

# 高考有机化学考查新热点——官能团的保护

乔月东\*

(江苏连云港市东海县第二中学 222300)

**摘要** 介绍了有机合成中几种常见官能团(碳碳双键、羟基、羰基和氨基等)的保护与脱保护方法,回顾了官能团保护问题在高考中的考查情况,总结分析处理这类问题的方法,并对高考考查的形式进行了预测。

**关键词** 有机合成 官能团保护 高考

以有机反应为基础的有机合成,是有机化学的一个重要内容。《2008年普通高等学校招生全国统一考试化学科(江苏卷)考试说明》中明确提出,考生要具备“设计合理路线合成简单有机化合物”的能力。有机合成的任务包括目标化合物分子骨架的构建和官能团的转化,而在此合成路线的设计过程中,经常需要使用一些合成技巧,如应用选择性反应、官能团保护以及潜在官能团等手段。

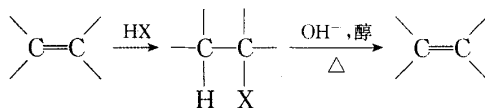
官能团保护是有机合成常用的方法,已经成为高考考查的新热点。了解常见官能团的保护方法,总结分析处理这类问题的技巧,提高思维能力,对备战高考是大有裨益的。

## 1 常见官能团的保护

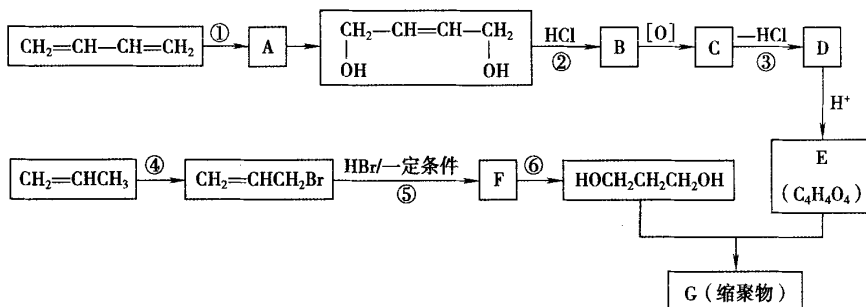
在保护官能团时一般要符合3方面的要求:(1)所选保护物质要易于同被保护基团反应;(2)保护基团必须经受得起在保护阶段的各种反应条件;(3)保护基团易于除去。

### 1.1 碳碳双键的保护

碳碳双键的保护可以先用卤化氢(HX)与之加成,再进行其他反应,然后在强碱的醇溶液中脱保护,重新变为碳碳双键。



**【例1】**以石油裂解气为原料,通过一系列化学反应可得到重要的化工产品增塑剂G。



反应②③的目的是:\_\_\_\_\_。

**【解析】**分析这类问题的关键在于搞清楚合成路线中各物质的结构,然后比较合成过程中各物质结构上的异同,即找到变化的基团和未变化的基团,从而理解各步骤的目的。

通过分析推理可知物质D的结构简式为  $\text{NaOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COONa}$ , B→C 过程中羟基被氧

化为羰基,如果反应②不将碳碳双键变为碳碳单键,那么碳链在下一步反应条件下就容易被氧化而断裂,所以步骤②的目的是保护  $\text{HOCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{OH}$  分子中的碳碳双键,防止其被氧化,步骤③通过消去HCl解除保护。

### 1.2 羟基的保护

根据与羟基相结合的基团不同,羟基可以分

\* E-mail: chemvista@163.com, 电话: 13815696206

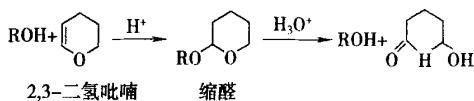
为醇羟基和酚羟基 2 种, 保护它们的方法不尽相同。

### 1.2.1 单羟基的保护

保护单羟基官能团常用 2,3-二氢吡喃, 该化合物与醇在氯化氢或浓硫酸催化下形成缩醛, 脱除这个保护基通常只要简单的酸性水解即可。

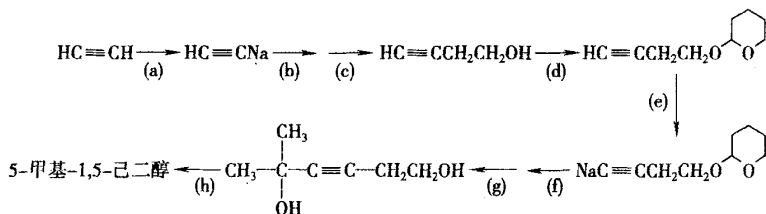
**【例 2】**有机合成是以有机反应为工具, 通过设计合理的合成路线, 从较简单的化合物或单质经化学反应合成有机物的过程。有机合成一般包括分子骨架的形成和官能团的引入、转换及保护等方法。

