



重要通知

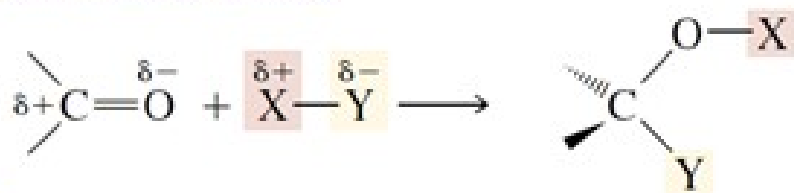
下周四晚上6点至6点25分，我们进行雨课堂在线考试的测试，请大家准备好电脑和摄像头，装好PC端雨课堂

10. 醛和酮

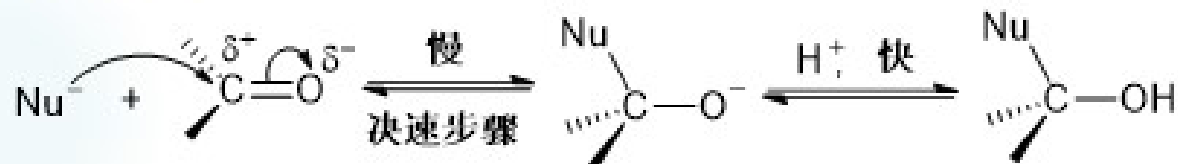
10.4 醛酮的化学性质

10.4.1 亲核加成反应

10.4.1.1 亲核加成反应概述



反应历程:



通常, 相对反应活性: 甲醛 > 醛 > 酮



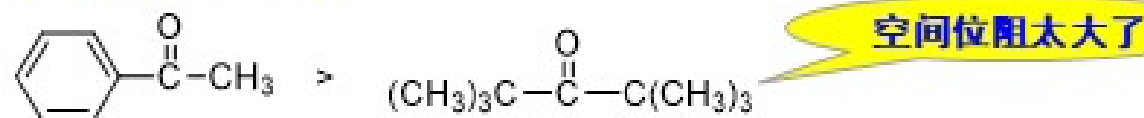
甲醛 脂肪醛 芳香醛 丙酮 脂肪甲基酮 脂肪酮 芳香酮

影响因素:

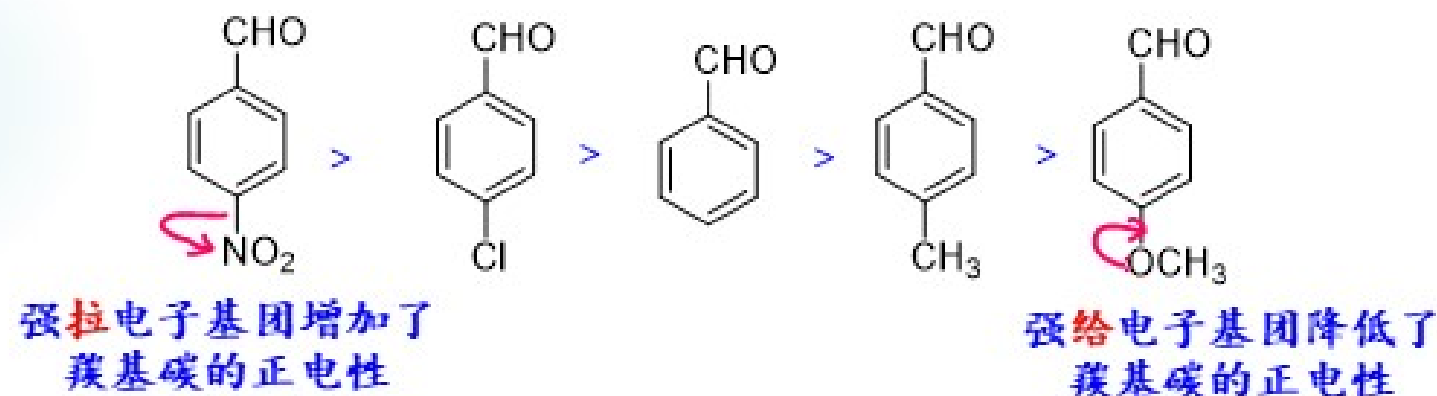
- (1) 羰基上有拉电子基团时, 羰基碳原子上的正电性增加, 更容易进行亲核加成反应;
- (2) 从反应物到产物增加了“空间拥挤”程度, 因而, 随羰基碳原子上连接取代基的体积增大, 反应的活性降低。

