

例谈有机推断题突破口的选择

◆ 陈 岗

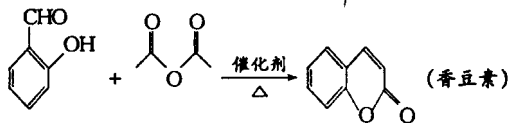
纵观近年来各地高考理科综合卷对有机化学部分的考查,基本上是一小题、一大题,小题目指一道选择题,一般来说考点单一,难度不是很大,大题是指Ⅱ卷上的有机推断题,综合性强、覆盖面宽.可以考查学生的逻辑思维能力,自学能力,对信息的提取和处理能力,所以成为高考化学试题中的主流题型.

有机推断题一般由题干和设问两部分组成,题干中包括以文字叙述的形式给出的已知条件和框图形式给出的有机物相互转化关系或合成路线,在大多数情况还包括解题所必需的新信息.设问中包括填写结构式、化学方程式,反应类型和化学键,同分异构体数目等,值得注意的是在设问中有时也包括某些已知条件,因此解题时应做到全面审题,避免急于求成.求解有机框图型推断题的关键是突破口的选择,选对了突破口可势如破竹,找不到突破口则寸步难行.解题的突破口因题而异,现从近两年的高考试题中选几例说明之.

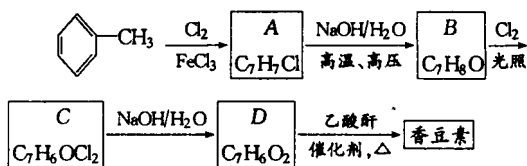
一、从反应条件切入

有机推断题的框图中常给出有机物相互转化的反应条件,通过反应条件很容易确定反应的类型,如对卤代烃而言,由NaOH(醇)可知发生了消去生成烯,若是NaOH(水)则水解生成醇,因此反应条件常常成为解题的突破口.

例1 (2011年全国新课标卷)香豆素是一种天然香料,存在于黑香豆、兰花等植物中.工业上常用水杨醛与乙酸酐在催化剂存在下加热反应制得:



以下是由甲苯为原料生产香豆素的一种合成路线(部分反应条件及副产物已略去):



已知以下信息:

- ①A中有五种不同化学环境的氢;
- ②B可与FeCl₃溶液发生显色反应;
- ③同一个碳原子上连有两个羟基通常不稳定,易脱水形成羰基.

请回答下列问题:

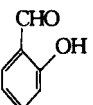
- (1)香豆素的分子式为_____;
- (2)由甲苯生成A的反应类型为_____, A的化学名称为_____;
- (3)由B生成C的化学方程式为_____;
- (4)B的同分异构体中含有苯环的还有_____种,其中在核磁共振氢谱中只出现四组峰的有_____种;
- (5)D的同分异构体中含有苯环的还有_____种,其中:

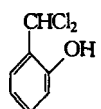
①既能发生银镜反应,又能发生水解反应的是_____ (写结构简式);

②能够与饱和碳酸氢钠溶液反应放出CO₂的是_____ (写结构简式).

解析 从甲苯合成香豆素的路线分析,甲苯→A发生了取代,但A中氯原子连在甲基上还是连在苯环上,只凭“A中有5种不同化学环境的氢”是不能得出确切结论的,根据反应条件“NaOH/H₂O 高温高压”可知发生了水解,生成的B在FeCl₃溶液中发生显色反应,可知A的氯原子连在苯环上,但其位置仍是未

知数.进一步分析 $B \rightarrow C$, 在光照下与氯气发生取代但取代了哪个氢原子仍待定, 此时需变换

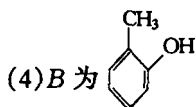
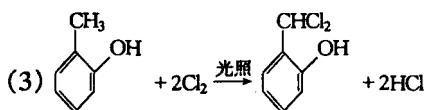
角度, 根据题给新信息可逆推 D 为 ,

而 D 为 C 的水解产物, 结合“同一个碳原子连有两个羟基通常不稳定, 易脱水形成羰基”可知, C 为 ,

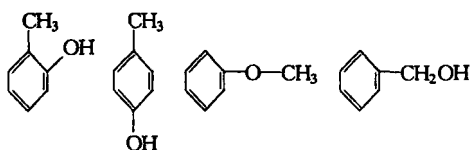
进一步确定 A 中的氯原子在甲基的邻位. 经上述分析综合推理, 可得出各小问的答案:

(1) 香豆素的分子式为 $C_9H_6O_2$

(2) 取代反应 邻氯甲苯

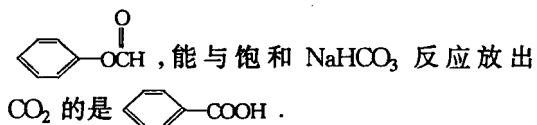


其含苯环的同分异构体有



共 4 种, 核磁共振氢谱只出现 4 组峰的是中间两种.

