和解决问题后的喜悦,真正激发学习兴趣。在“结构、性质、用途”的线索中,不断加深巩固学生对羧酸衍生物形成过程中取代反应机理的认识与理解。

案例提供者:复旦大学附属中学 于叶

本章教学问题讨论与教学资源链接

教学疑难问题解析

1. 醛的银镜反应

醛是一类含有醛基官能团(---C=O---H)的化合物,醛基的另外一端可以是氢原子(即 HCHO ,甲醛)、脂肪烃基(RCHO ,脂肪醛),也可以是芳香基团(ArCHO ,芳香醛)。醛官能团中的醛氢原子受与之相连羰基的影响,非常容易发生醛羰基碳—氢键的断裂而被氧化成相应的羧基,而酮却因不易发生羰基碳—碳断裂而难被氧化。在强氧化剂如 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 或 HNO_3 的作用下,醛可以顺利地被氧化成羧酸。酮对大多数的氧化剂呈现惰性,不发生反应。在强氧化剂如 KMnO_4 的作用下,酮羰基与其 α -碳之间的化学键发生断裂而生成羧酸。除非是对称结构的酮,一般酮被氧化后会生成较低级羧酸的混合物。在弱的氧化剂作用下,如空气中的氧气,醛可以被氧化成羧酸;而相同条件下酮不会发生该反应(图3-2)。

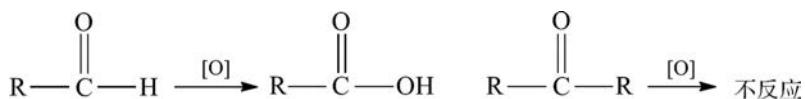
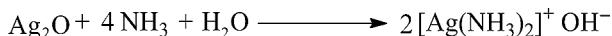


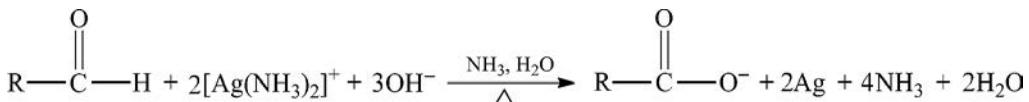
图 3-2

利用醛基易被氧化这一性质,人们发展了数种温和氧化剂体系用于区分醛和酮。最常用的实验室检测试剂之一就是Tollens试剂,即银氨溶液。使用Tollens试剂的检测反应就是人们常说的银镜反应。

Tollens试剂由硝酸银水溶液与氢氧化钠反应首先生成 Ag_2O 沉淀,然后向体系中滴加氨水至沉淀恰好溶解,此时形成的溶液就是银氨溶液。银氨溶液中的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$ 具有弱氧化性。



将醛溶液滴加到新制备的银氨溶液中,醛分子会被氧化剂 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 氧化成相应的羧酸,同时在玻璃器皿内壁附着一层光亮如镜的金属银,这是一价银氨络合物被还原成金属银的结果,该反应称为银镜反应,可以鉴定醛基的存在。含有醛基的有机化合物,如醛、甲酸、葡萄糖等都可以发生银镜反应。工业上利用该反应来制造保温瓶内胆或者将金属银均匀地镀在玻璃上。通常使用甲醛或者葡萄糖来还原银氨络合物。



银镜反应可以用于氧化醛分子来制备羧酸,但是由于银的价格昂贵,人们通常会使用其他一些简单易得、价格便宜的氧化剂用于醛的氧化来制备羧酸。

2. 苯酚的溴代反应

苯的溴代反应与硝化反应一样,都属于苯环上所发生的亲电取代反应,即溴原子或者硝基取代了苯

环上的氢原子。单纯将苯与溴混合,苯的溴代反应也可以进行,但是该取代反应进行的速率很慢。乙酸中苯的溴化反应机理如图 3-3 所示。

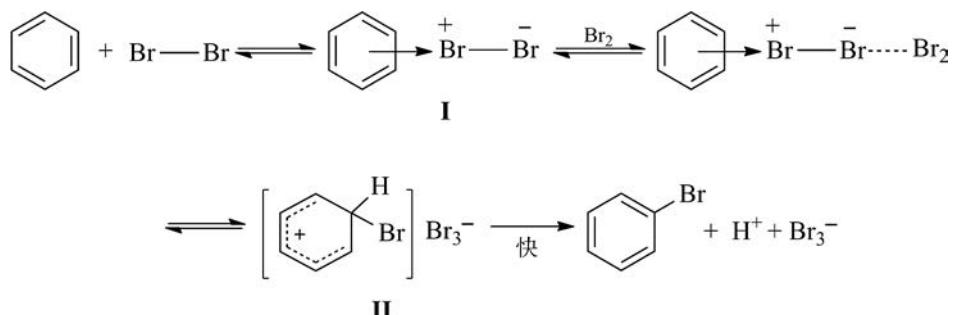


图 3-3

溴分子首先与苯形成 π -络合物 I, 现代光谱和 X 射线衍射法都已经证明了 π -络合物的存在。此时 Br-Br 键并没有断裂;然后在另外一分子溴的作用下发生化学键的异裂,产生碳正离子中间体 II, 碳正离子再进一步失去氢原子后生成溴苯。该过程中生成碳正离子中间体 II 是整个亲电取代反应的决速步。

在铁屑或者溴化铁的作用下,苯可以较容易地与溴发生卤代反应。实际上,在反应体系中添加铁屑后,真正起催化作用的不是铁屑,而是由铁屑与溴原位反应所生成的路易斯酸溴化铁。这两种芳环卤代反应机理大体上一致,差异仅在于若直接卤代反应时,由一分子卤素极化另外一分子卤素,而后发生化学键的异裂。在使用路易斯酸催化时,路易斯酸溴化铁起到对卤素分子的极化及进一步异裂的作用(图 3-4)。

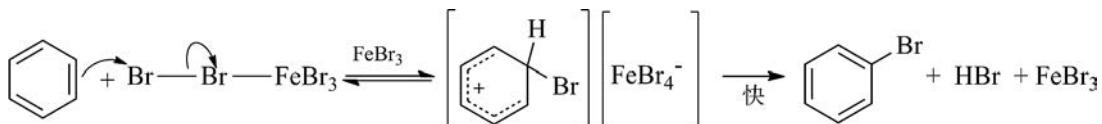


图 3-4

当苯环上键连有活化基团时,如羟基-OH,则其苯环上发生卤代反应时无需催化剂也可顺利进行。这是由于在苯酚分子中,酚羟基中氧原子的 p 轨道与苯环的大 π 键存在着 p- π 共轭效应。值得注意的是,氧原子的吸电子诱导效应与其给电子 p- π 共轭效应相比,后者更为显著,二者的综合作用结果是酚羟基是致活取代基,使得苯酚芳香环上的电子云密度增加。因此,苯酚发生卤代反应时活性大大增加,不需要催化剂也可顺利发生。值得注意的是电荷密度的增加也使得芳环比较容易被氧化,白色固体的苯酚在空气中久置后会被氧化成粉红色的物质。因此,为避免氧化等副反应的发生,在苯酚进行亲电取代反应时要选择氧化性比较弱的试剂条件。

苯酚在水中发生溴代反应时,酚羟基的邻、对位都发生了溴代反应,几乎定量生成了白色固体 2,4,6-三溴苯酚。该反应极其灵敏,溴水可作为苯酚的检测试剂。若反应溶剂为非极性有机溶剂,如四氯化碳(CCl4)或者二硫化碳(CS2),则主要得到对溴苯酚。这种溴代反应产物的差别是由溶剂的极性所决定的。在质子性极性溶剂水中,Br2 和 H2O 形成平衡体系,体系中存在少量的次溴酸(HBrO),它是比溴更好的亲电试剂。此外,苯酚在极性溶剂中易发生离解,使得反应体系中存在少量的酚氧负离子,它比苯酚的活性更强。因此,在极性溶剂水溶液中苯酚的溴代反应非常容易发生,快速产生多取代产物;而在非极性溶剂中 CCl4 或 CS2 中,可以控制在仅发生单取代反应(图 3-5)。

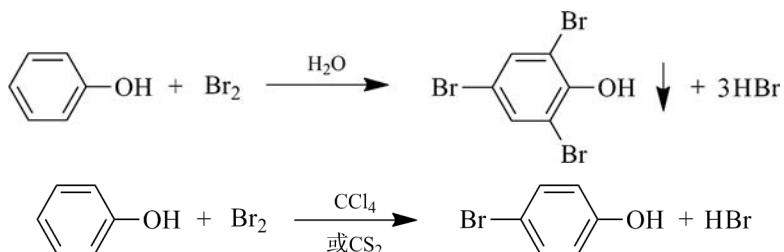


图 3-5

苯酚的溴代反应机理如图 3-6 所示。首先, 苯酚在极性分子水的作用下发生电离生成相应的酚氧负离子, 由于酚氧负离子比苯酚的反应活性更高, 前者发生溴代反应比苯酚快很多。酚氧负离子与溴作用结果是得到一元溴代物, 该过程类似于烯醇负离子 α -位卤代反应。但是, 由于溴原子的吸电子诱导效应, 使得一元溴代酚氧负离子的酸性比酚氧负离子的酸性更强, 前者更容易被进一步溴代。因此, 酚氧负离子会与过量溴生成邻、对位全被溴代的三溴苯酚氧负离子, 进而最终生成 2,4,4,6-四溴环己-2,5-二烯-1-酮。后者通过亚硫酸氢钠还原处理, 才最终生成 2,4,6-三溴苯酚。

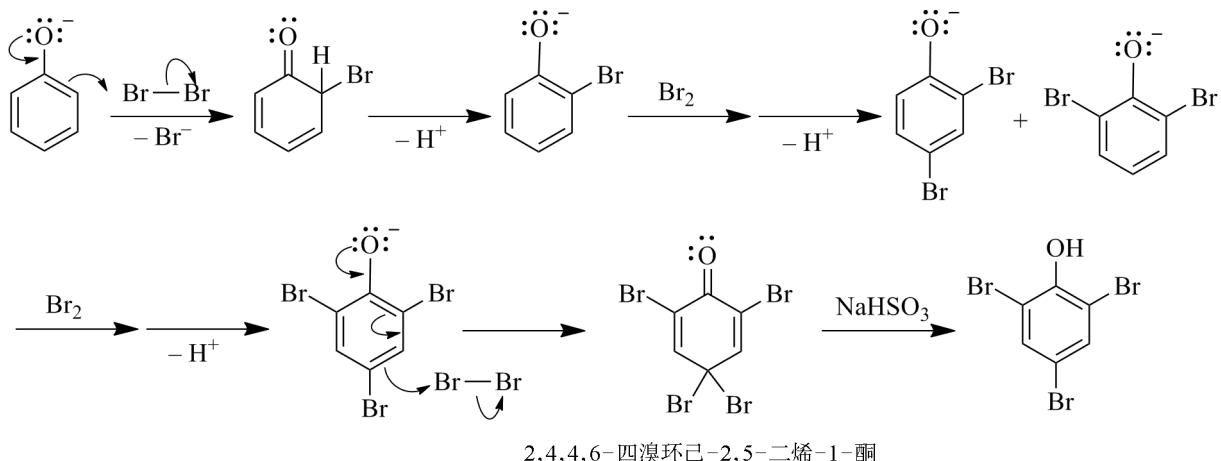


图 3-6

教学资源

1. 醇在硫酸催化下的脱水反应

醇在浓硫酸或者 85% 磷酸的催化作用下会发生分子内的消去反应, 脱去一分子水生成烯烃。对于伯醇(1°醇)如乙醇, 通常需要高达 180℃ 的温度才可以发生该反应生成乙烯。仲醇(2°醇)如环己醇发生分子内脱水反应生成环己烯的温度会低一些, 而叔醇(3°醇)如叔丁醇, 则可以在略高于室温的温度(50℃)发生脱水反应生成异丁烯。图 3-7 中这些例子表明不同种类的醇类化合物发生分子内脱水反应生成相应烯烃的活性不同。

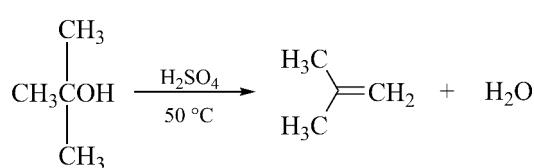
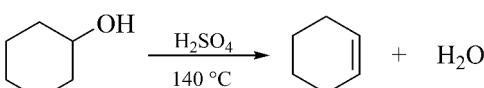
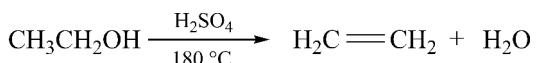


图 3-7

酸催化醇的分子内脱水反应生成烯烃从易到难排序为：3°醇、2°醇、1°醇。

酸催化醇脱水反应遵循扎依采夫(Zaytsev)规则，即热力学上更加稳定的烯烃是主产物。如图3-8所示，2-甲基-2-丁醇在酸催化后脱水，2-甲基-2-丁烯是主产物，而2-甲基-1-丁烯是次要产物。

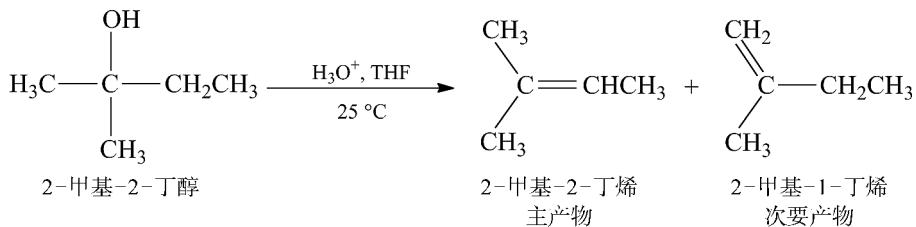
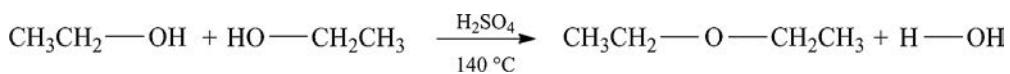


图 3-8

酸也可以催化醇发生分子间的脱水反应，生成相应的醚类化合物 $\text{R}-\text{O}-\text{R}$ 。例如，在较低的温度下(140 °C)，乙醇可以发生分子间的脱水反应生成乙醚。



通常情况下，甲醚、乙醚和二丁醚都可以从相应的1°醇出发并以较高的产率来制备。与之相比，2°醇在酸的作用下发生分子间脱水反应生成醚的产率要低一些，因为部分2°醇会发生分子内脱水反应并生成烯烃。3°醇则仅发生分子内的反应且生成脱水产物烯烃，很难有分子间脱水醚类化合物的生成。

通过以上的例子可以看出，无论醇发生分子内脱水反应生成烯烃，还是发生分子间脱水反应生成醚，均需有强酸的参与。如上所述，乙醇在浓硫酸的催化作用下，可以通过调节反应温度来控制生成烯烃或者醚类化合物。乙醇在浓硫酸催化下发生脱水反应的机理如图3-9所示。

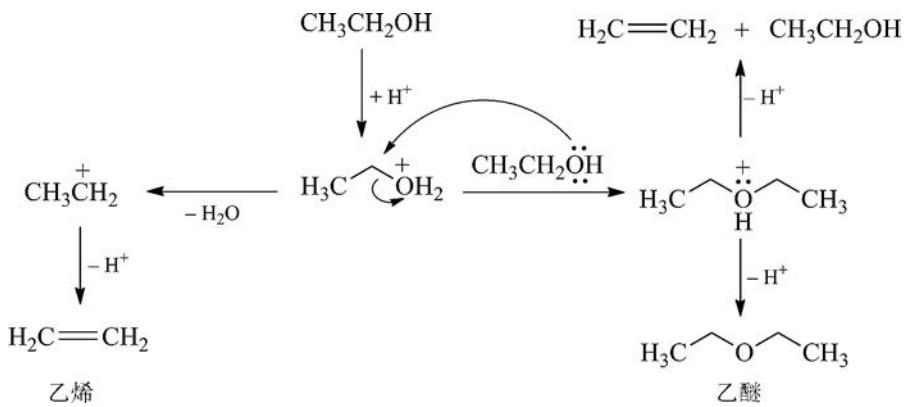
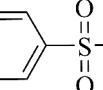
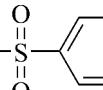


图 3-9

首先，醇羟基质子化形成盐，使得乙醇中的 α -碳原子带有部分正电荷。当盐的 α -碳原子被另一分子乙醇中的氧原子进攻，质子化的羟基以水的形式离去，则生成二乙基盐，然后再失去质子得到乙醚。这是一个平衡反应，因为醚在酸性的条件下 $\text{C}-\text{O}$ 键也可断裂，即二乙基盐可以受热分解并生成乙烯和乙醇。这个过程由于涉及断裂 β -碳上的碳氢键，因此需要较高的活化能。如果该活化能达不到(温度较低)则停留在生成乙醚的阶段；如果活化能可以达到(较高温度)则可以生成乙烯。另一方面，当乙醇的盐发生脱去一分子水则可形成乙基碳正离子。在较高的温度下，乙基碳正离子可发生 β -碳上的碳氢键断裂并生成乙烯。由于乙基碳正离子属于伯碳正离子，结构上不稳定且较难生成，同时也涉及

断裂 β -碳上的碳氢键。因此,乙醇在酸的催化作用下发生分子内脱水反应生成烯烃需要在更高的温度下才能顺利进行。

在以上脱水反应中,醇类化合物中的羟基-OH是一个非常差的离去基团;由强酸提供的质子通过与羟基中氧原子的结合而将其质子化,从而将差的离去基团-OH转换成较好的中性离去基团H₂O。醇质子化后,可以发生消去反应(生成烯烃)或者取代反应(生成醚类化合物)。除了H⁺可以将-OH转化成好的离去基团以外,还有三氯氧磷(POCl₃)、对甲苯磺酰氯(*p*-TosCl, H₃C——Cl)等试剂。图

3-10中,H₂O和都是比OH⁻更容易离去的基团。

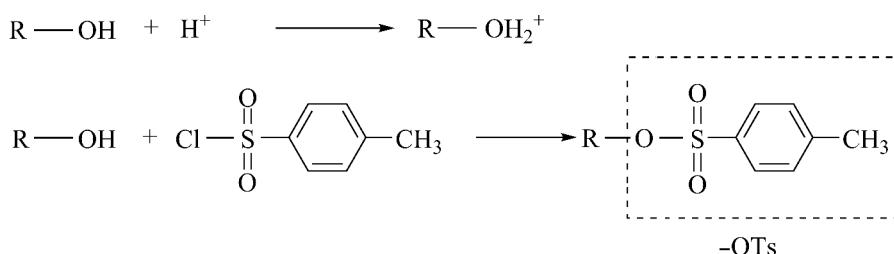
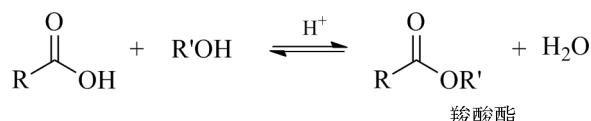


图 3-10

2. 酯化反应及酯的水解反应

羧酸可与醇在酸的催化条件下反应脱水生成酯,也称酯化反应(Fischer esterification)。该反应是一个平衡可逆反应,通常需要少量酸作催化剂,常用的催化剂有硫酸、氯化氢或苯磺酸。



为使反应平衡偏向生成酯的方向,根据勒夏特列原理,反应中通常要蒸除生成的水,或者加大反应物中便宜易得物质的量。例如,如果醇比羧酸价格低廉,我们就可以使得醇大大过量于羧酸,促使反应向酯的生成方向移动。我们也可以利用Dean-Stark分水装置(又称Dean-Stark接收器或Dean-Stark蒸馏器)来不断除去反应中产生的水,促使反应向生成酯的反应移动。水与苯形成的共沸物蒸汽中含有9%的水,该共沸物经冷凝后分液形成有机相和水相,密度较小的有机相(苯99.94%;水0.06%)可以通过支管返回至反应体系中。据此,我们可以利用Dean-Stark蒸馏器达到不断除去副产物水的目的(图3-11)。

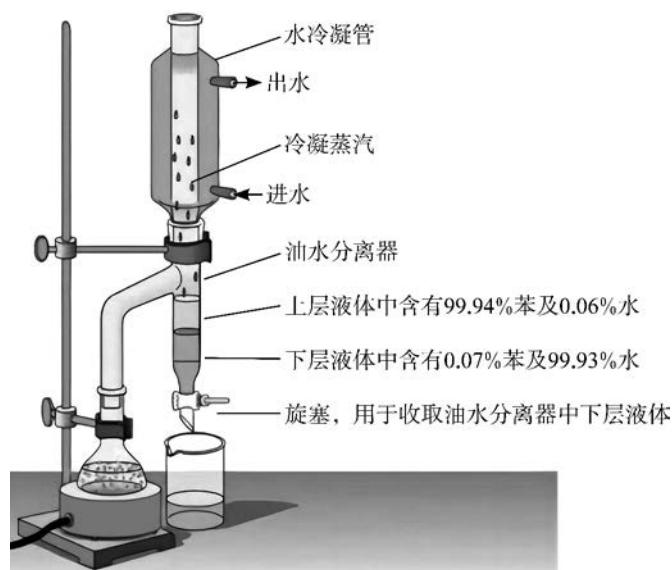
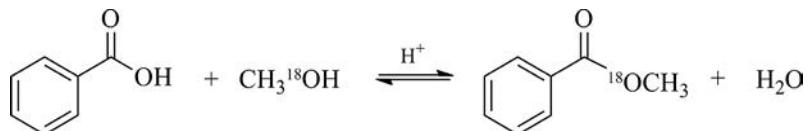


图 3-11

酯化反应是羧酸与醇发生的脱水反应,副产物水分子中的氧原子是来源于羧酸,还是醇?机理研究实验表明,用¹⁸O标记的甲醇与苯甲酸反应,得到的水分子中不含¹⁸O,这说明副产物水中的氧原子来源于羧酸。



对于伯醇和仲醇,其酸催化的酯化反应机理如图3-12所示。酸性催化剂对羧酸的羰基氧进行质子化,从而增加了羰基碳的电正性,使其更易受到中性试剂醇的进攻;醇进攻羰基碳原子发生亲核加成反应后,得到四面体中间体I;质子发生迁移后转变为II,将差的离去基团OH⁻转化为较好的离去基团H₂O,接着脱水后得到质子化的酯III,随着质子的离去得到反应产物羧酸酯,且脱离的质子可以参与新一轮的催化反应。反应机理中涉及四面体中间体I的生成,当羧酸中与羰基碳键连的烃基或者醇的烃基位阻较大时,四面体则会过于拥挤而不稳定,故而酯化反应的速率会下降。

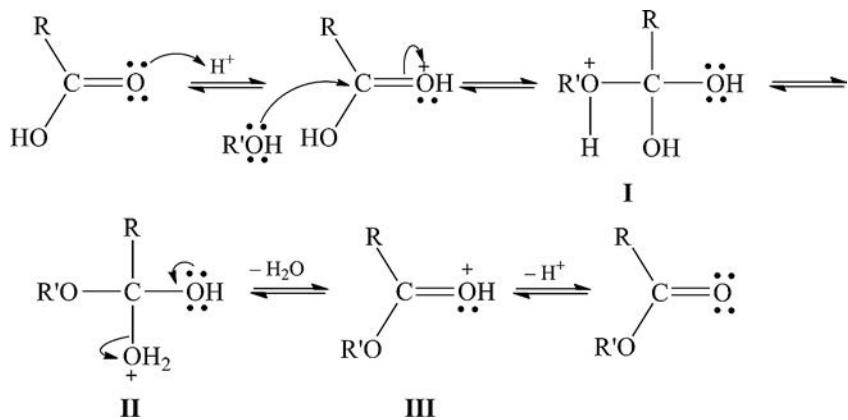


图3-12

酯的水解反应产生羧酸和醇,是酯化反应的逆反应。在中性条件下,酯的水解速度很慢。在酸性或碱性条件下,酯的水溶液受热后就会快速的发生水解。

碱催化下的酯水解反应又称为皂化反应(saponification)。碱性条件下,氢氧根负离子进攻酯的羧基碳,形成四面体的氧负离子,该氧负离子消除掉烷氧基负离子后得到羧酸,中心碳原子由sp³杂化变成sp²杂化。烷氧基负离子是一个碱性比OH⁻更强的碱,夺取羧酸中的羧基质子,自身生成醇,而羧酸失去质子后成为其共轭碱羧酸根负离子。机理中的这一步为不可逆反应,保证了酯在碱性条件下水解反应的完全进行(图3-13)。从反应过程中我们可以看出,碱不仅起到与酯基反应的作用,也起到与产物羧酸反应生

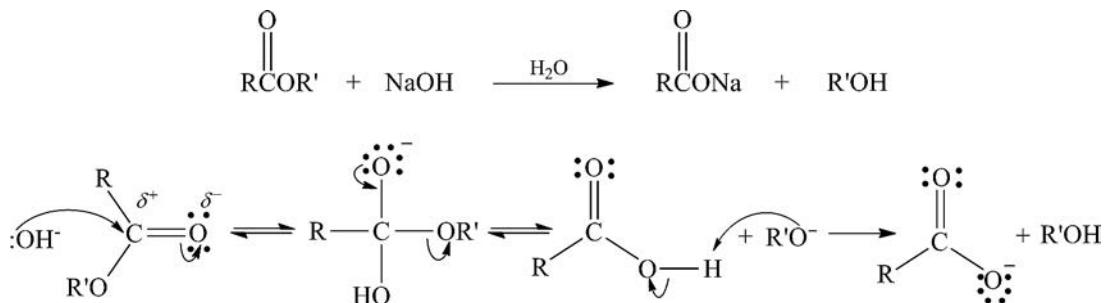


图3-13

成羧酸盐、使平衡向右进行的作用。

酸催化的酯水解反应是酸催化酯化反应的逆反应。酸性催化剂的作用是通过与酯羰基中的氧原子结合使其发生质子化,从而增加了羰基碳的电正性,活化了羰基。随后水分子进攻羰基碳,得到四面体结构的中间体;质子从羟基氧原子迁移到烷氧基的氧原子上使后者成为一个好的离去基团,脱除一分子醇,得到水解产物羧酸,并重新生成酸性催化剂(图 3-14)。

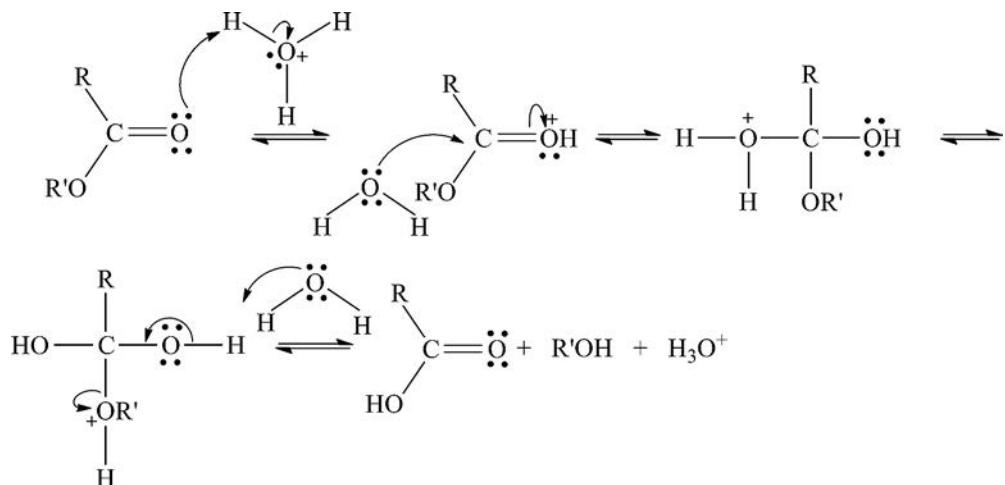


图 3-14

由于酯水解的产物是酸和醇,通过分析水解所得到的羧酸和醇的结构,可推测出原来酯的结构,因此该反应常用于酯的结构分析。

参考文献

- [1] 王全瑞. 有机化学: 第 2 版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [2] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学: 第 4 版 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [3] John McMurry. Organic Chemistry 9th, 2016, Cengage Learning, Boston, USA.
- [4] William H. Brown, Brent L. Iverson, Eric V. Anslyn, Christopher S. Foote, Organic Chemistry 7th, 2014, Cengage Learning, Boston, USA.
- [5] Jerry March, Advanced Organic Chemistry 7th, 2013, John Wiley & Sons, New York, USA.
- [6] Oswald S. Tee, N. Rani Iyengar, J. Am. Chem. Soc. 1985, 107: 455–459.

本章习题分析与答案

3.1 醇和酚

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	酚与醇的辨析	C
2	羟基与苯环之间的相互影响	D
3	醇的结构和性质	<p>(1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ b</p> <p>(2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{ONa} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$</p> <p>$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}=\text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$</p> <p>$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C} \\ \\ \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$</p> <p>不能,与羟基相连的碳上没有 H 可以脱氢氧化。</p>
4	醇和酚的性质,同分异构	A:  B: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$

3.2 醛和酮

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	还原反应,有机反应类型	B
2	碳碳双键、醛基的性质,同系物	①②⑤⑥
3	乙醇、乙烯、卤代烃、乙醛、乙酸的转化	<p>(1) 乙醇 乙醛 乙酸</p> <p>(2) ①$2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}+\text{O}_2 \xrightarrow[\text{加热}]{\text{Cu}} 2\text{CH}_3\text{CHO}+2\text{H}_2\text{O}$</p> <p>②$2\text{CH}_3\text{CHO}+\text{O}_2 \xrightarrow[\text{加热}]{\text{催化剂}} 2\text{CH}_3\text{COOH}$</p> <p>③$\text{CH}_3\text{CHO}+\text{H}_2 \xrightarrow[\text{加热}]{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$</p>

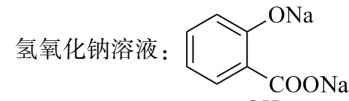
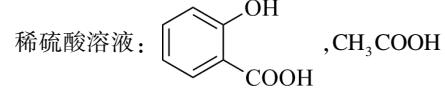
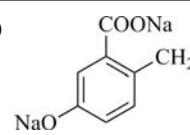
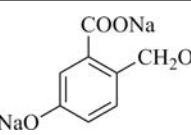
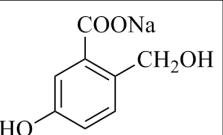
(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
4	饱和一元醛的通式, 银镜反应	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

3.3 羧酸及其衍生物

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	酯的化学式组成	A
2	酯化反应规律	C
3	甲酸的结构与性质	(1) ③ $2\text{HCOOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2\text{HCOONa} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (2) ① (3) ⑤ $\text{HCOOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{加热}]{\text{浓硫酸}} \text{HCOOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (4) ② (5) ④
4	醇、羧酸、酯的相互转化	(1) 酯 醇 羧酸 (2) $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (3) ②④可能为 B。醇 B 能够氧化生成具有相同碳数(4个)的羧酸 C, 说明 B 的结构为 $\text{C}_3\text{H}_7 - \text{CH}_2\text{OH}$ 。而 C_3H_7 有正丙基和异丙基两种可能性。

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	同系物	C
2	羧基、羟基的性质	D
3	醇、酚的性质	C
4	饱和一元羧酸通式、酸性	2
5	醇、醛、羧酸的性质	③
6	酯的水解, 羧基、酚羟基的酸性	氢氧化钠溶液:  , CH_3COONa 稀硫酸溶液: 
7	官能团转化	②④①⑤③
8	不同羟基上氢原子的活性	(1)  (2)  (3) 

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)			
		有机化合物的结构简式	所含官能团名称	该官能团能够发生的有机反应列举	
9	官能团的结构与性质			反应类型	对应条件及试剂
	$\begin{array}{c} \text{CH}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	碳碳三键 醇羟基	①加成 ②氧化 ③加聚 ①取代 ②消去	① $\text{Br}_2, \text{CCl}_4$ ② $\text{KMnO}_4, \text{H}^+$ ③一定条件下 ① CH_3COOH , 浓硫酸, Δ ②浓硫酸, Δ	
	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	醛基 羧基	①氧化 ②还原 取代	①新制氢氧化铜, Δ ② H_2 , 催化剂, Δ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 浓硫酸, Δ	
	$\begin{array}{c} \text{HO} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3 \end{array}$	酯基	取代	$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}, \Delta$	
		酚羟基	取代	浓溴水	
10	烃的含氧衍生物的转化关系, 同分异构体	(1) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{稀硫酸}}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + \text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ (3) $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}, (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$			

第4章 生物大分子与合成高分子

本章概述

► 本章地位和内容结构

一、本章地位

本章围绕“聚合物”这一核心概念展开,介绍了结构上具有相似性的生物大分子与合成高分子两类物质,对两者组成与结构进行了探讨,并在此基础上介绍其性质与用途,引导学生在必修的基础上进一步认识生物大分子与合成高分子。同时,对加聚反应和缩聚反应的学习,也为第5章合成聚丁二酸乙二醇酯的路线设计进行了充分铺垫。

从知识的内在联系来看,本章是烃的衍生物知识的延续和发展,即从单官能团化合物延续和发展到多官能团化合物,从小分子延续和发展到高分子,对前三章的有机化学知识和方法进行了具体应用。

通过本章学习,可以进一步帮助学生从分子水平上认识生命现象的化学本质,从结构角度初步理解高分子材料的性质,体会化学在生命科学和材料科学发展中所起的重要作用,充分了解有机化学在利用自然资源、创造美好生活方面的重大贡献;同时,能够帮助学生学会从化学的角度认识和分析生活中食品营养、卫生健康、材料使用、环境保护等方面的一些问题,并作出有科学依据的判断、评价和决策,突出化学的应用价值,培养学生的科学态度与社会责任。

二、《课程标准》要求

本章内容对应《课程标准》“课程内容”中“选择性必修课程 模块3 有机化学基础”的“主题3:生物大分子及合成高分子”。本章的具体内容要求和学业要求见表4-1。

表4-1 第4章内容要求和学业要求

内容要求		学业要求
聚合物的结构特点	了解聚合物的组成与结构特点,认识单体和结构单元(链节)及其与聚合物结构的关系。了解加聚反应和缩聚反应的特点。	1. 能对单体和高分子进行相互推断,能分析高分子的合成路线,能写出典型的加聚反应和缩聚反应的反应式。 2. 能列举典型糖类物质,能说明单糖、二糖和多糖的区别与联系,能探究葡萄糖的化学性质,能描述淀粉、纤维素的典型性质。

内容要求		学业要求
生物大分子	认识糖类和蛋白质的组成和性质特点。了解淀粉和纤维素及其与葡萄糖的关系，了解葡萄糖的结构特点、主要性质与应用。知道糖类在食品加工和生物质能源开发上的应用。认识氨基酸的组成、结构特点和主要化学性质，知道氨基酸和蛋白质的关系，了解氨基酸、蛋白质与人体健康的关系。了解脱氧核糖核酸、核糖核酸的结构特点和生物功能。认识人工合成多肽、蛋白质、核酸等的意义，体会化学科学在生命科学发展中的重要作用。	3. 能辨识蛋白质结构中的肽键，能说明蛋白质的基本结构特点，能判断氨基酸的缩合产物、多肽的水解产物。能分析说明氨基酸、蛋白质与人体健康的关系。 4. 能辨识核糖核酸、脱氧核糖核酸中的磷酸键，能基于氢键分析碱基的配对原理。能说明核糖核酸、脱氧核糖核酸对于生命遗传的意义。 5. 能举例说明塑料、合成橡胶、合成纤维的组成和结构特点，能列举重要的合成高分子化合物，说明它们在材料领域中的应用。 6. 能参与营养健康、材料选择与使用、垃圾处理等社会性议题的讨论，并作出有科学依据的判断、评价和决策。
合成高分子	认识塑料、合成橡胶、合成纤维的组成和结构特点，了解新型高分子材料的优异性能及其在高新技术领域中的应用。	
学生必做实验	糖类的性质	1. 能根据不同类型实验的特点，设计并实施实验。能预测物质的某些性质，并进行实验验证。 2. 能运用实验基本操作实施实验方案，具有安全意识和环保意识。能观察并如实记录实验现象和数据，进行分析和推理，得出合理的结论。 3. 能与同学合作交流，对实验过程和结果进行反思，说明假设、证据和结论之间的关系，用恰当形式表达和展示实验成果。

本章主要促进学生“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”“科学态度与社会责任”等化学学科核心素养的发展。本章的学科核心素养要求如下：

- 通过对自然现象、生活生产事实的解释或实际问题的解决，认识生物大分子和合成高分子的结构、性质与应用，体会有机化学对生命科学、材料科学等相关学科发展的重要价值，发展“科学态度与社会责任”素养。
- 通过认识糖类和蛋白质的组成和结构特点，能设计实验方案探究糖类的性质，体会官能团对有机化合物性质的影响，发展“宏观辨识与微观探析”素养。
- 通过认识加聚反应与缩聚反应的特点，能建构高分子结构与相关单体结构间相互推断的模型，发展“证据推理与模型认知”素养。
- 通过运用化学原理和方法，能对营养健康、材料选择与使用、垃圾处理等社会性议题作出具有科学依据的判断、评价和决策，发展“科学态度与社会责任”素养。

三、教材的内容结构

本章内容包括生物大分子与合成高分子两部分知识。教材编写的内容结构如图 4-1 所示。

在学习生物大分子时，教材遵循先介绍其基本构成单元对应的小分子物质（如葡萄糖、氨基酸、核苷酸等），然后按照由简到繁的顺序，依次介绍不同聚合程度的产物（如由二糖和多肽到多糖和蛋白质），引导学生从不同层次来认识物质，从化学角度来解释其生物功能，体现了具有化学学科特征的认识视角与

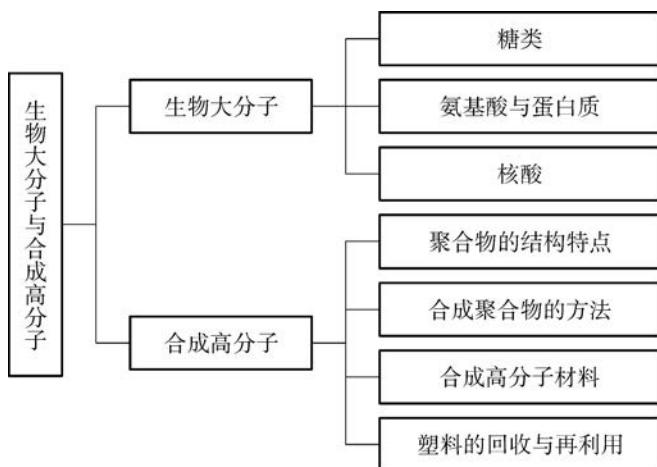


图 4-1 第 4 章内容结构

学习视角。

在学习合成高分子时,教材首先给出合成高分子的两种基本方法——加聚反应和缩聚反应,通过具体的反应实例让学生认识这两类反应,以及加聚产物与缩聚产物的结构特征,为接下来高分子材料的学习奠定基础。随后,教材介绍了高分子材料的主要类别,并以代表性物质为例,具体描述其结构、性质和用途,进一步体现和应用了“结构决定性质,性质决定用途”这一化学学科基本观念,为学生建立材料的宏观性质与分子的微观结构之间的联系、构建“认识材料、合成材料、改进材料”的认知模型提供了真实生动的情境素材。

本章教学与课时建议

一、教学建议

在进行本章教学时,教师应注重联系生活、生产实际。从实际情境中引入生物大分子和合成高分子,并提出与真实情境相关的问题,使学生通过对自然现象、生产生活事实的解释或实际问题的解决等活动,认识生物大分子和合成高分子的结构、性质与应用。

本章教学还注重突出对结构特征的分析。通过对生物大分子和合成高分子进行结构分析,引导学生通过结构预测或分析解释物质的化学性质,从结构特征认识性质,进一步体会有机化合物结构与性质的关系。

本章许多教学内容都体现与生命科学、材料科学的关系。教师应尽可能联系生命科学、材料科学的学科发展过程和其中的重大事件,作为教学的情境线索或活动素材,使学生在学习生物大分子和合成高分子的过程中,体验有机化学作为基础学科对相关学科发展的重要价值。

二、课时建议

4. 1 生物大分子	3 课时
4. 2 合成高分子	3 课时
学生必做实验 糖类的性质	1 课时

4.1 生物大分子

教学目标

1. 认识常见糖类代表物的组成、结构和典型性质,能够说明单糖、二糖和多糖的区别与联系,能通过实验探究认识糖类的性质。
2. 通过结构分析认识氨基酸的组成、结构特点和主要化学性质,知道氨基酸、多肽、蛋白质之间的关系,能判断氨基酸的缩合产物和多肽的水解产物。认识蛋白质的组成和性质特点,能辨识蛋白质结构中的肽键,能分析氨基酸、蛋白质与人体健康的关系。
3. 知道核酸与核苷酸、戊糖、碱基、磷酸之间的关系,能辨识核糖核酸、脱氧核糖核酸中的磷酯键,了解DNA分子中基本结构单元之间的链接方式;能基于氢键分析碱基配对原则,形成对DNA双螺旋空间结构的整体认识。
4. 知道糖类物质在食品加工和生物质能源等方面的应用,能对相关社会性议题作出有科学依据的判断、评价和决策。认识人工合成蛋白质、核酸的意义,体会化学科学在生命科学发展中所起的重要作用。

教材解析

一、教材设计思路

本节主要介绍了糖类、蛋白质和核酸三类物质,它们中有的是重要的生物质资源,有的是生物学、医学和营养学的重要研究对象,与人的生命活动和社会生产息息相关。与前几章教材介绍的小分子有机化合物相比,生物大分子的相对分子质量较大,含有多种官能团,结构较为复杂。这样的结构特征使其具有比小分子物质更丰富的物理、化学和生物学性质,从而使其能够在生物体内具有多种复杂的生理功能。教材根据生物大分子的构成规律,引导学生从不同层次来认识物质,从化学角度来解释其生物功能,体现了具有化学学科特征的认识视角与学习视角。

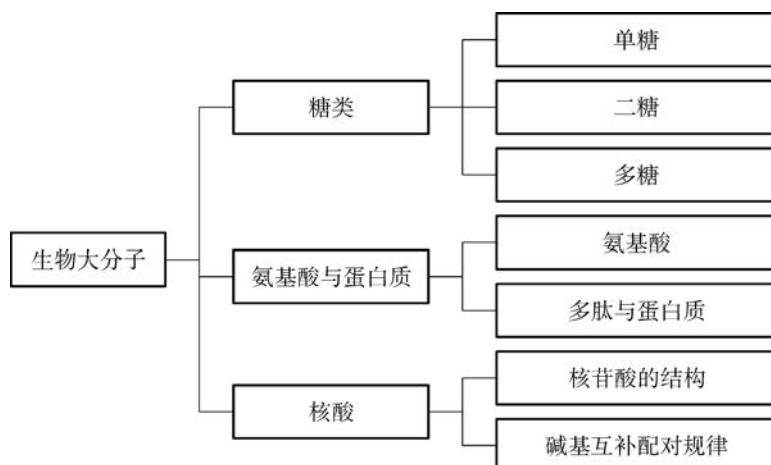
第一部分主要以葡萄糖为重点,结合实验,较为详细地介绍其存在、结构、性质和用途。教材给出了葡萄糖和果糖的结构简式,在一定程度上体现了单糖分子的空间结构,与随后的“拓展视野”栏目一起,能够使学生对单糖的结构形成更为深入和全面的认识。果糖性质较为复杂,教材只给出其结构,不涉及化学性质。对于二糖和多糖,教材主要介绍其在酸或酶催化下的水解反应,这样可以使学生进一步了解通过分析一种有机化合物水解、分解或降解等反应的生成物可以逆推该有机化合物组成与结构的一种常用的有机化学研究方法,培养学生的证据推理意识。淀粉和纤维素的结构较为复杂,教材并未呈现其葡萄糖单元在化学键层面的详细结构和相互之间具体的连接方式,而是以示意图的形式直观展示淀粉和纤维素的结构,让学生感受它们在结构上的区别。

第二部分重点结合官能团分析介绍氨基酸的化学性质,结合用途和生物学功能介绍蛋白质的性质。

学生在上一章已经学习了羧酸、胺和酰胺，教材给出几种简单必需氨基酸的结构，让学生分析预测氨基酸可能的化学性质，进一步基于官能团来认识具有多个官能团的复杂有机化合物。氨基酸的两性体现的是羧酸和胺的性质，成肽反应实际上是羧基与氨基之间缩合形成酰胺键的过程，其反应形式可以用酯化反应进行类比。通过成肽反应形成的多肽和蛋白质的一级结构，是蛋白质更高级结构及其相关性质和功能的基础。教材对蛋白质进行了简单的介绍，结合“拓展视野”栏目，让学生对蛋白质的认识从构成的氨基酸种类、数目和连接顺序这样的一维结构，上升到空间结构和构象层面，便于学生更好地理解蛋白质的性质和用途。

第三部分侧重从化学角度引导学生认识核酸的组成，结合氢键来介绍碱基配对原理。教材通过图示展现了核苷酸由戊糖、碱基和磷酸三部分组合而成，指明了磷酯键的结构，直观呈现了核酸与其基本组分之间的层次关系。随后，通过图 4.13 展现氢键在 DNA 形成过程中的作用，帮助学生从化学角度更好地认识生命遗传物质。

二、本节内容结构



三、教材分析

生物大分子和合成高分子都是相对分子质量很大的化合物。合成高分子由许多结构单元重复连接而成，也称为高分子聚合物，简称高聚物；生物大分子中的结构单元不一定是重复结构，因此不宜归为聚合物。

联系教材必修二中糖类物质的相关性质，从而引发学生对糖类物质结构与所含官能团的思考。

这种表示单糖分子构型的式子称为费歇尔投影式，其中“+”表示主链上的手性碳原子，与竖直线相连的原子或基团表示伸向纸面后方，与水平线相连的原子或基团表示伸向纸面前方。高中阶段对费歇尔投影式的书写不作要求。

向新制氢氧化铜悬浊液中加入葡萄糖溶液可观察到绛蓝色的澄清溶液，可以结合教材选择性必修2中配合物相关知识，介绍氢氧化铜与多羟基化合物形成绛蓝色配合物的性质。该现象也是证明葡萄糖分子结构中存在多个羟基官能团的实验证据之一。

4.1

生物大分子

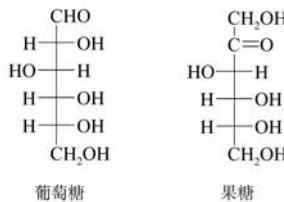
在生物体中，除水和无机矿物盐外，其他物质大多数是有机化合物。在细胞内部存在许多蛋白质、核酸、多糖等大分子，称为生物大分子，它们的分子量从几万到几百万，是维持生命必不可少的物质。

