



院士命笔作序 国家教练主审

高中化学竞赛 高级教程

主 审 吴国庆
主 编 胡列扬
副主编 李 蓉 徐礼荣
李友银



ZHEJIANG UNIVERSITY PRESS
浙江大學出版社

高中各学科竞赛同步辅导培训教材

全国青少年信息学联赛培训教材（初赛篇）

全国青少年信息学联赛培训教材（复赛篇）

高中化学竞赛高级教程

高中数学竞赛培训教材（高一分册）

高中数学竞赛培训教材（高二分册）

高中数学竞赛培训教材（高三分册）

高中物理竞赛培训教材（高一分册）

高中物理竞赛培训教材（高二分册）

高中化学竞赛培训教材（高一分册）

高中化学竞赛培训教材（高二分册）

高中生物竞赛培训教材

ISBN 978-7-308-05140-8



9 787308 051408 >

定价：28.00 元

院士命笔作序 国家教练主审

高中化学竞赛高级教程

主 编	胡列扬		
副主编	李 蓉	徐礼荣	李友银
编 委	廖旭果	李 蓉	李友银
	徐礼荣	胡新灿	陈 逸
	张毓秀	陈贵新	胡列扬

浙 江 大 学 出 版 社

图书在版编目(CIP)数据

高中化学竞赛高级教程 / 胡列扬主编. —杭州: 浙江大学出版社, 2007. 2
ISBN 978-7-308-05140-8

I. 高… II. 胡… III. 化学课—高中—教学参考资料
IV. G634.83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 018093 号

出版发行 浙江大学出版社
(杭州市天目山路 148 号 邮政编码 310028)
(E-mail: zupress@mail. hz. zj. cn)
(网址: <http://www.zjupress.com>)

责任编辑 阮海潮
排 版 浙江大学出版社电脑排版中心
印 刷 杭州杭新印务有限公司
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 21.5
字 数 509 千
版 印 次 2007 年 2 月第 1 版 2007 年 3 月第 2 次印刷
印 数 6001—12000
书 号 ISBN 978-7-308-05140-8
定 价 28.00 元

序

国际化学奥林匹克竞赛已举办了近 40 届,为全世界中学生提供了一个增长知识、探索研究、展现创造能力、促进交流的机会,受到愈来愈多国家的高度重视。我国从 1988 年参加这项竞赛以来,每届都取得了优异的成绩,令人欣慰;更为重要的是激励了广大中学生学习和探索化学的兴趣,扩大了他们的化学视野,加深了对化学学科的认识,使一大批学有余力的中学生脱颖而出,有的已把化学作为毕生从事的专业,同时也锻炼和造就了一批批优秀的中青年教师。

中国化学会举办的“全国高中学生化学竞赛”已有 20 届,其宗旨在于普及化学知识,鼓励青少年接触化学发展前沿,了解化学对科学技术、社会进步和人民健康的作用,探索早期发现和培养优秀人才的方法与途径,促进化学教育教学新思想与新方法的交流,推动化学教育教学改革,提升我国化学教学水平,选拔参加一年一度的国际化学竞赛选手。

为帮助广大中学生学好化学,适应化学竞赛,给竞赛辅导教师提供竞赛培训的参考资料,胡列扬等编著了这套《高中化学竞赛培训教材》。该套教材内容丰富,栏目多样,新颖活泼,特色鲜明,不落俗套。从高中学生实际出发,遵循学习规律,注重学法指导,重视科学思维的训练与科学素质的提高,积极营造创新求异氛围,积极引导读者质疑。陈述具体,点拨到位,多维呈现原理的形成过程,背景知识详尽具体,改变了其他版本中知识原理高度浓缩的局面,有助于读者消化吸收,有利于读者把握知识脉络,有利于科学探索与争鸣,适合不同水平的高中学生学习。思考探索栏,营造出磨砺思维氛围;科苑导读栏,既有名家垂范,又有大量科学前沿信息;科学思想深邃,人文气息浓厚。

该书既是一本竞赛辅导用书,也是一本科普读物,文理交融,图文并茂。



书中描绘了许多著名科学家的求索足迹和爱国情怀,敞开了探索空间,让读者去寻奇探幽,领悟化学的奥秘,提高科学鉴赏力,我相信读者会喜爱它的。

年轻人优于年长者,就在于充满好奇心,希望广大青年学子,带着你的好奇心,跟着兴趣走,学科学,爱科学,用科学,永攀高峰,为中华科技腾飞,争朝夕,作贡献!

