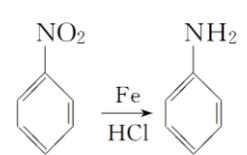


2020 届有机化学题型的研究（有限制条件的同分异构体的书写）

唐山市第二中学化学教研组

一. 知识素养---手握官能团性质

官能团	结构	性质
碳碳双键	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$	易加成、易氧化、易聚合
碳碳三键	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	易加成、易氧化
卤素	$-\text{X}(\text{X} \text{ 表示 Cl、Br 等})$	易取代(如溴乙烷与 NaOH 水溶液共热生成乙醇)、易消去(如溴乙烷与 NaOH 醇溶液共热生成乙烯)
醇羟基	$-\text{OH}$	易取代、易消去(如乙醇在浓硫酸、170 °C 条件下生成乙烯)、易催化氧化、易被强氧化剂氧化(如乙醇在酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的作用下被氧化为乙醛甚至乙酸)
酚羟基	$-\text{OH}$	极弱酸性(酚羟基中的氢能与 NaOH 溶液反应, 但酸性极弱, 不能使指示剂变色)、易氧化(如无色的苯酚晶体易被空气中的氧气氧化为粉红色)、显色反应(如苯酚遇 FeCl_3 溶液呈紫色)
醛基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{H} \end{array}$	易氧化(如乙醛与银氨溶液共热生成银镜)、易还原
羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}- \end{array}$	易还原(如 $-\text{C}-$ 在催化加热条件下还原为 $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ -\text{C}- \\ \end{array}$)
羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OH} \end{array}$	酸性(如乙酸的酸性强于碳酸, 乙酸与 NaOH 溶液反应)、易取代(如乙酸与乙醇在浓硫酸、加热条件下发生酯化反应)

酯基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{OR} \end{array}$	易水解(如乙酸乙酯在稀硫酸、加热条件下发生酸性水解, 乙酸乙酯在 NaOH 溶液、加热条件下发生碱性水解)
醚键	$\text{R}-\text{O}-\text{R}$	如环氧乙烷在酸催化下与水一起加热生成乙二醇
硝基	$-\text{NO}_2$	如酸性条件下, 硝基苯在铁粉催化下被还原为苯胺: 

二. 能力素养----提升书写技巧

1、(1)确定碎片

明确书写什么物质的同分异构体, 该物质的组成情况怎么样? 解读限制条件, 从性质联想结构, 将物质分裂成一个个碎片, 碎片可以是官能团, 也可能是烃基(尤其是官能团之外的饱和碳原子)。

(2)组装分子

要关注分子的结构特点, 包括几何特征和化学特征。几何特征是指所组装的分子是空间结构还是平面结构, 有无对称性。化学特征包括等效氢。

2. 含苯环同分异构体数目确定技巧

(1)若苯环上连有 2 个取代基, 其结构有邻、间、对 3 种。

(2)若苯环上连有 3 个相同的取代基, 其结构有 3 种。

(3)若苯环上连有 $-\text{X}$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{Y}$ 3 个取代基, 其结构有 6 种。

(4)若苯环上连有 $-\text{X}$ 、 $-\text{Y}$ 、 $-\text{Z}$ 3 个不同的取代基, 其结构有 10 种。

3、“有序思维”是书写关键点

具有官能团的有机物: 一般按碳链异构→位置异构→官能团异构的顺序书写。

例: (以 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ 为例且只写出骨架与官能团)

①碳链异构⇒ $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 、 $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$

