



## 有机化学点睛课

### 一、有机推断题的解题方法

有机推断核心技巧

- ┌ 审清题意——分析题意，弄清题目的来龙去脉，掌握题意
- ├ 用足信息——准确获取信息，并迁移应用
- └ 积极思考——判断合理，综合推断

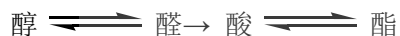
#### 1. 解题关键——找突破口

(1) 根据四类典型确定官能团。

典型性质；典型转化关系；典型现象；典型转化条件；

①转化关系：如“有机三角”——卤代烃、烯烃、醇之间的转化

“醛的特殊地位”——与  $H_2$  加成得醇，氧化得羧酸。



②反应条件： $NaOH/H_2O$ ：不加热时，用于中和（酚—OH 或—COOH）；  
加热时，水解反应（卤代烃，酯类）。

$NaOH/醇\Delta$ ：用于卤代烃消去。

浓  $H_2SO_4/\Delta$ ：醇消去，醇制醚，或酯化反应等。

稀  $H_2SO_4/\Delta$ ：水解反应（酯水解，糖类水解）

③实验现象：如遇  $FeCl_3$  显紫色的是酚类化合物；与  $NaHCO_3$  反应放出气体的是羧酸；能使溴水褪色的物质含有碳碳双键或碳碳三键、醛基。

(2) 根据已知结构推断未知结构

#### 2. 解题思路

(1) 有机物的推断方法

①顺推法。以题所给信息顺序或层次为突破口，沿正向思路层层分析推理，逐步做出推断，得出结论。

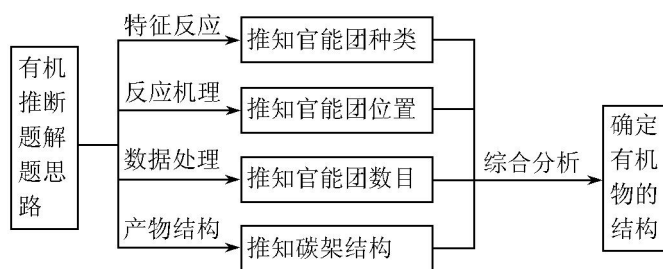
②逆推法。以最终物质为起点，向前步步递推，得出结论，这是有机合成推断题中常用的方法。

③猜测论证法。根据已知条件提出假设，然后归纳、猜测、选择，得出合理的假设范围，最后得出结论。

**【说明】**有机推断其实没有固定的某一种方法，有时①②③都会用到，大家一定要注意。

(2) 解题思路：

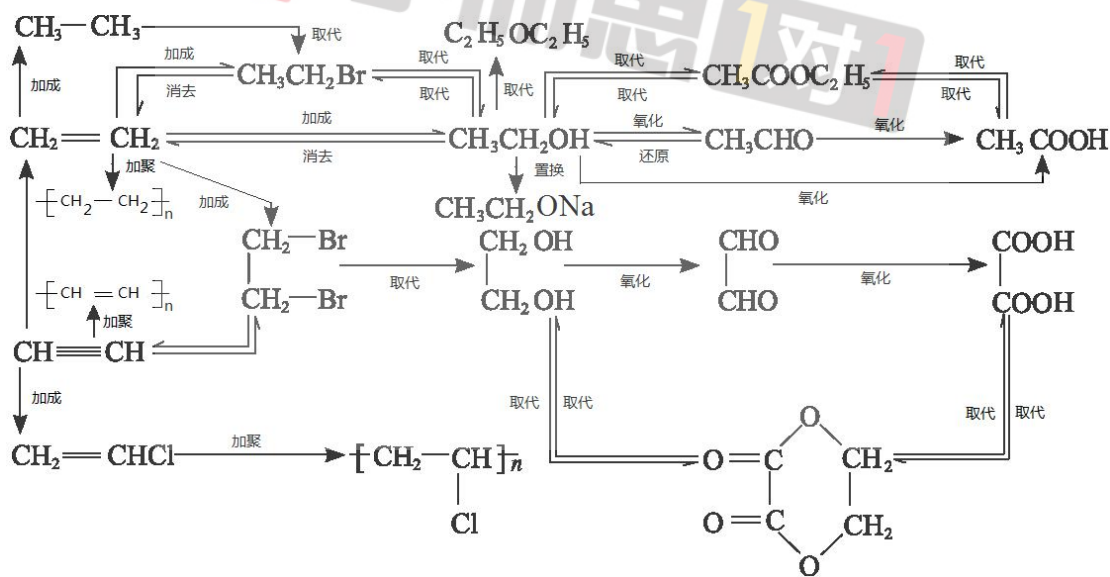
解答此类题目的关键是抓住元素、化合物的特性，挖掘解题“题眼”，并以此为突破口解题。

