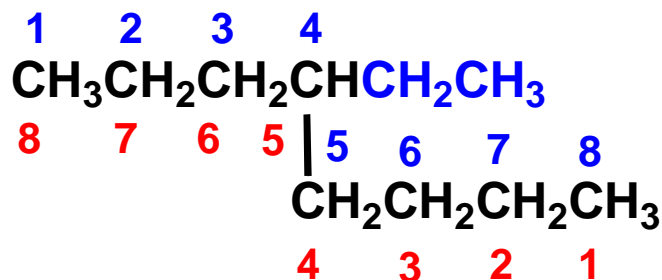


# 期末复习

# 烷烃的命名

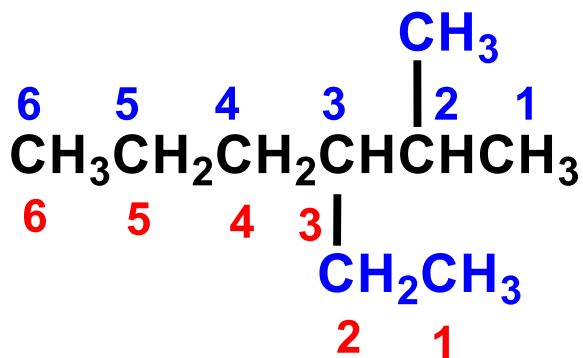
## 主链的选择和取代基位置编号

- 选主链：最长碳链为主链，根据主链的碳原子命名某烷
- 编号：取代基编号数最小（从离取代基最近的一端开始编号）



4-乙基辛烷

书写顺序：取代基位次 半字线 取代基名称 母体名称



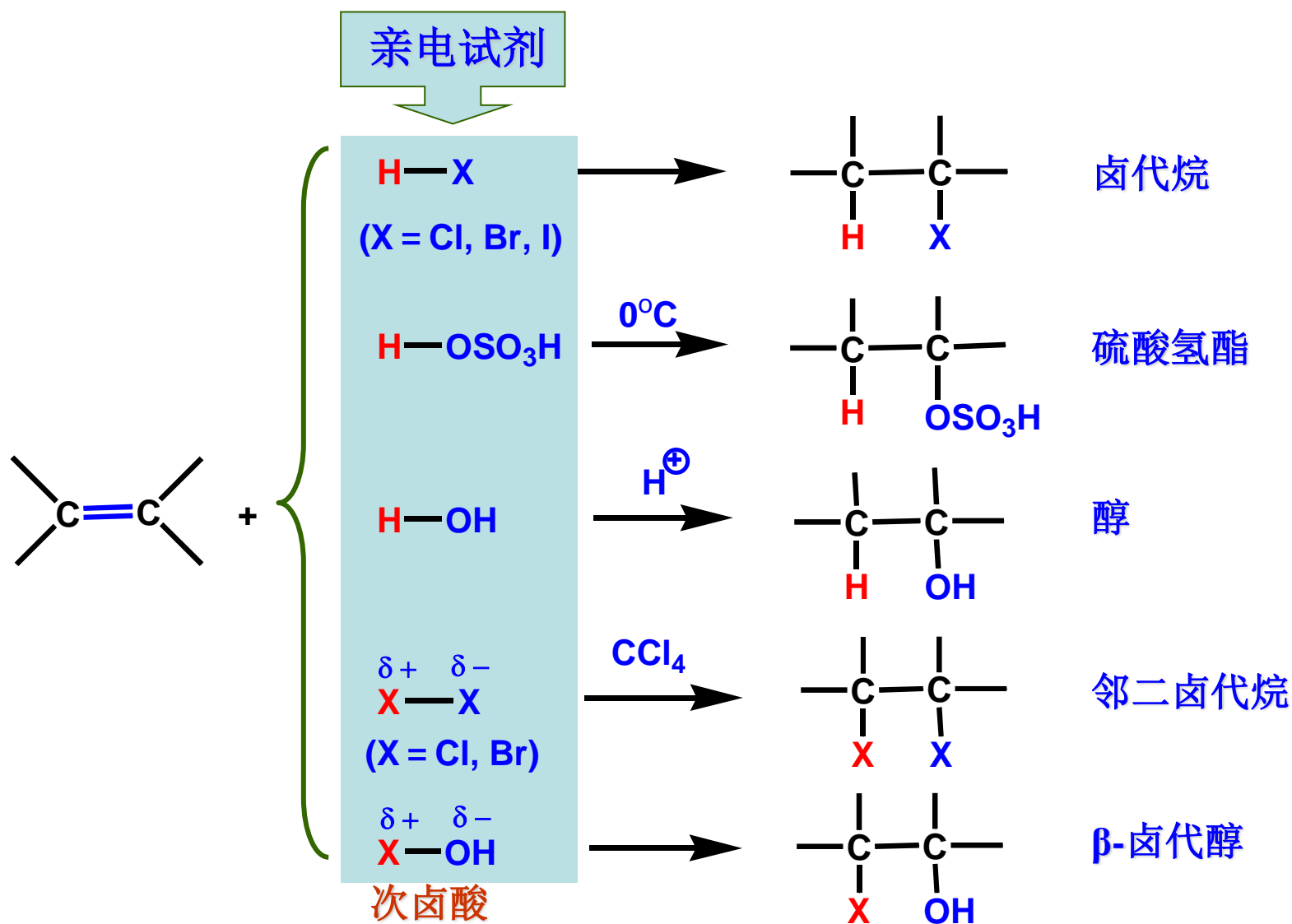
2-甲基-3-乙基己烷

3-异丙基己烷

- 取代基最多的链为主链
- 小基团位次最低（英文以字母顺序排列）

# 烯烃的亲电加成反应 (*Electrophilic addition*)

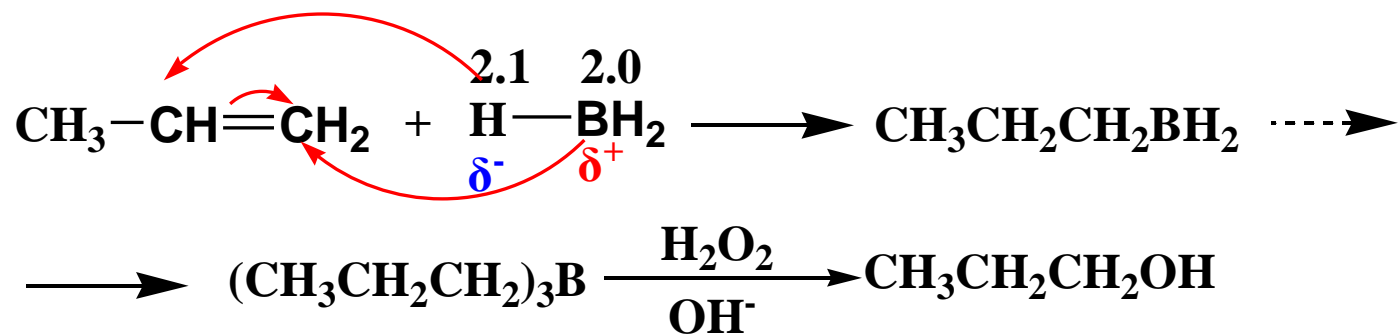
## 一些常见的烯烃亲电加成



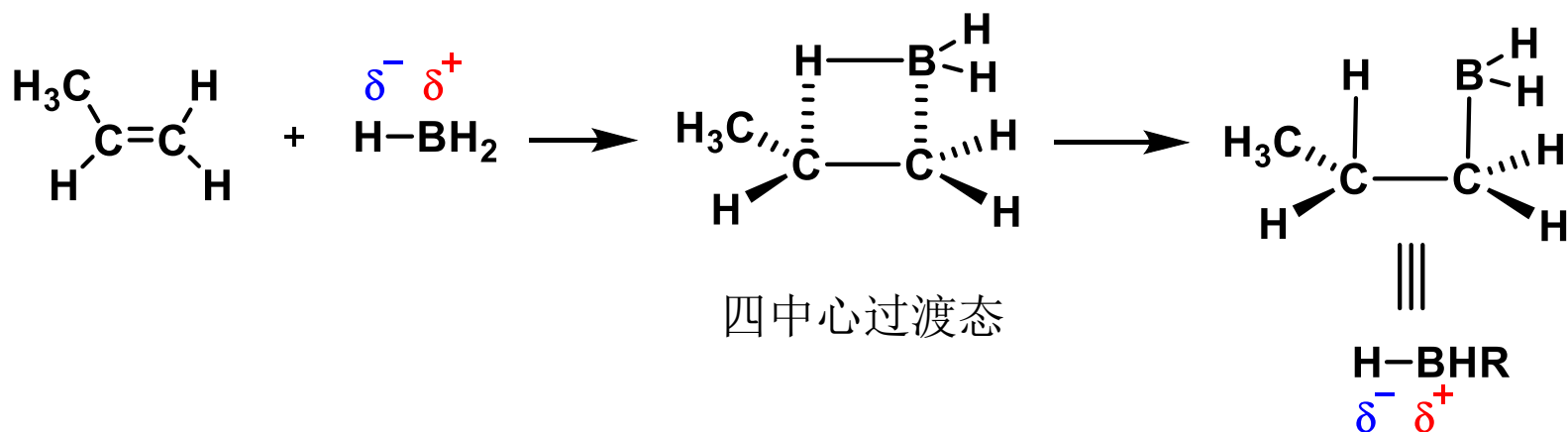
# 烯烃的亲电加成反应

## 6. 烯烃与乙硼烷的加成 ( $\text{B}_2\text{H}_6$ )

硼氢化反应:  $\text{B-H}$ 对烯烃双键的加成反应

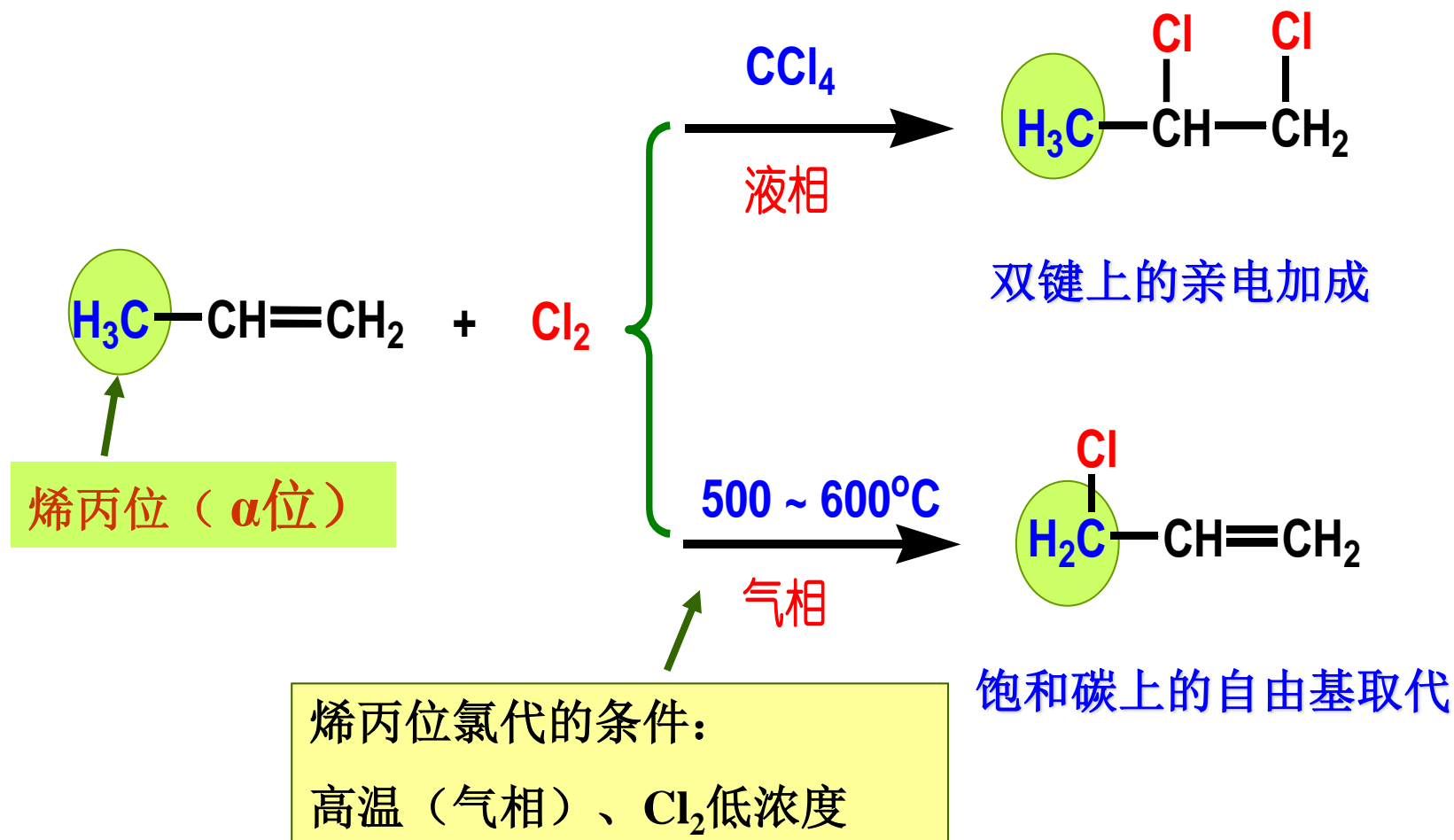


反马氏加成制伯醇



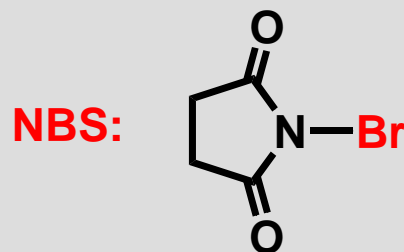
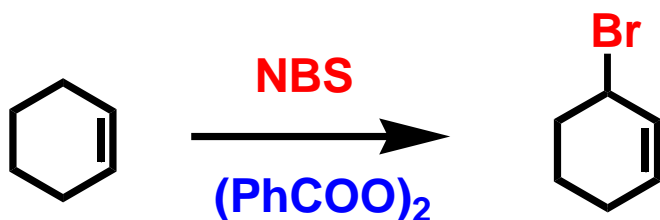
## 六、烯烃 $\alpha$ -氢的自由基卤代反应

2. 烯烃与卤素在室温可发生双键的亲电加成反应，但在高温(500~600°C)则在双键的 $\alpha$ 位发生自由基取代反应：



## 六、烯烃 $\alpha$ -氢的自由基卤代反应

### NBS法的烯丙位溴代

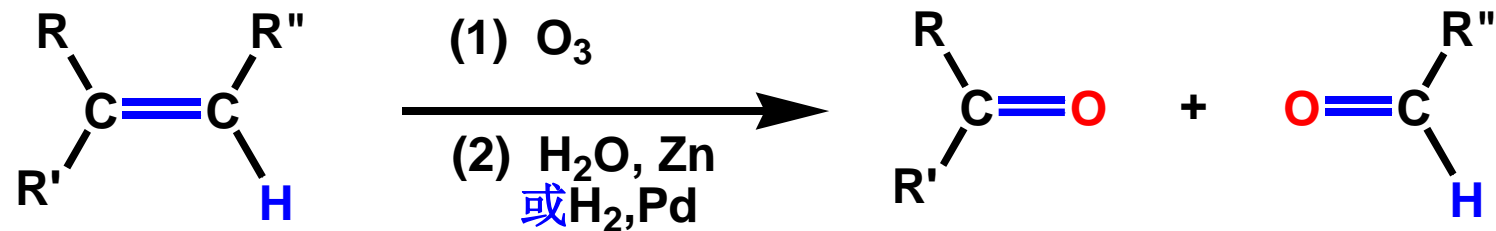


**N-bromosuccinimide**  
N-溴代丁二酰亚胺

烯丙位上的溴代常用**N-溴代丁二酰亚胺**（简称**NBS**）为溴化试剂，在光或引发剂如过氧化苯甲酰作用下，在惰性溶剂如 $\text{CCl}_4$ 中与烯烃作用生成 **$\alpha$ -溴代烯烃**

### 三、烯烃的氧化

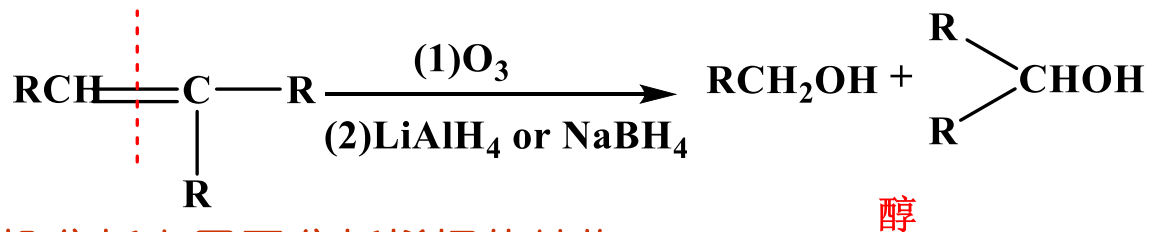
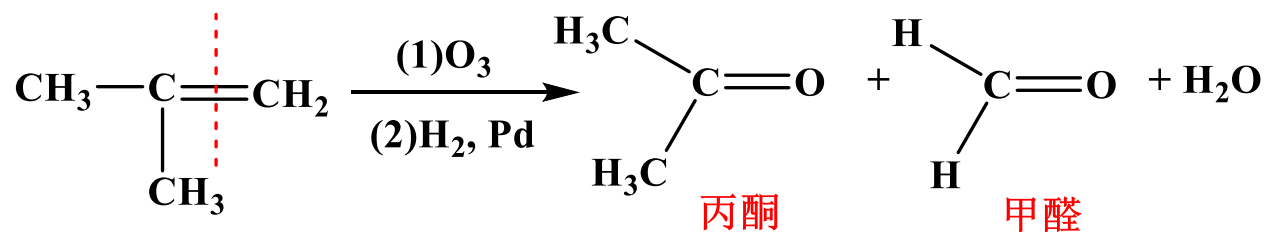
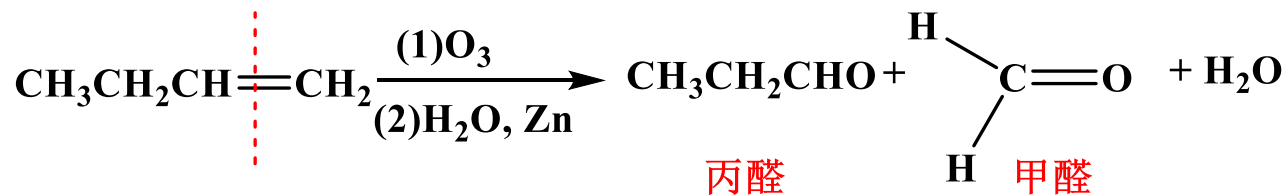
#### 4. 烯烃的臭氧化反应



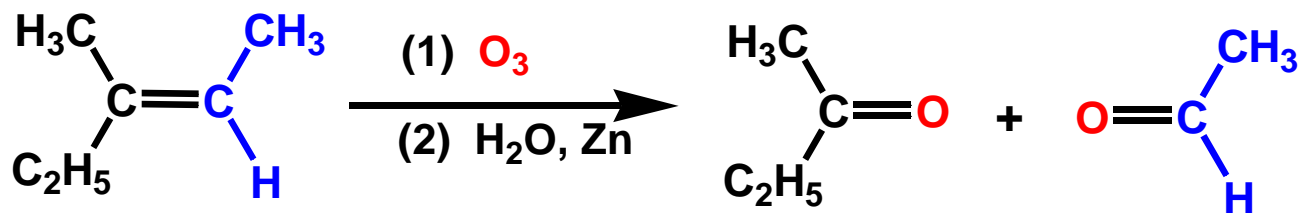
# 三、烯烃的氧化

## 臭氧氧化烯烃的应用

### a. 合成上用于制备醛、酮或醇



### b. 有机分析上用于分析烯烃的结构

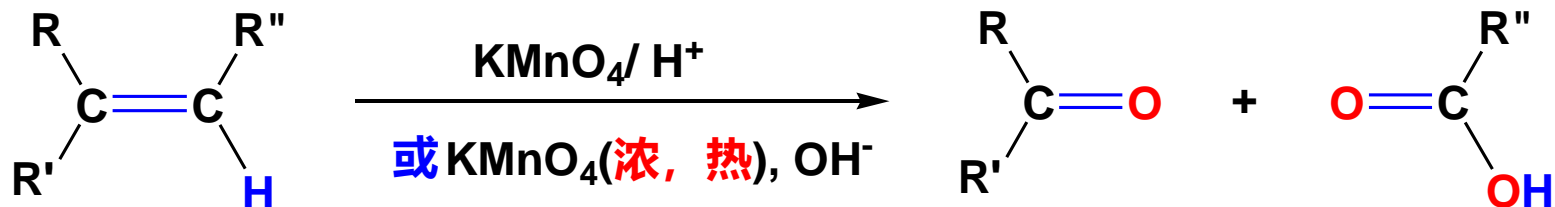
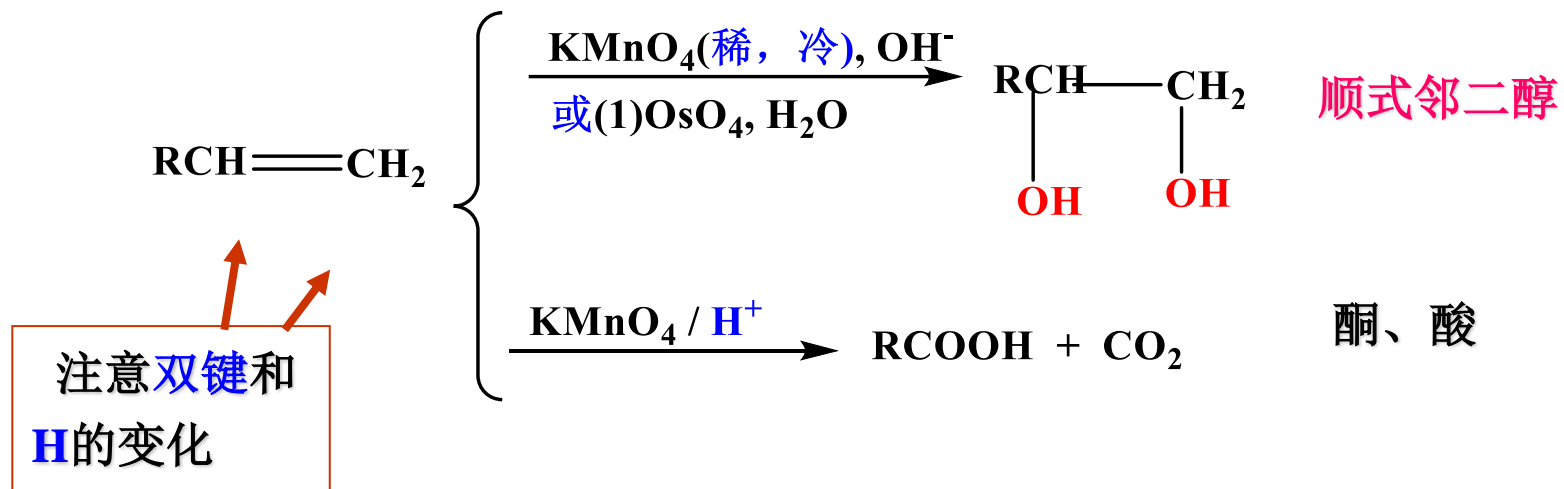


