

# 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

 烷烃
 溴的CCI4溶液—褪色

 烯烃和炔烃
 KMnO4试验—褪色

 重金属炔化物—沉淀
 顺丁烯二酸酐—沉淀

 芳烃
 无水AICI3—CHCI3—显色

 浓盐酸—溶解

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

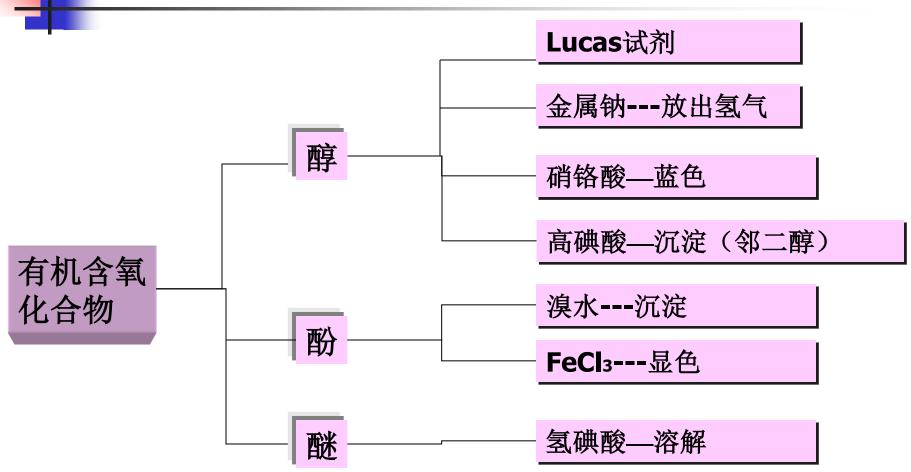
卤烃类

AgNO<sub>3</sub>-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH--

NaI-丙酮溶液---

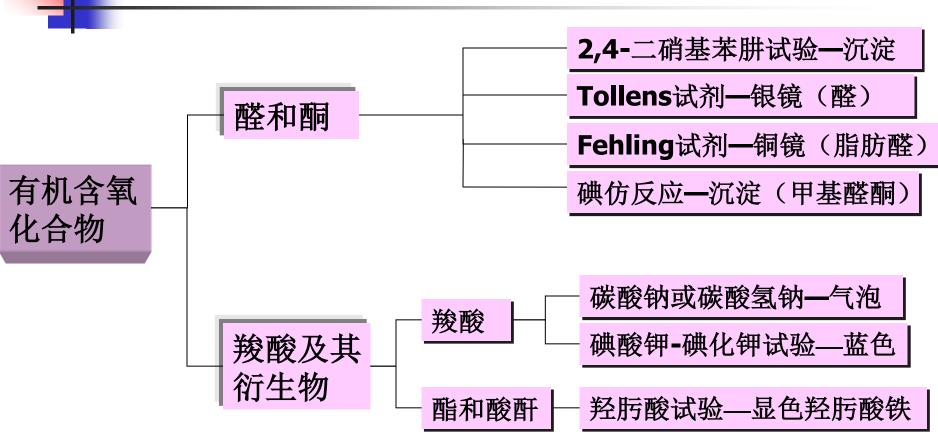


### 有机化合物官能团的化学鉴定

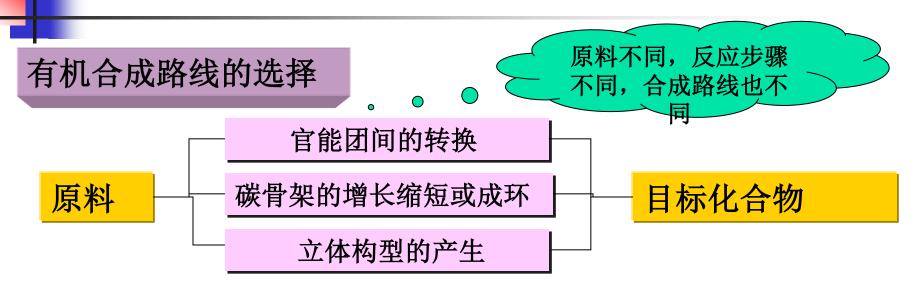




### 有机化合物官能团的化学鉴定



# 二、有机化合物的合成



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 石油 甘油 甲醇 异丙醇 甲醛 八个 乙醇 丁醇 基础原料 乙醛 丙酮 辛醇 乙酸 乙烯,丙稀,丁二烯 环氧乙烷 苯酚 十四种 苯,甲苯,二甲苯

