

# 有机化学基础·考点·「有机推断」

## 根据反应条件 确定官能团

1. 「NaOH 水溶液、加热」为  $-X$ 、酯基、酰胺基的水解反应
2. 「NaOH 醇溶液、加热」为  $-X$  的消去反应
3. 「浓  $HNO_3$ 、浓  $H_2SO_4$ 、加热」为苯环上的硝化反应
4. 「浓  $H_2SO_4$ 、加热」为  $R-OH$  的消去反应或酯化反应
5. 「浓  $H_2SO_4$ 、加热」为酯 ( $R-COO-R'$ ) 的水解反应
6. 「 $Cl_2/Fe$  或  $FeCl_3$ 、 $Br_2/Fe$  或  $FeBr_3$ 」为苯环上的取代反应
7. 「 $Cl_2$ /光照」优先想到烷烃或烷基 (如  $-CH_3$ ) 的氯代、苯的同系物 (如甲苯) 侧链烷基上的氯代等
8. 「 $O_2/Cu$ 、 $\Delta$ 」为醇羟基的催化氧化或醛基的催化氧化
9. 「 $Ag(NH_3)_2OH/\Delta$ 」或「新制的  $Cu(OH)_2/\Delta$ 」为醛基的氧化反应
10. 「 $H_2/Ni$ 」: 碳碳双键、碳碳三键、醛基、羰基、苯环与氢气的加成反应

## 根据实际或特征现象 确定官能团

### 使 $KMnO_4(H^+)$ 褪色的有机化合物

褪色原理一般为发生了氧化反应

1. 分子中含有**碳碳双键**、**碳碳三键**的不饱和有机化合物
2. 苯的同系物 (与苯环直接相连的碳上有氢原子)
3. 含有醛基的物质, 如醛类、糖类
4. 与羟基直接相连的碳原子上有氢原子的醇类物质, 如甲醇、乙醇等
5. 酚类物质, 由于其氧化产物也可能有颜色, 所以其褪色不一定明显

### 使溴水褪色的有机化合物

1. 分子中含有**碳碳双键**、**碳碳三键**的不饱和有机化合物 (加成反应)
2. 含有醛基的物质, 如醛类、糖类
3. 酚羟基所连碳原子的邻、对位上有氢原子的酚类物质 (取代反应)
4. 含有还原性基团的有机化合物 (氧化反应)
5. 萃取
  1. 密度大于1的溶剂 (水在上层): 四氯化碳、氯仿、溴苯、二硫化碳等
  2. 密度小于1的溶剂 (水在下层): 液态的饱和烃、直馏汽油、苯及其同系物、液态环烷烃、液态饱和酯

## 其他

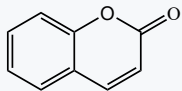
1. 与  $\text{H}_2$  发生加成反应：碳碳双键、碳碳三键、醛基、酮羰基、苯
2. 使溴的四氯化碳溶液褪色的有机化合物：碳碳双键、碳碳三键
3. 遇  $\text{FeCl}_3$  溶液发生显色反应，或加入饱和溴水出现白色沉淀： $\text{-OH(酚)}$
4. 加入新制的  $\text{Cu(OH)}_2$ ，加热有砖红色沉淀生成或加入银氨溶液，加热有银镜生成： $\text{-CHO}$ 、 $\text{HCOO-}$ （甲酸酯基）
5. 与  $\text{Na}$  反应生成  $\text{H}_2$ ： $\text{-COOH}$ 、 $\text{-OH(醇、酚)}$   $\sim 0.5\text{mol H}_2$
6. 加入  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液产生  $\text{CO}_2$ ： $\text{-COOH}$ 、 $\text{-OH(酚)}$
7. 加入  $\text{NaHCO}_3$  溶液产生  $\text{CO}_2$ ： $\text{-COOH}$
8. 加入  $\text{NaOH}$  溶液并加热放出  $\text{NH}_3$ ： $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NH}_2 \end{array}$
9. 遇  $\text{I}_2$  变蓝：淀粉
10. 遇浓硝酸变黄：含有苯环结构的蛋白质
11. 加入茚三酮溶液并加热，溶液显紫蓝色：蛋白质、 $\alpha$ -氨基酸

## 根据 有机反应中的定量关系 推断 官能团的数目

1. 烃和卤素单质的取代：取代  $1\text{mol}$  氢原子，消耗  $1\text{mol}$  卤素单质（ $\text{X}_2$ ）
2. 碳碳双键的加成：与  $\text{H}_2$ 、 $\text{Br}_2$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  等加成时按物质的量之比为  $1:1$  反应
3. 含  $\text{-OH(醇、酚)}$  的有机物与  $\text{Na}$  反应时： $2\text{mol}$   $\text{-OH}$  生成  $1\text{mol}$   $\text{H}_2$
4. 醛基（ $\text{-CHO}$ ）的定量关系
  1.  $1\text{mol}$   $\text{-CHO}$  与  $2\text{mol}$   $[\text{Ag(NH}_3)_2\text{OH}]$  反应，生成  $2\text{mol}$   $\text{AgO}$
  2.  $1\text{mol}$   $\text{-CHO}$  与  $2\text{mol}$   $\text{Cu(OH)}_2$  反应，生成  $1\text{mol}$   $\text{Cu}_2\text{O}$
  3.  $1\text{mol}$  甲醛含  $2\text{mol}$   $\text{-CHO}$ ，其余定量关系和上述相同
5.  $2\text{mol}$   $\text{-COOH} \rightarrow [\text{Na}_2\text{CO}_3]$   $1\text{mol}$   $\text{CO}_2$ ； $1\text{mol}$   $\text{-COOH} \rightarrow [\text{NaHCO}_3]$   $1\text{mol}$   $\text{CO}_2$
6. 有机物与  $\text{Cu(OH)}_2$  的定量关系
  1. 水解： $1\text{mol}$   $\text{-CHO}$   $\rightarrow 2\text{mol}$   $\text{Cu(OH)}_2$
  2. 中和： $1\text{mol}$   $\text{-COOH}$   $\rightarrow 1\text{mol}$   $\text{Cu(OH)}_2$
7. 有机物与  $\text{NaOH}$  的定量关系
  1. 中和：
    1.  $1\text{mol}$   $\text{-COOH} \rightarrow 1\text{mol}$   $\text{NaOH}$
    2.  $1\text{mol}$   $\text{-OH(酚)} \rightarrow 1\text{mol}$   $\text{NaOH}$
  2. 水解：
    1.  $1\text{mol}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—O—} \end{array}$   $\rightarrow 1\text{mol}$   $\text{NaOH}$ （酯基水解）
    2.  $1\text{mol}$   $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NH}_2 \end{array}$   $\rightarrow 1\text{mol}$   $\text{NaOH}$ （酰胺基水解）

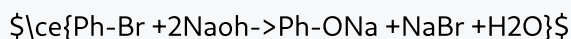
3.  $\text{1mol}$   $\begin{array}{c} | \\ \text{---C---X} \\ | \end{array}$   $\xrightarrow{\text{1mol NaOH}}$  (碳卤键水解)

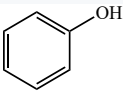
3. 注意酚酯，既有水解又有中和

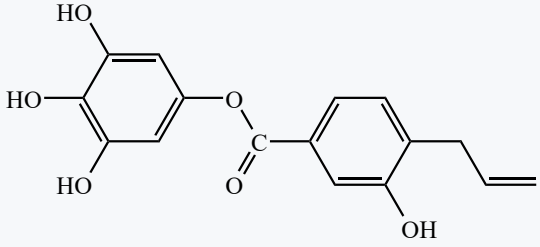
如:  $\text{1mol}$   最多与  $\text{2mol}$   $\text{NaOH}$  反应

( $\text{1mol}$  酯基水解用去  $\text{1mol}$   $\text{NaOH}$ ，水解后生成  $\text{1mol}$  的酚羟基再消耗  $\text{1mol}$   $\text{NaOH}$ )

4. 卤素原子直接与苯环相连的卤代芳香烃消耗  $\text{2mol}$   $\text{NaOH}$  反应



8. 苯酚与浓溴水:  $\text{1mol}$   反应，酚羟基的邻位与对位上的  $\text{-H}$  被  $\text{-Br}$  取代；若是含酚羟基的物质，其邻位或对位若被  $\text{H}$  以外的原子占据了，则无法发生取代

如:  $\text{1mol}$   最多可以和  $\text{4mol}$   $\text{Br}_2$  发生取代反应

9. 物质转化过程中相对分子质量的变化 ( $M$  代表第一种有机物的相对分子质量)

- $\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{RCHO} \rightarrow \text{RCOOH}$   $M$  与  $M-2$  与  $M+14$  (醇、醛、酸的连续氧化)
- $\text{RCH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{浓 H}_2\text{SO}_4, \Delta]{\text{CH}_3\text{COOH}}$   $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{R}$   $M$  与  $M+42$  (乙酸的酯化反应)
- $\text{RCHO} \xrightarrow[\text{浓 H}_2\text{SO}_4, \Delta]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$   $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_3$   $M$  与  $M+28$  (乙醇的酯化反应)

## 根据特征产物推断碳骨架结构和官能团位置

1. 若醇能被氧化为醛或羧酸: 含  $\text{-CH}_2\text{OH}$  结构

2. 若醇能被氧化为酮: 含  $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ | \end{array}$  结构

3. 若醇不能被催化氧化: 含  $\begin{array}{c} | \\ \text{---C---OH} \\ | \end{array}$  结构

4. 由消去反应的产物可确定  $\text{-OH}$  或  $\begin{array}{c} | \\ \text{---C---X} \\ | \end{array}$  的大致位置

5. 由取代产物的种类可确定碳骨架结构


6. 由加氢或加溴后的碳骨架结构可确定  $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$  或  $\text{-C}\equiv\text{C-}$  的位置

7. 由有机化合物发生酯化反应能生成环酯或高聚酯，可确定该有机化合物中含  $\text{-OH}$  和  $\text{-COOH}$ ，并根据酯环的大小，确定  $\text{-OH}$  与  $\text{-COOH}$  的相对位置

## 根据 特殊的转化关系 推断 有机物类型

1.  $\text{醇} \rightarrow [\text{氧化}] \text{醛} \rightarrow [\text{氧化}] \text{羧酸}$

2.  $\text{酯} \rightarrow [\text{无机酸或碱}] \text{B} \& \text{C}$

3. 有机三角 ，分别是醇、烯烃、卤代烃