

# 押非选择题

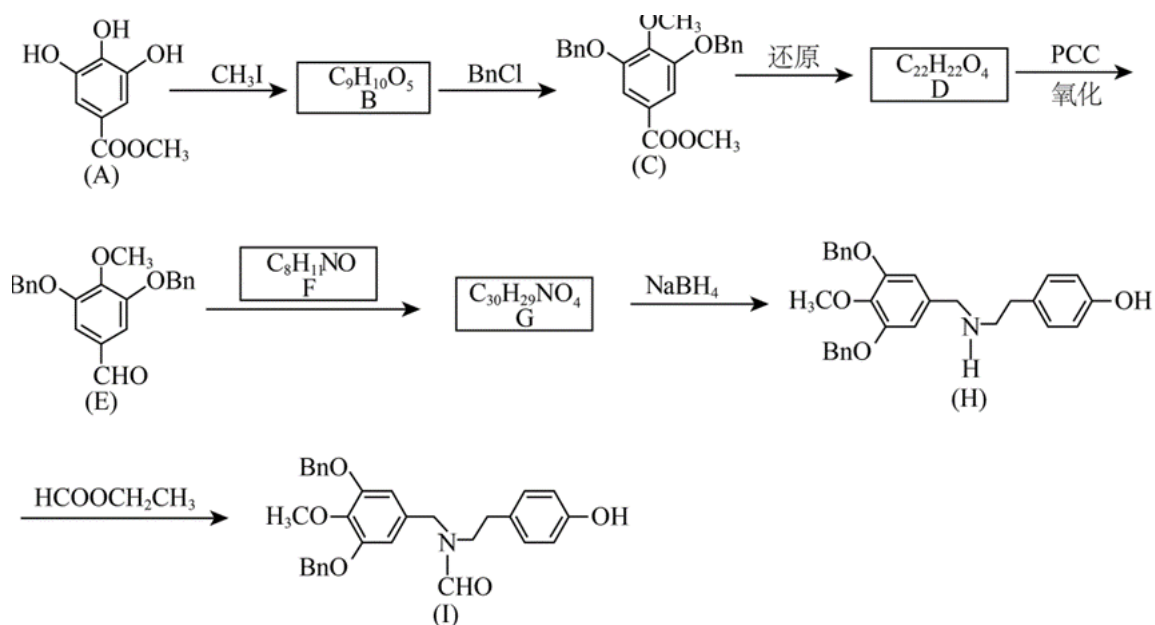
## 有机化学综合题

### 命题探究

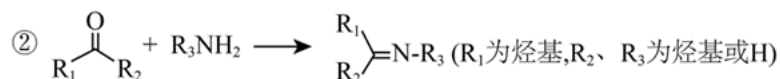
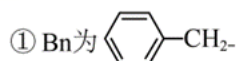
考情统计	考向预测	备考策略
2023·辽宁卷, 19 2022·辽宁卷, 19 2021·辽宁卷, 19	主要是有机物的分子式和结构简式、有机反应类型、反应条件、方程式的书写、同分异构体、官能团的检验和鉴别以及制备流程的设计等问题。	题目覆盖有机物主干基础知识, 侧重考查新信息获取、新旧知识的整合应用能力。考查学生有序思维和整合新旧知识解决有机问题的能力。既考查了学生对教材中有机化学基础知识的掌握, 又考查了学生有机化学知识的综合应用能力。

### 真题回顾

1. (2023·辽宁卷) 加兰他敏是一种天然生物碱, 可作为阿尔茨海默症的药物, 其中间体的合成路线如下。

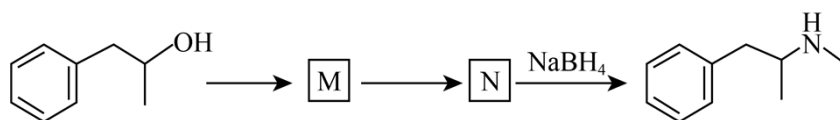


已知:

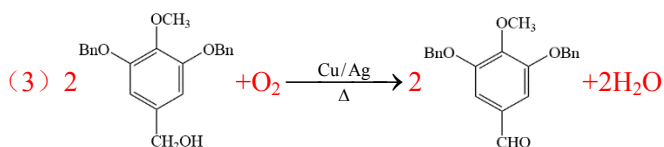


回答下列问题：

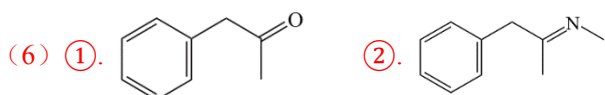
- (1) A 中与卤代烃成醚活性高的羟基位于酯基的\_\_\_\_\_位(填“间”或“对”)。
- (2) C 发生酸性水解，新产生的官能团为羟基和\_\_\_\_\_ (填名称)。
- (3) 用  $O_2$  代替 PCC 完成 D→E 的转化，化学方程式为\_\_\_\_\_。
- (4) F 的同分异构体中，红外光谱显示有酚羟基、无 N-H 键的共有\_\_\_\_\_种。
- (5) H→I 的反应类型为\_\_\_\_\_。
- (6) 某药物中间体的合成路线如下(部分反应条件已略去)，其中 M 和 N 的结构简式分别为\_\_\_\_\_和\_\_\_\_\_。



