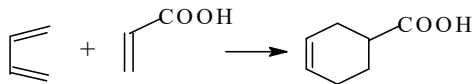


高考有机化学综合题中的信息解读

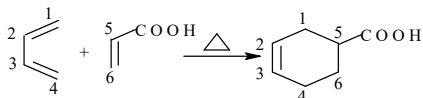
一、基础知识

1. 烯烃的有关信息

(1) 双烯合成:



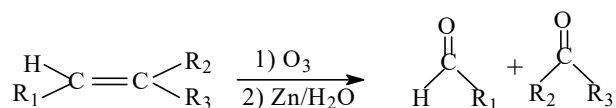
机理解读:



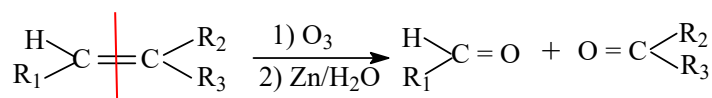
1, 3 丁二烯发生 1, 4 加成, 1、5 位和 4、6 位成键形成六元环。

(2) 烯烃的氧化反应

① 臭氧氧化:

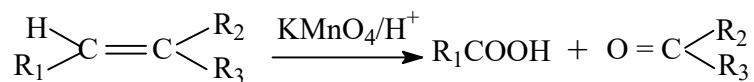


机理解读:



产物为醛或酮。

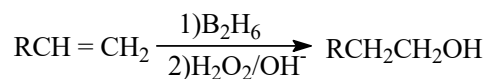
② 酸性高锰酸钾溶液氧化:



机理解读:

酸性高锰酸钾溶液的氧化性比 O_3 更强, 碳碳双键上无 H 原子产物为酮, 有 1 个 H 原子形成羧酸, 若有 2 个 H 原子, 则最终氧化为 CO_2 。

③ 硼氢化氧化:



机理解读:

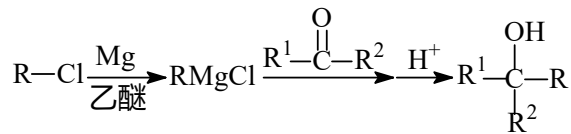
此反应可理解为一个加成反应 (反马加成), 注意羟基加成在含氢原子较多的双键碳原子上, 而氢则加在含氢原子较少的碳原子上。

2. 与格氏试剂有关的信息

格氏试剂: $RMgX$ (X 表示卤素原子), 用 RX 与金属 Mg 制取。是有机合成中常用的一种试剂, 起到增

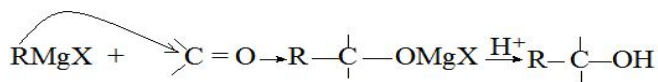
长碳链的作用。

信息 1:



机理解读:

格氏试剂与醛、酮反应时，格氏试剂的烷基进攻羰基碳，生成卤代烷氧基镁，酸化后得到醇。



信息 2:

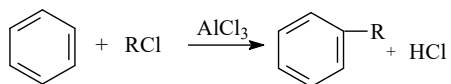


机理解读：

格氏试剂与酯的反应，从形式上可以看成二步：首先格氏试剂的烷基取代酯中的烷氧基($-\text{OCH}_2\text{CH}_3$)生成醛或酮；生成的醛或酮再进一步与格氏试剂反应，最终生成醇。

3. 与芳香烃有关的信息

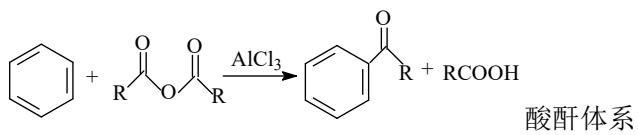
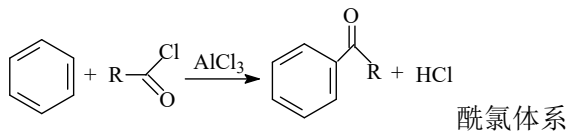
(1)傅克烷基化反应:



机理解读:

实质为苯与卤代烃发生取代反应，同时有卤化氢生成。

(2)傅克酰基化反应:

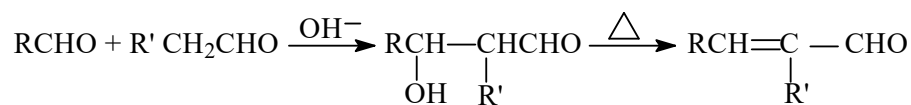


机理解读：

实质为苯中的氢与酰基化合物中酰基的取代反应，同时有卤化氢或羧酸生成。

4. 与醛、酮、酯有关的信息

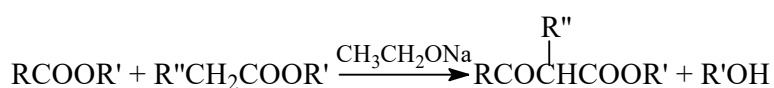
(1) 醛与醛缩合:



机理解读:

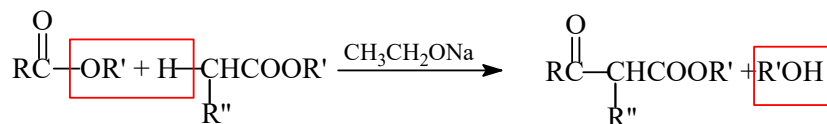
α -H 在稀碱的作用下对碳氧双键进行加成生成 β 羟基醛;生成的 β 羟基醛在加热条件下再发生消去反应而脱水。此反应不仅限于醛与醛之间的缩合反应,醛与酮、醛与羧酸、醛与酯之间都可以。

(2) 酯与酯缩合:



机理解读:

也是 α -H 的机理,从反应形式上看,是一个取代反应。



(3) 酯交换反应:



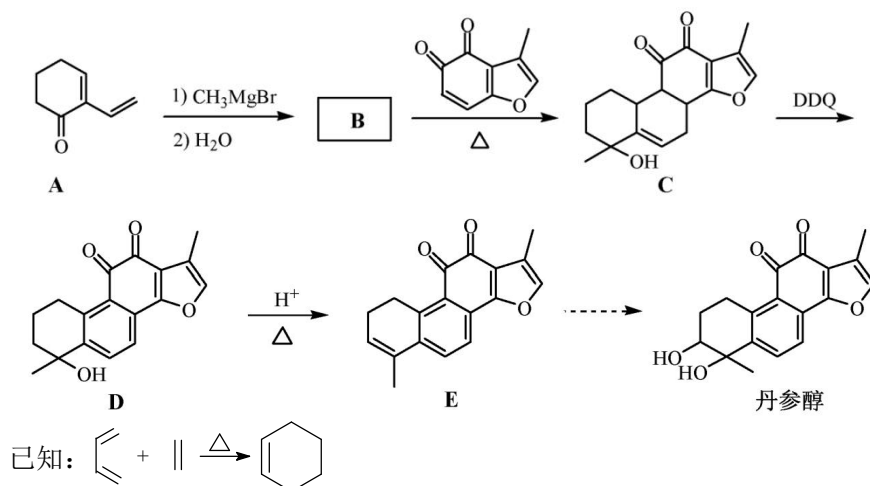
机理解读:


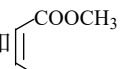
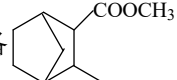
酯脱 OR', 醇脱氢, 类比于酯化反应中的“酸脱羟基, 醇脱氢”。



二、真题突破

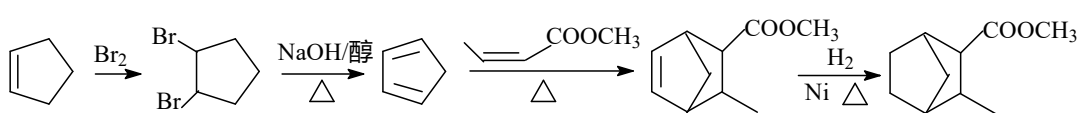
1. (2018·江苏卷 17 题节选) 丹参醇是存在于中药丹参中的一种天然产物。合成丹参醇的部分路线如下:

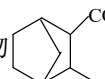






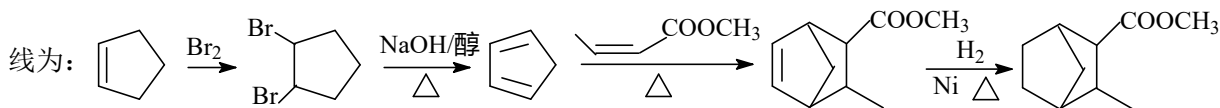
(5) 写出以  和  为原料制备  的合成路线流程图（无机试剂和乙醇

任用，合成路线流程图示例见本题题干）。

【答案】

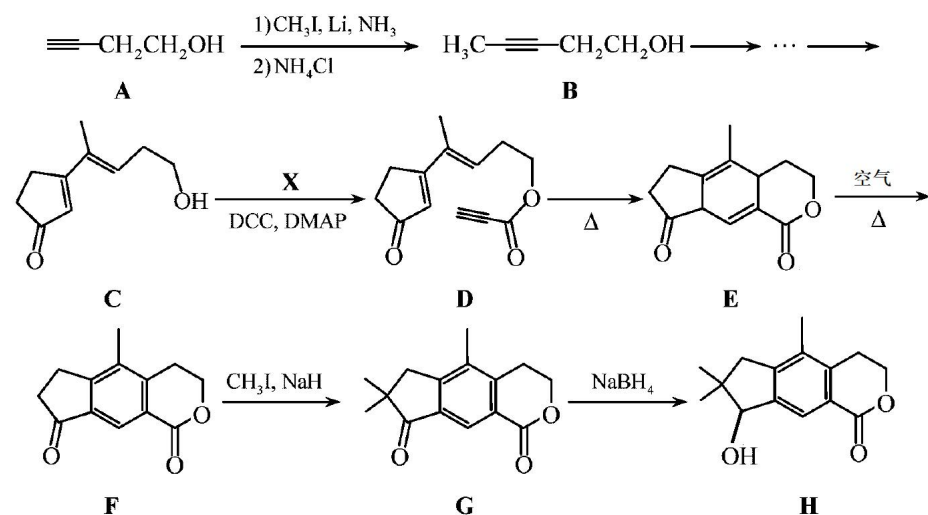


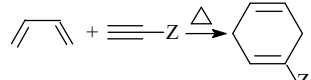
【解析】本题是利用题给信息即共轭二烯烃加成反应成环，分析产物  可知，需要  提供共轭二烯烃的结构，构造出 ，然后利用题给信息共轭二烯  与亲双烯体  成环。其合成路线为：

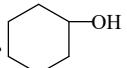
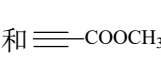
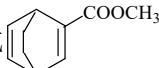


2.

（2020·天津卷 14 题节选）天然产物 H 具有抗肿瘤、镇痛等生物活性，可通过以下路线合成。



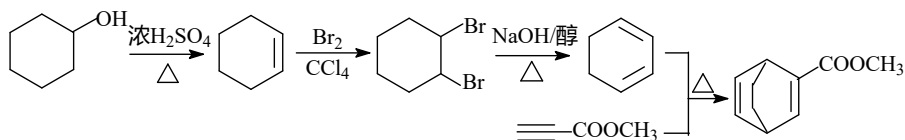
已知： (Z = —COOR, —COOH 等)

(7) 以  和  为原料，合成 ，在方框中写出路线流程图（无机试剂和

不超过 2 个碳的有机试剂任选）。

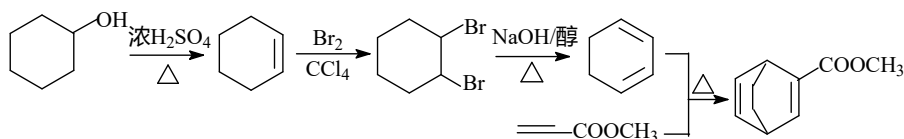


【答案】



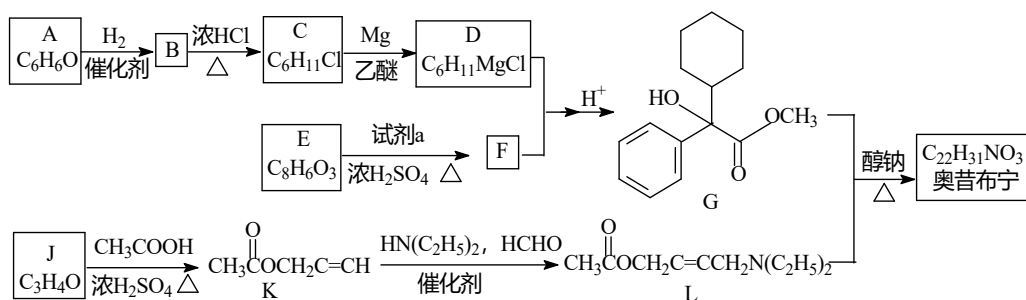
【解析】本题以 和 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ 为原料，合成 ，利用题给信息即共轭二烯烃加成