白春礼

2012.12.26



注:白春礼,中国科学院院士,中国科学院副院长,中国化学会理事长

前 言

十分感谢著名科学家、中国科学院副院长、中国化学会理事长白春礼院士,在百忙中挤出时间为本书作序,十分感谢中国化学竞赛总教练吴国庆教授,在百忙中挤出时间为本书的修改提出了许多宝贵意见,十分感谢浙江大学出版社对本书出版的大力支持,十分感谢广大读者对本书的厚爱。全套教材共有三个分册,一、二分册为基础篇,第三分册为综合提高篇,从知识体系和方法论上全面提升,构成完整和谐的中学化学竞赛体系。廖旭杲老师参与了全程修订。

本书紧扣全国化学竞赛大纲,以作者多年讲学和竞赛专题讲座材料为素材,真诚奉献给有志于化学竞赛的广大学子和竞赛辅导教师。本教材与现有竞赛辅导用书相比,具有以下鲜明特色:

体系新颖,指导得法。从竞赛学子实际出发,遵循学习规律,重在引导。将竞赛内容由浅入深编排,起点低,落点高,点拨到位,简明扼要。将学科前沿、生活实际、社会热点结合到竞赛内容当中,以扩大读者知识面,激发读者的兴趣与激情;知识脉络清晰,知识形成过程简明,栏目多样,新颖活泼,图文并茂,史料翔实,名家垂范,信息量大,科学思想深邃,人文气息浓厚。

题例新颖,不落俗套。书中很多练习题是作者原创,设置了许多富有挑战性的思考探索题,适合不同层次的读者,供学有余力的读者探索,对思维的求异、发散、创新以及灵活运用原理解决实际问题很有裨益。

主干突出,拓展鲜明。主干陈述知识是竞赛基础知识,拓展内容是竞赛较高的要求——是中学化学基础知识的自然延伸,一般参赛读者不会感到有很大的难度。

背景清晰,陈述详尽。注重基础知识的介绍与创新能力的激发相结合,重视知识形成过程的铺展,重要理论知识都设有宽厚的知识背景,让读者能从历史的角度或大背景下看问题;注重理论联系实际和理论对实践的指导作用;适合于读者自学和教师辅导学生之用。

元素化合物知识以实验探究作铺垫,重要知识点落在实处。竞赛与一般文化课学习既相似又有不同,建议读者在学习本书过程中,注意运用以下观点和方法,以便更好地驾驭知识。

一、灵活运用唯物辩证法

1. 变化的观点。引起化学变化的条件较多,应该注意反应物、反应类型与反应条件的关系。许多反应,反应物确定之后,还会随相互作用的物质的量、温度、酸碱度、浓度和溶剂种类的不同而不同。

2. 量变质变观。量变引起质变体现在化学的方方面面。如 CO 与 CO_2 , O_2 与 O_3 , Na_2O 与 Na_2O_2 , 浓硫酸与稀硫酸。在浓硫酸与金属锌反应时,开始反应的氧化剂是硫酸中的硫,随着硫酸的不断消耗,浓度下降,氧化剂会逐渐让位于氢离子。

3. 一般与特殊的相对性。一般与特殊、正常与反常,都是有条件的、相对的。若从大视野、新角度分析,反常又是正常的,特殊又溶入了一般之中。如水在同族氢化物中熔沸点最高,如果从相对分子质量出发看是“反常”的,若从分子间作用力大小这一本质出发,水的熔沸点高于同族其他氢化物又在情理之中,因为水分子间存在大量氢键,增强了水分子间的作用力。



二、科学原理的简明性

科学是简明的、和谐的，需要人们由此及彼、由表及里地去联想，去探索，去粗取精，去伪存真。需要人们用联系的观点，在差异中发现共同点，透过现象看到事物的本质。如复分解反应、亲电取代、亲核取代、亲电加成、亲核加成等反应，都遵循着一个基本法则——电性规则。电性规则就是异性重组。

三、充分发挥想像力

想像比什么都重要。爱因斯坦有句名言，想像包括了世间的一切。为了便于科学交流与文化传播，前人创建了许多约定俗成的简明符号。不要忘了我们是在二维平面内表达三维结构，符号简洁也就有失真的一面，如有机化学中的键线式，使许多结构信息压缩了，需要我们运用想像力，去解压拓展，让它们的三维结构在你的脑海里清晰呈现。再如晶体结构、笼形化合物、包合物、旋光异构体中的对映体、取代反应中的构型转化，没有丰富的想像力，是很难准确把握微粒中各原子或原子团的空间位置。