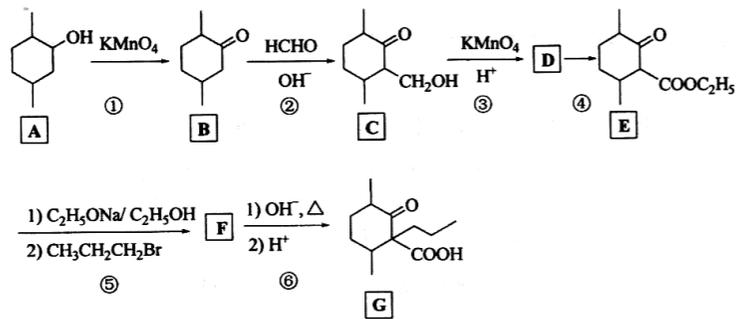
②位置异构⇒ $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{C} \end{array}$ 、 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$

③官能团异构⇒ $\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 、 $\begin{array}{c} \text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 、 $\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}$

热点：羧基—酯基—羟基醛—羟基酮的类别异构

【真题演练】

1. [2019年全国1]化合物G是一种药物合成中间体，其合成路线如下：

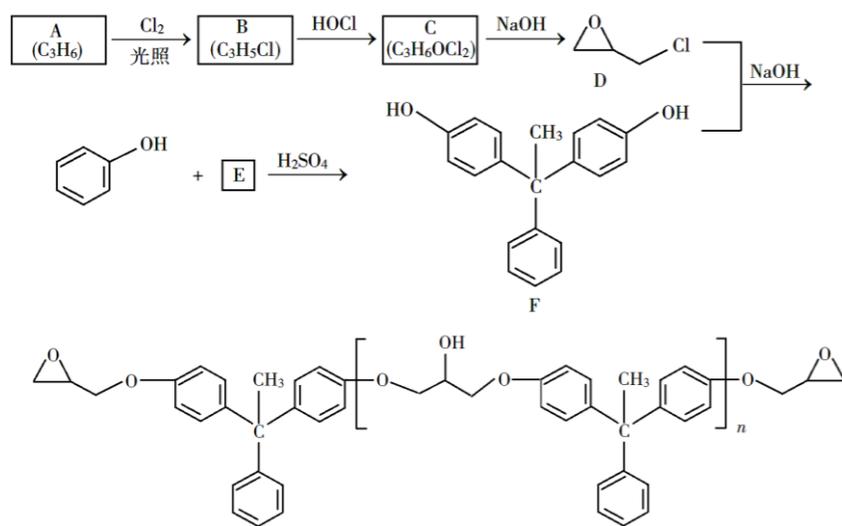


回答下列问题：

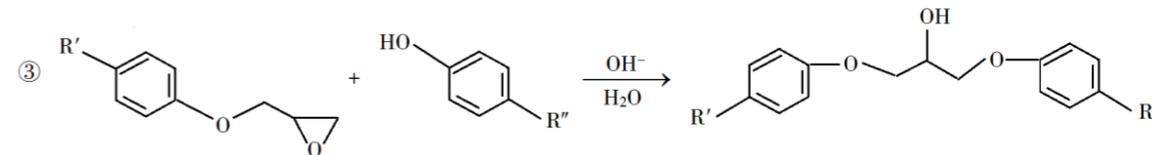
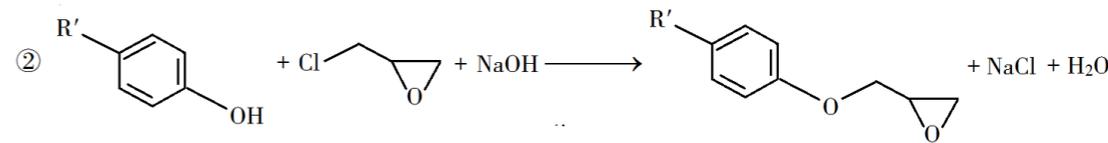
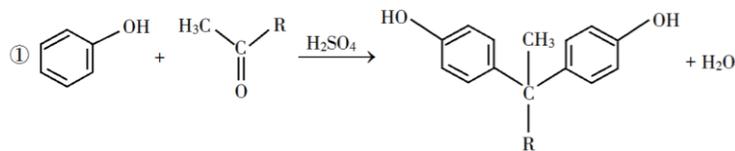
(3) 写出具有六元环结构、并能发生银镜反应的B的同分异构体的结构简式：

