

化学

# 浅谈有机推断题中常见的活泼α-H相关反应

北京大学附属中学教师 杨晋焱

(续3月8日第1689期)

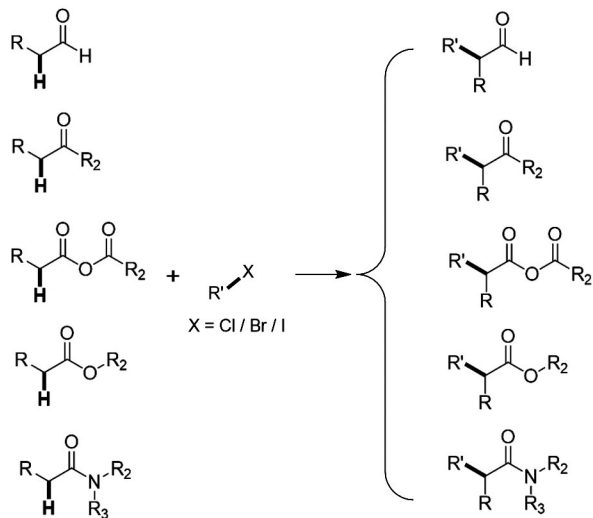
## 三、关于活泼α-H相关反应的拓展认识

由以上的分析可以看出,构建碳骨架是有机合成中最重要且基础的环节,但同学们“天然的”缺乏相关知识,那自然就成为有机推断题考查中的良好延伸点和易错点。这其中,类羰基的活泼α-H的相关反应由于形式相对简明、应用非常广泛,成为有机推断大题中一直以来广受青睐的考点。无论是以补充资料的形式出现(如2021年17题),或是不提供补充资料,只用题干信息“搭积木”来推断物质(如2022年17题),都是这类反应的直接应用。如果同学们能对其有一定了解,在处理这类题目时一定可以更得心应手,提速增效。因此对于中等程度及以上的同学,拓展学习一类羰基化合物的活泼α-H相关反应是很有必要的。

### 1. 类羰基的活泼α-H相关反应的共同特点

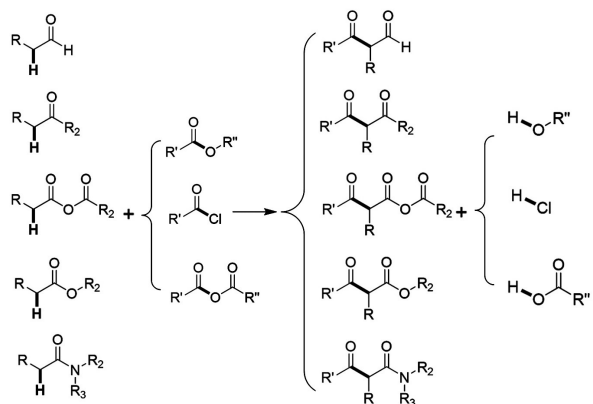
在这里,我们省略掉更多复杂的背景,请同学们先接受这样一个基本的结论:羰基,以及类似羰基的官能团(具体什么样是“类似”下文再展开),它的α-C就可以视作一个很好的“C”,相应的这根C-H键就可以对各种“C”进行取代或加成。

关于取代反应的例子,我们先来看最简明的情况:与卤代烃反应。如下图所示:



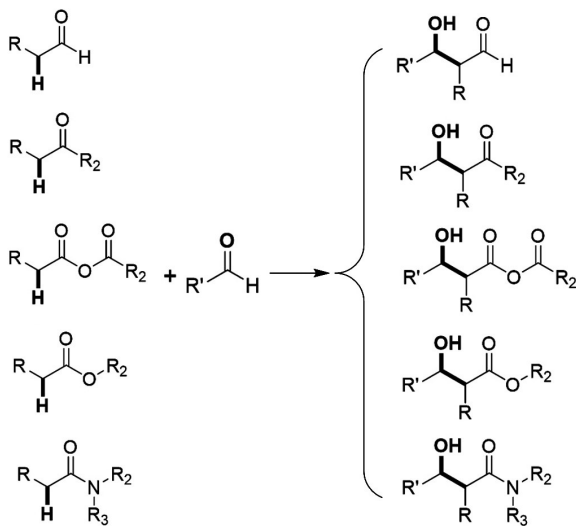
同学们可以看到,这一组反应非常简明。第二个反应物的碳卤键提供的就是用来被取代的“C”,反应的副产物自然是另一组“正负组合”得到的卤化氢(HX)。

这类取代反应还有另一种情况,第二个反应物选用的是羧酸衍生物,大家最熟悉的是酯,其他常见的还有酰氯和酸酐,如下图所示:



这一组反应形式上比卤代烃的反应复杂了一些,但同学们冷静观察,不难看出这仍然是简单的“正负组合”,相应的反应另一个副产物就是醇、氯化氢或者羧酸。

再举加成反应的例子如下图所示:

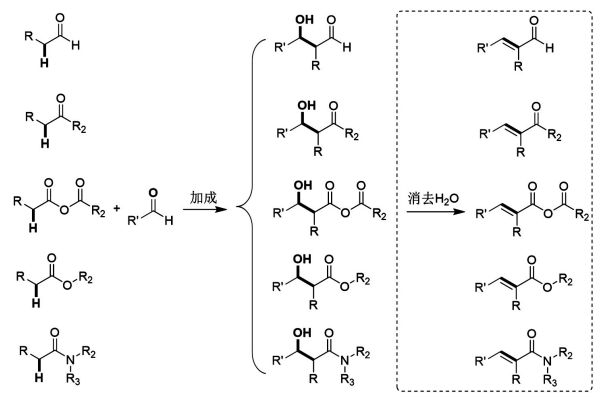


同学们一定已经看出了这些反应的共同点,其实就是对于碳氧双键进行了简单的加成,又是一个“正负组合”。那么同学们一定也想到了,第二个反应物不一定是醛类物质,酮类物质显然也是可以的,大家可以试试自己写出对应的产物。其实还可以更进一步,这里第二个反应物的羰基提供的就是用来被加成的“C”,那么其他类型C原子与杂原子形成的双键当然也可以进行该反应,比如“C=N”双键也可以,请有兴趣的同学自己尝试写出反应。

### 2. 此类加成反应的后续变化

如果活泼α-H进行了取代反应,那么通常反应就到此为止了,而如果活泼α-H进行的是加成反应,那么很可能还有后续的反应,通常是消去(一般消去H<sub>2</sub>O)或者取代(一般脱水缩合)。

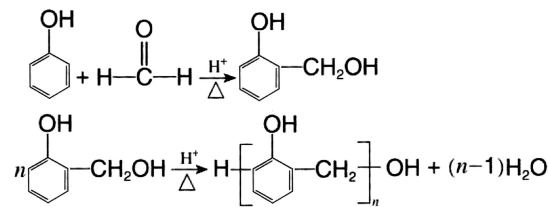
其中消去反应比较简明,产物为碳碳双键与羰基相邻的α,β-不饱和类物质,很多时候题目中都会跳过中间产物,直接得到消去后的产物,理解这一步反应对同学们的有机推断很有帮助。



加成后接着进行取代反应的情况我们遇到的会比较少,一个类似的例子是同学们熟悉的酚醛树脂的第二步反应。截取人教版选择性必修三的一段如下,同学们请尝试类比这两种反应第一步的共性,并理解第二步的脱水缩合。

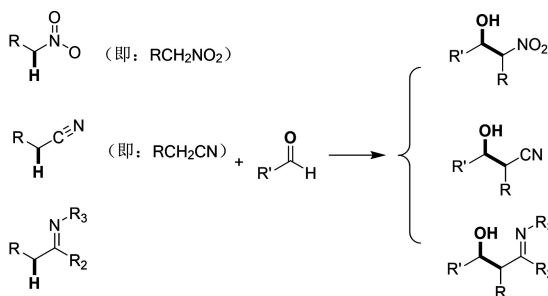
实验结果表明,苯酚与甲醛在酸或碱作用下均可发生缩聚反应生成树脂。在酸催化下,等物质的量的苯酚与甲醛反应,苯酚邻位或对位的氢原子与甲醛的羟基加成生成羟甲基苯酚,然后羟甲基苯酚之间相互脱水缩合成线型

结构的高分子。



### 3. 提供“羰基”的化合物的变式

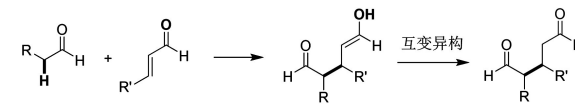
以上例子中,负责提供活泼α-H的物质都是同学们较熟悉醛、酮、羧酸衍生物等物质,其实这类反应里,提供活泼α-H的物质还可以进一步拓展,羰基并不是必须的,必须的只是“C原子与杂原子的不饱和键”。我们以加成反应为例,做简单的举例如下:



相应的,后续也可以进行消去H<sub>2</sub>O形成碳碳双键的步骤。

### 4. 被加成的反应物的变式——1,4加成

与我们课内所熟悉的1,3-丁二烯的1,4加成反应类似,被加成的反应物也可以是连接着碳碳双键的α,β-不饱和羰基化合物,与第一个反应物的活泼α-H发生1,4加成反应,但该反应的形式有一点点特别之处,如下图所示:



可以看出,该反应第一步就是同学们熟悉的1,4加成,只是这类碳碳双键直接连着羟基的物质(它们叫做烯醇)通常都是不稳定的,会自发的互变异构变为醛或酮,反应并不会停在中间这一步。于是从整体上看,反应本质是1,4-加成反应,但是形式上却是“3,4-加成”反应,好像是单单加成了碳碳双键,非常有趣。

通过以上的介绍和类比,同学们一定已经发现这些“类羰基化合物的活泼α-H”的相关反应其实并不神秘,他们形式上非常相似,只要将这个α-C看做一个“C”就可以较轻松的理解这一系列反应。理解它们,并在平时的训练中遇到时不断复习这种思路,对于日后有机推断题的推理结构或理解补充资料都有很好的效果,提高解题速度,提升解题准确率。

最后,文中所举的例子虽然看起来大同小异,但其实是在有机化学发展的历史上,它们是很多科学家百年来的智慧与努力的结晶,其中每一个具体的小例子很可能都有一个响当当的名字,比如“羟醛缩合”“克莱森酯缩合反应”“亨利反应”“蒲尔金反应”等,同学们在高中阶段能够粗浅的了解他们的共性就足够了,若将来有兴趣学习相关专业,还可以仔细研究这些反应的内涵,深入地感受有机化学的魅力。

(续完)