烷烃：自由基取代　苯：亲电取代

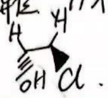
烯烃：亲电加成　R-X、R-OH } 亲核取代

自由基加成 过氧化物(二)

烯烃：四 {

① 亲电加成：X_2 两X要异位，HX 两个原子同位。$I^- > Br^- > Cl^- > F^-$.

HClO →



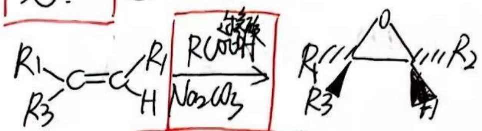
② 自由基加成：

(反马氏规则)

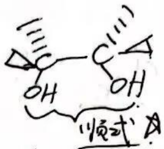
③ 催化氢化：$>C=C< \xrightarrow[\Delta]{Pt/Pd/Ni} >C-C<$

④ 氧化 {

①. 环氧化反应



②. 邻二醇反应　$>C=C< \xrightarrow{KMnO_4(冷,稀)\ OH^-}$ or 1) OsO_4 2) H_2O

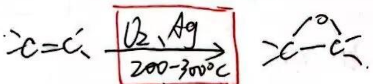


③. 断双键　$>C=C< \xrightarrow[\Delta]{KMnO_4\ OH^-}$ (一) or (二) 1) O_3 (→环化) 2) Zn、H_2O $\rightarrow >C=O\ \ O=C<$

第一种 当R为H时变为OH

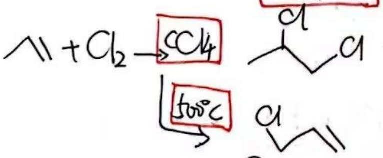
第二种 R为H时变为CO_2

④. 环氧化：



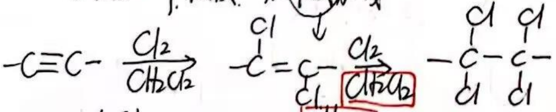
(不用于合成)

⑤ 卤代



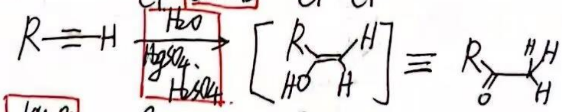
炔烃：{

① 亲电加成：一次只加一个物质。X_2 反式加成



卤素离子 = 亲电加成

• 水合反应：

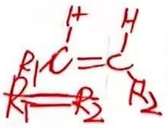


烯醇与酮

② 氧化反应：$R_1-C\equiv C-R_2 \xrightarrow{KMnO_4\ or\ O_3} R_1COOH + R_2COOH$ (R为H时 生成CO_2)

③ 还原反应：$R_1-C\equiv C-R_2 \xrightarrow{H_2,\ 铂钯Ni} R_1-CH_2-CH_2-R_2$ 反应2次。

$R_1-C\equiv C-R_2 \xrightarrow{H_2,\ 林德拉试剂}$



多键 双键 后不反

④ 酸性：末端炔：$R-C\equiv C-H \xrightarrow{Cu(NH_3)_2^+\ OH^-} R-C\equiv C^-Cu\downarrow$ 红。

$\xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+\ OH^-} R-C\equiv C^-Ag\downarrow$ 白

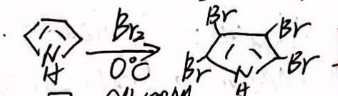
$\xrightarrow{NaNH_2/NH_3} R-C\equiv C^-Na^+$

⑤ C链延长：$R_1-C\equiv C-H \longrightarrow R_1-C\equiv C^-Na^+ \xrightarrow[X=Cl,Br,I]{R_2-X} R_1C\equiv C-R_2$ ☆.

