

北京高考有机推断中信息方程式的书写对策

北京大学附属中学教师 李潇潇

一、北京高考有机化学的考查要求

有机化合物不仅数量多,在生命发展过程中有不可比拟的作用,而且与我们社会生产生活有着密切联系,对于人类的健康、丰富人类的物质生活、科学技术的进步和社会经济的发展都有着重要作用。学习有机化学知识能使学生更好地认识世界,感受化学对我们生活的重要贡献。有机化学知识具有较强的系统性,学习有机化学知识内容可以培养学生分析、综合的思维能力,正向推导、逆向推导、正逆向相结合推导能力,重组和迁移知识的能力,更会促进学生的自学能力、处理信息和解决问题等多方面能力的发展。

《普通高中化学课程标准(2017年版2020年修订)》对有机化学的考查包括以下内容:
知道典型有机化合物的性质与应用;知道加成、取代、消去反应、还原反应及氧化反应的特点和规律,知道有机化合物之间在一定条件下是可以转化的,知道设计有机合成路线的一般方法。

二、有机推断题的特点与考查方式

有机化学推断题的学习是高三化学复习的一块重要内容,能够全面考查学生对有机物的结构、性质、合成方法、反应条件的选择等知识掌握的程度以及这些知识的迁移能力。同时通过有机推断题的答题情况,又能间接考查学生的自学能力、观察能力、综合分析能力、逻辑思维能力等。可以说有机推断是一类综合性强,思维容量大的题型。

有机推断题一般考查内容是:写出某有机物的名称、官能团、推断出同分异构体的数量以及书写部分同分异构体,能够推导出某有机物的结构式、结构简式,以及按要求写出相应的化学方程式、反应类型、反应条件等,近年来北京高考有机推断题中注重了对信息的获取和迁移能力的考查。

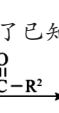
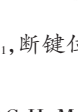
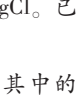
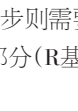
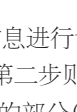
三、有机推断题中信息方程式的识别与使用

高考中对信息的运用主要表现在有机推断题中。有机推断题中经常给出一些已知信息,在信息中出现某些大学课本才会涉及或者其他学生从未见过的有机反应方程式,并在题中设置相应的有机反应。高中阶段学生的化学学习时长少,高中生对知识的接收理解能力比大学生弱,没有足够的时间系统地学习有机化学这门课程。而学习也是一个循序渐进的过程。学生对概念、反应的理解和掌握,直到运用自如,应该是一个“螺旋式上升”的过程。因此,课标要求的、旨在考查学生信息的迁移能力、分析解决问题能力和综合运用能力的目标就很难用高中课本中寥寥无几的方程式进行考察,这时就需要题目给出额外的信息,给予学生“脚手架”,从知识的角度为学生补充“弹药”,从信息中提取实质性内容,与已有知识块整合为新知识块,通过运用新知识块,采用分析、综合的方法,解决新的化学问题。这样的命题符合考查学生化学素养的要求,能培养学生的阅读理解能力、对关键信息的吸收、筛选及有效利用的能力、对知识的高路迁移能力和抗干扰能力,这些能力是不能通过题海战术训练出来的,体现了高考旨在是以能力提升学生科学素养来代替原来的以知识考查学生记背默写。

四、有机推断中信息方程式的识别

有机推断中信息方程式的识别主要依靠反应条件和反应物生成物的类别。

表 1 北京近四年高考有机推断题新信息的识别

时间	新信息	合成路线中新信息的识别	反应物和生成物的类别
2021 年	i. $\text{RCHO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow[\text{②H}^+]{\text{①吡啶}, \Delta} \text{RCH}=\text{CHCOOH}$	$\boxed{\text{A}} \text{C}_7\text{H}_5\text{FO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow[\text{②H}^+]{\text{①吡啶}, \Delta} \boxed{\text{B}}$	醛+羧酸→烯酸
	ii. $\text{R}'\text{OH} \xrightarrow[\text{三乙胺}]{\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}} \xrightarrow[\text{NaH}]{\text{R}''\text{OH}} \text{R}'\text{OR}''$	$\boxed{\text{M}} \text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{FNO}_2 \xrightarrow[\text{NaH}]{\text{L}} \xrightarrow[\text{三乙胺}]{\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}}$ 	醇→醚
2020 年	i. $\text{R}-\text{Cl} \xrightarrow[\text{乙醚}]{\text{Mg}} \text{RMgCl} \xrightarrow{\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{R}'-\text{C}(\text{OH})(\text{R})-\text{R}^2$	$\boxed{\text{C}} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} \xrightarrow[\text{乙醚}]{\text{Mg}} \boxed{\text{D}} \text{C}_6\text{H}_5\text{MgCl} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{G}$ $\boxed{\text{E}} \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_2 \xrightarrow[\text{浓H}_2\text{SO}_4, \Delta]{\text{试剂a}} \boxed{\text{F}}$ 	卤代烃→格氏试剂+酮→醇
	ii. $\text{R}'\text{COOR}^4 + \text{R}''\text{COOR}^4 \xrightarrow[\Delta]{\text{醇钠}} \text{R}'\text{COOR}^4 + \text{R}''\text{COOR}^4$	 $\xrightarrow[\Delta]{\text{醇钠}} \boxed{\text{C}_{22}\text{H}_{30}\text{NO}_2}$ 奥昔布宁	酯+酯→酯+酯
2019 年	i. 	$\boxed{\text{C}} \text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{AlCl}_3} \boxed{\text{D}} \xrightarrow{\text{K}_2\text{CO}_3} \boxed{\text{E}} \text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_2$	酯→酮、醚
2018 年	i. 	$\boxed{\text{L}} (\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}) \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{SO}_4}$ 	醛+苯→醇羟基

