

有机化学

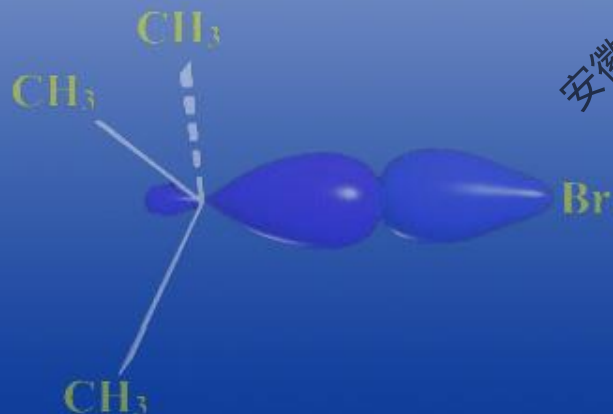
Organic Chemistry

第九章 醛、酮、醌

主讲人：姜兵

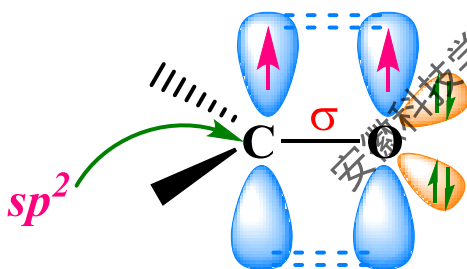
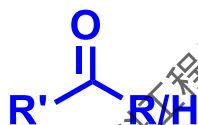
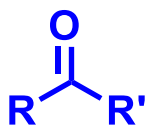
E-mail: jbin@mail.ustc.edu.cn

课时：54理论课时

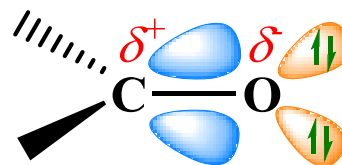


什么是醛、酮、醌？

醛、酮和醌的分子结构中都含有羰基，总称为**羰基化合物**。羰基至少和一个氢原子结合的化合物叫**醛**（官能团：醛基-CHO），羰基和两个烃基结合的化合物叫**酮**（官能团：酮羰基C=O）。**醌**是一类不饱和环二酮，在分子中含有两个双键和两个羰基。羰基是醛、酮的官能团。



键角接近120°



什么是醛、酮、醌？

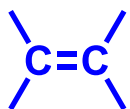
相同点

共价键的组成相同

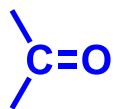
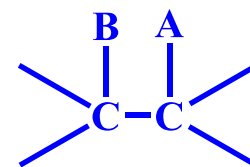
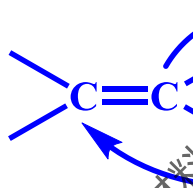
一个 σ 键

一个 π 键

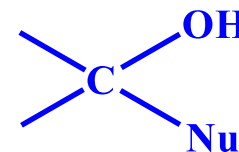
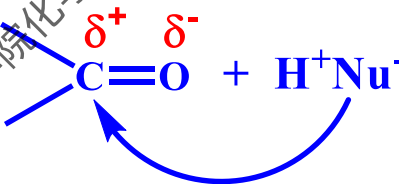
不同点



无极性
亲电加成



有极性
亲核加成



亲核加成反应是醛酮的典型反应

醛、酮的分类和异构

➤ 醛酮的分类

根据**烃基不同**：**脂肪醛、酮**；**芳香醛、酮**；**脂环醛、酮**

根据**烃基是否含有不饱和键**：**饱和醛、酮**；**不饱和醛、酮**；

根据**羰基数目**：**一元醛、酮**；**多元醛、酮**。

根据**烃基是否相同**：**简单酮**；**混合酮**。

➤ 醛酮的异构

构造异构：**碳链异构**、**羰基的位置异构**、**官能团异构**

醛、酮的命名

➤ 醛酮的命名：普通命名法

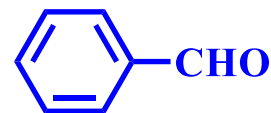
醛的普通命名法与醇相似，酮则按所连两个烃基来命名。



正丁醛



异戊醛



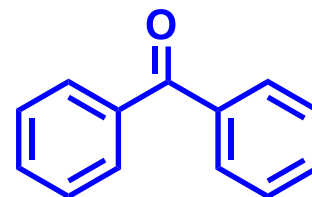
苯甲醛



甲基乙基(甲)酮
(甲乙酮)



甲基乙烯基(甲)酮
(丁烯酮)



