

2020 届理综化学突破

有机合成与推断

淮畔化学

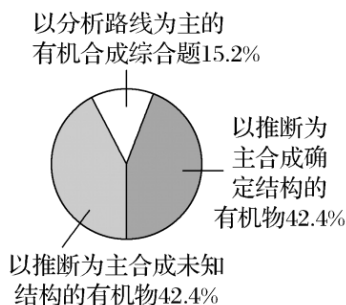
微信搜索“淮畔化学”并点击「关注公众号」，下载 WORD 原稿！



有机合成是高考化学中一个十分重要的考点，往往会设置一个大题，能够快速准确做出是提高化学分数的关键。这类有机题是以合成某种复杂的产物为目的，复杂的产物来自于简单的原料，所以碳链增长是必须的。

要想获得原料，对产物的切割就是最重要的，有机合成题一般是逆合成分析，逆合成的过程就是切割的过程，我们面对任何一个题，要想快速做出来，直接从产物切割，既快又准。

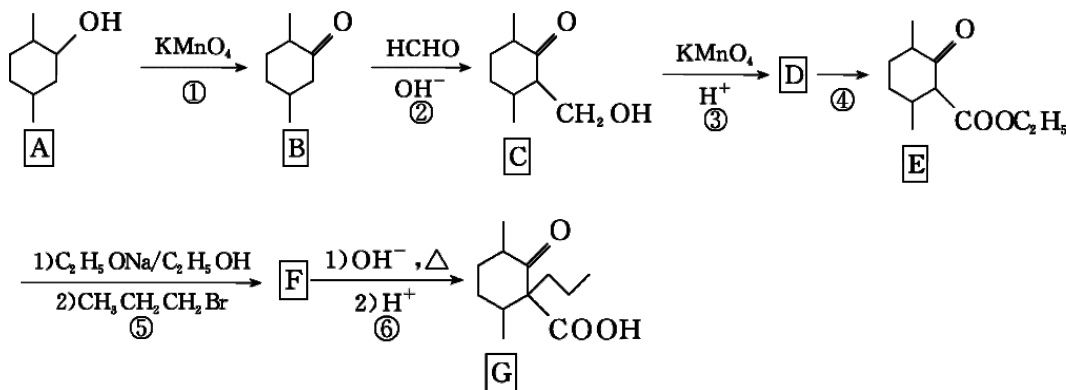
一、2015~2019 五年考点分布图



预计在 2020 年高考中，仍会以合成新颖的实用有机物为主线，运用典型的合成路线，将信息和问题交织在一起，环环相扣，串联多类**有机物结构、性质进行考查，同分异构体数目确定和书写**，以及利用题给信息设计简短**合成路线**将是命题重点与难点！

二、真题回顾

1、(2019·课标全国 I，36) 化合物 G 是一种药物合成中间体，其合成路线如下：



回答下列问题：

- (1) A 中的官能团名称是_____。
- (2) 碳原子上连有 4 个不同的原子或基团时，该碳称为手性碳。写出 B 的结构

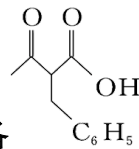
简式，用星号(*)标出 B 中的手性碳_____。

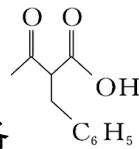
(3) 写出具有六元环结构、并能发生银镜反应的 B 的同分异构体的结构简式_____。(不考虑立体异构，只需写出 3 个)

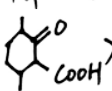
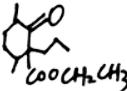
(4) 反应④所需的试剂和条件是_____。

(5) ⑤的反应类型是_____。

(6) 写出 F 到 G 的反应方程式_____。



(7) 设计由甲苯和乙酰乙酸乙酯 ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) 制备  的合成路线 (无机试剂任选)。

解析: A 为醇, 高锰酸钾氧化 A 生成酮 (B); B 与甲醛在碱溶液中发生加成反应生成 C, C 与酸性 KMnO_4 反应生成 D (), 将 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 氧化成 $-\text{COOH}$, 观察 E 的结构简式知, D 与乙醇在浓硫酸加热条件下反应生成 E, E 在一定条件下引入丙基生成 F, F 水解并酸化生成 G。结合 E、G 的结构简式可知 F 为 

(1) A 中的官能团为羟基

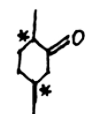
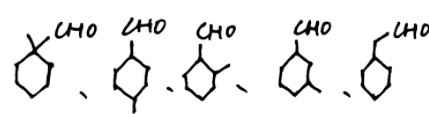
(2) 根据手性碳原子定义, B 中 $-\text{CH}_2-$ 上没有手性碳, $\text{C}=\text{O}$ 上没有手性碳, 故 B 分子中只有 2 个手性碳原子。

(3) B 的同分异构体能发生银镜反应, 说明含有 $-\text{CHO}$, 所以可以看成环己烷分子中 2 个氢原子分别被甲基、醛基取代, 或一个氢原子被 $-\text{CH}_2\text{CHO}$ 取代。

