

“烃的含氧衍生物”的知识规律荟萃

河南省鲁山县第三高级中学 467300 师殿峰

“烃的含氧衍生物”一章《化学选修5 有机化学基础》第三章)蕴含着丰富的知识规律,为帮助同学们学习掌握有关知识规律,现将其分析归纳如下。

一、有关醇的知识规律

1. 结构规律

(1) 饱和一元脂肪醇的通式为 $C_nH_{2n+1}OH$, 简称为 $R-OH$; 其分子式的通式为 $C_nH_{2n+2}O$ 。

(2) 含相同碳原子数的饱和一元脂肪醇与饱和一元脂肪醚互为同分异构体。如 CH_3CH_2OH (乙醇) 与 CH_3OCH_3 (甲醚) 互为同分异构体。

(3) 醇的相对分子质量为偶数。

2. 物理性质规律

(1) 状态和溶解性: 低级的饱和一元脂肪醇为无色中性液体, 甲醇、乙醇、丙醇与水以任意比混溶; 含4个~11个C的醇为油状液体, 可以部分地溶于水; 含12个C以上的醇为无色、无味的蜡状固体, 不溶于水。

(2) 沸点: 由于醇分子间存在着氢键, 使醇的沸点比相应烃的沸点高, 且醇的沸点一般随着分子里碳原子数的递增而升高。含相同碳原子数的饱和一元脂肪醇, 直链醇的沸点比含支链醇的沸点高。

(3) 熔点: 醇的熔点比相应烃的熔点高, 且直链醇的熔点一般随着分子里碳原子数的递增而升高。

3. 化学性质规律

(1) 醇与活泼金属的反应规律: 醇与活泼金属(如K、Na、Mg、Al等)能够发生置换反应生成醇钠和 H_2 。1 mol 一元醇(如 CH_3CH_2OH) 与足量的活泼金属反应生成 $1/2$ mol H_2 , 1 mol 二元醇(如 $HOCH_2CH_2OH$) 与足量的活泼金属反应生成 1 mol H_2 , 1 mol 三元醇(如 $HOCH_2CHOHCH_2OH$) 与足量的活泼金属反应生成 $3/2$ mol H_2 。即 1 mol n 元醇与足量的活泼金属反应生成 $n/2$ mol H_2 。

(2) 醇与氢卤酸的反应规律: 醇与氢卤酸(HX)能够发生取代反应生成卤代烃和水。一元醇(如 CH_3CH_2OH) 与氢卤酸发生取代反应生成一卤代烃; 二元醇(如 $HOCH_2CH_2OH$) 与氢卤酸发生取代反应可生成二卤代烃, 多元醇(如 $HOCH_2CHOHCH_2OH$) 与氢卤酸发生取代反应可生成多卤代烃。

(3) 醇的燃烧反应规律: 醇能够在空气里完全燃烧生成 CO_2 和水, 且 1 mol 饱和一元脂肪醇 $C_nH_{2n+2}O$ 完全燃烧需要消耗 $3n/2$ mol O_2 , 同时生成 n mol CO_2 和 $(n+1)$ mol H_2O 。

(4) 醇的催化氧化反应规律: 连有羟基的碳原子上含有两个或三个氢原子的醇(如 CH_3CH_2OH 或 CH_3OH), 发生催化氧化反应生成醛; 连有羟基的碳原子上含有一个氢原子的醇(如 $CH_3CHOHCH_3$), 发生催化氧化反应生成酮; 连有羟基的碳原子上没有氢原子的醇[如 $(CH_3)_3COH$] 不能发生催化氧化反应。

(5) 醇的消去反应规律:

①在一定条件下, 一元醇(如 CH_3CH_2OH) 发生分子内脱水反应生成烯烃; 二元醇(如 $CH_3CHOHCHOHCH_3$) 发生分子内脱水反应可生成炔烃或二烯烃。