乙炔,萘

2019/6/3

基本有机原料

环氧氯丙烷

苯酐



#### C=C的形成方法



### 醇脱水

#### 卤烷脱卤化氢

#### 连二卤烷脱卤素



C C的形成方法

乙炔的烷基化

$$CH$$
 —  $CH$   $NaNH_2$  — 液 $NH_3$   $CH$  —  $CNa$   $RX$   $CH$  —  $C-R$ 

### 分子中引入羟基的方法

### 卤代烃的水解

$$CH_2 = CHCH_3 \xrightarrow{C1_2} CH_2 = CHCH_2C1 \xrightarrow{\text{NaOH}} CH_2 = CHCH_2OH$$

#### 醛、酮、酸或酯的还原

$$CH_3 CH = CHCHO$$
  $\xrightarrow{NaBH_4}$   $CH_3 CH = CHCHQ$  H

### Grignard试剂与醛酮或羧酸衍生物反应合成



C-X键形成的方法



### 从醇出发

#### 由烃出发

$$CH_2$$
= $CHCH_3$   $\xrightarrow{C1_2}$   $CH_2$ = $CHCH_2C1$   $CH_2$ = $CHCH_3$  +  $HBr$   $\xrightarrow{\pm 过氧化物}$   $CH_3$ CHBrCH3

羰基的形成方法



$$(CH_3)_3CCH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4} (CH_3)_3CCHO$$

羧酸及其衍生物的还原

芳环的酰基化反应

$$\bigcirc -CC1 + \bigcirc \longrightarrow \bigcirc -C-\bigcirc$$



羧基的形成方法

### 腈的水解

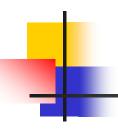
$$CH_3(CH_2)_3Br \xrightarrow{NaCN} CH_3(CH_2)_3CN \xrightarrow{\text{$(DH_2O_NaOH)}} CH_3(CH_2)_3COOH$$

### 伯醇或醛的氧化

$$CH_3CH_2CH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3CH_2COOH$$

### Grignard试剂与CO<sub>2</sub>反应

$$(CH_3)_3C-C1 \longrightarrow (CH_3)_3CMgC1 \xrightarrow{0=c=0} (CH_3)_3CCOMgC1 \xrightarrow{H_2O} (CH_3)_3CCOMgC1$$



### 官能团之间的相互转换:

### 重要的有机官能团

- (1) 碳碳双键 (C=C) 和碳碳叁键 (C≡C)
- (2) 卤代烃中的C-X键
- (3) 羟基
- (4) 羰基



### 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:

NaC≡N,

NaC $\equiv$ CH, NaCH(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COCHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



### 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:

**RMgX** 

**R**CHCOR

RCHCO<sub>2</sub>R

CH<sub>3</sub>-COCHCOOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



### 增长碳链的方法:

### 2. 碳负离子与羰基的亲核加成反应

R-X 
$$\xrightarrow{\text{Mg}}$$
 RMgX  $\xrightarrow{\text{CH}_2=\text{O}}$  RCH<sub>2</sub>-OMgX  $\xrightarrow{\text{H}^+}$  RCH<sub>2</sub>OH  
RMgX + CO<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{RCOOMgX}}$   $\xrightarrow{\text{H}^+,\text{H}_2\text{O}}$  RCOOH  
RMgX + CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>  $\xrightarrow{\text{R-CH}_2\text{CH}_2}$ -OMgX  $\xrightarrow{\text{H}^+,\text{H}_2\text{O}}$  R-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-OH



### 增长碳链的方法:

2. 碳负离子与羰基的亲核加成反应

R-C=O + NaC=CH 
$$\longrightarrow$$
 R-C-C=CH  $\xrightarrow{H^+}$  R-C-C=CH  $\xrightarrow{R'}$  R'



### 增长碳链的方法:

2. 碳负离子与羰基的亲核加成反应

CH<sub>3</sub>-CHO 
$$\xrightarrow{-OH}$$
 CH<sub>2</sub>-CHO  $\xrightarrow{CH_3CHO}$  CH<sub>3</sub>-CHCH<sub>2</sub>CHO  $\xrightarrow{O^-}$  O-

 $\xrightarrow{H^+}$  CH<sub>3</sub>-CHCH<sub>2</sub>CHO  $\xrightarrow{-H_2O}$  CH<sub>3</sub>-CH=CHCHO OH



### 增长碳链的方法:

2. 碳负离子与羰基的亲核加成反应

$$\mathsf{CH_3\text{-}COOC_2H_5} \xrightarrow{C_2\mathsf{H_5}\mathsf{ONa}} \xrightarrow{\mathsf{CH_2\text{-}COOC_2H_5}} \xrightarrow{\mathsf{1}\mathsf{CH_3COOC_2H_5}} \xrightarrow{\mathsf{2}\mathsf{H^+}}$$

CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>



缩短碳链的方法:
R-CH=CH-R' 
$$100_3$$
 R-CHO + R'-CHO

R-CH=CH-R' 
$$\xrightarrow{\text{KMnO}_4}$$
 R-COOH + R'-COOH

R-COOH + NH<sub>3</sub> 
$$\longrightarrow$$
 R-COONH<sub>4</sub>  $\frac{-H_2O}{\Delta}$  RCONH<sub>2</sub>

$$Cl_2$$
+NaOH  $R$ -NH $_2$  + CO $_2$  + NaCl 霍夫曼降级反应

$$R-CO-CH_3 + I_2 + NaOH \longrightarrow R-COONa + CHI_3$$
 碘仿反应  $2019/6/3$ 



### 成环反应:

$$CI-CH_2CH_2CH_2-COOCH_3$$
 NaOH -- COOCH<sub>3</sub>



### 成环反应:

Br-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br + CH<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> 
$$\xrightarrow{\text{NaOCH}_2\text{CH}_3}$$
 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

$$Br-CH2CH2CH-(COOC2H5)2 \xrightarrow{NaOCH2CH3} COOC2H5$$

$$+OCH2CH3$$

$$+OCH2CH3$$

$$+OCH2CH3$$

$$\begin{array}{c|c}
\hline
 & 1 \text{HO}^-, \text{H}_2\text{O}, \Delta \\
\hline
 & 2 \text{H}^+, \Delta, \text{-CO}_2
\end{array}$$



### 成环反应:

$$CH_3COCH_2CH_2CH_2COCH_3 \xrightarrow{KOH, H_2O} \xrightarrow{COCH_3} COCH_3$$

1、烷烃氯化反应的机理----自由基取代反应机理

链引发 (1) Cl-Cl hv 或  $\triangle$   $\rightarrow$   $Cl \cdot + Cl \cdot$ 

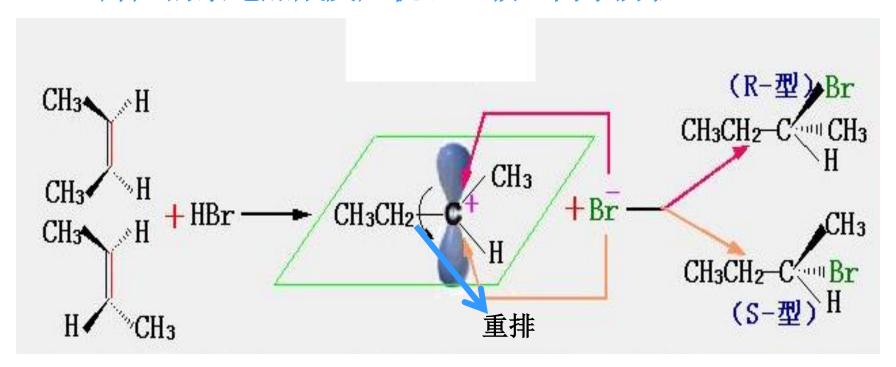
(3) 
$$CH_3 \cdot + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl_+ Cl_+$$

(5) C1· + · CH<sub>3</sub> 
$$\longrightarrow$$
 CH<sub>3</sub>C1

(6) 
$$CH_3 \cdot + \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$$

### 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

### 烷基化一重排

### 3、芳香烃的亲电取代反应的机理

### 烷基化一重排

$$RCI + AICI_3 \longrightarrow [RCI \cdot AICI_3]$$
 络合物 
$$\longrightarrow R^+ + AICI_4^-$$
 易重排

$$+ \mathbb{R}^{+} \longrightarrow \stackrel{\overset{\cdot}{\longleftarrow}^{+}}{\stackrel{\cdot}{\longleftarrow}^{+}} \mathbb{R} \xrightarrow{-\mathbf{H}^{+}} \mathbb{R}$$

- 4、卤代烃亲核取代反应的机理
- (1) 双分子历程S<sub>N</sub>2

 $S_N^2$ 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

- 5、卤代烃亲核取代反应的机理
- (2) 单分子历程 $S_N1$

第一步 
$$R_3C-X$$
 慢  $R_3C^+ + X^-$  第二步  $R_3C^+ + OH^-$  快  $R_3C-OH$  第一步是决 速步,与作 用试剂无关  $R_3C^+ + H_2O \longrightarrow R_3COH_2 \xrightarrow{H_2O} R_3COH + H_2O$ 

通常伯卤代烷,仲卤代烷按 $S_N^2$ 历程进行,而叔卤代烷按 $S_N^1$ 历程进行,按 $S_N^1$ 历程进行碳正离子会有重排。

### 6. 醇与HX 的反应机理(重排机理)

7 邻二醇的重排反应——频哪醇(pinacol)重排

$$H_3$$
C  $CH_3$   $CH_3$ 

### 8、羟醛缩合反应历程

$$\begin{array}{c} H \longrightarrow O \\ CH_2 - C - H \longrightarrow CH_2 - C - H \longrightarrow CH_3 - C - H \\ \hline O \longrightarrow CH_3 - CH - CH_2 - CHO \longrightarrow CH_3 - CH - CHO \longrightarrow H \\ \hline OH', H_2O \longrightarrow CH_3CH - CHO \longrightarrow$$

### 9、酯缩合反应历程

$$CH_{3}C \xrightarrow{O} C_{2}H_{5} + CH_{3}C \xrightarrow{O} C_{2}H_{5} \xrightarrow{CH_{3}ONa} \xrightarrow{H_{3}^{+}O} CH_{3} \xrightarrow{CCH_{2}^{-}C} -OC_{2}H_{5} + C_{2}H_{5}OH$$

### 10、酯化反应历程

$$CH_3$$
- $C$ - $O$ H<sub>2</sub>
 $CH_3$ C- $O$ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
 $CH_3$ C- $O$ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>
 $CH_3$ C- $O$ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

### 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

#### 1. 卤代烃

#### 亲核取代反应

水解 
$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CI + H_2O \xrightarrow{KOH} CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$$

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

**氰解** 
$$CH_3CH_2CH_2Cl + NaCN$$
  $\xrightarrow{\overline{p}}$   $CH_3CH_2CH_2CN + NaCl$  丙腈

与硝酸银醇溶液的反应---鉴别卤代烃, S<sub>N</sub>1历程

与NaI的丙酮溶液反应---S<sub>N</sub>2历程

#### 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

CH<sub>3</sub>

1. 醇

#### (1) 生成卤代烃

鉴别不同结构的醇

Lucas试剂: 浓HCI — 无水ZnCI<sub>2</sub>

$ROH + HCI \xrightarrow{ZnCl_2} RCI + H_2O$	
3°醇、烯丙醇、苄醇	室温下反应液立即混浊、分层;
2 <sup>0</sup> 醇	2~5 min. 反应液混浊、分层;
1 <sup>0</sup> 醇	加热,反应液混浊、分层;

#### 1. 醇

2. 酚

(1) 酸性 溶于氢氧化钠,通二氧化碳生成沉淀 鉴别酚

3. 醚

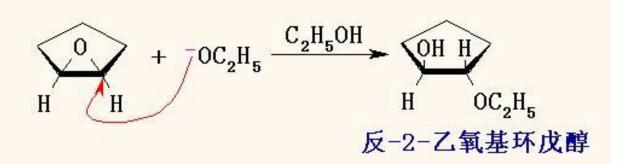
亲核试剂优先进攻空间位阻小的烷基,对于甲基醚的反应优先得到碘甲烷。

#### 3. 醚

#### (2) 环醚的性质

#### 完成反应 (酸催化和碱催化)

1. 碱催化 (有SN2的特点)



从C—O键O的背面进攻位阻小的C<sup>δ+</sup>

#### 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 Sn 1 反应)

氧先质子化成镁盐, C-O键断裂, 形成较稳定的C+中间体

$$C_6H_5CH$$
  $CH_2$  + HC1  $CHC1_3$   $C_6H_5CH$   $CH_2OH$  (71%)

#### 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

$$R-C=O+H^{+}-CN$$
  $R-C-OH$   $R-C=O+H^{+}-CN$   $R-C-OH$   $R-C-OH$   $R-C-OH$   $R-C-OH$   $R-C-OH$   $R-C-OH$ 

#### 4. 醛酮

2) 与格氏试剂的加成---合成各种结构的醇--合成

$$R-MgX + C=0 \longrightarrow R-C-OMgX \xrightarrow{H_2O} R-C-OH + Mg \times X$$

$$R-MgX + C=0 \longrightarrow R-C-OMgX \xrightarrow{H_2O} R-CH_2-OH$$

$$R-MgX + C=0 \longrightarrow R-C-OMgX \xrightarrow{H_2O} R-CH_2-OH$$

$$R-MgX + C=0 \longrightarrow R-C-OMgX \xrightarrow{H_2O} R-CH-OH$$

$$R-MgX + C=0 \longrightarrow R-C-OMgX \xrightarrow{H_2O} R-CH-OH$$

$$R-MgX + C=0 \longrightarrow R-C-OMgX \xrightarrow{H_2O} R-C-OH$$

- 4. 醛酮
- 3) 与醇的加成一保护羰基一合成、完成反应

4)与亚硫酸氢钠的加成---鉴别醛、酮

#### 4. 醛酮

5)与氨及其衍生物的亲核加成反应—完成反应、命名

$$C = N - R(Ar) \qquad ( hg) \qquad \qquad C = N - R(Ar) \qquad ( 西佛碱) \quad 亚胺 \qquad ( h_2N - OH \qquad ( 羟胺) \qquad \qquad C = N - OH \qquad ( B) \qquad \qquad ( B) \qquad$$

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

$$\begin{array}{c} C_6H_5\\ p-CH_3C_6H_4\\ \end{array} C=N \\ \begin{array}{c} OH\\ HO \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} H_4^{+}\\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C_6H_5\\ HO \\ \end{array} C=N \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C_6H_4CH_3-P\\ HO \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} (\overline{D} \oplus \underline{H}^{+})\\ \end{array} \\ \begin{array}{c} (\overline{D}$$

- 4. 醛酮
- 6) 醛的氧化反应—鉴别脂肪醛和芳醛

土伦(Tollens)试剂: AgNO<sub>3</sub>的氨溶液 银镜反应: 可氧化脂肪醛,芳香醛

RCHO + 
$$Ag(NH_3)_2OH \longrightarrow RCOONH_4 + Ag + H_2O + NH_3$$

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

RCHO + 
$${}^{2}\text{Cu}^{2+}$$
 + NaOH + H<sub>2</sub>O  $\longrightarrow$  RCOONa + Cu<sub>2</sub>O +  ${}^{4}\text{H}^{+}$ 

- 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

[NaBH<sub>4</sub>] 氢负离子对羰基化合物的亲核加成。选择性较强。

$$\begin{array}{c|cccc}
O & OH \\
\hline
-COOC_2H_5 & NaBH_4 & -COOC_2H_5 \\
\hline
CH_3OH & COOC_2H_5
\end{array}$$

[LiAlH4] 氢负离子作亲核试剂对羰基的加成。还原性强。

CH<sub>3</sub>CH=CHCHO 
$$\frac{1) \text{LiAlH}_4 \text{ Z醚}}{2) \text{ H}^+, \text{ H}_2\text{O}}$$
 > CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>OH (90%)

- 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

$$R - \stackrel{\square}{C} - R \xrightarrow{\boxed{H}} RCH_2R' + H_2O$$

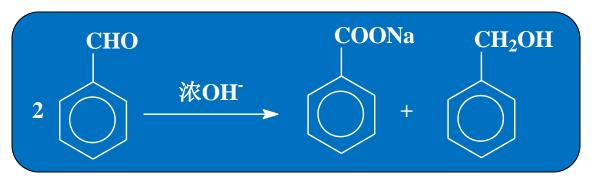
$$Zn - Hg + HCI$$

$$RCH_2R' + H_2O$$

B沃尔夫一吉斯尼尔一黄鸣龙法

#### 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) 烃基上的反应一完成反应、鉴别甲基酮等

A 卤化(酸催化)和卤仿反应(碱催化)

$$Br \longrightarrow C-CH_3 + Br_2 \xrightarrow{CH_3COOH} Br \longrightarrow Br \longrightarrow C-CH_2Br + HBr$$

CH<sub>3</sub>—CH<sub>3</sub> + 
$$I_2$$
 + NaOH —  $\rightarrow$  CHI<sub>3</sub> +  $^{\vee}$ CH<sub>3</sub>COONa +NaI + H<sub>2</sub>O

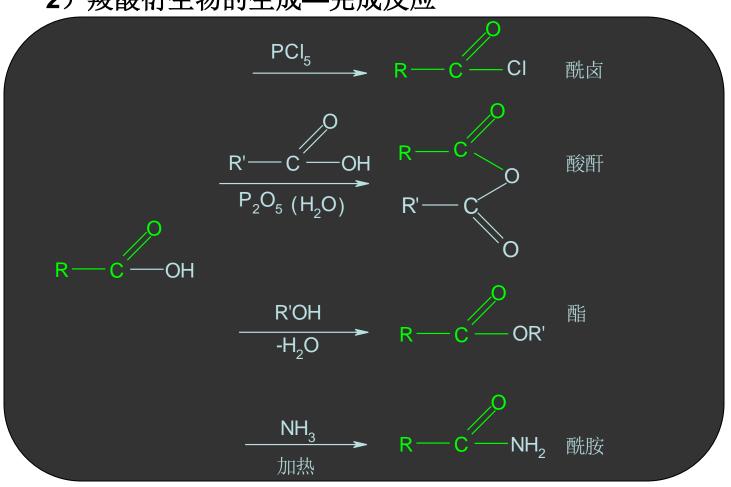
- 4. 醛酮
- 9) 烃基上的反应
- B 羟醛缩合反应—合成、完成反应、机理

CH<sub>3</sub>-CH + CH<sub>2</sub>-CHO 
$$\xrightarrow{\text{NaOH}}$$
 CH<sub>3</sub>-CH - CH<sub>2</sub>CHO  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$  CH<sub>3</sub>-CH - CH<sub>2</sub>CHO  $\xrightarrow{\text{OH}}$  CH<sub>3</sub>-CH - CH<sub>2</sub>CHO  $\xrightarrow{\text{OH}}$  CH<sub>3</sub>-CH - CH<sub>2</sub>CHO  $\xrightarrow{\text{OH}}$  CH<sub>3</sub>-CH - CH<sub>2</sub>CHO

- 5. 羧酸及其衍生物
  - (1) 羧酸
    - 1)酸性—鉴别羧酸

RCOOH + 
$$Na_2CO_3$$
  $\rightarrow$  RCOONa +  $H_2O + CO_2$ 

- 5. 羧酸及其衍生物
  - (1) 羧酸
    - 2) 羧酸衍生物的生成—完成反应



- 5. 羧酸及其衍生物
  - (1) 羧酸
    - 3)还原—完成反应

$$CH_3$$
— $CH$ — $CH$ — $CH$ — $CH$ — $CH$ — $CH_2$ OH

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,  $NO_2$ ,-CH=CHR,  $CX_3$ ,  $C_6H_5$ 等时<sub>,</sub>失羧反应极易进行。

- 5. 羧酸及其衍生物
  - (1) 羧酸
    - 5) 二元羧酸受热后的变化一完成反应

乙二酸和丙二酸加热脱羧

COOH 
$$\triangle$$
 CO<sub>2</sub> + HCOOH COOH

$$CH_2$$
 $COOH$ 
 $COOH$ 
 $COOH$ 
 $COOH$ 
 $COOH$ 

#### 5. 羧酸及其衍生物

- (1) 羧酸
  - 5) 二元羧酸受热后的变化一完成反应

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

$$CH_2COOH$$
  $CH_2COOH$   $CH_2COOH$ 

- 5. 羧酸及其衍生物
  - (1) 羧酸
    - 5) 二元羧酸受热后的变化一完成反应

己二酸、庚二酸在Ba(OH)。存在下加热,分子内同时失水,失羧生成环酮

- 5. 羧酸及其衍生物
  - (1) 羧酸
    - 6) α-H卤化反应—完成反应、合成

$$\begin{array}{c|c} CH_2COOH & CI_2 \\ \hline P & CH_2COOH & CI_2 \\ \hline P & CI_2CHCOOH & P \\ \hline \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CI_2 \\ \hline P & CI_3CCOOH \\ \hline \end{array}$$

- 5. 羧酸及其衍生物
  - (2) 羧酸衍生物
    - 1) 酰胺的脱水反应一完成反应

$$CH_{3}(CH_{2})_{4}$$
  $C-NH_{2} + SOCI_{2}$  加热  $CH_{3}(CH_{2})_{4}$   $CN + SO_{2} + 2HCI$  约86%  $C_{6}H_{5}$   $C-NH_{2} + P_{2}O_{5}$  加热  $C_{6}H_{5}$   $CN + H_{3}PO_{4}$  约73%

2) 酰胺的霍夫曼降级反应—完成反应

$$R \longrightarrow C \longrightarrow NH_{2} + Br_{2} + 4 NaOH \longrightarrow R \longrightarrow NH_{2} + 2 NaBr + Na_{2}CO_{3} + 2 H_{2}O$$

- 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

RCH<sub>2</sub> C 
$$OC_2H_5 + H$$
 CH  $CC OC_2H_5$   $C_2H_5Na$ 

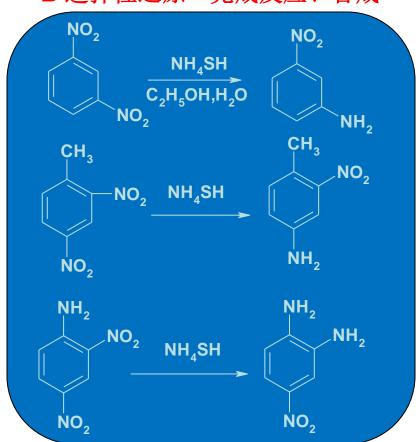
RCH<sub>2</sub>  $OC_2H_5 + C_2H_5OH$ 

RCH<sub>2</sub>  $OC_2H_5 + C_2H_5OH$ 

- 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

- 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



- 6. 含氮有机化合物
  - (2) 胺
    - 1) 芳胺的重氮化反应一完成反应、合成

$$\sim$$
 NH<sub>2</sub> + NaNO<sub>2</sub>+ 2HCl  $\stackrel{0-5^{\circ}C}{\longrightarrow}$   $\sim$  N<sub>2</sub>Cl+ 2 H<sub>2</sub>O + NaCl