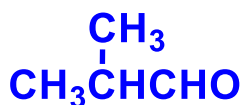
二苯甲酮

安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵

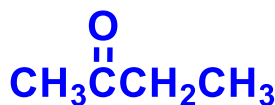
醛、酮的命名

➤ 醛酮的命名：系统命名法

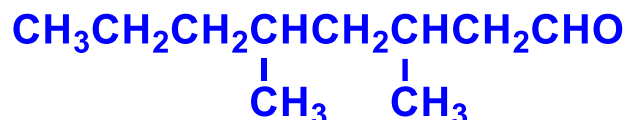
选含羰基和不饱和键的最长碳链为主链，从靠近羰基一端给主链编号。醛基因处在链端，因此编号总为1。酮羰基的位置和数目要标出（个别例外）。



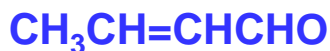
2-甲基丙醛



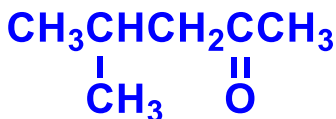
丁酮



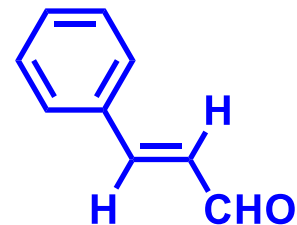
5-甲基-3-乙基辛醛



2-丁烯醛
巴豆醛



4-甲基-2-戊酮

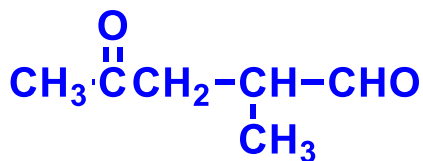


反-3-苯基丙烯醛
(E)-3-苯基丙烯醛
肉桂醛

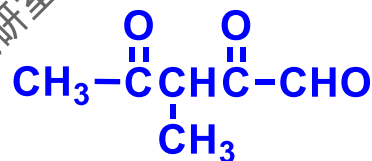
醛、酮的命名

➤ 醛酮的命名：系统命名法

同时含有醛基和酮基的化合物，按照醛的命名原则命名，将酮基作为取代基。

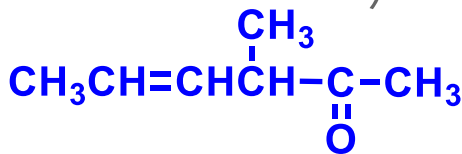


2-甲基-4-戊酮醛



3-甲基-2, 4-戊二酮醛

不饱和醛酮的命名是从靠近羰基一端给主链编号

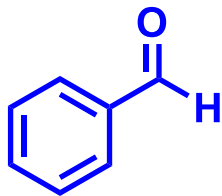


3-甲基-4-己烯-2-酮

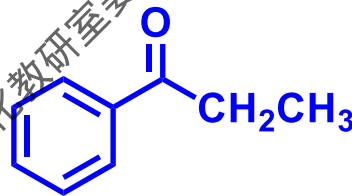
醛、酮的命名

➤ 醛酮的命名：系统命名法

命名含有芳基的醛、酮，总是把芳基看成取代基。

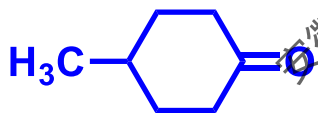


苯甲醛

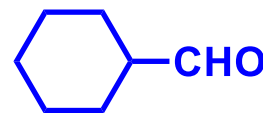


1-苯基-1-丙酮

羰基在环内的脂环酮，称为环某酮；若羰基在环外，则将环作为取代基。

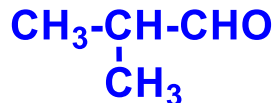


4-甲基环己酮

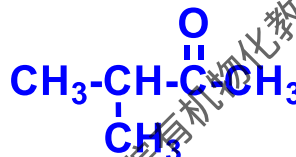


2-甲基环己基甲醛

请给下列化合物命名



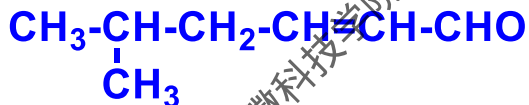
2-甲基丙醛



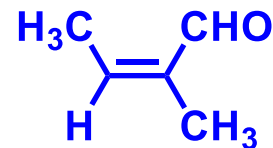
3-甲基丁酮



乙二醛



5-甲基-2-己烯醛



反-2-甲基-2-丁烯醛
(Z)-2-甲基-2-丁烯醛

正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

醛、酮的物理性质

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
分子量	58	58	58	60
沸点	-0.5	48.8	56.1	97.2

