

从高考有机化学试题看“不饱和度”的应用

■安徽 杨宁 汤伟

近年来全国高考有机化学试题开放性日益增强,特别是有机物的结构问题越来越复杂。考生若用常规思维来处理这类开放性的问题难免会出现遗漏、差错,若能灵活运用不饱和度便可迅速解决此类问题。下面我们以2015年全国高考有机化学试题为例阐述不饱和度及其在解答相关有机化学试题时的重要应用。

一、不饱和度的概念

不饱和度又称缺氢指数,是指与有机物分子中碳原子数相等的开链烷烃相比较,每减少2个氢原子则有机物的不饱和度增加1,用 Ω 表示。

其计算公式为: $\Omega = n_4 + 1 + \frac{n_3 - n_1}{2}$,其中 n_1 、 n_3 、 n_4 指在有机物分子中拥有价键数分别为1、3、4的原子数。

例如,某有机物分子式为 $C_8H_{11}NO$,其不饱和度为: $\Omega = n_C + 1 + \frac{n_N - n_H}{2} = 8 + 1 + \frac{1 - 11}{2} = 4$ 。

二、常见有机物结构的不饱和度

结构	不饱和度	结构	不饱和度	
酯环	1	$-O_2$	2	
苯环	1		1	
	1			醛基
$-C=C-$	2			酮羰基
$-CN$	2			羧基
		酯基		

三、不饱和度的应用

1. 辅助有机物分子式判断

有机物分子式的判断关键是氢原子个数,其余原子个数一般能够直接判断出。有机物所含氢原子个数可根据不饱和度计算公式推导出,或利用不饱和度公式验证分子式的正误。

例1 已知咖啡酸的结构如下所示。关于咖啡酸的描述正确的是()。

A. 分子式为

$C_9H_5O_4$

B. 1 mol 咖啡

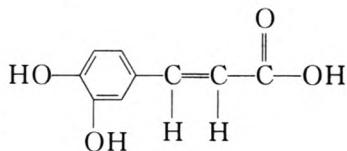
酸最多可与 5 mol

氢气发生加成反应

C. 与溴水既能发生取代反应,又能发生加成反应

D. 能与 Na_2CO_3 溶液反应,但不能与 $NaHCO_3$ 溶液反应

解析: 观察咖啡酸的结构,含有苯环、碳碳双键、羧基可知其不饱和度为 6,则 $6 = 9 + 1 - \frac{n(H)}{2}$,可知 $n(H) =$

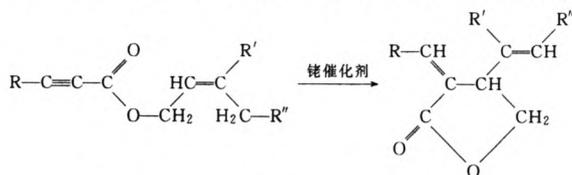


8, A 项错误。能与氢气发生加成反应的为苯环和碳碳双键,则 1 mol 咖啡酸最多可与 4 mol 氢气发生加成反应,故 B 项错。含有酚羟基,可与溴发生取代反应,含有碳碳双键,可与溴发生加成反应,故 C 项正确。含有羧基,可与 $NaHCO_3$ 溶液反应,故 D 项错。

2. 辅助推断有机物分子结构

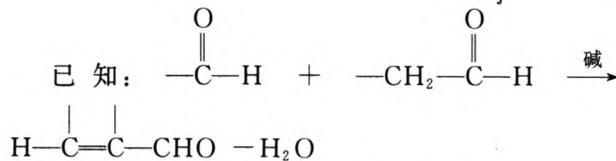
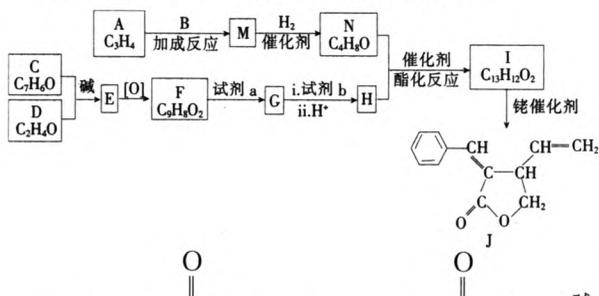
有机物分子结构推断一般思维流程:观察有机物分子式 \rightarrow 计算不饱和度 \rightarrow 预测官能团 \rightarrow 结合反应性质确定结构。不饱和度一般可用于分析不含立体环状结构的烃、烃的含氧、氯、氮的衍生物的结构,而且不饱和度大于 4 时应考虑含苯环。

例2 “张一烯炔环异构化反应”被《Name Reactions》收录。该反应可高效构筑五元环状化合物:



(R、R'、R''表示氢、烷基或芳基)

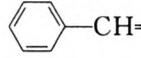
合成五元环有机化合物 J 的路线如下:



(1) A 属于炔烃,其结构简式是_____。

(2) C、D 含有与 B 相同的官能团,C 是芳香族化合物,E 中含有的官能团是_____。

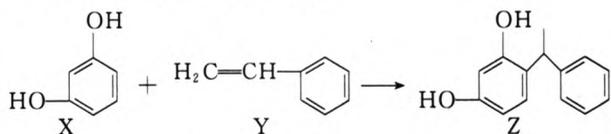
(3) M 和 N 均为不饱和醇。M 的结构简式是_____。

解析: (1) 分子 A 为 C_3H_4 , $\Omega = 3 + 1 - \frac{4}{2} = 2$,炔烃中一个碳碳叁键不饱和度为 2,因此 A 为 $CH_3C\equiv CH$ 。(2) 分子 C 为 C_7H_6O , $\Omega = 7 + 1 - \frac{6}{2} = 5$,属于芳香族化合物,一个苯环的不饱和度为 4,结合“已知”可知分子 C 含有醛基,即 C 为 -CHO;同理可推知 D 为 CH_3CHO ,进而可知 E 为 -CH=CHCHO。(3) 根据 M 和 N