10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

一般情况下，脂肪醛比芳香醛易于进行亲核加成反应；同样脂肪酮的活性要高于芳香酮，但也有例外。例如：



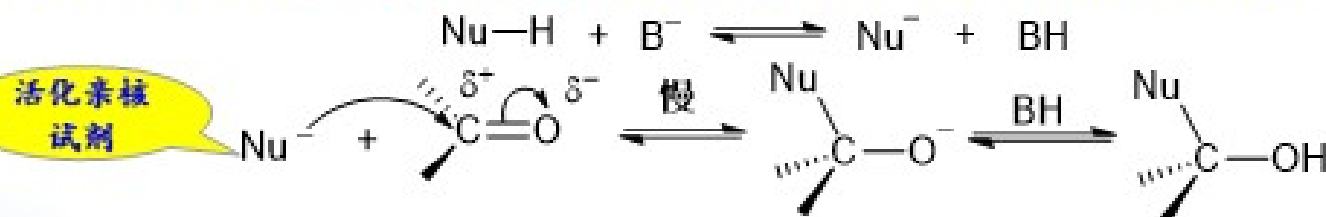
练习：比较下列化合物发生亲核加成反应的活性



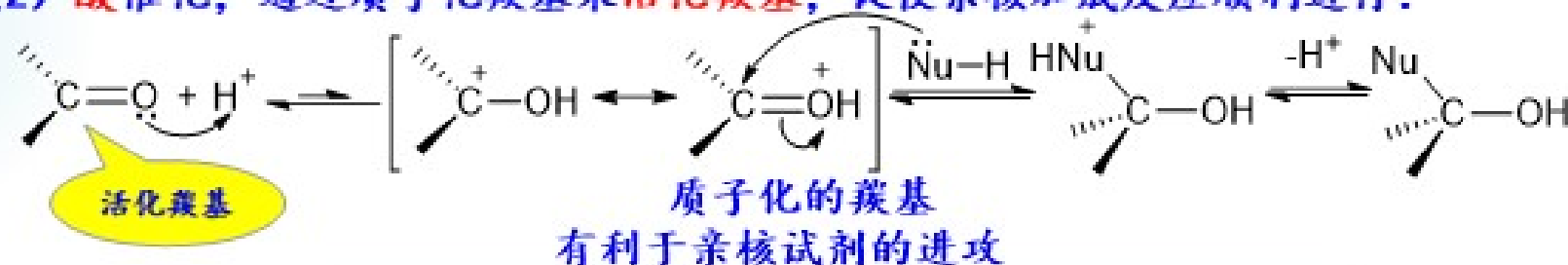
10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

具体地，亲核加成反应有两种反应方式

(1) 碱催化，活化亲核试剂，将低活性的中性Nu-H转变成高活性的亲核试剂Nu⁻；



(2) 酸催化，通过质子化羰基来活化羰基，促使亲核加成反应顺利进行：

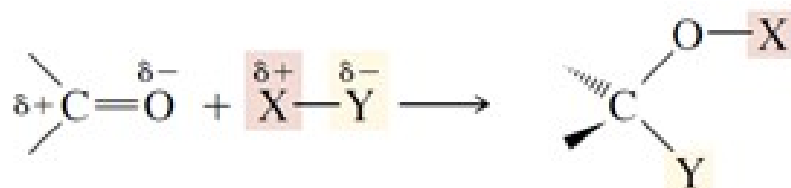


“带正电荷原子的电负性 > 中性原子的电负性”

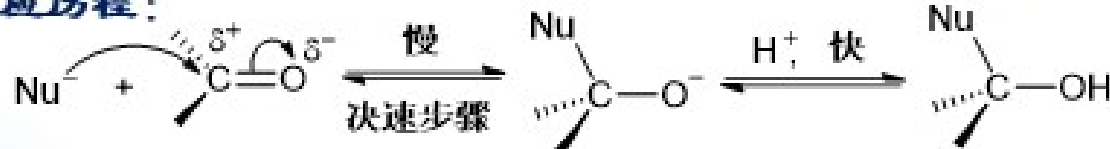
10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质

亲核加成反应：



反应历程：



阴离子亲核试剂

$\text{H}\ddot{\text{O}}:^- \text{ (hydroxide ion)}$
 $\text{H}:^- \text{ (hydride ion)}$
 $\text{R}_3\text{C}:^- \text{ (a carbanion)}$
 $\text{R}\ddot{\text{O}}:^- \text{ (an alkoxide ion)}$
 $\text{N}\equiv\text{C}:^- \text{ (cyanide ion)}$

中性亲核试剂

$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H} \text{ (water)}$
 $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H} \text{ (an alcohol)}$
 $\text{H}_3\text{N}: \text{ (ammonia)}$
 $\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \text{ (an amine)}$

- (1) 羰基上有拉电子基团时，使亲核加成反应更容易进行；
 (2) 羰基上有“大体积基团”时，使亲核加成反应更困难进行。

一般反应活性：

甲醛 > 醛 > 酮

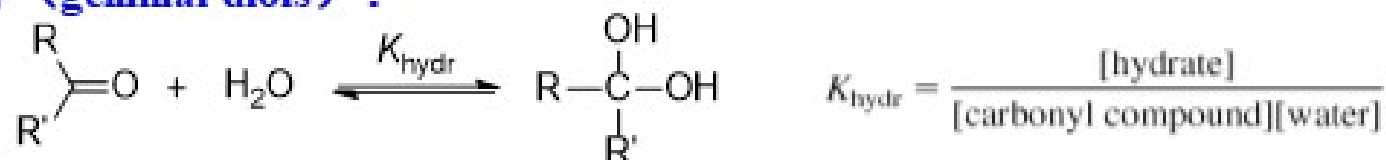
甲醛 > 脂肪醛 > 芳香醛 > 脂肪酮 > 芳香酮

10. 醛和酮

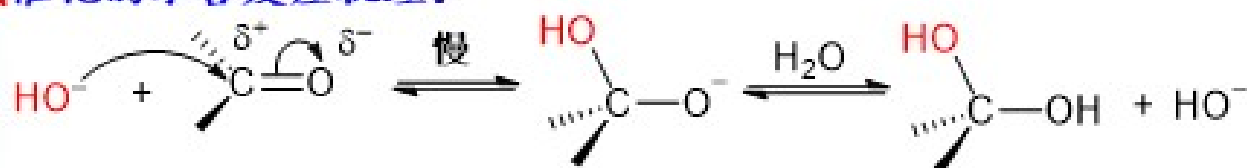
10.4 醛酮的化学性质

10.4.1.2 与水的加成反应

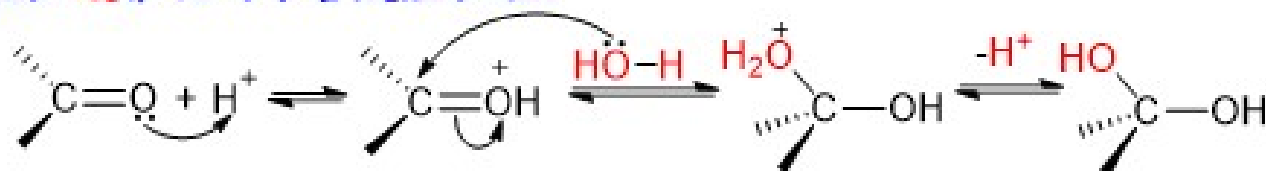
醛、酮在水溶液中与水发生加成反应，可以生成水合物 (hydrates) 或偕二醇 (geminal diols)：



