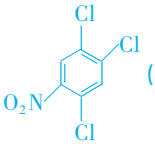
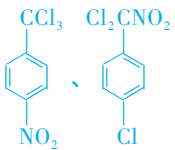
强化训练 · 实战

实战训练 1

(1)  (1分)　(2)2,3-二氯苯酚(1分)　(3)硝基、醚键(各1分)

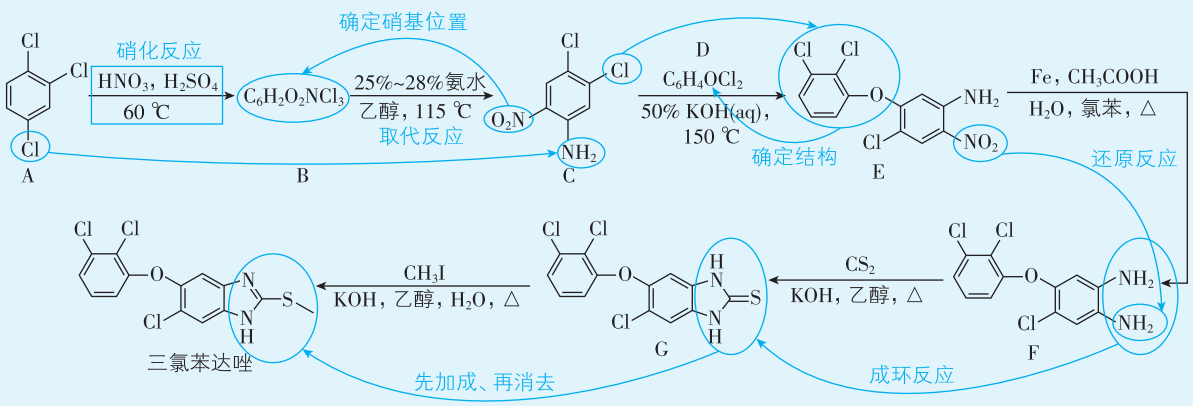
(4) $+2NH_3\cdot H_2O \xrightarrow[115\ ℃]{乙醇}$ $+NH_4Cl+2H_2O$(或 $+2NH_3 \xrightarrow[115\ ℃]{乙醇}$ $+NH_4Cl$)

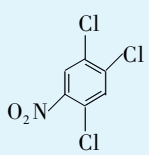
(2分)　(5)与生成的 H_2S 反应,利于F转化为G(1分)　还原反应(1分)　(6)sp^2(1分)　sp^2、sp^3(1分)

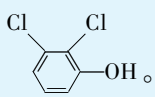
(7)6(2分)　 (各1分)

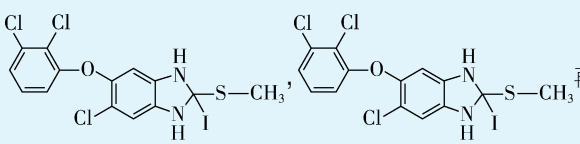
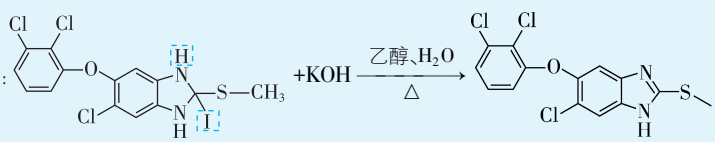
路线分析

路线中大部分物质的结构已知,可采用顺推法,重点关注变化的结构部位。



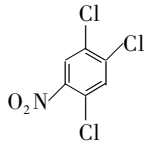
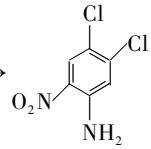
A→B:A发生硝化反应生成B,结合C中硝基的位置确定B的结构简式为 。 ····· 第(1)问

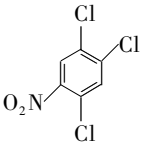
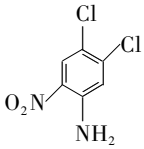
C→E:由E和C的结构简式、D的分子式可知,C和D发生取代反应生成E,可推出D的结构简式为 。

G→三氯苯达唑:G与CH_3I先发生加成反应生成 ,再在KOH乙醇-水的混合溶剂体系中加热发生消去反应: 

【逐问解析】(2)由D的结构简式可知,D的系统命名为2,3-二氯苯酚。

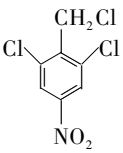
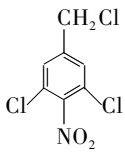
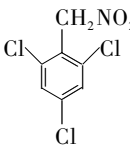
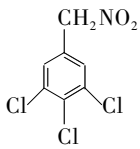
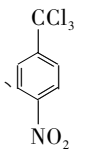
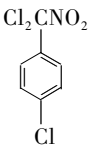
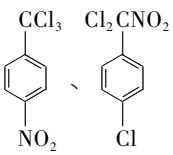
(3)由E的结构简式可知,E分子中含氧官能团的名称为硝基、醚键。

(4)由分析可知,B→C 为取代反应,反应的化学方程式为  $+2NH_3\cdot H_2O \xrightarrow[115\ ℃]{乙醇}$  $+NH_4Cl+2H_2O$

或  $+2NH_3 \xrightarrow[115\ ℃]{乙醇}$  $+NH_4Cl$。

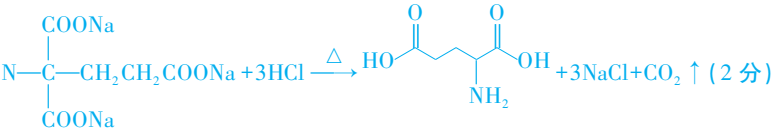
(5)由元素守恒可知,F→G 过程中,会生成 H_2S,加入 KOH 可吸收 H_2S,促进反应的进行;E 中苯环上的硝基被还原成氨基得到 F,故 E→F 为还原反应。

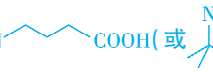
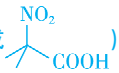
(6)三氯苯达唑中含有“咪唑”结构,且 N 全在该结构中,故氮原子为 sp^2 杂化;三氯苯达唑中与硫原子相连的甲基中碳原子为 sp^3 杂化,其余碳原子均为 sp^2 杂化。

(7)由 H 的分子式可知其不饱和度为 5,分析限定条件:①分子中含苯环(不饱和度为 4);②所含官能团种类和数目与有机物 B 一致,则含 3 个—Cl、1 个—NO_2(不饱和度为 1);③核磁共振氢谱显示为 2 组峰,且峰面积比为 1∶1,结合分子式知共有 4 个 H,说明结构对称并有 2 种不同化学环境的 H,每种有 2 个。先写出苯环,画出对称轴,加入取代基,符合题中要求的结构有 、、、、、,共 6 种,其中苯环上有 4 个氢原子的结构简式为 。

实战训练 2

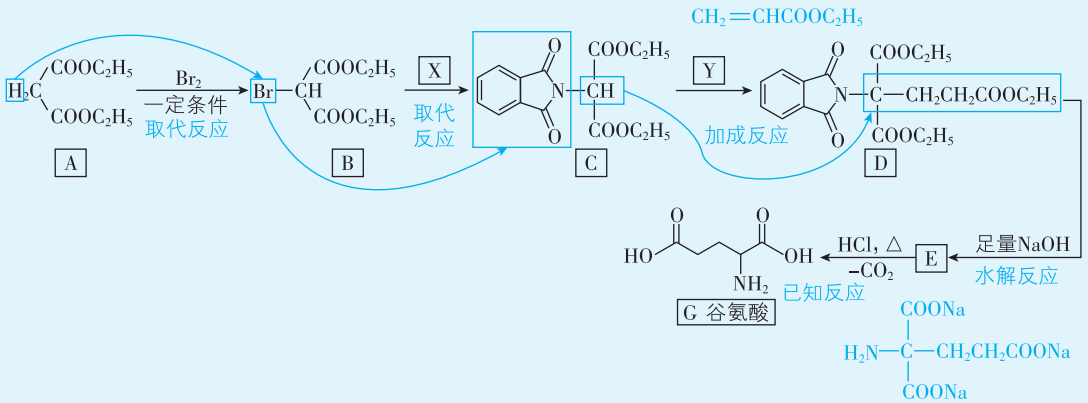
(1)丙二酸二乙酯(1 分)　取代反应(1 分)　(2)M 分子中 N—H 键受 2 个羰基强烈的吸电子效应影响,极性增强,具有酸性(2 分)　(3)$CH_2{=}CHCOOC_2H_5$(2 分)　(4)1∶5(2 分)

(5)  (2 分)

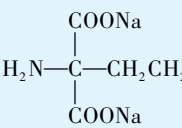
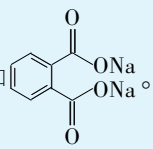
(6)5(2 分)　(或)(2 分)

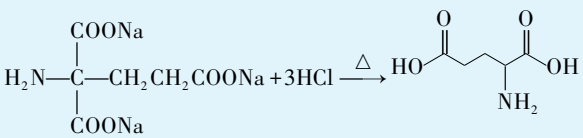
路线分析

流程中大部分物质的结构已知,可采用顺推法,重点关注变化的结构。



C→D:由第(3)问题干可知 C 到 D 发生加成反应,结合 C、D 的结构简式可知 Y 中含有不饱和键,推断 Y 的结构简式为 $CH_2{=}CHCOOC_2H_5$。 ……第(3)问

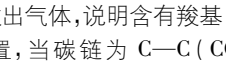
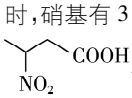
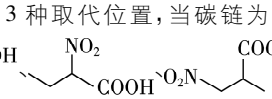
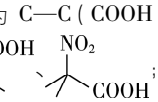
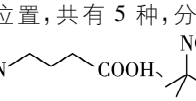
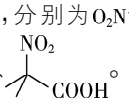
D→E:D 中含有 3 个酯基、1 个脲基,在足量 NaOH 的作用下酯基和脲基均会发生水解反应生成 E()和。

E→G:E 在 HCl、加热条件下,先发生复分解反应(—COONa→—COOH),再根据已知条件脱羧生成 G,反应为 。 ……第(5)问

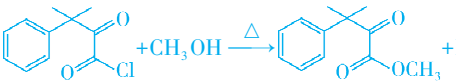
【逐问解析】(1)根据酯的命名法,可得 A 的名称为丙二酸二乙酯;A 生成 B 时,两个酯基中间的亚甲基中的一个氢原子被溴原子取代,发生取代反应。

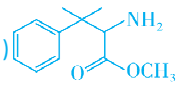
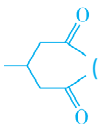
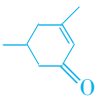
(2)M 分子中 的 N—H 键受 2 个羰基强烈的吸电子效应影响,极性增强,容易给出 H^+,具有酸性,可以与碱发生反应。

(4)D 中含有 3 个酯基、1 个脲基,1 个酯基水解时消耗 1 个 NaOH,1 个脲基水解时消耗 2 个 NaOH,所以 1 个 D 分子可消耗 5 个 NaOH,故 D 生成 E 的反应中,消耗的 D 与 NaOH 物质的量之比为 1∶5。

(6)能与碳酸氢钠反应放出气体,说明含有羧基,根据题中条件可知 N 的分子式为 $C_4H_7O_4N$,推出当碳链为 C—C—C—COOH 时,硝基有 3 种取代位置,当碳链为 C—C(COOH)—C 时,硝基有 2 种取代位置,共有 5 种,分别为 、、、;不含手性碳原子的结构有 、。

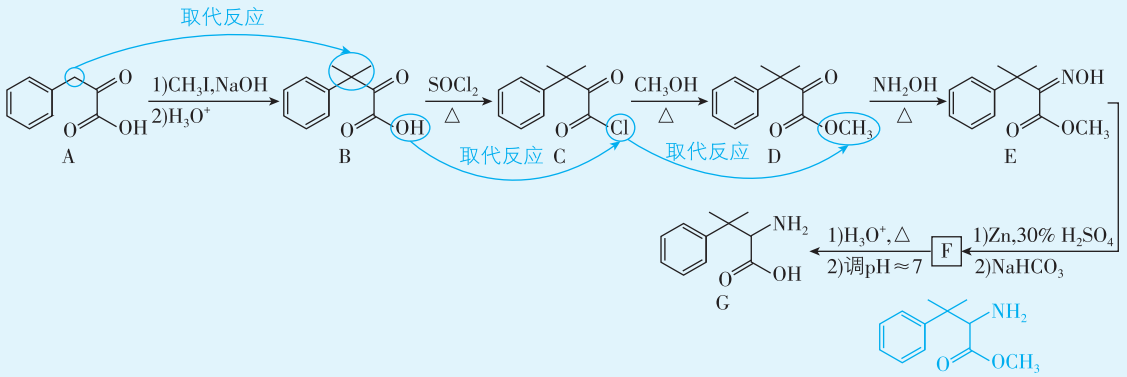
实战训练 3

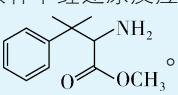
(1)酮羰基、羧基(2 分)　(2)取代反应(1 分)　(3)16(2 分)　(4)+HCl(2 分)

(5)(2 分)　(6)(2 分)　(2 分)　NH_2OH(2 分)

路线分析

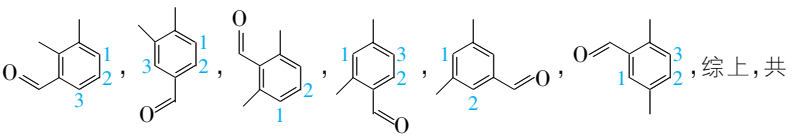
路线中大部分物质结构已知,着重关注结构变化的部分;F 的结构未知,可通过前后物质的结构及反应条件进行推断。

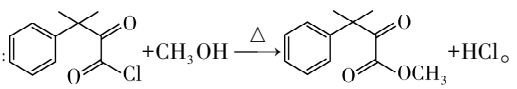


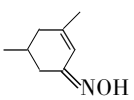
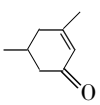
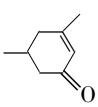
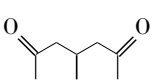
E→F→G:E 在 1)Zn、30% H_2SO_4 及 2)$NaHCO_3$ 条件下经还原反应转化为 F,F 经酸性水解后再调节 pH≈7 转化为 G,F→G 过程酯基发生水解反应转化为羧基,则 F 为。 ……第(5)问

【逐问解析】(1)由 A 结构可知,其官能团名称为羧基和(酮)羰基。

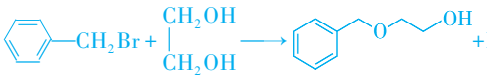
(2)B→C 的反应中,B 中羧基中的"—OH"被氯原子取代,该反应为取代反应。

(3)D 的分子式为 $C_{12}H_{14}O_3$,H 为 D 的同系物,且相对分子质量比 D 小 28,则 H 比 D 少 2 个"CH_2"基团,故 H 的分子式为 $C_{10}H_{10}O_3$,不饱和度为 6。根据条件②,H 的同分异构体在碱性条件下可水解,说明其含有酯基,同时酸化后的 2 种产物均能被银氨溶液氧化,说明酸化后的水解产物之一为甲酸,另一水解产物中含有—CHO,则 H 的同分异构体中含有—CHO 和—OOCH。结合条件①,可知 H 的同分异构体含有苯环,且苯环上的 4 个取代基包括 2 个—CH_3、1 个—CHO 和—OOCH,固定甲基的位置,再固定醛基找—OOCH 的位置(数字代表—OOCH 的位置):,综上,共 16 种同分异构体。

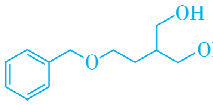
(4)由分析可知,C 发生取代反应生成 D:+HCl。

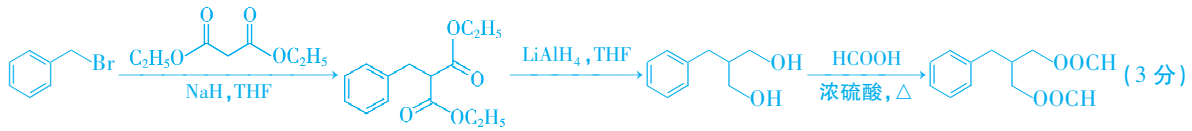
(6)通过逆合成分析法分析,根据题干给出的合成路线,D→E 过程引入了 C═N,可知可由和 NH_2OH 合成;由已知条件②可知,可由在 NaOH、加热条件下合成。

实战训练 4

(1) sp^2、sp^3(1 分)　(2) (2 分)　取代反应(1 分)

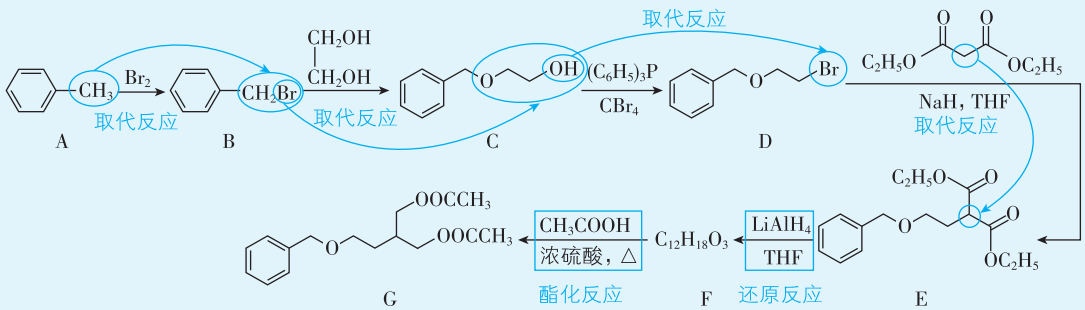
(3)酯基是强吸电子基团,这使得与两个酯基相连的亚甲基上的 C—H 键极性增强,导致 C—H 键易断裂(2 分)

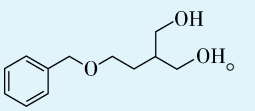
(4) (2 分)　醚键、酯基(1 分)　(5)9(2 分)

(6) (3 分)

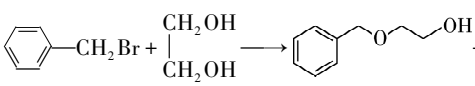
路线分析

流程中大部分物质的结构已知,可采用顺推法,重点关注变化的结构。



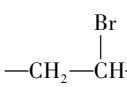
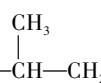
E→F:E 中含有酯基,在强还原剂 $LiAlH_4$ 和 THF 作用下酯基可以转化为羟基,结合 G 的结构简式可知 F 的结构简式为 。……第(4)问第一空

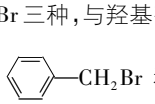
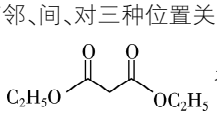
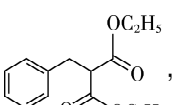
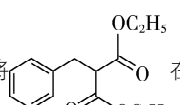
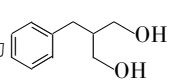
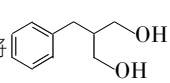
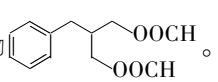
【逐问解析】(1)A 中存在苯环和甲基,苯环中 C 原子为 sp^2 杂化,甲基中 C 原子为 sp^3 杂化,故 A 分子中碳原子的杂化方式为 sp^2、sp^3。

(2)B 与 发生取代反应生成 C,反应的化学方程式为 ;根据 D 和 E 的结构差异可知,由 D 生成 E 的反应类型为取代反应。

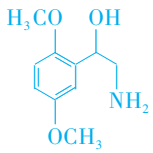
(3)丙二酸二乙酯中两个酯基中间连着一个亚甲基,酯基是强吸电子基团,这使得与两个酯基相连的亚甲基上的 C—H 键极性增强,导致 C—H 键易断裂,从而使 C* 上的 H 原子表现出较高的活性。

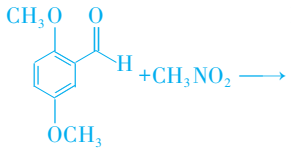
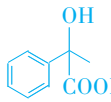
(4)根据 G 的结构简式可知其含有的官能团名称为醚键、酯基。

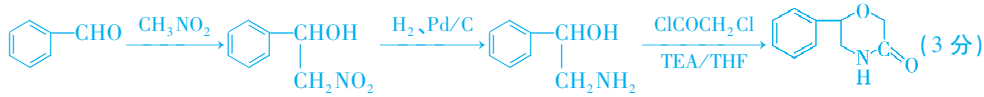
(5)由 D 的结构式可知,同分异构体中,除苯环外,还有 3 个 C、1 个 O 和 1 个 Br,不饱和度为 4,分析限定条件:①苯环上只有 2 个取代基,苯环的不饱和度为 4,则取代基中不饱和度为 0;②遇 $FeCl_3$ 溶液显色,说明苯环上连有—OH;③含有 1 个手性碳原子,则手性碳原子只能出现在苯环上除羟基外的另一取代基上,符合此条件的取代基有 、和 三种,与羟基有邻、间、对三种位置关系,则符合条件的 D 的同分异构体共有 3×3=9 种。

