

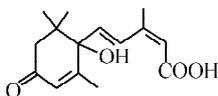
多官能团有机物命题视角的归纳与点拨

黑龙江省大庆市第五十六中学 (163813) 卢国锋

官能团分为化学键类如双键或三键,含氧官能团类如羟基、醚键、醛基、羰基、羧基、酯基、硝基,无氧官能团如氨基、卤素原子.多样性的官能团不仅是认识和掌握有机物性质和反应之源,也是考查学生思维多样性重要素材,因此多官能团有机化合物相关知识成为有机化学考查的重点和热点.

视角1:多官能团再现辨认角度

例1 北京奥运会期间对大量盆栽鲜花施用了S-诱抗素制剂,以保证鲜花盛开.S-诱抗素的分子结构如图,下列关于该分子说法正确的是().

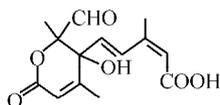


(提示: —C— 是羰基)

- A. 含有碳碳双键、羟基、羰基、羧基
 B. 含有苯环、羟基、羰基、羧基
 C. 含有羟基、羰基、羧基、酯基
 D. 含有碳碳双键、苯环、羟基、羰基

点拨 三种基本官能团 —O— 、 —C— 、 —C—O— 如果它们的一端连接氢原子演变成羟基、醛基和羧基,如果它们两端分别连接烃基构成了醚、酮、酯.从图示可以分析,该有机物的结构中存在3个连接官能团的碳碳双键、1个羰基、1个醇羟基、1个羧基.正确选项(A).

视角2:多官能团多样性角度



例2 某有机物的分子结构如上图.现有试剂:①Na;② H_2/Ni ;③ $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$;④新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$;⑤NaOH;⑥ KMnO_4 酸性溶液.能与该化合物中二个或二个以上官能团都发生反应的试剂有().

- A. ①②⑤⑥ B. ①②④⑥ C. ①③④⑤ D. 全部

点拨 在多官能团化合物中,各官能团能独立地体现其固有的化学特性.

碳碳双键、三键的性质:氧化反应(使酸性

KMnO_4 溶液褪色)加成反应(与 H_2 、 X_2 、 HX 、 H_2O 等反应)加聚反应.

卤原子的性质:水解(强碱的水溶液),消去(强碱的醇溶液).

醇羟基的性质:与活泼金属反应,消去反应(浓硫酸、加热或 170°C),分子间脱水成醚(浓硫酸、加热或 140°C),酯化反应(与羧酸浓硫酸、加热),催化氧化(与 O_2 、 Cu 或 Ag 加热).

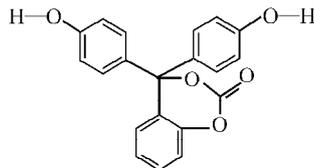
酚羟基的性质:弱酸性(与 NaOH 反应,与 Na_2CO_3 反应生成 NaHCO_3),取代反应(浓溴水,取代连 —OH 碳的邻、对位碳原),苯环的加成反应,显色反应(遇 Fe^{3+} 发生显色反应),氧化反应(易被空气氧化呈粉红色,使酸性高锰酸钾溶液褪色).

醛基的性质:加成反应,催化氧化,银镜反应(与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应),使酸性高锰酸钾溶液和溴水褪色.羧基的性质:弱酸性($\text{—COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 > \text{C}_6\text{H}_5\text{—OH} > \text{HCO}_3^-$),酸性水解(无机酸加热)碱性水解(NaOH 溶液加热).

Na 可与 —OH 和 —COOH 反应; H_2 与 —C=C— 、 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 、 —CHO 反应; $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 与 —CHO 和 —COOH 反应; NaOH 与 RCOOR' 和 —COOH 反应; KMnO_4 溶液与 —C=C— 、 —CHO 反应.正确答案(D).

视角三:多官能团定量考查角度

例3 如下图为某有机物的结构简式.已知酯类在铜铬氧化物($\text{CuO} \cdot \text{CuCrO}_4$)催化下,与氢气反应得到醇,羰基双键可同时被还原,但苯环在催化氢化过程中不变.其反应原理如下:在铜铬氧化物催化下, $\text{R}_1\text{COOR}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{R}_1\text{CH}_2\text{OH} + \text{R}_2\text{OH}$.关于该化合物的下列说法中,正确的是().



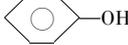
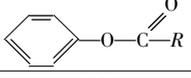
- A. 该有机物的化学式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_5$,该有机物可以属于酯类、酚类、醚类
 B. 该有机物可以与浓溴水发生加成反应
 C. 与足量氢氧化钠溶液充分反应,1 mol 该有

有机物最多可以与 5 mol NaOH 反应,所得产物也属于醇类物质

D. 1 mol 该有机物在铜铬氧化物催化下仅能与 2 mol 氢气发生反应

点拨 注意隐含的性质,羧基与酯基中碳氧双键一般不能与氢气加成,卤代苯、酚酯碱性水解生成的酚能与碱反应.

官能团	-C=C-	-C≡C-		-CHO	
与氢气的物质的量之比	1:1	1:2	1:3	1:1	1:1

有机物	RCOOH	R-x		RCOOR'	
与 NaOH 物质的量之比	1:1	1:1	1:1	1:1	1:2

有机物	RCOOH	RCHO
与 Cu(OH) ₂ 的物质的量之比	1:0.5	1:2.5

分子的不饱和度为 14,分子式为: C₂₁H₁₆O₅,该有机物可以属于环酯类、酚类,并没有醚的结构;酚基可和溴水取代,因为没有碳碳双键,并不能发生加成反应;1 mol 该有机物最多可以与 5 mol NaOH 反应(其中的酯基可耗 3 mol NaOH,生成 Na₂CO₃ 和酚钠结构);1 mol 该有机物在铜铬氧化物催化下能与 3 mol 氢气发生反应,加成后生成一个醇羟基,一个酚羟基和一个甲醇分子. 正确答案(C).

视角 4: 多官能团种类数量确定角度

例 4 有机物甲能发生银镜反应,能与钠反应放出 H₂,甲经催化加氢还原成乙.乙能与乙酸发生酯化反应,生成的酯的相对分子质量比乙的相对分子质量增大了 84.据此推断乙可能是().

- A. HOCH₂CHO B. HOCH₂CH₂OH
C. HOCH₂COOH D. CH₃CH(OH)CH(OH)CH₃

点拨 由反应条件确定官能团种类

反应条件	可能官能团
浓硫酸	①醇的消去(醇羟基) ②酯化反应(含有羟基、羧基)
稀硫酸	①酯的水解(含有酯基) ②双糖、多糖的水解
NaOH 水溶液	①卤代烃的水解 ②酯的水解
NaOH 醇溶液	卤代烃消去(-X)
H ₂ 、催化剂	加成(碳碳双键、碳碳叁键、醛基、羰基、苯环)
O ₂ /Cu、加热	醇羟基(-CH ₂ OH、-CHOH)
Cl ₂ (Br ₂)/Fe	苯环
Cl ₂ (Br ₂)/光照	烷烃或苯环上烷烃基

从反应的特定的量变关系确定官能团数量

(1)烃和氯气取代反应中被取代的 H 和被消耗的 Cl₂ 之间的数量关系;

(2)不饱和烃分子与 H₂、Br₂、HCl 等分子加成时, C=C、C≡C 与无机物分子个数的关系;

(3)含 -OH 有机物与 Na 反应时, -OH 与 H₂ 个数的比关系;

(4) -CHO 与 Ag 或 Cu₂O 的物质的量关系;

(5) RCH₂OH → RCHO → RCOOH

M M-2 M+14

(6) RCH₂OH $\xrightarrow[\text{浓 H}_2\text{SO}_4]{\text{CH}_3\text{COOH}}$ CH₃COOCH₂R

M M+42

(7) RCOOH $\xrightarrow[\text{浓 H}_2\text{SO}_4]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$ RCOOCH₂CH₃ (酯基与生成水分子个数的关系)

M M+28

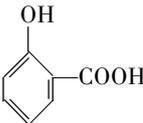
(关系式中 M 代表第一种有机物的相对分子质量)

由 R-OH + CH₃-COOH $\xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}}$ CH₃COOR + H₂O

可推出,乙酸酯的分子量比对应的醇大 42;而题中酯的相对分子质量比乙的相对分子质量增大了 84,则说明乙中含有两个 -OH,而其中一个 -OH 是由甲中的 -CHO 加氢生成的,得到 -CH₂OH,即乙中含有两个 -OH、其中一个必须是 -CH₂OH. 正确答案(B).

视角 5: 多官能团性质差异角度

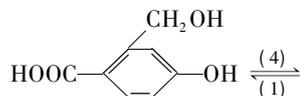
1. 酸性强弱差异

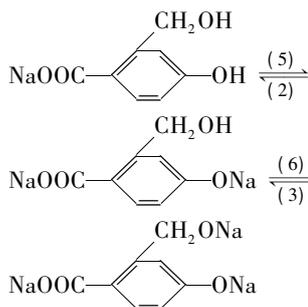
例 5 ①化合物  能与下列_____

的溶液反应可得到化学式为 C₆H₅O₃Na 的钠盐.

A. NaOH B. NaHCO₃ C. Na₂CO₃ D. NaCl

②为实现以下各步的转化,请写出 (1) - (6) 处需加入的适当试剂(写化学式)





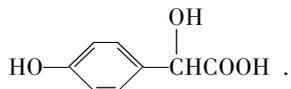
(1) ____ (2) ____ (3) ____ (4) ____ (5) ____ (6) ____.

③某芳香烃衍生物化学式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$, 已知等量的该芳香烃衍生物分别与 Na , NaOH , NaHCO_3 完全反应时, 所需的 Na , NaOH , NaHCO_3 的物质的量之比为 3:2:1, 又知该化合物分子中的一氯取代物有两种, 则该芳香烃衍生物的结构简式为: ____.

点拨 由表对比可以看出这三种羟基对有些反应物具有不同的选择性.

物质	羟基中氢原子活泼性	酸性	与钠反应	与 NaOH 反应	与 Na_2CO_3 反应	与 NaHCO_3 的反应
乙醇	增	中性	能	不能	不能	不能
苯酚		比 H_2CO_3 弱	能	能	能(不放气体)	不能
乙酸	强	强于 H_2CO_3	能	能	能	能

在①中通过该表可确定正确答案为 B. 在②中, 三种羟基同时出现, 通过一系列羟基的反应和生成来考察三种羟基对一些反应物具有不同的选择性, (1) NaHCO_3 , (2) Na_2CO_3 或 NaOH , (3) Na , (4)盐酸等强酸, (5) CO_2 , (6) H_2O . 通过③中的题意可推得化学式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ 的结构简式为:



2. 还原性差异

例6 目前有一个较为典型的试题是“已知柠檬醛的结构简式为 $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCHO}$, 如何检验出其中的 $\text{C}=\text{C}$ 双键?”通常的实验方法是“先加足量的银氨溶液[或新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$] 取上层清液加酸中和后, 然后再用酸性 KMnO_4 溶液(或溴水)检验 $\text{C}=\text{C}$ 双键.”

(1) 请分析该实验检验方法是否合理 ____ , 为什么? ____

(2) 根据以上提供的实验事实, 是否有更为简便的检验方法? ____ ; 如果有, 请简单说明该实验方法 ____ ; 如果没有, 则不必说明.

点拨 苯酚能在常温下被氧气氧化生成粉红色物质, 乙醇在催化剂加热与氧气反应, 乙醛被弱氧化

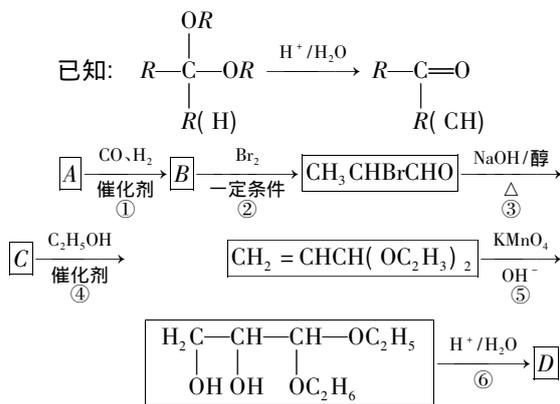
剂 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ 新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 氧化, 乙酸不能被 KMnO_4 氧化, 乙烯能被酸性 KMnO_4 氧化, 通过以上比较可以得出乙醛的还原性最强的结论.

(1) 该实验方案合理, 因为柠檬醛分子中存在的醛基对 $\text{C}=\text{C}$ 双键的检验有干扰作用, 加入足量的银氨溶液[或新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$] 先将醛基氧化为羧基后, 可排除干扰.

(2) 非极性溶剂中乙醛不能被 Br_2 氧化, 本题可直接用 Br_2 的 CCl_4 溶液作检验试剂, 若 Br_2 的 CCl_4 溶液褪色则说明分子内含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键.

视角6: 多官能团有机合成线路选择角度

例7 化合物 A 是石油化工的一种重要原料, 用 A 和水煤气为原料经下列途径合成化合物 D (分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$).



请回答下列问题:

- 写出有关物质的结构简式: A: ____ ; B: ____ ; C: ____ ; D: ____ .
- 指出反应⑤的反应类型 ____.
- 写出反应③的化学方程式 ____.
- 反应④的目的是 ____.

点拨 有机合成的任务包括目标化合物分子骨架的构建和官能团的转化, 而在此合成路线的设计过程中, 经常需要使用一些合成技巧, 如应用选择性反应、官能团保护以及潜在官能团等手段. 常见官能团的保护在保护官能团时一般要符合 3 方面的要求: (1) 所选保护物质要易于同被保护基团反应; (2) 保护基团必须经受得起在保护阶段的各种反应条件; (3) 保护基团易于除去.

碳碳双键的保护可以先用卤化氢 (HX) 与之加成, 再进行其他反应, 然后在强碱的醇溶液中脱保护. 其它官能团的保护多以信息方式呈现如: ▶

中学有机化学中关于混合物常见的考查方式及解答策略

江苏省海门市麒麟中学 (226125) 陆佩娟

一、混合物中某元素质量分数的计算

例1 由苯乙烯和乙醛组成的混合气体,经测定:碳元素的质量分数为72%,则混合物中氧元素的质量分数为()。

- A. 22% B. 32% C. 2% D. 19.56%

解析 苯乙烯的分子式为 C_8H_8 ,乙醛的分子式为 C_2H_4O ,乙醛的分子式可以写为 $C_2H_2(H_2O)$ 。 C_8H_8 和 C_2H_2 中H元素的质量分数是C元素质量分数的 $\frac{1}{12}$,即H元素的质量分数为 $72\% \times \frac{1}{12} = 6\%$,那么混合物中 H_2O 的质量分数就为 $1 - 72\% - 6\% = 22%$,则O元素的质量分数为 $22\% \times \frac{16}{18} = 19.56\%$

正确选项为D。

例2 甲醛、乙醛、丙醛组成的混和物中,氢元素占质量百分组成为9%,则混和物中氧元素占质量百分组成为()。

- A. 37% B. 16%
C. 6.6% D. 无法确定

解析 在甲醛、乙醛和丙醛中,C元素的质量分数都为H元素质量分数的6倍,所以混合物中C元素的质量分数为 $6 \times 9\% = 54\%$,则O元素的质量分数为 $1 - 9\% - 54\% = 37\%$ 。

正确选项为A

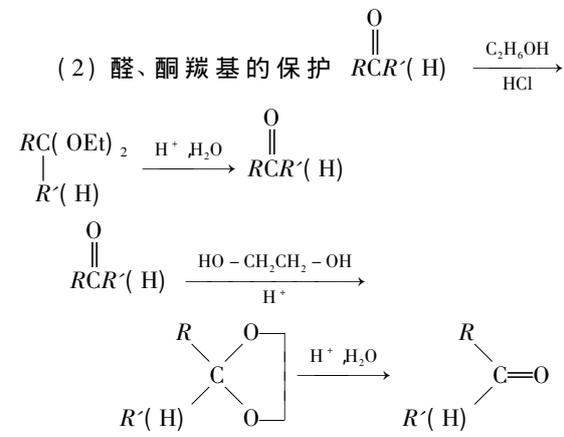
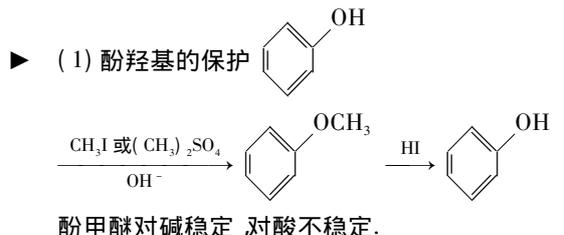
解答策略 有机混合物中某元素质量分数的计算,一般是通过一定的定量比进行计算或者先将某一组分的分子式进行变形,找出规律,然后通过一定的定量比计算出某元素的质量分数。

二、混合物组分可能性的确定

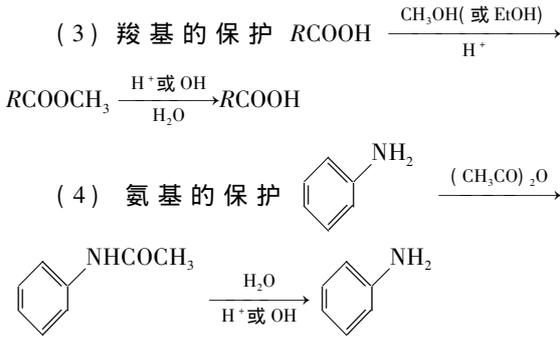
1. 根据混合物燃烧耗氧量来确定

例3 下列各组物质,无论总质量一定或总物质的量一定,它们以任意比混合,耗氧量都不相等的是()。

=====



缩醛(酮)或环状缩醛(酮)对碱 Grignard 试剂,金属氢化物等稳定,但对酸不稳定。



(5) 占位保护。
根据A的来源可知,A是乙烯。根据B和溴单质的产物结构简式可知,B是 CH_3CH_2CHO ,即B和单质溴发生的是取代反应。反应③是卤代烃的消去反应,所以C的结构简式为 $CH_2=CHCHO$ 。根据反应④的产物可知,该反应是醛基的加成反应。根据反应⑤条件及产物的结构简式可知,这是碳碳双键的氧化反应。由于醛基也极易被氧化,因此设计反应④的目的是防止-CHO在第⑤步被氧化。根据已知信息可知,反应⑥的生成物是 $HOH_2CCH(OH)CHO$ 。

(收稿日期:2013-12-07)