

## 专题9 有机化学基础

### 考点34 有机物的结构与性质


#### 1. D

##### 思路导引

废液中含有乙醇、苯酚、乙酸和二氯甲烷,加入碳酸钠溶液,苯酚、乙酸与其反应转化为盐,蒸馏分离出沸点不同的馏分乙醇、二氯甲烷;向溶液中通入二氧化碳,苯酚钠反应生成苯酚,分液分离苯酚和乙酸钠溶液,向乙酸钠溶液中加入稀硫酸酸化后蒸馏得到乙酸。

【解析】NaOH 碱性太强,加热蒸馏时可能导致二氯甲烷水解,故试剂 a 选择  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液比 NaOH 溶液更合适,A 正确;乙醇的沸点高于二氯甲烷,回收物 1、2 分别是二氯甲烷、乙醇,B 正确;由思路导引可知,试剂 b 为  $\text{CO}_2$ ,试剂 c 为稀硫酸,C 正确;由思路导引可知,操作 II 为分液,D 错误。

2. B 【解析】题图中仪器 a 是温度计,故 A 错误;苯与  $\text{Br}_2$  反应生成溴苯和 HBr 气体,HBr 气体极易溶于水,在空气中与水蒸气结合形成小液滴,产生白雾,故 B 正确;反应过程中有挥发的溴和生成的 HBr,用 NaOH 溶液除去溴和 HBr,故 C 错误;未反应的苯溶于溴苯,若要除去苯,需用蒸馏的方式,故 D 错误。

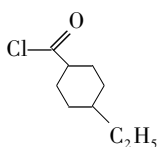
3. A 【解析】由质谱图可知,该有机物的最大质荷比为 106,故相对分子质量为 106,A 错误;由核磁共振氢谱图可知,该有机物中有 2 种不同化学环境的氢原子,B 正确;由红外光谱图可获得该有机物的化学键或官能团信息,该有机物中含有一CH、苯环、,C 正确;根据红外光谱图、核磁共振氢谱图、质谱图分析得到该有机物为对二甲苯,D 正确。

4. A 【解析】蛇烯醇中除了碳碳双键、碳碳三键外,羟基也能使酸性高锰酸钾溶液褪色,A 项错误;1 mol 碳碳双键能与 1 mol  $\text{Br}_2$  发生加成反应,1 mol 碳碳三键能与 2 mol  $\text{Br}_2$  发生加成反应,则 1 mol 蛇烯醇最多可消耗 6 mol  $\text{Br}_2$ ,B 项正确;蛇烯醇中,饱和碳原子采取  $\text{sp}^3$  杂化,双键上的碳原子采取  $\text{sp}^2$  杂化,三键上的碳原子采取 sp 杂化,C 项正确;蛇烯醇中,羟基与端部碳原子相连,且该碳原子上连有 2 个氢原子,故可以发生催化氧化生成醛,D 项正确。

5. C 【解析】题给有机物的分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ,A 项错误;该有机物分子的六元杂环中存在与三个碳原子直接相连的饱和碳原子,则所有碳原子不可能共平面,B 项错误;1 mol 苯环能与 3 mol  $\text{H}_2$  发生加成反应,则 1 mol 该有机物最多能与 6 mol  $\text{H}_2$  发生加成反应,C 项正确;该有机物中含有的酯基为酚酯

基, 1 mol 该有机物最多能与 2 mol NaOH 发生反应, D 项错误。

**6. B** 【解析】A→B 中, 碳碳双键被破坏, 属于加成反应, A 项错误; C 分子中, 碳环上有 4 种不同化学环境的氢原子, 则其一氯代物有 4 种, B 项正确; 结合合成路线可知, E 的结构简式为



, 则其分子式为  $C_9H_{15}OCl$ , C 项错误; B 分子中,

1 mol 碳碳三键最多能与 2 mol  $H_2$  发生加成反应, D 项错误。

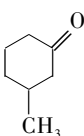
**7. B** 【解析】肼和氨都是分子晶体, 肼分子中含有两个氨基, 相对分子质量大于氨, 分子间形成的氢键数目多于氨, 所以肼的分子间作用力强于氨, 沸点高于氨, A 正确; 由图可知, 过程③发

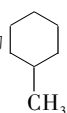
生的反应为 
$$\begin{array}{ccc} R-C-R' & \xrightarrow{OH^-} & R-CH-R' \\ || & & | \\ NNH_2 & & N=NH \end{array}$$
, 反应中分子的不饱和

度不变, 不属于消去反应, B 错误; 由质量守恒定律可知, 过程

④发生的反应为 
$$\begin{array}{ccc} R-CH-R' & + OH^- \longrightarrow & R-\overset{\overset{R'}{|}}{\underset{\ominus}{CH}} + N_2 \uparrow + H_2O \\ | & & \\ N=NH & & \end{array}$$

C 正确; 由图可知, 该反应的总反应为碱性条件下  $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R'$  与

肼反应生成  $R-CH_2-R'$ 、氮气和水的, 则碱性条件下  与

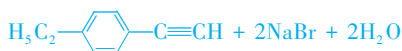
肼反应能转化为 , D 正确。

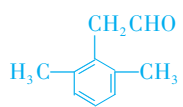
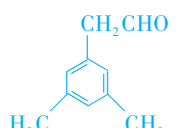
## 8. (1) 乙苯

(2) 取代反应

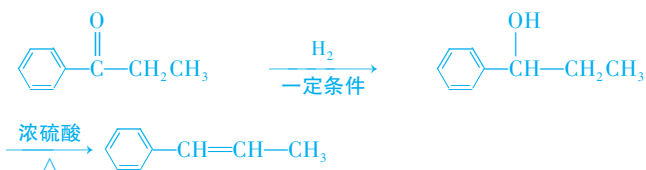
(3) 碳碳双键

(4)  $H_5C_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHBrCH}_2\text{Br} + 2NaOH \xrightarrow{\text{乙醇}}$





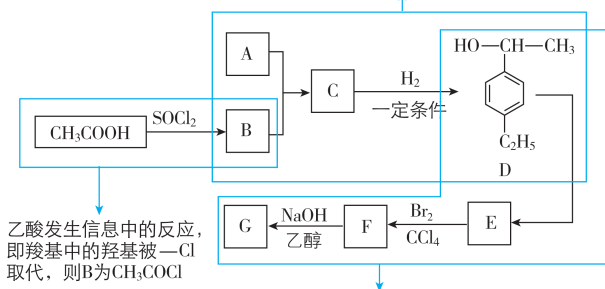
(5) 16 、

(6)  $CH_3CH_2COOH \xrightarrow{SOCl_2} CH_3CH_2COCl \xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_6}$

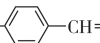
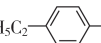



