

α-H 的活泼性

羰基α-Η以正离子解离下来的能力,称

为 α -H的活性或 α -H的酸性。

・烯醇化

· 卤代反应、卤仿反应

・烷基化反应

取代反应

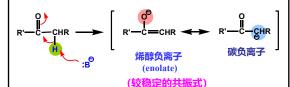
・羟醛缩合反应

• Mannich反应

• Michael加成 1,4-加成

1

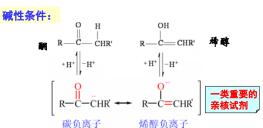




若碳负离子接受质子,就形成醛和酮;若氧负离 子接受质子, 就形成烯醇。负离子接受质子变成 醛、酮或烯醇的转化是可逆的。

3

能够互相转变而又同时存在的异构体叫做 互变异构体。酮和烯醇的这种互变异构体称 为酮-烯醇互变异构。



酸性条件:

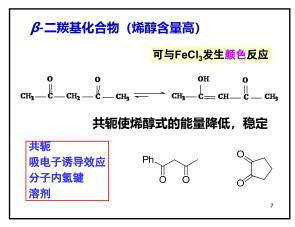
$$\begin{array}{c|c} O & H & \stackrel{H^+}{\longleftarrow} & \stackrel{\uparrow}{\longleftarrow} H & \stackrel{OH}{\longleftarrow} & \stackrel{-H^+}{\longleftarrow} & OH \\ \hline \end{array}$$

羰基氧上的质子化增强了羰基的诱导效应,促进 烯醇化

> 在微量的酸和碱的存在下,酮和烯醇相互转变, 很快就能达到<u>动态平衡</u>。

含有一个羰基的结构较简单的醛、酮:

烯醇式含量少。



7

El = D₂O, 氘代 (消旋化)
El = X₂, 卤代反应、卤仿反应
El = RX, 烷基化、酰基化
El = 醛/酮, 羟醛缩合
El = 亚胺, Mannich反应
El = α,β-不饱和醛酮等, Michael加成

9

11

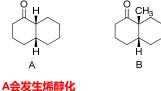
9.6.2 α-氘代反应和外消旋化
α-氘代反应
R'-C-CHR R'-C-CHR R'-C-CHR

Phi H Phi H

例:在碱处理下,双环的酮A很快和另一个立体异构体形成平衡,但是酮B不会。请解释原因。

10

12



9.6.3 卤化反应和卤仿反应

卤化反应:醛、酮分子中的α-氢原子被卤素 取代,生成α-单卤代或多卤代醛、酮的反应。

$$-\overset{\mid}{C}-\overset{\mid}{C}-\overset{\mid}{C}-\overset{\mid}{H}^{+} \overrightarrow{\otimes} \overrightarrow{OH}^{-} -\overset{\mid}{C}-\overset{\mid}{C}-\overset{\mid}{C}-\overset{\mid}{H} + \overrightarrow{H} \overrightarrow{X}$$

13

14

酸催化下进行的卤代反应可以停留在一 元取代阶段:

$$\bigcirc \stackrel{C-\mathrm{CH}_3}{\overset{B}{\overset{}{\cup}}} \stackrel{Br_2}{\overset{}{\overset{}{\longrightarrow}}} \bigcirc \stackrel{C-\mathrm{CH}_2\mathrm{Br}}{\overset{}{\cup}}$$

由于醛酮的羰基氧原子接受质子变成烯醇是决定反应速率的一步, α -卤代后使形成烯醇的反应速度变慢。

15

17

例如:

O CH₃ Br₂ CH₃ Br₂ CH₃

O C-CH₃ + Br₂ 少量AICI₃ C-C-CH₂Br + HBr α-溴苯乙酮 (88%-96) **醛的活性更高:**CH₃CHO + CI₂ H₂O CICH₂CHO + CI₂CHCHO + CI₃CCHO - 氯乙醛 二氯乙醛 三氯乙醛

16

18

碱催化的反应机理

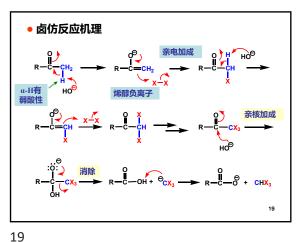
- 碱催化时,碱用量必须超过1 mol。因为除催化外,还必须 不断中和反应中产生的酸。
- 对于非对称的酮,卤化反应的优先次序是: (关键是夺取α-H) COCHR₂< COCH₂R < COCH₃
- 3. 卤化反应不能控制在一元卤化阶段。
 - 一卤代醛后,因卤原子的吸电子诱导效应使得a-H的酸性增强,在碱的作用下更易离去,因此碱催化卤代反应易生成a, a-三卤代物。

