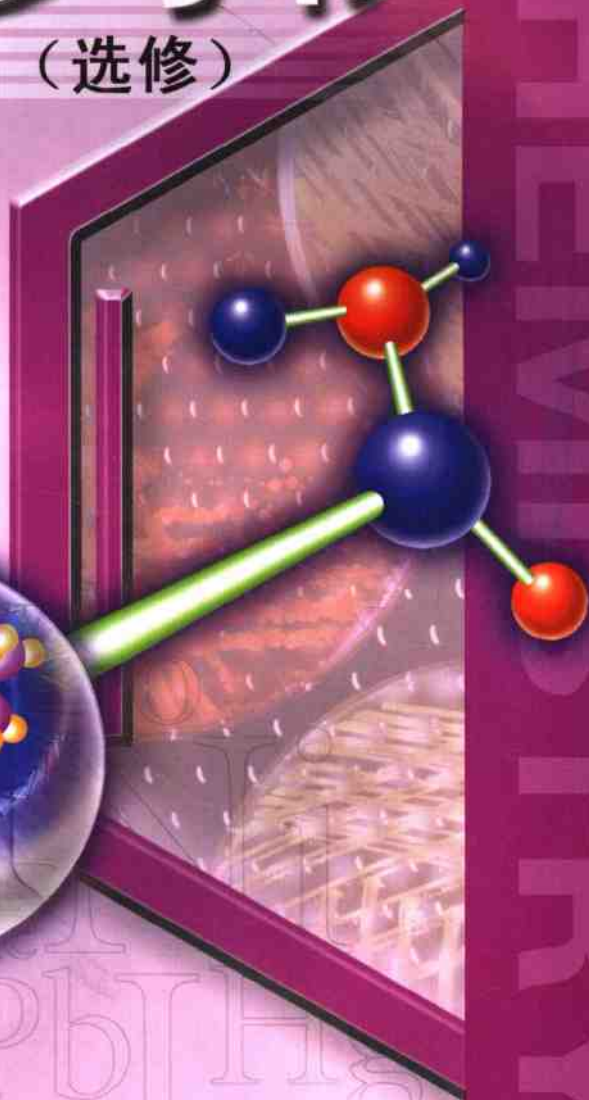
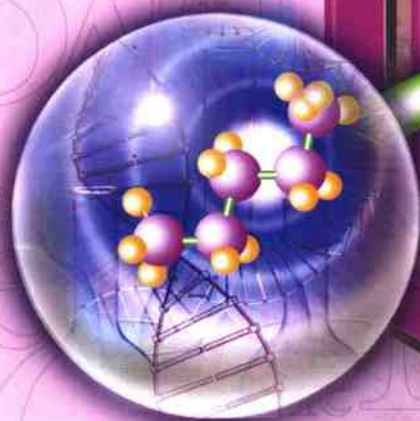


配普通高中课程标准实验教科书

高中化学

教学参考书

有机化学基础（选修）



CHEMISTRY

凤凰出版传媒集团



江苏教育出版社

JIANGSU EDUCATION PUBLISHING HOUSE

配苏教版普通高中课程标准实验教科书

高中化学教学参考书

有机化学基础(选修)

主 编 王祖浩 张天若

凤凰出版传媒集团

 江苏教育出版社

配苏教版普通高中课程标准实验教科书
书 名 高中化学教学参考书
有机化学基础(选修)
主 编 王祖浩 张天若
责任编辑 丁念芳
出版发行 凤凰出版传媒集团
江苏教育出版社(南京市马家街31号 210009)
网 址 <http://www.1088.com.cn>
集团网址 凤凰出版传媒网 <http://www.ppm.cn>
经 销 江苏省新华发行集团有限公司
照 排 南京理工出版信息技术有限公司
印 刷 江苏新华印刷厂
厂 址 南京市张王庙88号(邮编210037)
电 话 025-85521756
开 本 787×1092毫米 1/16
印 张 7.5
版 次 2006年2月第1版
2006年2月第1次印刷
书 号 ISBN 7-5343-7338-7/G·7023
定 价 7.08元
邮购电话 025-85400774,8008289797
批发电话 025-83260747,83260767
盗版举报 025-83204538

苏教版图书若有印装错误可向承印厂调换
欢迎邮购,提供盗版线索者给予重奖

前 言

本书是根据普通高中化学课程标准的要求,配合江苏教育出版社出版的高中课程标准实验教科书《有机化学基础(选修)》而编写的,供广大中学化学教师教学时参考。在本书编写过程中,作者仔细研究了教科书的编写思路,充分吸收了实验区广大化学教师的教学经验,力求使本书更具有针对性和指导性。

本书以教材的章节为序,设置的主要栏目有【学习目标】、【课时建议】、【编写思路】、【教学建议】、【疑难解析】、【实验指导】、【习题研究】、【参考资料】等。其中【教学建议】在帮助老师把握教材内容的基础上,从教与学两方面提出思路和建议,并附有若干教学设计片断供教师参考;【实验指导】对教材中的有关实验作进一步的说明和解析,并提出操作方面的建议或参考的实验方案;【疑难解析】从知识延展、教学组织和实验设计等方面提出具体的要求,帮助教师更好地把握教材的体系;【参考资料】从化学学科发展史、有机化学研究成果的应用、有机化学知识的拓展、有机化学和社会可持续发展的关系等方面提供教学素材,帮助教师更好地理解教材,合理地组织教学过程。

编写和使用高中化学课程标准实验教材,对编者和化学教师而言都是一项新的、充满挑战的工作。根据新的课程理念和实验教材进行化学教学改革,需要广大化学教师的积极参与和努力创新。我们认为,与必修课程相比,选修课程在内容组织、教学方法方面有更大的灵活性,因此本书提供的教学思路 and 教学素材仅供老师们参考,不要以此束缚第一线老师的教学创造性。我们衷心期望,在使用高中化学选修教材的过程中,广大教师积极发挥自身的聪明才智,在实践中取得更多的成果。