②与连有羟基碳原子相邻的两个或三个碳原子上均含有氢原子的醇, 可能有两种或三种消去方式, 可能生成两种或三种烯烃。

③含有一个碳原子的醇(CH_3OH) 和与连有羟基碳原子相邻的碳原子上没有氢原子的醇[如 $(CH_3)_3CCH_2OH$] 不能发生消去反应。

(6) 醇分子间的脱水反应规律: 在一定条件下, 两分子醇之间脱去一分子水生成醚, 且两分子一元醇脱去一分子水生成一元醚; 醇分子间的脱水反应属于取代反应。

二、有关酚的知识规律

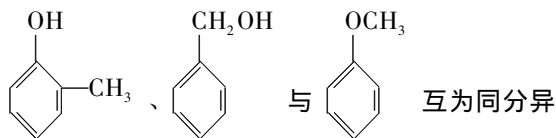
1. 结构规律

(1) 苯酚及其同系物(即烷基苯酚)分子式的

通式为 $C_nH_{2n-6}O$ 。

(2) 酚的相对分子质量为偶数。

(3) 碳原子数相同、且分子式符合 $C_nH_{2n-6}O$ 通式的酚与芳香醇及芳香醚互为同分异构体。如



构体。

2. 化学性质规律

(1) 酚具有弱酸性,能与 NaOH 溶液反应。且 1 mol 一元酚能够与 1 mol NaOH 反应,1 mol 二元酚能够与 2 mol NaOH 反应,即 1 mol n 元酚能够与 n mol NaOH 反应。

(2) 酚能与溴水发生苯环上的取代反应(发生在连有酚羟基碳原子的邻、对位碳原子上)。

(3) 酚能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应。

三、有关醛的知识规律

1. 结构规律

(1) 饱和一元脂肪醛分子式的通式为 $C_nH_{2n}O$ 。

(2) 醛的相对分子质量为偶数。

(3) 含相同碳原子数的饱和一元脂肪醛与饱和一元脂肪酮及一元单烯醇互为同分异构体。如 CH_3CH_2CHO (丙醛) 与 CH_3COCH_3 (丙酮) 及 $CH_2=CHCH_2OH$ (丙烯醇) 互为同分异构体。

(4) 醛的同分异构体由醛分子中烃基的碳链异构所致,即醛的同分异构体数目由醛分子中烃基的异构体数目决定。如丁醛 C_4H_8O (C_3H_7-CHO) 属于醛类的同分异构体有 2 种,原因是 C_3H_7- 有 2 种异构体;又如戊醛 $C_5H_{10}O$ (C_4H_9-CHO) 属于醛类的同分异构体有 4 种,原因是 C_4H_9- 有 4 种异构体。

2. 物理性质规律

(1) 状态:在常温下,甲醛为气态,含碳原子数较少的一元醛一般为液态,含碳原子数较多的一元醛一般为固态。

(2) 溶解性:甲醛、乙醛易溶于水,其他一元醛在水中的溶解度一般随着相对分子质量的增大而减小;大多数醛一般微溶于水或难溶于水,但易溶于一般的有机溶剂。

(3) 沸点:醛的沸点比相对分子质量相当的

烃和醚的稍高,但比相应的醇的沸点低。不带支链的饱和一元脂肪醛的沸点一般随着分子中碳原子数的增加而升高。

3. 化学性质规律

(1) 醛的加成反应规律:醛与 H_2 加成所得到的醇所连羟基碳原子上含有 2 个氢原子(这样的醇叫做伯醇),且一元醛($RCHO$)与 H_2 发生加成反应生成一元醇(RCH_2OH)。

注意: $HCHO$ 与 H_2 加成所得到的醇(CH_3OH)所连羟基碳原子上含有 3 个氢原子。

(2) 醛的燃烧反应规律:醛在空气中能够完全燃烧生成 CO_2 和水,且 1 mol 饱和一元脂肪醛 $C_nH_{2n}O$ 完全燃烧生成 n mol CO_2 和 n mol H_2O ,即饱和一元脂肪醛完全燃烧生成 CO_2 和 H_2O 的物质的量相等。

