

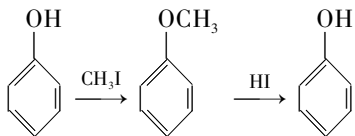
常见官能团的保护与复原

安徽省定远中学 233200 汪杰

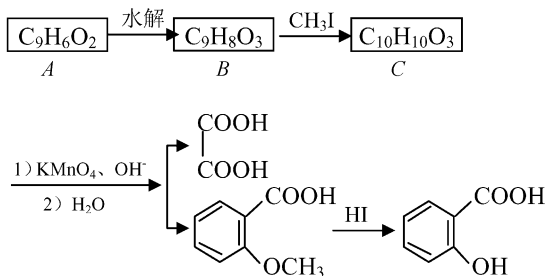
在有机合成中,通过对原料某些官能团进行转化从而达到有机合成的目的,但是有时候在转化某一种官能团的同时其他的官能团也同时发生转化,因此需要将这些官能团转变成比较稳定的结构“保护”起来,待有机合成的目的实现以后再将其恢复原状,这种过程就叫做“官能团的保护和复原”。“官能团的保护和复原”是有机合成中一种非常重要的手段,在高考中也经常涉及。下面就结合近几年高考题向大家介绍常见官能团的保护与复原方法。

一、酚羟基的保护与复原

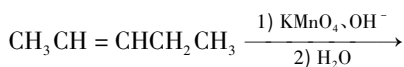
酚羟基具有很强的活性,通常的保护是用碘甲烷与酚羟基反应生成醚,消除保护时只需要在氢碘酸溶液中水解即可复原。



例1 (2006年江苏卷,题23节选) 香豆素是广泛存在于植物中的一类芳香族化合物,大多具有光敏性,有的还具有抗菌和消炎作用。它的核心结构是芳香内酯A,其分子式为C₉H₆O₂,该芳香内酯A经下列步骤转变为水杨酸和乙二酸。



提示:

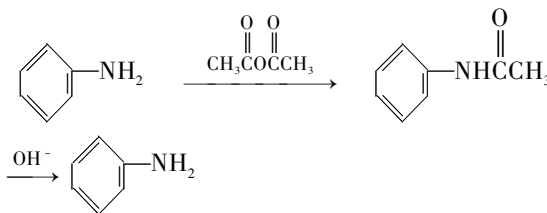


在上述转化过程中,反应步骤B→C的目的是_____。

解析 首先确定各有机物的结构,根据提示很明显从C到乙二酸是碳碳双键被KMnO₄、OH⁻氧化的过程,但是B中的酚羟基也会同时被氧化,所以步骤B→C的目的是保护酚羟基,使之不被KMnO₄、OH⁻氧化。

二、氨基的保护与复原

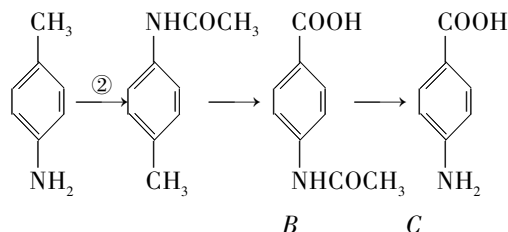
氨基的保护方法较多,最常用的是用酰卤或酸酐对氨基酰基化生成酰胺类化合物,再酸性或碱性水解即可复原。



例2 (2015年上海卷,题9节选) 局部麻醉药普鲁卡因E(结构简式为H₂N—C₆H₄—COOCH₂CH₂N(CH₃)₂)的三条合成路线如图1所示(部分反应试剂和条件已省略):

设计反应②的目的是_____。

解析 在第一条合成路线可用下列过程表示:



从对甲基苯胺到C(对氨基苯甲酸)仅仅是甲基被氧化成羧基,可由酸性高锰酸钾溶液氧化而得。氨基也同时被氧化,所以在氧化甲基之前,必须要把氨基保护起来,待甲基被氧化之后再使氨基复原。故设计反应②的目的是保护氨基,使之在后续的氧化反应中不被氧化。

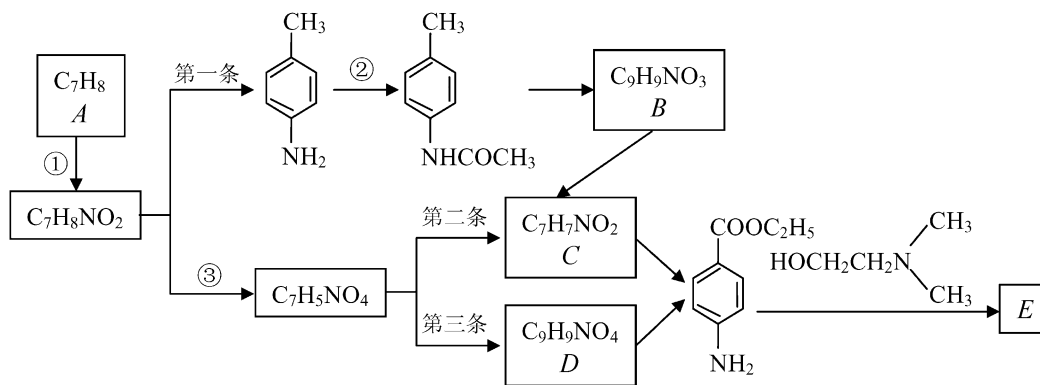
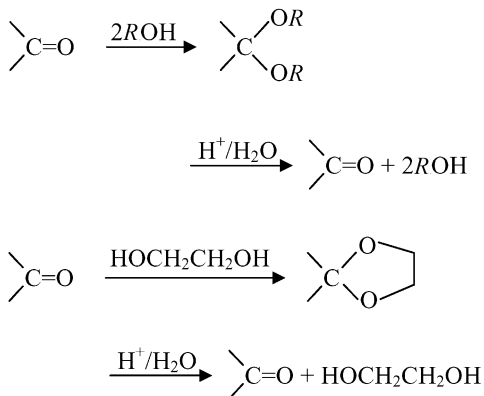


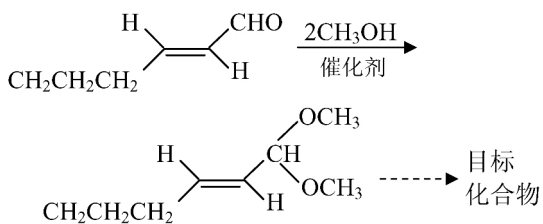
图 1

三、醛基(或羰基)的保护与复原

在有机合成中,常常是利用两分子一元醇与醛、酮发生加成反应生成缩醛或缩酮来保护醛基或羰基,也可以用 1,2-二醇或 1,3-二醇与醛、酮反应生成环状缩醛或缩酮。待合成目的达到后,只要在酸性条件下水解即可复原。



例 3 (2016 年天津理综,题 8 节选)以反-2-己烯醛为主要原料制备己醛(目标化合物),在方框中将合成路线的后半部分补充完整:

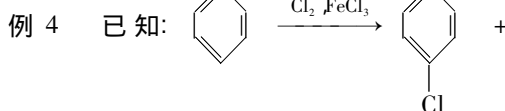
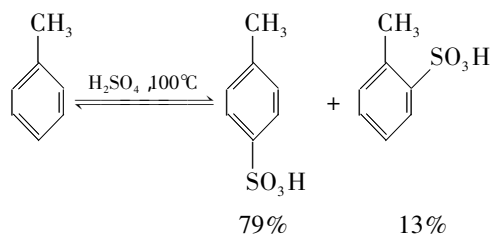


上述合成路线中第一步反应的目的是_____。

解析 分析原料反-2-己烯醛和目标化合物己醛的结构可以看出,仅仅是原料的碳碳双键变成了碳碳单键,醛基并未发生变化。碳碳双键变成碳碳单键可以通过与氢气加成来实现,但是醛基也会与氢气加成,显然在与氢气加成之前要把醛基保护起来。所以上述合成路线中第一步反应的目的是利用甲醇来保护醛基,待碳碳双键与氢气加成后再使醛基复原。

四、特定位置的保护

在有机合成中为了保护特定位置的原子或原子团,可以先用一个基团占据该位置,然后再设法将其脱去,这也是一种保护技术。有机合成中常常利用磺化反应的可逆性来保护苯环的邻位或对位,从而达到有机合成的目的。



