

第十三章 烃的衍生物

第1节 卤代烃 醇 酚

刷基础

1. D 考查点 ▶ 有机物的性质、原子共面的判断

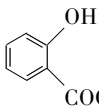
【解析】由结构简式可知，M 的分子式为 $C_6H_{10}O_2$ ，A 正确；由结构简式可知，M 分子中含有饱和碳原子，所以分子中所有原子不可能在同一平面内，B 正确；由结构简式可知，M 分子中含有碳碳双键，可发生加成、氧化反应，含有羟基，可发生酯化反应，C 正确；由结构简式可知，2 mol M 分子中含有 4 mol 羟基，能与足量的钠反应生成 2 mol H_2 ，标准状况下的体积为 44.8 L，D 错误。

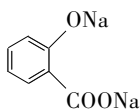
2. C 突破点 ▶ 对映异构、原子共面

【解析】X 分子中含有羰基，能与 CH_3CH_2MgBr 发生加成反应，A 正确；Y 分子中，与 $-OH$ 相连的碳原子为手性碳原子，则 Y 分子存在对映异构现象，B 正确；Z 分子中含有一 CH_2Cl 、一 CH_3 ，碳原子为 sp^3 杂化，所有原子不可能位于同一平面上，C 错误；Z 分子中含有碳碳双键，能与溴单质发生加成反应使溴的四氯化碳溶液褪色，所以 Y、Z 分子可用溴的四氯化碳溶液鉴别，D 正确。

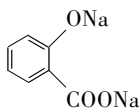
3. C 考查点 ▶ 含有酚羟基的物质性质的推断、含酯基有机物水解消耗 NaOH 的量的计算

【解析】苯酚的酸性弱于碳酸，而苯甲酸的酸性强于碳酸，所以 X

与 $NaHCO_3$ 溶液反应可以生成 ，但不能生成

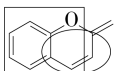


，A 不正确；1 mol Y 与 NaOH 溶液反应，生成



、 CH_3COONa 、 CH_3OH ，最多消耗 3 mol NaOH，B 不

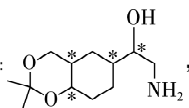
正确；Z 分子中，所有碳原子包含在苯环所在平面、碳碳双键所在

平面内，两平面共用两个碳原子如图：，则所有碳原


子可能共平面，C 正确；X 分子中含有羟基、羧基两种亲水基团，易溶于水，但 Y、Z 分子中所含的基团均难溶于水，所以 Y、Z 难溶于水，D 不正确。

4. C 考查点 ▶ 醛类与强氧化剂的反应、酚类物质的显色反应、醇与强氧化剂的反应

【解析】X 中的醛基与硝基甲烷发生加成反应生成 Y，故 A 正确；Y 分子中不含有酚羟基，不能与氯化铁溶液发生显色反应，故 B 正确；X 分子中含有的醛基和 Y 分子中含有的醇羟基都能与高锰酸钾溶液发生氧化还原反应使溶液褪色，则利用高锰酸钾溶液不能鉴别 X 与 Y，故 C 错误；Z 分子中含有的苯环一定条件下能与氢气发生加成反应，则 Z 与足量的氢气加成后分子中含有

如图 * 标记的 4 个手性碳原子：，故 D 正确。

5. B 考查点 ▶ 原子共面、顺反异构、杂化方式。

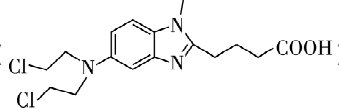
【解析】W 和 Br  反应生成 M 时会生成 HBr, 若用硫酸, 会增大 H^+ 浓度, 不利于反应正向进行, 应使用碱性物质, A 错误; 苯分子是平面分子, 苯环碳原子及与苯环直接相连的原子在同一平面上, 乙烯分子是平面分子, 双键碳原子及与碳碳双键相连的碳原子共平面, 由于单键可以旋转, 因此 Y 分子中所有碳原子可能共平面, B 正确; 物质 X 分子中有一个不饱和的 C 原子连接了 2 个相同的 H 原子, 因此 X 不存在顺反异构体, C 错误; 根据 X 的结构简式, 可知该分子中含有的 sp^2 杂化的 C 原子数目为 8, 含有的 sp^3 杂化的 C 原子数目为 2, 因此 X 分子中 sp^2 杂化和 sp^3 杂化的碳原子的数目之比是 4:1, D 错误。

6. B 考查点 ▶ 卤代烃的消去反应、有机物的推断

【解析】乙烯分子中碳碳双键为平面结构, 则乙烯分子中所有原子共平面, A 正确; 1,2-二氯乙烷在氢氧化钠醇溶液中共热发生消去反应生成乙炔、氯化钠和水, 不可能生成乙烯, B 错误; 由有机物的转化关系可知, 乙烯与氯化氢和氧气反应生成 1,2-二氯乙烷和水, 1,2-二氯乙烷发生裂解反应生成氯乙烯和氯化氢, 则 X 为氯化氢, C 正确; 氯乙烯分子中含有碳碳双键, 一定条件下能发生加聚反应生成聚氯乙烯, D 正确。

刷 提分

1. D 突破点 ▶ 官能团性质、反应类型

【解析】苯达莫司汀 () 含碳氯键, 加热条件下能在氢氧化钠水溶液中发生水解反应, A 正确; 苯达莫司汀含苯环, 属于芳香族化合物, B 正确; 苯达莫司汀无酚羟基, 不能与 FeCl_3 溶液发生显色反应, C 正确; 根据题给结构简式可知, 苯达莫司汀的分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$, D 错误。

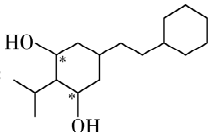
2. D 突破点 ▶ 有机物的结构、卤代物的水解反应

【解析】该有机物中碳原子的杂化类型为 sp^2 、 sp^3 , A 错误; 该有机物分子含 2 个手性碳原子 (连接乙基的碳原子为手性碳原子), B 错误; 加入硝酸银溶液之前, 要先用硝酸酸化, C 错误; 该有机物含酚酯基、碳溴键, 1 mol 酚酯基最多能消耗 2 mol NaOH, 1 mol 碳溴键能消耗 1 mol NaOH, 则 0.1 mol 该有机物最多能消耗 0.6 mol NaOH, 即 24.0 g NaOH, D 正确。

3. C 突破点 ▶ 有机分子中原子共面的判断、多官能团有机物的结构与性质、手性碳原子

【解析】该有机物中的碳碳双键、酚羟基、与苯环直接相连的异丙基都可以被氧化, 但该有机物无法发生消去反应, A 错误; 异丙基中与苯环直接相连的碳原子为饱和碳原子, 其连有 3 个

关键点 碳原子, 三者形成四面体形结构, 则所有碳原子不可能处于同一平面, B 错误; 与 H_2 完全加成之后, 分子结构简式以及手性碳原子

子如图所示:  (用 “*” 标记的碳原子为手性

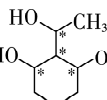
碳原子), 产物中含有 2 个手性碳原子, C 正确; 分子中含有 1 个

碳碳双键,能与 1 个 Br_2 发生加成反应,含有两个酚羟基,苯环上酚羟基邻、对位的 H 可以与 Br_2 发生取代反应,则 1 mol 该物质与足量浓溴水反应最多可消耗 3 mol Br_2 ,D 错误。

4. D 突破点 ▶ 原子共面的判断、反应类型、官能团、手性碳原子

【解析】苯环上所有原子共平面,单键可以旋转,羟基上的氢原子不一定在苯环所在的平面上,A 错误;Y 中羰基和苯环能发生加成反应,酚羟基能发生氧化反应,但该物质不能发生消去反应,B 错误;Y 中的含氧官能团分别是酚羟基、酮羰基,C 错误;Z 与足

量的氢气加成后的产物分子如图:

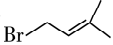


* 的为手性碳原子,故产物分子中有 4 个手性碳原子,D 正确。

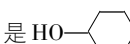
5. A 突破点 ▶ 常见官能团的判断、多官能团有机物的结构与性质

【解析】由结构简式可知,该物质分子中含有羟基、羧基、酯基、碳碳双键四种官能团,A 错误;该物质的不饱和度为 8,分子中含有 16 个 C 原子、9 个 O 原子,则 H 原子个数为 $16 \times 2 + 2 - 8 \times 2 = 18$,所以分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_9$,B 正确;该物质分子中含有碳碳双键和苯环,能发生加成反应,苯环上酚羟基的邻、对位含有氢原子,能发生取代反应,羟基、羧基、酯基也能发生取代反应,C 正确; $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ 均能与 Na 反应,1 个该有机物分子中含有 5 个 $-\text{OH}$ 和 1 个 $-\text{COOH}$,则 1 mol 该物质最多能消耗 6 mol Na,D 正确。

6. A 突破点 ▶ 手性碳原子、顺反异构、酚类的显色反应

【解析】X 与  发生取代反应生成 Y 和 HBr, K_2CO_3 与 HBr 反应减少生成物浓度,使反应平衡体系正向移动,因此可以提高产率,A 正确;X 中有酚羟基,能使 FeCl_3 溶液显色,Y 中没

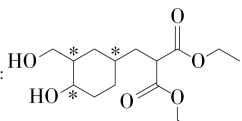
关键点

有酚羟基,不能使 FeCl_3 溶液显色,因此 FeCl_3 溶液能鉴别 X 和 Y,B 错误;Y 中有碳碳双键,但其中一个双键碳原子上有两个甲基,则 Y 不存在顺反异构体,C 错误;X 与 H_2 完全加成所得产物是  $-\text{CH}_2\text{OH}$,分子中不含手性碳原子,D 错误。

7. A 考查点 ▶ 多官能团有机物的结构与性质、酚类物质的显色反应、有机分子中原子共面的判断、手性碳原子

【解析】Y 中苯环可以发生加成反应、取代反应,但是整个结构都无法发生消去反应,A 错误;X 中苯环为平面结构,酮羰基也为平面结构,故通过酮羰基和苯环间碳碳单键的旋转,分子中所有碳原子可以共面,B 正确;Z 中有酚羟基,遇含 Fe^{3+} 的溶液会显紫色,而 Y 中无酚羟基,无该现象,故可以用 FeCl_3 溶液鉴别 Y、Z,C 正确;Z 与足量 H_2 发生加成反应,酯基中碳氧双键不发生加成反应,只有苯环能与氢气发生加成反应,手性碳原子是以单键和四个不同的原子或原子团连接的碳原子,故产物中有 3 个手性碳

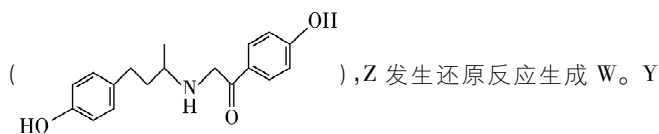
原子(用 * 标记),标记如图:



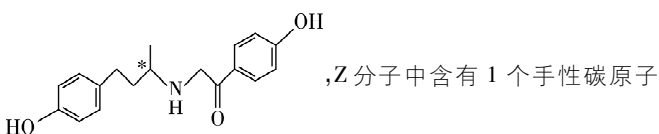
,D 正确。

8. B 考查点 ▶ 手性碳原子、卤代物的消去反应、苯酚的弱酸性、酚类物质的显色反应

【解析】X 与 Y 发生取代反应生成 Z



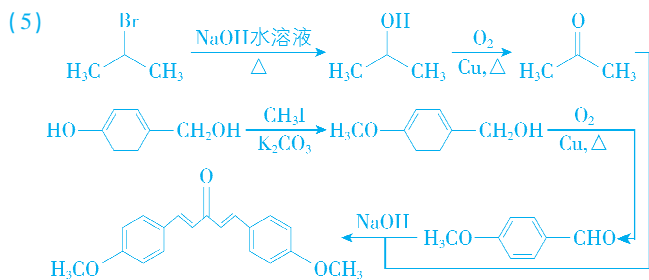
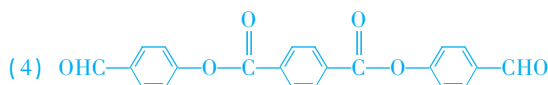
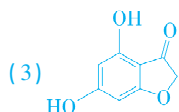
中的溴原子可以发生水解反应,溴原子相连 C 的邻位 C 上无 H 原子,不能发生消去反应, A 错误; Z 的结构简式为



(用 * 标记), B 正确; W 和 X 均含有酚羟基,无法用 FeCl_3 溶液检验, C 错误; W 含 2 个酚羟基, 1 mol W 最多可与 2 mol NaOH 反应, D 错误。