保护羟基官能团常用 2,3-二氢吡喃, 该化合物与醇在氯化氢或浓硫酸催化下形成缩醛, 脱除这个保护基通常只要简单的酸性水解(如下图所示):



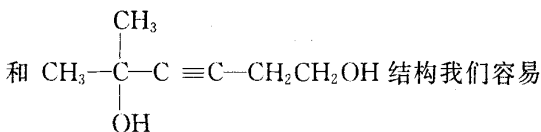
醇羟基的保护与脱保护

一个目标化合物通常可经由多条合成路线合成, 下面所列的是其中一条合成 5-甲基-1,5-己二醇的路线:



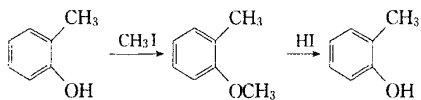
在上述合成路线中, 步骤(d)的目的是什么?

**【解析】**在上述路线中, 对比  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$



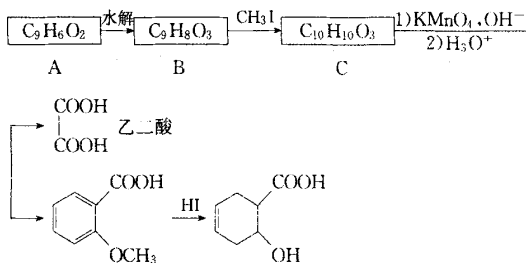
(e)、(f)、(g)后, 在目标产物中, 羟基又重新出现。为什么要这样设计呢? 进一步研究合成路线我们会发现, 如果在步骤(d)中不把  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  中的羟基保护起来, 它在步骤(e)的反应条件下就会发生取代反应。综合上述因素, 我们容易看出, 步骤(d)的目的在于保护  $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  分子中的羟基, 防止其在后面的反应中被转化为难以恢复的基团。

由于酚羟基的性质与醇羟基的性质不同, 所以保护酚羟基时不使用 2,3-二氢吡喃, 而常用碘甲烷, 该化合物与酚羟基反应生成醚, 脱保护时只需在氢碘酸溶液中水解即可。



**【例 3】**香豆素是广泛存在于植物中的一类芳香

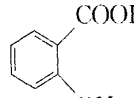
族化合物, 大多具有光敏性, 有的还具有抗菌和消炎作用。它的核心结构是芳香内酯 A, 其分子式为  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$ 。该芳香内酯 A 经下列步骤转变为水杨酸和乙二酸。



$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$

在上述转化过程中, 反应步骤 B→C 的目的是

**【解析】**本题的关键依然是确定各有有机物的结

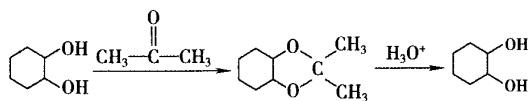
构, 然后分析  $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$  到  转化过程中

