

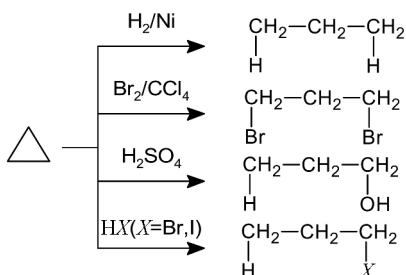
高考有机陌生信息小汇

山东省博兴县第一中学 256500 穆玉鹏

有机合成题是高考有机化学的固定题型,准确领会与迁移所给陌生信息是试题突破的关键,现将常见的陌生信息归纳如下,供大家参考。

一、环丙烷的化学反应

【描述】三元环由于张力而不稳定,易发生开环加成反应,类似碳碳双键。



▶ 产物产率之和成正相关。

二、试题评价

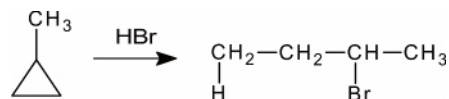
第 27 题以丁烷催化脱氢为背景,凸显化学平衡在反应原理中的核心地位,重点考查勒夏特列原理的应用,图像频出,特色鲜明,使化学平衡味十足,将反应物的转化率和多种产物产率受外界因素影响展现无余,三个图像从多角度活灵活现展现温度、压强、浓度对平衡转化率及产率的影响。虽然背景与去年不同,但考查方式非常类似,可见高考命题不回避热点和重点,图 3 与 2016 年图 1、2 极为相似,这种复杂图像方式呈现对考生的逻辑思维能力及综合分析能力要求较高,所以试题难度较大。本命题既符合中学教学实际,有利于高校选拔具有分析问题解决问题的能力的新生。

三、试题链接

纵观 2011 年~2017 年全国理综化学卷选修 4 化学反应原理命题的特点和规律:以化学平衡为核心,兼顾反应热、电化学等内容。重头戏在化学平衡,突出考核考生将化学平衡原理应用到实际生产、生活中去的能力。化学平衡多以能源化工、低碳和绿色化学等有机反应为载体,充分利用有机副反应较多这一特点,平衡中渗透着有机知

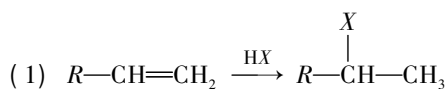
【特点】环烷烃都有抗氧化性,可用于区分不饱和化合物。

【注】遵循马氏规则。如:



二、烯烃

1. 卤化氢加成



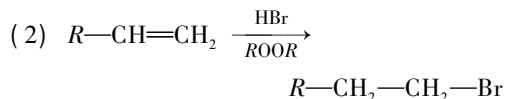
【马氏规则】在不对称烯烃加成中,氢总是加在含氢较多的碳上。

识,常以定性、半定量图像方式考查转化率、产率受外界因素(温度、压强及投料比)影响,定量考查化学平衡常数、转化率及化学反应速率等计算,凸显高考试题的综合能力。

四、备考启示

研究 2017 高考及近几年高考试题的命题特点及规律毫无疑问对未来的复习备考有着深刻的指导意义。化学反应原理命题的特点和规律看,回归课本是始终不变的主题。虽然高考试题灵活多变,但万变不离其宗旨——平衡移动原理。外界因素对速率和平衡移动的影响特别以图像方式呈现出来是命题不变的方式,所以,研究图像题的解题方法显得尤为重要,解决图像题务必五看,一看纵横坐标含义,二看各点特色,三看线的走势,四看主副产物曲线差异,五看量的变化。复习备考时以考纲为导向,深刻理解化学反应原理平衡移动的实质,掌握解题要领,切忌死记硬背,切忌无边际的题海战术。学习中还需要适当拓展,去接触新情境、新方法。掌握以上命题特点和规律及解题方法技巧,一切问题就会迎刃而解。希望以上对高考平衡题的归纳和总结,对复习备考有所帮助。

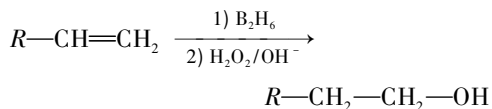
(收稿日期:2017-08-20)