【答案】(1) 对 (2) 羧基

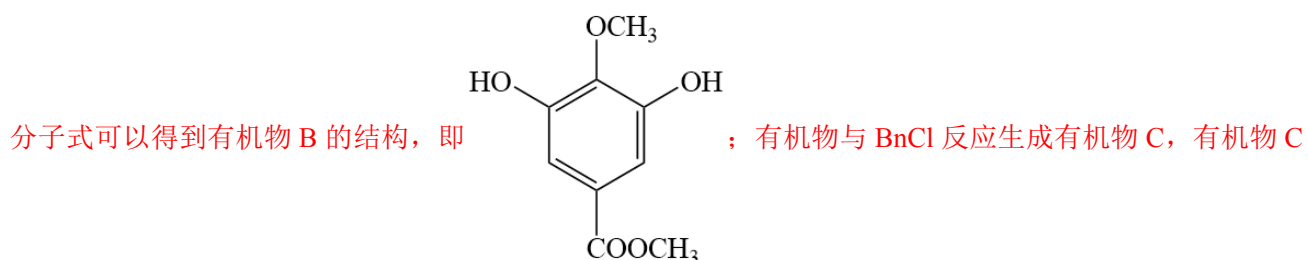


(4) 3 (5) 取代

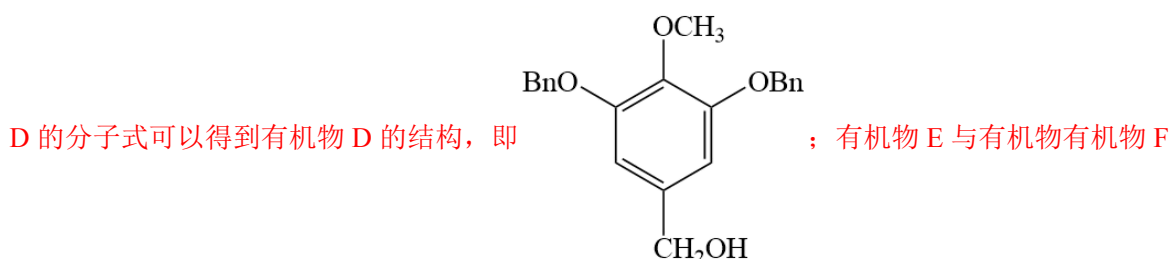


【解析】

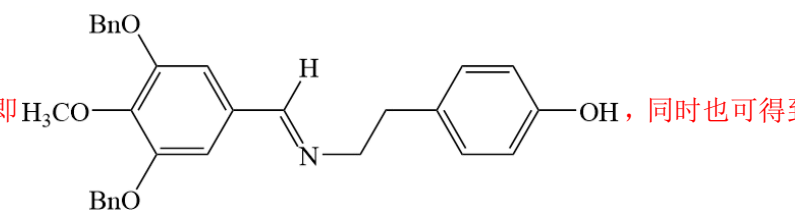
【分析】根据有机物 A 的结构和有机物 C 的结构，有机物 A 与  $CH_3I$  反应生成有机物 B，根据有机物 B 的

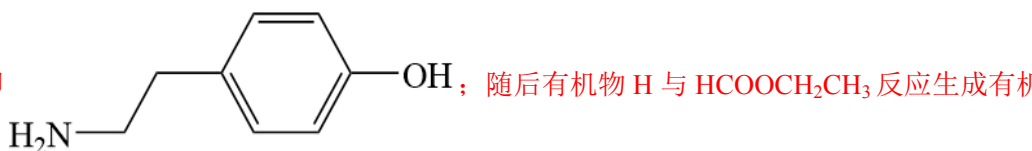


发生还原反应生成有机物 D，有机物 D 与 PCC 发生氧化反应生成有机物 E，根据有机物 E 的结构和有机物



发生已知条件给的②反应生成有机物 G，有机物 G 发生还原反应生成有机物 H，根据有机物 H 与有机物 G

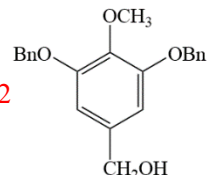
的分子式可以得到有机物 G 的结构，即 ，同时也可得到有

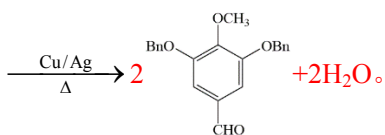
有机物 F 的结构，即 ；随后有机物 H 与  $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$  反应生成有机物

I。由此分析解题。

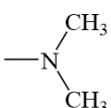
【小问 1 详解】由有机物 A 与  $\text{CH}_3\text{I}$  反应得到有机物 B 可知，酚与卤代烃反应成醚时，优先与其含有的其他官能团的对位羟基发生反应，即酯基对位的酚羟基活性最高，可以发生成醚反应，故答案为：对位。

【小问 2 详解】有机物 C 含有酯基，在酸性条件下发生水解生成羧基和羟基，故答案为羧基。

【小问 3 详解】 $\text{O}_2$  与有机物 D 发生催化氧化反应生成有机物 E，反应的化学方程式为 2  +  $\text{O}_2$

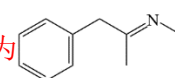


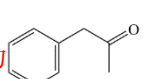
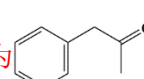
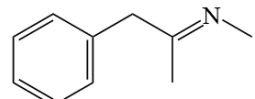
【小问 4 详解】F 的同分异构体中不含有 N-H 键，说明结构中含有  结构，又因红外中含有酚羟基，

