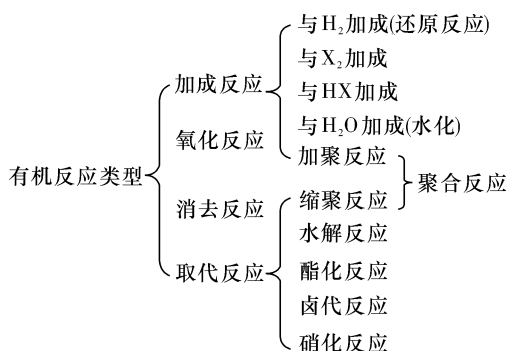


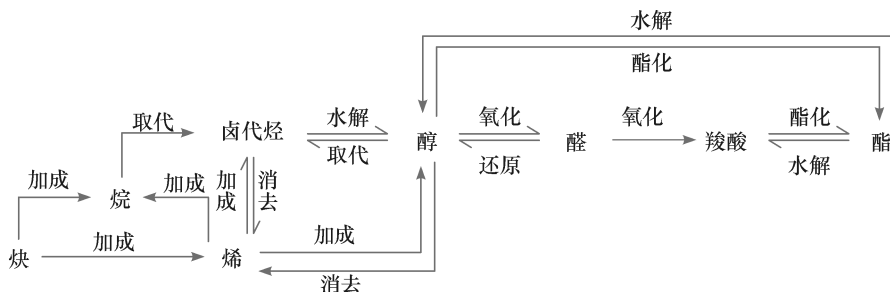
专题十六 有机化学基础

知识网络

1. 有机反应类型



2. 常见有机物的转化关系



专题探究

一、命题趋势

1. 命题思路相对稳定

2. 考查有机化学主干知识、学生有序思维和整合新旧知识解决有机问题的能力。有机化学基础内容包括基本概念、有机物的结构、性质反应以及合成等方面的内容。其中有机合成路线的分析与设计是有机化学的核心内容。题干往往为“流程+信息”；设问点多(8~10个空)，梯度明显。从考查内容来看，主要考查分子式的确定、官能团的名称、方程式的书写、反应类型、同分异构体的结构。酯类、卤代物、酚、碳碳双键、醇、羧酸，尤其是酯类始终是命题的热点。

3. 设问角度相对固定

常见有机物的命名、分子式书写；常见反应类型、反应条件；同分异构体的判断(种类)与书写；有机化学方程式的书写；有机物结构的推断与书写；有机合成路线的设计。注重有机化合物的组成与结构的考查，难度较大，对学生的化学素养要求较高。

4. 新信息的学习与迁移、整合与利用

二、考情分析

近三年全国卷 I 选修 5 考查内容统计：

年份	题号	涉及知识点	赋分
2017	36(1)	有机物的命名	2
	36(2)(3)(4)	反应类型、结构简式、有机化学方程式的书写	7
	36(5)	同分异构体、核磁共振氢谱	2
	36(6)	设计合成路线	4
2018	36(1)	有机物的命名	2
	36(2)(3)(4)(5)	反应类型、酯化反应所需条件与试剂、有机物分子式的书写、含氧官能团的名称	8
	36(6)	同分异构体、核磁共振氢谱	2
	36(7)	设计合成路线	3

年份	题号	涉及知识点	赋分
2019	36(1)(2)(3)	官能团名称、手性碳、结构简式	6
	36(4)(5)(6)	酯化反应所需试剂与条件、反应类型、有机化学方程式的书写	6
	36(7)	设计合成路线	3

三、备考建议

1. 准确掌握基本概念的实质、内涵是关键。认真辨析,找出差异,抓住要害,正确运用。例如,同系物和同分异构体的概念和同分异构体的书写等。

2. 全面熟悉典型代表物质,深刻理解它们的特性和基本反应的本质。要做好有机化学实验的复习,重点复习好课本中的化学实验。

3. 以官能团为标志,去识别有机物类别;以官能团为依据,去推断已知或未知有机物性质表现;以官能团为中心,去分析反应历程、把握反应方向、预测生成物;以官能团为主线,掌握有机物衍变关系和合成方法。

