

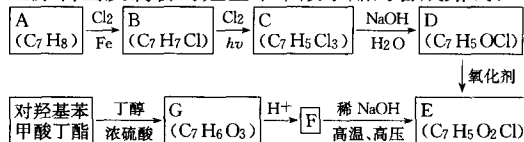
# 例析高考题中对官能团引入的考查

程华东

有机合成或推断题是有机化学中的重要题型,也是历年高考必考的题型之一。有机合成过程主要包括官能团的引入、官能团的消除、官能团的衍变、碳骨架的变化等。人教版选修5也用了较大的篇幅,介绍了三类官能团的引入:引入碳碳双键、引入卤原子及引入羟基。2012年全国卷(新课标)的高考中就着重考到了 $-X$ 的引入、 $-OH$ 的引入、 $-CHO$ 的引入(以信息形式考查)及 $-COOH$ 的引入。

**例题:**(2012年——全国卷——新课标)

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。以下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:



已知以下信息:

①通常在同一个碳原子上连有两个羟基不稳定,易脱水形成羰基;

②D可与银氨溶液反应生成银镜;

③F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的化学方程式为\_\_\_\_\_,该反应类型为\_\_\_\_\_;

(3)D的结构简式为\_\_\_\_\_;

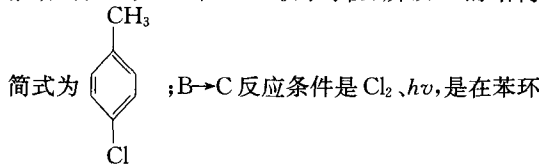
(4)F的分子式为\_\_\_\_\_;

(5)G的结构简式为\_\_\_\_\_;

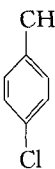
(6)E的同分异构体中含有苯环且能发生银镜反应的共有\_\_\_\_\_种,其中核磁共振氢谱三种不同化学环境的氢,且峰面积比为2:2:1的是\_\_\_\_\_ (写结构简式)。

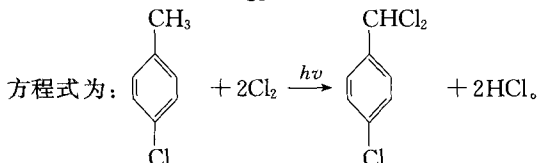
**解题思路:**本题的解题思路是紧紧围绕官能团的引入的条件突破。


结合题意:由分子式为 $\text{C}_7\text{H}_8$ 的A制备目标产物对羟基苯甲酸丁酯,苯环难以通过化学反应引入,可以直接利用易得的化工原料——甲苯。A→B是在苯环上引入 $-Cl$ ,引入的 $-Cl$ 在 $-CH_3$ 的邻位、间位还是对位呢?由目标产物是对羟基苯甲酸丁酯可推断,引入的 $-Cl$ 在 $-CH_3$ 的对位,所以B的结构





侧链上引入Cl,结合题目已知C的分子式: $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3$ 可知B→C反应中在甲基上引入了2个Cl原子,所

以C的结构简式为:  ,故B生成C的化学

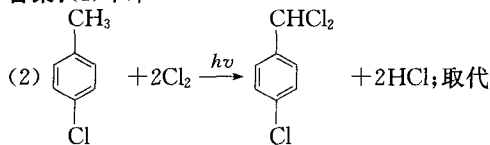


C→D反应条件是 $\text{NaOH}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ ,这是物质C发生水解反应的条件,引入 $-OH$ ,可是C中有三个Cl原子,到底是哪些Cl原子或者是所有Cl原子水解呢?注意C→D分子式的变化: $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_3 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_5\text{OCl}$ ,因此C→D只有两个Cl原子水解,是哪两个Cl原子水解呢?苯环侧链上两个Cl原子等效,再结合题目信息“通常在同一个碳原子上连有两个羟基不稳定,易脱水形成羰基”及“D可与银氨溶液反应生成银镜”,可知发生过水解的是苯环侧链上两个Cl原子,在相同C原子上同时引入两个 $-OH$ ,再脱水形成 $-CHO$ ,故D的结构简式为: 。D

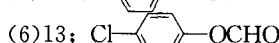
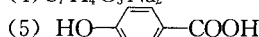
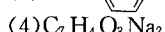
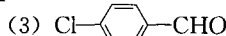
→E反应条件是:氧化剂,结合D→E分子式的变化: $\text{C}_7\text{H}_5\text{OCl} \rightarrow \text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$ ,D→E是D中 $-CHO$ 被氧化成 $-COOH$ 。E→F反应条件是:稀 $\text{NaOH}$ 、高温高压,E中 $-COOH$ 与 $\text{NaOH}$ 常温即可反应,无需高温高压,那么高温高压下应该是特殊反应:苯环上 $-Cl$ 的水解,生成酚 $-OH$ ,而在稀 $\text{NaOH}$ 溶液中, $-COOH$ 与酚 $-OH$ 都被中和,所以F的结构简式为  ,F的分子式为:

$\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Na}_2$ 。F→G反应条件为: $\text{H}^+$ ,结合F→G分子式的变化: $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_3\text{Na}_2 \rightarrow \text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ,知F→G是将 $-COONa$ 及 $-ONa$ 酸化,还原出 $-COOH$ 与酚 $-OH$ ,所以G的结构简式为: 。

**答案:**(1)甲苯



反应



(作者单位:湖北麻城市第五中学)