糖类

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

1. 单糖

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



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

实验探究



葡萄糖的还原性



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

所提供的试剂：葡萄糖溶液、硝酸银溶液、硫酸铜溶液、氢氧化钠溶液、氨水。

75



- 糖类的引入可以结合学生已有的知识，如学生已有的醛类、醇类知识，并充分调动学生已有的生活经验，如学生对葡萄糖、蔗糖、淀粉的感性认识，再进行类推、延伸、替代、变换、重组、迁移等思维方式的训练。
- “葡萄糖的还原性实验”属于学生必做的“糖类的性质”实验，学生能够结合醛基的性质，准确描述实验的基本操作程序和关键现象，认识糖类还原性的检验方法。
- 葡萄糖和果糖分子存在许多不同的结构，在教学中，只要求学生了解葡萄糖的开链结构，不宜拓展到环状结构或其他醛糖、酮糖的结构。

实验方案: _____。

现象记录: _____。

实验结论: _____。

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

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

拓展视野

单糖的链状结构与环状结构

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

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

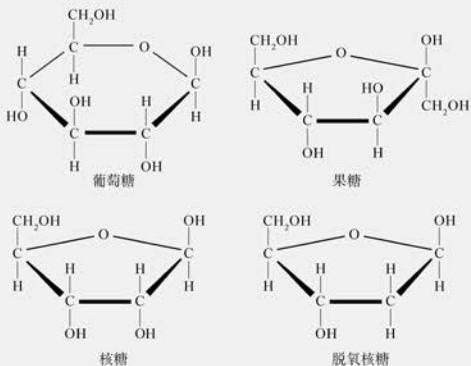


图4.1 一些单糖的环状结构

通过观察实验现象,可以推论出葡萄糖分子中含有醛基官能团。但是要进一步确定葡萄糖分子的结构还需要更多的信息。此外,本实验还承载了实践醛基检验方法的功能。

果糖虽然不含醛基,但在碱性条件下能重排形成醛基结构,因此果糖也属于还原性糖,这就是不能用新制氢氧化铜或银镜反应来鉴别葡萄糖与果糖的原因。

这种表示单糖分子环状构型的形式称为哈沃斯式,是一种简化方式,不能完全表达糖真实的存在状态。实验证明葡萄糖在溶液或固体状态的优势构象是椅式。糖类的环状构型不作要求。

核糖与脱氧核糖都属于单糖,两者区别在于C-2上核糖连接了一个羟基,而脱氧核糖连接的是一个H。



- 葡萄糖与银氨溶液、新制氢氧化铜都能发生反应,现象与乙醛相同,这体现了葡萄糖分子结构中含有醛基。回忆乙醛的氧化反应,引导学生尝试书写葡萄糖与银氨溶液、新制氢氧化铜反应的化学方程式。然后提出问题:能与银氨溶液、新制氢氧化铜反应的物质一定是醛类吗,葡萄糖还能有什么类型的反应?以此来突出葡萄糖具有多官能团的结构特点。
- 教师可以提供更多信息供学生推断葡萄糖结构式,常用的实验事实包括葡萄糖能被还原为直链的己六醇,能与乙酸发生酯化反应,生成五乙酸葡萄糖酯,还能被氧化后生成碳原子数目相同的葡萄糖酸等。

2. 二糖

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

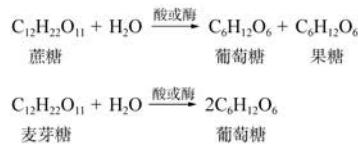
蔗糖和麦芽糖的分子式均为 $C_{12}H_{22}O_{11}$ ，互为同分异构体，在酸性条件或酶的作用下都能水解形成单糖。蔗糖的水解产物为葡萄糖和果糖；麦芽糖的水解产物则全部是葡萄糖。

比较蔗糖、麦芽糖水解反应的化学方程式，引导学生进一步认识两种二糖的异同。

麦芽糖是还原性糖，蔗糖不是，可以用新制氢氧化铜或银镜反应鉴别两者。

市售蔗糖中常混有少量葡萄糖等杂质，会导致对比实验失败。建议使用化学纯及以上级别的蔗糖，以保证实验结果的准确性。

蔗糖水解需要酸性环境，而水解产物葡萄糖的检验需要强碱性环境，所以实验过程中体系酸碱性的调节操作必不可少。



实验探究



蔗糖的水解



蔗糖不是还原性糖，但水解能产生具有还原性的单糖，请设计相关实验进行证明。

所提供试剂：蔗糖溶液、稀硫酸、氢氧化钠溶液、硫酸铜溶液、pH试纸。

实验方案：_____。

现象记录：_____。

实验结论：_____。

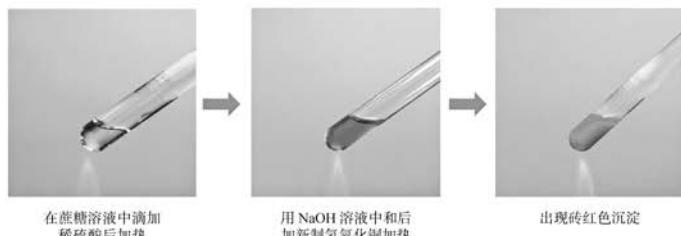


图 4.2 蔗糖水解产物中含有还原性糖



1. 教学时，教师可以对比蔗糖、麦芽糖的分子组成、化学性质等，使学生对双糖有全面的了解。
2. “蔗糖的水解”属于学生必做的“糖类的性质”实验。由于学生很难完成，建议由教师提供实验方案。在此基础上，引导学生关注水解反应与还原性糖检验时酸碱性的差异，理解加入氢氧化钠溶液中和的意义。
3. 学习二糖在酸或酶催化下的水解反应，可以让学生进一步了解经过水解、分解、降解等反应，通过分析生成物可以逆推反应物的组成与结构这种常用的有机化学研究方法，培养证据推理意识。

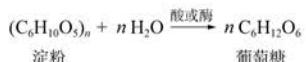
3. 多糖

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



图4.3 淀粉、纤维素的微观结构差异

淀粉溶液遇碘显蓝色^①。在酸或酶作用下，淀粉水解最终生成葡萄糖。



拓展视野

直链淀粉遇碘为何会变蓝

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



图4.4 直链淀粉分子的螺旋结构及其吸附碘的示意图

^① 淀粉分直链淀粉和支链淀粉，其中直链淀粉的溶液遇碘显蓝色。

淀粉与纤维素都是天然高分子，因为n值范围不同，所以两者不属于同分异构体。

淀粉与纤维素结构与性质上具有一定的相似性（组成单元相同），但也存在着差异性（单元连接方式不同），可以引导学生从结构角度进行理解，但不要求表征两者的化学结构。

可以引导学生设计实验来探究淀粉的水解程度，催化剂可以为稀硫酸或唾液淀粉酶。



教学时，只需要了解淀粉遇碘变蓝的性质，不宜拓展讲解其化学结构。教师可以补充淀粉水解反应的实验，引导学生设计探究淀粉水解程度的实验，进一步复习和巩固淀粉及水解产物葡萄糖的检验方法。

可按如下方法演示纤维素水解实验：将一小块滤纸撕碎后放入试管中，加入2mL 70% 硫酸，用玻璃棒搅拌，使其变为无色黏稠状液体，小火煮沸至溶液变为亮黄色后冷却，再加入30% NaOH溶液调节体系至强碱性，滴加3滴5% CuSO₄溶液，加热煮沸即可看到有砖红色沉淀生成。

明确氨基酸的定义，强调构成蛋白质的氨基酸都是 α -氨基酸。此外，还存在非蛋白氨基酸，是指在蛋白质内找不到或没有被标准遗传密码编码的其他氨基酸。

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

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

氨基酸与蛋白质

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

1. 氨基酸

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

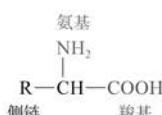


图4.5 α -氨基酸的结构

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

表4.1 一些氨基酸的结构与名称

结构	侧链（—R）	名称
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	—H	甘氨酸
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	—CH ₃	丙氨酸
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$	—CH ₂ —COOH	天冬氨酸



- 糖类物质是一类重要的化工原料，教师可以进一步挖掘糖类物质在食品工业和生物质能源开发方面的重要应用和研究成果。通过对常见生产工艺流程的介绍或资料查询，让学生了解应用淀粉和纤维素等糖类物质制备化工产品的发展前景，认识化学科学在工业生产中的意义和价值，形成节约资源、保护环境和可持续发展的意识。
- 教师可以展示不同有机化合物的结构，让学生辨识哪些是氨基酸，并说出判断依据。学生可以通过对结构特点的分析来明确氨基酸的定义，知道 α -氨基酸的结构通式，认识氨基酸是多官能团的有机化合物，了解氨基酸分子存在对映异构现象。

有机化合物中的氨基($-NH_2$)的化学性质与氨气比较接近,都具有碱性。氨基酸分子内同时存在酸性基团($-COOH$)和碱性基团($-NH_2$),既能与碱又能与酸发生反应,属于两性化合物。

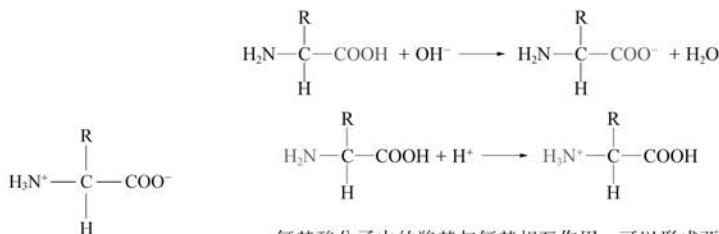


图 4.6 氨基酸两性离子

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

实验探究



检验氨基酸的方法



向一洁净试管中加入 1 mL 0.1% 苛三酮水溶液,滴加 1% 甘氨酸水溶液后加热。

现象记录: _____。

实验结论: _____。



图 4.7 利用茚三酮反应采集指纹

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

2. 多肽与蛋白质

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

氨基酸是多官能团化合物,其化学性质是氨基与羧基共同作用的结果。

氨基酸分子的极性较强,其内盐形态已接近离子晶体,这是氨基酸熔点较高,常温下呈固态,不溶于乙醇、乙醚等有机溶剂的原因。

氨基酸与茚三酮混合加热时,氨基酸被氧化分解成醛、氨和 CO_2 。与此同时,等量的茚三酮被还原后在弱酸性条件下,与氨、另一分子茚三酮缩合生成蓝紫色物质。

注意肽键与酰胺键两者概念范围的相对大小,引导学生理解肽键的成键原理。



- 开展氨基酸、蛋白质的教学活动,建议抓住如下主线: $\text{RCOOH} \xrightarrow{\alpha-\text{取代}} \text{氨基酸} \xrightarrow{\text{缩合}} \text{多肽} \xrightarrow{\text{水解}} \text{蛋白质}$

- 教师可以分别从羧基和氨基出发,引导学生预测氨基酸可能具有的化学性质,使学生认识到氨基酸的性质是由多个官能团共同决定的。
- 教师可以配制谷氨酸钠(味精)的饱和溶液,向其中逐滴滴加盐酸,出现白色沉淀——谷氨酸。将浊液分成两份,分别滴加盐酸和氢氧化钠溶液,均可观察到沉淀溶解,体现氨基酸具有两性。
 - 教师可以结合氨基酸纸上电泳实验的情境素材,结合教材选择性必修 1 中关于弱电解质电离常数相关知识,让学生利用氨基酸两性,理解通过控制 pH 对氨基酸进行分离鉴定的原理,同时了解茚三酮作为氨基酸显色剂在本实验中的作用。

肽键中由于存在离域 π 键,使得组成肽键的四个原子处于同一平面。由于 C—N 键较难发生旋转,肽键平面上的原子可出现顺反异构现象,一般呈较稳定的反式结构。

缩合反应是两个或两个以上有机分子相互作用后以共价键结合成一个大分子,并常伴有失去小分子(如水、氯化氢、醇等)的反应,利用缩合反应可以实现碳链的加长。

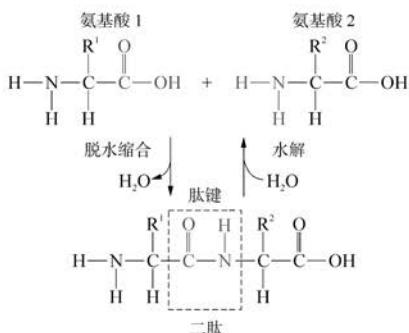
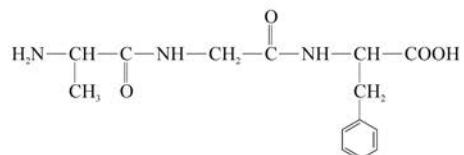


图 4.8 肽键的形成与水解

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



某一个肽分子结构如下所示:



该肽分子由几个氨基酸脱水缩合形成?这些氨基酸的结构分别是什么?

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



1. 氨基酸在缩合时,取代顺序不同,会得到不同的多肽。教师可以提供三种不同氨基酸分子的球棍模型,让学生拼插可能生成的二肽或三肽结构,书写相应的化学方程式,引导学生学会辨识肽键,认识成肽反应过程中断键和成键的规律。
2. 教师可以逐渐增加氨基酸的种类和数目,让学生进一步认识多肽的形成过程,理解从氨基酸到多肽,再到形成蛋白质一级结构的逐步反应过程。同时也帮助学生认识到多肽和蛋白质结构中仍存在氨基和羧基,因此仍具有两性。

拓展视野

蛋白质的结构

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

蛋白质中肽链上 α -氨基酸的线性序列称为一级结构，每种蛋白质都有唯一而确切的氨基酸序列。在一级结构中，不相邻的部分肽键之间可形成分子内氢键，从而使得多肽的链具有特定的结构，此为蛋白质的二级结构。在此基础上，同一条肽链上的氨基酸残基之间通过形成二硫键(S-S)，进一步促使二级结构按照一定的形状卷曲，构成了蛋白质的三级结构。多个具有三级结构的多肽链(称为亚基)在空间中的立体分布与相互作用等构成了蛋白质的四级结构(图4.9)。

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

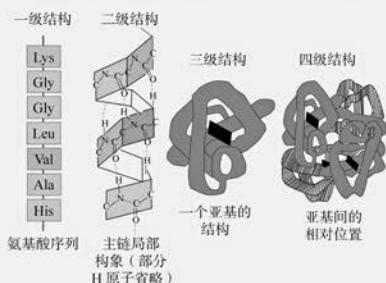


图4.9 蛋白质各级结构示意图

简单说明蛋白质的各级结构，使学生初步认识生命科学的复杂与神奇。

简述我国科学家人在蛋白质结构研究领域的贡献，激发学生的爱国热情和学习激情。

生物大分子的功能主要取决于其三维结构、运动及相互作用。对蛋白质结构的解析可以阐明蛋白质功能的分子机制和基础，同时也是研究蛋白质功能的重要途径之一。



图4.10 中国科学家测定的第一个蛋白质晶体结构



- 教师应充分挖掘教材栏目资源，尤其是中国科学家在蛋白质研究领域取得的重大成就这一素材所蕴含的学科价值与人文价值，激发学生的民族自豪感和积极探索未知领域、坚持不懈、严谨求实的科学精神。
- 教师可以展示结晶牛胰岛素的一级结构，让学生辨识两条肽链所对应的氨基酸的种类和数目，初步认识结构中特殊的二硫键。可以指导学生利用不同卡片代表不同氨基酸，或利用黏土、牙签等用品制作牛胰岛素的一级结构模型，以加深学生对蛋白质合成过程的认识。

在教材必修二中学生已学习过“盐析”与“变性”，可引导学生回忆两种变化的差别。

蛋白质中含有苯环的氨基酸（如色氨酸、酪氨酸等），遇浓硝酸发生硝化反应而生成黄色的硝基化合物，称为黄蛋白反应。进行本实验时，如果逐滴加入硝酸，初期会看到蛋白质变性产生白色沉淀的现象。

引导学生分析核苷酸的三个组成部分，关注磷酸键这种特殊的基团，尝试从广义上理解“酯”的含义。

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

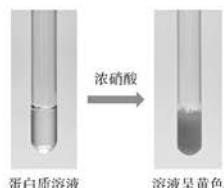


图 4.11 黄蛋白反应

核酸

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

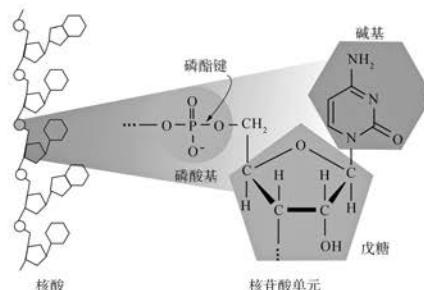


图 4.12 核酸与核苷酸单元结构

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



- 教师可以结合医疗、生产和生活中与蛋白质性质密切相关的现象，让学生进行分析解释，加深对蛋白质性质和用途的认识。教师还可以结合蛋白质结构示意图，认识氢键在蛋白质空间结构形成过程中的重要作用，进一步理解蛋白质变性与其空间结构变化的关系。
- 在学习核酸微观结构过程中，教师可以引导学生从羧基与羟基的酯化反应、羧基与氨基的脱水缩合反应、氢键的形成等角度认识核酸的形成过程，体现有机化合物结构对其化学性质的决定作用。教师可以提供核酸发现过程的相关史料，让学生通过资料中关键信息的提取认识核酸逐级水解的产物，初步认识核酸、核苷酸、磷酸、戊糖和碱基的关系。

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

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

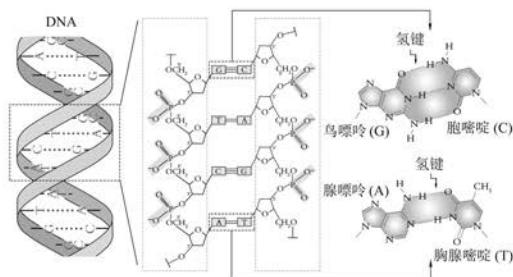


图4.13 DNA双螺旋结构与碱基互补配对规律

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

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

碱基互补配对是指核酸分子中各核苷酸残基的碱基按A与T、A与U、G与C的对应关系互相以氢键相连的现象。

在微粒及微粒之间相互作用的水平上理解氢键是“碱基互补配对”的原因。

生物大分子之间的相互作用涉及氢键的形成，并且生物分子之间的结合一般都是可逆的，而氢键这种强度适中的作用正适合于此类结合。



1. 核酸分子结构复杂且有立体的空间构型，与氢键的方向性、饱和性有关。教师可以利用球棍模型或自制学具，让学生自行拼插出DNA分子结构片段的模型。
2. 教师可以组织学生对核酸与蛋白质进行对比，分析各层级的对应关系。如DNA分子对应蛋白质分子；核苷酸是形成核酸的基本结构单元，氨基酸是形成蛋白质的基本结构单元；磷酯键对应肽键。
3. 核酸的生物功能与生物学科联系紧密，学生在生物课中对DNA与RNA在生命遗传中的重要意义已有所了解。因此，在进行相关教学时，应注重让学生认识DNA的空间结构特点，并从化学的微观层面进行深化认识。

4.2 合成高分子

教学目标

1. 了解高分子的单体、链节、聚合度等基本概念,认识单体、链节与高分子结构的关系。
2. 认识加聚反应与缩聚反应的微观本质,构建加聚反应与缩聚反应的一般认知思路,能够通过分析高分子的结构推测相应的单体。
3. 认识塑料、橡胶和合成纤维的组成与结构特点,初步知道高分子化合物的结构与性能之间的关系。了解新型功能高分子材料的性能及其在高新技术领域的应用。
4. 能参与材料的选择与使用、环境保护等社会性议题的讨论,并做出有科学依据的判断、评价和决策。

教材解析

一、教材设计思路

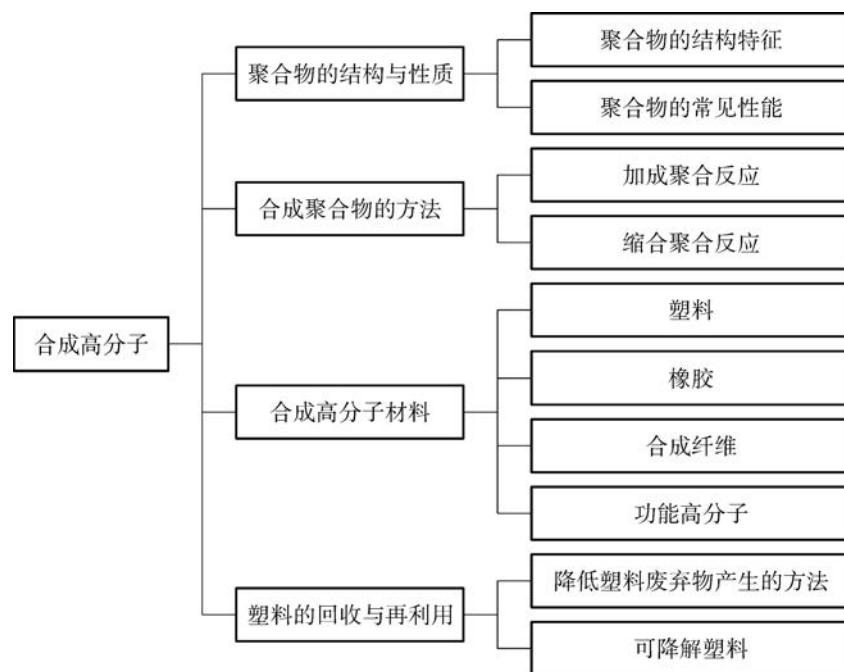
在上一节介绍天然存在的生物大分子后,教材在本节引入人工合成的高分子,充分体现有机化学在利用自然资源、创造美好生活方面的重大贡献,突出化学的应用价值,培养学生的社会责任。同时,教材还以高分子为载体,要求学生通过有机化学的知识、方法和视角来分析材料的性质,为下一章设计合成路线做好铺垫。

教材首先介绍了聚合物的结构特征,明确单体、链节、聚合度等相关概念,然后给出了合成聚合物的两种方法——加聚反应与缩聚反应,为接下来高分子材料的学习奠定基础。教材在必修已有知识的基础上,通过具体的反应实例让学生认识这两类反应,以及加聚产物与缩聚产物的结构特点。其中,缩聚反应是教学中的难点,教材在上一节介绍蛋白质时已经引入缩合的概念,在知识上进行了铺垫。本节借助酯化反应这样一个学生熟悉且简单的缩合反应,将单官能团的一元酸与一元醇拓展为双官能团的二元酸与二元醇,并介绍了缩聚物和缩聚反应化学方程式的书写。

随后,教材分类介绍了高分子材料的主要类别,主要分通用高分子材料和功能高分子材料两部分。前者包括塑料、合成橡胶和合成纤维,后者以聚乙炔、离子交换树脂、缓释长效药物等为例,进一步阐释材料结构、性质和用途之间的关系。

最后,教材围绕塑料的回收与再利用,引导学生了解治理“白色污染”的途径和方法,理解可降解塑料循环的化学原理,关注和爱护自然,树立社会责任感,培养环境保护意识。

二、本节内容结构



三、教材分析

4.2

合成高分子

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

因为是混合物，所以聚合物间不存在同分异构关系。

根据链的形状，聚合物可分为线性、分支、网状、星状、树状等多种结构。

聚合物的结构与性质

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

同种聚合物分子的聚合度n大小并不相同，例如聚乙烯中n的范围大约是在1 000至30 000，因此其中一个分子可能是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ _{12 000}，而另一个分子则可能是 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ _{20 000}。由此可见，聚合物实质上是由许多链节结构相同而聚合度不同的巨大分子所组成的混合物。

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

学习聚焦

✓ 区分加聚反应与缩聚反应

✓ 对单体和高分子进行相互推断

✓ 认识聚合物结构与性质的关系

知识回放

- 加成反应
- 聚合反应与加聚反应
- 酯化反应

化学史话

聚乙烯生产工艺的发展

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

87



1. 学生在教材必修二中初步学习过有关塑料的知识，教师可以组织一些学生活动，通过收集图片和实物资料，讨论高分子材料在生产、生活中的广泛应用，使学生在活动中体会高分子科学发展给人类社会带来的巨大变化。
2. 教师可以通过模型说明单体和链节，要注意说明小分子化合物以共价键结合成相对分子质量很高的化合物才是高分子化合物。

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

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

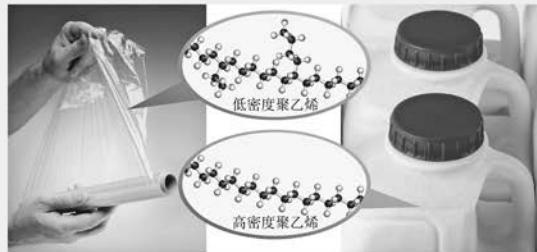


图4.14 低密度聚乙烯与高密度聚乙烯

进一步强化结构决定性质的观念。聚乙烯分子链的规整度影响分子间作用力的强弱，表现为两种聚乙烯塑料性能上存在差异。

合成聚合物的方法

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

1. 加成聚合反应

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

早期的高分子主要是通过化学反应用于天然高分子进行改性，如天然橡胶的硫化、硝化纤维素、人造丝等。

^① 聚氯乙烯有毒，不能用于制造食物容器或婴幼儿玩具。



学生已经学习了碳碳双键的结构特点和反应特点，也已接触过乙烯、丙烯的加聚反应，对加聚反应的特点有了初步认识。教师应从化学键与结构角度分析加聚反应和合成聚合物的结构特点，引导学生对比反应物和生成物的结构来学习相关概念。

含有两个碳碳双键并且两个双键被一个单键隔开,这样的结构属于共轭体系,1,3-丁二烯属于共轭二烯烃,发生的1,4-加成也称为共轭加成。

加聚反应条件往往较为复杂,有的需要引发剂,有的需要催化剂,反应条件因反应的不同而不同。因此反应条件也可以标为“一定条件”。

引导学生分析单体结构与聚合物结构的差异,寻找发生加聚反应的“部位”在反应前后化学键的变化情况。

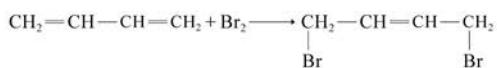
在书写共聚物的结构简式时,由于各种单体在共聚物中的物质的量分数不一定相同,可以分段表示为:



若各种单体在共聚物中的物质的量分数相同,则可以合并表示为:



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



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



学写表达

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

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

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



图4.15 用ABS塑料制作的积木



- 教师应引导学生分析各个加聚反应中生成物与反应物在结构上有哪些相似点,熟练掌握单体与聚合物两者结构之间的互相推断,并能通过书写化学方程式来体现这一变化过程。
- 对于一种单体聚合形成的聚合物,要求明确结构单元数与聚合度的关系;对于两种或两种以上单体聚合形成的聚合物,其结构单元数与聚合度的关系不建议让学生辨析,教学重点应放在单体的化学键变化上,即单体是通过怎样的化学键变化形成聚合物的。

拓展视野

聚四氟乙烯

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

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



图 4.16 “水立方”外立面所用的 ETFE 膜材料

2. 缩合聚合反应

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



图 4.17 缩聚反应示意图



图 4.18 对苯二甲酸与乙二醇的缩聚反应^①

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

缩聚反应是另一种重要的聚合反应，引导学生关注缩聚反应与加聚反应的区别。

缩聚产物的两端存在未反应的羧基、羟基或氨基等官能团（称为端基），这些官能团在适宜的条件下仍能发生反应。在实际生产中会加入少量单官能团物质，与端基的官能团反应，即端基封闭，以此控制高分子的平均链长。教材在书写缩聚产物结构简式时对端基结构进行了省略。

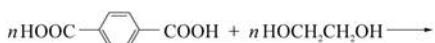


1. 进行缩聚反应教学时需要注重对反应微观本质的理解，教学中可以适当采用视频、动画、自制教具等手段模拟反应中断键与成键的过程，帮助学生形成如何分析缩聚反应的思维方式，理清缩聚反应的认识思路。
2. 引导学生观察对苯二甲酸与乙二醇的官能团，思考其化学性质和成键、断键的特点，尝试分析两者在合适条件下发生反应，官能团如何变化。再进行缩聚过程的模拟，引导学生总结规律。根据缩聚反应的特点、化学方程式的书写及单体的判断，对缩聚反应进行拓展，把零散认识整合成系统认识。

书写表达

提示学生该化学方程式中生成小分子化合物水的化学计量数为 $2n$ 。

请完成对苯二甲酸与乙二醇缩聚反应的化学方程式。



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

想一想

?

从氨基酸的缩合迁移至羟基酸的缩聚；从二元羧酸与二元醇的缩聚迁移至二元羧酸与二元胺的缩聚。

要得到表4.2中的高分子，各需要几种单体？单体可能的结构简式是什么？

表4.2 常见缩聚产物的结构、名称与应用

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

① 羟基酸是指分子中同时含有羟基和羧基的有机化合物。



缩聚反应形式多样，产物组成复杂。教师应让学生关注书写缩聚反应的化学方程式时，双官能团有机化合物自身的缩聚，以及两种双官能团有机化合物之间的缩聚，这两种方式中生成小分子的数量的不同。也可结合教材第3章酚醛树脂合成的知识，进一步了解其他形式的缩聚反应。

合成高分子材料

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

1. 塑料

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

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

2. 橡胶

按照制备方式的不同，橡胶可以分为天然橡胶和合成橡胶两类。

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

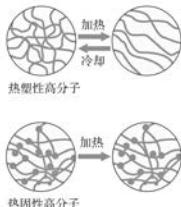


图 4.19 热塑性塑料与热固性塑料受热时结构变化示意图

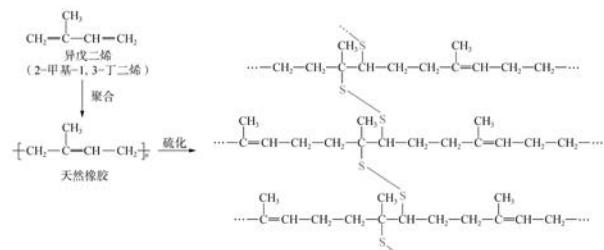


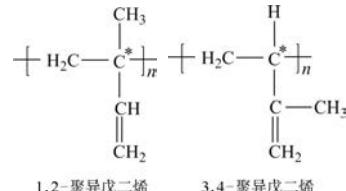
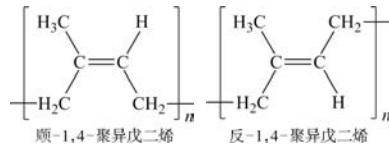
图 4.20 天然橡胶单体、聚合物与硫化后的结构

高分子材料的主要成分是各种高分子化合物，并经加入助剂后加工制得。

塑料是指以合成树脂(高分子化合物)为原料，加入各种添加剂后制得的具有可塑性的材料及其制品。塑料的基本性能取决于树脂本身的性质。有些塑料基本上是由合成树脂组成，不含或少含添加剂，如有机玻璃。

热塑性与热固性塑料的成型方式不同。加工热塑性塑料常用挤出、注射、压延、吹塑等方式成型；热固性塑料常用模压法成型。这些塑料加工的方法，也可用于橡胶加工。

异戊二烯的加聚方式多样。
1,4-加聚产物中，顺式结构为天然橡胶，反式结构为杜仲胶，此外还存在1,2-加聚和3,4-加聚产物。



- 教师可以分别加热聚乙烯和酚醛树脂，观察发生的变化，加强学生对热塑性与热固性的体验。将两种高分子化合物的结构简式与图 4.19 进行对比，充分理解物质结构对性质的影响。
- 在进行“橡胶硫化”教学时，教师可以展示不同硫化程度的橡胶制品，让学生感受弹性、强度的差异，再从结构角度进行分析，引导学生理解“硫化”对橡胶性能改善的重要意义。

橡胶需求量的不断增加,天然橡胶产量又远远不够,人们在长期的生产和科学的研究中认识了天然橡胶的结构,从而成功地合成了多种橡胶,合成橡胶的出现代表着人类又一次突破了天然材料的局限性。

功能高分子材料种类很多,教材中仅以典型的几种材料为例来说明,让学生初步体会功能高分子材料的优异性能。

导电高分子材料主链往往具有 π -共轭体系,除了聚乙炔外,还有聚亚苯基($\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\right]_n$)、聚苯乙炔

($\left[-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\right]_n$)、

聚吡咯

($\left[-\text{C}_5\text{H}_4\text{N}-\right]_n$)等。

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

3. 合成纤维

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

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

4. 功能高分子材料

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

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

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



图 4.21 丙纶无纺布环保袋



图 4.22 腈纶与羊毛混纺织物

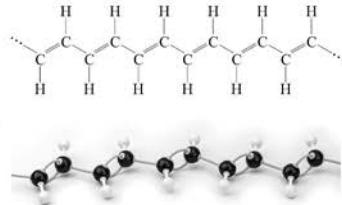


图 4.23 聚乙炔的结构与球棍模型



图 4.24 用导电高分子材料制作的柔性显示屏



- 教师可以给出相关单体的结构,让学生表征各类合成橡胶的结构,寻找结构中的共性,并能够比较橡胶与塑料之间的异同(性状、硬度、用途等)。
- 可以安排学生通过实验来体验“离子交换树脂”的功能,使含有某种离子的溶液流过离子交换柱,研究交换前后离子的变化情况,从而体会离子交换树脂的交换原理,加深对材料性能的理解。
- 教师可以进一步拓展高吸水性材料、离子交换膜、医用高分子材料等功能高分子的介绍,让学生尝试分析这些高分子结构中体现其功能的部分,深化“结构-性质-用途”的认识思路。

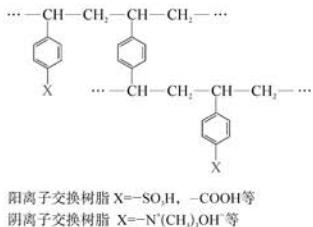


图 4.25 离子交换树脂的结构

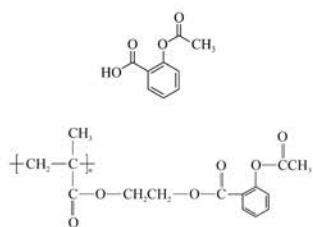


图 4.26 阿司匹林(上)与缓释长效阿司匹林(下)的结构简式

链接学科

材料化学

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

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

塑料的回收与再利用

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

^① 生物降解作用是指通过微生物催化作用将有机化合物转化为二氧化碳和水的过程。

图 4.25 展示的离子交换树脂的单体属于苯乙烯类化合物，再通过二乙烯苯进行交联，形成了具有长分子主链及交联横链的网络骨架结构的聚合物。二乙烯苯百分含量决定了树脂的交联度，从而对树脂的机械强度、密度、离子选择性和交换速率等方面都产生影响。

当缓释长效阿司匹林进入人体后在消化液的作用下缓慢水解，生成阿司匹林，由于水解过程速率较慢，所以阿司匹林的作用效果更具有持续性。

塑料降解的方式除生物降解外，还有光降解和氧降解。光降解和氧降解塑料一般是在传统塑料中混入添加剂，使塑料在光照或较高温度下加速碎裂。



- 通过对缓释长效阿司匹林结构分析，引导学生书写其水解产物，并思考合成该药物所需的原料。学生也可以尝试设计不同结构的主链，找寻更多将阿司匹林与高分子进行连接的方式。
- 教师应组织学生对使用合成材料带来的问题和解决的办法展开讨论，通过对常见塑料的性能与环境污染防治等内容进行拓展，实现知识的结构化。

聚乳酸以天然生物为原料，降低了对石油资源的依赖，且具有良好的生物降解性。

我们可以通过减少使用、重复利用以及分类回收等方式，降低塑料废弃物的产生。

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

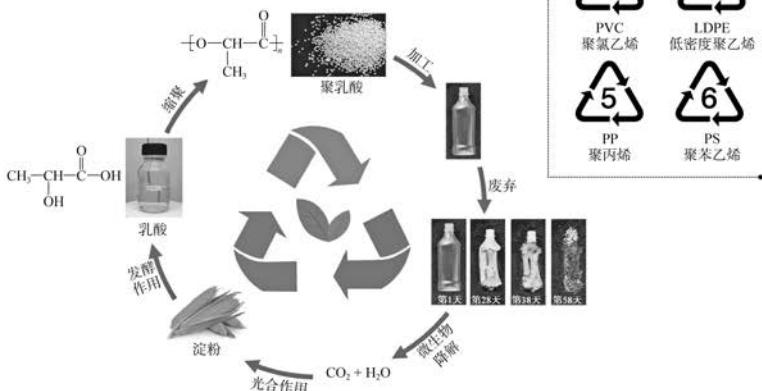


图 4.27 聚乳酸的生产及消耗循环

资料库 部分塑料分类回收标识



学习指南

例题导引

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

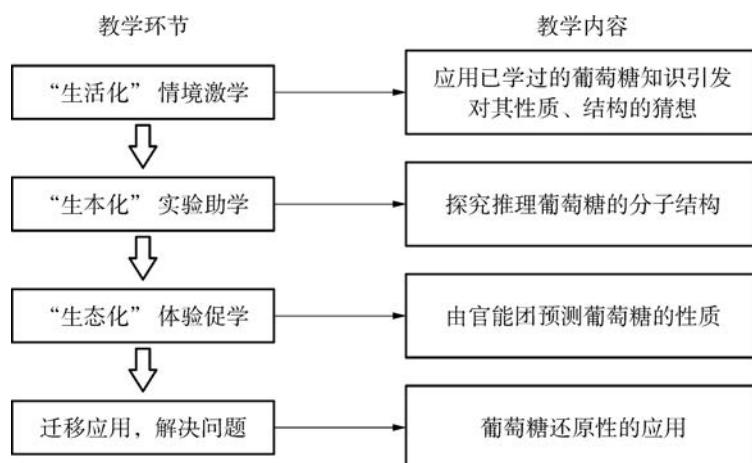


- 通过实例帮助学生理解塑料降解，树立环保意识。学生通过观察聚乳酸的降解原理，实际发生的是酯基水解反应，归纳出降解过程是缩聚反应的逆反应等思路。
- 借助废弃塑料热解实验，通过收集检验热解产物中的液态烃与气态烃，教师可以拓展学生对难降解塑料资源化利用的认识。采用热裂解或热解-催化裂解等方式，可使塑料分解为初始单体或还原为类似石油的物质，进而制取各类化工原料。

本章教学案例

葡萄糖的还原性

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】人体内各组织细胞活动所需的能量大部分来自葡萄糖，葡萄糖的氧化可以放出热量。</p> <p>【问题】葡萄糖能发生氧化反应，葡萄糖具有什么性？</p>	<p>【感悟】有的放矢，引发思考。</p> <p>发现问题：葡萄糖具有还原性。</p>	从“生活化”的情境激学。
<p>【任务】根据葡萄糖具有还原性预测其具有哪种官能团，并设计实验方案验证。 (提供试剂：10% 葡萄糖溶液、2% 硝酸银溶液、2% 硫酸铜溶液、10% 氢氧化钠溶液、2% 氨水。)</p>	<p>【活动】设计实验方案验证葡萄糖具有还原性。</p> <p>(1) 猜想 假设葡萄糖分子中有醛基，可能与新制氢氧化铜悬浊液或银氨溶液反应。</p> <p>(2) 实验方案。 方案一：在一支干净试管中，加入 1 mL 2% 硝酸银溶液，边振荡边滴加 2% 氨水，直至最初产生的沉淀恰好消失，得到银氨溶液。接着加入约 10 滴 1 mL 10% 葡萄糖溶液，振荡后，水浴加热一段时间。观察并记录实验现象。</p> <p>方案二：取一支干净的试管，加入 2 mL 10% 氢氧化钠溶液，滴加约 5 滴 2% 硫酸铜溶液。再加入约 2 mL 10% 葡萄糖溶液，加热至沸腾。观察并记录实验现象。</p>	在学习过程中建构模型“提出问题——猜想——实验——解决问题”。 “生本化”实验助学，再通过分析、归纳的方法获得结论，落实“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养。 活动体验“生态化”。 追求“三思”，即享受的是过程，得到的是事实、发现的是真相。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
【结论】葡萄糖分子中含有醛基,具有还原性,属于还原性糖。	(3) 解决问题 分组进行实验,汇报实验现象: 方案一出现银镜。 方案二加热后出现砖红色沉淀。 实验结论:葡萄糖中有醛基。	
【应用】 1. 在尿常规检查中检测尿液中葡萄糖的含量时可用什么试剂? 2. 在制镜工业和热水瓶胆镀银工艺中常用葡萄糖作氧化剂还是还原剂?	感受将化学应用于生活,提高生活质量。	落实“科学态度与社会责任”化学学科核心素养。

教学设计说明

糖类是糖的延伸与拓展,是对中学化学生物大分子的进一步丰富和完善。葡萄糖的还原性有助于学生更全面、更系统地认识葡萄糖的结构和性质,了解它们对于生命活动以及生产、生活的重要意义,体会有机化学对生命科学、材料科学等相关学科发展的重要价值。

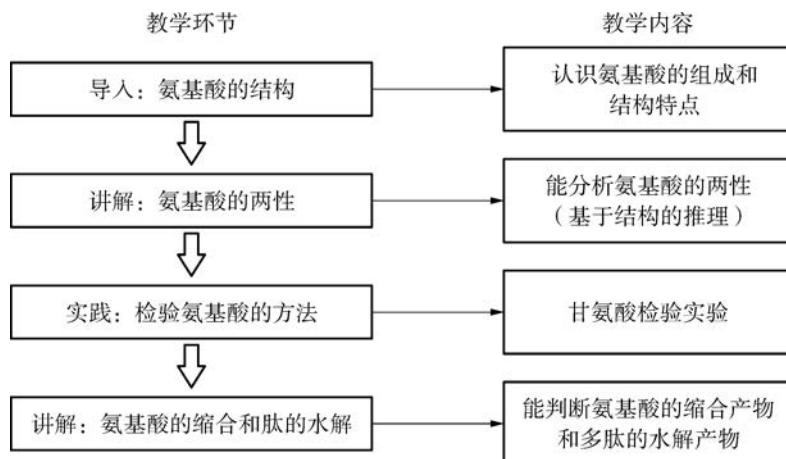
本案例聚焦葡萄糖的还原性以及结构的认识,通过“生活化”的情境、“生本化”的实验、“生态化”的体验,应用假设法、实验法等科学方法,开展科学探究活动,引导学生从宏观和微观、证据推理和模型认知层次体验学习,体验科学家在探索新知的过程中所展现出的科学精神,注重学生获得知识的方法和原生态的学习过程。对生活中的真实问题进行分析并作出正确的价值判断,有助于进一步发展学生的变化观和科学精神。

本节教学设计注重体验和发展的需要,努力为学生建构模型,丰富学生的学习的经历。一方面,创设“葡萄糖的氧化可以放出热量”的情境,引导学生建立葡萄糖具有还原性的概念,在学习过程中建构模型“提出问题——猜想——设计实验方案——解决问题”。在此基础上再引导学生从结构上分析葡萄糖具有还原性的原因,发展学生逻辑分析及“结构决定性质”的思想。另一方面,设计问题启发思维,例如“尿常规检查中检测尿液中葡萄糖的含量时可用什么试剂?”“在制镜工业和热水瓶胆镀银工艺中常用葡萄糖作氧化剂还是还原剂?”等,感悟葡萄糖的还原性的应用价值。

案例提供者:上海市继光高级中学 刘振华

氨基酸和蛋白质

教学流程



教学过程

片段 1：氨基酸的结构

教师活动		学生活动	设计意图											
<p>【问题】阅读信息，根据给定几种氨基酸的结构简式归纳氨基酸的结构特点及官能团。</p> <table border="1"><thead><tr><th>俗名</th><th>结构简式</th></tr></thead><tbody><tr><td>甘氨酸</td><td>$\text{H}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$</td></tr><tr><td>丙氨酸</td><td>$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$</td></tr><tr><td>谷氨酸</td><td>$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$</td></tr><tr><td>苯丙氨酸</td><td>$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$</td></tr><tr><td>半胱氨酸</td><td>$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$</td></tr></tbody></table>	俗名	结构简式	甘氨酸	$\text{H}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	丙氨酸	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	谷氨酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	苯丙氨酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	半胱氨酸	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	<p>【回答】氨基酸的结构特点：分子中既含有羧基($-\text{COOH}$)又含有氨基($-\text{NH}_2$)。 官能团：羧基($-\text{COOH}$)和氨基($-\text{NH}_2$)。</p>	通过比较几种氨基酸的结构，归纳氨基酸的结构特点，发展学生基于已有经验或证据的推理能力。
俗名	结构简式													
甘氨酸	$\text{H}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$													
丙氨酸	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$													
谷氨酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$													
苯丙氨酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$													
半胱氨酸	$\text{HS}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$													

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【讲述】由蛋白质水解所得到的氨基酸分子中,氨基都在羧基旁的第一个碳(称为α 碳)上,故称为α-氨基酸。请写出α-氨基酸的结构简式。</p> <p>【讲述】组成蛋白质的α-氨基酸主要有二十种,它们的差异就在于侧链(R)不同(教材表 4.1)。</p>	<p>【回答】α-氨基酸的结构简式可表示</p> $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$ <p>【阅读】教材表 4.1。</p>	通过类比,感悟 α -氨基酸结构。

片段 2: 氨基酸的两性

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【问题】根据氨基酸的结构,预测α-氨基酸可能具有的化学性质。</p> <p>【讲述】氨基酸分子中含有酸性官能团($-\text{COOH}$)和碱性官能团($-\text{NH}_2$)。</p> <p>氨基酸既能与酸反应生成盐,又能与碱反应生成盐。</p>	<p>【回答】①羧基典型反应(酸性) ②氨基典型反应(碱性)</p>	发展学生基于已有经验或证据的推理和归纳能力。氨基酸的两性分别体现羧酸和胺的性质。
<p>【引导】参照 $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ 写出氨基酸和盐酸反应的化学方程式。</p> <p>参照羧酸与碱的反应,写出氨基酸和氢氧化钠溶液反应的化学方程式。</p> <p>【讲述】氨基酸分子中的羧基与氨基相互作用,可以形成两性离子(又称内盐)。</p>	<p>【练习】写出氨基酸分别和盐酸和氢氧化钠溶液反应的化学方程式。</p> $\begin{array}{l} \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} + \text{HCl} \longrightarrow \\ \\ \text{NH}_2 \\ \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_3\text{Cl} \\ \text{R}-\text{CH}-\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow \\ \\ \text{NH}_2 \\ \text{R}-\text{CH}-\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ <p>【倾听】</p>	在学习过程中理解、认识模型,同时对比分析、强化记忆。落实“证据推理与模型认知”化学学科核心素养。

