

高考有机合成题类型归纳与解法点拨

黑龙江省大庆市第五十六中学 163813 卢国锋

有机合成题是基于一定原料和官能团转化关系,制造目标化合物的试题,它着眼于解决实际问题过程中信息素养的考查,即信息的获取、理解、运用。本文结合 2016 年高考实例,对有机合成题进行归类整理,总结规律与解题方法,以达到精准、高效完成有机合成试题目的。

一、缺失推理型

试题特征和解题规律:

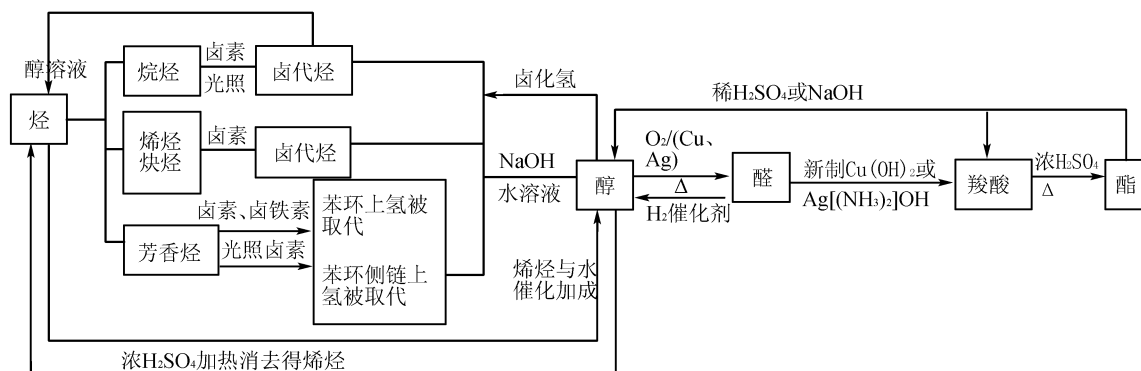


图 1

例 1 (2016 年北京高考 25 题) 功能高分子 P 的合成路线如图 2 所示。

- (1) A 的分子式是 C_7H_8 , 其结构简式是_____。
- (2) 试剂 a 是_____。

► 解析 溶液中溶质质量分数 $p\%$ 不为 0, A、D 错误; 蒸发过程中, 溶液由不饱和溶液变成饱和溶液, $p\%$ 随时间增加而增大, 达到饱和后, 不再变化, B 错, C 正确。答案: 选 C。

例 4 某校化学小组在利用硫酸和氢氧化钠溶液探究酸碱中和反应时, 利用数字化传感器测得烧杯中溶液 pH 的变化图象, 如图 4 所示。下列说法正确的是()。

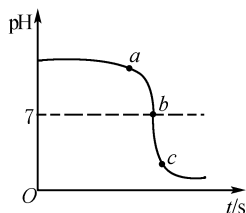


图 4

A. 图中 c 点所示溶液呈碱性

B. 图中 a 点所示溶液中, 含有的溶质是 Na_2SO_4 和 H_2SO_4

C. 该实验是将氢氧化钠溶液逐滴滴入盛有硫酸的烧杯中

D. a 点到 b 点的 pH 变化过程证明酸和碱发生了中和反应

解析 本题考查学生判断中和反应的能力。图中 c 点所示溶液呈酸性, A 选项错误; a 点所示溶液中, 含有的溶质是 Na_2SO_4 和 $NaOH$; a 点到 b 点溶液 pH 变小, 说明该实验是将硫酸滴入 $NaOH$ 溶液中且发生了酸碱中和反应, C 选项错误; D 选项正确。答案: D。

(收稿日期: 2016 - 07 - 15)

(3) 反应③的化学方程式: _____。

(4) E 的分子式是 $C_6H_{10}O_2$ 。 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: _____。

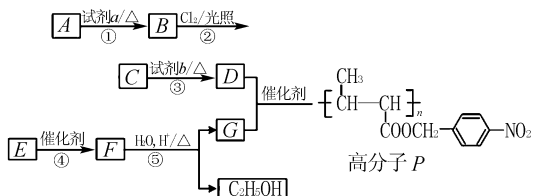


图 2

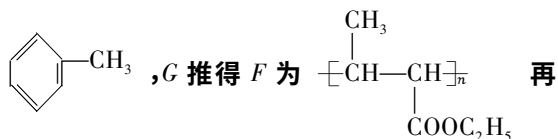
解析 若选择 A 的分子式 C_7H_8 作为突破口, 不饱和程度高是它的特点, 考虑有苯环, 原料 A 为甲苯, 因试剂 a 和原料 E 结构缺失, 无法运用正向合成法。调整思路选用逆向合成法, 拆解高分子 P 结构, P 是加聚产物而加聚反应只有一种反应物, 题目中却有 D 、 G 两种反应物, 否定加聚反应得到 P 。 P 结构中有酯基, 还可能是高分子与

醇反应得 P , 从酯基断键可得 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH---} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}_n$ 和

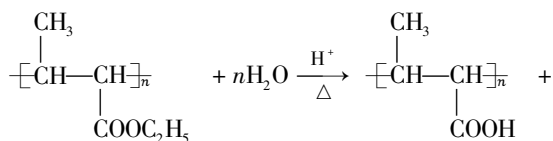
$\text{HOCH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---NO}_2$, 结合⑤的反应条件 $F + \text{H}_2\text{O} \rightarrow G + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 是水解反应, G 中含羧基则

可确定结构为 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---CH---CH---} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}_n$, D 为

$\text{HOCH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_4\text{---NO}_2$ 。通过条件②可知 B 苯环侧链烃基发生氯代反应, 条件③是卤代烃水解条件即 NaOH 的水溶液, 硝基只能是条件①时苯环硝化反应上去的基团, 所以试剂 a 为浓硫酸和浓硝酸, 答案为: 浓硫酸和浓硝酸。 A 结构简式



推得 E 为 $\text{CH}_3\text{---CH=CH---COOC}_2\text{H}_5$, E 中含有碳碳双键和酯基官能团, 反应⑤为酯的水解反应:



$n\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

反应④为加聚反应。

二、流程书写型

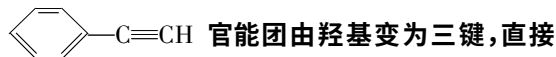
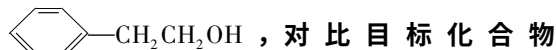
试题特征和解题规律: 指定原料和产品, 用 A

反应试剂
反应条件 $\rightarrow B \cdots$ 反应试剂
反应条件 目标产物表示转化方式。 烃
→ 卤代烃 → 醇 → 醛 → 羧酸 → 酯 一条线, 乙烯辐射一大片的基本合成路线, 不是适用一切合成的万能路线, 有时采取“迂回”策略, 常采用如下三先三后策略: ①先消后加策略: 当官能团数量增加、位置变化、不饱和度大幅提升, 一般由卤代烃或醇先消去, 再与 X_2 或 HX 加成, 再水解或再消去, 实现合成目的。 ②先占后除策略: 苯环的基团有定位的功能, 为防止引入的基团误入其他位置, 先用某些基团占据特定位置, 待引入基团进入后, 再去除占位基团。 ③先保后复策略: 官能团转化时所加试剂, 会连累不需要变化的其它基团, 先采取保护措施再将其复原, 如碳碳双键易被酸性 KMnO_4 氧化, 先用 Br_2/CCl_4 加成保护, 再用 NaOH /醇溶液消去复原。

1. 官能团比对 以退为进

例 2 (2016 年全国 III 题 38(6)) 写出用 2-苯基乙醇为原料(其他无机试剂任选)制备化合物 D ($\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}\equiv\text{CH}$) 的合成路线_____。

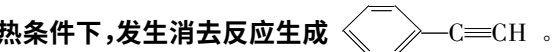
解析 芳香烃的命名母体是苯环, 但在含其他官能团有机物中苯环是取代基, 根据 2-苯基乙醇名称写出结构简式, 羟基所连的碳原子是 1 号碳原子, 苯基连在羟基邻位 2 号碳原子上



官能团由羟基变为三键, 直接消去只能得到碳碳双键, 先消去得

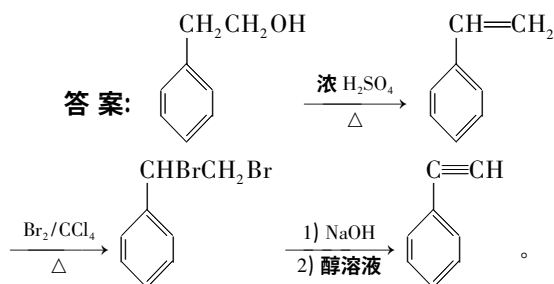


, 再与溴发生加成反应生成



, 最后在氢氧化钠醇溶液加

热条件下, 发生消去反应生成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}\equiv\text{CH}$ 。



2. 合成受阻 信息帮助

(1) 信息隐于流程

例 3 (2016 年全国 I 题 38 节选) 秸秆 (含多糖物质) 的综合应用具有重要的意义。图 3 是以秸秆为原料合成聚酯类高分子化合物的路线:

(6) 参照上述合成路线,以 (反,反)-2,4-己二烯和 C_2H_4 为原料 (无机试剂任选),设计制备对苯二甲酸的合成路线 _____。

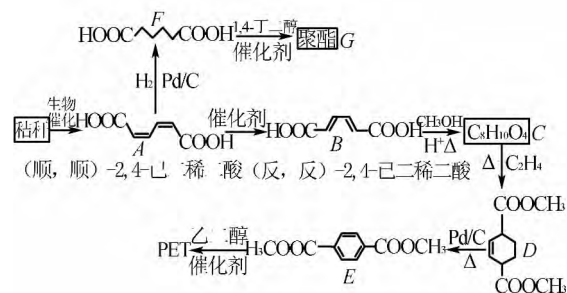
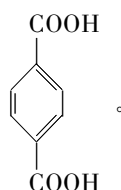
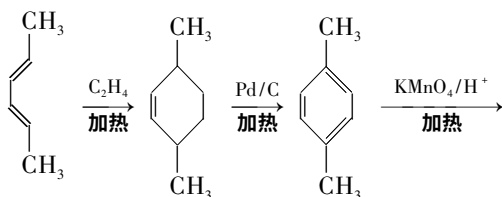


图 3

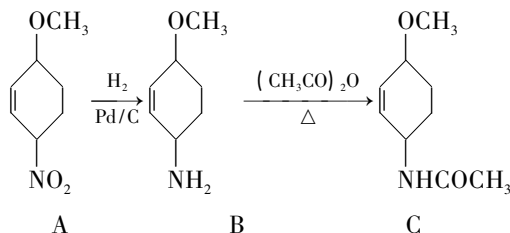
解析 通过 (反,反)-2,4-己二烯二酸 $HOOC-CH=CH-CH=CH-COOH$ 写出 (反,反)-2,4-己二烯 $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$, 结合 $C \rightarrow D \rightarrow E$ 实现链状烃到芳香烃, (反,反)-2,4-己二烯与乙烯发生加成反应生成 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$, 在 Pd/C 作用下生成 $H_3C-C_6H_4-CH_3$, 然后用酸性高锰酸钾溶液氧化生成 $HOOC-C_6H_4-COOH$, 合成路线流程图为:



(2) 信息隐于位置

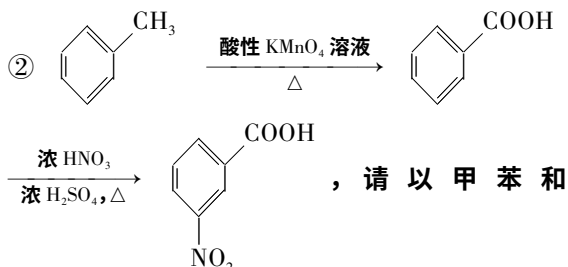
例 4 (2016 年江苏题 17 节选) 题干部分流程图

程图



已知:

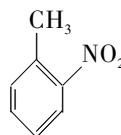
① 苯胺 () 易被氧化



(CH_3CO)₂O 为原料制备 , 写出

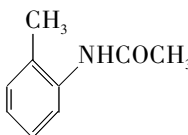
制备的合成路线流程图 (无机试剂任用, 合成路线流程图示例见本题题干)

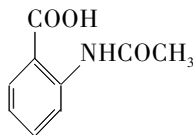
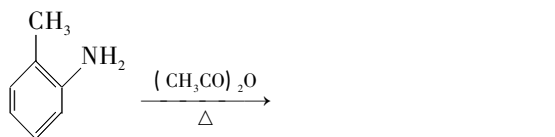
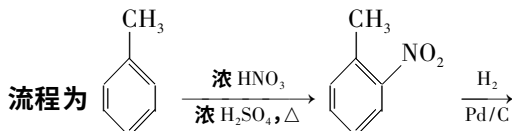
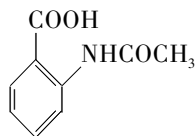
解析 已知条件②中先氧化再硝化, 羧基会将硝基定位在其间位, 非目标化合物的邻位。分析得甲苯首先发生硝化反应, 生成邻-硝基甲苯,



面临氧化甲基与还原硝基的先后问题

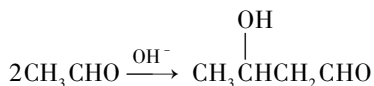
题, 先氧化甲基再还原硝基, $-NH_2$ 有还原性和碱性, 羧基与氨基会反应, 影响产物的纯度。A $\rightarrow$ B 说明该条件下 $-NO_2$ 优先苯环还原。综合上述分析, 甲苯首先发生硝化反应, 生成邻-硝基甲苯, 然后发生还原反应生成邻甲基苯胺, 与乙酸酐发

生取代反应生成  ,氧化可生成



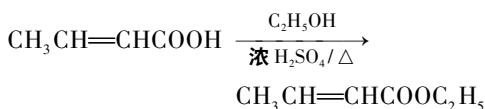
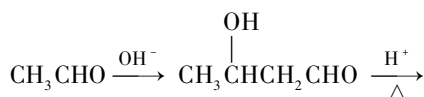
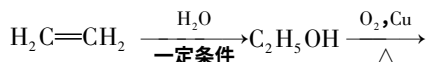
(3) 信息隐于反应

例 5 (2016 年北京题 25(5)) 已知:



以乙烯为起始原料,选用必要的无机试剂合成 E ($\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$),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)。

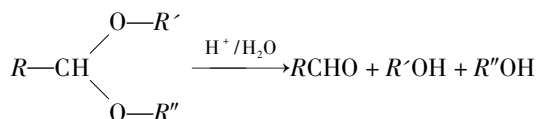
解析 产品 $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOC}_2\text{H}_5$ 逆向推得,上一级反应物 $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,乙烯水化得乙醇,原有知识结构中乙醇只能实现 2 个碳原子的官能团转化,要实现碳链扩增必须借助反应信息,乙醇氧化生成乙醛,乙醛发生已知条件中的反应,使碳链增长生成 3-羟基丁醛,3-羟基丁醛消去即可得 2-丁烯醛,再氧化醛基为羧基,羧酸和乙醇发生酯化反应,即可得物质 E ,合成路线为:



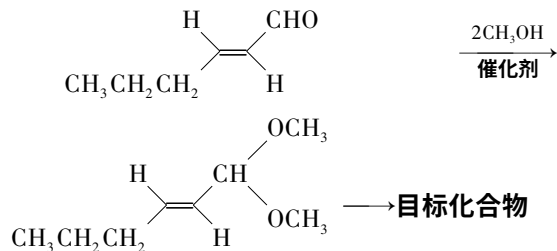
三、解释评价型

试题特征和解题规律:对合成流程的某些步骤,进行科学解释阐述目的,官能团保护和活泼性差异是此类问题的重点,也可以参考流程书写型中的三原则解释。对多种合成流程选择评价,原料廉价、易得、低毒、低污染;步骤少,产率高;操作简单、条件温和、易于实现;路线原子利用率高。

例 6 (2016 年天津题 8(5)) 已知:

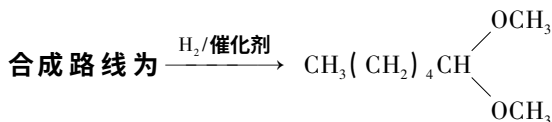


以 D 为主要原料制备己醛(目标化合物),在方框中将合成路线的后半部分补充完整。



合成路线中第一步反应的目的是 _____。

解析 比对目标化合物和原料,需要保留醛基去除碳碳双键,比对中间产物和原料,甲醇与醛基发生加成反应,醛基暂时消失了,在催化剂条件下消除碳碳双键,再利用已知信息恢复醛基,补全



$\xrightarrow{\text{H}^+ / \text{H}_2\text{O}}$ $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$ 。合成路线中的第一步反应的目的是:保护醛基,防止被氢气还原。

(收稿日期:2016-08-12)