说明结构中含有苯环和羟基，固定羟基的位置， 有邻、间、对三种情况，故有 3 种同分异构体。

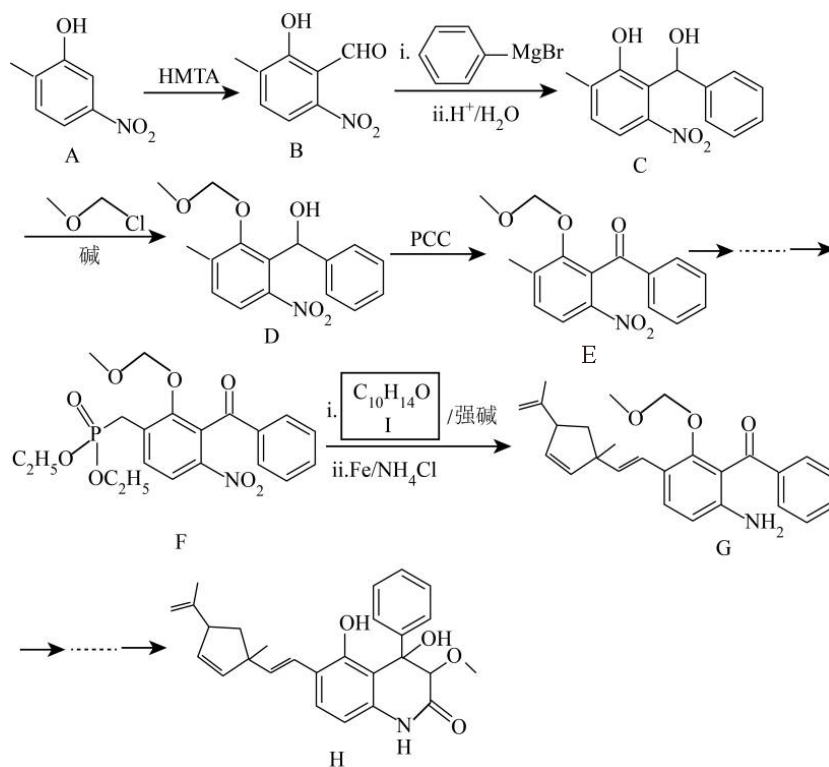
【小问 5 详解】有机物 H 与  $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$  反应生成有机物 I，反应时，有机物 H 中的 N-H 键发生断裂，与  $\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$  中断裂的醛基结合，故反应类型为取代反应。

【小问 6 详解】根据题目中给的反应条件和已知条件，利用逆合成法分析，有机物 N 可以与  $\text{NaBH}_4$  反应生成最终产物，类似于题中有机物 G 与  $\text{NaBH}_4$  反应生成有机物 H，作用位置为有机物 N 的  $\text{N}=\text{C}$  上，故有机

物 N 的结构为 ，有机物 M 可以发生已知条件所给的反应生成有机物 N，说明有机物 M 中含有  $\text{C}=\text{O}$ ，结合反应原料中含有羟基，说明原料发生反应生成有机物 M 的反应是羟基的催化氧化，有机物 M 的

结构为 ，故答案为 、。

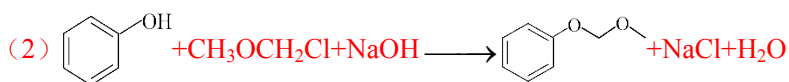
2. (2022·辽宁卷) 某药物成分 H 具有抗炎、抗病毒、抗氧化等生物活性，其合成路线如下：



回答下列问题：

- (1) A 的分子式为\_\_\_\_\_。
- (2) 在 NaOH 溶液中，苯酚与  $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{Cl}$  反应的化学方程式为\_\_\_\_\_。
- (3) D→E 中对应碳原子杂化方式由\_\_\_\_\_变为\_\_\_\_\_，PCC 的作用为\_\_\_\_\_。
- (4) F→G 中步骤 ii 实现了由\_\_\_\_\_到\_\_\_\_\_的转化(填官能团名称)。
- (5) I 的结构简式为\_\_\_\_\_。
- (6) 化合物 I 的同分异构体满足以下条件的有\_\_\_\_\_种(不考虑立体异构)；
  - 含苯环且苯环上只有一个取代基
  - 红外光谱无醚键吸收峰
 其中，苯环侧链上有 3 种不同化学环境的氢原子，且个数比为 6:2:1 的结构简式为\_\_\_\_\_ (任写一种)。

**【答案】** (1)  $\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_3$




(3) ①.  $\text{sp}^3$     ②.  $\text{sp}^2$     ③. 选择性将分子中的羟基氧化为羰基

(4) ①. 硝基    ②. 氨基

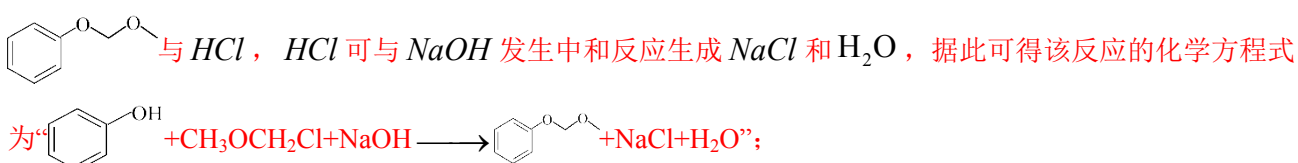


【解析】

【分析】F 中含有磷酸酯基，且 F → G 中步聚 i 在强碱作用下进行，由此可推测 F → G 发生题给已知信息中的反应；由 F、G 的结构简式及化合物 I 的分子式可逆推得到 I 的结构简式为  ；

【小问 1 详解】由 A 的结构简式可知 A 是在甲苯结构基础上有羟基和硝基各一个各自取代苯环上的一个氢原子，所以 A 的分子式为“ $C_7H_7NO_3$ ”；

【小问 2 详解】由题给合成路线中 C → D 的转化可知，苯酚可与  $CH_3OCH_2Cl$  发生取代反应生成

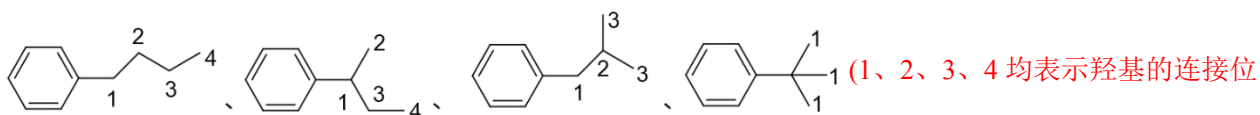


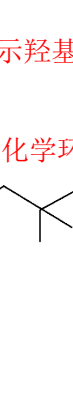
【小问 3 详解】根据 D、E 的结构简式可知，D → E 发生了羟基到酮羰基的转化，对应碳原子杂化方式由“ $sp^3$ ”变为“ $sp^2$ ”；由 D → E 的结构变化可知，PCC 的作用为“选择性将分子中的羟基氧化为羰基”；

