

【专题突破】-常用课外有机反应分析（一）



教学目标

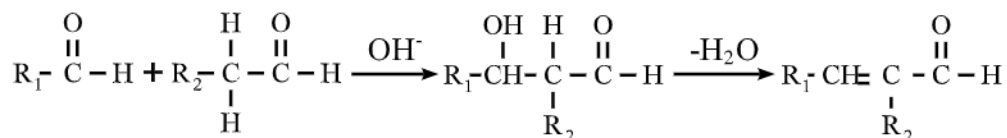
1. 掌握醛醛加成（羟醛缩合反应）的原理并在题目中熟练运用；
2. 掌握格氏试剂的反应原理并在题目中熟练运用。

一、知识讲解

1. 醛醛加成（羟醛缩合反应）



反应原理



在碱性条件下，醛基可以和另一个醛基前面的氢（ α 氢）发生加成，氢接到氧上成为羟基，剩余的部分连接到醛基的C原子上。下一步脱水消去羟基形成不饱和醛。

$$\begin{array}{c}
 \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} \begin{array}{l} \nearrow \text{CH}=\text{C}\begin{array}{l} \nearrow \text{R}' \\ \searrow \text{H}_2\text{C}-\text{R}'' \end{array} \\ \searrow \text{O}-\text{CH}_2 \end{array} \\
 \text{R}' \quad \text{R}'' \\
 \text{R}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH} \\
 \text{O}=\text{C} \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 \\
 \xrightarrow{\text{铂催化剂}}
 \end{array}$$

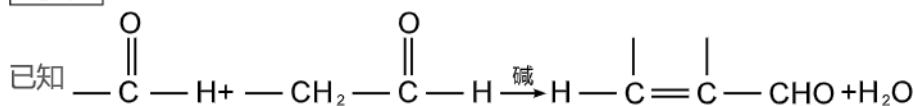
$\text{A} \text{ (C}_3\text{H}_4\text{)}$ $\xrightarrow[\text{加成反应}]{\text{B}}$ M $\xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{H}_2}$ $\text{N} \text{ (C}_4\text{H}_8\text{O)}$

$\text{C} \text{ (C}_7\text{H}_6\text{O)}$ $\xrightarrow{\text{碱}}$ E $\xrightarrow{[\text{O}]}$ $\text{F} \text{ (C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{)}$ $\xrightarrow{\text{试剂a}}$ G $\xrightarrow[\text{ii. H}^+]{\text{i. 试剂b}}$ H

$\text{D} \text{ (C}_2\text{H}_4\text{O)}$ $\xrightarrow{\text{碱}}$ E

$\text{N} \text{ (C}_4\text{H}_8\text{O)}$ $\xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{酯化反应}}$ $\text{I} \text{ (C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{)}$ $\xrightarrow{\text{铈催化剂}}$ J

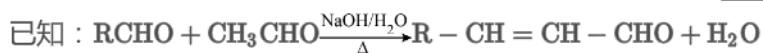
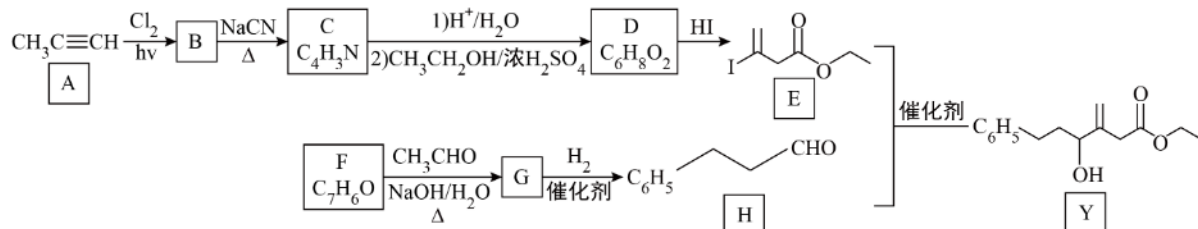
J



