



残基法—— 有序解答有机化学新热点试题

◇ 四川 刘宇

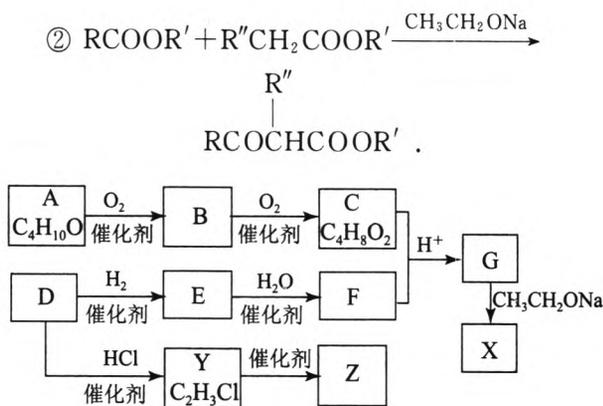


图 2

请回答:

(1) 写出化合物 E 的结构简式 _____, F 中官能团的名称是 _____.

(2) $\text{Y} \rightarrow \text{Z}$ 的化学方程式是 _____.

(3) $\text{G} \rightarrow \text{X}$ 的化学方程式是 _____, 反应类型是 _____.

(4) 若 C 中混有 B, 请用化学方法检验 B 的存在 (要求写出操作、现象和结论) _____.

分析 A 可连续发生氧化反应, 结合分子式可知 A 属于饱和一元醇, 化合物 A 的结构中有 2 个甲基, 则 A 为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, 故 B 为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, C 为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$. 由 Y 的分子式可知 Y 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, D 为 $\text{HC}\equiv\text{CH}$, Y 发生加聚反

应生成高分子 Z 为 $[\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}]_n$, 结合已知信息 $\textcircled{2}$ 可知 G 为酯, F 属于醇, D 与氢气发生加成反应生成 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, E 能与水发生加成反应生成 F 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, 故 G 为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$, X

为 $\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{COCCOOCH}_2\text{CH}_3$.

答案 (1) $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, 羟基.

(2) $n\text{CH}_2=\overset{\text{Cl}}{\text{C}} \xrightarrow{\text{催化剂}} [\text{CH}_2-\overset{\text{Cl}}{\text{C}}]_n$.

(3) $2\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}}$
 $\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{COCCOOCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,

取代反应.

(4) 取适量试样于试管中, 先用 NaOH 中和, 再

有机化学是一门与生产、生活密切相关的实用性学科, 在高考中占有特殊的地位, 考查形式有简单有机化合物同分异构体的书写、满足条件的某物质的同分异构体的书写及符合某些相关条件的某物质同分异构体的数目判断等. 这不仅仅要求会写同分异构体, 更需要将符合条件的结构有序罗列. 本文以 2016 年全国卷高考试题分析残基法在此类问题中的应用.

1 不饱和度

不饱和度, 亦称缺氢指数或者环加双键指数, 就是指有机物分子与碳原子数相等的开链烷烃分子相比较, 每减少 2 个氢原子, 有机物的不饱和度就增加 1. 不饱和度是有机物分子不饱和程度的量化标志, 用字母 Ω 表示.

1.1 根据有机物结构计算不饱和度

1) 单键对不饱和度不产生影响, 因此烷烃的不饱和度是 0 (所有原子均已饱和).

2) 1 个双键 (烯烃、亚胺、羰基化合物等) 贡献 1 个不饱和度.

3) 1 个叁键 (炔烃、腈等) 贡献 2 个不饱和度.

加入新制氢氧化铜悬浊液, 加热, 若产生砖红色沉淀, 则有 B 存在.

反思 有机物推断题要从反应条件和物质的结构特征入手, 掌握常见的有机代表物的性质、各类官能团的性质、化学反应类型、物质反应中物质的量关系与各类官能团的数目关系是解决此类题目的关键, 充分利用题目提供的信息进行分析、判断. 充分掌握常见官能团的特征反应, 能连续氧化的为醇, 其结构中含 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 2 种有机物反应变成一种有机物通常是醇和酸的酯化反应.

