

高考有机多官能团考题的解题策略

山东省肥城市第一高级中学 271600 贾同全

综观近几年有机题的考查,大多是以多官能团“组团”的方式,以新材料、新医药等科技前沿知识为载体,主要以键线式给出有机物的结构简式。考查方式有:确定有机物分子式或判断空间结构,辨别是否含苯环或判断实验现象是否正确,书写方程式或判断反应物的定量关系。解决多官能团问题考查有以下策略。

一、明确常见的实验现象与官能团的对应关系

1. 使溴水或溴的 CCl_4 溶液褪色: 碳碳双键或碳碳叁键
2. 使 FeCl_3 溶液显紫色: 酚
3. 使石蕊试液显红色: 羧酸
4. 与 Na 反应产生 H_2 : 含羟基化合物(醇、酚或羧酸)
5. 与 Na_2CO_3 或 NaHCO_3 溶液反应产生 CO_2 : 羧酸
6. 与 Na_2CO_3 溶液反应但无 CO_2 气体放出: 酚
7. 与 NaOH 溶液反应: 酚、羧酸、酯或卤代烃

8. 发生银镜反应或与新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液共热产生砖红色沉淀: 醛、甲酸、甲酸酯、甲酸的盐或葡萄糖、麦芽糖等

9. 常温下能溶解 $\text{Cu}(\text{OH})_2$: 羧酸

10. 能水解的物质: 酯、卤代烃、二糖、多糖和蛋白质等

11. 既能氧化成羧酸又能还原成醇: 醛

二、搞清官能团与反应物的定量关系

1. 与 X_2 、 HX 、 H_2 的反应: 取代(1 mol $\text{H} \sim$ 1 mol X_2); 加成(1 mol $\text{C}=\text{C} \sim$ 1 mol X_2 或 1 mol HX 或 1 mol H_2 ; 1 mol $\text{C}\equiv\text{C} \sim$ 2 mol X_2 或 2 mol HX 或 2 mol H_2 ; 1 mol  $\sim$ 3 mol H_2)

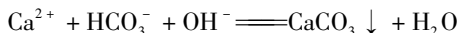
2. 银镜反应: 1 mol $-\text{CHO} \sim$ 2 mol Ag (注意: 1 mol $\text{HCHO} \sim$ 4 mol Ag)

3. 与新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应: 1 mol $-\text{CHO} \sim$ 2 mol $\text{Cu}(\text{OH})_2$; 1 mol $-\text{COOH} \sim \frac{1}{2}$ mol $\text{Cu}(\text{OH})_2$

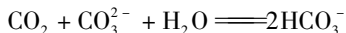
► 精题例析

例 1 下列离子方程式正确的是()。

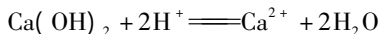
A. 碳酸氢钙溶液中加入足量的氢氧化钠溶液:



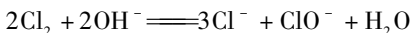
B. 二氧化碳通入碳酸钠溶液中:



C. 饱和石灰水跟稀硝酸反应:



D. 氯气通入冷的氢氧化钠溶液中:



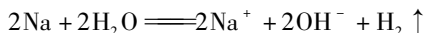
解析 A 项中, Ca^{2+} 和 HCO_3^- 个数比为 1:1, 不符合 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 的组成比。当氢氧化钠足量时, 参加反应的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 的个数比应为 1:2; C 项中 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 应写成离子形式; D 项中, 反应前后电荷不守恒。故答案应选 B。

例 2 下列离子方程式正确的是()。

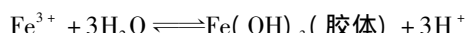
A. 稀硝酸与硫化亚铁反应:



B. 金属钠跟水反应:



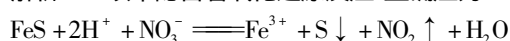
C. 在 20mL 沸水中加入 2~4mL FeCl_3 饱和溶液:



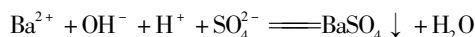
D. $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液与少量 NaHSO_4 溶液反应:



解析 A 项中隐含着氧化还原反应, 正确应为:



C 项中 FeCl_3 饱和溶液在沸水生成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (胶体), 应是一个完全反应, 故应该用“=”表示; D 项中随着 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液与 NaHSO_4 溶液量的不同产物也随之改变, ①当 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 溶液过量时, 离子方程式为:



②当 NaHSO_4 溶液过量时, 离子方程式为:



故答案应选 B。

(收稿日期: 2014-10-17)

4. 与钠反应: $1 \text{ mol} -\text{COOH} \sim \frac{1}{2} \text{ mol H}_2$; $1 \text{ mol} -\text{OH} \sim \frac{1}{2} \text{ mol H}_2$

