

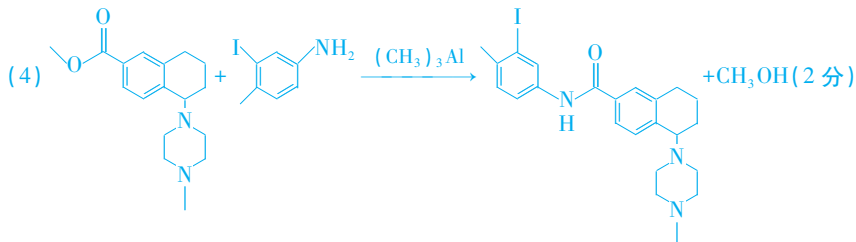
解题深化 · 综合

专题 1 ▸ 已知物质结构的合成路线综合考查

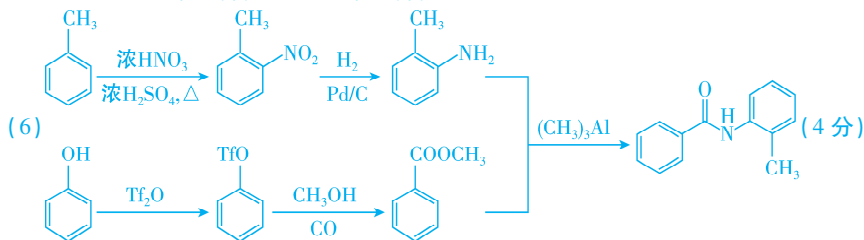
变式训练

(1) 醚键、(酮)羰基 (2 分) (2) 取代反应 (1 分) $\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ (2 分)

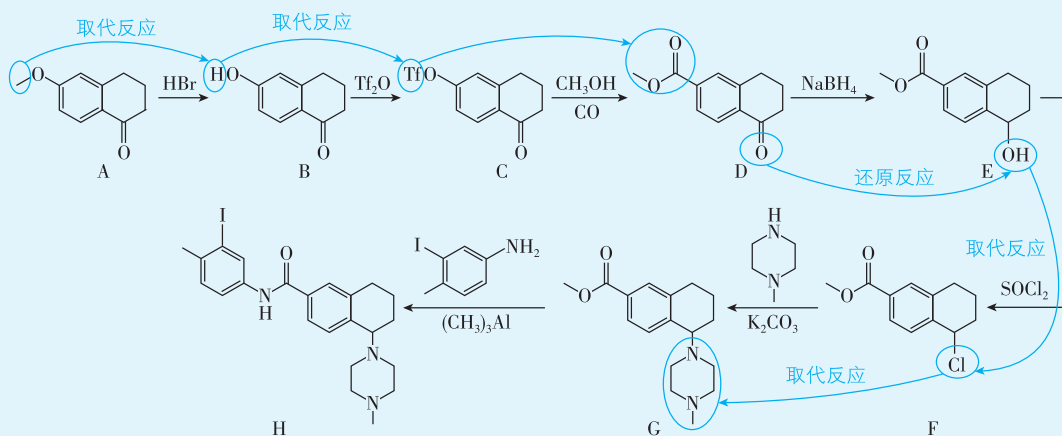
(3) 避免产生难以处理、对环境危害极大的含磷污染物 (2 分)



(5)



路线分析



B→C: B 中酚羟基的氢被—Tf(—SO₂CF₃)取代生成 C; 第(2)问

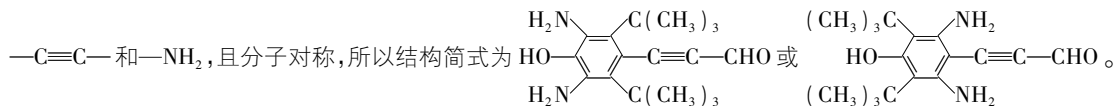
G→H: G 与 反应生成 H, 结合 与 G 的官能团及 H 的结构可知氨基与酯基发生反应生成 H 和 CH₃OH。 第(4)问

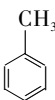
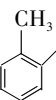
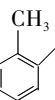
【逐问解析】(1) 观察化合物 A () 的结构, 其含有的含氧官能团为醚键和(酮)羰基。

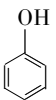
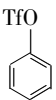
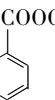
(2) Tf₂O 结构为 (CF₃SO₂)₂O, 发生取代反应时 CF₃SO₂—O—与 B 中羟基脱出的 H 结合, 生成副产物 $\text{F}_3\text{C}-\text{SO}_3\text{H}$ 。

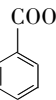
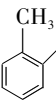
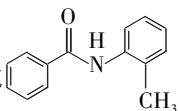
(3) PCl_3 与 E 的羟基反应,引入氯原子生成 F,同时会产生难以处理、对环境危害极大的含磷污染物,因此不选用。

