

Campus

Campus 横线 | 7mm x 21行 | 35枚



A

横线

7mm x 21行

35枚

KOKUYO

小红书

小红书 610176338830

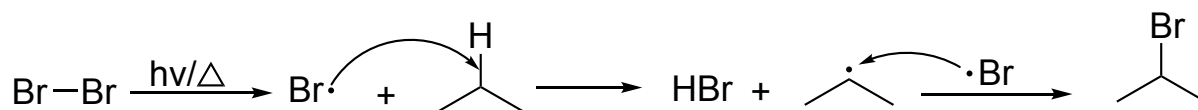
烷烃

与卤素发生自由基取代反应

自由基的稳定性：3 级 C > 2 级 C > 1 级 C $\Rightarrow$ 优先加成到三级碳（叔碳）

卤素发生均裂产生卤原子自由基。卤原子自由基是亲电试剂，可以从烷烃上攫取 H 原子，发生 H 原子转移，产生烷基自由基。

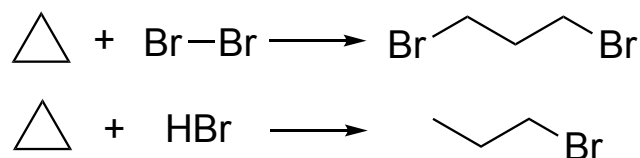
烷基自由基与卤素自由基结合产生取代产物。



环烷烃

与卤素或卤化氢加成反应

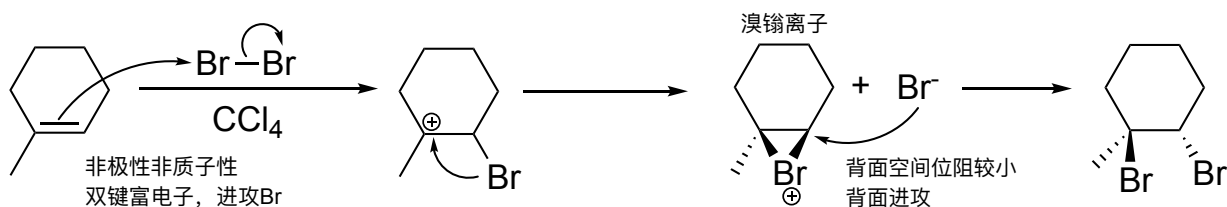
小环似烯，用 Br_2 可检验 $\triangle$ 小环有环张力，开环亲电加成，溴红棕色褪去



