

# 高起点 低落点

## ——《有机化学基础》二轮题型专题复习指南

□ 马娟娟 韩艳红

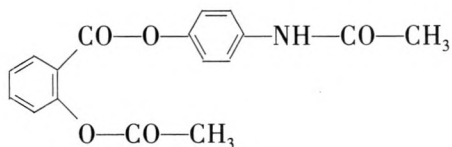
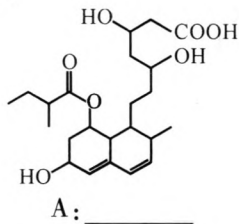
《有机化学基础》是中学化学的重要组成部分,也是历年高考必考内容之一。从近几年各地区高考化学试题来看,考查题型均为选择题和有机推断合成综合题,在选择题和综合题的命题中,都会或多或少提供一些新信息,其中药物或药物中间体合成化学为有机合成与推断开辟了广泛的题源。例如,2009年江苏卷中治疗高血压的药物——多沙唑嗪盐酸盐的合成,2010年安徽理综卷中医药中间体抗凝血药的合成,2013年上海卷中祛痰药沐舒坦的合成等等。这类题的特点是新颖,虽然一些药物的结构往往较为复杂,但仔细剖析,发现问题的落点还是较低的,仍然考查官能团的名称、有机反应类型的判断、同分异构体的书写等问题。所以在高三二轮复习中,如若有效地进行一些相关的题型专题训练,将更有利于将来在高考有机综合题中拿高分。现通过对近几年新课标地区高考中有机题题型的分析,将典型考点总结如下:

### 考点一 常见官能团的识别与名称书写



**例1** 写出下图中含氧官能团的

名称。



贝诺酯

B: \_\_\_\_\_



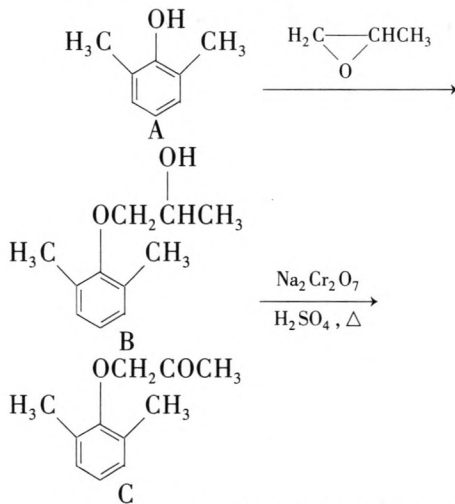
**答案** A: 羧基、羟基、酯基 B: 酯

基、肽键

### 考点二 反应类型的判断与反应方程式的书写



**例2** 现有下列转化:

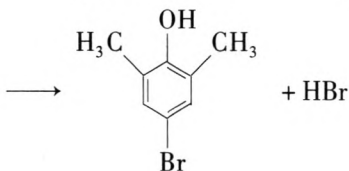
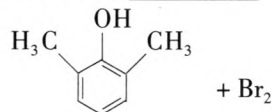


(1) 写出 A 与浓溴水反应的化学方程式 \_\_\_\_\_。

(2) 由 B→C 的反应类型为 \_\_\_\_\_。



**答案** (1)



## (2) 氧化反应

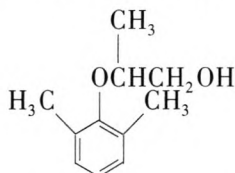
### 考点三 副产物结构的确定

上述例2中,由A制备B的过程中有少量副产物E,它与B互为同分异构体,E的结构简式为\_\_\_\_\_。

 **解析** 在解答这类题时,要弄清楚

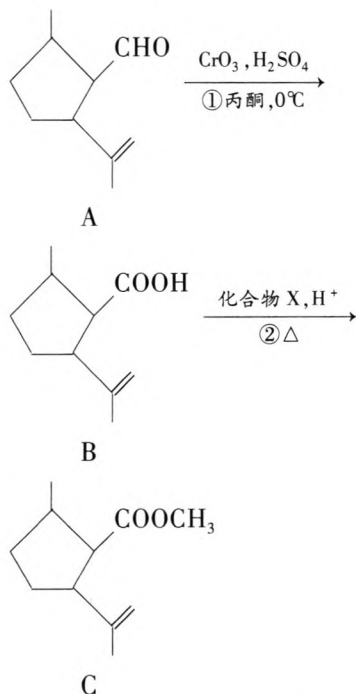
题目所给的反应原理是什么,像这道题中由A制备B是一个开环加成反应,题中给出的环氧有机物是一个不对称的结构,那么在开环的过程中就有两个方向可以断键,从而有两种产物(一种是B,另一种即为副产物E)。

 **答案**



### 考点四 未知物质的结构推断

 **例3** 现有下列转化:



在B到C的转化中,加入化合物X的结构简式为\_\_\_\_\_。

 **解析** 判断未知物质的结构简式,

一般考查的是所加反应物的结构简式,或是某一步反应的产物,在分析时可以根据反应前后有机物中官能团的变化加以判断。本例中B到C的转化中,前后官能团由羧基变成了酯基,说明该反应一定是酯化反应,由此判断X为 $\text{CH}_3\text{OH}$ 。

 **答案**  $\text{CH}_3\text{OH}$

**【知识点归纳】**以上考点属于容易得分点,对于常见官能团的识别与名称的书写、以及官能团的性质要熟练掌握,特别是一些含氧官能团的识别与书写,并且要会写相应反应的方程式。可见,官能团是钥匙,它能打开未知有机物对你关闭的大门;官能团是地图,它能指引你走进有机物的陌生地带。下面把有机物常见的官能团的名称与性质总结如下表:

表1 有机物的官能团及性质

| 官能团  | 结构                       | 性质                                                                                                                                  |
|------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 碳碳双键 | $\text{C}=\text{C}$      | 加成( $\text{H}_2$ 、 $\text{X}_2$ 、 $\text{HX}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )<br>氧化( $\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ )<br>加聚<br>★二烯烃的1,4-加成 |
| 碳碳叁键 | $\text{C}\equiv\text{C}$ | 加成( $\text{H}_2$ 、 $\text{X}_2$ 、 $\text{HX}$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ )<br>氧化( $\text{O}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ )、加聚                   |
| 卤素原子 | $-\text{X}$              | 水解( $\text{NaOH}$ 水溶液,加热)<br>消去( $\text{NaOH}$ 醇溶液,加热)                                                                              |
| 醇羟基  | $\text{R}-\text{OH}$     | 与活泼金属置换<br>取代( $\text{HX}$ 、分子间脱水、酯化反应)<br>氧化(铜的催化氧化、燃烧)<br>消去(浓硫酸,加热)                                                              |
| 酚羟基  |                          | 取代(浓溴水)<br>弱酸性<br>加成( $\text{H}_2$ )<br>显色反应( $\text{Fe}^{3+}$ )                                                                    |
| 醛基   | $-\text{CHO}$            | 加成或还原( $\text{H}_2$ )<br>氧化( $\text{O}_2$ 、银氨溶液、新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ )                                                       |
| 羰基   | $\text{C}=\text{O}$      | 加成或还原( $\text{H}_2$ )                                                                                                               |

续表

| 官能团 | 结构                                                                          | 性质                                               |
|-----|-----------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| 羧基  | $-\text{COOH}$                                                              | 弱酸性<br>酯化(取代)<br>缩聚                              |
| 酯基  | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$ | 水解(稀 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 溶液) |

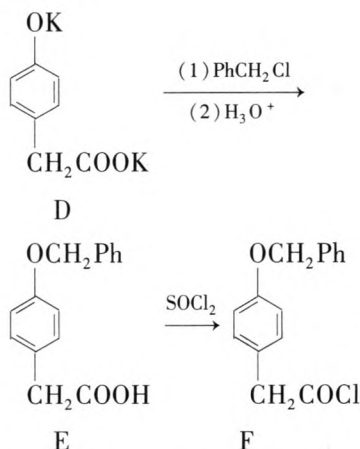
### 考点五 同分异构体的书写

这在有机题中属于难得分点,每年高考题中要求书写同分异构体,都给出很多的限制条件,这也就对官能团的性质熟练程度提出了很高的要求。在解题时一般先要分析给出物质的 C、H 原子个数,避免在书写时出现多氢少氢的问题。



**例 4** 如下图转化关系(Ph—表示

苯基  $\text{C}_6\text{H}_5-$ ):



E 有多种同分异构体,写出符合下列条件的 E 的两种同分异构体的结构简式\_\_\_\_\_。

①分子中含有 2 个苯环且每个苯环上都有 2 个互为对位的取代基

②能发生水解反应,且水解产物都能与  $\text{FeCl}_3$  溶液发生显色反应

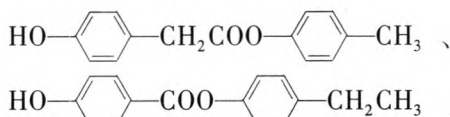


**解析** 利用官能团的性质可知,

②中“能发生水解反应”,说明含有酯基;“水解产物都能与  $\text{FeCl}_3$  溶液发生显色反应”,说明两个苯环上分别连有 1 个酚羟基,一个是原有的酚羟基,另一个是水解生成的酚羟基,即该物质中含有酚羟基和水解生成酚羟基的酯基。最后根据①的要求,可写出其同分异构体。



**答案**

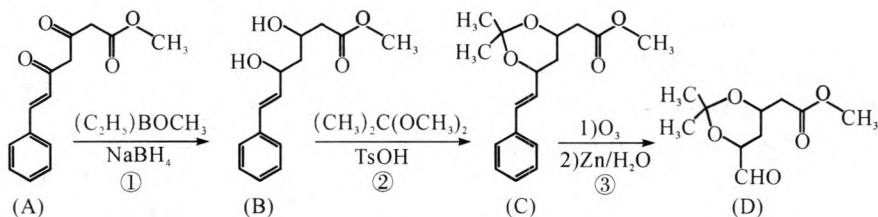


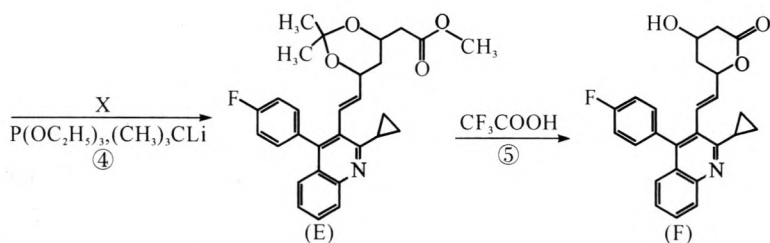
### 考点六 反应步骤先后顺序的作用分析

在给出的有机合成路线中,往往题目会设置这样的问题:①某个步骤的作用或者目的是什么?②某两个步骤是否可以颠倒?这类题型往往涉及官能团的保护问题。在有机合成中,引入官能团时常常会遇到不同的官能团往往具有相似的性质,如醛基和碳碳双键均可被氧化,如果合成时需要保留一种官能团而转化另一种官能团,则需要对所留的官能团先进行保护,等另一种官能团转化后再将所保护的官能团复原。此类推断题的特点是在某一位置的官能团经过几步反应后发现在同一位置又变为该官能团,那么在该官能团转化的第一步即为保护措施。

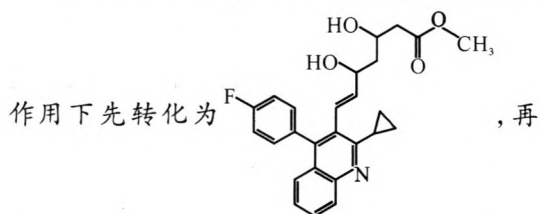


**例 5** 化合物 F(匹伐他汀)可用于高胆固醇血症的治疗,其合成路线如下:





(1) 已知: 化合物 E 在  $\text{CF}_3\text{COOH}$  催化



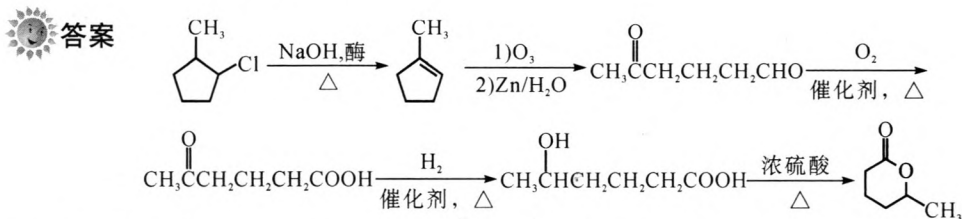
转化为 F。你认为合成路线中设计步骤②的目的是\_\_\_\_\_。

**答案** (1) 保护羟基, 防止被氧化

### 考点七 有机合成路线的设计

这一考点一般在有机题的最后一小题, 要求自己写出合成路线的流程图, 一般 5 分到 6 分, 按步骤给分, 一步一分, 第一步错即不得分, 考生往往得分很低。

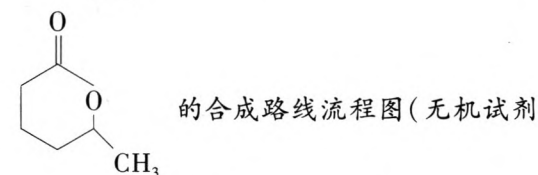
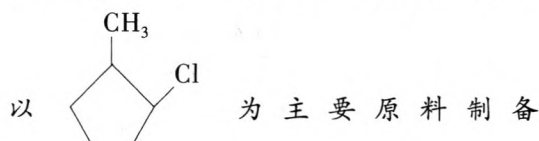
**例 6** 上述例 5 合成路线中, 步骤



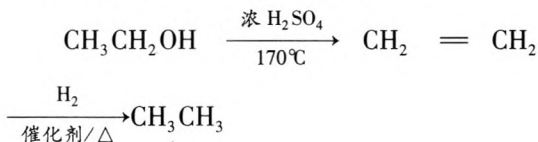
**【方法指导】**这类题的解题思路: 将原料与产物的结构进行对比, 一比碳链的变化, 二比官能团的差异。然后根据合成过程的反应类型, 所带官能团性质及题干中所给的有关知识和信息, 审题分析, 理顺基本途径。据现有原料, 信息及反应规律, 尽可能合理地把目标分子分成若干片断, 或寻求官能团的引入、转换, 保护方法或设法将各片断拼接衍变。最后采用正逆推的方法, 综合分析, 寻找并设计最佳方案。

下面从官能团的变化上做一些总结如下:

③的产物除 D 外还生成  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ , 该反应原理在有机合成中具有广泛应用。试写出



合成路线流程图示例如下:



### 1. 官能团的引入

| 引入官能团                    | 有关反应                                                                         |
|--------------------------|------------------------------------------------------------------------------|
| 羟基—OH                    | 烯烃与水加成, 醛/酮加氢, 卤代烃水解, 酯的水解, 葡萄糖分解                                            |
| 卤素原子(—X)                 | 烃与 $\text{X}_2$ 取代, 不饱和烃与 $\text{HX}$ 或 $\text{X}_2$ 加成, (醇与 $\text{HX}$ 取代) |
| 碳碳双键 $\text{C}=\text{C}$ | 某些醇或卤代烃的消去, 炔烃加氢                                                             |
| 醛基—CHO                   | 某些醇( $-\text{CH}_2\text{OH}$ )氧化, 烯氧化, 糖类水解, (炔水化)                           |

续表

| 引入官能团   | 有关反应                                 |
|---------|--------------------------------------|
| 羧基—COOH | 醛氧化, 酯酸性水解, 羧酸盐酸化,<br>(苯的同系物被强氧化剂氧化) |
| 酯基—COO— | 酯化反应                                 |

其中苯环上引入基团的方法:



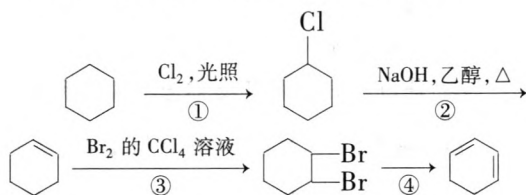
## 2. 官能团的衍变

根据合成需要, 可进行有机物的官能团衍变, 以使中间产物向产物递进。常见的有三种方式:

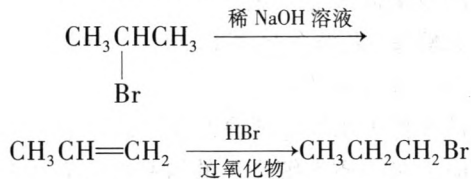
(1) 利用官能团的衍变关系进行衍变, 如  $\text{RCH}_2\text{OH} \rightarrow \text{醛} \rightarrow \text{羧酸}$ 。

(2) 通过某种化学途径使一个官能团变为两个。

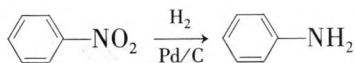
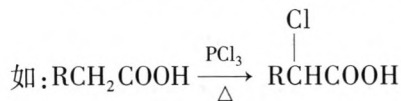
如  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



(3) 通过某种手段, 改变官能团的位置。



此外, 有些题中会明确给出衍变途径,

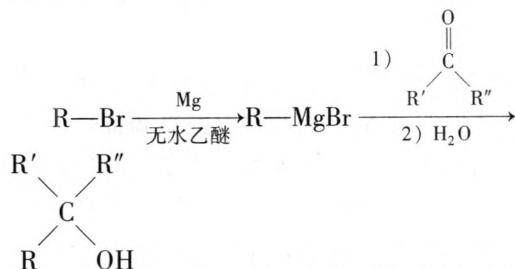
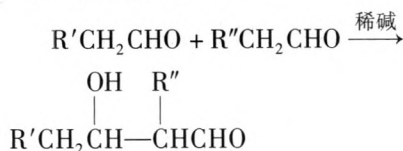
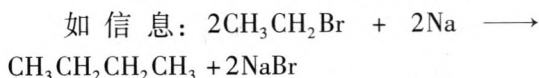


## 3. 官能团的保护

如: 双键、酚羟基等在转化中的保护。

4. 碳骨架的增减, 一般会以信息形式给出。

(1) 增长: 有机合成中碳链的增长。



另: 碳链增长的常见方式还有有机物与  $\text{HCN}$  反应以及不饱和化合物间的加成、聚合等。

(2) 变短: 如烃的裂化, 某些烃 (如苯的同系物、烯烃) 的氧化, 羧酸盐脱羧反应等。