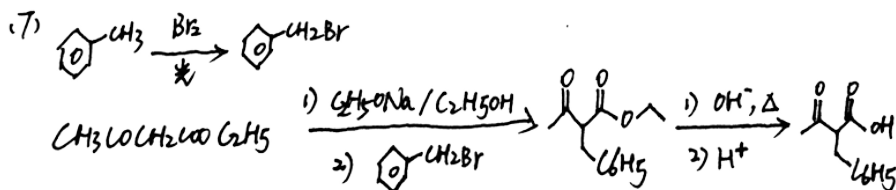
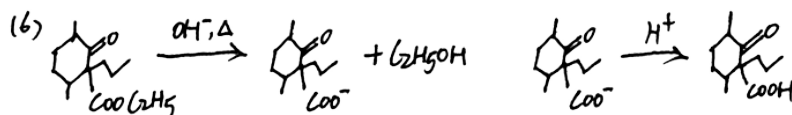
(4) 反应④所需的试剂和条件是乙醇/浓 H_2SO_4 , Δ

(5) 反应⑤中, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 与 E 发生取代反应

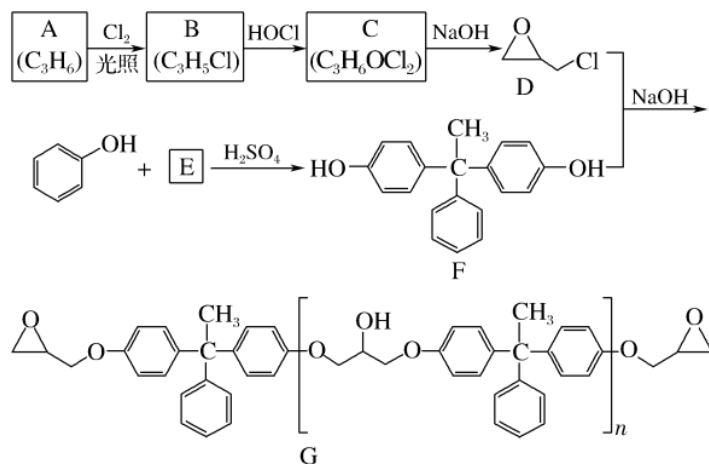
(6) F 在碱溶液中水解生成羧酸盐, 再酸化得到 G。

答案: (1) 羟基 (2)  (3) 

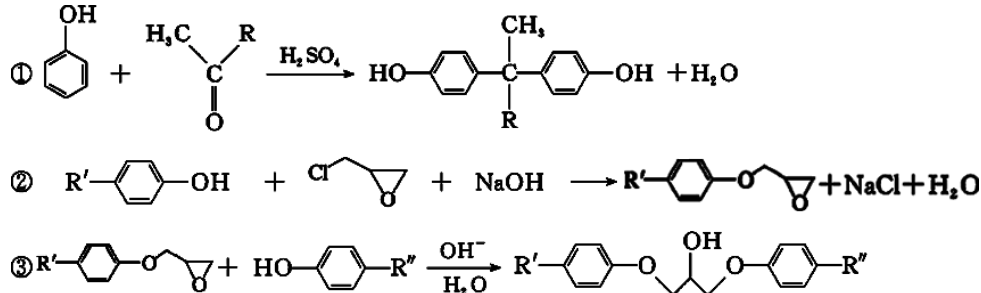
(4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{浓H}_2\text{SO}_4, \Delta$ (5) 取代反应



2. (2019·课标全国 II, 36) 环氧树脂因其具有良好的机械性能、绝缘性能以及
与各种材料的粘结性能, 已广泛应用于涂料和胶黏剂等领域。下面是制备一
种新型环氧树脂 G 的合成路线:



已知以下信息:



回答下列问题:

- (1) A 是一种烯烃, 化学名称为 _____, C 中官能团的名称为 _____、_____。
- (2) 由 B 生成 C 的反应类型为 _____。
- (3) 由 C 生成 D 的反应方程式为 _____。
- (4) E 的结构简式为 _____。
- (5) E 的二氯代物有多种同分异构体, 请写出其中能同时满足以下条件的芳香化合物的结构简式 _____、_____。
- ①能发生银镜反应; ②核磁共振氢谱有三组峰, 且峰面积比为 3:2:1。
- (6) 假设化合物 D、F 和 NaOH 恰好完全反应生成 1 mol 单一聚合度的 G, 若生成的 NaCl 和 H₂O 的总质量为 765 g, 则 G 的 n 值理论上应等于 _____。

解析: (1) 因 A 的分子式为 C₃H₆, 且为烯烃, 故其结构简式为 CH₂=CH-CH₃, 名称为丙烯。结合 B 的分子式、C 的分子式和 D 的结构简式可知 B 为 CH₂=CHCH₂Cl, C 为 $\text{CH}_2\text{Cl-CH(OH)-CH}_2\text{Cl}$ 或 $\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{-CH(OH)Cl}$, 故 C 中所含官能团为氯原子和羟基。

(2) 由 B 生成 C 的反应是 CH₂=CHCH₂Cl 与 HOCl 发生的加成反应。

(4) 由已知信息 ① 可知 E 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ 。

(5) 能发生银镜反应,

$$(2+n) \text{ epoxide} + (1+n) \text{ HO-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-OH} + (2+n) \text{ NaOH} \xrightarrow{\Delta}$$

$$\text{epoxide-O-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-[O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-C(CH}_3\text{)(C}_6\text{H}_5\text{)-}]_n\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{-O-epoxide} + (2+n) \text{ NaCl} + (2+n) \text{ H}_2\text{O}$$