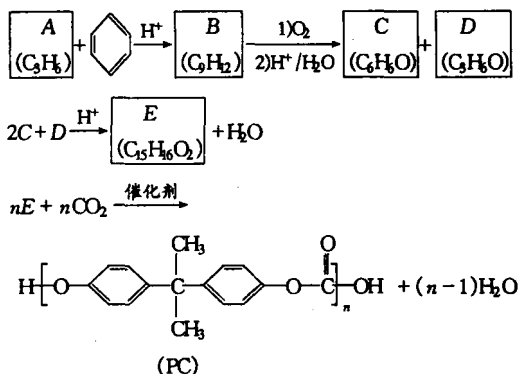
(5) D 的同分异构体含苯环的仍为 4 种, 既能发生银镜反应又能发生水解反应的是



二、从有机物的分子式切入

题给条件中的有机物的分子式和性质也可做为解题的思维起点, 确定有机物的结构.

例 2 (2010 年新课标全国卷) PC 是一种可降解的聚碳酸酯类高分子材料, 由于其具有优良的耐冲击性和韧性, 因而得到了广泛的应用. 以下是某研究小组开发的生产 PC 的合成路线:



已知以下信息:

- ① A 可使溴的 CCl_4 溶液褪色;
- ② B 中有五种不同化学环境的氢;
- ③ C 可与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应;
- ④ D 不能使溴的 CCl_4 溶液褪色, 其核磁共振氢谱为单峰.

请回答下列问题:

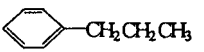
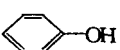
- (1) A 的化学名称是_____;
- (2) B 的结构简式为_____;
- (3) C 与 D 反应生成 E 的化学方程式为_____;

(4) D 有多种同分异构体, 其中能发生银镜反应的是_____ (写出结构简式);

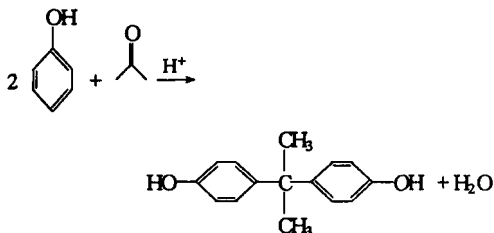
(5) B 的同分异构体中含有苯环的还有_____种, 其中在核磁共振氢谱中出现两组峰, 且峰面积之比为 3:1 的是_____ (写出结构简式).

解析 在题给 PC 的合成路线中无法找到有价值的反应条件, 但却给出了所有涉及物质的分子式和某些性质, 所以可从分子式入手, A 的分子式为 C_3H_6 , 且可使溴的 CCl_4 溶液褪色, 故 A 为丙烯, A 在酸性条件下与苯合成 B (C_9H_{12}), B 有 5 种不同化学环境的氢, 其结构式可能为



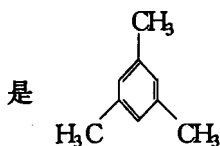
, 因为后者有 6 种不同化学环境的氢, C 遇 $FeCl_3$ 溶液显色, C 为 , D 不能使溴的 CCl_4 溶液褪色, 核

磁共振氢谱的单峰,其结构式只能为 CH_3COCH_3 。参照 PC 的结构可知, C 与 D 反应生成 E 的化学方程式为



(4) 丙酮可发生银镜反应的同分异构体为丙醇 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$

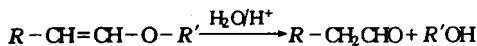
(5) B 含苯环的同分异构体包括丙苯、甲乙苯、三甲苯共 7 种,符合核磁共振氢谱条件的应



三、通过化学计算切入

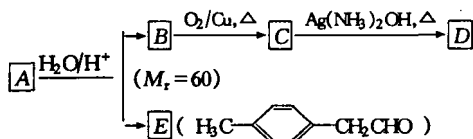
如果试题未给出分子式,只给出有机物的相对分子质量或转化前后的相对分子质量的差,则可利用这些数据通过化学计算先确定分子式再进一步求解。

例 3 (2010 年天津卷)已知:



(羟基烯基醚)

羟基烯基醚 A 的相对分子质量 (M_r) 为 176,分子中碳氢原子数目比为 3:4。与 A 相关的反应如下:



请回答下列问题:

(1) A 的分子式为_____。

(2) B 的名称是_____; A 的结构简式为_____。

(3) 写出 $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 反应的化学方程式:_____。

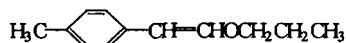
(4) 写出两种同时符合下列条件的 E 的同

分异构体的结构简式:_____、_____。

①属于芳香醚;

②苯环上有两种不同环境的氢原子。

解析 此题与例 2 的区别是没有给出起始物的分子式,因此无法直接从分子式开始求解,但试题给出 A、B 的分子量,可先通过计算确定有机物的分子组成。设 A 中碳原子数为 $3x$,则氢原子数为 $4x$,依题意可列出 $12(3x) + 4x + 16 = 176$,解得 $x = 4$ 。碳原子个数为 12,氢原子个数为 16, A 的分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}$,同理可得 B 为丙醇 ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$),由题给出信息推知 A 为羟基烯基醚,将 E 与 B 的结构式“合并”,可得 A 的结构式为



