有机化学基础・考点・「有机反应类型梳理」

	取代	加成	加聚	缩聚	水解	消去	与活泼金属	酸性	硝化	磺化	银镜	强氧化
烷	√											
稀、炔	√	√	√									√
苯	√	√							√	√		
甲苯	√	√							√	√		√
苯酚	√	√					√	弱	√	√		√
卤代烃	✓				✓	✓						
197	√			二元		√	√					√
羧酸	√			二元			√	√			НСООН	НСООН
羟基酸				√		√	√	√				√
ñE	√	√	√								√	√
能					√						HCOOR	HCOOR
油脂		植物油			√							
单糖		√		√							√	√
二糖				√	√						还原糖	√
多糖					√						还原糖	√
蛋白质					√							

有机反应类型

取代反应

有机物分子里的某些原子或原子团被其他原子或原子团所替代的反应

$$A_1{-}B_1+A_2{-}B_2 \longrightarrow A_1{-}B_2+A_2{-}B_1$$

卤代

1. 在光照条件下, 烷烃都能与卤素单质发生取代反应

$$\begin{aligned} \mathrm{CH_4} + \mathrm{Cl_2} &\xrightarrow{\mathcal{H}} \mathrm{CH_3Cl} + \mathrm{HCl} & \mathrm{CH_3Cl} + \mathrm{Cl_2} \xrightarrow{\mathcal{H}} \mathrm{CH_2Cl_2} + \mathrm{HCl} \\ \mathrm{CH_2Cl} + \mathrm{Cl_2} &\xrightarrow{\mathcal{H}} \mathrm{CHCl_3} + \mathrm{HCl} & \mathrm{CHCl_3} + \mathrm{Cl_2} \xrightarrow{\mathcal{H}} \mathrm{CCl_4} + \mathrm{HCl} \end{aligned}$$

标况下,只有 CH_3Cl 是气态,其余均为液态

2. 苯和溴在 FeBr3 催化下可以发生反应, 生成溴苯

使用纯净的液溴,不得使用溴水(发生萃取,使溴水因萃取而褪色)

3. 在光照条件下,甲苯与氯气发生取代反应时,氯原子取代甲基上的氢原子。反应后可能的有机产物是甲基上的氢原子分别被1个、2个或3个氯原子取代所生成的氯甲基苯

在 FeBr₃ 的催化下, 甲苯与氯发生取代反应生成的一氯代甲苯主要有两种: 邻氯甲苯和对氯甲苯

4. 苯酚稀溶液的试管里逐滴加入过量饱和的溴水,产生白色沉淀

$$OH$$
 OH OH Br \downarrow $+$ $3HBi$ Br

5. 醇与浓的氢卤酸(HCl、HBr、HI)

$$C_2H_5OH + HBr \xrightarrow{\Delta} C_2H_5Br + H_2O$$

 $6. \alpha - H$ 被取代的反应

与官能团直接相连接的碳被称为 $\alpha-C$,其连接的氢离子易被取代

$$\text{CH}_3\text{-CH} = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{HCl}$$

硝化

1. 在浓硫酸作用下, 苯在 50 - 60℃ (水浴加热) 与硝酸发生硝化反应, 生成硝基苯

$$+ \text{HNO}_3 \xrightarrow{\text{$\frac{1}{2}$O_4}} + \text{H}_2\text{O}$$

2. 甲苯与浓硝酸和浓硫酸的混合物在加热条件下可以发生取代反应,生成一硝基取代物、二硝基取代物和三硝基取代物,硝基取代的位置均以甲基的邻、对位为主

磺化

苯与浓硫酸在 70 - 80℃ 可以发生磺化反应,生成苯磺酸苯与浓硫酸在 70 - 80℃ 可以发生磺化反应,生成苯磺酸

$$+$$
 HO $-$ SO₃H $\stackrel{\triangle}{\Longrightarrow}$ $\left(-\right)$ $-$ SO₃H $+$ H₂O

