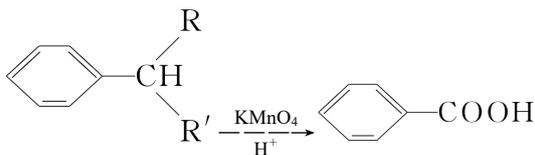


(3)芳香烃

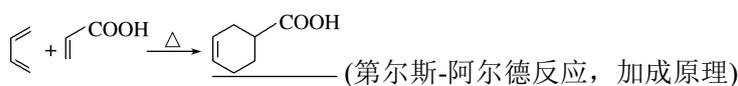


与苯环相连的碳原子上至少连有一个氢原子才能被酸性高锰酸钾氧化。

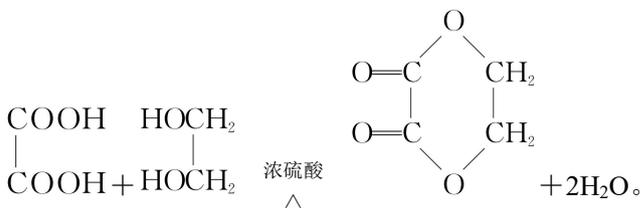
### 3. 碳链的成环

(1)共轭二烯烃

共轭二烯烃含有两个碳碳双键，且两个双键被一个单键隔开。



(2)环酯

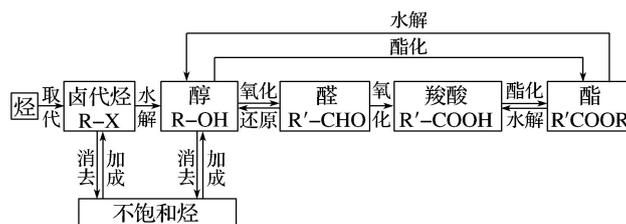


(3)环醚



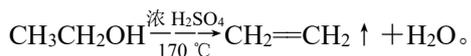
## 二、引入官能团

有选择地通过取代、加成、消去、氧化、还原等有机化学反应，可以实现有机化合物类别的转化，并引入目标官能团。

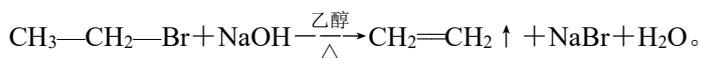


### 1. 碳碳双键

(1)醇的消去反应

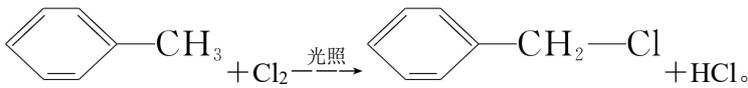
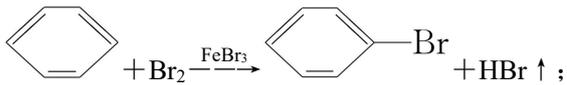


(2)卤代烃的消去反应



### 2. 碳卤键

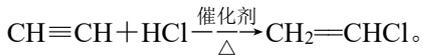
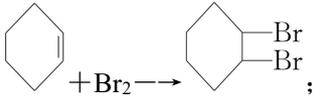
(1)卤素单质的取代反应



