

例6 (2016全国高考I卷题38.[化学——选修5:有机化学基础]节选)

秸秆(含多糖物质)的综合应用具有重要的意义。图5是以秸秆为原料合成聚酯类高分子化合物的路线:

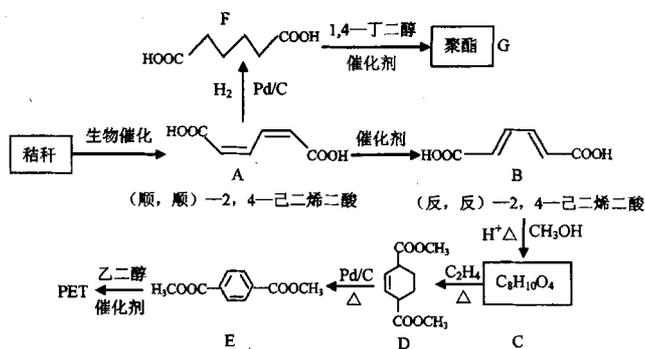


图5

(5) 具有一种官能团的二取代芳香化合物 W 是 E 的同分异构体, 0.5 mol W 与足量碳酸氢钠溶液反应生成 44 g CO₂, W 共有 _____ 种(不含立体结构), 其中核磁共振氢谱为三组峰的结构简式为 _____。

解析 根据题给条件 W 与足量碳酸氢钠溶液反应生成 CO₂, 则所含的官能团为—COOH, 且两者的物质的量之比为 1:2, 所以 W 物质有两个—COOH, 扣除苯环和两—COOH, 支链上共剩余两个碳原子, 先考虑碳链变化的同分异构体有:



在 A 中一个羧基取代苯环上的氢原子, 一个羧基取代分别取代乙基上两个不同碳原子的氢原子, 苯环上二取代物均有邻、间、对三种关系, 同分异构体数目有 6 种; 在 B 中两个羧基分别取代两个甲基上的氢原子及两个羧基同时取代一个甲基两个氢原子, 也均有邻、间、对三种关系, 同分异构体数目有 6 种; 共计 12 种同分异构体. 核磁共振氢谱为三组峰说明不同化学环境的氢原子少, 其结构对称, 则有 HOOC—CH₂—c1ccc(cc1)—CH₂—COOH.

有机反应类型的推断策略分析

甘肃省高台县第一中学 734300 张文高

摘要: 有机反应的实质是反应物断键与生成物成键的过程, 在有机反应中, 有机物分子中较易断裂的化学键一般是官能团处的键. 因此, 有机物发生什么样的反应主要取决于其含有什么样的官能团, 而且含有相同官能团的化合物往往有相似的化学性质.

关键词: 有机物官能团; 推断; 策略分析

一、判断反应类型的依据

(1) 在光照、X₂(表示卤素单质)条件下发生烷基上的取代反应; 在 Fe 粉、X₂ 条件下发生苯环上的取代反应.

(2) 在稀 H₂SO₄ 加热条件下发生酯、低聚糖、多糖等的水解反应.

(3) 在浓 H₂SO₄ 存在的条件下加热, 可能发生醇的消去反应、酯化反应、成醚反应或硝化反应等.

(4) 与 O₂ 或新制的 Cu(OH)₂ 悬浊液或银氨溶液反应, 则该物质发生的是一CHO 的氧化反应. (如果连续两次出现 O₂, 则为醇→醛→羧酸的过程)

(5) 能与溴水或溴的 CCl₄ 溶液反应, 可能为烯烃、炔烃的加成反应.

(6) 在 O₂、Cu(或 Ag)、加热(或 CuO、加热)条件

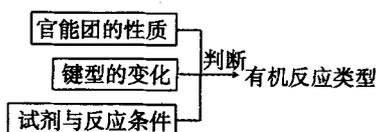
下, 发生醇的氧化反应.

(7) 能与 H₂ 在 Ni 作用下发生反应, 则为烯烃、炔烃、芳香烃、醛的加成反应或还原反应.