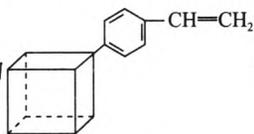
有机合成注意事项: 每一步反应都要符合反应规律和信息的提示, 不能主观臆断. 确定反应中官能团及其相互位置的变化是解题的突破口, 多个官能团同时存在时, 注意反应的先后顺序以及是否同时发生. 注意题目所给的信息, 能快速锁定信息与反应物、生成物、中间产物的关系, 得到解题的思路. 解题一定要严谨, 注意细节, 尤其是反应条件及有机物的书写和配平.

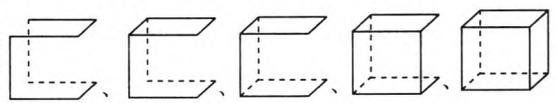
(作者单位: 吉林油田高级中学)



4) 1个环(如环烷烃)贡献1个不饱和度,环烯烃贡献2个不饱和度。

5) 1个苯环贡献4个不饱和度(可考虑成凯库勒式,即含1个环和3个碳碳双键)。

例如:有机物  的不饱和度为

碳碳双键 $\Omega = 1$ 、苯环 $\Omega = 4$ 、立方环 $\Omega = 5$ () , 该有机物的不饱和度 $\Omega = 10$ 。

1.2 根据有机物化学式计算不饱和度

第1种方法: $\Omega = \frac{2N(C) + 2 - N(H)}{2}$, 其中 $N(C)$

和 $N(H)$ 分别是碳原子和氢原子的数目。这种方法适用于只含碳和氢的化合物。

第2种方法: $\Omega = N(C) + 1 - \frac{X - N(N)}{2}$, 其中

$N(C)$ 代表碳原子的数目, X 代表氢和卤素原子的总数, $N(N)$ 代表氮原子的数目。这种方法适用于含碳、氢、单价卤素、氮和氧的化合物。也可将化学式统一改写成 $C_xH_yO_a(NH)_b$, $\Omega = x + 1 - y/2$ 。

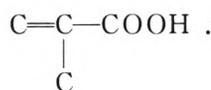
2 残基法

所谓残基法,是指在有机物分子中拆掉一部分原子或者原子团后余下的基团。在涉及有机化学同分异构体的试题中,很多类型题都可以依据残基法进行解答。首先分析物质分子式中的碳原子数、氧原子数(氮原子数)和不饱和度(避免使用氢原子数带来复杂的计算),先考虑构成分子的必要原子(团),将余下的原子(团)作为残基,并将其作为一个或者多个取代基按照一定的位置和顺序关系添加到必要的基团上即可写出该物质的多种同分异构体。

例1 分子式为 $C_5H_8O_2$, 且既能与 Na_2CO_3 溶液反应生成 CO_2 , 又能与溴的四氯化碳溶液反应的有机化合物有(不考虑立体异构)()种。

A 2; B 4; C 6; D 8

解析 该有机物分子式为 $C_5H_8O_2$, 不饱和度 $\Omega = 2$, 结合“能与 Na_2CO_3 溶液反应生成 CO_2 ”知其含有一 $COOH$ ($\Omega = 1$) , “能与溴的四氯化碳溶液反应”知其含有 $C=C$ ($\Omega = 1$) , 用完了不饱和度和氢原子,即 $C=C-COOH$, 还余下2个碳原子形成的饱和烃基,接入一个碳原子有3种结构:



再接入1个碳原子, $C=C-C-COOH$ (4种)、

$C-C-C-COOH$ (3种)、 $C=C-C-COOH$ (1种), 共计8种,

答案为D。

例2 (2016年高考新课标卷II)分子式为 $C_4H_8Cl_2$ 的有机物共有(不含立体异构)()种。

A 7; B 8; C 9; D 10

解析 结合分子式 $C_4H_8Cl_2$, 将分子中的Cl换成H, 可计算其不饱和度 $\Omega = \frac{2 \times 4 + 2 - 10}{2} = 0$,

