

有机化学 (A1) 期末复习总结

陈瑞天

2022.01.05

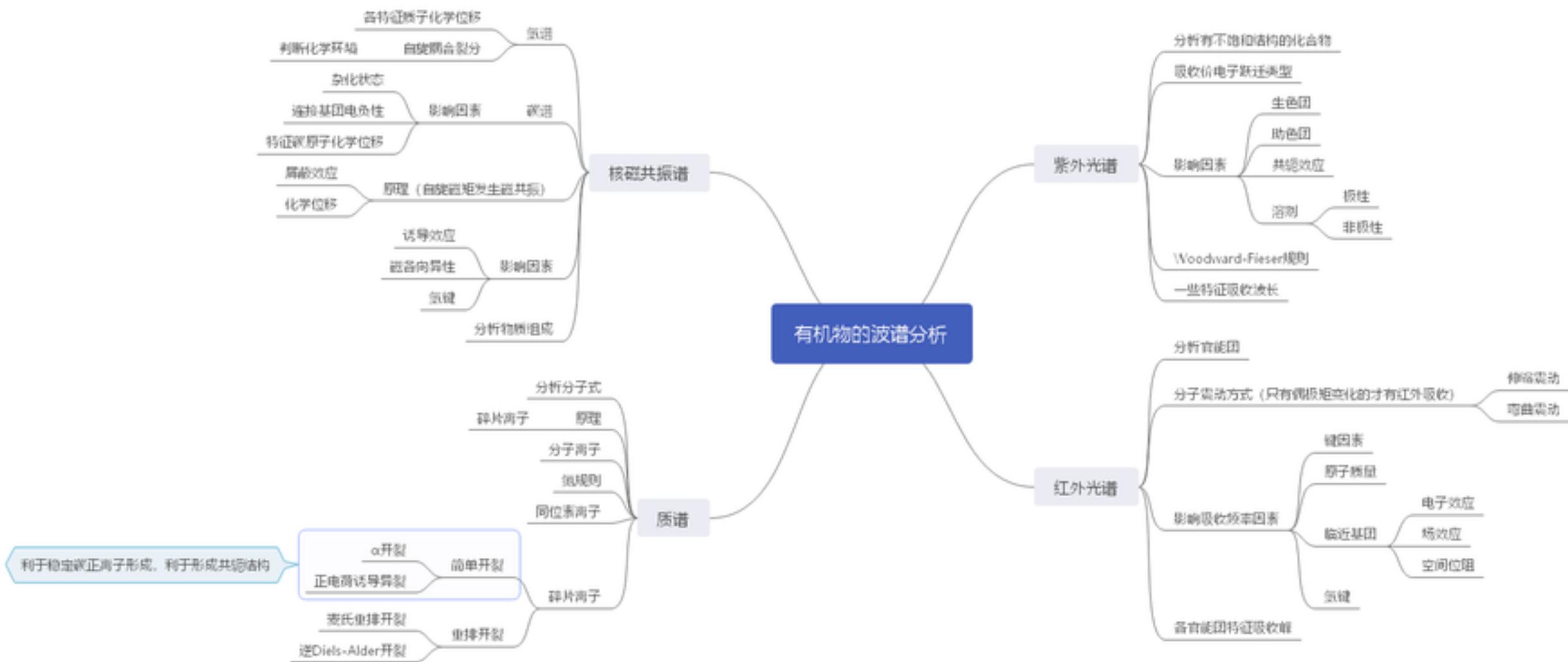
有机化合物的波谱分析

卤代烃

醇酚醚

醛酮醌

有机化合物的波谱分析



紫外光谱

一般的紫外光谱是指近紫外区，即**200 – 400 nm**，故常常只能观察 $\pi \rightarrow \pi^*$ 和 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁。也即紫外光谱只适用于分析分子中具有**不饱和结构**的化合物。

助色基使最大吸收向**长波**位移，颜色加深。

共轭效应促使吸收向**长波**方向移动

空间位阻的影响

$\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁，溶剂极性增加，吸收**红移**。

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，溶剂极性增加，吸收**蓝移**。

Woodward-Fieser规则：最大吸收峰位置的计算（了解即可）

红外光谱

化学键的振动和分子本身的转动

Hooke定律：力常数 k 与键长、键能有关,键能 \uparrow (大), 键长 \downarrow (短), $k\uparrow$ 。
化学键的力常数 k 越大, 原子的折合质量越小, 振动频率越大, 吸收峰将出现在高波数区(短波长区)。

波数(cm^{-1})	键的振动类型
3750~3000	$\bar{\nu}_{\text{O-H}}, \bar{\nu}_{\text{N-H}}$
3300~3000	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ($-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$, $\text{Ar}-\text{H}$)
3000~2700	$\bar{\nu}_{\text{C-H}}$ ($-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$, $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$, $-\text{C}=\text{O}$ H)
2400~2100	$\bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{C}}, \bar{\nu}_{\text{C}\equiv\text{N}}$
1900~1650	$\bar{\nu}_{\text{C}=\text{O}}$ (酸、醛、酮、酰胺、酯、酸酐)
1675~1500	$\bar{\nu}_{\text{C}=\text{C}}$ (脂肪族及芳香族, $\bar{\nu}_{\text{C}-\text{H}}$)

诱导效应

以C=O为例,连有吸电子基团可增强C=O双键,加大力常数 k ,吸收向高波数移动;连有给电子基团可减弱C=O双键,减小力常数 k ,吸收向低波数移动。

共轭效应

羰基与双键共轭, C=O键长增加,降低了羰基的双键性,使吸收频率移向低波数。

氢键使基团化学键的力常数减小,伸缩振动波数降低、峰形变宽。

空间位阻效应：共平面

振动的偶合

两基团位置很近并且振动频率相同或相近时,发生强相互作用,产生两个吸收峰,一个向高频移动,一个向低频移动。

核磁共振

在外磁场的作用下这些电子可产生诱导电子流，从而产生一个诱导磁场，该磁场方向与外加磁场方向恰好相反。这样使核受到外加磁场的影响($H_{\text{纯}}$)要比实际外加磁场强度($H_{\text{扫}}$)小，这种效应叫做**屏蔽效应**。

不同化学环境中的氢核，受到的屏蔽作用不同，它们的共振吸收出现在不同磁场强度下，用来表示这种不同位置的量叫作**化学位移**。
TMS(四甲基硅烷)作为标准物质。

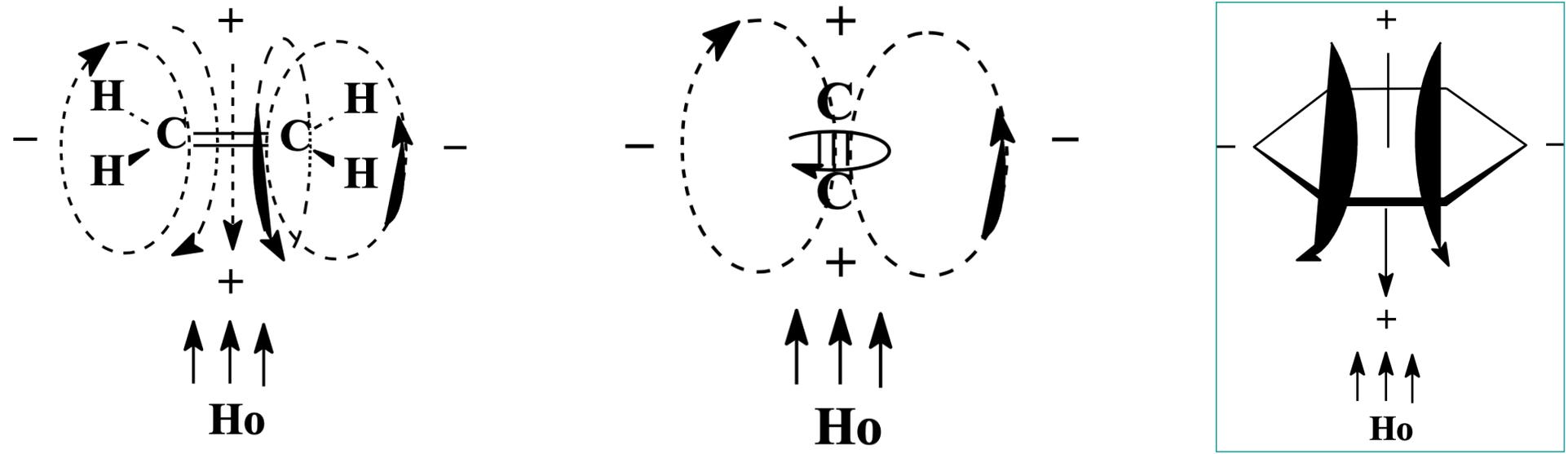
诱导效应

吸电子基团使氢核周围电子云密度降低，屏蔽作用减少，化学位移向低场移动， δ 值增大；

给电子基团增加氢核周围的电子云密度，使屏蔽效应增加，化学位移向高场移动， δ 值减小。

磁各向异性效应

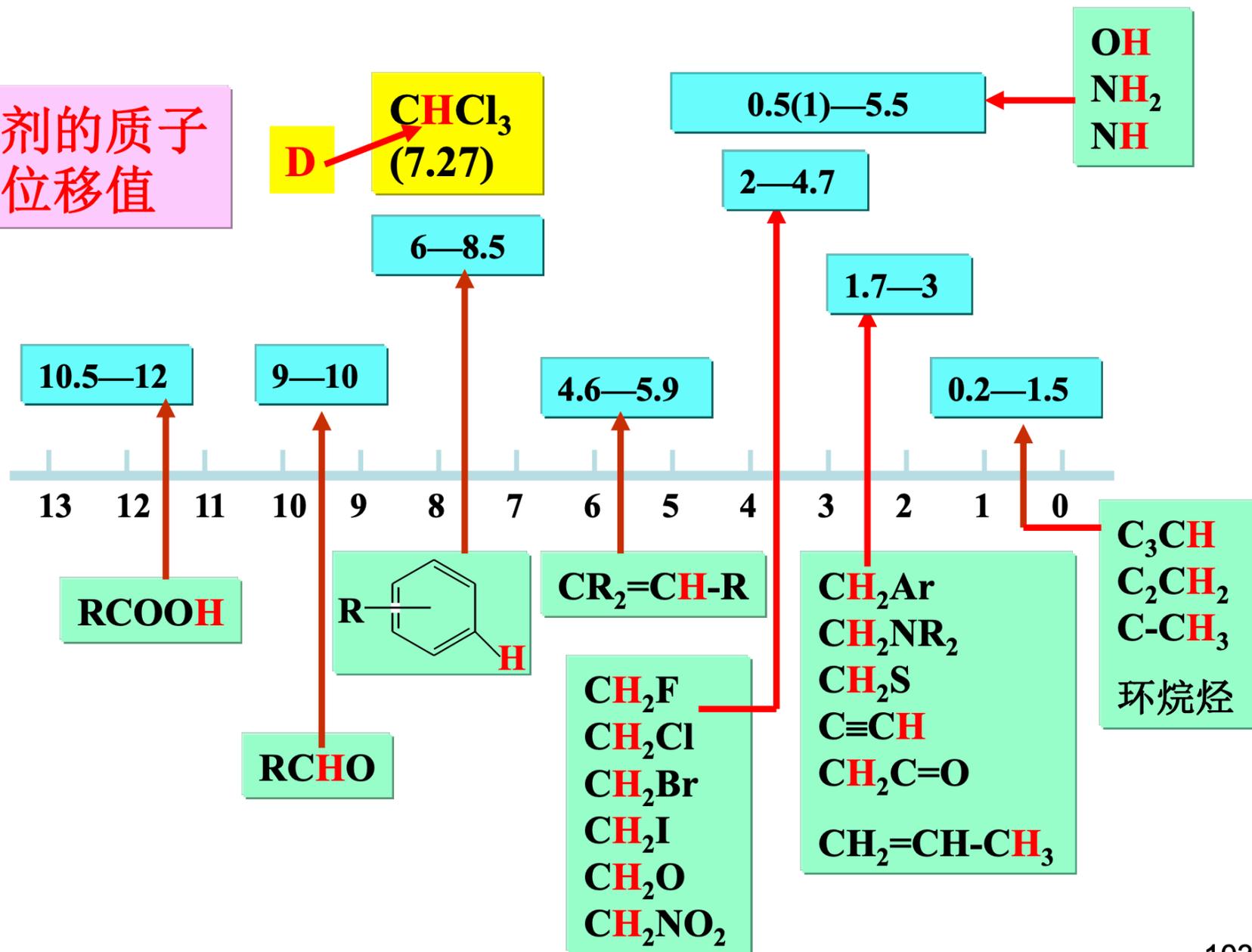
+, 屏蔽区, 高场, δ 值小; -, 去屏蔽区, 低场, δ 值大。



具有氢键的质子其化学位移比无氢键的质子大。氢键的形成降低了核外电子云密度。

特征质子的化学位移值

常用溶剂的质子的
化学位移值



自旋耦合裂分：**相邻碳上的不同种的氢**才可发生偶合，相间碳上的氢不易发生偶合，同种相邻氢也不发生偶合。

相互偶合的两组质子，彼此间作用相同，其偶合常数J相同。

n+1规则

与n个等价核偶合,谱线数目为n+1;

谱线强度分布符合 $(a+b)^n$ 展开式的各项系数

n	峰强度比	峰的总数
0	1	1 singlet
1	1 : 1	2 doublet
2	1 : 2 : 1	3 triplet
3	1 : 3 : 3 : 1	4 quartet

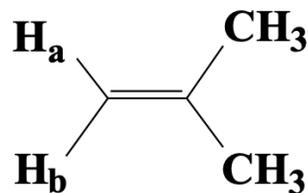
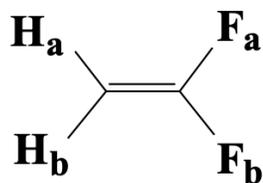
化学等价

- 1) 甲基上的三个氢(叔丁基)是化学等价的。
- 2) 固定环上的CH₂是化学不等价的。
- 3) 与不对称碳相连的CH₂的两个氢是化学不等价的。
- 4) 单键不能快速旋转时, 同一原子的两相同基团是化学不等价的。

磁等价

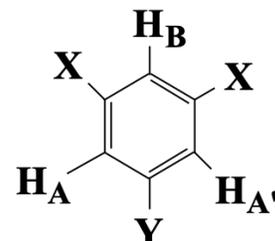
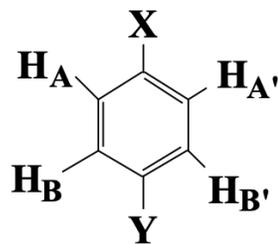
- 1) 它们是化学等价的。
- 2) 它们对任意另一核的偶合常数J相同(数值及符号)。

磁不等价:



Ha和Hb磁不等价

HA和HA'
磁不等价

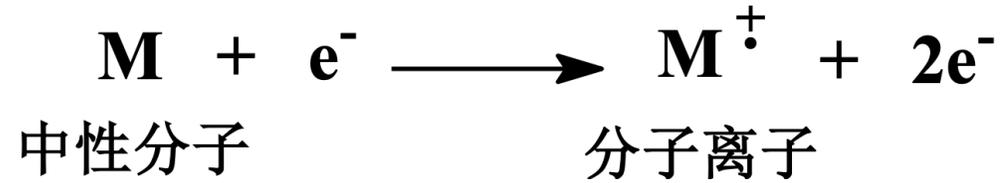


HA和HA'磁等价

X和Y是非磁性核

质谱

分子离子



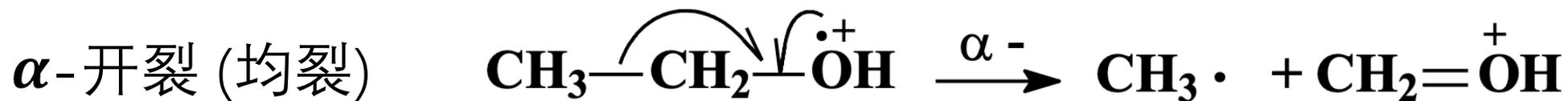
氮规则

当分子中含有偶数个氮原子，分子量应为偶数；
当分子中含有奇数个氮原子，分子量应为奇数。

同位素离子 $[\text{Cl}_{35}]:[\text{Cl}_{37}]=3:1, [\text{Br}_{79}]:[\text{Br}_{81}]=1:1$

分子离子峰与同位素离子峰的强度可用二项式 $(\text{A}+\text{B})^n$ 的展开式来推算

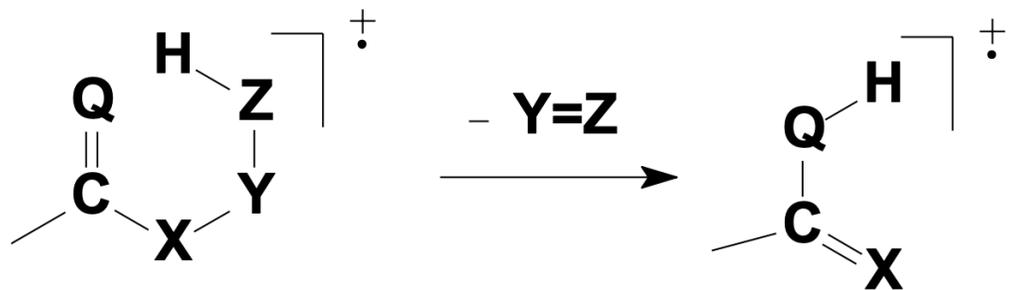
简单开裂



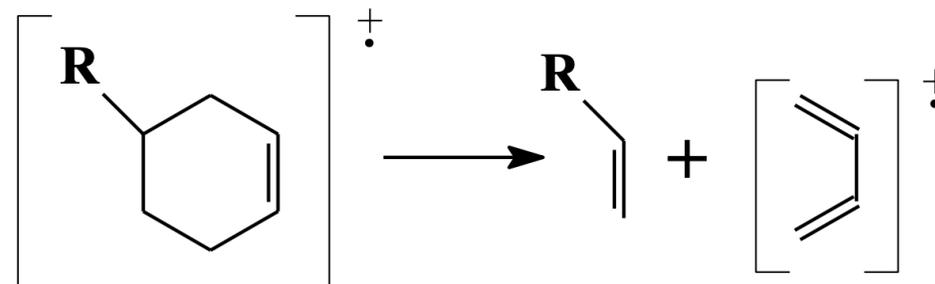
- 有利于稳定C⁺的生成
- 正电荷一般仍由含杂原子的碎片保持
- 有利于共轭体系的生成
- 有利于小分子的开裂

重排开裂

麦氏重排



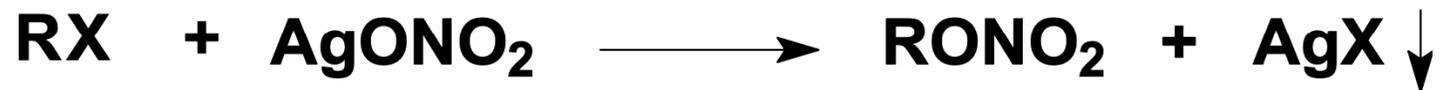
逆狄尔斯-阿尔德开裂



化学性质

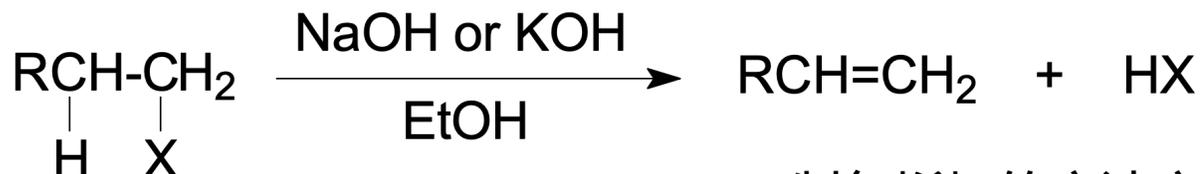
相对活性： $\mathbf{RI} > \mathbf{RBr} > \mathbf{RCI}$ 烯丙型 ($\mathbf{PhCH_2X}$) $>$ 一般型 $>$ 乙烯型

反应生成 \mathbf{AgX} 沉淀, 可用来鉴别卤代烃



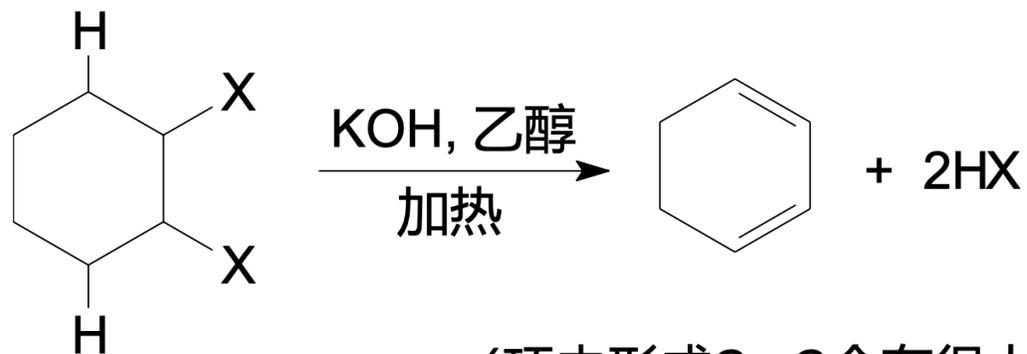
$\mathbf{X=Cl, Br}$ (卤素交换反应)

β -消除



扎依采夫规则, 即 \mathbf{X} 总是优先与含 \mathbf{H} 较少的 β - \mathbf{C} 上的 \mathbf{H} 一起消除, 生成双键上取代基较多的产物。

脂环烃二卤代物脱HX则主要生成共轭二烯



(环内形成C≡C会有很大的张力)

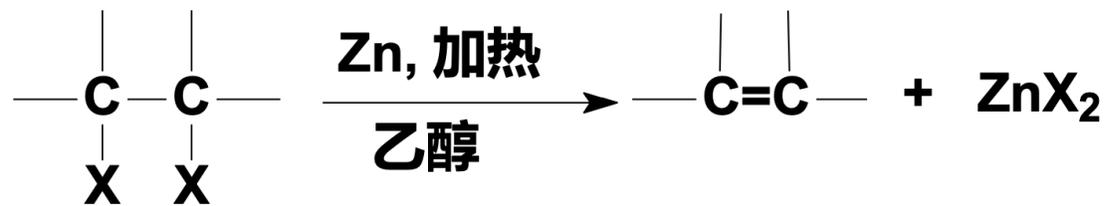
乙烯型的卤代烃脱HX比较困难，用更强的碱(如NaNH₂)

叔卤在碱性条件下主要生成消除产物。

α-消除



脱去卤素，生成烯烃





乙烯型的氯化物必须选择高沸点的溶剂四氢呋喃



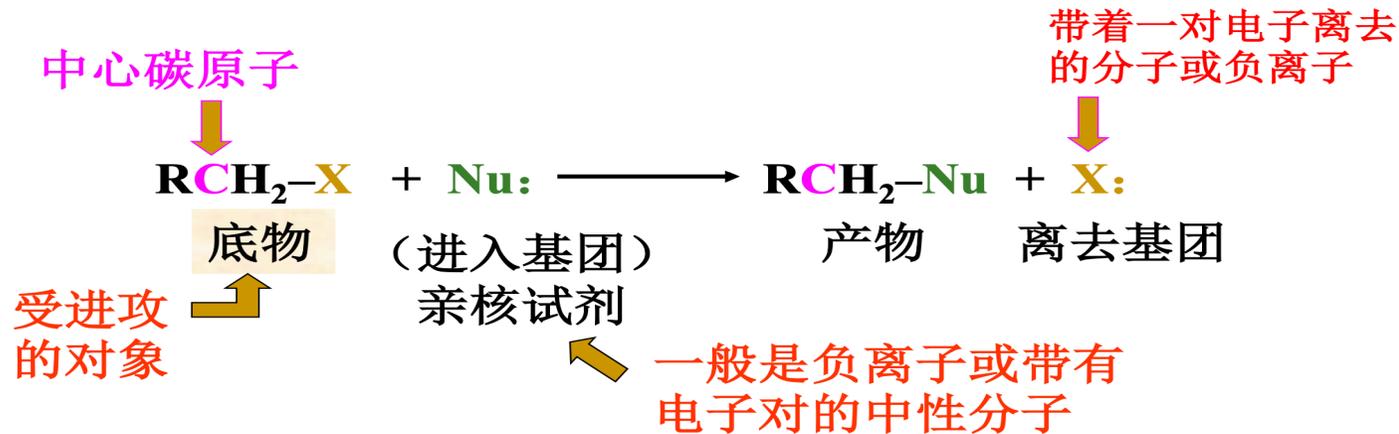
还原反应

酸性还原剂 Zn/HCl , HI , Zn/AcOH

中性还原剂 H_2/Pt (Ni or Pd-C)

碱性还原剂 $\text{Na} + \text{NH}_3(\text{l})$, LiAlH_4 , NaBH_4

亲核取代反应



S_N1：碳正离子中间体，外消旋化，重排。

S_N2：构型翻转，不发生重排。



烯丙型和苄基型卤代烷S_N1和S_N2都很容易进行；
苯型、乙烯型、桥头卤素，不利于S_N反应。

离去基团：**碱性较弱**基团是好的离去基团，好的离去基团倾向 S_N1 机理。

亲核试剂：亲核性，与 C^+ 结合；碱性，与 H^+ 结合。

很多情况下，试剂的碱性与亲核性是一致的。

体积越大，碱性越强，亲核性越弱。

可极化性越大，亲核性就越强。

强的亲核试剂倾向于 S_N2 机理

溶剂：非质子性溶剂中，碱性与亲核性一致；

质子性溶剂中，碱性与亲核性不一致。

质子溶剂、极性溶剂对 S_N1 反应有利；

偶极溶剂对 S_N2 反应有利。

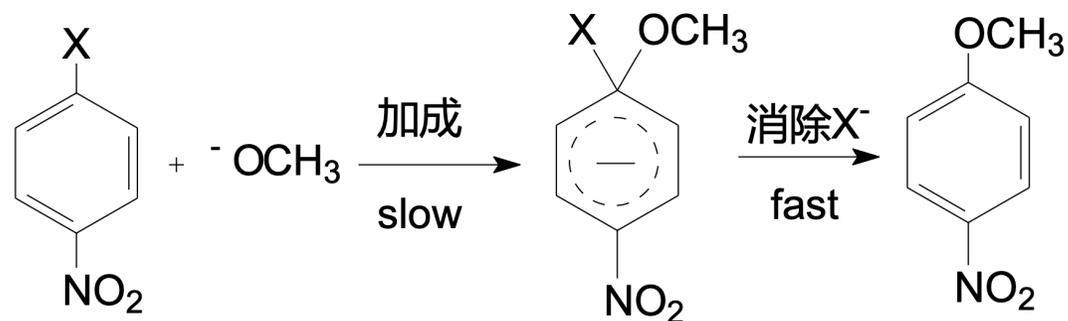
分子内成环： S_N2 反应，五元环最优

邻基参与：构型保持 (两次 S_N2)，邻基与离去基团必须处于反平行的位置。

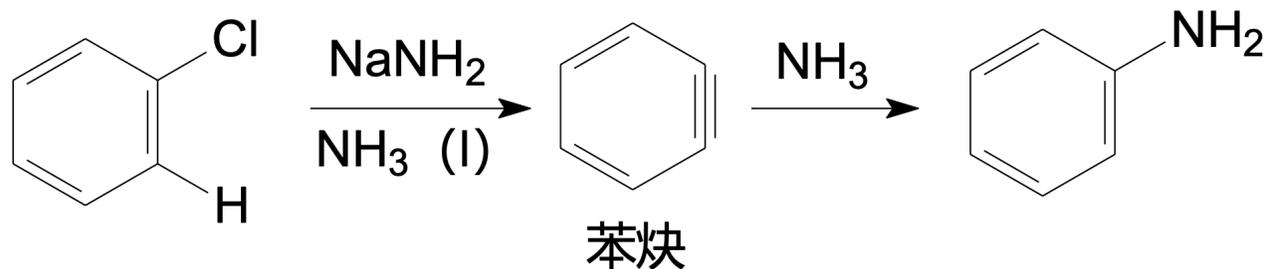
芳环上的亲核取代

邻、对位有吸电子基团

加成-消除机理



消除-加成机理



消除反应

E1 形成 C^+ ，常有重排

E2 一步完成，不发生重排 反式共平面 > 顺式共平面 > 非平面

E1cb 中间产物是 C^-

消除活性顺序： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ RX$

$3^\circ RX$ 倾向于**E1**， $1^\circ RX$ 倾向于**E2**

高浓度的强碱利于**E2**，低浓度的弱碱有利于**E1**

高极性溶剂有利于**E1**，低极性溶剂有利于**E2**

亲核取代与消除反应的竞争

- 烷基结构** 1°RX 倾向于发生取代反应， 3°RX 倾向于发生消除反应。
- 试剂** 碱性越强，浓度越高，体积越大，越有利于消除。
- 反应温度** 升高反应温度有利于消除反应。
- 溶剂极性** 双分子反应中，极性较高的溶剂有利于取代反应($\text{S}_{\text{N}}2$)；极性较低的溶剂有利于消除反应 ($\text{E}2$)。

卤代烷合成

烷烃卤代 卤素, 高温/光照

烯烃、炔烃的加成

由醇制备 卤化剂 **HX, PX₃, PX₅, SOCl₂**

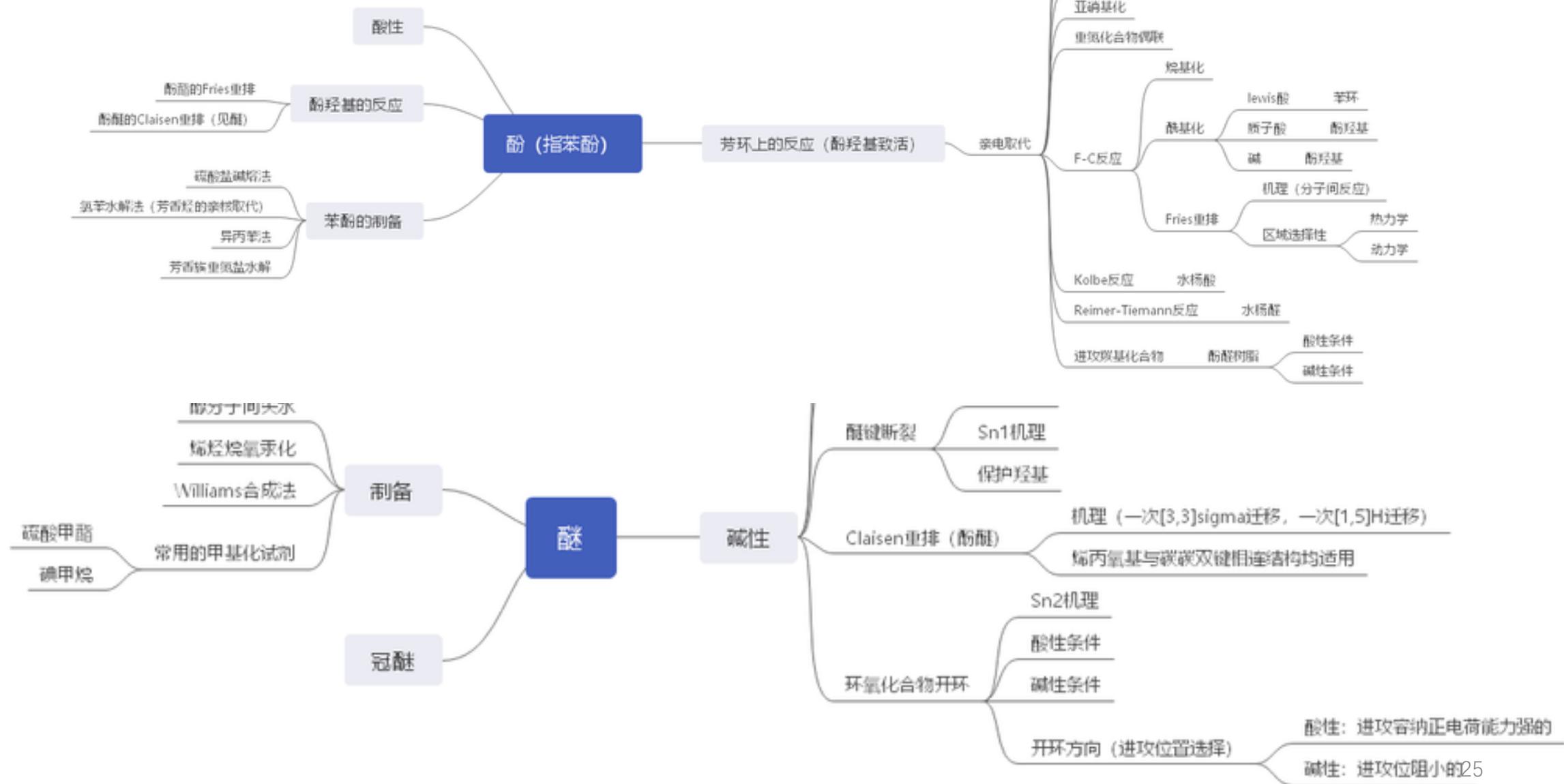
芳环 Fe催化

卤素交换 制备RI

醇酚醚



醇酚醚

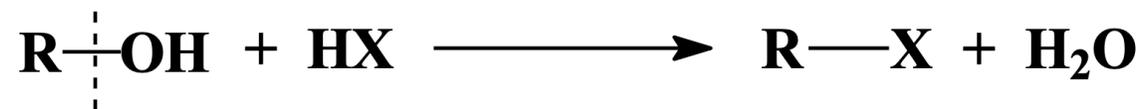


醇的化学性质

氢的反应 与活泼金属, 如Na, K, Mg, Al等

溶液中醇的酸性、反应活性顺序: $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ\text{ROH} > 2^\circ\text{ROH} > 3^\circ\text{ROH}$

与氢卤酸反应



$\text{S}_{\text{N}}1$: 烯丙醇, 苄基醇, 叔醇, 仲醇

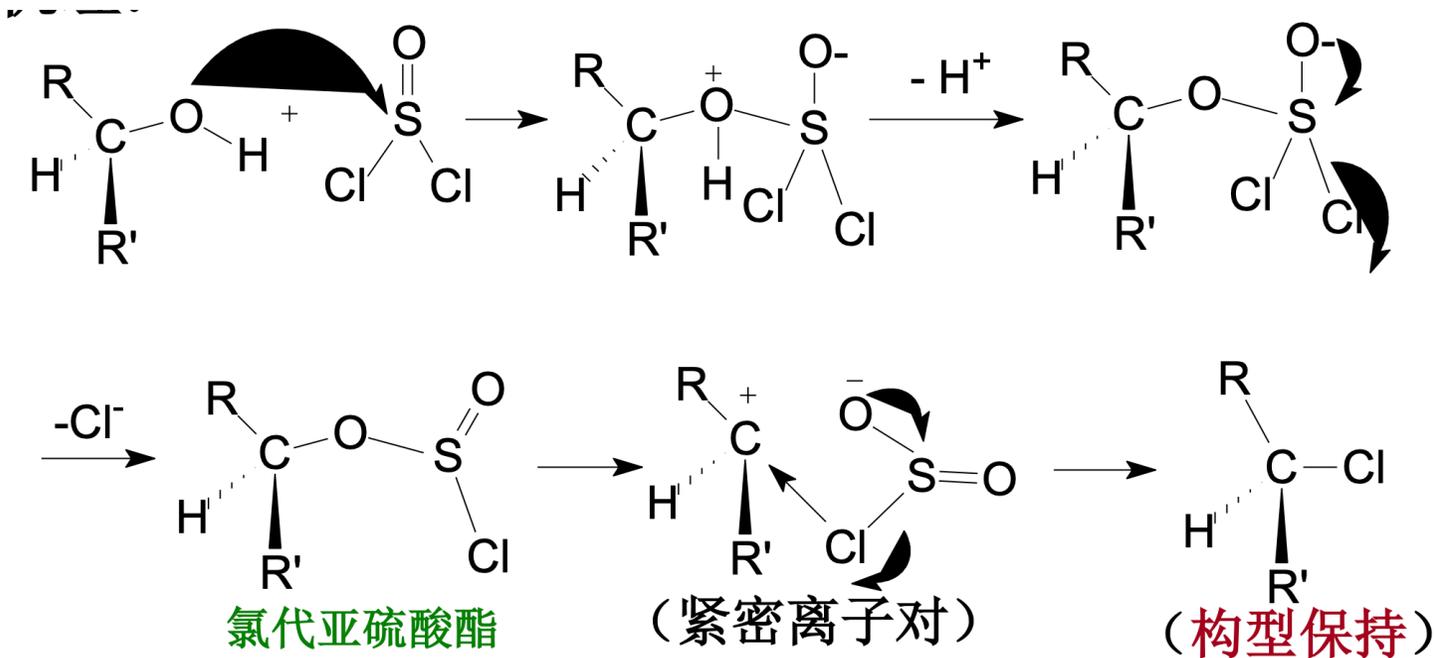
$\text{S}_{\text{N}}2$ 机制: 多数 1° 醇

活性顺序: 烯丙型醇, 苄基型醇, 叔醇 > 仲醇 > 伯醇 < CH_3OH

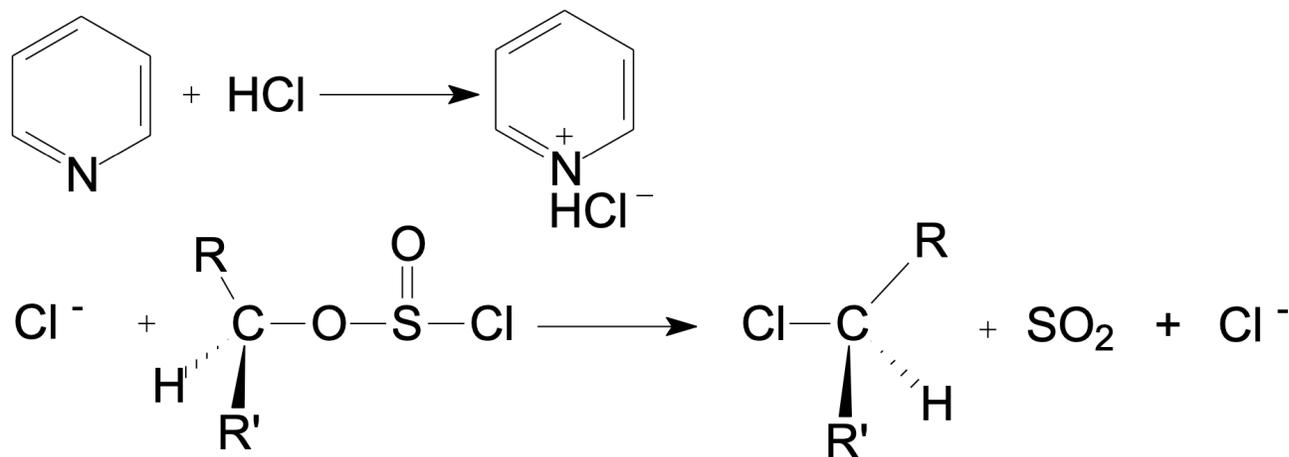
鉴别 **Lucas试剂: 浓HCl — 无水ZnCl₂**

重排、邻基参与

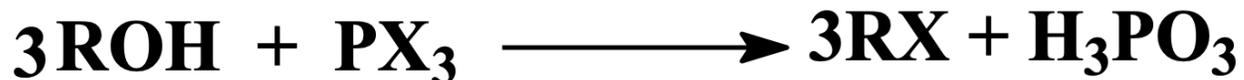
与SOCl₂ 反应



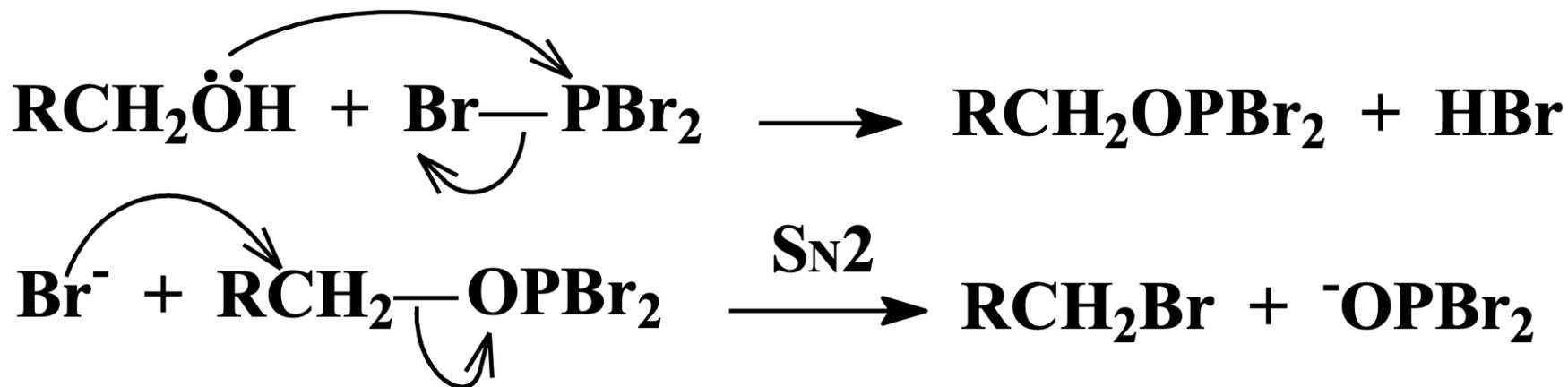
加入吡啶, 构型反转



与卤化磷反应



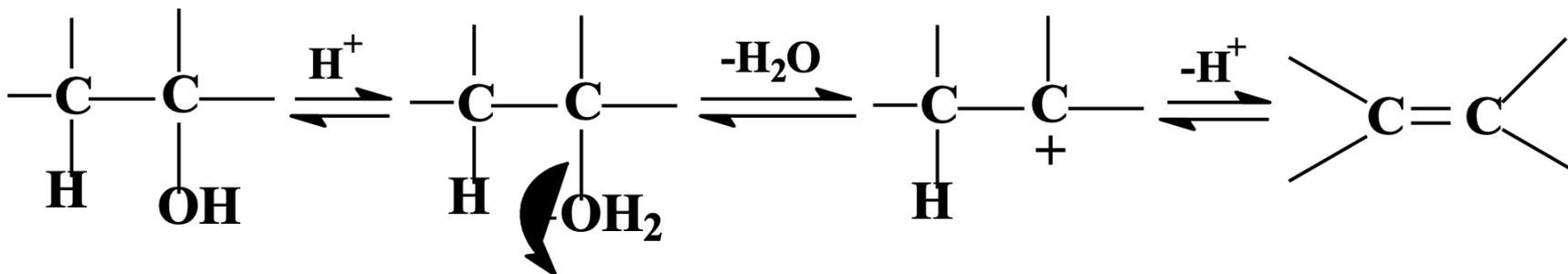
X=Br, I



脱水反应

分子内脱水，生成烯

酸催化，E1机理，无E2



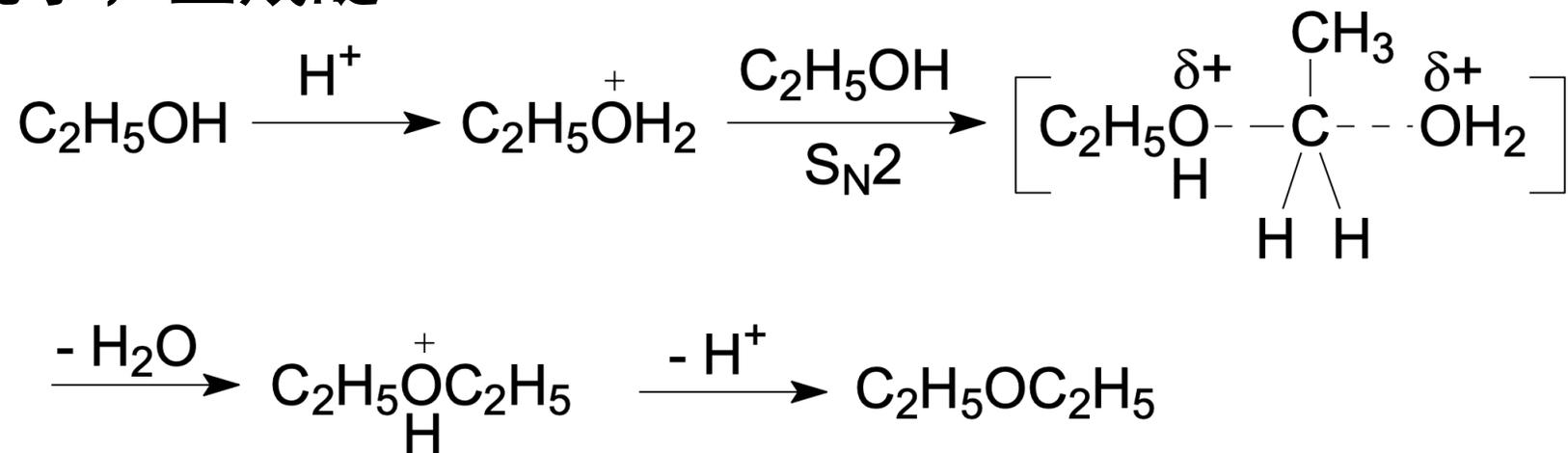
活性顺序：烯丙型醇、苄基型醇、3°醇 > 2°醇 > 1°醇

遵循扎伊采夫规则

重排现象普遍

醇在**高温Al₂O₃**作用下脱水**不发生重排**

分子间脱水，生成醚

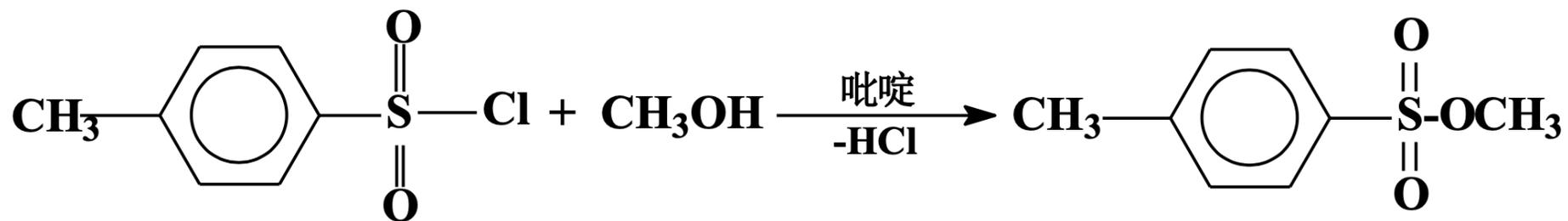


伯醇之间，S_N2；2°或3° ROH，反应可按S_N1

较低温度有利于生成**醚**，**较高温度**有利于生成**烯**

成酯反应

磺酸根负离子为弱碱，是一个好的离去基团



磺酸酯的取代一般是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理，消除一般是 $\text{E}2$ 机理

制备磺酸酯时，不涉及 C-O 键断裂，保持原料醇的构型

氧化

强氧化剂 KMnO_4 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{-H}_2\text{SO}_4$ 、 HNO_3

KMnO_4 , 碱性, 氧化 1° 醇为羧酸, 2° 醇为酮, 不氧化 3° 醇;
酸性, 可氧化 3° 醇, 使 3° 醇脱水成烯, 再氧化断键

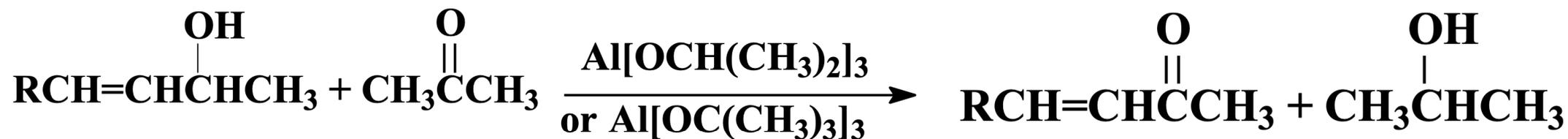
Sarrett试剂 ($\text{CrO}_3\cdot(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$) 一级成醛, 二级成酮

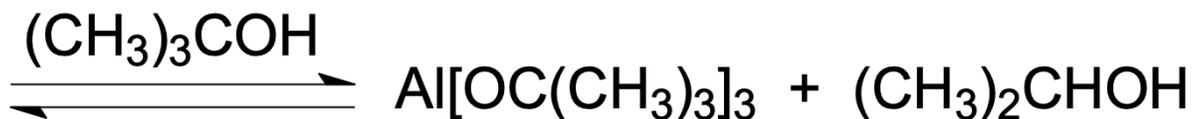
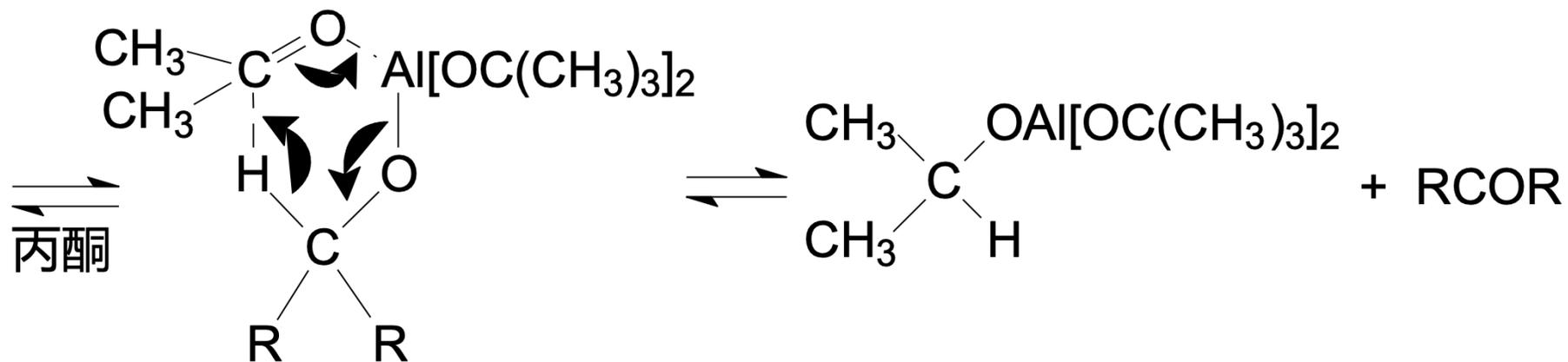
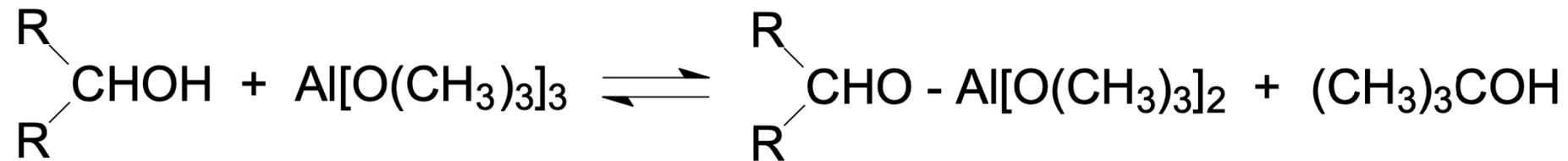
Jones试剂 (CrO_3 , 稀 H_2SO_4) 二级醇成酮

新制 MnO_2 (烯丙醇的氧化) 一级成醛, 二级成酮

Oppenauer氧化

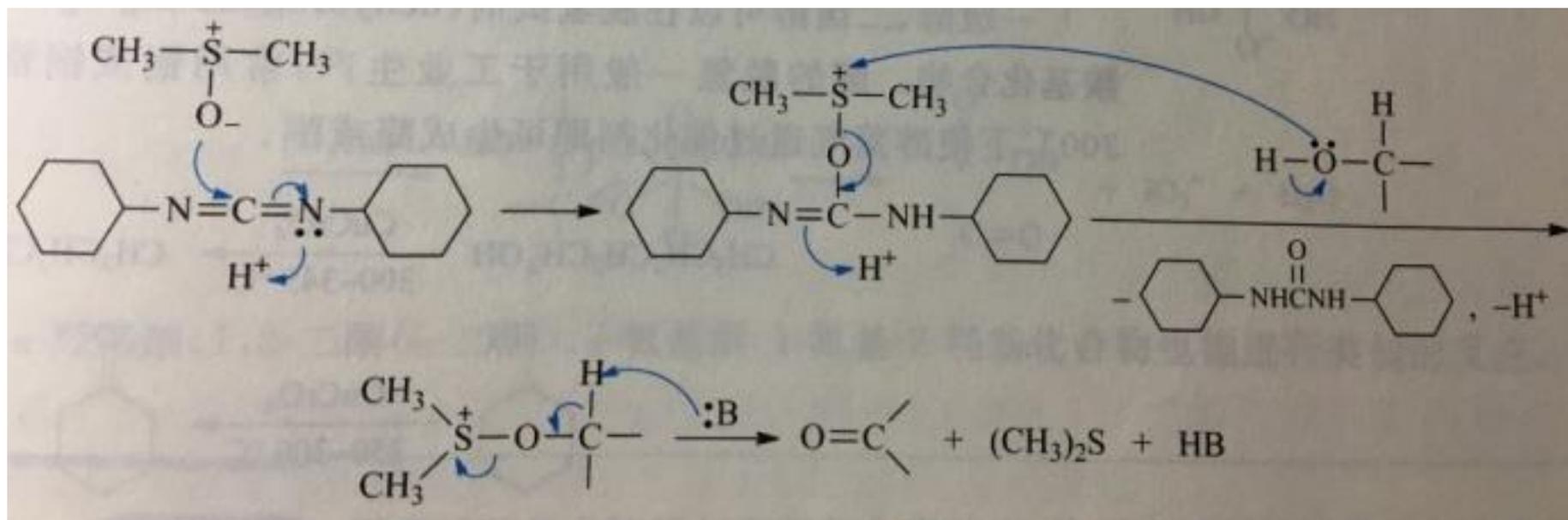
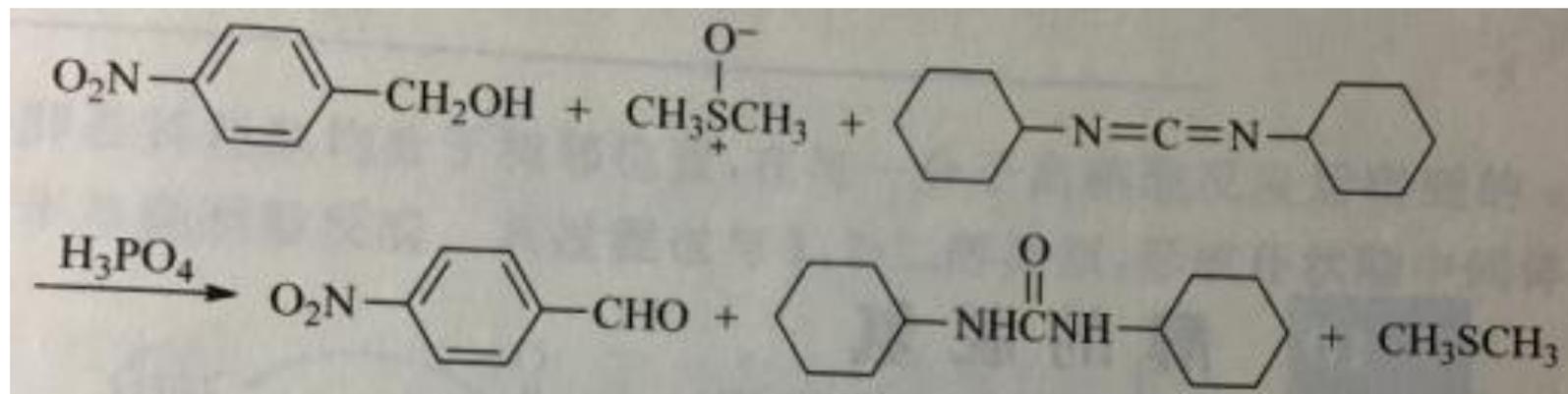
逆反应 麦尔外因-彭道夫 (Meerwein-Ponndorf)还原





Oppenauer氧化法：丙酮大大过量。
 麦尔外因-彭道夫还原：异丙醇大大过量。

Pfitzner-Moffatt氧化(一级醇和二级醇)



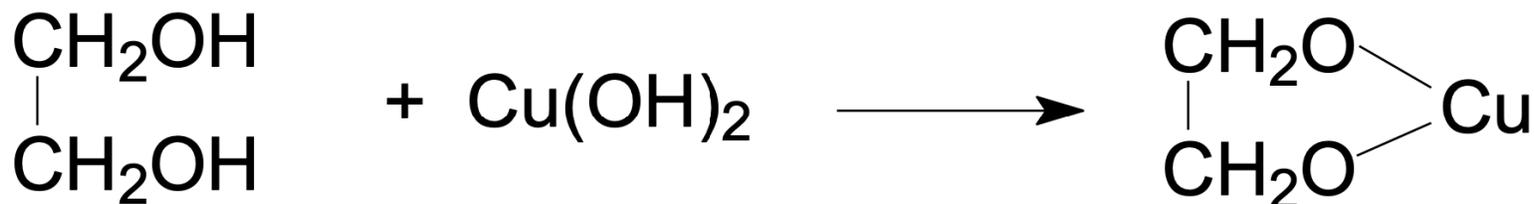
脱氢反应

CuCrO₄ Pd Cu (or Ag) 高温

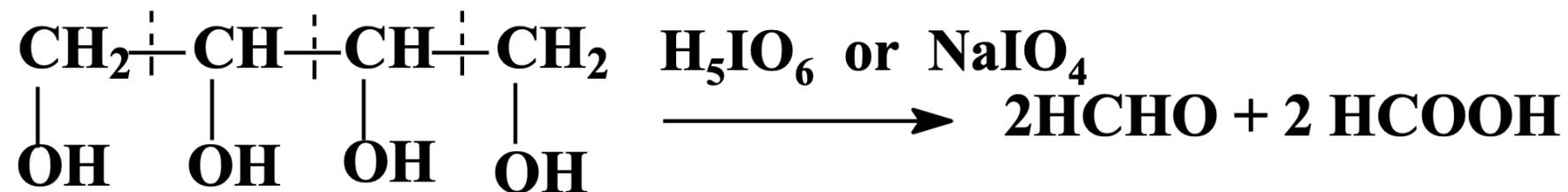
1°ROH 脱氢得醛 2°ROH脱氢得酮。

邻二醇

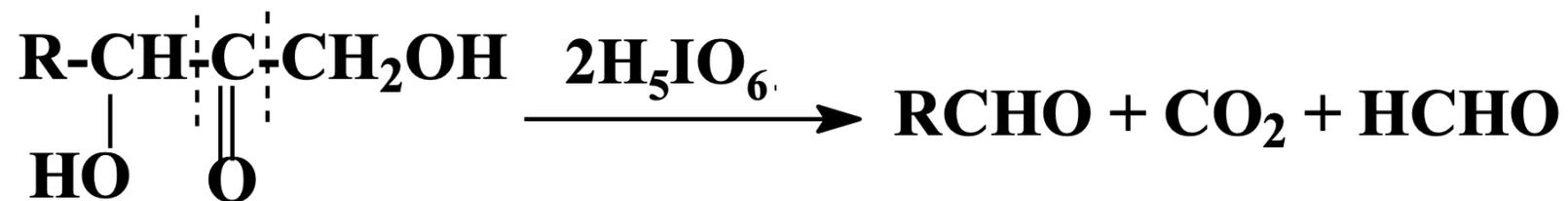
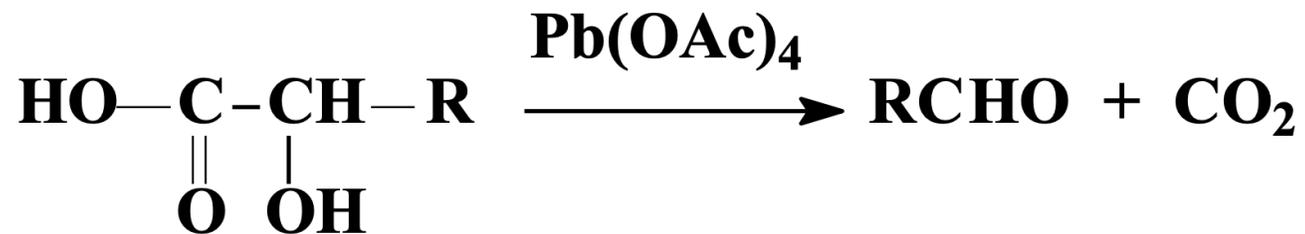
鉴别 与Cu(OH)₂ 反应, 乙二醇铜(鲜蓝色溶液)



高碘酸(偏高碘酸钠)或四醋酸铅氧化

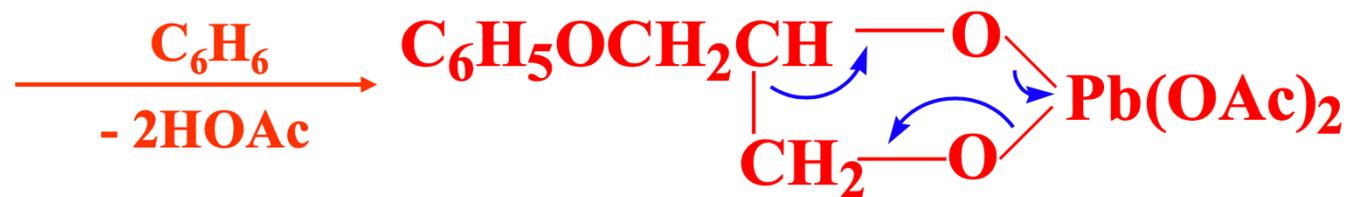
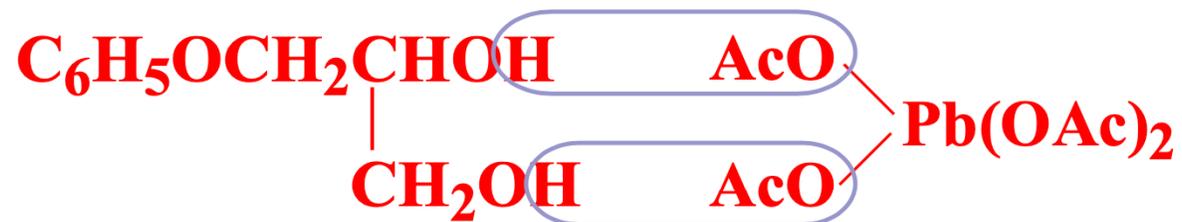
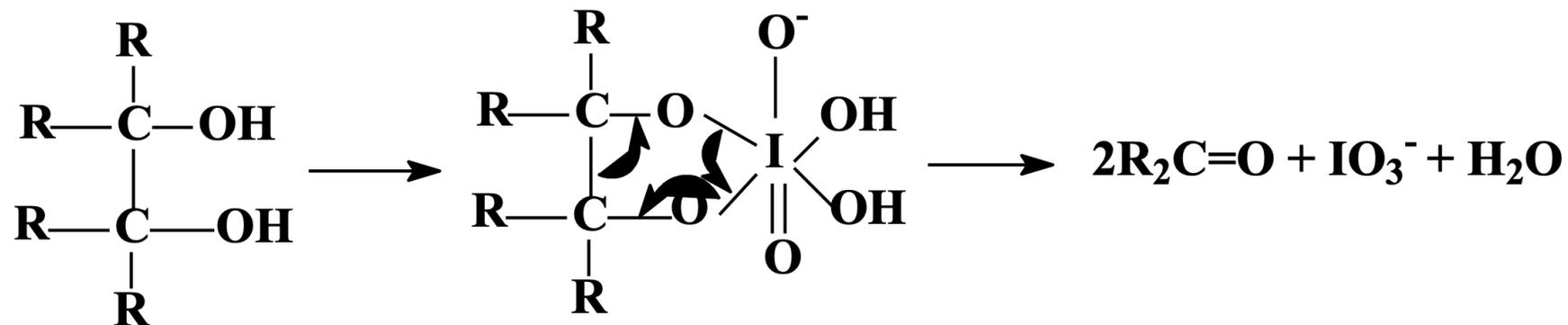


α -羟基酸、1,2-二酮、 α -羟基酮等有类似反应

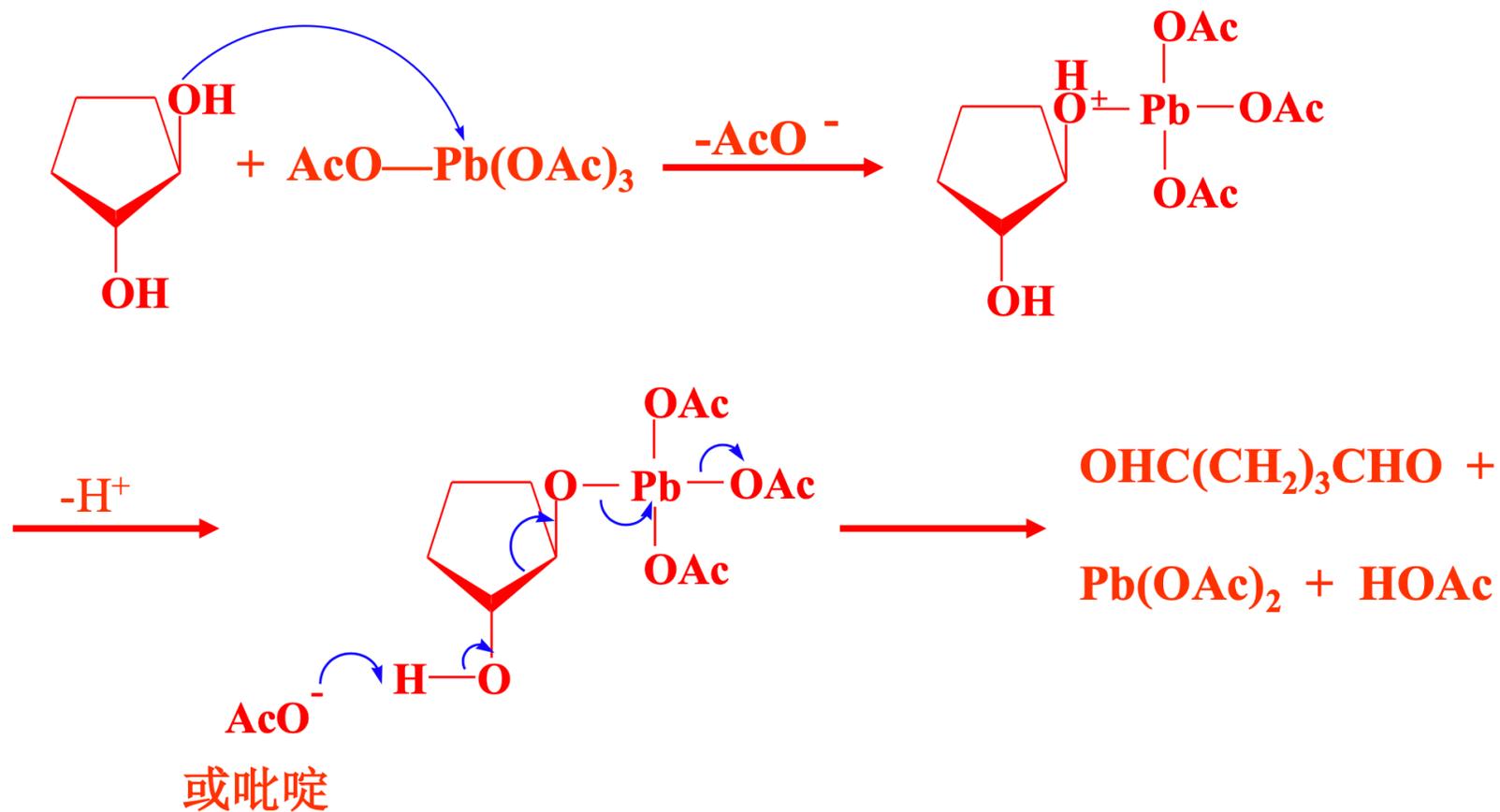


用于邻二醇的鉴别, 每断裂一组邻二醇结构, 消耗一分子 H_5IO_6 , 定量

环状酯机理



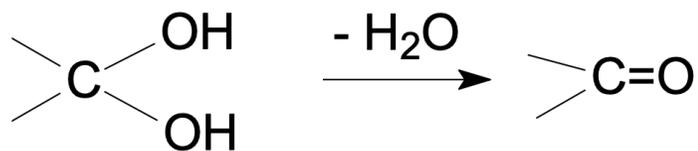
反式邻二醇



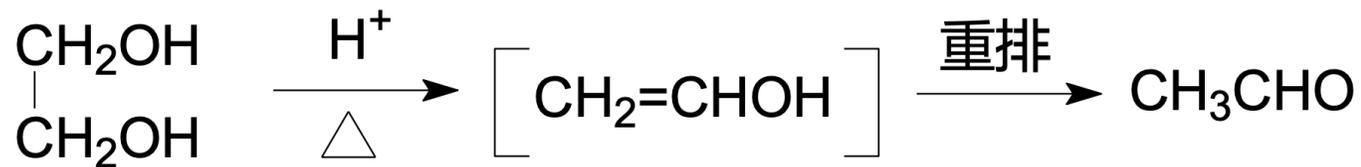
在吡啶作用下，无需经过环状酯中间体。

脱水反应

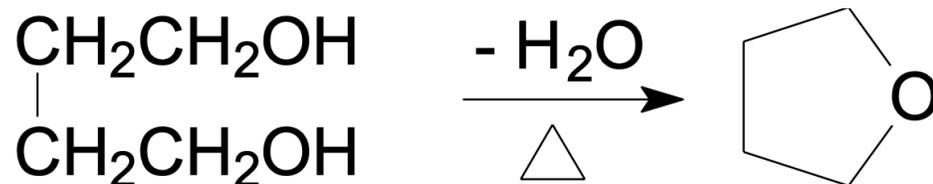
胞二醇



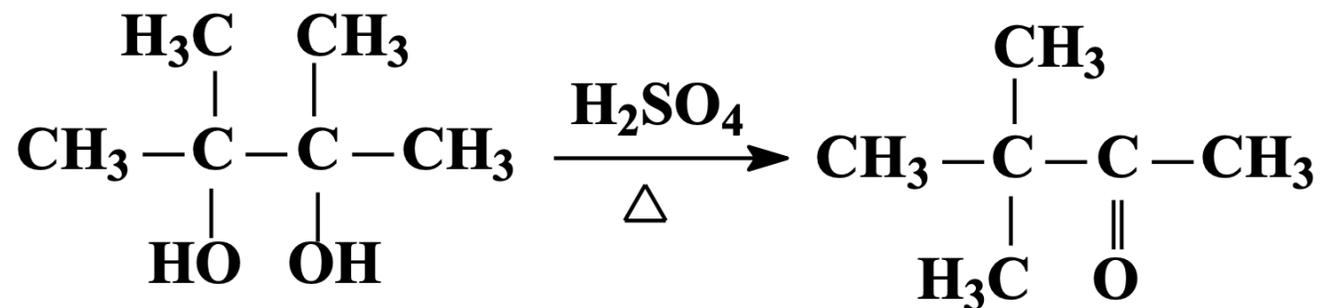
邻二醇



1, 4、1, 5-二醇脱水成环醚

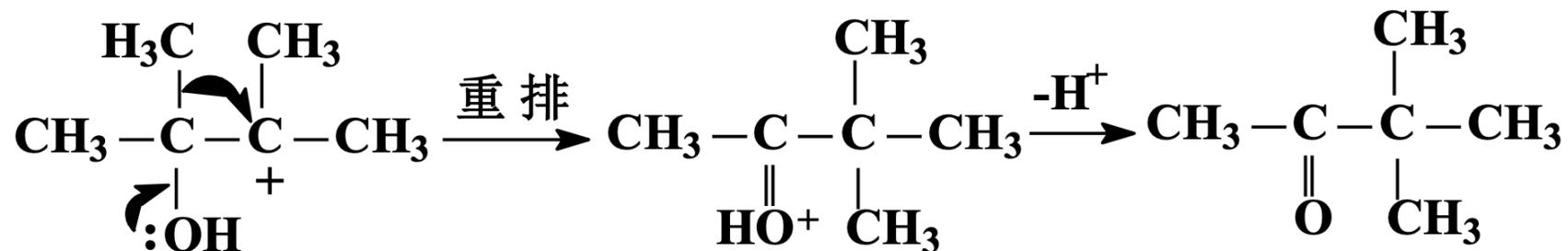
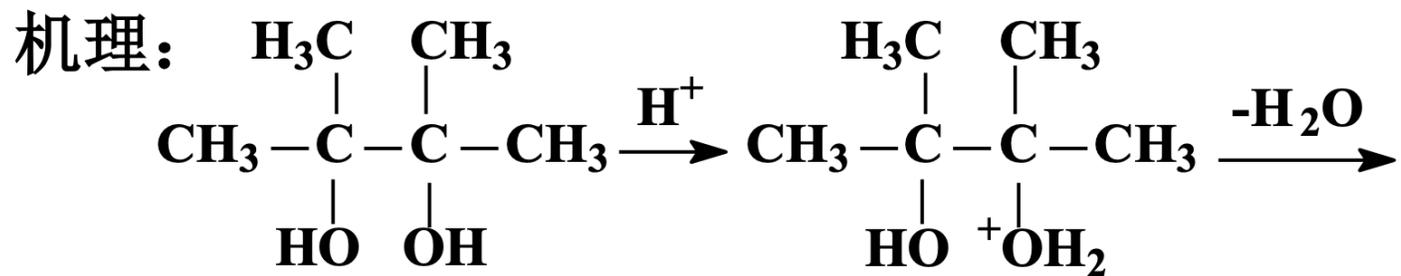


频哪醇(pinacol)重排



四甲基乙二醇 (pinacol)

频哪酮 (pinacolone)

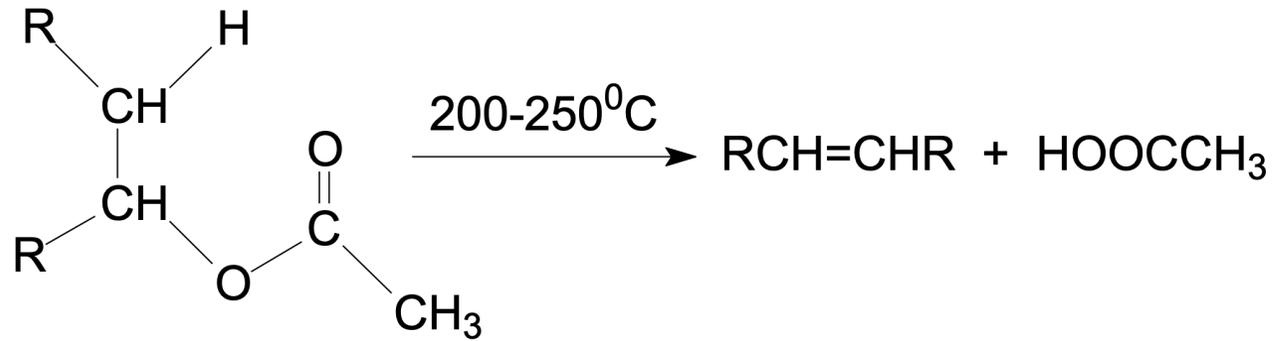


先判断哪个羟基为离去基团，取决于生成的**碳正离子**的稳定性。

提供较多电子的基团优先迁移。

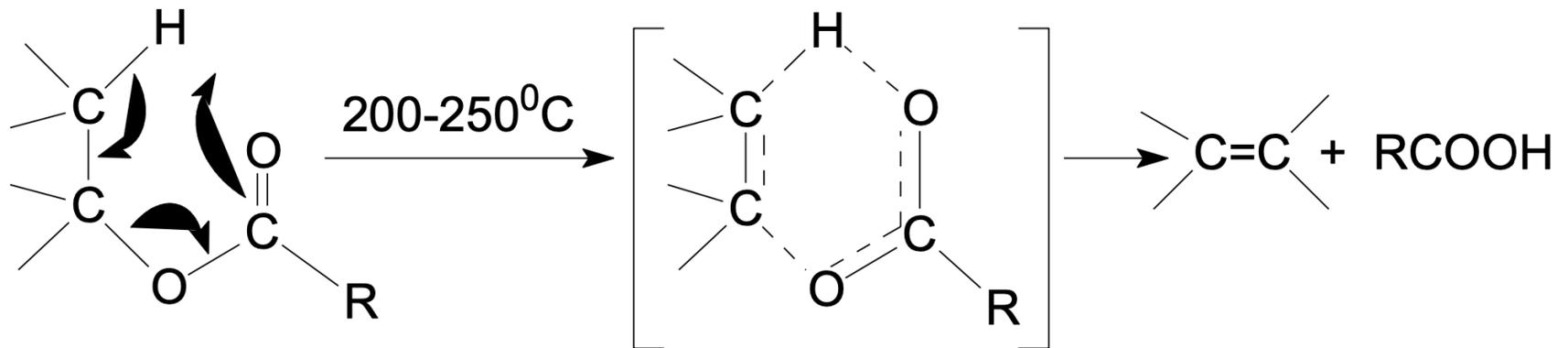
环状化合物中，迁移基团与离去基团处于**反式**的迁移速率快。

热消除反应



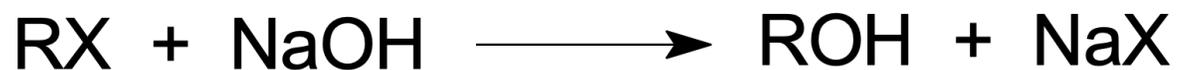
六元环过渡态

顺式消除



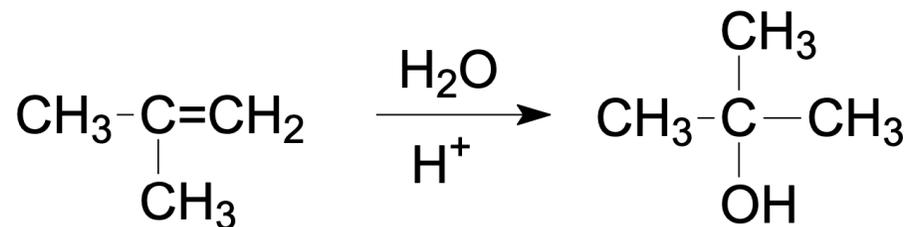
醇的制备

卤代烷水解(适用于伯醇)



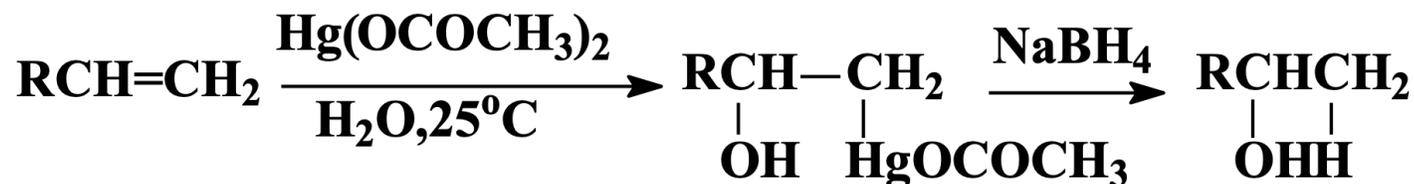
以烯烃为原料

酸性水合



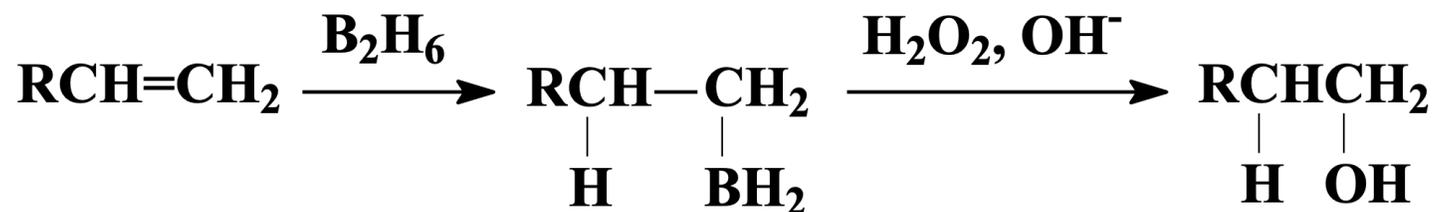
马氏加成 重排

羟汞化-脱汞化



马氏反式加成
不重排

硼氢化氧化



反马氏顺式加成
不重排

酚的化学性质—酚羟基

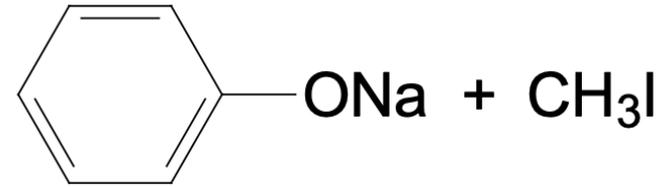
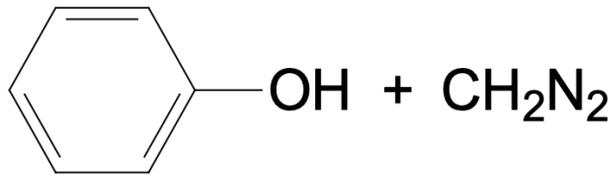
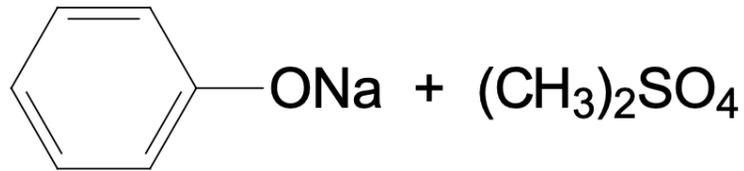
酸性

碳酸 > 酚 > 水 > 醇

鉴别 酚或烯醇

与FeCl₃的颜色反应

成醚反应



酯化反应

用活性更高的酰氯、酸酐

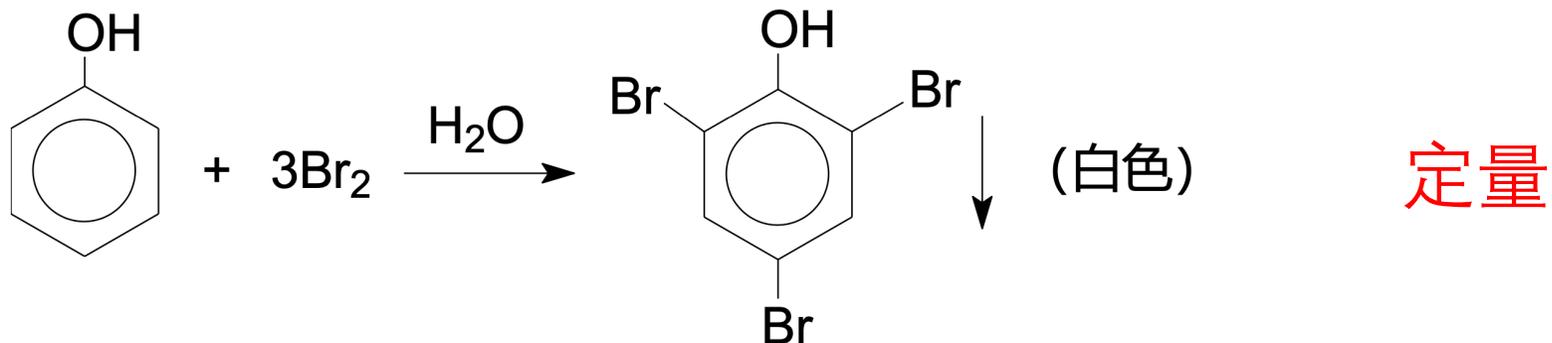
氧化

氧气、AgBr等容易将其氧化成醌

酚的化学性质—芳环

卤代

非极性溶剂，一卤代；极性溶剂，三卤代



硝化

稀HNO₃ 邻对位

磺化

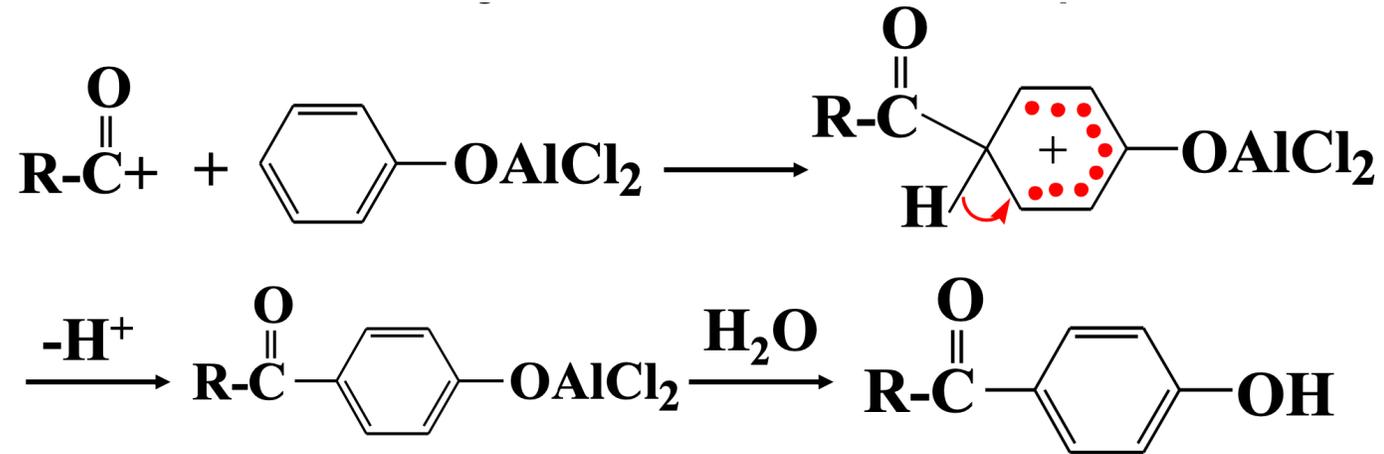
低温，动力学控制，邻位；高温，热力学控制，对位

与重氮盐缩合

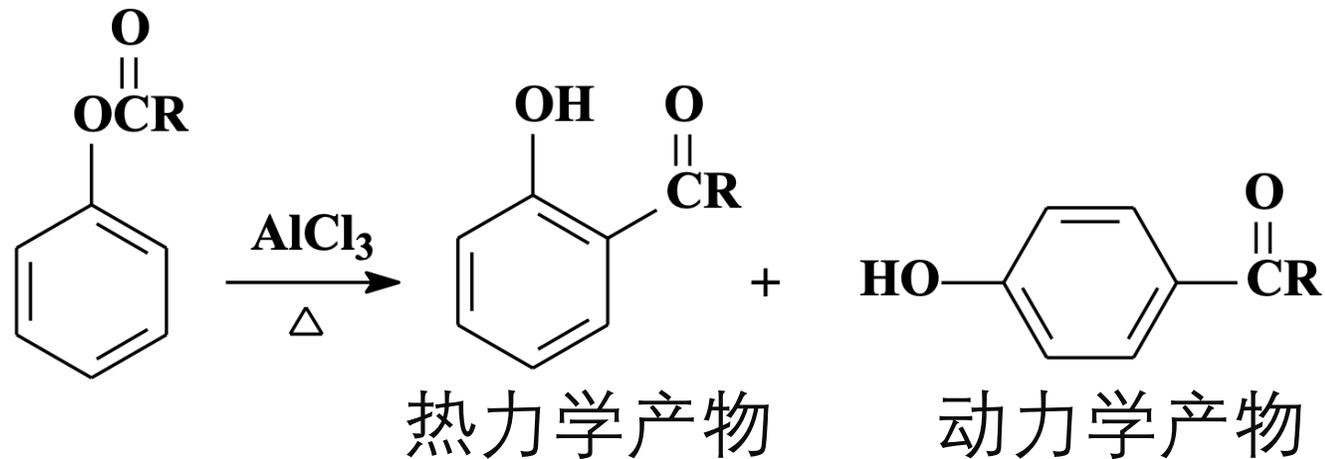


F-C反应

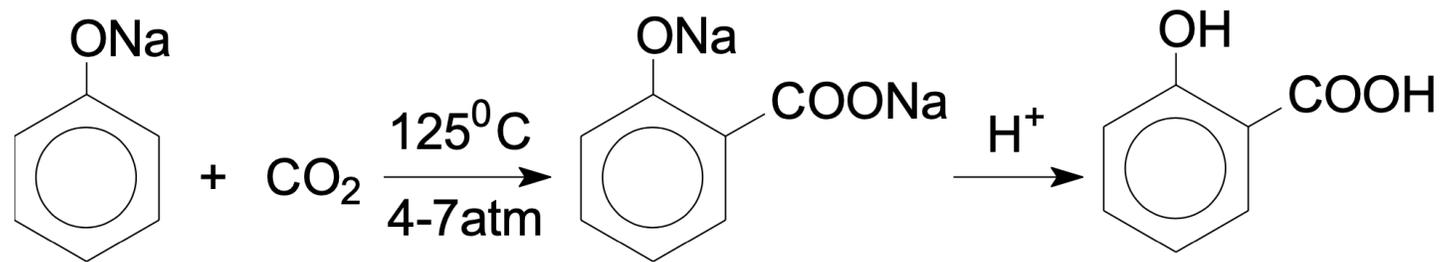
Lewis酸催化:使羟基进攻羧羰基的能力减弱,有利于酰基正离子的形成。



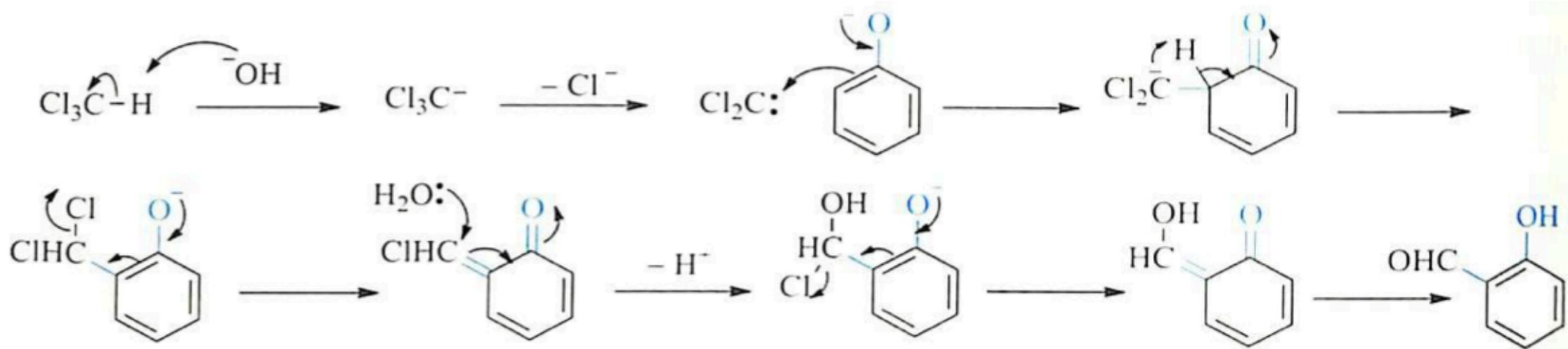
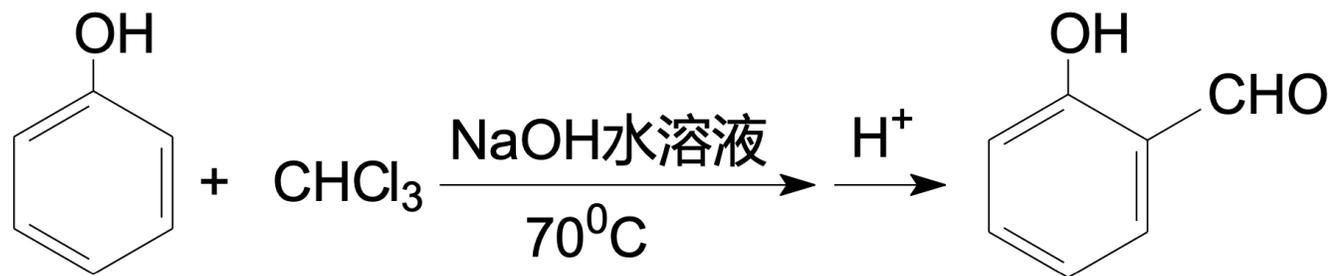
弗里斯重排



Kolbe反应

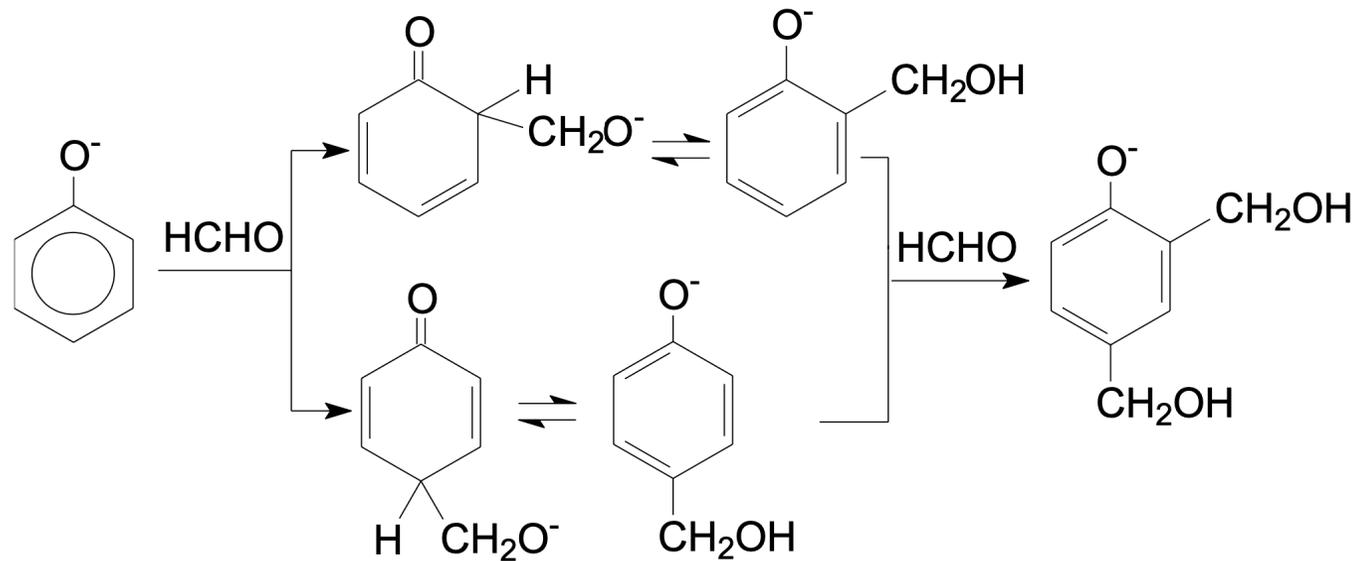


Reimer-Tiemann反应

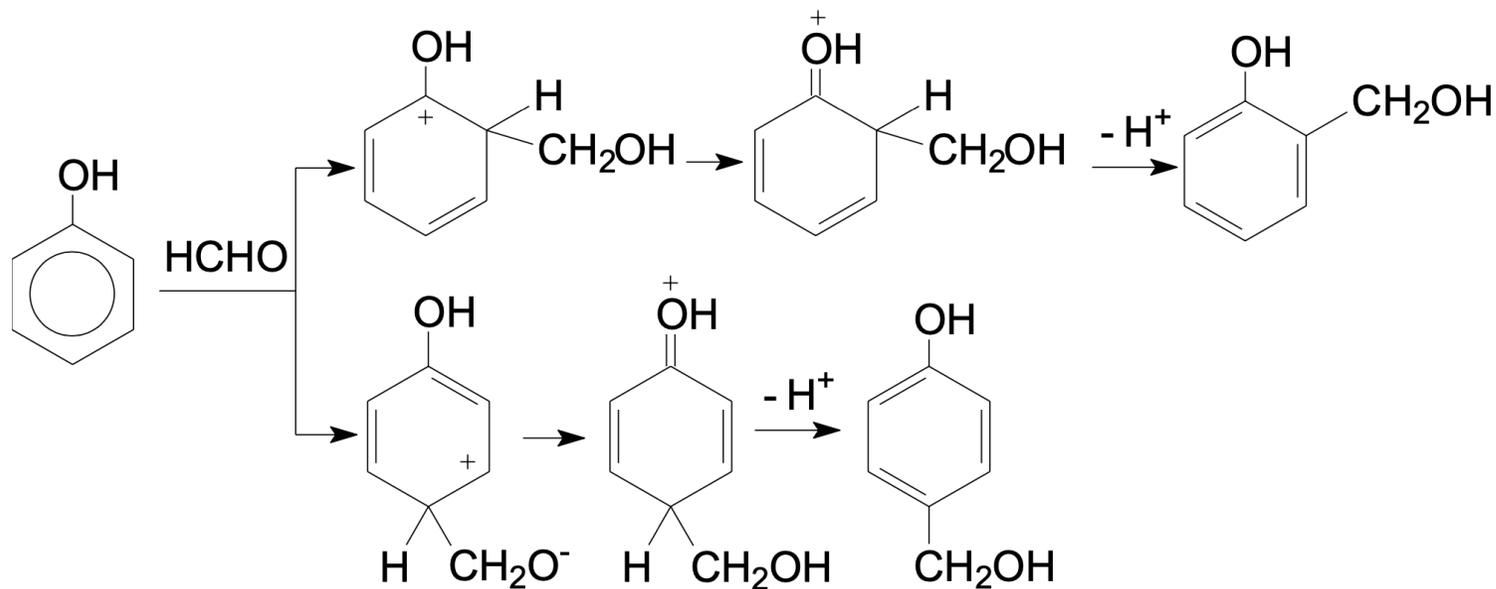


与甲醛的缩合

碱性



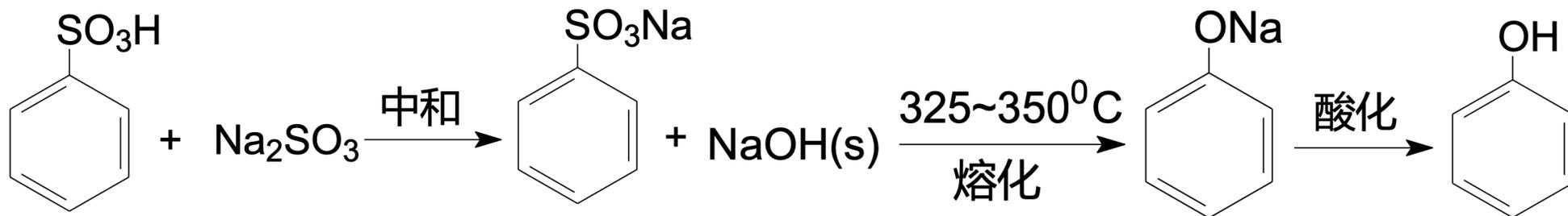
酸性



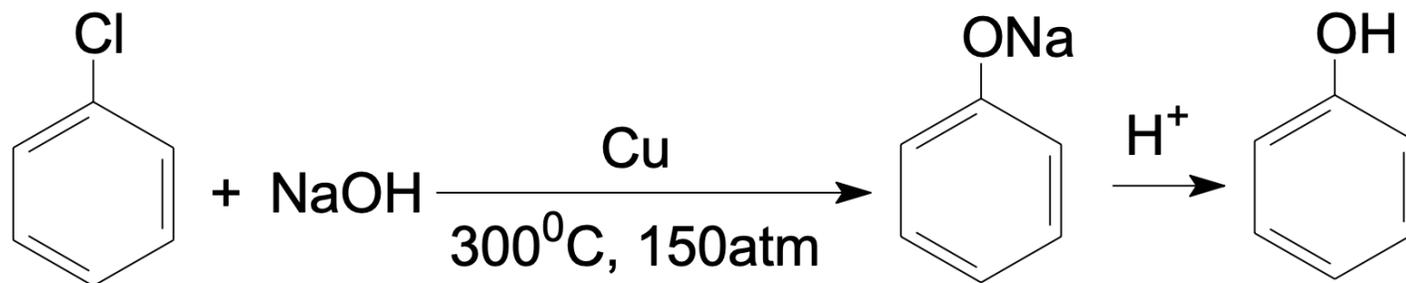
过量的甲醛与苯酚可不断缩合，生成酚醛树脂

酚的制备

磺酸盐碱熔法

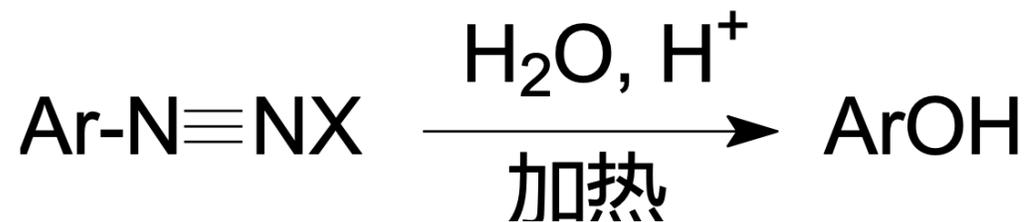


氯苯水解

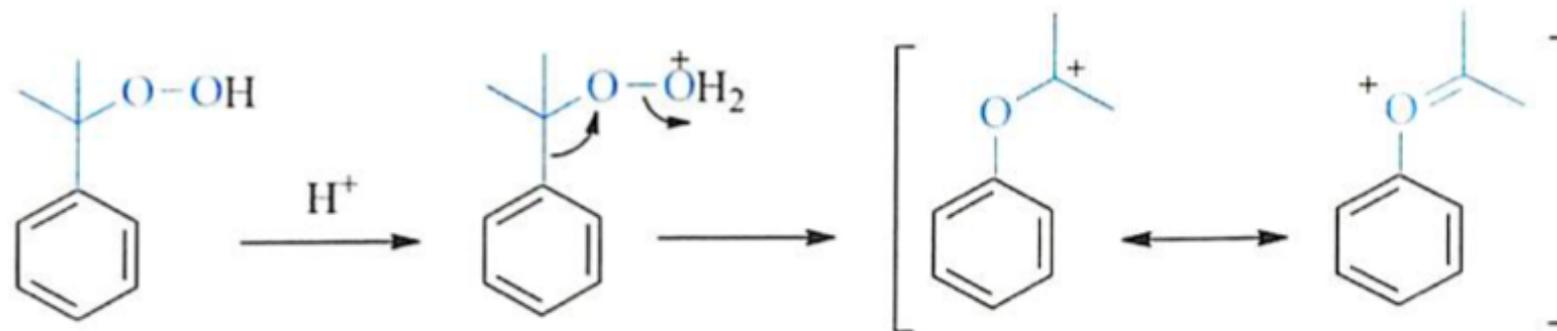
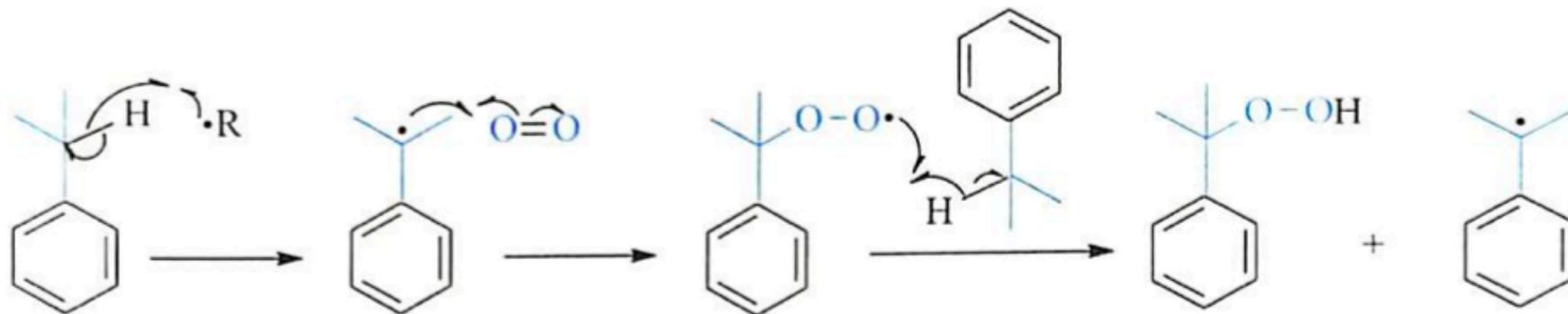
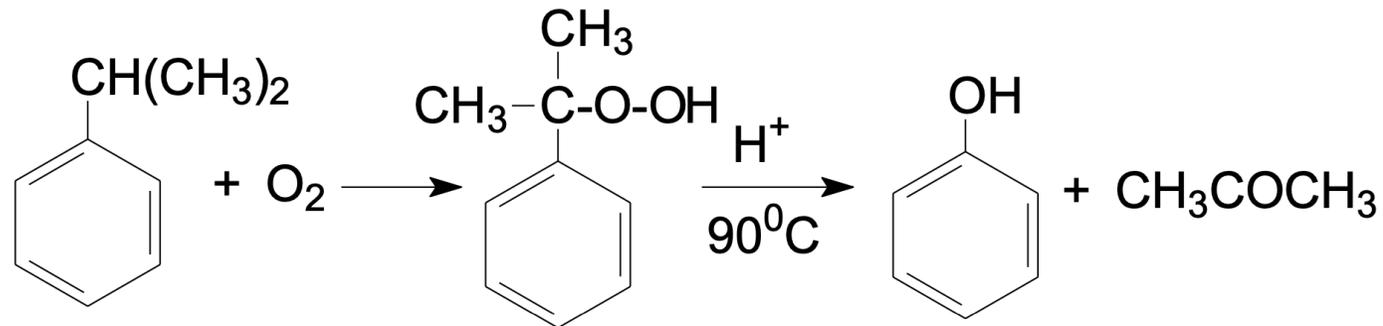


-Cl的邻对位连有吸电子基团时，水解比较容易，无需高压，可用弱碱。

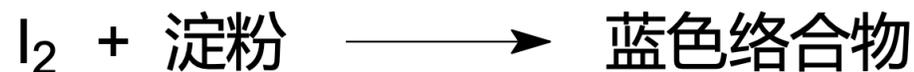
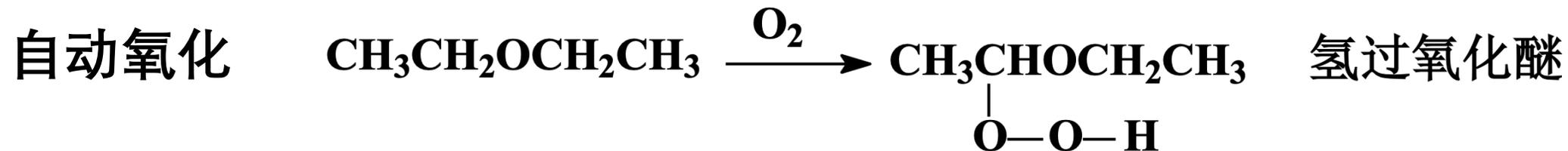
重氮盐的水解



异丙苯法(工业)

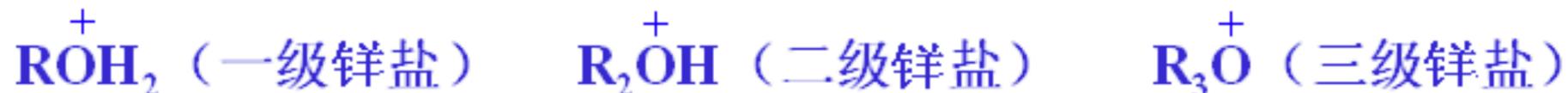


醚的反应

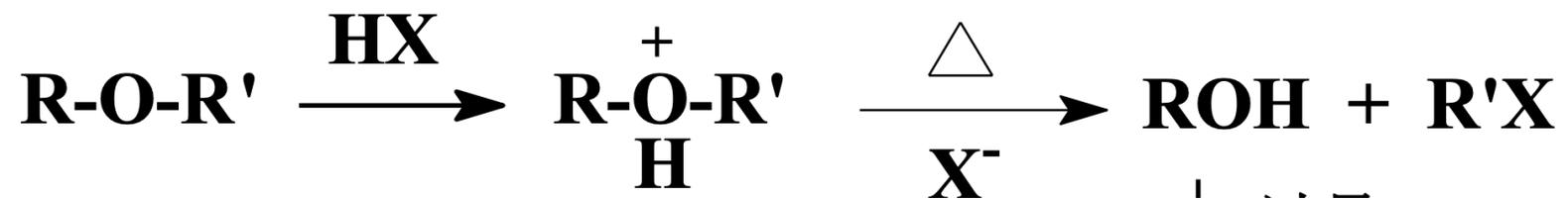


除去过氧化物的方法 **FeSO₄ 溶液洗**

碱性 与浓H₂SO₄形成氧鎓盐



醚键的断裂



亲核性顺序是： $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$

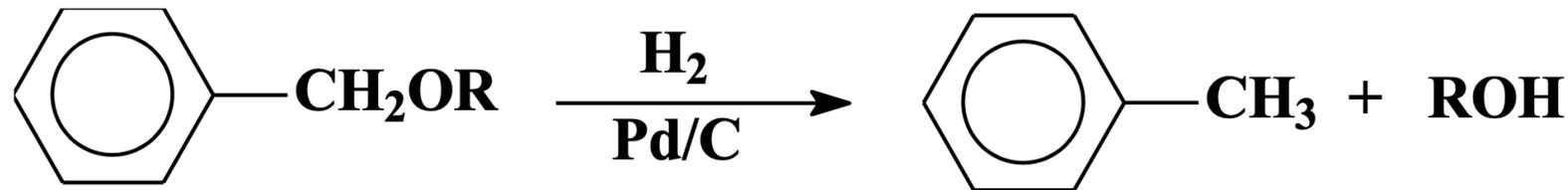
伯烃基， $\text{S}_{\text{N}}2$ ；叔烃基， $\text{S}_{\text{N}}1$

芳基烷基醚断裂时，总是在脂肪烃基一边

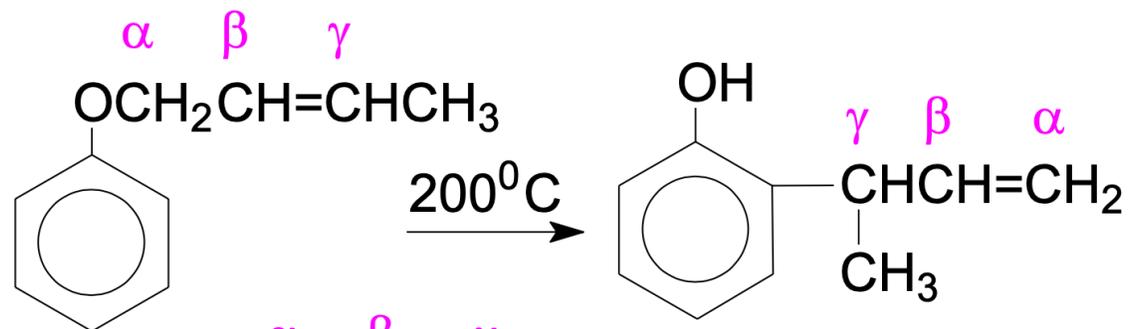
Zeisel 甲氧基定量测定法



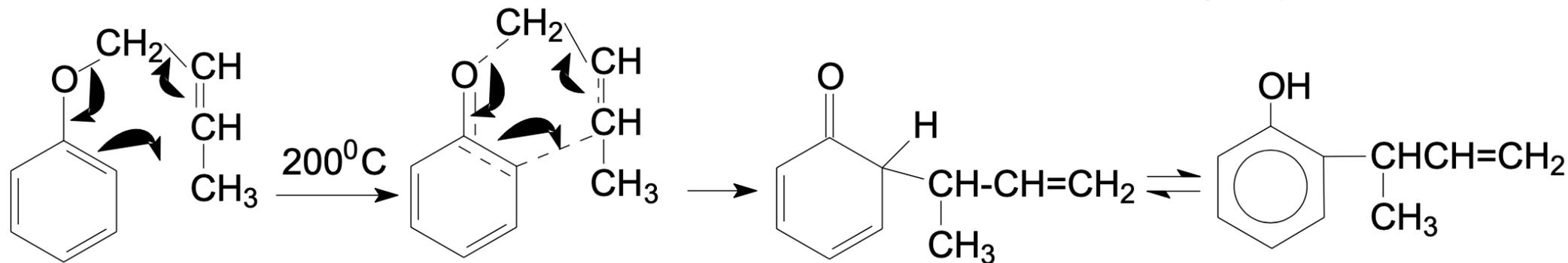
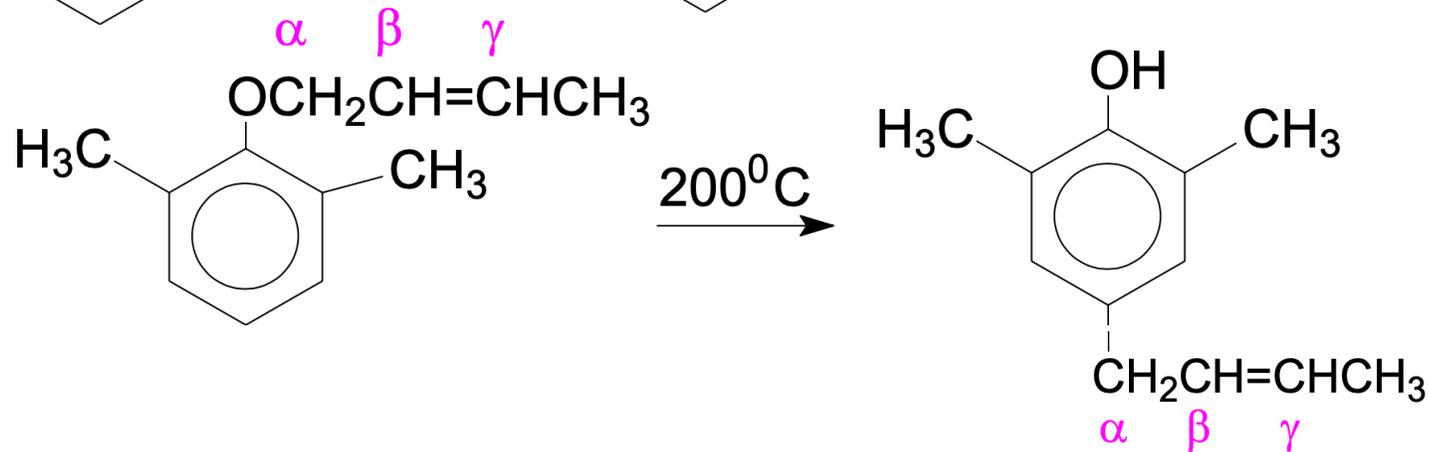
苄基醚的催化氢解



Claisen重排

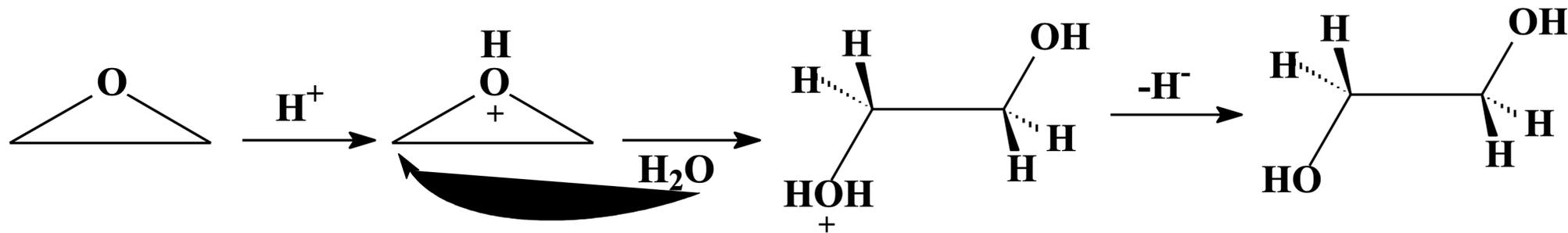


乙烯基烯丙醚



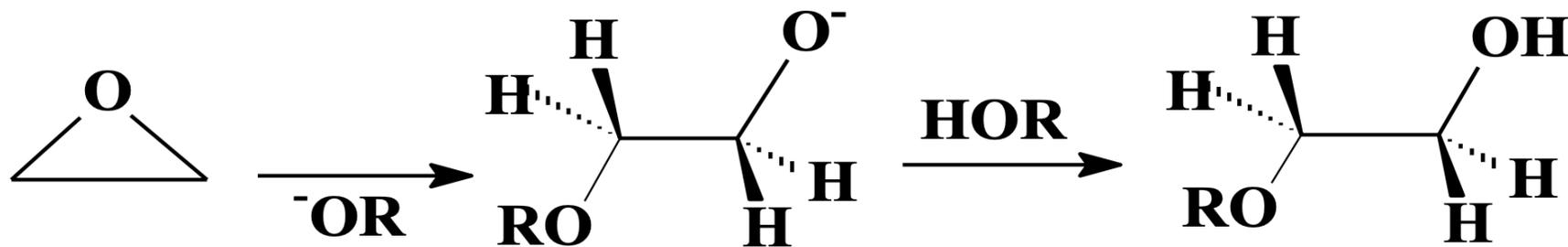
1, 2-环氧化合物的开环反应

酸性



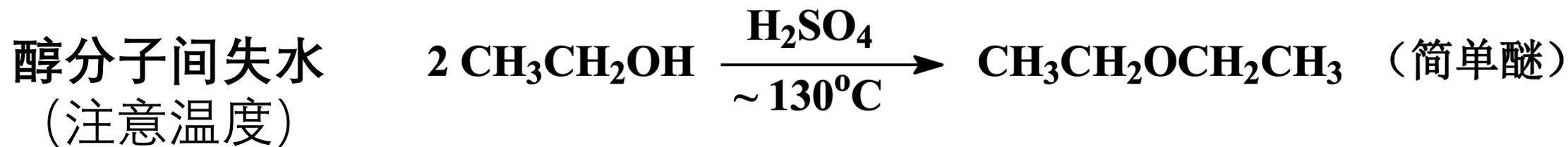
S_N2 , 优先进攻比较能容纳正电荷的环碳原子

碱性

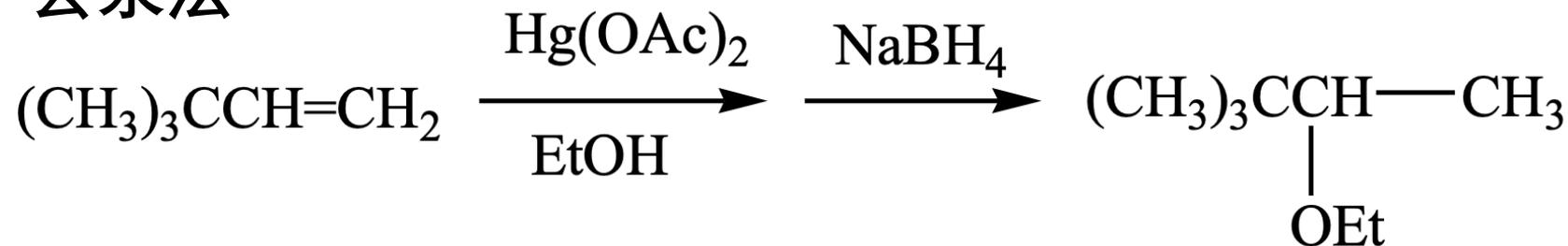


S_N2 , 优先进攻空间位阻较小的碳

醚的制备



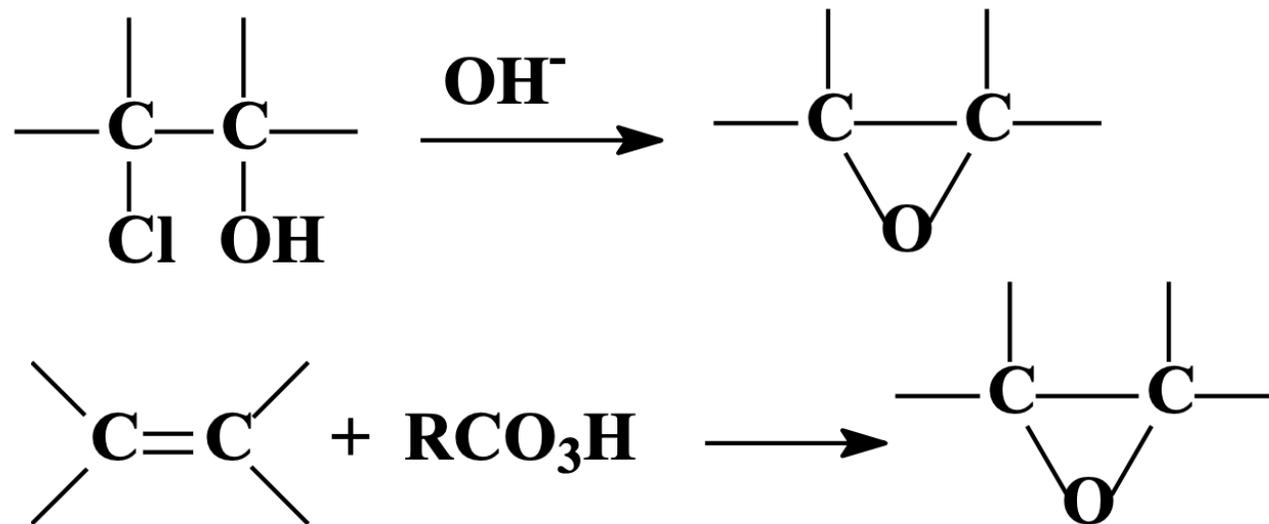
烯烃的烷氧汞化-去汞法



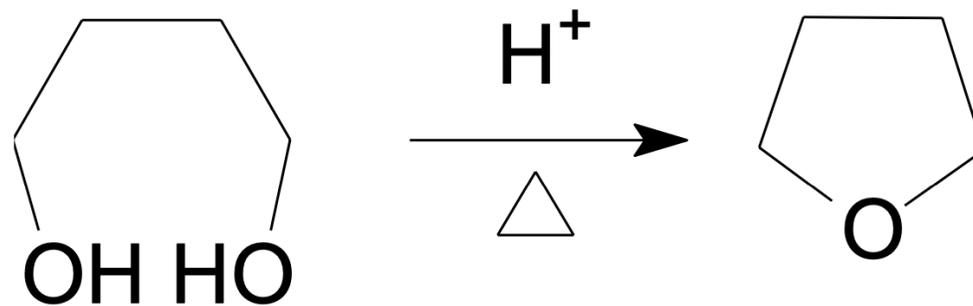
Willamson(威廉森)合成法



制环醚

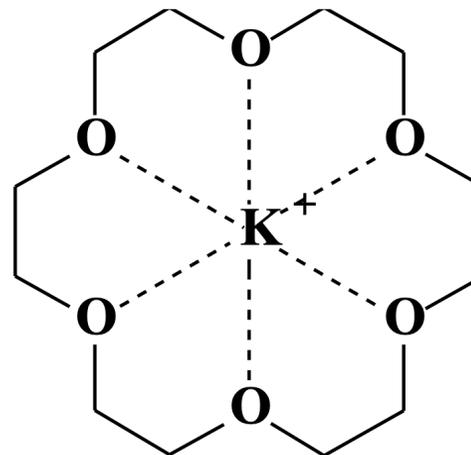
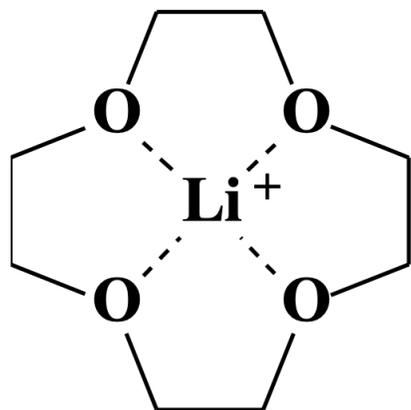


五元、六元环醚



冠醚

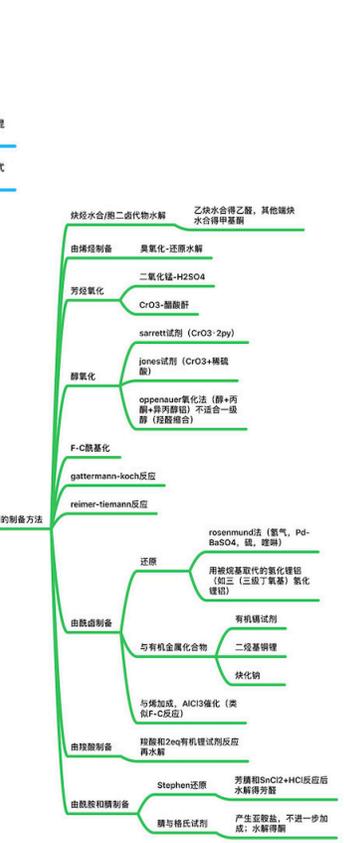
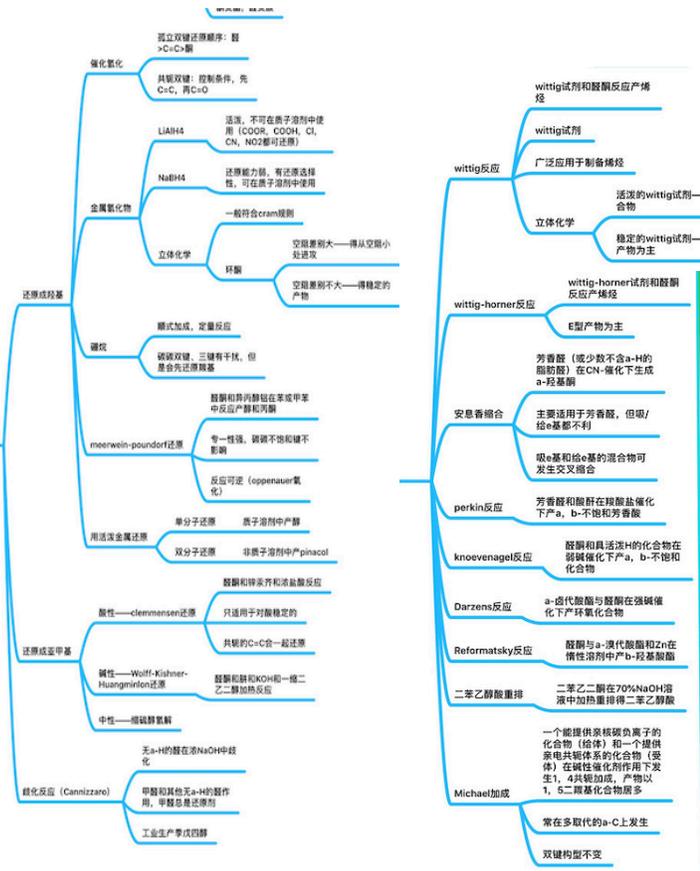
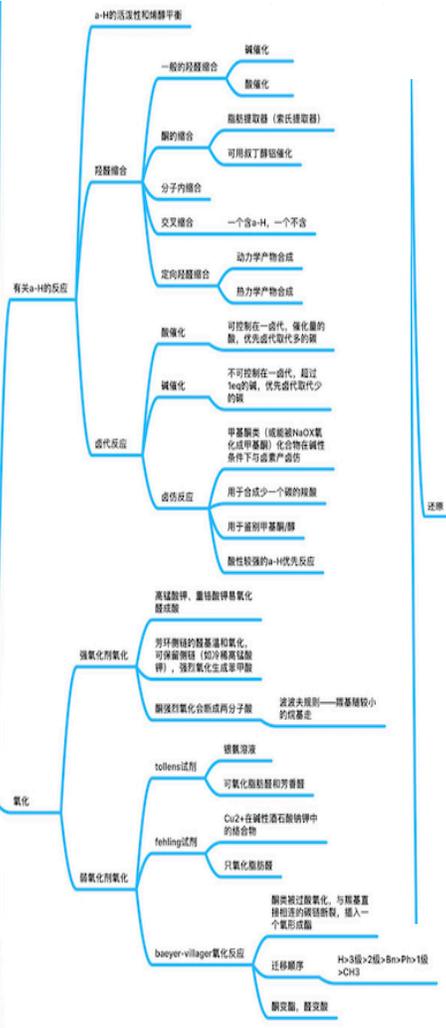
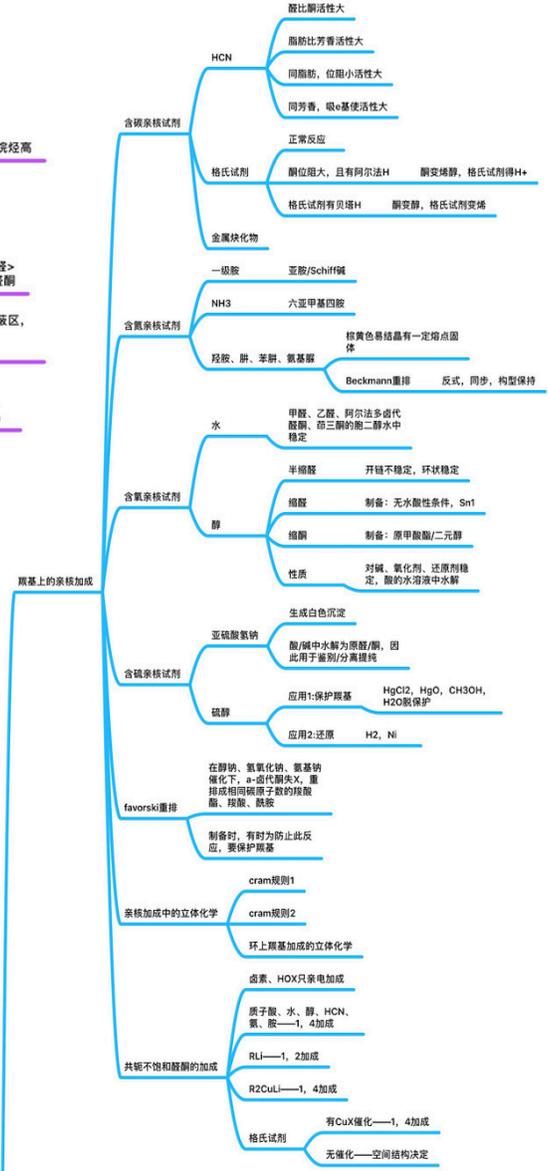
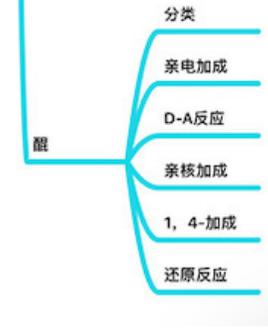
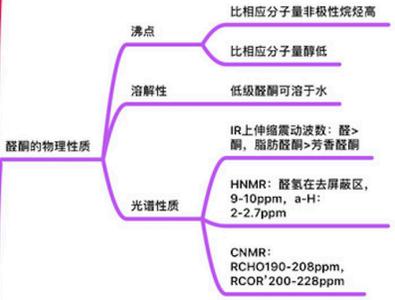
选择性地络合不同金属离子，用于分离金属离子



作相转移催化剂

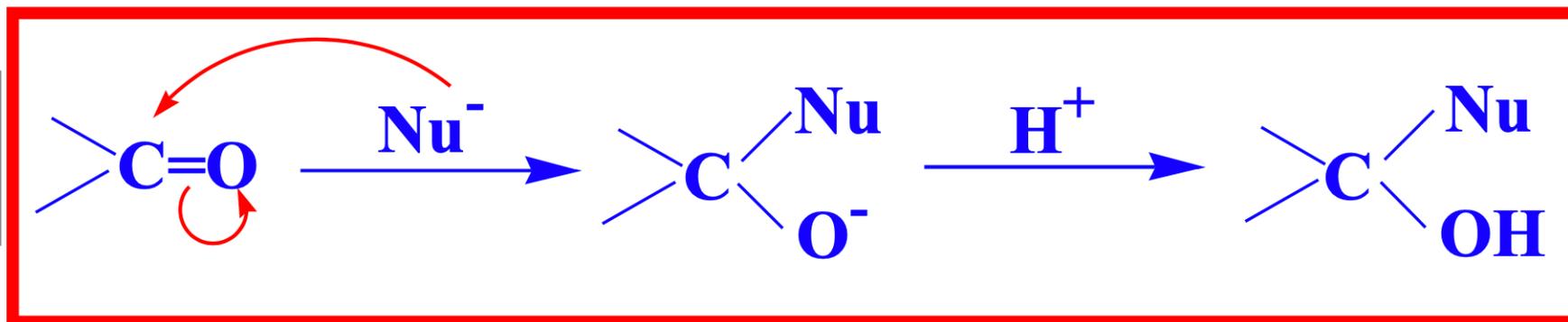


醛酮醌

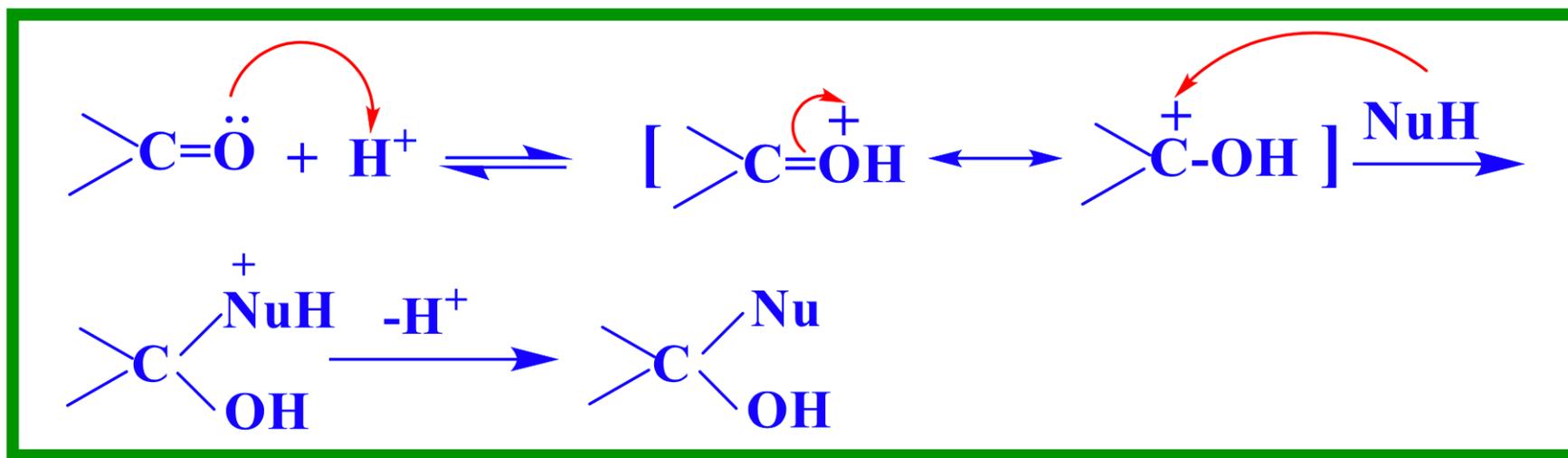


羰基上的亲核加成

碱催化的
反应机理

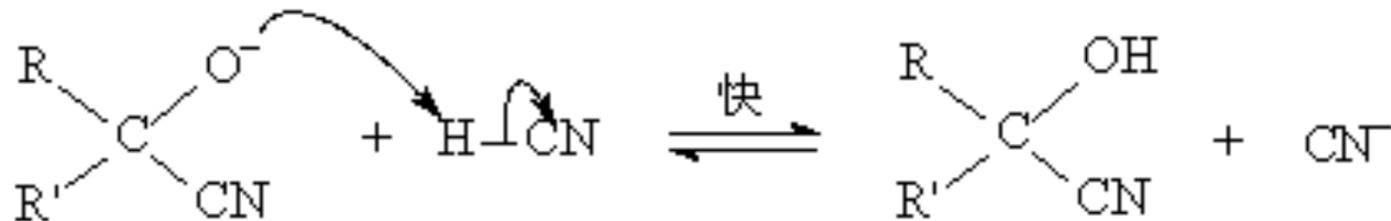
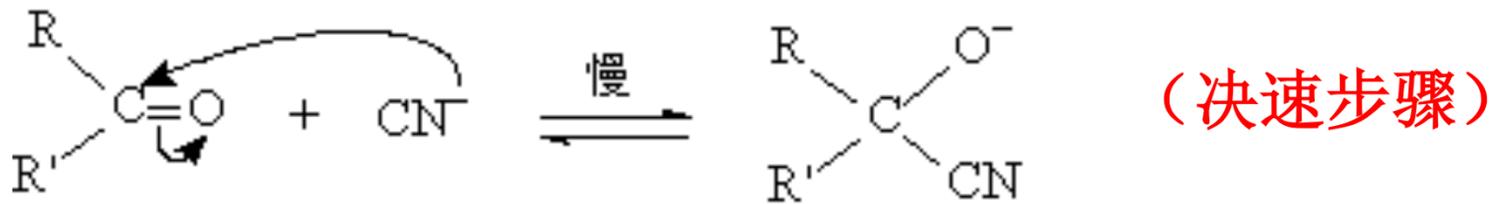
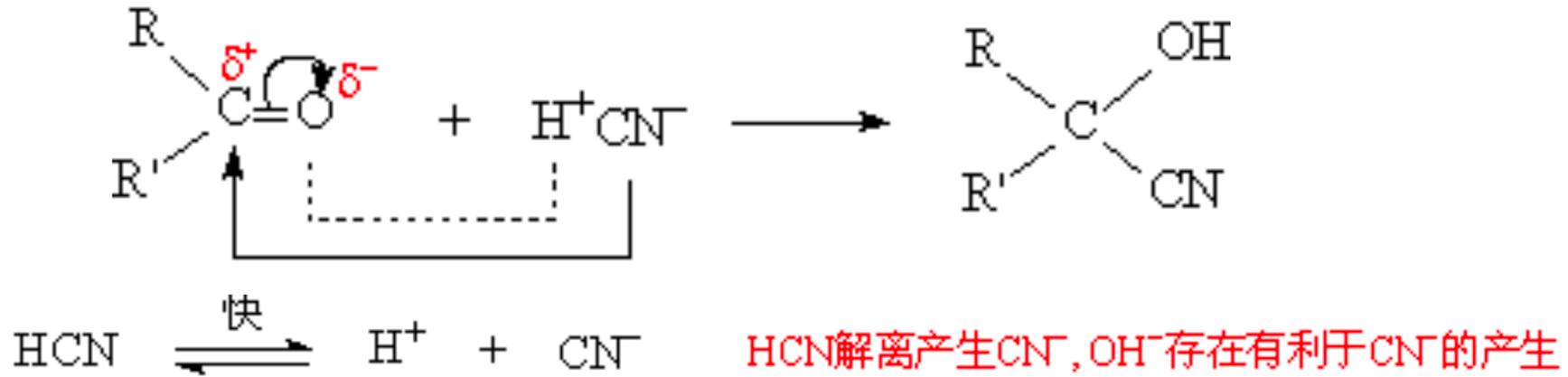


酸催化的
反应机理



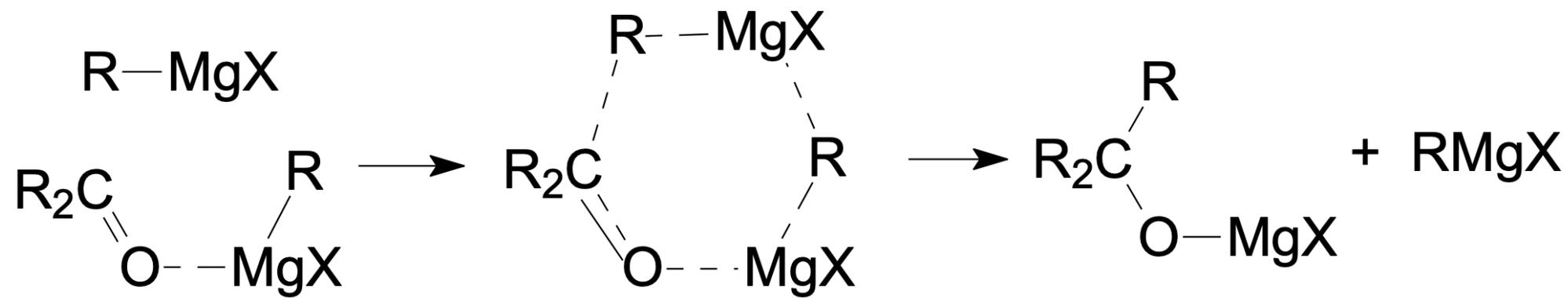
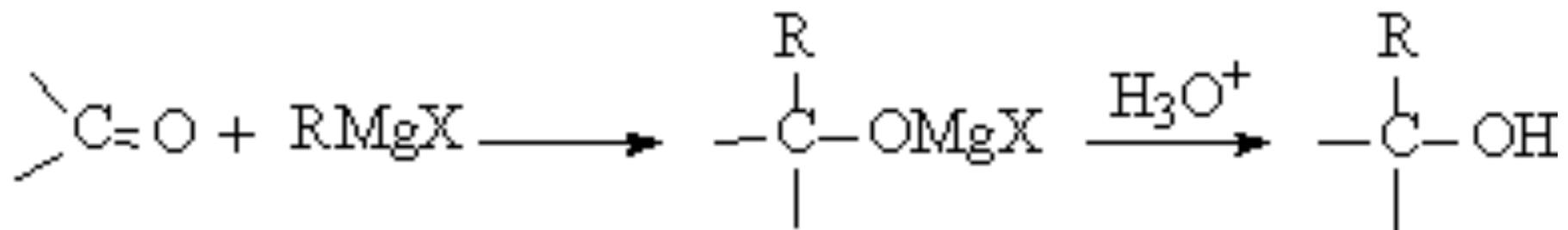
和碳亲核试剂的加成

与HCN



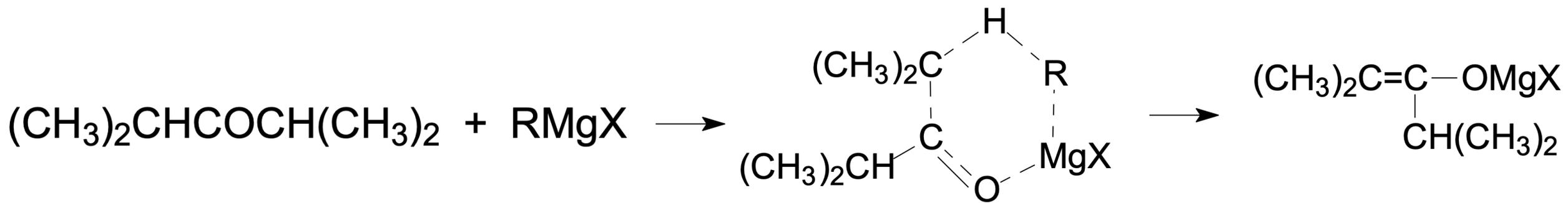
反应活性：**醛 > 酮**，**脂肪 > 芳香**；连在羰基上基团越大，活性就越低；吸电子基增大反应活性，给电子基降低反应活性。

与RMgX的加成

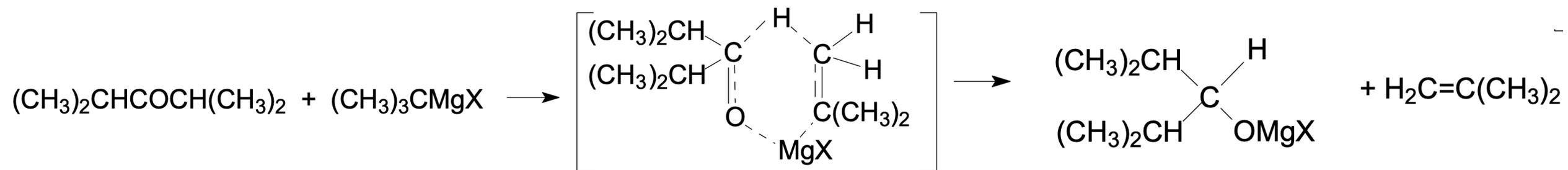


当基团体积太大时，不能正常反应

酮羰基两旁空阻大，且具有 α -H，则酮转化为烯醇，**RMgX**转变成**RH**。

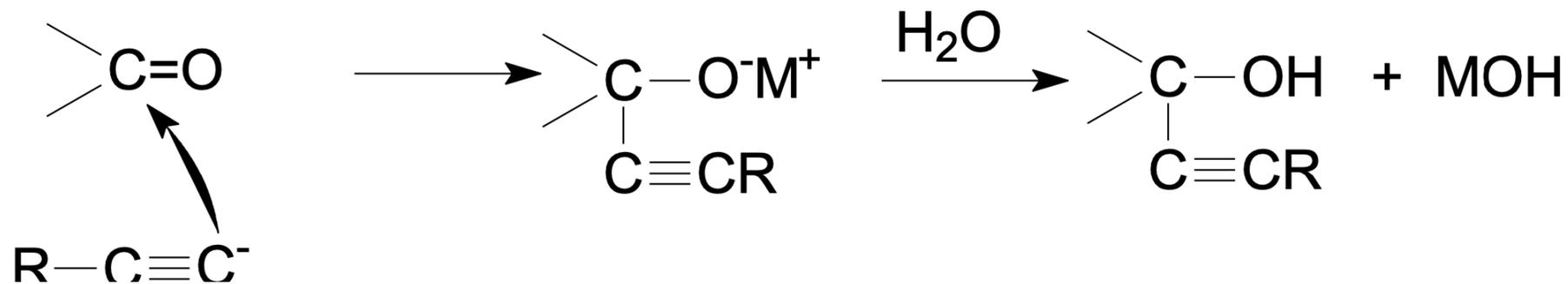


RMgX具有 β -H，则羰基还原为醇，**RMgX**变为烯。

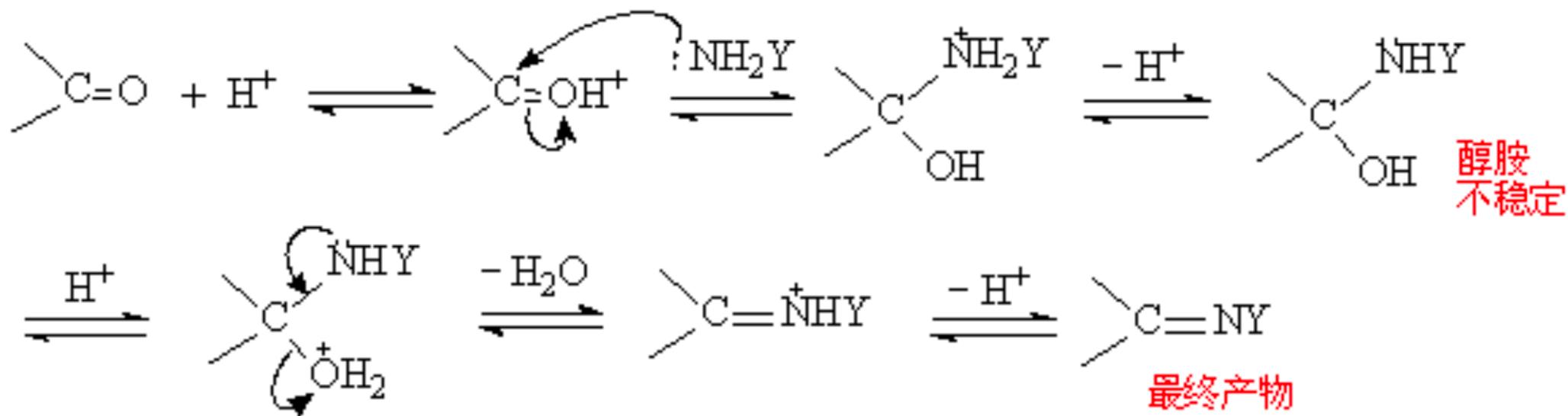


空间位阻大，换**RLi**

与金属炔化物的加成

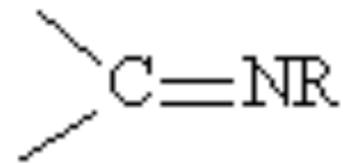


和含氮亲核试剂的加成 (酸催化)



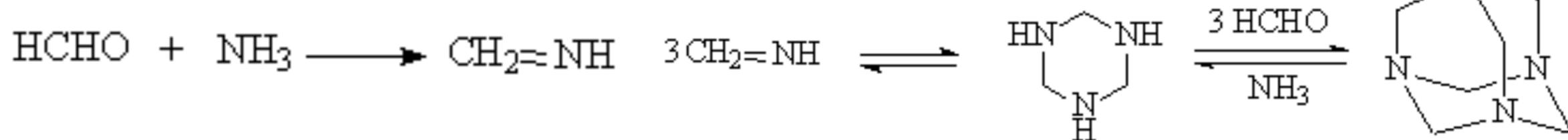
醛、酮和一级胺(NH_2R)的加成物叫亚胺, 又叫西佛碱 (**Schiff's base**)

易被稀酸水解, 用来保护醛基, 还原可得二级胺

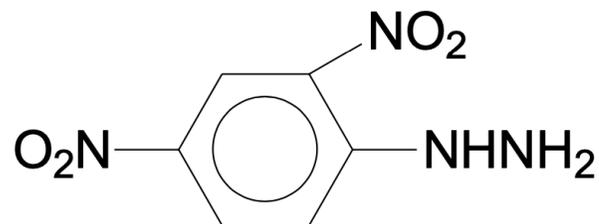


亚胺 (Schiff碱)

甲醛和 NH_3 的反应, 失水聚合, 生成六亚甲基四胺 (乌洛托品)



鉴别醛酮

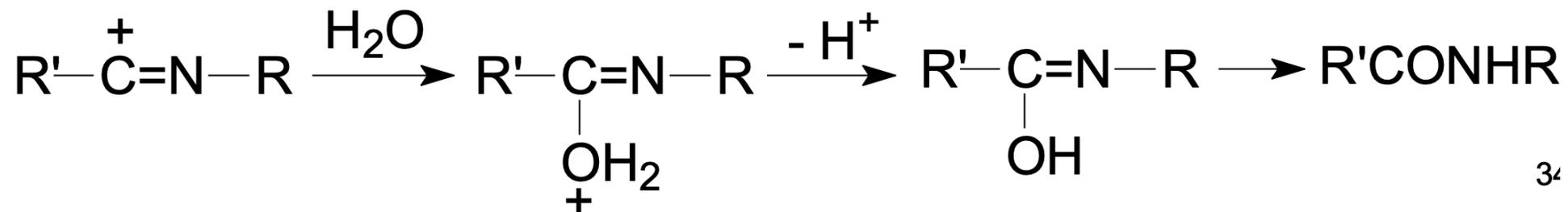
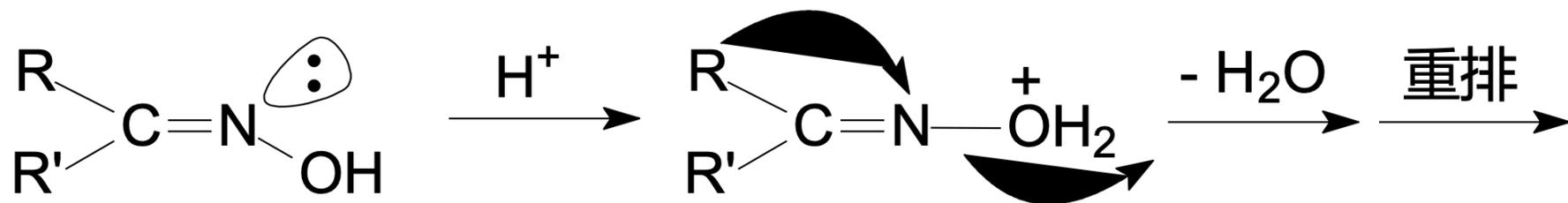
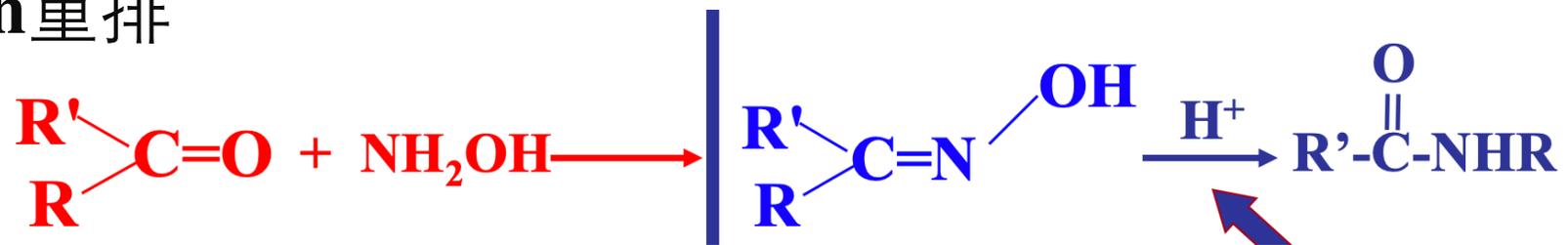


2, 4-二硝基苯肼

-----**羰基试剂**

与醛酮反应, 产物为**棕黄色固体**

Beckmann重排



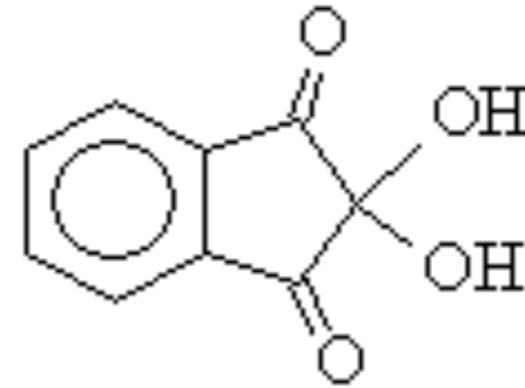
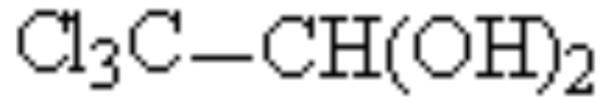
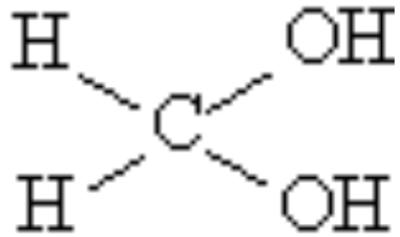
34

离去基团与迁移基团处于反式，基团的离去与基团的迁移同步进行，迁移前后迁移基团的构型保持不变。

和含氧亲核试剂的加成

与H₂O加成

甲醛和乙醛的胞二醇在水溶液中是稳定的



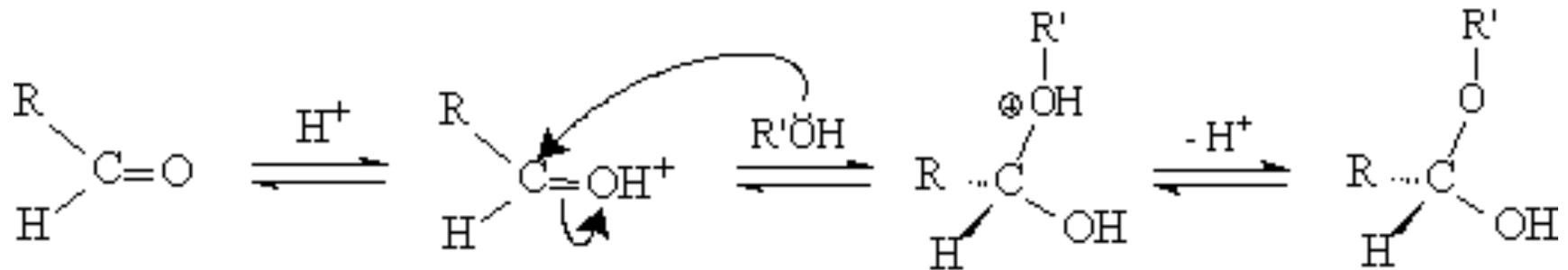
水合茚三酮

鉴别氨基酸和蛋白质

与醇加成

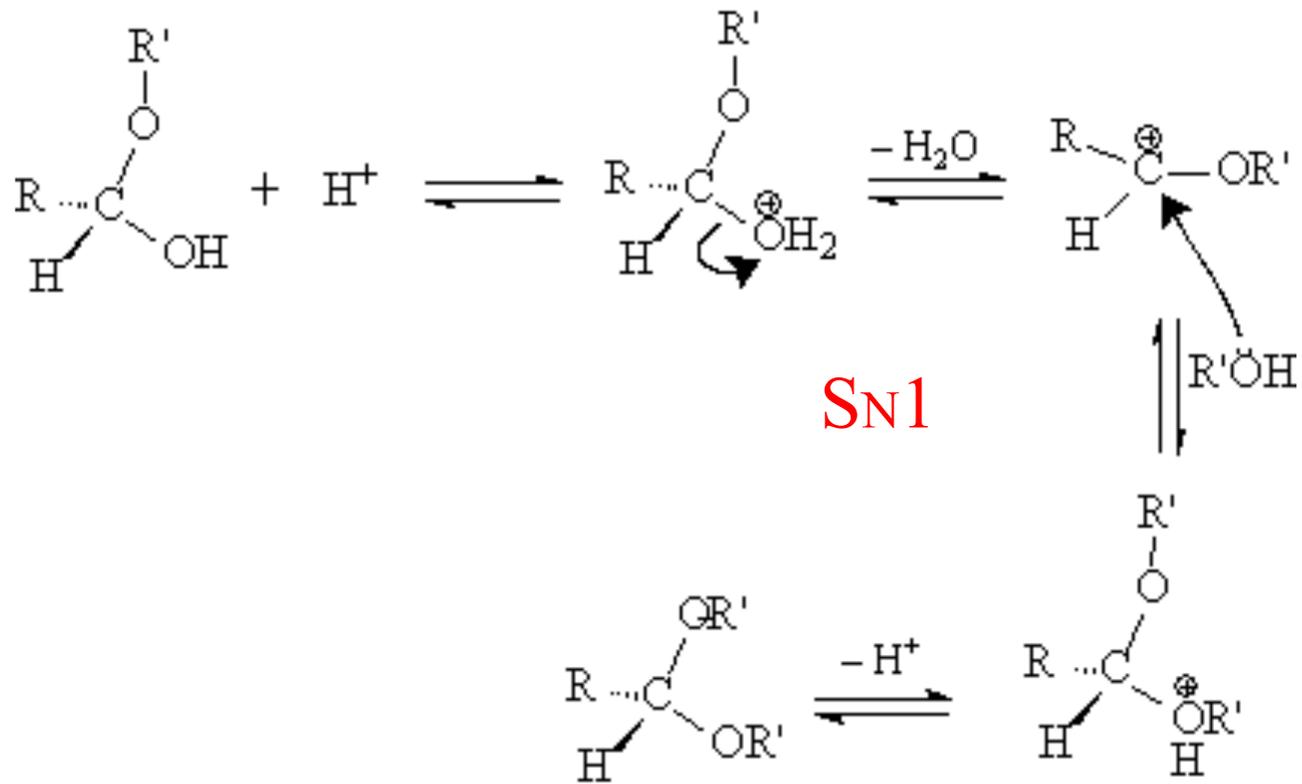
缩醛

无水酸性条件



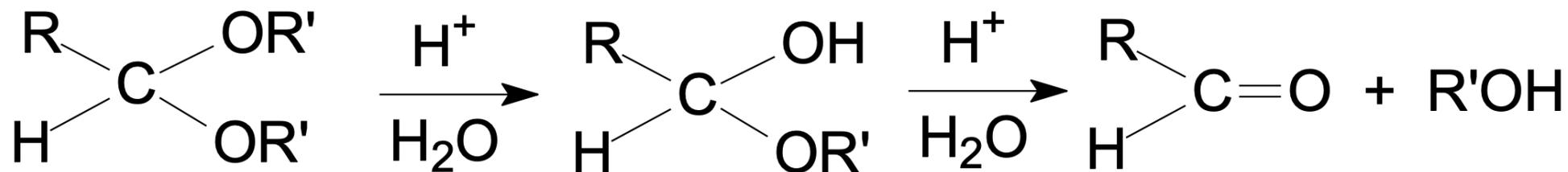
质子化后羰基被活化，活化的羰基有更好的反应性

半缩醛



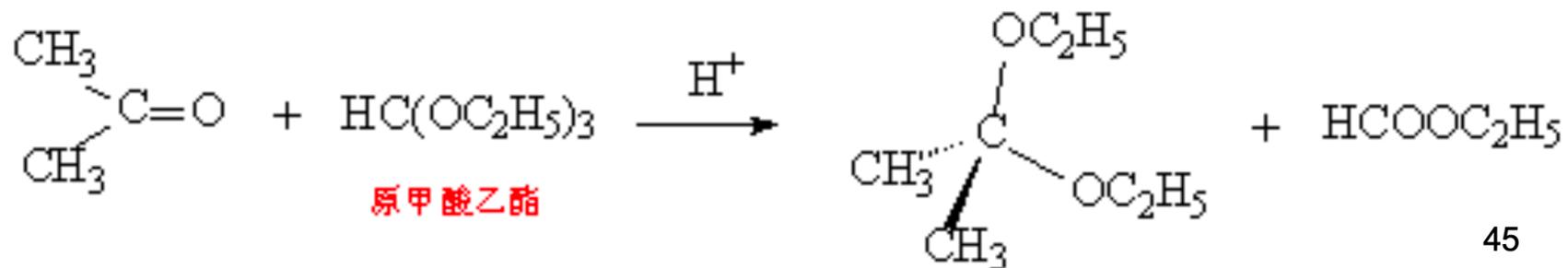
开链半缩醛一般不稳定，
但环状半缩醛可被分离

稀酸处理

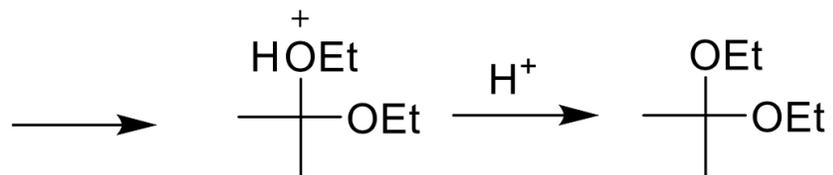
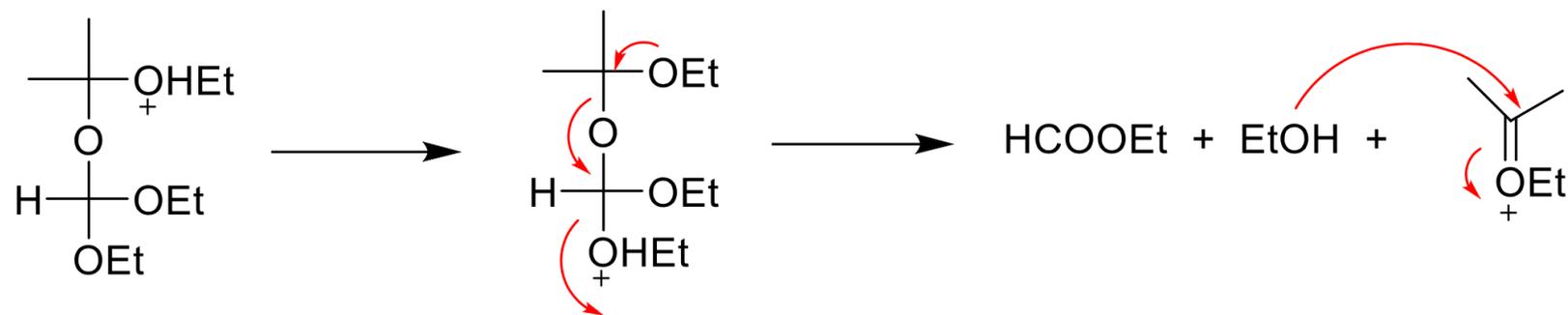
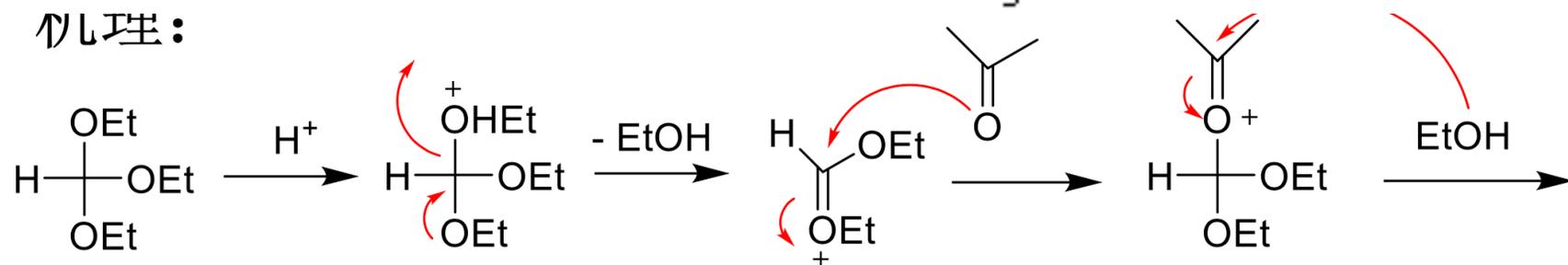


缩酮

用原甲酸酯和酮反应

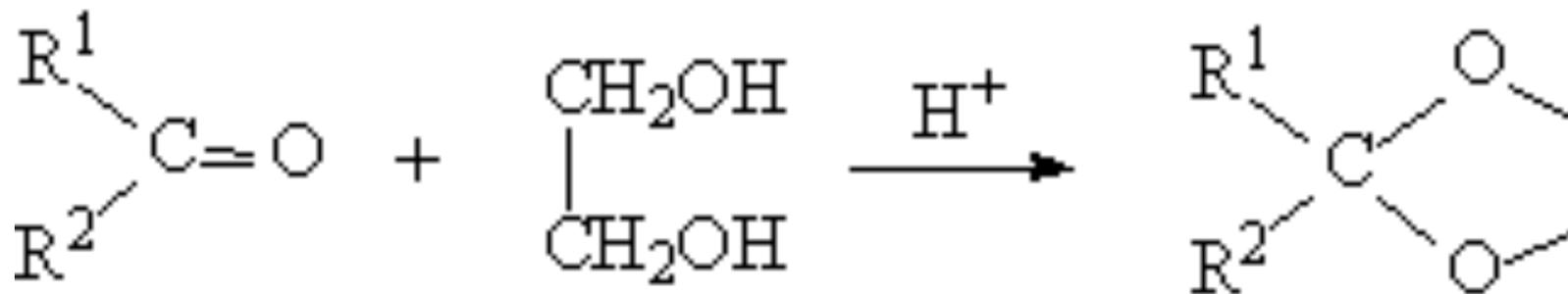


机理:

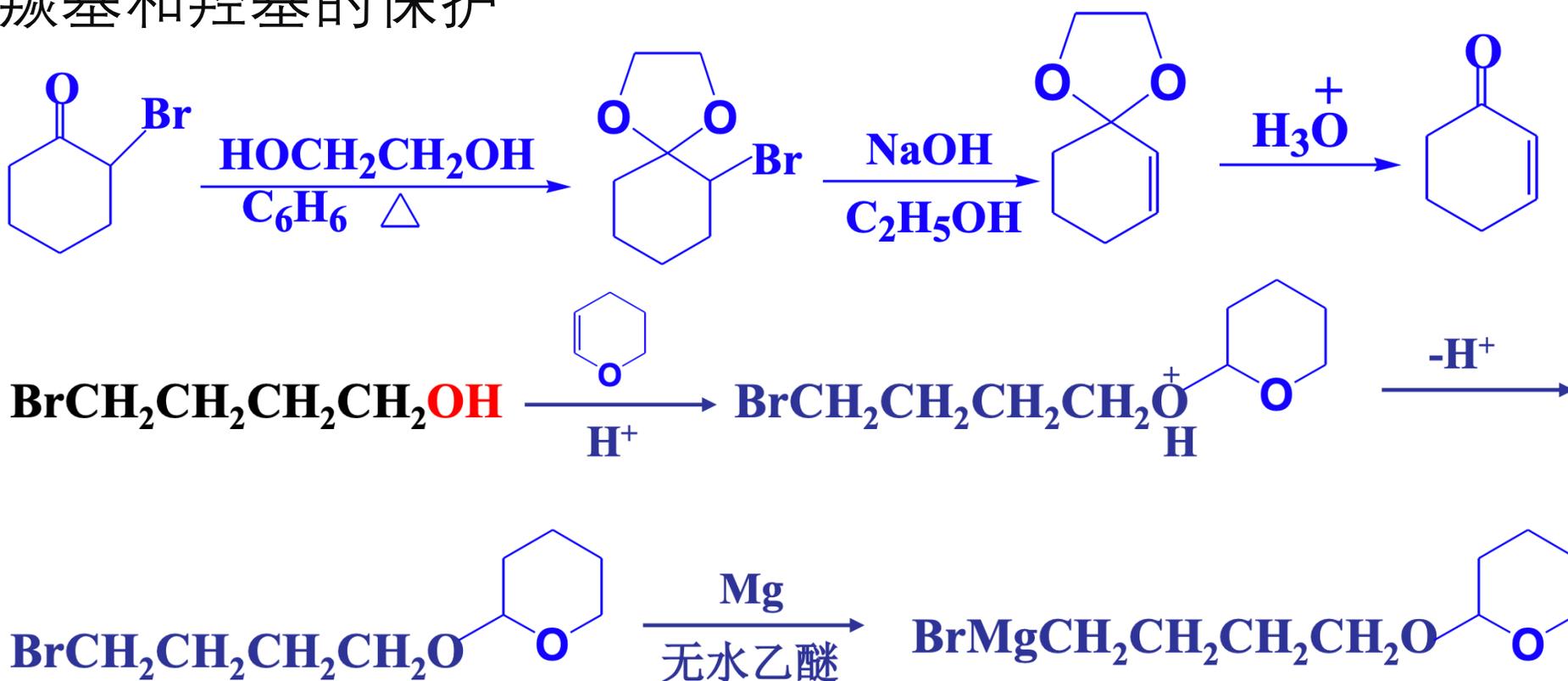


二元醇

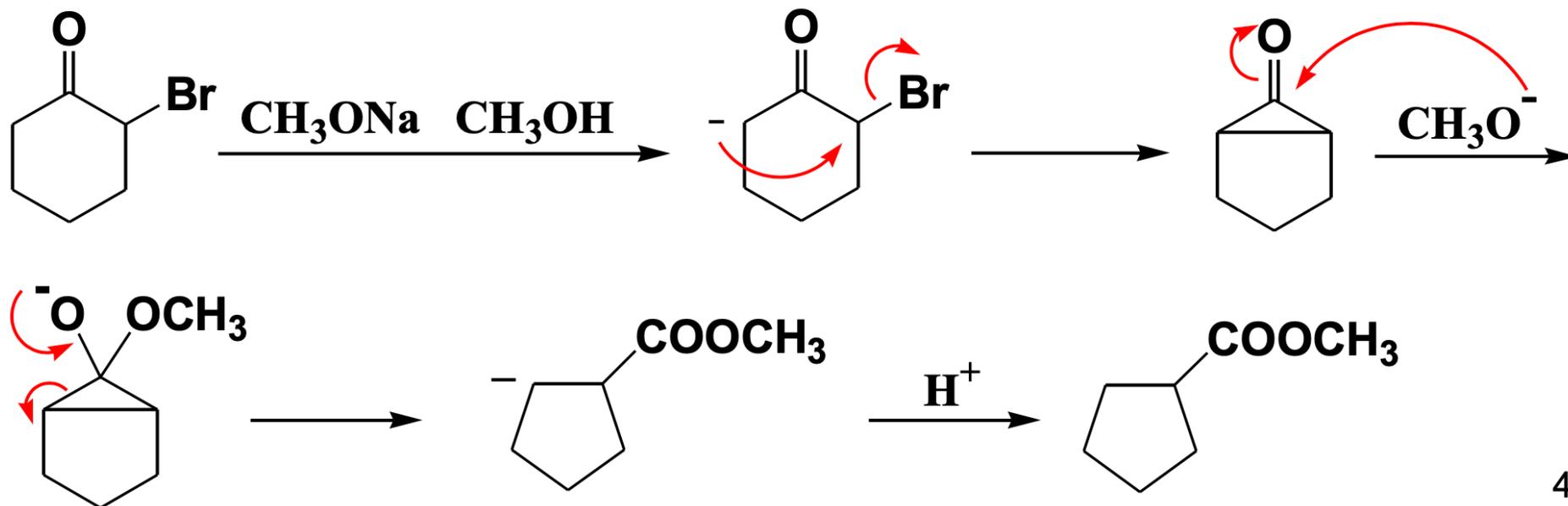
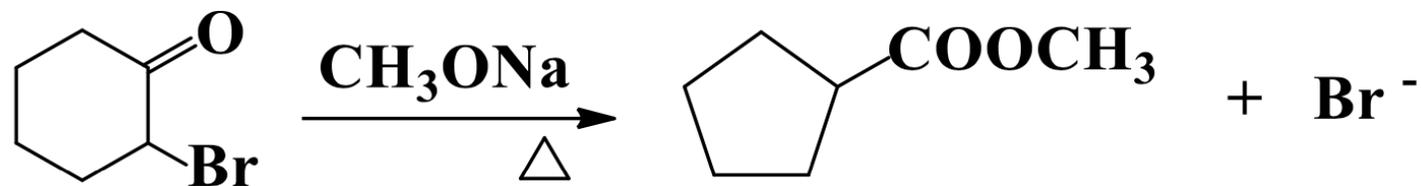
环状缩醛/酮



用于羰基和羟基的保护



Favorski重排

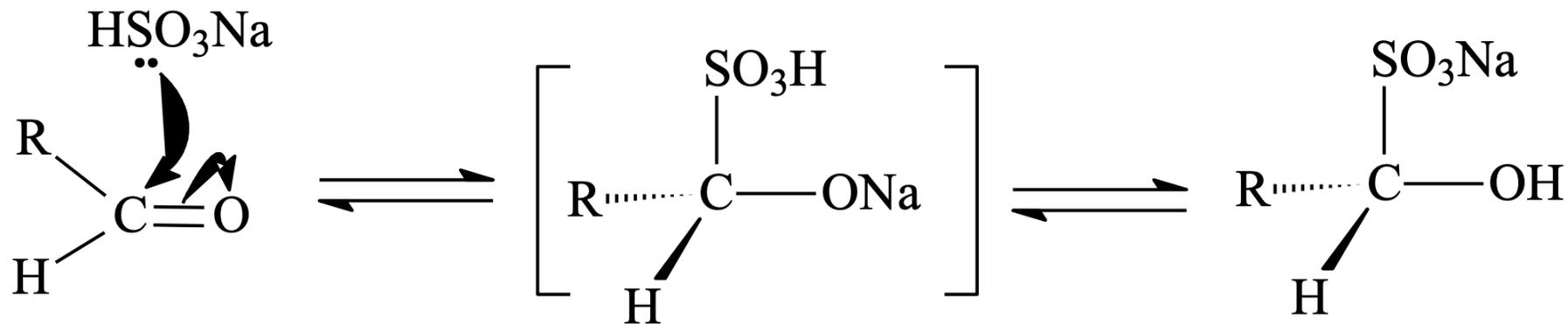


49

和含硫亲核试剂的加成

与亚硫酸氢钠的反应

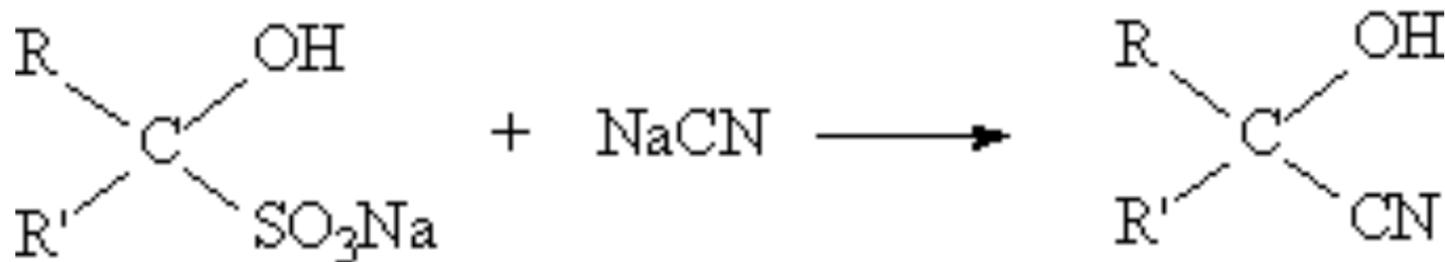
醛酮与饱和(40%) NaHSO_3 溶液作用，很快生成白色沉淀(α -羟基磺酸钠)



鉴定和分离提纯某些醛、酮

用来制备氰醇

避免使用HCN

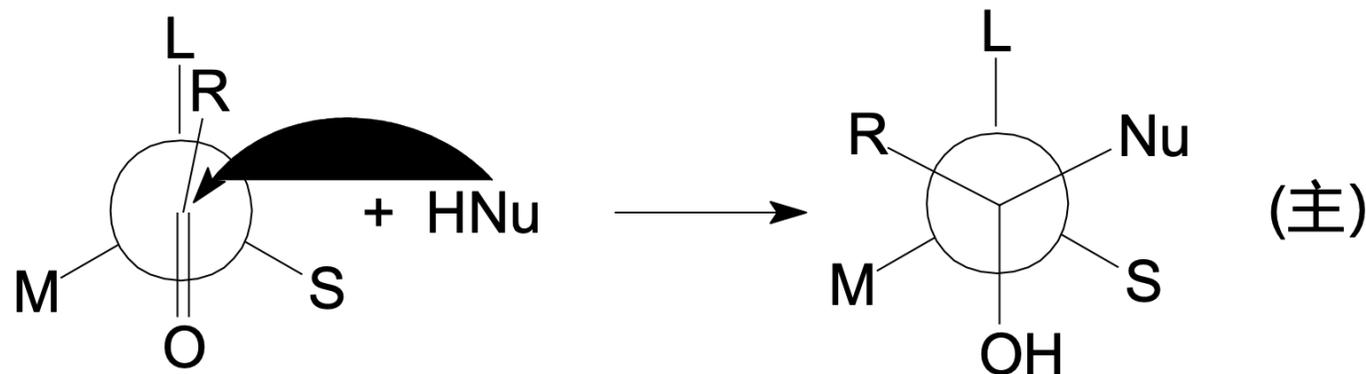


与硫醇的反应

形成缩硫醛、缩硫酮

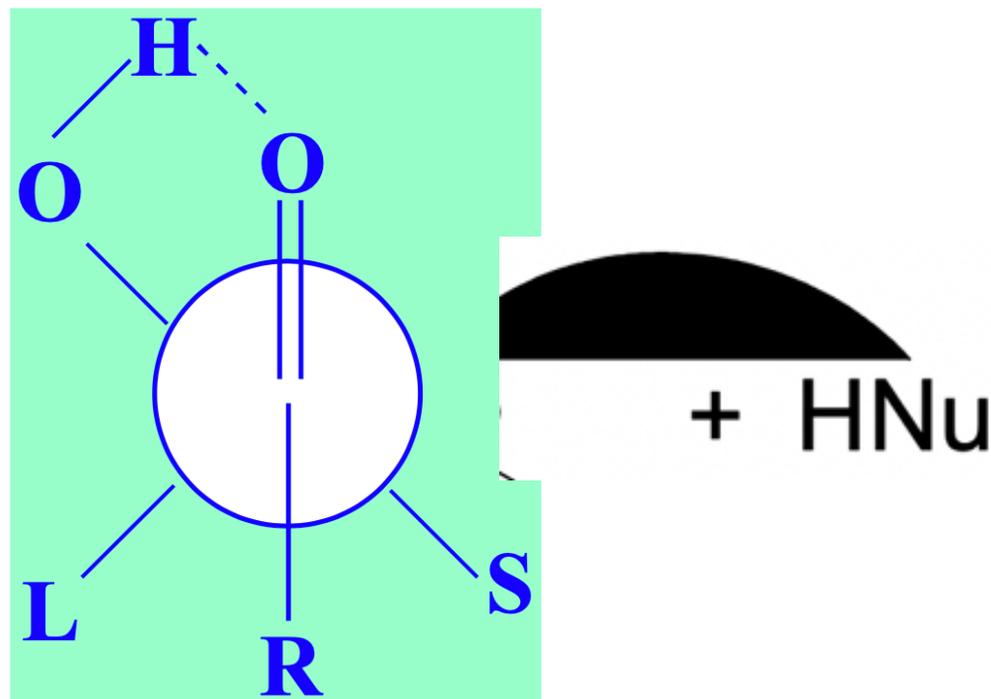


Cram规则一 Nu-总是优先从醛酮优势构象中空间位阻较小的一边进攻羰基
手性碳原子上的大基团与羰基处于反式共平面

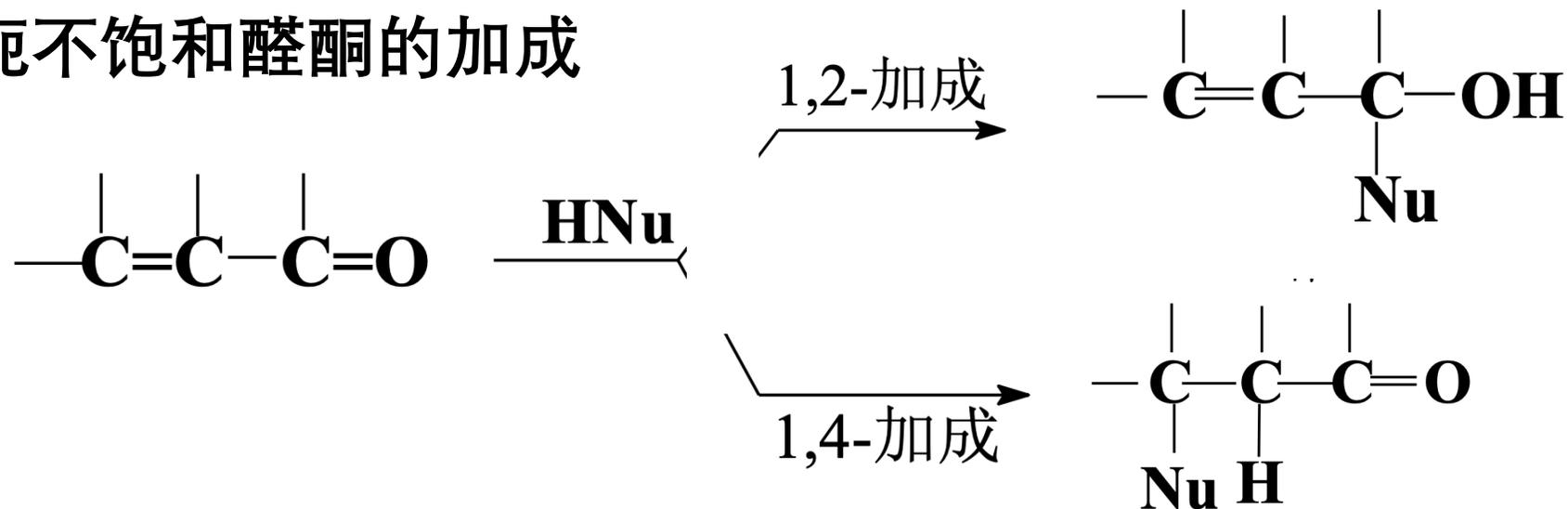


环状化合物不适用，加成方向由空间位阻和产物的稳定性两方面决定

Cram规则二 醛、酮的 α -C上有-OH、-NH时，基团能与羰基形成氢键



共轭不饱和醛酮的加成



α, β -不饱和醛倾向于1,2-加成

α, β -不饱和酮倾向于1,4-加成

与H₂CN、HX、H₂SO₄、RNH₂、ROH、H₂O的加成，以1,4-加成为主

与RMgX的加成，羰基上连有大基团，1,4-为主；双键上连有大基团，1,2-为主
亚铜盐(CuX, 软酸)可使1,4-加成增多

烷基锂，1,2-为主；二烷基铜锂，1,4-为主

卤素、HOX只在碳碳双键上发生亲电加成

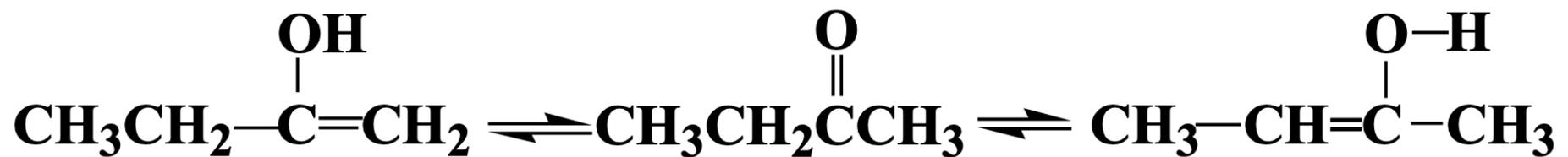
羰基 α -H的反应

α -H具有一定酸性



随着 α -H 活性增强, 烯醇式含量增多

不对称酮



动力学控制的产物

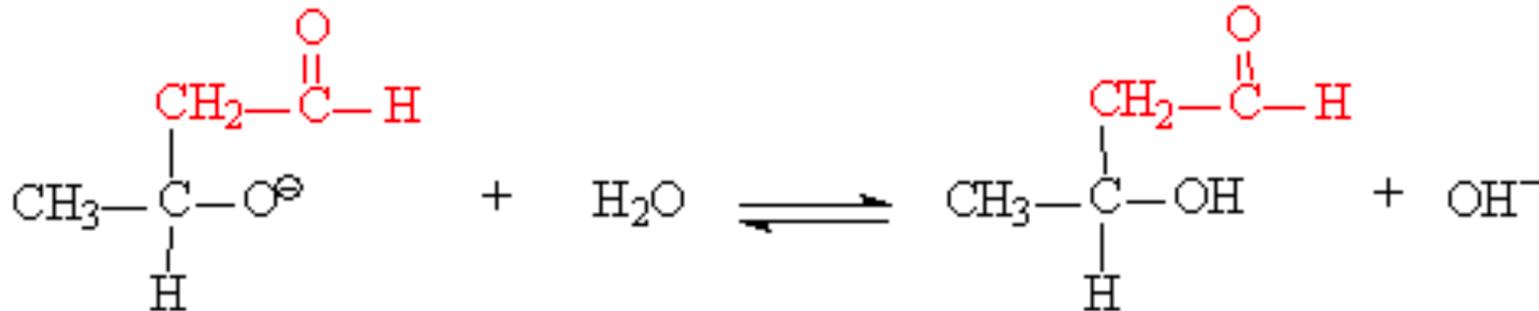
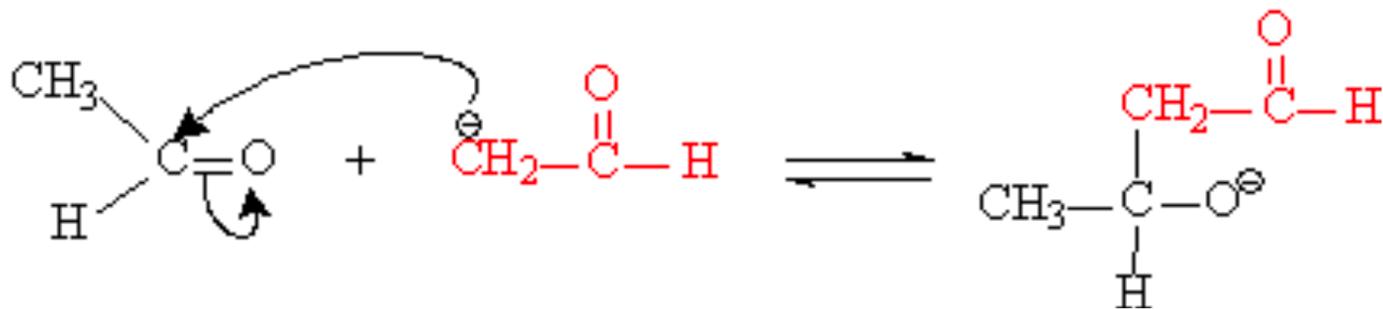
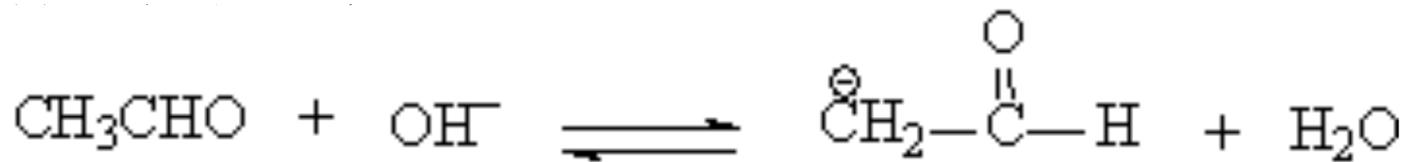
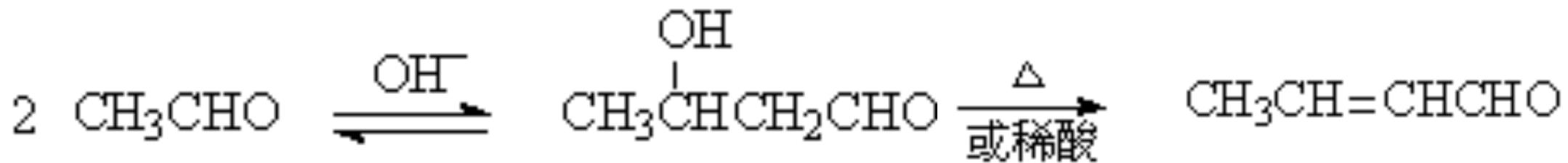
α

α'

热力学控制的产物

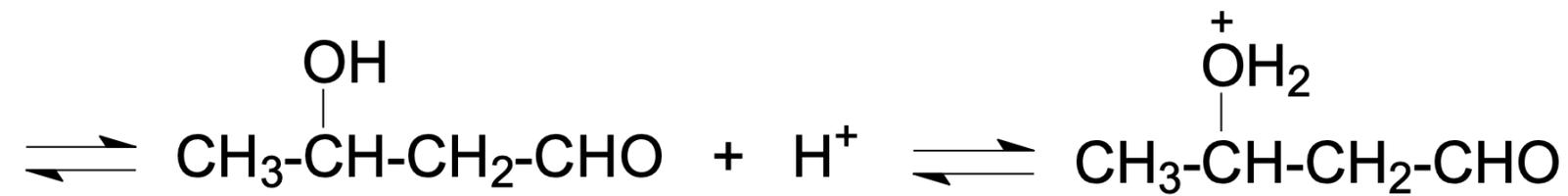
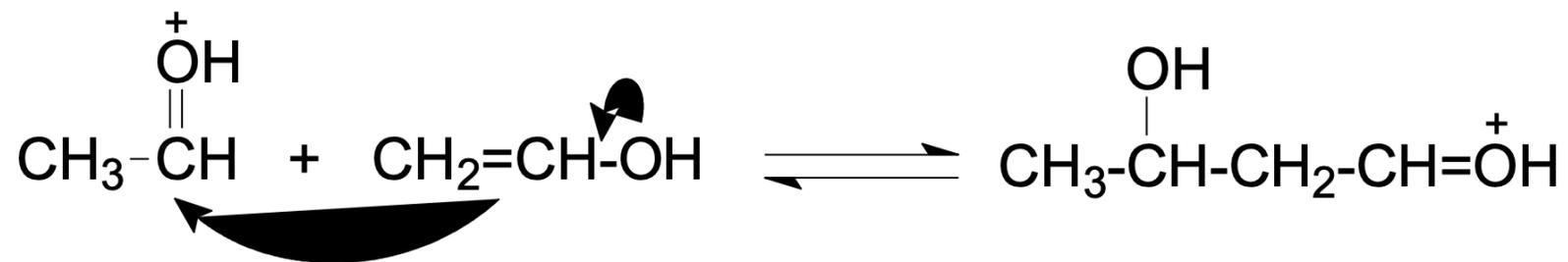
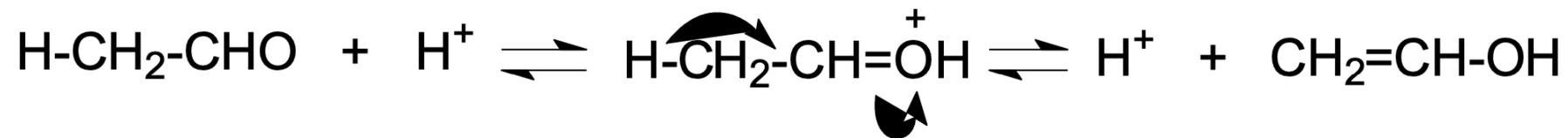
羟醛缩合

碱催化



若只有一个 $\alpha\text{-H}$ ，加成以后无法脱水

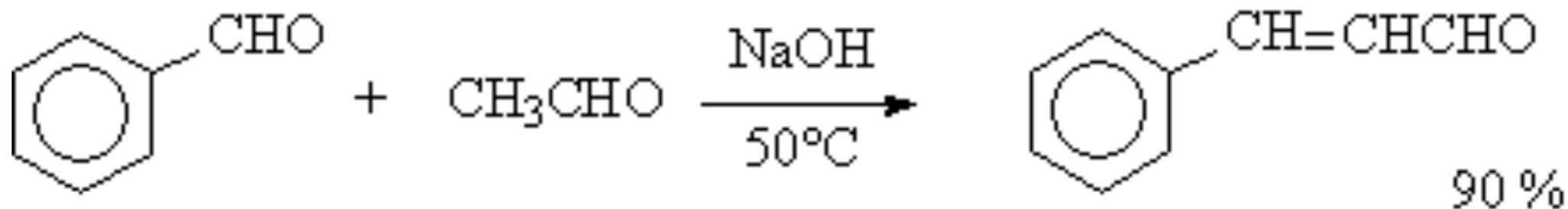
酸催化



酸本身就是脱水的催化剂

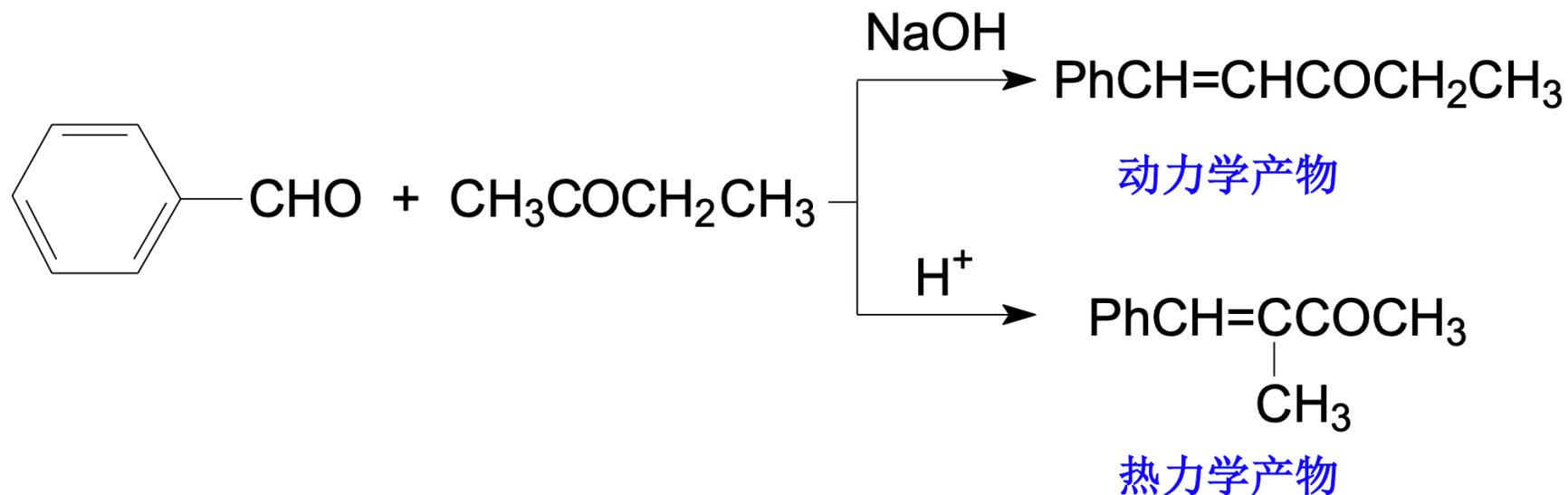
分子内缩合 二羰基化合物，优先形成较稳定的五、六元环

交叉缩合 一个反应物含 α -H，另一个不含 α -H



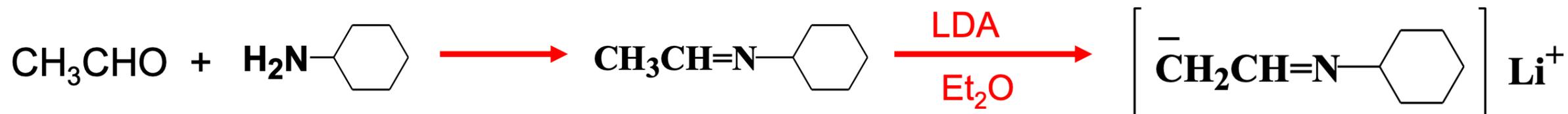
定向缩合

碱催化发生在取代较少的 α -C上，动力学产物；
酸催化发生在取代较多的 α -C上，热力学产物。



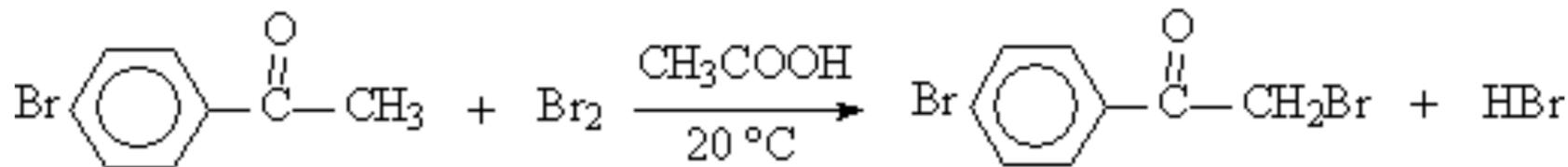
LDA: $\text{LiN}[\text{CH}(\text{CH}_3)_2]_2$ 二异丙胺的锂盐, 碱性强, 位阻大, 动力学产物

醛不能直接制成烯醇锂盐, 因为醛羰基太活泼, 制成的锂盐会与它反应。所以, 在制锂盐时, 必须先加以保护。

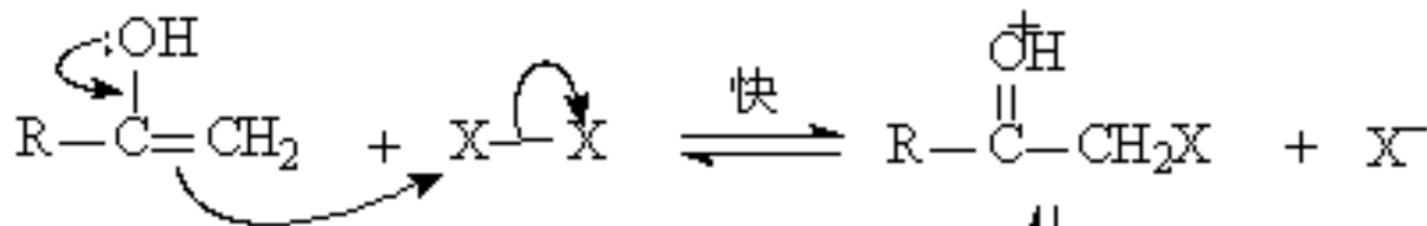
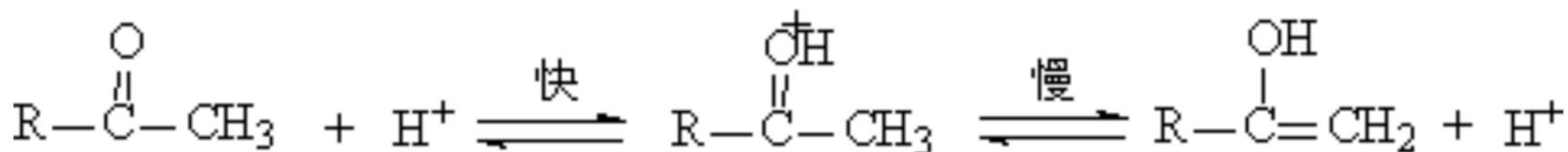


卤代反应

酸催化

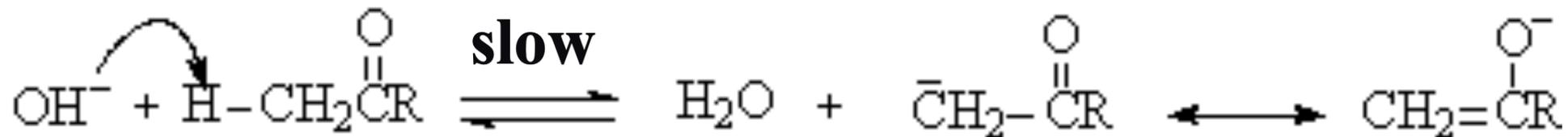
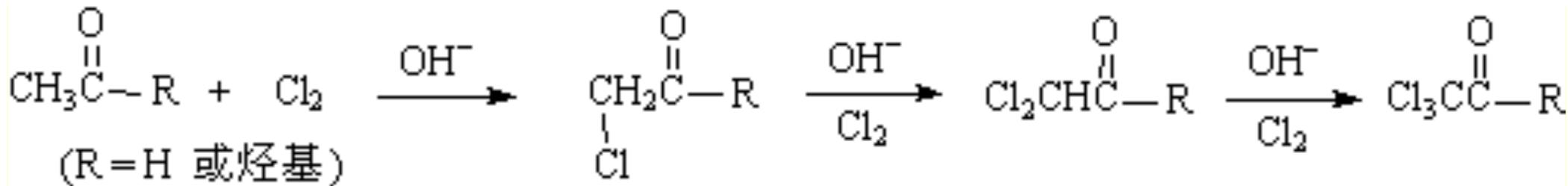


一卤代

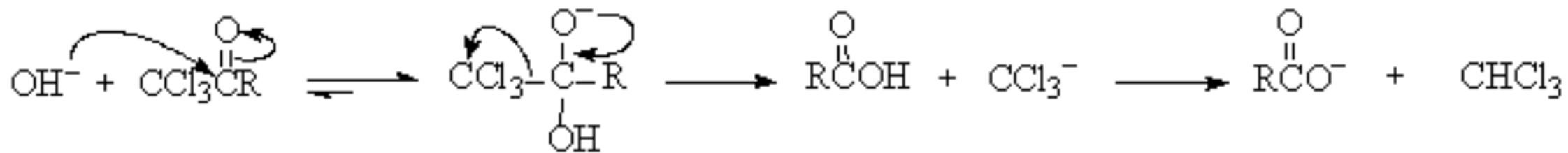


碱催化

多卤代



卤仿反应 (甲基酮/甲基醇)



碘仿反应：**CHI₃**黄色沉淀，鉴别**甲基酮**

醛酮的氧化还原

强氧化剂氧化

KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ 等将醛氧化成酸

酮发生C-C键断裂得两分子酸，一般羰基随较小的烷基走

弱氧化剂氧化

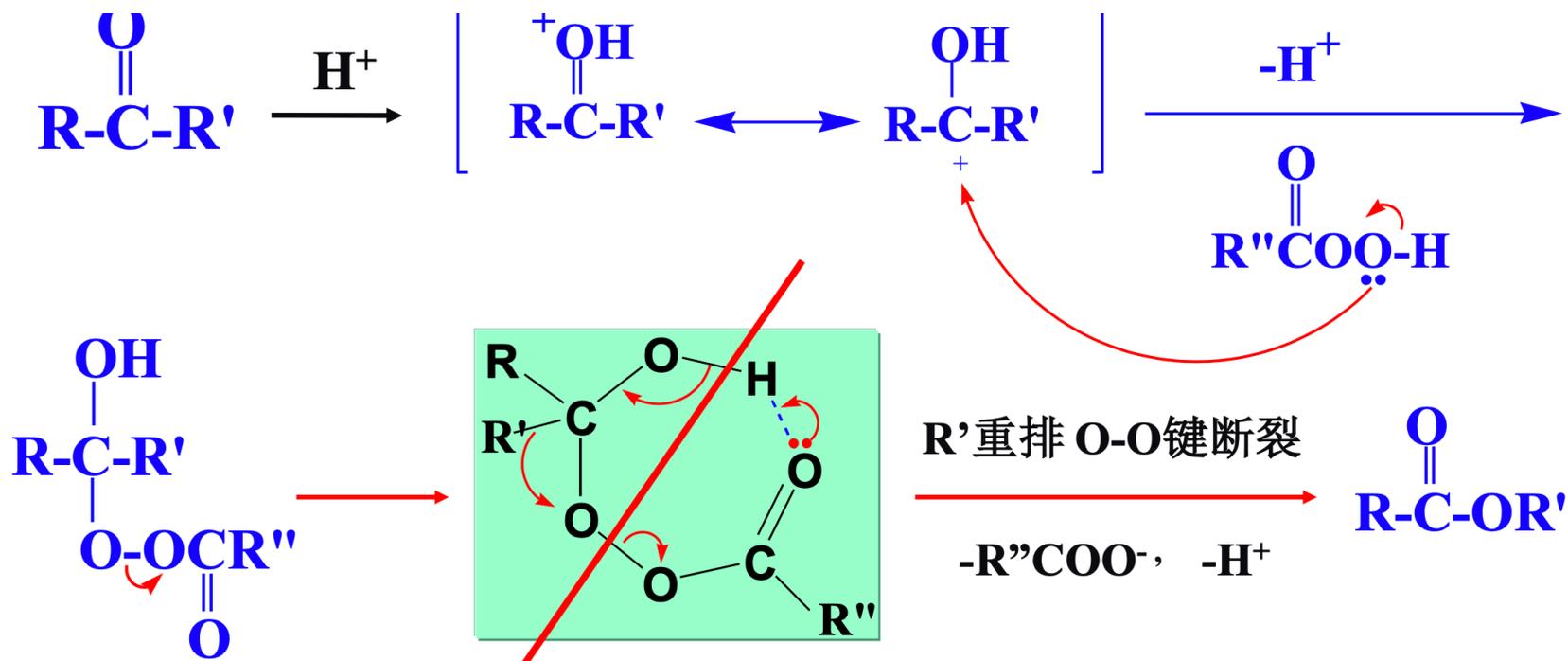
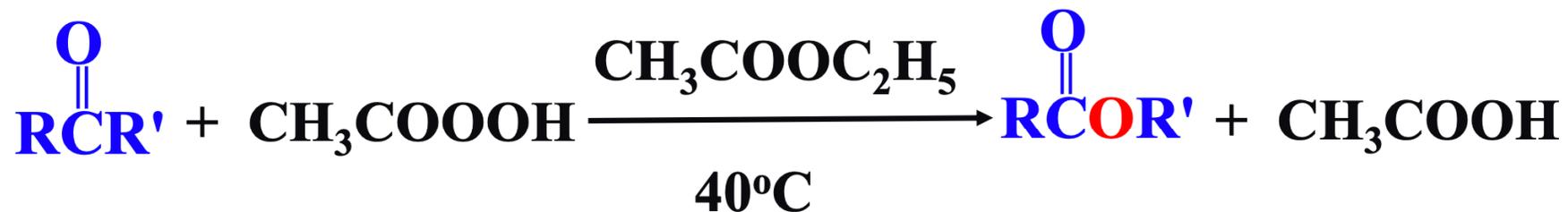
Tollens试剂 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ AgNO_3 的氨水溶液 银镜反应

Fehling试剂 Cu^{2+} (络合物) CuSO_4 在碱性酒石酸钠钾中成为深蓝色的络合物

均可使脂肪醛氧化成羧酸盐，但芳香醛只能用Tollens试剂。

对C=C无影响

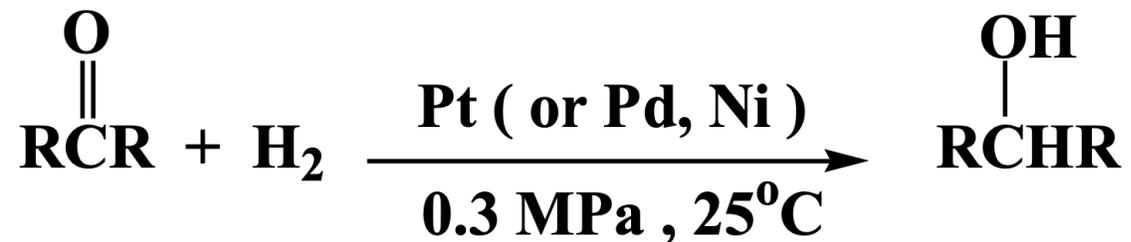
Baeyer-Villiger 氧化



R'重排优先次序: $\text{H} > 3^\circ\text{C} > 2^\circ\text{C} > \text{PhCH}_2 > \text{Ph} > 1^\circ\text{C} > \text{CH}_3$

还原成羟基

催化氢化



反应活性 **RCHO > C=C > RCOR'** ; 共轭时, 先C=C, 后C=O

用LiAlH₄, NaBH₄

LiAlH₄要在**绝对无水条件**下, 可还原-**COOR**, -**COOH**

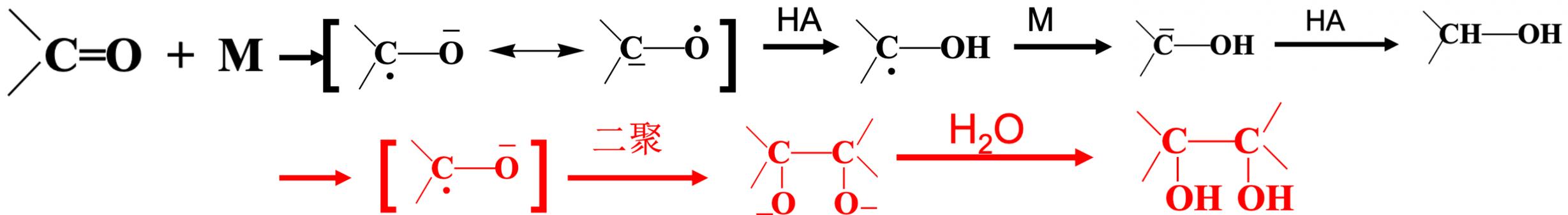
NaBH₄不能还原-**COOR**, -**COOH**, 可以在质子性溶剂中

二者均不能还原孤立C=C

降低氢化锂铝还原能力 : **LiAlH(OBu-t)₃**

空阻差别大时, 主要从**空阻小**的方向进攻 ;

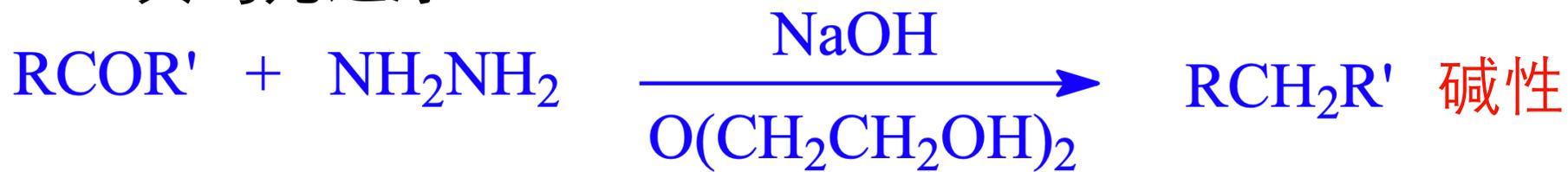
空阻差别不大时, 主要得**稳定产物**。



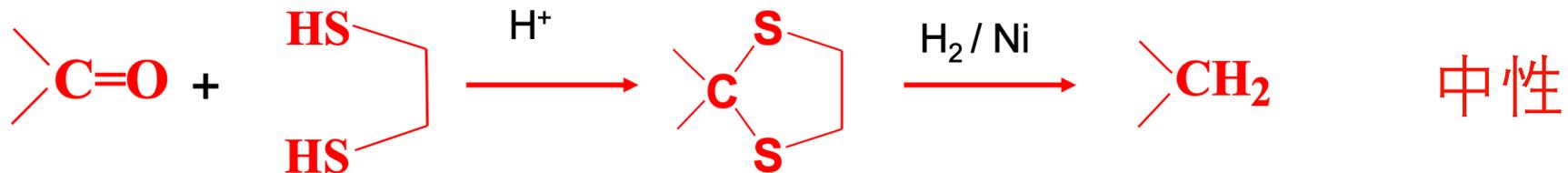
还原到亚甲基



Wolff-Kishner-黄鸣龙还原

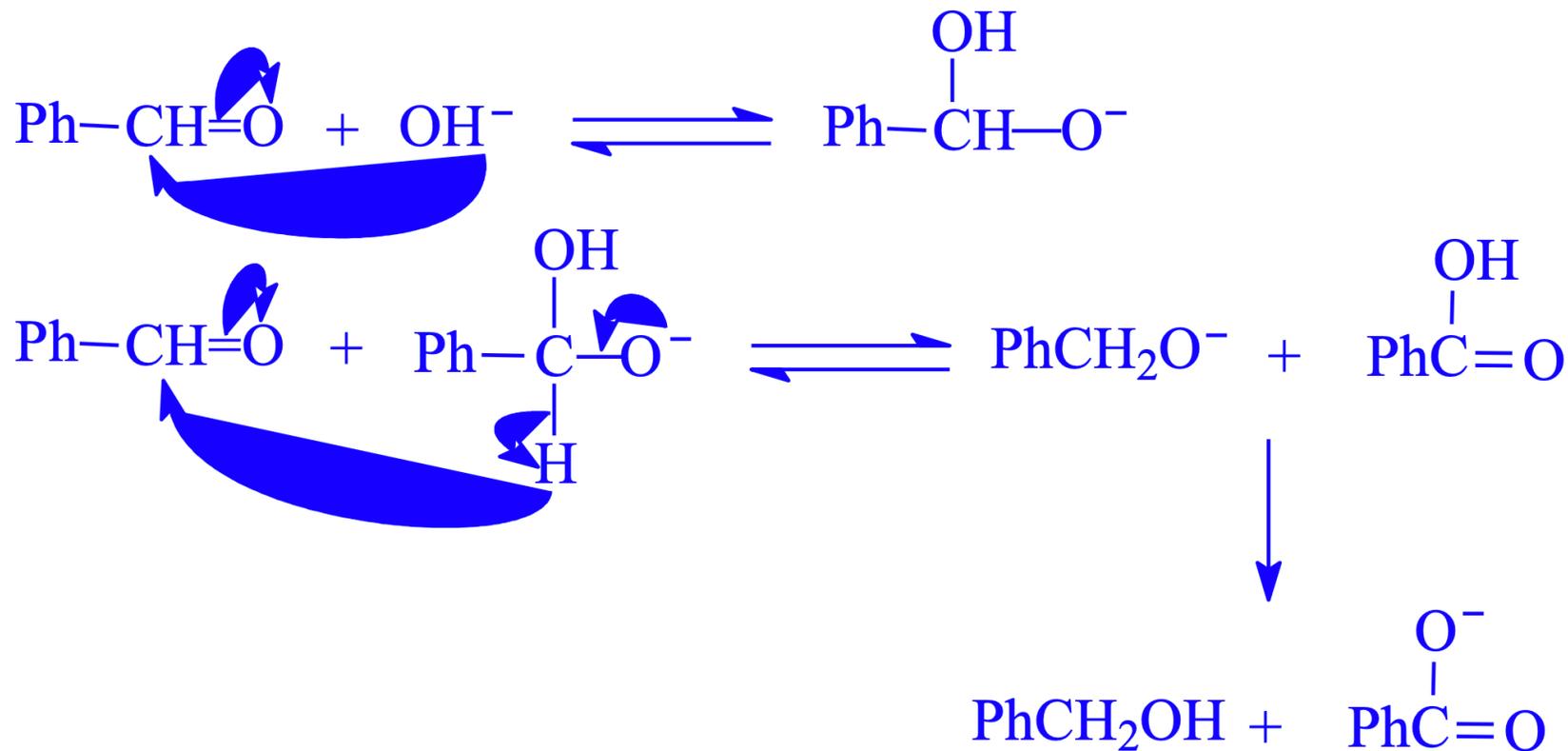
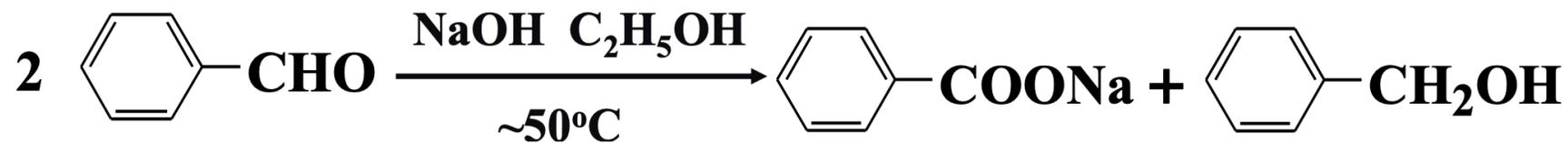


缩硫醇氢解



歧化反应 (Cannizzaro 反应)

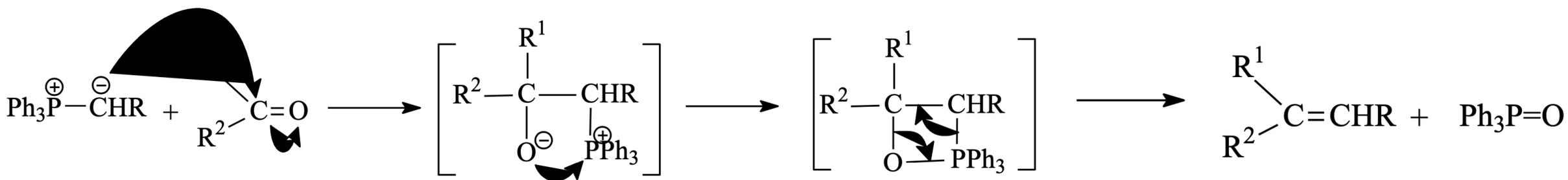
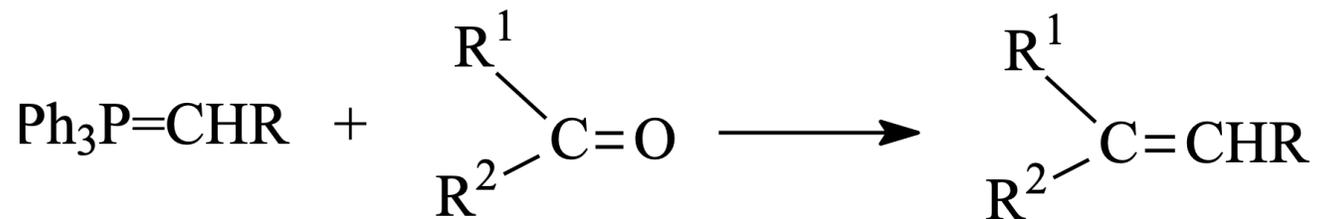
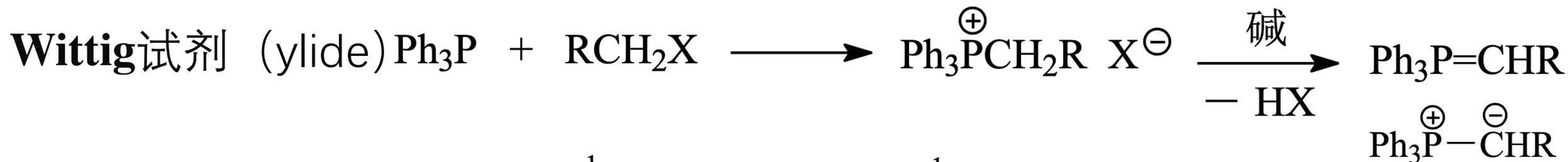
没有 α -H 的醛



甲醛总作还原剂

醛酮的其他反应

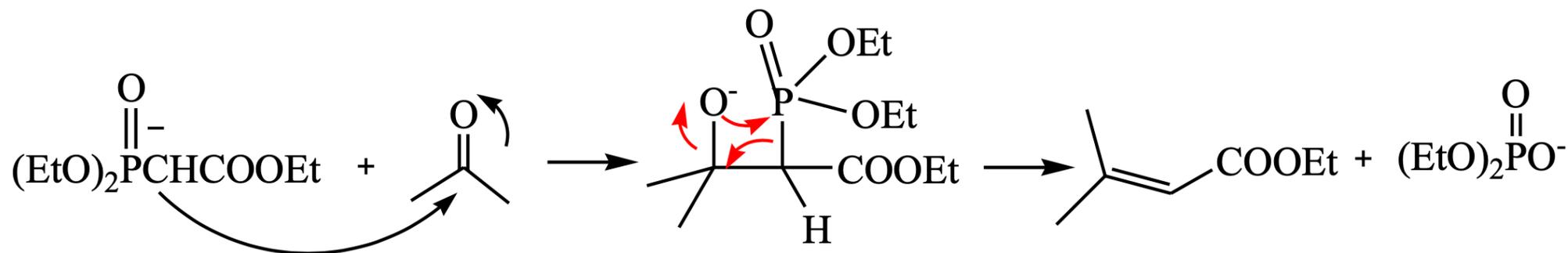
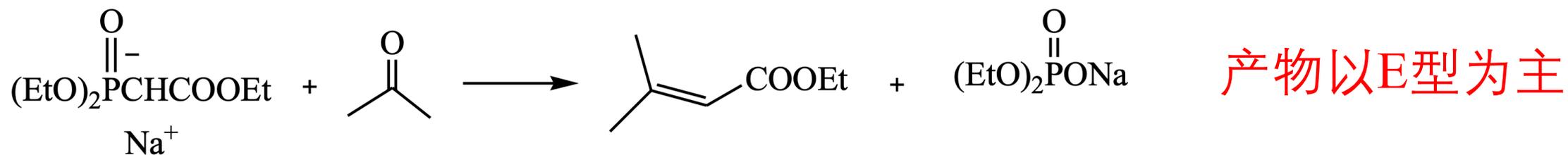
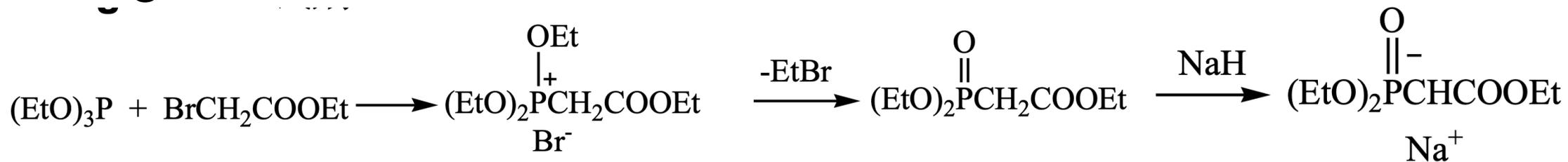
Wittig反应



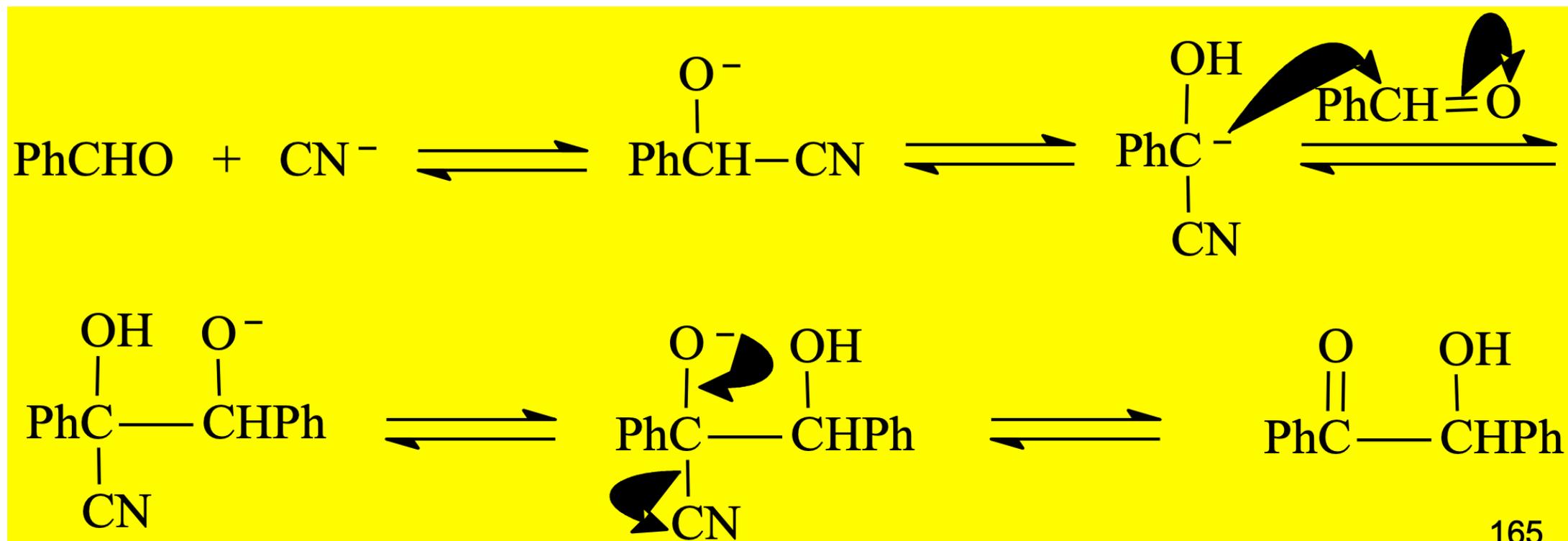
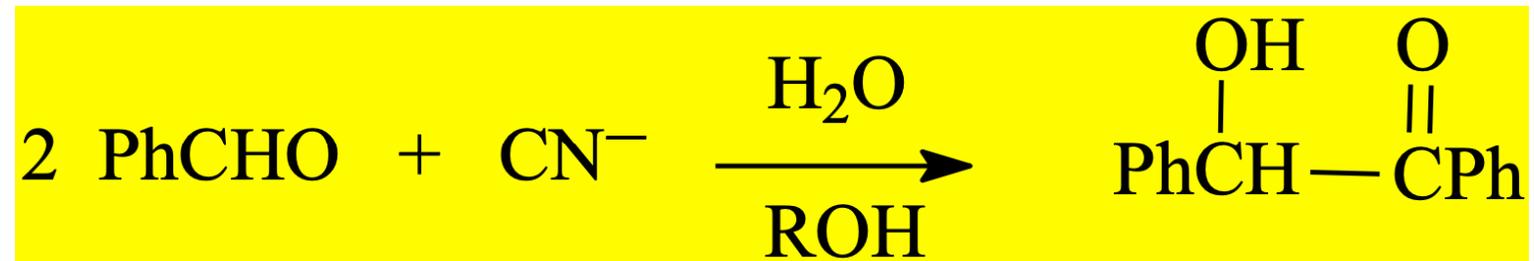
活泼的Wittig试剂, 顺式产物为主
稳定的Wittig试剂, 反式产物为主

Wittig-Horner反应

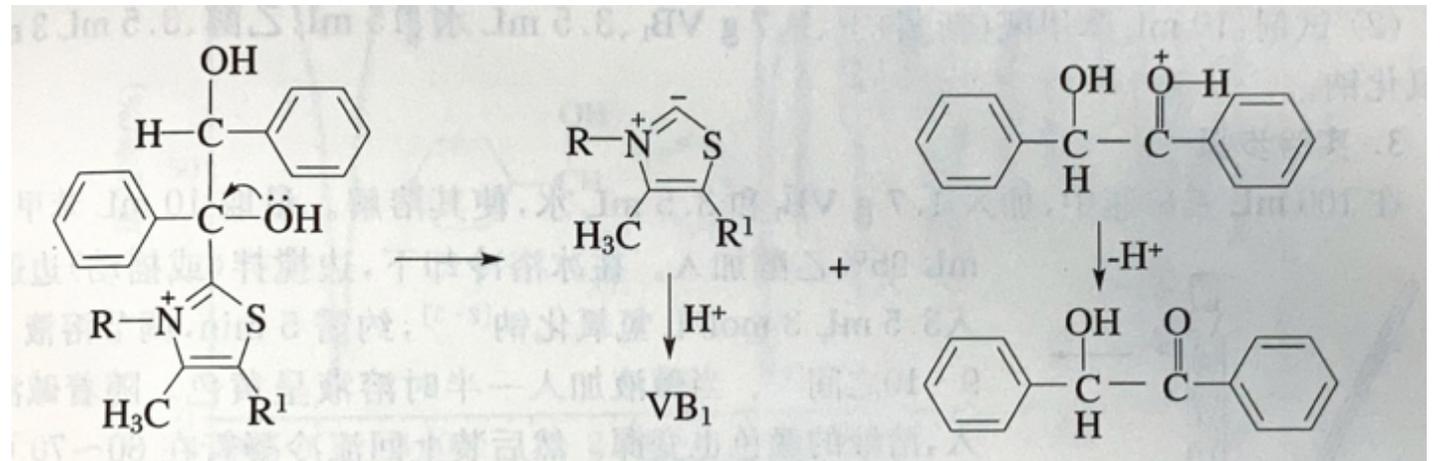
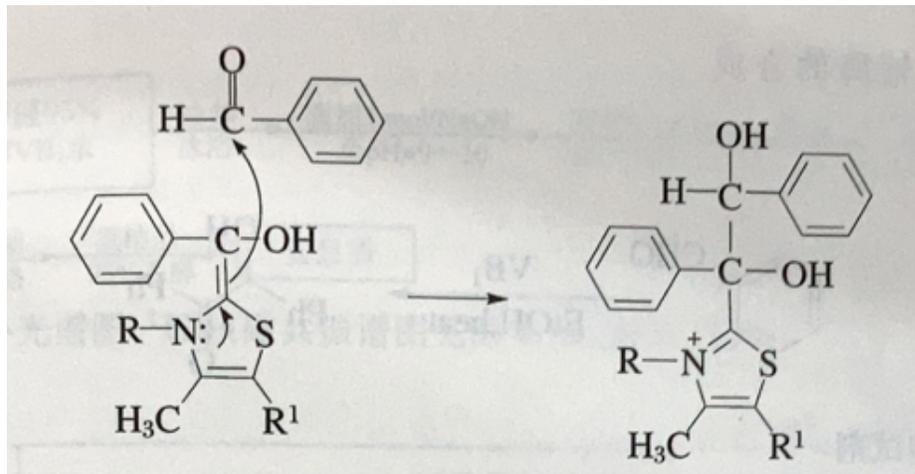
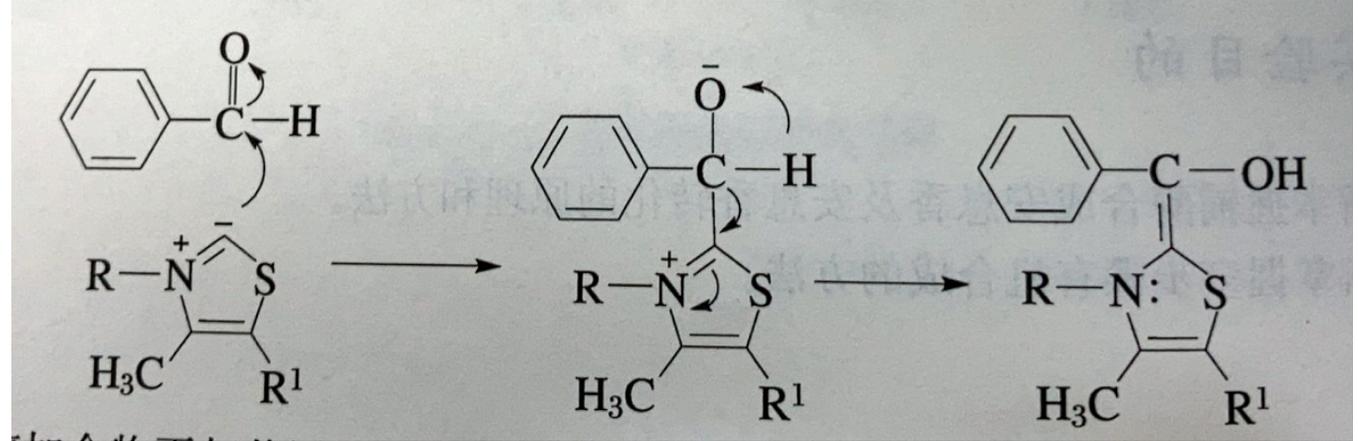
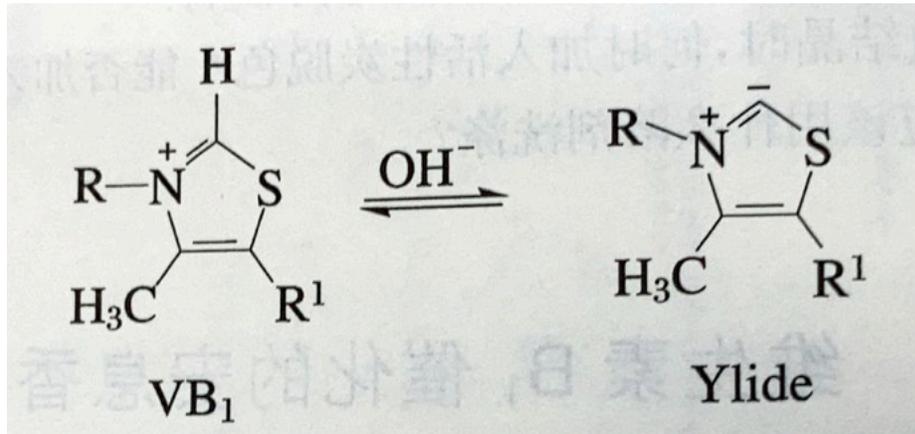
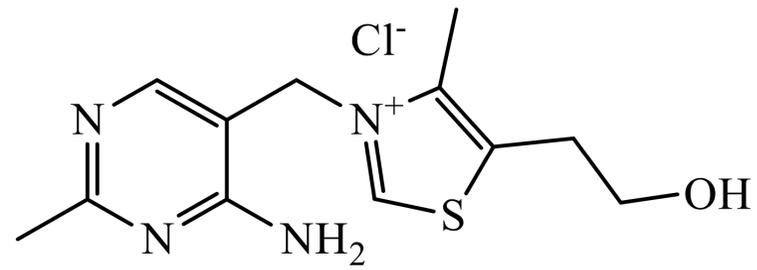
Wittig-Horner试剂



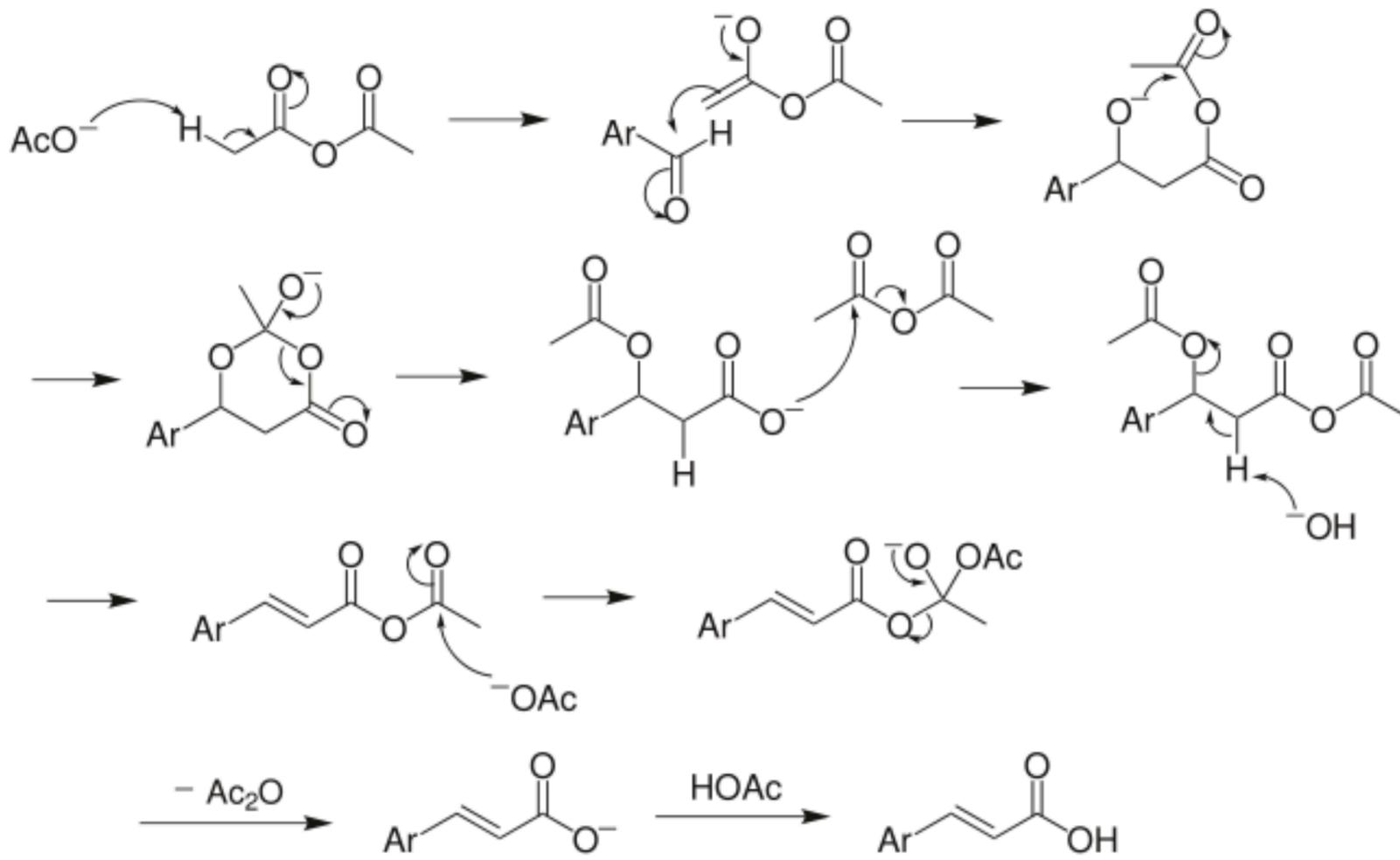
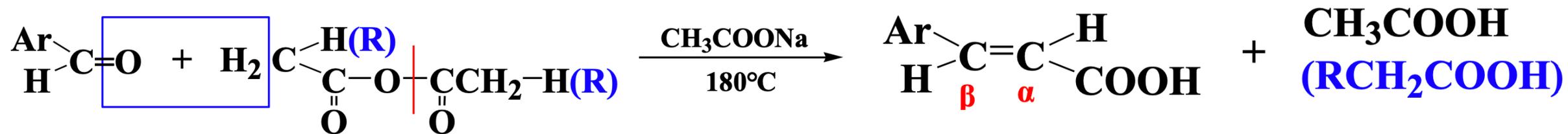
安息香缩合



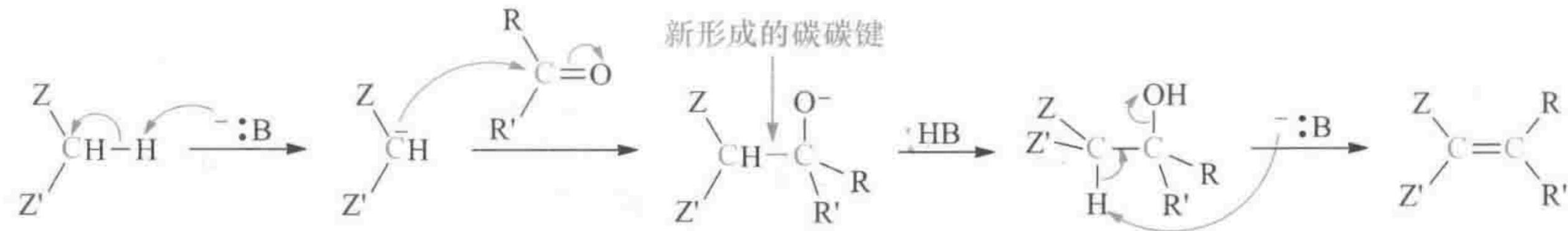
165



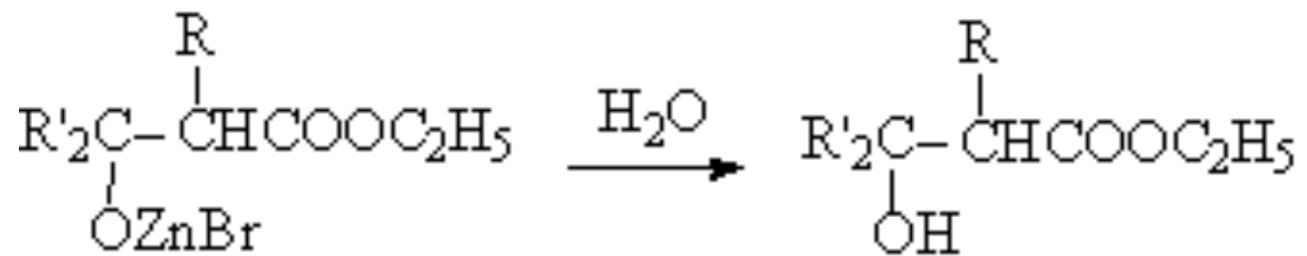
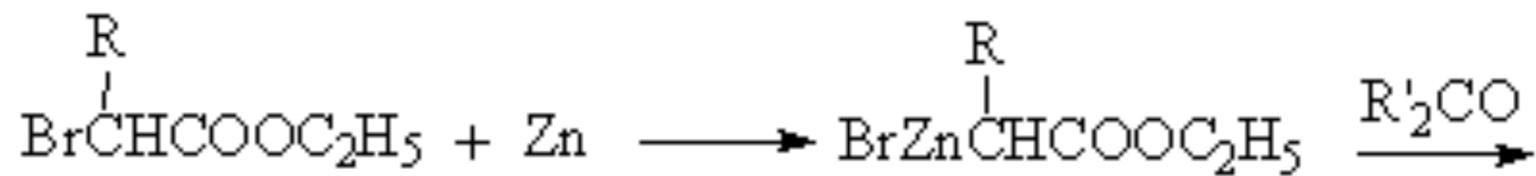
Perkin反应



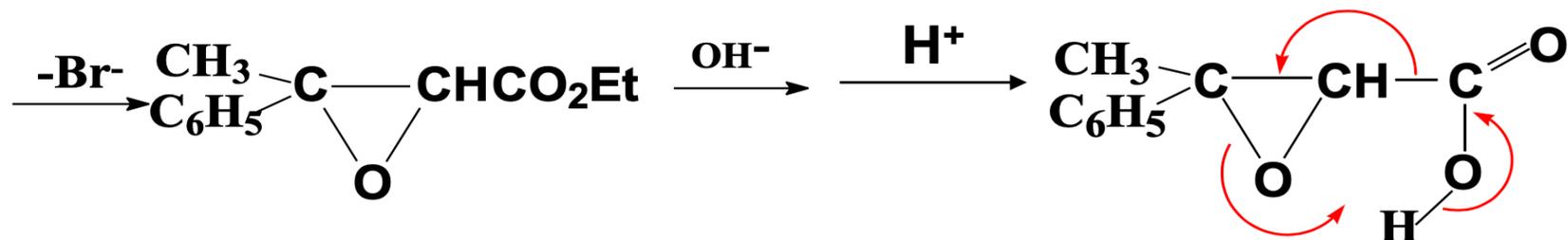
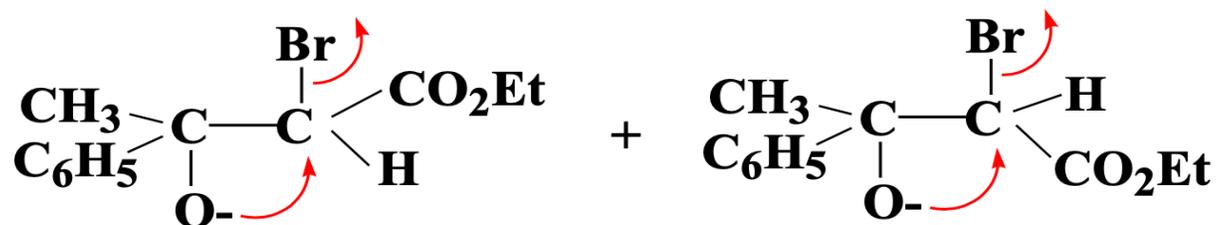
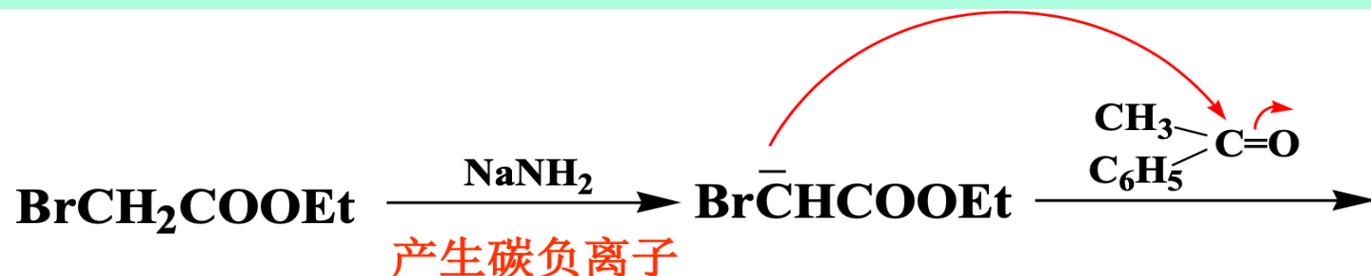
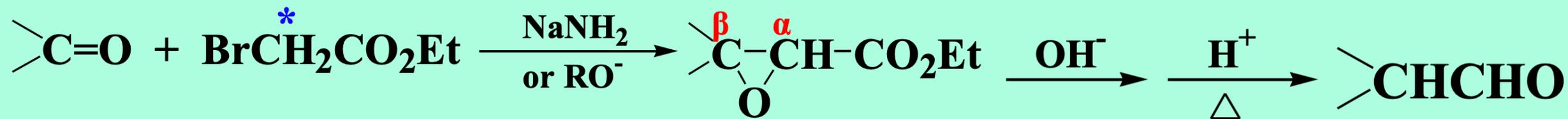
Knoevenagel反应



Reformatsky反应

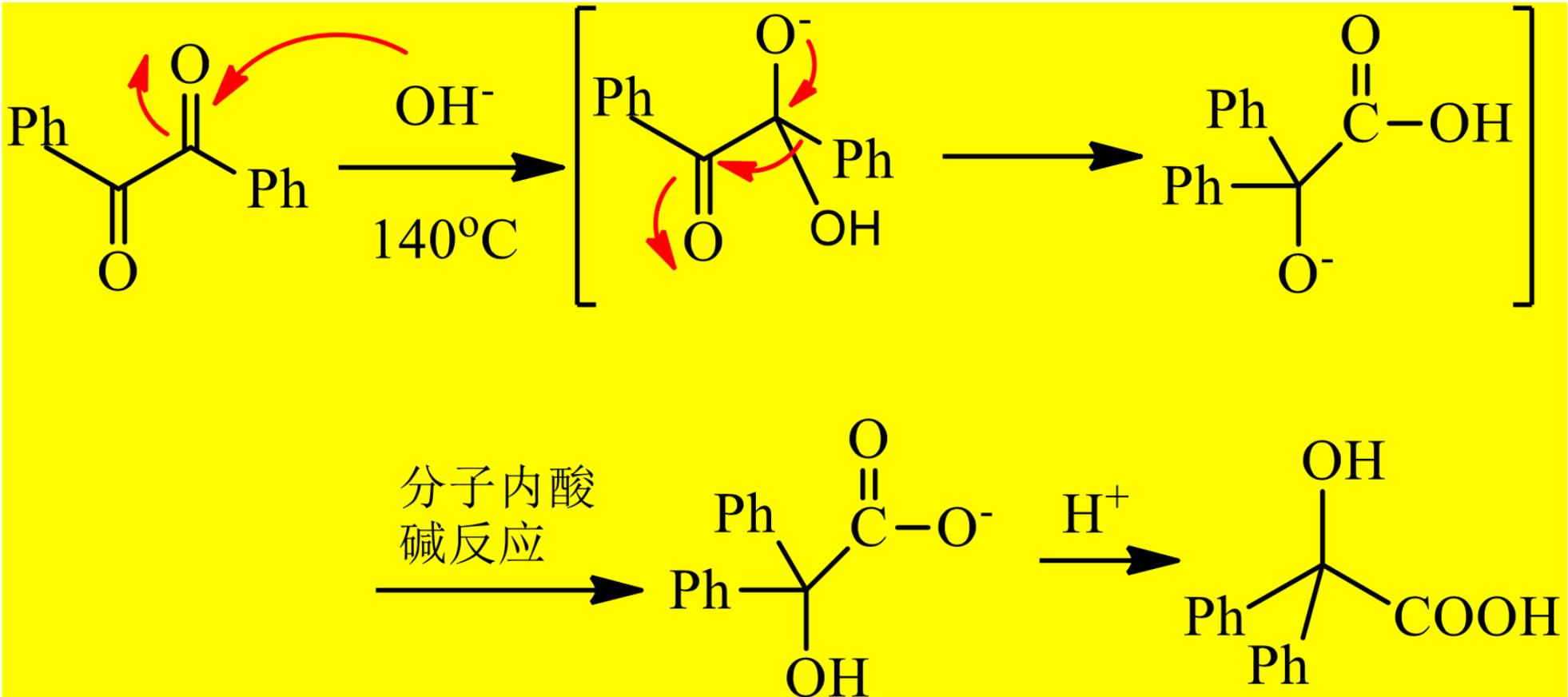
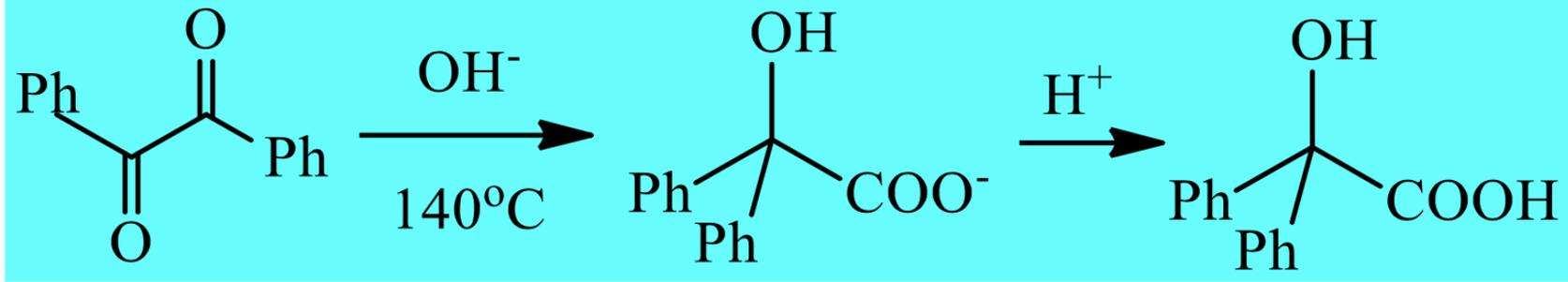


Darzens反应



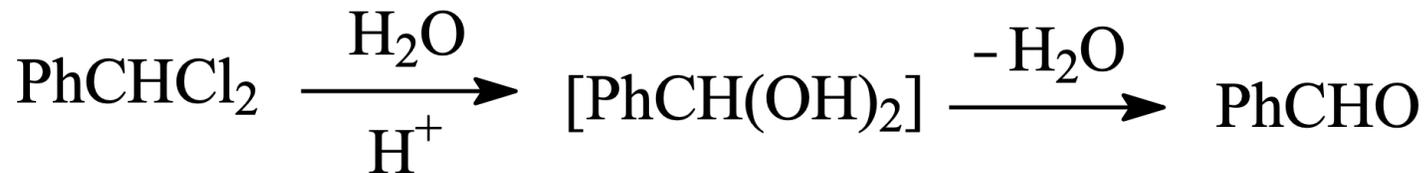
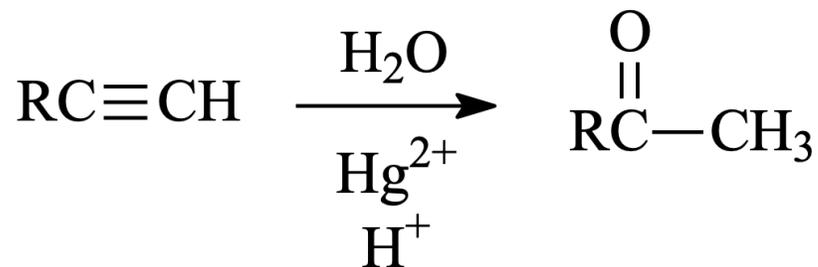
*CH₂ 生成醛
CHR 生成酮

二苯乙醇酸重排

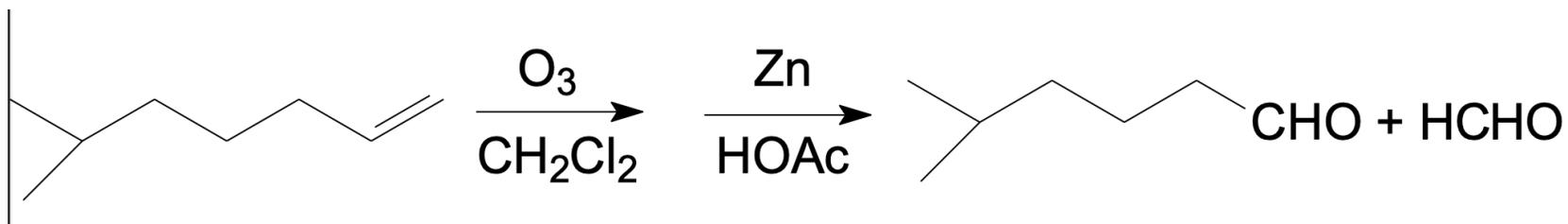


醛酮的制备

炔烃水合或二卤代物水解



烯烃经过臭氧化然后还原水解



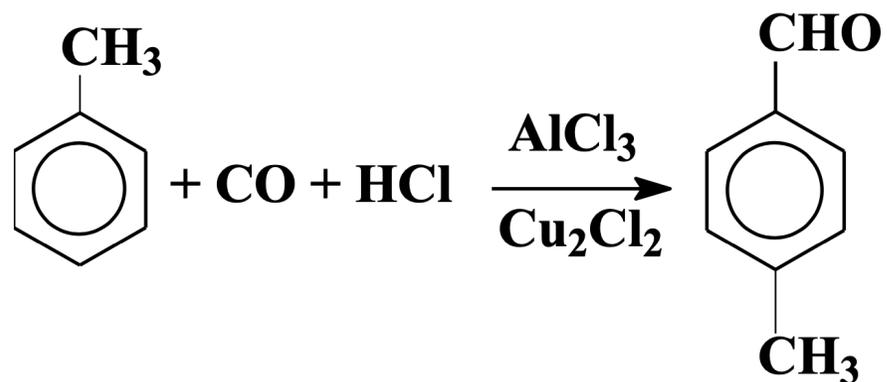
芳烃氧化

MnO_2/H^+ , CrO_3 -醋酐

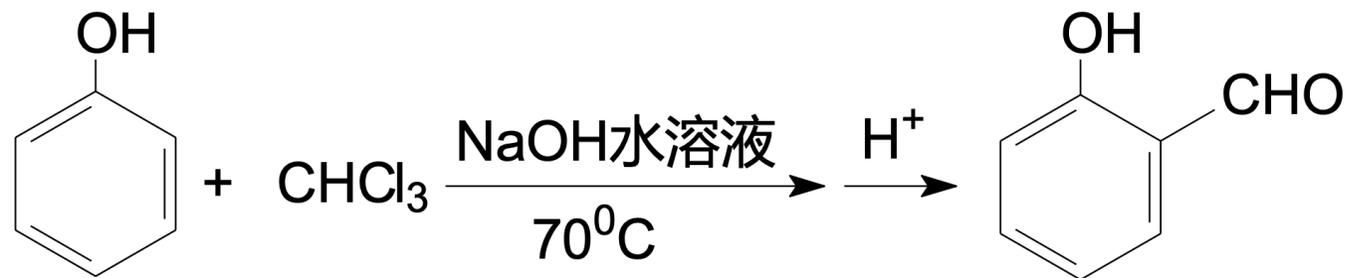
醇氧化

Friedal-Crafts酰基化

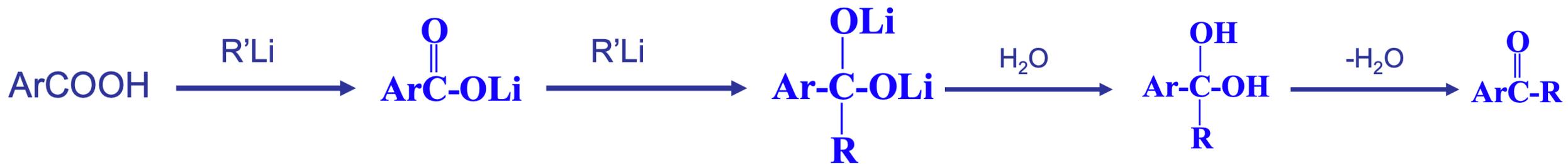
Gattermann-Koch反应



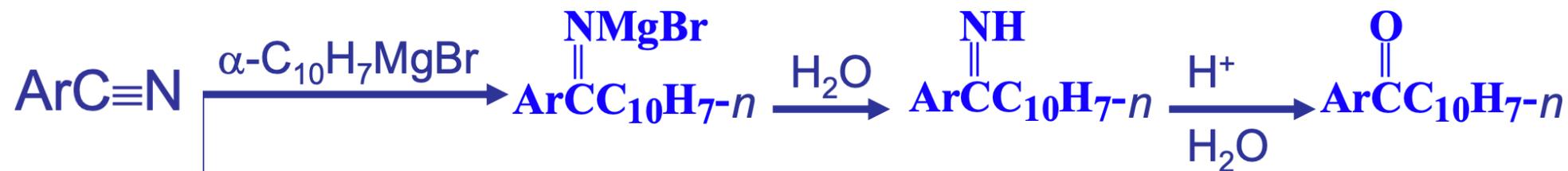
Reimer-Tiemann反应



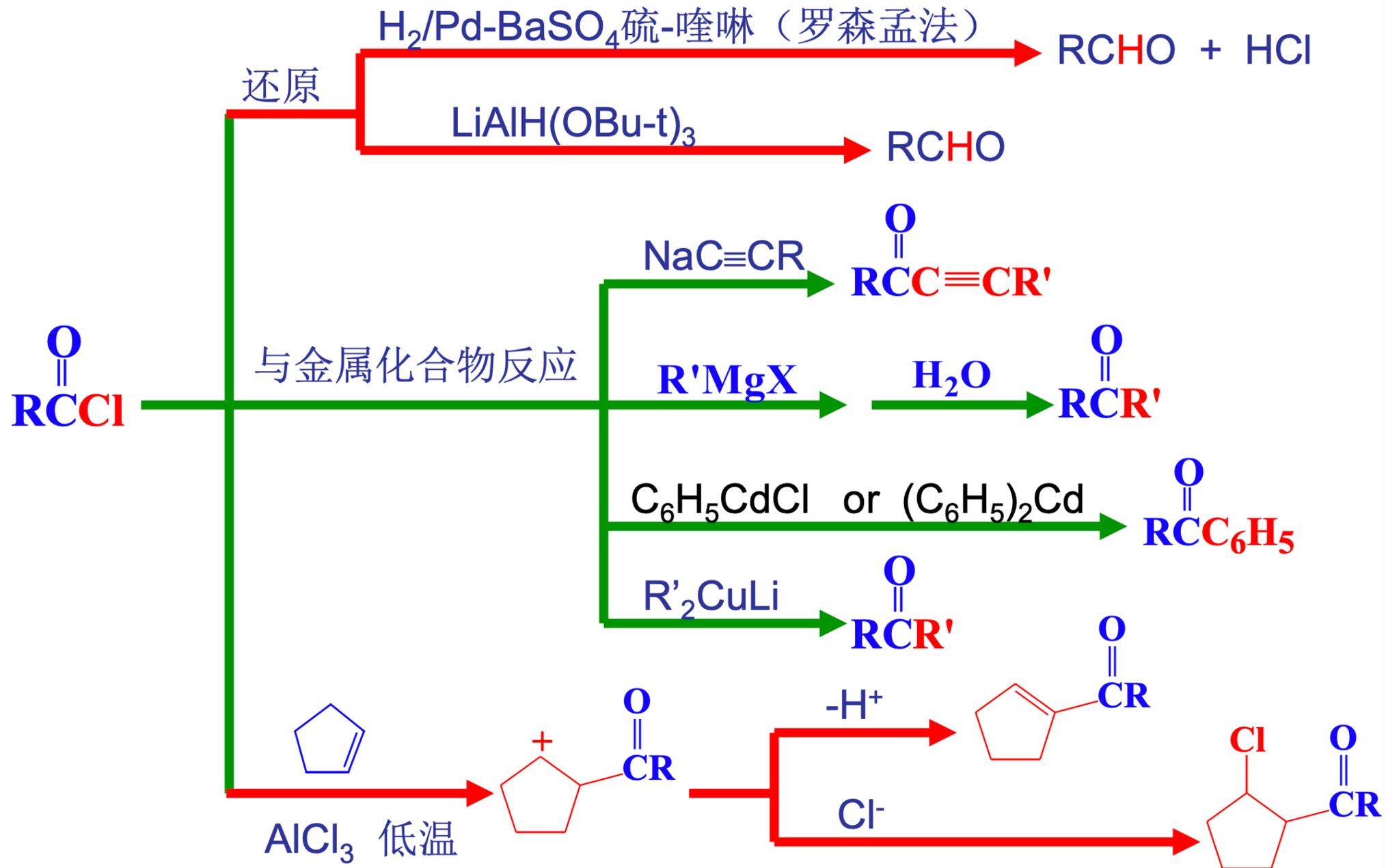
由羧酸制备 (Li试剂)



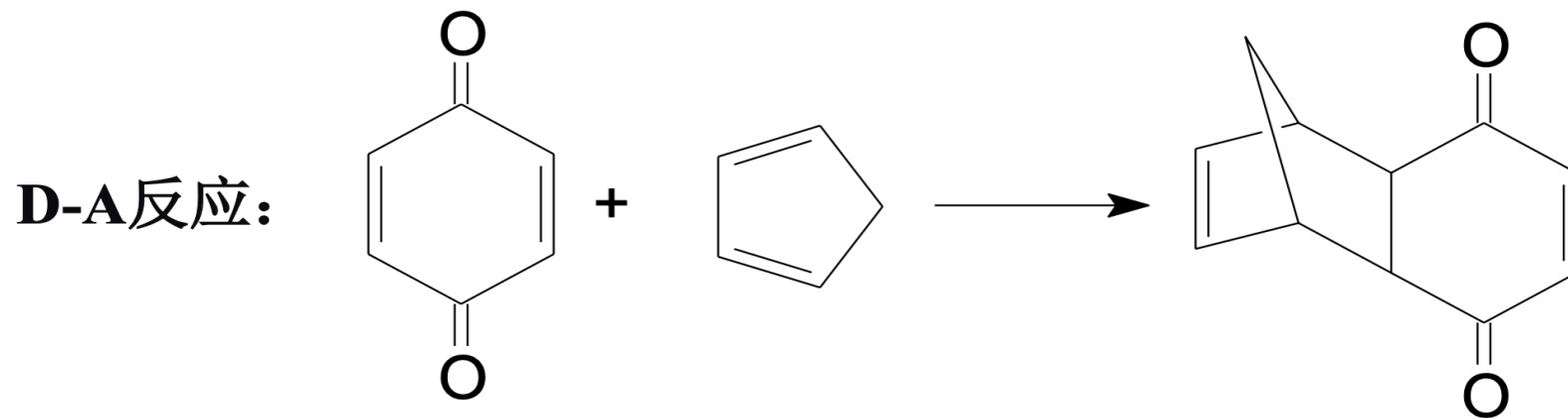
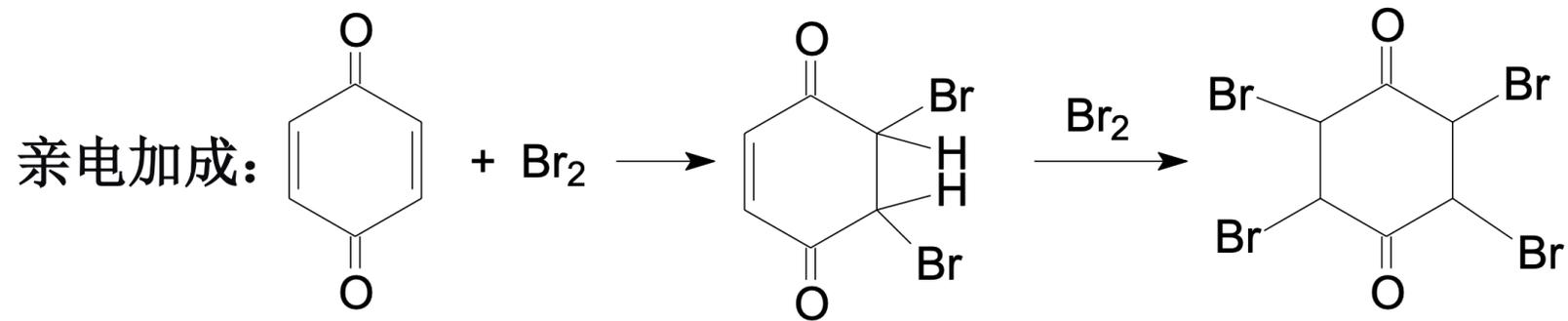
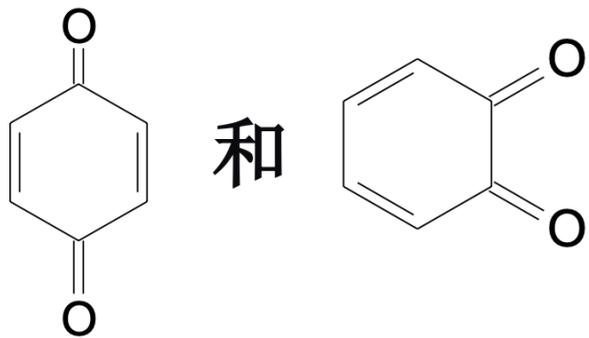
由酰胺和腈制备

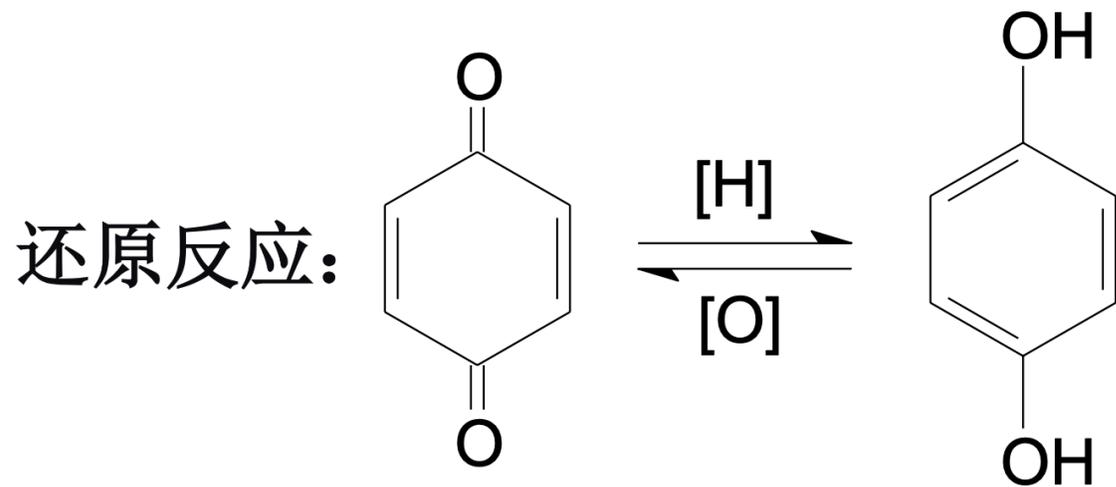
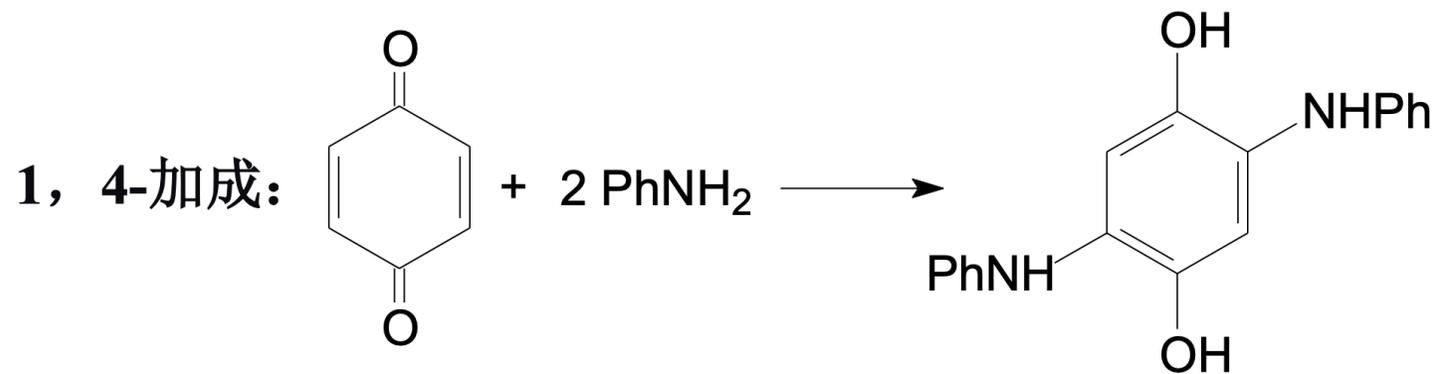
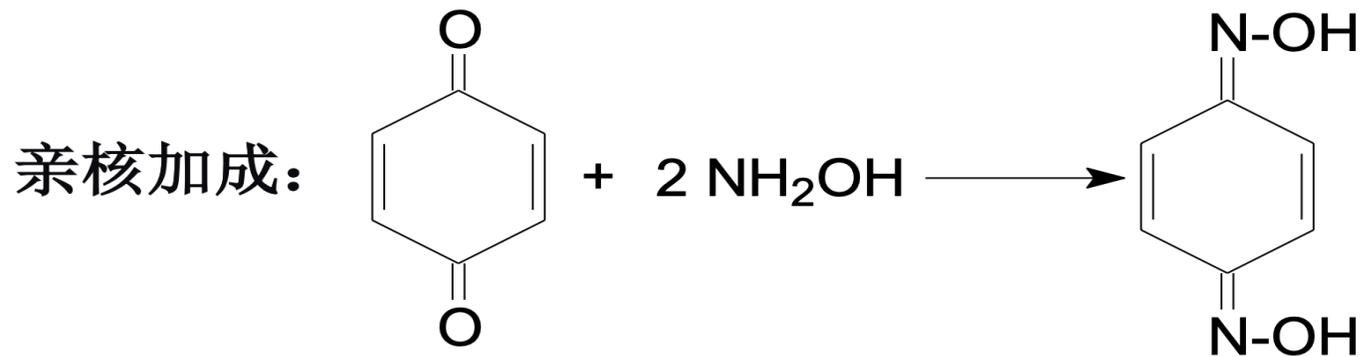


由酰卤制备



醌





感谢大家一学期的支持！
祝大家取得理想的成绩！
谢谢！