生成 1 mol G 时存在 $(2+n)$ mol NaCl 和 $(2+n)$ mol H_2O , 则 $(2+n) \text{ mol} = \frac{765 \text{ g}}{(58.5+18) \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}$, $n=8$

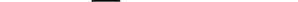
3) $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (or $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$)

(4) CC(=O)c1ccccc1 (5) CC1=C(C)C(C=O)=CC=C1 (6) 8

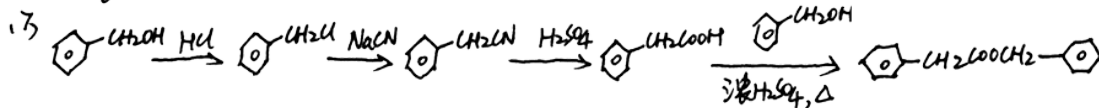
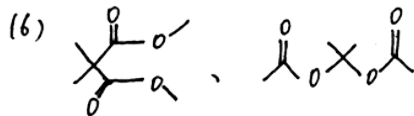
$$\begin{array}{c}
 \text{ClCH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\text{①}]{\text{Na}_2\text{CO}_3} \text{ClCH}_2\text{COONa} \xrightarrow[\text{②}]{\text{NaCN}} \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{COONa} \\ \text{CN} \end{array} \xrightarrow[\text{③}]{\text{H}^+} \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array} \xrightarrow[\text{④}]{\text{④}} \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array} \quad \text{[E]} \\
 \text{[A]} \qquad \qquad \text{[B]} \qquad \qquad \text{[C]} \qquad \qquad \text{[D]}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \downarrow \begin{array}{l} 1) \text{ClCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 \\ 2) \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} \\
 \text{[E]} \xrightarrow[\text{⑤}]{\begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \end{array}} \text{[F]}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 \text{[F]} \xrightarrow[\text{⑥}]{\text{H}_2, \text{催化剂}} \text{[G]} \xrightarrow[\text{⑦}]{\begin{array}{l} \text{CS}_2 \\ (n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnO} \end{array}} \text{[W]}
 \end{array}$$

(7) 苯乙酸苄酯 () 是花香型香料, 设计由苯甲醇为起始原料制备苯乙酸苄酯的合成路线 (无机试剂任选)

答案: (1) 羧酸 (2) 取代反应 (3) 乙醇/浓硫酸, 加热 (4) $C_{12}H_{18}O_3$ (5) 羧基 酯键

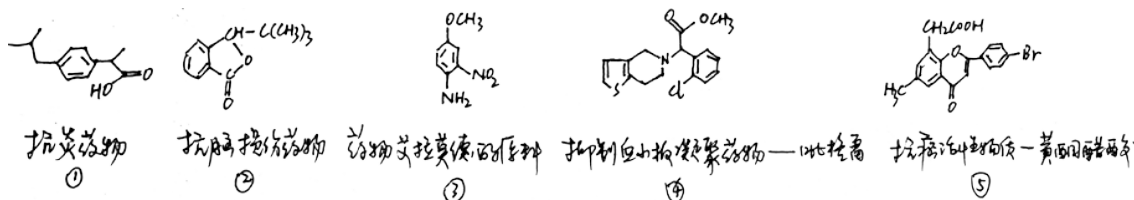


三、备考点睛

(一) 官能团的结构(突破名称)及特征性质

类别	官能团	主要化学性质
二烯烃	$>C=C-C=C<$	①跟 X_2 、 H_2 、 HX 、等发生 1, 2 或 1, 4 加成反应; ②加聚; ③易被氧化; ④能与乙烯等双烯合成反应形成六元环
炔烃	$-C\equiv C-$	①跟 X_2 、 H_2 、 HX 、 H_2O 等发生加成反应; ②易被氧化, 可使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色; ③加聚
卤代烃	$-X$	①与 $NaOH$ 溶液共热发生取代反应; ②与 $NaOH$ 醇溶液共热发生消去反应
醇	$-OH$	①跟活泼金属 Na 等反应产生 H_2 ; ②消去反应, 加热时, 分子内脱水生成烯烃; ③催化氧化; ④与羧酸及无机含氧酸发生酯化(取代)反应
醚	$-O-$	
酚	$-OH$	①弱酸性; ②遇浓溴水生成白色沉淀; ③遇 $FeCl_3$ 溶液呈紫色; ④易被氧化
醛	$R(H)-\overset{O}{\parallel}-H$	①与 H_2 加成为醇; ②被氧化剂(如 O_2 、 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 、 $Cu(OH)_2$ 等)氧化为羧酸
酮	$R-\overset{O}{\parallel}-R'$	能与 H_2 、 HCN 等发生加成反应

练习:



(1) 写出抗炎药物①中官能团的结构简式

(2) 写出抗脑损伤药物②的官能团名称

(3) 写出制备药物艾拉莫德的原料③中含有的所有官能团

(4) 写出抑制血小板聚集药物——吡格雷④中的含氧官能团的名称

(5) 写出抗癌活性物质——黄酮醋酸⑤中的所有官能团的结构简式

应用 1: 根据化学反应现象或性质判断官能团的类别

反应现象或性质	思考方向
溴水褪色	有机物中可能含有碳碳双键、碳碳三键或酚羟基、醛基等
酸性高锰酸钾溶液褪色	有机物中可能含有碳碳双键、碳碳三键、醛基、酚羟基或有机物为苯的同系物等
遇氯化铁溶液显紫色	有机物中含有酚羟基
生成银镜或砖红色沉淀	有机物中含有醛基或甲酸酯基
与钠反应产生 H_2	有机物中可能含有羟基或羧基
加入碳酸氢钠溶液产生 CO_2	有机物中含有羧基
加入浓溴水产生白色沉淀	有机物中含有酚羟基

(二) 常见有机物反应类型

1、由反应特点判断反应类型

取代反应	取代反应的特点是“有上有下”，反应中一般有副产物生成；卤代、水解、硝化、酯化均属于取代反应
加成反应	加成反应的特点是“只上不下”，反应物中一般含碳碳双键、碳碳三键、苯环等
消去反应	消去反应的特点是“只下不上”，反应物一般是醇或卤代烃
氧化反应	主要包括有机物的燃烧，碳碳不饱和键被酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化，葡萄糖（含醛基）与新制 $Cu(OH)_2$ 悬浊液、银氨溶液的反应，醇的催化氧化等

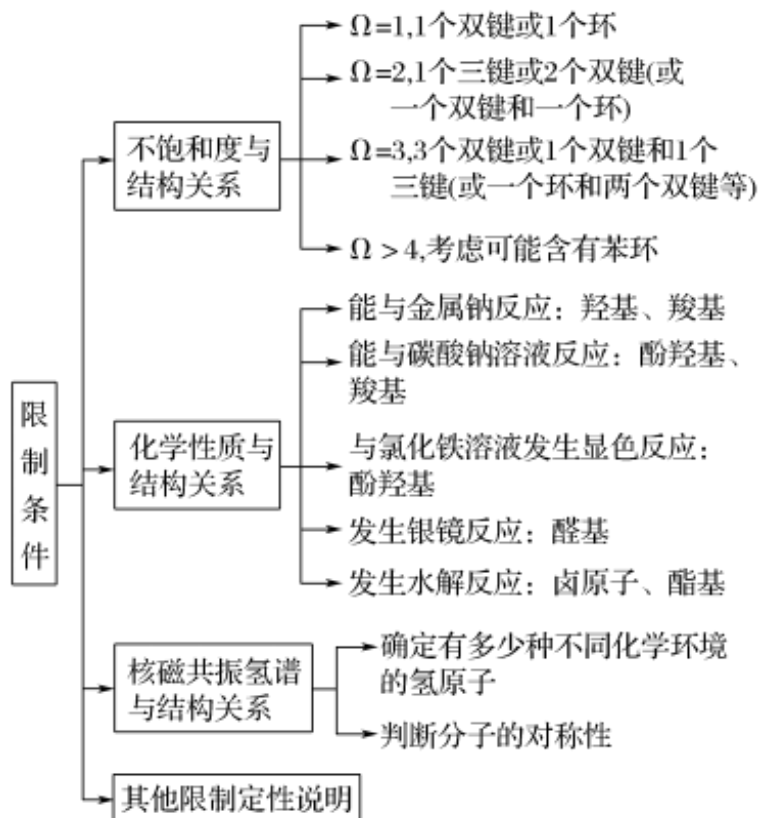
2、由反应条件构建反应模型

反应条件	联系学过的反应
氯气、光照	烷烃取代、苯的同系物侧链上的取代
液溴、催化剂	苯的同系物发生苯环上的取代
浓溴水	碳碳双键和三键加成、酚取代、醛氧化
氢气、催化剂、加热	苯、醛、酮加成
氧气、催化剂、加热	某些醇氧化、醛氧化
酸性 $KMnO_4$ (或 $K_2Cr_2O_7$) 溶液	烯、炔、苯的同系物、醛、醇等氧化
银氨溶液或新制的氢氧化铜悬浊液	醛、甲酸、甲酸酯、葡萄糖等氧化

氢氧化钠溶液、加热	卤代烃水解、酯水解等
氢氧化钠的醇溶液、加热	卤代烃消去
浓硫酸，加热	醇消去、醇酯化
浓硝酸、浓硫酸，加热	苯环上取代
稀硫酸，加热	酯水解、二糖和多糖等水解
氢卤酸（HX），加热	醇取代反应

（三）具体限定条件的同分异构体的数目确定及书写

1、常见限制条件与结构关系总结



2、限定条件下同分异构体的书写流程

（1）思维流程

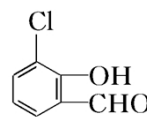
- ①根据限定条件确定同分异构体中所含官能团。
- ②结合所给有机物有序思维：碳链异构→官能团位置异构→官能团类别异构。
- ③确定同分异构体种数或根据性质书写结构简式。