5. 与 NaOH 反应: 1 mol 酚羟基 $\sim 1 \text{ mol NaOH}$; 1 mol 羧基 $\sim 1 \text{ mol NaOH}$; 1 mol 醇酯 $\sim 1 \text{ mol NaOH}$; 1 mol 酚酯 $\sim 2 \text{ mol NaOH}$; $1 \text{ mol R-X} \sim 1 \text{ mol NaOH}$ (若 R 为苯环, 则 $1 \text{ mol R-X} \sim 2 \text{ mol NaOH}$)。

三、掌握判断有机物是否共线或共面的方法

1. CH_4 分子为正四面体结构; 乙烯分子中所有原子共平面; 乙炔分子中所有原子共直线; 苯分子中所有原子共平面; HCHO 分子中所有原子共平面。

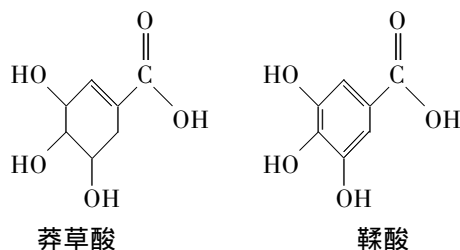
2. 是否共面, 饱和 C、N 看——与饱和 C 相连的任意 3 个原子和该 C 原子一定不共面; 与饱和 N 相连的 3 个原子与该 N 原子一定不共面。

3. 是否共线, 碳碳双键看——由乙烯的结构可知, 与双键 C 相连的原子与两个双键碳一定不共线。

4. 有机物分子中的单键, 包括碳碳单键、碳氢单键、碳氧单键等都可以旋转的, 在判断“最多、至少或可能”多少个原子共面时要考虑到。

四、经典考题解析

例 1 (2007 年上海) 莽草酸是一种合成治疗禽流感药物达菲的原料, 鞣酸存在于苹果、生石榴等植物中。下列关于这两种有机化合物的说法正确的是()。



- A. 两种酸都能与溴水反应
B. 两种酸遇三氯化铁溶液都显色
C. 鞣酸分子与莽草酸分子相比多了两个碳碳双键

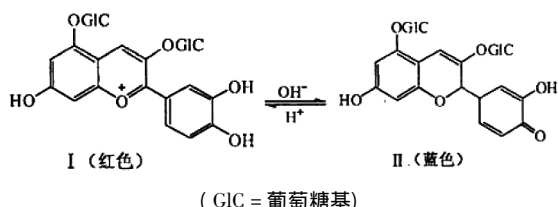
D. 等物质的量的两种酸与足量金属钠反应产生氢气的量相同

思路点拨 由“碳碳双键、醇羟基、酚羟基、羧基”等官能团组合考查化学性质。特别注意的

是注意莽草酸中不是苯环, 故 B 错; 苯环结构不是简单的单、双键交替的结构, 所以 C 错。

答案: A、D。

例 2 (2007 年江苏) 花青苷是引起花果呈现颜色的一种花色素, 广泛存在于植物中。它的主要结构在不同 pH 条件下有以下存在形式:



下列有关花青苷说法不正确的是()。

- A. 花青苷可作为一种酸碱指示剂
B. I 和 II 中均含有二个苯环
C. I 和 II 中除了葡萄糖基外, 所有碳原子可能共平面

D. I 和 II 均能与 FeCl_3 溶液发生显色反应

思路点拨 注意观察结构, I 中含有二个苯环, 1 个 $\text{C}=\text{C}$, 3 个酚羟基, II 中含有 1 个苯环, 3 个 $\text{C}=\text{C}$, 1 个酚羟基, 故 B 不正确, D 正确; 苯环及其所连的 6 个原子共平面, $\text{C}=\text{C}$ 及其所连的 4 个原子共平面, $\text{C}-\text{C}$ 键可以旋转, 所以 C 对; 由题给反应可知, 花青苷在碱性条件下呈蓝色, 酸性条件下呈红色, 可作酸碱指示剂。答案: B。

例 3 (2007 年四川) 咖啡鞣酸具有较广泛的抗菌作用, 其结构简式如图 1 所示。关于咖啡鞣酸的下列叙述不正确的是()。

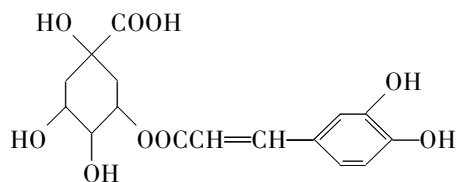


图 1

- A. 分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$
B. 与苯环直接相连的原子都在同一平面上
C. 1 mol 咖啡鞣酸水解时可消耗 8 mol NaOH
D. 与浓溴水既能发生取代反应又能发生加成反应。