通过产物  
猜测烯烃  
结构



# 三、烯烃的氧化

## 1. 烯烃的KMnO<sub>4</sub>氧化



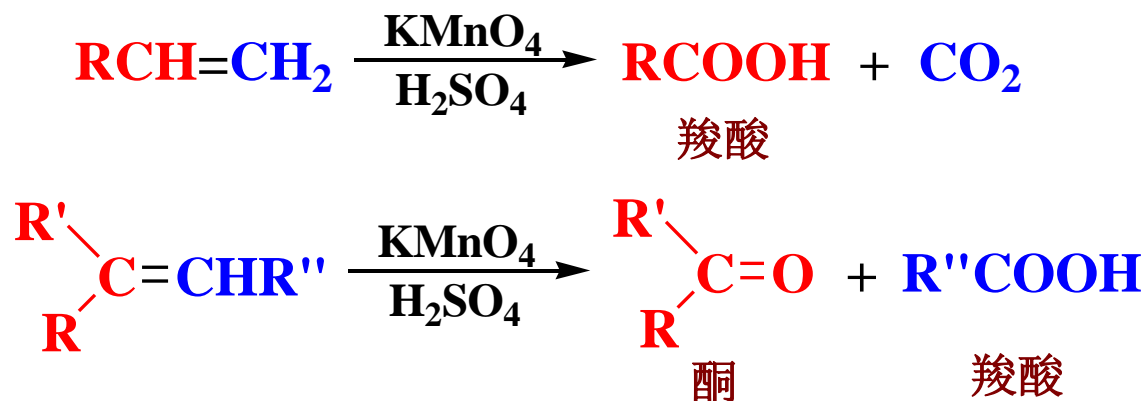
### 三、烯烃的氧化

#### ③ 应用:

**\*1 鉴定碳碳双键。** 反应中，高锰酸钾的颜色消失，并生成棕褐色的二氧化锰沉淀。

**\*2 制备顺式邻二醇；酮或酸。**

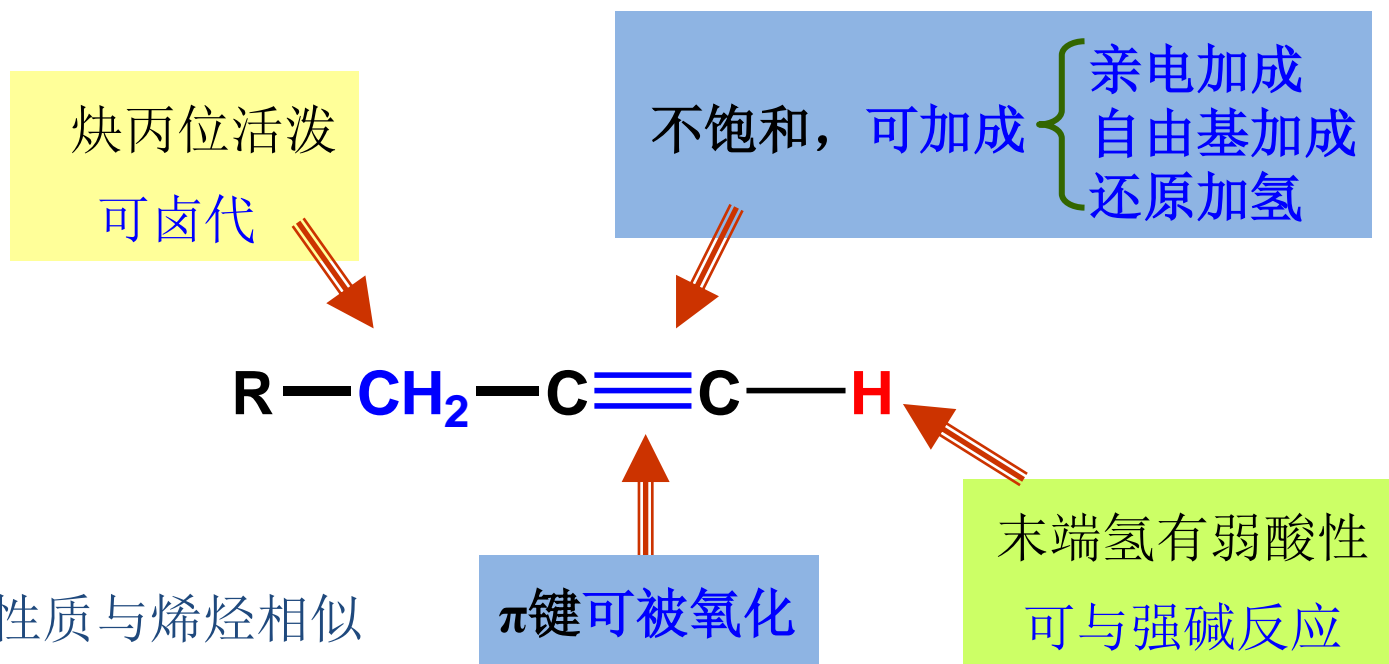
**\*3 推测烯烃的结构。**



酸性溶液中氧化， $\text{CH}_2=$ 基变成 $\text{CO}_2$ ， $\text{RCH=}$ 基变成羧酸( $\text{RCOOH}$ )， $\text{R}_2\text{C=}$ 基变成酮( $\text{R}_2\text{C=O}$ )。可根据反应产物的结构推导原烯烃的结构。

# 炔烃的化学性质

## 炔烃的结构及性质分析



总结：

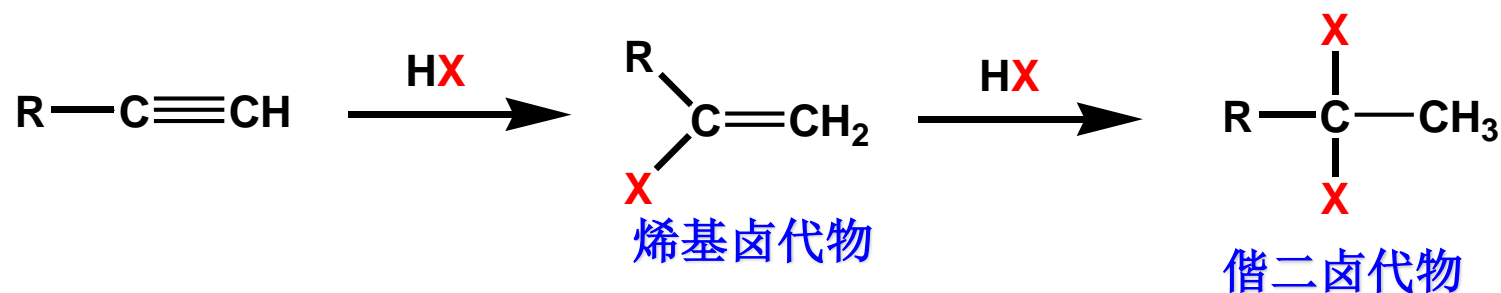
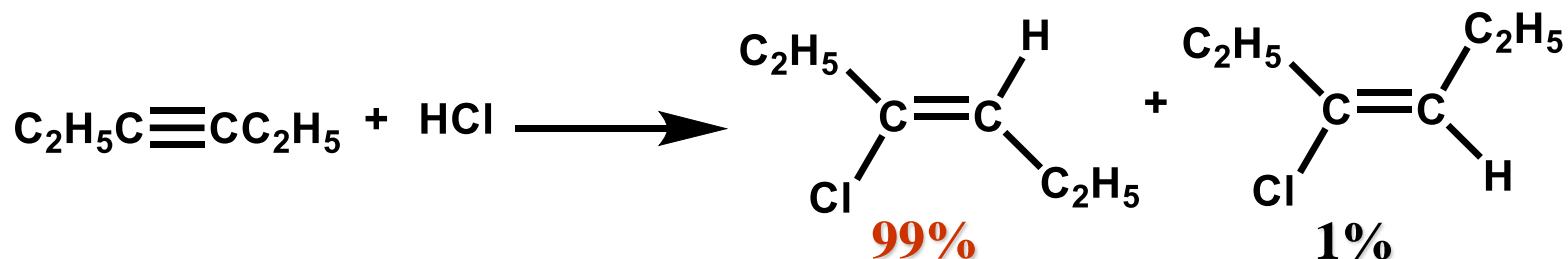
➤ 炔烃的性质与烯烃相似

➤ 问题：两者有何不同之处？  
炔烃有何特殊性质？

# 一、叁键上的亲电加成反应

## 1. 炔烃与卤化氢的加成

反式加成

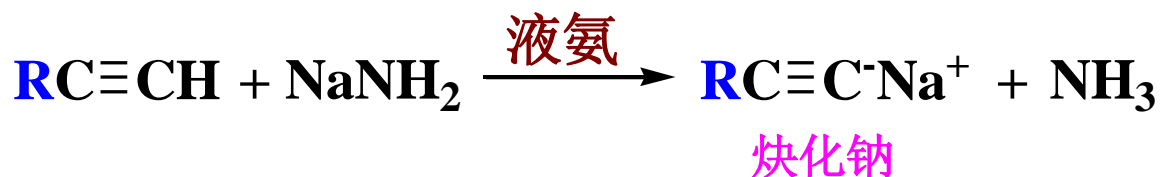
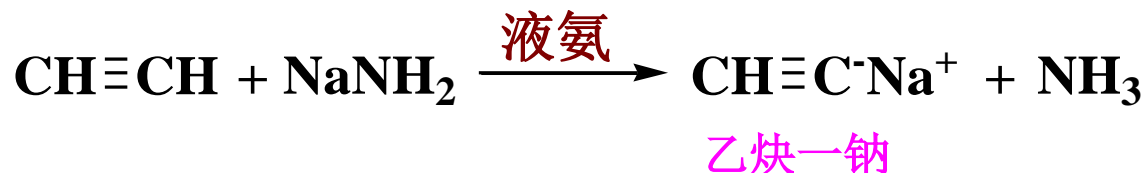


➤ 符合马氏规则

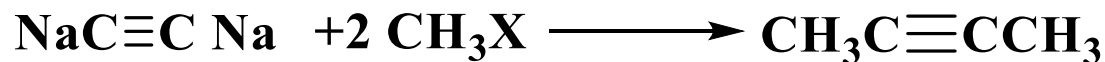
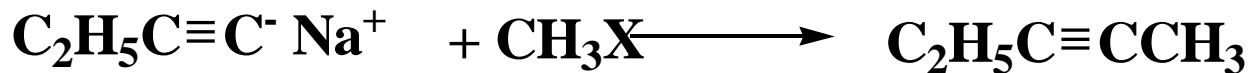
➤ 合成上应用：(1) 制烯基卤代物 (2) 制偕二卤代物

## 四、炔化物的生成

### 炔化钠的生成

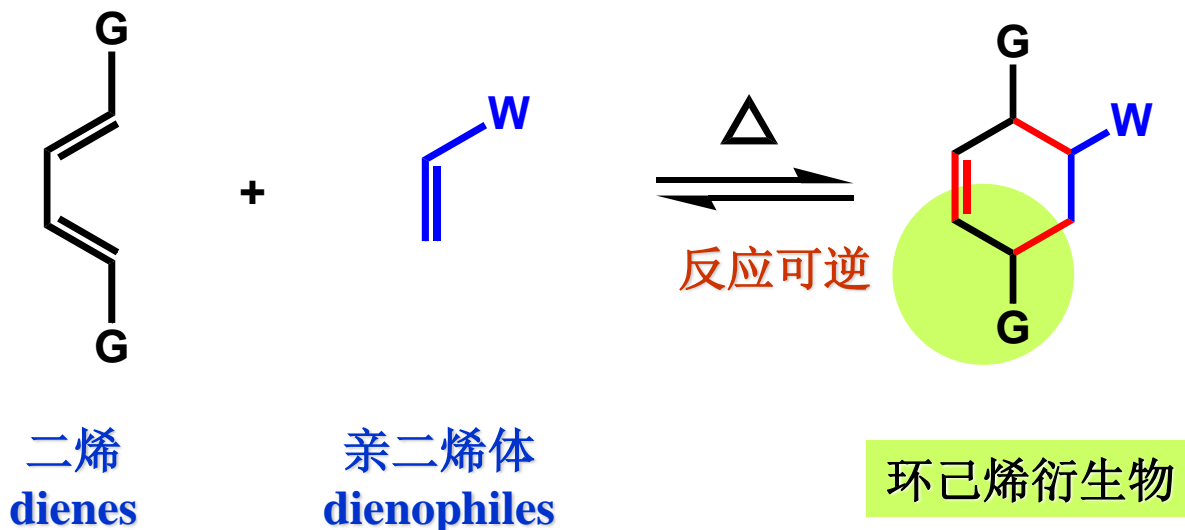


炔化钠合成上应用：制备炔烃的同系物（长链的炔烃）

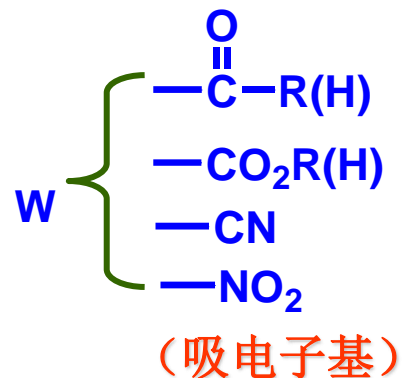
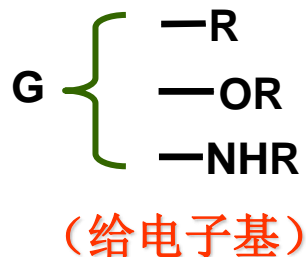


# 二烯烃的化学性质

2. Diels-Alder反应（**重要**）：在光或热的作用下，由共轭二烯烃和一个亲双烯体发生1,4-加成反应，生成环状化合物。“双烯合成”



有利因素：



# 二烯烃的化学性质

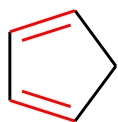
## 2. Diels-Alder反应（重要）

对双烯体的要求：

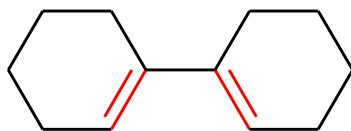
（1）双烯体的两个双键必须取s-顺式构象。如：



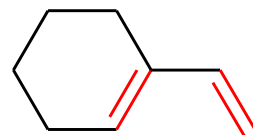
开链双烯体



同环共轭双烯

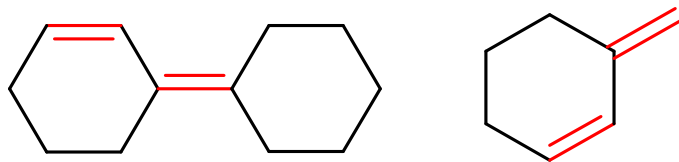


异环共轭双烯

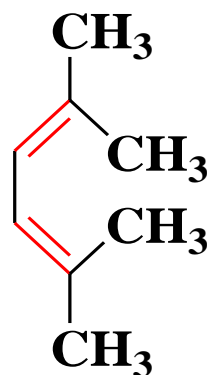


环内外共轭双烯

（2）s-反式构象的双烯体不能发生该类反应，如：



（3）双烯体1,4位取代基位阻较大时，不能发生该反应，2,3位有取代基的共轭体系对Diels-Alder反应不形成位阻。

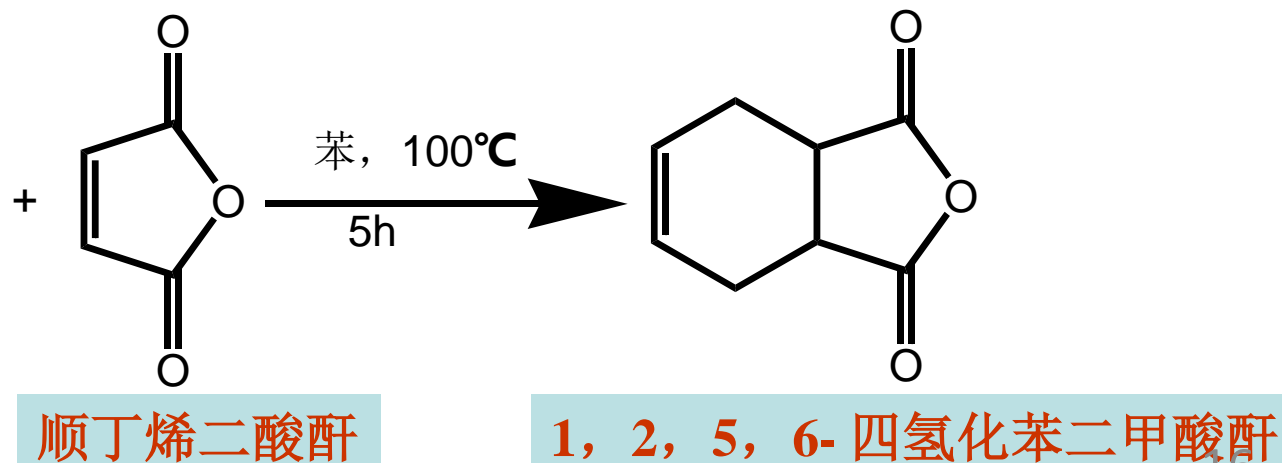
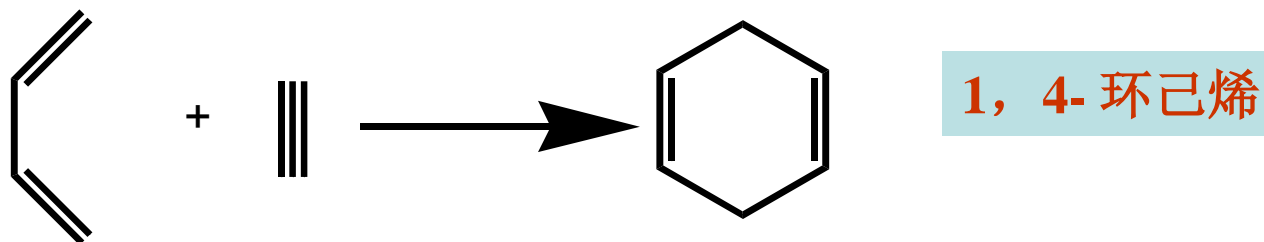
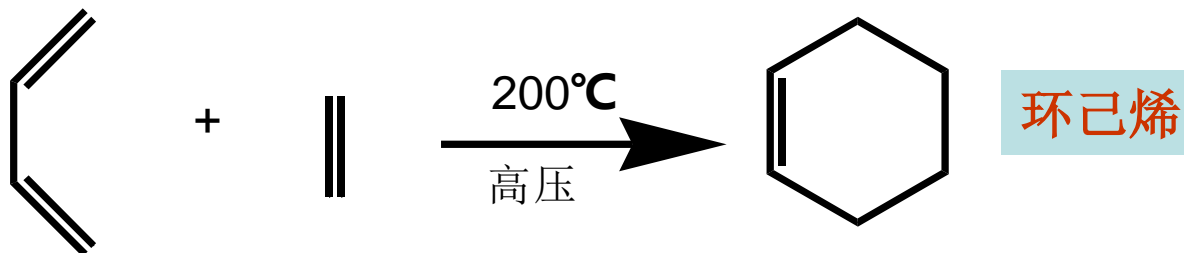


s-顺式构象(位阻大)

# 二烯烃的化学性质

## 2. Diels-Alder反应（重要）

一些简单的Diels-Alder反应例子

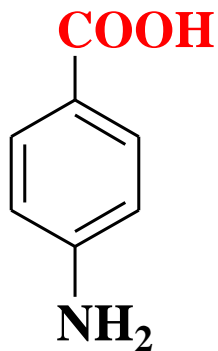




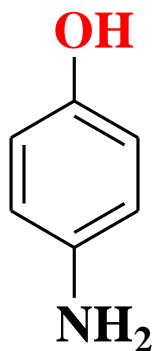
## 4.含官能团的苯衍生物的命名

如果环上有多种官能团，首先选好母体，使母体编号最小。

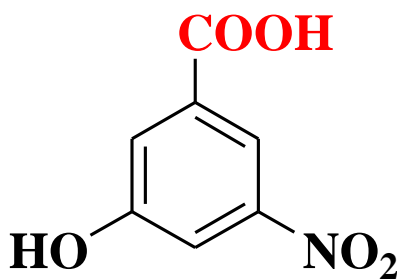
$-\text{NR}_3^+ > -\text{COOH} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{COOR}$  (酯)  $> -\text{COX}$  (酰卤)  $> -\text{CONH}_2$  (酰胺)  $> -\text{CN} > -\text{CHO} > -\text{COR} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{R}$  (烷基)  $> -\text{OR}$  (烷氧基)  $> -\text{NO}_2 > -\text{X}$



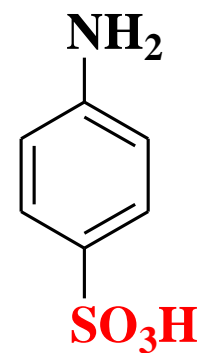
对氨基苯甲酸



对氨基苯酚



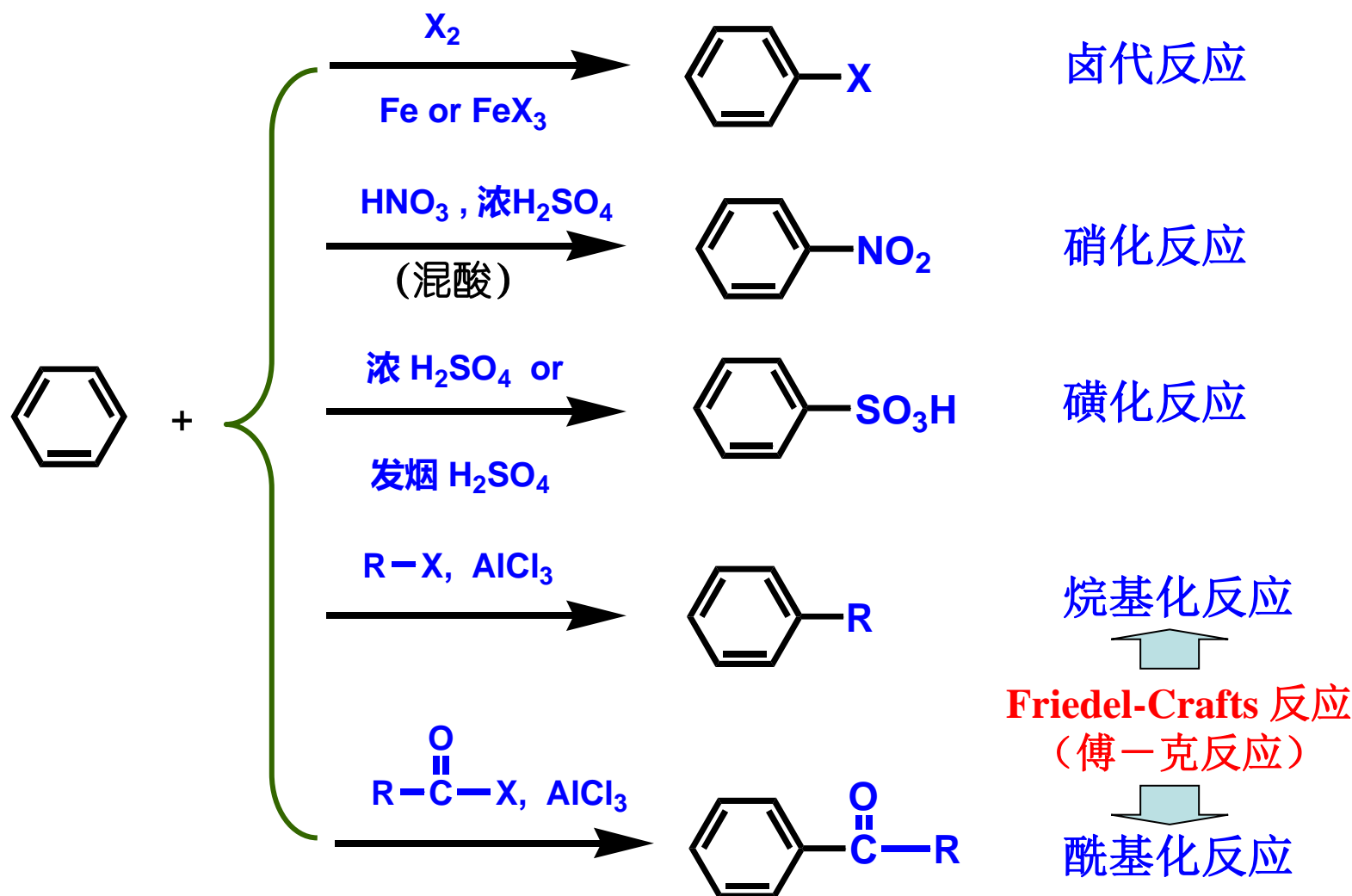
3-硝基-5-羟基  
苯甲酸



对氨基苯磺酸

# 单环芳烃的性质

## 常见的几类苯环上的亲电取代反应



# 苯环的亲电取代定位效应

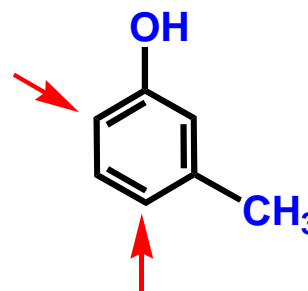
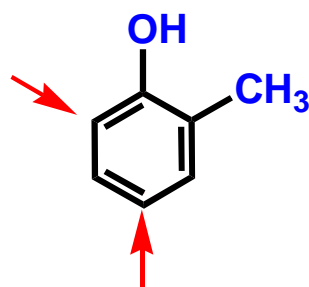
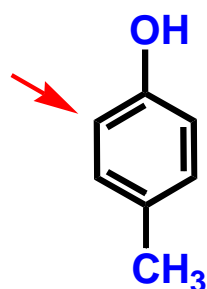
## 3. 双取代基时的反应取向