杂环化合物的性质

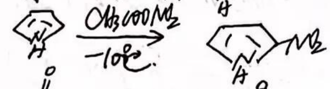
① 亲电取代

卤化

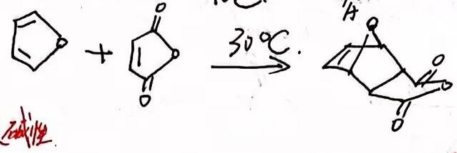


苯上一个Br在N的邻位.

硝化

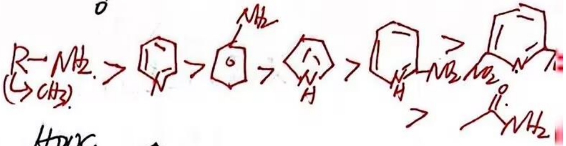


② DA反应

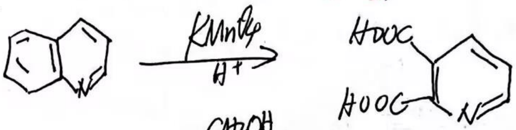


③ (叫加合的)酸碱性

碱性：$R_3N > R_2NH > RNH_2 > NH_3 >$

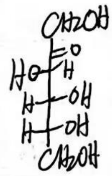


④ 氧化



糖类等

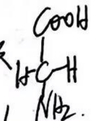
葡萄糖



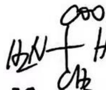
果糖.

化性取决于基团.

甘氨酸



丙氨酸



水合茚三酮.

酸精酸 ⊖

回合稳 ⊕

鉴别：① 区分烷烃、醚：先鉴别其它，最后剩下的是.

② 区分C=C、与−C≡C−H：$Cu(NH_3)_2^{+}$ / $Ag(NH_3)_2^{+}$ → ↓砖红/白

→ 使$KMnO_4$、Br_2水褪色

③ 区分R−Cl：NaOH、水 加$AgNO_3$ 有白色↓

④ 区分伯仲叔醇. $R-CH_2-OH$，R_2CHOH，R_3COH —Lucas试剂（$ZnCl_2$(无水)，HCl(浓)）→ 不浑浊（不△）；浑浊；很快浑浊

⑤ 区分酚：Fe^{3+} → 紫色，溴水 → 白色↓.

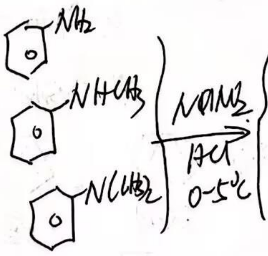
⑥ 区分 $H_3C-C(=O)$ 结构：I_2、碱 → 黄色↓.

⑦ 区分氨基酸：水合茚三酮 → 蓝紫色.

⑧ 淀粉：I_2 直链→蓝，支链→红.

⑨ 区分羧酸：加入Na_2CO_3 → 气泡↑.

⑩ Fehling试剂不与芳醛反应.（Tollens反应）



溶解

黄色油状物

绿色↓

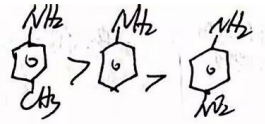
⑪ 区分伯仲叔胺.

RNH_2，R_2NH，R_3N —$PhSO_2Cl$→ ↓碱溶解；↓不溶解；不↓.

含N化合物

杂环化合物

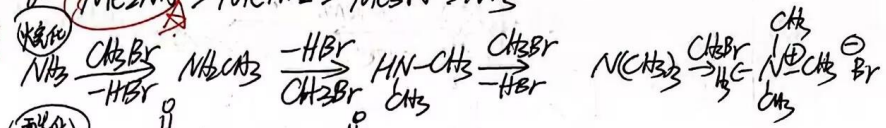
① 碱性：H_3C-NH_2 < $(H_3C)_2NH$ < $(CH_3)_3N$