★★★卤仿反应

甲基酮类化合物或能被次卤酸钠氧化成甲基酮的 化合物,在碱性条件下与氯、溴、碘作用分别生成氯 仿、溴仿、碘仿(统称卤仿)的反应称为<mark>卤仿反应</mark>。

$$R-C-CH_3$$
 $\xrightarrow{3 X_2}$ $R-C-CX_3$ $\xrightarrow{OH^{\Theta}}$ $R-C-O$ + CHX_3 卤仿反应 卤仿

能发生卤仿反应的醛(酮),其充分和必要的条件就是 要有三个 α -H。 能发生卤仿反应的醛只有乙醛 ($\mathrm{CH_3CHO}$); 酮只能是甲基酮 $\left(\begin{array}{c} O \\ \mathrm{CH_3-C-R(Ar)} \end{array} \right)$.



▶ 有机分析:鉴定甲基酮(碘仿试验I₂+NaOH) 碘仿是黄色晶体,不溶于水,具有特殊的气味,易于发觉。 次碘酸钠是一个氧化剂,故<mark>带有甲基结构的醇</mark>因能被其氧 化成乙醛或甲基酮也可发生碘仿反应。 $\begin{array}{c}
OH \\
CH_3-CH-R \\
(H)
\end{array}
+ NaOX \longrightarrow CH_3-C-R \xrightarrow{NaOX} RCOONa + CHX_3$ 所以碘仿反应常用来鉴定具有甲基的醛、酮和醇。

只有甲基酮和乙醛类衍生物才能起卤仿反应, α-C上只有两个H的醛、酮不起卤仿反应。 ● 乙醇及可被氧化成甲基酮的醇也能起卤仿反应

例:下列化合物中,既可与 $NaHSO_3$ 作用, 又可发生碘仿反应的是(C)。

A. 乙醇

20

B. 异丁醛

C. 丙酮

D. 环己酮

21

思考题

用简单的化学方法区别2-己醇、2-己酮、 3-己酮和己醛。

 $\begin{array}{ccc} \mathsf{OH} & \mathsf{O} \\ \ \ \, & | & \mathsf{O} \\ \mathsf{CH_3CH_2CH_2CHCH_3} \ ; \ \mathsf{CH_3CH_2CH_2CH_2CCH_3} \ ; \end{array}$

碘仿反应、NaHSO3加成、2,4-二硝基苯肼

22

▶有机合成:通过甲基酮合成少一碳的羧酸

$$\begin{array}{c}
CH_3COCI \\
\hline
AlCl_3, 200^{\circ}C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CCH_3 & 1X_2 \cdot OH \\
\hline
2 H^{+}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
COOH \\
\hline
\end{array}$$

 $(CH_3)_2C = CHCCH_3 \xrightarrow{KOCl} \xrightarrow{H^+} (CH_3)_2C = CHCOOH + CHCl_3$

Note: 鉴别用NaOI, 生成的CHI₃为具有特殊气味 的亮黄」, 现象明显; 合成用NaOCI, 氧化性强, 且价格低廉。

23 24

· Favorskii重排 (了解)

分子内烷基化反应

Cl base ROTROH

ROTROH

COOR

ROTROH

COOR

ROTROH

COOR

ROTROH

AND

COOR

ROTROH

COOR

ROTROH

AND

COOR

ROTROH

COOR

ROTRO

9.6.4 烷基化反应

の烷基化

有的R-X在碱性条件下会发生消除

C_eH₅

(i-C₃H₇)₂NLi

C_eH₅

(i-C₃H₇)₂NL

9.7.1 羟醛缩合反应

成β-羟基醛或β-羟基酮的反应称为羟醛缩合。

有α-H的醛或酮在酸或碱的作用下,缩合生

醇(alcohol) 醛(aldehyde)

aldol condensation

羟醛缩合、醇醛缩合

25

9.7 羰基缩合反应

- · C亲核试剂对羰基的亲核加成反应
- · C亲核试剂也是羰基化合物
- ・羰基C的亲电性 + α-C的亲核性

27

28

26

27

・碱催化的羟醛缩合机理

2 — C — C — OH — H OH H O OF C — CH2 — C

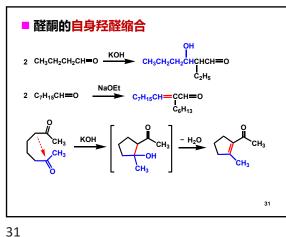
✓ 反应可逆

醛或酮

- ✓ 强碱有利于脱水成不饱和醛酮
- ✓ 产物结构特点: 羰基碳与另一醛酮的α-碳间用双键相连。
- ✓ 与Cannizzaro反应区别: Aldol缩合所用碱浓度相对较稀,而Cannizzaro反应则在浓碱下进行。

30

29 30



例:丙酮的缩合 Soxhlet 提取器

32

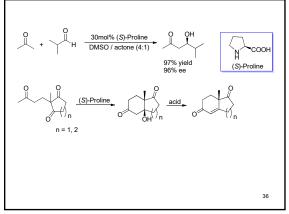
34

▼交叉羟醛缩合 (均含α-H的两种不同醛酮之 间的羟醛缩合) 无选择性的交叉羟醛缩合一般意义不大!