反应成环，分析产物 可知其右侧环来自于亲双烯体 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ ，因此要构造共轭二烯烃 。

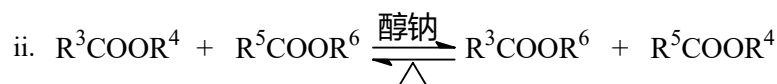
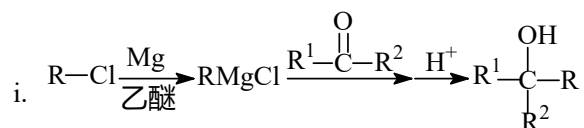


其合成路线为：

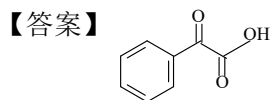
3. (2020·北京卷 16 题节选) 奥昔布宁是具有解痉和抗胆碱作用的药物。其合成路线如下：



已知：

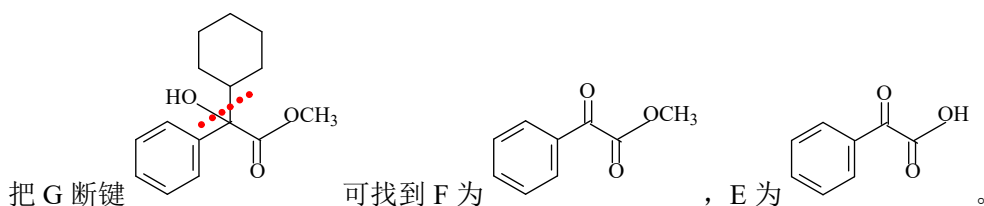


(3)E 的结构简式是_____。

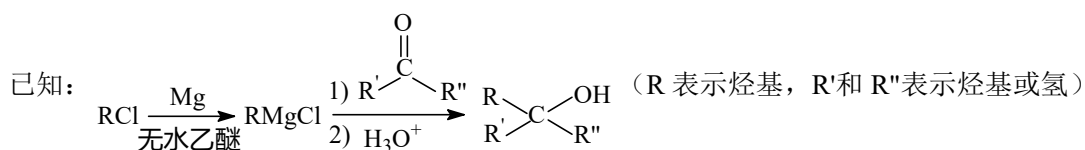
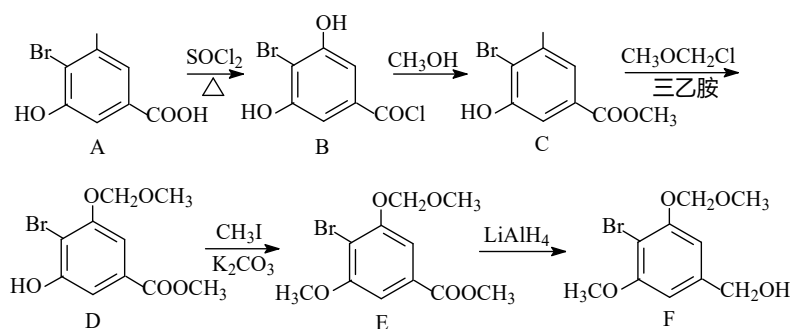


【解析】本题 D 与 F 反应生成 G 应用的是格氏反应，首先推断出 A 为苯酚，催化还原后生成 B 为环己

醇，和浓盐酸发生取代反应生成 C 为 1—氯环己烷，然后生成格氏试剂 D 为 ，此时结合格氏反应

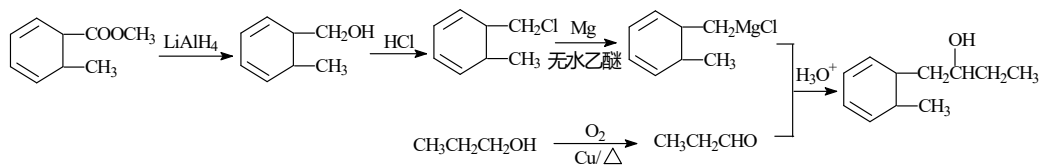


4. (2019·江苏卷 17 题节选) 化合物 F 是合成一种天然芪类化合物的重要中间体, 其合成路线如下:



(5) 写出以 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为原料制备 的合成路线流程图 (无机试剂和有机溶剂任用, 合成路线流程图示例见本题题干)。

