

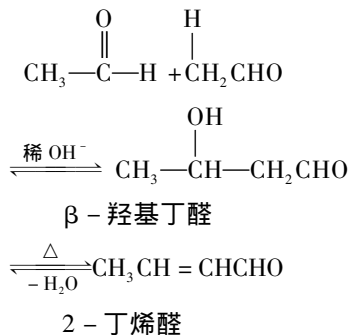
羟醛缩合反应——高考的热点

四川省绵阳中学 621000 周基财

有机化学内容是高考的重点之一,而羟醛缩合反应作为有机信息成为高考热点,几乎每年必考,特别是四川高考,下面分析近几年四川高考题,谈谈认识和体会,仅供参考。

一、基本知识与解读

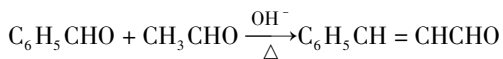
有 α -H 的醛在稀碱(10% NaOH)溶液中能和另一分子醛相互作用,生成 β -羟基醛,故称为羟醛缩合反应。



如:交叉羟醛缩合反应

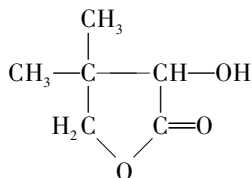
若用两种不同的有 α -H 的醛进行羟醛缩合,则可能发生交错缩合,最少生成四种产物。

若选用一种无 α -H 的醛和一种有 α -H 的醛进行交错羟醛缩合,则有合成价值。

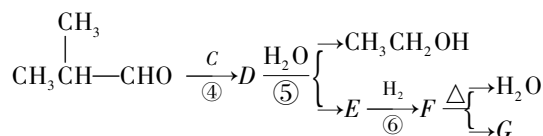
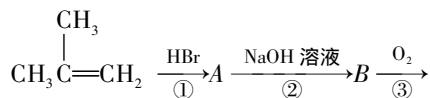


二、高考试题分析

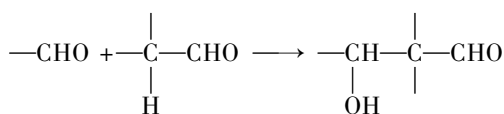
例 1 (四川 2013, 10) 有机化合物 G 是合成维生素类药物的中间体,其结构简式为:



G 的合成线路如下:



其中 A ~ F 分别代表一种有机化合物,合成路线中的部分产物及反应条件已略去。



已知:

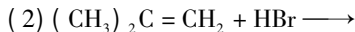
请回答下列问题:

- (1) G 的分子式是①; G 中官能团的名称是②。
- (2) 第①步反应的化学方程式是_____。
- (3) B 的名称(系统命名)是_____。
- (4) 第② ~ ⑥步中属于取代反应的有_____ (填步骤编号)。
- (5) 第④步反应的化学方程式是_____。
- (6) 写出同时满足下列条件的 E 的所有同分异构体的结构简式_____。

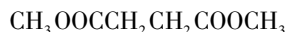
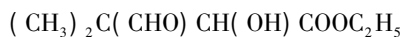
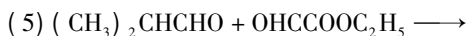
①只含有一种官能团; ②链状结构且无 $\text{O}-\text{O}-$; ③核磁共振氢谱只有 2 种峰。

分析 该题重点考查学生阅读信息能力和知识迁移能力,以及学生的学习潜能。突破口在第⑤步: D 与 H_2O 反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和 E, 可知 D 为酯类。由第④步结合信息可知 D 有醛基, 于是推出 C 为 $\text{OHCCOOC}_2\text{H}_5$, 其他解答便知。

答案: (1) ① $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_3$ ② 羟基、酯基

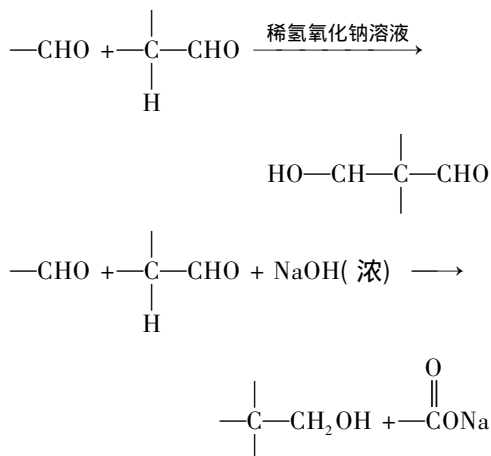


(3) 2-甲基-1-丙醇 (4) ②⑤



例 2 (四川 2007 28) 有机化合物 A 的分子式是 $C_{13}H_{20}O_8$ (相对分子质量为 304), 1 mol A 在酸性条件下水解得到 4 mol CH_3COOH 和 1 mol B。B 分子结构中每一个连有羟基的碳原子上还连有两个氢原子。请回答下列问题:

- (1) A 与 B 的相对分子质量之差是_____。
 (2) B 的结构简式是: _____。
 (3) B 不能发生的反应是_____(填写序号)。
 ①氧化反应 ②取代反应
 ③消去反应 ④加聚反应
 (4) 已知:



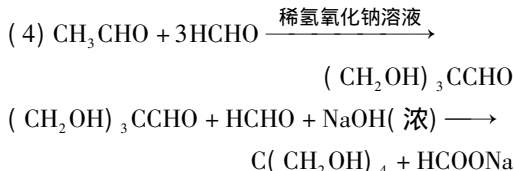
以两种一元醛(其物质的量之比为 1:4) 和必要的无机试剂为原料合成 B, 写出合成 B 的各步反应的化学方程式。

分析 充分利用 B 的信息推出其结构为 $C(CH_2OH)_4$, 分析(4) 特别是两种一元醛(其物质的量之比为 1:4) 以及醛的歧化, 考查学生举一反三的能力。

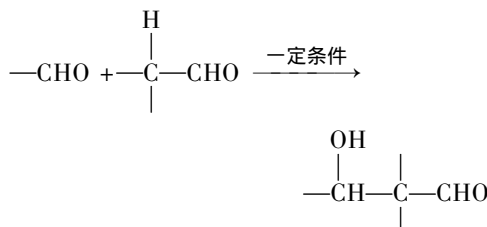
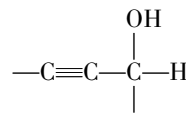
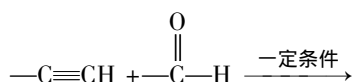
答案: (1) 168

(2) $C(CH_2OH)_4$

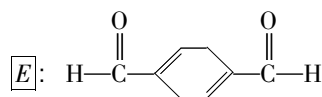
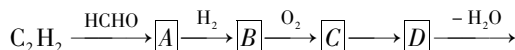
(3) ③④



例 3 (四川 2010 28) 已知:



以乙炔为原料, 通过下图所示步骤能合成有机中间体 E (转化过程中的反应条件及部分产物已略去)。



其中 A、B、C、D 分别代表一种有机物, B 的化学式为 $C_4H_{10}O_2$, 分子中无甲基。

请回答下列问题:

(1) A 生成 B 的化学反应类型是_____。

(2) 写出生成 A 的化学反应方程式_____。

(3) B 在浓硫酸催化下加热, 可生成多种有机产物。写出 2 种相对分子质量比 A 小的有机产物的结构简式: _____、_____。

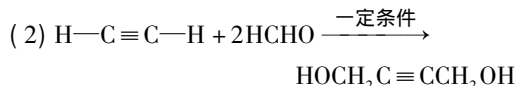
(4) 写出 C 生成 D 的化学反应方程式:

_____。
 (5) 含有苯环, 且与 E 互为同分异构体的酯有_____种, 写出其中一种同分异构体的结构简式: _____。

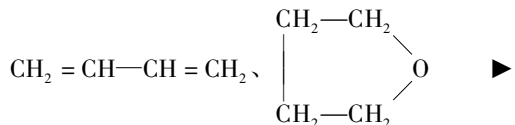
分析 运用两个信息结合基本知识, 容易推出 A、B、C 具有的官能团, 难点在 D 脱水转化为 E 利用 B 的信息可解。

答案:

(1) 加成反应(还原反应)



(3) $CH_2=CH-CH_2CH_2OH$ 、



例析 2012 ~ 2013 年高考试题中 氧化还原反应考查方式

山东省沂南县第一中学 276300 白 喜

考点一、氧化还原反应的概念与实质

例 1 (2013 · 山东改编) 辉铜矿(Cu_2S) 其反应为: $2\text{Cu}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{O}_2 = 4\text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, 下列说法正确的是() 。

- A. Cu_2S 既作还原剂 , 又作氧化剂
- B. 还原产物只有 H_2O
- C. 硫元素被氧化 , 氧元素被还原
- D. 1 mol O_2 发生反应时 , 还原剂所失去的电子的物质的量为 4 mol

解析 根据元素化合价的变化可知 , 此反应中 Cu_2S 是还原剂 , 发生氧化反应 , 其中硫元素铜元素均被氧化; O_2 是氧化剂; A 错误; B 错误; C 错误; D 项中氧元素化合价由 $0 \rightarrow -2$, 1 mol O_2 发生反应时得 4 mol 电子 , 由氧化还原反应中得失电子守恒原则可知 D 正确。答案: D。

考点二、氧化性和还原性强弱的比较

例 2 (2012 · 上海改编) 图 1 所示是验证氯气性质的微型实验 , a 、 b 、 d 、 e 是浸有相关溶液的滤纸。向 KMnO_4 晶体滴加一滴浓盐酸后 , 立即用另一培养皿扣在上面。已知: $2\text{KMnO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow$

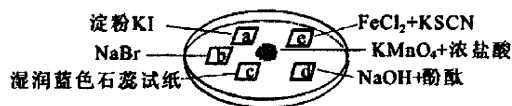
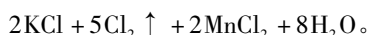
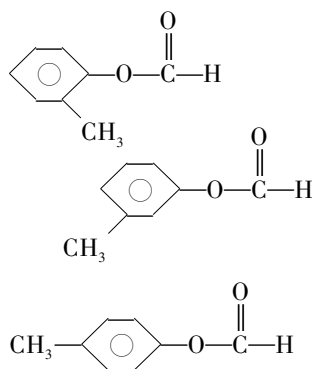
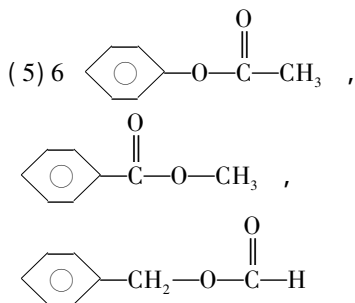
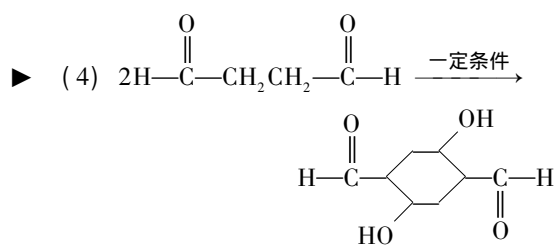


图 1

对实验现象的“解释或结论”正确的是() 。

选项	实验现象	解释或结论
A	a 处变蓝 b 处变红棕色	氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$
B	KMnO_4 和 HCl 反应产生黄绿色气体	还原性: $\text{MnO}_4^- > \text{Cl}_2$
C	KMnO_4 和 HCl 反应产生黄绿色气体	氧化性: $\text{Cl}^- > \text{Mn}^{2+}$
D	e 处变红色	还原性: $\text{Fe}^{2+} > \text{Cl}^-$

解析 A 项 , a 处变蓝、 b 处变红棕色 , 说明 Cl_2 分别与 KI 、 NaBr 反应生成 I_2 、 Br_2 , 根据氧化还原反应中的氧化性和还原性的强弱比较规律可知 , 氧化性: 氧化剂 $>$ 氧化产物 还原性: 还原剂 $>$ 还原产物 , 可证明氧化性: $\text{Cl}_2 > \text{I}_2$ 、 $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$, 无法证明 I_2 与 Br_2 之间氧化性的强弱 , A 项错误; B、C



(收稿日期: 2013 - 06 - 25)