片段 3: 检验氨基酸的方法

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【实验】取 1 mL 0.1% 的茚三酮溶液,加入 1% 的甘氨酸溶液,将试管放入热水浴中,观察现象。</p> <p>【讲述】观察实验现象,概括检验氨基酸的方法。</p>	<p>【感悟】观察、记录并描述颜色变化。</p> <p>【概括】检验氨基酸的方法:在加热及弱酸性条件下,氨基酸能与茚三酮反应生成蓝紫色物质。</p>	从宏观实验现象出发,感悟检验氨基酸的方法。落实“科学探究”化学学科核心素养。
<p>【讲述】该显色反应非常灵敏,被广泛应用于氨基酸的鉴定。在法医学上,可利用该反应来采集现场指纹。</p> <p>【实验视频】模拟采集现场指纹。在白纸上按下指纹,往指纹上喷 0.1% 的茚三酮溶液,用蒸汽熨斗加热,白纸出现紫色指纹。</p>	<p>【倾听】</p> <p>【观看】</p>	从实际问题出发,学以致用,提升学生学习兴趣。因茚三酮蒸汽有毒,所以播放实验视频。凸显“科学态度与社会责任”化学学科核心素养。

片段4：氨基酸的缩合和肽的水解

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【回忆】</p> $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HOCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <p>通过α-氨基酸的结构预测其化学性质。</p> <p>【讲述】氨基酸分子之间能发生脱水缩合，形成含有酰胺键 $\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 的一类化合物，称为肽。肽分子中的酰胺键称为肽键。</p> <p>【动画】动画演示氨基酸分子间的成肽反应。</p> <p>【讲述】由两个氨基酸分子脱水缩合形成的是二肽，由三个氨基酸分子脱水缩合形成的是三肽，以此类推。通常把大于十肽的分子称为多肽。</p>	<p>【回答】缩合反应与酯化反应类似。</p> <p>【感悟】分析、归纳</p>	<p>基于化学键视角来认识肽键和多肽的形成过程，通过迁移、分析、归纳的方法初步获得概念并加深认识。落实“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养。</p>
<p>【练习】甘氨酸和丙氨酸的混合物在一定条件下可发生反应生成链状二肽，试判断能得到几种二肽，并写出二肽分子的结构简式。</p>	<p>【回答】</p> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{NHCH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \\ \text{NH}_2 \qquad \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	<p>及时练习有助于快速掌握，加深对知识的理解。</p>
<p>【讲述】与酯能水解生成羧酸和醇一样，肽也可以在一定条件下水解生成氨基酸。</p> $\begin{array}{c} \text{R}_1 \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{NCH}-\text{C}-\text{OH} + \text{H}-\text{HN}-\text{CHCOOH} \xrightleftharpoons[\text{水解}]{\text{缩合}} \text{R}_2 \\ \quad \\ \text{R}_1 \quad \text{O} \quad \text{R}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{NCH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CHCOOH} + \text{H}_2\text{O} \end{array}$ <p>【练习】下图多肽链属于几肽，含有肽键的数目是几，形成该化合物的氨基酸有哪几种？</p> $\begin{array}{c} \text{O} \qquad \text{O} \\ \qquad \\ \text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{C}-\text{NH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	<p>【回答】三,2, $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{NCHCOOH}$ CH_3CHCOOH </p>	<p>基于化学键视角来认识多肽的水解过程，通过迁移、分析、归纳的方法初步获得概念并加深认识。落实“证据推理与模型认知”等化学学科核心素养。</p>

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【应用】请根据下列化合物的结构简式回答问题。</p> <p>(1) 该化合物中,官能团⑦的名称是_____，官能团①的名称是_____。该化合物是由_____个氨基酸分子脱水形成的。 (2) 写出该化合物水解生成的从左边数第一种氨基酸的结构简式,写出该氨基酸与氢氧化钠溶液反应的化学方程式。</p>	<p>【回答】羧基,氨基,4 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$ $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH} + \text{NaOH} = \text{H}_2\text{NCH}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$</p>	及时的综合练习有助于考查学生掌握情况。

教学设计说明

蛋白质是构成生命的主要基础物质。氨基酸是组成蛋白质的基本结构单位。本节课内容主要是在必修内容的基础上,从本质上揭示氨基酸是如何构成蛋白质的。本节课通过学习氨基酸的组成、结构特点和主要化学性质,了解氨基酸、蛋白质与人体健康的关系,感受化学与人类的生命活动息息相关。

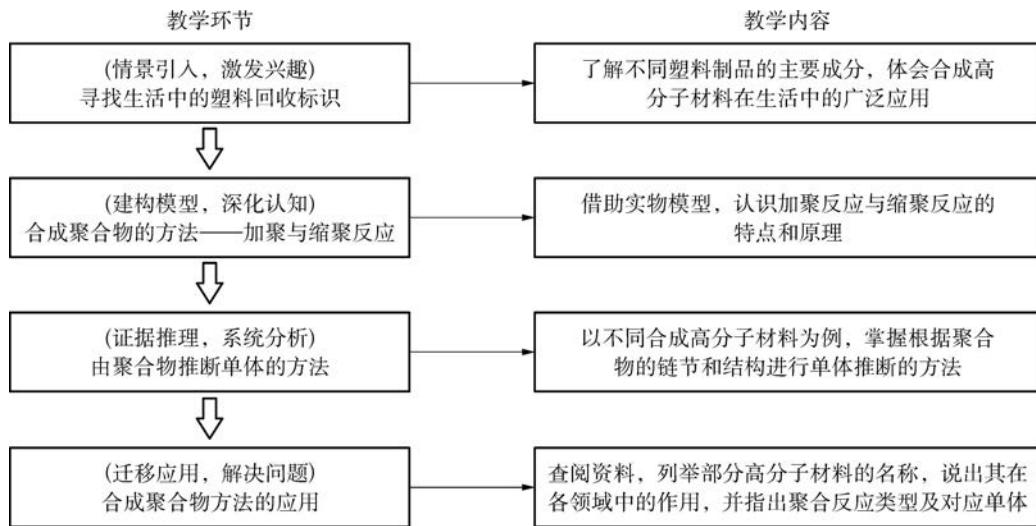
本节内容首先基于宏观视角认识氨基酸的组成结构,再基于化学键视角来认识肽键和多肽的形成过程,进而归纳肽的形成以及水解过程,为进一步深入研究复杂有机化合物大分子结构的学习方法做铺垫,有助于发展学生“宏观辨识与微观探析”“证据推理与模型认知”“科学态度与社会责任”等化学学科核心素养。

考虑到学生已经学习了羧酸、胺和酰胺,在教学时主要采取学生分析归纳、教师引导点拨的方式,让学生认识氨基酸的结构与性质之间的关系。在分析氨基酸的结构特征后,让学生在上一节的基础上,分析和预测氨基酸可能的化学性质,进一步基于官能团来认识具有多个官能团的复杂有机化合物。氨基酸的两性体现的是羧酸和胺的性质,学生不难理解。成肽反应实际上是氨基酸之间的缩合反应,其反应形式可以用酯化反应进行类比。通过成肽反应形成的多肽,是蛋白质更高级结构及相关性质和功能的基础。肽水解生成氨基酸的反应,是成肽缩合反应的逆过程,其反应形式可以用酯的水解反应进行类比。通过迁移、分析、归纳的方法,启迪学生的思维能力。

案例提供者: 上海市虹口高级中学 朱巧颖

合成聚合物的方法

教学流程



教学过程

片段 1：寻找生活中的塑料回收标识

教师活动	学生活动	设计意图
【课前预习作业】找一找生活中不同塑料制品的回收标识，并查阅资料了解塑料回收标识内不同数字对应塑料的名称。	【活动】课前搜集不同塑料制品的标识，并查阅信息了解其对应的名称。	从实际生活出发，了解塑料这一合成高分子材料，为后续学习铺垫。
【问题】大家是否知道塑料制品具有不同的回收标识？不同种类的塑料成分不同，用途也各异。请大家分享你所收集到的塑料制品回收标识内的数字和它对应的名称。	【回答】如：药瓶的瓶底标有塑料回收标识内的数字为“2”，成分为高密度聚乙烯。	通过对身边塑料制品回收标识的观察，了解不同种类的塑料及其名称，激发学生学习兴趣。
【展示】不同塑料制品的标识和成分。	【阅读】	了解不同塑料的名称和成分，知道塑料是合成高分子材料之一。

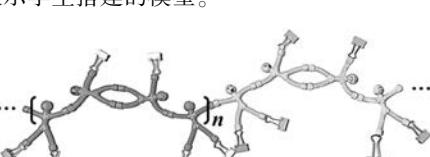
塑料名称 标识代码 成分

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)	1	$+ \text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2+$
高密度聚乙烯 (HDPE)	2	$+ \text{CH}_2-\text{CH}_2+$
聚氯乙烯 (PVC)	3	$+ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-$
低密度聚乙烯 (LDPE)	4	$+ \text{CH}_2-\text{CH}_2+$

(续表)

教师活动			学生活动	设计意图
(续表)				
塑料名称	标识代码	成分		
聚丙烯 (PP)		$\text{+ CH}_2\text{---CH}_\text{---CH}_n$ $\quad \quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \quad \text{CH}_3$		
聚苯乙烯 (PS)		$\text{+ CH}_2\text{---CH}_\text{---CH}_n$ $\quad \quad \quad \quad $ 		
其他塑料 (Others)		—		

片段 2：加成聚合反应

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【问题】回忆乙烯形成聚乙烯反应的化学方程式，并思考加聚反应的特点是什么？</p> <p>【讲述】由小分子通过加成聚合生成聚合物的反应称为加聚反应，其特点在于单体分子没有失去任何原子，因此所得聚合物的链节原子组成与单体原子组成相同。</p>	<p>【思考、书写并回答】 (化学方程式略) 加聚反应的原理与加成反应相同，单体分子没有失去任何原子。 【倾听】</p>	回顾乙烯生成聚乙烯的反应，认识加聚反应的特点。
<p>【探究】 利用磁铁小人搭建1,3-丁二烯的模型，并根据加聚反应特点探究其加聚产物。(燕尾夹代表H原子)</p> 	<p>【动手探究】</p>	借助磁铁小人实物模型，动手探究1,3-丁二烯的加聚产物，帮助学生理解1,4-加聚的原理。
<p>【评价】是否符合加聚反应的特点(没有失去原子)。 【展示】展示学生搭建的模型。</p> 		

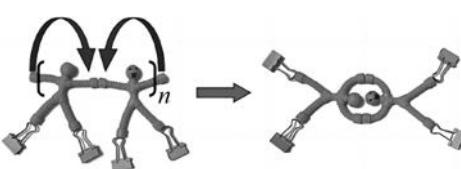
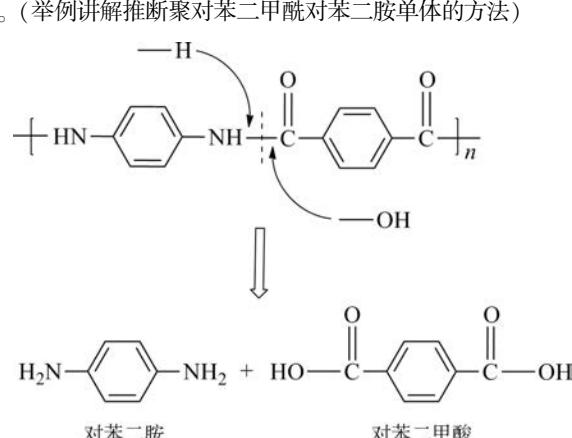
教师活动	学生活动	设计意图
<p>【讲述】两种或两种以上单体共同参加聚合反应,所形成的聚合物称作共聚物。例如由丙烯腈、丁二烯和苯乙烯组成的三元共聚物 ABS 塑料是一种具有刚、硬、韧特征的热塑性塑料,是目前 3D 打印最普遍使用的耗材之一。</p>	<p>【倾听】</p>	<p>通过介绍 3D 打印的耗材之一 ABS 塑料,了解共聚物的概念。</p>

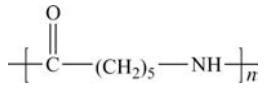
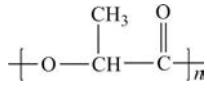
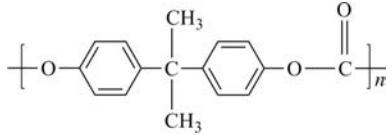
片段 3：缩合聚合反应

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【引入】另一种合成聚合物的方法是缩合聚合反应。1907 年,人类合成出了第一种高分子材料——酚醛树脂。它是利用苯酚与甲醛在酸或碱的催化下相互缩合而成的。</p> <p>【问题】观察酚醛树脂的合成过程,思考缩聚反应的特点。</p> <p style="text-align: center;">释放出水分子</p> <p style="text-align: center;">(可以表示为 $[-C_6H_4-CH_2-C(=O)-]^n$)</p>	<p>【倾听】</p> <p>【思考并回答】 缩聚反应有小分子生成,且链节原子组成与单体原子组成不同。</p>	<p>引入缩聚反应的概念,通过酚醛树脂合成过程的实例,帮助学生归纳出缩聚反应与加聚反应的不同特点。</p>
<p>【讲述】缩聚反应与加聚反应不同的是缩聚反应在生成聚合物的同时,一般伴随有小分子(如水、卤化氢、氨等)生成。</p>	<p>【倾听】</p>	
<p>【探究】塑料回收标识 1 所对应的塑料是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),其单体为对苯二甲酸和乙二醇,你能根据缩聚反应的特点,利用球棍模型探究其反应原理吗?</p> <p>【评价】搭建球棍模型的过程中是否符合缩聚反应的特点(有小分子生成)。</p>	<p>【动手探究】 发现该缩聚反应符合酯化反应原理,有小分子——水生成。</p>	<p>利用球棍模型,探究聚对苯二甲酸乙二醇酯的形成过程,进一步体会缩聚反应的特点。</p>
<p>【提问】根据球棍模型的搭建,你能写出对苯二甲酸与乙二醇缩聚反应的化学方程式吗?</p>	<p>【思考、书写并回答】</p>	<p>根据缩聚反应的过程,尝试书写对苯二甲酸与乙二醇进行缩聚反应的化学方程式。</p>
<p>【提问】除二元羧酸、二元醇能进行缩聚反应外,你认为还有哪些物质可以进行缩聚反应?</p>	<p>【思考并回答】同时含有羟基和羧基的羟基酸、含有氨基和羧基的氨基酸。</p>	<p>在理解缩聚反应特点的基础上,尝试列举其他能进行缩聚反应的物质类型。</p>

片段 4：由聚合物推断单体的方法

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【提问】根据加聚反应和缩聚反应的特点,你认为由聚合物推断单体的第一步是什么?</p>	<p>【思考并回答】 判断聚合物的类型是加成聚合产物还是缩合聚合产物。</p>	<p>根据加聚反应和缩聚反应的特点,明确由聚合物推断单体需要先判断聚合物类型。</p>

教师活动	学生活动	设计意图												
<p>【讲述】根据加聚反应的特点,可以将聚合物的链节收回来帮助判断其单体。 (可以利用磁铁小人模拟聚乙烯单体的推断过程)</p> 	【倾听】	通过实物模型,帮助学生理解由加聚产物推断其单体的思路。												
<p>【问题】你能推断以下加聚产物的单体吗?</p> <table border="1" data-bbox="182 729 817 1212"> <thead> <tr> <th>聚合物名称</th> <th>聚合物结构</th> <th>单体</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>聚苯乙烯 (PS)</td> <td>$+ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5\text{---}_n$</td> <td></td></tr> <tr> <td>聚异戊二烯 (PI)</td> <td>$+ \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{---}_n$</td> <td></td></tr> <tr> <td>丁苯橡胶 (SBR)</td> <td>$+ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{---}_n$</td> <td></td></tr> </tbody> </table>	聚合物名称	聚合物结构	单体	聚苯乙烯 (PS)	$+ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5\text{---}_n$		聚异戊二烯 (PI)	$+ \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{---}_n$		丁苯橡胶 (SBR)	$+ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{---}_n$		【思考、书写并回答】	列举不同类型的加聚产物,尝试让学生根据加聚反应的特点推断聚合物单体。
聚合物名称	聚合物结构	单体												
聚苯乙烯 (PS)	$+ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5\text{---}_n$													
聚异戊二烯 (PI)	$+ \text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{---}_n$													
丁苯橡胶 (SBR)	$+ \text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{---}_n$													
【讲解】讲解上述聚合物单体的推断方法。														
<p>【讲述】缩聚反应的特点是会产生小分子,其链节组成原子与单体有所差异。通常缩聚反应的产物中含有酯基($\text{---C}(=\text{O})\text{---O---}$)或肽键($\text{---C}(=\text{O})\text{---NH---}$),链端则含有酯基或肽键的片段,可以通过将羰基与氧原子或羰基与氮原子断开,再将羰基连接羟基,将氮原子和氧原子连接氢原子的方式推断单体。(举例讲解推断对苯二甲酰对苯二胺单体的方法)</p> 	【倾听】	根据缩聚反应的特点,讲解由缩聚反应产物推断单体的方法。												

教师活动		学生活动	设计意图
【问题】你能推断以下缩聚产物的单体吗？		【思考、书写并回答】	列举部分常见的缩聚反应产物，让学生结合缩聚反应特点推断聚合物的单体。
聚合物名称	聚合物结构	单体	
聚酰胺 6 (尼龙-6)			
聚乳酸			
聚碳酸酯 (PC)			
【讲解】讲解上述聚合物单体的推断方法。		【倾听】	

教学设计说明

本节课位于选择性必修 3 有机化学基础的第 4 章第 2 节“合成高分子”。高分子科学与材料科学密切相关，现代生活中离不开的塑料、合成橡胶、合成纤维就是三大合成高分子材料，它们相比于天然材料具有许多优越的性能，在生活和生产中发挥着重要的作用。本节课的内容就聚焦合成高分子的方法。

在必修教材中，学生对高分子材料已经有初步的了解，也掌握了由乙烯制备聚乙烯的反应，为本节合成高分子的制备方法打下基础。情景引入部分可以提前让学生寻找身边不同种类的塑料制品，通过塑料这一合成高分子材料引出本课的课题，既贴近生活，又能引发学生的兴趣。本节涉及两种制备合成高分子的方法，分别是加成聚合反应和缩合聚合反应。理解加聚反应和缩聚反应的原理是本节课的重点，特别是在加聚反应中还涉及了 1,4-加聚，学生较难理解，可以借助实物模型来帮助学生理解 1,3-丁二烯在加聚时的断键与成键方式，培养学生“证据推理与模型认知”的化学学科核心素养。在学生学习缩聚反应前，可以通过合成酚醛树脂的实例对比缩聚反应与加聚反应的区别，归纳缩聚反应的特点。

本节课的难点则在于单体与高分子间的相互推断，需要学生根据高分子的链节结构采用逆向思维来反推单体的结构。在教学中可以让学生先根据聚合物链节的结构判断所给聚合物的类型是加聚产物还是缩聚产物，再进行相应的推断教学。

案例提供者：上海市鲁迅中学 陈盛

本章教学问题讨论与教学资源链接

教学问题讨论

1. 果糖没有醛基,为什么也是还原糖?

我们知道,葡萄糖分子含有醛基,能与 Tollens 试剂以及 Fehling 试剂或 Benedict 试剂反应,被氧化为葡萄糖酸。Tollens 试剂是银氨络合物离子的碱性溶液(银氨溶液,化学式: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \text{OH}^-$)。Fehling 试剂也叫 Fehling 试液,是 Cu^{2+} 离子的酒石酸钾钠配合物碱性溶液,可由浓度为 $0.1 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 NaOH 溶液、浓度为 $0.05 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的 CuSO_4 溶液和浓度为 $0.2 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的酒石酸钾钠溶液配制而成,需现用现配。Fehling 试剂本质上是 Cu^{2+} 离子和酒石酸形成的酒石酸合铜配合物[高中一般认为是新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$]。Benedict 试剂是一种浅蓝色化学试剂,为 Fehling 试剂的改良试剂,可由柠檬酸钠、碳酸钠以及结晶硫酸铜配制而成,该试剂可长期保存。Benedict 试剂也是个人监测尿液中葡萄糖水平的检测试剂盒中的关键材料。Fehling 试剂和 Benedict 试剂都是将二价铜离子(Cu^{2+})还原成一价亚铜离子(Cu^+),并以 Cu_2O 的形式沉淀出来。

但是,一些酮糖,如 D-果糖,也能发生上述反应。这是由于 Tollens 试剂、Fehling 试剂及 Benedict 试剂是弱碱性试剂,在碱性条件下,其结构中的酮羰基经烯醇化可生成烯二醇中间体,从而发生异构化,转变为醛糖,所以同样可被这些碱性弱氧化剂所氧化。例如,在碱性条件下 D-果糖可以生成一定量的 D-葡萄糖和 D-甘露糖(图 4-2)。

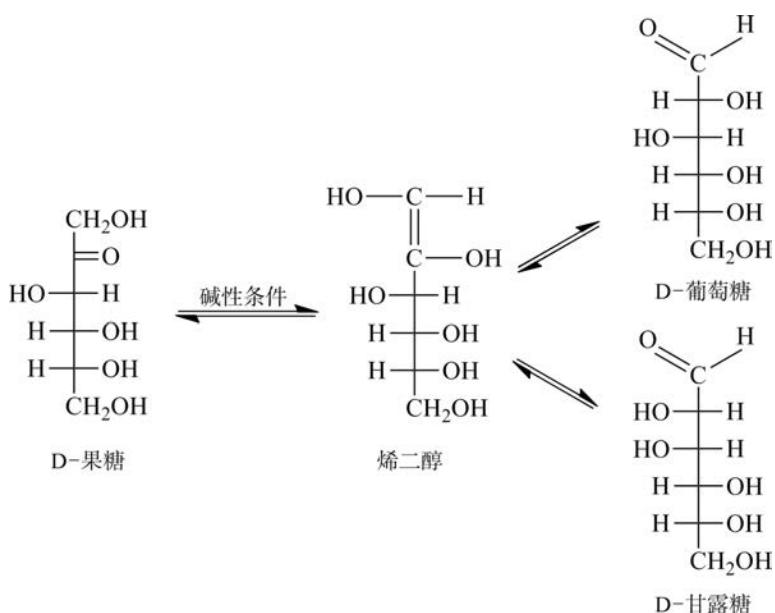


图 4-2

单糖能被弱氧化剂氧化,表明单糖具有较强还原性。凡是能被 Tollens 试剂、Fehling 试剂及 Benedict 试剂这些弱氧化剂氧化的糖称为还原性糖(reducing sugars)。单糖都是还原性糖。因此,可以用上述反

应区分还原性糖和非还原性糖，但不能用于区分醛糖和酮糖。

2. 麦芽糖与蔗糖同为二糖，为什么蔗糖是非还原性二糖？

二糖，也叫作双糖 (disaccharide)，是一类重要的低聚糖。二糖可视作由两个相同或不相同的单糖分子各提供一个羟基，脱水缩合而生成的糖苷。自然界中最常见的二糖有蔗糖、乳糖、麦芽糖、异麦芽糖、纤维二糖、海藻糖、壳二糖等。由于两分子单糖脱水成苷的方式不同，所以生成的二糖性质也不同。根据能否与 Tollens 试剂以及 Fehling 试剂这些弱氧化剂反应，将二糖分为还原性二糖和非还原性二糖两类。若是由两分子单糖各提供半缩醛羟基缩水形成的二糖，如蔗糖，是非还原性二糖；若是一分子单糖提供半缩醛羟基，与另一单糖的醇型羟基缩水形成苷键，则为还原性二糖，如麦芽糖，属于糖基糖。

麦芽糖是由一分子葡萄糖的半缩醛羟基与另一分子葡萄糖 C4 上的醇羟基通过 1,4-苷键脱水连接成的还原性二糖，成苷的半缩醛羟基是 α -型，形成的苷键称为 $\alpha-1,4$ -苷键。根据半缩醛羟基的构型，又有 α -型麦芽糖和 β -型麦芽糖之分 (图 4-3)，它们在水溶液中可通过开链结构而相互转变。结晶状态 (+)-麦芽糖中半缩醛羟基是 β -构型。

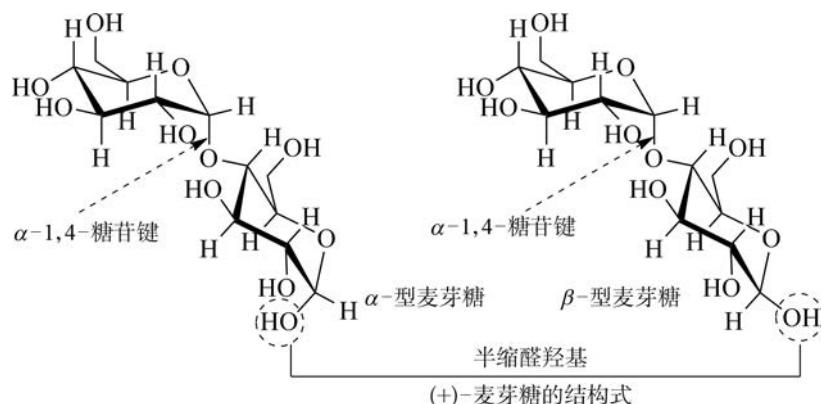


图 4-3

蔗糖的结构如图 4-4 所示。

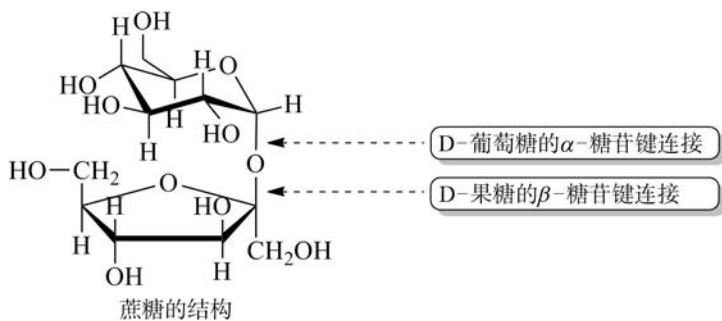


图 4-4

蔗糖是由一分子葡萄糖和一分子果糖各自的半缩醛羟基脱去一分子水而形成的，没有半缩醛羟基，不能由环式结构转变为开链结构，因而无还原性，属于非还原性二糖。

3. 苛三酮与氨基酸反应的显色原理

水合茚三酮 (Ninhydrin hydrate) 是茚三酮的水合物。茚三酮是 1910 年由化学家 S. Ruhemann 发现

的。在同一年, Ruhemann 观察到茚三酮与氨基酸的显色反应。茚三酮作为一种氨基化合物的特定显色剂, 与氨基酸作用后会生成显示出独特的, 被称为罗曼紫的紫色物质(图 4-5), 而且这一反应极为灵敏, 生成产物的颜色强度以及释放出 CO_2 的体积与氨基酸的浓度直接相关。由于具有此特殊性质, 茚三酮被广泛用于氨基酸和胺类化合物的检测以及定量分析。在法医学中可用于采集犯罪现场留下的指纹。

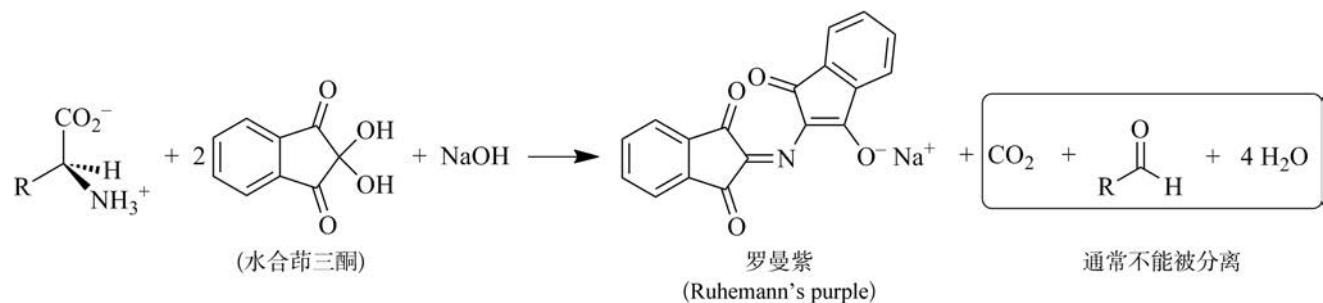


图 4-5

所有氨基酸, 只要其氨基是伯胺类基团, 都会生成此紫色物质。该反应在 $\text{pH} \approx 5.5$ 时效果最佳。茚三酮与氨基酸的显色原理是: 在碱性条件下, 水合茚三酮脱水形成茚三酮, 茚三酮与氨基酸的氨基缩合生成亚胺, 随后该亚胺脱羧, 形成另一种形式的亚胺, 其水解后释放出一分子的茚二酮伯胺(2-氨基-1,3-茚二酮)和一分子醛。所形成的茚二酮伯胺继续与茚三酮发生缩合反应, 最终形成罗曼紫。罗曼紫在紫外-可见分光光度谱的最大吸收位于 570 nm 波长处。相关机理如图 4-6 所示。

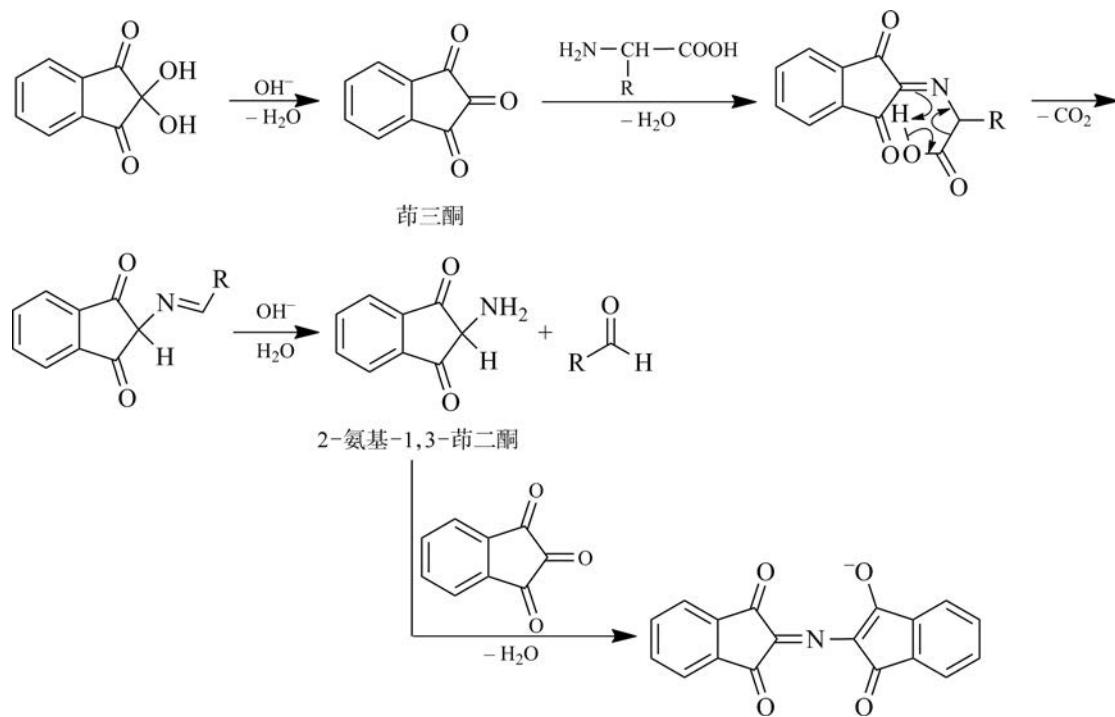


图 4-6

脯氨酸和羟基脯氨酸等氨基酸的氨基为环中的仲氨基, 发生上述反应得到的产物呈黄色至橙色。

4. 缩合聚合(Condensation Polymerization)

在高分子聚合物中, 有一类具有广泛应用价值的聚合材料不是通过涉及反应活性物质(如自由基、正

离子、负离子)的链增长过程而形成,而是通过多官能团反应物的常规官能团转化进行的。这些聚合过程通常(但并不总是)是由一种或多种单体相互缩合而生成高分子,并且通常(但并不总是)以交替的结构将两种不同的组分组合在一起。这类聚合反应即缩合聚合反应,一般简称缩聚反应,所形成的主产物称为缩聚物。缩合聚合反应的单体为带有2个(或以上)不同官能团的化合物聚合形成的聚合物,且缩聚反应中常伴随脱去少量小分子副产物(如 H_2O 、 HCl 、 ROH 等),故聚合物的重复结构单元的分子量比单体小。聚酯(涤纶)和聚酰胺(尼龙66)就是两种典型的缩聚物。与大多数通过碳-碳键的形成而进行的链式聚合不同,缩聚是逐步聚合反应(step-growth polymerization,简称SGP)。缩聚通常通过C-杂原子键的形成而进行链的增长,例如聚酯(涤纶)中的C—O和聚酰胺(尼龙66)中的C—N键。图4-7是由对苯二甲酸和乙二醇制备聚酯的缩聚反应过程,图4-8是由己二酸(肥酸)和己二胺制备聚酰胺的缩聚反应过程。

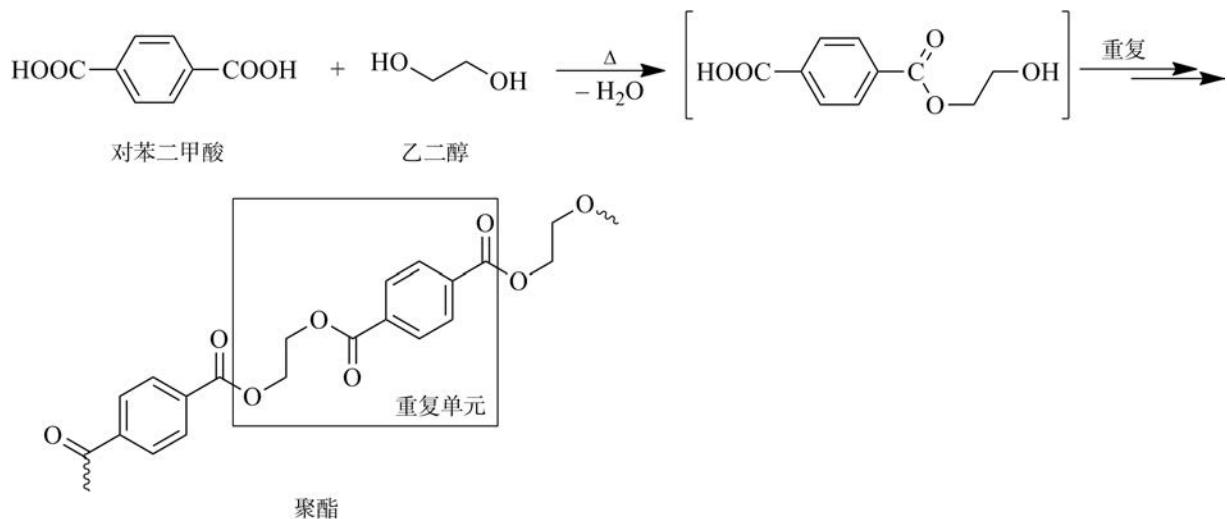


图 4-7

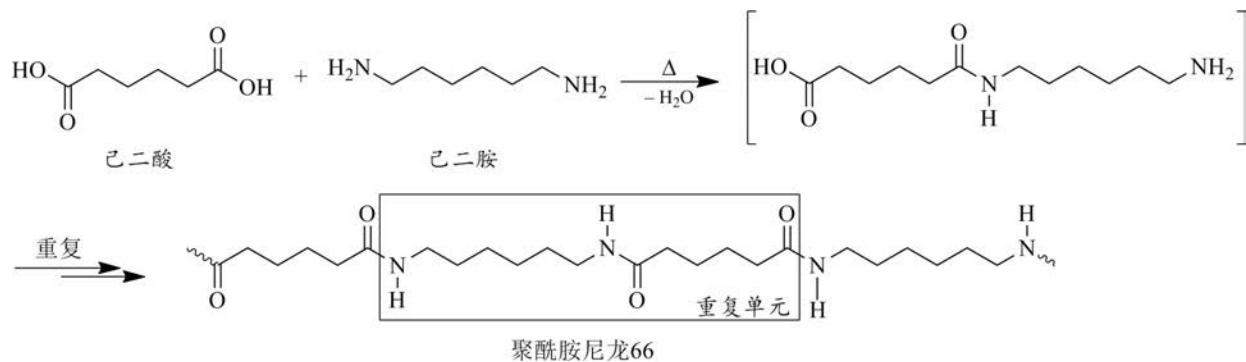


图 4-8

虽然这类聚合物可看作是交替共聚物，但其重复单元通常被定义为组合部分。天然存在的缩合聚合物有纤维素、淀粉、蛋白质的多肽链，以及聚 β -羟基丁酸，聚 β -羟基丁酸是一种由某些土壤和水生细菌大量合成的聚酯。

一般来说,缩合聚合反应通常需要加热,缩聚物的形成要比加成聚合过程慢,并且得到的缩聚物的分子量通常也较低。缩聚反应每一步的机理相同,因此活化能和反应速率大致也相同,反应体系由单体和分子量逐步增加的一系列中间体构成,单体以及任何中间体分子两两之间都可能反应。缩聚物高分子链

的末端官能团仍具有反应活性,因此较短链的官能团可以在聚合后期进一步结合成更长、分子量更大的链。链上极性官能团的存在通常会增强链—链吸引力,特别是当它们中间有氢键的时候,可提高缩聚物的结晶度和拉伸强度。

常见的缩聚反应包括聚醚化、聚酯化、聚酰胺化以及硅醇之间的聚硅氧烷化反应。缩聚反应可按所涉及的单体的数量分为两类。

(1) 均缩聚。这一过程是使用同一种单体进行缩聚,生成高分子化合物和小分子(水和醇等)的副产物。如 ϵ -己内酰胺缩聚生成聚己内酰胺和水。

(2) 共缩聚。相较于均缩聚,共缩聚更为常见。共缩聚使用两种或多种不同的单体进行缩聚。如己二酸和己二胺缩聚生成聚己二酰己二胺(尼龙 66)和水。

根据聚合物结构的不同,缩聚反应又可分为线型聚合反应和体型聚合反应。

(1) 线型聚合反应。参与反应的单体只含有两个官能团(官能度 $f=2$),如二元酸、二元醇、二元胺、碳酸酯及光气等,高分子链只在两个方向增长,生成线型高分子。

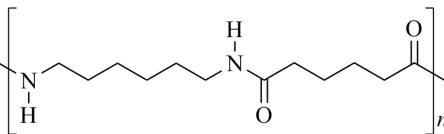
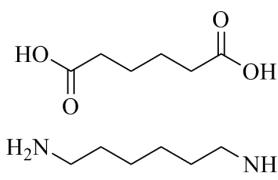
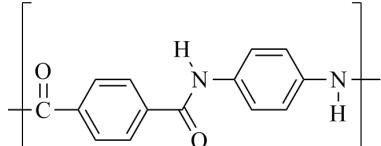
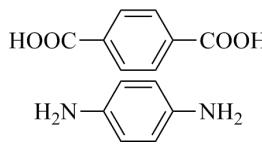
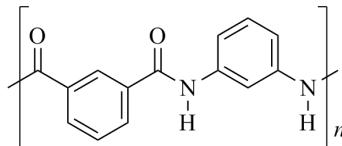
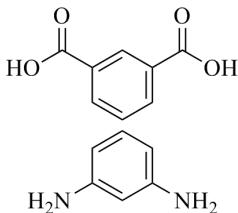
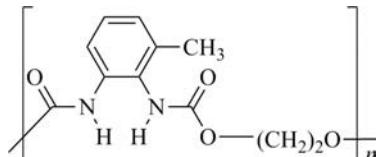
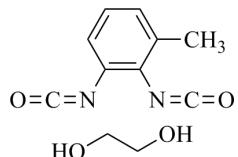
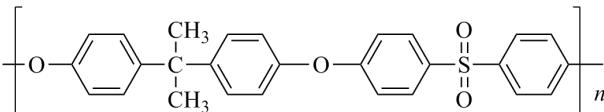
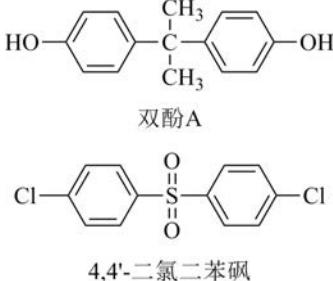
(2) 体型聚合反应。当参加反应的单体只要有一种单体具有两个以上的官能团(即官能度 $f>2$)时,缩聚反应将会向三个方向发展。一般是官能度 f 为 2 的单体与官能度 $f>2$ 的单体进行反应而得到支化中间体(预聚体),再继续反应而成交联结构的三维体型高分子。

表 4-2 中列举了一些常见的缩聚物。

表 4-2 常见的缩聚物

缩聚物结构	类型	组分(单体)
	聚酯	
	聚酯 (涤纶树脂、 PET、Dacron)	
	聚酯	
	聚碳酸酯	

(续表)

缩聚物结构	类型	组分(单体)
	聚酰胺 (尼龙 66)	
	聚酰胺 [凯芙拉 (Kevlar)]	
	聚酰胺 [芳纶 1313 (Nomex)]	
	聚氨酯 [氨纶纤维 (Spandex)]	
	聚砜 (polysulfone)	

教学资源链接

1. 蛋白质的分类

蛋白质的结构复杂,种类极为繁多。由于大多数蛋白质的结构尚未明确,所以通常根据蛋白质的分子形状、化学组成、溶解度和生物功能等对其进行分类。

(1) 根据分子形状

这种分类方法基于蛋白质分子的轴比(长度和宽度之比),一般将蛋白质分成两类。

① 纤维状蛋白质(fibrous protein)

此类蛋白质的分子形状类似细棒状纤维。根据其在水中溶解度的不同,可分为可溶性纤维状蛋白质

和不溶性纤维状蛋白质。

②球状蛋白质(globular protein)

其分子类似于球状或椭圆球状,在水中溶解度较大。血红蛋白、肌红蛋白、酶、激素蛋白以及膜蛋白中的转运蛋白(transport proteins)等均属于这一类。

(2) 根据化学组成

这种分类方法基于蛋白质水解的最终产物,将其分为单纯蛋白质和结合蛋白质两类。

①单纯蛋白质(simple proteins)

单纯蛋白质水解的最终产物是 α -氨基酸,按单纯蛋白质的理化性质的不同,又可进一步将其分为白蛋白、球蛋白、谷蛋白、醇溶谷蛋白、精蛋白、组蛋白和硬蛋白等。

②结合蛋白质(conjugated proteins)

此类蛋白质水解的最终产物除 α -氨基酸外,还有非蛋白质,如糖、核酸、脂类等。因此,他们是由简单蛋白质与非蛋白质结合而成的。非蛋白质部分称为辅基(prosthetic group)。结合蛋白质又可根据辅基的不同分为核蛋白、色蛋白、糖蛋白、磷蛋白、脂蛋白和金属蛋白等。

(3) 根据生物功能

按照所知的蛋白质生物功能,把蛋白质分为生物催化剂(酶)、激素、运输蛋白质、运动蛋白质、防御蛋白质等类别(表4-3)。

表4-3 根据生物功能对蛋白质分类

类别	生物功能	存在及实例
酶	生物催化剂,催化生物体内的化学反应	核糖核酸酶、醇脱氢酶等
激素	调节机体各种代谢过程中的蛋白质和酶的活性	胰岛素、甲状旁腺素(PTH)等
贮存蛋白质	贮存氨基酸,为胚胎幼体和机体生长发育提供原料的蛋白质	血清蛋白、卵清蛋白等
运输蛋白质	运输各种小分子和离子的蛋白质	血红蛋白、血浆脂蛋白和转铁蛋白等
运动蛋白质	控制生物的运动,例如肌肉收缩系统的运动蛋白、非肌肉系统的运动蛋白	肌球蛋白、肌动蛋白 纤毛、鞭毛运动的蛋白质等
防御蛋白质	防御异体侵入机体,保护机体正常生理活动的蛋白质	各种具有抗体活性的免疫球蛋白,干扰素,蛇、蝎及蜂的毒蛋白等
受体蛋白质	接受和传递信息的蛋白质	视紫红质、味觉蛋白、各种膜上受体蛋白等
调控蛋白质	调节控制细胞生长、分化、遗传信息表达,帮助新生肽折叠的蛋白质	阻遏蛋白、非组蛋白等 分子伴侣、折叠酶等
支撑蛋白质	用于建造和维持生物体结构,起支持保护作用的蛋白质	胶原蛋白、角蛋白,血管壁、韧带中的弹性蛋白等

2. DNA和RNA水解产物的种类

核酸的化学组成比蛋白质更为复杂,它是由戊糖、含氮杂环碱以及磷酸构成的生物大分子。在酸的作用下,核酸逐步水解,可得到多种产物。核酸部分水解首先得到核苷酸(nucleotide),核苷酸进一步水解

后可得到核苷(nucleoside)和磷酸,而核苷再进一步水解则生成戊糖(核糖或脱氧核糖)及含氮杂环碱(嘌呤碱或嘧啶碱)。水解过程如图 4-9 所示。



图 4-9

(1) 戊糖

构成核酸中的戊糖有两种: β -D-核糖和 β -D-2-脱氧核糖。两种戊糖分子在核酸中均以 β -呋喃型的环状结构存在。RNA 含 β -D-核糖, 而 DNA 含 β -D-2-脱氧核糖。其结构和编号如图 4-10 所示。

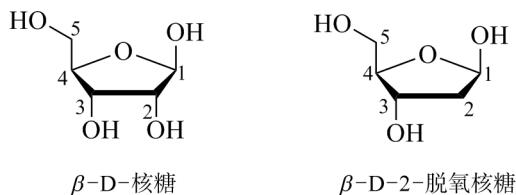


图 4-10

(2) 有机碱

核酸分子水解生成的有机碱(简称碱基)为嘌呤和嘧啶的衍生物。嘌呤碱有腺嘌呤(adenine, A)和鸟嘌呤(guanine, G), 嘧啶碱有胞嘧啶(cytosine, C)、尿嘧啶(uracil, U)和胸腺嘧啶(thymine, T)。它们的结构式如图 4-11 所示。