(3) 醛的催化氧化反应规律:在一定条件下,醛能发生催化氧化反应生成羧酸,且一元醛($RCHO$)发生催化氧化反应生成一元羧酸($RCOOH$)。

(4) 醛的银镜反应规律:醛及含有醛基的有机物(如 $HCOOH$ 、 $HCOONa$ 、 $HCOOR$ 、葡萄糖、麦芽糖等)均可发生银镜反应。此反应可以用来检验醛基的存在。且 1 mol 一元醛(甲醛除外)与足量的银氨溶液反应可生成 2 mol Ag 。

(5) 醛与新制 $Cu(OH)_2$ 的反应规律:醛及含有醛基的有机物(如 $HCOOH$ 、 $HCOONa$ 、 $HCOOR$ 、葡萄糖、麦芽糖等)均可被新制 $Cu(OH)_2$ 氧化,生成 Cu_2O 红色沉淀。此反应也可以用来检验醛基的存在。且 1 mol 一元醛(甲醛除外)与足量的新制 $Cu(OH)_2$ 反应可生成 1 mol Cu_2O 。

(6) 甲醛的氧化反应规律:1 mol 甲醛与足量的银氨溶液反应可生成 4 mol Ag ;1 mol 甲醛与足量的新制 $Cu(OH)_2$ 反应可生成 2 mol Cu_2O 。

四、有关羧酸的知识规律

1. 结构规律

(1) 饱和一元脂肪酸分子式的通式为 $C_nH_{2n}O_2$ 。

(2) 羧酸的相对分子质量为偶数。

(3) 含相同碳原子数的饱和一元脂肪酸与饱和一元脂肪酸跟饱和一元脂肪醇形成的酯互为同分异构体。如 CH_3CH_2COOH 与 CH_3COOCH_3 ($HCOOCH_2CH_3$) 互为同分异构体。

(4) 羧酸的同分异构体由羧酸分子中烃基的碳链异构所致,即羧酸的同分异构体数目由羧酸分子中烃基的异构体数目决定。如丁酸 $C_4H_8O_2$ ($C_3H_7 - COOH$) 属于羧酸类的同分异构体有 2 种,原因是 $C_3H_7 -$ 有 2 种异构体;又如戊酸 $C_5H_{10}O_2$ ($C_4H_9 - COOH$) 属于羧酸类的同分异构体有 4 种,原因是 $C_4H_9 -$ 有 4 种异构体。

2. 物理性质规律

(1) 溶解性: 含碳原子数较少的脂肪酸一般易溶于水,含碳原子数较多的脂肪酸(叫做高级脂肪酸)一般难溶于水。

(2) 状态: 饱和高级脂肪酸(如硬脂酸 $C_{17}H_{35}COOH$ 、软脂酸 $C_{15}H_{31}COOH$) 常温下呈固态,不饱和高级脂肪酸(如油酸 $C_{17}H_{33}COOH$) 常温下呈液态。

3. 化学性质规律

(1) 羧酸的酸性规律: ①羧酸一般具有酸性,其原因是羧酸在水溶液中能够电离出 H^+ ($RCOOH \rightleftharpoons RCOO^- + H^+$),羧酸一般为弱酸。对于一元脂肪酸,一般随着分子中碳原子数目的增加酸性减弱。②1 mol 一元羧酸能够与 1 mol NaOH 反应,1 mol 二元羧酸能够与 2 mol NaOH 反应,即 1 mol n 元羧酸能够与 n mol NaOH 反应。③1 mol 一元羧酸能够与 1 mol Na 反应,生成 $1/2$ mol H_2 ; 1 mol 二元羧酸能够与 2 mol Na 反应,生成 1 mol H_2 ; 即 1 mol n 元羧酸能够与 n mol Na 反应,生成 $n/2$ mol H_2 。

