

谈高中有机合成的类型

江苏省石庄高级中学 226531 马德志

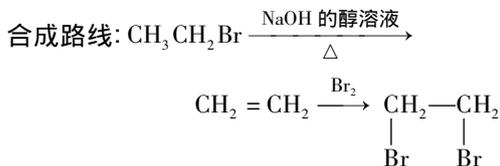
高中有机合成路线设计问题虽然表面看起来变化莫测、无章可循,但仔细分析后发现,无论多么复杂的有机合成问题都是由一些基本的有机合成类型叠加或相互渗透而成的,而这些基本的有机合成类型大体不外乎两类,即官能团变化类和碳架变化类。

1. 官能团的变化

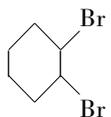
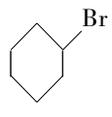
(1) 官能团的数目发生变化。

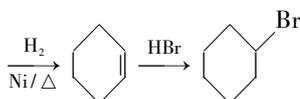
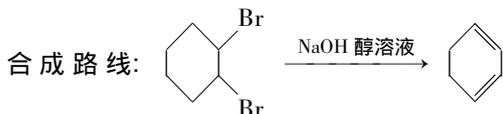
① 官能团数目变多。

例 1 画出以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 为有机原料,合成 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ 的流程图。



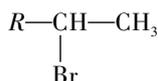
② 官能团数目变少。

例 2 由  合成 。

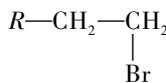


(2) 官能团的位置发生变化。

例 3 已知: $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{适当的溶剂}}$

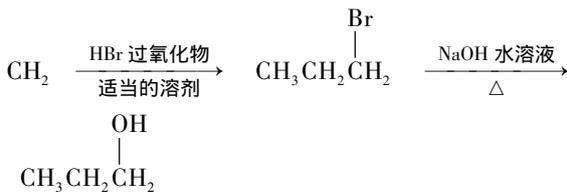


$\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow[\text{过氧化物}]{\text{适当的溶剂}}$



画出 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array}$ 合成 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \end{array}$ 的流程图。

合成路线: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \end{array} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$



(3) 官能团的类型发生变化。

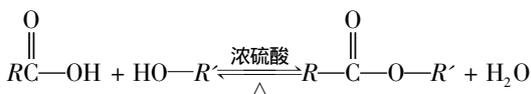
► (3) 引入—CHO: 醇的催化氧化。

7. 羧基(—COOH)

(1) 化学性质: ① 弱酸性: $-\text{COOH} > \text{H}_2\text{CO}_3 >$



② 酯化反应:

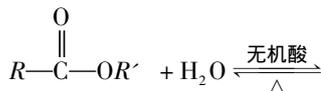


(2) 引入: 醛基的催化氧化、酯的水解。

(3) 检验: 与 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 反应放出 CO_2 。

8. 酯基($\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{O}- \end{array}$)

(1) 酸性水解:



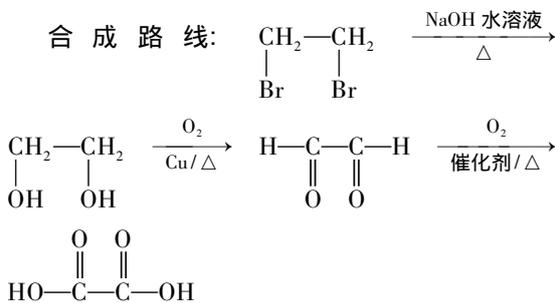
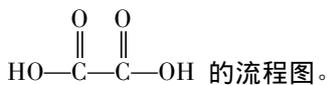
$\text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$ (酯基中碳氧单键断裂)

(2) 碱性水解:



(收稿日期: 2015-08-10)

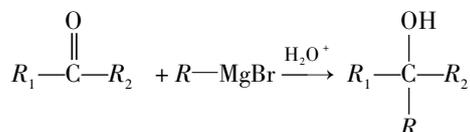
例 4 画出以 $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ 为有机原料,合成



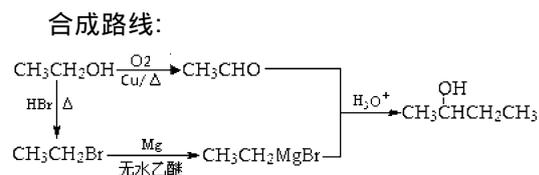
2. 碳架的变化

(1) 碳链增长

例 5 已知 $\text{R}-\text{Br} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{无水乙醚}} \text{R}-\text{MgBr}$



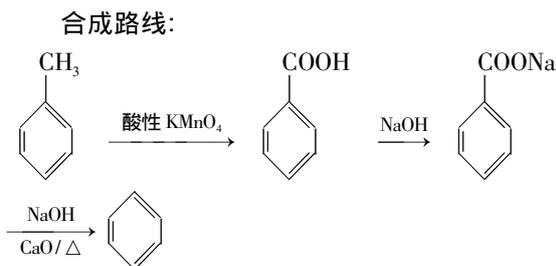
画出以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 为有机原料,合成 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 的流程图。



(2) 碳链缩短

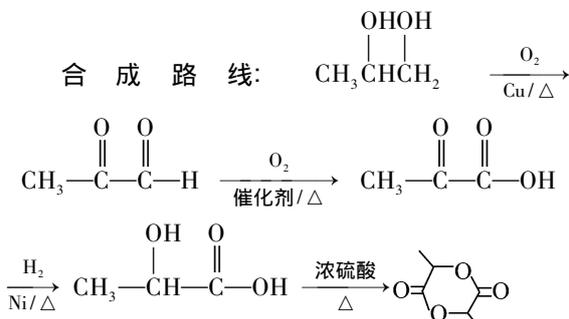
例 6 已知 $\text{CH}_3\text{COONa} \xrightarrow[\text{CaO}/\Delta]{\text{NaOH}} \text{CH}_4$

画出 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$ 转化为 C_6H_6 的流程图。



(3) 碳链成环

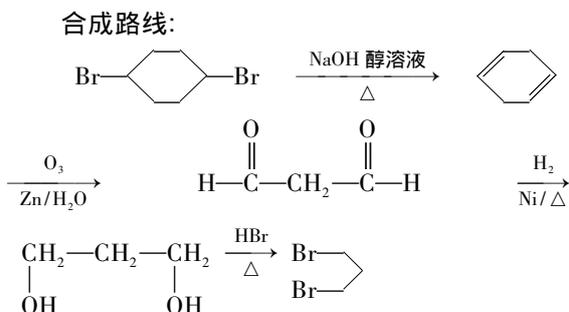
例 7 画出 $\begin{array}{c} \text{OHOH} \\ | \quad | \\ \text{CH}_3\text{CHCH}_2 \end{array}$ 转化为 $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \quad \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$ 的流程图。



(4) 开环成链

例 8 已知 $\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2 \xrightarrow[\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}]{\text{O}_3} \text{R}_1-\text{CH}=\text{O} + \text{O}=\text{CH}-\text{R}_2$

画出 $\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{Br}$ 转化为 $\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$ 的流程图。



3. 注意事项盘点

在设计有机合成路线时,还要提醒学生注意以下几点,这样才能让学生少走弯路,准确写出正确结果。

(1) 注意选择方便、简洁且符合“绿色化学”要求的合成路线。

(2) 注意对某些官能团的保护。

(3) 注意合成顺序对产物的影响。

(收稿日期:2015-08-10)