

有机合成的主要任务

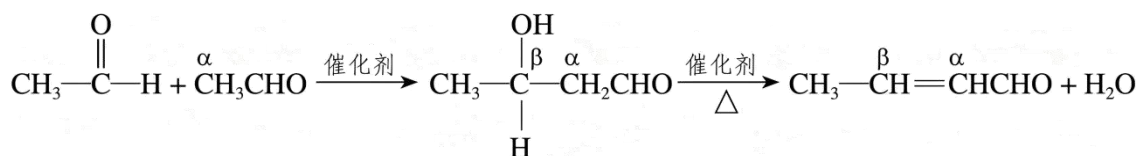
```

graph LR
    A[有机合成] -- 任务 --> B[通过有机反应构建目标化合物碳的骨架和官能团的转化]
    A -- 过程 --> C[基础原料]
    C --> D[中间体]
    D --> E[中间体]
    E -.-> F[目标化合物]
    C --> G[副产物]
    D --> H[副产物]
    I[辅助原料] --> C
    J[辅助原料] --> D
    K[辅助原料] --> E
  
```

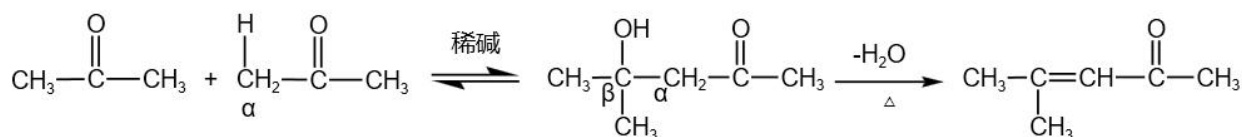
$$\begin{array}{c} \text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{HCN}} \underset{\text{丙烯腈}}{\text{CH}_2=\text{CHCN}} \xrightarrow[\Delta]{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+} \underset{\text{丙烯酸}}{\text{CH}_2=\text{CHCOOH}} \\[10pt] \text{R} \quad \text{C}=\text{O} \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{HCN}} \underset{\text{羟基腈}}{\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{OH} \\ | \quad / \\ \text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CN} \end{array}} \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{H}_2} \underset{\text{氨基醇}}{\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{OH} \\ | \quad / \\ \text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}} \end{array}$$
$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaCN} &\longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} + \text{NaBr} \\ &\quad \text{丙腈} \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} &\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \\ &\quad \text{丙酸} \end{aligned}$$

1

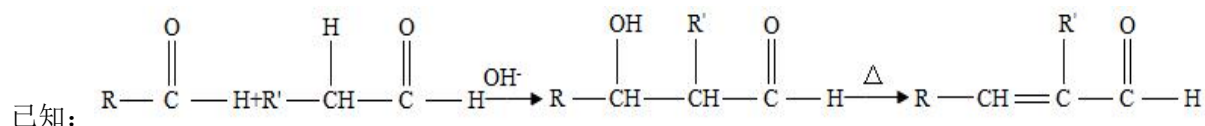
α -H 的醛在一定条件下可发生加成反应，生成 β -羟基醛，该产物易失水，得到 α, β -不饱和醛。这类反应被称为羟醛缩合反应，是一种常用的增长碳链的方法。

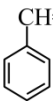


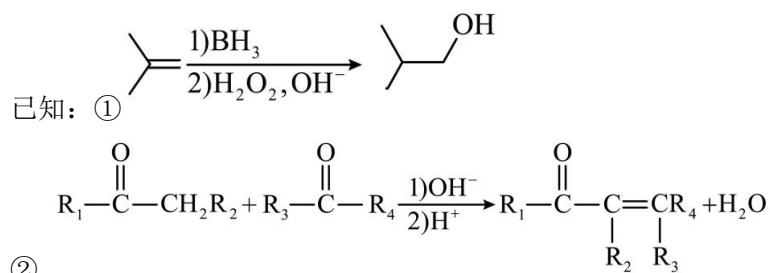
关键：①一个醛提供醛基被加成；②一个醛提供 α -H 变醇、再提供 α -H 消去变双键