## 思路分析

结合B、D的结构及C→D的反应条件判断：B中的酰氯结构与A发生取代反应生成C，C与H<sub>2</sub>发生加成反应生成D，则A为 , C为 



结合反应条件判断：E→F为烯烃的加成反应，则D→E为消去反应，

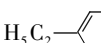

E为 , F为 

F在NaOH醇溶液中发生消去反应，则G为 

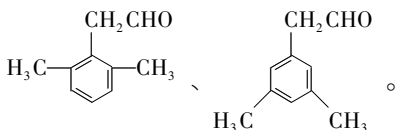
【解析】(1) A 的名称为乙苯。

(2) 由思路分析可知，由 A 和 B 生成 C 的反应类型为取代反应。

(3) E 中含有的官能团名称为碳碳双键。

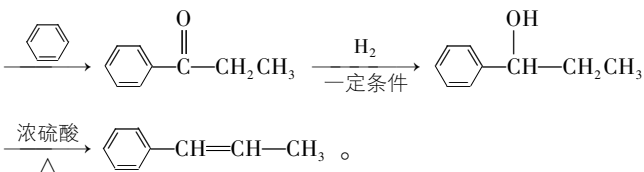
(4) F 生成 G 的化学方程式为  + 2NaOH  $\xrightarrow{\text{乙醇}}$   + 2NaBr + 2H<sub>2</sub>O。

(5) C 中含 10 个 C 原子、1 个 O 原子、不饱和度为 5；M 中含有苯环，且苯环上含有 3 个取代基，则取代基中碳原子的个数分别为 1、1、2；能发生银镜反应，证明含有醛基；当 3 个取代基是—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>3</sub>、—CH<sub>2</sub>CHO 时，共有 6 种结构；当 3 个取代基是—CH<sub>3</sub>、—CHO、—CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>，共有 10 种结构；则符合条件的 M 的同分异构体共 16 种；核磁共振氢谱峰面积之比为 1:6:2:2:1，证明含有对称的甲基，则符合条件的结构为

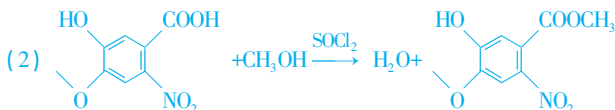


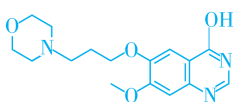
(6) 根据产物主碳链特点分析，应先将苯与丙酸连接成主碳链，可以模仿题中 A+B→C 的反应，再通过酮羰基的加成、消去制

得产物，则合成路线为  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\text{SOCl}_2} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$

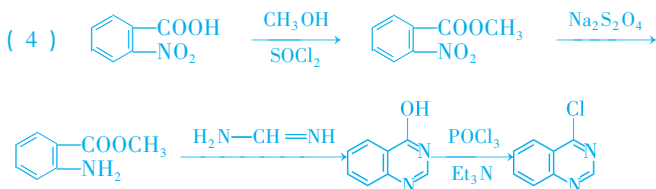


## 9. (1) 羧基、醚键 取代反应 FeCl<sub>3</sub> 溶液



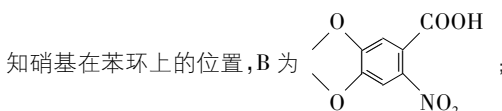


(3) 6

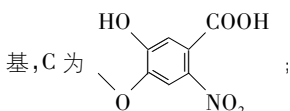


### 思路分析

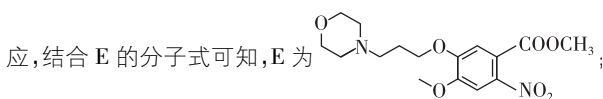
A→B: 据反应条件可知该过程为硝化反应, 结合 D 的结构可



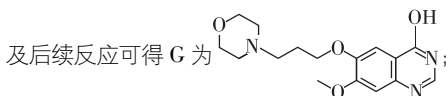
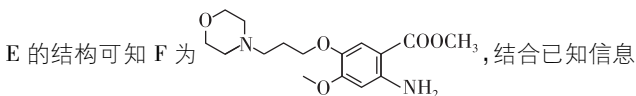
B→C→D: 由 C→D 反应条件结合 B、D 的结构可知, 该过程为酯化反应,  $\text{SOCl}_2$  为催化剂, 因此 B→C 为 1 个醚键转化为酚羟基,



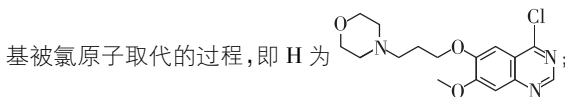
D→E: 根据反应条件并结合 D、I 的结构可知, 该反应为取代反



E→F→G: 观察 F→G 的反应条件与已知信息的成环反应条件相同, 可知 F 中含  $\text{—NH}_2$ , E→F 应为  $\text{—NO}_2$  被还原为  $\text{—NH}_2$ , 结合



G→H: 对比 G 和 H 的分子式发现 H 比 G 少了 1 个氢原子和 1 个氧原子, 多了 1 个  $\text{—Cl}$ , 结合 G 的结构可知该过程是 G 中羟基被氯原子取代的过程, 即 H 为

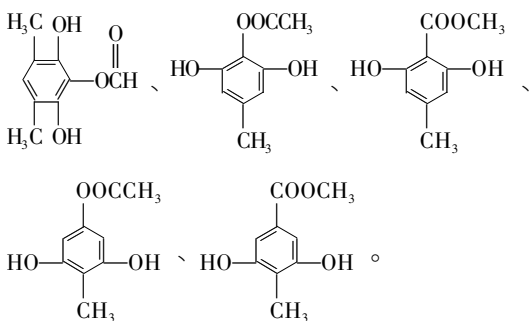
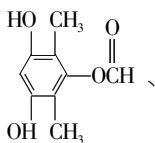


H→I: 由 H 和 I 及条件中物质的结构可知, 该过程是 H 分子中的碳氯键断裂, 同时另一反应物分子中  $\text{—NH}_2$  中的氮氢键断裂, 发生取代反应生成 I。

**【解析】**(1) 对比 D 和 E 的结构发现 D 中含酚羟基而 E 中不含, 因此用  $\text{FeCl}_3$  溶液进行检验 E 中是否含有 D。

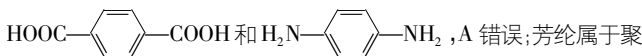
(3) 根据信息, 符合条件的 A 的同分异构体含有苯环、酚羟基、酯基, 有 4 种不同化学环境的氢原子, 应是对称结构, 结合 A 的分

子式  $C_9H_{10}O_4$ ，则符合条件的结构简式有

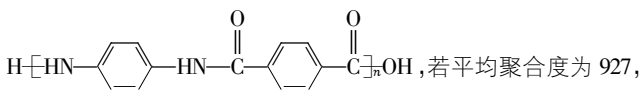


(4) 根据所给原料以及制备物质,结合题中合成路线可知,利用路线为  $C \rightarrow D$  ( $SOCl_2$  催化下发生酯化反应),  $E \rightarrow F \rightarrow G \rightarrow H$  (硝基被还原成氨基、已知信息反应成环、 $-OH$  被取代为  $-Cl$ ), 可完成制备。

**10. C** 【解析】根据某芳纶的分子结构可知,其单体为



酰胺纤维,不属于蛋白质,B 错误;氢键会影响物质的熔、沸点,芳纶中含有的氢键会影响其性能,C 正确;芳纶的结构简式为



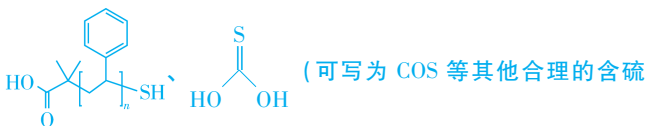
则每个分子中平均含有酰胺基的数目为  $927 \times 2 - 1 = 1853$ ,D 错误。