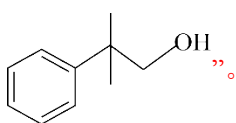
【小问 4 详解】由题给已知信息可知，F → G 的步骤 i 中 F 与化合物 I 在强碱的作用下发生已知信息的反应得到碳碳双键，对比 F 与 G 的结构简式可知，步骤 ii 发生了由“硝基”到“氨基”的转化；



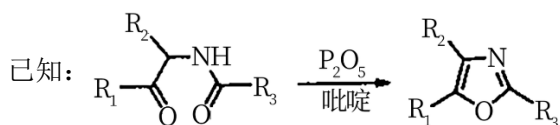
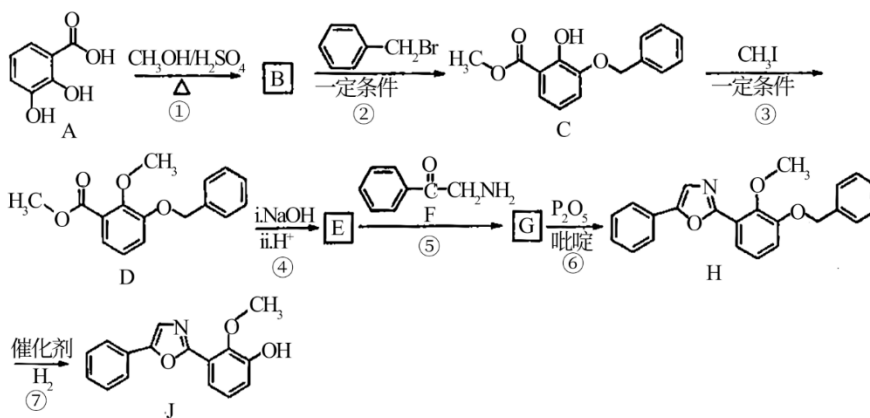
【小问 6 详解】化合物 I 的分子式为  $C_{10}H_{14}O$ ，计算可得饱和度为 4，根据题目所给信息，化合物 I 的同分异构体分子中含有苯环(已占据 4 个饱和度)，则其余 C 原子均为饱和碳原子(单键连接其他原子)；又由红外光谱无醚键吸收峰，可得苯环上的取代基中含 1 个羟基；再由分子中苯环上只含有 1 个取代基，可知该有机物的碳链结构有如下四种：



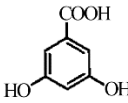
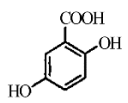
所以满足条件的化合物 I 的同分异构体共有“12”种；其中，苯环侧链上有 3 种不同化学环境的氢原子，且个数比为 6:2:1 的同分异构体应含有两个等效的甲基，则其结构简式为“ 或



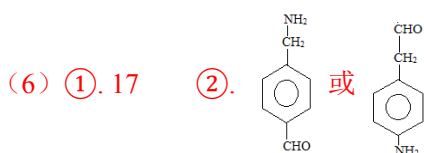
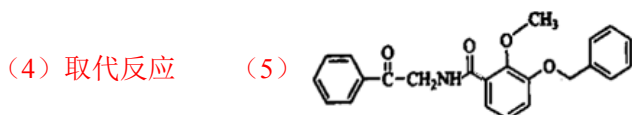
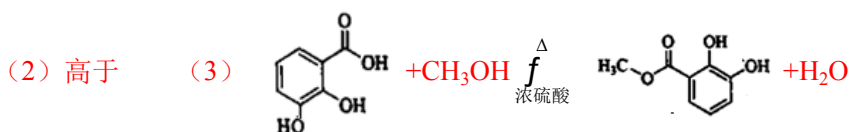
3. (2021·辽宁卷) 中华裸蒴中含有一种具有杀菌活性的化合物 J，其合成路线如下：



回答下列问题：

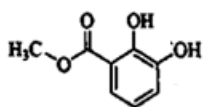
- (1) D中含氧官能团的名称为\_\_\_\_\_；J的分子式为\_\_\_\_\_。
- (2) A的两种同分异构体结构分别为  (M) 和  (N)，其熔点M\_\_\_\_\_N(填“高于”或“低于”)。
- (3) 由A生成B的化学方程式为\_\_\_\_\_。
- (4) 由B生成C的反应类型为\_\_\_\_\_。
- (5) G的结构简式为\_\_\_\_\_。
- (6) F的同分异构体中，含有苯环、 $-\text{NH}_2$ ，且能发生银镜反应的有\_\_\_\_\_种；其中核磁共振氢谱峰面积之比为2:2:2:2:1的同分异构体的结构简式为\_\_\_\_\_。

【答案】(1) ①. 酯基和醚键 ②.  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$

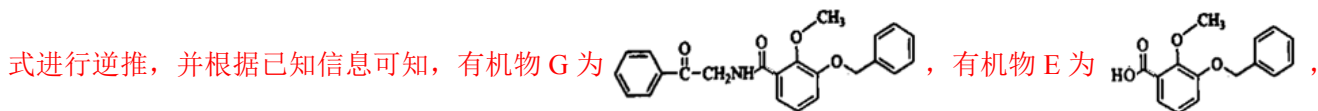


【解析】

【分析】结合有机物 C 的结构简式进行逆推，并根据 A→B→C 的转化流程可知，有机物 B 的结构简式为：



；有机物 C 与  $\text{CH}_3\text{I}$  在一定条件下发生取代反应生成有机物 D；根据有机物 H 的结构简

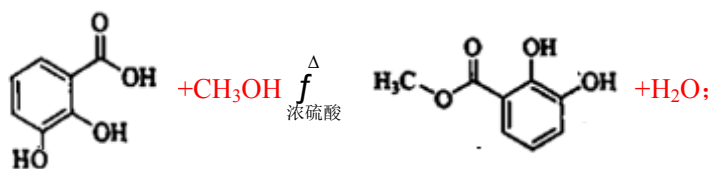


据以上分析进行解答。

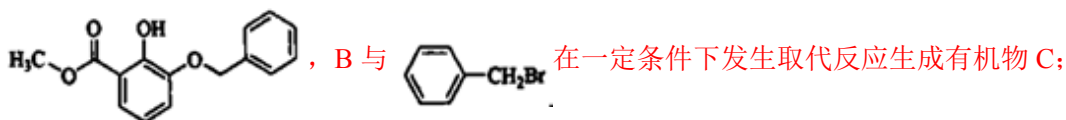
【小问 1 详解】根据流程中 D 的结构简式可知，D 中含氧官能团的名称为酯基和醚键；根据 J 的结构简式可知，J 的分子式为  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$ ；