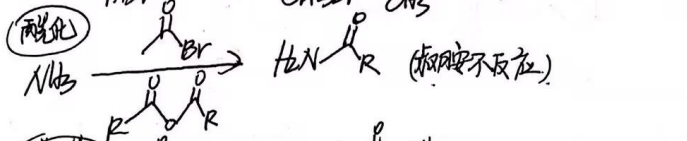


gas：$Me_3N > Me_2NH > MeNH_2 > NH_3$

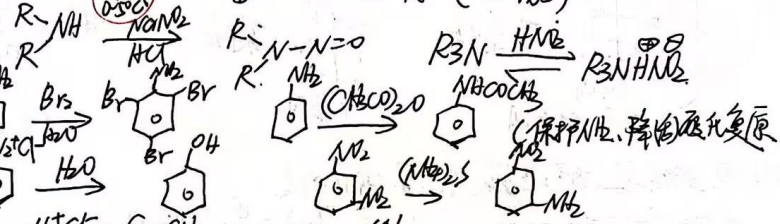
aq：$Me_2NH > MeNH_2 > Me_3N > NH_3$

② 亲核取代



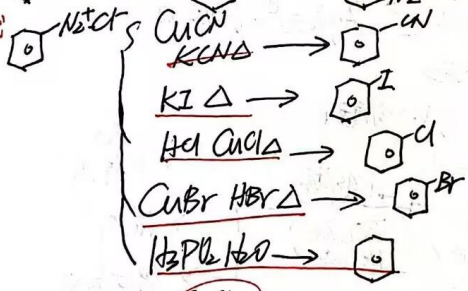


③ 与HNO_2反应：$R-NH_2 \xrightarrow[0\sim5^\circ C]{NaNO_2,HCl} R-N\equiv N \xrightarrow{-N_2} R^{\oplus}$（C+高活）

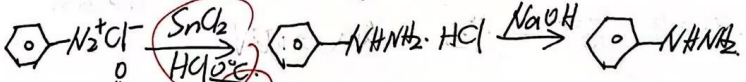


④ 卤化

⑤ 重N盐的取代

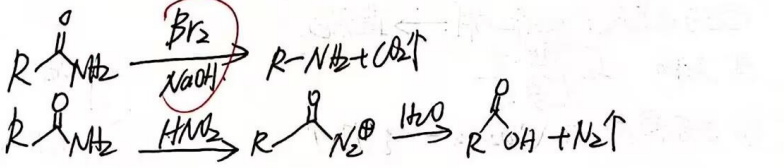


⑥ 还原反应



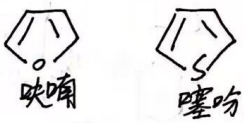
脱水：$R-CONH_2 \xrightarrow{P_2O_5} R-CN$

⑦ 要减少重排

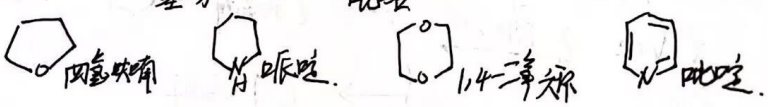


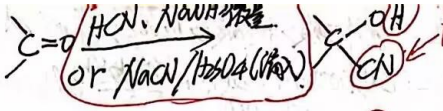
杂环：

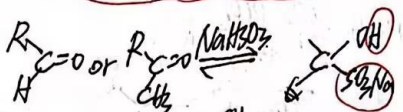
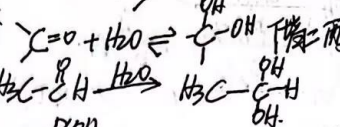
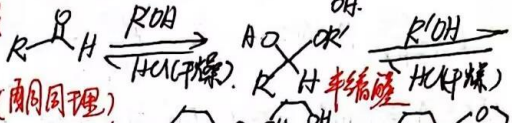
芳香：

