



有机化学笔记

西安交通大学 智能制造工程 杨承轩

2024.12

目录

写在前面	1
1 基础知识	2
1.1 命名	2
1.2 同分异构体	3
1.3 物理性质	5
1.4 化学性质	7
2 化学反应	10
2.1 烷烃	10
2.2 环烷烃	10
2.3 烯烃	11
2.4 炔烃	13
2.5 二烯烃	15
2.6 卤代烃	15
2.7 单环芳烃	18
2.8 多环芳烃	20
2.9 醇	22
2.10 酚	24
2.11 醚	26
2.12 醛与酮	26
2.13 羧酸	30
2.14 羟基酸	32
2.15 羧酸衍生物	32
3 专题总结	35
3.1 机理专题	35
3.2 鉴别专题	39
3.3 推断专题	39
3.4 合成专题	40
写在后面	43

写在前面

笔者接触化学时长不长，大约三年半，有机化学则更短，仅 2024 一年。作为一个学习重力学专业的工科生，化学学习显得并不重要，而有机化学就更没什么存在感了，至少笔者目前还没听说过它校培养方案要求机械专业必修有机的。然而，受某 985 高校两大拔尖人才培养计划所赐，笔者有幸接连两学期同时修读有机化学课程，其中的一学期甚至使用英文教材与课件。由于课时不够，故从来没有完整地学完任何一本教材，这份资料当然也不会包括其中的所有内容。

这份资料本来也许有可能不长这个样子，由于笔者在书院的某个学业分享小组担任负责人一职，也希望能够将它以官方形式传递给大家。可惜另一位负责人并没有同意这个想法，而是转头带领自己的小兵编写了一份也许更完整，但却更加臃肿而没有重点突出，从而根本无法顾及普通学生学习水平的失败的资料。这是该小组的一大悲哀，本来其宗旨即为服务学生，但他却只关注仅有的几位可能去深究其内在的同学。笔者转而为自己编写，一方面是整理一些知识点，另一方面也是锻炼一下 latex 软件的编排能力。

本身笔者并不是专业学化学的，所以内容也许略为肤浅，也不能保证全部正确。但它原本面对的就是一些可能成绩一般，希望看了之后能对整个体系有个更清晰认识的同学，并非能够通过此资料轻松 95+，当然能做到的也绝对不需要此资料。它分为三个部分，第一部分是有机化学的基础知识，第二部分是分类讲解的化学反应，第三部分是一些总结性的专题。第二部分是大头，故占据篇幅最多，在有机学习中也是最重要的。

希望能够对看到本资料的同学们能有所帮助，如果有发现出错的地方也请多多批评指正。同时，本学期大抵是笔者最后一次接受化学教学，本资料也将为笔者三年半化学学习生涯画上圆满的句号。

杨承轩
甲辰，冬至，碑林

第 1 部分 基础知识

1.1 命名

I 选主链

选主链的时候，依次考虑最高位官能团、碳链长度、重键、取代基数。带环的化合物可以选取环为主链。

(1) 最高位官能团

主链应包括最高位官能团和尽可能多的主体基团。常见官能团优先次序如下：自由基 > 负离子 > 正离子 > 两性离子化合物 > 羧酸 > 过氧酸 > 磺酸 > 亚磺酸 > 硒酸 > 膦酸 > 肼酸 > 酸酐 > 酯 > 酰卤 > 酰胺 > 酰肼 > 二酰亚胺 > 腈 > 醛 > 酮 > 酚 > 醇 > 氢过氧化物 > 胺 > 亚胺 > 肼 > 醚 > 过氧化物。

(2) 碳链长度

有多条碳链可选时，选取其中最长的一条。

(3) 重键个数

满足上述要求后，选取包含重键个数最多的碳链。

(4) 取代基数

在剩下的选择中，选取取代基数最多的那一种。

II 编号

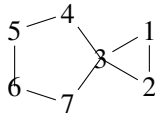
(1) 一般编号顺序

首先使最高位官能团的位次号尽可能小，其次使最小编号重键的位次号尽可能小，最后使取代基满足“最低位次组”原则。如果存在编号相同的情况，应使位次号最小的取代基的英文首字母较小。

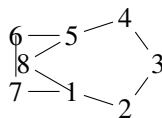
“最低位次组”原则：分别比较两种编号方式的最小编号取代基的位次号，取位次号较小的一种，若相同则取第二小编号取代基的位次号进行比较，直至找出最小的一种。

(2) 复杂环烃的编号

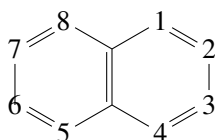
螺环化合物的编号从连接在螺原子上一个碳原子开始，先编较小的环，然后经过螺原子再编较大的环。



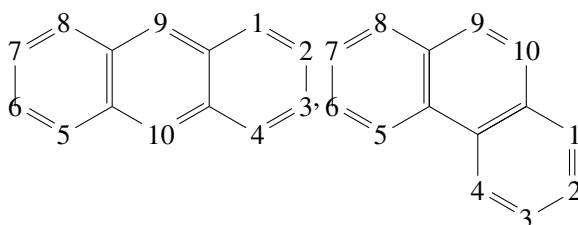
桥环化合物的编号从一个桥头碳原子开始，先编最大的桥至第二个桥头，再编余下的较长的桥，回到第一个桥头，最后编最短的桥。



萘的编号总是从 α 位开始，经过翻折、旋转能与下图重合即可。



蒽和菲也类似。



编号顺序依旧遵循“最低位次组”原则。

III 书写

有机物的命名总结下来包括前缀和后缀，按照顺序依次写出即可。

(1) 前缀

前缀包括所有取代基及其编号。在写一组取代基和编号时，编号在前，取代基在后，中间用“-”隔开。对于相同的取代基，则将它们合并在一起，前面为编号，用“,”隔开，后面为取代基名称，名称前加上取代基数目（用汉字书写）。如果存在多个取代基，按照取代基英文名称排序，靠前的排在前面，两组“编号-取代基”之间也用“-”隔开。

(2) 后缀

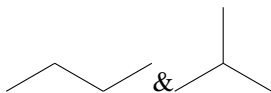
后缀包括主链长度、最高位官能团及其编号和主链上不饱和键及其编号。写出主链形状和长度，与前缀连接不加任何符号。紧接着是编号与不饱和键，即“编号-烯”或“编号-炔”，与前面用“-”隔开。最后是最高位官能团及其编号，即“编号-化合物类名”，与前面用“-”隔开。存在编号为1的可以省略编号。

1.2 同分异构体

I 构造异构体

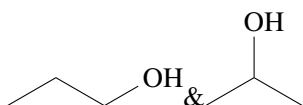
(1) 碳架异构体

由碳架构造不同导致的异构现象叫作碳架异构体。



(2) 位置异构体

由官能团位置不同导致的异构现象叫作位置异构体。



(3) 官能团异构体

由官能团不同导致的异构现象叫作官能团异构体。



(4) 互变异构体

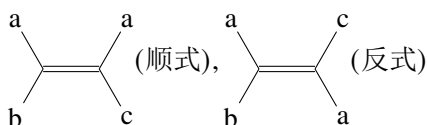
由一个原子在两个位置迅速移动导致的异构现象叫作互变异构体。



II 构型异构体

(1) 顺反异构体

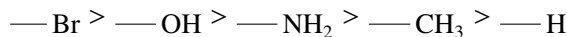
由于双键不能自由旋转，同时双键两端碳原子连接的四个原子处在同一平面上，当两个碳原子各连接不同的基团时，烯烃可能生成两种不同的异构体。



两个相同基团在双键同侧叫作顺式，在名词前加一个 *cis*-；两个相同基团在双键异侧叫作反式，在名词前加一个 *trans*-。

(2) 次序规则

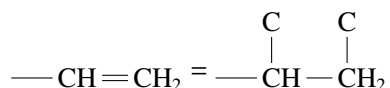
取代基先后次序，由基团中与碳链直接相连原子的原子序数决定，原子序数越大则次序越靠前。



若直接相连的原子相同，则比较与此原子相连的其它原子的原子序数，以此类推。

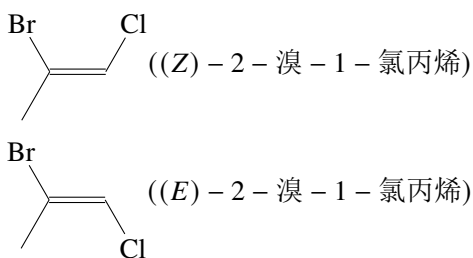


当取代基为不饱和基团时，应把双键或三键原子看作单键和多个相同原子相连接。



(3) *E-Z* 标记法

比较每个碳原子上连接的两个取代基的先后次序。若两个次序靠前的取代基在双键的同侧，称为 *Z* 构型；若两个次序靠前的取代基在双键的异侧，称为 *E* 构型。



如果存在多个双键，则括号内在对应双键的标记前加入双键编号并用逗号隔开，如 (2*Z*,4*E*)。

(4) 对映异构体

一个物体若与自身镜像不能重合，就叫作具有手性。不能与镜像重合的分子叫作手性分子，这两个分子构成对映异构体。对映异构体具有旋光性，且二者旋光方向相反，除此之外的其它理化性质全部相同。

能与镜像重合的分子称为非手性分子。对于一个分子，只要具有旋转轴、镜面、对称中心、旋转对称轴四个因素中至少一个，它就是非手性分子。

如果一个饱和碳原子连接四个不同的基团，则称为手性碳原子。若一个化合物只含有一个手性碳原子，此化合物一定是手性分子。

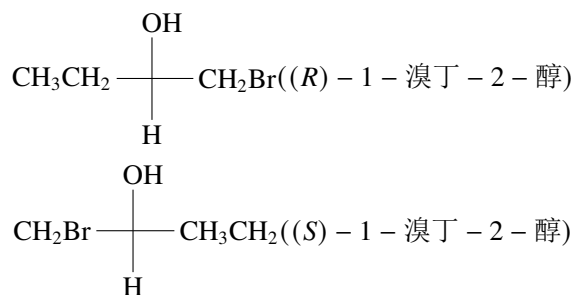
(5) Fischer 投影式

在 Fischer 投影式中，横竖交点对应手性碳原子。横键的两端的基团靠前，而竖键两端的基团靠后，一般竖键对应主碳链。

(6) *R-S* 标记法

根据(2)中的次序规则将横竖键上四个基团进行排序，次序最靠后的基团置于后面。若前面三个基团从先到后按顺时针排序，称为 *R* 构型，逆时针排序则称为 *S* 构型。

对应到 Fischer 投影式中，如果次序最靠后的基团在竖键上，则其它三个基团的顺逆方向与标记的对应同上，在横键上则颠倒一下。



如果存在多个手性碳原子，则括号内在对应碳原子的标记前加入其编号并用逗号隔开，如 (2*R*, 4*S*)。

III 构象异构体

(1) 乙烷的构象

在乙烷的构象中，交叉式构象能量最低最稳定，重叠式构象能量最高最不稳定。

(2) 丁烷的构象

在丁烷的构象中，稳定性从大到小排序如下：反位交叉式 > 邻位交叉式 > 部分重叠式 > 全重叠式。

(3) 环己烷的构象

在环己烷的构象中，稳定性从大到小排序如下：椅式 > 扭船式 > 船式 > 半椅式。其中，椅式构象又分为直立键 (*a* 键) 和平伏键 (*e* 键)，体积大的取代基在 *e* 键上的构象更稳定。

1.3 物理性质

I 沸点

化合物沸点的高低，主要取决于分子间引力的大小：分子间引力越大，沸点就越高。而分子间引力的大小受分子的偶极矩、极化度、氢键等因素的影响。

(A) 在同系物中, 分子的相对质量增加, 沸点升高; 直链异构体的沸点 > 支链异构体; 支链愈多, 沸点愈低。

例: 戊烷 > 2-甲基丁烷 > 2,2-甲基丙烷 > 丁烷。

(B) 含极性基团的化合物(如: 醇、卤代物、硝基化合物等) 偶极矩增大, 比母体烃类化合物沸点高。同分异构体的沸点一般是伯异构体 > 仲异构体 > 叔异构体。

例: 1-硝基丁烷 > 1-氯丁烷 > 丁烷。

例: 丁醇 > 丁-2-醇 > 2-甲基丙-2-醇。

(C) 分子中引入能形成缔合氢键的原子或原子团时, 则沸点显著升高, 且该基团愈多, 沸点愈高。

例: 丙-1,2,3-三醇 > 丙-1,2-二醇 > 丙醇 > 丙烷。

例: 乙酸 > 乙醇 > 乙酸乙酯 > 乙醚。

(D) 形成分子间氢键的比形成分子内氢键的沸点高。

例: 4-硝基苯酚 > 2-硝基苯酚。

II 熔点

熔点的高低取决于晶格引力的大小, 晶格引力愈大, 熔点愈高。而晶格引力的大小, 主要受分子间作用力的性质、分子的结构和形状以及晶格的类型所支配。

晶格引力以离子间的电性吸引力最大, 偶极分子间的吸引力与分子间的缔合次之, 非极性分子间的色散力最小。

(A) 以离子为晶格单位的无机盐、有机盐或能形成内盐的氨基酸等都有很高的熔点。

(B) 分子中引入极性基团, 偶极矩增大, 熔点、沸点都升高, 故极性化合物比相对分子质量接近的非极性化合物的熔点高。

(C) 在分子中引入极性基团, 偶极矩增大, 熔点、沸点都升高, 故极性化合物比相对分子质量接近的非极性化合物的熔点高。但在羟基上引入烃基时, 则熔点降低。

例: 苯-1,3-二酚 > 苯酚 > 3-甲氧基苯酚 > 苯。

(D) 能形成分子间氢键的比形成分子内氢键的熔点高。

例: 4-羟基苯甲酸 > 2-羟基苯甲酸 > 4-羟基苯甲醛 > 4-羟基苯乙酮 > 2-羟基苯乙酮 > 2-羟基苯甲醛。

(5) 同系物中, 熔点随分子相对质量的增大而升高, 且分子结构愈对称, 其排列愈整齐, 晶格间引力增加, 熔点升高。

例: 2,2,3,3-四甲基丁烷 > 辛烷。

III 溶解度

有机化合物的溶解度与分子的结构及所含的官能团有密切的关系, 可用“相似相溶”的经验规律判断。

(A) 一般离子型的有机化合物易溶于水, 如有机酸盐、胺的盐类。

(B) 能与水形成氢键的极性化合物易溶于水, 如单官能团的醇、醛、酮、胺等化合物。其中, 直链烃基 <4 个碳原子, 支链烃基 <5 个碳原子的一般都溶于水, 且随碳原子数的增加, 在水中的溶解度逐渐减小。