醇分子间脱水成醚

如果把乙醇与浓硫酸的混合物的温度控制在 140°C 左右, 每两个乙醇分子间会脱去一个水分子而生成乙醚

$$H_5C_2$$
 $OH + H OC_2$ OC_2H_5 OC_2H_5 OC_2H_5 OC_2H_5 OC_2 OC_2 OC_2 OC_2 OC_3 OC_4 OC_4 OC_5 OC_5 OC_6 OC_6

酯化

口诀:酸脱羟基醇脱氢

合成酰胺

$$\begin{array}{c}
O \\
R - C - OH
\end{array}
+ NH_3$$

$$\begin{array}{c}
\Delta \\
R - C - NH_2
\end{array}
+ H_2O$$

水解

1. 酯类

在酸或碱催化的条件下, 酯可以发生水解反应生成相应的酸和醇。酯的水解反应是酯化反应的逆反应。在碱性条件下, 酯水解产生的羧酸可以与碱发生反应, 使羧酸浓度减小, 即减小了生成物的浓度, 化学平衡正向移动, 使酯的水解程度加大

酸 性 条 件 :
$$RCOOR' + H_2O \stackrel{\text{MFH}_2SO_4}{\rightleftharpoons} RCOOH + R'OH$$
 碱 性 条 件 : $RCOOR' + NaOH \stackrel{\Delta}{\rightarrow} RCOONa + R'OH$

2.油脂

1. 酸性水解:油脂在酸性条件下水解生成高级脂肪酸和甘油

2. 碱性水解:油脂在碱性溶液(如KOH或NaOH溶液)中水解,生成甘油和高级脂肪酸盐。高级脂肪酸盐常用于生产肥皂,所以油脂在碱性溶液中水解反应又称皂化反应

3. 卤代烃

$$C_2H_5-Br+H-OH \xrightarrow{\Delta} C_2H_5-OH+HBr$$

 $NaOH + HBr = NaBr + H_2O$

总反应:
$$C_2H_5Br + NaOH \xrightarrow{H_2O} C_2H_5OH + NaBr$$

4. 酰胺

酰胺在酸或碱存在并加热的条件下可以发生水解反应。如果水解时加入碱、生成的酸就会变成盐、同时有氨气逸出。

酸性水解:
$$R-CONH_2 + H-OH + HCl \xrightarrow{\Delta} R-COOH + NH_4Cl$$

碱性水解:
$$R-CONH_2 + NaOH \xrightarrow{\Delta} R-COONa + NH_3 \uparrow$$

加成反应

有机物分子中的不饱和键两端的两个原子与其他原子或原子团直接结合, 生成新的化合物的反应叫做加成反应

烯烃的加成

1.
$$CH_3-CH=CH_2+H_2 \xrightarrow{\text{d}} CH_3-CH_2-CH_3$$

2.
$$CH_2 = CH_2 + HCl \xrightarrow{\text{d}} CH_3 - CH_2 - Cl$$

3.
$$CH_2$$
= $CH_2 + H_2O \xrightarrow{\Delta} CH_3 - CH_2OH$

4.
$$CH_2=CH_2+Br_2\longrightarrow CH_2Br-CH_2Br$$

1,2-二溴乙烷是无色,且溶于四氯化碳,乙烯通到溴的四氯化碳,且溴的四氯化碳褪色且溶液不会分层,证明1,2-二溴乙烷是无色且溶于四氯化碳的

5. $CH_3-CH=CH_2+HCl\longrightarrow CH_3-CHCl-CH_3$ (主要) & $CH_3CH_2CH_2Cl$

当不对称烯烃与含氢的化合物(HBr、 H_2 等)加成时,氢原子主要加到连有较多氢原子的碳原子上(马氏规则),在过氧化物存在的情况下,氢原子主要加在连有较少氢原子的碳原子上(反马氏规则)

6.
$$1, 2$$
—加成(低温): $CH_2 = CH - CH = CH_2 + Br_2 \longrightarrow H_2C \longrightarrow$

炔烃的加成

1.
$$\text{CH} \equiv \text{CH} + \text{H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \quad \text{CH} \equiv \text{CH} + 2 \text{ H}_2 \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3 \text{CH}_3$$