（2）注意事项

限定范围书写和补写同分异构体，解题时要看清所限范围，分析已知几个同分异构体的结构特点，对比联想找出规律补写，同时注意碳的四价原则和官能团存在位置的要求。

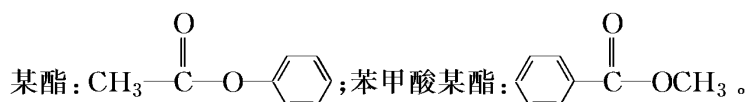
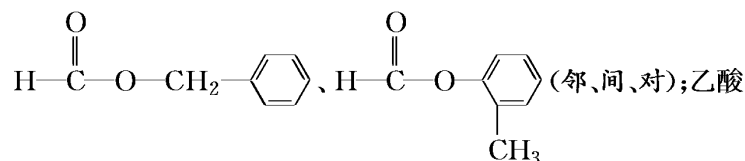
3、芳香族化合物同分异构体

- ①烷基的类别与个数，即碳链异构。
- ②若有 2 个侧链，则存在邻、间、对三种位置异构。
- ③当苯环上连有三个取代基时，若三个取代基完全相同则有 3 种结构；若三个取代基中有 2 个完全相同，则有 6 种结构；若三个取代基各不相同，则有 10 种结构。如 $C_7H_5O_2Cl$ 遇 $FeCl_3$ 显紫色，能发生银镜反应的结构共有 10 种（其中一种如右图）。



4、具有官能团的有机物

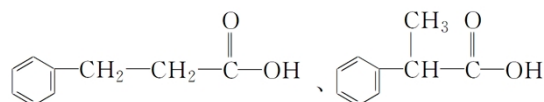
一般的书写顺序：碳链异构→官能团位置异构→官能团类别异构。书写要有序进行，如书写酯类物质的同分异构体时，可采用逐一增加碳原子的方法。如 $C_8H_8O_2$ 含苯环的属于酯类的同分异构体为甲酸某酯：



5、剖析限定条件下同分异构体的书写（以 $C_9H_{10}O_2$ 为例）

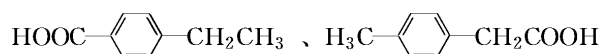
（1）限定条件：有 6 种不同化学环境的氢原子；能与金属钠反应放出 H_2 ；能与 Na_2CO_3 溶液反应；苯环上的一氯代物只有 3 种；苯环上只有 1 个取代基。

可能的同分异构体的结构简式：



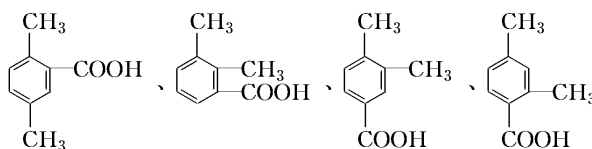
（2）限定条件：有 5 种不同化学环境的氢原子；能与金属钠反应放出 H_2 ；能与 Na_2CO_3 溶液反应；苯环上的一氯代物只有 2 种；苯环上有 2 个取代基。

可能的同分异构体的结构简式：



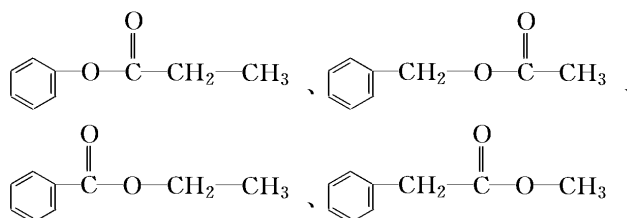
（3）限定条件：有 6 种不同化学环境的氢原子；能与金属钠反应放出 H_2 ；能与 Na_2CO_3 溶液反应；苯环上的一氯代物只有 3 种；苯环上有 3 个取代基。

可能的同分异构体的结构简式：



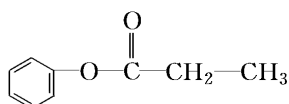
（4）限定条件：有 5 种不同化学环境的氢原子；能发生水解反应；苯环上的一氯代物只有 3 种；苯环上有 1 个取代基。

可能的同分异构体的结构简式：

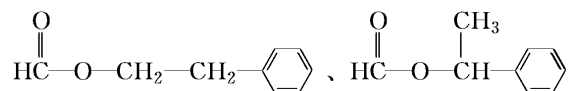


（5）限定条件：有 5 种不同化学环境的氢原子；能发生水解反应，水解产物之一遇 $FeCl_3$ 溶液显紫色；苯环上的一氯代物只有 3 种；苯环上有 1 个取代基。

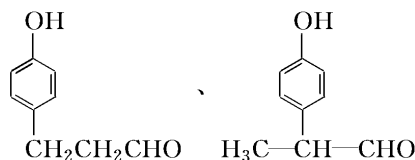
可能的同分异构体的结构简式：



(6) 限定条件：有 6 种不同化学环境的氢原子；能发生银镜反应，水解产物之一也能发生银镜反应；苯环上的一氯代物只有 3 种；苯环上有 1 个取代基。
可能的同分异构体的结构简式：



(7) 限定条件：有 6 种不同化学环境的氢原子；能发生银镜反应；遇 FeCl_3 溶液显紫色；苯环上的一氯代物只有 2 种；苯环上有 2 个取代基。
可能的同分异构体的结构简式：



6、判断多元取代物的同分异构体的方法

①定一移一法

对于二元取代物同分异构体的判断，可固定一个取代基的位置，再改变另一个取代基的位置以确定同分异构体的数目。如分析 $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$ 的同分异构体，先固定其中一个 Cl 的位置，移动另一个 Cl 。

