

大题专练 3 有机合成与推断综合

刷题型

刷题型 A



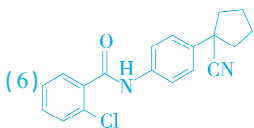
(2) sp^2 、 sp^3

(3) c

(4) 酰胺基、碳氯键

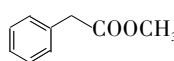


(5) 7

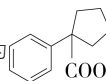


考查点 ▶ 多官能团有机物的结构与性质、有机合成路线的分析、同分异构体的数目的确定

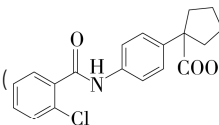
思路分析

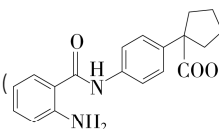
A 与甲醇发生酯化反应生成 B () , B 与 $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ 在 NaH 存在下反

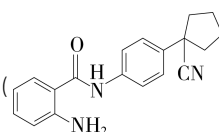
应生成 C ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_2$) , C 与 HNO_3 在 H_2SO_4 、加热条件下反应

生成 D, 由 D 的结构简式知, C 的结构简式为  , D

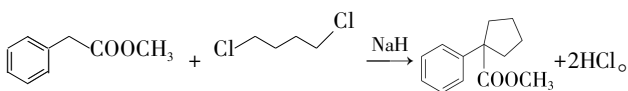
发生还原反应生成 E, E 发生已知 ii 的反应生成 F


() , F 发生已知 iii 的反应生成 G

() , G 发生已知 i 的反应生成 H

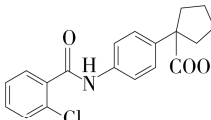
()。

【解析】(1) A 为苯乙酸, 据思路分析可知, B→C 的化学方程式为

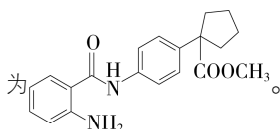


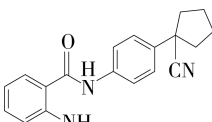
(2)  中与 $-\text{NO}_2$ 相连的碳原子为 sp^3 杂化, 其余碳原子为 sp^2 杂化。

(3) D 发生还原反应生成 E, H_2 在 Pd/C 催化下能将 D 还原为 E, 故选 c。

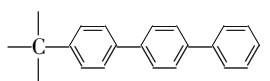
(4) F () 中的官能团名称为酯基、酰胺

基、碳氯键, 据思路分析可知, G 的结构简式

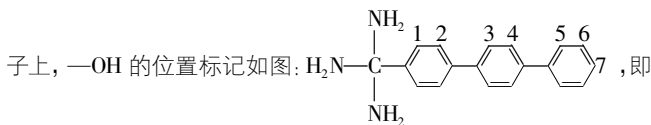


(5) H 的结构简式为 , H 的分子式为

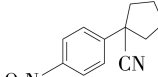
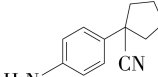
$\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}$, H 的同分异构体满足条件 ① 含有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、

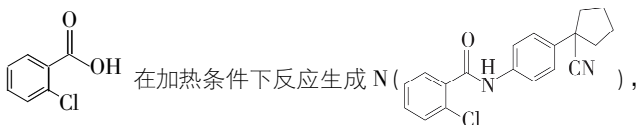


子上, $-\text{OH}$ 的位置标记如图: $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{NH}_2)_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$, 即



符合条件的同分异构体有 7 种。

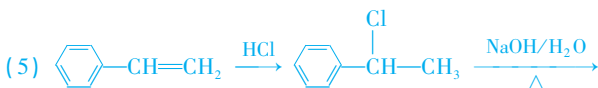
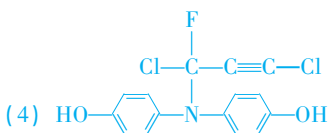
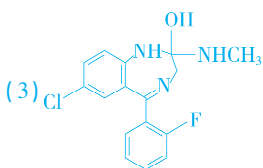
(6)  发生还原反应生成 M () , M 与