若只想合成 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl}) \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$, 可以先用 $-\text{SO}_3\text{H}$ 占据 $-\text{CH}_3$ 的对位,待氯代反应完成后 ▶

高中各类平衡常数计算方法及典例分析

广东省梅县东山中学 514017 钟辉兰

对化学平衡常数的计算是高考考查热点。高中涉及的平衡常数主要有普通的化学平衡常数、水的离子积常数、电离平衡常数、水解平衡常数、沉淀溶解平衡常数(溶度积)。考生必须记清公式,从公式入手,求得平衡时各物质的浓度,或推导平衡常数之间的关系,根据题给数据进行计算,才能应对不断变化的高考题型。现将各类平衡常数有关计算的方法及典例进行归纳如下。

一、化学平衡常数的计算

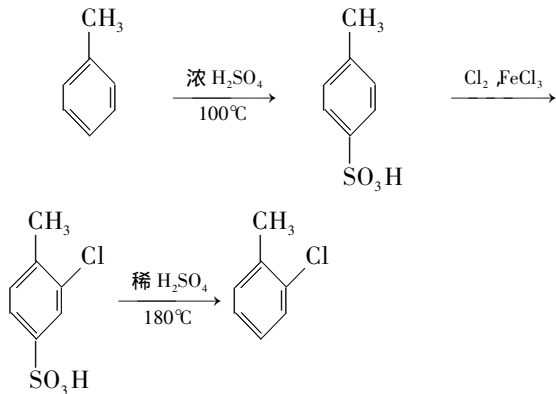
1. 化学平衡常数表达式(生成物浓度幂之积与反应物浓度幂之积的比值)

典例 1 (2011 年福建) 步骤(IV) 除去杂质的化学方程式可表示为: $3\text{Fe}^{3+} + \text{NH}_4^+ + 2\text{SO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6 + 6\text{H}^+$, 过滤后母液的 $\text{pH} = 2.0$, $c(\text{Fe}^{3+}) = a \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{NH}_4^+) = b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $c(\text{SO}_4^{2-}) = d \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 该反应的平衡常数 $K = \underline{\hspace{2cm}}$ (用含 a, b, d 的代数式表示)。

解析 纯固体、纯液体不写入平衡常数表达式中。可以判断 $\text{NH}_4\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 是固体, 所以表达式为 $K = \frac{c^6(\text{H}^+)}{c^3(\text{Fe}^{3+}) \cdot c(\text{NH}_4^+) \cdot c^2(\text{SO}_4^{2-})}$, 然后代入字母。

答案 $10^{-12}/a^3bd^2$

►再脱去 $-\text{SO}_3\text{H}$ 即可。具体合成路线如下:



2. 根据三段式法计算(隐含条件: 温度不变, 对于同一化学方程式 K 值不变)

典例 2 (2011 年海南, 节选) 氯气在 298 K、100 kPa 时, 在 1 L 水中可溶解 0.09 mol, 实验测得溶于水的 Cl_2 约有三分之一与水反应。请回答下列问题:

(1) 该反应的离子方程式为 $\underline{\hspace{2cm}}$;

(2) 估算该反应的平衡常数 $\underline{\hspace{2cm}}$ (列式计算);

答案及解析

(1) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$

(2) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^- + \text{HClO}$

起始浓度	0.09	0	0	0
转化浓度	$0.09 \times \frac{1}{3}$	0.03	0.03	0.03
平衡浓度	0.06	0.03	0.03	0.03

则平衡常数为

$$K = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) \cdot c(\text{HClO})}{c(\text{Cl}_2)}$$

$$= \frac{0.03 \times 0.03 \times 0.03}{0.06}$$

$$= 0.00045$$

演变 1 (2015 年韶关一模) 在一定温度下,

官能团的保护是有机合成的常用方法, 已经成为高考考查的新热点。以信息的形式将官能团的保护知识融入有机合成路线的设计中, 是高考考查的重要发展方向, 例如醛基的保护。利用二醇与醛基反应生成缩醛来保护醛基, 再酸性水解复原醛基, 这些知识点对学生来说是非常陌生的。在教学中, 引导学生了解常见官能团的保护方法, 总结分析处理这类问题的技巧, 提高思维能力, 对备战高考是大有裨益的。

(收稿日期: 2018-02-10)