第一课：绪论(共价键理论)

2017年9月5日　　7:14

老师邮箱：feiteng@jlu.edu.cn
有机化学：研究有机化合物的组成、结构及其变化规律的科学(研究碳氢化合物及其衍生物的化学)。
有机化合物：碳氢化合物及其衍生物。
有机化合物特性：

1. 熟练庞大且增长迅速，结构复杂，同分异构现象普遍存在，故需要系统研究其性质、理论及合成方法。(目前有机化合物大约有2600万种)；
2. 有机物其他的一些特性：易燃烧、热稳定性差、大多数有机物不溶或难溶于水但易溶于有机溶剂、反应速率较慢且副反应多；

有机化合物的研究方法：

1. 分离提纯：重结晶、升华、蒸馏、萃取、色谱分离等；
2. 纯度的检验：检测物理常数，如熔点、沸点、折射率、密度等(纯净的有机物有固定的物理常数)；
3. 分子式的确定：燃烧法确定元素，元素分析确定质量比，质谱仪确定分子量；
4. 结构式的确定：X射线分析、电子衍射、核磁共振光谱等确定结构。

一、分子组成：有机化合物是含碳化合物，或碳氢化合物及其衍生物；
二、分子轨道：

1. **原子轨道：**

含义	原子中电子的运动状态，用波函数f表示
表示方法	电子云的形状和疏密，界面图的大小和疏密
核外电子排布规律	Pauli不相容原理、能量最低原理、Hund规则

2. **共价键的基本理论**

价键理论	
经典的路易斯学说	原子通过共用电子对形成的化学键(不能解释共价键的形成本质)
电子配对法	两原子间各有一个未成对电子。且自旋方向相反，原子轨道重叠后共享电子对形成共价键
量子力学	略
原子轨道杂化理论	略
现代价键理论(电子定域论)	共价键的形成是成键原子的原子轨道相互充电或电子配对的结果；共价键具有饱和性； 共价键具有方向性(在键轴方向上重叠最大区域时作用力最大，最稳定)； 轨道的杂化(同一原子的能量相近的轨道可进行杂化，杂化的结果是组成能量相等的杂化轨道，使成键能力更强，体系能量降低，成键后达到最稳定的分子状态)；

Σ键和π键：
　　π键不能单独存在；
　　Σ键的键能大，稳定性高；
　　π键的稳定性低于Σ键，电子活动性较高；
　　Σ键：头碰头重叠；π键：肩并肩重叠。
价键理论的局限性
　　价电子被定域在一定的化学键的两个原子核区域内运动(电子定域)，对单双键交替的多原子分子形成的共价键(共轭双键)无法解释。
电子离域论[分子轨道理论](用来弥补原来价键理论的不足)：

1. 分子中的电子在整个分子范围内运动，分子轨道是原子轨道组合而成；
2. 分子轨道数目与组成的原子轨道数目相同；
3. 分子总能量等于电子所具有的能量之和；
4. 分子能量最低：对称性匹配、能量大致相近、最大程度重叠；
5. 遵守三原则(洪特规则、鲍利不相容原理、能量最低理论)
6. 分子轨道有Σ和π两种。
7. 能量最低是指分子排布出来的最低能量(分子轨道处在震动状态，取较稳定状态)。

第二课：共价键

2017年9月8日 13:25

共价键的性质：

1. **键长：**形成共价键的两个原子之间的核间距；
   a. 同一类型的共价键在不同化合物中键长也有差别；
   b. 一般来说，成键共价键越短，键能越大，键越强；
2. **键角：**同一原子上相邻两个共价键在空间中的夹角；
   a. 键角反应分子中原子在空间排列的形象，决定了分子的立体形状；
3. **键能：**共价键形成或断裂时所放出或吸收的能量；
   a. 双原子分子：键的解离能等于键能；
   b. 多原子分子：键能一般指同一类共价键的解离能的平均值；
   c. 共价键的键能和键长反映了键的强度，即分子的热稳定性；
4. **键的极性，分子的极化和键的极化：**
   a. 键的极性：由成键的两个原子之间电负性差异引起(其中从元素周期表右端到左端、上端到下端，电负性逐渐变小，稀有气体He, Ne, Ar没有电负性数据)；
   b. 电负性界定：电负性<2. 0为金属，电负性>2. 0为非金属，其中Ge为半金属；
   c. 电负性与电离能与电子亲和能的和成正比：$x_p = k(I + Y)$;
   d. 原子半径减小→电离能增加→电负性增加；
   e. 偶极矩(μ)：是用来衡量键的极性的物理量，又称键矩；
   f. 偶极矩等于极性共价键上正电中心的电荷量(q)与正负电中心距离(d)的乘积：μ=qd，单位：库仑·米；
   g. 多原子分子的偶极矩是各键的偶极矩的向量和；
   h. 极性分子：正负电中心不重合的分子，对于双原子分子来说共价键的极性就是分子的极性，对于多原子分子来说分子的极性等于各共价键极性的矢量和；
   i. 键的极化：成键电子云的分布状态受外来电场影响而发生改变，结果导致极性键的极性增强，非极性键产生极性；
   j. 极化度：表示成键电子被原子核束缚的相对程度(极化度越大的共价键，越容易受外界电场影响而发生极化)；
      (1).成键原子体积越大，电负性越小，键的极化度越大；
      (2).成键种类：π键比σ键极化度大；
      (3).外电场强度越强，键的极化度越大；
   k. 偶极矩和键的极化反应分子的化学反应活性，影响分子的物理性质；
   l. 键的极化是暂时的，在外电场消失时消失；
5. **共价键的断裂和有机反应类型：**
   a. 共价键的断裂方式：
      i. 均裂：共价键断裂时，成键的一对电子平均分给两个原子或原子团，均裂生成的带单电子的原子或原子团称为自由基或游离基(自由基是电中性的)；
      ii. 异裂：共价键断裂时，成键的一对电子保留在一个原子上，形成正负离子；
   b. 有机反应的类型：
      i. 自由基型反应：共价键均裂生成自由基引发的反应，也称均裂反应；
         1) 光照、辐射、高温加热(一般有自由基引发剂)；
         2) 非极性键易进行此反应；
      ii. 离子型反应：共价键异裂生成离子引发的反应，也称异裂反应；
         1) 亲核(进攻缺电子中心的试剂)或亲电(进攻电荷密度比较高的中心的试剂)试剂，酸碱，极性试剂；
         2) 极性键易进行此反应；
      iii. 协同反应：旧键的断裂和新键的生成同时发生的反应。反应过程中没有任何活性中间体。协同反应又称为一步反应，反应过程中一步发生成键和断键，只有键变化的过渡态，没有自由基或离子等活性中间体；
6. 分子间的作用力：
   a. 范德华力：分子间存在的相互作用力称为分子间力或范德华力；
      i. 取向力：分子的固有偶极间的作用力，由偶极定向排列产生；
      ii. 诱导力：分子的固有偶极与诱导偶极间的作用；
      iii. 色散力：分子的瞬时偶极间的相互作用；
      iv. 极性分子间：三种力均有；
      v. 极性分子与非极性分子之间：色散力和诱导力；
      vi. 非极性分子间：只有色散力；
      vii. 色散力>>取向力>>诱导力；
      viii. 范德华力很小，只有分子靠的很近时才发生作用；
   b. 氢键：与电负性大的原子A(F,O,N等)共价结合的氢与另外一个电负性大的原子B(可以与A相同)接近时，在A与B之间以氢为媒介形成的键(A−H⋯B)；

i. 氢键有方向性和饱和性，其强度介于范德华力和共价键力之间；
ii. 与氢相连的原子电负性越大，形成的氢键越强；
iii. 氢键饱和性：氢原子特别小，而A和B原子比较大，A–H中的氢原子只能和一个B原子结合形成氢键。同时由于负离子之间的相互排斥，另一个电负性大的原子就难于接进氢原子；
iv. 氢键的方向性：电偶极矩A–H与原子B的相互作用当A–H–B在同一条直线上时最强，同时原子B一般含有未共用电子对，在可能范围内，氢键的方向与未共用电子对的对称轴一致；

7. 分子结构的表示方法：
   a. 价键式：每一个元素符号代表该元素的一个原子，原子之间的每一价键都用一短线表示；
   b. 结构简式：在价键式基础上，将单键省去(环状化合物环上的单键不能省去)，有相同原子时，要把它们合在一起，其数目用数字表示，并把数字写在该原子的元素符号的右下角；
   c. 立体结构式：
      i. 凯库勒模型：球棍模型，能反应成键方式，但不能反应各原子的大小之比和实际分布情况；
      ii. 斯陶特模型：比例模型，能反映出来空间上各原子之间的实际分布情况，但不能清晰反映出成键方式；
   d. 其他形式：
      i. 锯架式：C-C键轴斜看45°；
      ii. 楔(伞)形式：垂直于C-C键轴方向看；
      iii. 纽曼投影式：沿C-C键轴方向看；
8. 有机化学中的酸碱理论：
   a. 质子酸碱理论：凡是能给出质子的叫做酸，凡是能与质子结合的叫做碱；
      i. 共轭碱：酸失去质子，剩余的基团就是它的共轭碱；
      ii. 共轭酸：碱得到质子，生成的物质就是它的共轭碱；
      iii. 酸的强度：通常用平衡常数k_a或其负对数pk_a来表示；
      $pk_a = -\lg k_a$
      iv. 碱的强度：同酸的强度，但把a换成b；
   b. 电子酸碱理论：
      i. 酸是能接受外来电子对的电子接受体，碱是能给出电子对的电子给予体；
      A+:B→A:B
      ii. 路易斯酸碱反映的实质：碱的未共用的电子对与酸的空轨道形成共价键；
      iii. 路易斯酸是亲点试剂，路易斯碱是亲核试剂；
9. 有机化合物的分类：
   a. 按碳链分类：
      i. 开链化合物：称为脂肪族化合物；
      ii. 碳环化合物，化合物由碳原子构成碳环：
         1) 脂环族化合物；
         2) 芳香族化合物(大部分含有共轭π键)；
      iii. 杂环化合物：环由碳原子和其他元素的原子共同组成(呋喃、噻吩等)；
   b. 按官能团分：
      i. 略，见书；

第三课：饱和烃

2017年9月12日 13:31

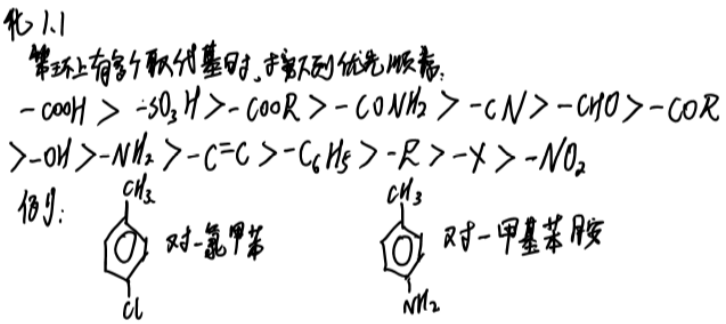
1. 饱和烃：只含有碳碳单键(饱和键)的烃；
2. 不饱和烃：碳碳之间含有双键和三键(不饱和键)的烃；
3. 同系列：具有同一个通式，结构和化学性质相似，物理性质随碳原子的数目增加有规律变化的有机化合物系列；
4. 烷烃的结构通式：C_nH_{2n+2}；
5. 构造异构：碳原子的连接方式不同产生的结构上的差异；
6. 不同类型的氢原子发生化学反应是不同的(伯仲叔)；
7. 广泛采用的命名法：
   a. 普通命名法(只能命名简单化合物)：
      i. 正某烷；
      ii. 异某烷；
      iii. 新某烷；
   b. 系统命名法(IUPAC命名法)：
      i. 直链烷烃的命名与普通命名法相同，仅不写上“正”字；
      ii. 支链烷烃的命名步骤：
         1) 选含碳原子数最多的碳链作为主链，支链作为取代基；
         2) 将主链的碳原子位次进行编号，使取代基的位次最小。位次与取代基名称之间用“-”连起来(如：2，7，8-三甲基癸烷)；
         3) 由不同的取代基，要把小的取代基写在前面(如：2-甲基-4-乙基己烷)；
         4) 含多取代基时，编号采用“最低系列”原则：
            a) 碳链以不同方向编号，得到两种或两种以上的不同编号序列，则顺次比较个系列的不同位次，最先遇到最小位次最小者为“最低系列”；
         5) 把相同的取代基合并起来，取代基数目用二、三等表示；
         6) 顺序规则:原子序数大的排在前面，同位素按照质量大小排列；
         7) 对不同取代基：比较第一个原子的原子序数，大的排在前面；第一个原子相同时用外推法比较与之相连的其他原子；
         8) 取代基为不饱和烃的时候要把双键和三键看作以单键与多个原子相连；
         9) 具有相同长度的链可作为主链时，选择具有支链数目最多的作为主链；
         10) 如果支链上还有取代基，从主链相连的碳原子开始，把支链的碳原子依次编号。取代的支链名称可以放在括号中，或用带撇的数字来表明支链中的碳原子；
            a) 用括号表示：2-甲基-5，5-二(1，1-二甲基丙基)癸烷；
            b) 用带撇数字表示：2-甲基-5，5-二-1',1'-二甲基丙基癸烷；
8. 烷基：烷烃分子上消除一个氢原子，剩下的原子团称为烷基，通式：C_nH_{2n+1}；
9. 亚烷基：C_nH_{2n}
10. 次烷基：C_nH_{2n-1}；
11. 结构式：说明分子中原子之间的连接顺序；
12. 键线式：用键线结构表示为折线；
13. 构象：一定构造的分子通过单键的旋转而形成的各种原子或原子团在空间的排布。由于单键的旋转，连接在碳原子上的原子或原子团在空间的排布位置随之发生变化；
14. 构象异构体：构造式相同的化合物构象不同时，称为互为构象异构体；
15. 极限式构象：交叉式构象和重叠式构象；
16. 交叉式构象：氢原子距离最远，斥力最小，内能最低，稳定性最大；
17. 重叠式构象：与交叉式构象相反；
18. 交叉式是优势构象；
19. 能量(丁烷构象)：完全重叠>部分重叠>邻位交叉>对位交叉；
20. 烷烃的物理性质随源自数目增大而有规律的变化；
21. 同系物之间有相似的化学性质；
22.

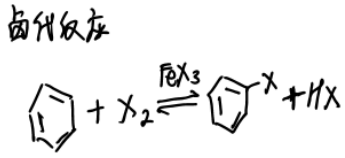
状态：C1-C4气体	C5-C17液体	≥18固体

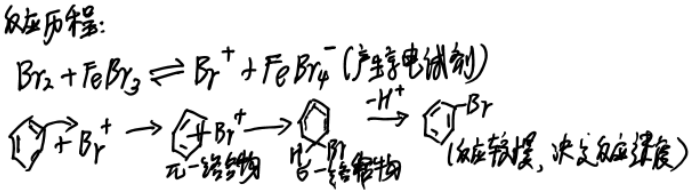
23. 沸点：范德华力越大，熔沸点越大；
24. 变化规律：
    a. 正构的烷烃随C的数目增加，bp升高；
    b. 异构体中支链越多，bp越低；
25. 熔点：正构的烷烃岁C原子数目增加mp增高；
26. 固体分子间的范德华力大小不仅取决于分子中的极性大小和数目，也取决于他们在晶体中的排列情况；

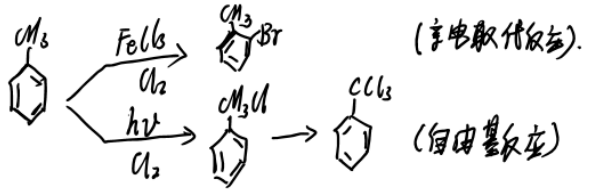
第四课：芳香烃

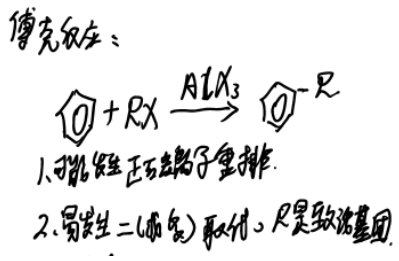
2017年9月29日　　5:35

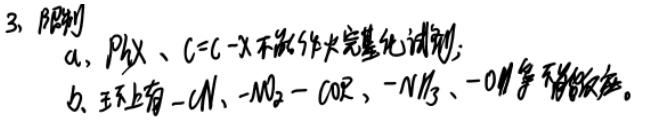
1. 烷基取代基具有推电子效应；
2. 芳香烃分类：
   a. 单环芳烃；
   b. 稠环芳烃；
   c. 非苯芳烃；
3. 芳香性：难氧化、难加成、容易亲电取代和高度不饱和的性质；
4. 芳香族化合物：难氧化、难加成、容易亲电取代和高度不饱和的化合物；
5. 

6. 苯环易发生亲电取代反应，可以发生加成和氧化反应；
7. 苯环的亲电取代反应：
   a. 卤代反应：
      i. 

      ii. 

      iii. 主要是Cl和Br参与此反应；
      iv. F代反应过于激烈，需要间接制备；
      v. I代产生的HI由强还原性，必须加氧化剂；
      vi. 甲苯在不同反应条件下生成不同的产物
      vii. 

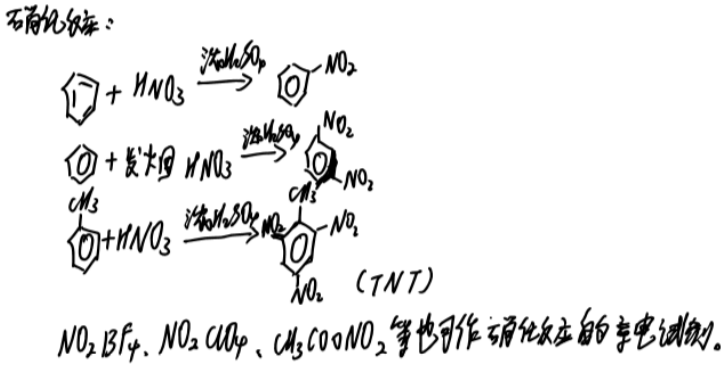
   b. 傅克烷基化反应特点：
      i. 

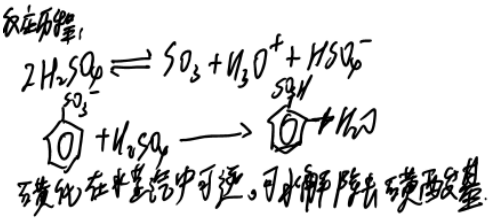


ii. 正碳离子是亲电试剂，要重拍，不能得到直链碳的烷基化产物；
iii. 芳基卤代烃和双键卤代烃不能做此试剂；
iv. 环上由强吸电子基团时难以发生反应；
v. 容易生成多烷基化和多芳基化产物；
vi. 苯环上由−NH3和−OH等基团时，它们与AlCl3络合，影响反应进行；

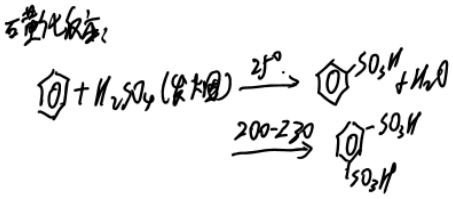
c. 傅克酰基化的反应特点：
i. 优点：酰基化不发生异构化(重排)，也不发生多元取代；
ii. 其他与烷基化相似；
iii. 可用于制备芳香酮、直链取代烷基苯；

d. 硝化反应：

i.


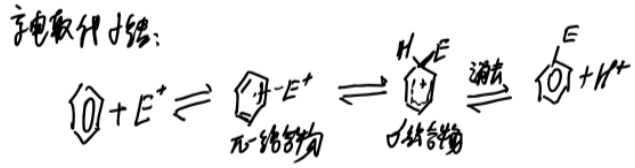
ii.


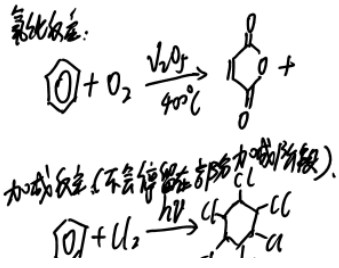
e. 磺化反应：

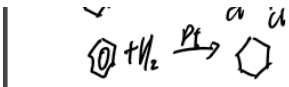
i.


ii.

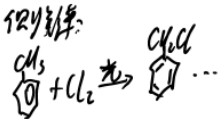
f. 亲电取代反应小结：

i.


ii.




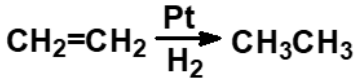
iii.



第五课：不饱和烃

Tuesday, September 25, 2018 3:33 PM

1. 加成反应：烯烃双键π键断裂，在原来π键的两个碳原子上各连接一个原子或基团的反应；
   a. 催化加氢：



      i. A. 有催化剂存在，降低了氢气分子的离解能；

         B. 催化剂对烯烃的吸附能力大于烷烃。

补修一：烷烃

Wednesday, June 10, 2020 2:00 PM

一、烷烃：

1、氧化反应：

$C_nH_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}O_2 \longrightarrow nCO_2 + (n+1)H_2O +$ 热能

2、热裂反应：

$CH_3CH_2CH_2CH_3 \xrightarrow{高温}$ { $CH_3CH_3 + CH_2=CH_2$; $CH_3CH_2CH=CH_2 + H_2$

3、卤代反应：

$RH + X_2 \xrightarrow{光} R\text{-}X + HX$

补修二：烯烃

Wednesday, June 10, 2020 2:01 PM

二、不饱和烃(炔烃)：

1. 电子效应：

a. 诱导效应：电负性不同使 σ 键电子沿碳链偏移；

b. 共轭效应：共轭体系中无电子离域引起π电子平均化(交替极性)；

c. 超共轭效应：由σ键电子离域而引起的电子稳定效应

2. 加成反应：

a. 催化加氢：

$CH_2=CH_2 \xrightarrow[H_2]{Pt} CH_3CH_3$

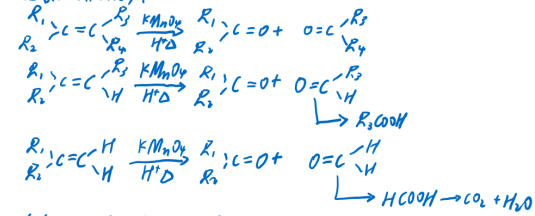
b. 亲电加成：

$CH_3CH=CH_2 \xrightarrow{HBr} CH_3\underset{Br}{C}HCH_3$ (马氏规则)

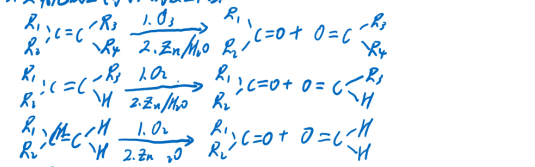
$\xrightarrow[R_2O_2]{HBr} CH_3CH_2CH_2Br$ (反马氏规则，只对HBr)

3. 氧化反应：

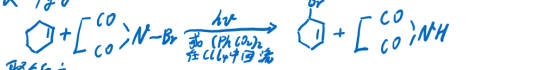
(1). 酸性 $KMnO_4$：



(2). 臭氧化反应(可根据反应物)：



4. α-卤代



5. 聚合反应：



补修三：炔烃

Wednesday, June 10, 2020 2:03 PM

三、炔烃：

1、加成反应：

a、催化加氢：

$CH_3C\equiv CCH_3 + 2H_2 \xrightarrow{Pd/Ni/Pt} CH_3CH_2CH_2CH_3$

(1)部分催化：

$CH_3C\equiv CCH_3 + H_2 \xrightarrow[\text{或 } Pd-CaSO_3/喹啉}]{Pd-BaSO_4}$ 顺-2-丁烯

$CH_3C\equiv CCH_3 \xrightarrow{Na/Li,\ NH_3(l)}$ 反-2-丁烯

b、亲电加成：

$CH\equiv CH + Cl_2 \xrightarrow[80℃]{FeCl_3} CHCl=CHCl \xrightarrow{FeCl_3,\ Cl_2} Cl_2CHCHCl_2$

$CH_2=CHCH_2C\equiv CH \xrightarrow{1mol\ Br_2} CH_2Br-CHBrCH_2C\equiv CH$

(1)不对称炔烃加HX(马氏规则)：

$CH_3C\equiv CH \xrightarrow[HgCl_2]{HCl} CH_3C(Cl)=CH_2 \xrightarrow{HCl} CH_3CCl_2CH_3$

2、水化反应：

$HC\equiv CH + H_2O \xrightarrow[100℃]{H_2SO_4,\ HgSO_4} [CH_2=CH-OH]$ 烯醇

$CH_3C\equiv CH \xrightarrow[HgSO_4]{H_2O/H^+} [CH_3C(OH)=CH_2] \longrightarrow CH_3COCH_3$ (丙酮)

(烯醇式)

乙烯基

(1)互变异构：

$-C\equiv C- \rightleftharpoons -C(H)=C(=O)-$

烯醇式 酮式

酮式/酮基式

3、氧化反应：

$RC\equiv CH \xrightarrow[H^+]{KMnO_4} RCOOH + CO_2$

4、末端炔烃氢的酸性：

$CH\equiv CH \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} CH\equiv CNa \xrightarrow[NH_3(l)]{NaNH_2} NaC\equiv CNa$

$RC\equiv CH \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} RC\equiv CAg\downarrow$

$RC\equiv CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2^+} RC\equiv CCu\downarrow$

5、乙炔自身的其他反应：

$CH\equiv CH \xrightarrow{HCN} CH_2=CH(CN) \longrightarrow [CH(CN)-CH_2]_n$

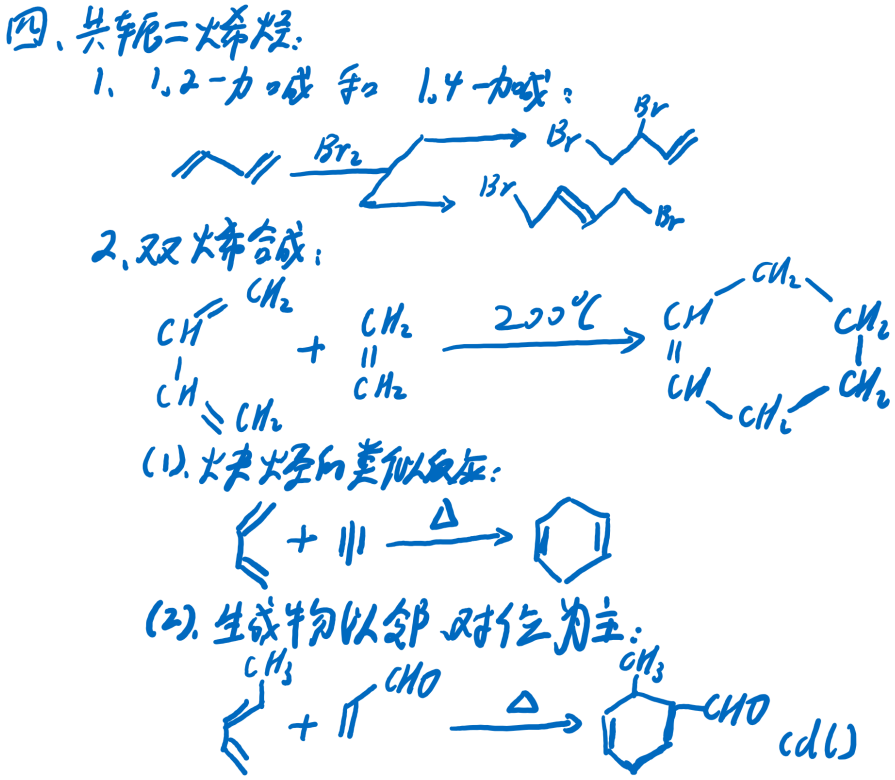
$CH\equiv CH + CH\equiv CH \xrightarrow[NH_4Cl]{CuCl} CH\equiv C-CH=CH_2$ (乙烯基乙炔)

$\xrightarrow[Pd/BaSO_4]{H_2} CH_2=CH-CH=CH_2$

1,3-丁二烯

补修四：共轭二烯烃

Wednesday, June 10, 2020 2:03 PM



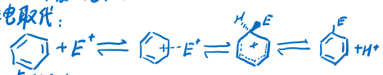
补修五：芳香烃

Wednesday, June 10, 2020 2:04 PM

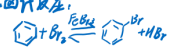
五、芳香烃：

1. 芳香性：又能氧化、又能加成、易亲电取代。高度不饱和。

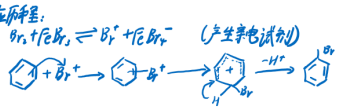
2. 亲电取代：



a. 卤代反应：



反应原理：



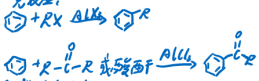
b. 硝化反应：



c. 磺化反应：

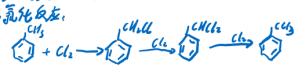


d. 傅-克反应：

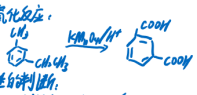


3. 芳烃侧链上的反应：

a. 氯化反应：



b. 氧化反应：



4. 芳香性的判断：

a. 环状连续共轭体系；

b. 整个分子共平面；

c. π电子数符合 4n+2；

5. 旋光异构（对映异构）：



a. R/S 标记法：

(1) 最小基团放在最远处，其余基团从大到小排列；

(2) 如果是顺时针排列，则为 R 型；

如果是逆时针，则是 S 型。

补修六：卤代烃

Wednesday, June 10, 2020 2:06 PM

六、卤代烃：

1、亲核取代：

$RX + NaOH \xrightarrow[\triangle]{H_2O} ROH + NaX$

$RX + R'ONa \longrightarrow ROR' + NaX$

$RX + NH_3 \longrightarrow RNH_2 + HX$

$RX + NaCN \xrightarrow[\triangle]{ROH} RCN + NaX$

$RX + R'C\equiv CNa \longrightarrow R'C\equiv CR + NaX$

$RX + AgNO_3 \longrightarrow RONO_2 + AgX\downarrow$

2、消除反应（扎依采夫规则）：

$H_3C-CH_2-\underset{Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \longrightarrow \underset{81\%}{H_3CHC=CHCH_3} + \underset{19\%}{H_3CH_2CHC=CH_2}$

$H_3C-CH_2-\underset{CH_3}{\overset{Br}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_3 \longrightarrow \underset{71\%}{H_3CHC=C\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}} + \underset{29\%}{H_3CH_2CC=CH_2}$ （CH_3）

3、与金属反应：

$RX + Mg \longrightarrow RMgX$

$RMgX + HA \longrightarrow RH + AMgX$

$RMgX + CO_2 \longrightarrow RCOOMgX \xrightarrow{H_3O^+} RCOOH$

$RMgX + O_2 \longrightarrow ROMgX \xrightarrow{H_2O} ROH$

$RMgX +$

- $HCHO \longrightarrow RCH_2OH$
- $R'CHO \longrightarrow R-\underset{H}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-R'$
- $R'-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'' \longrightarrow R-\underset{R'}{\overset{OH}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-R''$
-  $\longrightarrow RCH_2CH_2OH$
- $R'-C\equiv N \longrightarrow R'-\underset{R}{\overset{|}{C}}=NMgX \xrightarrow{H_3O^+} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R'$

补修七：卤代烯烃与卤代芳烃

Wednesday, June 10, 2020 2:07 PM

七、卤代烯烃和卤代芳烃：

1. 乙烯型卤代烃中卤原子的不活泼性是相对的：

$$CH_2=CH-Br + Mg \xrightarrow[\triangle]{\text{四氢呋喃}} CH_2=CH-MgBr$$

$$CH_3CH_2CH=CHBr \xrightarrow[\text{液 } NH_3]{NaNH_2} CH_3CH_2C\equiv CH$$

2. 芳卤化合物：

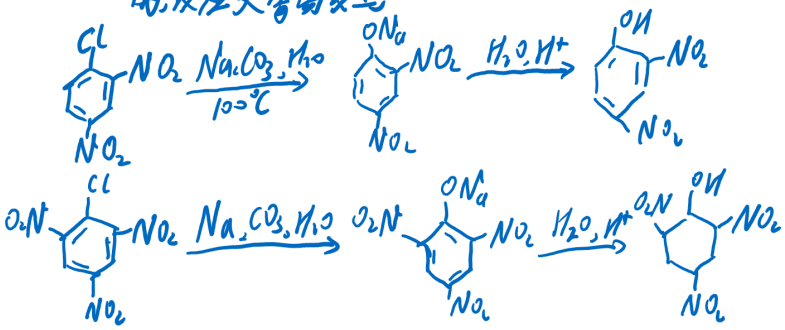
a. 芳环上的亲电取代：

邻对位定位，但使苯环钝化；

b. 芳环上的亲核取代：

水解：与苯环直接相连的卤原子一般难以水解，

氮原子的邻位和（或）对位连有强吸电子基时，反应更容易发生：

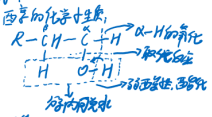


补修八：醇

Wednesday, June 10, 2020 2:09 PM

八、醇：

1、醇羟基的化学性质：



2、酸性：

$CH_3CH_2OH + Na(或K) \longrightarrow CH_3CH_2ONa + \frac{1}{2}H_2$

3、碱性：

$ROH \underset{}{\overset{H_2SO_4/HCl}{\rightleftharpoons}} ROH$?

4、与卤化氢的取代反应：

$R-OH+HX \longrightarrow R-X+H_2O$

5、与卤化磷或亚硫酰氯反应：

$ROH + PCl_5 \rightarrow RCl + POCl_3 + HCl\uparrow$

$ROH + SOCl_2 \rightarrow RCl + SO_2\uparrow + HCl\uparrow$

6、分子内脱水（生成烯烃）：

$CH_3CH_2OH \xrightarrow[170^\circ C]{浓H_2SO_4} CH_2=CH_2$（消去反应）

$CH_3CH_2CH(OH)CH_3 \xrightarrow[100^\circ C]{60\%H_2SO_4} CH_3CH=CHCH_3 + CH_3CH_2CH=CH_2$

$(CH_3)_3COH \xrightarrow[85\sim90^\circ C]{20\%H_2SO_4} CH_2=C(CH_3)_2$

7、分子间脱水（生成醚键）：

$2ROH \xrightarrow{H^+} ROR + H_2O$

$CH_3CH_2OH \xrightarrow[140^\circ C]{H_2SO_4} C_2H_5OC_2H_5 + H_2O$（取代反应）

8、醇的氧化反应：

a、与有机羧酸反应：

$R-OH + CH_3COOH \underset{}{\overset{H^+}{\rightleftharpoons}} CH_3COOR + H_2O$

b、与无机含氧酸反应：

$C_{12}H_{25}OH + H_2SO_4 \xrightarrow{45\sim55^\circ C} C_{12}H_{25}OSO_3H + H_2O$

$C_{12}H_{25}OSO_3H + NaOH \longrightarrow C_{12}H_{25}OSO_3Na + H_2O$

c、氧化反应：

(1)氧化剂氧化：

伯醇：

$RCH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7+H_2SO_4} RCHO \xrightarrow{[O]} RCOOH$

仲醇：

$R_2CH-OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} R_2C=O$

选择性氧化：

$CH_3CH=\underset{CH_3}{C}CH_2OH \xrightarrow[CH_2Cl_2]{C_5H_5NHCrO_3Cl} CH_3CH=\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}CHO$

(2)脱氢：

$RCH_2OH \underset{}{\overset{Cu\ 320^\circ C}{\rightleftharpoons}} RCHO + H_2\uparrow$

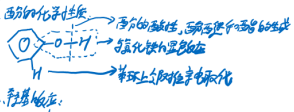
$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>CHOH \underset{}{\overset{Cu\ 300^\circ C}{\rightleftharpoons}} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>C=O + H_2\uparrow$

补修九：酚

Wednesday, June 10, 2020 2:10 PM

九、酚(Ar-OH)

1、酚的物理性质



2、酚羟基反应：

a、酸性：

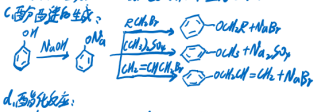


b、与$FeCl_3$的显色反应：

$6ArOH + FeCl_3 \longrightarrow [Fe(OAr)_6]^{3-} + 6H^+ + 3Cl^-$

不同的酚显示不同颜色，可用来鉴别酚类；

c、酚与卤代烃生成醚：

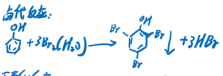


d、酚的酰化反应：

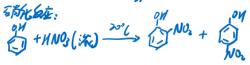


3、苯环上的取代：

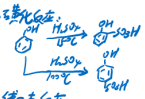
a、卤代反应：



b、硝化反应：

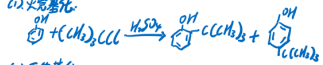


c、磺化反应：

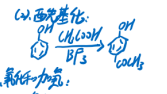


d、傅-克反应：

(1)烷基化：

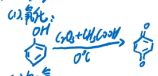


(2)酰基化：

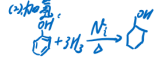


e、氧化与加氢：

(1)氧化：

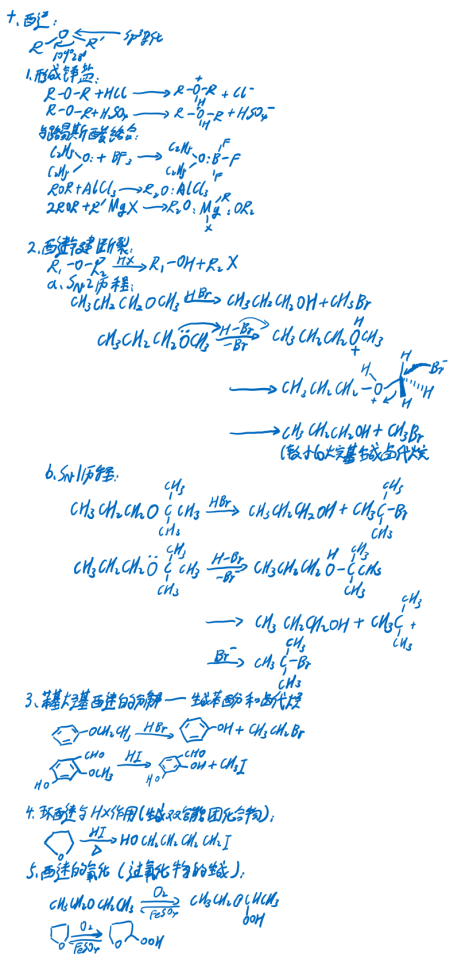


(2)加氢：



补修十：醚

Wednesday, June 10, 2020 2:10 PM



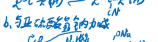
补修十一：醛、酮

Wednesday, June 10, 2020 2:11 PM

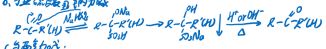
十一、醛酮(酮同):

1. 羰基的亲核加成: 应用范围 {醛基(-CHO); 两个烃基或氢原子相同的酮羰基(-CO-); 位于环上羰基的环酮}

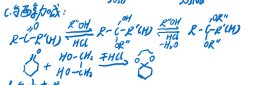
a. 与氰氢酸的加成:



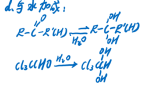
b. 与亚硫酸氢钠的加成:



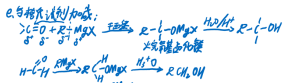
c. 与醇的加成:



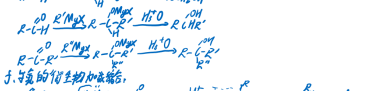
d. 与水加成:

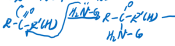


e. 与格氏试剂加成:

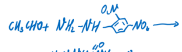


f. 与氨的衍生物加成缩合:







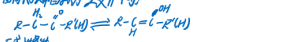


2. α-H原子的反应

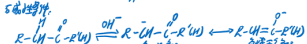
酮羰的烯醇式转为更支异构:



互变异构:



酸性异构:



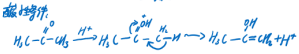
a. 卤化反应:



酮羰邻位: 一元取代

醛酮邻位: 二元取代

卤仿反应:



b. 羟醛缩合反应:

有α-H的酮醛在稀碱中进行缩合:

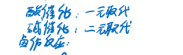


酮同两侧羰基均反应此反应困难:

3. 氧化与还原:

a. 氧化反应:

醛基氧化为羧基:



醛基被弱氧化剂的氧化:

氧化性: Tollens试剂 > Fehling试剂

Tollens试剂: 可氧化一切醛基成羧基, 银氨溶液.

Fehling试剂: 只氧化脂肪醛基, 铜氨溶液.

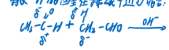




b. 还原反应:

(1) 还原为醇:

a. 催化加氢:



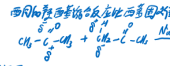
β. 金属氢化物还原:

还原剂: $NaBH_4$, $LiAlH_4$ 或 $Al[OCH(CH_3)_2]_3$



(2) 羰基还原为亚甲基:

α. Clemmensen还原 (还原性介质):

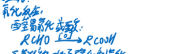


β. Wolff-Kishner-黄鸣龙还原(碱性介质):



γ. Cannizzaro反应 (歧化反应):

浓碱中, 无α-H的醛能自身发生氧化还原反应:



苯甲醛

苯甲酸钠

苯甲醇

若反应物为一定甲醛, 则一定是甲醛被氧化:



补修十二：羧酸

Wednesday, June 10, 2020 2:15 PM