9. (1) (酚)羟基、(酮)羰基

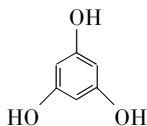
(2) 取代反应



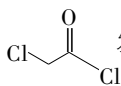
考查点 ▶ 常见官能团名称、根据要求书写同分异构体、有机合成路线的设计

思路分析

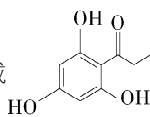
在 AlCl_3 作用下,



与

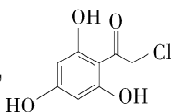


发生取代反应生成



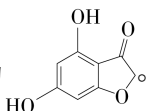
。结合 D 的

结构可知,在 K_2CO_3 的作用下,

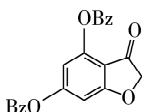


分子内的碳氯

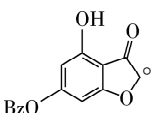
键和酚羟基发生成环反应,故 C 的结构简式为



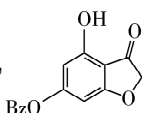
在 Pd/C 催化剂的作用下,



与 H_2 反应转化为

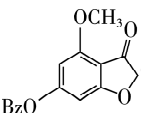


在 K_2CO_3 作用下,

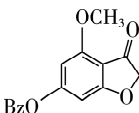


与 CH_3I 发生

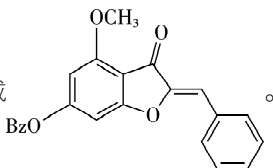
取代反应生成



在碱性条件下,

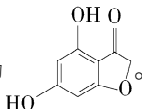


与苯甲醛反应生成

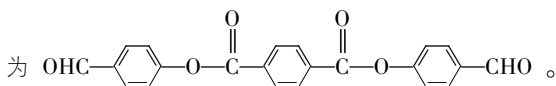


【解析】(2) 根据 E 和 F 的结构简式,结合思路分析可知 E 中酚羟基的 H 原子被 CH_3I 中的甲基取代,因此 $E \rightarrow F$ 的反应类型为取代反应。

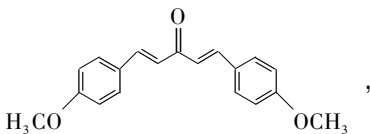
(3) 根据思路分析可知,C 的结构简式为



(4) D 的一种同分异构体在碱性条件下水解,酸化后得到 2 种产物,其中一种产物分子只含 1 种含氧官能团,另一种产物含 2 种含氧官能团且能与氯化铁溶液发生显色反应,D 中除苯环外还有 4 个不饱和度,说明同分异构体分子中含有酚羟基形成的酯基和醛基,分子中不同化学环境的氢原子数目比为 2:2:2:1,则该同分异构体高度对称,其结构简式为



(5) 根据目标产物的结构



模仿 $E \rightarrow F$ 将原料中的 $HO-C_6H_4-CH_2OH$ 转变为

$H_3CO-C_6H_4-CH_2OH$ 。模仿 $F \rightarrow G$ 可引入目标产物中的碳碳

双键,但是要将 $H_3CO-C_6H_4-CH_2OH$ 、 $\begin{matrix} Br \\ | \\ H_3C-CH-CH_3 \end{matrix}$ 分别转

化为 $H_3CO-C_6H_4-CHO$ 和 $\begin{matrix} O \\ || \\ H_3C-C-CH_3 \end{matrix}$ 。

10. B 创新点 ▶ 烃基结构对卤代烃活性影响的研究

【解析】无机酸酯是指无机含氧酸中的 $-OH$ 被烷氧基 ($-OR$) 取代生成的化合物, $RONO_2$ 是一种无机酸酯, A 正确; $C-I$ 键更易断裂,且 $K_{sp}(AgI) < K_{sp}(AgCl)$,所以 CH_3CH_2I 相比

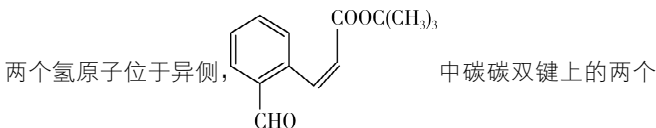
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 产生沉淀的速度更快, B 错误; 乙烯型卤代烃很难发生取代反应, 而丙烯型卤代烃却很容易发生取代反应, 所以 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 相比 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 更易发生题干中的反应, C 正确; $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 与 HCl 的加成反应中氢原子一般加在含氢数目多的碳原子上, 所以主要产物是 CH_3CHCl_2 , D 正确。

第2节 醛 酮

刷基础

1. A 考查点 ▶ 顺反异构、手性碳原子、醛的检验

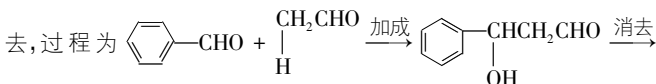
【解析】1 mol X 中含 2 mol 碳氧 π 键, A 错误; X 中碳碳双键上的



氢原子位于同侧, 二者互为顺反异构体, B 正确; 连接四个不同原子或原子团的碳原子为手性碳原子, Y 分子中不含有手性碳原子, C 正确; X 中含有醛基, Y 中不含醛基, 可用新制的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 检验 Y 中是否有 X, D 正确。

2. B 考查点 ▶ 有机物的结构与性质、化学反应类型、原子的杂化

【解析】肉桂醛的合成过程为羟醛缩合反应, 可看作是先加成、再消



 + H_2O , A 正确; 肉桂醛与足量溴水反应, 除

关键点

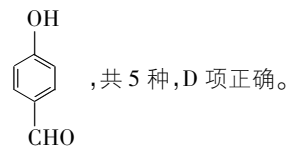
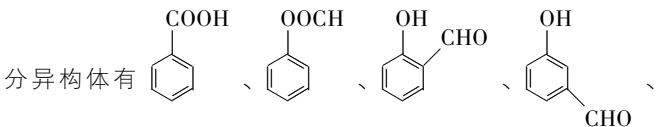
了碳碳双键发生加成反应外, 醛基还能被氧化为羧基, 生成



缩合, 生成 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$, C 正确; 肉桂醛分子的碳原子均为 sp^2 杂化, D 正确。

3. D 考查点 ▶ 醇的消去反应、醛基与强氧化剂的反应、醛基的加成反应等

【解析】甲中含有碳碳双键、醚键、醛基, A 项错误; 反应①甲中醛基变为 $-\text{CH}(\text{OH})-$, 为加成反应, 反应②醇羟基发生消去反应生成碳碳双键, B 项错误; 1 mol 丙中含 3 mol 碳碳双键、1 mol 醛基, 因此 1 mol 丙最多能与 3 mol Br_2 加成, 醛基与溴单质发生氧化还原反应, C 项错误; 丙的芳香族(只有一种环状结构)同



4. A 考查点 ▶ 顺反异构、醛基的加成反应

【解析】 $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 的反应为在碳酸钾作用下 X 与 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ 共热发生取代反应生成 Y 和溴化氢, 故 A 正确; Y 分子中的苯环、醛基、碳碳双键在一定条件下能与氢气发生加成反应, 则 1 mol Y 与足量氢气反应, 最多消耗 5 mol 氢气, 故 B 错误; 由结构简式可

知, X、Y、Z 三种物质中, X 所含的官能团醛基、羟基都为亲水基团, 且 X 的烃基部分最小, 所以 X 在水中的溶解度最大, 故 C 错误; 顺反异构是每个双键碳原子均连不同的原子或原子团造成的, 由结构简式可知, Z 分子不存在顺反异构, 故 D 错误。

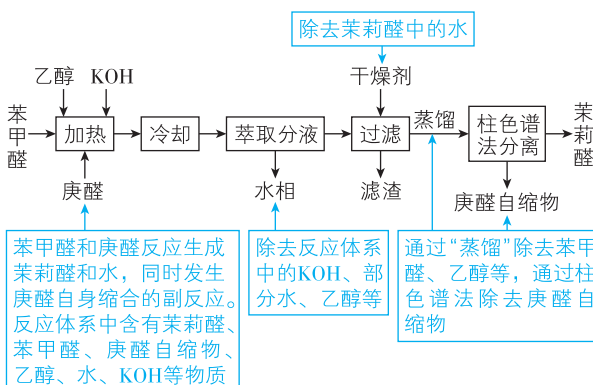
5. A 考查点 ▶ 有机分子中原子共面的判断、醛类与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液的反应、物质结构中化学键数目的计算

【解析】 单键为 σ 键, 双键中也有一个 σ 键, 所以 1 mol X 中含有 5 mol 碳氧 σ 键, 故 A 正确; Y 分子中苯环与足量 H_2 加成, 产物不含手性碳原子, 故 B 错误; 单键可以旋转, Y 分子中所有碳原子不可能共线, 但是可能共面, 故 C 错误; Z 中不含醛基, 无法还原新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液得到 Cu_2O , 故 D 错误。

刷提分

1. D 突破点 ▶ 有机物的制备、物质的分离提纯、质谱分析

要点图解



【解析】 据要点图解可知, 苯甲醛与庚醛反应生成水和茉莉醛, 乙醇不参与反应, 乙醇的主要作用是作助溶剂, A 错误; 浓硫酸具有强氧化性, 易将茉莉醛氧化, 干燥剂不可选用浓硫酸, 应选无水 Na_2SO_4 或 MgSO_4 , 其可吸收水形成结晶水合物, 再通过过滤分离, B 错误; 据已知信息, 庚醛易自身缩合生成与茉莉醛沸点接近的产物, 直接蒸馏难以将二者分离, 不可将最后两步“蒸馏”和“柱色谱法分离”替换为“真空减压蒸馏”, C 错误; 质谱法可用来测定物质的相对分子质量和碎片结构信息(部分结构), D 正确。

2. D 考查点 ▶ 原子共面、酯的水解、顺反异构

【解析】 由结构简式可知, X 分子中含有连有 3 个碳原子的饱和碳原子, 所以 X 分子中所有碳原子不可能共平面, A 错误; Y 分子中酯基和氢氧化钠发生反应, 生成的酚羟基也能和氢氧化钠反应, 则 1 mol Y 最多能与 2 mol NaOH 反应, B 错误; 苯环、羰基、碳碳双键能和氢气加成, 酯基不能和氢气加成, 则 1 mol Z 最多能与 9 mol H_2 发生加成反应, C 错误; 碳碳双键上的每个双键碳原子连接两个不相同的原子或原子团时就有顺反异构体, 故 Z 存在顺反异构体, D 正确。

3. A 突破点 ▶ 同系物的判断、常见官能团的性质、原子共面的判断

【解析】 有机物 X 与 CC1=CC=CC=C1C=O 都含有 1 个醛基和 1 个苯环, 两者结构相似, 分子组成上相差 1 个 CH_2 , 互为同系物, A 正确; 有机物 X 除了含 C、H 元素外还含有 O 元素, 则不属于烃, 且只有

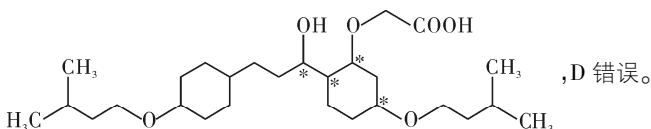
醛基一种官能团, B 错误; 有机物 Y 中碳碳三键碳原子及其所连

关键点

碳原子一定共平面, 苯环碳原子及与其直接相连的碳原子一定共平面, 由于单键可旋转, 苯环所在平面与碳碳三键所在平面不一定重合, 则有机物 Y 分子中所有碳原子不一定共平面, C 错误; 有机物 Z 分子中含有羟基、氮氮双键和苯环, 能发生取代反应、氧化反应、加成反应, 且能与金属 Na 反应, 但不能和 NaOH 反应, D 错误。

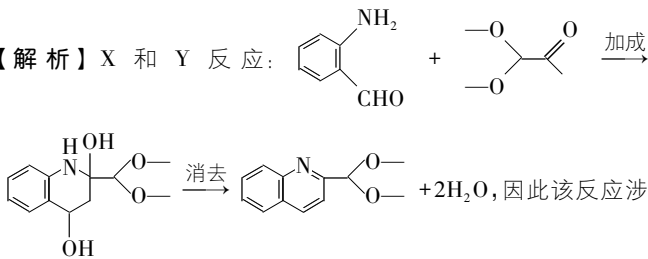
4. D 考查点 ▶ 醛类与新制氢氧化铜悬浊液的反应、手性碳原子、有机分子中原子共面的判断

