

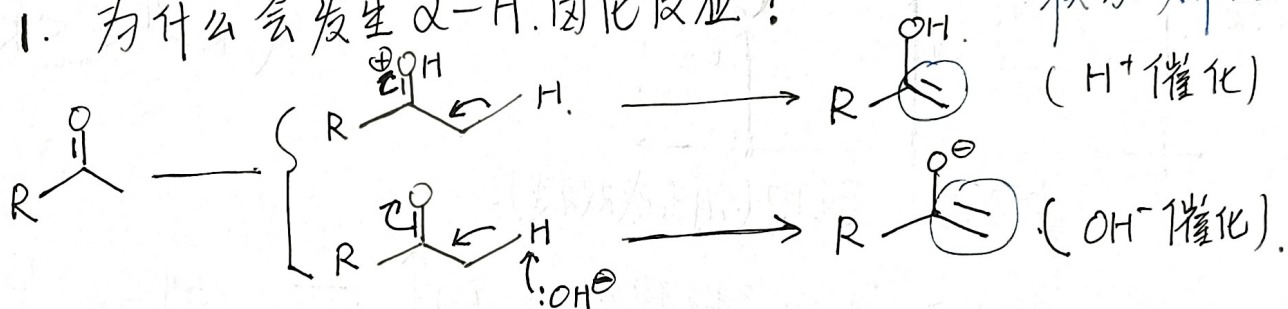
# 卤仿反应 Haloform Reaction.

↑  
羰基  $\alpha$ -H 卤化的特殊情形. { 有 3 个  $\alpha$ -H  $\Leftrightarrow$  -CH<sub>3</sub> 基团.  
 碱催化. NaOH, X<sub>2</sub>.

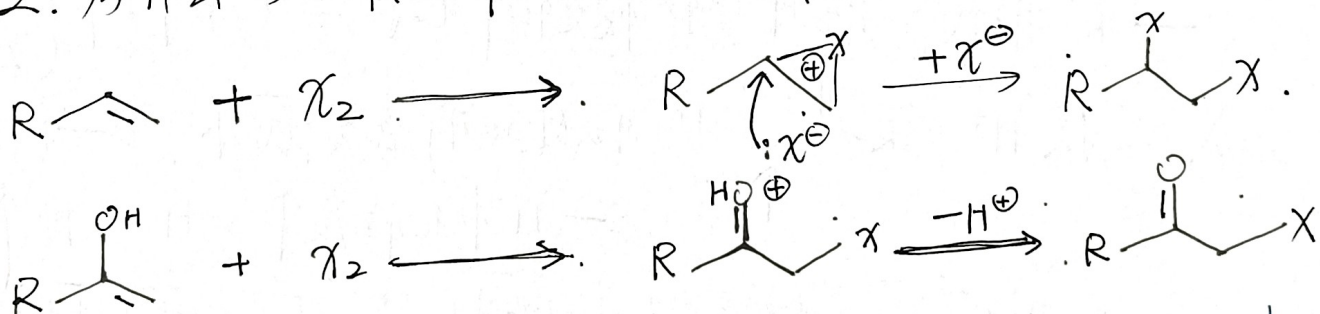
↑  
羟基  $\alpha$ -H 在特定条件下亦可. (同上).

## (一). 羰基 $\alpha$ -H 卤化.

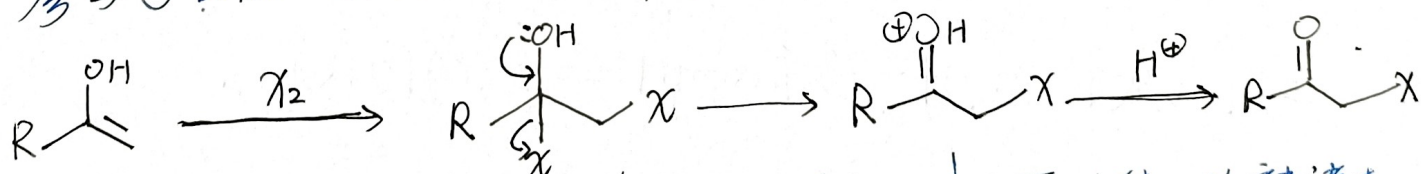
1. 为什么会发生  $\alpha$ -H 卤化反应?



2. 为什么与 X<sub>2</sub> 反应不是加成而是取代?

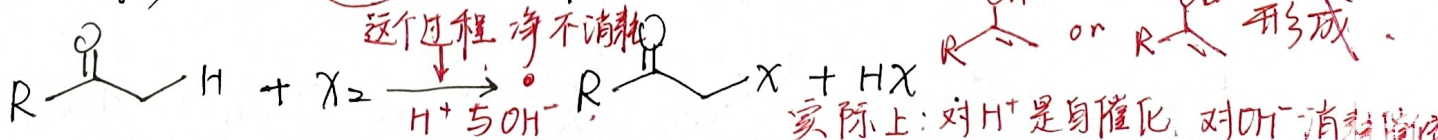


或许可以将 -OH 视作  $\overset{\cdot\cdot}{O}=C<$  的邻基. 其上带有孤电子对的 O 参与了反应. 改变了正离子中间体形态. 从而改变了路径.



