

有机推断题的解题策略和技巧

河北省承德市平泉县第一中学 (067500) 耿云双

有机推断题在高考中是选做题,具有信息新颖、题目陌生的特点,但其考查的知识点都是有机化合物的基本知识、官能团的判断及其性质、同分异构体的书写、有机反应类型的判断和化学方程式的书写。解答此类题目的关键是要把题给信息与教材知识进行有机联系、合理迁移,即分析题给物质的结构简式,确定其具有的特征结构和官能团,进而将其与教材中具有相同官能团的基本物质类迁移,确定该物质所具有的性质和可能发生的反应,最后结合题目仔细分析解答。笔者总结了以下几点答题策略:通读全题最必要,前后对比是关键,破译信息巧利用,方程(式)异构(体)有序写,条件巧断官(能)团(反应类)型,书写规范是最终。

一、通读全题 总揽全局

题目1 (2008 宁夏卷) 已知化合物A中各元素的质量分数分别为C: 37.5%, H: 4.2% 和O: 58.3%。

请填写:

(1) 0.01 mol A 在空气中充分燃烧需消耗氧气 1.01 L(标准状况) 则A的分子式是 _____;

(2) 实验表明:

A 不能发生银镜反应, 1 mol A 与足量的碳酸氢钠溶液反应可以放出 3 mol 二氧化碳。在浓硫酸催化下 A 与乙酸可发生酯化反应。核磁共振氢谱表明 A 分子中有 4 个氢处于完全相同的化学环境。则 A

的结构简式是 _____;

(3) 在浓硫酸催化和适宜的反应条件下 A 与足量的乙醇反应生成 B($C_{12}H_{20}O_7$), B 只有两种官能团, 其数目比为 3:1。由 A 生成 B 的反应类型是 _____, 该反应的化学方程式是 _____;

(4) A 失去 1 分子水后形成化合物 C, 写出 C 的两种可能的结构简式及其官能团的名称:

① _____ ② _____。

解析 解答该题时, 大多数考生读完第(1)问, 便利用 $N(C):N(H):N(O) = \frac{37.5\%}{12} = \frac{4.2\%}{1} = \frac{58.3\%}{16} = \dots\dots$ 这些数据的计算会耽误很多时间的,

如果不急着写答案, 而是通读全题, 由(2)知: A 中含 3 个羧基和 1 个羟基, 由(3)知: $A + 3C_2H_5OH \longrightarrow C_{12}H_{20}O_7 + 3H_2O$, 利用原子守恒, 便可迅速得出 A 的分子式 $C_6H_8O_7$ 。最后再结合(2)的信息写出 A 的

结构简式 $\begin{array}{c} CH_2COOH \\ | \\ HO-C-COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$ 其它问题便迎刃而解了。

二、前后对比 寻找异同

题目2 (2009 宁夏卷) A ~ J 均为有机化合物, 它们之间的转化如图1所示。

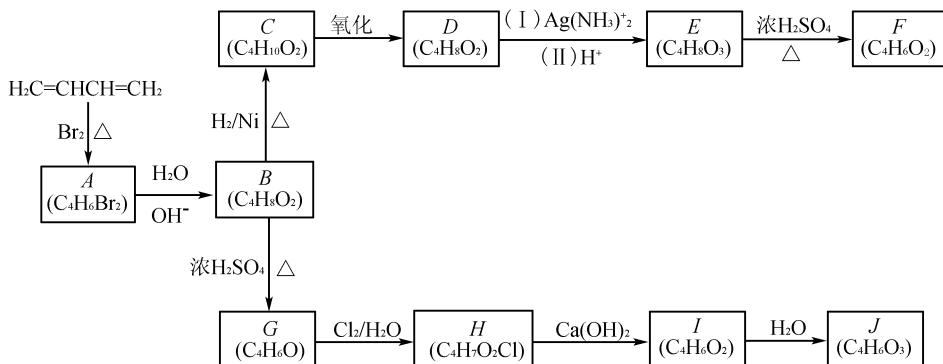


图1

实验表明: ① *D* 既能发生银镜反应, 又能与金属钠反应放出氢气;

