

## 有机化学 复习课-2

### 16. 常见的鉴别反应

- $\text{FeCl}_3$ ——酚、烯醇 烯醇式的稳定性
- $\text{NaHSO}_3$ ——醛、脂肪甲基酮、不超过C8环酮 (HCN)
- 碘仿反应——乙醛、甲基酮、乙醇、甲基仲醇
- Fehling试剂——脂肪醛、葡萄糖
- Tollens试剂——醛、葡萄糖
- 2,4-二硝基苯肼——醛酮  $\text{C}=\text{O}$
- Hinsberg反应——区别伯、仲、叔胺 (或与亚硝酸反应) 选择题
- 溴水、高锰酸钾 完成反应中的选择性
- 分离: 酸性、碱性、中性、水溶性

2

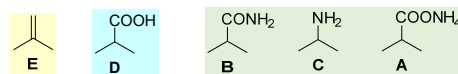
### 17. 推结构

- 找出能明确确定结构的信息，先画出该结构。
- 根据反应/实验现象等信息，推导其他的结构。

3

### 大面积往年考题举例

- 化合物A ( $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{NO}_2$ )为有机盐类，易溶于水，但不溶于醚和烃类有机溶剂，加热失水得中性化合物B ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ )，B和NaOH的溴水溶液作用生成C，C能与酸成盐，B在NaOH溶液中煮沸，放出呈碱性的气体，此反应液经酸化后得化合物D，D经氢化铝锂还原与浓硫酸加热得烯烃E，E也可有丙酮和 $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$ 反应制得。试推测A、B、C、D、E的结构并写出各步反应。



写出各步反应

4

### 单元练习题

- [单元练习-推测结构.pptx](#)

5

### 18. 波谱分析

- 红外光谱  
不同 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰 ( $\text{cm}^{-1}$ )  
醛1740-1720, 酮 1725-1705  
羧酸1725-1700, 酰卤1815-1770  
酸酐1850-1780 & 1790-1740  
羧酸酯1750-1735, 酰胺1690-1630
- 核磁共振氢谱 (ppm)  
脂肪C-H、芳香C-H、醛H  
裂分与偶合 n+1规则

6

## 19. 立体化学问题

- 命名: *E/Z*, *R/S*
- 分子内 $S_N2$ 反应形成环氧乙烷
- 二醇形成缩醛
- Beckmann重排
- 对手性醛酮的加成 (环状、非环状)
- 内酯化 (羟基酸的反应、形成5或6元环)
- 羧酸酯化、酯水解 (判断酰氧键或烷氧键断裂)
- Hofmann降解

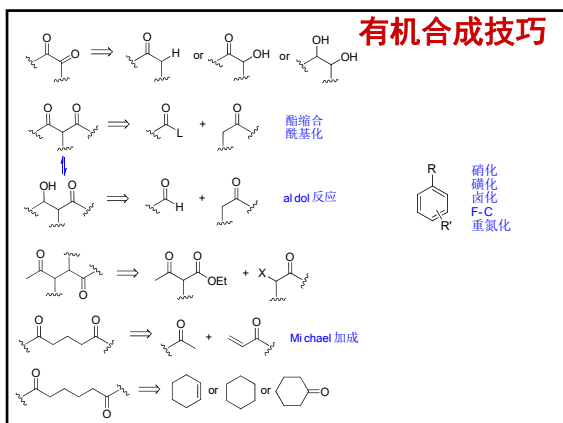
7

## 20. 反应的应用——合成

- 官能团转化: 硝化、磺化、卤化、醚化、杂原子对醛酮的加成、羧酸及其衍生物之间的转化 (引入N、O、X、S等杂原子)
- 碳链增长: 格氏反应、aldol反应、酯缩合
- 保护基: 醚、缩醛、酰胺
- 占位基、定位基: 磺酸基、氨基→重氮盐