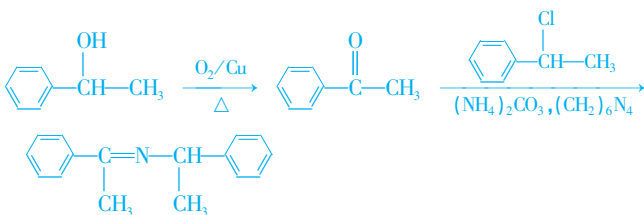


N 发生已知 iii 的反应生成 H。

2. (1) 取代反应

(2) 酰胺基





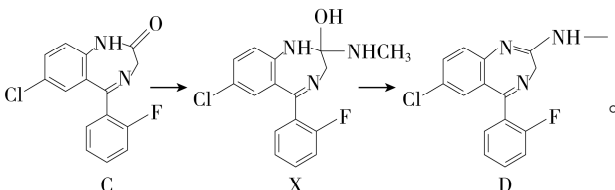
考查点 ▶ 逆合成思路分析法

思路分析

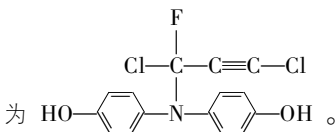
根据合成路线可知, A 与 ClCH_2COCl 发生取代反应生成 B; B 与 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 反应生成 C; C 与 CH_3NH_2 先发生加成反应, 再发生消去反应生成 D; D 与 NaNO_2 反应生成 E; E 与 $\text{CH}_3\text{CONHNH}_2$ 反应生成 F。

【解析】(1) 根据 A、B 的结构可知, A 中的一 NH_2 上的 H 被取代, 故为取代反应。

(3) $\text{C} \rightarrow \text{D}$ 的反应需经历 $\text{C} \rightarrow \text{X} \rightarrow \text{D}$ 的过程, 中间体 X 的分子式为 $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{OClF}$, 对比各物质的结构可知, X 脱去一分子水形成碳氮双键生成 D, 则 C 中碳氧双键与 CH_3NH_2 发生加成反应生成 X, 即

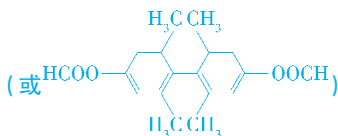
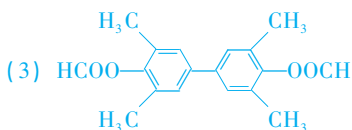
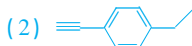


(4) B 的一种同分异构体含有苯环且能使 FeCl_3 溶液显色, 故含有酚羟基; 含有一个手性碳原子, 核磁共振氢谱有三组峰, 峰面积之比为 2 : 2 : 1, 优先考虑对称结构, 故结构简式为

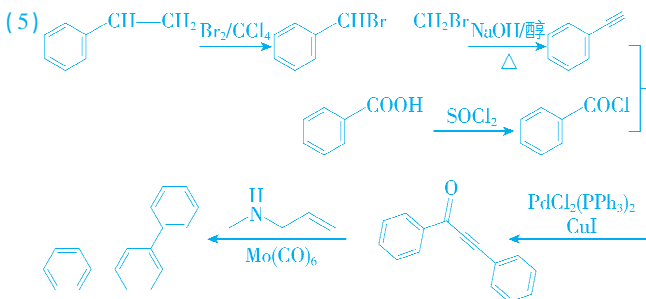


(5) 结合 $\text{B} \rightarrow \text{C}$, 根据逆推法可知 $\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 与 $\text{Ph}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3$ 可生成目标产物, $\text{Ph}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$ 可由 $\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ 氧化得来, $\text{Ph}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$ 可由 $\text{Ph}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3$ 水解得来, $\text{Ph}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}_3$ 可由 $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 与 HCl 加成得到, 详细合成路线见答案。