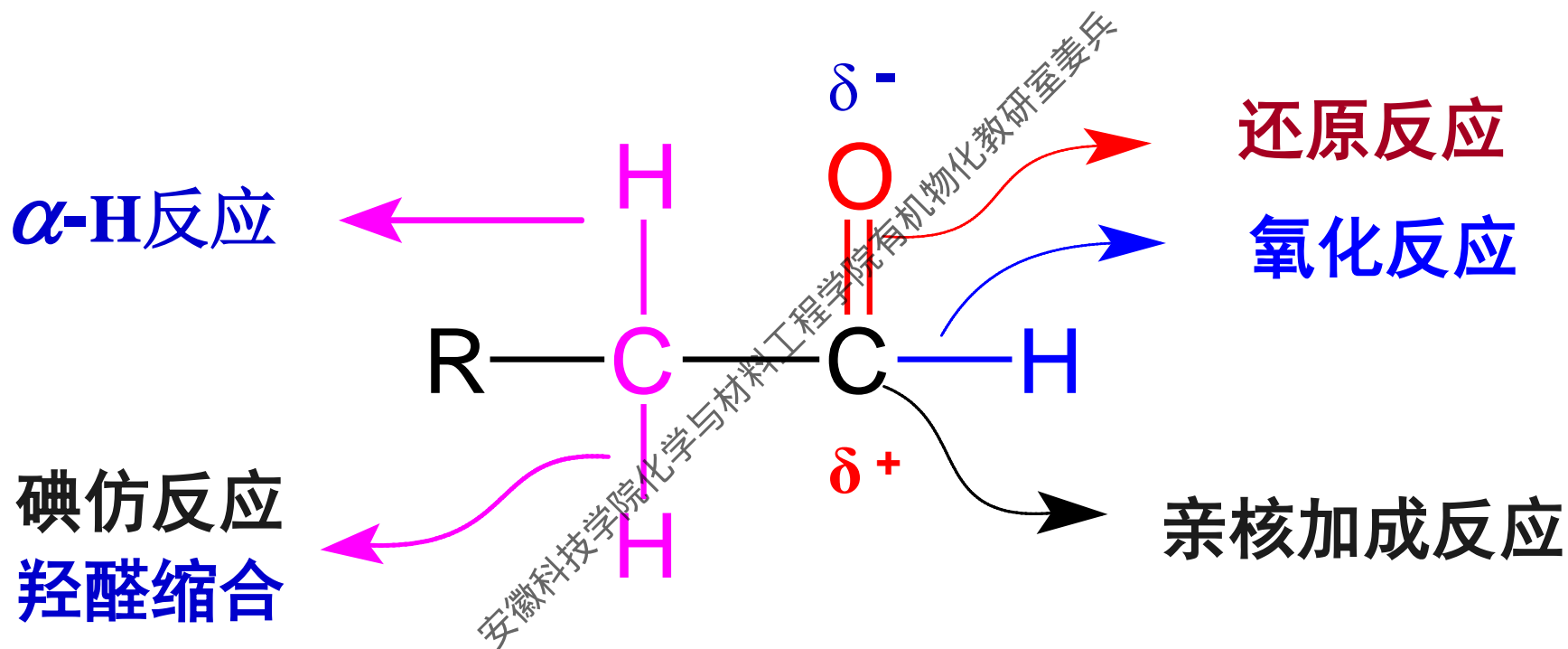
沸点:

(1) **比相应分子量的非极性烷烃要高。**因为羰基的极性，醛和酮是极性化合物，因此分子间产生偶极-偶极吸引力。

(2) **比相应分子量的醇要低。**这是由于偶极-偶极的静电吸引力没有氢键强。

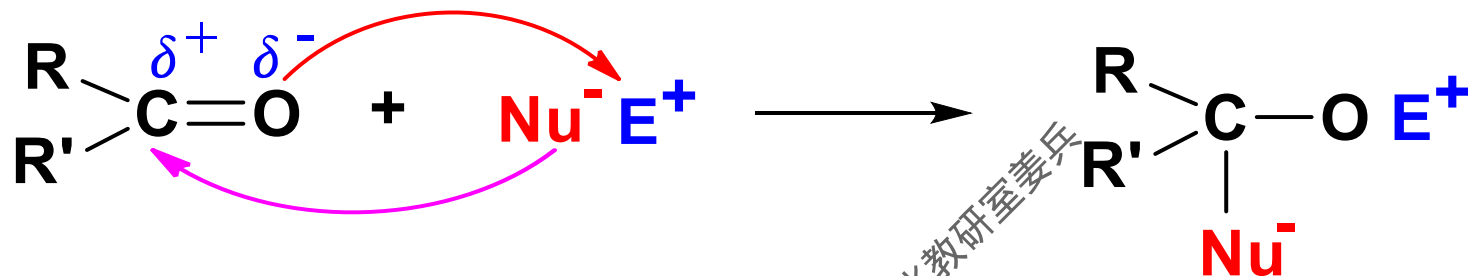
溶解性: **较低级的醛和酮可溶于水**，这一方面是由于醛、酮是极性化合物，但主要是因为醛和酮与水分子之间形成氢键。**随着分子中烃基部分增大，在水中溶解度迅速减小。**但**醛、酮都易溶于有机溶剂**如苯、醚、四氯化碳等中。