②定二移一法

对于芳香化合物中若有 3 个取代基，可以固定其中 2 个取代基的位置为邻、间、对的位置，然后移动另一个取代基的位置以确定同分异构体的数目。

心得：可通过平时的训练把常用到的一些同分异构体的数目记一下如 $\text{C}_3\text{H}_6\text{AB}$ 有 5 种， $\text{C}_4\text{H}_8\text{A}_2$ 有 9 种。

(四) 依据合成框图及相关信息设计有机合成路线

1、表达方式：合成路线图

2、思维途径

(1) 总体思路：根据目标分子与原料分子的差异构建碳骨架和实现官能团转化

(2) 设计关键：信息及框图流程的运用

(3) 具体过程

①首先确定要合成的有机物属于何种类型，以及题中所给的条件与所要合成的有机物之间的关系。

②以题中要求最终物质为起点，考虑这一有机物如何从另一有机物甲经过一步反应制得。若甲不是所给已知原料，需再进一步考虑甲又是如何从另一有机物乙经一步反应制得，过程中需要利用给定（或隐藏）信息，一直推导到题目给定的原料为终点。

3、有机合成中官能团的转变

(1) 官能团的引入

I. 羟基的引入方法

①烯烃与水加成：羟基一般加在氢原子较少的碳上，氢原子一般加在氢原子较多的碳上

②醛/酮加氢：酮与氢气加成得到仲醇（ $-\text{CHOH}-$ ），醛与氢气加成得到伯醇（ $-\text{CH}_2\text{OH}$ ）

③卤代烃水解：在氢氧化钠水溶液中水解

④酯的水解：在氢氧化钠水溶液或者稀硫酸中水解

II. 卤素原子的引入

①烃与 X_2 取代：需要光照（烷烃或者苯的同系物侧链）条件或者铁粉（苯环）催化，可以生成多卤代物

②不饱和烃与 HX 加成：碳碳双键生成一卤代物，碳碳三键得到二卤代物

③不饱和烃与 X_2 加成：碳碳双键得到邻二卤代物，碳碳三键得到四卤代物

④醇与 HX 取代：生成和羟基数目相同的卤代烃

III. 碳碳双键的引入

①卤代烃的消去：在氢氧化钠醇溶液中加热

②醇的消去：在浓硫酸存在下加热

③炔烃加氢：使用特殊催化剂控制碳碳三键加氢的量可以得到碳碳双键

IV. 碳碳三键的引入

①卤代烃的消去：邻卤代烃（ $-CHX-CHX-$ ）或者累积卤代烃（ $-CX_2-CH_2-$ ）发生两次消去反应

V. 醛基的引入

①伯醇氧化：需要铜或银做催化剂， $-CH_2OH$ 转化为 $-CHO$

②糖类水解：二糖，多糖在酸的催化下可以得到葡萄糖等含醛基多的物质

③炔水化：碳碳三键与水加成得到烯醇，烯醇重整得到醛或酮

VI. 羧基的引入

①醛氧化：醛被氧气，新制氢氧化铜等氧化剂氧化成羧基

②伯醇氧化：伯醇被酸性高锰酸钾，重铬酸钾等氧化剂氧化成羧基

③羧酸盐酸化：银镜反应得到的羧酸铵加酸变成羧酸

④苯的同系物被强氧化剂氧化：苯环的烃基侧链被氧化成羧基

⑤酯酸性水解：在稀硫酸存在下加热

VII. 酯基的引入

①酯化反应：酸和醇在浓硫酸存在下反应

(2) 官能团的消除

①通过加成反应可以消除不饱和键（双键、三键）和苯环

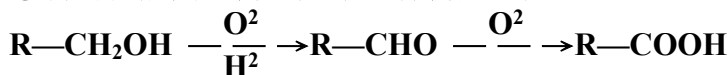
②通过消去、氧化或酯化反应等消除羟基

③通过加成或氧化反应等消除醛基

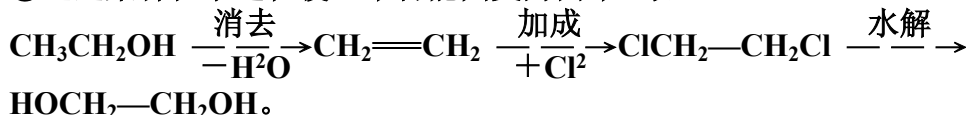
④通过水解反应消除酯基、肽键、卤素原子

(3) 官能团的改变

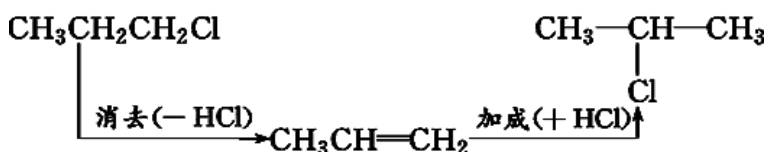
①利用官能团的衍生关系进行衍变，如



②通过某种化学途径使一个官能团变为两个，如



③通过某种手段改变官能团的位置，如



(4) 官能团的保护 (见下)

4、分类例析

(1) 以熟悉官能团的转化为主型

示例 1: 请设计以 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 为主要原料 (无机试剂任用) 制备 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 的合成路线流程图 (须注明反应条件)。