_____。(不考虑立体异构，只需写出3个)

2. [2019年全国2] 环氧树脂因其具有良好的机械性能、绝缘性能以及与各种材料的粘结性能，已广泛应用于涂料和胶黏剂等领域。下面是制备一种新型环氧树脂G的合成路线：



已知以下信息：



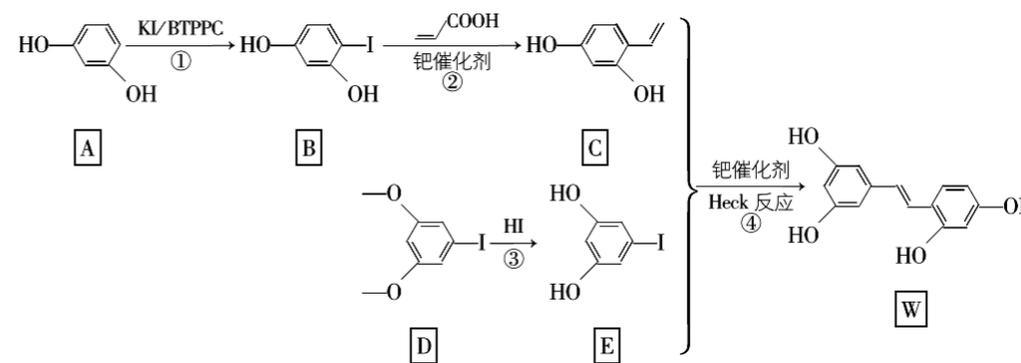
回答下列问题：

(5) E的二氯代物有多种同分异构体，请写出其中能同时满足以下条件的芳香化合物的结构简式：

_____。

①能发生银镜反应； ②核磁共振氢谱有三组峰，且峰面积比为3：2：1。

3. [2019年全国3] 氧化白藜芦醇W具有抗病毒等作用。下面是利用Heck反应合成W的一种方法：



回答下列问题：

(5) X为D的同分异构体，写出满足如下条件的X的结构简式_____。

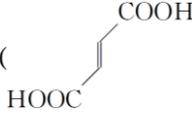
① 含有苯环； ② 有三种不同化学环境的氢，个数比为6：2：1；

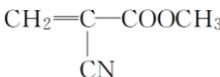
③ 1 mol的X与足量金属Na反应可生成 2 g H₂。

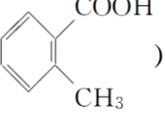
4. [2018-全国卷II, 36(6)]F是B的同分异构体。7.30 g的F与足量饱和碳酸氢钠反应可释放出2.24 L二氧化碳(标准状况)，F的可能结构共有_____种(不考虑立体异构)；其中核磁共振氢谱为三组峰，峰面积比为3：1：1的结构简式为_____。

5. [2017-全国卷I, 36(5)]芳香化合物X是F()的同分异构体，X能与饱和碳酸氢

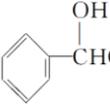
钠溶液反应放出 CO_2 ，其核磁共振氢谱显示有 4 种不同化学环境的氢，峰面积比为 6:2:1:1，写出 2 种符合要求的 X 的结构简式_____

6. [2016·海南, 18 II (5)]富马酸()为二元羧酸, 1 mol 富马酸与足量饱和 NaHCO_3 溶液反应可放出 _____ L CO_2 (标况); 富马酸的同分异构体中, 同为二元羧酸的还有 _____(写出结构简式)。

7. [2016·全国卷 II, 38(6)]G(结构简式为 )的同分异构体中, 与 G 具有相同官能团且能发生银镜反应的共有 _____ 种。(不含立体异构)

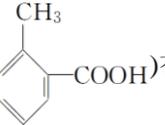
8. 邻甲基苯甲酸()的同分异构体中, 满足下列条件的同分异构体共有 _____ 种。

