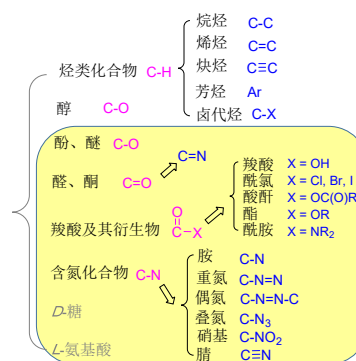


有机化学 复习课

2020.5

不同官能团化合物的结构和名称



2

1. 物理性质

- 沸点 **氢键**
- 水溶性 **溶于NaOH水溶液**
- **酸碱性**——不同类型化合物、不同酸、不同胺进行比较
 - 诱导效应、共轭效应、位阻效应、氢键、溶剂化

3

2. 反应位点归纳

- 官能团上的反应
- 官能团α位的反应 **结构决定性质**
- 官能团β或γ位的反应
 - 取代反应
 - 加成反应
 - 消除反应
 - 组合型反应
 - 氧化、还原
- 找准反应位点
- 确定反应类型

4

3. 酚

苯环上的亲电取代反应
(溴化、硝化、磺化、F-C烷基化和酰基化)
比苯更容易

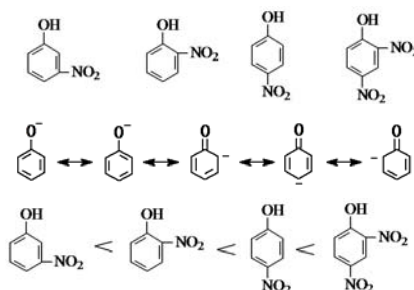
酸性比醇强
羟基氢有酸性，可用于酚类的纯化，掌握酚类强弱的比较

酚氧化成醌
酚氧负离子有亲核性，可发生烷基化和酰基化，生成酚醚和酚酯

p-π 共轭，C-O键牢固不易断裂

5

比较下列各化合物的酸性大小



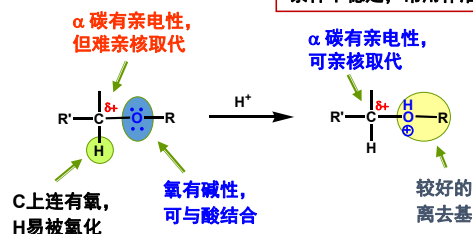
邻硝基苯酚受分子内氢键的影响，酸性略低于对硝基苯酚

6

4. 醚

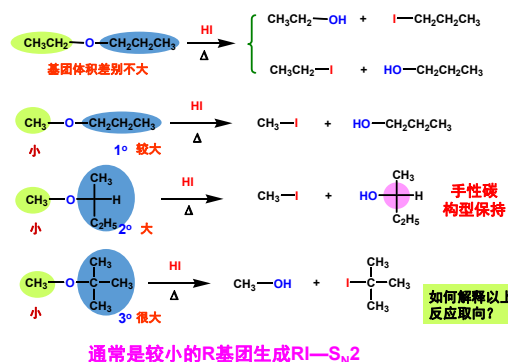
强酸性?

醚在中性、碱性和弱酸性条件下稳定, 常用作溶剂



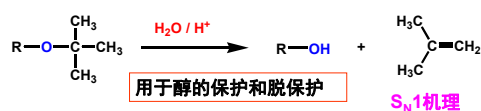
7

不对称醚醚键的开裂取向 (区域选择性)