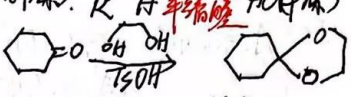


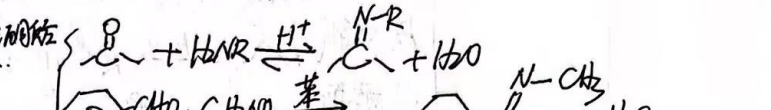
非芳香：

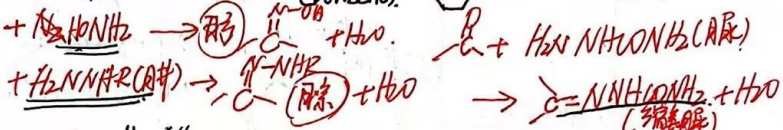


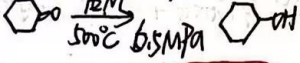
醛酮
① 亲核加成
A. 与HCN加成


醛与脂肪族甲基酮能发生
B. 与$NaHSO_3$加成

不饱和$NaHSO_3$(↓)
C. 与H_2O亲核加成

D. 与醇加成


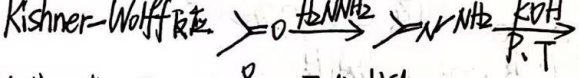
(酮同理)
E. 与胺加成


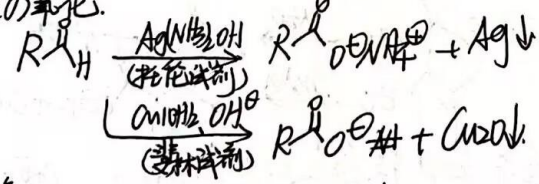
一级胺与醛酮的反应为可逆的


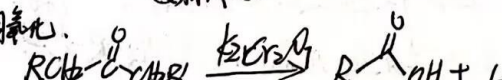
判断题的重要反应


② 还原反应
A. 催化氧化. $CH_3CHO \xrightarrow[P,T]{H_2\ Ni} CH_3CH_2OH$


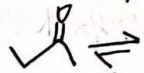
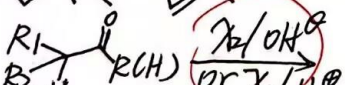
B. 与金属H化物

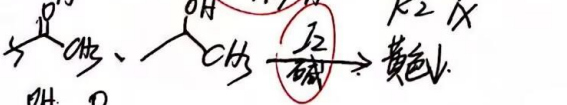

C. Kishner-Wolff反应


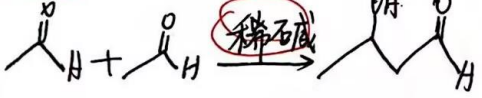
D. 克莱门森还原. $R\overset{O}{\underset{}{}}R' \xrightarrow[\triangle]{Zn\text{-}Hg,\ HCl} R\text{—}CH_2\text{—}R'$ 锌汞齐
③ 氧化反应
A. 醛的氧化.


B. 酮的氧化.


④ 康尼查罗反应 (歧化)


⑤ 羰基α-H反应
A. 弱酸性.

B. 卤代反应.


C. 卤仿反应.


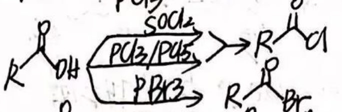
⑥ 羟醛缩合.


羧酸与衍生物

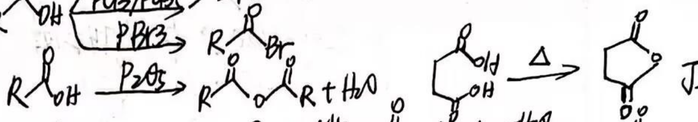
① 酸性：无机酸 > 羧酸 > H_2CO_3 > 苯酚 > 水 > 醇　共轭时酸性偏强

② 酯化反应：$CH_3COOH + C_2H_5OH \xrightarrow[\triangle]{浓H_2SO_4} CH_3COOC_2H_5 + H_2O$

