

有机化学基础 · 考点 · 「有机推断」

1. 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 $FeCl$ 、 Br/Fe 或 $FeBr$ 」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

2. 根据 实际或特征现象 确定官能团

2.1 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

2.2 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
- 与碱性溶液（如 NaOH、Na₂CO₃ 溶液等）反应，使溴水褪色
 - 与较强的无机还原剂（如 H₂S、SO₂、KI、FeSO₄ 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

2.3 其他

1. 与 H₂ 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 FeCl₃ 溶液发生显色反应，或加入饱和溴水出现白色沉淀：—OH(酚)
4. 加入新制的 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：—CHO、HCOO—（甲酸酯基）
5. 既能发生银镜反应，又能发生水解反应： $\text{—O—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—H}$ 、 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—H}$
6. 加入 NaOH 溶液并加热放出 NH₃： $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH}_2$
7. 遇 I₂ 变蓝：淀粉
8. 遇浓硝酸变黄：含有苯环结构的蛋白质
9. 加入茚三酮溶液并加热，溶液显紫蓝色：蛋白质、α—氨基酸

3. 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（X₂）
2. 碳碳双键的加成：与 H₂、Br₂、HCl、H₂O 等加成时按物质的量之比为 1 : 1 反应
3. 含 —OH(醇、酚) 的有机物与 Na 反应时：2 mol —OH 生成 1 mol H₂
4. 1 mol—COOH、—OH(醇、酚) 与 Na₂CO₃ 溶液产生 0.5 mol H₂

5. $1\text{ mol}-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ (酚) 与 Na_2CO_3 溶液产生 0.5 mol CO_2

6. $1\text{ mol}-\text{COOH}$ 、 $-\text{OH}$ (酚) 与 NaHCO_3 溶液产生 1 mol CO_2

7. 醛基 ($-\text{CHO}$) 的定量关系

1. $1\text{ mol}-\text{CHO}$ 与 $2\text{ mol} [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ 反应, 生成 2 mol Ag

2. $1\text{ mol}-\text{CHO}$ 与 $2\text{ mol Cu}(\text{OH})_2$ 反应, 生成 $1\text{ mol Cu}_2\text{O}$

3. 1 mol 甲醛含 $2\text{ mol}-\text{CHO}$, 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: $1\text{ mol}-\text{CHO} \longrightarrow 2\text{ mol Cu}(\text{OH})_2$

• 中和: $1\text{ mol}-\text{COOH} \longrightarrow 1\text{ mol Cu}(\text{OH})_2$

9. 有机物与 NaOH 的定量关系

• 中和:

1. $1\text{ mol}-\text{COOH} \longrightarrow 1\text{ mol NaOH}$

2. $1\text{ mol}-\text{OH}$ (酚) $\longrightarrow 1\text{ mol NaOH}$

• 水解:

1. $1\text{ mol} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array} \longrightarrow 1\text{ mol NaOH}$ (酯基水解)

2. $1\text{ mol} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{NH}_2 \end{array} \longrightarrow 1\text{ mol NaOH}$ (酰胺基水解)

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

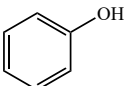
注意酚酯等有多符合条件的元素, 既有水解又有中和, 如:

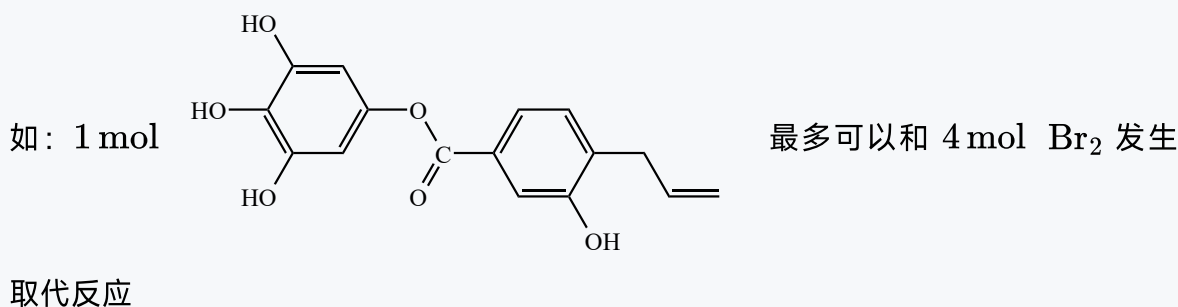
• 1 mol  最多与 2 mol NaOH 反应

(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)

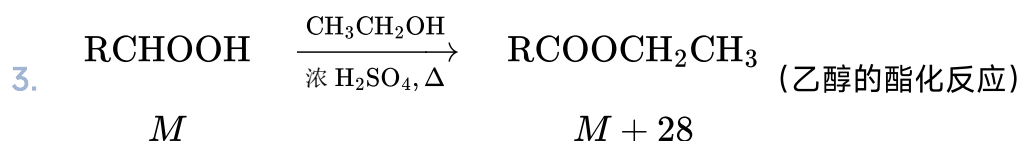
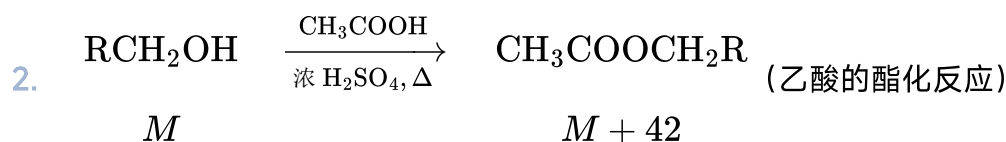
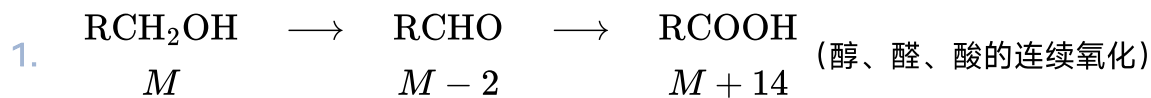
• 若卤素原子取代在苯环上, 碳卤键水解后还能进行酚的中和, 消耗 2 mol NaOH 反应



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



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)



4. 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 $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}-\text{OH} \\ | \end{array}$ 结构

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

5. 根据 特殊的转化关系 推断 有机物类型

1. 醇 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 醛 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 羧酸

2. 酯 $\xrightarrow{\text{无机酸或碱}}$ B & C

3. 有机三角 $\begin{array}{c} \text{A} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{B} \longleftarrow \text{C} \end{array}$ ，分别是醇、烯烃、卤代烃