两个同类型定位基时服从定位能力强者优先，差别不大时，得混合物

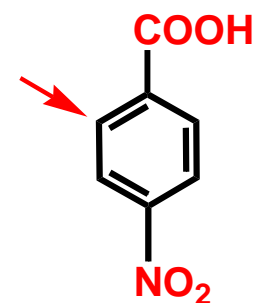
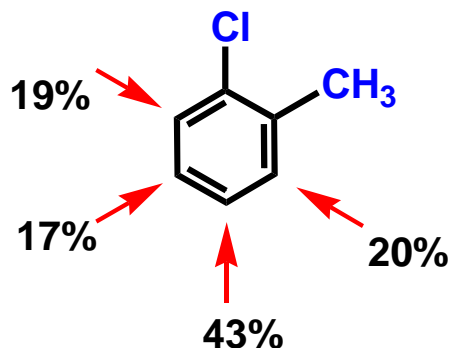
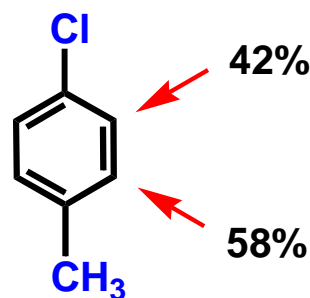
定位能力：

邻对位定位基  $-\text{O}^- > -\text{NR}_2 > -\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{OR} > -\text{NHCOR} > -\text{R} > -\text{X}$

间位定位基  $-\text{N}^+\text{R}_3 > -\text{NO}_2 > -\text{CF}_3 > -\text{CCl}_3 > -\text{CN} > -\text{SO}_3\text{H} > -\text{CHO} > -\text{COR} > -\text{COOH} > -\text{COOR} > -\text{CONH}_2$



两者定位一致



两个间位定位基

# 苯环的亲电取代定位效应

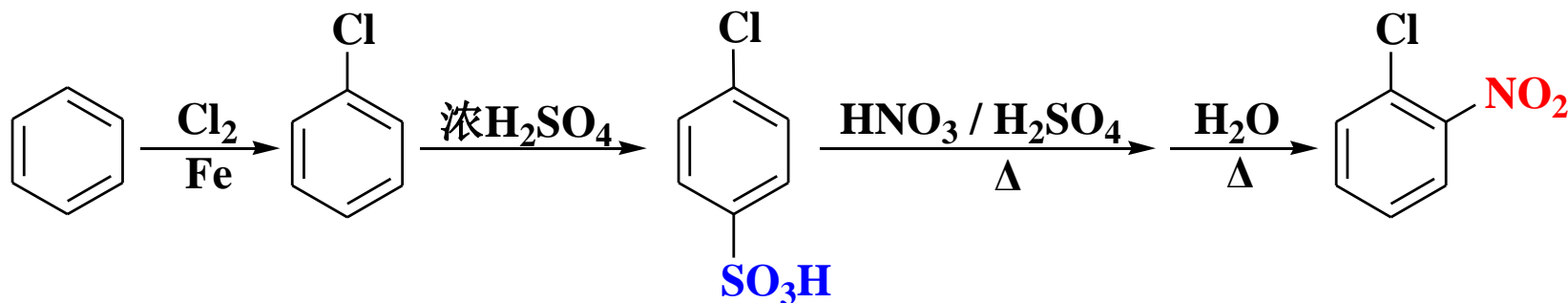
## 例2. 以苯为原料合成对硝基溴苯

需要利用溴的定位效应，先溴代后硝化。



## 例3. 以苯为原料合成邻硝基氯苯

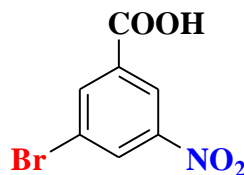
需要先氯代后硝化。



反应中利用了可逆的磺化反应。

# 苯环的亲电取代定位效应

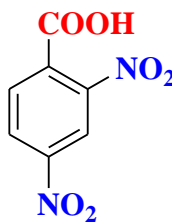
例4. 由甲苯制备3-硝基-5-溴苯甲酸



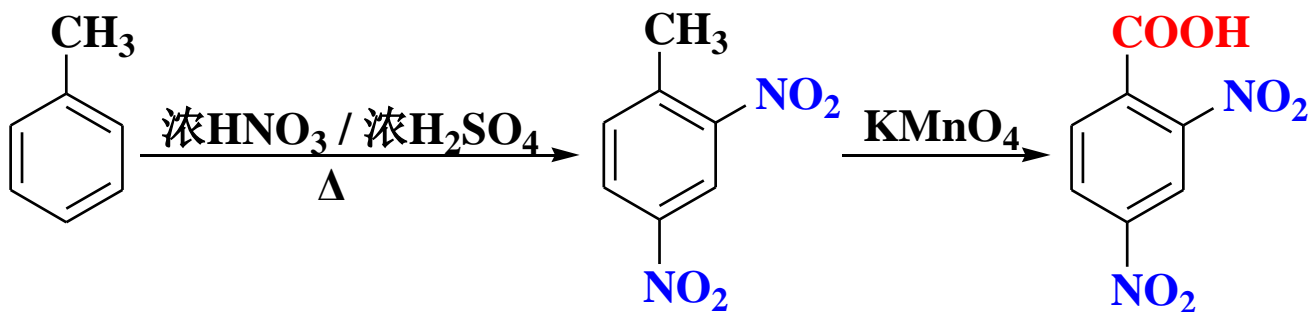
因为三个取代基互为间位，因此要优先引入间位定位基，即要先氧化，再硝化，最后溴化：



例5. 由甲苯合成2,4-二硝基苯甲酸



需要先硝化再氧化：



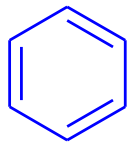
# 休克尔规则和非苯系芳烃

## 一、休克尔规则

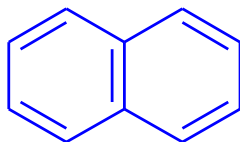
休克尔提出，单环多烯烃要有芳香性，必须满足三个条件：

- (1) 成环原子共平面或接近于平面；
- (2) 环状闭合共轭体系；
- (3) 环上 $\pi$ 电子数为 $4n+2$  ( $n=0、1、2、3……$ )。

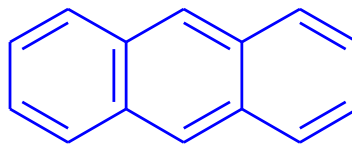
符合上述三个条件的环状化合物，就有芳香性，这就是休克尔规则或称为休克尔 ( $4n+2$ ) 规则。例如：



6个 $\pi$ 电子  
 $n=1$



10个 $\pi$ 电子  
 $n=2$

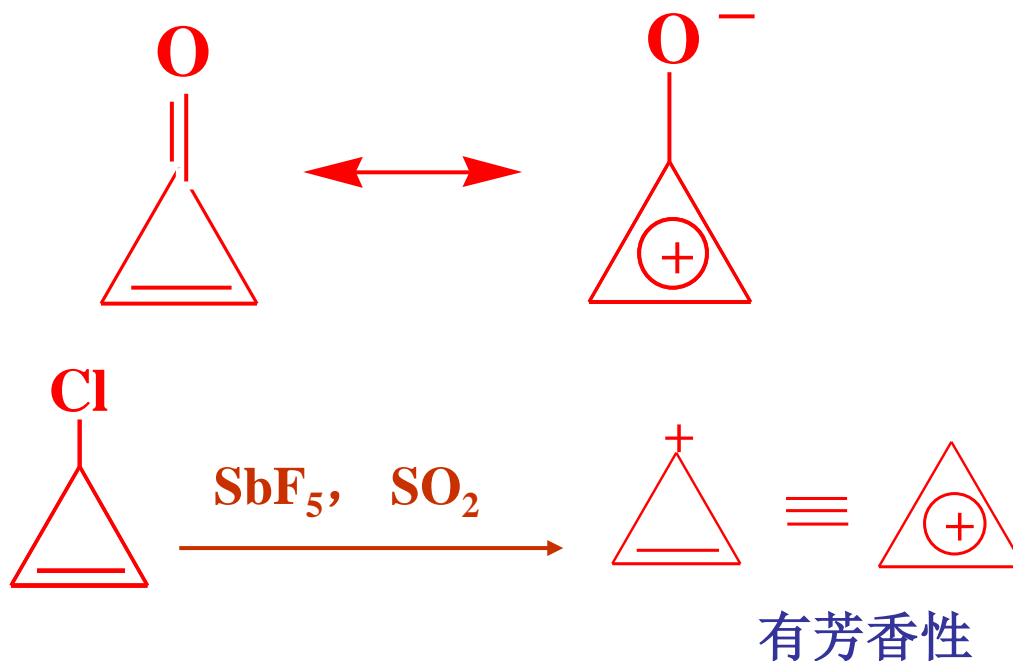


14个 $\pi$ 电子  
 $n=3$

其他不含苯环， $\pi$ 电子数为 $4n+2$ 的环状多烯烃，具有芳香性，我们称它们为非苯系芳烃。

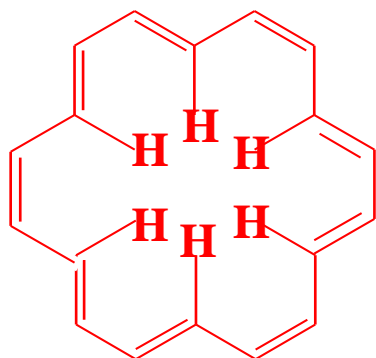
## 二、非苯芳烃及性质简介

### 1. 环丙烯正离子



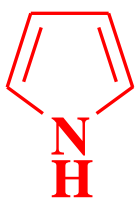
环丙烯正离子的电子数为2，符合 $4n+2$ 规则，具有芳香性。

## (4) [18]轮烯

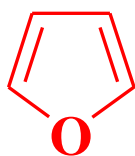


$\pi$ 电子数为18，符合 $4n+2$ 规则，  
轮内氢原子间的斥力微弱，  
环接近于平面，故有芳香性。

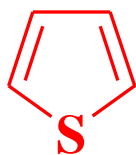
## 3. 杂环化合物



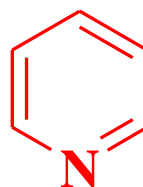
吡咯



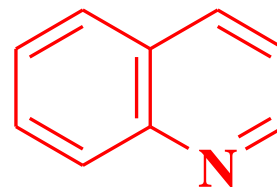
呋喃



噻吩



吡啶



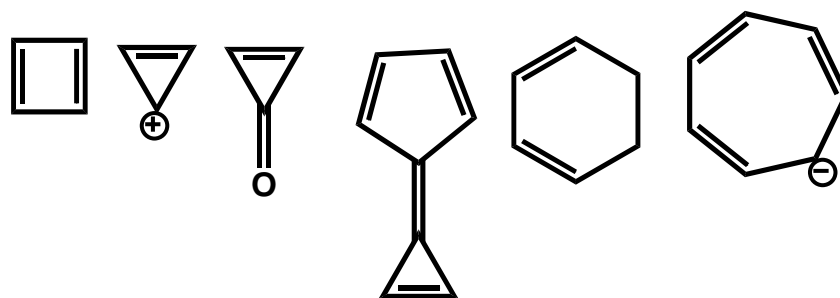
喹啉

上述杂环化合物都符合休克尔规则，故都有芳香性。

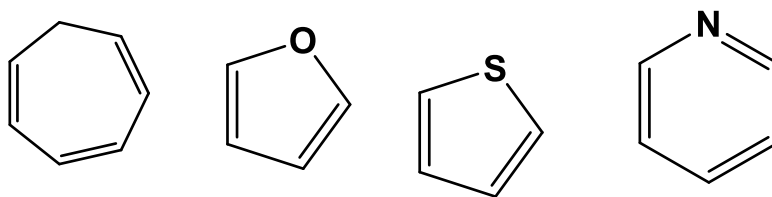


## 一、休克尔规则

判断下列化合物那些具有芳香性



无，有，有，有，无，无



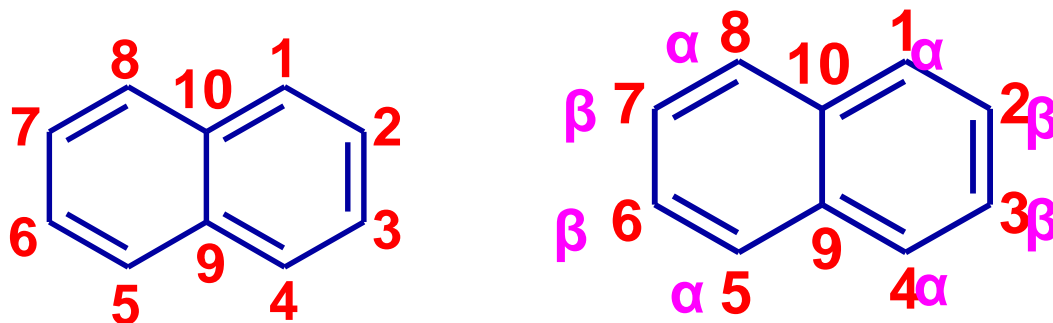
无，有，有，有

## 二、稠环芳烃 I — 萘

### 1. 结构特点

(1) 十中心十电子大 $\pi$ 键；

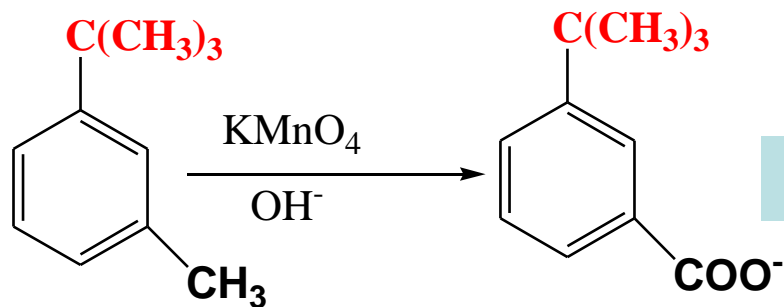
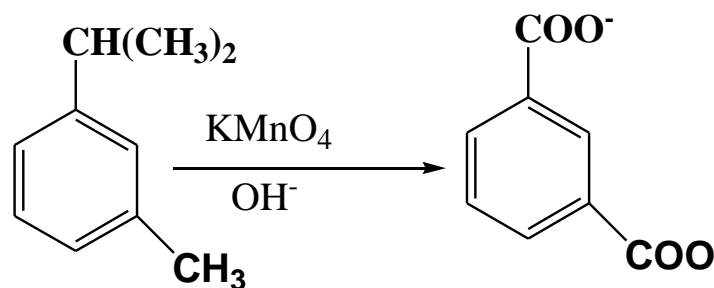
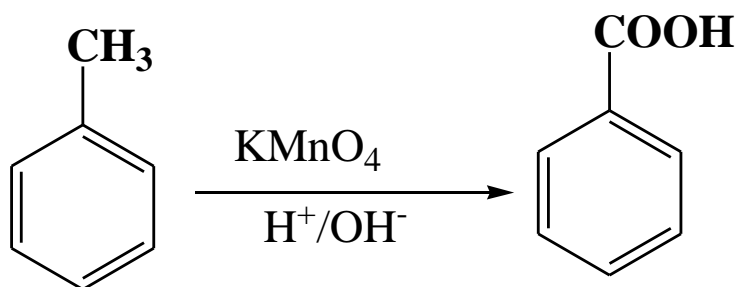
(2) 电子云分布不均匀 ( $\alpha$  位电子云密度最大;  $\beta$  位次之; 9, 10位最小)。



1,4,5,8称为 $\alpha$ 位; 2,3,6,7称为 $\beta$ 位

## 4. 氧化反应

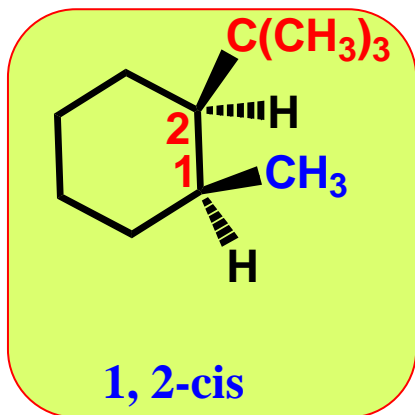
烷基取代的苯易发生侧链氧化，一般情况下，和苯环相连的烷基（**必须有 $\alpha$ -H**）被氧化成羧基，而且不管侧链多长，氧化的最终结果都是侧链变成一个碳的羧基（**苯甲酸**）。



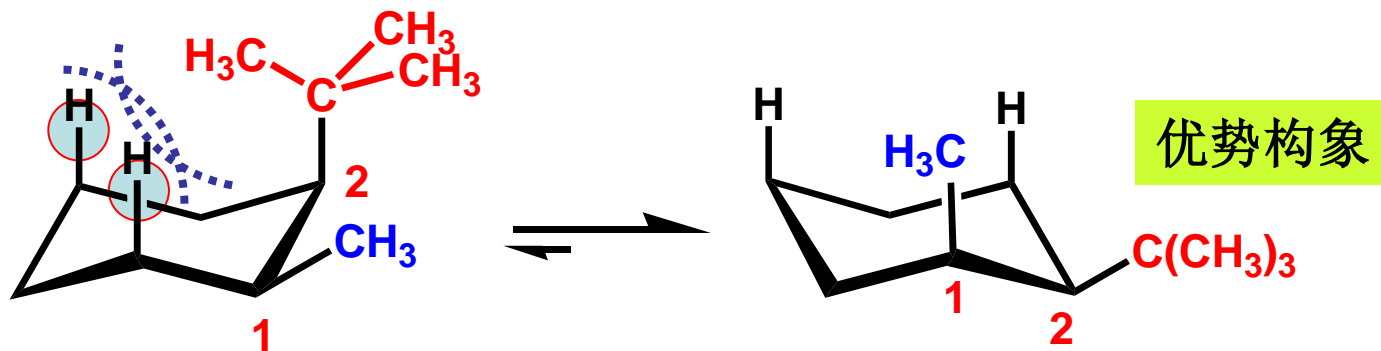
只有含有 **$\alpha$ -H**,才能发生侧链的氧化

# 取代环己烷的构象分析

## 不同基团二取代环己烷



大基团总是  
占据 e 键



### 结论

- (1) *e*-取代基最多的构象为稳定的构象。
- (2) 大的取代基在*e*键的构象较稳定。

# 一个手性碳原子化合物的对映异构

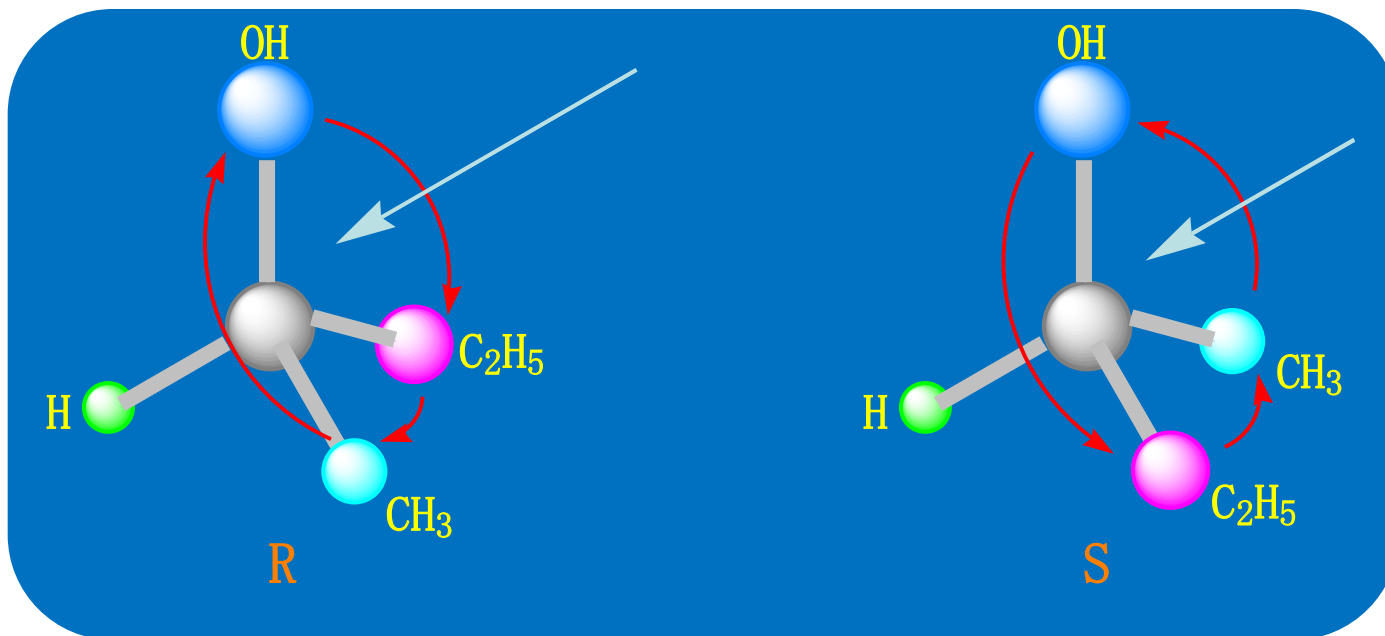
## 投影原则：

- (1) 横、竖两条直线的交叉点代表手性碳原子。
- (2) 把与手性碳原子相连的横线上的基团相当于伸向观察者，竖线上的基团相当于伸向纸后方。
- (3) 一般把含碳原子的基团放在垂直方向，把氧化态高的碳原子放在上端。