本书由王祖浩、张天若主编,参加初稿执笔和修改的有钟志健、毛明、王艳春、朱建宝、李芳、蔡子鸣、张军富、王朴等同志,最后由王祖浩统稿。

限于编写时间和作者的水平,本书难免存在不当之处,恳请广大读者批评指正。联系地址:南京市马家街 31 号;邮编:210009; Email: gzhx@1088.com.cn。

编 者

2006 年 1 月

目 录

专题 1 认识有机化合物	1
第一单元 有机化学的发展与应用	1
第二单元 科学家怎样研究有机物	8
专题 2 有机物的结构与分类	17
第一单元 有机化合物的结构	17
第二单元 有机化合物的分类和命名	27
专题 3 常见的烃	35
第一单元 脂肪烃	35
第二单元 芳香烃	45
专题 4 烃的衍生物	56
第一单元 卤代烃	56
第二单元 醇 酚	64
第三单元 醛 羧酸	76
专题 5 生命活动的物质基础	85
第一单元 糖类 油脂	85
第二单元 氨基酸 蛋白质 核酸	97
附录 教材习题参考答案	107

专题 1 认识有机化合物

“认识有机化合物”是《有机化学基础(选修)》课程中介绍有机化学发展、应用概况以及有机物基本研究方法的一个专题,可以说是《有机化学基础(选修)》的绪论部分。专题 1 的目的是帮助学生认识有机化学对促进社会进步和提高人类社会生活质量所发挥的重大作用,进一步培养学生学习和研究化学的志向,使学生初步了解研究有机化合物的组成、结构及有机化学反应的方法和工具,让学生对有机化学有整体性的认识。

本专题由 2 个单元组成。第一单元“有机化学的发展和应用”,以有机化学发展历程为线索,以日常生活中接触到的有机物为着眼点,使学生认识有机化合物在人类生活和社会经济发展中的重要意义;第二单元“科学家怎样研究有机物”,从有机化合物的组成、结构及有机化学反应三个方面简单介绍了有机化学的基本研究方法,有基团理论、元素分析法、核磁共振法、红外光谱法、质谱法、同位素示踪法和现代物质分析方法等,并简要说明了各种方法的原理及需要使用的相关仪器,此外还用较大篇幅介绍了手性分子的知识。

本专题的知识内容较生动,易激起学生探究欲望,应充分利用学生对生活中具体有机化合物的感性认识,发挥他们的学习主动性,可通过展示有机化合物实物、使用多媒体软件和录像视频等直观手段让学生知道有机化合物是现代社会赖以发展的重要基础物质之一,有机化学是许多新兴研究领域的重要基础学科之一,了解研究有机化学的方法和工具。通过“化学史话”、“调查研究”、“交流与讨论”和“拓展视野”等形式,使学生对有机化学的感性认识转化为知识和技能,并内化到其情感态度与价值观中。

第一单元 有机化学的发展与应用

一、学习目标

1. 了解有机化学的发展简史,知道人类对客观事物的认识是循序渐进、螺旋上升的过程。
2. 通过对有机化学与日常生活、工农业生产、生命科学等结合较紧密的内容的交流与讨论,使学生认识到人类生活离不开有机物,有机化学与其他学科的交叉渗透日益增多,是许多新诞生领域的研究基础。
3. 通过调查研究、查阅资料等探究活动,了解有机化学的发展现状,进一步培养学生学习和研究化学的志向。

二、课时建议

有机化学的发展与应用 1 课时

三、编写思路

以“有机化学的发展与应用”为题,希望能从开篇的内容选择上改变中学有机化学内容多年不变这种不符合有机化学发展客观现状的情况,目的在于关注呈现有机化学基本知识的同时,还注重将有机化学知识与生产、生活的实际相联系;从有机化学学科的视角认识有机化学

发展轨迹的同时,也强调有机化学对社会发展的功能,即有机化学在提高人类生活质量、改善生存环境、解决发展问题的过程中所起的巨大作用。

本单元编写中不仅注意选择了有机化学发展新趋向的一些内容,如药物化学、基因技术等前沿领域介绍,也注意选择了与学生生活情境相结合并适于探究的课程内容,如“谈谈你在日常生活中接触到的有机物”、“查阅有关资料,了解有机材料的组成、性质及其发展现状”,增强学生的主动参与性和探究兴趣,激发他们的探究愿望,使学生的科学素养得到进一步提高。

四、教学建议

《普通高中化学课程标准(实验)》中对本单元的学习提出的要求是:认识有机化学在人类生活和社会经济发展中的重要意义。

1. 教学设计思路

(1) 重视化学史教育,提高学生科学素养

化学史中涉及的思维方法很多,除了分析、综合、归纳、演绎等一些基本思维方法,还有直觉思维和灵感思维等一些非逻辑思维,而且一个发现往往是各种思维方法综合作用的结果。化学史不仅如实地记录了影响化学发展的重要事件,系统地阐述了化学发展的历程,而且向人们展示了化学家们揭开化学现象规律的背后所进行的思维活动和所采用的科学方法,以及他们所具备的科学精神和呈现出来的科学品德。可以说化学家们不仅推动了自然科学的发展,而且在人类思想史上也具有深远的影响。通过化学史的学习,同学们不仅要积累化学知识,而且要学习科学家们敬业、继承和创新的精神。

(2) 教学内容的组织应注重与其他学科相联系

尝试将有机化学与其他学科作初步的整合。生命科学、材料科学等学科和有机化学有着天然的联系,因此,在教学组织上将有机化学知识与生命科学、材料科学等学科相联系的内容概括性地介绍给学生。

(3) 依托学生的生活经验,培养学习兴趣

用源于学生生活经验的素材组织教学。生活中有许多熟悉的物质与有机化学密切相关,如燃料石油液化气、天然气,塑料、橡胶等石油化工产品,人造血管、液晶等有机功能材料,菠萝香气中的酯、丁香油中的酚等自然界常见物质。这些物质的性质和用途、来源和合成等都是学生感兴趣的内容。利用生活中有意义的化学问题情境,增进学生探究问题的愿望。

