

全国高考理综卷 I 有机化学选考模块试题评析

陕西师范大学附属中学 710061 冯 军

2015 年全国高考理综卷 I (陕西、江西、山西、河南、河北、湖南、湖北等省采用) 第 38 题是考查有机化学选修模块, 题型传统, 但考查角度灵活, 重在考查学生对化学反应机理的掌握。本文仅对该题作以点评。

题目 A (C_2H_2) 是基本有机化工原料。由 A 制备聚乙烯醇缩丁醛和顺式聚异戊二烯的合成路线(部分反应条件略去) 如图 1 所示:

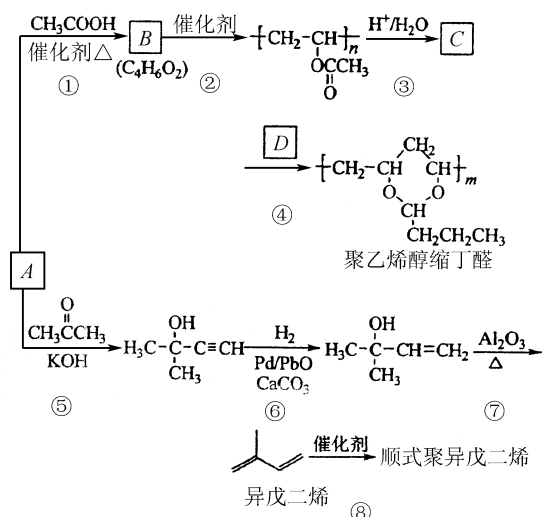


图 1

回答下列问题:

- (1) A 的名称是____ B 含有的官能团是_____。
- (2) ①的反应类型是____ ⑦的反应类型是_____。
- (3) C 和 D 的结构简式分别为____、_____。
- (4) 异戊二烯分子中最多有____个原子共平面, 顺式聚异戊二烯的结构简式为_____。
- (5) 写出与 A 具有相同官能团的异戊二烯的所有同分异构体____(填结构简式) 。
- (6) 参照异戊二烯的上述合成路线, 设计一条由 A 和乙醛为起始原料制备 1,3-丁二烯的合成路线_____。

解题思路 本题以起始反应物乙炔 A (C_2H_2) 为基点, 分别合成聚乙烯醇缩丁醛、顺式聚异戊二烯。可从起始物依次向目标产物推进, 也可“瞻前顾后”

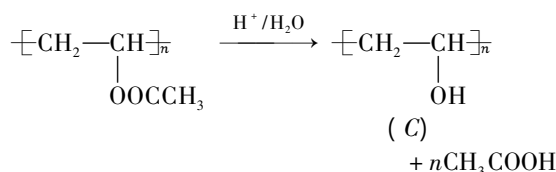
确定中间产物, 由中间产物向两边推断。

题目解析 1. 由 A 合成聚乙烯醇缩丁醛的分析。

(1) A 是乙炔 $HC\equiv CH$, 与 CH_3COOH 在催化剂的作用下生成 B, B 的分子式为 $C_4H_6O_2$, 结构式是什么? 可以对比后面的生成物的分子式 ($C_4H_6O_2$)_n, 即经过反应②, B 发生了聚合反应, 由聚合物的结构式可以反推出 B 为 $H_2C=CH-OOCCH_2CH_2CH_3$, B 中含有碳碳双键和酯基官能团。

再结合反应物 A 及 CH_3COOH 可知反应①是碳碳三键上的加成反应。

(2) 反应③是聚合物在酸性条件下的水解反应, 属酯的水解:

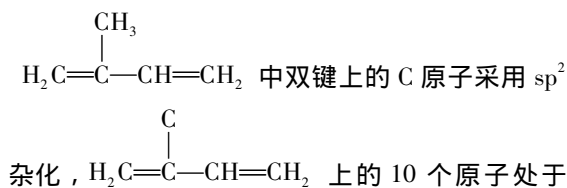


(3) 由 C 和目标产物聚乙烯醇缩丁醛的结构式看, C 和 D 发生了缩聚反应, 而 C 的结构等同于 $[-CH_2-CH(OH)-CH_2-CH(OH)-]_m$, 这样容易确定 D 为丁醛 $CH_3CH_2CH_2CHO$ 。

2. 由 A 合成顺式聚异戊二烯的分析。

(1) 由反应物及产物看反应⑤是丙酮的羰基上的加成反应。

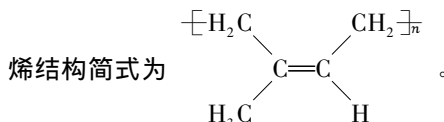
(2) 由反应物、产物可知反应⑥是碳碳三键上的加成反应, 且加成的并不彻底, 由三键只到双键; 反应⑦是消去反应。值得注意的是消去了羟基和哪个碳原子上的氢, 是与羟基相连碳原子相邻的连有较多氢的碳原子上的氢。异戊二烯



