

# 例析高考试题中有机物 $\alpha$ -H 性质的渗透

鄢斌 张旋 罗显富

(重庆市第八中学校 重庆 401120)

**摘要:**对近三年全国各地高考化学卷中涉及有关  $\alpha$ -H 性质的试题进行了归纳和总结,梳理出脑文格反应、蒲尔金反应、麦克尔加成、酰基化反应等与大学基础有机化学联系的高频信息。从亲核加成、亲核取代两个角度分类阐述了与  $\alpha$ -H 相关反应的机理,并结合高中生的认知水平,同化出对应的简化模型;通过实例,结合中学化学教学实践,厘清了题目中与  $\alpha$ -H 相关反应的历程特点、解题关键点和解题思路,最后总结出了此类题目的解题策略和教学启示,为高中化学教学提供参考。

**关键词:**高考;有机合成; $\alpha$ -H;亲核取代;亲核加成

2021以来,高考试题中有机合成的难度明显提升,以碳骨架构建为基础的有机合成全路线层出不穷。课程标准指出:“有机合成的关键是碳骨架的构建和官能团的转化”,基于此,国内各版本高中化学教材均给出了具体实例,如“羟醛缩合”“第尔斯-阿尔德

反应”等。

在有机合成中,因官能团的诱导效应而被活化的  $\alpha$ -H 扮演着相当重要的角色,对合成新的碳链尤为重要。 $\alpha$ -H 相关性质在近三年高考中出现的频率非常高(见表 1),已成为高考热点之一,足以引起广大师生的重视<sup>[1]</sup>。

表 1 近三年高考试题中  $\alpha$ -H 性质的题目分布

	全国甲卷	全国乙卷	北京卷	天津卷	重庆卷	河北卷	山东卷	湖北卷	湖南卷	福建卷	浙江卷	江苏卷	上海卷	海南卷
2021 年			第 17 题	第 14 题	第 19 题	第 18 题			第 19 题	第 15 题				
2022 年	第 36 题		第 17 题		第 18 题	第 19 题	第 17 题	第 19 题	第 15 题	1 月 第 31 题	第 15 题			第 18 题
2023 年		第 36 题	第 17 题		第 18 题	第 12 题		第 17 题				第 23 题	第 18 题	

## 1 $\alpha$ -H 的定义及反应特点

有机化学反应是有机化合物分子中旧共价键断裂和新共价键形成的过程。共价键的极性越强,在反应中越容易发生断裂<sup>[2]</sup>。 $\alpha$ -H 往往极性较强,是发生有机化学反应的重要活性部位。

### 1.1 $\alpha$ -H 的定义及活性

在有机化学中,将与官能团直接相连的碳称为  $\alpha$ -C, $\alpha$ -C 上的氢称为  $\alpha$ -H。 $\alpha$ -H 以正离子解离下来的能力即为  $\alpha$ -H 的活性<sup>[3]</sup>。 $\alpha$ -H 的活性强弱取决于与  $\alpha$ -C 相连的官能团及其它基团的吸电子能力,总的吸电子能力越强, $\alpha$ -H 的活性就越强,如图 1 所示(图中 Z=—NO<sub>2</sub>,

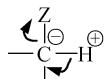


图 1  $\alpha$ -H 的电子偏移

$\text{—C}\equiv\text{O}$ ,  $\text{—C}\equiv\text{O—……,下同}.$

### 1.2 $\alpha$ -H 参与有机反应的特点

有机化学反应存在一个普遍规律,即极性共价键异裂产生带正、负电荷的基团,再与其他试剂进行反应,遵循正、负“交叉”结合的原则。 $\alpha$ -H 参与反应亦是如此,将含  $\alpha$ -H 的有机物简化为酸的形式即 HA(A 代表除 H 之外的基团)。反应过程可看作 HA 异裂为 H<sup>+</sup> 和 A<sup>-</sup>,然后与极性 π 键如羰基发生“正负相吸”式的亲核加成,或是与极性试剂发生类似复分解反应的“正负相吸”式的亲核取代(如图 2 所示)。

近三年高考试题:一是  $\alpha$ -H 参与醛、酮中羰基的亲核加成,包括脑文格反应、蒲尔金反应、麦克尔加成

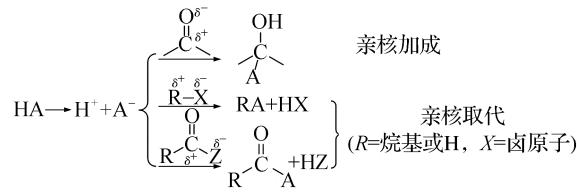
**基金项目:**重庆市教育科学规划课题“选课走班制背景下不同首选学科的化学教学差异性研究”(项目编号:K23YG1110047)阶段性研究成果。

**作者简介:**鄢斌(1987—),本科,中学高级教师,研究方向:中学化学教学;

张旋(1993—),硕士,中学一级教师,研究方向:中学化学教学;

罗显富(1993—),硕士,中学一级教师,研究方向:中学化学教学。

等;二是 $\alpha$ -H参与和卤代烃、酰基化合物的亲核取代,如酯或酮的羟基化、酰基化反应等(见表2).从表中数据可知,以上反应在近三年高考题中均有涉及,2022年更是覆盖多达15套试题,且每一种类型反应至少出现在两年的高考试题中.

