

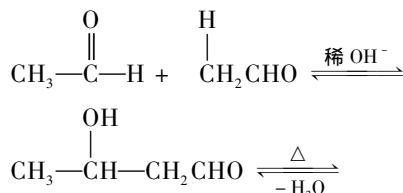
解读羟醛缩合反应

湖南省长沙市第六中学 410001 谢红煜

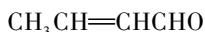
羟醛缩合反应类题目以信息题的形式出现,已成为近年来高考化学热点之一,为此本文对羟醛缩合反应进行解读。

一、羟醛缩合反应

在稀碱的催化条件下,醛(酮)分子的羰基结构使 α 碳原子上的氢原子具有较大的活性而发生加成反应。其中一个醛(酮)分子的 α -氢加到另一个醛(酮)分子的打开双键的羰基的氧原子上,而剩余部分则加到打开双键的羰基的碳原子上,从而生成 β -羟基醛(酮),这个过程就叫做羟醛(醇醛)缩合反应。通过羟醛(醇醛)缩合反应能增加碳链长度,形成新的碳碳键。由于 α -氢比较活泼,含有 α -氢的 β -羟基醛或 β -羟基酮受热失去一分子的水,生成更加稳定的 α β 不饱和醛或酮。如



β -羟基丁醛



2-丁烯醛

例1 (2017全国理综课标卷I)化合物H是一种有机光电材料中间体。实验室由芳香化合物A制备H的一种合成路线如图1所示:

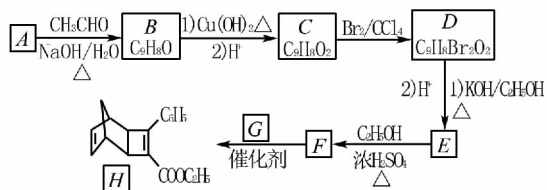
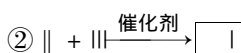
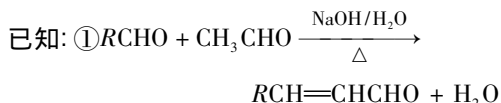
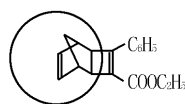


图1

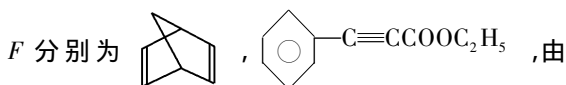


回答下列问题:(略)

分析 该题以羟醛缩合信息为载体,让学生从提供的新信息中,准确地提取实质性内容,并与已有知识整合,重组为新知识块。目的是重点考察学生知识迁移能力以及挖掘学生学习潜能,考点偏向综合性和开放性,延续了2016年羟醛缩合模型,考察了学生对有机物命名、基本反应类型和同分异构体等基础知识的综合运用,考虑各物质转变关系,突破点在第(4)问,G是甲苯同分异构体,结合已知②则发现合成物H中



结构来源于G,由此推出G与



此逆推出E为 ,D经消去反

应得到E,则D为 ,于是可

确定C和B分别为 、

,根据已知,可推出A为

其由A生成B的过程就是羟醛缩合反应。

二、羟醛缩合反应类型

1. 醛或酮的自身缩合反应

含活泼 α -氢的醛(酮)在碱性条件下催化生成 β -羟基醛(酮),而 β -羟基醛(酮)在热碱作用下进一步脱水生成各种 α β -不饱和羰基化合物,根据这种反应原理除了分子与分子之间的合成方式外,还可以发生分子结构内部的羟醛

探讨 pH 计算中的“不一定”

江苏省启东中学 226200 俞赛红

在有关 pH 问题中,学生因对某些概念的理解不准确,导致了在运用中常常出现错误,为防止这些错误的发生,达到防患于未然的目的,本文进行归纳总结,并作简要的分析。

1. 中性溶液的 pH 不一定等于 7

溶液的酸碱性决定于溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的大小,当溶液中 $c(\text{H}^+) > c(\text{OH}^-)$ 时溶液呈酸性, $c(\text{H}^+) < c(\text{OH}^-)$ 时溶液呈碱性, $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$ 时溶液呈中性。在常温下水电离出的 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 即 $\text{pH} = 7$ 呈中性, $\text{pH} > 7$ 呈碱性, $\text{pH} < 7$ 呈酸性。物质电离的过程是一个吸热的过程,温度升高物质的电离能力增强,电离度增大。

例 1 在 100°C 时,纯水的 $K_w = 1 \times 10^{-12}$, 下列关于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 溶液的叙述错误的是 ()。

- A. $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 B. $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$
 C. $\text{pH} = 6$
 D. 溶液呈酸性

解析 在 NaCl 溶液中 H^+ 、 OH^- 全部来自于水的电离,且 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-)$, 又 $K_w = 1 \times$

10^{-12} , 因此 $c(\text{H}^+) = c(\text{OH}^-) = 1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, 溶液呈中性。故 D 选项错误。

所以 $\text{pH} = 7$ 的溶液不一定呈中性, $\text{pH} < 7$ 的溶液不一定呈酸性, $\text{pH} > 7$ 的溶液也不一定呈碱性。

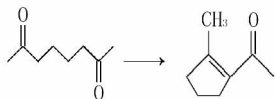
2. 强酸溶液的 pH 不一定小于弱酸; 强碱溶液的 pH 不一定大于弱碱

酸、碱的强弱和溶液的酸碱性的强弱是两个不同的概念。酸、碱的强弱是指酸碱本身的性质,即酸、碱的电离能力,电离能力越强,相应的酸、碱就越强。而酸、碱溶液的酸碱性是指酸、碱溶液中 $c(\text{H}^+)$ 或 $c(\text{OH}^-)$ 的大小, $c(\text{H}^+)$ 越大溶液的酸性越强; $c(\text{OH}^-)$ 越大溶液的碱性越强。而溶液中 $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 的大小与溶液的温度、浓度以及弱电解质的电离度等因素有着密切的关系。

例 2 试比较 25°C 时, $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的醋酸 ($\alpha = 1.32\%$) pH 的大小。

解析 盐酸是强酸,完全电离, $c(\text{H}^+) = 1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = -\lg(1 \times 10^{-3}) = 3$ 。醋酸是弱酸,只有部分发生电离, $c(\text{H}^+) = c(\text{醋酸}) \times \alpha = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 1.32\% = 1.32 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,

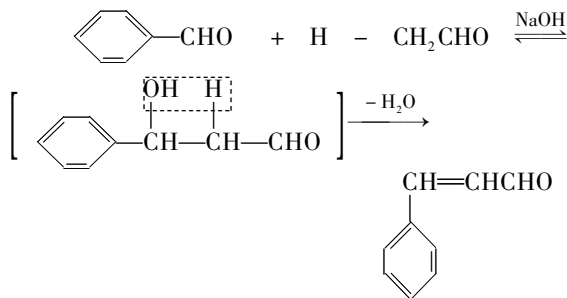
► 缩合反应生成 α, β -不饱和环酮。如:



2. 醛或酮的交叉缩合反应

所谓交叉羟醛缩合是指不同的醛(酮)分子之间进行缩合反应,当参与反应的醛(酮)都具备 α -氢时,相互作用后将生成 4 种产物,实际上反应产物是比较复杂的混合物,不具备很强的实用价值。部分醛(酮)分子结构中不含有 α -氢,一般不会发生自身羟醛缩合反应,比如芳香醛、 HCHO 等分子,但是这样的分子可以与分子结构中含 α -氢的醛或酮发生交叉羟醛缩合反应,这

种情况下的缩合反应产率提高,不会生成多种类型产物的混合物,缩合反应生成的产物中保留了原反应物中带的 α -氢的醛基。如



β -苯丙烯醛(肉桂醛)

(收稿日期:2017-06-20)