

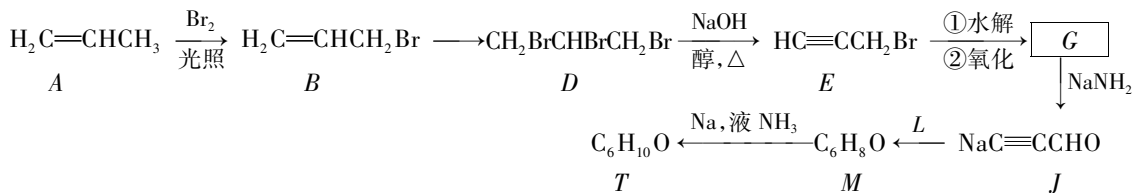
以 α -H 为背景的高考有机化学复习

江苏省新海高级中学 222006 惠海涛

近年来,全国及各省市的高考命题正在从知识立意转变成能力立意,在考题中经常会提供一些新的信息和背景,考查学生对陌生信息的学习能力、迁移能力和应用能力。盘点近几年高考中的有机化学部分, α -H 作为信息背景多次出现。现结合例题剖析 α -H 信息的内涵及分析方法。

一、 α -H 概述

有机化学中,与官能团直接相连的碳称为 α -C,而 α -C 上的 H 原子即为 α -H。 α -H 受与之直接相连的官能团或取代基的影响,通常会表现出特殊的反应活性,即 α -H 比其他 H 原子的活性大,比较容易发生化学反应。



回答下列问题:

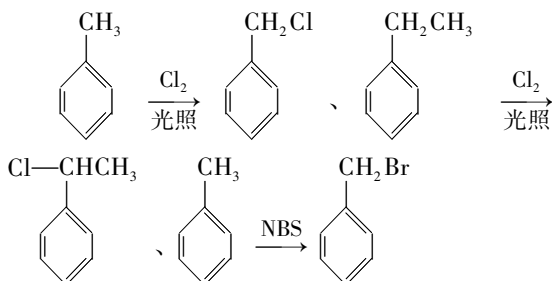
(1) A 的化学名称是____, A→B 新生成的官能团是____。

解析 A 为丙烯,烯烃和卤素单质通常发生加成反应,但在本例中光照条件下发生了取代反应,这条信息应引起注意。

答案: 丙烯 -Br(或溴原子)

2. 苯环侧链上的取代反应

苯环侧链上的 α -H 在一定条件下能发生取代反应,如:

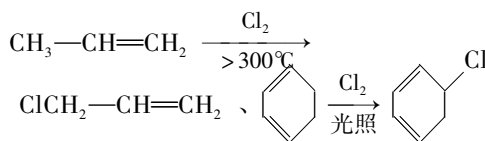


例 2 (2016 年新课标 III 节选) 端炔烃在催化剂存在下可发生偶联反应,称为 Glaser 反应:

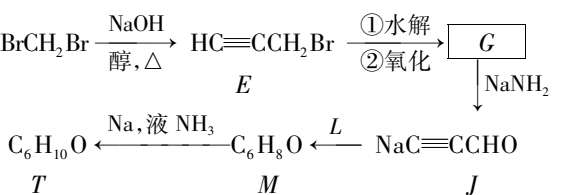
二、 α -H 参与的取代反应

1. 烯烃中 α -H 的取代反应

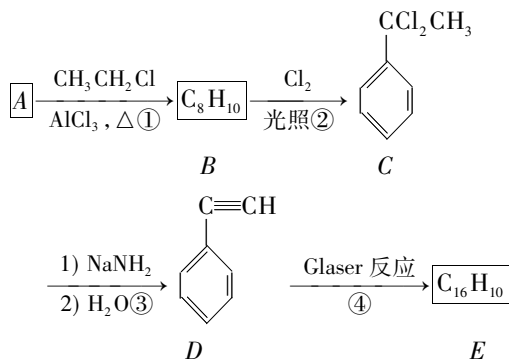
有机化学反应中,烯丙位的氢原子比较活泼,能够与卤素原子发生取代反应,如:



例 1 (2015 年重庆卷节选) 某“化学鸡尾酒”通过模拟臭虫散发的聚集信息素可高效诱捕臭虫,其中一种组分 T 可通过下列反应路线合成(部分反应条件略)。



$2R-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow{\text{催化剂}} R-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-R + \text{H}_2$, 该反应在研究新型发光材料、超分子化学等方面具有重要价值。下面是利用 Glaser 反应制备化合物 E 的一种合成路线:



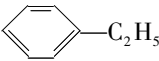
回答下列问题: (1) B 的结构简式为____, D 的化学名称为____。

(2) ①和③的反应类型分别为____、____。

解析 (1) B 与 Cl_2 在光照条件下反应生成 C, 根据 C 的结构简式、结合 B 的分子式, 可推得 B 是乙苯, 结构简式为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3$, 则 A 是

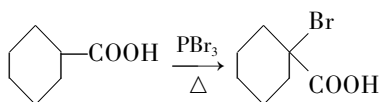
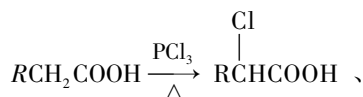
苯,根据 *D* 的结构简式可知 *D* 的名称为苯乙炔。

(2) ①是苯环上 H 原子被乙基取代,属于取代反应;③中产生碳碳三键,是卤代烃的消去反应。

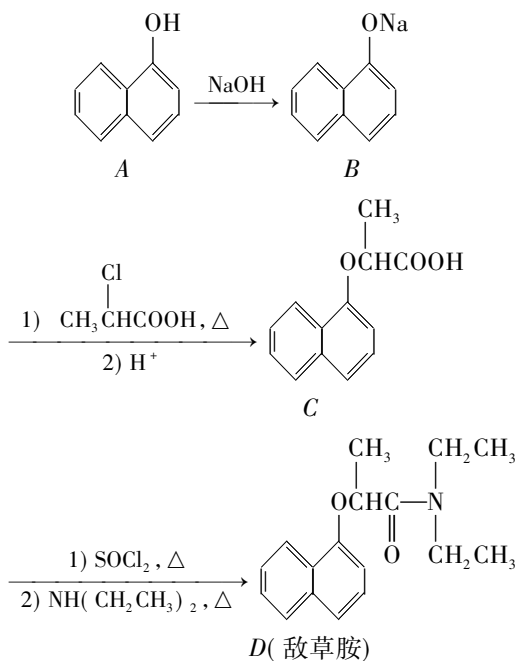
答案:(1)  苯乙炔;(2) 取代反 消去反应

3. 羧酸中 α -H 的取代反应

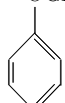
羧酸 α -H 上的 H 受羧基的影响而表现出一定的活性,可被卤素取代生成卤代酸,如:



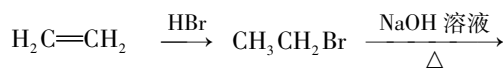
例 3 (2011 年江苏卷节选) 敌草胺是一种除草剂。它的合成路线如下:



回答下列问题:

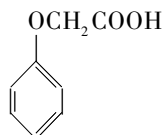
(5) 已知: $RCH_2COOH \xrightarrow[\Delta]{PCl_3} RCH(Cl)COOH$, 写出以苯酚和乙醇为原料制备  的合成路线流程图(无机试

剂任用)。合成路线流程图例如下:

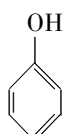


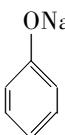
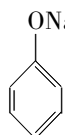
CH₃CH₂OH

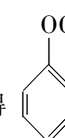
解析 按照逆向分析法,目标产物需由



和 C₂H₅OH 发生酯化反应得到,

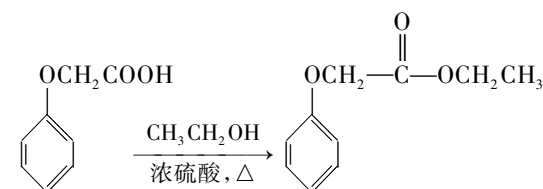
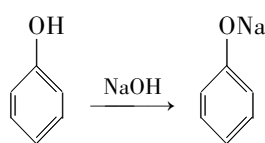
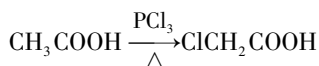
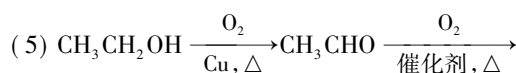
借鉴本题流程中 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 的信息,可用  与

NaOH 反应生成 ,再由  与

 ;而要合成

ClCH₂COOH,可用 C₂H₅OH 连续氧化得到 CH₃COOH,再根据已知信息用 CH₃COOH 与 PCl₃ 反应得到。整理可得合成路线。

答案:

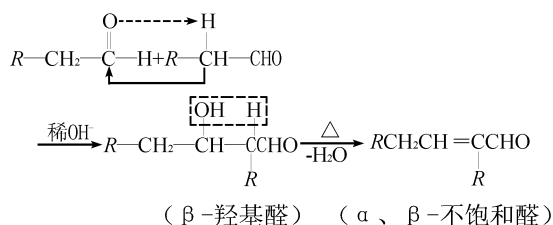


三、 α -H 参与的缩合反应

1. 羟醛缩合反应

羟醛缩合反应,即中学阶段常说的“醛醛加成反应”,是指含有 α -H 的醛分子与另一分子的醛在碱性条件下先发生加成反应生成 β -羟基

醛,再发生消去反应生成 α 、 β -不饱和醛的反应。通过羟醛缩合,在分子中形成了新的碳碳键,增长了碳链。其反应原理如下:



例 4 (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:

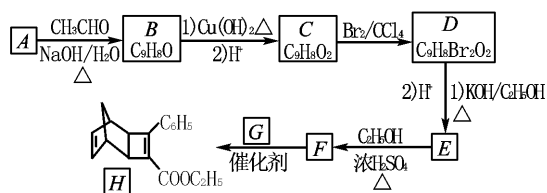
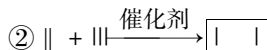
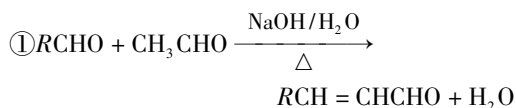


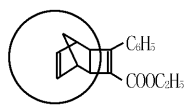
图 1

已知:



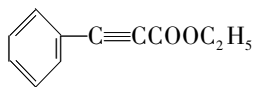
回答下列问题: (1) *A* 的化学名称为_____。

解析 用逆推法进行分析,因 *G* 为甲苯的同分异构体,由已知信息 ② 可知,产物 *H*



左侧圆圈内的结构来自 *G*,则

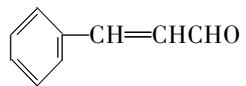
G 的结构简式为 , *F* 的结构简式为



为 ;从而可知, *E* 的结构简

式为 ;由反应条件可知, *D* $\rightarrow$ *E* 的反应为消去反应,结合 *D* 的分子式可知, *D* 的结构简式为 ; *C* 的结

构简式为 , *B* 的结构简式为



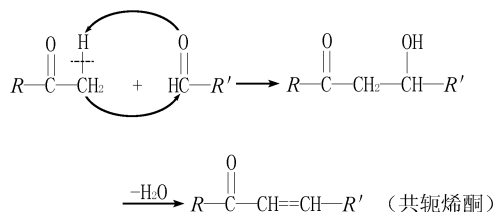
;再结合已知信息 ① 可知,

A 的结构简式为 , 名单为苯甲醛。

答案: 苯甲醛

2. 甲基酮的缩合反应

甲基酮中的 α -H 可以与羰基化合物发生加成反应,然后再发生消去反应,得到共轭烯酮的结构。其反应原理如下:



例 5 (2013 年新课标 I 节选) 查尔酮类化合物 *G* 是黄酮类药物的主要合成中间体,其中一种合成路线如下:

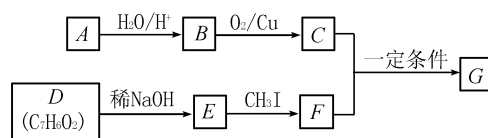


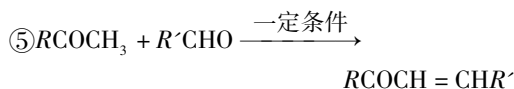
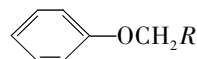
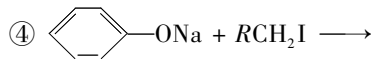
图 2

已知以下信息:

① 芳香烃 *A* 的相对分子质量在 100 ~ 110 之间,1mol *A* 充分燃烧可生成 72 g 水。

② *C* 不能发生银镜反应。

③ *D* 能发生银镜反应、可溶于饱和 Na_2CO_3 溶液、核磁共振氢谱显示有 4 种氢。



回答下列问题: ►

深度复习之工艺流程题材料整合策略

福建省泉州市第七中学 362000 陈吴萍

工艺流程题几乎是近几年高考的必考题型。因此,流程题的复习是高三复习的重点,也是难点。教师可根据流程题考点设置的知识涵盖范围较固定,考查落点经常也是有规律可循等特点,整合复习内容和复习形式,实现深度复习。

在前期复习中,学生形成了与流程题解答相关知识“点”的积累,随后形成“面”的认识,初步具备分析解答常规流程题的实力,可以进入深度复习环节。

工艺流程题深度复习时段可选择典型流程题如高考题、阶段考试、省质检、市质检试题。课堂教学组织形式采用问题式教学法,小组自主探究,在课堂教学过程中,组织学生对每个案例中的流程题涉及的要点进行对比分析、问题重组、重设,以实现学生能力、素养的快速提升。

一、深度复习之流程对比分析要点

对于案例中的流程题的对比分析要点有:

1. 各流程核心任务是什么;各步骤的任务是什么;
2. 题中有哪些信息? 是文字、还是图表? 用在哪里? 怎么使用?
3. 流程中的试剂怎么选用?
4. 流程中的主反应是什么? 次反应是什么?

► (4) G 的结构简式为_____。

解析 根据 D 能发生银镜反应,说明 D 中含有醛基;可溶于饱和 Na_2CO_3 溶液,说明有酚羟基或羧基;结合核磁共振氢谱有 4 种氢和分子式 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2$,知 D 的结构简式为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$,由此推知 E 为 $\text{NaO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 、F 为 $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ 。根据信息①确定 A 的结构简式为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2$,结合框图中提供的反应条件,推知 B 为 $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 、C 为

5. 流程中用到哪些物质的分离提纯方法?

6. 流程中哪些物质可循环使用? 是否进行三废的处理回收?

对比分析之后,对成题中的设问点进行设问重组、重设。寻找提出问题的新角度并提出问题;思考流程进一步改进完善的途径或方法。教学中,一定要指导学生不能只是停留在做题的初级层次,而是要研究题目,对每一组流程题进行全方位的对比分析,综合能力才能实现质的飞跃。

二、深度复习之材料整合策略

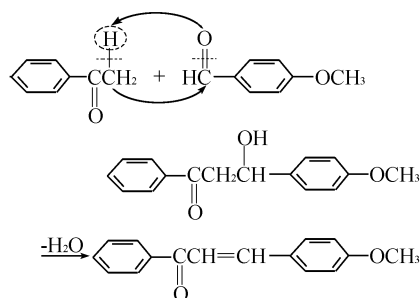
结合历年典型高考试题、各种阶段考试的试题以及当年的高考信息,确定材料整合的主题内容,展开材料收集。如:同种原料多种流程主题、一种产品多种制备方案主题、原料中某成份含量测定主题等。对不同主题进行材料整合、精心设计,有的直接展示成题,有的只提供流程图和关键信息。每个主题为一个案例,课堂教学中组织学生围绕案例中的流程题,系统展开分析、对比,寻找异同点及原因,进而对设问点进行重组重整、重新设计。

三、深度复习之材料整合案例及分析

材料的整合是实现深度复习任务关键环节。选取典型例题,进行有效的对比分析,是实现

$\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$,则由 C 和 F 合成 G 的流程图如下:

下:



(收稿日期:2017-12-22)