醛、酮的化学性质



醛、酮的亲核加成反应

➤ 亲核加成反应通式



- (1) 亲核试剂进攻羰基碳原子，生成四面体结构的氧负离子中间体（这一步是关键性的决定步骤）；
- (2) 试剂中正电荷的部分加到带负电荷的氧原子上。

亲核试剂：带负电性、部分负电荷的碳、氮、氧、硫原子

含碳的亲核试剂： RMgX , RLi , RCCNa , HCN

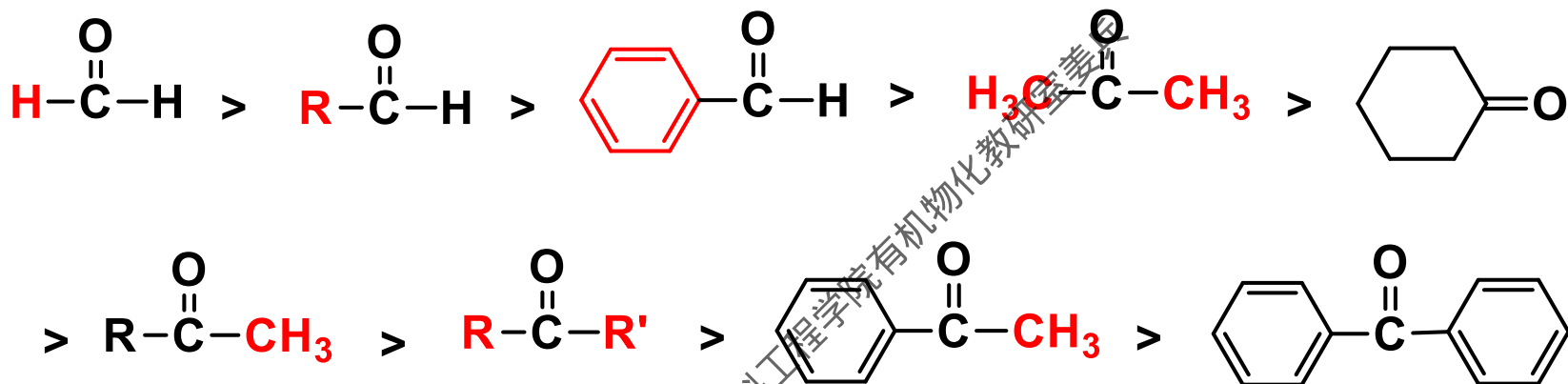
含氮的亲核试剂： RNH_2 , R_2NH

含氧的亲核试剂： H_2O , ROH

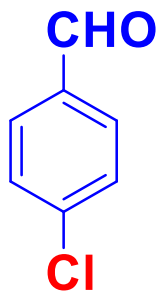
含硫的亲核试剂： NaHSO_3

醛、酮的亲核加成反应

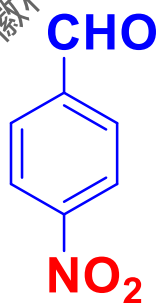
➤ 羰基化合物亲核加成的活性次序