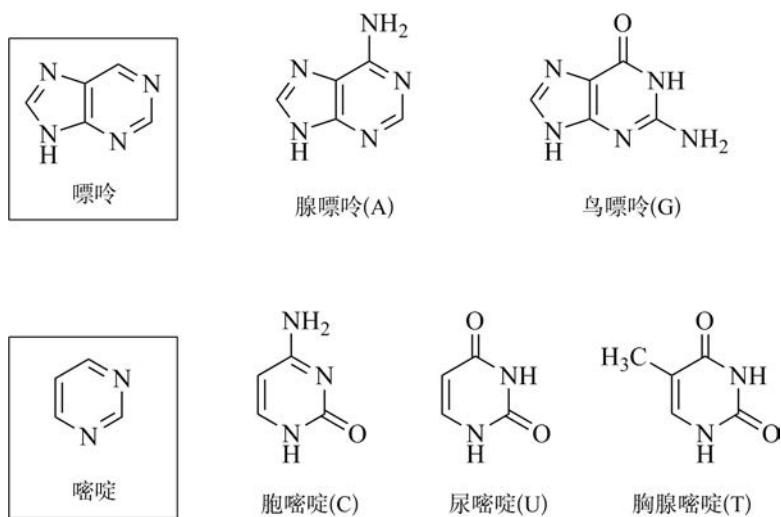


图 4-11

两类碱基均可发生亚胺醇—酰胺式互变异构(图 4-12), 在生理条件下($pH=7.35\sim7.45$)或者酸性和中性介质中, 它们均主要以酰胺式存在。

DNA 和 RNA 除了所含戊糖不同外, 碱基种类也有一定的区别。DNA 和 RNA 中所含嘌呤碱相同, 但

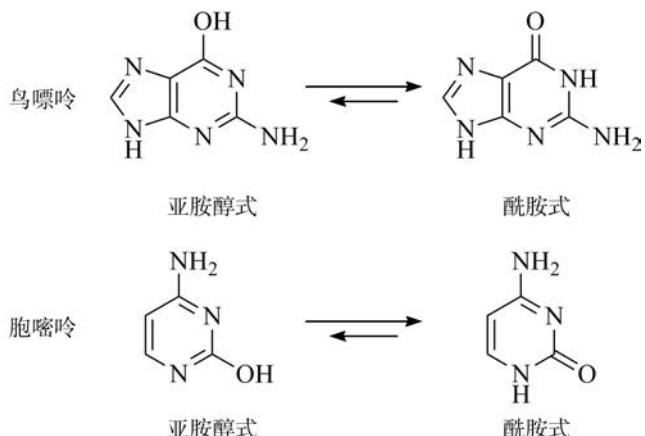


图 4-12

所含嘧啶碱不同,组成 DNA 的嘧啶碱主要为胞嘧啶(C)和胸腺嘧啶(T),而组成 RNA 的嘧啶碱主要为胞嘧啶(C)和尿嘧啶(U)。但也有例外,例如酵母及一些细菌的 RNA 分子中含有胸腺嘧啶,极少数菌体的 DNA 中含有尿嘧啶。两类核酸的组成大致如表 4-4 所示。

表 4-4 核酸的化学组成

核酸类别	RNA	DNA
酸	磷酸	磷酸
戊糖	β -D-核糖	β -D-2-脱氧核糖
嘌呤碱	腺嘌呤(A),鸟嘌呤(G) 胞嘧啶(C),尿嘧啶(U)	腺嘌呤(A),鸟嘌呤(G) 胞嘧啶(C),胸腺嘧啶(T)

(3) 核苷

核苷是由核糖 1 位上的 β -半缩醛羟基与嘌呤碱 9 位(N-9)或嘧啶碱 1 位(N-1)上的氢脱水缩合而成的氮苷,核酸中的氮苷键均为 β -型。为避免糖与碱基中原子编号的混淆,规定糖环上的原子编号数字加一撇('),以示区别。核苷命名时,先冠以碱基的名称,如鸟嘌呤核苷(鸟苷)和胞嘧啶脱氧核苷(脱氧胞苷)等。

RNA 分子中常见的四种核苷的结构及名称如图 4-13 所示。

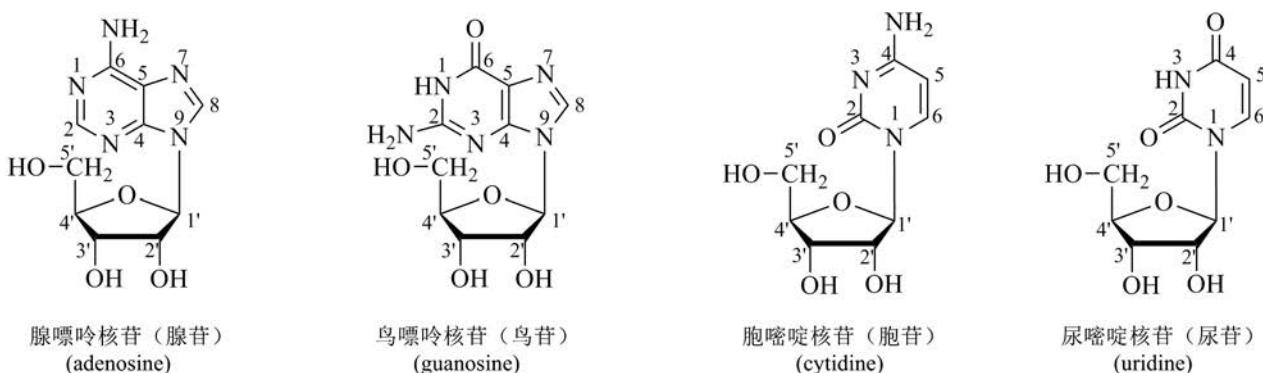


图 4-13

DNA 分子中常见的四种脱氧核苷结构和名称如图 4-14 所示。

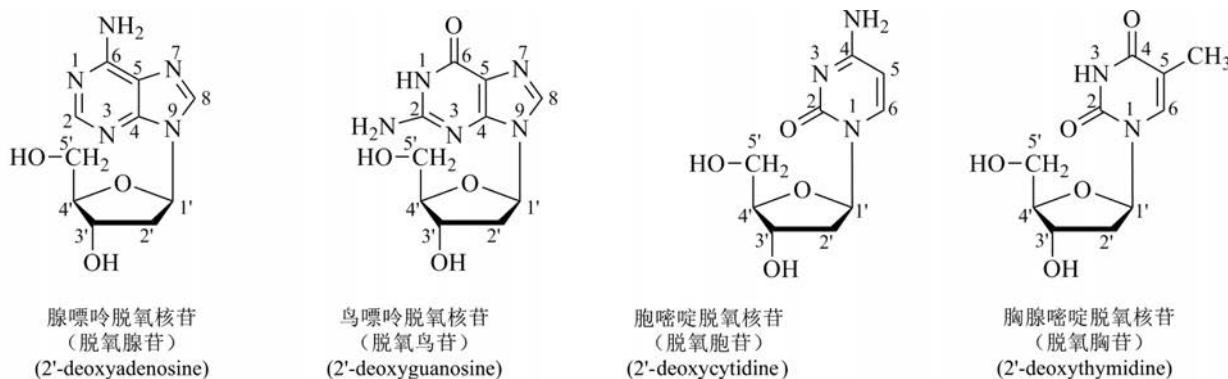


图 4-14

核苷分子对碱稳定,但在强酸溶液中能水解成相应的核糖或脱氧核糖以及杂环碱基。

(4) 核苷酸

核苷酸是核苷中的核糖或脱氧核糖的 3' 或 5' 位的羟基与磷酸反应所生成的磷酸酯,又称单核苷酸,他们是组成核酸的基本单位。从核苷的结构可以看出,核糖或脱氧核糖结构单元分别有 3 个和 2 个羟基,生物体内游离存在的核苷酸主要是磷酸与核苷 5' 位的羟基反应所形成的。在生理 pH 条件下,核苷酸上磷酸酯以负氧离子形式存在。

核苷酸可以命名为 3'-某苷酸、5'-某苷酸,也可命名为某苷-3'-磷酸、某苷-5'-磷酸等。

5'-腺苷酸(腺苷-5'-磷酸)和胸腺嘧啶脱氧核苷酸(5'-胸苷酸,5'-thymidylic acid)的结构如图 4-15 所示。

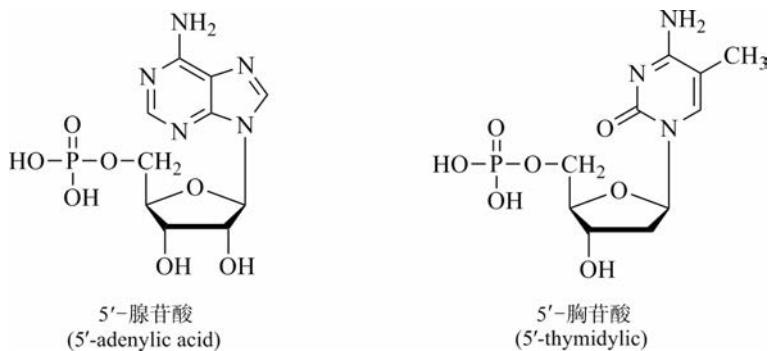


图 4-15

由于组成 RNA 和 DNA 的核苷各有四种,因此其相应核苷酸也有四种,其名称和英文缩写如表 4-5 所示。

表 4-5 核苷酸的类别

RNA	DNA
腺嘌呤核苷酸(AMP)	腺嘌呤脱氧核苷酸(d-AMP)
鸟嘌呤核苷酸(GMP)	鸟嘌呤脱氧核苷酸(d-GMP)
胞嘧啶核苷酸(CMP)	胞嘧啶脱氧核苷酸(d-CMP)
尿嘧啶核苷酸(UMP)	胸腺嘧啶脱氧核苷酸(d-TMP)

3. 齐格勒-纳塔催化剂催化的聚合反应

齐格勒-纳塔(Ziegler-Natta)聚合指采用齐格勒-纳塔催化剂所进行的聚合反应。这种聚合反应的特点是能够形成立构规整性的聚合物,已应用于高密度聚乙烯(HDPE)、全同立构(isotactic)的聚 α -烯烃以及高顺式-1,4-聚双烯烃(顺丁橡胶、异戊橡胶)等的生产中。

1953年,德国化学家齐格勒(K. Ziegler)在研究有机金属化合物与乙烯的反应时发现,采用 $TiCl_4$ 和 $AlEt_3$ 二元体系的催化剂,可以使乙烯在常压下聚合成高分子量的线型聚合物。1954年,意大利化学家纳塔(G. Natta)用 $TiCl_3-AlEt_3$ 催化剂使丙烯聚合成了全同立构的结晶聚丙烯。齐格勒和纳塔的发现开创了定向聚合的新领域,可以据此制备无支链高分子量聚乙烯(HDPE),由异戊二烯合成天然橡胶,以及实现丙烯等末端烯烃的构型控制聚合[如制备纯全同立构(isotactic polymer)和间同立构聚合物(syndiotactic polymer)]。全同立构和间同立构聚合物均属于等规共聚物,而非等规共聚物则是无规立构共聚物(atactic polymer)。对于乙烯,采用齐格勒-纳塔聚合实现了在大气压和中、低温下的快速聚合,得到比自由基聚合(LDPE)结晶性更好的产物(HDPE)。从此,很多塑料的生产不再需要高压条件,因而生产成本大大降低,并且可以对产物的结构与性质进行控制。由于齐格勒和纳塔对于烯烃聚合的贡献,他们获得了1963年的诺贝尔化学奖。

齐格勒-纳塔催化剂属于配位聚合引发剂,典型的齐格勒-纳塔催化剂是双组分体系,主要是由IV~VIII副族元素(如Ti、Co、Ni)的卤化物与I~III主族金属(如Al、Be、Li)的烷基化合物或者烷基卤代物组成。目前比较公认的聚合机理如图4-16所示。

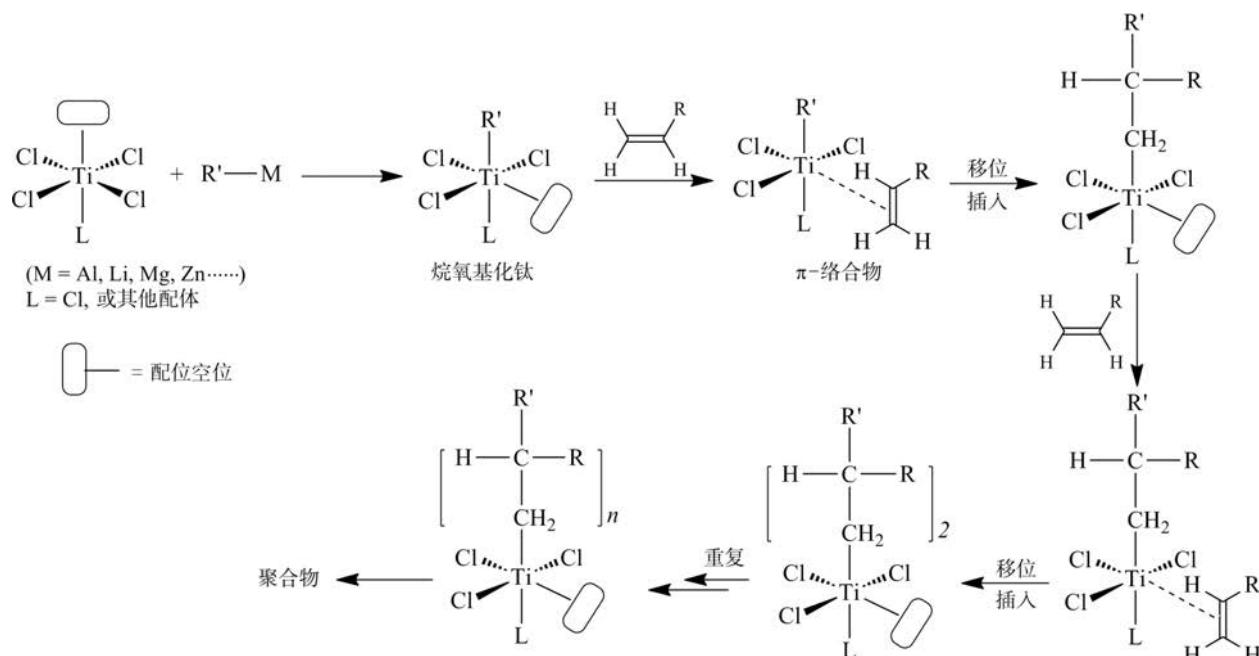


图 4-16

四氯化钛首先与烷基铝作用,被还原至三氯化钛,然后再被烷基化而得烷基氯化钛。随后烯烃在钛原子的空位上配位,生成 π -络合物。再经过移位和插入,留出新的配位空位,继而与第二个烯烃分子配位,如此重复往复进行链的增长过程,最终得到聚合物。对于丙烯,通过钛催化剂的作用可以使丙烯聚合得到全同立构产物,而采用钒基催化剂则可得到间同立构产物。

齐格勒-纳塔催化剂发展至今,已成为广泛使用的一类烯烃聚合催化剂,被应用于全球90%以上聚烯

烃产品的制备中。近年来,齐格勒-纳塔催化剂的结构、类型和功能也经历了一系列重大的改进,发展前景十分广阔。

4. 医用高分子材料

生物医用材料是一类用于生物系统疾病的诊断、治疗、修复或替换生物体组织或器官,或者增进、恢复其功能的材料,是多种学科交叉渗透的研究领域,是高新技术材料的一个重要分支,涵盖化学、材料、生命科学、临床医学、病理学、药物学等众多学科,对材料科学和生命科学等相关学科的发展有重要的促进作用。此类材料主要包括医用金属材料、医用陶瓷材料和医用高分子材料等三大类。其中医用高分子(biomedical polymers)材料是用于与人体组织、体液或血液相接处,具有人体器官和组织功能或部分功能的新型高分子材料。当前,应用较为普遍的是药物的控制释放、人工器官合成、外科修复、组织工程、理疗康复、诊断检查、牙齿治疗等领域。

作为生物医用材料,医用高分子材料具有以下特点。

- (1) 医用功能性。
- (2) 良好的生物相容性,包括血液相容性、组织相容性。由于其是用于制造人工器官、人工代血浆等与机体生理关系密切的材料,如人工心脏、血管支架、人工肾、人工心瓣膜、人工肝、人工血管等长期与血液接触,因此选用的材料必须具有良好的抗凝血、抗血栓形成的功能。
- (3) 耐生物老化。对于长期植入人体的材料,要求其在生理条件下的生物稳定性好,在体内环境中不发生降解。对于短期植入的材料,则要求其在一定时间内可完全降解为无毒的小分子,通过代谢排出体外。

除此之外,还要有良好的力学性能、化学稳定性、耐酶性、耐曲挠疲劳性、无毒性与易加工成型性。另外,还要在不降低材料的性能的前提下便于灭菌消毒,能耐受湿热消毒(120~140℃)、干热消毒(160~190℃)、辐射消毒或化学处理消毒。

生物医用材料主要的用途包括:①替代损害的器官和组织,如人造心脏瓣膜、假牙和人工血管;②改善和恢复器官的功能,如隐形眼镜、心脏起搏器等;③用于辅助治疗,如介入性治疗血管支架、血液透析的薄膜、药物载体与控制释放材料等。

生物医用的骨科产品对上游原材料要求较高,材料需具备安全性好、强度高、生物相容性好、力学特性与骨接近等特点。随着科学技术的发展,骨科植入物的材料已经从早期的钢、铁、铜等,逐渐向金属合金、陶瓷、高分子材料及可吸收材料等发展。

骨水泥是在骨科手术里常用的一种黏固剂,因为凝固后特别像水泥故而得名。这些材料能在生理环境中发生结构性破坏,且降解产物可通过正常的新陈代谢被机体吸收或排出体外,主要用作药物释放载体及非永久性植入器械,如手术缝合线、骨外科手术过程中用于骨骼固定的骨水泥、骨钉等。用作骨水泥的材料包括聚甲基丙烯酸甲酯和磷酸钙骨水泥,但前者生物相容性较差,后者生物相容性较好。

根据生物医用材料的性质,医用高分子材料一般可分为非生物降解和可生物降解两大类。其中非生物降解的材料在生理环境中能够长期保持稳定,不发生降解、交联和物理磨损等,并具有良好的力学性能,包括聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯酸酯、聚氨酯、聚醚醚酮及硅橡胶等,他们主要用于人体软、硬组织的修复和制造人工器官、人造血管和黏结剂等。可降解生物材料在生理环境中能发生结构性破坏,且降解产物能通过正常的新陈代谢被机体吸收或排出体外,例如甲壳素、纤维素、聚氨基酸、聚乙烯醇、聚乳酸、聚己

内酯、胶原、脂肪族聚酯等,他们主要用作药物释放载体及非永久性植入器械。

人类在很早以前就开始将各种材料应用于医疗实践。公元前 500 年的中国和埃及墓葬中已经发现有假手、假鼻、假耳等假体。1943 年,赛璐珞薄膜开始用于血液透析。1949 年,美国发表了医用高分子的展望性论文,首次介绍了利用聚甲基丙烯酸甲酯作为人的头盖骨、关节和股骨,利用聚酰胺纤维作为手术缝合线的临床应用情况。之后,一大批人工器官开始试用于临床,如人工尿道(1950 年)、人工血管(1951 年)、人工食道(1951 年)、人工心脏瓣膜(1952 年)、人工心肺(1953 年)、人工关节(1954 年)、人工肝(1958 年)等。

进入 20 世纪 80 年代后,医用高分子材料开始进入一个崭新的发展时期。医用高分子材料大量用于新型医用材料,用于制造人造器官。目前,较成功的高分子材料制造的人工器官有人工血管、人工食道、人工尿道、人工心脏瓣膜、人工关节、人工骨、整形材料等。表 4-6 和表 4-7 分别列举了常见医用高分子的原材料以及用于制备人造脏器的高分子材料。

表 4-6 常见医用高分子的原材料

材料种类		原材料种类
医用天然高分子材料	蛋白质类	胶原蛋白、动物胶、白蛋白、丝素蛋白、胶原蛋白
	多糖类	纤维素、淀粉、甲壳质衍生物,海藻酸钠,琼脂多糖等
	生物组织类	动物皮、异种脏器、肠线、硬膜等
医用合成高分子材料	惰性高分子	聚四氟乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸酯、聚碳酸酯、聚氨酯、聚酰胺
	可降解高分子	聚乙烯醇树脂、聚环内酯、聚缩醛、聚氨基酸、聚乳酸(聚丙交酯)等
医用复合高分子材料		有机-无机复合材料,合成-天然复合材料,高分子-金属复合材料等

表 4-7 常见用于制备人造脏器的高分子材料

人造脏器的名称	高分子材料种类
心脏	弹性体嵌段聚醚氨酯、聚四氟乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、尼龙、天然橡胶、涤纶、硅橡胶
肾脏	具备着特定功能的塑料高分子膜材料,如各种高分子膜材料、聚丙烯酸、聚碳酸酯、聚甲基丙烯酸-β-羟乙酯
胰脏	多孔聚乳酸-2-羟基乙酸共聚物或聚乳酸
肺脏	聚丙烯空心纤维、聚烷基砜、硅橡胶

2022 年 11 月,《国家自然科学基金“十四五”发展规划》正式公布,完整的阐明了国家自然科学基金委十四五期间的发展方向与相关理念,在公布的 115 项“十四五”优先发展领域中,第 39 项即“生物医用高分子材料基础”,在该规划中提出,要围绕高端生物医用高分子材料发展面临的问题,重点研究基础生物医用高分子材料,高分子诊断材料,植入介入高分子材料,药用高分子材料,材料的合成新方法,高分子材料与生物活性分子、细胞和组织之间的相互作用,生物医用高分子材料的多功能协同与集成新方法,有

效支撑生命健康领域对高分子材料发展的需求。未来我国医用高分子材料具有巨大的发展潜力和非常广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 王全瑞主编. 有机化学: 第二版[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [2] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学: 第四版[M]. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [3] 陆阳主编. 有机化学: 第 9 版[M]. 北京: 人民卫生出版社, 2018.
- [4] 李艳梅, 赵圣印, 王兰英主编. 有机化学: 第二版[M]. 北京: 科学出版社, 2014.

本章习题分析与答案

4.1 生物大分子

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)	
1	糖类的组成与性质,氨基酸与蛋白质的性质	(1) ✓ (2) ✗ (3) ✓ (4) ✓ (5) ✗	
2	氨基酸与蛋白质的关系	①③④②	
3	核糖核酸与脱氧核糖核酸的区别	B	
4	多肽与氨基酸	① $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ② $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ ③ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH} \\ \\ \text{CHCH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ ④ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	

4.2 合成高分子

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)	
1	认识高分子结构、性质,区分加聚与缩聚	(1) ✗ (2) ✗ (3) ✗ (4) ✗ (5) ✓ (6) ✗	
2	理解加聚反应合成高分子	$\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \right]_n$ 或 $\left[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \right]_n$	
3	理解缩聚反应合成高分子	(1) $\left[-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} \right]_n$	

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
		(2) $n \text{ HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} + n \text{ CH}_3\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OCH}_3 \xrightarrow{\text{一定条件}} \left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}- \right]_n + 2n \text{ CH}_3\text{OH}$ <p>新方法中采用的单体为碳酸二甲酯,过程中产生的小分子为 CH_3OH,而传统方法中的单体为有毒的光气,同时过程中产生的小分子为 HCl,新方法更绿色环保。</p>
4	塑料的降解	热分解法好。填埋法没有对塑料进行回收再利用,占用土地资源,把污染源留给予子孙后代。焚烧法过程中产生气体污染环境。热分解法产生较多的可燃气体,可以作为能源或化工原料使用,起到变废为宝的效果。

本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	认识蛋白质	B
2	了解葡萄糖的基本性质	B
3	认识蛋白质的性质	B
4	蛋白质的变性	(1) 细菌的生命活性物质是蛋白质,加热、紫外线照射,酒精均可以使蛋白质变性,从而达到杀菌消毒的目的。 (2) 福尔马林的主要成分是甲醛,可使蛋白质变性,用于保存标本。 (3) 重金属可以使人体内的蛋白质变性,误食后会中毒;服用的蛋清和牛奶中含有大量蛋白质,可以和重金属发生变性作用,变为人体较难吸收的物质后排出体外,减轻重金属对机体的毒害。
5	根据高分子结构推测单体结构	$\text{HO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$
6	常见高分子的制备	(1) $\left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \right]_n + n \text{ NaOH} \longrightarrow \left[\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{C}}}-\text{CH}_3 \right]_n + n \text{ CH}_3\text{COONa}$ <p>(2) 可以通过乙酸乙烯酯在一定条件下发生加聚反应获得。</p>

(续表)

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
7	根据聚合物推测单体结构	<p>3 种</p> $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} = \text{CH}_2$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad \text{Cl}$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$ $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$

第5章 有机化合物的合成与研究

本章概述

► 本章地位和内容结构

一、本章地位

本章内容包括有机合成与研究有机化合物的一般方法,在结构上较完整地体现了有机合成的科学方法和工作程序,体现了结构测定与现代有机合成的密切关系。

有机合成是有机化学中最令人瞩目的领域,在工业、农业和科学研究等方面,有机合成都有着广泛的应用。本章不仅可以让学生学习有机合成路线的设计方法,体会有机合成对人类的重要影响,还能起到全面整合有机化合物、官能团、结构、反应、性质、转化与合成之间的关系,促进学生更深刻地体会到有机化学的内在联系,初步完成对有机化学基础知识认知结构框架的构建。

研究有机化合物的一般方法包括有机化合物的分离、提纯和结构测定,均与有机化合物的合成有着密切关系。对于天然存在的有机化合物,人们可以先进行分离提纯,再测定其结构,从而设计路线进行合成;也可以修改结构,改良性能,使它们更好地适应人类生产、生活的需要。当人们需要某种具有特殊性质或功能的有机化合物时,要先明确这种有机化合物应该具有怎样的结构,再进行合成工作,合成完成后,还需通过分离、提纯、检测以确认合成效果。因此,两节内容互为补充,凸显了有机合成的系统性。

二、《课程标准》要求

本章内容与《课程标准》“课程内容”中“选择性必修课程 模块3 有机化学基础”的“主题2: 烃及其衍生物的性质与应用”“主题1: 有机化合物的组成与结构”直接对应。本章的具体内容要求和学业要求见表5-1。

表5-1 第5章内容要求和学业要求

内容要求	学业要求
有机反应类型与有机合成 认识有机合成的关键是碳骨架的构建和官能团的转化,了解设计有机合成路线的一般方法。体会有机合成在创造新物质、提高人类生活质量及促进社会发展方面的重要贡献。	1. 能综合应用有关知识完成推断有机化合物、检验官能团、设计有机合成路线等任务。 2. 能说出测定有机化合物分子结构的常用仪器分析方法,能结合简单图谱信息分析判断有机化合物的分子结构。

内容要求		学业要求
有机化合物的分子结构	知道红外光谱、核磁共振等现代仪器分析方法在有机化合物分子结构测定中的应用。	
有机化合物中的官能团	知道常见官能团的鉴别方法。	
学生必做实验	有机化合物中常见官能团的检验。	1. 能根据不同类型实验的特点,设计并实施实验。能预测物质的某些性质,并进行实验验证。 2. 能运用实验基本操作实施实验方案,具有安全意识和环保意识。能观察并如实记录实验现象和数据,进行分析和推理,得出合理的结论。 3. 能与同学合作交流,对实验过程和结果进行反思,说明假设、证据和结论之间的关系,用恰当形式表达和展示实验成果。

本章主要促进学生“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“证据推理与模型认知”“科学探究与创新意识”“科学态度与社会责任”等化学学科核心素养的发展。本章的学科核心素养要求如下:

- 通过对设计有机合成路线一般方法的了解,认识有机化合物的转化和合成在社会经济可持续发展、提高生活质量等方面的重要贡献,发展“变化观念与平衡思想”“科学态度与社会责任”素养。
- 根据解决问题的需要,能设计有机化合物组成、检测与合成的方案,能依据“绿色化学”思想对有机合成路线进行评价或优化,发展“宏观辨识与微观探析”“变化观念与平衡思想”“科学态度与社会责任”等素养。
- 能从官能团角度认识有机化合物的性质,选择合适的实验试剂与仪器装置,安全、顺利地完成有机化合物中常见官能团的检验,发展“科学探究与创新意识”素养。
- 了解现代仪器分析方法在有机化合物分子结构测定中的应用,能根据仪器分析的数据或图谱推测简单有机化合物的组成和结构,发展“证据推理与模型认知”素养。

三、教材的内容结构

本章内容包括有机合成初步与研究有机化合物的一般方法两部分知识。教材编写的内容结构如图5-1所示。

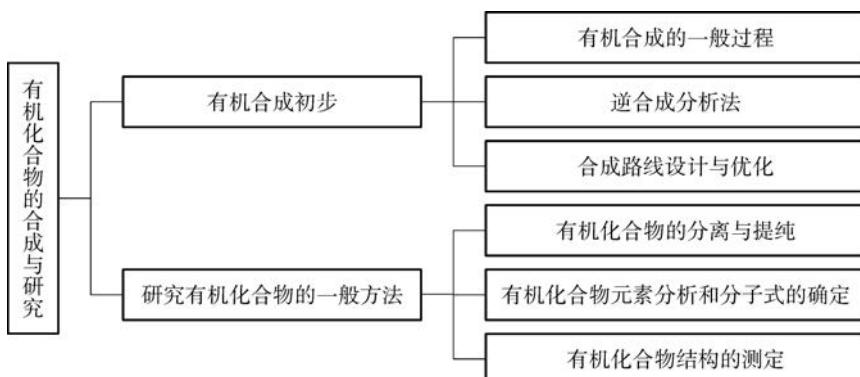


图 5-1 第 5 章内容结构

► 本章教学和课时建议

一、教学建议

在进行有机合成的教学时,素材选取要兼顾目标产物的应用价值和对学生思维的挑战性,活动类型要兼顾正向合成和逆向合成任务,引导学生关注结构对比、官能团转化和碳骨架构建,通过合成路线的评价活动使学生体会官能团保护、绿色设计等思想。在教学过程中,教师应注意将前面所学习的烃、烃的衍生物、合成高分子等结构、性质与转化等知识进行深度整合,帮助学生建构有机化学的认知框架。

在进行有机化合物分离与提纯教学时,可先引导学生回忆在必修部分所学的物质分离提纯手段,再通过实验探究的方式帮助学生了解适用于有机化合物分离提纯的方法,初步学会基本操作。

在进行有机化合物结构的测定教学时,建议教师用好教材“实验探究”与“想一想”栏目,通过对熟悉的多种有机化合物中官能团检验迁移到陌生的有机化合物中官能团检验的探究,引导学生了解有机化合物鉴别和检验的一般方法,进一步发展科学探究能力。教师应关注结构测定的方法与证据的获取,选择典型有机化合物的图谱信息帮助学生了解现代仪器分析方法在确定有机化合物分子结构中的作用。案例“PTA 结构的测定”使学生实践陌生有机化合物结构测定的一般程序和方法,了解质谱、红外光谱、核磁共振氢谱等波谱分析在有机化合物结构确定中的重要作用,体会测定技术的发展对科学探究的重要意义和价值。

二、课时建议

5.1 有机合成初步	2 课时
5.2 研究有机化合物的一般方法	3 课时
学生必做实验 有机化合物中常见官能团的检验	1 课时

5.1 有机合成初步

教学目标

1. 熟悉烃及烃的衍生物之间的相互转化,能依据相关信息正确书写反应式,归纳官能团引入或转化、碳骨架构建的典型方法,对有机化合物之间的转化形成较为全面的认识。
2. 知道设计有机合成路线的一般程序,能设计简单的有机合成路线,能对给出的有机合成路线进行简单的分析和评价,体会提高原子经济性、实现绿色化学合成的重要性。
3. 通过设计有机合成路线,了解有机合成在创造新物质、提高生活质量及促进社会发展方面的重要贡献,培养学习化学的兴趣以及探究精神与创新意识。

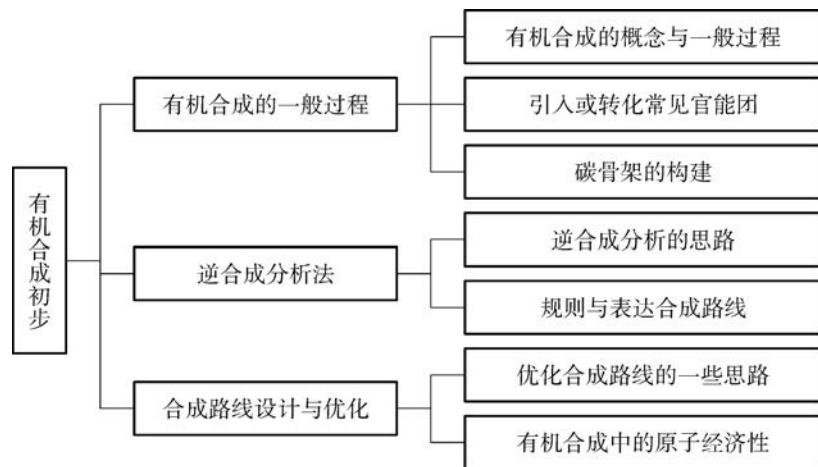
教材解析

一、教材设计思路

从知识内容的角度看,教材前三章以代表性物质为例,分类介绍了烃及其衍生物、生物大分子与合成高分子的结构特点、性质和用途。在最后一章,教材以有机合成为载体,对此前学习的官能团的性质与转化、有机反应类型等内容进行了系统化梳理和总结,并进行综合应用。教材在使学生初步掌握有机化合物之间转化方法的同时,也引导学生认识到碳骨架和官能团既是认识有机化合物结构和性质的基本视角,也是合成新的有机化合物时需要关注的主要方面,进而引导学生建立设计合成路线的方法模型。

在介绍官能团的引入与转化时,教材充分考虑学生已有的知识基础,通过“想一想”栏目让学生从官能团转化的角度整理已学过的有机反应,归纳引入常见官能团的方法。随后,教材通过形象图示介绍了设计合成路线典型思路,在中学生可以接受的范围内,简单介绍逆合成分析的基本思想,并以高分子材料聚丁二酸乙二醇酯的合成为例,具体展示了有机合成路线的设计与选择原则,学生可以提升和巩固逆合成分析的思维水平,学会如何将目标分子通过逆向思维进行合理切断,完成官能团的转化。最后,教材还介绍了合成路线的优化,而且要关注原子经济性。在“拓展视野”与“例题导引”栏目中,简要介绍了官能团的保护与合成步骤顺序设置,有助于学生深入理解有机合成的核心问题。

二、本节内容结构



三、教材分析

5.1 有机合成初步

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

有机合成的一般过程

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

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

介绍有机合成的大致步骤。指出构建目标化合物分子碳骨架和引入必需的官能团是设计合成路线的核心。



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

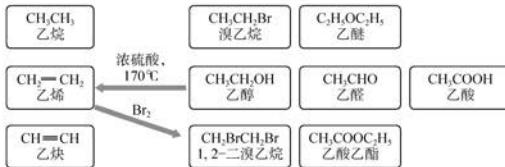


图 5.2 一些有机化合物间的转化关系

引入碳碳双键的方法：醇的消去反应、_____；
引入卤原子的方法：_____；
引入羟基的方法：_____。

学习聚焦

了解有机合成的概念及一般过程

了解设计有机合成路线的一般方法

认识有机合成中官能团引入、转化与碳骨架构建的方法

了解优化合成路线的指导思想

知识回放

● 官能团

● 有机反应类型

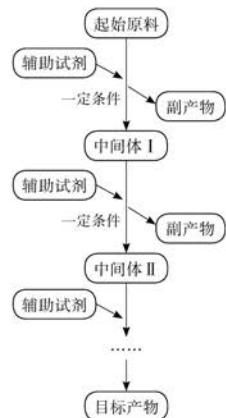


图 5.1 有机合成一般过程示意图

“想一想”的目的是唤起学生对原有知识的回忆，为有机合成做基础知识铺垫。同时也引导学生对学习过的有机化学知识进行复习和整合。



- 教师要通过选择贴近生活实际的素材，如衣物、塑料制品、化妆品、药品等，让学生感受有机合成在提高人民生活水平、促进科技进步和推动社会发展等方面的巨大贡献，了解有机合成的重要价值，激发学生的学习兴趣。
- 在学生已有知识基础上，教师可以让学生谈谈合成一种有机化合物需要考虑哪些问题，思考应该怎样设计合成路线。
- 教师围绕“想一想”的三个问题，引导学生展开讨论，复习不同有机化合物的特征反应，归纳总结不同官能团引入的转化的方法，使学生掌握一定的合成技巧。

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

碳骨架构建的学习仅要求了解碳骨架的一些常见变化，构建途径与方法的学习，建议在具体情境中进行。

化学史话

复杂天然有机化合物合成的开拓者——伍德沃德

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

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

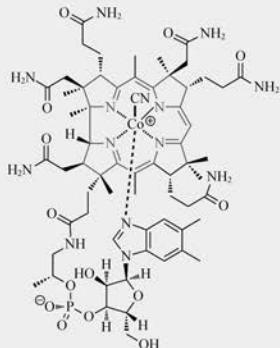


图5.3 伍德沃德与维生素B₁₂的结构简式



- 设计有机合成路线时，主要考虑如何形成目标化合物的分子骨架和所含的官能团。教师可以引导学生将原料与产品的结构从以下两个方面进行分析：①分子骨架有何变化；②官能团有何变化。能否直接引入官能团，间接引入的方法是什么？可以参考教材第103页的“想一想”栏目，总结官能团引入和转化的技巧和方法。
- 教师可适当拓宽内容，提出如下问题：有机化合物成环的方法有哪些，将两个分子连接的方法有哪些？充分发挥学生在课堂学习活动中的主体性，给予学生研究、讨论的时间和空间。

逆合成分析法

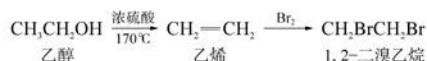
如何从原料出发去合成有机化合物呢？一种思路是通过对比，找出原料与目标产物的区别，从原料出发，通过中间体合成目标产物。而另一种思路是从目标产物的结构入手，通过切断化学键等方式逆推可能的中间体，继而再进行分析，得到前一步的中间体，如此反复，直至推得合适的起始原料，我们把这种方法称为逆合成分析法，如图5.4所示。

示意图展示了由目标分子如何逆推回原料分子的过程。

目标产物 \Rightarrow 中间体 I \Rightarrow 中间体 II $\Rightarrow \dots \Rightarrow$ 起始原料

图5.4 逆合成分析法示意图

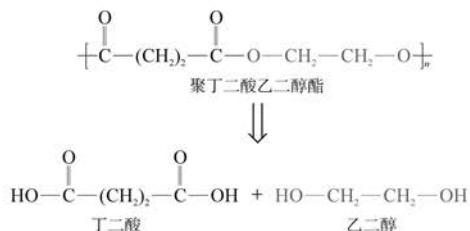
通常可以利用有机合成路线对合成过程进行规划和示意，书写有机合成路线时，一般以各主要中间体为节点，省略副产物，同时在箭头上下标明所用的辅助试剂与反应条件。例如由乙醇制备1,2-二溴乙烷的合成路线可以表示为：



下面以聚丁二酸乙二醇酯的合成为例，说明“逆合成分析法”在有机合成中的应用。

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

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

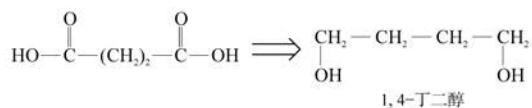


105

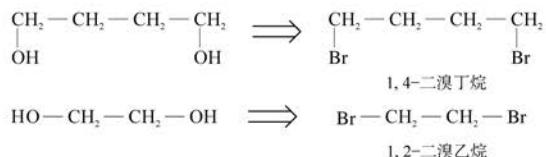


1. 学生对官能团的引入与转化比较熟悉，可能会忽视有机反应也可以实现碳骨架构建的功能，参考聚丁二酸乙二醇酯的合成，教师引导学生分析通过什么反应可以实现碳链增长。
2. 关于“逆合成分析法”的内容，在教学中只要让学生知道其一般思路即可，不宜将大学教材中的“逆合成分析”内容全部讲给学生。

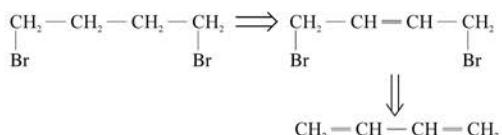
(2) 羧酸可由醇氧化得到, 因此丁二酸的前一步中间体应该是1,4-丁二醇。



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



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



(5) 1,2-二溴乙烷可以通过乙烯与溴加成得到。

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

第2课时

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

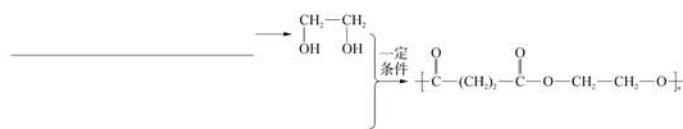


图 5.5 聚丁二酸乙二醇酯的合成路线

引导学生理解合成分分析中每一个环节，体会逆合成分析法的思想。

进行有机合成路线的设计时，要按一定的反应顺序和规律引入官能团，不能臆造不存在的反应事实。有时需要综合运用顺推或逆推的方法找到最佳的合成路线。

106



学习聚丁二酸乙二醇酯合成路线的设计是为了让学生借助实例了解设计合成路线的思路,教学重点应在于对设计思路的分析和推演,而不仅仅落在化学方程式的书写上。

合成路线设计与优化

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

让学生从绿色化学视角分析合成路线的优劣，学会综合评价合成路线。



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

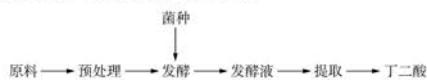


图 5.6 生物发酵法制备丁二酸的路线

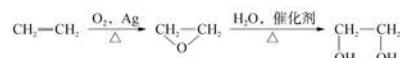


图 5.7 以乙烯为原料制备乙二醇的路线

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



官能团的保护

对于多官能团有机化合物，有时需要选择性地在一个官能团上进行反应，而此时其他官能团可能会在该条件下发生反应被破坏，从而导致目标产物损失，在设计有机合成路线时应避免这种情况发生。

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



- “原子经济性”是近年来有机化学发展的重点之一。教师可以带领学生复习所学过的反应类型，找出哪些属于原子利用率 100% 的反应。教师也可以借助多步反应总收率的计算，帮助学生认识合成路线步骤数量控制的重要性。
- 通过合成丁二酸与乙二醇的两种方式对比，引导学生从成本、转化率和环境保护等角度进行分析和评价：从成本考虑，实际生产使用 O_2 和 H_2O ，或采用微生物发酵，成本更低；从原子利用率角度考虑，卤代烃水解反应制醇有副产物，原子利用率低；从环境保护角度考虑，使用有毒的卤素单质和有腐蚀性的 NaOH 溶液，对环境不够友好。

一种常见的解决办法是实施官能团保护。对易被破坏的官能团用保护基加以保护。待反应完毕后，再予以脱除恢复。例如用1,4-丁烯二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$)合成丁烯二酸($\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$)时，需要较强的氧化剂将羟基氧化为羧基，而在此环境下，分子中的碳碳双键也可能被破坏。此时可以先用HCl加成，形成 $\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\underset{\text{OH}}{\text{CH}_2}$ 后进行氧化，待氧化完成后再消去HCl，恢复碳碳双键。

除了利用官能团保护来提高合成效率外，适宜的步骤顺序设置也是需要考虑的。“例题导引”以 α -苯基丙烯酸的两种合成路线的评价为情境，让学生了解对有机合成路线进行优化的常见思路。

学习指南

例题导引

- 问题：**• α -苯基丙烯酸可用于合成人造龙涎香。用化合物X合成 α -苯基丙烯酸时，设计了两条合成路线如图5.8所示：

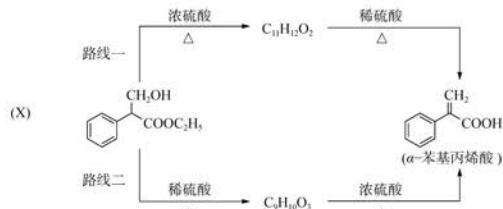


图5.8 两条合成路线示意图

在实际实验中发现路线二的结果不如路线一理想，请说明理由。

- 分析：**• 两条路线所用的原料与辅助试剂均相同，步骤数也相同，但效果存在差异，应是反应步骤顺序设置导致了副反应的发生。对比X与 α -苯基丙烯酸的结构可知，要进行两步官能团的转化，一是在浓硫酸条件下进行消去，形成碳碳双键；二是在稀硫酸条件下进行酯的水解，形成羧基。因此，路线一的中间体结构应为



108



- 教学中，可以结合相关案例，让学生体会有机合成中含有多个官能团的有机化合物在发生反应时，非目标官能团也可能会受到影响，因此需要先将该官能团保护起来，反应后再还原。这样也有助于学生分析有机合成中碳骨架和官能团的变化，深入理解有机合成的核心问题。
- 在完成有机合成路线设计的教学后，可以让学生查阅资料，了解与有机合成有关的诺贝尔化学奖，看看与有机合成有关的奖项在百年诺贝尔化学奖中的比例，以此视角来说明有机合成对20世纪的人类生产和生活以及科学研究的重大贡献。教师也可以结合教材第123页“体验·分享”第1题，让学生写一篇短文，畅谈有机合成对人类社会的影响。

5.2 研究有机化合物的一般方法

教学目标

1. 了解研究有机化合物的一般方法,能说出研究有机化合物的主要步骤。
2. 了解有机化合物分离、提纯的原理和操作,能结合实际情况选择适宜的方法对有机化合物进行分离和提纯。
3. 了解现代仪器分析在有机化合物组成和结构分析中的应用,能依据元素分析和质谱数据推断有机化合物的化学式,能依据波谱分析数据推断简单有机化合物的分子结构。

教材解析

一、教材设计思路

研究有机化合物的第一步一般是通过分离和提纯得到纯净的物质,这是测定有机化合物分子结构和研究性质的基础。在必修部分已经介绍了蒸馏、萃取、分液、重结晶等分离手段,学生应了解这些实验方法在有机化合物分离提纯中的应用,特别关注可以利用相关物质性质,并通过化学反应来提高分离效果。“拓展视野”中的色谱分离技术仅作为知识拓展,供学生开展研究性学习活动时参考。

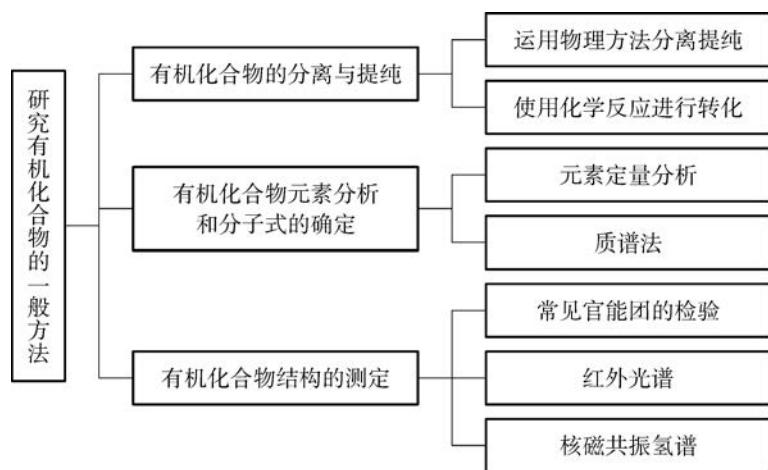
第二步是确定有机化合物的元素组成。主要仪器是元素分析仪,其原理源于李比希的燃烧分析法。教材“想一想”栏目给出了一个计算有机化合物实验式的例题,其目的是帮助学生认识元素分析的原理,学会用实验数据计算有机化合物实验式的基本方法。

第三步是测定有机化合物的相对分子质量,并结合实验式推出分子式。教材介绍了质谱法,教师应让学生认识到这是快速、精确测定有机化合物相对分子质量的重要方法,让学生学会从质谱图中找到分子离子峰,再由其质荷比得出有机化合物的相对分子质量。

