

浅谈有机合成碳链增长与减少的反应

晏 雄*

(浏阳市第一中学, 湖南浏阳 410300)

摘要: 有机物碳链增长与减少知识在中学化学教材中没有涉及, 在考试大纲中也无具体要求。高考有机合成题中常以信息形式提示, 但学生总感到陌生与困惑。通过对近几年高考题分析, 整理出有机合成题中五种常见的碳链增长反应与一种常见的碳链减少反应。教师以信息形式让学生阅读并仿写有机合成方程式, 从而提高复习效率。

关键词: 碳链增长; 碳链减少; 有机合成; 高考试题; 活泼 α -H

文章编号: 1005-6629(2017)7-0084-03

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

有机合成题是高考试题中的常见题型, 同时也是高考的热点与难点。有机合成工业有两条主线: 一条是碳骨架的构建, 包括碳链的增长、减少、异构、成环、开环等反应; 另一条是官能团的形成与转化。在教学中往往以官能团为中心, 对官能团的引入、转变、增减和消除复习总结较多, 而对有机物碳链的增长与减少涉及较少。尽管在这类题中会有信息提示, 但学生遇到时依然很陌生总感到不是那么得心应手。故而, 对高考有机合成题中常见的碳链增长与减少反应进行整理、归纳, 以提高复习效率。

1 有机合成题中常见的碳链增长反应

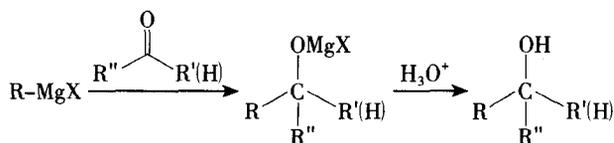
1.1 与格氏试剂的反应

“格氏试剂”是含卤化镁的有机金属化合物(在常温下把镁屑放在无水乙醚中, 滴加卤代烷, 卤代烷与镁作用生成的有机镁化合物, 该化合物不需分离即可直接用于有机合成反应), 是一类亲核试剂, 在有机合成中应用十分广泛。一般先加成后水解是制备醇的一种方法。近四年部分高考试题中有机物与格氏试剂的反应统计见表 1。

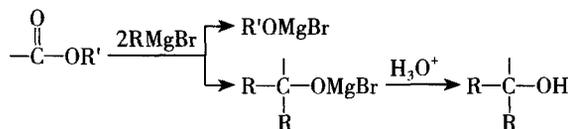
表 1 近四年部分高考试题中有机物与格氏试剂的反应统计

试题	2015 年山东 理综 34.(12 分)	2014 年四川 理综 10.(16 分)	2013 年江苏 化学 17.(15 分)
知识点	格氏试剂与环氧乙烷加成	格氏试剂与酯的反应	格氏试剂与酮的反应

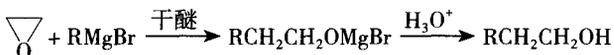
格氏试剂与醛、酮发生亲核加成反应再水解成相应的醇:



格氏试剂(2mol)与酯发生亲核加成再水解生成相应的醇:



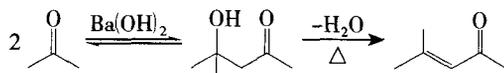
格氏试剂与环氧乙烷发生亲核加成反应再水解生成相应的醇:



1.2 醛或酮与有活泼 α -H 的醛、酮或酯的加成

利用醛酮的加成反应来增长碳链。醛酮的 $\text{C}=\text{O}$ 双键中, 氧原子的电负性大于碳原子, 因此碳氧双键是极性共价键, $\text{C}=\text{O}$ 中的 π 键很容易断裂, 与有活泼 α -H 的分子的加成反应, 用于醛酮碳链的增长。如: 在稀碱的作用下, 两分子含有 α -H 的醛或酮可以相互加成, 生成 β -羟基醛或酮的反应, 称为羟醛(或醇醛)缩合。生成的 β -羟基醛或酮在加热下易失水, 生成 α, β -不饱和醛或酮。

例如: 两分子丙酮加成失水后生成 4-甲基-3-戊烯-2-酮。



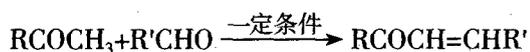
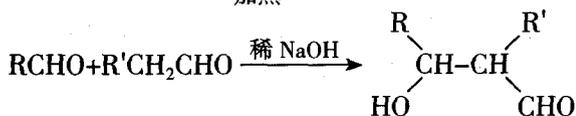
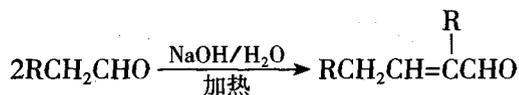
* E-mail: yanxionguser@126.com.

在近几年高考有机合成题中应用频率最高。近四年部分高考试题中醛或酮与有活泼 α -H 的醛、酮或酯的加成反应统计见表 2。

表 2 近四年部分高考试题中有机物发生羟醛(醇醛)缩合反应统计

试题	知识点	试题	知识点
1. 2015 新课标理综 II 38.(15 分)	甲醛与乙醛加成	7. 2013 天津化学 8.(18 分)	丁醛的自身缩合
2. 2015 北京理综 25.(17 分)	苯甲醛与乙醛缩合	8. 2013 重庆理综 28.(15 分)	苯甲醛与丙酮缩合
3. 2015 浙江理综 26.(10 分)	苯甲醛与酯缩合	9. 2013 海南化学 18.(14 分)	苯甲醛与乙醛的缩合
4. 2015 福建理综 32.(13 分)	苯甲醛与乙醛先加成后消去	10. 2013 四川理综 10.(17 分)	羰基酯与醛的加成
5. 2014 山东理综 34.(12 分)	芳醛与乙醛先加成后消去	11. 2016 北京理综 25.(17 分)	乙醛的自身缩合
6. 2013 新课标理综 138.(15 分)	芳醛与芳酮缩合	12. 2016 上海化学九.(13 分)	丁醛的自身缩合

有多个活泼 α -H 的试剂反应可能出现多个中间产物, 导致产物不纯产率不高, 如果两试剂都含有活泼氢还可能产生交叉缩合的产物, 也使产物不纯产率不高。所以在反应时往往需要受体不含活泼氢的芳香醛、甲醛或者受体和供体相同时才能保证产物的纯净和产率。考题所给予的信息中一般都不会出现多个活泼 α -H, 如:



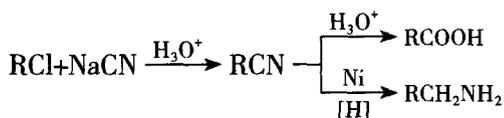
1.3 与氰化物反应

醛、甲基酮或少于 8 个碳原子的环酮中的 C=O 双键都可以与 HCN 加成, 主要生成 α -羟基腈, 生成的 α -羟基腈在酸性条件下很容易水解为 α -羟基酸。在浓硫酸催化下脱水, 进而可转化为 α, β -不饱和的酸。

例如:



也可以是卤代烃与 NaCN 发生取代反应再水解为羧酸或加氢还原为胺。



该反应在高考有机合成题中常用于引入羧基

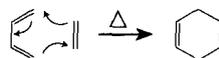
或氨基或用于合成 α, β -不饱和的酸。近四年部分高考试题中有机物与氰化物反应统计见表 3。

表 3 近四年部分高考试题中有机物与氰化物的反应统计

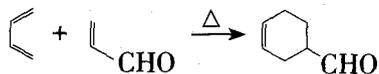
试题	2016 新课标理综 II 38.(15 分)	2015 江苏化学 17.(15 分) 2014 江苏化学 17.(15 分) 2013 山东理综 33.(8 分)	2013 北京理综 25.(17 分)
知识点	酮与 HCN 的亲核加成	卤代烃与 NaCN 的取代反应	醛与 HCN 的亲核加成

1.4 合成不饱和六元环的狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder) 反应

共轭双烯与亲双烯体(碳碳双键)生成环己烯的反应。狄尔斯-阿尔德反应可以合成带有不饱和键六元环或桥环化合物, 是有机化学合成反应中非常重要的碳碳键形成的手段之一, 也是现代有机合成里常用的反应之一。该反应条件所需条件不苛刻, 只需加热便可进行。



亲双烯体上带有吸电子基可以更好地进行, 以此制备含侧链官能团的六元环, 侧链上的官能团还可以进行其他碳链增长的反应。



该反应在高考有机合成题中常用于合成不饱和和键六元环或桥环化合物。近四年部分高考试题中有机物发生狄尔斯-阿尔德反应统计见表 4。

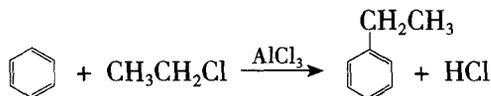
表 4 近四年部分高考试题中有机物发生狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder) 反应统计

试题	2014 北京理综 25.(17 分)	2014 新课标理综 II 38.(15 分)	2015 山东理综 34.(12 分)
知识点	共轭双烯的自身加成	共轭双烯合成立方烷	共轭双烯合成环己烯酮

1.5 苯环上引入含碳取代基的反应

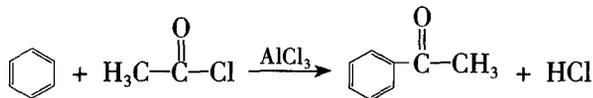
苯环上引入含碳取代基主要有三类: 引入烷基、制备芳酮或芳醛。

傅-克烷基化反应: 氯乙烷在三氯化铝催化下与苯发生取代反应, 生成乙苯, 放出氯化氢。凡在有机化合物中引入烷基的反应, 称为烷基化反应。

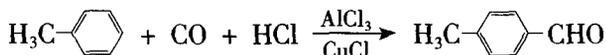
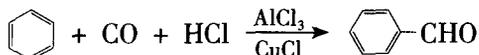


AlCl_3 是傅-克反应的催化剂, 起的是路易斯酸的作用, FeCl_3 、 BF_3 、 HF 等也可作为催化剂。

傅-克酰基化反应: 在路易斯酸催化下, 酰氯或酸酐等与芳烃能发生与烷基化相似的取代反应。例如苯与酰卤或酸酐在三氯化铝的催化下反应生成芳酮。



Gattermann-Koch 反应: 环上带有活化基团(如甲基、甲氧基等)的芳烃通过一氧化碳和盐酸在路易斯酸催化下可以在苯环上引入醛基, 其中间过程生成了甲酰氯, 进而通过付克酰基化引入了醛基。



在近四年的高考有机合成题中出现过三次合成芳醛的信息, 统计见表 5。

表 5 近四年部分高考题中有机物发生苯环上引入含碳取代基的反应统计

试题	2016 江苏 化学 17.(15 分)	2014 山东 理综 34.(12 分)	2013 福建 理综 32.(13 分)
知识点	合成芳香酮	苯与 CO 合成苯甲醛	甲苯与 CO 合成对甲基苯甲醛

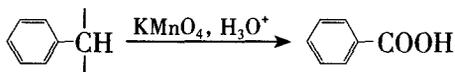
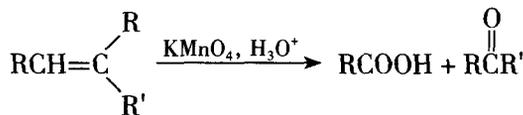
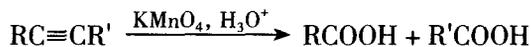
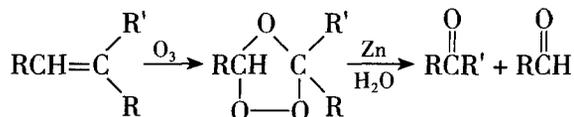
2 有机合成题中常见的碳链减少反应

碳链减少在高考有机题中出现的概率较小, 主要体现在氧化反应中: 烯烃或炔烃被氧化时碳链断开生成对应的醛酮或羧酸; 当苯环侧链第一个碳含有 H 原子时可被酸性 KMnO_4 氧化成苯甲酸。

近四年部分高考试题中有机物发生碳链减少反应统计见表 6。

表 6 近四年部分高考题中有机物发生碳链减少反应统计

试题	2014 北京 理综 25.(17 分)	2014 天津 化学 8.(18 分)	2014 新课标 理综 I 38.(15 分)
知识点	烯烃氧化为醛或酮	烯烃被高锰酸钾氧化	烯烃氧化为醛或酮



在有机合成的专题复习中, 可给出有机物碳链增长或减少的信息让学习仿写合成方程式或仿写合成产物。通过此类训练可提高学生阅读信息和运用信息的能力, 使学生面对有机物碳链增长或减少的信息习以为常, 并能灵活熟练应用信息进行解题。

参考文献:

- [1] 尹冬冬等主编. 有机化学(上册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 36~38, 71~72, 98~99, 271~274.
- [2] 王武和. 有机合成碳链增长常见情形解析[J]. 数理化学研究, 2012, (1): 54~55.
- [3] 孙宾宾等. 有机化学中碳骨架的构建反应综述[J]. 陕西国防工业职业技术学院学报, 2012, 22(1): 3~7.