

有机物脱水方式的归纳与例析

湖北省天门市教学研究室 431700 贺文凤

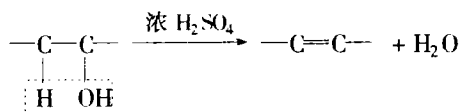
1. 脱水炭化

浓硫酸按 2:1 的比例夺取部分有机物中的氢、氧原子而使其炭化。如：



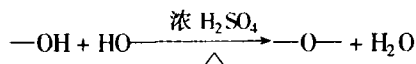
2. 脱水成烯

羟基碳相邻的碳原子上含有 C-H 键的醇在浓 H₂SO₄ 作用下,发生分子内脱水反应,形成含有 C=C 的化合物(消去反应)。如：



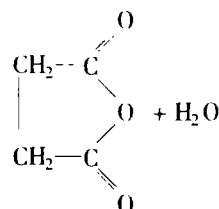
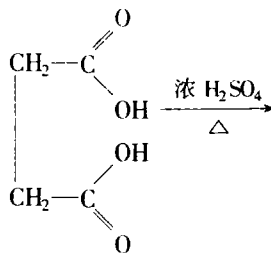
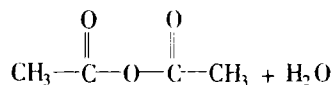
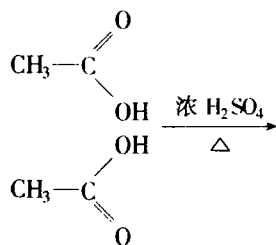
3. 脱水成醚

醇分子间脱水,形成含有 C-O-C 的醚类化合物。如：



4. 脱水成酐

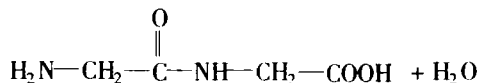
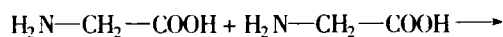
羧酸在浓 H₂SO₄ 的作用下,发生分子内或分子间脱水而形成酸酐。如：



5. 脱水成肽

氨基酸分子间脱水可形成含有肽键

($\text{---C}(=\text{O})\text{---NH---}$) 的肽类化合物。如：



与之相关的是,肽类化合物(包括蛋白质)水解时总是肽键断裂,而生成相应的氨基酸。

$$\begin{aligned} \blacktriangleright c(\text{苯酚}) &= 8.2 \text{ g} / 94 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 0.100 \text{ L} \\ &= 0.87 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c(H^+) &= [K_a \cdot c(\text{苯酚})]^{1/2} \\ &= (1.0 \times 10^{-10} \times 0.87)^{1/2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \\ &= 9.3 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\lg 9.3 \times 10^{-6} = 6.00 - \lg 9.3 \\ &= 6.00 - 0.97 = 5.03 \end{aligned}$$

众所周知,酸使紫色石蕊试液变红色的最大 pH 为 5.0,但 5.0 不是 5.00,因而无法与 5.03 比

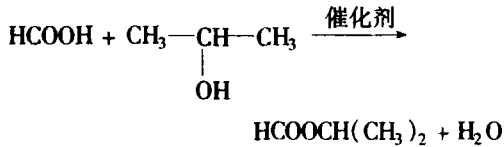
较大小。若 5.0 是 5.04 取舍的结果,25℃ 时的苯酚的饱和溶液不就能使石蕊试液变红色了吗?带着这种幻想,笔者进行了实验:室温下,取少量苯酚的饱和溶液于试管中,然后滴入几滴紫色石蕊试液。实验现象是:溶液变红色。于是有结论:25℃ 以上的苯酚的饱和溶液能使紫色石蕊试液变红色。该命题的一个等价命题是:苯酚溶液能使紫色石蕊试液变红色。

(收稿日期:2003-07-18)