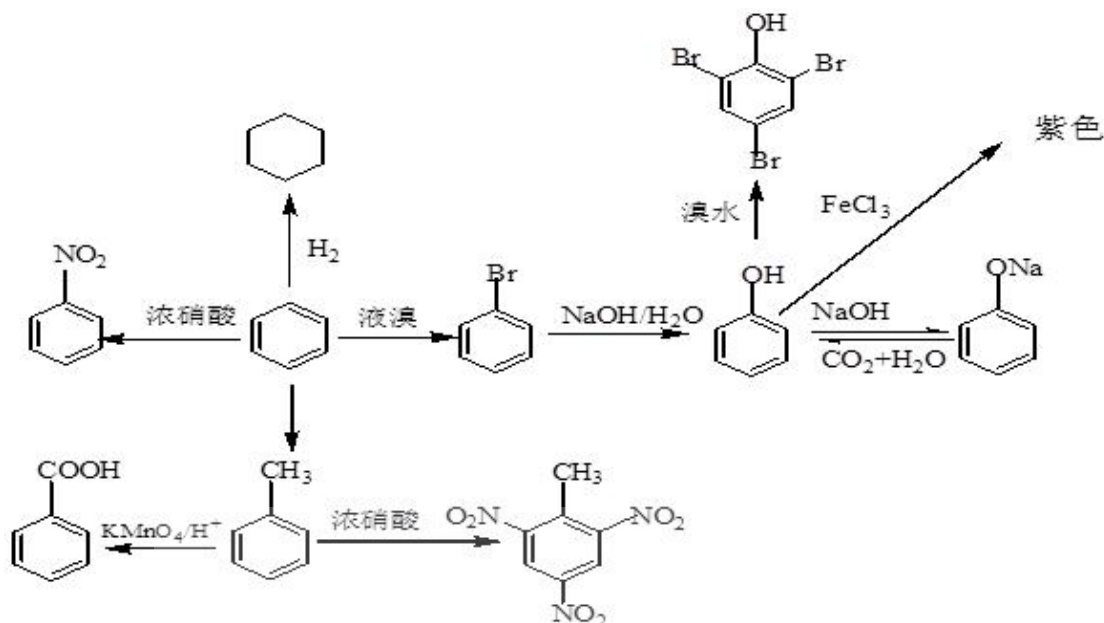


## 二、考查知识点:

### 1. 基本概念与方法

- (1) 立体碳原子——原子共平面问题;
- (2) 研究有机化合物的一般方法 (红外光谱、核磁共振氢谱、质谱法);
- (3) 结构分析方法: 能够应用等价氢原子、插入法、组装法等, 判断和正确书写有机化合物的同分异构体;
- (4) 有机化合物命名规则命名简单的有机化合物;
- (5) 从官能团的角度掌握有机化合物的性质, 并能列举事实说明有机物分子中基团之间的相互影响——特别注意;
- (6) 根据加成反应、取代反应和消去反应的特点, 判断有机反应类型;
- (7) 认识维生素、食品添加剂和药物对人体健康的作用, 认识化学科学在生命科学发展中的重要作用;
- (8) 掌握加聚反应和缩聚反应的特点, 能依据合成高分子的组成和结构特点分析其链节和单体。
- (9) 烃及其衍生物的组成、结构、性质和相互转化。





- A. 理解卤代烃、醇、酚、醛、羧酸、酯的结构与性质的关系，掌握以下反应的机理并能够应用；
- B. 卤代烃的取代、消去反应；
- C. 醇的脱水反应（分子内脱水——消去反应，分子间脱水——取代反应）、醇的氧化反应；
- D. 酚醛树脂的反应、醛醛加成反应、形形色色的酯化反应；
- E. 多官能团反应、加聚、缩聚反应的应用。

### 三、知识要点归纳

#### 1. 由反应条件确定官能团

反应条件	可能官能团
浓硫酸/ $\Delta$	①醇的消去（醇羟基）②酯化反应（含有羟基、羧基）③醇的分子间脱水
稀硫酸/ $\Delta$	①酯的水解（含有酯基）②二糖、多糖的水解③酸化
NaOH 水溶液/ $\Delta$	①卤代烃的水解②酯的水解
NaOH 醇溶液/ $\Delta$	卤代烃消去（-X）
H <sub>2</sub> 、催化剂	加成(碳碳双键、碳碳叁键、醛基、羰基、苯环)
O <sub>2</sub> /Cu、加热	①醇羟基（-CH <sub>2</sub> OH、-CHOH）②醛的催化氧化
Cl <sub>2</sub> (Br <sub>2</sub> )/Fe	苯环
Cl <sub>2</sub> (Br <sub>2</sub> )/光照	烷烃或苯环上烷基基