【小问 2 详解】N 分子中羟基与羧基相邻可形成分子内氢键，使熔沸点偏低；M 分子中羟基与羧基相间，可形成分子间氢键，使熔沸点偏高；所以有机物 N 的熔点低于 M；

【小问 3 详解】根据流程可知 A 与甲醇在一定条件下发生取代反应，由 A 生成 B 的化学方程式为：



【小问 4 详解】根据流程分析，B 的结构简式为  C 的结构简式：



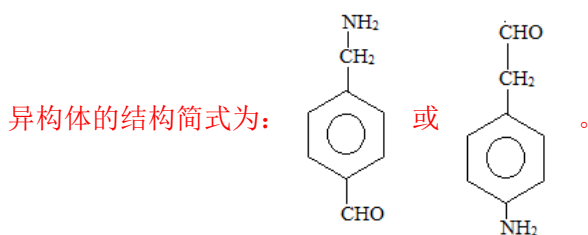
【小问 5 详解】结合以上分析可知，G 的结构简式为 

【小问 6 详解】F 的结构简式为 ，F 的同分异构体中，含有苯环、 $-\text{NH}_2$ ，且能发生银镜

反应，结构中含有醛基，可能的结构：如果苯环上只有一个取代基，只有 1 种结构，结构为 

如果苯环上含有两个取代基，一个为  $-\text{CH}_2\text{CHO}$ ，一个为  $-\text{NH}_2$ ，环上有邻、间、对 3 种结构；若苯环上有两个取代基，一个为  $-\text{CHO}$ ，一个为  $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ ，环上有邻、间、对 3 种结构；若苯环上有一个  $-\text{CH}_3$ 、一个

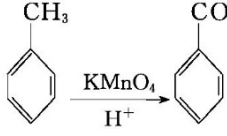
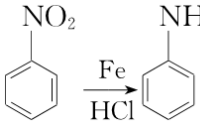
-CHO、一个 NH<sub>2</sub>，环上共有 10 种结构，所以共有 17 种；其中核磁共振氢谱峰面积之比为 2:2:2:2:1 的同分



## 解题秘籍

### 一、有机反应类型和重要的有机反应

反应类型	特点	类型	重要的有机反应
取代反应	原子、原子团被其他原子、原子团所代替	烷烃的卤代	$\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光照}} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
		苯环上的取代	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{Br}_2 \xrightarrow{\text{FeBr}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{Br} + \text{HBr}$ $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HONO}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
		酯化反应	$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightleftharpoons[\Delta]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$
		卤代烃、酯的水解反应(双糖、多糖、蛋白质水解)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{水}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaBr}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\Delta]{\text{稀硫酸}} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{COONa} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
		醇与卤化氢(HX)的反应	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{HBr} \xrightarrow{\Delta} \text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{H}_2\text{O}$
加成反应	含双键或三键或苯环的不饱和碳原子变饱和	碳碳双键、三键的加成	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HCl} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{CH}\equiv\text{CH} + 2\text{Br}_2 \longrightarrow \text{CHBr}_2-\text{CHBr}_2$
		苯环的加成	$\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Ni}} \text{C}_6\text{H}_{12}$
		醛、酮的加成	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}' + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Ni}} \text{R}-\overset{\text{OH}}{\mid}{\text{C}}-\text{R}'$ $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
消去反应	生成双键或三键	醇的消去反应	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[170\text{ }^\circ\text{C}]{\text{浓 H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_2=\text{CH}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
		卤代烃的消去反应	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{乙醇}} \text{CH}_2=\text{CH}_2\uparrow + \text{NaBr} + \text{H}_2\text{O}$
加聚		单一双键的加聚	$n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$

反应	含碳碳双键相互加成并聚合生成高分子化合物		$n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOCCH}_3 \xrightarrow{\text{催化剂}} \left[ \text{CH}_2-\underset{\text{OOCCH}_3}{\text{CH}} \right]_n$
		共轭双键的加聚	$n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \left[ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$
缩聚反应	聚合得到高分子同时生成小分子	生成酯基的缩聚	$n\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{COOH} \end{array} + n\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \rightarrow \left[ \text{C}-\text{C}-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-\text{O} \right]_n + 2n\text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\    \\ \text{C} \end{array}$
		氨基酸的缩聚	$n\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH} \rightarrow \left[ \text{O}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n + n\text{H}_2\text{O}$
		酚醛树脂的生成	$n\text{C}_6\text{H}_5\text{OH} + n\text{HCHO} \xrightarrow[\text{沸水浴}]{\text{浓 HCl}} \left[ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{CH}_2 \right]_n + n\text{H}_2\text{O}$
有机氧化反应	“加氧”或“去氢”	催化氧化	$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{CH}_3\text{CHO} + \text{O}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{催化剂}} 2\text{CH}_3\text{COOH}$
		碳碳双键被 $\text{KMnO}_4$ 酸性溶液氧化	$\text{RCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{KMnO}_4} \text{R}-\text{COOH} + \text{CO}_2$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{CHR}'' \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{KMnO}_4} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array} + \text{R}''\text{COOH}$
		苯的同系物被 $\text{KMnO}_4$ ( $\text{H}^+$ ) 氧化	
		醛基的氧化	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{COONa} + \text{Cu}_2\text{O}\downarrow + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{COONH}_4 + 2\text{Ag}\downarrow + 3\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
有机还原反应	“加氢”或“去氧”	醛、酮的还原	$\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Ni}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
		硝基被还原为氨基	