属饱和烃(C_4H_{10})的二氯取代物。4个碳原子的碳链

异构包括2种 $C-C-C-C$ 、 $C-C-C-C$, 在烷烃分子中进行二氯取代: 1) $C-C-C-C$, 其中1、4号碳等效, 2、3号碳等效, 二元取代位置包括1-1、1-2、1-3、

1-4、2-2、2-3计6种; 2) $2C-C-C$, 其中2、3、4号

碳等效, 二元取代位置包括1-2、2-2、2-3计3种。共计 $6+3=9$ 种。答案为C。

例3 (2016年江苏卷, 有删减) 化合物H是合成抗心律失常药物决奈达隆的一种中间体, 可通过图1所示的方法合成:

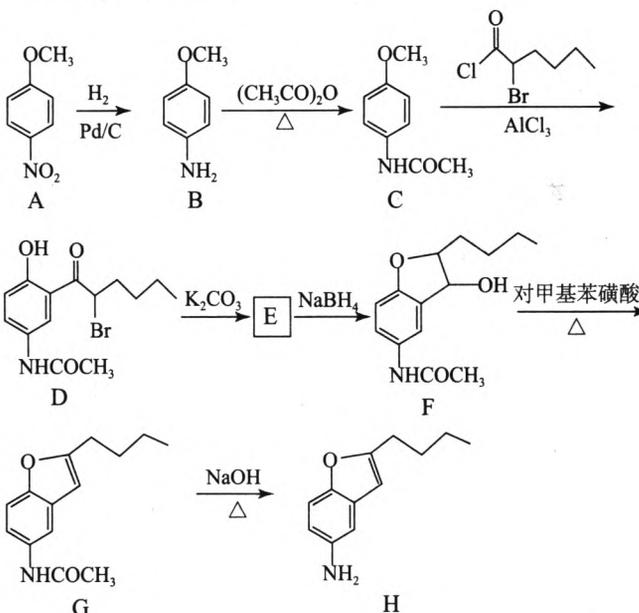


图1

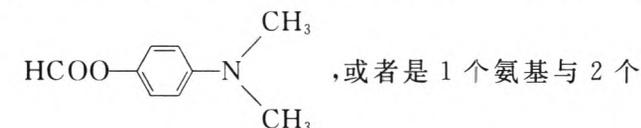


写出同时满足下列条件的 C 的一种同分异构体的结构简式_____。

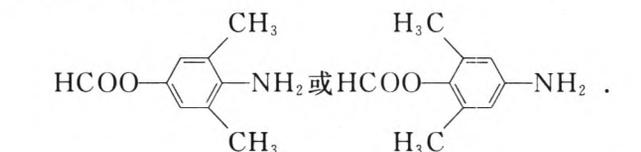
① 能发生银镜反应；② 能发生水解反应，其水解产物之一能与 FeCl₃ 溶液发生显色反应；③ 分子中只有 4 种不同化学环境的氢。

解析 结合 C 的结构简式可知，该分子的不饱和度为 5。结合信息：能发生银镜反应，说明含有醛基(Ω=1)；能发生水解反应，其水解产物之一能与 FeCl₃ 溶液发生显色反应，说明应该是酚羟基和甲酸形成的酯(该分子只含有 2 个氧原子)，即确定部分为

HCOO-C₆H₄，还余下 1 个氮原子和 2 个碳原子的饱和取代基。再结合分子中只有 4 种不同化学环境的氢，因此苯环上取代基应该是对称的。即 1 个取代基(-N(CH₃)₂) 接在甲酸酯基的对位，即



HCOO-C₆H₃(CH₃)₂-NH₂ 或 HCOO-C₆H₃(CH₃)₂-NH₂。

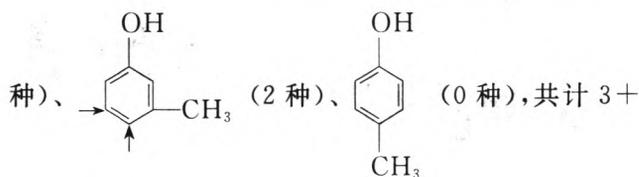
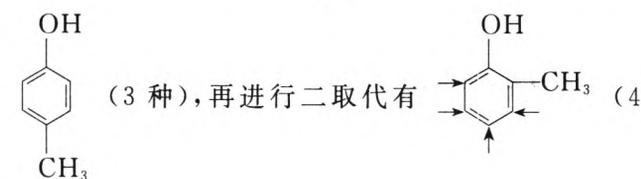
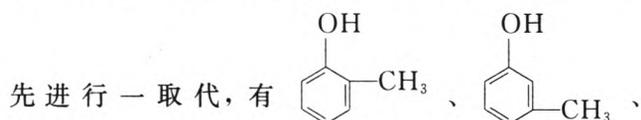