关键：①一个酮提供羰基被加成；②一个酮提供 α -H 变醇、再提供 α -H 消去变双键



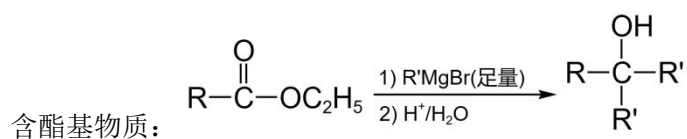
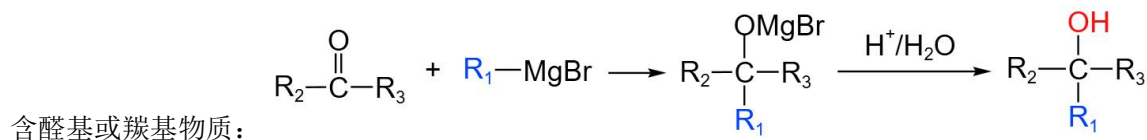
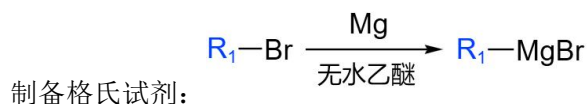
设计由甲苯和乙醛制备肉桂醛()的合成路线



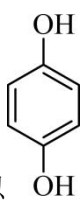
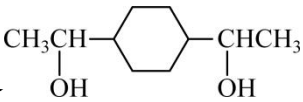
设计以丙烯为原料选择性合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{CHO}$ 的路线(无机试剂任选)_____

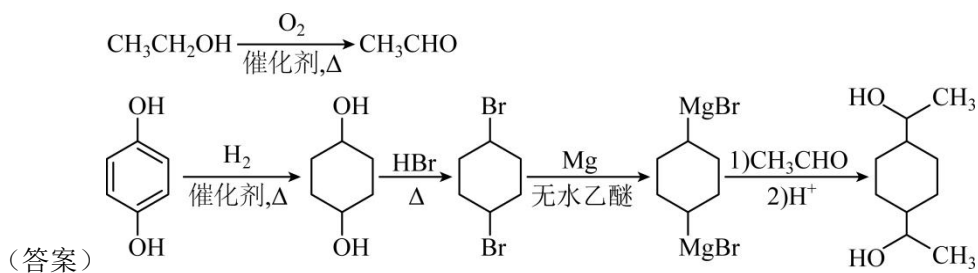
有机合成中的碳骨架的构建：增长碳链（格氏试剂）

格氏试剂常见通式为 $R-Mg-X$ (X 表示卤素原子), 式中 R 为脂肪烃基或芳香烃基, X 为卤素 (Cl 、 Br 或 I) ; 由于含有碳负离子, 因此属于亲核试剂, 会与醛、酮、酯、酰卤等发生反应, 是有机合成中常用的一种试剂, 起到增长碳链的作用。