- (1) **A** 属于炔烃, 其结构简式是 _____。
- (2) **B** 由碳、氢、氧三种元素组成, 相对分子质量是 30。**B** 的结构简式是 _____。
- (3) **C**、**D** 含有与 **B** 相同的官能团, **C** 是芳香族化合物。**E** 中含有的官能团是 _____。
- (4) **F** 与试剂 **a** 反应生成 **G** 的化学方程式是 _____ ; 试剂 **b** 是 _____。
- (5) **M** 和 **N** 均为不饱和醇。**M** 的结构简式是 _____。
- (6) **N** 为顺式结构, 写出 **N** 和 **H** 生成 **I** (顺式结构) 的化学方程式: _____。

练习1

- 2 近来有报道，碘代化合物 **E** 与化合物 **H** 在 Cr-Ni 催化下可以发生偶联反应，合成种多官能团的化合物 **Y**，其合成路线如图：

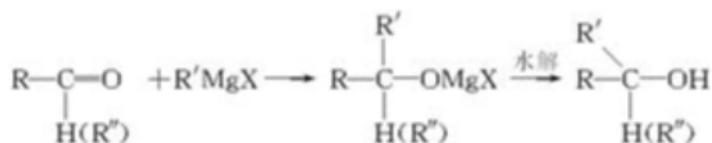


回答下列问题：

- (1) **A** 的化学名称是 _____。
- (2) **B** 为单氯代烃，由 **B** 生成 **C** 的化学方程式为 _____。
- (3) 由 **A** 生成 **B**、**G** 生成 **H** 的反应类型分别是 _____、_____。
- (4) **D** 的结构简式为 _____。
- (5) **Y** 中含氧官能团的名称为 _____。
- (6) **E** 与 **F** 在 Cr-Ni 催化下也可以发生偶联反应，产物的结构简式为 _____。
- (7) **X** 与 **D** 互为同分异构体，且具有完全相同官能团。**X** 的核磁共振氢谱显示三种不同化学环境的氢，其峰面积之比为 $3:3:2$ 。写出 3 种符合上述条件的 **X** 的结构简式 _____。

2. 格氏试剂反应

反应原理

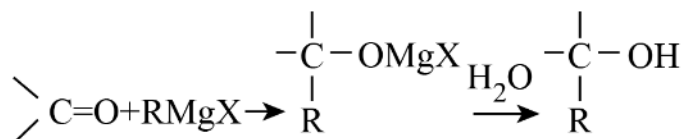


$\text{R}'\text{MgX}$ 被称为格氏试剂，格氏试剂可以和醛基或者羰基，即碳氧双键发生加成反应，抓住结合的位置， MgX 接在氧原子上，剩下的 R' 部分接到碳氧双键的碳原子上，接着水解把 MgX 脱去形成醇。

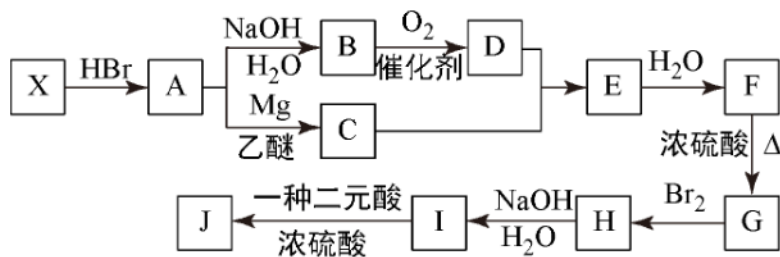
例题2

- 3 法国化学家格林尼亚因发明了格氏试剂，推动了有机化学合成的发展，于 1912 年获得诺贝尔化学奖，留下了化学史上“浪子回头金不换”的佳话。格氏试剂(卤代烃基镁)的合成方法是：

$\text{RX} + \text{Mg} \xrightarrow{\text{乙醇}} \text{RMgX}$ (格氏试剂)。生成的卤代烃基镁与具有羰基结构的化合物(醛、酮等)发生反应，再水解就能合成指定结构的醇：