(6)参照题目中合成路线,将  和  在 NaH 和 THF 的作用下发生取代反应生成 ,再将  在 $LiAlH_4$ 和 THF 作用下转化为 ,最后将  与甲酸在浓硫酸催化作用下加热,发生酯化反应生成目标产物 。

实战训练 5

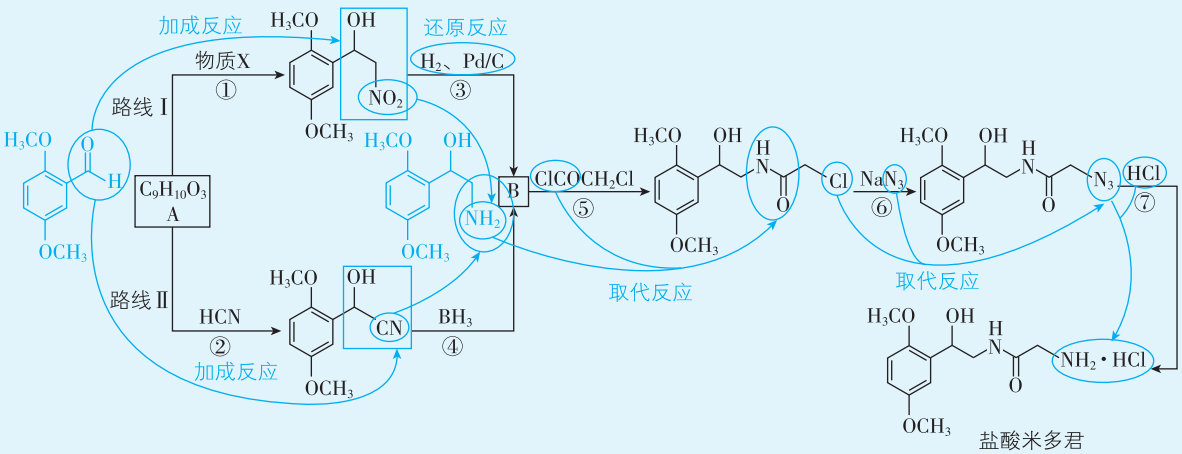
(1)羟基、醚键、酰胺基(2分)　(2)(2分)　①②(2分)

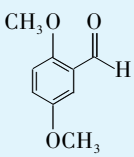
(3)(2分)　(4)13(2分)　(2分)

(5)(3分)

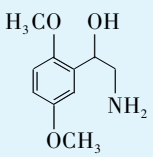
路线分析

本流程中部分物质结构未知,需借助前后物质结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。

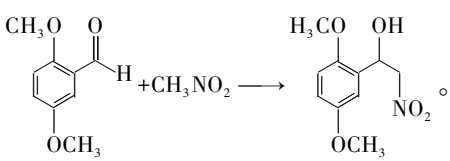


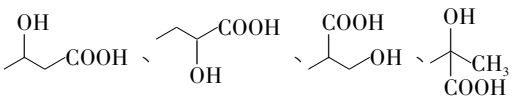
反应②:对比反应①和反应②的产物并结合 A 的分子式可知,反应②为 A 和 HCN 的加成反应,则 A 的结构简式为;由题给信息可知反应①的原子利用率为 100%,则反应①为加成反应,物质 X 为 CH_3NO_2。

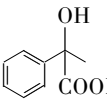
……第(2)问第二空

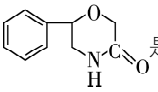
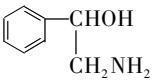
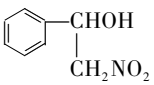
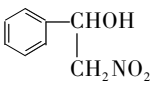
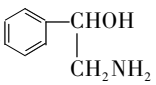
由反应③、④和⑤的反应试剂及反应⑤的产物,可推断出 B 的结构简式为。……第(2)问第一空

【逐问解析】(1)根据盐酸米多君分子的结构简式可知,其含氧官能团名称是羟基、醚键、酰胺基。

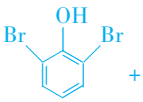
(3)反应①原子利用率为 100%,为加成反应,该反应的化学方程式为。

(4)A 的分子式为 $C_9H_{10}O_3$,不饱和度为 5,分析限定条件:①含有苯环结构(不饱和度为 4);②1 mol 该物质分别与足量 $NaHCO_3$ 溶液、金属钠反应生成 1 mol CO_2、1 mol H_2,说明结构中含有 1 个羧基(不饱和度为 1)和 1 个羟基,则还剩 2 个饱和 C;③含有手性碳原子。若苯环上有一个侧链,可能的情况有,共 4 种;若苯环上有两个侧链,分别为—COOH 和 、—OH 和 、—CH_3 和,均有邻、间、对三种位置关系,共 9 种,故

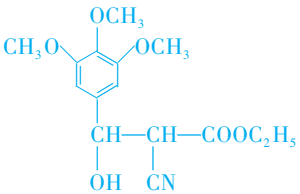
符合条件的同分异构体有 13 种；其中苯环上仅有 1 个支链且核磁共振氢谱中有 6 组峰的分子的结构简式为。

(5)结合题目已知信息可推断是由和 $ClCOCH_2Cl$ 发生类似反应⑤的反应生成的，由 A→B 的过程及路线Ⅰ比路线Ⅱ更安全、环保可知，“绿色化学”合成路线中应用苯甲醛和 CH_3NO_2(物质 X)发生加成反应生成，中的硝基被还原为氨基(类似反应③)生成。

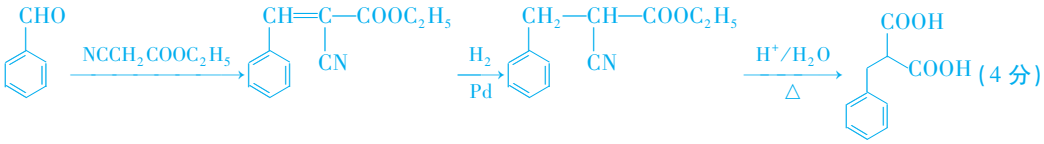
实战训练 6

(1)醛基、醚键(1 分)　加成反应(1 分)　(2)

(2 分)

(3)

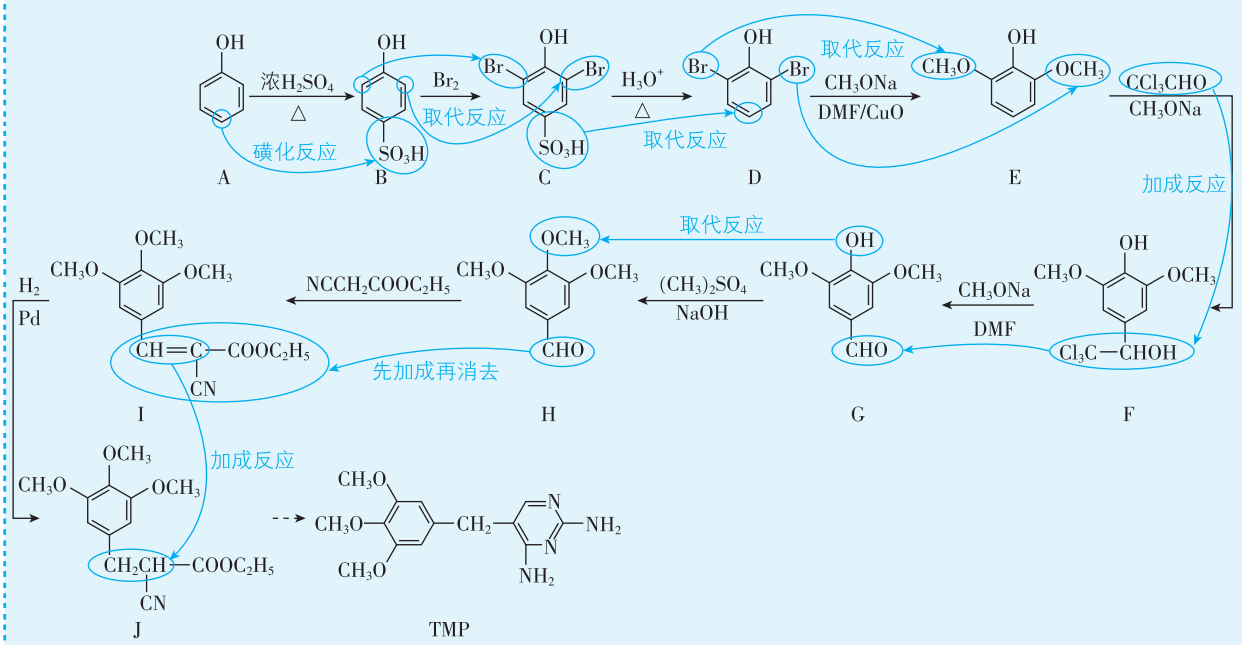
(2 分)　(4)引入磺酸基占据苯环上羟基的对位,防止羟基对位的 H 被 Br 取代(2 分)

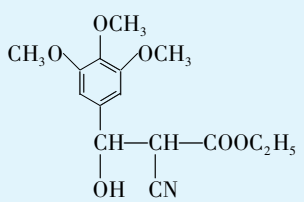
(5)5(2 分)　(6)

(4 分)

路线分析

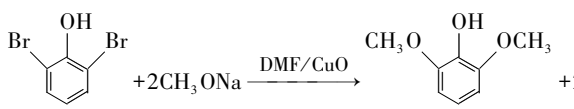
流程中所有物质的结构均已知,可采用顺推法,重点关注变化的结构。



H→I:H 中含醛基,$NCCH_2COOC_2H_5$ 中含有被酯基和氰基活化的 α-H,醛基先加成生成 X(

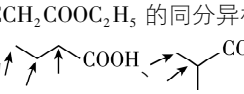
),羟基再消去生成 I。 …… 第(3)问

【逐问解析】(1)分析 H 的结构简式可知,H 分子中含有醚键和醛基。

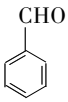
(2)D 与 CH_3ONa 发生取代反应生成 E,化学方程式为

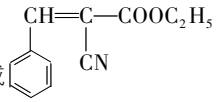
。

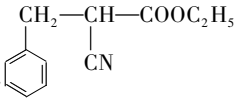
(4)A→B 在苯环上羟基的对位引入磺酸基,C→D 苯环上脱去磺酸基,可知 A→B 的作用是引入磺酸基占据苯环上羟基的对位,防止苯环上羟基对位的 H 被 Br 取代。

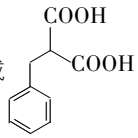
(5)$NCCH_2COOC_2H_5$ 的同分异构体中,含有—CN 且能与 $NaHCO_3$ 溶液反应放出 CO_2 气体,说明同时含有—COOH,故同分异构体为

(箭头指向—CN 的位置),共有 5 种。

(6)参考题给合成路线中 H→I→J，

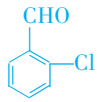
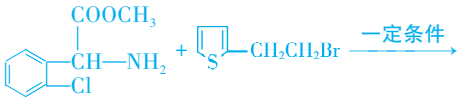
与 $NCCH_2COOC_2H_5$ 先发生加成反应后发生消去反应生成

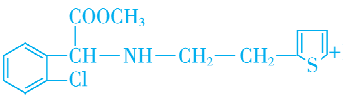
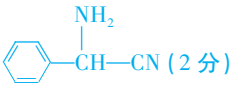
，再与氢气加成生成

，最后在酸性条件下水解生成

。

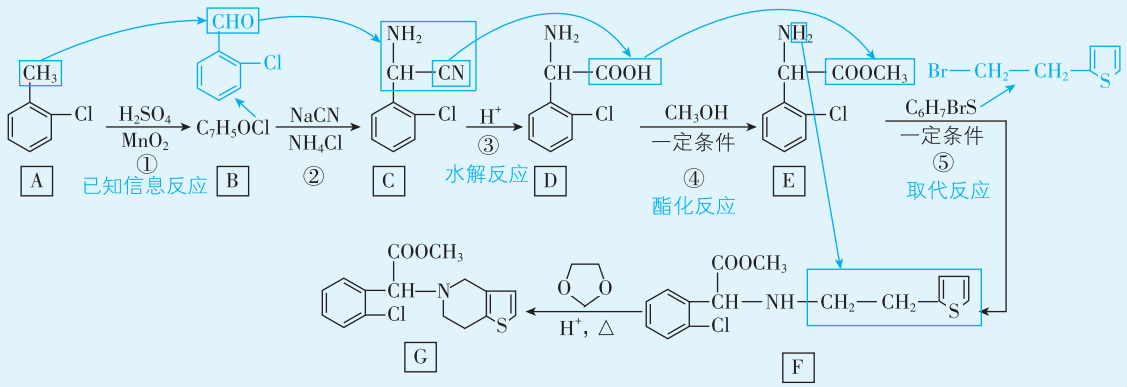
实战训练 7

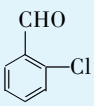
(1)羧基、氨基(2 分)　(2)(2 分)　取代(或酯化,2 分)　(3)

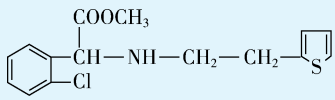
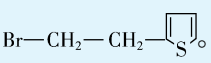
+HBr(2 分)　(4)10(2 分)　(5)(2 分)　 (2 分)

路线分析

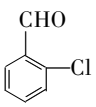
流程中大部分有机物的结构已知,可采用顺推法,重点关注变化的结构。

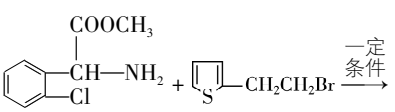


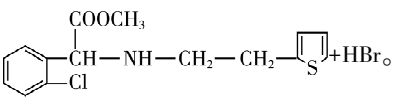
A→B:由已知信息可知,在硫酸和二氧化锰的作用下,与苯环相连的甲基被氧化成醛基,其他取代基不变,则推得 B 的结构简式为;

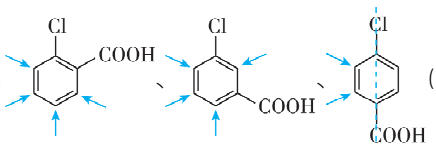
E→F:流程图中 E 与 C_6H_7BrS 反应生成 F(),倒推得 C_6H_7BrS 的结构为。

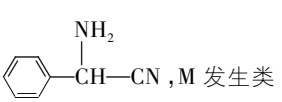
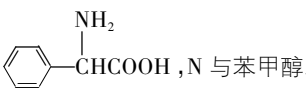
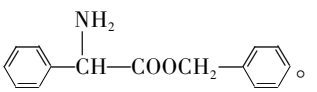
【逐问解析】(1)由题干合成路线中 D 的结构简式可知,D 中的官能团有碳氯键、氨基、羧基。

(2)由分析可得 B 的结构简式为;根据 E 的结构简式,可以推得 D 与甲醇发生了取代反应(酯化反应)。

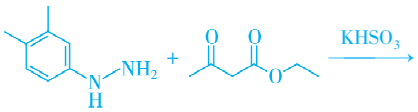
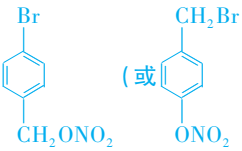
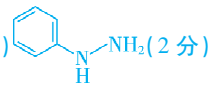
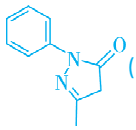
(3)由分析可知,C_6H_7BrS 的结构简式为 ,故 E→F 的化学方程式为

+HBr。

(4)根据限定条件可知,满足条件的 D 的同分异构体中含有苯环,且苯环上含有三个不同取代基,其中能与 $NaHCO_3$ 溶液反应放出气体的官能团为羧基;含氨基但不与苯环直接相连,则含有—CH_2NH_2,此外还有—Cl,用"定二移一"法将三个取代基按一定顺序排列:(箭头代表—CH_2NH_2 的位置),共 10 种同分异构体。

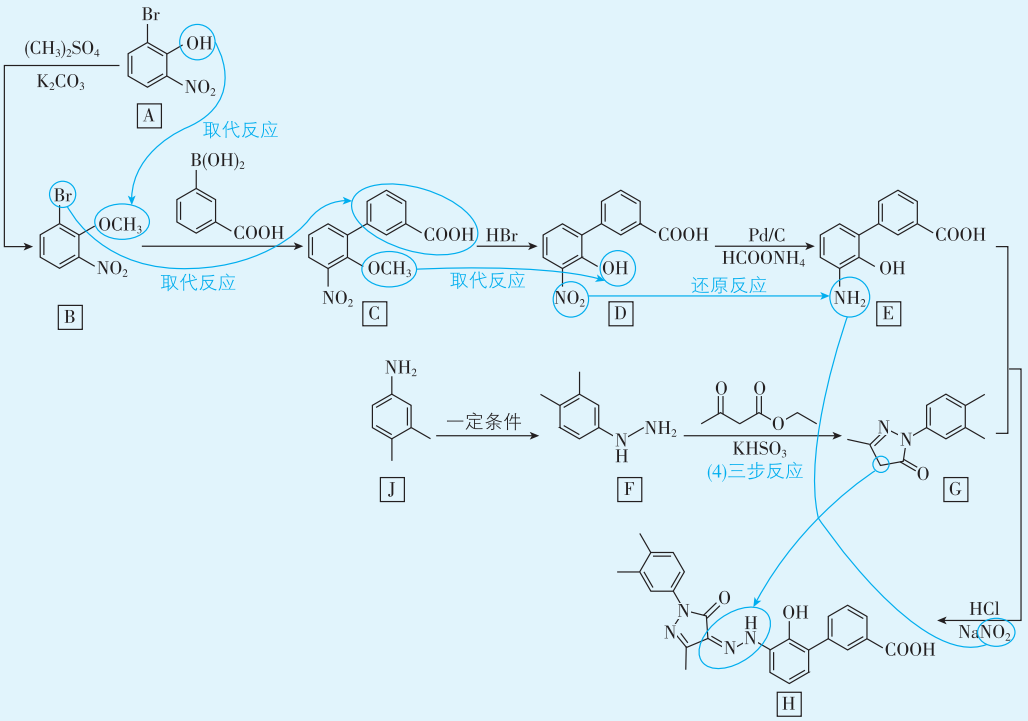
(5)苯甲醇发生催化氧化反应生成苯甲醛,苯甲醛发生类似 B→C 的反应生成的 M 的结构简式为,M 发生类似 C→D 的水解反应生成 N,N 的结构简式为,N 与苯甲醇发生酯化反应生成。

实战训练 8

(1)酰胺基(2 分)　(2)保护(酚)羟基(2 分)　(3)还原反应(2 分)　(4)(2 分)　(5)(或,2 分)　(6)(2 分)　(2 分)

路线分析

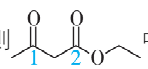
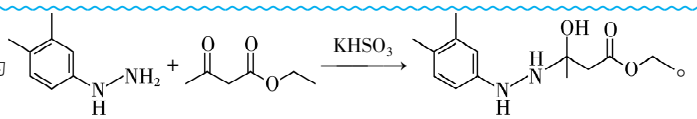
流程中所有物质的结构均已知,可采用顺推法,重点关注变化的结构。

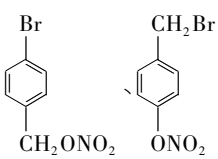


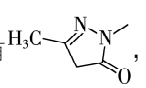
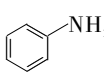
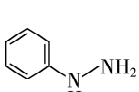
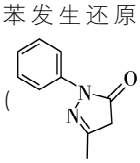
【逐问解析】(1)由 H 的结构简式可知,H 中含有的含氧官能团除羟基、羧基外还有酰胺基。

(2)A→B:消耗—OH、C→D:重新形成—OH,则 A→B 和 C→D 的目的为保护(酚)羟基。

(3)D 中硝基发生还原反应转化成氨基生成 E。

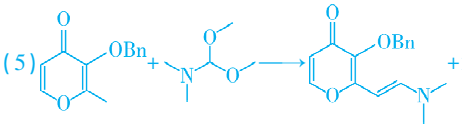
(4)F→G 转化可能分三步:①F 分子内的氨基与乙酰乙酸乙酯加成;②加成产物发生消去反应生成碳氮双键;③消去产物发生分子内取代反应生成 G,推电子效应:$-OC_2H_5>-CH_3$,则中 1 号碳原子正电性更强,氨基中的 N 显负电性,故氨基中的 N 优先进攻 1 号 C,即第①步反应的化学方程式为。

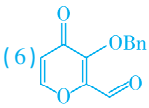
(5)B 的同分异构体满足下列条件:①含苯环;③含$-ONO_2$;②核磁共振氢谱有 3 组峰,峰面积比为 1∶1∶1,则结构对称,为苯环的对位取代,符合条件的结构简式为。

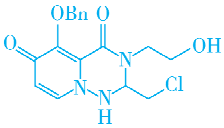
(6)根据反应条件,M 能和 $CH_3COCH_2COOCH_2CH_3$ 发生类似 F→G 的反应,则 M 中含有—$NHNH_2$、N 中含有,N 能与 I 发生类似 E+G→H 的反应生成 L,则 I 中含有—NH_2,所以 L 的合成过程为硝基苯发生还原反应生成 I(),I 发生类似 J→F 的反应得到 M(),M 发生类似 F→G 的反应得到 N()。

