



总复习

一、有机化合物官能团的化学鉴定

二、有机化合物的合成

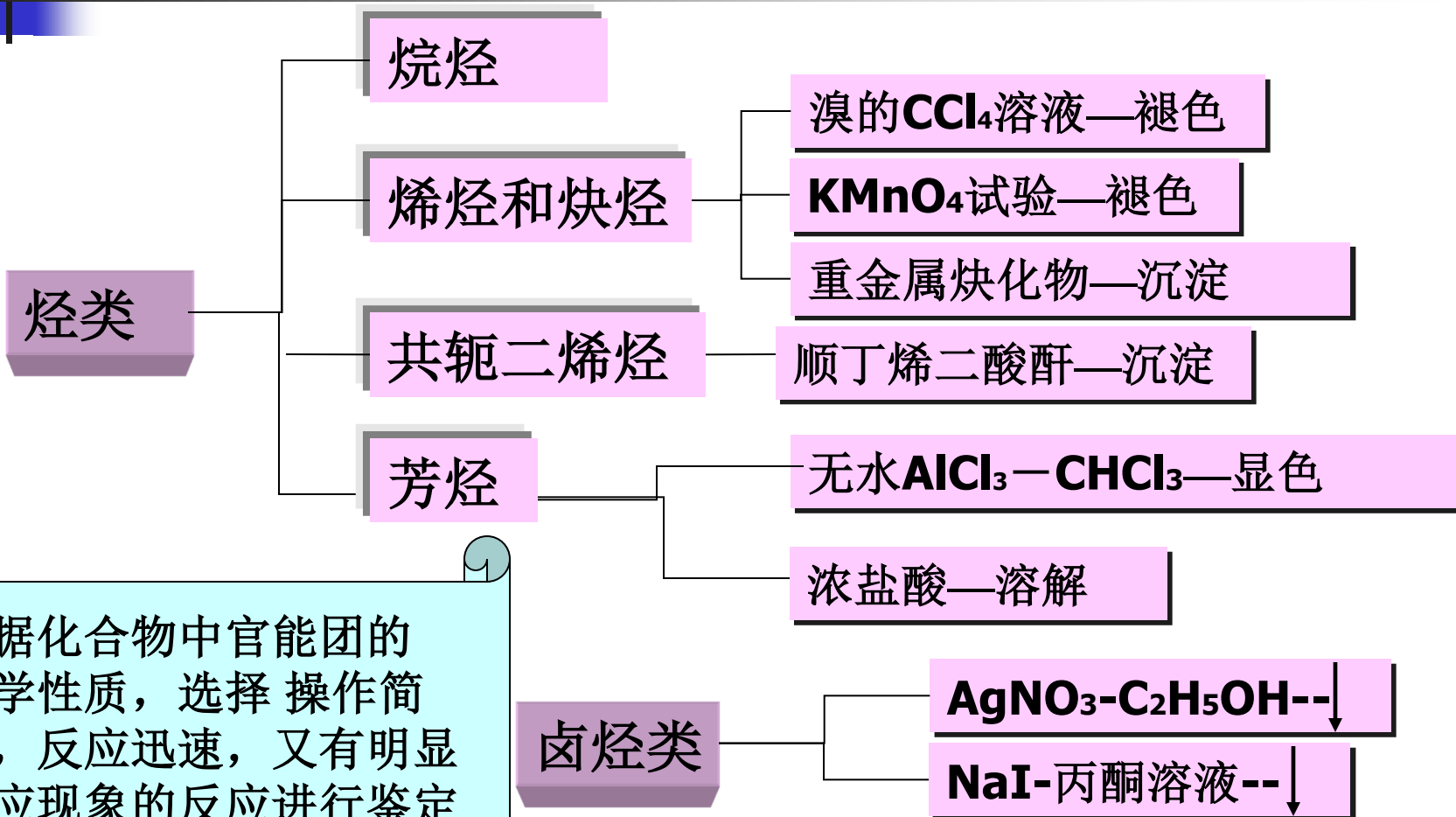
三、一些重要的有机反应机理

四、期中考试后的重要有机反应

五、期末考试题型

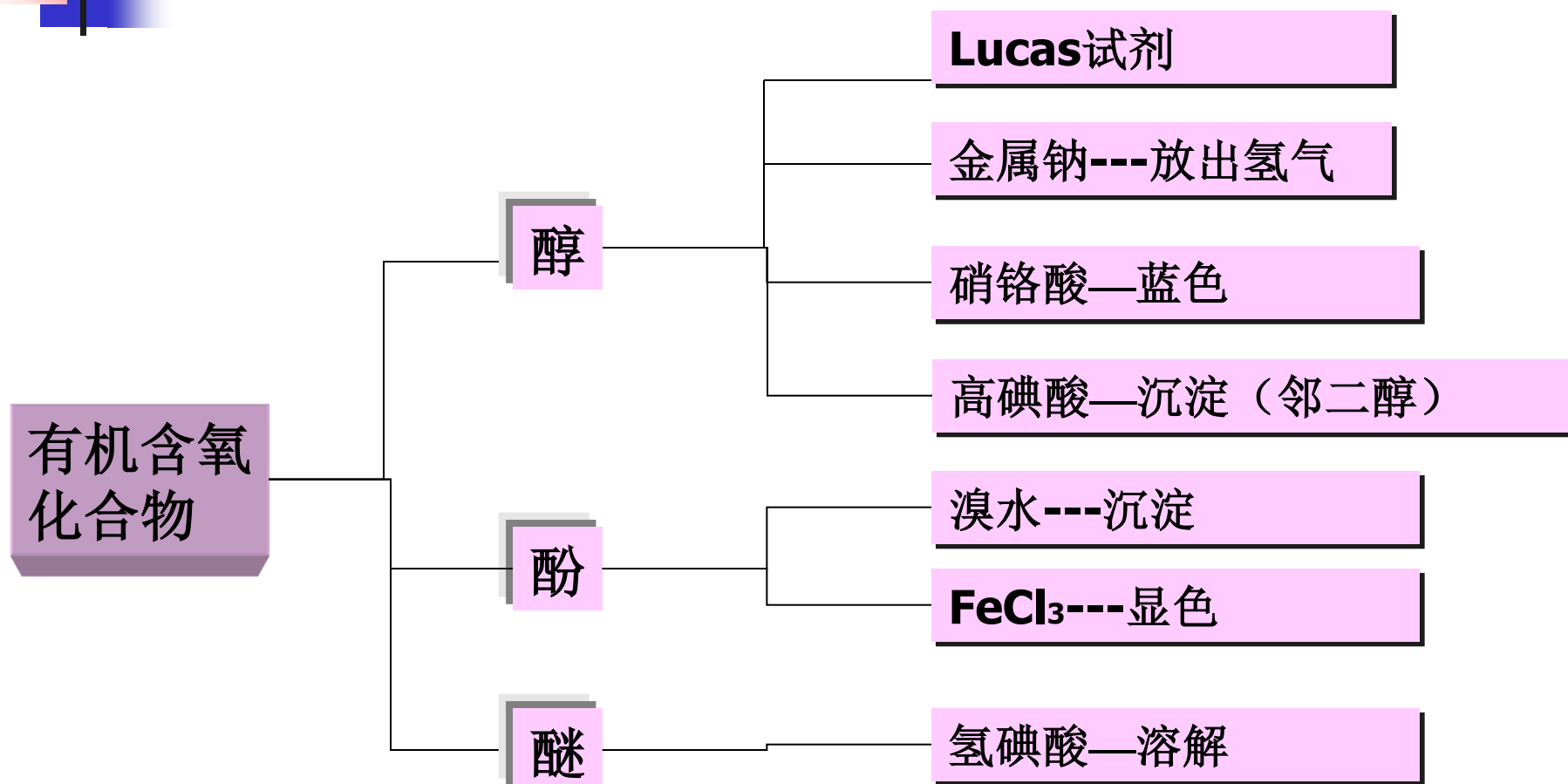
一、有机化合物官能团的化学鉴定

有机化合物中官能团的鉴别是系统鉴别未知物的一个重要步骤，即可用仪器分析法，又可用化学法进行鉴定



根据化合物中官能团的化学性质，选择操作简便，反应迅速，又有明显反应现象的反应进行鉴定

有机化合物官能团的化学鉴定



有机化合物官能团的化学鉴定

有机含氧 化合物

醛和酮

2,4-二硝基苯肼试验—沉淀

Tollens试剂—银镜（醛）

Fehling试剂—铜镜（脂肪醛）

碘仿反应—沉淀（甲基醛酮）

羧酸及其 衍生物

羧酸

碳酸钠或碳酸氢钠—气泡

碘酸钾-碘化钾试验—蓝色

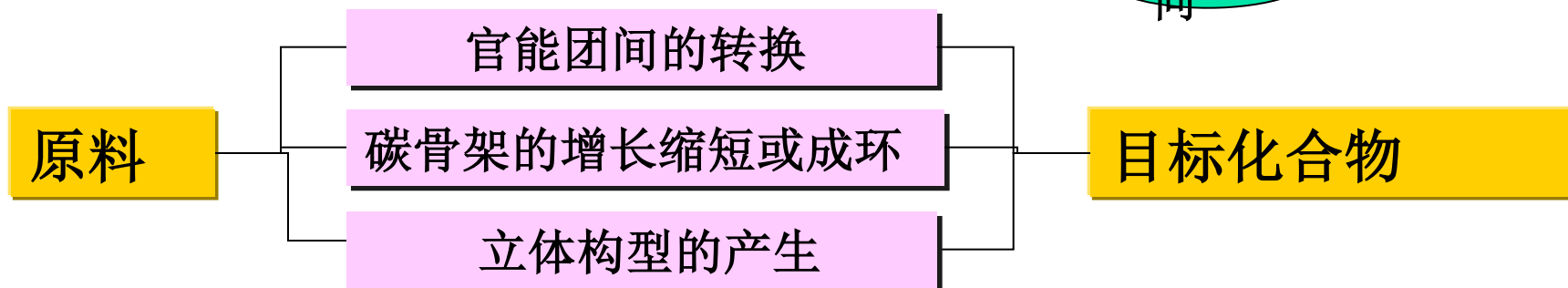
酯和酸酐

羟肟酸试验—显色羟肟酸铁

二、有机化合物的合成

有机合成路线的选择

原料不同，反应步骤
不同，合成路线也不
同



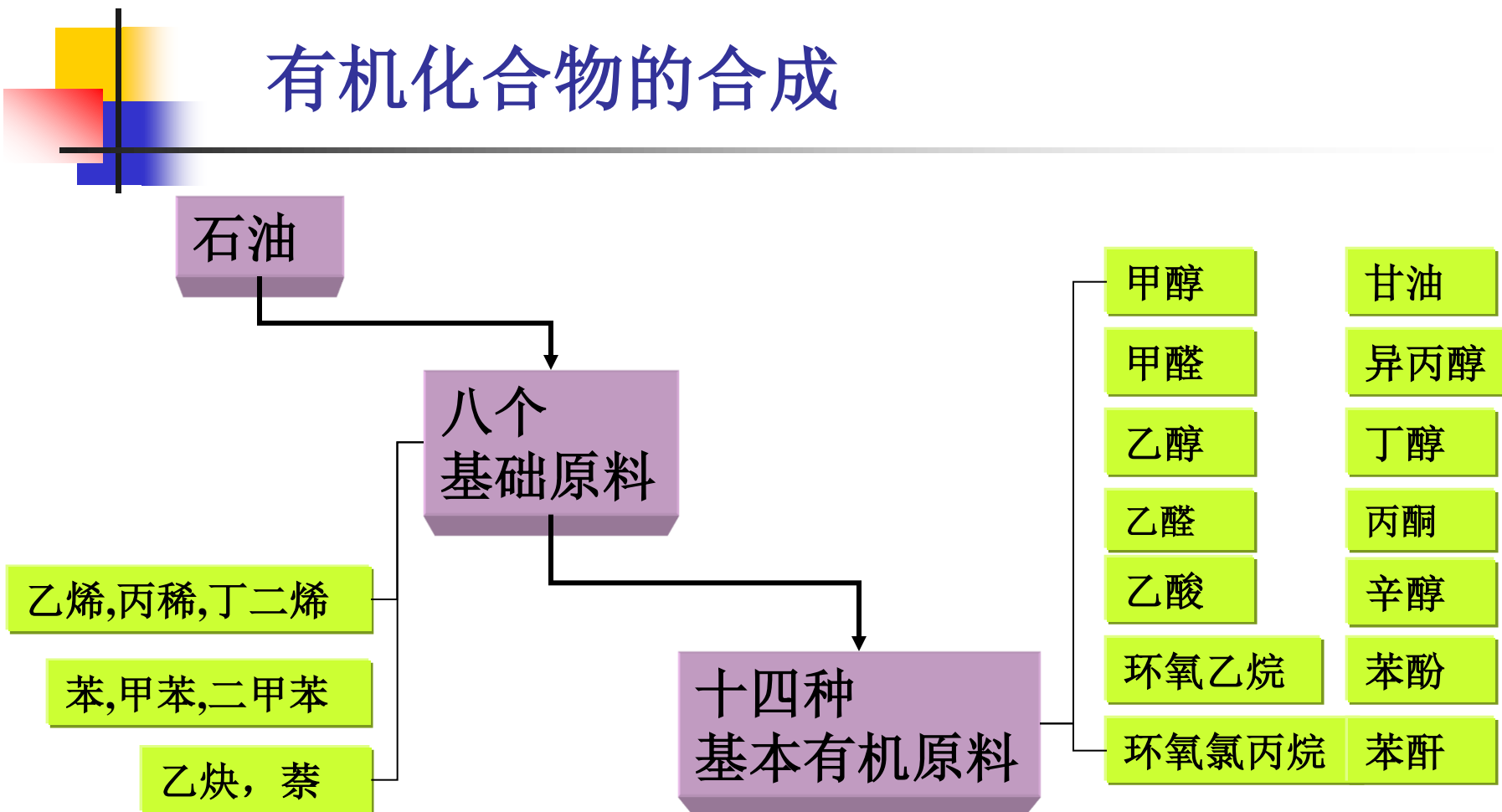
选择合成路线的一般原则

原料容易得到一八个基础原料，十四种基本有机原料

反应步骤少，操作方便

产率高，副反应少

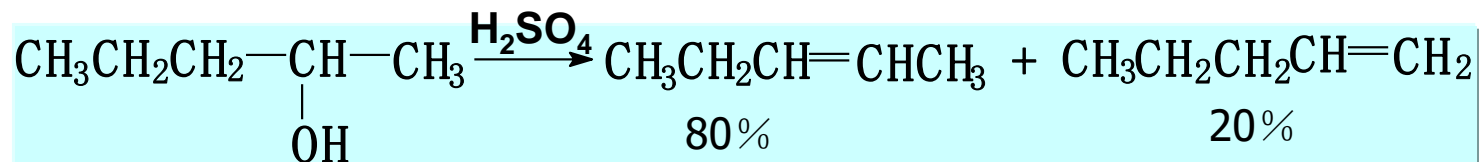
有机化合物的合成



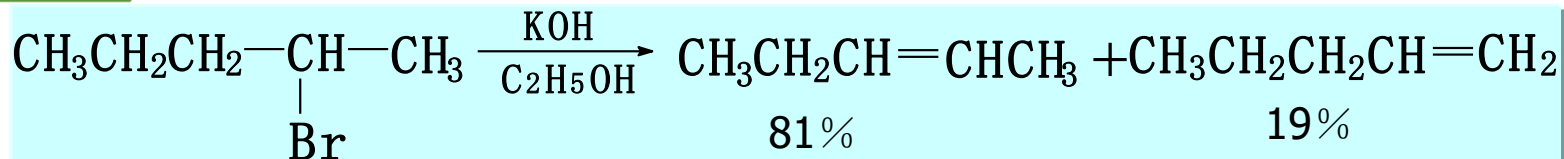
各官能团的形成

C=C的形成方法

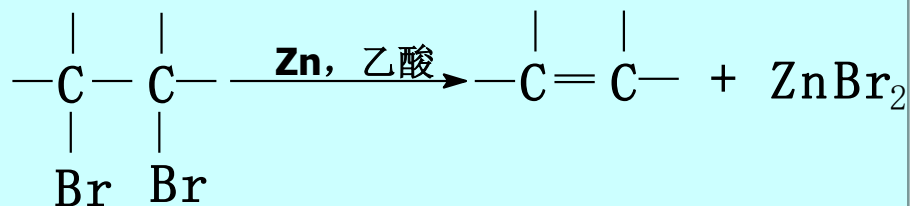
醇脱水



卤烷脱卤化氢



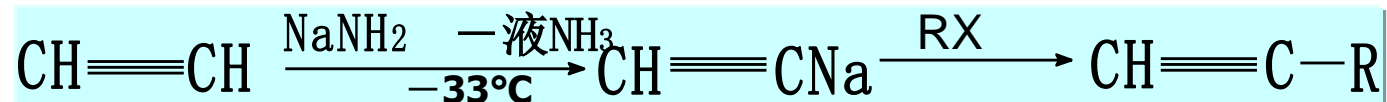
连二卤烷脱卤素



各官能团的形成

C≡C的形成方法

乙炔的烷基化



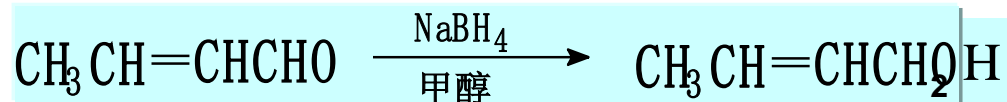
各官能团的形成

分子中引入羟基的方法

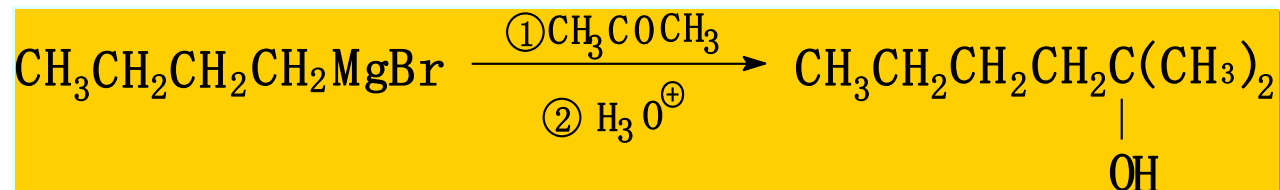
卤代烃的水解



醛、酮、酸或酯的还原



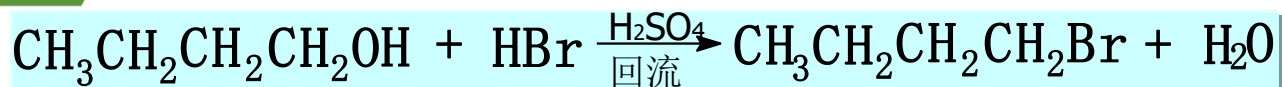
Grignard试剂与醛酮或羧酸衍生物反应合成



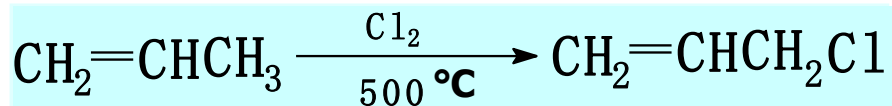
各官能团的形成

C-X键形成的方法

从醇出发



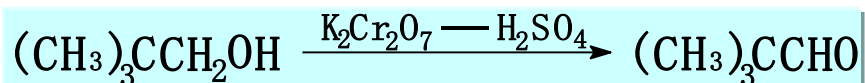
由烃出发



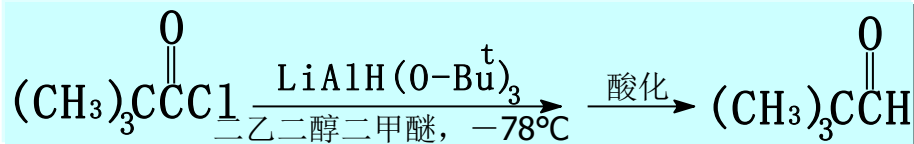
各官能团的形成

羰基的形成方法

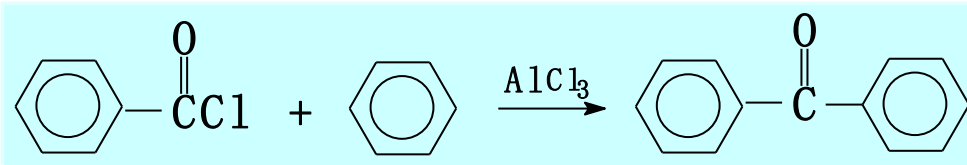