另一方面. 即使 "加成" 成功. O 的孤电子对也可以使 -X 被消去. 可见杂原子 O 的孤 e<sup>-</sup> 对是关键因素.

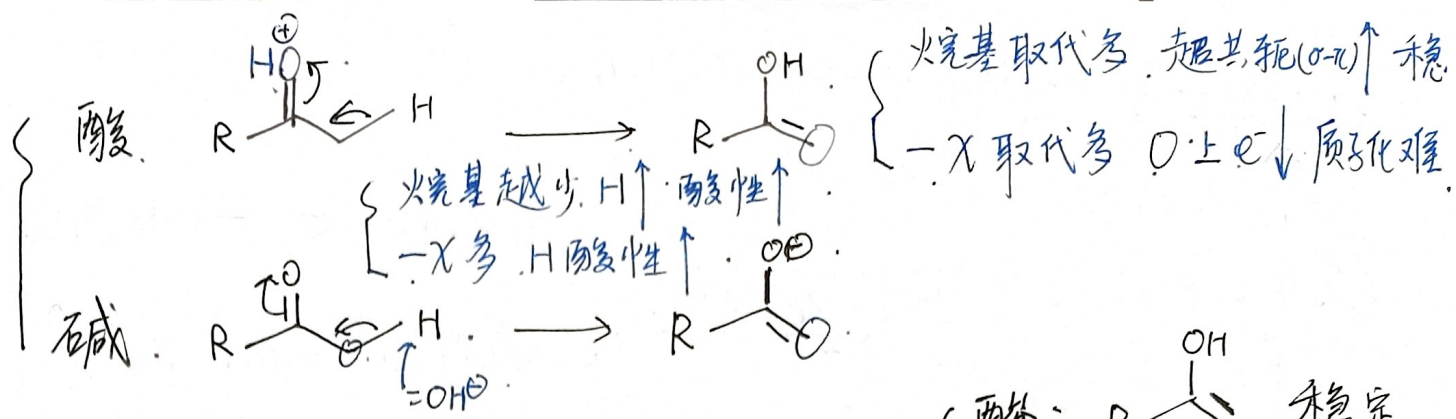
3. 酸/碱催化的差异.



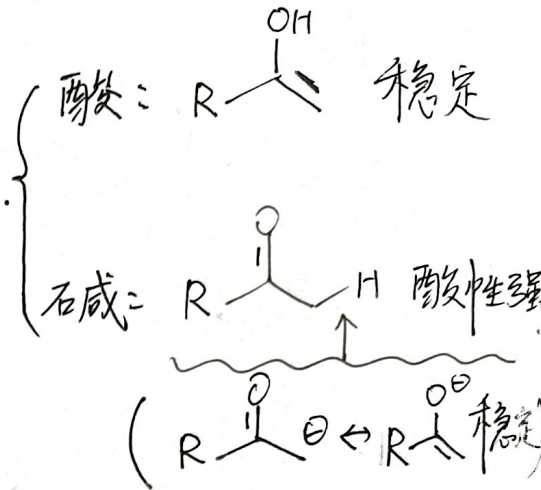
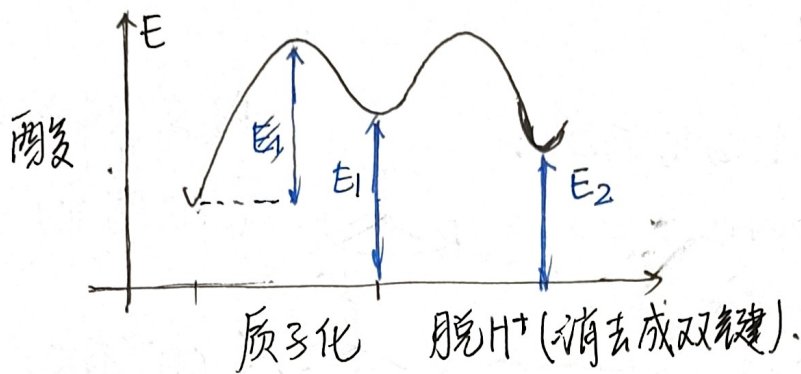
{ H<sup>+</sup> 促成了关键活性中间体.

OH<sup>-</sup> 促成了关键活性中间体.

实际上: 对 H<sup>+</sup> 是自催化. 对 OH<sup>-</sup> 是消耗性.



反应活性高  $\Leftrightarrow$  容易形成中间体(活性)



-X 取代 = 质子化产物稳定性 $\downarrow$   $E_1 \uparrow \Rightarrow$  活性 $\downarrow$  (质子化)

-R 取代 = 脱H $^+$ 产物稳定性 $\uparrow$   $E_2 \downarrow \Rightarrow$  活性 $\uparrow$  (脱H $^+$ ) (成双键)

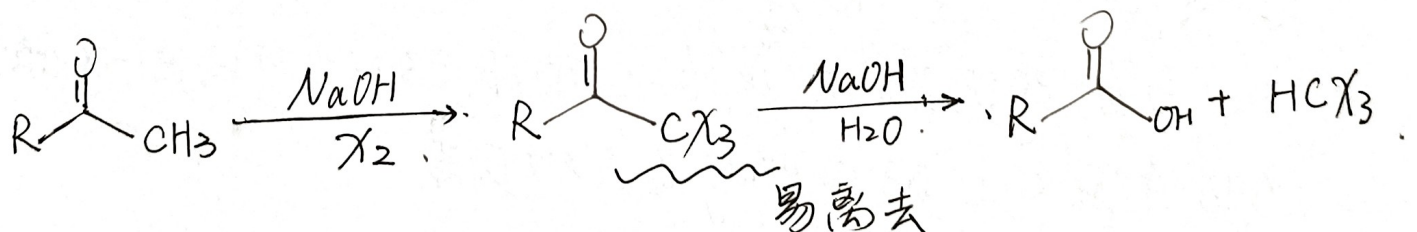
碱: 拔H $^+$ .  $R-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}=\overset{\ominus}{\text{O}}$  该处电荷密度越小, C-H 极性 $\uparrow$ .  
 C-H 极化程度 $\uparrow$ , H 酸性 $\uparrow$

-X 取代可以提高 $\alpha$ -H 酸性

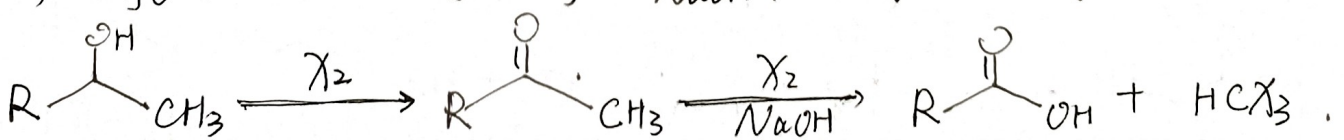
**正反馈机制**

$\Rightarrow$  会多取代而不停留于一取代, 类似傅氏烷基化反应

(二). 碱催化, 3个 $\alpha$ -H  $\Rightarrow$  卤仿反应.



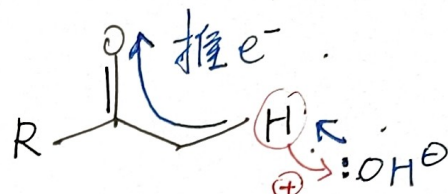
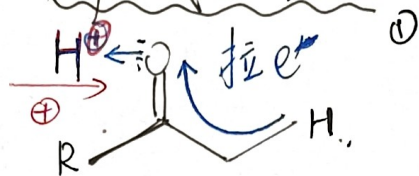
(三). 醇  $\xrightarrow{\text{X}_2}$  醛酮  $\xrightarrow{\text{NaOH}}$  卤仿反应.





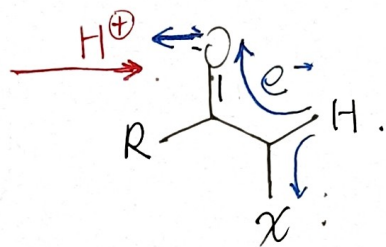
通过卤仿反应. 体会.

1. "烯醇互变" 对于理解 醛酮反应的重要性.
2. 杂原子与碳原子在有机反应中的差异性.
3. 邻基参与效应. 对反应产生的重大影响.
4. 性质截然相反的试剂  $H^+$  与  $OH^-$  可以催化同一类反应.

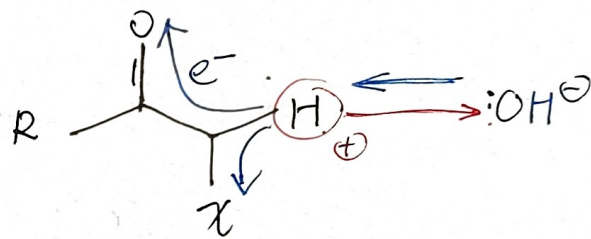


是因为作用的位点不同. "负负得正" 效果相同.

5.  $H^+$  与  $OH^-$  催化的差异性可以反映在对外加影响反馈上.



更难 "拉e-" 以启动反应.  
(质子化).



更易 "推e-" 以启动反应.  
(拔  $H^+$ ).

6. 所谓 "催化剂 先反应后生成 总量不变" 怎么理解?

{ 产生催化剂的反应 ~ 自催化.  
{ 消耗催化剂的反应 ~ 催化剂要大量.

似乎更好的称谓是引发剂.

7. 1个, 2个  $\alpha-H \Rightarrow$  3个  $\alpha-H$ ; 量变  $\Rightarrow$  质变; 取代  $\Rightarrow$  卤仿反应

8. 当条件 C 同时可以使  $A \rightarrow B$  时. B 在 C 条件下反应也适用于 A.

9.  $CHI_3 \downarrow$  黄色沉淀 ~ 鉴别.  $CH_3OH$  等的 应用价值.