

化学

# 有机合成与推断题难点突破

北京市第六十五中学教师 杨晓白

有机合成与推断题是北京高考试卷中的“固定嘉宾”，作答主要围绕“5写1线”展开，即写官能团或结构简式、写有机反应类型或反应条件、写化学方程式、写同分异构体、有机合成路线设计。其中有三大难点：结构简式的推断、同分异构体的书写、合成路线的设计。有机合成推断题中的物质往往以分子式、上下游物质结构简式、反应条件的形式呈现信息。合理运用正、逆合成分析法，充分挖掘信息，就容易找到入手的题眼。

## 分子式

不饱和度可由分子式信息直接计算得到。利用不饱和度与元素种类信息，可以快速推测分子中可能具有的官能团。例如：某芳香族有机物化学式为 $C_8H_8O$ ，不饱和度为4，又因题干提到“芳香族”，可以确定其分子结构中存在苯环结构，从而得知该分子剩余部分结构均为单键；那么再根据其他条件，可以进一步确定其含氧官能团为羟基或醚键。

“分子式加减”的结果，也是判断物质转化过程中官能团变化的一个重要途径。例如：“分子式加减”后发现氢原子成对地增加或减少，则该过程可能是发生了还原或氧化反应；相差了数个“ $CH_2$ ”，则可能是发生了碳骨架的长短变化；相对分子质量数值上相差了数个18，则可能在反应过程中有脱去水分子过程。

## 结构简式

利用给出的上、下游物质结构简式中的分子骨架信息与官能团信息，结合官能团转化规律，可以判断转化过程中的中间产物。例如：写出以1-丙醇为原料制备1,2-二溴丙烷的过程中的中间产物。由反应上下游物质可知该转化过程经历了“一元醇→二卤代烷”的变化，则可确定中间过程发生了消去反应形成了不饱和键。

官能团的性质描述也是直接反馈官能团种类和数目的重要信息。例如“能使高锰酸钾溶液褪色”“能发生银镜反应”“1mol某有机物A可与4mol NaOH完全反应”“与 $FeCl_3$ 反应，溶液变为紫色”等，不仅可以确定官能团的种类，还可以根据化学计量关系计算得到官能团的数目。需要注意的是，同学们要考虑是否有同分异构体存在，可以结合其他条件做进一步推理。

## 反应条件

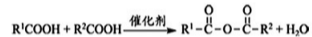
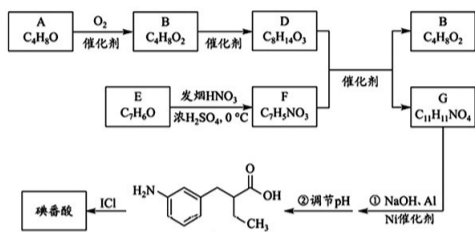
反应条件是有机合成与推断中的题眼，是解答习题的突破口之一。正确分析反应条件，对于获取相关物质的结构信息与性质信息至关重要。高考试题中的反应条件有些是教材中学习过的，有些则是题中信息提供的陌生条件。

已学过的反应条件，直接考查了学生对教材中的代表性物质、重要反应类型、物质类别、典型官能团的性质和转化的掌握程度。例如，看到反应条件“NaOH醇溶液/加热”，就要想到该反应物中含有卤素原子，可发生消去反应，产物中含有不饱和键；看到反应过程中的连续氧化步骤，就要想到可能是“醇→醛→酸”的典型转化过程；还有一些反应条件可能对应多个反应类型，如“浓硫酸/加热”，也许是醇分子的脱水形成烯烃或醚，也有可能是酯化反应中酸与醇生成酯类物质。由此看出，高考对于课本上的重点内容和核心知识非常重视。

陌生信息的分析，是有机合成与推断习题的一个难点。有机合成是从碳骨架和官能团两个维度对原料进行修饰加工、不断合成中间体，最终得到目标产物的过程。从这个认知模型出发，合成路线中的反应是为改变碳骨架或官能团“服务”的。同学们要具有专业的眼光，能从陌生信息中解读出该反应涉及到的化学键断裂、形成的位置，碳骨架的变化。从试题整体性来说，还要把相关过程合并起来分析，看看是否有个别基团定位、保护功能。

【例】2022年北京高考化学17题

碘番酸是一种口服造影剂，用于腹部X-射线检查。其合成路线如下：



- (1) A 可发生银镜反应，A 分子含有的官能团是\_\_\_\_\_。
- (2) B 无支链，B 的名称是\_\_\_\_\_。B 的一种同分异构体，其核磁共振氢谱只有一组峰，结构简式是\_\_\_\_\_。
- (3) E 为芳香族化合物，E→F 的化学方程式是\_\_\_\_\_。
- (4) G 中含有乙基，G 的结构简式是\_\_\_\_\_。
- (5) 碘番酸分子中的碘位于苯环上不相邻的碳原子上。碘番酸的相对分子质量为571，J 的相对分子质量为193。碘番酸的结构简式是\_\_\_\_\_。
- (6) 口服造影剂中碘番酸含量可用滴定分析法测定，步骤如下。

步骤一：称取 a mg 口服造影剂，加入 Zn 粉、NaOH 溶液，加热回流，将碘番酸中的碘完全转化为 $I^-$ ，冷却、洗涤、过滤，收集滤液。

步骤二：调节滤液 pH，用 b mol·L<sup>-1</sup> AgNO<sub>3</sub> 标准溶液滴定至终点，消耗 AgNO<sub>3</sub> 溶液的体积为 c mL。

已知口服造影剂中不含其它含碘物质。计算口服造影剂中碘番酸的质量分数\_\_\_\_\_。

本题中，流程图已知信息大多以分子式形式给出，结构简式信息只有最后一步的 J 分子。解决本题，要从分子式入手，结合不饱和度、反应条件，对所有物质的结构简式做推理判断，而 J 分子的结构简式，将起到“定心丸”的判定作用。

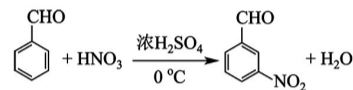
【试题解析】

(1) 根据 A 分子式 $C_4H_8O$ ，计算不饱和度为1，题干可知 A 能发生银镜反应，则分子结构中有醛基存在。

(2) 由 A 分子醛基氧化可知，B 分子中含有羧基；由(2)信息得知 B 无支链，根据其分子式 $C_4H_8O_2$ ，不饱和度为1，则分子除羧基外其他结构均为饱和状态。确定 B 分子其结构简式为 $CH_3CH_2CH_2COOH$ ，名称为正丁酸；A 分子为 $CH_3CH_2CH_2CHO$ ，名称为正丁醛。B 的一种同分异构体的核磁共振氢谱峰只有1组，分子结构高度对称。根据其官能团羧基的组成看，饱和含氧官能团无法满足条件，2个羟基加碳碳双键的形式也不可；若把不饱和度形成环状，则可得到对称的醚。故该同分异构体的结构简式为

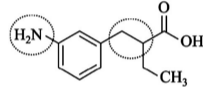
(3) E 分子的分子式为 $C_7H_6O$ ，计算不饱和度为5，又知 E 分子为芳香族化合物，分子中含有苯环结构，不饱和度为4，可知 E 分子为苯甲醛。E→F 的反

应条件，是硝基取代反应。但条件特殊，硝基取代位置不确定。此时采用逆合成分析法，对比发现 J 中氨基与支链互为间位，可推知这个硝基进入醛基的间位。故 E→F 的方程式为：

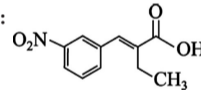


(4) G 分子结构简式判断是本习题中难度最大的一题。G 分子的结构简式要利用 J 分子的分子式、结构简式来进行逆合成分析。

J 分子的分子式为 $C_{11}H_{15}NO_2$ ，G 分子式为 $C_{11}H_{11}NO_4$ ，经过 G→J 的陌生反应过程，氧原子减少了2，氢原子增多4，可知发生了还原反应；信息提到 J 分子中含有乙基，则由 J 分子中其他结构逆向分析：



乙基未发生变化，苯环结构未改变，羧基部分难还原；推知可发生还原反应的部位是氨基还原前的含氮官能团硝基与羰基的 $\alpha$ 、 $\beta$ 不饱和键。氨基所在位置与 F 分子的硝基位置相同，符合题意。故 G 分子的结构简式为：



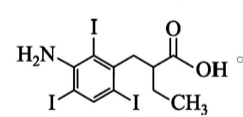
(5) 由题意知，碘番酸分子式 J 分子中的 H 原子被 I 原子取代而得，且位于苯环上不相邻的碳原子上。由 J 分子结构中苯环取代情况可知，I 原子有2种取代情况：

情况一： 对位双取代，则碘番酸相

对分子质量为 $193 + 2 \times 127 - 2 = 445$ ，与信息不符。

第二种情况为 邻、间、

对位三取代，则碘番酸相对分子质量为 $193 + 3 \times 127 - 3 = 571$ ，与信息相同。碘番酸的结构简式为



(6) 本题是建立在(5)问上的进一步深化。通过题干信息得到滴定反应中的等量关系：

$$n(I^-) = n(Ag^+) = c(Ag^+) \times V(AgNO_3(aq)) = b \times c \times 10^{-3}$$

$$\text{故 } m(\text{碘番酸}) = n(I^-) / 3 \times M_{(\text{碘番酸})} = 571bc \times 10^{-3} / 3$$

$$\text{则造影剂中的碘番酸质量分数为：}$$

$$m(\text{碘番酸}) / m(\text{造影剂}) =$$

$$571bc \times 10^{-3} / (3 \times a \times 10^{-3}) = \frac{571bc}{3a}$$

关于有机物的结构简式判断策略还有很多，不同的习题有不同的切入点。灵活的解题策略建立在考生对教材知识的充分了解和熟悉的基础之上。各位同学要夯实基础，以便熟练做到知识的迁移、转换和重组。