实战训练 9

(1)(酮)羰基、酰胺基(2 分)　(2)2-氨基乙醇(1 分)　(3)取代反应(1 分)　(4)c(2 分)

(5)

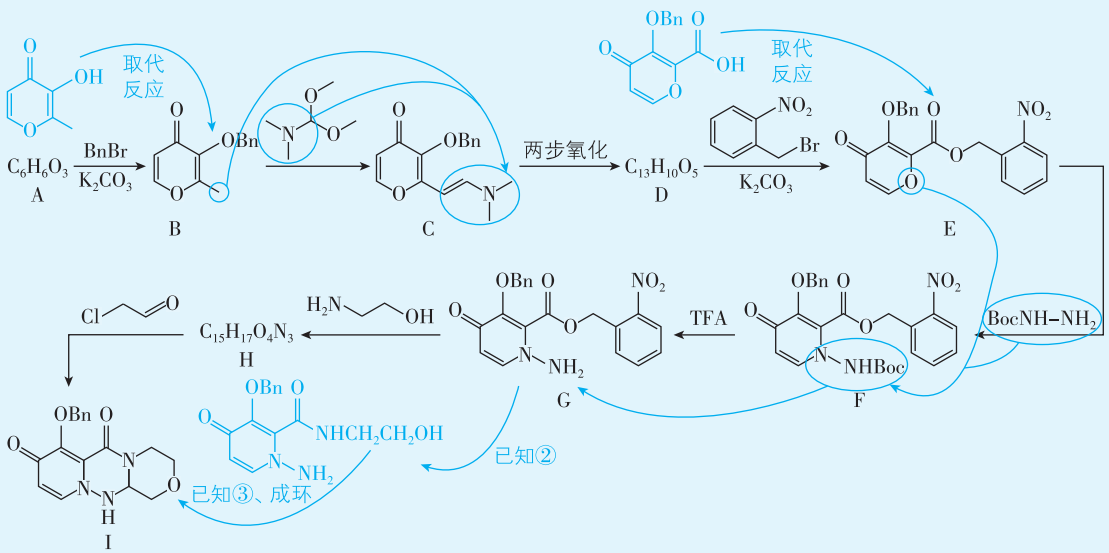
(6)

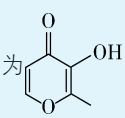
(2 分)　(7)15(2 分)　(8)

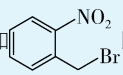
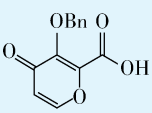
(2 分)

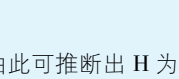
路线分析

路线中部分结构未知,需要结合反应条件、前后物质结构及分子式等信息进行推断。

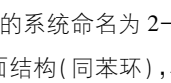


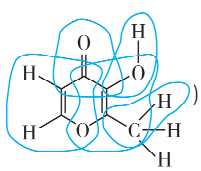
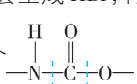
A→B:根据 B、BnBr 的结构以及 A 的分子式,可判断发生的反应为取代反应,A 为; ····· 第(3)问

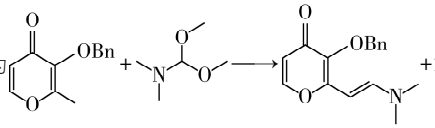
D→E:根据 E 的结构和以及 D 的分子式,可判断发生的反应为取代反应,D 为;

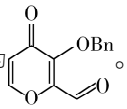
G→H:G 与的反应与已知②相同,由此可推断出 H 为 。

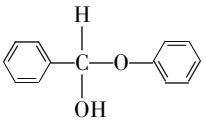
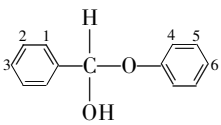
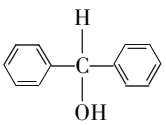
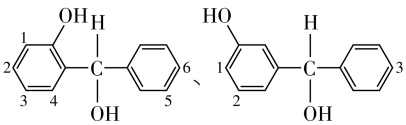
【逐问解析】(1)I 中含氧官能团的名称为醚键、(酮)羰基和酰胺基。

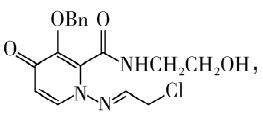
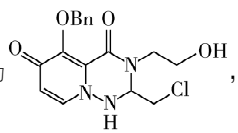
(2)母体官能团优先顺序:羟基>氨基,故的系统命名为 2-氨基乙醇。

(4)根据 A 的结构,六元环上形成 π-共轭体系,为平面结构(同苯环),与环直接相连的原子在该平面上,共有 11 个,单键可以旋转,可知有机物 A 中最多有 13 个原子共面(),a 错误; 的核磁共振氢谱共有 3 组峰,且峰面积之比为 6∶1∶6,b 错误;D→E 的过程中会生成 HBr,利用 K_2CO_3 的碱性与 HBr 反应,促进反应正向进行,c 正确;F(结合已知①中 Boc 的结构)中含有 1 个酯基和 1 个,故 1 mol F 最多消耗 3 mol NaOH,d 错误。

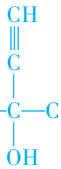
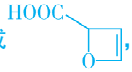
(5)根据原子守恒,B→C 的化学方程式为+2CH_3OH。

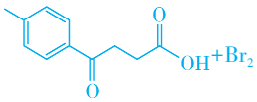
(6)C→D 的第一步氧化产物的分子式为 $C_{13}H_{10}O_4$,比 D 少了 1 个氧原子,结合 D 结构,可知第一步氧化产物中含醛基,结构简式为。

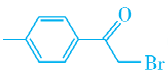
(7)B 分子式为 $C_{13}H_{12}O_3$,不饱和度为 8,B 的同分异构体含有两个苯环,恰好满足该不饱和度,剩余 1 个饱和碳原子为手性碳原子,则必须有一个羟基连在手性碳原子上,且红外光谱显示不含—O—O—,则另外两个氧可以是一个醚键、一个羟基,也可以是两个羟基,分情况讨论:若是有 1 个醚键、1 个羟基,则母体结构为,两个苯环上共有 6 种等效氢,如图,则羟基有 6 种位置;若是含有 2 个羟基,则母体为,采用定一移一法(先确定一个羟基位置,另一个羟基位置用数字表示):,共计 6+6+3=15 种。

(8)根据已知③,可知由 H 到中间体 1 发生的是$—NH_2$ 与—CHO 的加成、消去反应,中间体 1 为,中间体 2 含有 2 个六元环,则中间体 1 发生分子内加成反应得到中间体 2,故中间体 2 为,中间体 2 发生取代反应得到 I。

实战训练 10

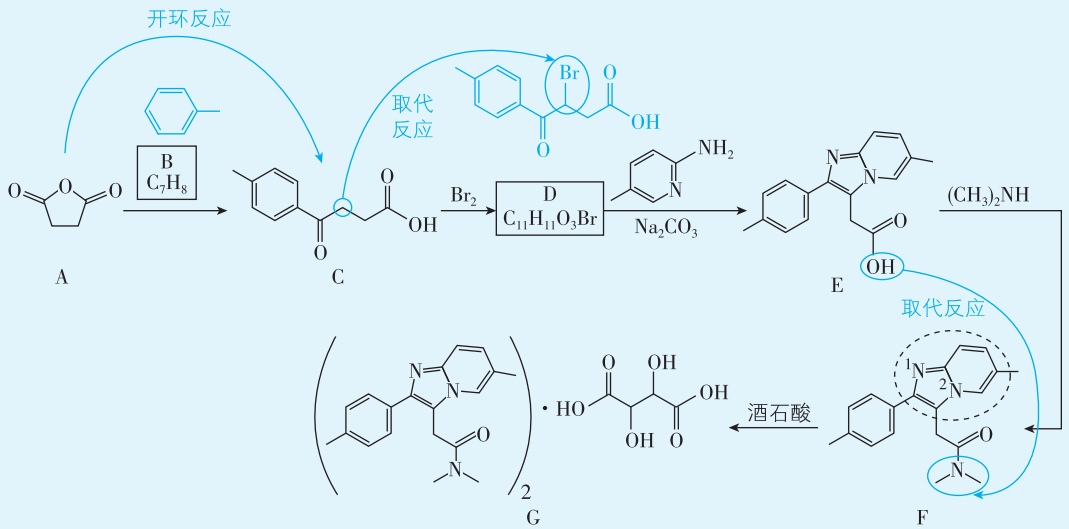
(1) (2分)　(2)(酮)羰基、羧基(2分)　(3) (或 ,合理即可,2分)

(4) (2分)　(5)1(2分)

(6)① (2分)　②同:都有两组峰且峰面积之比均为6∶1;异:峰的位置(或化学位移)不同(2分)

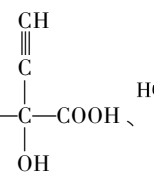
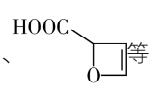
路线分析

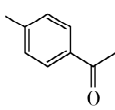
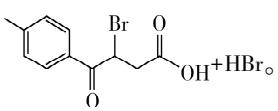
路线中 B、D 结构未知,但前后结构及反应条件均已知,通过前后物质的结构变化及题给条件,可以推出 B、D 结构。



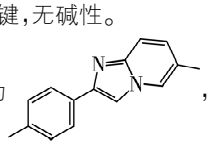
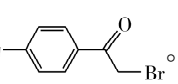
A→C:根据 A、C 的结构及 B 的分子式,能够判断出 A 发生了开环反应,得出 B 的结构简式为 。 …… **第(1)问**

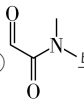
【逐问解析】(2)C 中官能团的名称为(酮)羰基、羧基。

(3)A 的分子式为 $C_4H_4O_3$,不饱和度为 3,其同分异构体可与 $NaHCO_3$ 溶液反应,说明含有羧基,则剩余 3 个 C、1 个 O 和 2 个不饱和度,且含有手性碳原子,则其结构简式可为 、等。

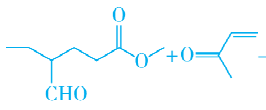
(4)C→D 发生取代反应,(酮)羰基邻位碳上的氢原子被溴原子取代,化学方程式为  。

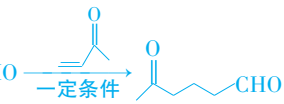
(5)碱性来源于 N 不参与形成大 π 键、裸露在外的孤电子对,孤电子对越容易结合氢离子,碱性越强,因为所有原子共平面,所以两个 N 都是 sp^2 杂化,但 1 号 N 形成了 2 个 σ 键,1 个电子参与形成大 π 键,存在 1 个未参与形成大 π 键的孤电子对,具有碱性;2 号 N 形成了 3 个 σ 键,剩余的 1 个孤电子对参与形成大 π 键,无碱性。

(6)①采用逆推法,Y→Z 发生加成反应,由 Z 的结构可知 Y 的结构为 ,X 的分子式为 C_9H_9OBr,结合合成路线中 D→E 的反应机理,可知 X 为 。

②  与$(CH_3)_2NH$都含有两种等效氢且个数比均为6∶1，则核磁共振氢谱图均为2组峰且峰面积之比均为6∶1，但峰的位置(或化学位移)不同。

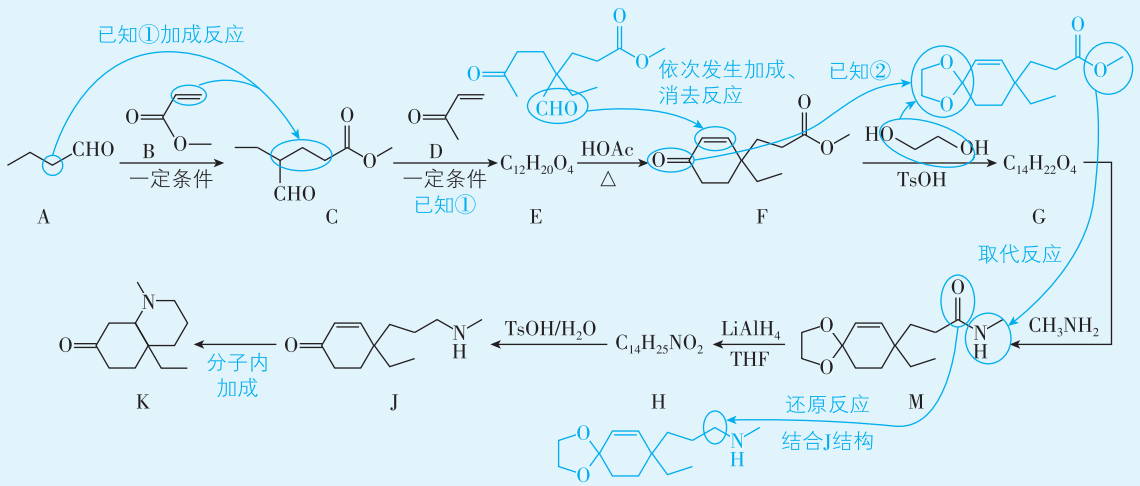
实战训练 11

(1)丁醛(正丁醛)(1 分)　醚键、酰胺基(2 分)　(2)(2 分)　加成反应(1 分)　(3) (2 分)　(4)6(2 分)　2(2 分)

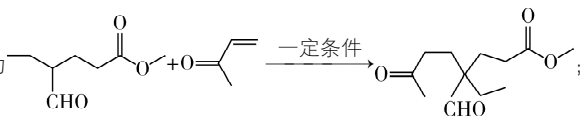
(5)$CH_2{=}CH_2 \xrightarrow[一定条件]{H_2O} CH_3CH_2OH \xrightarrow[Cu/\triangle]{O_2} CH_3CHO$ (3 分)

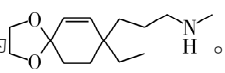
路线分析

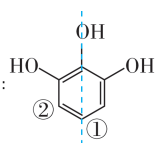
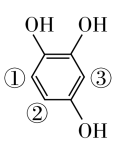
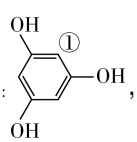
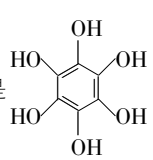
该路线中有部分物质结构未知,观察 C→E、F→G 的反应物及反应条件可知,发生的反应与已知信息提供的反应原理一致,可推断 E、G 的结构;H 的结构可通过 $LiAlH_4$(强还原剂)及 M 的结构进行推断。

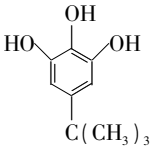
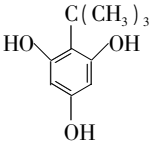


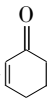
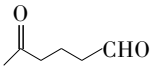
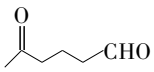
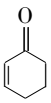
【逐问解析】(1)A 的结构简式为 $CH_3CH_2CH_2CHO$,主链含 4 个碳原子,官能团为醛基,因此名称为丁醛(写正丁醛也可);观察 M 的结构,含有的含氧官能团为醚键、酰胺基。

(2)根据已知①,碳碳双键与醛的 α-H 发生加成反应。C 中醛基邻位 C 上含有 H(α-H),D 含碳碳双键,二者发生加成反应生成 E,结合 F 的结构,可知反应的化学方程式为;J 发生分子内的加成反应,形成含氮杂环得到 K。

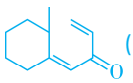
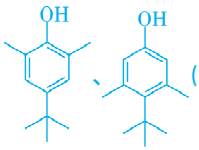
(3)结合 J 的结构可知,$LiAlH_4$ 将酰胺基中的羰基还原为亚甲基,可知 M 中的—$CONHCH_3$ 被还原为—CH_2NHCH_3,因此 H 的结构简式为。

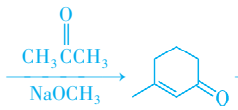
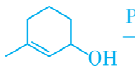
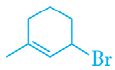
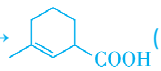
(4)F 的同系物 N 比 F 的相对分子质量少 28,说明少 2 个 CH_2 原子团,N 的分子式为 $C_{10}H_{14}O_3$,不饱和度为 4。根据条件可知 N 的同分异构体中仅含有—OH、—$C(CH_3)_3$ 和苯环结构(用掉 4 个不饱和度),故应该含有 3 个酚羟基,如果 3 个酚羟基相邻,—$C(CH_3)_3$ 有 2 种位置异构(如数字标注,下同):;如果有 2 个酚羟基相邻,—$C(CH_3)_3$ 有 3 种位置异构:;如果 3 个酚羟基处于间位,—$C(CH_3)_3$ 有 1 种位置:,所以符合条件的同分异构体有 6 种(另解:3 个—OH 和 1 个—$C(CH_3)_3$ 连接在苯环上可看作是中 3 个—OH 分别被 2 个—H 和 1 个—$C(CH_3)_3$ 的取代,即"AAB"

三取代模型，有 6 种）。核磁共振氢谱显示为 4 组峰说明苯环上有对称轴，符合的结构为  、  ，有 2 种。

（5）以乙烯和 为原料制备  ，首先利用乙烯制备乙醛，然后通过已知①，乙醛与 反应生成  ，最后  发生 E→F 的反应得到  ，具体合成路线见答案。

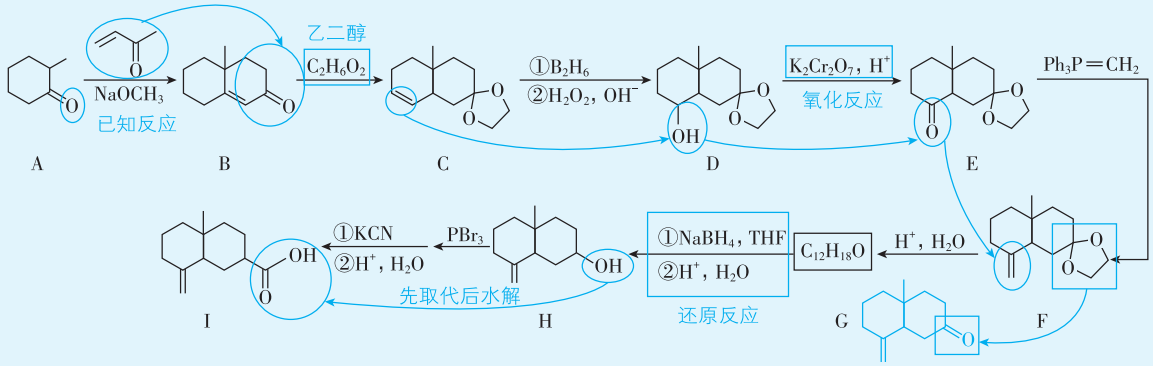
实战训练 12

(1)醚键和(酮)羰基(2 分)　(2)化合物 D 相对分子质量较大,且结构中含有羟基,可形成分子间氢键,分子间作用力较大,沸点较高(2 分)　(3)(2 分)　(4)(2 分)

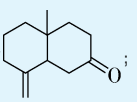
(5) $CH_3OH \xrightarrow[\triangle]{Cu、O_2} HCHO \xrightarrow[NaOCH_3]{CH_3CCH_3} CH_2{=}CHCCH_3$  $\xrightarrow[②H^+,H_2O]{①NaBH_4,THF}$  $\xrightarrow{PBr_3}$  $\xrightarrow[②H^+,H_2O]{①KCN}$ (4 分)

路线分析

路线中大部分物质的结构已知,可采用正推法推出物质 G 的结构。分析每步的反应,重点关注变化的结构部位。



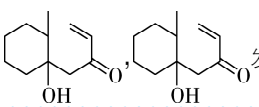
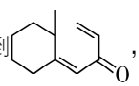
A→B:A 和 先发生已知信息中的羟醛缩合反应,再发生碳碳双键的加成反应生成 B;

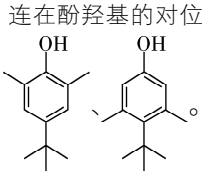
F→G→H:F 在酸性条件下水解得到 G,G 发生还原反应生成 H,结合 G 的分子式和 F、H 的结构知,G 为;

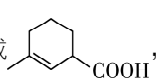
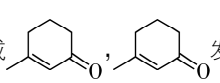
H→I:在 PBr_3 的作用下,H 中羟基被—Br 取代,然后—CN 取代—Br 得到腈,最后经过水解生成羧酸[反应机理:$R{-}OH \xrightarrow{PX_3} R{-}X \xrightarrow{CN^-} R{-}CN \xrightarrow[H_2O]{H^+} R{-}COOH$(R 代表烃基,X 代表 I、Br……)]。

【逐问解析】(1)E 中两种含氧官能团分别为醚键和(酮)羰基。

(2)化合物 D 中含有羟基而化合物 C 中不含羟基,D 可形成分子间氢键,且 D 的相对分子质量大于 C,所以化合物 D 的分子间作用力更大,沸点高于化合物 C。

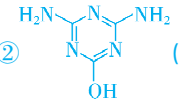
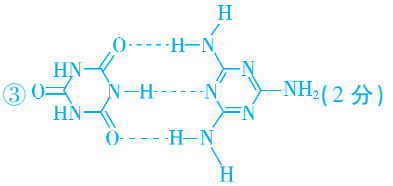
(3)A→B 发生羟醛缩合反应(先加成再消去)及碳碳双键的加成反应,过程中涉及 A 中的(酮)羰基和 发生加成反应得到发生消去反应得到,该有机物右上方的碳碳双键发生分子内加成反应即可得到 B。

(4)G 的分子式为 $C_{12}H_{18}O$,不饱和度为 4,其同分异构体满足条件:①遇 $FeCl_3$ 溶液显色,说明含有 1 个苯环(不饱和度为 4)及 1 个酚羟基,则其他结构均饱和;②核磁共振氢谱表明,分子中有 4 种不同化学环境的氢原子,其中酚羟基上有一种氢原子,剩余 6 个饱和碳原子最多有三种氢原子,则首先考虑—$C(CH_3)_3$ 连在酚羟基的对位,剩余两个饱和 C 形成两个甲基,连在苯环的对称位置上,可得两种结构。综上分析,符合题意的结构为。

(5)以丙酮和甲醇为原料合成,需先将甲醇氧化为甲醛,甲醛和丙酮发生羟醛缩合反应生成 $CH_2{=}CHCOCH_3$,$CH_2{=}CHCOCH_3$ 再和丙酮发生类似 A→B 的反应生成发生类似 G→I 的一系列反应即可得到目标产物,具体合成路线见答案。

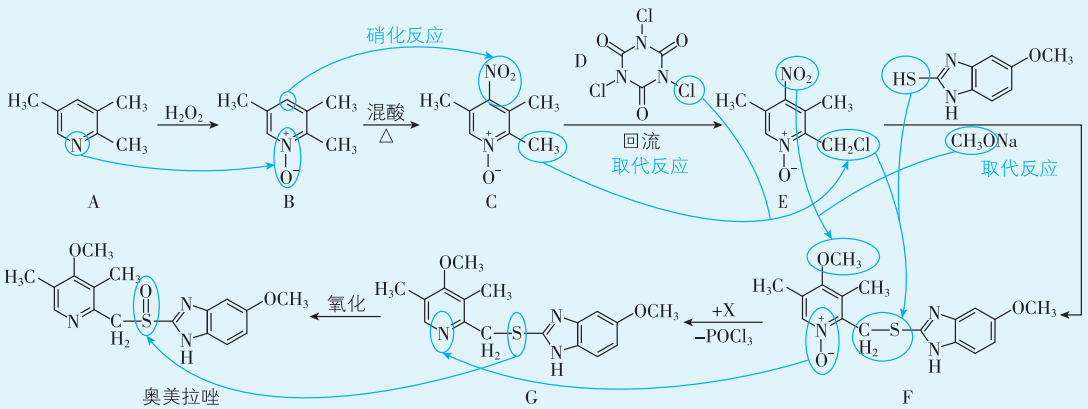
实战训练 13

(1)氧化反应(1 分)　浓硫酸、浓硝酸(1 分)　(2)中和产生的 HCl(2 分)　(3)PCl_3(2 分)

(4) (2 分)　(5)①sp^2(2 分)　②(2 分)　③(2 分)

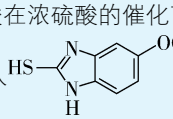
路线分析

流程中大部分物质的结构均已知,可采用正推法分析反应机理,重点关注变化的结构部位。

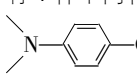


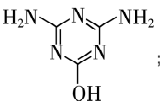
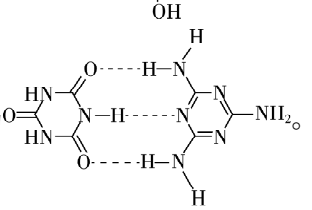
A→B:A 被 H_2O_2 氧化生成 B,即发生氧化反应。 …… **第(1)问第一空**

B→C:B 和浓硝酸在浓硫酸的催化下发生取代反应得到 C,即混酸为浓硝酸与浓硫酸。 …… **第(1)问第二空**

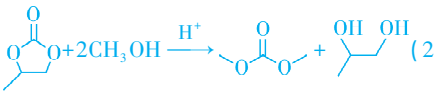
E→F:向 E 中加入、CH_3ONa, 可以与 E 中的—Cl 发生取代反应,同时生成 HCl;CH_3ONa 可以与 E 发生取代反应将—NO_2 取代为—OCH_3,且 CH_3ONa 能消耗反应生成的 HCl 促进反应进行。 …… **第(2)问**

F→G:F 与试剂 X 按等物质的量反应生成 G 和 $POCl_3$,结合 G 的结构可知 F 中脱去 O,则 X 为 PCl_3。 …… **第(3)问**

【逐问解析】(4)B 的分子式为 $C_8H_{11}ON$,不饱和度为 4,其同分异构体满足条件:①能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应,说明分子中含有苯环(不饱和度为 4)及酚羟基;②含有苯环且苯环上只有两个取代基,已确定一个取代基是酚羟基,则剩余原子构成另一个取代基;③核磁共振氢谱中显示四组峰且峰面积比为 6∶2∶2∶1,说明分子中含有 4 种不同化学环境的氢原子,且个数比为 6∶2∶2∶1,推断分子结构对称且含 2 个化学环境相同的甲基,符合条件的结构为。

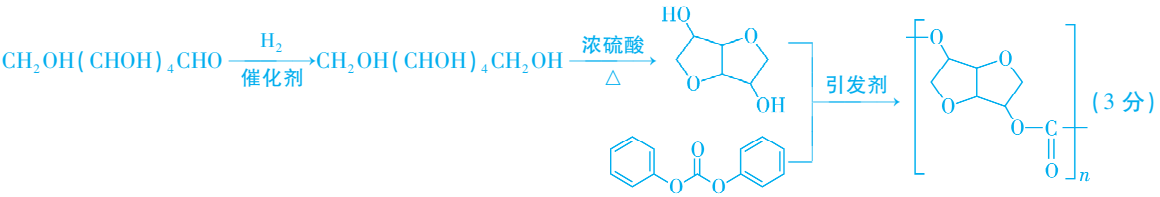
(5)H 先后经历 3 次氨加成-脱水消去过程最终生成 J。①H 和 J 分子中所有原子共平面,则 J 中 N 原子的杂化方式为 sp^2 杂化;②由 H→J 的合成路线结合中间产物 I 具有 结构可知,I 的结构简式为;③根据题图三重氢键“互补配对”可知,一分子 H 与一分子 J 通过三重氢键结合形成的复合物结构为。

实战训练 14

(1)取代反应(1分)　(2)(2分)　(3)异丙苯(1分)　O_2(1分)

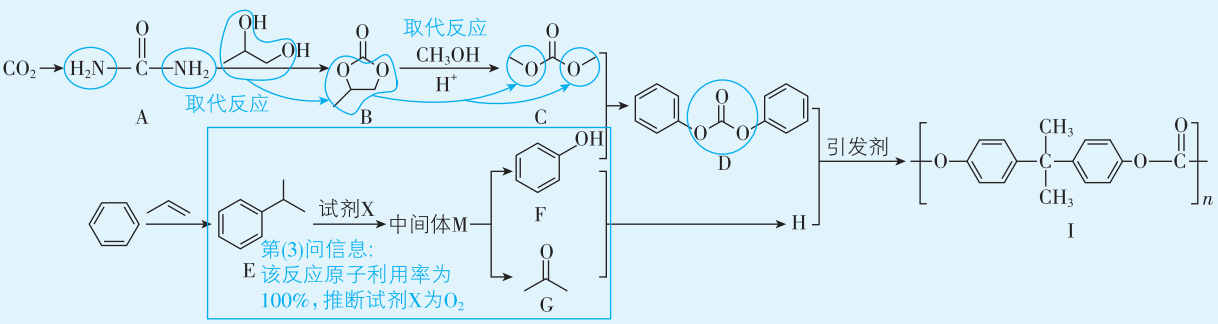
(4)①J分子中的疏水基团更大,导致其水溶性不如$HSCH_2COOH$的水溶性好(2分)　②$^+H_2SCH_2COOH$能溶于有机相,电负性:O>S,电子云密度:O>S,J结合H^+的能力更强,使得$^+H_2SCH_2COOH$中H^+能被传递到J的醇羟基氧上(2分)

(5) (2分)　(6)$CH_3CHOHCOOH$(2分)

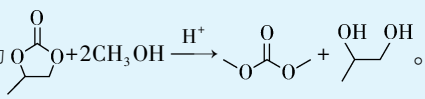
(7)(3分)

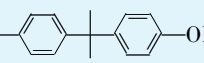
路线分析

本流程中部分物质的结构未知,需借助题干信息或者前后物质的结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。



A→B:A与 发生取代反应生成B和NH_3。……第(1)问

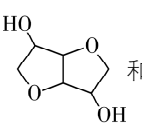
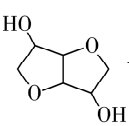
B→C:B和甲醇发生的取代反应为。……第(2)问

D+H→I:由第(5)问信息知D和H通过酯交换缩聚法合成I,结合F、G、D、I的结构简式可知H为F和G生成的含羟基的物质,H的结构简式为。……第(5)问

【逐问解析】(3)根据E的结构简式知,E为异丙苯;由路线分析可知,试剂X为O_2。

(4)①$HSCH_2COOH$和J分子中均有亲水基团,但是J分子中的疏水基团更大,导致J的水溶性不如$HSCH_2COOH$的水溶性好。②$^+H_2SCH_2COOH$能溶于有机相,电负性:O>S,电子云密度:O>S,J结合H^+的能力更强,H^+能被传递到J的醇羟基氧上。

(6)C的分子式为$C_3H_6O_3$,不饱和度为1,其一种同分异构体同时满足:①可与$NaHCO_3$溶液反应,即含有羧基(不饱和度为1);②核磁共振氢谱中有4组峰,即分子中含有4种不同化学环境的氢,且其中1种氢的原子数目较大;③含有手性碳原子,则先写出手性碳原子并连接羧基,然后补充手性碳原子上的其他原子或基团,则符合条件的同分异构体的结构简式为$CH_3CHOHCOOH$。

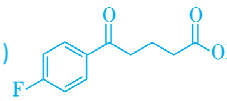
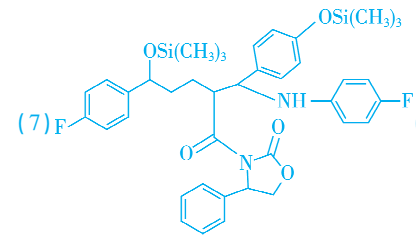
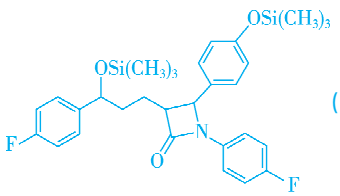
(7)结合目标产物结构,再结合D+H→I的机理可知目标产物应由和D通过酯交换缩聚法合成,可由$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH$在浓硫酸和加热条件下发生成环反应得到,该六元醇可由葡萄糖和氢气加成(将醛基转化为羟基)制得,具体合成路线见答案。

实战训练 15

(1)羟基、氟原子(或碳氟键)、酰胺基(1分)　(2)$CH_3CH_2OH+CH_3COOH \underset{\triangle}{\overset{\text{浓硫酸}}{\rightleftharpoons}} CH_3COOCH_2CH_3+H_2O$(2分)

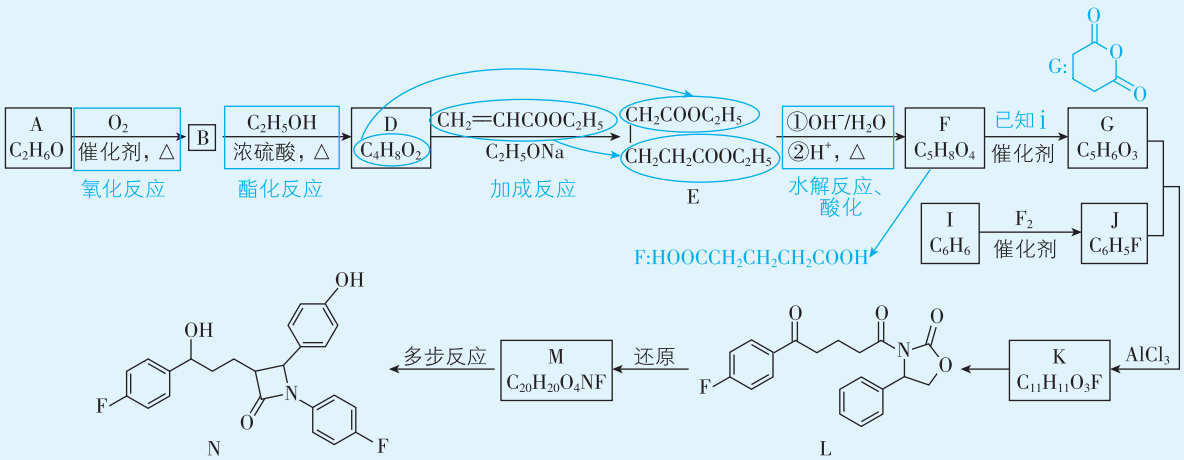
(3)酯基是强吸电子基团,使得与酯基相连的甲基上的C—H的极性增强(2分)

(4)$HOOC(CH_2)_3COOCO(CH_2)_3COOH$(合理即可,2分)　(5)取代反应(2分)

(6)(2分)　(7)(2分)　(2分)

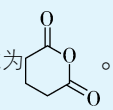
路线分析

已知起始物质A的分子式和中间产物E、L的结构简式,采用正、逆向结合思维推断合成路线中有机物的结构。



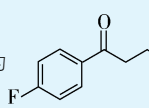
A→B→D→E:D与$CH_2=CHCOOC_2H_5$在乙醇钠存在的条件下发生加成反应生成E,结合D的分子式可知D的结构简式为$CH_3COOCH_2CH_3$;B与乙醇在浓硫酸、加热条件下生成D,可知B为CH_3COOH;A与氧气在催化剂、加热条件下生成B,结合A的分子式可知A的结构简式为CH_3CH_2OH。

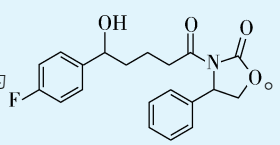
E→F:E在碱性条件下发生水解反应,再经酸化生成F($HOOCCH_2CH_2CH_2COOH$)。

F→G:由已知ⅰ并结合G的分子式可推知G的结构简式为。

I→J:由L的结构结合I的分子式,可推知I的结构简式为 ,I与氟单质发生取代反应生成J,J的结构简式为 。

……第(5)问

G+J→K:G与J在氯化铝的作用下生成K,结合L的结构知,K的结构简式为。……第(6)问

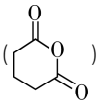
L→M:L发生还原反应生成M,结合N的结构和M、L($C_{20}H_{18}O_4NF$)的分子式可知M为。

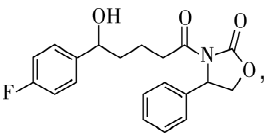
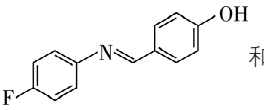
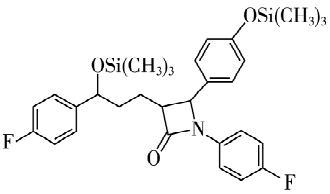
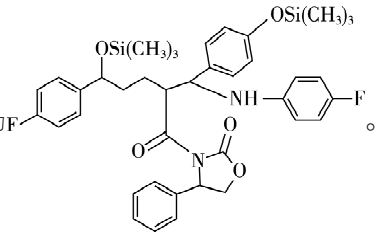
【逐问解析】(1)观察N分子的结构知,其官能团的名称是羟基、氟原子(或碳氟键)、酰胺基。

(2)B(CH_3COOH)与乙醇在浓硫酸、加热条件下反应生成$CH_3COOC_2H_5$与水,其化学方程式为$CH_3CH_2OH+CH_3COOH \underset{\triangle}{\overset{\text{浓硫酸}}{\rightleftharpoons}} CH_3COOC_2H_5+H_2O$。

(3)D为$CH_3COOC_2H_5$,其中来自B分子的C—H键在连接羰基的甲基上,则D分子中来自B分子的C—H键的极性强,易断

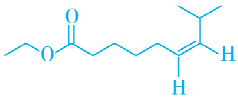
裂的原因为酯基是强吸电子基团，使得与酯基相连的甲基上的 C—H 键的极性增强。

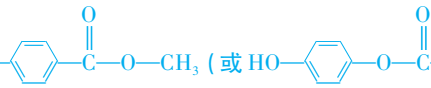
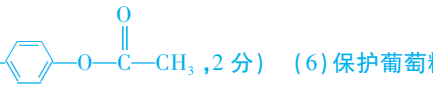
(4) F 为 $HOOCCH_2CH_2CH_2COOH$，发生已知 ⅰ 反应，分子内脱水生成六元环状化合物 G()，副产物可能是分子间脱水生成的 $HOOC(CH_2)_3COOCO(CH_2)_3COOH$ 等(合理即可)。

(7) 由路线分析可知，M 为，根据已知 ⅱ，M、和 $(CH_3)_3SiCl$ 在一定条件下反应生成 Q，Q 发生成环反应生成 R，R 在硫酸作用下—$Si(CH_3)_3$ 替换为 H 原子生成 N，结合 N 的结构，可知 R 为；根据成环后结构，可知 Q 为。

实战训练 16

(1)6-溴-1-己醇(1 分)　(2) (2 分)

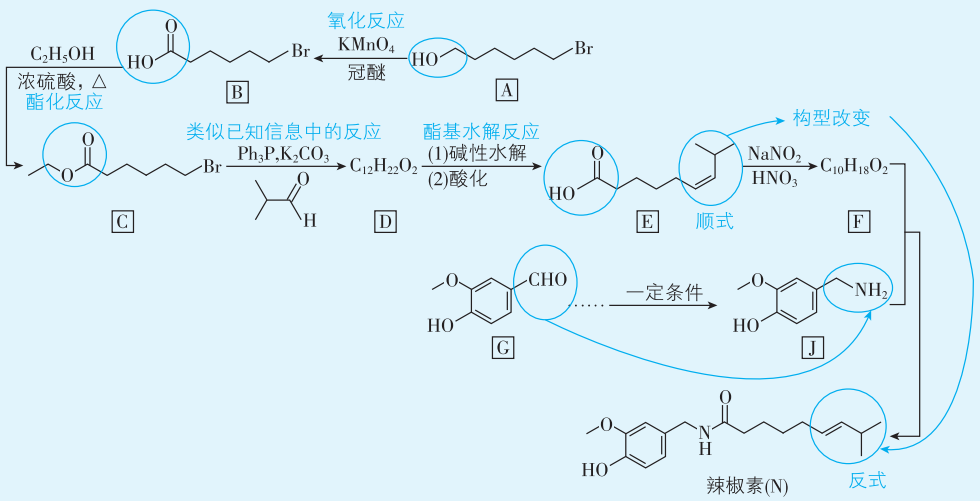
(3)(或 ,2 分)　(4)酰胺基(1 分)　羟基(1 分)

(5)9(2 分)　(或,2 分)　(6)保护葡萄糖分子中的羟基(2 分)

(7)取代反应(2 分)

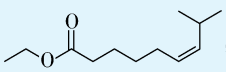
路线分析

本流程中部分物质的结构未知,需借助已知信息或者前后物质的结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。

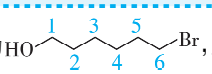


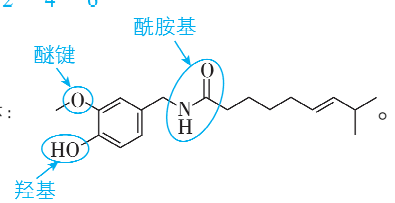
A→B:A 分子中的—CH_2OH 被氧化为羧基生成 B,即 A 发生氧化反应生成 B。

B→C:B 与乙醇发生酯化反应生成 C,即 。 … 第(2)问

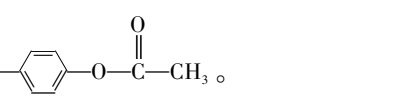
C→D→E:根据反应条件知 C→D 发生已知信息中的反应,C 与 反应生成 D,D 是顺式结构,则为,D 中酯基水解生成 E。 …… 第(3)问

E→F→辣椒素:根据辣椒素分子的结构可知,F 和 J 发生取代反应形成酰胺基,则 F 与 E 互为顺反异构,即顺式的 E 转化为反式的 F,F 中的羧基与 J 中氨基发生分子间脱水反应生成辣椒素(N)。

【逐问解析】(1)A 分子中含有羟基和碳溴键,碳原子编号为,则名称为 6-溴-1-己醇。

(4)根据辣椒素(N)的结构简式可知,其中的含氧官能团如图所示:

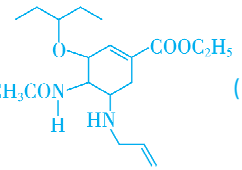
。

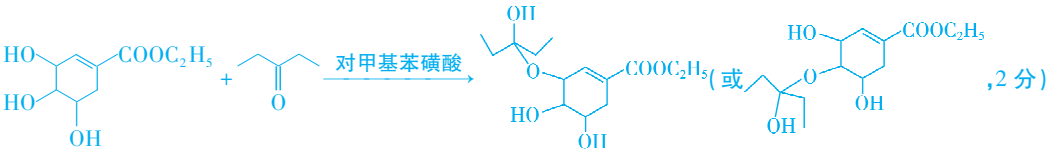
(5)根据限定条件:①能与氯化铁溶液发生显色反应,说明含酚羟基;②苯环上只有两个取代基;③能发生水解反应,则含有酯基,另一个取代基可能为—$COOCH_3$、—$OOCCH_3$、—CH_2OOCH,共 3 种。两个取代基有邻、间、对三种位置关系,共 3×3=9 种;含有四种不同化学环境的氢原子,且数目比为 1∶2∶2∶3的同分异构体,说明对称性好(两取代基位于对位),且“3”表示含有 1 个甲基,则结构为 或。

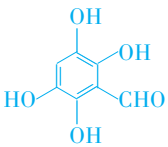
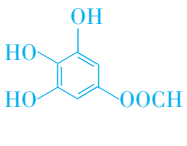
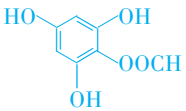
(6)葡萄糖→K 的反应是将羟基(—OH)全部转变为—OAc,在后面 M→P 的反应中又重新转化为羟基,则作用为保护葡萄糖分子中的羟基。

(7)由 M、P 的结构简式可知,M→P 的反应是酯基发生取代反应转化为羟基,所以反应类型是取代反应。

实战训练 17

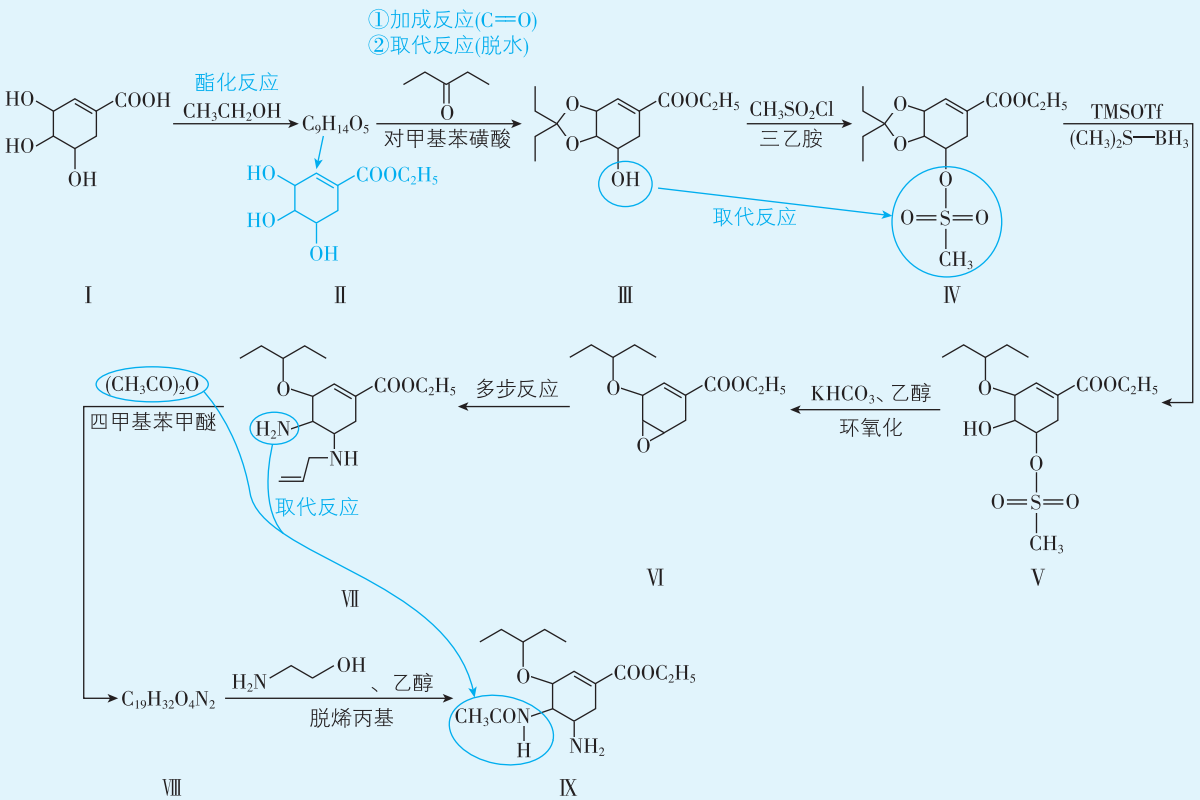
(1)醚键、酯基(2 分)　(2)3-戊酮(2 分)　(3)　(2 分)

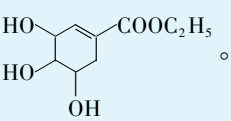
(4)　(或　,2 分)

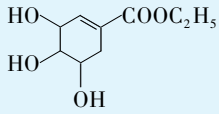
(5)9(2 分)　、、　(任写 2 种,2 分)

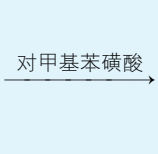
路线分析

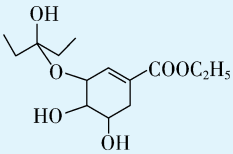
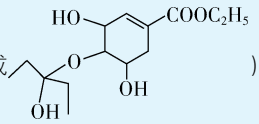
本流程中部分物质的结构未知,需借助前后物质的结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。

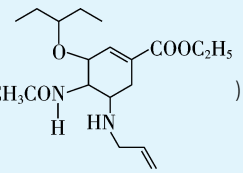


Ⅰ→Ⅱ:根据Ⅰ和 CH_3CH_2OH 中的官能团及Ⅱ的分子式可知Ⅰ到Ⅱ发生酯化反应,Ⅱ的结构简式为。

Ⅱ→Ⅲ：结合第(4)问提供的信息和C═O的消失，可知Ⅱ先发生加成反应，为  +

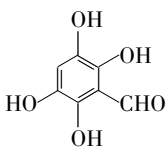
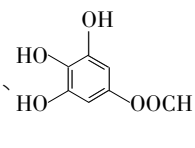
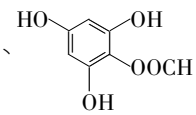



(或 )，然后分子内取代(脱水)得到Ⅲ。 …… 第(4)问

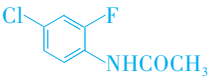
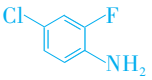
Ⅶ→Ⅷ：根据Ⅷ生成Ⅸ时脱烯丙基可知，Ⅶ发生取代反应生成Ⅷ()。 …… 第(3)问

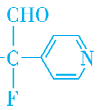
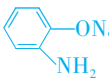
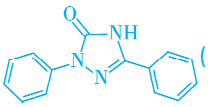
【逐问解析】(1)根据Ⅵ的结构简式可知，其含有的含氧官能团的名称为醚键和酯基。

(2) 属于酮类，名称是3-戊酮。

(5)有机物A是芳香族化合物，A分子比化合物Ⅰ少4个氢原子，则A的分子式为$C_7H_6O_5$，不饱和度为$\frac{7\times2+2-6}{2}=5$，形成1个苯环后还剩1个不饱和度。分析限定条件：①含有一个苯环；②能发生银镜反应，说明含有醛基或甲酸酯基；③不含—O—O—，遇$FeCl_3$溶液显色，则含有酚羟基。苯环侧链情况：①1个醛基+4个酚羟基，此时可认为是苯环上—H、—CHO的二元取代，取代基有邻、间、对3种位置关系；②1个甲酸酯基+3个酚羟基，此时可认为是苯环上—H、—H、甲酸酯基的三元取代，共6种，即共9种；核磁共振氢谱为4组峰，且峰面积比为2∶2∶1∶1，即结构高度对称，为 、、。

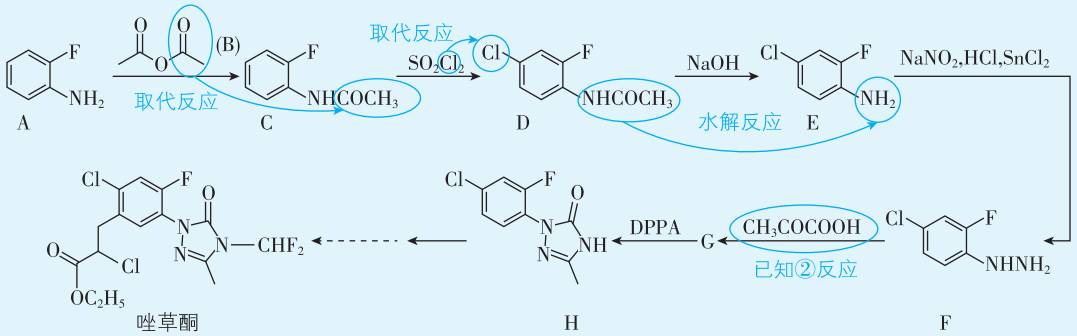
实战训练 18

(1)酰胺基(2分)　(2)CH_3COOH(2分)　(3)+NaOH ⟶ +CH_3COONa(2分)

(4)b<c<a(2分)　(5)(2分)　(6)(2分)　(7)(2分)

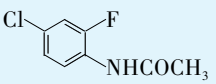
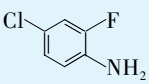
路线分析

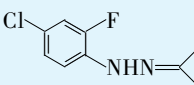
本流程中部分物质结构未知,需借助已知信息或者其前后物质结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。



A+B→C:A 与 B(乙酸酐)发生取代反应生成 C 和乙酸(CH_3COOH)。 ……第(2)问

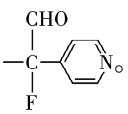
C→D:C 与 SO_2Cl_2 发生取代反应生成 D。

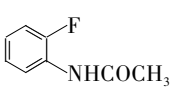
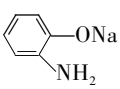
D→E:D 在氢氧化钠溶液中发生水解反应生成 E,—$NHCOCH_3$ 恢复成氨基,对应的化学方程式为 +NaOH ⟶ +CH_3COONa,A→C 的目的为保护氨基。 ……第(3)问

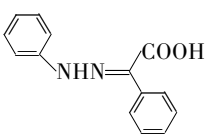
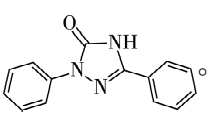
F→G→H:F 与 $CH_3COCOOH$ 发生已知②的反应生成 G();G 在 DPPA 作用下生成 H。

【逐问解析】(1)根据 C 的结构简式可知,C 中含氧官能团的名称为酰胺基。

(4)氨基中氮的电子云密度越大,越容易与质子形成配位键,碱性就越强,氟原子和氯原子都是吸电子基,减小了 N 的电子云密度,电负性:F>Cl,则碱性:c 强于 b,甲基是推电子基,增大了 N 的电子云密度,故 a 的碱性最强,碱性由弱到强的顺序为 b<c<a。

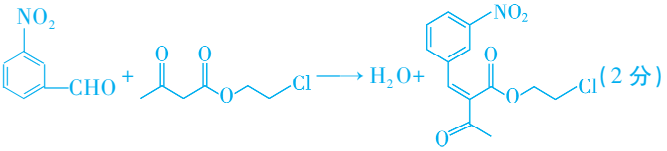
(5)C 的分子式为 C_8H_8ONF,不饱和度为 5,分析限定条件:①分子中含 (5个C、1个N、Ω=4),且能发生银镜反应[即含有醛基(—CHO)],此时不饱和度剩余 0;②核磁共振氢谱图中有 4 组峰,且峰面积之比为 3:2:2:1(即分子为对称结构,且含有一个甲基),则该同分异构体为。

(6)中的碳氟键、酰胺基均能和 NaOH 溶液反应分别生成羟基和氨基,生成的羟基与苯环相连,也能与 NaOH 溶液反应,故 C 与足量氢氧化钠溶液反应所得芳香族产物的结构简式为。

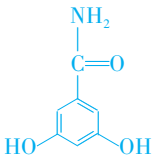
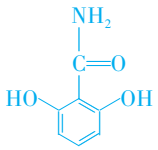
(7)根据反应条件,M 的生成类似流程中 G→H 的转化,参考 G→H 结构的变化,则在 DPPA 作用下转化为。

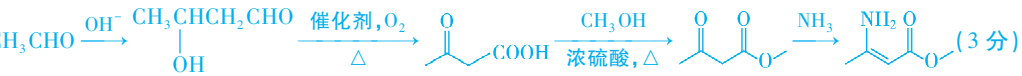
实战训练 19

(1)苯甲醛(1 分)　(2)加成反应(1 分)　氨基、碳碳双键(1 分)

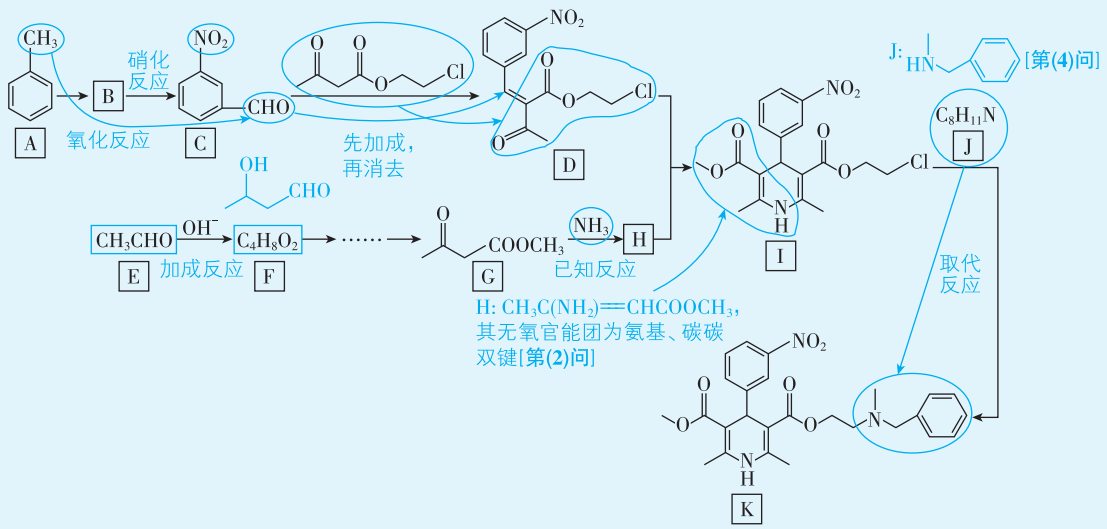
(3)(2 分)

(4) (2 分)　吡啶显碱性,与生成的 HCl 反应,促进反应向生成目标产物的方向进行,提高产率(2 分)

(5)32(2 分)　(或,1 分)

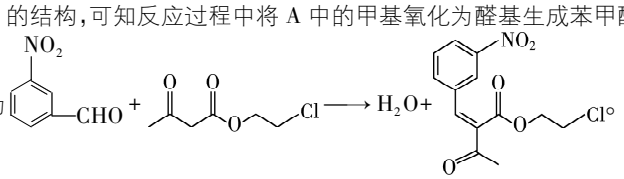
(6)(3 分)

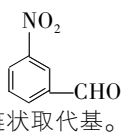
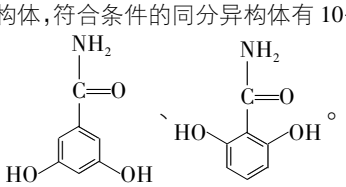
路线分析

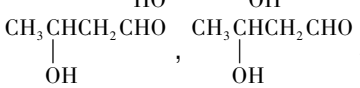
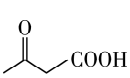
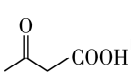
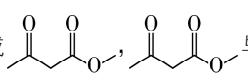
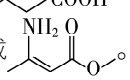


E→F:结合 F 的分子式及反应条件可知,两分子乙醛发生加成反应生成 F[$CH_3CH(OH)CH_2CHO$]。 …… **第(2)问**

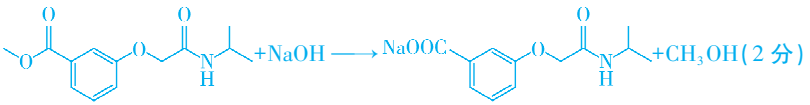
【逐问解析】(1)根据 A、C 的结构,可知反应过程中将 A 中的甲基氧化为醛基生成苯甲醛(B),B 发生硝化反应生成 C。

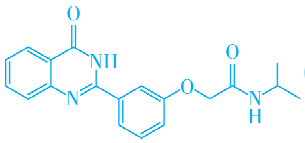
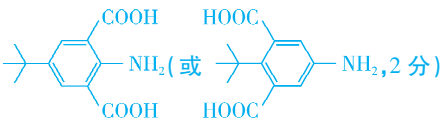
(3)C→D 的化学方程式为

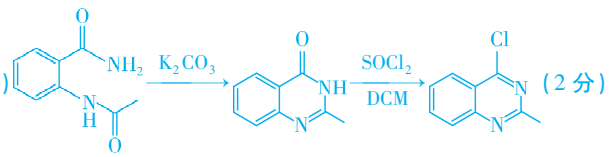
(5)该物质为芳香族化合物,分析限定条件:①比 C()多 2 个氢原子,说明该物质分子式为 $C_7H_7O_3N$,不饱和度为 5,且 N 与 O、O 与 O 不直接相连;②苯环上有 3 个链状取代基。苯环上有 2 个—OH、1 个—NHCHO 时,共 6 种同分异构体;苯环上有 2 个—OH、1 个—$CONH_2$ 时,共 6 种同分异构体;苯环上有—COOH、—NH_2、—OH 各 1 个时,共 10 种同分异构体;苯环上有 HCOO—、—NH_2、—OH 各 1 个时,共 10 种同分异构体,符合条件的同分异构体有 10+10+6+6=32 种。其中核磁共振氢谱显示 4 组峰,且峰面积之比为 1∶2∶2∶2的结构简式为。

(6)两分子 CH_3CHO 在碱性条件下反应生成,在催化剂存在下被氧化为,中的羧基与甲醇在浓硫酸、加热条件下发生酯化反应生成,与 NH_3 发生已知反应生成。

实战训练 20

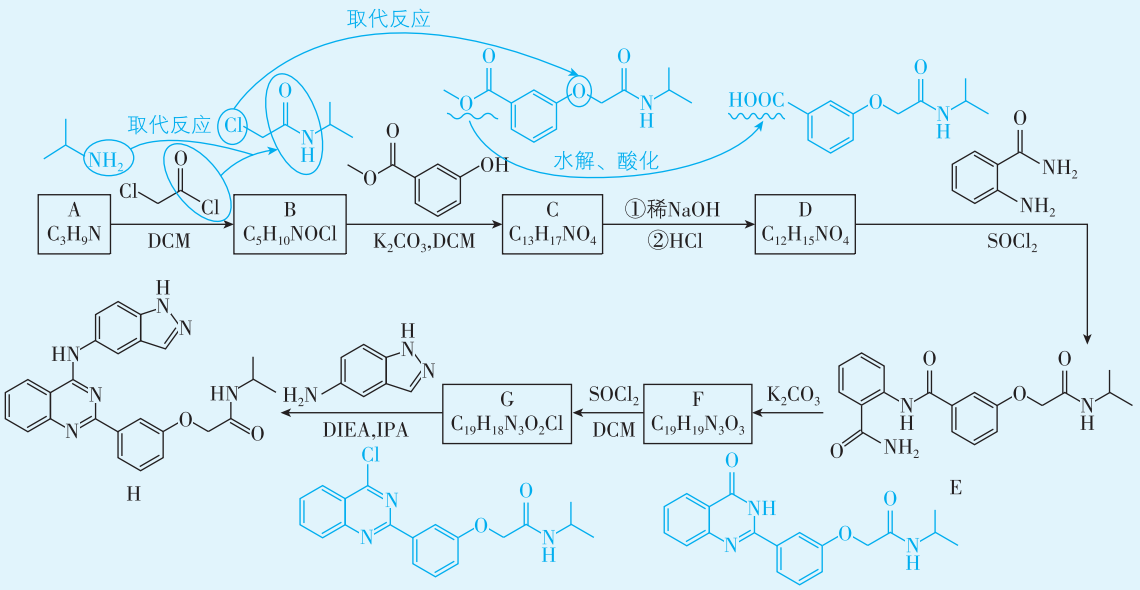
(1)取代反应(1 分) 

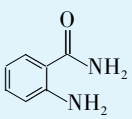
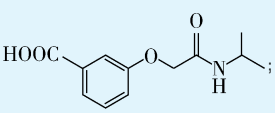
(2)酰胺基、醚键(1 分)  (2 分)　(3) 

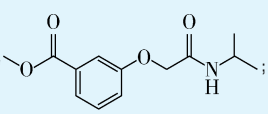
(4)b(2 分)　(5) 

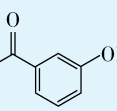
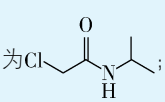
路线分析

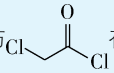
路线中大部分物质结构未知,需要借助已知信息或其前后物质结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。



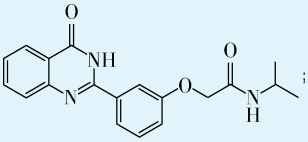
D:D 与  在 $SOCl_2$ 存在的条件下发生取代反应生成 E,根据 E 的结构和 D 的分子式可推知 D 为 ;

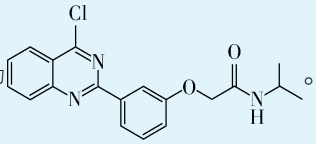
C:D 由 C 先在碱性条件下水解后酸化生成,结合 D 的结构和 C 的分子式,可推知 C 为 ;

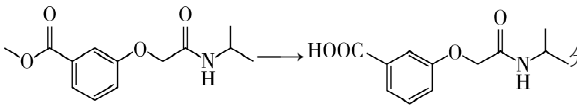
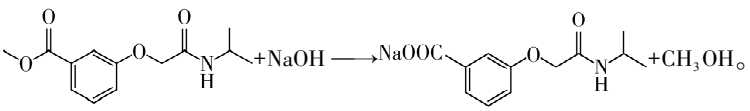
B:C 为 B 与  在 K_2CO_3、DCM 的条件下发生取代反应生成,结合 C 的结构和 B 的分子式,可推知 B 为 ;

A:B 为 A 与在 DCM 的条件下发生取代反应生成,结合 B 的结构和 A 的分子式,可推知 A 为 ;

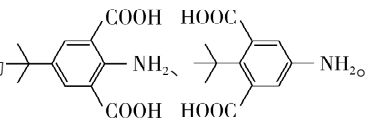
…… 第(1)问

F:E 在 K_2CO_3 的条件下发生已知反应生成 F,结合 F 的分子式,可推知 F 为; … 第(2)问

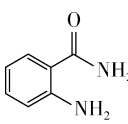
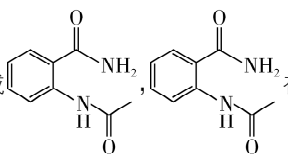
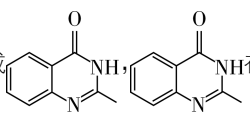
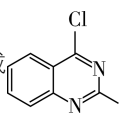
G:F 在 $SOCl_2$、DCM 的条件下生成 G,结合 G 的分子式,可推知 G 为。

【逐问解析】(1)分两步进行,第一步 C 和 NaOH 溶液发生水解反应,化学方程式为。

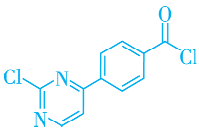
(2)E 中含氧官能团的名称为酰胺基、醚键。

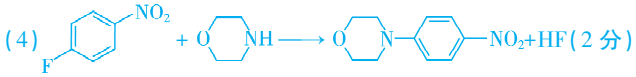
(3)D 中含有 6 个不饱和度、12 个 C、1 个 N 和 4 个 O,D 的同分异构体中,核磁共振氢谱显示有 4 组峰,峰面积之比为 9∶2∶2∶2,则含有 3 个甲基,且 3 个甲基连在同一 C 原子上;能与 $NaHCO_3$ 溶液反应生成 CO_2,说明含有羧基,且由峰面积之比,可知应含有 2 个羧基且位置对称,剩余结构的化学式为 C_6H_4N,有 4 个不饱和度,推出为连有 3 个基团的苯胺结构。所以满足条件的同分异构体为。

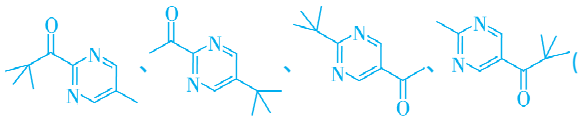
(4)氮原子 a 的孤电子对参与了吡咯环的 p-π 共轭,形成了芳香性的共轭体系,孤电子对被离域到整个环上,难以给出电子,碱性很弱,氮原子 b 参与了双键的形成,孤电子对在 sp^2 杂化轨道上,没有参与共轭,电子云更集中,更容易给出电子,碱性更强。

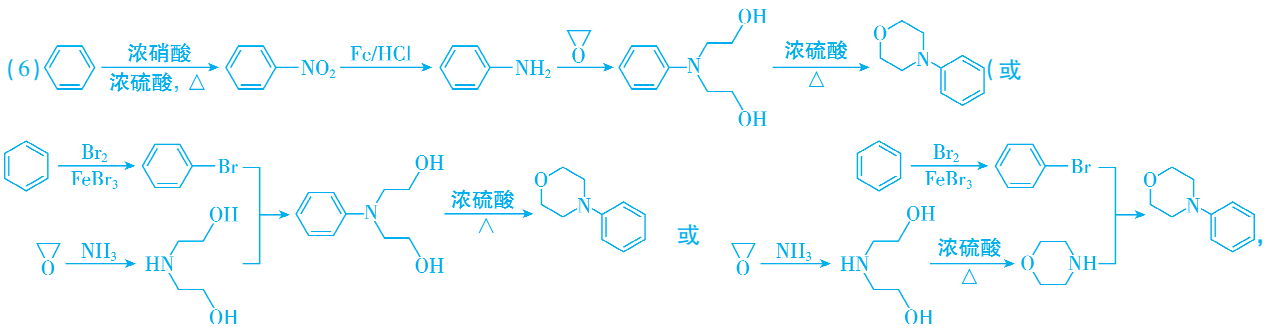
(5)根据反应流程,与 CH_3COOH 在 $SOCl_2$ 条件下发生类似 D→E 的反应生成,在 K_2CO_3 的条件下发生已知反应生成,在 $SOCl_2$、DCM 的条件下发生类似 F→G 的反应生成,合成路线见答案。

实战训练 21

(1)酰胺基(2 分)　(2)AD(2 分)　(3)(2 分)

(4)+HF(2 分)

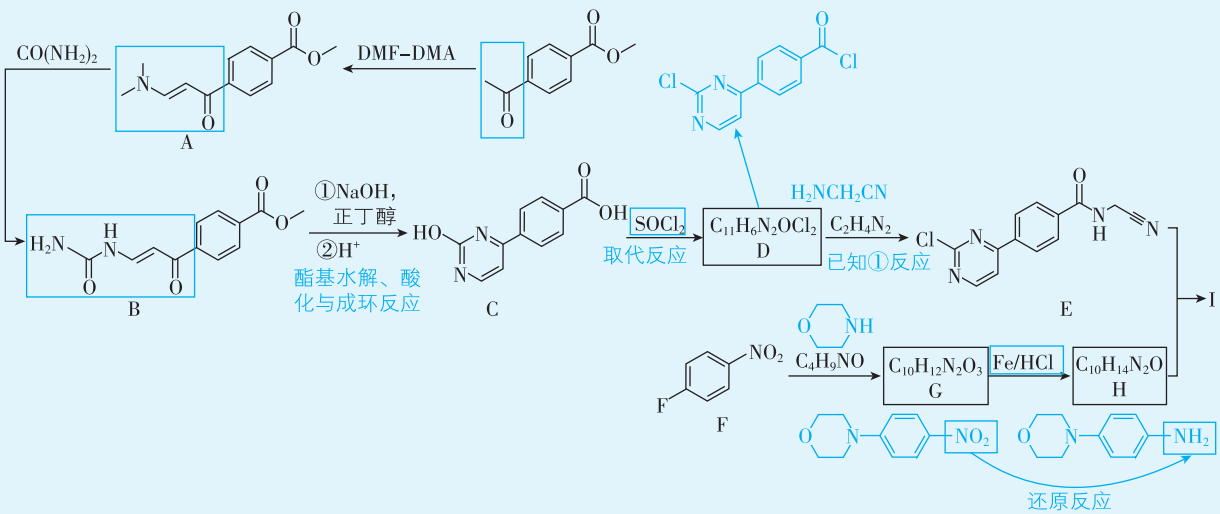
(5)(写出其中 3 种即可,2 分)

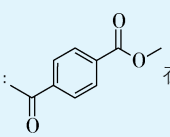
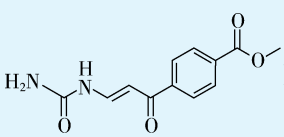
(6)(或

4 分)

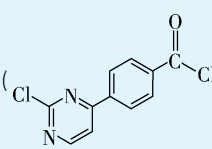
路线分析

流程中大部分物质的结构已知,可采用正、逆互推法推断未知结构,并分析每步的反应机理,重点关注变化的结构部位。

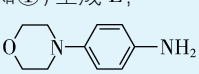
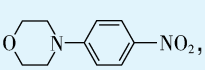
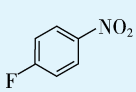
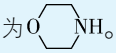


初始反应物→B:在 DMF-DMA 中反应生成 A,A 与 $CO(NH_2)_2$ 反应生成 B();

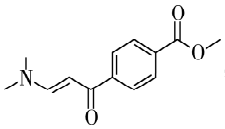
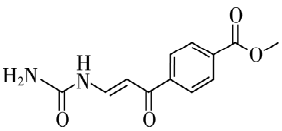
B→C:B 在 NaOH、正丁醇的条件下发生水解、酸化成环反应生成 C;

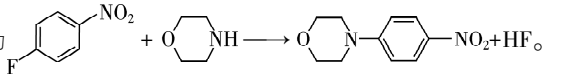
C→D:C 与 $SOCl_2$ 发生取代反应生成 D();　……　第(3)问

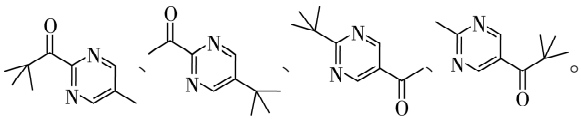
D→E:D 与 H_2NCH_2CN 发生取代反应(已知①)生成 E;

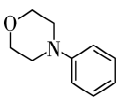
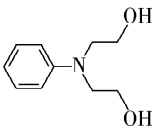
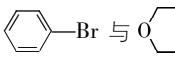
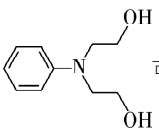
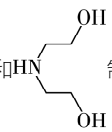
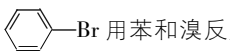
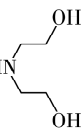
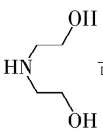
F→H:根据 E 和 I 的结构可以推测出 H 为,G→H 为还原反应,则 G 为,由于 F 为,则 C_4H_9NO 为。

【逐问解析】(1)I 中的含氧官能团有醚键和酰胺基,能水解的是酰胺基。

(2)A 的结构为 ,碳碳双键两侧碳原子所连接的基团不同,存在顺反异构,A 正确;B 的结构为 ,其中能与 NaOH 溶液反应的官能团有酰胺基和酯基,1 mol B 最多可消耗 3 mol NaOH,B 错误;化合物 E 的分子式为 $C_{13}H_9N_4ClO$,C 错误;根据分析,G→H 的反应类型是还原反应,D 正确。

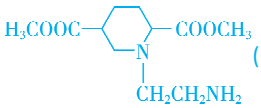
(4)根据分析,F→G 的化学方程式为 。

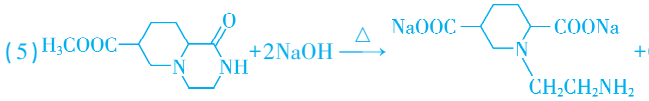
(5)H 的同分异构体中共有 3 种不同化学环境的氢原子,说明分子结构的对称性较好,含有嘧啶环、酮羰基的同分异构体为 。

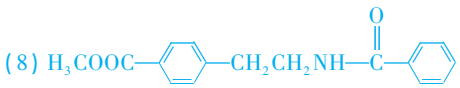
(6)根据逆合成法分析,  可以用  脱水成醚制得,也可以用  与 反应制得;  可以用溴苯和  制得,也可以用苯胺和 制得;  用苯和溴反应制备; 可以由  脱水成醚制得;  可以用 和 NH_3 反应制备,详细合成路线见答案。

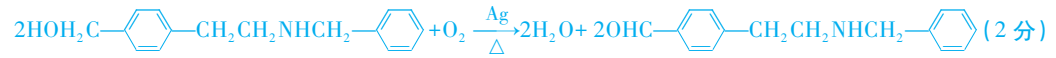
实战训练 22

(1)羧基(1 分)　(2)加成反应(或还原反应,1 分)

(3)反应中会生成 HCl,Na_2CO_3 与 HCl 反应促进平衡正向移动,增大 E 的产率(2 分)　(4)(2 分)

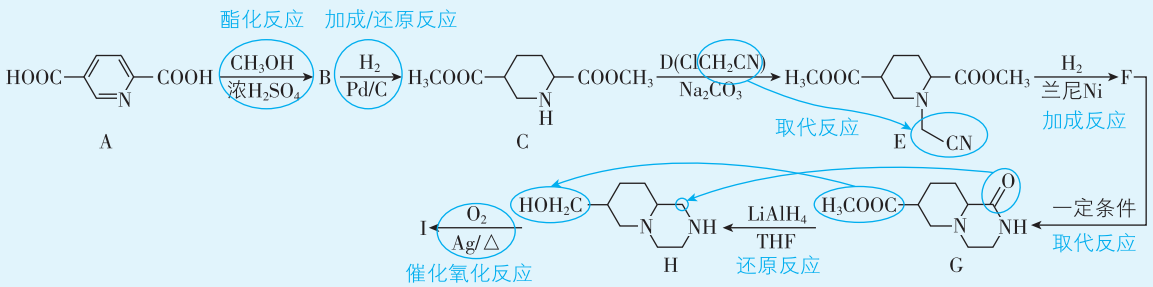
(5)+CH_3OH(2 分)　(6)BD(2 分)　(7)13(2 分)

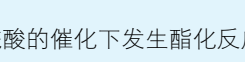
(8)(2 分)

(2 分)

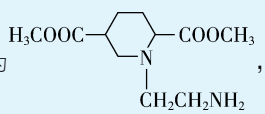
路线分析

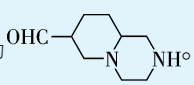
本流程中部分物质结构未知,需借助前后物质结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。



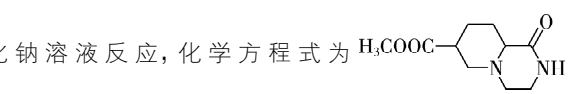
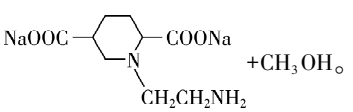
A→B→C:根据反应条件,可知 A 与 CH_3OH 在浓硫酸的催化下发生酯化反应生成 B(),B 与 H_2 在 Pd/C 的催化下发生加成反应(或还原反应)生成 C。 …… **第(2)问**

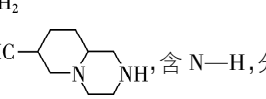
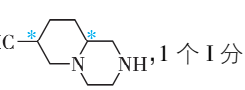
C→E:C 与 D 在 Na_2CO_3 存在条件下发生取代反应生成 E 和 HCl,Na_2CO_3 与 HCl 反应促进平衡正向移动,增大 E 的产率。 …… **第(3)问**

E→F→G:对比 E 与 G 的结构简式,—CN 消失,G 分子内成环且形成酰胺基,结合反应条件,E 与 H_2 在兰尼 Ni 的催化下发生加成反应生成 F,可推知 F 的结构简式为,F 在一定条件下发生取代反应生成 G。 …… **第(4)问**

G→H→I:G 在 $LiAlH_4$/THF 作用下发生还原反应(去氧加氢)生成 H,H 与 O_2 在 Ag 的催化下发生醇的催化氧化反应生成 I,可推知 I 的结构简式为。

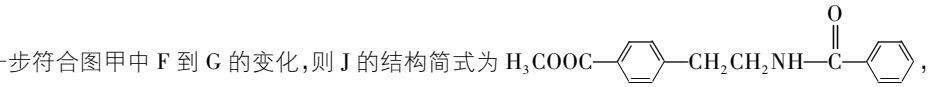
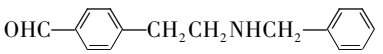
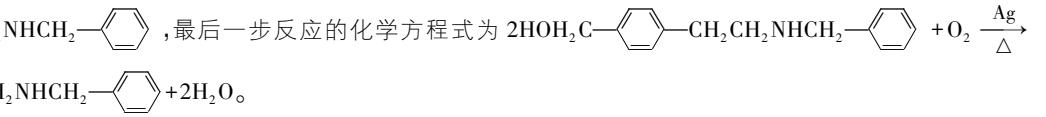
【逐问解析】(1)根据所给结构简式,A 分子中含氧官能团的名称为羧基。

(5)G 分子中酯基和酰胺基均可以与氢氧化钠溶液反应,化学方程式为+2NaOH $\xrightarrow{\triangle}$ +CH_3OH。

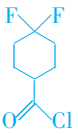
(6)I 的结构简式为,含 N—H,分子间既存在范德华力,又存在氢键,A 错误;如图标注 * 的 C 为手性碳原子:,1 个 I 分子中含 2 个手性碳原子,B 正确;I 分子中除醛基碳原子外,剩下的 8 个 C 和 2 个 N 均采取 sp^3 杂化,1 mol I 分子中含有 sp^3 杂化的原子个数为 $10N_A$,C 错误;I 中含有的醛基可以发生银镜反应,含有的亚氨基可以与盐酸反应,D 正确。

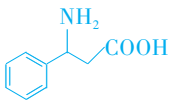
(7)A 的不饱和度为 6,其同分异构体满足:①分子中含有苯环(不饱和度为 4);②分子中含有—NO_2(不饱和度为 1),且—NO_2 与苯环直接相连;③可以与新制氢氧化铜在加热条件下产生砖红色沉淀,含有醛基或者甲酸酯基。若含有醛基,则为

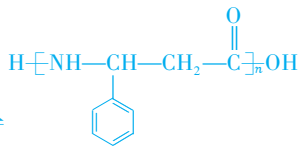
醛基、羟基、硝基三元取代，有 10 种，若含有甲酸酯基，则为甲酸酯基、硝基二元取代，有 3 种，总共 13 种。

(8)根据图乙流程，第一步符合图甲中 F 到 G 的变化，则 J 的结构简式为 ，另一产物为甲醇；第二步类似图甲中 G 到 H 的反应，则 K 的结构简式为 ，K 发生氧化反应得到 ，最后一步反应的化学方程式为 。

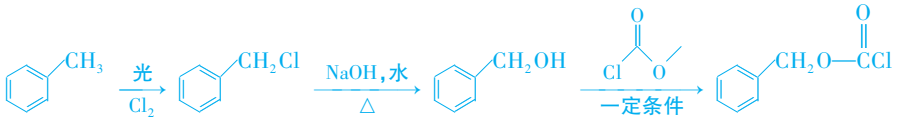
实战训练 23

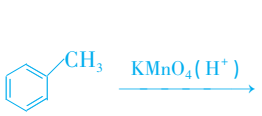
(1)氨基(1 分)　羧基(1 分)　(2)还原反应(1 分)　(3)(2 分)　(4)AB(2 分)

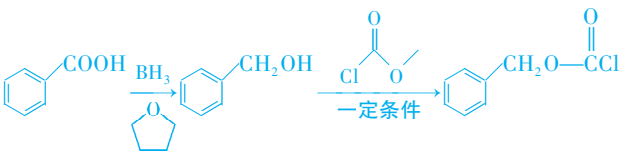
(5)n



$+(n-1)H_2O$(2 分)　(6)11(2 分)