(5) G 的分子式为 $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{N}_2$,不饱和度为 7,其同分异构体的结构满足条件:含酚羟基(可与 FeCl_3 溶液发生显色反应),故含有苯环(占 4 个不饱和度);含醛基(能发生银镜反应,占 1 个不饱和度);分子高度对称(4 种不同化学环境的氢),—OH 和—CHO 各占 1 种氢原子,剩余的氢原子只有 2 种,剩余 10 个 C、2 个 N 和 2 个不饱和度,则可考虑形成— $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 、



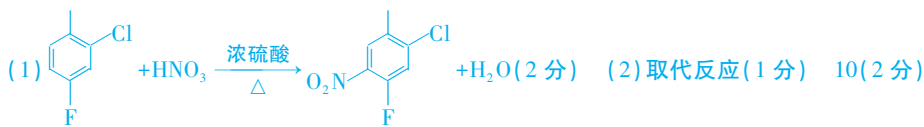
(6)  与浓硝酸在浓硫酸、加热条件下发生反应生成 , 再与 H_2 发生已知信息反应生成 ; 参照题干

B→C→D 的反应过程,  与 TiCl_4 反应生成 , 再加入 CH_3OH 和 CO 发生反应生成 ; 参照题干 G+X→H 的

反应,  与  在 $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ 条件下反应生成 ; 具体合成路线见答案。

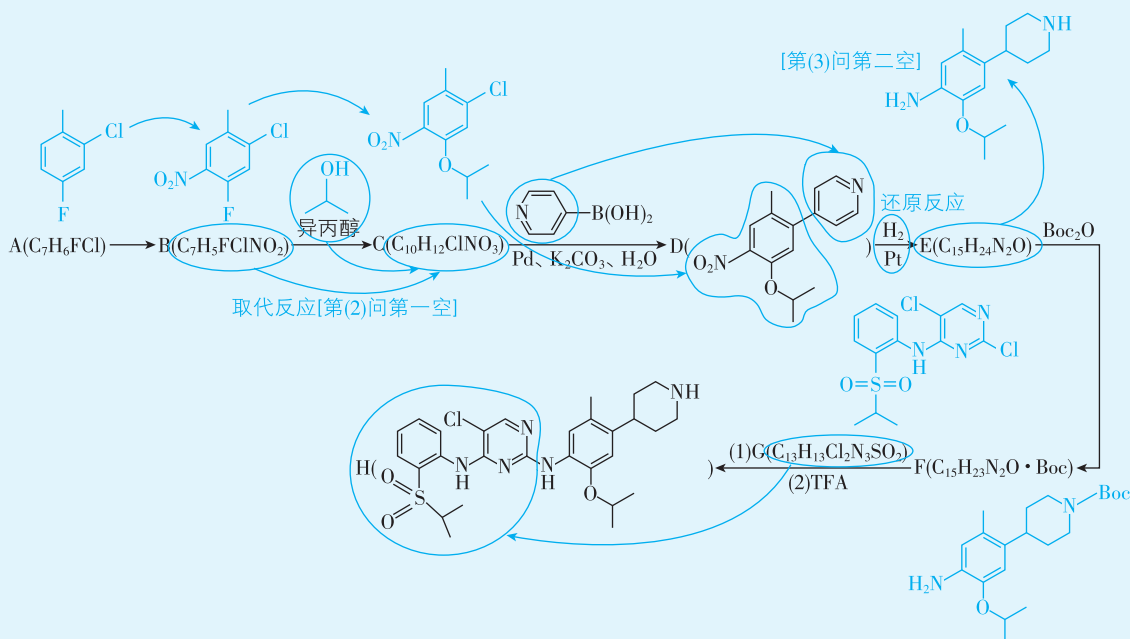
专题 2 ▶ 未知物质结构的合成路线综合考查

变式训练



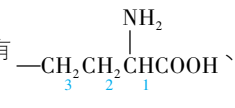
路线分析

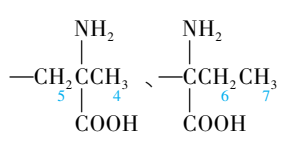
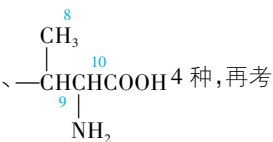
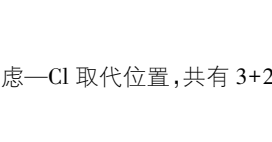
路线中部分有机物结构未知,根据 D 的结构及 C→D、B→C 的反应条件和 B、C 的分子式可依次逆推出 C、B 的结构,进而得到 A 的结构,结合 D、H 的结构及各有机物的分子式,可依次推出 E、F、G 的结构。



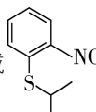
【逐问解析】(1) 对比 A、B 的结构可知, B 中引入了硝基, A→B 的反应为硝化反应。

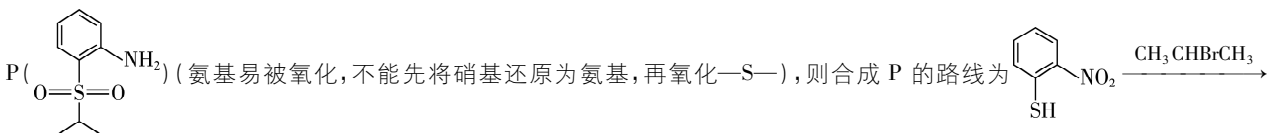
(2) 根据限定条件可知 C 的同分异构体为 HO—C₆H₄—C₄H₇NO₂Cl, 且—C₄H₇NO₂Cl 中有连在同一碳原子上的—COOH 和

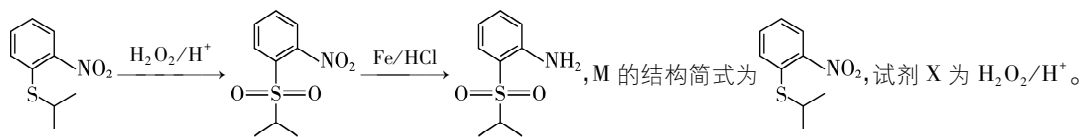
—NH₂, 则同分异构体数目取决于符合条件的一C₄H₇NO₂Cl 的种类数, 含—C—COOH 的一C₄H₈NO₂ 有 、

、、 4 种, 再考虑—Cl 取代位置, 共有 3+2+2+3=10 种。

(4) TFA 的作用为提供酸性条件, 脱去—Boc 保护基, 使 F 和 G 反应得到 H。

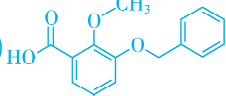
(5) 根据已知条件, 邻硝基苯磺酰与 2-溴丙烷反应生成 , 然后通过酸性过氧化氢溶液氧化、Fe/HCl 还原得到



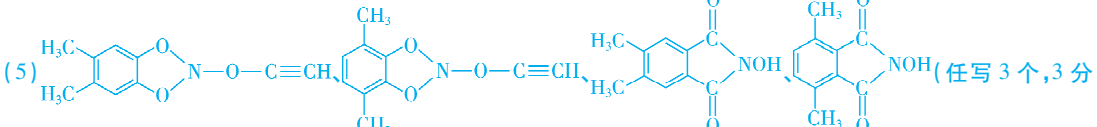


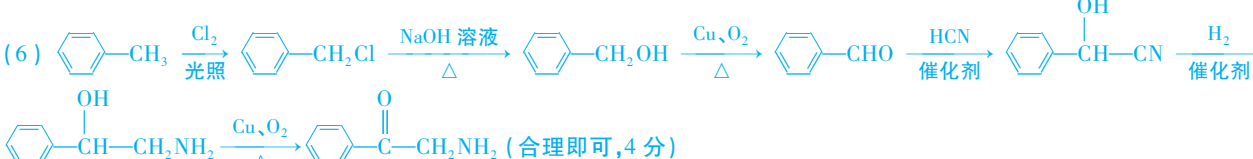
专题3 ▶ 合成路线中物质多种呈现形式的综合考查

变式训练

(1) 羧基、(酚)羟基 (1分) (2)  (2分) (3) BCD (2分)

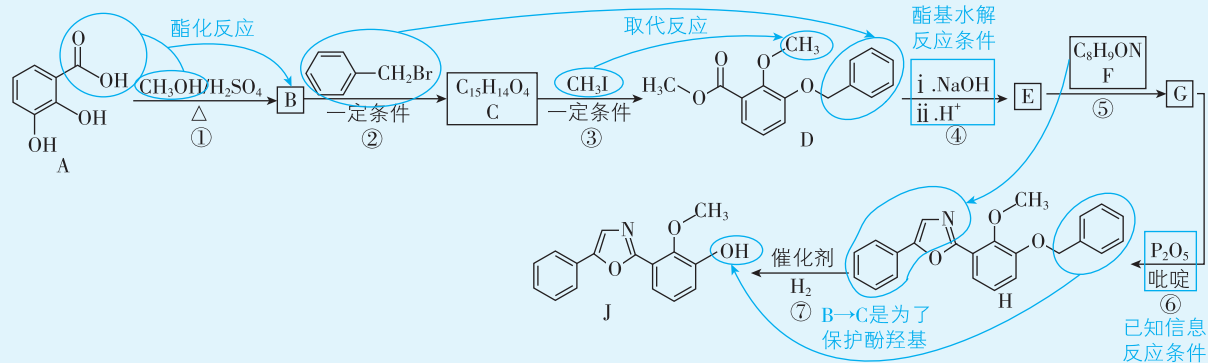
(4)  (2分)