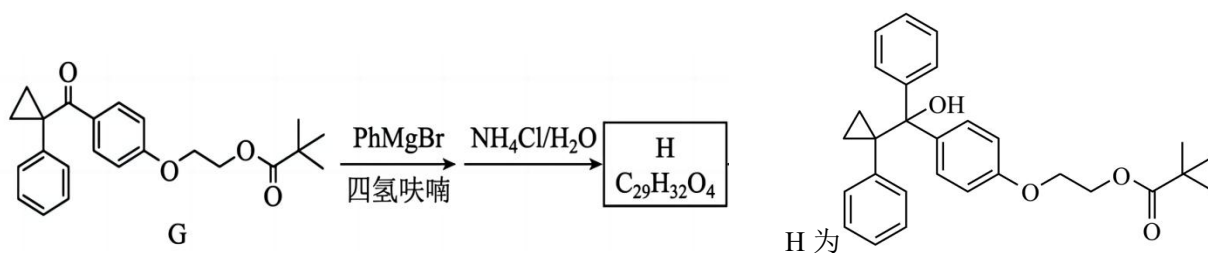


(关键) 格氏试剂可以增长碳链并将醛基/酮羰基/酯基等转化为羟基

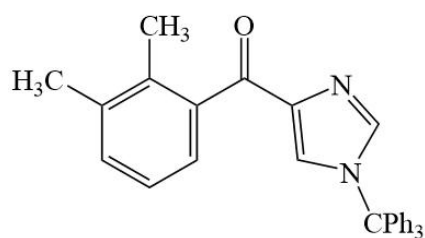
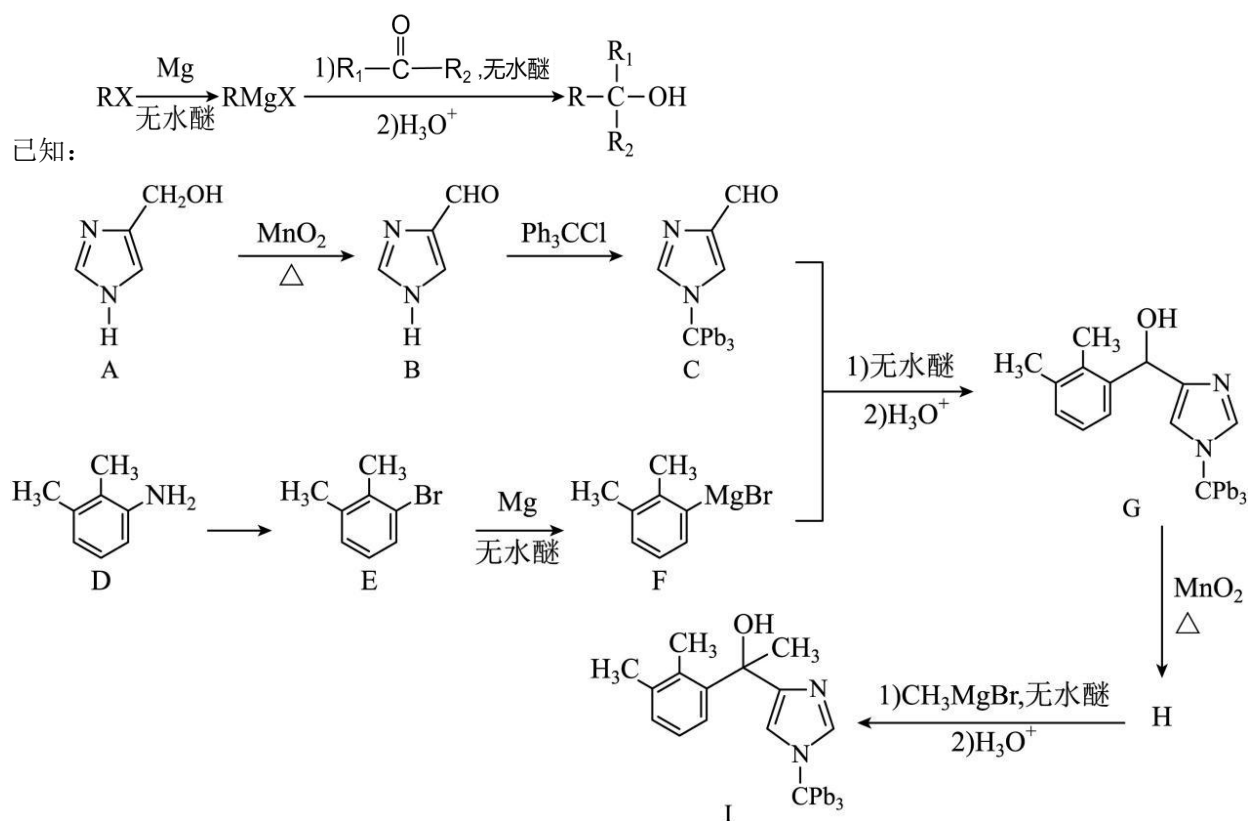
根据信息, 写出以  和 CH_3CH_2OH 为原料制备  的合成路线流程图



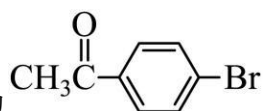
(2023 全国乙卷)



(2024 安徽卷)



(问题) H 为：



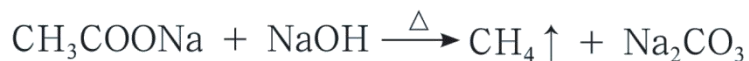
(问题) 参照上述合成路线，设计以 和不超过 3 个碳的有机物为原料，制备一种光刻

胶单体 的合成路线_____ (其他试剂任选)。

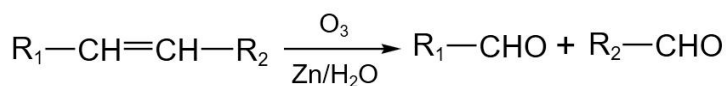
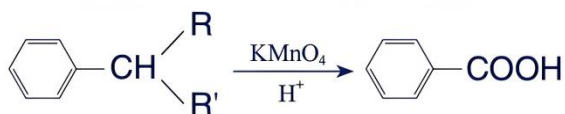
有机合成中的碳骨架的构建：缩短碳链

1. 脱羧反应

羧酸或羧酸盐脱去分子中的羧基的反应也可以使分子中的碳链缩短，得到比羧酸或羧酸盐少一个碳原子的烷烃。例如，无水醋酸钠与氢氧化钠(通常用碱石灰——氢氧化钠与氧化钙的混合物)共热脱去羧基可生成甲烷。

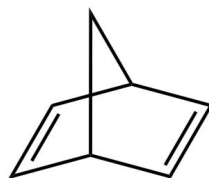
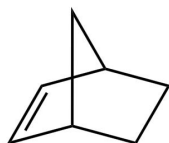
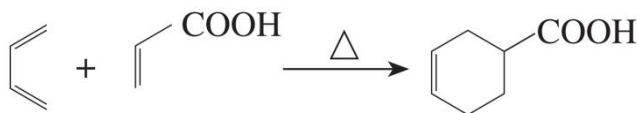


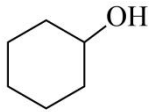
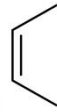
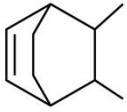
2. 氧化反应等可以使烃分子链缩短。例如，烯烃、炔烃及芳香烃的侧链被酸性高锰酸钾溶液氧化，生成碳链缩短的羧酸或酮。

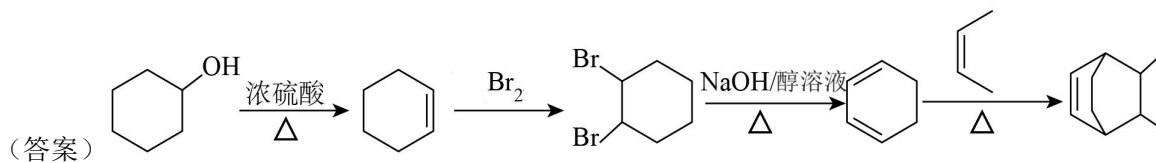


有机合成中的碳骨架的构建：成环反应（第尔斯-阿尔德成环反应）

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的烯烃，如 1,3-丁二烯)与含碳碳双键的化合物在一定条件下发生第尔斯-阿尔德反应(D-A 反应)得到环加成产物，构建了环状碳骨架。例如：

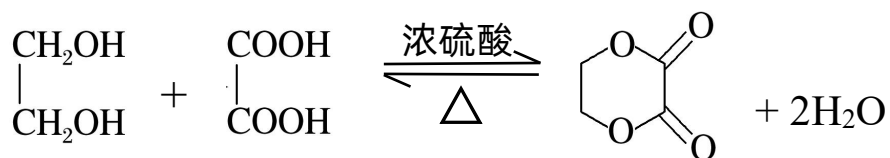


(问) 设计以  和  为原料制备  的合成路线_____

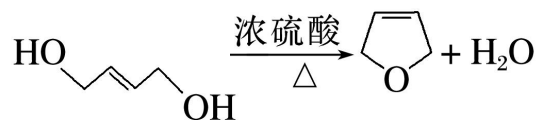


有机合成中的碳骨架的构建：成环反应

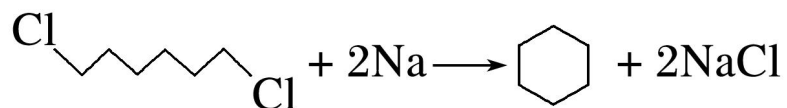
酯化成环：醇酸发生取代或二元醇与二元酸发生酯化生成环内酯



二元醇发生取代反应生成环醚：

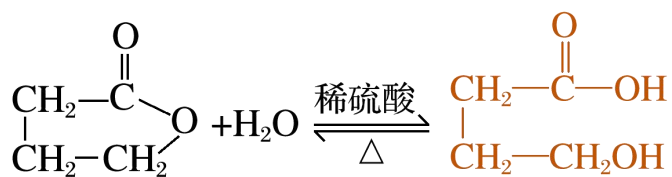


二元卤代烃与金属钠发生反应生成环烷烃：

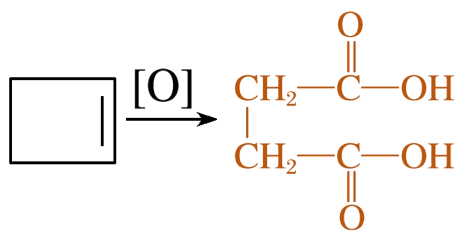


有机合成中的碳骨架的构建：开环反应

环酯水解开环：



环烯烃氧化开环：



有机合成中官能团的引入与转化

1. 碳碳双键

(1) 醇的消去反应：

(2) 卤代烃的消去反应：

(3) 炔烃的不完全加成反应：

2. 碳碳三键

卤代烃的消去反应：

3. 碳卤键

(1) 烷基光照条件下与卤素单质发生取代反应：

(2) 苯环在催化剂存在条件下和液溴发生取代反应：

(3) 不饱和烃的加成反应：

(4) 醇的取代反应:

(5) 酚和浓溴水的取代反应:

(6) 羧酸分子中的 α -H 较活泼, 易被取代:

(7) 羧基和 PCl_5 、 POCl_3 或亚硫酰氯(又名氯化亚砷, 分子式 SOCl_2)的取代反应

4. 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) 酯类的水解:

(5) 醛与醛或酮的加成反应(即羟醛缩合反应):

(6) 格氏试剂与羰基的反应:

(7) 羧酸与 LiAlH_4 的还原反应

5. 醛基或羰基

(1) 炔烃和水发生加成反应:

(2) 醇的催化氧化反应:

(3) 烯烃被臭氧氧化或酸性高锰酸钾氧化:

6. 羧基

(1) 苯环上的烷基被酸性高锰酸钾氧化：

(2) 醇被酸性高锰酸钾氧化：

(3) 醛基被氧化：

(4) 酯基、酰胺基的水解反应：

7. 酯基

醇与羧酸的酯化反应（酸脱羟基醇脱氢）

8. 酰胺基

(1) 羧基与氨基的取代反应（酸脱羟基氨脱氢）

(2) 酰卤与氨基的取代反应

(3) 酸酐与氨基的取代反应

9. 硝基：苯环上的硝化反应

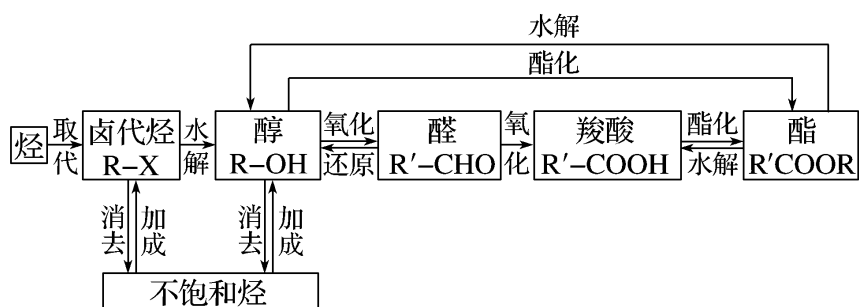
10. 磺酸基：苯环上的磺化反应

11. 氨基

(1) 酰胺键的水解反应

(2) 硝基的还原反应

12. 醚键：醇与醇发生取代反应

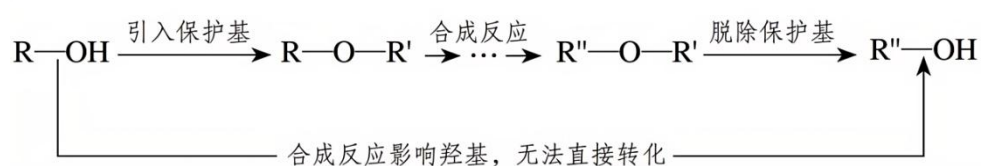


保护官能团的方法

若某官能团开始有，中间过程发生了反应，后来又复原，则让其发生反应的过程即被保护的过程。

1. 酚羟基：

- (1) 先与碱性物质反应生成盐，再和酸反应复原酚羟基
- (2) 先转化成酯基，再发生水解反应复原
- (3) 先转化成醚键，后复原



2. 氨基：

- (1) 先转化成酰胺基，再水解复原；
- (2) 与酸反应转化成盐，再加氢氧化钠复原；

3. 碳碳双键：

先与 HX 发生加成反应，再在氢氧化钠醇溶液条件下发生消去反应而复原