(2) 以分子骨架变化为主型

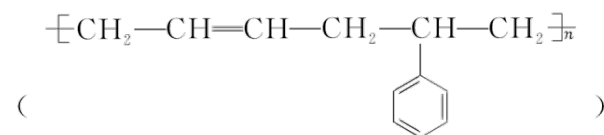
示例 2: 请以苯甲醛和乙醇为原料设计苯乙酸乙酯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$) 的合成路线流程图 (注明反应条件)。

已知: $\text{R}-\text{Br} + \text{NaCN} \rightarrow \text{R}-\text{CN} + \text{NaBr}$

(3) 陌生官能团兼有骨架显著变化型

说明: 要注意模仿题干中的变化, 找到相似点, 完成陌生官能团及骨架的变化。

示例 3: 已知信息: $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{C}_6\text{H}_6$ 合成框图: 根据信息, 参照上述合成路线, 以 1, 3-丁二烯为原料 (无机试剂任用), 设计制备丁苯橡胶



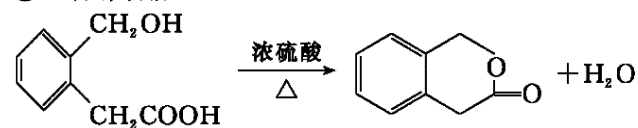
(五) 有机合成与推断中的重要反应

1、四大类高频合成信息

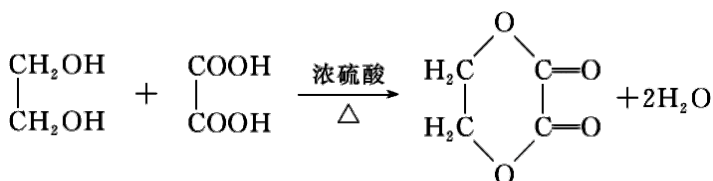
I. 成环反应

(1) 脱水反应

①生成内酯:



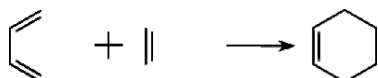
②二元酸与二元醇形成酯



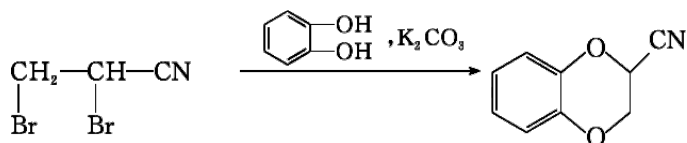
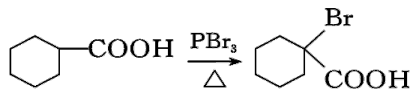
③生成醚



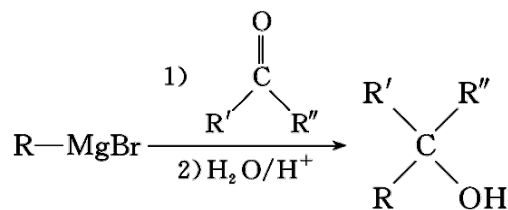
(2) Diels-Alder 反应



(3) 二氯代烃与 Na 成环

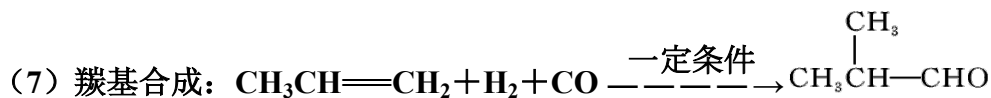
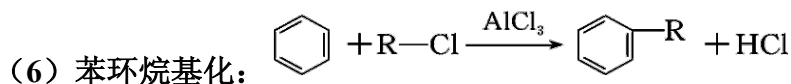
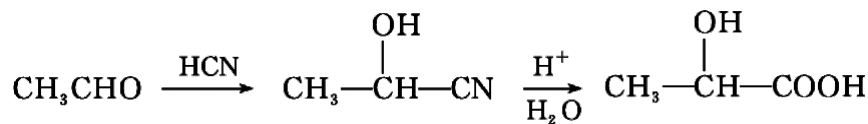
$$\text{Cyclohexane-1,4-dicarboxylic acid diethyl ester} \xrightarrow[2. \text{H}_3\text{O}^+]{1. \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \text{Cyclohexanone-2-carboxylic acid diethyl ester}$$
CC(C(=O)OCC)c1ccc(N)c(O)c1.ClC1=CC=C(C=C1)C(=O)Cl>>CC(C(=O)OCC)c1ccc2c(c1)c3ccccc3n2C1=CC=C(C=C1)Cl
$$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\text{H}+\text{R}-\overset{\text{H}}{\text{CH}}-\text{CHO} \xrightarrow{\text{稀 OH}^-} \text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{OH}}{\underset{\text{R}}{\text{CH}}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}\text{CHO} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{\Delta} \text{RCH}_2\text{CH}=\overset{\text{R}}{\text{C}}\text{CHO}$$
$$\text{RCH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{PCl}_5} \text{RCH}(\text{Cl})\text{COOH}$$

$$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{>300^\circ\text{C}} \text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$$

(2) 卤代烃偶联: $2\text{R}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{Na}} \text{R}-\text{R} + 2\text{NaCl}$

