

浅析高考有机合成“绿色化”的考查

山东省肥城市第一高级中学 271600 刘昌华

有机合成是高考有机考查的重头戏,它要求学生根据有机反应机理,按照一定的反应路线,达到由目标分子到产物的过程。考查学生应用所学知识解决实际问题的能力,同时对于培养学生认识有机化学服务于社会生活有着非常重要的作用,是对学生综合素养的高层面要求。在有机合成过程中本着化学服务于人类发展的原则,绿色合成更加实用,对学生答题提出了更高的要求。

一、有机合成的“绿色化”理念

1. 有机合成的“绿色化”的目标

研究和寻找能充分利用的无毒害原材料,最大限度地节约能源,在化工生产各个环节都实现净化和无污染的反应途径。

2. 有机合成的“绿色化”的特点

►蛋制品深受人们喜爱,由少量 NaCl 、 CaO 和过量 Na_2CO_3 混合得到的粉末状混合物 A 是腌制皮蛋的配方之一。(1)某化学兴趣小组从市场获取少量混合物 A 于烧杯中,缓慢加入足量的蒸馏水,边加边搅拌,静置,过滤得滤液。①该过程发生反应的化学方程式为____,____。②滤液中除含有 Cl^- 、 OH^- 外,还含有的阴离子是____。(2)在混合物 A 中加入少量 ZnSO_4 可改善皮蛋品质。该兴趣小组获得某样品,探究在混合物 A 中是否添加了少量 ZnSO_4 。

设计实验方案,完成表 1。

限选用品与试剂:稀盐酸、pH 试纸、 BaCl_2 溶液、蒸馏水、 AgNO_3 溶液

表 1

实验操作	预期现象和必要结论
步骤 1:取少量样品于烧杯中,缓慢加入足量蒸馏水,充分搅拌,静置,过滤	/
步骤 2:取少量步骤 1 所得的滤液于试管中,_____	_____
步骤 3:_____	_____,说明样品中有 ZnSO_4 ; _____,说明样品中没有 ZnSO_4

解析 (1)①混合物 A 溶于水后,氧化钙与

在始端应采用预防实际污染的科学手段,其过程和终端均为零排放和零污染。

3. 有机合成的“绿色化”的研究意义

绿色化学是人类和自然界的生物和谐相处的化学,是对环境更友善的化学。这种绿色意识是人类追求自然完善的一种高级表现,它不是把人看成自然界的主宰者,而是看作自然界中普通的一员,追求的是人对自然的尊重以及人与自然的和谐关系。

二、绿色合成的具体要求

1. 原料要廉价、易得、低毒性、低污染,选择与目标产物结构相似的四个碳以下的单官能团化合物或单取代苯。

2. 零排放,零污染。

水反应生成氢氧化钙,即 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$;然后生成的氢氧化钙与碳酸钠发生反应生成碳酸钙和氢氧化钠,即 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$;②由题目信息可知,氧化钙是少量的,而碳酸钠是过量的,反应后碳酸钠有剩余,过滤后的滤液中有 NaOH 、 NaCl 、 Na_2CO_3 ,所以滤液中的阴离子除 Cl^- 、 OH^- 外,还有 CO_3^{2-} 。(2)步骤 1 所得的溶液中有 Cl^- 、 OH^- 和 CO_3^{2-} ,需要检验是否有 SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 的存在会干扰 SO_4^{2-} 的检验,所以先加入足量的稀盐酸除去 CO_3^{2-} ,然后再加入 BaCl_2 溶液检验 SO_4^{2-} ,若有白色沉淀生成,说明样品中有 ZnSO_4 ,若无明显现象,说明样品中没有 ZnSO_4 。

答案:(1)① $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 \downarrow + 2\text{NaOH}$
 ② CO_3^{2-} (2)向其中加入足量的稀盐酸,振荡,观察现象,有气泡生成,向步骤 2 反应后溶液中滴入少量的 BaCl_2 溶液,观察现象,若有白色沉淀生成,若无明显现象

(收稿日期:2017-02-15)

3. 减少步骤, 合成反应操作要简单, 条件要温和, 耗能低, 易于实现。

三、有机合成的常用方法

基本转化关系如图 1 所示。

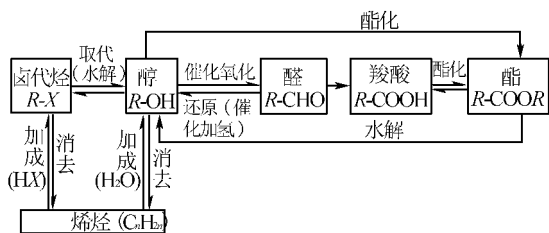
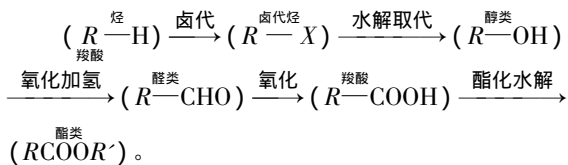