## 二、有机反应化学方程式的书写注意事项

(1) 反应箭头和配平：书写有机反应化学方程式时应注意，反应物和产物之间用“ $\longrightarrow$ ”连接，有机物用结构简式表示，并遵循原子守恒进行配平。

(2) 反应条件：有机物反应条件不同，所得产物不同。

有机反应	反应条件	说明
------	------	----



⑥“浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $170\text{ }^\circ\text{C}$ ”是乙醇消去反应的条件。

(2)根据有机反应的特殊现象推断有机物的官能团

①使溴水褪色，则表示有机物分子中可能含有碳碳双键、碳碳三键或醛基。

②使酸性  $\text{KMnO}_4$  溶液褪色，则该物质分子中可能含有碳碳双键、碳碳三键、醛基或苯的同系物(连接苯环的碳原子上有氢原子)。

③遇  $\text{FeCl}_3$  溶液显紫色或加入浓溴水出现白色沉淀，表示该物质分子中含有酚羟基。

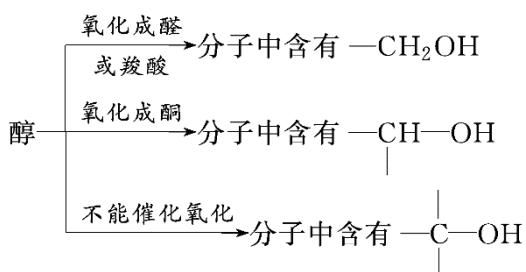
④加入新制  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  悬浊液并加热，有红色沉淀生成(或加入银氨溶液并水浴加热有银镜出现)，说明该物质分子中含有  $-\text{CHO}$ 。

⑤加入金属钠，有  $\text{H}_2$  产生，表示该物质分子中可能有  $-\text{OH}$  或  $-\text{COOH}$ 。

⑥加入  $\text{NaHCO}_3$  溶液有气体放出，表示该物质分子中含有  $-\text{COOH}$ 。

(3)以特征产物为突破口来推断碳架结构和官能团的位置

①醇的氧化产物与结构的关系



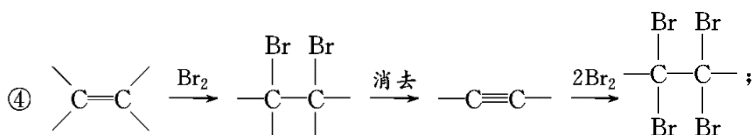
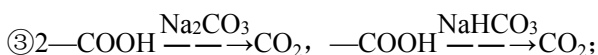
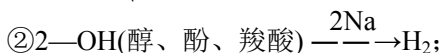
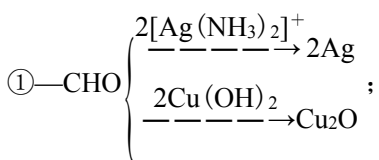
②由消去反应的产物可确定“ $-\text{OH}$ ”或“ $-\text{X}$ ”的位置。

③由取代产物的种类或氢原子环境可确定碳架结构。有机物取代产物越少或相同环境的氢原子数越多，说明该有机物分子结构的对称性越高，因此可由取代产物的种类或氢原子环境联想到该有机物碳架结构的对称性而快速解题。

④由加氢后的碳架结构可确定碳碳双键或碳碳三键的位置。

⑤由有机物发生酯化反应能生成环酯或高聚酯，可确定该有机物是含羟基的羧酸；根据酯的结构，可确定  $-\text{OH}$  与  $-\text{COOH}$  的相对位置。

(4)根据关键数据推断官能团的数目

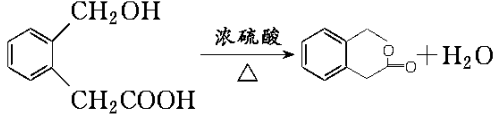
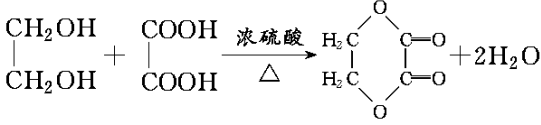
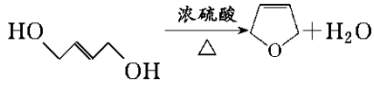

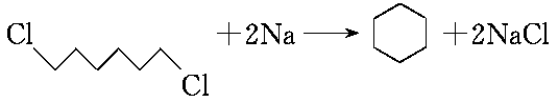
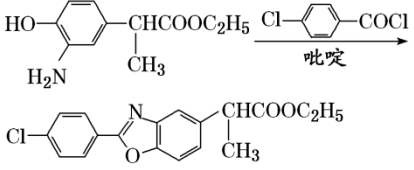
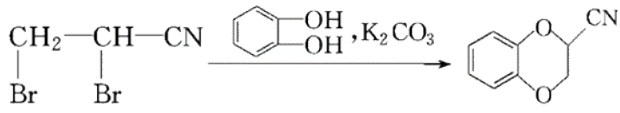
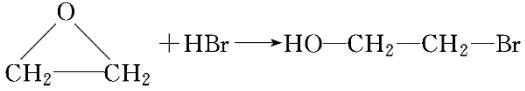
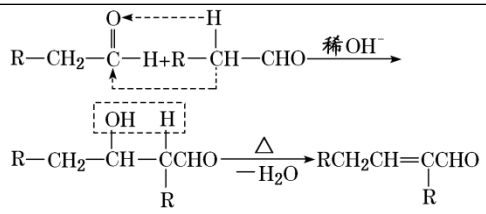
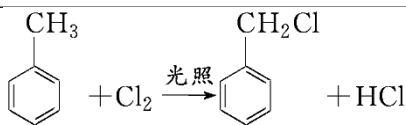




$(M_r)$

$(M_r+42)$

### 3. 有机推断中常考的信息反应

类型	举例
脱水反应	
	
	
Diels-Alder 反应	
二氯代烃与 Na 成环	
形成杂环化合物(制药)	
	
