

## 不同有机物的化学反应

### 1. 烷烃

卤化反应/反应机理

氧化反应——燃烧反应

非燃烧的氧化反应（羧酸）

热解反应（烷烃、烯烃）

硝化反应 磺化反应（磺酰氯  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ）

制备方法：烯烃氢化、羧酸盐电解（偶联反应-Wittig 反应）、还原法、卤代烃+格式试剂

注意常用的还原剂： $\text{Zn}+\text{HCl}$ ,  $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{BH}_3\text{Na}$

### 2. 烯烃

亲电加成反应 催化加氢，加卤素

基团影响 马氏规则（反马氏规则：分析清楚哪个碳带正电或者过氧化物效应） 碳正离子稳定性

碳正离子的重排与甲基转移（甲基转移一般是季碳的碳甲基发生转移，因为碳正离子不可能是季碳）

加浓硫酸制醇，去除烷烃中的烯烃

加水制备醇，酸催化

与有机酸，醇，酚的加成

加次卤酸制备卤化醇（注意  $\text{HOX}$  应该怎么划分，是  $\text{HO-X}$ ）

与醋酸汞反应制备醇，碳正离子不重排

硼氢化制伯醇，相当于与水的反马氏加成，无重排

## 氧化反应

高锰酸钾中性：二元醇 高锰酸钾酸性或加热：裂解成羰基【鉴别烯烃】

臭氧（羰基）、 $\text{OsO}_4$ （邻二醇）也可以氧化

与有机过氧酸反应生成环氧基和羧酸

催化氧化要有催化剂

## 聚合反应

2-H 上的反应 高温、光照——自由基型取代反应

低温——离子型加成反应

NBS 溴化剂 取代反应（取代一个）

## 3.炔烃

加氢催化  $\text{Pt/Pd}$  难停留炔烃 但是加 Lindlar 就可以

亲电加成 加成活性：三键小于双键，从电负性考虑，三键  $\text{sp}$  杂化，不太容易给出电子

加水，制备羰基化合物，烯醇互变

硼氢化反应 制备醛，相当于水的反马氏加成

亲核加成 醇碱提供电子对进攻中心碳——增长碳链

聚合反应 聚乙烯

酸性，强酸制弱酸，端点有氢的炔烃与银氨试剂反应，有白色沉淀

氧化反应：易被氧化程度：三键小于双键

#### 4.双烯烃

1-2 加成与 1-4 加成 活化能, 稳定性大小 (都是 1-4 大) ——解释温度不同, 产物比例不同原因

周环反应制备环状化合物 双烯体连供电基, 亲双烯体连吸电基

区域选择性: 都连有取代基, 产物以邻对位为主

聚合反应制橡胶

#### 5.脂环烃

加氢、卤素、卤代烃开环

高锰酸钾, 臭氧对饱和环烃不起开环作用, 它们只能氧化不饱和键, 起到开环的效果

用亚甲基插入法和饱和键反应制备环烷烃

#### 6.芳香烃

亲电取代反应

1.卤代反应 路易斯酸催化

2.硝化反应 停留在一元取代阶段

3.磺化反应 不同条件下可逆

4.付克反应

烷基化反应: 路易斯酸催化、制备烷基苯、慢反应 (碳正离子重排)、二三元产物会相继生成、醇或烯也发生烷基化反应