(3) $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 的化学方程式为

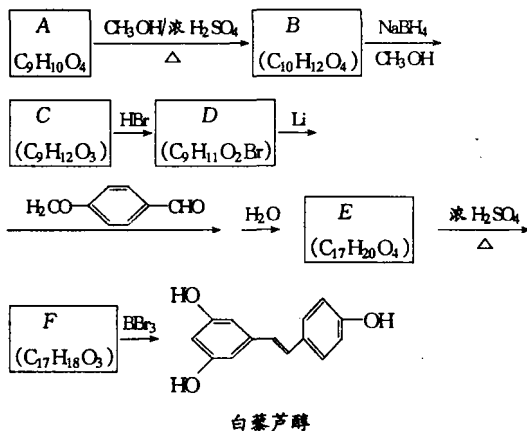


(4) 符合题意的同分异构体共有 3 种。

四、从题给新信息切入

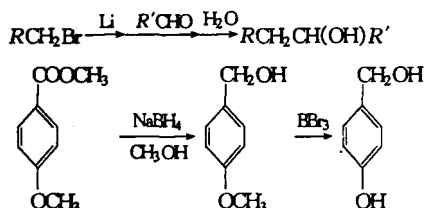
有机推断题大多属于信息给予题,这种题型可以考查考生升入大学后的学习潜力,所以备受命题者的青睐。从题给信息中提取解题的必要条件是解题的必由之路。

例 4 (2011 年浙江卷)白藜芦醇属二苯乙烯类多酚化合物,具有抗氧化、抗癌和预防心血管疾病的作用。某课题组提出了如下合成路线:



白藜芦醇

已知:



根据以上信息回答下列问题:

- (1) 白藜芦醇的分子式是_____。
 (2) $C \rightarrow D$ 的反应类型是_____. $E \rightarrow F$ 的反应类型是_____。

(3) 化合物 A 不与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应, 能与 $NaHCO_3$ 反应放出 CO_2 , 推测其核磁共振氢谱(^1H-NMR)中显示有_____种不同化学环境的氢原子, 其个数比为_____。

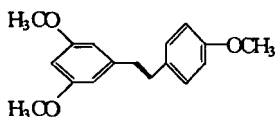
(4) 写出反应的化学方程式:_____。

(5) 写出化合物 D、E 的结构简式: D _____, E _____。

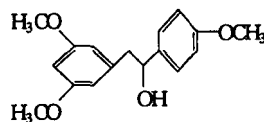
(6) 化合物 $H_3CO-C_6H_4-CHO$ 有多种同分异构体, 写出符合下列条件的所有同分异构体的结构简式:_____。

① 能发生银镜反应; ② 含苯环且苯环上只有两种不同化学环境的氢原子。

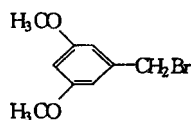
解析 第(1)问考查有机物结构式的写法, 由白藜芦醇的结构简式不难写出分子式为 $C_{14}H_{12}O_3$, 由分子式可知 $C \rightarrow D$ 时少了 1 个氢原子和 1 个氧原子, 增加了 1 个溴原子, 结合反应条件可知反应类型为取代, 由 $E \rightarrow F$, 用同样的方法联想乙醇的脱水可知为消去。(3) 由 A 不与 $FeCl_3$ 溶液显色, 能与 $NaHCO_3$ 溶液反应放出 CO_2 可知无酚羟基, 有羧基, 由分子的不饱和度推知 A 中含 1 个苯环, 进一步确定 A 的结构是本题的难点, 由反应条件可知 A 中 $-COOH$ 转变为 B 中的 $-COOCH_3$, 再由信息②可知 B 中的 $-COOH$ 又转变为 C 中的 $-CH_2OH$, 并在 D 中变为 $-CH_2Br$, 再根据信息②由白藜芦醇的结构式逆推可知 F 为



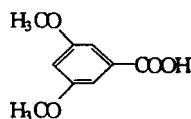
由反应条件推得 E 为



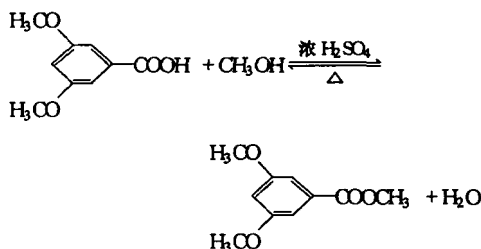
再根据信息①可确定 D 为



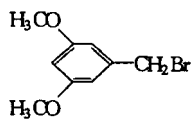
A 为



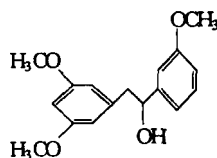
至此(3)、(4)的答案: 有 4 中不同化学环境的氢原子, 其个数比为 1:1:2:6, $A \rightarrow B$ 的化学方程式为



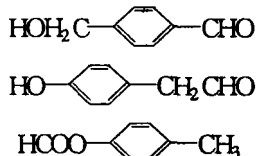
(5) D 的结构式为



E 的结构式为



(6) 符合题意的同分异构体有 3 种, 分别为:



【作者单位: (226215) 江苏省启东市大江中学】