烯烃

1 与卤素亲电加成

反式加成

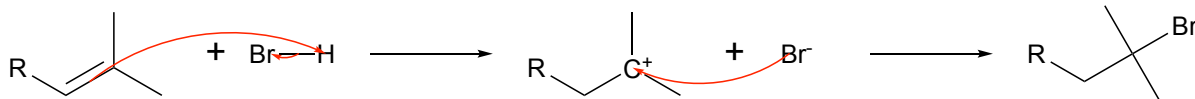


双键富电子，进攻 Br_2 ，先生成 β -溴碳正离子；邻基参与形成溴鎓离子， Br^- 从空间位阻较小的背面进攻，得到反式二溴代物。

2 与卤代物亲电加成

符合马氏规则（本质由 C 正离子稳定性决定）

马氏加成：先形成较稳定的三级碳正离子，再由 Br^- 进攻



优先生成三级碳；正电荷在级别较高的碳上。

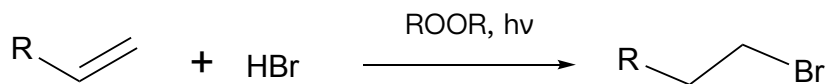
反马氏规则：

1. $\text{HX} + \text{ROOR}'$ （自由基加成）；
2. 双键连接强吸电子基团；
3. 空间位阻主导；
4. 硼氢化-氧化。

3 自由基加成

只有 HBr 有此反应，反马氏规则

过氧化物存在时 HBr 发生自由基反马氏加成；该效应不适用于 HCl 或 HI

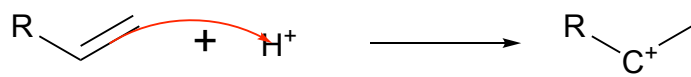


有过氧化物存在，发生自由基加成。

4 酸催化水合反应

制备仲醇、叔醇

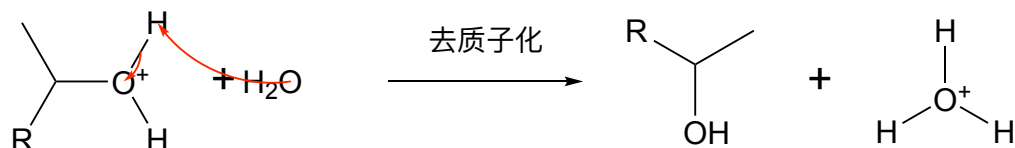
第一步： π 键质子化，生成较稳定碳正离子



第二步：水的氧孤对电子进攻碳正离子



第三步：水夺取氧鎓离子的质子，恢复酸催化剂



酸催化水合为可逆反应，符合马氏规则

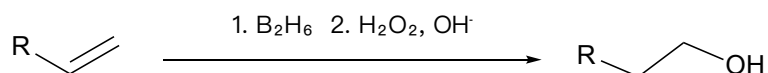
反应可逆。

5 硼氢化-氧化反应

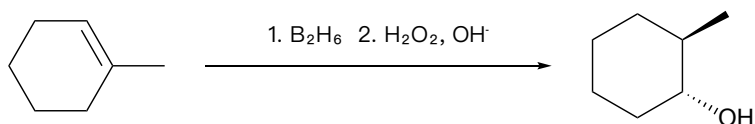
制备伯醇，顺式加成，反马氏规则

B 缺电子： sp^2 杂化，剩余 1 个空 p 轨道，结合富电子端； $-CHO$ 为醛基。

反马氏、顺式加成；B 加到位阻较小的碳，氧化后由 OH 保留该位置



H 与 OH 同面加入；B 从甲基相反一面进攻

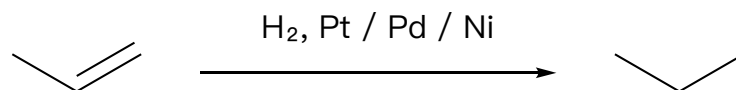


顺式加成：H 和 OH 在同一侧。B 从空间位阻小的一侧进攻，B 的位置替代为 OH^- ，与 H 在同侧。

6 烯烃催化加氢

生成烷烃

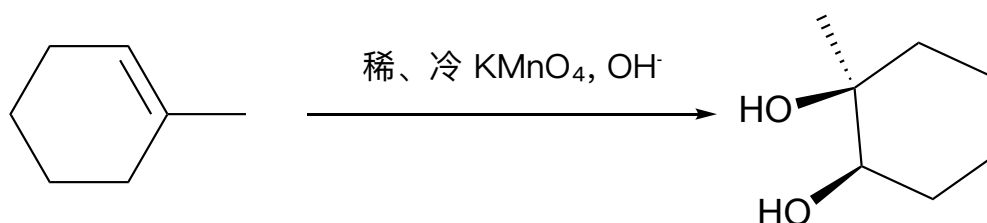
催化加氢，顺式加成



7 氧化反应

制备顺式邻二醇，双键不断

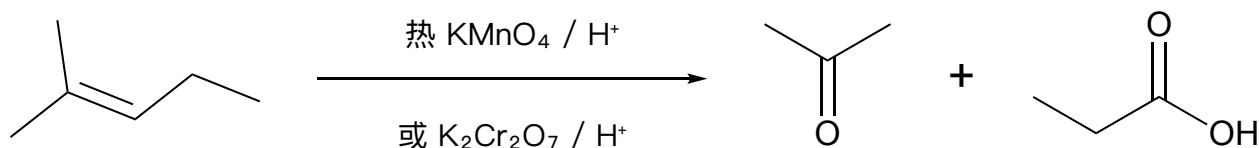
双键不断裂，生成顺式邻二醇



碱性条件下，氧化性弱，双键不断，顺式加成。

双键断裂 氧化性强

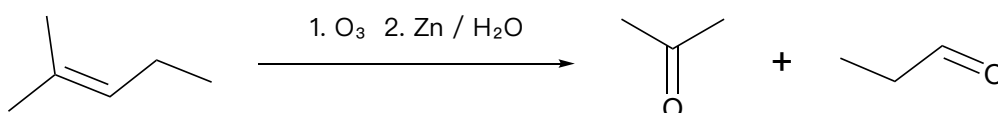
强氧化断裂双键；带 H 的烯碳氧化为羧酸，无 H 的烯碳形成酮



双键碳上的 H 变成 OH，生成羧酸；没有 H 的一端生成酮。

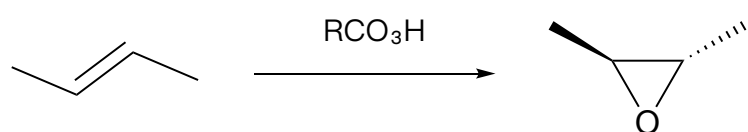
制备醛酮 (利用臭氧)