【答案】



【解析】本

题考查的是格氏反应机理的应用, 首先能利用逆推的方法找到成键的位置。

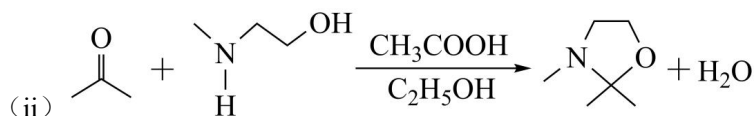
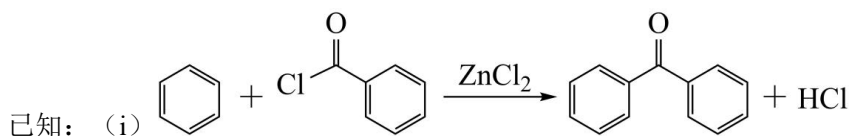
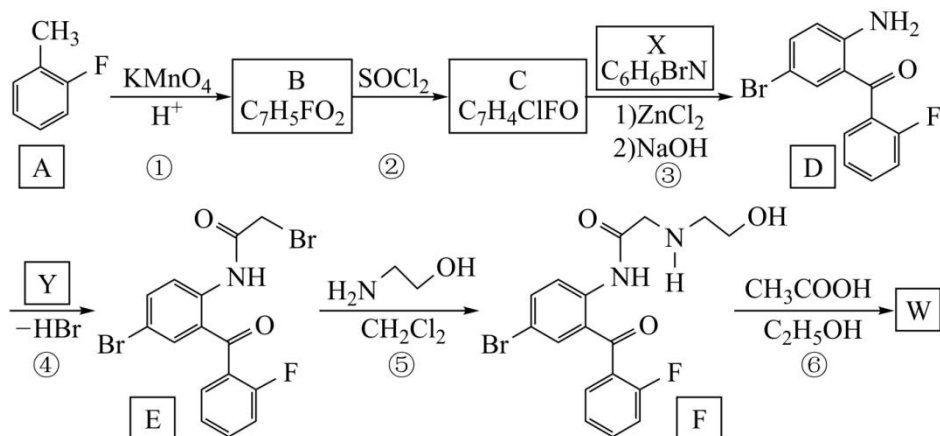
题中以 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 为原料制备 , 通过反应延长了碳链, 结合题给

已知条件“格氏反应”, 首先是合成格氏试剂。结合题目中 E 生成 F 的过程将 转化为 ,

在和 HCl 发生取代反应生成 , 从而获得格氏试剂 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 被催化氧化可得到

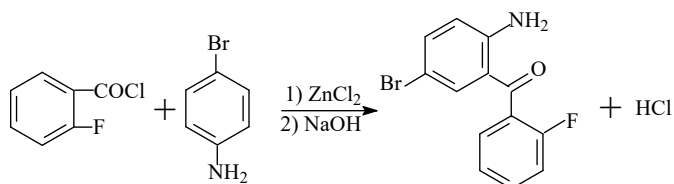
丙醛, 再与格氏试剂先加成后水解制得 。

5. (2021·全国乙卷 36 题节选) 卤沙唑仑 W 是一种抗失眠药物, 在医药工业中的一种合成方法如下:



(2) 写出反应③的化学方程式_____。

【答案】

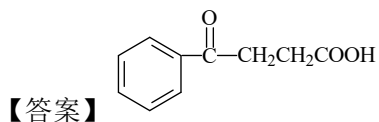
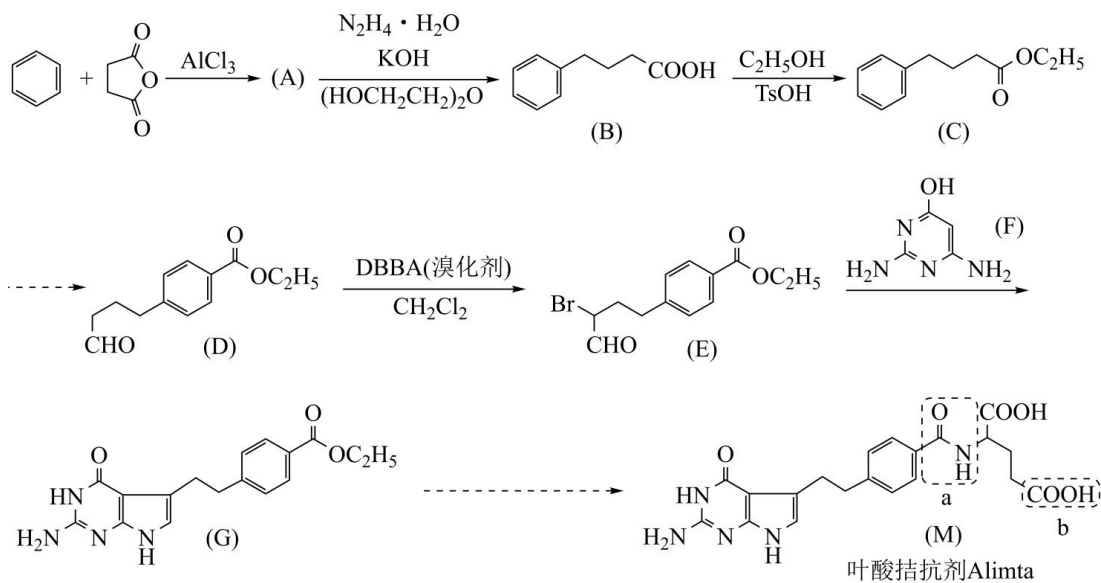


