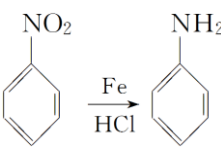


2020 届有机化学题型的研究（有机小合成路线设计）

唐山市第二中学化学教研组

一. 知识素养---手握官能团性质

官能团	结构	性质
碳碳双键	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	易加成、易氧化、易聚合
碳碳三键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	易加成、易氧化
卤素	$-\text{X}$ (X 表示 Cl、Br 等)	易取代(如溴乙烷与 NaOH 水溶液共热生成乙醇)、易消去(如溴乙烷与 NaOH 醇溶液共热生成乙烯)
醇羟基	$-\text{OH}$	易取代、易消去(如乙醇在浓硫酸、170 °C 条件下生成乙烯)、易催化氧化、易被强氧化剂氧化(如乙醇在酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的作用下被氧化为乙醛甚至乙酸)
酚羟基	$-\text{OH}$	极弱酸性(酚羟基中的氢能与 NaOH 溶液反应, 但酸性极弱, 不能使指示剂变色)、易氧化(如无色的苯酚晶体易被空气中的氧气氧化为粉红色)、显色反应(如苯酚遇 FeCl_3 溶液呈紫色)
醛基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	易氧化(如乙醛与银氨溶液共热生成银镜)、易还原
羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	易还原(如 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$ 在催化加热条件下还原为 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$)
羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	酸性(如乙酸的酸性强于碳酸, 乙酸与 NaOH 溶液反应)、易取代(如乙酸与乙醇在浓硫酸、加热条件下发生酯化反应)

酯基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	易水解(如乙酸乙酯在稀硫酸、加热条件下发生酸性水解, 乙酸乙酯在 NaOH 溶液、加热条件下发生碱性水解)
醚键	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	如环氧乙烷在酸催化下与水一起加热生成乙二醇
硝基	$-\text{NO}_2$	如酸性条件下, 硝基苯在铁粉催化下被还原为苯胺: 

二. 能力素养----官能团转化清晰

1. 有机合成中官能团的转变

(1)官能团的引入(或转化)

官能团的引入	$-\text{OH}$	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{R}-\text{X} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{R}-\text{CHO} + \text{H}_2$; $\text{RCOR}' + \text{H}_2$; $\text{R}-\text{COOR}' + \text{H}_2\text{O}$; 多糖发酵
	$-\text{X}$	烷烃 + X_2 ; 烯(炔)烃 + X_2 或 HX ; $\text{R}-\text{OH} + \text{HX}$
	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	$\text{R}-\text{OH}$ 和 $\text{R}-\text{X}$ 的消去; 炔烃不完全加氢
	$-\text{CHO}$	某些醇氧化; 烯烃氧化; 炔烃氧化; 糖类水解
	$-\text{COOH}$	$\text{R}-\text{CHO} + \text{O}_2$; 苯的同系物被强氧化剂氧化; 羧酸盐酸化; $\text{R}-\text{COOR}' + \text{H}_2\text{O}$
	$-\text{COO}-$	酯化反应

(2)官能团的消除

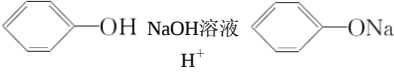
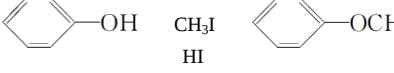
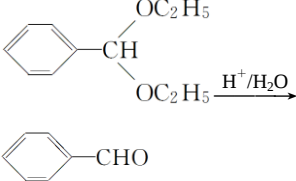
①消除双键: 加成反应。

②消除羟基: 消去、氧化、酯化反应。

③消除醛基: 还原和氧化反应。

(3)官能团的保护

被保护的官能团	被保护的官能团性质	保护方法
酚羟基	易被氧气、臭氧、双氧水、	①用 NaOH 溶液先转化为酚钠, 后

	酸性高锰酸钾溶液氧化	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： 
氨基	易被氧气、臭氧、双氧水、酸性高锰酸钾溶液氧化	先用盐酸转化为盐，后用 NaOH 溶液重新转化为氨基
碳碳双键	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	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
醛基	易被氧化	乙醇(或乙二醇)加成保护： 

