



重要通知

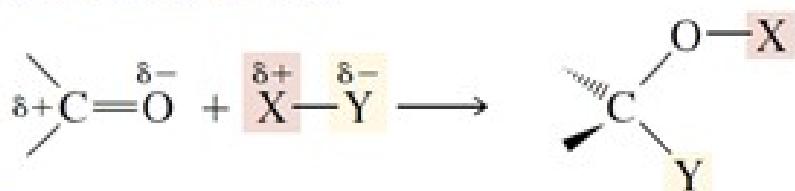
下周四晚上6点至6点25分，我们进行雨课堂在线考试的测试，
请大家准备好电脑和摄像头，装好PC端雨课堂

10. 醛和酮

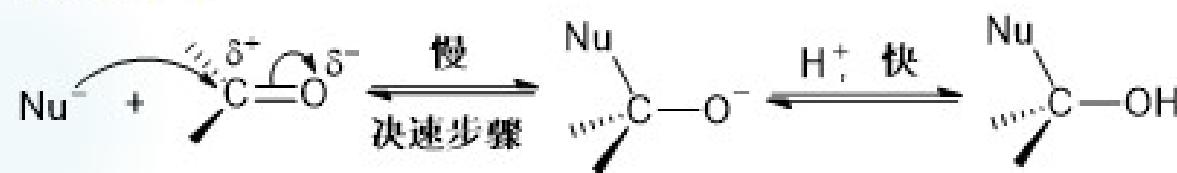
10.4 醛酮的化学性质

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

$\text{HCHO} > \text{RCHO} > \text{ArCHO} > \text{CH}_3\text{COCH}_3 > \text{RCOCH}_3 > \text{RCOR} > \text{ArCOR}$

甲醛 脂肪醛 芳香醛 丙酮 脂肪甲基酮 脂肪酮 芳香酮

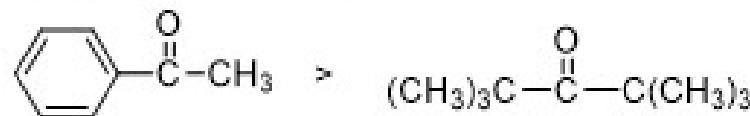
影响因素：

- (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。

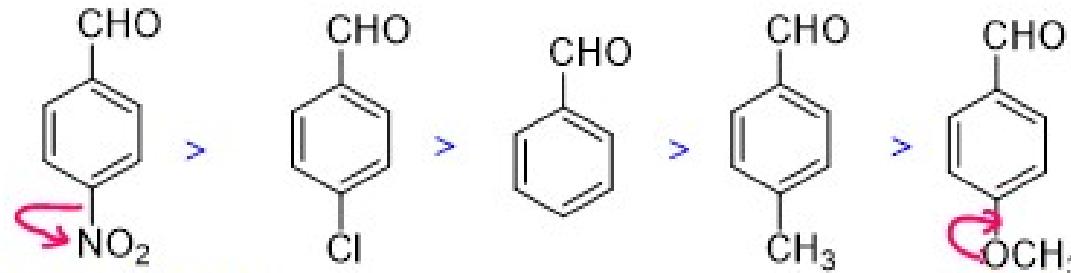
10. 醛和酮

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



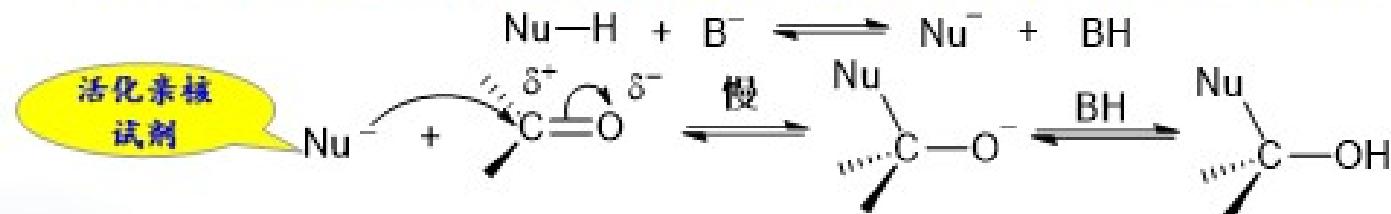
强拉电子基团增加了
羰基碳的正电性

强给电子基团降低了
羰基碳的正电性

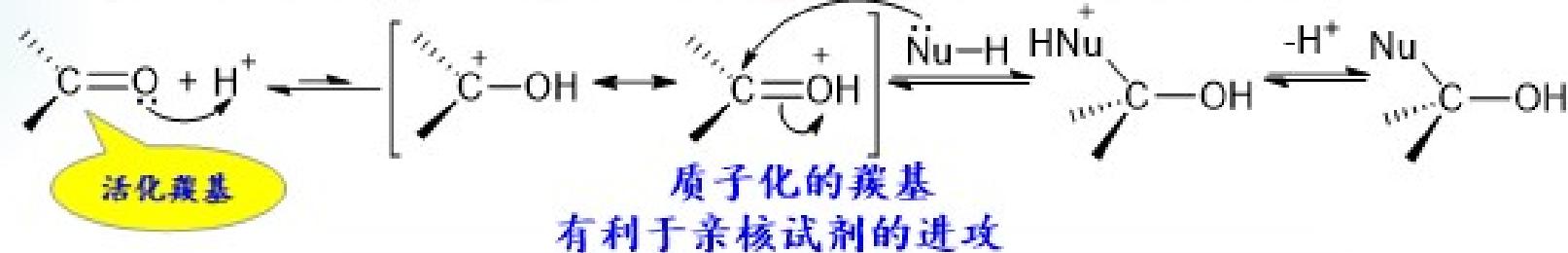
10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

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：

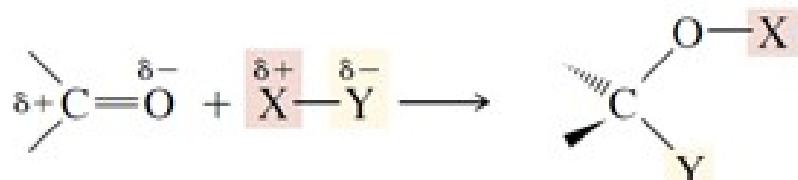


“带正电荷原子的电负性 > 中性原子的电负性”

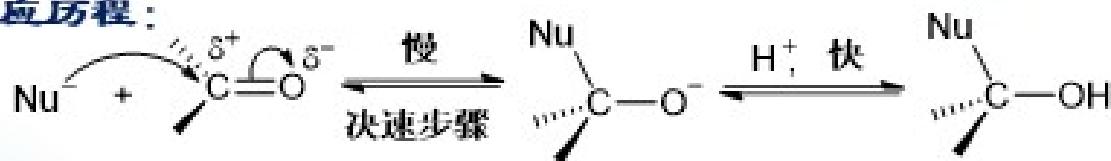
10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质

亲核加成反应:



反应历程:



(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

阴离子亲核试剂	HO^- (hydroxide ion) H^- (hydride ion) R_3C^- (a carbanion) RO^- (an alkoxide ion) $\text{N}\equiv\text{C}^-$ (cyanide ion)
----------------	--

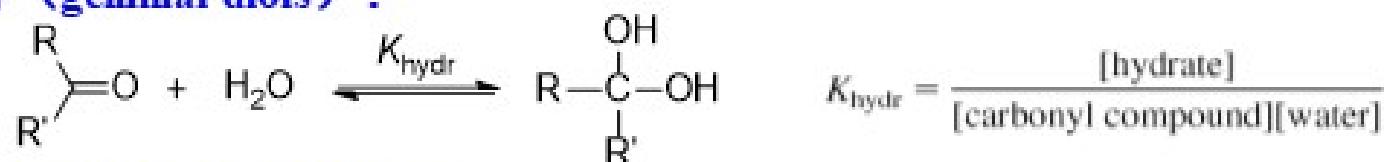
中性亲核试剂	H_2O (water) ROH (an alcohol) H_3N^- (ammonia) RNH_2 (an amine)
---------------	--

10. 醛和酮

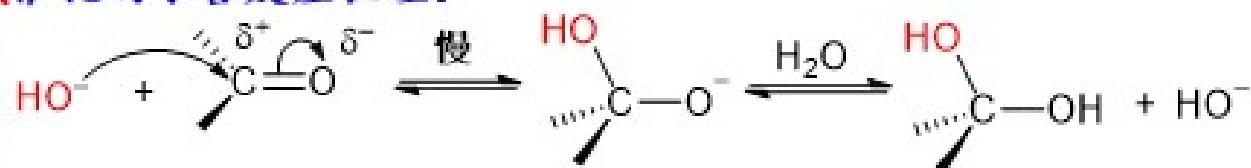
10.4 醛酮的化学性质

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：

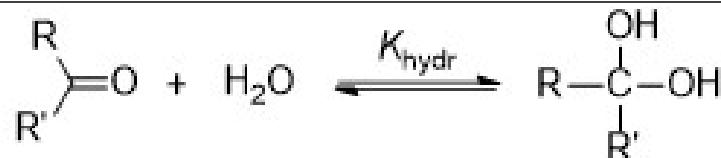


(2) 酸催化的水合反应机理：



10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质



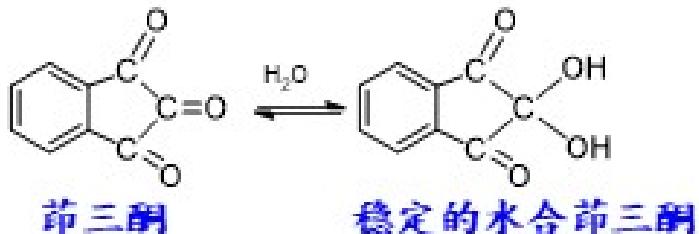
这是一个平衡反应，对于大多数醛、酮，平衡偏向于左边，偕二醇是不稳定的，它们容易脱水成醛、酮；但有些偕二醇是稳定的化合物，这取决于醛、酮的结构。

(1) 羰基上有拉电子基团时，反应的活性提高。

K值	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{CH}_3$	2.8×10^4	$\text{H}-\text{CHO}$	2×10^3	$\text{H}-\text{CH}_3$	1.3	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$	2×10^{-3}
----	-----------------------------------	-------------------	-----------------------	-----------------	------------------------	-----	----------------------------------	--------------------

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。

K值 > 1000	1.3	0.71	0.44	0.24	< 0.01

(3) 羰基碳原子上连接共轭体系，也会导致反应的活性降低。

K值 1.3	0.71	0.44	0.24	6.6×10^{-6}	1.2×10^{-7}

通常，相对反应活性：甲醛 > 酮 > 酚

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

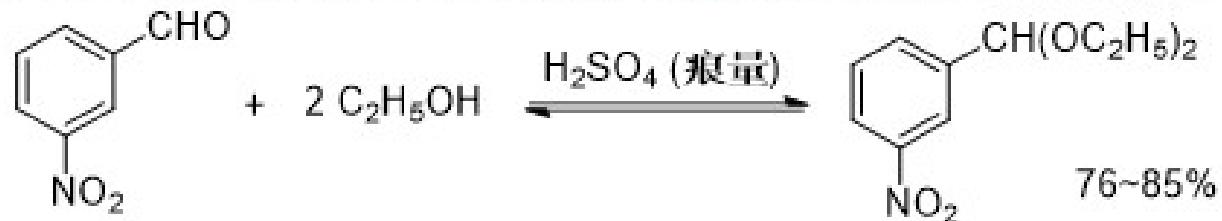
与水反应类似，醇可与醛、酮在干燥氯化氢或浓硫酸的作用下发生亲核加成反应，生成的产物分别称为半缩醛（hemiacetals）或半缩酮（hemiketals），它们不稳定，可继续与另一分子的醇反应，失去一分子水，同时生成稳定的化合物，称为缩醛（acetals）或缩酮（ketals），并能从过量的醇中分离出来。



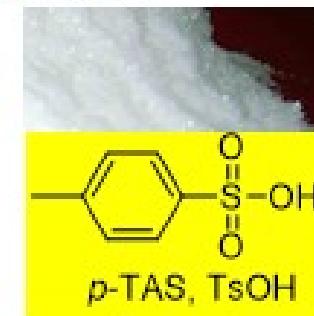
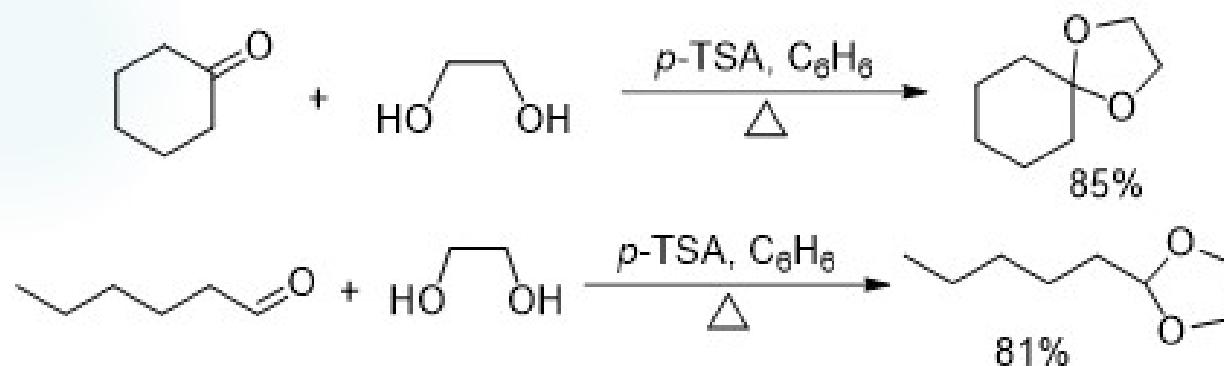
10. 醛和酮

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。



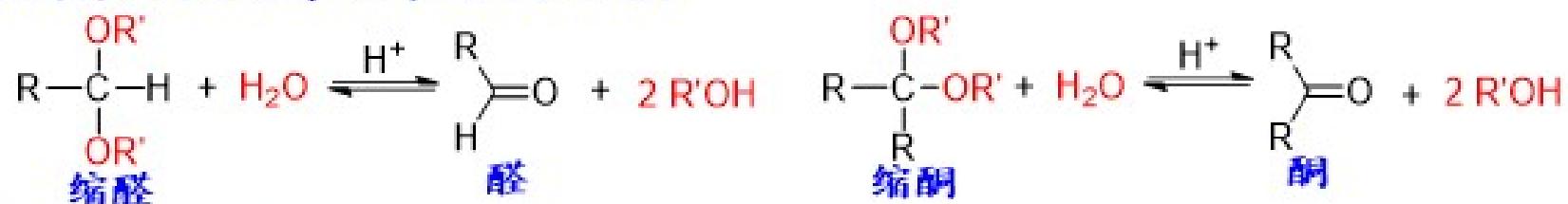
通常利用1,2-二醇（如乙二醇）使酮发生缩酮化，因为这种环状缩酮一般比开链的类似物更稳定，也适用于醛（*p*-TSA：对甲苯磺酸，也表达为TsOH）。



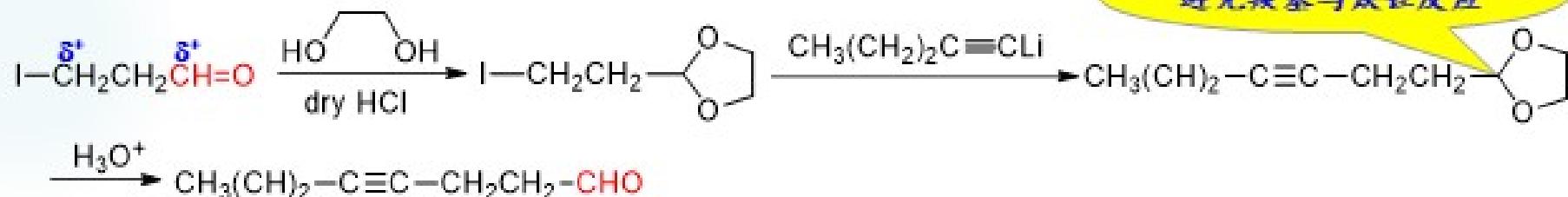
有机强酸，
酸性是苯甲酸的一百万倍

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”。

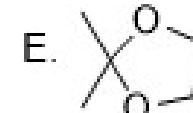
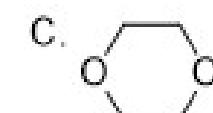
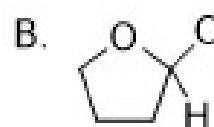
10. 醛和酮

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：（半）缩醛、（半）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：



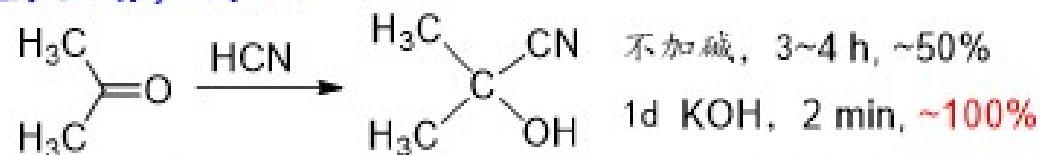
CH_3CHO	$O_2N-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	210	$H_3CO-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	32	$CH_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	0.8
K 很大	1420					

相对反应活性：甲醛 > 脂肪醛 > 芳香醛 > 脂肪酮 > 芳香酮

10. 醛和酮

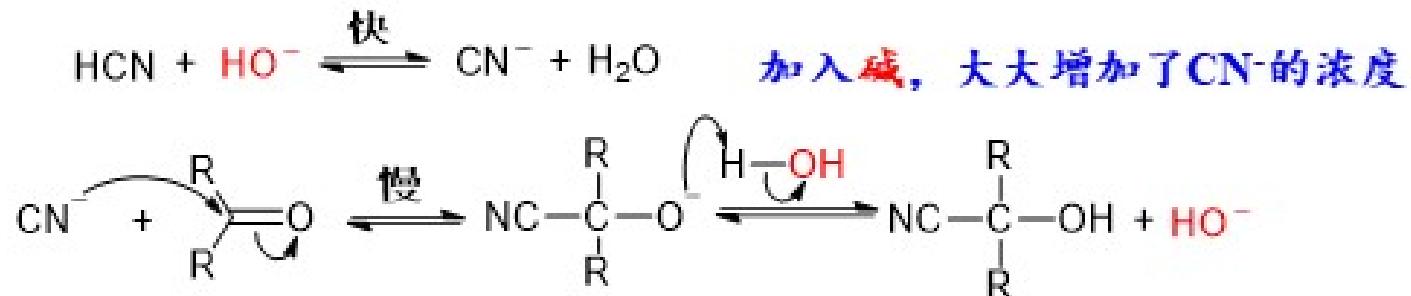
10.4 醛酮的化学性质

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

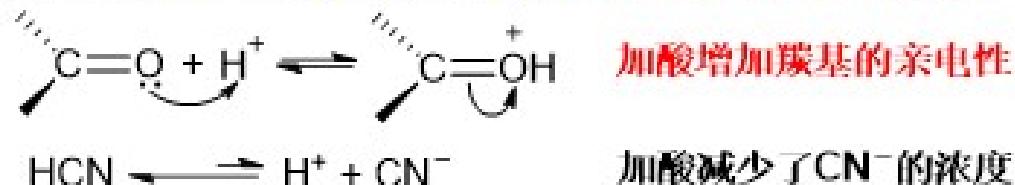
碱催化反应机理：



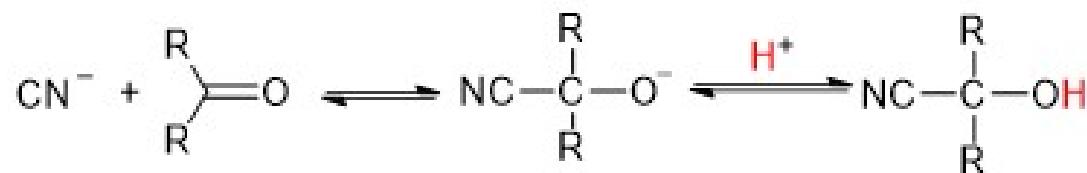
10. 醛和酮

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：



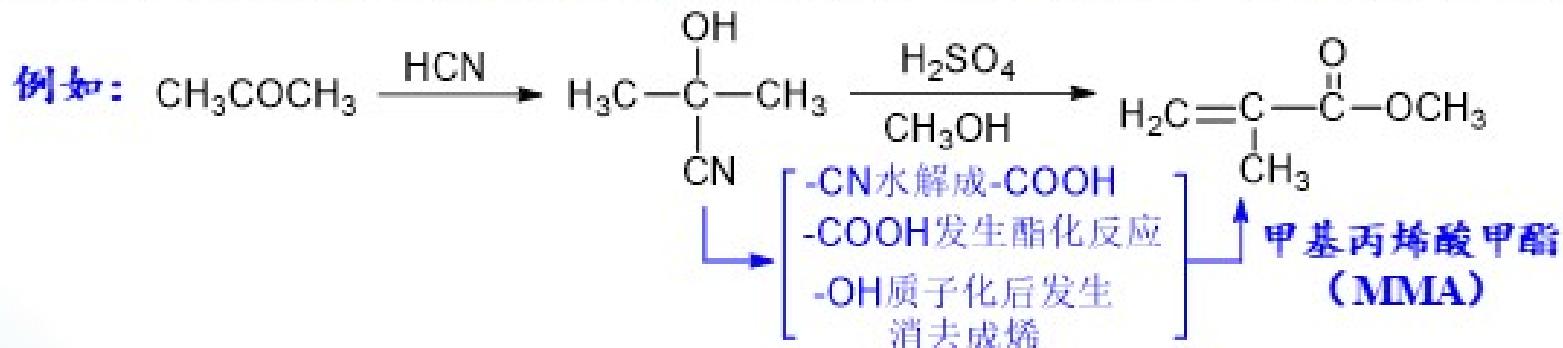
综合考虑，反应需要微量的碱，使有适量的CN⁻进行亲核加成；但碱性不能太强，因为最后需要H⁺才能完成反应：



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)**

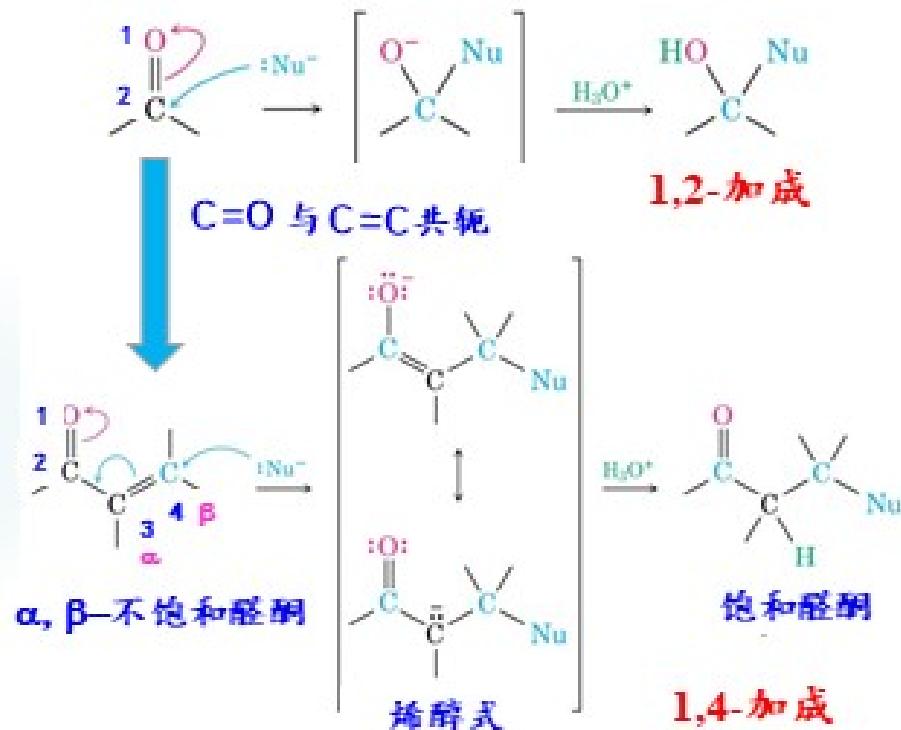


又称有机玻璃，是玻璃的替代材料，用途广泛

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：



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

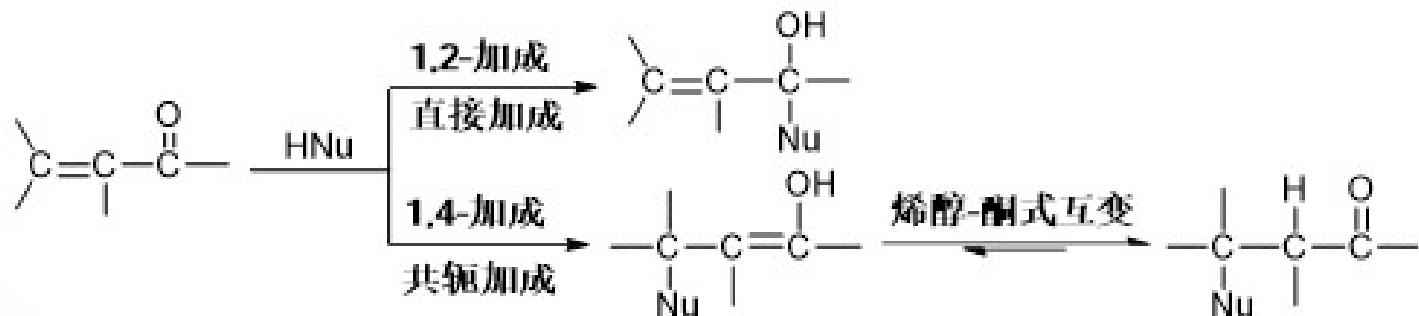


从电子效应看：
这两个C应该具有极相近的反应活性

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。

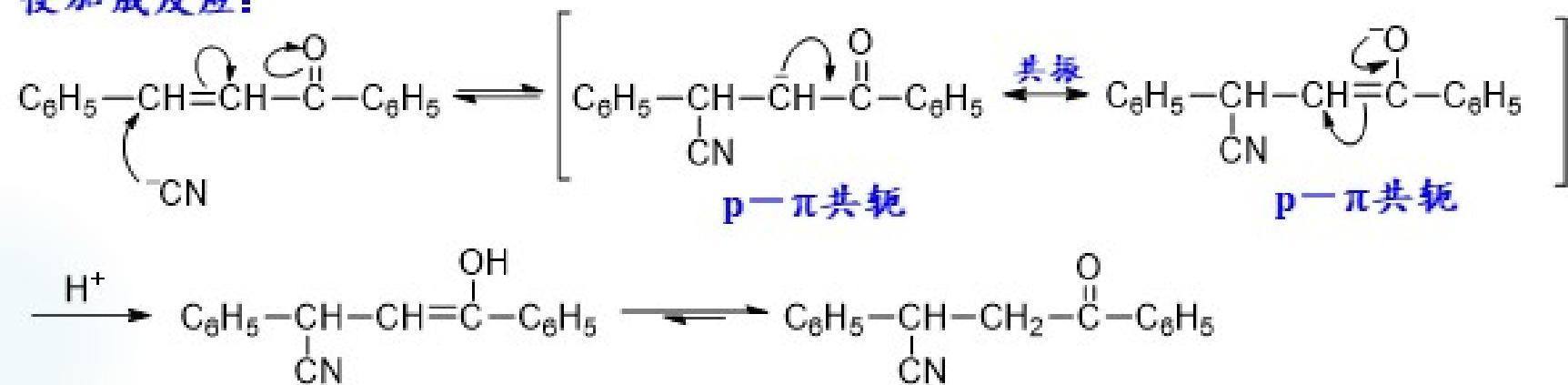
例如， δ, β -不饱和醛、酮与HCN加成时，一般只得到1,4-加成产物：



10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质

在反应中, CN^- 进攻 β -碳原子, 生成的碳负离子由于羰基的影响, 稳定性提高, 使加成反应:



δ, β -不饱和醛、酮与其它亲核试剂的加成也是以1,4-加成为主(见后续内容)。

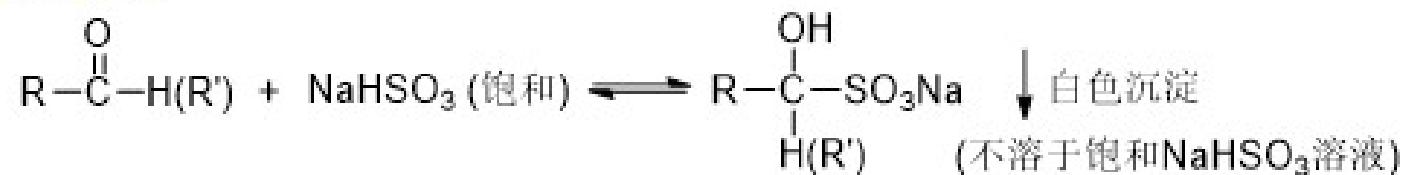
10. 醛和酮

10.4 醛酮的化学性质

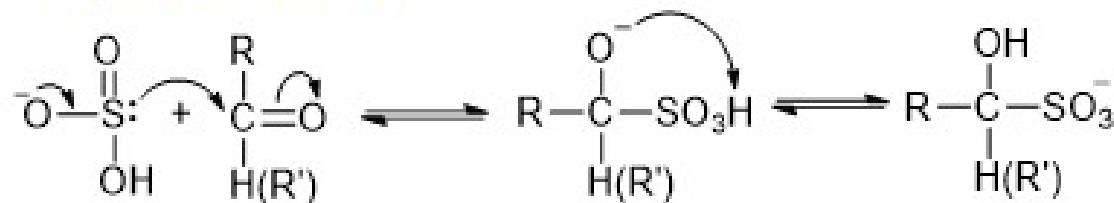
10.4.1.4 与亚硫酸氢钠的加成反应

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： S > O

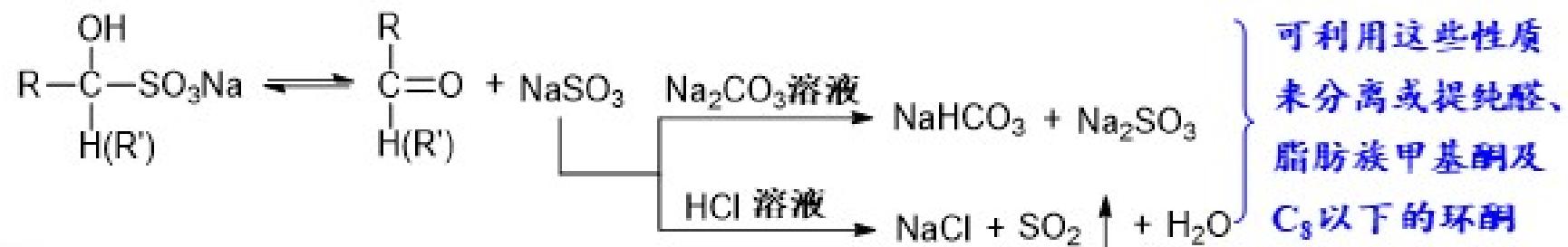


羰基碳加成后“空间拥挤”

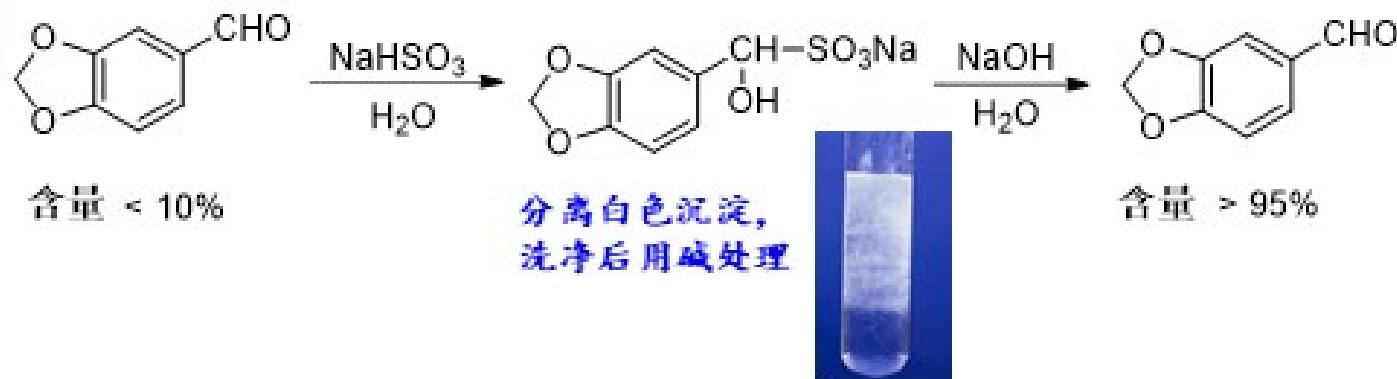
适用范围：醛、脂肪族甲基酮及C₈以下的环酮才能发生该反应（“空间位阻”）。

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：

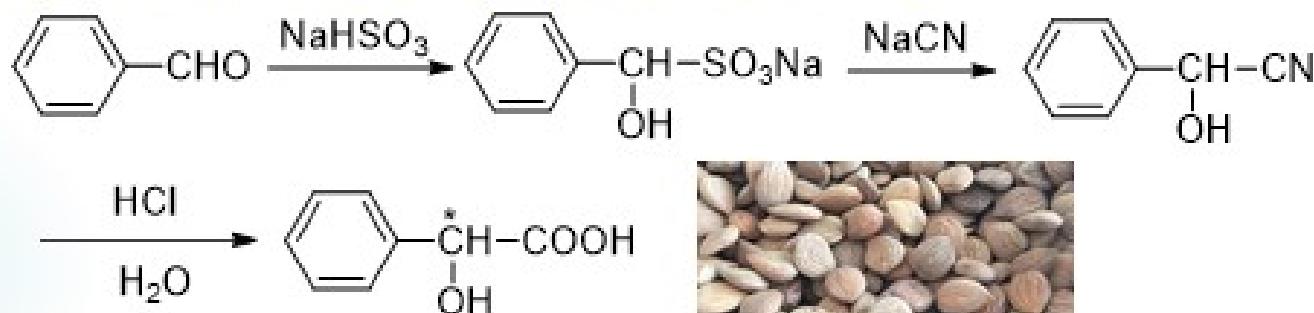


例如，利用胡椒醛与亚硫酸氢钠的反应，可以从低浓度的混合物中提纯胡椒醛：



10. 醛和酮 10.4 醛酮的化学性质

该反应生成的加成产物与氯化钠作用可生成 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