第四步是确定有机化合物的分子结构。一方面,需要检测分子中所含官能团及其在碳骨架中的位置;另一方面,通过“实验探究”对主要官能团的化学性质进行了总结,体现了官能团化学性质在结构测定中的应用,也提升了学生的探究能力。在目前真实的有机化合物结构测定工作中,多采用波谱分析的方法。常见的波谱分析方法有红外光谱和核磁共振谱等。学生要学会依据红外光谱图和核磁共振氢谱图提供的有效信息推断简单有机化合物的分子结构。

在本节的最后,教材以“PTA 结构的测定”为例,引导学生应用已知的测定有机化合物结构的一般程序和方法进行迁移,体现“在真实情境下解决真实问题”的导向。

二、本节内容结构



三、教材分析

5.2

研究有机化合物的一般方法

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

有机化合物的分离与提纯

只有对目标产物进行分离、提纯，得到纯净的有机化合物，才能测定其物质结构。

有机化合物的分离与提纯的基本原理是利用被提纯物质与杂质性质的差异，选择适当的实验手段将杂质除去。去除杂质时要求在操作过程中不能引入新杂质，也不能与被提纯物质发生化学反应。

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



指出提纯下列有机化合物（括号内为杂质）应采用什么方法，并解释原因。

(1) 溴苯(溴); (2) 乙酸乙酯(乙酸); (3) 苯(苯酚)

学习聚焦

了解有机化合物分离和提纯的方法

能辨识有机化合物分子中的官能团

知道有机化合物结构鉴定的一般研究过程

了解用于有机化合物结构测定的现代常用仪器技术

结合简单图谱信息分析判断有机化合物的分子结构

知识回放

- 蒸馏、分液、萃取
- 羟基、醛基、羧基

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



色谱分离技术

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

111



1. 教师可以采用实验探究的方式开展对有机化合物分离与提纯的学习，如设计分离苯、苯酚与苯甲酸的混合物的实验方案。学生可以分小组讨论合理的实验方案，然后在教师的指导下开展，特别关注利用官能团的性质检验分离效果。实验完成后，学生针对实验过程中发现的现象说明原因或解释原理，初步得出实验结论。
2. 教师可以以青蒿素的提取为例来讲述分离、提纯对于有机合成的价值和意义。教师可以展示水、乙醇、乙醚三种不同溶剂的沸点与提取青蒿素的效率，让学生分析由于青蒿素对热不稳定的特性，从而对萃取剂的性质提出了特殊要求。

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

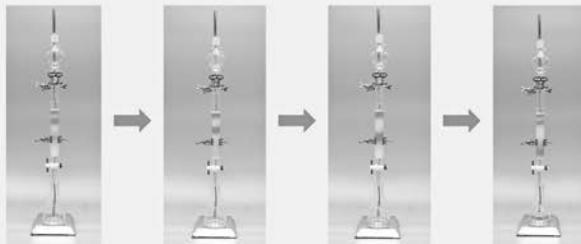


图5.9 用柱色谱分离有机化合物

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

实验室用无水乙醇与氨水的混合液为展开剂(流动相)，采用纸层析法分离甲基橙和酚酞的混合液。可以观察到甲基橙的黄色与酚酞的红色在滤纸上随着展开剂展开而得到分离。

有机化合物元素分析和分子式的确定

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



准确称量某有机化合物样品0.90 g，经充分燃烧后，只生成CO₂和H₂O。将产物先通过CaCl₂，CaCl₂的质量增加0.54 g，再通过碱石灰，碱石灰质量增加1.32 g。能否据此确定样品的元素组成？能否确定样品的分子式？若不能，则还需要哪些数据？

李比希燃烧法是经典的测定有机化合物组成元素的定量方法。准确的碳氢分析对有机化学的发展起着不可估量的作用。

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



1. 可以组织学生到有条件的大学或科研单位的化学实验室参观，了解元素分析仪、质谱、红外光谱、核磁共振谱仪器及其实验操作过程，分小组交流心得。
2. 教师可以设计一些利用燃烧法推断有机化合物实验式的练习题，帮助学生理解元素分析法确定有机化合物实验式的原理，使他们学会利用元素质量分数及其他途径获取的数据推断有机化合物的实验式和分子式。但要注意问题的复杂度，不要陷入复杂的计算过程。

通常情况下,测定有机化合物蒸气的相对密度也能确定相对分子质量。

仅需了解质谱图能提供有机化合物相对分子质量的信息,质谱仪的工作原理不做要求。

除了分子离子峰外,质谱中的各碎片离子峰揭示了分子裂解的模式,有助于推理分子的结构。例如乙酸乙酯质谱中质荷比为43的碎片离子峰代表的是酯基中C—O键断裂后形成的乙酰正离子,因此质谱除了测定有机化合物相对分子质量外,也能用于推测化合物的分子结构。

常见官能团的实验推断方法是对有机化学反应的特殊应用,引导学生从另外一个角度认识所学的有机化学反应。

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

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

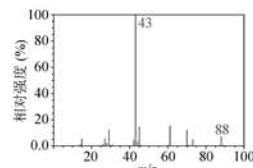


图5.10 乙酸乙酯的质谱图

有机化合物结构的测定

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

由于有机化合物的官能团都有着相对独立和特定的化学性质,因此可以通过官能团的特征化学反应用于检验。

实验探究



有机化合物中常见官能团的检验



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

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

实验方案:_____。

现象记录:_____。

实验结论:_____。

113



- 教师应该让学生认识到质谱法是快速、精确测定有机化合物相对分子质量的重要方法,让学生学会从质谱图中找到分子离子峰,再由其质荷比得出有机化合物的相对分子质量的方法。
- 对于“实验探究”的教学,可以先归纳各类官能团检验的知识,再进行探究;也可以先探究,在探究中回忆并应用常见官能团的推断方法。

想一想

2

某链状有机化合物X的分子式为 C_4H_8O 。

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

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

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

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

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

红外光谱法是一种常用的光谱技术。当红外光透过样品时, 不同的化学键或官能团吸收不同频率的红外光, 所得到的吸收光谱称为红外吸收光谱。对红外光谱进行分析, 一般可以判断分子中是否存在某些官能团或化学键提供有价值的信息。图5.11是乙酸乙酯的红外光谱图, 在约 $3\ 000\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\ 735\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 200\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收带, 说明乙酸乙酯分子中存在一些共价键, 其振动频率与这些波数对应的辐射频率吻合(图5.12)。

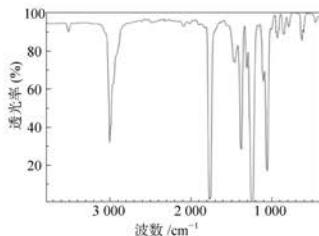


图5.11 乙酸乙酯的红外光谱图



图5.12 乙酸乙酯分子中一些与吸收带相关的振动

114

运用分子式确定不饱和度是推断有机化合物结构的常见方法之一。教师可以适当进行有关方法的拓展。

同一物质中含有多种官能团, 进行官能团检验时可能存在相互干扰, 需要排除干扰问题。需要综合运用官能团的组成、性质、检验等有关知识进行系统推断。

可以结合教材选择性必修2中有关分子光谱与晶体X射线衍射等的知识, 进一步了解确定有机化合物结构的其他方法。

红外光谱中的不同吸收带的波数与化学键或官能团的具体对应关系不作要求。



贴士

- 关于现代物理方法测定有机化合物结构, 教师可将重点放在谱图的应用, 建立起不同仪器的分析与所获有关有机化合物组成与结构信息之间的关联, 同时也与传统化学实验测定方法进行对照, 体验现代仪器分析的高效、快捷, 使学生辩证地、科学地认识两种方法。
- 在了解质谱与红外光谱原理基础上, 教师可以拓展色谱-质谱联用技术与色谱-红外光谱联用技术, 让学生了解将分离手段与检测技术联用, 可以将各自优势结合起来, 扩大了分析仪器的应用范围, 是目前有机化合物定性与定量分析最有效的手段之一。

核磁共振氢谱中，通常是由计算机对各峰进行积分得到面积比。此外，不同氢存在特征的化学位移，也可以用于分析分子结构。高中阶段对此不作要求。

教材依次提供了乙酸乙酯的质谱图、红外光谱图和核磁共振氢谱图，便于学生了解简单谱图的识别方法；同时也让学生建立谱图特征和有机化合物结构之间的关联。

以案例形式实践有机化合物结构测定的一般程序和方法，在真实情境中体会测定程序、方法、手段的具体应用。

根据元素组成与质谱信息，可以确定 PTA 的分子式为 $C_8H_6O_4$ 。官能团检验结果显示，PTA 中不含碳碳双键、碳碳三键、醛基、酚羟基等基团，但可能含有羧基。再根据 PTA 的碳氢比，推测分子中可能含有苯环。

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

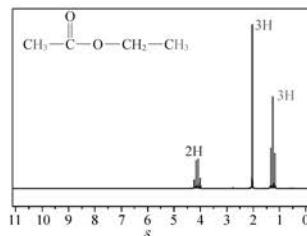


图 5.13 乙酸乙酯的核磁共振氢谱图



PTA 结构测定

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

(1) 测定分子式

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

请通过计算确定样品的分子式。

(2) 推导结构式

① 用化学方法检验样品分子中的官能团。

分别取一定量的样品进行官能团检验，结果如表 5.1 所示。

表 5.1 官能团检验结果

试剂	实验结果	试剂	实验结果
溴的四氯化碳溶液	不褪色	银氨溶液	无银镜生成
FeCl ₃ 溶液	无显色现象	NaHCO ₃ 溶液	有气体产生

由上述现象可以得知样品可能具有哪些官能团？

② 推测样品分子的碳骨架结构和官能团在碳骨架上的位置。

样品的红外光谱图显示分子中含有 O—H 键与 C=O 键，

115



教师可以让学生书写 $C_4H_{10}O$ 属于醇的同分异构体结构，指出仅利用官能团检验和红外光谱是难以确定分子确切结构的，从而引出对核磁共振氢谱的学习，再展示 4 种丁醇的核磁共振氢谱，最后让学生根据峰的数量与面积比来确定所对应的结构。

核磁共振氢谱图显示分子中存在两类化学环境不同的氢原子，其数量之比为1:2。

综合推测样品分子中官能团在碳骨架上的位置。

综上所述，PTA的结构简式应为_____。

链接职业

司法鉴定

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

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

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



图5.14 司法鉴定工作

学习指南

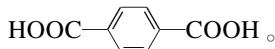
例题导引

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

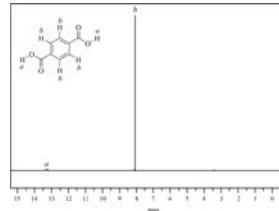
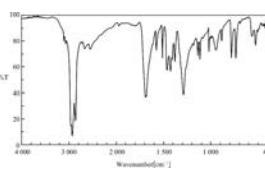
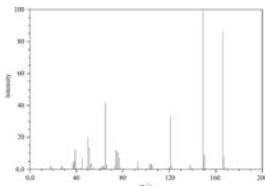


1. 在进行PTA结构推断时，教师可以提供已注明相关信息的谱图，让学生阅读并提取信息，这样可以更加接近真实的推断情境。
2. 建议教师从生活和生产中的实例入手，说明有机化合物结构的测定在社会发展中的重要意义。进一步让学生了解有机化合物结构的测定方法和步骤。

“想一想”：核磁共振氢谱显示PTA分子具有较好的对称性，苯环的对位上应为相同结构的取代基。据此可以推理PTA的结构为：



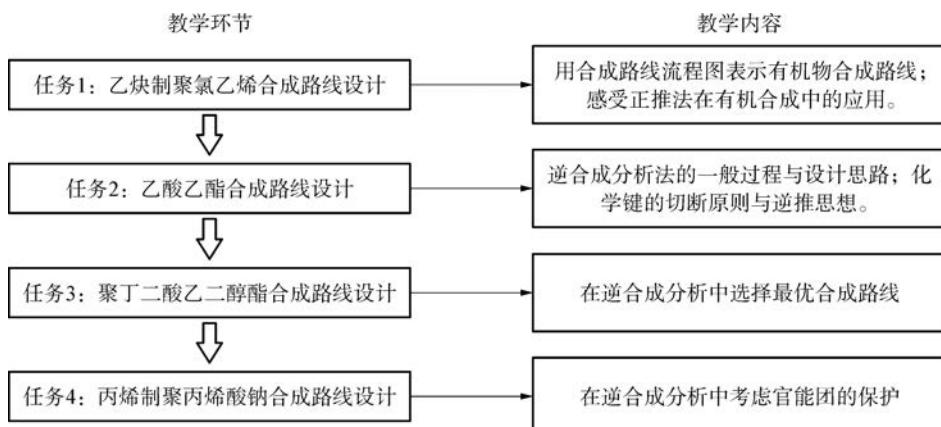
PTA的三种谱图图像分别为：



本章教学案例

逆合成分析法

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【讲述】有机合成与我们的生活密不可分，诺贝尔奖获得者、有机合成之父伍德沃德曾说：化学家又创造了另一个世界。世界上每年合成的近百万个新化合物中约70%以上是有机化合物，涉及衣、食、住、行等方方面面。</p> <p>【任务1】例如我们穿的塑料拖鞋，其主要材料为聚氯乙烯，轻便的同时耐酸碱腐蚀。你能否根据已学的知识，利用常见的工业原料乙炔合成聚氯乙烯？用箭头表示有机化合物的转化，在箭头上标明所用的辅助试剂与反应条件。</p> <p>【问题】在设计聚氯乙烯的合成路线时，需关注哪些信息？</p> <p>【总结】我们通过对比原料与目标产物的区别，直接从原料出发，通过正向推理的方法可以合成目标产物。</p>	<p>【感悟】感悟有机合成对生产生活的重要作用，激发学习兴趣。</p> <p>【书写并回答】乙炔作为原料，在氯化氢、加热的条件下生成氯乙烯，再通过一定条件合成聚氯乙烯。</p> <p>【回答】官能团的引入、转化与碳骨架的变化。</p>	学会用合成路线流程图表示有机合成路线的设计方案，理解有机合成主要是通过官能团的引入、转化与碳骨架的变化，感受正推法在有机合成中的应用。
<p>【任务2】乙酸乙酯是一种工业溶剂，广泛应用于油墨、人造革的生产中。假如你是某化工厂设计师，请你设计一条乙酸乙酯的合成路线。（附乙烯、乙醇、乙酸的价格）</p> <p>【问题】为何选用乙烯作为原料？同学们认为哪种方法最好？</p> <p>【问题】同学们是从哪个物质开始展开有机合成设计的，为什么？</p>	<p>【思考并设计】提出两种合成路线： (1) 乙烯水化制得乙醇，乙醇连续氧化制得乙酸，二者酯化制得乙酸乙酯； (2) 乙烯与溴化氢加成后水解制得乙醇，再经氧化、酯化制得乙酸乙酯。</p> <p>【回答】乙烯的价格更便宜；乙烯直接水化制得乙醇的步骤更加简单，并且乙烯水化法原子利用率高。</p> <p>【回答】从官能团酯基入手，由于酯的合成需要酸和醇，所以对酯基进行切断，找到乙酸和乙醇两个中间体，利用酯化反应生成目标化合物。</p>	从学生熟悉的物质着眼，让学生在有机合成任务中自主经历逆合成分析法的过程，并且总结逆合成分析法的设计思路：化学键的切断原则与逆推思想。同时让学生判断基础原料、选择最优合成路线，以此提高学习的积极性。

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【讲解】同学们刚总结的思路就是在逆合成分析法。根据同学们的总结,逆合成分析法的核心思路就是从目标产物的结构入手,通过切断化学键逆推可能的中间体,再进行分析,得到前一步的中间体,直至推得合适的起始原料。</p> <p>【讲解】展示阿司匹林缓释片的逆合成分析思路,让学生感受逆合成分析法的特点。</p>	<p>【思考并感受】思考并感受逆合成分析法的特点与一般过程。</p>	
<p>【任务3】展示聚丁二酸乙二醇酯的应用图片,聚丁二酸乙二醇酯是一种可生物降解的合成高分子,具有良好的柔顺性和热稳定性,在塑料薄膜、食品包装、生物材料等方面有着巨大的发展前景。请同学们尝试设计聚丁二酸乙二醇酯的合成路线。</p> <p>【问题】</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 聚丁二酸乙二醇酯的单体是哪些物质? (2) 如何得到羧酸? (3) 羟基可以由哪些官能团转化而成? (4) 用哪种物质,通过什么反应制得卤代烃的方法最好,为什么? 	<p>【思考并设计】</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 丁二酸与乙二醇; (2) 羧酸可以由醇氧化得到; (3) 学生提出两种转化方法: 卤代烃的水解、和水的加成,通过讨论得出此处羟基由卤代烃水解得到更好,因为和水加会得到副产物。 (4) 学生提出多种转化方法: ①烷烃的取代;②1,3-丁二烯与溴加成;③1,3-丁二烯与溴化氢加成,通过讨论得出1,3-丁二烯与溴加成副产物最少。 	<p>提高合成难度,让学生运用逆合成分析法逆推原料。在逆推过程中讨论并优化合成路线,重视在烃到烃的含氧衍生物转化过程中,卤代烃的桥梁作用。</p>
<p>【任务4】展示聚丙烯酸钠的应用图片,聚丙烯酸钠是一种可以改善食品口感的增稠剂,是尿不湿的重要原料,还可以在绿化沙漠中起到保水作用。丙烯是石油裂解的产物之一,你能否以丙烯为原料,设计聚丙烯酸钠 $\text{---CH}_2\text{---CH---COONa}_n$ 的合成路线。</p> <p>已知: $\text{CH}_3\text{---CH}=\text{CH} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{500^\circ\text{C}}$</p> $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{CH}_2\text{---CH}=\text{CH} + \text{HCl} \end{array}$	<p>【思考、讨论】学生在设计过程中发现,存在多种官能团时需要对某种官能团进行保护,在该合成路线中,学生通过思考讨论,提出保护双键的方式: 与卤代烃加成后消去。</p>	<p>难度继续增加,变成含有两种不同官能团的目标合成,在学生巩固利用逆推法设计合成路线的过程中,引入官能团保护的观念。</p>

教学设计说明

本节课是有机合成的第二课时,学生了解了有机合成主要是通过官能团的引入、转化与碳骨架的构建来实现的。初步尝试结合常见官能团的性质,系统地构建官能团之间的转化关系,将已有知识整合并重组为新知识。本节课则是在第一课时的基础上,进行有机合成路线设计的初次尝试。

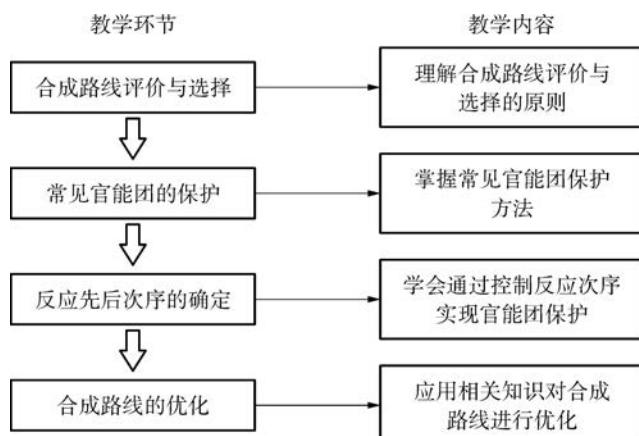
有机合成路线的设计,需要综合利用正推法、逆推法来解决问题,而逆推法是一种逆向思维,学生较为陌生。所以在课堂开始时,利用合成聚氯乙烯的简单任务回顾正推法;再利用一个简单的任务——合成乙酸乙酯,在熟悉的物质转化中让学生总结逆合成分析法的关键思路,即化学键的切断与逆推思想,知道如何从目标逆向思维进行合理切断并完成官能团的转化。然后继续增加难度,学生利用任务2中使用逆合成分析法进行有机合成路线设计,并在任务3中进行分析讨论,选择最优的合成路线与方法。接着难度继续提升,变成含有两种不同官能团的目标产物合成,在学生巩固利用逆推法设计合成路线的过程中,引入官能团保护的观念。

整个学习过程由任务驱动,并且从简单到复杂,注重让学生在任务中自主总结逆合成分析法的关键思路,让学生自己推导出中间体、基础原料,在完成任务中了解并应用逆合成分析法,加深对有机合成过程的理解。有机合成创造了众多与生产生活相关的材料与物质,在有机合成方法的学习过程中,带领学生从生活生产走向化学,不仅能够激发学生学习化学的兴趣,还可以在任务解决中发展学科核心素养,感悟化学与生活密切相关。

案例提供者: 上海财经大学附属北郊高级中学 宋蕊

合成路线设计与优化

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【展示】合成乙二醇的3条路线。</p> <p>路线1 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Cl}_2, \text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{Ca}(\text{OH})_2}$</p> <p style="text-align: center;">$\text{CH}_2-\text{CH}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>路线2 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array}$</p> <p style="text-align: center;">$\xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>路线3 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{O}_2, \text{Ag}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{---} \quad \text{---} \end{array}$</p> <p style="text-align: center;">$\xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}, \text{催化剂}} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$</p> <p>【问题】实际生产中,你会选择哪条路线,理由是什么?</p> <p>【引导】根据上述评价过程,总结选择有机合成路线的一般原则。</p> <p>【总结】在设计和优化合线时,不仅要科学合理、操作安全,还要从以下角度进行考虑:</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 从产率角度: 步骤少、副反应少、产率高; (2) 从原料角度: 原料无毒或低毒性, 价廉易得; (3) 从绿色化学角度: 原子利用率高, 无污染或少污染。 	<p>【思考并讨论】 从不同角度分析三条合成路线。</p> <p>【倾听并总结】 形成评价和选择的一般思路。</p>	<p>通过真实的合成案例, 让学生基于已有的认知经验进行评价, 并在讨论中不断深化和完善评价角度, 形成设计和优化的一般思路。</p>

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【任务】展示 1,3-丁二烯合成丁烯二酸的路线,并请学生进行分析。</p> $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Cl}_2}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{Cl} \qquad \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{NaOH/H}_2\text{O}}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \qquad \\ \text{OH} \qquad \text{OH} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]}$ $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$ <p>【讲解】有机合成中,要让指定的官能团发生转化,但在同一反应条件下,可能会有多个官能团发生反应,这就需要对官能团进行保护。</p> <p>【问题】如何对 1,4-丁烯二醇中的碳碳双键进行保护呢?</p>	<p>【思考分析】结合官能团性质分析: 碳碳双键也会被氧化。</p> <p>【问题解决】基于官能团转化提出先与卤化氢加成再消去进行保护。</p>	结合具体的合成实例,让学生了解需保护官能团的情形,掌握基本的保护步骤与方法,形成官能团保护的意识。
<p>【任务】展示对乙酰氨基酚、化合物 M 的合成路线,请学生找出保护的官能团及进行保护的反应序号。</p> <p style="text-align: center;">对乙酰氨基酚</p>	<p>【问题解决】识别酚羟基、羰基的保护。</p>	通过对酚羟基、碳氧双键进行保护的实例,识别常见需保护的官能团和反应类型,完善官能团保护的认知体系。
<p>【问题】结合所学知识,思考哪些常见官能团需要保护?</p> <p>【总结】醛基、酚羟基、碳碳双键、苯胺等易被氧化; 醛基、碳碳双键等易被还原,合成时若无法实现选择性氧化或还原时,需进行基团保护,即在原合成路线中增加两步: 一是引进保护基; 二是脱除保护基。</p>	<p>【倾听总结】了解常见的需进行保护的官能团及保护方法。</p>	
<p>【引导】通过引入保护基保护官能团,会带来操作步骤的增加及产率损失。设计合成路线时,有时也可以不引入保护基,而是通过调整反应次序来解决问题。</p> <p>【任务】展示化合物 X()合成 α-苯基丙烯酸的两条合成路线(教材第 108 页),分析路线二不如路线一理想的理由。</p>	<p>【倾听】通过调整反应次序实现官能团的保护。</p>	让学生学会通过调整反应次序实现官能团保护的方法,深化对于优化合成路线的理解。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【任务】展示化合物 M 的合成路线,思考反应①和反应②的次序是否可以调整,并分析原因。</p> <p style="text-align: center;"> $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3 \xrightarrow[\text{碱}]{\text{CH}_2\text{Cl}_2} \text{B} \xrightarrow{\text{反应①}} \text{C} \xrightarrow{\text{反应②}} \text{D}$ $\text{D} \xrightarrow{\text{Fe} + \text{HCl}} \text{E} \xrightarrow{\text{H}_3\text{C, 一定条件}} \text{M}$ </p> <p style="text-align: center;"> M </p>	<p>【思考分析】 加深对调整反应次序的理解。</p>	
<p>【应用】应用官能团保护的知识和合成路线设计优化的原则解决真实问题。 【任务】请对一种麻醉药——普鲁卡因的合成路线进行评价和优化。</p> <p style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4 \xrightarrow[\Delta]{\text{浓HNO}_3, \text{浓H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Fe, HCl}} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{COCl, } \Delta} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3$ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOCH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4/\text{H}^+} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH} \xrightarrow{} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH, 浓H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOOC}_2\text{H}_5$ $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOOC}_2\text{H}_5 \xrightarrow[\Delta]{\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2} \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ </p>	<p>【思考并解决问题】 理解官能团的相互转化,识别各步反应的目的,并能通过调整反应次序实现官能团保护,从而优化合成路线。</p>	<p>应用官能团保护的知识和合成路线优化的原则,解决真实问题,培养学生获取信息、分析信息和迁移应用的能力。</p>

教学设计说明

“合成路线的设计与优化”是在学生掌握有机合成的一般过程与方法之后,从更加全面的角度分析,从而进一步评价和优化合成路线,体会有机反应的复杂性,培养学生利用所学知识解决实际问题的能力,严谨求实的科学态度和促进可持续发展的社会责任。

本节课展示了丰富的真实合成案例,引导学生利用已有的有机化学基础知识,完成对合成路线的分析和改进,加深对有机官能团性质和相互转化关系的理解,学会灵活运用,并注重培养学生提取、分析、处理信息的能力。

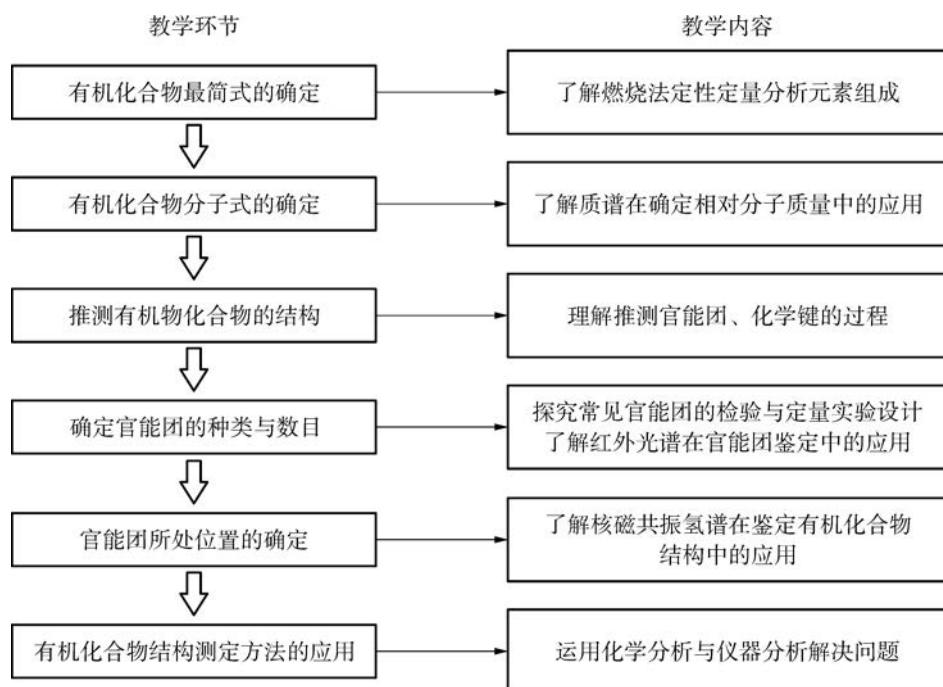
教学设计注重学生思维的系统化,努力帮助学生建构思维模型,有助于知识的迁移应用和解决问题能力的

提升。结合情境设计学习任务,让学生在解决问题的过程中形成思路与方法。通过对乙二醇的三条合成路线的评价,形成评价和选择合成路线的一般原则;通过对官能团保护案例的分析,构建出易氧化和易还原官能团的保护方法;结合反应次序案例,总结出调整反应次序在官能团保护和提高反应选择性方面的重要价值。

案例提供者:华东师范大学第一附属中学 王书玉

有机化合物结构的测定

教学流程



教学过程

教师活动	学生活动	设计意图
<p>【情境】实验室中发现标签上写有“PTA”字样的有机化合物,实验老师通过一系列化学分析和仪器分析,最终确定了其结构。请同学们也来尝试利用已学的检验方法测定其结构。</p> <p>【问题】如何确定有机化合物的元素组成?</p>	<p>【回忆并讨论】回顾利用燃烧分析法确定烃、烃的含氧衍生物最简式。</p>	创设真实问题情境,引出本节课的学习任务,激发学生求知欲和探究意识。
<p>【讲述】介绍李比希的有机化合物元素定量分析法。</p> <p>【问题】准确称取 1.000 g 样品,经过充分燃烧,只生成 CO₂ 和 H₂O,将产物通过 CaCl₂, CaCl₂ 增重 0.324 g,再通过碱石灰,碱石灰增重 2.119 g。据此能否确定样品的元素组成?</p> <p>【引导】能否确定样品的分子式?若不能,还需要那些数据?</p>	<p>【倾听】</p> <p>【讨论并回答】通过计算可得:</p> <p>(1) 碳元素质量分数为 0.578;</p> <p>(2) 氢元素质量分数为 0.036;</p> <p>(3) 氧元素质量分数为 0.386。</p> <p>推导出实验式(最简式)为 C₄H₈O₂ 但无法确定分子式,还需要明确相对分子质量。</p>	介绍为现代元素定量分析奠定基础的李比希法,帮助学生拓宽视野,开阔思路。发展学生基于证据对物质组成进行推理分析的能力。

(续表)

教师活动	学生活动	设计意图
【展示】介绍质谱法的原理,展示 PTA 的质谱图并引导学生进行识别,获取 m/z 值最大的峰源自分子离子,数值与分子的相对分子质量相等等信息。	【观察并讨论】识别质谱图,获取相对分子质量为 166,进而推导出分子式为 $C_8H_6O_4$ 。	介绍质谱法在获取相对分子质量等关键证据时的作用。
【实验】根据分子式并结合不饱和度推测可能含有的官能团组合,选择合适的试剂设计实验方案并进行实验操作。	【讨论并实验】推测 $C_8H_6O_4$ 可能含有的官能团,选择合适的试剂进行实验,汇总实验结果。	引导学生讨论推测 PTA 可能的结构,发展学生能基于证据对物质结构提出可能假说,并能依据探究目的,设计实验并进行探究的能力。
【问题】通过实验得出结论,PTA 含有羧基,但官能团的数目如何确定? 设计实验方案。	【书写并回答】设计定量实验方案。	从定性检验到定量分析,引导学生进一步体验科学探究过程。
【讲述】实验老师也是通过这一系列的定性、定量实验确定了 PTA 中含有 2 个羧基,但整个实验过程花费了一整天的时间,事实上,用化学方法来确定一些复杂有机化合物的结构时不仅准确率低而且耗费时间。 【展示】介绍红外光谱的基本原理,展示 PTA 红外谱图和常见官能团特征红外吸收频带位置与吸收强度表。	【倾听与观察】识别 PTA 的红外谱图,结合化学分析与仪器分析,确定官能团的种类。	介绍红外光谱在获取官能团、化学键等关键证据时的作用。发展学生证据推理的能力。对比化学分析与仪器分析在有机化合物结构测定中的作用。
【问题】根据已知信息,能否写出 PTA 的结构简式?在书写结构简式时我们需要考虑哪些同分异构现象?	【回顾并讨论】回顾同分异构现象,书写并交流可能的结构简式。	发展学生基于已有经验证据进行推理的能力。
【引导】常见化学分析法能否帮助我们确定 PTA 的结构?介绍核磁共振氢谱的原理,引导学生阅读并识别谱图,获取不同化学环境的氢原子种类数以及其数量之比的信息。 【问题】观察 PTA 核磁共振氢谱图,结合已有的信息,确定 PTA 的结构。	【倾听并回答】倾听核磁共振氢谱图识别方法,观察 PTA 氢谱图,确定其结构。	介绍核磁共振氢谱在获取不同化学环境氢的种类与个数比等关键证据时的作用。
【总结】有机化合物结构的测定方法。 【应用】对未知药品进行分析检测:警方截获一批不明药片,持有者声称这是阿司匹林,设计化学分析测定方案,同时结合红外光谱图和质谱图通过仪器分析确认测定结果。	【讨论并书写】书写有机化合物结构检测流程思维导图。 【讨论并回答】根据阿司匹林的官能团设计检验实验方案。结合药品的红外光谱图和质谱图确定药品的成分。	引导学生总结归纳有机化合物结构测定的一般思路和关键信息的获取方式,并应用于实际问题的解决。

教学设计说明

本案例聚焦有机化合物结构测定方法与证据的获取,主要采用情境导入法、图示法、问题教学法和讲述法,通过创设真实的问题情境,激发学生的求知欲和探究意识,并通过设计一系列环环相扣、层层深入的问题,启发、引导学生不断深入思考,基于证据对物质组成、结构提出可能的假设,并通过定性、定量实验、图谱数据等证据进行分析论证,最终得出有机化合物的分子结构。

在教学过程中,以测定有机化合物 PTA 分子结构为主线,引导学生通过李比希法分析碳氢元素含量、推定最简式;质谱法确定相对分子质量、推定分子式;官能团定性定量实验、红外光谱确定官能团和化学键;核磁共振氢谱确定不同化学环境氢的种类和个数比;进而得出 PTA 的分子结构。

在此过程中,学生了解质谱仪、红外光谱仪、核磁共振仪在有机化合物结构测定中的运用;学会了观察典型有机化合物的质谱、红外光谱和核磁共振图谱,并由此推测有机化合物的结构。同时培育了学生的证据意识,知道通过分析、推理等方法认识研究对象的本质特征和构成要素。在课堂上,通过开展小组讨论、分组实验等学习活动,激发学生勤于实践、善于合作、敢于质疑、勇于创新的意识。

案例提供者:上海市复兴高级中学 陈叶

本章教学问题讨论与教学资源链接

教学问题讨论

1. 逆合成分析法

逆合成分析法(retrosynthetic analysis),又称切断法(the disconnection approach),是有机合成路线设计的最基本,也是最常用的方法。该方法是由当代有机合成化学大师,哈佛大学的 E. J. Corey 教授于 1964 年正式提出的。将目标分子(target molecule, TGT)作为设计工作的出发点,通过逆向变换,直到找到合适的原料、试剂以及反应为止,是合成设计中最为常见的一种策略。

切断法这一概念的提出可以追溯到 1917 年,英国化学家 S. R. Robinson 在研究托品酮的合成时,分析了托品酮的结构,并提出了“假想分解”的概念,用虚线“-----”表示切断的位置(图 5-2)。

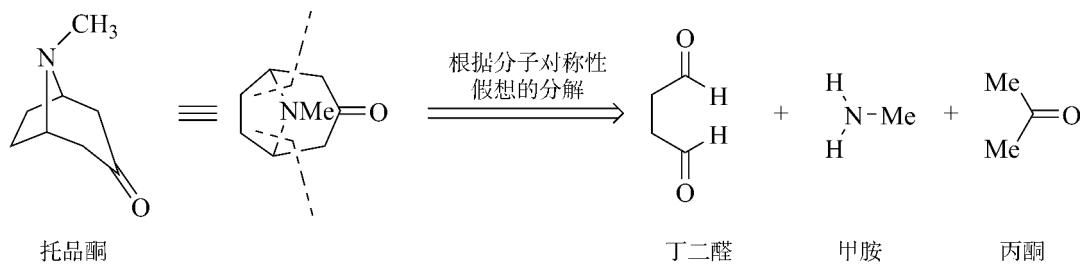


图 5-2

托品酮是一个莨菪烷类生物碱。1902年,德国化学家R. M. Willstätter把它看成是环庚酮的衍生物,以环庚酮作为起始原料,经过19步反应合成了托品酮(图5-3)。对托品酮这一天然分子的合成,是当时有机合成的顶峰,也标志着多步全合成的诞生。尽管合成路线中每一步的产率均较高,但由于步骤过多,总产率则大大降低,仅有0.75%。

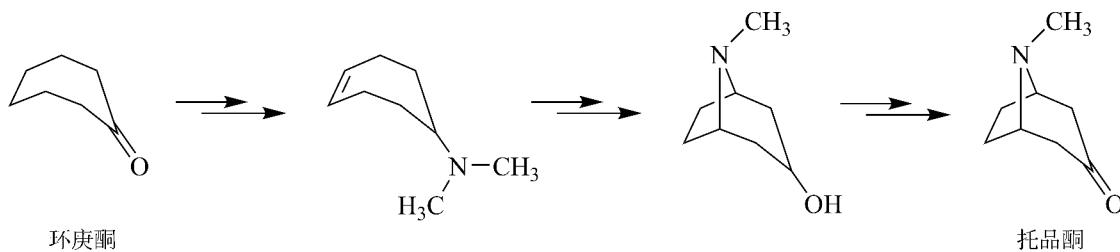


图 5-3

Robinson 据此提出的合成方法极为简短,而且模拟了生源合成的途径,也就是天然的合成过程。实际上的合成并没有用上述“假想分解”给出的丙酮作为原料,而是采用丙酮二甲酸(3-氧代戊二酸)代替丙酮,反应在 pH=7 的条件下进行,以高达 92.5% 的产率制得了托品酮(图 5-4)。

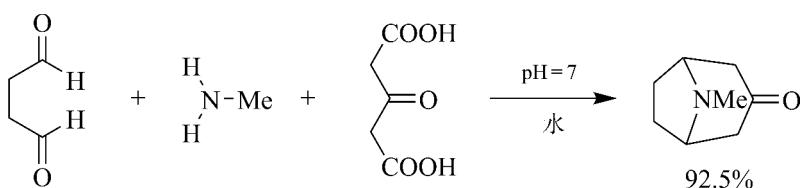


图 5-4

很长一段时间,学术界没有人再重新提起切断法这一概念,直到 20 世纪 60 年代,Corey 开始研究如何通过编写计算机程序以辅助设计有机合成路线,他选择切断法,也就是逆合成分析法,作为编写计算机程序的基本逻辑方法,从而建立了逆合成分析这套逻辑思维方法。以三环倍半萜天然化合物长叶烯 (longifolene) (图 5-5) 的合成为标志,Corey 提出的“逆合成分析原理”,将有机合成路线设计由技巧、艺术变成了严格的思维逻辑科学,从而提供了一种规范的、系统的有机合成实践活动,他也因“发展了有机合成的理论和方法学”荣获 1990 年的诺贝尔化学奖。

利用逆合成分析方法,对期望所合成的对象进行合理的解构分析,反推出起始原料以及关键的反应。正是因为这一思维过程与实际的化学合成过程刚好相反,因此被称为“逆合成”或“反合成”。Corey 使用这样的分析方法完成了长叶烯、美登素、阿霉素、赤霉素、前列腺素等一系列具有复杂结构的有机化合物的合成。

逆合成分析的过程可以简单地概括为:以最终合成的目标分子 (TGT) 的结构剖析为基础,按其合成路线切断 (disconnection)、确定合成子 (synthon)、寻找合成等价物即合成等效剂 (synthetic equivalent), 将目标分子结构逆向转化成合成前体,然后它自身又变成 TGT,再进行下一步分析,不断重复这些步骤最后得到结构简单、价格合理且易得的起始原料而达到化学合成的目的。

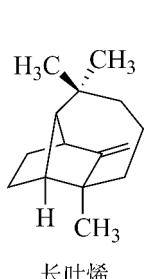


图 5-5

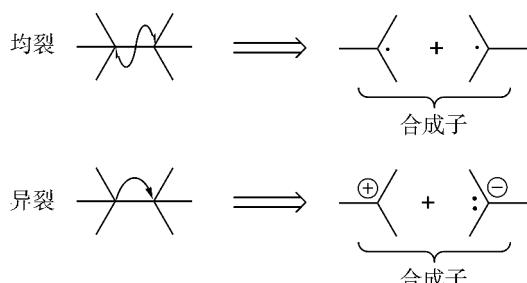


图 5-6

切断 (disconnection): 这是对目标化合物结构剖析的一种处理方法,设想目标分子中的某个化学键被打断而变成碎片,进而推出合成所需要的原料。切断的方式主要有均裂形成自由基形式和异裂成为电正性、电负性碎片的形式,其中异裂方式更为常用(图 5-6)。“切”是手段,在“切”的同时,脑海中应有相对应的有机反应能实现“合”。为了与正向的化学反应符号“ \longrightarrow ”加以区别,切断采用“ \Longrightarrow ”表示结构变换过程。

合成子 (synthon): 也称为合成元,是在逆合成设计的切断操作中,由目标分子出发,依次推断出的结构单元。合成子可以是离子、自由基,也可以是分子。

合成等效剂 (synthetic equivalents): 与离子、自由基等合成子相对应的具有同等功能的稳定化合物,也就是实际需要的试剂或中间体分子。

图 5-7 是逆合成分析与正向化学合成的示意图。

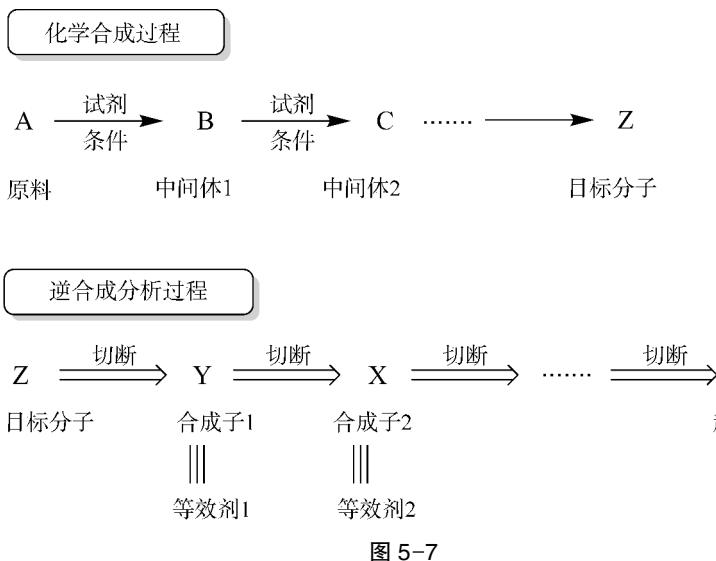


图 5-7

在使用逆合成分析法进行合成设计的过程中,切断位点的选择是决定合成路线优劣的关键环节。切断的位点要以有机反应为依据,“分”是手段,“合”是目的,能合才能分。一般来说,优先选择分子骨架中碳-杂原子键、靠近官能团的地方或方便构建的碳-碳键作为切断位点,还要尝试在不同部位切断,以进行优劣比较。只有掌握了足够丰富的有机化学反应知识,熟悉其中的原理、适用范围,并能灵活地加以运用,才能设计出科学且合理的合成路线。

如图 5-8 所示,1-苯基丁-2-醇的逆合成分析,若考虑在苄基位与仲醇碳之间异裂(a 切断),可得到:

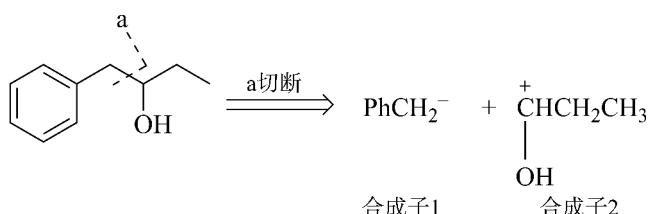


图 5-8

两个合成子对应的合成等效剂可分别选择苄基卤化镁格氏试剂(PhCH_2MgX)及丙醛($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$)。当然,也可以选择如图 5-9 所示的在乙基以及仲醇碳之间异裂(b 切断),在此处的切断得到:



图 5-9

此时两个合成子对应的合成等效剂可分别选择乙基卤化镁格氏试剂($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgX}$)及苯乙醛(PhCH_2CHO)。

无论是 a 或者 b 的切断方式,都是基于醛、酮可与 Grignard 试剂($\text{RMgX}, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ 或 } \text{I}$)发生亲核加成反应,再和酸进行水解反应得到醇。

2. 计算机辅助合成

Corey 早期选择的切断法作为编写合成设计程序的基本逻辑方法,被命名为逻辑和启发式应用于合成分析(Logic and Heuristics Applied to Synthetic Analysis, LHASA)。该程序收录了当时已有的有机反应及 300 个有机反应的规则。由于缺乏足够有效的有机反应数据和规则,而且当时的计算机存储容量非常有限,数据处理能力和算法都无法满足实际的需要,该程序现在很少有人使用。

随着计算机技术的进步,以及人工智能技术和化学信息学的发展和完善,计算机辅助合成路线设计开始逐步展现出其独特的功能。近年来,依赖数据驱动的人工智能模型取得了长足的进展,在化学合成的实际工作中出现了很多工具,可以帮助化学家设计出更合理、更有效的合成路线,特别是目前 AI 算法及大数据技术带来的交叉融合,在逆合成路线设计中进行了有效应用,可用于包括单步逆合成反应的模型预测、多步骤合成路线的设计,甚至将人工智能合成策略与机器人控制的实验平台相结合自动进行路线的设计与选择、工艺方法的选择以及化学反应的执行。所有这些,为传统的有机合成领域注入新的活力,带来了新的变革。

以爱思唯尔(Elsevier)所经营的化学数据库 Reaxys 为例,包含了化合物的许多重要信息,如结构、CAS 号等关键标识符、名称、物理和化学性质、光谱数据以及各种化合物的生物活性等。Reaxys 为化合物提供了三组关键的信息:(1) 制备方法,展示了所有可用于合成目标分子的关键合成路线;(2) 反应条件,用于涵盖温度、压力、催化剂、溶剂和合成路线中其他的关键信息;(3) 每条路线会附期刊或者专利数据库的参考文献。利用 Reaxys 可为目标化合物设计一条完整的合成路线。

▶ 教学资源链接

1. 红外光谱 (Infrared Spectroscopy, IR)

(1) 基本原理

红外光谱(IR)可提供分子结构中有关官能团和化学键的丰富信息。有机分子中的原子处于不断的振动和转动之中,因而分子中各化学键的键长、键角等也会随之不断地发生改变。当用红外光照射有机分子时,如果照射的频率恰好与分子中某一共价键的共振频率相等,分子就会吸收该频率的红外光,发生化学键振动或者转动能级向高能级的跃迁。红外电磁波能量与分子振动或转动能级差相等是分子产生红外吸收光谱必须满足的条件,这也决定了吸收峰出现的位置。由于不同的化学键或官能团吸收频率不同,所以在红外光谱上处于不同位置。通过光谱仪器将分子在一定频率范围的红外光谱吸收记录下来,所测得的光谱即为红外光谱(IR)。IR 属于吸收光谱,又称分子振动光谱或振转光谱,可提供分子中含有何种化学键或官能团的信息。