8

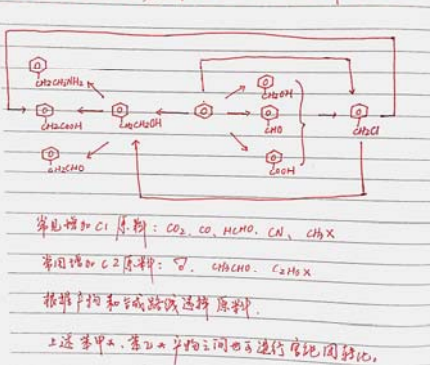
## 有机合成技巧



## 条条道路通罗马

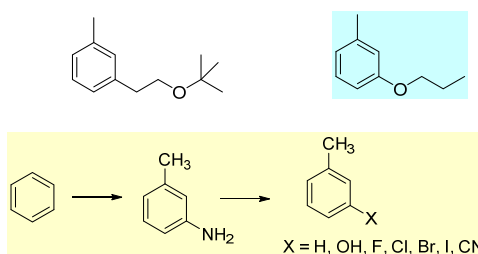


利用“万能”的格氏试剂在苯环上增加C或Cl, 在苯甲醛上增加C.



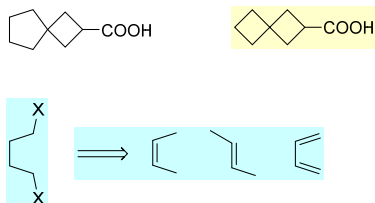
11

3. 由甲苯和适当的有机原料合成下列化合物, 无机试剂可任选。



12

4. 由丙二酸二乙酯和 $\leq C_4$ 的烯烃为有机原料合成下列化合物，无机试剂可任选。



13

## 单元练习合成题

- [单元练习-合成.pptx](#)

14

## 21. 反应机理

- 写出亲核试剂对亲电试剂的进攻方向和进攻位置
- 写出关键的反应中间体
- 取代反应
- 消除反应
- **加成反应** { 1,2-加成 (对C=O、C=N、C=C)  
1,4-加成 (对C=C-EWG)
- **加成-消除**

15

## 基本反应机理

- 缩醛的形成
- Aldol反应
- Michael加成
- 酸的酯化

## 学会举一反三

- 缩醛的水解
- 羰基的亲核加成
- Mannich反应
- 酯的水解、酯缩合
- Robinson增环反应

16

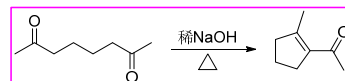
## 综合型反应机理

- 9-9/(3)
- 11-4/(3), (4), (6)=10-5/(6)
- 12-7/(2)

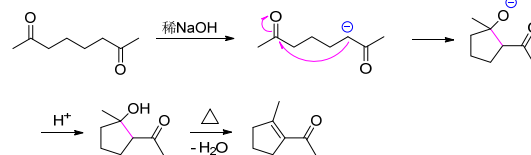
都是曾经考过的题目

17

机理题：



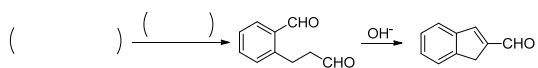
二酮怎么合成？例如不超过C3原料



历年合成考题：由乙酰乙酸乙酯合成

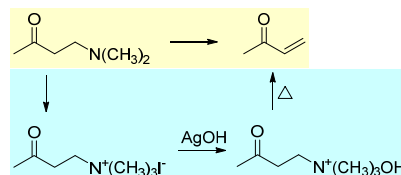
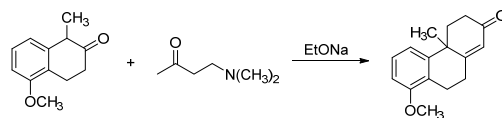
18

1. 完成下列反应式，并写出第二步的反应机理。



19

2. 写出下列反应的机理。



20

## 单元练习机理题

- [单元练习-机理.pptx](#)

21