各物质结构的变化, 进而理解步骤 B→C 的目的是保护酚羟基, 使之不被高锰酸钾氧化。

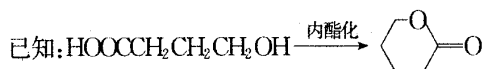
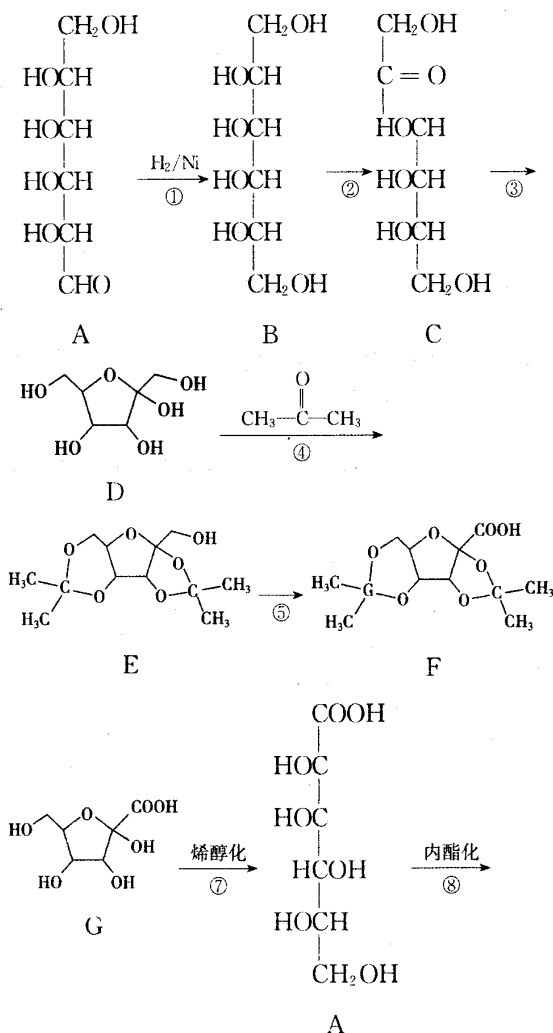
### 1.2.2 多元醇的羟基保护

若要同时保护多元醇中的 2 个或多个羟基, 常

用丙酮与之反应生成环状缩醛,脱保护时只要简单的酸性水解即可:



【例4】维生素C( $C_6H_8O_6$ )又名抗坏血酸,人体对维生素C的需要量虽少,但一旦缺乏,人体就不能正常发育,还会引起疾病。维生素C可预防感染坏血病等,也是一种常见的食品添加剂。其工业合成路线如下图所示:



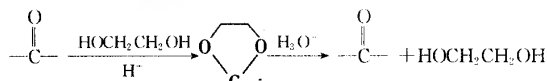
在上述转化过程中,反应步骤④的目的是\_\_\_\_\_。

万方数据

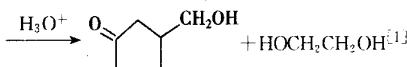
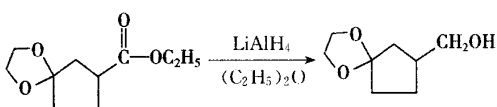
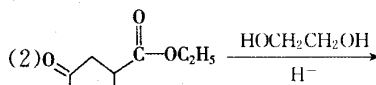
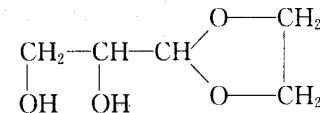
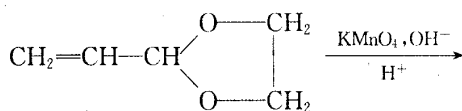
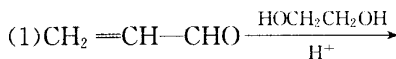
【解析】通过分析合成路线中有机物结构的变化,我们注意到有机物D转化为G的过程中,实质是D分子中的一个羟基被氧化为羧基,但D分子中羟基众多,为了保护其他羟基在步骤⑤中不被氧化,所以步骤④使用丙酮与其余4个羟基反应以保护它们,然后在步骤⑥水解以脱保护。

### 1.3 羰基的保护

生产中常用1,2-二醇或1,3-二醇与醛、酮反应生成环状缩醛以保护羰基,脱保护时只要简单的酸性水解即可:



【例5】根据下列有机物的合成路线,分析每个合成路线中的第一步反应的目的。



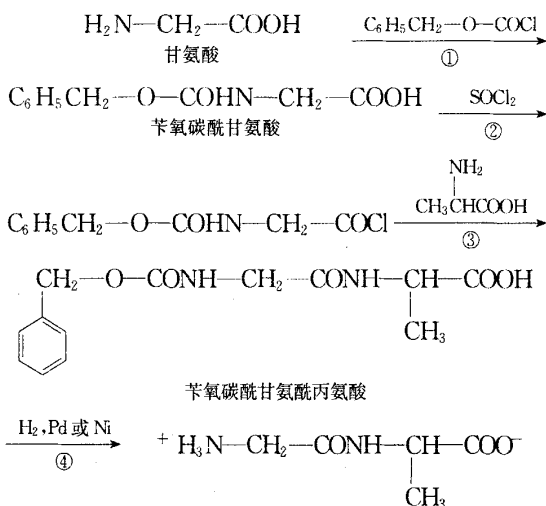
【解析】对比上述2条合成路线的起始反应物和目标产物,我们可以发现它们的共同点:羰基在第一步反应中被加成反应掉,但在最后一步反应中又重新恢复;而且在合成路线(1)中第二步反应条件下,醛基会被氧化成羧基从而难以复原,在合成路线(2)中第二步反应条件下,羰基会被还原为羟基,如果再将其氧化为羰基,那么目标产物中的另一个羟基也会同时被氧化,第一步反应的目的不言而喻。