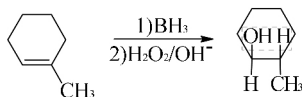
【特点】反马氏规则

【注】过氧化物效应仅限于 HBr, 对 HCl、HI 无效。

2. 硼氢化—氧化

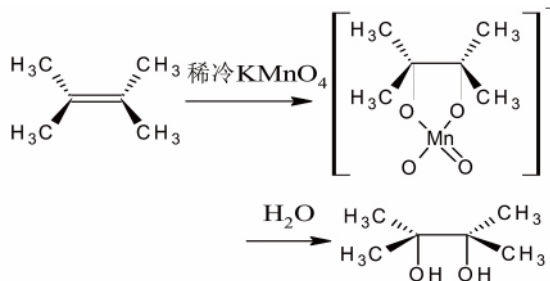


【特点】不对称烯烃经硼氢化—氧化, 得一反马氏加成的醇。如:

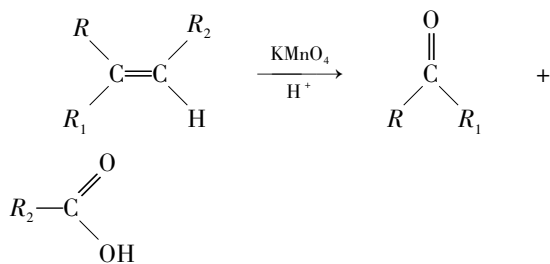


3. 烯烃的氧化

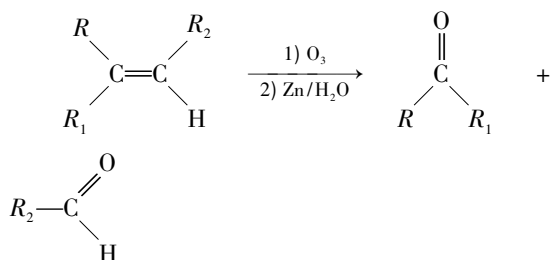
(1) 稀冷高锰酸钾氧化成邻二醇。



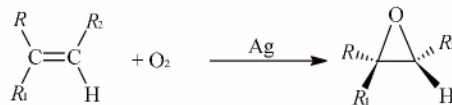
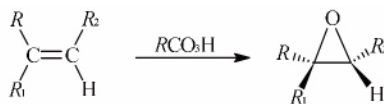
(2) 热浓酸性高锰酸钾氧化



(3) 臭氧氧化

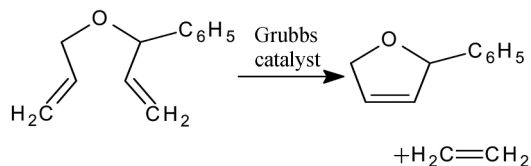
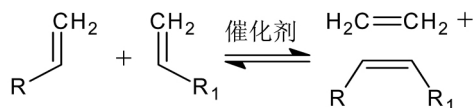


(4) 过氧酸氧化



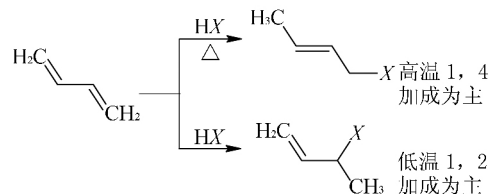
4. 烯烃的复分解反应

如:



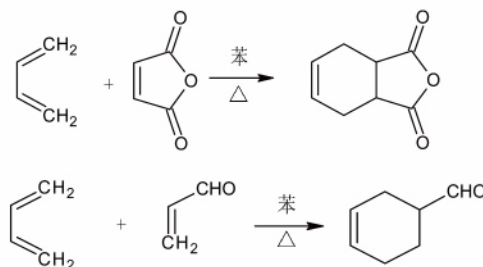
5. 共轭二烯烃

(1) 卤化氢加成

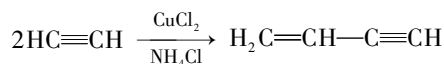


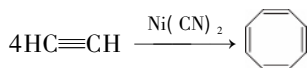
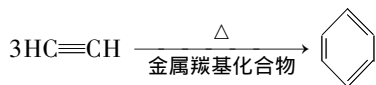
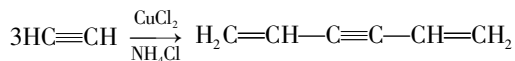
(2) 狄尔斯—阿德尔(Diels—Alder)反应(双烯合成)