**11. (1)**  $sp^2$ 、 $sp^3$

(2) 羧基  $C_8H_7O_2Nl_2$



(5) 聚苯乙烯主链中碳碳键稳定不易断裂,而高聚物 F 主链中



化合物)

(6) 17

**思路分析**

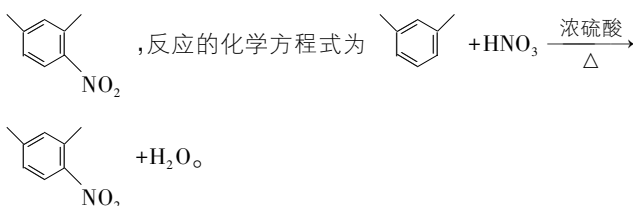
D 中碳硫键发生断裂,与 E 发生加聚反应,则 E 为苯乙烯,结


构为 。

【解析】(1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  中饱和碳原子的杂化方式为  $\text{sp}^3$ , 形成双键的碳原子的杂化方式为  $\text{sp}^2$ 。


(2) 化合物 A 中含氧官能团的名称为羧基; C 的分子式为  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Nl}_2$ 。


(3) 甲基的定位效应为邻对位取代, 则 G 的结构简式为





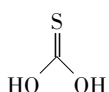
(4) 由分析可知, E 为苯乙烯, 结构简式为 。

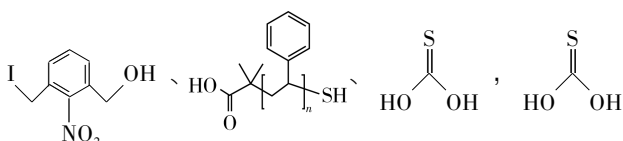
(5) 根据题干中的信息可知: 聚苯乙烯主链中碳碳键稳定不易

断裂, 而高聚物 F 主链中酯基和  容易断裂; F 主链中

酯基和  容易断裂, 酸性条件下酯基水解得羧基和羟

基,  水解的断键方式为 , 产生  $\text{—SH}$  及

, 则 F 在弱酸性水溶液中降解的产物主要有



还可以脱水生成 COS。

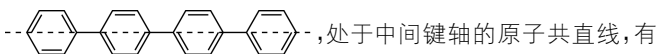
(6) 1 个有机物 B 分子中含 8 个 C 原子、1 个 N 原子、2 个 O 原子和不饱和度为 5; 根据信息判断, 同分异构体中含苯环、 $\text{—NH}_2$ ; 只含有 2 个 O 原子, 能发生银镜反应且含有酯基, 则应该含有甲酸酯基; 当苯环有 1 个侧链时, 侧链为  $\text{HCOO—CH(NH}_2\text{)—}$ ; 当苯环只有 2 个侧链时, 分别为  $\text{—NH}_2$ 、 $\text{—CH}_2\text{OOCH}$  或  $\text{—CH}_2\text{NH}_2$ 、 $\text{—OOCH}$ , 各含邻、间、对 3 种结构; 当苯环有 3 个侧链时, 分别为  $\text{—NH}_2$ 、 $\text{—CH}_3$ 、 $\text{—OOCH}$ , 共含 10 种结构; 则符合条件的同分异构体共 17 种。

### 考点 35 有机物的结构特点

**1. A** 【解析】题给物质能够发生燃烧反应, 燃烧属于氧化反应, 能够与  $\text{H}_2$  发生加成反应, 与  $\text{H}_2$  的加成反应也属于还原反应, 含有甲基, 能够发生取代反应, A 正确; 苯环、 $\text{—COOH}$ 、 $\text{—OH}$  均为平面形结构, 通过单键相连, 由于单键可以旋转, 故该有机物中所有原子不一定共平面, B 错误; 分子式为  $\text{C}_5\text{H}_{10}$  的烯烃存在顺反

异构,如  $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ , C 错误; 该

芳香烃由 4 个苯基通过单键相连, 单键可以绕键轴旋转:




8 个碳原子和 2 个 H 原子, 共有 10 个原子, D 错误。

### 方法总结 判断有机物分子中原子共直线、共平面的技巧

(1) “等位替换不变”规律, 基本结构(甲烷、乙烯、乙炔和苯)上的氢原子, 被其他原子代替, 所处空间结构维持不变。

(2) 单键可以沿键轴旋转, 双键和三键则不能; 若平面形结构通过单键相连, 通过旋转单键可以使所有原子共平面, 也可能不共平面。

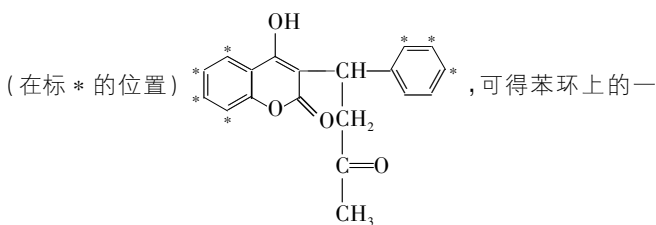
(3) “拆分-组合”规律, 将复杂的有机物拆分为基本结构单元, 再分析单键旋转时平面是否重合。若平面间被多个点固定, 且不是单键, 则不能旋转, 原子一定共平面, 如  等。

**2. B 【解析】**布洛芬中, 苯环可以发生加成反应, 羧基可以发生取代反应, 与苯环相连的 C 原子上连有 H 原子, 则可以被酸性高锰酸钾溶液氧化, A 项正确; 苯环与其直接相连的碳原子一定共平面, 根据单键可旋转的特性及饱和碳原子的四面体结构判断, 分子中最多有 11 个碳原子位于同一平面, B 项错误; 对乙酰氨基酚中, 1 mol 酚羟基可以与 1 mol NaOH 反应, 1 mol 酰胺基可以与 1 mol NaOH 反应, 则 1 mol 对乙酰氨基酚最多可以与 2 mol NaOH 反应, C 项正确; 单键均为  $\sigma$  键, 双键中含 1 个  $\sigma$  键, 则 1 mol 对乙酰氨基酚中含有的  $\sigma$  键数目为  $20N_A$ , D 项正确。

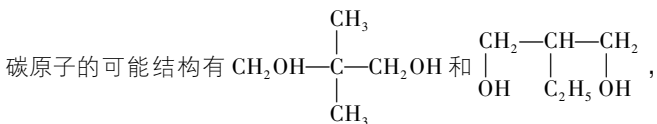
**3. B 【解析】**题给有机物分子中白球的半径大于 C, 则白球为 Cl; 黑球的半径小于 C, 则黑球为 H 或 F, 即该有机物可能为  $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$  或  $\text{CCl}_2=\text{CFCl}$ 。题给有机物与 HBr 加成时, Br 原子可以分别加在双键碳原子的两侧, 则得到的产物的同分异构体含两种不同的结构, A 项正确; 该有机物中 C 原子的化合价可以升高, 即可以发生燃烧反应, B 项错误; 当黑球为 H 时, 代表的有机物可以由  $\text{CH}\equiv\text{CCl}$  与  $\text{Cl}_2$  反应制取, C 项正确; 该有机物中含有碳碳双键, 可以发生加聚反应, D 项正确。