(2)醇的取代反应

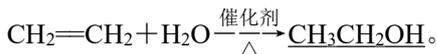


(3)加成反应

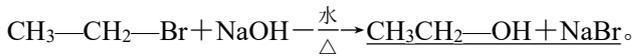


### 3. 羟基

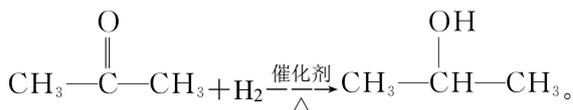
(1)烯烃与水的加成反应



(2)卤代烃的水解反应

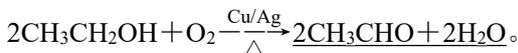


(3)醛或酮的还原反应



### 4. 醛基

(1)醇的氧化反应



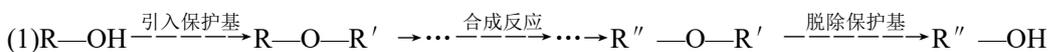
(2)炔烃的加成反应

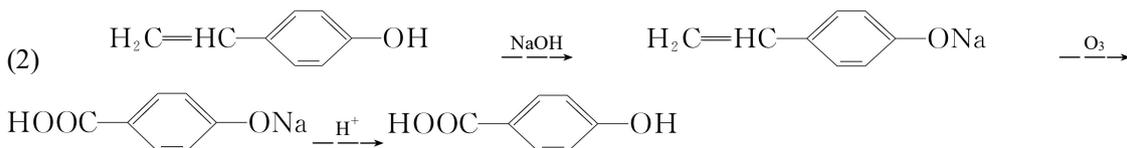


## 三、官能团的保护

含有多个官能团的有机化合物在进行反应时，非目标官能团也可能受到影响，先将其转化为不受该反应影响的其他官能团，反应后再转化复原。

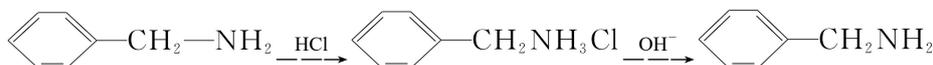
### 1. 羟基





## 2. 胺基

胺基易被  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等氧化



## 3. 碳碳双键

碳碳双键易加成，易被  $\text{O}_3$ 、 $\text{H}_2\text{O}_2$ 、酸性高锰酸钾等氧化



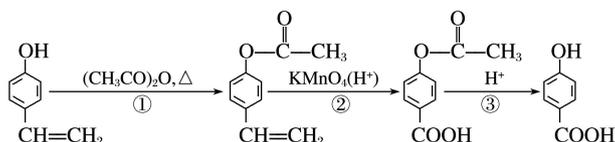
### 【正误判断】

- (1) 有机合成应遵循低价、绿色、环保等要求( )
- (2) 有机合成中原子利用率最高的反应是化合反应、加成反应、加聚反应等( )
- (3) 可通过醇的氧化、苯环侧链的氧化和酯的水解等引入羧基( )
- (4) 消去反应、氧化反应、还原反应或酯化反应等可以消除羟基( )
- (5) 溴乙烷经消去反应、加成反应和水解反应可以合成乙二醇( )

答案 (1)√ (2)√ (3)√ (4)× (5)√

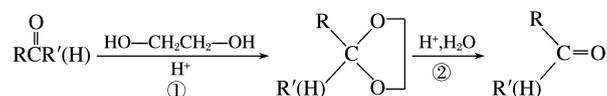
### 【深度思考】

1. 下列有机合成中①②步骤的目的是什么？



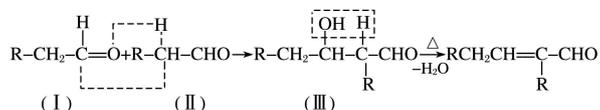
提示 ①保护酚羟基不被氧化；②引入羧基。

2. 有机合成的设计流程中有如下环节，其目的是什么？

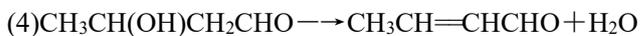
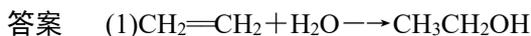


提示 保护羰基不被反应。

3. 以乙烯为初始反应物可制得正丁醇( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )，已知两个醛分子在一定条件下可以自身加成。下式中反应的中间产物(III)可看成是由(I)中的碳氧双键打开，分别跟(II)中的2-位碳原子和2-位氢原子相连而得，(III)是一种3-羟基醛，此醛不稳定，受热即脱水而生成不饱和醛(烯醛)：



请运用已学过的知识和上述给出的信息写出由乙烯制正丁醇各步反应的化学方程式(不必写出反应条件)。



解析 先分析合成过程中的碳原子数目变化,由乙烯的2个碳原子变成正丁醇的4个碳原子,必有有机物之间的加成反应,由信息知乙醛自身加成生成有4个碳原子的有机物,所以可确定其合成路线: $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

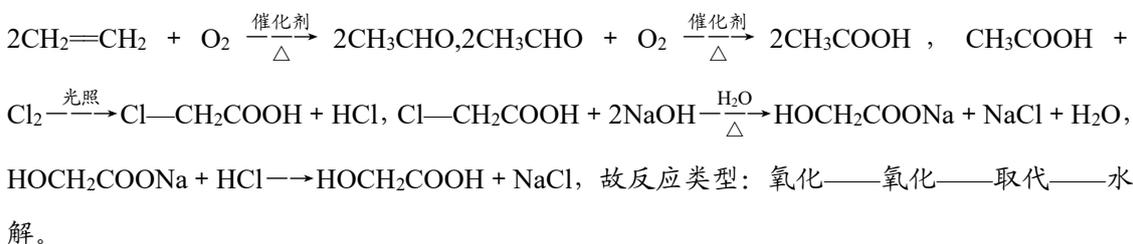
### 随堂演练 知识落实

1. 由石油裂解产物乙烯制取  $\text{HOCH}_2\text{COOH}$ , 需要经历的反应类型有( )

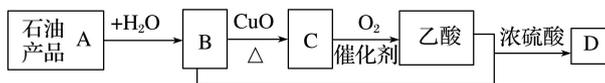
- A. 氧化——氧化——取代——水解
- B. 加成——水解——氧化——氧化
- C. 氧化——取代——氧化——水解
- D. 水解——氧化——氧化——取代

答案 A

解析 由乙烯  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$  合成  $\text{HOCH}_2\text{COOH}$  的步骤:



2. 已知: 含  $\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \end{array}$  的物质(烯烃)一定条件下能与水发生加成反应, 生成醇(含羟基的烃的衍生物); 有机物 A~D 间存在图示的转化关系:



下列说法不正确的是( )

- A. D 的结构简式为  $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3$
- B. A 能使酸性高锰酸钾溶液褪色
- C. B 与乙酸发生了取代反应
- D. 可用 B 萃取碘水中的碘单质

答案 D



解析 乙烯和溴发生加成反应生成 A, A 的结构简式为  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ , A 和氢氧化钠的水溶液发生取代反应生成 B, B 的结构简式为  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , B 被氧气氧化生成 C, C 的结构简式为  $\text{OHCCHO}$ , C 被氧气氧化生成 D, D 的结构简式为  $\text{HOOC}\text{COOH}$ , B 和 D 发生酯化反应生成 E, E 是环状酯, 则 E 为乙二酸乙二酯; A 和氢氧化钠的醇溶液发生消去反应生成 F, F 的结构简式为  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ , F 和氯化氢发生加成反应生成 G(氯乙烯), 氯乙烯发生加聚反应生成 H(聚氯乙烯)。

(1)通过以上分析知, A、C、F 的结构简式分别是  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$ 、 $\text{OHCCHO}$ 、 $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 。

(2)乙二酸和乙二醇发生酯化反应生成乙二酸乙二酯, 氯乙烯发生加聚反应生成聚氯乙烯。

(3)A 和氢氧化钠的水溶液发生取代反应生成 B, 反应的化学方程式为  $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br} + 2\text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + 2\text{NaBr}$ , 一定条件下, 氯乙烯发生加聚反应生成聚氯乙烯, 反

应的化学方程式为  $n\text{CH}_2=\text{CHCl} \xrightarrow{\text{一定条件}} \left[ \text{CH}_2-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}} \right]_n$ 。

(4)环状酯 E 与  $\text{NaOH}$  的水溶液共热, 发生水解反应生成羧酸钠和乙二醇, 反应的化学方程式

为  $\begin{array}{c} \text{COOCH}_2 \\ | \quad | \\ \text{COOCH}_2 \end{array} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{NaOOC}\text{COONa} + \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

## 课时对点练

### 基础对点练

#### 题组一 构建碳骨架

1. 下列反应可以使碳链增长的是( )

- A.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  和  $\text{NaCN}$  共热
- B.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  和  $\text{NaOH}$  的乙醇溶液共热
- C.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$  和  $\text{NaOH}$  的水溶液共热
- D.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}(\text{g})$  和  $\text{Br}_2(\text{g})$  光照

答案 A

2. 醛、酮分子中含有不饱和碳原子, 能与很多试剂发生加成反应, 下列试剂与醛、酮发生加成反应后不能增长碳链的是( )

- A. 氨
- B. 甲醇
- C. 氢氰酸
- D. 甲醛

答案 A

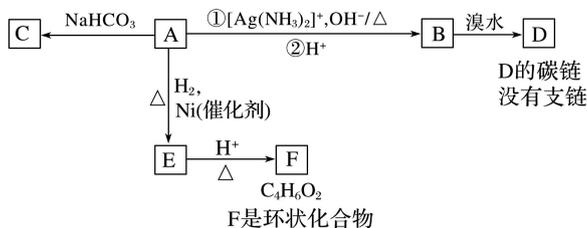
3. 通常情况下, 下列反应试剂所发生的反应, 能使反应物碳链缩短的是( )

- A. 氢氧化钠的水溶液

- B. 氢氧化铜碱性悬浊液
- C. 溴的四氯化碳溶液
- D. 氢气(镍作催化剂)

答案 A

4. 某物质的转化关系如图所示, 下列有关说法不正确的是( )



- A. 化合物 A 中一定含有的官能团是醛基、羧基和碳碳双键
- B. 由 A 生成 E 发生还原反应

C. F 的结构简式可表示为

- D. 由 B 生成 D 发生加成反应

答案 A

### 题组二 引入官能团

5. 有机合成的关键是构建官能团和碳骨架, 下列反应不能引入—OH 的是( )

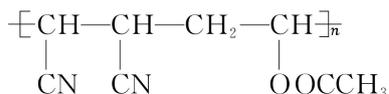
- A. 醛还原反应
- B. 酯类水解反应
- C. 卤代烃水解
- D. 烷烃取代反应

答案 D

解析 醛(R—CHO)与氢气发生加成反应能够生成 R—CH<sub>2</sub>OH, 该反应也属于还原反应, 故不选 A; 酯类(R<sub>1</sub>—COO—R<sub>2</sub>)水解能够生成 R<sub>1</sub>—COOH 和 HO—R<sub>2</sub>, 故不选 B; 卤代烃(R—Cl)水解生成 R—OH, 故不选 C; 烷烃发生取代反应生成卤代烃, 不能引入—OH, 故选 D。

6. (2020·天津五十七中高二期)在有机合成中官能团的引入或改变是极为重要的, 下列说法正确的是( )

- A. 甲苯在光照下与 Cl<sub>2</sub> 反应, 主反应为苯环上引入氯原子
- B. 引入羟基的方法常有卤代烃和酯的水解、烯烃的加成、醛类的还原
- C. 将 CH<sub>2</sub>=CH—CH<sub>2</sub>OH 与酸性 KMnO<sub>4</sub> 溶液反应即可得到 CH<sub>2</sub>=CH—COOH
- D. HC≡CH、(CN)<sub>2</sub>、CH<sub>3</sub>COOH 三种单体在一定条件下发生加成、酯化反应即可得到



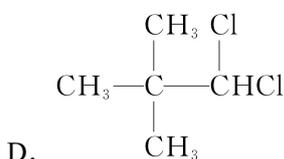
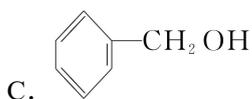
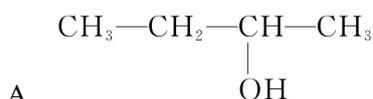
答案 B

解析 甲苯在光照下与 Cl<sub>2</sub> 反应, 主反应为甲基上引入氯原子, 故 A 错误; 卤代烃水解为醇, 酯水解为酸和醇, 烯烃与水发生加成反应生成醇, 醛与氢气发生还原反应生成醇, 故 B 正确;

碳碳双键、羟基都能被酸性高锰酸钾溶液氧化， $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$  与酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液反应不能得到  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ ，故 C 错误； $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 、 $(\text{CN})_2$ 、 $\text{CH}_3\text{COOH}$  三种单体在一定条件

下发生加成、加聚反应可得到  $\left[ \begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CN} \quad \text{CN} \quad \text{OOCCH}_3 \end{array} \right]_n$ ，故 D 错误。

7. 下列物质发生反应不能一步引入醛基的是(已知：当两个羟基连接同一个碳原子时，易脱去一分子水)( )



答案 A

8. 官能团的引入和转化是有机合成中的关键和主要内容。下面是某同学设计的引入羧基的几种方案，请判断其中无法实现的是( )

A. 卤代烃的水解

B. 腈( $\text{RCN}$ )在酸性条件下水解

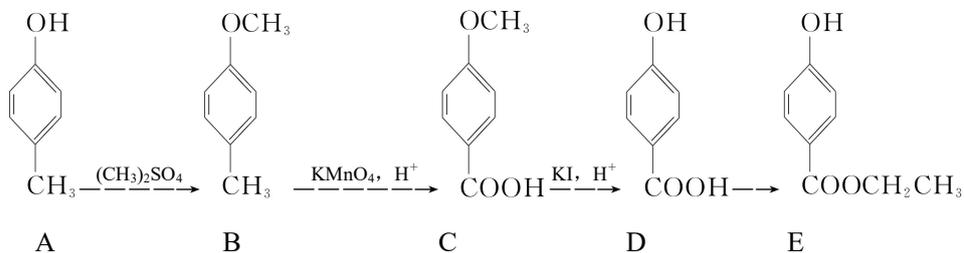
C. 醛的氧化

D. 烯烃的氧化

答案 A

### 题组三 官能团的保护

9. E 是一种食品添加剂中的防腐剂，可经下列反应路线得到(部分反应条件略)。



下列说法不正确的是( )

A. A 是苯酚的一种同系物，且溶解度小于苯酚

B. 经反应  $\text{A}\rightarrow\text{B}$  和  $\text{C}\rightarrow\text{D}$  的目的是保护官能团酚羟基不被氧化

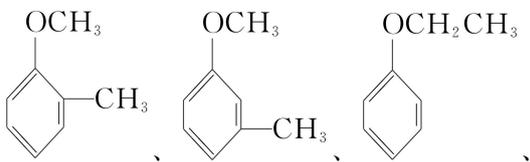
C. 与 B 属于同类有机物的同分异构体有 3 种(不包含 B)

D. 1 mol D 可以消耗 1 mol NaHCO<sub>3</sub>

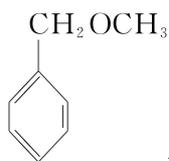
答案 C

解析 A 与苯酚结构相似, 官能团相同, 且相差 1 个 CH<sub>2</sub>, 是苯酚的一种同系物, 甲基是憎水基, A 中含有的憎水基比苯酚中多, 溶解度小于苯酚, A 正确; 酚羟基容易被氧化, 经反应 A→B 和 C→D 的目的是保护官能团酚羟基不被氧化, 而将苯环上的甲基氧化为羧基, B

正确; 与 B 属于同类有机物的同分异构体有



CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>



共 4 种, C 不正确; D 中含有一个羧基和一个羟基, 只有羧基能与 NaHCO<sub>3</sub> 反应, 则 1 mol D 可以消耗 1 mol NaHCO<sub>3</sub>, 选项 D 正确。

10. (2020·湖南省株洲二中高二期末)对氨基苯甲酸可用甲苯为原料合成。已知: ①苯环上的

硝基可被还原为氨基: 

苯胺还原性强, 易被氧化; ②—CH<sub>3</sub> 为邻、对位取代定位基, 而—COOH 为间位取代定位基。

则由甲苯合成对氨基苯甲酸的步骤合理的是( )

- A. 甲苯  $\xrightarrow{\text{硝化}}$  X  $\xrightarrow{\text{氧化甲基}}$  Y  $\xrightarrow{\text{还原硝基}}$  对氨基苯甲酸
- B. 甲苯  $\xrightarrow{\text{氧化甲基}}$  X  $\xrightarrow{\text{硝化}}$  Y  $\xrightarrow{\text{还原硝基}}$  对氨基苯甲酸
- C. 甲苯  $\xrightarrow{\text{还原}}$  X  $\xrightarrow{\text{氧化甲基}}$  Y  $\xrightarrow{\text{硝化}}$  对氨基苯甲酸
- D. 甲苯  $\xrightarrow{\text{硝化}}$  X  $\xrightarrow{\text{还原硝基}}$  Y  $\xrightarrow{\text{氧化甲基}}$  对氨基苯甲酸

答案 A

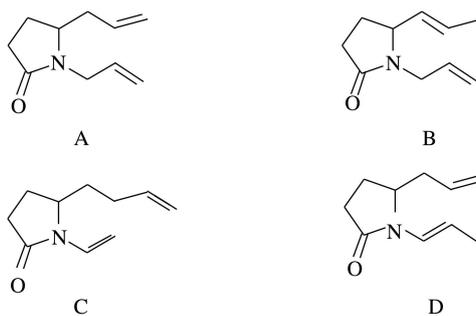
解析 由甲苯制取产物时, 需发生硝化反应引入硝基, 再还原得到氨基, 将甲基氧化才得到羧基; 但氨基易被氧化, 故甲基氧化为羧基应在硝基被还原前, 否则生成的氨基也被氧化, 故先将甲基氧化为羧基, 再将硝基还原为氨基。—CH<sub>3</sub> 为邻、对位取代定位基; 而—COOH 为间位取代定位基, 产物中的氨基在羧基的对位。如果先氧化甲基成羧基, 发生硝化反应时, 硝基在羧基的间位, 所以先用—CH<sub>3</sub> 的对位取代效果, 在甲基的对位引入硝基, 再将甲基氧化成羧基, 最后将硝基还原成氨基, 所以步骤为甲苯  $\xrightarrow{\text{硝化}}$  X  $\xrightarrow{\text{氧化甲基}}$  Y  $\xrightarrow{\text{还原硝基}}$  对氨基苯甲酸, 即合理选项为 A。

### 综合强化练

11. 下列制备设计错误的是( )

- A. 以苯为原料制水杨酸(邻羟基苯甲酸), 应向苯环上先引入酚羟基

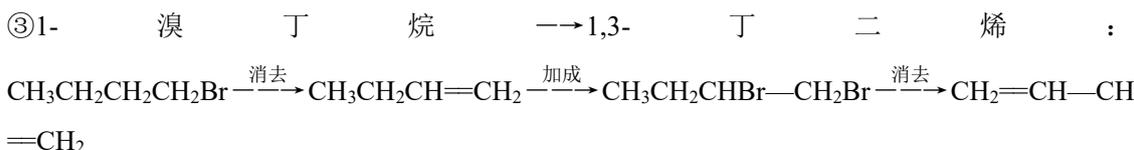
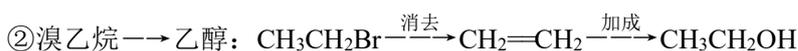
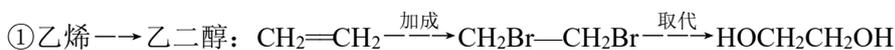




答案 A

解析 A 中两个碳碳双键断裂后，生成物中新形成的环为六元环，且新环中所形成的碳碳双键位置符合要求；B 中两个碳碳双键断裂后，合成的是五元环；C 中两个碳碳双键断裂后，合成了六元环，但是碳碳双键的位置不正确；D 中两个碳碳双键断裂后，得到的是五元环。

14. 在有机合成中，常需要将官能团消除或增加，下列变化过程中的反应类型及相关产物不合理的是( )

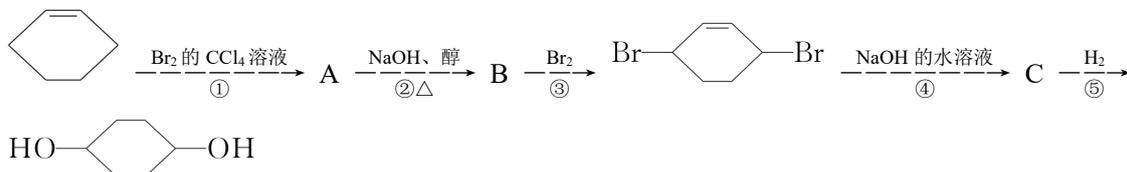


A. ①② B. ②③ C. ③④ D. ①④

答案 B

解析 ②由溴乙烷  $\rightarrow$  乙醇，只需要溴乙烷在碱性条件下水解即可，合成路线不是最佳；③合成过程中  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}$  发生消去反应生成  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ ，合成路线不合理。

15. (2020·南京高二月考)已知合成路线：



根据要求回答下列问题：

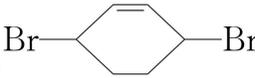
(1) A 的结构简式为\_\_\_\_\_。

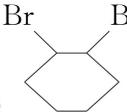
(2) 上述过程属于加成反应的有\_\_\_\_\_ (填序号)。

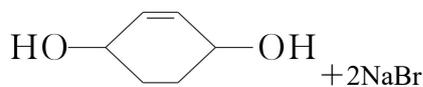
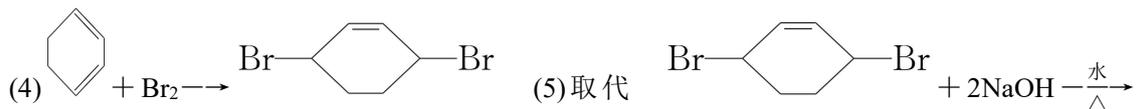
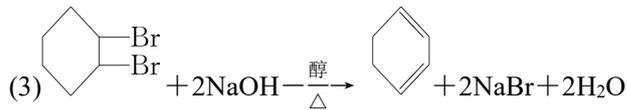
(3) 反应②的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(4) 反应③的化学方程式为\_\_\_\_\_。

(5) 反应④为\_\_\_\_\_反应，化学方程式为\_\_\_\_\_。

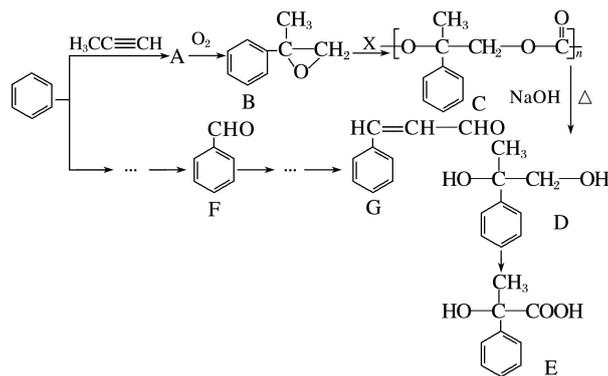
(6) 相对于初始反应物  来讲, 产物  引入了官能团: \_\_\_\_\_; 产物 C 则引入了官能团: \_\_\_\_\_。

答案 (1)  (2) ①③⑤



(6) 碳溴键 羟基

16. 某研究小组以苯为主要原料, 采用以下路线合成医药中间体 G 和可降解聚合物 C。



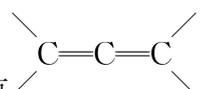
已知:  $2\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CHO} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ 。

(1) 写出 X 的结构式: \_\_\_\_\_。

(2) 下列对于高分子 C 的说法正确的是 \_\_\_\_\_ (填字母)。

- A. 1 mol C 能与 2n mol NaOH 反应
- B. (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>)<sub>n</sub> 既是高分子 C 的化学式, 也是链节的化学式
- C. 高分子 C 是加聚产物
- D. 酸性条件下降解时有气泡产生

(3) 在一定条件下, E 可以生成一种含有 3 个六元环的化合物(C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>), 请写出该反应的化学方程式: \_\_\_\_\_。

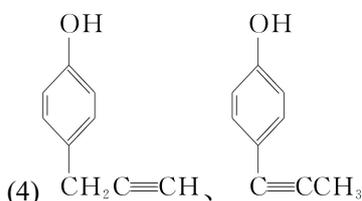
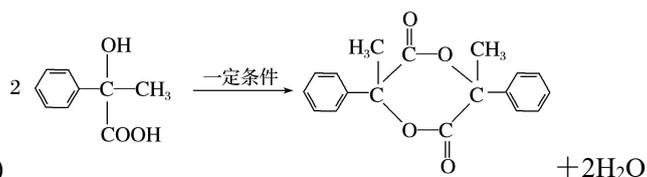
(4) 写出符合下列要求的 G 的同分异构体的结构简式(含有  的有机化合物不能稳定存在): \_\_\_\_\_。

- a. 遇  $\text{FeCl}_3$  溶液显色  
 b. 能与  $\text{Br}_2$  按 1 : 2 发生加成反应  
 c. 苯环上只有两种等效氢

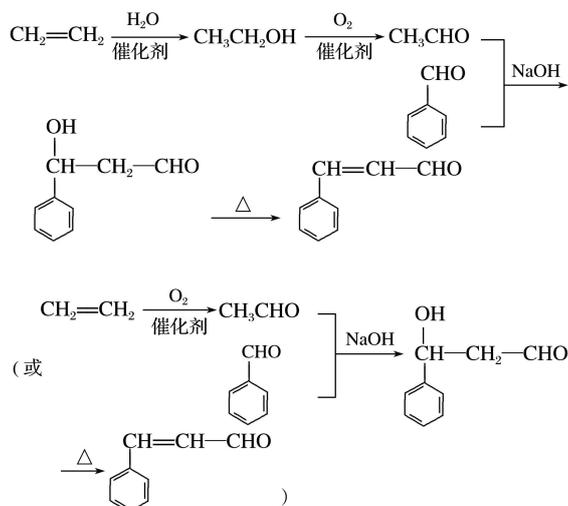
(5) 根据题目所给信息, 以 F 和乙烯为原料, 设计合成 G 的反应路线(用流程图表示, 无机试剂任选)。

答案 (1)  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

(2) ACD



(5)

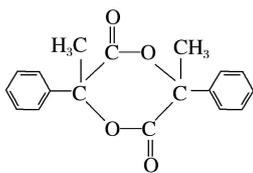


解析 苯和  $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$  发生加成反应生成 A, A 又被氧气氧化生成 B, B 与 X 发生聚合反应生成 C, 由 B、C 的结构简式可以推测 X 为  $\text{CO}_2$ , C 在  $\text{NaOH}$ 、加热条件下水解生成 D, D 再进一步氧化生成 E, 由信息反应可知 F 与  $\text{CH}_3\text{CHO}$  先加成后消去生成 G。

(1) 通过以上分析知, X 的结构式为  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ 。

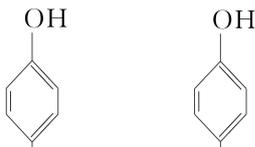
(2) 由  $\text{C} \rightarrow \text{D}$  的反应可知, 另一种生成物为  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 根据原子守恒可知 1 mol C 能与 2n mol  $\text{NaOH}$  反应, 故 A 正确;  $(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3)_n$  是高分子 C 的化学式,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3$  是其链节的化学式, 故 B 错误; 高分子 C 是 B 与 X 发生加聚反应的产物, 故 C 正确; 酸性条件下高分子材料 C 可降解生成二氧化碳气体, 所以有气泡产生, 故 D 正确。

(3)由 E 的结构简式及含 3 个六元环的化合物的分子式(C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>)可知, 2 分子 E 可以发生酯



化反应生成含有 3 个六元环的化合物

(4)a.遇 FeCl<sub>3</sub> 溶液显色, 说明含有酚羟基; b.能与 Br<sub>2</sub> 按 1:2 发生加成反应, 因除苯环外只有三个碳原子, 则说明含有一个碳碳三键; c.苯环上只有两种等效氢, 说明为对位结构; 则



符合条件的 G 的同分异构体为 CH<sub>2</sub>C≡CH、C≡CCH<sub>3</sub>。

(5)由已知反应可知, F 与 CH<sub>3</sub>CHO 先加成后消去生成 G, 所以由 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> 先与水发生加成反应生成 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 再催化氧化生成 CH<sub>3</sub>CHO, 或者由 CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub> 直接被氧气氧化生成 CH<sub>3</sub>CHO, 所以合成 G 的反应路线为

