

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/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 、 Δ 」为醇羟基的催化氧化或醛基的催化氧化
9. 「 $Ag(NH)_2OH/\Delta$ 」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. 与醛类等含有 **醛基** 的有机物 (如醛、甲酸、葡萄糖、麦芽糖等) 发生氧化还原反应
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)

与具有还原性的无机还原剂 (如 H_2S 、 SO_2 、 KI 、 $FeSO_4$ 、 HCl 等) 发生反应, 使高锰酸钾溶液褪色

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
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
4. 萃取
 - 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
 - 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

使溴水褪色等同于使溴的四氯化碳溶液褪色, 但 **醛基** 不能使溴的四氯化碳溶液褪色

因为 由 $CH_3CHO + Br_2 + H_2O = CH_3COOH + 2HBr$, 醛基只有在水存在时, 才得以被氧化成羧基

- 与碱性溶液 (如 $NaOH$ 、 Na_2CO_3 溶液等) 反应, 使溴水褪色
- 与较强的无机还原剂 (如 H_2S 、 SO_2 、 KI 、 $FeSO_4$ 等) 发生反应, 使溴水褪色
- 其它: 石油产品 (裂化气、裂解气、裂化石油等), 天然橡胶等

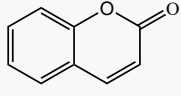
其他

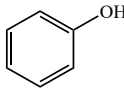
1. 与 H_2 发生加成反应：碳碳双键、碳碳三键、醛基、酮羰基、苯
2. 遇 FeCl_3 溶液发生显色反应，或加入饱和溴水出现白色沉淀： $-\text{OH}$ (酚)
3. 加入新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ，加热有砖红色沉淀生成或加入银氨溶液，加热有银镜生成： $-\text{CHO}$ 、 $\text{HCOO}-$ （甲酸酯基）
4. 既能发生银镜反应，又能发生水解反应： $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$ 、 $-\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$
5. 加入 NaOH 溶液并加热放出 NH_3 ： $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$
6. 遇 I_2 变蓝：淀粉
7. 遇浓硝酸变黄：含有苯环结构的蛋白质
8. 加入茚三酮溶液并加热，溶液显紫蓝色：蛋白质、 α -氨基酸

根据 有机反应中的定量关系 推断 官能团的数目

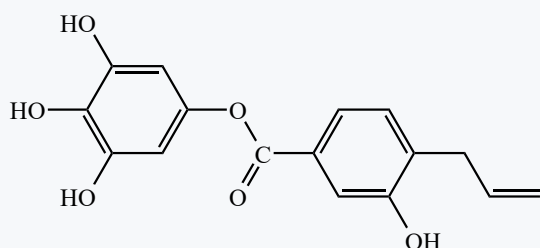
1. 烃和卤素单质的取代：取代 1 mol 氢原子，消耗 1 mol 卤素单质（ X_2 ）
2. 碳碳双键的加成：与 H_2 、 Br_2 、 HCl 、 H_2O 等加成时按物质的量之比为 1 : 1 反应
3. 含 $-\text{OH}$ (醇、酚) 的有机物与 Na 反应时：2 mol $-\text{OH}$ 生成 1 mol H_2
4. 1 mol $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ (醇、酚) 与 Na_2CO_3 溶液产生 0.5 mol H_2
5. 1 mol $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ (酚) 与 Na_2CO_3 溶液产生 0.5 mol CO_2
6. 1 mol $-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ (酚) 与 NaHCO_3 溶液产生 1 mol CO_2
7. 醛基（ $-\text{CHO}$ ）的定量关系
 1. 1 mol $-\text{CHO}$ 与 2 mol $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 反应，生成 2 mol Ag
 2. 1 mol $-\text{CHO}$ 与 2 mol $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 反应，生成 1 mol Cu_2O
 3. 1 mol 甲醛含 2 mol $-\text{CHO}$ ，其余定量关系和上述相同
8. 有机物与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的定量关系
 - 水解：1 mol $-\text{CHO} \longrightarrow 2 \text{ mol } \text{Cu}(\text{OH})_2$
 - 中和：1 mol $-\text{COOH} \longrightarrow 1 \text{ mol } \text{Cu}(\text{OH})_2$
9. 有机物与 NaOH 的定量关系
 - 中和：
 1. 1 mol $-\text{COOH} \longrightarrow 1 \text{ mol } \text{NaOH}$
 2. 1 mol $-\text{OH}$ (酚) $\longrightarrow 1 \text{ mol } \text{NaOH}$
 - 水解：
 1. 1 mol $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}- \longrightarrow 1 \text{ mol } \text{NaOH}$ （酯基水解）
 2. 1 mol $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2 \longrightarrow 1 \text{ mol } \text{NaOH}$ （酰胺基水解）
 3. 1 mol $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{X} \longrightarrow 1 \text{ mol } \text{NaOH}$ （碳卤键水解）

注意酚酯等有多符合条件的元素，既有水解又有中和，如：

- 1 mol  最多与 2 mol NaOH 反应
(1 mol 酯基水解用去 1 mol NaOH ，水解后生成 1 mol 的酚羟基再消耗 1 mol NaOH)
- 若卤素原子取代在苯环上，碳卤键水解后还能进行酚的中和，消耗 2 mol NaOH 反应
 $\text{Ph}-\text{Br} + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{Ph}-\text{ONa} + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$

10. 苯酚与浓溴水：1 mol  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 H 以外的原子占据了，则无法发生取代

如：1 mol



最多可以和 4 mol Br₂ 发生取代反应

11. 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）

- $$\begin{array}{ccccc} \text{RCH}_2\text{OH} & \longrightarrow & \text{RCHO} & \longrightarrow & \text{RCOOH} \\ M & & M-2 & & M+14 \end{array}$$
（醇、醛、酸的连续氧化）
- $$\begin{array}{ccc} \text{RCH}_2\text{OH} & \xrightarrow[\text{浓 H}_2\text{SO}_4, \Delta]{\text{CH}_3\text{COOH}} & \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{R} \\ M & & M+42 \end{array}$$
（乙酸的酯化反应）
- $$\begin{array}{ccc} \text{RCHOOH} & \xrightarrow[\text{浓 H}_2\text{SO}_4, \Delta]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} & \text{RCOOCH}_2\text{CH}_3 \\ M & & M+28 \end{array}$$
（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

- 若醇能被氧化为醛或羧酸：含 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 结构
- 若醇能被氧化为酮：含 $\begin{array}{c} \text{CHOH} \\ | \end{array}$ 结构
- 若醇不能被催化氧化：含 $\begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$ 结构
- 由消去反应的产物可确定 $-\text{OH}$ 或 $\begin{array}{c} | \\ \text{C}-\text{X} \\ | \end{array}$ 的大致位置
- 由取代产物的种类可确定碳骨架结构
- 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
- 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

- 醇 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 醛 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 羧酸
- 酯 $\xrightarrow{\text{无机酸或碱}}$ B & C
- 有机三角 $\begin{array}{c} \text{A} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{B} \quad \text{C} \end{array}$ ，分别是醇、烯烃、卤代烃