有机反应	其他反应物	反应条件
烷烃或芳香烃的烷基上的卤代	卤素单质	光照
苯环上的卤代	液溴	溴化铁
苯环上的硝化	硝酸	浓硫酸

苯酚的溴代	溴水	
醇生成醚		浓硫酸/140℃
醇的消去		浓硫酸/170℃
酯及卤代烃的水解		酸性或碱性条件下/加热
卤代烃的消去		氢氧化钠的醇溶液/加热
酯的可逆水解或多糖的水解		酸性条件下加热
酯化反应		浓硫酸/加热
不饱和化合物或苯的同系物支链上的氧化		酸性高锰酸钾
不饱和有机物的加成	H <sub>2</sub>	催化剂(镍)
不饱和有机物的加成	溴水或溴的 CCl <sub>4</sub> 溶液	
醇的催化氧化		铜、银

## 2. 根据反应类型来推断官能团:

反应类型	可能官能团
加成反应	C=C、C≡C、-CHO、羰基、苯环
加聚反应	C=C、C≡C
酯化反应	羟基或羧基
水解反应	-X、酯基、肽键、多糖等
单一物质能发生缩聚反应	分子中同时含有羟基和羧基或羧基和氨基

## 3. 根据反应物性质确定官能团

表一:

反应条件	可能官能团
能与 NaHCO <sub>3</sub> 反应的	羧基
能与 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 反应的	羧基、酚羟基
能与 Na 反应的	羧基、(酚、醇)羟基
与银氨溶液反应产生银镜	醛基
与新制氢氧化铜产生砖红色沉淀	醛基 (若溶解则含-COOH)
使溴水褪色	C=C、C≡C 或-CHO
加溴水产生白色沉淀、遇 Fe <sup>3+</sup> 显紫色	酚
使酸性 KMnO <sub>4</sub> 溶液褪色	C=C、C≡C、酚类、醛类、一部分醇、苯的同系物等
A $\xrightarrow{\text{氧化}}$ B $\xrightarrow{\text{氧化}}$ C	A 是醇 (-CH <sub>2</sub> OH) 或乙烯

表二：

官能团种类	试剂	判断依据
双键或三键	Br <sub>2</sub> 的 CCl <sub>4</sub> 溶液	红棕色退去
	酸性 KMnO <sub>4</sub> 溶液	紫色褪去
卤素原子	水解后加入 AgNO <sub>3</sub> 和稀硝酸的混合液	有沉淀生成
醇羟基	钠	有氢气放出
酚羟基	FeCl <sub>3</sub> 溶液	显色
	溴水	有白色沉淀生成
醛基	银氨溶液	有银镜生成
	新制氢氧化铜的悬浊液	有砖红色沉淀生成
羧基	NaHCO <sub>3</sub> 溶液	有二氧化碳生成

#### 四、同分异构体常见模型

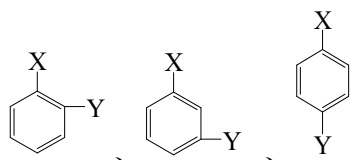
1. 一价饱和烃基分析 C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub>X: 有几种同分异构体

n=1	1 种
n=2	1 种
n=3	2 种
n=4	4 种
n=5	8 种

2. 二价饱和烃基分析 XC<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>Y:

n=1	X-C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -X	1 种,	X-C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -Y	1 种;
n=2	X-C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -X	2 种,	X-C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -Y	2 种;
n=3	X-C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -X	4 种,	X-C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -Y	5 种;
n=4	X-C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -X	9 种,	X-C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub> -Y	12 种;

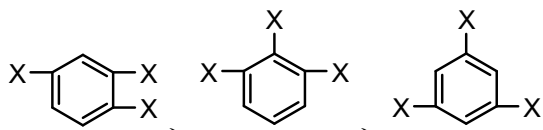
3. 苯环 2 元取代分析:



无论 X、Y 是否相同，苯环上的二元取代物有邻间对三种结构。

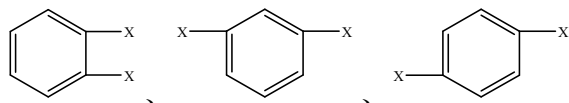
4. 苯环 3 元取代分析

(1) 相同的 3 个取代基有三种同分异构体:

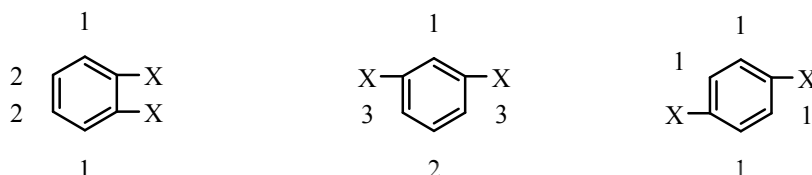


(2) 有两个取代基相同:

先把两个相同的取代基连在苯环上, 有邻间对三种结构

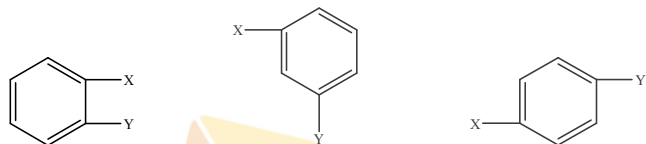


然后再把剩下的那个取代基连在苯环上, 总共有 6 种不同的结构。

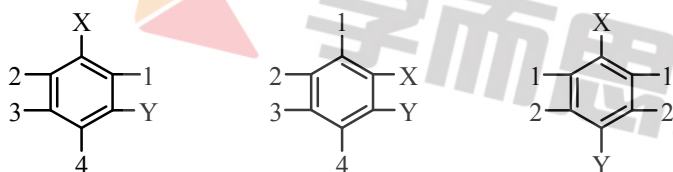


(3) 3 个不相同的取代基

先把两个不相同的取代基连在苯环上, 有邻间对三种结构



然后再把剩下的那个取代基连在苯环上, 总共有 10 种不同的结构。

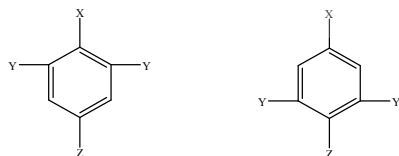


## 5. 苯环 4 元取代分析

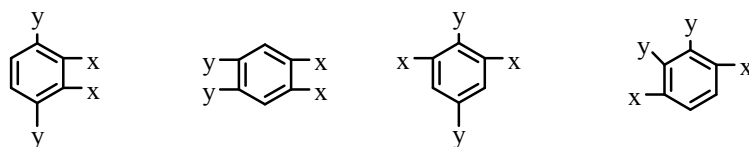
经常出的模型是苯环上有 4 个取代基, 而且苯环上只有一种氢。

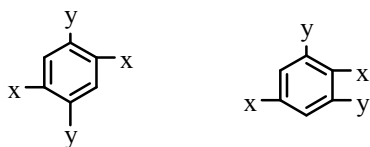
苯环上总共有 6 个位置, 有 4 个已经被占, 而剩下的 2 个位置的氢是一样的。那就起码有 2 个取代基是一样的。

(1) 有 2 个取代基是一样的, 另外 2 个取代基不一样, 可以有这样两种结构:



(2) 有 2 个取代基是一样的, 另外 2 个取代基也一样, 可以有这样 6 种结构:





【思路小结】：苯环上多元取代化合物种类的判断：

先确定取代基类型，固定一个或几个取代基，再移动另一个取代基，并依次类推。

抓住苯环结构的对称性，避免重复，也不要漏写，培养思维的有序性

紧扣对称，思维有序，查漏补缺，灵活多变

## 6. 近年高考题有机同分异构体的命题规律

(1) 近年高考题有机物同分异构体的命题特点：

- ①通常是多官能团化合物，一般含有苯环。
- ②有限制条件，信息量较大。
- ③问题一般是推断符合限制条件的同分异构体数目或写出符合条件的一种或几种结构简式。

(2) 有限制条件的同分异构体判断和书写的基本要素

- ①合理使用“不饱和度( $\Omega$ )”，一会看二会算。
- ②熟悉“等效氢”原则，抓住结构的对称性。
- ③熟悉特征反应，准确判断官能团或特征结构。

## 五、常见有机物的鉴别

常见有机物的鉴别试剂、反应现象(或能否反应)如下表：(注：能反应的打“√”，不能反应的略)