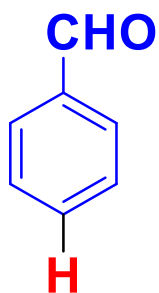
请思考下列醛进行亲核加成反应的活性顺序？



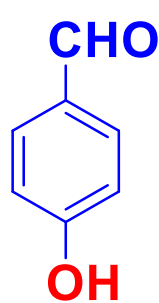
2



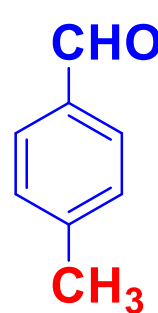
1



3



5



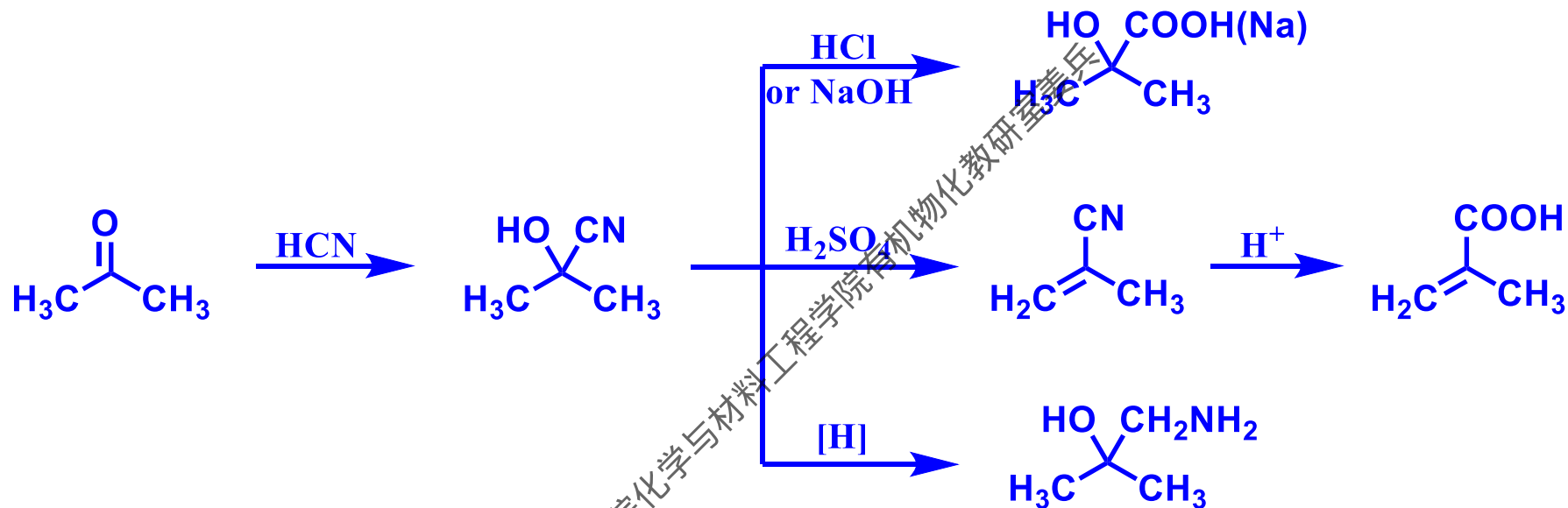
4

反应活性：

醛、酮的亲核加成反应

➤ 与HCN的加成

醛、甲基酮和环酮 ($C_n \leq 8$) 与氢氰酸反应生成氰醇或 α -羟基腈



反应的特点:

- (1) 形成新的C-C键;
- (2) 产物中的-CN既可以水解生成酸COOH,又可以被还原成伯胺 CH_2NH_2 ;
- (3) 可以脱水形成 α,β -不饱和腈或 α,β -不饱和羧酸。