**4. B 【解析】**甲与苯酚中含有酚羟基的个数不同, 二者不属于同系物, A 项错误; 乙、丙和多巴胺均含酚羟基和氨基, 具有两性, B 项正确; 多巴胺的不饱和度为 4, 含有 2 个 O 原子和 1 个 N 原子, 则存在含有氨基酸类的同分异构体, C 项错误; 多巴胺中, 酚羟基、氨基可以发生取代反应, 与苯环相连的 C 原子上连有 H 原子, 则可以被酸性高锰酸钾溶液氧化, 但不能发生消去反应, D 项错误。

**5. B 【解析】**该有机物苯环上有 7 种不同化学环境的氢原子, 如图

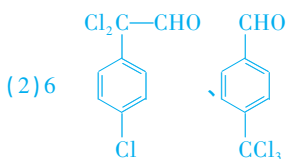


氯代物有 7 种, A 正确; 化学式为  $C_5H_{12}O_2$  的二元醇, 主链有 3 个



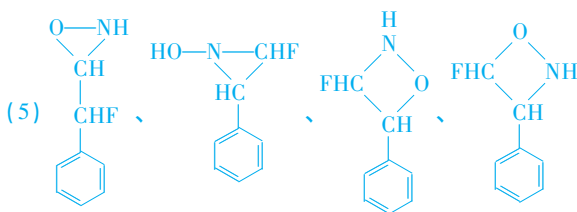
共 2 种, B 错误; 当苯环上只有一个取代基时, 为丙基, 而丙基有两种结构, 即符合条件的一取代物有两种不同的结构, 苯环上有两个取代基时, 分别为  $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ , 有邻、间、对三种结构, 苯环上有三个取代基时, 为 3 个  $-CH_3$ , 有连、偏、均三种结构, 综上所述, 共有 8 种结构, C 正确; 蛋白质在一定温度下会发生变性, 禽流感病毒中含有蛋白质, 因此禽流感病毒 H7N9 在沸水中两分钟就能被杀死, D 正确。

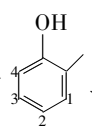
## 6. (1) 16

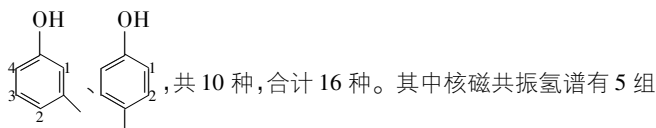


(3) 16

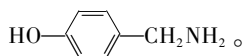
(4) 19



【解析】(1) 该有机物的同分异构体满足下列条件: ①分子中除苯环外不再含其他环; ②与  $FeCl_3$  溶液发生显色反应, 说明含有酚羟基; 若除酚羟基外, 苯环上还含有 1 个取代基, 则为  $-NHCH_3$  或  $-CH_2NH_2$ , 各有邻、间、对 3 种位置关系, 共 6 种结构; 若除酚羟基外, 苯环上还含有 2 个取代基, 则为  $-CH_3$ 、 $-NH_2$ , 根据“定二移一”法, 先确定甲基和羟基的位置, 氨基的位置有  、





峰且峰面积之比为 1 : 2 : 2 : 2 : 2 的有机物结构简式为




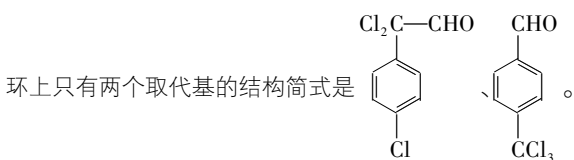


2:2:1, 则结构较为对称, 有

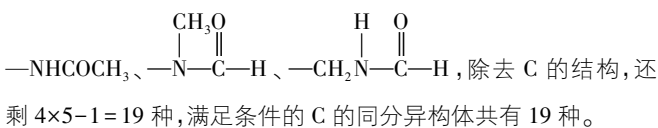
$\text{Cl}_2\text{C}-\text{CHO}$   
  
 $\text{Cl}$

$\text{CHO}$   
  
 $\text{CCl}_3$


$\text{H}_2\text{C}-\text{CHO}$   
  
 $\text{Cl}$

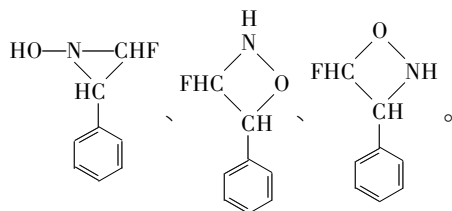


(4) 苯环上除了 F 和 Br 的位置外,有 4 种不同化学环境的氢原子,侧链中含有酰胺基,可能的结构为  $-\text{CONHCH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CONH}_2$ 、

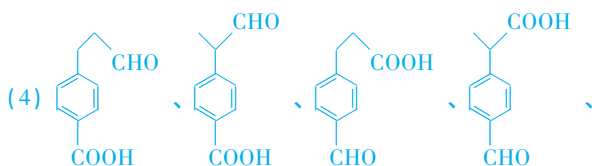
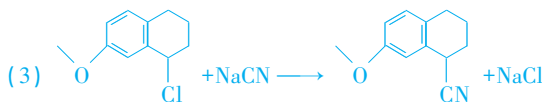


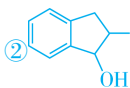
3 种不同化学环境的氢原子,有 N—O 结构,其可能为

  
O=C1C(=NO)C1c2ccccc2



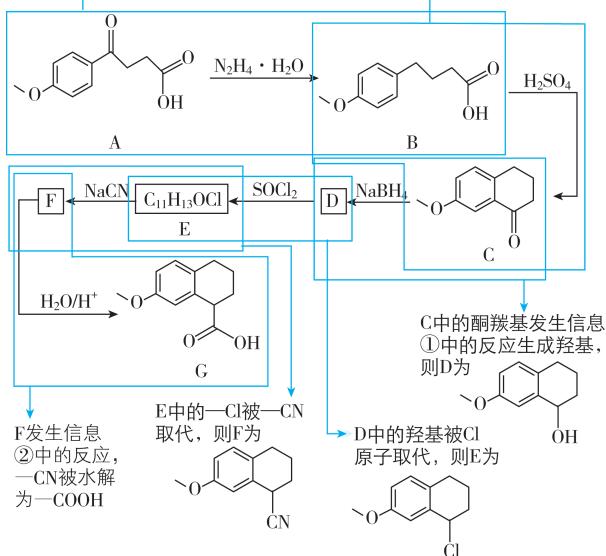
(2) ad






$\text{N}_2\text{H}_4$ 具有还原性，A中的酮羰基发生还原反应生成B

B中羧基中的羟基和苯环上的H原子脱去，发生取代反应生成C中的六元环

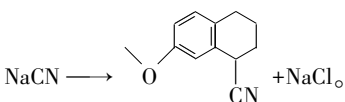


【解析】(1) 有机物 A 分子中含有醚键、羧基、羰基, 羰基能与氢气发生加成反应, 形成羟基; 羧基能与醇发生酯化反应形成酯基, 反应条件为浓硫酸、加热。

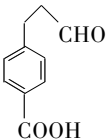
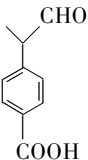
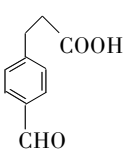
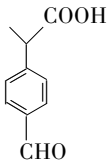
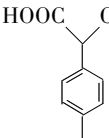
(2)  $\text{NaBH}_4$  中,  $\text{Na}^+$  与  $\text{BH}_4^-$  之间存在离子键,  $\text{BH}_4^-$  内部存在共价键, a 项正确; 苯环中含有大  $\pi$  键, 不是三个  $\pi$  键, b 项错误; 反应过程中除了  $\text{C}=\text{O}$  双键断裂和  $\text{O}-\text{H}$  单键形成还有  $\text{C}-\text{H}$  单键