③ 合成卤：$ROH \xrightarrow[PCl_3]{SOCl_2,\ PCl_5} RCl$

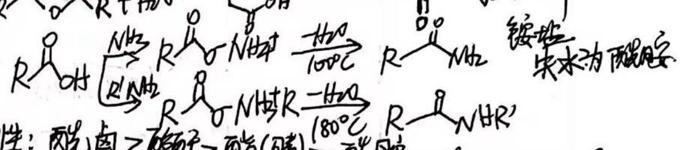


④ 合成酸酐：



丁二酸酐

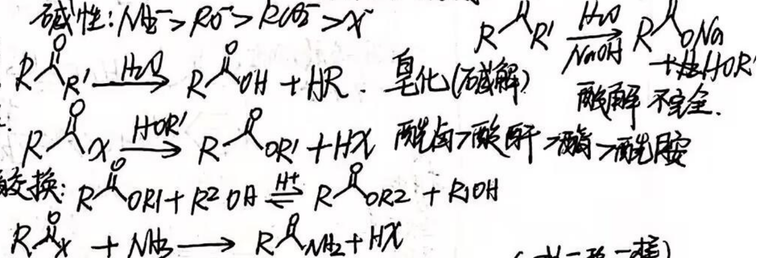
⑤ 合成酰胺：$RX \xrightarrow[-HX]{NH_3} R-NH_2$



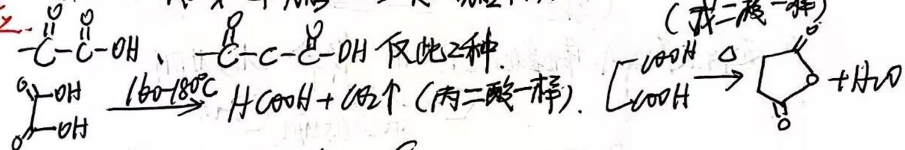
铵盐失水为酰胺

⑥ 衍生物反应
A. 亲核取代　活性：酰卤 > 酸酐 > 酯(腈) > 酰胺
碱性：$NH_2^- > RO^- > RCOO^- > X^-$

B. 水解　皂化(碱解)　酸解不完全
C. 醇解　酰卤 > 酸酐 > 酯 > 酰胺
·酯交换
D. 氨解

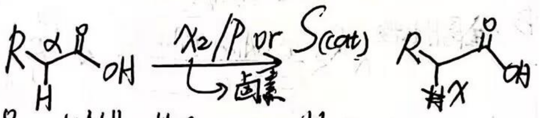


⑦ 脱羧反应

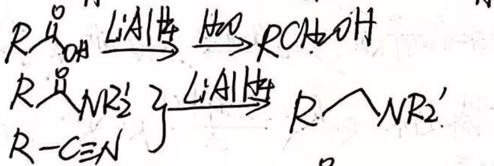


仅此2种　(丙二酸一样)　(戊二酸一样)

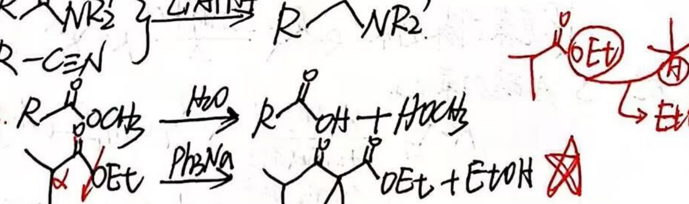
⑧ α-H卤代反应



⑨ 还原反应



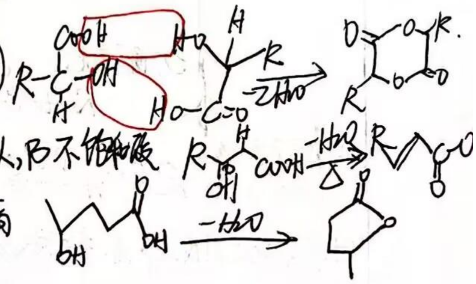
⑩ 酯缩合反应(克莱森)