还原性臭氧分解生成酮和醛

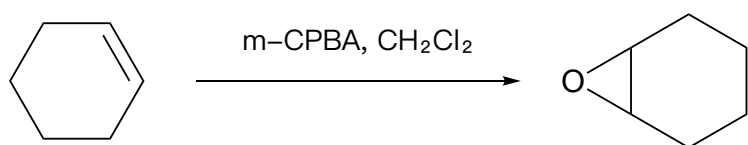


制备环氧化物，利用过氧酸 双键打开连氧

过氧酸协同环氧化，保持烯烃立体关系



环己烯环氧化

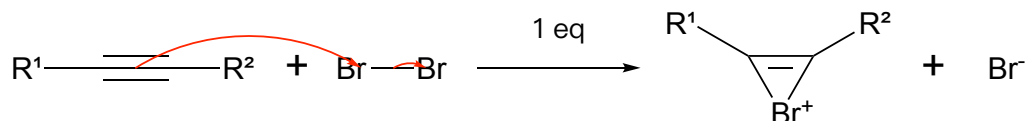


炔烃

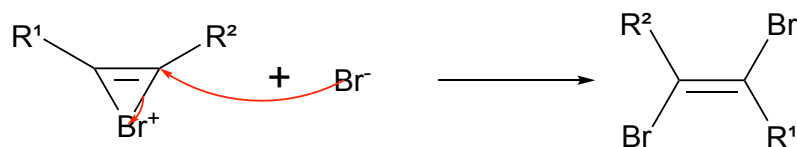
1 与卤素加成

反式加成，根据不同当量定产物

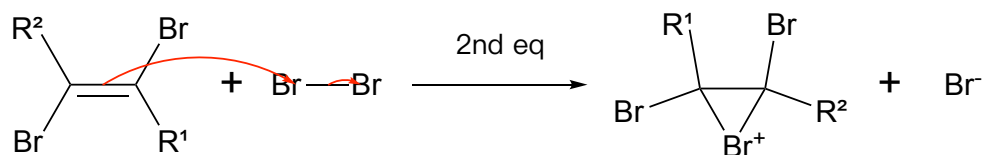
第一当量：炔键进攻 Br_2 ，生成三元环溴鎓离子



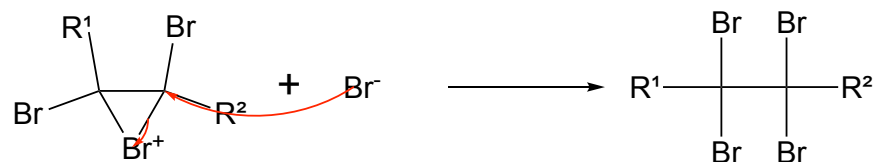
Br^- 背面进攻并打开溴鎓环，形成反式二溴烯



第二当量：剩余 $\text{C}=\text{C}$ 再形成溴鎓离子



Br^- 再次开环，得到四溴代物



两当量 Br_2 依次发生亲电加成

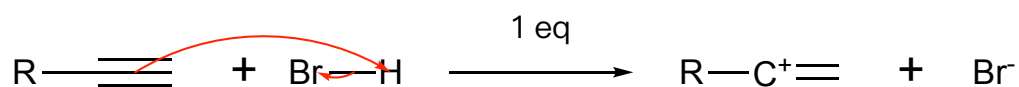
先生成乙烯基碳正离子；邻基参与形成溴鎓离子， Br^- 背面进攻。

第一步为反式二溴代物；继续加成得到四溴代物。

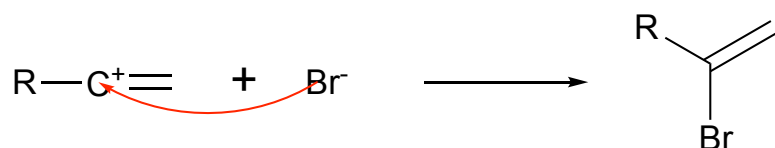
2 与卤代物加成

生成偕二卤代物

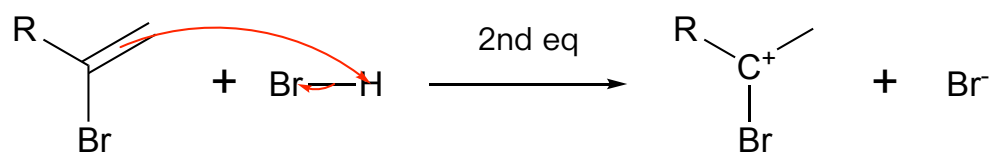
第一当量：炔键质子化，形成较稳定的乙烯基正离子



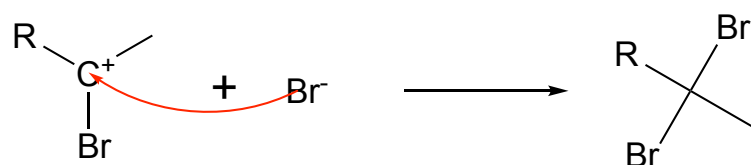
Br⁻ 进攻正电碳，得到乙烯基溴化物



第二当量继续按马氏规则质子化



Br⁻ 进攻后得到偕二溴代物



两次马氏加成，最终得到偕二卤代物

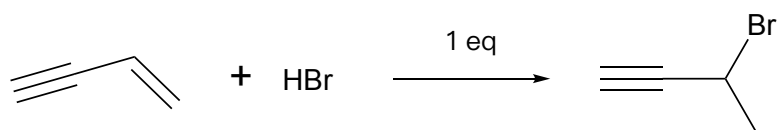
第一次加成先生成乙烯基碳正离子；第二次加成时，碳正离子与邻位 Br 发生共振，随后 Br⁻ 进攻。

产物为偕二卤代物。

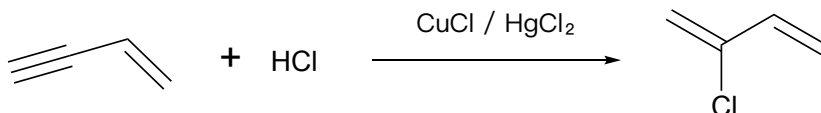
3 加成选择

同时存在双/三键时，加成选择

烯炔中烯键优先接受亲电加成；炔键的 sp 电子束缚较强



乙烯基乙炔选择性加成制 2-氯-1,3-丁二烯（氯丁二烯）

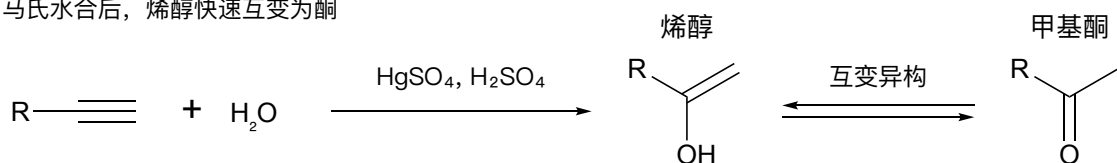


三键 sp 杂化，s 成分多，束缚电子能力强。

4 水合反应

存在酮-烯醇互变异构 马氏规则

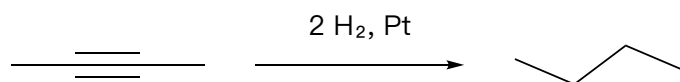
马氏水合后，烯醇快速互变为酮



5 氢化反应

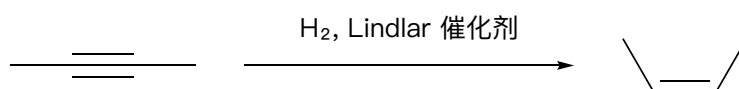
生成烷或烯，顺式加成

完全加氢生成烷烃



烷烃

同面加氢，生成顺式烯烃

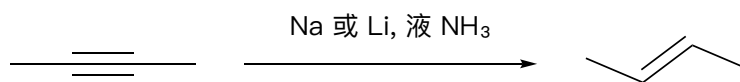


烯烃

H 从同侧靠近催化剂。

反式烯烃：

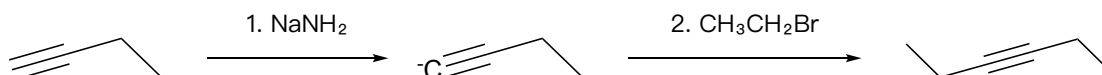
反式加氢，生成反式烯烃



6 端炔的烷基化反应

增长 C 链 (端炔 + 卤代物)