【描述】共轭二烯烃和烯烃在加热的条件下很容易生成环状的1,4-加成产物。如:



三、炔烃的聚合反应

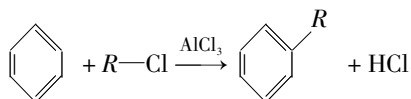




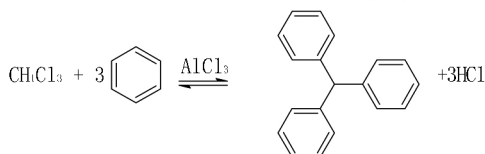
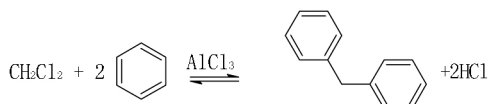
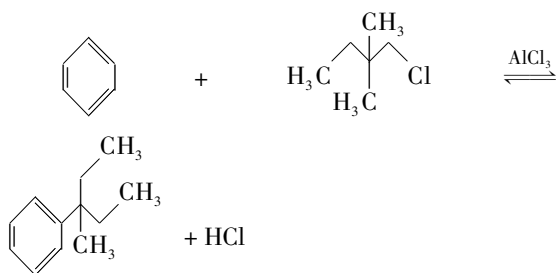
四、芳香烃

1. 傅-克 (Friedel - Crafts) 反应

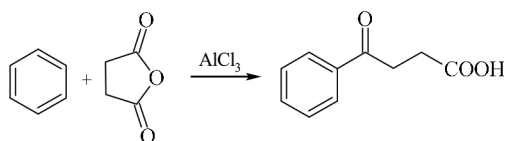
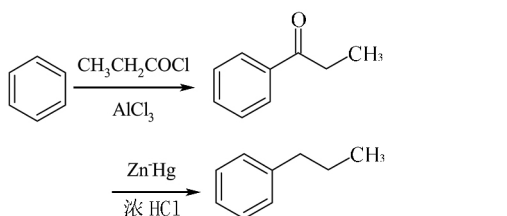
(1) 傅-克烷基化反应



如:



(2) 傅-克酰基化反应



2. 苯环上取代反应的定位效应

(1) 第一类定位基: 邻对位定位基, 常见的有:

有:

$-\text{NR}_2, -\text{NHR}, -\text{NH}_2, -\text{OH}, -\text{OR},$

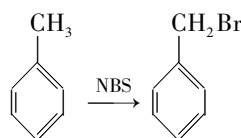
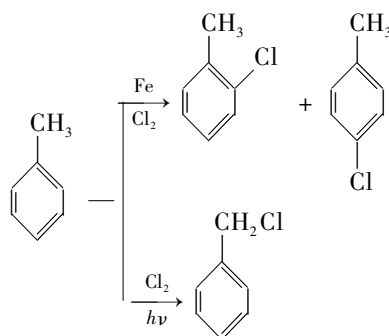
$-\text{HN}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}, -\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}, -\text{R}, -\text{Ar},$
 $-\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}).$

(2) 第二类定位基: 间位定位基, 常见的有:

$-\text{NR}_3^+, -\text{NO}_2, -\text{CF}_3, -\text{CCl}_3, -\text{COOH},$

$-\text{COR}, -\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OR}, -\text{CN}, -\text{SO}_3\text{H}, -\text{CHO}.$

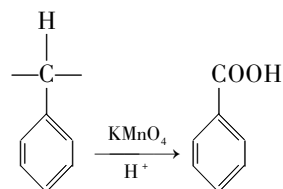
3. 苯的侧链卤代



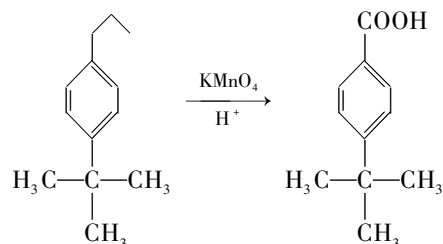
4. 苯的侧链氧化

(1) 用高锰酸钾氧化时, 产物为酸。

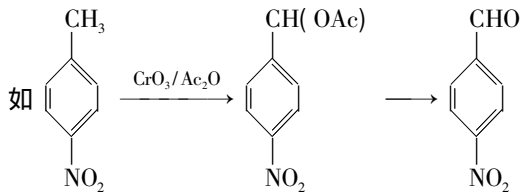
【描述】苯环不易被氧化, 当其烷基侧链上有 α -H 的时候, 则该链可被高锰酸钾等强氧化剂氧化, 不论烷基侧链多长。结果都是被氧化成苯甲酸。