【解析】本题由 C 到 D 的推导需要利用题给信息，此信息又是利用了傅-克酰基化原理。A 被 KMnO_4

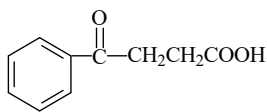
氧化为 , 再和 SOCl_2 发生取代反应生成 , 观察 D 可知右侧苯环来自于 C, 而 C 中

含有酰氯结构, 所以将 D 断键 可知 X 为 。

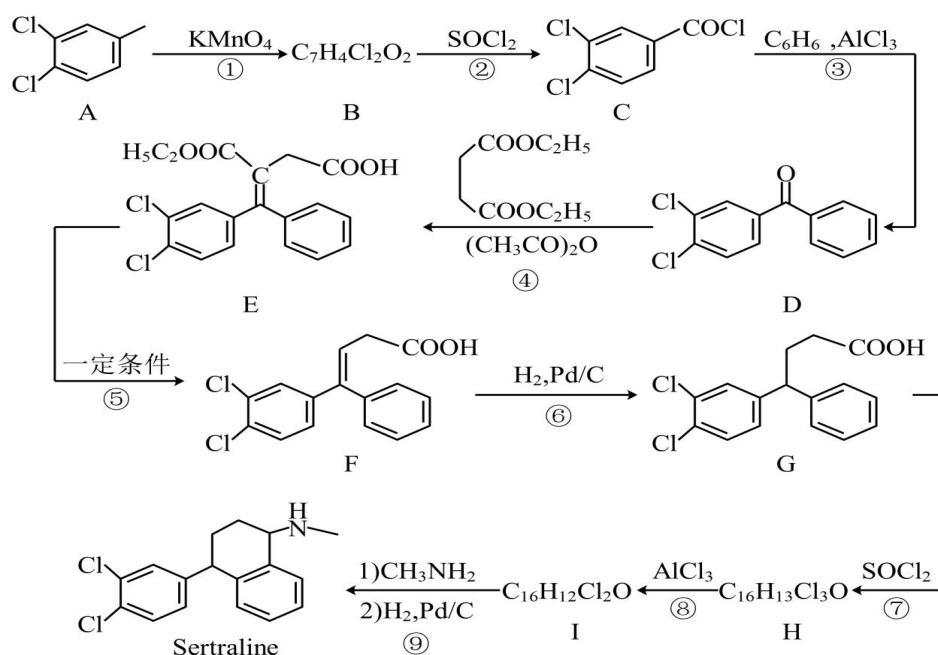
6. (2021·湖南卷 19 题节选) 叶酸拮抗剂 是一种多靶向性抗癌药物。以苯和丁二酸酐为原料合成该化合物的路线如下:



【解析】本题对产物 A 的推导需要利用题给信息延长了碳链，此信息又是利用了傅-克酰基化原理。丁二酸酐是酸酐体系的有机物。所以酸酐中碳氧单键有一个发生断裂取代了苯环上的一个氢得