## 使用费歇尔投影式应注意的问题：

- (1) 基团的位置关系是“横前竖后”。
- (2) 不能离开纸面翻转，不能旋转 $90^\circ$ 或 $270^\circ$ ，得到对映异构体。
- (3) 可以沿纸面旋转 $180^\circ$ ，构型不变。

## 1. *R* / *S* 标记法—绝对构型命名法

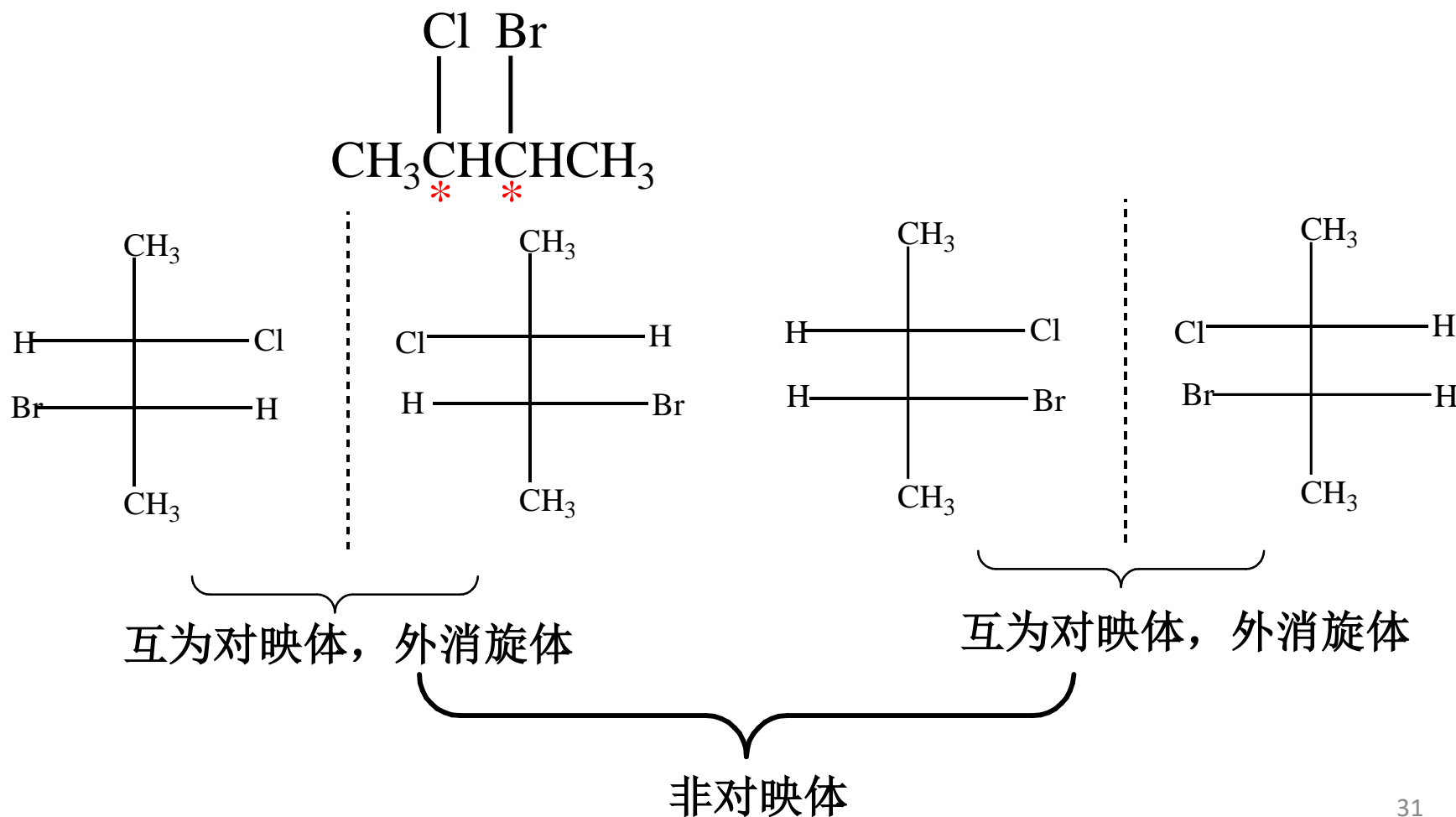


命名原则：

①手性碳原子相连的四个基团，按照优先次序进行排序，②使最小的原子或基团远离观察者，③观察其余原子或基团依优先顺序排列，从大到小，如果是顺时针方向排列，是 *R* 构型的。如果是逆时针方向排列，是 *S* 构型的。

# 含两个手性碳原子化合物的对映异构

画出2-氯-3-溴丁烷的光学异构体的费歇尔投影式，并指出它们组成的外消旋体



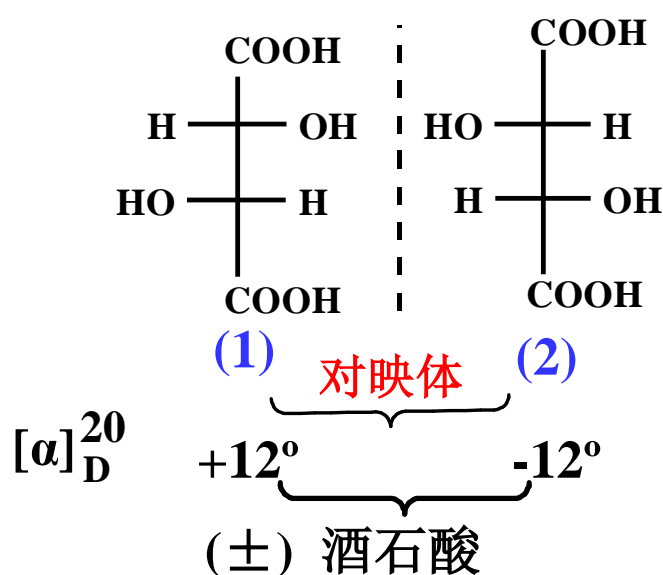
# 含两个手性碳原子化合物的对映异构

## 2. 含两个相同手性碳原子的化合物

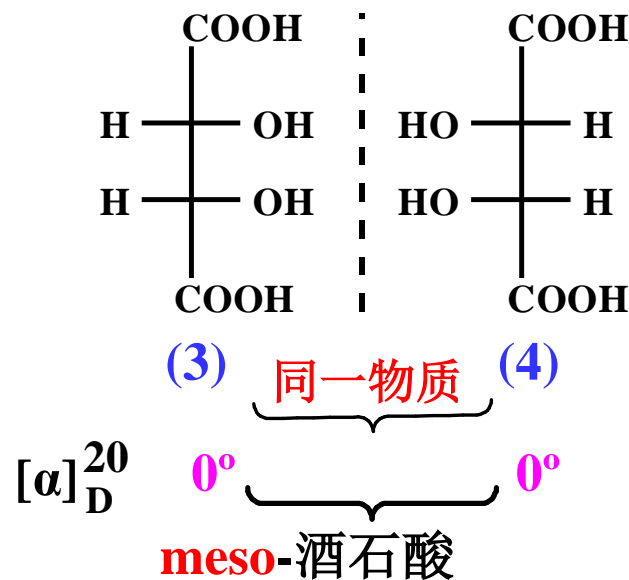
例如，酒石酸、2,3-二氯丁烷等分子中含有两个相同的手性碳原子：



同上讨论，酒石酸也可以写出四种对映异构体：



外消旋体



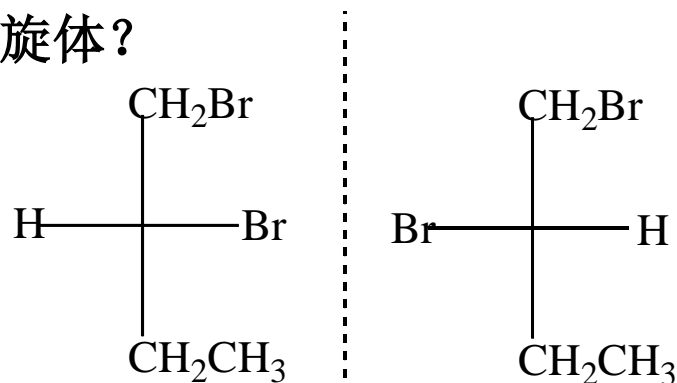
内消旋体 (分子内有对称面)



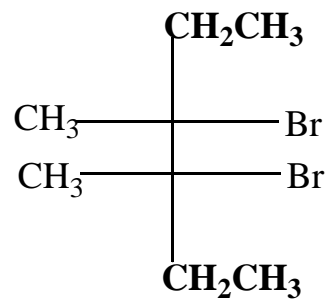
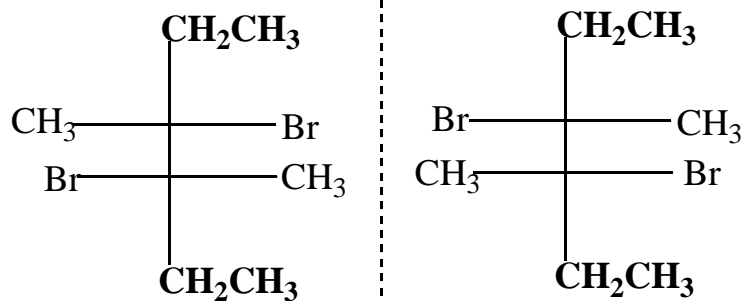
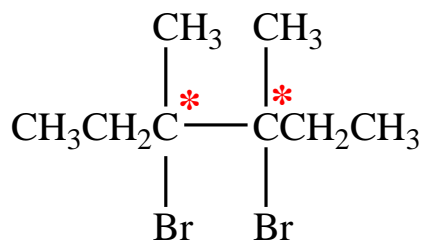
# 含两个手性碳原子化合物的对映异构

画出下列化合物所有可能的光学异构体的构型式，指出那些互为对映体？那些是内消旋体？

## (1) 1, 2-二溴丁烷



## (2) 3, 4-二甲基-3, 4-二溴己烷

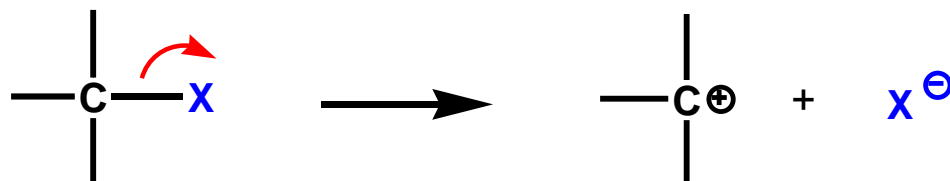


# 1. 亲核取代反应

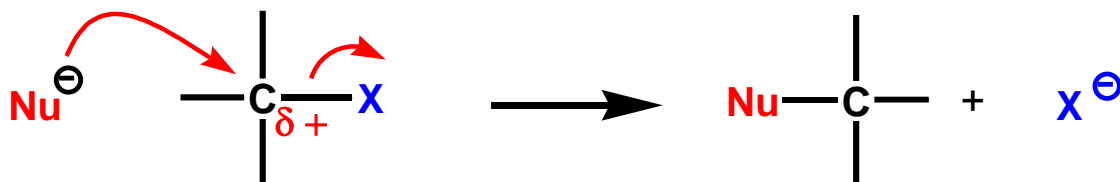
有机化合物分子中的原子或原子团被亲核试剂取代的反应称为亲核取代反应（nucleophilic substitution）。用 $S_N$ 表示。反应的一般式为：

- $C-X$  键的异裂

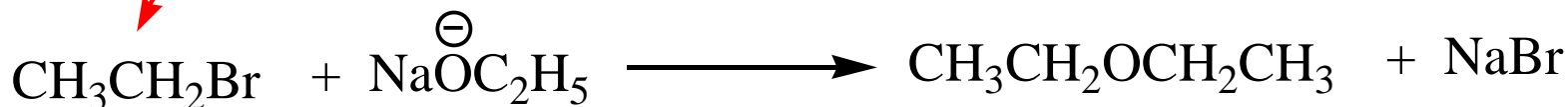
➤ 自身异裂



➤ 在亲核试剂作用下异裂

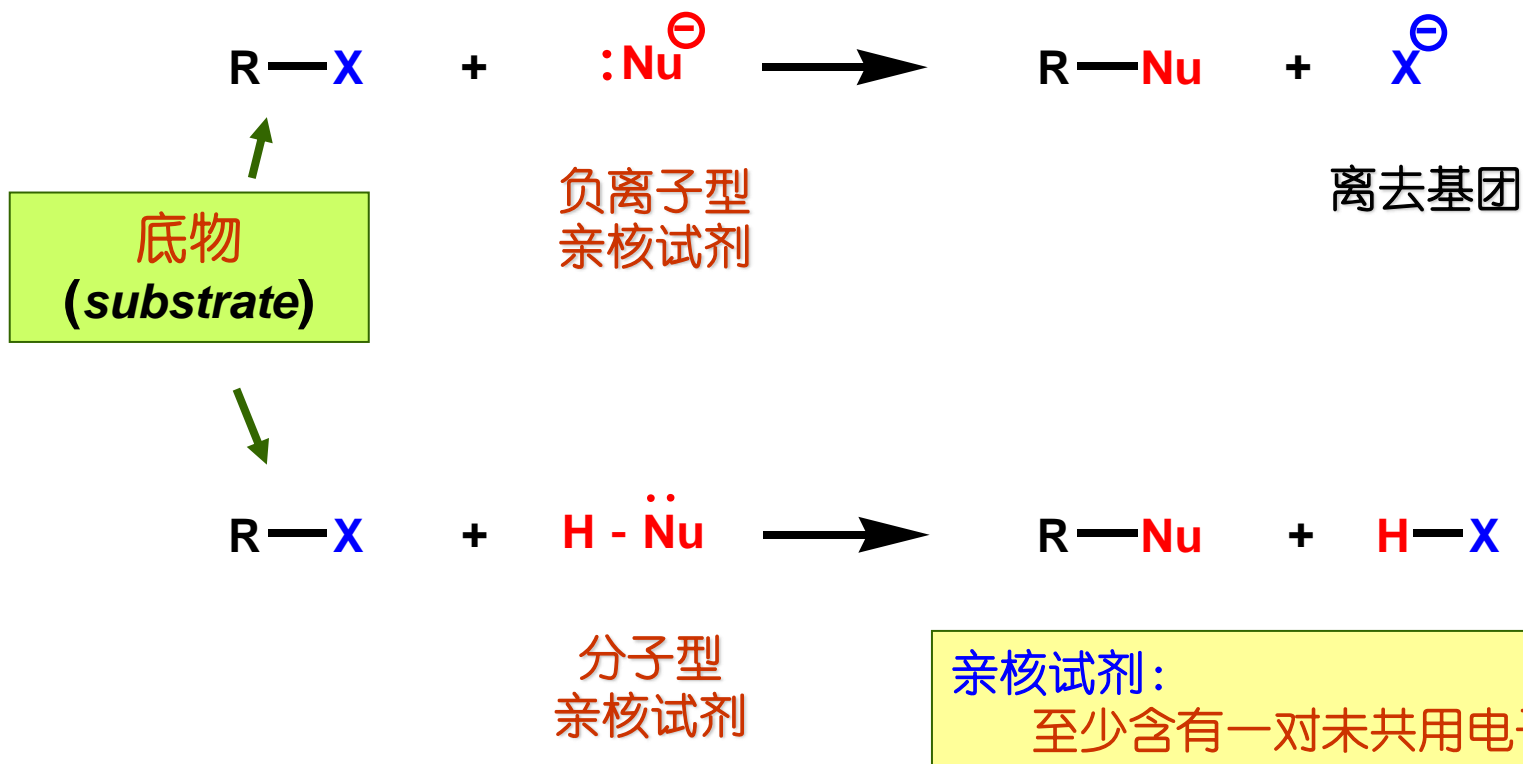


例：



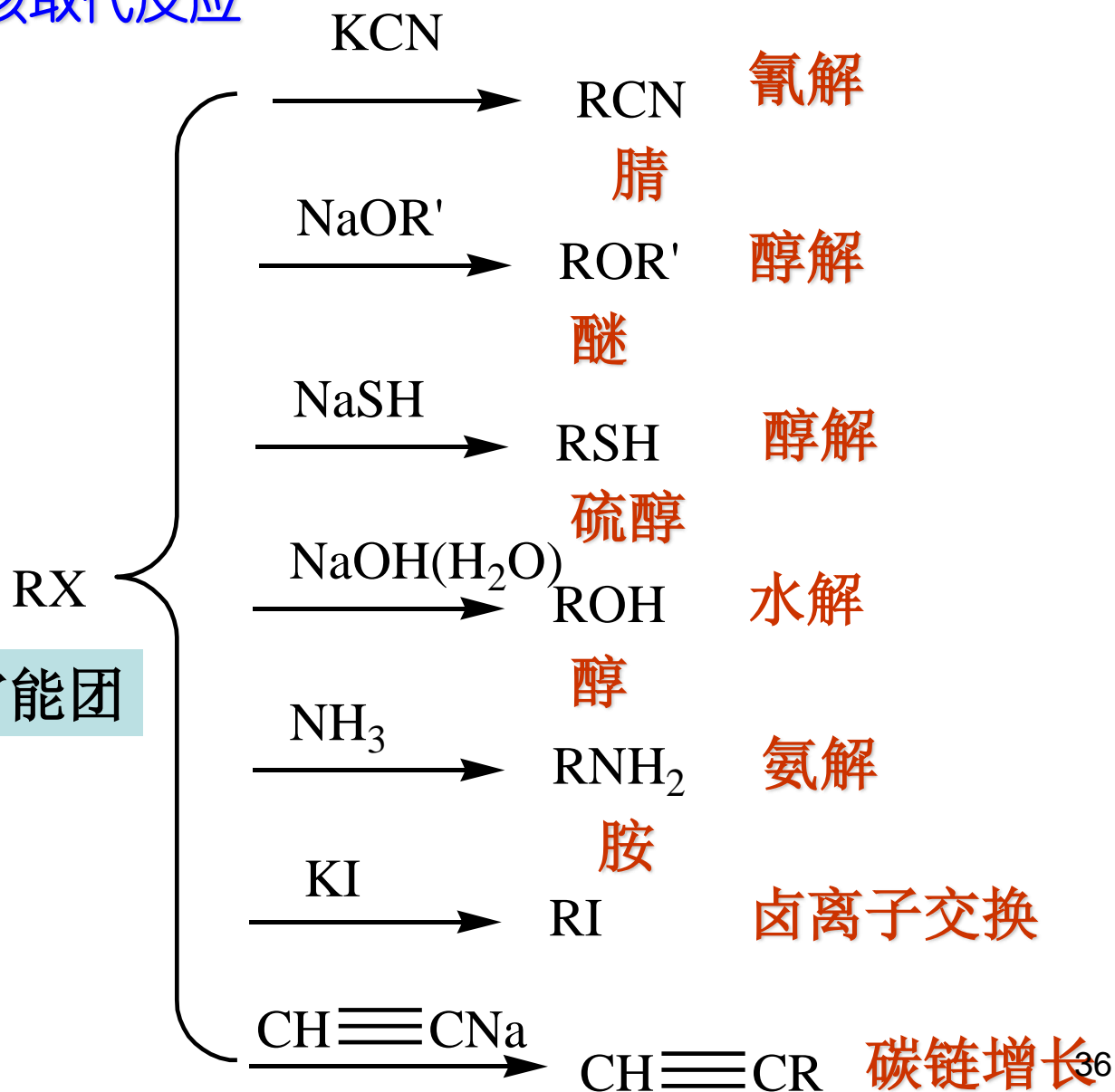
## 卤代烷的亲核取代反应 ( $S_N$ 反应)

反应通式



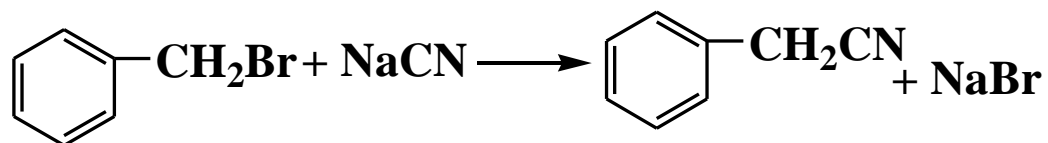
● 常见卤代烃亲核取代反应

分子内引入各种官能团



反应的结果:

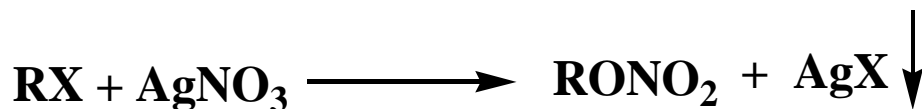
官能团的转化, 由卤原子到其他官能团, 制得各种有机物, C-C链的增长。



分子内引入-CN

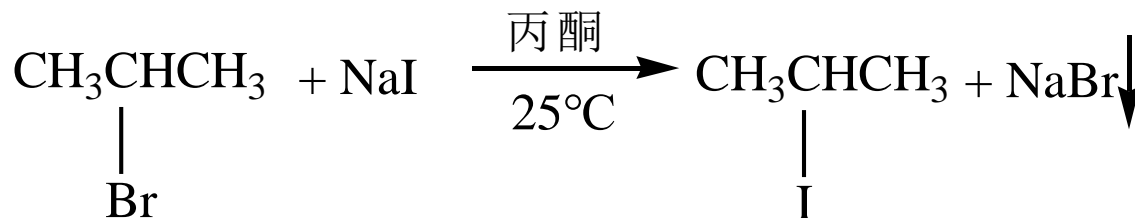


分子碳链增长



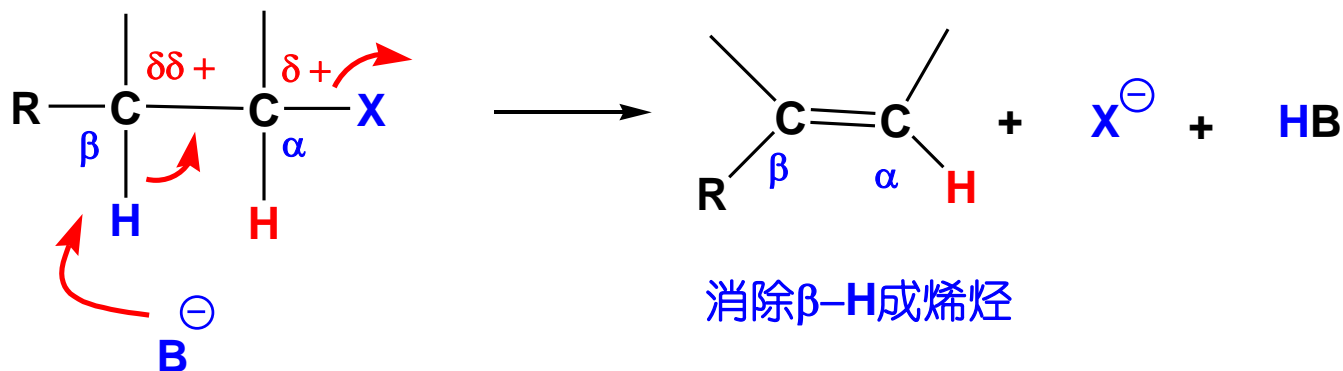
硝酸酯

鉴别卤代烷

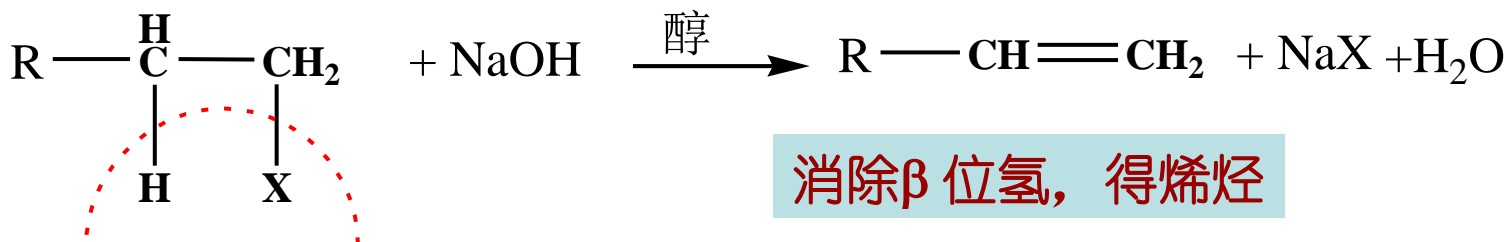


卤原子交换,  
实验室制备碘代烷

## 2. 卤代烷的消除反应

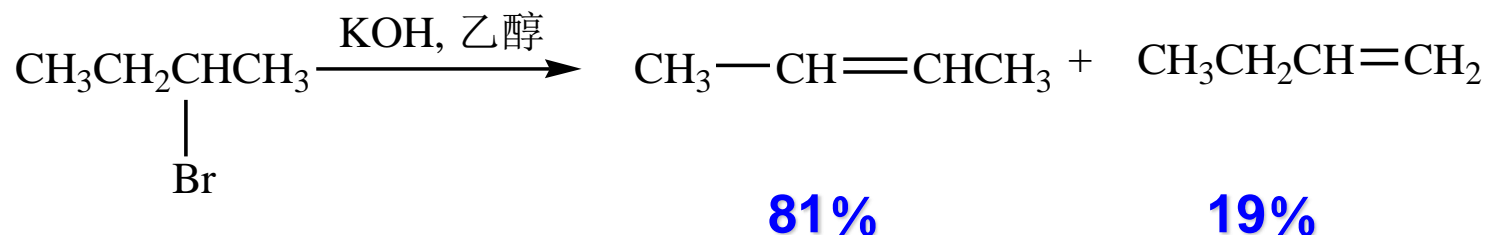
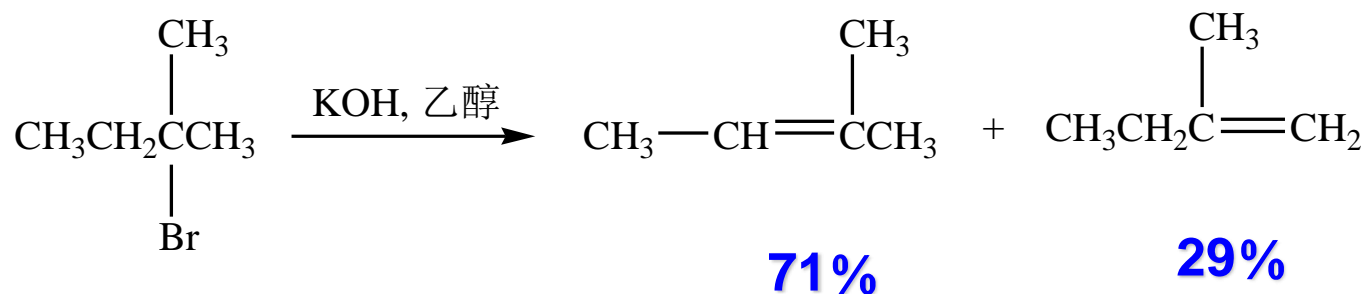


消除反应(**Elimination Reaction**): 卤代烷与氢氧化钠 (或氢氧化钾) 的醇溶液作用时, 卤素常与 $\beta$ -碳上的氢原子脱去一分子卤化氢而生成烯烃



卤代烷的消除反应是制备烯烃的方法之一

## 卤代烷消除反应的方向：



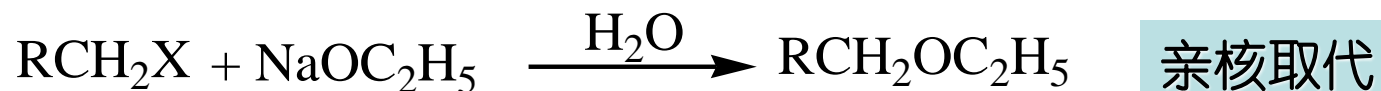
实验证明：消除反应的主要产物是双键碳上连接烃基最多或双键碳上氢原子最少的烯烃。这个规律叫做札依采夫规则。

卤代烷消除反应的难易程度：



卤代烷消除和亲核取代反应的竞争：

产物与卤代烷的结构、试剂、溶剂以及温度等多方面因素有关



强碱和水作溶剂有利于亲核取代反应，弱碱或体积较大碱  $(CH_3)_3OK$  和醇作溶剂有利于消除反应。

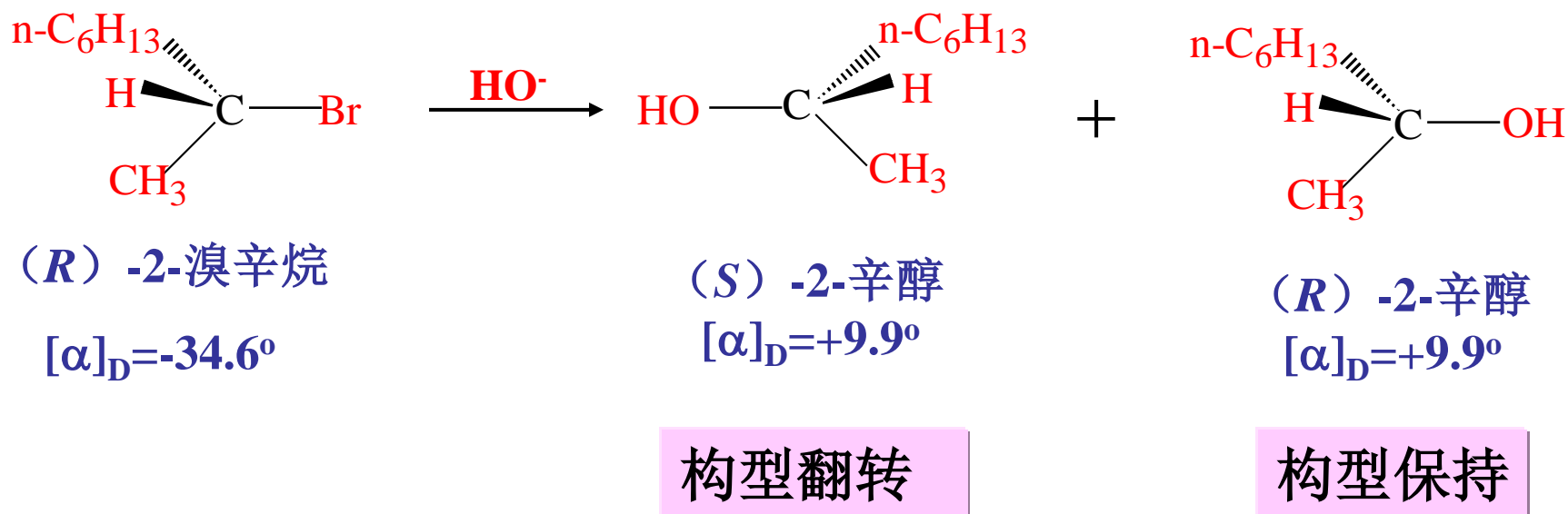


## 卤代烷的消除反应的几点说明

- (1) 消除反应的活性:  $3^\circ \text{R}_3\text{CX} > 2^\circ \text{R}_2\text{CHX} > 1^\circ \text{RCH}_2\text{X}$
- (2) 反应一般在强碱条件下 (NaOH或KOH乙醇) 进行。
- (3) RX脱卤化氢时, 遵守扎依采夫 (Sayzeff) 规则—即主要产物是生成双键碳上连接烷基最多的烯烃。

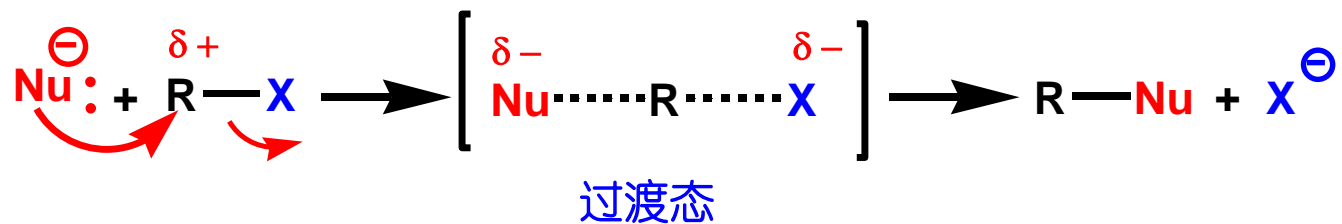
## 二、构型保持和构型翻转

如果一个反应涉及到一个不对称碳原子上的一根键的变化，则将新键在旧键断裂方向形成的情况称为**构型保持**，而将新键在旧键断裂的相反方向形成的情况称为**构型翻转**。这种构型的翻转也称为**Walden（瓦尔登）转换**。

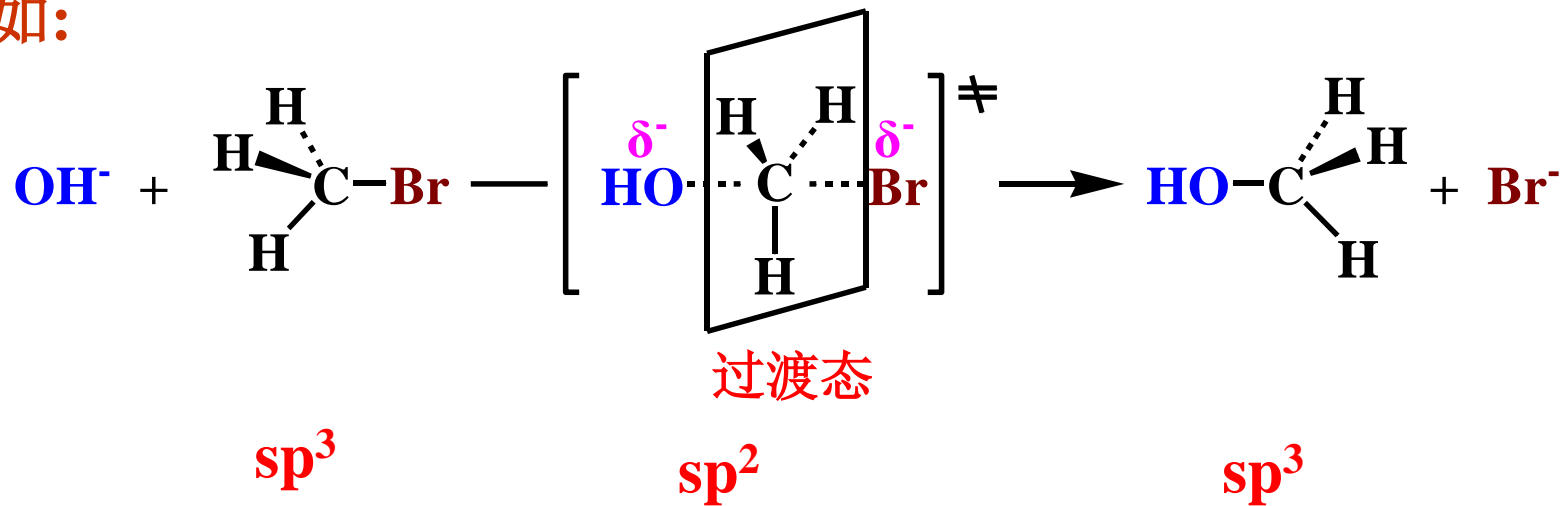


## (2) S<sub>N</sub>2反应机理

一步完成（亲核试剂从反应物离去基团的背面向与它连接的碳原子进攻，新键的形成和旧键的断裂同步进行），无中间体生成，不发生重排，经过一个不稳定的“过渡态”。



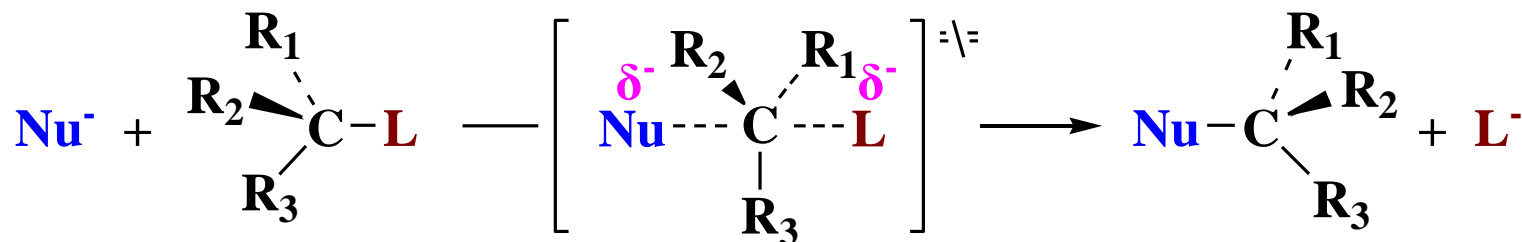
例如:



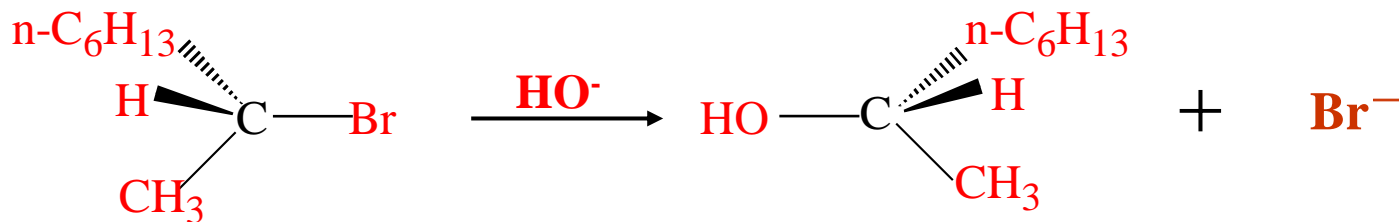
## (4) S<sub>N</sub>2反应的立体化学

① Nu<sup>-</sup>从离去基团L的背面进攻反应中心。

② 构型翻转（产物的构型与底物的构型相反，即Walden转化）。



实例:



(*R*)-2-溴辛烷

$[\alpha]_{\text{D}} = -34.6^\circ$

(*S*)-2-辛醇

$[\alpha]_{\text{D}} = +9.9^\circ$

构型翻转

## $S_N1$ 反应与 $S_N2$ 反应的区别

$S_N1$	$S_N2$
单分子反应	双分子反应
$v = k [R-X]$	$v = k [R-X] [Nu:]$
两步反应	一步反应
有中间体碳正离子生成	形成过渡态
构型翻转 + 构型保持	构型翻转（瓦尔登转化）
有重排产物	无重排产物

但要注意，如果某亲核取代反应中没有重排，则不能否定 $S_N1$ 反应机理存在的可能性。因为并不是所有的 $S_N1$ 反应都会发生重排。

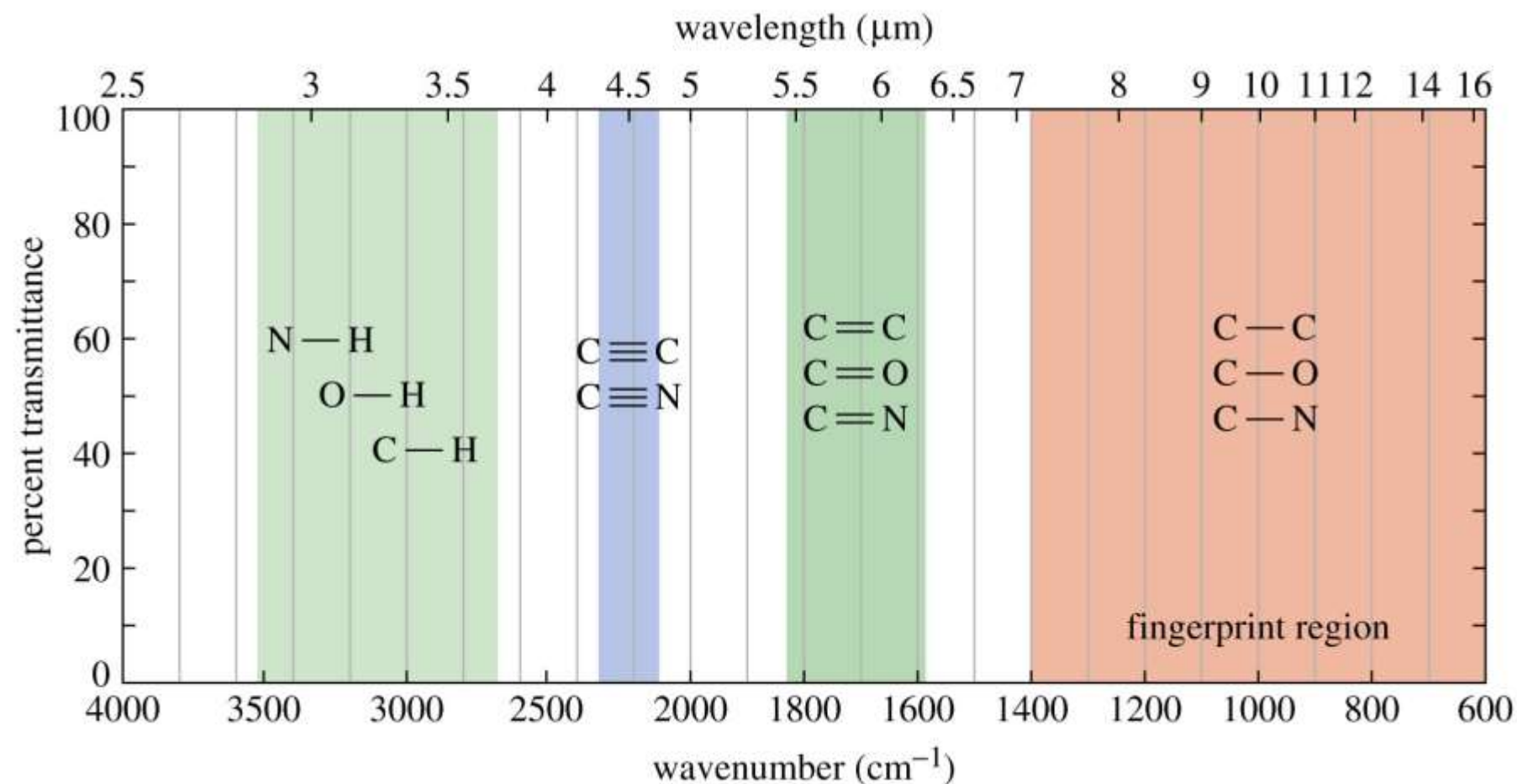
### 三、红外光谱解析举例

**不饱和度（ $U$ ）**：所谓不饱和度是指该化合物在组成上与饱和化合物所相差一价元素（ $H$ ）成对的数目。不饱和度的计算公式：

$$U(\text{不饱和度}) = n_4 + 1 + 1/2(n_3 - n_1)$$

$n_4$ 、 $n_3$ 、 $n_1$ 分别表示分子中四价（如碳和硅）、三价（如氮和磷）和一价元素（氢和氯）的原子个数

开链饱和化合物的 $U$ 值为0，含有一个双键的开链化合物或饱和环状化合物的 $U$ 值为1，含有两个双键或一个三键的开链化合物以及含有一个双键的环状化合物的 $U$ 值为2，一个苯环的 $U$ 值为4，依次类推。



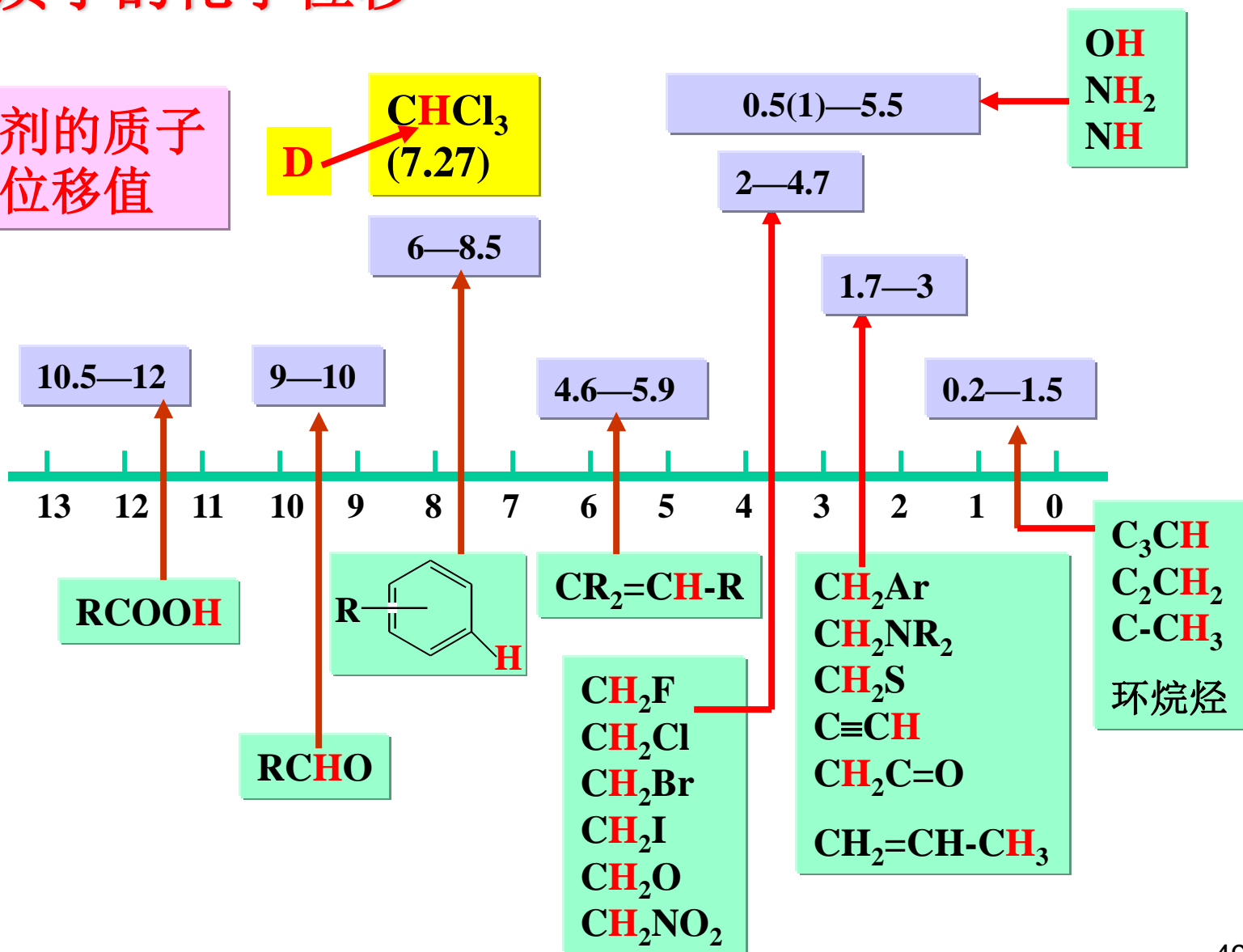
## 红外光谱中的八大重要波段

确定有机化合物中是否有某种基团，要先看特征峰（官能团区），再看有无相关峰（指纹区）来确定。



# 特征质子的化学位移

常用溶剂的质子的  
化学位移值



## (2) 裂分规则

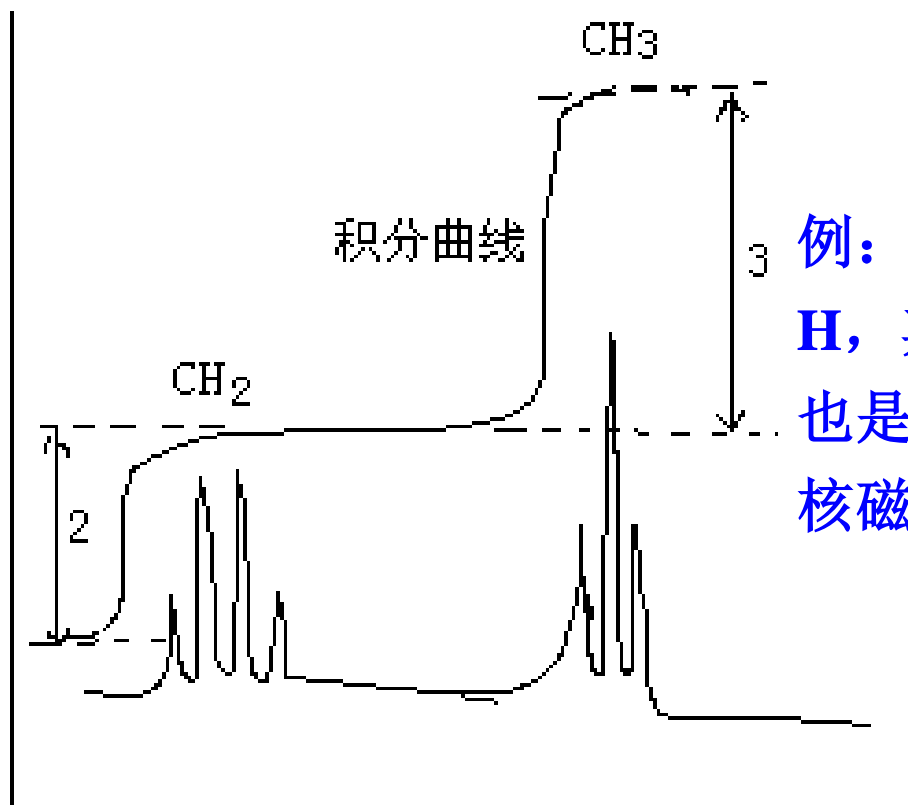
① **(n+1)规则**: 自旋偶合使核磁共振中信号分裂为多重峰, **峰的数目等于(n+1)**。**n是邻位H的数目**。(适合于邻位H原子都相同时)