取代羧酸

① 酸性：羟基离羧越近酸性越强

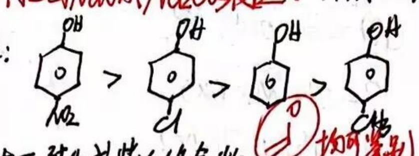
② 脱水反应
A. α-羟基酸：分子间脱水成交酯
B. β-羟基酸分子内脱水形成α,β不饱和酸
C. γ-δ-羟基酸分子脱水为内酯



酚

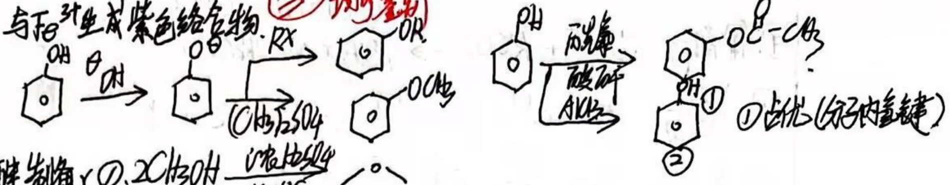
①. 酸性 能与NaOH、Na_2CO_3反应（$NaHCO_3$ 划去）。碳酸 > 苯酚 > 水 > 醇　诱导效应，p-π共轭

酸性：



②. 鉴别反应：与Fe^{3+}生成紫色络合物。

③. 苯酚醚制备：



① 占优（分子内氢键）

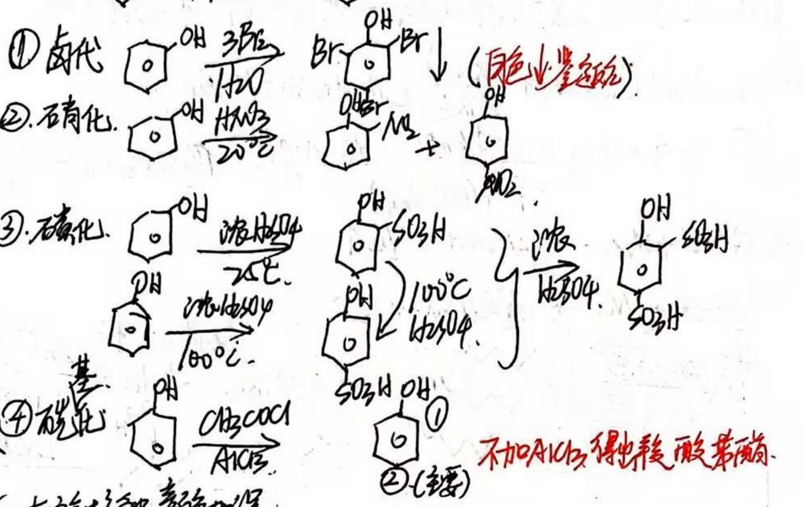
醚制备：

① $2CH_3OH \xrightarrow[140°C]{浓H_2SO_4}$ CH_3OCH_3

② $CH_3ONa + CH_3CH_2X \longrightarrow CH_3CH_2OCH_3$

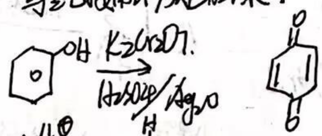
③ PhONa + RX → PhOR

④. 亲电取代



① 卤代（白色↓ 鉴定反应）
② 硝化
③ 磺化
④ 酰基化　不加$AlCl_3$，得出羧酸苯酯。

⑤. 氧化反应：与空气接触，颜色加深。



对苯醌（黄色）。

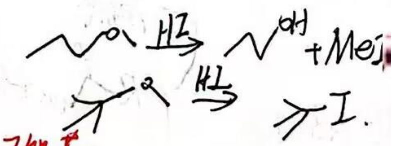
醚

①. 碱性 给予强酸

$R-O-R' \xrightarrow{H^{\oplus}} R-\overset{H}{\underset{\oplus}{O}}-R'$

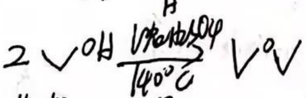
②. 亲核取代 $R-O-R' \xrightarrow{HNu} R-Nu + HOR'$