2. 教学设计片断

片断 认识有机物

【教师活动】教师引导:有机物与生活、生产息息相关,从历史发展的角度认识有机物的概念。

多媒体演示:① 原始社会末期,古人已开始用谷物酿酒制醋。

② 我国周代已使用靛蓝、茜草等天然染料染布。

③ 史料记载,公元前1世纪我国出现第一批天然气井——能源利用。

④ 西汉初期发明造纸。

⑤ 我国3000年前以粮酿糖。

⑥ 更早食用植物油和动物油——油脂利用。

⑦ 公元前1世纪发展本草医学。

19世纪30年代,欧洲经历空前技术革命,有机化学空前发展:

- ① 纺织工业需大量染料,需人工合成出更多更好的有机染料。
- ② 煤焦油污染已成公害,必须加快进行有机分析和有机物分离。
- ③ 德国化学家维勒首先人工合成出尿素,李比希在有机分析方面做出杰出贡献。

【学生活动】将自己知道的化学史知识相互交流,最终达成共识:古代对有机物的认识,主要基于实用的目的,与衣食住行等有关。由于当时有机物只能从动植物中取得,如糖类、蛋白质、油脂和染料等,因此人们称这类化合物为有机物。现在人们不仅合成出自然界中存在的有机物,而且能合成出自然界中不存在的有机物。有机物这一名称,早已失去原来的意义。从动态化学的角度,认识有机物概念的发展和化学家的贡献。

【教师活动】写出尿素和碳酸的结构式,请学生分析、比较两者的区别与联系。

【学生活动】通过结构的比较,认识到有机物与无机物的区别,知道有机物与碳元素的关系。

【教师活动】请同学们说说在日常生活中接触到的有机物,体会人工合成的有机物对人们的生活有哪些影响。

【学生活动】从身边的有机化合物说起,体会化学家是如何为人类社会合成新“自然界”的。

【教师活动】请同学们课后分为五组,分别查阅有关有机材料中的医用材料、光功能材料、工程材料、黏合剂、涂料等资料,分析它们的组成、性质、发展状况,了解这些合成材料在哪些方面改善了人类的生活质量以及它们是如何影响人们生活习惯的。

五、疑难解析

有机物在性质上与无机物有哪些不同?

(1) 易燃,大多数有机物(除少数卤代烃外)都易燃烧,如酒精、汽油、液化气等都是日常使用的燃料。而大多数无机物都不易燃烧。

(2) 有机物大都是气体、液体或低熔点的固体,熔、沸点都比较低。大多数无机物晶体是依靠正、负离子间作用力(离子键)存在,离子间的引力较大,而且离子排列有序,形成晶格,破坏它需要克服晶格能。因此,无机物的熔、沸点较高。而有机物是分子排列而成的,靠微弱的分子间作用力(范德华力)来维持,较易受到破坏,故有机物的熔、沸点一般都较低。

(3) 有机物大多难溶于水。有机物在溶剂中的溶解性遵循“相似相溶原理”,即极性相近的物质可以相互溶解。大多数有机物的极性均较小,因而难溶于极性较大的水中。溶解有机物要用极性较小的有机溶剂。

(4) 反应速率较慢。无机反应速率一般很快,而有机反应少则几小时,多则几天,甚至几年才能完成。有机反应多是分子反应,反应分子应达到较高的能量,高到足以破坏有机分子中的化学键才能反应,故有机反应大多较慢。不是所有的有机反应都较慢,也有部分有机反应进行得十分迅速。如有机炸药(TNT、硝化甘油等)的爆炸反应、有机物蒸气的燃烧等反应。

(5) 有机反应的产物复杂、产率低。有机物的结构复杂、反应活性中心相对较多,反应时常不能局限在某一特定部分,这使反应结果比较复杂,常伴有副反应发生,产物种类较多,反应的产率一般较低(不能按照反应式定量进行)。对于一个无机反应,产率一般可达90%~100%;对于一个有机反应,产率若能达到理论产率的60%~70%就是比较满意的结果了。

六、参考资料

1. 20 世纪有机化学发展概况

有机化学作为一门科学是在 19 世纪产生的。20 世纪,有机化学在其成就和观点方面都经历了巨大的变化。20 世纪初,它受德国人的支配,就德国之外的有机化学家来说,他们能得到承认通常都是由于他们在某一所德国大学里学习过,而未能在德国接受 2 年博士学位研究的年轻人,一般就满足于在某一德国毕业生手下在本国进行学习。

德国有机化学从 1860 年以来一直成果显著。大量的化合物都是在德国合成的,在“年鉴”上记载着好几百种这样的化合物。但这并不意味着德国化学家仅仅是受雇去做单调乏味工作的出租马车,他们的化学反应知识是广泛的,他们对反应的应用往往表明他们有深远见识。德国化学工业的影响不断刺激着新化合物的合成,那里的工作条件一般非常适宜,学生的持续流动使得生产水平很高。这种情况一直延续到第一次世界大战甚至更晚些时候。

德国有机化学家并不忽视理论内容,只是不常深入地研究它们。要制备的化合物非常多,因此单凭经验研究一般就足够了。新型的物理化学家可能会关心理论内容,但有机化学家却时常夸口说:他知道这个内容的答案已经 20 年了。

第一次世界大战并没有大大改变德国的有机化学状况,但却使其他各国发生了深刻变化。由于那时德国化学工业占支配地位,特别是在有机化学品领域,所以协约国找不到合成染料、药品、溶剂以及其他许多必需物质,他们不得不以极快的速度建立起化学工业,并且到战后也还没忘记这一教训。各国化学工业的兴起受到了保护,它的发展受到鼓舞。从而本国自己的专业化学家也逐渐成长起来,依赖德国人的状况被打破了。直到 20 世纪 30 年代,虽然年轻人仍盼望去德国学习,但他们已不再把它看得像以前那样重要了。

第一次世界大战后,有机化学的领导权开始转移到瑞士、英国和美国。有机化学家中除了德国人维尔施泰特、库恩、文道斯和布特南德外,已有瑞士人卡勒尔、鲁济卡和普莱洛格,英格兰人鲁宾逊、海尔布伦、英戈尔德和托德,苏格兰人霍沃思、伯迪和欧文,美国人柯南特、亚当斯、吉尔曼、菲塞尔和伍德沃德等。

直到 1925 年,有机化学还和芳香族化学差不多。煤焦油在煤气灯时代是一种易得的原料,而当电灯变得越发重要时,煤的干馏却没有加快步子以跟上化学工业的需要,因此工业家们就转而寻求其他原料来源。人们很快就认识到:天然气、石油和像乙醇、丁醇及丙酮那样的发酵产物是很好的有机物来源。因此脂肪族化学开始比以前受到更多的注意。以前那个时代,化学家们更乐于研究通常会生成具有固定熔点的结晶物质的芳香族化合物,而放弃那些常常是油状甚至是焦油状的脂肪族化合物。

自 1925 年以来,仪器的改进已使有机化学成为一项较为系统的研究工作。坚固的硼硅玻璃器皿、磨口玻璃接头、加热罩、电磁搅拌器、高效便利的真空泵、分子蒸馏器、色层法及同位素示踪剂都是新发明的应用,用它们更易控制合成和分离操作。特别是红外光谱和核磁共振谱的应用,加快了分析和鉴定的速度。

新技术、新试剂和新溶剂使以前耗时长或不可行的反应有可能进行,高压氢化、臭氧化和选择催化就是其中的几个例子。

在合成中用做原料的化合物也较容易获得了。在许多实验室里让学生用常见药物制备常见化合物,过去曾一度被认为是一种很好的训练。然而,这种训练对于实验化学家却是不合理的,而使用某些复杂化合物作原料对有机合成倒具有真正的益处。1916 年,伊利诺伊大学的

C. G·德利克和他的学生花了一个夏天的时间合成了大量较不常见但却有广泛用途的有机化合物。2年后,依斯特曼·柯达公司的 C. F. K·米斯宣布该公司计划开始生产广泛用于合成但不是供一般使用的有机化合物。这一商业冒险非常成功,该公司的有机化学部在其 1960 年的产品目录中列举了 4 500 多种化合物。其他公司也开始进入这一特殊化合物领域。必需化合物的合成问题还刊载在《有机合成》刊物上。《有机合成》是一本刊载合成各种化合物精密方法的年刊,它也是由伊利诺伊大学的研究工作成果,该刊第一卷出版于 1921 年,是由 R·亚当斯(1889~1971 年)编辑的。

基于电子学说的新理论观点使科学家能更好地了解有机化合物的反应中心、反应机理、催化效应、活度差异及类似的问题。这种观点已使得伍德沃德在证实了萝芙藤属的结构后一年之内就合成了它。

当然,化学工业对纯有机化学的影响也是不容忽视的。通过雇用大批有硕士和博士学位的化学家,化学工业就能促进有机化学的研究,并增加其科研项目。

20 世纪内,有机化学从基本理论到方法都有长足的进步,显示出了蓬勃发展的势头。20 世纪末出现了重视分子功能的转折。有机化学在和生命科学、材料科学相结合的过程中将进入一个新的高涨时期,对它的内在科学规律性、反应活性的认识将进一步深入,对有机合成方法的研究也将有进一步的发展。

有机合成化学经历了百余年的发展,特别是近 20 多年的进步,选择性合成反应在一定的结构范围内获得了很大的成功,有机合成的逻辑设计得到广泛的应用,计算机辅助设计正在为合成化学家提供有实用价值的有效手段。人们认为,任何复杂分子、天然的或非天然的,都可以在合成化学家手中制得(尽管研究的时间有时不免太长),维生素 B₁₂ 和海葵毒素的合成是其中的代表。

生物有机化学目前已成为研究热点。催化性抗体、催化性核酸、全新蛋白质等的出现,充分展现了化学工作的能动性。随着有机化学和分子生物学的进展,将有更多生命过程的环节得以用有机化学语言表达。

20 世纪后期分子间的非共价键的相互作用受到重视,产生了新的主-客体化学或超分子化学,并发现了有特殊功能的分子集合体。在生命体系中广泛存在的分子间相互作用的研究将得到较大的发展,生物大分子对受体的识别以及在催化反应、物质分离、材料科学等诸方面的应用将会产生重大作用。

2. 人工合成尿素的首创者维勒

弗里德里希·维勒是德国著名的有机化学家,1800 年 7 月生于德国莱茵河岸上的埃施耳亥姆,这个地方在法兰克福市附近。弗里德里希·维勒的父亲是当地有名气的医生,为人性格内向,性情沉着而稳重。他特别喜欢自己的儿子,非常关心他的成长,为了把他培育成才,父亲处处严格要求、细心指导孩子。少年时代的维勒喜欢诗歌、美术,还特别爱好收藏矿物标本。中学时代,在各门自然科学中,他最喜欢化学,尤其对化学实验感兴趣。

1824 年,维勒着手研究制取氰酸铵的最简便的方法。他首先让氰酸和氨气这两种无机物进行反应。结果使他感到意外,生成物不是氰酸铵,而是草酸。他多次重复这一实验,结果仍然一样。于是改用氰酸与氨水进行复分解反应,企图制得氰酸铵,结果他注意到“形成了草酸及一种肯定不是氰酸铵的白色结晶物”。他分析了这种白色物质,证明它确实不是氰酸铵。因为它与苛性钾反应,并不放出氨,它与酸反应,也不能产生氰酸。因此,维勒肯定,他发现了一

种与氰酸铵不同的新物质。那么,这白色晶体究竟是什么呢?

直到1828年,维勒用当时最先进的实验分析方法,证实了他在4年前发现的白色晶状物质是尿素,他还发现,用氯化铵与氰酸银或用氨水与氰酸铅反应,都能得到比较纯净的尿素。维勒感到无比兴奋,经过三四年的艰苦工作,他终于实现了由无机物人工合成尿素的设想。他把这一成果写成论文,题为“论尿素的人工制成”,发表在1828年《物理学和化学年鉴》第12卷上。

这篇论文引起了化学界的一次震动。因为在18世纪至19世纪初,生物学和有机化学领域中普遍流行着一种生命力论。该理论认为有机物只能依靠一种生命力在动植物有机体内产生,在生产上和实验室里,人们只能合成无机物质,不能合成有机物质,尤其是由无机物合成有机物更不可能。贝采利乌斯曾认为,许多化学定律对有机物不起作用。因此,维勒的成就在公诸于世后,立即产生了巨大反响,不少人为之欢呼,纷纷祝贺。但同时也遭到了许多人的反对。贝采利乌斯最初听到这个消息时,幽默地讽刺说:“能不能在实验室里造出一个孩子来?”

人工合成尿素,不仅为维勒本人赢得了荣誉,这一发现在化学史上也具有重大意义。首先,人工合成尿素又一次提供了同分异构现象的早期事例,成为有机结构理论的实验证明。其次,这一发现强烈地冲击了形而上学的生命力论,为辩证唯物主义自然观的诞生提供了科学依据,它填补了生命力论制造的无机物同有机物之间的鸿沟。恩格斯曾指出,维勒合成尿素,扫除了所谓有机物神秘性的残余。第三,人工合成尿素在化学史上开创了一个新兴的研究领域。尽管这一发现最初仅限于孤立的个别事例,而且在生命力论者看来,尿素不是真正的有机物,只是动物机体的排泄物并易于分解成氨和二氧化碳,是一种联系有机物和无机物的过渡产物,真正的有机物绝不能人工合成。但维勒提出的有机合成的新概念,促使了以后关于乙酸、脂肪、糖类物质等一系列有机合成的成功。因此可以说,维勒开创了一个有机合成的新时代。

3. 化学史上的双子星座——李比希与维勒

李比希和维勒出身于不同的家庭,经历了不同的成长道路,有着完全不同的性格和教养。李比希中学辍学,大学受到的教育也不完全,受化学中传统观念的影响比较小,因此他敢于标新立异,创立新说。充满幻想的思维方式和狂热的钻研精神,使他像一员冲锋陷阵的猛将。当一个问题出现时,他总是大刀阔斧地进行剖析,不达目的决不罢休。尽管由于主观武断曾经犯过不少错误,但他却敢于正视和勇于改正错误。维勒则完全属于另一种类型的学者。良好的家庭教育,使他从小养成了一种谦虚谨慎和温良敦厚的性格。他处事冷静,总是经过深思熟虑而后立说,从不急于下结论。他考虑问题细致周密,善于根据预先制定的计划进行精雕细刻的研究。一旦取得了成果,也并不忙于发表,而是进行反复验证,直到再也找不到任何纰漏和可疑之点。这充分体现了他坚毅沉着和足智多谋的学者风范,与李比希风风火火的性格形成了鲜明的对比。但性格上的巨大差异并没有成为他们交往合作的障碍,追求真理的共同愿望使两颗崇高的心灵紧紧地结合在一起,为化学的发展开辟了一片肥沃的绿洲。他们在关于安息香酸的一系列研究中发现了苯甲酰基,为基团论学说提供了有力的实验依据;通过对氰尿酸的精心研究,搞清了它的组成和性质;制备了尿酸的多种衍生物;他们还研究了苯六甲酸、苦扁桃油、那可汀、配糖体、乳浊液;一起编辑了对化学发展有着重大影响的化学辞典、李比希化学年鉴,联名发表了几十篇极有价值的有机化学方面的学术论文。李比希和维勒在科学研究上相互信任,相互尊重,配合默契,以至达到了不分你我的程度,从未在优先权

问题上发生过任何不愉快。就是在各自独立的研究中也饱含着同伴的大力支持、热情鼓励和建设性的意见。

李比希创立了有机化合物的经典分析法,奠定了有机化学的基础;开创了农业化学,被誉为“农业化学之父”;改革了德国大学化学教育,培养了大批优秀的化学家,成为闻名世界的“吉森学派”带头人。由于一系列卓越贡献,他被誉为“德国化学之父”。

维勒一生主要从事无机化学的研究。他于 1827 年发现和制得了金属铝,又发现了铍和钇,分离出硼和硅,发现和制备了许多无机物。在有机化学领域,除了与李比希的共同研究外,他的最大贡献就是第一次用人工的方法合成了有机物尿素,给长期统治化学界的“活力论”以致命一击,开创了有机化学发展的新时代。李比希为朋友的伟大发现而欢欣鼓舞,并以理论家的目光首次阐明了这一发现的普遍意义,“我认为维勒的尿素和贝采利乌斯的葡萄糖(与酒石酸的异构现象),这两项发现正是有机化学科学的开端”。

4. 中国合成结晶牛胰岛素引起强烈反响的原因

(1) 中国的合成产物,各项指标均过硬。胰岛素是由 51 个氨基酸组成 2 条肽链而构成的蛋白质。这两条链分别叫 A 链和 B 链。A 链 21 个氨基酸, B 链 30 个氨基酸。A、B 两条链间有 2 个硫硫键, A 链上另有 1 个硫硫键。天然胰岛素是动物胰腺的分泌物,有调节糖代谢、降低血糖的功能。不同动物的胰岛素有种属差异性,其主要表现是 A 链第 8、9、10 位的氨基酸及 B 链氨基端区与羧端区的氨基酸有所不同。中国合成的胰岛素是牛胰岛素,合成的结晶产物,其结晶形状、层析、电泳、酶解图谱均与天然的一致,活力为 87%。这些数据雄辩地说明,中国合成结晶牛胰岛素的工作非常出色,在世界上遥遥领先。

(2) 中国闯过了许多异乎寻常的难关,做了前人没有做的事情。1955 年,当桑格第一次阐明胰岛素化学结构时,英国《自然》杂志预言:“合成胰岛素将是遥远的事情”。说实在的,他们的预言并不很保守。但是,谁能想到仅仅 3 年时间,中国人就敢于做出跨越“遥远”的决定。

在合成时,首先遇到的是氨基酸的大量供应问题。为此,中国科学院生物化学研究所(简称生化所)组织了技术小组,从无到有地生产出十几种氨基酸,结束了国内不能自制整套氨基酸的历史。其次是多肽的合成问题。20 世纪 50 年代末期,中国只有合成 8 肽的基础,国际上也只能合成 13 肽,而一条肽链是 21 肽,另一条肽链是 30 肽。第三是天然胰岛素的拆合工作,国际上还没有成功的经验。第四是多肽的合成和拆合过程中还遇到 3 个硫硫键的问题。此外,在几百步的合成工作中,还有大量的保护基及其他试剂的制作和使用条件的摸索;合成工作中所需的一整套蛋白质分离分析技术,也需要建立和提高。

瑞典乌普萨拉大学生物化学研究所所长、诺贝尔奖获得者、诺贝尔奖委员会主席蒂萨利乌斯(Tiselius)1966 年 3 月到生化所参观了胰岛素的工作。他说:“美国、瑞士等在多肽合成方面有经验的国家未能合成它(指胰岛素),也不敢去合成它。你们没有这方面的专长和经验,但你们合成了,你们是世界第一,这使我很惊讶。”蒂萨利乌斯回国后给曹天钦教授来信,又一次表达了同样的赞叹之情。他在归国途中,适逢我国第 3 次核试验成功,他就此事答瑞典记者时说:“核能力说明了中国的进展,但更有说服力的是胰岛素。因为,人们可以在书本中学习制造原子弹,但不能从书本中学习制造胰岛素。”

(3) 这是人类认识生命历程中的一个划时代的进步。多少年来,人们通过各种手段,沿着不同路线,艰难地揭示着生命的奥秘。分子生物学在开启这个自然之谜中起着重要的作用。

1828年,德国化学家维勒(F. Whler)用化学方法合成了尿素,这是人工合成的第一个有机分子,但这毕竟是个小分子。胰岛素的合成则向人们宣布,人工合成蛋白质的时代开始了。蛋白质的性质与功能,不仅取决于它的一级结构,而且与它的高级结构有关。中国合成的胰岛素,活力在80%以上,这说明该合成物不仅一级结构和天然的相同,而且高级结构也与天然的一致。这表明蛋白质的高级结构取决于一级结构,这一结论在分子生物学理论上也有重大贡献。

第二单元 科学家怎样研究有机物

一、学习目标

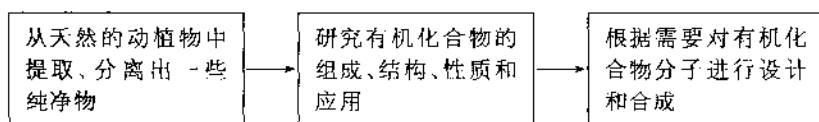
1. 知道如何确定有机化合物的最简式,了解元素分析仪的工作原理。
2. 了解李比希提出的基团理论,体会其对有机化合物结构研究的影响。
3. 能用 ^1H 核磁共振波谱图分析简单的同分异构体,知道核磁共振波谱法、红外光谱法、质谱法和紫外光谱法等用来研究有机化合物结构的方法。
4. 了解手性化合物,能区分出手性分子。
5. 认识反应机理在有机化学反应研究中的重要性,能用同位素示踪法解释简单的化学反应。

二、课时建议

有机化合物组成的研究	0.5 课时
有机化合物结构的研究	1 课时
有机化学反应的研究	0.5 课时

三、编写思路

科学的研究方法和技术是探索物质世界的有力工具,人类探索有机化合物的研究经历如下:



所以本单元在进行编排时,按照这样的思路由简单到复杂地分别介绍了有机化合物的组成、结构以及有机化学反应的研究方法和相关仪器装置的使用,从整体上把握当今有机化学研究状况;当中穿插了与有机化学相关的诺贝尔奖的研究成果,使学生了解有机化学领域的重大突破。本单元中提供了2001年、2002年诺贝尔化学奖的资料,引导学生不仅关注身边的化学,还应关注化学的重大突破,让学生初步学会化学中对有机物进行科学探究的基本思路和方法,初步形成对有机化学领域的学习兴趣。

本单元“有机化合物组成的研究”部分介绍了有机化合物组成的研究方法,重点介绍了李比希法分析碳、氢元素含量的仪器装置与原理。

本单元“有机化合物结构的研究”部分介绍了李比希对“基团”概念的贡献,以及现代化学测定有机化合物结构的分析方法。如光谱分析法是现在测定有机化合物结构的主要方法,仅用微量的样品即可准确、快速地测定出有机化合物分子的结构。介绍光谱分析法的目的在于

让学生明白,现代科学技术的发展为有机物分子结构的测定提供了许多先进的手段,从中感受到技术的进步对科学研究的巨大促进作用。通过“资料卡”中手性分子的介绍,拓展学生对物质世界的认识,为后面有机化学的展开学习作了铺垫。

本单元“有机化学反应的研究”部分着重介绍了有机反应研究的重大突破。在“交流与讨论”栏目中介绍有机化合物合成的重要理论——“逆合成分析法”,学生在交流中体会有机化学中重要的思维方法。以氯气和甲烷的反应机理为例,引出研究反应机理的作用——“有助于我们更好地认识反应的实质,更恰当地运用有机反应”,进而在“问题解决”栏目中介绍研究有机反应历程的重要手段——同位素示踪法,目的在于开拓学生学习有机化学的视野,体会科学的研究方法。

四、教学建议

《普通高中化学课程标准(实验)》中对本单元的学习提出的要求是:

(1) 通过对典型实例的分析,初步了解测定有机化合物元素含量、相对分子质量的一般方法,并能根据其确定有机化合物的分子式。

(2) 知道通过化学实验和某些物理方法可以确定有机化合物的结构。

根据教材编排的相关活动与探究建议有:

(1) 观察实验:李比希法分析碳、氢元素含量的仪器装置与原理。

(2) 查阅资料或观看影像:质谱仪、元素分析仪在有机化合物组成分析中的应用。

(3) 观察:同分异构体的红外光谱和核磁共振图谱。

(4) 阅读与讨论:手性化合物的合成与应用。

1. 教学设计思路

本单元内容具有总论的功能,不能一步到位,教学实施过程中要把握好循序渐进的程度。在教学中要将基于课内讨论、探究与课外指导学生阅读教材等多种教学方式相结合。

教学中要尽量做到深入浅出,突出每一种光谱分析方法的功能和作用。不要求学生掌握紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱的原理,不应要求学生分析每条谱线所代表的意义;仅要求学生通过阅读核磁共振图谱来区分简单同分异构体的结构,这部分内容只作一般了解即可。

让学生查阅资料或登陆网站,查询还有哪些与有机合成有关的发现和创造获得了诺贝尔化学奖,看一看与有机合成有关的奖项占百年诺贝尔化学奖的比例,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。

本单元拓展性栏目如“拓宽视野”、“资料卡”等较多,旨在开阔学生知识面,加深其对相关知识的认识程度,栏目内容对学生不作基本要求,可以为学生选学内容,教师应视具体情况而定。

2. 教学设计片断

片断 如何用核磁共振法研究有机化合物的结构

【教师活动】引入:同学们有过去大医院看病的经历吗?是否看到过一个大房间外标有“核磁共振”的字样?

录像视频:介绍核磁共振成像技术。(核磁共振成像的“核”指的是氢原子核,因为人体约70%是由水组成的,核磁共振成像即依赖水中的氢原子。当把物体放置在磁场中,用适当的电

磁波照射它,使之共振,然后分析它释放的电磁波,就可以得知构成这一物质的原子核的位置和种类,据此可以绘制成物体内部的精确立体图像。核磁共振成像技术以无辐射损伤、无破坏性、无试剂侵入并能从分子水平到整体脏器系统地研究活体和动态过程等一些突出的优点而受到科学界的高度重视,发展相当迅速,使这一新的医学影像诊断技术迅速地在各国的医疗中心和大中型医院普及起来,成为临床诊断的重要工具)

看来医院里的“核磁共振”事实上是指“核磁共振成像”,它所运用的原理是核磁共振。核磁共振法应用范围广泛,现在我们就用核磁共振法来研究有机物的结构。

【学生活动】看视频资料,了解核磁共振法的重要性,知道“核”通常指的是 ^1H 核。

【教师活动】提问:乙醇分子中有几种不同化学环境的氢原子?

【学生活动】思考后回答:有3种不同化学环境的氢原子。

【教师活动】投影:教材图1-9(该 $^1\text{H-NMR}$ 是经过处理的,便于学生在初学谱图时能够抓住关键)。

氢原子附近的基团不同,其表现出的核磁性也会不同,代表核磁性的特征峰在核磁共振谱图中横坐标的位置也就不同。请同学们判断教材图1-9中哪一个是乙醇的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图?

【学生活动】相互交流、讨论并做出判断,说明理由。

五、疑难解析

为什么要研究生物大分子分析法?

细菌、植物、动物以及包括人类本身在内的所有生物体,几乎都是由几种相同类型的生物大分子所支撑,其中作为生命支柱的蛋白质,不仅各自具有特定的结构,而且又在细胞中扮演各自特定的角色,体内发生的各种化学变化都要有酶这种生物催化剂参与,而几乎所有的酶都是蛋白质。

蛋白质的生物合成主要由核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)控制,如果它们的分子结构发生某些改变、损伤或缺欠,除可导致遗传性的分子病外,还可引起如早老痴呆的阿尔茨海默氏症、疯牛病以及肿瘤等疾病。

早在100多年前,德国化学家E·费歇尔就说过:“疾病带给人体的伤害能否通过物质代谢加以调节?炼金术士梦寐以求的灵丹妙药能否成为现实?要获得这些知识就需要用有机化学作为手段,这是摆在广大化学家面前的崇高任务。”为此,如果能通过生物大分子的结构分析、快速查明病因再进行治疗,这不仅是化学家的崇高任务,也是医学界的夙愿。

六、习题研究

分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ 的二元混合物,如果在 $^1\text{H-NMR}$ 谱上观察到氢原子给出的峰有两种情况:第一种情况的强度是3:3;第二种情况的强度是3:2:1。由此可推断混合物的组成可能是_____ (写结构简式)。

【解析】混合物是由分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ 的两种有机物混合而成,由各类有机物的通式可初步判断该有机物可能是饱和一元羧酸、酯或含羟基的醛或酮。第一种有机物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱中有两组信号峰且强度为3:3,则此 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ 中有两种不等性氢原子,每种都有3

个等性氢原子,由此得出结构简式为 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\overset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_3$ 。另一种有机物有三组信号峰,强度之比为3:2:1,说明此有机物中有三种不等性氢原子,且个数比为3:2:1,由此推测其结构

中含有 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{OH}$ 或 $-\text{CHO}$ 等基团,所以结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{OH}$ 或 $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 等。

七、参考资料

1. 核磁共振波谱法

1945年,美国斯坦福大学 F. Bloch 和哈佛大学 E. M. Purcell 分别领导两个小组同时独立观察到核磁共振(nuclear magnetic resonance, NMR),他们两人因此荣获了1952年诺贝尔物理学奖。50多年来,核磁共振不仅成为一门有完整理论的新兴学科——核磁共振波谱学,而且,在这50年间已有12位科学家因对核磁共振的杰出贡献而获得诺贝尔奖,充分说明了核磁共振的重要性。