酰基化反应: 酰化剂: 酰氯, 酸酐、制备芳酮、不重排、停留在一元取代基

5.苯和甲醛反应制取苯醇/苯、一氧化碳、HCL 反应制取苯甲醛

加成反应制取酮和环烷烃

氧化反应 生成苯甲酸 （注意不反应的情况）

苯环定位基

第一类定位基 邻、对位定位基 致活定位基（卤素除外）负离子或含有未共用电子对、

苯基、供电基团

第二类定位基 间位定位基 致钝定位基 正离子、含不饱和键、吸电基团

第三基团的进入位置 定位效应一致、不一致（同类定位基看强基团，不同定位基看致活基团）

卤代烃

亲核取代反应

亲核试剂 未共用电子对，阴离子

与羧酸盐反应生成醚

反应机制

单分子反应  $S_N1$  速率只与  $RX$  有关

存在构型变化与碳正离子重排

双分子反应  $S_N2$  协同反应 构形反转

消除反应

制备烯烃 扎氏规则

单分子反应  $E1$  重排

## 双分子反应 E2

### 影响因素与竞争反应

1. 结构 对于 SN1, E1, E2  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

SN1, E1 碳正离子稳定性, E2 烯烃稳定性 SN2 空阻

2. 进攻试剂

进攻中心碳——亲核性

进攻 H——碱性 碱性越强, 亲核性越小, 越易发生 E

溶剂极性越小, 越容易发生消去反应

温度越高, 越容易发生 E

### 卤代烃的还原反应

NaBH<sub>4</sub> LiAlH<sub>4</sub>

把卤代烃转化为烷烃

### 与金属反应

格式试剂 RMgX

置换反应  $\text{RCl} + \text{NaI} \longrightarrow \text{RI} + \text{NaCl}$  (丙酮作为溶剂)

### 碳氧单键化合物

醇的酸碱性 (碱性不用考虑)

与无机非含氧酸反应 醇脱羟基酸脱氢

碳正离子重排 (机理是氢加到羟基上再脱水形成碳正离子) 由此可以得出反应活性大小,

区别不同的醇 (Lucas 试剂) , 碘化氢》溴化氢》氯化氢

与无机含氧酸反应: 酸脱羟基醇脱氢

消去反应

分子内脱水, 还是生成碳正离子, 由此发生重排及碳正离子转移

分子间脱水, 生成醚

氧化反应

氧化剂:  $\text{CrO}_3$ , 高锰酸钾 etc

伯醇, 仲醇, 叔醇的氧化

邻二醇反应 跟高碘酸反应, 生成醛基, 羧基等等

鉴别邻二醇: 反应后加入硝酸银, 生成碘酸银白色沉淀

邻二醇脱水生成烯醇, 进而生成酮

注意一类反应: 醇与三氯化磷、五氯化磷、氯化亚砷  $\text{SOCl}_2$  反应均生成一氯代物, 最后

一者还有二氧化硫、盐酸生成

增长碳链的反应: 格氏试剂

酚

酸性: 只跟强碱反应, 比碳酸弱, 煤焦油中通入二氧化碳析出苯酚

酸性影响因素: 苯环连有吸电基团酸性降低

成醚：酚钠与一碘代物或者甲基化试剂反应

这里就存在甲基化试剂  $\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{OCH}_3$ ，它与酚钠反应成醚