四、观其大略 抓住实质

每学一章内容，应该先观其大略，了解轮廓，然后再细读深思，揣度知识间的内在联系，在深层次上加工知识信息，把知识结构化、简约化，做到厚积薄发，由博返约。

五、用好结构观与能量观

结构决定性质，性质源于结构。像物质反应的难易，氧化性、还原性的强弱，热稳定性的高低，物质的颜色深浅，离子水解度的大小，元素在自然界中的矿藏等信息都蕴藏在结构中。反应热、核外电子排布、重排反应，均受能量观支配。能量观与结构观，互为因果，互相印证，殊途同归，并行不悖，只是考虑问题的出发点不同而已，两者相互渗透，密不可分。

六、用活量质观

所谓量质观，就是指既要重视物质的量，又要注重物质的性质，将两者有机地结合起来分析处理问题。事实上，任何物质都是质与量的辩证统一，无质之量和无量之质都是不存在的，这是我们解决问题的哲学基础。只考虑量不考虑质或是只考虑质不考虑量都是不可取的。

七、学贵思疑 揭示真谛

读书需有疑，小疑则小进，大疑则大进，无疑则难进。青年学子思想活跃，朝气蓬勃，应大胆质疑，敢向权威说“不”。既要融入书中，又要游离于书外，把握特点，看出不足。本书肯定有许多不足和错误，敬请甄别，切莫盲从。

八、静心体验化学内在之美

每门学科都有它的内在美和形式美。化学美的魅力在于实验美、结构美、动态辩证美和统一美。热爱美、追求美、占有美、创造美是人类的天性。古人说，读书之乐乐如何？绿满窗前草不除。美在于你用心去体验，去领悟原理的简洁性和普适性。美需要你去提炼，去创造，需要你由此及彼，由表及里，从更深层次上抽象、概括，把握知识间的内在联系。科学是美丽的，愿读者能享受科学之美，让科学美永驻你的心房。



目 录

第一章 综合化学	(1)
第一节 天然聚合物	(2)
第二节 立体有机化学	(9)
第三节 合成有机聚合物与无机聚合物	(20)
第四节 绿色化学	(29)
第五节 有机物结构推断	(37)
第二章 元素知识拓展	(56)
第一节 主族元素	(56)
第二节 过渡元素	(71)
第三节 稀土元素	(80)
第三章 理论化学和理论思维方法	(95)
第一节 理论思维方法	(95)
第二节 化学热力学及其应用	(100)
第三节 化学平衡	(110)
第四节 化学动力学	(124)
第四章 结构理论拓展	(138)
第一节 配合物	(138)
第二节 结构理论拓展	(149)
第三节 分子轨道理论	(173)
第五章 实验方法与化学实验	(187)
第一节 科学实验方法促进科学的发展	(187)
第二节 化学实验基本操作	(190)
第三节 容量分析实验	(203)
第四节 化学实验方案设计	(214)
第五节 化学合成与物质制备	(218)



第六章 驾驭方法 激活知识 科学解题	(235)
第一节 用活辩证法 灵活变通	(235)
第二节 自然科学方法在解题中的应用	(245)
第三节 掌握化学思想方法 提升自身竞技水平	(261)
第四节 用活数学思想 破解定量难题	(275)
综合训练一	(303)
综合训练二	(307)
综合训练三	(311)
综合训练四	(315)
综合训练五	(317)



第一章

综合化学

一个世纪以来化学家合成了千万种化合物,发明了大量的新反应、新试剂、新方法和新理论(超低温合成、高温合成、高压合成、电解合成、光合成、微波合成、超声波合成、等离子合成等),解决了人类的衣、食、住、行问题。合成氨工业的兴起,每年使十多亿人免于饥饿;合成的新药拯救了无数人的生命;新材料技术令人惊叹!

①化学家研制的智能识别薄膜,能获得光学记忆、光电交换、选择性传感等功能,广泛用于海水淡化、人工视网膜、嗅觉、味觉等功能膜。

②智能型复合材料。把微传感器、微处理器、微型天线、发射器、接收器等植入用含导电的复合材料制造的飞机蒙皮中,实现电子设备和飞机机电一体化。

③智能高分子凝胶。当外部环境的 pH、离子强度、温度、电场以及环境中其他化学物质发生变化时,高分子凝胶呈现出“刺激—应答”状态,能接受葡萄糖浓度变化指令,进行智能应答。用高分子凝胶作胰岛素载体,随着葡萄糖浓度的变化,它将作出响应,执行释放胰岛素的命令,有效地维持糖尿病患者的血糖正常浓度。

④飞秒摄影技术。可以追踪 10^{-15} 秒的瞬间,能够捕捉质子与电子之间的作用的踪迹。

⑤纳米技术。化学家可以轻松地搞定原子的排列与移动,操纵分子器械进行 DNA 的剪裁与修复,制造分子导线。

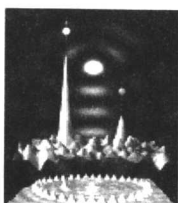
⑥能检测出 10^{-13} g 物质。如环境激素、服用兴奋剂药物在血液中残留量的检测。



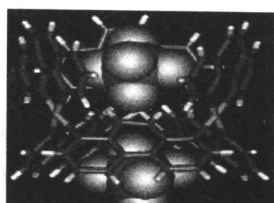
耐火材料



智能分子膜



操纵原子



纳米皇冠

新的化学分支不断涌现:合成化学、超分子化学、组合化学、绿色化学。

4000 多年前,我国就开始养蚕,后有丝绸之路,对人类文明作出了杰出贡献。现代合成高分子材料五光十色,应有尽有。人们身穿聚酯衬衫,脚踩聚丙烯地毯,操纵聚酯软盘,遥控复合材料飞行器……分享着高分子时代的温馨生活。

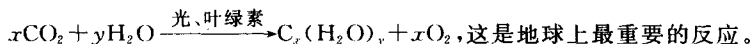


高分子的相对分子质量达数十万甚至上百万,虽是分子世界的巨人,但其结构并不复杂,是由许多结构相同的单体聚合而成的。如果把单体分子看成珍珠,高分子就是由单体连接成的珍珠项链。由于大分子与大分子间存在引力,这些长链能各自卷曲相互缠绕,形成具有一定强度、弹性良好的可塑性固体。

第一节 天然聚合物

一、糖

糖类化合物是植物光合作用的产物。在植物体内被吸收的 CO_2 和 H_2O 在叶绿素存在的前提下,经光照发生光合作用,生成糖类化合物,储存太阳能,同时放出氧气。

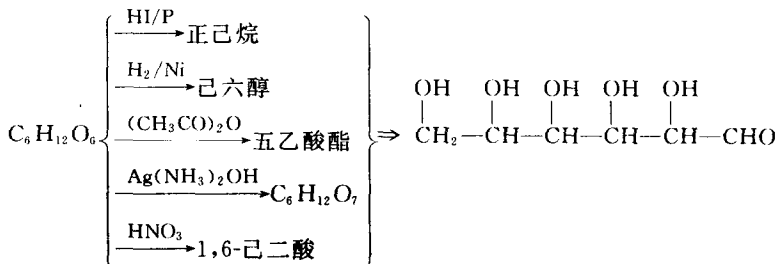


糖是人类能量来源的三大成分之一,糖在体内代谢为生命活动提供能量。

早期人们把有甜味的物质当作糖。砒霜、甘油、醋酸铅、糖精都有甜味,却都不是糖;淀粉、纤维素不甜却是糖。过去也曾把碳水化合物作为糖来认识,甲醛、醋酸、乳酸等都符合碳水组成,却都不是糖;脱氧核糖 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$ 、鼠李糖 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5$,不符合碳水组成却又是糖。现在把含有多羟基醛(或酮),以及水解生成多羟基醛(或酮)的有机物称为糖。从组成、结构和反应角度来认识糖,这就把握了概念的本质属性。

1. 重要的己糖——葡萄糖

葡萄糖分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$,它的主要性质,表现在以下几个方面,根据它的性质,可以写出葡萄糖分子的链式结构。



葡萄糖是含有五个羟基的醛糖。能使银氨溶液或新制的氢氧化铜悬浊液还原的糖称还原糖。葡萄糖为多官能团化合物,既有羟基性质,又有醛基性质,以及两者融合的性质。

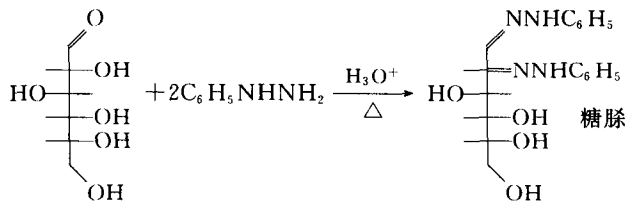
羟基性质:

- (1) 氧化活泼金属(I A、II A 族金属)。
- (2) 脱水性,在浓酸作用下,脱水碳化。
- (3) 还原性,经 HI/P 还原为烷烃。
- (4) 与醋酸酐酯化,生成五乙酸酯。



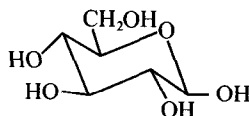
羟基与醛基相互融合性质：

- (1) 能被银氨液、新制的氢氧化铜悬浊液氧化，生成葡萄糖酸。
- (2) 经镍催化加氢为正己醇。
- (3) 与肼或肼的衍生物反应生成脎。

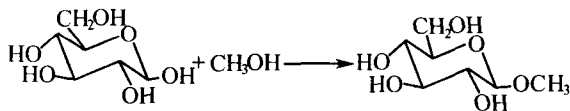


葡萄糖在催化剂存在下醛基与羟基之间发生羟醛缩合反应，生成聚糖。

直链葡萄糖 5-羟基与醛基碳之间发生亲核加成，环化生成半缩醛。自然界中糖多以环状形式存在，葡萄糖的环状结构式如右图所示：



半缩醛羟基的活性比其他羟基大，如葡萄糖与醇反应生成苷：



葡萄糖生成聚糖，就是半缩醛羟基与 4-羟基间脱水的结果。

葡萄糖在水溶液中，开链结构与环状结构处在相互转化的动态平衡之中，以环状为主要形式。随外界条件的变化，改变着主次关系。

2. 低聚糖

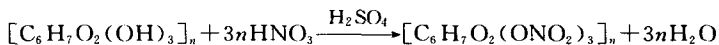
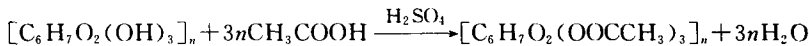
低聚糖一般是由较少的单糖通过糖苷键构成的，多糖初步水解可生成低聚糖。自然界中存在的低聚糖主要有蔗糖、麦芽糖、纤维二糖、乳糖等。下面着重介绍蔗糖和麦芽糖。

蔗糖主要来源于水果、甘蔗和甜菜，是自然界中分布最广、产量最大的二糖。蔗糖分子是由葡萄糖和果糖彼此以半缩醛的羟基缩合而成，所以蔗糖不能使银氨还原，不能还原新制氢氧化铜悬浊液，属于非还原性糖。在酸性或酒化酶催化下水解生成一份葡萄糖和一份果糖。麦芽糖是淀粉在淀粉糖化酶作用下的水解产物。麦芽糖是两分子葡萄糖脱水产物（一分子葡萄糖的半缩醛羟基与另一分子的葡萄糖 4-羟基间缩水）。由于麦芽糖分子中还有一份半缩醛羟基的存在，所以麦芽糖是还原性糖，能还原银氨液和新制氢氧化铜悬浊液。所以二糖都能水解转化为单糖。

3. 多糖

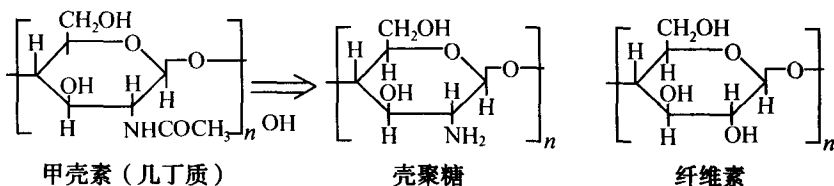
多糖有淀粉和纤维素，一切多糖都能在酸或相应酶催化下水解转化为单糖。自然界中的植物、动物及微生物体内都含有多糖。同二糖一样，多糖是由单糖通过糖苷键连接起来的。淀粉在化工研究开发中进展不多，纤维素研究得多一些，主要是链节中的自由羟基酯化的应用。纤维素与醋酸酯化生成的纤维素醋酸酯着火点高，常用于电影胶片基质材料，纤维素与硝酸酯化生成的纤维素硝酸酯易燃易爆，随酯化的程度不同，分为火棉（彻底酯化）与胶棉（部分酯化）：





壳聚糖(几丁质)——现代人健康的守护神

人类在对细胞的营养学、结构学和功能学的研究过程中发现有两种物质——葡萄糖胺和乙酰葡萄糖胺的多糖体在我们的食物链中消失了。这两种物质,人类在幼儿时,细胞内可以合成,成人以后必须从食物中摄取,是人体内不可缺少的物质。缺少这两种物质,自身免疫功能下降,导致成人慢性病高发状态,如高血压、心脑血管病、癌症。这两种物质就是几丁质在体内溶菌酶作用下降解后产生的。由于农药化肥的使用,地球上很多甲壳类动物几乎消失,传播给粮食、蔬菜、水果几丁质的媒体甲壳类动物没有了,人类从食物中得不到及时补充,因此必须人为添加和补充。几丁质的开发和利用对人类健康意义重大,几丁质是拯救现代人类的守护神,是人体必需的第六生命要素,人们应该像摄取蛋白质、脂肪、糖类、维生素、矿物质一样,每天摄取少量几丁质,以保持健康。几丁质又名甲壳素,它是一种动物纤维素,是酰化氨基纯多糖,其名称为2-乙酰氨基-2-脱氧-β-(1,4)-葡萄糖。在结构上与植物纤维非常相似,都是六碳糖的聚合体,它与植物纤维素不同的地方是: D型葡萄糖在第二个碳链上植物纤维素挂一个羟基,动物纤维素几丁质挂一个乙酰氨基,化学上叫聚乙酰氨基葡萄糖,它不溶于酸,也不溶于碱,只有将几丁质去掉乙酰基后,形成葡萄糖胺,才能溶于稀酸。在自然界中,在节肢动物的外壳中含量非常高,像小昆虫、虾、蟹等甲壳动物的体表内含有许多几丁质,它们是生产几丁聚糖的原料。



二、含氮有机物与生命有机物

含氮有机物种类多,其结构特征是含有碳氮键(C—N、C=N、C≡N 以及 N—N、N=N、N≡N、N—O、N=O、N—H 等)。下面主要介绍硝基化合物、胺、重氮、偶氮、氨基酸、蛋白质。

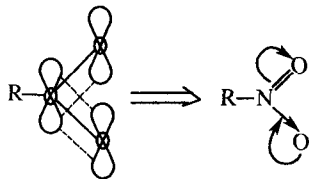
1. 硝基化合物

烃分子中的氢被硝基取代的有机物,叫硝基化合物,示性式为 RNO₂。硝基化合物有脂肪族与芳香族两大类;根据硝基的数目不同又分一硝基和多硝基化合物。

硝基化合物与氨基酸、亚硝酸酯属于类别异构体,如 CH₃CH₂NO₂、NH₂CH₂COOH、CH₃CH₂ONO。

硝基化合物中硝基氮、氧原子 2p 轨道相互重叠形成 π₃ 键:

硝基是强吸电子基,有极强极性,所以它们的熔沸点比异构体亚硝酸酯高,如 C₂H₅NO₂(115℃)、C₂H₅ONO(17℃),密度比水

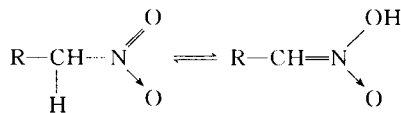


大,不溶于水而溶于有机溶剂。多数硝基化合物受热易爆,因此多硝基化合物常用作烈性炸药,如 TNT。硝基化合物有毒。

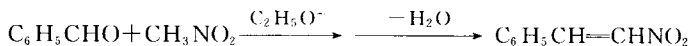
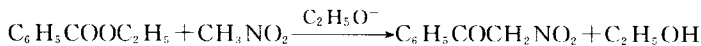
硝基化合物的化学性质由硝基决定,用活原子团间相互影响思想学习硝基化合物。

(1) α -H 的活性

具有 α -H 的硝基化合物,与强碱溶液作用生成盐, $\text{RCH}_2\text{NO}_2 + \text{NaOH} \rightarrow [\text{RCHNO}_2]^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$,这是由于 σ - π 共轭效应发生互变异构所引起的:

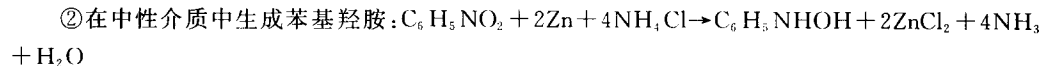
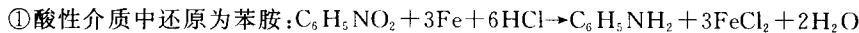


假酸式有烯醇式特征,能与 FeCl_3 溶液显色,能使溴水褪色,叔硝基化合物无此性质。与羟醛缩合相似,含有 α -H 能与羰基化合物作用,用于有机合成。如:

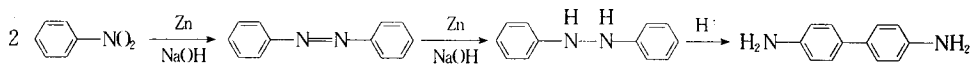


(2) 还原反应

硝基容易被还原,反应条件及介质对还原反应影响很大,以硝基苯为例。



③在碱性中发生双分子还原:



2. 胺

氮分子中的氢部分或全部被烃基取代所得的有机物叫胺。根据氮所连的烃基数目不同,可将胺分为伯胺(RNH_2)、仲胺(R_2NH)、叔胺(R_3N)和季胺(NR_4^+) (烃基可同可异);由烃基类的不同常将胺分为脂肪胺和芳香胺。和 NH_3 相似, RNH_2 、 R_2NH 可以形成分子间氢键,叔胺不能形成同分子间氢键,但都能与水形成异分子间氢键。低分子胺均溶于水。

有机胺有毒性,有难闻气味,如三甲胺有鱼腥臭,1,4-丁二胺称为腐胺。

氨基决定了胺类化学性质,即碱性、亲核性和还原性。

(1) 弱碱性

一般说来,脂肪胺 $\text{p}K_b$ 在 3~5,芳香胺在 7~10。



思考探索:如何理解脂肪胺、芳香胺、氨等碱性强弱顺序? 吸电子与供电子基对有机胺的碱性影响与对有机酸的影响有什么不同?

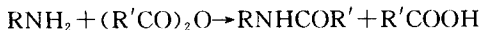
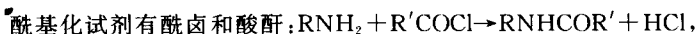
(2) 氮上烃基化反应

烃基化试剂(如卤代烃)与胺反应,氨基上的氢原子被烃基逐渐取代:



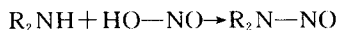
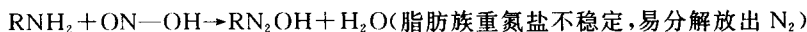


(3) 氮上酰基化

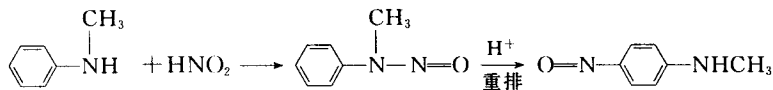


(4) 与亚硝酸反应

伯胺、仲胺能与亚硝酸反应，叔胺困难。

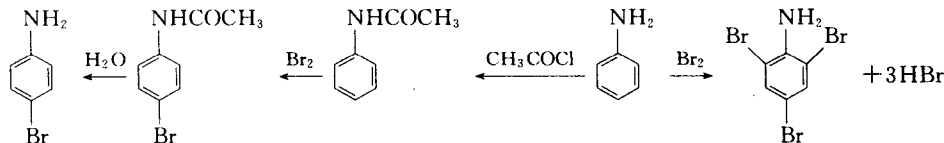


芳香族仲胺与亚硝酸作用, 生成 N-亚硝胺类, 在酸性条件下重排可能性大。



(5) 芳环上的取代

由于氨基是强供电子基, 所以苯胺易发生环上取代, 如卤代、硝化和磺化反应。



(6) 胺的还原性强

脂肪胺稳定性较好, 芳胺易被空气氧化。硝化与磺化时要防苯胺氧化。

(7) 季铵盐与季铵碱

氮彻底烃基化可生成季铵盐 R_4NX , 季铵盐用于表面活性剂、杀菌剂、乳化剂等。它具有盐的特性, 与碱作用可得季铵碱。 $\text{R}_4\text{NX} + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{R}_4\text{NOH} + \text{KX}$, $\text{R}_4\text{NX} + \text{AgOH} \longrightarrow \text{R}_4\text{NOH} + \text{AgX}$ 季铵碱是强碱, 含有 β -H 的季胺盐加热分解, 生成叔胺和烯烃(霍夫曼烯为主)。

三、氨基酸、肽、蛋白质

1. 氨基酸

羧酸烃基中氢被氨基取代的产物叫氨基酸。根据氨基取代位置不同, 常分为 α -、 β -、 γ -、 ω -氨基酸。其中以 α -氨基酸最为重要, 动物体都是以这类氨基酸为基石的。