分子的振动形式可以分为两大类:伸缩振动和弯曲振动。伸缩振动是指原子沿着键轴的方向进行往复运动,引起键长发生变化。弯曲振动是指原子在垂直于化学键方向的振动。伸缩振动又可分为对称伸缩振动和反对称伸缩振动,分别用 ν_s 和 ν_{as} 表示,弯曲振动可分为面外弯曲振动和面内弯曲振动,分别用符号 γ 和 δ 表示。

(2) IR 表示方法

当照射的红外光谱被分子所吸收,透射光的强度就会变小。红外光谱的横坐标为波长(上方横线, μm)或波长的倒数即波数(σ 或者 ν 表示,下方横线,单位 cm^{-1})。早期的文献中对红外光谱多用波长(μm)表示,但数字范围窄、不够精确,现在主要用波数表示,两者可根据 $1 \mu\text{m} = 10^{-4} \text{ cm}$ 按照如下公式进行换算:

$$\text{波数 } \bar{\nu} (\text{cm}^{-1}) = \frac{10^4}{\text{波长 } \lambda (\mu\text{m})}, \text{ 也即波长 } \lambda (\mu\text{m}) = \frac{10^4}{\text{波数 } \bar{\nu} (\text{cm}^{-1})}$$

纵坐标为透光率(percentage transmittance),以T/%表示。如图5-10所示乙醚的IR光谱。

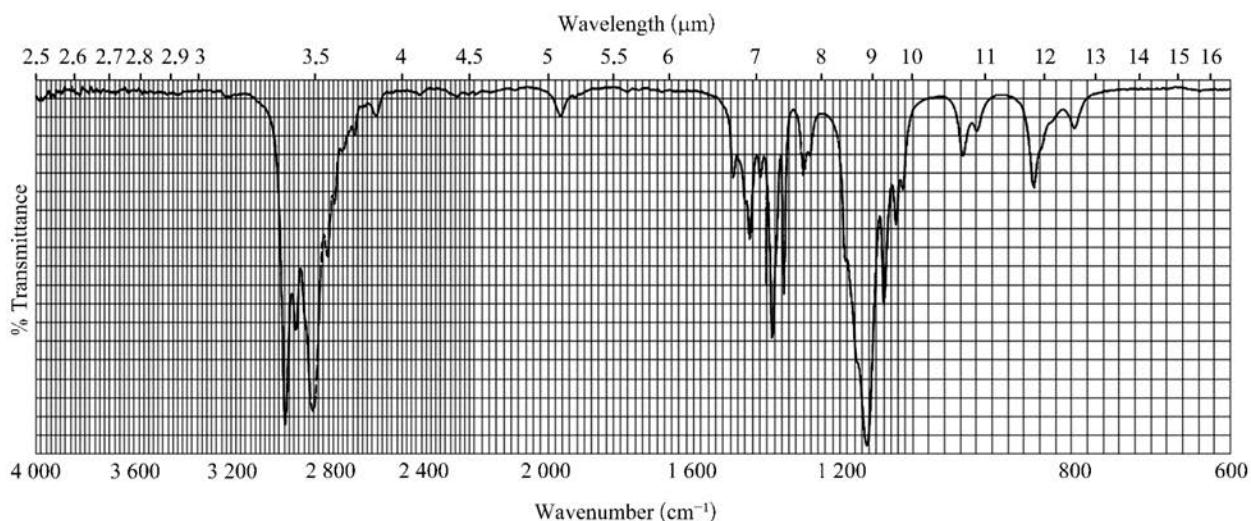


图5-10 乙醚的IR光谱

红外光谱特征频率范围是指波长在0.78~1 000 μm之间的区域。根据波长和波数的大小又可细分为3个区间,即近红外、中红外和远红外。近红外对应的波长和波数:0.78~2.5 μm,即约4 000~12 800 cm⁻¹,主要用于含多氢原子基团的定量分析;远红外波长和波数:2.5~1 000 μm,即10~400 cm⁻¹,主要用于无机和金属有机化合物的光谱测定;中红外光谱波长和波数在2.5~25 μm,即400~4 000 cm⁻¹。有机化合物的红外光谱多出现在中红外光谱范围,即主要的吸收波数通常在400~4 000 cm⁻¹之间,能量大致位于4.7~47 kJ·mol⁻¹范围。由于分子对光的吸收越强,其透光率越小,故红外光谱中的吸收峰呈“谷”形,谷的深度即表示吸收的强度。图5-11和图5-12分别是乙酸乙酯和阿司匹林的IR光谱。

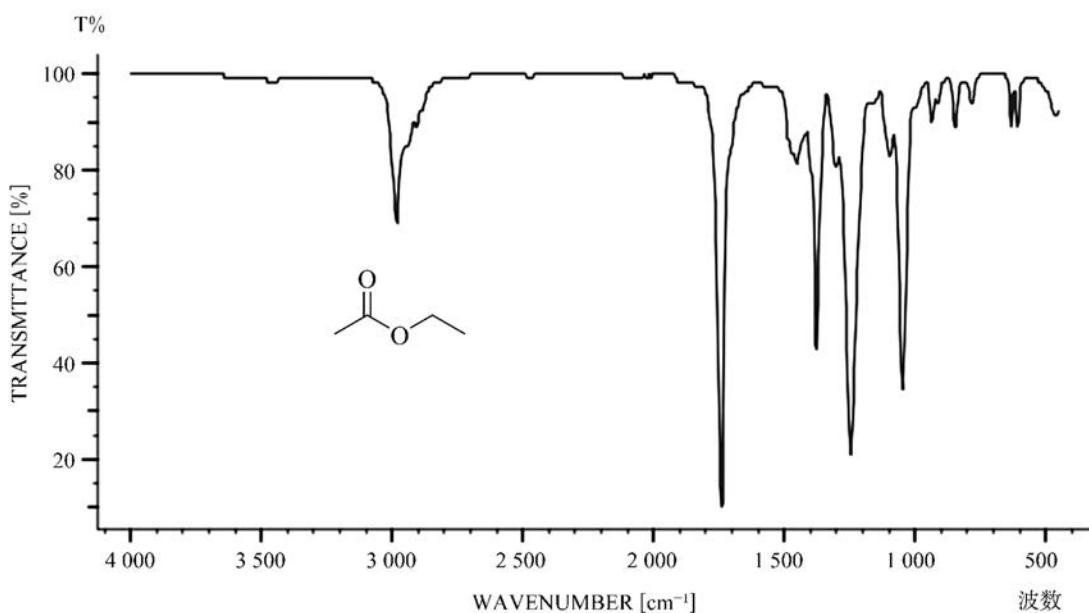


图5-11 乙酸乙酯的IR光谱

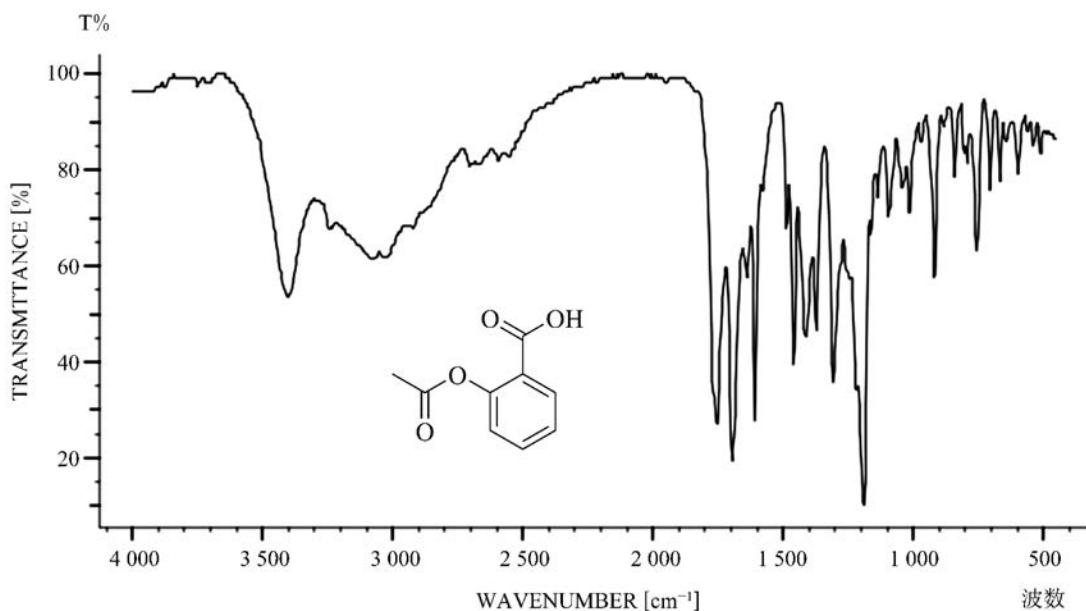


图 5-12 阿司匹林的 IR 光谱

从上面的红外光谱图可以看出,吸收峰有些比较强,有些则较弱。吸收强度是一个振动跃迁概率的量度,而跃迁概率又与分子振动伴随的偶极矩的变化大小有关。偶极矩变化越大,谱带强度越大。偶极矩的变化与基团本身固有的偶极矩有关。一般来说,基团的极性越强,振动时偶极矩变化越大,吸收谱带越强。另外,分子的对称性越高,振动时偶极矩变化越小,吸收谱带越弱。在乙酸乙酯和阿司匹林的分子中都有羰基,在位于 1700 cm^{-1} 左右都出现强吸收峰,就是由于羰基是分子中极性强且偶极矩变化最显著的一种化学键。在阿司匹林分子中有酯和羧基两种羰基,在 1700 cm^{-1} 附近可观察到两个强的羰基吸收峰。

(3) 红外光谱图的分区

组成分子的各种基团都有自己特定的红外特征吸收峰。但对于不同的化合物,同一种官能团的振动吸收总是出现在一个相对较窄的波数范围内。具体的吸收峰位置与基团在分子中所处的化学环境有关。引起吸收位置变化的因素是多方面的,既有外部因素,也有分子本身内部的因素。外部因素如所测试的样品所处的物理状态(气态、溶液、固态等)、温度效应和溶剂效应等化学环境。分子本身的内部因素,主要是电性效应(如诱导效应、共轭效应、中介效应、偶极场效应等)。还有氢键效应和配位效应,也会导致基团频率发生变化,若这些影响发生在分子间,则属于外部因素,若发生在分子内,则属于分子内部因素。由于影响红外吸收因素的复杂性,仅按照某种效应的结果来定量预测有关基团频率位移的方向和大小往往难以做到。

按吸收峰的来源,可以将红外光谱图大体上分为官能团特征频率区($1350\sim4000\text{ cm}^{-1}$)以及指纹区($650\sim1350\text{ cm}^{-1}$)两个区域。其中特征频率区中的吸收峰基本是由化学键的伸缩振动产生,受分子中其他结构的影响较小,彼此间很少重叠,具有很强的特征性,数目不是很多,容易辨识,在基团的鉴定上很有价值。指纹区的吸收峰既多又复杂,没有强的特征性,主要是由一些单键 C—O、C—N 和 C—X(卤素原子)等的伸缩振动,C—H、O—H 等含氢基团的弯曲振动,以及分子中 C—C 骨架的振动、力常数较小的弯曲振动产生。当分子结构稍有不同时,该区的吸收就有细微的差异。这种情况,犹如人的指纹一样,因人而异,每一化合物在指纹区都有自己的特征光谱,指纹区对于分子结构的鉴定很有帮助。图 5-13 和图 5-14 分别是环戊酮和环己酮的 IR 光谱。

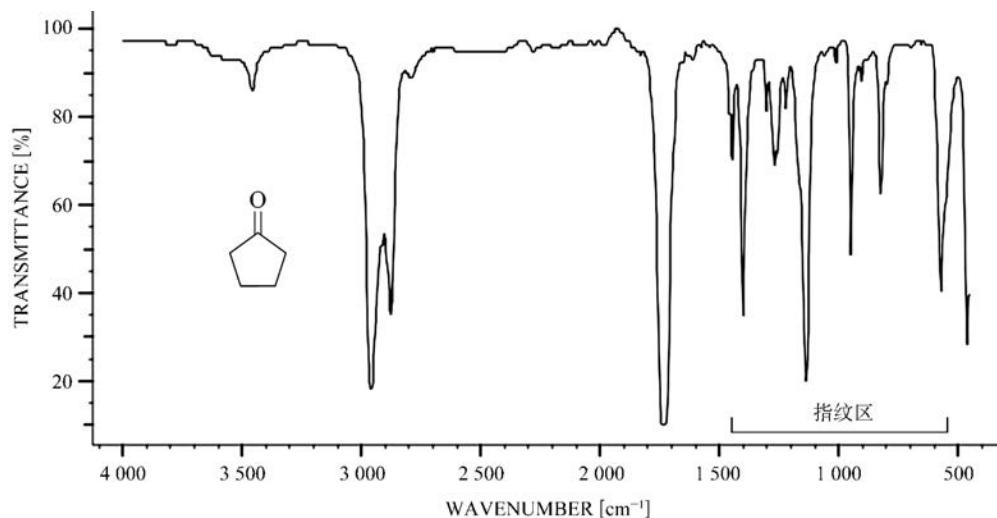


图 5-13 环戊酮的 IR 光谱

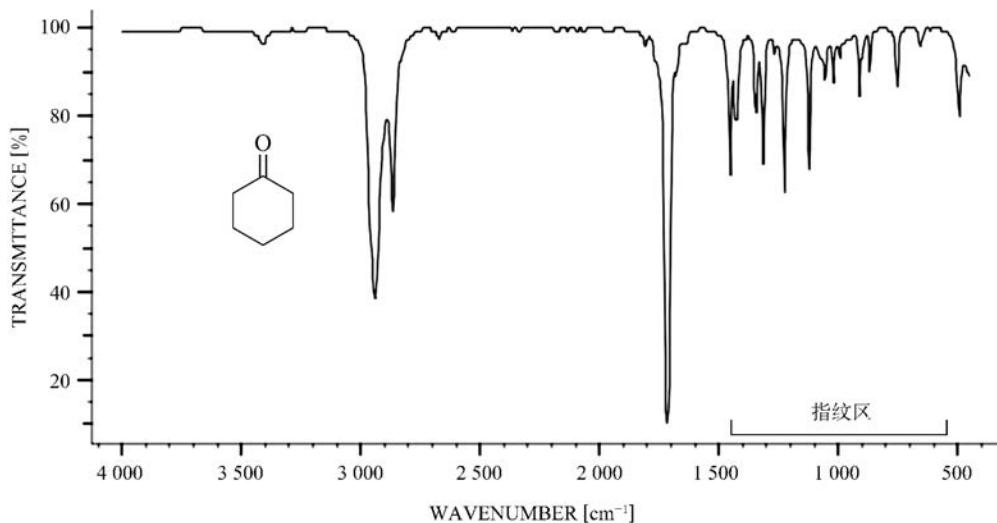


图 5-14 环己酮的 IR 光谱

IR 光谱中一些最为重要的伸缩振动频率范围如图 5-15 所示。

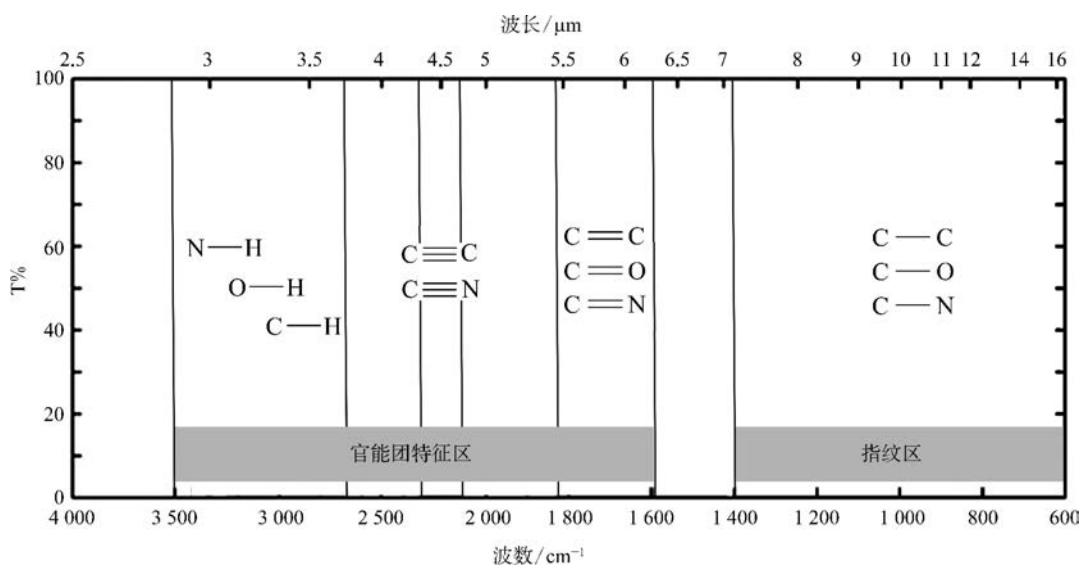


图 5-15 IR 中最为重要的伸缩振动频率(波数/波长)范围

2. 质子核磁共振光谱(^1H NMR)

(1) 核磁共振的基本原理

在原子和分子体系内,电子的轨道运动以及自旋运动,原子核中质子和中子的运动,整个分子的旋转运动等都会产生闭合的环电流。核磁共振主要是由核的自旋运动引起的。实践证明,当原子核的质量数和原子序数有一个是奇数时,自旋量子数(I)不等于零。带正电荷的核的自旋运动产生电荷环流,并沿着它的自旋轴产生一个微小的磁场。此类有自旋现象的核可分为两类,一类是质子数或者中子数是奇数,质量数也为奇数的核,如 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{15}N 和 ^{31}P ,其 $I=\frac{1}{2}$,这些核的核电荷呈球形对称分布,其核磁共振的

谱线较窄,分辨率高,是最适宜于核磁共振检测分析的原子核,它们的核磁共振谱分别以 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{19}F NMR、 ^{15}N NMR 以及 ^{31}P NMR 表示。其中, ^1H 的自然丰度为 99.985%, ^{13}C 的自然丰度为 1.108%,H、C 又都是有机化学结构中最重要的元素,因此 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR,成为有机化合物结构鉴定最强有力的工具。另一类是质子数、中子数均为奇数而质量数为偶数的核,如 ^2H 、 ^{14}N ,其 $I=1$,但因它们的磁场信号过于复杂,目前研究得很少。

除此之外,还有一类原子核,其质子数、中子数和质量数均为偶数,由于自旋量子数 $I=0$,如 ^{12}C 、 ^{16}O 等,没有磁性,不发生核磁共振。

大部分有机化合物都含有氢原子,这里仅简单介绍 ^1H NMR 谱的原理和应用。

当氢核处于外加磁场 B_0 中时,由于质子的自旋量子数 $I=\frac{1}{2}$,根据量子力学计算,质子的磁矩会出现

两种($2I+1$)能级不同的取向,即一种与外磁场方向相同(α 自旋态),处于低能级 $E_1=-\mu B_0$,另一种与外磁场方向相反(β 自旋态),为高能级 $E_2=+\mu B_0$,如图 5-16 所示。

两种自旋状态能级差为 $\Delta E=E_2-E_1=\mu B_0-(-\mu B_0)=2\mu B_0$ 。式中 μ 表示核磁矩, B_0 为外磁场的强度。当电磁场发射频率为 ν 的电磁波照射上述处于 B_0 中的氢原子核,且正好满足 $\Delta E=h\nu$,即 $h\nu=\Delta E=2\mu B_0$, ^1H 核就吸收射频能量,由低能级跃迁到高能级,这就是核磁共振现象,如图 5-17 所示。

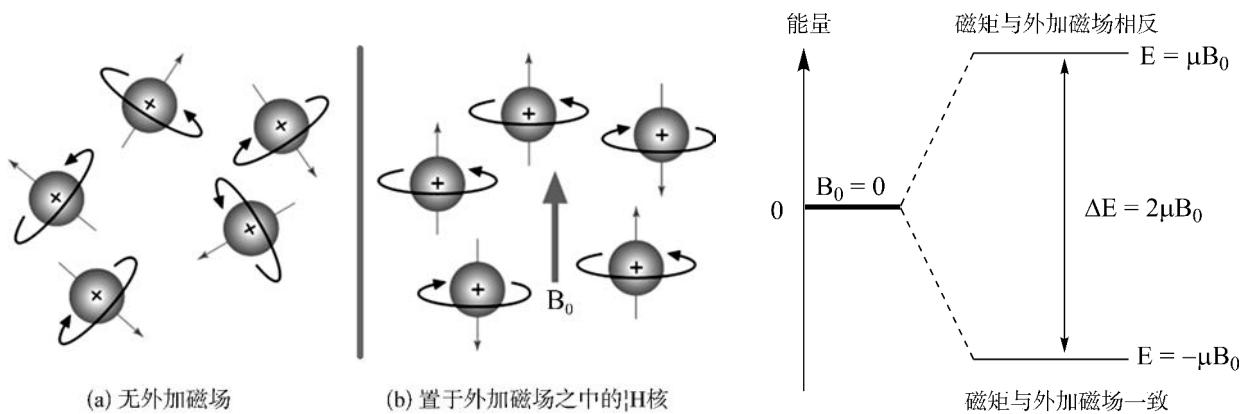


图 5-16 氢核的自旋取向

图 5-17 在磁场 B_0 中顺、反两种核磁矩的能级

显然,实现 ^1H 核由低能级向高能级跃迁所需的能量 ΔE 值与外磁场 B_0 有关, B_0 越强, ΔE 就越高。可以计算出,如外磁场 B_0 等于 1.41 T 时,需要的电磁场射频为 60 MHz;若外磁场 B_0 为 7.04 T,则需要 300 MHz 的射频,而当外磁场 B_0 为 11.75 T,则需要 500 MHz 的射频。不难看出射频范围处于无线电波

频段。用于测定核磁共振谱图的仪器称为核磁共振波谱仪。

(2) 化学位移(chemical shifts)

当外磁场 B_0 确定后, ^1H 核(NMR 中一般称作质子)实现由低能级(顺磁取向)向高能级(反磁取向)跃迁所需的能量 ΔE 值似乎是一常数,意味着有机分子中所有的质子发生共振所需的照射频率都相同,即只出现一个吸收峰,若果真如此,核磁共振方法就难以用于结构的测定。然而事实上,由于分子中原子核外的电子也处于不断的高速运动之中,分子中不同类型的 H 实际上处在不同的电子环境中,电子环境的不同使得 H 所需的共振频率不同。因此,在核磁共振谱中各类质子吸收信号的位置就不同。在外加磁场中,分子中的核外电子在与外加磁场垂直的平面内作循环运动,形成一个抵抗外加磁场的电子环流,产生与外加磁场方向相反的感生磁场。由于感应磁场的存在,使得质子真实感受到的外加磁场强度 $B_{\text{实际}}$ 与 B_0 不一致。若比外加磁场强度小,即质子受到了核外电子感应磁场的屏蔽作用(shielding effect);若比外加磁场强度大,则质子受到去屏蔽作用(deshielding effect),也称为顺磁去屏蔽效应。由于受到屏蔽作用,要使质子满足其共振条件发生共振,就必须再略微增加外加磁场的强度,所以受屏蔽作用大的质子共振发生在高磁场,而受去屏蔽作用的质子共振则发生在低磁场一边。由于分子中各质子所处的化学环境不同,即核外电子云密度不同,其所受到的感应磁场也不相同。正是由于屏蔽作用的强弱不同,导致质子在核磁共振谱中吸收信号出现在位置的移动,称为化学位移。

以甲醇为例,羟基中的氢原子与电负性大的氧原子相连,所受到的屏蔽效应较弱,在较低场出现吸收,而甲基中的氢原子则受到较强的屏蔽效应,吸收出现在较高场。核磁共振谱图的横坐标表示吸收的位置(化学位移),纵坐标表示吸收信号的相对强度。如图 5-18 所示,谱图的左侧是低场区(downfield),右侧则是高场区(upfield),从左至右,磁感应强度逐渐增加。

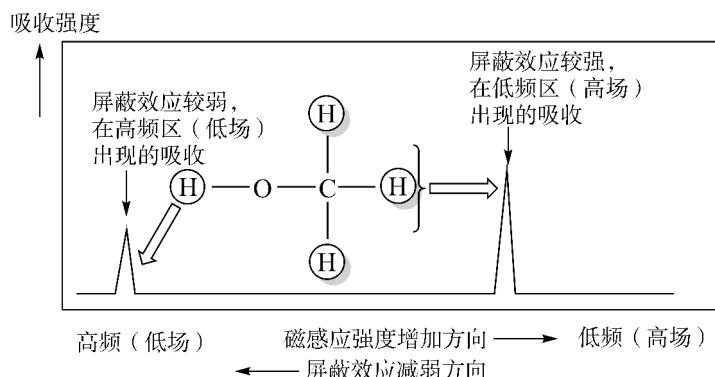


图 5-18 甲醇中氢原子的屏蔽效应以及吸收峰位置示意图

为使化学位移这一数据不因所使用仪器的磁场强度不同而异,通常在测定核磁共振谱时,加入一个参考物质,以它的信号作为标准,将样品中各信号的位置分别与标准位置的信号比较,两者之间的差距即为化学位移的相对值。通常采用四甲基硅烷($\text{CH}_3)_4\text{Si}$ (tetramethylsilane, TMS)为内标。TMS 分子中的 12 个氢原子化学环境完全相同,所以只产生一个强而尖的信号,并且由于 Si 原子的电负性(1.92)比碳原子(2.55)小,因此 TMS 中的氢原子核外电子云密度较高,受到的屏蔽作用较大,其 NMR 信号的吸收频率比大部分有机化合物的质子信号都要低,通常处在最高场。另外,TMS 的化学稳定性好,且沸点只有 26.5°C,在测试完成后容易从体系中分离除去,从而回收样品。

如前所述,化学位移依赖于磁场强度,磁场强度越大,化学位移也就越大。为了消除仪器对化学位移

相对值的影响,可将相对的频率差数($\Delta_{\nu} = \nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{TMS}}$)除以核磁共振仪所用的工作频率 $\nu_{\text{仪器}}$,这样化学位移值(用 δ 表示)定义为:

$$\delta = \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_{\text{仪器}}} \times 10^6$$

因为 Δ_{ν} 是以Hz为单位,而 $\nu_{\text{仪器}}$ 是以兆赫(Mega Hertz)MHz为单位,所以 δ 是以百万分之一(ppm)为单位的数值。注意ppm不是标准的量纲单位,化学位移也是无量纲的。将TMS分子的吸收位置设定为零点,置于谱图的最右边。绝大部分有机分子中的¹H NMR信号出现在TMS的左边,即 δ 为正。出现在TMS右边的 δ 则为负。一般有机分子化学位移值在1~14范围内。图5-19为实际测得的甲醇分子的¹H NMR谱。

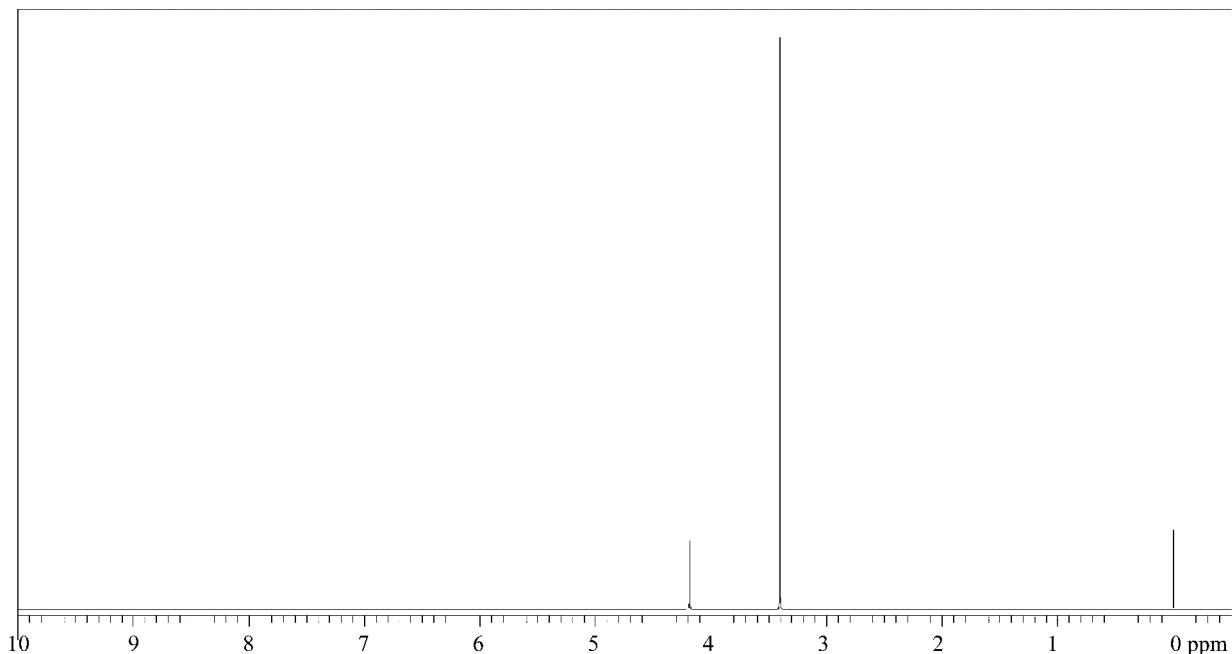


图5-19 甲醇的¹H NMR谱

如果用300 MHz的仪器测定,比TMS的信号低300 Hz的信号的 δ 值为 $300 \text{ Hz} / 300 \text{ MHz} = 1 \text{ ppm}$,如改在500 MHz的仪器上测定,则该信号的 δ 值为 $500 \text{ Hz} / 500 \text{ MHz} = 1 \text{ ppm}$ 。可见同一信号化学位移值在不同仪器上测出的数值都为1 ppm,也即一种分子的同一种质子在不同磁感应强度的NMR仪上所测得的 δ 值是完全相同的,化学位移仅取决于分子结构本身,与所用仪器无关,所以化学位移可作为分子结构判定的依据。然而不同工作频率仪器的 δ 值所代表的 Δ_{ν} 不同。仪器的照射频率越高,1 ppm所代表的 Δ_{ν} 的Hz数值就越大,即两信号之间的距离越远,仪器的分辨率就越高。

影响化学位移的因素很多。与分子结构有关的主要有诱导效应、芳环及π电子云的各向异性(环电流所引起的感生磁场方向各向异性)、氢键作用、范德华力等。

(3) 质子的等价性质

在同一个分子中,两个相同的原子或基团处于相同的化学环境中即为化学等价(chemical equivalence)。对于所考察的质子,若化学等价则具有完全相同的化学位移。例如甲醚(图5-20)和丙酮(图5-21),它们分子中的两个甲基中的6个氢原子,在核磁共振谱图中均只有1个峰。

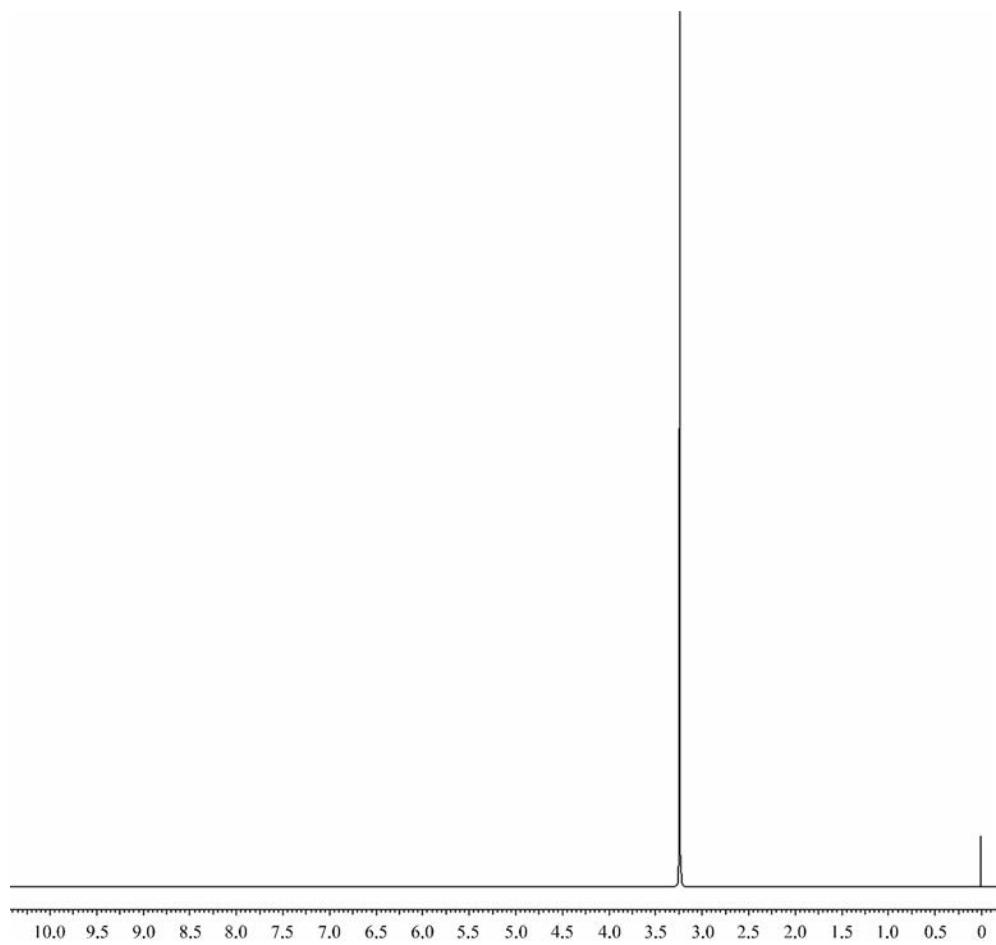


图 5-20 甲醚($\text{CH}_3\text{---O---CH}_3$)的 ^1H NMR 谱

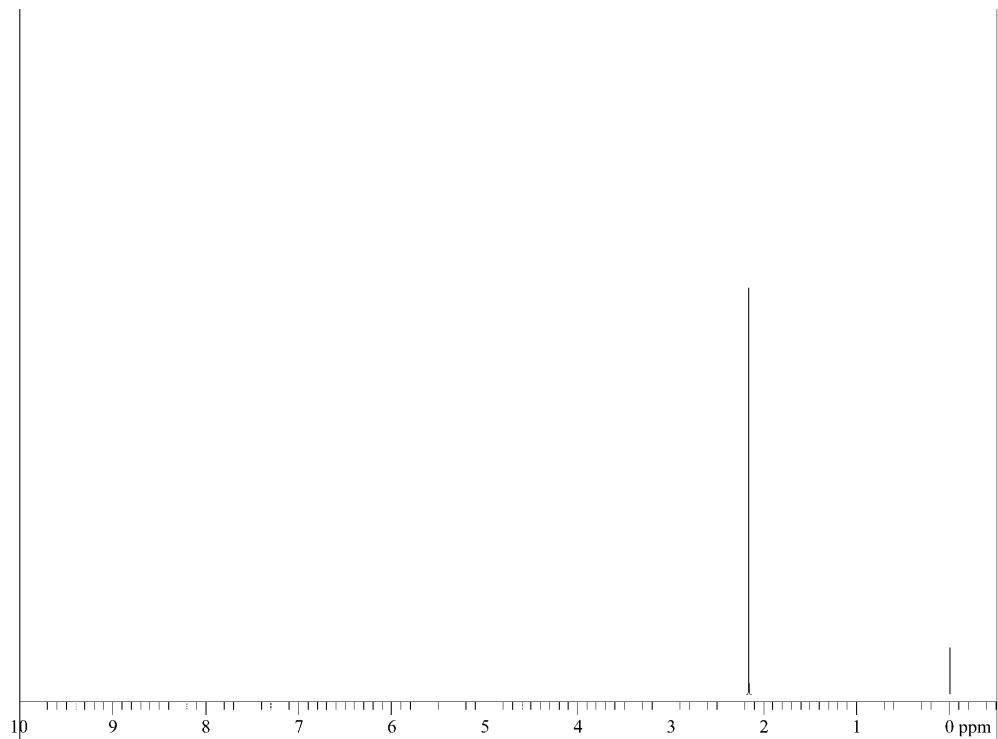


图 5-21 丙酮($\text{H}_3\text{C---C}=\text{O---CH}_3$)的 ^1H NMR 谱

在溴乙烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$)中,其甲基上的3个氢原子化学等价,亚甲基上的2个氢原子同样化学等价的。这是由于单键的自由旋转,使烷基上的氢原子处于一个均匀的化学环境中。判断2个氢是否是化学等价的,可以通过假想的简单取代。如果得到相同的取代产物,就是化学等价的。在一个化合物的分子中,化学环境相同的质子在相同的外加磁场强度下发生吸收,化学环境不同的质子在不同的外加磁场强度下发生吸收,所以在核磁共振谱中,信号的数目表示一个分子中有几种类型的氢原子。例如图5-22是乙酰乙酸甲酯的 ^1H NMR谱图,共有3种化学环境不同的氢原子,显示3个吸收信号(a,b,c),分别为 $\delta_a = 3.75$ 、 $\delta_b = 3.47$ 和 $\delta_c = 2.27 \text{ ppm}$ 。

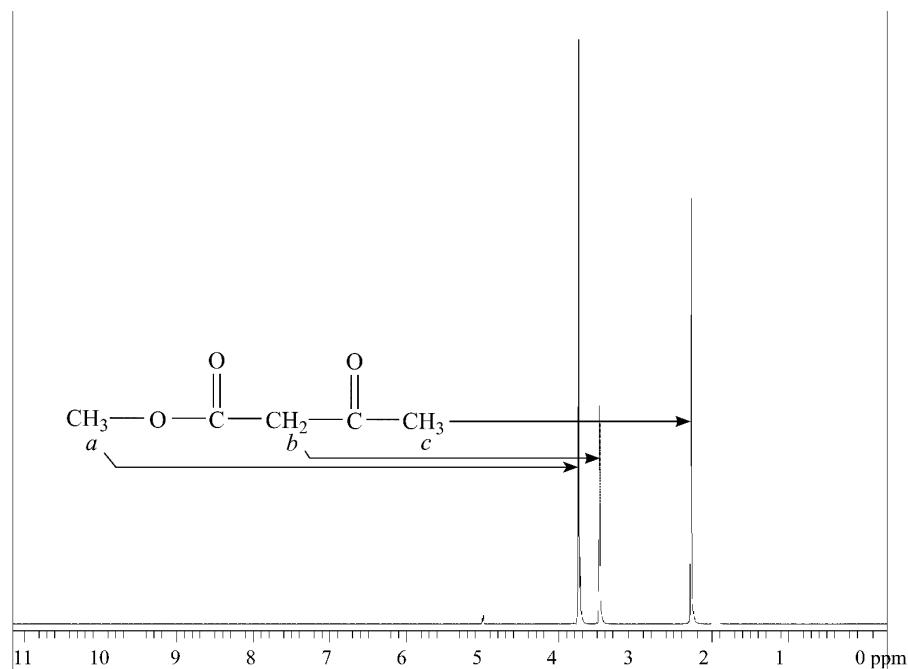


图 5-22 乙酰乙酸甲酯的 ^1H NMR 谱

表5-2列举了常见有机分子中特征氢原子的化学位移值的大致范围。

表 5-2

δ (ppm)						
12	C=O	9.0	8.0	6.5	4.5	2.5
9.0	$\text{C=O}-\text{H}$	8.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$			
8.0	$\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	7.0	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Ph}$			
7.0		6.5	C_6H_5			
6.5		6.0		$\text{C}=\text{C}-\text{H}$		
6.0		5.5		$\text{Z}-\text{C}-\text{H}$		
5.5		5.0		$\text{Z} = \text{O}, \text{N}, \text{卤素}$		
5.0		4.5				
4.5		4.0				
4.0		3.5				
3.5		3.0				
3.0		2.5				
2.5		2.0				
2.0		1.5				
1.5		1.0				
1.0		0.5				
0.5		0				

一般来说,在相同化学环境中的质子,无论在哪一个分子中都有大致相同的化学位移。

(4) 积分曲线和峰的面积

各类质子的数目与其产生的信号强度有关。在 ^1H NMR谱中,吸收峰占有的面积与产生信号的质子数目成正比。通过核磁共振仪上的自动积分仪,可得到各峰的面积,一般用阶梯曲线表示,积分曲线的高度与吸收峰面积成正比,也即积分曲线高度之比等于相应质子数目之比。通过选取特定吸收峰作为参

照,再结合整个分子的质子数目,可直接给出各组氢的数目。如图 5-23 所示,在对二甲苯的¹H NMR 谱中,信号的积分曲线高度之比为 2 : 3。两类质子信号位置不一样,而且它们的信号强度(吸收峰占有的面积)也不一样,分属于 4 个苯环氢($\delta=7.24$)和 6 个甲基氢($\delta=2.49$),总质子数为 10。

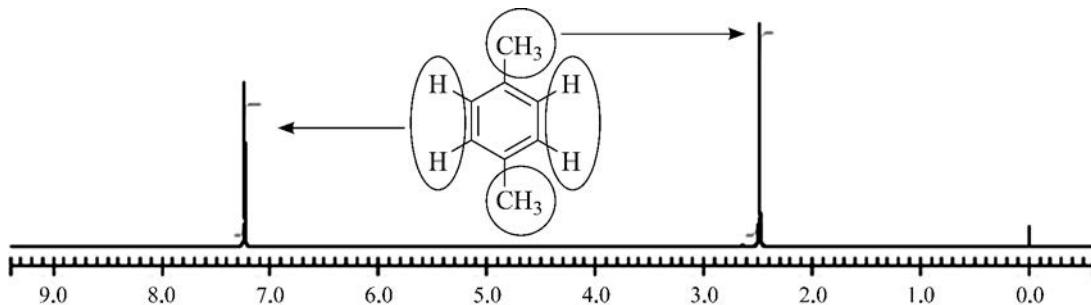


图 5-23 对二甲苯的¹H NMR 谱

(5) 自旋偶合、自旋分裂

同一个分子中不同的磁核之间也有相互作用,但这种相互作用非常小,不会影响化学位移,但可以改变谱峰的形状。图 5-24 是乙酸乙酯的¹H NMR 谱。其中与羰基相连的甲基氢(a 峰) $\delta=1.96$ ppm,呈单峰,而乙基中的甲基氢(c 峰) $\delta=1.18$ ppm,裂分为三重峰,乙基中的亚甲基直接与电负性较大的氧原子相连,吸收出现在较低场(b 峰), $\delta=4.04$ ppm,裂分为四重峰。

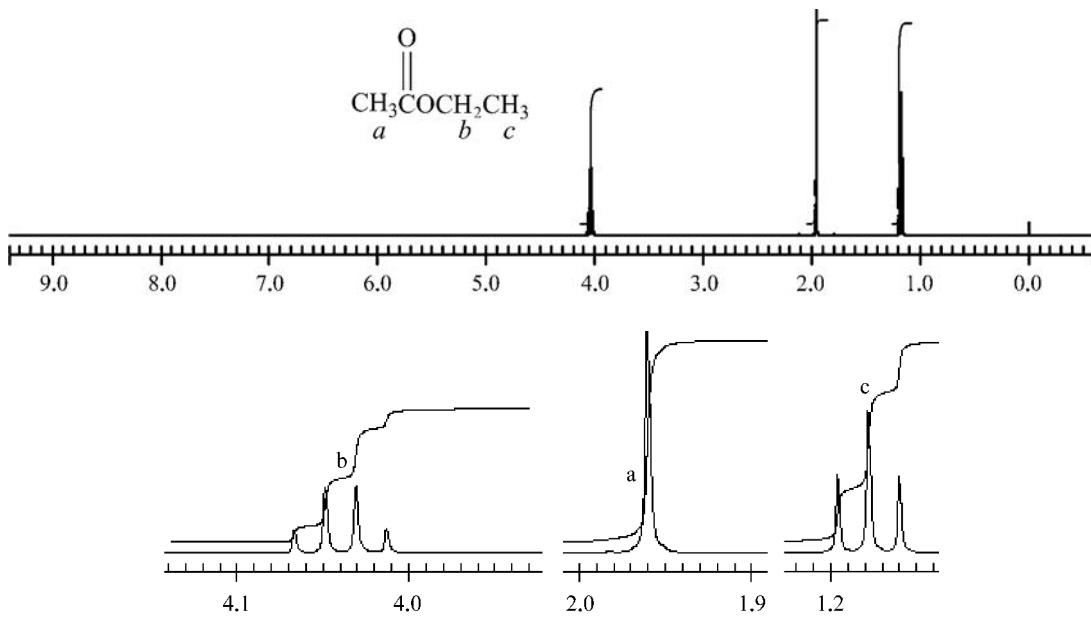


图 5-24 乙酸乙酯的¹H NMR 谱(下方是相关吸收峰的放大图)

这种信号的裂分现象是由于相邻的不等性的质子自旋而引起的。上述乙基部分裂分峰的产生是由于 CH_3 和 CH_2 中的¹H 之间的相互作用而引起的。这种相邻的不等性的质子由于自旋所产生的磁性相互作用称为自旋-自旋偶合(spin-spin coupling),简称为自旋偶合。由于自旋偶合所引起的信号吸收峰裂分的现象,称为自旋-自旋裂分。

当处在外加磁场中,氢原子有两种自旋取向,即与外加磁场同向或异向,所以¹H 核的自旋而产生的感应磁场也有两种不同方向,可以使邻近的核感受到外加磁场强度的加强或减弱。

现以 1,1,2 - 三氯乙烷为例说明相邻的不等性的质子之间的自旋偶合产生的原理。该分子的¹H NMR 如图 5-25 所示, H_a 以及 H_b 的化学位移 δ 分别为 5.78、3.96 ppm。首先考察 H_a 对两个 H_b 的偶合。 H_a 的共振频率是由外加磁场 B_0 和其受到的屏蔽效应所决定的。在外加磁场中 H_b 有两种自旋取向。假设两个等性的 H_b 处在相同的化学环境, 在没有邻近的质子 H_a 存在时应发生能级跃迁, 即共振频率为 ν_b 。但是, 由于 H_a 在外加磁场中产生两个方向相反的小磁场, 使 H_b 的吸收峰发生了裂分。如果 H_a 处在与外加磁场同向的自旋状态下, 则所产生的感应磁场使 H_b 实际感受到的磁场强度略微增大, 因此扫描时, 外加磁场强度略微减小, H_b 即可发生能级跃迁, 这时 H_b 的共振吸收峰发生在较低的外加磁场处。如果 H_a 处在与外加磁场相反方向的自旋状态下, 则所产生的感应磁场将略微弱于外加磁场强度, 使 H_b 实际感受到的磁场强度略微减小, 此时 H_b 要在外加磁场强度略高的情况下发生能级的跃迁, H_b 的共振吸收峰发生在稍高的外加磁场处。也就是说, H_b 的共振吸收峰由 ν_b 分裂成 ν_{b1} 和 ν_{b2} 二重峰, 对称地处于无干扰时信号位置的左右侧。由于两种情况出现的概率相等, 故两峰的强度比为 1 : 1。

