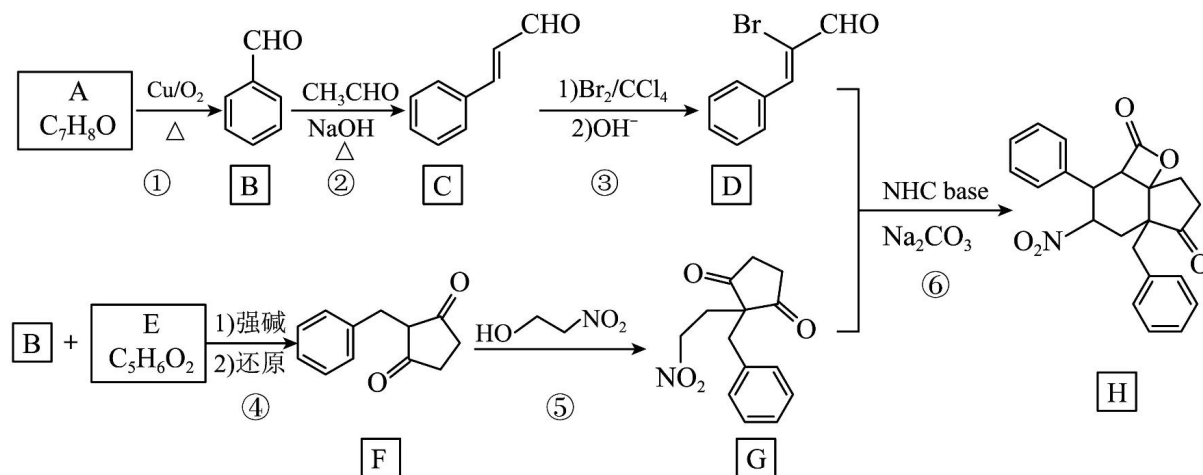


专题 15 有机化学基础综合题

【2022 年】

1. (2022 • 全国甲卷) 用 N-杂环卡其碱(NHC base)作为催化剂, 可合成多环化合物。下面是一种多环化合物 H 的合成路线(无需考虑部分中间体的立体化学)。



回答下列问题:

(1) A 的化学名称为_____。

(2) 反应②涉及两步反应, 已知第一步反应类型为加成反应, 第二步的反应类型为_____。

(3) 写出 C 与 Br_2/CCl_4 反应产物的结构简式_____。

(4) E 的结构简式为_____。

(5) H 中含氧官能团的名称是_____。

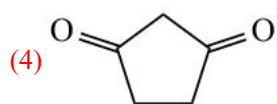
(6) 化合物 X 是 C 的同分异构体, 可发生银镜反应, 与酸性高锰酸钾反应后可以得到对苯二甲酸, 写出 X 的结构简式_____。

(7) 如果要合成 H 的类似物 H' (结构见下), 参照上述合成路线, 写出相应的 D' 和 G' 的结构简式_____、

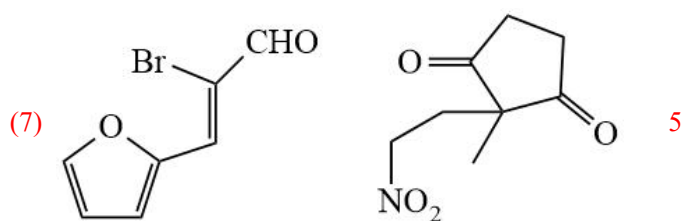
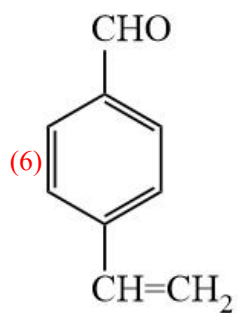
_____。H' 分子中有_____个手性碳(碳原子上连有 4 个不同的原子或基团时, 该碳称为手性碳)。

【答案】(1) 苯甲醇

(2) 消去反应

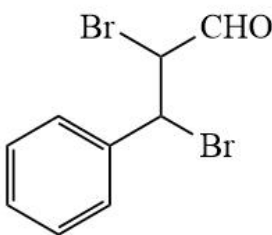
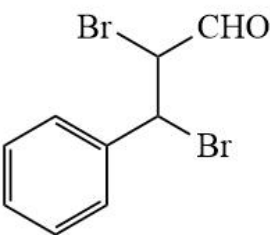


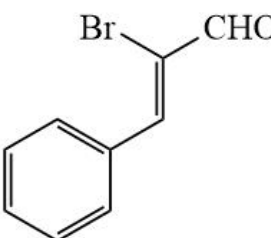
(5) 硝基、酯基和羰基

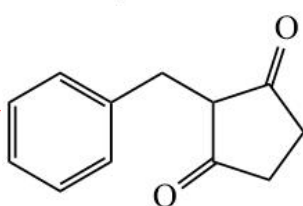
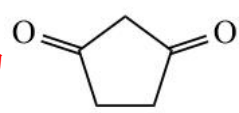


【解析】由合成路线，A 的分子式为 C_7H_8O ，在 Cu 作催化剂的条件下发生催化氧化生成 B，B 的结构简式

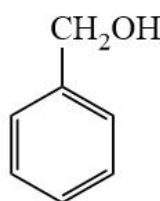


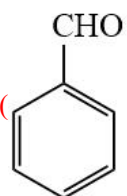
Br_2/CCl_4 发生加成反应得到  ,  再在碱性条件下发生消去反应

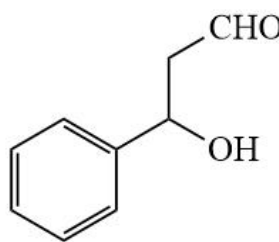
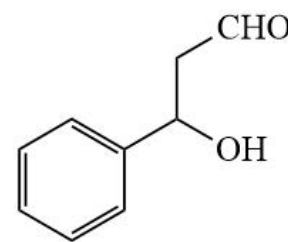
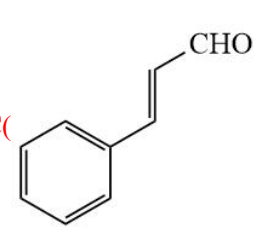
生成 D, D 为  , B 与 E 在强碱的环境下还原得到 F, E 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_2$, F 的结

构简式为  , 可推知 E 为  , F 与 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ 生成 G,

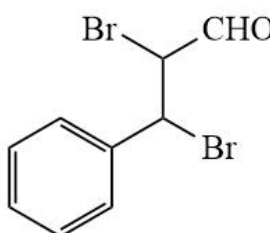
G 与 D 反应生成 H, 据此分析解答。

(1) 由分析可知, A 的结构简式为  , 其化学名称为苯甲醇;

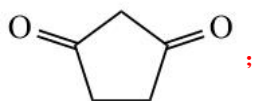
(2) 由 B、C 的结构简式, 结合反应条件, 可知 B() 先与 CH_3CHO 发生碳氧双键的加成反应生成

 ,  再发生消去反应生成 C(), 故第二

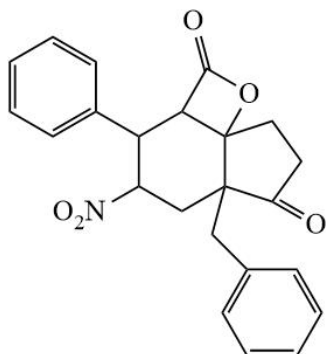
步的反应类型为消去反应;

(3) 根据分析可知, C 与 Br_2/CCl_4 发生加成反应得到  ;

(4)由分析，E 的结构简式为

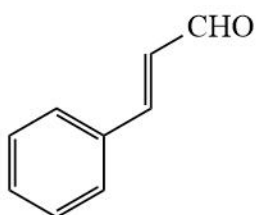


(5)H 的结构简式为



，可其分子中含有的含有官能团为硝基、酯基和羰基；

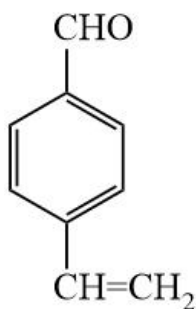
(6)C 的结构简式为



，分子式为 C_9H_8O ，其同分异构体 X 可发生银镜反应，说明含有醛

基，又与酸性高锰酸钾反应后可得到对苯二甲酸，则 X 的取代基处于苯环的对位，满足条件的 X 的结构简

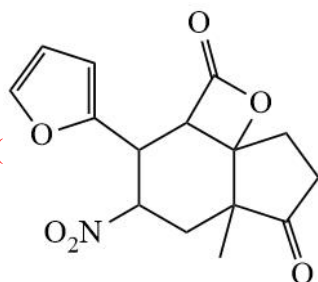
式为：



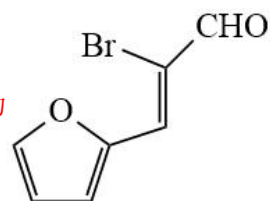
；

(7)G 与 D 反应生成 H 的反应中，D 中碳碳双键断裂与 G 中 $HC-NO_2$ 和 $C=O$ 成环，且 $C=O$ 与 $-CHO$ 成环，

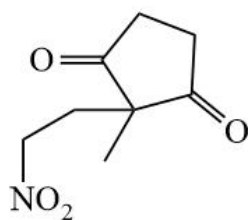
从而得到 H，可推知，若要合成 H(



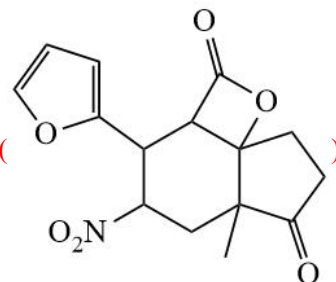
)，相应的 D'为



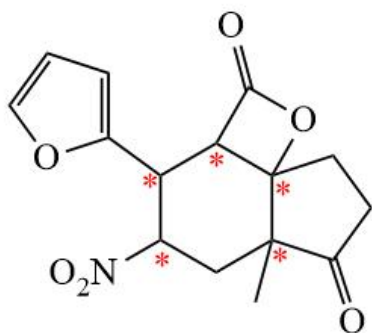
，G'为



，手性碳原子为连有 4 各不同基团的饱和碳原子，则 H'(

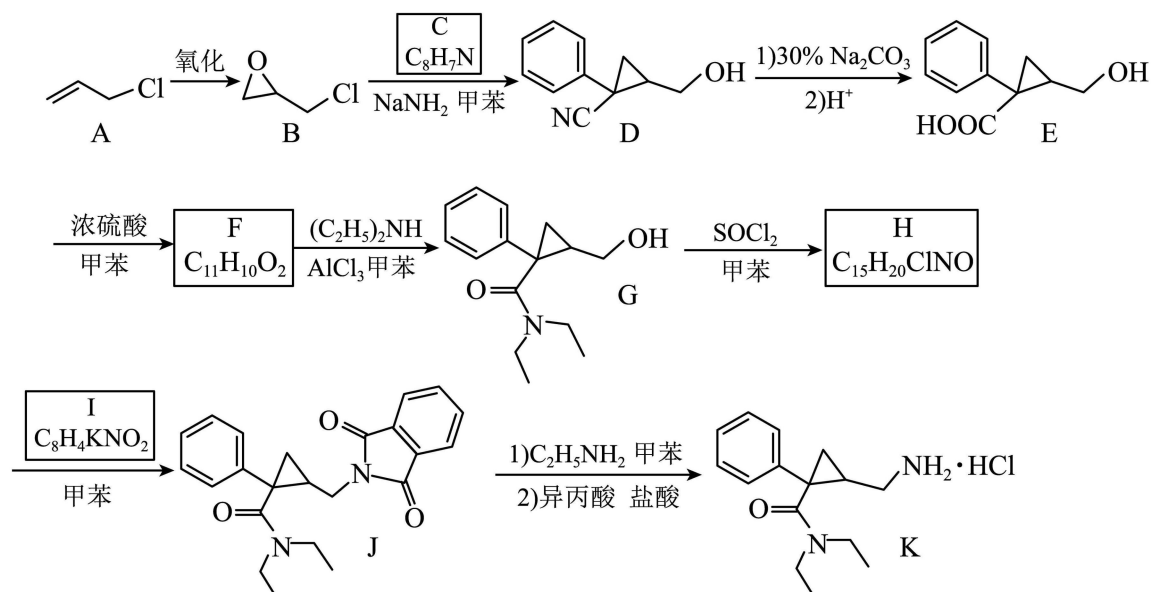


的手性碳原子为



，共 5 个。

2. (2022 · 全国乙卷) 左旋米那普伦是治疗成人重度抑郁症的药物之一，以下是其盐酸盐(化合物 K)的一种合成路线(部分反应条件已简化，忽略立体化学)：



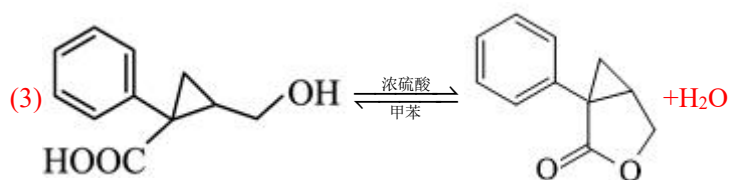
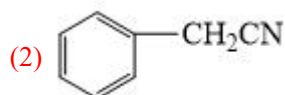
已知：化合物 F 不能与饱和碳酸氢钠溶液反应产生二氧化碳。

回答下列问题：

- (1) A 的化学名称是_____。
- (2) C 的结构简式为_____。
- (3) 写出由 E 生成 F 反应的化学方程式_____。
- (4) E 中含氧官能团的名称为_____。
- (5) 由 G 生成 H 的反应类型为_____。
- (6) I 是一种有机物形成的盐，结构简式为_____。
- (7) 在 E 的同分异构体中，同时满足下列条件的总数为_____种。
 - a) 含有一个苯环和三个甲基；
 - b) 与饱和碳酸氢钠溶液反应产生二氧化碳；
 - c) 能发生银镜反应，不能发生水解反应。

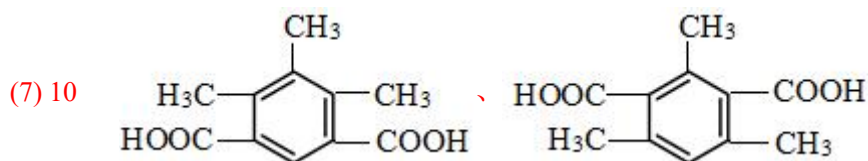
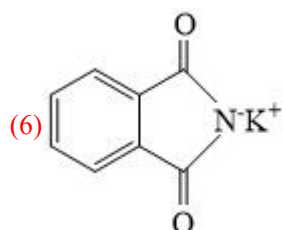
上述同分异构体经银镜反应后酸化，所得产物中，核磁共振氢谱显示有四组氢(氢原子数量比为 6: 3: 2: 1) 的结构简式为_____。

【答案】(1)3-氯丙烯



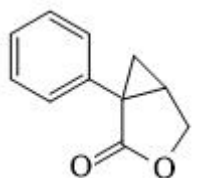
(4)羟基、羧基

(5)取代反应

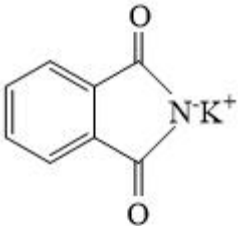


【解析】A 发生氧化反应生成 B，B 与 C 在 NaNH_2 、甲苯条件下反应生成 D，对比 B、D 的结构简式，结合 C 的分子式 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$ ，可推知 C 的结构简式为

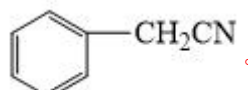
D 与 $30\%\text{Na}_2\text{CO}_3$ 反应后再酸化生成 E，E 在浓硫酸、甲苯条件下反应生成 F，F 不能与饱和 NaHCO_3 溶液反应产生 CO_2 ，F 中不含羧基，F 的分子式为 $\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}_2$ ，F 在 E 的基础上脱去 1 个 H_2O 分子，说明 E 发生分子内酯化生成 F，则 F 的结构简式为

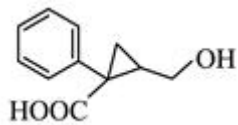
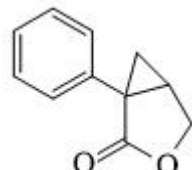


；F 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 在 AlCl_3 、甲苯条件下反应生成 G，G 与 SOCl_2 、甲苯反应生成 H，H 的分子式为 $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{ClNO}$ ，H 与 I 反应生成 J，结合 G、J 的结构简式知，H 的结构简式为 ；I

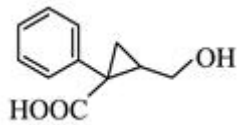
的分子式为 $C_8H_4KNO_2$ ，I 是一种有机物形成的盐，则 I 的结构简式为 ；据此作答。

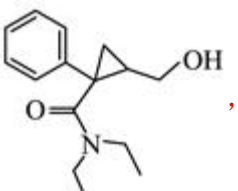
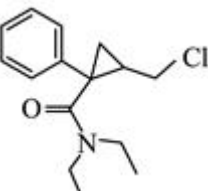
(1) A 的结构简式为 $CH_2=CHCH_2Cl$ ，属于氯代烯烃，其化学名称为 3-氯丙烯；答案为：3-氯丙烯。

(2) 根据分析，C 的结构简式为 。

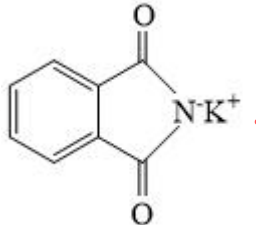
(3) E 的结构简式为 ，F 的结构简式为 ，E 生成 F 的化学方程式为

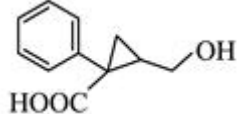


(4) E 的结构简式为 ，其中含氧官能团的名称为（醇）羟基、羧基；答案为：羟基、羧基。

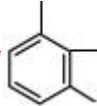
(5) G 的结构简式为 ，H 的结构简式为 ，G 与 SOCl_2 发生取代反应生成

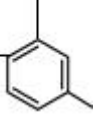
H；答案为：取代反应。

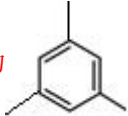
(6) 根据分析，I 的结构简式为 。

(7) E 的结构简式为 ，E 的分子式为 $C_{11}H_{12}O_3$ ，不饱和度为 6；E 的同分异构体与饱和

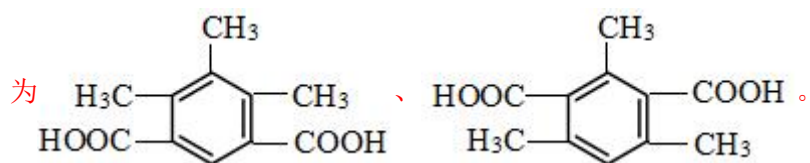
NaHCO_3 溶液反应产生 CO_2 ，结合分子式中 O 原子的个数，说明含 1 个羧基，能发生银镜反应、不能发生

水解反应说明还含 1 个醛基；若 3 个甲基在苯环上的位置为  时，羧基、醛基在苯环上有 3 种位置；

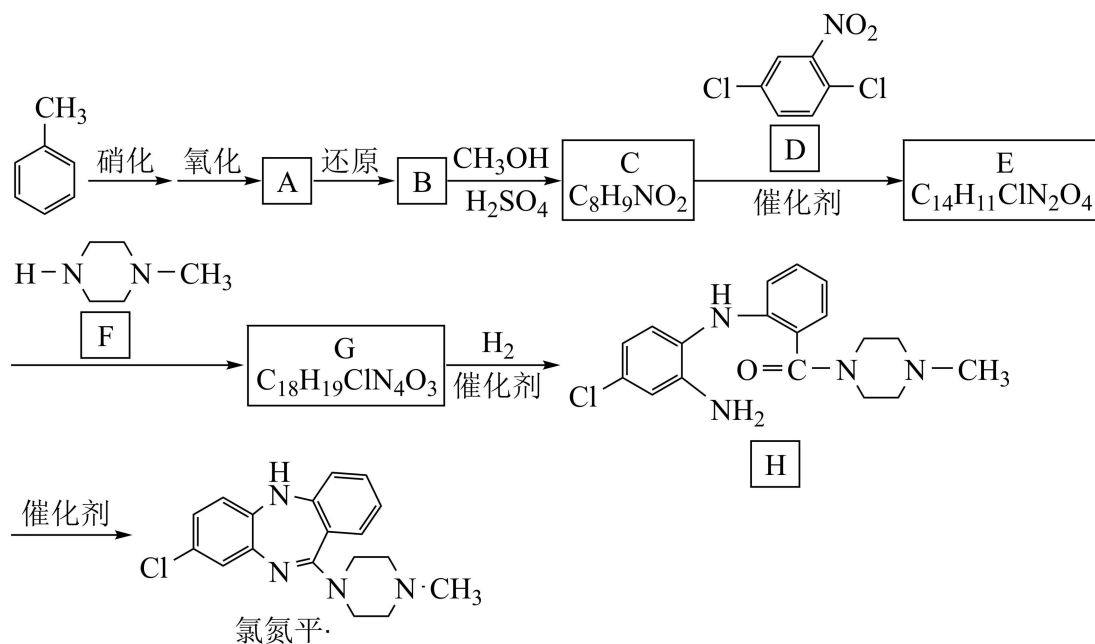
若 3 个甲基在苯环上的位置为  时，羧基、醛基在苯环上有 6 种位置；若 3 个甲基在苯环上的位置

为  时，羧基、醛基在苯环上有 1 种位置；故符合题意的同分异构体共有 $3+6+1=10$ 种；上述同分

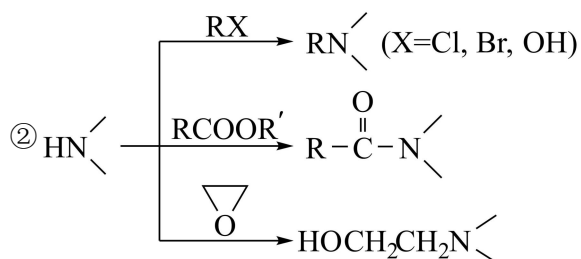
异构体经银镜反应后酸化所得产物中核磁共振氢谱显示有 4 组氢且氢原子数量比为 6:3:2:1 的结构简式



3. (2022·浙江卷) 某研究小组按下列路线合成药物氯氮平。



已知：① $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{O}_2} \text{环氧乙烷}$ ；



请回答：

(1)下列说法不正确的是_____。

- A. 硝化反应的试剂可用浓硝酸和浓硫酸
- B. 化合物 A 中的含氧官能团是硝基和羧基
- C. 化合物 B 具有两性
- D. 从 C→E 的反应推测, 化合物 D 中硝基间位氯原子比邻位的活泼

(2)化合物 C 的结构简式是_____；氯氮平的分子式是_____；化合物 H 成环得氯氮平的过程中涉及两步反应, 其反应类型依次为_____。

(3)写出 E→G 的化学方程式_____。

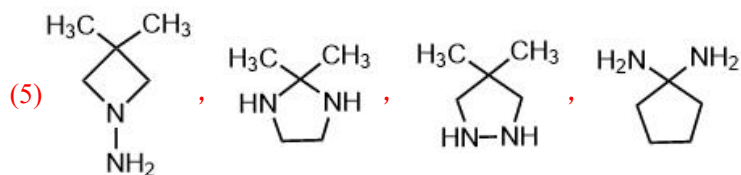
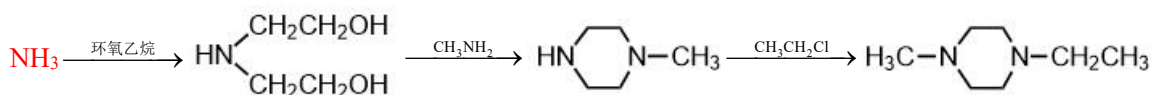
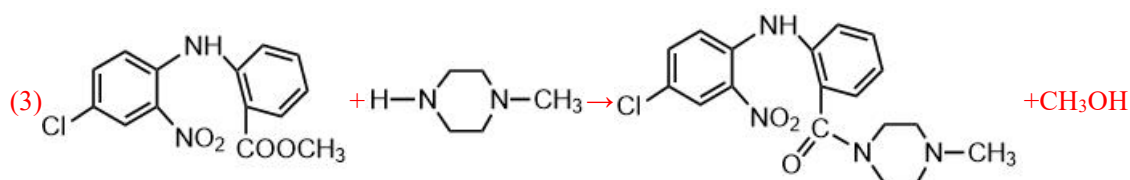
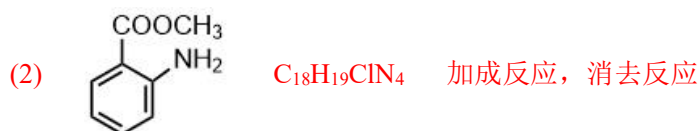
(4)设计以 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和 CH_3NH_2 为原料合成 $\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \text{ } \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 的路线(用流程图表示, 无机试剂任选)_____。

(5)写出同时符合下列条件的化合物 F 的同分异构体的结构简式_____。

① $^1\text{H-NMR}$ 谱和 IR 谱检测表明: 分子中共有 3 种不同化学环境的氢原子, 有 N-H 键。

②分子中含一个环, 其成环原子数 ≥ 4 。

【答案】(1)D



NC1=CC=CC=C1C(=O)OCOC(=O)c1ccccc1NC2=CC=C(Cl)C(=C2)[N+](=O)[O-]CN1CCN(C1)C(=O)c2ccccc2Nc3cc(Cl)ccc3[N+](=O)[O-]

A 正确;

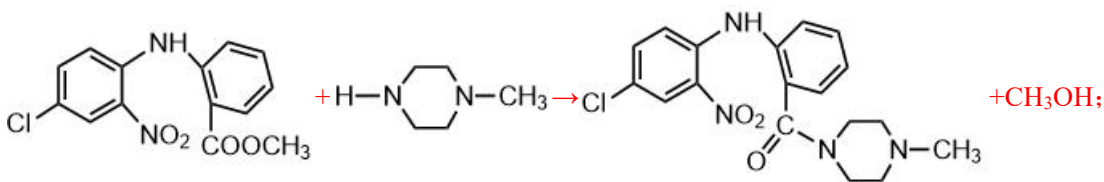
Nc1ccccc1C(=O)ONC1=CC=CC=C1C(=O)O

故选 D;

CCOC(=O)c1ccccc1N

对比 H 和氯氮平的结构简式可知，H→氯氮平经历的反应是先发生加成反应，后发生消去反应；

(3)由分析可知 $E \rightarrow G$ 的方程式为:

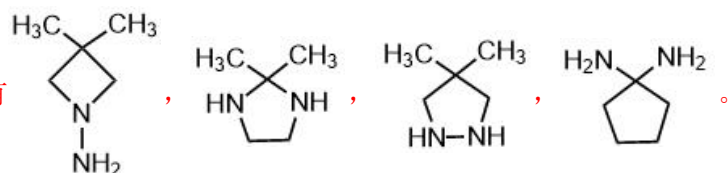


，再和 CH_3NH_2 反应生成 $\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}-\text{CH}_3$ ，结合信息②和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 反应得到

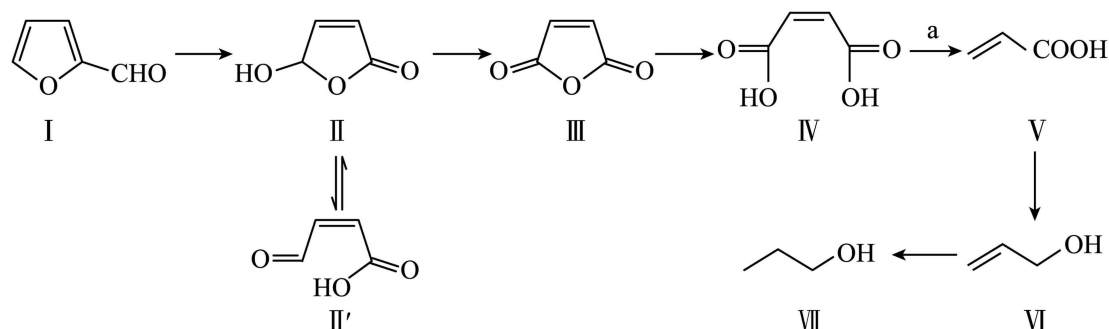
$\text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ，具体流程为： $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{\text{O}_2} \text{Cyclopropane oxide}$ ； $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ，

$\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{环氧乙烷}} \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2} \text{HN} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}} \text{H}_3\text{C}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \diagdown \\ \diagdown \diagup \end{array} \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ；

(5) 化合物 F 的同分异构体，则有 1 个不饱和度，其有 3 种等效氢，含有 N—H 键，且分子中含有含一个环，

其成环原子数 ≥ 4 ，则这样的结构有 。

4. (2022·广东卷) 基于生物质资源开发常见的化工原料，是绿色化学的重要研究方向。以化合物 I 为原料，可合成丙烯酸 V、丙醇 VII 等化工产品，进而可制备聚丙烯酸丙酯类高分子材料。



(1) 化合物 I 的分子式为_____，其环上的取代基是_____ (写名称)。

(2) 已知化合物 II 也能以 II' 的形式存在。根据 II' 的结构特征，分析预测其可能的化学性质，参考①的示例，完成下表。

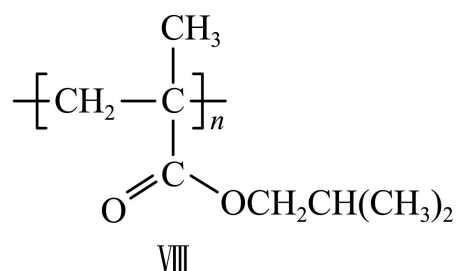
序号	结构特征	可反应的试剂	反应形成的新结构	反应类型
①	$-\text{CH}=\text{CH}-$	H_2	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	加成反应
②	_____	_____	_____	氧化反应
③	_____	_____	_____	_____

(3) 化合物 IV 能溶于水，其原因是_____。

(4) 化合物 IV 到化合物 V 的反应是原子利用率 100% 的反应，且 1mol IV 与 1mol 化合物 a 反应得到 2mol V，则化合物 a 为_____。

(5) 化合物 VI 有多种同分异构体，其中含 >C=O 结构的有_____种，核磁共振氢谱图上只有一组峰的结构简式为_____。

(6) 选用含二个羧基的化合物作为唯一的含氧有机原料，参考上述信息，制备高分子化合物 VIII 的单体。



写出 VIII 的单体的合成路线_____ (不用注明反应条件)。

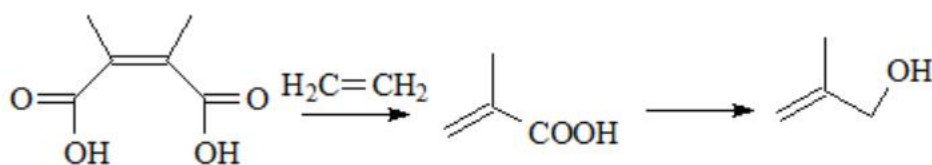
【答案】(1) $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ 醛基

(2) $-\text{CHO}$ O_2 $-\text{COOH}$ $-\text{COOH}$ CH_3OH $-\text{COOCH}_3$ 酯化反应(取代反应)

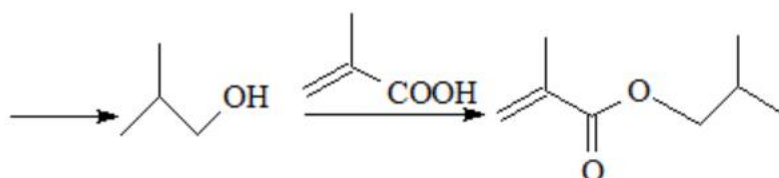
(3) IV 中羟基能与水分子形成分子间氢键

(4) 乙烯

(5) 2 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$



(6)



【解析】(1) 根据化合物 I 的结构简式可知，其分子式为 $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_2$ ；其环上的取代基为醛基；

(2) ② 化合物 II' 中含有的 $-\text{CHO}$ 可以被氧化为 $-\text{COOH}$ ；

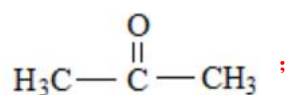
③ 化合物 II' 中含有 $-\text{COOH}$ ，可与含有羟基的物质(如甲醇)发生酯化反应生成酯；

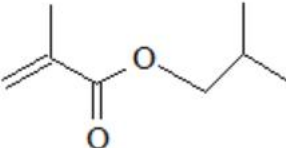
(3) 化合物 IV 中含有羟基，能与水分子形成分子间氢键，使其能溶于水；

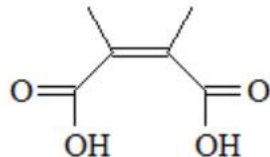
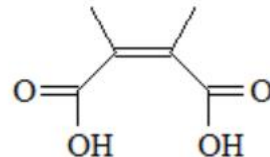
(4) 化合物 IV 到化合物 V 的反应是原子利用率 100% 的反应，且 1 mol IV 与 1 mol a 反应得到 2 mol V，则 a 的分子式为 C_2H_4 ，为乙烯；

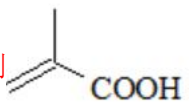
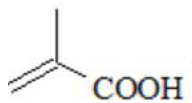
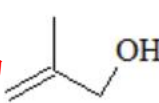
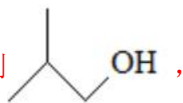
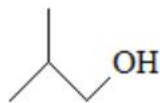
(5) 化合物 VI 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ ，其同分异构体中含有 >C=O ，则符合条件的同分异构体有

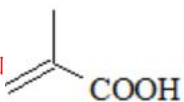
$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 和 $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ ，共 2 种，其中核磁共振氢谱中只有一组峰的结构简式为

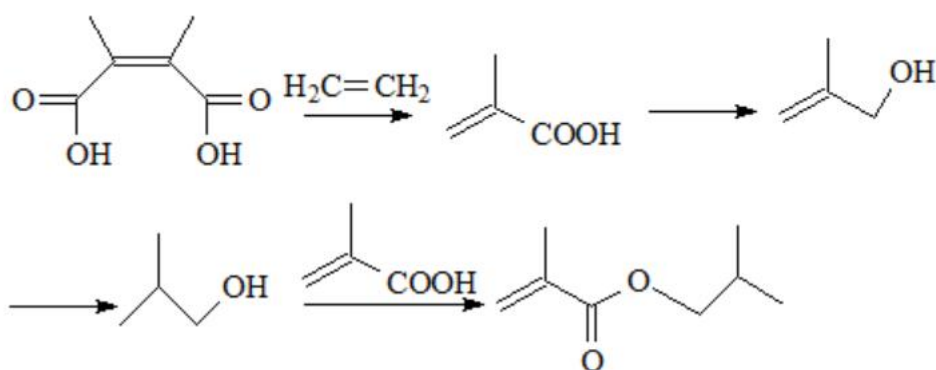


(6)根据化合物VIII的结构简式可知，其单体为 ，其原料中的含氧有机物只有一种

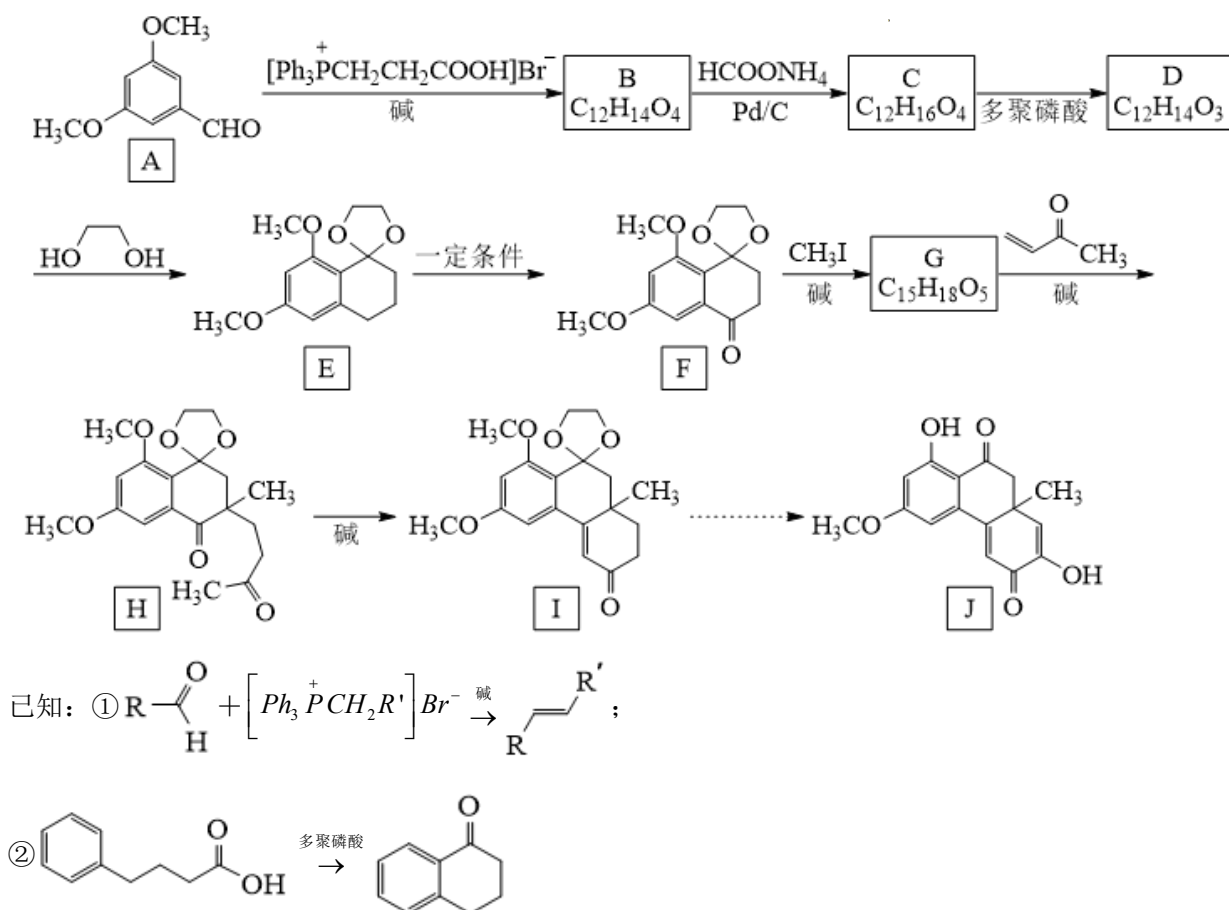
含二个羧基的化合物，原料可以是 ， 发生题干IV→V

的反应得到 ， 还原为 ，再加成得到 ，

和  发生酯化反应得到目标产物，则合成路线为



5. (2022·湖南卷)物质J是一种具有生物活性的化合物。该化合物的合成路线如下：



回答下列问题：

(1) A 中官能团的名称为_____、_____；

(2) F→G、G→H 的反应类型分别是_____、_____；

(3) B 的结构简式为_____；

(4) C→D 反应方程式为_____；

(5) 是一种重要的化工原料，其同分异构体中能够发生银镜反应的有_____种(考虑立体异构)，其中核磁共振氢谱有 3 组峰，且峰面积之比为 4:1:1 的结构简式为_____；

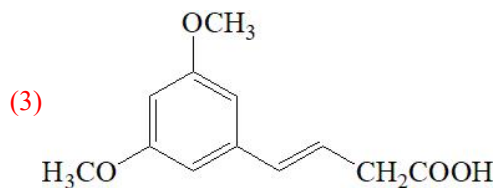
(6) I 中的手性碳原子个数为_____ (连四个不同的原子或原子团的碳原子称为手性碳原子)；

(7) 参照上述合成路线，以 和 为原料，设计合成 的路线

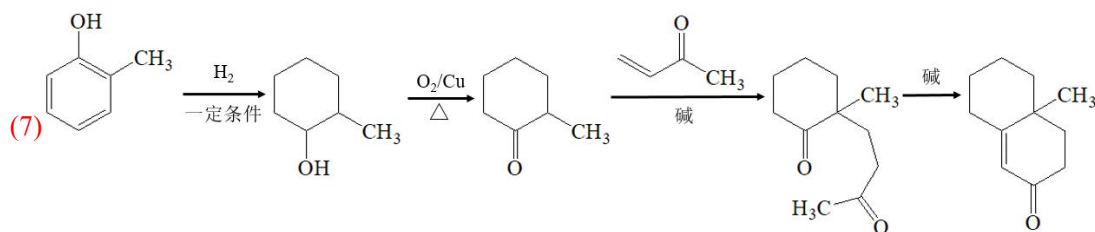
_____ (无机试剂任选)。

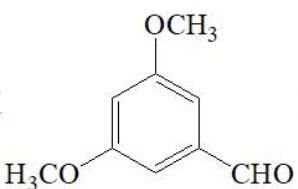
【答案】(1)醚键 醛基

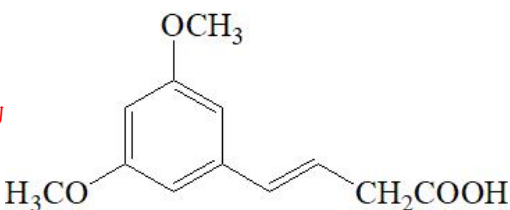
(2) 取代反应 加成反应



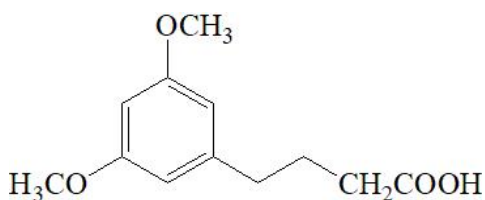
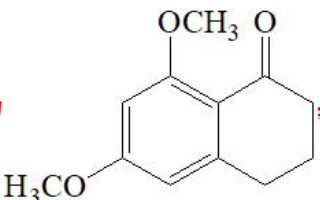
(6)1



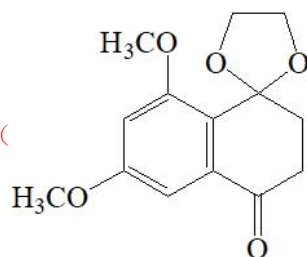
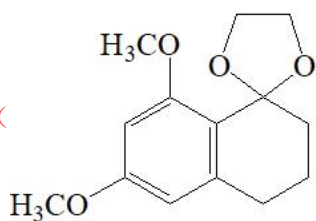
【解析】A () 和 $[\text{Ph}_3\text{P}^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}]\text{Br}^-$ 反应生成 B ($\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_4$)，根据“已知①”

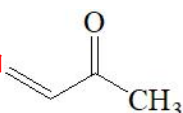
可以推出 B 的结构简式为 ；B 和 HCOONH_4 发生反应得到 C

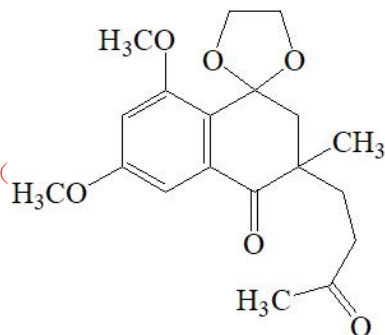
($\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4$)，C 又转化为 D ($\text{C}_{12}\text{O}_{14}\text{O}_3$)，根据“已知②”可推出 C 的结构简式为

，D 的结构简式为 ；D 和 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 反

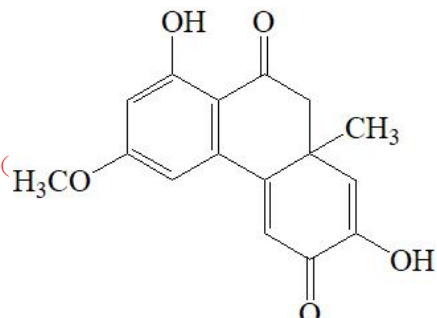
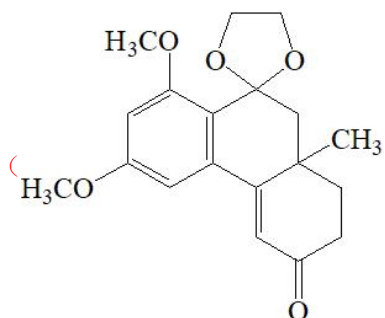
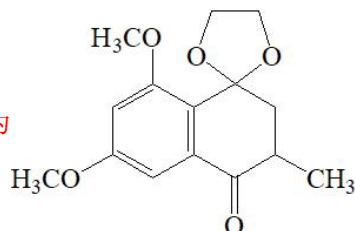
应生成 E ()；E 在一定条件下转化为 F ()；F 和 CH_3I



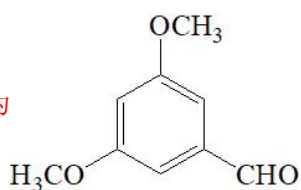
在碱的作用下反应得到 G ($\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{O}_5$)，G 和  反应得到 H ()，



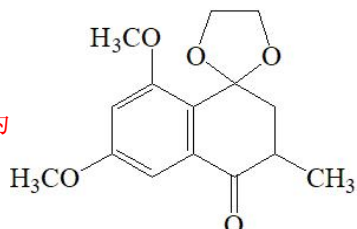
对比 F 和 H 的结构简式可得知 G 的结构简式为 ()；H 再转化为 I

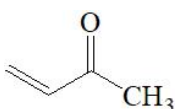


(1) A 的结构简式为 ()，其官能团为醚键和醛基。

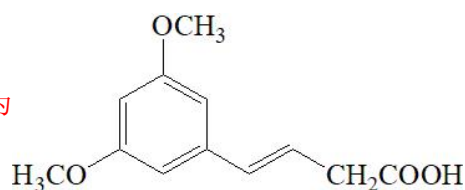


(2) 由分析可知，G 的结构简式为 ()，对比 F 和 G 的结构简式可知 $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 的反应为

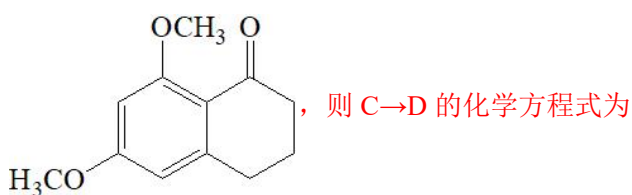
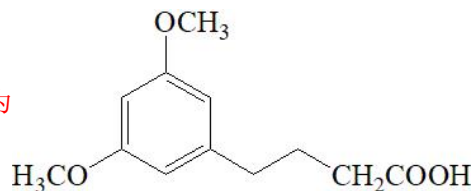


取代反应； $\text{G} \rightarrow \text{H}$ 反应中， 的碳碳双键变为碳碳单键，则该反应为加成反应。

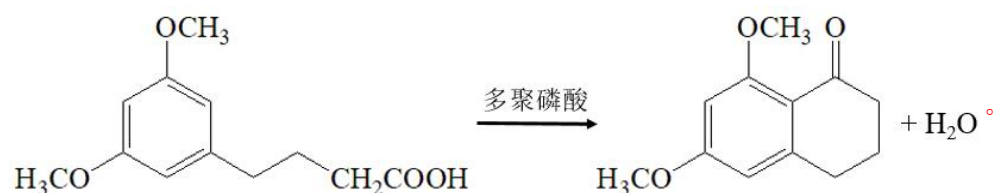
(3)由分析可知，B 的结构简式为



(4)由分析可知，C、D 的结构简式分别为 C 的结构简式为



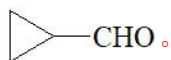
，则 C→D 的化学方程式为



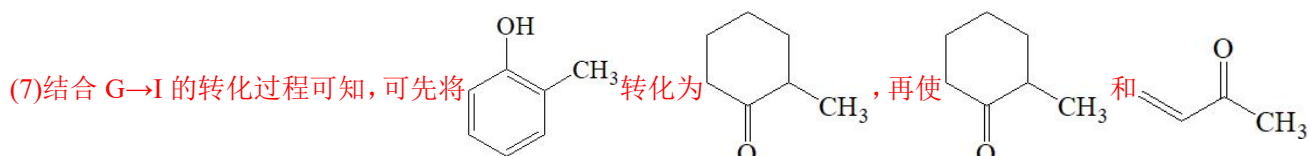
(5) 的同分异构体能发生银镜反应，说明该物质含有醛基，根据分子式 C_4H_8O 可得知，该物质还含有碳碳双键或者三元环，还要分析顺反异构，则符合条件的同分异构体有 5 种，它们分别是

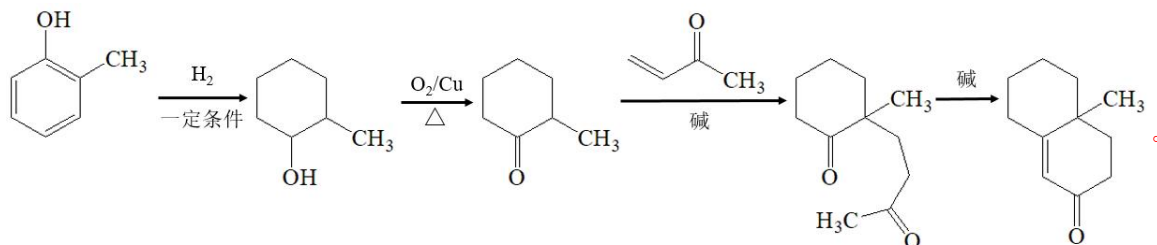
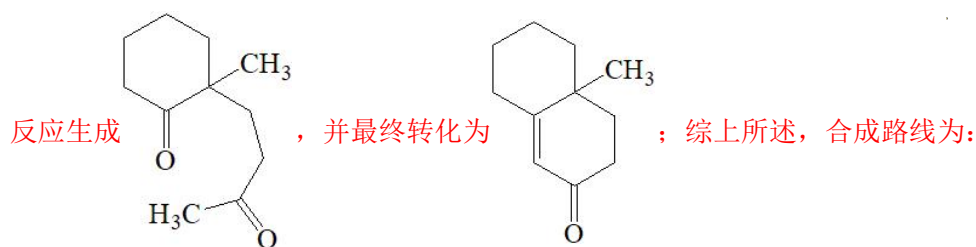


和 ，其中核磁共振氢谱有 3 组峰，且峰面积之比为 4:1:1 的结构简式是

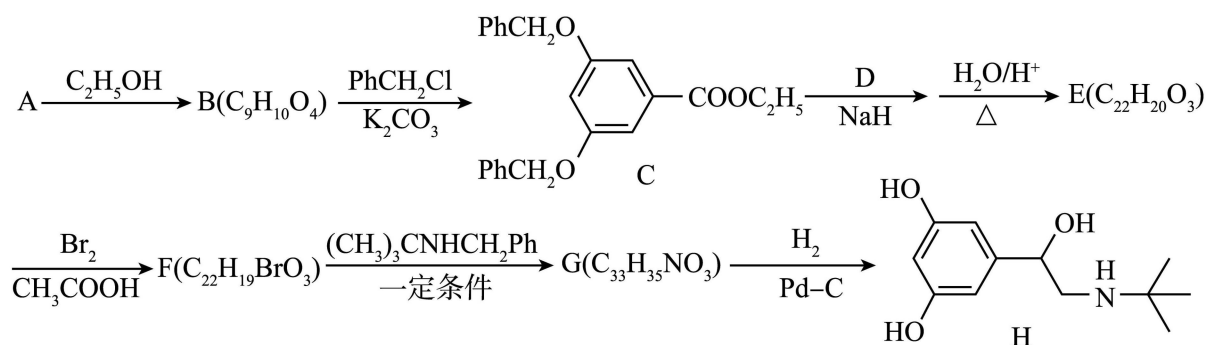


(6)连四个不同的原子或原子团的碳原子成为手性碳原子，则 I 中手性碳原子的个数为 1，是连有甲基的碳原子。

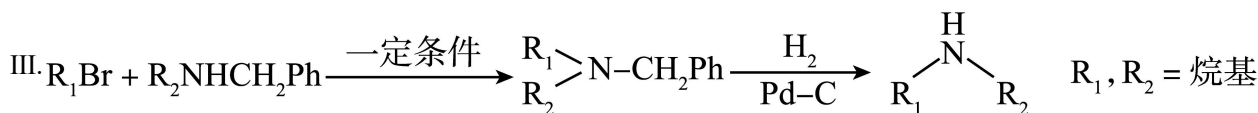
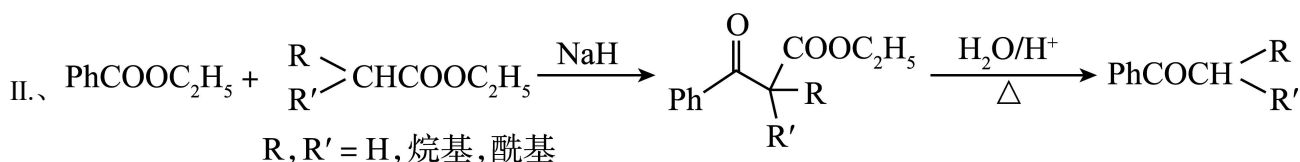




6. (2022·山东卷) 支气管扩张药物特布他林(H)的一种合成路线如下：



已知：



回答下列问题：

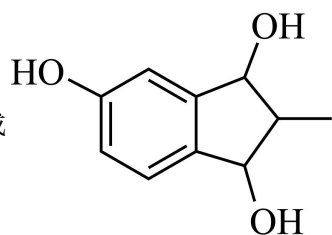
(1) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 反应条件为_____；B中含氧官能团有_____种。

(2) $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 反应类型为_____，该反应的目的是_____。

(3) D 结构简式为_____； $\text{E} \rightarrow \text{F}$ 的化学方程式为_____。

(4) H 的同分异构体中，仅含有 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{NH}_2$ 和苯环结构的有_____种。

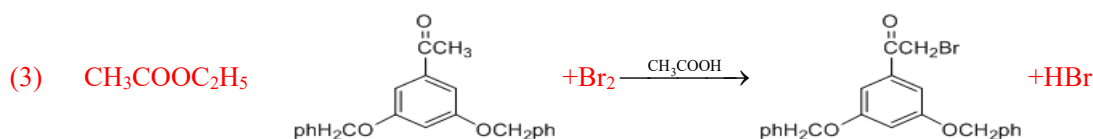
(5)根据上述信息，写出以 4-羟基邻苯二甲酸二乙酯为主要原料制备合成



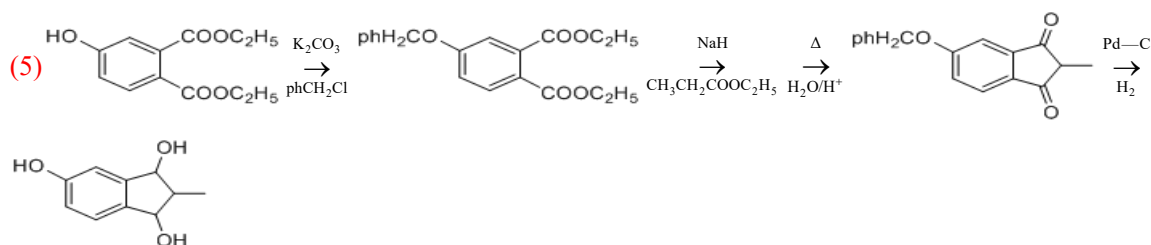
_____。

【答案】(1) 浓硫酸，加热 2

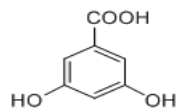
(2) 取代反应 保护酚羟基



(4)6



【解析】由 C 的结构简式和有机物的转化关系可知，在浓硫酸作用下，



与乙醇共热发生酯化

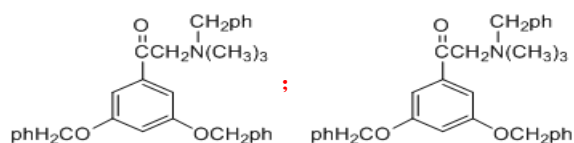
反应生成 ，则 A 为 、B 为 ；在碳酸钾作用下 与

phH_2COCl 发生取代反应生成 ， 与 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 发生信息II反应

生成 ，则 D 为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、E 为 ；在乙酸作用下

与溴发生取代反应生成 ，则 F 为 ；一定

条件下 与 $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_2\text{ph}$ 发生取代反应 ，则 G 为

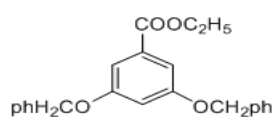


在 Pd—C 做催化剂作用下与氢气反应生成 H。

(1)由分析可知，A→B 的反应为在浓硫酸作用下， 与乙醇共热发生酯化反应生成 和水；B

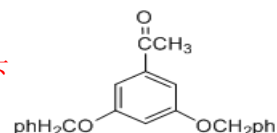
的结构简式为 ，含氧官能团为羟基、酯基，共有 2 种；

(2)由分析可知，B→C 的反应为在碳酸钾作用下 与 phCH_2Cl 发生取代反应生成



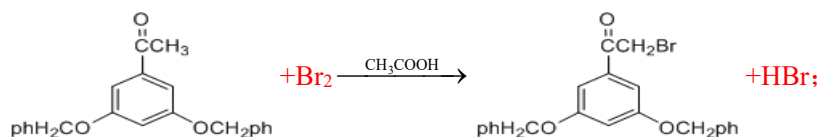
和氯化氢，由 B 和 H 都含有酚羟基可知，B→C 的目的是保护酚羟基；

(3)由分析可知，D 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ；E→F 的反应为在乙酸作用下

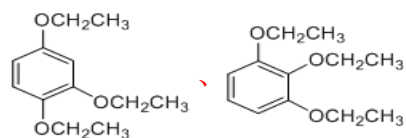
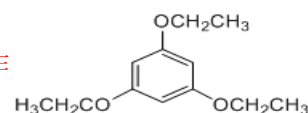


与溴发

生取代反应生成 和溴化氢，反应的化学方程式为



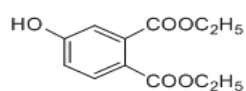
(4)H 的同分异构体仅含有 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 和 $-\text{NH}_2$ 可知，同分异构体的结构可以视作



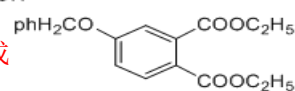
分子中苯环上的氢原子被 $-\text{NH}_2$ 取代所得结构，所得结构分别有 1、3、2、

共有 6 种；

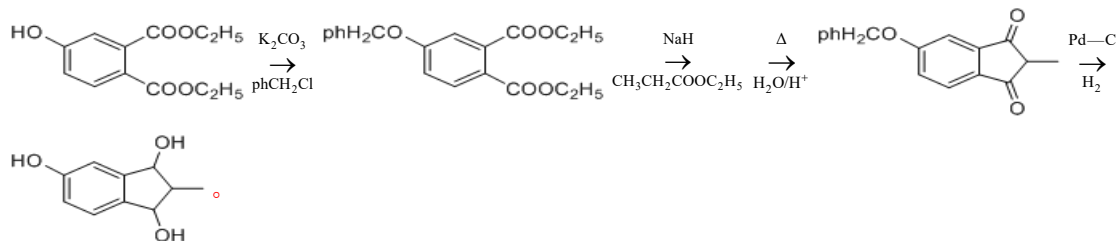
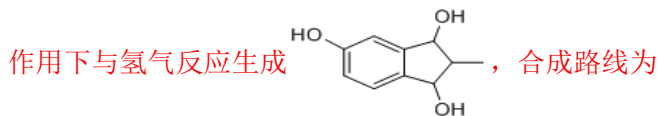
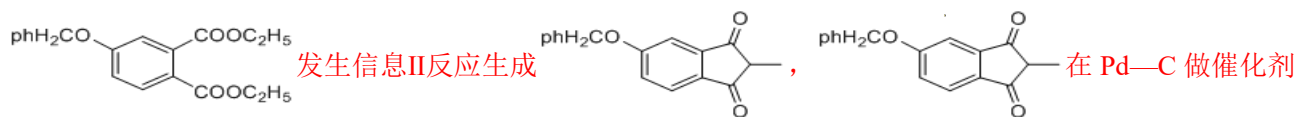
(5)由题给信息可知，以 4—羟基邻苯二甲酸二乙酯制备 的合成步骤为在碳酸钾作用下



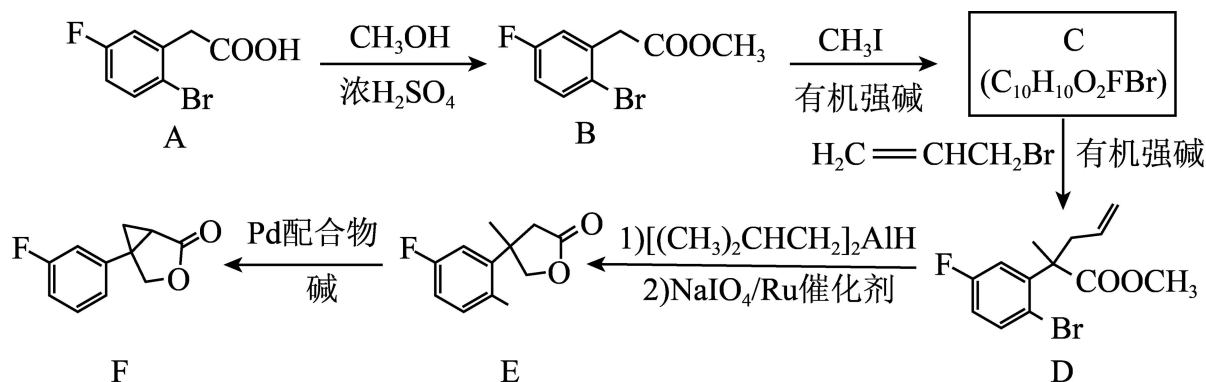
与 phCH_2Cl 发生取代反应生成



，



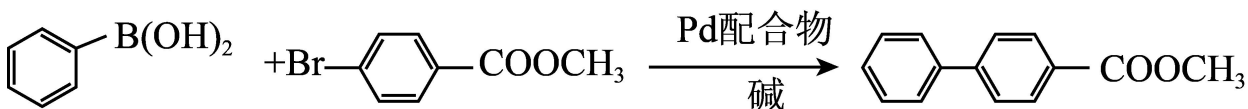
7. (2022·湖北卷) 化合物 F 是制备某种改善睡眠药物的中间体, 其合成路线如下:



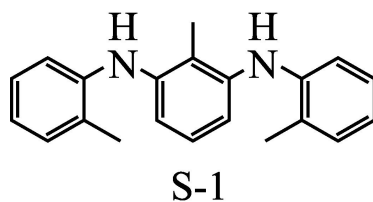
回答下列问题:

- (1) A $\rightarrow$ B 的反应类型是_____。
- (2) 化合物 B 核磁共振氢谱的吸收峰有_____组。
- (3) 化合物 C 的结构简式为_____。
- (4) D $\rightarrow$ E 的过程中, 被还原的官能团是_____, 被氧化的官能团是_____。
- (5) 若只考虑氟的位置异构, 则化合物 F 的同分异构体有_____种。
- (6) 已知 A $\rightarrow$ D、D $\rightarrow$ E 和 E $\rightarrow$ F 的产率分别为 70%、82% 和 80%, 则 A $\rightarrow$ F 的总产率为_____。
- (7) Pd 配合物可催化 E $\rightarrow$ F 转化中 C-Br 键断裂, 也能催化反应①:

反应①:



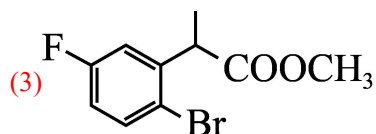
为探究有机小分子催化反应①的可能性, 甲、乙两个研究小组分别合成了有机小分子 S-1 (结构如下图所示)。在合成 S-1 的过程中, 甲组使用了 Pd 催化剂, 并在纯化过程中用沉淀剂除 Pd; 乙组未使用金属催化剂。研究结果显示, 只有甲组得到的产品能催化反应①。



根据上述信息，甲、乙两组合成的S-1产品催化性能出现差异的原因是_____。

【答案】(1)取代反应(或酯化反应)

(2)5



(4) 酯基 碳碳双键

(5)5

(6)45.92%

(7)甲组使用的 Pd 催化剂未完全除尽，继续催化反应①

【解析】A→B 条件为甲醇和浓硫酸，该反应为酯化反应，B→C，条件为 CH_3I 和有机强碱，结合 C 的分子

式以及 D 的结构简式可分析得出 C 的结构简式为

C 与 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 发生取代

反应生成 D，由 E 的结构可分析出，D 中酯基被还原成醇羟基

，碳碳双键被氧化

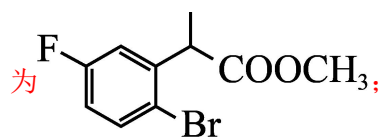
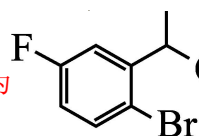
成羧基

，然后发生酯化反应生成 E，E 与 Pd 配合物在碱的催化下反应生成 F。

(1)A→B 条件为甲醇和浓硫酸，根据 A 和 B 的结构简式可分析出，该反应为酯化反应，属于取代反应，故答案为：取代反应(或酯化反应)；

(2)核磁共振氢谱的吸收峰数目等于有机物中氢元素的种类，即有多少种化学环境不同的氢原子，由 B 的结构简式可知，B 中有 5 种 H，所以核磁共振氢谱有五组吸收峰，故答案为 5；

(3)B 与 CH_3I 反应生成 C, 结合 D 的结构简式可推测出 C 的结构简式为

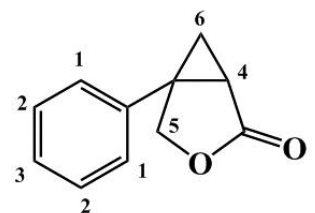


(4)E 结构中存在环状酯结构, 采用逆推的方式可得到

存在羧基和醇羟基, 再结

合两种官能团的位置及支链中碳原子的个数, 可推得 D 中碳碳双键被氧化, 酯基被还原, 故答案为酯基; 碳碳双键;

(5)只考虑氟的位置异构, F 中氟原子没取代之前只有 6 种类型氢原子, 如图:

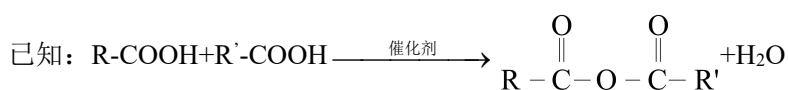
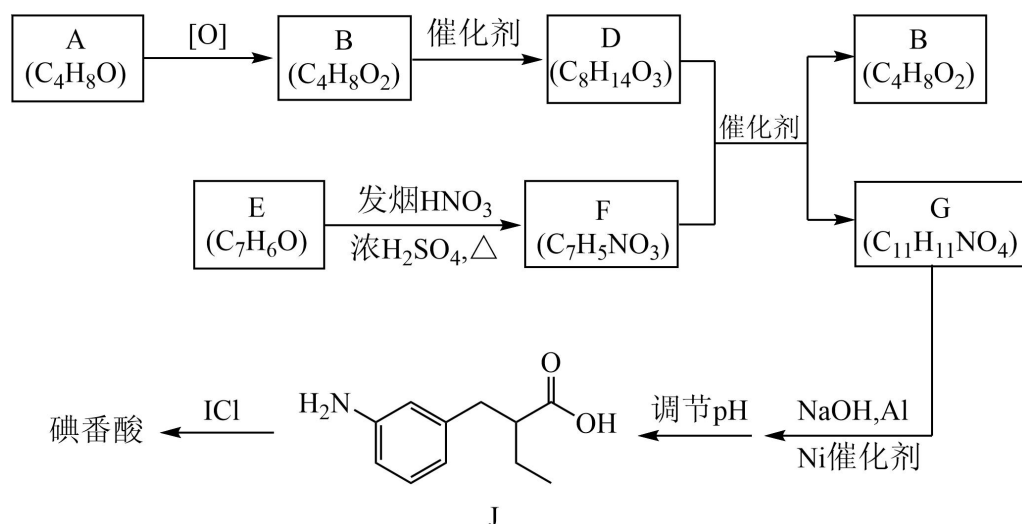


取代后有 6 种氟代物, 除去 F 本身, 应为 5 种同分异构体, 故 F 有 5 种同分异构体;

(6) $\text{A} \rightarrow \text{F}$ 的过程中, 分成三步进行, 且三步反应 $\text{A} \rightarrow \text{D}$ 、 $\text{D} \rightarrow \text{E}$ 和 $\text{E} \rightarrow \text{F}$ 的产率分别为 70%、82%和 80%, 则 $\text{A} \rightarrow \text{F}$ 的产率= $70\% \times 82\% \times 80\% = 45.92\%$, 故答案为 45.92%;

(7)甲乙两组合成的小分子催化剂结构相同, 但只有使用了 Pd 催化剂的甲组才能催化反应①, 而乙组不能催化反应①, 说明有机小分子 S-1 不是反应①的催化剂, 根据已知条件, Pd 配合物也能催化反应①, 可推测, 金属 Pd 在催化甲组合成 S-1 后, 并没有完全除尽, 有残留, 所以最终其催化作用的依然为金属 Pd, 故答案为: 甲组使用的 Pd 催化剂未完全除尽, 继续催化反应①。

8. (2022·北京卷) 碘番酸可用于 X 射线的口服造影液, 其合成路线如图所示。

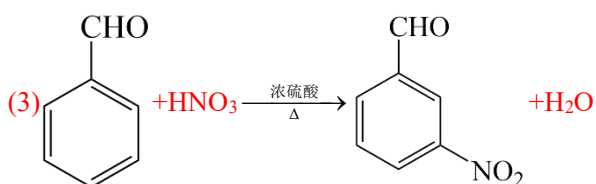
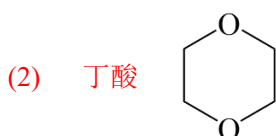


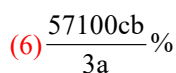
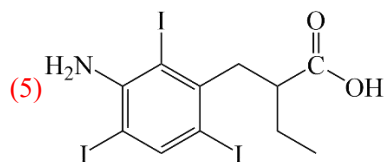
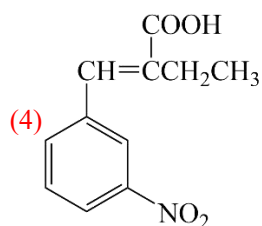
- (1) A 可发生银镜反应, 其官能团为_____。
- (2) B 无支链, B 的名称为_____; B 的一种同分异构体中只有一种环境氢, 其结构简式为_____。
- (3) E 是芳香族化合物, E → F 的方程式为_____。
- (4) G 中有乙基, 则 G 的结构简式为_____。
- (5) 碘番酸中的碘在苯环不相邻的碳原子上, 碘番酸的相对分子质量为 571, J 的相对分子质量为 193。则碘番酸的结构简式为_____。
- (6) 通过滴定法来确定口服造影液中碘番酸的质量分数。

第一步 取 $a \text{ mg}$ 样品, 加入过量 Zn 粉, NaOH 溶液后加热, 将 I 元素全部转为 I^- , 冷却, 洗涤。

第二步 调节溶液 pH, 用 $b \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液滴定至终点, 用去 $c \text{ mL}$ 。已知口服造影液中无其他含碘物质, 则碘番酸的质量分数为_____。

【答案】(1) 醛基

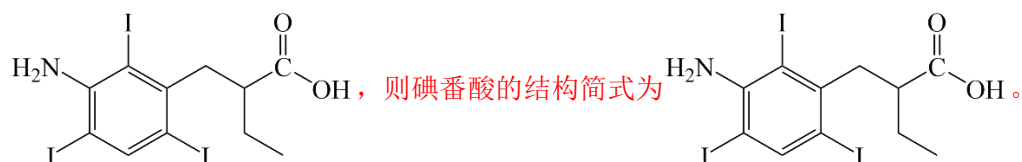
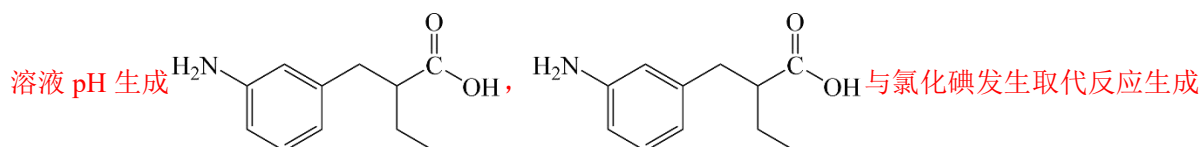
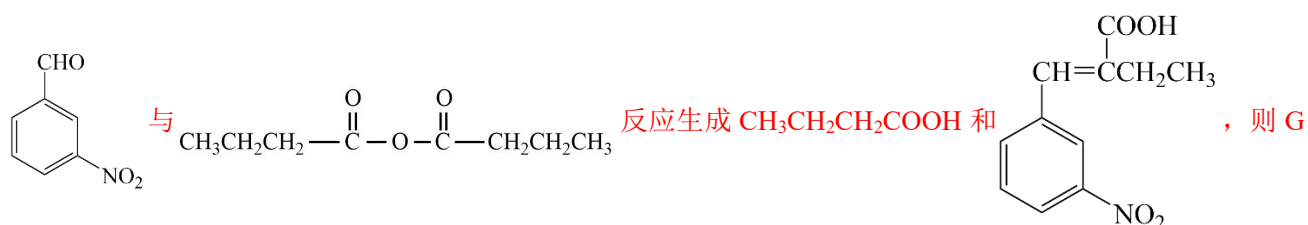
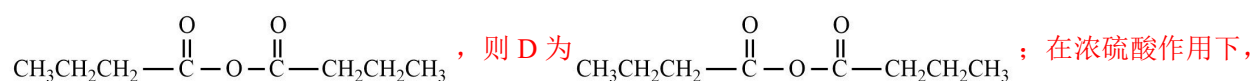




【解析】

【分析】

由题给信息和有机物的转化关系可知， $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 发生氧化反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，则 A 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ 、B 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ； $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 发生信息反应生成



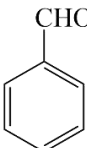
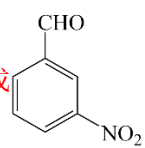
(1)

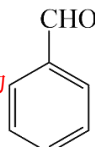
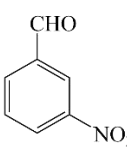
由分析可知，能发生银镜反应的 A 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ ，官能团为醛基，故答案为：醛基；

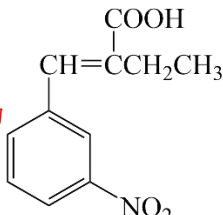
(2)由分析可知，无支链的 B 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，名称为丁酸，丁酸的同分异构体中只有一种

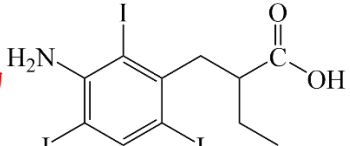
环境氢说明同分异构体分子的结构对称，分子中含有 2 个醚键和 1 个六元环，结构简式为 ，故答案为：

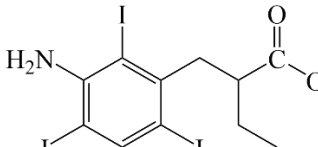
丁酸；；

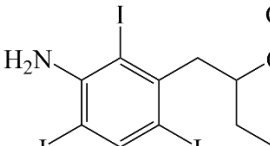
(3)由分析可知，E→F 的反应为在浓硫酸作用下， 与发烟硝酸共热发生硝化反应生成  和水，

反应的化学方程式为  $+\text{HNO}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}}$  $+\text{H}_2\text{O}$ ；

(4)由分析可知，含有乙基的 G 的结构简式为  ；

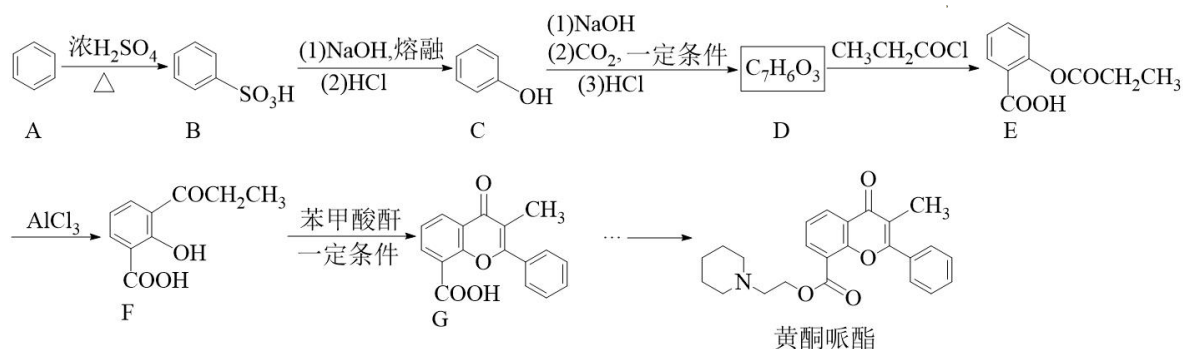
(5)由分析可知，相对分子质量为 571 的碘番酸的结构简式为  ；

(6)由题给信息可知， 和硝酸银之间存在如下关系：

 $\sim 3\text{I}^- \sim 3\text{AgNO}_3$ ，由滴定消耗 cmLbmol/L 硝酸银可知，碘番酸的质量分数为

$$\frac{\text{bmol/L} \times c \times 10^{-3} \text{L} \times \frac{1}{3} \times 571 \text{g/mol}}{a \times 10^{-3} \text{g}} \times 100\% = \frac{57100cb}{3a} \% , \text{ 故答案为: } \frac{57100cb}{3a} \% .$$

9. (2022·海南卷) 黄酮哌酯是一种解痉药，可通过如下路线合成：



回答问题：

(1)A→B 的反应类型为_____。

(2)已知 B 为一元强酸，室温下 B 与 NaOH 溶液反应的化学方程式为_____。

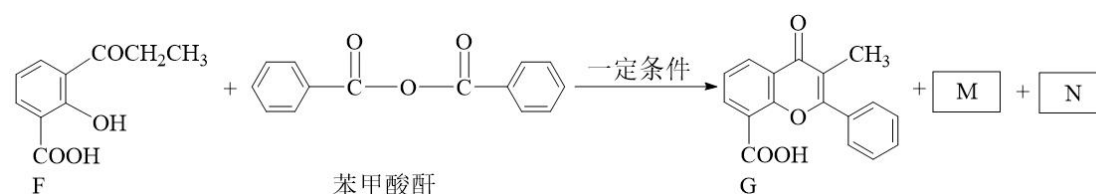
(3)C 的化学名称为_____，D 的结构简式为_____。

(4)E 和 F 可用_____ (写出试剂)鉴别。

(5)X 是 F 的分异构体，符合下列条件。X 可能的结构简式为_____ (任写一种)。

①含有酯基 ②含有苯环 ③核磁共振氢谱有两组峰

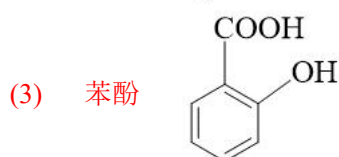
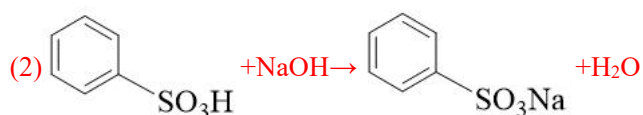
(6)已知酸酐能与羟基化合物反应生成酯。写出下列 F→G 反应方程式中 M 和 N 的结构简式_____、_____。



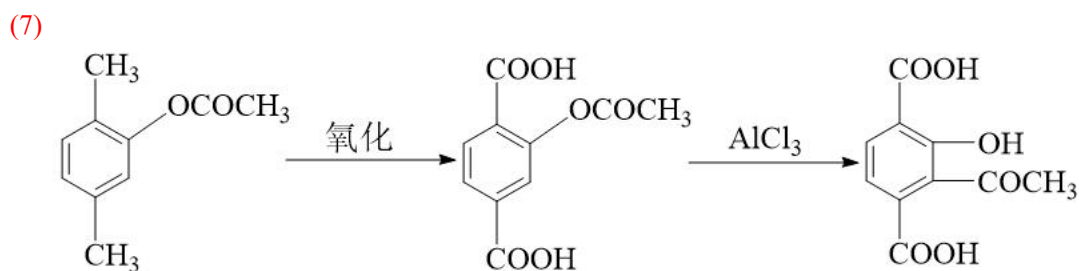
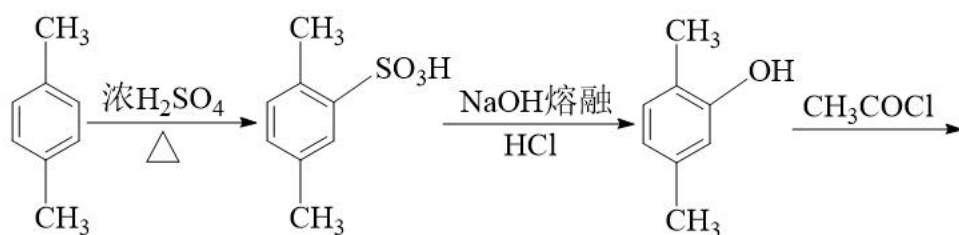
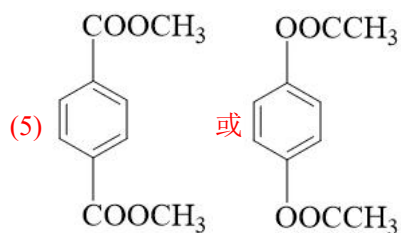
(7)设计以 为原料合成 的路线_____ (其他试剂任选)。已知：

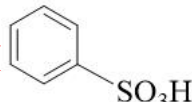


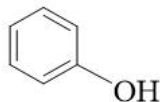
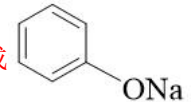
【答案】(1)取代反应或磺化反应

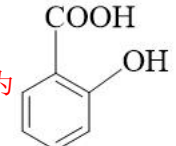


(4) FeCl_3 (溶液)或其他合理答案

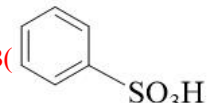


【解析】根据合成路线，A() 在浓硫酸加热的条件下发生苯环上的取代反应生成 B(),

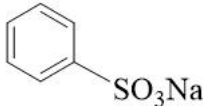
B 依次与 NaOH 熔融、 HCl 反应生成 C()，C 先与 NaOH 反应生成 ,

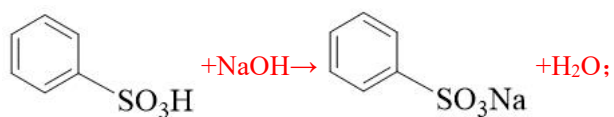
和 CO_2 在一定条件下反应，再与 HCl 反应生成 D，D 的分子式为 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ，则 D 为 ,

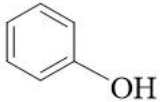
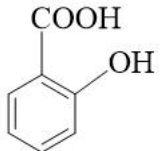
D 再与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$ 发生取代反应生成 E，E 与 AlCl_3 反应生成 F，F 与苯甲酸肝在一定条件下生成 G，G 经一系列反应生成黄铜哌酯，据此分析解答。

(1) 由分析可知，A() 在浓硫酸加热的条件下发生苯环上的取代反应生成 B()，即反应

类型为取代反应(或磺化反应)；

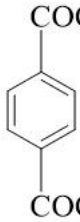
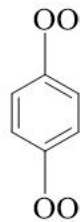
(2) B 为一元强酸，室温下 B 与 NaOH 溶液反应生成  和 H₂O，反应的化学方程式为



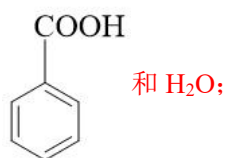
(3) C 的结构简式为 ，则化学名称为苯酚，根据分析可知，D 的结构简式为 ；

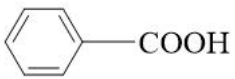
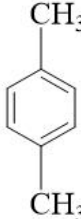
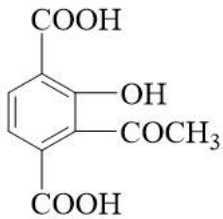
(4) 由 E、F 的结构简式可知，F 含有酚羟基，而 E 没有，因此可用 FeCl₃ 溶液鉴别二者，前者溶液变成紫色，后者无明显现象；

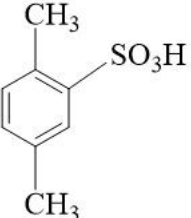
(5) F 的分子式为 C₁₀H₁₀O₄，X 是 F 的同分异构体，X 含有苯环和酯基，其核磁共振氢谱有两组峰，说明 X

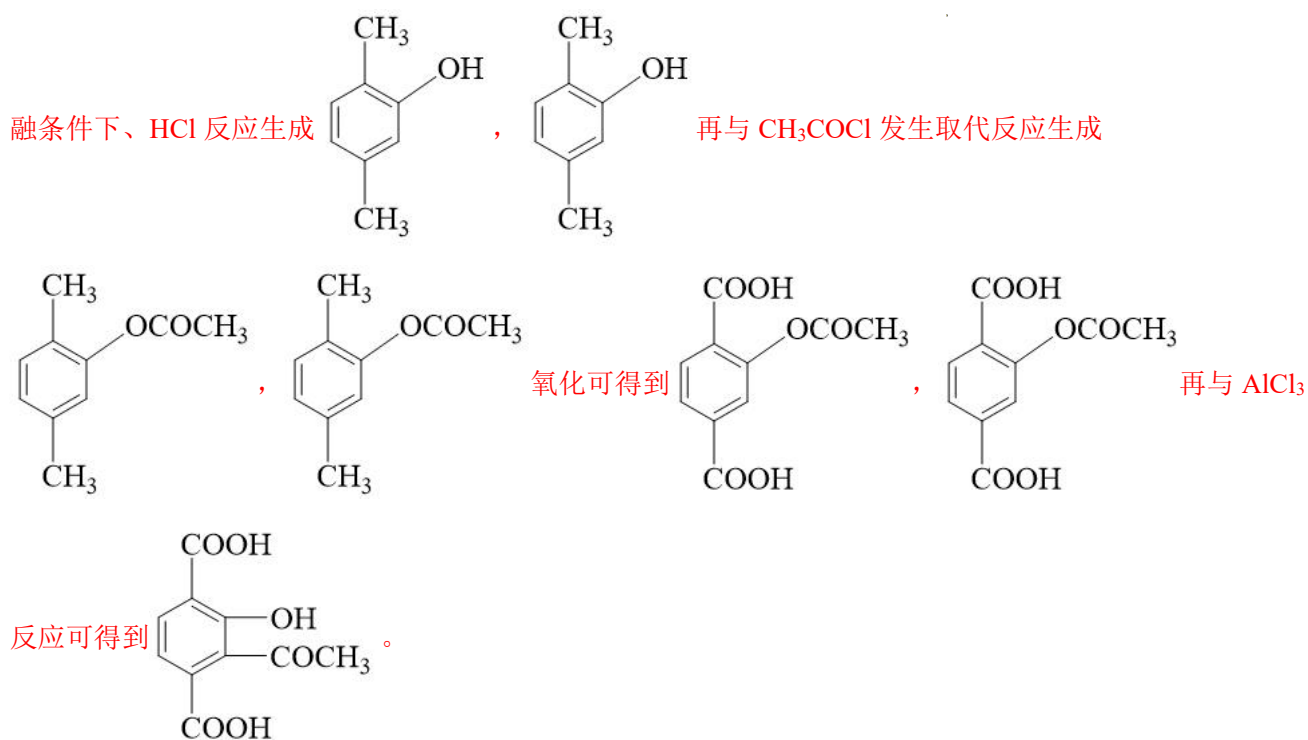
只有 2 种不同环境的 H 原子，则满足条件的 X 的结构简式为： 或 ；

(6) 酸酐能与羟基化合物反应生成酯，则 F 与苯甲酸酐反应可生成 G、苯甲酸和水，故 M 和 N 的结构简式为



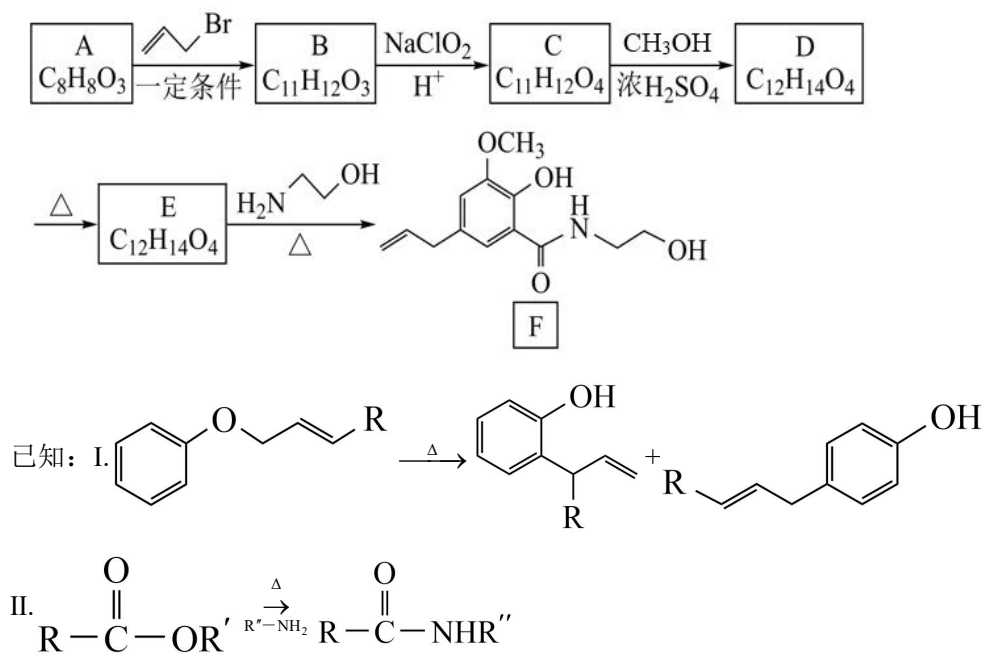
(7) 已知  $\xrightarrow[\Delta]{\text{碱}}$  + CO₂，则以  为原料合成  时，可先将

 与浓硫酸在加热的条件下发生取代反应生成 ，再依次与 NaOH 熔



【2021 年】

1. (2021·山东卷) 一种利胆药物 F 的合成路线如图:



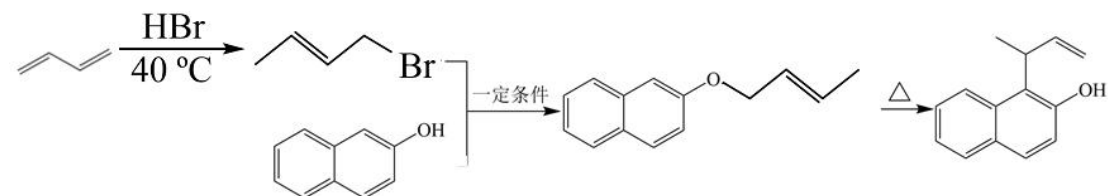
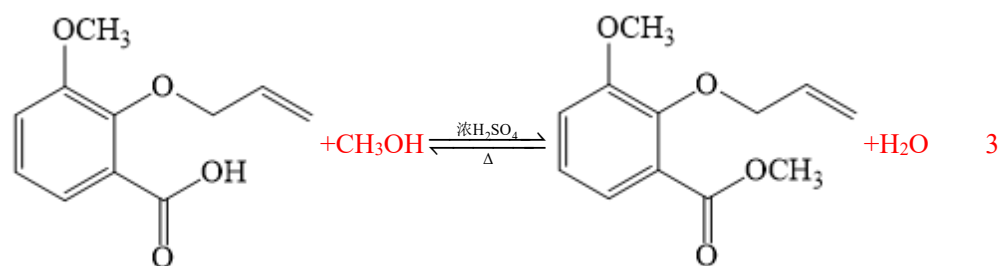
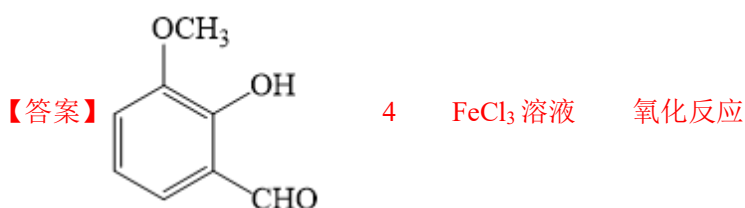
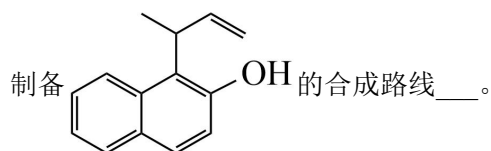
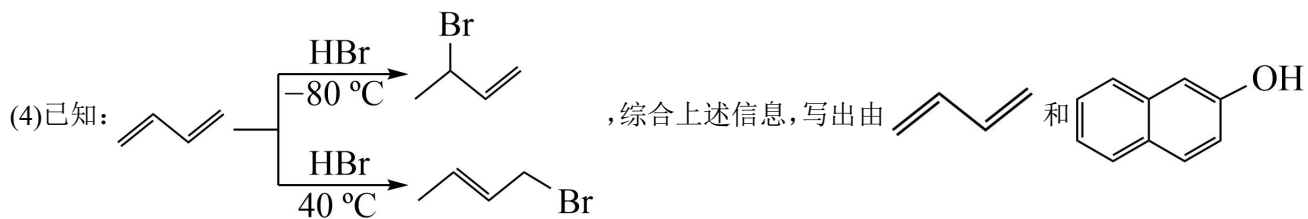
回答下列问题:

(1) A 的结构简式为 ; 符合下列条件的 A 的同分异构体有 种。

①含有酚羟基 ②不能发生银镜反应 ③含有四种化学环境的氢

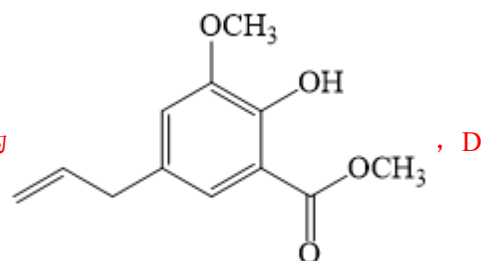
(2) 检验 B 中是否含有 A 的试剂为___；B→C 的反应类型为___。

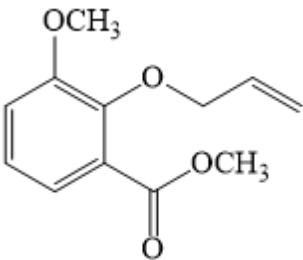
(3) C→D 的化学方程式为___；E 中含氧官能团共___种。

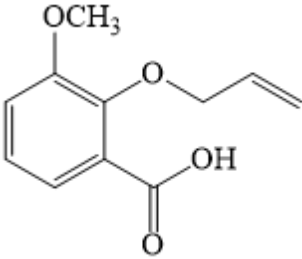


【分析】

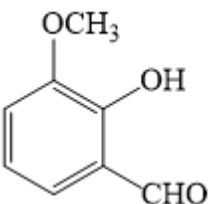
由信息反应 II 以及 F 的结构简式和 E 的分子式可知 E 的结构简式为

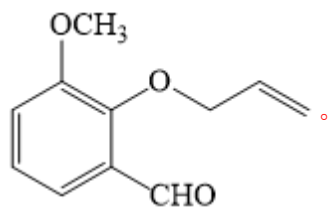


发生信息反应 I 得到 E，则 D 的结构简式为 ，C 与 CH_3OH 发生反应生成 D，C 相

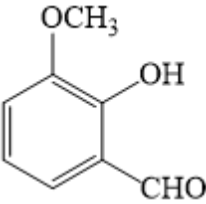
较于 D 少 1 个碳原子，说明 $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 是酯化反应，因此 C 的结构简式为 ， $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 碳

链不变，而 $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 碳链增长，且增长的碳原子数等于  中碳原子数，同时 $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的反应条件为 NaClO_2 、 H^+ ， NaClO_2 具有氧化性，因此 $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 为氧化反应， $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 为取代反应， $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ 的不饱和度为 5，

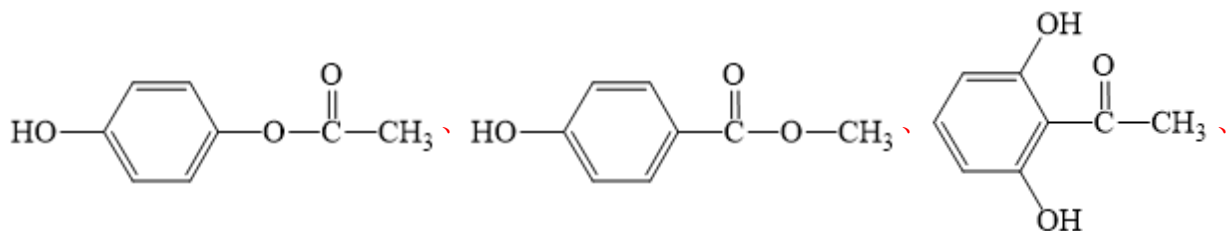
说明苯环上的取代基中含有不饱和键，因此 A 的结构简式为 ，B 的结构简式为



【详解】

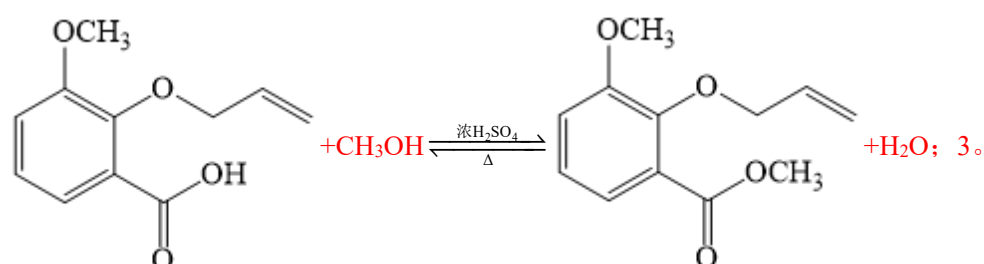
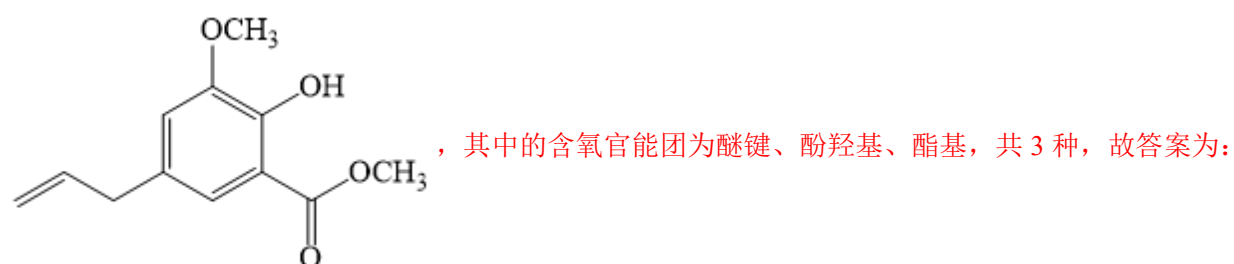
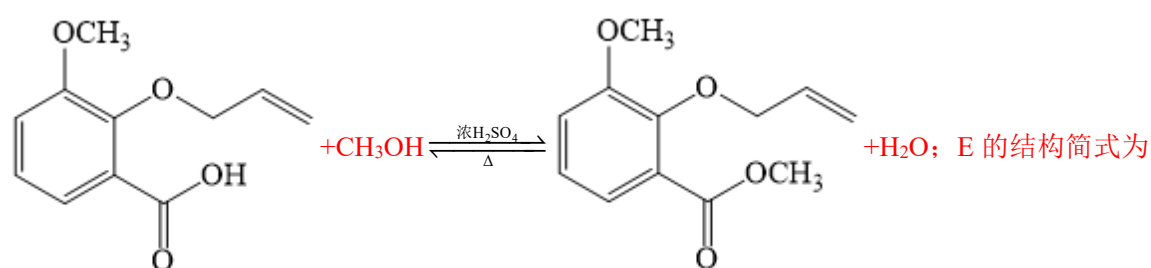
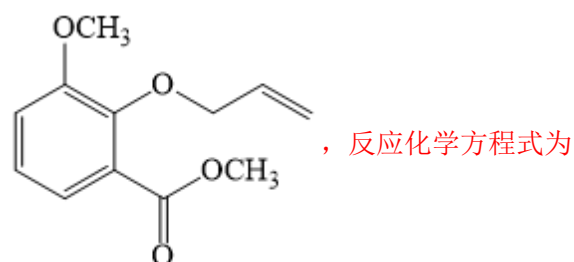
(1) 由上述分析可知，A 的结构简式为 ；A 的同分异构体中满足：①含有酚羟基；②不能发

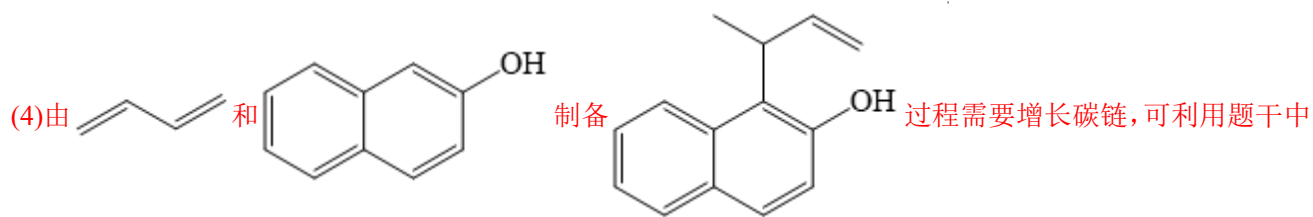
生银镜反应，说明结构中不含醛基；③含有四种化学环境的氢，说明具有对称结构，则满足条件的结构有：



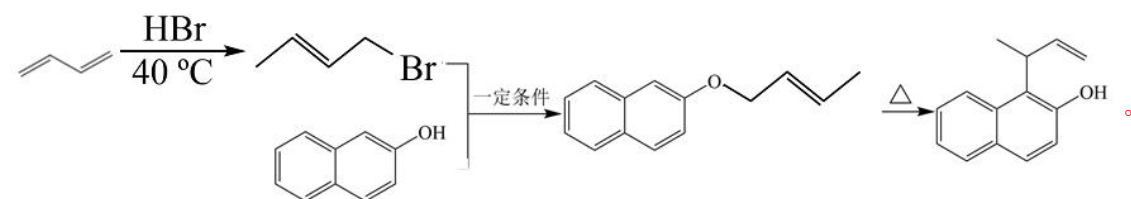
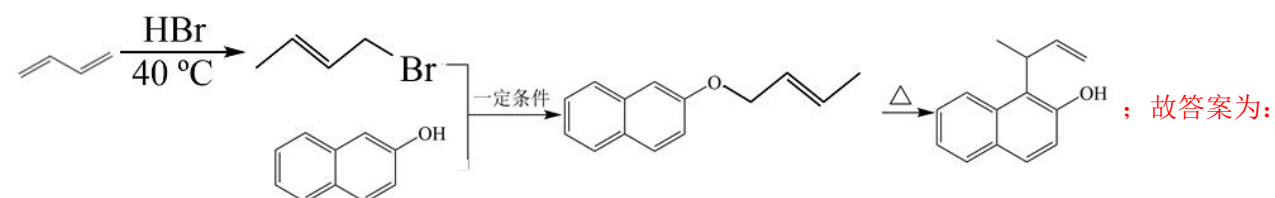
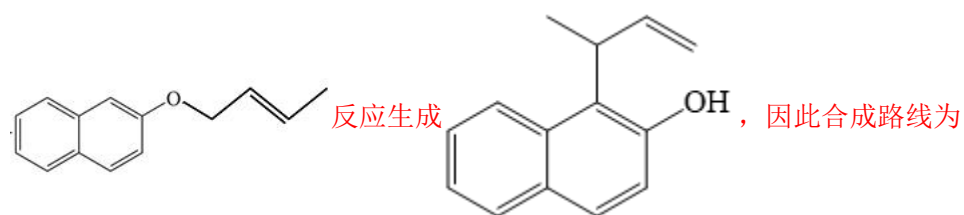
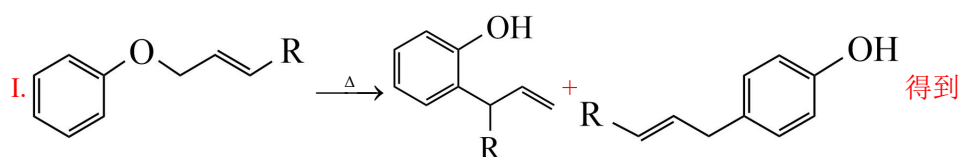
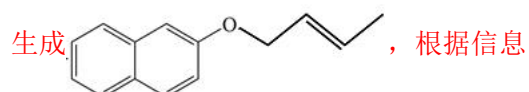
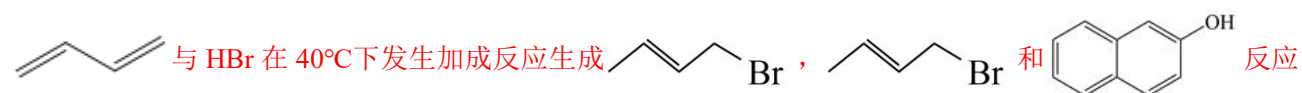


(2) A 中含有酚羟基, B 中不含酚羟基, 可利用 FeCl_3 溶液检验 B 中是否含有 A, 若含有 A, 则加入 FeCl_3 溶液后溶液呈紫色; 由上述分析可知, $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的反应类型为氧化反应, 故答案为: FeCl_3 溶液; 氧化反应。

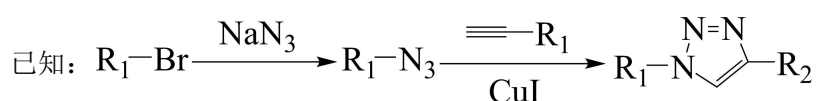
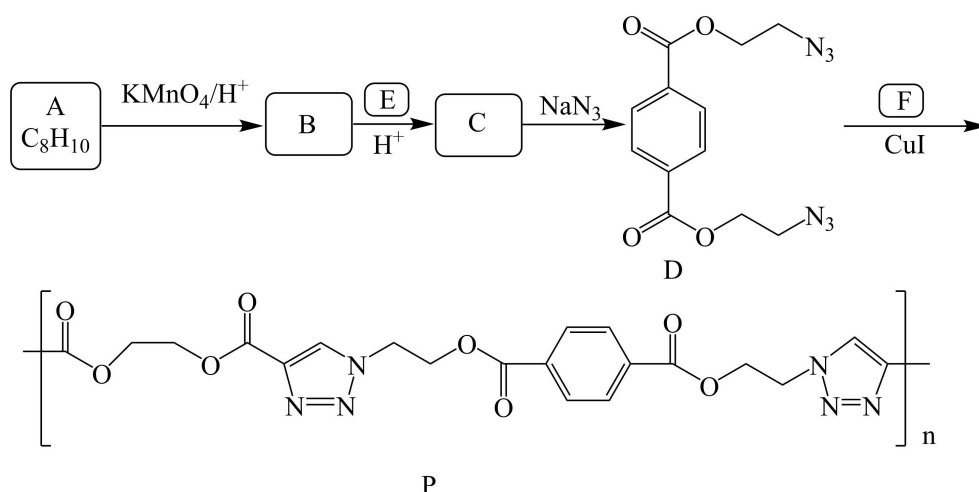




A→B 的反应实现,然后利用信息反应 I 得到目标产物,目标产物中碳碳双键位于端基碳原子上,因此需要



2. (2021·浙江卷)某课题组研制了一种具有较高玻璃化转变温度的聚合物 P,合成路线如下:



请回答：

(1) 化合物 A 的结构简式是_____；化合物 E 的结构简式是_____。

(2) 下列说法不正确的是_____。

- A. 化合物 B 分子中所有的碳原子共平面
- B. 化合物 D 的分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_6\text{O}_4$
- C. 化合物 D 和 F 发生缩聚反应生成 P
- D. 聚合物 P 属于聚酯类物质

(3) 化合物 C 与过量 NaOH 溶液反应的化学方程式是_____。

(4) 在制备聚合物 P 的过程中还生成了一种分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_6\text{O}_8$ 的环状化合物。用键线式表示其结构_____。

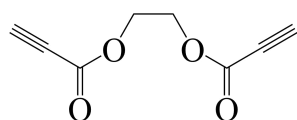
(5) 写出 3 种同时满足下列条件的化合物 F 的同分异构体的结构简式(不考虑立体异构体)：_____。

① H-NMR 谱显示只有 2 种不同化学环境的氢原子

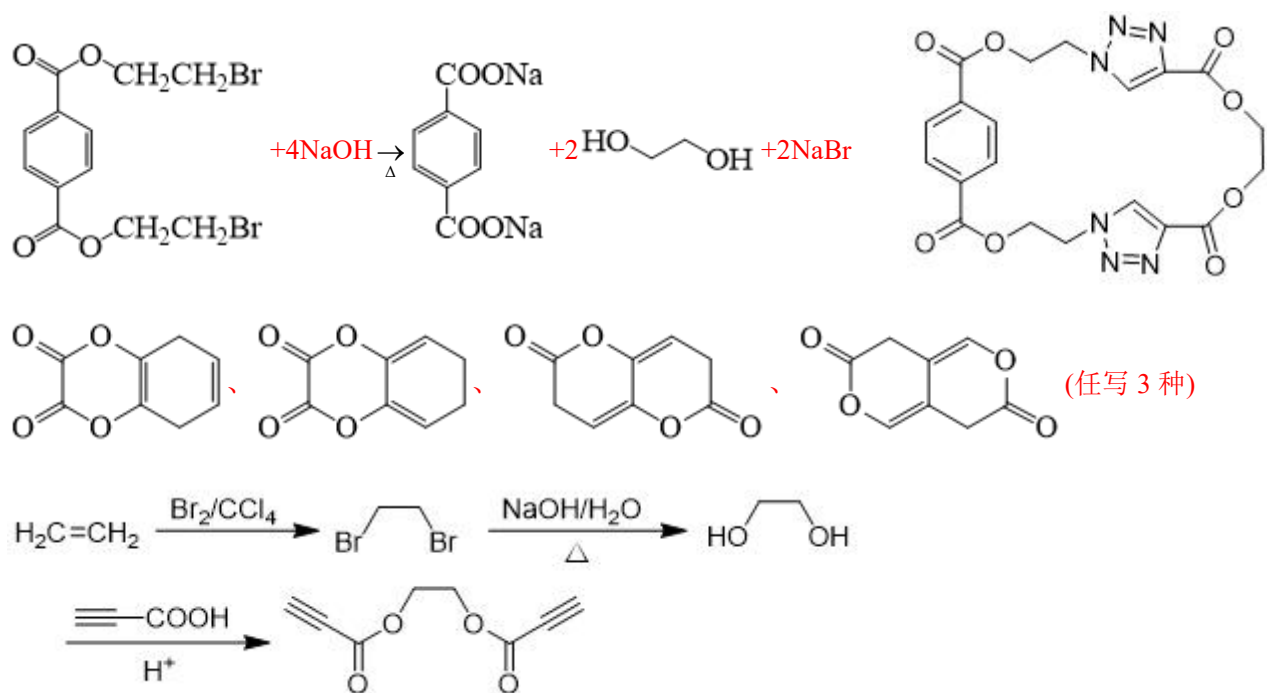
② 只含有六元环

③ 含有 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{C}- \end{array}$ 结构片段，不含 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 键

(6) 以乙烯和丙炔酸为原料，设计如下化合物的合成路线(用流程图表示，无机试剂、有机溶剂任选)_____。

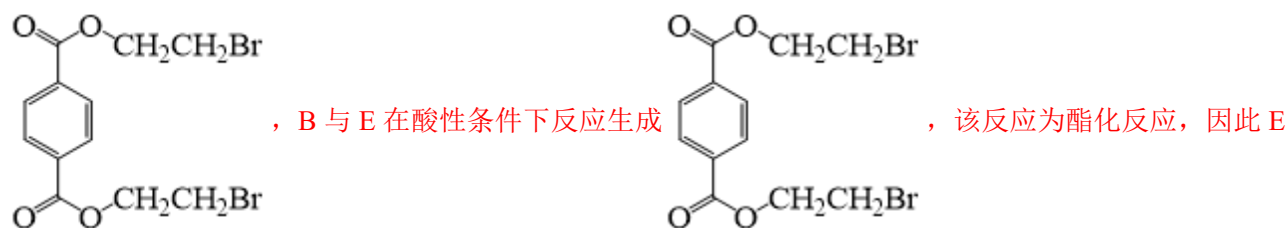


【答案】 $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ C

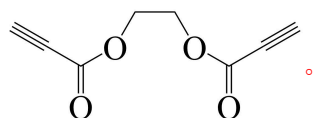


【分析】

A 的分子式为 C_8H_{10} ，其不饱和度为 4，结合 D 的结构简式可知 A 中存在苯环，因此 A 中取代基不存在不饱和键，D 中苯环上取代基位于对位，因此 A 的结构简式为 $H_3C-C_6H_4-CH_3$ ， $H_3C-C_6H_4-CH_3$ 被酸性高锰酸钾氧化为 $HOOC-C_6H_4-COOH$ ，D 中含有酯基，结合已知信息反应可知 C 的结构简式为



的结构简式为 $HOCH_2CH_2Br$ ，D 和 F 发生已知反应得到化合物 P 中的五元环，则化合物 F 中应含有碳碳三键，而化合物 P 是聚合结构，其中的基本单元来自化合物 D 和化合物 F，所以化合物 F 应为

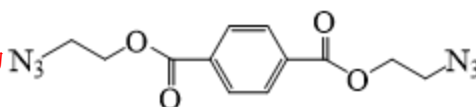


【详解】

(1) 由上述分析可知，A 的结构简式为 $H_3C-C_6H_4-CH_3$ ；化合物 E 的结构简式为 $HOCH_2CH_2Br$ ，故答案为： $H_3C-C_6H_4-CH_3$ ； $HOCH_2CH_2Br$ 。

(2) A. 化合物 B 的结构简式为 $HOOC-C_6H_4-COOH$ ，化合物 B 中苯环的 6 个碳原子共平面，而苯环

只含有两个对位上的羧基，两个羧基的碳原子直接与苯环相连，所以这 2 个碳原子也应与苯环共平面，化合物 B 分子中所有碳原子共平面，故 A 正确；

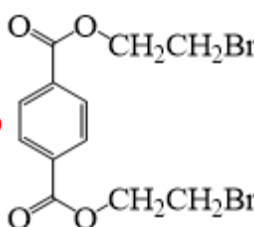
B. D 的结构简式为 ，由此可知化合物 D 的分子式为 $C_{12}H_{12}N_6O_4$ ，

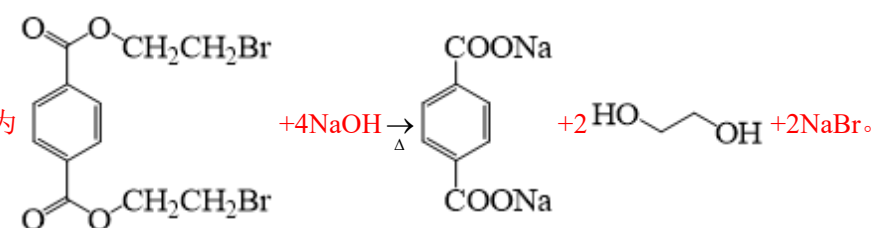
故 B 正确；

C. 缩聚反应除形成缩聚物外，还有水、醇、氨或氯化氢等低分子副产物产生，化合物 D 和化合物 F 的聚合反应不涉及低分子副产物的产生，不属于缩聚反应，故 C 错误；

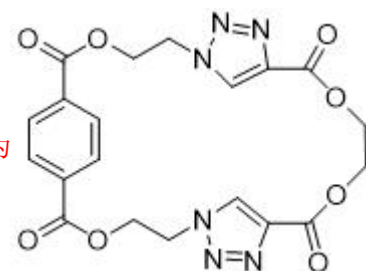
D. 聚合物 P 中含有 $4n$ 个酯基官能团，所以聚合物 P 属于聚酯类物质，故 D 正确；

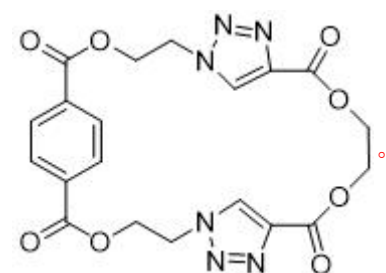
综上所述，说法不正确的是 C 项，故答案为 C。

(3)  中酯基能与 NaOH 溶液发生水解反应、溴原子能与 NaOH 溶液在加热条件下能发生

取代反应，因此反应方程式为 

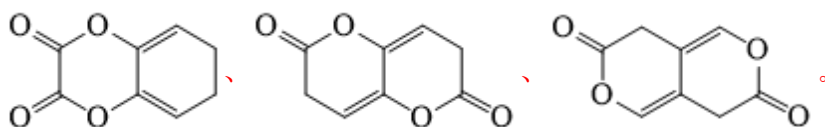
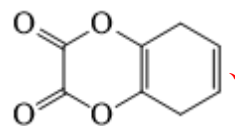
(4) 化合物 D 和化合物 F 之间发生反应，可以是 n 个 D 分子和 n 个 F 分子之间聚合形成化合物 P，同时也可能发生 1 个 D 分子和 1 个 F 分子之间的加成反应，对于后者情况，化合物 D 中的 2 个 $-N_3$ 官能团与化合物 F

中的 2 个碳碳三键分别反应，可以形成环状结构，用键线式表示为 ，该环状化

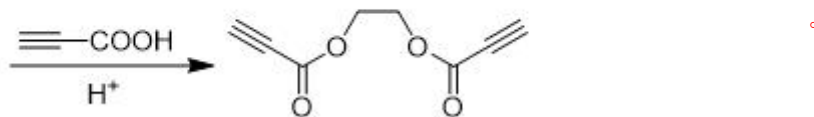
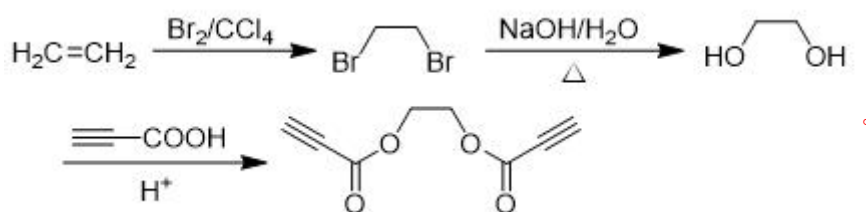
合物的化学式为 $C_{20}H_{18}N_6O_8$ ，符合题意，故答案为：

(5) 化合物 F 的分子式为 $C_8H_6O_4$ ，不饱和度为 6，其同分异构体中含有 $-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-\overset{\overset{|}{\mid}}{C}=\overset{\overset{|}{\mid}}{C}-$ 结构片段，不含 $-C\equiv C-$ 键，且只有 2 种不同化学环境的氢原子，说明结构高度对称，推测其含有 2 个相同结构片段，不饱和度为 4，

余 2 个不饱和度，推测含有两个六元环，由此得出符合题意的同分异构体如下：

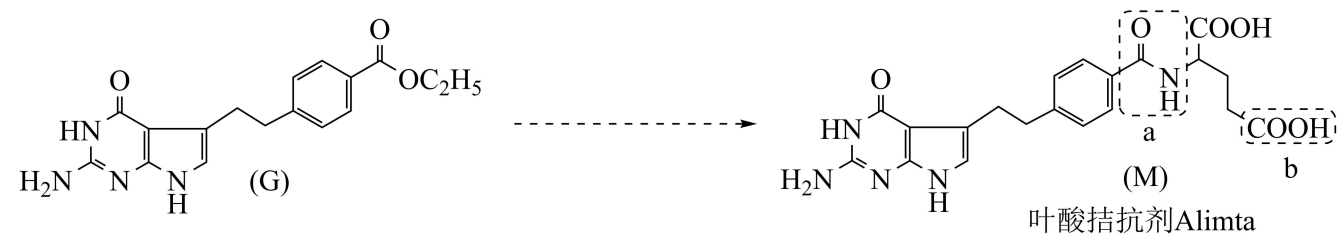
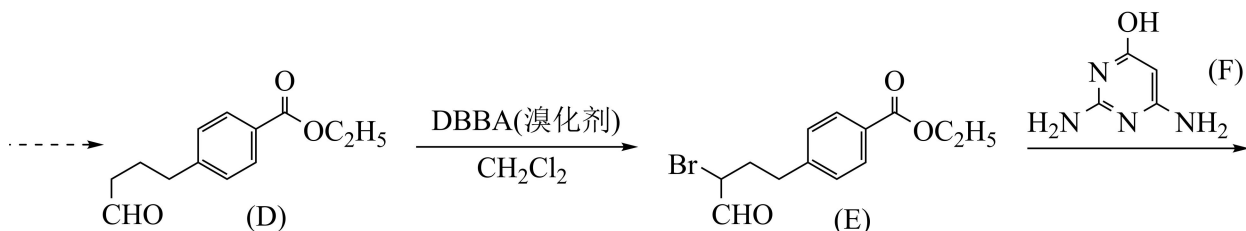
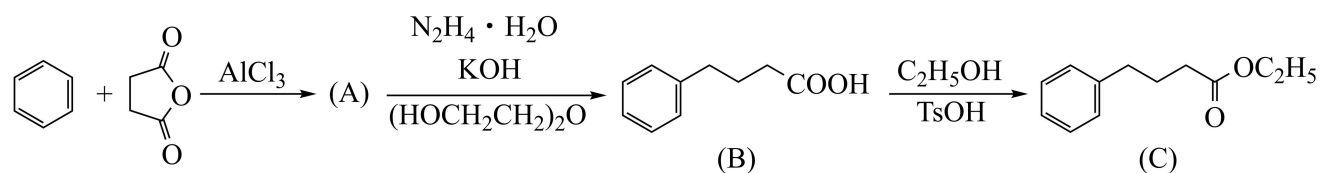


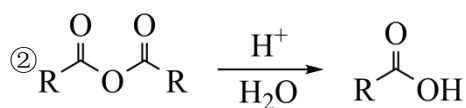
(6) 由逆向合成法可知，丙炔酸应与 $HOCH_2CH_2OH$ 通过酯化反应得到目标化合物，而 $HOCH_2CH_2OH$ 中的羟基又能通过 $BrCH_2CH_2Br$ 水解得到，乙烯与 Br_2 加成可得 $BrCH_2CH_2Br$ ，故目标化合物的合成路线为



3. (2021·湖南卷) 叶酸拮抗剂 Alimta(M) 是一种多靶向性抗癌药物。以苯和丁二酸酐为原料合成该化合物的路线如下：

回答下列问题：





(1)A 的结构简式为_____；

(2)A → B，D → E 的反应类型分别是_____，_____；

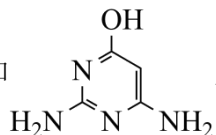
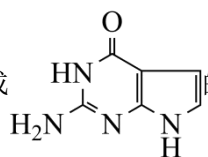
(3)M 中虚线框内官能团的名称为 a _____，b _____；

(4)B 有多种同分异构体，同时满足下列条件的同分异构体有_____种(不考虑立体异构)

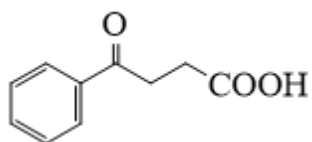
①苯环上有 2 个取代基②能够发生银镜反应③与 FeCl_3 溶液发生显色反应

其中核磁共振氢谱有五组峰，且峰面积之比为 6：2：2：1：1 的结构简式为_____；

(5)结合上述信息，写出丁二酸酐和乙二醇合成聚丁二酸乙二醇酯的反应方程式_____；

(6)参照上述合成路线，以乙烯和  为原料，设计合成  的路线_____ (其他试剂任选)。

【答案】



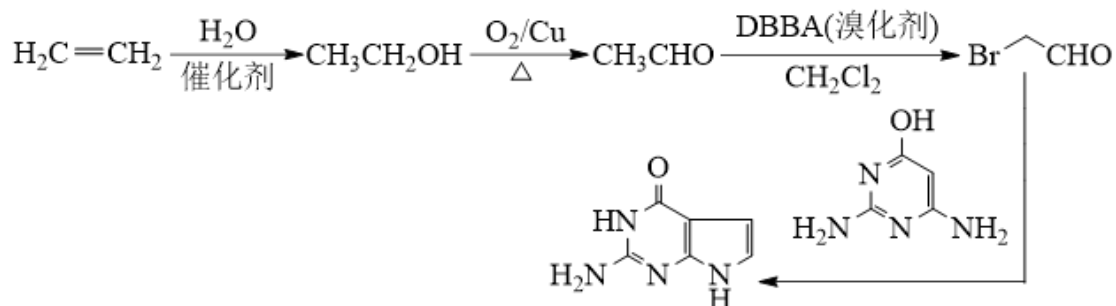
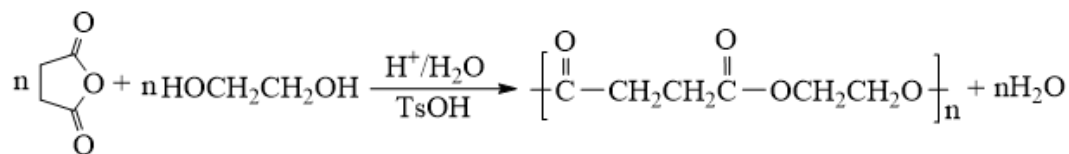
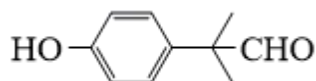
还原反应

取代反应

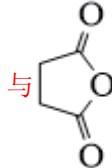
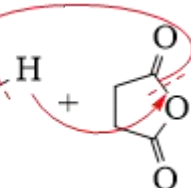
酰胺基

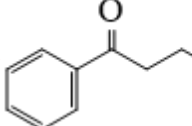
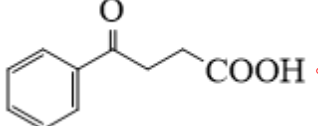
羧基

15



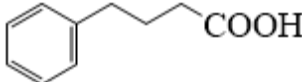
【详解】

1)由已知信息①可知,  与  反应时断键与成键位置为  +  , 由此可知 A 的结

构简式为  , 故答案为:  。

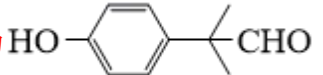
(2)A→B 的反应过程中失去 O 原子, 加入 H 原子, 属于还原反应; D→E 的反应过程中与醛基相连的碳原子上的 H 原子被溴原子取代, 属于取代反应, 故答案为: 还原反应; 取代反应。

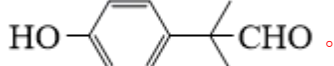
(3)由图可知, M 中虚线框内官能团的名称为 a: 酰胺基; b: 羧基。

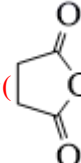
(4)  的同分异构体满足: ①能发生银镜反应, 说明结构中存在醛基, ②与 FeCl₃ 溶液

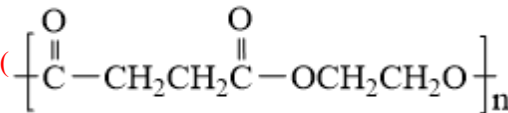
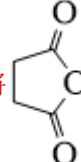
发生显色反应, 说明含有酚羟基, 同时满足苯环上有 2 个取代基, 酚羟基需占据苯环上的 1 个取代位置,

支链上苯环连接方式(红色点标记):  CHO 、  CHO 共五种, 因此一共有 5×3=15 种结构;

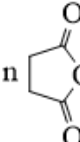
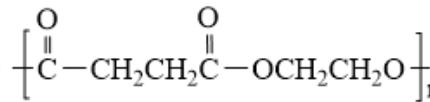
其中核磁共振氢谱有五组峰, 因酚羟基和醛基均无对称结构, 因此峰面积之比为 6: 2: 2: 1: 1 的结构简式一定具有对称性(否则苯环上的氢原子不等效), 即苯环上取代基位于对位, 核磁共振氢谱中峰面积比为 6 的氢原子位于与同一碳原子相连的两个甲基上, 因此该同分异构的结构简式为  ,

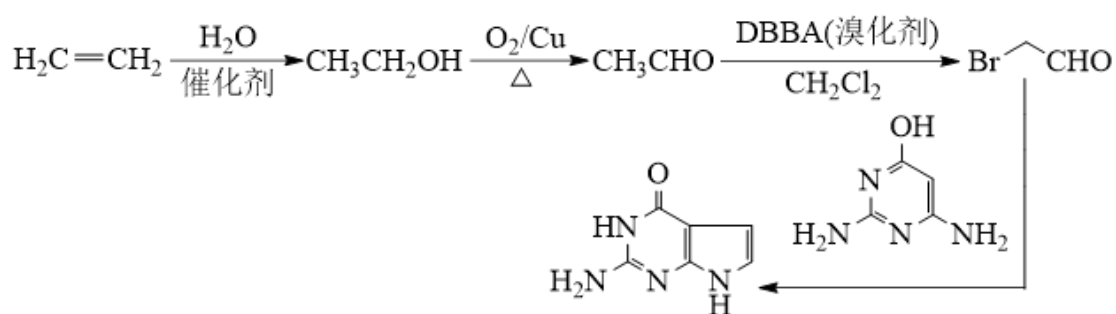
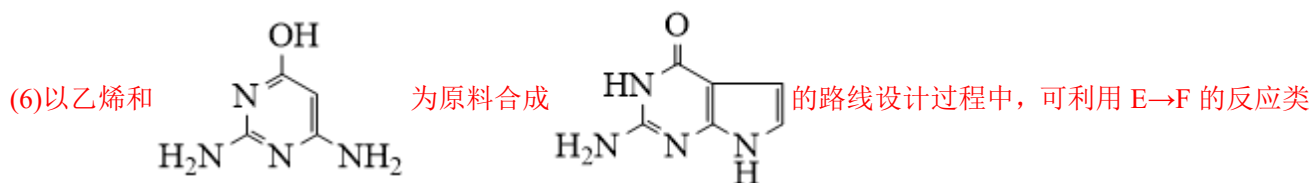
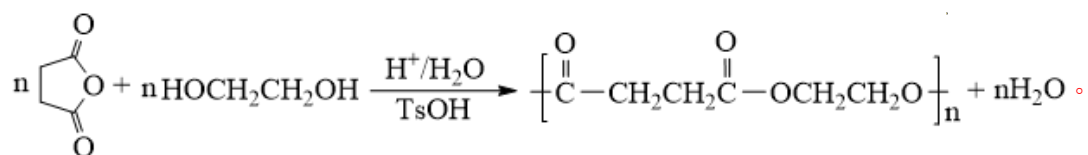
故答案为: 15;  。

(5)丁二酸酐()和乙二醇(HOCH₂CH₂OH)合成聚丁二酸乙二醇酯

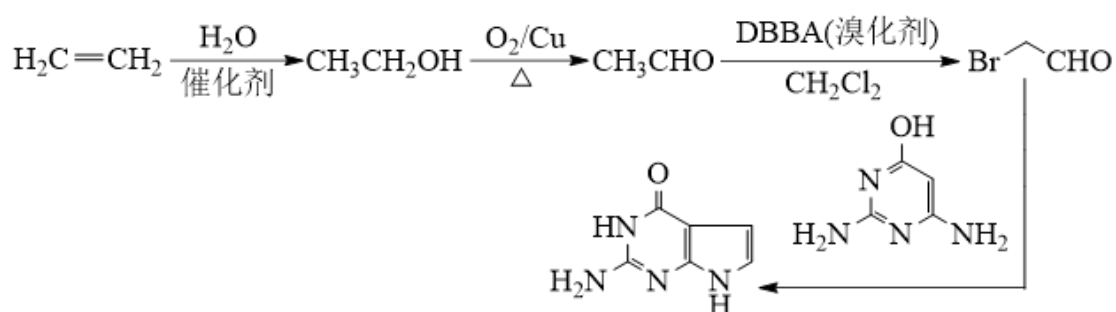
()的过程中, 需先将  转化为丁二酸, 可利用已知信息②实现,

然后利用 B→C 的反应类型合成聚丁二酸乙二醇酯, 因此反应方程式为

 + nHOCH₂CH₂OH $\xrightarrow[\text{TsOH}]{\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}}$  + nH₂O, 故答案为:



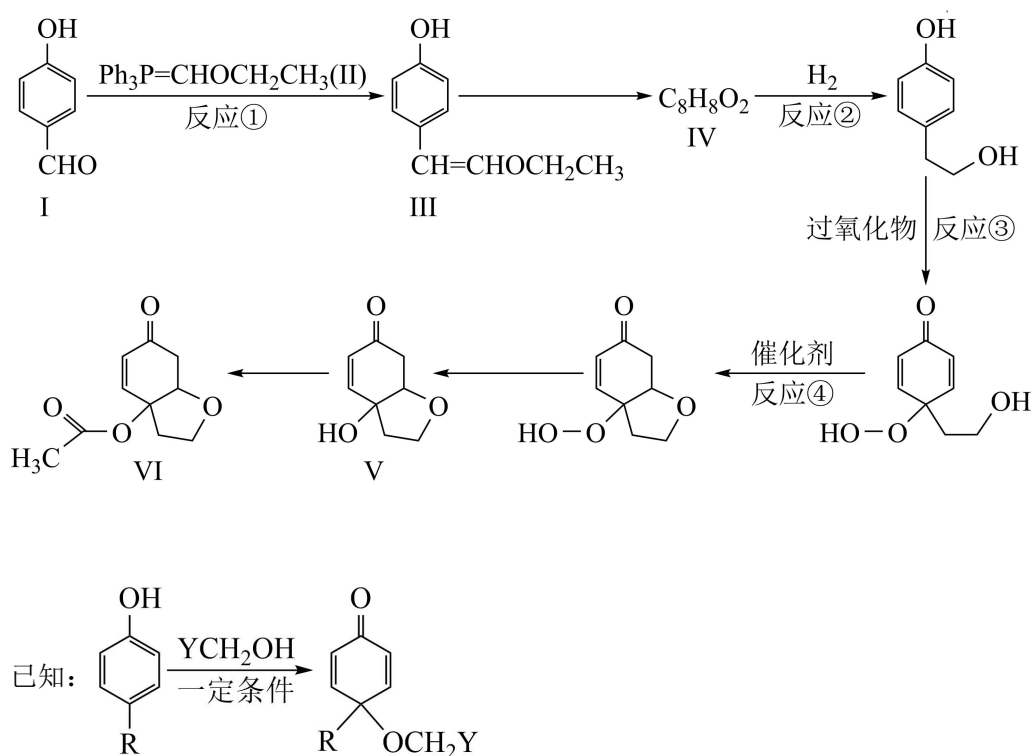
，故答案为：



【点睛】

有机合成推断解题过程中对信息反应的分析主要是理解成键与断键的位置关系，同时注意是否有小分子物质生成。按照要求书写同分异构体时，需根据题干所给要求得出结构中官能团种类及数目，然后分析该结构是否具有对称性，当核磁共振氢谱中出现比例为 6 的结构中，一般存在同一个碳原子上连接两个甲基或者甲基具有对称性的情况，当核磁共振氢谱出现比例为 9 的结构中，一般存在三个甲基连接在同一个碳原子上。

4. (2021·广东卷) 天然产物V具有抗疟活性，某研究小组以化合物I为原料合成V及其衍生物VI的路线如下(部分反应条件省略，Ph 表示-C₆H₅):



(1) 化合物 I 中含氧官能团有_____ (写名称)。

(2) 反应①的方程式可表示为：I+II=III+Z，化合物 Z 的分子式为_____。

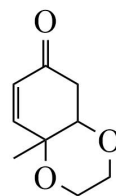
(3) 化合物 IV 能发生银镜反应，其结构简式为_____。

(4) 反应②③④中属于还原反应的有_____，属于加成反应的有_____。

(5) 化合物 VI 的芳香族同分异构体中，同时满足如下条件的有_____种，写出其中任意一种的结构简式：_____。

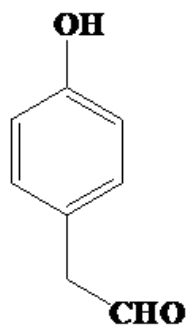
条件：a. 能与 NaHCO_3 反应；b. 最多能与 2 倍物质的量的 NaOH 反应；c. 能与 3 倍物质的量的 Na 发生放出 H_2 的反应；d. 核磁共振氢谱确定分子中有 6 个化学环境相同的氢原子；e. 不含手性碳原子 (手性碳原子是指连有 4 个不同的原子或原子团的饱和碳原子)。

(6) 根据上述信息，写出以苯酚的一种同系物及 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 为原料合成_____的路线_____ (不需注明



反应条件)。

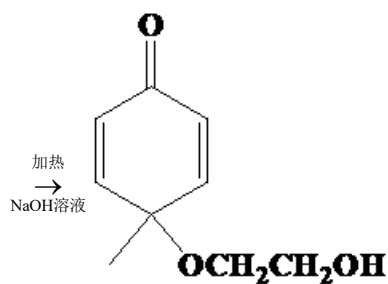
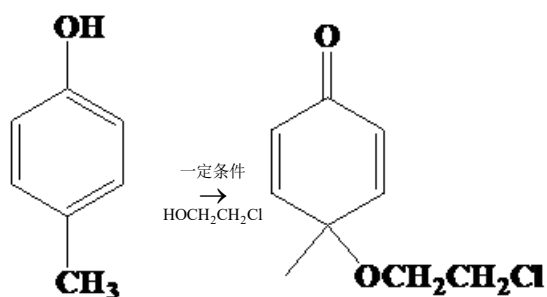
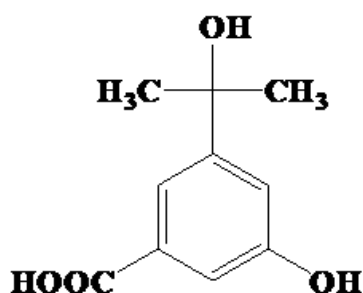
【答案】（酚）羟基、醛基 $C_{18}H_{15}OP$



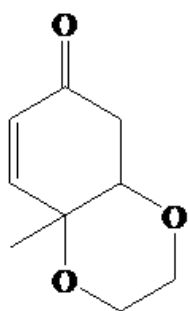
②

②④

10



催化剂
→

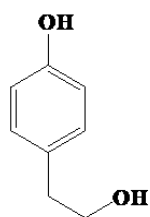


【详解】

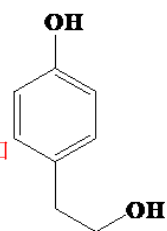
(1)根据有机物I的结构，有机物I为对醛基苯酚，其含氧官能团为（酚）羟基、醛基；

(2)反应①的方程式可表示为： $I+II=III+Z$ ，根据反应中I、II、III的分子式和质量守恒定律可知，反应前与反应后的原子个数相同，则反应后Z的分子式为 $C_{18}H_{15}OP$ ；

(3)已知有机物IV可以发生银镜反应，说明有机物IV中含有醛基，又已知有机物IV可以发生反应生成

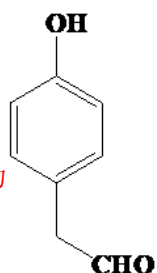


，则有机物IV一定含有酚羟基，根据有机物IV的分子式和



可以得出，有机物

IV的结构简式为

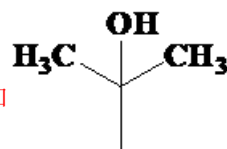


；

(4)还原反应时物质中元素的化合价降低，在有机反应中一般表现为加氢或者去氧，所以反应②为还原反应，其中反应②④为加成反应；

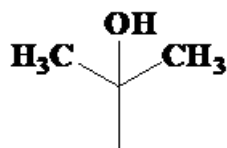
(5)化合物IV的分子式为 $C_{10}H_{12}O_4$ ，能与 $NaHCO_3$ 反应说明含有羧基，能与 $NaOH$ 反应说明含有酚羟基或羧基或酯基，最多能与 2 倍物质的量的 $NaOH$ 反应，说明除一个羧基外还可能含有酚羟基、羧基、酯基其中的一个，能与 Na 反应的挂能能团为醇羟基、酚羟基、羧基，能与 3 倍物质的量的发生放出的反应，说明一定含有醇羟基，综上该分子一定含有羧基和醇羟基，由于该分子共有 4 个碳氧原子，不可能再含有羧基和酯基，则还应含有酚羟基，核磁共振氢谱确定分子中有 6 个化学环境相同的氢原子，说明含有两个甲基取

代基，并且高度对称，据此可知共有三个取代基，分别是 $-OH$ 、 $-COOH$ 和

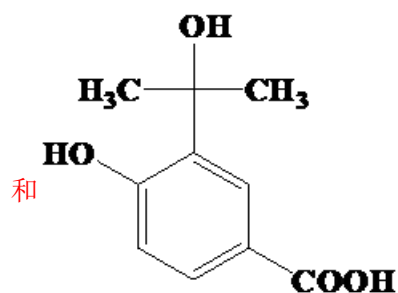
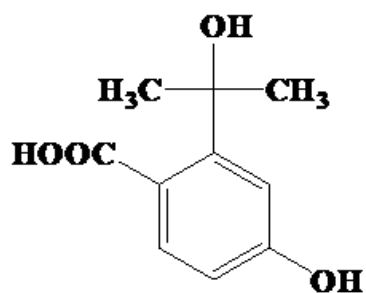


，当 $-OH$

与 $-COOH$ 处于对位时，

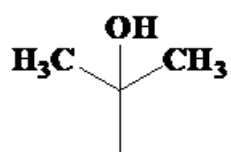


有两种不同的取代位置，即

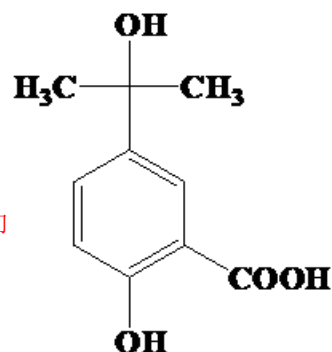


和

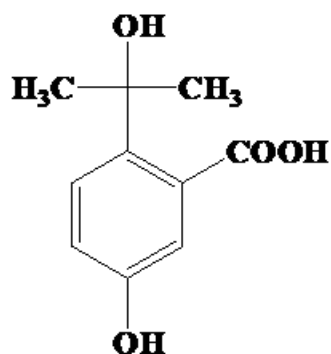
；当-OH 与



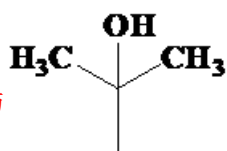
处于对位时，-COOH 有两种不同的取代位置，即



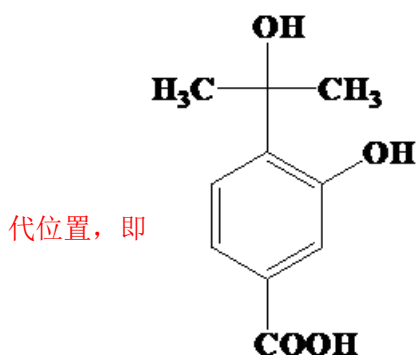
和



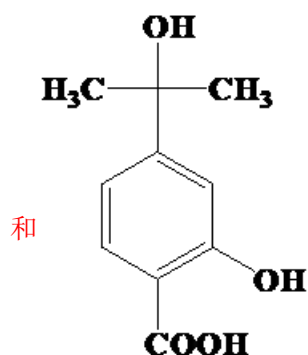
；当-COOH 与



处于对位时，-OH 有两种不同的取



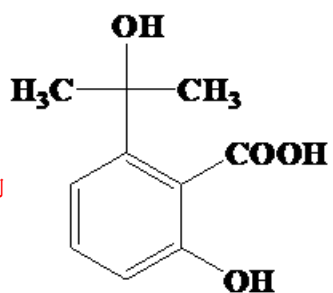
代位置，即



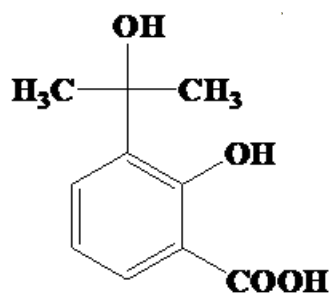
和

；当三个取代基处于三个连续碳时，

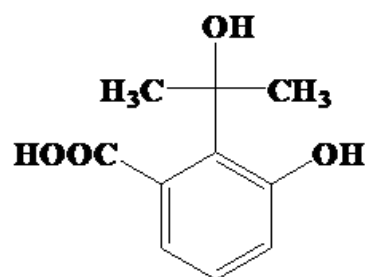
共有三种情况，即



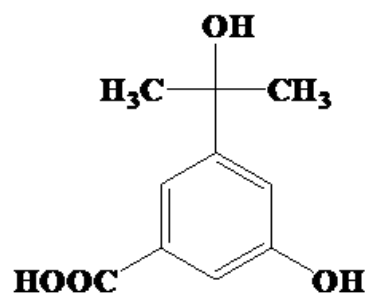
,



和

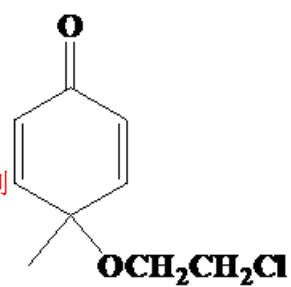


；当三个取代基处于间位时，共有一种情况，即

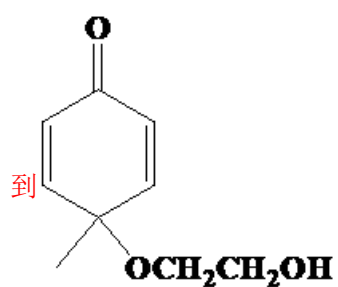


，综上分析该有机物的同分异构体共有十种。

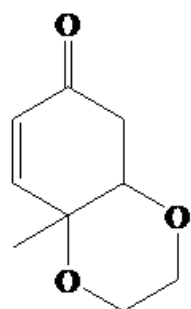
(6)根据题给已知条件对甲苯酚与 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 反应能得到



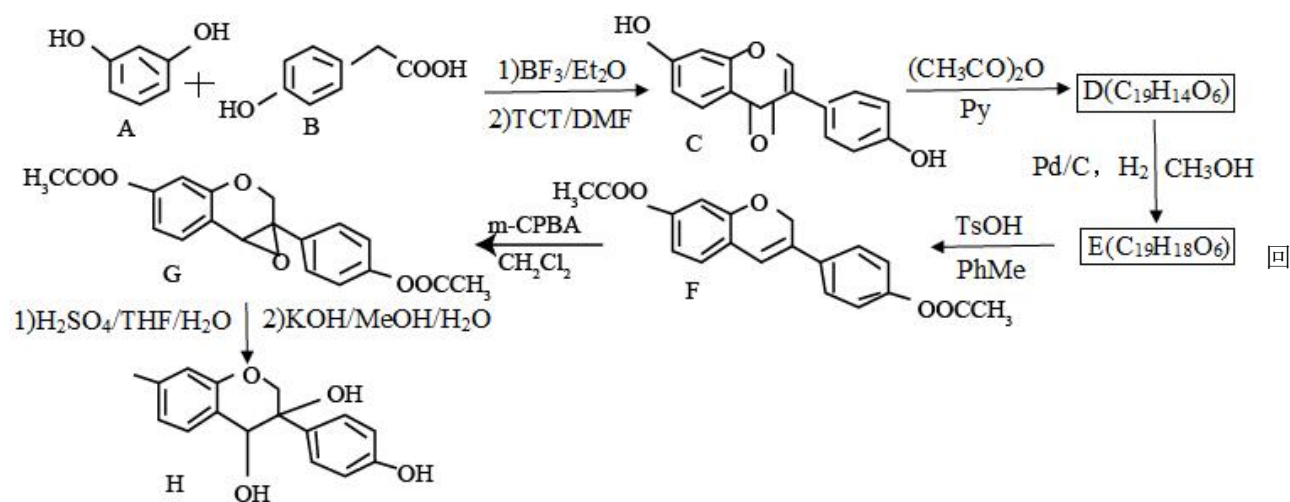
，之后水解反应得



，观察题中反应可知得到目标产物需要利用反应④，所以合成的路线为



5. (2021·全国甲卷)近年来,以大豆素(化合物 C)为主要成分的大豆异黄酮及其衍生物,因其具有优良的生理活性而备受关注。大豆素的合成及其衍生化的一种工艺路线如下:



答下列问题：

(1)A 的化学名称为_____。

(2)1mol D 反应生成 E 至少需要_____mol 氢气。

(3)写出 E 中任意两种含氧官能团的名称_____。

(4)由 E 生成 F 的化学方程式为_____。

(5)由 G 生成 H 分两步进行：反应 1)是在酸催化下水与环氧化合物的加成反应，则反应 2)的反应类型为_____。

(6)化合物 B 的同分异构体中能同时满足下列条件的有_____ (填标号)。

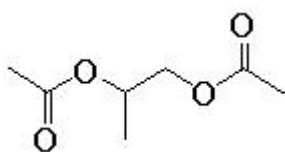
a.含苯环的醛、酮

b.不含过氧键(-O-O-)

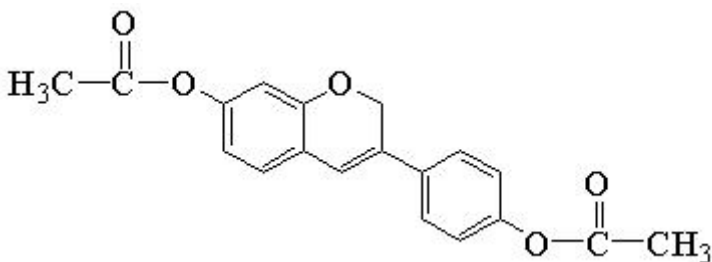
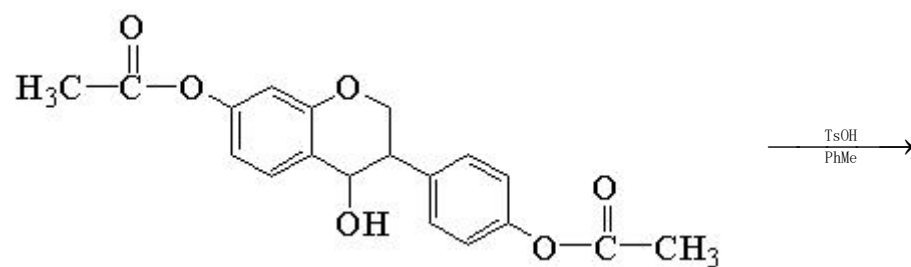
c.核磁共振氢谱显示四组峰，且峰面积比为 3：2：2：1

A. 2 个 B. 3 个 C. 4 个 D. 5 个

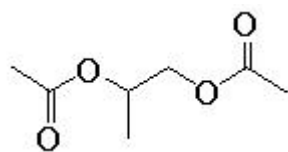
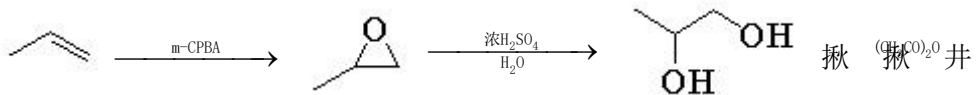
(7)根据上述路线中的相关知识，以丙烯为主要原料用不超过三步的反应设计合成下图有机物，写出合成路线_____。



【答案】间苯二酚（或 1,3-苯二酚） 2 酯基，醚键，羟基（任写两种）

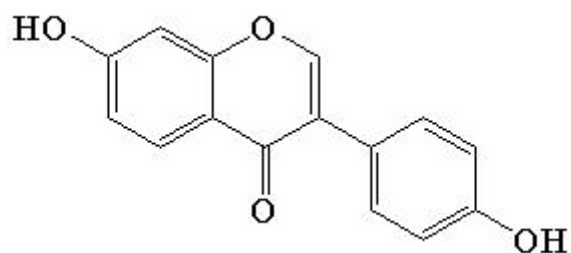
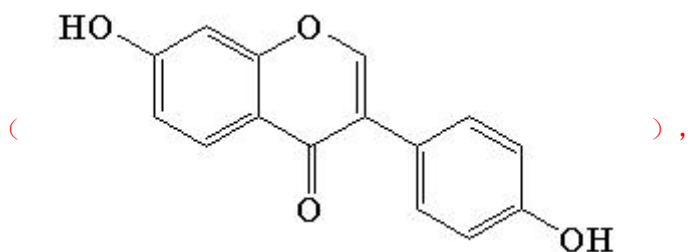


+H₂O 取代反应 C

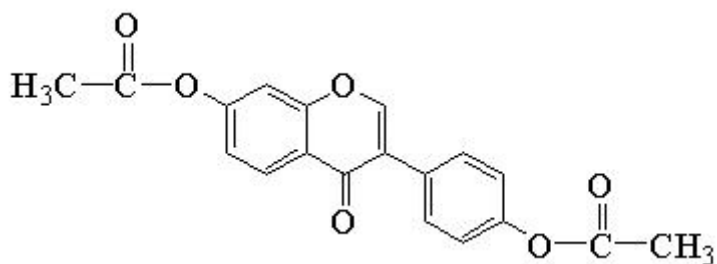
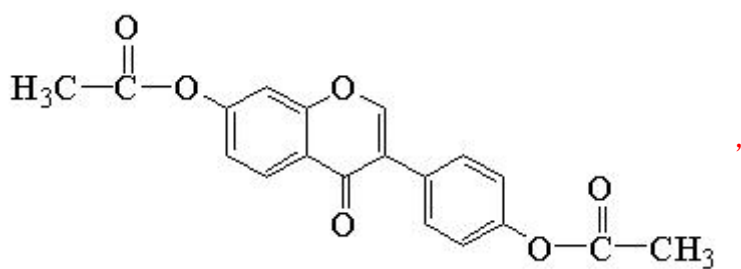


【分析】

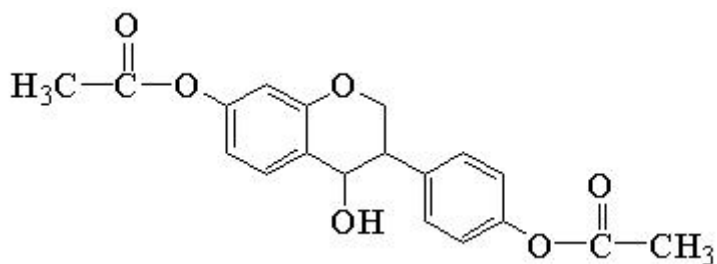
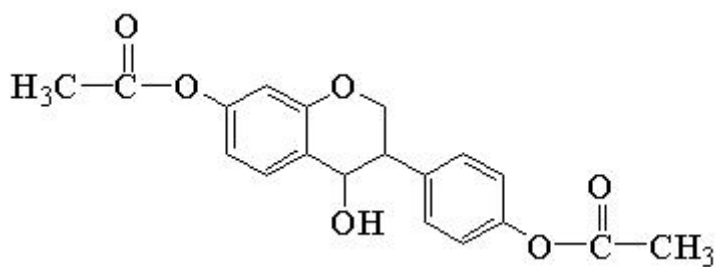
由合成路线图，可知，A（间苯二酚）和 B（OC1=CC=C(C=C1)CC(=O)O）反应生成 C



与碳酸二甲酯发生酯化反应，生成



与氢气发生加成反应生成



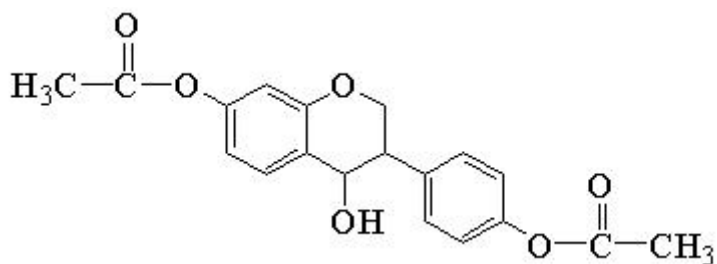
发生消去反应，生成 F，F 先氧化成环氧化合

物 G，G 在酸催化下水与环氧化合物的加成反应，然后发生酯的水解生成 H，据此分析解答。

【详解】

(1) A 为 ，化学名称为间苯二酚（或 1,3-苯二酚），故答案为：间苯二酚（或 1,3-苯二酚）；

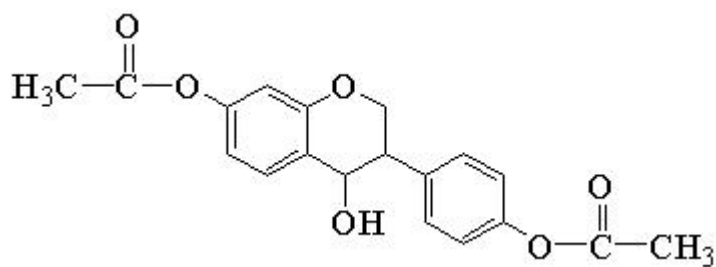
(2) D 为 ，与氢气发生加成反应生成



，碳碳双键及酮基都发生了加成反应，所以

1mol D 反应生成 E 至少需要 2 mol 氢气，故答案为：2；

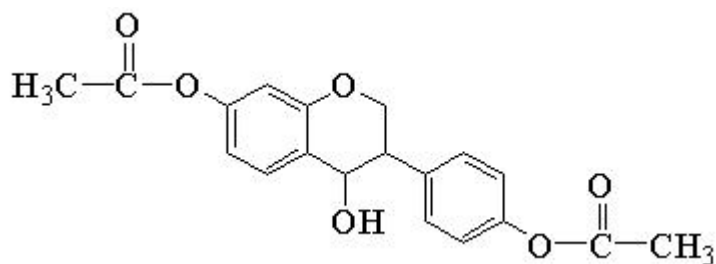
(3)E 为



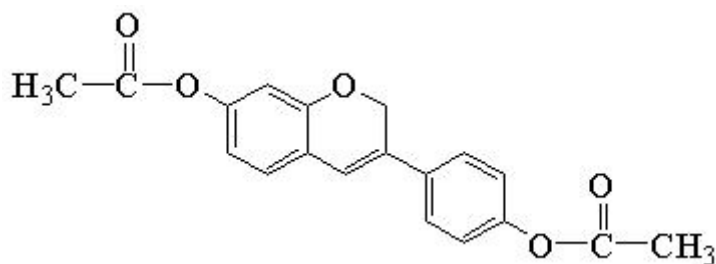
，含有的含氧官能团的名称为酯基，

醚键，羟基（任写两种），故答案为：酯基，醚键，羟基（任写两种）；

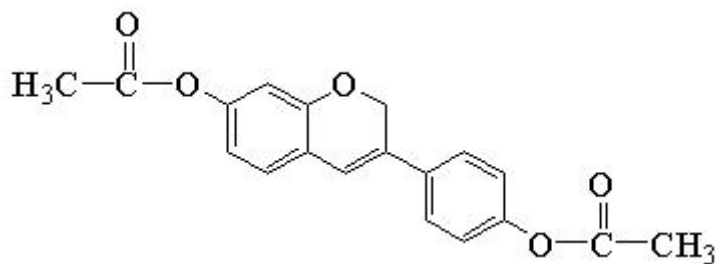
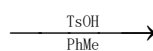
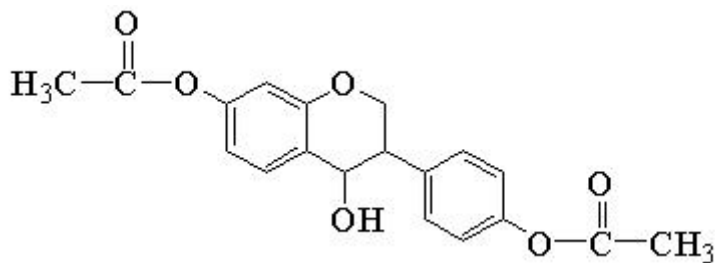
(4)E 为



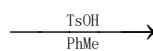
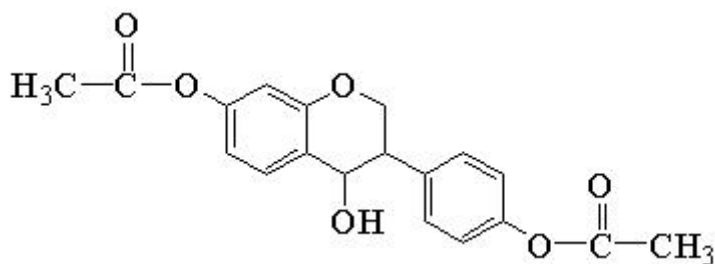
，发生消去反应，生成

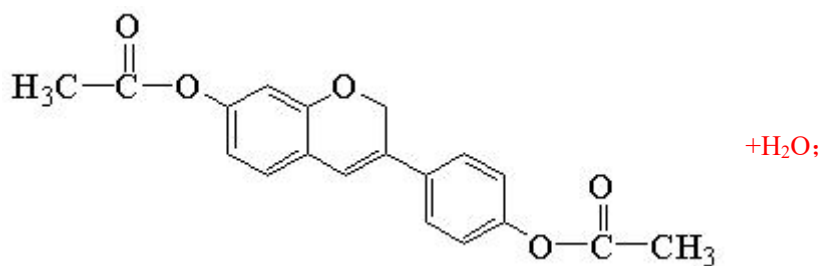


，化学方程式为

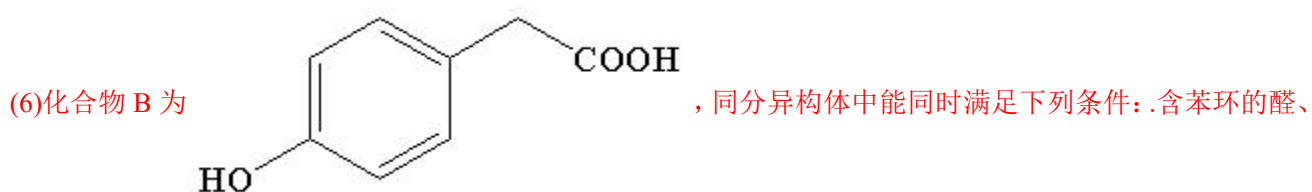


+H₂O，故答案为：

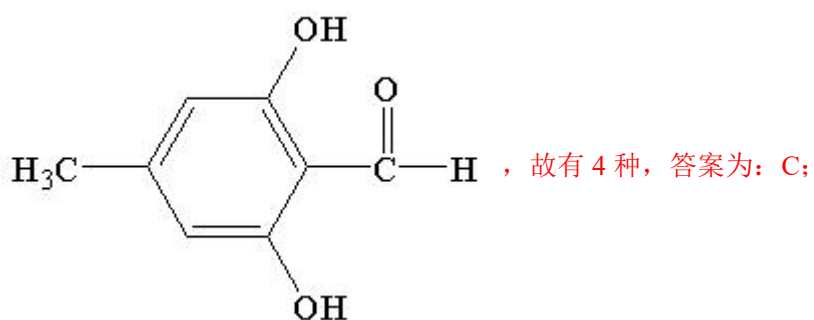
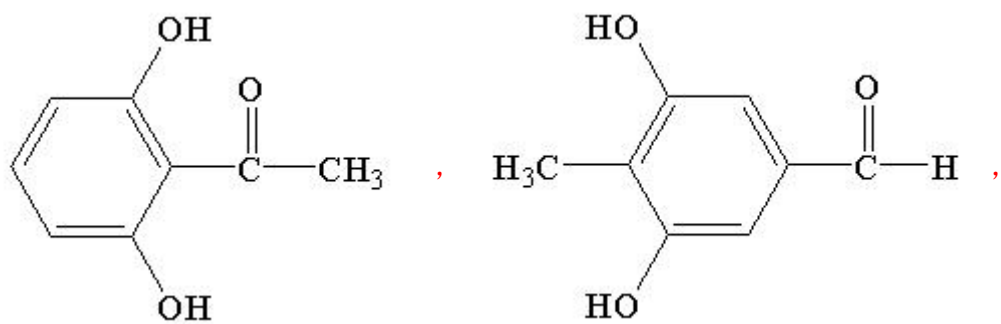




(5)由 G 生成 H 分两步进行：反应 1)是在酸催化下水与环氧化合物的加成反应，则反应 2)是将酯基水解生成羟基，反应类型为取代反应，故答案为：取代反应；

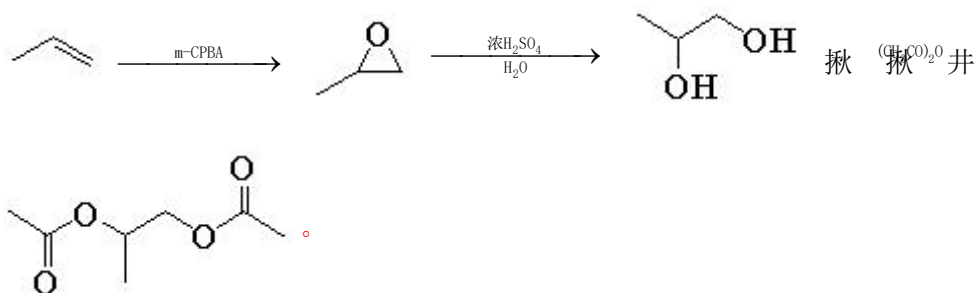


酮；b.不含过氧键(-O-O-)；c.核磁共振氢谱显示四组峰，且峰面积比为 3：2：2：1，说明为醛或酮，而且

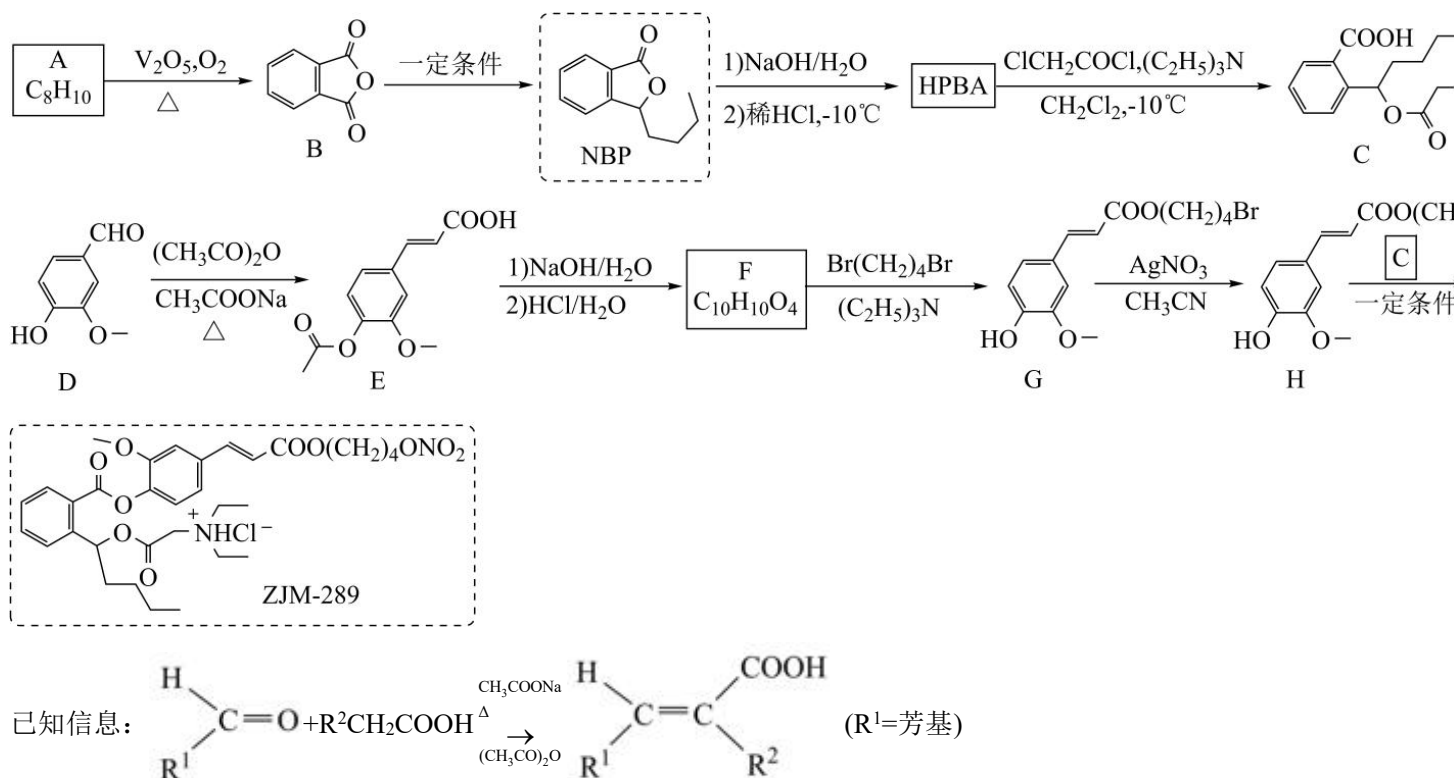


(7)以丙烯为主要原料用不超过三步的反应设计合成下图有机物，可以将丙烯在 m-CPBA 的作用下生成环氧

化合物，环氧化合物在酸催化下水发生加成反应，然后再与碳酸二甲酯发生酯化反应即可，故合成路线为：



6. (2021·河北卷) 丁苯酞(NBP)是我国拥有完全自主知识产权的化学药物，临床上用于治疗缺血性脑卒中等疾病。ZJM—289 是一种 NBP 开环体(HPBA)衍生物，在体内外可经酶促或化学转变成 NBP 和其它活性成分，其合成路线如图：



回答下列问题：

(1) A 的化学名称为_____。

(2) D 有多种同分异构体，其中能同时满足下列条件的芳香族化合物的结构简式为_____、_____。

①可发生银镜反应，也能与 FeCl_3 溶液发生显色反应；

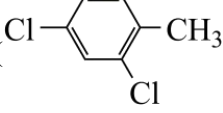
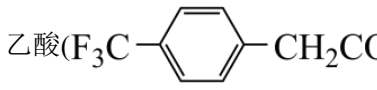
②核磁共振氢谱有四组峰，峰面积比为 1 : 2 : 2 : 3。

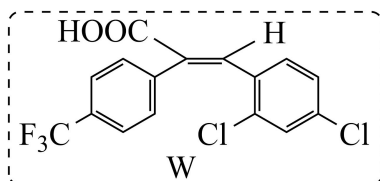
(3) E $\rightarrow$ F 中(步骤 1)的化学方程式为_____。

(4) G $\rightarrow$ H 的反应类型为_____。若以 NaNO_3 代替 AgNO_3 ，则该反应难以进行， AgNO_3 对该反应的促进作用主

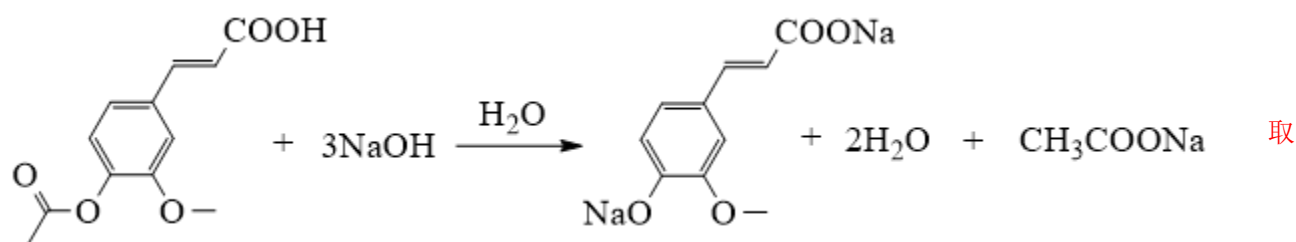
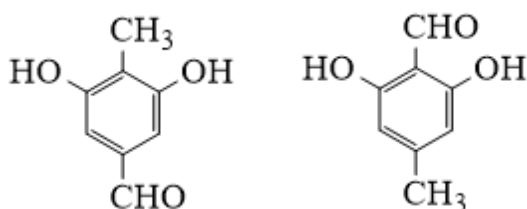
要是因为__。

(5)HPBA 的结构简式为__。通常酯化反应需在酸催化、加热条件下进行,对比 HPBA 和 NBP 的结构,说明常温下 HPBA 不稳定、易转化为 NBP 的主要原因__。

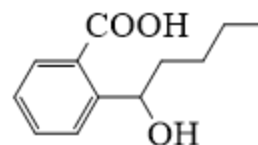
(6)W 是合成某种抗疟疾药物的中间体类似物。设计由 2,4—二氯甲苯()和对三氟甲基苯乙酸()制备 W 的合成路线__。(无机试剂和四个碳以下的有机试剂任选)。



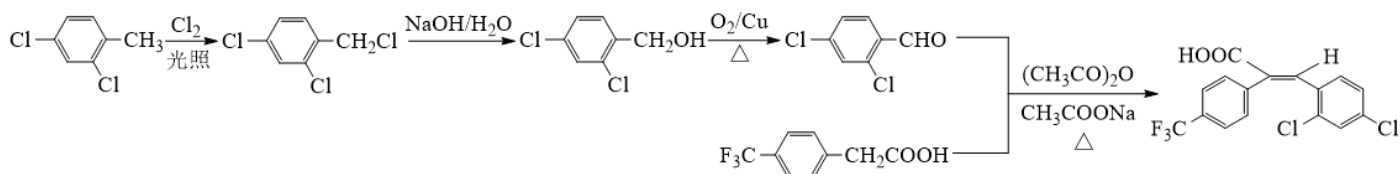
【答案】邻二甲苯



代反应 AgNO_3 反应生成的 AgBr 难溶于水,使平衡正向移动促进反应进行

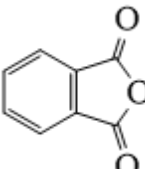
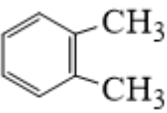


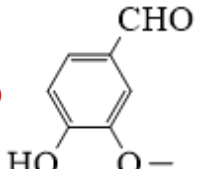
HPBA 中羟基的空间位阻较大,使得羟基较为活泼,常温下不稳定、易转化为 NBP

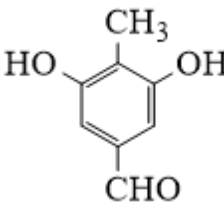
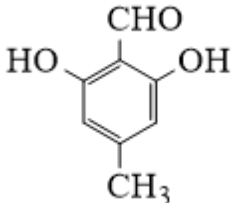


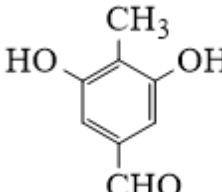
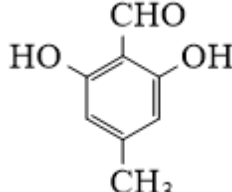
【详解】

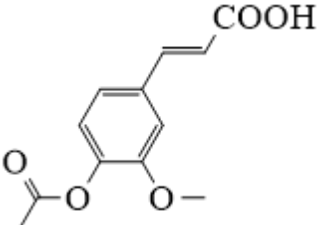
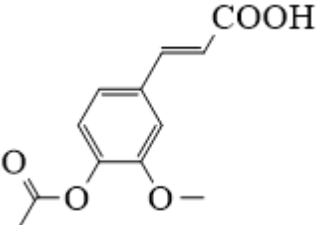
(1)A 的分子式为 C_8H_{10} , 不饱和度为 4, 说明取代基上不含不饱和键, A 与 O_2 在 V_2O_5 作催化剂并加热条件

下生成 ，由此可知 A 的结构简式为 ，其名称为邻二甲苯，故答案为：邻二甲苯。

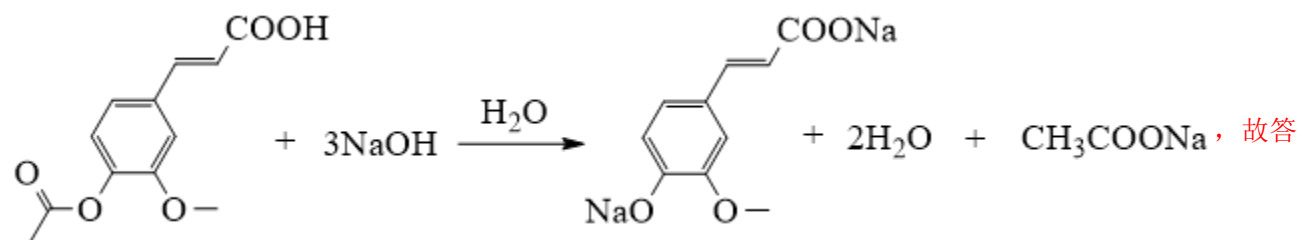
(2)  的同分异构体满足：①可发生银镜反应，也能与 FeCl_3 溶液发生显色反应，说明结构中含有醛基和酚羟基，根据不饱和度可知该结构中除醛基外不含其它不饱和键，②核磁共振氢谱有四组峰，峰面积比为 1：2：2：3，说明该结构具有对称性，根据该结构中氧原子数可知该结构中含有 1 个醛基、2 个

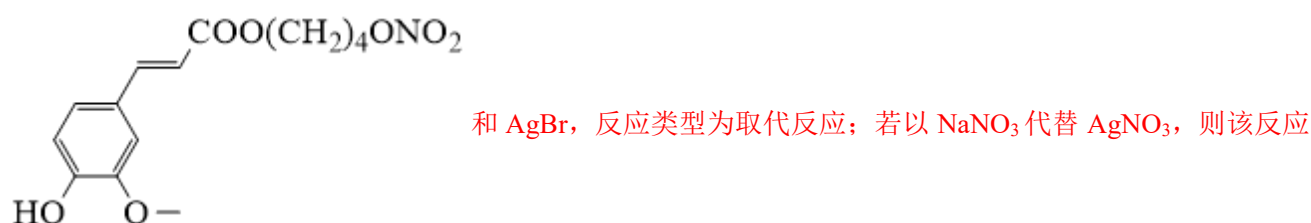
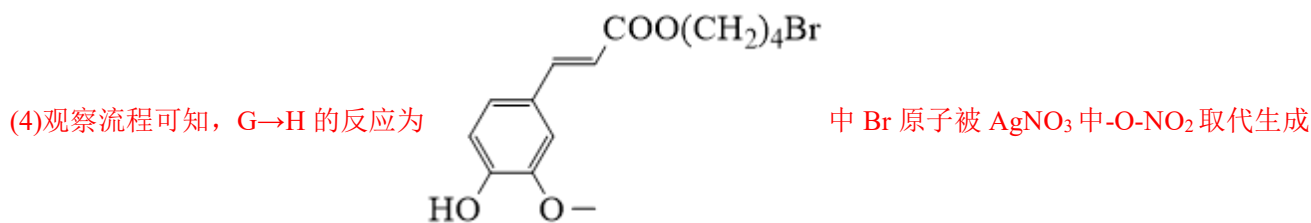
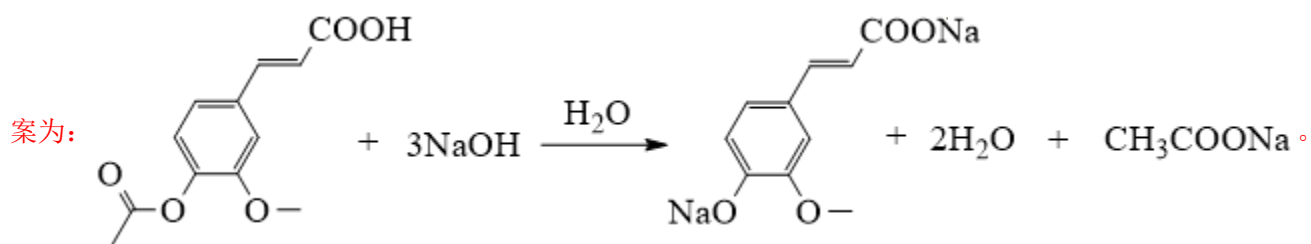
酚羟基、1 个甲基，满足该条件的同分异构体结构简式为  和 ，故答案

为：；。

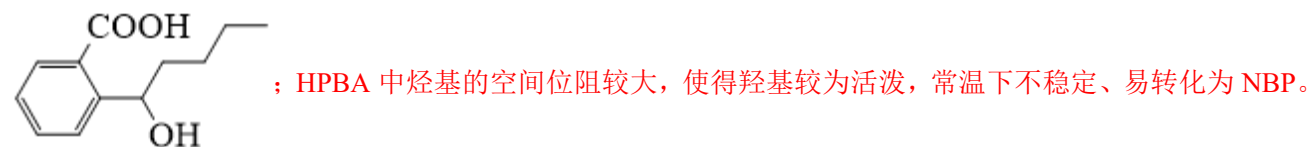
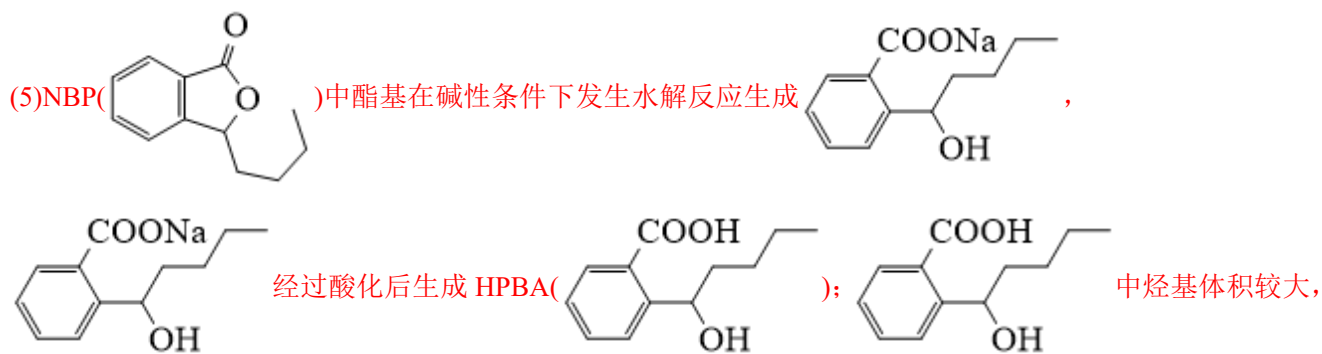
(3)E→F 中步骤 1)为  与 NaOH 的水溶液反应， 中酯基、

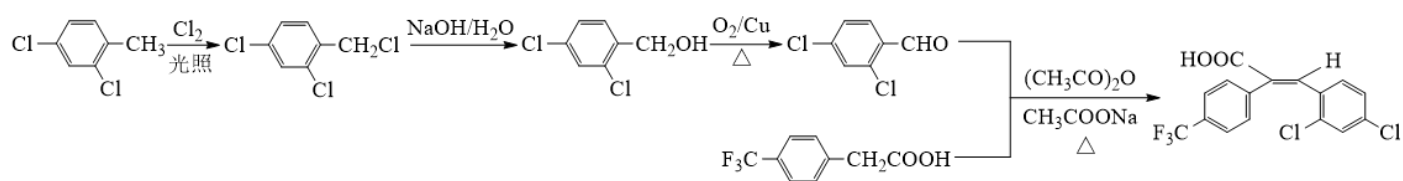
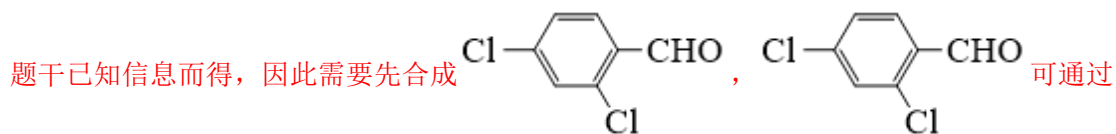
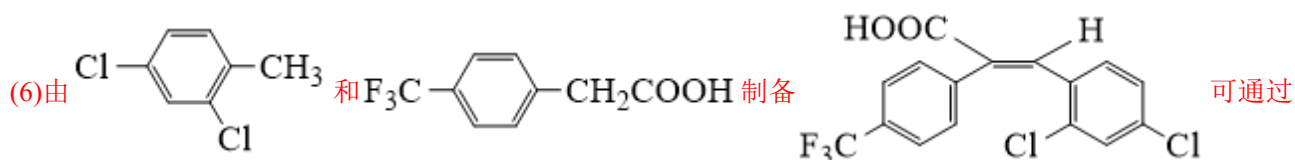
羧基能与 NaOH 反应，反应方程式为



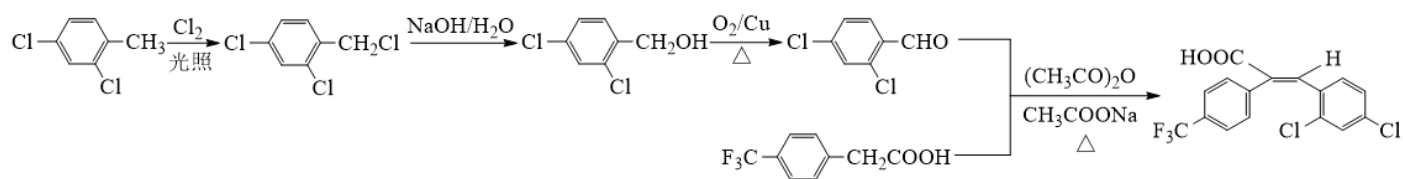


难以进行，其原因是 NaNO₃ 反应生成的 NaNO₃ 易溶于水，而 AgNO₃ 反应生成的 AgBr 难溶于水，使平衡正向移动促进反应进行，故答案为：取代反应；AgNO₃ 反应生成的 AgBr 难溶于水，使平衡正向移动促进反应进行。



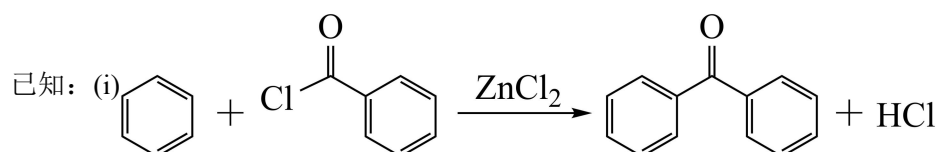
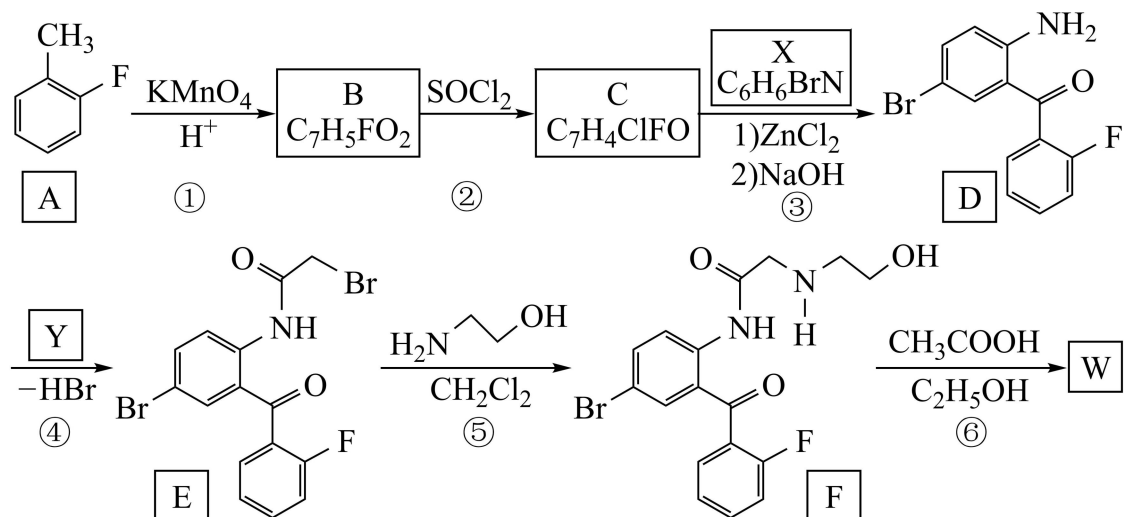


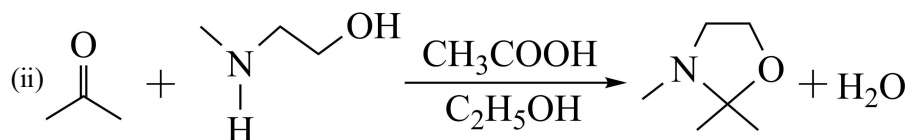
，故答案为：



。

7. (2021·全国乙卷) 卤沙唑仑 W 是一种抗失眠药物，在医药工业中的一种合成方法如下：





回答下列问题：

(1)A 的化学名称是_____。

(2)写出反应③的化学方程式_____。

(3)D 具有的官能团名称是_____。(不考虑苯环)

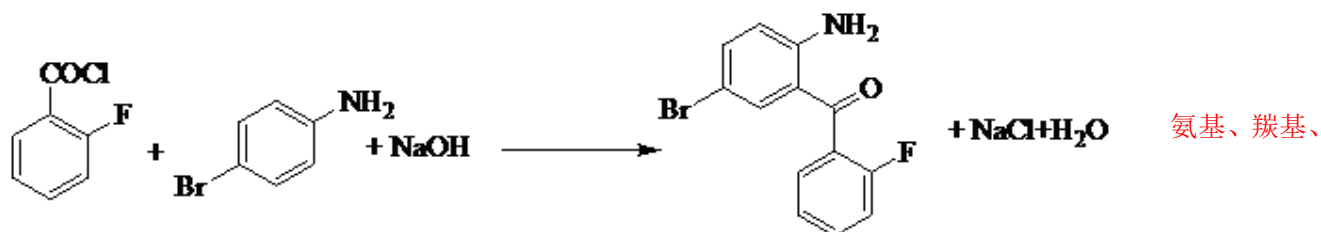
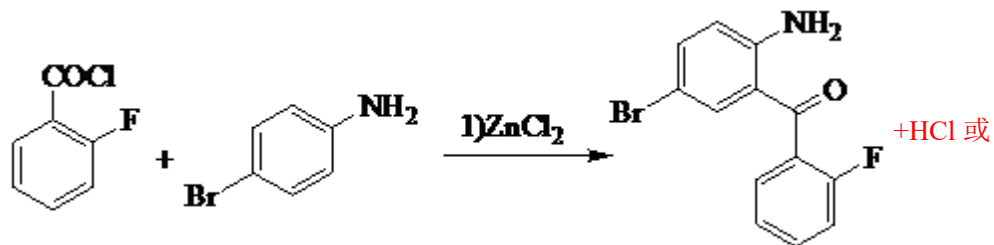
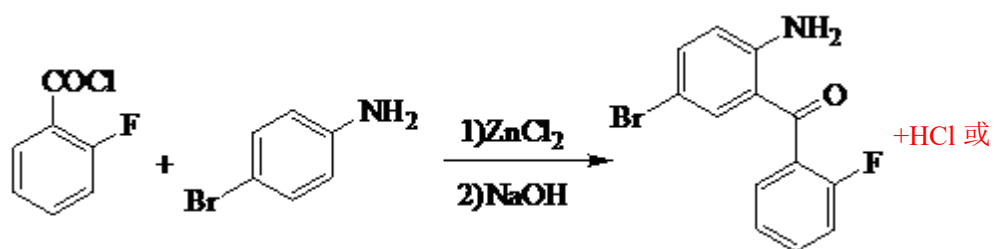
(4)反应④中，Y 的结构简式为_____。

(5)反应⑤的反应类型是_____。

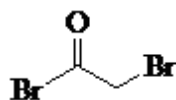
(6)C 的同分异构体中，含有苯环并能发生银镜反应的化合物共有_____种。

(7)写出 W 的结构简式_____。

【答案】2-氟甲苯（或邻氟甲苯）

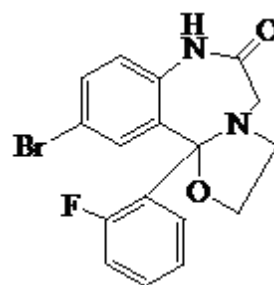


卤素原子(溴原子、氟原子)

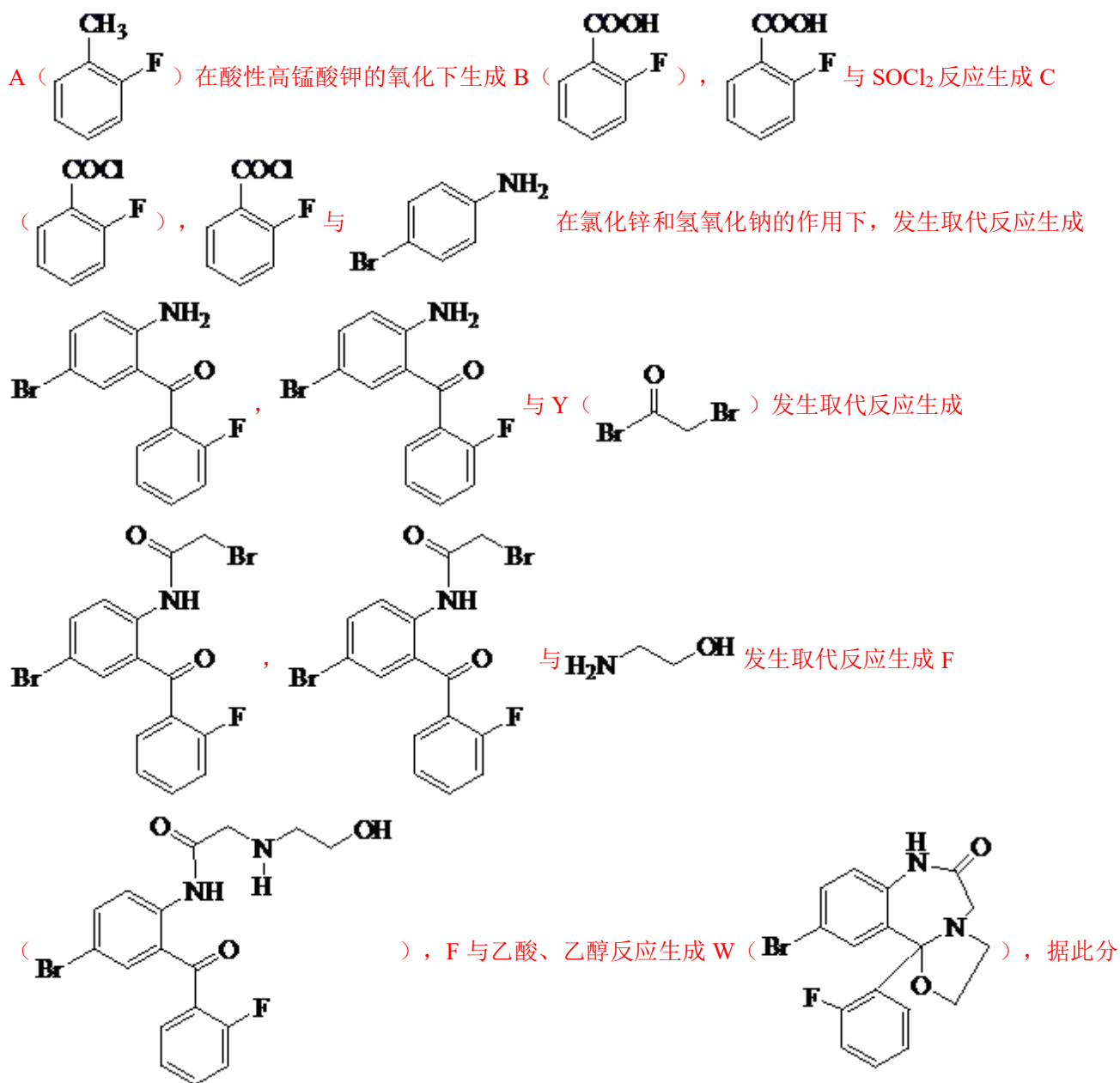


取代反应

10

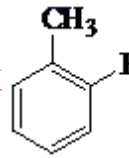


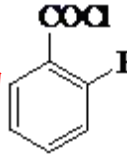
【分析】

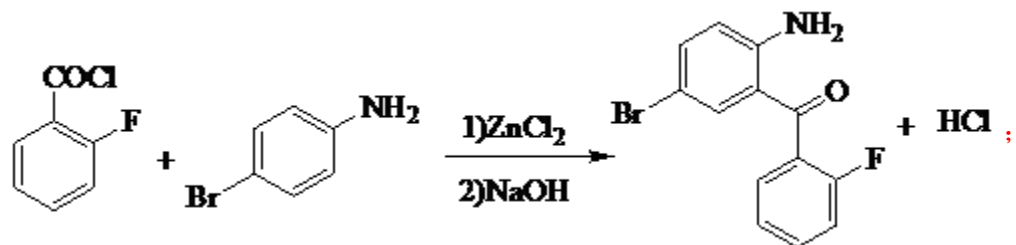
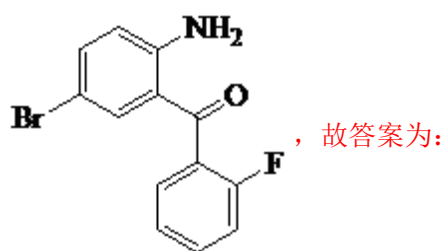


析解答。

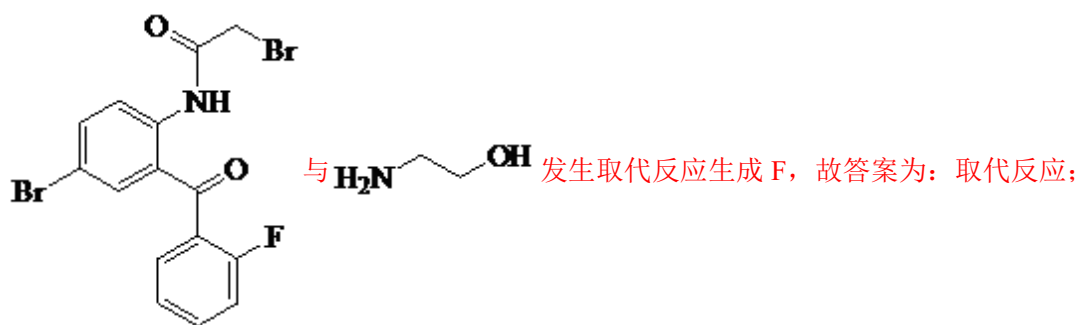
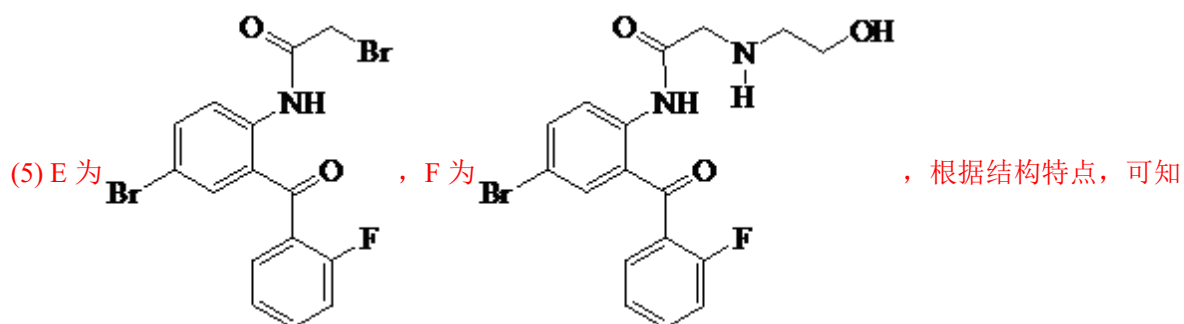
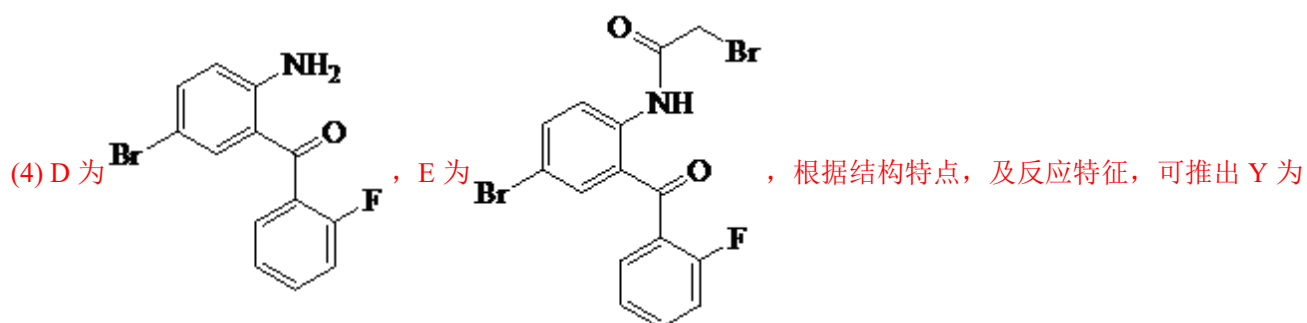
【详解】

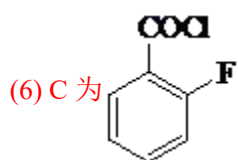
(1) 由 A () 的结构可知，名称为：2-氟甲苯（或邻氟甲苯），故答案为：2-氟甲苯（或邻氟甲苯）；

(2) 反应③为  与  在氯化锌和氢氧化钠的作用下，发生取代反应生成



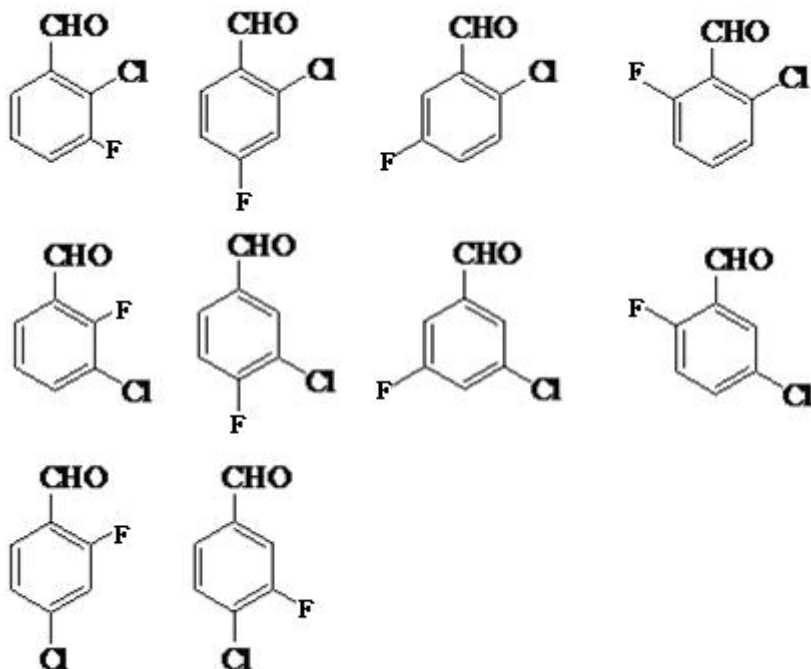
(3) 含有的官能团为溴原子、氟原子、氨基、羰基，故答案为：氨基、羰基、卤素原子（溴原子、氟原子）；





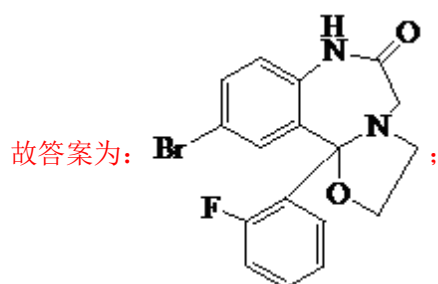
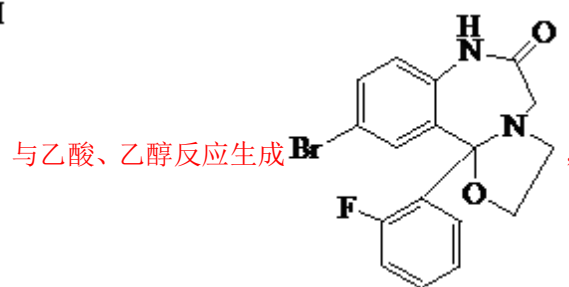
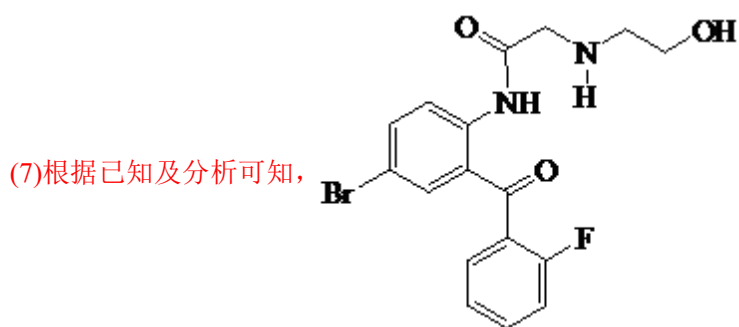
含有苯环且能发生银镜反应的同分异构体为：含有醛基，氟原子，氯原子，即苯环上

含有三个不同的取代基，可能出现的结构有



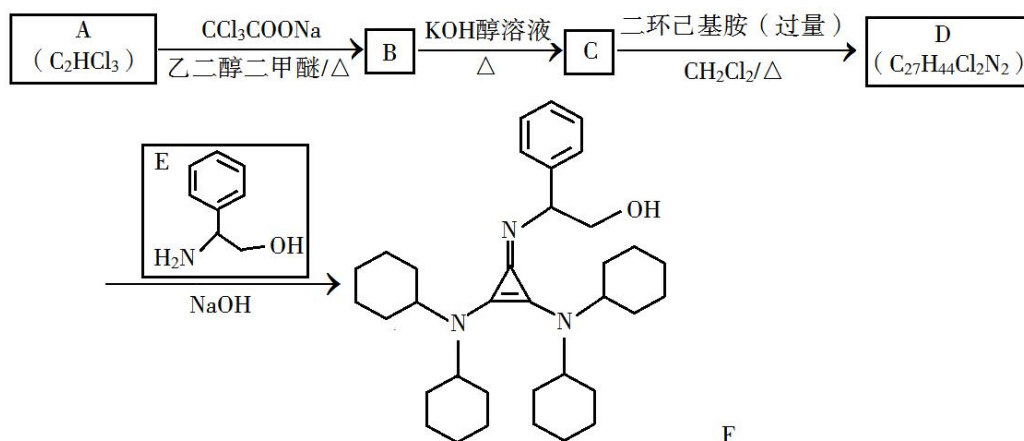
，故其同分异构体为 10 种，故

答案为：10；

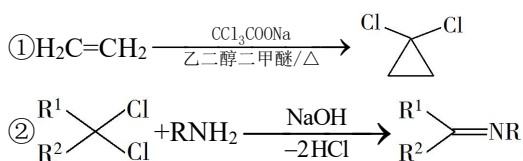


【2020 年】

1. (2020·新课标I) 有机碱，例如二甲基胺()、苯胺()、吡啶()等，在有机合成中应用很普遍，目前“有机超强碱”的研究越来越受到关注，以下为有机超强碱 F 的合成路线：



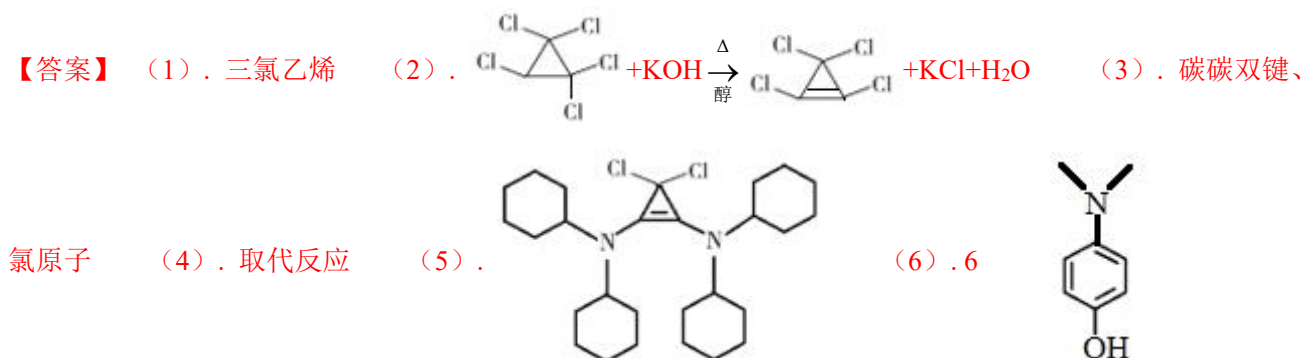
已知如下信息：

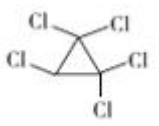


③ 苯胺与甲基吡啶互为芳香同分异构体

回答下列问题：

- (1) A 的化学名称为_____。
- (2) 由 B 生成 C 的化学方程式为_____。
- (3) C 中所含官能团的名称为_____。
- (4) 由 C 生成 D 的反应类型为_____。
- (5) D 的结构简式为_____。
- (6) E 的六元环芳香同分异构体中，能与金属钠反应，且核磁共振氢谱有四组峰，峰面积之比为 6 : 2 : 2 : 1 的有_____种，其中，芳香环上为二取代的结构简式为_____。



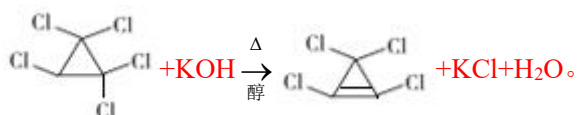
【解析】 由合成路线可知，A 为三氯乙烯，其先发生信息①的反应生成 B，则 B 为 ；B 与氢氧

化钾的醇溶液共热发生消去反应生成 C, 则 C 为 ; C 与过量的二环己基胺发生取代反应生成 D;

D 最后与 E 发生信息②的反应生成 F。

(1) 由题中信息可知, A 的分子式为 C_2HCl_3 , 其结构简式为 $ClHC=CCl_2$, 其化学名称为三氯乙烯。

(2) B 与氢氧化钾的醇溶液共热发生消去反应生成 C (), 该反应的化学方程式为

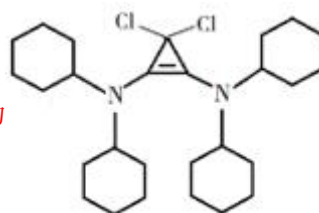


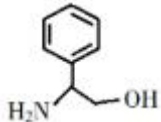
(3) 由 C 的分子结构可知其所含官能团有碳碳双键和氯原子。

(4) C () 与过量的二环己基胺发生生成 D, D 与 E 发生信息②的反应生成 F, 由 F 的分子

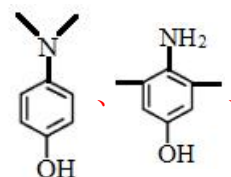
结构可知, C 的分子中的两个氯原子被二环己基胺基所取代, 则由 C 生成 D 的反应类型为取代反应。

(5) 由 D 的分子式及 F 的结构可知 D 的结构简式为

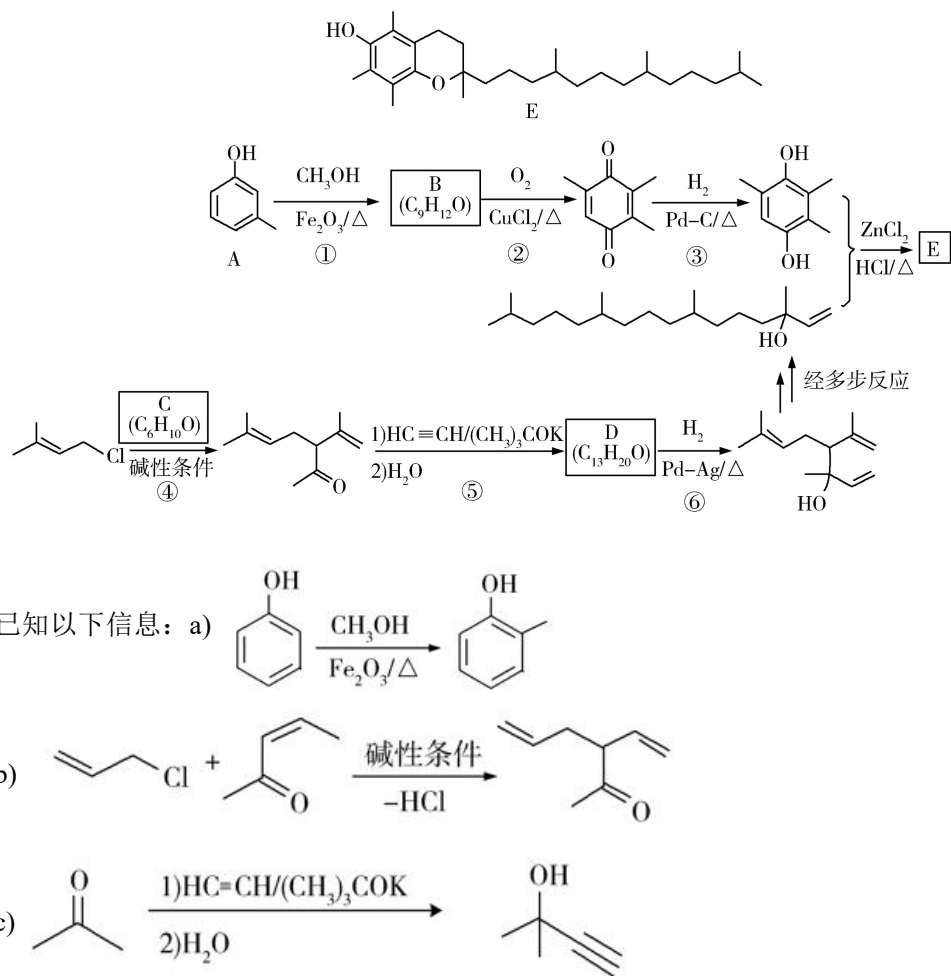


(6) 已知苯胺与甲基吡啶互为芳香同分异构体。E () 的六元环芳香同分异构体中, 能与金

属钠反应, 则其分子中也有羟基; 核磁共振氢谱有四组峰, 峰面积之比为 6:2:2:1 的有



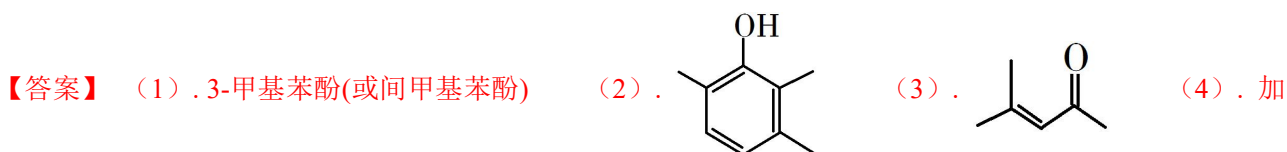
2. (2020·新课标II) 维生素 E 是一种人体必需的脂溶性维生素, 现已广泛应用于医药、营养品、化妆品等。天然的维生素 E 由多种生育酚组成, 其中 α -生育酚(化合物 E)含量最高, 生理活性也最高。下面是化合物 E 的一种合成路线, 其中部分反应略去。



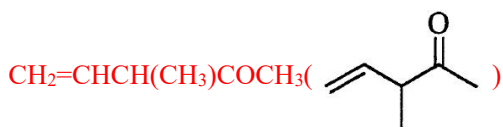
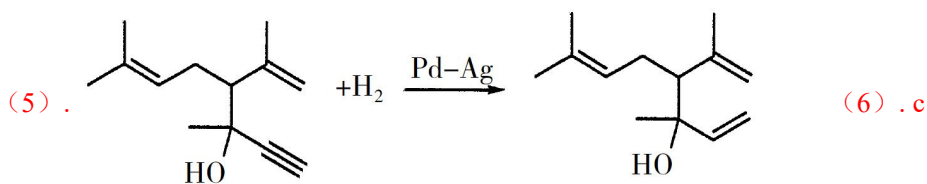
回答下列问题：

- (1) A 的化学名称为_____。
- (2) B 的结构简式为_____。
- (3) 反应物 C 含有三个甲基，其结构简式为_____。
- (4) 反应⑤的反应类型为_____。
- (5) 反应⑥的化学方程式为_____。
- (6) 化合物 C 的同分异构体中能同时满足以下三个条件的有_____个(不考虑立体异构体，填标号)。
 (i) 含有两个甲基；(ii) 含有酮羰基(但不含 $C=C=O$)；(iii) 不含有环状结构。
 (a)4 (b)6 (c)8 (d)10

其中，含有手性碳(注：连有四个不同的原子或基团的碳)的化合物的结构简式为_____。



成反应



【解析】结合“已知信息 a”和 B 的分子式可知 B 为 ；结合“已知信息 b”和 C 的分子式可知 C 为



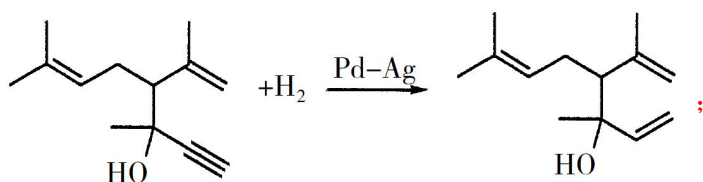
(1) A 为 ，化学名称 3-甲基苯酚（或间甲基苯酚）；

(2) 由分析可知，B 的结构简式为 ；

(3) 由分析可知，C 的结构简式为 ；

(4) 反应⑤为加成反应，H 加在羰基的 O 上，乙炔基加在羰基的 C 上；

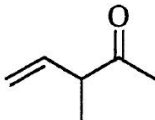
(5) 反应⑥为 中的碳碳三键和 H_2 按 1:1 加成，反应的化学方程式为：

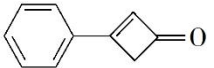


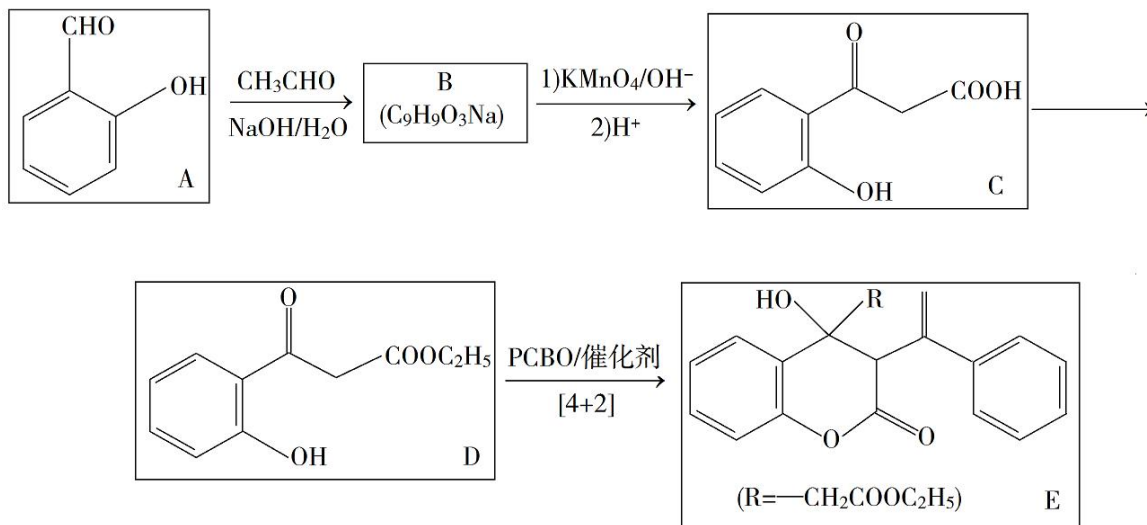
(6) C 为 ，有 2 个不饱和度，含酮羰基但不含环状结构，则分子中含一个碳碳双键，一个酮羰基，外加 2 个甲基，符合条件的有 8 种，如下：

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCOCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COCH}_2\text{CH}_3$ 、

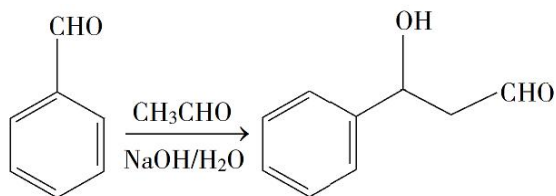
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOCH}(\text{CH}_3)_2$ ，其中，含有手性碳的为

$\text{CH}_2=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{COCH}_3$ ()。

3. (2020·新课标Ⅲ) 苯基环丁烯酮( PCBO)是一种十分活泼的反应物，可利用它的开环反应合成一系列多官能团化合物。近期我国科学家报道用 PCBO 与醛或酮发生[4+2]环加成反应，合成了具有生物活性的多官能团化合物(E)，部分合成路线如下：

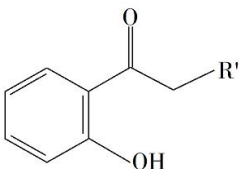


已知如下信息：



回答下列问题：

- (1) A 的化学名称是_____。
- (2) B 的结构简式为_____。
- (3) 由 C 生成 D 所用的试剂和反应条件为_____；该步反应中，若反应温度过高，C 易发生脱羧反应，生成分子式为 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ 的副产物，该副产物的结构简式为_____。
- (4) 写出化合物 E 中含氧官能团的名称_____；E 中手性碳(注：连有四个不同的原子或基团的碳)的个数为_____。
- (5) M 为 C 的一种同分异构体。已知：1 mol M 与饱和碳酸氢钠溶液充分反应能放出 2 mol 二氧化碳；M 与酸性高锰酸钾溶液反应生成对苯二甲酸。M 的结构简式为_____。

(6) 对于  , 选用不同的取代基 R', 在催化剂作用下与 PCBO 发生的[4+2]反应进行深入

研究, R'对产率的影响见下表:

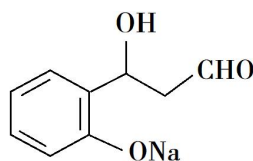
R'	—CH ₃	—C ₂ H ₅	—CH ₂ CH ₂ C ₆ H ₅
产率/%	91	80	63

请找出规律, 并解释原因_____。

【答案】

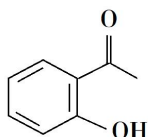
(1) . 2-羟基苯甲醛(水杨醛)

(2) .



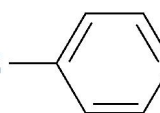
(3) . 乙醇、浓硫酸/加

热

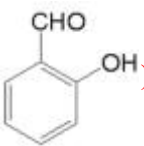


(4) . 羟基、酯基

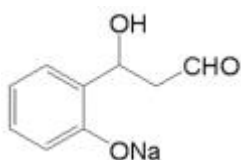
2

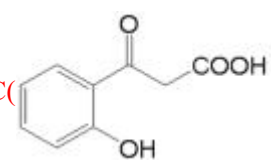
(5) . HOOC——CH₂COOH

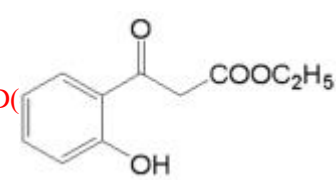
(6) . 随着 R'体积增大, 产率降低; 原因是 R'体积增大, 位阻增大

【解析】根据合成路线分析可知, A()与 CH₃CHO 在 NaOH 的水溶液中发生已知反应生成 B, 则

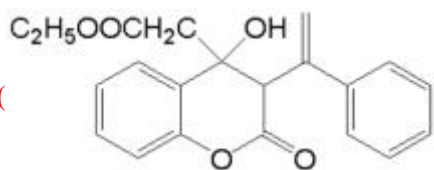
B 的结构简式为



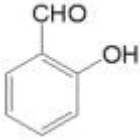
, B 被 KMnO₄氧化后再酸化得到 C() , C 再与

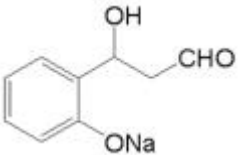
CH₃CH₂OH 在浓硫酸加热的条件下发生酯化反应得到 D() , D 再反应得到

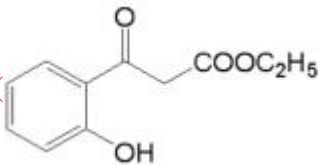
E(



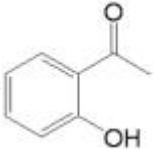
), 据此分析解答问题。

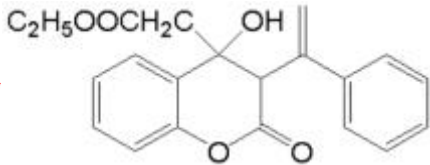
(1) A 的结构简式为 ，其名称为 2-羟基苯甲醛(或水杨醛)；

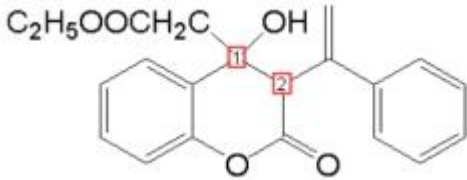
(2) 根据上述分析可知，B 的结构简式为 ；

(3) C 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 在浓硫酸加热的条件下发生酯化反应得到 D(), 即所用试剂

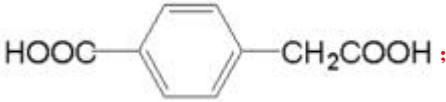
为乙醇、浓硫酸，反应条件为加热；在该步反应中，若反应温度过高，根据副产物的分子式可知，C 发生脱

羧反应生成 ；

(4) 化合物 E 的结构简式为 ，分子中的含氧官能团为羟基和酯基，E

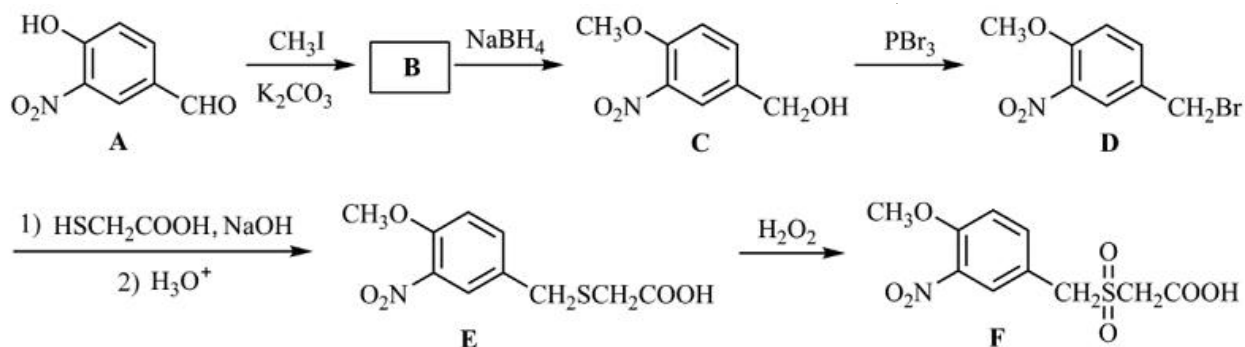
中手性碳原子共有位置为  的 2 个手性碳；

(5) M 为 C 的一种同分异构体，1molM 与饱和 NaHCO_3 溶液反应能放出 2mol 二氧化碳，则 M 中含有两个羧基($-\text{COOH}$)，又 M 与酸性高锰酸钾溶液反应生成对二苯甲酸，则 M 分子苯环上只有两个取代基

且处于对位，则 M 的结构简式为 ；

(6) 由表格数据分析可得到规律，随着取代基 R' 体积的增大，产物的产率降低，出现此规律的原因可能是因为 R' 体积增大，从而位阻增大，导致产率降低。

4. (2020·江苏卷) 化合物 F 是合成某种抗肿瘤药物的重要中间体，其合成路线如下：



(1) A 中的含氧官能团名称为硝基、_____和_____。

(2) B 的结构简式为_____。

(3) C→D 的反应类型为_____。

(4) C 的一种同分异构体同时满足下列条件，写出该同分异构体的结构简式_____。

①能与 FeCl_3 溶液发生显色反应。

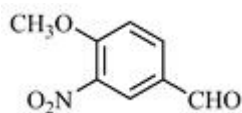
②能发生水解反应，水解产物之一是 α -氨基酸，另一产物分子中不同化学环境的氢原子数目比为 1:1 且含苯环。

(5) 写出以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 和 为原料制备 的合成路线流程图(无机试剂和有机溶剂任用，合成路线流程图示例见本题题干)_____。

【答案】

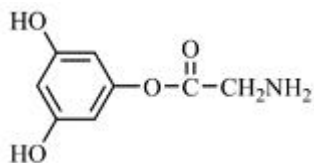
(1) . 醛基 (酚)羟基

(2) .

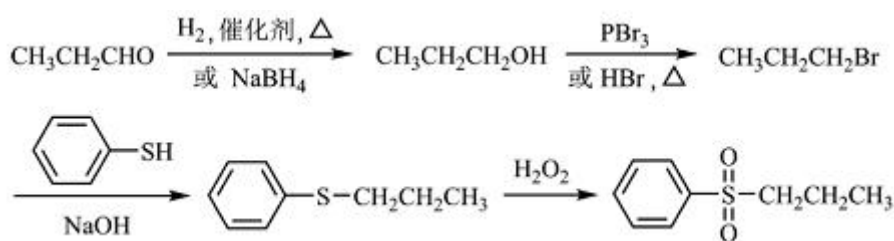


(3) . 取代反应

(4) .



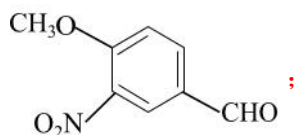
(5) .



【解析】本题从官能团的性质进行分析，利用对比反应前后有机物不同判断反应类型：

(1) 根据 A 的结构简式，A 中含氧官能团有硝基、酚羟基、醛基；

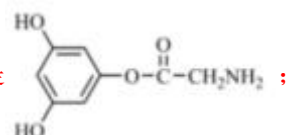
(2) 对比 A 和 C 的结构简式，可推出 A→B：CH₃I 中的一CH₃ 取代酚羟基上的 H，即 B 的结构简式为



(3) 对比 C 和 D 的结构简式, Br 原子取代 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 中的羟基位置, 该反应类型为取代反应;

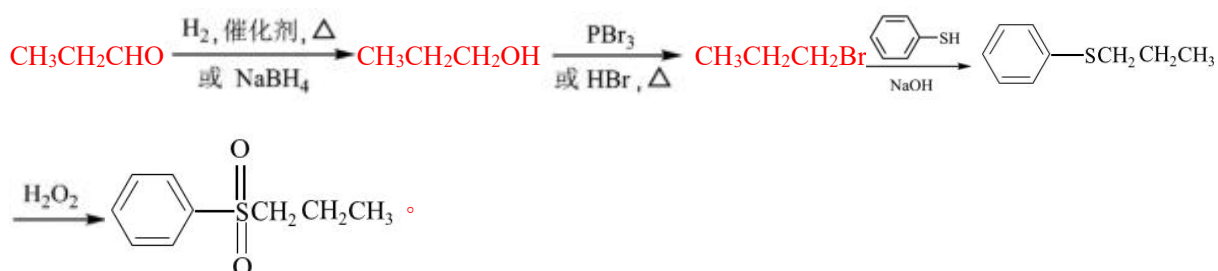
(4) ①能与 FeCl_3 溶液发生显色反应, 说明含有酚羟基; ②能发生水解反应, 说明含有酯基或肽键, 水解产物之一是 α -氨基酸, 该有机物中含有“ $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ”, 另一产物分子中不同化学环境的氢原子数目之比

为 1: 1, 且含有苯环, 说明是对称结构, 综上所述, 符合条件的是

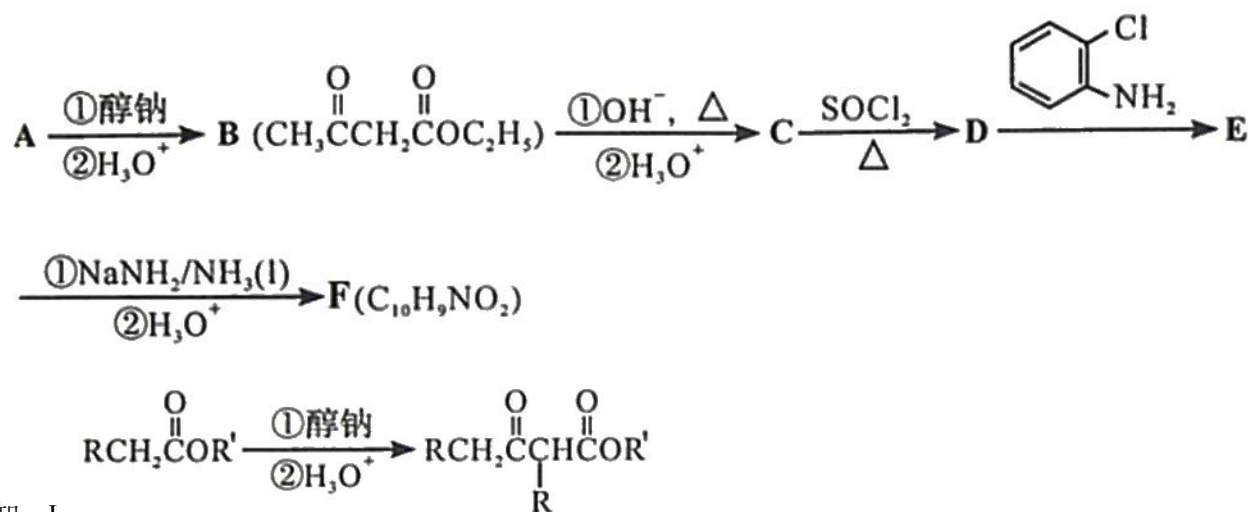


(5) 生成 , 根据 E 生成 F, 应是 与 H_2O_2 发生反应得到,

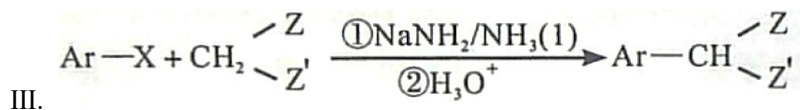
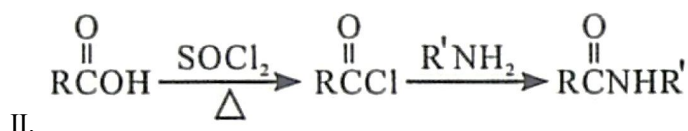
按照 $\text{D} \rightarrow \text{E}$, 应由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 与 反应得到, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 与 H_2 发生加成反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 在 PBr_3 作用下生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, 合成路线是



5. (2020·山东卷) 化合物 F 是合成咪唑-2-酮类药物的一种中间体, 其合成路线如下:



知: I.



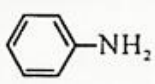
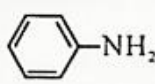
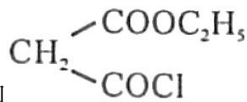
Ar 为芳基；X=Cl, Br；Z 或 Z'=COR, CONHR, COOR 等。

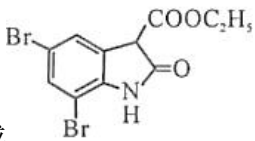
回答下列问题：

(1) 实验室制备 A 的化学方程式为_____，提高 A 产率的方法是_____；A 的某同分异构体只有一种化学环境的碳原子，其结构简式为_____。

(2) C→D 的反应类型为_____；E 中含氧官能团的名称为_____。

(3) C 的结构简式为_____，F 的结构简式为_____。

(4) Br₂ 和  的反应与 Br₂ 和苯酚的反应类似，以  和  为原

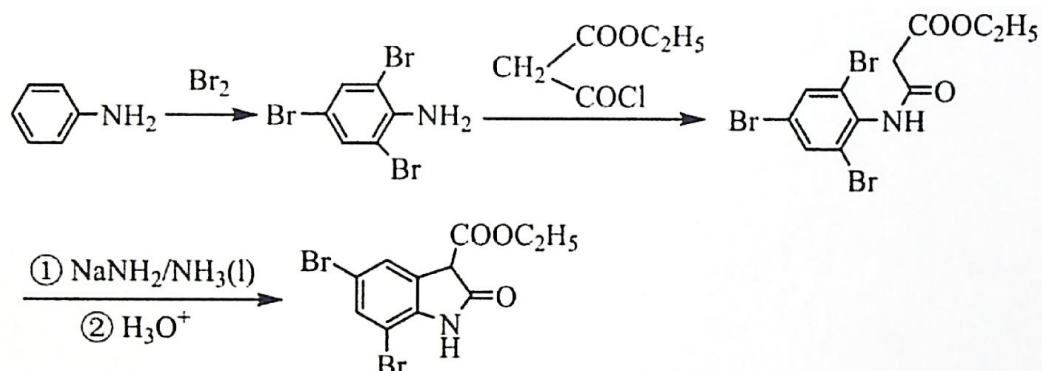
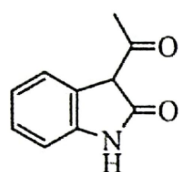
料合成 ，写出能获得更多目标产物的较优合成路线（其它试剂任选）。

【答案】(1) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓硫酸}} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$

及时蒸出产物（或增大乙酸或乙醇的用量）；

(2) 取代反应；羰基、酰胺基

(3) $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ ；

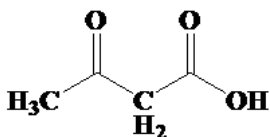


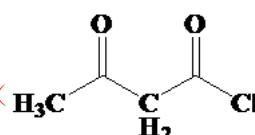
(4)

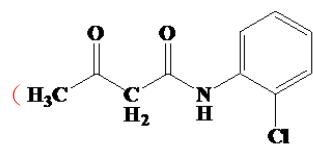
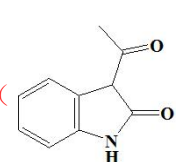
【解析】

【分析】

根据 B 的结构和已知条件 I 可知 $R=H$ 、 $R'=CH_2CH_3$ ，故 A 为 $CH_3COOC_2H_5$ （乙酸乙酯），有机物 B 经过碱性

条件下水解再酸化形成有机物 C ()，有机物 C 与 $SOCl_2$ 作用通过已知条件 II 生

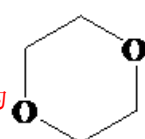
成有机物 D ()，有机物 D 与邻氯苯胺反应生成有机物 E

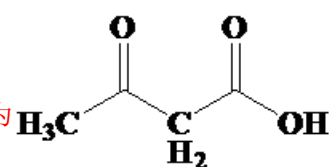
()，有机物 E 经已知条件 III 发生成环反应生成有机物 F ()，

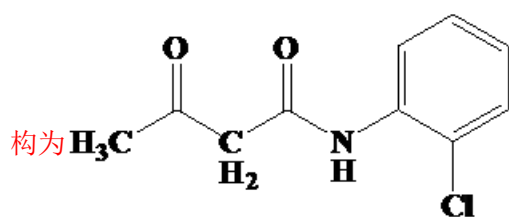
据此分析。

【详解】

(1) 根据分析，有机物 A 为乙酸乙酯，在实验室中用乙醇和乙酸在浓硫酸的催化下制备，反应方程式为 $CH_3COOH + CH_3CH_2OH \xrightleftharpoons[\text{浓硫酸}]{\Delta} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$ ；该反应为可逆反应，若想提高乙酸乙酯的产率需要及时的将生成物蒸出或增大反应的用量；A 的某种同分异构体只有 1 种化学环境的 C 原子，说明该同分异构体是

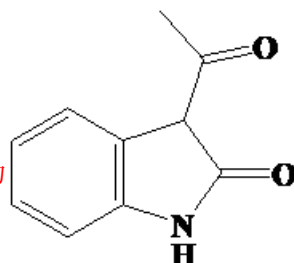
一个对称结构，含有两条对称轴，则该有机物的结构为 ；

(2) 根据分析， $C \rightarrow D$ 为  和 $SOCl_2$ 的反应，反应类型为取代反应；E 的结



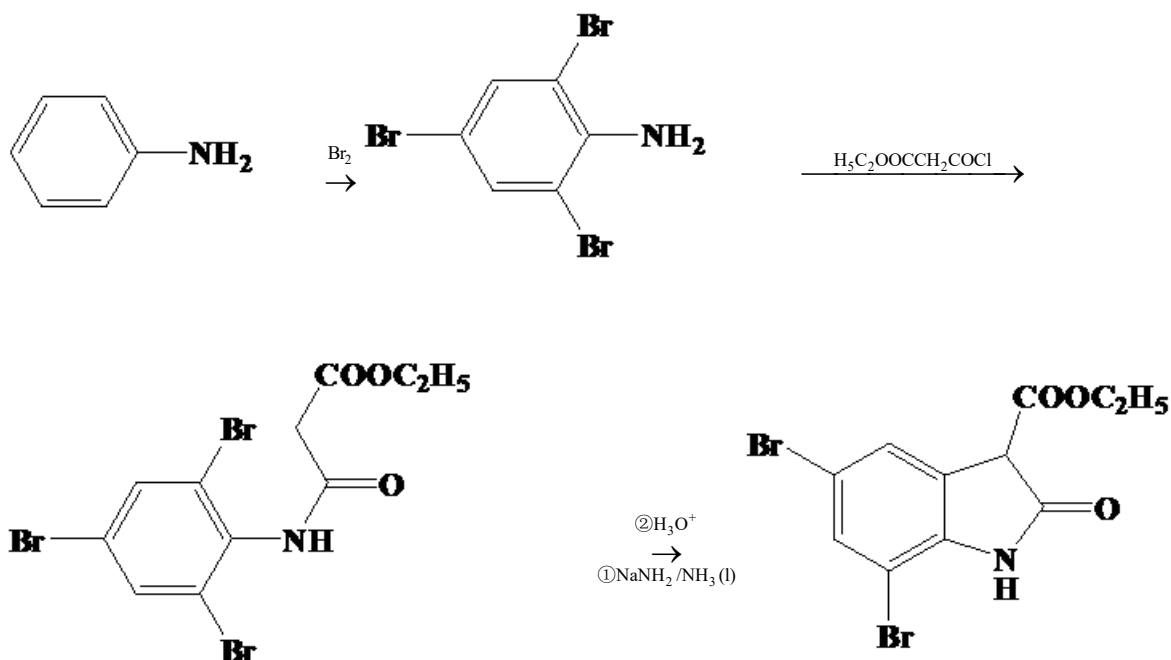
，其结构中含氧官能团为羰基、酰胺基；

(3) 根据分析，C 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOH}$ ；F 的结构简式为

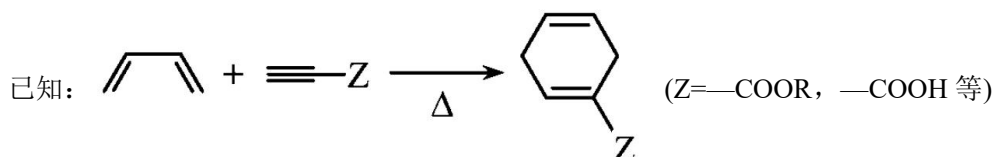
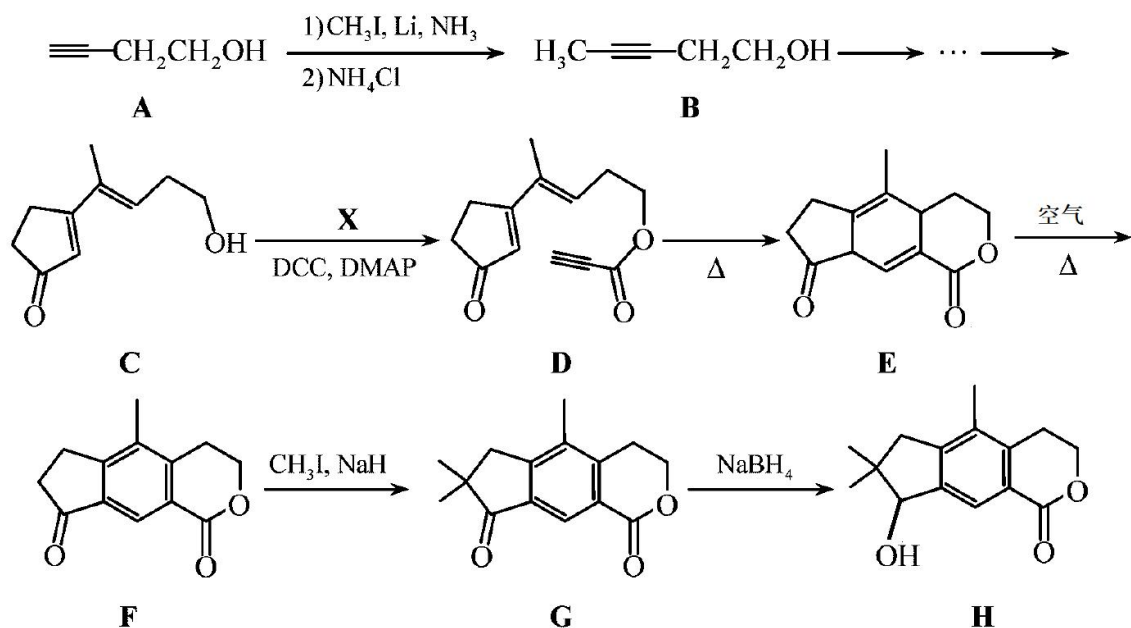


；

(4) 以苯胺和 $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOCCH}_2\text{COCl}$ 为原料制得目标产物，可将苯胺与溴反应生成 2,4,6—三溴苯胺，再将 2,4,6—三溴苯胺与 $\text{H}_5\text{C}_2\text{OOCCH}_2\text{COCl}$ 反应发生已知条件Ⅱ的取代反应，再发生已知条件Ⅲ的成环反应即可得到目标产物，反应的流程为



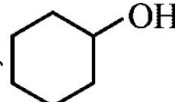
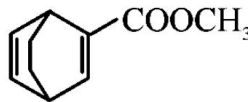
6. (2020·天津卷) 天然产物 H 具有抗肿瘤、镇痛等生物活性，可通过以下路线合成。

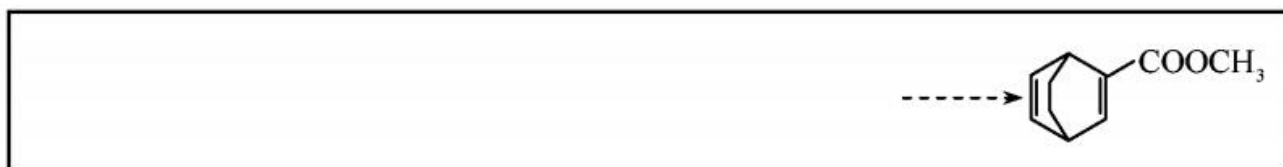


回答下列问题:

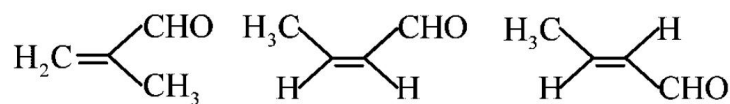
- (1) A 的链状同分异构体可发生银镜反应, 写出这些同分异构体所有可能的结构: _____。
- (2) 在核磁共振氢谱中, 化合物 B 有 _____ 组吸收峰。
- (3) 化合物 X 的结构简式为 _____。
- (4) D→E 的反应类型为 _____。
- (5) F 的分子式为 _____, G 所含官能团的名称为 _____。
- (6) 化合物 H 含有手性碳原子的数目为 _____, 下列物质不能与 H 发生反应的是 _____ (填序号)。

- a. CHCl_3
- b. NaOH 溶液
- c. 酸性 KMnO_4 溶液
- d. 金属 Na

- (7) 以  和 $\text{HC}\equiv\text{CCOOCH}_3$ 为原料, 合成 , 在方框中写出路线流程图 (无机试剂和不超过 2 个碳的有机试剂任选)。



【答案】(1) $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CHO}$



(2) 4

(3) $\equiv\text{COOH}$

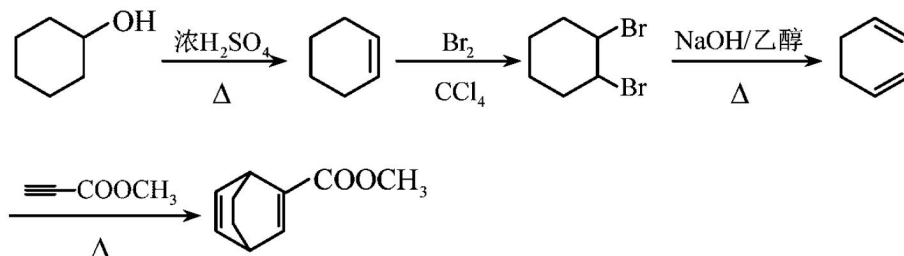
(4) 加成反应

(5) $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_3$

羰基，酯基

(6) 1

a



(7)

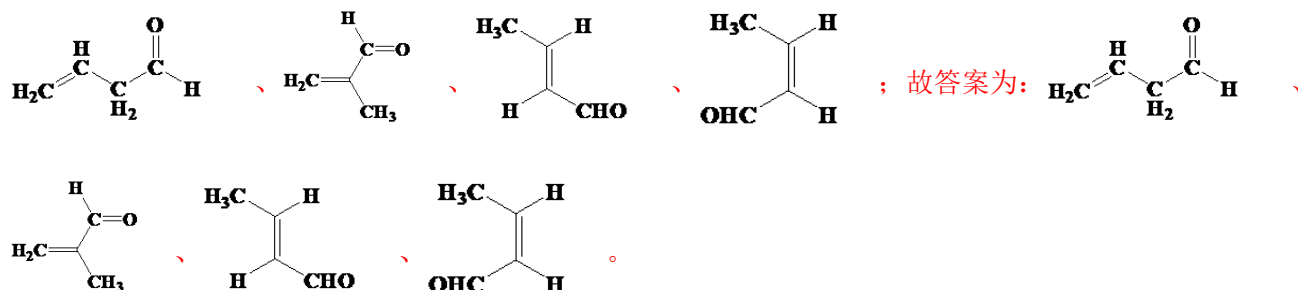
【解析】

【分析】

根据所给信息分析同分异构体结构并写出可能的同分异构体；根据有机物结构分析有机物中 H 原子的化学环境；根据反应前后有机物结构和分子式推断反应前反应的结构；根据已知条件判断有机反应类型；根据有机物结构判断有机物可能发生的反应；根据题目所给的合成流程和已知条件选择合适的反应路线制备目标物质。

【详解】

(1) A 的链状同分异构体可发生银镜反应说明该同分异构体中含有醛基，故可能的结构为



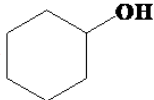
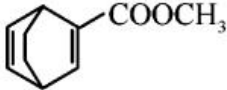
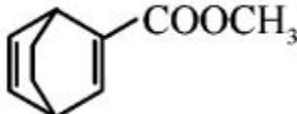
(2) 根据 B 的结构，有机物 B 中含有 4 种不同化学环境的 H 原子，故在核磁共振氢谱中有 4 组峰；故答案为：4。

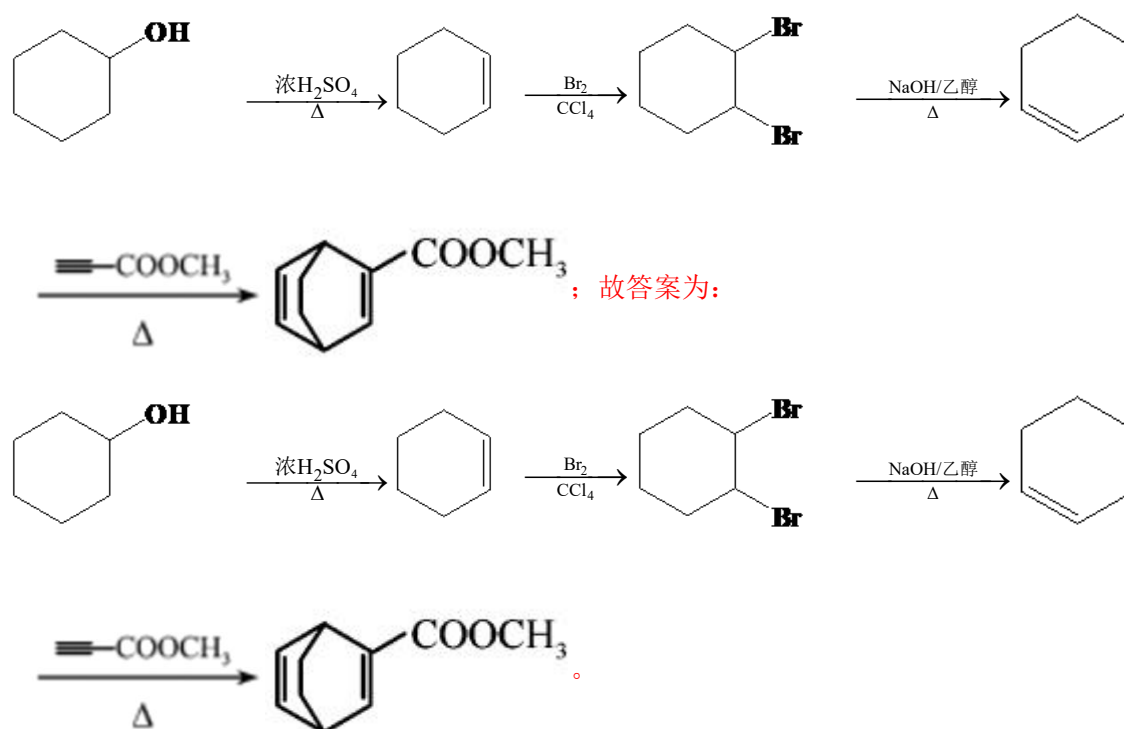
(3) 根据有机物 C 和有机物 D 的结构, 有机物 C 与有机物 X 发生酯化反应生成有机物 D, 则有机物 D 的结构简式为  ; 故答案为:  。

(4) D→E 为已知条件的反应, 反应类型为加成反应; 故答案为: 加成反应。

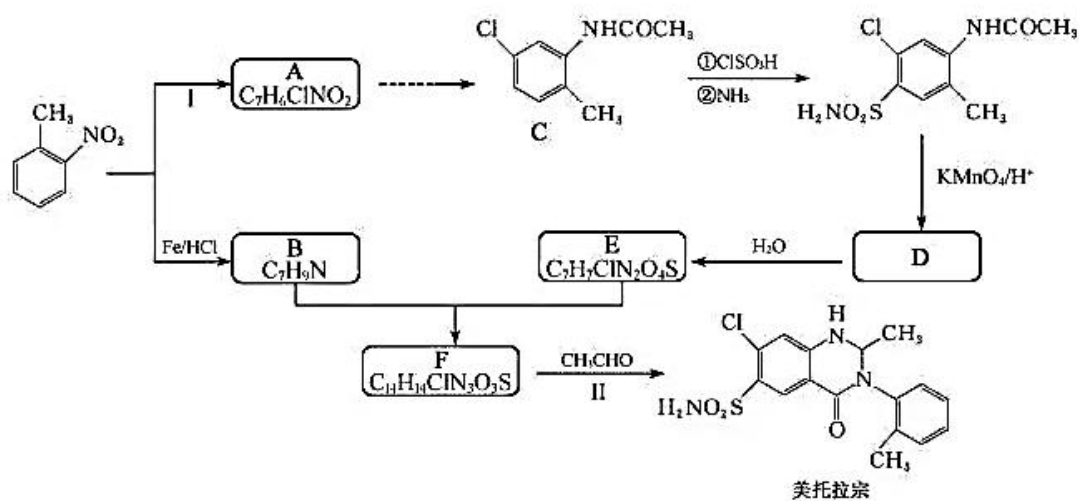
(5) 根据 F 的结构简式, 有机物 F 的分子式为 $C_{13}H_{12}O_3$, 有机物 G 中含有的官能团名称是酯基、羰基; 故答案为: $C_{13}H_{12}O_3$; 酯基、羰基。

(6) 根据有机物 H 的结构, 有机物 H 中含有 1 个手性碳原子, 为左下角与羟基相邻的碳原子; 有机物 H 中含有羟基, 可以与金属 Na 发生反应; 有机物 H 中含有碳碳双键, 可以与酸性高锰酸钾溶液反应; 有机物 H 中含有酯基, 可以被 NaOH 水解; 有机物 H 中不含与 $CHCl_3$ 反应的基团, 故不与 $CHCl_3$ 反应, 故选择 a; 故答案为: 1; a。

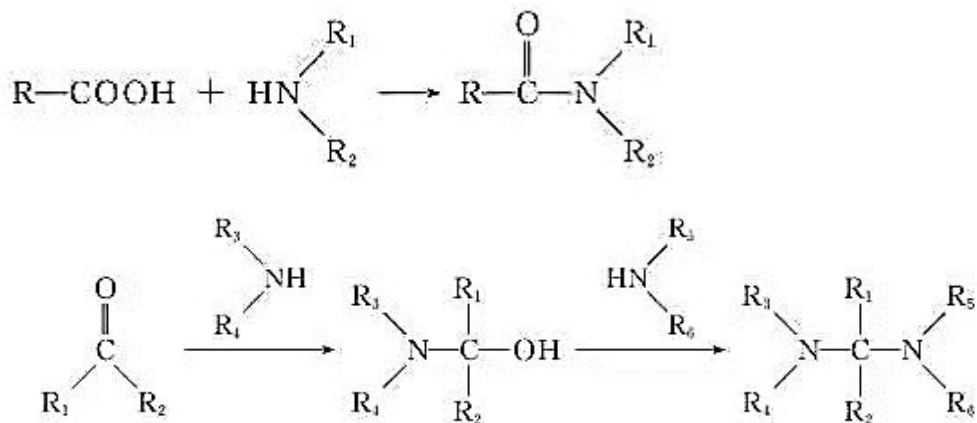
(7) 利用  和 $\equiv\text{COOCH}_3$ 反应制得 , 可先将环己醇脱水得环己烯, 将环己烯 () 与溴发生加成反应再发生消去反应制得 1,3-环己二烯 () , 将 1,3-环己二烯与 $\equiv\text{COOCH}_3$ 发生已知条件的反应制得 , 反应的具体流程为:



7. (2020·浙江卷) 某研究小组以邻硝基甲苯为起始原料, 按下列路线合成利尿药美托拉宗。



已知:



请回答:

(1) 下列说法正确的是_____。

- A. 反应I的试剂和条件是 Cl_2 和光照 B. 化合物 C 能发生水解反应
- C. 反应II涉及到加成反应、取代反应 D. 美托拉宗的分子式是 $C_{16}H_{14}ClN_3O_3S$

(2) 写出化合物 D 的结构简式_____。

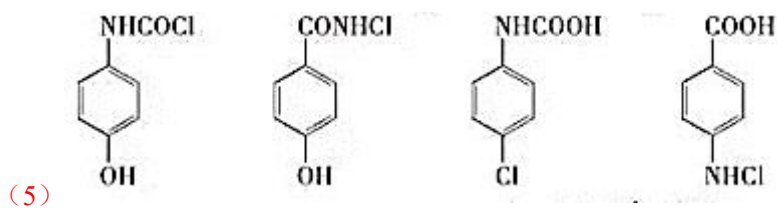
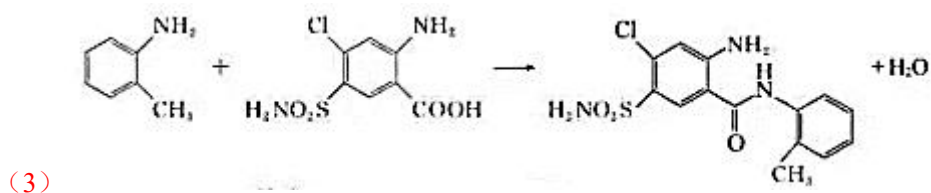
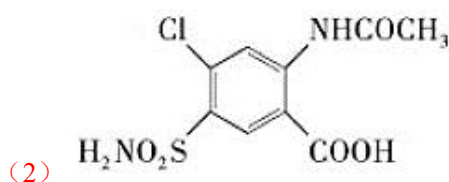
(3) 写出 $B+E \rightarrow F$ 的化学方程式_____。

(4) 设计以 A 和乙烯为原料合成 C 的路线(用流程图表示, 无机试剂任选)_____。

(5) 写出化合物 A 同时符合下列条件的同分异构体的结构简式_____。

^1H-NMR 谱和 IR 谱检测表明: ①分子中共有 4 种氢原子, 其中苯环上的有 2 种; ②有碳氧双键, 无氮氧键和 $-CHO$ 。

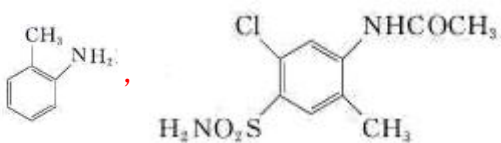
【答案】 (1) BC



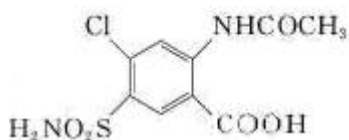
【解析】

【分析】

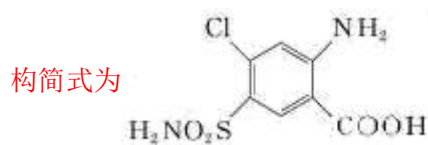
结合邻硝基甲苯、C 的结构简式以及 B 的分子式，可以推测出 A 的结构简式为 、B 的结构简式为



被酸性的高锰酸钾溶液氧化为 D，D 的结构简式为

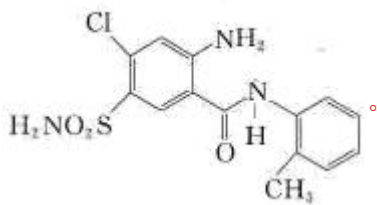


，D 分子中含有肽键，一定条件下水解生成 E，结合 E 的分子式可知，E 的结



构简式为，结合 E 的结构简式、美托拉宗的结构简式、F 的分子式、题给已知可

知，F 的结构简式为



【详解】

(1) A. 由 ，与甲基对位的苯环上的氢原子被氯原子代替，故反应I试剂是液氯、FeCl₃，

其中 FeCl₃ 作催化剂，A 错误；

B. 化合物 C 中含有肽键，可以发生水解，B 正确；

C. 结合 F 的结构简式和 CH₃CHO、美托拉宗的结构简式以及已知条件，反应II涉及到加成反应、取代反应，C 正确；

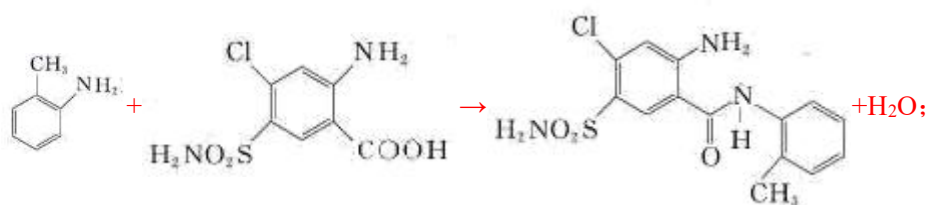
D. 美托拉宗的分子式为 C₁₆H₁₆ClN₃O₃S，D 错误；

答案选 BC。

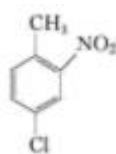
(2) 由分析知化合物 D 的结构简式为 ；

(3) 由分析可知，B 的结构简式为 ，E 的结构简式为 ，F 的结构简式为

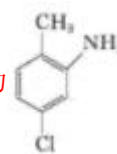
，B 和 E 发生取代反应生成 F，其反应方程式为：

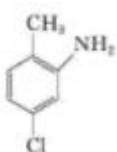
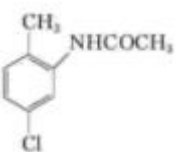


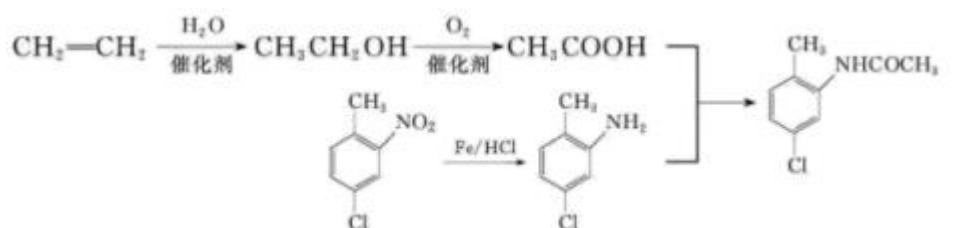
(4) 乙烯与水发生加成反应生成乙醇，乙醇被氧化为乙酸，



在一定条件下被还原为

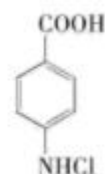
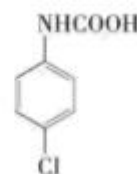
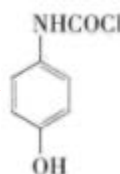


乙酸与发生取代反应生成，流程图为



(5) 分子中有 4 种氢原子并且苯环上有 2 种，分子中含有碳氧双键，不含—CHO 和氮氧键，故分子中苯环

上含有两个取代基，满足条件的它们分别为

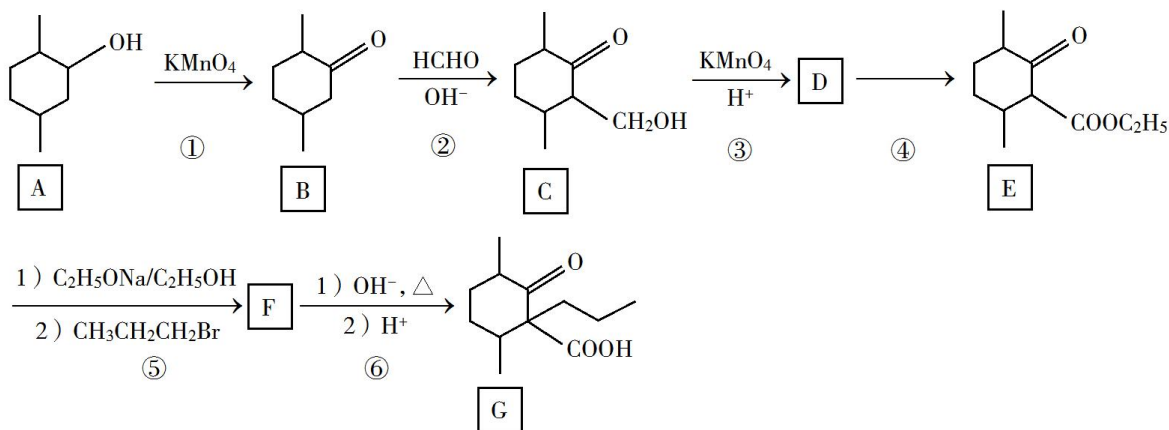


【点睛】

本题考查有机物的推断和合成，涉及官能团的性质、有机物反应类型、同分异构体的书写、合成路线设计等知识，利用已经掌握的知识来考查有机合成与推断、反应条件的选择、物质的结构简式、化学方程式、同分异构体的书写的知识。考查学生对知识的掌握程度、自学能力、接受新知识、新信息的能力；考查了学生应用所学知识进行必要的分析来解决问题的能力。难点是设计合成路线图时有关信息隐含在题干中的流程图中，需要学生自行判断和灵活应用。

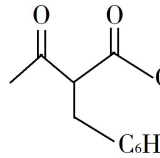
【2019 年】

1. [2019·新课标I] 化合物 G 是一种药物合成中间体，其合成路线如下：

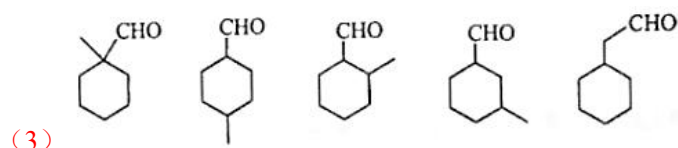
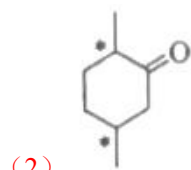


回答下列问题：

- (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_____。

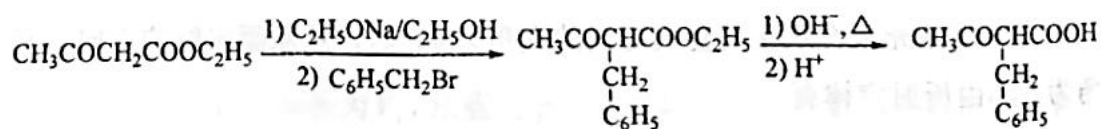
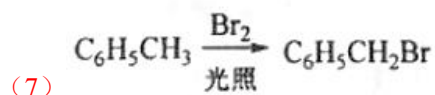
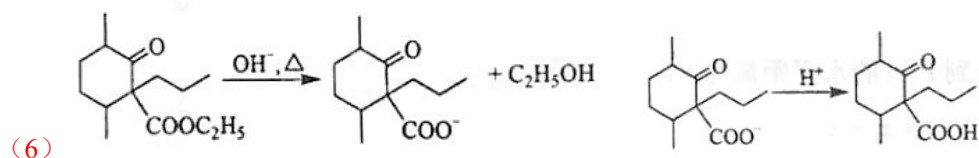
(7) 设计由甲苯和乙酰乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$)制备  的合成路线_____ (无机试剂任选)。

【答案】 (1) 羟基

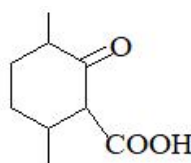


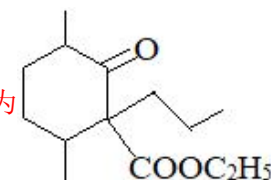
(4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{浓 H}_2\text{SO}_4$ 、加热

(5) 取代反应



【解析】有机物 A 被高锰酸钾溶液氧化，使羟基转化为羰基，B 与甲醛发生加成反应生成 C，C 中的羟基

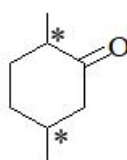
被酸性高锰酸钾溶液氧化为羧基，则 D 的结构简式为 。D 与乙醇发生酯化反应生成 E，E

中与酯基相连的碳原子上的氢原子被正丙基取代生成 F，则 F 的结构简式为 ，F 首先

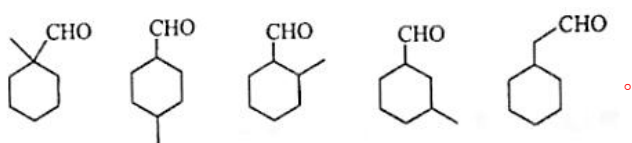
发生水解反应，然后酸化得到 G，据此解答。

(1) 根据 A 的结构简式可知 A 中的官能团名称是羟基。

(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，则根据 B 的结构简式可知 B 中的手性碳原

子可表示为 。

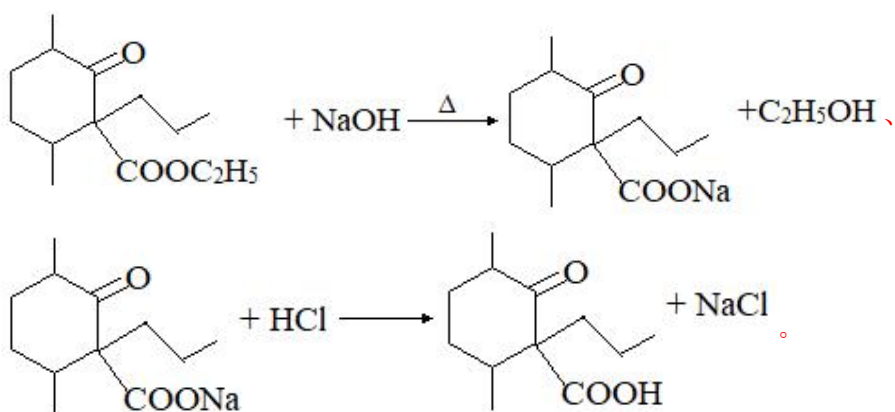
(3) 具有六元环结构、并能发生银镜反应的 B 的同分异构体的结构简式中含有醛基，则可能的结构为

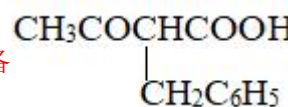


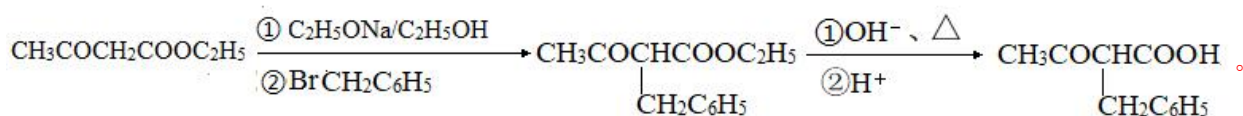
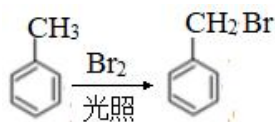
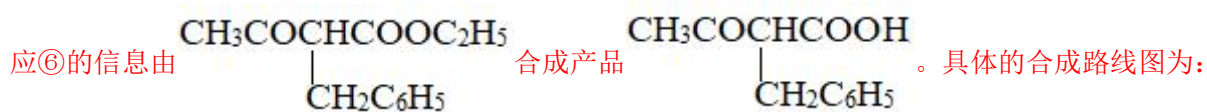
(4) 反应④是酯化反应，所需的试剂和条件是乙醇/浓硫酸、加热。

(5) 根据以上分析可知⑤的反应类型是取代反应。

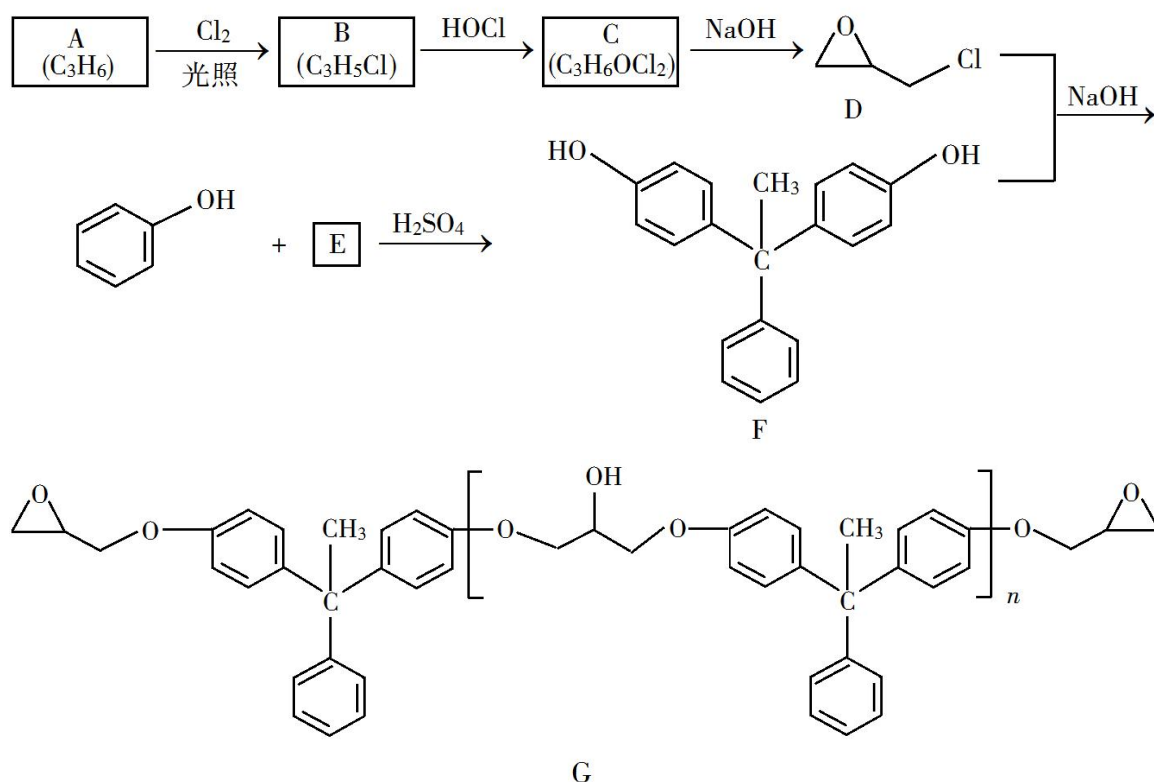
(6) F 到 G 的反应分两步完成，方程式依次为：



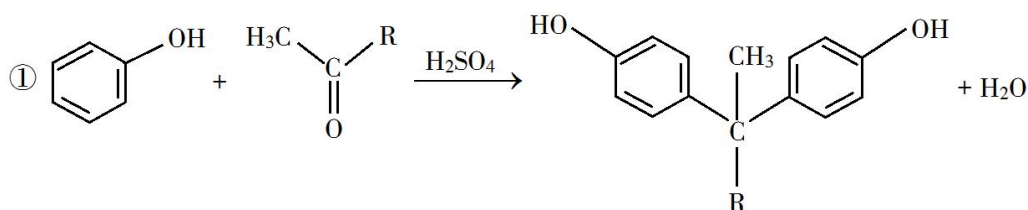
(7) 由甲苯和乙酰乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$)制备 ，可以先由甲苯合成

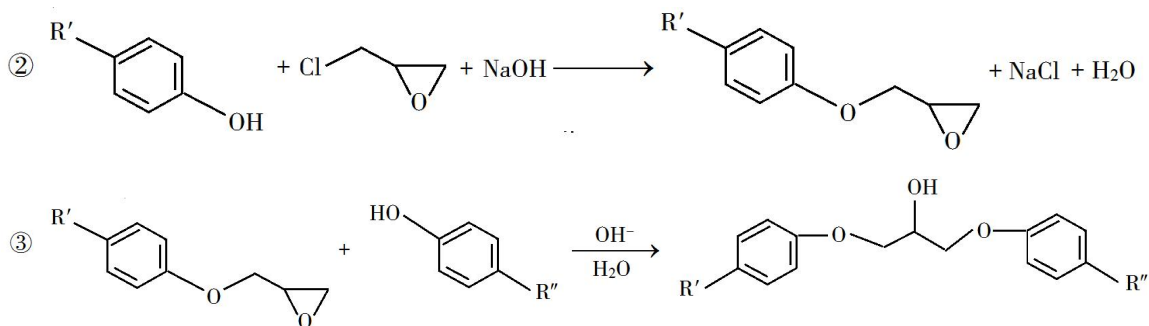


2. [2019·新课标II] 环氧树脂因其具有良好的机械性能、绝缘性能以及与各种材料的粘结性能，已广泛应用于涂料和胶黏剂等领域。下面是制备一种新型环氧树脂 G 的合成路线：



已知以下信息：





回答下列问题：

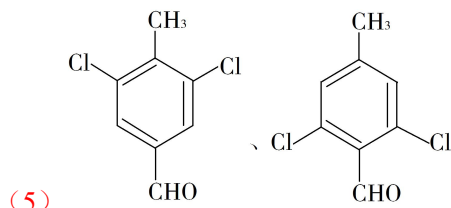
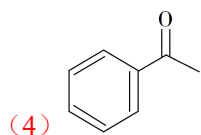
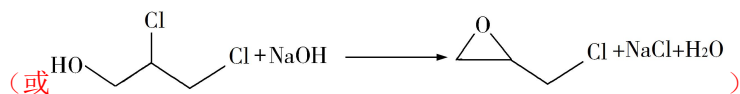
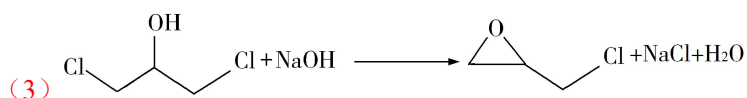
- (1) A 是一种烯烃，化学名称为_____，C 中官能团的名称为_____、_____。
- (2) 由 B 生成 C 的反应类型为_____。
- (3) 由 C 生成 D 的反应方程式为_____。
- (4) E 的结构简式为_____。
- (5) E 的二氯代物有多种同分异构体，请写出其中能同时满足以下条件的芳香化合物的结构简式_____、_____。

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_____。

【答案】 (1) 丙烯 氯原子、羟基

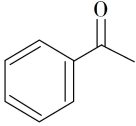
(2) 加成反应



(6) 8

【解析】 根据 D 的分子结构可知 A 为链状结构，故 A 为 CH₃CH=CH₂；A 和 Cl₂ 在光照条件下发生取代反

应生成 B 为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ ，B 和 HOCl 发生加成反应生成 C 为 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ ，C 在碱性条件下脱去 HCl

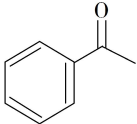
生成 D；由 F 结构可知苯酚和 E 发生信息①的反应生成 F，则 E 为 ；D 和 F 聚合生成 G，据此

分析解答。

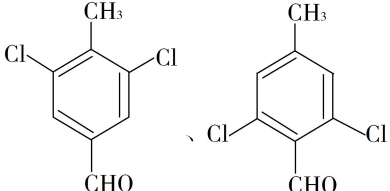
(1) 根据以上分析，A 为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ，化学名称为丙烯；C 为 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ ，所含官能团的名称为氯原子、羟基，故答案为：丙烯；氯原子、羟基；

(2) B 和 HOCl 发生加成反应生成 C，故答案为：加成反应；

(3) C 在碱性条件下脱去 HCl 生成 D，化学方程式为： $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ，故答案为： $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ；

(4) E 的结构简式为 。

(5) E 的二氯代物有多种同分异构体，同时满足以下条件的芳香化合物：①能发生银镜反应，说明含有醛基；②核磁共振氢谱有三组峰，且峰面积比为 3：2：1，说明分子中有 3 种类型的氢原子，且个数比为 3：

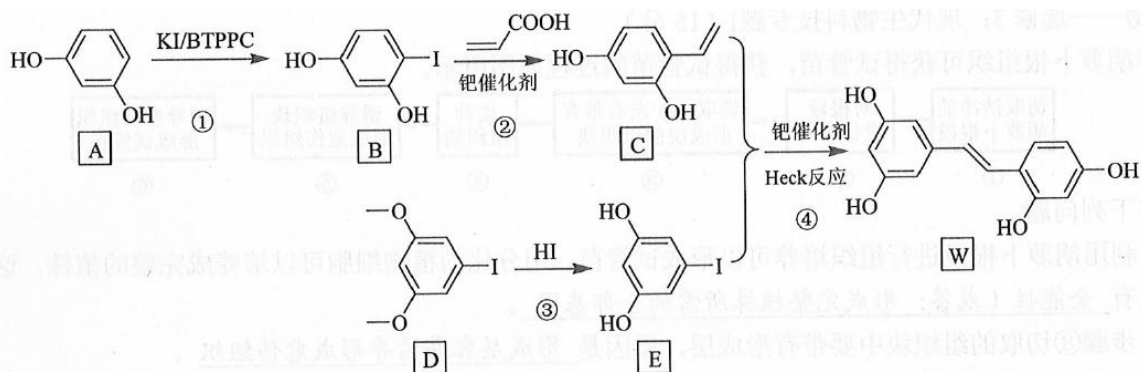
2：1。则符合条件的有机物的结构简式为 ；

(6) 根据信息②和③，每消耗 1mol D ，反应生成 1mol NaCl 和 H_2O ，若生成的 NaCl 和 H_2O 的总质量为 765g ，

生成 NaCl 和 H_2O 的总物质的量为 $\frac{765\text{g}}{76.5\text{g/mol}} = 10\text{mol}$ ，由 G 的结构可知，要生成 1mol 单一聚合度的 G，

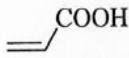
需要 $(n+2)\text{mol D}$ ，则 $(n+2)=10$ ，解得 $n=8$ ，即 G 的 n 值理论上应等于 8，故答案为：8。

3. [2019·新课标Ⅲ]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：

(1) A 的化学名称为_____。

(2)  中的官能团名称是_____。

(3) 反应③的类型为_____，W 的分子式为_____。

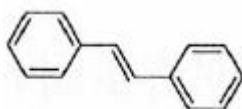
(4) 不同条件对反应④产率的影响见下表：

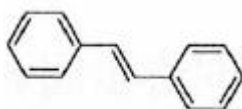
实验	碱	溶剂	催化剂	产率/%
1	KOH	DMF	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	22.3
2	K_2CO_3	DMF	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	10.5
3	Et_3N	DMF	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	12.4
4	六氢吡啶	DMF	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	31.2
5	六氢吡啶	DMA	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	38.6
6	六氢吡啶	NMP	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	24.5

上述实验探究了_____和_____对反应产率的影响。此外，还可以进一步探究_____等对反应产率的影响。

(5) X 为 D 的同分异构体，写出满足如下条件的 X 的结构简式_____。

①含有苯环；②有三种不同化学环境的氢，个数比为 6 : 2 : 1；③ 1 mol 的 X 与足量金属 Na 反应可生成 2 g H_2 。



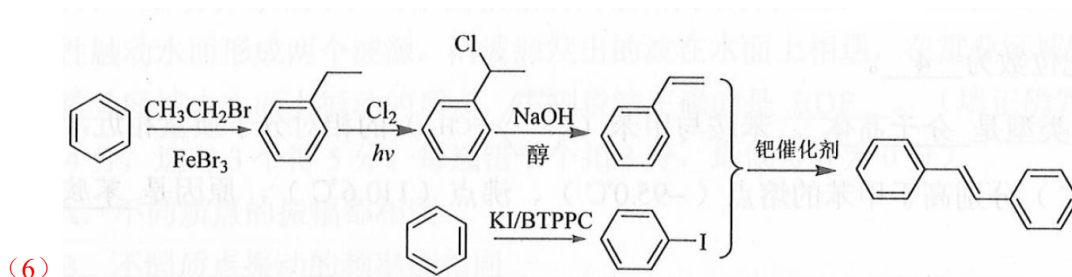
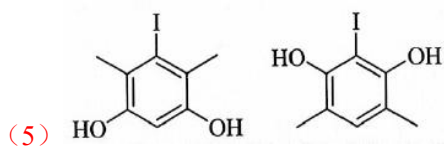
(6) 利用 Heck 反应，由苯和溴乙烷为原料制备 ，写出合成路线_____。（无机试剂任选）

【答案】 (1) 间苯二酚 (1, 3-苯二酚)

(2) 羧基、碳碳双键

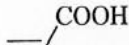
(3) 取代反应 $C_{14}H_{12}O_4$

(4) 不同碱 不同溶剂 不同催化剂 (或温度等)



【解析】首先看到合成路线：由 A 物质经反应①在酚羟基的邻位上了一个碘原子，发生了取代反应生成了 B 物质，B 物质与丙烯酸在催化剂的作用下生成了 C 物质，那 C 物质就是将丙烯酸中的羧基去掉取代了碘原子的位置；由 D 反应生成 E 就是把 HI 中的 H 连在了 O 上，发生的是取代反应；最后 Heck 反应生成 W 物质。

(1) A 物质所含官能团是两个酚羟基，且苯环上有两个是间位的取代基，那物质的命名就是间苯二酚或 1,3-苯二酚；

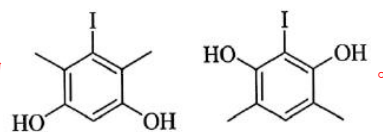
(2)  物质中含有的官能团是碳碳双键和羧基

(3) D 物质到 E 物质没有双键的消失，且在 O 原子处增加了氢原子，没有双键参与反应所以属于取代反应，W 物质中可以轻松数出共有 14 个 C 原子，4 个氧原子，氢原子的个数可以通过不饱和度来推断出，14 个碳的烷应该有 30 个氢，现在该分子有 9 个不饱和度，其中一个苯环 4 个，一个双键 1 个，一个不饱和度少 2 个氢，所以 $30 - 9 \times 2 = 12$ ，因此有 12 个氢原子，即分子式为 $C_{14}H_{12}O_4$ 。

(4) 可以从表格中寻找溶剂一样的实验、碱一样的实验发现得出：实验 1, 2, 3 探究了不同碱对反应的影响；实验 4, 5, 6 探究了不同溶剂对反应的影响，最后只剩下不同催化剂对实验的影响。

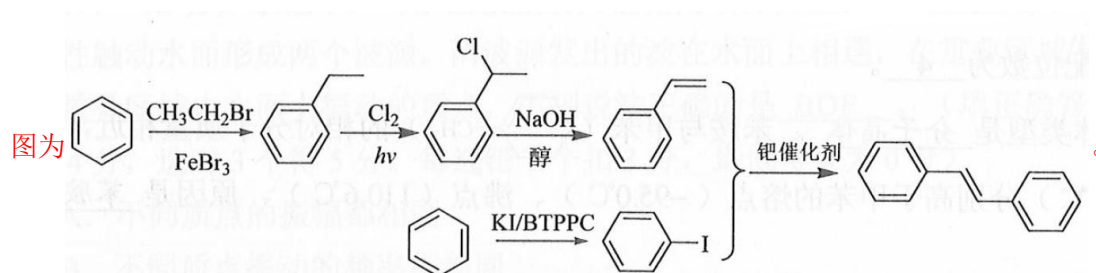
(5) D 的分子式为： $C_8H_9O_2I$ ，要求含苯环，那支链最多含两个 C，且 1mol X 与足量 Na 反应可生成 2g 氢气，那就证明有两个酚羟基或醇羟基，又有三种不同环境的氢 6:2:1，那一定是有两个甲基和两个酚羟基，

因为醇羟基没有 6 个相同环境的氢，则符合条件的有机物结构简式为

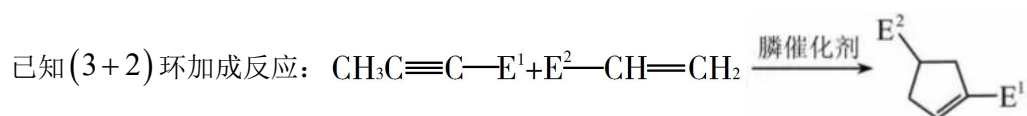


(6) 由题意中的 Heck 反应可知需要一个反应物中含双键，一个反应物中含 I；从苯出发可以经过溴乙烷和溴化铁的反应制得乙苯，乙苯在乙基上通过烷烃的取代反应引入氯原子，卤代烃在氢氧化钠醇溶液中发生

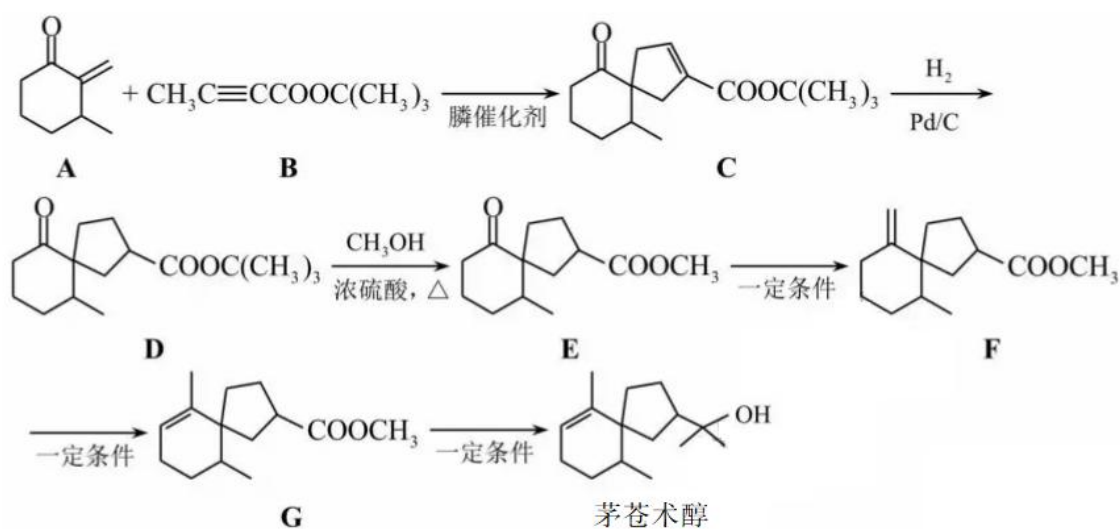
消去反应产生双键，得到苯乙烯；可以仿照反应①通过相同条件在苯环上引入一个碘原子，因此合成路线



4. [2019·天津卷] 我国化学家首次实现了磷催化的(3+2)环加成反应，并依据该反应，发展了一条合成中草药活性成分茅苍术醇的有效路线。



(E^1 、 E^2 可以是 $-\text{COR}$ 或 $-\text{COOR}$)



回答下列问题：

(1) 茅苍术醇的分子式为_____，所含官能团名称为_____，分子中手性碳原子(连有四个不同的原子或原子团)的数目为_____。

(2) 化合物B的核磁共振氢谱中有_____个吸收峰；其满足以下条件的同分异构体(不考虑手性异构)数目为_____。

①分子中含有碳碳三键和乙酯基($-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$)

②分子中有连续四个碳原子在一条直线上

写出其中碳碳三键和乙酯基直接相连的同分异构体的结构简式_____。

(3) $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 的反应类型为_____。

(4) $D \rightarrow E$ 的化学方程式为_____，除 E 外该反应另一产物的系统命名为_____。

(5) 下列试剂分别与 F 和 G 反应，可生成相同环状产物的是_____（填序号）。

a. Br_2

b. HBr

c. $NaOH$ 溶液

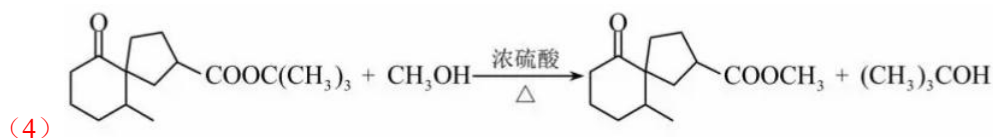
(6) 参考以上合成路线及条件，选择两种链状不饱和酯，通过两步反应合成化合物 M，在方框中写出路线图（其他试剂任选）。



【答案】 (1) $C_{15}H_{26}O$ 碳碳双键、羟基 3

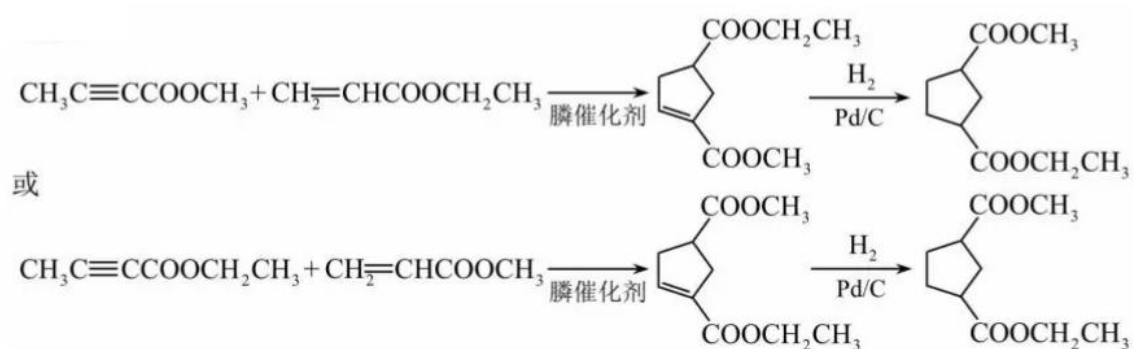
(2) 2 5 $\begin{array}{c} CH_3CHC \equiv CCOOCH_2CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$ 和 $CH_3CH_2CH_2C \equiv CCOOCH_2CH_3$

(3) 加成反应或还原反应



2-甲基-2-丙醇或 2-甲基丙-2-醇

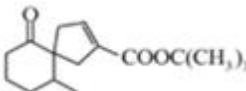
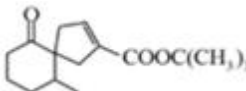
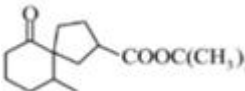
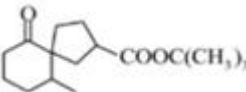
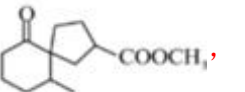
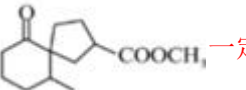
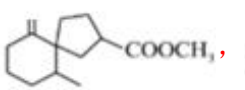
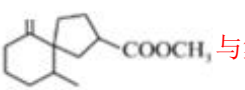
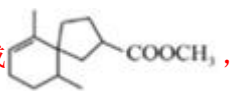
(5) b

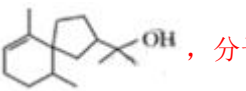


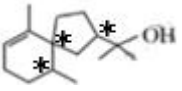
(6)

(Pd/C 写成 Ni 等合理催化剂亦可)

【解析】由有机物的转化关系可知， 与 $CH_3C \equiv CCOOC(CH_3)_3$ 发生题给信息反应生成



 与氢气在催化剂作用下发生加成反应生成 ,

 与甲醇在浓硫酸作用下, 共热发生酯基交换反应生成 ,

 一定条件下脱去羰基氧生成 , 
 与氢气在催化剂作用下
 发生加成反应生成 , 
 一定条件下反应生成茅苍术醇。

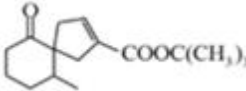
(1) 茅苍术醇的结构简式为 , 分子式为 $C_{15}H_{26}O$, 所含官能团为碳碳双键、羟基,

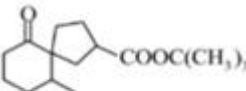

 含有 3 个连有 4 个不同原子或原子团的手性碳原子;

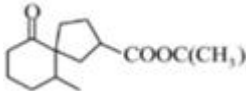
(2) 化合物 B 的结构简式为 $CH_3C \equiv CCOOC(CH_3)_3$, 分子中含有两类氢原子, 核磁共振氢谱有 2 个吸收峰; 由分子中含有碳碳叁键和 $-COOCH_2CH_3$, 且分子中连续四个碳原子在一条直线上, 则符合条件的 B 的同分异构体有 $CH_3CHC \equiv CCOOCH_2CH_3$ 、 $CH_3CH_2CH_2C \equiv CCOOCH_2CH_3$ 、 $CH_3CH_2C \equiv C-CH_2COOCH_2CH_3$ 、
 $\begin{array}{c} CH_3CHC \equiv CCOOCH_2CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$

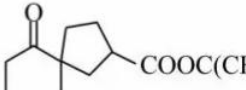
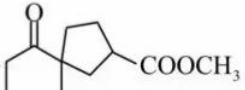
$CH_3-C \equiv C-CH_2CH_2COOCH_2CH_3$ 和 $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3-C \equiv C-CHCOOCH_2CH_3 \end{array}$ 等 5 种结构, 碳碳叁键和 $-COOCH_2CH_3$

直接相连的为 $CH_3CHC \equiv CCOOCH_2CH_3$ 、 $CH_3CH_2CH_2C \equiv CCOOCH_2CH_3$;
 $\begin{array}{c} CH_3CHC \equiv CCOOCH_2CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$

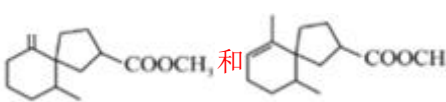
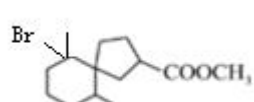
(3) C→D 的反应为 
 与氢气在催化剂作用下发生加成反应 (或还原反应) 生成

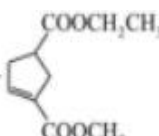
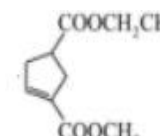
, 故答案为: 加成反应 (或还原反应);

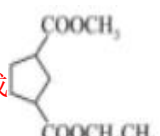
(4) 
 与甲醇与浓硫酸共热发生酯基交换反应生成 , 反应的化学方程式为

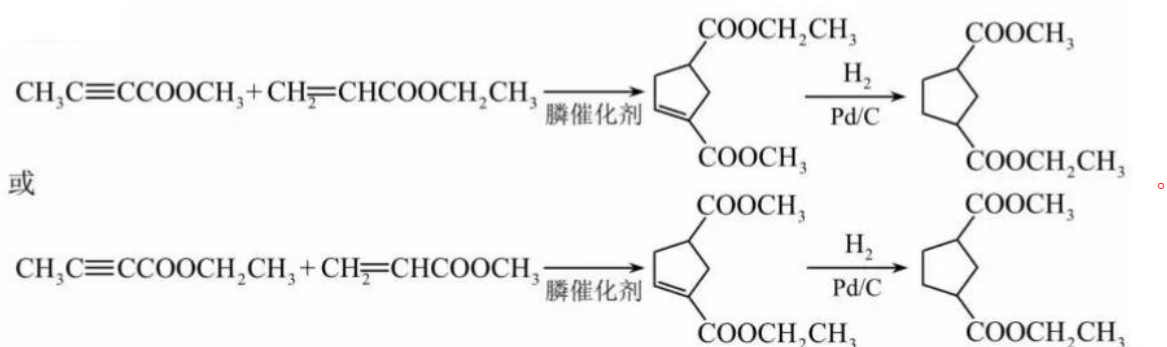

 $+ CH_3OH \xrightarrow[\Delta]{\text{浓硫酸}}$

 $+ (CH_3)_3COH$, $HOC(CH_3)_3$ 的系统命名法

的名称为 2—甲基—2—丙醇；

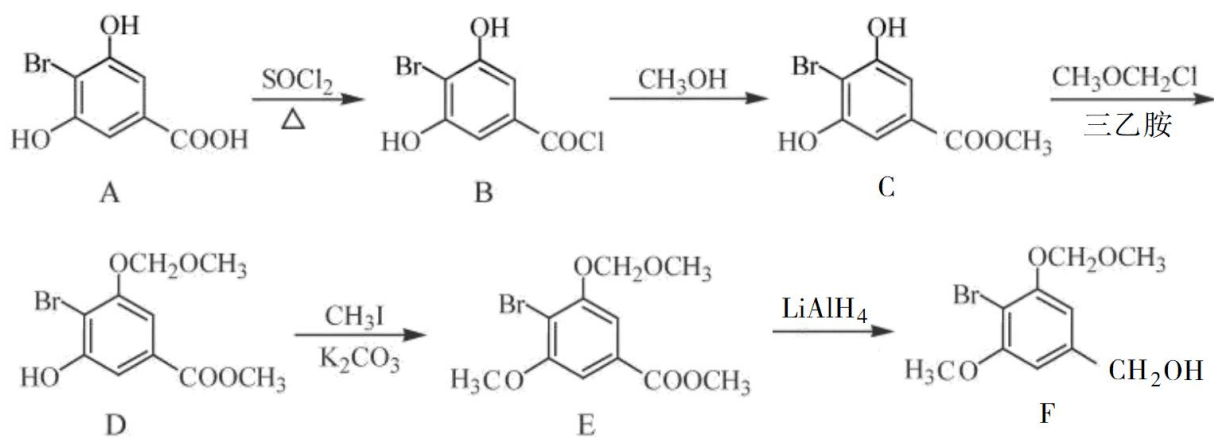
(5)  均可与溴化氢反应生成 ，故答案为：b；

(6) 由题给信息可知， $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCOOCH}_2\text{CH}_3$ 与 $\text{CH}_2=\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ 反应生成 ，，

与氢气发生加成反应生成 ，故答案为：



5. [2019·江苏卷] 化合物 F 是合成一种天然芪类化合物的重要中间体，其合成路线如下：



(1) A 中含氧官能团的名称为_____和_____。

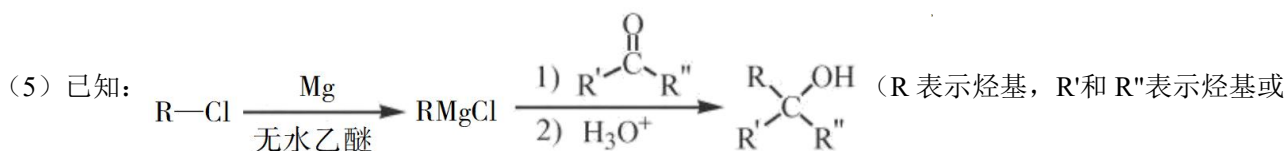
(2) A→B 的反应类型为_____。

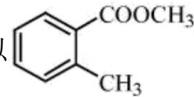
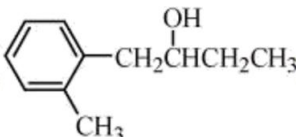
(3) C→D 的反应中有副产物 X (分子式为 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}$) 生成，写出 X 的结构简式：_____。

(4) C 的一种同分异构体同时满足下列条件，写出该同分异构体的结构简式：_____。

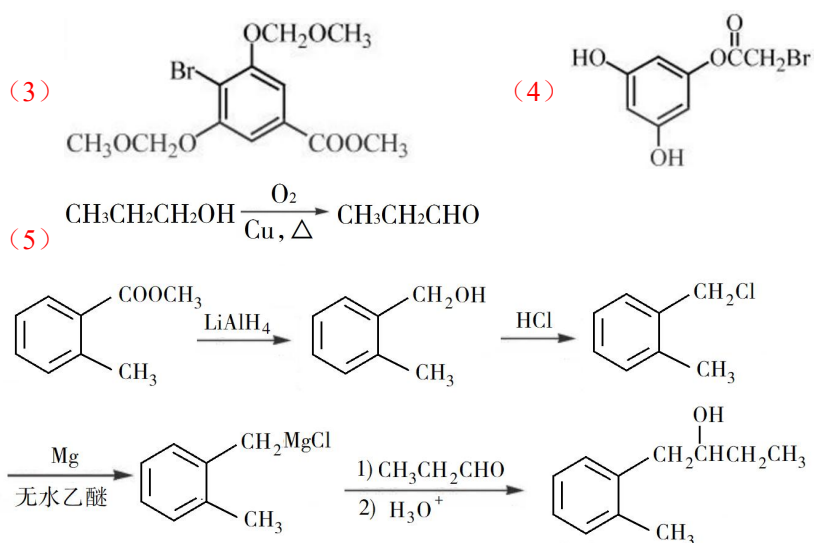
①能与 FeCl_3 溶液发生显色反应；

②碱性水解后酸化，含苯环的产物分子中不同化学环境的氢原子数目比为 1：1。



氢)，写出以  和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为原料制备  的合成路线流程图(无机试剂和有机溶剂任用，合成路线流程图示例见本题题干)。

【答案】(1) (酚)羟基 羧基 (2) 取代反应

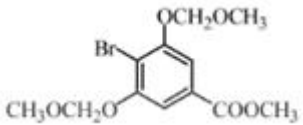


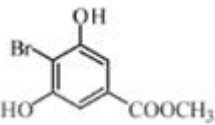
【解析】有机物 A 和 SOCl_2 在加热条件下发生取代反应生成 B，B 和甲醇发生取代反应生成 C，C 和 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ 在三乙胺存在条件下发生取代反应生成 D，D 和 CH_3I 在 K_2CO_3 条件下发生取代反应生成 E，E 在 LiAlH_4 条件下发生还原反应生成 F，据此解答。

(1) 由 A 的结构简式可知，A 中含氧官能团为 $-\text{OH}$ 和 $-\text{COOH}$ ，名称为(酚)羟基、羧基；

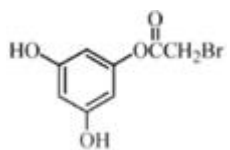
(2) 根据以上分析可知，A→B 的反应中 $-\text{COOH}$ 中的羟基被氯原子取代，反应类型为取代反应；

(3) 观察对比 C、D 的结构可知，C→D 的反应中酚羟基上的氢原子被 $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ 取代生成 D，根据副产物 X 的分子式 $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_6\text{Br}$ ，C→D 的反应生成的副产物为 C 中两个酚羟基都发生了取代反应，可知 X 的结构

简式为  ；

(4) C 为  ，C 的同分异构体满足以下条件：①能与 FeCl_3 溶液发生显色反应，说明含有酚羟基；②碱性水解后酸化，含苯环的产物分子中不同化学环境的氢原子数目比为 1:1，说明含苯环的产物

分子中有两种类型的氢原子且数目相等，应为间苯三酚，则该同分异构体为酚酯，结构简式为



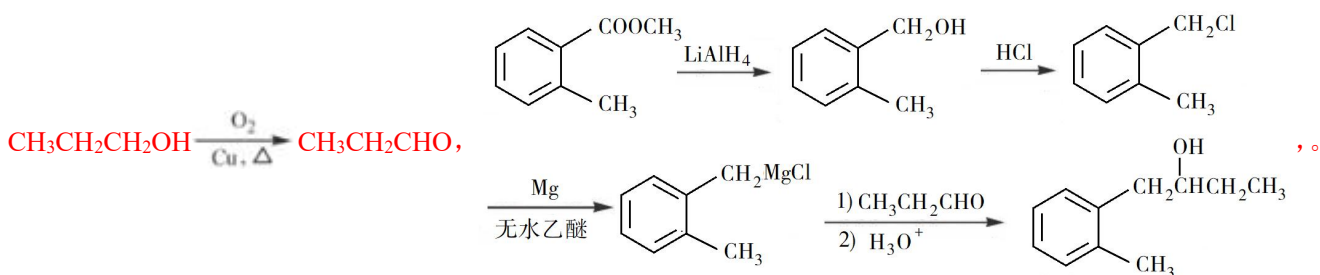
(5) 根据逆合成法，若要制备 ，根据题给已知可先制备 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 。结

合所给原料，1-丙醇催化氧化生成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ ，参考题中 E→F 的反应条件， 在 LiAlH_4 条

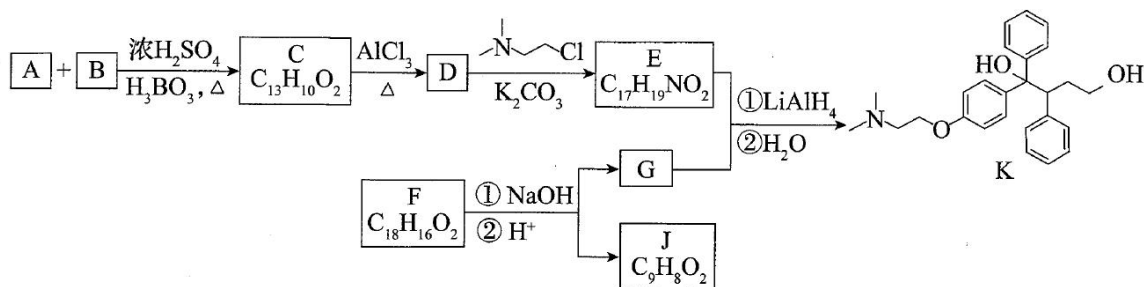
件下发生还原反应生成 ， 和 HCl 发生取代反应生成 ， 在

Mg 、无水乙醚条件下发生已知中的反应生成 ， 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 在一定条件下反

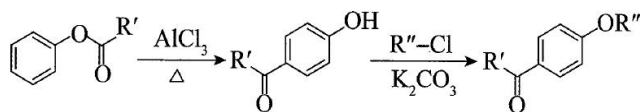
应生成 ，所以合成路线设计为：



6. [2019·北京卷] 抗癌药托瑞米芬的前体K的合成路线如下。



已知：



i.

ii. 有机物结构可用键线式表示，如 $(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2\text{CH}_3$ 的键线式为

(1) 有机物A能与 Na_2CO_3 溶液反应产生 CO_2 ，其钠盐可用于食品防腐。有机物B能与 Na_2CO_3 溶液反应，但不产生 CO_2 ；B加氢可得环己醇。A和B反应生成C的化学方程式是_____，反应类型是_____。

(2) D中含有的官能团：_____。

(3) E的结构简式为_____。

(4) F是一种天然香料，经碱性水解、酸化，得G和J。J经还原可转化为G。J的结构简式为_____。

(5) M是J的同分异构体，符合下列条件的M的结构简式是_____。

①包含2个六元环

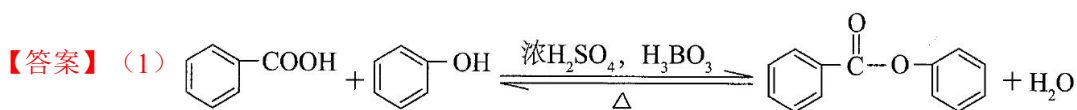
②M可水解，与 NaOH 溶液共热时，1 mol M最多消耗2 mol NaOH

(6) 推测E和G反应得到K的过程中，反应物 LiAlH_4 和 H_2O 的作用是_____。

(7) 由K合成托瑞米芬的过程：

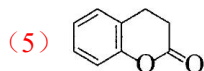
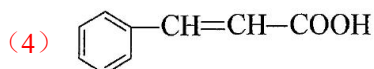
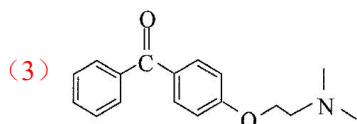


托瑞米芬具有反式结构，其结构简式是_____。

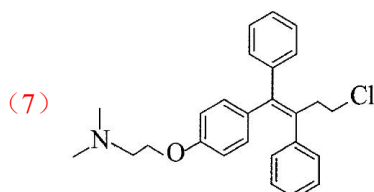


取代反应（或酯化反应）

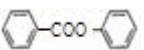
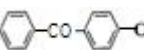
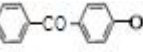
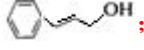
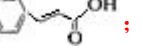
(2) 羟基、羰基

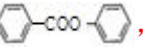
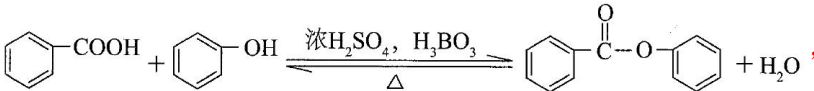


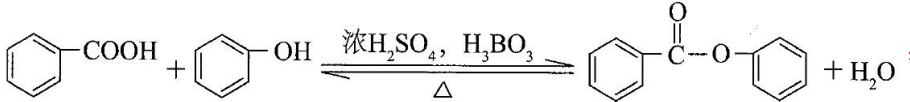
(6) 还原（加成）

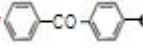


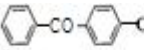
【解析】有机物A能与碳酸钠溶液反应产生 CO_2 ，其钠盐可用于食品防腐，A为苯甲酸；有机物B能与碳

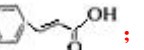
酸钠反应，但不产生 CO_2 ，且 B 加氢得环己醇，则 B 为苯酚；苯甲酸和苯酚在浓硫酸、 H_3BO_3 ，加热条件下发生取代反应生成 C 为 ；C 发生信息中的反应生成 D 为 ；D 发生信息中的反应生成 E 为 ；F 经碱性水解，酸化得 G 和 J，J 经还原可转化为 G，则 G 和 J 具有相同的碳原子数和碳骨架，则 G 为 ；J 为 ；由 G 和 J 的结构可推知 F 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH=CH-COOCH}_2\text{CH=CH-C}_6\text{H}_5$ ，E 和 G 先在 LiAlH_4 作用下还原，再水解最后得到 K，据此解答。

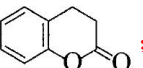
(1) 根据以上分析，A 为苯甲酸，B 为苯酚，苯甲酸和苯酚在浓硫酸、 H_3BO_3 ，加热条件下发生取代反应生成 C 为 ，化学方程式为 ，

故答案为：取代反应；；

(2) D 为 ，D 中含有的官能团为羰基、羟基；

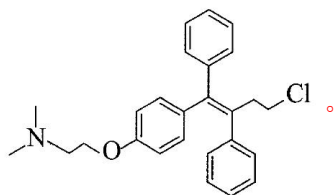
(3) D 发生信息中的反应生成 E，其结构简式为 ；

(4) F 经碱性水解，酸化得 G 和 J，J 经还原可转化为 G，则 G 和 J 具有相同的碳原子数和碳骨架，则 G 为 ；J 为 ；

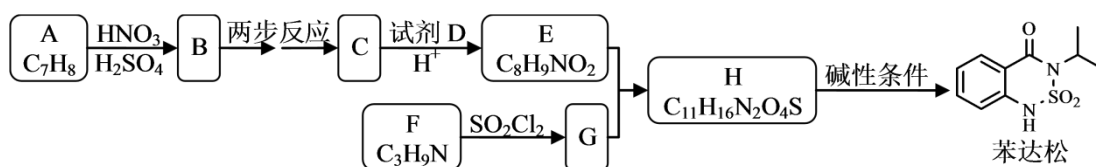
(5) J 为 ，分子式为 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2$ ，不饱和度为 6，其同分异构体符合条件的 M，①包含两个六元环，则除苯环外还有一个六元环，②M 可水解，与氢氧化钠溶液共热时， 1mol M 最多消耗 2mol NaOH ，说明含有酚酯的结构，则 M 的结构简式为 ；

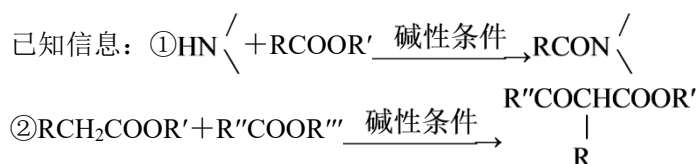
(6) 由合成路线可知，E 和 G 先在 LiAlH_4 作用下还原，再水解最后得到 K；

(7) 由合成路线可知，托瑞米芬分子中含有碳碳双键，两个苯环在双键两侧为反式结构，则其结构简式为：



7. [2019·浙江 4 月选考] 某研究小组拟合成除草剂苯达松和染料中间体 X。





(1) 下列说法正确的是_____。

- A. 化合物 B 到 C 的转变涉及到取代反应
- B. 化合物 C 具有两性
- C. 试剂 D 可以是甲醇
- D. 苯达松的分子式是 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3\text{S}$

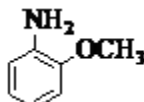
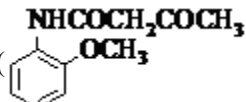
(2) 化合物 F 的结构简式是_____。

(3) 写出 $\text{E} + \text{G} \rightarrow \text{H}$ 的化学方程式_____。

(4) 写出 $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_2$ 同时符合下列条件的同分异构体的结构简式_____。

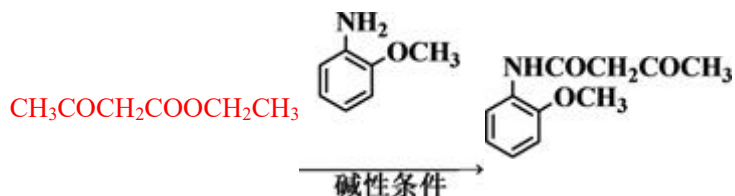
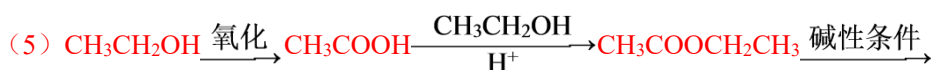
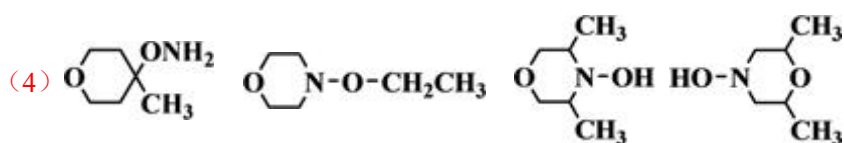
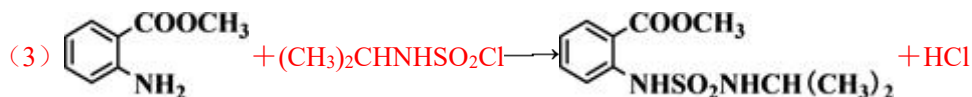
① 分子中有一个六元环，且成环原子中最多含 2 个非碳原子；

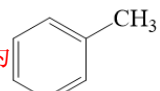
② $^1\text{H-NMR}$ 谱和 IR 谱检测表明分子中有 4 种化学环境不同的氢原子。有 N—O 键，没有过氧键(—O—O—)。

(5) 设计以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 和  为原料制备 X()的合成路线(无机试剂任选，合成

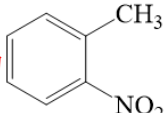
中须用到上述①②两条已知信息，用流程图表示)_____。

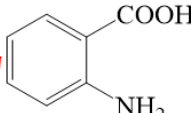
【答案】(1) BC (2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$

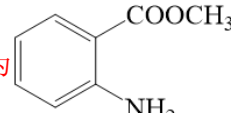


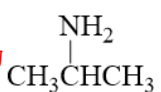
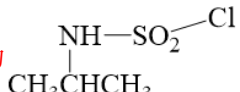
【解析】以 A 和 F 为原料制备苯达松，观察苯达松结构简式，易知 A 中有苯环，便可推出 A 为 ，

根据 A 到 B 的反应条件(HNO_3 和 H_2SO_4)可知该反应为硝化反应，继续观察苯达松可知其苯环上为邻位二

取代侧链，因而 B 为 ，继续观察苯达松侧链有羰基和亚氨基，说明 B 到 C 的两步反应为甲基

被氧化为羧基和硝基被还原为氨基，C 为 ，根据反应条件易知 C 和 D 反应为酯化反应，然

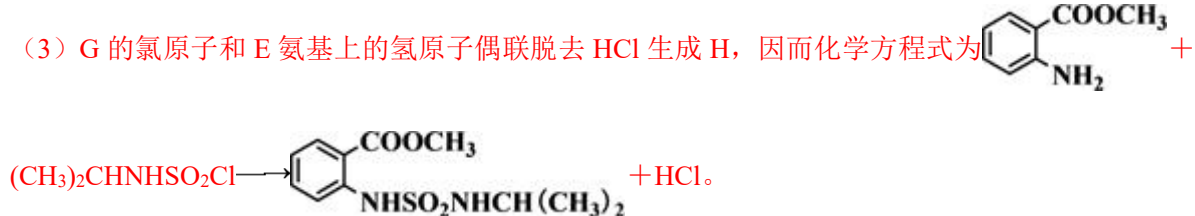
后结合 E 的分子式可推出 D 是甲醇，E 为 ，最后结合苯达松右侧碳链部分和 F 的分子式

可知氨基接在碳链中的 2 号碳上，F 为 ，从而 G 为 。

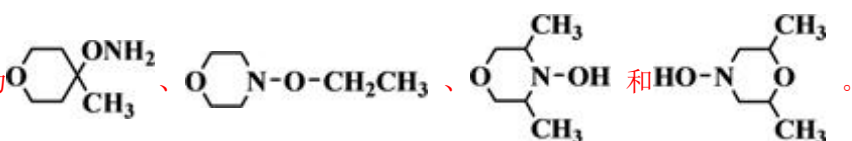
(1) A、B 到 C 的两步反应分别是甲基的氧化反应和硝基的还原反应，不涉及取代反应，A 项错误；
B、C 为邻氨基苯甲酸，其官能团为氨基和羧基，氨基具有碱性，羧基具有酸性，因而 C 有两性，B 项正确；
C、C 和 D 发生酯化反应生成 E，结合 C 和 E 的分子式，易推出 D 为甲醇，C 项正确；
D、苯达松的分子式是 $C_{10}H_{12}N_2O_3S$ ，D 项错误。

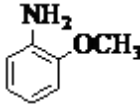
故答案选 BC。

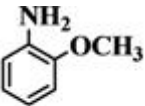
(2) 结合苯达松右侧杂环上的碳链可知，氨基接在碳链中 2 号碳的位置，F 的结构简式为 $(CH_3)_2CHNH_2$ 。

(3) G 的氯原子和 E 氨基上的氢原子偶联脱去 HCl 生成 H，因而化学方程式为 。

(4) 根据分子式 $C_6H_{13}NO_2$ 算出不饱和度为 1，结合信息，说明存在一个六元环，无不饱和键（注意无硝基）。结合环内最多含有两个非碳原子，先分析六元环：①六元环全为碳原子；②六元环中含有一个 O；③六元环中含有一个 N；④六元环中含有一个 N 和一个 O；若六元环中含有 2 个 O，这样不存在 N-O 键，不符合条件。同时核磁共振氢谱显示有 4 中氢原子，该分子具有相当的对称性，可推知环上最少两种氢，侧链两种氢，这种分配比较合理。最后注意有 N-O 键，无 O-O 键。那么基于上述四种情况分析可得出 4 种同分异构体，

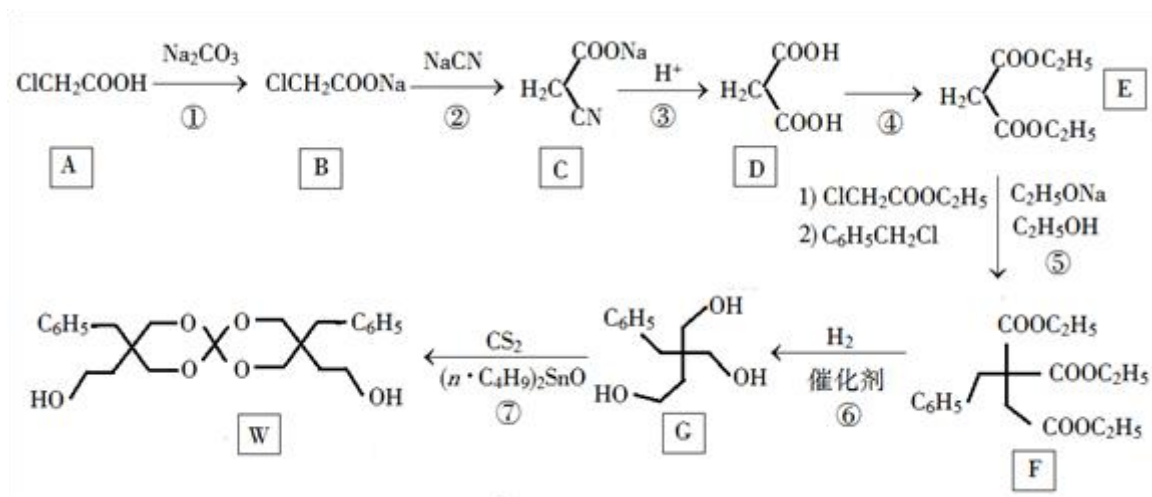
结构简式分别为 。

(5) 基于逆合成分析法, 观察信息①, X 可从肽键分拆得  和 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOR}$, 那么关键在于合成 $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOR}$, 结合信息②可知利用乙酸某酯 CH_3COOR 做原料合成制得。另一个原料是乙醇, 其合成乙酸某酯, 先将乙醇氧化为乙酸, 然后乙酸与乙醇反应, 可得乙酸乙酯。以上分析便可将整个合成路线设计为: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{氧化}} \text{CH}_3\text{COOH} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}} \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{碱性条件}}$

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$   $\xrightarrow{\text{碱性条件}}$

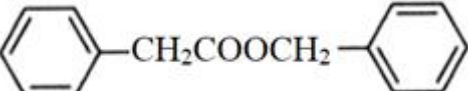
【2018 年】

1. (2018·全国卷I) 化合物 W 可用作高分子膨胀剂, 一种合成路线如下:



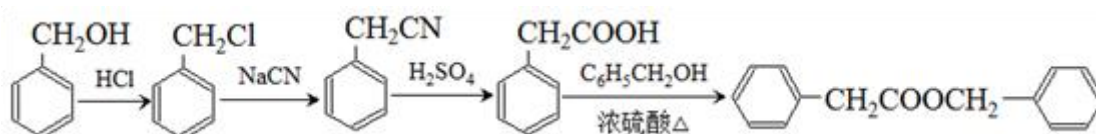
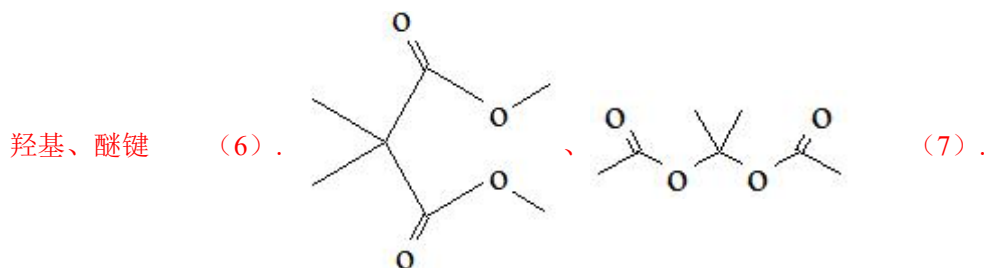
回答下列问题:

- (1) A 的化学名称为_____。
- (2) ②的反应类型是_____。
- (3) 反应④所需试剂, 条件分别为_____。
- (4) G 的分子式为_____。
- (5) W 中含氧官能团的名称是_____。
- (6) 写出与 E 互为同分异构体的酯类化合物的结构简式 (核磁共振氢谱为两组峰, 峰面积比为 1:1) _____。

(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). 氯乙酸 (2). 取代反应 (3). 乙醇/浓硫酸、加热 (4). $C_{12}H_{18}O_3$ (5).



【解析】A 是氯乙酸与碳酸钠反应生成氯乙酸钠，氯乙酸钠与 NaCN 发生取代反应生成 C，C 水解又引入 1 个羧基。D 与乙醇发生酯化反应生成 E，E 发生取代反应生成 F，在催化剂作用下 F 与氢气发生加成反应将酯基均转化为醇羟基，2 分子 G 发生羟基的脱水反应成环，据此解答。

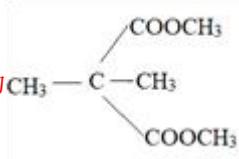
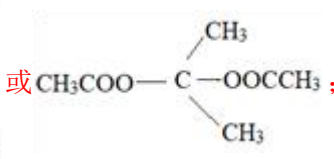
(1) 根据 A 的结构简式可知 A 是氯乙酸；

(2) 反应②中氯原子被—CN 取代，属于取代反应。

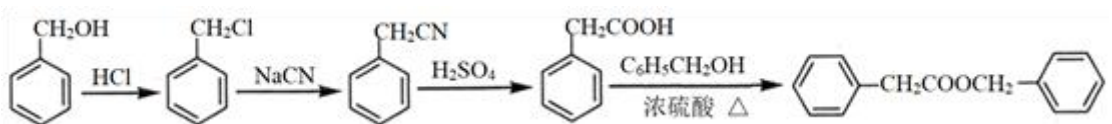
(3) 反应④是酯化反应，所需试剂和条件分别是乙醇/浓硫酸、加热；

(4) 根据 G 的键线式可知其分子式为 $C_{12}H_{18}O_3$ ；

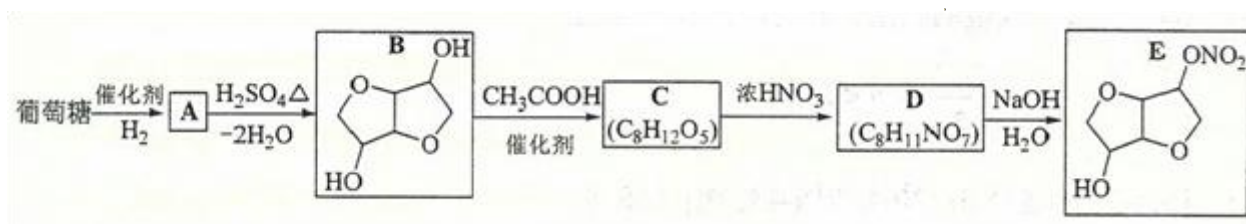
(5) 根据 W 的结构简式可知分子中含有的官能团是醚键和羟基；

(6) 属于酯类，说明含有酯基。核磁共振氢谱为两组峰，峰面积比为 1:1，说明氢原子分为两类，各是 6 个氢原子，因此符合条件的有机物结构简式为  或 ；

(7) 根据已知信息结合逆推法可知合成苯乙酸苄酯的路线图为

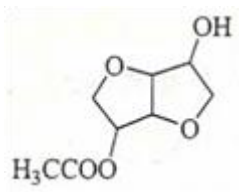


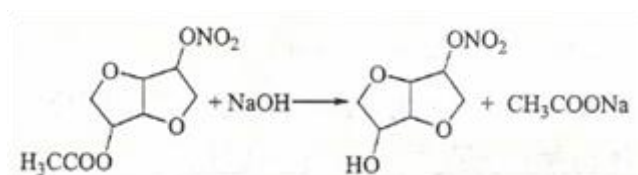
2. (2018·全国卷 II) 以葡萄糖为原料制得的山梨醇(A)和异山梨醇(B)都是重要的生物质转化平台化合物。E 是一种治疗心绞痛的药物，由葡萄糖为原料合成 E 的过程如下：



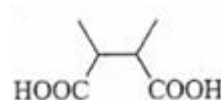
回答下列问题：

- (1) 葡萄糖的分子式为_____。
- (2) A中含有的官能团的名称为_____。
- (3) 由B到C的反应类型为_____。
- (4) C的结构简式为_____。
- (5) 由D到E的反应方程式为_____。
- (6) F是B的同分异构体，7.30 g的F与足量饱和碳酸氢钠反应可释放出2.24 L二氧化碳（标准状况），F的可能结构共有_____种（不考虑立体异构），其中核磁共振氢谱为三组峰，峰面积比为3:1:1的结构简式为_____。

【答案】 (1) . $C_6H_{12}O_6$ (2) . 羟基 (3) . 取代反应 (4) .  (5) .



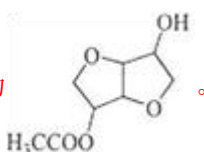
(6) . 9



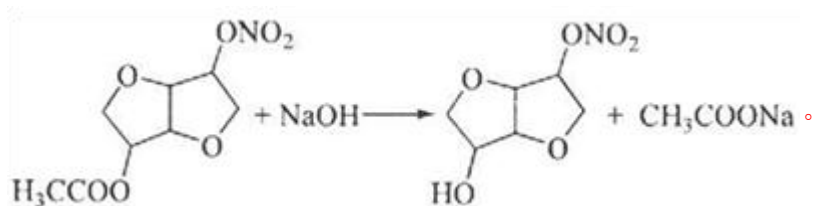
【解析】葡萄糖在催化剂作用下与氢气发生醛基的加成反应生成A，A在浓硫酸的作用下发生分子内脱水反应生成B，B与乙酸发生酯化反应生成C，根据C与D的分子式可知C生成D是C分子中另一个羟基与硝酸发生酯化反应，D在氢氧化钠溶液中水解生成E，据此解答。

- (1) 葡萄糖的分子式为 $C_6H_{12}O_6$ 。
- (2) 葡萄糖在催化剂作用下与氢气发生醛基的加成反应生成A，因此A中含有的官能团的名称为羟基。
- (3) 由B到C发生酯化反应，反应类型为取代反应。

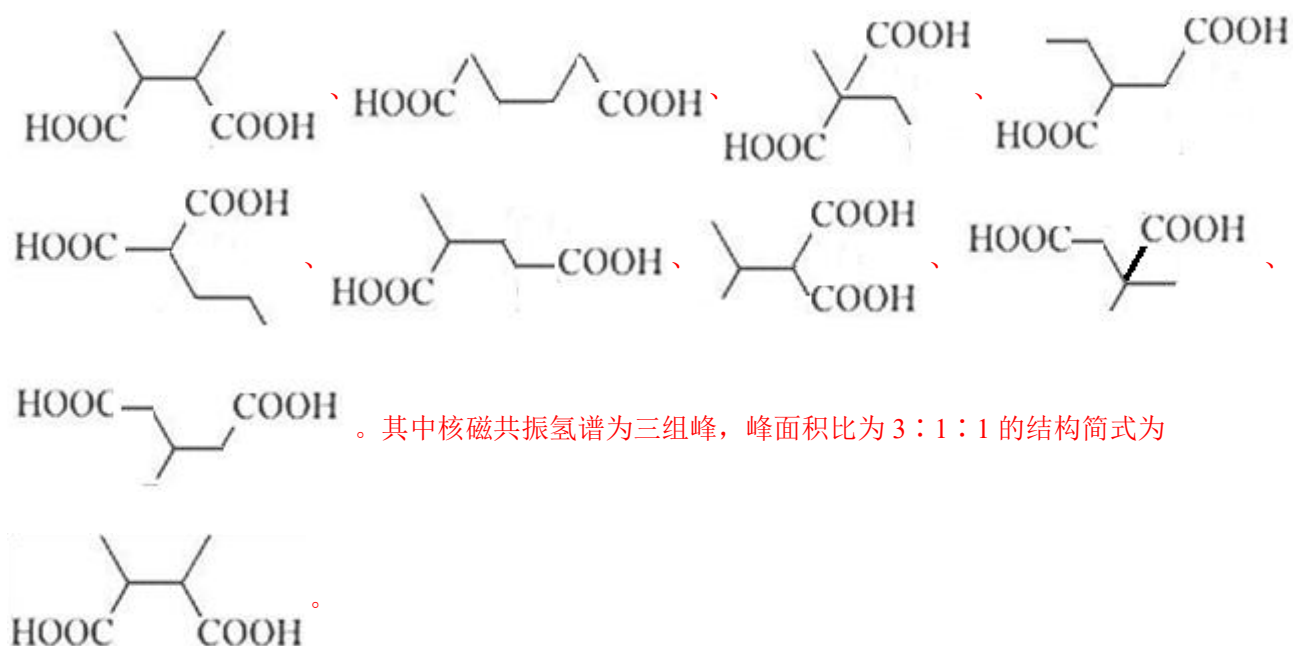
- (4) 根据B的结构简式可知C的结构简式为



- (5) 由D到E是乙酸形成的酯基水解，反应方程式为

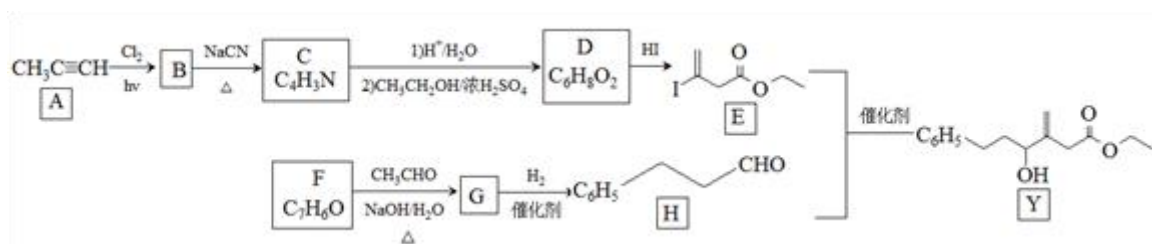


(6) F 是 B 的同分异构体，7.30 g 的 F 与足量饱和碳酸氢钠可释放出 2.24 L 二氧化碳（标准状况），说明 F 分子中含有羧基，7.30 g F 的物质的量是 $7.3\text{g} \div 146\text{g/mol} = 0.05\text{mol}$ ，二氧化碳是 0.1mol，因此 F 分子中含有 2 个羧基，则 F 相当于是丁烷分子中的 2 个氢原子被羧基取代，如果是正丁烷，根据定一移一可知有 6 种结构。如果是异丁烷，则有 3 种结构，所以可能的结构共有 9 种（不考虑立体异构），即



。其中核磁共振氢谱为三组峰，峰面积比为 3：1：1 的结构简式为

3. （2018 年全国卷Ⅲ）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，合成一种多官能团的化合物 Y，其合成路线如下：



已知： $\text{RCHO} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow[\Delta]{\text{NaOH/H}_2\text{O}} \text{RCH=CHCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

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_____。

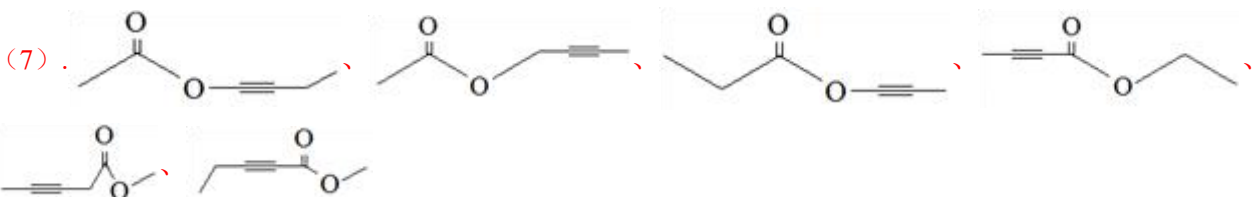
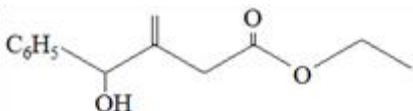
【答案】(1). 丙炔 (2). $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCl} + \text{NaCN} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCN} + \text{NaCl}$ (3). 取代反应

加成反应

(4). $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCOOC}_2\text{H}_5$

(5). 羟基、酯基

(6).



【解析】根据 A 的结构, 第一步进行取代得到 B, 再将 B 中的 Cl 取代为 CN, 水解后酯化得到 D; 根据题目反应得到 F 的结构, 进而就可以推断出结果。A 到 B 的反应是在光照下的取代, Cl 应该取代饱和碳上的

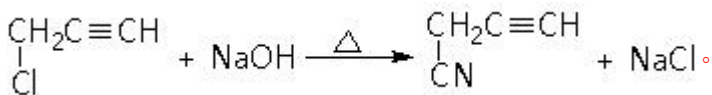
H, 所以 B 为 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCl}$; B 与 NaCN 反应, 根据 C 的分子式确定 B 到 C 是将 Cl 取代为 CN, 所以 C 为

$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCN}$; C 酸性水解应该得到 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCOOH}$, 与乙醇酯化得到 D, 所以 D 为 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$,

D 与 H₂ 加成得到 E。根据题目的已知反应, 要求 F 中一定要有醛基, 在根据 H 的结构得到 F 中有苯环, 所以 F 一定为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$; F 与 CH_3CHO 发生题目已知反应, 得到 G, G 为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$; G 与氢气加成得到 H; H 与 E 发生偶联反应得到 Y。

(1) A 的名称为丙炔。

(2) B 为 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCl}$, C 为 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCN}$, 所以方程式为:

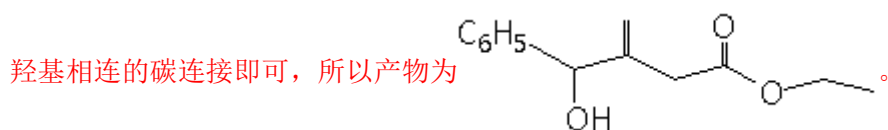


(3) 有上述分析 A 生成 B 的反应是取代反应, G 生成 H 的反应是加成反应。

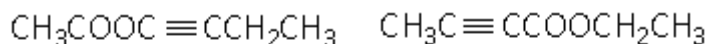
(4) D 为 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_3$ 。

(5) Y 中含氧官能团为羟基和酯基。

(6) E 和 H 发生偶联反应可以得到 Y, 将 H 换为 F 就是将苯直接与醛基相连, 所以将 Y 中的苯环直接与



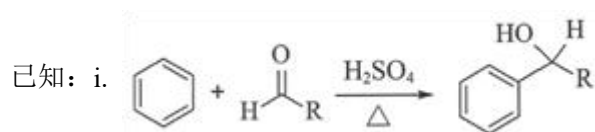
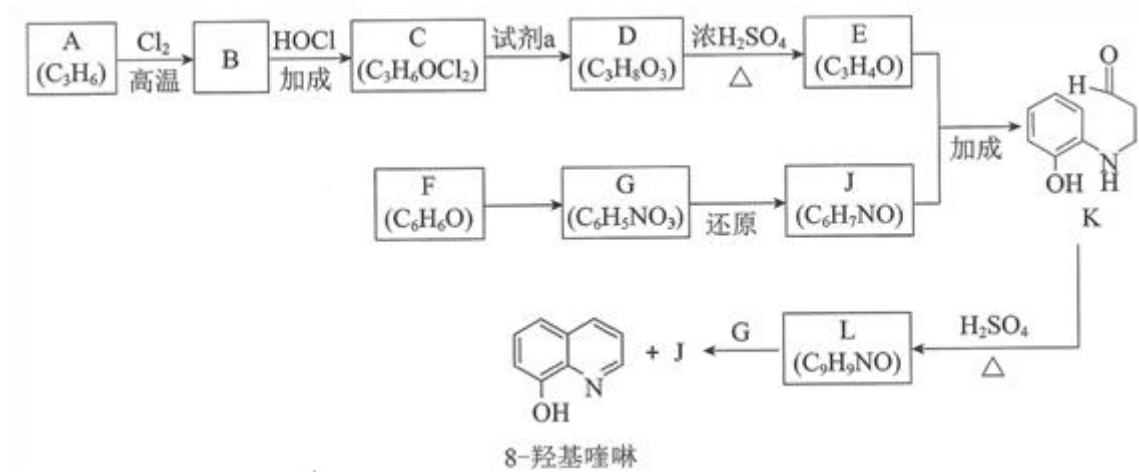
(7) D 为 $\text{CH} \equiv \text{CCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$, 所以要求该同分异构体也有碳碳三键和酯基, 同时根据峰面积比为 3:3:2, 得到分子一定有两个甲基, 另外一个为 CH_2 , 所以三键一定在中间, 也不会有甲酸酯的可能, 所



以分子有 6 种: $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C} \equiv \text{CCH}_3$ $\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{CCH}_2\text{COOCH}_3$



4. (2018·北京卷) 8-羟基喹啉被广泛用作金属离子的络合剂和萃取剂, 也是重要的医药中间体。下图是 8-羟基喹啉的合成路线。



ii. 同一个碳原子上连有 2 个羟基的分子不稳定。

(1) 按官能团分类, A 的类别是_____。

(2) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的化学方程式是_____。

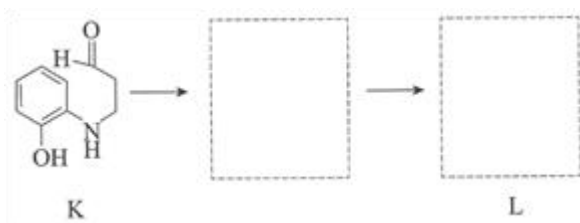
(3) C 可能的结构简式是_____。

(4) $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 所需的试剂 a 是_____。

(5) $\text{D} \rightarrow \text{E}$ 的化学方程式是_____。

(6) $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 的反应类型是_____。

(7) 将下列 $\text{K} \rightarrow \text{L}$ 的流程图补充完整: _____



(8) 合成 8-羟基喹啉时, L 发生了_____ (填“氧化”或“还原”) 反应, 反应时还生成了水, 则 L 与 G 物质的量之比为_____。

【答案】 (1). 烯烃 (2). $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3+\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{高温}} \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}+\text{HCl}$ (3). $\text{HOCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$

$\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ (4). $\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}$ (5). $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓H}_2\text{SO}_4}$

$\text{CH}_2=\text{CHCHO}+2\text{H}_2\text{O}$ (6). 取代反应 (7). (8). 氧化 3:

1

【解析】 A 的分子式为 C_3H_6 , A 的不饱和度为 1, A 与 Cl_2 高温反应生成 B, B 与 HOCl 发生加成反应生成 C, C 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCl}_2$, B 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, B 中含碳碳双键, $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 为取代反应, 则 A 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$; 根据 C、D 的分子式, $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 为氯原子的取代反应, 结合题给已知 ii, C 中两个 Cl 原子连接在两个不同的碳原子上, 则 A 与 Cl_2 高温下发生饱和碳上氢原子的取代反应, B 的结构简式为

$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、C 的结构简式为 $\text{HOCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 或 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ 、D 的结构简式为 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$;

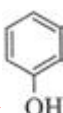
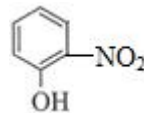
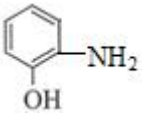
D 在浓硫酸、加热时消去 2 个“ H_2O ”生成 E; 根据 $\text{F} \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{J}$ 和 $\text{E}+\text{J} \rightarrow \text{K}$, 结合 F、G、J 的分子式以及 K 的结构简式, $\text{E}+\text{J} \rightarrow \text{K}$ 为加成反应, 则 E 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, F 的结构简式为

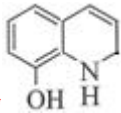
G 的结构简式为 , J 的结构简式为 ; K 的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$, L 的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$,

$\text{K} \rightarrow \text{L}$ 的过程中脱去 1 个“ H_2O ”, 结合 $\text{K} \rightarrow \text{L}$ 的反应条件和题给已知 i, $\text{K} \rightarrow \text{L}$ 先发生加成反应、后发生消去反应, L 的结构简式为

A 的分子式为 C_3H_6 , A 的不饱和度为 1, A 与 Cl_2 高温反应生成 B, B 与 HOCl 发生加成反应生成 C, C 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_6\text{OCl}_2$, B 的分子式为 $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, B 中含碳碳双键, $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 为取代反应, 则 A 的结构简式为

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ；根据 C、D 的分子式， $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 为氯原子的取代反应，结合题给已知 ii，C 中两个 Cl 原子连接在两个不同的碳原子上，则 A 与 Cl_2 高温下发生饱和碳上氢原子的取代反应，B 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、C 的结构简式为 $\text{HOCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 或 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ 、D 的结构简式为 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ；D 在浓硫酸、加热时消去 2 个“ H_2O ”生成 E；根据 $\text{F} \rightarrow \text{G} \rightarrow \text{J}$ 和 $\text{E} + \text{J} \rightarrow \text{K}$ ，结合 F、G、J 的分子式以及 K 的结

构简式， $\text{E} + \text{J} \rightarrow \text{K}$ 为加成反应，则 E 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ ，F 的结构简式为 、G 的结构简式为 、J 的结构简式为 ；K 的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ，L 的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$ ， $\text{K} \rightarrow \text{L}$ 的过程中脱去 1 个“ H_2O ”，结合 $\text{K} \rightarrow \text{L}$ 的反应条件和题给已知 i， $\text{K} \rightarrow \text{L}$ 先发生加成反应、后发生消去反应，L 的结

构简式为 。

(1) A 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ ，A 中官能团为碳碳双键，按官能团分类，A 的类别是烯烃。

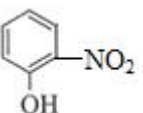
(2) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 为 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 Cl_2 高温下的取代反应，反应的化学方程式为



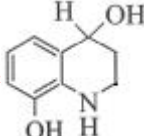
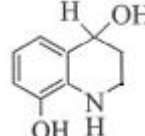
(3) B 与 HOCl 发生加成反应生成 C，由于 B 关于碳碳双键不对称，C 可能的结构简式为 $\text{HOCH}_2\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 或 $\text{ClCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{Cl}$ 。

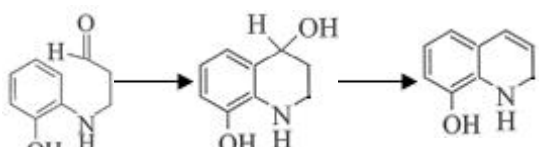
(4) $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 为氯原子的水解反应， $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 所需的试剂 a 是 NaOH 、 H_2O ，即 NaOH 水溶液。

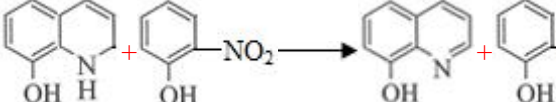
(5) $\text{D} \rightarrow \text{E}$ 为消去反应，反应的化学方程式为 $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\Delta]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CHCHO} + 2\text{H}_2\text{O}。$

(6) F 的结构简式为 、G 的结构简式为 ， $\text{F} \rightarrow \text{G}$ 的反应类型为取代反应。

(7) K 的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ，L 的分子式为 $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}$ ，对比 K 和 L 的分子式， $\text{K} \rightarrow \text{L}$ 的过程中脱去 1 个“ H_2O ”，

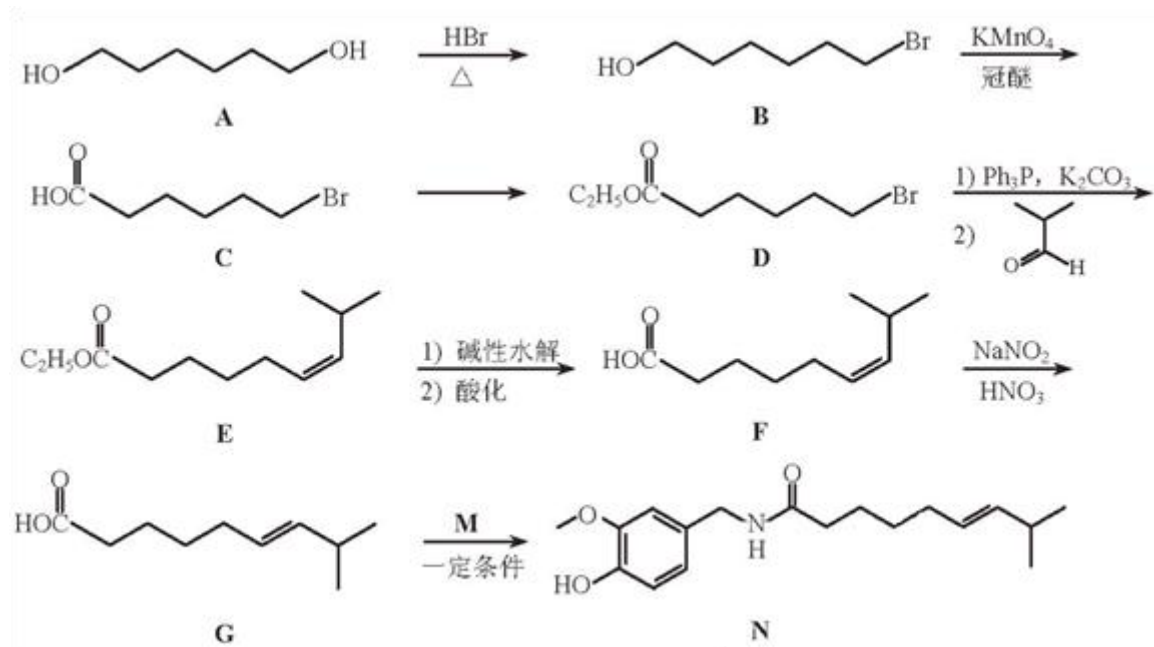
结合 $\text{K} \rightarrow \text{L}$ 的反应条件和题给已知 i，K 先发生加成反应生成 ， 发生消去反应生成 L，

补充的流程图为：。

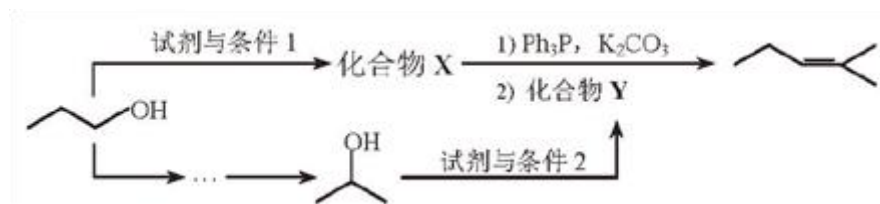
(8) 根据流程 $\text{L} + \text{G} \rightarrow \text{J} + 8\text{-羟基喹啉} + \text{H}_2\text{O}$ ，即 ，对

比 L 和 8-羟基喹啉的结构简式，L 发生了去氢的氧化反应。根据原子守恒，反应过程中 L 与 G 物质的量之比为 3:1。

5. (2018·天津卷) 化合物 N 具有镇痛、消炎等药理作用，其合成路线如下：

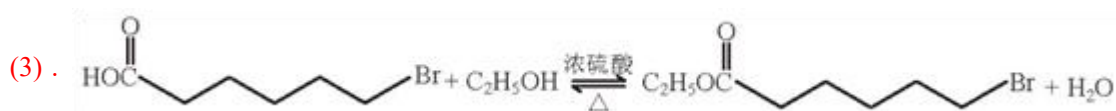


- (1) A 的系统命名为_____，E 中官能团的名称为_____。
- (2) A→B 的反应类型为_____，从反应所得液态有机混合物中提纯 B 的常用方法为_____。
- (3) C→D 的化学方程式为_____。
- (4) C 的同分异构体 W (不考虑手性异构) 可发生银镜反应：且 1 mol W 最多与 2 mol NaOH 发生反应，产物之一可被氧化成二元醛。满足上述条件的 W 有_____种，若 W 的核磁共振氢谱具有四组峰，则其结构简式为_____。
- (5) F 与 G 的关系为 (填序号)_____。
- a. 碳链异构 b. 官能团异构 c. 顺反异构 d. 位置异构
- (6) M 的结构简式为_____。
- (7) 参照上述合成路线，以 CCCCO 为原料，采用如下方法制备医药中间体 CCCC=CC(C)C。



该路线中试剂与条件 1 为_____，X 的结构简式为_____；
试剂与条件 2 为_____，Y 的结构简式为_____。

【答案】 (1). 1,6-己二醇 碳碳双键, 酯基 (1). 取代反应 减压蒸馏 (或蒸馏)

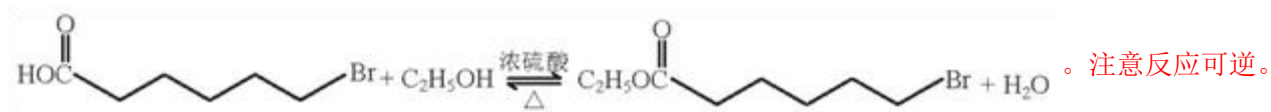


【解析】

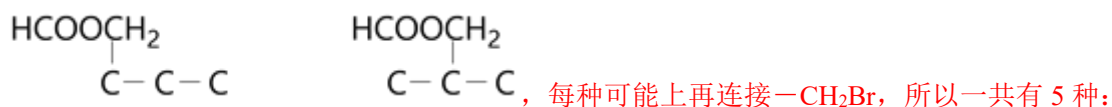
(1) A 为 6 个碳的二元醇, 在第一个和最后一个碳上各有 1 个羟基, 所以名称为 1,6-己二醇。明显 E 中含有碳碳双键和酯基两个官能团。

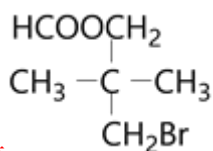
(2) $\text{A} \rightarrow \text{B}$ 的反应是将 A 中的一个羟基替换为溴原子, 所以反应类型为取代反应。反应后的液态有机混合物应该是 A、B 混合, B 比 A 少一个羟基, 所以沸点的差距应该较大, 可以通过蒸馏的方法分离。实际生产中考虑到 A、B 的沸点可能较高, 直接蒸馏的温度较高可能使有机物炭化, 所以会进行减压蒸馏以降低沸点。

(3) $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 的反应为 C 与乙醇的酯化, 所以化学方程式为

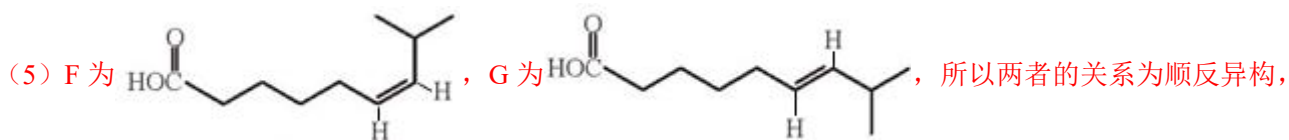


(4) C 的分子式为 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$, 有一个不饱和度。其同分异构体可发生银镜反应说明有醛基; 1 mol W 最多与 2 mol NaOH 发生反应, 其中 1 mol 是溴原子反应的, 另 1 mol 只能是甲酸酯的酯基反应 (不能是羧基, 因为只有两个 O); 所以得到该同分异构体一定有甲酸酯 ($\text{HCOO}-$) 结构。又该同分异构体水解得到的醇应该被氧化为二元醛, 能被氧化为醛的醇一定为 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的结构, 其他醇羟基不可能被氧化为醛基。所以得到该同分异构体水解必须得到有两个 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 结构的醇, 因此酯一定是 HCOOCH_2- 的结构, Br 一定是一 CH_2Br 的结构, 此时还剩余三个饱和的碳原子, 在三个饱和碳原子上连接 HCOOCH_2- 有 2 种可能:

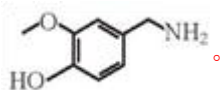
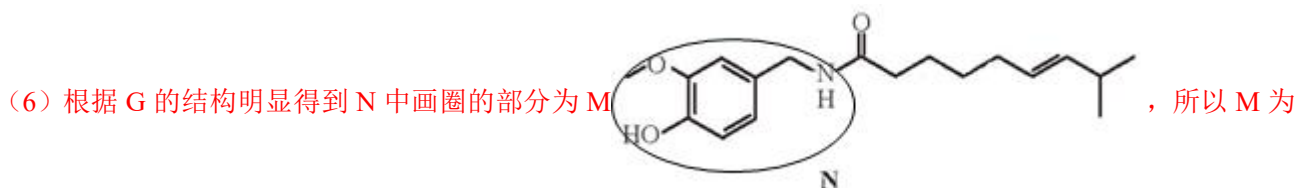


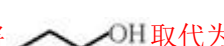
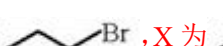
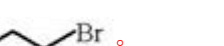
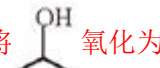
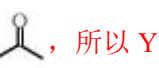


称性，所以一定是

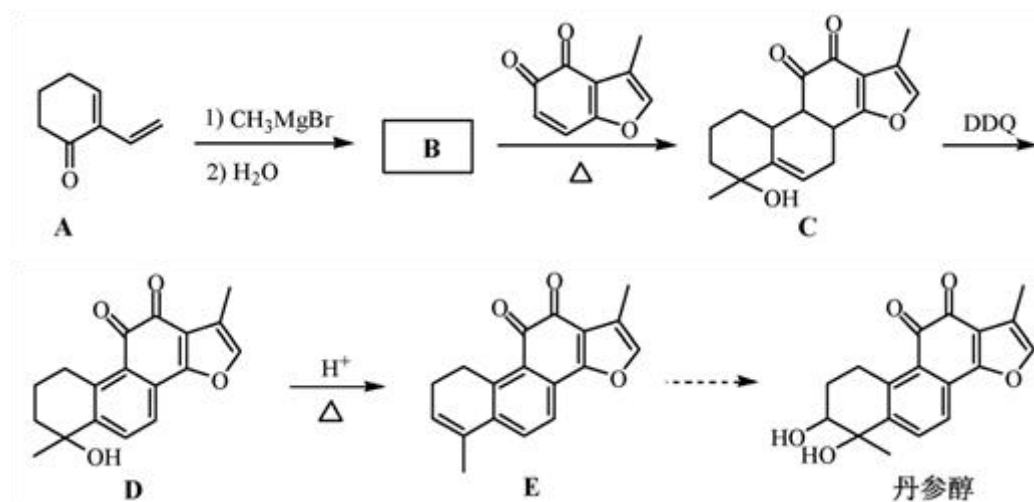


选项 c 正确。



(7) 根据路线中化合物 X 的反应条件，可以判断利用题目的 D 到 E 的反应合成。该反应需要的官能团是 X 有 Br 原子，Y 有碳氧双键。所以试剂与条件 1 是 HBr, Δ; 将  取代为 ，X 为 。试剂与条件 2 是 O₂/Cu 或 Ag, Δ; 将  氧化为 ，所以 Y 为 。

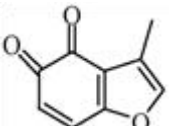
6. (2018·江苏卷) 丹参醇是存在于中药丹参中的一种天然产物。合成丹参醇的部分路线如下:



(1) A 中的官能团名称为_____ (写两种)。

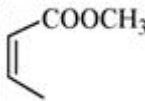
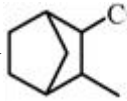
(2) D $\longrightarrow$ E 的反应类型为_____。

(3) B 的分子式为 $C_9H_{14}O$ ，写出 B 的结构简式：_____。

(4)  的一种同分异构体同时满足下列条件，写出该同分异构体的结构简式：_____。

①分子中含有苯环，能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应，不能发生银镜反应；

②碱性条件水解生成两种产物，酸化后分子中均只有 2 种不同化学环境的氢。

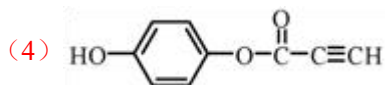
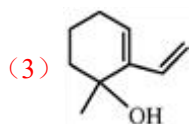
(5) 写出以  和  为原料制备  的合成路线流程图（无机试剂和乙醇任用，

合成路线流程图示例见本题题干）。

【答案】

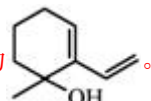
(1) 碳碳双键 羰基

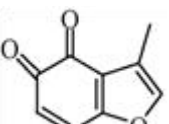
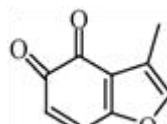
(2) 消去反应



【解析】(1) 根据 A 的结构简式，A 中的官能团为碳碳双键、羰基。

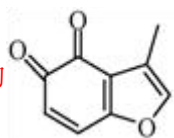
(2) 对比 D 和 E 的结构简式，D→E 脱去了小分子水，且 E 中生成新的碳碳双键，故为消去反应。

(3) B 的分子式为 $C_9H_{14}O$ ，根据 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 结合题给已知可推断出 B 的结构简式为 。

(4)  的分子式为 $C_9H_6O_3$ ，结构中有五个双键和两个环，不饱和度为 7； 的同分

异构体中含有苯环，能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应，不能发生银镜反应，则其结构中含酚羟基、不含醛基；碱性条件水解生成两种产物，酸化后分子中均只有 2 种不同化学环境的氢，说明其分子结构中含酯基且水

解产物的结构对称性高；符合条件的



的同分异构体的结构简式为 $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}\equiv\text{CH}$ 。

(5) 对比 与 和 的结构简式，根据题给已知，模仿题给已知构建碳干骨架；

需要由 合成 ，官能团的变化由 1 个碳碳双键变为 2 个碳碳双键，联想官能团之间的相互转化，由

与 Br_2 发生加成反应生成 ， 在 NaOH 醇溶液中发生消去反应生成 ； 与 发生加成反应生成 ， 与 H_2 发生加成反应生成 。

合成路线流程图为：

