

高三年级(上)化学第 61 课时《有机反应类型》学程拓展

【文献阅读】

拓展认识高考试卷中的有机还原反应

胡协强 余水娟 沈建敏

(江苏省宜兴第一中学 江苏 宜兴 214200)

摘要:还原反应是高考有机化学中的常见类型。教材中一般只涉及到用氢气作还原剂的反应,但在高考卷中有所拓展。文章结合高考中的实例,对这些还原反应进行了归纳整理。

关键词:催化剂;还原反应;有机化学

文章编号:1008-0546(2019)08-0058-02

中图分类号:G633.8

文献标识码:B

doi:10.3969/j.issn.1008-0546.2019.08.019

在中学有机化学中,还原反应是相对偏少的有机反应类型,苏教版选修《有机化学基础》只有在第 80 页提到醛既能被氧化,又能被还原。例如,在加热、加压和有催化剂(Ni、Pt)存在的条件下,醛可以与氢气发生加成反应,生成醇: $\text{RCHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\text{加热、加压}]{\text{Ni}} \text{RCH}_2\text{OH}$ 。因此我们在中学化学阶段把有机物与氢气的加成反应,也称为还原反应。除醛可以和氢气反应还原成醇以外,还有以下一些常见情况。在苏教版必修《化学 2》中提到,乙烯在一定条件下能与氢气发生加成反应。在苏教版选修《有机化学基础》第 49 页提到苯在镍等催化下可与氢气发生加成反应生成环己烷。因此在中学化学中,我们一般认为烃基中碳碳双键、碳碳三键

和苯环可以被氢气在一定条件下加成还原;醛基和酮羰基可以和氢气在一定条件下加成得到醇羟基。

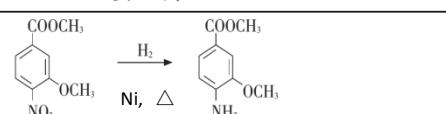
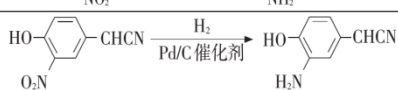
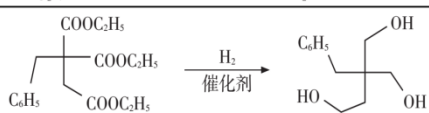
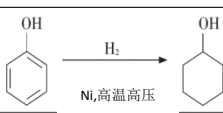
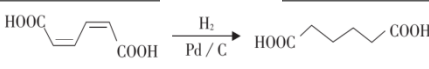
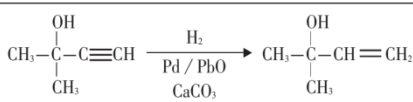
在高考卷中,还原反应是常见的有机反应类型。笔者归纳了江苏和全国高考卷中常见的还原反应,发现主要是以氢气和硼氢化钠或氢化铝锂为还原剂。

一、氢气作还原剂

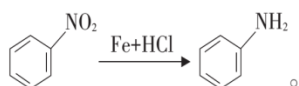
在高考有机化学试题中,出现过一些用氢气作还原剂的转化(表 1)。

通过表 1 实例①、②比较,可以得出,与苯环相连的硝基被氢气在一定条件下还原成氨基,但所使用的催化剂不同。硝基加氢还原一般使用的催化剂有:铜、镍、钨、铂等过渡金属。实例②中活性炭用作催化剂的载体,常用载体还可以是微孔硅胶、活性氧化铝

表 1 以氢气为还原剂的有机转化

序号	年份	实 例	被还原的基团
①	2017 江苏卷		硝基
②	2008 江苏卷		
③	2018 全国卷		酯基
④	2013 江苏卷		苯环
⑤	2016 全国卷		碳碳双键
⑥	2015 理综		碳碳叁键

等。硝基的还原除使用加氢还原外,工业上还常使用水合肼还原法及一氧化碳还原法。在中学化学有机习题中还出现过用 Fe/HCl 来还原硝基,例如,



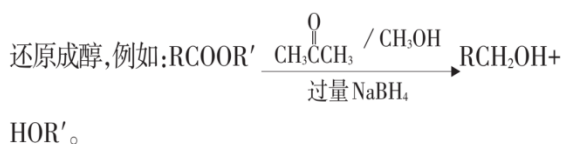
从实例①、④比较,可以发现氢气作还原剂,在镍作催化剂的条件下,①中苯环未被还原,而④中苯环却被还原,这是因为温度和压强的不同使催化剂在反应中出现不同的选择性。选择性是催化剂的重要性质之一,在工业上则利用催化选择性使原料向指定的方向转化,减少副反应。