五、有机推断信息方程式的书写方法

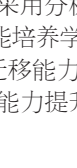
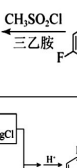
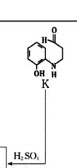
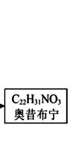
有机推断信息方程式的书写往往需要学生现学活用,“照葫芦画瓢”,利用迁移法解决利用已知但陌生的信息推断有机反应方程式的问题。

第一步,通过信息明确反应物和生成物的组成差别(找到断键位点最佳);第二步,不反应的部分(R基)的识别与照抄;第三步,补全反应条件及生成物小分子。
以下就三道例题详细解析有机信息方程式的识别与生成物判断方法。

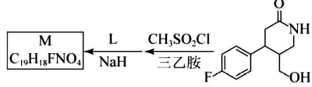
例 1 2021 年北京第 17 题 $\boxed{\text{A}} \text{C}_7\text{H}_5\text{FO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow[\text{②H}^+]{\text{①吡啶}, \Delta} \boxed{\text{B}}$

通过识别得知 A 与 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 生成 B 的反应利用了已知中第 i 条信息:

i. $\text{RCHO} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 \xrightarrow[\text{②H}^+]{\text{①吡啶}, \Delta} \text{RCH}=\text{CHCOOH}$

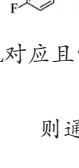
通过信息 i 判断出 A 属于醛类物质,结合 A 的分子式和后续结构信息推断出 A 的结构简式为 , 不反应的部分(R基)为  切掉醛基后的左侧部分  将生成物 $\text{RCH}=\text{CHCOOH}$ 中的 R 基替换,即得到 B 的结构简式 。故得方程式。

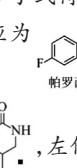
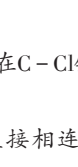
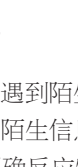
例 2 2021 年北京第 17 题

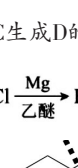


通过识别得知  生成 M 的反应利用了已知中第 ii 条信息:

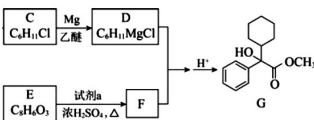
ii. $\text{R}'\text{OH} \xrightarrow[\text{三乙胺}]{\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}} \xrightarrow[\text{NaH}]{\text{R}''\text{OH}} \text{R}'\text{OR}''$

由分子式得知在此反应过程中 C 数增加了 7,氧数增加了 2,结合产物结构推断出增加的结构应为  中的  部分。通过观察断键位点可知 $\text{R}'\text{OH}$ 中 O-H 键断裂,

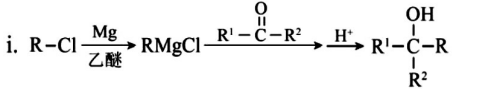
即 , 左侧部分为 R' 。来自 $\text{R}''\text{OH}$ 中的 R'' 与 $\text{R}'\text{OH}$ 中的 O 相连,生成 $\text{R}'\text{OR}''$ 。因 $\text{R}'\text{OH}$ 与 L 对应且需增加的部分为 , 所以推断 $\text{R}''\text{OH}$ 为 , $\text{R}''\text{OH}$ 为 。

则通过拼接,即得到 M 的结构简式  故得方程式。

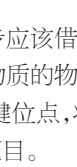
例 3 2020 年北京第 16 题

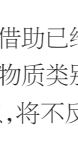


通过识别得知 C 生成 D 的反应利用了已知中第 i 条信息的第一步, D 与 F 生成 G 的反应利用了第二步:



通过 C 得知 R 基为  的左侧部分 C_6H_{11} , 断键位点为 C-Cl 键, 所以确定第一步生成的 RMgCl 应为在 C-Cl 键之间增加 Mg 的物质, 即 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{MgCl}$ 。已知给出了 G 的结构, 通过信息

可知与 -OH 直接相连的 C 为信息中的中心 C 原子, 则其中的 C_6H_{11} 为 R 基,  和 

为 R' 和 R^2 , 来自于 $\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{R}^2$ 将 R' 和 R^2 分别拼接在羰基两侧得到 F 的结构简式 。

故得方程式。

六、总结

在考试中遇到陌生信息方程式的有机方程式, 第一步应该借助已给信息进行识别, 主要识别出使用陌生信息方程式的位置, 参加反应及生成物质的物质类别; 第二步则需要利用已知信息明确反应物和生成物的组成差别, 即找到断键位点, 将不反应的部分(R基)识别、照抄, 补全反应条件及生成物小分子, 即可完成该类题目。