(1) 碱催化的水合反应机理：

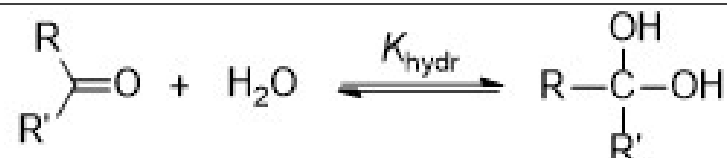


(2) 酸催化的水合反应机理：



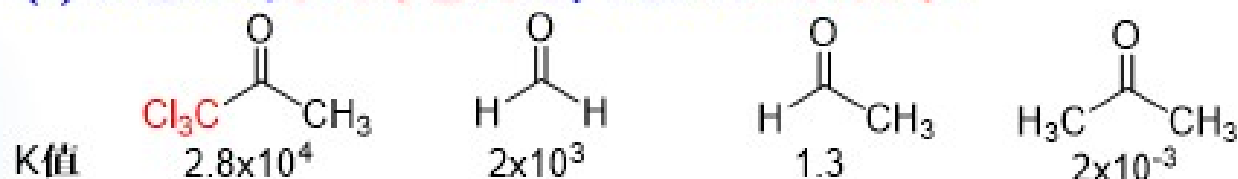
10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质



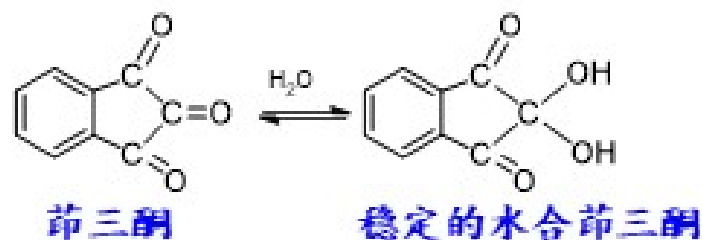
这是一个平衡反应，对于大多数醛、酮，平衡偏向于左边，偕二醇是不稳定的，它们容易脱水成醛、酮；但有些偕二醇是稳定的化合物，这取决于醛、酮的结构。

(1) 羰基上有拉电子基团时，反应的活性提高。



羰基相连的强吸电子基时，能够形成稳定的水合物。

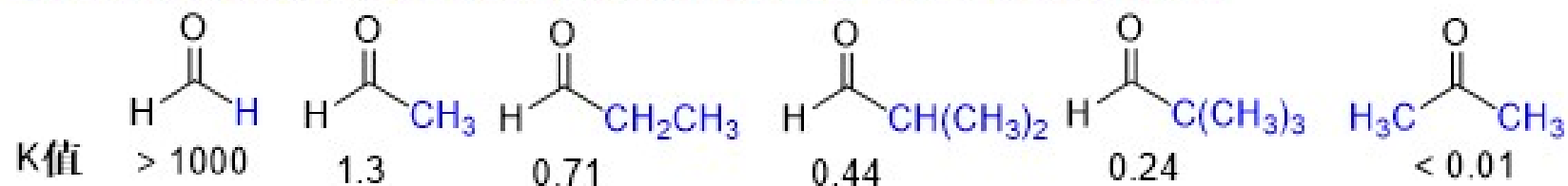
例如：



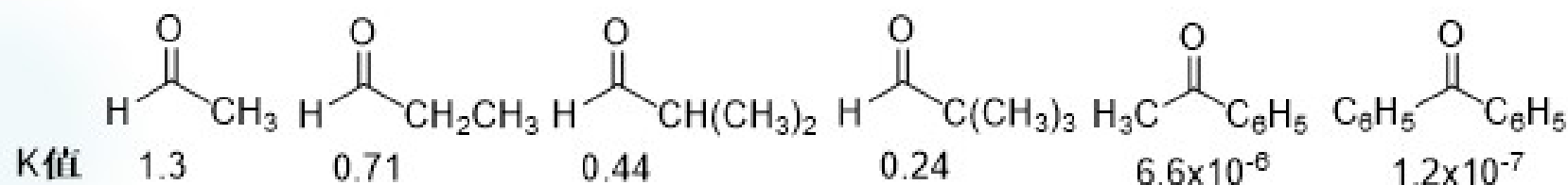
10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质