② 核磁共振氢谱表明 *F* 分子中有三种氢, 且其峰面积之比为 1:1:1;

③ *G* 能使溴的四氯化碳溶液褪色;

④ 1 mol *J* 与足量金属钠反应可放出 22.4 L 氢气(标准状况)。

请根据以上信息回答下列问题:

(1) *A* 的结构简式为____(不考虑立体结构), 由 *A* 生成 *B* 的反应类型是____反应;

(2) *D* 的结构简式为____;

(3) 由 *E* 生成 *F* 的化学方程式为____, *E* 中官能团有____(填名称), 与 *E* 具有相同官能团的 *E* 的同分异构体还有____(写出结构简式, 不考虑立体结构);

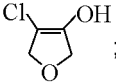
(4) *G* 的结构简式为____;

(5) 由 *I* 生成 *J* 的化学方程式____。

解析 解答本题的关键在于根据题给各物质的分子组成, 进行对比找出差异, 初步分析出每步转化可能发生的反应类型, 再结合信息, 推断出每种物质结构上的特点。

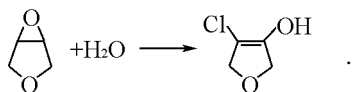
$C \rightarrow D$ 是醇的催化氧化反应, 结合信息①和 *D* 的分子式, *C* 中只有一个羟基被氧化成醛基, 再结合信息②, 可推知, $CH_2 = CH - CH = CH_2$ 与 Br_2 发生的是 1,4-加成, *A* 为 $BrCH_2CH = CHCH_2Br$, 依次可得 *B* 为 $HOCH_2CH = CHCH_2OH$, *C* 为 $HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$, *D* 为 $HOCH_2CH_2CH_2CHO$, *E* 为 $HOCH_2CH_2CH_2COOH$, *F* 为 。再分析另一

条线, 结合信息③和 *B*、*G* 分子组成的差异, *B*—*G* 应该是分子内成醚, *G* 为 ; *G*—*H* 应该是 *G* 与

$HClO$ 发生加成反应, *H* 应该为 ; *H*—*I* 是:

$2 \text{ } \text{H} + \text{Ca(OH)}_2 \longrightarrow 2 \text{ } \text{I}$; *I*—*J* 是醚的

开环反应, 五元环相对于三元环稳定, 因此:



三、看条件、译信息, 判断官能团和反应类型

中学阶段, 有机化学反应类型主要有: 取代反应(包括卤代、硝化、磺化、水解、酯化)、加成反应、加

聚反应、缩聚反应、消去反应、氧化反应、还原反应, 这些反应均可借助反应条件来判断, 在平常的学习过程中, 多注意知识的积累, 记熟记牢, 这样才会提高解题速率。

条件	反应物类别或结构特点	反应类型
$H_2/Ni \xrightarrow{\quad}$	含碳碳双键或碳碳叁键或醛基	加成反应(或还原反应)
$Br_2/CCl_4 \xrightarrow{\quad}$	含碳碳双键或碳碳叁键	加成反应
$OH^-/H_2O \xrightarrow{\quad}$	卤代烃或酯化	取代反应(或水解反应)
$Cl_2 \xrightarrow{\text{光照}}$	烃	取代反应(若含苯环则 Cl 取代苯环侧链上的 H)
$Cl_2 \xrightarrow{Fe}$	苯的同系物	取代反应(Cl 取代苯环上的 H)
$OH^-/\text{醇}, \Delta \xrightarrow{\quad}$	卤代烃	消去反应
$\xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}}$	醇或醇与羧酸	醇的消去反应或醇成醚的取代反应或醇与羧酸的酯化反应
$\xrightarrow[\Delta]{\text{银氨溶液或 Cu(OH)}_2}$	醛(含醛基)	氧化反应
$\xrightarrow[\Delta]{\text{Cu/O}_2 \text{ 或 CuO}}$	醇(含羟基)或醛(含醛基)	氧化反应
$\xrightarrow{\text{足量 NaHCO}_3 \text{ 溶液}}$	含羧基	