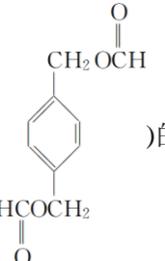
- ①属于芳香族化合物
- ②能与银氨溶液反应产生光亮的银镜
- ③能与 NaOH 溶液反应

9. (1)(2017 荆门一模)满足下列条件的 L()的同分异构体有 _____ 种(不考虑立体异构)。

- ①能发生银镜反应
- ②能发生水解反应
- ③属于芳香族化合物

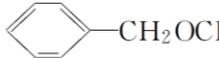
其中核磁共振氢谱中有 5 组峰, 且峰面积之比为 1:2:2:2:3 的结构简式为_____。

(2)(2017 潍坊二模)邻甲基苯甲酸()有多种同分异构体, 其中属于酯类, 但分子结构中含有甲基和苯环的同分异构体有 _____ 种; 写出能发生银镜反应的一种同分异构体的结构简式: _____。

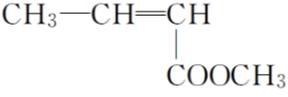
10. 二元取代芳香化合物 H 是 G()的同分异构体, H 满足下列条件:

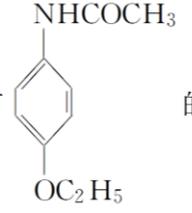
①能发生银镜反应, ②酸性条件下水解产物物质的量之比为 2:1, ③不与 NaHCO_3 溶液反应。则符合上述条件的 H 共有 _____ 种(不考虑立体结构, 不包含 G 本身), 其中核磁共振氢谱为五组峰的结构简式为 _____(写出一种即可)。

【再次提升】

1. E()的同系物 X 比 E 分子少两个碳原子, X 有多种同分异构体, 符合下列条件的 X 的同分异构体有 _____ 种; 写出其中核磁共振氢谱为 1:2:2:3 的一种同分异构体的结构简式_____。

- a. 能与氢氧化钠溶液反应
- b. 能与饱和溴水反应生成白色沉淀
- c. 一定条件下, 1 mol 该有机物与足量金属钠充分反应, 生成 1 mol H_2

2. B()的同分异构体中, 与 B 具有相同的官能团且能发生银镜反应的共有 _____ 种; 其中核磁共振氢谱为 3 组峰, 且峰面积之比为 6:1:1 的是 _____(写结构简式)。

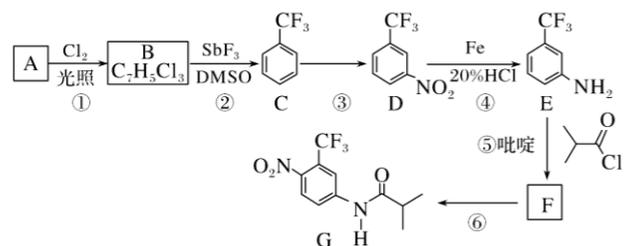
3. 药物菲那西汀()的同分异构体中。

(1)符合下列条件的共有 _____ 种。

- ①含苯环且只有对位两个取代基
- ②苯环上含有氨基
- ③能水解, 水解产物能发生银镜反应

(2)菲那西汀的同分异构体中, 含苯环且只有对位两个取代基, 两个取代基含有相同碳原子数, 且含有 α -氨基酸结构, 写出这种同分异构体缩聚后高分子产物的结构简式 _____。

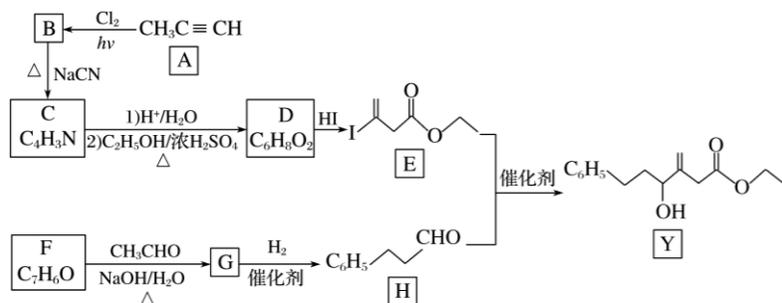
4. (2017·全国卷III, 36)氟他胺 G 是一种可用于治疗肿瘤的药物。实验室由芳香烃 A 制备 G 的合成路线如下:



回答下列问题:

(5)H 是 G 的同分异构体, 其苯环上的取代基与 G 的相同但位置不同, 则 H 可能的结构有_____种。

5. (2018·全国卷III, 36)近来有报道, 碘代化合物 E 与化合物 H 在 Cr—Ni 催化下可以发生偶联反应, 合成一种多官能团的化合物 Y, 其合成路线如下:

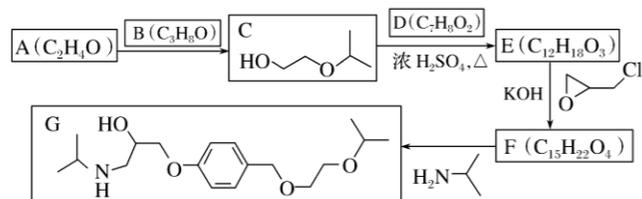


已知: $RCHO + CH_3CHO \xrightarrow[\Delta]{NaOH/H_2O} R-CH=CH-CHO + H_2O$

回答下列问题:

(7)X 与 D 互为同分异构体, 且具有完全相同官能团。X 的核磁共振氢谱显示三种不同化学环境的氢, 其峰面积之比为 3 : 3 : 2。写出 3 种符合上述条件的 X 的结构简式_____。

6. (2017·全国卷 II, 36)化合物 G 是治疗高血压的药物“比索洛尔”的中间体, 一种合成 G 的路线如下:



已知以下信息:

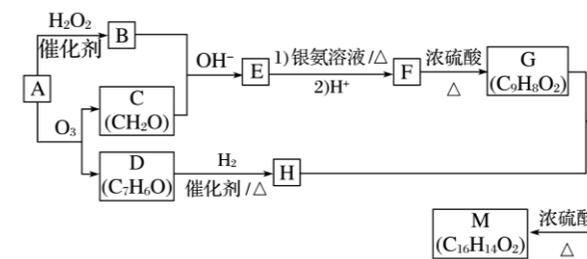
①A 的核磁共振氢谱为单峰; B 的核磁共振氢谱为三组峰, 峰面积比为 6 : 1 : 1。

②D 的苯环上仅有两种不同化学环境的氢; 1 mol D 可与 1 mol NaOH 或 2 mol Na 反应。

回答下列问题:

(6)L 是 D 的同分异构体, 可与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应, 1 mol 的 L 可与 2 mol 的 Na_2CO_3 反应, L 共有_____种; 其中核磁共振氢谱为四组峰, 峰面积比为 3 : 2 : 2 : 1 的结构简式为_____。

7. M 为一种香料的中间体。实验室由芳香烃 A 制备 M 的一种合成路线如下:



已知: ① $R_1CH=CR_2 \xrightarrow{O_3} R_1CHO + R_2C(=O)R_3$

② $R_1CH=CH_2 \xrightarrow[\text{催化剂}]{H_2O_2} R_1CH_2CHO$

③ $R_1CHO + R_2CH_2CHO \xrightarrow{OH^-} R_1CH(OH)CH(R_2)CHO$ (R_1, R_2, R_3 表示烷基或氢原子)

(5)同时满足下列条件的 E 的同分异构体有_____种(不考虑立体异构)。

回答下列问题:

①属于芳香族化合物

②既能与新制 $Cu(OH)_2$ 反应生成红色沉淀, 又能发生水解反应

其中核磁共振氢谱显示有 4 组峰的结构简式为_____。