因此, α -羟基腈具有重要的合成价值。

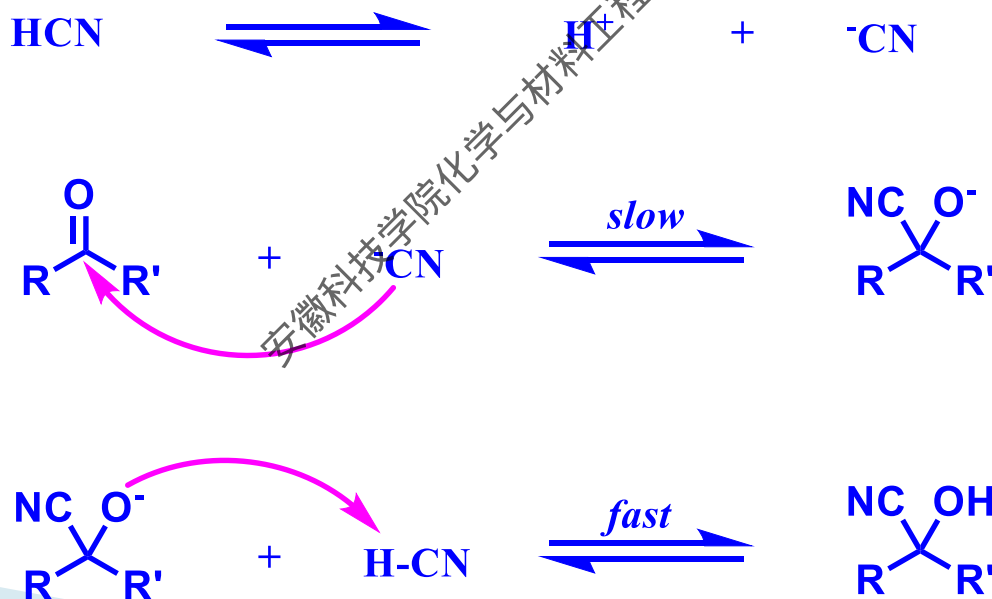
醛、酮的亲核加成反应

➤ 与HCN的加成

反应机理：少量碱加速反应，酸抑制反应。

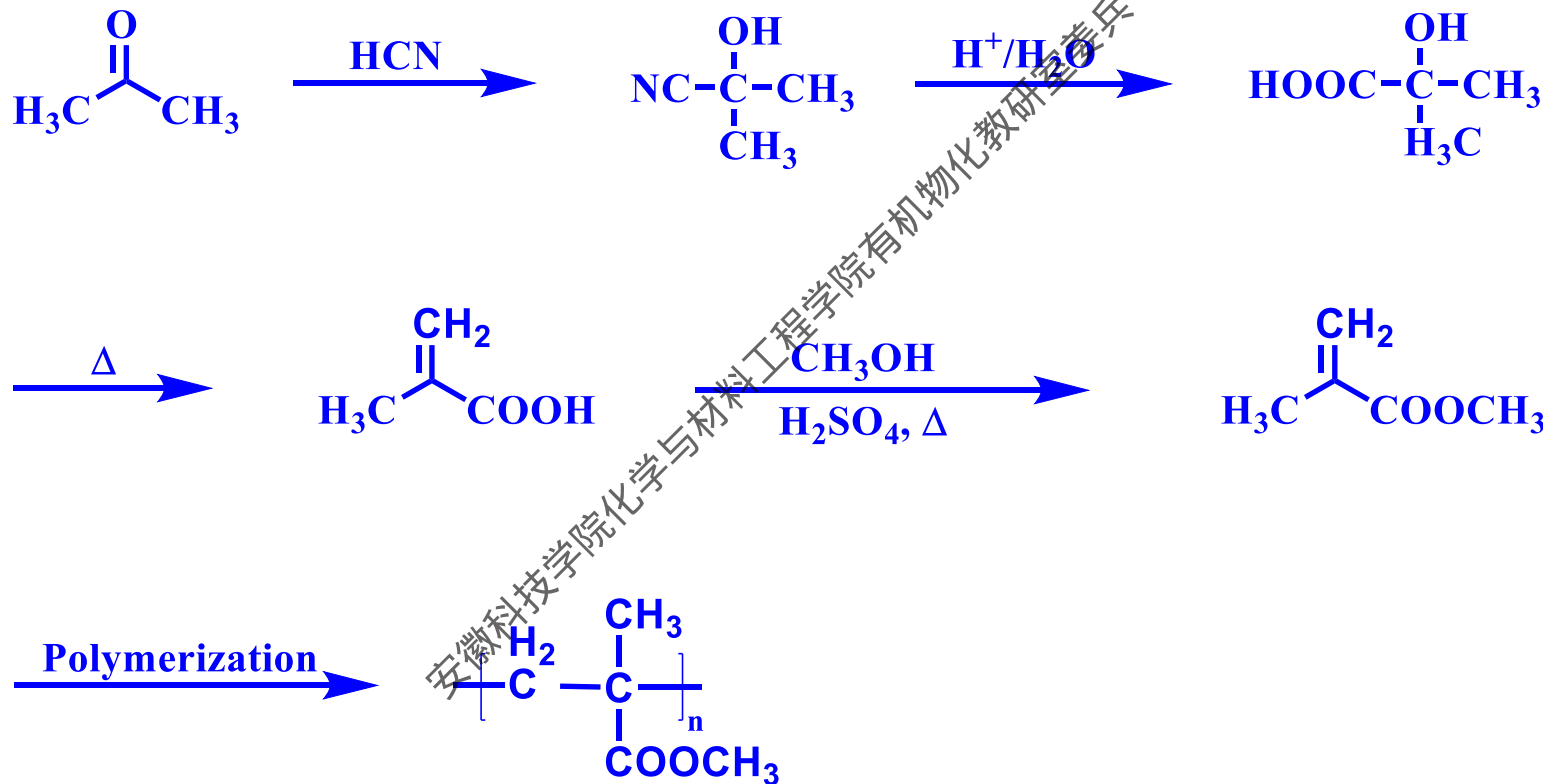
- (1) 丙酮与HCN，反应3-4小时后只有一半原料起作用。
- (2) 丙酮与HCN，在大量酸的存在下，几个星期也没有反应。
- (3) 丙酮与HCN，加入一滴KOH，反应就可以在几分钟内完成。