形成,c 项错误;D 中的手性碳原子为  (用“\*”标记),醚键、羟基中的 O 原子都采取  $sp^3$  杂化,d 项正确。

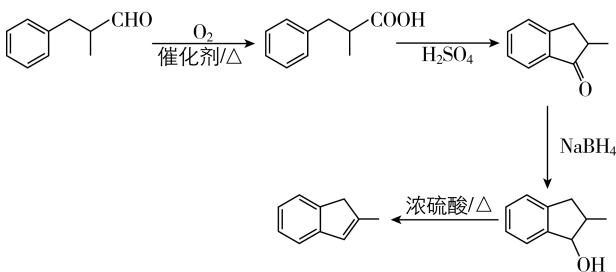
(3)  $E \rightarrow F$  为取代反应, 反应的化学方程式为



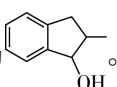
(4) 化合物 X 是 G 的同系物,且比 G 少 2 个碳原子,则 X 分子中含 10 个碳原子、6 个不饱和度;能发生银镜反应,证明含有醛基;能与  $\text{NaHCO}_3$  反应,证明含有羧基;苯环上只有两个取代基,且苯环上只有两种不同化学环境的氢原子,则两个取代基应该

位于对位,可能的结构有  、  、  
 、  、  。

(5) 根据题中的信息分析,应先将醛基氧化为羧基,利用 B→C 的成环机理形成五元环;再利用信息①的机理形成羟基,最后发生消去反应生成目标产物。合成路线如下:

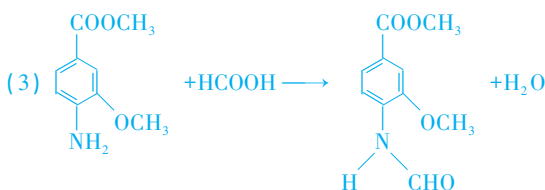


① 第一步反应的化学方程式为  $2 \text{ } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}}$

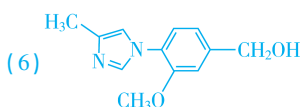
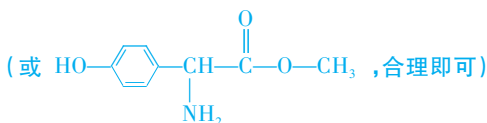
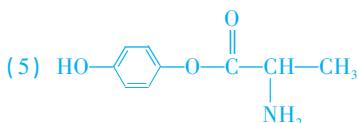
$2 \text{ } \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$  ; ② 最后一步反应的有机反应物为  。

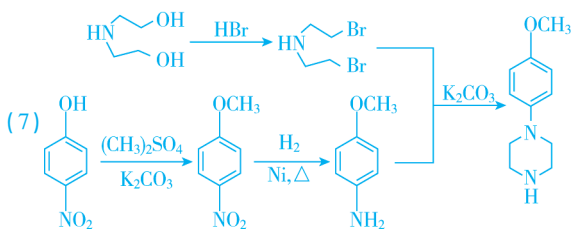
## 8. (1) 羧基 (酚) 羟基

### (2) 还原反应

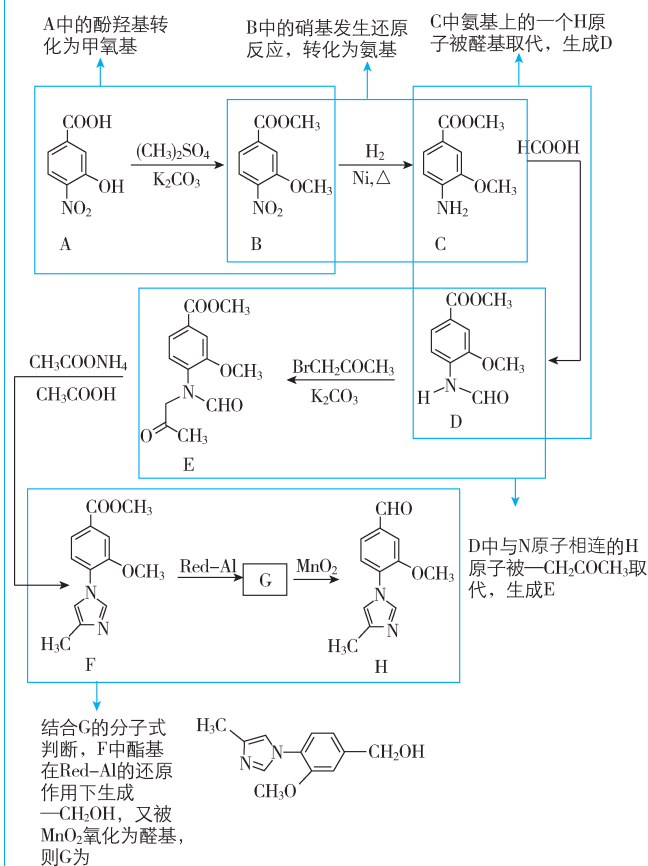


### (4) 20





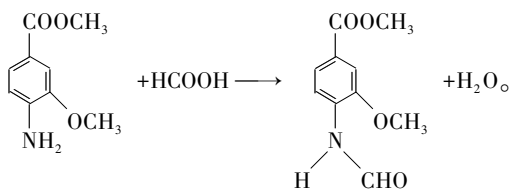
### 思路分析



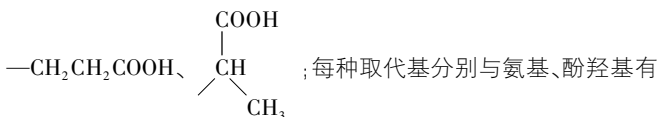
【解析】(1) A 中除硝基外还含有的官能团名称为羧基、羟基。

(2) B→C 的反应类型为还原反应。

(3) C 和 HCOOH 反应生成 D 和 H<sub>2</sub>O，反应的化学方程式为

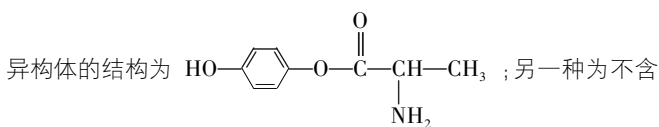


(4) C 中含 9 个碳原子、3 个氧原子、1 个 N 原子、5 个不饱和度，苯环上有三个取代基，且其中一个为氨基；与氯化铁溶液反应显紫色，证明含有酚羟基；与 NaHCO<sub>3</sub> 溶液反应有气体产生，证明含有羧基；酚羟基和氨基均与苯环直接相连，则剩余的 C 原子及羧基都在一个取代基上，则该取代基可能的结构为