4. 掌握有机物合成线路中有机物结构推导的方法,例如注意反应的条件、正向推导、逆向推导、由前后向中间推导等。

5. 关注典型有机物的物理性质。如①常温下呈气态的;②易溶于水的;③微溶于水的;④与水分层比水轻的;⑤与水分层比水重的;⑥有特殊香味的;等等。

6. 强化思维能力训练,提高对新信息的获取和加工能力。如训练的方式为:阅读→理解→分析→联系课内知识→解决问题。

探究一 同分异构体的书写

一、知识归纳

1. 书写方法

书写时,要尽量把主链写直,不要写得歪七扭八的,以免干扰自己的视觉;思维一定要_____,可按下列顺序考虑:

(1) 主链由长到短,支链由整到散,位置由心到边,排列邻、间、对。

(2) 按照碳链异构→位置异构→官能团异构的顺序书写,也可按官能团异构→碳链异构→位置异构的顺序书写,不管按哪种方法书写都必须防止_____。(书写烯烃同分异构体时要注意是否包括“顺反异构”)

(3) 若遇到苯环上有三个取代基时,可先定两个的位置关系是邻或间或对,然后再对第三个取代基依次进行定位,同时要注意哪些是与前面重复的。

2. 限定条件下同分异构体的书写

已知有机物分子式或结构简式,书写在限定条件下的同分异构体或判断同分异构体的种类,一般先将限定条件换成有机物的结构特点。

二、典题导法

例 1 (2019·全国卷Ⅱ)分子式为 C_4H_8BrCl 的有机物共有(不含立体异构) ()

A. 8种 B. 10种 C. 12种 D. 14种

【名师点睛】 本题考查同分异构体的书写,难度中等,学会利用同分异构体的判断方法解题是关键,要特别注意的是,氯原子或溴原子取代中间碳原子上的氢原子的结构不同。

探究二 有机物官能团的性质与有机反应类型

一、知识归纳

1. 有机物官能团的性质

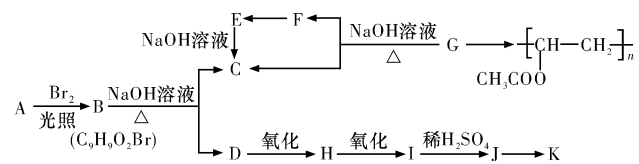
类别	官能团	主要化学性质
卤代烃	卤原子(—X)	①与 NaOH 水溶液共热发生取代反应生成醇 ②与 NaOH 醇溶液共热发生消去反应生成_____
醇	醇羟基(—OH)	①跟活泼金属反应产生 H_2 ②跟卤化氢或浓氢卤酸反应生成卤代烃 ③脱水反应: 乙醇 $\begin{cases} 140\text{ }^\circ\text{C} \text{ 分子间脱水生成醚} \\ 170\text{ }^\circ\text{C} \text{ 分子内脱水生成烯} \end{cases}$ ④催化氧化(去氢)为_____ ⑤一般断 O—H 键与羧酸及无机含氧酸反应生成酯
酚	酚羟基(—OH)	①弱酸性(不能使指示剂变色) ②与浓溴水发生取代反应生成白色沉淀(溶于苯酚) ③遇 $FeCl_3$ 呈紫色(络合物) ④易被氧化(变暗红色)
醛	醛基 $\begin{array}{c} O \\ \\ (-C-H) \end{array}$	①与 H_2 加成为醇 ②被氧化剂(O_2 、多伦试剂、斐林试剂、酸性高锰酸钾等)氧化为羧酸
羧酸	羧基 $\begin{array}{c} O \\ \\ (-C-OH) \end{array}$	①具有酸的通性(大多比碳酸酸性强) ②酯化反应时一般断裂羧基中的碳氧单键,不能与 H_2 加成 ③能与含 $-NH_2$ 的物质缩去水生成酰胺键(肽键)

类别	官能团	主要化学性质
酯	酯基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OR} \end{array}$	发生水解反应生成_____
氨基酸	氨基(—NH ₂) 羧基(—COOH)	①两性化合物 ②能形成肽键($\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NH—} \end{array}$)
蛋白质	肽键 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—NH—} \end{array}$ 氨基(—NH ₂) 羧基(—COOH)	(1)盐析(碱金属盐或铵盐) (2)两性(氨基结合 H ⁺ 显碱性,羧基电离出 H ⁺ 显酸性) (3)水解(酶、适宜的温度和 pH) (4)变性(强酸、强碱、重金属盐、尿素、丙酮、加热、紫外线及 X 射线照射、超声波、剧烈振荡或搅拌等) (5)颜色反应(鉴别) (6)灼烧分解(有烧焦羽毛的气味)
糖	羟基(—OH) 醛基(—CHO) 羰基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$	①氧化反应(鉴别)(还原性糖) ②加氢还原 ③酯化反应 ④多糖水解 ⑤葡萄糖发酵分解生成乙醇
油脂	酯基 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OR} \end{array}$ 可能有碳碳双键	①水解反应(碱性条件水解称____反应) ②硬化反应

基本类型		有机物类别
氧化反应	燃烧	绝大多数有机物
	酸性 KMnO ₄ 溶液	烯烃、炔烃、苯的同系物、酚、醛、酮等
	直接(或催化)氧化	酚、醇、醛、葡萄糖等
还原反应		烯烃、炔烃、醛、_____
聚合反应	加聚反应	烯烃、炔烃、甲醛等
	缩聚反应	多元醇与多元羧酸、羟基酸、_____, 苯酚与甲醛等

二、典题导法

例 2 聚乙酸乙烯酯广泛用于制备涂料、黏合剂等,它和高聚物 K 的合成路线如下图所示:



已知:①物质 J 与氯化铁溶液能发生显色反应,且苯环上的一元取代物有两种;

②当羟基与双键碳原子相连时,易发生转化 $\text{RCH}=\text{CHOH} \rightarrow \text{RCH}_2\text{CHO}$;

③—ONa 连在烃基上时不会被氧化。

请回答下列问题:

(1)G 的结构简式为_____,F 与 H 中具有的共同官能团的名称为_____。

(2)上述变化中 $\text{G} \rightarrow \text{C} + \text{F}$ 的反应类型是_____; J 在一定条件下能生成高聚物 K, K 的结构简式是_____。

(3)写出 $\text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$ 反应的化学方程式:_____。

(4)同时符合下列要求的 A 的同分异构体有_____ (不考虑立体异构)种。

I. 含有苯环

II. 能发生银镜反应和水解反应

并写出满足下列条件的同分异构体的结构简式:_____。

①核磁共振氢谱有 5 个吸收峰 ②1 mol 同分异构体能与 1 mol NaOH 反应

(5)下列有关说法正确的是_____ (填字母代号)。

a. 1 mol A 完全燃烧消耗 10.5 mol O₂

2. 重要的有机反应类型与主要有机物类型之间的关系

基本类型		有机物类别
取代反应	卤代反应	饱和烃、苯和苯的同系物、酚等
	酯化反应	醇、羧酸、糖类等
	某些水解反应	卤代烃、酯、蛋白质等
	硝化反应	苯和_____等
	磺化反应	苯和苯的同系物等
加成反应		烯烃、炔烃、苯和苯的同系物、醛、酮等
消去反应		卤代烃、醇等

b. J 与足量的碳酸氢钠溶液反应能生成相应的二钠盐

c. D → H 的试剂通常是 KMnO_4 酸性溶液

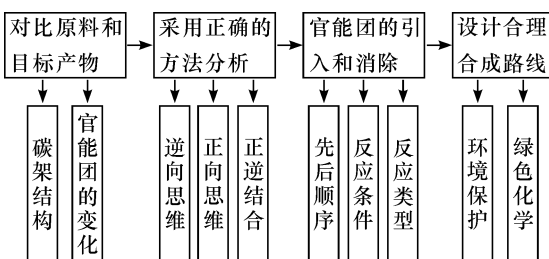
d. J 能发生加成、消去、取代、氧化等反应

探究三 有机合成与有机推断

一、知识归纳

1. 有机合成题的解题思路与解题步骤

(1) 有机合成题的解题思路



(2) 有机合成题的解题步骤

① 要正确判断合成的有机物属于何种有机物, 具有什么官能团、官能团的性质有哪些及官能团的位置等。

② 根据现有原料、信息和有关反应规律, 尽可能合理地把目标有机物分解成若干片断, 或寻找官能团的引入、转换、保护方法, 或设法将各片断(小分子化合物) 拼接, 迅速找出合成目标有机物的关键点和突破点。

③ 将正向思维和逆向思维相结合, 解决题设问题。

2. 有机推断的基本方法

(1) 顺推法: 抓住有机物的结构、性质和实验现象这条主线, 由 _____ 逐步推向未知, 最后得出正确的结论。

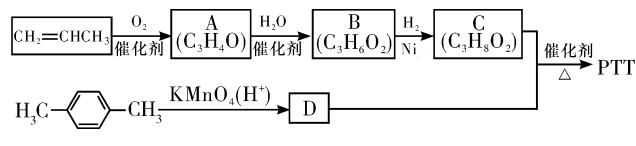
(2) 逆推法: 从 _____ 逐步推测各步所需的反应物, 再把整个题中各物质联系起来, 从而得出正确的结论。

(3) 剥离法: 先把明显的未知物剥离出来, 然后根据已知物逐步推测未知物的结构, 得出正确的结论。

(4) 分步推理法: 先根据题意进行分步推理, 然后将各步反应物(或生成物) 的结构进行综合, 最后得出正确的结论。

二、典题导法

例 3 PTT 是近年迅速发展起来的新型热塑性聚酯材料, 具有优异性能, 能作为工程塑料、纺织纤维和地毯等材料而得到广泛应用。其合成路线可设计为:



已知: 其中 A、B、C 均为链状化合物, A 能发生银镜反应, C 中不含甲基, 1 mol C 可与足量钠反应生成 22.4 L H_2 (标准状况下)。

请回答下列问题:

(1) A 中所含官能团的名称为 _____, B 的结构简式为 _____。

(2) 由 C 与 D 反应生成 PTT 的化学方程式为 _____, 该反应的反应类型为 _____。

(3) 写出分子式为 $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$, 且与 A 互为同系物的所有同分异构体的结构简式: _____ (不考虑立体异构)。

(4) D 有多种同分异构体, 任写出其中一种符合以下条件的同分异构体的结构简式: _____。

i. 能发生银镜反应, 但不能发生水解反应

ii. 能与 Na_2CO_3 溶液反应, 但不能与 NaHCO_3 溶液反应

iii. 核磁共振氢谱只有 3 组峰

(5) 请完成以 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 为主要原料(无机试剂任选) 制备 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 的合成路线流程图。

(合成路线常用的表示方式为 $\text{A} \xrightarrow[\text{反应条件}]{\text{反应试剂}} \text{B} \dots$)

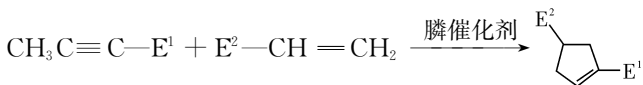
$\xrightarrow[\text{反应条件}]{\text{反应试剂}}$ 目标产物)



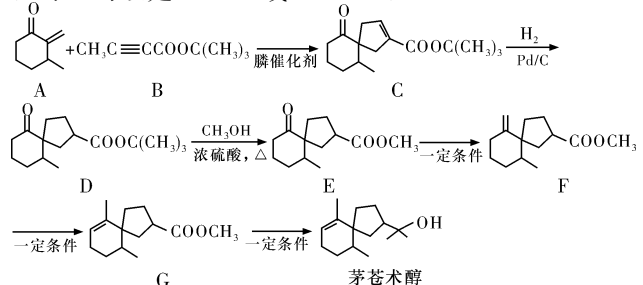
真题赏析

(2019 · 天津卷) 我国化学家首次实现了膦催化的 (3+2) 环加成反应, 并依据该反应, 发展了一条合成中草药活性成分茅苍术醇的有效路线。

已知 (3+2) 环加成反应:



(E^1 、 E^2 可以是 $-\text{COR}$ 或 $-\text{COOR}$)



请回答下列问题:

(1) 茅苍术醇的分子式为 _____, 所含官能团的名称为 _____, 分子中手性碳原子(连有四个不同的原子或原子团)的数目为 _____。

(2) 化合物 B 的核磁共振氢谱中有 _____ 个吸收峰; 其中满足以下条件的同分异构体(不考虑手性异构)的数目为 _____。

- ① 分子中含有碳碳三键和乙酯基($-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)
- ② 分子中有连续四个碳原子在一条直线上

写出其中碳碳三键和乙酯基直接相连的同分异构体的结构简式: _____。

(3) $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 的反应类型为 _____。

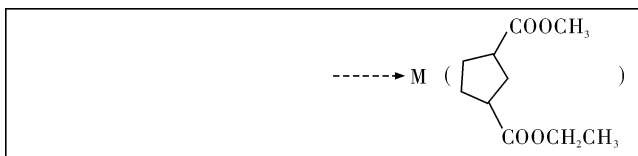
(4) $\text{D} \rightarrow \text{E}$ 的化学方程式为 _____,

除 E 外该反应另一产物的系统命名为 _____。

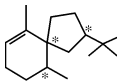
(5) 下列试剂分别与 F 和 G 反应, 可生成相同环状产物的是 _____ (填字母代号)。

- a. Br_2 b. HBr c. NaOH 溶液

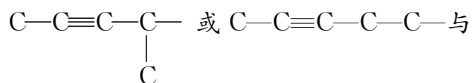
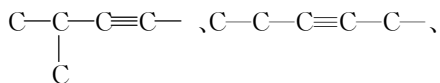
(6) 参考以上合成路线及条件, 选择两种链状不饱和酯, 通过两步反应合成化合物 M, 在方框中写出路线图(其他试剂任选)。



【解析】(1) 茅苍术醇分子中有 15 个碳原子、1 个氧原子, 分子不饱和度为 3, 则分子中氢原子数目为 $2 \times 15 + 2 - 2 \times 3 = 26$, 故茅苍术醇的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 。由结构可知分子中含有的官能团有碳碳双键、羟基。如

 所示, 标有“*”的 3 个碳原子连有四个不同的原子或原子团, 即分子中含有 3 个手性碳原子。

(2) 化合物 B 分子中只有 2 种化学环境不同的氢原子, 故其核磁共振氢谱有 2 个吸收峰。B 的同分异构体满足: ① 分子中含有碳碳三键和乙酯基($-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$); ② 分子中有连续四个碳原子在一条直线上, 即存在 $\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$ 碳链结构。则满足要求的 B 的同分异构体可以为 $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、



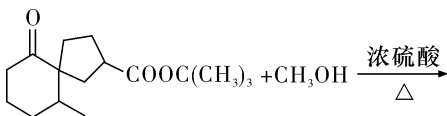
$-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 相连而成, 共有 5 种。其中, 碳碳三键和乙酯基直接相连的同分异构体的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CHC}\equiv\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$ 、



$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$ 。

(3) 对比 C、D 的结构, 可知 $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 为 C 中的碳碳双键与氢气发生加成反应生成 D, 组成加氢, 也属于还原反应。

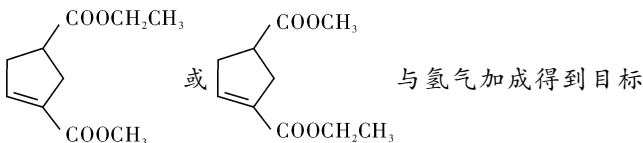
(4) 对比 D、E 的结构, 可知 D 与甲醇发生取代反应生成 E, 同时还生成 $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, 反应方程式为



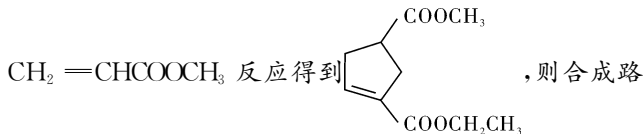
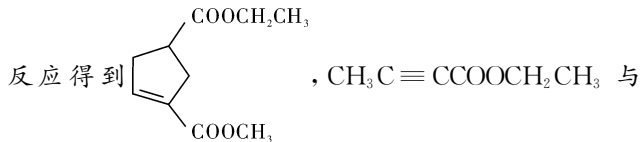
$\text{COOCH}_3 + (\text{CH}_3)_3\text{COH}$, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 的系统命名为 2-甲基-2-丙醇。

(5) F、G 分子中均含有碳碳双键与酯基, 但碳碳双键的位置不同, 则其在碱性条件下水解得到的环状产物不同, 与溴发生加成反应得到的产物中的溴原子的位置不完全相同, 与 HBr 加成后溴原子的位置可能相同, 即可生成相同环状产物。

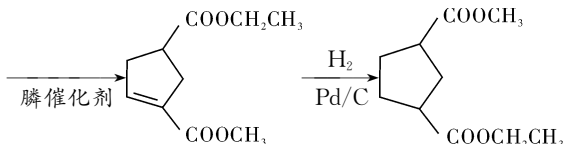
(6) 两种链状不饱和酯合成目标物 M, 模仿 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} \rightarrow \text{D}$ 的过程, 结合(3+2)环加成反应, 可以由



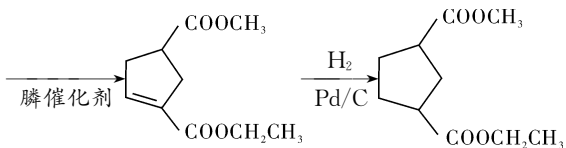
物。而 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3$ 与 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$



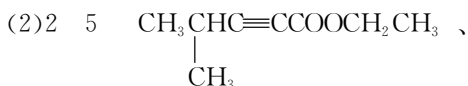
线流程图为 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$



或 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$

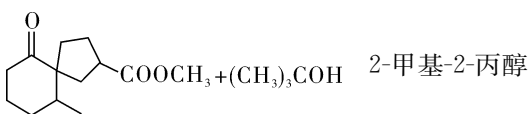
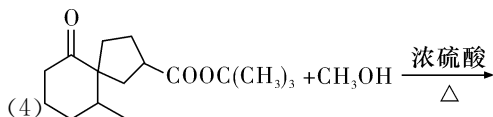


【答案】(1) $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}$ 碳碳双键、羟基 3



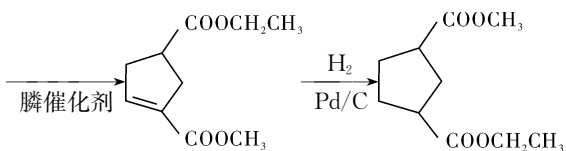
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$

(3) 加成反应(或还原反应)

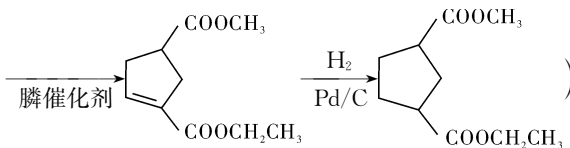


(5) b

(6) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$



(或 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$



【名师点睛】 本题考查有机物的合成,涉及有机物的结构与性质、官能团的识别、有机反应类型的判断、限制条件的同分异构体的书写、有机物的命名、有机反应方程式的书写、合成路线设计、对信息的迁移运用等,是对有机化学基础的综合考查。对比分析物质结构明确发生的反应,关键是对已给予的反应信息的理解,同时考查自学能力和知识的迁移能力,需要熟练掌握官能团的结构、性质及相互转化。

温馨提示:请完成考点限时训练(十六)P139

学习札记