2) 胺的磺酰化反应一完成反应、鉴别

$$RNH_2$$
  
 $R_2NH$  +  $H_3C$  —  $SO_2C1$  —  $H_3C$  —  $SO_2NR_2$  ] 过滤  
 $R_3N$  不反应 —  $R_3N$  —  $R_3N$ 

#### 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

$$\begin{bmatrix} H - C - C - NR_3 \end{bmatrix} OH \longrightarrow C = C + R_3N + H_2O$$

机理: 一般认为是E2反应,过渡态为: RCH CH<sub>2</sub>

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。

NR<sub>3</sub>

- 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

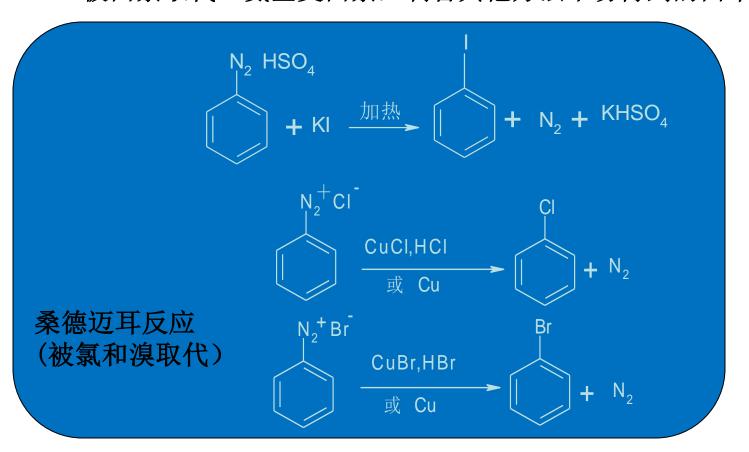
#### 失去氮的反应:

- 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

# 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

- 6. 含氮有机化合物
  - 2. 被卤素取代一氨基变卤素,制备其他方法不易得到的卤苯

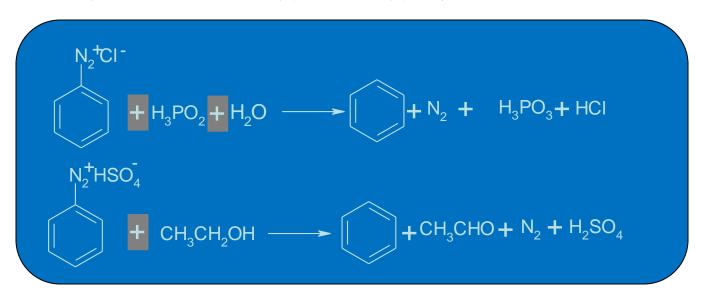


# 6. 含氮有机化合物

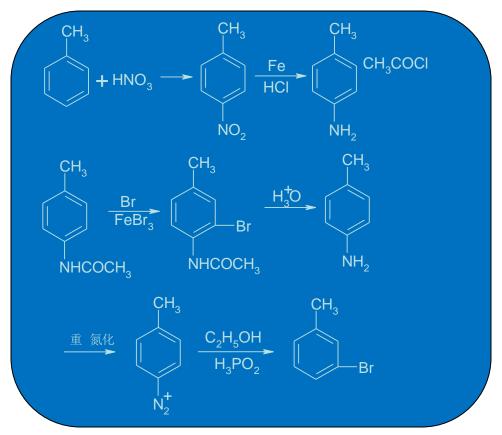
3. 被氰基取代一氨基变氰基或羧基,制备其他方法不易得到的羧酸

#### 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



- 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



- 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

$$N_2$$
 CI + OH  $N_2$  CI + OH  $N_3$  CH $_3$  CH $_3$  COONa,H $_2$  O $_3$  C N $_4$  CI +  $N_4$  C

相同点:反应在邻,对位发生。

不同点:与酚偶联pH = 8-10,与芳胺偶联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-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<sub>N</sub>1和S<sub>N</sub>2,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Wiliamson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, 順式或反式烯烃的制备等