如:



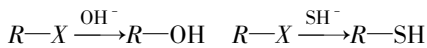
(2) 用 $\text{CrO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 为氧化剂时, 产物为醛。



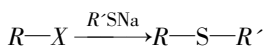
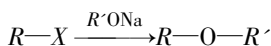
五、卤代烃

1. 取代反应

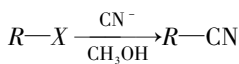
(1) 水解



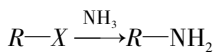
(2) 醇解



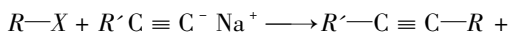
(3) 氰解



(4) 氨解

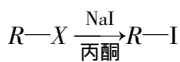


(5) 与炔钠反应



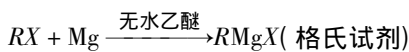
NaX

(6) 卤素交换反应



2. 与活泼金属反应

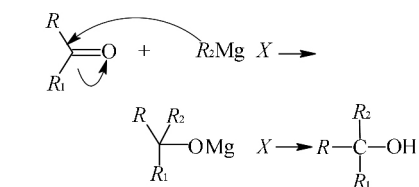
(1) 与金属镁反应



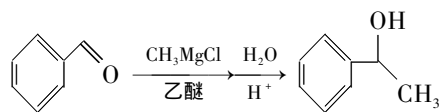
(2) 与金属钠反应 $2RX \xrightarrow{\text{Na}} R-R$

六、醇

格氏试剂法制醇

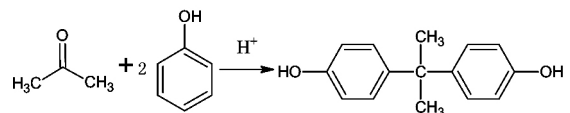
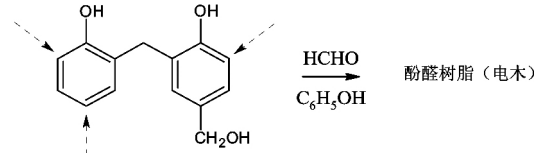
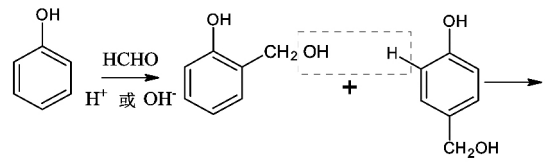


如,



七、酚

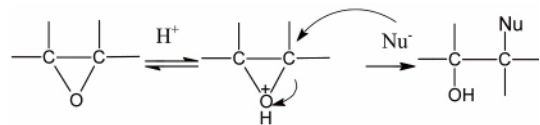
与甲醛或丙酮反应



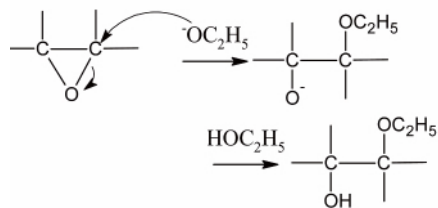
八、环氧化合物

1. 开环

(1) 酸性开环

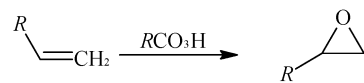


(2) 碱性开环

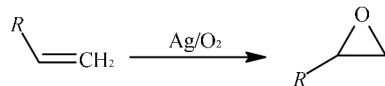


2. 环氧的制备

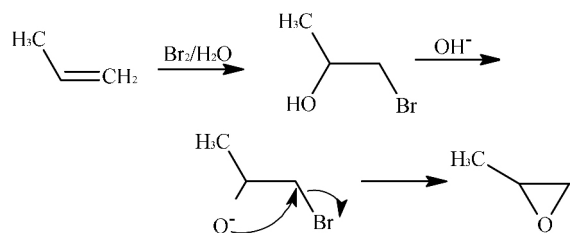
(1) 过氧酸氧化



(2) 银催化氧化(工业)



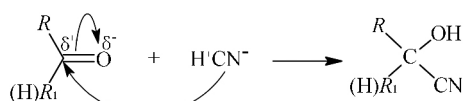
(3) β -卤代醇



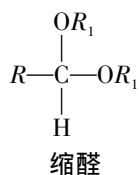
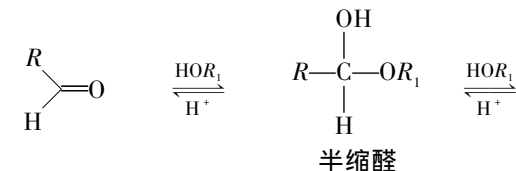
九、醛和酮

1. 羰基上的加成

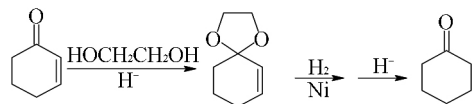
(1) 与氢氰酸加成



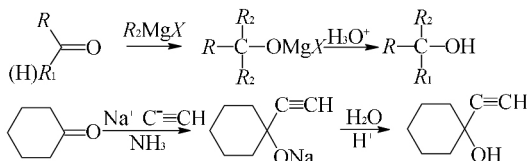
(2) 与醇加成



特点 可用此法在合成中做羰基的保护。同样的方法也可制备缩酮 机理相同。如:



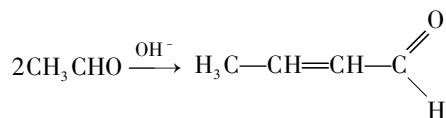
(3) 与金属有机化合物加成



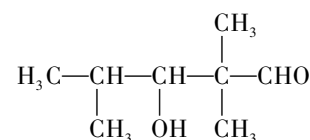
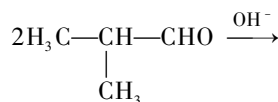
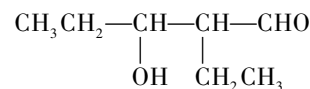
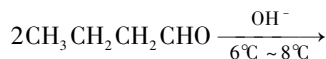
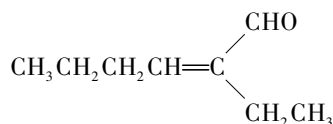
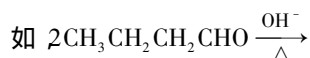
2. 羟醛缩合

(1) 一般的羟醛缩合

① 碱催化下的羟醛缩合

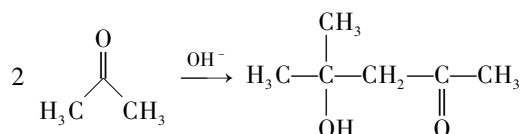


注: 从反应机理看出 醛要进行羟醛缩合必须有 α -H, 否则无法产生碳负离子亲核试剂。只要控制温度就可以停留在羟醛产物。



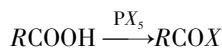
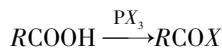
(2) 酮的缩合反应

如,

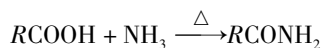


十、羧酸

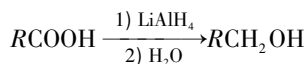
1. 成酰卤



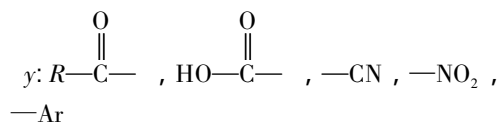
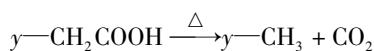
2. 成酰胺



3. 还原成醇

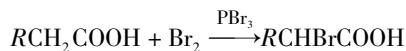


4. 脱羧反应



5. α 卤代反应

有 α -H 的羧酸在少量红磷或三溴化磷存在下与溴发生反应 得到 α 溴代酸。



(收稿日期: 2017 - 08 - 10)