例如,  $\text{CH}_3\text{CHCl}_2$  中  $-\text{CH}_3$  的共振峰是  $1+1=2$ , 而  $-\text{CHCl}_2$  的共振峰为  $3+1=4$ 。化合物  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCl}$  中六甲基H同样只有双重峰, 而  $-\text{CHCl}$  受六个甲基H影响, 裂分成  $6+1=7$  重峰

② 如果自旋偶合的邻近H原子不同时, 裂分的数目为  $(n+1)(n'+1)(n''+1)$ 。

例:  $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$   $(2+1)(2+1)=9$  重峰

## 4.峰面积与氢原子数目



例：乙醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 有两种H，其面积比是3:2，H原子个数比也是3:2。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 呢？有几种核磁信号？峰面积之比？

峰面积之比等于各基团的H原子个数比

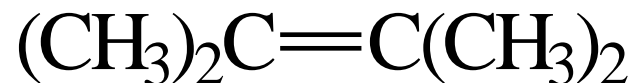
(3)  $\delta$ 值随着邻近原子电负性的增加而增加。



与质子连接的原子如果电负性较强，即吸电子能力较大，致使质子周围的电子云密度减弱，于是有较小的屏蔽效应和较大的  $\delta$  值。

电负性	C 2.5	N 3.0	O 3.5	I 2.5	Br 2.8	Cl 3.0	F 4.0
$\delta$ 值	C- CH <sub>3</sub>	N-CH <sub>3</sub>	O-CH <sub>3</sub>	I-CH <sub>3</sub>	Br-CH <sub>3</sub>	Cl-CH <sub>3</sub>	F-CH <sub>3</sub>
ppm	0.77- 1.88	2.12- 3.10	3.24- 4.02	2.16	2.68	3.05	4.26

2. 有一无色液体，分子式为 $C_6H_{12}$ ，它与溴的四氯化碳溶液反应，溴的棕黄色消失，该化合物的NMR中，只有 $\delta=1.6$ 处有一单峰，写出该化合物的结构式。



## 结构推断题

某化合物 $\text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2$ ，其核磁共振有a、b、c三组峰，a在 $\delta=1.2$ 处有一个三重峰，b在3.9处有一个单峰，c在 处有一个四重峰，峰面积比为3：2：2。红外光谱在 $1710\text{cm}^{-1}$ 区域有一强的吸收峰。推导化合物的合理结构

## 醇的物理性质

### 1. 水溶性:

甲、乙、丙醇与水以任意比混溶（与水形成氢键的原因）；C4以上则随着碳链的增长溶解度减小（烃基增大，阻碍了醇羟基与水形成氢键）；分子中羟基越多，在水中的溶解度越大，沸点越高。如乙二醇（b.p.=197°C）、丙三醇（b.p.=290°C）可与水混溶。

### 2. 沸点:

饱和一元醇的沸点随碳原子数的增加而有规律的上升。对于碳原子数相同的醇，则含支链越多沸点越低（不易形成氢键）表10-1

### 3. 形成结晶醇

低级醇还能和无机盐类（ $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ ）形成结晶状的分子化合物，因此不能用无水 $\text{CaCl}_2$ 来干燥醇。

## 用Lucas试剂鉴别一级醇、二级醇、三级醇：

浓盐酸和无水氯化锌的混合物称为Lucas（卢卡斯）试剂。  
可用来鉴别六碳和六碳以下的一级、二级、三级醇，

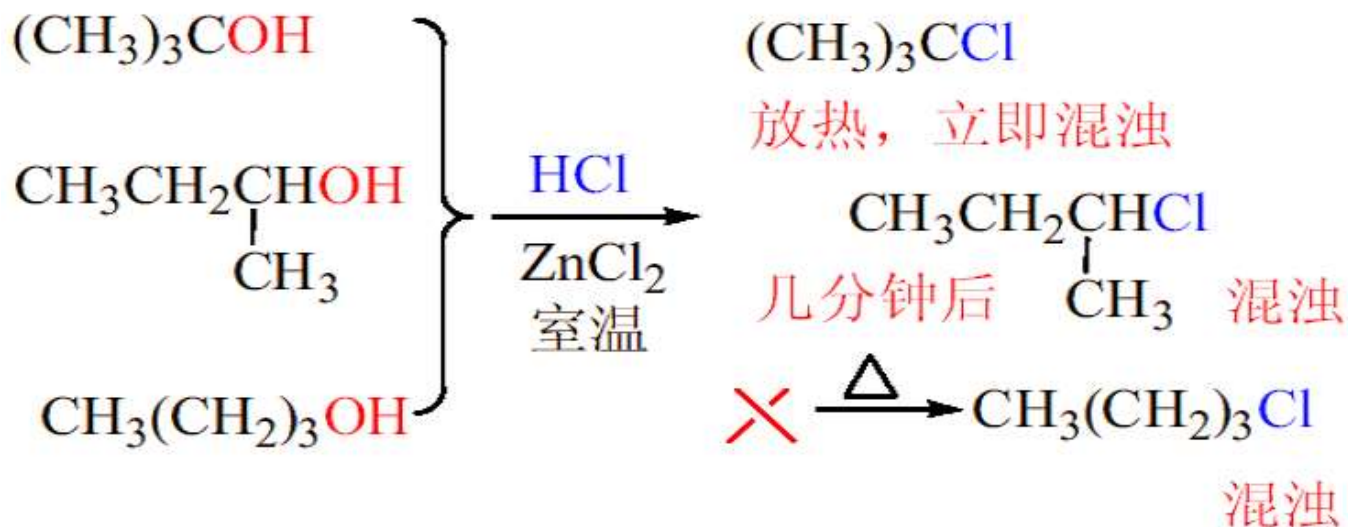
{	三级醇	<b>Lucas试剂</b> →	很快反应	立即混浊（或分层）
	二级醇		反应较慢	几分钟内混浊（或分层）
	一级醇		常温不发生作用 加热发生反应	长时间不出现混浊（或分层）

要注意的是，用卢卡斯试剂不能鉴别六碳以上（不包括六碳）的一级、二级、三级醇，因为这些高级醇本身就不溶于卢卡斯试剂，所以将它们加到卢卡斯试剂中，不管是否发生反应，都会出现混浊，即无法鉴别。



如何区别下列各组化合物。

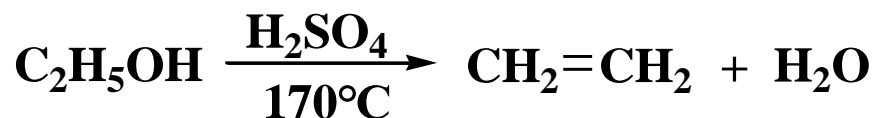
(1) 2-甲基-2-丙醇、 1-丁醇、 2-丁醇



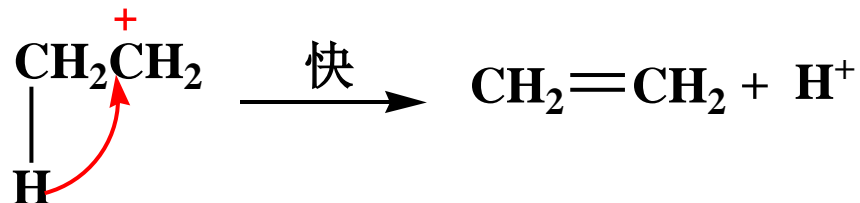
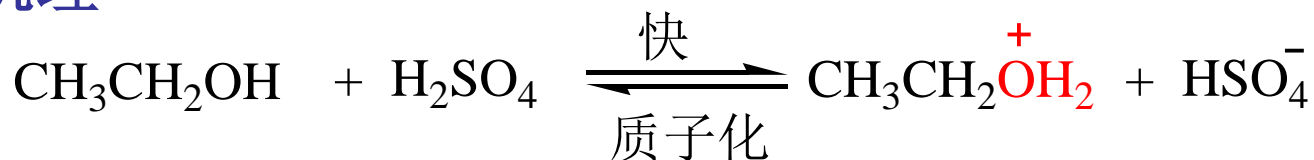
## 5. 脱水反应 (C-O键断裂)

### I. 分子内脱水成烯

醇在较高温度 (400°C~800°C) 直接加热脱水生成**烯****烃**。若有催化剂如浓H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>或Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>存在, 则脱水可在较低温度下进行:



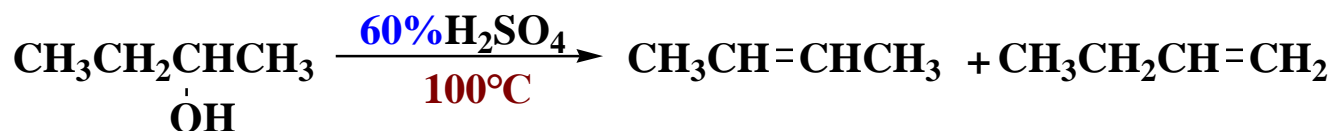
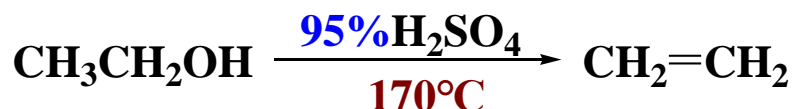
#### (1) 反应机理



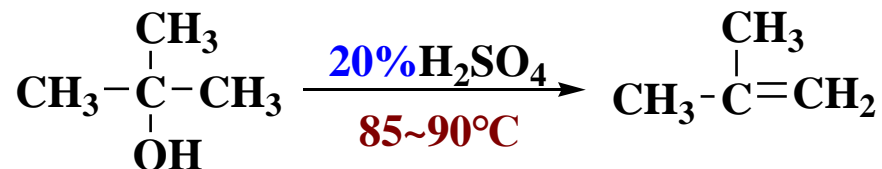
## (2) 相对反应活性

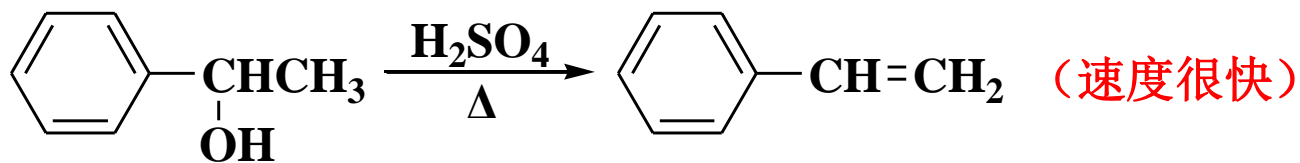
各种醇的相对反应活性主要决定于碳正离子的稳定性，显然其活性顺序为：

烯丙型、苄基型醇 > 叔醇 > 仲醇 > 伯醇



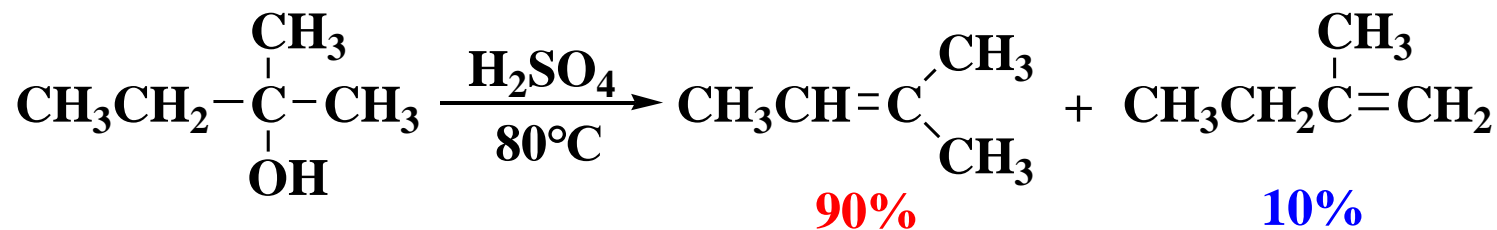
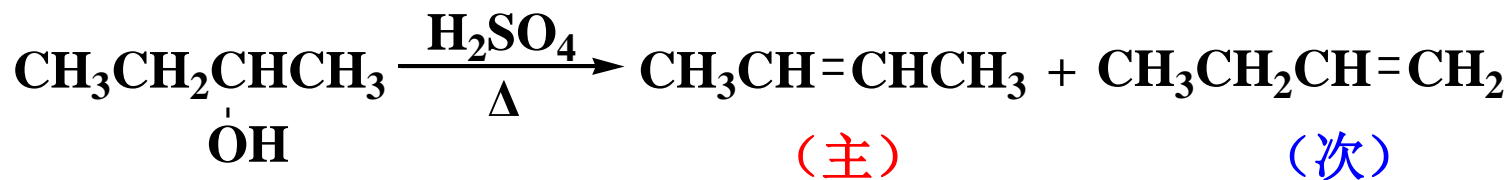
主要产物

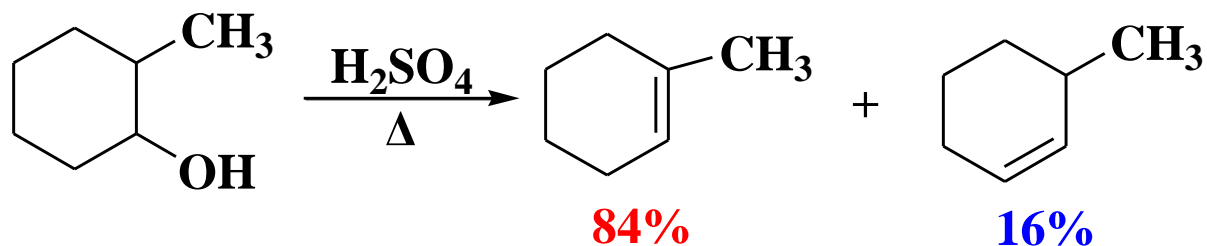




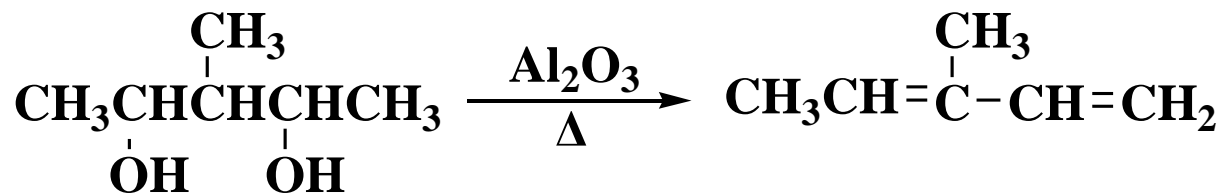
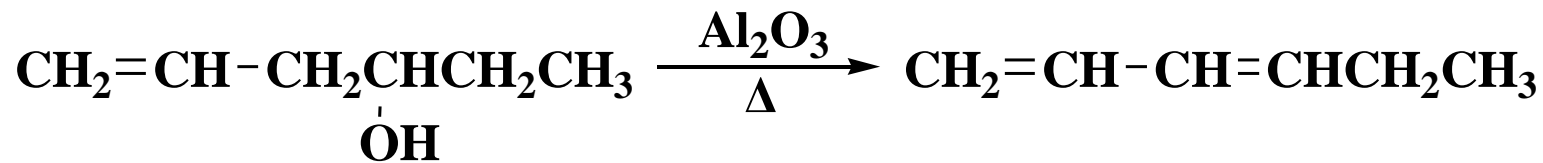
### (3) 脱水取向

醇脱水成烯的取向和卤代烃一样，遵循札依采夫规则。





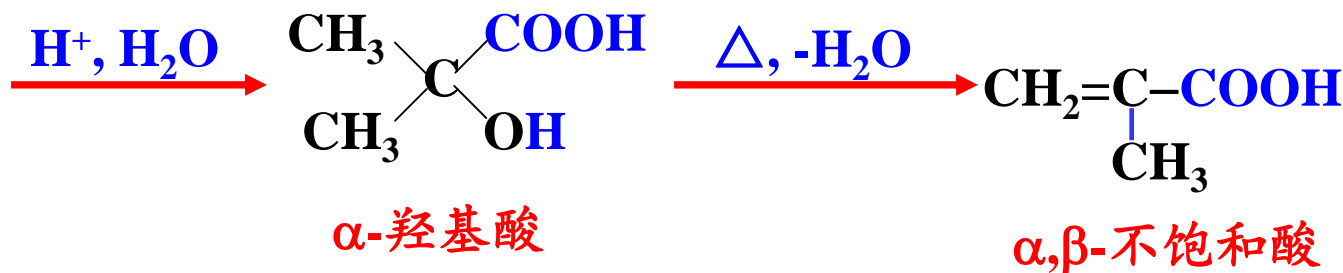
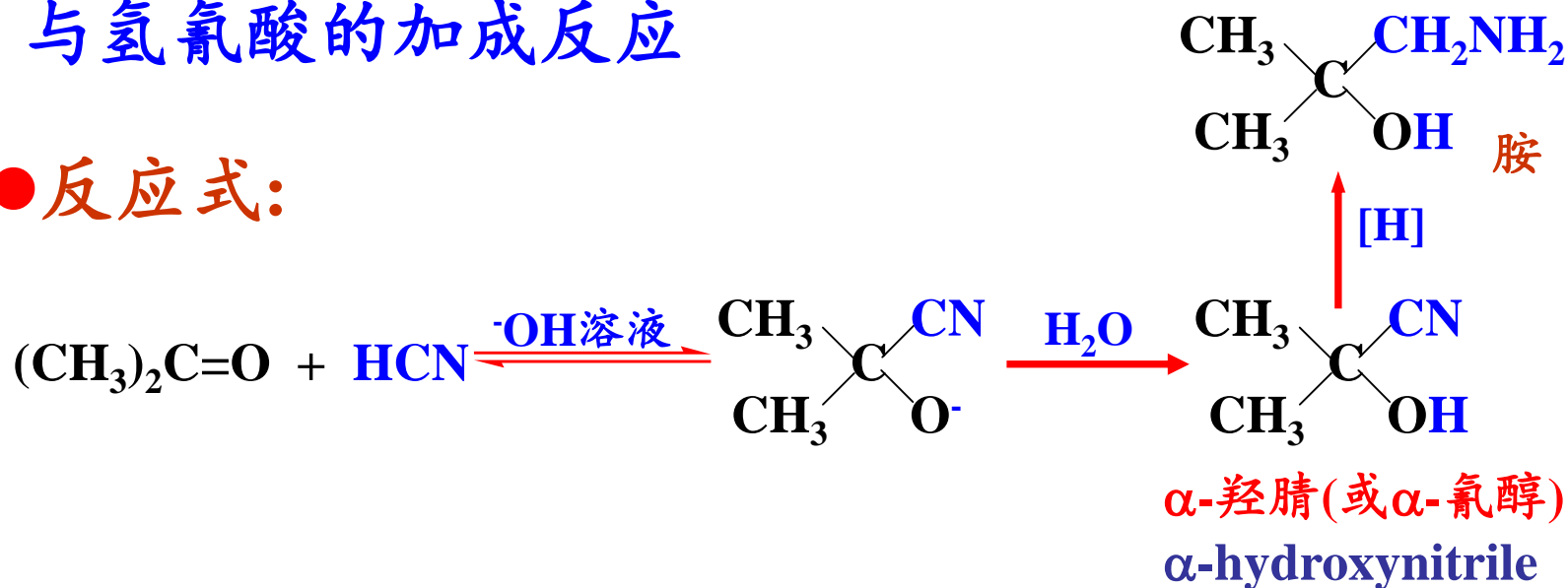
●某些不饱和醇、二元醇脱水，总是按优先生成稳定的**共轭烯烃**方向进行，例如：



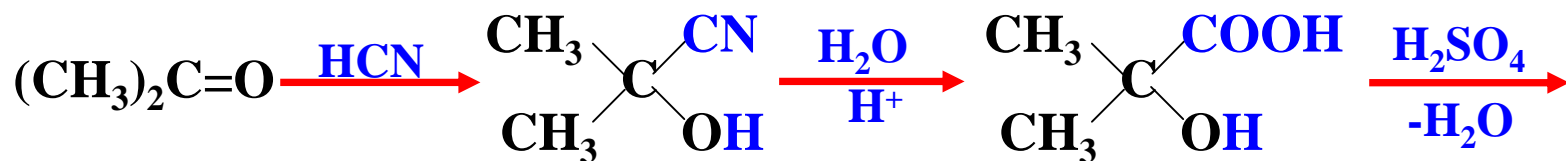
# 1. 与含碳亲核试剂的加成

## 1.1 与氢氰酸的加成反应

● 反应式:



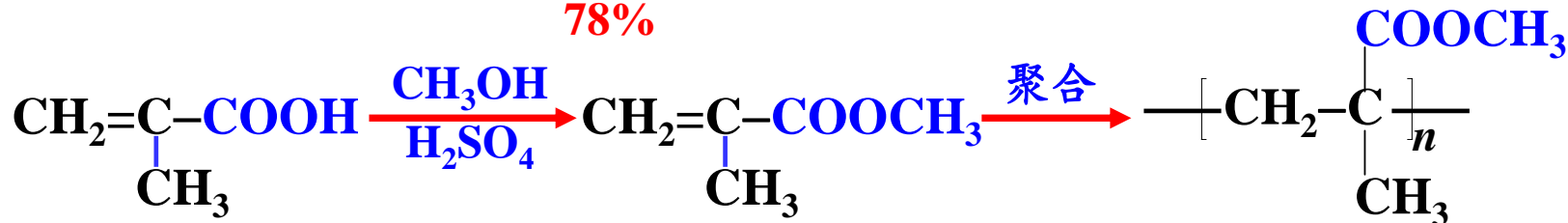
## ●应用举例:



丙酮氰醇  
(丙酮羟腈)

2-甲基-2-羟基丙酸

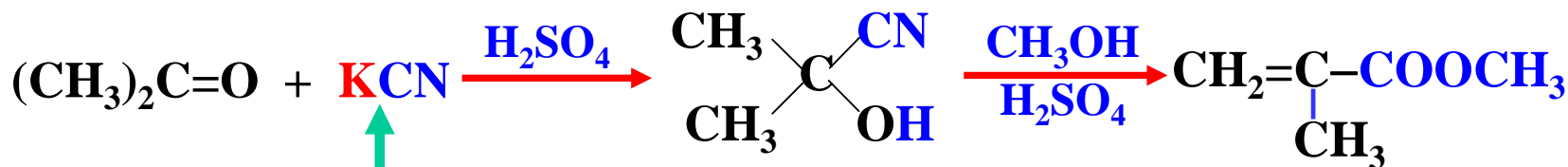
78%



2-甲基丙烯酸

甲基丙烯酸甲酯  
(MMA) 90%

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)  
(简称有机玻璃)



固体, 使用方便

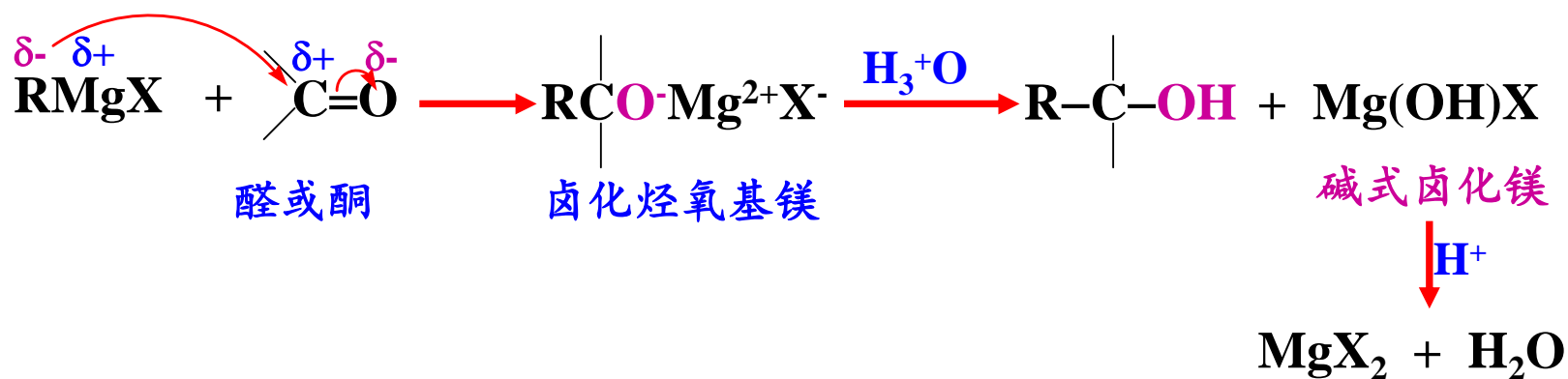
71%~78%

α-甲基丙烯酸甲酯

## 1.2 与金属有机化合物的加成反应

### (1) 与格氏试剂的加成反应

#### ● 反应通式

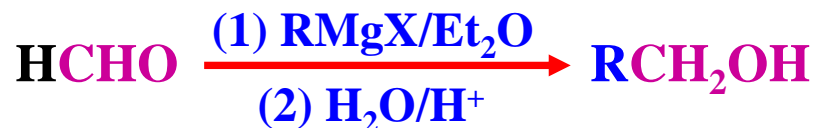


● 由于水解得到的碱式卤化镁不溶于水，呈胶状态，妨碍醇的分离，所以一般都在稀酸溶液中水解，使碱式卤化镁变成可溶性的卤化镁。对于在酸性条件下易脱水的醇，常用饱和的氯化铵水溶液来水解、酸化，因为它既具有足够的酸性将卤化烃氧基镁转化为相应的醇，又不造成醇的脱水。

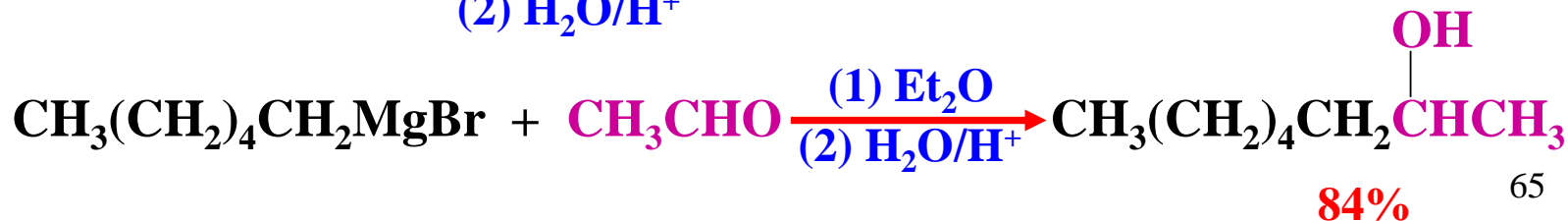
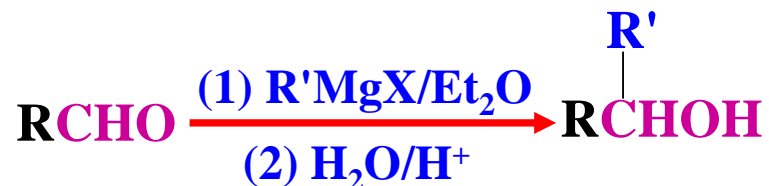


## ● 应用举例

① 与甲醛反应得1°醇，碳链增加一个碳原子。



② 与甲醛之外的其它醛反应得2°醇。



## 2. 用金属氢化物加氢

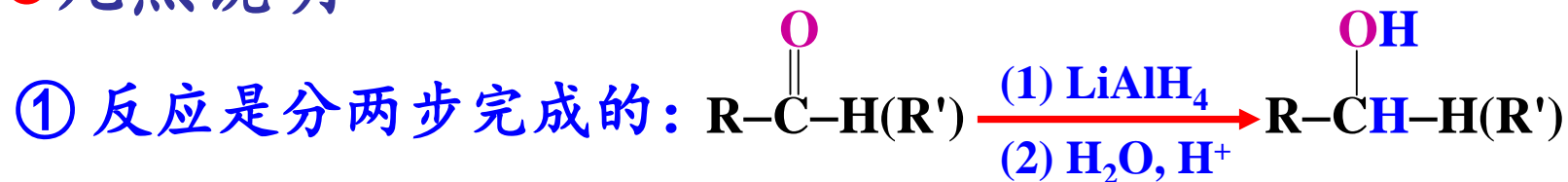
### (1) 用LiAlH<sub>4</sub>或LiAlH(OBu-*t*)<sub>3</sub>还原

● 反应式:



这种还原的本质是一种氢负离子(并不是真正的离子形式, 只是带负电的氢)为亲核试剂的羰基亲核加成反应。LiAlH<sub>4</sub>分子中的四个氢都可被利用, 相继与四分子醛作用, 生成(RCH<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>AlLi, 后者经水解而得到醇。

## ● 几点说明

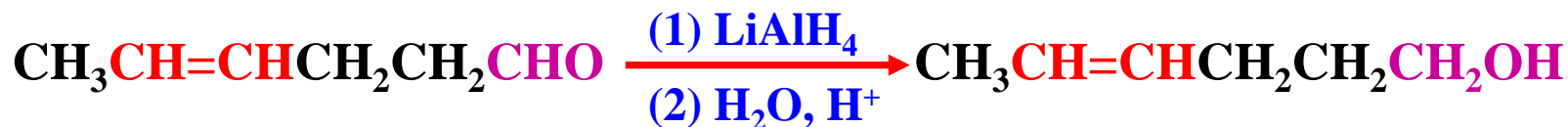


但是在不少场合下，第二步往往省略不写，这只是一种习惯。



②  $\text{LiAlH}_4$  活性高，极易水解，反应要在绝对无水条件下进行，因它在醚中稳定，所以反应一般在醚中进行。

③ 不还原碳碳双键  $\text{C}=\text{C}$  和叁键  $\text{C}\equiv\text{C}$ （这是因为由它提供的氢负离子是亲核试剂，无亲电进攻的活性）。



## 三、氧化反应 (Oxidation Reaction)

### 1. 弱氧化剂氧化

#### ●Tollens(托伦)试剂

硝酸银的氨溶液:  $\text{AgNO}_3/\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+\text{OH}^-$

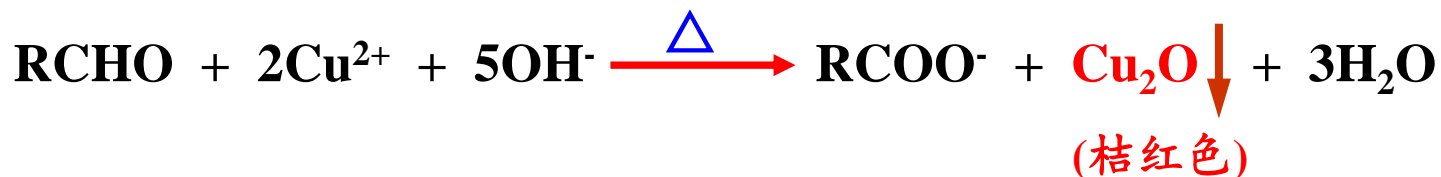


只氧化醛，不氧化酮， $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 也不被氧化。

应用：鉴别醛、酮，工业制镜，由醛制备酸。

## ●Fehling(斐林)试剂

碱性 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液(A液:  $\text{CuSO}_4$ 、B液:  $\text{NaOH}$ +酒石酸钠钾)



只氧化脂肪醛。芳香醛、酮及 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}\equiv\text{C}$ 不反应。

应用: 区别脂肪醛和芳香醛。由醛制备酸。

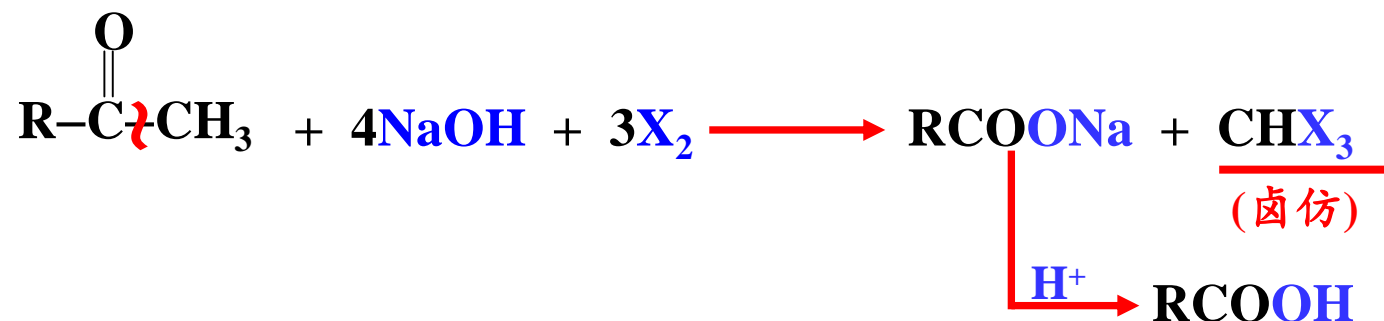
## ●Benedict(本尼迪特)试剂

碱性 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 溶液( $\text{CuSO}_4$  + 柠檬酸钠 + 碳酸钠)

反应式、实验现象、适用范围和用途同Fehling试剂, 使用方便。

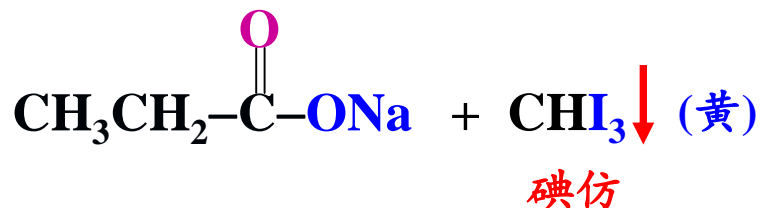
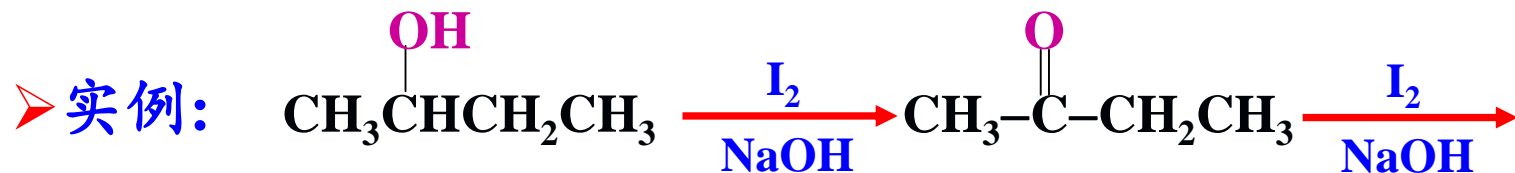
## ● 卤仿反应

➤ 甲基酮类化合物在碱性条件下卤代生成卤仿的反应。



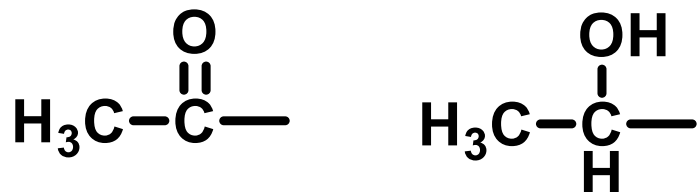
➤ 反应范围：甲基醛、酮类化合物或能被次卤酸钠氧化成甲基醛、酮的化合物。

➤ 反应条件：NaOX 或  $\text{X}_2 + \text{NaOH}$  ( $\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$ )

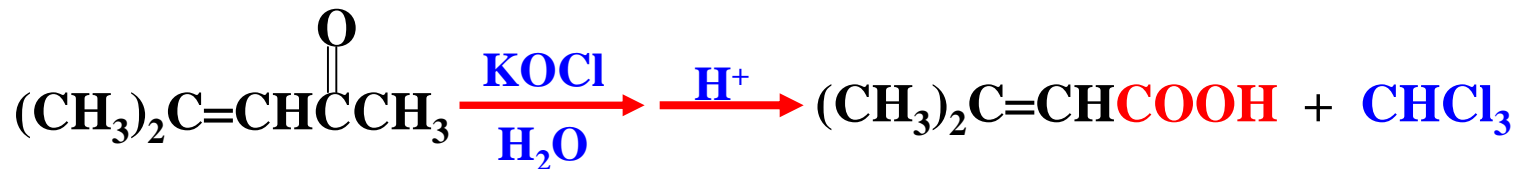


## ➤ 卤仿反应的应用

① 鉴定。只有碘仿用于鉴别，因为氯仿、溴仿是无色液体。

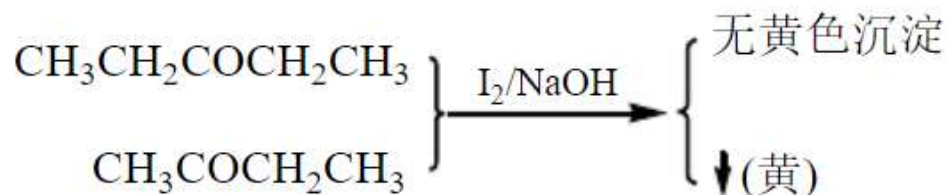


② 制备少一个碳原子的羧酸。

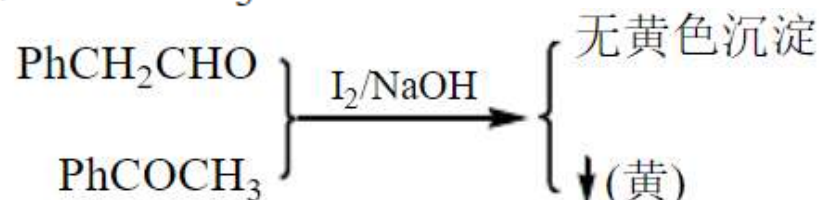


# 鉴别下列化合物

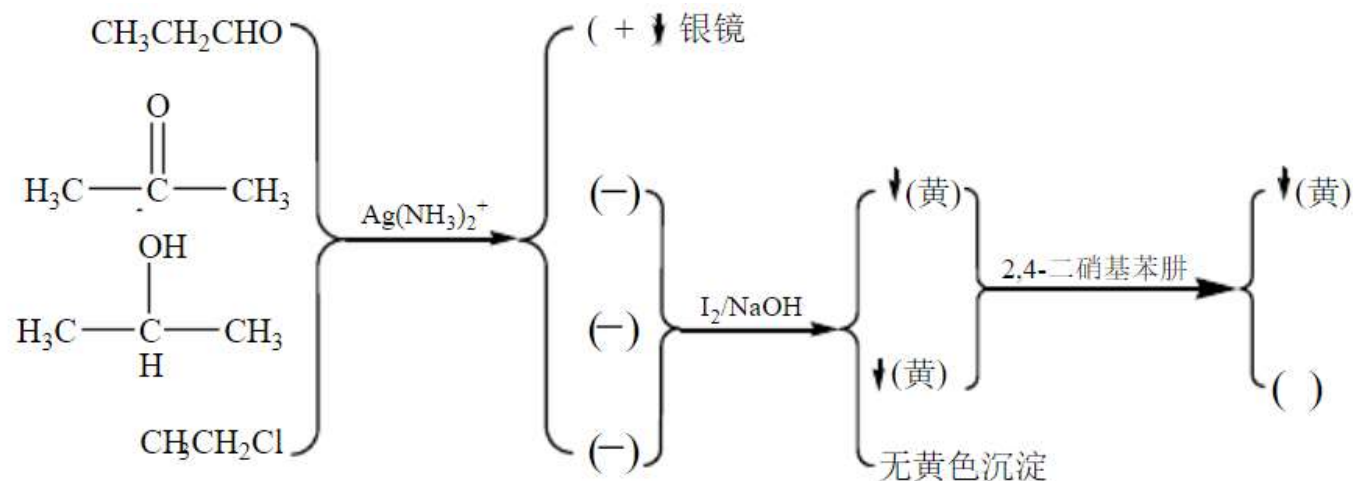
(1)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_2\text{CH}_3$  与  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$



(2)  $\text{PhCH}_2\text{CHO}$  与  $\text{PhCOCH}_3$



(3) A、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$     B、 $\text{CH}_3\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$     C、 $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{CH}_3$     D、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$

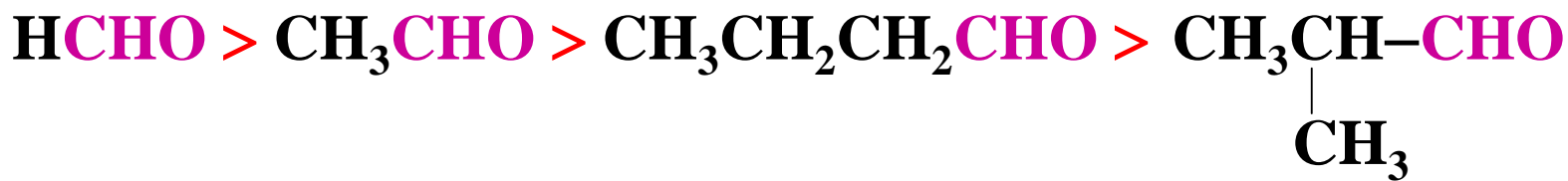




## ● 亲核加成反应速率大小的比较

➤ 一般来说，醛 > 酮，脂肪酮 > 芳香酮。

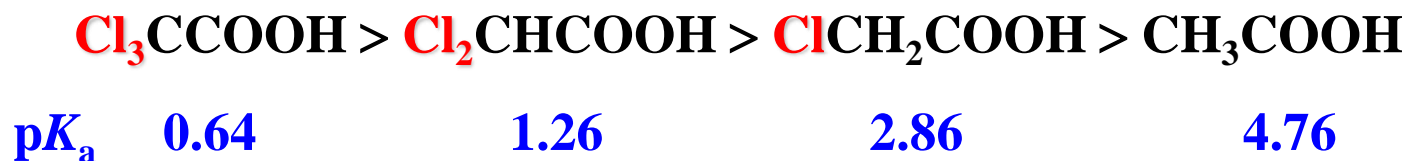
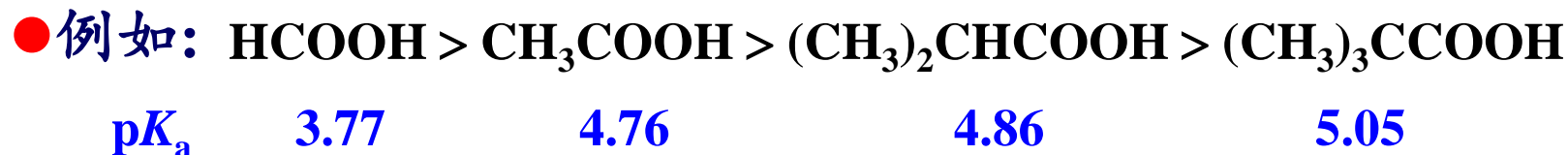
➤ 在脂肪醛、酮系列中比较，相对反应活性主要由空间因素决定(电子效应比较接近)。连在羰基上的基团越大，活性越低。

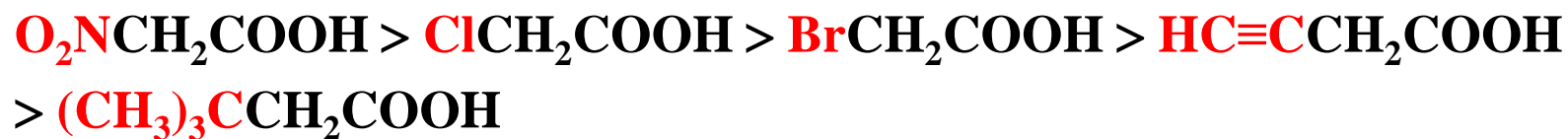
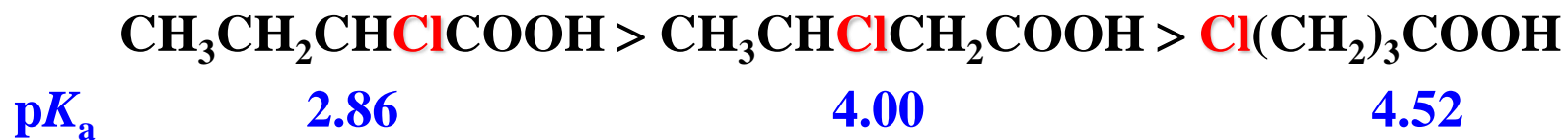