醇的氧化



羧酸及其衍生物的还原



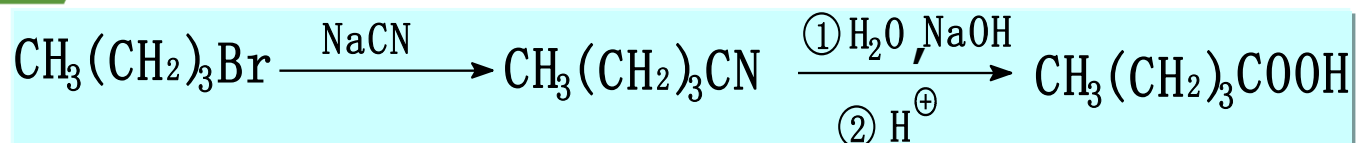
芳环的酰基化反应



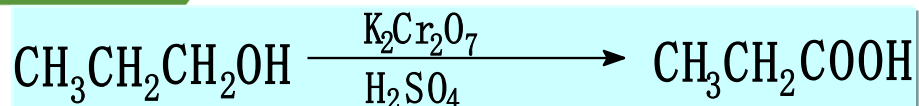
各官能团的形成

羧基的形成方法

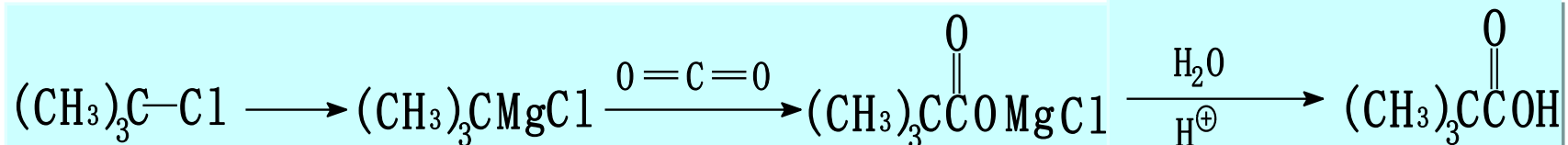
腈的水解



伯醇或醛的氧化



Grignard试剂与CO₂反应





有机合成路线的选择

官能团之间的相互转换：

重要的有机官能团

- (1) 碳碳双键 ($\text{C}=\text{C}$) 和碳碳叁键 ($\text{C}\equiv\text{C}$)
- (2) 卤代烃中的 C-X 键
- (3) 羟基
- (4) 羰基



有机合成路线的选择

增长碳链的方法:

1. 伯卤代烷的亲核取代反应

与亲核试剂发生反应增长碳链:





有机合成路线的选择

增长碳链的方法：

2. 碳负离子与羰基的亲核加成反应

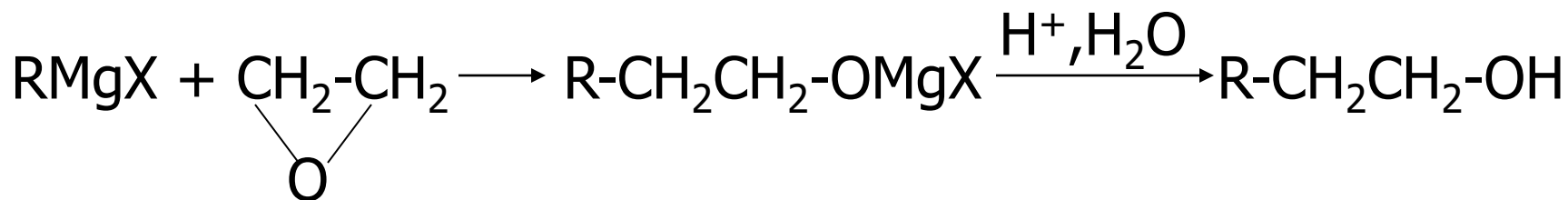
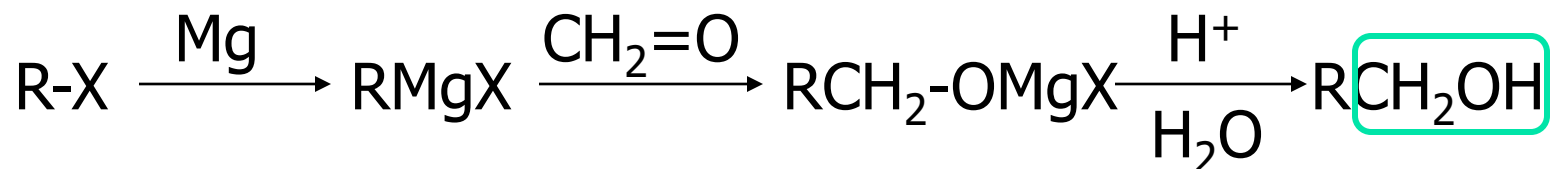
常见的碳负离子：



有机合成路线的选择

增长碳链的方法:

2. 碳负离子与羰基的亲核加成反应

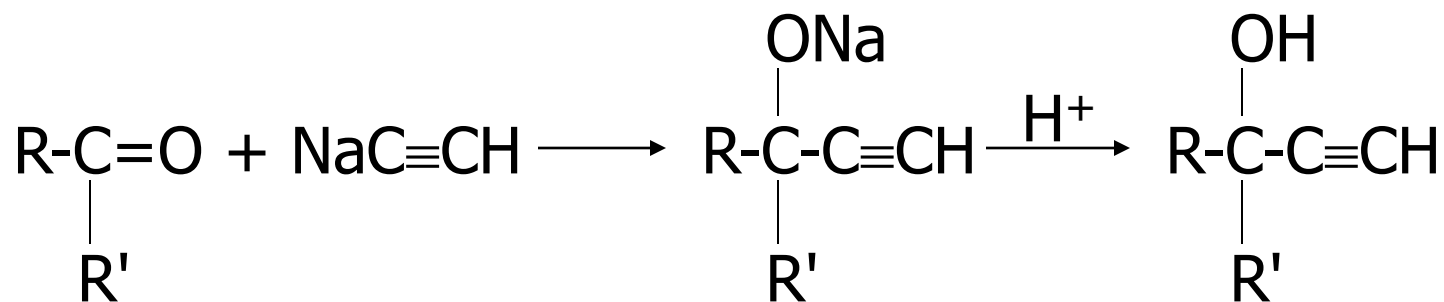




有机合成路线的选择

增长碳链的方法：

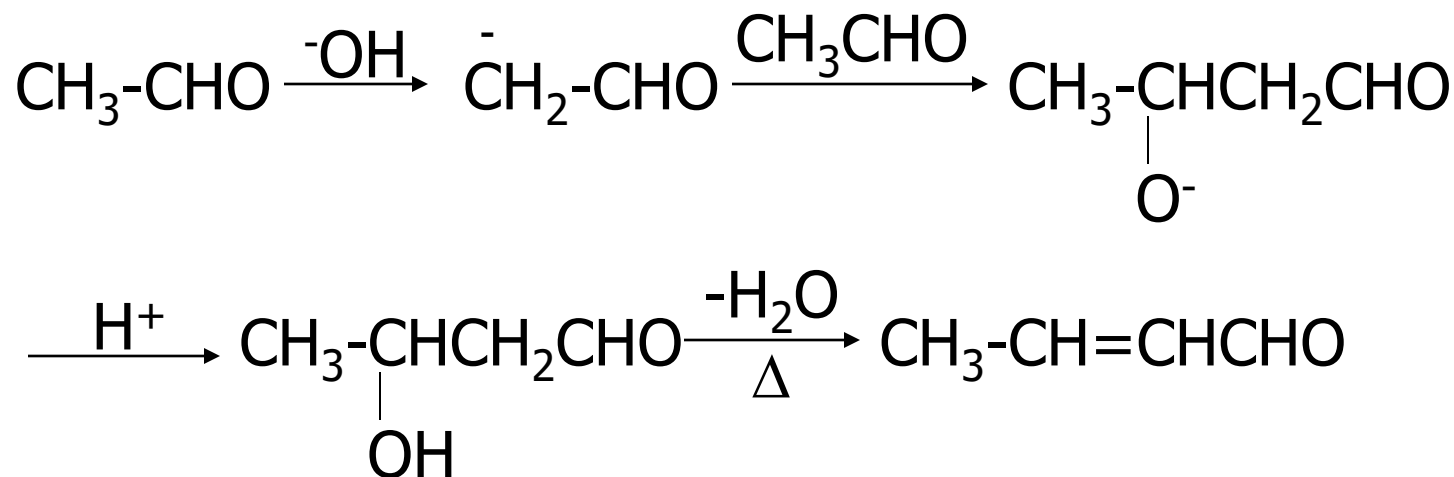
2. 碳负离子与羰基的亲核加成反应



有机合成路线的选择

增长碳链的方法：

2. 碳负离子与羰基的亲核加成反应

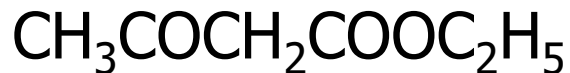
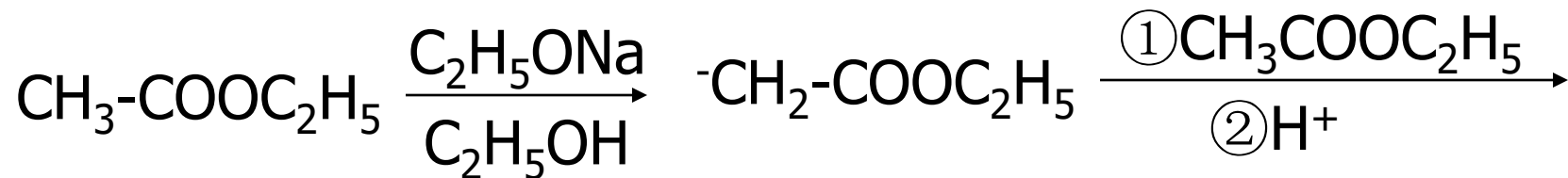




有机合成路线的选择

增长碳链的方法：

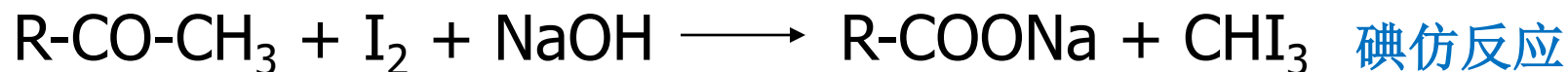
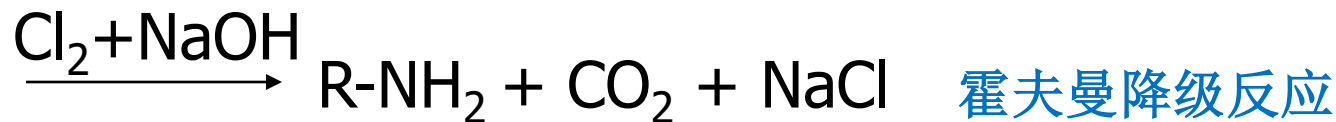
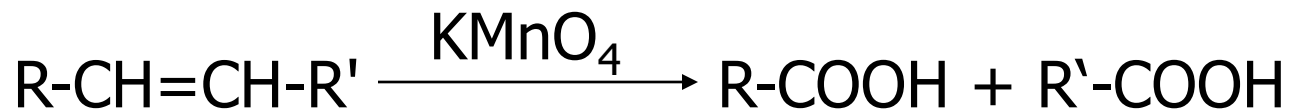
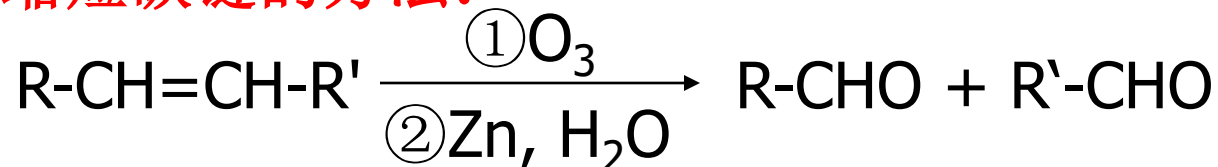
2. 碳负离子与羰基的亲核加成反应





有机合成路线的选择

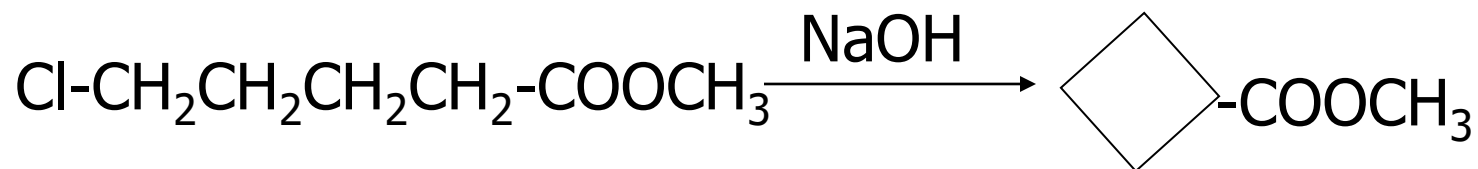
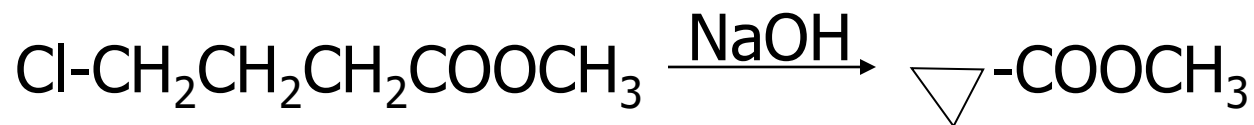
缩短碳链的方法:





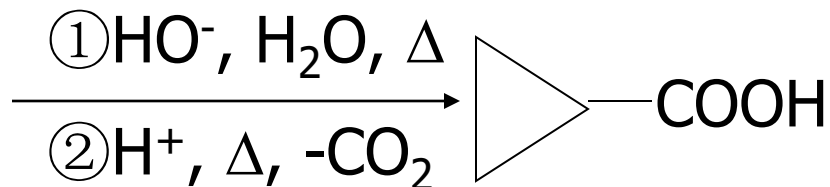
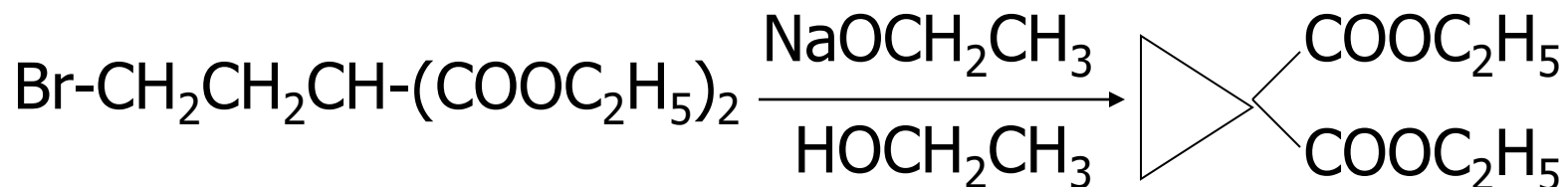
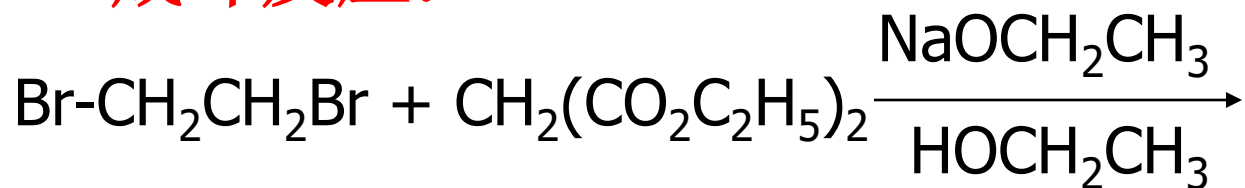
有机合成路线的选择