环氧乙烷开环	
羟醛缩合 $\alpha$ -H 反应	
苯环支链碳 $\alpha$ -H 取代反应	

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{光照}} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{Cl})\text{CH}_3 + \text{HCl}$
烯烃 $\alpha$ -H 取代反应	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{> 300^\circ\text{C}} \text{ClCH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$
	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{光照}]{\text{Cl}_2} \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{HCl}$
羧酸 $\alpha$ -H 卤代反应	$\text{RCH}_2\text{COOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{PCl}_5} \text{RCH}(\text{Cl})\text{COOH}$
	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{COOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{PBr}_3} \text{C}_6\text{H}_{10}(\text{Br})(\text{COOH})$
增长碳链	$2\text{CH}\equiv\text{CH} \longrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$
	$2\text{R}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{Na}} \text{R}-\text{R} + 2\text{NaCl}$
	$\text{R}-\text{MgBr} \xrightarrow[2) \text{H}_2\text{O}/\text{H}^+]{1) \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R}' \quad \text{R}'' \end{array}} \begin{array}{c} \text{R}' \quad \text{R}'' \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{R} \quad \text{OH} \end{array}$
	$\text{R}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{NaCN}} \text{R}-\text{CN} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{R}-\text{COOH}$
	$\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CN} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{H}^+} \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{COOH}$
	$n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \left[ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
	$n\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \left[ \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2 \right]_n$
	$2\text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{\text{NaOH 稀溶液}} \text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\underset{ }{\text{CH}}}-\text{CH}_2\text{CHO}$
	$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{R}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{AlCl}_3} \text{C}_6\text{H}_5\text{R} + \text{HCl}$

	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 + \text{CO} \xrightarrow{\text{一定条件}}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3\text{CH}-\text{CHO} \end{array}$
	$2\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \xrightarrow{\text{催化剂}} \text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R} + \text{H}_2\uparrow (\text{Glaser 反应})$
缩短碳链	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{Na} + \text{NaOH} \xrightarrow[\Delta]{\text{CaO}} \text{RH} + \text{Na}_2\text{CO}_3$
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{KMnO}_4(\text{H}^+)} \text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH}$
	$\begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{R}_2 \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} & \\ & / & \diagdown \\ \text{R}_1 & & \text{R}_3 \end{array} \xrightarrow[2)\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}]{1)\text{O}_3} \text{R}_1\text{CHO} + \begin{array}{c} \text{R}_2 \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{R}_3 \end{array}$

## 五、同分异构体的数目判断和书写

### 1. 同分异构体的类型

- (1) 碳链异构
- (2) 官能团位置异构
- (3) 类别异构(官能团异构)

### 2. 同分异构体数目的判断方法

#### (1) 一取代产物数目的判断

①基元法：例如丁基有四种异构体，则丁醇、戊醛、戊酸等都有四种同分异构体。

②替代法：例如二氯苯( $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ )有三种同分异构体，四氯苯也有三种同分异构体(将H替代Cl)；又如 $\text{CH}_4$ 的一氯代物只有一种，新戊烷 $[\text{C}(\text{CH}_3)_4]$ 的一氯代物也只有一种。

③等效氢法：等效氢法是判断同分异构体数目的重要方法，判断等效氢原子的三条原则是：同一碳原子上的氢原子是等效的，如 $\text{CH}_4$ 中的4个氢原子等同；同一碳原子上所连的甲基上的氢原子是等效的，如 $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ 中的4个甲基上的12个氢原子等同；处于对称位置上的氢原子是等效的，如 $\text{CH}_3\text{CH}_3$ 中的6个氢原子等同，乙烯分子中的4个H等同，苯分子中的6个氢等同， $(\text{CH}_3)_3\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ 上的18个氢原子等同。

#### (2) 二取代或多取代产物数目的判断

定一移一或定二移一法。对于二元取代物同分异构体的数目判断，可固定一个取代基的位置，再移动另一取代基的位置以确定同分异构体的数目。

### 3. 同分异构体的常见题型与同分异构体的书写步骤

#### (1) 常见题型

- ①限定范围书写或补写同分异构体。
- ②判断是否是同分异构体。

方法：先看分子式是否相同，再看结构是否不同。对结构不同的要从两个方面来考虑：一是原子或原子团的连接顺序；二是原子或原子团的空间位置。

③判断取代产物同分异构体的数目。

方法：分析有机物的结构特点，确定不同位置的氢原子种数，再确定取代产物同分异构体数目；或者依据烃基的同分异构体数目进行判断。

(2) 同分异构体的书写步骤

①先判断该有机物是否有类别异构。

②就每一类物质，先写出碳链异构体，再写出官能团的位置异构体。

③碳链异构体按“主链由长到短，支链由整到散，位置由心到边”的规律书写。

④检查是否有书写重复或书写遗漏，根据“碳四价”原理检查是否有书写错误。

(3) 同分异构体的书写规律

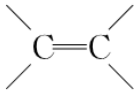
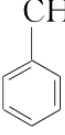
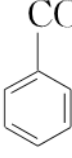
①烷烃：烷烃只存在碳链异构，书写时应注意要全而不重复，具体规则如下：成直链，一条线；摘一碳，挂中间；往边移，不到端；摘二碳，成乙基；二甲基，同、邻、间。