### 1.4 氨基的保护

氨基的保护在合成多肽时有重要作用。在氨基和羧基形成肽键的过程中,必须把氨基或羧基“保

护”起来,防止同一种氨基酸的相互作用,或受到其它官能团的干扰。反应完成后,再将保护基除去。氨基常用与氯甲酸苄酯(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>-O-COCl)的作用加以保护,因为反应后,氨基上的苄氧羰基很容易用催化水解的方法除去。

【例6】甘氨酸—丙氨酸的合成过程如下:

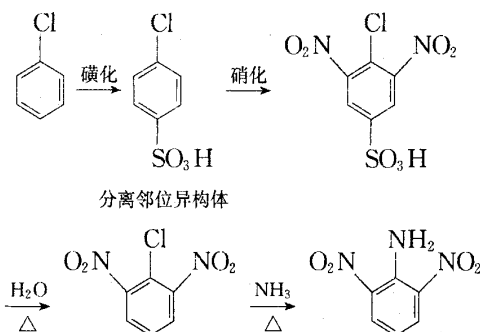


步骤①先将甘氨酸中的氨基保护起来,步骤④再除去保护基。如果将得到的二肽中的氨基再保护起来后,就可以用来与另一分子氨基酸作用合成三肽。把几种多肽用同样的方法依次连接起来可以合成肽链很长的多肽。

### 1.5 “另类”的保护

有机合成中为了保护特定位置的原子或原子团,可以先用一个基团去占据,最后再将其脱去,这也是一种保护技术。

【例7】由氯苯合成2,6-二硝基苯胺可以采用如下合成路线:



从产品结构来看,氨基可由氯原子与氨反应转


变得到,为了使对位保持不被硝基取代,先用磺酸基占据,硝化后再脱去<sup>[2]</sup>。


## 2 高考化学试题中的官能团保护

有机合成中官能团的保护问题越来越受高考的青睐。2006年普通高等学校招生全国统一考试(江苏卷)化学试题第23题(见例3)中首次涉及了官能团的保护问题——酚羟基保护与脱保护,2007年普通高等学校招生全国统一考试(上海卷)化学试题第29题(见例1)涉及了碳碳双键的保护问题,所以在复习迎考中,我们必须关注官能团保护问题。

研究上述2个高考题我们可以看出,目前高考考查官能团保护这个知识点的主要模式是:给出某一有机物的合成路线,要求分析路线中某步反应的目的。对于这类角度的考查,解题的要点是弄清合成路线中各主要有机物的结构,然后分析每一步反应中有机物结构的变化(主要是官能团的变化),被保护官能团的重要特征是在合成路线中参与了反应,但最终又被“复原”。

以信息的形式将官能团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,

设计合理路线由 -CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>OH 制取

-CH=CHCOOH。学生在设计合成路线

时需要考虑,若直接催化氧化羟基,则碳碳双键也容易被氧化断裂,所以需要先让碳碳双键与HCl发生加成以保护碳碳双键,再催化氧化,将羟基转变为羧基,然后在NaOH醇溶液中脱保护,最后酸化即可得到目标产物。这种题型会使合成路线的设计变得更为困难,对学生的思维能力提出更高的要求,但只要了解一些官能团保护方面的有关知识,熟悉官能团保护的常见考查方式,解决这类问题应该是很容易找到头绪的。

### 参 考 文 献

- [1] 东北师大,华南师大,上海师大等合编.有机化学(上册).第2版,北京:高等教育出版社,1988:342
- [2] 东北师大,华南师大,上海师大等合编.有机化学(下册).第2版,北京:高等教育出版社,1988:70-71