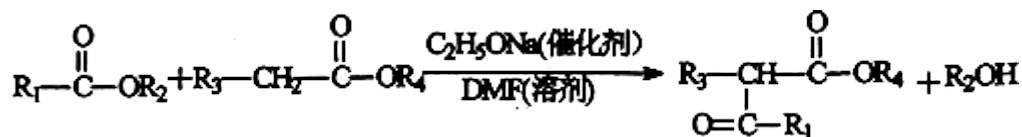


(4) 卤代烃取代: $\text{R}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{R}-\text{CN} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{R}-\text{COOH}$

化学突破 有机合成与推断 第 12 页 共 14 页

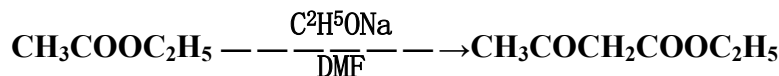


(9) 酯缩合反应 (α -H 取代):

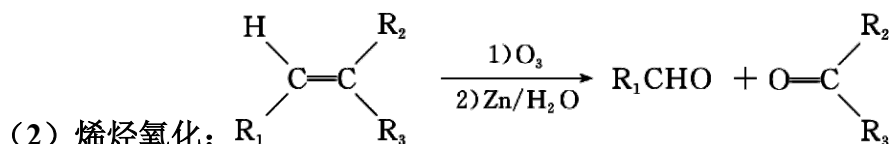
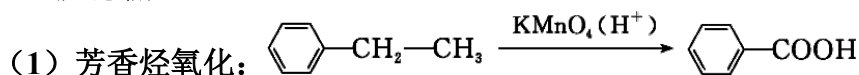


说明:

克莱森缩合反应是乙酸乙酯发生的酯缩合反应, 反应如下:



IV. 碳链缩短



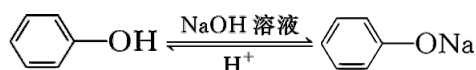
2、酚羟基、醛基的保护与脱保护

(1) 被保护的官能团——酚羟基

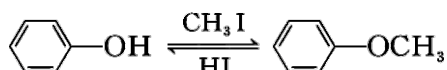
保护原因: 易被氧气、臭氧、双氧水、酸性高锰酸钾溶液氧化

保护与脱保护处理:

①用 NaOH 溶液先转化为酚钠, 后酸化重新转化为酚:



②用碘甲烷先转化为苯甲醚, 后用氢碘酸酸化重新转化为酚:



(2) 被保护的官能团——氨基

保护原因: 易被氧气、臭氧、双氧水、酸性高锰酸钾溶液氧化

保护与脱保护处理: 先用盐酸转化为盐, 后用 NaOH 溶液重新转化为氨基

(3) 被保护的官能团——碳碳双键

保护原因：易与卤素单质加成，易被氧气、臭氧、双氧水、酸性高锰酸钾溶液氧化

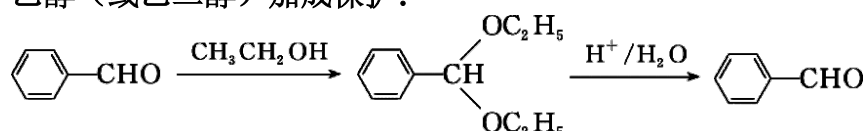
保护与脱保护处理：用氯化氢先通过加成转化为氯代物，后用 NaOH 醇溶液通过消去重新转化为碳碳双键

(4) 被保护的官能团——醛基

保护原因：易被氧化

保护与脱保护处理：

乙醇（或乙二醇）加成保护：



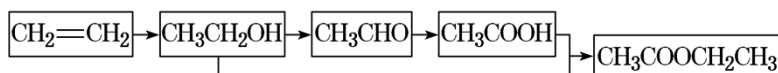
(六) 合成路线设计题的解题方法

1、正推法

即从某种原料分子开始，对比目标分子与原料分子的结构（碳骨架及官能团），对该原料分子进行碳骨架的构建和官能团的引入（或者官能团的转化），从而设计出合理的合成路线，其思维程序为

基础原料 → 中间产物 → …… → 中间产物 → 目标有机物

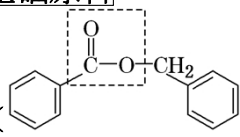
如利用乙烯为原料合成乙酸乙酯，可采用正推法：

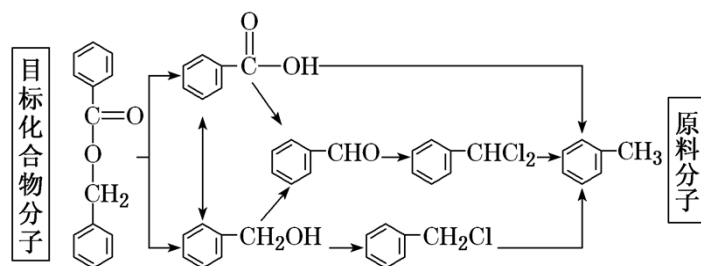


2. 逆推法

即从目标分子着手，分析目标分子的结构，然后由目标分子逆推出原料分子，并进行合成路线的设计，其思维程序为

目标有机物 → 中间产物 → …… → 中间产物 → 基础原料

如采用逆推法，通过对苯甲酸苯甲酯（) 的结构分析可知合成该有机化合物的是苯甲酸与苯甲醇，继续逆推可得出原料分子为甲苯，如图所示：



设计合成路线时，要选择反应步骤少，试剂成本低，操作简单，毒性小，污染小，副产物少的路线，即