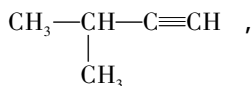
一个平面,由于 C—C 单键可以旋转, —CH₃ 上的一个 H 原子也可处在该平面,即异戊二烯中最多有 11 个原子共平面。

(3) 异戊二烯发生聚合反应得聚异戊二烯 $\left[\text{H}_2\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$ 相同的原子或原子团

位于双键同一侧的为顺式结构,即顺式聚异戊二

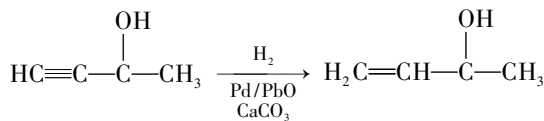
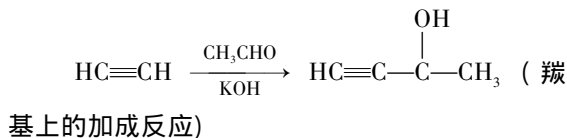


回答问题 对上面两条合成路线进行分析后,便容易回答题中的问题。上面的分析已给出问题(1)(2)(3)(4)的答案。A 中的官能团为三键,异戊二烯的具有三键的同分异构体是戊炔的同分异构体,即 $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$,

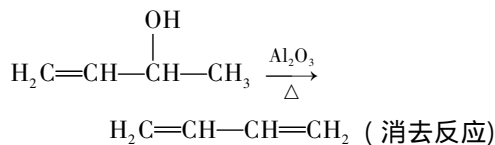


$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, 共有 3 种。

模仿异戊二烯的合成路线,由 A ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) 和乙醛 CH_3CHO 合成 1,3-丁二烯:



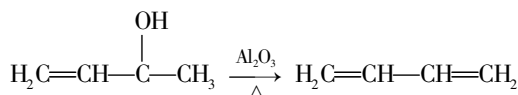
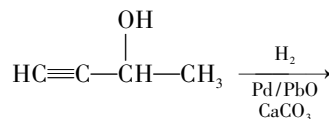
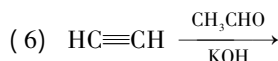
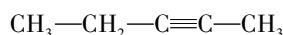
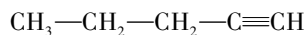
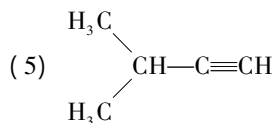
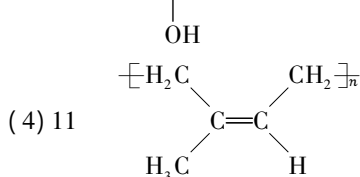
(三键上的加成反应)



参考答案 (1) 乙炔 碳碳双键和酯基

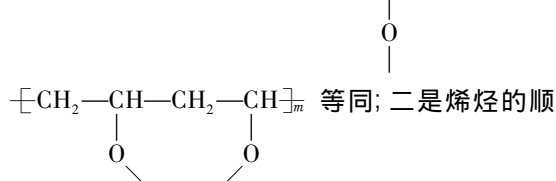
(2) 加成反应 消去反应

(3) $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right]_n$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$



本题点评 从题型上来看,该题是学生熟悉的框图题类型,但涉及的一些反应学生没有学过。学生必须仔细考究反应发生在哪个键上,即哪个键被打开,哪个键是生成的新键。只有洞察到反应机理层面,才算掌握反应的实质,才能理解合成路线,也才能解答问题。本题的题干框图包含的信息多,既考查学生的信息统整能力、应用能力,又考查学生的顺向思维能力和逆向思维能力及综合思维能力。本题考查的化学概念较多,有官能团(双键、酯基、三键)、烯烃的顺反异构、同分异构、反应类型(加成反应、消去反应),也考查到 sp^3 、 sp^2 杂化以及分子中原子共面问题。另外,还考查了学生的信息应用能力,由题中的合成路线信息,设计出制备 1,3-丁二烯的合成路线。本题对化学概念的考查不是识记层面,而是理解、应用层面。

本题的难点有二,一是学生要明确聚合物中的链节 $\left[\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\text{CH}} \right]_n$ 与



等同;二是烯烃的顺反异构概念在聚合物中考查。这样的要求,提升了学生对知识的理解力和应用力。可以说本题考查的知识点虽不陌生,但考查的角度及对学生思维的要求较高,本题仍有一定的难度。

(收稿日期:2015-06-20)