S_N2反应：

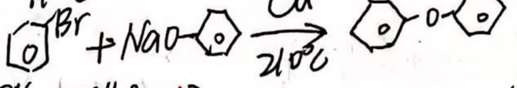


③. 自氧化 $H_3C-CH_2-O-Et \xrightarrow{O_2} H_3C-CH(OOH)-O-Et$　淀粉KI，不能蒸干

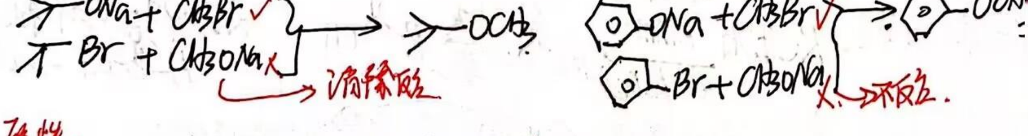
④. 制备：



制醚：



基本：$R-ONa + R'-L \xrightarrow{S_N2} R-OR'$



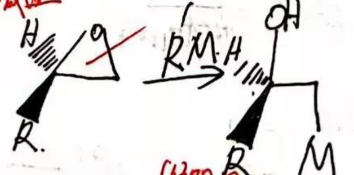
消除反应　不反应。

⑤. 开环

酸性：

取代基最多键处开环

碱性：



（位阻最小）取代基最少处开环

卤代烃与衍生物

① 亲核取代

① 水解 $R-CH_2X \xrightarrow{NaOH,\ H_2O} R-CH_2OH$ 醇

② 醇解 $R-CH_2X \xrightarrow{CH_3ONa} R-CH_2-OCH_3$ 醚

③ 胺解 $R-CH_2X \xrightarrow{NH_3 / CH_3NH_2} R-CH_2NH_2$ (X)；$R-CH_2NHCH_3$ (N?)

④ 氰解 $CN^- + RCH_2X \rightarrow RCH_2CN$ 腈

⑤ 炔化（端炔） $R-C\equiv C^- + R-X \xrightarrow{ROH} R-C\equiv C-R + X^-$

⑥ 鉴别反应 $R-X \xrightarrow{Ag^+} R^+ + AgX \xrightarrow{HNO_3}$ 不溶解↓ $+ RONO_2$

易 ← SN1 难
叔 仲 伯（卤）
SN2 难 → 易

② 消除反应

$CH_3CH_2X + NaOH \xrightarrow{醇} H_2C=CH_2 + NaX + H_2O$ 脱去卤素与β-H的氢原子.

扎依采夫规则：越少越脱，生成支链最多的一种双键产物.

③ 与活泼金属反应

① $2Na + CH_3CH_2Br \xrightarrow{无水乙醚} CH_3CH_2Na + NaBr$

② $R-X + Mg \xrightarrow{Et_2O(乙醚)\ or\ THF(四氢呋喃)} R-MgX$　偶联反应：$R-MgX \xrightarrow{R'X} R-R'$

醇

① 弱酸性（Na）

$H_2O + 2Na \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$

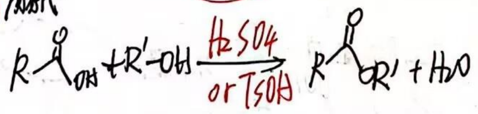
$2R-OH + 2Na \rightarrow 2RONa + H_2\uparrow$

