# 烷烃:

命名、构象(开链 Newman 式、环己烷椅式)、自由基反应、Corey-House 反应(关联卤代烃)、

## 烯烃:

亲电加成反应(顺马、反马)、HBr 加成的过氧化效应(自由基机理、反马)、α-H 的取代反应(自由基机理)、碳正离子稳定性、碳正离子重排、烯烃的氧化反应(二醇、环氧、醛酮、羧酸)、Diels-Alder 反应、Wittig 反应制备烯烃、烯烃在酸性条件下的二聚或二烯烃的分子内反应(关联碳正离子)

## 炔烃:

水合反应、硼氢化反应、端炔的酸性和鉴定、炔钠的反应(亲核取代、亲核加成)、炔烃的还原 (还原试剂与烯烃顺反的关系)、炔烃的二聚 (关联共轭二烯烃和 D-A 反应)、炔烃与烯烃的反 应活性差异

#### 立体化学:

判断是否具有旋光性/手性、判断 R/S 构型、Fischer 投影式 vs Newman 投影式、内消旋体 vs 外消旋体 (关联  $S_N1$  反应和碳正离子)、对映体 vs 非对映体 (主要是关联命名、 $S_N2$  反应、E2 反应)

### 芳香族化合物:

判断芳香性、芳香性比较、亲电取代反应—"五化"反应+"二化"、亲电反应活性比较、取代基的定位效应(邻对位 vs 间位、致活 vs 致钝)、苄位卤代、侧链氧化(有  $\alpha$ -H 的侧链全都氧化为苯甲酸)、几个常见杂环的亲电取代反应、常见氮杂环的酸碱性比较、萘的亲电取代反应(包括定位效应)、联苯类化合物的亲电取代位置、吡啶的亲核取代反应(与  $NaNH_2$  反应)、Birch 还原注意"五化"的条件、活性中间体、应用:

卤化产物: 可转化为格氏试剂

硝化产物: 可还原为苯胺, 进行重氮化及后续反应(下册内容)

磺化产物:可逆反应,可做占位基/保护基

F-C 烷基化: 碳正离子机理 (掌握机理), 会发生重排 (卤代烃、烯烃、醇均可产生碳正离子)

F-C 酰基化: 生成羰基化合物, 可发生酮的各种反应

注意: 苯环上含有强吸电子基团时, 不能发生 F-C 反应

# 卤代烃:

不同卤代烃的反应活性比较( $S_N1$  反应主要看碳正离子稳定性、 $S_N2$  反应主要看位阻)

不同卤素离子的离去性和亲核性比较

生成的碳正离子稳定性比较

S<sub>N</sub>1 和 E1 是碳正离子机理, 会发生重排

S<sub>N</sub>2 会发生构型翻转、两次 S<sub>N</sub>2 反应保持构型

E2 消除反应, 反式共平面消除(会画锯架式)

消除反应时, 注意消除哪边的 H 产物更稳定(区域选择性)

亲核取代反应的机理, 即 S<sub>N</sub>1 反应的过渡态和中间体、S<sub>N</sub>2 反应的过渡态

不同亲核试剂的活性、碱性

格氏反应: 与二氧化碳、环氧乙烷、醛酮的亲核加成反应

注意格氏试剂的制备条件(有卤素以外的反应基团时需要保护)

D的引入:格氏试剂与 D<sub>2</sub>O 反应、用 LiAlD<sub>4</sub>还原卤代烃、RONa 与 D<sub>2</sub>O 反应

如何将 OH 转化为好的离去基团(OTs、OH2+)

硝基卤代苯的亲核取代反应

卤代苯在碱性条件下(如 NaNH $_2$ 、n-BuLi、LDA)生成苯炔中间体,以及后续的反应(苯炔既有 亲核性、也有亲电性)

#### 醇、酚、醚

- 1. 醇:酸碱性比较、亲核性(亲核取代反应)、Lucas 试剂、氧化、消除(脱水)、片哪醇重排(掌握机理)、醇的保护和去保护、制备(关联烯烃的水合、烯烃的氧化、卤代烃的水解、羰基化合物的还原、格氏反应等)、溶解性或沸点比较(氢键作用)
- 2. 酚:酸性比较(考虑诱导效应、氢键作用)、酚酯的重排(Fries 重排)、亲电取代反应(关联 芳香族化合物、注意碱性和酸性/非质子性溶剂中卤代数目的不同)、FeCl<sub>3</sub>显色反应(酚、烯 醇式)、酚钠与卤代烃的亲核取代反应、酚醚的裂解(总是生成酚+卤代烃)
- 3. 醚: Williamson 醚合成法(伯卤代烷+醇钠/钾)、醚的裂解、Claisen 重排(不要与 Claisen 酯缩合混淆)、环氧的水解(或其他亲核试剂进攻开环,酸性和碱性条件下进攻位置不一样)、环氧与格氏试剂的反应、不同绝对构型的β-卤代醇生成环氧化合物(掌握机理)、过氧化物的判断和除去

质谱、红外、核磁的基本知识

质谱:分子离子峰、同位素峰

红外: 特征吸收峰(重点是活泼 H、饱和 C-H 与不饱和 C-H、羰基)

核磁: 化学位移、裂分情况 (n+1 规则)、诱导效应对化学位移的影响

要注意化学选择性、区域选择性、立体选择性。

反应机理要学会举一反三,可类推、可组合;箭头是电子转移方向,都是从电负画向电正。碳正离子机理:怎么产生的、会发生重排、后续怎么转化到产物(代表性反应:烯烃的亲电加成、

F-C 烷基化反应、 $S_N1$  反应、E1 反应例如醇脱水)。

碳负离子:怎么产生的、做为亲核试剂去进攻亲电试剂、后续反应(代表性反应: aldol 缩合、Michael 加成、羧酸与醇的酯化、酯的水解)。