例: 甲醇、乙醇、丙醇(任意比例互溶) > 丁醇。

(C) 能形成分子内氢键的化合物在水中的溶解度减小, 如 2-羟基苯甲醛、2-硝基苯酚。一些易水解的化合物遇水水解也溶于水, 如酰卤、酸酐等。

(D) 一般碱性化合物可溶于酸，如有机胺可溶于盐酸。含氧化合物可与浓硫酸作用生成盐，而溶于过量的浓硫酸中。

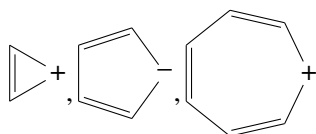
(E) 一般酸性有机化合物可溶于碱，如羧酸、酚、磺酸等可溶于 NaOH 中。

1.4 化学性质

I 芳香性

Hückel 规则：如果一个单环状化合物具有平面的离域体系，其 π 电子数为 $4n+2$ ，该化合物就具有芳香性；若其 π 电子数为 $4n$ ，则该化合物具有反芳香性。

常见具有芳香性的化合物如下：



若将 Hückel 规则用于稠环化合物上，则是计算成环原子外围的 π 电子数。可知萘、蒽、菲、芘、[18] 轮烯均具有芳香性。

II 酸碱性

化合物酸碱性的强弱主要受其结构的电子效应、原子的杂化、氢键、空间效应和溶剂的影响。

(1) 羧酸的酸性

连有 -I 效应的原子或基团，使酸性增强；连有 +I 效应的原子或基团，使酸性减弱。

(A) -I 效应 \uparrow ，酸性 \uparrow 。

例：2-硝基乙酸 > 2-氟乙酸 > 2-氯乙酸 > 2-溴乙酸 > 2-碘乙酸。

(B) 诱导效应具有加和性。

例：2,2,2-三氯乙酸 > 2,2-二氯乙酸 > 2-氯乙酸 > 乙酸。

(C) 诱导效应与距离成反比。

例：2-氯丁酸 > 3-氯丁酸 > 4-氯丁酸 > 丁酸。

芳环上的取代基对芳香酸酸性的影响要复杂的多。一般来说，在芳环上引入吸电子基团，使酸性增强；引入供电子基团使酸性减弱。而且还与基团所连接的位置有关。

(D) 对位取代芳香酸的酸性同时受诱导效应和共轭效应的影响。

例：4-硝基苯甲酸 > 4-氯苯甲酸 > 苯甲酸 > 4-甲氧基苯甲酸。

(E) 间位取代芳香酸的酸性，主要受诱导效应的影响。——共轭效应受阻。

例：3-硝基苯甲酸 > 3-氯苯甲酸 > 3-羟基苯甲酸 > 3-甲氧基苯甲酸 > 苯甲酸。

(F) 邻位取代芳香酸的酸性都较苯甲酸的酸性强。这主要是电子效应和空间效应综合影响的结果。由于邻位取代基的空间效应使苯环与羧基难以形成共平面，难以产生共轭效应（苯环与羧基共轭时，苯环具有 +C 效应）；另一方面邻位取代基与羧基的距离较近，-I 效应的影响较大，故酸性增强。

例：2-硝基苯甲酸 > 4-硝基苯甲酸 > 3-硝基苯甲酸。

例：2-甲氧基苯甲酸 = 3-甲氧基苯甲酸 > 4-甲氧基苯甲酸。

有的邻位基团能与羧基形成氢键，使其羧基的氢更易解离，因此表现出更强的酸性。

(2) 醇的酸性

(A) 醇在水溶液中的酸性次序为：水 > 甲醇 > 乙醇 > 2-甲基乙醇 > 2,2-二甲基乙醇。

这种现象可用溶剂效应来解释。以水和叔丁醇为例：水的共轭碱 OH^- 能很好地被水溶剂化，因而较稳定；但叔丁醇的共轭碱因空间位阻较大难以被水溶剂化，所以不稳定。若在气相中，因不存在溶剂化效应，其酸性的强弱次序则刚好相反。

(B) 如果在醇分子中引入具有 -I 效应的原子或基团，其酸性将明显增强。

例：1-氟基乙醇 > 乙醇。

(C) 烯醇类化合物的酸性比醇类化合物强的多。这是因为羟基氧原子的未共用电子对与双键发生共轭作用，从而降低了氧原子上的电子云密度，使 O—H 键的极性增强所致。若在 R 原子团中含有双键，特别是含羰基并与双键共轭时，其酸性则明显增强，如 4-羟基戊-3-烯-2-酮。

(3) 酚的酸性

酚的酸性比醇强，但比羧酸弱。取代酚的酸性取决于取代基的性质和取代基在苯环上所处的位置。

(A) 苯环上连有 -I、-C 基团使酚的酸性增强；连有 +I、+C 基团使酸性减弱。

例：2,4,6-三硝基苯酚 > 2,4-二硝基苯酚 > 4-硝基苯酚 > 苯酚 > 4-甲基苯酚。

(B) 取代酚的酸性不仅与取代基的电子效应有关，还与空间效应有关。

例：2,6-二甲基-4-硝基苯酚 > 3,5-二甲基-4-硝基苯酚。

这是由于在 3,5-二甲基-4-硝基苯酚中，3,5 位两个甲基的空间效应，使苯环与硝基不能处在一个平面上，苯环与硝基的共轭效应遭到破坏，即硝基的 -I 效应减弱。

(4) 烃类的酸性

(A) 碳原子的杂化状态不同导致酸性不同。

例：乙炔 > 乙烯 > 乙烷。

(B) 烷基苯的酸性要比饱和烃的酸性强，这可由其失去质子的共轭碱来判断。

例：三苯甲烷 > 苄基苯 > 甲苯 > 甲烷。

III 反应活性

(1) 自由基取代反应

反应的难易取决于活性中间体烷基自由基的稳定性，烷基自由基越稳定，其反应速率越快。

例：2-甲基丙烷 > 丙烷 > 乙烷 > 甲烷。

(2) 亲电加成反应

亲电加成反应的反应速率取决于碳碳不饱和键电子云密度的大小，电子云密度越大，反应速率越快。

(A) 烯烃双键碳原子上连有供电子基时，将使反应活性增大，反应速率加快；反之，反应速率减慢。

例：2,3-二甲基丁-2-烯 > 丙烯 > 乙烯。

(B) HX 与烯烃发生亲电加成反应，其反应速率取决于 HX 离解的难易。

例：氢碘酸 > 氢溴酸 > 氢氯酸。

(3) 亲电取代反应

芳香族化合物亲电取代反应的反应速率取决于芳环上电子云密度的高低。当芳环上连有供电子基（除卤素外的第一类定位基）时，将使芳环上的电子云密度增大，反应速率加快；连有吸电子基（卤素和第二类定位基）时，将使芳环上的电子云密度降低，反应速率减慢。

例：甲氧基苯 > 苯 > 氯苯 > 苯甲酸乙酯 > 硝基苯。

(4) 亲核取代反应

(A) S_N1 反应：电子效应是影响反应速率的主要因素，凡有利于碳正离子生成，并能使之稳定的因素均可加速 S_N1 反应。

例：1-氯丁-2-烯 > 2-氯丁烷 > 1-氯丁烷 > 1-氯丁烯。

(B) S_N2 反应：烃基结构主要受烃基空间效应的影响， α, β -碳原子上烃基增多，但不利于亲核试剂从背后进攻，且造成过渡态拥挤，从而使 S_N2 反应反应活性降低。

例：1-溴乙烷 > 1-溴丙烷 > 1-溴-2-甲基丙烷 > 1-溴-2,2-二甲基丙烷。

(C) 无论 S_N1 反应还是 S_N2 反应，离去基团总是带着一对电子离开中心碳原子。好的离去基团对 S_N1 和 S_N2 反应都有利。离去基团的碱性越弱，越容易离开中心碳原子，其反应活性越高。

(D) 亲核试剂主要影响 S_N2 反应。试剂中亲核原子相同时，其亲核能力 = 碱性强弱。同族元素形成的不同亲核试剂，中心原子的可极化度越大，其亲核能力越强。

(5) 亲核加成反应

亲核加成反应主要包括醛、酮的亲核加成反应和羧酸及其衍生物的亲核加成反应。亲核加成反应的反应速率取决于羰基化合物本身的结构，即羰基碳原子的正电荷量和羰基所连基团的空间体积。而羰基碳原子的正电荷量又取决于取代基的电子效应和空间效应。当羰基连有吸电子基团时，将使羰基碳原子的正电性增大，反应活性增强；反之，反应活性减弱。当连有能与羰基发生共轭的基团时，因共轭效应的结果，使羰基碳原子的正电荷得到分散，故反应活性降低。

例：2-氯乙醛 > 2-溴乙醛 > 丙醛 > 丙-2-烯醛。

例：4-硝基苯甲醛 > 4-氯苯甲醛 > 苯甲醛 > 4-甲基苯甲醛。

例：乙酰氯 > 乙酸酐 > 乙酸乙酯 > 乙酰胺。

(6) 消除反应

常见的消除反应为卤代烃脱 HX 和醇的分子内脱水。

例：2-氯-2-甲基丁烷 > 2-氯-3-甲基丁烷 > 2-氯戊烷。

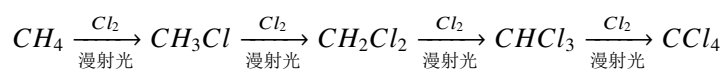
第 2 部分 化学反应

2.1 烷烃

I 自由基取代反应

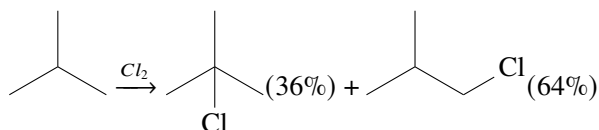
(1) 甲烷的氯代反应

在漫射光、热或某些催化剂的作用下，甲烷与氯发生氯代反应，生成氯甲烷和氯化氢。氯甲烷能进一步发生取代反应生成二氯甲烷、三氯甲烷和四氯化碳。

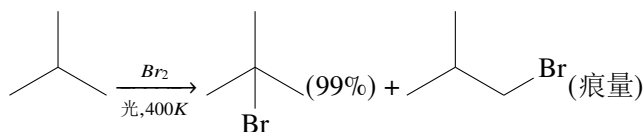


(2) 其它烷烃的卤代反应

氯代反应与甲烷的氯代反应条件类似，但产物更复杂。氢原子的反应活泼性次序为叔氢 > 仲氢 > 伯氢，注意烷烃中不同种类氢原子的数目。



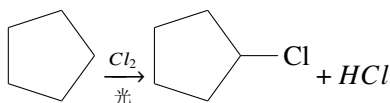
溴代反应对氢的选择性更好，在有机合成中更有用。



2.2 环烷烃

I 自由基取代反应

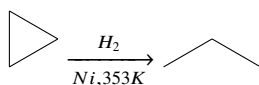
环烷烃在光或热的引发下可以发生卤代反应生成卤代物，以环戊烷和环己烷为主。



II 亲电加成反应

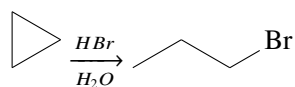
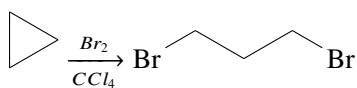
(1) 催化加氢