乙炔负离子与一级卤代烃发生 SN2，碳链增长

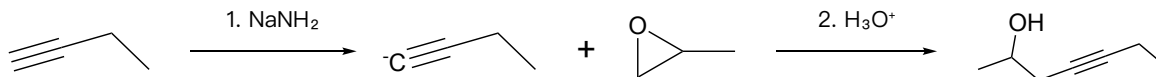


氨基钠；卤代物。

7 与取代环氧乙烷反应

制备炔基醇

乙炔负离子从环氧化物位阻较小端进攻，生成炔醇

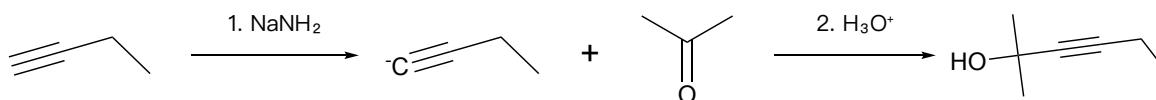


仲醇。

8 与酮/醛

制备炔基醇

乙炔负离子对酮亲核加成，生成三级炔醇



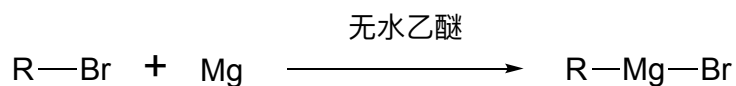
叔醇/仲醇。

卤代物

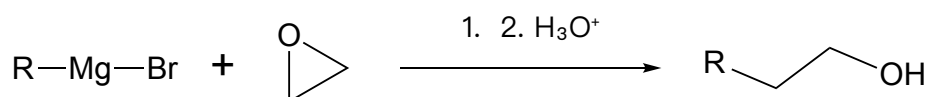
1 格氏试剂

尤其可制备醇。与环氧乙烷、醛、酮、酯及二氧化碳反应：

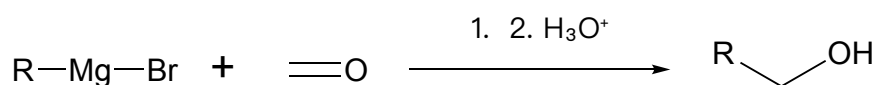
格氏试剂必须在无水、无质子条件下制备



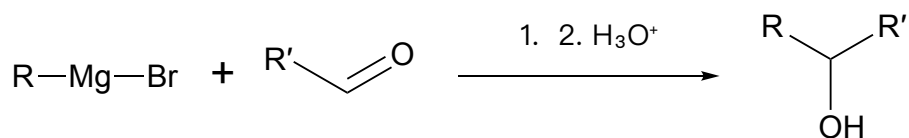
与环氧乙烷反应，碳链增长两个碳，得到一级醇



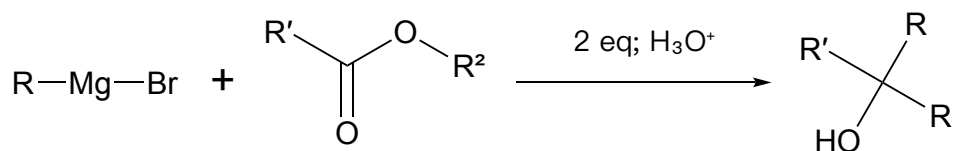
与甲醛反应生成一级醇



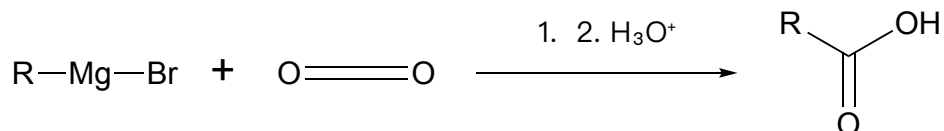
与醛反应生成二级醇



酯经历两次加成，经酮中间体生成三级醇

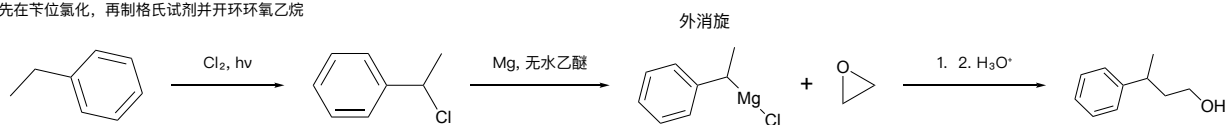


与 CO_2 反应后酸化，生成羧酸

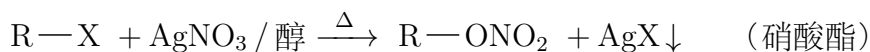
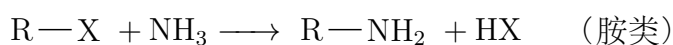
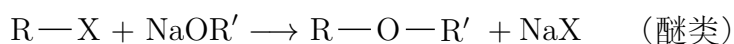
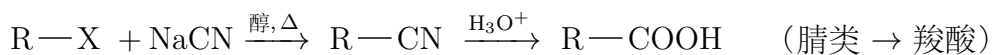
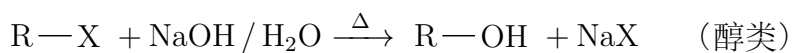


如：

先在苄位氯化，再制格氏试剂并开环环氧乙烷

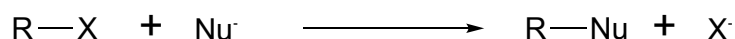


卤代烃的常见亲核取代反应



亲核取代通式：

亲核试剂取代离去基团；离去基团以 X 表示



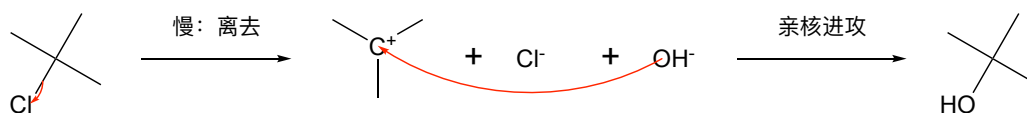
Nu^- 为亲核试剂， X^- 为离去基团。

2 SN1 / SN2 及 E1 / E2

SN1: 单分子，分两步。

有 C 正离子中间体（可能重排/共振），手性底物外消旋化（可能生成 R/S 型，旋光性相互抵消）。

SN1 分两步；形成平面碳正离子，重排或消除可竞争



影响因素：烷基结构（活泼性：叔 > 仲 > 伯 > 甲基）及酸性、极性质子溶剂。（活泼性顺序按原稿）

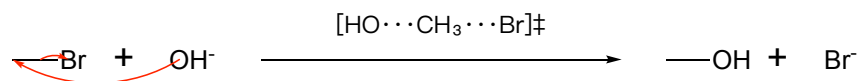
碳正离子可通过共振离域而稳定：



SN2: 双分子，一步完成。

无中间体，手性底物构型翻转，背面进攻。

SN2 一步完成，背面进攻并发生构型翻转



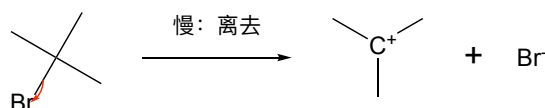
经过五配位过渡态，亲核试剂从离去基团的背面进攻；原稿以实楔/虚楔表示取代前后的构型翻转。

影响因素为空间位阻，活性为甲基 > 伯 > 仲 > 叔。

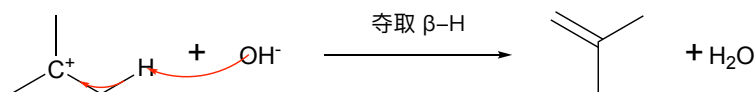
E1: 单分子，分两步。

与 SN1 一样有碳正离子中间体。

第一步：C-Br 键异裂形成碳正离子



第二步：碱夺取 β-H，C-H 键电子形成 π 键



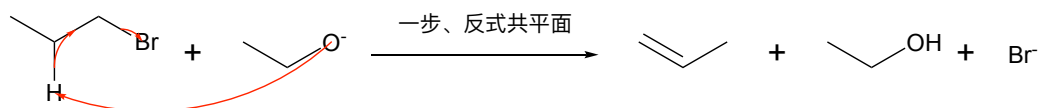
E1 经碳正离子中间体，通常与 SN1 竞争

影响因素：与 SN1 相同。

E2: 双分子，一步完成。

反式共平面消除；过渡态中 C-H、C-Br 部分断裂，C=C 部分形成，三者同时进行。

E2 中碱夺取 β-H、C=C 形成和离去基团脱离同步发生



α-C: 与官能团相连的 C; β-C: 邻位 C。

B⁻ 进攻 β-H，故 β-H 越多，反应越容易进行。

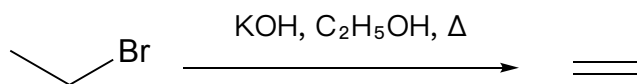
E1 和 E2 遵循扎伊采夫 (Zaitsev) 规则，反式消除。

高温考虑 E1/E2，低温常温考虑 SN1/SN2，再按如下顺序考虑：

1. 甲基卤代物 CH_3X ，一级卤代物 RCH_2X ，一般考虑 $\text{S}_\text{N}2$
2. 二级卤代物 R_2CHX ，与弱碱 (I^- , RCO_2^-) 发生 $\text{S}_\text{N}2$ ，与强碱 (RO^-) 发生 $\text{E}2$
3. 三级卤代物 R_3X ，低温 $\text{S}_\text{N}1$ ，高温 $\text{E}1$ ，与强碱 RO^- 发生 $\text{E}2$