思路点拨 咖啡鞣酸是由 3 个醇羟基, 2 个酚羟基, 1 个酯基, 一个双键, 一个苯环和 1 个环己烷的环“组团”, 由这些结构可确定其性质及消

耗 NaOH 的量; 由于苯分子中的 12 个原子(6 个碳原子和 6 个氢原子) 处于同一平面上, 因此在咖啡鞣酸中与苯环直接相连的原子都在同一平面上, 则 B 选项是正确的。答案: C。

例 4 (2013 年全国新课标卷)
1) 香叶醇是合成玫瑰香油的主要原料, 其结构简式如图 2:

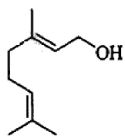


图 2

下列有关香叶醇的叙述正确的是()。

- A. 香叶醇的分子式为 $C_{10}H_{18}O$
- B. 不能使溴的四氯化碳溶液褪色
- C. 不能使酸性高锰酸钾溶液褪色
- D. 能发生加成反应不能发生取代反应

思路点拨 由该有机物的结构式可以看出: A 正确。B 错误, 因为香叶醇含有碳碳双键, 可以使溴的四氯化碳溶液褪色。C 错误, 因为香叶醇含有碳碳双键、醇羟基, 可以使高锰酸钾溶液褪色。D 错误, 香叶醇有醇羟基, 可以发生酯化反应(取代反应的一种)。答案: A

例 5 (2006 年四川) 四川盛产五倍子。以五倍子为原料可制得化合物 A。A 的结构简式如图 3 所示: 请解答下列各题:

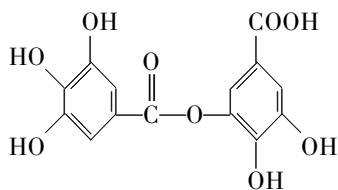
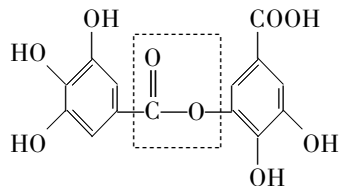


图 3

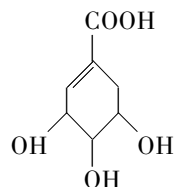
(1) A 的分子式是 ____。(2) 有机化合物 B 在硫酸催化条件下加热发生酯化反应可得到 A。请写出 B 的结构简式: ____。(3) 请写出 A 与过量氢氧化钠溶液反应的化学方程式: ____。(4) 有机化合物 C 是合成治疗禽流感药物的原料之一。C 可以看成是 B 与氢气按物质的量之比 1:2 发生加成反应得到的产物。C 分子中无羟基与碳碳双键直接相连的结构, 它能与溴水反应使溴水褪色。请写出 C 与溴水反应的化学方程式: ____。

思路点拨 本题的官能团是“5 个酚羟基, 1 个羧基和 1 个酚酯基, 2 个苯环”组成, 应注意的是 1 mol 酚酯基要消耗 2 mol NaOH, 1 mol A 共消耗 8 mol NaOH, 而生成 H_2O 只有 7 mol, 这两点

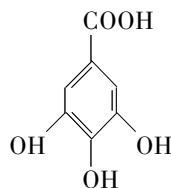
是容易出错的。



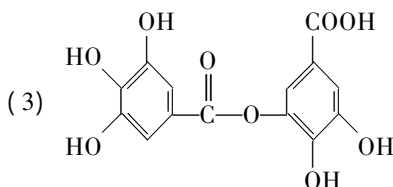
水解后(虚线框部分断裂)生成 B, 确定 B 的结构简式。B 与 H_2 按 1:2 加成, 产物的六元环上还有一个 $C=C$, 又要求羟基不能与 $C=C$ 直接相连, 则产物结构只能为



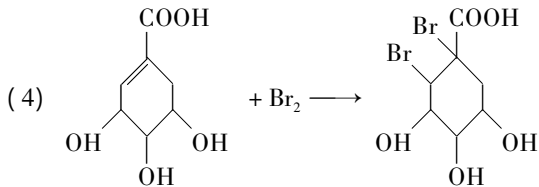
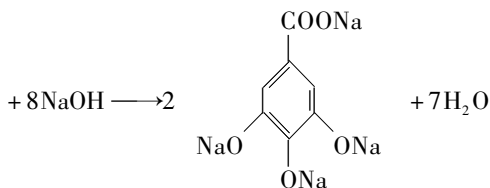
连, 则产物结构只能为



答案: (1) $C_{14}H_{10}O_9$ (2)



(3)



总之, 解决有机多官能团问题要熟练掌握有机物的结构特点、官能团的性质及其它们之间的衍变关系, 同时还需要有较强的摄取、消化、整合及应用信息的能力等, 在题目分析过程中, 要注意对关键字的分析, 要吃透信息, 把所给信息与已学的知识有机地结合起来, 根据题目所给的信息, 找寻解题的突破口, 最后通过验证确定结论的正确性。

(收稿日期: 2014-07-15)