(8) 在 NaOH 的乙醇溶液中加热, 发生卤代烃的消去反应.

(9) 在 NaOH 的水溶液中发生水解反应, 可能是酯的水解反应或卤代烃的水解反应.

二、判断反应类型的基本思路



三、典例详解

例1 化合物 X 是一种环境激素, 存在如图 1 所

示转化关系:

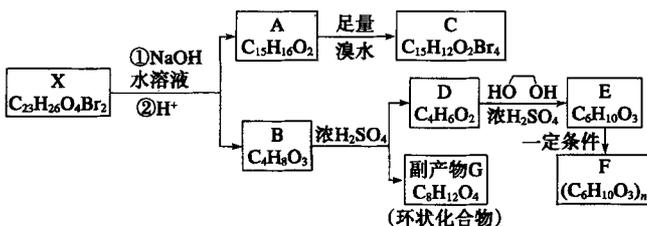


图1

化合物 A 能与 FeCl_3 溶液发生显色反应,分子中含有两个化学环境完全相同的甲基,其苯环上的一硝基取代物只有两种。 $^1\text{H-NMR}$ 谱显示化合物 G 的所有氢原子化学环境相同。F 是一种可用于制备隐形眼镜的高聚物。

根据以上信息回答下列问题:

- (1) 下列叙述正确的是_____。
 - a. 化合物 A 分子中含有联苯结构单元
 - b. 化合物 A 可以和 NaHCO_3 溶液反应,放出 CO_2 气体
 - c. X 与 NaOH 溶液反应,理论上 1 mol X 最多消耗 6 mol NaOH
 - d. 化合物 D 能与 Br_2 发生加成反应
- (2) 化合物 C 的结构简式是_____, A→C 的反应类型是_____。
- (3) 写出同时满足下列条件的 D 的所有同分异构体的结构简式(不考虑立体异构)_____。
 - a. 属于酯类
 - b. 能发生银镜反应
- (4) 写出 B→G 反应的化学方程式_____。
- (5) 写出 E→F 反应的化学方程式_____。

解析 试题中信息分散在三处:第一处是“有机物转化框图”(各种有机物分子式、各步转化反应的条件和试剂、部分有机物的结构特征),第二处是“题干中的文字”(A、G、F 的部分性质和结构特征),第三处是“各个小题中的信息”(可直接用于解答该小问题中问题)。

解答有机物推断题可选择“一个信息集中点”加以突破,本题可将“B、D、G”三种有机物作为突破口。可先分析与这部分相关的如下信息,再综合起来进行判断:

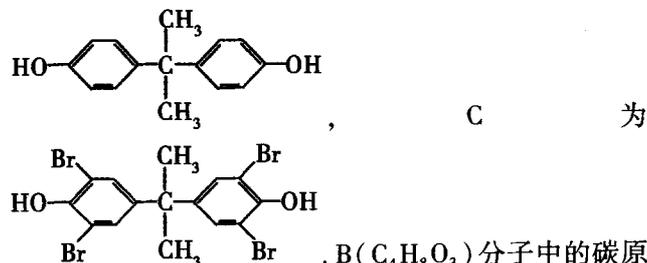
第一:“B→D”可能是分子脱水生成碳碳双键, B 分子中含有可发生消去反应的羟基;

第二:“B→G”可能是双分子缩合成环状酯;

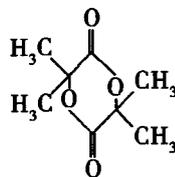
第三:根据“G 分子中所有氢原子化学环境相同”可得出 G 分子可能含有“4 个 $-\text{CH}_3$ ”,进而确定 B 分子中可能含有“2 个 $-\text{CH}_3$ ”。