8

叔丁基醚



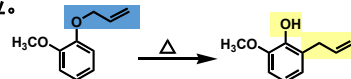
烷基芳基醚



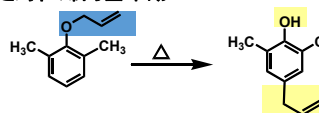
9

Claisen 重排反应

烯丙基苯基醚在加热时, 烯丙基迁移到邻位碳原子上, 重排为邻位烯丙基苯酚, 称为Claisen重排反应。

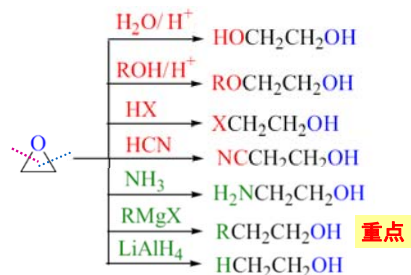


当邻位已经有取代基占有时, 该重排反应的产物是对位烯丙基苯酚。



10

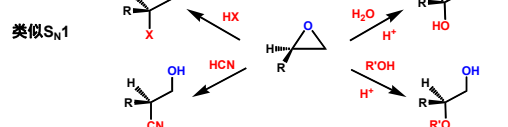
环氧化合物的开环反应



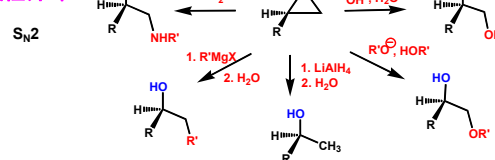
链状醚的制备: Williamson 醚合成法

11

酸性开环

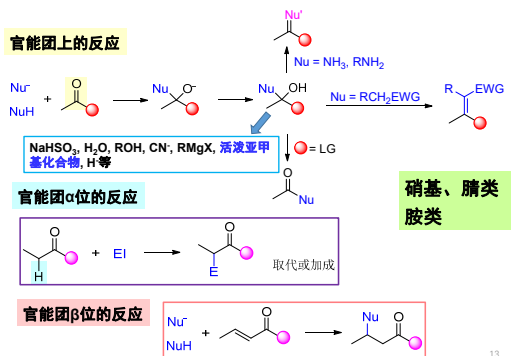


碱性开环



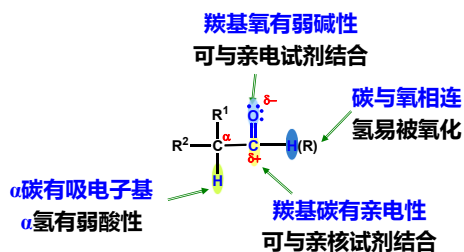
12

5. 羰基化合物(广义)的反应



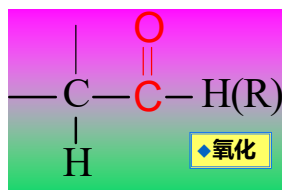
13

6. 醛酮的化学反应



14

亲核加成, 还原



氧化

活泼α-H的反应

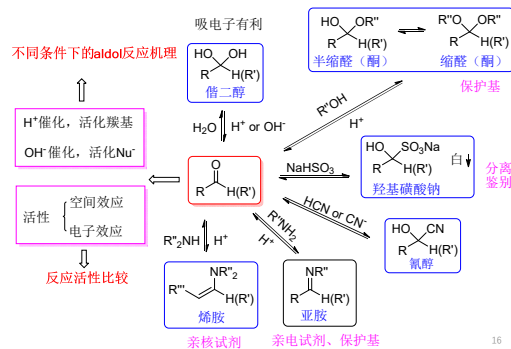
醛酮-烯醇互变
 卤化反应和卤仿反应
 羟醛缩合反应、Mannich反应、
 Michael加成、酯缩合反应

- 与水、醇加成
- 与亚硫酸氢钠加成
- 与氨及其衍生物缩合
- 与氢氰酸加成
- 与金属有机试剂加成
- 与Wittig试剂加成

- 氧化和还原
- 氧化反应
- 还原反应
- Cannizzaro反应

15

醛酮的加成反应(可逆)



16

举例

- 下列化合物按亲核加成反应活性大小排序是 ()。

- A. CH_3CHO B. CH_3COCHO
 C. $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ D. $(\text{CH}_3)_2\text{CCOC}(\text{CH}_3)_3$