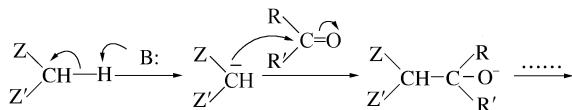
图2  $\alpha$ -H参与反应的简化模型表2 近三年高考试题与 $\alpha$ -H相关的反应分布

	脑文格反应	蒲尔金反应	麦克尔加成	羟醛缩合	酯的羟基化、酰基化反应	酮的烷基化、酰基化反应	$\alpha$ -H 卤代
2021年	北京卷17题 天津卷14题 福建卷15题	河北卷18题	北京卷17题			重庆卷19题	湖南卷19题
2022年	河北卷18题	北京卷17题	湖南卷19题	全国甲36题 湖南卷19题 河北卷18题 江苏卷15题 福建卷15题	湖北卷17题 山东卷19题	湖南卷19题 江苏卷15题 海南卷18题	山东卷19题 浙江卷1月31题
2023年	北京卷17题	海南卷18题		湖北卷17题	北京卷17题 河北卷12题	全国乙36题 河北卷12题 重庆卷18题	上海卷23题

## 2 高考试题中的 $\alpha$ -H

### 2.1 活性 $\alpha$ -H与亲核加成

活性 $\alpha$ -H可以被某些碱性试剂中和,生成给电子能力强的 $\alpha$ -C负离子, $\alpha$ -C负离子作为亲核试剂与底物发生加成反应,底物通常含羰基结构.反应起始如图3所示(图中B=碱性试剂、R=烷基或H,下同).

图3 活性 $\alpha$ -H参与亲核加成反应的机理(部分)

### (1)高考试题与Perkin(蒲尔金)反应

蒲尔金反应指在碱性催化剂(酸酐对应的羧酸盐)的条件下,芳香醛与酸酐反应生成 $\beta$ -芳基- $\alpha$ , $\beta$ -不饱和羧酸的反应<sup>[4]</sup>,反应的过程是酸酐的 $\alpha$ -H先被羧酸盐结合,生产 $\alpha$ -C负离子作为亲核试剂与芳香醛发生亲核加成,芳香醛为醛基与苯环直接相连,可避免发生醛自身的缩合.

因为酸酐两侧烃基相同,结合高中生的认知特点,可以将该反应历程简化为酸酐 $\alpha$ -C—H断裂与芳香醛的羰基进行不对称加成,然后进行羟基消除,再水解,最终产物为羧酸,其中 $\alpha$ 、 $\beta$ 碳上的烃基在反应过程中不变(如图4所示).

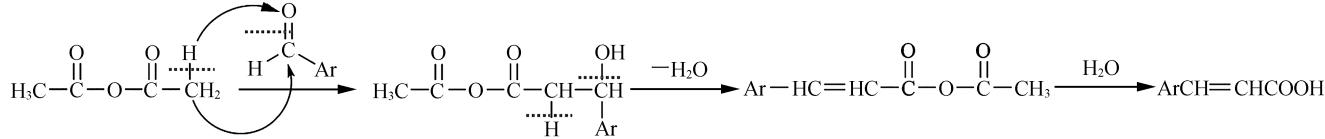


图4 Perkin反应的简化过程(以苯甲醛和乙酸酐为例)

例1 (2022年北京卷17题节选)碘番酸是一种口服造影剂,用于胆部X-射线检查.其合成路线如图5所示.

①A可发生银镜反应,A分子含有的官能团是\_\_\_\_\_.

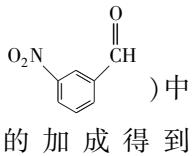
②B无支链,B的名称是\_\_\_\_\_.

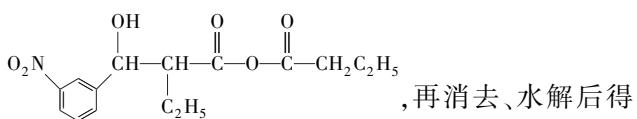
③E为芳香族化合物,E→F的化学方程式

是\_\_\_\_\_.

④G中含有乙基,G的结构简式是\_\_\_\_\_.

该题的难点在D+F→B+G,正是发生上述示例的蒲尔金反应.由①②及题目给出的信息不难得出D为丁酸酐,根据J的结构,结合E的不饱和度及E→F的反应条件,可逆推得到E、F分别为苯甲醛、邻硝基苯甲醛.