(5)  (任写3个, 3分)

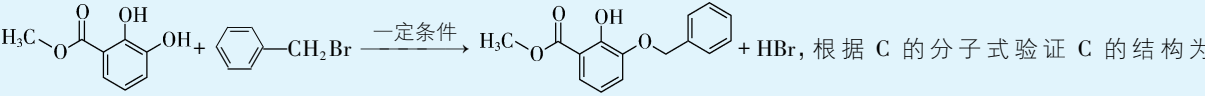
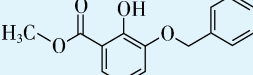
(6)  (合理即可, 4分)

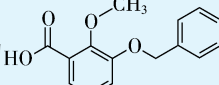
路线分析

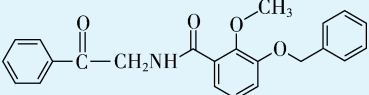
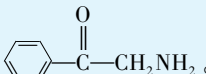
本流程中部分物质结构未知, 需借助已知信息、前后物质结构以及反应条件分析未知物质的结构和发生的反应。

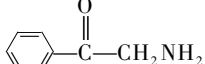
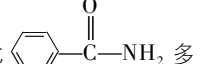


A→B: A分子中含有1个羧基和2个酚羟基, 羧基与甲醇发生酯化反应生成B (H₃C-O-C(=O)-C₆H₃(OH)₂)。……第(1)问

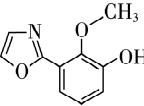
B→C→D: 由D的结构知, B中酯基间位的酚羟基与C₆H₅CH₂Br发生取代反应生成C, 化学方程式为

 根据C的分子式验证C的结构为
; 同理C中酚羟基与CH₃I发生取代反应生成D。……第(4)问

D→E: 由反应条件判断D发生酯的水解反应, E的结构为。……第(2)问

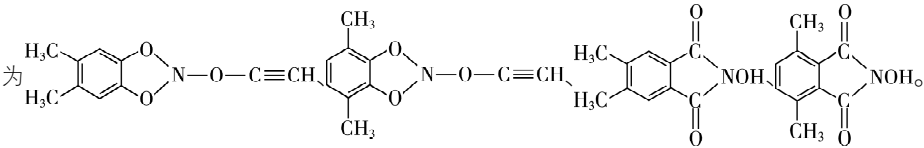
E+F→G→H: 采用逆推法并根据已知信息反应可知G的结构为; G分子中含酰胺基, 可知E中的羧基和F中的氨基发生反应生成G, 则F的结构为。

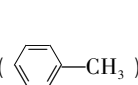
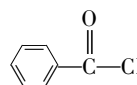
【逐问解析】(3) 根据J的结构可知J的分子式为C₁₆H₁₃O₃N, A错误; F()比多1个

亚甲基,亚甲基是推电子基团,故 F 中 N 的电子云密度更大,更易与氢离子结合,碱性更强,B 正确;步骤④是 D 分子中的酯基发生水解反应,NaOH 中和羧酸,促进水解反应正向进行,即酯基在碱性条件下的水解程度比酸性条件下水解程度更大,若改用稀硫酸,会降低化合物 J 的产率,C 正确;步骤⑥中 G 分子脱去 1 分子水,P₂O₅ 作催化剂,同时也作为吸水剂促进反应正向进行,D 正确。

(5)  的分子式为 C₁₀H₉O₃N,不饱和度为 7,分析限定条件:①分子中含有 1 个苯环(不饱和度为 4)、1 个五元

环(不饱和度为 1),②分子中有 3 种不同化学环境的氢原子,说明结构高度对称;③不能发生银镜反应,说明不含醛基,由于该同分异构体除去环状结构外不饱和度为 2,考虑可能存在羰基、碳碳双键、碳氮双键、碳氮三键、碳碳三键等,结构对称,且 N、O 原子个数是单数,则 N 和 1 个 O 在对称轴上,其余原子依次安排在对称位置上,可推出符合条件的同分异构体



(6) 分析甲苯() 和 F () 的结构差异,可知与甲苯相比,F 的苯环侧链加长且引入羰基和 —NH₂, —CH₂NH₂ 可以通过 —C≡N 与 H₂ 发生加成反应得到, —C≡N 可通过醛基与 HCN 发生加成反应[—CHO+ HCN $\xrightarrow{\text{催化剂}}$ —CH(OH)CN]得到,同时引入 —OH,  通过催化氧化反应可生成羰基,醛基可以通过氧化 —CH₂OH 得到,羟基可以通过卤代烃水解得到,甲苯可以发生取代反应生成卤代烃,合成路线见答案。