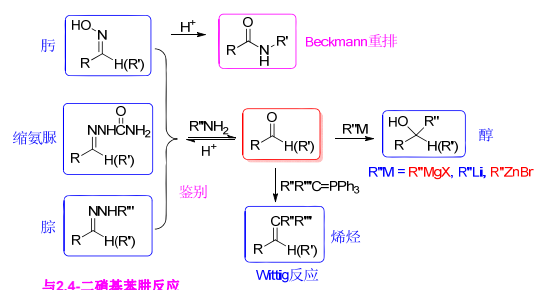
B>A>C>D

- 能用于鉴别丁酮和苯乙酮的是 (A)。

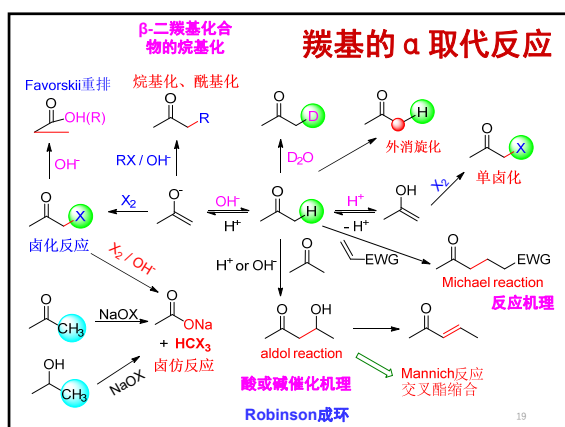
- A. 饱和 NaHSO_3 B. NaIO
 C. Tollen's试剂 D. Fehling's试剂

17

醛酮的加成反应(可逆、不可逆)

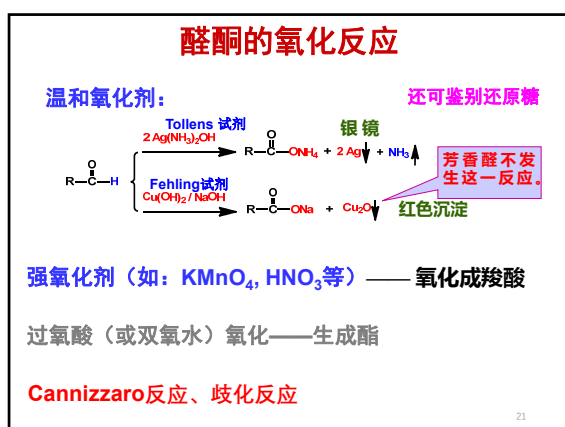


18



常见的卤化反应和卤化试剂

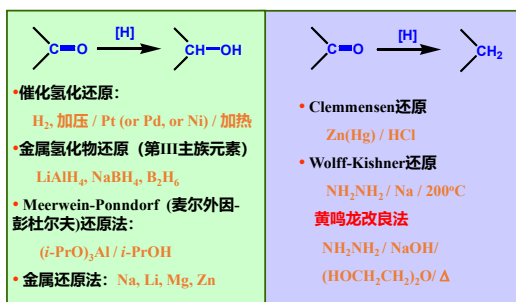
- 醛酮的 α -H
 - 羧酸的 α -H
 - 羧酸转化为酰卤
 - 醇转化为卤化物
 - 芳烃的卤代
 - 芳基重氮盐的卤代
 - 炔烃转化为卤代炔
- HX
 - X_2
 - Fe/X_2
 - P/X_2
 - CuX/HX
 - NXS



醛酮的还原反应

羰基的两种主要还原形式

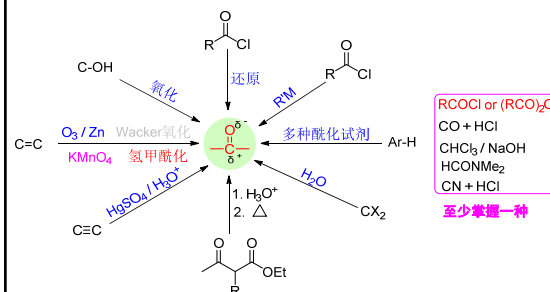
C=O与C=C的选择性还原



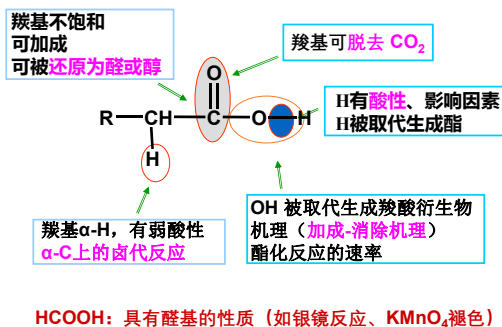
常见的还原反应和还原试剂

- 醛/酮
 - 羧酸
 - 羧酸衍生物
 - 硝基
 - 腈
 - 亚胺类化合物
 - 烯烃
- Na, Mg
 - M/H_2
 - $LiAlH_4$, $NaBH_4$
 - NH_2NH_2 / NaOH
 - Zn-Hg / HCl
 - Fe/HCl
 - Na_2S_2
 - Pd-BaSO₄ / H₂、喹啉-硫
 - $HCOONH_4$