现以某烃 X (分子式 C_4H_8) 为原料合成的有机物 J (分子式 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$)，合成线路如下：



已知：

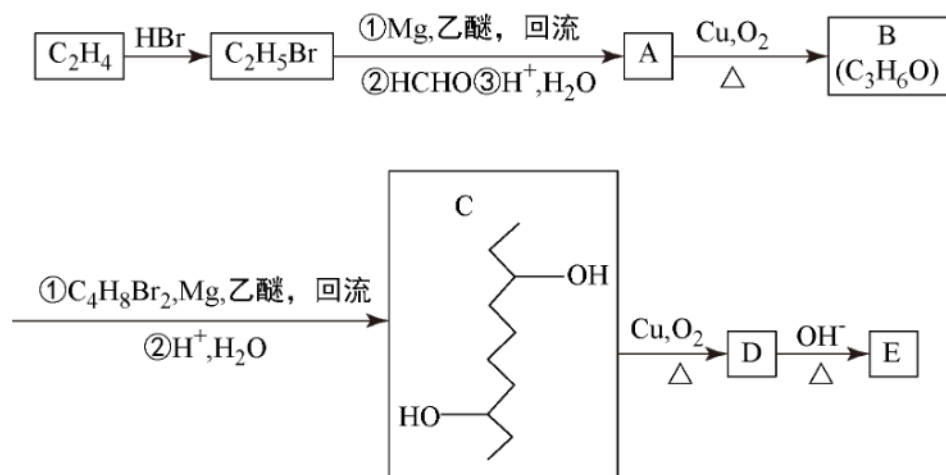
- ① 烃 X 为链状结构，与 HBr 反应只生成一种产物 A
- ② G 的分子式为 C_8H_{16} ，核磁共振氢谱有三个吸收峰
- ③ 有机物 J 分子具有六元环的结构

请按要求填空：

- (1) X 的结构简式是 _____。
- (2) F 名称为 _____，由 $\text{C} + \text{D} \rightarrow \text{E}$ 的反应类型是 _____。
- (3) 写出 A 生成 B 的化学反应方程式 _____。
- (4) 写出 I 生成 J 的化学反应方程式 _____。

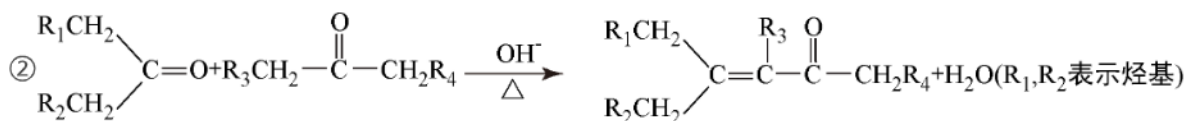
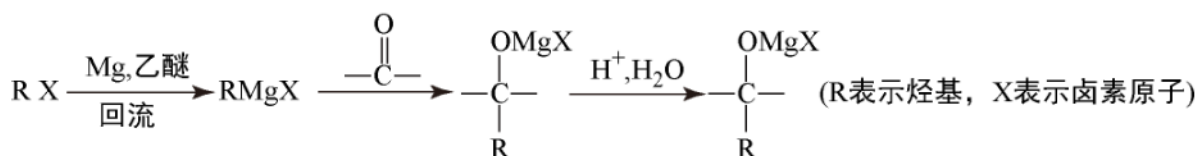
练习2