三、合成思路设计有方法

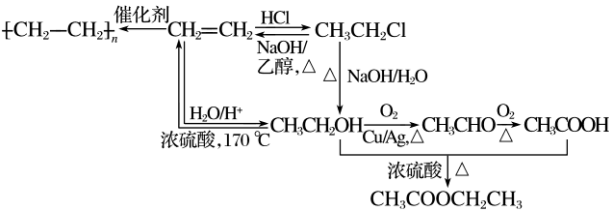
1.增长碳链或缩短碳链的方法

	举例
增长碳链	$2\text{CH}\equiv\text{CH}\longrightarrow\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
	$2\text{R}-\text{Cl}\xrightarrow{\text{Na}}\text{R}-\text{R}+2\text{NaCl}$
	$\text{CH}_3\text{CHO}\xrightarrow[\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{MgBr}}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$
	$\text{R}-\text{Cl}\xrightarrow{\text{HCN}}\text{R}-\text{CN}\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+}\text{R}-\text{COOH}$
	$\text{CH}_3\text{CHO}\xrightarrow{\text{HCN}}\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CN}\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+}\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$
	$n\text{CH}_2=\text{CH}_2\xrightarrow{\text{催化剂}}\text{烷}\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{烷}$

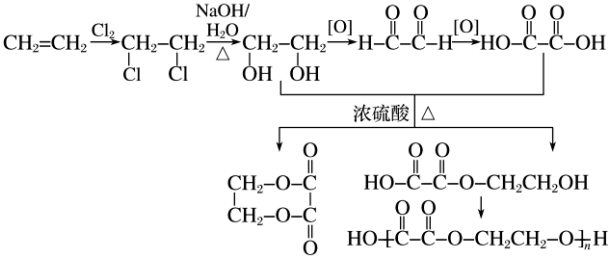
	$n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\xrightarrow{\text{催化剂}}\text{炔}\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{炔}$
	$2\text{CH}_3\text{CHO}\xrightarrow{\text{NaOH稀溶液}}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO}$
增长碳链	$\text{C}_6\text{H}_6+\text{R}-\text{Cl}\xrightarrow{\text{AlCl}_3}\text{C}_6\text{H}_5\text{R}+\text{HCl}$
	$\text{C}_6\text{H}_6+\text{Cl}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}\xrightarrow{\text{AlCl}_3}\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{R}+\text{HCl}$
	$n\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}+n\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}\xrightarrow{\text{HCl}}\text{H}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}+ (n-1)\text{H}_2\text{O}$
缩短碳链	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Na}+\text{NaOH}\xrightarrow[\Delta]{\text{CaO}}\text{RH}+\text{Na}_2\text{CO}_3$
	$\text{R}_1-\text{CH}=\text{CH}-\text{R}_2\xrightarrow[\text{Zn/H}_2\text{O}]{\text{O}_3}\text{R}_1\text{CHO}+\text{R}_2\text{CHO}$

2.常见有机物转化应用举例

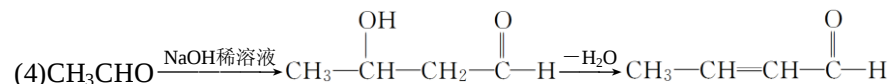
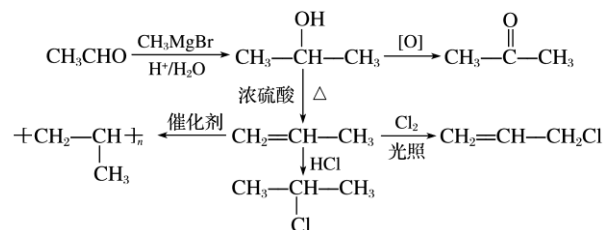
(1)



(2)



(3)

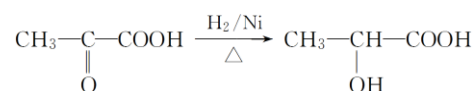
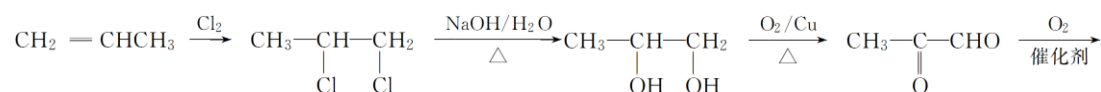


3. 有机合成路线设计的几种常见类型

根据目标分子与原料分子在碳骨架和官能团两方面变化的特点，我们将合成路线的设计分为

(1) 以熟悉官能团的转化为主型

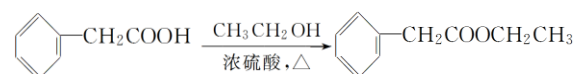
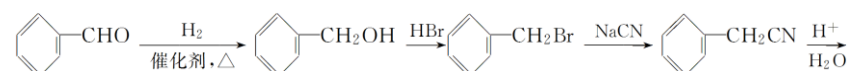
如：请设计以 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 为主要原料(无机试剂任用)制备 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ 的合成路线流程图(须注明反应条件)。



(2) 以分子骨架变化为主型

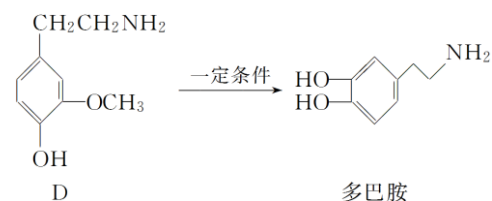
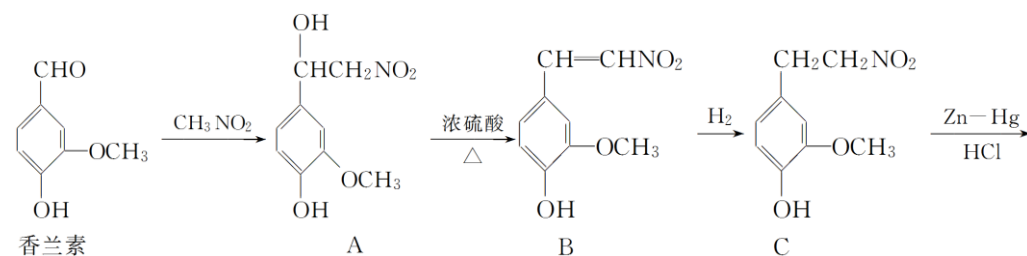
如：请以苯甲醛和乙醇为原料设计苯乙酸乙酯($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)的合成路线流程图(注明反应条件)。

提示： $\text{R}-\text{Br} + \text{NaCN} \longrightarrow \text{R}-\text{CN} + \text{NaBr}$



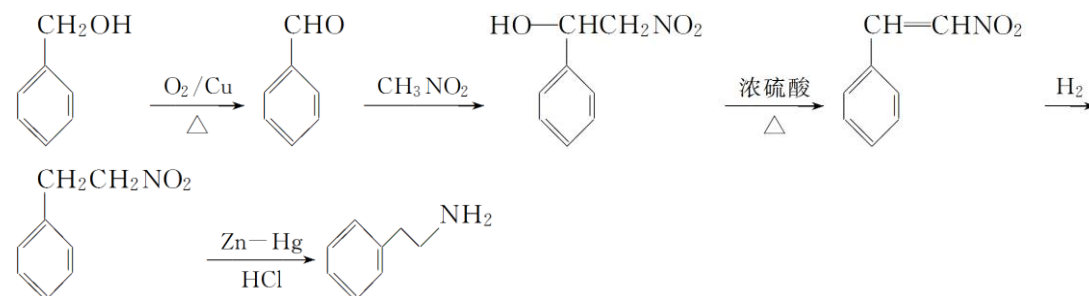
(3) 陌生官能团兼有骨架显著变化型(多为考查的重点)

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。如：模仿



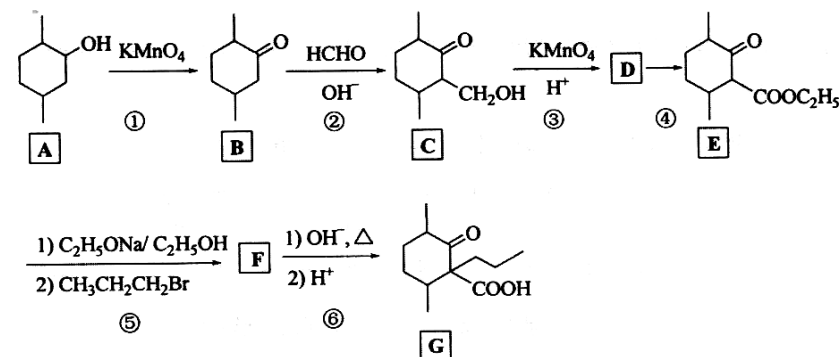
设计以苯甲醇、硝基甲烷为主要原料制备苯乙胺($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)的合成路线流程图。

关键是找到原流程中与新合成路线中的相似点。(碳架的变化、官能团的变化；硝基引入及转化为氨基的过程)



【真题演练】

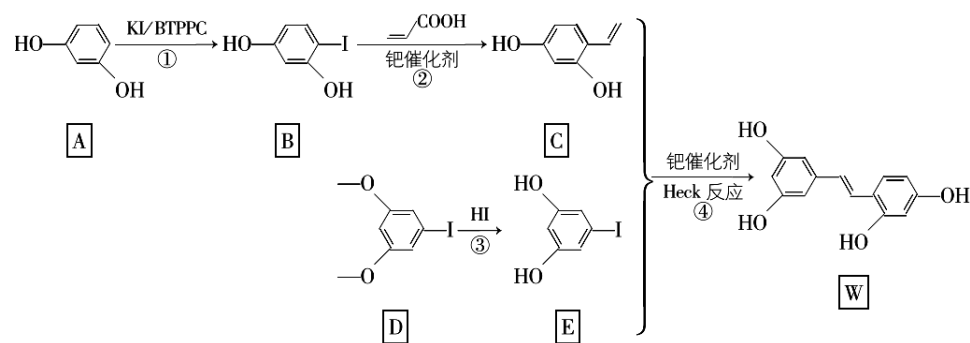
1、[2019年全国1]化合物G是一种药物合成中间体，其合成路线如下：



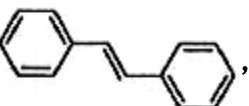
回答下列问题：

(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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COOH}$ 的合成路线
(无机试剂任选)。

2、 [2019年全国3]氧化白藜芦醇W具有抗病毒等作用。下面是利用Heck反应合成W的一种方法：



回答下列问题：

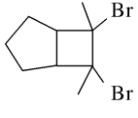
(6) 利用Heck反应，由苯和溴乙烷为原料制备 ，写出合成路线：

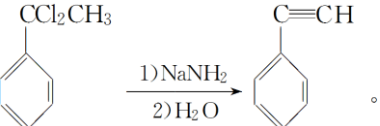
(无机试剂任选)

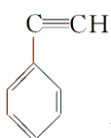
3. [2018·全国卷 I，36(7)]已知： $\text{ClCH}_2\text{COONa} \xrightarrow{\text{NaCN}} \text{CH}_2\text{COONa} \xrightarrow{\text{H}^+} \text{H}_2\text{C}(\text{COOH})_2$ 。

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)。

4. [2017·全国卷 I，36(6)]已知 。

写出用环戊烷和 2-丁炔为原料制备化合物  的合成路线_____(其他试剂任选)。

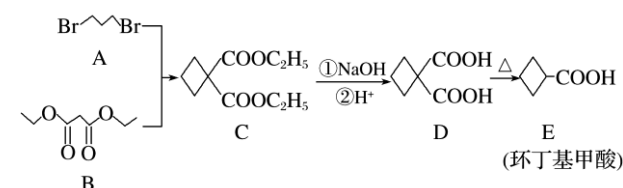
5. [2016·全国卷III，38(6)]已知 。

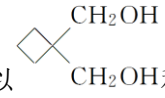
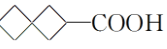
写出用 2-苯基乙醇为原料(其他无机试剂任选)制备化合物 D(结构简式：)的合成路线_____。

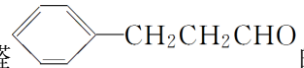
6. (2017·荆门一模)已知以下信息： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{NBS}} \text{CH}_3\text{CHBrCH}=\text{CH}_2$ 设计一条以 1-丁醇和 NBS 为原料制备顺丁橡胶(烷 $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ 统)的合成路线：_____。

7. 已知： $\text{R}_1-\text{C}(\text{R}_2)=\text{CH}-\text{R}_3 \xrightarrow[\text{Zn/H}_2\text{O}, \Delta]{\text{O}_3} \text{R}_1-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2 + \text{R}_3-\text{COOH}$ (R_1 、 R_2 、 R_3 均代表烃基)。应用上述信息，以 1-丁醇为有机原料(无机试剂任选)，设计制备丙酸正丁酯的合成路线：_____。

8. 已知



参照上述合成路线，以  和化合物 B 为原料(无机试剂任选)，设计制备  的合成路线：_____。

9. 写出以苯甲醛和氯乙烷为原料，制备苄基乙醛  的合成路线流程图。(无机试剂任用，合成路线流程图示例如下，并注明反应条件)。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[170^\circ\text{C}]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

已知：羰基 α -H 可发生反应：