环烷烃在催化剂作用下与氢作用，可以开环生成烷烃，其中环丙烷容易加氢，环丁烷需要在较高温度下加氢，而环戊烷、环己烷则需要更强烈的条件。



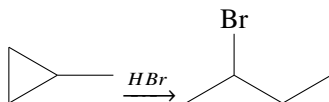
(2) 加卤素或卤化氢

三碳环容易与卤素、卤化氢加成生成对应卤代烃。



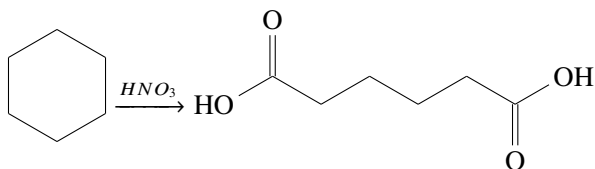
(3) 衍生物的加成

环丙烷的烷基衍生物与卤化氢加成时，环的破裂发生在含氢最多和最少的两个碳上，加成符合 Markovnikov 规则。



III 氧化反应

环烷烃在常温下与一般氧化剂不反应，但在加热时可以与强氧化剂作用。



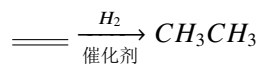
2.3 烯烃

I 亲电加成反应

Markovnikov 规则：当不对称烯烃与不对称试剂加成时，试剂中的质子（带正电部分）主要加到含氢较多的碳上。

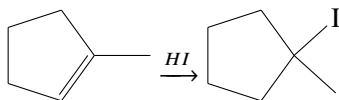
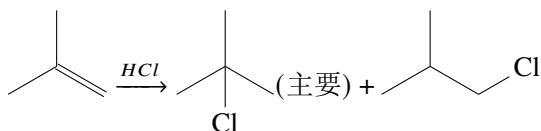
(1) 催化加氢

烯烃在铂、钯、镍等金属催化剂的存在下，与氢加成生成烷烃。



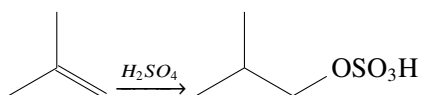
(2) 与卤化氢加成

烯烃与卤化氢发生加成反应生成对应的卤代烷。



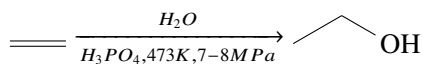
(3) 与浓 H_2SO_4 加成

烯烃可与浓硫酸反应生成烷基硫酸（酸性硫酸酯）。



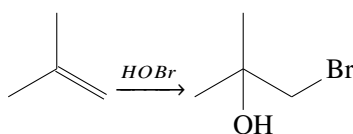
(4) 与水加成

在酸的催化下，水可以和烯烃加成生成醇。



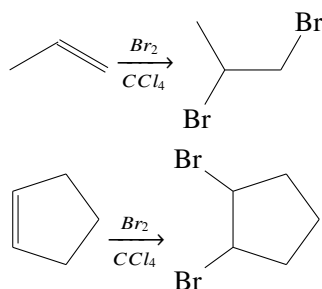
(5) 与 HOBr 或 HOCl 加成

烯烃和卤素在水溶液中可发生加成反应，生成邻卤代醇。



(6) 与卤素加成

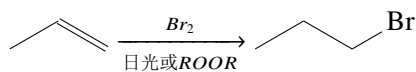
烯烃容易与氯或溴发生加成反应，生成反式加成产物。



II 自由基反应

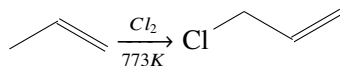
(1) 加成反应

在日光或过氧化物存在下，烯烃和 HBr 的加成取向和 Markovnikov 规则相反，称为反 Markovnikov 规则。



(2) α -氢原子氯代反应

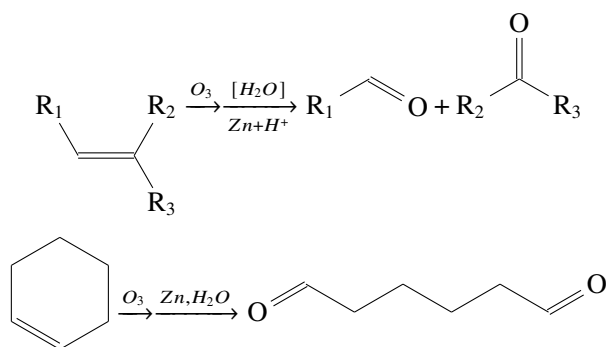
带 α -氢原子的烯烃在高温下和氯作用， α -氢原子被氯取代，生成取代产物而非加成产物。



III 氧化反应

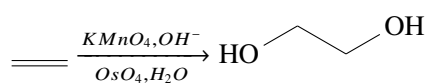
(1) 臭氧化反应

臭氧与烯烃或炔烃溶液作用生成臭氧化物，在还原条件下水解可生成醛或酮。

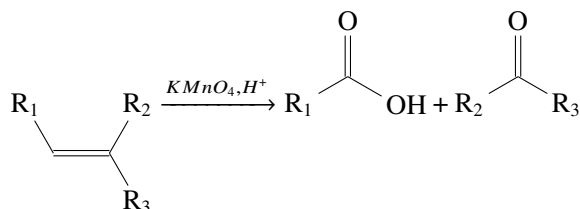


(2) KMnO_4 氧化

稀 KMnO_4 溶液在低温下氧化烯烃，生成连二醇，反应必须在碱性或中性溶液中进行。为制备二元醇，此处也可用 OsO_4 代替 KMnO_4 。



如果使用浓 KMnO_4 溶液，将生成酮或羧酸。

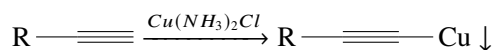
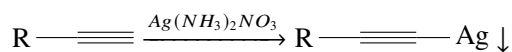


2.4 炔烃

I 弱酸性

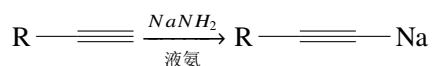
(1) 沉淀生成

具有活泼氢原子的炔烃容易和 AgNO_3 的氨溶液或 CuCl 的氨溶液作用生成白色沉淀或红色沉淀。

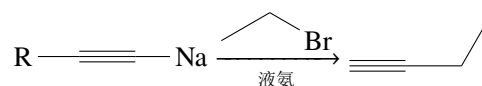


(2) 烷基化反应

乙炔的一烷基取代物和氨基钠反应，其三键上的氢原子可以被钠原子取代，生成炔化钠。



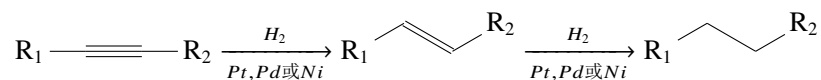
炔化钠和伯卤烷作用生成带碳链增长的炔烃。



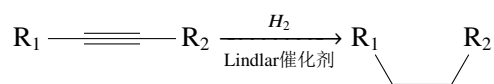
II 亲电加成反应

(1) 催化加氢

炔烃催化加氢生成烯烃，进一步加氢可生成烷烃。

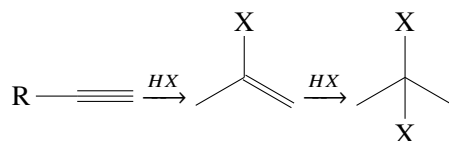


若使用 Lindlar 催化剂，则可使上述加成停留在生成顺式烯烃的阶段。



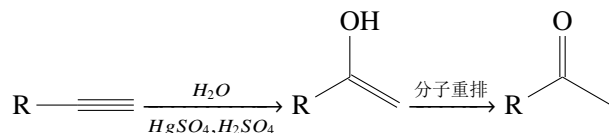
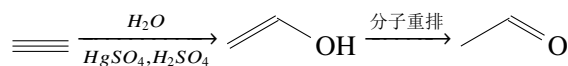
(2) 与卤化氢加成

炔烃与卤化氢发生加成反应生成同碳二卤化合物。



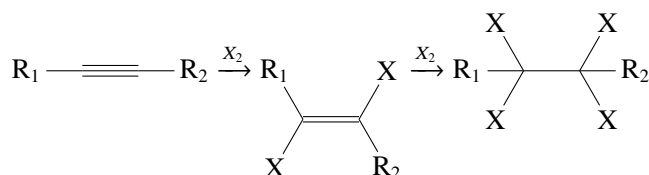
(3) 与水加成

炔烃与水的加成需要在 $HgSO_4$ 和稀 H_2SO_4 的存在下才能发生，生成烯醇式化合物。由于此类产物不稳定，它们会通过分子重排而生成乙醛或酮。



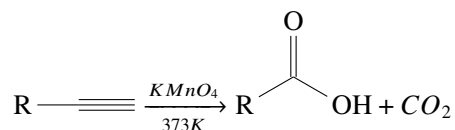
(4) 与卤素加成

炔烃与卤素加成，先生成一分子加成产物，再生成两分子加成产物，即四卤代烷烃。



III 氧化反应

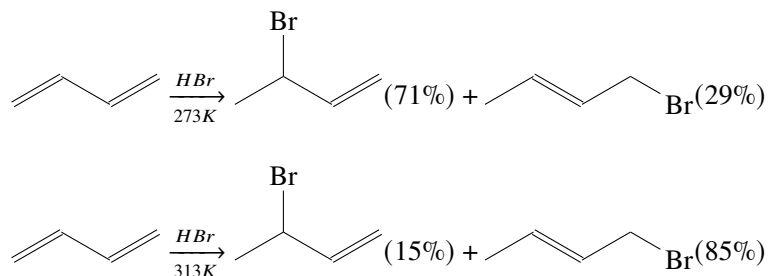
炔烃和氧化剂反应可使碳碳三键断裂，生成羧酸或二氧化碳。



2.5 二烯烃

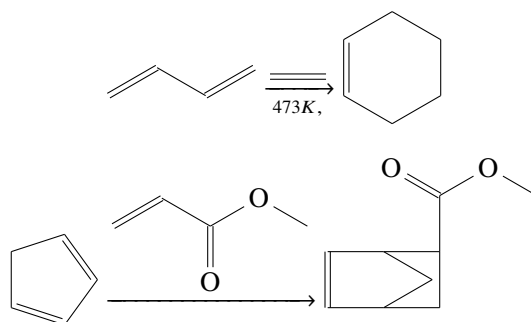
I 亲电加成反应

共轭二烯烃的亲电加成产物有两种，其中低温以 1,2-加成产物为主，高温以 1,4-加成产物为主。



II 双烯合成反应

共轭二烯烃可以和某些含碳碳双键的不饱和化合物进行 1,4-加成反应，生成环状化合物，此反应叫作双烯合成，又叫 Diels-Alder 反应。

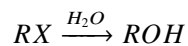


2.6 卤代烃

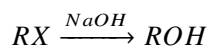
I 亲核取代反应

(1) 水解

卤烷与水作用，可水解生成醇。

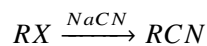


将卤烷与强碱水溶液共热，反应速率加快。



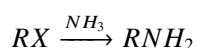
(2) 与 NaCN 作用

卤烷与 NaCN (或 KCN) 在醇溶液中加热回流，生成腈。



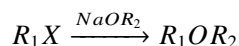
(3) 与氨作用

卤烷和过量氨作用生成伯胺。



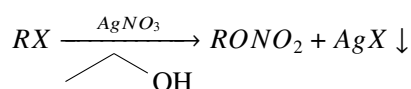
(4) 与醇钠作用

卤烷与醇钠作用生成醚。



(5) 与 $AgNO_3$ 作用

卤烷与 $AgNO_3$ 的乙醇溶液作用生成硝酸酯和卤化银沉淀。



(6) 单分子亲核取代反应

简称 S_N1 反应。反应分两步进行，反应速率只与反应物浓度有关，反应过程中有碳正离子生成，若碳正离子所连三个基团不同，生成产物基本为外消旋体。

(7) 双分子亲核取代反应

简称 S_N2 反应。反应中新键形成与旧键断裂同时进行，反应速率与反应物浓度、试剂浓度都有关，生成产物出现 Walden 反转。

(8) 影响亲核取代反应历程的因素

从烷基结构来看，反应按 S_N1 历程相对速率次序为叔基 > 仲基 > 伯基 > 甲基，反应按 S_N2 历程相对速率次序为甲基 > 伯基 > 仲基 > 叔基。一般情况下，甲基和伯基发生 S_N2 反应，叔基发生 S_N1 反应，仲基在质子溶剂中发生 S_N1 反应，在非质子溶剂中发生 S_N2 反应。

从卤素来看，它是一个离去基团，其离去倾向越大，取代反应越容易进行。卤素负离子离去能力大小次序为 $I^- > Br^- > Cl^-$ 。

从亲核试剂来看，其亲核性越强，反应按 S_N2 历程进行趋势越大。当亲核原子一致时，亲核性与碱性相同；碱性相近的亲核试剂，可极化度大的亲核能力强。

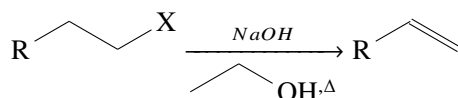
从溶剂来看，介电常数大的极性溶剂有利于卤烷的解离，反应有利于按 S_N1 历程进行。

II β -消除反应

Zaitsev 规则：卤烷脱卤化氢时，氢原子从含氢较少的碳原子上脱去。

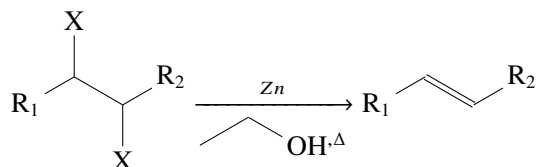
(1) 脱卤化氢

卤烷和 $NaOH$ （或 KOH ）的乙醇溶液共热时，卤烷脱去一分子卤化氢生成不饱和烃。



(2) 脱卤素

邻二卤化物在锌粉或镍粉的存在下，更容易脱去卤素生成烯烃。邻二碘化物则无需加锌粉，这也是碘和双键较难发生加成反应的原因。



(3) 单分子消除反应

简称 $E1$ 反应。反应分两步进行，反应速率只与反应物浓度有关，反应过程中有碳正离子生成。此外， $E1$ 与 S_N1 反应中生成的离子都可以发生重排而转为更稳定的碳正离子，故通常把重排反应作为 $E1$ 或 S_N1 历程的标志。

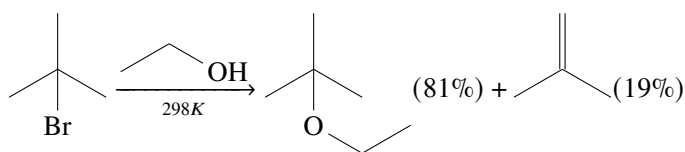
(4) 双分子消除反应

简称 $E2$ 反应。反应中新键形成与旧键断裂同时进行，反应速率与反应物浓度、试剂浓度都有关。

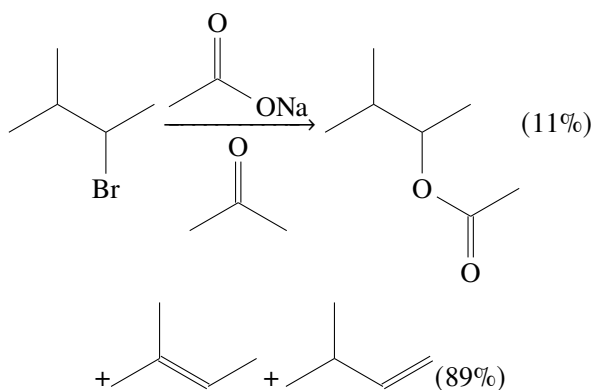
(5) 影响消除反应历程的因素

从反应物结构来看，没有支链的伯卤烷与强亲核试剂作用主要起 S_N2 反应，卤烷 α -碳原子上支链增加则有利于 $E2$ ， β -碳原子上有支链的伯卤烷容易发生消除反应。

叔卤烷在没有强碱存在时起 S_N1 和 $E1$ 反应，得到取代产物和消除产物的混合物。当 β -碳原子上烷基增加时，对 $E1$ 反应更为有利。



仲卤烷情况复杂，介于二者之间， β -碳原子上有支链的仲卤烷更易生成消除产物。从而常用叔卤烷制备烯烃，伯卤烷制备醇、醚等取代产物。



从试剂来看，亲核性强、碱性弱的试剂有利于取代反应，亲核性弱、碱性强的试剂有利于消除反应。当伯、仲卤烷用 $NaOH$ 水解时，往往得到取代和消除两种产物，因为 OH^- 既是亲核试剂又是强碱；而当卤烷与 KOH 的醇溶液作用时，由于亲核试剂为碱性更强的 RO^- ，故主要产物为烯烃。

降低试剂浓度有利于单分子反应的进行，增加试剂浓度有利于双分子反应的进行。

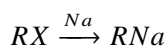
从溶剂极性来看，极性大的溶剂对单分子反应有利，极性小的溶剂对双分子反应有利。

从反应温度来看，升高反应温度往往可提高消除产物的比例。

III 与金属作用

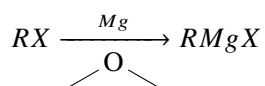
(1) 与钠作用

卤烷与钠作用可生成有机钠化合物。

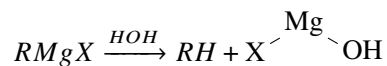


(2) 与镁作用

一卤代烷与镁在绝对乙醚中作用生成有机镁化合物，产物一般称为 Grignard 试剂。



Grignard 试剂非常活泼，遇有活泼氢的化合物则生成烷烃。

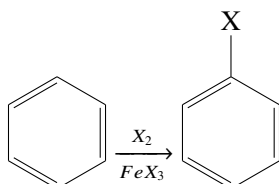


2.7 单环芳烃

I 亲电取代反应

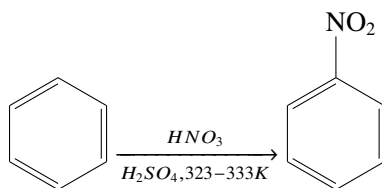
(1) 卤化反应

在 FeX_3 或 $AlCl_3$ 等催化剂下，苯容易和 Cl_2 或 Br_2 作用生成氯苯或溴苯。



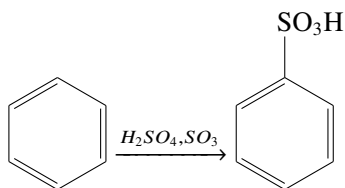
(2) 硝化反应

苯与混酸（浓 HNO_3 和浓 H_2SO_4 ）的混合物作用生成硝基苯。



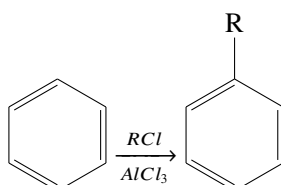
(3) 磺化反应

苯与浓硫酸反应速率很慢，但与发烟硫酸在室温下作用即生成苯磺酸。



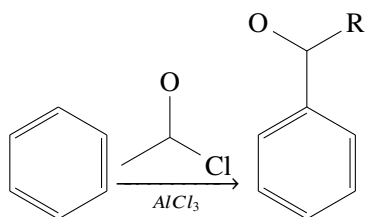
(4) Friedel-Crafts 烷基化反应

芳烃与卤烷在无水三氯化铝催化作用下生成芳烃的烷基衍生物，简称烷基化反应。



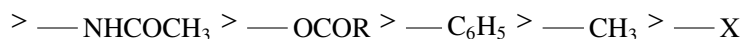
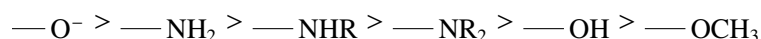
(5) Friedel-Crafts 酰基化反应

芳烃在无水三氯化铝催化下与酰卤作用生成芳酮，简称酰基化反应。



(6) 苯的一元取代产物的定位规则

当苯环上已有一个烷基存在，让它进一步发生取代反应一定比苯容易进行，而且第二个取代基主要进入烷基的邻位和对位。此时，已有的定位基称为邻对位定位基，又叫作第一类定位基，它们使苯环活化。常见的第一类定位基按定位效应由强至弱的排序为：



当苯环上已有一个烷基存在，让它进一步发生取代反应的进行比苯困难些，而且第二个取代基主要进入烷基的间位。此时，已有的定位基称为间位定位基，又叫作第二类定位基，它们使苯环钝化。常见的第二类定位基按定位效应由强至弱的排序为：



(7) 苯的二元取代产物的定位规则

两个取代基定位效应一致时，第三个取代基的进入位置由上述取代基定位规则决定。

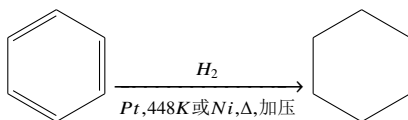
两个取代基的定位效应不一致时，第三个取代基的进入位置主要由定位效应强的取代基决定。

两个取代基属于不同类型时，第三个取代基的进入位置一般由邻对位定位基决定。

II 自由基加成反应

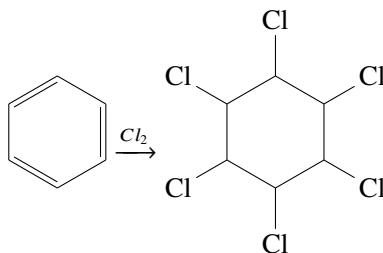
(1) 加氢

苯在催化剂下，于较高温度或加压下加氢生成环己烷。



(2) 加氯

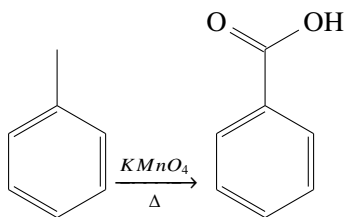
在紫外光照射下，苯与氯作用生成六氯化苯。



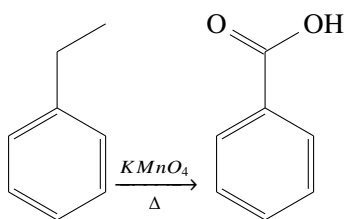
III 芳烃侧链反应

(1) 氧化反应

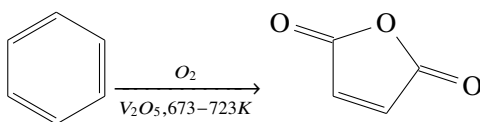
常见氧化剂如 $KMnO_4$ 、稀 HNO_3 等都不能使苯环氧化，它们只能使支链氧化。



在过量氧化剂下，无论支链长短，最后都氧化生成苯甲酸。

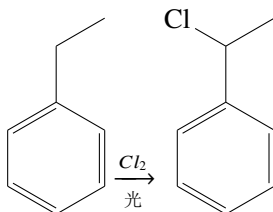


特殊条件下，苯也能发生氧化使苯环破裂。



(2) 氯化反应

在较高温度和光照射下，烷基苯与卤素作用时不发生环上取代，而是与甲烷氯化相似，按自由基历程进行。



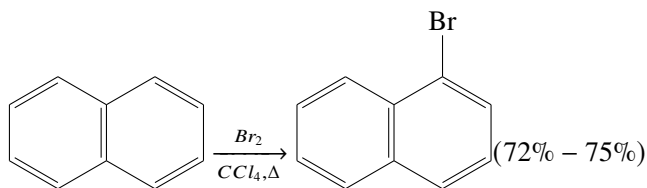
2.8 多环芳烃

I 亲电取代反应

萘的 α 位活性比 β 位活性大，取代反应中一般生成 α 位取代产物。

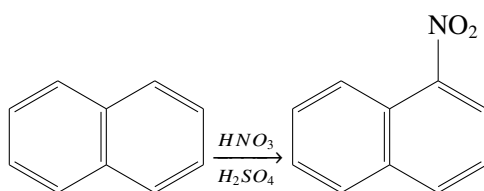
(1) 卤化反应

萘与溴在 CCl_4 溶液加热回流，生成 α -溴萘。



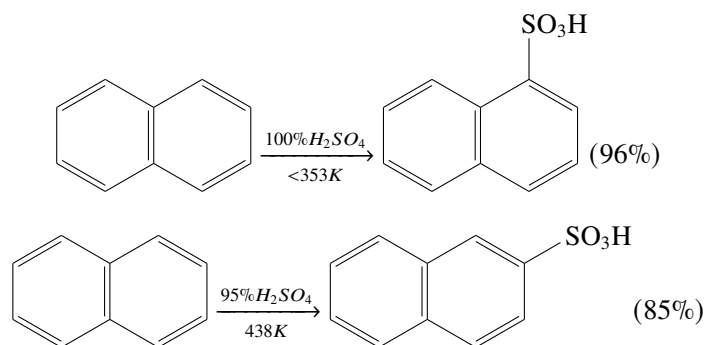
(2) 硝化反应

萘用混酸硝化，生成 α -硝基萘。



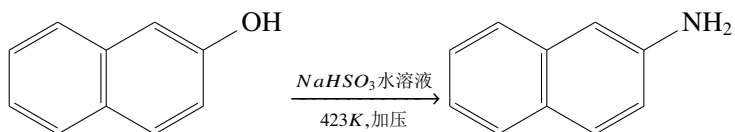
(3) 磺化反应

磺酸基进入位置与反应温度有关。萘与浓 H_2SO_4 低温生成 α -萘磺酸，高温生成 β -萘磺酸。



(4) Bucherer 反应

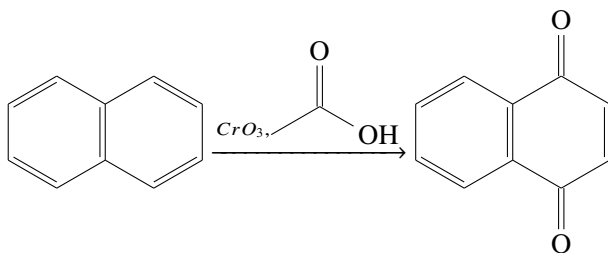
萘酚的羟基容易被氨基置换生成萘胺，这是个可逆反应。



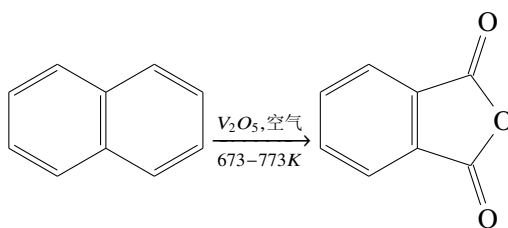
II 氧化反应

(1) 萘的氧化

萘在醋酸溶液中用 CrO_3 氧化，其中一个环被氧化成醌。

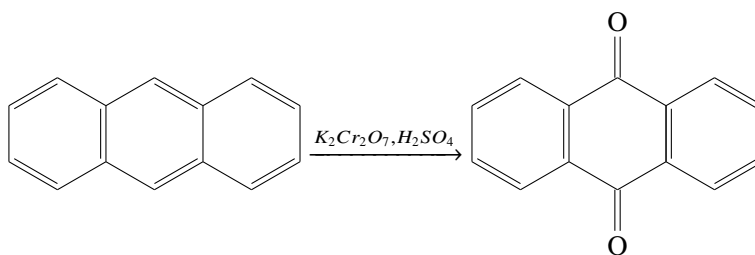


在强烈氧化条件下，一个环破裂生成邻苯二甲酸酐。



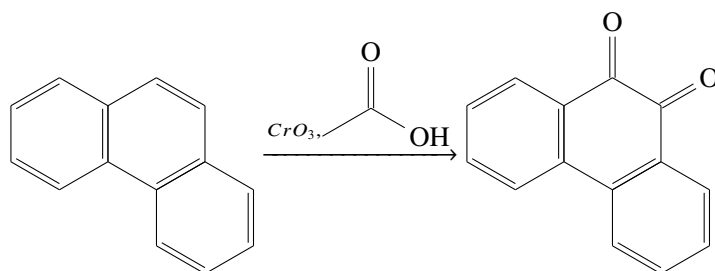
(2) 蒽的氧化

$K_2Cr_2O_7$ 加 H_2SO_4 可使蒽氧化生成蒽醌。



(3) 菲的氧化

菲氧化生成 9,10-菲醌。

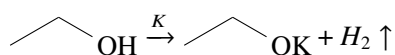


2.9 醇

I 醇羟基反应

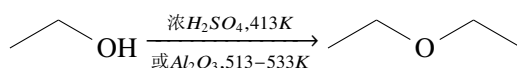
(1) 酸性

醇与活泼金属反应生成醇钠并放出氢气。

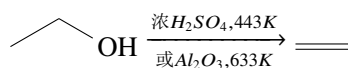


(2) 脱水反应

低温有利于取代反应而生成醚，即分子间脱水。

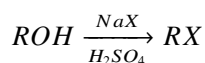


高温有利于消除反应，即分子内脱水。

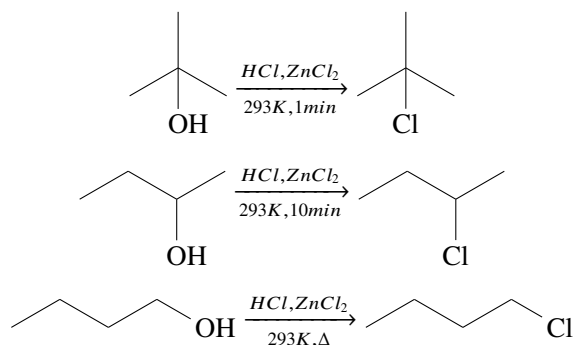


II 亲核取代反应

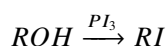
由伯醇制备卤烷时，一般用卤化钠和浓 H_2SO_4 为试剂。



将 Lucas 试剂分别与伯、仲、叔醇在常温下作用，叔醇反应最快，仲醇次之，伯醇需要加热才反应。



醇可以和 PI_3 、 PCl_5 、 $SOCl_2$ 等反应生成相应卤烷，且不发生重排反应。

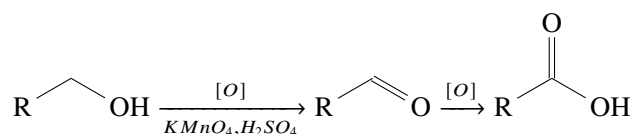


III 氧化反应

伯醇和仲醇中 α -碳原子都连有氢原子，比较活泼易被氧化，常用氧化剂为 $KMnO_4$ 或 H_2CrO_4 。

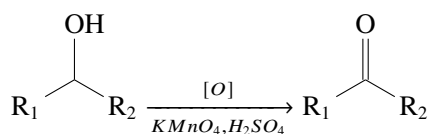
(1) 伯醇氧化

伯醇氧化先生成醛，醛继续氧化生成羧酸，如果使用 PCC 催化剂可以使氧化停留在醛。



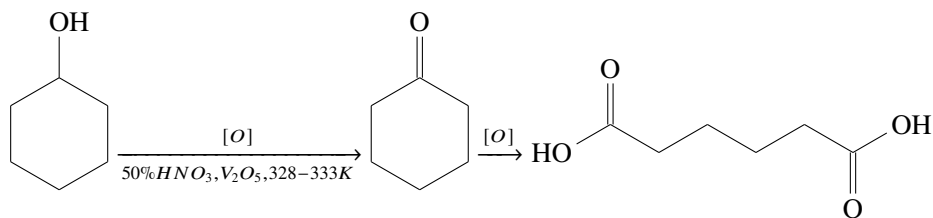
(2) 仲醇氧化

仲醇氧化则生成酮。



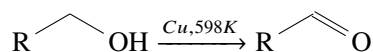
(3) 脂环醇氧化

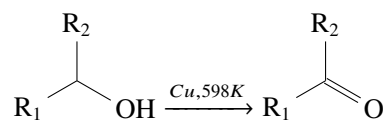
脂环醇氧化也先生成醇，进一步以强氧化剂氧化生成含同碳数的二元羧酸。



IV 脱氢反应

伯醇和仲醇可以通过脱氢反应生成相应的醛、酮，可以通过不同氧化产物区别它们。



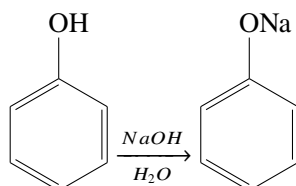


2.10 酚

I 酚羟基反应

(1) 酸性

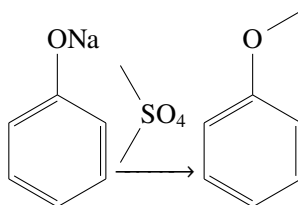
苯酚的酸性比醇强，能溶解于 NaOH 水溶液生成酚钠。



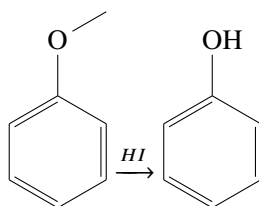
由于硝基是吸电子基团，使苯氧负离子更稳定，所以对硝基苯酚的酸性比苯酚强。其邻、对位上硝基愈多，酸性愈强。

(2) 酚醚的生成

酚金属与烷基化剂在弱碱性溶液中作用生成醚。



酚醚不易氧化，与 HI 作用又能分解生成原来的酚。通过暂时转变成醚可以保护酚羟基避免被破坏。

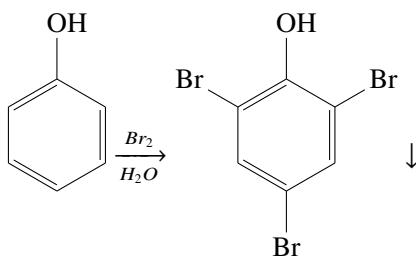


II 亲电取代反应

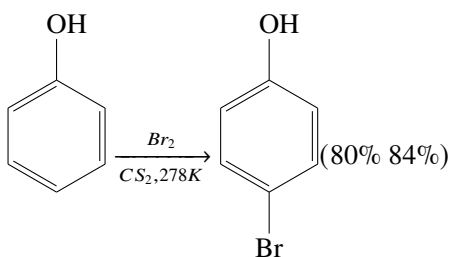
羟基是强邻对位定位基，可使苯环活化。

(1) 卤化反应

苯酚与溴水作用，立刻取代邻、对位三个氢原子，生成 2,4,6-三溴苯酚的白色沉淀，磺酸基团存在时可直接被取代。

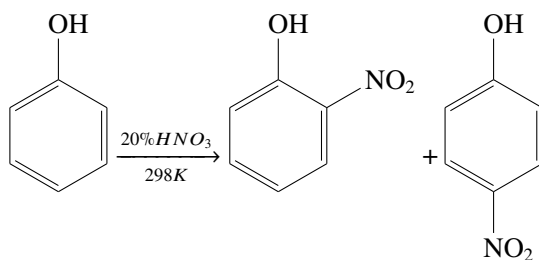


苯酚在低温下于非极性溶剂中控制溴不过量，可生成对溴苯酚。



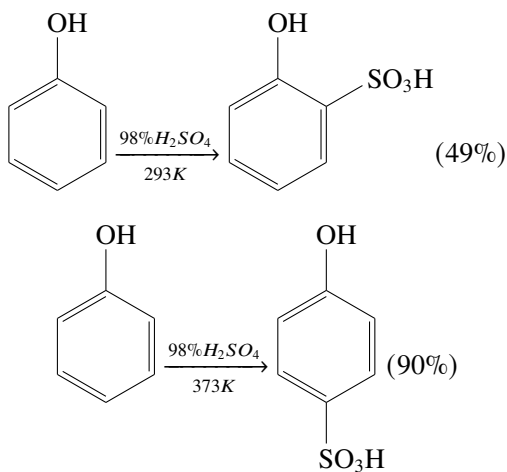
(2) 硝化反应

苯酚与稀 HNO_3 在室温下作用，生成邻硝基苯酚和对硝基苯酚的混合物。



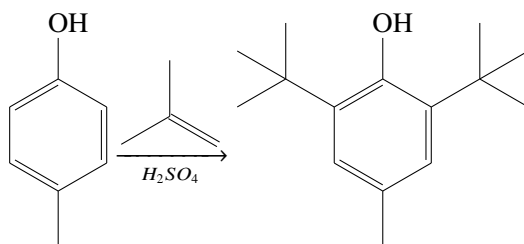
(3) 磺化反应

苯酚与浓 H_2SO_4 作用，生成羟基苯磺酸，随磺化条件不同生成不同产物。

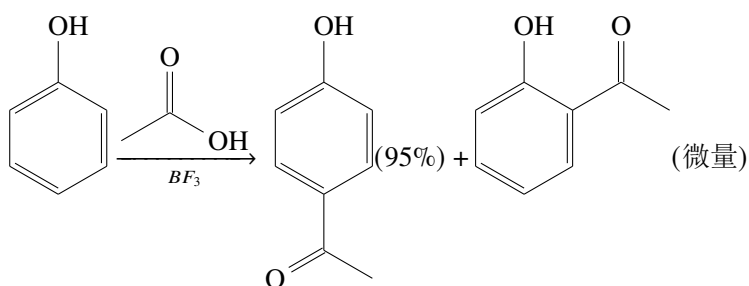


(4) Friedel-Crafts 烷基化和酰基化反应

由于酚羟基的影响，酚与芳烃容易进行烷基化反应。一般酚的烷基化反应以醇或烯烃为烷基化剂，以浓 H_2SO_4 为催化剂。

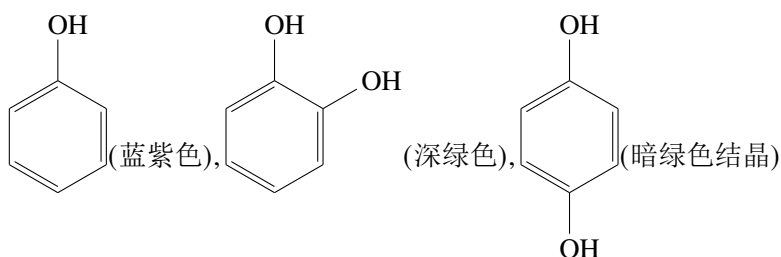


酚的酰基化反应也比较容易进行。



III 显色反应

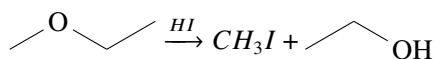
酚能与 $FeCl_3$ 溶液发生显色反应，不同的酚显示不同的颜色。



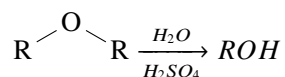
2.11 醚

I 醚键断裂

醚和浓酸（常用 HI ）共热，醚键断裂生成碘烷和醇。醚键一般从含碳原子较少的烷基断裂下来与碘结合，且反应涉及氧鎓离子的生成。



醚与稀 H_2SO_4 在加压下加热可生成相应的醇。

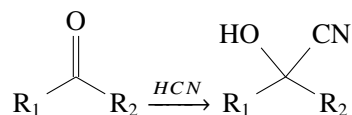


2.12 醛与酮

I 亲核加成反应

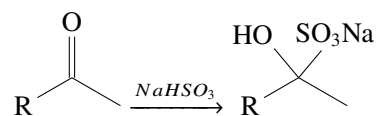
(1) 与 HCN 加成

HCN 能与醛及大多数脂肪酮发生加成反应，生成 α -羟基腈。



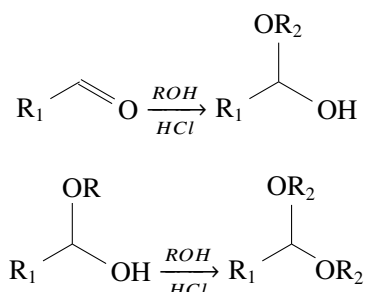
(2) 与 NaHSO_3 加成

大多数醛和脂肪族甲基酮能与 NaHSO_3 发生加成反应，生成 α -羟基磺酸钠。

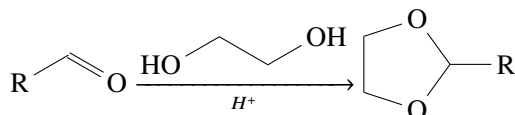


(3) 与醇加成

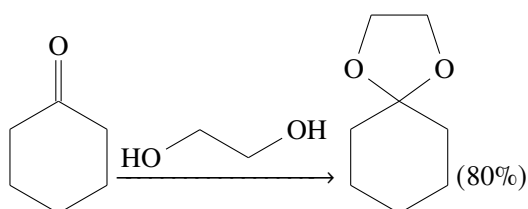
醛溶解在无水醇中通入 HCl 气体或加入无水强酸，能与一分子醇加成生成半缩醛。半缩醛不稳定，可以与另一分子醇进一步缩合生成缩醛。在酸的存在下，缩醛可以水解为原来的醛和醇。



二元醇和醛生成环状缩醛。

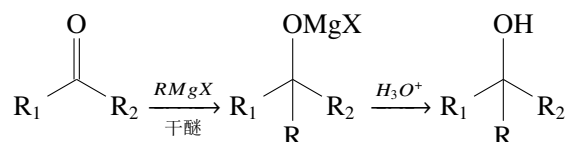


酮和 1,2-或 1,3-二元醇比较容易生成环状缩酮。



(4) 与 Grignard 试剂加成

醛、酮能与 Grignard 试剂加成，其产物水解生成醇。

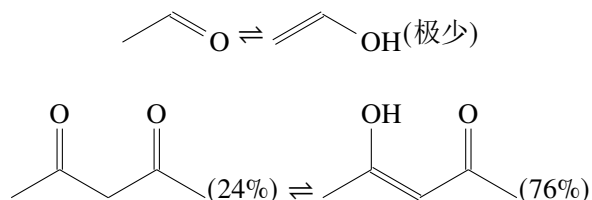


II α -氢原子反应

(1) 酮-烯醇互变异构

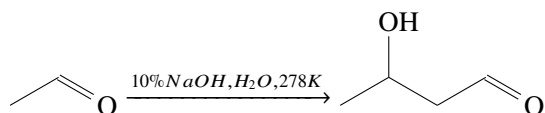
醛、酮 α -碳原子上的氢原子受羟基影响具有较大的活泼性，在失去一个 α -氢原子后形成一个负离子。由于氧原子和碳原子都带有负电荷，所以要接受一个质子就存在两种可能：

碳原子接受质子生成醛或酮；氧原子接受质子生成烯醇。含有一个羰基且结构比较简单的醛、酮的烯醇式在互变平衡混合物中含量很少。但对于两个羰基之间只隔有一个饱和碳原子的 β -二羰基化合物来说，由于共轭效应，烯醇式能量降低，稳定性增加，在平衡混合物中含量要高得多。

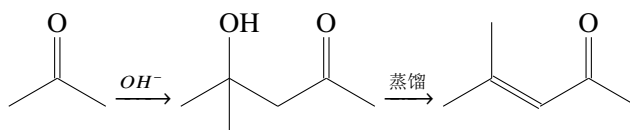


(2) 羟醛缩合反应

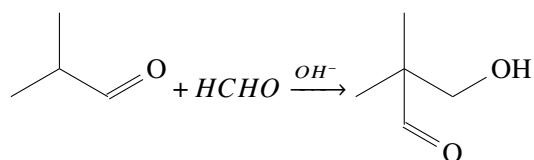
在稀碱存在下，两分子醛可以相互作用，其中一分子醛的 α -氢原子加到另一分子醛的羟基氧原子上，而其余部分加到羰基的碳原子上，生成 β -羟基醛。



含有 α -氢原子的酮也能发生类似反应，最后生成 α,β -不饱和酮，醇受热失水后可生成相应的烯酮。

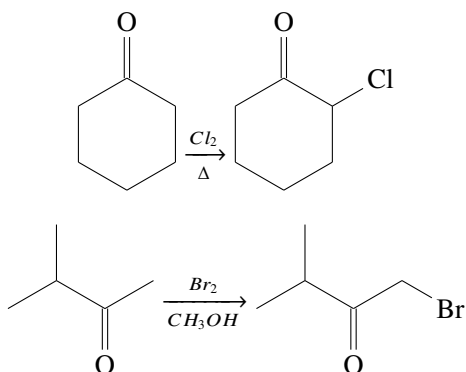


两种不同的含有 α -氢原子的羰基化合物之间能进行交叉羟醛缩合，会得到四种产物，但如果其中之一不含 α -氢原子，则产物种类减少。

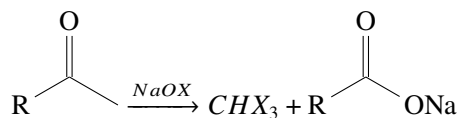


(3) 卤化反应和卤仿反应

醛、酮分子中的 α -氢原子容易被卤素取代，生成 α -卤代醛、酮。

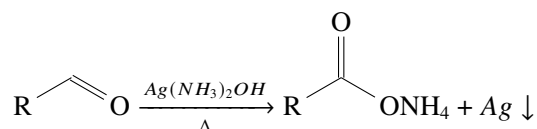
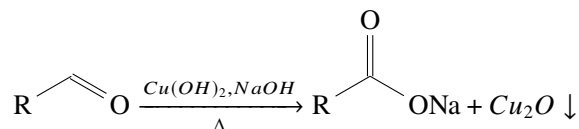


含有 $\text{CH}_3\text{CO}-$ 的醛、酮与卤素的碱溶液作用，最后生成三卤甲烷的反应叫作卤仿反应。氯仿反应和溴仿反应可以生成比原料少一个碳的羧酸，碘仿反应可用来鉴别乙醛、甲基酮及含有 CH_3CHOH 的醇。

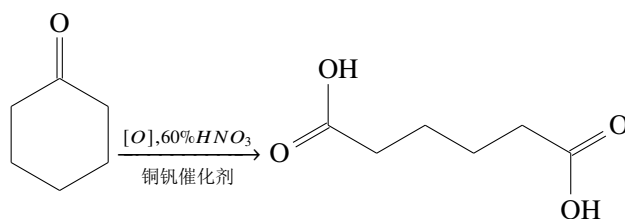


III 氧化反应

使用弱氧化剂，如 Fehling 试剂或 Tollens 试剂都可以使醛氧化。



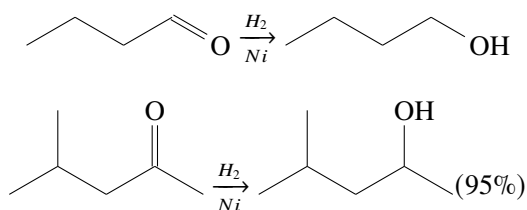
酮不易氧化，但在强氧化剂存在下羰基和 α -碳原子之间会发生碳碳键的断裂而生成多种较低级羧酸的混合物。



IV 还原反应

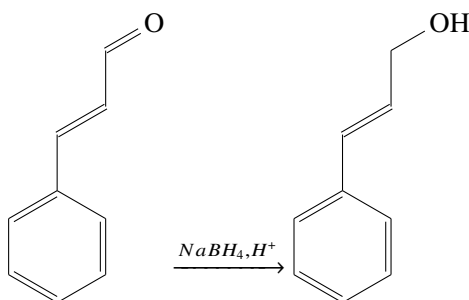
(1) 催化加氢

醛、酮在金属催化剂 Ni 、 Cu 、 Pt 、 Pd 等存在下与氢气作用，可以在羰基上加一分子氢生成醇。醛加氢生成伯醇，酮加氢生成仲醇。



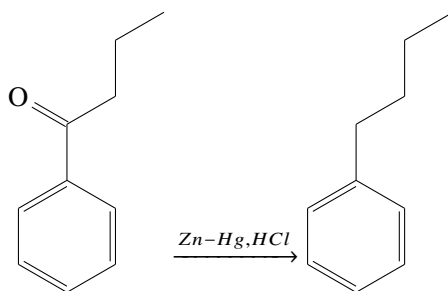
(2) 用金属氢化物还原

醛和酮可以被金属氢化物还原成相应的醇，常用还原剂有 NaBH_4 、 LiAlH_4 。其中 NaBH_4 只还原羰基， LiAlH_4 还还原除碳碳重键以外的不饱和基团，如硝基、氰基等。



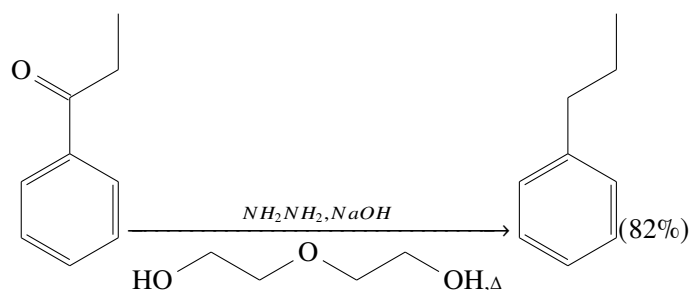
(3) Clemmensen 还原

醛和酮用锌汞齐加盐酸还原时生成烃，这个反应叫作 Clemmensen 还原。



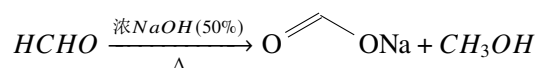
(4) Wolff-Kishner-Huang minglong 反应

将醛或酮与肼在高沸点溶剂中与碱一起加热，羰基先与肼生成腙，腙在碱性加热条件下失去氮使羰基变成亚甲基。

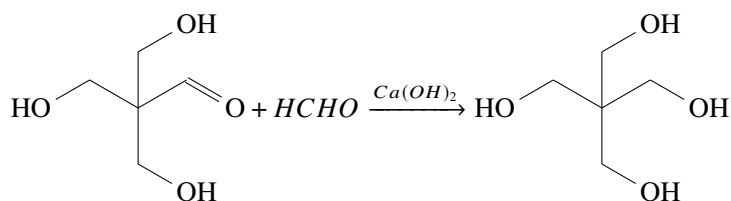


V 歧化反应

不含 α -氢原子的醛在浓碱存在下可以发生歧化反应，其中一分子醛还原成醇，另一分子醛氧化成酸，这个反应叫作 Cannizzaro 反应。



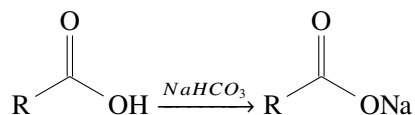
两种不同的含 α -氢原子的醛在浓碱条件下可以进行交叉歧化反应，产物较为复杂。但若两种醛之一为甲醛，由于其强还原性，结果总是另一种醛被还原成醇而甲醛被氧化成酸。



2.13 羧酸

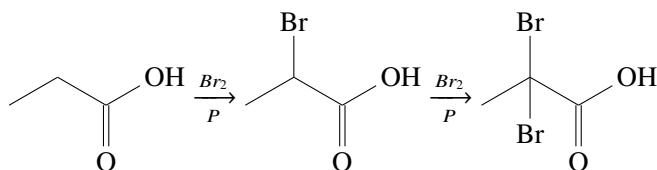
I 成盐反应

羧酸呈明显的弱酸性，与 NaHCO_3 发生成盐反应。



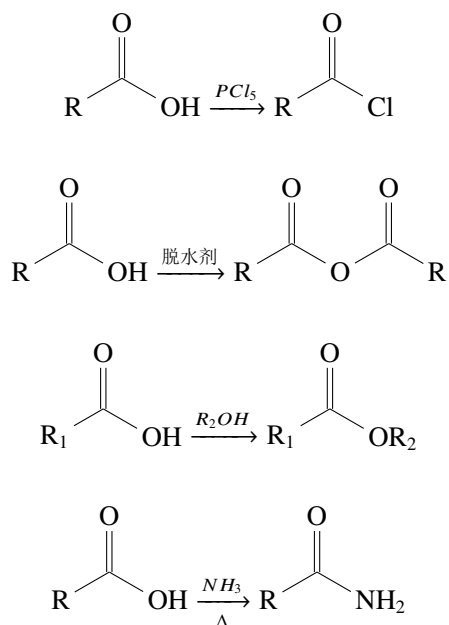
II 卤代反应

饱和一元羧酸 α -碳原子上的氢原子比较活泼，可被卤素取代，生成 α -卤代酸。在有少量红磷的存在下，反应进行较顺利，此反应叫作 Hell-Volhard-Zelinsky 反应。



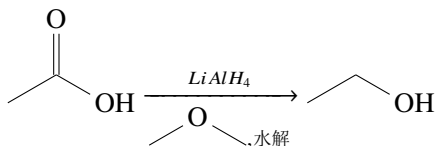
III 羧酸衍生物的生成

羧酸通过与不同试剂反应，可使羧基中的羟基被卤素、羧酸根、烷氧基及氨基取代而生成酰卤、酸酐、酯和酰胺。



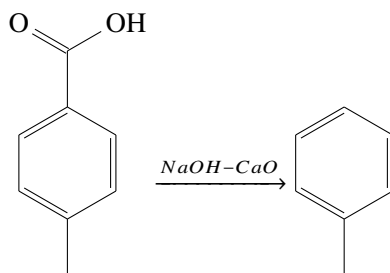
IV 还原反应

羧酸在一般条件下不易被氧化，只能被强烈的氧化剂如 $LiAlH_4$ 或在高温高压下用 Cu 、 Zn 等催化剂催化加氢还原生成醇。



V 脱羧反应

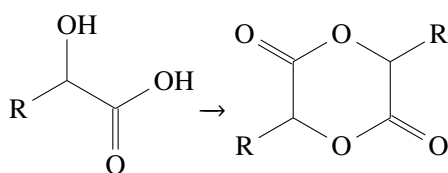
羧酸的无水碱金属盐与 $NaOH - CaO$ 共热，从羧基中脱去 CO_2 生成烃。



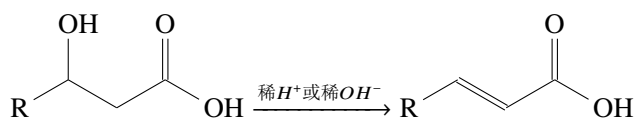
2.14 羟基酸

I 脱水反应

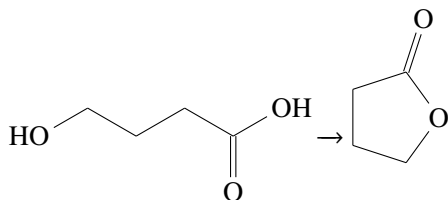
α -羟基酸受热时，两分子间的羧酸与羟基相互酯化脱水而生成交酯。



β -羟基酸受热时，发生分子内脱水而生成 α, β -不饱和酸。



γ -和 δ -羟基酸很容易脱水生成五元环或六元环的内酯。



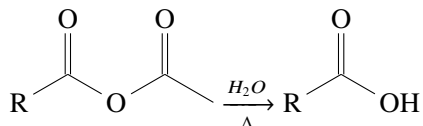
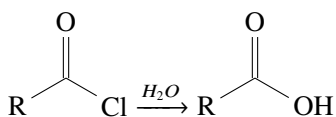
2.15 羧酸衍生物

I 亲核取代（加成-消除）反应

羧酸衍生物中各离去基团离去的容易次序为 $Cl^- > RCOO^- > RO^- > NH_2^-$ 。

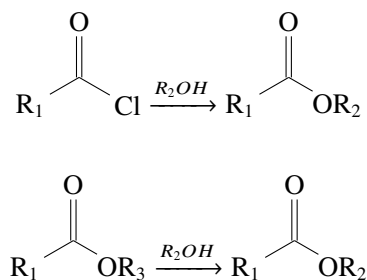
(1) 水解反应

酰卤、酸酐、酯和酰胺都可与水发生加成-消除反应生成相应的羧酸。



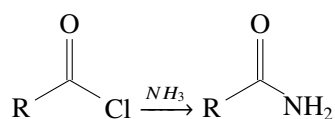
(2) 醇解反应

酰卤、酸酐、酯和酰胺都可与醇作用，通过亲核取代反应而生成酯。



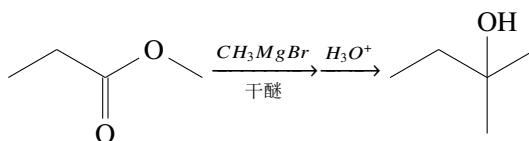
(3) 氨解反应

酰卤、酸酐、酯和酰胺都可与氨作用生成酰胺。



(4) 与 Grignard 试剂反应

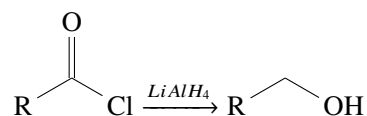
酰卤、酸酐、酯和酰胺都可与 Grignard 试剂作用生成叔醇，其中酯与 Grignard 试剂作用生成两个相同烷基的叔醇。



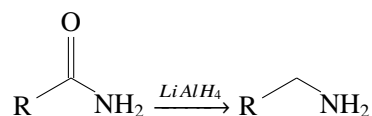
II 还原反应

(1) 与金属氢化物反应

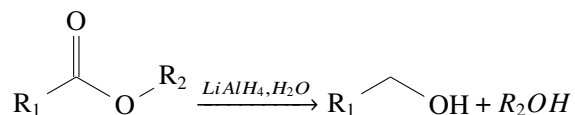
LiAlH_4 和 NaBH_4 都可以作为还原剂，其中 LiAlH_4 可将醛、酮和所有的羧酸衍生物还原， NaBH_4 只还原酰氯、醛和酮。它们将酰卤、酸酐和酯还原生成醇，且羟基上的碳碳双键不受影响。



酰胺还原生成伯胺， N 烷基或 N,N -二烷基酰胺还原生成相应的仲胺和叔胺。

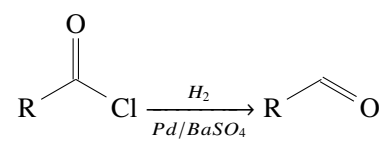


Na 和乙醇可将酯还原生成醇，称为 Bouveault-Blanc 反应。



(2) 催化氧化

在特殊的活性较低的 *Pd* 催化剂存在下可以选择性还原，反应中止在醛的阶段，称为 Rosenmund 还原法。



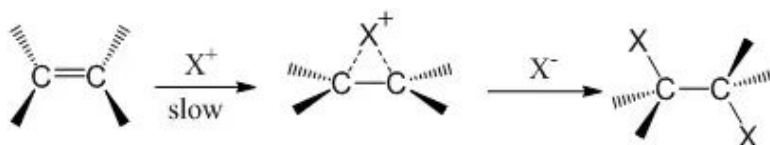
第3部分 专题总结

3.1 机理专题

I 亲电加成反应

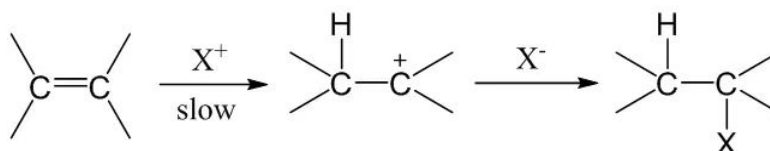
烯烃和炔烃的重要化学反应是亲电加成。烯烃与 X_2 、 HX 、 X_2/H_2O^+ 的加成机理分作两步，反应的决速步为加成反应试剂的正性部分（亲电体）生成一个正离子中间体，而后与试剂的负性部分结合完成加成。

(1) 与卤素加成



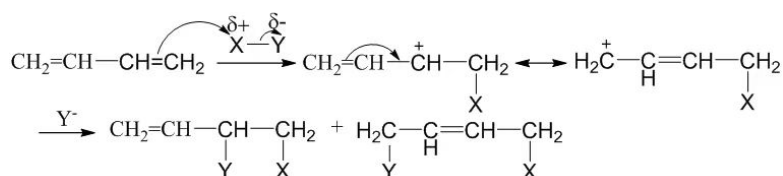
与 X_2 和 X_2/H_2O 加成均为此历程，反应立体化学为反式加成，反应方向为马氏规则。

(2) 与 HX 加成



与 HX 、 H_2O/H_2SO_4 加成为此历程，反应方向为马氏规则。

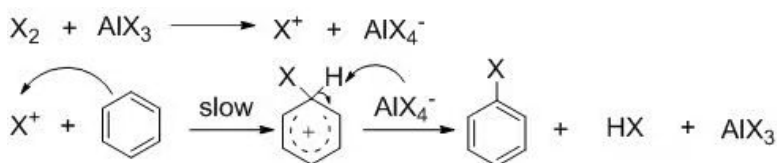
(3) 共轭烯烃 1,2、1,4-加成



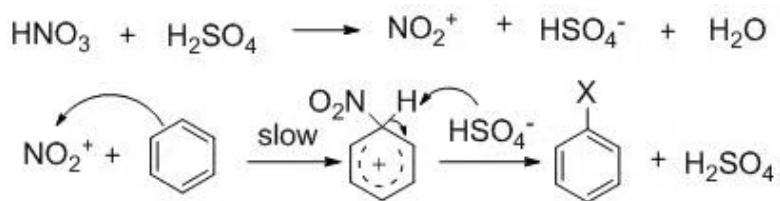
II 芳环上的亲电取代反应

芳香化合物易发生亲电取代反应。在适当条件下芳环上的氢被 X 、 NO_2 、 SO_3H 、 R 、 RCO 等基团取代。反应机理是在催化条件下生成亲电体，而后进攻芳环生成能量较高的 σ -络合物，即脱去氢恢复芳香体系。生成 σ -络合物的步骤是决定反应速度的步骤，在该步是亲电试剂进攻，因而该类反应加亲电取代。

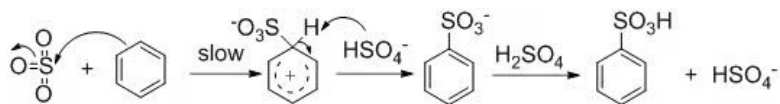
(1) 卤代



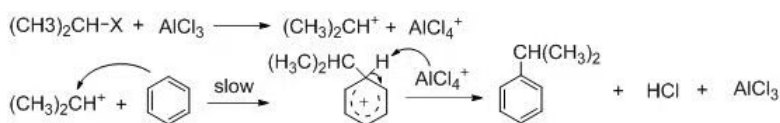
(2) 硝化



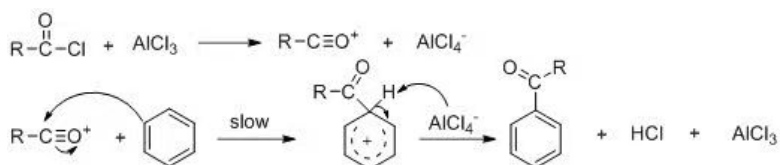
(3) 磺化



(4) Friedel-Crafts 烷基化



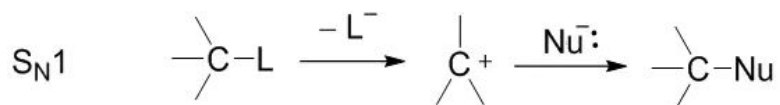
(5) Friedel-Crafts 酰基化



III 饱和碳原子上的亲核取代反应

饱和碳原子上的亲核取代反应包括卤代烃中卤素被 OH 、 OR 、 NH_2 、 NHR 、 CN 、 RCO_2 等基团取代、磺酸酯的磺酸基被取代、醇羟基被取代等反应。

(1) $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应



两步历程，外消旋化。

(2) $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应

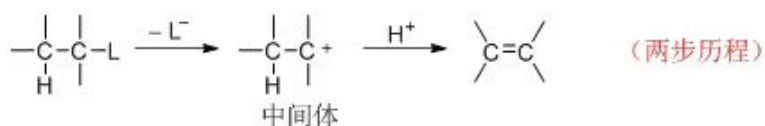


一步历程，构型翻转。

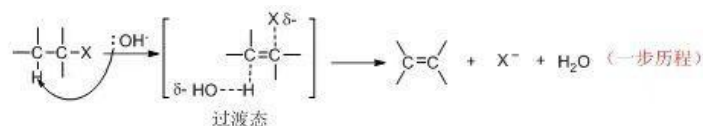
IV 消除反应

最多发生的反应为 β -消除反应，如卤代烃脱卤化氢、醇脱水等都为 β -消除。

(1) $\text{E}1$ 机理



(2) E2 机理

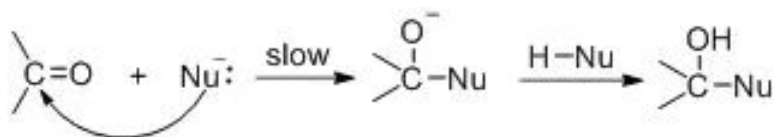


E2 消除反应为反式消除。

V 亲核加成反应

醛酮与许多亲核试剂进行简单的亲核加成反应，如醛酮与 HCN 、 NaHSO_3 、 RMgX 、 ROH/H^+ 等试剂加成。

(1) 碱性条件



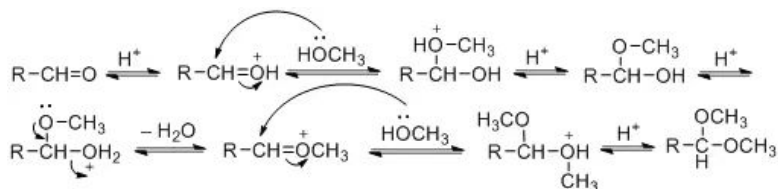
亲核试剂进攻羰基产生氧负离子中间体，而后与正离子结合。醛酮与 HCN 、 NaHSO_3 、 RMgX 、 RLi 等加成为此机理。

(2) 酸性条件

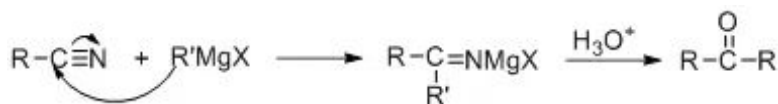


质子酸附着于羰基氧上活化羰基，而后较弱的亲核试剂完成加成过程。酸催化下醛酮与醇的反应（生成缩醛酮）为此机理。

(3) 缩醛生成



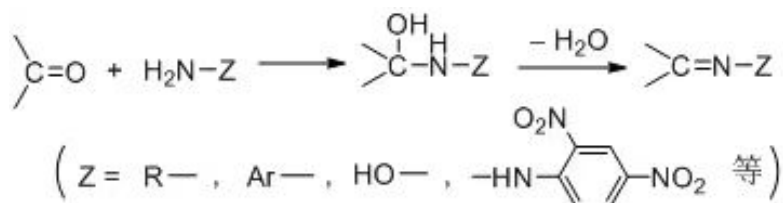
(4) 腈与 Grignard 试剂加成



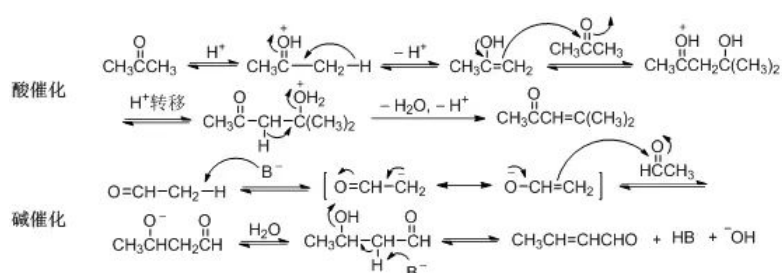
VI 亲核取代（加成-消除）反应

在醛酮与一些试剂的亲核加成反应中，加成产物不稳定，进一步反应脱去一个简单小分子生成较稳定的产物，如与氨衍生物的缩合反应、羟醛缩合反应。

(1) 与氨衍生物的反应



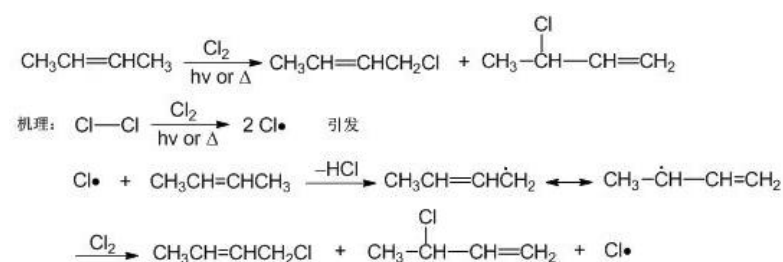
(2) 羟醛缩合反应



VII 自由基反应

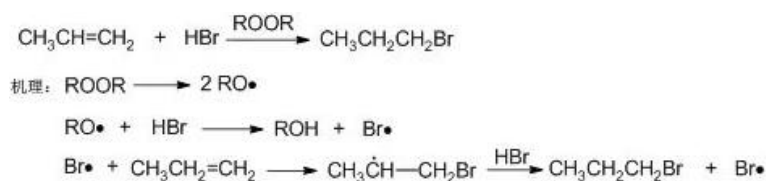
一般化学键发生均裂的反应为自由基机理。在有机化学中常见的有自由基卤代、加成等反应。

(1) 自由基卤代



在光或热条件下卤素有选择性取代烯丙位或苄位的氢是常见的自由基卤代反应。

(2) 自由基加成



3.2 鉴别专题

I 鉴别原则

- (A) 一般选择能产生“有色沉淀、颜色变化、气体”的特征化学反应进行鉴别。
- (B) 操作简便, 尽量避免多步反应、加热等繁琐操作。
- (C) 避免使用酸碱指示剂、金属钠、溶液分层进行鉴别。
- (D) 规范科学描述实验现象, 不用“无现象、无明显现象”等自相矛盾的词语。

II 各类化合物的鉴别方法

- (1) 烯烃、二烯烃、炔烃
 - (A) Br 的 CCl_4 溶液, 红色褪去。
 - (B) $KMnO_4$ 溶液, 紫色褪去。
- (2) 含有炔氢的炔烃
 - (A) $AgNO_3$, 生成炔化银白色沉淀。
 - (B) $CuCl$ 的氨溶液, 生成炔化亚铜红色沉淀。
- (3) 小环烃
 - (A) 三、四元脂环烃可使 Br 的 CCl_4 溶液褪色。
- (4) 卤代烃
 - (A) $AgNO_3$ 的醇溶液, 生成 AgX 沉淀; 不同结构的卤代烃生成沉淀的速度不同, 叔卤代烃和烯丙式卤代烃最快, 仲卤代烃次之, 伯卤代烃需加热才出现沉淀。
- (5) 醇
 - (A) 与金属 Na 反应放出 H_2 (鉴别 6 个碳原子以下的醇)。
 - (B) 用 Lucas 试剂鉴别伯、仲、叔醇, 叔醇立刻变浑浊, 仲醇放置后变浑浊, 伯醇放置后也无变化。
- (6) 酚或烯醇类化合物
 - (A) 用 $FeCl_3$ 溶液产生颜色 (苯酚产生蓝紫色)。
 - (B) 苯酚与 Br_2 生成三溴苯酚白色沉淀。
- (7) 醛与酮
 - (A) 区别醛与酮用 Tollens 试剂, 醛能生成银镜, 而酮不能。
 - (B) 区别芳香醛与脂肪醛或酮与脂肪醛, 用 Fehling 试剂, 脂肪醛生成砖红色沉淀, 而酮和芳香醛不能。
 - (C) 鉴别甲基酮和具有结构的醇, 用 I_2 的 $NaOH$ 溶液 (碘仿反应), 生成黄色的碘仿沉淀。
- (8) 甲酸
 - 用 Tollens 试剂, 甲酸能生成银镜, 而其他酸不能。

3.3 推断专题

I 反应类型

- (A) 加成反应: 碳碳双键、碳碳三键、羰基、苯环。
- (B) 酯化反应: 羟基、羧基。

- (C) 水解反应：卤代物、酯基。
- (D) 单一物质缩聚反应：同时含有羟基和羧基、同时含有羧基和氨基。
- (E) 消除反应：卤代烃、醇。

II 反应条件

- (A) 浓 H_2SO_4 /加热：醇的消除（醇羟基）、酯化反应（羟基、羧基）。
- (B) 稀 H_2SO_4 ：酯的水解（酯基）。
- (C) $NaOH$ 水溶液/加热：卤代烃的水解；酯的水解（皂化）。
- (D) $NaOH$ 醇溶液/加热：卤代烃消除卤素。
- (E) O_2/Cu 、加热：醇羟基。
- (F) Cl_2 (Br_2) / Fe ：取代反应（苯环）。
- (G) Cl_2 (Br_2) /光照：取代反应（烷烃或苯环上烷基）。
- (H) Br_2 的 CCl_4 溶液：加成反应（碳碳双键、碳碳三键）。
- (I) H_2 、催化剂：加成反应（碳碳双键、碳碳三键、羰基、苯环）。

III 反应物性质

此部分具体请看 3.2 节内容。

IV 产物

- (A) 由醇氧化成醛或羧酸，推知醇为伯醇；由醇氧化为酮，推知醇为仲醇；由醇不能氧化，推知醇为叔醇。
- (B) 由消除产物可确定羟基或卤素的位置。
- (C) 由取代产物的种数可确定碳链结构。
- (D) 由加氢后的碳架结构确定碳碳双键、碳碳三键的位置；由烯烃臭氧化还原水解反应的产物可以确定烯烃中双键的位置。

3.4 合成专题

写到这个时候，距离笔者所定ddl仅剩13小时不到，而笔者下午还有工程图学的期末考试，且第二天就是新的一年了（祝大家新年快乐？），所以考完试就不打算写了。实际上合成本身就是一个比较大的板块，需要综合前面第2部分的所有相关反应进行考虑，同时思路也是不唯一的。所以这个3.4节写得会比较简略一些（甚至是直接照抄ycx同学的复习讲座ppt），具体可以参考徐寿昌《有机化学（第二版）》的选读材料I部分。

I 有特点的反应归类

- (A) 碳链增长反应：炔钠与伯卤代烷、羟醛缩合、苯的烷基化、苯的酰基化、Grignard试剂与醛酮、卤代烃与 $NaCN$ 、醛/脂肪酮与 HCN 、环氧乙烷与Grignard试剂。
- (B) 碳链缩短反应：卤仿反应、不饱和烃的氧化。
- (C) 成环反应：双烯合成、Friedel-Crafts酰基化、醇分子内、分子间脱水。
- (D) 氧化反应：区别醛酮的反应、强氧化剂。

(E) 还原反应: 催化加氢、 $\text{NaBH}_4/\text{LiAlH}_4$ 、Clemmensen 还原、Wolff-Kishner-Huang 反应。

II 一些转化

(A) 如何保护醛、酚、酮?

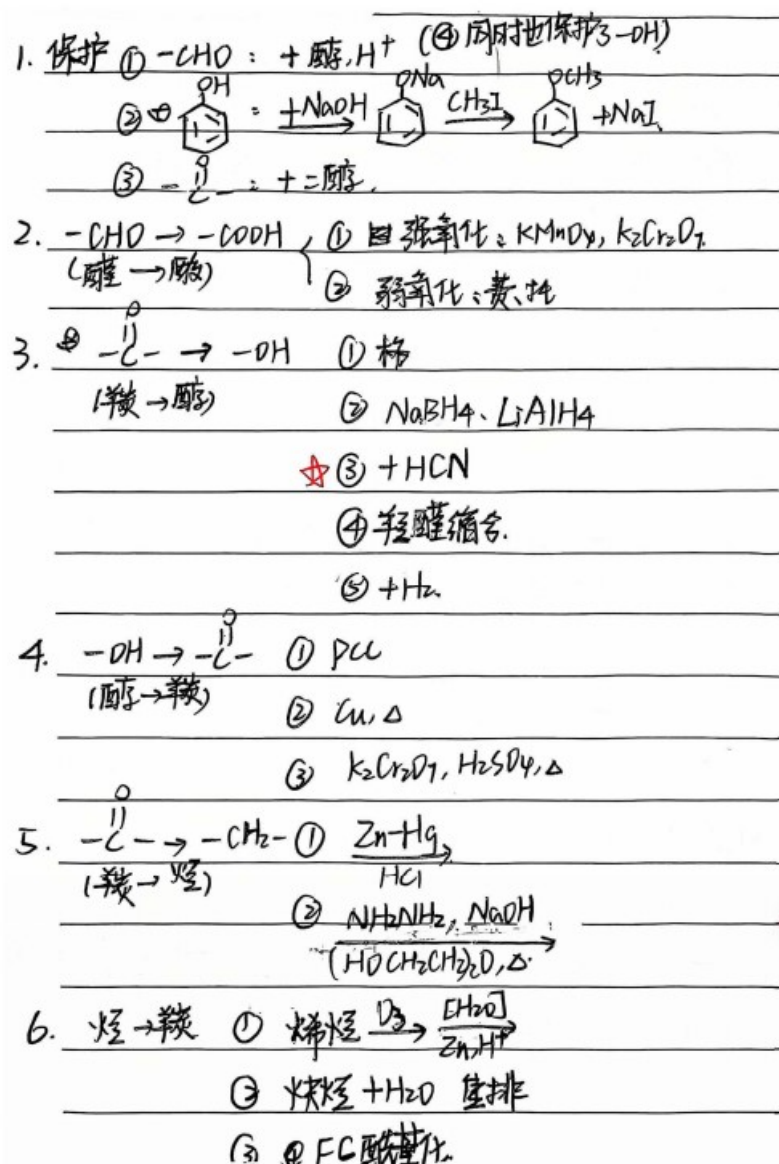
(B) 醛 \rightarrow 酸?

(C) 酮 \rightarrow 醇?

(D) 醇 \rightarrow 酮?

(E) 酮 \rightarrow 烃?

(F) 烃 \rightarrow 酮?



写在后面

没想过能够写完这份资料，因为笔者总是“三分钟热度”，没做成过什么比较完整成体系的事。当然写完也的确不算难，身边参考资料太多了，好像拼拼凑凑也能整出来。笔者的参考书目为徐寿昌主编的《有机化学（第二版）》、李发胜和李映苓主编的《有机化学》、以及 William H. Brown 和 Thomas Poon 主编的 *Introduction to Organic Chemistry 5th Edition*，其中第一本和第三本为笔者有机化学课程的教材，第二本为笔者入门有机化学使用的书目。

还需要特别感谢微信公众号“有机化学考研”，其中的一些内容作为了资料第一部分和第三部分的部分内容；感谢能源与动力工程专业的 mx 同学以及他的朋友们为上述第三本教材对应课程编写的复习资料，它为笔者的编写提供了一些思路；感谢电气工程及其自动化专业的 ycx 同学，她为上述第一本教材对应课程开展了期末复习讲座，对笔者的学习和资料编写都颇有帮助；感谢泉州某民办初中的 syc 老师、苏州某普通公办高中的 bgc 老师、以及西安某公办本科院校的 wys 老师、ll 老师、ghh 老师和 wwq 老师对笔者化学学习道路的支持。

本资料对应的内容为徐寿昌《有机化学（第二版）》2-13 章的大部分内容，对于不符合该部分范围的内容已全部删去，看起来可能并不完整。或许有朝一日会有读者愿意将剩下部分补充完整，或许笔者本人愿意补充完整，当然这只是后话。

本资料的封面为 word 排版制作，目录和正文部分则使用 latex 自创模板排版制作。在此感谢这两款软件的支持。

如有任何问题，请加 qq: 1743495223 与笔者联系，互相交流学习或者扩列也行。

祝各位学业有成！

杨承轩

甲辰，腊月初一，碑林