高考有机化学基础专题训练

■河南 李伟

1.某化妆品的组分Z具有美白功效,原从杨树中提取,现可用如下反应制备:



下列叙述错误的是()。

- A. X、Y 和 Z 均能使溴水褪色
- B. X 和 Z 均能与 NaHCO₃ 溶液反应放出 CO₂
- C. Y 既能发生取代反应,也能发生加成反应
- D. Y 可作加聚反应单体, X 可作缩聚反应单体

2.下列关于有机物的说法中,正确的一组是()。

①“乙醇汽油”是在汽油里加入适量乙醇而形成的一种燃料,它是一种新型化合物

②汽油、柴油和植物油都是碳氢化合物,完全燃烧只生成 CO₂ 和 H₂O

③石油的分馏、裂化和煤的干馏都是化学变化

④除去乙酸乙酯中残留的乙酸,可加过量饱和碳酸钠溶液振荡后,静置分液

⑤将 a g 铜丝灼烧成黑色后趁热插入乙醇中,铜丝变红,再次称量铜丝的质量等于 a g

⑥除去 CH₄ 中混有的少量 C₂H₄,可将混合气体通过盛有饱和溴水的洗气瓶

- A. ③⑤⑥
- B. ④⑤⑥
- C. ①②⑤
- D. ②④⑥

44

中学生数理化学·高二高三使用

的反应关系可知 M 的分子式为 C₄H₈O, Ω=4+1- $\frac{6}{2}$ =2, M 和 N 均为不饱和醇,即可推知 M 为 CH₃C≡CCH₂OH。

答案:(1)CH₃C≡CH

(2)碳碳双键、醛基

(3)CH₃C≡CCH₂OH

3.辅助同分异构体推断

有机物分子同分异构体推断一般思维流程:观察有机物分子式或结构简式→计算不饱和度→结合性质信息预测官能团→构建不饱和度→结合结构信息推测同分异构体(一般优先考虑对称结构)。

例 3 写出一种满足下列条件的 C₉H₉NO₄ 的同分异构体的结构简式。

- ①芳香族化合物。
- ②能发生水解反应。
- ③有 3 种不同环境的氢原子。

3.下列关于有机物的叙述,正确的是()。

- A. 加浓溴水,然后过滤,可除去苯中混有的少量乙烯
- B. 苯、溴水和铁粉混合可制成溴苯
- C. 氨基酸、淀粉均属于高分子化合物
- D. 已知甲苯苯环上的二氯取代物有 6 种,则甲苯苯环上的三氯取代物也有 6 种

4.分子式为 C₅H₁₀O₂ 并能与饱和 NaHCO₃ 溶液反应放出气体的有机物有(不含立体异构)()。

- A. 3 种
- B. 4 种
- C. 5 种
- D. 6 种

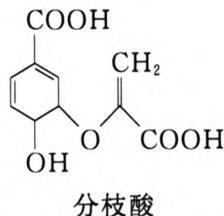
5.下列鉴别实验中,所选试剂不合理的是()。

- A. 用水鉴别乙醇和苯
- B. 用碳酸氢钠溶液鉴别乙酸和乙醇
- C. 用新制的氢氧化铜悬浊液鉴别葡萄糖和蔗糖
- D. 用酸性高锰酸钾溶液鉴别甲苯和己烯

6.下列反应不属于取代反应的是()。

- A. 淀粉水解制葡萄糖
- B. 石油裂解制丙烯
- C. 乙醇与乙酸反应制乙酸乙酯
- D. 油脂与浓 NaOH 反应制高级脂肪酸钠

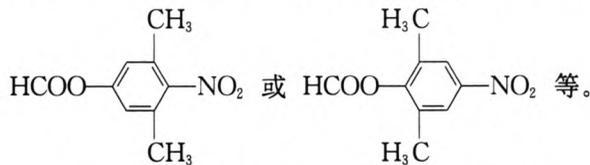
7.分枝酸可用于生化研究,其结构简式如右。下列关于分枝酸的叙述正确的是()。



- A. 分子中含有 2 种官能团
- B. 可与乙醇、乙酸反应,且

解析:C₉H₉NO₄ 的 Ω=9+1+ $\frac{1-9}{2}$ =6,其同分

异构体属“芳香族化合物”即含有“苯环”;“能发生水解反应”即含有“酯基”或“肽键”。若要构建 6 个不饱和度,其同分异构体结构中除含一个苯环外,还要有一个酯基、一个硝基,或两个酯基,或一个酯基、一个碳碳双键,或一个酯基、一个肽键等多种情况。若要满足“有 3 种不同环境的氢原子”只能含有苯环、一个酯基和一个硝基,且拥有对称结构,其结构为



点评:不饱和度彰显了有机物组成与结构的隐性关系,是快速准确解决高考有机化学试题中有机物分子推测、结构、同分异构体判断等问题的一种新思路,它也是学习有机化学的重要工具,我们不可忽视。

(责任编辑 谢启刚)