②具有官能团的有机物，一般书写的顺序：碳链异构→位置异构→官能团异构。

③芳香族化合物：取代基在苯环上的相对位置有邻、间、对3种。

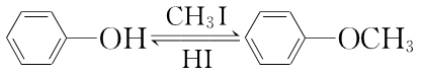
## 六、有机合成中官能团的转化与保护

1. 常见官能团的引入、转化的方法

引入的官能团	引入(或转化)官能团的常用方法
—OH	烯烃与水的加成反应、卤代烃水解反应、醛(酮)催化加氢反应、酯类水解反应、多糖发酵、羟醛缩合、醛(酮)与格氏试剂反应后在酸性条件下的水解反应等
—X	烷烃与卤素单质的取代反应、烯烃 $\alpha$ -H(或苯环上的烷基)与卤素单质光照下的取代反应、烯烃(炔烃)与卤素单质或 HX 的加成反应、醇类与 HX 的取代反应等
引入的官能团	引入(或转化)官能团的常用方法
	醇类或卤代烃的消去反应等
—CHO	RCH <sub>2</sub> OH(伯醇)氧化、烯烃臭氧氧化等
—COOH	醛类的氧化、  等有机物被酸性 KMnO <sub>4</sub> 氧化成  、酯类的水解、醛(酮)与 HCN 加成后在酸性条件下水解生成 $\alpha$ -羟基酸等
—COO—	酯化反应
Ar—NO <sub>2</sub>	硝化反应
Ar—NH <sub>2</sub>	硝基的还原(Fe/HCl)

2. 官能团的保护方法

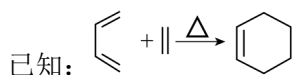
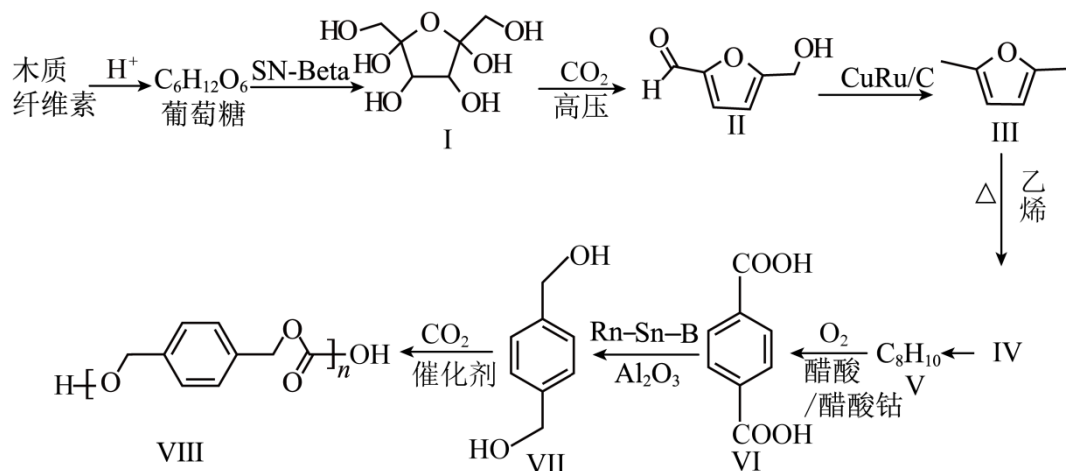
有机合成过程中，为了避免有些官能团发生变化，必须采取措施保护官能团，待反应完成后再使其复原。有时在引入多种官能团时，需要选择恰当的顺序保护特定官能团。例如，同时引入酚羟基和硝基时，由于酚羟基具有强还原性，而硝基的引入使用了强氧化剂硝酸，故需先硝化，再引入酚羟基。

被保护的官能团	被保护的官能团性质	保护方法
酚羟基	易被氧气、臭氧、双氧水、酸性高锰酸钾溶液氧化	<p>①NaOH 溶液与酚羟基反应，先转化为酚钠，最后再酸化重新转化为酚羟基：  </p> <p>②用碘甲烷先转化为苯甲醚，最后再用氢碘酸酸化重新转化为酚：  </p>
被保护的官能团	被保护的官能团性质	保护方法
氨基	易被氧气、臭氧、双氧水、酸性高锰酸钾溶液氧化	用盐酸先转化为盐，最后再用 NaOH 溶液重新转化为氨基
碳碳双键	易与卤素单质加成，易被氧气、臭氧、双氧水、酸性高锰酸钾溶液氧化	用氯化氢先与烯烃加成转化为氯代物，最后用 NaOH 醇溶液通过消去反应，重新转化为碳碳双键
被保护的官能团	被保护的官能团性质	保护方法
醛基	易被氧化	<p>醛基保护一般是把醛基制成缩醛，最后再将缩醛水解得到醛基(常用乙二醇)</p> 
羧基	易与碱反应、易发生酯化反应	先酯化反应，最后再水解得到羧基



押题预测

1. (2024·吉林·统考·一模) 利用木质纤维素为起始原料结合  $\text{CO}_2$  生产聚碳酸对二甲苯酯可以实现碳减排, 缓解日益紧张的能源危机, 路线如下:

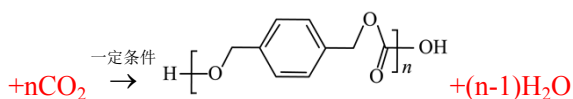
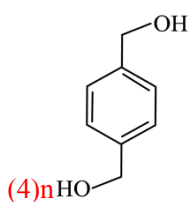
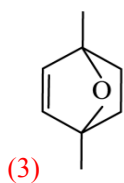


回答下列问题:

- 葡萄糖中含有的官能团有\_\_\_\_\_ (写名称)。
- 化合物 III 中 C 原子的杂化方式为\_\_\_\_\_。VI 生成 VII 的反应类型为\_\_\_\_\_。
- 1mol 化合物 III 与 1mol 乙烯反应得到 1mol IV, 该反应原子利用率为 100%, 化合物 IV 的结构简式为\_\_\_\_\_。
- 请写出 VII 生成 VIII 的化学反应方程式\_\_\_\_\_。
- 化合物 VII 的芳香族同分异构体中符合下列条件的有\_\_\_\_\_种(不含立体异构)。
  - ①最多能与相同物质的量的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  反应;
  - ②能与 2 倍物质的量的 Na 发生放出  $\text{H}_2$  的反应。
 请写出一种含有等效氢数量最少的同分异构体的结构简式\_\_\_\_\_。

**【答案】** (1) 羟基, 醛基

(2)  $\text{sp}^2$ 、 $\text{sp}^3$  还原反应



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/535231231200011322>