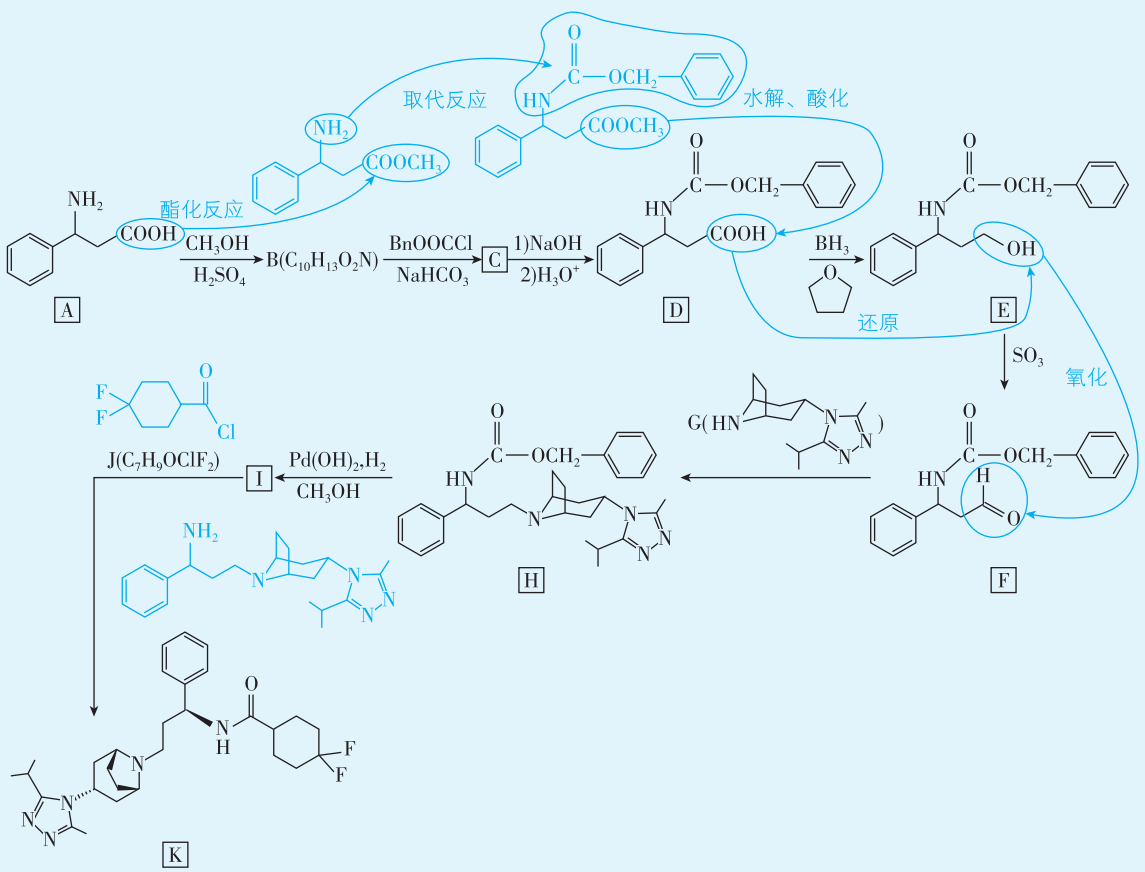
(7)

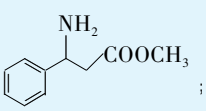
(或



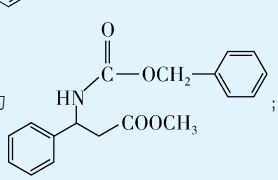
,3 分)

路线分析

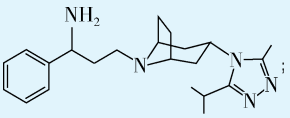


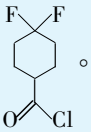
A→B:发生酯化反应,B 的结构简式为

;

C→D:发生酯基的水解,C 的结构简式为

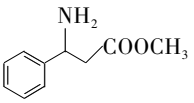
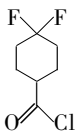
;

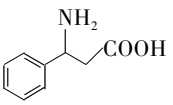
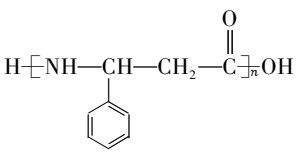
H→I：$Pd(OH)_2$ 催化下，酰胺基转化为氨基，I 的结构简式为；

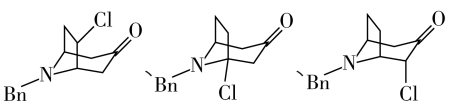
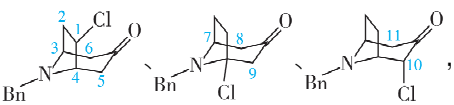
I→K：结合 I 和 K 的结构以及 J 的分子式，I→K 为取代反应，J 的结构简式为。 ····· **第(3)问**

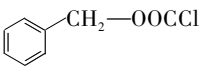
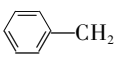
【逐问解析】(1)根据 A 的结构，A 中的官能团为氨基、羧基。

(2)D→E 的反应中羧基转化为羟基，属于还原反应。

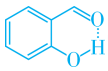
(4)物质 B 的结构简式为，苯环上碳原子和酯基碳原子是 sp^2 杂化，其余碳原子为 sp^3 杂化，A 正确；SO_3 中心原子 S 的价层电子对数为 $3+\frac{6-3\times2}{2}=3$，孤电子对数为 0，空间结构为平面三角形，所有原子共平面，B 正确；F 中只有苯环和醛基能与 H_2 加成，则 1 mol 物质 F 最多能与 7 mol H_2 反应，C 错误；手性碳原子是指连接四个不同的原子或原子团的饱和碳原子，物质 J 的结构为，无手性碳原子，D 错误。

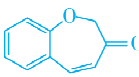
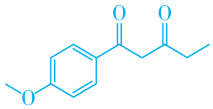
(5)A 中有氨基和羧基，羧基与氨基在一定条件下脱水缩合形成高分子，反应方程式为 n$\xrightleftharpoons{\text{一定条件}}$$+(n-1)H_2O$。

(6)不考虑取代苄基上的氢时，L 的一氯代物有 3 种：，在此基础上考虑二氯代物另一个氯的位置(用数字表示)：，共 11 种。

(7)合成 BnOOCCl 即，其可以由 和 发生已知反应得到，苯甲醇可以由甲苯与氯气在光照条件下发生甲基上的取代反应(生成)，再水解得到，也可以由甲苯与酸性高锰酸钾溶液反应得到苯甲酸，再发生类似 D→E 的反应还原苯甲酸得到。

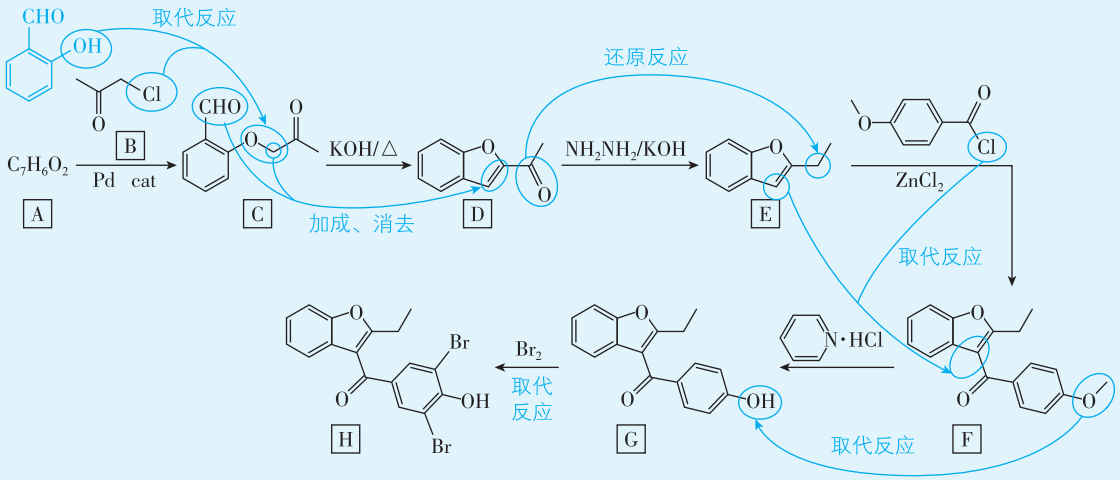
实战训练 24

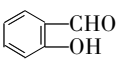
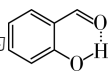
(1)(2分)　一氯丙酮(或氯丙酮等,1分)　(2)酚羟基(1分)　弱(2分)

(3)a(2分)　(4)(2分)　(5)12(2分)　(6)(2分)

路线分析

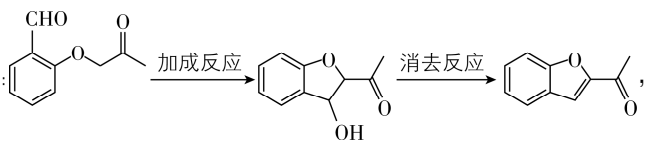
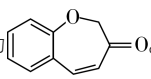
流程中大部分物质的结构已知,可借助反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。

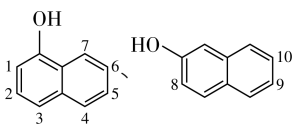
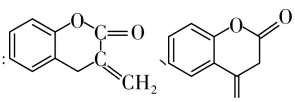


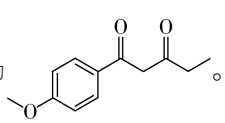
【逐问解析】(1)A→B 发生取代反应,结合 B、C 的结构和 A 的分子式可得 A 的结构,为,则表示 A 分子内氢键的结构简式为;B 的化学名称为一氯丙酮或氯丙酮。

(2)G 和 H 因为含有酚羟基而显酸性;溴原子是吸电子基,吸电子作用使羟基中 O—H 键极性增大,酸性增强,酸性:G 弱于 H。

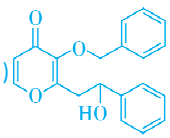
(3)π 键数目减少意味着双键的数目减少,根据分析可知只有 D→E 的过程减少了 C═O 键,π 键数目减少。

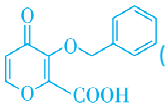
(4)C→D 经历了两步反应:,则 C 中醛基还可与甲基发生先加成后消去的反应生成 D′,所以 D′的结构简式为。

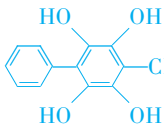
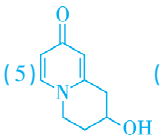
(5)D 的分子式为 $C_{10}H_8O_2$,不饱和度为 7,其同分异构体符合条件:ⅲ. 1 mol 该物质最多消耗 2 mol NaOH,结合 D 的分子式可知含有 2 个酚羟基或 1 个酚酯基;ⅰ. 有两个六元环,则其中 1 个为苯环,2 个环共用 2 个碳原子;ⅱ. 红外光谱图中无甲基吸收峰,即结构中不含甲基;综上所述,符合条件的同分异构体为①二羟基萘:(数字表示另一个羟基的位置),②环状酚酯:,共 12 种。

(6)分析 Q 的合成路线可知,含邻位醛基的不饱和醚与 1,3-二羰基化合物(含 结构)的环化反应,对比 Q 与中间体 F 的结构,可得另一原料为。

实战训练 25

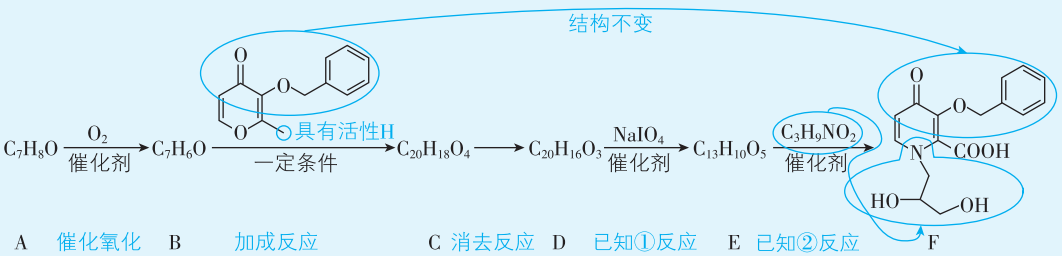
(1)苯甲醛(1 分)　加成反应(1 分)　(2)

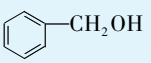
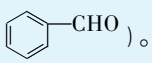
+H_2O(2 分)　(2 分)

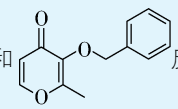
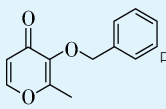
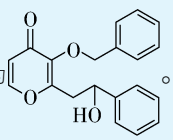
(3)(酮)羰基、羧基(1 分)　(4)10(2 分)　(2 分)　(5)(2 分)　$NaIO_4$、催化剂(2 分)

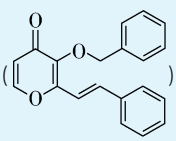
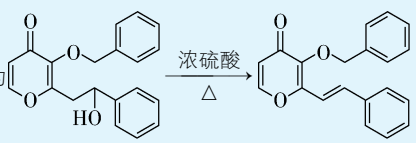
路线分析

流程中大部分有机物结构未知，需结合已知信息并利用分子式之间的差异推断未知结构以及可能发生的反应。

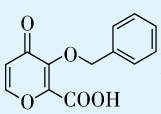


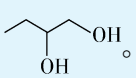
A→B：根据芳香族化合物 A 的分子式和反应条件可知，A 的结构简式为，被氧化为B()。

B→C：B 和反应生成 C，结合 B、C 分子式和 F 的结构简式可知，B 中醛基和中甲基发生加成反应，则 C 的结构简式为。 ……第(1)问

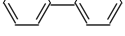
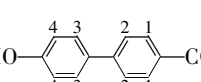
C→D：对比 C 和 D 的分子式可知，C 相对于 D 多了 1 个 H_2O，C 中羟基发生消去反应生成 D()，化学方程式为

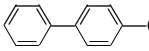
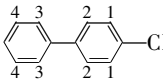
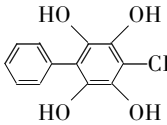
+H_2O。 ……第(2)问

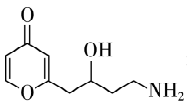
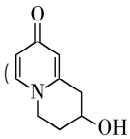
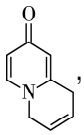
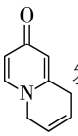
D→E：根据反应条件，可知 D 发生已知①的反应，生成 E()。 ……第(2)问

E→F：发生已知②反应，根据 E、F 的结构简式和 $C_3H_9NO_2$，可知 $C_3H_9NO_2$ 的结构简式为。

【逐问解析】(3)由 F 的结构简式可知，F 中的含氧官能团有羟基、醚键、(酮)羰基和羧基。

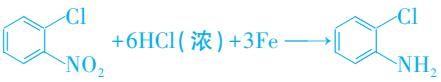
(4)E 的分子式为 $C_{13}H_{10}O_5$，不饱和度为 9，其同分异构体需同时符合条件：①含有结构，两个苯环占 8 个不饱和度，剩余 1 个不饱和度；②1 mol 该物质最多消耗 4 mol NaOH，结合余下 1 个 C、5 个 O 和 1 个不饱和度分析，可能含有 3 个酚羟基和 1 个羧基或 4 个酚羟基和 1 个醛基；③核磁共振氢谱中有 6 组吸收峰，即分子具有对称结构。若分子中含有 3 个酚羟基和 1 个羧基，羧基和其中 1 个羟基位置固定如图： ，剩下的两个羟基必须在对称位置上，分别放在 1、2、3、4 的位置：，有 4 种；若分子中含有 4 个酚羟基和 1 个醛基，其中醛基的位置固定如图：

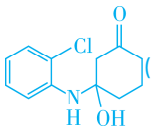
—CHO，4 个羟基分别放在 1 和 2、1 和 3、1 和 4、2 和 3、2 和 4 或 3 和 4 的位置：—CHO，有 6 种，一共有 4+6=10 种，其中所有官能团都在同一个苯环上的结构简式为。

(5)结合已知②，可知该转化过程为生成 M()，M 中的醇羟基发生消去反应生成，然后发生已知①中反应，得到目标产物，所以“一定条件”为 $NaIO_4$、催化剂。

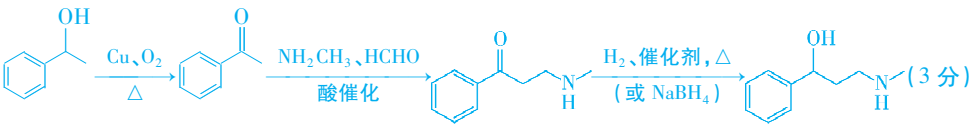
实战训练 26

(1)氯苯(1 分)　(2)取代反应(或水解反应,1 分)　碳碳双键(1 分)　(酮)羰基(1 分)

(3)

(4)

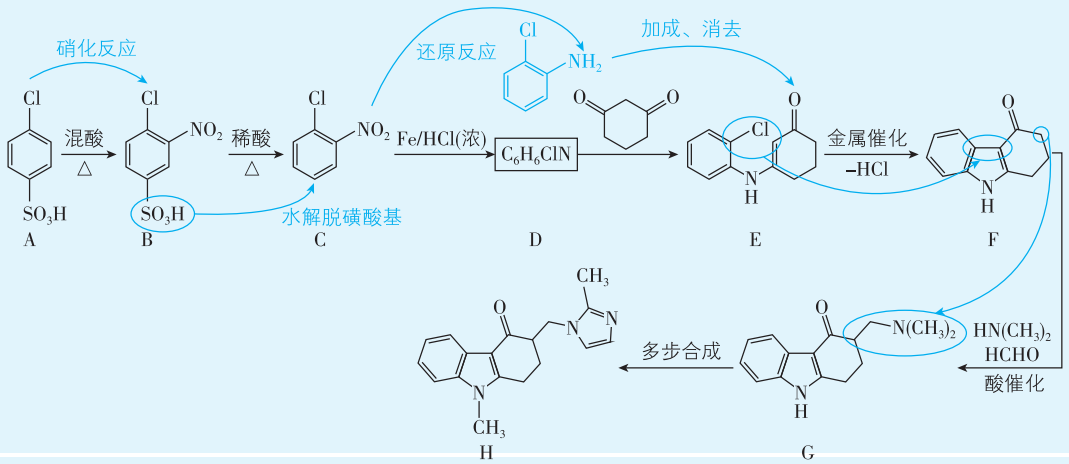
(2 分)　(5)bc(2 分)

(6)3(2 分)　(7)

(3 分)

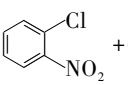
路线分析

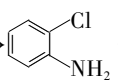
该合成路线大部分物质已知,生成未知物质的反应条件为常考信息,可用顺推法,重点关注结构变化部位。



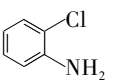
【逐问解析】(1)该物质结构为氯原子直接连在苯环上,是苯的一氯代物,化学名称为氯苯。

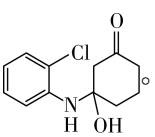
(2)B→C 是 B 中磺酸基(—SO_3H)发生水解反应,反应类型为取代反应(或水解反应);观察 E 的结构,除碳氯键、亚氨基外,还存在碳碳双键、(酮)羰基。

(3)C→D 是邻氯硝基苯被 Fe/浓 HCl 还原为邻氯苯胺,同时生成 $FeCl_2$ 和水,反应的化学方程式为

+6HCl(浓)+3Fe⟶

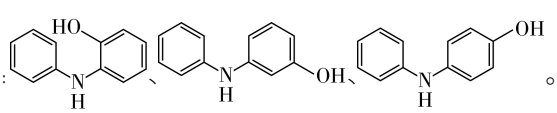
+3$FeCl_2$+2H_2O。

(4)D→E 第一步加成反应为 D(

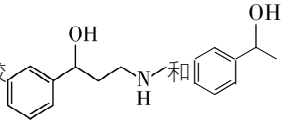
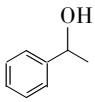
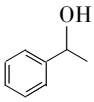
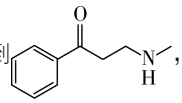
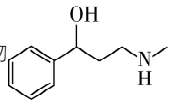
)的氨基上的 H 进攻 1,3-环己二酮的 1 个羰基,羰基双键打开,加成得到羟基,因此 X 的结构简式为

。

(5)G 中连接—$CH_2N(CH_3)_2$ 的碳原子连接了 4 个不同原子或原子团,且手性碳原子,a 错误;B 的苯环连接—Cl、—NO_2、—SO_3H 三个不同取代基,三个不同取代基在苯环上的位置异构共 10 种,除去 B 本身,位置异构体共 9 种,超过 8 种,b 正确;B、C 均有 4 种不同化学环境的氢,即核磁共振氢谱都有 4 组峰,但官能团不完全同,氢的化学位移完全不同,峰位置有所不同,c 正确;E 含氯原子,F 无氯原子,官能团种类不同,不互为同系物,d 错误。

(6)F 的分子式为 $C_{12}H_{11}NO$,满足条件:①无—NH_2;②含两个独立苯环;③含酚羟基(能与 $FeCl_3$ 溶液显色),去掉两个苯环、1 个酚羟基,剩余 1 个 N,则符合条件的同分异构体共 3 种:

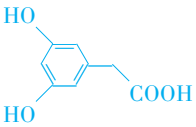
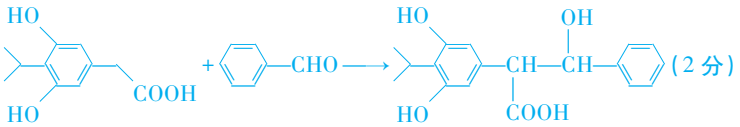
。

(7)比较和的结构,可知中甲基上的1个H替换为了—CH_2—NH—CH_3,该过程类似F→G的反应,则制备流程为先将中羟基氧化为羰基,然后和NH_2CH_3、HCHO在酸催化下发生反应、得到,最后将羰基还原得目标产物,详细合成路线见答案。

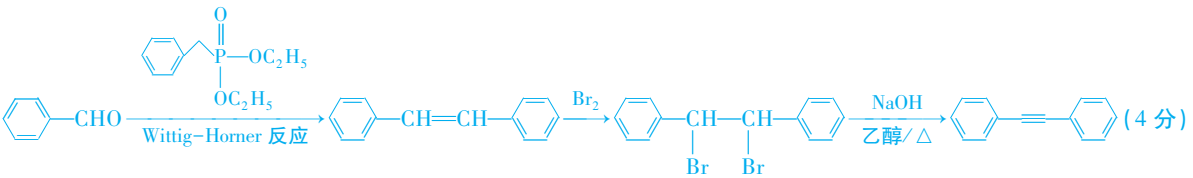
实战训练 27

(1)羧基、(酚)羟基(1 分)