② 亲核取代

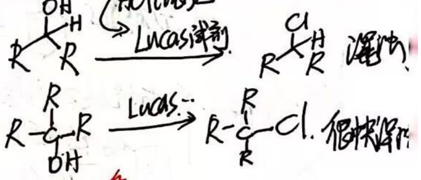
① 

② 卤代 $R-OH \xrightarrow{PBr_3 (SOCl_2)\ or\ PI_3(P, I_2)} R-X (Br, I)$
↳ 不重排，不与双键反应

③ 酯代



鉴别醇（叔仲伯）· 氯代反应 $RCH_2OH \xrightarrow{ZnCl_2(无水),\ HCl(浓)\ \triangle} RCH_2Cl$ 室温不反应



SN1有重排

③ 脱水反应

$-\underset{H}{C}-\underset{OH}{C}- \xrightarrow{酸\ \triangle} C=C + H_2O$ → 重排

$Al_2O_3\ \triangle$；H_2SO_4, H_3PO_4（脱水剂）→ 不重排

分子间脱水：SN2.

④ 氧化与脱氢

$R_3COH \not\rightarrow$ 不氧化.
$(H-\overset{O}{C}-OH \rightarrow CO_2 + H_2O)$

沙瑞特试剂

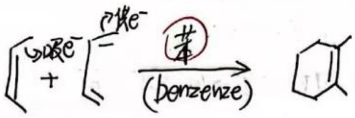
⑤ 多元醇反应

丙三醇 $+ Cu^{2+} \rightarrow$ 蓝色络合物

二烯烃

① 亲电加成

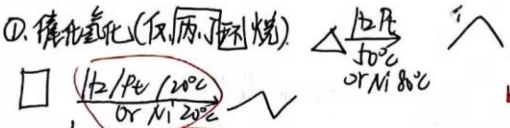
② D-A反应



脂环烃

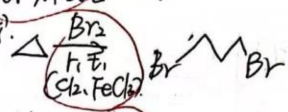
① 亲电加成

① 催化氢化(仅丙、丁环烷)

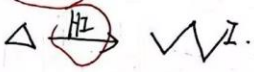


[illegible] 马氏规则

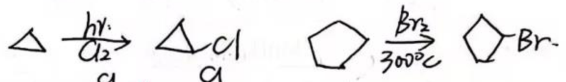
② 与卤素加成



③ 与卤化物加成



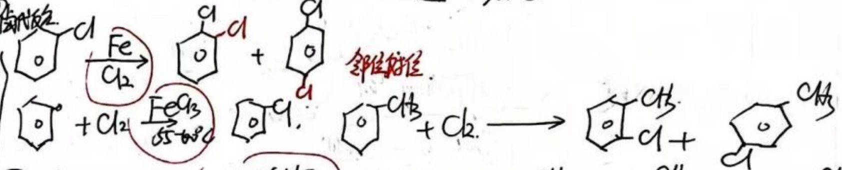
② 亲电取代



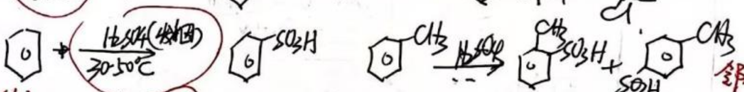
苯与芳香族

① 取代

① 卤代反应

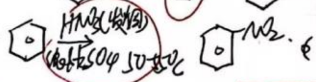


② 磺化反应



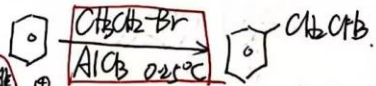
去磺化(占位)

③ 硝化反应



④ 傅克反应

① 烷基化



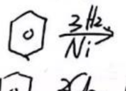
伯转仲、叔

② 酰基化

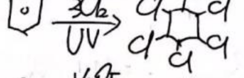
不重排

② 加成

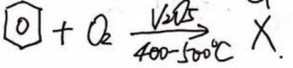
与 H_2



与卤素



③ 氧化



侧链有α-H时氧化为-COOH.

④ 苄位取代: