

扎堆学社竭诚为您服务

扎堆
学社

有机化学 期末资料

欢迎关注扎堆学社微信平台

学无止境 获取更多资料

出品人：

第九章：邓宁洁

第十章：尹誉锟

第十一章 董彦君

第十二章：周一霖、史泰龙

第十四章：魏毅 徐营帅

排版：蒋沐尘、金嘉惠

出品日期：2019年6月16日





目录

第九章 卤代烃的化学性质	1
第十章 醇酚醚	7
第十一章 醛酮醌的化学性质	14
第十二章 羧酸及其衍生物	23
第十四章 有机含氮化合物	32

第九章 卤代烃的化学性质

一、亲核取代反应： $\text{Nu}^- (\text{Nu}:) + \text{R-X} \rightarrow \text{R-Nu} + \text{X}^-$

亲核试剂： Nu^- (HO^- 、 RO^- 、 NO_3^- 等负离子)， $\text{Nu}:$ (NH_3 、 H_2O 等) 为共用电子对分子。

1. 水解反应： $\text{R-X} + \text{H-OH} \rightarrow \text{ROH} + \text{HX}$

注：

- (1) 在一般情况下，卤代烷水解进行得很慢，通常是将卤代烷与碱性水溶液共热而进行反应；
- (2) 烯丙基卤代烷、伯卤代烷很容易进行水解反应，叔卤代烷在碱性溶液中水解时得到的是消除产物—烯烃，而不是取代产物。

2. 醇解反应： $\text{R-X} + \text{NaOR}' \xrightarrow{\text{R'OH}} \text{R-O-R}' + \text{NaX}$

注：

- (1) 反应中常用伯卤代烷，叔卤代烷容易消除成烯烃；
- (2) 制备苯醚常用苯酚为原料；
- (3) 此反应称为威廉逊合成法，是制备混醚的方法。

3. 氰解反应（增长碳链）： $\text{R-X} + \text{NaCN} \xrightarrow{\text{ROH}} \text{R-CN} + \text{NaX}$

注：

- (1) $\text{R-CN} + \text{H}^+ \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{R-COOH}$ 。
- (2) $\text{R-CN} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{R-CH}_2\text{NH}_2$ 。

4. 氨解反应： $\text{R-X} + \text{NH}_3 (\text{过量}) \rightarrow \text{RNH}_2 + \text{HX}$

注：

- (1) 此反应用于制备伯胺；
- (2) 氨溶液要过量，以减少生成的胺进一步与卤代烷反应。

5. 与硝酸银醇溶液的反应： $\text{R-X} + \text{AgNO}_3 \xrightarrow{\text{醇}} \text{RONO}_2 + \text{AgX}$

注：

- (1) 卤代烷与硝酸银的反应顺序： $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$ 、叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷。
- (2) 此反应用来鉴别卤代烷：
 - ① 烯丙型卤代烷和叔卤代烷：产生沉淀最快，室温下就产生 AgX 沉淀；
 - ② 伯卤代烷：最慢，加热下产生 AgX 沉淀；
 - ③ 乙烯型卤代烷：加热下也不产生沉淀。

6. 与碘化钠的丙酮溶液反应： $\text{R-X} + \text{NaI} \xrightarrow{\text{丙酮}} \text{R-I} + \text{NaX} \downarrow (\text{X}=\text{Cl}, \text{Br})$

注：

- (1) NaI 溶于丙酮，而 NaX 不溶于丙酮，所以此反应用于实验室制备碘代烷，检验氯代烷和溴代

烷；

(2) 不同结构的卤代烷的活性顺序：伯卤代烷>仲卤代烷>叔卤代烷。

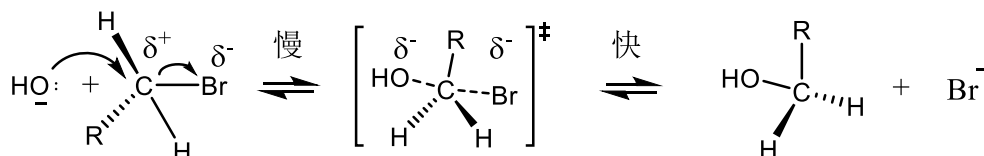
7. 与炔钠反应（增长碳链）： $R^1X + R^2C \equiv C^-Na^+ \rightarrow R^2C \equiv C-R^1 + NaX$ 。

二、亲核取代反应机理

1. 双分子亲核取代反应（S_N2）机理

(1) 双分子亲核取代反应机理就是有**两种分子**参与了决定反应速率步骤的亲核取代反应，**一步完成**为 S_N2。

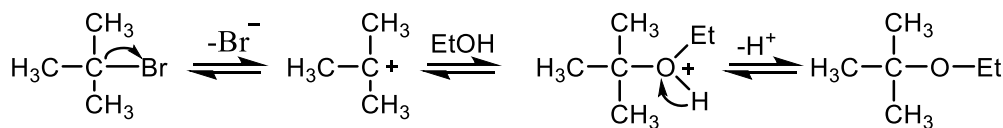
(2) 反应机理：



(3) 反应特点：

- ① HO-C 键的形成和 C-X 键的断裂同时进行；
- ② 亲核试剂 OH⁻ 从卤原子的背面进攻；
- ③ 发生构型转化-瓦尔登反转。

2. 单分子亲核取代反应（S_N1）机理：



(1) 反应特点：

- ① 两步反应，产生一个碳正离子中间体；
- ② 碳正离子易发生重排，有重排产物生成；
- ③ 产物发生外消旋化，产物有构型保持和反转两种。

三、影响亲核取代反应机理的因素

1. 烷基结构的影响

(1) S_N1：

① 电子效应起主导效应，**碳正离子越稳定，越容易进行**。所以，卤烷活性：苄基、丙烯型>叔卤烷

碳>仲卤烷>伯卤烷>甲基；

② 空间效应：碳上所连烷基越多，体积越大，分子张力越大，速率越大。

(2) S_N2：

① 空间效应起主导效应，**空间位阻越大，反应速率越小**。所以，卤烷活性：苄基、丙烯型>甲基>伯卤烷>仲卤烷>叔卤烷；

② 电子效应：碳上带σ⁺越多，速率越大。

(3) 苄基、丙烯型卤化物进行 S_N1、S_N2 反应，活性都较高。乙烯型的卤代烃，无论 S_N2 还是 S_N1，**都很困难**。

2. 亲核试剂的影响：

(1) S_N1：影响不大；

(2) S_N2：亲核试剂的浓度越大及亲核性越大越利于 S_N2 反应。

注：试剂的亲核性强弱的比较：

①带负电荷的亲核试剂比其共轭酸的亲性强.如： $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{RO}^- > \text{ROH}$.

②亲核试剂的供电原子相同时，他们的亲核性与他们的碱性的强度一致.

如： $\text{RO}^- > \text{HO}^- > \text{RCOO}^- > \text{ROH} > \text{H}_2\text{O}$.

③在试剂体积相近时（同一个周期），亲核性和碱性相一致.

如：酸性 $\text{HF} > \text{H}_2\text{O} > \text{NH}_3$ 则亲核性 $\text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$.

④在常见的质子溶剂中，同族元素的碱性与其亲核性相反.

如： $\text{R}_3\text{N} < \text{R}_3\text{P}$ ， $\text{RO}^- < \text{RS}^-$ ， $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.

3. 离去基团的影响

(1) 离去基团的离去能力强，越有利于 $\text{S}_{\text{N}}1$.

(2) 碱性较弱的基团是好的离去基团，如： $-\text{I}$ 、 $-\text{Br}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{OTs}$ ；

碱性较强的基团是不好的离去基团，如： RO^- 、 OH^- 、 NH_2^- .

(3) 卤素原子的离去能力与氢卤酸的酸性一致. $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ 的离去倾向： $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{F}^-$.

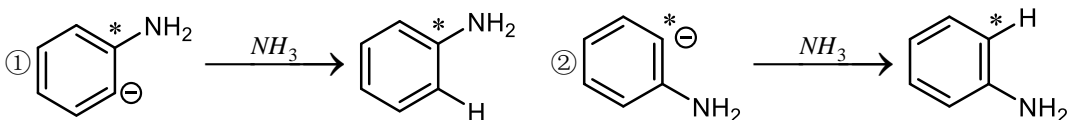
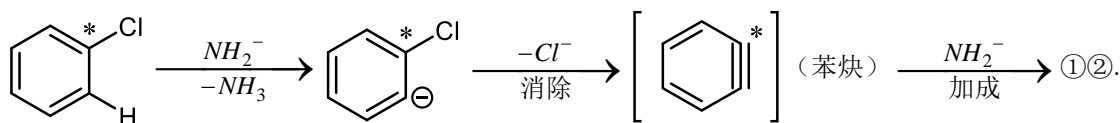
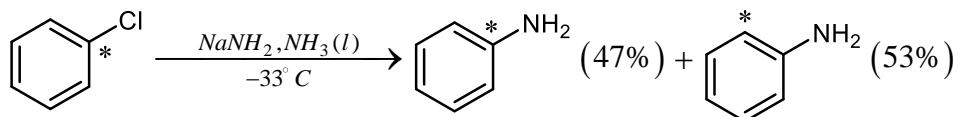
4. 溶剂极性的影响：溶剂对 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应影响较大，对 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应影响较小.

(1) 在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应中，增加溶剂的极性或使用质子溶剂，有利于卤代烷的离解. 过渡态因溶剂化而稳定，活化能降低，反应速率加快.

(2) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应中，增加溶剂极性，使负离子亲核试剂溶剂化，降低试剂的亲核性，反应速率减慢.

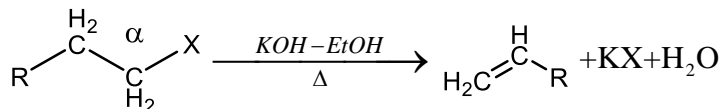
三、苯环上亲核取代

1. 加成-消除机理 $\text{N}_{\text{A}}\text{Ar}2$



四、饱和卤代烃的消除反应

1. 脱卤化氢

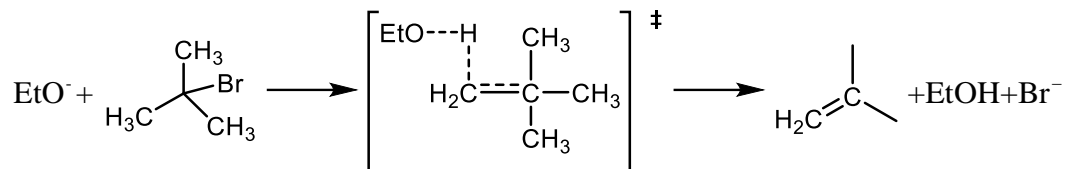


注：扎依采夫规则：仲、叔卤代烃脱除 HX 时，主要脱去与连有卤素碳原子相邻含氢少的碳上的氢。

2. 脱卤素：脱卤素反应常用来分离，提纯烯烃。

五、卤代烃消除反应机理

1. 双分子消除反应机理 (E2)



(1) 与 S_N 反应竞争： $\text{C}_2\text{H}_5^- + \text{RCH}_2\text{CH}_2-\text{X} \xrightarrow{-\text{X}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 。

(2) 经验结论：弱碱性、高温、弱极性利于消除反应，弱极性溶剂有利于过渡态电荷的分散，E2 在过渡态负电荷分散程度大。

(3) E2 反应的消除 β -H 的取向：E2 反应的取向服从于 Zaitsev 和 Hofmann 规则，即在多数情况下，消除含氢少的 C 上的氢，生成双键碳上连有较多取代基的烯烃，即遵循 Zaitsev 规则，另一种情况是消除含氢多的 C 上的氢，生成双键碳上连有较少取代基的烯烃，即遵循 Hofmann 规则。

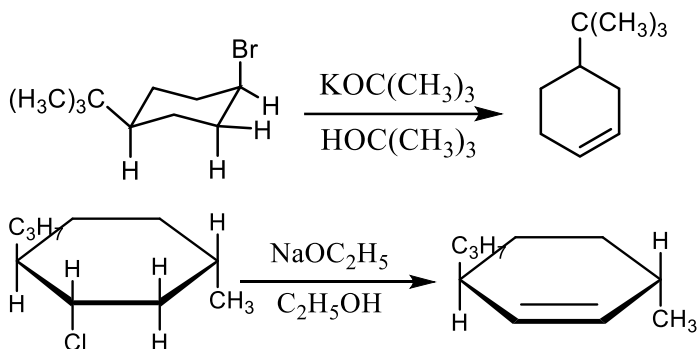
①多数情况下是遵循 Zaitsev 规则。如 RCl 、 RBr 、 RI 。

②含有强吸电子卤素氟 RF 的卤代烷和季铵碱的热解反应，以 Hofmann 产物为主。

③卤代烃及进攻试剂不同，Hofmann 产物的产率不同，卤代烃、碱的体积越大，Hofmann 产物越多，主要原因是空间位阻。

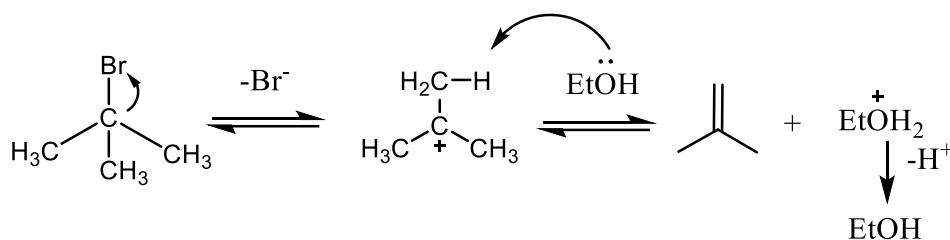
④E2 反应不伴随重排产物。

(4) E2 消除—反式共平面消除：从邻位反式共平面构象消去 HX 生成的过渡态的能量较低，较稳定，因而容易生成，E2 消除较易从邻位反式共平面构象消除。



2. 单分子消除反应机理 (E1)

(1) 单分子消除反应历程：



(2) E1 反应特点:

- ① E1 反应分两步进行;
- ② E1 反应是单分子参加的以及反映, 速率方程式 $v=k[\text{卤代烷}]$, 表明只有卤代烷参加了慢的一步反应, 也就是在慢的一步反应的过渡态中只有卤代烷.
- ③ 只要烷基的构造允许, E1 反应伴随有重排反应;
- ④ 对于 E1 反应, 发生的是扎依采夫消除;

对于 E1 反应, 产物烯烃来自碳正离子消去 β -C 上的 H, 而碳正离子是平面的, 所以 **E1 反应没有立体专一性.**

3. 影响消除/取代反应的因素

(1) 卤代烷结构的影响

- ① 卤代烷的消除反应无论是按 E1 还是 E2 机理进行, 其活性顺序为: 叔卤代烷 > 仲卤代烷 > 伯卤代烷.
- ② 当卤代烷与**较强的碱性亲核试剂** (OH^- , RO^- , CN^- , NH_3) 时, 只有**伯卤代烷**可以较好的发生 $\text{S}_\text{N}2$, 叔卤代烷一般发生 E2.

(2) 离去基团的影响: 离去基团对 E1 和 E2 的反应速率都有影响, 好的离去基团相对来说对 E1 反应更有利.

(3) 亲核试剂的影响:

- ① 进攻试剂对 E1 的反应速率没有影响, 对 E2 的影响较大. 进攻试剂的碱性越强, 浓度越大, E2 的反应速率越大.
- ② 使用浓碱进行消除反应, 一般都是 E2 反应. 实验室常用浓碱: $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$, RO^-/ROH , $\text{NH}_2^-/\text{NH}_3$ (液).
- ③ 进攻试剂的体积越大, 越利于消除反应, 不利于取代. 进攻 α -C 的位阻要大于进攻 β -H 的原子的位阻.

(4) 溶剂的影响:

- ① 对于消除反应, 增大溶剂极性有利于 E1 反应.
- ② 对于消除和取代, 增大溶剂极性, 不利于消除, 有利于取代; 减小溶剂极性, 利于消除, 不利于取代.

(5) 温度的影响:

- ① 对于消除和取代, 不论是单分子历程还是双分子历程, 温度升高, 都有利于消除反应.

※总结: 对于一个给定的卤代烃, 对比消除与取代, 进攻试剂的碱性强、浓度大、溶剂的极性小、反应的温度高, 都利于消除反应; 反之, 则利于取代.

六、卤代烃与金属的反应

1. 卤代烃与 Mg 反应—制备 Grignard 试剂

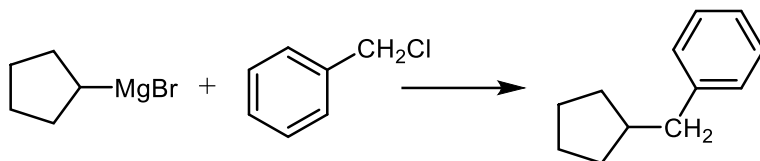
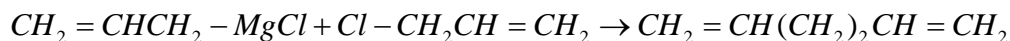
- (1) 卤代烃能与多种金属如 Mg, Al, Li 等反应生成金属有机化合物.



反应活性: $RI > RBr > RCl > RF$.

(2) Grignard 用途:

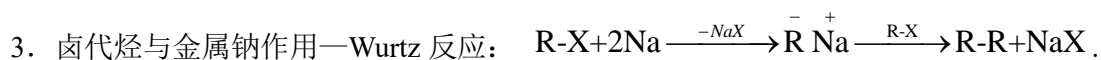
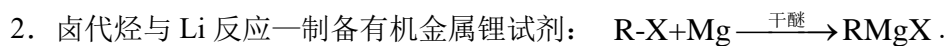
- ① 与活泼氢反应—制备烷烃;
- ② 烯丙型、苄基型的卤代烃作用, 发生偶合反应:



(2) 格氏试剂由于 C—Mg 键极性很强, 所以非常活泼, 能被许多含活泼氢的物质如水、醇、酸、胺, 以至于炔氢分解为烃, 并与 CO₂ 生成酸.

(3) 制备格氏试剂应注意的问题:

- ① 制备格氏试剂时必须防止水汽、酸、氨、CO₂ 等物质.
- ② 制备格氏试剂时反应物不能用邻二卤化物.



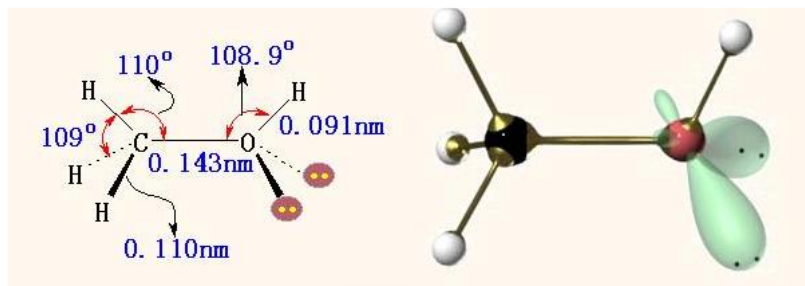
七、还原反应



第十章 醇酚醚

一、醇

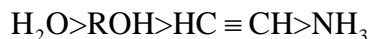
1. 结构



2. 化学性质

(1) 弱酸性

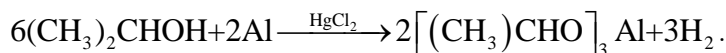
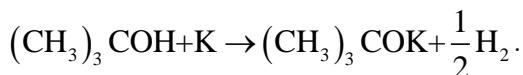
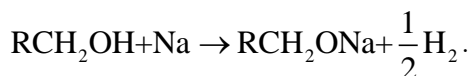
① 酸性比较:



A. 醇的 α 碳上所连的支链越少, 酸性越强.

B. 多元醇及有强吸电子基存在, 酸性增强.

② 与金属反应 (醇盐制备):

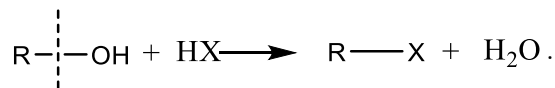


醇钠性质: 碱性 $\text{RONa} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ROH} + \text{NaOH}.$

(2) 弱碱性: 醇分子的羟基氧原子上有未共用的原子对, 可以和强酸及路易斯酸成盐.

(3) 生成卤代烃:

① 与 HX 反应:



(HX 活性下降, 反应条件苛刻)

注:

A. HX 活性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}.$

B. 醇活性顺序: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\text{OH}.$

C. 应用:

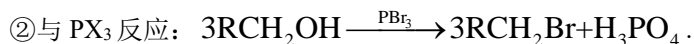
※Lucas 试剂：(浓 HCl - 无水 ZnCl₂) .

※用于鉴别六个碳以下的醇，生成的 RX 不溶于卢卡斯试剂：

3° 醇、烯丙醇、苄醇	室温下反应液立即浑浊、分层
2° 醇	2-5min, 反应液浑浊、分层
1° 醇	加热, 反应液浑浊、分层

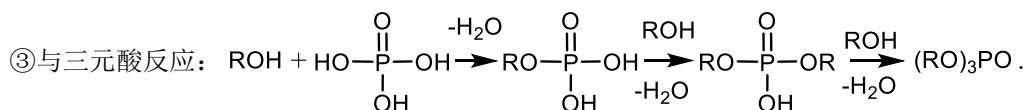
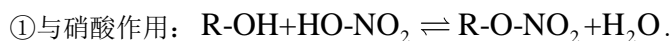
D. 反应机理：S_N1 机理：多数 2°，3° 醇（会发生重排，机理详见卤代烃部分）.

S_N2 机理：多数 1° 醇（机理详见卤代烃部分）.



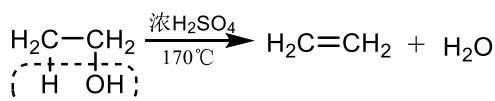
※反应特点：分子内的亲核取代（S_N1），无重排，构型保持，SO₂ 和 HCl 都是气体，产物易于提纯； 但此反应在弱碱吡啶或叔胺条件下不发生 S_N1 反应，而是发生 S_N2 反应，产物构型反转.

(4) 与无机酸反应生成酯：

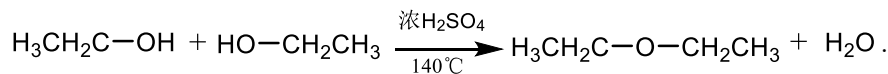


(5) 脱水反应：

①分子内脱水—生成烯（E1 机理，遵循扎伊采夫规则）：



②分子间脱水—生成醚：

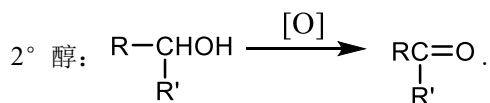
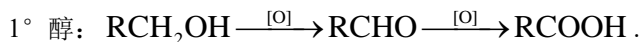


※反应机理：1° 醇—S_N2； 2° 醇 3° 醇—S_N1.

(6) 醇的氧化：

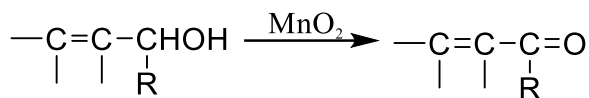
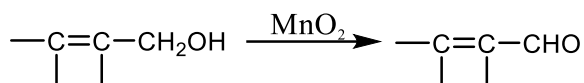
①KMnO₄

试剂：KMnO₄ (H⁺/OH⁻)、Na₂Cr₂O₇-H₂SO₄、HNO₃.

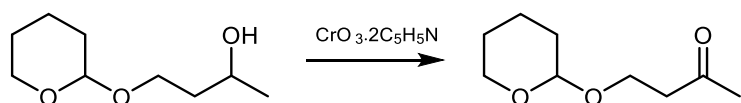
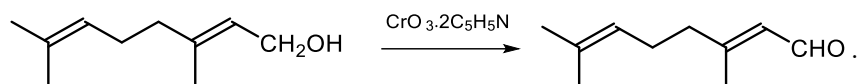


3° 醇：不易被氧化，酸性条件下断裂成小分子烯烃.

②醇的 MnO₂ 氧化：β-C 为不饱和碳键的 1°，2° 醇，双键保留，生成醛或酮：



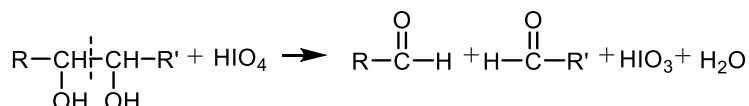
③CrO₃-吡啶, CrO₃-H₂SO₄ (稀) 氧化:



注: 可用于鉴别, 3° 醇无反应, 1°, 2° 醇由橙色变为蓝绿色.

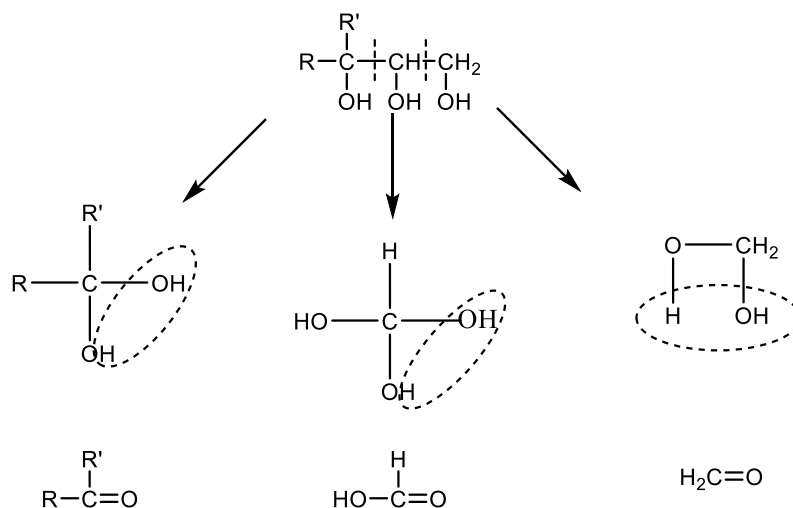
(7) 二醇的反应:

①高碘酸或四醋酸铅: 反应定量进行, 氧化断裂几根 C—C 键, 用几摩尔的 HIO₄, 生成的 HIO₃ 可与 AgNO₃ 反应生成 AgIO₃ 沉淀.

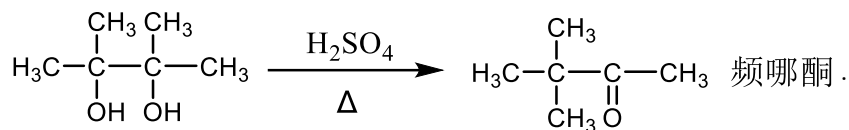


※可以发生该反应的化合物: 邻二(多)元醇、α-羟基醛或酮, α-羟基酸、1,2-二酮、α-氨基酮及邻氨基醇等有类似反应.

注: 多个邻羟基化合物用 HIO₄ 氧化时, 可以简单的看成碳原子间的键断裂, 断裂部分各与一个羟基结合, 然后失水的产物.



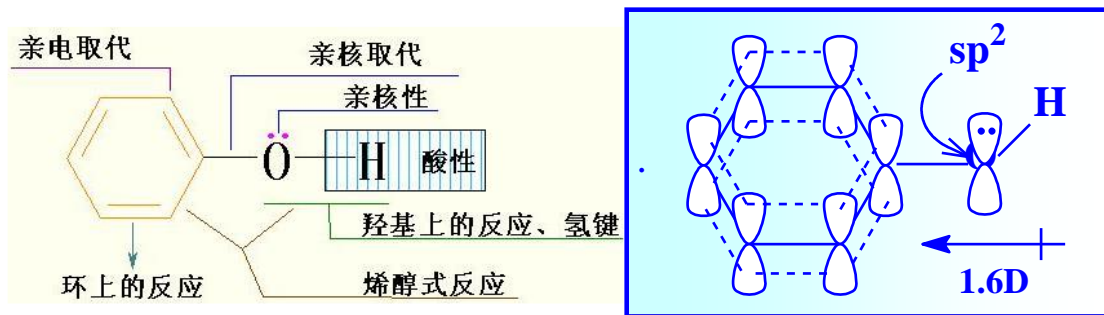
②邻二醇的重排反应——频哪醇 (pinacol) 重排:



- A. 不对称的邻二醇的重排：优先生成较稳定的碳正离子决定基团迁移及反应的产物。
B. 提供较多电子的基团优先迁移,迁移能力：芳基 > 烷基或 H.

二、酚

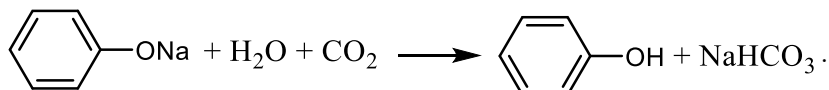
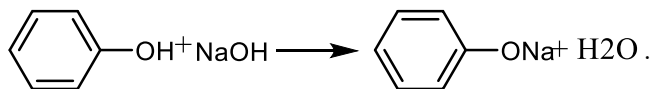
1. 结构



p-π共轭：①苯环上电子云密度增加；②酚羟基氢的离解能力增强.

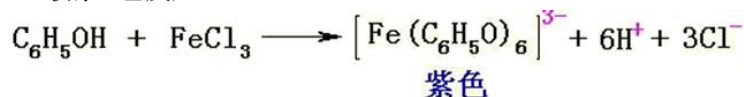
2. 化学性质

(1) 酸性：



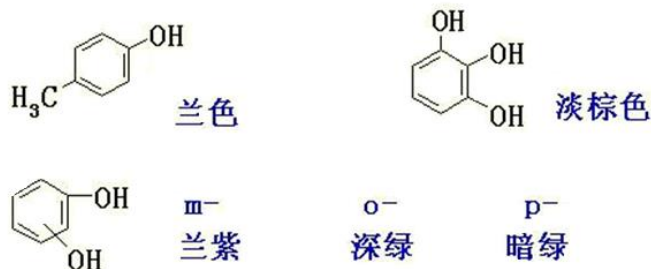
芳环上有吸电子基时酸性增强，推电子基酸性减弱.

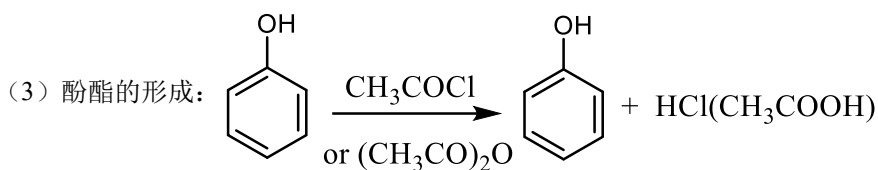
(2) 与 FeCl_3 的显色反应：



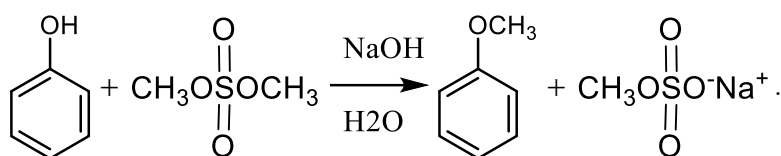
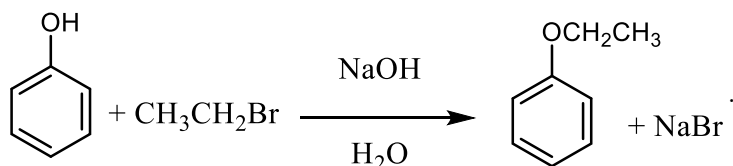
主要是 $\text{>C}=\text{C}-\text{OH}$ 结构与 FeCl_3 络合显色

鉴别酚

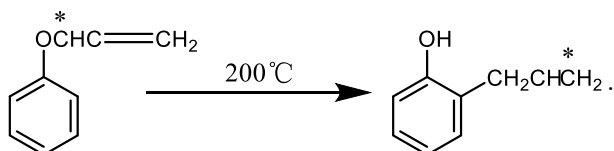




(4) 酚醚的形成与 Claisen 重排:



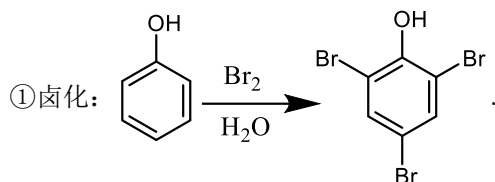
Claisen 重排: 烯丙基芳基醚在高温下, 烯丙基重排生成邻烯丙基酚.



A. 若邻位已被占领, 烯丙基经两次连续重排迁移到对位.

B. 当芳基烯丙基醚的两个邻位和一个对位都有取代基时, 不发生 Claisen 重排.

(5) 芳环上的亲电取代反应:



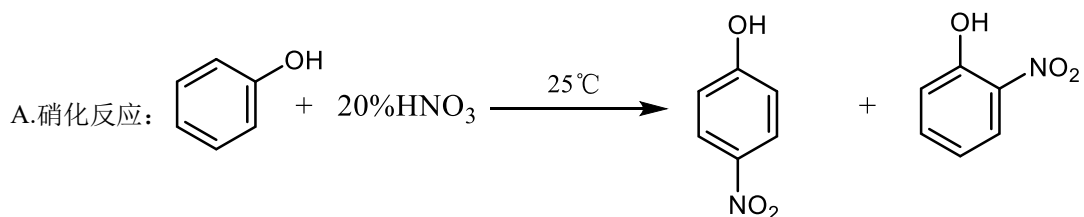
特点:

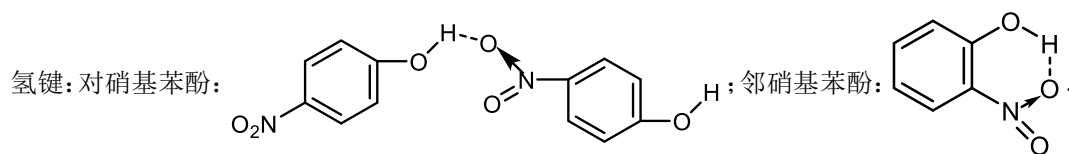
A. 极其灵敏, 定量完成.

B. 用于鉴别苯酚, 定性、定量测定.

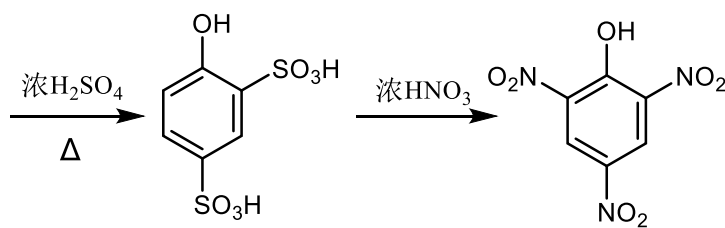
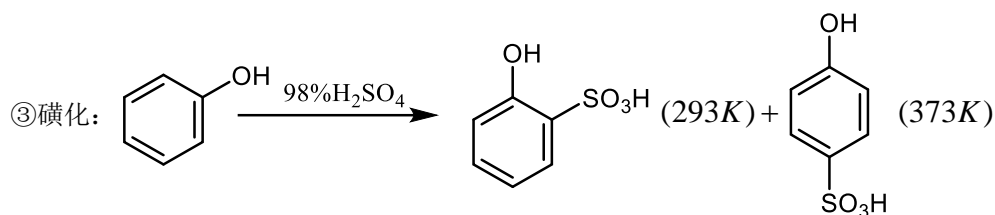
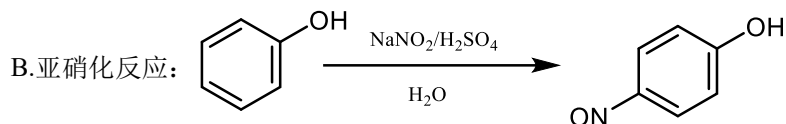
C. 在强酸溶液里, 苯酚溴化可停留在二元取代一步, 在非极性溶剂中, 苯酚溴化可得到一溴代物, 主要是对位产物.

② 硝化和亚硝化:

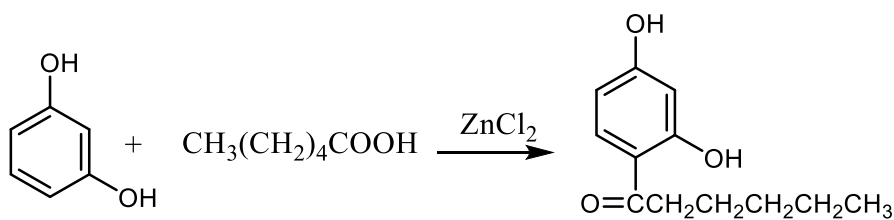
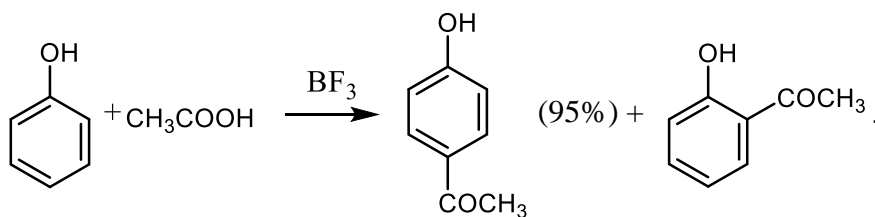
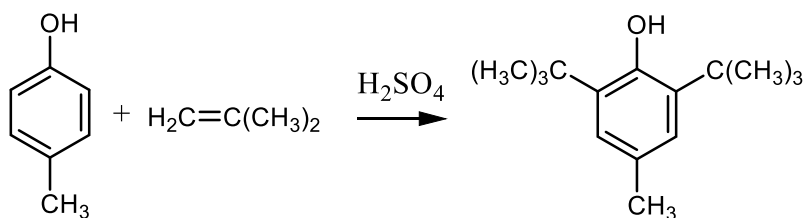




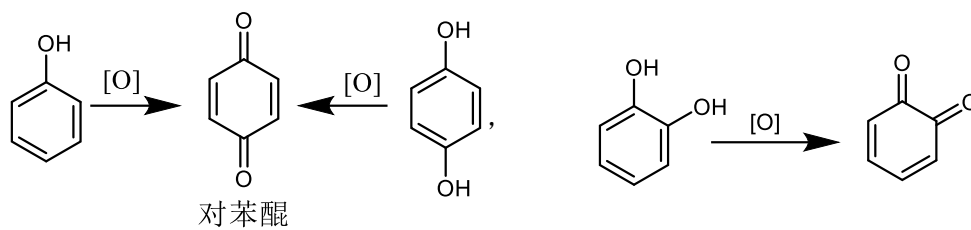
邻位分子内氢键, 沸点低, 水蒸汽蒸馏分离出来.



④ 烷基化与酰基化:

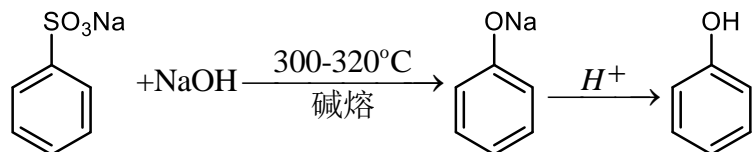


(6) 酚的氧化:

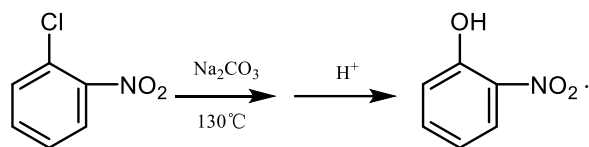
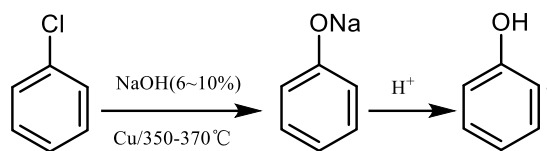


(7) 酚的制备

①从磺酸制备:



②从芳卤制备:

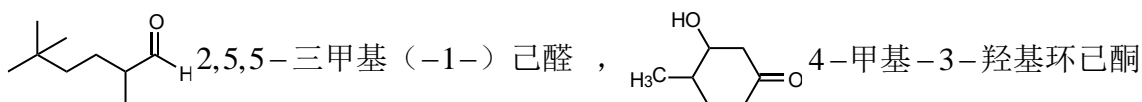


第十一章 醛酮醌的化学性质

重点：醛酮的亲核加成,氧化还原、歧化,醛酮烃基上的反应,不饱和醛酮的化学反应

一、醛酮的命名和分类

1. 选含羰基的最长碳链为母体,使羰基的编号尽可能小:



二、物理性质

1. 状态: 甲醛为气体, C12 以下的脂肪醛酮为液体, C12 以上的脂肪醛酮为固体, 芳香族醛酮多为固体.
2. 沸点: 低于分子量相当的醇.
3. 溶解性: 易溶于有机溶剂, 4 个碳以下的醛酮易溶于水.
4. 气味: 中级醛酮有香味, 含 9-10 个碳的醛可用于制作化妆品和香精.

三、醛酮的化学性质

可能的化学反应:

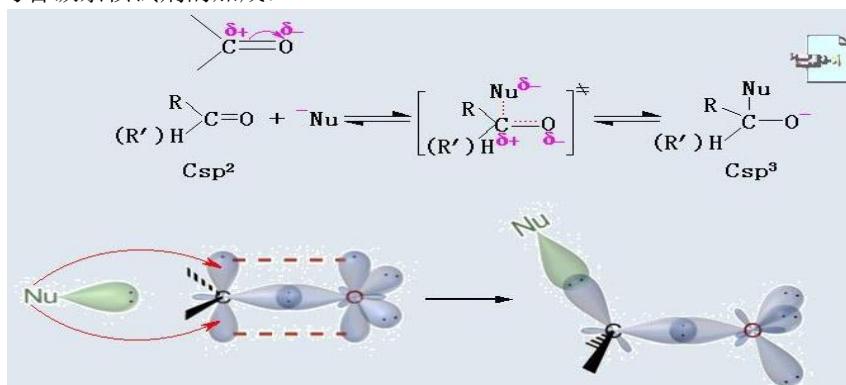
- 羰基的亲核加成
- 氧化还原反应
- α -H 的反应
- α, β -不饱和羰基化合物的共轭加成

1. 亲核加成

※机理统一: 负电性进攻羰基碳, 正电性进攻羰基氧, 以下不一一赘述.

※加成反应的活性: 与试剂亲核性强弱、羰基原子亲电性强弱、羰基所连 R 基大小, 即电子效应、立体效应等因素均有关: 羰基碳的正电性越大, 羰基越活泼 (电子效应) 烃基的体积越小, 羰基越活泼 (空间效应)

(1) 与含碳亲核试剂的加成:

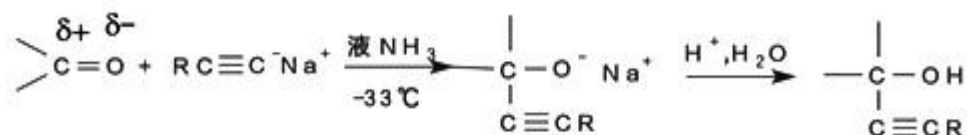


① 与氢氰酸加成: (范围: 醛、脂肪族甲基酮、八个碳以下的环酮)

A. 反应通式: $\text{RCHO} + \text{HCN} = \text{RCH}(\text{OH})\text{CN}$, 产物: α -羟基腈.

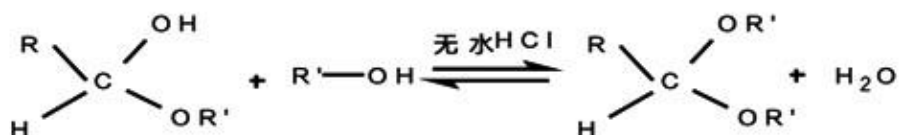
B. 实际操作: KCN 或 NaCN 的溶液与醛酮混合, 逐步加入无机酸, 生成的 HCN 立即与羰基加成.

③与炔基负离子的加成:

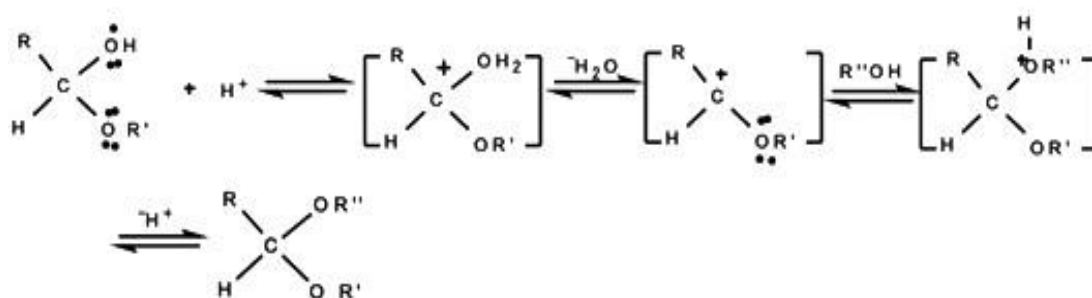

$$\begin{array}{c} \text{>C=O} + (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}^+ - \overset{\ominus}{\text{C}} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R} \end{array} \longrightarrow \text{>C=C} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R} \end{array} \\ \updownarrow \\ (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{C} \begin{array}{l} \text{R}' \\ \text{R} \end{array} \end{array}$$

$$\text{Cyclohexanone} + \text{CH}_2^+ - \text{P}^-(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \longrightarrow \text{Cyclohexenylidene} + \text{O}=\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$$

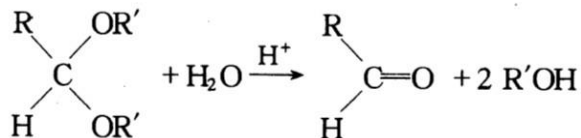
※半缩醛即是醚又是醇,在无水酸存在下,可继续与反应体系中的醇作用形成稳定的缩醛。


$$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \left[\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}^+-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right] \xrightleftharpoons{\text{R}'-\text{OH}} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{O}^+-\text{R}' \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} \xrightleftharpoons{-\text{H}^+} \begin{array}{c} \text{R} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \vdots \\ \text{OR}' \\ \vdots \end{array}$$

半缩醛



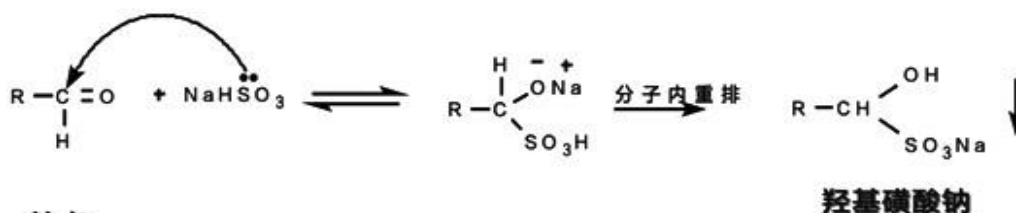
※缩醛、缩酮对碱、氧化剂稳定.在稀酸中水解,生成原来的醇和醛、酮



⑥与亚硫酸氢钠的加成: (范围与HCN 相同: 醛、脂肪族甲基酮, C8 以下环酮)

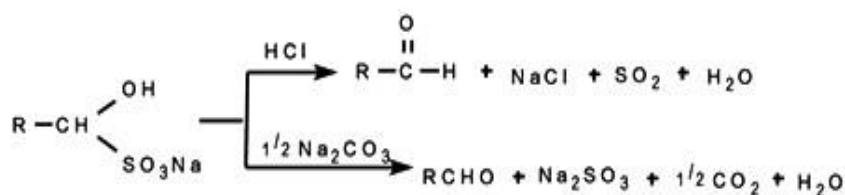
A. 羟基磺酸钠不溶于饱和的亚硫酸氢钠, 而呈结晶析出 (特征反应鉴别)

B. 加成的产物磺酸盐, 与稀酸或稀碱共热分解而析出原来的羰基化合物, 利用该性质可以从其它有机化合物中提纯、分离醛或某些酮。



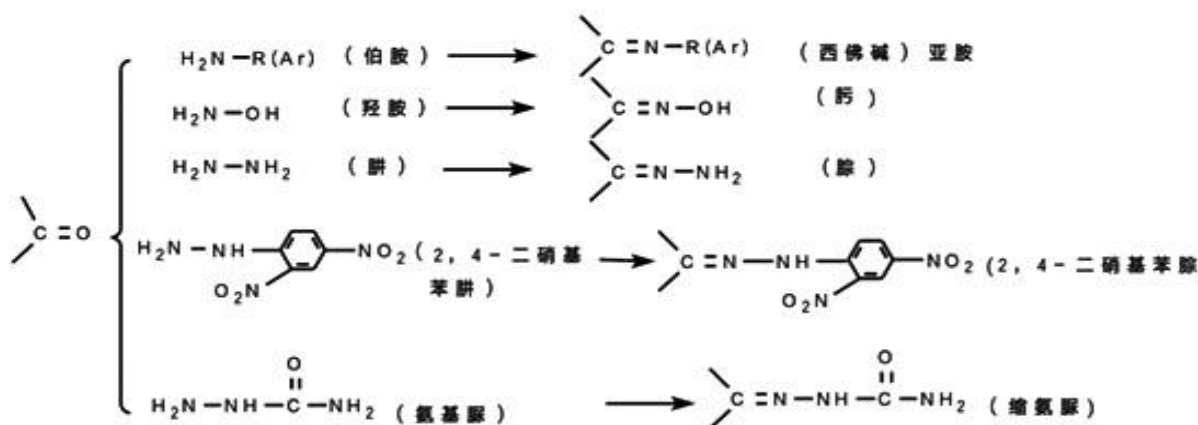
⑦与氨衍生物的亲核加成反应:

A. 氨与一般的羰基化合物得到不稳定的加成产物, 反应产物相继由分子内失水形成 C=N 双键。

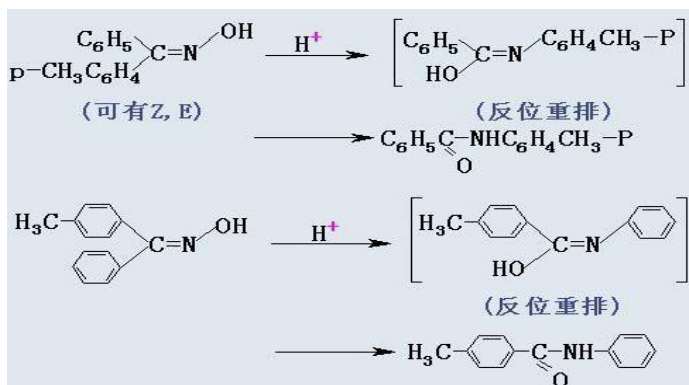


B. 可逆, 在稀酸作用下可分解为原来的羰基化合物, 用于分离、提纯羰基化合物. 利用产物具有一定熔点, 可与已知的缩合物比较而鉴别醛酮。

⑧各种加成缩合产物的名称及结构:



※贝克曼 (Beckmann) 重排.



特点：酸催化、离去基团与迁移基团处于反位且反应同步、迁移基团迁移前后构型保留。

2. 醛酮的氧化反应

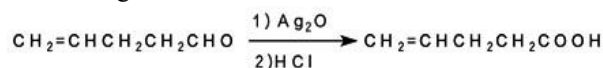
(1) 醛的氧化反应：

土伦（Tollens）试剂：AgNO₃ 的氨溶液。

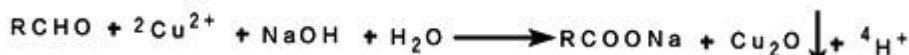
银镜反应：可氧化脂肪醛,芳香醛。

费林（Fehling）试剂：硫酸铜与酒石酸钾钠的碱性混合。

※注：Tollens 和 Fehling 试剂不能氧化碳碳双键和三键。

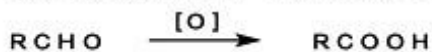


①铜镜反应：只能氧化脂肪醛,不能氧化芳香醛。

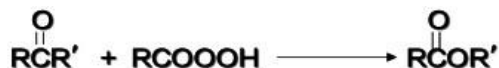


②强氧化剂：

(2) 强氧化剂 K₂Cr₂O₇/稀硫酸, KMnO₄, CrO₃/硫酸, HNO₃



③用过氧酸氧化（Baeyer-Villiger 反应）醛氧化成羧酸,酮生成酯



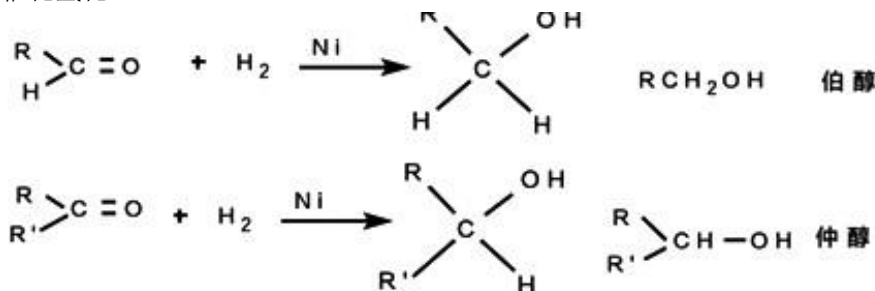
基团迁移优先顺序：

H > Ar > 3°R > 2°R, 环己基 > 1°R > 环丙基 > 甲基

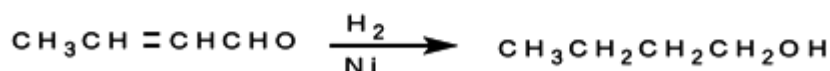
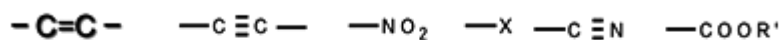


3. 醛酮的还原反应

(1) 催化氢化:



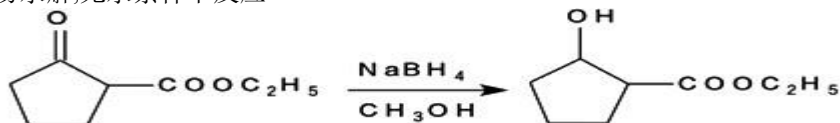
特点: 不仅可还原醛酮的羰基, 而且分子中其它可被还原的基团被**彻底**还原:



① 用金属氢化物还原: (选择性还原)

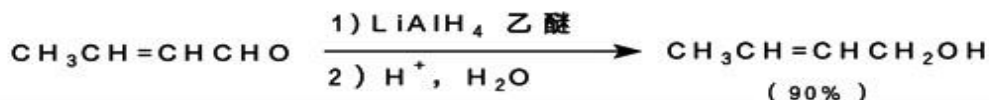
A. $[\text{NaBH}_4]$: 氢负离子对羰基化合物的亲核加成. 选择性较强

※极易水解, 无水条件下反应



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

※易水解, 无水条件下反应; 可还原羧酸及其衍生物.



注: 二者均可还原醛酮的羰基, 一般对双键无影响, 不能还原其他不饱和键.

(2) 羰基的彻底还原:



① 克莱门森还原法:

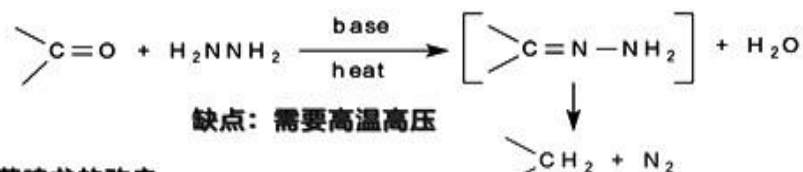
A. 优点:

选择性好: 除 α, β -不饱和键外, 一般对双键无影响, 不能还原羧酸及其氧化物.

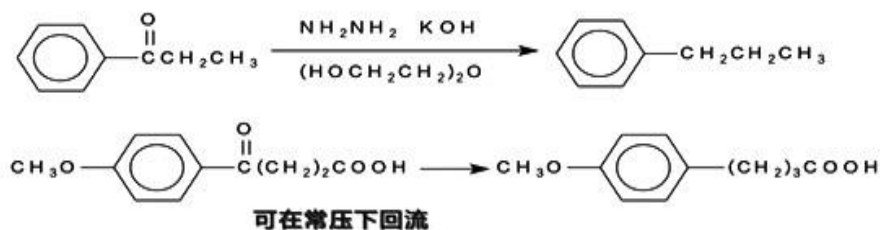
反应在酸性介质中进行, 不适合对酸性介质敏感的羰基化合物还原.

B. 应用: 合成长链正构烷烃, 芳烃.

②沃尔夫-吉斯尼-黄鸣龙法:

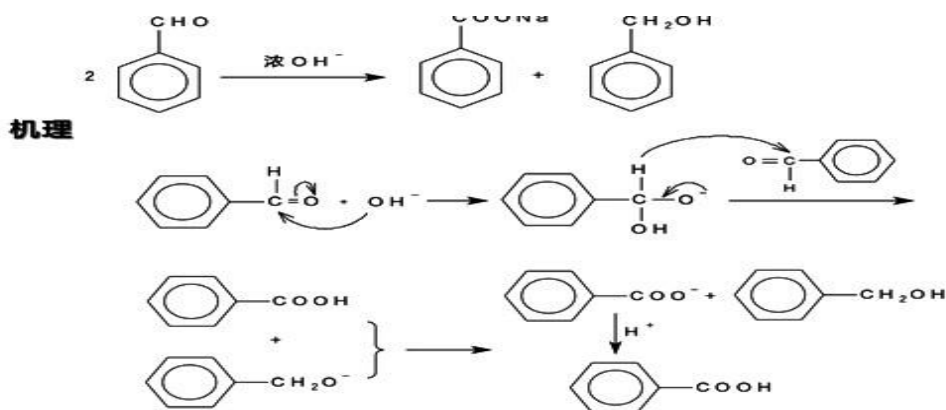


※改良:



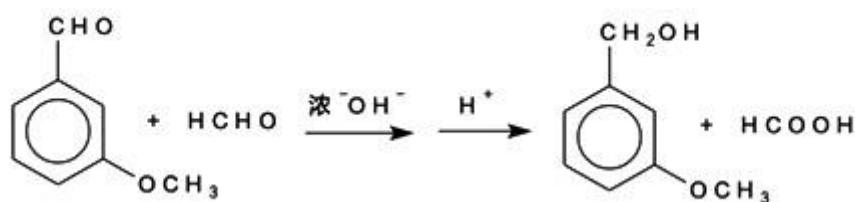
4. 醛酮的歧化反应

(1) Cannizzaro 反应: 无 α -H 的醛, 在浓碱作用下发生的自身氧化还原反应.



(2) 交叉歧化反应:

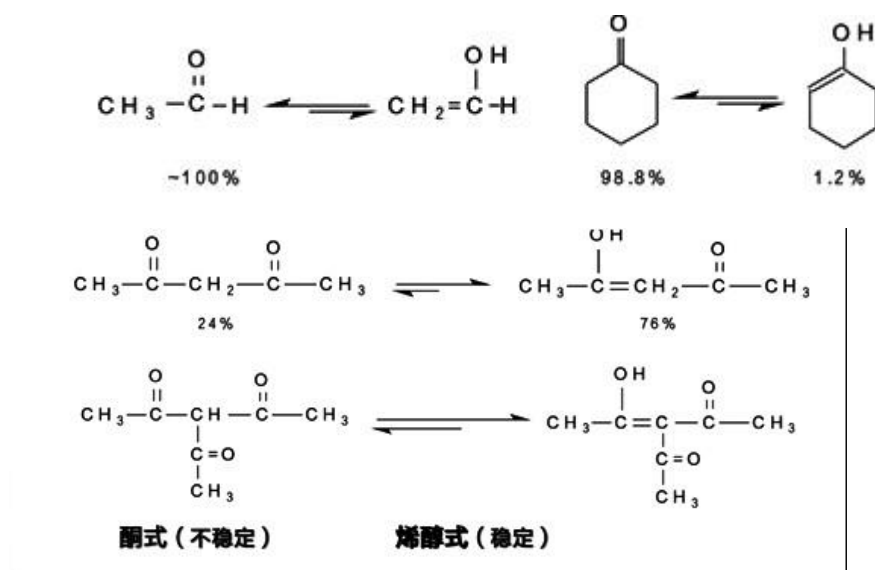
甲醛是氢的给予体 (授体), 另一醛是氢的接受体 (受体). (有甲醛参与其总被氧化为甲酸)



5. 醛酮烃基上的反应:

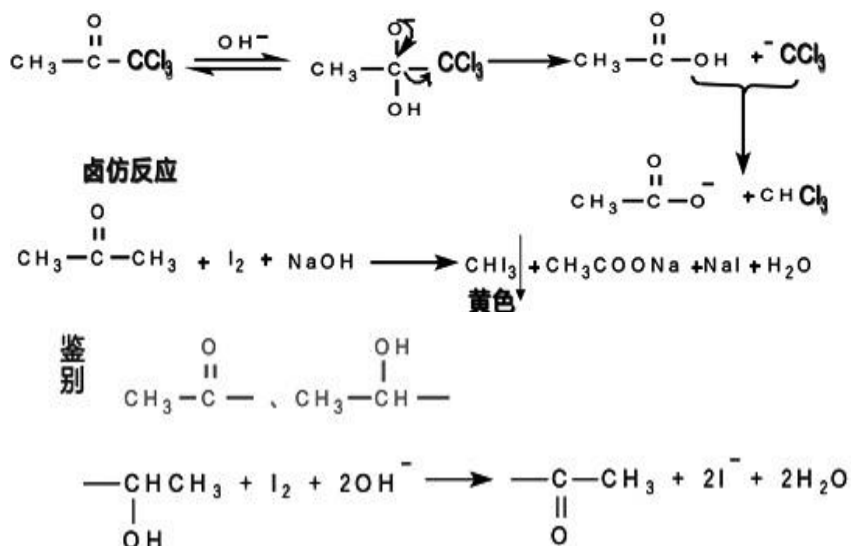
(1) α -氢的酸性及酮式和烯醇式的互变异构 (烯醇式一般较不稳定)

当两个羰基连在一个 CH_2 上, 烯醇含量增大, 平衡主要偏向烯醇式.

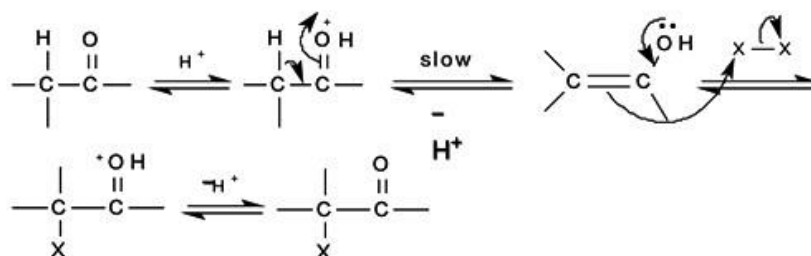


(2) 卤化和卤仿反应 (用卤仿反应制少一个碳的羧酸) 碱催化的卤化反应

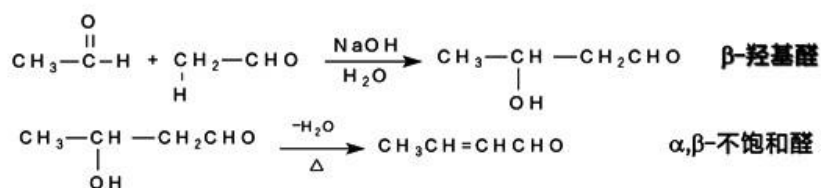
※特点: 有黄色沉淀生成, 鉴别; 与原料相比, 产物少一个碳, 制备少一个碳的有机羧酸.



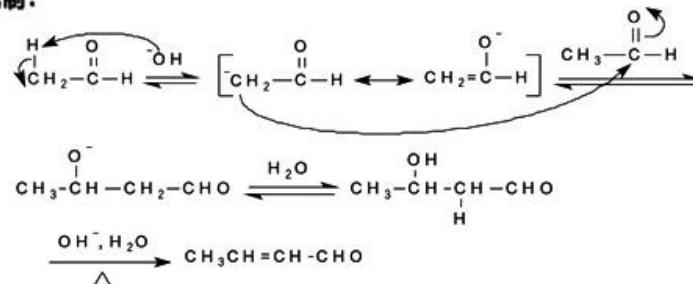
※酸催化的卤化反应: 卤素更容易取代含取代基较多的 α -C 上的氢原子.



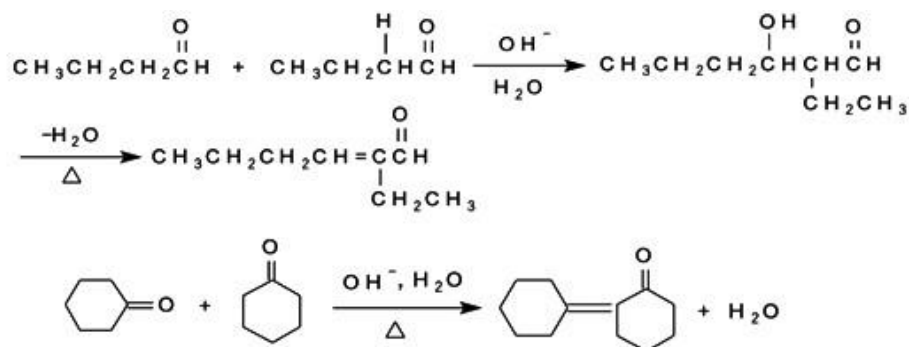
(3) 羟醛缩合反应:



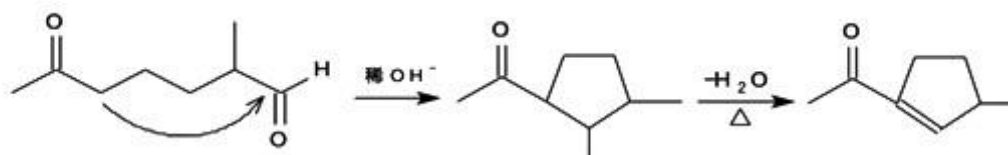
机制:



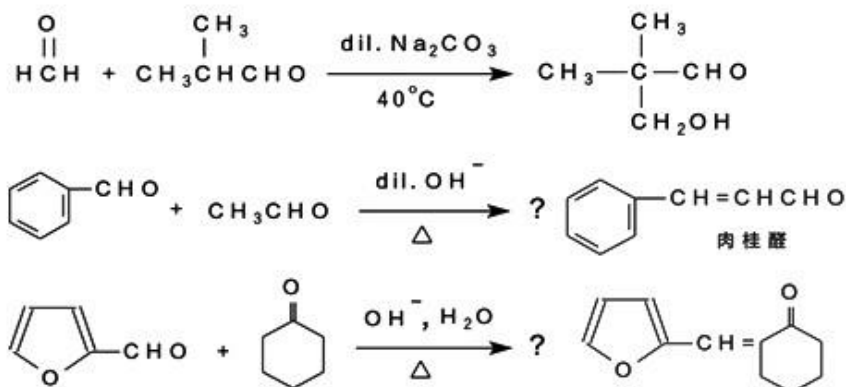
①自身羟醛缩合:



※分子内羟醛缩合—能生成稳定的五元环或六元环:

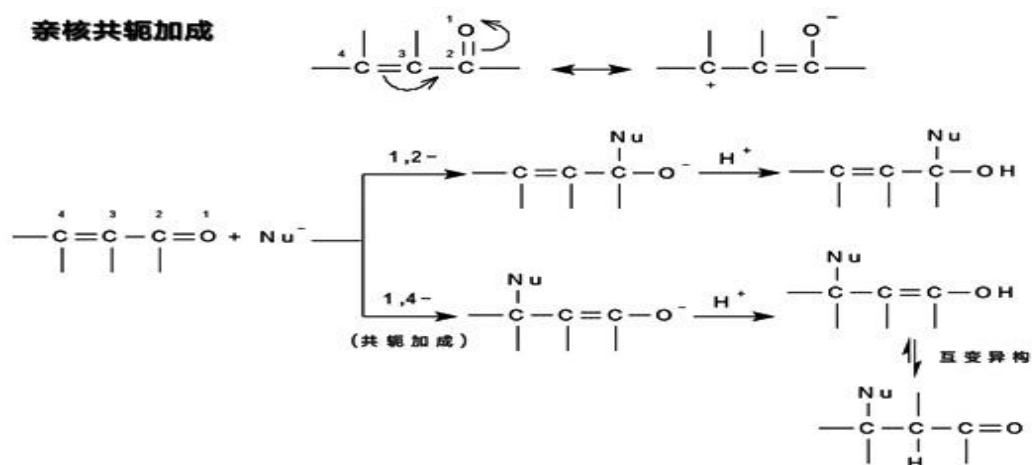


②交叉羟醛缩合:



6. α,β -不饱和醛酮的反应

(1) 亲核共轭加成:



Grignard 试剂对不饱和醛主要为 1,2-加成,

对不饱和酮两种产物都有,羰基周围空间位阻越大,1,4-加成产物越多.

(2) 亲电加成:

由于羰基较强的吸电子效应,使 $\text{C}=\text{C}$ 上电子密度下降,对于亲电试剂 X_2, HOX 等加成一般不如烯烃活泼.

第十二章 羧酸及其衍生物

一、羧酸

1. 羧酸的酸性

(1) 取代羧酸的酸性:

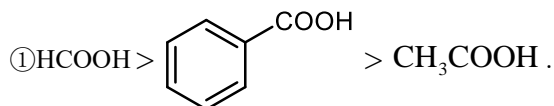
① 吸电子基增强羧酸酸性, 推电子基减弱羧酸酸性.



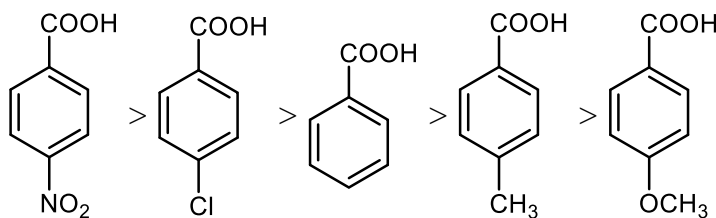
② 吸电子诱导效应随碳链增长而减弱.



(2) 芳香族羧酸的酸性:



② 吸电子基增强酸性, 给电子基降低酸性:

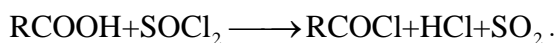


③ 取代基具有吸电子共轭效应时, 取代基的位置与酸性的关系为: 邻位 > 对位 > 间位.

④ 取代基具有供电子共轭效应时, 取代基的位置与酸性的关系为: 邻位 > 间位 > 对位.

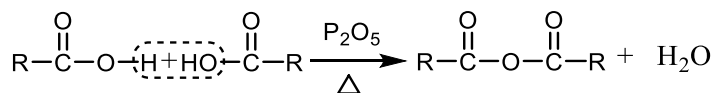
2. 羧酸衍生物的生成

(1) 酰卤的生成:

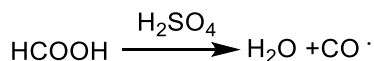


(2) 酸酐的生成:

① 饱和一元酸在脱水剂, 如五氧化二磷、低级羧酸酐存在下加热, 两分子羧酸分子间脱水生成酸酐.



② 甲酸一般不发生分子间脱水, 加热生成一氧化碳和水, 用于制取高纯度的一氧化碳:



(3) 酯的生成:

①酯化反应:



※在伯醇和仲醇与羧酸反应时, 羧酸提供羟基, 叔醇与羧酸反应时, 叔醇提供羟基.

②酯化反应活性:

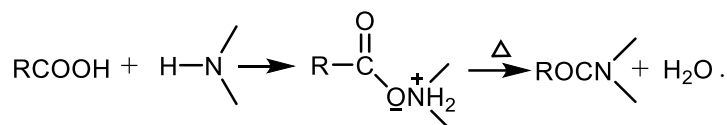
羧酸: $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}.$

醇: $\text{CH}_3\text{OH} > \text{RCH}_2\text{OH} > \text{R}_2\text{CHOH} > \text{R}_3\text{COH}.$

※不论是羧酸还是醇中羟基体积增大, 均不利于亲核试剂醇进攻羧基碳原子, 从而减小了反应速率.

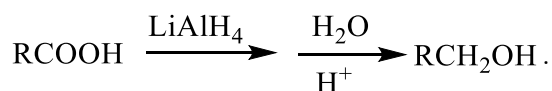
(4) 酰胺的生成:

羧酸与氨或伯胺、仲胺反应, 生成羧酸铵, 铵盐受热后分子内脱水生成酰胺.



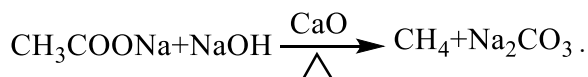
3. 羧酸的还原反应

※ LiAlH_4 和乙硼烷可将羧酸还原为伯醇:

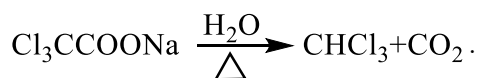


4. 脱羧反应

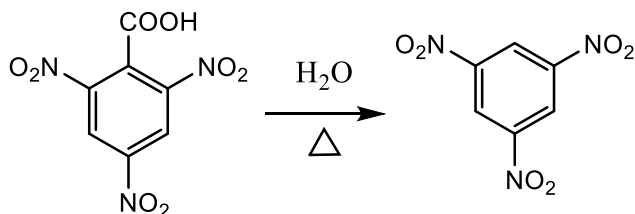
(1) 脱羧成烃:



①羧酸的 $\alpha\text{-C}$ 上带有吸电子基时容易脱羧:



②芳香族羧酸的脱羧反应比脂肪族羧酸容易:

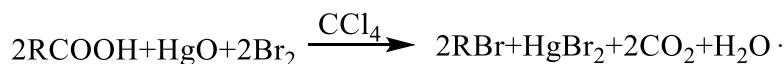


(2) 脱羧卤化

①亨斯狄克反应:



改进:



②科奇反应:



5. 二元羧酸受热后的变化

(1) 脱水及脱羧情况详见课本 P343;

(2) 根据以上反应得出结论, 在有机反应中有成环可能时一般倾向于形成五元或六元环, 这称为布兰规则.

6. 羧酸的 α -H 的卤化反应:



该反应称为黑尔-福尔哈德-泽林斯基反应, 控制卤素用量, 可得到一元或多元卤代酸.

二、取代羧酸

1. 卤代酸

(1) 卤代酸的合成:

① α -卤代酸: 黑尔-福尔哈德-泽林斯基反应;

② β -卤代酸: 可用 α , β -不饱和酸与 HX 加成;

③ γ -卤代酸: 由二元酸单酯经亨斯狄克反应制卤代酸酯, 卤代酸酯水解得到.

2. 卤代酸的化学性质

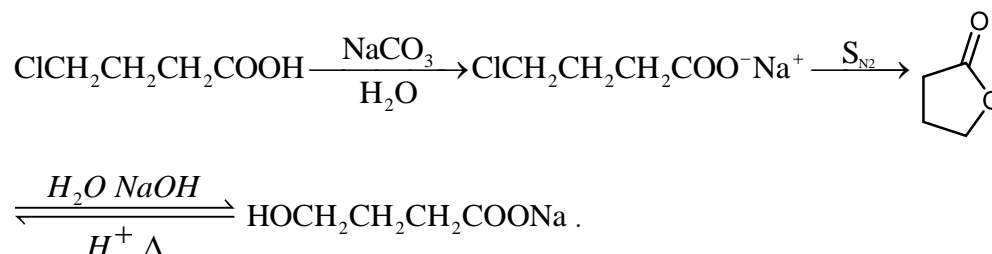
(1) α -卤代酸: α -卤代酸发生亲核取代反应和消除反应

①取代反应: 卤原子被取代;

②消除反应: 符合扎伊采夫原则.

(2) β -卤代酸: 消除反应: 符合扎伊采夫原则.

(3) γ -卤代酸:



2. 羟基酸

(1) 羟基酸的合成:

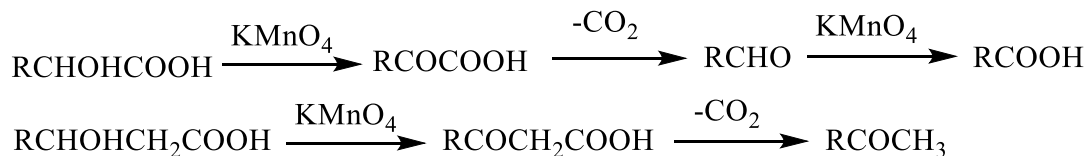
① α -羟基酸的合成: α -羟基腈、 α -卤代酸水解得到.

② β -羟基酸的合成: β -羟基腈水解、Reformatsky 反应得到.

(2) 羟基酸的性质

① 脱水反应: 详见课本 P348.

② 氧化和分解反应: α -羟基酸和 β -羟基酸与 KMnO_4 共热氧化, 可生成 α -酮酸和 β -酮酸, 此产物在氧化体系中不稳定, 易脱羧转变为醛、酮、羧酸.

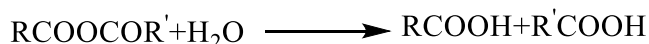
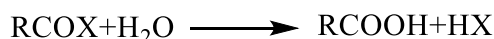


三、羧酸衍生物

1. 羧酸衍生物的亲核取代反应

羧酸衍生物的稳定性: $\text{RCOO}^- > \text{RCONH}_2 > \text{RCOOR}' > \text{RCOOCOR}' > \text{RCOCl}$.

(1) 水解反应:

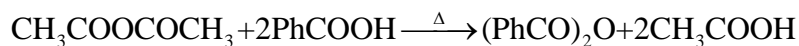
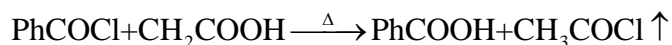


(2) 醇解反应:



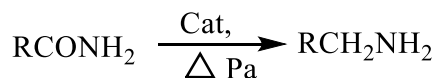
(3) 氨解反应: $\text{RCO}-\text{Y} + \text{H}-\text{NR}_1\text{R}_2 \longrightarrow \text{RCO}-\text{NR}_1\text{R}_2 + \text{HY}$

(4) 交换反应:



2. 羧酸衍生物的还原反应

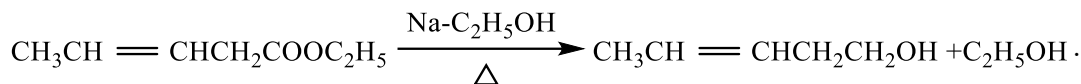
(1) 催化氢化:



(2) 络合金属氢化物还原:

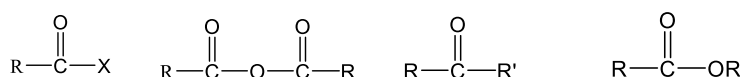
LiAlH_4 NaAlH_4 可以将酰氯、酯还原为一级醇，将酰胺还原为胺（反应与催化氢化相同）。

(3) 金属钠-醇还原：（双键受影响）



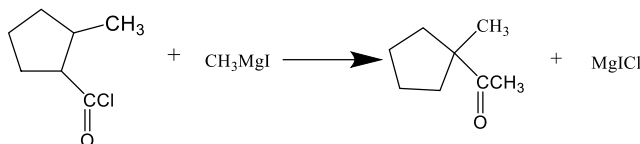
3. 羧酸衍生物与有机金属化合物的反应

与 $\text{R}'\text{MgX}$ 反应活性：

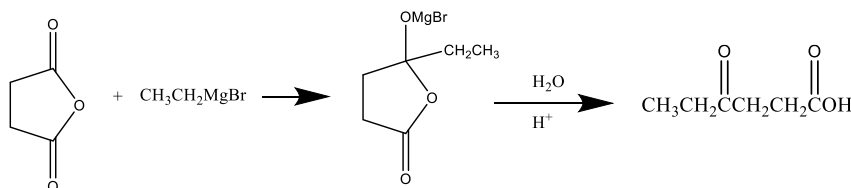


（从左到右依次减小）

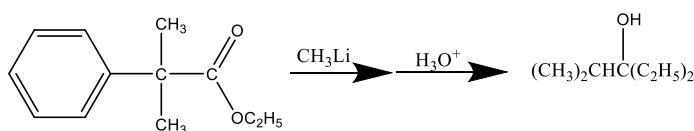
(1) 酰氯与有机金属化合物的反应：



(2) 酸酐与金属有机化合物的反应：



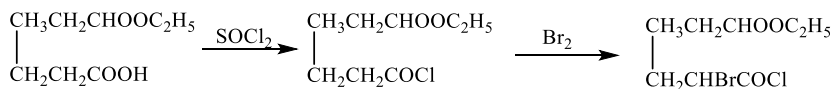
(3) 酯与有机金属化合物的反应：



4. 羧酸衍生物 α -H 的反应

(1) 酰卤的 α -H 卤化反应

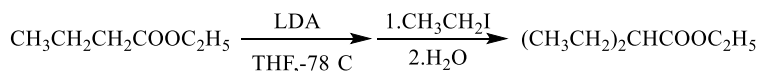
※由于酰卤中卤素的吸电子效应，使酰卤的 α -H 活泼，比较容易形成烯醇，然后烯醇与卤素反应，生成 α -卤代酰卤。



由此可以看出，酰卤的 α -H 比简单酯的 α -H 更活泼

(2) 酯的 α -H 反应

①在强碱作用下，酯的 α 位与醛酮、酰卤和卤代烷的反应：

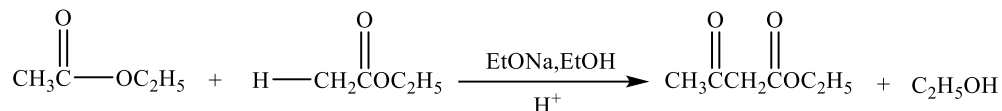


②克莱森酯缩合反应：

A. 克莱森酯缩合：

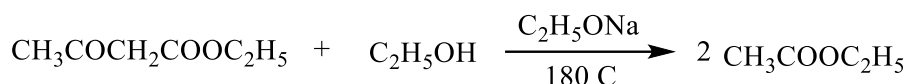
※含有 α -H 的酯在碱性试剂的作用下，与另外一分子酯失去一分子醇，得到 β -酮酯（或称

β -氧代酯、 β -羰基酯），该反应称为克莱森酯缩合反应。



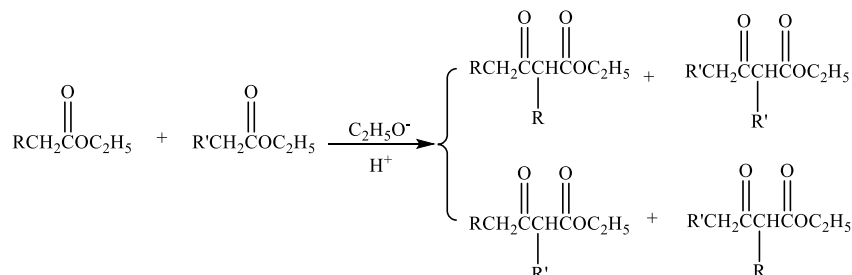
※克莱森酯缩合反应是可逆的，因此， β -酮酯在碱的催化下可与一分子醇进行克莱森酯缩合

反应的逆反应，分解为两分子酯（醇解）：

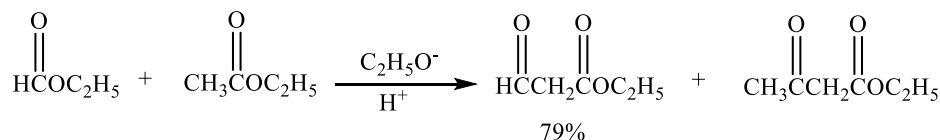


B. 交叉的克莱森酯缩合反应

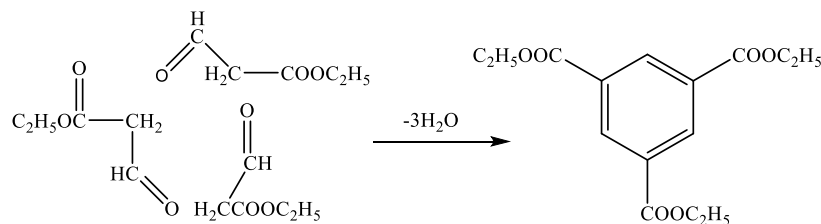
※如果用两种不同的含 α -H 的酯进行克莱森酯缩合反应，生成的产物有 4 种：



※由于产物复杂，分离困难，在制备上无实用价值。但用一个有 α -H 的酯与另一个无 α -H 的酯进行缩合反应时，生成物减少到两种，控制好反应条件，就可以使交叉克莱森酯缩合产物成为主产物，可用于制备上。

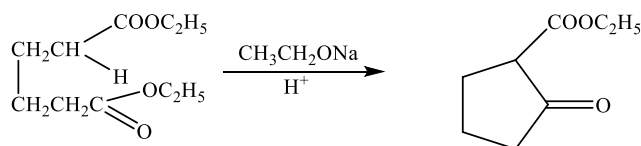


※甲酰基乙酸乙酯很活泼，发生分子间羟醛缩合反应，得到均苯三甲酸酯：

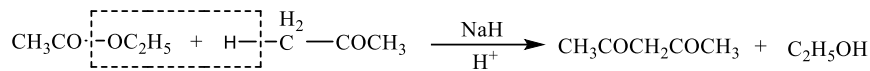


C. 分子内酯缩合反应——迪克曼缩合

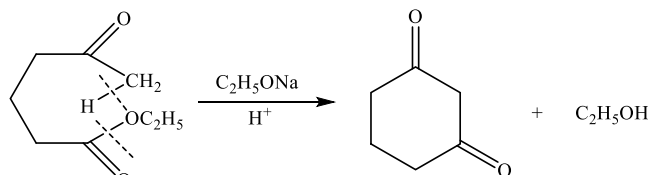
当己二酸二酯和庚二酸二酯与强碱一起作用时，结果发生分子内的克莱森酯缩合反应得到环状的酯缩合产物——五元、六元环状的 β -酮酯。



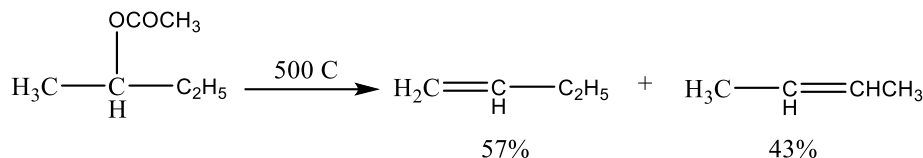
D.酯与酮的缩合反应.酯和酮一起用强碱处理时,由酮形成的负离子与酯进行酰基碳上的亲核取代反应,发生与克莱森酯缩合相似的反应,结果酯提供烷氧基,酮提供 α -H失去一分子醇,生成 β -二酮.



※不对称的酮与酯发生交叉缩合反应时,酮中酸性大的 α -H 优先反应

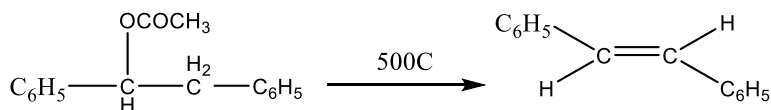


5.酯的高温消除反应:



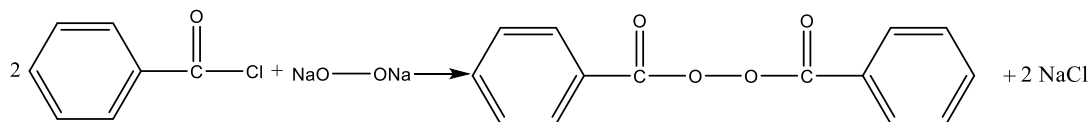
※如果羧酸酯有两种 β -H,可以得到两种消除产物,其中以酸性大、位阻小的 β -H 被消除为主.

※如果被消除的 β -H 有两个,以大的基团处于反式为主.



6.酰卤的活性及与钠盐的反应

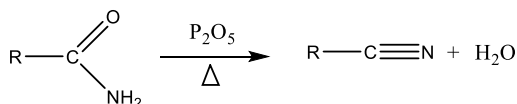
※酰卤与过氧化钠反应得到一类很重要的有机过氧化物,这可以作为自由基反应的引发剂.



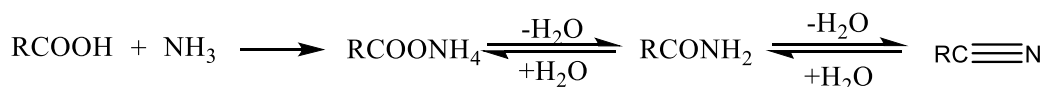
7.酰胺的酸碱性及脱水反应

(1) 酰胺的酸碱性:酰胺是中性物质,但与强酸如浓硫酸相遇,质子与酰胺羰基上的氧结合成铵盐,生成质子化的酰胺,表现碱性;用强碱如醇钠处理,得到酰胺盐,表现酸性.

(2) 酰胺的脱水:

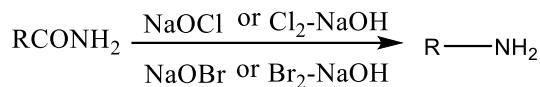


※在酸或碱的催化下,酰胺水解生成羧酸和铵盐或羧酸盐和氨,因此羧酸、酰胺和脒有如下转换关系:



8.霍夫曼酰胺降级反应(形成少一个碳原子的伯胺)

霍夫曼重排是分子内重排，不生成交叉产物，重排时迁移基团烃基的构型保持不变。

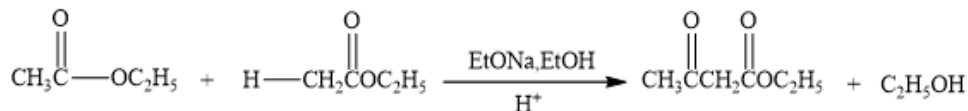


四、β-二羰基化合物

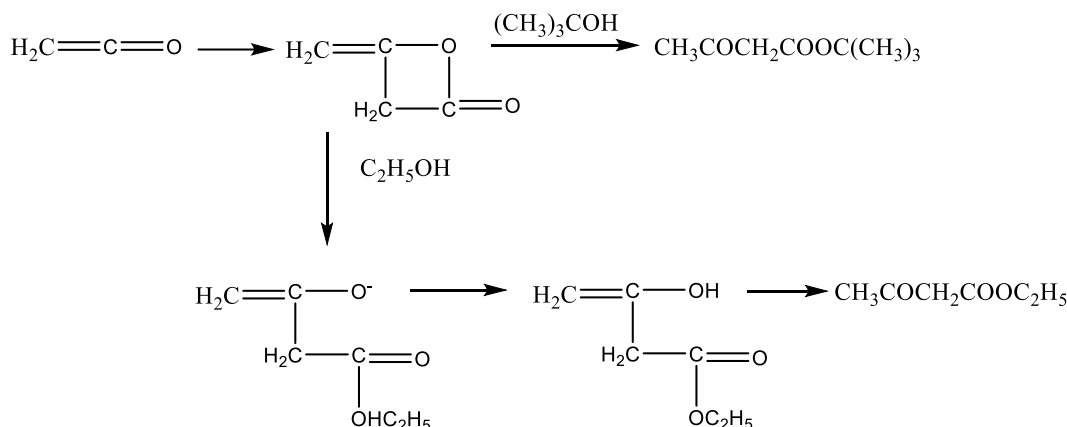
2. 乙酰乙酸乙酯

(1) 乙酰乙酸乙酯的合成

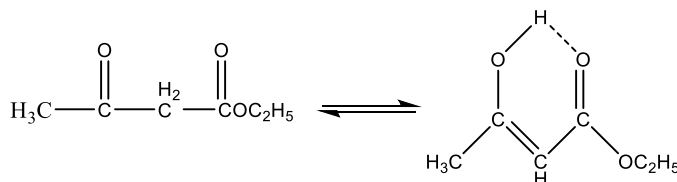
①在实验室中乙酰乙酸乙酯是利用克莱森酯缩合反应制备的，这是合成β-酮酯的主要方法：



②在工业上乙酰乙酸乙酯是由乙烯酮的二聚体经过醇解得到的：



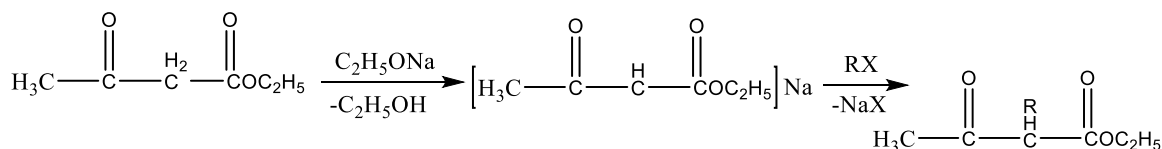
(2) 乙酰乙酸乙酯的互变异构：



(3) 乙酰乙酸乙酯的化学性质

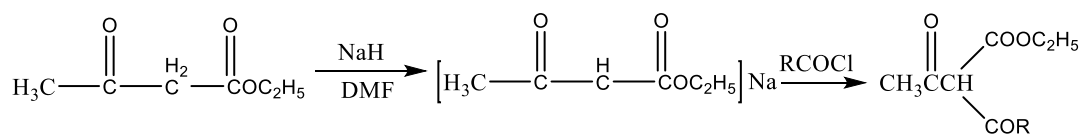
①酸性

A. 烷基化反应：

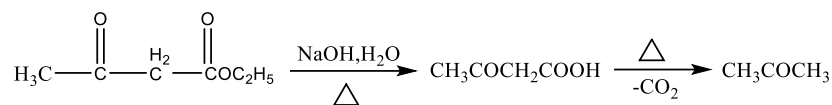


※一烷基取代的乙酰乙酸乙酯中亚甲基上还有一个氢原子，它的酸性比乙酰乙酸乙酯弱，在更强的碱作用下可以发生第二次烷基化。

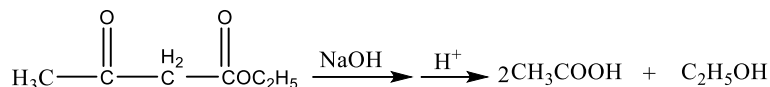
B. 酰基化反应：当乙酰乙酸乙酯负离子与酰卤或酸酐反应时，得到酰基化产物。



②乙酰乙酸乙酯皂化后脱羧——乙酰乙酸乙酯酮式分解：



③乙酰乙酸乙酯酸式分解：

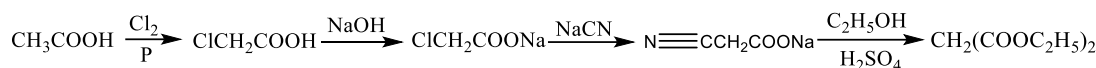


(4) 乙酰乙酸乙酯在有机合成中的应用：

- ①一烷基取代丙酮的合成；
- ② α ， α -二烷基取代丙酮的合成；
- ③ β -二酮的合成；
- ④ γ -二酮的合成；
- ⑤ γ -酮酸的合成。

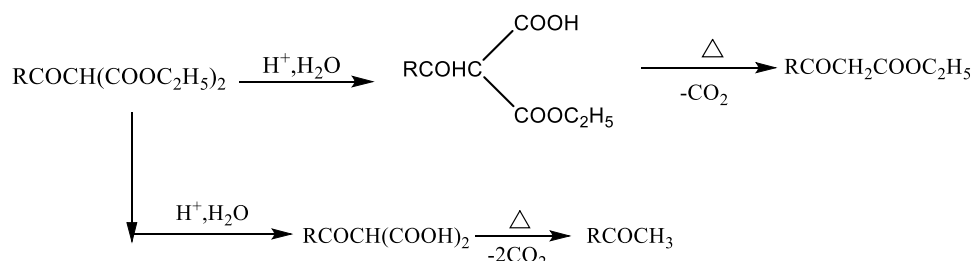
3. 丙二酸二乙酯

(1) 丙二酸二乙酯的合成：

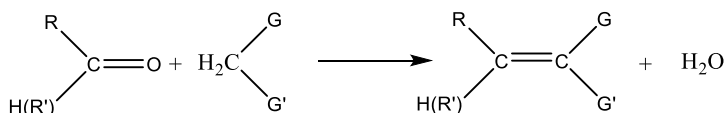


(2) 丙二酸二乙酯的性质及在有机合成中的应用

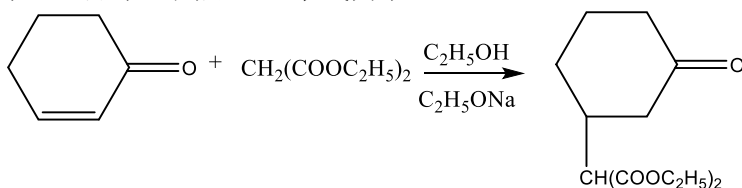
- ①一取代乙酸和二取代乙酸的合成；
- ②二元酸的合成；
- ③三元、四元、五元和六元脂环羧酸；
- ④合成 β -酮酯或酮：



4. 诺文葛耳缩合反应：在弱碱性催化剂如氨或胺的催化下，醛酮与含有活泼亚甲基的化合物发生反应失去一分子水。



5. 迈克尔加成反应：反应结果总是碳负离子加到 α ， β -不饱和羰基化合物的 β -C 原子上，而 α -C 原子上则加上一个氢离子。



第十四章 有机含氮化合物

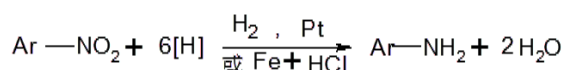
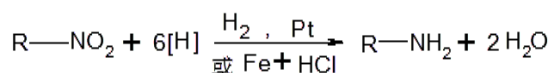
一、硝基化合物

1.硝基化合物的构造：三原子四电子共轭 π 键，N-O 键平均化，两氧原子等同。

2.硝基化合物的化学性质：

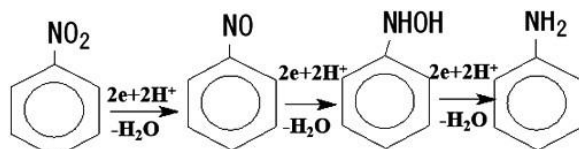
(1) 还原反应：

①酸性介质：

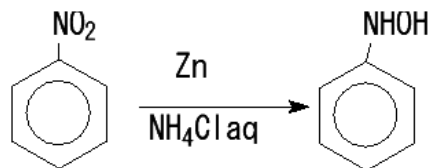


(而 $SnCl_2$ +浓盐酸只选择性还原硝基，而不还原其他基团)

还原过程：



②中性介质：



③碱性介质（了解）

④芳香族多硝基化合物的选择还原：在硫化物还原剂的作用下，用定量的试剂可进行部分还原。

(2) 芳香类芳环上：硝基是强吸电子的间位定位基→1.不发生烷基化和酰基化反应 2.剧烈条件下间位取代3.使得酚类的酸性增强。

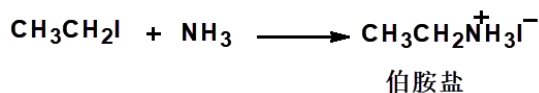
二、胺→ R_3N , R_2NH , RNH_2

1.分类，命名，构造，碱性（影响碱性的因素）(碳正离子) 水溶液中胺的碱性强弱顺序：

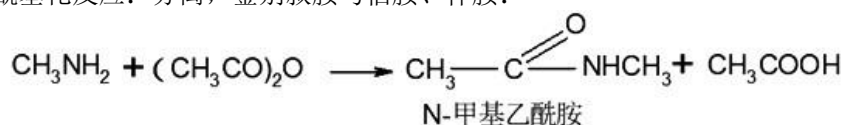


2.化学性质：

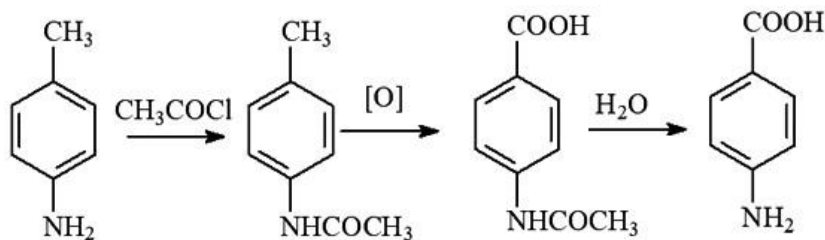
(1) 烷基化反应：脂肪胺或者芳香胺与烷基化试剂（如卤代烷）作用得到伯、仲、叔胺和最终产物季胺盐：



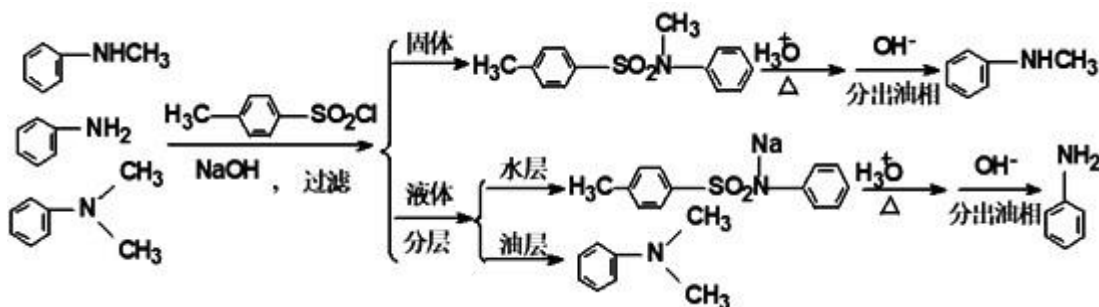
(2) 酰基化反应：分离，鉴别叔胺与伯胺、仲胺：



用于保护氨基：



- (3) **磺酰化反应**：在氢氧化钠或氢氧化钾溶液存在下，用苯磺酰氯或对甲苯磺酰氯与伯胺或仲胺作用，生成相应的磺酰胺。(鉴别，分离三类胺)

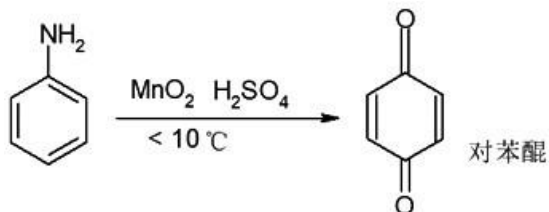


- (4) 胺与亚硝酸的反应 (也可用于鉴别伯仲叔胺)

- ① 伯胺与亚硝酸的反应：脂肪族伯胺与亚硝酸反应的产物常是醇、烯烃等的混合物无制备意义。芳香族伯胺与亚硝酸在较低温度的强酸性水溶液中反应得到重氮盐。
- ② 仲胺与亚硝酸的反应：脂肪族或芳香族仲胺与亚硝酸作用生成 N-亚硝基胺 (黄色油状液体或固体)
- ③ 叔胺与亚硝酸的反应：脂肪族叔胺与亚硝酸只能形成不稳定的盐；芳香族叔胺与亚硝酸作用，生成对亚硝基取代物。

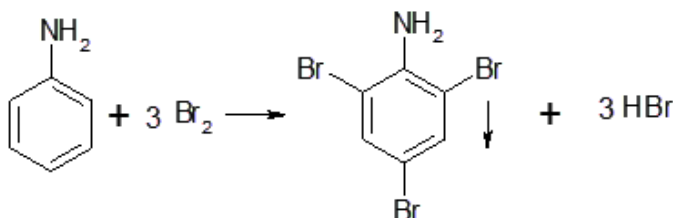
- (5) 氧化反应

脂肪胺氧化没有制备意义。芳香胺，尤其是芳香伯胺却极易被氧化。

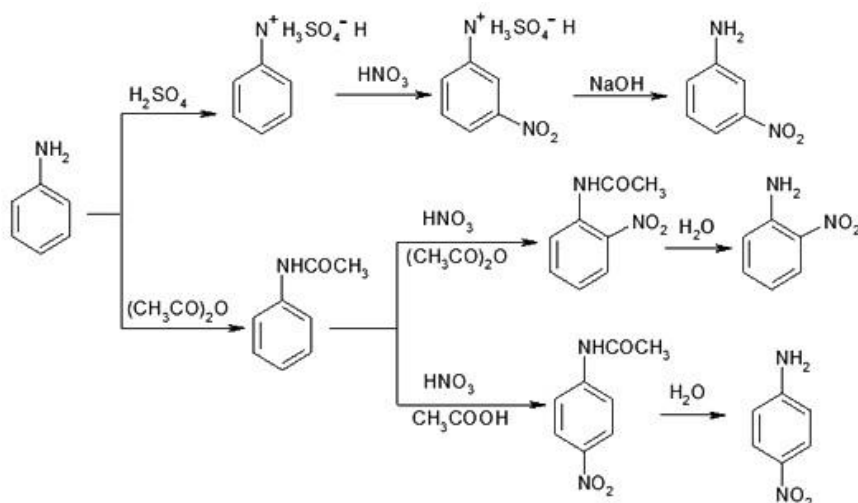


- (6) 芳胺苯环上的亲电取代反应：

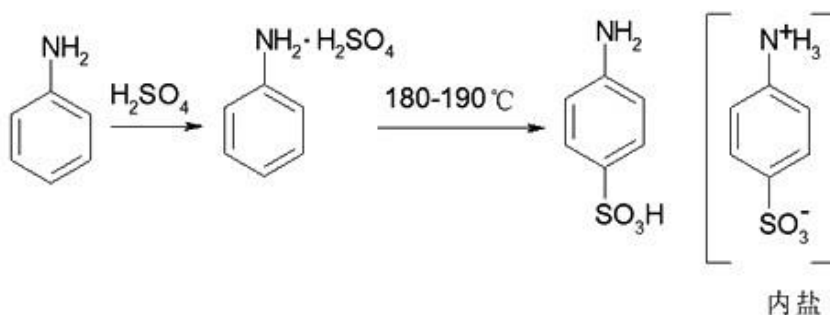
- ① 卤化：



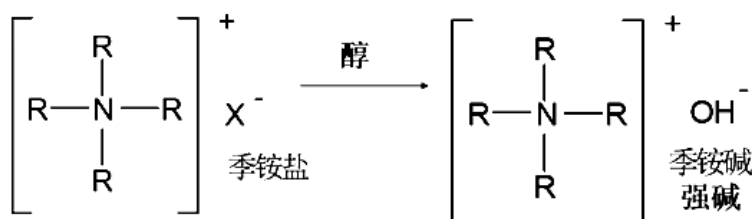
②硝化：苯胺用硝酸硝化时，常伴有氧化反应发生，硝化前应进行**氨基保护**（利用酰基化反应）。



③ 磺化：

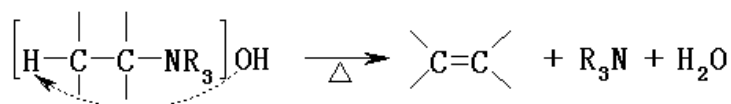


三、季铵盐和季铵碱：



1. 热分解反应：S_N2 反应。

2. 热消除反应：霍夫曼规则，E₂ 反应

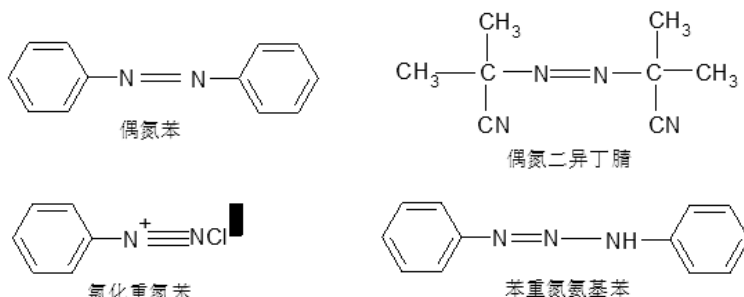


机理：一般认为是E₂反应，过渡态为：

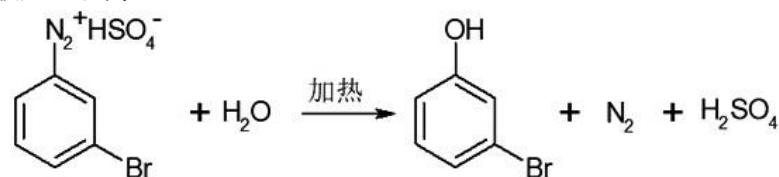
$$\begin{array}{c} \text{NR}_3 \\ | \\ \text{RCH} \cdots \text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{HO} \cdots \text{H} \end{array}$$

四、偶氮化合物与重氮化合物

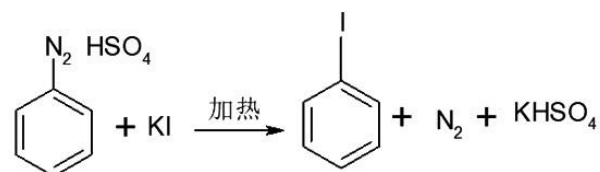
1. 失去氮的反应:



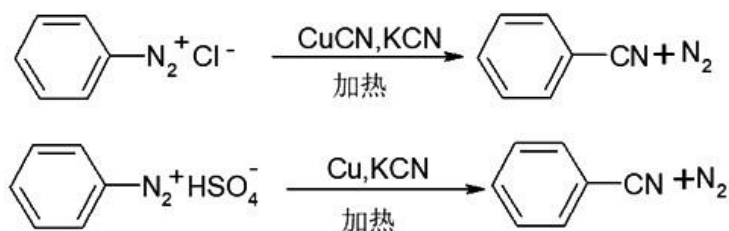
(1) 被羟基取代:



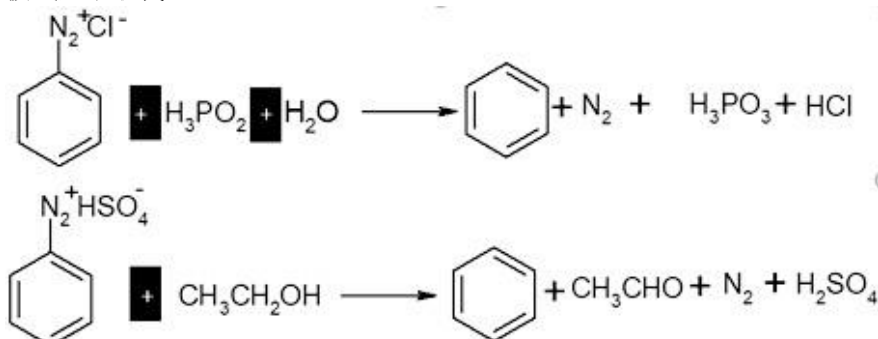
(2) 被卤素取代:



(3) 被氰基取代:

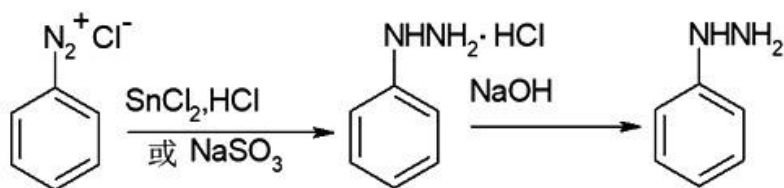


(4) 被氢原子取代:



2. 重氮盐保留氮的反应:

(1) 还原反应:



(2) 偶联反应:



重氮组分

偶合组分

$\text{G} = -\text{OH} \quad -\text{NR}_2 \quad -\text{NHR} \quad -\text{NH}_2$

$\text{G} = -\text{OH}$, $\text{pH} = 8 \sim 10$ (反应在弱碱性中)

$\text{G} = -\text{NH}_2 (-\text{NHR}, -\text{NR}_2)$ $\text{pH} = 5 \sim 7$ (弱酸性)