4 有机物 E 的合成路线如图：



已知：

①



完成下列填空：

(1) B 中官能团的名称为 _____。C₂H₄ 生成 C₂H₅Br 的反应类型为 _____。

(2) C 的分子式为 _____。

(3) 检验 C₂H₅Br 分子中含有溴原子的实验方案为 _____。

(4) E 的结构简式为 ，D 在一定条件下转变为 E 的过程中还会生成另两种具有五元环结构的副产物，写出这两种副产物结构简式 _____。

(5) 写出一种满足下列条件的有机物的结构简式 _____。

①分子式只比 E 少 2 个氢原子

②与 FeCl₃ 发生显色反应

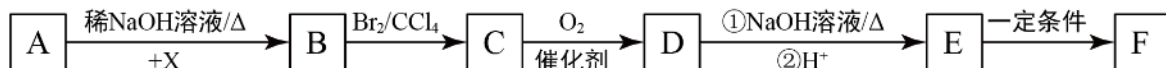
③分子中含有 4 种不同化学环境的氢原子

3. 强化提升练习

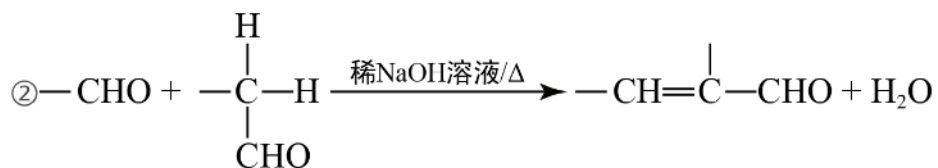
5

有机物 F ($\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5}{\overset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{C}(=\text{O})-}_n-\text{OH}$) 为一种高分子树脂, 物质 C 的分子式为:

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{OBr}_2$; F 的合成路线如下:



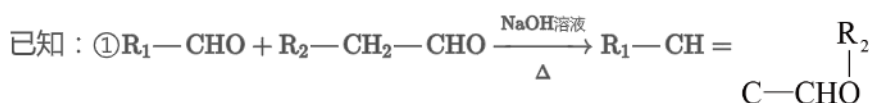
已知: ①A 为苯甲醛的同系物, 分子中无甲基, 其相对分子质量为 134。



请回答下列问题:

- (1) X 的化学名称是 _____。
- (2) E 生成 F 的反应类型为 _____。
- (3) D 的结构简式为 _____。
- (4) 由 B 生成 C 的化学方程式为 _____。
- (5) 芳香族化合物 Y 是 D 的同系物, Y 的同分异构体能与饱和 Na_2CO_3 溶液反应放出气体, 分子中只有 1 个侧链, 核磁共振氢谱显示有 5 种不同化学环境的氢, 峰值面积比为 6:2:2:1:1。写出两种符合要求的 Y 的结构简式 _____、_____。
- (6) 写出以甲醛、丙醛和乙二醇为主要原料合成软质隐形眼镜高分子材料—聚甲基丙烯酸羟乙酯 ($\text{CH}_3-\underset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\overset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_2-$)_n 的合成路线 (无机试剂自选): _____。

6



(2) 写出结构简式: C _____ ; E _____。

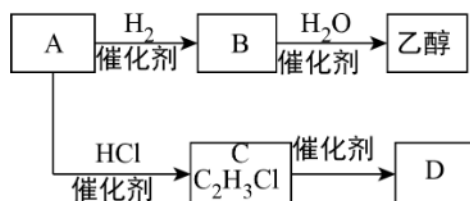
①能发生银镜反应；

M 的同分异构体共 _____ 种。

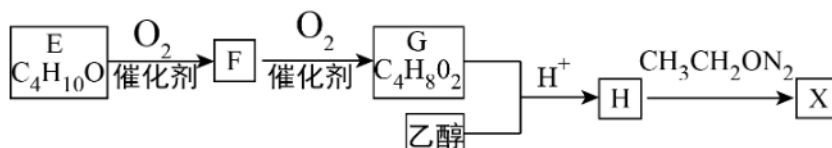
式：_____。

式_____。

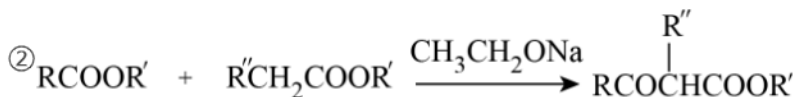
- 7 化合物 X 是一种有机合成中间体，某研究小组采用如下路线合成 X 和一种常见的高分子化合物 D。首先合成 D 和乙醇，路线如图：