加热后发生 claisen 重排（制备芳基上不饱和烃基）

成酯：与酰化剂成酯，难与有机酸成酯

加热后发生 Fries 重排

酚氧化成对苯醌

芳环上的反应

加溴水，鉴别反应

硝化反应：稀硝酸邻位；浓硝酸邻位，对位

磺化反应：邻位，对位

付克反应：酰基化反应，烷基化反应

酚与二氧化碳高温下反应：生成邻羟基苯甲酸钠

酚与三氯甲烷先在碱性条件下反应，再在酸性条件下反应生成邻、对羟基苯甲醛

缩聚反应：酚、醛脱水

醚

醚键断裂：醚与卤化氢生成卤化物和醇

$\text{S}_{\text{N}}2$  反应

从空阻和碳氧键反应考虑断裂方向

活性：碘化氢大于溴化氢大于氯化氢

分离作用：用酸分离烷烃、醚、氯代烃

过氧化物生成 用硫酸亚铁破坏

环醚反应制备二元醇、醇醚、卤代醇、氨醇

碳氧双键化合物

亲核加成反应 如氰，格氏试剂，炔化钠 增长碳链

反应活性：基团吸电、空阻越小，活性越强

几个特例：与硫酸氢钠反应，生成羟基磺酸钠白色沉淀，鉴别醛类，加盐酸返回

含氮的亲核试剂：产物也要记得 亚胺类、腈、肟、腙

含氧的亲核试剂：醇和水

生成半缩醛，再生成脎二醚，脎二醚在酸，水中会生成原产物，故可以用这个反应保

护羰基

环状半缩醛稳定，半缩酮更不稳定

还原反应，加氢和镍生成醇，但无选择性

要有选择性可以加  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{LiAlH}_4$

Clemmenson 还原反应：羰基在  $\text{Zn-Hg/HCl}$  条件下，羰基还原成亚甲基

还有就是在二甲亚砷，氢氧化钠，肼的条件下，也可以这么转化

氧化反应：银镜反应 Tollens 试剂，鉴别醛基

酮断型氧化反应



$\alpha$ -H 上的反应

酮式与烯醇式互变

卤仿反应 碱性条件 反应产物、机制 可发生卤仿反应的物质：乙醛、甲基酮、醇（被氧化）

$\text{CHI}_3$  碘仿，黄色结晶，鉴别反应，碳链减少的反应

卤代反应 酸性条件 停留在一元阶段

羟醛缩合反应（这个不太理解）

醛和醛（可以从加成角度理解） 酮和醛 碳链增长反应

苯甲醛和乙醛反应产物 Claisen-Schmidt 反应

歧化反应 不含  $\alpha$ -H，浓氢氧化钠，加热 苯甲醛——苯甲酸+苯甲醇

共轭不饱和醛酮亲核加成 1, 2 加成 & 1, 4 加成（注意烯醇互变）

羧酸

酸性：影响因素 1. 诱导效应 连有吸电基团，酸性增强；电负性越大，酸性越强，距离羧基越远，影响越小

2. 共轭效应（苯环，但苯环本身是吸电的，一个基团是吸电还是供电，要看共轭效应，诱导效应的综合影响，比如酚羟基，它的共轭效应大于诱导效应，因为虽然电负性：氧大于碳，吸电；但是 O 上存在未公用电子对，可以与苯环发生 p- $\pi$  共轭，使环上电荷密度增加，整体上环上电荷密度增加）

比如对羟基苯甲酸《间羟基苯甲酸《邻羟基苯甲酸

3. 邻位效应

#### 4.场效应

成盐反应 强酸制弱酸

羧酸根具有亲核性

当然羧酸的羟基也可以被别的亲核试剂取代，生成羧酸的衍生物，酰基化反应

酰氯的制备

羧酸+三氯化磷，五氯化磷，氯化亚砷，跟前面那个醇制取卤化烃很像

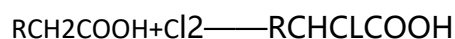
酸酐的制备 1.反应条件脱水剂：五氧化二磷，酰氯，乙酰

2.环状酐，链状酐

酯 SN1,SN2 反应 活性比较 酸性条件：增强亲核反应活性

羧酸和氨反应生成酰胺，加热生成腈 RCN

烃基上的取代反应



脱羧反应

一元羧酸 一般是羧酸盐在氢氧化钠，氧化钙条件下脱羧

电解 偶联反应 二氧化碳 氢气 氢氧化钠

二元羧酸 1, 2 和 1, 3 二元羧酸断键

随着碳数增多，依次生成环酐，环酮，链状环酐

制备 腈在酸性条件下生成羧酸，格氏试剂在二氧化碳，水的条件下反应

羧酸的衍生物

取代反应 亲核取代反应，但本质上是加成-消去反应

消去：离去基团碱性越弱，越易离去；加成：C 的电荷密度越低，反应越强

水解，醇解，氨解

酰氯和卤化烃稳定性比较：结构上，前者是  $sp^2$  杂化，后者是  $sp^3$  杂化，中间产物前者

4 个键，后者 5 个键，故活性前者大

酯缩合反应（这一块掌握的也不是很好）羰基连氧的那一部分失去

酰胺的稳定性 氨与酰胺碱性大小比较：P- $\pi$  共轭；事实上二酰亚胺（就是 N 连两个羰基）呈弱酸性

脱水反应：酰胺在五氧化二磷，加热的条件下生成腈和水

酰胺降级反应 次氯酸钠，加热生成氨基

与格氏试剂反应 以酰氯为例

这里一定要注意格氏试剂与醇反应的区别，他是先把氯处理掉，生成酮，最后再处理羰基

还原反应 生成醇

乙酸和  $AlPO_4$ ，加热，脱水反应生成酰化剂，酰化剂跟醇，水，类似加成反应

碳酸化合物 取代，

两个氨基-脲 两个脲脱氨生成缩二脲 丙二酸酯和脲反应有乙醇生成

取代羧酸 羟基羧酸 酸性比较

脱羧反应 依次生成交酯，烯酸，内酯，聚酯

氧化反应 生成羧，羧基，去掉二氧化碳生成羧基

羧基酸 存在烯醇互变

乙酰乙酸乙酯的酮式分解，酸式分解

两个羧基之间的氢有强酸性，从而易失去，从而发生亲电反应，即酰基化，烷基化