题目 3 (2012 新课标卷·38·节选) 对羟基苯甲酸丁酯(俗称尼泊金丁酯)可用作防腐剂, 对酵母和霉菌有很强的抑制作用, 工业上常用对羟基苯甲酸与丁醇在浓硫酸催化下进行酯化反应而制得。图 2 是某课题组开发的从廉价、易得的化工原料出发制备对羟基苯甲酸丁酯的合成路线。

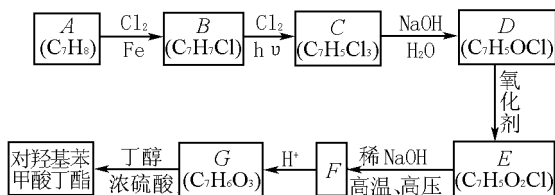


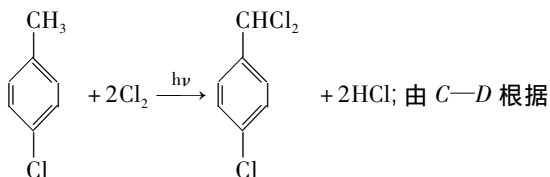
图 2

已知以下信息: ① 通常在同—个碳原子上连有两个羟基不稳定, 易脱水形成羰基; ② *D* 可与银氨溶液反应生成银镜; ③ *F* 的核磁共振氢谱表明其有两

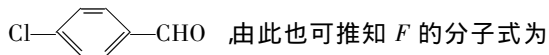
种不同化学环境的氢,且峰面积比为1:1.

回答下列问题:(1) *A* 的化学名称为 ____ ;
(2) 由 *B* 生成 *C* 的化学反应方程式为 ____, 该反应的类型为 ____ ;
(3) *D* 的结构简式为 ____ ;
(4) *F* 的分子式为 ____ ;
(5) *G* 的结构简式为 ____ ;

解析 本题是一道很基础的有机推断题,考生只要熟记反应条件,比较前后两种物质分子组成的差异,适时的利用好题给信息,便可顺利作答. *A* 分子式为 C_7H_8 , 符合苯的同系物的通式,故 *A* 为甲苯. 根据反应条件可知:由 *A*—*B* 属于取代反应, *Cl* 取代苯环上的 *H* 结合信息③或对羟基苯甲酸丁酯,可推知 *Cl* 取代甲基对位上的 *H*; 由 *B*—*C* 属于取代反应, *Cl* 取代苯环侧链上的 H_2 化学反应方程式为



分子式的差异,可推知苯环侧链上的 *Cl* 发生了水解反应,再结合信息①和②,可确定 *D* 为



$C_7H_4O_3Na_2$, *G* 为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$.

四、有序书写同分异构体

同分异构体的书写是历年高考必考的知识点,书写时要做到有一定的顺序,否则就会多写或漏写,尤其是含苯环类物质的同分异构体书写,由取代基的个数、取代基的种类、取代基自身的异构(如题目5)决定.

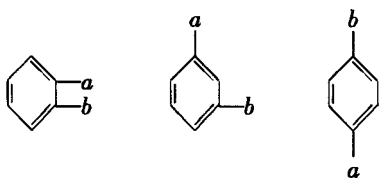


图3

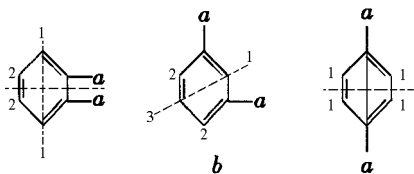


图4

图3表示两个取代基(可相同或不同)在苯环上有3种结构.图4表示 *a*、*b*、*c* 三个取代基在苯环

上有 $2+3+1=6$ 种结构.