有机物试剂	碳碳双键	碳碳叁键	甲苯	卤代烃	醇	苯酚	醛	甲酸	乙酸	甲酸酯	葡萄糖	淀粉	蛋白质
Na					√	√		√	√				
NaOH				水解后加硝酸银		√		√	√	水解			√
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>						√		√	√				
NaHCO <sub>3</sub>								√	√				
Br <sub>2</sub> 水	√	√	萃取			白色沉淀	√	√		√	√		
H <sup>+</sup> 、KMnO <sub>4</sub>	√	√	√		伯仲醇可以	√	√	√		√	√		
石蕊试剂								√	√				

银氨溶液						√	√		√	√		
新制 Cu(OH) <sub>2</sub>	常温						溶解	溶解				√
	加热					√	√		√	√		
FeCl <sub>3</sub>					√							
I <sub>2</sub> 水											√	

说明：能使溴水、酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色，且能发生银镜反应的还有葡萄糖溶液。

## 六、有机化学反应的条件

### 1. 反应时溶液的酸、碱性

#### (1) 酸性条件

- ①蔗糖、淀粉、纤维素水解通常在酸性条件下进行，添加的是难挥发的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，而不是易挥发的  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HCl}$ 。
- ②不饱和烃、苯的同系物、含醛基的有机物、酚及部分醇可以和酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液反应，酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液中加的也是  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。
- ③用溴水来检验有机物时，也要注意原体系是酸性还是碱性，否则在碱性条件下  $\text{Br}_2$  会变成  $\text{Br}^-$ 。类似的，卤代烃水解产物的检验，也应是先加稀  $\text{HNO}_3$  酸化，再加入  $\text{AgNO}_3$  溶液进行检验，防止  $\text{Ag}_2\text{O}$  的生成，干扰现象。

#### (2) 碱性条件

酸会破坏  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ ，因此在检验醛基时，必须先加  $\text{NaOH}$  溶液使体系呈碱性，再加入银氨溶液。类似的，使用  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  悬浊液时，操作上也应如此。实际上，甲酸与上述两类物质反应时，都是先生成甲酸盐后再反应。

#### (3) 酸性或碱性条件都可以反应

如酯的水解在酸性或碱性条件下都可以进行，在碱性条件下水解程度更大些。另外，蛋白质的变性或水解在强酸、强碱条件下都可以发生。

### 2. 反应时需要的温度

- (1) 高温使有机物分解。如甲烷的分解，石油的裂化、裂解、煤的干馏均需要高温条件。
- (2) 适当的温度控制。温度过高造成有机物挥发快、副反应增多，如乙醇和浓硫酸混合在  $140^\circ\text{C}$  制乙醚，在  $170^\circ\text{C}$  制乙烯；分馏石油在适当的温度收集汽油、煤油馏分；用小火加热乙醇和乙酸的混合物制乙酸乙酯；用  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  悬浊液检验醛基时，加热至沸腾。
- (3) 水浴加热或水浴冷却。适用于需要受热均匀，低于  $100^\circ\text{C}$  的情况。如银镜反应、苯的硝化反应、蔗糖的水解、酯的水解、某些卤代烃的水解。
- (4) 利用反应放出的热量，不需另加热。如苯的溴代反应等。

### 3. 反应的催化剂



(1) 常用的催化剂有浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、Fe、Cu 等。如酯化反应、硝化反应、纤维素水解用浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作催化剂；苯的溴代反应用铁粉催化；乙醇的氧化用 Cu 催化。

(2) 酶作催化剂。如糖类、油脂、蛋白质的水解有对应的多种酶。

(3) 聚合反应需要特定的物质引发催化。

#### 4. 浓度条件

(1) 饱和溶液。如用饱和食盐水与电石反应，减慢反应速率；饱和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液用于收集乙酸乙酯，同时除杂质；饱和  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  等可溶性的非重金属的盐对蛋白质进行盐析操作等。

(2) 浓度较大的溶液。

用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作催化剂需浓度较大的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ；硝化反应、蛋白质的显色反应需浓  $\text{HNO}_3$ ；乙酸乙酯的碱性水解需 30% 的 NaOH 溶液。

(3) 较稀的溶液。

如检验某种有机物是否存在时，酸性  $\text{KMnO}_4$ 、溴水等的浓度均要求很小才灵敏。配制银氨溶液的 NaOH、氨水等试剂，浓度都要小，以防过量时影响银氨溶液的性质。检验苯酚是否存在时，要用稀的苯酚溶液，以防生成的沉淀溶解。

(4) 纯的反应物。如用  $\text{Br}_2$ 、 $\text{Cl}_2$  等单质与烃发生取代反应。用乙醇和冰醋酸反应制取乙酸乙酯。