因氨基与羧基电离能力接近, 氨基酸也可从酸碱性上分类(根据氨基与羧基数目):

中性氨基酸: 氨基与羧基数相等, 如甘氨酸 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$, 苯丙氨酸 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。

酸性氨基酸: 氨基数少于羧基数, 如天门冬氨酸 $\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, 谷氨酸(α -氨基戊二酸) $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。

碱性氨基酸: 氨基数多于羧基数, 如赖氨酸 $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ 。

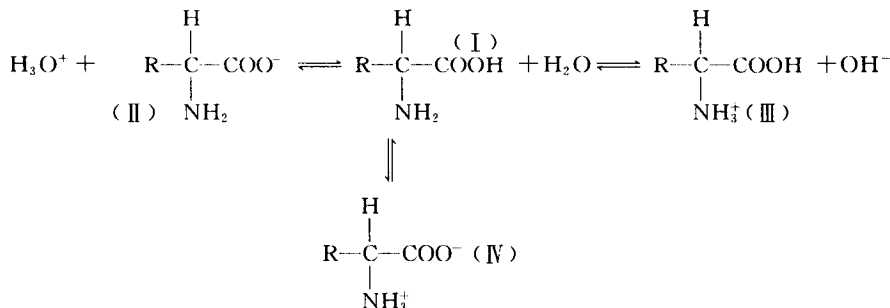
α -氨基酸是不易挥发的无色晶体, 熔点在 $200\sim 300^\circ\text{C}$, 一般能溶于水, 难溶于苯、乙醚中。



氨基酸与羟基羧酸相似又相异。氨基有碱性、还原性强,氨基与羧基间脱水与酯化相似,用NH替换酯中单键氧,酯成为酰胺: $\text{RCOOR}_1(\text{酯}) \leftrightarrow \text{RCONHR}_1$ 。

(1) 两性与等电点

氨基酸分子既含有碱性基团氨基,又含有酸性基团羧基,它们在水溶液中存在两性电离。



思考探索:氨基酸在水溶液中,溶质微粒一般有哪几种?最多的是哪种?在酸性溶液中哪种微粒最多?在碱中呢?氨基酸溶液为什么有缓冲能力?

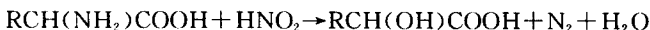
氨基酸的水溶液存在多种氨基酸微粒,因羧基的电离能力稍强于氨基,所以水溶液中正离子Ⅲ比负离子Ⅱ略少。要使两者浓度相等,可以通过调节溶液pH,化学上通过调节溶液的pH来控制氨基酸微粒的存在形式。在电场力的作用下,氨基酸微粒会向不同电极迁移,从而达到分离目的。以Ⅲ为主在电场力作用下向阴极移动,以Ⅱ为主在电场力作用下向阳极移动。可以调控溶液pH,使Ⅲ和Ⅱ的浓度相等,这时氨基酸基本上以Ⅳ存在,在电场力作用下,相当于中性微粒,在电场力作用下不迁移,这时溶液的pH值叫等电点。

(2) 受热后的脱水反应

氨基酸受热脱水,可以与羟基羧酸酯化类比。

(3) 还原性

氨基酸易被亚硝酸氧化脱氮,转为羟基羧酸:



2. 肽

氨基酸分子中氨基与另一分子氨基酸中的羧基间脱水,生成含酰胺键 $[\text{RCONH}]$ 的化合物称为肽。酰胺键也叫肽键,肽键是氨基酸构建蛋白质的基本方式。肽分子的氨基种类和数目可同异,根据组合氨基数目X叫X肽。肽可根据组成的氨基酸的数目来命名,称之为二肽、三肽……多肽。肽是蛋白质水解的中间产物,肽进一步水解的产物是氨基酸。由于肽链中有游离的氨基和羧基,所以肽的主要化学性质有两性、水解、缩聚生成高级肽。

3. 蛋白质

蛋白质是含氮生物高分子化合物,广泛存在于生物体内,是构成原生质的主要成分,是组成细胞的基础物质。细胞内除水外,80%的物质为蛋白质。蛋白质是多功能高分子,主要包括生物催化剂、激素、抗体、遗传物质DNA等,生命与蛋白质密切相关。我国科学家于1965年合成了牛胰岛素,1979年又合成了酵母丙氨酸转移核糖核酸,处于当时国际领先水平。



同步发展
学习