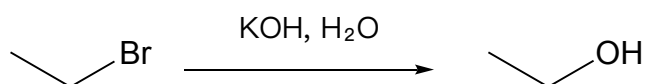
特例：低极性溶剂对 $\text{E}2$ 有利。

醇溶强碱促进 $\text{E}2$ 消除



醇消除

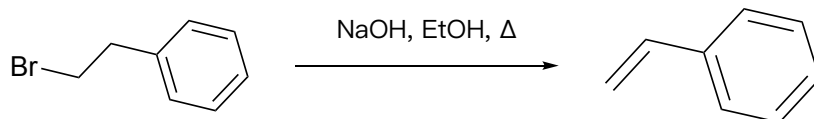
水溶 OH^- 促进亲核取代



水解取代

消除反应产物的构型与稳定性：

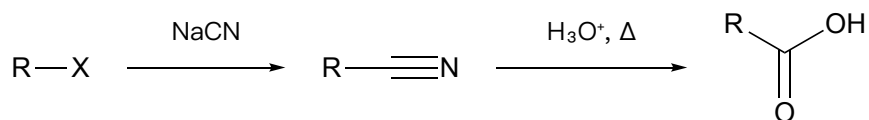
消除 HBr 生成共轭苯乙烯



$\pi-\pi$ 共轭

3 腈的水解：扩碳成酸

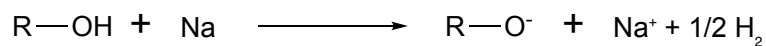
CN^- 进行 $\text{S}_\text{N}2$ ，水解后碳链增加一个碳



醇

1 与活泼金属

生成醇钠并放出氢气

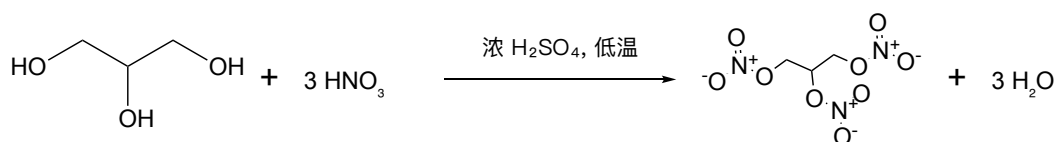


烷氧基钠，强碱性，石蕊鉴别

2 与无机酸、卤化氢反应

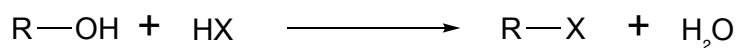
制硝酸甘油:

甘油硝化生成硝酸甘油酯



制卤代烷:

醇与卤化氢生成卤代烃；三级醇多走 SN1，一级醇多走 SN2

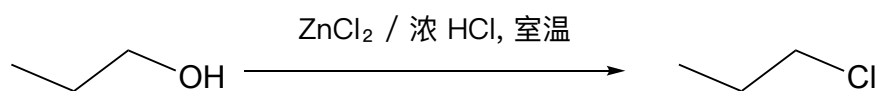


(叔醇按 SN1，伯醇按 SN2(翻转))

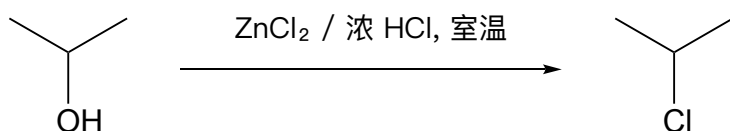
Lucas 试剂 (ZnCl₂ 与浓盐酸组合):

ZnCl₂ 与浓盐酸组成 Lucas 试剂，可生成烷基氯代物。

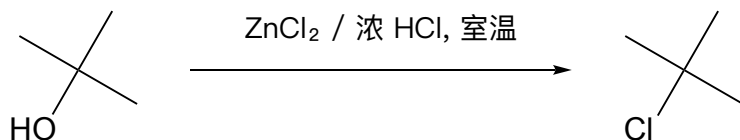
一级醇：室温通常不出现浑浊



二级醇：数分钟出现浑浊



三级醇：立即出现浑浊



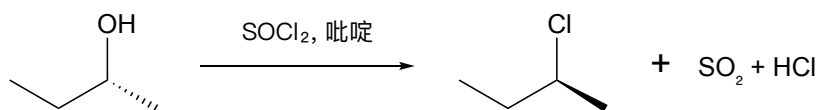
用 AgNO_3 鉴别三种卤代烃。

3 与 SOCl_2 、 PBr_3 反应

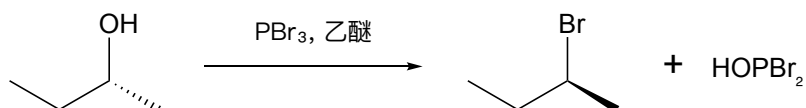
与伯醇、仲醇生成卤代物，均为 $\text{S}_\text{N}2$ ；从背面进攻，构型翻转。

原稿以实楔/虚楔前后互换表示构型翻转。

吡啶条件下经 $\text{S}_\text{N}2$ ，构型翻转



一级、二级醇经 $\text{S}_\text{N}2$ ，构型翻转



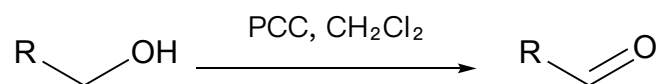
4 氧化反应

与伯醇、仲醇反应产物不同

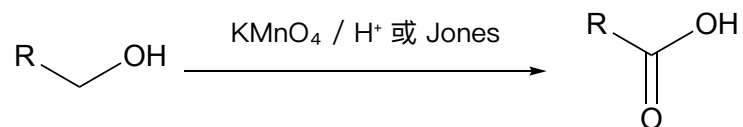
[O] 代表氧化剂。

伯醇:

无水 PCC 将一级醇氧化至醛

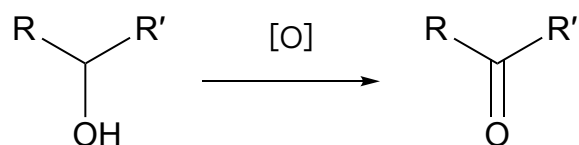


强氧化剂在水相中将一级醇氧化至羧酸



仲醇:

二级醇氧化为酮



叔醇:

三级醇缺少 α -H, 温和条件下不发生脱氢氧化

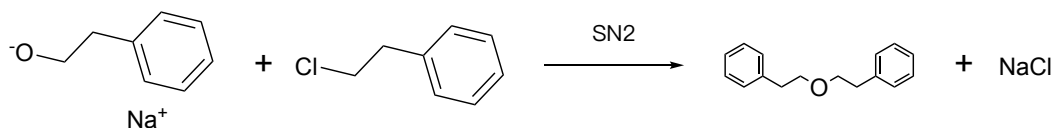


醚

1 威廉姆逊合成法

醇钠与卤代烃制醚

醇盐与一级卤代烃制醚

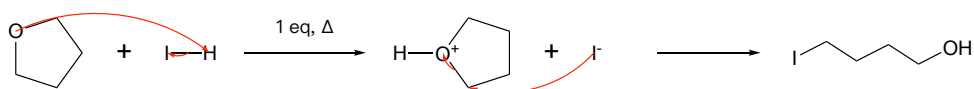


受阻叔丁醇盐改用碘甲烷；与溴乙烷会显著竞争 E2

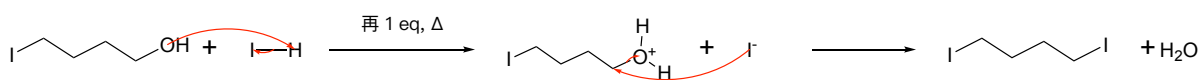


2 醚键裂解

第一当量 HI：先质子化醚氧，再由 I⁻ 进攻开环



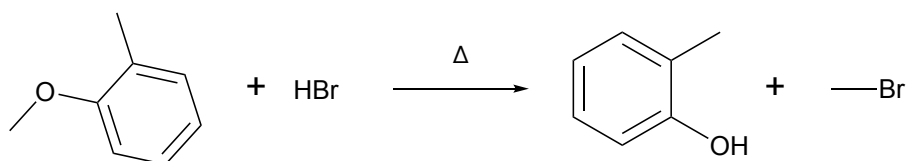
第二当量 HI：羟基质子化后被 I⁻ 取代



HI 用量决定生成碘代醇或二碘代物

环醚的氧先被 H⁺ 质子化，I⁻ 进攻使环打开。 根据 HI 当量生成不同产物。

芳基-O 键不发生 SN2；在甲基端断裂，保留邻甲酚骨架

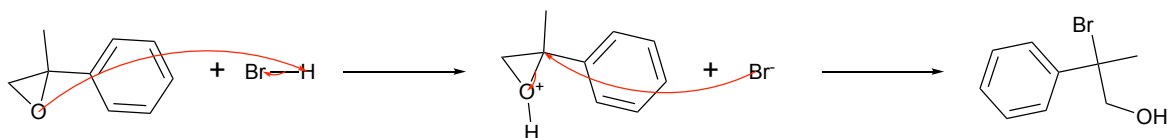


3 环氧乙烷的开环反应

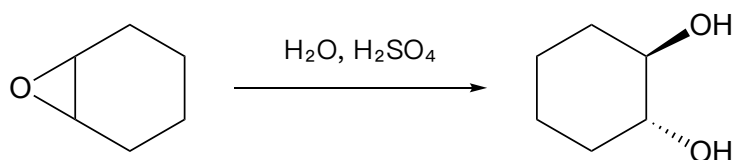
酸性：断取代基多的 C 上碳氧键 $\rightarrow$ 环氧 O 被 H^+ 质子化后带正电荷，三元环张力变大。

酸性环境中 HCl 、 HBr 、 HI 、酸性 H_2O 或 ROH ：机理类似 $SN1$ 过程，亲核试剂进攻取代基多的碳。

酸性条件先质子化氧； Br^- 进攻更取代、可稳定正电荷的碳，反式开环



酸性水解，反式邻二醇

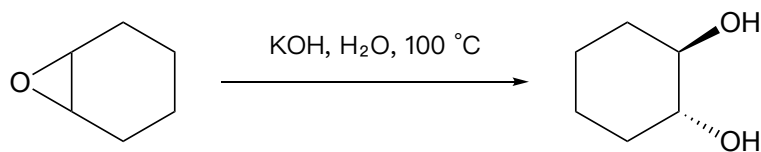


得到反式邻二醇

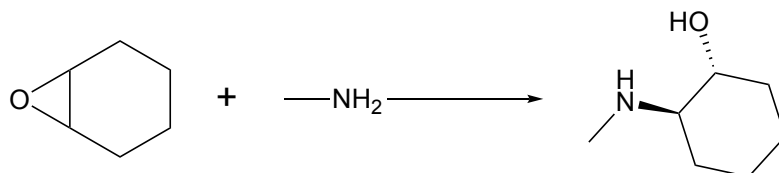
碱性：位阻主导 $\rightarrow$ 空间位阻主导。

碱性环境下开环（按原稿）： $-OH$ 、 $-OR$ 、 $-CN$ 、 $-SN$ 、 NH_2 。机理为 $SN2$ ，进攻少取代基的碳。

碱性 $SN2$ 开环，反式邻二醇



胺从背面进攻，得到反式 β -氨基醇



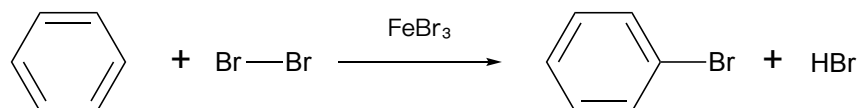
芳香化合物

1 卤代反应

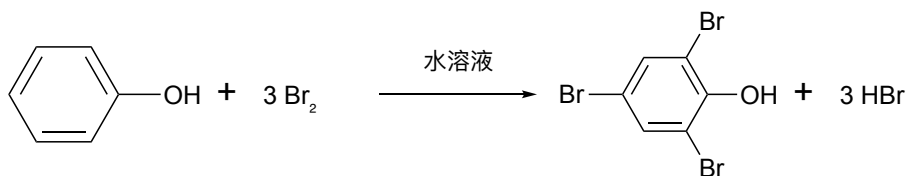
亲电试剂: $E^+ = Br^+$

三溴苯酚为白色沉淀。

芳香亲电取代



苯酚强烈活化邻、对位, 生成 2,4,6-三溴苯酚白色沉淀

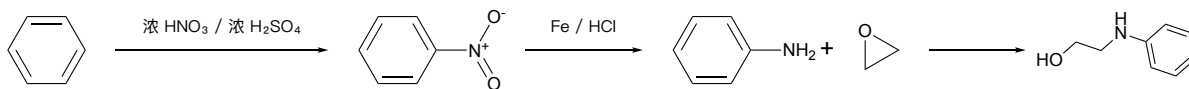


(白色沉淀) 可鉴证苯酚。

2 硝化反应

亲电试剂: $E^+ = \text{O}=\text{N}^+=\text{O}$

硝化、还原制苯胺, 再由苯胺开环环氧乙烷

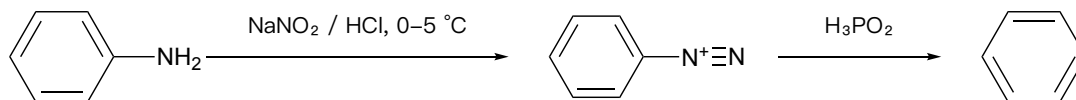


硝基苯还原成苯胺后, 可进一步制备其他物质。

硝基还原: $-\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{Fe/HCl}} -\text{NH}_2$ 。

重氮盐脱氨旁支:

重氮化后以 H 取代重氮基



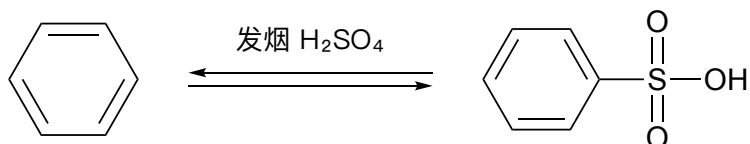
3 磺化反应

亲电试剂： $E = SO_3$ ；可用于占位。

推电子：致活官能团（提高苯环电子云密度，让亲电取代更容易），邻、对位定位基。

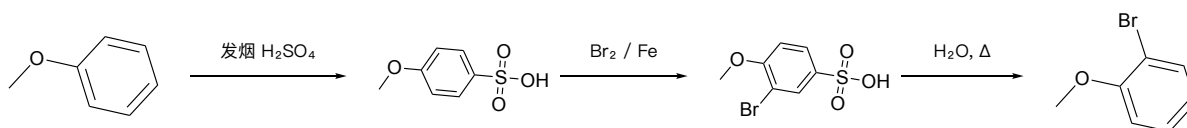
吸电子：致钝官能团，间位定位基。

磺化为可逆芳香亲电取代



占位应用：

先以 SO_3H 封闭对位，再溴化，最后脱磺酸基



SO_3H 位阻大，优先进入对位；其为间位定位基，溴代后再脱磺酸基。

4 傅-克烷基化反应

亲电试剂： $E^+ = R^+$

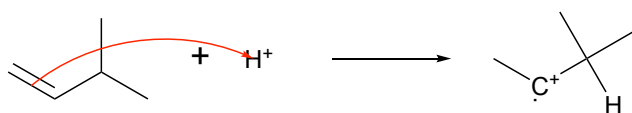
一级丁基正离子倾向重排，傅-克烷基化常给混合物



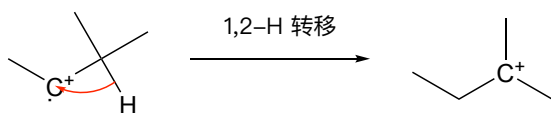
C 正离子重排。

利用烯烃、醇在酸性环境下也可发生 F-C 烷基化反应。

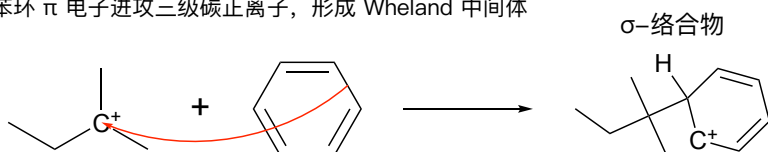
烯烃质子化，先形成二级碳正离子



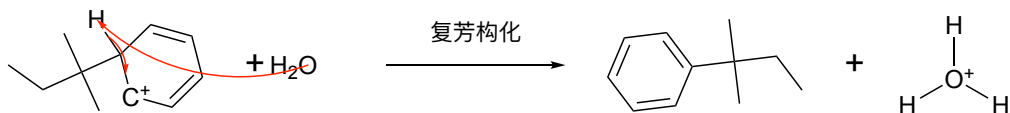
相邻 C-H 键迁移，形成更稳定的三级碳正离子



苯环 π 电子进攻三级碳正离子，形成 Wheland 中间体



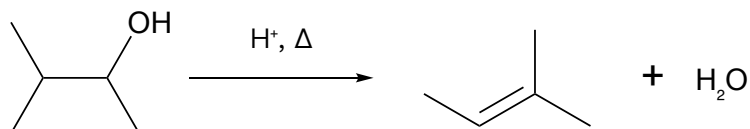
水夺取 σ -络合物上的质子，C-H 键电子恢复芳香 π 键



碳正离子重排后发生傅-克烷基化

先形成碳正离子，再与苯反应得到烷基苯。

酸催化脱水，札依采夫烯烃为主



5 傅-克酰基化反应及黄鸣龙反应

亲电试剂： $\text{E}^+ = \text{R}-\text{C}^+=\text{O}$

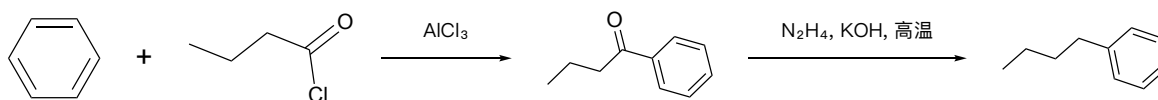
黄鸣龙：酮 $\rightarrow$ 烷。

酰鎓离子不重排，生成芳香酮



引入酰基，生成芳酮。

先酰基化避免重排和多取代，再用 Wolff-Kishner 还原羰基

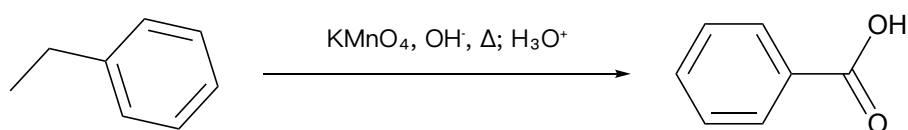


6 氧化反应

α 碳原子上连有 H。

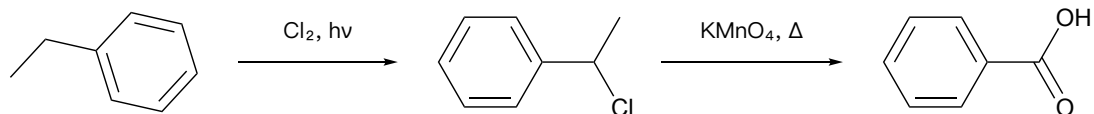
必须有 α -H 的位置才能被 KMnO_4 氧化为酸。

只要存在苄位 H，侧链最终氧化为羧基



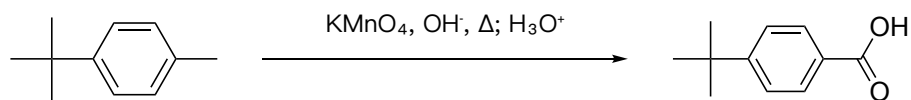
例如：

自由基氯化发生在苄位并生成外消旋体；强氧化仍将含苄位 H 的侧链氧化为羧基



先发生自由基取代。

甲基具有苄位 H 被氧化；叔丁基直接相连的季碳不被氧化



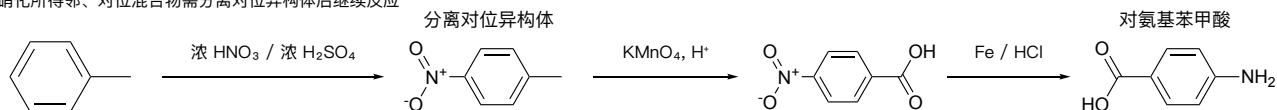
叔丁基与苯环相连的 α 碳上无 H，故该侧链保留。

胺

1 胺的制备

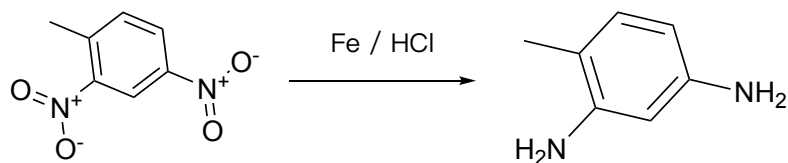
由 $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NH}_2$

硝化所得邻、对位混合物需分离对位异构体后继续反应



产物为对氨基苯甲酸。

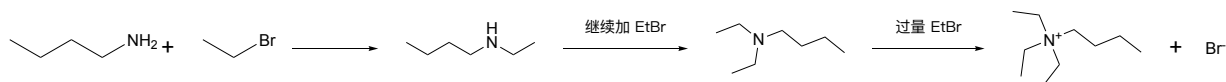
两个硝基均还原为氨基



2 双分子亲核取代 SN_2

胺是亲核试剂，发生亲核取代反应后，单烷基化产物活性更高，从而会进一步发生亲核取代反应。

胺的亲核性使烷基化继续进行，最终形成季铵盐

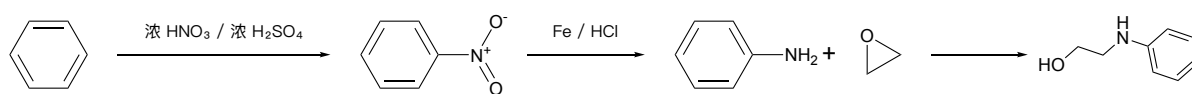


季铵盐；烷基化。

3 与环氧化物

开环，制备醇。

按原笔记第 8 页保留的重复路线



苯胺 N 的孤对电子进攻环氧乙烷碳，随后开环。

醛酮

1 制备醛酮

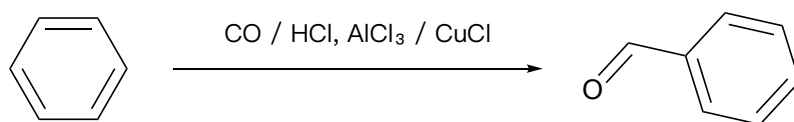
由醇制备，详见醇的氧化反应

由不饱和烃制备，详见烯烃的氧化反应、炔烃的水合反应

由傅-克酰基化反应生成芳酮

Gattermann-Koch 合成芳醛：

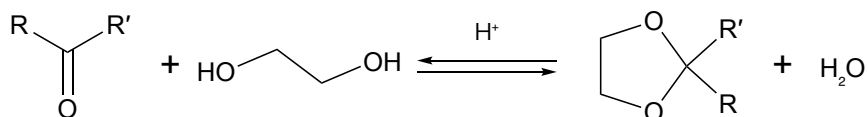
Gattermann-Koch 甲酰化制芳香醛



2 酮与醇

通式：

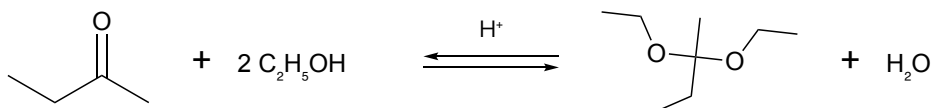
羰基与乙二醇形成环状缩酮；除水推动平衡向右



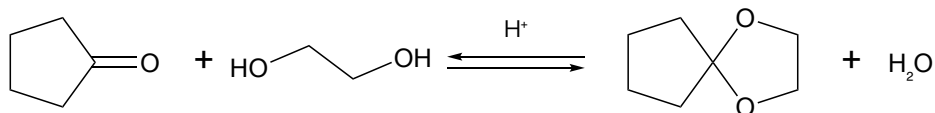
可逆。

例如：

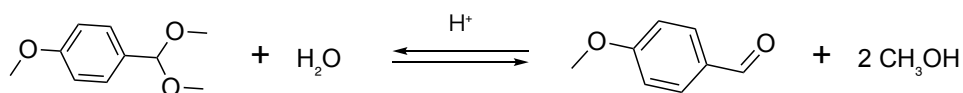
酮与两当量乙醇形成缩酮



环戊酮与乙二醇生成螺环缩酮



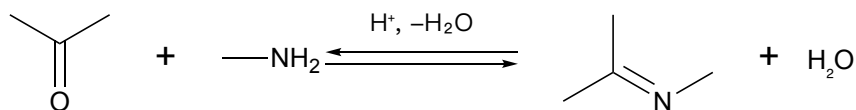
酸性水解恢复醛基



3 醛酮与胺

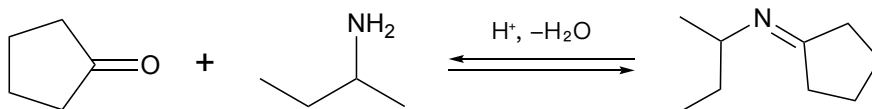
通式：

醛或酮与一级胺缩合形成亚胺

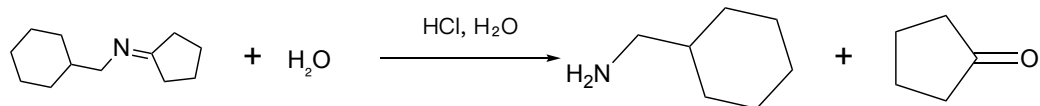


例如：

环戊酮与仲丁胺形成亚胺

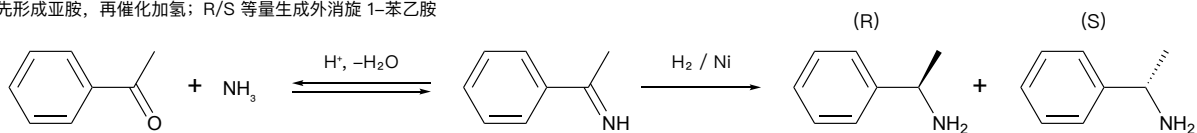


亚胺酸性水解回到胺和羰基化合物



制备胺（由亚胺 $\rightarrow$ 胺）：

先形成亚胺，再催化加氢；R/S 等量生成外消旋 1-苯乙胺



还原胺化生成二异丙胺

