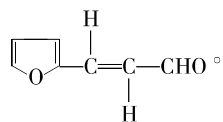
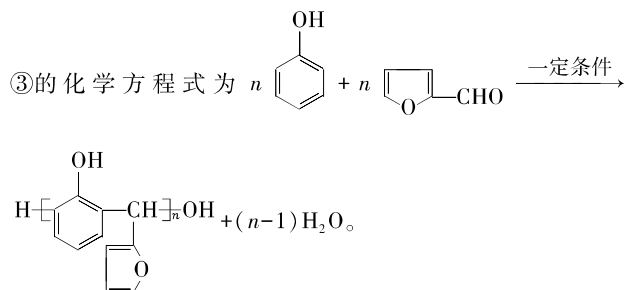
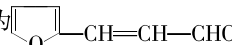



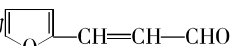
 ,所含含氧官能团为醚键、醛基;D 的反式结构为

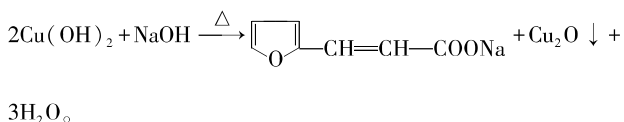


(4) B 遇 FeCl_3 溶液显紫色,分子式为 $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$,则 B 为苯酚,

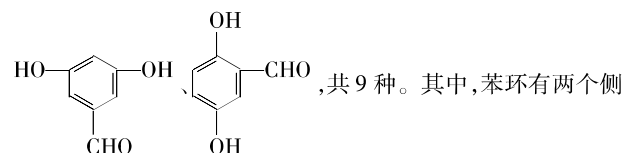
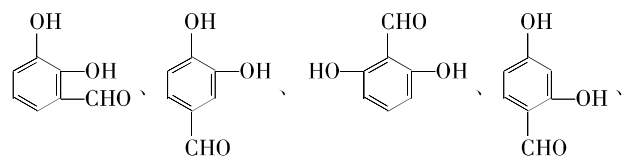
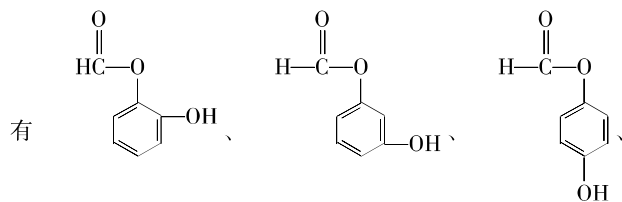


(5) D \rightarrow E 中在条件 i 下发生的反应为  \rightarrow 

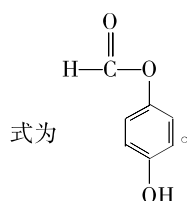
和新制氢氧化铜的反应,化学方程式为  +



(6) 能发生银镜反应,则含有醛基;遇 FeCl_3 溶液显紫色,则含有酚羟基。结合 E 的分子式知,满足条件的 E 的同分异构体



链,且核磁共振氢谱峰面积之比为 1:1:2:2 的分子的结构简



(7) 由产物逆推, $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCHO}$ 可由 CH_3CHO 在

NaOH 溶液中加热制得,而 CH_3CHO 可由 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 催化氧化得到,由此可写出合成路线。

题型专练 1 有机化学实验

刷难关

1. D 【解析】醛和新制氢氧化铜反应需要在碱性环境中,反应中氢氧化钠不足,未产生砖红色沉淀不能说明乙醛已经完全变质, A 错误;乙醇易挥发,加热时产生的气体中含有乙醇,乙醇也能使酸性 KMnO_4 溶液褪色,不确定乙醇是否发生消去反应生成乙烯, B 错误;反应生成的少量三溴苯酚会溶于苯酚,观察不到沉淀,不能说明苯酚与溴水不反应, C 错误;向盛有卤代烃($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{X}$)的试管中加入氢氧化钠溶液并加热,发生取代反应生成醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)和卤化钠,冷却后加入足量稀硝酸酸化,滴加硝酸银溶液后产生浅黄色沉淀,说明有机物中存在的卤素原子为溴原子, D 正确。

归纳总结 卤代烃中卤素原子的检验方法

向卤代烃中加入 NaOH 水溶液并加热,卤代烃发生水解反应,冷却,加稀硝酸至溶液呈酸性,再加入 AgNO_3 溶液,根据生成沉淀的颜色,确定卤代烃中卤素原子的种类:生成白色沉淀(AgCl),卤素原子为 Cl ;生成淡黄色沉淀(AgBr),卤素原子为 Br ;生成黄色沉淀(AgI),卤素原子为 I 。

2. C 【解析】该实验用 NaHSO_4 代替浓硫酸进行实验,浓硫酸的作用是作催化剂和吸水剂,所以 NaHSO_4 在该实验中作催化剂,能降低乙酸与乙醇反应的活化能, A 正确;已知变色硅胶中含有 CoCl_2 ,无水 CoCl_2 为蓝色, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为粉红色,反应过程中硅胶存在颜色的变化,故能指示反应进程,还可吸收反应生成的水,使酯化反应平衡正向移动,提高乙酸乙酯的产率, B 正确;传统制取乙酸乙酯实验中采用的是浓硫酸,浓硫酸具有强氧化性,在加热条件下反应时,可能发生副反应,导致有 SO_2 、 CO_2 等气体生成,但 NaHSO_4 不具有此性质,所以无 SO_2 、 CO_2 等气体产生, C 错误;饱和 Na_2CO_3 溶液具有溶解乙醇、与乙酸反应除去乙酸、降低乙酸乙酯溶解度的作用,向烧瓶中加入饱和 Na_2CO_3 溶液并分液,可以除去乙酸和乙醇, D 正确。

3. (1) a 尾接管口无油状液体滴出

(2) 降低通入冷凝水的流速 (3) BC

(4) 分子极性 四种溶剂中,无水乙醇与樟脑的极性最相近,极性相近度越大的分子之间越容易溶解,所以无水乙醇溶解樟脑更充分

(5) 冷却结晶

【解析】(1)连接冷凝水管时,下口进水,上口出水,故从进水口 a 通入冷凝水。樟脑和水一起冷凝成混合液体,经尾接管流入接收器中,当尾接管口无油状液体滴出,表明樟树叶中的樟脑已全部蒸出。

(2)蒸馏过程中若观察到在冷凝管中有白色物质凝结,说明有部分樟脑凝华,即冷凝管中温度过低,故需要降低通入冷凝水的流速。

(3)蒸馏方法利用了物质的沸点差异,A 错误;樟脑升华后,主要在滤纸的上方区域凝华,B 正确;樟脑升华后,滤纸上的小孔便于樟脑蒸气通过,C 正确。

(4)从分子结构角度分析四种溶剂,四种溶剂均为极性溶剂,但极性各不相同,则影响收率的主要因素可能是溶剂的分子极性;四种溶剂中,无水乙醇与樟脑的极性最相近,所以无水乙醇溶解樟脑更充分,收率最高。

(5)重结晶需经过加热溶解、冷却结晶,故将樟脑在 55 °C 下溶解,再于 5 °C 下冷却结晶 15 min,抽滤、洗涤、低温干燥。

4. (1)三颈烧瓶 冷水浴 连通大气压,使漏斗内液体顺利流下



(3)烧杯、玻璃棒

(4)生成的邻硝基苯甲醛被萃取到有机相,避免被 NaClO 进



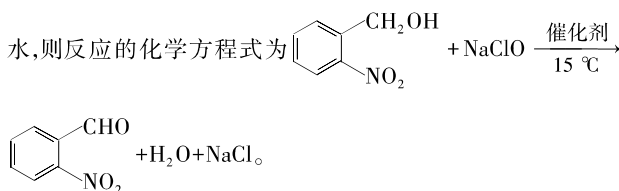
(5)蒸馏

(6)能 盐酸会与 NaHSO₃ 溶液反应,使平衡逆向移动

(7)80.1

【解析】(1)图甲中仪器 a 的名称是三颈烧瓶;15 °C 低于常温,因此控制反应温度的方法是冷水浴;滴加 NaClO 溶液时,需要先将漏斗上端玻璃塞打开,目的是连通大气压,使漏斗内液体顺利流下。

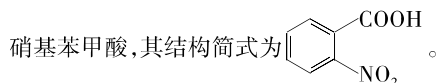
(2)在催化剂存在条件下,邻硝基苯甲醇被 NaClO 氧化生成邻硝基苯甲醛,NaClO 被还原为 NaCl,由原子守恒可知,产物还有



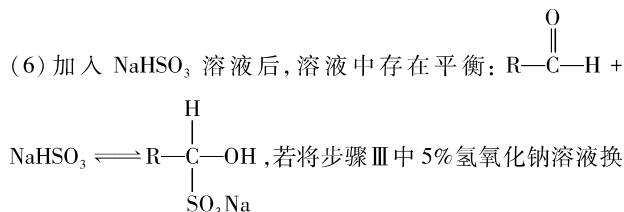
(3)配制饱和 NaHCO₃ 溶液时,应在烧杯中溶解,用玻璃棒搅拌,故必须使用的仪器是烧杯、玻璃棒。

(4)相比于单相反应体系,两相反应体系中反应在水相中进行,生成的邻硝基苯甲醛被萃取到有机相,可避免被 NaClO 进一步氧化,减少副产物的量;邻硝基苯甲醛具有还原性,能被

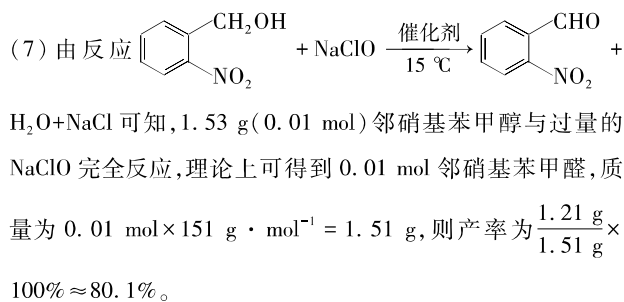
NaClO 进一步氧化为邻硝基苯甲酸,则副产物主要成分是邻



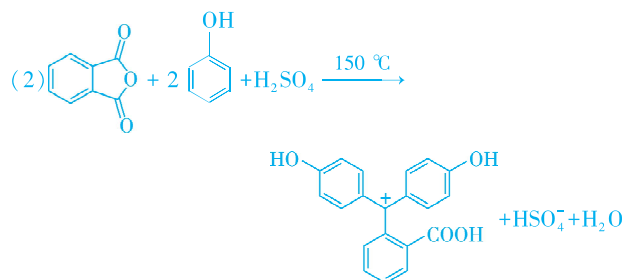
(5)二氯甲烷沸点较低,而邻硝基苯甲醛沸点较高,分离沸点相差较大的液体混合物可用蒸馏的方法,所以步骤 II 中除去并回收二氯甲烷的实验方法是蒸馏。



为盐酸,盐酸会与 NaHSO₃ 溶液反应,使平衡逆向移动,能析出大量产品。



5. (1)通过热水浴熔化苯酚



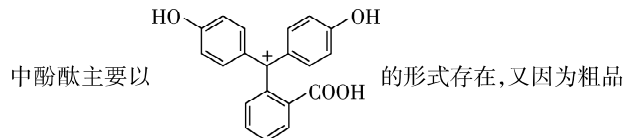
(3)油浴 球形冷凝管 容易生成大量副产物,产物变质

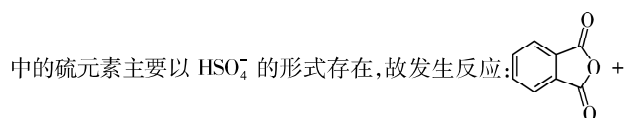
(4)溶液红色褪去,且 30 s 内不恢复原色 二

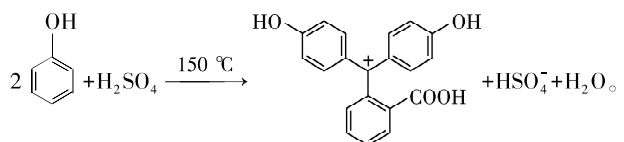
(5)酚酞本身的酸碱性可能影响溶液的酸碱性

【解析】(1)苯酚在室温下为无色晶体,熔点为 43 °C,为使苯酚与邻苯二甲酸酐更充分地混合,可以在混合前采用热水浴熔化苯酚。

(2)反应完成后得到的酚酞粗品为橘黄色,由图丙可知,粗品



中的硫元素主要以 HSO₄⁻ 的形式存在,故发生反应: 



(3) 步骤 b 中反应在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下进行, 高于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 超过水浴温度, 但在油浴加热的温度范围内, 故使用油浴加热; 仪器 A 的名称为球形冷凝管; 有机反应不易控制, 加热时间过长, 易产生副产物, 产物变质。

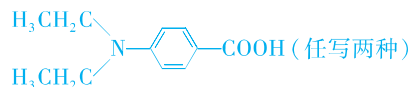
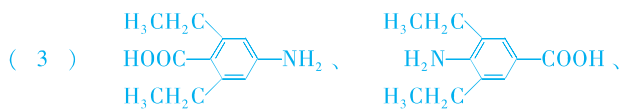
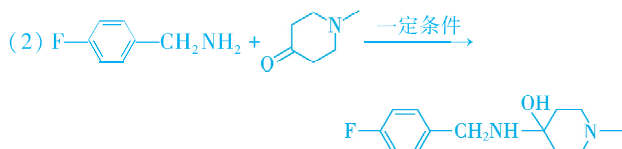
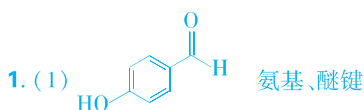
(4) a. 酚酞为酸碱指示剂, Na_2CO_3 溶液显碱性, 溶液为红色, 移至大烧杯中后滴加浓盐酸, 溶液 pH 减小, 到中性时, 红色褪去, 停止滴入浓盐酸并静置 30 s, 观察到其不变色后, 进行第二次抽滤。b. 苯酚在水中的溶解度不大, 但是会和碳酸钠

反应生成易溶于水的苯酚钠, 滤饼用稀 Na_2CO_3 溶液洗涤 (洗涤液与滤液合并), 故第一次抽滤时, 苯酚钠存在于滤液中, 将滤液转移到大烧杯中, 在不断搅拌下, 逐滴加入浓盐酸, 苯酚钠转化为苯酚, 会从溶液中析出, 第二次抽滤后, 滤液中主要含酚酞, 则之前未反应的苯酚主要在第二次抽滤中除去。

(5) 由图丙可知, 酚酞自身为一种有机弱酸, 其在水溶液中易电离产生氢离子, 会影响溶液的酸碱性, 故使用酸碱指示剂时, 通常只在溶液中滴加数滴。

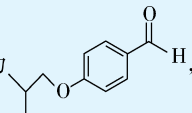

题型专练 2 有机合成推断与设计

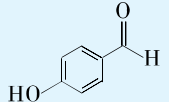
刷难关

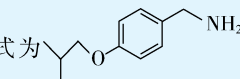


(4) 3 取代反应

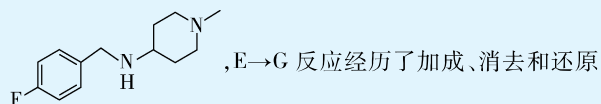
思路导引 结合反应条件可知, B 发生已知信息中的反应

生成 C, 则 B 的结构简式为  , 结合 A 的分子式、B 与  的结构可知, A 与异丁基溴发生取代

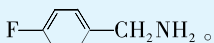
反应生成 B, 则 A 的结构简式为  ; C 在一定条件下发生反应生成 D, D 与 C 相比, 多了 2 个 H 原子, 少了 1 个 O 原子, 结合已知信息可知, C 发生第 2 步

反应得到 D, D 的结构简式为  ; F 和 G

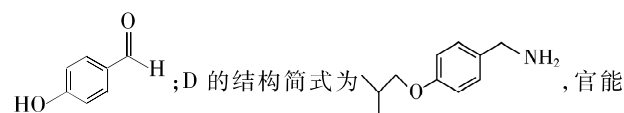
在一定条件下发生反应生成 H, 结合 H 的结构简式与 G 的分子式可知, F 和 G 发生加成反应生成 H, 则 G 为



过程, 结合 E 的分子式和 G 的结构可知, E 的结构简式为

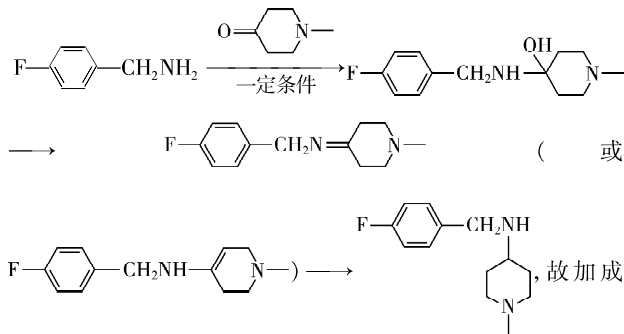


【解析】 (1) 由思路导引可知, A 的结构简式为

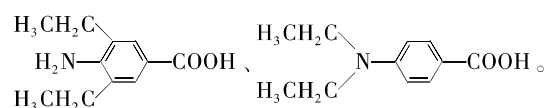
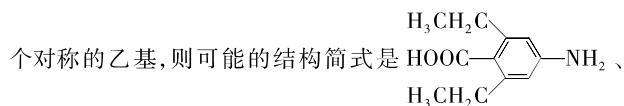


团名称为氨基、醚键。

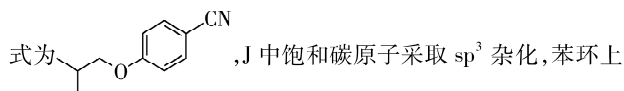
(2) E→G 反应经历了加成、消去和还原过程, 加成反应为酮羰基的加成, 消去反应为羟基的消去反应, 该过程形成双键, 还原反应为双键加氢的反应, 即物质转化过程为



(3) C 除了苯环之外还有 5 个碳原子、1 个氮原子、2 个氧原子和 1 个不饱和度, 则符合条件的 C 的同分异构体中, 苯环侧链中羧基占了 1 个碳原子、2 个氧原子和 1 个不饱和度, 剩余 4 个碳原子均为饱和碳原子, 结合氢原子个数比可知, 其含有两个

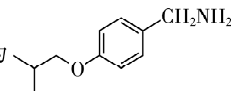


(4) I 与异丁基溴发生类似 A→B 的反应, 生成的 J 的结构简



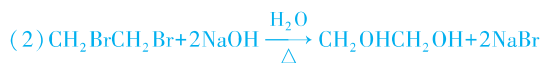
的碳原子采取 sp^2 杂化, 氰基中的碳原子采取 sp 杂化, 故杂

化方式有 3 种;J 在还原剂 NaBH_4 作用下发生还原反应生成

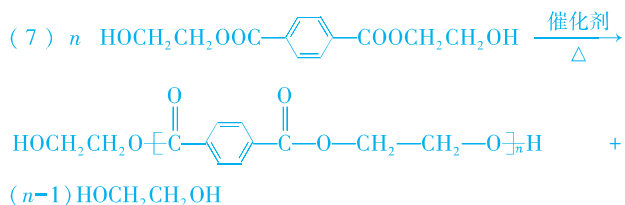
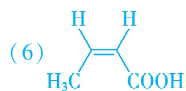
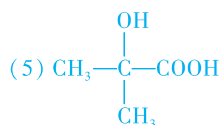
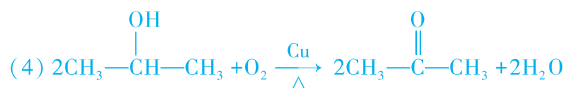
的 D 为 , 结合 K 的结构可知, D 与

 发生取代反应生成 K 和 HCl , K 和 G 在一定条件下反应生成 H。

2. (1) 加成反应



(3) 碳碳双键与酯基



思路导引 乙烯与 Br_2/CCl_4 发生加成反应生成 1,2-二溴乙

烷,即 A 为 $\text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$;A 与 NaOH 溶液共热发生水解反应

生成乙二醇,B 为 $\text{CH}_2\text{OHCH}_2\text{OH}$;根据已知信息 I,结合 PET

单体的分子式可知,乙二醇与 $\text{CH}_3\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_3$

在催化剂、加热条件下发生反应,生成 CH_3OH (C) 和

$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (PET 单体),

PET 单体在催化剂、加热条件下发生聚合反应生成 PET 聚

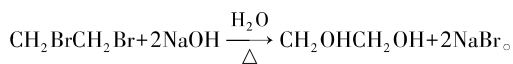
酯。根据 PMMA 的结构简式逆推 PMMA 单体为

$\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3$;C 和 G 反应生成 PMMA 单体,C 为 CH_3OH ,可知 G 为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOH})\text{CH}_3$;F 在浓硫酸、加热条件下

反应生成 G,结合已知信息 II,可知 F 分子中同一个 C 上连有羧基和羟基,则 F 的结构简式为 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_3$,E 的结构简式为 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$;D 与 O_2 在 Cu 、加热条件下反应生成 E,结合 D 的分子式,可知 D 的结构简式为 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ 。

【解析】(1) 步骤①是乙烯与 Br_2/CCl_4 发生加成反应生成 1,2-二溴乙烷,反应类型是加成反应。

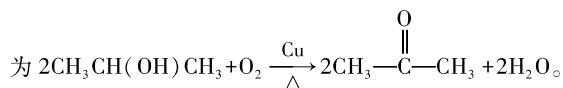
(2) 根据思路导引可知,步骤②发生反应的化学方程式为



(3) PMMA 单体为 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOCH}_3)\text{CH}_3$,所含官能团的名称是碳

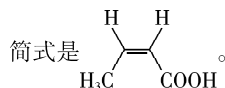
碳双键与酯基。

(4) 由思路导引知,步骤⑤为 2-丙醇→丙酮,则化学方程式



(5) 根据思路导引可知,F 的结构简式为 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})-\text{CH}_3$ 。

(6) 与 G 具有相同官能团的同分异构体有 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ 和 $\text{HOOCCH}=\text{CHCH}_3$,其中为顺式结构的同分异构体的结构

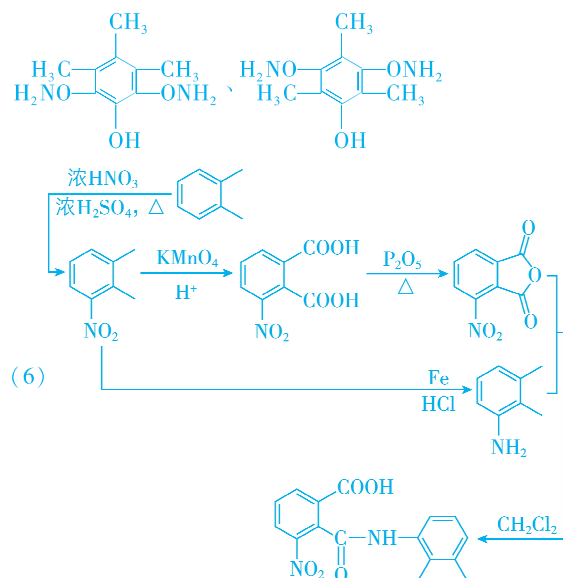
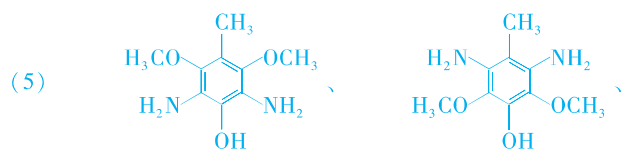
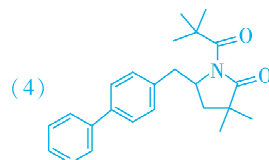


(7) 根据思路导引可知 PET 单体的结构简式为 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,由 PET 单体制备 PET 聚酯时还生成 B 即 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$,化学方程式见答案。

3. (1) 羧基、酰胺基

(2) 6

(3) 取代反应



思路导引 A 和 B 发生取代反应生成 C 和水, C 和

$\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ 发生取代反应生成 D, D 中的酮羰基被

还原生成 E 中的亚甲基, E 和 CH_3COCl 发生取代反应生成 F,

F 和 SO_2 反应增长碳链, $-\text{CH}_3$ 取代了一个 H 原子, 生

成 G, G 再和 CH_3COCl 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 作用生成 H, H 和 $\text{O}=\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ 反

应生成最终产物 I。

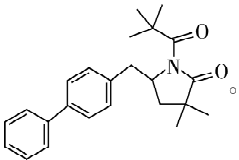
【解析】(1) 根据 A 的结构可知, A 分子中含有的官能团为酰胺基和羧基。

(2) B 分子中 4 个碳原子均只形成单键, 均采取 sp^3 杂化; 氧原子形成两个单键, 同时还有两个孤电子对, 是 sp^3 杂化; 氮原子形成三个单键, 具有一个孤电子对, 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 中 CH_3COCl 的 C—Cl 断裂, $\text{H}-\text{N}$ 中的 N—H 断裂,

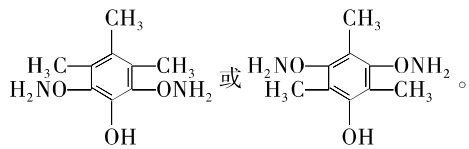
生成 F 和氯化氢, 即 CH_3CO 取代了 $-\text{NH}-$ 中的氢原子。

(4) 原合成路线中 F \rightarrow G 中 $-\text{CH}_3$ 取代了一个 H 原子, G 的分子式为 $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{NO}_2$, 副产物的分子式为 $\text{C}_{24}\text{H}_{29}\text{NO}_2$, 比 G 多了一个 CH_2 原子团, 类比 F \rightarrow G 的反应知, 副产物为

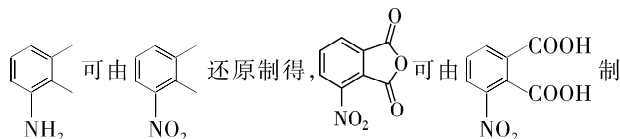
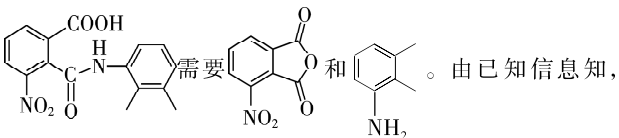


(5) 能与 FeCl_3 溶液发生显色反应, 说明其同分异构体含有酚羟基, 而苯环的不饱和度为 4, C 的不饱和度也为 4, 则其同分异构体中除苯环外无不饱和度, 分子中有 4 种不同化学环境的氢原子, 说明其结构高度对称, 所

以其结构简式为 $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_2)_2-\text{OCH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{NH}_2)_2-\text{NH}_2$ 、



(6) 根据题中 H \rightarrow I 合成原理知, 要合成产物



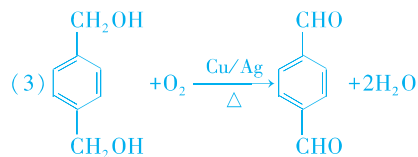
得, 而原料 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ 与浓硝酸发生硝化反应可得到 $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, 然

后用氧化剂氧化甲基得到 $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2(\text{COOH})_2$, 具体合成路线见

答案。

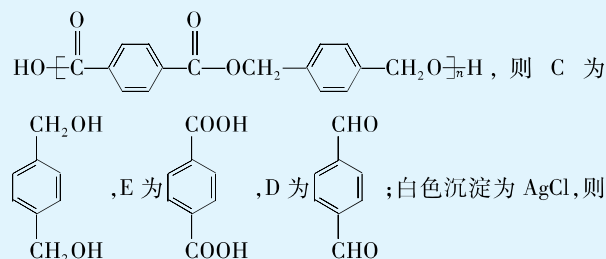
4. (1) $\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$ 对苯二甲酸

(2) 酯基、碳碳双键 缩聚反应



(4) 200 (5) 0 (6) ①②

思路导引 由题图可知, C 为醇、E 为羧酸, C 和 E 发生缩聚反应生成 I, 高分子 I 为



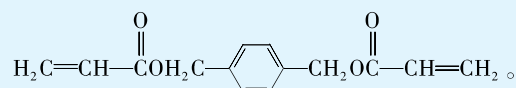
A 水解生成的 B 为 NaCl , $n(\text{AgCl}) = \frac{28.7 \text{ g}}{143.5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} =$

0.2 mol, 说明 A 分子中存在两个 Cl 原子, A 的结构简式为

$\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$; F 在氢氧化钠水溶液、加热条件下

反应生成 $\text{HOH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OH}$ 和另一种物质, 该物质

经酸化后生成分子式为 $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ 的 G, 则 F 为酯, G 为羧酸, G 的结构简式为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$, 1 mol F \sim 2 mol G, 则 F 为



【解析】(1) 根据思路导引可知, A 的结构简式为

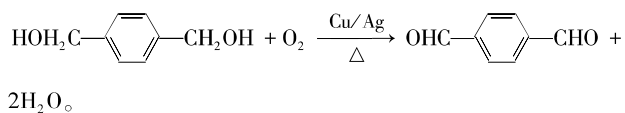
$\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{Cl}$; E 的结构简式为

$\text{HOOC}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$, 名称为对苯二甲酸。

(2) F 为 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{OC}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 含有的官能团名称为碳碳双键、酯基。C 与 E 发生缩聚反应

生成高分子 I。

(3) C 发生醇的催化氧化生成 D, 化学方程式为



(4) H 为 $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$ 的加聚产物, 结构简式为 $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$, H 的相对分子质量为 14 400, 则聚合度 $n =$

$$\frac{14\,400}{72} = 200$$

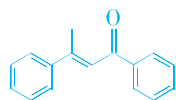
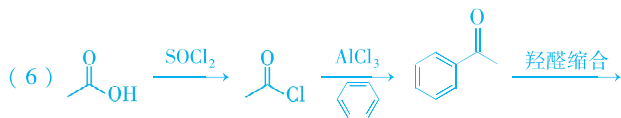
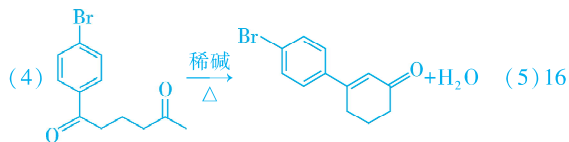
(5) A 与足量氢气发生加成反应得到的物质为 $\text{ClH}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{Cl}$, 该物质中没有手性碳原子。

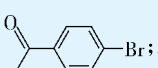
(6) A 分子中, 苯环上及与苯环直接相连的原子共平面, 此外单键可旋转, 故 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ 中能有 2 个原子与苯环共平面, 故 A 分子中最多有 14 个原子共平面, ①正确; $\text{A} \rightarrow \text{B} + \text{C}$ 是卤代烃的水解反应, 属于取代反应, ②正确; 1 mol C 能与足量钠反应生成 1 mol 氢气, 没有说明气体所处状态, 无法计算 H_2 体积, ③错误; D 中含有醛基, F、G 中含有碳碳双键, 均能使酸性高锰酸钾溶液褪色, 而 E 中只含有羧基, 不能使酸性高锰酸钾溶液褪色, ④错误。

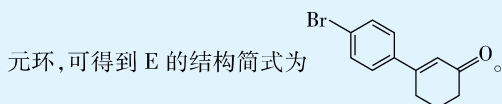
5. (1) 液溴、 FeBr_3 取代反应

(2) CH_2O

(3) (酮) 羰基



思路导引 由反应①的反应物、生成物知, 反应①为苯的溴代反应, 需要与液溴在 FeBr_3 作催化剂的条件下发生; 反应②是乙酰基取代苯环上的 H, 为取代反应, 结合 C 的结构知, 取代位置为溴原子的对位, 则 A 的结构简式为 ; 对比 A 和 C 的结构, C 比 A 多了 1 个碳原子和 1 个双键, 结合已知信息, B 为含一个碳原子的醛, 即甲醛, 分子式为 CH_2O ; C 通过加成反应生成 D, D 通过羟醛缩合反应生成 E, 根据已知信息, 结合题干描述 E 中有两个六元环, 可得到 E 的结构简式为

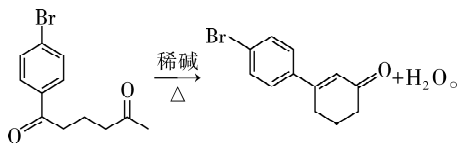


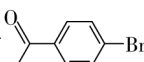
【解析】(1) 由思路导引可知, 反应①的试剂和条件是液溴、 FeBr_3 ; 反应②的反应类型是取代反应。

(2) 由思路导引可知, B 为甲醛, 分子式为 CH_2O 。


(3) 根据 C 的结构简式知, 其含有的含氧官能团为 (酮) 羰基。

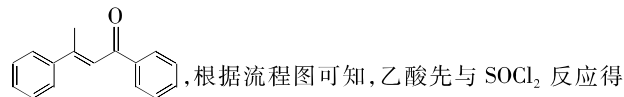
(4) 根据思路导引, 结合已知信息, 反应③的化学方程式为




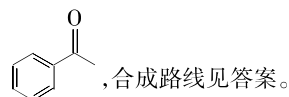
(5) A 的结构简式为 , 其芳香族同分异构体能

发生加聚反应并能与 FeCl_3 发生显色反应, 说明含有苯环、碳碳双键和酚羟基, 如果苯环上有两个取代基: 可以是一 $-\text{OH}$ 、一 $-\text{CH}=\text{CHBr}$ 或一 $-\text{OH}$ 、一 $-\text{CBr}=\text{CH}_2$, 两个取代基在苯环上存在邻、间、对 3 种位置关系, 共有 6 种; 如果苯环上有 3 个取代基, 为一 $-\text{OH}$ 、一 $-\text{Br}$ 、一 $-\text{CH}=\text{CH}_2$, 3 个取代基在苯环上有 10 种位置关系, 故满足条件的同分异构体共有 16 种。

(6) 根据题目已知信息,  发生羟醛缩合可以得到



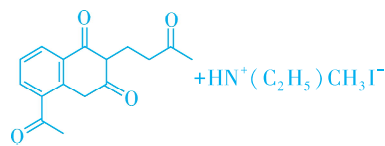
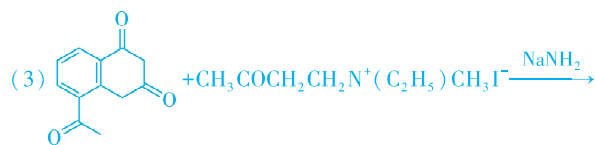
根据流程图可知, 乙酸先与 SOCl_2 反应得到 , 再与苯在 AlCl_3 作用下发生取代反应可得



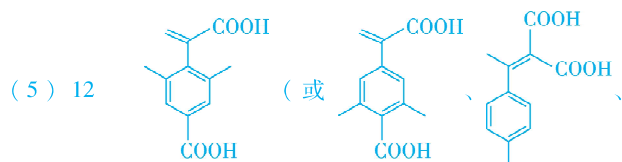
, 合成路线见答案。

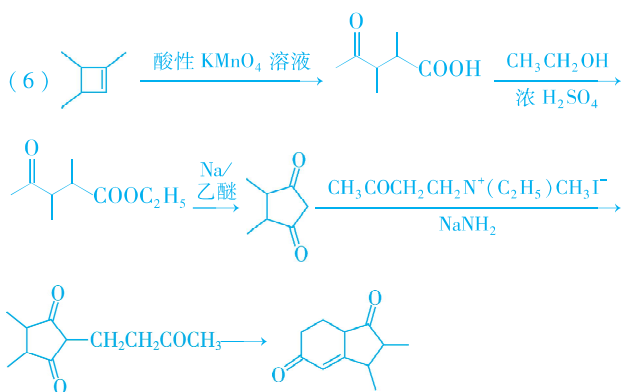
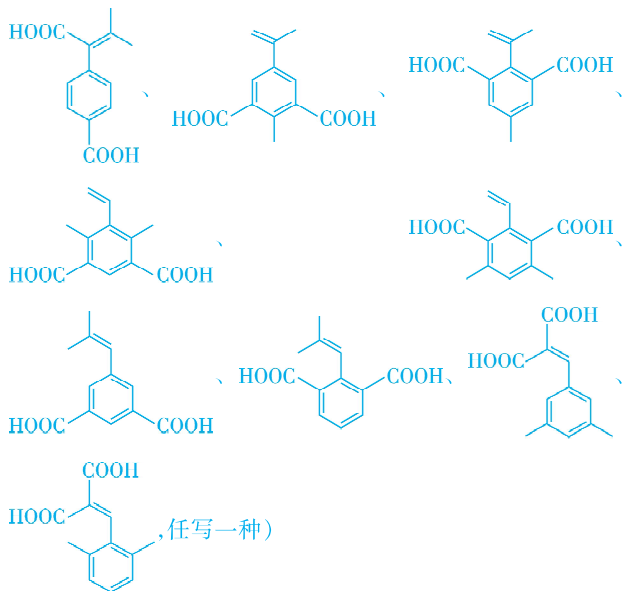
6. (1) sp

(2)  (酮) 羰基



(4) 保护羰基, 防止其被还原



**思路导引**

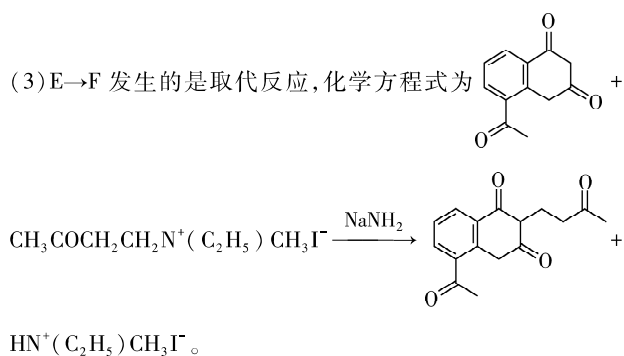
A 的分子式为 $C_{10}H_{10}$, 不饱和度为 6, 除了苯环还剩余 2 个不饱和度 (碳碳双键、碳碳三键或环), A→B 发生了傅—克酰基化反应, 结合反应机理可知, C 中与苯环直接相连的 $-COCH_3$ 是 A→B 引入的, B→C 发生的是氧化反应, 结合碳碳双键被酸性 $KMnO_4$ 溶液氧化的规律可知, A 中含有碳碳双键, 且苯环侧链还含有 1 个环状结构 (因为不饱和度为 2), 由此推断 A 的结构简式为

C→D 发生酯化反应, 则 D 的结构简式为

D 中苯环的支链成环生成 E, E 发生取代反应生成 F, F 发生羟醛缩合反应形成一个六元环生成 G, G 发生加成反应生成 H, H 中的酮羰基和乙二醇发生反应生成 I, I 发生还原反应生成 J, J→K 的过程中, 重新生成了酮羰基, 可见 H→I 反应的目的是保护酮羰基。

【解析】(1) ii 中形成的碳正离子形成 2 个 σ 键, 带一个单位正电荷, 孤电子对数为 0, 其价层电子对数是 2, 为 sp 杂化。

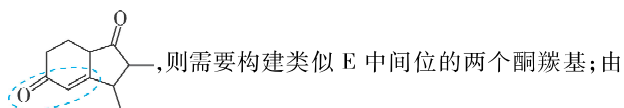
(2) 由思路导引可知, A 的结构简式为 ; 由 K 的结构简式可知, K 中含氧官能团的名称为 (酮) 羰基。



(4) 由思路导引可知, H→I 反应的目的是保护羰基, 防止其被还原。

(5) C 中除苯环外还剩余 3 个不饱和度、6 个碳原子、4 个氧原子, 其同分异构体满足: ①可以使溴的四氯化碳溶液褪色, 说明含有不饱和键; ②1 mol 该同分异构体能与足量的碳酸氢钠反应产生 2 mol CO_2 , 说明其结构中含有两个羧基, 则其结构中一定还含有碳碳双键; ③结构中含有苯环, 且核磁共振氢谱中有 5 组吸收峰, 说明其结构具有一定的对称性, 满足条件的结构简式见答案。

(6) 由题给物质可知, 一定会发生类似 E→F 的反应, 由此推断目标产物中圈内的结构一定来自羟醛缩合反应, 如图:



则需要构建类似 E 中间位的两个酮羰基; 由 可以想到题中 B 被氧化的反应, B→C→D→E 过程可以

以构建出两个间位的酮羰基, 故整个流程思路为 被酸

性高锰酸钾溶液氧化为 , 再与乙醇发生酯化

反应生成 , 然后发生类似 D→E 的反应形

成两个间位的酮羰基, 得到 , 再发生类似 E→F 的反应

生成 , 最后发生类似 F→G 的反应生成

目标产物, 具体合成路线见答案。