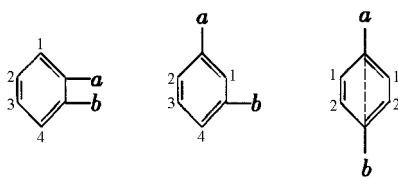


图5

图5表示 *a*、*b*、*c* 三个取代基在苯环上有 $4+4+2=10$ 种结构.

题目4 (2013新课标卷I·38·节选) 查尔酮类化合物 *G* 是黄酮类药物的主要合成中间体,其中一种合成路线如图6所示:

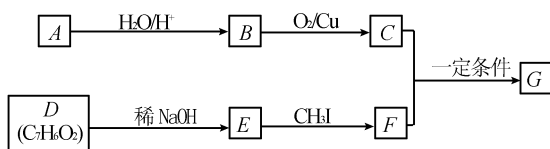


图6

(6) *F* 的同分异构体中,既能发生银镜反应,又能与 FeCl_3 溶液发生显色反应的共有 ____ 种.

解析 经分析推断 *F* 是 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$. *F* 的同分异构体能发生银镜反应,说明含醛基;能与 FeCl_3 溶液发生显色反应,说明含酚羟基.若苯环上有两个取代基,则应是 $-\text{OH}$ 与 $-\text{CH}_2\text{CHO}$,它们在苯环上有邻、间、对3种位置关系(如图3),其同分异构体共有3种;若苯环上有三个取代基,则应是 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CHO}$ 和 $-\text{CH}_3$,它们在苯环上的位置关系符合图5的形式,其同分异构体共有10种,这样满足条件的同分异构体一共有13种.

题目5 (2013新课标卷II·38·节选) 化合物 *I* ($C_{11}H_{12}O_3$) 是制备液晶材料的中间体之一,其分子中含有醛基和酯基. *I* 可以用 *E* 和 *H* 在一定条件下合成.

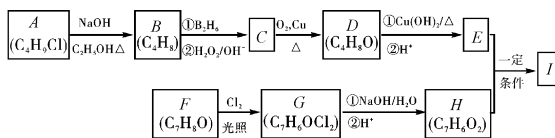


图7

(5) *I* 的结构简式为 ____.

(6) *I* 的同系物 *J* 比 *I* 相对分子质量小14, *J* 的同分异构体中能同时满足如下条件:

①苯环上只有两个取代基,

高考中关于 K_{sp} 复杂计算的归类

广东省深圳市新安中学高中部 (518101) 兰建祥

有关溶度积常数(K_{sp})的计算是教学中的难点、高考中的高频考点和学生考试的失分点。学生一般能熟练掌握其基本计算,但对于复杂的计算却较为棘手,现将常见的复杂计算归类举例如下:

一、控制条件的计算

1. 控制沉淀生成条件的计算

例1 已知25℃时 $K_{sp}[(\text{CuOH})_2] = 2 \times 10^{-20}$ 。

(1) 某 CuSO_4 溶液里 $c(\text{Cu}^{2+}) = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 如要生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀, 应调整溶液的 pH, 使之大于 ____。(2) 要使 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液中 Cu^{2+} 沉淀较为完全(使 Cu^{2+} 浓度降至原来的千分之一), 则应向溶液里加入 NaOH 溶液, 使溶液 pH 为 ____。

解析 (1) $c(\text{OH}^-) \geq \sqrt{\frac{2 \times 10^{-20}}{[\text{Cu}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-20}}{0.02}} = 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{H}^+) \leq 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{pH} \leq 5$ 。(2) 要使 Cu^{2+} 浓度降至 $0.2/1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c(\text{OH}^-) = \sqrt{\frac{2 \times 10^{-20}}{2 \times 10^{-4}}} = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c(\text{H}^+) = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时溶液的 $\text{pH} = 6$ 。

变式训练 1. 已知 $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.80 \times 10^{-10}$,

将 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液等体积混合, 过滤, 向滤液中滴加 AgNO_3 溶液, 再次产生白色沉淀, 则 AgNO_3 溶液的物质的量浓度必须满足的条件为 ____。