【解析】 X 分子中的碳原子位于苯环平面和碳碳双键所在平面中, 两平面通过单键相连, 单键可以旋转使 2 个平面处于同一平面, X 分子中碳原子可能处于同一平面, A 正确; Y 中含有的苯环、碳碳双键、酮羰基能与 H_2 发生加成反应, 所以 1 mol Y 最多能与 5 mol H_2 发生加成反应, B 正确; X 含有醛基, Y 中不含有, 所以 X、Y 可用新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液鉴别, C 正确; Z 与足量 H_2 反应后的产物中有 4 个手性碳原子, 如图 (* 标注):



5. A 考查点 ▶ 醛类与新制氢氧化铜悬浊液的反应等

【解析】 X 和 Y 反应:



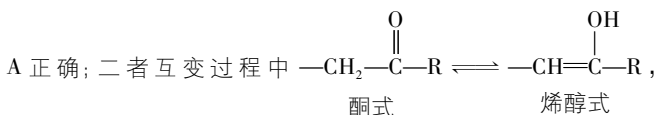
及加成反应、消去反应, A 正确; Y 分子中 sp^2 和 sp^3 杂化的碳原子数目比为 1 : 4, B 错误; X 含有醛基, 可与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液反应, Y 无醛基, 不能与新制 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 悬浊液反应, C 错误; 苯环加成需要 3 mol 氢气, 醛基加成需要 1 mol 氢气, 因此 1 mol X 与氢气反应最多消耗氢气 4 mol, D 错误。

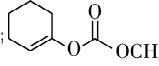





6. B 突破点 ▶ 醛类的银镜反应探究

【解析】 实验①中向银氨溶液中滴加 1 滴 10% 氢氧化钠溶液, Ag^+ 与 OH^- 反应生成沉淀, 会促使 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3$ 的平衡正向移动, 溶液中 $c(\text{NH}_3)$ 增大, A 正确; 乙醛的氧化反应应为失电子过程, B 错误; 实验①中发生的氧化反应为 $\text{CH}_3\text{CHO} + 2[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \xrightarrow{\Delta} 2\text{Ag} \downarrow + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$, 乙醛还原的是 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 中的 $\text{Ag}(\text{I})$, 产生光亮的银镜, C 正确; 由上述分析可知, 形成 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 后 $\text{Ag}(\text{I})$ 氧化性降低, D 正确。

7. C 突破点 ▶ 有机物烯醇式与酮式的互变异构

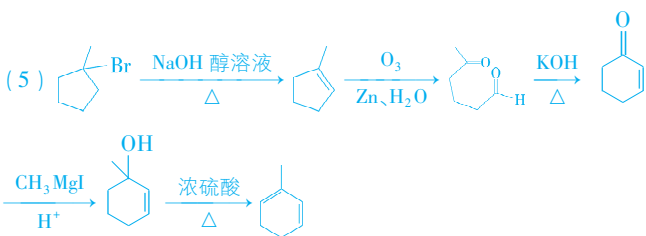
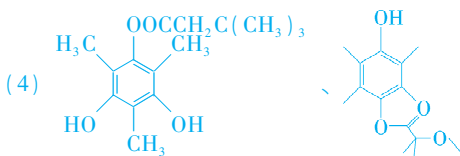
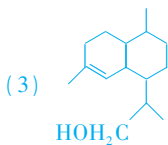
【解析】 水可以写成 $\text{H}-\text{OH}$ 的形式, 与 $\text{CH}=\text{CH}$ 发生加成反应生成 $\text{CH}_2=\text{CHOH}$, 此烯醇式结构不稳定, 可转化为酮式的乙醛,



—CH₂—中碳原子由 sp³ 转变为 sp², B 正确;  水解生成 、CH₃OH 和 CO₂,  可以发生互变异构转化为  , C 错误;  可以发生互变异构转化为  , 可形成分子内氢键, D 正确。


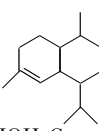
8. (1) C



(2) 碳碳双键、醛基



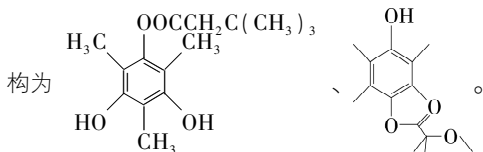
考查点 ▶ 常见官能团名称、物质组成及结构、根据要求书写同分异构体、信息给予的有机合成路线设计

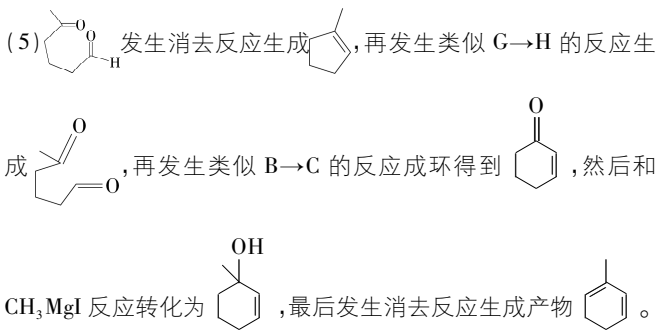
思路分析

A 和  通过加成反应生成 B, B 在氢氧化钾作用下成环转化为 C, C 中羰基发生加成反应生成羟基得到 D, D 反应生成新的环转化为 E, E 发生加成反应生成 F, F 氧化为 G, 结合 F 分子式、G 结构可知, F 为  , G 中碳碳双键被氧化为羰基得到 H。

【解析】(1) 碳碳双键和羰基都会和氢气加成, 化合物  与足量氢气加成后产物为  , 名称为 2-丁醇, 故选 C。

(4) 化合物 H 有 15 个碳、4 个氧、4 个不饱和度, 化合物 M 是化合物 H 脱去两个氢原子的产物, 化合物 M 的不饱和度为 5, 其一种同分异构体同时满足下列条件: ①能与 FeCl₃ 溶液发生显色反应, 则含有苯环、酚羟基, 除苯环外还含有 9 个碳、1 个不饱和度; ②酸性条件下水解得到两种有机产物, 产物分别含有 2 种、3 种不同环境的氢原子, 则分子中含有 1 个酯基, 且结构对称, 其结





9. D 创新点 ▶ 活化过的催化剂对有机反应的催化机理

【解析】步骤 I 中 O_2 的断键为非极性键的断裂，A 正确；O 的电负性大于 C，则 HCHO 中的 O 带部分负电荷，由题图可知，其与催化剂表面的一 OH 中带部分正电荷的 H 发生作用，B 正确；观察步骤 II 中反应物的变化可知，反应生成了 CO 和 H_2O ，发生的反应可表示为 $\text{HCOOH} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ，C 正确；该催化剂要利用羟基与反应物的作用，而苯与羟基的作用弱于醛基，因此对苯的催化氧化效果弱于对 HCHO 的催化氧化效果，D 错误。

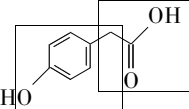
第 3 节 羧酸及其衍生物

刷基础

1. D 考查点 ▶ 乙酸乙酯制备实验的装置及操作

【解析】浓硫酸的密度大于乙醇，混合时应将浓硫酸加入乙醇中，为减少冰醋酸的挥发，冰醋酸最后加入，依次加入的物质为乙醇、浓硫酸、冰醋酸，A 正确；制备乙酸乙酯时应加入沸石防止暴沸，因药品均为液体，试管口应朝上，产生的乙酸乙酯中混有挥发的乙醇和乙酸，用饱和的碳酸钠溶液可以除去混有的乙酸和乙醇，同时用球形干燥管防止倒吸，B 正确；制取的乙酸乙酯和饱和碳酸钠溶液出现分层，用分液漏斗将其分离，C 正确；采用蒸馏的方法提纯乙酸乙酯时，温度计的水银球应放在蒸馏烧瓶的支管口处，测量蒸气的温度，D 错误。

2. C 考查点 ▶ 羧酸的酸性、醛类的银镜反应、含有酚羟基的物质性质的推断

【解析】X 分子  中，依据苯和酮羰基的分子结构，每个框内的碳原子一定共平面，但两个框只共用 1 个碳原子，所以两个框内的碳原子不一定共平面，也就是所有碳原子不一定共平面，A 不正确；Y 分子中，只有酚羟基邻位上的 1 个氢原子能被溴取代，所以 1 mol Y 与足量溴水反应消耗 1 mol Br_2 ，B 不正确；Z 分子中含有醛基官能团，可以与银氨溶液反应，C 正确；X、Y、Z 分子中均含有酚羟基，X、Y 分子中还含有羧基，酚羟基能与 Na_2CO_3 反应，但只能生成 NaHCO_3 ，不能生成 CO_2 气体，羧基能与 Na_2CO_3 反应产生 CO_2 气体，也就是它们均能与 Na_2CO_3 溶液反应，但 Z 不能生成 CO_2 气体，D 不正确。

3. B 考查点 ▶ 有机官能团的性质及结构、手性碳原子、羧酸性质

【解析】X 分子中苯环和醛基为平面结构，则分子中所有碳原子一定共面，A 正确；Y 分子中含有的羧基能与氢氧化钠溶液反应，则 1 mol Y 最多与 1 mol 氢氧化钠发生反应，B 错误；Z 分子中含有的碳碳双键能与足量溴化氢发生加成反应，反应生成的有机

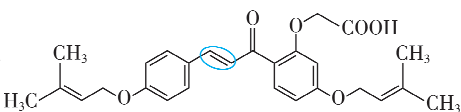
化合物分子中与溴原子相连的碳原子是手性碳原子,所以反应生成的有机化合物分子中存在 1 个手性碳原子,C 正确;X 分子中含有的醛基、醇羟基,Y、Z 分子中含有的碳碳双键、醇羟基都能发生氧化反应,X 分子中含有的醛基、苯环,Y、Z 分子中含有的碳碳双键、苯环都能发生还原反应,X 分子中含有的醇羟基、Y 分子中含有的醇羟基和羧基、Z 分子中含有的醇羟基和酯基都能发生取代反应,D 正确。

4. D 考点 ▶ 有机物的结构与性质、顺反异构、物质的鉴别

【解析】X 分子中只有醛基含有 1 个碳氧双键,所以 1 mol X 分子中有 1 mol 碳氧 π 键,A 错误;Y 分子中只有 1 个酯基与 NaOH 反应,所以 1 mol Y 最多能与 1 mol NaOH 反应,B 错误;Z 分子

关键点

中,如图所示



圈内

的每个双键碳原子连接的原子或原子团不相同,所以 Z 分子存在顺反异构,而 X、Y 分子不存在顺反异构,C 错误;X 分子中含有醛基,水浴加热条件下可与 2% 银氨溶液产生银镜,Z 分子中含有羧基,能与饱和 NaHCO_3 溶液反应产生气泡,而 Y 分子既不含醛基也不含羧基,所以 X、Y 和 Z 可用饱和 NaHCO_3 溶液和 2% 银氨溶液进行鉴别,D 正确。

5. C 考点 ▶ 有机物的结构与性质、有机反应类型

【解析】反应时,只有箭头 b 所示 C—H 键和苯炔发生了加成反应,说明箭头 b 所示 C—H 键比箭头 a 所示 C—H 键活泼,A 正确;由 Y 的结构简式可知,Y 分子中苯环上的一氯代物有 3 种,

即



, B 正确;Y 水解产物之一为



含有

羧基,可与 NaHCO_3 反应,另一种产物为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$,不能与 NaHCO_3 反应,C 错误;由 Y 的结构简式可知,有机物 Y 可以燃烧,即可发生氧化反应,含有酮羰基,能与 H_2 发生还原反应,含有苯环和酮羰基,能发生加成反应,含有酯基,能发生水解反应即取代反应,D 正确。

刷 提分

1. A 突破点 ▶ 多官能团有机物的组成、结构与性质,对映异构体

【解析】吗替麦考酚酯中含有酯基,在碱性条件下能水解生成盐,含有次氨基,可与盐酸反应生成盐,A 正确;吗替麦考酚酯中有苯环和碳碳双键,均能与 H_2 加成,但酯基中的碳氧双键不能与 H_2 加成,故与 H_2 加成时不是所有 π 键都转化为 σ 键,B 错误;使溴水褪色是因为与碳碳双键加成,使酸性 KMnO_4 溶液褪色是

关键点

因为发生了氧化反应,C 错误;吗替麦考酚酯中不存在手性碳原子,不存在对映异构体,D 错误。

2. B 突破点 ▶ 官能团的性质

【解析】从 X 的结构可以看出,—OOC—是酯基,A 错误;碳酸氢钠只能和羧基反应,只有 X 中有羧基,铁离子遇到酚羟基显紫色,只有 Y 中有酚羟基,故可用 NaHCO_3 溶液或 FeCl_3 溶液鉴别 X 和 Y,B 正确;1 mol Z 中含 2 mol 酚酯基和 1 mol 酰胺基,则

1 mol Z 最多消耗 5 mol NaOH, C 错误; X、Z 不能被酸性高锰酸钾溶液氧化, 不能使酸性高锰酸钾溶液褪色, D 错误。

3. C 突破点 ▶ 常见有机物的制备、物质分离提纯的综合应用

思路分析

山梨酸、乙醇在浓硫酸作用下发生酯化反应生成山梨酸乙酯, 产物混合物有山梨酸乙酯、山梨酸、乙醇、水、硫酸等, 过滤除去沸石, 向滤液中加碳酸钠把混合物中的山梨酸等酸性物质转化为可溶于水的盐而除去, 分液, 有机层水洗除碳酸钠等易溶于水的物质, 分液, 有机层加干燥剂 MgSO_4 除水, 过滤, 滤液蒸馏除去乙醇, 得产品山梨酸乙酯。

【解析】操作①控温 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 水浴加热温度无法高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 不能

关键点

用水浴加热的方法, A 正确; 操作③中试剂 a 为碳酸钠, 碳酸钠和山梨酸反应放出二氧化碳气体, 可以根据观察气泡现象控制试剂用量, B 正确; 操作③④均为分液操作, 但山梨酸乙酯的密度小于水的密度, 均应收集上层液体, C 错误; 操作②是过滤分离出沸石, 操作⑤是过滤分离出 MgSO_4 等固体混合物, 操作⑥是蒸馏分离山梨酸乙酯和乙醇, D 正确。

4. D 考查点 ▶ 含酯基有机物水解消耗 NaOH 的量的计算、含有酚羟基的物质性质的推断

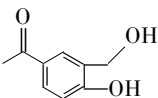
【解析】甲分子结构中只有甲基相连的 C 原子上所连接的原子或原子基团全都不相同, 属于手性碳原子, 所以甲分子中只有 1 个手性碳原子, 故 A 正确; 丙结构中的碳碳双键、酚羟基能被酸性高锰酸钾溶液氧化而使酸性高锰酸钾溶液褪色, 故 B 正确; 乙中有酚羟基, 酯基水解生成的羧基、酚羟基也都能和 NaOH 反应, 所以 1 mol 乙最多与含 3 mol NaOH 的水溶液完全反应, 故 C 正确; 丙中苯环上酚羟基的邻位氢原子能和溴以 1:1 发生取代反应, 碳碳双键和溴以 1:1 发生加成反应, 丙中苯环上有两个氢原子能和溴发生取代反应、有一个碳碳双键和溴发生加成反应, 所以 1 mol 丙与足量溴水反应时, 消耗 Br_2 的物质的量为 3 mol, 故 D 错误。

5. D 突破点 ▶ 分子式、反应类型、原子共面

【解析】由物质丙的结构简式可知, 其分子式为 $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{Br}_2$, A 错误; 甲分子含碳溴键, 但与溴原子相连的碳原子以及邻位碳原子都在苯环上, 因此不能发生消去反应, B 错误; 由合成路线可知, 甲和乙反应除生成丙之外, 还有其他产物生成, 因此该反应不是加成反应, C 错误; 乙分子结构中含有饱和碳原子, 因此分子中所有原子不可能共平面, D 正确。

6. B 突破点 ▶ 有机物的结构与性质、已知信息的应用

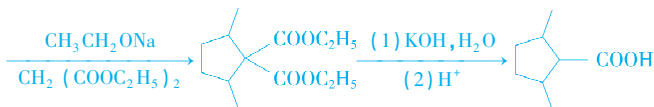
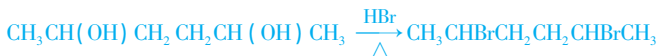
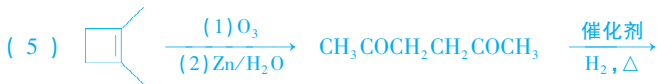
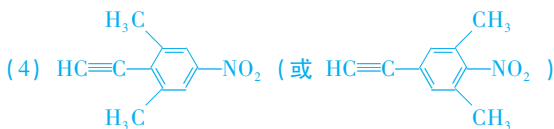
【解析】由结构简式可知, X 分子中含有空间构型为四面体形的饱和碳原子, 所以分子中所有原子不可能在同一平面上, A 错

误; 由已知信息可知, $\text{X} \rightarrow \text{Y}$ 的中间产物为 , 分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$, B 正确; 由结构简式可知, Z 分子中含有的酯基能与氢氧化钠溶液反应, 其中 1 mol 酚酯基消耗 2 mol 氢氧化钠, 1 mol 酯基消耗 1 mol NaOH, 所以 1 mol Z 最多能与 3 mol 氢氧化钠反应, C 错误; 由结构简式可知, Z 分子中不含有酚羟基, X、Y

分子中含有酚羟基,则用氯化铁溶液能鉴别出 Z 分子,Y 分子中含有的碳氯键不能与 AgNO_3 溶液反应,所以用 AgNO_3 溶液不能鉴别 X 和 Y,D 错误。

7. (1) 硝基、酯基

(2) 还原反应

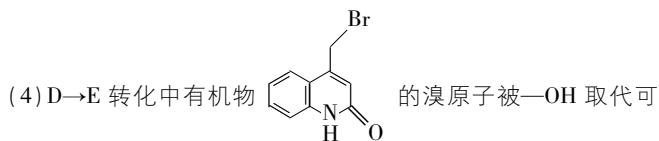
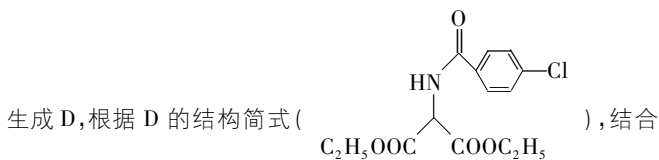
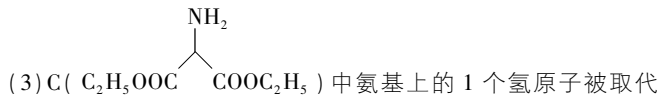


考查点 ▶ 结合有机物性质推断有机物的结构简式、根据要求书写同分异构体、有机合成路线的设计

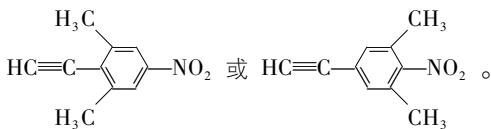
思路分析


A 中的 1 个氢原子被硝基取代生成 B, B 中的硝基被还原生成 C 中的氨基, C 中氨基上的 1 个氢原子被取代生成 D, 根据 D 的结构简式, 结合 X 的分子式 $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{Cl}$, 可推知 X 的结构简式为 $\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$, D 中 1 个氢原子被取代生成 E, E 中酯基发生水解反应然后脱羧生成 F。

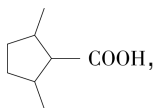

【解析】(2) B 中的硝基被还原生成 C 中的氨基, 则 $\text{B} \rightarrow \text{C}$ 的反应类型为还原反应。



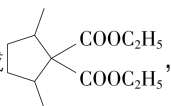
得到化合物 Y, Y 的同分异构体满足: ①能使溴的四氯化碳溶液褪色, 则可能含有碳碳双键或碳碳三键; ②分子中含有硝基; ③苯环上一氯取代物只有一种, 说明苯环上只有一种等效氢; 核磁共振氢谱中有 3 组峰, 说明该同分异构体中有 3 种等效氢, 则符合条件的 Y 的一种同分异构体的结构简式为

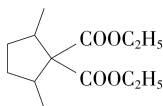


(5) 以 $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 、 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$ 为原料制备

 COOH ,  发生已知信息中的反应生成

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{COCH}_3$ 和氢气发生加成反应生成 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 和 HBr 发生取代反应生成 $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$, $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$ 和

$\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$ 发生 $\text{D} \rightarrow \text{E}$ 的取代反应生成 ,

 再发生 $\text{E} \rightarrow \text{F}$ 的反应得到目标产物。

8.D 创新点 ▶ 羧酸酯化反应机理分析

思路分析

叔丁醇 ($\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}$) 与羧酸发生酯化反

应的机理为先在叔丁醇的羟基上结合 H^+ 形成中间体 1:

$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OH}_2^+$, 再脱水转化为中间体 2: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_2^+$, 再与

羧酸作用得到中间体 3: $\text{R}'-\text{C}(\text{OH})(\text{O}^+)-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 最后再去掉 H^+ 得

到最终产物羧酸叔丁酯: $\text{R}'-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。

【解析】KOH 溶液会与羧酸叔丁酯反应, 不利于提高羧酸叔丁酯的产率, A 错误; 由叔丁醇与羧酸发生酯化反应的机理可知, 叔丁醇与羧酸发生酯化反应时, 叔丁醇脱去羟基、羧酸脱去羧基中的 H, 若用 ^{18}O 标记醇羟基, 则 ^{18}O 在生成物水中, 而乙醇与羧酸发生酯化反应时, 羧酸脱去羧基中的羟基、乙醇脱去羟基中的 H, 若用 ^{18}O 标记醇羟基, 则 ^{18}O 在生成物酯中, 能区别叔丁醇、乙醇与羧酸在酯化反应时的机理差异, B 错误; 活化能越小反应越快, 活化能越大反应越慢, 决定总反应速率的是慢反应, 已知步骤②为决速步骤, 则步骤②的反应活化能最大, C 错误; 中间体 2 中与甲基相连的碳原子的价层电子对数为 3、采取 sp^2 杂化, 羧酸叔丁酯中与甲基相连的碳原子的价层电子对数为 4、采取 sp^3 杂化, 键角: sp^2 杂化 $>$ sp^3 杂化, 键角越大, 排斥力越小, 所以中间体 2 的甲基间的排斥力比羧酸叔丁酯的甲基间的排斥力小, D 正确。

第 4 节 有机合成(热点)

刷基础

1.A 考查点 ▶ 合成过程中羟基的引入

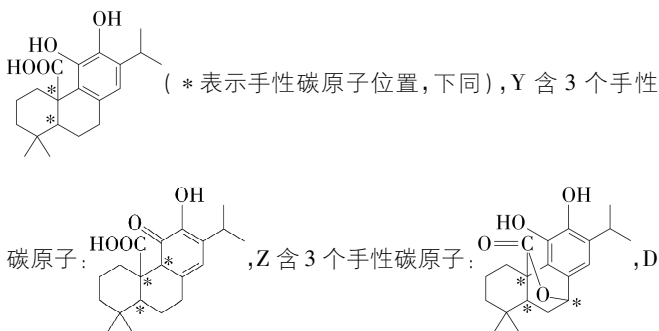
【解析】青蒿素反应过程中得氢,发生还原反应,该过程中还原产物为双氢青蒿素,A 错误;根据青蒿素结构可知,其存在过氧键,具有强氧化性,B 正确;结合反应过程中物质转化可知,若有 1 mol 青蒿素完全转化,则转移 2 mol 电子,C 正确;羟基可发生多种化学反应,羟基的引入使得双氢青蒿素分子拥有更多修饰与改造的可能,D 正确。

2. C **考查点** ▶ 多官能团有机物的结构与性质

【解析】羰基为吸电子基团,使得 X 中羧基上的 H 更易电离,故酸性比乙酸强,A 正确;X→Y、Y→Z 都是取代反应,都生成了氯化氢,所以都有相同的产物生成,B 正确;Z 中含有酚酯基,1 mol Z 水解会消耗 2 mol NaOH,C 错误;G 中含手性碳原子,具有对映异构体,D 正确。

3. A **考查点** ▶ 多官能团有机物的结构与性质、共价键的形成及主要类型、手性碳原子

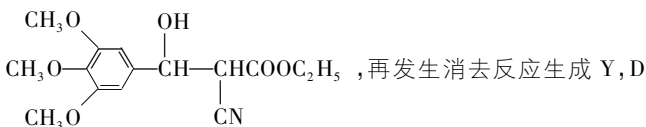
【解析】X 发生催化氧化反应得到 Y,Y 在酸性条件下发生反应得到 Z。Z 中含苯环和碳氧双键,双键中含 1 个 σ 键、1 个 π 键,其余单键均为 σ 键,Z 中含羟基,能形成分子间氢键,A 正确;Y 中含 1 个羰基、2 个碳碳双键,1 mol Y 最多能消耗 3 mol H_2 ,B 错误;Z 中含有 2 个酚羟基、1 个酯基,1 mol Z 与足量 NaOH 溶液反应最多消耗 3 mol NaOH,C 错误;手性碳原子是指与四个各不相同原子或原子团相连的碳原子,X 含 2 个手性碳原子:



错误。

4. C **考查点** ▶ 有机物的机构与性质,涉及杂化方式、顺反异构等

【解析】苯环上的 6 个碳原子都采用 sp^2 杂化,—CHO 上的碳原子也采用 sp^2 杂化,—OCH₃ 上的碳原子都是饱和碳原子,这 3 个碳原子都是采用 sp^3 杂化,故 1 个 X 分子中含有的 sp^2 杂化的碳原子数为 7,A 错误;X 分子能与 CH_3CH_2MgBr 先发生加成反应,再发生水解反应转化为醇,需要两步完成,不是直接反应生成醇,B 错误;Y 分子中的碳碳双键上的碳原子分别连接不同基团,存在顺反异构,C 正确;X→Y 时,先发生加成反应生成

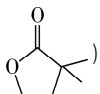


错误。

5. C 突破点 ▶ 有机物命名、同分异构体

思路分析

结合有机物的转化关系,采用逆推法分析 D、E

的结构: E 在浓硫酸作用下发生酯化反应生成 F (),

则 E 为 $\text{HOOC}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 由 $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 、 $\text{D} \rightarrow \text{E}$ 反应条件可知, D

为钠盐,酸化生成 E,则 D 为 $\text{NaOOC}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; 再分析 A

($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$), 其不饱和度为 1, 根据反应条件知, 反应①为酯化反应、②为催化氧化、③为酯在碱性条件下的水解反应, 推出 A 含有羟基和醛基, 结合 D 的结构推出, A 为

$\text{OHCC}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、B 为 $\text{OHCC}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ 、C 为 $\text{HOOC}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$ 。

【解析】由思路分析可知, A 的名称为 2,2-二甲基-4-羟基丁醛,

A 错误; C 为 $\text{HOOC}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3$, 含有酯基, 可以发生水解

反应, 无醛基, 不能发生银镜反应, B 错误; 步骤①③中羟基先发生酯化反应后又生成, 所以步骤①③的目的是保护 A 中的羟基, C 正确; G 与 A 互为同系物且 G 比 A 少一个 C 原子, 则 G 的分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, 含有 1 个醛基和 1 个羟基, 根据碳骨架异构、“定一移一”法可知, 其二元取代物共 12 种, 如图所示,

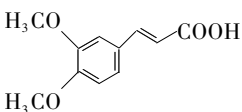
$\begin{array}{c} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ | & & & & & & \\ \text{CHO} & & & & & & \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ | & & & & & & \\ \text{CHO} & & & & & & \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} \\ | & & & & & & \\ \text{C} & & & & & & \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} 1 & 2 & 3 \\ \text{C} & - & \text{C} & - & \text{C} & - & \text{CHO} \\ | & & & & & & \\ \text{C} & & & & & & \end{array}$, D

错误。

刷提分

1. B 考点 ▶ 多官能团有机物的结构与性质

【解析】X 中含有的醛基、苯环均能和氢气发生加成反应, 故 1 mol 化合物 X 最多能和 $(1+3) \text{ mol} = 4 \text{ mol}$ 氢气发生加成反应,

A 错误; Y 存在顺反异构体 , 苯环及其

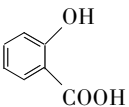
连接的原子共面, 碳碳双键可确定一个平面, 单键可以旋转, 所有碳原子可以共平面, B 正确; Z 中不含能和 NaOH 溶液反应的官能团, 所以不能和氢氧化钠溶液反应, C 错误; X 中的醛基、Y 中含碳碳双键的侧链均可被酸性高锰酸钾溶液氧化为羧基, 使酸性 KMnO_4 溶液褪色, 故不可用酸性 KMnO_4 溶液鉴别 X 和 Y

两种物质,D 错误。

2. D **考查点** ▶ 醛类物质的银镜反应、含有酚羟基的物质性质的推断等

【解析】X 中的苯环和醛基均能与 H_2 发生加成反应, 1 mol X 最多可以与 4 mol H_2 发生加成反应,A 错误; Z 的甲氧基上有 3 个 $\text{C—H } \sigma$ 键, 羟甲基上有 2 个 $\text{C—H } \sigma$ 键, 苯环上还有 3 个 $\text{C—H } \sigma$ 键, 故 1 mol Z 中含有 $\text{C—H } \sigma$ 键的物质的量为 8 mol , B 错误; Y 中含有甲基, 其碳原子为饱和碳原子, 是四面体结构, 故所有原子不可能共面, C 错误; X 中含有酚羟基, 遇 FeCl_3 溶液显紫色, 可以先鉴别出来, Y 中含有醛基, 遇新制的银氨溶液会发生银镜反应, 故 X、Y、Z 可用 FeCl_3 溶液和新制的银氨溶液进行鉴别, D 正确。

3. B **考查点** ▶ 含酯基有机物水解消耗 NaOH 的量的计算、有机分子中原子共面的判断

【解析】X 的结构简式为 , $-\text{COOH}$ 可以与 NaHCO_3

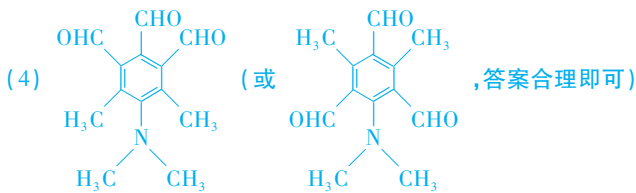
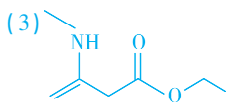
反应, 酚羟基不反应, 因此 1 mol X 最多消耗 1 mol NaHCO_3 , A 正确; X 分子中酚羟基和 Z 分子中的碳碳双键都能与酸性高锰酸钾溶液发生反应使溶液褪色, 所以不能用酸性高锰酸钾溶液检验产品 Z 中是否含有 X, B 不正确; Z 分子中苯环、碳碳双键和酯基都为平面结构, 所以分子中所有碳原子均处于同一平面上, C 正确; Y 分子中含有的酯基能与氢氧化钠溶液反应, 其中 1 mol 酚酯基能消耗 2 mol 氢氧化钠, 所以 1 mol Y 发生水解反应时最多能消耗 3 mol 氢氧化钠, D 正确。

4. B **考查点** ▶ 多官能团有机物的结构与性质

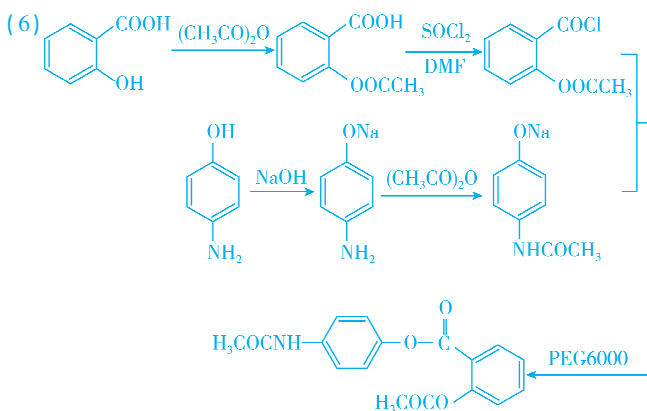
【解析】苯环为平面结构, 与苯环直接相连的原子一定与苯环共平面, X 分子中苯环及直接连在苯环上的原子共平面, 共 12 个原子, 同时 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ 中部分原子也可能通过单键旋转与苯环共面, 所以 X 分子中最多共平面的原子数大于 12, A 错误; X 分子中含有羧基 ($-\text{COOH}$), 能与 NaHCO_3 溶液反应生成二氧化碳气体, Y 分子不能与 NaHCO_3 溶液反应, 所以可以用 NaHCO_3 溶液鉴别 X、Y, B 正确; Z 分子中含有碳碳双键, 且双键两端的碳原子连接的原子或原子团不同, 存在顺反异构体, C 错误; Z 分子中能与氢气发生加成反应的有苯环和碳碳双键, 1 个苯环与 3 个 H_2 加成, 1 个碳碳双键与 1 个 H_2 加成, Z 分子中有 2 个苯环和 1 个碳碳双键, 则 1 mol Z 最多能与 $(3 \times 2 + 1)\text{ mol} = 7\text{ mol H}_2$ 发生加成反应, D 错误。

5. (1) sp^2 、 sp^3

(2) 取代反应

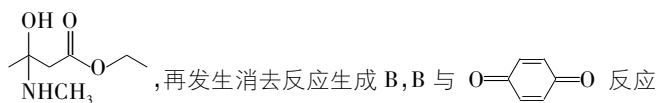


(5) 乙酸酐发生酯化反应不生成水, 有利于反应正向进行 (答案合理即可)



突破点 ▶ 有机合成路线, 涉及杂化轨道、反应类型、有机物的结构与性质、已知信息的分析与应用等

【解析】 A 中酮羰基与 CH_3NH_2 先发生加成反应生成



生成 C, C 中酚羟基与 $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ 发生取代反应生成 D 和

CH_3COOH , D 与 Br_2 发生取代反应生成 E 和 HBr , E 与

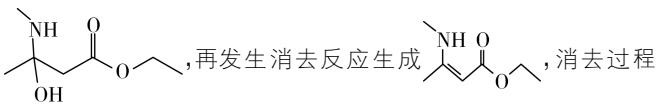
$\text{HS}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 发生取代反应生成 F, F 与 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 发生取代反应

生成 G 和 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 。

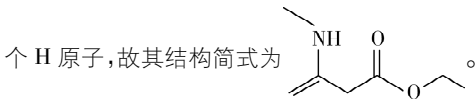
(1) 化合物 G 中, 苯环、酯基、双键上的碳原子采取 sp^2 杂化, 甲基、亚甲基上的碳原子采取 sp^3 杂化。

(2) 由分析可知, D 与 Br_2 发生取代反应生成 E 和 HBr , D→E 的反应类型为取代反应。

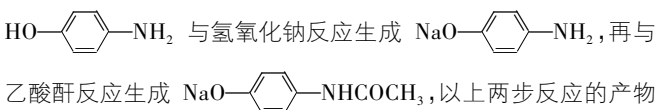
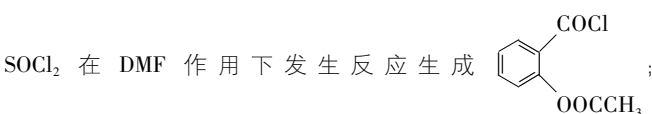
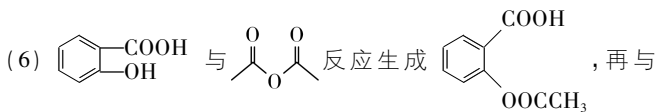
(3) 由分析可知, A→B 的过程为先发生加成反应生成



中另一种主要副产物含 2 个甲基, 则可以是选择消去甲基上的 1

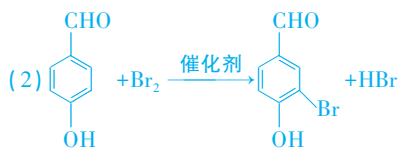


(4) C 的一种同分异构体同时满足: ①分子中含有苯环和四个甲基, 核磁共振氢谱有四组峰, 说明分子结构高度对称; ②能与银氨溶液发生银镜反应, 说明含有醛基。

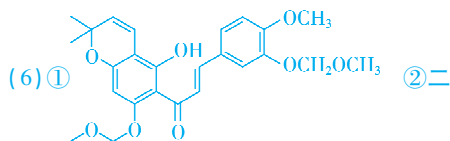


继续反应制备目标产物,具体合成路线见答案。

6. (1) 羰基、羟基



(3) 取代反应 (4) $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$

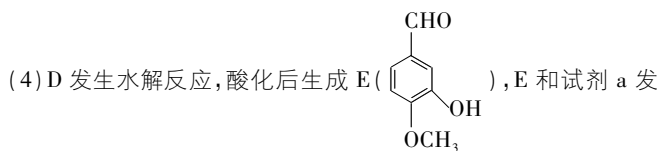
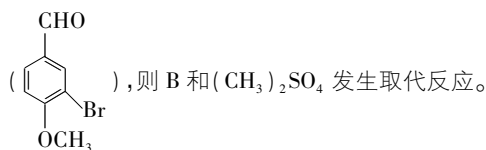