3. (1) 羰基、碳碳三键



(4) 加成 消去



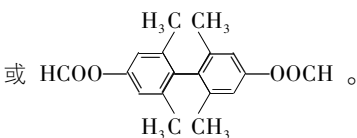
考查点 根据要求书写同分异构体、有机合成路线的设计、多官能团有机物的结构与性质

思路分析

A 和 Br_2 发生取代反应,在苯环引入溴原子得到 B; B 和镁反应生成格氏试剂 C; C 和二氧化碳反应后水解引入羧基得到 D; D 与 SOCl_2 发生取代反应引入氯原子得到 E; E 和 F 生成 G, F 的分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, 结合 G 的结构可知, F 为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5$, 则 E 与 F 的反应为取代反应; G 在 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 作用下与 $\text{H}-\text{N}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 反应生成 H。

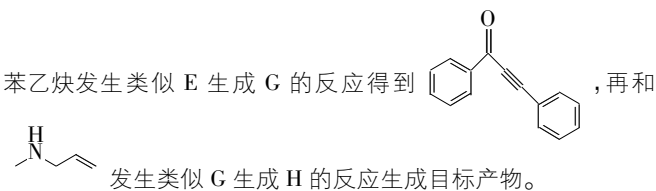
【解析】(3) D 中含有羧基,和乙二醇($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)以物质的量之比为 2:1 完全酯化的产物为 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC})_2$; 它的一种同分异构体同时满足下列条件:

①分子中含有 3 种不同化学环境的氢原子,则结构对称;②能发生银镜反应,则含有醛基或甲酸酯基;③能发生水解反应,且 1 mol 该分子水解时消耗 4 mol NaOH ,则含有 2 个甲酸酯基,且



(4) 由图乙可知,该反应的历程为对甲基苯甲酸中的羰基 O 原子进攻 SOCl_2 中的 S 原子,一个 $\text{S}-\text{Cl}$ 键断裂,Cl 得到共用电子对离去,随后 Cl^- 进攻羰基 C(δ^+) 原子,发生加成反应; $\text{O}-\text{C}$ 键和 $\text{S}-\text{Cl}$ 键断裂,Cl 得到共用电子对离去,S 转化为 SO_2 离去,羟基的电子对向碳原子转移形成碳氧双键,使羟基 H 原子带部分正电荷,随后 Cl^- 进攻羟基 H(δ^+) 原子,形成 HCl 离去,发生消去反应。

(5) 苯乙烯和 Br_2 加成引入溴原子,再发生消去反应得到苯乙炔;苯甲酸和 SOCl_2 发生类似 D 生成 E 的反应引入氯原子,再和

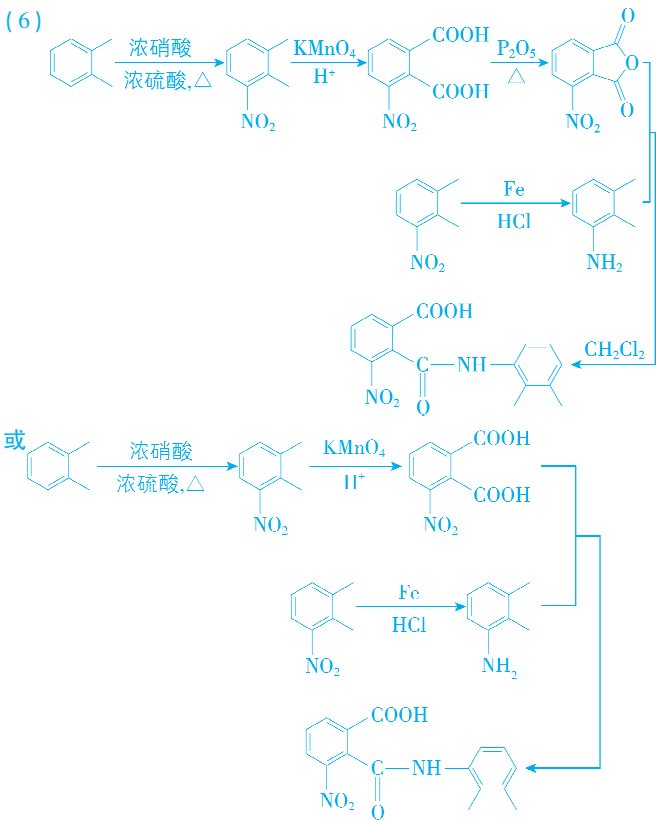
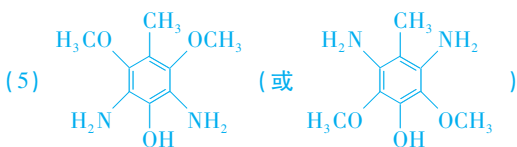
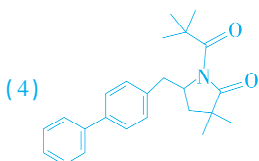


刷题型 B

4. (1) 羧基、酰胺基

(2) 6

(3) 取代反应



考查点 ▶ 合成路线的设计与优化、利用杂化轨道理论判断原子杂化类型

思路分析

A 和 B 发生取代反应生成 和

水; 和 发生取代反应生



成 D; D 还原生成 E; E 和 发生取代反应生成 F

(); F 和 反应增长碳链, 增

加了一个“CH₂”, 生成 G; G 再和 、C₂H₅OH 作用生成

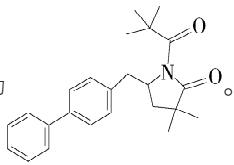
H; H 和 (开环, 形成) 生成最终产物。

【解析】(2) B 物质中, 4 个碳原子均形成 4 个单键, 均为 σ 键, 故碳原子均为 sp^3 杂化。氧原子有两个单键连接到两个碳原子上, 同时还有两个孤电子对, 根据价层电子对互斥理论, 氧原子的杂化类型是 sp^3 。氮原子形成三个单键, 同时还有一个孤电子对, 则氮原子也是 sp^3 杂化, 所以一共有 6 个原子采取 sp^3 杂化。

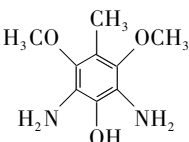
(3) E \rightarrow F 的反应是  的 C—Cl 键断裂, E 中  上的

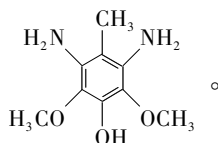
N—H 键断裂, 然后形成 C—N 键和 H—Cl 键, 生成 F 和氯化氢, 为取代反应。

(4) 原反应中 F \rightarrow G 只是五元环上增加了一个“CH₂”, G 物质的化学式为 C₂₃H₂₇NO₂, 副产物的化学式为 C₂₄H₂₉NO₂, 即在 G 上增

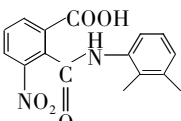
加了一个“CH₂”, 按照此思路, 该副产物为 

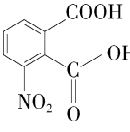


(5) 能与 FeCl₃ 溶液发生显色反应, 说明其同分异构体含有酚羟基; 苯环具有的不饱和度为 4, C 物质的不饱和度也为 4, 即不含其他不饱和键; 有 4 种不同化学环境的氢原子, 说明结构高度对

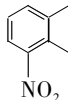
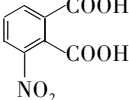
称, 所以其结构简式为 

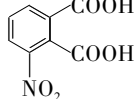
或 。

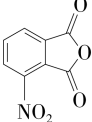

(6) 根据题中 H \rightarrow I 合成原理, 采取逆推法。根据最终合成的产


物为 , 可得所需要的原料分别是

 和 , 利用  与浓硝酸发生硝化反应, 得

到 , 再利用氧化剂氧化甲基, 得到 , 然后利

用已知信息中的反应,  和 P₂O₅ 作用生成

; 另外利用  在铁和 HCl 作用下发生还原反应制

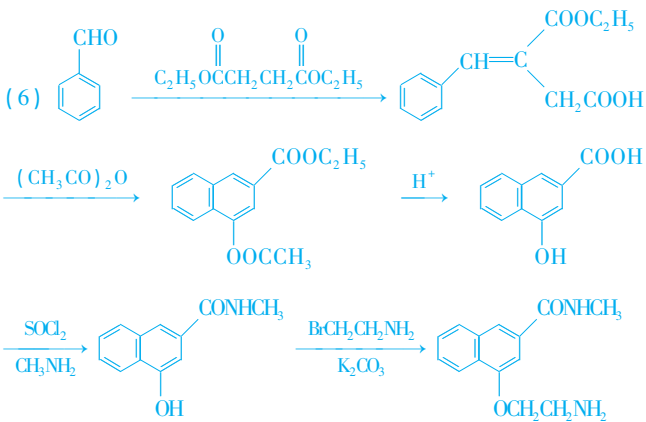
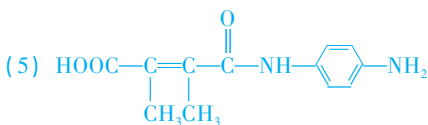
取 , 合成路线见答案。

5. (1) OHCCHBrCHO

(2) 5

(3) 消去

(4) C



考查点 ▶ 杂化轨道理论与有机化合物空间结构、根据要求书写同分异构体、信息给予的有机合成

思路分析

有机物 B 只有一种含氧官能团且能发生银镜反应,说明其中含有一CHO,结合 B 的分子式可以推知 B 为

OHCCHBrCHO , C 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$ 先发生成环的

反应生成 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{O}-\text{CH}(\text{N})-\text{CH}_2-\text{N}$, 环上的酯基水解生成

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{OH})-\text{O}-\text{CH}(\text{N})-\text{CH}_2-\text{N}$, 再发生羟基的消去反应生成 D, D 和

$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 发生反应生成 E, E 经过一系列反应生成 F, F 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 发生取代反应生成 G。

【解析】(2) 有机物 C 中含有咪唑($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_2$)的结构,咪唑与苯性质相

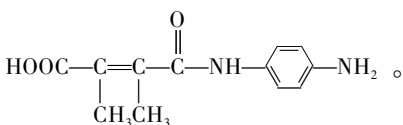
似,且所有原子均位于同一平面,说明咪唑中的 C 原子和 N 原子


均为 sp^2 杂化,共有 5 个原子。

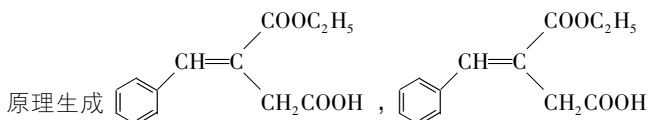
(4) F 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 发生取代反应生成 G,同时生成 HBr,加入 K_2CO_3 的作用是除去 HBr,使平衡正向移动,提高反应物的转化率,浓硫酸或 H_2 、催化剂均不能消耗 HBr, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 具有碱性可以消耗 HBr,故选 C。

(5) F 的一种同分异构体满足条件:能与 NaHCO_3 溶液反应,能发生水解反应,说明其中含有酰胺基和羧基;水解后所得两种有机产物的碳原子数相同,且均含有 2 种不同化学环境的氢原子,其中一种水解产物具有顺反异构,说明其中含有苯环和碳碳双键,

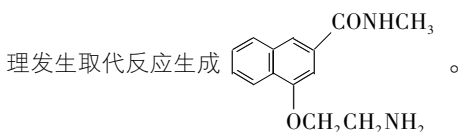
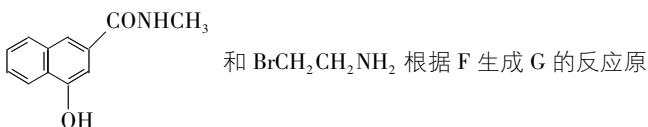
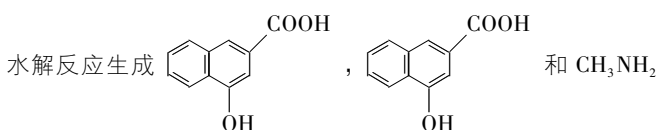
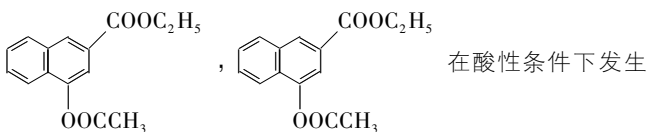
且为对称的结构，则满足条件的同分异构体为



(6)  和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{COC}_2\text{H}_5$ 根据 C 生成 D 的反应

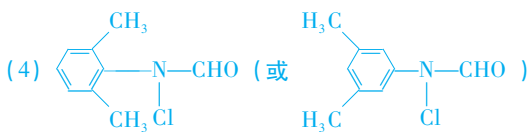
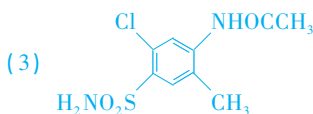


和 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ 根据 D 生成 E 的反应原理生成

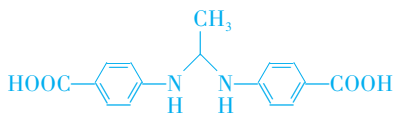
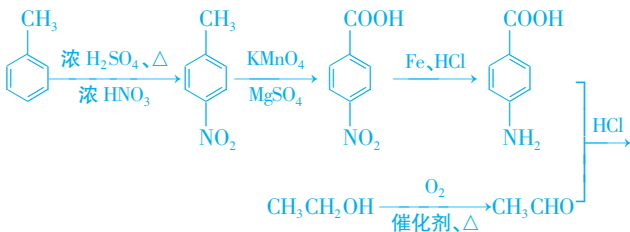


6. (1) 2

(2) 取代反应



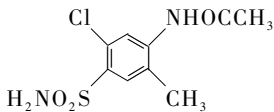
(5)



考查点 根据要求书写同分异构体、有机合成路线的设计

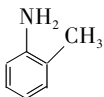
思路分析

对比 A、D 的结构简式,结合 C 的分子式与反应条件,可知 A 分子中氨基与乙酸酐发生取代反应形成 —NHCOCH_3 , 得到 B 和 CH_3COOH , B 分子中苯环上氢原子先被 $\text{—SO}_2\text{Cl}$ 取代, 然后与 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 反应生成 $\text{—SO}_2\text{NH}_2$, 得到 C, C 分子中 —CH_3 被氧化为 —COOH 生成 D, 则 C 的结构简式为



, D 中酰胺基发生水解反应生成

E, 对比 E、F 的结构简式, 结合反应条件可知: E 中羧基与



中氨基反应形成酰胺基生成 F, F 与 CH_3CHO 之

间脱去 1 分子水成环生成 G。

【解析】(1) 在有机物 分子中, 苯环上的碳原子采用 sp^2 杂化, —NH_2 中的 N 原子和 —CH_3 中的 C 原子都采用 sp^3 杂化

方式, 因此 1 个 分子中采用 sp^3 杂化方式的原子数目是 2。

(4) B 为 , 其同分异构体同时满足: ① 苯环

上只有三个取代基; ② 能发生银镜反应说明含醛基; ③ 分子中有 4 种不同化学环境的氢原子, 说明结构对称, 则满足条件的同分

异构体有 和 。

(5) 以 和乙醇为原料, 制备

, 可将乙醇催化氧化生

成 CH_3CHO , 与浓硝酸在浓硫酸、加热条件下发生

取代反应生成 $\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$, $\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3$ 再被酸

性 KMnO_4 溶液氧化为 $\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$,

$\text{O}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$ 在 Fe 、 HCl 的作用下被还原为

$\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$, $\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—COOH}$ 与 CH_3CHO 在 HCl

存在条件下反应得到目标产物。