变式 1 某有机物 M 的分子式为 C₈H₁₀O，已知该有机物能与 NaOH 溶液反应，符合条件的 M 的物质共有()种。

A 3; B 6; C 9; D 12

解析 该有机物分子式为 C₈H₁₀O，不饱和度为 4，该分子中只含有 1 个氧原子，且该有机物能与 NaOH 溶液反应，故该分子中一定含有酚羟基，即苯环(含 4 个不饱和度)与羟基直接相连(即含

C₆H₄-OH)，余下 2 个碳原子的饱和烃基。若 2 个碳原子以 1 个取代基形式接入，即乙基(-CH₂CH₃) 连接在苯环酚羟基的邻、间、对 3 个位置共计 3 种；也可以形成 2 个甲基连接在苯环上其他碳原子的位置，首先进行一取代，有



4+2=9 种。

变式 2 环己烯常用于有机合成。现通过图 2 所示流程，以环己烯为原料合成环醚、聚酯、橡胶，其中 F 可以做内燃机的抗冻剂，J 分子中无饱和碳原子。

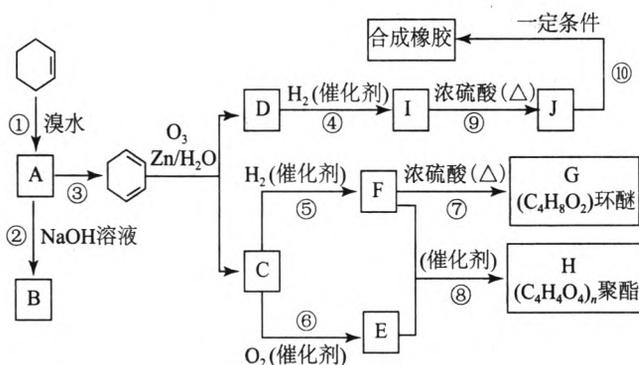
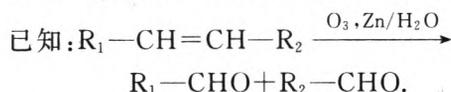


图 2

D 的同分异构体，可发生加成聚合反应，且能和 NaHCO₃ 反应，有 3 种氢原子，核磁共振氢谱面积比为 1:2:3，试写出其结构简式_____。

解析 环己烯与溴水发生反应是碳碳双键的加成，得到 BrC1CCCCC1Br (A)，BrC1CCCCC1Br 在 NaOH 溶液条件下，Br 发生水解反应，得到 OC1CCCCC1O (B)，结合反应

③ 的反应物和产物，可知该反应是在 NaOH 醇溶液条件下发生的消去反应，结合信息可知，C1=CCCCC1 在 O₃，

Zn/H₂O 条件下氧化得到 HOCCH₂CH₂CHO 和 OHC-CHO，-CHO 被 H₂ 还原成 -CH₂OH，被 O₂ 氧化成 -COOH，结合反应⑦ 酯化得到 4 个碳原子的酯，可反推 C 为 OHC-CHO，那么 D 为 OHCCH₂CH₂CHO，其同分异构体能发生加聚反应，即含碳碳双键，能和 NaHCO₃ 反应，即含羧基，分子必含部分为 C=C-COOH，余下 1 个碳原子可接在端点碳上(1 种)，中间碳原子(2 种)，共计 3 种；其中“有 3 种氢原子，核磁共振氢谱面积比为 1:2:3”的是 CH₂=C(CH₃)-COOH。



(作者单位：四川省泸州市泸县二中)