创新点 ▶ 合成路线中多步反应的深入分析

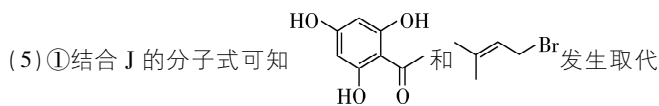
【解析】(1) 由 X 的结构简式可知, X 中含有的含氧官能团为醚键、羰基、羟基。

(2) A 和 Br_2 发生取代反应生成 B, 结合 F 的结构简式可知, 溴原子在 $-\text{OH}$ 的邻位取代。

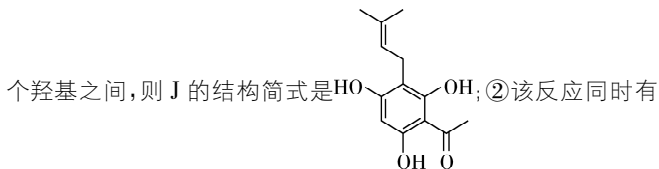
(3) 结合 F 的结构简式可知, B 与 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ 反应生成 D



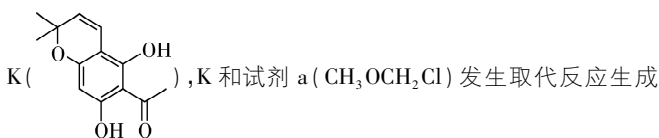
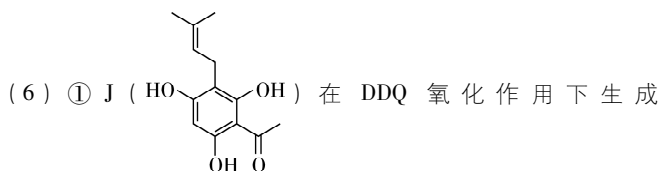
生取代反应生成 F, 同时生成 HCl, 则试剂 a 的结构简式是 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$ 。

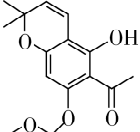


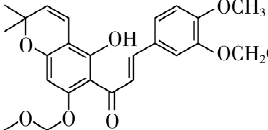
反应, J → K 发生了已知条件的反应, 说明取代位置是苯环上的两

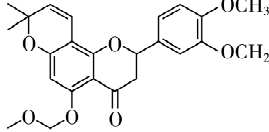


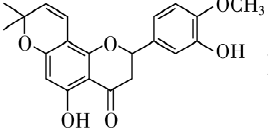
HBr 生成, K_2CO_3 的主要作用是消耗反应生成的 HBr, 提高 J 的产率。



L(), F 和 L 发生已知信息 I 的反应得到 M, 由 F 和

L 的结构简式可知 M 为  , M 发生

加成反应生成 N (), N 再发生取

代反应生成 X ()。②手性碳原子是指

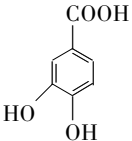
与四个各不相同原子或基团相连的碳原子, M 中没有手性碳原子, N 中含有手性碳原子, X 中手性碳原子与 N 相同, 则三步反应中涉及生成手性碳原子的为第二步。

热点 9 同分异构体的数目判断与书写

刷 热点

1. C 考查点 ▶ 根据要求书写同分异构体、含酚羟基的物质性质推断

【解析】X 分子中存在 1 个 sp^3 杂化的碳原子(连接两个氧原子的碳原子), 该碳原子连接的四个原子为四面体的四个顶点, 不可能所有原子共平面, A 正确; Y 的分子式为 $C_8H_6O_4$, 不饱和度为 6, 存在二元芳香酸的同分异构体, 如 $HOOC-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, B

正确;  含有 2 个酚羟基和一个羧基, 苯环上另外三

个位置为羟基的邻位或对位, 可以被溴取代, 1 mol Z 与足量的溴水反应消耗 3 mol Br_2 , C 错误; X 分子中没有羧基, Y 分子中含有羧基, Y 能与 $NaHCO_3$ 溶液反应生成气体, 可以用 $NaHCO_3$ 溶液鉴别 X 和 Y, D 正确。

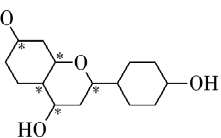
2. B 考查点 ▶ 同分异构体数目的确定、有机官能团的性质及结构

【解析】由单体 C 可知聚合物 PVP 结构简式为  , A

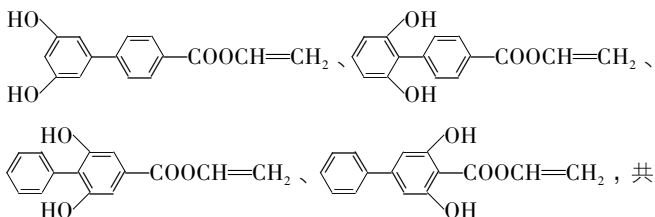
正确; B 中含有酰胺基, 在酸或碱存在并加热的条件下, 能发生水解反应, B 错误; 4-羟基丁酸 ($HOCH_2CH_2CH_2COOH$) 在一定条件下能通过分子内酯化反应生成 A, C 正确; A 的同分异构体中能和 $NaHCO_3$ 反应放出气体的链状化合物是烯酸, 即 $CH_2=CHCH_2COOH$ 、 $CH_3CH=CHCOOH$ (不考虑顺反异构)、 $CH_2=CCH_3COOH$, 共三种, D 正确。

3. C 突破点 ▶ 手性碳原子、限制条件的同分异构体的种数判断

【解析】1 mol 甘草素含 4 mol 酚羟基的邻、对位氢原子, 故能与 4 mol 溴发生取代反应, A 正确; 甘草素中苯环和羰基可以与足量

H_2 发生加成反应, 反应生成  分子中含 5

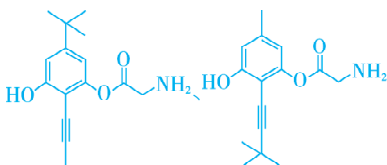
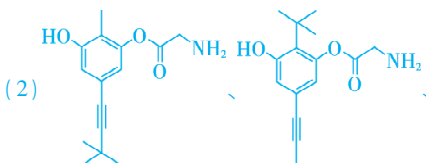
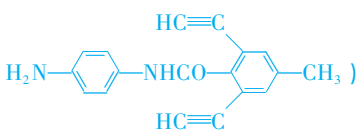
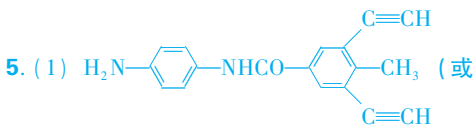
个手性碳原子(用 * 标记), B 正确; 甘草素中除羟基外有 7 种不同化学环境的氢原子, 故一氯代物有 7 种, C 错误; 甘草素的同分异构体中, 核磁共振氢谱有 7 组峰, 含有 2 个苯环和 $-COOCH=CH_2$ 基团且有 2 个酚羟基, 可知其结构对称, 符合的结构有



4 种, D 正确。

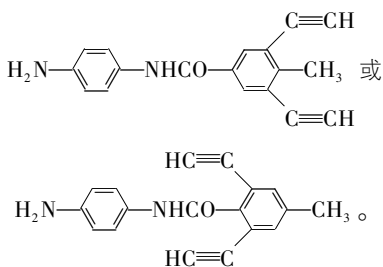
4. C 突破点 ▶ 官能团数目判断、同系物、同分异构体

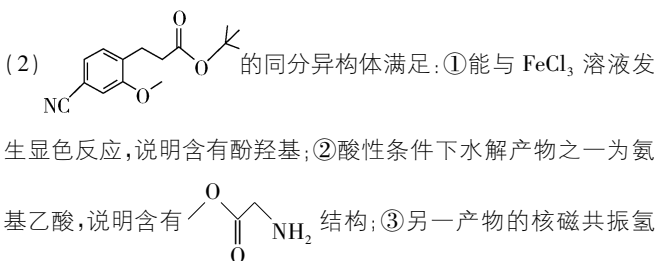
【解析】M 中只含醚键和酯基两种官能团, A 错误; $n=1, 2, 3 \dots$ 时分子相差 n 个 OCH_2CH_2 , 不符合同系物的定义, 故一系列的 M 不互为同系物, B 错误; M 中只含 1 个酯基, 故 1 mol M 最多可与 1 mol NaOH 反应, C 正确; 与甲具有相同官能团的芳香族同分异构体: 若苯环上只有一个支链可以是 $-OOCCH_3$ 、 $-CH_2OOCH$, 若苯环上有两个取代基则分别为 $-CH_3$ 、 $-OOCH$, 在苯环上有邻、间、对三种位置, 共 5 种(不考虑立体异构), D 错误。



考查点 ▶ 同分异构体的书写

【解析】(1) 该有机物的同分异构体能发生水解反应, 则说明含有酰胺基, 生成两种产物均含苯环, 说明结构为 $R_1-CONH-R_2$, 且 R_1 和 R_2 均含有苯环, 两种产物中核磁共振氢谱分别为 2 组峰和 4 组峰, 即等效氢的数目分别为 2、4, 符合条件的结构为



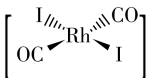


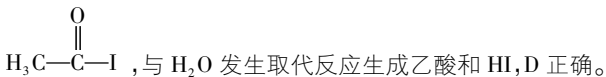
谱中有 4 组峰, 说明该产物结构对称。有 7 个不饱和度, 另外两个不饱和度可以是 1 个 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键或 2 个 $\text{C}=\text{C}$ 键, 再结合有 4 组峰可推出结构。

突破 9 有机反应机理分析

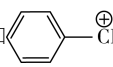
刷 难关

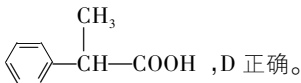
1. C 考查点 ▶ 同分异构现象、取代反应

【解析】由于 A 是平面结构, 所以 A 与  的配体位置不同, 二者的结构就不同, 它们是同分异构体的关系, A 正确; CO 中 C 提供孤电子对, 与中心原子 Rh 的空轨道形成配位键, B 正确; 在离子 D 中, 两个 CO 配体并无区别, 所以 C^{18}O 可能进入催化循环中, 意味着 A 中的 CO 可能为 C^{18}O , 即 ^{18}O 不一定只出现在乙酸中, C 错误; 根据元素守恒和成、断键思路分析, E 为

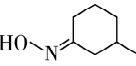


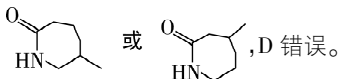
2. D 创新点 ▶ 基本反应历程图分析

【解析】由题干化学方程式可知, 该反应的正反应是一个气体体积增大的反应, 故该反应的 $\Delta S > 0$, A 错误; 产物中 H_2O 为气态, 故该反应的平衡常数表达式为 $K = \frac{c(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}_2) \cdot c(\text{CO}) \cdot c(\text{H}_2\text{O})}{c(\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_3) \cdot c(\text{CO}_2)}$, B 错误; 根据反应历程可知, 催化剂表面需要吸附活化 H^\ominus , 该微粒带负电荷, 如果催化剂表面酸性较强, 则带负电荷的氢氧根离子较少, 有利于 H^\ominus 的吸附, 且酸性物质不会和二氧化碳反应, 从而提高了乙苯的转化率, 但酸性太强, 催化剂表面吸附大量的带正电的 H^+ , 导致吸附 $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})^\ominus$ 的能力减弱, 不利于乙苯转化率的提高, 故并不是催化剂表面酸性越强, 苯乙烯的产率越高, C 错误; 过程③中存在 $\text{HO}-\text{C}(=\text{O})^\ominus$ 和  中间体微粒, 故可能生成副产物



3. C 创新点 ▶ 有机反应机理的分析、有机推断

【解析】物质 I 中双键两端碳、氮原子为 sp^2 杂化, R、R' 代表烷基, R、R' 中碳原子为 sp^3 杂化, A 错误; 物质 VII 中含有酰胺基, 能在碱性条件下发生水解反应, 即能与氢氧化钠反应, B 错误; 根据题图可知, H^+ 在反应历程中先消耗, 后生成, H^+ 作催化剂, C 正确; 根据所给反应机理,  发生该反应生成



4. D **考查点** ▶ 同分异构体的数目的确定、基元反应与反应历程

思路分析


甲苯与甲醇在碱性分子筛作用下生成了苯乙烯;甲苯与甲苯或甲醇在酸性分子筛作用下生成了三种二甲苯,二甲苯与甲苯或甲醇在酸性分子筛作用下继续反应生成三甲苯。

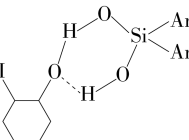
【解析】产物 Y 为三甲苯,有 3 种可能的结构,A 项错误;根据思路分析可知,分子筛的酸碱性对制备过程中苯乙烯的选择性有影响,B 项错误;从图中可看出,两次氢原子迁移的本质是先后发生了加成反应、消去反应,C 项错误;从图中可看出,生成苯乙烯的同时可得到副产物 H_2O ,而 H_2O 分子中的 2 个 H 原子来自甲苯的 $-CH_3$,故将甲苯的 $-CH_3$ 替换为 $-CD_3$,则生成 D_2O ,D 项正确。

5. B **考查点** ▶ 碳的杂化方式、有机物中的化学键类型判断

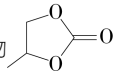
【解析】整个过程可以看作苯环的氢化过程,存在非极性键的断裂,以及极性键的形成,A 错误;I 至 II 的过程中,碳原子的 σ 键始终是 3 条,杂化方式为 sp^2 ,并未发生改变,B 正确;由题图可知,存在互变的平衡关系: $II \rightleftharpoons II^*$,则 II 至 III 的反应产物可能有两种,C 错误;III 至 I 的反应是加氢的反应,属于还原反应,D 错误。

6. C **突破点** ▶ 反应机理分析、利用杂化轨道理论判断化学键杂化类型

【解析】反应①和②中涉及的碳原子均为 sp^3 杂化, CO_2 中的 C 是 sp^2 杂化,反应③生成了羰基,羰基碳原子为 sp^2 杂化,有碳原子的杂化的改变,A 正确;根据反应①和②可知,若用  代

替环氧丙烷,则过程中有  生成,B 正确;环氧

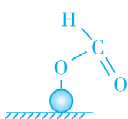
丙烷中有 3 种等效氢,而“ $-CH_2-$ ”中的一个 H 被 Cl 取代后,其碳原子成为手性碳原子,故环氧丙烷的一氯代物有 4 种,C 错误;

最终产物  可视为含有两个酯基,故 1 mol 该过程的最

终产物可与 2 mol NaOH 反应,D 正确。

7. (1) 氧气和二甲醚反应放热,促进途径 II 反应正向进行,提高 H_2 的产率 (2) C

(3)



创新点 ▶ 反应路径中的微观结构分析,画中间体的结构

【解析】(1) 制氢过程中向二甲醚和水蒸气的混合气中通入少量氧气,氧气和二甲醚反应放热,促进途径 II 反应正向进行,提高 H_2 的产率。

(2) 三个基本反应的 $\Delta H > 0$, 温度升高, 三个反应都正向进行, 但温度对不同反应的影响程度不同, 所以升温不一定可以提高单位时间内 H_2 产率, A 错误; 对于反应 $CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 3H_2$, 增大压强会导致平衡逆向移动, 不利于生成氢气, B 错误; 使用甲醇水解的高效催化剂, 可以降低反应活化能, 提高单位时间内 H_2 产率, C 正确。

(3) 中间体是指在反应过程中生成, 但又参与后续反应的物质。

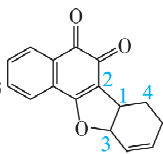
全章真题训练

刷真题

1. B 命题点 有机物的结构与性质, 涉及加成反应、杂化类型、原子共面等

【解析】X 中不饱和键均可以与 H_2 发生加成反应, 除环外, X 的不饱和度为 6, 则 1 mol X 最多能和 6 mol H_2 发生加成反应, A 错误; 饱和碳原子采用 sp^3 杂化, 碳碳双键的碳原子采用 sp^2 杂化, 1 个 Y 分子中, 采用 sp^3 杂化的碳原子有 2 个, 采用 sp^2 杂化的碳

原子有 4 个, 数目比为 1:2, B 正确;



子为饱和碳原子, 与 2、3、4 号碳原子直接相连, 这 4 个碳原子不可能全部共面, C 错误; Z 分子中含有碳碳双键, 能使 Br_2 的 CCl_4 溶液褪色, D 错误。

方法技巧 判断所有原子是否共面, 找饱和 C 原子; 判断所有 C 原子是否共面, 找连有 3 个及以上 C 原子的饱和 C 原子, 通过对四面体形结构的分析进行判断。

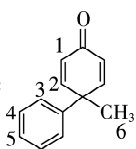
2. A 命题点 有机物的结构与性质, 涉及反应类型、官能团的性质

【解析】对比 I、II 的结构简式可知, 题目所给反应中, I 的碳碳双键断开, 2 分子 I 在 UV 条件下发生加成反应获得 1 分子 II, A 错误; I、II 中均含有羟基, 可发生酯化反应, B 正确; I、II 中均含有酰胺基, 可发生水解反应, C 正确; 类比 $I \rightarrow II$ 反应机理可知, 2 个乙烯分子在 UV 条件下双键均断开, 再成键形成四元环获得环丁烷, D 正确。

知识归纳 对于陌生有机反应类型的判断可通过断键机理分析, 单键变单键一般为取代反应, 双键变单键一般为加成反应。

3. B 命题点 反应机理分析, 涉及催化剂的判断、取代基的迁移能力、有机反应类型等

【解析】由题图可知, H^+ 参与了反应, 又重新生成, 反应前后不变, 因此 H^+ 是反应的催化剂, A 正确; 化合物 A 中有 6 种不同化学环境的 H 原子, 如图:



, 则其一溴代物有 6 种, B 错误;

由步骤Ⅲ可知 C 转化为 D 的过程中,苯基发生了迁移,甲基没有迁移,说明苯基的迁移能力强于甲基,C 正确;化合物 E 中有酚羟基,可以发生氧化反应和取代反应,苯环可以发生加成反应和取代反应,D 正确。

4. D 命题点 ▶ 有机物的结构与性质,涉及原子共面、官能团的性质

【解析】X 分子中环上的碳原子除酮羰基中的碳原子外,均为饱和碳原子,饱和碳原子采用 sp^3 杂化,故 X 分子中所有碳

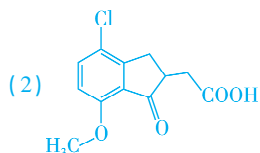
原子不能共平面,A 错误;Y 中的碳碳双键、酮羰基均可与氢气加成,故 1 mol Y 最多与 2 mol H_2 发生加成反应,B 错误;Z 中含有碳碳双键,可与 Br_2 发生加成反应从而使溶液褪色,C 错误;Y、Z 均含有碳碳双键,且 Z 中含有醇羟基(羟基所连碳上有氢),故二者均能被酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化,使其褪色,D 正确。

易错警示 羧基、酯基中的碳氧双键不能与氢气发生加成反应。

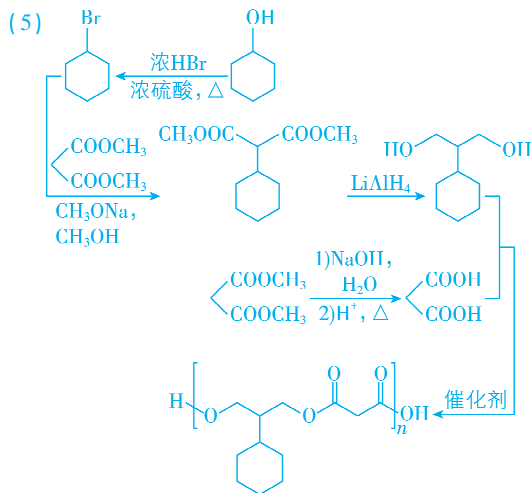
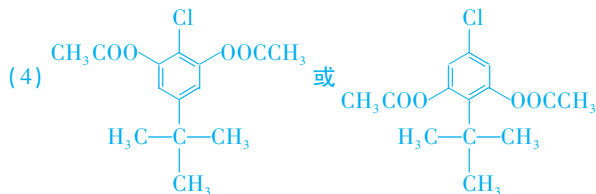
5. D 命题点 ▶ 有机物的结构与性质

【解析】X 中含有酚羟基,能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应,A 错误;Y 中含有的含氧官能团是酯基和醚键,B 错误;Z 中的醛基、苯环分别可与 H_2 按 1:1、1:3 发生加成反应,所以 1 mol Z 最多能与 4 mol H_2 发生加成反应,C 错误;X 中的羧基能与 $NaHCO_3$ 溶液反应、Z 分子中的醛基能与 2% 银氨溶液反应,所以可用 $NaHCO_3$ 溶液和 2% 银氨溶液鉴别 X、Y、Z,D 正确。

6. (1) 较大

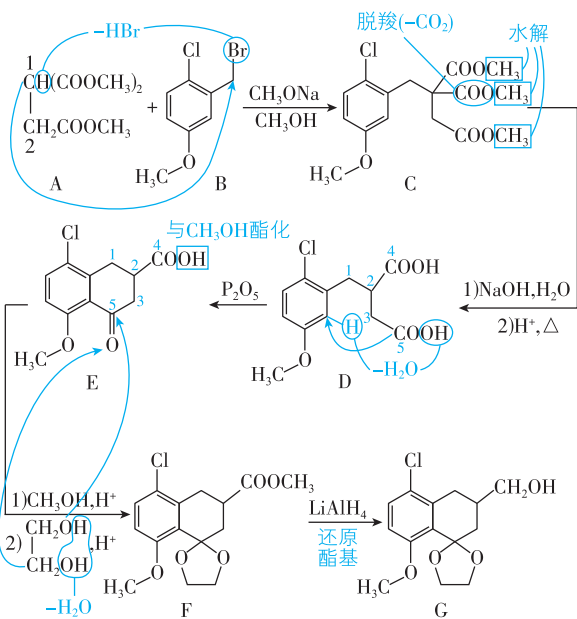


(3) 羧基 1



命题点 有机合成与推断, 涉及反应机理、官能团识别、手性碳原子、同分异构体书写、合成路线设计等

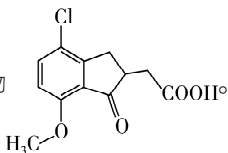
要点图解



【解析】(1) 1 号碳与两个酯基相连, 2 号碳只与一个酯基相连, 酯基具有吸电子效应, 使与其相连的碳原子上的电子云密度降低, 从而增强了 C—H 键的极性, 因此 1 号碳的 C—H 键极性相对较大。

(2) 由要点图解可知, D→E 的反应是 5 号羧基与苯环上甲氧基同侧邻位碳上的 H 原子发生取代反应, 而 D 中的 4 号羧基也可能发

生类似反应, 会生成含五元环的副产物

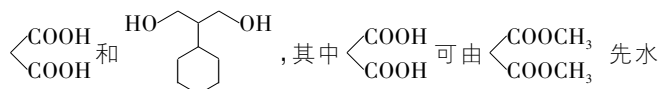


(3) 根据 E 的结构简式可知其含氧官能团还有羧基。F 分子中只有与—COOCH₃ 直接相连的碳原子是手性碳原子。

(4) G 的分子式为 C₁₄H₁₇O₄Cl, 其不饱和度为 6。G 的同分异构体在碱性条件下水解后酸化得到 X 和 Y, 且 n(X) : n(Y) = 2 : 1, Y 含苯环且能与 FeCl₃ 溶液发生显色反应, 则 Y 含有酚羟基, 因此该同分异构体是 X 与 Y 形成的酯。X 的相对分子质量为 60, 据此可知 X 为 CH₃COOH, 因此该同分异构体中含有 2 个 CH₃COO—基团, 该基团不饱和度为 1, 苯环的不饱和度为 4, 不饱和度共为 6, 则该同分异构体不含其他不饱和结构。其分子中含有 17 个 H 原子, 且 H 原子只有 3 种不同化学环境, 说明该分子具有高度对称性, 2 个 CH₃COO—在苯环上处于对称位置。如果 Cl 原子连在苯环侧链中的碳原子上, 则无论如何安排都不能得到只含有 3 种不同化学环境的 H 原子的结构, 所以 Cl 原子连在苯环上。除 CH₃COO—外, 其他 11 个 H 原子只有 2 种不同化学环境, 则应含有一个只有 1 种化学环境的 H 原子的取代基, 该

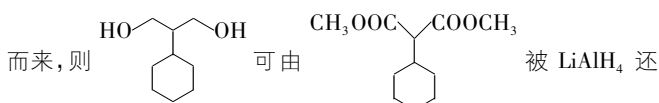
基团只能为 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, 苯环上未被取代的 2 个对称的 H 原子作为第 3 种化学环境的 H 原子, 由此可得符合条件的同分异构体, 具体结构简式见答案。

(5) 根据目标产物逆向分析, 目标产物为聚酯, 其单体为

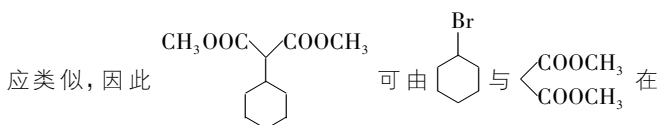


解再酸化获得, 而 $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \quad \text{OH} \\ | \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$ 含有 2 个 $-\text{CH}_2\text{OH}$, 流程中物

质 G 含有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 结构, 该结构是由 $-\text{COOCH}_3$ 被 LiAlH_4 还原



的 H 原子被环己基取代, 这一步骤与题给流程中 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 的反

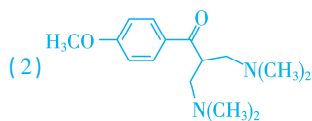


CH_3ONa 和 CH_3OH 作用下反应生成, $\begin{array}{c} \text{Br} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$ 可由 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_{10} \end{array}$ 与 HBr 反应制得。具体合成路线见答案。

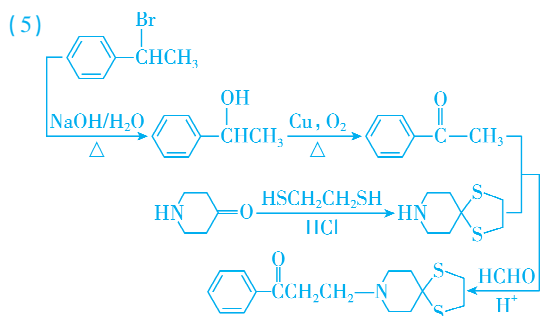
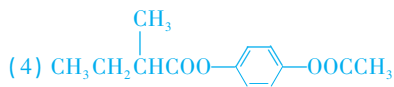
快解 第(1)问也可以根据 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 的反应来推断, 断裂

$\text{C}-\text{H}$ 键的是 1 号碳而不是 2 号碳, 说明 1 号碳的 $\text{C}-\text{H}$ 键极性相对较大。

7. (1) 羰基



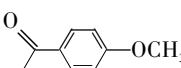
(3) 消去反应 $\text{N}(\text{CH}_3)_3$



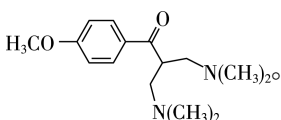
命题点 有机合成与推断, 涉及官能团名称、结构简式、反应类型、同分异构体、合成路线设计等

思路分析

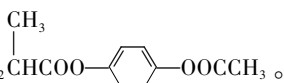
$A \rightarrow B$: A 分子中羰基邻位碳原子上的氢原子先与 $HCHO$ 中的碳氧双键发生加成反应得到羟基, 羟基再与 $(CH_3)_2NH$ 中的一 NH 发生取代反应生成 B 和 H_2O ;
 $B \rightarrow C$: B 分子中的 N 原子与 CH_3I 中的 $^+CH_3$ 相连, N 上带有一个正电荷, 结合一个 OH^- ;
 $C \rightarrow D$: 对比 C、D 的结构可知 C 发生消去反应生成 D, 结合原子守恒可知还生成 H_2O 和 $N(CH_3)_3$; 第(3)问
 $D \rightarrow E$: 碳碳双键被氧化, 引入 2 个 $-OH$;
 $E \rightarrow F$: E 与 CH_3COCH_3 先发生加成反应, 后分子内脱水成环生成 F。

【解析】(1)  分子中含有醚键和羰基两种含氧官能团。

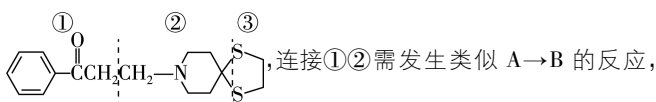
(2) B 可认为是 A 中羰基邻位碳原子上的 H 被 $-CH_2N(CH_3)_2$ 所取代, 而副产物的分子式比 B 多了 1 个 N、3 个 C、7 个 H, 且 A 中羰基邻位碳原子上有 3 个 H, 所以副产物的结构简式为



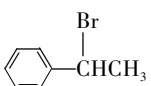
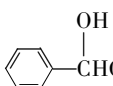
(4) F 分子中除苯环外还含有 7 个碳原子、4 个氧原子、2 个不饱和度, 其同分异构体在碱性条件下水解后酸化生成三种有机产物, 说明含有 2 个酯基, 所以还余 5 个饱和碳原子。连有 4 个不同原子或原子团的碳原子称为手性碳原子, 则 X 分子中最少含有 4 个碳原子, Y 能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应, 说明 Y 分子中含有酚羟基, 又由 Y 分子中含有 2 种不同化学环境的氢原子可知 Y 是 $HO-C_6H_4-OH$, 则 Z、X 分子中均含有 $-COOH$; 由 Z 分子中有 2 种不同化学环境的氢原子且 Z 不能被银氨溶液氧化, 可知 Z 是 CH_3COOH , 则由 F 的分子式知, X 为戊酸, 结合 X 中含手性碳原子知, X 是 $CH_3CH_2CH(CH_3)COOH$, 所以符合条件的 F

的同分异构体的结构简式为 。

(5) 对比原料与目标产物的结构将目标产物进行切割:



由于 $HSCH_2CH_2SH$ 与 $HOCH_2CH_2OH$ 的性质相似, 所以连接②③需发生类似 E \rightarrow F 的反应, 而发生类似 A \rightarrow B 的反应需存在羰基,

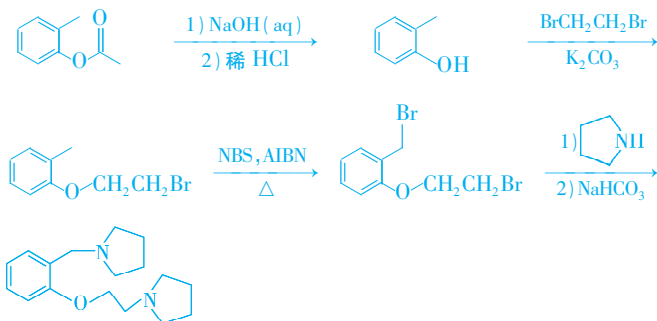
所以需将  先水解转化为 , 再发生

催化氧化反应得到 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$, 从而得到合理的合成路线, 具体合成路线见答案。

8. (1) 强 (2) CH_3COCl (3) HCl

(4) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$ (5) 取代反应

(6) $\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$



命题点 有机合成与推断, 涉及有机物性质、同分异构体、有机合成等

思路分析

$\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$: 已知 B 可由 CH_3COOH 与 SOCl_2 反

应得到, 再由 B 的分子式是 $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$ 可知其结构简式为 CH_3COCl , 所以 A 与 CH_3COCl (B) 发生取代反应生成 C 和 HCl ; 第(2)、(3)问

$\text{C} \rightarrow \text{D}$: C 发生取代反应生成 D;

$\text{D} \rightarrow \text{E}$: D 与 SO_2Na 发生取代反应生成 E;

$\text{E} \rightarrow \text{F}$: E 在碱性条件下水解后酸化生成 F ();

$\text{F} + \text{G} \rightarrow \text{H}$: F 与 $\text{BrCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{Br}$ (G) 发生取代反应生成 H;

..... 第(5)问

$\text{H} \rightarrow \text{I}$: H 与 发生取代反应生成 I。

【解析】(1) 分子中的羟基属于酚羟基、 分子中的羟基属于醇羟基, 酚羟基的酸性强于醇羟基的酸性, 所以

酸性: > 。

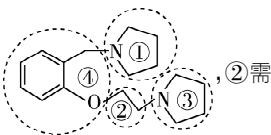
(3) $\text{A} \rightarrow \text{C}$ 发生了取代反应, 有小分子 HCl 生成, 生成的 HCl 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 结合。

(4) C 是 , 其同分异构体在碱性条件下水解, 说明含

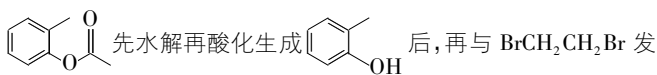
有酯基,水解后酸化得到酸和醇,而醇可在加热条件下在铜催化下被 O_2 氧化,则题干中的“另一产物”为醇,“产物之一”是酸,羧基中碳原子杂化方式是 sp^2 ,又因为酸分子中所有碳原子轨道杂化类型相同,即都为 sp^2 杂化且不能使酸性 $KMnO_4$ 溶液褪色,可知其结构中含有苯环且苯环上除羧基外不存在其他支链,即水解得到的酸为 c1ccccc1C(=O)OO,所以醇分子中含有 3 个碳原子,根据核磁共振氢谱只有一个峰可知醇被催化氧化后的产物中只含有一种氢,所以该物质是 CC(C)O,则水解生成的醇是 (CH3)2CHOH,综合以上分析,满足条件的 C 的同分异构体为



(6) 对比原料可将目标物质进行切割:



连接③和④,而连接需引入溴原子,则可由 CH2=CH2 与 Br2 发生加成反应得到 BrCH2CH2Br,②连接④发生类似 $E \rightarrow F \rightarrow H$ 的反应,即

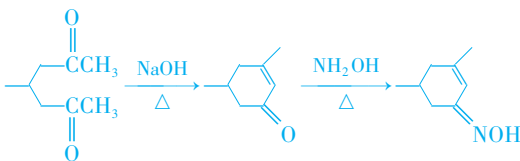
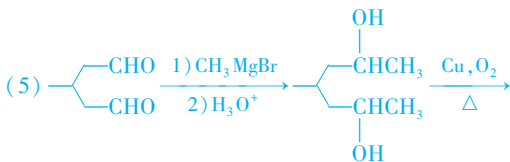
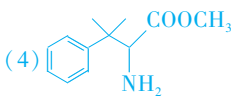
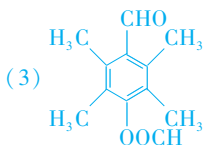


生取代反应生成 BrCC1=CC=CC=C1OC,然后发生类似 $C \rightarrow D$ 的反

应生成 BrCC1=CC=CC=C1OC,最后再由 BrCC1=CC=CC=C1OC 与

C1CCN1 发生类似 $H \rightarrow I$ 的反应可得到目标物质,从而可得到合理的合成路线。

9. (1) sp^2 、 sp^3 (2) 取代反应



命题点 有机推断与合成,涉及有机物的结构、同分异构体的书写、有机合成路线设计等

思路分析

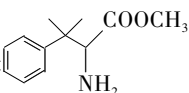
A→B: 由 A、B 的结构可知 A 分子中羰基邻位饱和碳原子上的两个氢原子被两个—CH₃ 代替, 发生了取代反应;

B→C: 由 B、C 的结构可知 B 分子羧基中的—OH 被—Cl 代替, 发生了取代反应; 第(2)问

C→D: 由 C、D 的结构可知 C 分子中的—Cl 被—OCH₃ 代替, 发生了取代反应;

D→E: 由 D、E 的结构可知 D 分子中羰基上的 O 原子被 NOH 代替, 发生了取代反应;

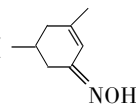
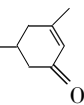
E→F: F 比 G 多一个 CH₂ 原子团, E 经还原转化为 F, F 中的酯基

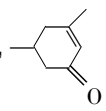
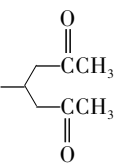
水解转化为 G, 可推知 F 的结构是 。.....

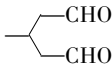
..... 第(4)问

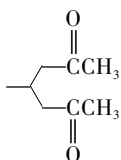
【解析】(1) 饱和碳原子采取 sp³ 杂化, 苯环和双键上的碳原子采取 sp² 杂化。

(3) 化合物 D 的分子式为 C₁₂H₁₄O₃, 不饱和度为 6, 其同分异构体碱性条件下能水解说明含有酯基, 再结合水解并酸化后的产物之一苯环上含有 2 种含氧官能团、2 种产物都能发生银镜反应可知该同分异构体是甲酸酯, 且苯环上含有醛基, 最后再结合分子中含有 4 种不同化学环境的氢原子得异构体的结构简式。

(5) 产物 () 可由  发生类似 D→E 的反应

得到,  可由  发生第 2 个已知信息反应得到,

 发生第 1 个已知信息反应, 再经氧化可得

, 据此写出合成路线。