成环反应:



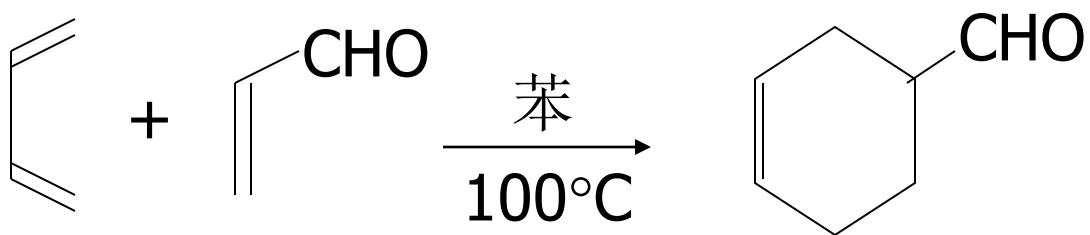
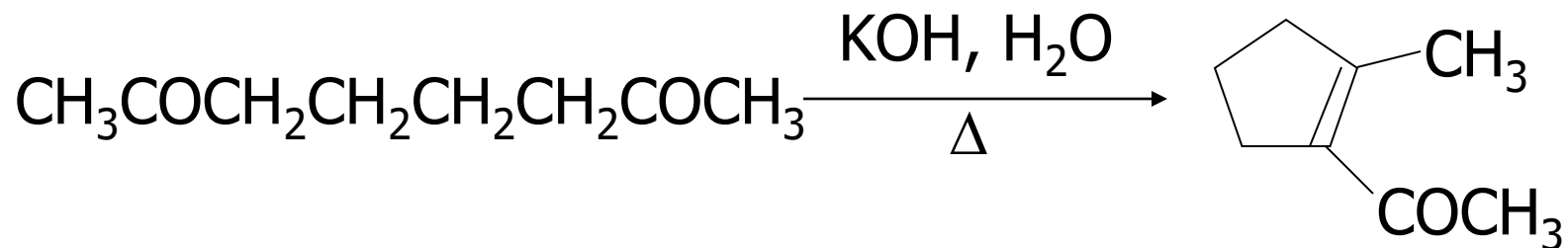
有机合成路线的选择

成环反应:



有机合成路线的选择

成环反应:





三、重要的有机反应机理

1、烷烃氯化反应的机理---自由基取代反应机理

链引发



链增长



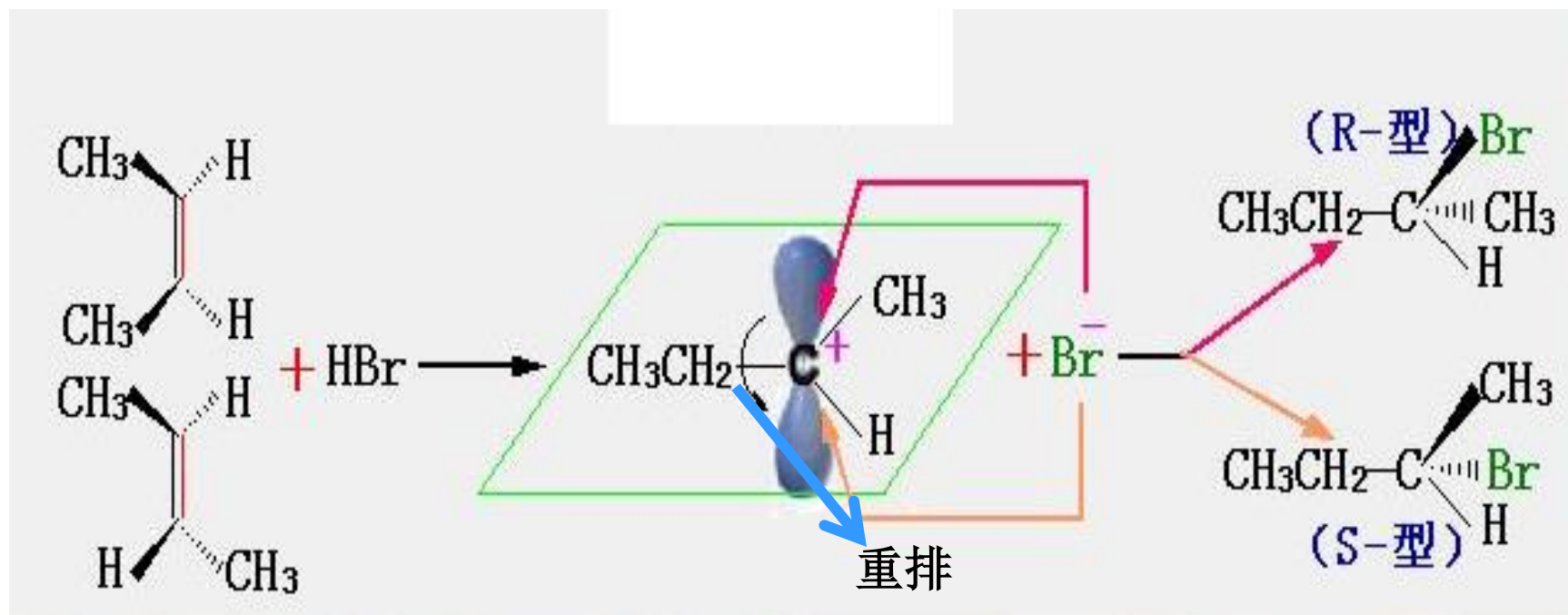
链终止



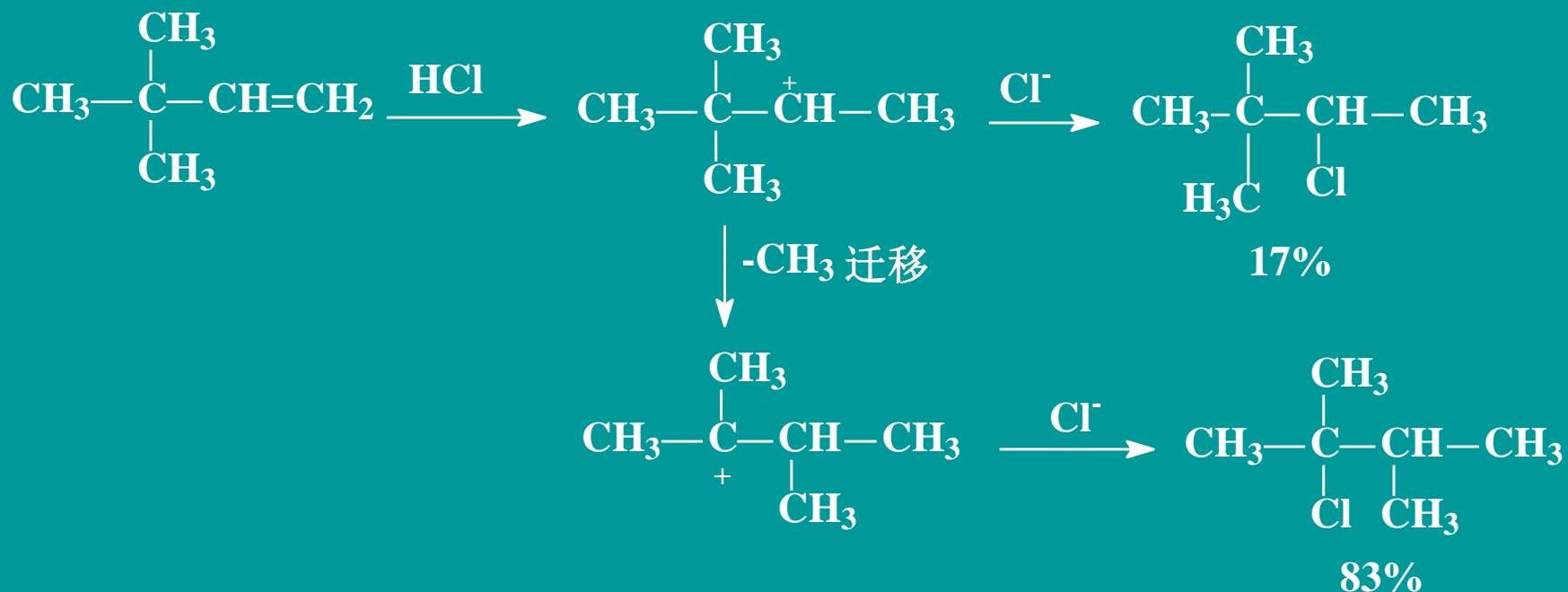
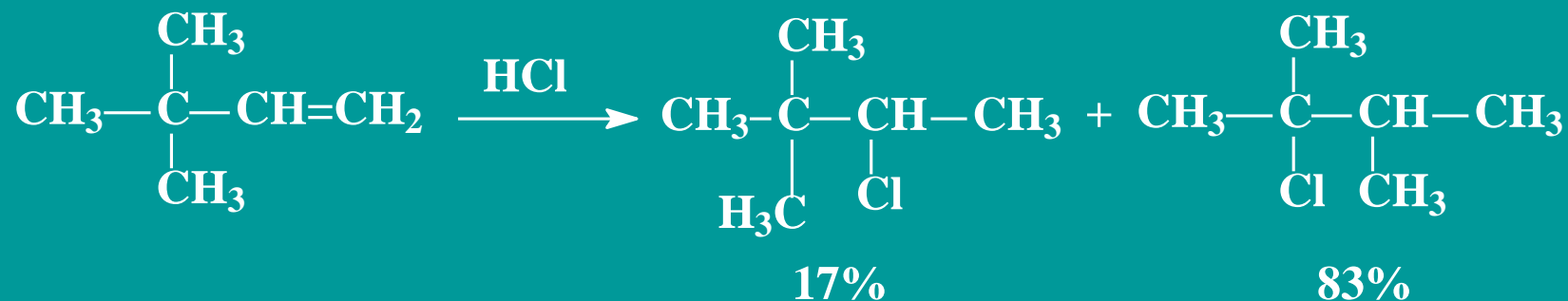
三、重要的有机反应机理

2、烯烃亲电加成反应的机理

(1) 烯烃的亲电加成反应机理—碳正离子历程

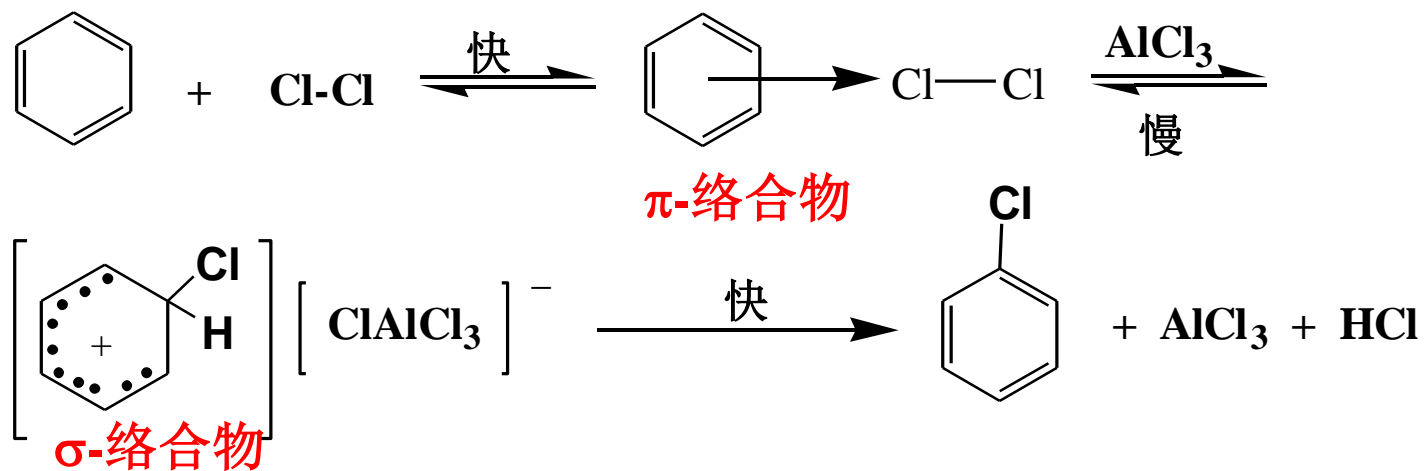


重排反应



3、芳香烃的亲电取代反应的机理

卤代



烷基化—重排

3、芳香烃的亲电取代反应的机理

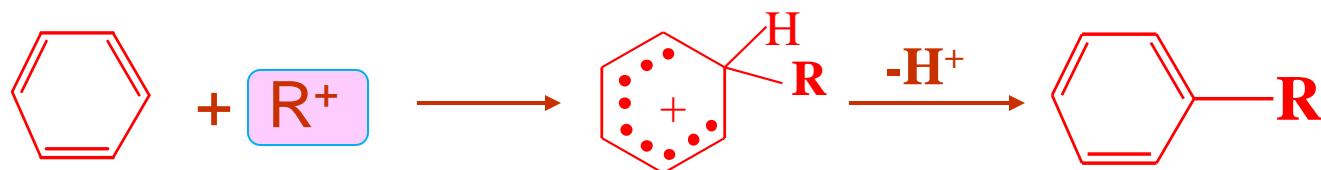
烷基化—重排



络合物



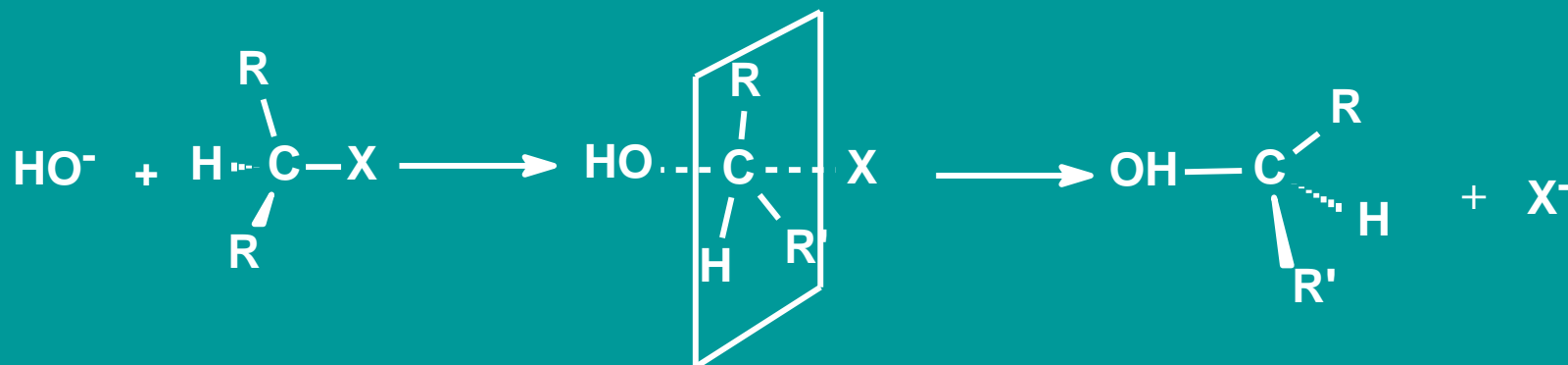
易重排



三、重要的有机反应机理

4、卤代烃亲核取代反应的机理

(1) 双分子历程 S_N2



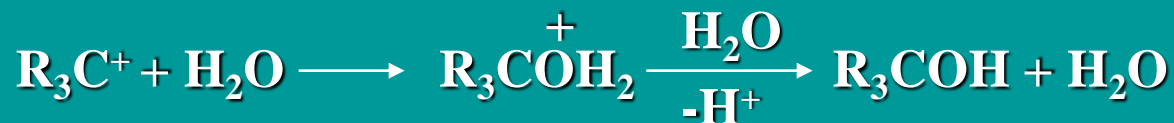
S_N2 反应特点：

- 1 亲核试剂 OH^- 从卤原子的背面进攻
- 2 C-O 键的形成和 C-Br 键的断裂同时进行
- 3 发生构型转化

三、重要的有机反应机理

5、卤代烃亲核取代反应的机理

(2) 单分子历程 S_N1

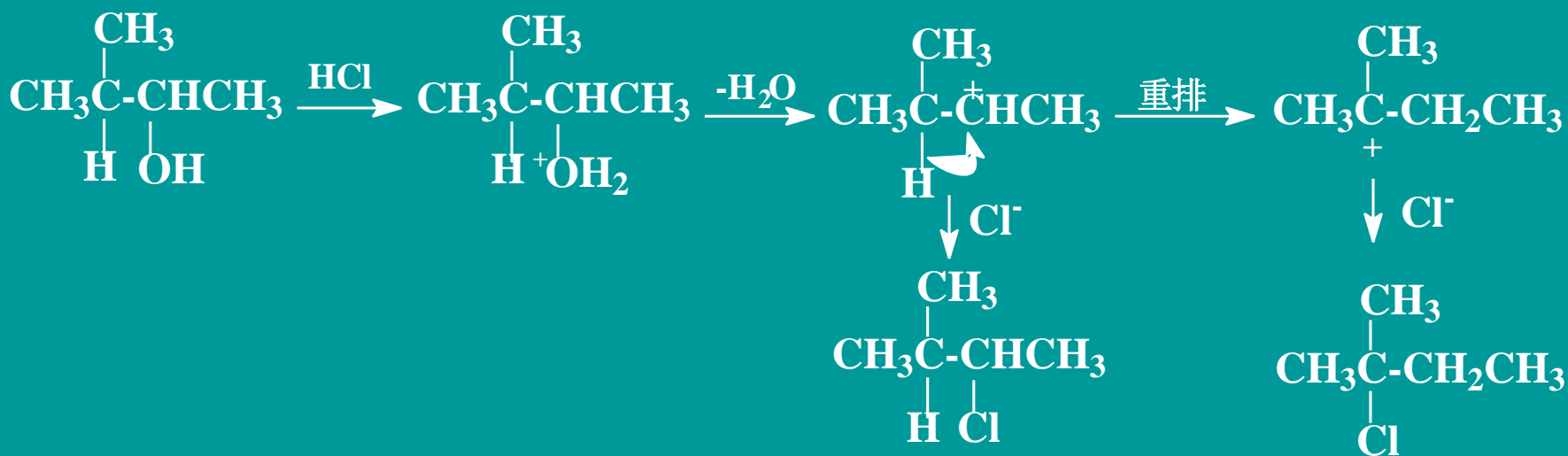


第一步是决速步,与作
用试剂无关

通常伯卤代烷, 仲卤代烷按 S_N2 历程进行, 而叔卤代烷按 S_N1 历程进行, 按 S_N1 历程进行碳正离子会有重排。

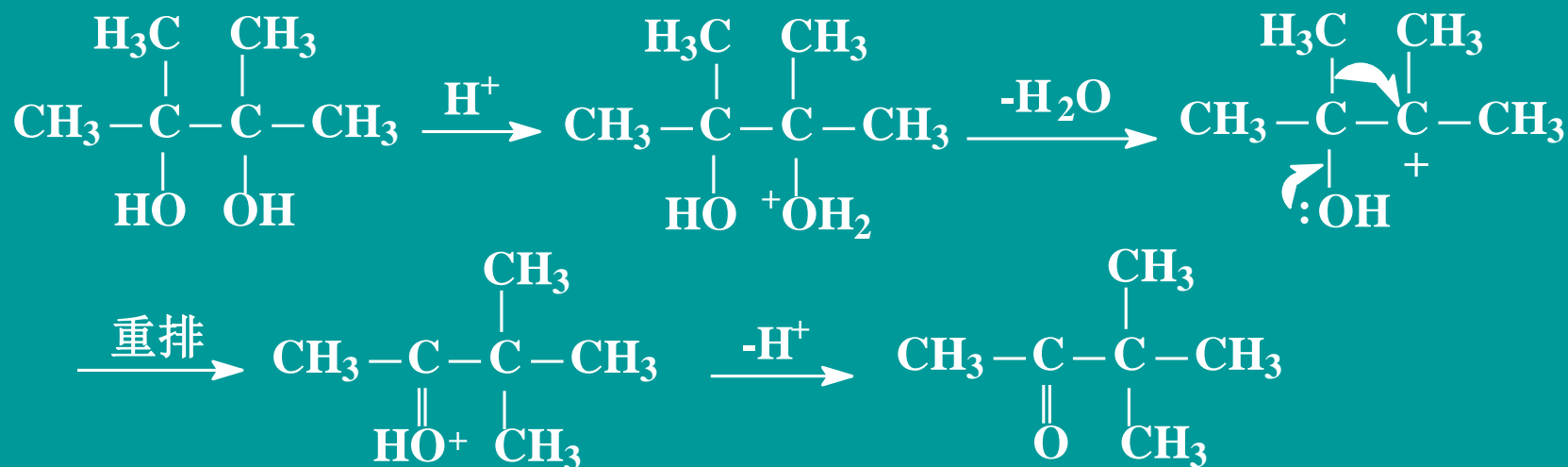
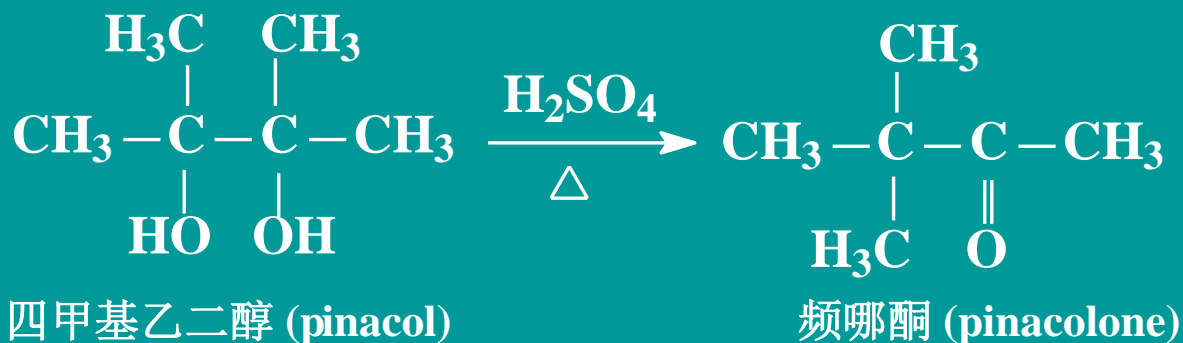
三、重要的有机反应机理

6. 醇与HX 的反应机理（重排机理）



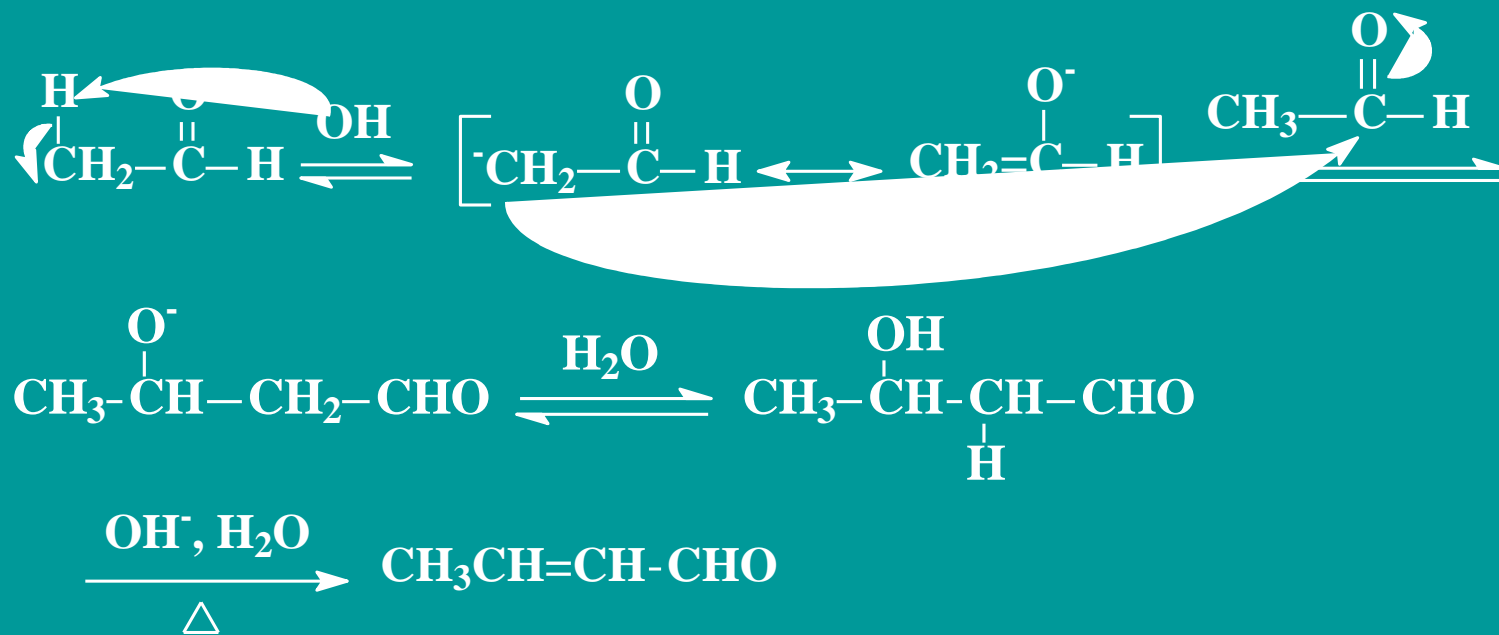
三、重要的有机反应机理

7 邻二醇的重排反应——频哪醇(pinacol)重排

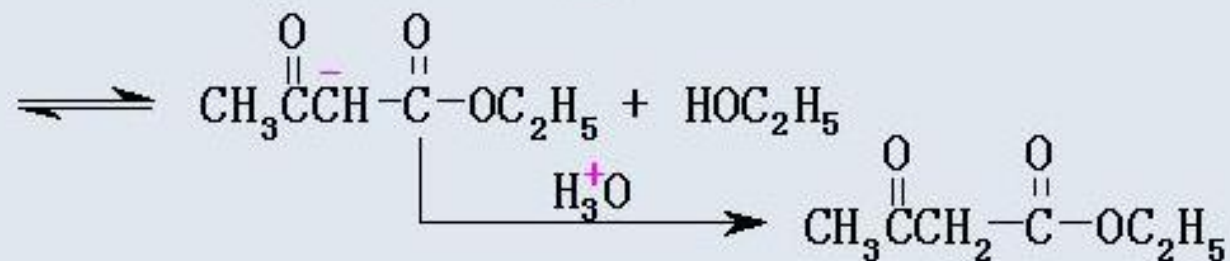
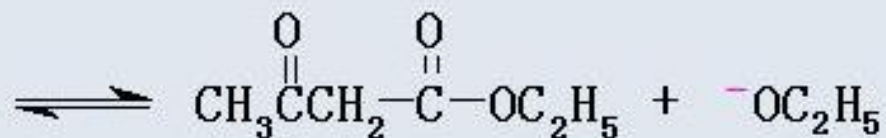
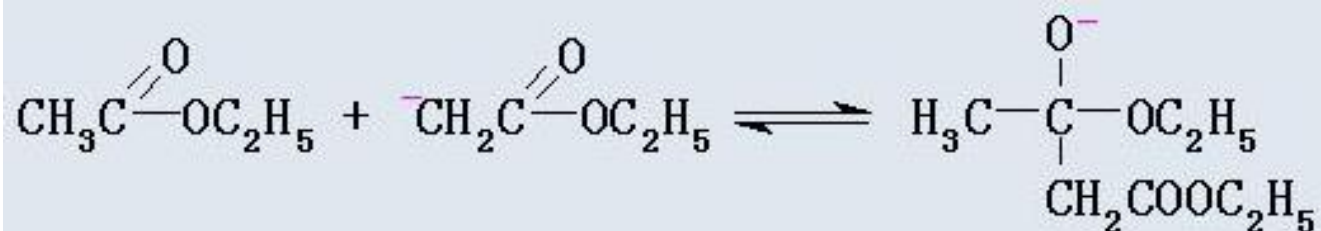
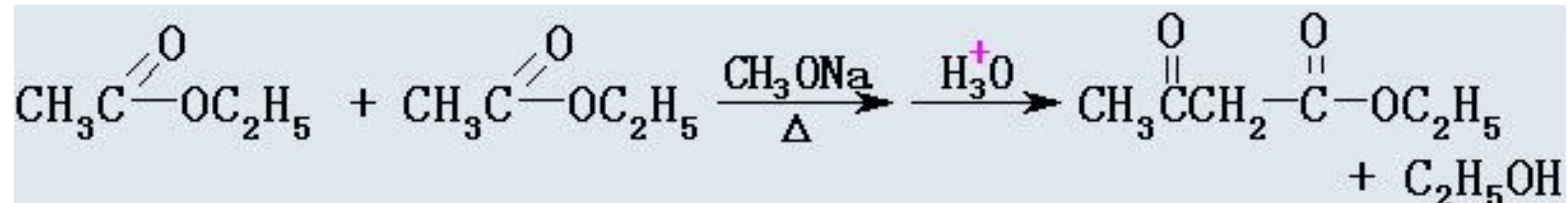


三、重要的有机反应机理

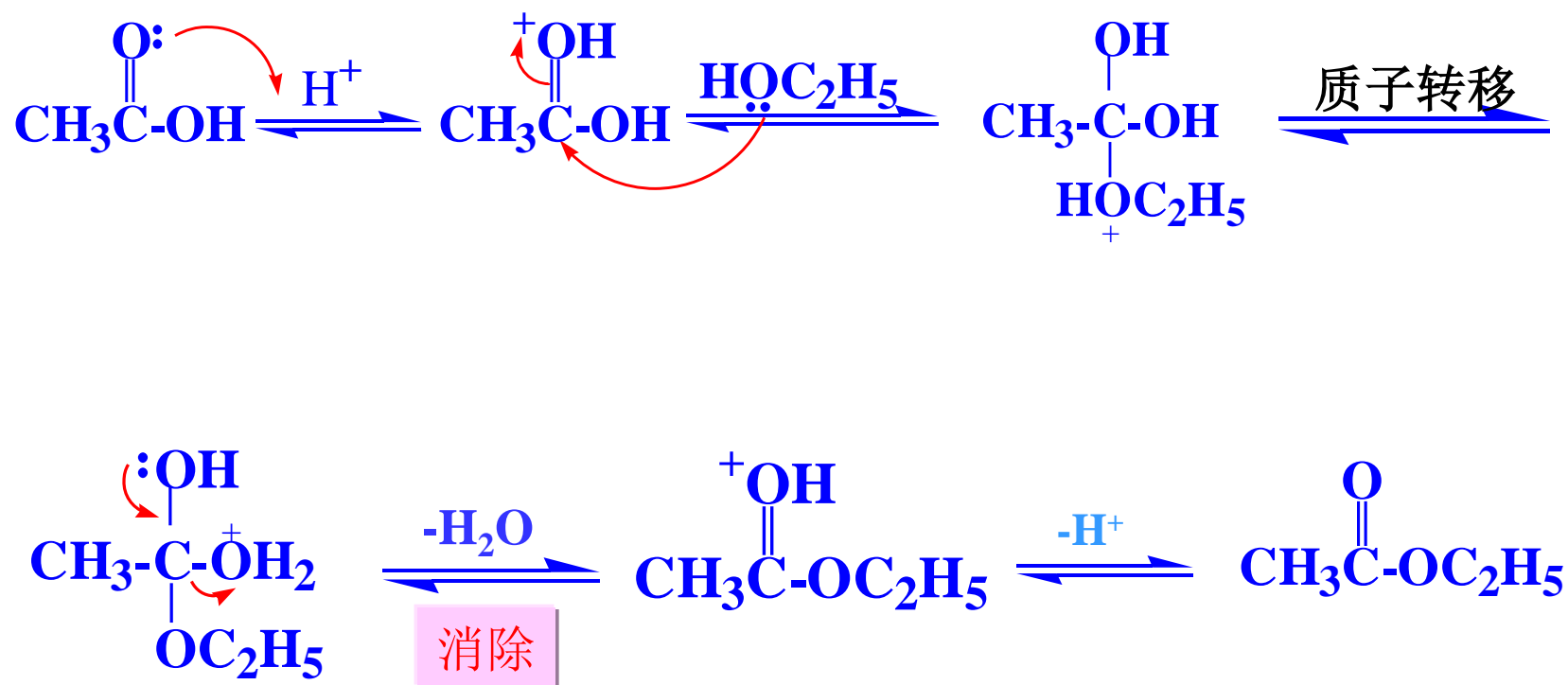
8、羟醛缩合反应历程



9、酯缩合反应历程



10、酯化反应历程

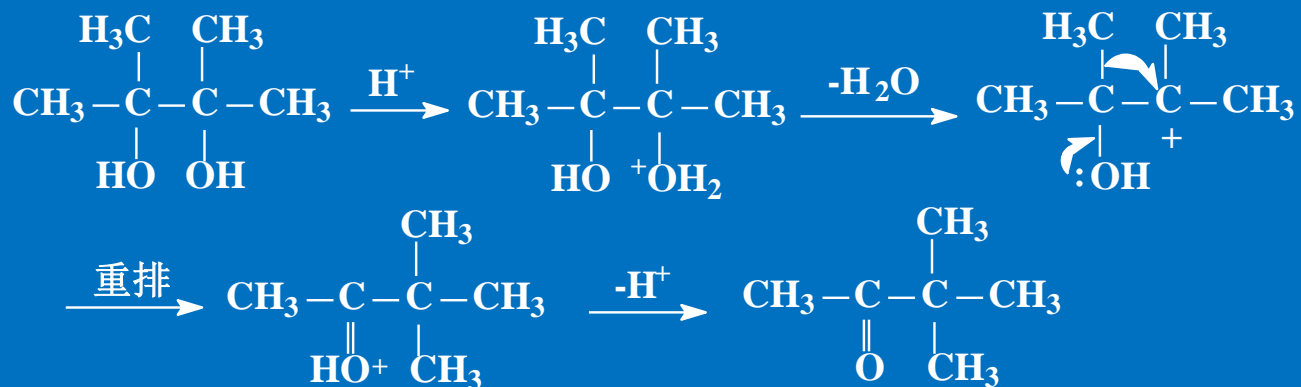
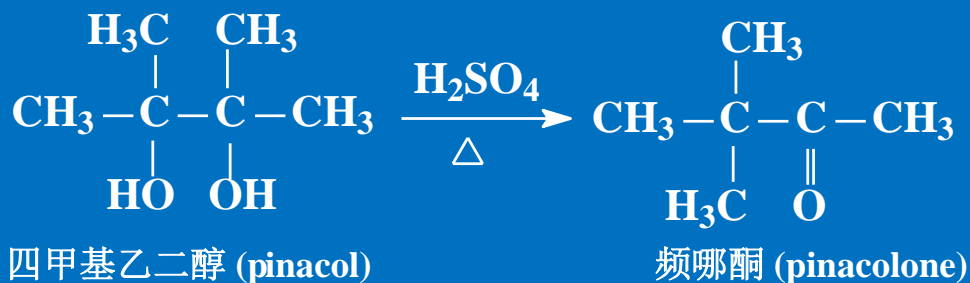


四、期中考试以后一些重要的有机反应

1. 醇

(2) 频哪醇重排

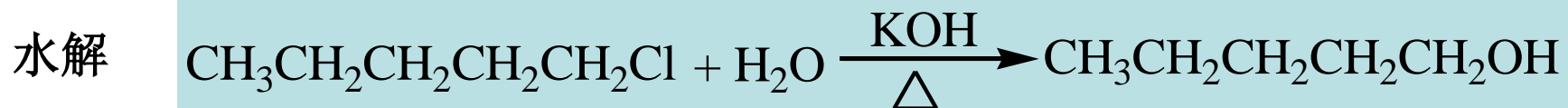
完成反应、机理



四、期中考试以后一些重要的有机反应

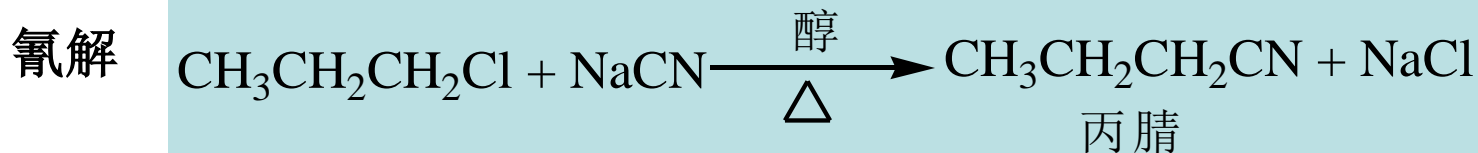
1. 卤代烃

亲核取代反应



注意：三级卤代烃与强碱反应发生消除反应

醇解——Williamson合成法——合成



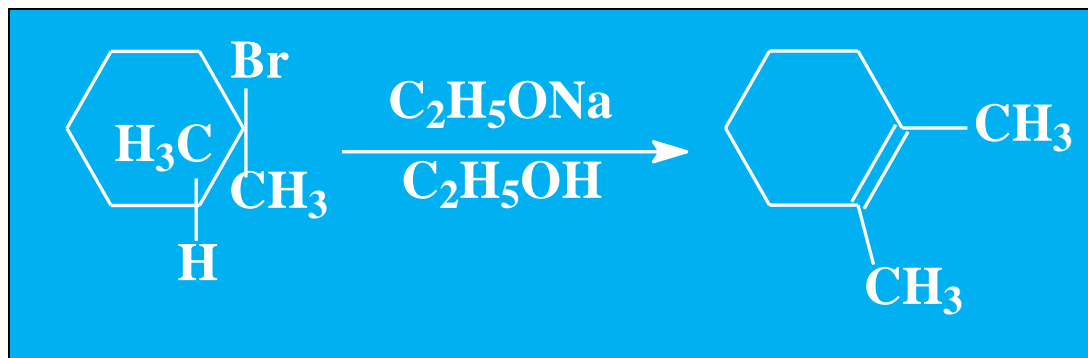
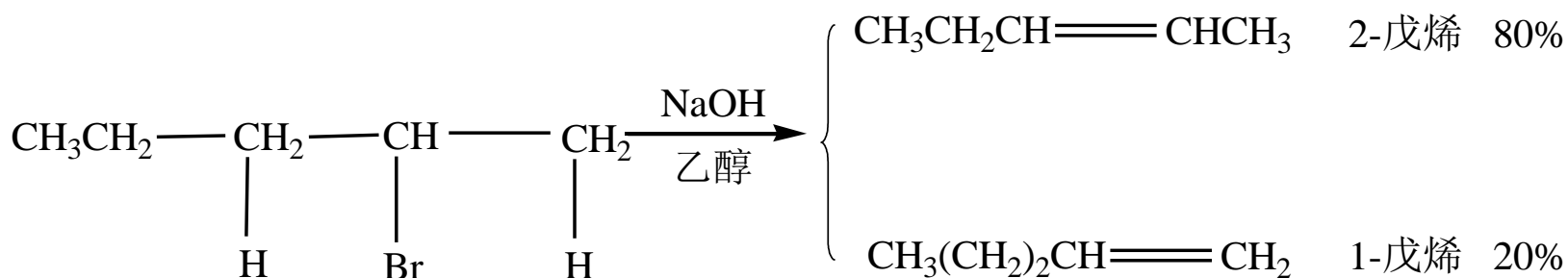
与硝酸银醇溶液的反应——鉴别卤代烃，S_N1历程

与NaI的丙酮溶液反应——S_N2历程

四、期中考试以后一些重要的有机反应

1. 卤代烃

消除反应



卤代环烷烃消除遵循扎伊采夫规则外，在立体化学上则符合反式消除，被消除的卤素和氢应处于反位

四、期中考试以后一些重要的有机反应

1. 醇

(1) 生成卤代烃 \longrightarrow 鉴别不同结构的醇

Lucas试剂：浓HCl — 无水ZnCl₂

$\text{ROH} + \text{HCl} \xrightarrow{\text{ZnCl}_2} \text{RCl} + \text{H}_2\text{O}$	
3° 醇、烯丙醇、苄醇	室温下反应液立即混浊、分层；
2° 醇	2 ~ 5 min. 反应液混浊、分层；
1° 醇	加热，反应液混浊、分层；

四、其中考试以后一些重要的有机反应

1. 醇

(3) 邻二醇氧化

鉴别邻二醇



四、期中考试以后一些重要的有机反应

2. 酚

(1) 酸性



溶于氢氧化钠，通二氧化碳生成沉淀
鉴别酚

(2) FeCl_3 显色反应



鉴别烯醇式结构

亲核试剂优先进攻空间位阻小的烷基，对于甲基醚的反应优先得到碘甲烷。

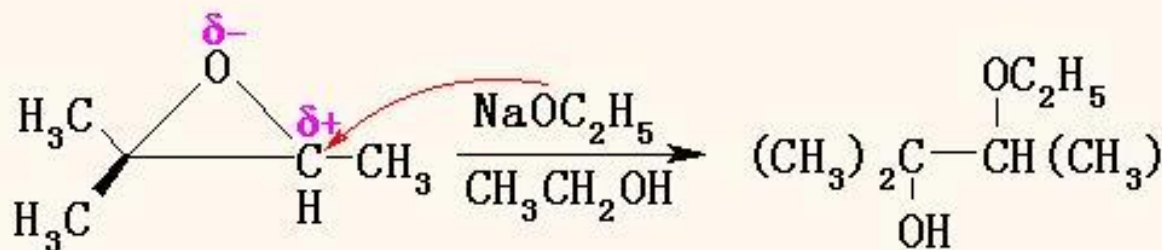
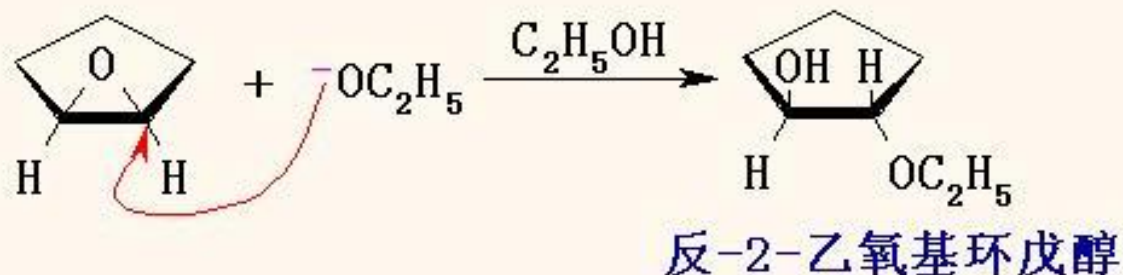
四、期中考试以后一些重要的有机反应

3. 醚

(2) 环醚的性质

完成反应（酸催化和碱催化）

1. 碱催化（有 S_N2 的特点）



从 $C-O$ 键O的背面进攻位阻小的 $C^{\delta+}$

四、期中考试以后一些重要的有机反应

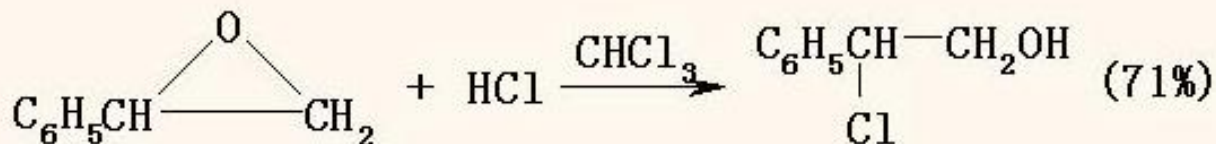
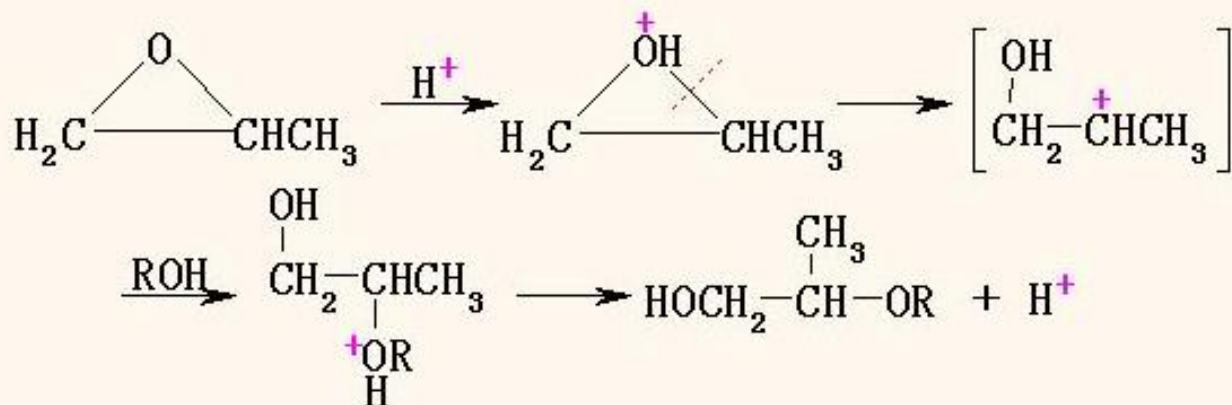
3. 醚

(2) 环醚的性质

完成反应（酸催化和碱催化）

2. 酸催化（类似 S_N1 反应）

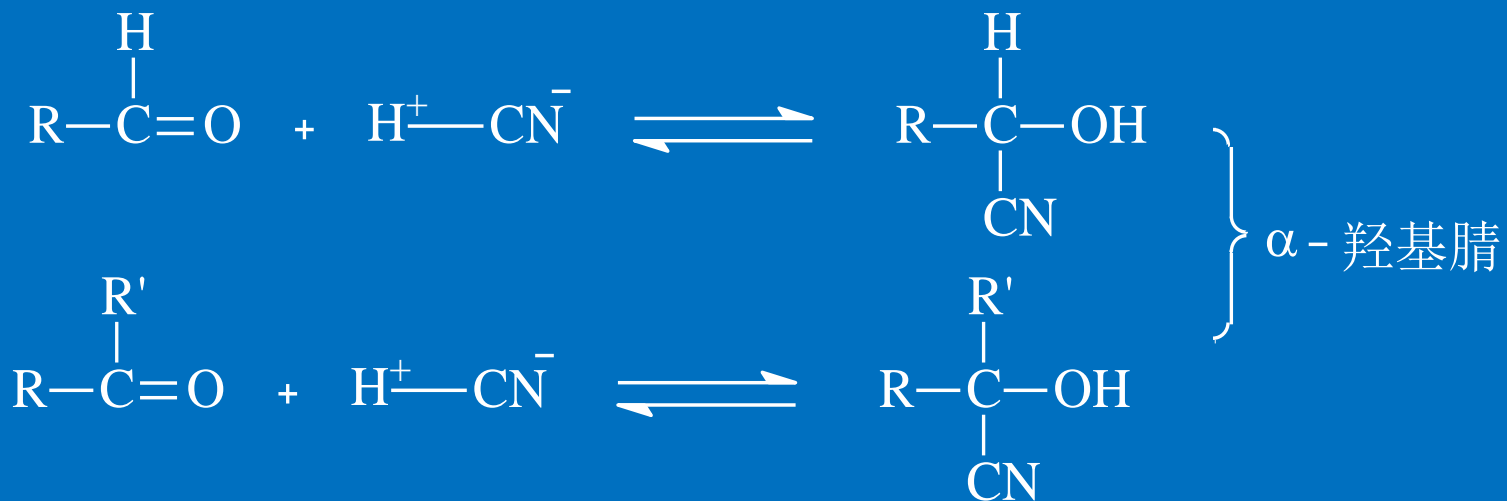
氧先质子化成𬞟盐, C—O键断裂, 形成较稳定的 C^+ 中间体



四、期中考试以后一些重要的有机反应

4. 醛酮

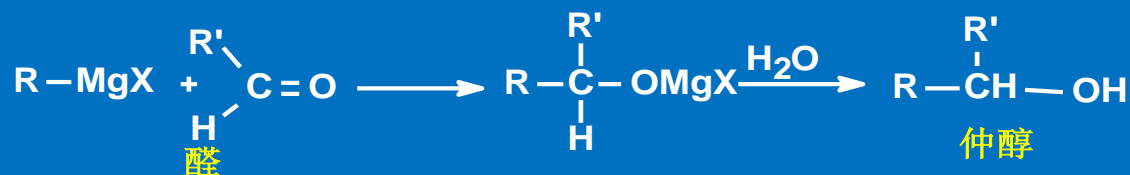
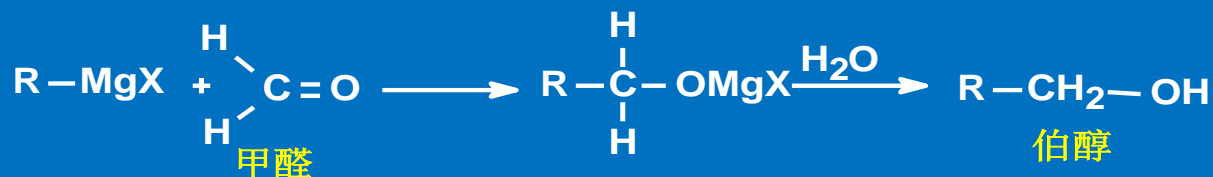
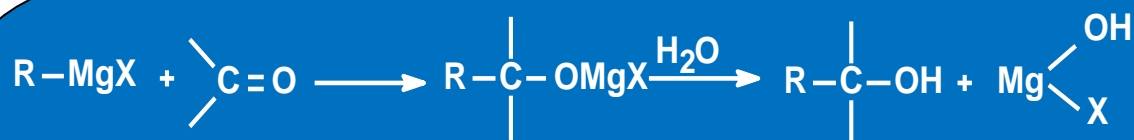
1) 与HCN的加成——醛、甲基酮、八个碳以下的环酮——完成反应、合成多一个碳的有机羧酸



四、期中考试以后一些重要的有机反应

4. 醛酮

2) 与格氏试剂的加成——合成各种结构的醇——合成



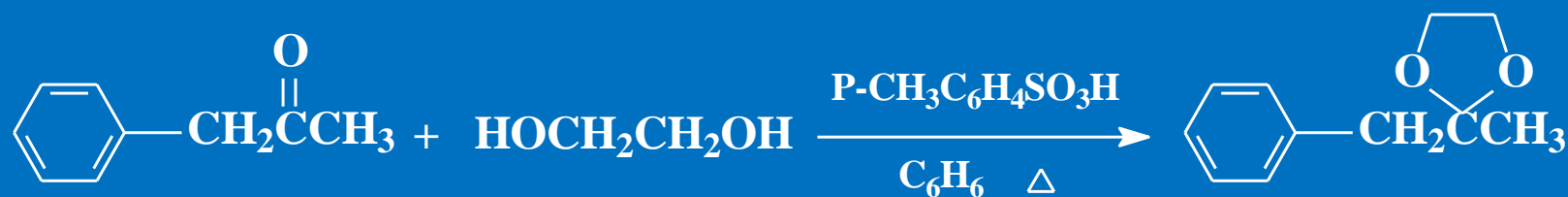
酮

叔醇

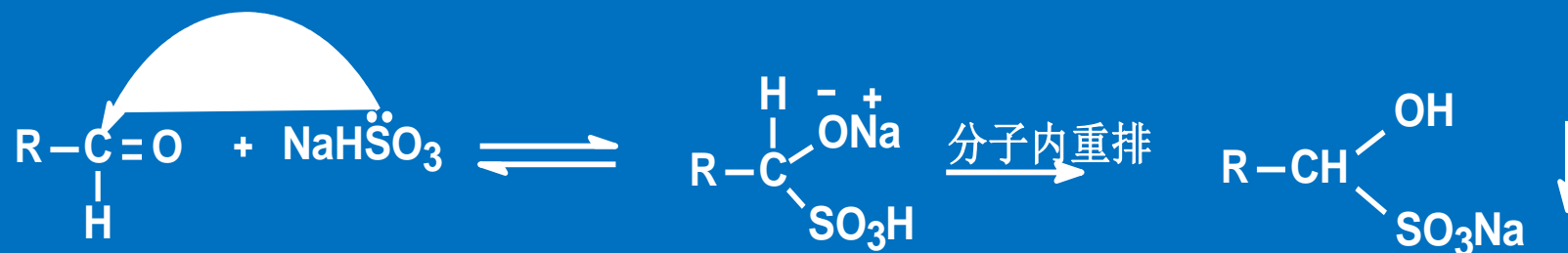
四、期中考试以后一些重要的有机反应

4. 醛酮

3) 与醇的加成—保护羰基—合成、完成反应



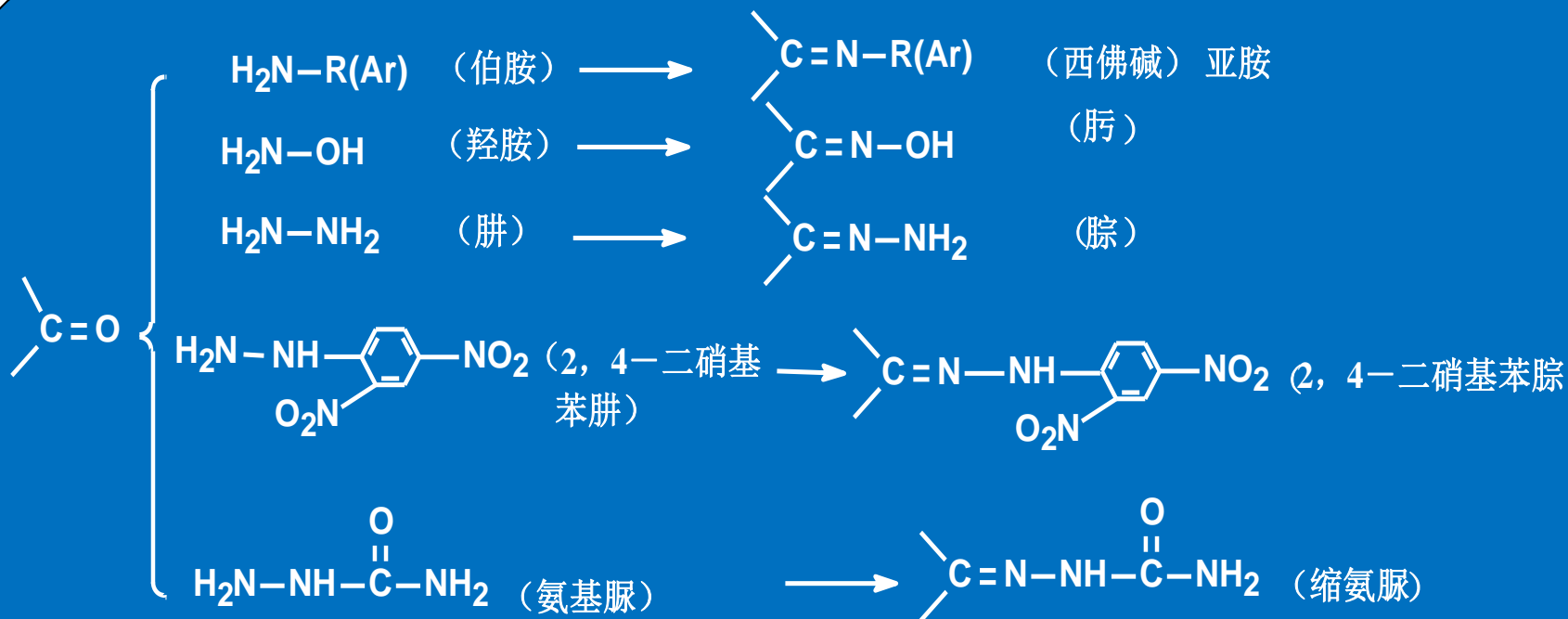
4) 与亚硫酸氢钠的加成---鉴别醛、酮



四、期中考试以后一些重要的有机反应

4. 醛酮

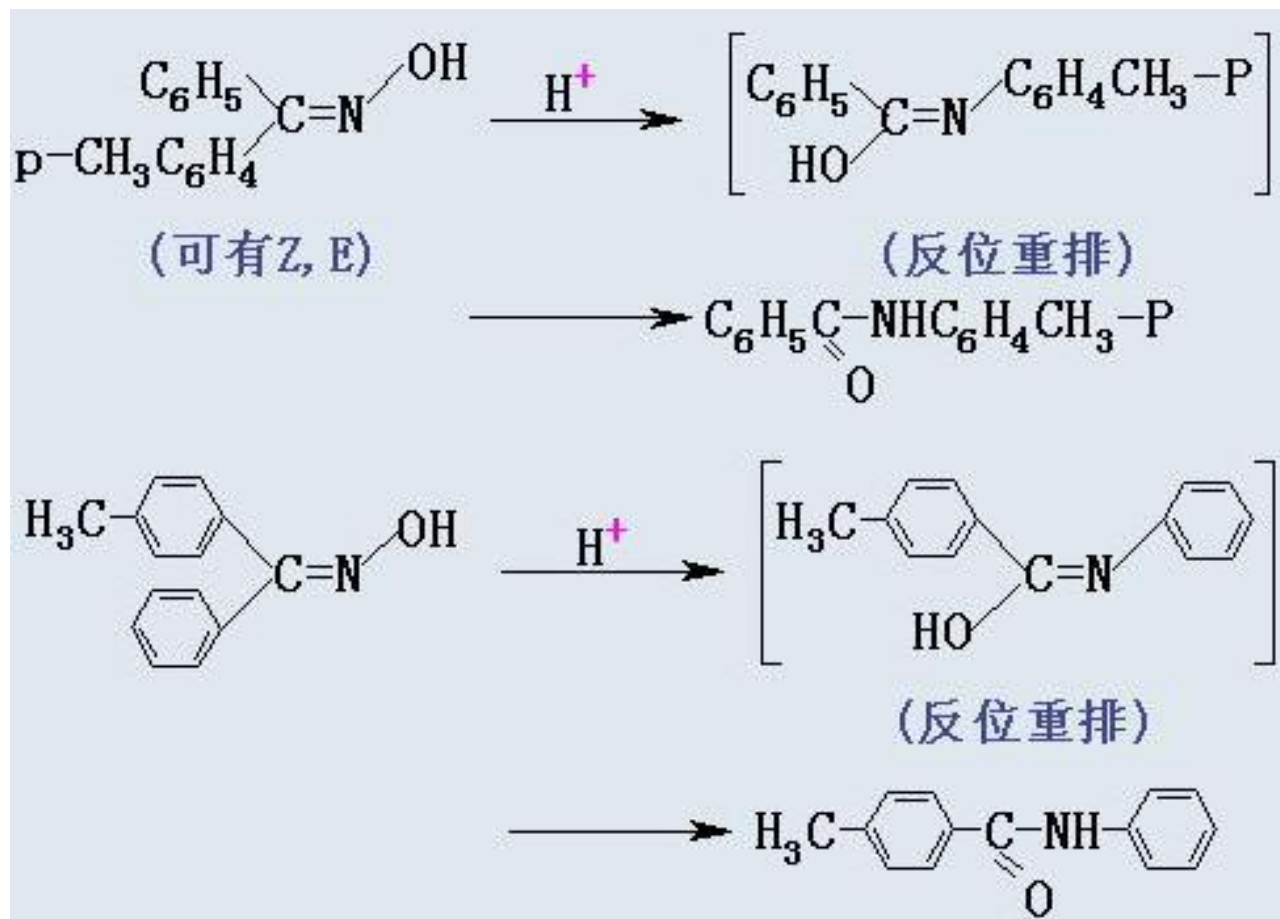
5) 与氨及其衍生物的亲核加成反应—完成反应、命名



四、期中考试以后一些重要的有机反应

贝克曼重排:

酸催化: 离去基团与迁移基团处于反位且反应同步



四、期中考试以后一些重要的有机反应

4. 醛酮

6) 醛的氧化反应—鉴别脂肪醛和芳醛

土伦 (Tollens) 试剂: AgNO_3 的氨溶液

银镜反应: 可氧化脂肪醛, 芳香醛



费林 (Fehling) 试剂: 硫酸铜与酒石酸钾钠的碱性混合液

铜镜反应: 只能氧化脂肪醛, 不能氧化芳香醛



四、期中考试以后一些重要的有机反应

4. 醛酮

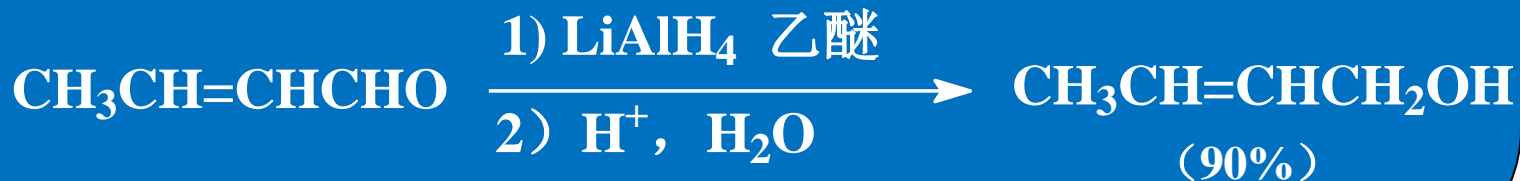
7) 醛酮的还原

■ 用金属氢化物还原：选择性还原—完成反应、合成

$[\text{NaBH}_4]$ 氢负离子对羰基化合物的亲核加成。选择性较强。



$[\text{LiAlH}_4]$ 氢负离子作亲核试剂对羰基的加成。还原性强。



四、期中考试以后一些重要的有机反应

4. 醛酮

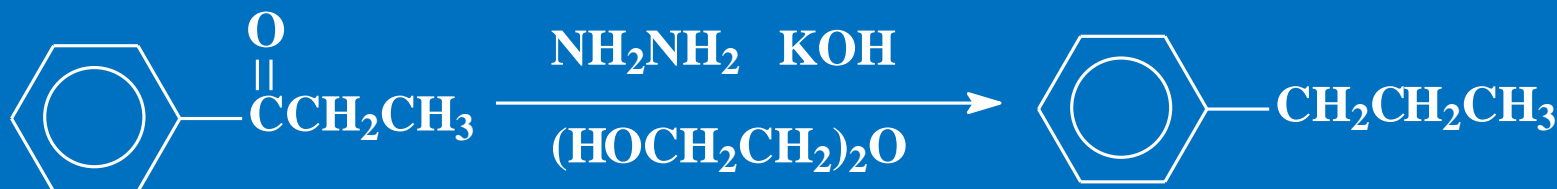
7) 醛酮的还原

■ 羰基的彻底还原—完成反应、合成

A 克莱门森还原法



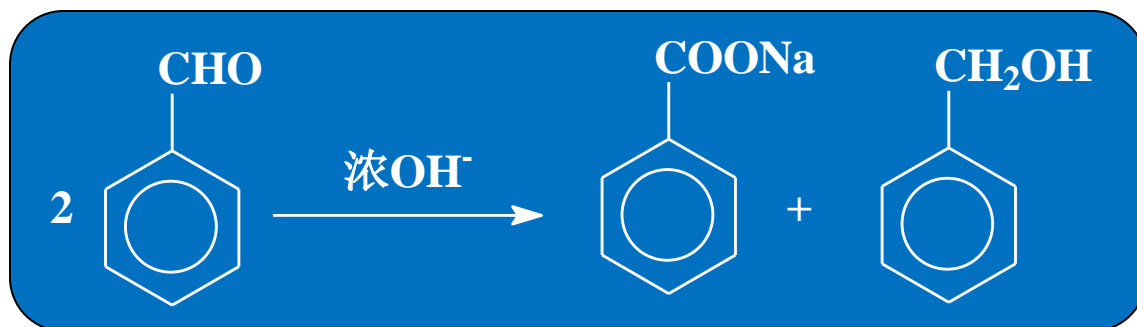
B 沃尔夫—吉斯尼尔—黄鸣龙法



四、期中考试以后一些重要的有机反应

4. 醛酮

8) Cannizzaro反应（歧化反应）：无 α -H的醛，在浓碱作用下发生的自身氧化还原反应—完成反应、合成



9) 烃基上的反应—完成反应、鉴别甲基酮等

A 卤化（酸催化）和卤仿反应（碱催化）

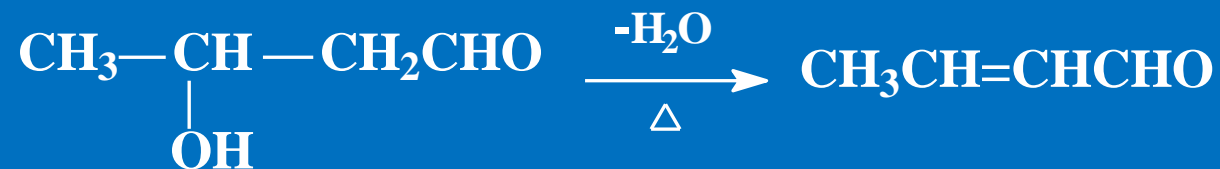
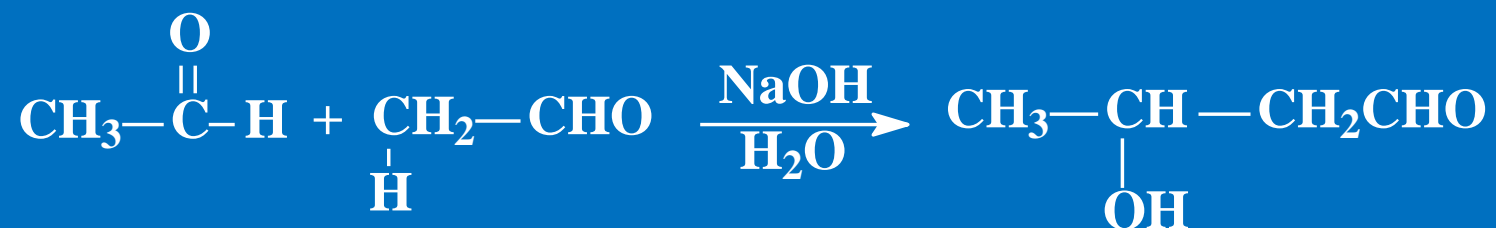


四、期中考试以后一些重要的有机反应

4. 醛酮

9) 烃基上的反应

B 羟醛缩合反应—合成、完成反应、机理



四、期中考试以后一些重要的有机反应

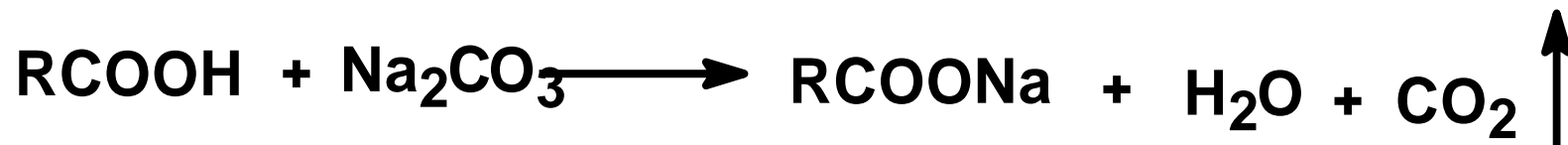
5. 羧酸及其衍生物

(1) 羧酸

1) 酸性—鉴别羧酸



碱金属盐溶于水，遇酸还原为原来的羧酸

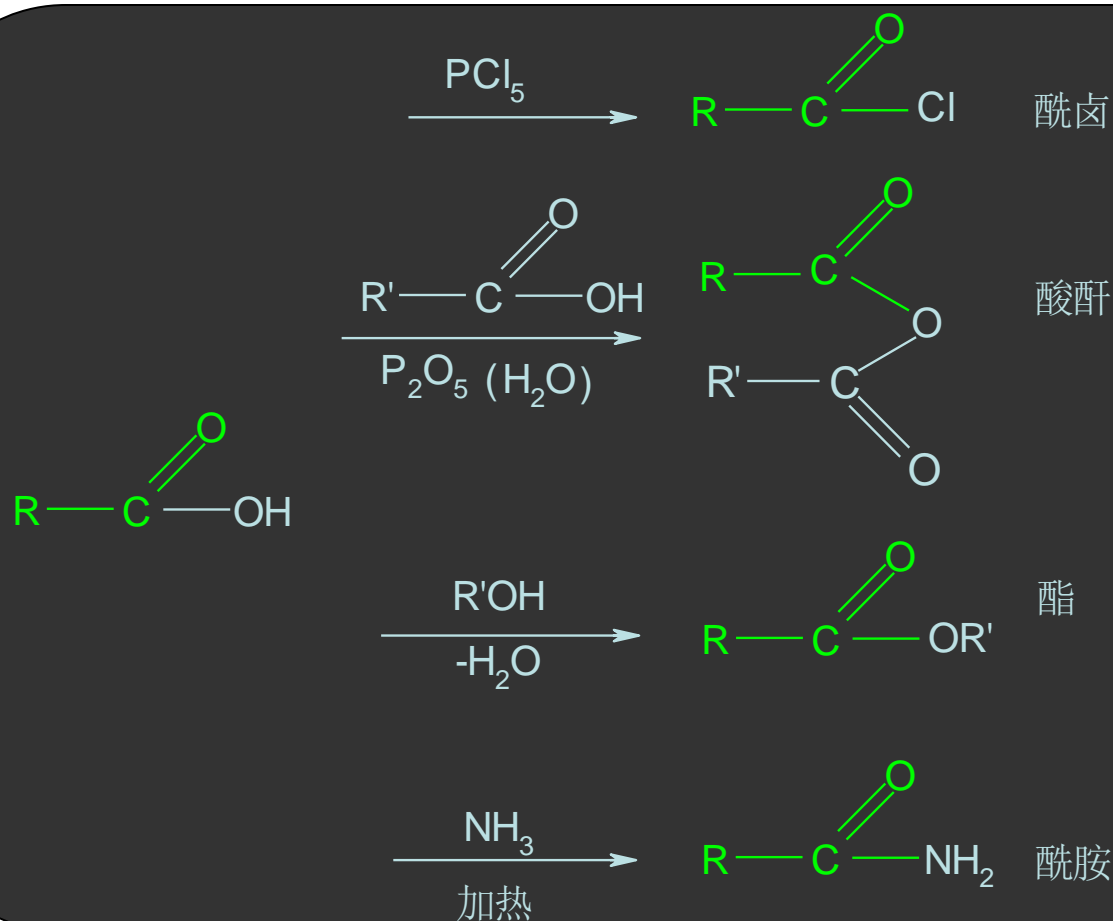


四、期中考试以后一些重要的有机反应

5. 羧酸及其衍生物

(1) 羧酸

2) 羧酸衍生物的生成—完成反应



四、期中考试以后一些重要的有机反应

5. 羧酸及其衍生物

(1) 羧酸

3) 还原—完成反应



4) 一元羧酸的脱羧—完成反应



当A为吸电子基团，如：A=COOH，CN，C=O，NO₂，-CH=CHR，CX₃，C₆H₅等时，失羧反应极易进行。

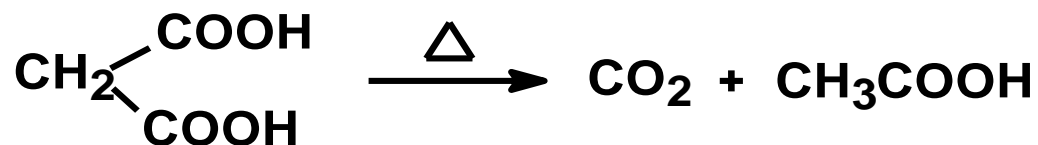
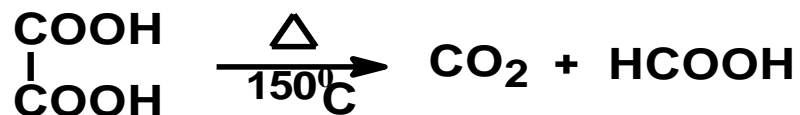
四、期中考试以后一些重要的有机反应

5. 羧酸及其衍生物

(1) 羧酸

5) 二元羧酸受热后的变化—完成反应

乙二酸和丙二酸加热脱羧



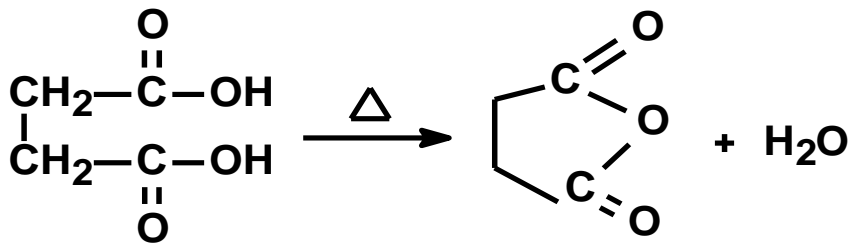
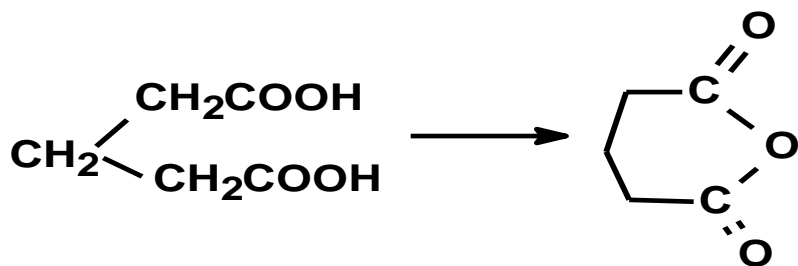
四、期中考试以后一些重要的有机反应

5. 羧酸及其衍生物

(1) 羧酸

5) 二元羧酸受热后的变化—完成反应

丁二酸和戊二酸加热至熔点以上，分子内失水形成环状酸酐



丁二酸酐（琥珀酸酐）

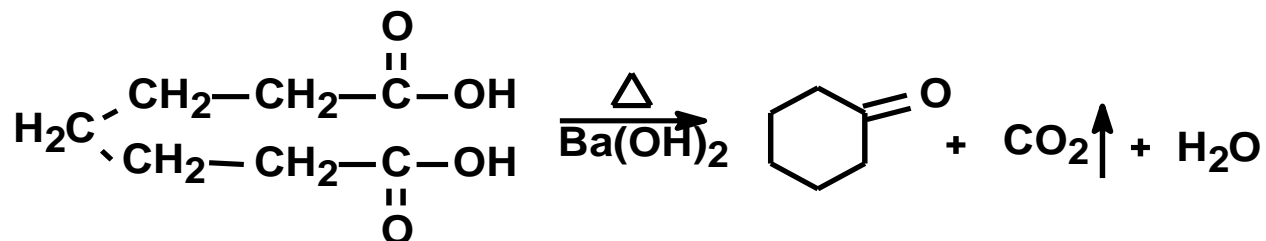
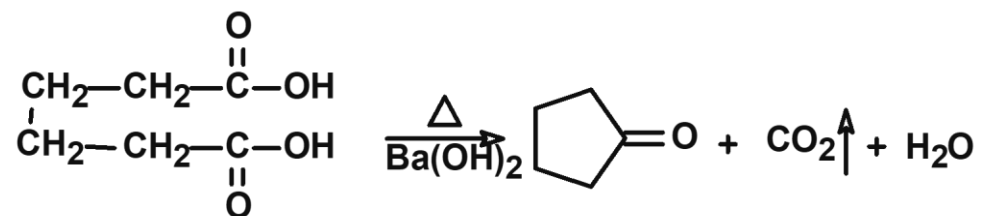
四、期中考试以后一些重要的有机反应

5. 羧酸及其衍生物

(1) 羧酸

5) 二元羧酸受热后的变化—完成反应

己二酸、庚二酸在 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 存在下加热,分子内同时失水,失羧生成环酮

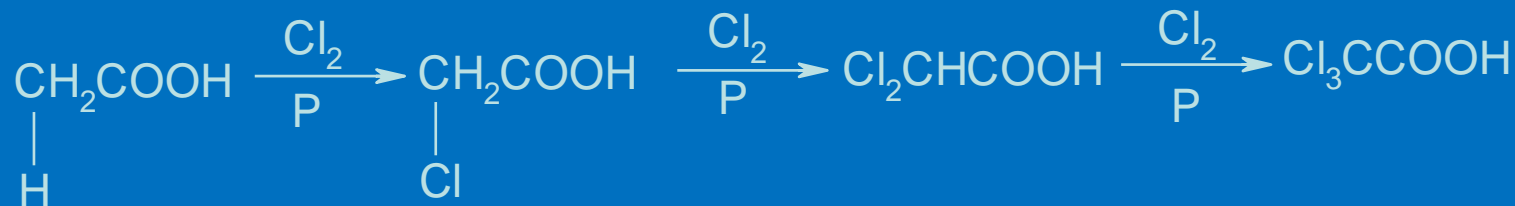


四、期中考试以后一些重要的有机反应

5. 羧酸及其衍生物

(1) 羧酸

6) α -H卤化反应—完成反应、合成

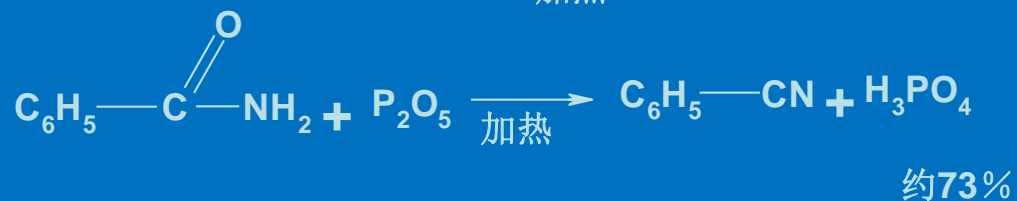
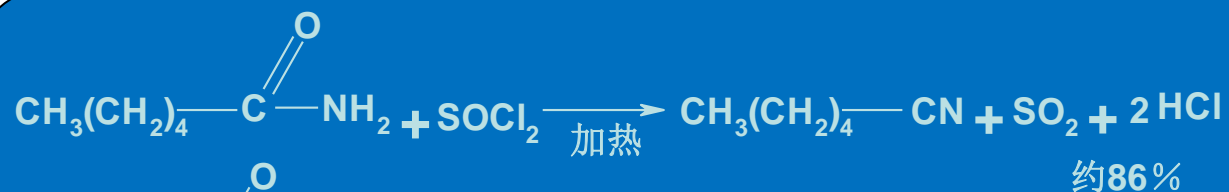


四、期中考试以后一些重要的有机反应

5. 羧酸及其衍生物

(2) 羧酸衍生物

1) 酰胺的脱水反应—完成反应



2) 酰胺的霍夫曼降级反应—完成反应

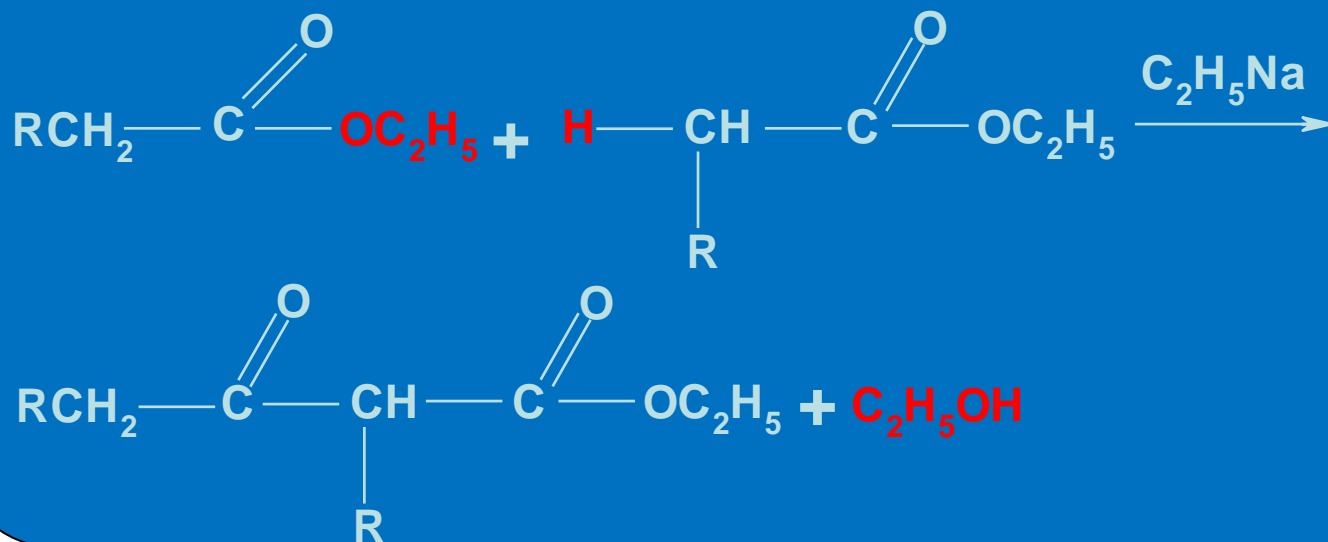


四、期中考试以后一些重要的有机反应

5. 羧酸及其衍生物

(2) 羧酸衍生物

3) 克莱森酯缩合反应—完成反应、合成、机理



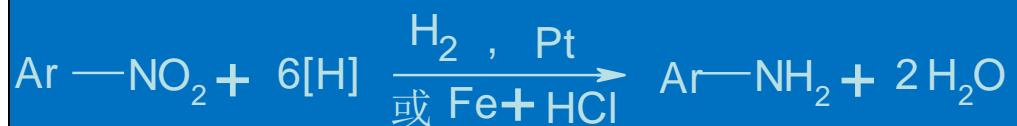
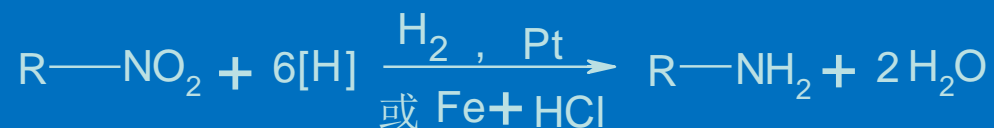
四、期中考试以后一些重要的有机反应

6. 含氮有机化合物

(1) 硝基化合物

硝基化合物的还原

A 酸性还原成胺—完成反应

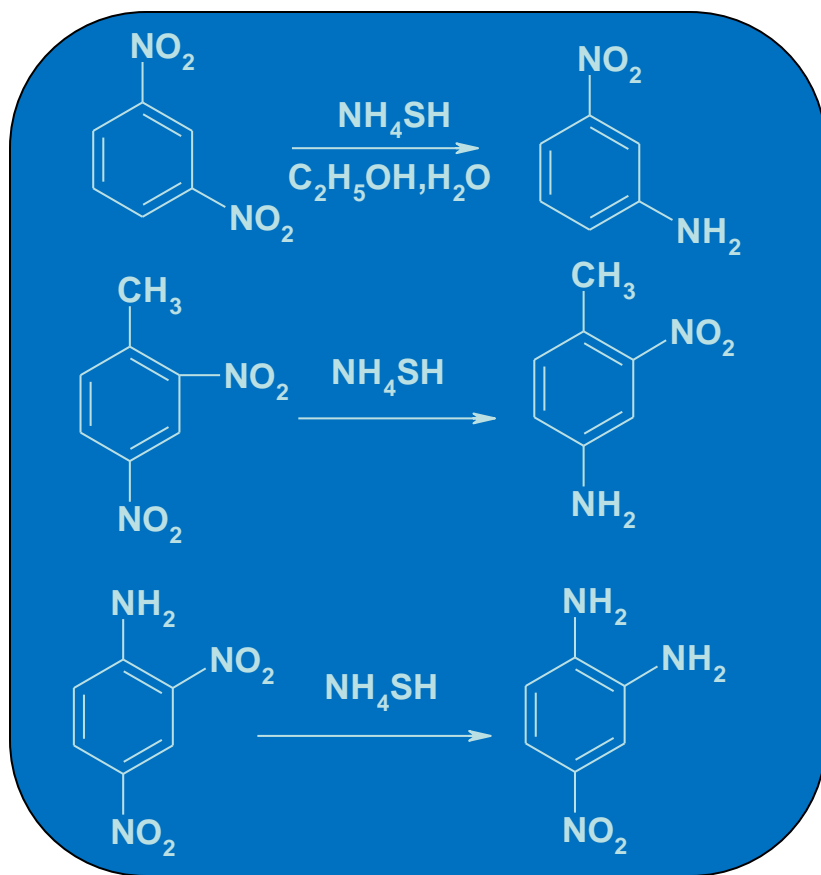


四、期中考试以后一些重要的有机反应

6. 含氮有机化合物

(1) 硝基化合物

B 选择性还原—完成反应、合成

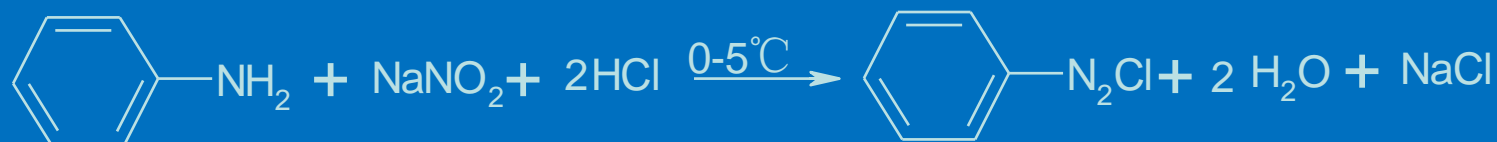


四、期中考试以后一些重要的有机反应

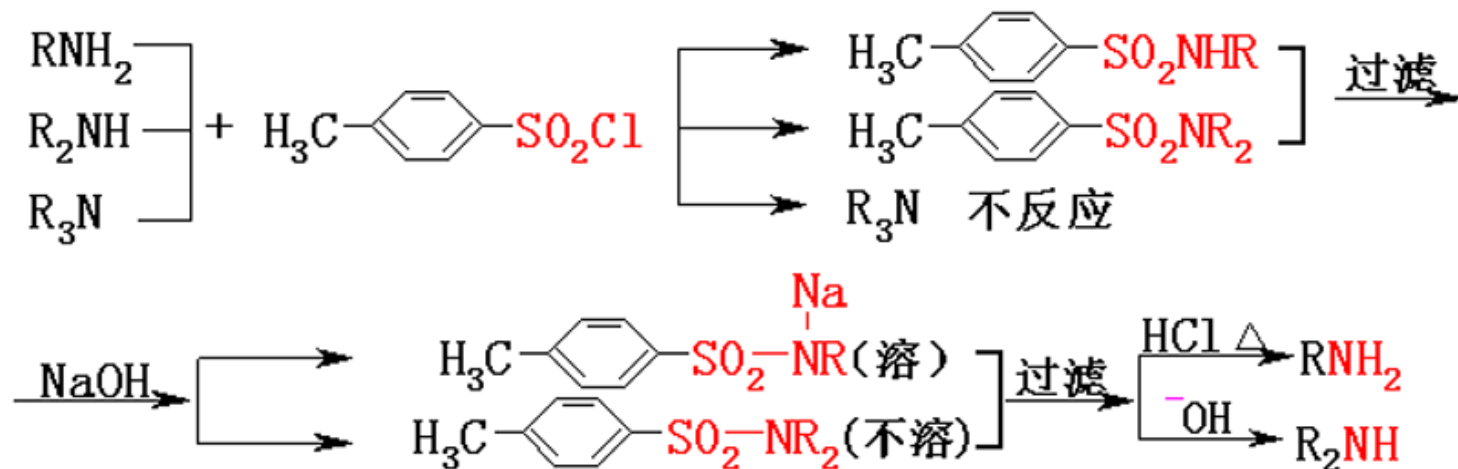
6. 含氮有机化合物

(2) 胺

1) 芳胺的重氮化反应—完成反应、合成



2) 胺的磺酰化反应—完成反应、鉴别

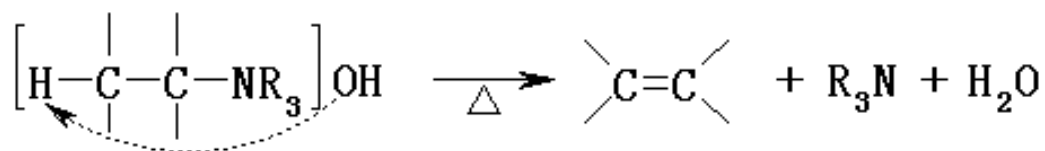


四、期中考试以后一些重要的有机反应

6. 含氮有机化合物

(3) 季胺碱—完成反应、推断结构

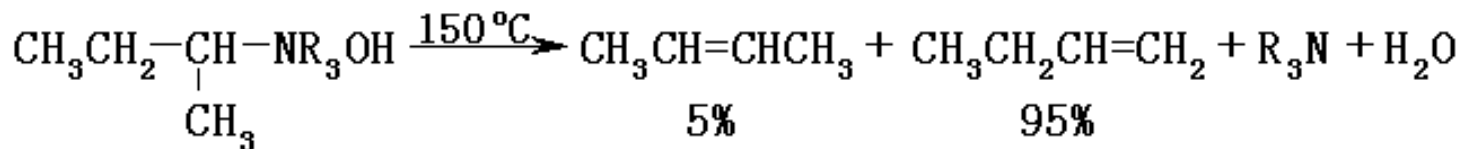
季胺碱的热消除反应



机理：一般认为是E2反应，过渡态为：

$$\begin{array}{c} \text{NR}_3 \\ | \\ \text{RCH} \cdots \text{CH}_2 \\ | \\ \text{HO} \cdots \text{H} \end{array}$$

平面反式消去，碱可以是分子内的-OH，也可以是外加的。显然，碱优先进攻空间位阻小的β-H。



四、期中考试以后一些重要的有机反应

6. 含氮有机化合物

(4) 重氮和偶氮化合物—完成反应、合成

重氮盐的反应及在合成上的应用

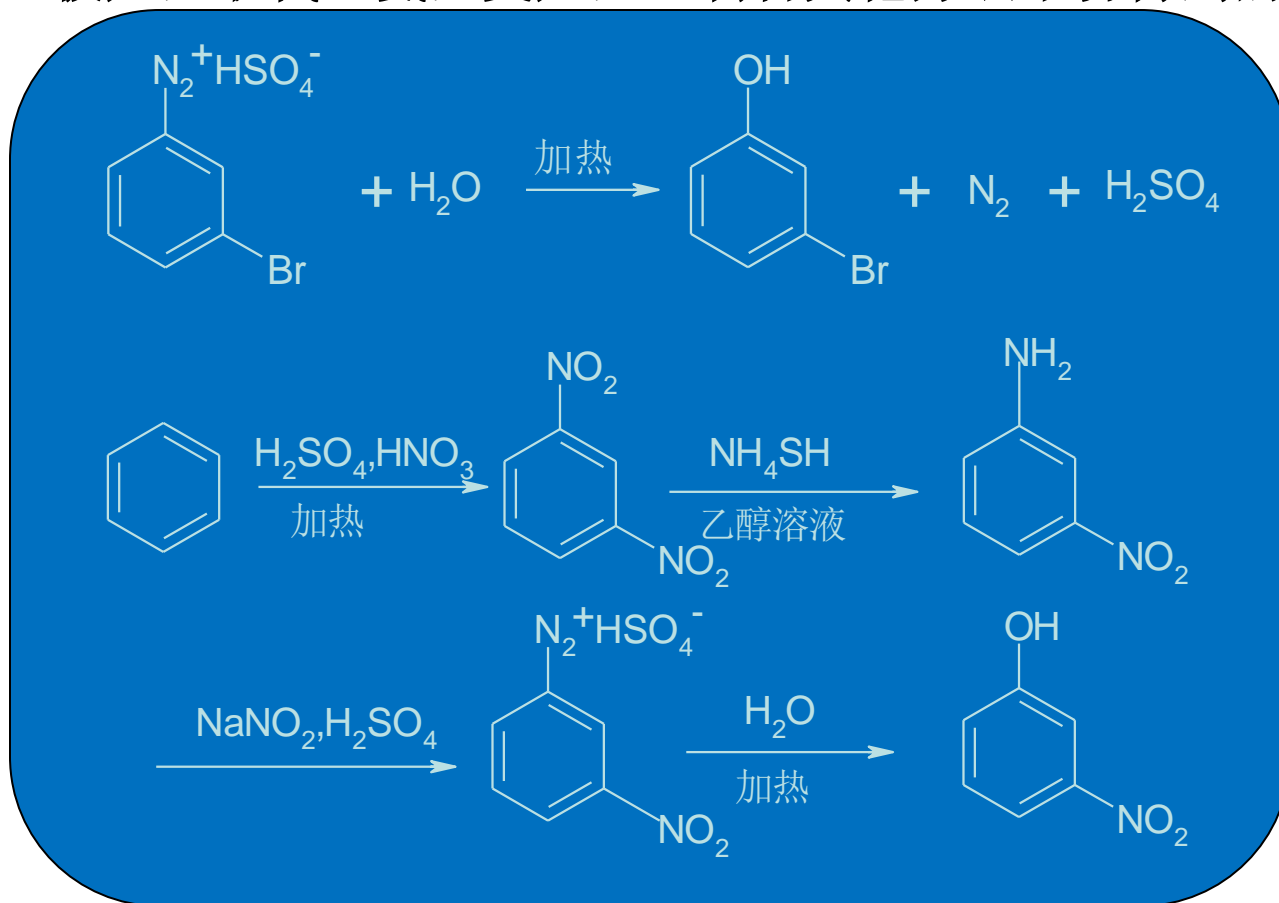
失去氮的反应：

- 1 被羟基取代
- 2 被卤素取代
- 3 被氰基取代
- 4 被氢原子取代

四、期中考试以后一些重要的有机反应

6. 含氮有机化合物

1. 被羟基取代—氨基变羟基，制备其他方法不易得到的酚类

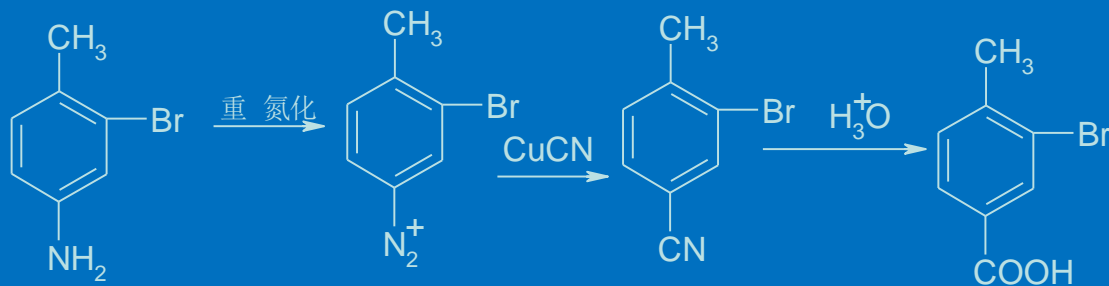
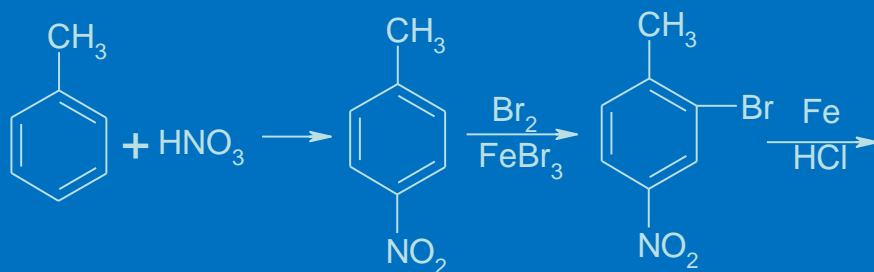


桑德迈耳反应 (被氯和溴取代)

四、期中考试以后一些重要的有机反应

6. 含氮有机化合物

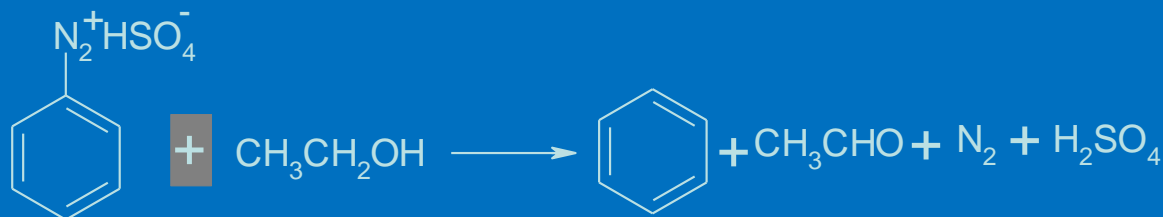
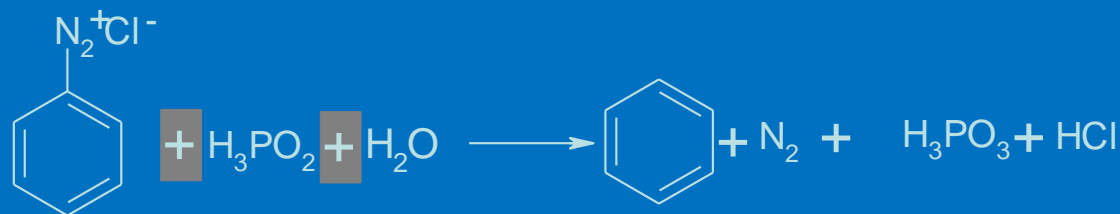
3. 被氰基取代—氨基变氰基或羧基，制备其他方法不易得到的羧酸



四、期中考试以后一些重要的有机反应

6. 含氮有机化合物

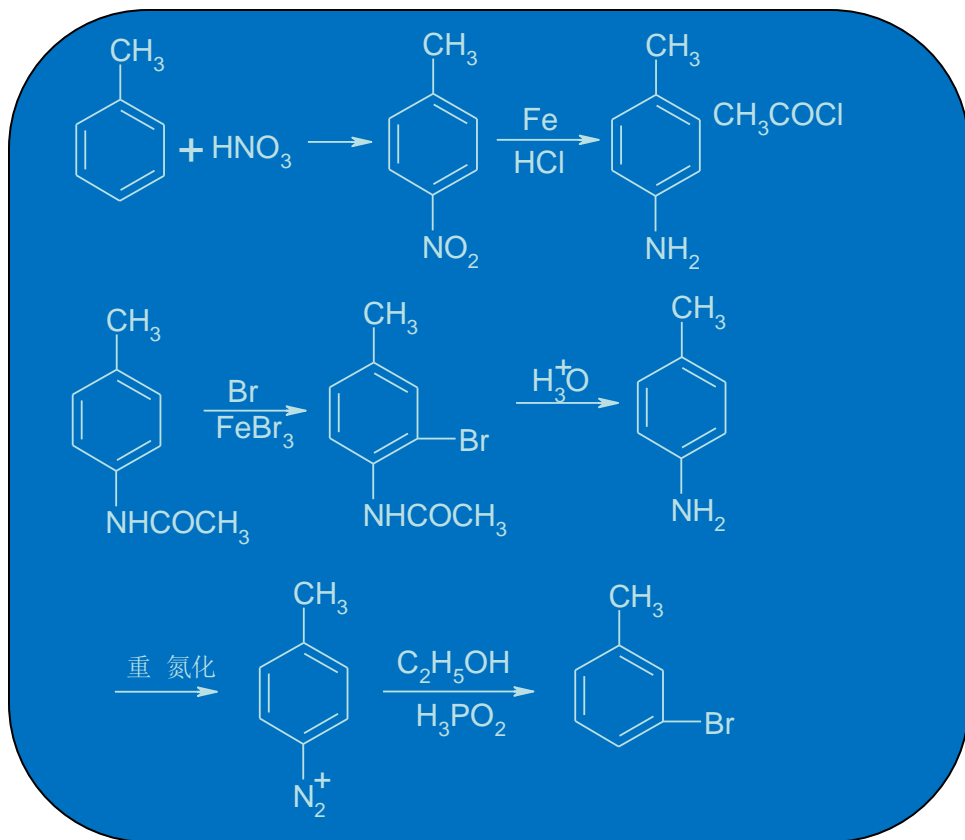
4. 被氢原子取代—氨基变氢原子，制备其他方法不易得到的有机化合物，先用氨基占位置并定位，再去除氨基



四、期中考试以后一些重要的有机反应

6. 含氮有机化合物

4. 被氢原子取代一氨基变氢原子，制备其他方法不易得到的有机化合物，先用氨基占位置并定位，再去除氨基



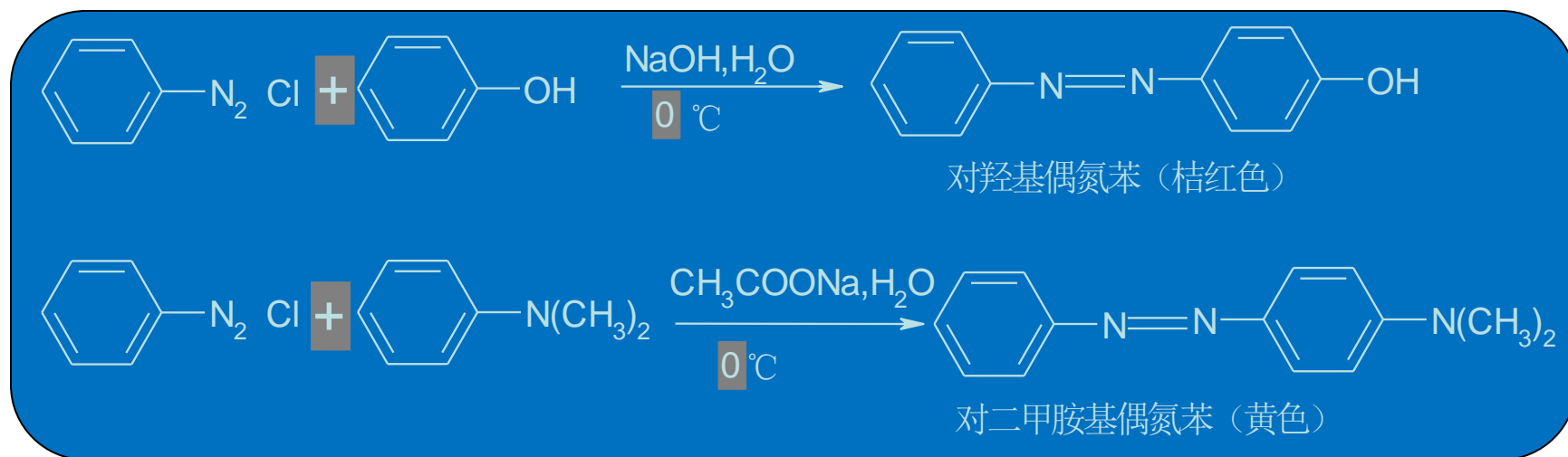
四、期中考试以后一些重要的有机反应

6. 含氮有机化合物

(4) 重氮和偶氮化合物

保留氮的反应---偶合反应

重氮盐在弱碱、中性或弱酸性溶液中与酚或芳胺等反应，生成偶氮化合物



相同点：反应在邻，对位发生。

不同点：与酚偶联 $\text{pH} = 8-10$ ，与芳胺偶联 $\text{pH} = 5-7$

五、期末考试重要题型

1. 命名

所有有机化合物

注意：给出R、S构型，顺反构型等

五、期末考试重要题型

2. 选择填空题知识点

- 1) 利用燃烧热、氢化热判断烯烃、环烷烃的稳定性
- 2) C^+ 、 C^- , $C\cdot$ 的稳定性
- 3) 熔、沸点，溶解度的比较
- 4) 试剂的亲核能力
- 5) 羧酸酸性和胺碱性强弱的判断
- 6) 二取代环己烷的稳定构象
- 7) 用休克尔规则判断芳香性
- 8) 判断旋光性
- 9) 共振式
- 10) S_N1 和 S_N2 ，亲核加成，亲电加成，亲电取代等反应速率或活性等的比较
- 11) 羧酸衍生物的反应活性

五、期末考试重要题型

3. 完成反应

4. 反应机理题

5. 鉴别题

6. 推断结构题

7. 合成题

(1) 利用Williamson合成法合成混醚

(2) 以乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯为原料制备有机化合物

(3) 利用格式试剂和醛酮为原料制备醇

(4) 利用重氮盐合成有机化合物

(5) 其中考试前的合成题也在期末考试考察范围内如D-A反应，
顺式或反式烯烃的制备等