化学键思维在高考有机推断试题中的应用

周海欧[1],张 鸽[2],苏华虹[3],尹标林[4]
(1.顺德区教育科学研究院,广东佛山 528000;2.佛山市顺德区容山中学,广东佛山 528000;
3.佛山一中,广东佛山 528000;4.华南理工大学化学与化工学院,广东广州 510641)

摘 要:《普通高中化学课程标准(2017年版)》提出了有机化合物中共价键的极性与有机反应的关系,要求学生从化学键角度认识官能团与有机物之间是如何相互转化的。以高中化学教材中经典常见有机反应和有机练习题为素材,思考从化学键变化的角度帮助学生增进对有机反应和有机物性质的学习,建构基于化学键认识有机反应的认识模型,同时促进学生对物质结构板块知识的学习与巩固,提高陌生有机题型的解答能力并为更高阶学习打下基础。

关键词:化学键;有机反应;高考;物质结构;断键;成键
DOI:10.19935/j.cnki.1004-2326.2026.10.010
引用格式:周海欧,张鸽,苏华虹,等.化学键思维在高考有机推断试题中的应用[J].实验教学与仪器,2026,43(10):37-41.

有机化学是高中化学教材和教学的重要内容,也是高考考查学生独立思考、分析和解决问题能力的重点方面[1]。《普通高中化学课程标准(2017年版)》[2](以下简称《课标》)在必修阶段要求学生"能辨识常见有机化合物分子中的碳骨架和官能团",在选择性必修阶段进一步指出:"有机合成的关键,就是碳骨架的构建和官能团的转化。"《普通高中化学课程标准日常修订版(2017年版2025年日常修订)》在主题1中增加了"1.3有机化合物中的化学键"。2023年出版的最新人教版选择性必修3《有机化学基础》增加了"共价键的极性与有机反应"的专门内容,同时对代表物卤代烃、醇、醛、羧酸共价键的极性进行了更加详细的论述。以上体现《课标》、新教材突出核心概念"化学键"。教材内容在具体要求中明确了化学键对学生认识有机化合物的功能:从化学键的极性、饱和性的变化分析不同类型有机反应,分子中化学键极性的改变是基团之间相互影响的结果,官能团的转化、碳骨架构建的本质是局部的旧化学键断裂和新化学键形成。王磊教授等依据键的饱和性、键的极性、基团间相互影响对键极性的影响3个角度对有机化合物的反应活性部位进行判断,形成了有机化合物分子结构的分析模型[3](图1)。

高中阶段有机化学模块重点是发展学生的"宏观辨识与微观探析"学科核心素养,构建"微观结构决定宏观性质"的核心逻辑。学生学科素养发展的外在表现为:在面对有机化合物性质探究、结构测定、有机合成、有机推断等情境问题时,能建立起结构、性质、反应的有机联系,具备从宏观和微观相结合的视角解决问题的关键能力[4]。

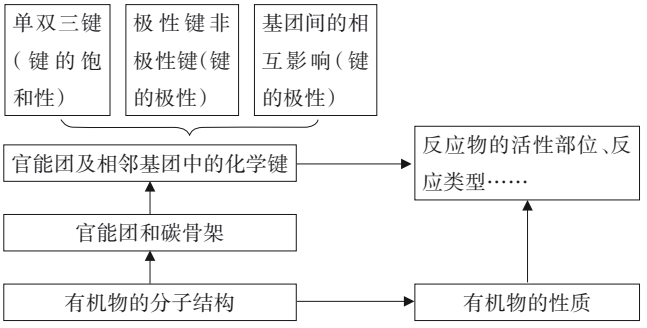


图1 有机化合物的分子结构分析模型

1 高中有机化学学习建构化学键思维的意义

化学变化的本质是化学键的变化。有机化学所涉及的化学键主要是指与碳关联的化学键,如C-H、C-O、C-X、C-N、C=O、C=C和C≡C等。当有机反应发生后,一般从分子式、官能团和化学键3个方面考查反应所带来的变化。目前,在中学化学教学中主要是强调对前面二者的考查。但是在教学实践中,分子式给出的信息有限,甚至有些异构反应前后分子式不发生变化。官能团变化是表征有机反应前后变化的重要因素,但有些反应在反应前后官能团并不发生变化,如酯交换反应。另外,官能团也不能精准地反映物质的性能。例如同样是羟基,连接不同杂化类型的碳原子性质(sp^2和sp^3)差别就很大。再者,有些陌生官能团(如酰氯键:-COCl)教材上并未出现,但是其涉及的化学反应却很常规,例如,发生水解反应:RCOCl+H_2O→RCOOH+HCl;醇解反应:RCOCl+R'OH→RCOOR'+HCl。从学习层次上来讲,化学键较官能团更加微观和

本质，一些官能团包含多类化学键，其性质是多类化学键组合的共同体现，例如–$CONH_2$，其性质可以看成是–CO–和–NH_2性质的共同作用。因此，在高中有机化学教学中适当地融入化学键思维具有重要意义。

1.1　促进学生对分子式、官能团、反应条件和反应类型的深度融合学习

分子式、官能团、反应条件和反应类型是一个有机反应的四大要素，四者互相关联且存在一个核心因素——化学键的变化，关系如图 2 所示。化学键的变化在多数情况下会带来分子式和（或）官能团的变化，也会影响到反应类型与反应条件。

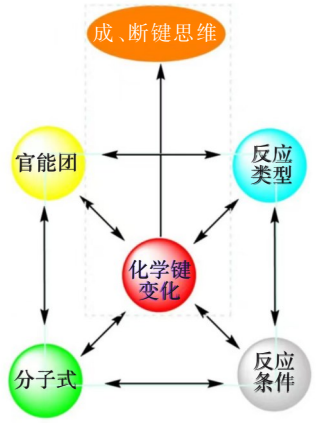


图 2　高中有机化学成键、断键思维模型

（1）分子式变化。例如，卤代烃的水解反应涉及C_{sp3}–X 键断裂与C_{sp3}–OH 的形成，那么产物分子式=反应物分子式+取代基分子式–被取代基分子式。

（2）反应类型判断。例如，醇中 C–O 键的断裂大多数是要在酸性条件下使羟基质子化，成为更加容易离去的基团。通过反应物醇中 C–O 键和键的饱和性变化可判断是取代反应还是消去反应。

（3）官能团的变化。羰基 C=O 是一个极性基团，由于氧原子的电负性比碳原子的大，因此氧带有负电性，碳带有正电性，亲核试剂容易向带正电性的碳进攻，导致π键异裂，两个ρ键形成，引起官能团的变化。例如醛与 HCN 的反应，在碱性条件下CN^-作为亲核试剂进攻 C=O 中带正电性的碳，最终形成α–羟基腈。

（4）反应条件的需求。醇与卤代烃均可通过β–消去反应转化为烯烃。醇发生β–消去反应时需要断裂 C–OH 键，但是羟基不是好的离去基团，需要在酸的作用下，将羟基转变成好的离去基团水；在卤代烃分子中，由于卤原子的吸电子诱导效应，不仅使α–C 上具有部分正电荷，β–C 上也会带有更少量的正电荷，从而使β–C 上的氢具有一定的酸性。因此，卤代烃可以在强碱作用下失去一分子 HX，生成烯烃，醇和卤代烃也均可通过消去反应转化为烯烃，但是需要的反应条件不同。

以往教学淡化或者缺乏以上化学键思维，学生只是从表面上知其然，在融入这种思维后，可进一步促进学生知其所以然。

1.2　融入化学键思维可增加理解有机反应的维度

目前，学生在解答有机合成线路题时，主要依据分子式与官能团给出的信息。增加化学键变化的认识思路，可以与分子式、官能团思维相互补充，尤其对于破解复杂结构分子、陌生官能团与陌生反应有更大帮助。有机反应逆合成分析法如图 3 所示，在解答合成迁移题时，往往既需要断键思维分解复杂分子，又需要成键思维构建复杂分子。在进行有机反应教学时，运用化学键思维引导学生从键的饱和性、键的极性和基团相互影响对键极性影响的角度概括反应特征与规律，可以增加理解有机反应的维度，提升逆合成分析能力。

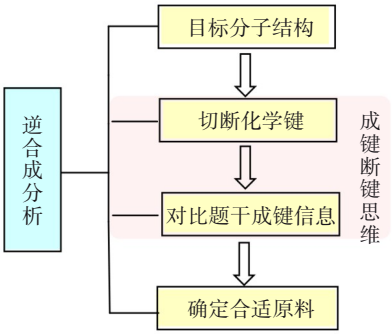


图 3　逆合成分析法

1.3　促进化学反应原理和物质结构与性质的学习和巩固

在新课程教学过程中，学生是在学习《化学反应原理》和《物质结构与性质》后再学习《有机化学基础》的，这就要求学生在分析和解释有机化学问题时，具备更高的“宏观辨识与微观探析”学科核心素养。

《物质结构与性质》中原子的电子排布、化学键的类型和元素电负性等知识，能够帮助学生理解σ键、π键是如何形成的，理解不同键的稳定性不同，进而理解不同官能团/化学键的活性不同及反应的选择性等问题。先学习《物质结构与性质》，可为学生学习有机化学提供必要的理论支持和思维方法。《化学反应原理》可以让学生对化学反应的宏观现象和规律有更深入的认识。例如，学生可以运用《化学反应原理》中的化学平衡、反应速率等知

识来分析有机化学反应的可行性、反应条件的选择等问题。

2 利用成键、断键思维理解高中常见有机反应及其类型

2.1 取代反应

取代反应指有机物分子里的某些原子或原子团被其他原子或原子团所替代的反应，原理如图4所示。例如，在讲述乙醇转化为溴乙烷的反应时按如下顺序。

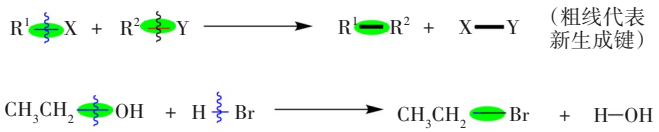


图4 取代反应成键、断键示意图

其一，在讲述C-OH中C-O单键的断裂后随之发生C-Br单键形成，键的饱和性没有发生变化。那么学生可以举一反三，碰到陌生反应、陌生官能团时，只要涉及单键的断裂与形成，反应前后键的饱和性没有发生变化，就可以判断是取代反应。其二，通过C-OH单键断裂，学生更加深入了解官能团发生了变化，醇已经不复存在，溴代烃已经形成。其三，让学生理解该反应分子式的变化是只少了一个羟基，多了一个Br原子，快速判断化合物的分子式。其四，该反应的条件是酸性条件，而不是碱性条件。由于羟基不是好的离去基团，需要在酸的作用下，将羟基转变成好的离去基团水，H^+的存在使C-OH容易断裂，这样就可以避免学生学习的误区，以为在中性或者碱性条件下这个反应也能发生，同时也为今后学习更高阶有机化学打下基础。其五，可以进一步启发学生理解键的极性，Br^-带有负电荷，进攻的是带正电荷的α-C。由于C-OH单键中氧原子的电负性比碳原子的大，因此氧带有负电性，碳带有正电性。将原子结构中的元素电负性、键的极性知识与有机反应联系起来，增进学生对结构与性质关系的理解，促进宏观辨识与微观探析素养的形成。

2.2 加成反应

加成反应是指不饱和化合物（如含碳碳双键、碳碳三键、碳氧双键等）与其他物质发生反应时，不饱和键中的π键断裂，原子或原子团分别加到不饱和键两端的原子上，生成饱和或较饱和化合物的反应，原理如图5所示。例如，在讲述丙烯与氯化氢在一定条件下发生加成反应时按如下顺序。

其一，可以引导学生认识到加成反应的特征为π键的

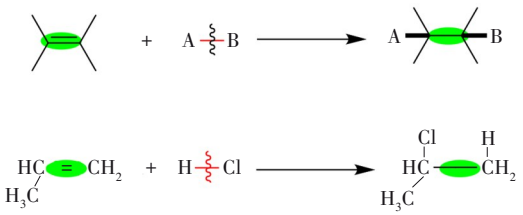


图5 加成反应成键、断键示意图

断裂以及新σ键的形成，在该过程中sp或sp^2杂化碳原子转化为sp^3杂化碳原子，键的饱和性增加，可以作为加成反应的判断依据。其二，引导学生从原子轨道的概念来理解共价键，碳碳双键是由σ键和π键组成的，σ键是两个原子轨道“头碰头”重叠形成的，π键是两个原子p轨道“肩并肩”重叠形成的，σ键更稳定，所以加成反应优先断裂π键，保留σ键。为学生理解加聚反应和共轭二烯烃与含碳碳双键化合物在一定条件下发生Diels-Alder反应打下基础。其三，拓展学生的知识面，助力深度学习。例如C=O也可以发生加成反应，与C=C不同的是，C=O是一个极性基团，由于氧原子的电负性比碳原子的大，因此氧带有负电性，碳带有正电性，亲核试剂容易向带正电性的碳进攻。例如，分子中含有α-H的醛在一定条件下发生加成反应生成β-羟基醛，或者进一步失水生成α，β-不饱和醛（羟醛缩合反应），亦可进一步拓展到醛与格氏试剂的加成反应，实现有机合成中反应底物碳链的增长。

2.3 消去反应

消去反应指一种有机物分子和其他物质反应，在失去部分原子或官能团的同时生成不饱和键或者不饱和度增加的键的有机反应。高中常见消去反应为醇的消去和卤代烃的消去，原理如图6所示。在讲述该类反应时按如下顺序进行。

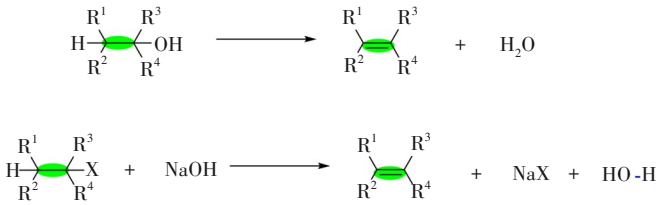


图6 醇、卤代烃消去反应成键、断键示意图

其一，引导学生认识到消去反应的特征为σ键的断裂和新的π键生成，该过程键的饱和性降低，可以作为消去反应的判断依据。其二，醇与卤代烃的消去反应，断键位置均为β-C-H键和官能团，分子内脱去小分子生成烯烃，分子式表现为少了H和X。其三，在反应条件方面，可以

参考前面第1.1节的内容，从羟基的性质特点和卤素原子吸电子诱导效应对β-C-H的影响进行讲述，引导学生深度理解醇与卤代烃虽然都能通过消去反应生成烯烃，但是需要的反应条件不同。其四，在分子结构上，醇和氯代烃的消去都具有可旋转的sp^3杂化C-C单键转化成平面的sp^2杂化C=C双键的特征，因而生成产物检验的相关知识也可以融入进去。

2.4 氧化反应和还原反应

从分子式和结构式角度观察，氧化反应伴随着底物的加氧或去氢，还原反应伴随着底物的去氧或加氢，原理如图7所示。以氧化反应为例按如下顺序讲述。

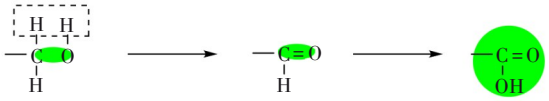


图7 醇、醛、羧酸转化示意图

其一，在讲述醇催化氧化成醛的过程时，要明确去氢过程体现在羟基O-H键和α-C-H键的断裂上，C=O（醛）的形成在分子式上表现为少了2个氢原子，键的饱和性降低，有利于学生从底物方面简单判断醇是否发生了氧化反应。在醛氧化为羧酸的步骤中，C-H键转化成C-O-H键，分子式表现为多了一个氧原子。其二，醇在被催化氧化为醛的过程中失去两个氢原子，分别来自α-C-H和-OH的两个氢原子，因而可进一步提醒学生没有α-C-H的醇是不能被催化氧化的。其三，在强氧化剂存在的条件下，伯醇（醇羟基相连的C上连有两个氢原子）会初步氧化生成醛，醛的还原性很强，会继续被氧化成羧酸；仲醇（醇羟基相连的C上连有一个氢原子）会被氧化成酮，无法继续氧化生成羧酸；叔醇（与醇羟基相连的C上无氢原子）不会被氧化剂氧化。让学生从醇的结构和氧化条件方面综合判断醇能否被氧化，以及最终产物是醛还是羧酸。

以上从反应类型角度出发，结合键的饱和性、键的极性、电负性、电子效应等对化学键思维进行阐述。在实际解题过程中，有机反应类型、官能团、反应条件、分子式与化学键思维彼此之间是相互联系的。譬如，通过读取题干中的反应条件，可思考反应类型；通过读取分子式，可计算不饱和度，猜测可能的官能团；通过读取题干中的反应方程式，可思考反应类型，同时推断成键、断键方式，洞察该成键、断键方式在后续题目中的应用之处，通过观察成键、断键特征，可推导化学反应类型、分子式或产物的结构。

3 典例解析中运用化学键思维

【例1】以2019年全国Ⅰ卷36题为例，如图8所示。

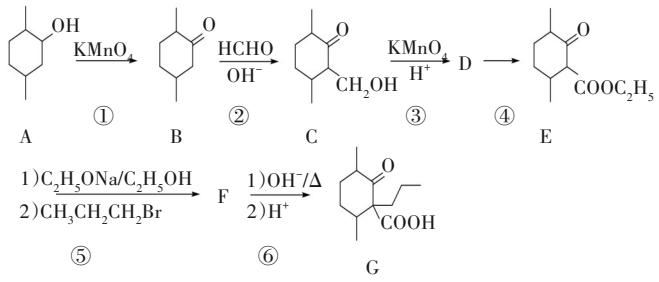
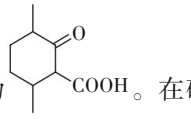


图8 A→G合成路线

解题思路：对于反应①，读取反应条件为强氧化剂$KMnO_4$，思考反应①可能为氧化反应；同时，在A→B的过程中，C-OH转化为C=O，从分子式上表现为去H，进一步说明反应①为氧化反应。在B→C的过程中，HCHO的C=O双键中的π键断开，与物质B反应形成C-OH，断双键成单键，键的饱和性增加，判断反应②为加成反应。该步骤的反应机理为物质B中羰基α-C带部分正电荷，在碱作用下失去H^+形成碳负离子，与HCHO中的羰基发生亲核加成（羟醛缩合反应）得到物质C。

对于反应③，通过读取反应条件“$KMnO_4/H^+$”，以及E中存在C=O双键，可思考反应类型为氧化反应，从而推断物质D的结构为。在确定D的结构简式后，可判断在D→E的过程中将-COOH转化为$-COOC_2H_5$，$-OC_2H_5$替代了-OH的位置，断开单键，又形成新的单键，从而判断反应④为取代反应，且可推断反应条件为C_2H_5OH/浓硫酸、加热。

对于反应⑤⑥，通过电子效应分析可知，由于酮基和羧基的吸电子诱导效应，2号位C-H键极性增大，容易断裂。故根据基团间的相互影响导致键的极性变化可以推测，反应⑤的机理为羰基α-C，先在C_2H_5ONa/C_2H_5OH强碱性环境下失去H^+形成碳负离子，然后与卤代烃发生亲核取代反应形成碳碳键，原理如图9所示。

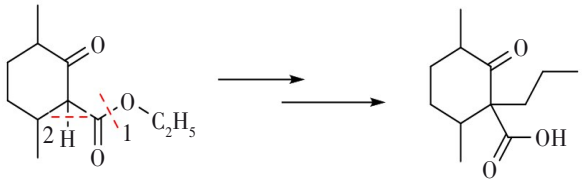


图9 【例1】反应⑤成键、断键示意图

【例2】以一种用于合成分泌调节剂的药物中间体H的合成路线为例，如图10所示。

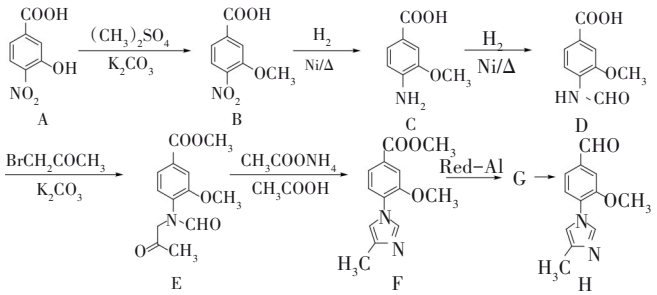
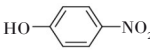
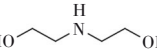
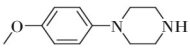


图10 A→H合成路线

题目要求写出以、和$(CH_3)SO_4$为原料制备的合成路线。

解题思路：对比原料与目标产物的官能团与化学键，根据已知路线中D→E的转化过程，推断出目标产物在合成过程中的成键、断键位置，逆推出合成路线，见图11。

通过分析题干合成路线可知：A→B的过程，在$(CH_3)SO_4$的作用下将-OH转化为$-OCH_3$，断单键成单键为取代反应，该转化反应为目标路线中酚羟基转化为$-OCH_3$提供信息。B→C的过程，在H_2条件下将$-NO_2$转化为$-NH_2$，在分子式上体现为去O加H，为还原反应，为后续目标产物合成过程中的官能团转化提供理论依据。D→E的过程，在K_2CO_3存在条件下，$BrCH_2COCH_3$中的C-Br键断裂，物质D中的N-H键断裂，两者反应形成C-N键。该步骤的机理为物质D的氮原子上有一对孤对电子，是非常强的亲核试剂；$BrCH_2COCH_3$中的-Br和C=O的吸电子诱导效应，导致亚甲基（$-CH_2-$）上的碳原子带较多的正电荷，与物质D发生亲核取代反应，实现碳链增长。该转化的成键、断键方式为合成目标产物中C-N键的形成提供突破口。依据上述推导过程，目标产物的合成路线如图12所示。

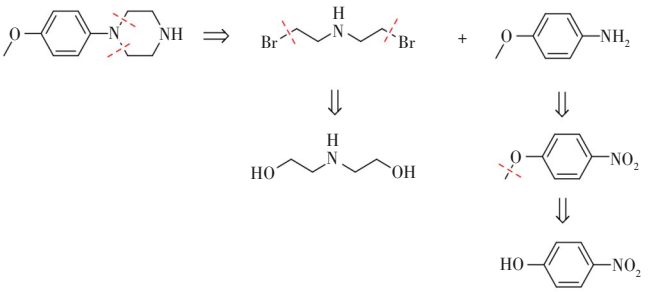


图11 【例2】D→E转化过程成键、断键示意图

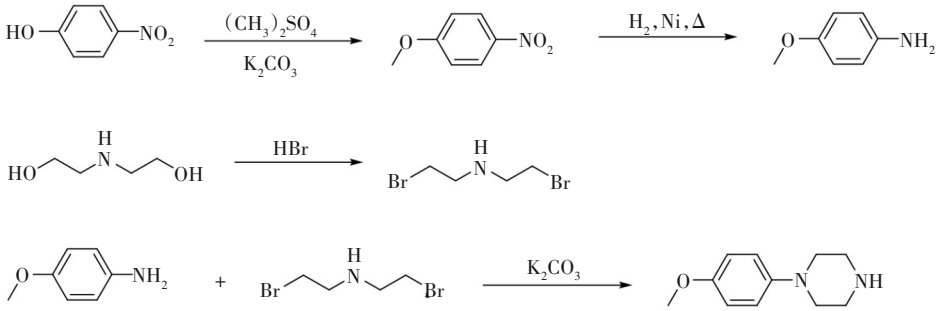


图12 目标产物的合成路线

4 结论与展望

通过对高中常见有机化学反应类型进行分类阐述，引导学生从观察反应过程中有机物的化学键变化情况入手，判断反应类型、反应条件、官能团的改变以及对应分子式的变化。同时，在分析成键、断键的过程中，也进一步强化了学生对键的饱和性、键的极性、电子效应、亲核取代、亲核加成等理论的理解与实际应用。通过典例分析，在试题中运用化学键思维模型，使解决问题的路径网络化，形成并发展学生分析有机问题的认知思路。

基金项目：广东省教育科研规划2023年度重点科研项目“高中化学主题式命题设计与应用指南”，编号：2023ZQJK052。

作者简介：周海欧（1974—），男，高级教师，研究方向：高中化学教育与教学研究，E-mail：892167620@qq.com。

参考文献

[1] 单旭峰.对高考中有机合成考查的分析与思考[J].化学教学，2017(10)：72-77.

[2] 中华人民共和国教育部.普通高中化学课程标准(2017年版)[S].北京：人民教育出版社，2018.

[3] 王磊，陈光巨，曹居东，等.有机化学基础：教师用书[M].济南：山东科学技术出版社，2021.

[4] 王磊，等.基于学生核心素养的化学学科能力研究[M].北京：北京师范大学出版社，2018.