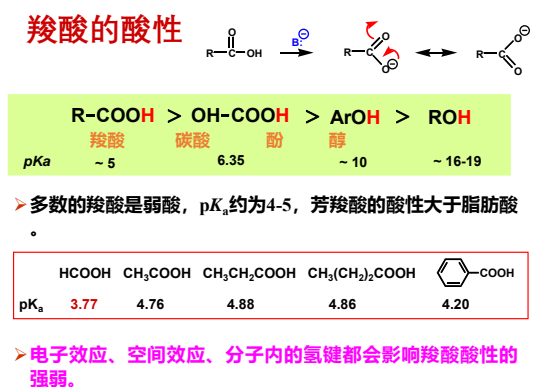
醛酮的制备方法



7. 羧酸的化学性质

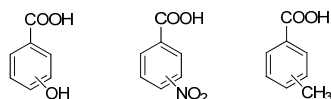


羧酸的酸性



影响羧酸酸性的因素

- 推电子诱导效应使 RCOOH 酸性减弱, 吸电子诱导效应使其增强。
- 使酸稳定的共轭效应, 引起酸性减小。
- 使碱稳定的共轭效应, 引起酸性增强。
- 分子内的氢键使羧酸的酸性增强。
- 化合物举例:



邻位 (诱导、共轭、场、氢键等效应均要考虑。)
对位 (诱导很小、共轭为主。)
间位 (诱导为主、共轭很小或无。)

芳香酸的情况分析

常见-CN、 $-\text{NO}_2$

取代基具有吸电子共轭效应时, 酸性强弱顺序为:

邻 > 对 > 间

取代基具有给电子共轭效应时, 酸性强弱顺序为:

邻 > 间 > 对

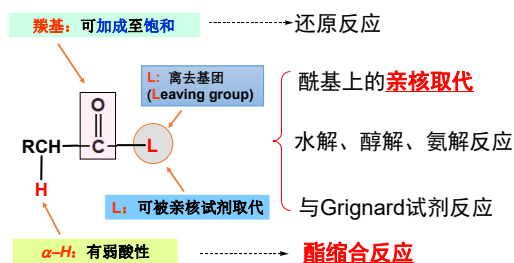
常见-OH、-OR、-F、-Cl、-Br、-I

对位取代: 吸电子基团 > H > 推电子基团

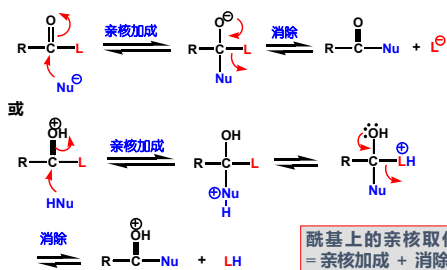
羧酸的制备

- 有机化合物的氧化 (醇、醛酮、烷基苯、烯烃、卤仿反应)
- 格氏试剂与 CO_2 反应
- 腈水解
- 羧酸衍生物的水解
- 乙酰乙酸乙酯和丙二酸酯法

8. 羧酸衍生物的化学性质



酰基上亲核加成-消除的一般机理



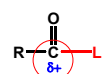
羧酸酯化、酯的水解以及类似反应的机理
同位素标记 (如重水)、手性醇、手性酯

31

■ 酰基上的亲核取代相对速度 (相对反应活性)

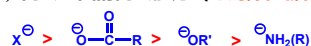


(i) 羰基的亲电性不同 (与加成步骤有关)



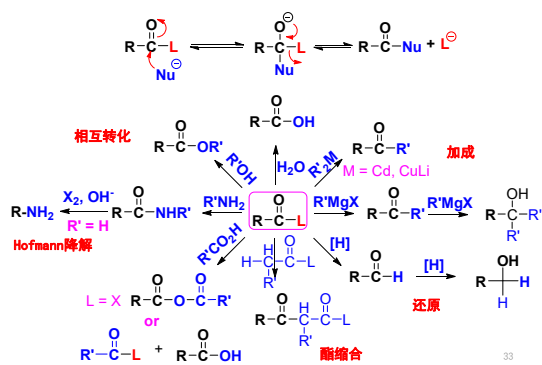
诱导效应
 $\text{X} > -\text{OCOR} > -\text{OR} > -\text{NH}_2$
 共轭效应
 $\text{X} < -\text{OCOR} < -\text{OR} < -\text{NH}_2$

(ii) 离去基团的离去能力 (与消除步骤有关)



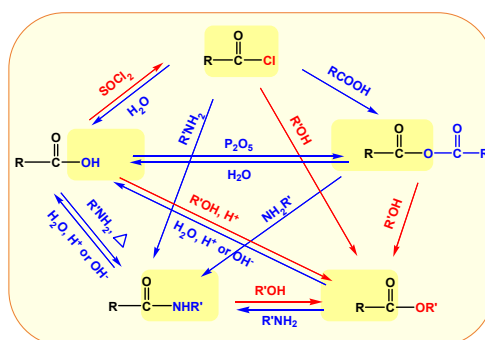
32

羧酸衍生物的亲核加成-消除反应



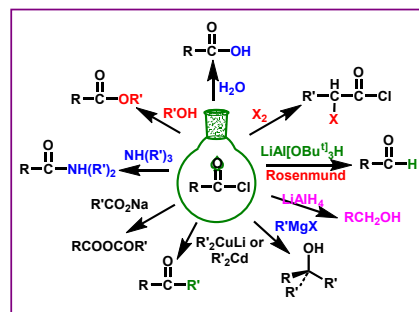
33

羧酸衍生物的相互转换



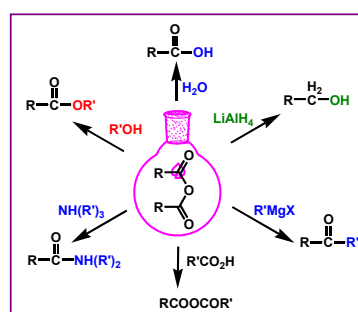
34

酰卤的主要反应类型



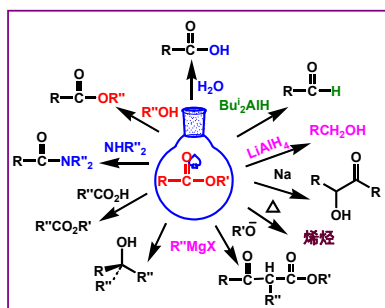
35

酸酐的主要反应类型



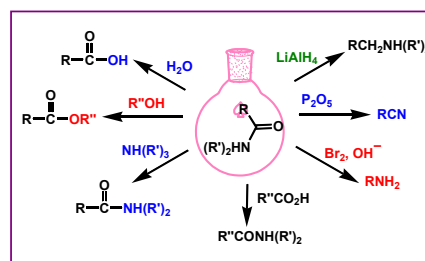
36

羧酸酯的主要反应类型



37

酰胺的主要反应类型



38

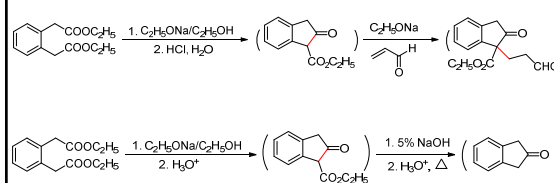
酯缩合及相关反应

- Claisen酯缩合
 - Dieckmann缩合
 - 交叉的酯缩合反应
 - 醛酮与无 α -H酯的缩合
 - 酯与无 α -H醛酮的缩合
 - Reformatsky反应
 - Darzen缩合
 - Perkin反应及其机理
- 亲核加成-消除机理
- 类似aldol反应机理

乙酰乙酸乙酯、丙二酸二乙酯合成法

39

完成反应式举例



Blanc规则 (布朗克) 分子内反应在可能形成环状化合物的条件下, 总是比较容易形成五元或六元环状化合物。

40

羧酸及其衍生物的还原

- LiAlH_4 还原
- 催化氢化
- Rosenmund还原 (酰卤)
- 其他还原方法

41

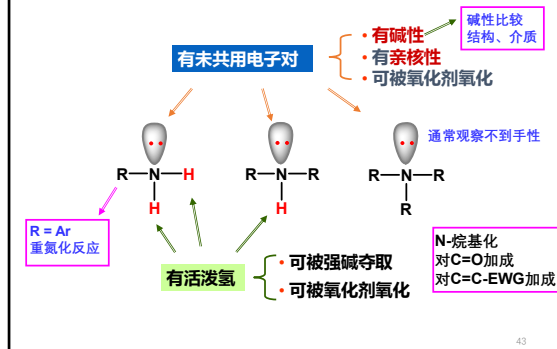
9. 硝基化合物

- 强吸电子基团（酸性比较、反应活性比较、活泼亚甲基化合物）
- 硝基对苯甲酸、苯酚酸性的影响
- 硝基对苯环上亲核取代反应的影响
- 芳香族硝基化合物的制备
- 芳香族硝基化合物的还原（多硝基选择性还原）

苯胺化合物——>合成重氮盐

42

10. 胺类化合物的化学性质



43

胺的碱性比较

脂肪胺的碱性大于芳香胺

脂肪胺：给电子的诱导效应使N上电子云密度↑，碱性↑
芳香胺：“吸电子”的共轭效应使电子云密度↓，碱性↓

脂肪胺之间的碱性比较

R-给电子的诱导效应使其碱性↑

水溶液中，溶剂化程度愈大，胺的碱性就↑。

芳香胺之间的碱性比较

吸电子的取代基使胺的碱性↓，供电子的取代基使胺的碱性↑。

44

胺类化合物的制备

- 含氮化合物的还原
- Hofmann降解反应
- 盖布瑞尔（Gabriel）合成法
- 氮的烷基化
- 亚胺的亲核加成反应
- 氨/胺为亲核试剂的加成反应

45

11. 季铵盐和季铵碱

- 结构、命名
 - 季铵盐：PTC
 - 季铵碱：强碱性，近似于无机碱
 - 季铵碱的Hofmann热消除
- 注意从胺开始的标准流程

完成反应式
推结构

46

12. 重氮、偶氮化合物

- 结构
 - 芳香重氮盐的制备、稳定性
 - 芳香重氮盐的反应和应用
- 四类取代反应（OH、H、X、CN）
两类偶合反应（酚、苯胺）-->偶氮

对位
邻位（对位被占）
借用NH₂定位

强供电子基
弱碱性
弱酸性
增加C1

47

反应条件：

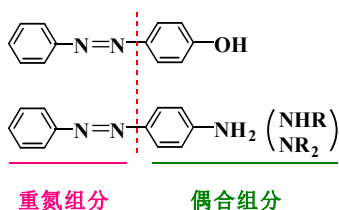
- ① 强酸性介质，HCl或H₂SO₄必须过量，否则与未反应的苯胺偶联！
- ② 低温下进行，否则重氮盐室温下分解！
绝大多数重氮盐对热不稳定，室温下即可分解。干燥时，重氮盐遇热爆炸。
- ③ HNO₂不能过量，否则促使重氮盐分解。
可用淀粉-KI试纸检验过量的HNO₂；用尿素除去过量的HNO₂。

苯环上有吸电子基存在时，重氮盐稳定性增加。

48

偶合反应

重氮盐正离子是弱的亲电试剂，可与连有强供电子基的芳香族化合物（如酚、芳胺等）发生亲电取代反应，生成偶氮化合物。



49

13. 腈类化合物

- 强吸电子基团 $\text{NO}_2 > \text{CN}$ （酸性比较、反应活性比较、活泼亚甲基化合物）
- 制备：卤代烃取代、 CN^- 对羰基的加成、重氮盐取代
- 反应与应用
 水解成 COOH
 还原成 CH_2NH_2

50

14. 糖

- 葡萄糖（醛糖）、果糖（酮糖）
- 还原糖（葡萄糖、果糖、乳糖、麦芽糖）、非还原糖（蔗糖）
- 半缩醛结构（吡喃糖、呋喃糖）
- 开链结构与烯醇结构的互变、 α -与 β -构型
- α -糖苷键（淀粉）、 β -糖苷键（纤维素）
- 糖脎

51

15. 氨基酸

- 结构
- 等电点
- 两性分子
- 氨基上的反应
- 羧基上的反应
- 茚三酮显色
- 制备方法：将前面制备羧酸和制备胺的方法相结合
- 蛋白质：胶体性质

52