## 2. 取代基对羧酸酸性的影响

### (1) 诱导效应 (I) 的影响

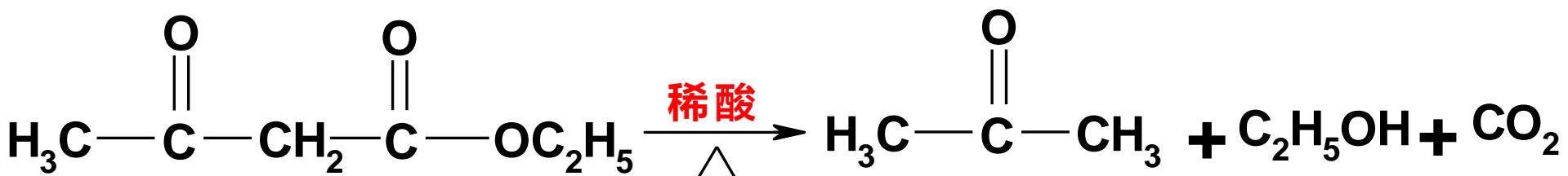
- 羧酸根负离子的稳定性可以体现酸的强度。
- 取代基吸电子能力越强，吸电子基越多，距离羧基越近，相应羧酸的酸性越强。
- 取代基给电子诱导效应使相应羧酸的酸性减弱。



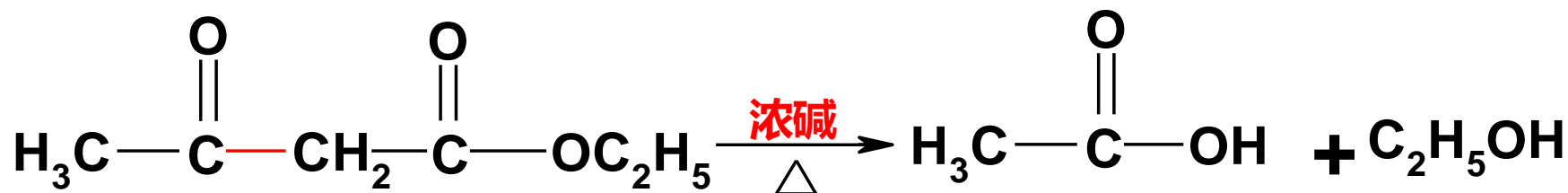


## 二、乙酰乙酸乙酯的分解反应

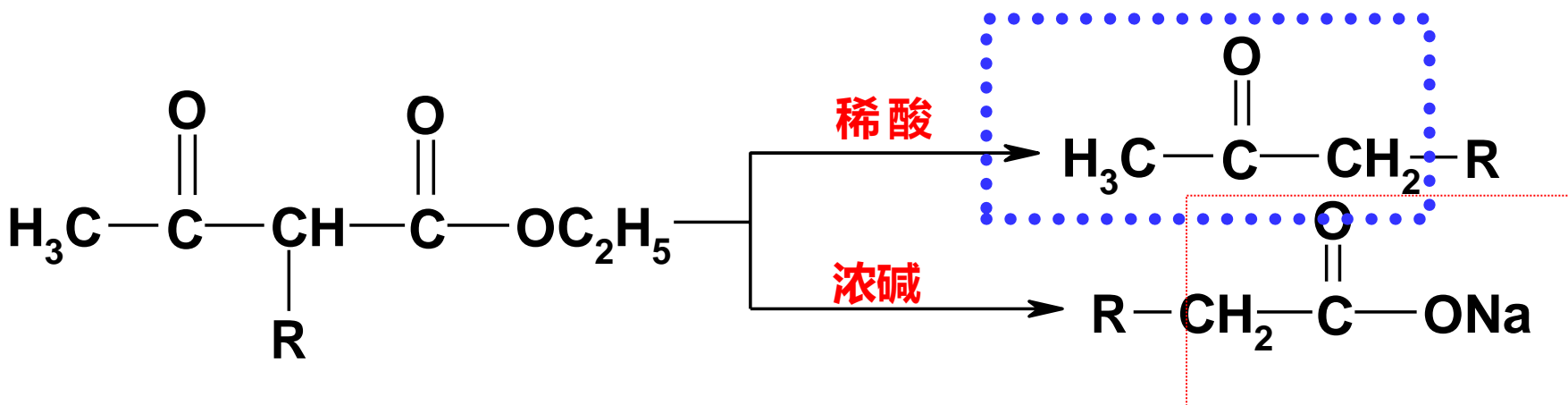
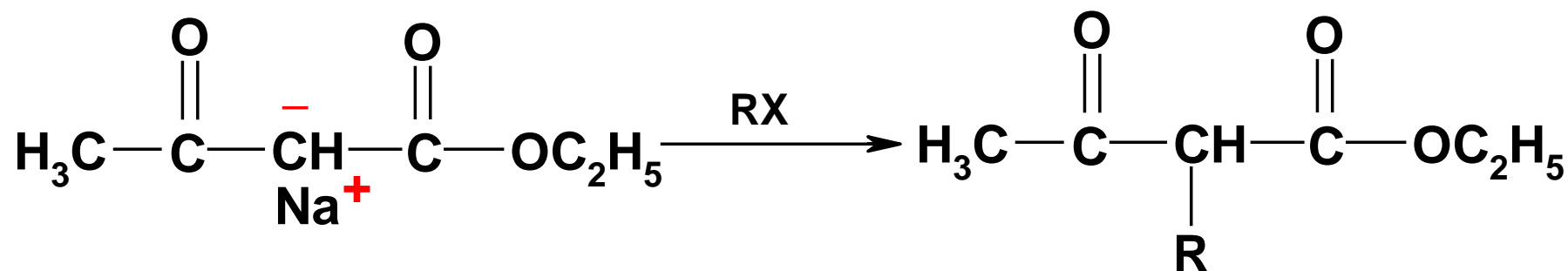
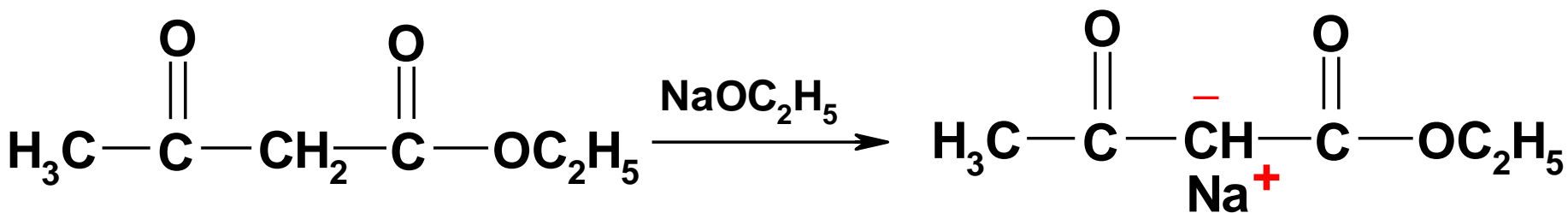
### 1、成酮式分解：稀酸



### 2、成酸式分解：浓碱



### 三、乙酰乙酸乙酯的在有机合成中的应用



## (2) 胺的碱性强弱表示方法

- 可用其解离常数 $K_b$ 或解离常数的负对数 $pK_b$ 表示。碱性越强， $K_b$ 越大， $pK_b$ 越小。

$$pK_a + pK_b = 14.00$$

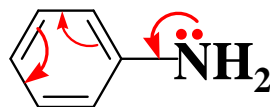
- 碱性越强，它的共轭酸就越弱， $K_a$ 越小， $pK_a$ 越大。
- 胺的碱性越强，形成的铵正离子就越稳定。

## (3) 脂肪胺的碱性

- 从诱导效应来看，脂肪胺的氮原子上烷基取代越多，氮原子上的电子云密度就越大，对质子的吸引力也就越大，碱性就越强。电子效应： $3^\circ\text{胺} > 2^\circ\text{胺} > 1^\circ\text{胺}$ 。

## (4) 芳香胺的碱性

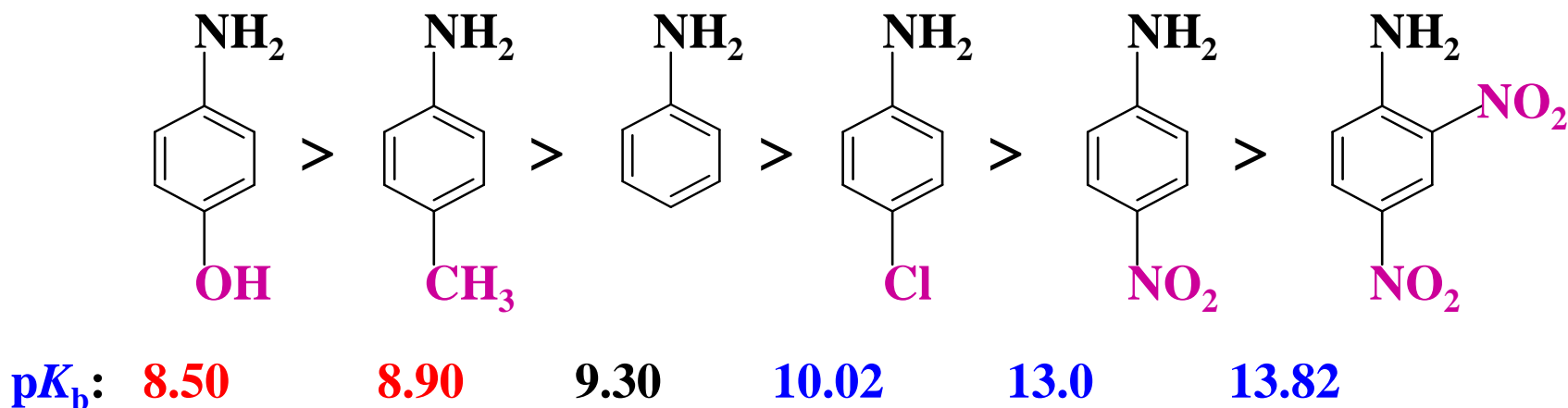
● 芳胺的碱性比氨弱，这是因为氮上的孤电子对与苯环发生p- $\pi$ 共轭，使氮上的孤电子对部分地转向苯环，从而减弱了质子化的能力，所以苯胺的碱性比氨弱。



综上所述：脂肪胺  $>$   $\text{NH}_3$   $>$  芳香胺

● 在芳胺中，一级胺的碱性最强，二级胺次之，三级胺最弱（近乎中性）。

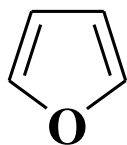
●取代芳胺的碱性强弱，取决于取代基的性质。原则上，**给电子基团使碱性增强；拉电子基团使碱性减弱。**



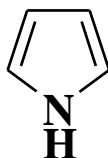


**2. 芳杂环化合物:** 具有芳香特征的杂环化合物, 包括单杂环和稠杂环两大类。

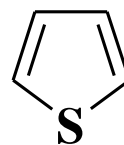
**(1) 单杂环**



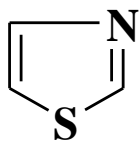
呋喃 (furan)



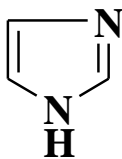
吡咯 (pyrrole)



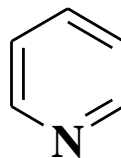
噻吩 (thiophene)



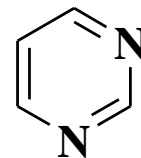
噻唑  
(thiazole)



咪唑  
(imidazole)



吡啶  
(pyridine)

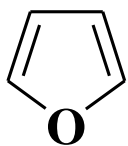


嘧啶  
(pyrimidine)

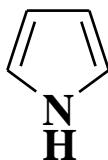
● 最稳定、最常见的杂环是五元和六元的杂环化合物

## 二、命名

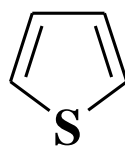
●杂环的命名常用音译法，是按外文名称音译，用带“口”字旁的同音汉字。“口”表示环状化合物。



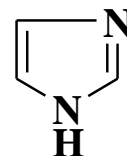
呋喃 (furan)



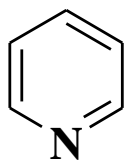
吡咯 (pyrrole)



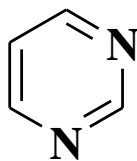
噻吩 (thiophene)



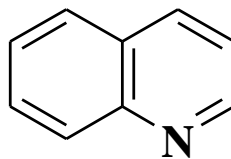
咪唑  
(imidazole)



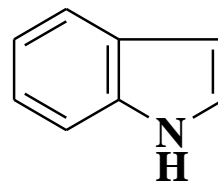
吡啶  
(pyridine)



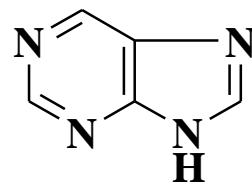
嘧啶  
(pyrimidine)



喹啉  
(quinoline)



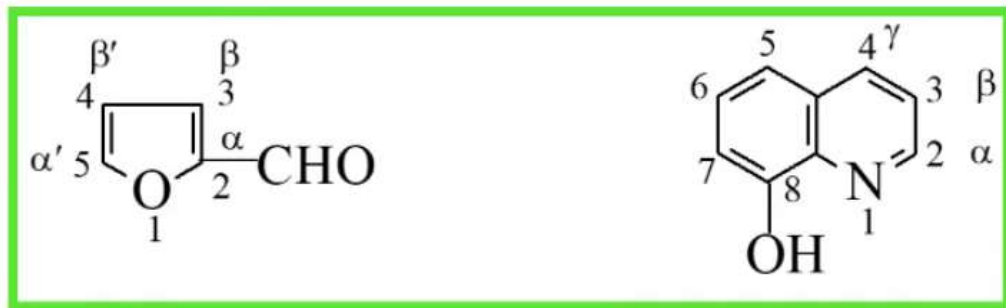
吲哚  
(indole)



嘌呤  
(purine)

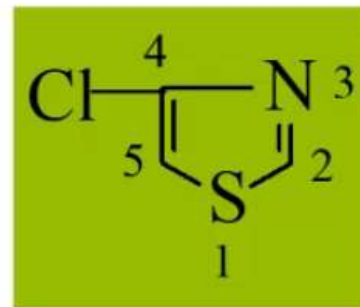
(1) 选母体 当杂环上连有 **-R**、**-X**、**-OH**、**-NH<sub>2</sub>** 等取代基时，以**杂环为母体**；如果连有**-CHO**、**-COOH**、**-SO<sub>3</sub>H** 等时，把**杂环作为取代基**。

(2) 杂环编号 杂环有取代基时，**让杂原子的位号为1**，也可将杂原子旁的碳原子依次编号为  $\alpha$ ， $\beta$ ， $\gamma$ 。如果不止一个杂原子，则从**O**、**S**、**N**顺序依次编号。



2-呋喃甲醛（糠醛）  
( $\alpha$ -呋喃甲醛)

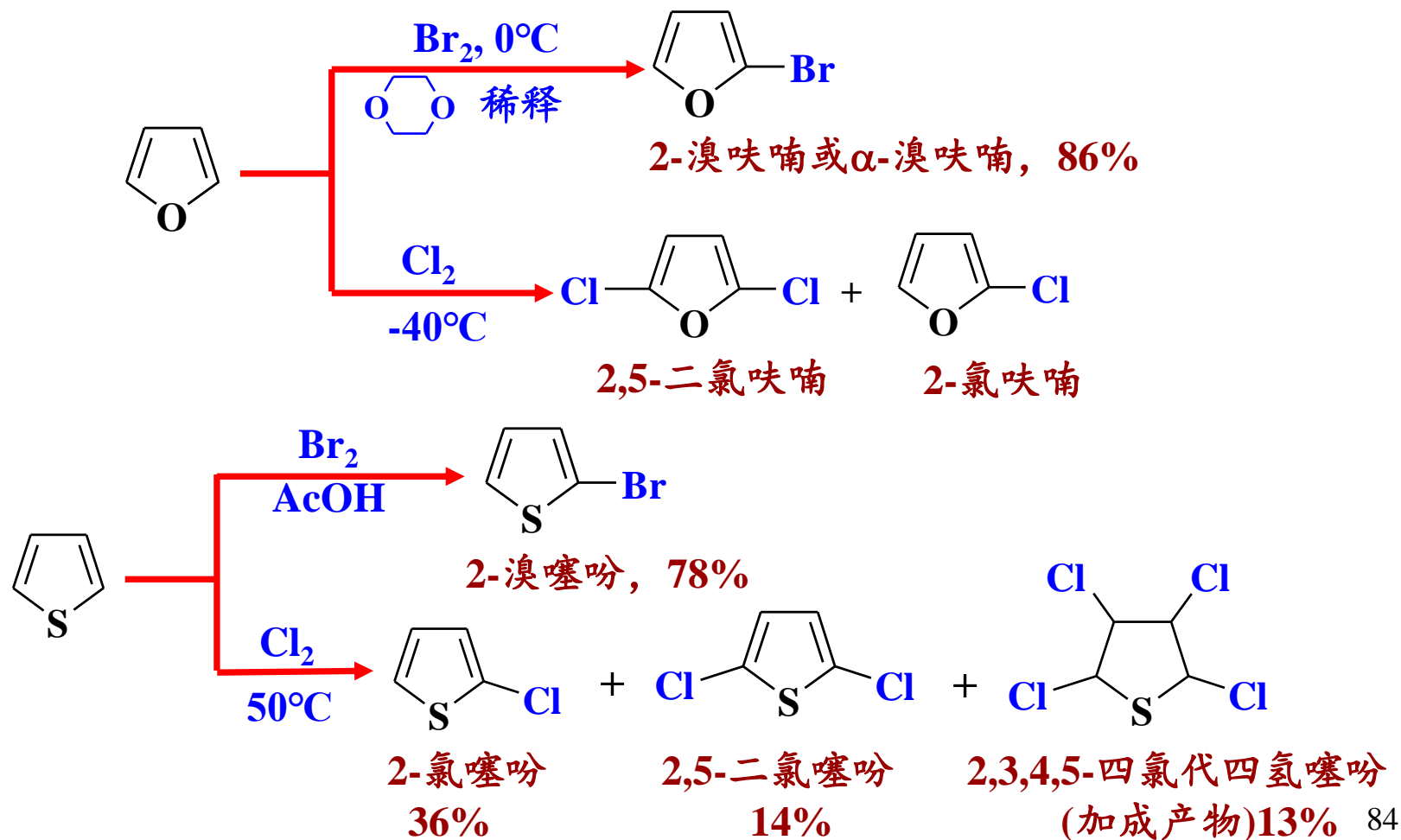
8-羟基喹啉  
(不叫8-喹啉酚)

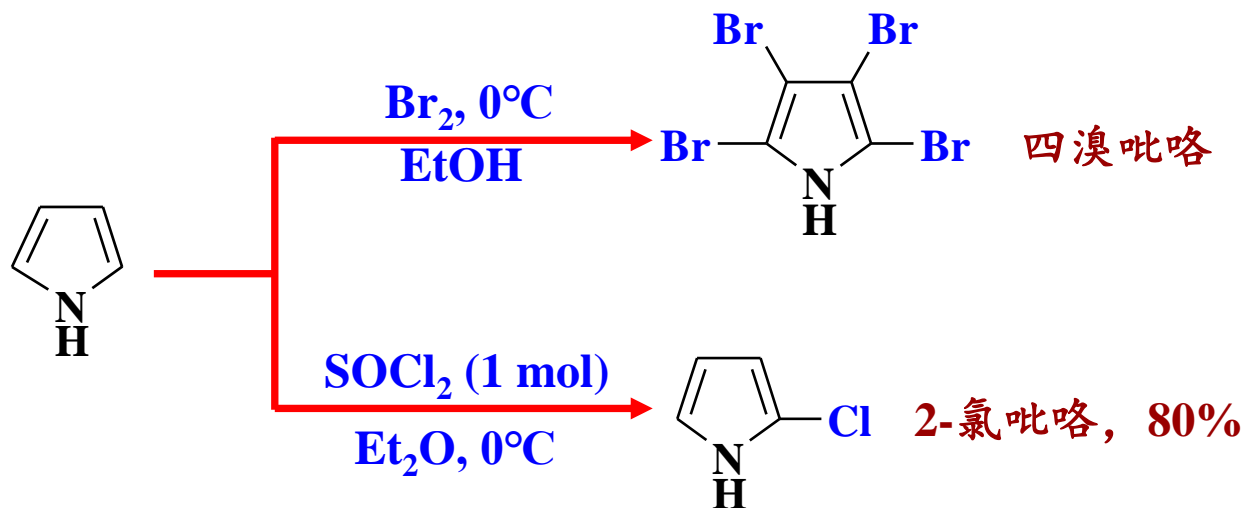


(4-氯噻唑)

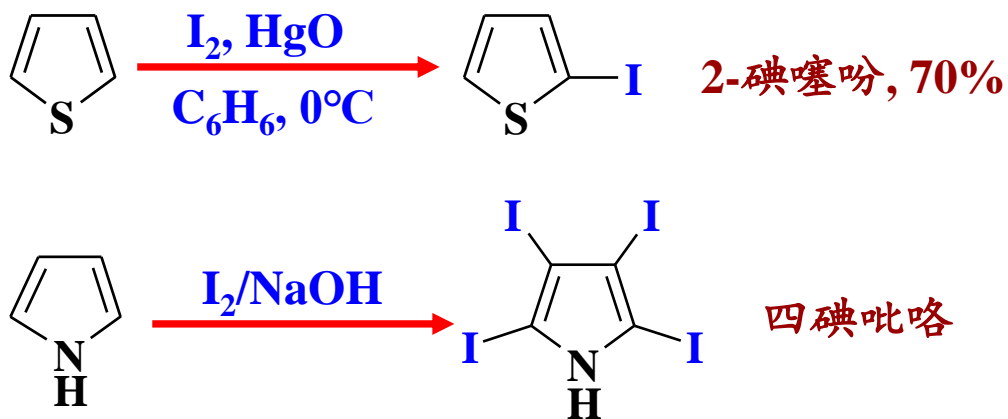
## (4) 呋喃、噻吩、吡咯的卤化反应

● 反应强烈，易得多卤取代物。为了得一卤代(Cl, Br)产物，要采用低温、溶剂稀释等温和条件。





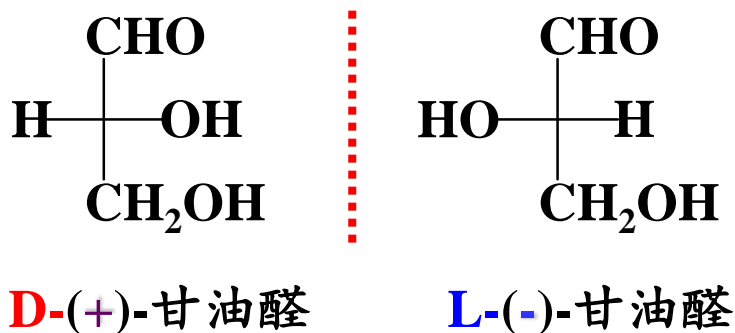
● 不活泼的碘在催化剂作用下也可直接取代:



## 二、单糖的构型和命名

### 1. 相对构型

- 最简单的单糖甘油醛存在一对对映异构体，一种为左旋，一种为右旋。



- 二十世纪初，为了研究方便，人为的规定了以甘油醛为标准的相对构型。**规定：**在Fischer投影式中，羟基在右边的甘油醛为**右旋**，用**D**标记它的构型；羟基在左边的甘油醛为**左旋**，用**L**标记它的构型。“+”、“-”表示旋光方向。

● 其它的单糖与甘油醛比较，并根据费歇尔投影式中最下面的一个不对称碳原子(编号最大的手性碳原子，即倒数第2个碳原子)的构型决定。如该手性碳原子的构型与D-甘油醛的结构相同，就属于D型，若与L-甘油醛的结构相同，则属于L型。