根据有关结论,对于苯环上没有氯取代基的芳杂族硝基化合物的硝基还原反应,钨碳催化剂表现出较高的催化活性和选择性,因此与实例①相比,②中使用的催化剂更合理。

理论研究表明,氢气和饱和化合物在通常条件

下不会发生作用,必须使用 Ni 、 Pd 、 Pt 等过渡金属催化剂才能使反应顺利进行。因此在上述③、④、⑤、⑥四个实例中,有机物被氢气还原时,都使用了合适的催化剂。

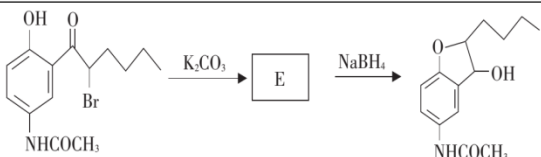
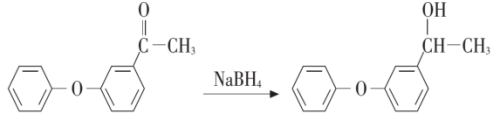
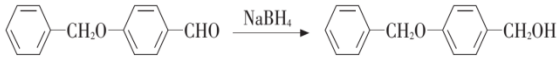
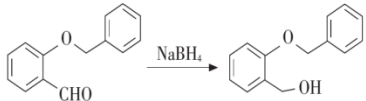
在中学化学中,我们一般认为羧基和酯基中的羰基不与氢气发生加成反应,醛基和酮羰基可以和氢气加成还原得到醇羟基。实例③告诉我们酯基同样可以被氢气在催化剂作用下还原成醇羟基。但更多的资料上显示酯基或羧基一般在 NaBH_4 作用下更易被



二、 NaBH_4 或 LiAlH_4 作还原剂

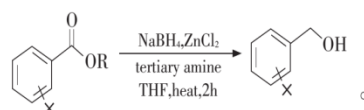
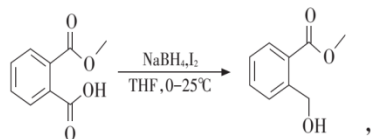
在高考有机化学试题中,出现过一些用 NaBH_4 或 LiAlH_4 作还原剂的转化(表2)。

表2 以 NaBH_4 或 LiAlH_4 为还原剂的有机转化

序号	年份	实例	被还原的基团
①	2016 江苏卷		羰基
②	2014 江苏卷		
③	2015 江苏卷		醛基
④	2012 江苏卷		
⑤	2015 江苏卷		羧基

从表2实例中,我们可以发现, NaBH_4 或 LiAlH_4 一般不能将苯环还原成环己烷结构,而是可以将酮、醛和酯中的羰基还原成醇羟基。因此,这两种还原剂还原有机物的原理和氢气截然不同。

硼氢化钠是还原作用比较温和的还原剂,当它与不同的添加剂共同作用时,能够在有机合成反应中对不同基团的还原有所选择,且活性大大提高。例如:



因此,上述五个实例如果能够在条件中再加入适当的添加剂将显得更加科学合理。

另据有关资料显示, NaBH_4 或 LiAlH_4 还原醛、酮成醇都分两步进行,第一步是醛、酮与 NaBH_4 或 LiAlH_4 反应生成相应的醇铝盐或烷氧基硼烷盐。第二步醇铝盐或烷氧基硼烷盐水解(或酸解)生成相应的醇。

(下转第39页)

(上接第 59 页)

因此,我们在书写 NaBH_4 或 LiAlH_4 还原醛、酮成醇的反应式时,水解或酸解一步也不可省去。高考试卷具有很高的权威性,最好能在条件中加上水解或酸解。

综上所述,我们可以得出以下结论。(1)氢气作为还原剂可以还原碳碳双键、碳碳叁键、苯环、硝基、羰基及醛基,氢气参加的有机反应必须使用催化剂。温度、压强、载体的不同,催化剂表现出不同的选择性,使氢气分别与不同的基团发生反应。(2) NaBH_4 或 LiAlH_4 主要还原含羰基的酮、醛、羧酸及酯,使它们还原为醇,但需水解或酸解,高考试卷中未出现,如添加则更科学合理。

