

方法与技巧

2016 年高考“有机推断与合成”试题例析

江西省赣南师范大学
江西省赣州市第三中学

341000 周小秀

一、有机推断试题

例 1 (浙江理综卷) 化合物 X 是一种有机合成中间体, Z 是常见的高分子化合物, 某研究小组采用如图 1 路线合成 X 和 Z 。

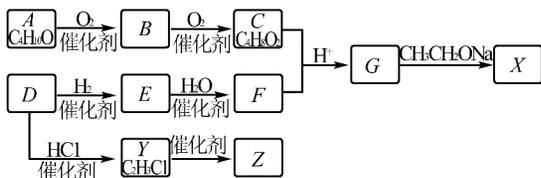
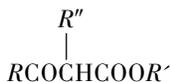


图 1

已知: ① 化合物 A 的结构中有 2 个甲基



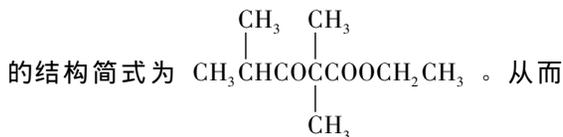
请回答:

- 写出化合物 E 的结构简式____, F 中官能团的名称是_____。
- $Y \rightarrow Z$ 的化学方程式是_____。
- $G \rightarrow X$ 的化学方程式是_____, 反应类型是_____。
- 若 C 中混有 B , 请用化学方法检验 B 的存在 (要求写出操作、现象和结论) _____。

解析 因化合物 A ($\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$) 能发生连续氧化依次生成 B 、 C ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$), 则 A 为饱和一元醇; 因 A 的结构中有 2 个甲基, 则 A 的结构简式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$, B 的结构简式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHO}$, C 的结构简式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$; 因 D 与 HCl 在催化剂作用下发生加成反应生成 Y ($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$), 则 D 的结构简式为 $\text{CH}=\text{CH}$, Y 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$, Z 的结构简式为 $[-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n$; 再根据“ $D \rightarrow E \rightarrow F$ ”的信息可

知 E 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, F 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; 因 C [$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$] 与 F ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 在 H^+ 的作用下发生酯化反应生

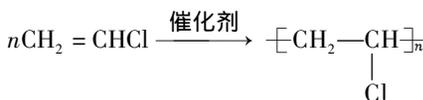
成 G , 则 G 的结构简式为 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$; G 在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ 作用下生成 X , 由信息②可知 X



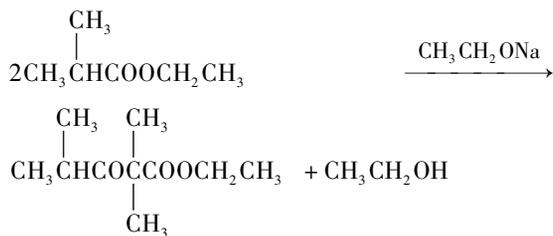
可知:

(1) 化合物 E 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$, F 中官能团的名称是羟基。

(2) $Y \rightarrow Z$ 的化学方程式是



(3) $G \rightarrow X$ 的化学方程式是

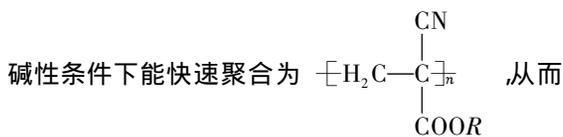


根据取代反应的概念可知, 该反应属于取代反应。

(4) 检验 B 的方法是: 取适量试样于试管中, 先用 NaOH 中和, 再加入新制氢氧化铜悬浊液, 加热, 若产生砖红色沉淀, 则有 B 存在。

点评 此题以有机物的推断为素材, 考查了有机物结构简式和有机化学方程式的书写、官能团与反应类型的判断及有机物的鉴别。其解题思路是: 利用框图转化关系、根据有关物质的性质, 首先推断出各有机物的结构简式 (此题有两个突破口: 一是“ $A \rightarrow B \rightarrow C$ ”连续氧化的信息; 二是“ $D \rightarrow Y$ ”的信息), 然后按要求解答。

例 2 (全国理综课标卷 II) 氰基丙烯酸酯在



具有胶黏性, 某种氰基丙烯酸酯 (G) 的合成路线

如图2:

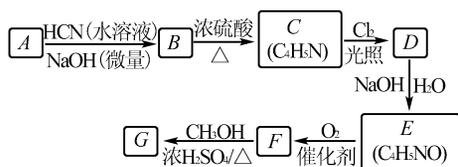
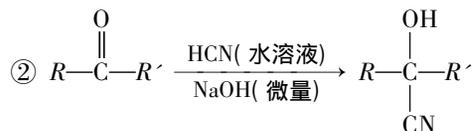


图2

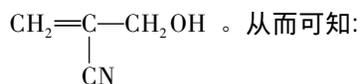
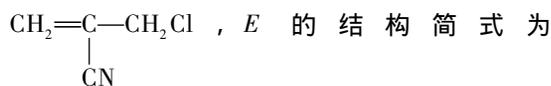
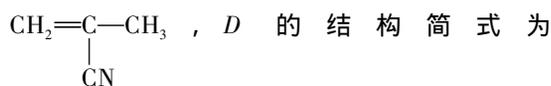
已知: ①A 的相对分子质量为 58, 氧元素质量分数为 0.276, 核磁共振氢谱显示为单峰。



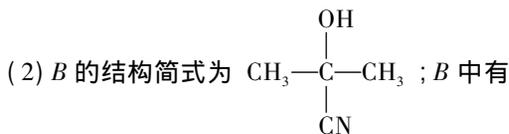
回答下列问题:

- (1) A 的化学名称为_____。
- (2) B 的结构简式为____, 其核磁共振氢谱显示为____组峰, 峰面积比为_____。
- (3) 由 C 生成 D 的反应类型为_____。
- (4) 由 D 生成 E 的化学方程式为_____。
- (5) G 中的官能团有____、____、____。(填官能团名称)
- (6) G 的同分异构体中, 与 G 具有相同官能团且能发生银镜反应的共有____种。(不含立体异构)

解析 因 A 的相对分子质量为 58, 氧元素质量分数为 0.276, 则氧原子个数为 $58 \times 0.276 \div 16 = 1$, 而剩余部分的式量为 $58 - 16 = 42$; 因 $42 \div 12 = 3 \cdots 6$, 则 A 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$; 因 A 的核磁共振氢谱显示为单峰, 则 A 的结构简式为 CH_3COCH_3 ; 从而可知, B 的结构简式为



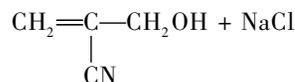
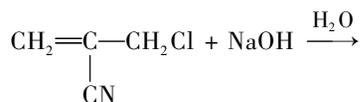
(1) A 的化学名称为丙酮。



2 种氢原子, 则其核磁共振氢谱显示为 2 组峰, 峰面积比为 6:1。

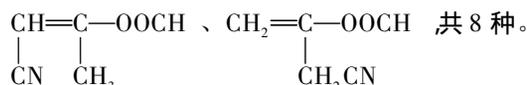
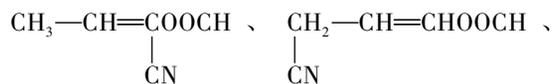
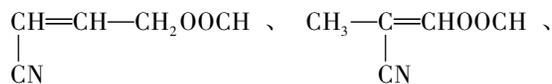
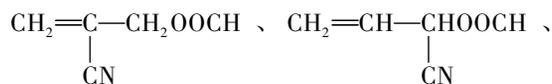
(3) 根据取代反应的概念可知, 由 C 生成 D 的反应类型为取代反应。

(4) 由 D 生成 E 的化学方程式为



(5) G 中的官能团有碳碳双键、酯基、氰基。

(6) 能发生银镜反应, 则分子中含有醛基; 且与 G 含有相同的官能团, 则符合条件的 G 的同分异构体应为甲酸酯类, 分别为



点评 此题以有机推断为素材, 考查了有机物的命名、有机物结构简式与有机化学方程式的书写、核磁共振氢谱与官能团及限定条件同分异构体数目的判断。其解题思路是: 根据题给信息首先确定出 A 的结构简式, 然后根据框图转化关系, 采用正向思维的方法推断出各物质的结构简式, 再按题目要求解答(按照有序思维的方法书写其同分异构体, 可突破限定条件同分异构体数目的判断这一难点)。

二、有机推断与合成试题

例 3 (江苏化学卷) 化合物 H 是合成抗心律失常药物决奈达隆的一种中间体, 可通过图 3 方法合成:

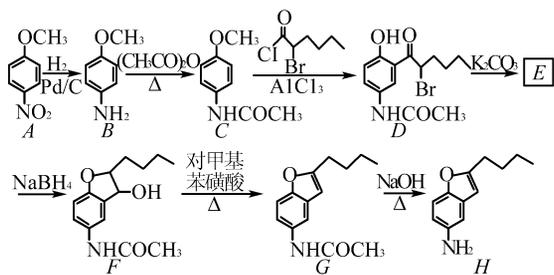


图3

(1) *D* 中的含氧官能团名称为 ____ (写两种)。

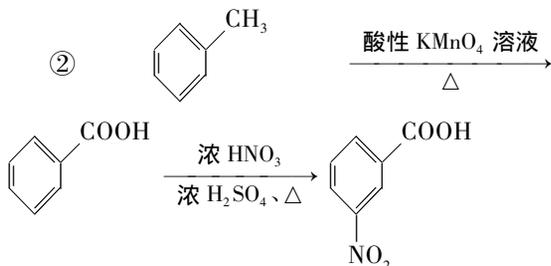
(2) *F* → *G* 的反应类型为 ____。

(3) 写出同时满足下列条件的 *C* 的一种同分异构体的结构简式: ____。

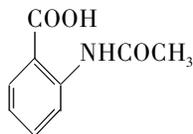
①能发生银镜反应; ②能发生水解反应, 其水解产物之一能与 FeCl_3 溶液发生显色反应; ③分子中只有 4 种不同化学环境的氢。

(4) *E* 经还原得到 *F*, *E* 的分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}$, 写出 *E* 的结构简式: ____。

(5) 已知: ①苯胺 () 易被氧化



请以甲苯和 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 为原料制备



写出制备的合成流程图

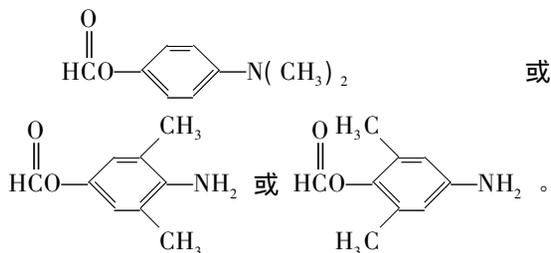
(无机试剂任用, 合成流程图示例见本题题干)。

解析 (1) 由 *D* 的结构简式可知, *D* 中的含氧官能团名称为羟基、羰基、酰胺键。

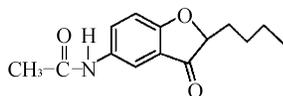
(2) 根据 *F* 和 *G* 的结构简式可知, *F* → *G* 脱水形成碳碳双键, 则其反应类型为消去反应。

(3) 因 *C* 的同分异构体能发生银镜反应, 则其含有醛基; 因能发生水解反应, 其水解产物之一

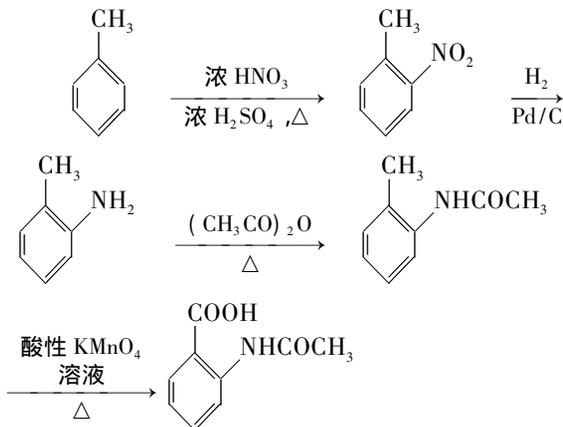
能与 FeCl_3 溶液发生显色反应, 则其含有酚羟基与甲酸形成的酯基; 因分子中只有 4 种不同化学环境的氢, 则其苯环上的取代基是对称的; 故符合条件的同分异构体为



(4) 因 *E* 经还原得到 *F*, 根据 *D*、*F* 的结构简式可知 *E* 发生的反应分子中的羰基被还原为羟基, 得到 *F*, 则 *E* 的结构简式为



(5) 用正向思维法进行分析, 由于苯胺易被氧化, 因此应首先将甲苯硝化, 然后将硝基还原为氨基, 再将氨基与 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 反应, 最后再氧化甲基为羧基即得产品。则合成路线流程为:



点评 此题考查了含氧官能团与反应类型的判断、限定条件同分异构体的书写与有机物结构简式的推断及有机合成流程图图的书写。其解题关键有四点: 一是掌握含氧官能团的结构特点和消去反应的概念; 二是掌握有关官能团的特性和限定条件同分异构体的写法; 三是通过比较有关物质的结构确定 *E* 的结构简式; 四是利用正向思维法确定合成路线。

例4 (北京理综卷) 功能高分子 *P* 的合成路

线如图4所示:

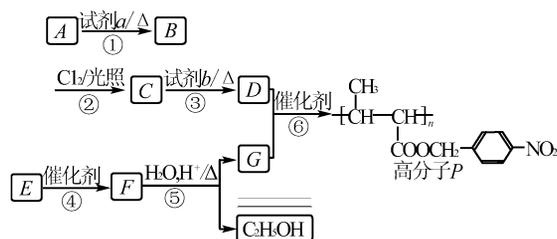


图4

回答下列问题:

(1) A 的分子式是 C₇H₈, 其结构简式是_____。

(2) 试剂 a 是_____。

(3) 反应③的化学方程式:_____。

(4) E 的分子式是 C₆H₁₀O₂。E 中含有的官能团:_____。

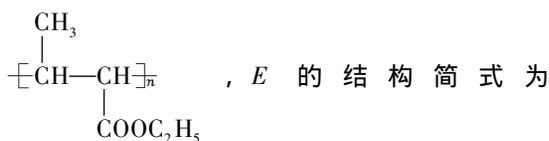
(5) 反应④的反应类型是_____。

(6) 反应⑤的化学方程式:_____。

(7) 已知: $2\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{OH}^-} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$ 。

以乙烯为起始原料, 选用必要的无机试剂合成 E, 写出合成路线(用结构简式表示有机物, 用箭头表示转化关系, 箭头上注明试剂和反应条件)。

解析 由 A 的分子式(C₇H₈) 和高分子 P 的结构简式可知, D 的结构简式为 HOCH₂--NO₂, 则 A 为甲苯, B 为对硝基甲苯(试剂 a 为浓硫酸和浓硝酸), C 的结构简式为 ClCH₂--NO₂。根据 D 的结构简式 and P 的结构简式可知, G 的结构简式为

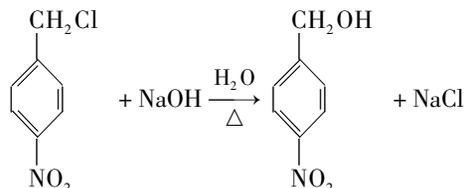


CH₃CH = CHCOOC₂H₅。从而可知:

(1) A 的结构简式为 。

(2) 试剂 a 为浓硫酸和浓硝酸。

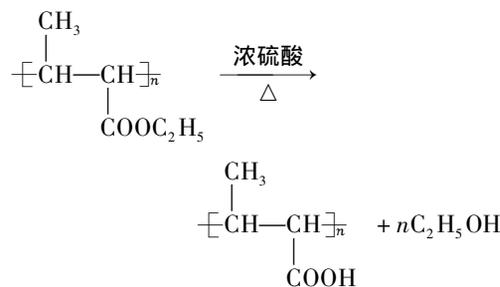
(3) 反应③是一氯甲基对硝基苯在 NaOH 溶液中发生水解反应, 则其化学方程式为:



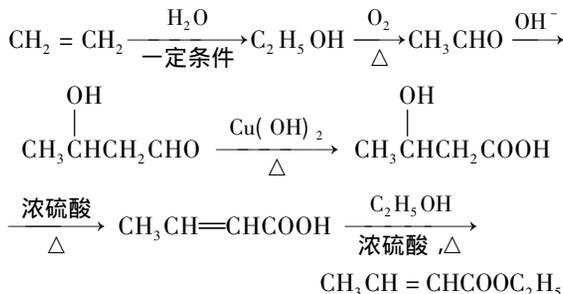
(4) 根据 E 的结构简式可知, E 中含有的官能团为碳碳双键、酯基。

(5) 反应④的反应类型是加聚反应。

(6) 反应⑤的化学方程式为



(7) 用正向思维法进行分析, 其合成路线为:



点评 此题以有机物的推断与合成为素材, 考查了有机物结构简式与化学方程式的书写、反应试剂与官能团及反应类型的判断、有机合成路线的设计。其解题思路是: 利用框图转化关系, 根据有关物质的性质, 首先推断出各有机物的结构简式, 然后按要求解答。其解题关键有三点: 一是根据 A 的分子式和高分子 P 的结构简式推断出 A、D、G 的结构简式; 二是运用正向思维法推断出 B、C 的结构简式, 并运用逆向思维法推断出 F、E 的结构简式; 三是运用正向思维法和题给信息设计有机合成路线。

(收稿日期: 2016 - 10 - 15)