图 1

1. 逆推法。由产物推断未知反应物或中间产物的方法叫逆推法。

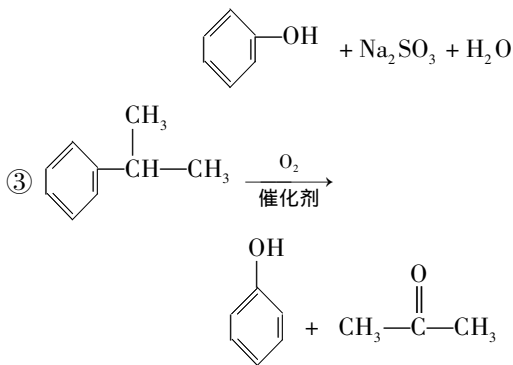
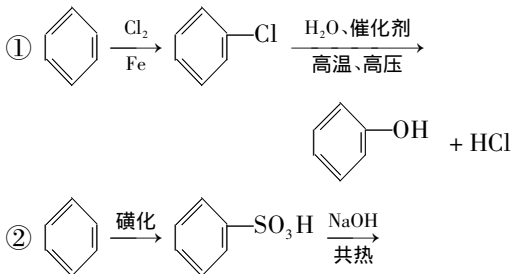
2. 根据反应条件推断。在有机合成中, 可以根据一些特定反应的条件, 推出未知有机物的结构简式。如“ $\xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH/醇}}$ ”是卤代烃消去的条件, “ $\xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH/水}}$ ”是卤代烃水解的条件, “ $\xrightarrow[170^\circ\text{C}]{\text{浓硫酸}}$ ”是乙醇消去的条件, “浓硫酸, Δ ”是羧酸和醇发生酯化反应的条件。

3. 根据有机物间的衍变关系。如“ $A \xrightarrow{\text{氧化}} B \xrightarrow{\text{氧化}} C$ ”这一氧化链一般可以与“醇 $\rightarrow$ 醛 $\rightarrow$ 酸”这一转化关系联系。有机物间重要的衍变关系:



四、经典习题例解

例 1 从原料和环境方面出发, 绿色化学对生产中的化学反应提出了提高原子利用率的要求, 即尽可能不采用那些对产品的化学组成没有必要的原料。现有下列 3 种合成苯酚的反应路线:



其中符合绿色化学要求的生产过程是()。

- A. 只有① B. 只有② C. 只有③ D. ①②③

解析 根据题意, 绿色化学要求原子利用率高, 尽可能不采用对产品的化学组成没有必要的原料。①②两种合成方法, 步骤多, 用的其他物质较多, 而③只有一步直接氧化, 产率高, 且生成的丙酮也是一种重要的化工试剂。答案: C。

例 2 工业上合成氨的原料气之一—— H_2 有一种来源是取自石油气, 如丙烷。有人设计了以下反应途径(假设反应都能进行、反应未配平), 你认为最合理的是()。

- A. $\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{\text{极高温}} \text{C} + \text{H}_2$
 B. $\text{C}_3\text{H}_8 \xrightarrow{\text{高温脱氢}} \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$
 C. $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\text{加热}]{\text{催化剂}} \text{CO} + \text{H}_2$
 D. $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{点燃}} \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{电解}} \text{H}_2 + \text{O}_2$

解析 这是一道与化工生产实际相联系的题目, 在工业生产中应考虑经济效益, 反应机理要低成本、低能耗。从所给的几种反应途径来看, A、B 项能耗高, 原料利用率低; C 项使用催化剂, 能耗低, 原料利用率高; D 项费力又费电, 不合适。答案: C。

例 3 某有机物 J ($\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{O}_4$) 不溶于水, 毒性低, 与聚氯乙烯、聚乙烯等树脂有良好的相溶性, 是塑料工业重要的增塑剂, 它可以用图 2 所示方法合成:

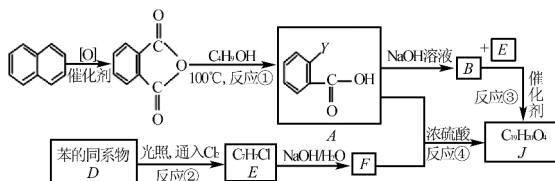
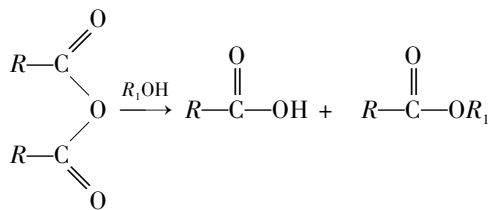


图 2

上述流程中: $A \rightarrow B$ 仅发生中和反应; F 与浓溴水混合不产生白色沉淀。

已知:



(1) 指出反应类型:

反应②____, 反应④____。

(2) 写出结构简式: Y ____, F ____。

(3) 写出 $B + E \rightarrow J$ 的化学方程式:_____。

思路点拨 该题解答流程如图 3 所示。

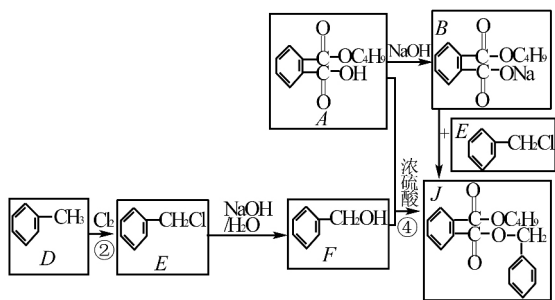
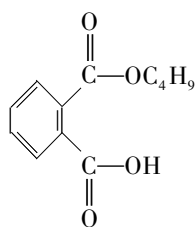
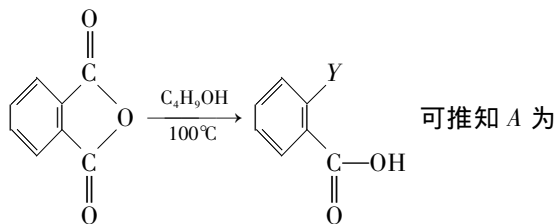
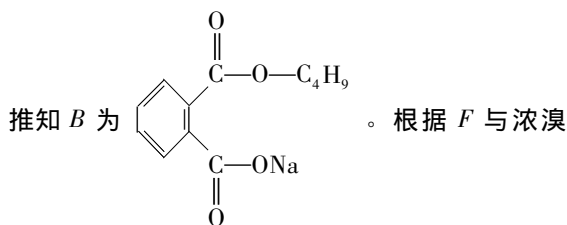


图 3

解析 由已知信息和反应

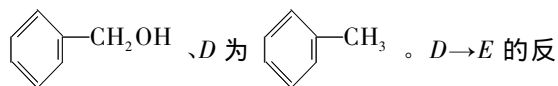


由 $A \rightarrow B$ 仅发生中和反应, 可

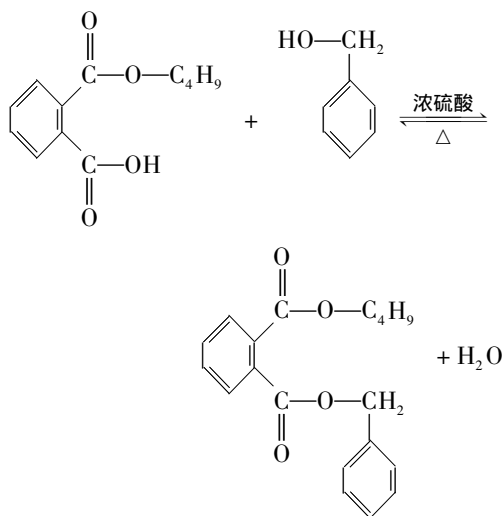


水混合不产生白色沉淀, 可知 F 是醇类。根据 $D \rightarrow$

$E \rightarrow F$ 可推知 E 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 F 为



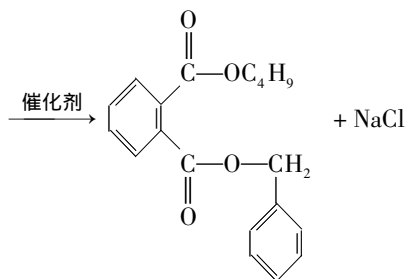
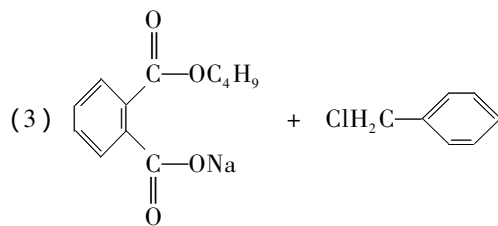
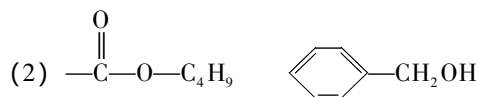
反应应为苯环侧链上的取代反应。 $A + F \rightarrow J$ 的反应即反应④为



该反应属于酯化反应。 $B + E \rightarrow J$ 的反应与上述反应相似, 只不过是两种反应物分子间脱去 NaCl 。

答案:

(1) 取代反应 酯化反应



(收稿日期: 2017-01-15)