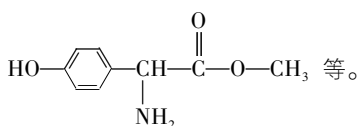


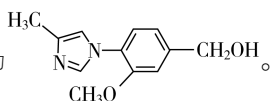
10 种不同的位置关系，则符合条件的同分异构体结构共 20 种。

(5) C 的同分异构体能发生水解,其中一种水解产物分子中只有 2 种不同化学环境的 H 原子,另一种水解产物是  $\alpha$ -氨基酸,则可能有两种情况:第一种为含苯环的水解产物有 2 种不同的 H 原子,则该水解产物是对苯二酚,另一水解产物为丙氨酸,该同分



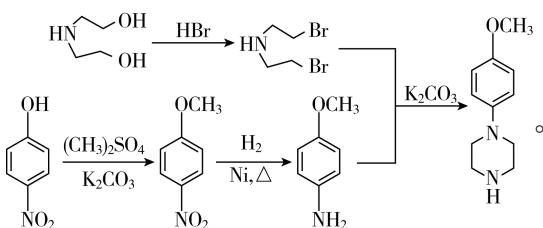
苯环的水解产物有 2 种不同化学环境的 H 原子,则水解生成的  $\alpha$ -氨基酸中含有苯环,该同分异构体可能的结构为



(6) 由分析可知, G 的结构简式为 

(7)  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$  要想合成产物,需要经过两个主要过程:一个是将酚羟基转化为甲氧基,可以模仿  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的反应过程;另一个是硝基先转化为氨基,氨基中的 2 个 H 原子再分别与

$\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br})_2$  发生取代反应,形成环状结构。则合成路线如下:

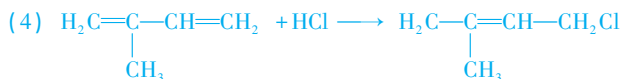


## 考点 36 有机合成

### 1. (1) $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$

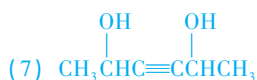
(2) 浓硫酸,加热

(3) 2-甲基-1,3-丁二烯(异戊二烯)

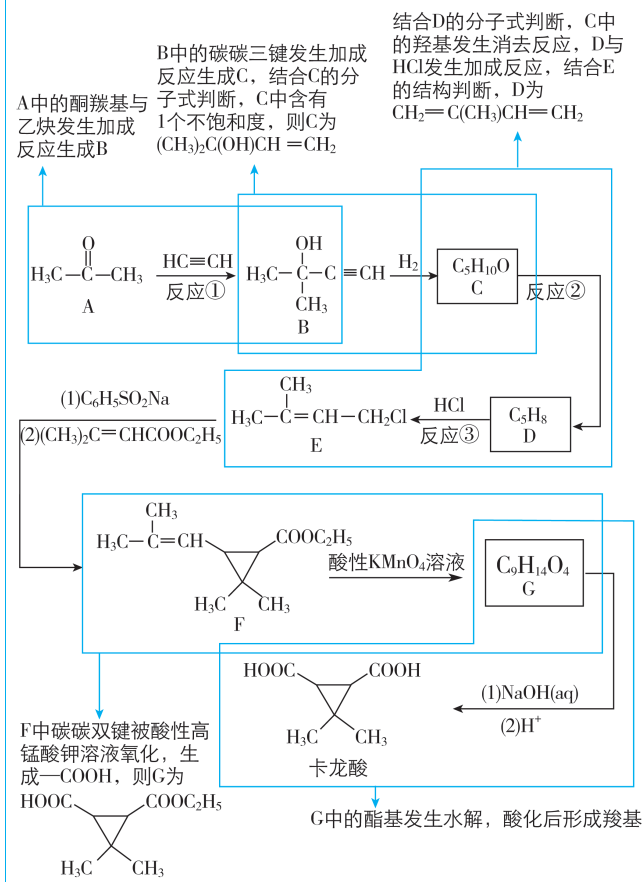


加成反应

(5) 羧基、酯基



## 思路分析

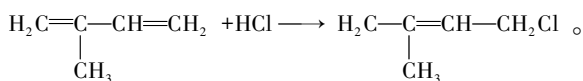


【解析】(1) A 中饱和 C 原子的杂化方式为  $\text{sp}^3$ ，碳氧双键中 C 原子的杂化方式为  $\text{sp}^2$ 。

(2) 反应②为醇的消去反应，所需的试剂和条件是浓硫酸、加热。

(3) D 的名称为 2-甲基-1,3-丁二烯或异戊二烯。

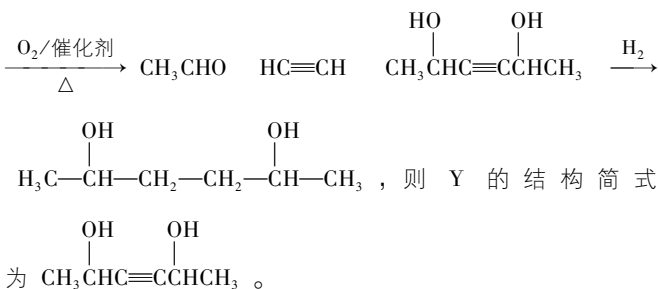
(4) 反应③为加成反应，反应的化学方程式为



(5) G 中含有的官能团为羧基、酯基。

(6) B 中含有 5 个碳原子、1 个氧原子、2 个不饱和度，能发生银镜反应，证明含有醛基；核磁共振氢谱显示有 3 组峰，峰面积之比为 3:4:1，即含有一个甲基，且含有两个对称的 $-\text{CH}_2-$ ，则符合条件的同分异构体的结构简式为  $\triangle-\text{CHO}$ 。

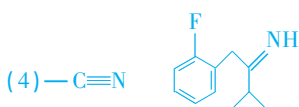
(7) 产物中含 6 个碳原子，碳链结构可以由乙炔两侧的 H 原子分别与乙醛发生类似  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  的反应生成，则合成路线如下： $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$



## 2. (1) 取代反应

(2) d

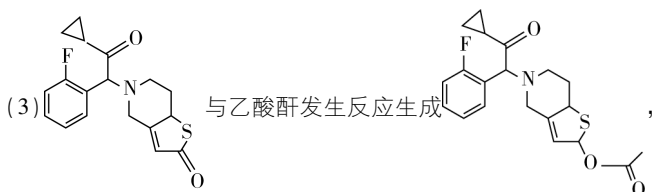
(3)  $\text{CH}_3\text{COOH}$  红外光谱仪



(5) a

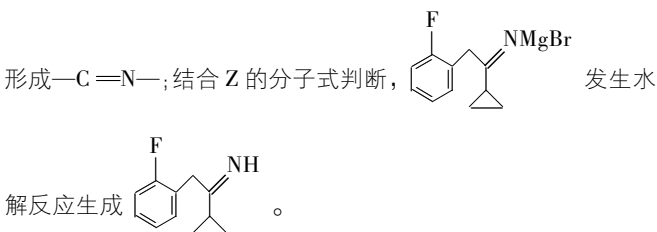
【解析】(1) B→C 过程中, 苯环相邻碳原子上的 H 原子被 Br 原子取代, 则反应类型为取代反应。

(2) 当苯环上只有 1 个取代基时, 该取代基为  $-\text{CHFBr}$ , 含 1 种结构; 当苯环上含 2 个取代基时, 取代基可以分别为  $-\text{CH}_2\text{Br}$ 、 $-\text{F}$  或  $-\text{CH}_2\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ , 各含 3 种结构; 当苯环上含 3 个取代基时, 取代基分别为  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{F}$ 、 $-\text{Br}$ , 共 10 种结构; 则符合条件的同分异构体共 17 种, 减去 A 自身一种, 共 16 种。

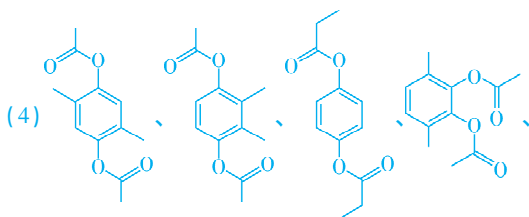
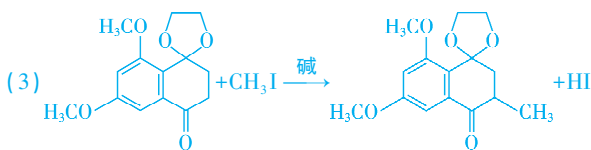
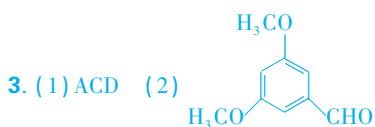


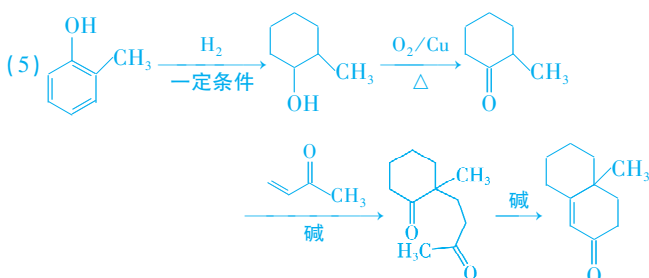
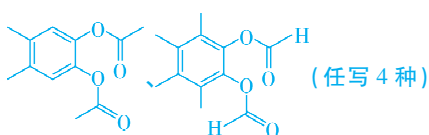
另一产物的相对分子质量为 60, 结合质量守恒定律判断, 另一产物为  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ; 实验室中通常使用红外光谱仪确定有机物中的官能团。

(4) 根据反应机理判断, 第二步亲核加成反应中,  $-\text{C}\equiv\text{N}$  被加成



(5) 根据羟醛缩合机理判断, 该多酮中, 酮羰基应该位于碳硫键的邻位, 则符合条件的结构为 a。





### 思路导引

结合 E 的结构和所给信息②, 可知 D 为

C 为 , 根据信息①可知 A 为

, A 发生信息①反应生成 B, B 为

, B 发生加成反应生成 C,

E 在一定条件下生成 F, F 与  $\text{CH}_3\text{I}$  发生取代反应, 生成

G ( ), G 与 发生加成反应生

成 H, H 在碱性环境生成 I, I 经过一系列反应生成 J。

**【解析】**(1) 根据分析可知,  $\text{B} \rightarrow \text{C}$  的反应类型是加成反应, 氢原子

数增加, 属于还原反应, G 与 发生加成反应生成 H,

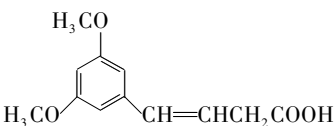
故 A 错误; C 为 , C 中的官能团为羧基和醚键, 故 B 正确; 后续中间产物中仍含有酮羰基, 故

$\text{D} \rightarrow \text{E}$  不是为了保护酮羰基, 结合  $\text{F} \rightarrow \text{G}$  的反应及 G 的结构可知, 步骤  $\text{D} \rightarrow \text{E}$  的目的是让 F 与  $\text{CH}_3\text{I}$  在该酮羰基的邻位发生取代反应, 故 C 错误; 1 mol J 中 2 mol 碳碳双键与 2 mol  $\text{Br}_2$  发生加成反应, 苯环上酚羟基的对位和邻位可以分别与 1 mol  $\text{Br}_2$  发生取代反应, 1 mol J 最多消耗 4 mol  $\text{Br}_2$ , 故

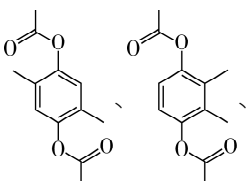


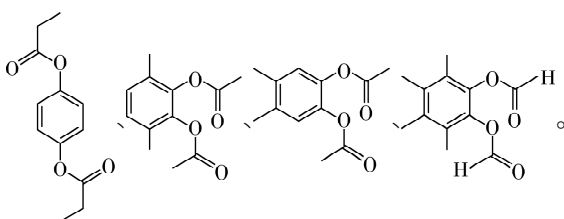
D 错误。

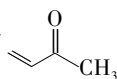
(3) F 与  $\text{CH}_3\text{I}$  发生取代反应,生成 G 和 HI。

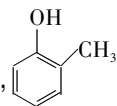
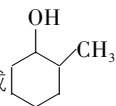
(4) B 为 , B 的同分异构体满足

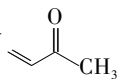
①除了苯环外无其他环;②核磁共振氢谱显示分子中只有 3 种不同化学环境氢原子,说明结构高度对称;③能发生水解反应,且 1 mol 该同分异构体最多能消耗 4 mol NaOH,说明含有酯基,结合 B 的不饱和度和该同分异构体高度对称可知,应含有 2 个

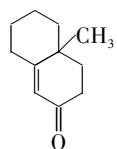
酚酯基,故符合要求的同分异构体有 



(5) 根据流程可知,酮羰基的邻位连有甲基才能与  发

生加成反应,  先与  $\text{H}_2$  加成生成 ,再氧化羟

基生成酮羰基,然后再与  发生加成反应,生成物在碱

性环境下生成环状化合物 ,合成路线见答案。

4. (1)  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C}, \text{O}-\text{H} \cdots \text{N}-\text{C}$

(2) 顺-1,4-二氯-2-丁烯

(3) 

(4) 加成反应或还原反应 氧化反应

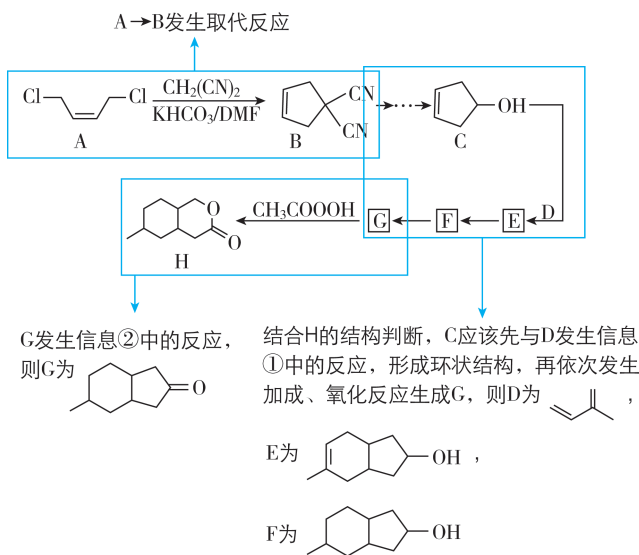
(5) 