普通红外光是指波长在 $2\sim 15\ \mu\text{m}$ 的电磁波,紫外光(又称近紫外光)是指波长在 $200\sim 400\ \text{nm}$ 的电磁波,核磁共振(NMR)是指频率在 $60\ \text{MHz}$ 以上(波长在纳米级)的低能量电磁波与物质原子核相互作用的一种物理现象。紫外光的能量较大,故当它照射到分子上时,会引起分子中价电子能级的跃迁。红外光的能量较低,它只能引起分子中成键原子核间振动和转动能级的跃迁。核磁共振波的能量更低,它产生的是原子核自旋能级的跃迁。原子核除了具有电荷和质量外,约有半数以上的原子核具有自旋。由于原子核是带电荷的粒子,旋转时即产生一小磁场。这些原子核的能量在强磁场中将分裂成两个或两个以上的量子化能级。当适当波长的电磁辐射照射这些磁场中的核时,原子核便在这些磁诱导能级之间发生跃迁,并产生强弱不同的吸收讯号。

核磁共振仪主要由磁体、谱仪、探头和 workstation 四部分组成。磁体的作用是提供一个稳定的高强度磁场,目前商业核磁已经能够提供 $900\ \text{MHz}$ 的超强磁场。谱仪用于供给固定频率的电磁辐射。试样管安放在试样探头中,可使试样管固定在磁场中某一确定的位置。接受线圈和传送线圈也安装在试样探头中,以保证试样相对于这些组件的位置不变。试样探头还装有气动涡轮,能使试样管绕其轴迅速旋转,以减少磁场不均匀影响。workstation 用于发出指令和处理数据。

核磁共振在化学分析中正发挥着越来越大的作用,它不仅是一种研究手段,也是常规分析中不可缺少的一种手段。用它可以对样品进行定性和定量的分析,确定反应过程及反应机理。用它还可以研究各种化学键的性质,研究溶液中的动态平衡,测量液体的黏度,确定各种物质在生产过程中的一些其他性质和控制生产流程等。利用 H 、 C 、 N 、 P 等核磁共振谱确定有机化合物分子结构和变化,原子的空间位置和相互间的关联。核磁共振可用于高分子化合物聚合度的研究,用于高分子材料在变温条件下分子结构的动态变化研究,用于测定自扩散系数、化学交换系数随温度变化的研究。利用核磁共振方法有可能解决某些属于分子结构和晶体结构的问题,有可能研究固体中分子运动的性质,研究结构相变(例如铁电体的结构相变),研究磁性材料中不同晶格位置上的超精细场等。利用核磁共振方法研究硅酸盐材料中硅结构的变化,可以知道水泥中硅的聚合度。

1953年,生物学上出现了一次引人注目的重大突破——揭示了遗传之谜,发现了核糖核酸是遗传的物质基础,从而使生物学进入了第三个发展阶段,即分子生物学阶段。生物学之所

以发展到这一阶段,主要是引入了大量的高精密实验观测和检测手段,如核磁共振谱仪、色谱仪、激光发射光谱仪等。生物中的有机相酶促反应、药物合成、生化反应及分离过程、杂环化学、电合成化学及环境生物治理等,恰是核磁共振谱仪在生物学、药物学和环境化学上发挥重要作用的领域。

2. 诺贝尔奖与不对称合成

自然界里有很多手性化合物,这些手性化合物具有两个异构体,它们如同实物和镜像的关系,通常叫做对映异构体。对映异构体就像人的左右手,它们看起来非常相似,但是不完全相同。当一个手性化合物进入生命体时,它的两个对映异构体通常会表现出不同的生物活性。对于手性药物,一个异构体可能是有效的,而另一个异构体可能是无效甚至有害的。以前由于对此缺少认识,人类曾经有过惨痛的教训。例如德国一家制药公司在 20 世纪 50 年代开发的一种治疗孕妇早期不适的药物——反应停,药效很好,但很快发现服用了反应停的孕妇生出的婴儿很多是四肢残缺。虽然各国当即停止了反应停的销售,但已经造成了数以千计的儿童畸形。后来发现反应停中一种构型有致畸作用,而另一构型没有致畸作用。很明显,研究手性化合物对于科学研究以及人类健康有着重要意义。

2001 年 10 月 10 日,瑞典皇家科学院宣布将 2001 年诺贝尔化学奖奖金的一半授予美国科学家威廉·诺尔斯与日本科学家野依良治,以表彰他们在“手性催化氢化反应”领域所做出的贡献;另一半奖金授予美国科学家巴里·夏普雷斯,以表彰他在“手性催化氧化反应”领域所取得的成就。

诺尔斯当时 84 岁高龄,他 1942 年获美国哥伦比亚大学博士学位,1986 年退休。野依良治 1938 年生于日本,1967 年获日本京都大学博士学位,1972 年起任日本名古屋大学教授。巴里·夏普雷斯 1941 年生于美国费城,1968 年获美国斯坦福大学博士学位,现为美国斯克里普斯研究所化学教授。

研究手性化合物首先要将两个对映异构体分别合成出来。过去要想合成手性化合物的一种异构体而不含另一种异构体是非常困难的。正是由于诺尔斯、野依良治和夏普莱斯三位有机化学家开创了不对称催化合成,使我们现在能够很方便地合成许多手性化合物的单个异构体。

1968 年,诺尔斯首先应用手性催化剂催化烯烃的氢化反应,第一次实现了用少量手性催化剂控制氢化反应的对映选择性。经过不断改进,很快他就将这一反应的选择性提高了,这个反应在 1974 年被用于治疗帕金森氏症的药物——左旋多巴的生产。1980 年,野依良治等发现了一类能够适用于各种双键化合物氢化的有效手性催化剂,现在这类手性催化剂已经被广泛地应用于手性药物及其中间体的合成。1980 年,夏普雷斯发现用钛和酒石酸二乙酯形成的手性催化剂可以有效地催化烯丙醇化合物的环氧化反应,选择性非常高。后来,他又发现了催化不对称烯双烃基化反应。

2001 年诺贝尔化学奖获奖成果虽然是非常基础性的,但对化学尤其是有机化学的发展有着革命性的意义。正如许多科学家早就指出的:不对称催化合成反应是合成领域里几十年来最重要的发现。

3. 同位素示踪法简介

放射性示踪物是添入化学、生物或物理系统中可探测的放射性物质,用于标记供研究的材料,以便追踪发生的过程、运行状况或研究物质在系统中的分布。它又称放射性示踪剂或指