2. 控制沉淀溶解条件的计算

例2 已知25℃时 $K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] = 8 \times 10^{-39}$, 向 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀中加入盐酸, 使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶解后的 $c(\text{Fe}^{3+})$ 达到 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则应控制溶液的 $\text{pH} = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

解析 $c^3(\text{OH}^-) = K_{sp}[\text{Fe}(\text{OH})_3] / c(\text{Fe}^{3+}) = 8 \times 10^{-39} / 1.0 = 8 \times 10^{-39}$, 得 $c(\text{OH}^-) = 2 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c(\text{H}^+) = 1.0 \times 10^{-14} / (2 \times 10^{-13}) = 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{pH} = 2 - \lg 5 = 2 - 0.7 = 1.3$ 。

变式训练 2. 已知常温下 $K_{sp}[\text{Mg}(\text{OH})_2] = 5.6 \times 10^{-12}$, 向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀中加入一定量的盐酸, 发生反应: $\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s}) + 2\text{H}^+(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 若使溶液中 $c(\text{Mg}^{2+})$ 达到 $1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 则应控制溶液的 $\text{pH} = \underline{\hspace{1cm}}$ 。

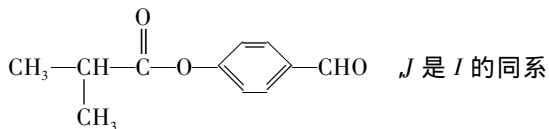
3. 控制沉淀转化条件的计算

例3 已知 $K_{sp}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$, $K_{sp}(\text{AgI}) = 1.0 \times 10^{-16}$ 。AgCl 若要在 NaI 溶液中开始转化为 AgI, 则 NaI 的浓度必须不低于 ____。

解析 AgCl 饱和溶液中: $c(\text{Ag}^+) = \sqrt{K_{sp}(\text{AgCl})}$

► ②既能发生银镜反应, 又能和饱和 NaHCO_3 溶液反应放出 CO_2 , 共有 ____ 种(不考虑立体异构)。

解析 经分析推断 I 是



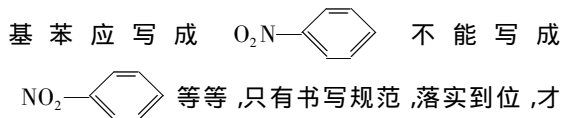
物, 相对分子质量小 14, 说明 J 比 I 少一个 C 原子, 两个取代基, 能发生银镜反应, 说明含醛基; 能和饱和 NaHCO_3 溶液反应放出 CO_2 , 说明含羧基; 它们可有六种组合: $-\text{COOH}$ 与 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$; $-\text{COOH}$ 与 $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$; $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 与 $-\text{CH}_2\text{CHO}$; $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 与 $-\text{CHO}$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ 与 $-\text{CHO}$; $\text{HOOCCH}(\text{CHO})$ 与 $-\text{CH}_3$;

每一种组合都有邻、间、对三种位置变化, 一共有 $6 \times 3 = 18$ 种满足条件的同分异构体。其中最后一

种组合容易忽视, 故出现 15 种的错误答案, 所以在平常的练习中要加强这方面的训练。

五、规范书写 落实到位

解答有机试题时, 综合运用上述策略的同时, 更重要的一点是卷面书写要规范, 比如在写酯化反应的化学方程式时, 经常是写完酯的结构简式便结束, 漏写水的分子式, 为避免此现象出现, 平时训练时, 先写水的分子式, 再写酯的结构简式; 还有写某些物质的结构简式时, 按照碳的四个价键, 补足氢原子, 不要漏写; 若官能团写在左侧时, 注意原子顺序, 如乙二醛应写成 $\text{OHC}-\text{CHO}$ 不能写成 $\text{CHO}-\text{CHO}$, 硝基苯应写成 $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$ 不能写成



(收稿日期: 2014-05-22)