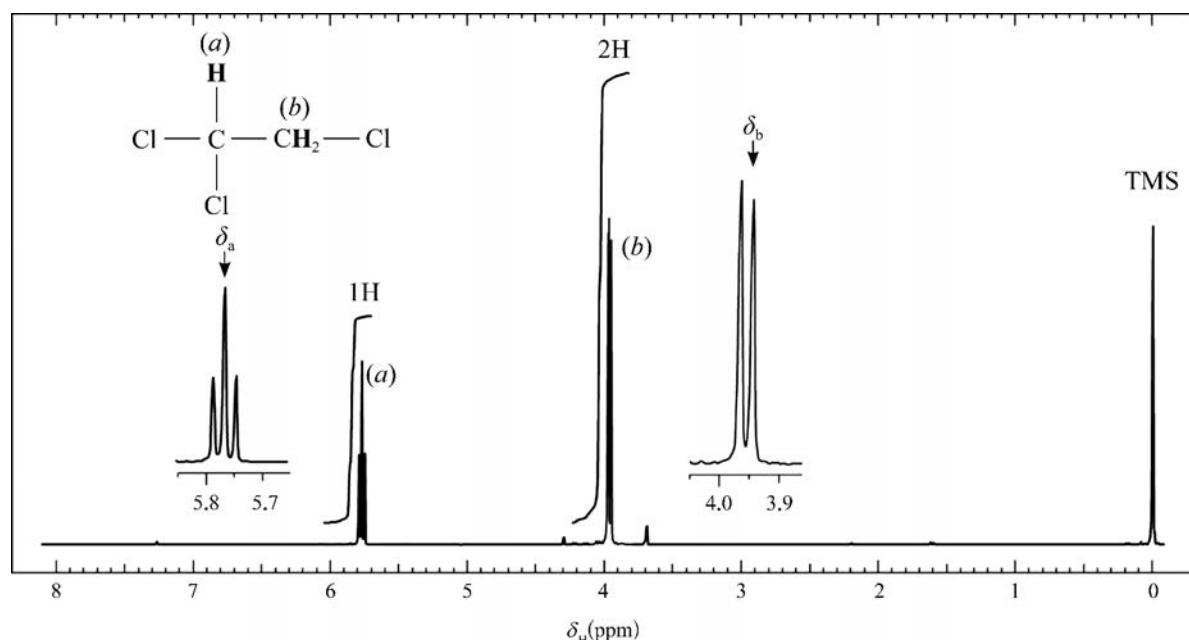


图 5-25 1,1,2 - 三氯乙烷的¹H NMR 谱及两类质子的相互偶合

同样, 每个 H_b 质子在外加磁场中也有两种取向, 即同向或者异向(↑或↓), 因此两个 H_b 的自旋状态有 4 种不同的组合形式, 即 ↑↑、(↑↓、↓↑) 以及 ↓↓。由于第 2 和第 3 种情况是等价的, 所以在 H_b 的影响下, H_a 实际感受到的磁场强度有 3 种, 从而在 3 个不同的外加磁场强度下发生能级跃迁, 即 H_a 的共振吸收峰受到 H_b 的影响裂分成三重峰, 相对强度为 1 : 2 : 1, 如图 5-26 所示。

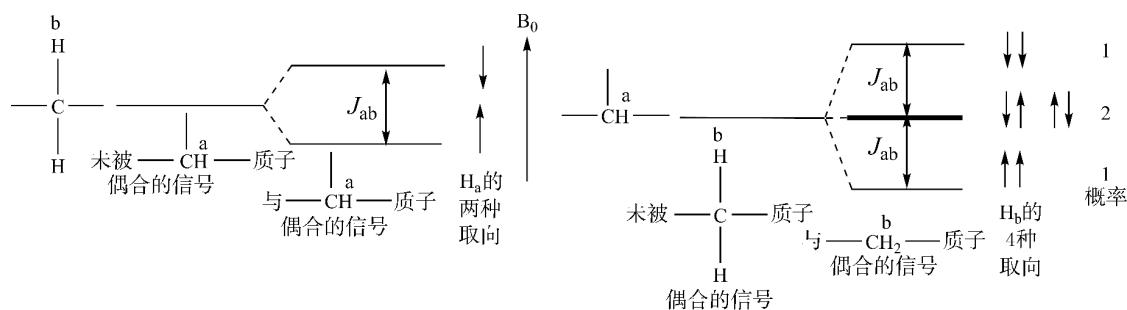
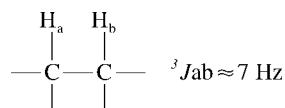


图 5-26 1,1,2 - 三氯乙烷邻接质子自旋偶合引起的吸收峰裂分

质子吸收信号中各个裂分峰之间的距离,即各个裂分峰之间的频率差称为偶合常数(coupling constant),以 J_{ab} 表示,单位为Hz,左上标数字n表示两个相互偶合的a、b核间隔的化学键数目,一般为3或2。 J 值表示核之间相互偶合的有效程度, J 值越大,核间自旋-自旋偶合的作用越强。

相互偶合的两组信号具有相同的偶合常数。如1,1,2-三氯乙烷中, $J_{ab}=J_{ba}$ 。

偶合常数J值只与分子的结构有关,与仪器的性能无关。了解偶合的类型及其J值的大小,对 ^1H NMR图谱的解析非常重要。偶合常数J值一般在20 Hz之下,饱和碳上相邻氢原子间的偶合常数(3J)一般在7 Hz左右。如:



在乙酸乙酯的 ^1H NMR谱(图5-27)中,可以看出,由于甲基上3个氢原子的自旋状态有4种不同的组合形式,即 $\uparrow\uparrow\uparrow$ 、 $(\uparrow\uparrow\downarrow, \uparrow\downarrow\uparrow, \downarrow\uparrow\uparrow)$ 、 $(\uparrow\downarrow\downarrow, \downarrow\uparrow\downarrow, \downarrow\downarrow\uparrow)$ 、 $\downarrow\downarrow\downarrow$,因此,亚甲基中的氢原子(4.12 ppm)被邻近的甲基的3个氢原子裂分为1:3:3:1的四重峰。

另一方面,由于亚甲基上2个氢原子的自旋状态也有3种不同的组合形式,即 $\uparrow\uparrow$ 、 $(\uparrow\downarrow, \downarrow\uparrow)$ 、 $\downarrow\downarrow$,吸收信号在 δ 为1.26 ppm处的与亚甲基相连的甲基氢,也会被亚甲基中的氢原子裂分成1:2:1的三重峰,如图5-28所示。

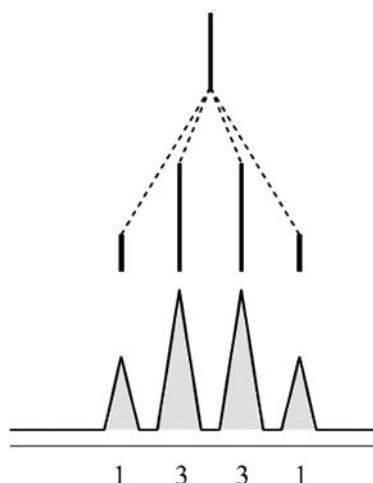


图 5-27

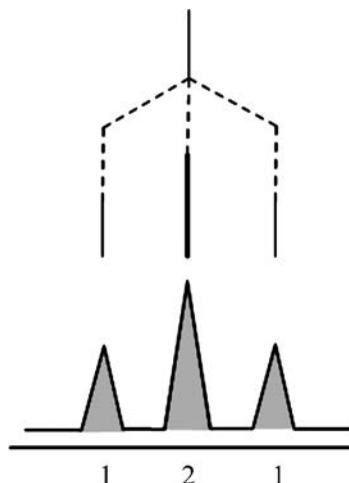


图 5-28

与羰基直接相连的甲基与亚甲基间隔4个共价键,没有偶合裂分,为单峰,其 δ 为2.04 ppm。

^1H NMR谱图中常见的吸收峰型如图5-29所示。

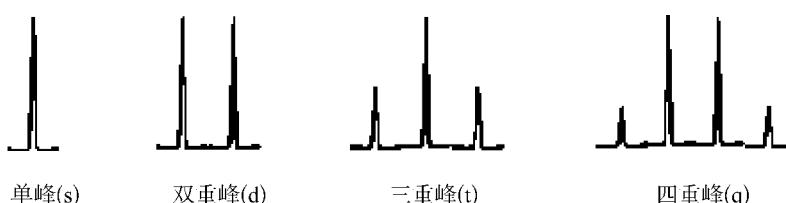


图 5-29

单峰、双重峰、三重峰、四重峰分别用s(singlet)、d(doublet)、t(triplet)、q(quartet)表示。当一个信号

被不止一组质子或者其他有自旋的核裂分,吸收峰的裂分情况要复杂得多,通常为多重峰,可用 m (multiplet) 表示。

当一组质子邻接的同类质子数为 n 时,该组质子的信号被裂分为 $(n+1)$ 重峰,称之为 $(n+1)$ 规律。如 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 中,2 个 CH_3 上 6 个氢原子是化学等价的,故 CH_2 中的氢原子的信号被 6 个甲基氢裂分成七重峰。各裂分峰的强度比等于二项式 $(a+b)^n$ 展开式的各项系数, n 为邻接氢质子的数目。如二重峰的强度比为 1 : 1,三重峰的强度比为 1 : 2 : 1,四重峰的强度比为 1 : 3 : 3 : 1 等。

(6) 图谱解析与应用

在大部分情况下, ^1H NMR 谱图的解析对于有机化合物的结构鉴定和剖析有极为重要的作用。解析 ^1H NMR 谱图的一般步骤为:

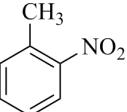
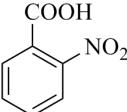
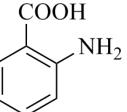
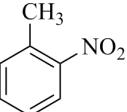
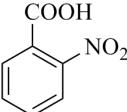
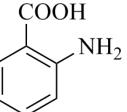
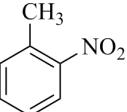
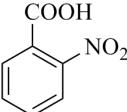
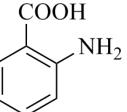
- ①确认吸收峰的种类,辨别谱图中所得到的信息的实用性,甄别出杂质峰或溶剂峰。
- ②分析谱图中出现几组吸收峰,确定化合物可能有几种不同化学环境的氢原子。根据吸收峰的化学位移 δ 值(即信号的位置),可获知相关氢原子的化学环境,大致判断各组峰的氢原子类别。
- ③结合分子式,根据积分面积的比值或得出的质子数之比,并根据氢原子总数,确定各组峰所含有的具体氢原子的数目。
- ④根据峰的裂分情况和偶合常数 J 值,判断吸收峰之间的偶合关系,确定邻接碳原子上的氢原子数,确定它们之间的相互位置及相应的化学环境,据此逐一进行拼接,得出相互关联的结构片段。
- ⑤综合以上信息,根据需要再结合其来源、化学性质、IR、 ^{13}C NMR、质谱等信息,推断该化合物的结构,然后根据此结构逐一验证上述谱图所获得的信息。若被测样品是已知物,可将样品图谱与标准图谱进行比对后加以确证。

参考文献

- [1] 王全瑞. 有机化学: 第 2 版 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [2] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学: 第 4 版 [M]. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [3] 陆阳. 有机化学: 第 9 版 [M]. 北京: 人民卫生出版社, 2018.
- [4] 李艳梅, 赵圣印, 王兰英. 有机化学: 第 2 版 [M]. 北京: 科学出版社, 2014.

本章习题分析与答案

5.1 有机合成初步

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)																								
1	有机化合物官能团的引入和转化	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{Br} \end{array}$ A $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ B $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ \\ \text{CHO} \end{array}$ C $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ D																								
2	有机化合物官能团的引入和转化	<p>合成路线：</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH/醇}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HBr}} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH/H}_2\text{O}} \text{CH}_3\text{CHCH}_3$ Br <p>或： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} \xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH/醇}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O/催化剂}} \text{CH}_3\text{CHCH}_3$</p> <p>先通过消去将碳溴键转化为碳碳双键，再通过加成在另一位置引入碳溴键，然后通过水解转化为羟基(或通过加成在另一位置引入羟基)。</p>																								
3	设计有机合成路线的一般方法	<p>① $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 加成反应</p> <p>② $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} + 2 \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}} \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + 2 \text{NaCl}$ 取代反应</p> <p>③ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{HCl} \longrightarrow \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2-\text{OH}$ 加成反应</p> <p>④ $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$ 消去反应</p>																								
4	设计有机合成路线的一般方法 官能团的引入、转化与碳骨架的构建	<table border="1" style="margin-bottom: 10px; width: 100%;"> <tr> <th style="text-align: center;">步骤</th><th style="text-align: center;">①</th><th style="text-align: center;">②</th><th style="text-align: center;">③</th><th style="text-align: center;">④</th><th style="text-align: center;">⑤</th><th style="text-align: center;">⑥</th><th style="text-align: center;">⑦</th></tr> <tr> <th style="text-align: center;">反应类型</th><td style="text-align: center;">取代反应</td><td style="text-align: center;">氧化反应</td><td style="text-align: center;">还原反应</td><td style="text-align: center;">取代(酯化)反应</td><td style="text-align: center;">取代反应</td><td style="text-align: center;">取代反应</td><td style="text-align: center;">取代反应</td></tr> </table> <table border="1" style="width: 100%;"> <tr> <th style="text-align: center;">物质</th><th style="text-align: center;">A</th><th style="text-align: center;">B</th><th style="text-align: center;">C</th></tr> <tr> <td style="text-align: center;">结构简式</td><td style="text-align: center;"></td><td style="text-align: center;"></td><td style="text-align: center;"></td></tr> </table>	步骤	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	反应类型	取代反应	氧化反应	还原反应	取代(酯化)反应	取代反应	取代反应	取代反应	物质	A	B	C	结构简式			
步骤	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦																			
反应类型	取代反应	氧化反应	还原反应	取代(酯化)反应	取代反应	取代反应	取代反应																			
物质	A	B	C																							
结构简式																										

5.2 研究有机化合物的一般方法

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	有机化合物的分离与提纯方法	汽油与乙酸钠溶液——分液 乙醇和丁醇——蒸馏 溴化钠和溴单质——萃取
2	有机化合物分子中的官能团的鉴定	(1) ①取适量样品,滴入碳酸氢钠溶液中,若产生无色气体,则说明是CH ₃ COOH,若无气体,则为HOCH ₂ CHO。 ②取适量样品和银氨溶液混合,水浴加热,若出现光亮银镜,则说明是HOCH ₂ CHO;若无银镜出现,则为CH ₃ COOH。 (2) ①利用红外光谱,看是否存在羟基、醛基或者羧基的特征吸收峰。 ②利用核磁共振氢谱,若有三组峰,面积之比为1:1:2,说明该有机化合物为HOCH ₂ CHO;若只有两组峰,面积之比为1:3,则说明是CH ₃ COOH。
3	有机化合物结构鉴定的一般研究过程; 结合简单谱图信息分析判断有机化合物的分子结构	由②可知,该物质相对分子质量为84。则16.8 g该物质为0.2 mol。有①可知,1 mol该物质可以产生5 mol二氧化碳和4 mol水,结合相对分子质量,可确定该物质分子式为C ₅ H ₈ O。由③可知含有-OH和-C≡CH,根据④中氢原子的种类和比例,可知,另外含有两个-CH ₃ 。综上所述,可知该有机化合物的结构为: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} \equiv \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
4	有机化合物结构鉴定的一般研究过程; 结合简单谱图信息分析判断有机化合物的分子结构	该物质的相对分子质量为90,9.0 g该物质为0.1 mol,燃烧产生水0.3 mol和CO ₂ 0.3 mol,可知其分子式为C ₃ H ₆ O ₃ 。羧基可与NaHCO ₃ 产生CO ₂ ,羧基和羟基均可与Na产生氢气,根据两种气体的比例,可知分子中含有的羟基和羧基数量相等。根据氢原子的种类和个数,可知该物质的结构为: $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$

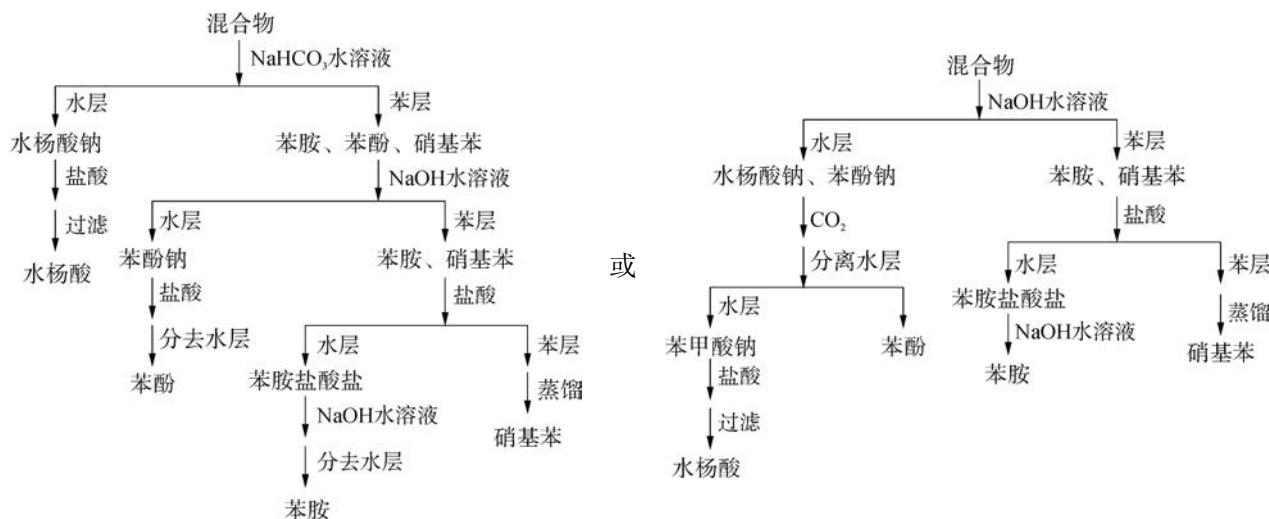
本章复习

题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
1	官能团的引入、转化	C
2	有机化合物的一般研究过程	B
3	有机化合物结构测定的现代常用仪器技术	A
4	有机化合物结构的测定	C
5	有机化合物的分离与提纯方法	①溶解、过滤;②萃取;③结晶;④蒸馏

(续表)

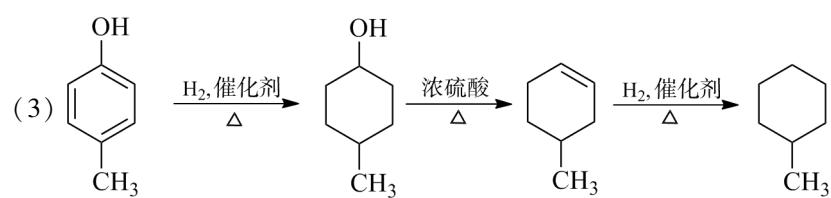
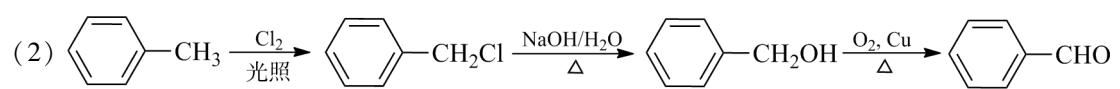
题号	知识点	答案(以及必要的解题思路提示)
6	有机化合物的分离与提纯方法	见下图
7	有机化合物结构鉴定的一般研究过程; 结合简单谱图信息分析判断有机化合物的分子结构	(1) A 的式量为 144, B 的式量为 116, 两者相差 28, 由此可知 A 水解可产生两分子甲醇, 是二元酯。A 中有两个甲基, 结合其分子有两种 H, 个数比为 1 : 3, 可知除甲基氢原子外还有两个相同化学环境的 H, 再结合能使溴水褪色, 可推断出 A 的结构。 $A: \begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOCH}_3 \end{array}$ $B: \begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$ (2) 天冬氨酸: $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$ 两步反应依次为加成反应和取代反应。
8	设计有机合成路线的一般方法	见下图
9	结合简单谱图信息分析判断有机化合物的分子结构	可疑药物化验报告: 1. 白色; 资料不足。 2. 可疑药物确认为阿司匹林的可能性: 没有可能。可疑药物的红外光谱显示其结构中存在碳碳双键, 而阿司匹林并不含碳碳双键。 可疑药物确认为吗啡的可能性: 资料不足。 3. 285 可疑药物确认为吗啡的可能性: 有可能。 4. 是

第 6 题



第 8 题





《化学练习部分》参考答案

第1章 认识有机化学

1.1 有机化学的建立和发展

有机化学的建立和早期发展

1. B

2. 1808年贝采利乌斯 提出测定有机化合物中碳、氢元素含量的分析法

1828年维勒 首次提出了“有机化学”的概念

1831年李比希 最早用人工方法将无机物转变为有机化合物

1862年帕克斯 制造出第一种塑料

3. × √ × × √

现代有机化学的发展

1. C 2. D 3. A



生活与社会

要点：(1) 地沟油，泛指在生活中存在的各类劣质油，如回收的食用油、反复使用的炸油等，其主要成分和食用油一样仍然是甘油三酯，却又比食用油多了许多致病、致癌的毒性物质。地沟油最大来源为城市大型饭店下水道的隔油池。长期食用可能会引发癌症，对人体的危害极大。(2) 有机合成化学 (3) “地沟油”制取生物柴油有助于废弃物的再利用，对环境保护有重要意义，同时生物柴油的使用也是“碳减排”的重要措施之一。



课题与研究

要点：重点从现代有机化学的分支研究内容进行撰写，如：有机分析主要研究有机化合物的分离、纯化、鉴定和测定，而鉴定和测定是指对有机化合物的组成和结构进行定性和定量分析，一般可分为元素分析和官能团分析两类。元素定性分析是鉴定有机化合物中含有哪些元素，而元素定量分析则是测定有机化合物中这些元素的质量分数。官能团定性分析是通过有机化合物中所含官能团特征反应来鉴定有机化合物中含有哪些官能团，而官能团定量分析则是测定有机化合物中每类官能团的个数，以及这些官能团在有机化合物中的位置。

1.2 有机化合物的结构

有机化合物中碳原子的成键特点

1. B 2. C 3. B 4. (1) 2 (2) 200

5. (1) C (2) N



证据与推理

要点：(1) ①因为碳元素处在周期表第二周期第14族，最外层4个电子，不容易失去这四个电子，也不容易得到其他原子供给的电子，所以当碳原子与其他原子结合时，常采用共价键的形式。②碳-碳之间常以单键、双键、三键的形式形成长链或环状，长链中又可形成支链，又因支链的位置不同，还可形成多种不同的化合物；除了碳、氢元素外还有氧、氮、硫、卤素、磷等元素参与其中，进而形成种类和数量繁多的烃的衍生物。(2) 相比碳原子，硅原子半径更大，成键时硅原子之间共价键键能小于碳原子之间共价键键能，键长大于碳原子之间共价键键长，稳定性差，所以一般硅元素难以像碳元素一样形成长链结构。

有机化合物结构的表示方法 同分异构现象

1. A 2. C 3. B 4. C

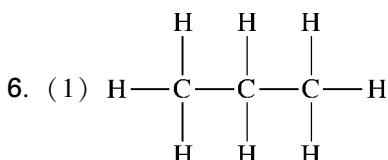
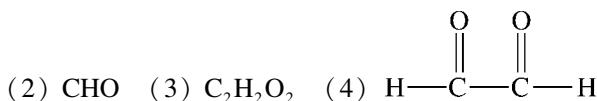
5. (1) 碳元素、氢元素和氧元素

[解析： $m(\text{C元素}) = 4.4 \text{ g} / 44 \times 12 = 1.2 \text{ g}$,

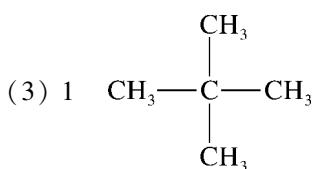
$m(\text{H元素}) = 0.9 \text{ g} / 18 \times 2 \times 1 = 0.1 \text{ g}$,

$1.2 \text{ g} + 0.1 \text{ g} \neq 2.9 \text{ g}$,

所以，含有氧元素]



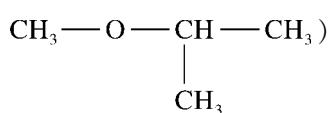
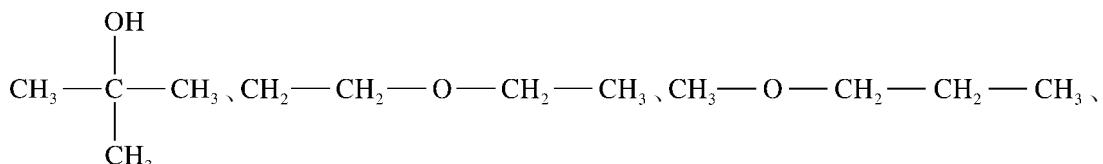
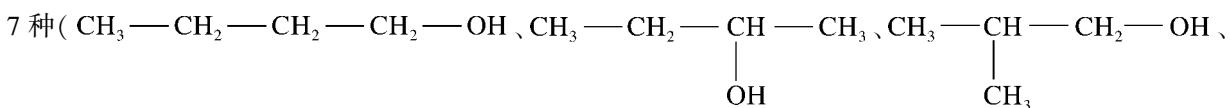
(2) 同分异构体 分子式相同，但分子内碳原子的连接方式不同



7. (1) ①②③④⑥⑦ (2) ① (3) ② (4) ③④⑥ (5) ⑤ (6) ⑦



实践与制作

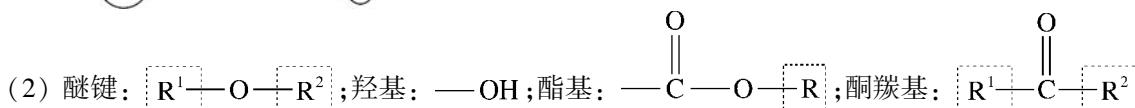
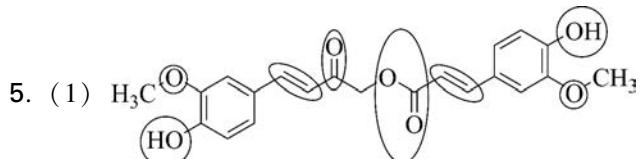


有机化合物的分类

1. C 2. B 3. D

4.

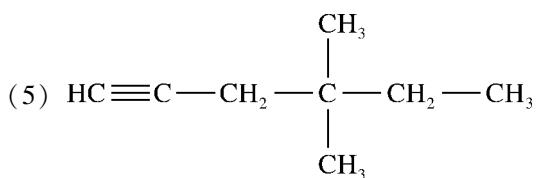
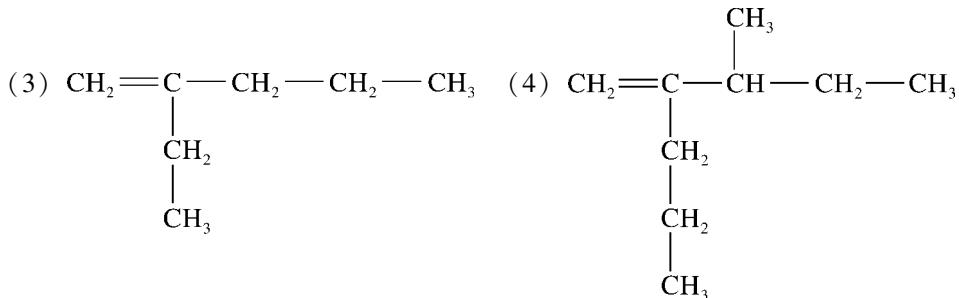
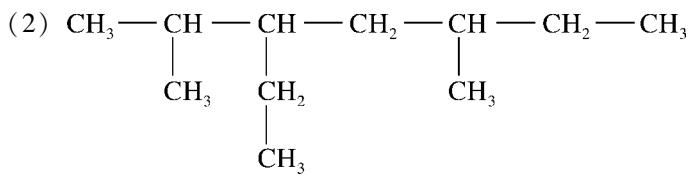
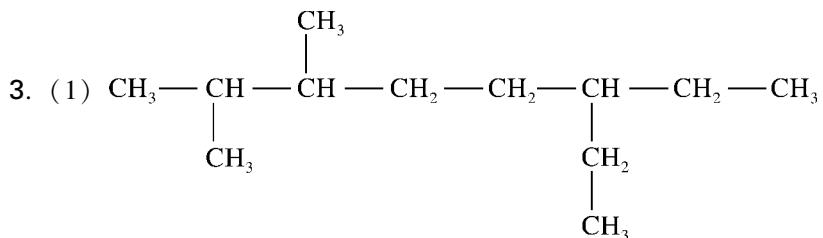
分类	芳香烃	卤代烃	醇	酚	醛	酮	羧酸	酯
物质	②	① ⑨	④ ⑪	⑥	⑤	③	⑩ ⑫	⑦ ⑧



1.3 有机化合物的命名

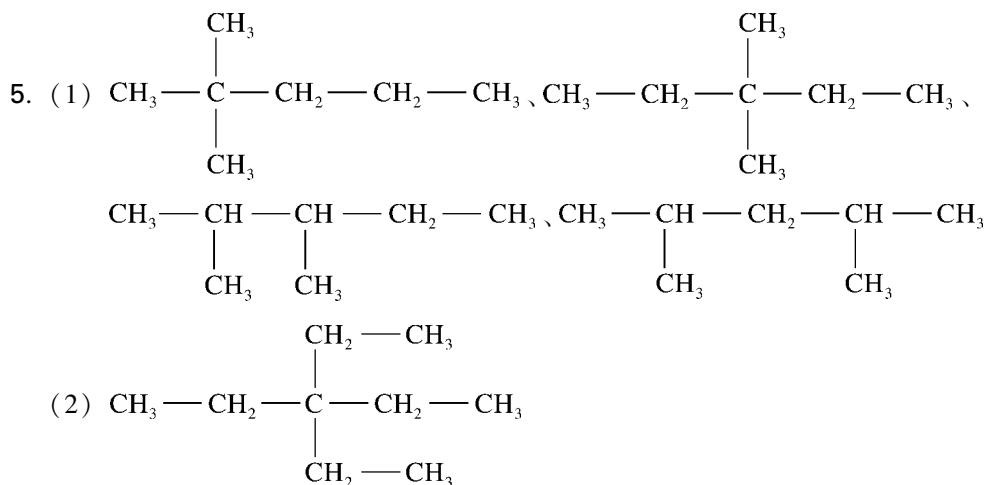
烷烃、烯烃、炔烃的命名 苯的同系物的命名

1. B 2. B



4. (1) 错误 按系统命名法,主链应为最长碳链,所以该烃母体是庚烷

(2) 2,4,5-三甲基-3-乙基庚烷



证据与推理

对应二甲苯的熔点/℃	13	-54	-27
结构简式	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$
普通命名	对二甲苯	间二甲苯	邻二甲苯
系统命名	1,4-二甲苯	1,3-二甲苯	1,2-二甲苯

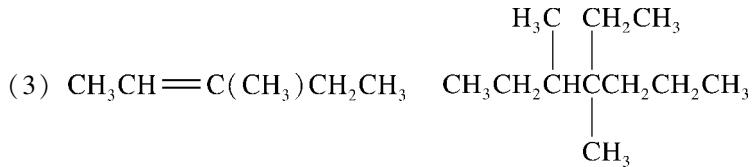
本 章 测 试

一、选择题

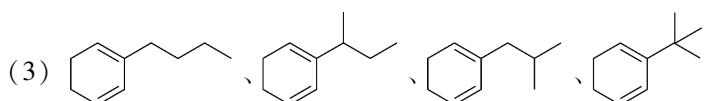
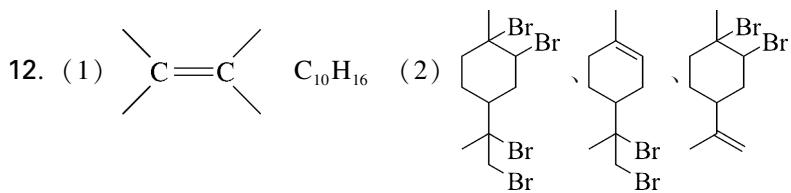
1. C 2. A 3. B 4. D 5. A 6. C 7. D 8. B 9. D 10. C

二、综合题

11. (1) ⑨ ⑤⑧ ④ ⑦ (2) $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_2$ CH_2O



(4) 3,3,4-三甲基己烷 2,5-二甲基-4-乙基庚烷 3,3-二甲基-1-戊烯



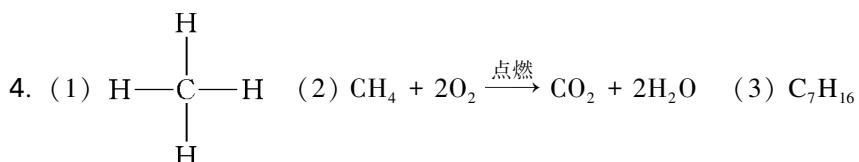
13. (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_3$ (2) 2 (3) 酯基、酮羰基 (4) 7

第2章 烃和卤代烃

2.1 脂肪烃

饱和烃的性质

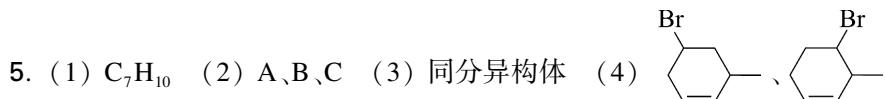
1. C 2. D 3. B



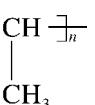
5. 要点: (1) 烧杯、分液漏斗 (2) 己烷的密度比水小, 难溶于水, 可作溶剂来溶解溴 (3) 上层液体从分液漏斗上口倒出 若从下口放出, 分液漏斗下口管壁上沾有残留下层液体, 会使得收集的上层液体不纯 (4) 溴化氢气体与空气中的水蒸气结合成的小液滴 己烷与溴发生了取代反应, 溴代己烷为无色物质

不饱和烃的性质

1. A 2. B 3. A 4. B



生活与社会

要点: (1)  (2) B (3) 聚丙烯简称 PP, 是一种性能优良的热塑性合成树脂,

为无色半透明的热塑性轻质通用塑料。聚丙烯材质具有耐化学性、耐热性、电绝缘性、高强度机械性能和良好的高耐磨加工性能等特点。

2.2 芳香烃

芳香烃的结构与物理性质

1. A 2. B 3. C



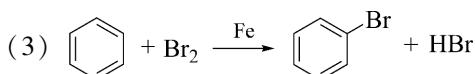
课题与研究

要点: (1) B (2) ① 形成这些有害物质的原因分析: 亚硝胺和亚硝酰胺: 咸鱼腊肉在熏制的过程中, 肉类中的蛋白质会分解产生一种胺类物质, 这些胺类物质与腌制过程中产生的亚硝酸盐反应生成了亚硝胺、亚硝酰胺(致癌物)。苯并[a]芘: 在肉制品熏制的过程当中, 往往会产生浓烟。浓烟中含有大量的有害物质, 其中就包括苯并[a]芘这种致癌物。② 避免方法: 从烹调方法、食用搭配、制作方法等方面进行论述。

苯

1. B 2. D 3. D

4. (1) 溶液分层,上层呈红棕色,下层接近无色 (2) 明亮的火焰,并伴有浓烈的黑烟

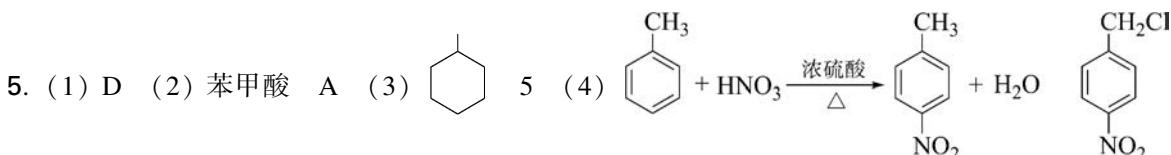
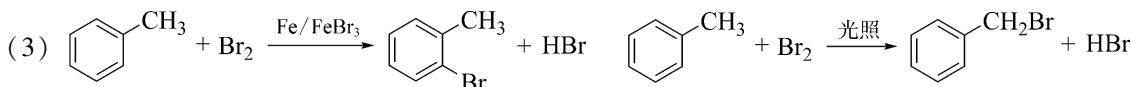
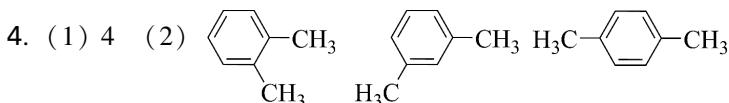


实践与制作

要点: (1) 冷凝回流 (2) 先将浓硝酸注入容器中,再慢慢注入浓硫酸,并及时搅拌和冷却 (3) 大实验中产生的淡黄色液体为不纯的硝基苯(溶有 NO₂ 等杂质,所以呈黄色)。 (4) 将粗产品依次用蒸馏水和 5% 的 NaOH 溶液洗涤,再用蒸馏水洗涤,最后用无水 CaCl₂ 干燥后将粗硝基苯进行蒸馏则可得到纯硝基苯。

苯的同系物

1. D 2. C 3. B



实践与制作

(1) 无油珠说明不溶于水的甲苯已经被完全氧化 (2) A MnO₂ B A

2.3 卤代烃

卤代烃的物理性质

1. D

2. ①④③⑤②

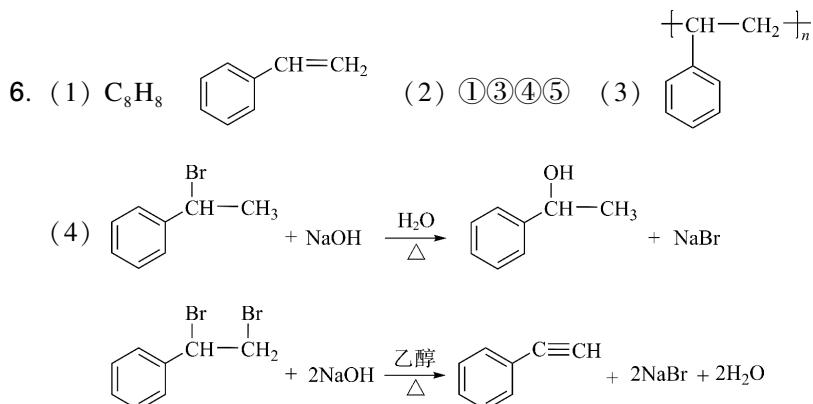
3. (1) 四氯化碳难溶于水,能够溶解碘单质,且不与碘单质反应 (2) 这些卤代烃易液化,且由液态转化为气态时会吸收大量的热 (3) 氯乙烯能够发生加聚反应,合成的聚氯乙烯难溶于水 (4) 这些卤代烃不能燃烧,沸点较低,易挥发且蒸气密度较大 (5) 卤代烃可作为优良溶剂,易挥发

卤代烃的化学性质

1. B 2. B 3. A

4. ④ 原理科学合理,方案①不符合这一点;产物相对单一,副产物少,这一点方案②、方案③的最后一步不符合;步骤尽可能少,操作简便,这一点方案⑤不符合。

5. 要点: (1) $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $\text{CH}_3\text{CBr}(\text{CH}_3)\text{CH}_3$,其中 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ (2-溴丁烷)存在对映异构体。 (2) 由于卤代烃难溶于水,一般很难与硝酸银溶液直接反应,所以检验卤代烃中的卤原子可以采用本题的转化思路,先利用卤代烃的化学性质,断裂碳卤键,将卤原子转化为卤离子,再加硝酸酸化,最后再用硝酸银溶液检验。



证据与推理

要点: (1) 不合理,无论是发生消去反应还是水解反应,都会有 NaBr 生成,向反应混合液中滴入稀硝酸中和 NaOH ,再滴入 AgNO_3 溶液,均会有浅黄色沉淀生成。 (2) 不合理,溴水也会与过量的 NaOH 反应使溶液颜色褪去。 (3) 不合理,醇类和烯烃都可以与高锰酸钾的酸性溶液发生氧化还原反应,使溶液颜色变浅。 (4) 先向反应后的混合液中加入足量的 HNO_3 酸化,再滴入溴水,若溴水的橙黄色褪去,说明混合液中有环己烯,则可证明发生了消去反应。



课题与研究

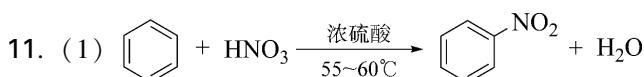
要点: (1) 碳碳双键、碳氯键 (2) B (3) 可以通过查阅资料,了解干洗正确的操作以及干洗剂的制备方法。购置或直接利用生活中合适的溶剂及装置(有机溶剂、小喷瓶、表面活性剂等),设计合理的对比实验方案。依据干洗的正确操作进行实验,用自制的干洗剂洗涤脏衣物,并比较不同的干洗剂洗涤效果。再依据实验结论,分析推断影响洗涤效果强弱的因素。

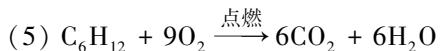
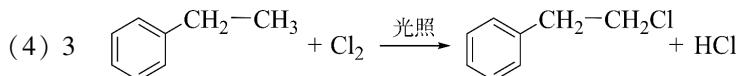
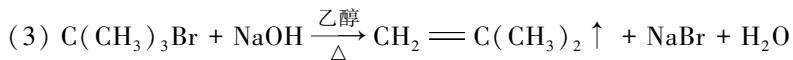
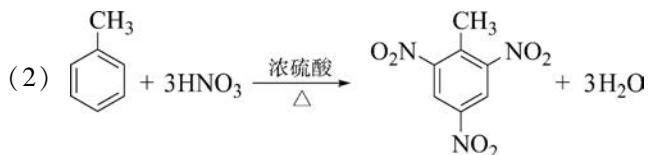
本 章 测 试

一、选择题

1. B 2. B 3. C 4. C 5. A 6. A 7. C 8. B 9. B 10. D

二、综合题





12. (1)  (2) 氢氧化钠醇溶液、加热 (3) ①⑥ ③⑤ ②④

13. (1) C (2) 溴的颜色完全褪去 (3) 下 (4) B (5) 冷却可避免溴的大量挥发, 1,2-二溴乙烷的凝固点较低(9 °C), 过度冷却会使其凝固而使气路堵塞

第3章 烃的含氧衍生物

3.1 醇和酚

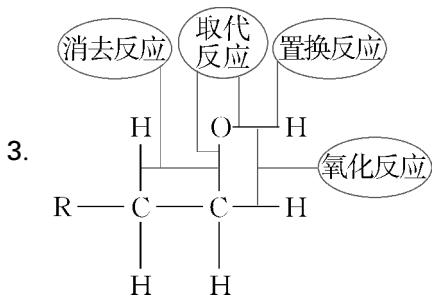
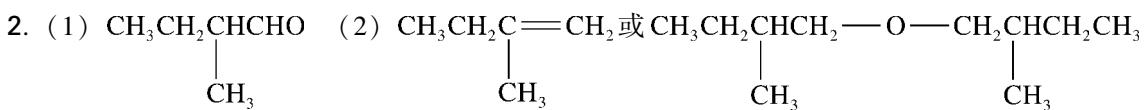
醇的分类与物理性质

1. C 2. C

3. 要点: 由于醇分子中羟基的氧原子与另一醇分子羟基上的氢原子间存在着氢键, 增强了分子间的作用力, 从而使醇的沸点高于相对分子质量相近的烷烃的沸点。 碳原子数较少的低级醇分子中的羟基使醇分子具有较强的极性, 易与水分子形成氢键。 根据相似相溶原理, 甲醇、乙醇等低级醇易溶于极性溶剂水。 而碳原子数较多的高级醇由于羟基较大, 羟基对分子极性的影响减弱, 所以水溶性较差。 聚乙烯醇结构中平均每两个碳原子就连有一个羟基, 所以其水溶性应该类似低级醇, 易溶于水, 可以用作高锁水材料。

醇的化学性质

1. B



4. (1) 木糖醇分子中含有多个羟基, 分子的极性较大, 并且木糖醇分子中的羟基与水分子之间形成

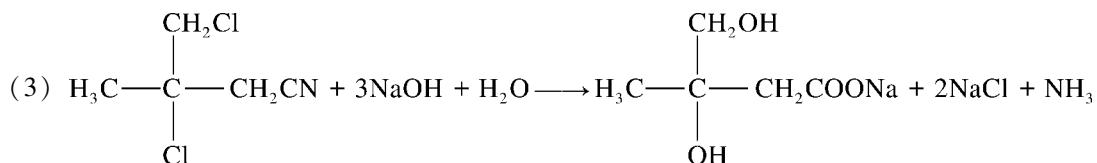
氢键，故水溶性良好。（2）5.6

(3)

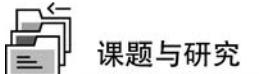
反应类型	所需试剂及条件
取代反应	浓硫酸/加热；HBr/加热；乙酸，浓硫酸/加热
氧化反应	Cu, O ₂ /加热
消去反应	浓硫酸/加热

5. 要点：碳原子形成单键、双键等化学键，构建的碳骨架是链状或环状。胆固醇分子中含有碳碳双键和羟基官能团。推测胆固醇可能具备的性质如下：难溶于水；常温下固态；能够发生取代反应、加成反应、氧化反应、消去反应、置换反应和聚合反应等。

6. (1) NaOH 醇溶液、加热 取代反应 (2) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_3$



(5) 若反应顺序颠倒，发生消去反应而生成的碳碳双键会在下一步氧化反应中被破坏。



课题与研究

要点：通过查阅资料，了解木糖醇与蔗糖在口腔中发生反应的差异，可测量木糖醇与蔗糖在口腔细菌作用下 pH 的变化情况，再依据实验结果，绘制 pH-t 变化图像。依据图像，结合产生龋齿的影响因素，说明木糖醇的护齿作用。

酚的性质与应用

1. D

2. ② ③④

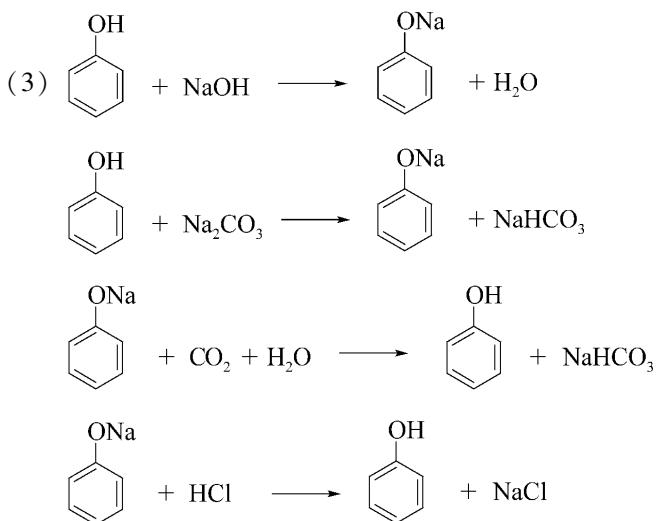
3. 要点：以甲苯为例：甲基对苯环的影响使得苯环更容易被取代，例如生成 2,4,6-三硝基甲苯，苯环对甲基的影响是能够被高锰酸钾的酸性溶液氧化。