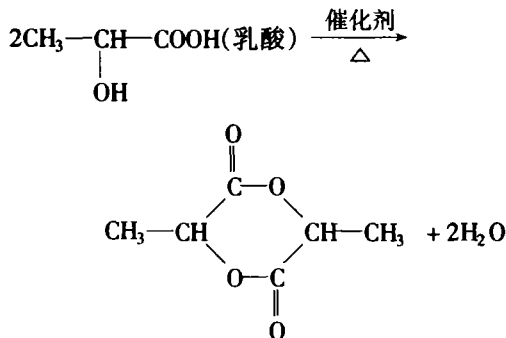
6. 脱水成酯

按“酸去羟基醇去氢”的规律,羧酸与醇之间或羟基酸分子内、分子间脱水可形成各种酯。如:

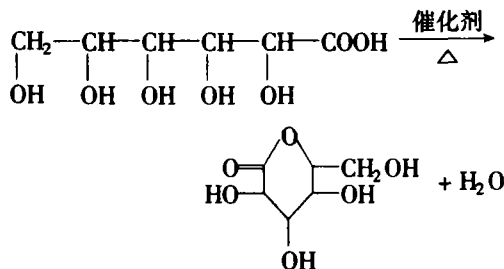
(1) 生成链酯:



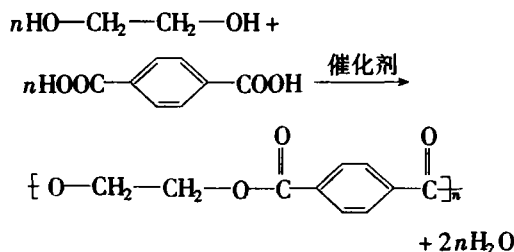
(2) 生成环酯:



(3) 生成内酯:



(4) 生成聚酯:



与之相关的是,酯类水解时总是酯键断裂,而生成相应的羧酸(或羧酸盐)和醇(或酚)。

以上6种主要脱水方式中,脱水成烯、肽、酯是有机化学中重要的主干知识,也是高考的重点和热点。熟知有机物的脱水方式、脱水产物、脱水反应及类型(取代反应或消去反应),对于培养推理能力、求解以典型有机物的相互转化为背景和主线的有机(框图型)推断题是很有必要的。

例 (2000年上海高考题)化合物A最早发现于酸牛奶中,它是人体内糖代谢的中间体,可由马铃薯、玉米淀粉等发酵制得,A的钙盐是人们喜爱的补钙剂之一。A在某种催化剂的存在下进行氧化,其产物不能发生银镜反应。在浓硫酸存在下,A可发生如图1所示的反应。试写出:

(1) 化合物的结构简式: A __, B __, D __。

(2) 化学方程式及反应类型:

A → E __, __; A → F __, __。

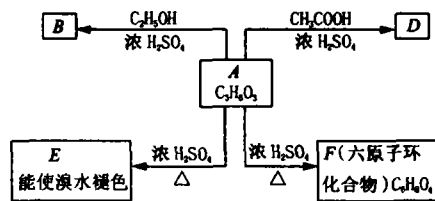


图1

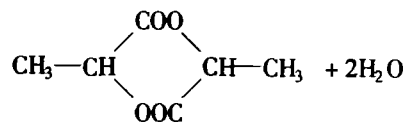
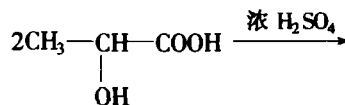
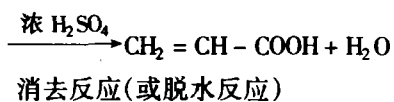
分析 本题以羟基酸的脱水反应为线条编织转化框图考查推理能力。A在浓硫酸作用下可生成不饱和的化合物E,说明A分子中含有一OH;A也能脱水形成六原子环状化合物F,说明A分子中还有一COOH;A的催化氧化产物不能发生银镜反应,说明分子中的一OH在碳链的中间。则A的结构简式为 $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COOH}$,其它问题便不

难得解。

答案:

(1) $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COOH}$ 、 $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ 、

$\text{CH}_3 - \text{COO} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COOH}$ 。(2) $\text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{COOH}$



酯化反应(或分子间脱水反应)

(收稿日期:2003-07-18)