(2) 羧酸的酯化反应有关量的变化规律:

①1 mol 一元羧酸能够与 1 mol 一元醇发生酯化反应,生成 1 mol 酯基; 1 mol 二元羧酸能够与 2 mol 一元醇发生酯化反应,生成 2 mol 酯基; 即 1 mol n 元羧酸能够与 n mol 一元醇发生酯化反应,生成 n mol 酯基。

②羧酸与醇发生酯化反应时,每生成 1 mol

酯基($\begin{array}{c} O \\ || \\ -C-O- \end{array}$) 必生成 1 mol H_2O 。

③当一元羧酸与一元醇发生酯化反应时,酸、醇、酯三者之间的关系为:

- 质量: $m(\text{酯}) = m(\text{酸}) + m(\text{醇}) - m(\text{水})$
- 碳原子数: $N_{\text{酯}}(C) = N_{\text{酸}}(C) + N_{\text{醇}}(C)$
- 氢原子数: $N_{\text{酯}}(H) = N_{\text{酸}}(H) + N_{\text{醇}}(H) - 2$

④当一元羧酸与乙醇发生酯化反应时,生成酯的相对分子质量比相应一元羧酸的相对分子质量大 28。同理,当 n 元羧酸与乙醇完全发生酯化反应时,生成酯的相对分子质量比相应 n 元羧酸的相对分子质量大 $28n$ 。

⑤当乙酸与一元醇发生酯化反应时,生成酯的相对分子质量比相应一元醇的相对分子质量大 42。同理,当乙酸与 n 元醇完全发生酯化反应时,生成酯的相对分子质量比相应 n 元醇的相对分子质量大 $42n$ 。

五、有关酯的知识规律

1. 结构规律

(1) 由饱和一元脂肪酸与饱和一元脂肪醇形成的酯分子式的通式为 $C_nH_{2n}O_2$ 。

(2) 酯(由羧酸与醇形成的酯)的相对分子质量为偶数。

(3) 含相同碳原子数的由饱和一元脂肪酸与饱和一元脂肪醇形成的酯跟饱和一元脂肪酸互为同分异构体,例如, $HCOOCH_3$ 与 CH_3COOH 互为同分异构体, CH_3COOCH_3 ($HCOOCH_2CH_3$) 与 CH_3CH_2COOH 互为同分异构体。

2. 物理性质规律

低级酯是有芳香气味的液体,酯的密度一般小于水,且难溶于水,易溶于乙醇和乙醚等有机溶剂。

3. 酯的水解反应有关量的变化规律

(1) 除酚酯外,1 mol 酯基在 NaOH 溶液中水解,可消耗 1 mol NaOH; 2 mol 酯基在 NaOH 溶液中水解,可消耗 2 mol NaOH; 即 n mol 酯基在 NaOH 溶液中水解,可消耗 n mol NaOH。

(2) 1 mol 酚酯基在 NaOH 溶液中水解,可消耗 2 mol NaOH; 2 mol 酚酯基在 NaOH 溶液中水解,可消耗 4 mol NaOH; 即 n mol 酚酯基在 NaOH 溶液中水解,可消耗 $2n$ mol NaOH。

(3) 一元脂肪酸与一元脂肪醇生成的酯发生水解反应时,酯、羧酸、醇三者之间的关系为:

- 质量: $m(\text{酯}) + m(\text{水}) = m(\text{酸}) + m(\text{醇})$
- 碳原子数: $N_{\text{酯}}(C) = N_{\text{酸}}(C) + N_{\text{醇}}(C)$
- 氢原子数: $N_{\text{酯}}(H) + 2 = N_{\text{酸}}(H) + N_{\text{醇}}(H)$

(收稿日期: 2013-12-21)