(2)9(1 分)

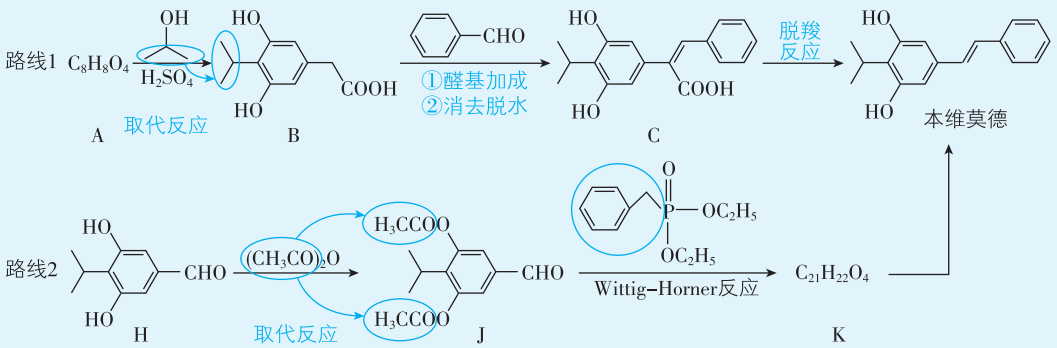
(3)(2 分)(2 分)

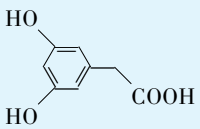
(4)保护酚羟基(2 分)　(5)水解(或取代)反应(1 分)　(6)16(2 分)

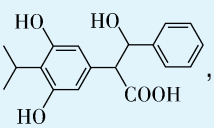
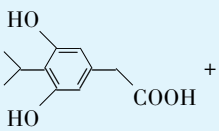
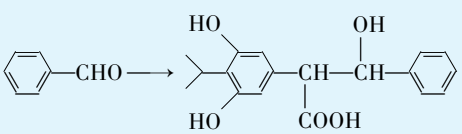
(7)(4 分)

路线分析

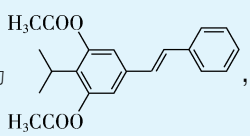
本流程中部分有机物结构未知,需借助已知信息、所给结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。



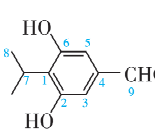
A→B:根据 和 B 的结构简式可知,A 为,A 与 发生取代反应生成 B 和水。…… **第(3)问**

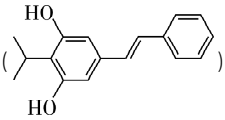
B→C→本维莫德:B 和苯甲醛先发生醛基的加成反应生成,化学方程式为+,再发生消去反应生成 C,C 经过脱羧反应生成本维莫德。…… **第(3)问**

H→J:H 与$(CH_3CO)_2O$发生取代反应生成 J。

J→K→本维莫德:J 发生已知反应生成 K,K 的结构简式为,K 发生水解(或取代)反应得到本维莫德。…… **第(5)问**

【逐问解析】(1)根据 C 的结构简式,其含氧官能团的名称为羧基和(酚)羟基。

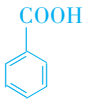
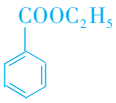
(2)H 分子中最多有 9 个 C 原子共平面,如图:。

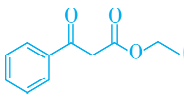
(4)H→J 过程中 H 中的两个酚羟基上的氢被 —C(=O)—CH_3 取代，K→本维莫德()过程中，两个酚羟基又恢复，故 H→J 的目的是保护酚羟基。

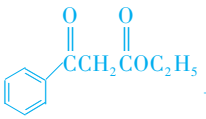
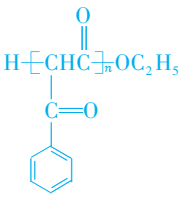
(6)A 的分子式为 $C_8H_8O_4$，不饱和度为 5，M 是 A 的同分异构体，分析限定条件：①苯环上有三个取代基；②能发生银镜反应，则含有醛基或甲酸酯基，能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应，说明含有酚羟基；③1 mol M 最多能与 3 mol NaOH 反应；④1 mol M 与足量的 Na 反应，共消耗 2 mol Na，说明有 2 个羟基，综上所述三个取代基为 2 个—OH 和 1 个—CH_2OOCH 或—OH、—CH_2OH 和—OOCH，分别为苯环上“AAB”和“ABC”类型取代，共 16 种。

实战训练 28

(1)羧基、氯原子(或碳氯键,1 分)

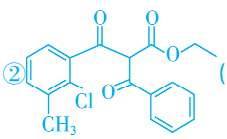
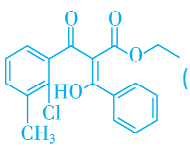
(2)  $+C_2H_5OH \underset{\triangle}{\overset{浓\ H_2SO_4}{\rightleftharpoons}}$  $+H_2O$(2 分)

(3) (2 分)

(4)n  $\xrightarrow{一定条件}$  $+(n-1)C_2H_5OH$(2 分)

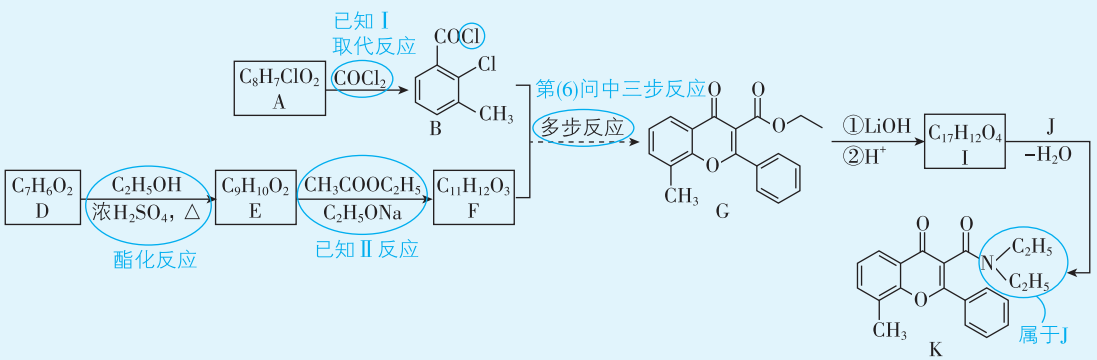
(5)ab(2 分)

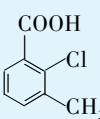
(6)①酯基和羰基均为吸电子基团,可以增强 α-H 的活泼性,使 α 位 C—H 极性增强,更易断裂(2 分)

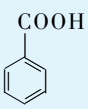
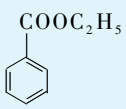
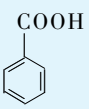
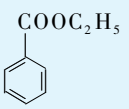
② (2 分) (2 分)

路线分析

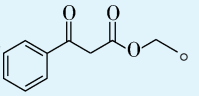
本流程中部分物质结构未知,需借助已知信息、前后物质结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。

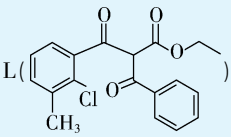
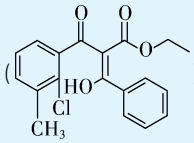


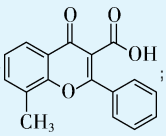
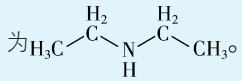
A→B:根据反应条件,可知发生已知Ⅰ中取代反应,则 A 为 。

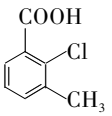
D→E:根据反应条件,可知该反应为酯化反应,则 D 含羧基,结合 D 的分子式及 G 的结构,可知 D 还含有苯环,故 D 为 ,E 为 ,反应的化学方程式为  $+C_2H_5OH \underset{\triangle}{\overset{浓\ H_2SO_4}{\rightleftharpoons}}$  $+H_2O$。

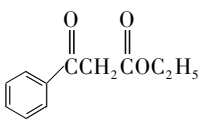
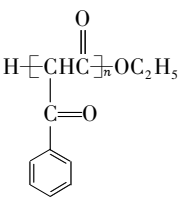
第(2)问

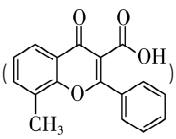
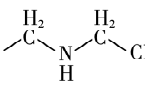
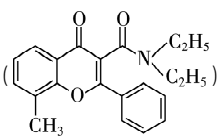
E→F：根据反应条件，可知该反应为已知Ⅱ反应，则F为。 …… 第(3)问

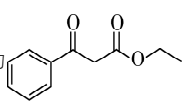
B+F→G：结合第(6)问相关信息，B中—COCl上的Cl与F中羰基和酯基之间的α－H发生反应，生成L()，L异构化为M()，M再发生分子内取代脱去HCl生成G。 …… 第(6)问②

G→I→K：G先在碱性条件下水解，然后酸化生成I，G中酯基转化为羧基，则I为；对比I和K的结构，可知J为。

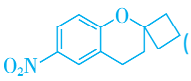
【逐问解析】(1)由路线分析可知，A的结构简式为，含有官能团的名称是羧基、氯原子(或碳氯键)。

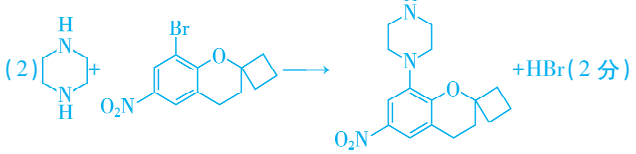
(4)E→F的反应原理，即已知Ⅱ的反应，结合F的结构简式可知，F在一定条件下自身发生已知Ⅱ的反应缩聚成高分子，化学方程式为 n  —一定条件→  $+(n-1)C_2H_5OH$。

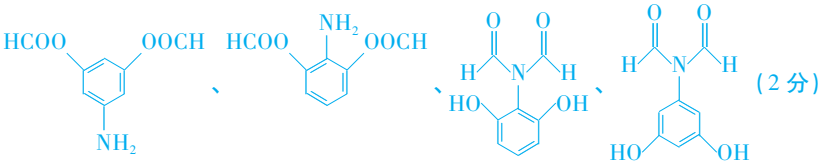
(5)I()含羧基，能与$NaHCO_3$溶液反应，a正确；J为，结构对称，核磁共振氢谱有三组峰且峰面积比为1∶4∶6，b正确；1 mol苯环可与3 mol H_2加成，1 mol碳碳双键可与1 mol H_2加成，1 mol羰基可与1 mol H_2加成，则1 mol K()最多能与8 mol H_2发生加成反应(酰胺基无法与H_2加成)，c错误。

(6)①F的结构简式为，酯基和羰基均为吸电子基团，可以使α位C—H极性增强，更易断裂。

实战训练 29

(1)醚键、硝基(1 分)　还原反应(1 分)　(2 分)

(2)+HBr(2 分)

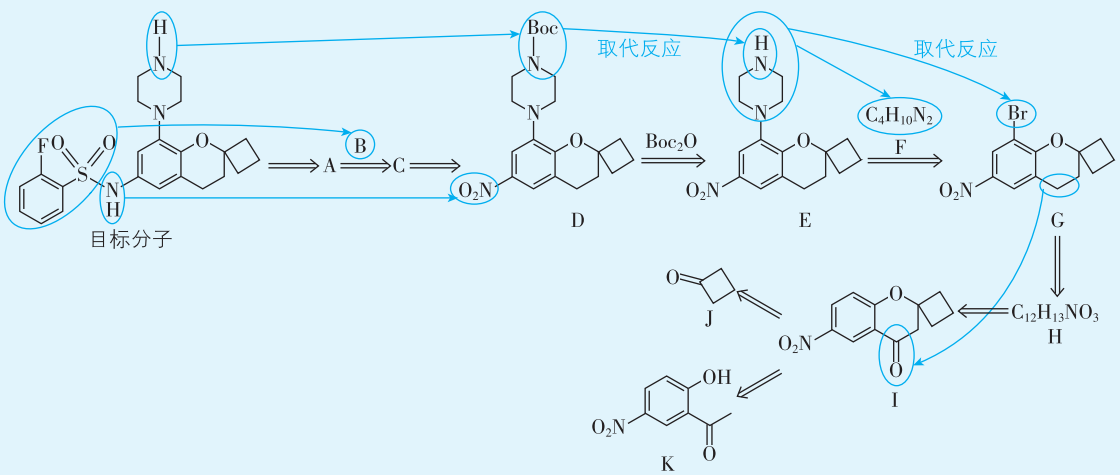
(3)(2 分)

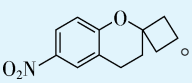
(4)保护 $\diagdown\!\!\diagup$NH(或防止 $\diagdown\!\!\diagup$NH 发生反应,2 分)

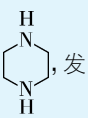
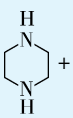
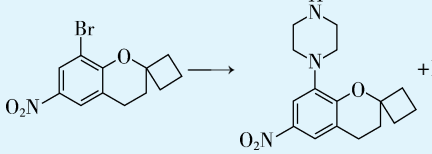
(5)Z→Y 的反应,由于—NH_2、—OR 为邻、对位取代定位基,且决定性:—NH_2>—OR,所以—Br 难以取代在—NH_2 的间位(2 分)

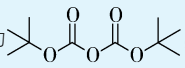
路线分析

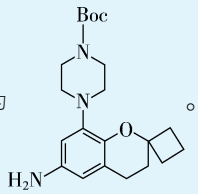
逆合成分析是分析目标分子结构,逐步将其拆解为更简单的前体和原料,完成路线设计的方法。

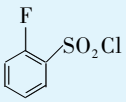
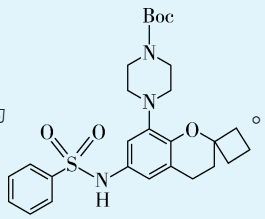


I→H→G:由 I 的结构可知,I 的分子式为 $C_{12}H_{11}NO_4$,H 比 I 多 2 个氢原子且少 1 个氧原子,结合 G 的结构简式中没有了碳氧双键,推断出 H 的结构简式为。 …… 第(1)问第三空

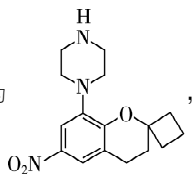
G+F→E:结合 G、E 的结构简式及 F 的分子式可以推断出 F 的结构简式为,发生反应的化学方程式为++HBr。 …… 第(2)问

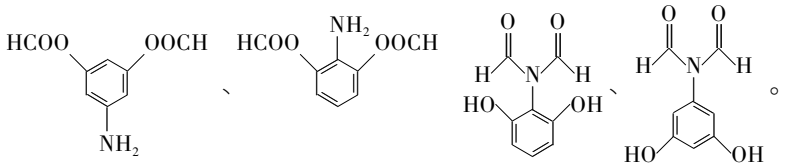
E→D：已知 Boc_2O 结构为，则 E→D 发生取代反应，Boc—取代了亚氨基上的氢。

D→C：结合目标分子的结构可知硝基先被还原为氨基，然后氨基再发生已知Ⅰ中的反应，则 D→C 发生硝基的还原反应，C 的结构简式为。 ····· 第(1)问第二空

C+B→A：分析目标分子和 C 的结构差异可推断出 B 的结构简式为，C 和 B 发生已知Ⅰ中的反应生成 A，则 A 的结构简式为。

A→目标分子：目标分子中含有亚氨基，则 A→目标分子的反应是将 E→D 消耗的亚氨基复原。

【逐问解析】(1)E 的结构为，含氧官能团的名称为醚键、硝基。

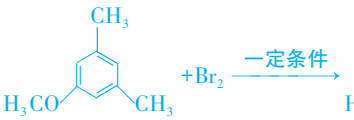
(3)K 的分子式为 $C_8H_7O_4N$，不饱和度为 6，其同分异构体中：①含苯环(不饱和度为 4)且能发生水解反应，推断含有酯基或酰胺基；②1 mol 该有机物发生银镜反应最多能生成 4 mol Ag，则 1 分子该有机物含有 2 个 ；③核磁共振氢谱有 4 组峰且峰面积之比为 1∶2∶2∶2，推断分子具有对称性。先写出苯环结构，然后画出对称轴，最后将取代基补充上，符合条件的同分异构体为。

(4)E→D 过程中，E 中 上的 H 被取代，A→目标分子的过程是将 复原回来，则 E→D 的目的为保护 。

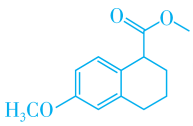
实战训练 30

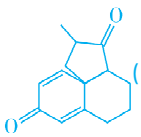
(1)3,5-二甲基苯酚(1 分)

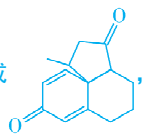
(2)(酮)羰基(1 分)　碳碳双键(1 分)

(3)

(4)取代反应(2 分)　(5)22(2 分)

(6)

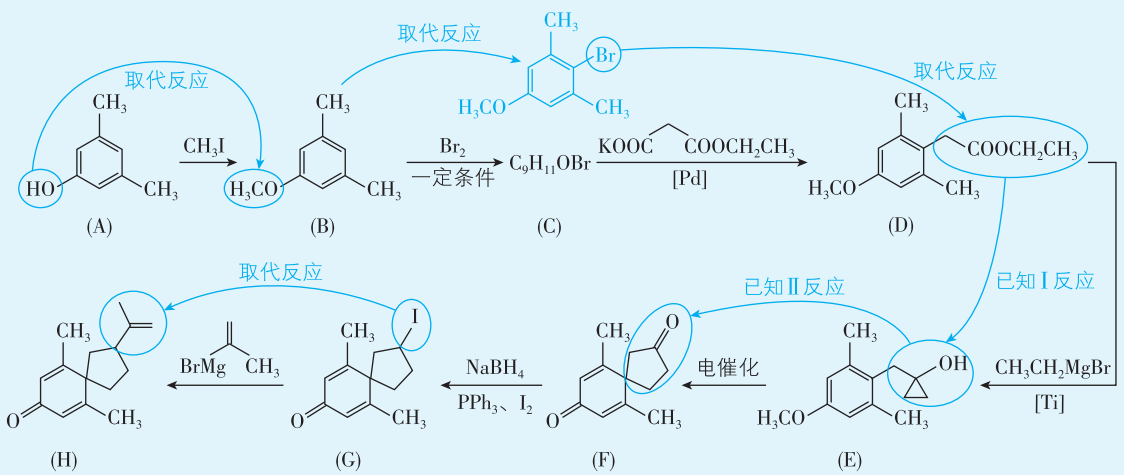
(2 分)　

(或

,2 分)

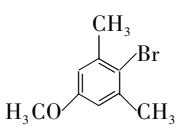
路线分析

该合成路线大部分物质结构已知,需借助已知信息、前后物质结构及反应条件分析未知物质的结构和反应的机理,重点关注结构变化部位。



【逐问解析】(1)A 的母体为苯酚,羟基所连 C 原子为 1 号位,两个甲基分别位于 3、5 号位,因此名称为 3,5-二甲基苯酚。

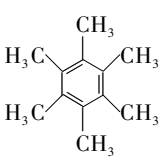
(2)由 F 的结构可知,F 中含有的官能团为(酮)羰基、碳碳双键。

(3)对比 B、D 结构及 C→D 的另一反应物、C 的分子式可知 B 与 Br_2 发生苯环上的取代,—Br 取代—OCH_3 对位的—H,生成

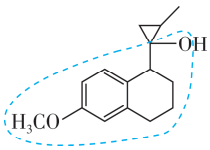
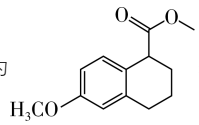
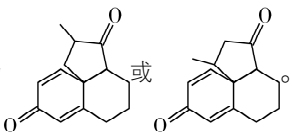
和 HBr,结合原子守恒写出反应的化学方程式。

(4)G 中碘原子被格氏试剂的

取代,因此反应类型为取代反应。

(5)B 的分子式为 $C_9H_{12}O$,不饱和度为 4,其同分异构体能使 $FeCl_3$ 溶液显色说明含酚羟基,剩余 3 个饱和碳原子为烷基取代基,分情况讨论。情况 1:取代基为—OH 和 1 个丙基(有正丙基、异丙基 2 种),两个取代基在苯环上有邻、间、对 3 种位置关系,共 2×3=6 种;情况 2:取代基为—OH、—CH_3、—CH_2CH_3,三个不同取代基在苯环上共 10 种位置关系;情况 3:取代基为—OH 和 3 个—CH_3,利用“换元法”,可认为

中的 3 个—CH_3 被 1 个—OH 和 2 个—H 取代,共 6 种位置关系;总计 6+10+6=22 种。

(6)根据已知Ⅰ中反应,M()中虚线框内结构来自N,结合N的分子式可知,N为;结合已知Ⅱ中电催化反应机理,甲氧基中—CH_3脱去,O与苯环碳形成羰基,羟基转化为羰基,环丙基中没有连O的一个C与苯环相连形成环状结构,苯环转化为 结构,得到P为或