A 能与 FeCl_3 溶液发生显色反应,则 A 分子中含

有酚羟基。A 分子苯环上的一硝基取代物只有两种,则 A 分子苯环上有两种不同的 H 原子。A 分子中有两个相同的 $-\text{CH}_3$,且分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$,与足量溴水反应生成 C ($\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{Br}_4$),对比 A 和 C 的分子组成可知该反应为取代反应,结合 A 分子中含酚羟基,A 与溴水可能发生苯环上酚羟基的邻、对位取代反应,综上所述,推知 A 的结构简式为



B ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$) 分子中的碳原子若全部饱和,分子式应为 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$,据此可知 B 分子中存在 1 个 $\text{C}=\text{C}$ 键或 1 个 $\text{C}=\text{O}$ 键,结合 B 在浓 H_2SO_4 作用下生成环状化合物 G,则 B 分子中应含有 1 个 $-\text{COOH}$ 和 1 个 $-\text{OH}$ 。G ($\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4$) 为环状化合物,应为环状二元酯,G 分子中只有 1 种 H 原子,则其



结构简式为 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{OH}$,从而推知, B 为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$, D 为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, E 为 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$, F 为 $[\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH})]_n$ 。

由 A 和 B 的结构简式可知 X 为 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{Br}$ 。

(1) A 分子中不含联苯结构单元,a 错。A 分子中含有酚羟基,不能与 NaHCO_3 反应,b 错。经分析知 1 mol X 最多消耗 6 mol NaOH ,c 对;D 分子中含有 $\text{C}=\text{C}$ 键,可与 Br_2 、 H_2 等发生加成反应,d 对。

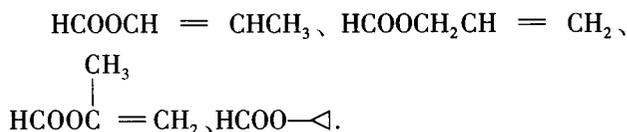
(2) 化合物 C 的结构简式是



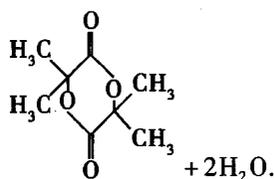
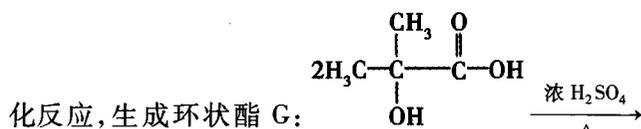
羟基的邻位 H 原子而生成的,故应为取代反应。

(3)符合条件的 D 的同分异构体应满足:①分子

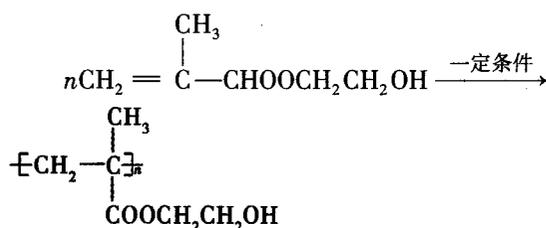
式为 $C_4H_6O_2$;②分子中含有酯基($-\overset{O}{\parallel}C-O-$)和醛基($-CHO$),有以下四种:



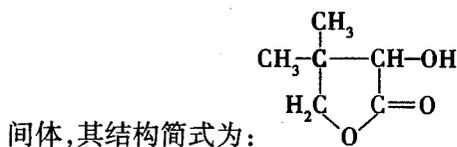
(4)B($C_4H_8O_3$)在浓 H_2SO_4 作用下发生分子间酯



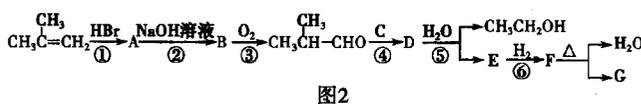
(5)E($C_6H_{10}O_3$)在一定条件下发生加聚反应生成 F[($C_6H_{10}O_3$) $_n$]:



例2 有机化合物 G 是合成维生素类药物的中

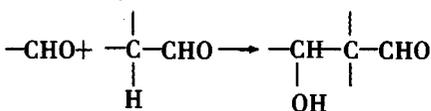


G 的合成路线如图2所示:



其中 A ~ F 分别代表一种有机化合物,合成路线中部分产物及反应条件已略去。

已知:



请回答下列问题:

(1)G 的分子式是_____;G 中官能团的名称是_____。

(2)第①步反应的化学方程式是_____。

(3)B 的名称(系统命名)是_____。

(4)第②~⑥步反应中属于取代反应的有_____

(填步骤编号)。

(5)第④步反应的化学方程式是_____。

(6)写出同时满足下列条件的 E 的所有同分异构体的结构简式_____。

①只含一种官能团;

②链状结构且无 $-O-O-$;

③核磁共振氢谱只有 2 种峰。

解析 根据每步变化的条件、部分产物的结构和题干新信息,分析过程如图3所示:

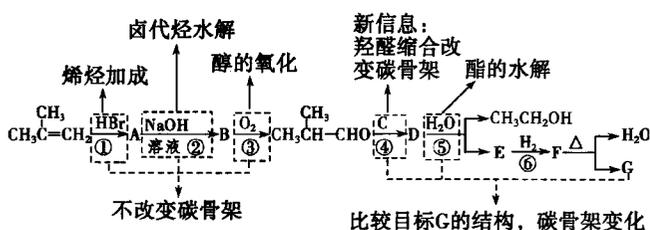
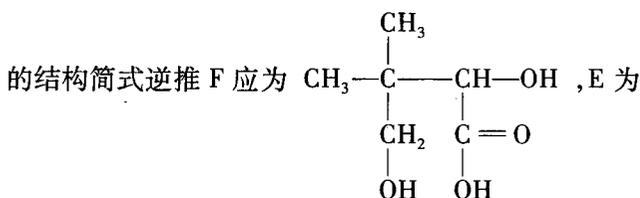
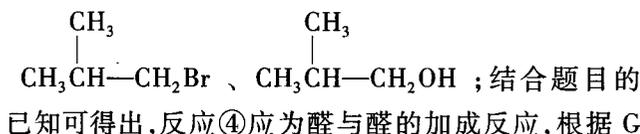


图3

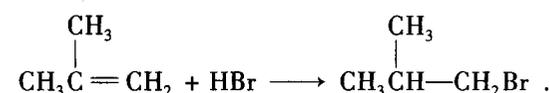
根据所给信息采用正推、逆推结合的方法推出物质的结构简式,再写出相应的化学方程式。根据图中流程,①为烯烃的加成反应,②为卤代烃的水解反应,③为醇的氧化反应,且只有含 $-CH_2OH$ 基团的醇才能被氧化成醛,故 A、B 的结构简式分别为



为 $CH_3-\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ OH \\ | \\ CH-C-O-CH_2CH_3 \\ | \\ CHO \end{matrix}$, 则 C 为 $OHC-COOCH_2CH_3$ 。

(1)G 的分子式为 $C_6H_{10}O_3$,含有羟基和酯基。

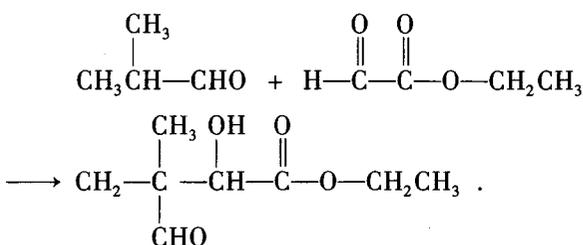
(2)反应①为加成反应,化学方程式为



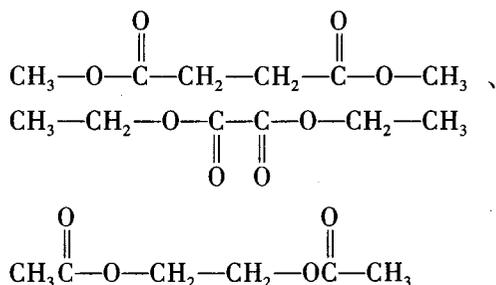
(3)(CH_3) $_2$ CH- CH_2OH 名称为 2-甲基-1-丙醇。

(4)②为卤代烃的水解反应、⑤为酯基的水解反应,②⑤为取代反应。

(5)反应④为



(6)E的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$,其满足条件的同分异构体的结构简式为



参考文献:

[1] 鄢立本. 有机物推断和合成题的解题思路整合[J]. 中学生数理化(高考版), 2009(3)

例析近年高考中焓变的考查要点

浙江绍兴鲁迅中学 312000 李大艳

摘要: 化学反应中的热效应一直是高考考查的热点和重点,其中有关焓变的考查更是能量命题的核心内容. 本文结合近3年的高考题在焓变的正负判断和焓变的计算2个方面分类举例分析.

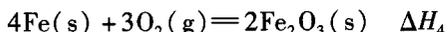
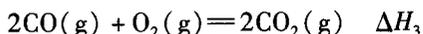
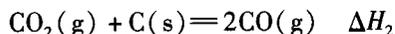
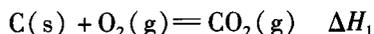
关键词: 焓变; 反应热; 吸热反应; 放热反应

一、焓变(ΔH)正负的判断(即反应是吸热反应还是放热反应)

何谓焓变? 苏教版《化学反应原理》中指明在恒温恒压条件下, 化学反应过程中吸收或释放的热量称为反应的焓变, 用 ΔH 表示, 单位常采用 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. 吸收热量的反应, 其 $\Delta H > 0$, 放出热量的反应, 其 $\Delta H < 0$. 本文将结合近3年高考题中有关焓变的试题从以下2个大方面分类例析.

角度一 根据反应特点进行判断

例1 (2014·江苏化学卷题10)已知:



下列关于上述反应焓变的判断正确的是()

A. $\Delta H_1 > 0, \Delta H_3 < 0$ B. $\Delta H_2 > 0, \Delta H_4 > 0$

C. $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$ D. $\Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5$

解析 根据反应特点, 碳燃烧放热, 故 $\Delta H_1 < 0$; 二氧化碳和碳反应吸热, 故 $\Delta H_2 > 0$; CO燃烧反应放热, 故 $\Delta H_3 < 0$; 铁和氧气反应放热, 故 $\Delta H_4 < 0$; CO还原氧化铁反应吸热, 故 $\Delta H_5 > 0$; 故A、B选项错误. C、D选项考查盖斯定律的应用, 此处暂不展开. 本题答

案为C

【知识要点】 根据反应的特点归纳出常见的放热反应和吸热反应

常见的放热反应: ①可燃物的燃烧; ②酸碱中和反应; ③大多数化合反应; ④金属跟酸的置换反应; ⑤物质的缓慢氧化; ⑥铝热反应等.

常见的吸热反应: ①大多数分解反应; ②盐类的水解和弱电解质的电离; ③ $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 与 NH_4Cl 反应; ④以炭、CO、 H_2 等为还原剂的氧化还原反应(如: $\text{H}_2 + \text{CuO} \xrightarrow{\Delta} \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$)等.

角度二 根据反应物和生成物具有的能量判断

例2 (2016·海南化学卷题11)由反应物X转化为Y和Z的能量变化如图1所示. 下列说法正确的是()

A. 由X→Y反应的 $\Delta H = E_5 - E_2$

B. 由X→Z反应的 $\Delta H < 0$

C. 降低压强有利于提高Y的产率

D. 升高温度有利于提高Z的产率

解析 A选项, 由图可知, 反应物的总能量为 E_2 , 生成物的总能量为 E_3 , 所以由X→Y反应的 $\Delta H = E_3 - E_2$, 故A选项错误; B选项, 由图可知, 反应物的总能量高于生成物的总能量, 由X→Z反应是放热反应, $\Delta H < 0$, 故B选项正确; C、D选项考查平衡的移动, 此