(6) 8

(7) 

## 思路分析

由于合成路线中给出的信息较少,则应该从 G 开始倒序推断。



【解析】(1) DMF 中, 电负性较大的 N、O 原子均可以吸引水中的 H 原子, 形成氢键  $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}=\text{C} \cdots \text{O}-\text{H} \cdots \text{N}-\text{C}$ 。

(2) A 分子中两个  $-\text{CH}_2\text{Cl}$  基团在双键的同侧, 为顺式结构, 则 A 的名称为顺-1,4-二氯-2-丁烯。

(3) 由分析可知, D 的结构简式为 CC(=C)C。

(4) E 与  $\text{H}_2$  发生加成反应或还原反应生成 F; G 反应生成 H 的过程属于去氢型氧化反应。

(5) F 中的羟基被氧化生成 G 的化学方程式为

$$2 \text{C}_8\text{H}_{14}\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Cu 或 Ag}} 2 \text{C}_8\text{H}_{12}\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$$

(6) H 中含 10 个 C、不饱和度为 3, 分子中含有环己烷结构, 且环上所有碳原子均为饱和碳原子, 且只含 1 个取代基, 则该取代基中共 4 个 C 原子; 分子中只含有 2 个 O 原子, 但能同时发生银镜反应和水解反应, 证明含有 1 个甲酸酯基; 则支链上还应该有一个碳碳双键, 分类讨论: 支链碳骨架为  $-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OOCH}$  时,

双键位置可能为  $-\text{C}-\overset{\text{①}}{\underset{\text{②}}{\text{C}}}-\text{C}-\text{OOCH}$ ; 支链碳骨架为

$-\text{C}-\text{C}-\text{OOCH}$  时, 双键位置可能为  $-\text{C}-\overset{\text{①}}{\underset{\text{②}}{\text{C}}}-\text{OOCH}$ ; 支链

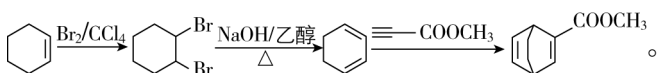
碳骨架为  $-\text{C}-\text{C}-\text{C}$  时, 双键位置可能为  $-\text{C}-\overset{\text{①}}{\underset{\text{②}}{\text{C}}}-\text{C}$ ; 支链碳

骨架为  $-\text{C}-\text{C}-\text{OOCH}$  时, 双键位置可能为  $-\text{C}-\overset{\text{①}}{\underset{\text{②}}{\text{C}}}-\text{OOCH}$

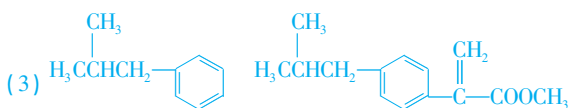
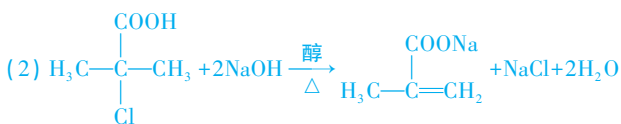
则符合条件的同分异构体共 8 种。

(7) 将产物拆分, 产物应该由 c1ccccc1 和  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$  发生信息①中

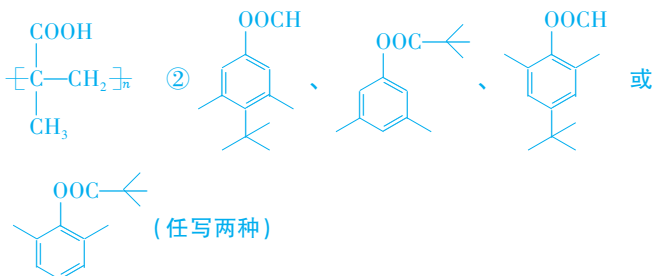
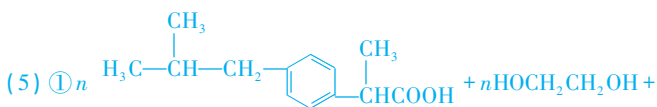
的加成反应获得,则将原料中的环己烯转化为环己二烯需要经过加成、消去两个步骤,合成路线如下:



## 5. (1) 碳碳双键、羧基 加成反应



(4)  $\text{CH}_3\text{OH}$



## 思路导引

A 与三氯化磷共热发生取代反应生成  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ , 再结合

A 的分子式可知, A 为  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COOH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$ ;  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_3$  和氢

氧化钠醇溶液共热发生消去反应与中和反应生成 B

(  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COONa}}{\text{C}}=\text{CH}_2$  ); B 酸化生成 C (  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COOH}}{\text{C}}=\text{CH}_2$  ); 根据缓释

布洛芬的结构简式可逆推:C 在浓硫酸作用下与乙二醇共热发

生酯化反应生成 D(  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$  ); A 与  $\text{SOCl}_2$  发生

取代反应生成 E(  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COCl}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$  ); E 在催化剂作用下与苯发

生已知信息①中反应生成  $\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,

$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5$  在  $\text{Zn}-\text{Hg}/\text{HCl}$  作用下转化为 F

(  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$  ); F 与  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OCH}_3$  发生加成

反应生成 G(  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{COOCH}_3$  ); G 在

浓硫酸作用下发生羟基的消去反应形成碳碳双键, H 为

$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_2}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{COOCH}_3$ , H 再与氢气发生加

成反应生成 I(  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOCH}_3$  ); I

与 D(  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$  ) 发生取代反应生成

J(  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$  )

和  $\text{CH}_3\text{OH}$ , J 发生加聚反应生成缓释布洛芬。

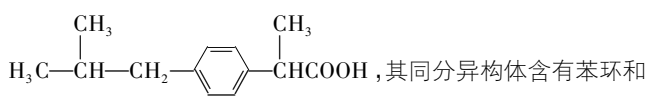
【解析】(1) 根据分析可知, C 的结构简式为  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COOH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ , 官能团为碳碳双键和羧基; F→G 的反应为加成反应。

(2) 反应①为  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COOH}}{\underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{C}}}}-\text{CH}_3$  和氢氧化钠醇溶液共热发生消去反

应与中和反应生成  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{COONa}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$ 、氯化钠和水。

(4) 反应②生成的产物为 J 和甲醇, 摩尔质量较小的物质的结构简式为  $\text{CH}_3\text{OH}$ 。

(5) ①由结构简式可知, 缓释布洛芬在一定条件下发生水解反应, 两个酯基均断裂; ②由题意可知, 布洛芬为



其同分异构体含有苯环和酯基,核磁共振氢谱有 4 组峰,且峰面积之比为 9:6:2:1,则含有 3 个等效甲基,结合分子式可知还有 2 个等效的甲基,据此写出结构简式。