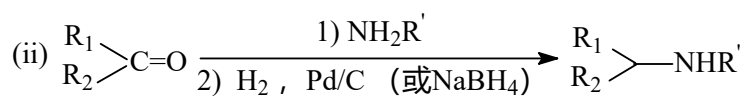


7. (2022·河北卷 18 题节选) (15 分) 舍曲林 (Sertraline) 是一种选择性 羟色胺再摄取抑制剂，用于治疗抑郁症，其合成路线之一如下：

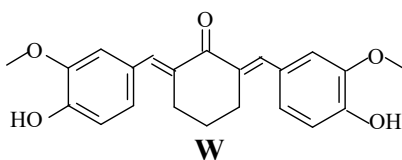


已知：

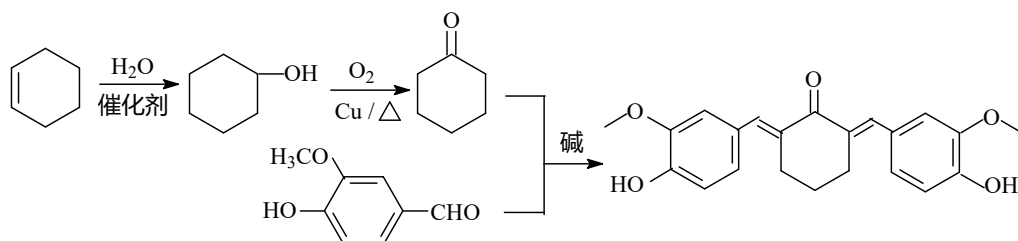
(i) 手性碳原子是指连有四个不同原子或原子团的碳原子

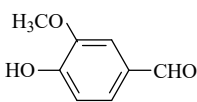

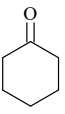
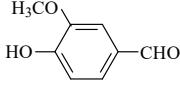
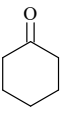


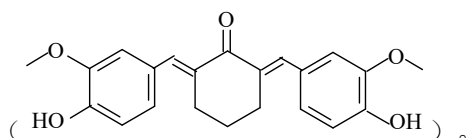
(6) W 是一种姜黄素类似物，以香兰素 () 和环己烯 () 为原料，设计合成 W 的路线_____ (无机及两个碳以下的有机试剂任选)。



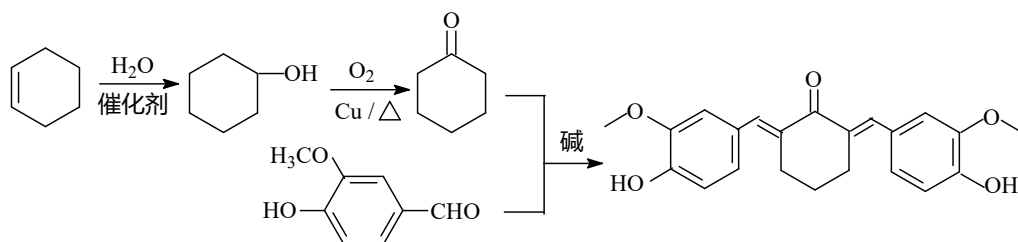
【答案】



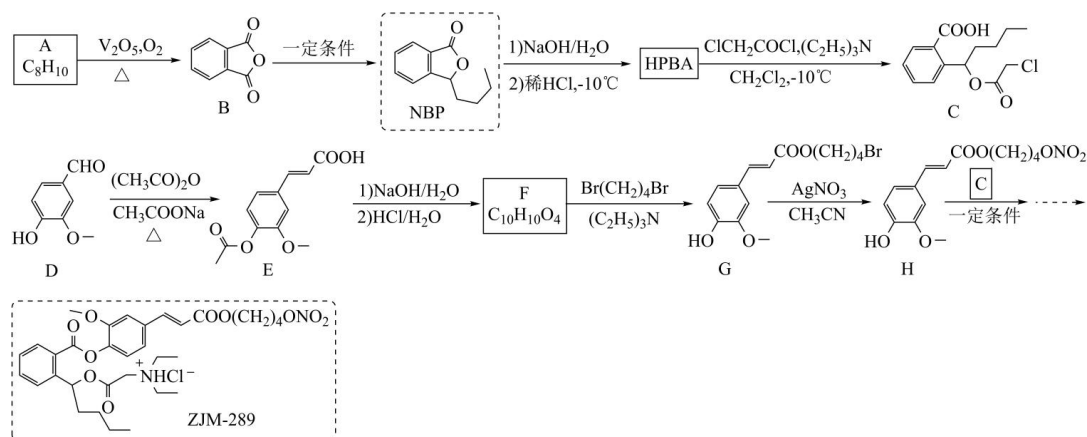
【解析】本题第（6）问，通过观察不难看出 W 左右两侧来自于反应物香兰素（），同时香兰素提供了醛基，根据信息（iii），此信息又是利用了羟醛缩合原理，需要环己烯（）来提供羰基所连碳上有两个氢即α碳上连两个氢，这样环己烯先用水来加成，然后再经过催化氧化就得到了环己酮（），此时利用信息（iii）可将两分子香兰素（）和一分子环己酮（）链接成 W



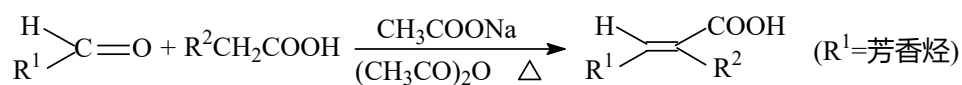
其流程为：

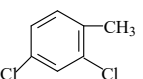


8.（2021·河北卷 18 题节选）丁苯酞(NBP)是我国拥有完全自主知识产权的化学药物，临床上用于治疗缺血性脑卒中等疾病。ZJM—289 是一种 NBP 开环体(HPBA)衍生物，在体内外可经酶促或化学转变成 NBP 和其它活性成分，其合成路线如图：

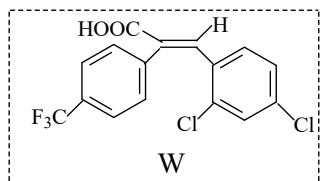


已知信息：

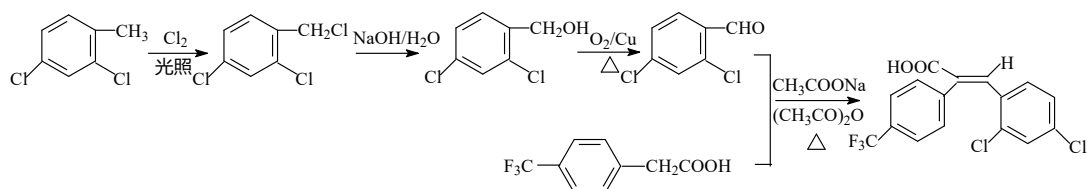


(6)W 是合成某种抗疟疾药物的中间体类似物。设计由 2, 4—二氯甲苯（）和对三氟甲基

苯乙酸 ($\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{COOH}$) 制备 W 的合成路线__。(无机试剂和四个碳以下的有机试剂任选)。



【答案】

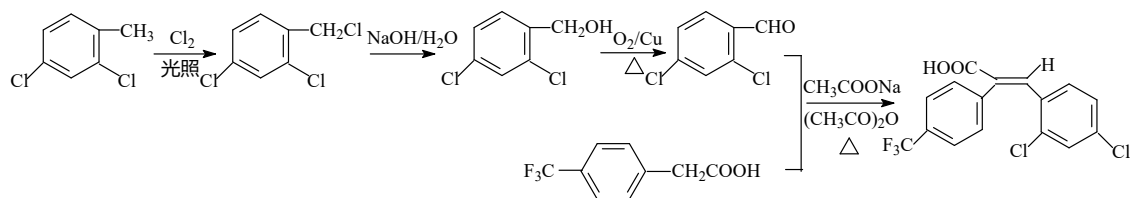


【解析】

本题第(6)问,通过观察不难看出 W 左侧部分来自于对三氟甲基苯乙酸 ($\text{F}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{COOH}$) 同时提

供了羧基所连碳的邻位碳上连有两个氢的特征,右侧来自于 2,4—二氯甲苯 ($\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{CH}_3$), 利用题目最后所给信息,此信息又是利用了羟醛缩合原理,需要 2,4—二氯甲苯经过反应产生醛基。

其流程为:



三、建构模型

有机框图推断题给出陌生的信息处理步骤:

1.读信息: 题目中给出教材以外的化学反应原理,需要读题时读懂新信息,新信息中的反应重点找反应前后的“同”与“不同”, 同的地方是能够“遗传”下去的, 不同之处即为“变异”的地方即断键和成键的位置。

2.挖信息: 分析新信息所给的化学方程式中的条件,反应物断键的类型和生成物成键的类型,对陌生信息要转译成好理解的信息。

3.用信息: 信息中的条件和框图中的条件对照,一般条件相同则为用信息之处。信息应用采用照猫画虎的方式,不用融会贯通。