2.
$$CH$$
 $\equiv CH + HCl \xrightarrow{\Delta} CH_2 = CHCl$

3.
$$CH$$
 $\equiv CH + H_2O \xrightarrow{\Delta} CH_3 - CHO$

乙炔与水加成后的产物乙烯醇不稳定($CH_2=CH-OH$),很快转化为乙醛(醇的催化氧化)

4.
$$HC$$
 \equiv CH $\xrightarrow{\text{HCN}}$ CH_2 $=$ CH CN (丙烯晴) $\xrightarrow{\text{H}_2\text{O} \setminus \text{H}^+}$ CH_2 $=$ CH $COOH$ (丙烯酸)

苯的加成

$$+3H_2 \xrightarrow{\text{Ni}}$$

$$CH_3 \xrightarrow{\text{CH}_3}$$

$$+3H_2 \xrightarrow{\text{Pt}}$$

醛与酮的加成

1.
$$\mathrm{CH_3}\mathrm{-CHO} + \mathrm{H_2} \xrightarrow{\text{催化剂}} \mathrm{CH_3CH_2OH}$$

乙醛与 H_2 加成变成乙醇,既是加成,也是还原反应

3.
$$CH_3-CO-CH_3+H_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} CH_3-CHOH-CH_3$$

油脂的氢化或硬化

缩聚反应

1. 含义

由有机化合物分子间脱去小分子获得高分子化合物的反应称为缩合聚合反应、简称缩聚反应

- 2. 缩聚反应的特点
 - 1. 缩聚反应生成聚合物的同时,还有小分子副产物(如 H_2O 等)生成
 - 2. 缩聚反应的单体通常是具有两个或多个官能团(如-OH、-COOH、 $-NH_2$ 、-X等)的小分子
 - 3. 所得聚合物链节的化学组成与单体的化学组成不同

甲醛的缩聚反应

酚醛树脂的合成

羟基酸缩聚

醇酸缩聚

氨基酸缩聚

由 n mol 一种单体进行缩聚反应,生成小分子的物质的量应为 n-1 mol ; 由物质的 n mol 的两种单体进行缩聚反小分子的物质的量应为 2 n-1 mol

官能团或基团性质

根据 反应条件 确定官能团

- 1. 「NaOH 水溶液、加热」为-X、酯基、酰胺基的水解反应
- 2. 「NaOH 醇溶液、加热」为 -X 的消去反应
- 3. 「浓 HNO_3 、浓 H_2SO_4 、加热」为苯环上的硝化反应
- 4. 「浓 H_2SO_4 、加热」为 R-OH 的消去反应或酯化反应
- 5. 「浓 H_2SO_4 、加热」为酯(R-COO-R')的水解反应
- 6. 「Cl₂/Fe 或 FeCl、Br/Fe 或 FeBr」 为苯环上的取代反应
- 7. 「 Cl_2 /光照」优先想到烷烃或烷基(如 CH)的氯代、苯的同系物(如甲苯)侧链烷基上的氯代等
- 8. $\lceil O_2/Cu$ 、 \triangle 」为醇羟基的催化氧化或醛基的催化氧化
- 9. $\lceil Ag(NH)_2OH/\triangle \rfloor$ 或「新制的 $Cu(OH)_2/\triangle \rfloor$ 为醛基的氧化反应
- 10. 「 H_2/N 」:碳碳双键、碳碳三键、醛基、羰基、苯环与氢气的加成反应

根据 实际或特征现象 确定官能团

使 KMnO₄(H⁺) 褪色的有机化合物

褪色原理一般为发生了氧化反应

- 1. 分子中含有碳碳双键、碳碳三键的不饱和有机化合物
- 2. 苯的同系物(与苯环直接相连的碳上有氢原子)
- 3. 含有醛基的物质, 如醛类、糖类
- 4. 与羟基直接相连的碳原子上有氢原子的醇类物质,如甲醇、乙醇等
- 5. 酚类物质, 由于其氧化产物也可能有颜色, 所以其褪色不一定明显

使溴水褪色的有机化合物

- 1. 分子中含有碳碳双键、碳碳三键的不饱和有机化合物(加成反应)
- 2. 酚羟基所连碳原子的邻、对位上有氢原子的酚类物质(取代反应)
- 3. 含有还原性基团的有机化合物(氧化反应)
- 4. 汽油、苯、苯的同系物、CCl₄、己烷、氯仿等(萃取)

