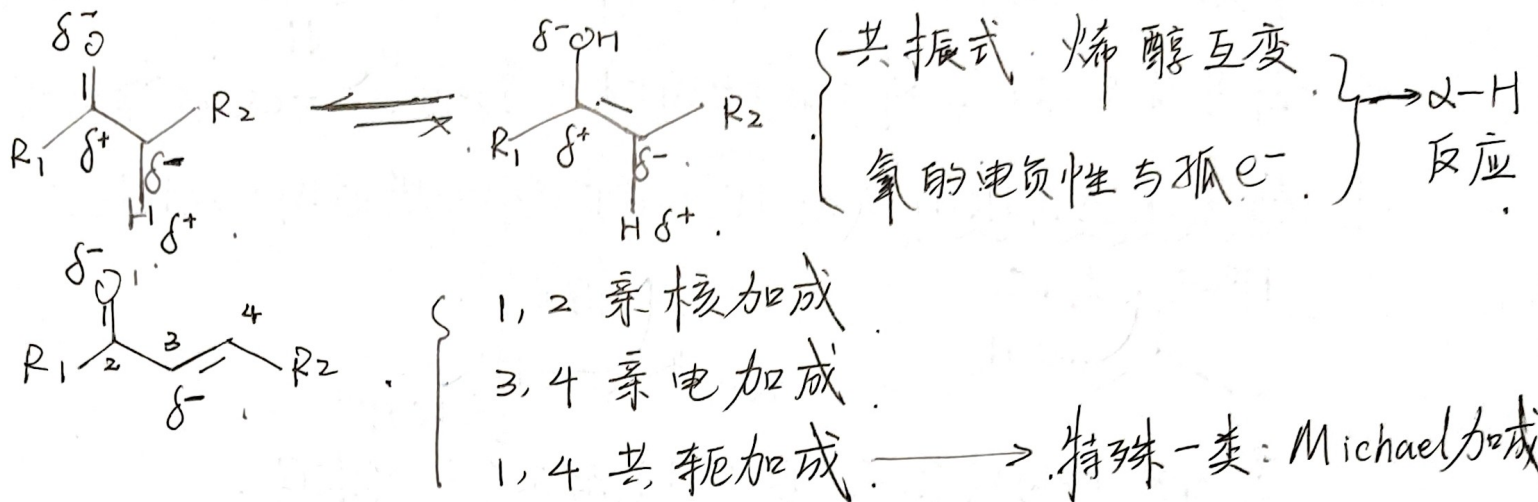
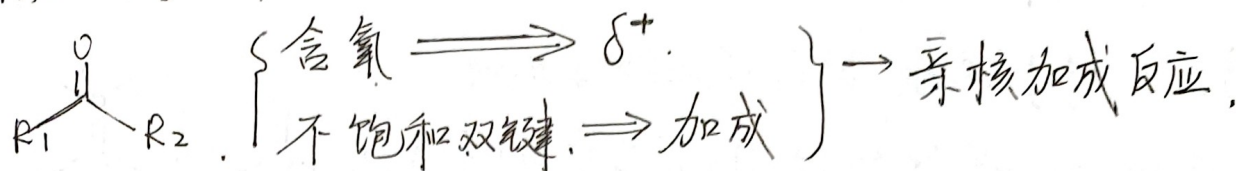


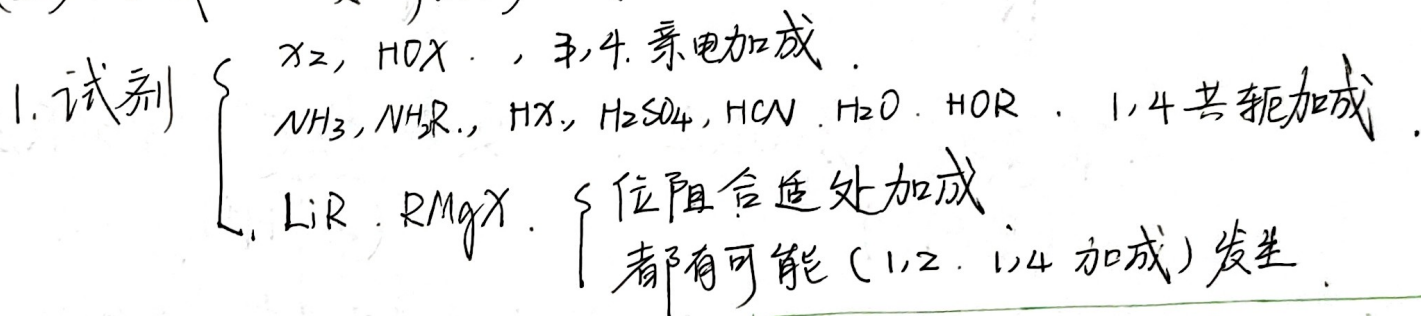
醛酮的反应



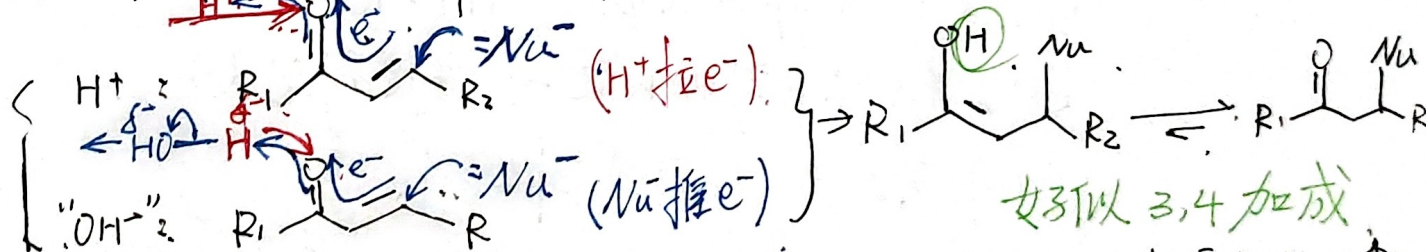
(一) α, β -不饱和醛酮的合成

利用 $\alpha\text{-H}$ 酸性 + 亲核加成反应 \Rightarrow 羟醛缩合

(二) α, β 如何发生加成反应

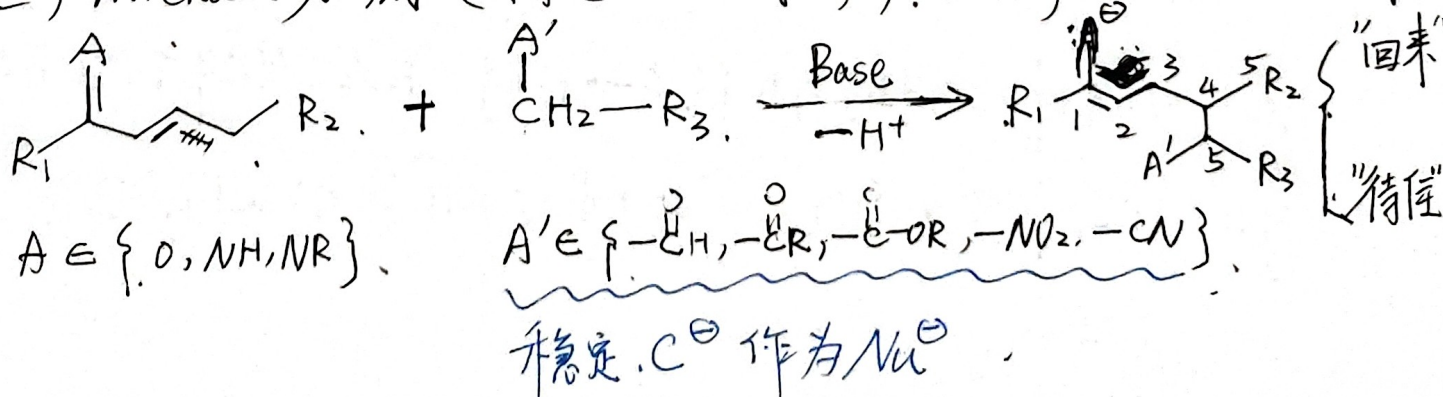


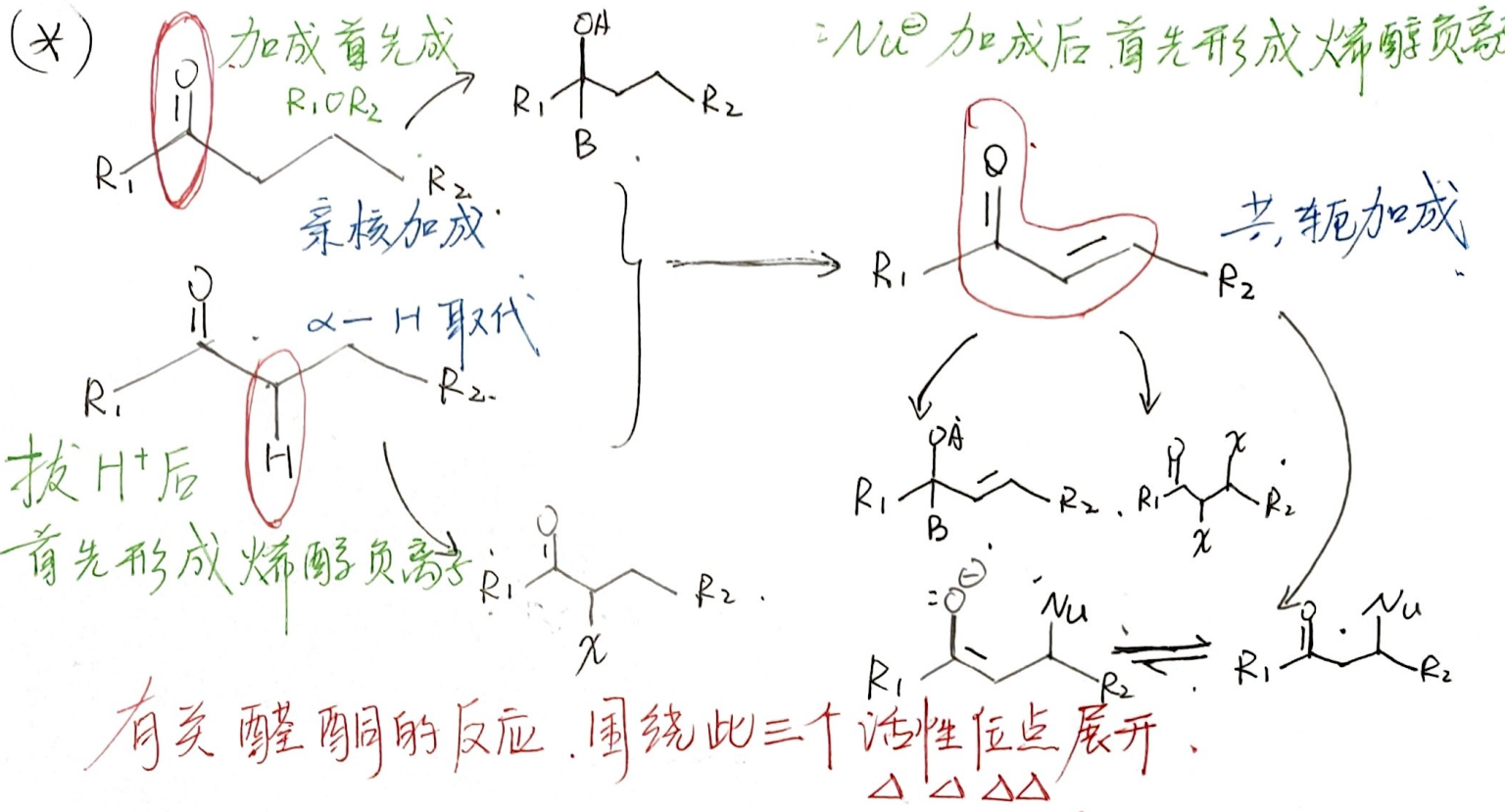
2. 活性中间体 (烯醇式)



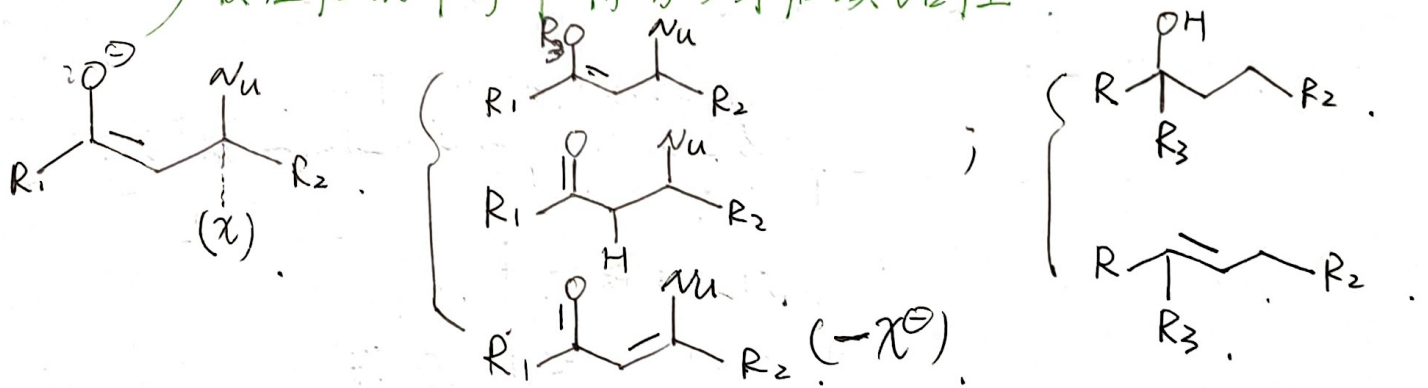
1, 4 加成 + 互变 \sim 等效 \sim 3, 4 加成

(三) Michael 加成 (指定 Nu^- 的推广) (试剂范围 \downarrow 底物范围 \uparrow)



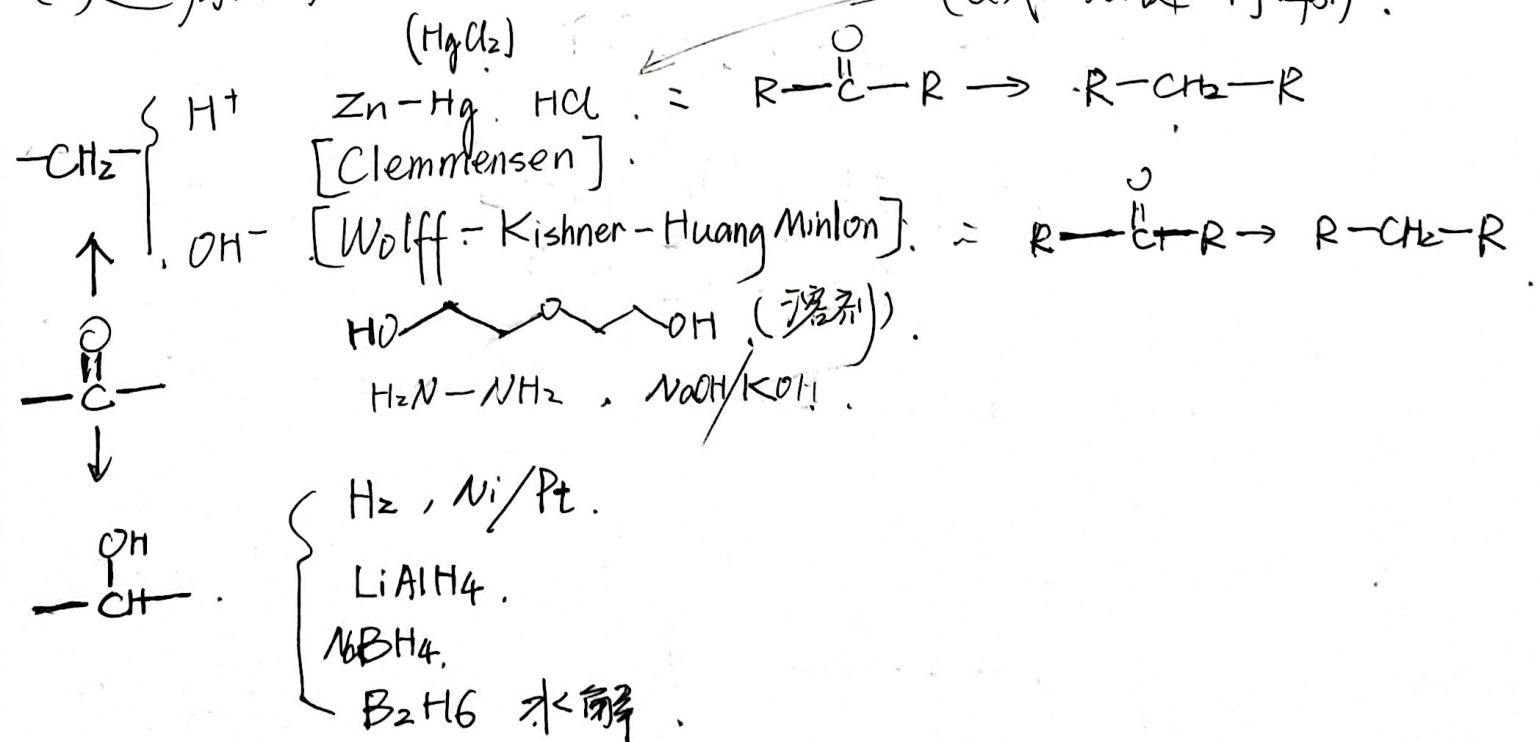


一步反应后的中间体将有多条后续路径



(四) 还原反应.

(α, β 双键一同还原).

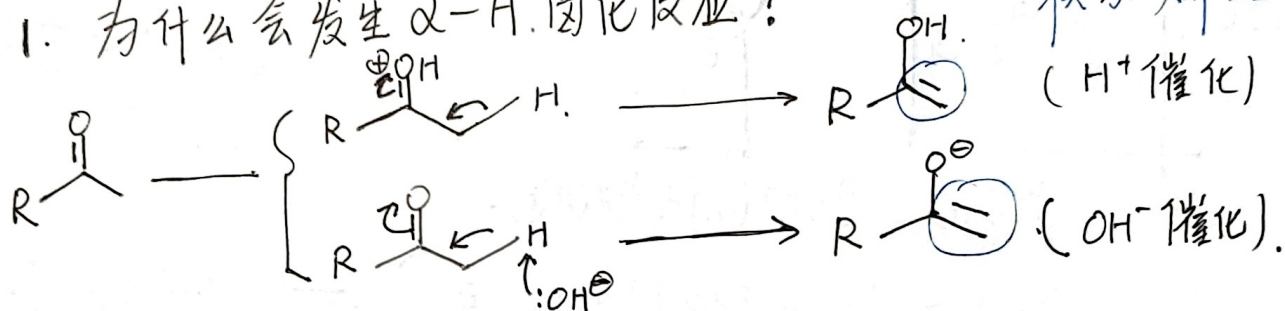


卤仿反应. Haloform Reaction.

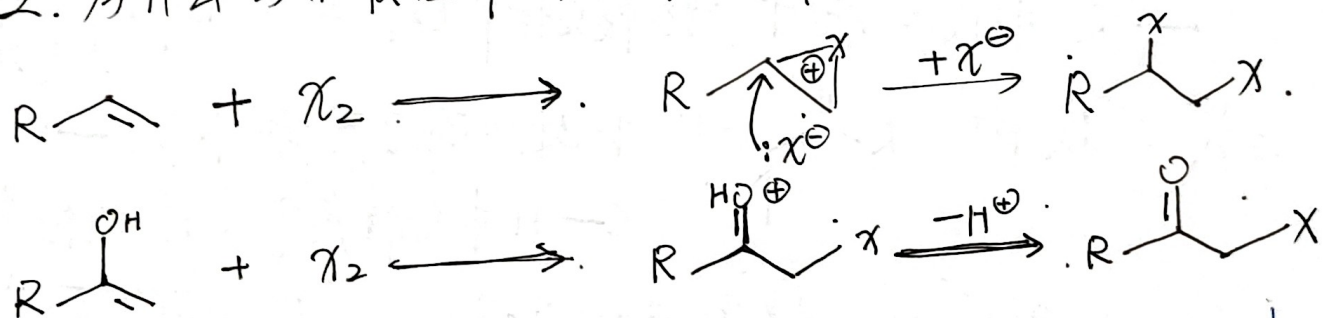
羰基 α -H 卤化的特殊情形. { 有 3 个 α -H \Leftrightarrow $-\text{CH}_3$ 基团.
碱催化. NaOH , X_2 .
羟基 α -H 在特定条件下亦可. (同上).

(一). 羰基 α -H 卤化.

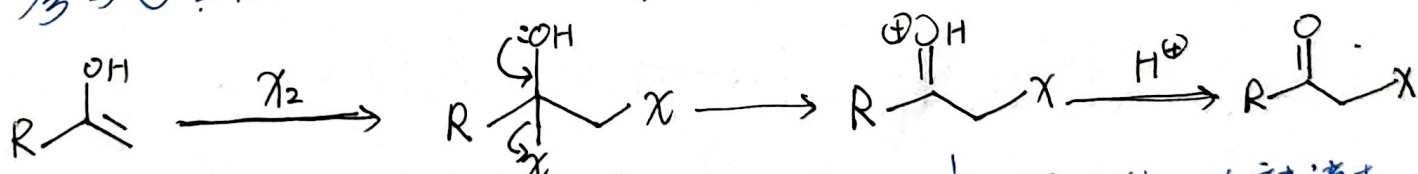
1. 为什么会发生 α -H 卤化反应?



2. 为什么与 X_2 反应不是加成而是取代?

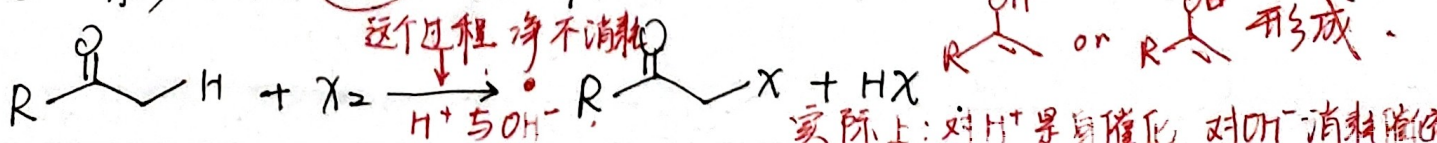


或许. 可以将 $-\text{OH}$ 视作 $\text{C}=\text{C}$ 的邻基. 其上带有孤电子对的 O 参与了反应. 改变了正离子中间体形态. 从而改变了路径.



另一方面. 即使 "加成" 成功. O 的孤电子对也可以使 $-\text{X}$ 被消去. 可见杂原子 O 的孤 e^- 对是关键因素.

3. 酸/碱催化的差异.



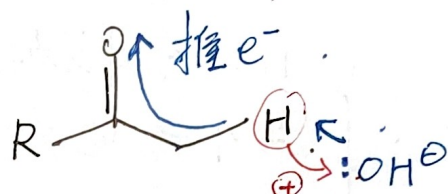
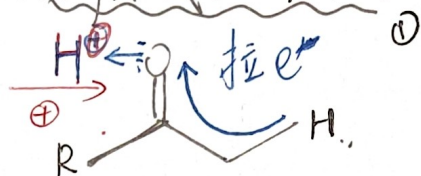
通过卤仿反应. 体会.

1. "烯醇互变" 对于理解 醛酮同反应的重要性.

2. 杂原子与碳原子在有机反应中的差异性 $\text{C}=\text{O}$ vs $\text{C}=\text{C}$.

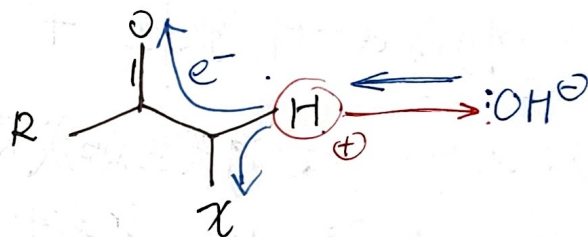
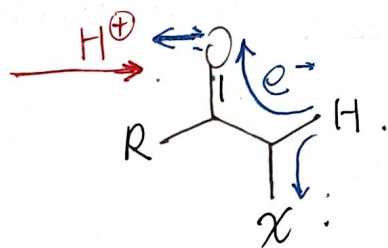
3. 邻基参与效应. 对反应产生的重大影响. $\text{HO}-\text{C}=\text{C}$ vs $\text{R}-\text{C}=\text{C}$.

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 $\alpha\text{-H}$ \Rightarrow 3个 $\alpha\text{-H}$; 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. $\text{CHI}_3 \downarrow$ 黄色沉淀 ~ 鉴别. CH_3OH 等的应用价值.