D( $\text{C}_2\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_5$ )的  $\alpha$ -H 与 E(  ) 中碳氧双键发生“正负结合”的加成得到



,再消去、水解后得

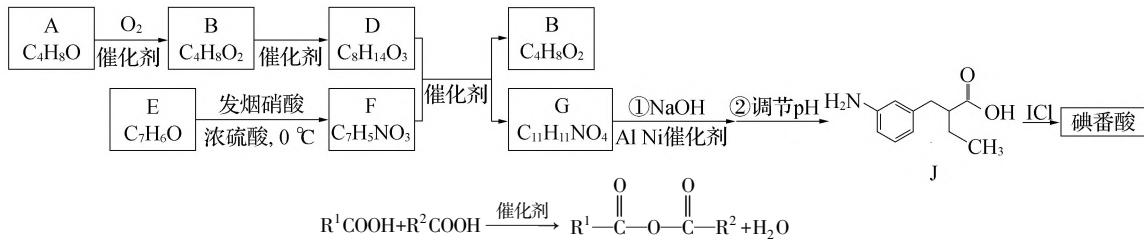


图 5

## (2) 高考试题与 Knoevenagel(脑文格)反应

脑文格反应是在弱碱(吡啶、一级胺、二级胺等)的催化作用下,醛、酮和含有活泼亚甲基的化合物发生的失水缩合反应<sup>[5]</sup>. 弱碱催化可以避免醛、酮的自身羟醛缩合,因此一般的醛、酮均可进行反应;活泼亚甲基化合物有足够的活泼氢,可以产生足够浓度的碳负离子进行亲核加成.

结合高中生的认知水平,可将反应历程简化为吸电子基(—CHO、—COR、—COOR、—CN、—NO<sub>2</sub> 等)的  $\alpha$ -C—H 断裂与醛、酮的碳基进行不对称加成再进

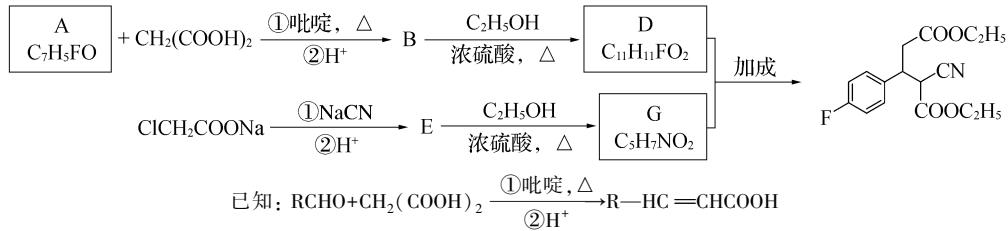
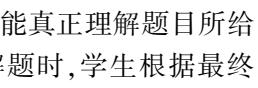
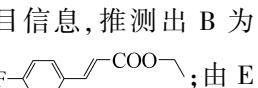
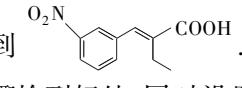
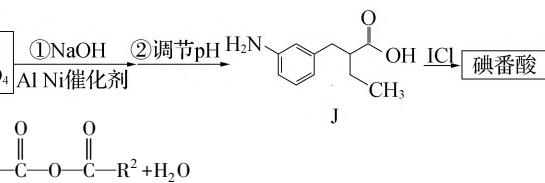


图 7

该题学生需要熟知  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  中  $\alpha$ -C—H 具有较强极性,可在碱性条件下断裂,然后与醛基发生“正负结合”的加成反应,由此才能真正理解题目所给的关键信息——脑文格反应. 解题时,学生根据最终产物的结构、A 的分子式及题目信息,推测出 B 为  ,经酯化得到 D:  ;由 E 可以发生酯化,推测 E 为  $\text{NCCH}_2\text{COOH}$ ,而 G 为  $\text{NCCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,因为 G 中的  $\alpha$ -C 分别连接氰基和酯基两个吸电子基团,故 G 中  $\alpha$ -C—H 具有较强极性而易断裂,与 D 发生迈克尔加成(下文详述)得到最终产物. 该题有两个难点:一是 B 的结构推测,二是 G 发生加成反应的理解,而对  $\alpha$ -H 活性的熟练理解无

到  . 该题把蒲尔金反应放在中间步骤恰到好处,同时设置了 4 个围绕该步骤的问题,作为本题关键点系统地考查了学生的分析与推测和归纳与论证等关键能力.



行羟基消除,在  $\alpha$ 、 $\beta$  碳之间形成  $\pi$  键(如图 6 所示).