一些有意义的交叉羟醛缩合反应

33

季戊四醇的合成 CH₂OH O HOH₂C-C-CH₂OH + H-C-OH CH₂OH 歧化反应



35 36

• 仲胺催化的羟醛缩合机理 (了解)

吡咯烷、哌啶、吗啉 脯氨酸及其衍生物: 手性催化剂 不含 α -H的芳醛与含有 α -H的醛、酮在碱性条件下发生交叉缩合生成 α , β -不饱和醛(酮),该反应称为Claisen-Schmidt反应。

38

37

例: 二苯乙烯基甲酮的制备

苯甲醛过量。丙酮过量产物为:

39

副反应 (可通过使用适当的碱控制)

40

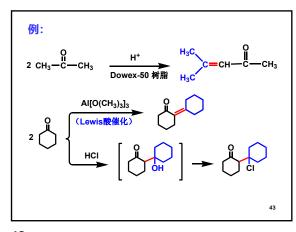
38

$C_6H_5CHO + (CH_3CO)_2O \xrightarrow{CH_3COOK} C_6H_5CH = CHCOOH + CH_3COOH$ 内柱酸

不含 α -H的芳醛与含 α -H的脂肪族酸酐,在相应的羧酸盐存在下共热,发生缩合生成 α , β -不饱和酸,该反应称为 Ω - Ω (Perkin)反应。

41

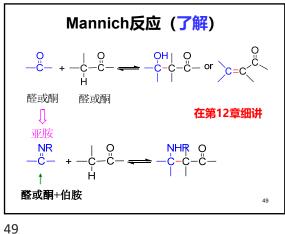
41



O H LDA RCHO O OH LI LDA

强碱

MgBr₂ TiCl₄



9.8 醛酮的氧化反应

50

52

醛的氧化 i. 强氧化剂: KMnO₄、K₂CrO₇、HNO₃等 ii. O₂ (空气) (醛的自氧化) • 自由基机理 •加入抗氧化剂保存(如:对苯二酚) 51

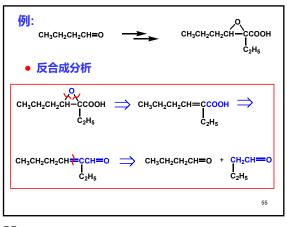
iii. 温和氧化剂: Ag(NH₃)₂OH (Tollens 试剂, 银镜反应) Cu(OH)2/NaOH (Fehling试剂) 应用: a. 醛类化合物的鉴定分析 (区分醛与酮、脂肪醛与芳香醛) a. 制备羧酸类化合物 (优点: 不氧化C=C)

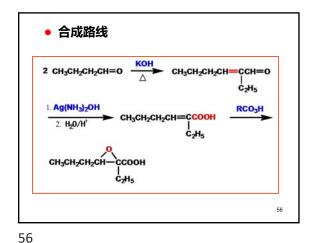
51

例:鉴别下列羰基化合物。 CH₃CCH₃ ⋅ $\mathrm{CH_{3}CHO}$ C₆H₅CHO ^J Q: 其他方法? 注意: 半缩醛 (例如葡萄糖) 也能发生银镜反应

例: 合成中用做选择性氧化剂 Tollens 试剂 $CH_3CH_2CH = CHCHO \xrightarrow{Ag(NH_3)_2NO_3} \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2CH = CHCOOH$ 若用KMnO₄氧化,则 C=C 断开! -СН₂СН₂СООН 54

53 54





 ii. 过氧酸(或双氧水)氧化——生成酯(Baeyer-Villiger 拜耳-维利格反应)

R'—C—R2 RCOOH R'O—C—R2 + R'—C—OR2

Baeyer-Villiger 反应

O—RS—RL HT RS—RL OH RS—RL SS

基团迁移顺序: (去年没做要求)
R₃C > R₂CH, c-C₆H₁₁ > C₆H₅CH₂> C₆H₅ > RCH₂ > CH₃

▶常用过氧酸:

H₃C—COOH F₃C—COOH COOH (INCPBA)