其他

- 1. 与 H₂ 发生加成反应: 碳碳双键、碳碳三键、醛基、酮羰基、苯
- 2. 使溴的四氯化碳溶液褪色的有机化合物: 碳碳双键、碳碳三键
- 3. 遇 FeCl₃ 溶液发生显色反应,或加入饱和溴水出现白色沉淀: -OH(酚)

4. 加入新制的 $Cu(OH)_2$, 加热有砖红色沉淀生成或加入银氨溶液,加热有银镜生成:-CHO、HCOO-(甲酸酯基)

5. 与 Na 反应生成 H₂: -COOH、-OH(醇、酚)

6. 加入 Na₂CO₃ 溶液产生 CO₂: -COOH、-OH(酚)

7. 加入 NaHCO₃ 溶液产生 CO₂: -COOH

8. 加入 NaOH 溶液并加热放出 NH₃: _______O

9. 与 NaOH (aq) 反应

1. 中和反应: -COOH、-OH(酚)

10. 遇 I₂ 变蓝: 淀粉

11. 遇浓硝酸娈黄: 含有苯环结构的蛋白质

12. 加入茚三酮溶液并加热、溶液显紫蓝色:蛋白质、 α -氨基酸

根据 有机反应中的定量关系 推断官能团的数目

1. 烃和卤素单质的取代:取代 $1 \mod 3$ 原子,消耗 $1 \mod 0$ 卤素单质(X_2)

2. 碳碳双键的加成:与 H_2 、 Br_2 、HCl、 H_2O 等加成时按物质的量之比为1:1反应

3. 含-OH(醇、酚) 的有机物与 Na 反应时: 2 mol -OH 生成 $1 \text{ mol } H_2$

4. 醛基 (-CHO) 的定量关系

1. 1 mol - CHO 与 2 mol [Ag(NH₃)₂]OH 反应,生成 2 mol Ago

2. 1 mol - CHO 与 2 mol Cu(OH)₂ 反应,生成 1 mol Cu₂O

3.1 mol 甲醛含 2 mol -CHO, 其余定量关系和上述相同

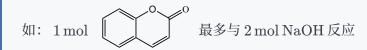
5. $2 \, \text{mol} - \text{COOH} \xrightarrow{\text{Na}_2 \text{CO}_3} 1 \, \text{mol} \, \text{CO}_2 \; ; \; 1 \, \text{mol} - \text{COOH} \xrightarrow{\text{NaHCO}_3} 1 \, \text{mol} \, \text{CO}_2$

6. 有机物与 NaOH 的定量关系

1. 中和: $1 \mod -\text{COOH} \longrightarrow 1 \mod \text{NaOH}$; $1 \mod -\text{OH}$ (酚) $\longrightarrow 1 \mod \text{NaOH}$

2. 水解: $1 \mod R - COO - R' \longrightarrow 1 \mod NaOH$ (酯基水解); $1 \mod R - CONH_2 \longrightarrow 1 \mod NaOH$ (酰胺基水解); $1 \mod R - X \longrightarrow 1 \mod NaOH$ (碳卤键水解)

3. 注意酚酯、既有水解又有中和



($1 \, \text{mol} \,$ 酯基水解用去 $1 \, \text{mol} \, \text{NaOH}$,水解后生成 $1 \, \text{mol} \, \text{的酚羟基再消耗} \, 1 \, \text{mol} \, \text{NaOH}$)

7. 苯酚与浓溴水: 1 mol 反应,酚羟基的邻位与对位上的—H 被—Br 取代;若是含酚羟基的物质,其邻位或对位若被 H 以外的原子占据了,则无法发生取代

8. 物质转化过程中相对分子质量的变化(M 代表第一种有机物的相对分子质量)

2.
$$RCH_2OH$$
 $\xrightarrow{CH_3COOH}$ CH_3COOCH_2R $(乙酸的酯化反应)$

$$M = M + 42$$

3. RCHOOH
$$\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}$$
 $\xrightarrow{\text{RCOOCH}_2\text{CH}_3}$ (乙醇的酯化反应) M $M+28$