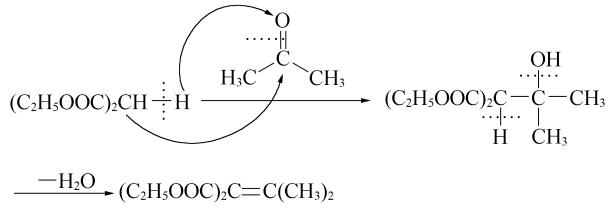
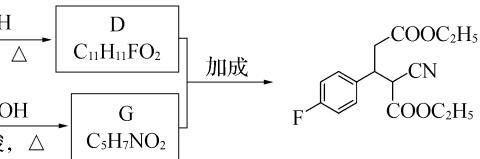


图 6 Knoevenagel 反应简化过程

**例 2** (2021 年北京卷 17 题节选)治疗抑郁症的药物帕罗西汀的合成路线如图 7 所示.



疑对解决以上难点大有裨益.

## (3) 高考试题与羟醛缩合反应

羟醛缩合反应指有  $\alpha$ -H 的醛和酮在催化剂作用下缩合形成  $\beta$ -羟基醛、酮的反应,催化剂可以是碱,如  $\text{NaOH}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$  等. 碱催化时,反应分三步进行,第一步碱结合  $\alpha$ -H 生成  $\alpha$ -C 负离子;第二步碳负离子进攻另一分子的羰基碳;第三步捕获氧负离子结合  $\text{H}^+$  生成  $\beta$ -羟基醛,若稍微受热, $\beta$ -羟基醛的  $\alpha$ -H 可在碱的作用下失水形成  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和醛、酮.

为便于高中生理解,可将该过程简化为一分子醛或酮断裂  $\alpha$ -C—H,另一分子醛或酮断裂羰基  $\pi$  键,然后以正、负结合的方式进行不对称加成得到  $\beta$ -羟基醛、酮(如图 8 所示). 在实际生产中,为了目标产

物的纯度,通常选择一种无  $\alpha$ -H 的醛和一种有  $\alpha$ -H 的醛、酮进行缩合,高考题也更青睐这种方式的缩合。

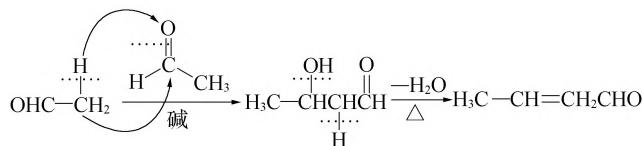


图 8 羟醛缩合反应的简化历程(以乙醛为例)

**例 3** (2023 年湖北卷 17 题节选) 碳骨架的构建是有机合成的重要任务之一。某同学从基础化工原料乙烯出发,针对二酮 H 设计了如下合成路线:

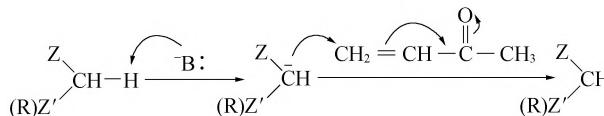
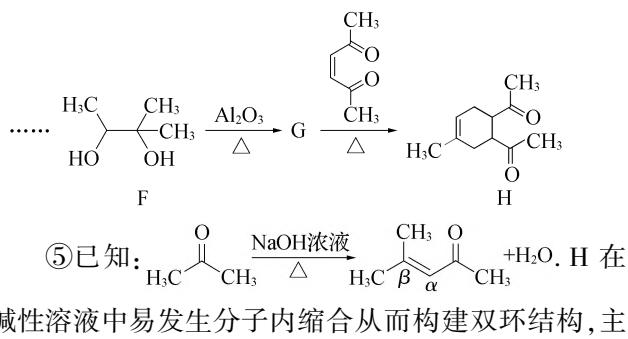


图 9 Michael 加成反应的反应机理

高中生可从断键的角度理解,给体的  $\alpha$ -C—H(极性较大)发生断裂,受体的  $\alpha$ , $\beta$ - $\pi$  键断裂,给体  $\alpha$ -C(负电性)与受体的  $\gamma$ -C(因诱导效应而显现一定正电性)连接形成新的碳链(如图 10 所示)。若给体的  $\alpha$ -C—H 为两种,则可能得到两种加成产物。

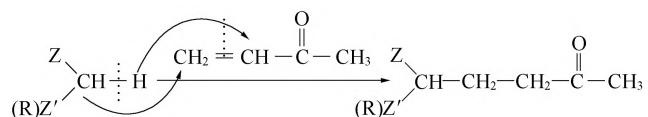
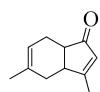


图 10 Michael 加成反应的简化历程

要产物为 I() 和另一种  $\alpha$ , $\beta$ -不饱和酮 J,J 的结构简式为\_\_\_\_\_。若经此路线由 H 合成 I, 存在的问题有\_\_\_\_\_ (填标号)。

- a. 原子利用率低
- b. 产物难以分离
- c. 反应条件苛刻
- d. 严重污染环境

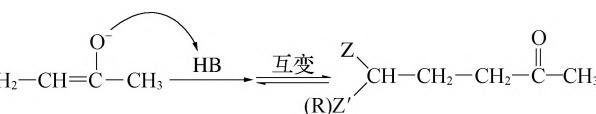
该题直接考查对羟醛缩合的理解,题中 H 的两个酮羰基均具有  $\alpha$ -H,因此可进行交互缩合,得出 J 为



;由于该缩合过程至少能得到两种产物,且两种产物性质相似且熔、沸点相近,故存在原子利用率低和产物难以分离的问题。

#### (4) 高考试题与 Michael(麦克尔)加成反应

Michael 加成反应在有机合成上极为重要,可用于合成 1,5-二官能团化合物,指能提供活性  $\alpha$ -H 的化合物(给体)与  $\alpha$ , $\beta$ -不饱和醛、酮、酯等(受体)发生 1,4-加成反应<sup>[6]</sup>,催化剂为催化量的乙醇钠、氢氧化钠等碱性试剂(如图 9 所示)。



当麦克尔加成反应与羟醛缩合反应串联起来的时候就产生了有机合成上著名的“罗宾逊成环反应”,后者最大的用处是用来合成维兰德-米歇尔酮<sup>[7]</sup>。这个酮则是类固醇类药物人工合成的基础,也是近现代许多多萜类天然产物人工合成的重要原料,比如可以用来合成抗癌药物紫杉醇<sup>[8]</sup>。

**例 4** (2022 年湖南卷 19 题节选) 物质 J 是一种具有生物活性的化合物。该化合物的合成路线如图 11 所示。

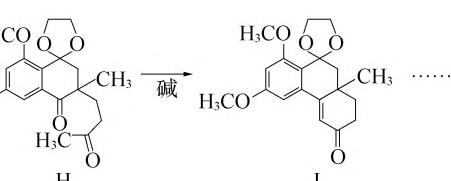


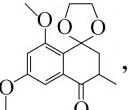
图 11

② F  $\rightarrow$  G、G  $\rightarrow$  H 的反应类型分别是\_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。

③参照上述合成路线,以 和 为原

料,设计合成 的路线(无机试剂任选)。

该题从 F 到 I 的三步反应均与  $\alpha$ -H 相关,F  $\rightarrow$  G 是酮的羟基化反应,G  $\rightarrow$  H 是麦克尔加成反应,H  $\rightarrow$  I

是羟醛缩合反应。对比 F 和 G 的碳数，结合 H 的结构，可推出 G 的为 ，而后 G 与  发生麦克尔加成反应得到 H，H→I 为环外酮羰基的 α-H 与环内酮羰基加成、消除后成环。结合以上分析，题③的合成路线如图 12 所示可逆向分析所得。

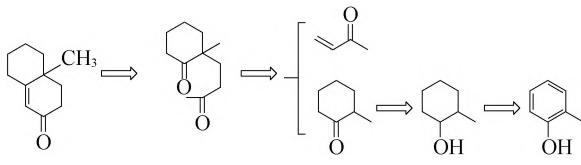


图 12

## 2.2 活性 α-H 与亲核取代

### (1) 高考试题与酯的烃基化、酰基化反应

酯的烃基化、酰基化反应指在强碱(二异丙基氨基锂、三苯甲基钠等)催化下，酯的活性 α-H 被烃基、酰基取代的反应<sup>[9]</sup>。此类反应的第一步是强碱夺去酯

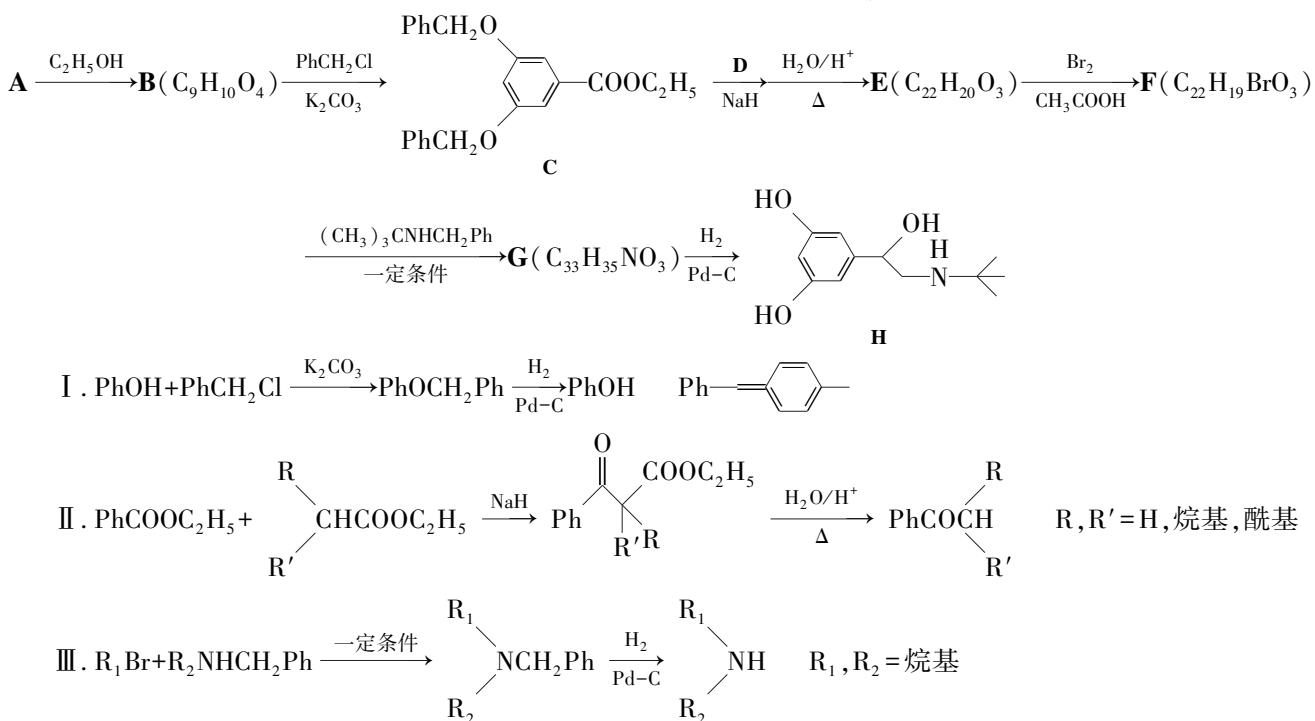
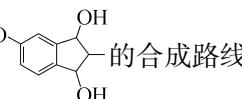


图 14

③D 结构简式为 \_\_\_\_\_；E→F 的化学方程式为 \_\_\_\_\_。

⑤根据上述信息，写出以 4-羟基邻苯二甲酸二乙酯为主要原料制备  的合成路线。

该题的关键是学生能理解并运用信息，尤其是

的 α-H，生成的 α-C 负离子作为亲核试剂进攻卤代烃的 α-C 或酰基的羰基碳(如图 13 所示)。

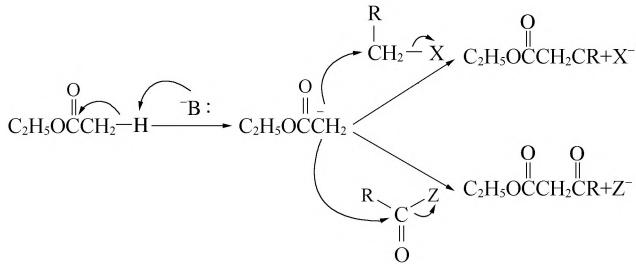
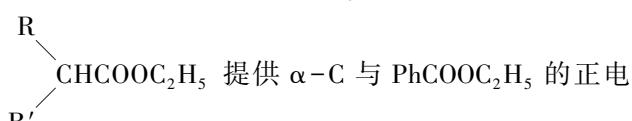


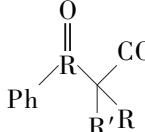
图 13 酯烃基化、酰基化的反应简化历程

在酯的烃基化过程中，酯的 α-C 负离子进攻并连接卤代烃的 α-C 与卤原子断裂并离去是同时进行的，该反应是两个分子完成的协同反应。苯基卤代烃和烯基卤代烃等因卤原子参与形成大 π 键，并不适于发生该烃基化反应。

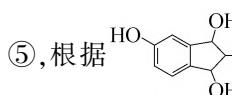
例 5 (2022 年山东卷 19 题节选) 支气管扩张药特布他林 (H) 的一种合成路线如图 14 所示。

II. 信息 II 中，PhCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> 中无 α-H，故由



性羰基碳形成 ，然后经水解、脱

羧得到  $\text{PhCOCH}_2\text{R}'$ 。该题的难点 C→E 的转化,根据反应条件,可知该过程为酯的酰基化、水解、脱羧(信息 II)。由 E 比 C 少 1 个碳原子、1 个氧原子,可推测 D 为乙酸酯  $\text{CH}_3\text{COOR}$ ,反应过程如图 15a 所示,结合信息 II 给出为乙醇酯,故 D 为乙酸乙酯。同理,对于问题

⑤,根据  中五元环中两个羟基的位置,可以推测 4-羟基邻苯二甲酸二乙酯中的酯基作为受体进行了酰基化反应,由烃基部分还有 2 个碳,说明给体应该为丙酸乙酯;由于酚羟基在酰基化过程中要与碱性催化剂作用,故先考虑将酚羟基苄基化,逆向推导过程如图 15b 所示。

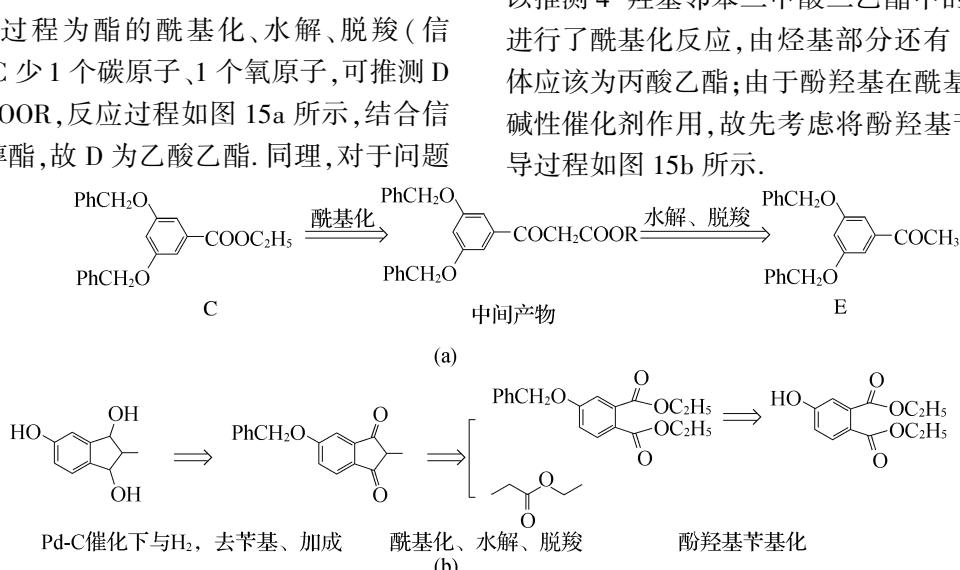


图 15 C→E 的推导过程(a)和逆合成思路(b)

## (2) 高考试题与酮的烃基化、酰基化反应

酮羰基  $\alpha$ -H 的活性较之酯的  $\alpha$ -H 更强,与酯类似,可以发生烃基化和酰基化反应(如图 16 所示),也均表现为亲核取代反应。

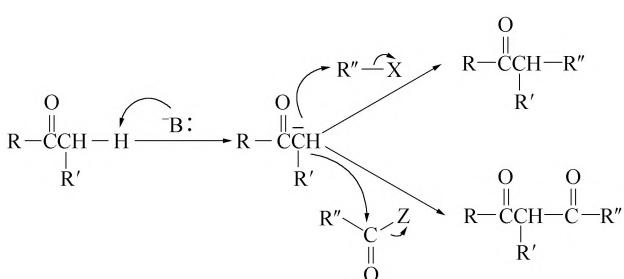


图 16 酮烃基化、酰基化的反应简化历程

与酯不同的是,无论在烃基化还是酰基化过程中,酮本身的羟醛缩合都会进行竞争。因此,通常使用足量的强碱(氨基钠、氢化物、三苯基钠等)将酮迅速转变为  $\alpha$ -C 负离子,再加入烃基化和酰基化试剂。而对于不对称酮,在进行烃基化和酰基化时,工业上可通过控制反应条件、及时馏出等方式调节产物的比例,也具有相当大的实用价值。

**例 6** (2022 年海南卷 18 题节选) 黄酮哌酯是一种解痉药,可通过如下路线合成(如图 17 所示)。

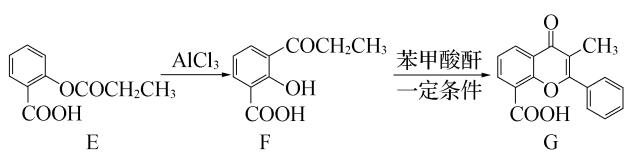
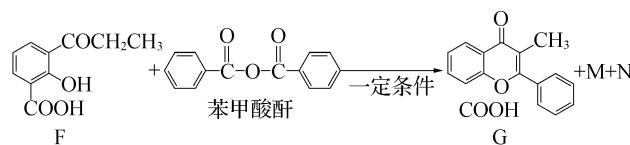


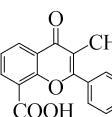
图 17

⑥写出下列 F→G 反应方程式中 M 和 N 的结构简式 \_\_\_\_\_、\_\_\_\_\_。



该题着重考查了学生对 F→G 的理解,该过程可以理解为两步反应,首先便是 F 与苯甲酸酐发生酮的

酰基化反应得到  和苯甲酸,然后酚羟基与

羰基进行亲核加成、消除得到  和  $\text{H}_2\text{O}$ ,因此

M、N 分别为苯甲酸和水。

## 3 小结与启示

有机化学反应能够很好地体现“结构决定性质”的化学学科内涵,在教学过程中,教师必须给学生传递三种思想:其一,共价键的极性影响着有机化合物中化学键的活性,有机化合物的官能团及其邻近的化学键往往是发生化学反应的活性部位;其二,有机反应常以“正负结合”的方式断裂并形成新的化学键;其三,有机反应机理虽然复杂,但是往往可以从断键的角度简化为相应的模型。

要快速破解题目所给信息,教师须理解  $\alpha$ -H 参与相关反应的详细机理,并将其转化为科学的、高中

# 酸碱中和滴定的突变范围一定是4.3~9.7吗?

张 强 张典俊

(合肥市第一中学 安徽 合肥 230601)

**摘要:**酸碱中和滴定的突变范围是酸碱中和滴定曲线的重要参数,可用于指导选择指示剂并辅助判断滴定终点,从酸碱中和滴定的几种常见类型出发,诠释了突变范围的计算方法和影响因素,以期对教师的教学提供一定的启发和借鉴。

**关键词:**酸碱中和滴定;突变范围;计算方法;影响因素

现行几种不同版本的高中化学选择性必修1《化学反应原理》教科书对酸碱中和滴定突变范围的介绍不尽相同,人教版教材在滴定曲线图中标记了突变范围,苏教版教材不仅在滴定曲线图中标记了突变范围,还给出了突变范围值4.3~9.7,而鲁科版教材未提及突变范围<sup>[1-3]</sup>。教师在教授滴定曲线的相关知识时,对于突变范围也常常一语带过,不做深入探讨。学

生在学习中难免会产生如下困惑,如:酸碱中和滴定的突变范围值是如何计算得到的?突变范围一定是4.3~9.7吗?哪些因素会影响突变范围?笔者结合具体实例,做出几点诠释。

## 1 厘清滴定终点与化学计量点

酸碱中和滴定的滴定终点是指在滴定过程中,当观察到指示剂发生变色,停止向待测液中继续滴加标

**基金项目:**安徽省2022年度教育信息技术研究课题“基于智慧课堂的高中化学实验教学模式研究”(项目编号:AH2022093);安徽省2023年度教育科学研究课题“‘两次倒转’在高中化学单元活动设计与实施中的应用研究”(项目编号:JK23089)。

**作者简介:**张强(1982—),硕士,中学一级教师,研究方向:高中化学教学研究。

**通讯作者:**张典俊(1983—),本科,中学高级教师,研究方向:高中化学教学研究。

学生能够接受的简化模型。 $\alpha$ -H参与反应的解题思路一般是:坚守正负结合的总原则,先分析正负电荷的分布情况,再 $\alpha$ -C—H发生断裂,正电性的 $\alpha$ -H与受体负电性基团相连, $\alpha$ -碳负离子与受体正电性基团形成新的碳骨架。在此基础上分析所给实例,就能准确理解反应的发生位点,再经同化、内化,最后迁移到新的试题情境中。

新高考强调以情境为载体,考查学生学科核心素养的发展。那么,新的合成情境和新信息的理解及应用将是未来高考的必考点,略高于高中教材边界的大学知识的下移也会更为频繁,同时这些也是学生的一大难点。鉴于此,依据先行组织者策略<sup>[10]</sup>,教师在平时的新课教学中就要有意识地将相关知识发散拓展,与高考同频,更是跨学段的融通。在高三复习有机合成介绍羟醛缩合时,引导学生认识 $\alpha$ -H的活性,对该反应从“正负结合”的角度对化学键的变化做深入分析,循序渐进,逐步深入,上位同化出与 $\alpha$ -H相关的更多的反应,并建立相应的“断键-成键”的简化模型,为学生解决此类题目提供脚手架,最后在高考真题练

习中具身体验<sup>[11]</sup>。

## 参考文献:

- [1]周洪林,伏兴.例析高考化学卷中的羰基加成类试题[J].化学教学,2014(11):67-72.
- [2]杜宝山.普通高中教科书·化学(选择性必修3):有机化学基础[M].北京:人民教育出版社,2020.
- [3]~[6],[9]邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,裴坚.基础有机化学[M].北京:北京大学出版社,2016.
- [7]吕以仙.有机合成基础(第七版)[M].北京:人民卫生出版社,2008.
- [8]朱浩然.氮杂半冠醚手性配体在催化6-甲基-4-羟基-2-吡喃酮的不对称Michael加成反应中的应用研究[D].郑州大学,2017.
- [10]房雨晴,姜建文,陈水亮.基于奥苏贝尔学习理论对人教版和鲁科版高中化学教材“化学键”的比较及建议[J].化学教育(中英文),2022,43(11):12-20.
- [11]鄢斌,黄琦,陈前龙.基于具身认知理论的定量探究思维模型构建——以“中和反应反应热的测定”为例[J].化学教学,2023(01):52-57.

(收稿日期:2024-07-03)