化学教与学 2019 年第 8 期

参考文献

- [1] 王祖浩.有机化学基础[M].南京:江苏凤凰教育出版社,2014
- [2] 王祖浩.普通高中课程标准实验教科书·化学2[M].南京:江苏凤凰教育出版社,2014
- [3] 赵海丽,姚开胜.催化还原硝基芳烃的研究现状及发展[J].化工进展,2008:1887-1991
- [4] 蒋达荣.关于氢化铝锂和硼氢化钠还原醛酮成醇的反应式[J].大学化学,1997:53-54
- [5] 戴利.活化硼氢化钠在有机合成中的应用[J].山东化工,2012,41(1):65-67
- [6] 刘茜毓,李之俊.硼氢化钠还原酯实验的探讨[J].山东轻工业学院学报,1996:62-63

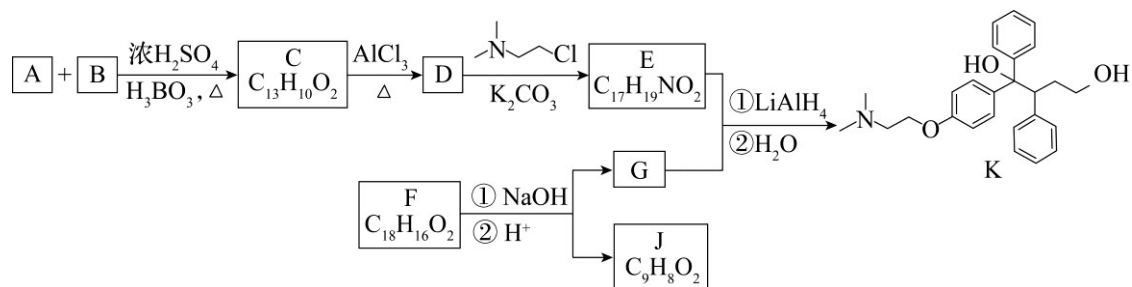
— 39 —

【思考题】

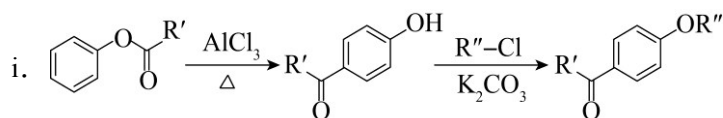
1. 还原反应是高考有机化学中的常见类型。教材中一般只涉及到用氢气作还原剂的反应,通过阅读文献,你了解有机反应中还有哪些还原剂?
2. 举例说明常见几种还原剂还原有机物原理的不同。

【衔接高考—2019 北京高考 25 (16 分)】

抗癌药托瑞米芬的前体 K 的合成路线如下。



已知:



ii. 有机物结构可用键线式表示,如 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ 的键线式为

- (1) 有机物 A 能与 Na_2CO_3 溶液反应产生 CO_2 , 其钠盐可用于食品防腐。有机物 B 能与 Na_2CO_3 溶液反应,但不产生 CO_2 ; B 加氢可得环己醇。A 和 B 反应生成 C 的化学方程式是_____, 反应类型是_____。
- (2) D 中含有的官能团:_____。
- (3) E 的结构简式为_____。
- (4) F 是一种天然香料,经碱性水解、酸化,得 G 和 J。J 经还原可转化为 G。J 的结构简式为_____。

(5) M 是 J 的同分异构体, 符合下列条件的 M 的结构简式是_____。

① 包含 2 个六元环

② M 可水解, 与 NaOH 溶液共热时, 1 mol M 最多消耗 2 mol NaOH

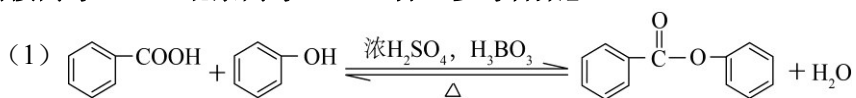
(6) 推测 E 和 G 反应得到 K 的过程中, 反应物 LiAlH_4 和 H_2O 的作用是_____。

(7) 由 K 合成托瑞米芬的过程:



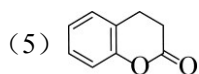
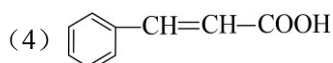
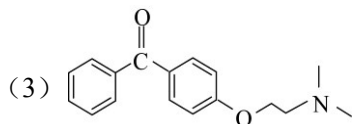
托瑞米芬具有反式结构, 其结构简式是_____。

【衔接高考—2019 北京高考 25 (16 分) 参考答案】



取代反应 (或酯化反应)

(2) 羟基、羰基



(6) 还原 (加成)