以苯酚为例：苯环对羟基产生影响，使羟基具有弱酸性，例如易与 NaOH 溶液反应，羟基对苯环的影响使得苯环活化，更容易被取代，例如与浓溴水的反应。

以乙醇为例：乙基对羟基产生影响，使羟基上的氢原子活性减弱，例如与金属 Na 反应平缓，羟基对乙基的影响使得邻碳上的氢易于消去，从而使乙醇发生消去反应。

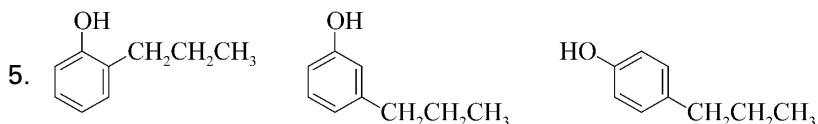
4. (1) 常温下苯酚在水中溶解度不大，与水形成浊液，温度高于 65 °C 时苯酚可以与水互溶 加热到 65 °C 以上 冷却 (2) 苯酚具有弱酸性 加入 NaOH 溶液或加入 Na₂CO₃ 溶液 通入过量二氧化碳气

体或加入盐酸



(4) 不能,因为乙酸具有挥发性,故装置Ⅱ中出现浑浊,可能与挥发出的乙酸有关。

(5) 可在上题装置Ⅰ和Ⅱ之间连接一个盛有饱和碳酸氢钠溶液的洗气瓶。



课题与研究

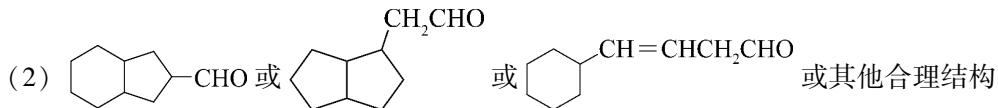
要点:可以从苯酚的性质所涉及的应用入手,例如制造酚醛树脂、合成染料、合成医药、合成农药等方面,再去查询相应化工生产的废水处理,梳理归纳工业上处理酚类废水的常用方法,再关联苯酚的性质。宣传小报呈现方式多样,建议是流程图配上图片。

3.2 醛 和 酮

醛、酮的结构及物理性质

1. (1) 极易 (2) 气 (3) 还原

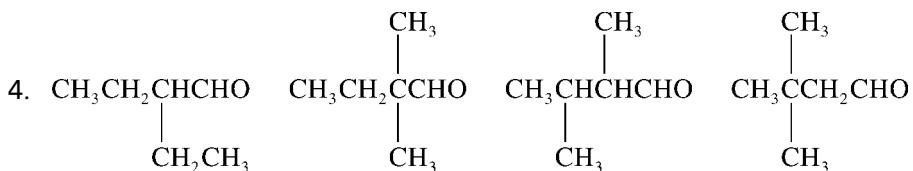
2. (1) C₁₀H₁₆O 酮羰基



3. (1) H:

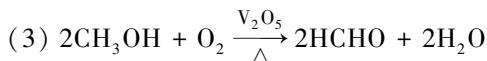
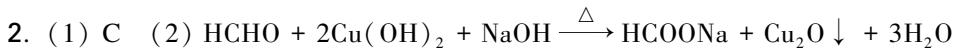
(2) 否(根据数据计算此时室内甲醛的浓度为 0.11 mg · m⁻³,已经超出了最高浓度标准)

(3) 氧化 HCHO + 2O₃ → CO₂ + H₂O + 2O₂



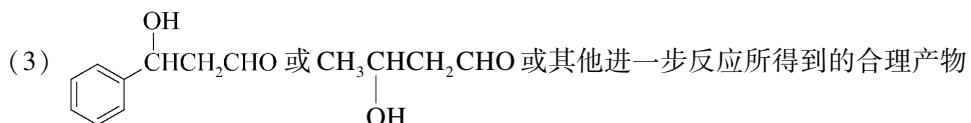
醛的化学性质

1. (1) CH₃CHO (2) A (3) 还原 砖红色沉淀 更强



3. 要点: (1) CH₃CHO + Br₂ + H₂O —— CH₃COOH + 2HBr (2) 方法一: 取少量样品, 加入溴的四氯化碳溶液, 如溴的四氯化碳溶液褪色, 证明为肉桂醛; 如果无明显现象, 可证明为风信子醛。方法二: 取少量样品, 加入足量新制氢氧化铜, 加热煮沸, 有红色沉淀生成。再取上层清液用盐酸酸化后加入溴水, 若溴水褪色则为肉桂醛; 如果溴水不褪色, 可证明为风信子醛。

4. (1) 加成反应 R—CH=CH—CH—CHO、R—CH₂—CH=R—CHO (2) 苯甲醛的醛基连接在苯环上, 连接醛基的碳原子上没有氢原子, 因此苯甲醛自身不能发生上述加成反应。



证据与推理

(1) B (2) 没有, 反应前后铜元素的化合价没有变化 (3) 当 NaOH 用量逐渐增多时, 产生的 Cu(OH)₂ 一部分受热分解生成黑色的 CuO; 另一部分被乙醛还原为 Cu₂O 红色沉淀, 所以实验Ⅲ中的红褐色沉淀可能是 CuO 和 Cu₂O 的混合物 (4) 溶液变为蓝色, 且有红色固体生成 (5) 将 1 mL 2% CuSO₄ 溶液与 3 mL(或>3 mL) 10% NaOH 溶液混合振荡后, 加入 0.5 mL 40% 的乙醛溶液, 加热至沸腾



实践与制作

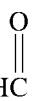
要点: 建议通过调研走访获得所需资料, 查阅了解哪些植物中含有醛以及典型的醛类香料。

结合文献资料报道, 找到从植物果皮中提取相应醛类的方法, 结合实验目的, 设计实验方案, 从陈皮、八角、桂皮……中提取相应的醛。通过资料查阅可以获得制作香水的基本常识, 尝试调香, 将提取的醛类配制成香水。

3.3 羧酸及其衍生物

羧基与羧酸

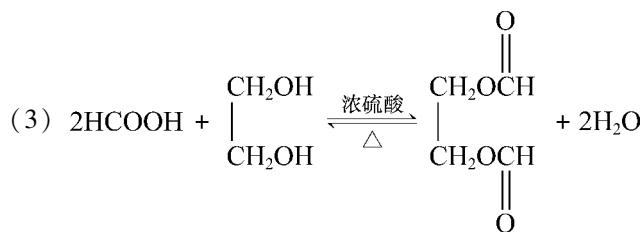
1. A 2. B

3. (1) CH₃COOH 羧基 (2)  同分异构体 (3) AC



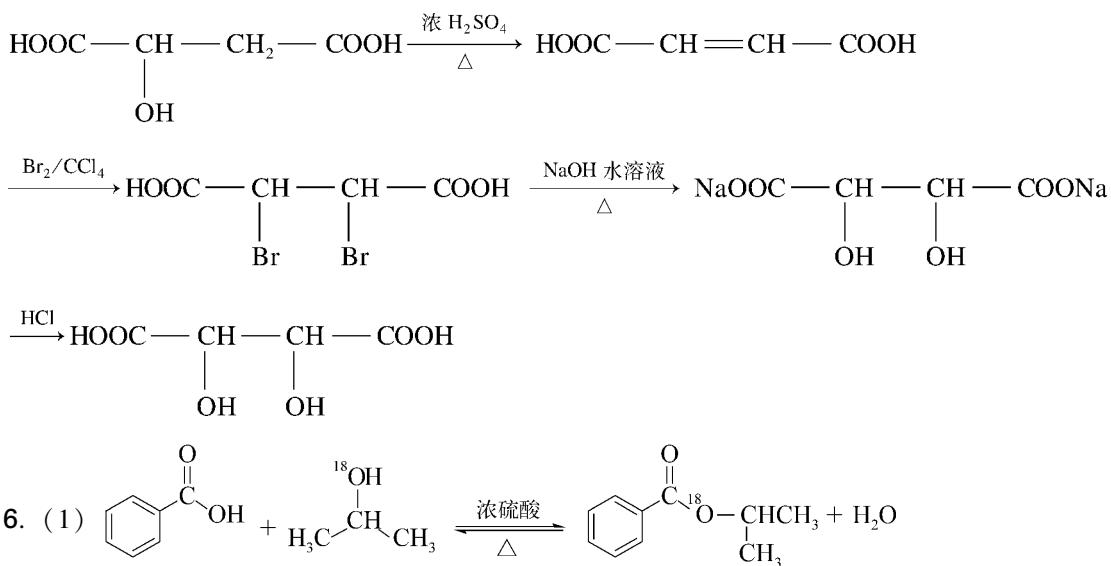
羧酸的化学性质

1. D 2. B



4. (1) C (2) 山梨酸微溶于水,而山梨酸钾易溶于水 (3) 加入醋酸,在酸性环境下,山梨酸钾转化为山梨酸,增强防腐效果

5. (1) 羟基、羧基 A、C、E (2) $C_4H_6O_5$

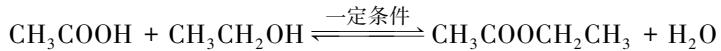


(2) B (3) 分液漏斗 蒸馏 (4) 增加异丙醇的用量



生活与社会

要点：(1) 淀粉 → 葡萄糖 → 乙醇 → 乙酸



(2) 酿造食醋是单独或混合使用各种含有淀粉或其他糖类物质的原料和食用酒精,经微生物发酵酿制而成的酸性调味品;而酸性调味液是以食用乙酸、水等混合配制而成的调味品。酿造食醋的酸味纯正,香味浓郁;酸性调味液酸味强烈,无醇香。



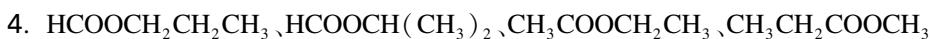
课题与研究

要点：通过查阅资料以及收集生活食品的标签，了解常见的防腐剂种类；比较不同防腐剂的特性、适用范围、控制用量等关键信息；依据实验目的，选择适合的天然食品，研究山梨酸钾与苯甲酸钠对其腐败过程的影响，设计出合理的实验方案；结合实验过程和结果多角度分析不同防腐剂对食品防腐效果的影响。

酯与酰胺

1. B 2. A

3. (1) 作为食用香精的酯类具有香味,无毒 (2) 该酯不仅闻起来很香,还要有合适的挥发性,若挥发得太快,香味就不能够持续足够长的时间;若挥发性不好,香味就不够浓郁 不跟水反应,这样可以保证出汗的时候,味道不会变 没有毒性 不溶于水 (3) 酯作为良好的溶剂,溶解掉指甲油,同时易挥发,无残留



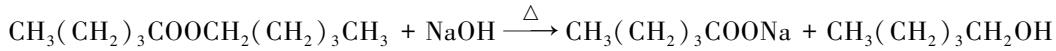
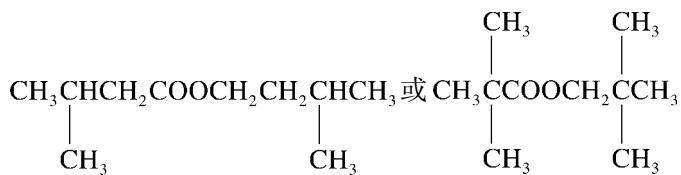
5. 要点: (1) 碳碳双键、酯基、醚键、氨基和酰胺基。

(2)

物质	氨	胺	酰胺	铵盐
组成主要元素	N、H	C、N、H	C、O、N、H	N、H等
结构特点	NH_3 三角锥形分子	$\text{R}-\text{NH}_2$ 含有氨基	RCONH_2 含有酰胺基	NH_4^+ 含有铵根离子
化学性质	具有碱性,与水、酸反应	具有碱性,与酸反应生成盐	一定条件下可发生水解反应(类似酯的水解)	受热易分解,与强碱共热产生氨
用途	制冷剂,生产硝酸和尿素等	合成医药、农药和染料等	溶剂、化工原料、药物、肥料、尼龙材料、驱蚊液等	化肥、炸药等

6. (1) NaOH水溶液,加热(或稀硫酸,加热) (2) ①② (3) 2:1

7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{CHCOOCH}_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3}}$ 或



(合理即可)



生活与社会

要点: 可以观察不同种类的植物油的成分标签,查找其对应结构特点,结合其营养价值等进行分类梳理。从营养师的视角为不同人群科学、合理地选用食用油提供建议。



课题与研究

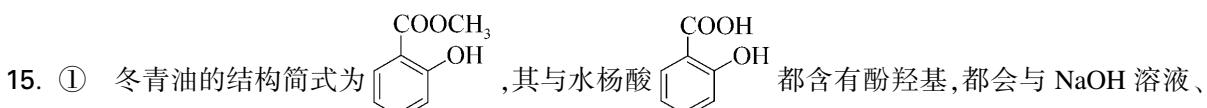
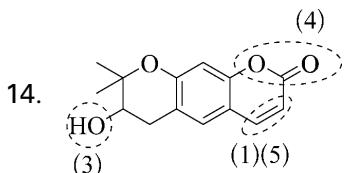
要点: 可以从产品标签中去寻找,再做归类。围绕食用色素、乳化剂、稳定剂、增稠剂、防腐剂、抗氧化剂、抗酸剂、抗结块剂、矿物盐、增味剂等,了解一下各类添加剂的用途。就可能存在的问题进行分析。

本 章 测 试

一、选择题

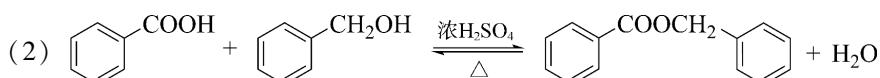
1. A 2. C 3. D 4. C 5. C 6. A 7. B 8. D 9. C 10. C 11. C 12. B 13. C

二、综合题

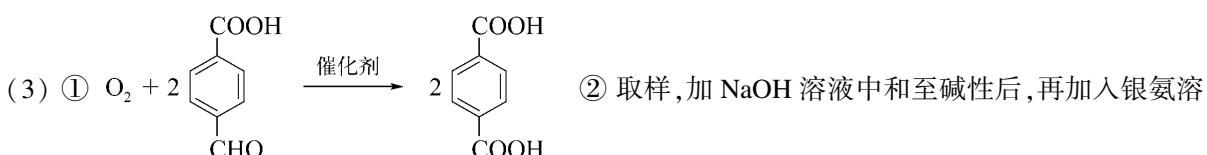
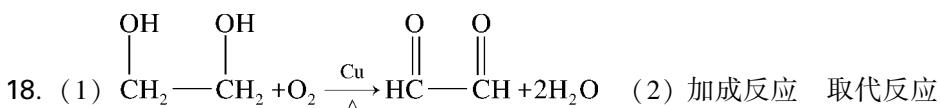


Na₂CO₃ 溶液反应, 不同的是冬青油中不含羧基, 因此与 NaHCO₃ 溶液不反应

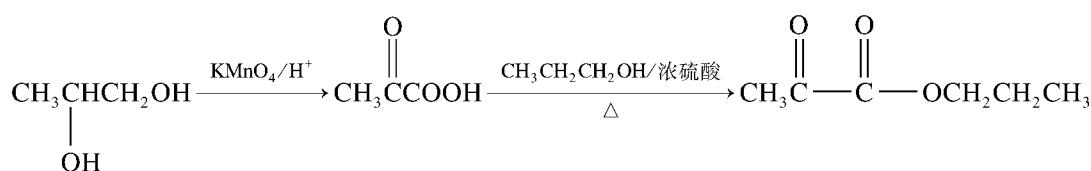
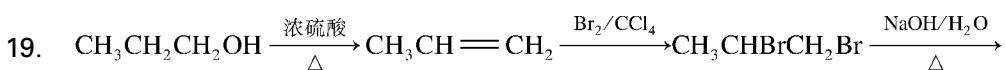
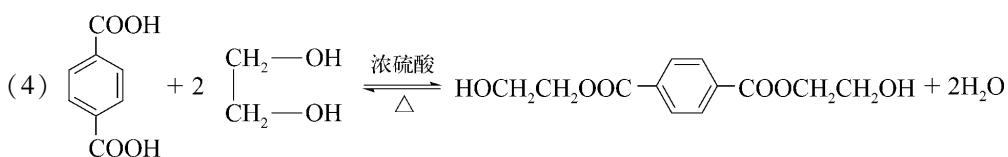
16. (1) B (2) C (3) 氧化



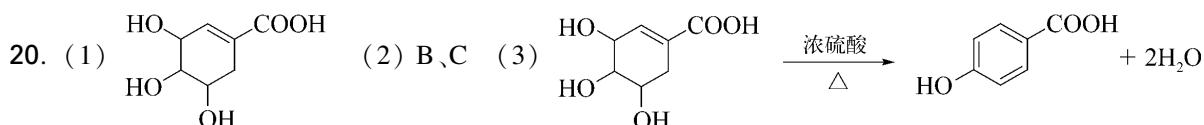
- (3) 取代反应 氧化反应



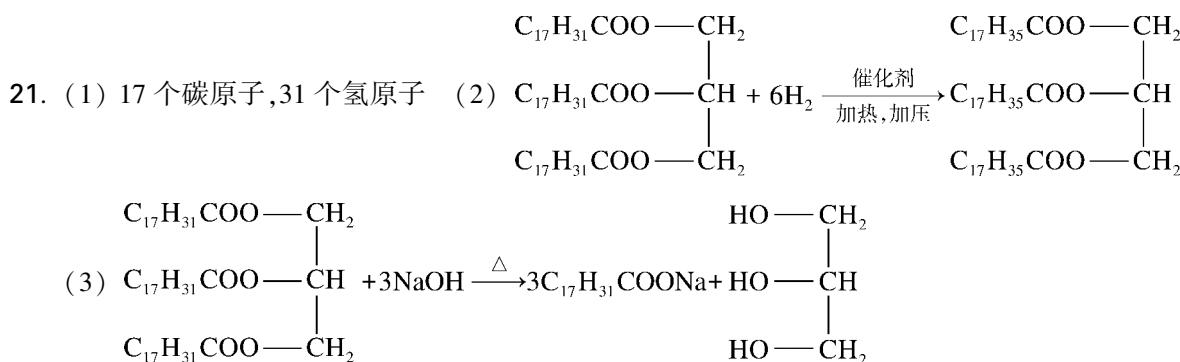
液, 水浴加热, 若无银镜现象即可证明。



(第 4 步转化条件也可以是氧气、催化剂, 加热; 也可以分两步氧化。)



(4) 乙醇

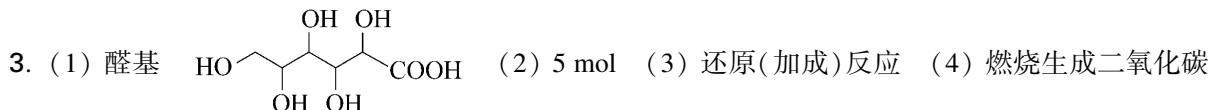


第4章 生物大分子与合成高分子

4.1 生物大分子

糖类

1. B 2. B



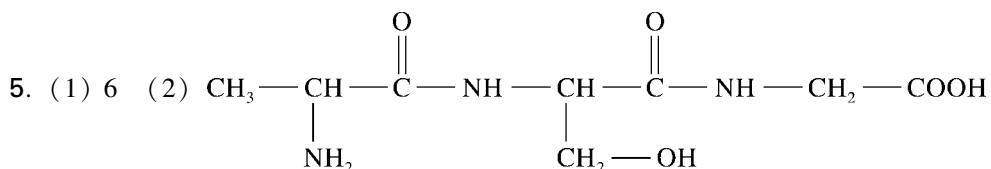
4. (1) C₁₈H₃₂O₁₆ (2) A: 果糖 B: 葡萄糖

5. 3 : 1

氨基酸与蛋白质

1. D 2. D 3. C

4. ③

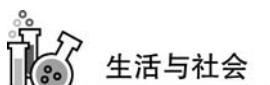


6. (1) 鸡蛋清溶液 蛋白质遇浓硝酸发生变性 (2) 碘水 溶液变蓝

核酸

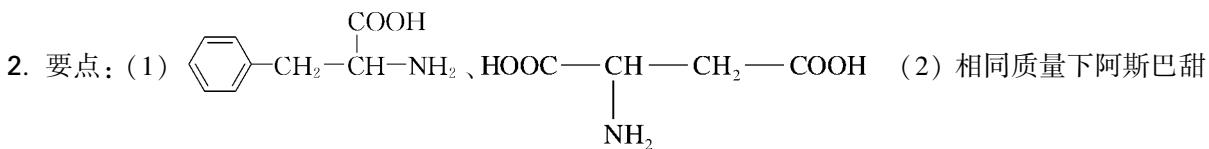
1. C 2. D 3. A

4. (1) C₅H₄N₄O₃ (2) 酰胺基、碳碳双键 (3) 含氮碱基



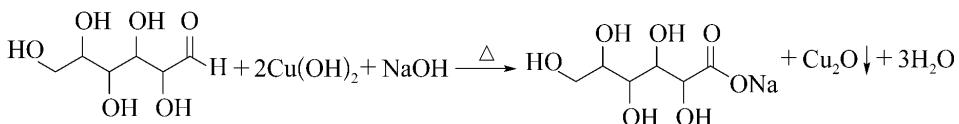
生活与社会

1. C



实践与制作

(1) ②①④③①



(2) 向淀粉溶液中加入少量唾液,用 37 ℃ 左右水浴加热一段时间。取样,滴加碘酒(或碘酚),若不变蓝,说明淀粉已水解完全。



证据与推理

1. B

2. (1) 甘氨酸分子中同时含有氨基与羧基,两者可以发生作用形成两性离子 $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$,由于两性离子间存在的静电作用强于分子间作用力和氢键,因此甘氨酸熔点远高于其他三种有机化合物。
(2) 甘氨酸主要以内盐形式存在,极性强,根据相似相溶原理,甘氨酸易溶于水,难溶于有机溶剂。



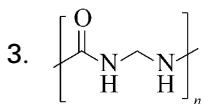
课题与研究

要点: (1) 可以从组成、结构、性质、存在、用途、消化方式等角度对比淀粉与纤维素的异同。例如两者都是由葡萄糖单元构成的天然化合物,但葡萄糖单元间成键方式不同,导致内部结构不同;两者性质也存在差异,淀粉有一定的水溶性,是植物主要的能量储备,也能被人类消化系统消化,遇到碘变蓝等,而纤维素难溶于水,是植物的支持组织,人类不能消化纤维素,但食草类动物可以等。(2) 可以从解决粮食短缺问题以及减少种植作物所需的土地资源、肥料、杀虫剂和灌溉用水等角度进行分析。

4.2 合成高分子

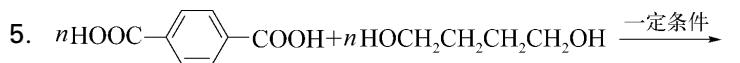
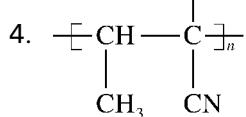
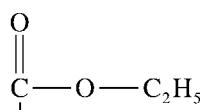
聚合物的结构与性质

1. C 2. B



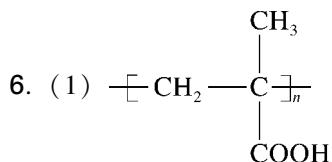
合成聚合物的方法

1. A 2. C



合成高分子材料

1. A 2. B 3. B 4. D 5. C

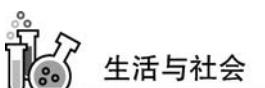
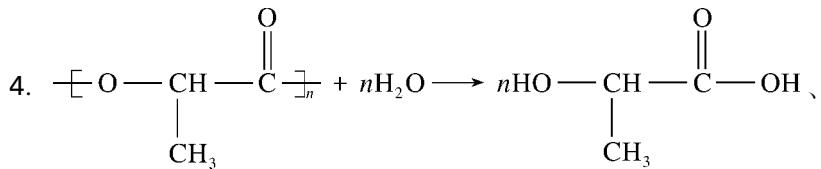


(2) 酯化反应(取代反应)

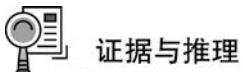
(3) $4n$

塑料的回收与再利用

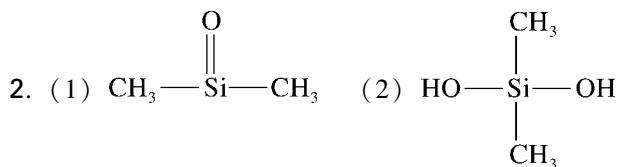
1. C 2. D 3. B

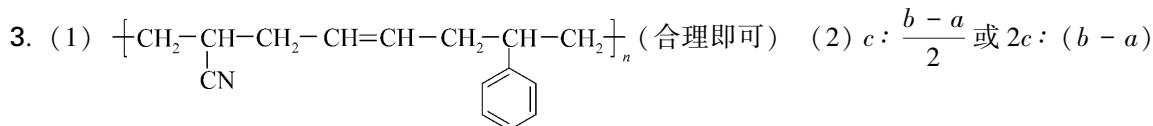
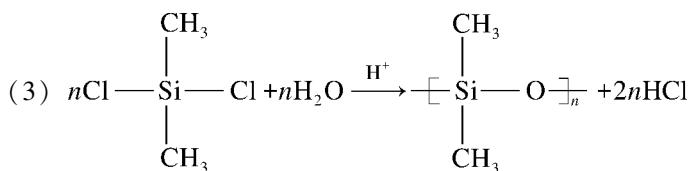


1. B 2. D



1. (1) A 是聚丙烯;B 是高密度聚乙烯;C 是低密度聚乙烯 (2) 所用的乙醇与水的混合溶液密度应控制在 $0.93\sim0.94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 即介于低密度聚乙烯与高密度聚乙烯之间, 如果混合比例控制不当, 可能会导致溶液密度偏大或偏小, 从而使得某两种样品的测试结果相同, 无法鉴别。





课题与研究

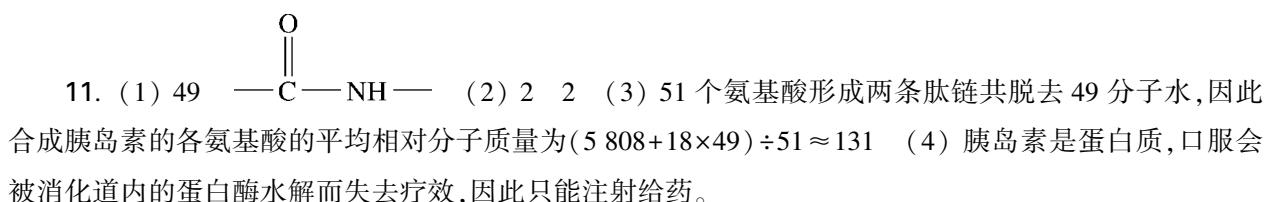
要点：可以结合金属与塑料的性质，从稳定性、使用寿命、保温性、安全性、价格、环保等角度对两种材质进行比较。

本 章 测 试

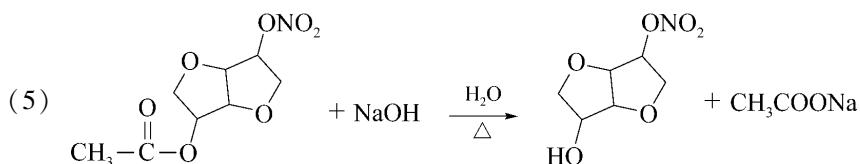
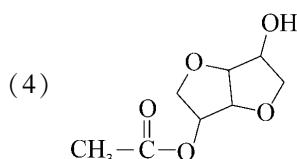
一、选择题

1. A 2. B 3. B 4. B 5. D 6. C 7. C 8. C 9. D 10. C

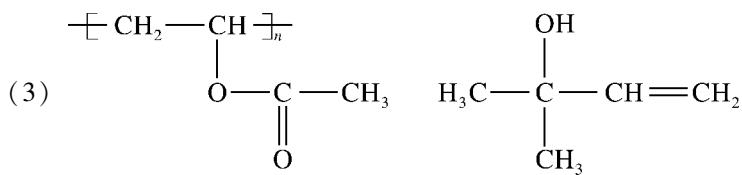
二、综合题



12. (1) C₆H₁₀O₄ (2) 羟基 (3) 加成(还原)反应 酯化(取代)反应



13. (1) 乙炔 碳碳双键、酯基 (2) 加成反应 加聚反应





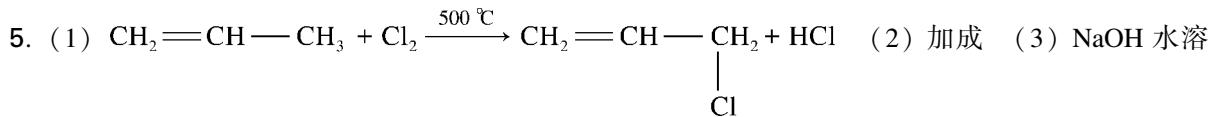
第5章 有机化合物的合成与研究

5.1 有机合成初步

有机合成的一般过程

1. ①②④
2. A 3. B
- 4.

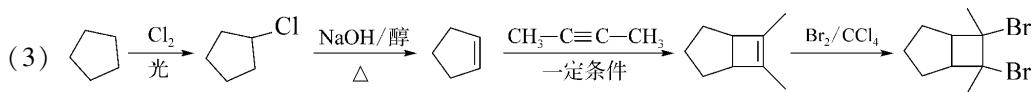
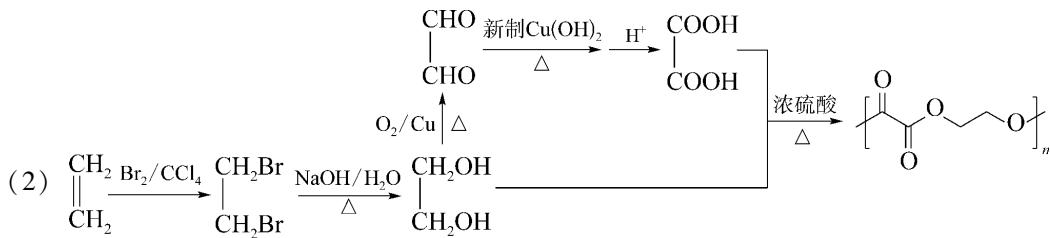
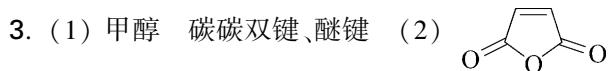
步骤	②	③	④	⑤
反应类型	取代反应	氧化反应	消去反应	酯化(取代)反应
转化的官能团	碳溴键转化为羟基	羟基转化为羧基	羟基转化为碳碳双键	羧基转化为酯基
可能需要的反应试剂与条件	NaOH 水溶液、加热	O ₂ 、催化剂、加热	浓硫酸、加热	C ₂ H ₅ OH、浓硫酸、加热



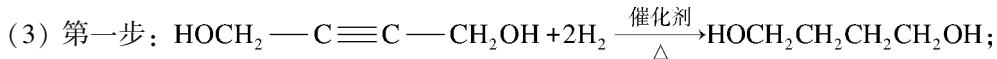
液,加热

逆合成分析法

1. D 2. C



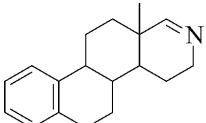
5. (1) CH₂=CH—C≡CH (2) 加成反应





合成路线设计与优化

1. B
2. (1) ②⑤ (2) A
3. (1) $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 6 (2) 加成反应 同分异构体 (3) “重排法”较“关环法”步骤大大减少;“重排法”原料来源于易得的煤化工产品,相较于“关环法”原料甲醛等有毒物质更具安全性;“重排法”各步反应原子利用率理论上都达到了100%,符合原子经济性要求。
4. (1) ①③ (2) $2\text{HCOONa} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCOOH}$ (3) 流程二中反应④的另一产物是甲醇,循环用于反应③,而流程一中没有类似的循环,因此流程二的原料利用率更高,路线更优。

5. (1) 还原反应 (2)  (3) 保护醛基,防止被 NaBH_4 还原

生活与社会

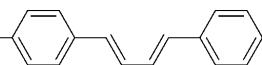
- 要点: (1) $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{酵母菌}} 2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{CO}_2 \uparrow$
- (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{醋酸菌}} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}$
- (3) 优势: 原料是可再生资源;原料与副产品都是无毒的;条件简单温和等。不足: 原子经济性不足;通过蒸馏分离乙酸需要一定能耗;消耗粮食作为起始原料等

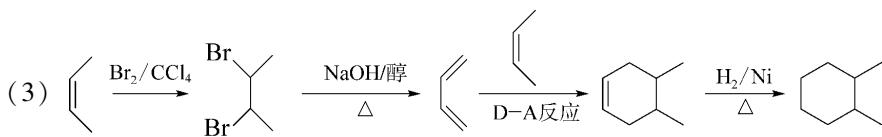
实践与制作

- (1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons[110\text{ }^\circ\text{C}]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 催化剂 (2) 冰醋酸 提高1-丁醇的转化率 (3) 冷凝回流反应物,提高原料利用率 (4) 反应温度超过100℃ 冰醋酸沸点、1-丁醇沸点及反应温度均低于乙酸正丁酯的沸点

证据与推理

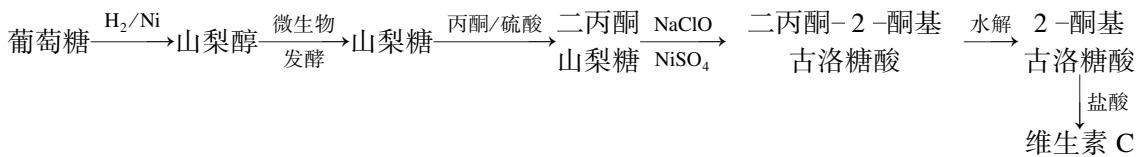
1. 硝酸具有强氧化性,苯酚易被氧化,路线一第二步中浓硝酸易将苯酚氧化而使2,4,6-三硝基苯酚产率大大降低。

2. (1) 取代反应;氧化反应 (2) 



课题与研究

- 要点:“莱氏法”生产过程可以表示为:



“二步发酵法”生产过程可以表示为：



“二步发酵法”较“莱氏法”相比,具有生产步骤少,生产成本低,所需有毒试剂少,对设备腐蚀小等优势,因而更为理想。未来工业生产维生素 C 的研究方向可以从寻找更加合适的微生物入手,实现从葡萄糖到维生素 C 的直接发酵,完全脱离化学的合成步骤,进一步减少污染,降低成本。

5.2 研究有机化合物的一般方法

有机化合物的分离与提纯

1. C 2. C

3. (1) NaOH(或 Na₂CO₃) (2) 分液漏斗



4. (1) 分液漏斗 (2) 将丙烯酸钠转化为丙烯酸 冰水浴冷却结晶 过滤 (3) 蒸馏 四氯化碳

有机化合物元素分析和分子式的确定

1. C 2. B

3. (1) 88 (2) C₄H₈O₂

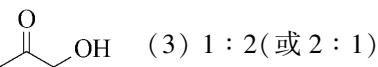
4. (1) 1:3 (2) C₂H₆O (3) 能,X 实验式中 H 原子已经达到饱和,因此 X 的分子式就是 C₂H₆O

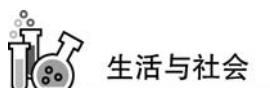
有机化合物结构的测定

1. ①④③②

2. A 3. B

4. (1) HCOOCH₂CH₂CH₃、HCOOCH(CH₃)₂ (2) 核磁共振氢谱

5. (1) C₃H₆O₃ (2) HO  (3) 1:2(或 2:1)



生活与社会

1. B

2. (1) 分别取样加入 FeCl₃ 溶液,若出现显色反应,说明该样品为雌二醇,则另一样品为诺龙 (2) 两者的相对分子质量不同,在质谱中存在不同 m/z 值的分子离子峰,可以区分 (3) 诺龙中含有碳碳双键和碳氧双键,在红外光谱图中相应波数处会出现吸收带,而雌二醇则没有,据此可以区分。

3. (1) 该有机化合物的相对分子质量为 58 (2) 红外光谱 (3) 根据质谱与含碳量,可知该有机化合物分子中含碳原子 $58 \times 0.62 \div 12 = 3$ 个,根据红外光谱可知该有机化合物含有氧,若氧原子为 1 个,则氢原子为 $58 - 12 \times 3 - 16 \times 1 = 6$ 个,对应的分子式为 C₃H₆O,若氧原子为 2 个,则有 $12 \times 3 + 16 \times 2 > 58$,不可能成

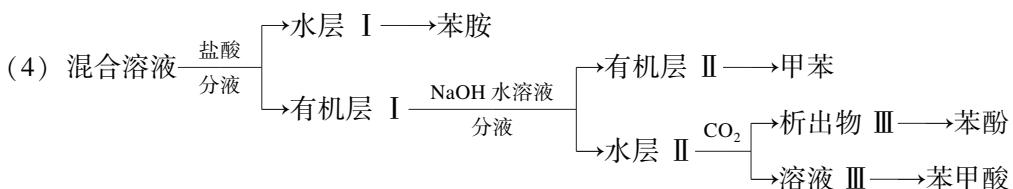
立,因此该有机化合物的分子式一定是 C_3H_6O ;暂不能确认其结构,可能为丙醛或丙酮,可以用银氨溶液进行测试,若为丙醛则会出现银镜,若为丙酮则没有银镜生成(或者用核磁共振氢谱进行确认,若谱图中出现三组峰,则为丙醛,若谱图中只有一组峰,则为丙酮)。

[注:根据质谱存在强度较大的 $m/z=43$ 的峰(CH_3CO^+),以及基本不存在 $m/z=29$ 的峰(CHO^+),也可推断该有机化合物为丙酮。]



实践与制作

1. (1) 甲苯 苯胺 苯甲酸 苯酚 (2) 水层Ⅱ中的苯胺以盐酸盐形式存在,可以加入足量的氢氧化钠溶液充分反应,使其转化为苯胺析出,再通过分液进行分离 (3) 向溶液Ⅲ中加入足量稀盐酸酸化,析出苯甲酸晶体,过滤分离

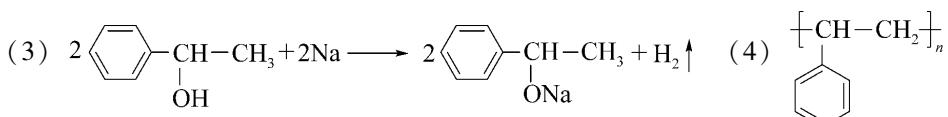
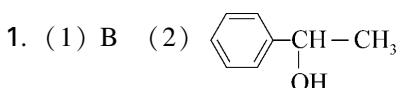


2. 要点:(1)在红外光谱图中出现了 $O—H$ 键吸收带,而乙酸乙酯结构中不含 $O—H$ 键,因此得到的液体并非纯净的乙酸乙酯,可能含有乙醇、乙酸等含有 $O—H$ 键的杂质。

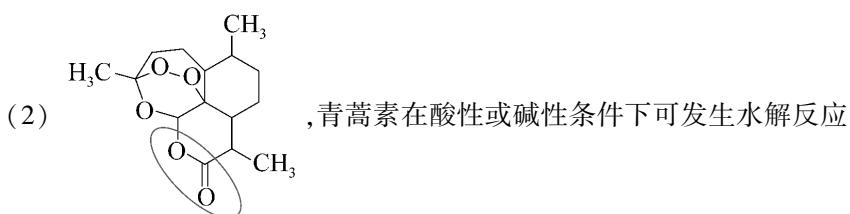
(2) 将收集到的液体用饱和碳酸钠溶液洗涤后分液,取上层液,即为初步分离出的乙酸乙酯。



证据与推理



2. (1) 增大与溶剂的接触面积,提高浸取率 青蒿素难溶于水

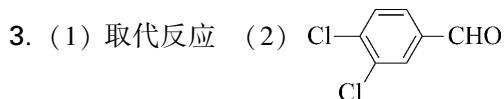


(3) $—O—O—$ 乙醚沸点比较低,蒸馏提取所需温度较低,可保护基团不受破坏

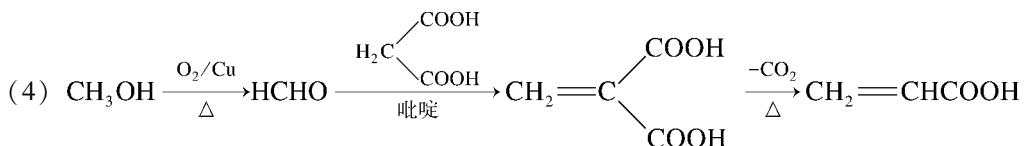
(4) 还原反应 青蒿素转化为双氢青蒿素后分子中羰基转变为羟基,极性增强,且能与水分子形成氢键,因此双氢青蒿素水溶性增强

(5) $\text{HOOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 青蒿琥酯含有羧基,能与 NaHCO_3 反应生成钠盐,进一步增强水溶性,提高疗效。

(6) 溶解性、热稳定性、沸点等(合理即可)



(3) 取样,加入 Br_2 的 CCl_4 溶液振荡,溴的颜色褪去,说明产物中含有碳碳双键



课题与研究

1. 要点: 烃的同系物举例: 苯和甲苯,能使高锰酸钾的酸性溶液褪色的是甲苯,不能褪色的是苯。烃的含氧衍生物举例: 甲酸和乙酸,能发生银镜反应的是甲酸,不能发生银镜反应的是乙酸。同系物虽然含有相同的官能团,性质相似,但有机化合物中的基团往往受到其他基团的影响而产生某些性质变化,因此有些特殊的同系物的化学性质也会存在一定的差异,可以用化学测试进行鉴别。

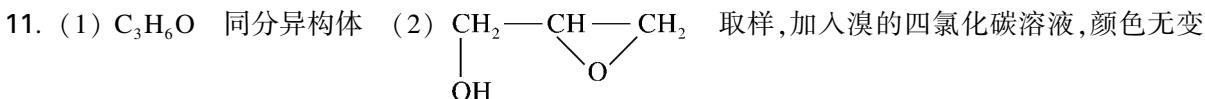
2. 要点: 对于碳链异构与位置异构,可以通过核磁共振氢谱进行区分;对于官能团异构,可以通过红外光谱和核磁共振氢谱进行区分;对于顺反异构,可以通过核磁共振氢谱进行区分;以上各类同分异构体也可以通过测定熔点、沸点、密度、溶解性等物理常数进行区分。而对映异构体具有相同的物理性质,红外光谱与核磁共振氢谱也相同,因此不能通过上述方法区分,只能通过旋光性差异进行区分。

本章测试

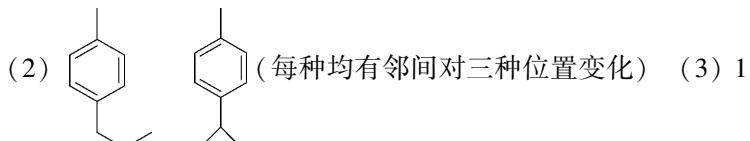
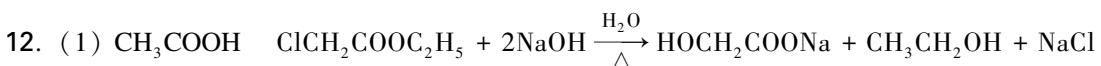
一、选择题

1. A 2. D 3. C 4. B 5. C 6. B 7. A 8. A 9. B 10. D

二、综合题

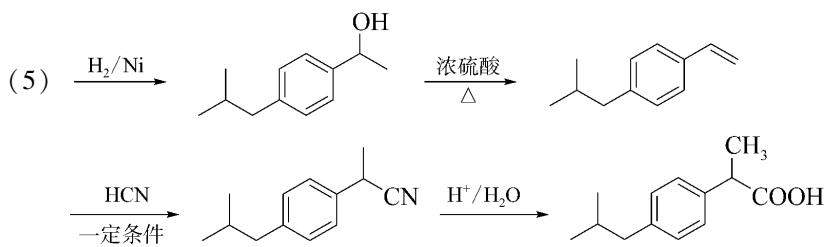


化,说明烯丙醇已完全转化为 Y (3) ②④

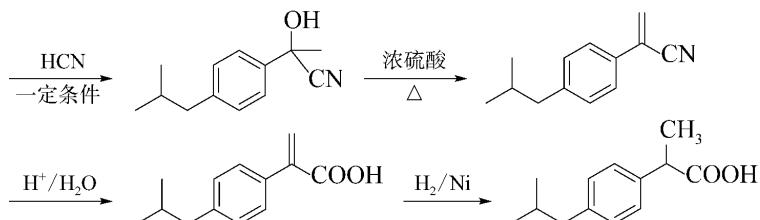


(每种均有邻间对三种位置变化) (3) 1

(4) 新路线比传统路线步骤少、原子利用率高,因此更符合绿色化学理念

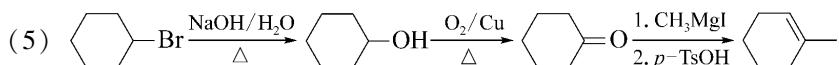
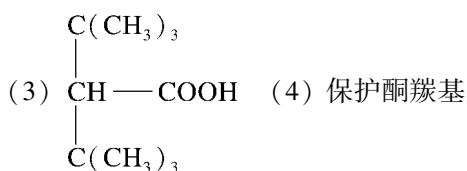


或



13. (1) 还原反应 醛基、酯基

(2) $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$



说 明

本书根据教育部颁布的《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》和高中化学教科书编写,经上海市中小学教材审查委员会审查准予使用。

编写过程中,上海市中小学(幼儿园)课程改革委员会专家工作委员会、上海市教育委员会教学研究室、上海市课程方案教育教学研究基地、上海市心理教育教学研究基地、上海市基础教育教材建设研究基地、上海市化学教育教学研究基地(上海高校“立德树人”人文社会科学重点研究基地)及基地所在单位复旦大学给予了大力支持。在此表示感谢!

欢迎广大师生来电来函指出书中的差错和不足,提出宝贵意见。出版社电话:021-64848025。

声明 按照《中华人民共和国著作权法》第二十五条有关规定,我们已尽量寻找著作权人支付报酬。著作权人如有关于支付报酬事宜可及时与出版社联系。

经上海市中小学教材审查委员会审查
准予使用 准用号 II-GJ-2023009



绿色印刷产品

ISBN 978-7-5478-6159-2

A standard EAN-13 barcode representing the ISBN number.

9 787547 861592 >

定价：54.00元