

有机推断题的考查类型

江苏省扬州市大桥高级中学 225211 朱玉涛

考查有机物推断题中常见原料,如甲烷、乙烯、丙烯、1,3-丁二烯、苯、乙醇等设计路线合成目标有机物,侧重于分子结构和分子式的确定、同分异构体数目的确定与结构的书写、有机反应类型的判断等。

一、有机推断 确定反应类型

考查推断题时,有时会给出反应条件,通过对条件的分析可推断出具体的反应类型。解答这类题目时,题目给定的反应条件是解答这类题目的题眼。通过已经推断出的反应类型,再进行反推或顺推即可将题目解出。

例1 现存在图1所示的一系列的化学反应,且最终产物为草酸:

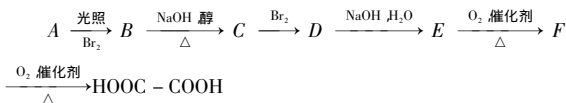


图1

现已知B的相对分子质量比A大79,试推测上述字母所代表的化合物具体的结构简式: A _____ B _____ C _____ D _____ E _____ F _____。

解析 上述是单向链式反应,首先正向思考,由A→B,根据反应条件可判断B中含有溴原子,已知B的相对分子质量比A大79,则B应含有一个溴原子;由B→C,根据条件可确定该反应应为消去反应,并形成了碳碳双键;而由C→D→E→F,同样根据反应条件可确定反应类型依次为加成

► 考点4: 考查电解原理的应用

电解原理有着很强的应用性,广泛应用于工业生产,如:电镀工业、氯碱工业、冶金工业等。

例4 工业上以铬酸钾为原料,采用电化学制备重铬酸钾,图2为其简易实验装置图,则下列说法不正确的是()。

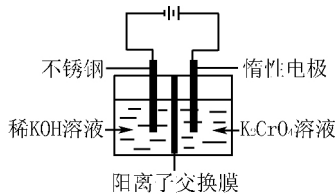


图2

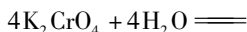
A. 在电解装置的阴极室发生的电极反应为:
 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2 \uparrow$

B. 在电解装置的阳极室,通电后溶液的颜色由黄变橙,原因是该区域的 H^+ 浓度增大,平衡向右移动



C. 使用该设备制备重铬酸钾的总化学方程

式为:



D. 通过测定阳极溶液中K和Cr的含量可以判断铬酸钾的转化率,如其物质的量之比 $\frac{n(\text{K})}{n(\text{Cr})} = d$, 则其转化率为 $1 - \frac{d}{2}$ 。

解析 分析工业上电解原理的应用需要结合具体的电解反应进行,对于选项A,可发现阴极室的 K^+ 不放电,则放电的离子为 H^+ ,故A正确;对于B、C选项,阳极室内的 OH^- 放电,导致 H^+ 的浓度增大,促使B选项的平衡向右移动,并且在阳极区得到 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,则B、C正确;对于D选项,若阳极室的 K_2CrO_4 为1 mol,如果转化了 x mol,由题意可知 $\frac{2(1-x) + x}{1-x+x} = d$,可得 $x = 2 - d$, K_2CrO_4 的转化率为 $\frac{2-d}{1}$,则D错误。

正确答案为D。

(收稿日期:2017-11-25)

反应、水解反应、氧化反应,化合物依次形成了卤代烃、引入二元醇、引入醛基形成了二元醛。然后逆向思考,结合反应类型即可确立各字母所代表的化合物, $F \rightarrow \text{HOOC}-\text{COOH}$,可推知 F 为 $\text{OHC}-\text{CHO}$ E 为 $\text{HOCH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$ D 为 $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2\text{Br}$ C 为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ B 为 $\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Br}$ A 为 CH_3-CH_3 。

点评 本题的题眼有两个,一是反应的条件,可推断出每一步的具体反应类型,二是最终的产物,配合反应类型可对每一步的物质进行逆推。解题思路是首先正向结合反应条件确定每一步的反应类型,再结合最终产物、反应类型逆向推导结构简式,两者的完美结合便可顺利解答本题。

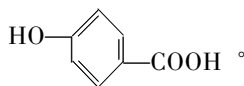
二、有机推断 确定官能团类型

一般一个官能团决定一类物质,多个官能团可以属于多种类别的有机物,多个官能团决定了有机物的多向性。

例2 已知两种芳香族化合物分别为 A 、 B ,将 $1 \text{ mol } A$ 水解可得到 $1 \text{ mol } B$ 和 1 mol 乙酸。若 A 、 B 相对分子质量均不超过 200 ,且完全燃烧后都只生成 CO_2 和 H_2O 。若 B 分子中碳、氢元素总质量分数为 65.2% 。 A 溶液具有酸性,且不能使 FeCl_3 溶液显色。试求:

- (1) A 、 B 相对分子质量之差为_____。
- (2) 1 个 B 分子中含有_____个氧原子。
- (3) A 的分子式为_____。
- (4) B 可能的三种结构简式为_____、_____、_____。

解析 由题意可知, $B + \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow A + \text{H}_2\text{O}$,即 A 、 B 相对分子质量之差应为 42 ;假设 A 的相对分子质量为 200 ,则 B 分子含氧 34.8% ,其氧原子数最多不超过 $[34.8\% \times (200 - 42)]/16 = 3.4$;其碳原子数为 $[65.2\% \times (200 - 42) \times 12/13]/12 \approx 7$, A 中含有苯环、羧基、酯基,则 A 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$ 。因为 B 有邻、间、对三种同分异构体,故其可能的结构简式应为



点评 本题(2)中利用相对分子质量计算 B 中的碳、氧原子个数,(3)中明确 A 中含有苯环、羧基、酯基是之后解题的关键。

三、有机推断 确定官能团个数

官能团是有机化学物质的特征基团,不同的官能团存在不同的性质,因此发生的化学反应现象也不尽相同。通过特征化学试剂与该化学物质的特征反应现象,往往可以判断官能团的类型及个数。

例3 如图2 A 、 B 、 C 、 D 之间能够相互转化,已知 A 能跟 NaOH 溶液反应 B 能使溴水褪色。

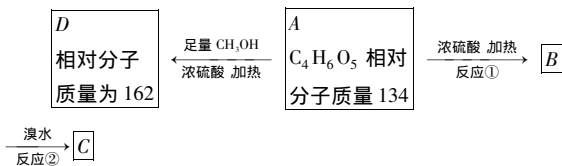


图2

请回答下列问题:

- (1) A 可能的结构简式:_____。
- (2) ①的反应类型是_____;②的反应类型是_____。

解析 由题可知, A 含有 $-\text{COOH}$,从 $A \rightarrow D$ 的反应 A 的质量的变化从 134 到 162 ,结合酯化反应的变化特征,即每结合一个甲酯相对分子质量增加 14 ,且相对于减少 4 个氢原子,可知 A 有两个 $-\text{COOH}$,所以 A 中不含其他不饱和键。 A 中只有 5 个 O ,两个 $-\text{COOH}$ 只用去 4 个 O ,从①的反应条件及 B 使溴水褪色推知, A 中有一个 $-\text{OH}$,故 A 的结构简式可能为 $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})-\text{COOH}$ 、 $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{CH}_2\text{COOH})-\text{OH}$ 、 $\text{HOOC}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})-\text{COOH}$;①的反应类型为消去反应;②的反应类型是加成反应。

点评 本题主要利用酯化反应的变化特征及相关实验现象、实验条件、实验对象来推测官能团的类型与数目。

(收稿日期:2018-01-25)