(2) 随羰基碳原子上连接取代基的体积增大，反应的活性降低。



(3) 羰基碳原子上连接共轭体系，也会导致反应的活性降低。



通常，相对反应活性：甲醛 > 醛 > 酮

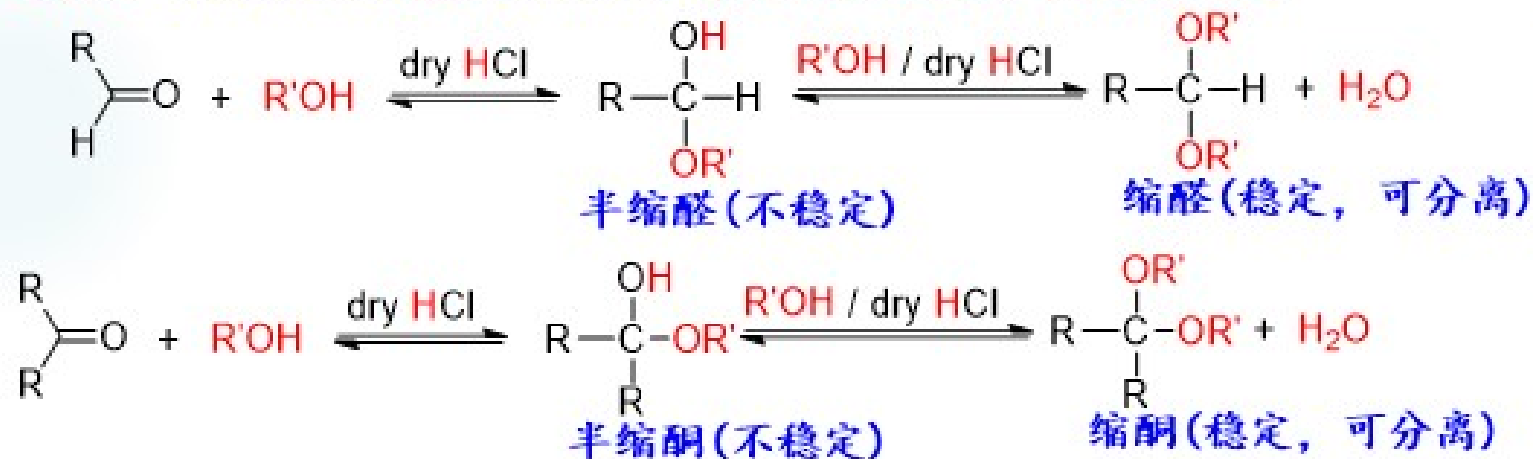
甲醛 > 脂肪醛 > 芳香醛 > 脂肪酮 > 芳香酮

10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质

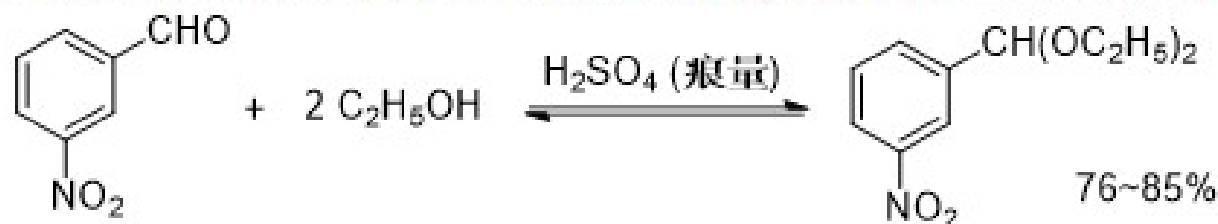
10.4.1.3 与醇的加成反应

与水反应类似，醇可与醛、酮在干燥氯化氢或浓硫酸的作用下发生亲核加成反应，生成的产物分别称为半缩醛 (hemiacetals) 或半缩酮 (hemiketals)，它们不稳定，可继续与另一分子的醇反应，失去一分子水，同时生成稳定的化合物，称为缩醛 (acetals) 或缩酮 (ketals)，并能从过量的醇中分离出来。

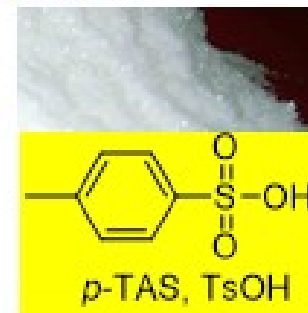
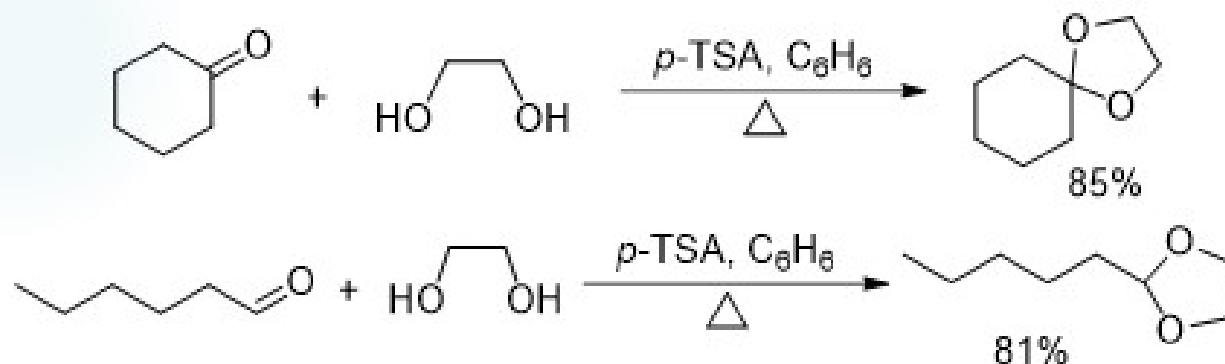


10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

由于醇的亲核性很小，这是亲核加成反应必需酸催化，并通过除水使平衡向右移动。



通常利用1,2-二醇（如乙二醇）使酮发生缩酮化，因为这种环状缩酮一般比开链的类似物更稳定，也适用于醛（*p*-TSA：对甲苯磺酸，也表达为TsOH）。

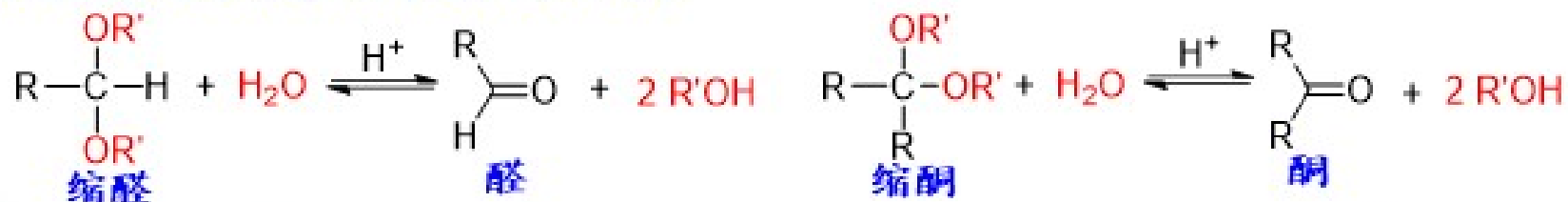


有机强酸，
酸性是苯甲酸的一百万倍

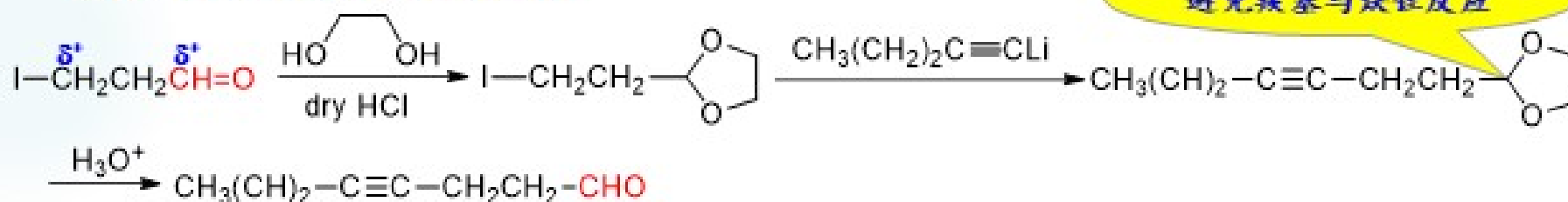
10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质

缩醛、缩酮在中性或碱性环境下可稳定存在，但在酸性水溶液中即水解为原来的醛、酮，使平衡向右移动。



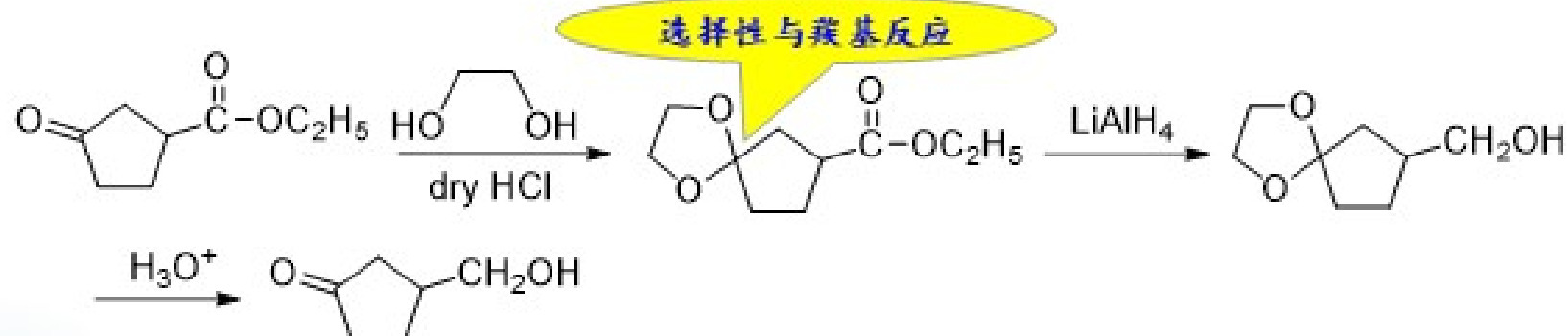
缩醛/缩酮的应用：保护羰基



注意：多官能团化合物参与反应时，要尽量避免官能团之间的“干扰”。

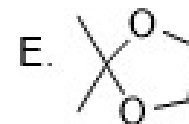
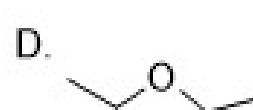
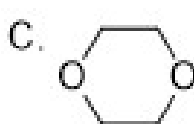
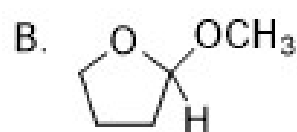
10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质



注意：区别缩醛、缩酮与醚

下列化合物中，哪一个遇酸性水溶液即分解？（答：B, E）

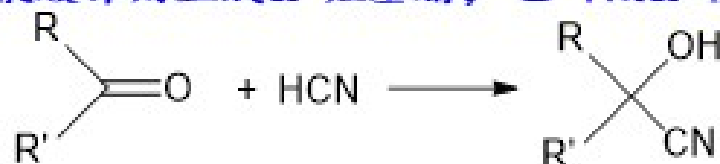


提示：（丰）缩醛、（丰）缩酮遇酸性水溶液即分解为醛、酮；醚在酸中稳定。

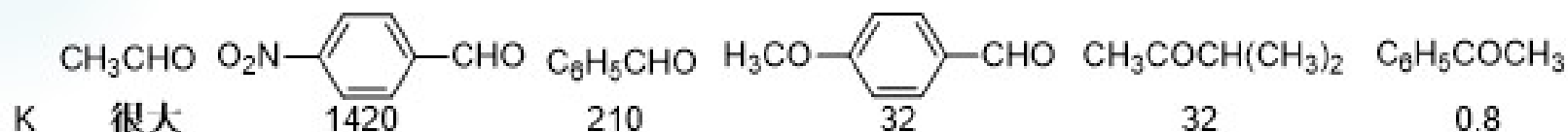
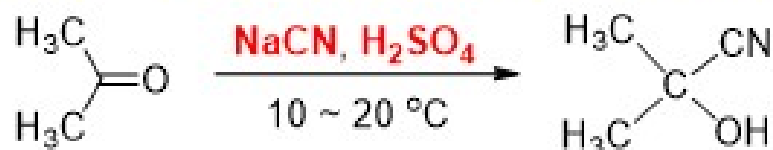
10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

10.4.1.4 与氢氰酸 (HCN) 的加成反应

醛、酮与氢氰酸作用生成 α -羟基腈，也叫做 α -氰醇 (α -cyanohydrins)。



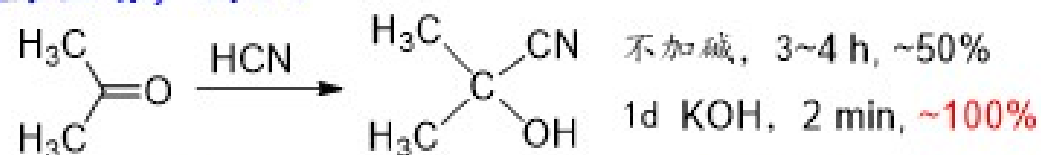
HCN易挥发、有剧毒，可以无机酸和KCN或NaCN的溶液代替HCN，例如：



相对反应活性：甲醛 > 脂肪醛 > 芳香醛 > 脂肪酮 > 芳香酮

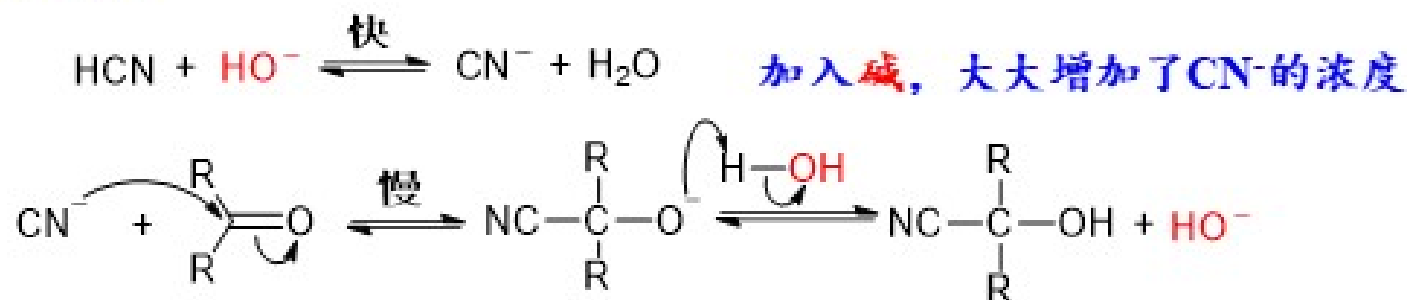
10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

碱的催化作用效果显著，例如：



原因：HCN是弱酸 $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CN}^-$ 解离很少， CN^- 的浓度很低

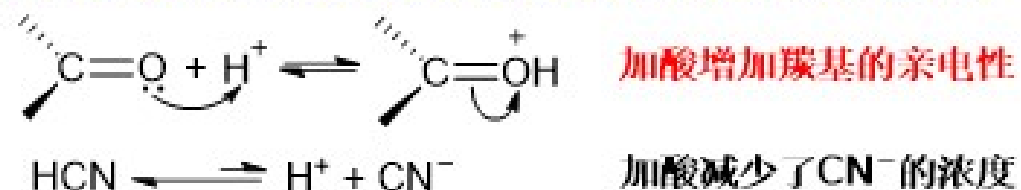
碱催化反应机理：



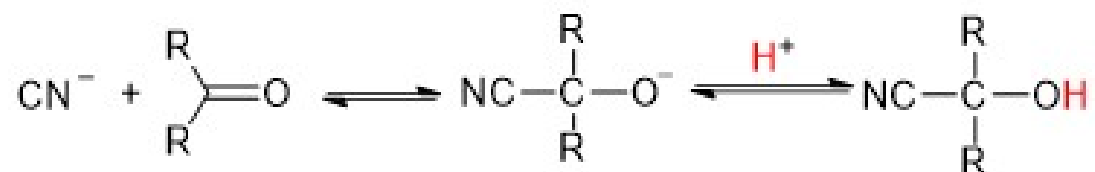
10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质

若加入酸，羰基的质子化是有利于反应的；但是，也会进一步抑制HCN的电离，降低了CN⁻的浓度，使反应难以发生。这两种关系可以表示为：

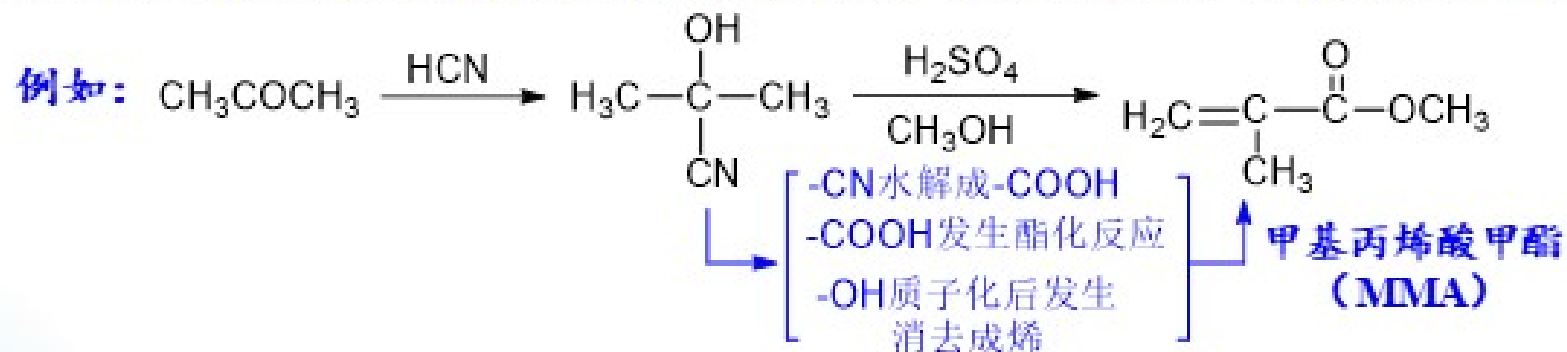


综合考虑，反应需要微量的碱，使有适量的CN⁻进行亲核加成；但碱性不能太强，因为最后需要H⁺才能完成反应：



10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

应用：在有机合成上可以用来**增长碳链**的方法，常用于制备 α -羟基腈或 α -羟基酸



聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)

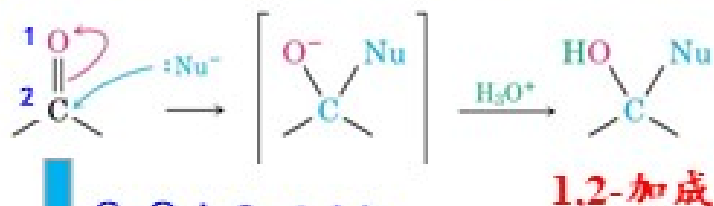
又称有机玻璃，是玻璃的替代材料，用途广泛



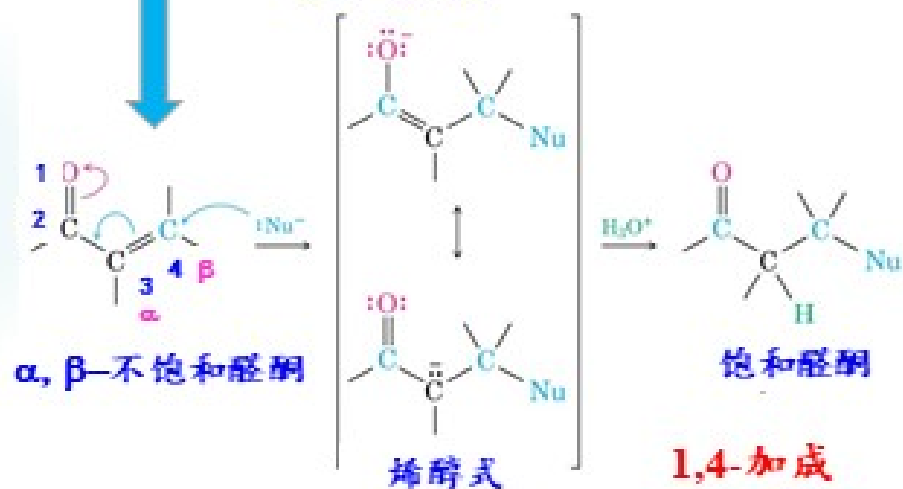
10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质

单个羰基发生“直接”亲核加成：



C=O 与 C=C 共轭



共轭体系的特点：

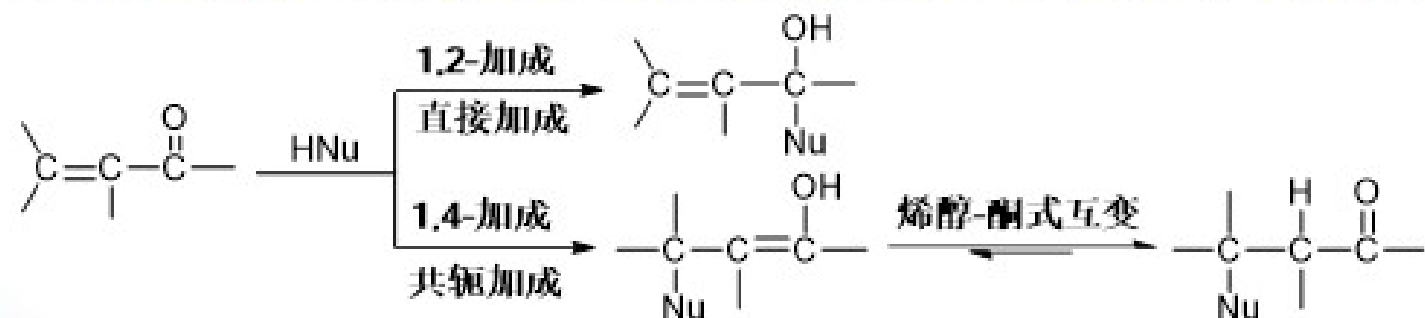
- (1) 极性交替分布
- (2) 共轭效应会沿着共轭体系传播



从电子效应看：
这两个C应该具有极相近的反应活性

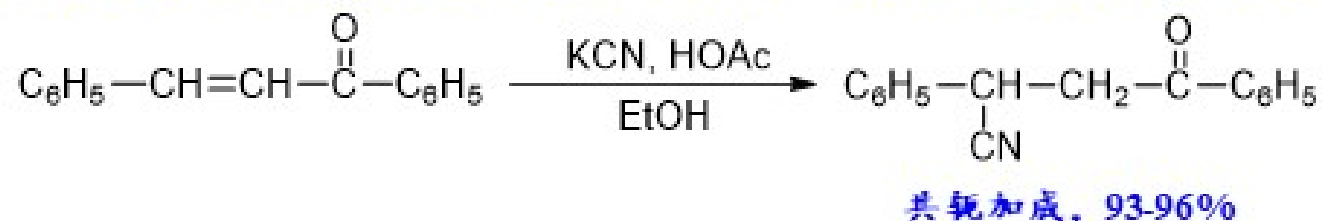
10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

理论上, δ, β -不饱和醛酮发生亲核加成反应时, 可以有两种反应方式:



实际上, δ, β -不饱和醛、酮加成方式的选择主要与亲核试剂的性质有关。

例如, δ, β -不饱和醛、酮与HCN加成时, 一般只得到1,4-加成产物:



10.4 醛酮的化学性质

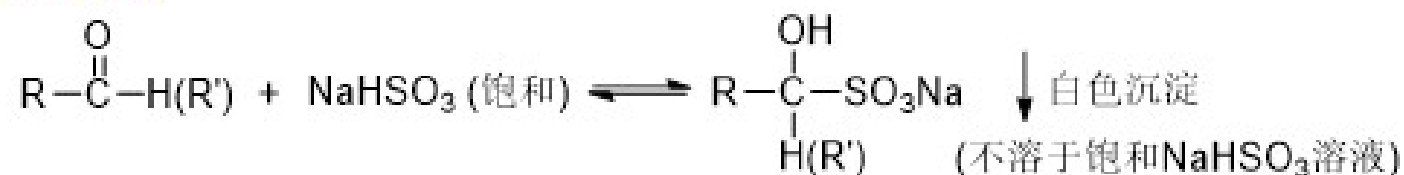
$$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5 \xrightarrow{\text{CN}^-} \left[\text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\overset{\ominus}{\text{CH}}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5 \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\underset{\text{CN}}{\text{CH}}-\text{CH}=\overset{\ominus}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_5 \right]$$



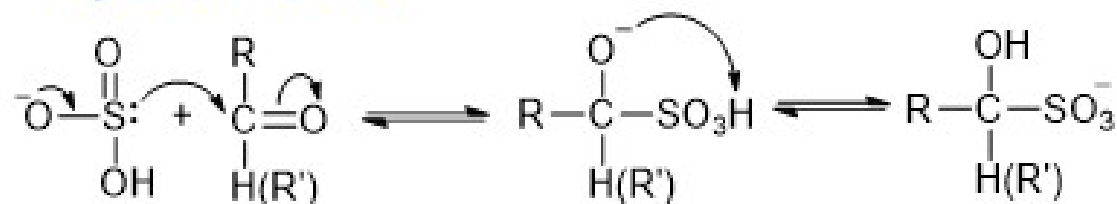
10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

10.4.1.4 与亚硫酸氢钠的加成反应

醛、酮与过量的饱和亚硫酸氢钠（40%）水溶液发生亲核加成反应，得到 α -羟基磺酸钠：



反应机理： 亲核性： $\text{S} > \text{O}$

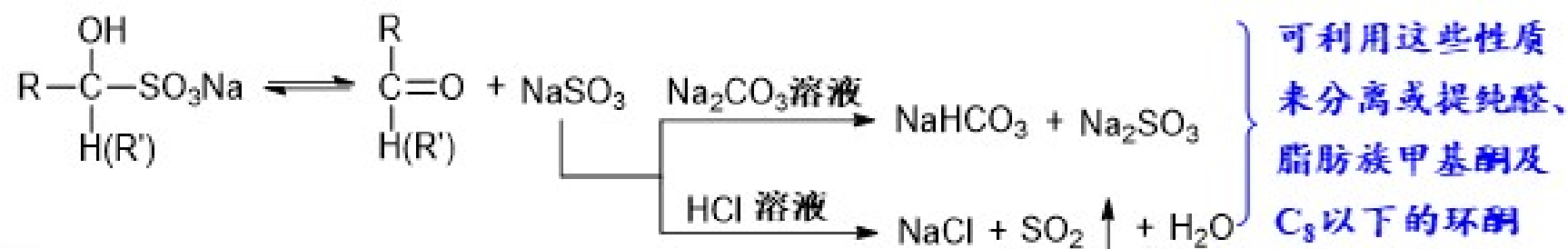


羰基加成后“空间拥挤”

适用范围：醛、脂肪族甲基酮及 C_8 以下的环酮才能发生该反应（“空间位阻”）。

10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

该反应是可逆反应，加入稀酸或稀碱可使亚硫酸氢钠分解而除去：

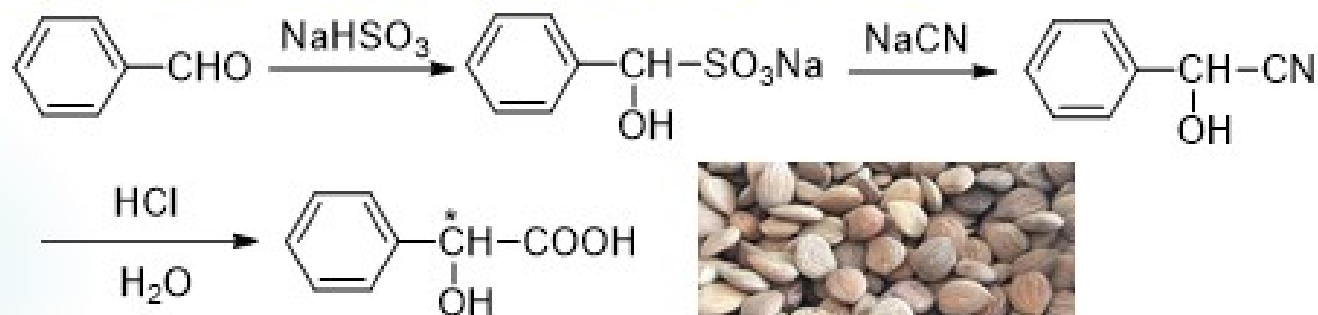


例如，利用胡椒醛与亚硫酸氢钠的反应，可以从低浓度的混合物中提纯胡椒醛：



10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

该反应生成的加成产物与氰化钠作用可生成 α -羟基腈。这样可以避免使用挥发性的剧毒物HCN，是合成 α -羟基腈的好方法。例如，苯甲醛可利用该方法先制得 α -羟基苯乙腈，再经过水解得到苦杏仁酸：



苦杏仁酸(扁桃酸)



可用作医药抗菌剂、有机合成等中间体