- (1) 已知 A 是一种常见的气态烃。写成 A 分子的结构式 _____，C → D 的化学方程式是 _____，该反应的类型是：_____。
- (2) 写出化合物 B 的结构简式 _____，实验制取 B 反应的化学方程式 _____。乙醇中官能团的名称是 _____。进一步合成 X 线路如图：

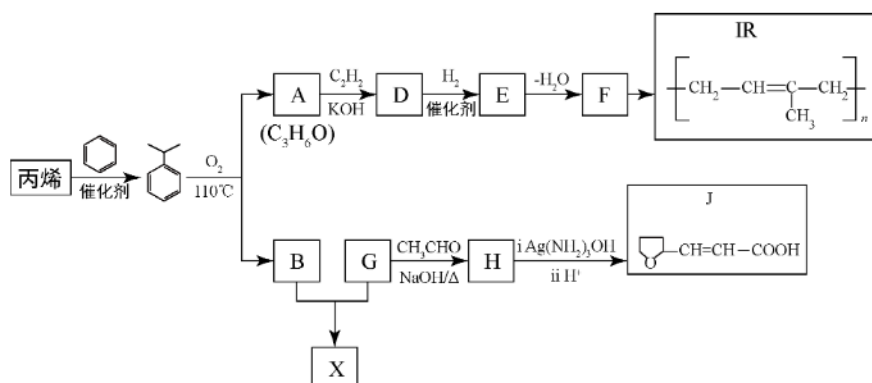


已知：①化合物 E 的结构中有 2 个甲基

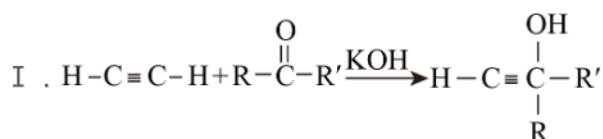


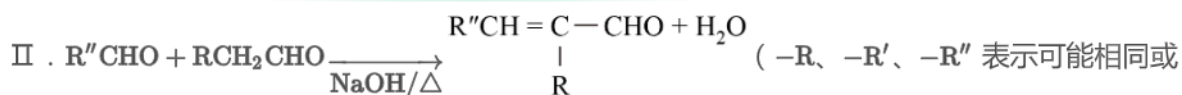
- (3) 写出 H → X 的化学方程式是 _____，反应类型是 _____。
- (4) 若 G 中混有 F，请用化学方法检验 F 的存在（要求写出简要操作、实验现象和结论）_____。

- 8 工业上以丙烯为原料可制得一种重要合成橡胶 IR 和一种高分子化合物 X。



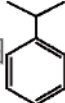
已知：





可能不同的原子或原子团)

III. 同一碳原子上有两个碳碳双键时分子不稳定。

(1) 在一定条件下, 图  可与下列物质反应的是 _____。

A. H_2

B. 浓硝酸

C. Br_2

D. 酸性 KMnO_4 溶液

(2) A 分子中核磁共振氢谱吸收峰是 _____ 个。

(3) A 与 C_2H_2 合成 D 的化学方程式是 _____, 反应类型是 _____。

(4) E、F 中均含有碳碳双键, 则 E 的结构简式是 _____。

(5) H 的结构简式是 _____。

(6) 物质 J 的分子式为 _____, 写出两种其能发生的有机反应类型 _____, 写出满足下列条件的 J 的同分异构体 K 的结构简式 _____。

a. 1 mol K 能与金属钠反应放出 1 mol 氢气。

b. 苯环上的一氯取代产物只有两种结构。

c. 能发生银镜反应。

(7) 根据题给信息, 完成 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 为原料合成 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$ 的合理线路 (无机试剂任选, 用流程图表示: 写出反应物、产物及主要反应条件), 部分合成路线如下:

