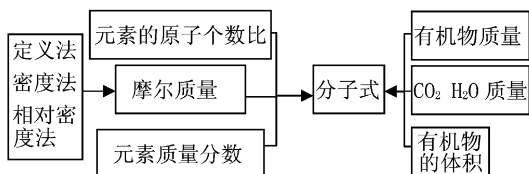


破解有机合成推断题的秘钥

黑龙江省大庆市铁人中学 163411 王福才
黑龙江省大庆市第五十六中学 163813 卢国锋

有机合成与推断题是综合应用各类有机物的不同性质,利用信息推测未知物的结构、合成指定结构产物的一类试题。此类问题集再认、推演、重组、开发、新信息给予、探究六位一体的题型,突破口选择是攻克有机合成推断题的秘钥。

1. 计算秘钥



例 1 有机物 A 蒸气密度,是相同状态下甲烷密度的 6.25 倍,有机物中各元素的质量分数分别为碳 60%,氢 8%,氧 32%,A 的分子式是_____。

解析 相对密度法计算相对分子质量 $M = 16 \times 6.25 = 100$, $N(\text{C}) = 100 \times 60\% / 12 = 5$,同法得氢氧原子数 8 和 2,分子式为 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$ 。

例 2 5.8 g A 完全燃烧可产生 0.3 mol CO_2 和 0.3 mol H_2O ,A 蒸气对氢气的相对密度是 29,A 分子中不含甲基,且为链状结构,其结构简式是_____。

解析 通过 CO_2 和 H_2O 计算碳氢元素质量分别为 3.6 g 和 0.6 g,差值质量为氧元素 1.6 g,相对密度法计算相对分子质量 $M = 58$, $N(\text{C})$:

$$N(\text{H}) : N(\text{O}) = \frac{3.6}{12} : \frac{0.6}{1} : \frac{1.6}{16} = 3 : 6 : 1$$

结合 M 值得分子式 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$,比烷烃氢原子数少 2 个,链状结构,应该存在双键,A 分子中不含甲基,排除含醛基的可能,考虑中学不稳定结构中情况,碳碳双键不与羟基直接相连,A 的结构简式 $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$ 。

2. 条件秘钥

(1) 浓硫酸/ 170°C →唯一的反应是乙醇的消去反应;

(2) 浓硫酸/ Δ →考虑醇的消去和酯化反应;

(3) 稀硫酸/ Δ →主要为酯的水解反应,其次糖的水解;

(4) $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ →卤代烃和酯的水解反应;

(5) $\text{NaOH}/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ →唯一的反应是卤代烃消去反应;

(6) $\text{O}_2/\text{Cu}, \Delta$ →醇的催化氧化;

(7) $\text{Cu}(\text{OH})_2, \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}/\Delta$ →含醛基物质的氧化反应;

(8) $\text{Cl}_2(\text{Br}_2)/\text{Fe}$ →苯环上的取代反应;

(9) $\text{Cl}_2(\text{Br}_2)/\text{光照}$ →烷烃或苯环上烷基的取代反应;

(10) $\text{H}_2/\text{催化剂}$ →加成反应(碳碳双键、碳碳叁键、醛基、羰基、苯环);

(11) Br_2/CCl_4 →烯烃炔烃加成反应;

(12) KMnO_4/H^+ →芳香烃的侧链的氧化反应;

(13) NaHCO_3 →羧酸的无机反应;

(14) $\text{Br}_2/\text{水}$ →苯酚的取代反应;

(15) FeCl_3 溶液→酚类的显色反应。

3. 结构秘钥

(1) 结构的限定性

①醇 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 醛 $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 羧酸,连续氧化的醇,羟基所连碳原子有 2 个 H,若羟基所连碳原子有 1 个 H,氧化为酮;若羟基所连碳原子没有 H,不能催化氧化。

②醇类或卤代烃发生消去反应时,与羟基或卤素原子相连碳原子的相邻碳原子上就要有氢原子,如 CH_3OH 、 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{OH}$ 就不能发生消去反应。

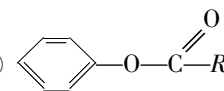
(2) 结构的不稳定性

①碳碳双键与羟基相连不稳定重排成醛;

②同一碳原子连 2 个羟基,会脱去 1 个 H_2O ,形成碳氧双键;

③同一碳原子连 2 个双键是不稳定的一般不考虑。

(3) 结构的隐含性

①  称为酚酯, 酚酯具有芳香烃及酯的双重性质, 水解时形成羧酸与酚类物质, 因酚具有酸性能与 NaOH 溶液反应, 故在碱性条件下水解时, 1 mol 酚酯基需要消耗 2 mol NaOH。

② $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}$ 称为甲酸酯, 含有醛基与酯基两种官能团, 因此这类酯具有醛与酯的双重性。如可以发生银镜反应, 能被新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 所氧化, 能使 KMnO_4 溶液褪色, 能与氢气发生加成反应, 能水解等。

(4) 官能团的数量性

① 烯烃 $\rightarrow 1 \text{ mol 碳碳双键} = 1 \text{ mol } X_2 (\text{HX}, \text{H}_2)$;

② 炔烃 $\rightarrow 1 \text{ mol 碳碳三键} = 2 \text{ mol } X_2 (\text{HX}, \text{H}_2)$;

③ 醇 $\rightarrow 1 \text{ mol } -\text{OH} = 1 \text{ mol Na} = 0.5 \text{ mol H}_2$;

④ 醛 $\rightarrow 1 \text{ mol } -\text{CHO} = 2 \text{ mol Ag} = 1 \text{ mol Cu}_2\text{O}$;

⑤ 羧酸 $\rightarrow 1 \text{ mol } -\text{COOH} = 0.5 \text{ mol Na}_2\text{CO}_3$;

⑥ $\text{RCH}_2\text{OH} (M) \rightarrow \text{RCHO} (M - 2) \rightarrow \text{RCOOH} (M + 14)$;

⑦ $\text{RCH}_2\text{OH} (M) \xrightarrow[\text{浓 H}_2\text{SO}_4]{+\text{CH}_3\text{COOH}} \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{R} (M + 42)$;

⑧ 不饱和度 Ω (缺氢指数) \rightarrow 对于 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$

$$\Omega = \frac{2x + 2 - y}{2}$$

若 $\Omega = 1$ 则分子中有一个双键或一个环;

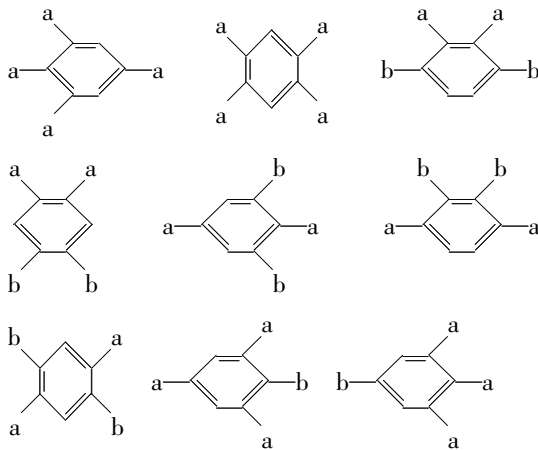
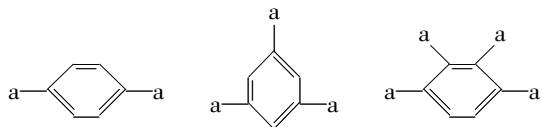
$\Omega = 2$ 分子中有两个双键或一个三键; 或一个双键和一个环; 或两个环;

$\Omega \geq 4$, 说明分子中很可能有苯环。

(5) 结构的对称性

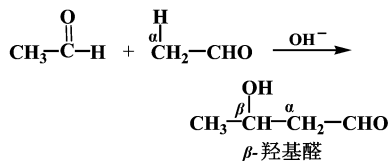
核磁共振氢谱显示有 1 种氢的烷烃有: 甲烷、乙烷、新戊烷、2,2,3,3-四甲基丁烷;

苯环上核磁共振氢谱有 1 种氢的结构为:



4. 信息秘钥

定位信息在推断合成环节的位置, 猜测与信息相似的结构, 明确化学键的断裂形成情况。



例如在稀碱作用下, 一分子醛的 α -H 加到另一分子醛的羰基氧原子上, 而其余部分加到羰基碳原子上, 生成 β -羟基醛(醇醛), 该反应称为羟醛缩合反应。生成的 β -羟基醛分子中的 α -H 因受 $-\text{OH}$ 和 $-\text{CHO}$ 两个基团的影响, 稍微受热或在酸的作用下即发生分子内脱水, 生成 α, β -不饱和醛。

5. 思维秘钥

(1) “酯”向思维: 有机合成的终点物质是酯类, 重点是双官能团的醇与羧酸形成环酯及聚酯。依据知识线索: 烃 \rightarrow 卤代烃 \rightarrow 醇 \rightarrow 醛 \rightarrow 羧酸 \rightarrow 酯, 用顺向或逆向或“两头堵”方法合成或推断。

(2) 立体思维: 推断及合成有机物官能团具有“两多”特点, 一是同种官能团数量多, 二是多个不同官能团; 要从链状结构想到环状结构甚至是笼状结构。

(3) 加减思维: 利用化学反应机理将分子式(或部分分子式)进行化学意义上的“加减”, 从而推出未知物的分子式(或结构简式)。

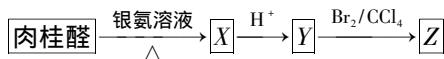
6. 秘钥应用

例 3 肉桂醛在食品、医药化工等方面都有应用。

(1) 质谱分析肉桂醛分子的相对分子质量为

132. 其分子中碳元素的质量分数为 81.8% ,其余为氢和氧。分子中的碳原子数等于氢、氧原子数之和。肉桂醛的分子式是 _____。

(2) 肉桂醛具有下列性质:



请回答:

①肉桂醛是苯的一取代物 核磁共振氢谱显示, 苯环侧链上有三种不同化学环境的氢原子 其结构简式是_____。(本题均不考虑顺反异构与手性异构)

②Z 不能发生的反应类型是_____。

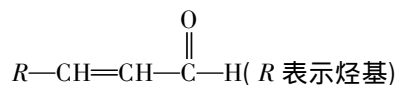
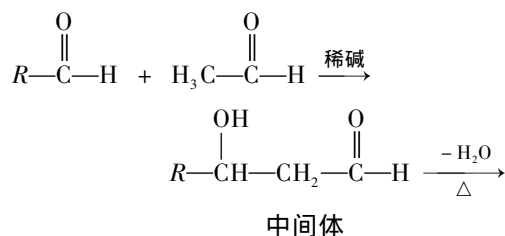
- A. 取代反应 B. 消去反应
C. 加成反应 D. 加聚反应

③Y 与乙醇在一定条件下作用得到肉桂酸乙酯 该反应的化学方程式是_____。

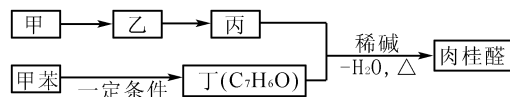
④Y 的同分异构体中 属于酯类且苯环上只有一个取代基的同分异构体有_____种。其中任意一种的结构简式是_____。

(3) 已知

I. 醛与醛能发生反应 原理如下:



II. 合成肉桂醛的工业流程如下所示 其中甲为烃。



请回答:

- ①甲的结构简式是_____。
②丙和丁生成肉桂醛的化学方程式是_____。
③醛和酯也可以发生如“ I ”的反应。食用香料肉桂酸乙酯通过如下反应合成:

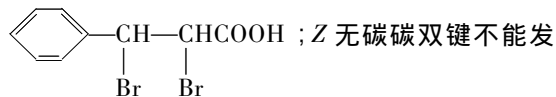
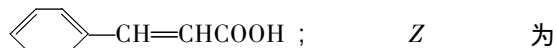
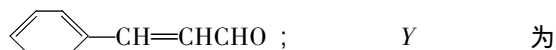


戊的名称是_____。

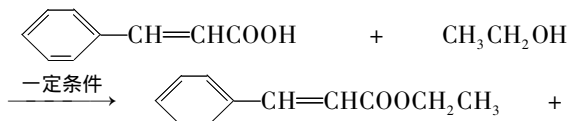
解析 本题的突破口为先求肉桂醛的分子

$$\text{式: } N(\text{C}) = \frac{132 \times 81.8\%}{12} = 9, \text{ 设肉桂醛的分子式}$$

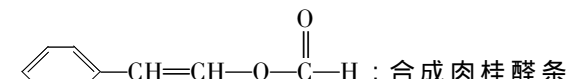
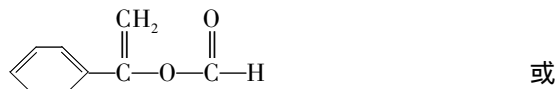
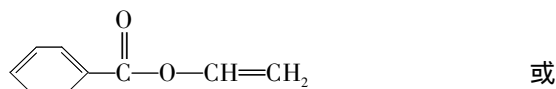
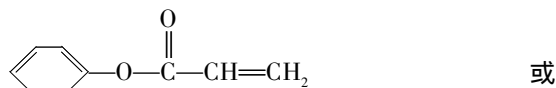
为 $\text{C}_9\text{H}_9-x\text{O}_x$,由相对分子质量为 132 可求得 $x = 1$; 即肉桂醛的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$; 条件推得肉桂醛的结构中存在一个 $-\text{CHO}$,运用加减思维 分子式去掉一个 $-\text{CHO}$ 后剩下 C_8H_7 , $\Omega = 5$ 残基含苯环和双键 因为肉桂醛的苯环侧链上有三种不同化学环境的氢原子 ,所以可得其结构简式为:



生加聚反应; Y 的酯化反应为



Y 的同分异构体中 属于酯类且苯环上只有一个取代基的同分异构体: 有如下四种



件信息得 丙和丁属于醛 运用加减思维确定丁为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$; 丙为 CH_3CHO ; 逆推得乙为

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; 甲为 $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$; 而 $\text{丁}(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}) +$

$\text{戊} \longrightarrow \text{肉桂酸乙酯} + \text{H}_2\text{O}$ 中 肉桂酸乙酯的结构简式为: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 其分子

中比丁多了 4 个 C 原子 则戊为 4 个 C 的酯 符合的只能是乙酸乙酯。 (收稿日期: 2014 - 01 - 06)