反应中进攻羰基的试剂一定是CN⁻，而不是H⁺。

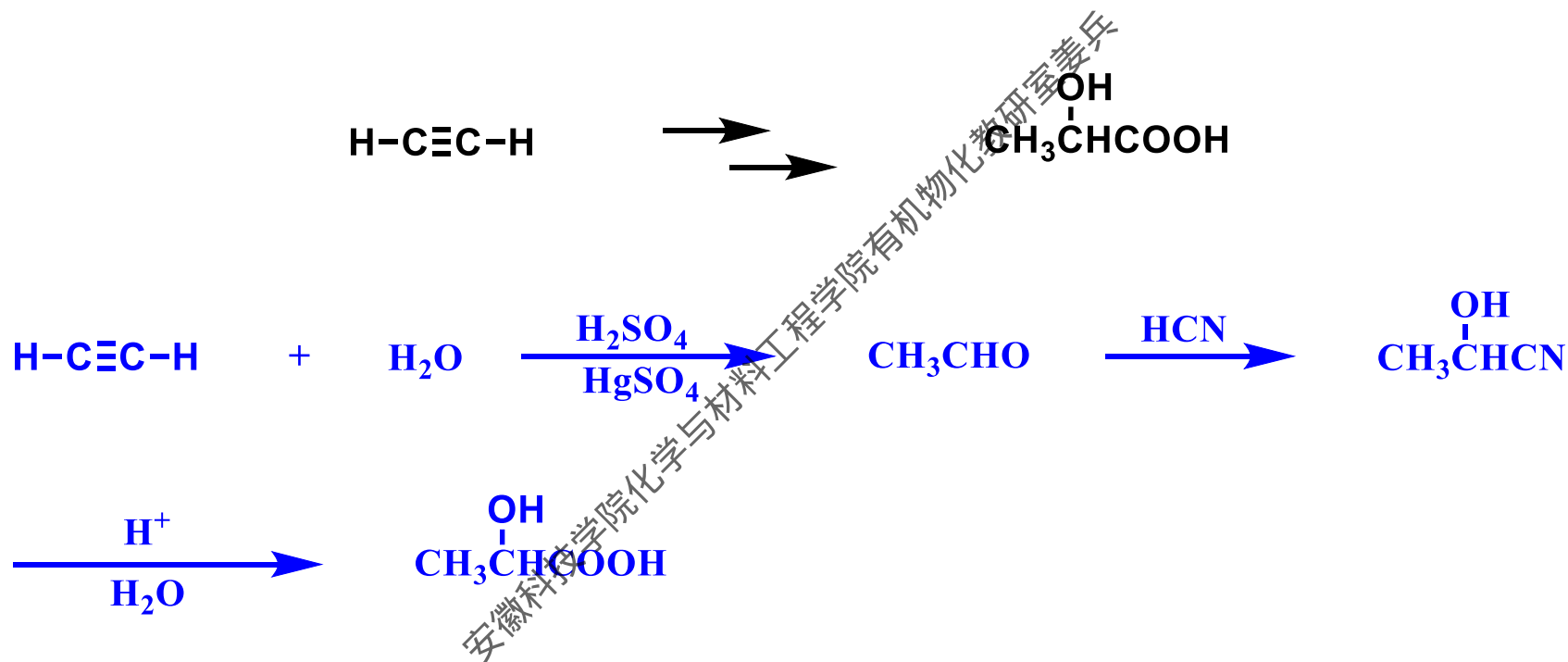


醛、酮的亲核加成反应

➤ 与HCN的加成实例



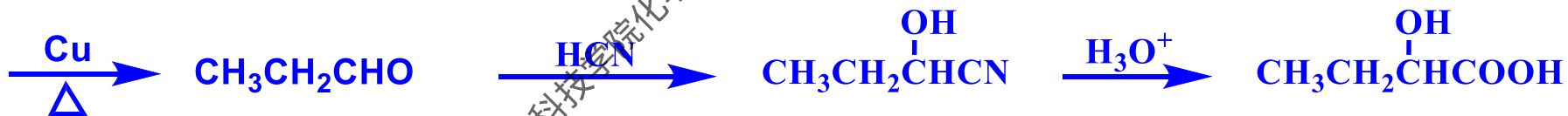
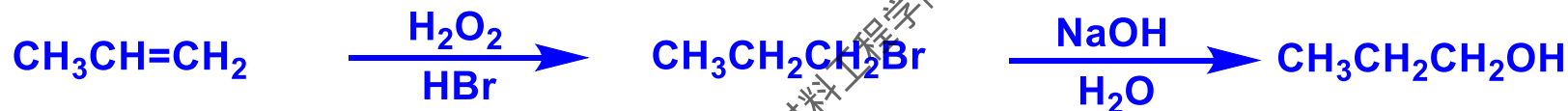
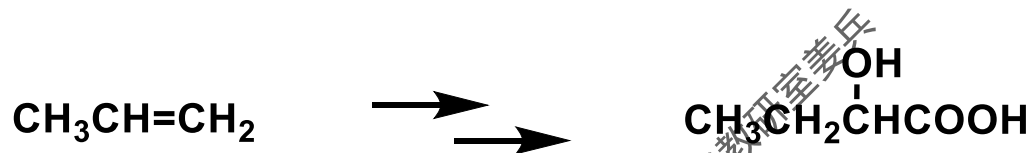
请由乙炔制备 α -羟基丙酸



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

丙烯合成 α -羟基丁酸



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

醛、酮的亲核加成反应

➤ 与NaHSO₃的加成

醛、甲基酮和环酮（C_n ≤ 8）与饱和亚硫酸氢钠溶液反应生成α-羟基磺酸钠。



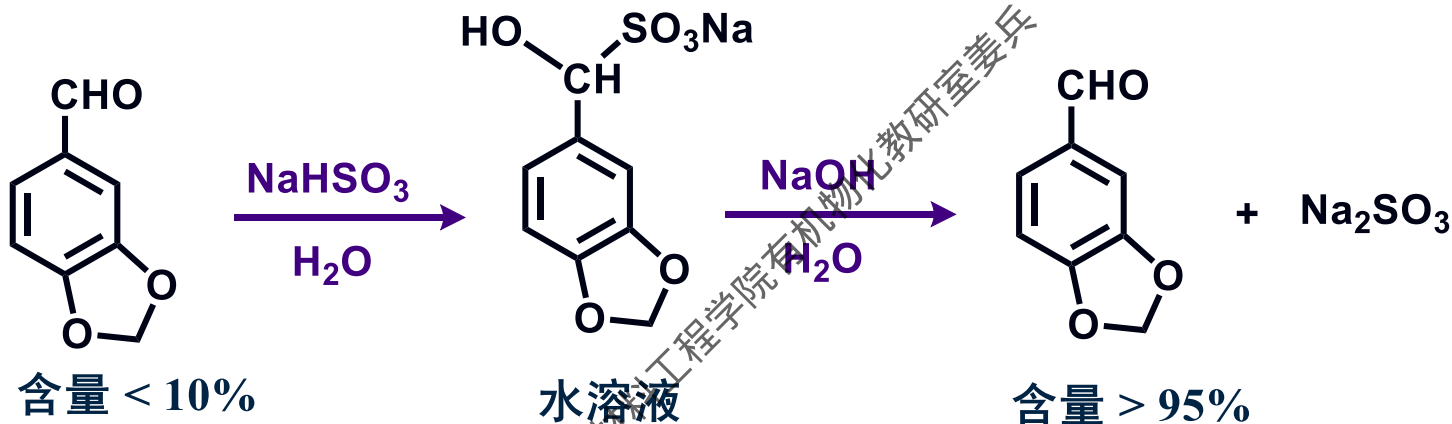
★ α-羟基磺酸钠以结晶析出，结晶与稀酸稀碱共热又分解为原来的醛酮。故可用此分离、提纯该类醛酮。

★ 避免使用HCN

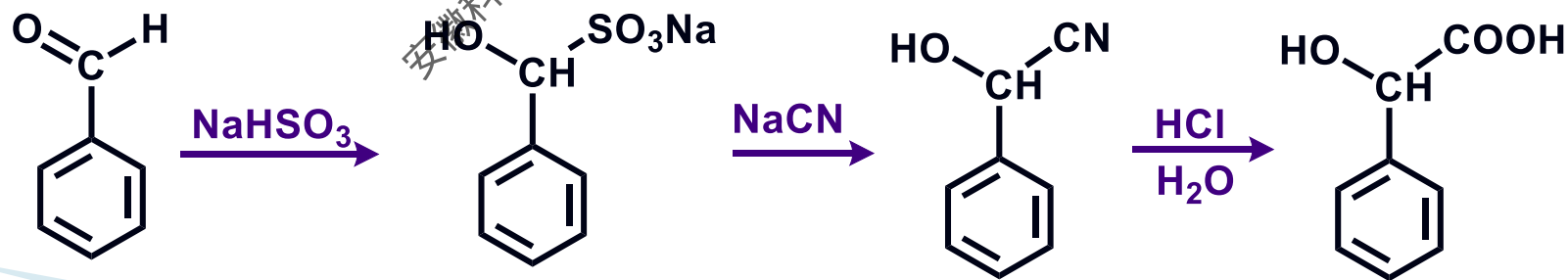
醛、酮的亲核加成反应

➤ 与NaHSO₃的加成实例

□ 胡椒醛的提纯:



□ 替代反应:



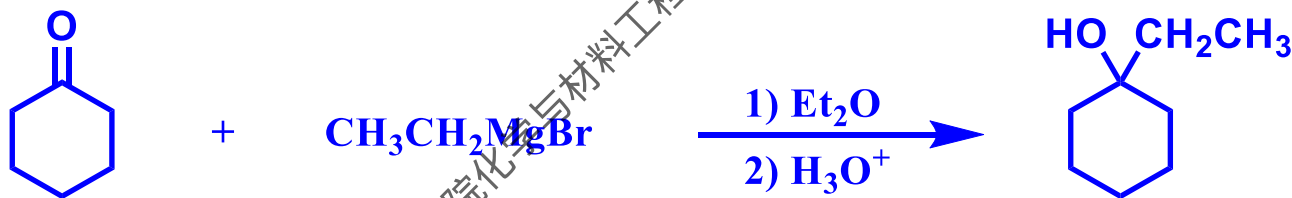
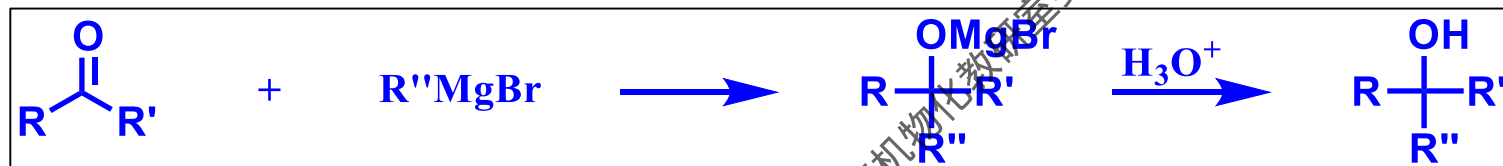
避免使用剧毒HCN气体!

苦杏仁酸
67%

醛、酮的亲核加成反应

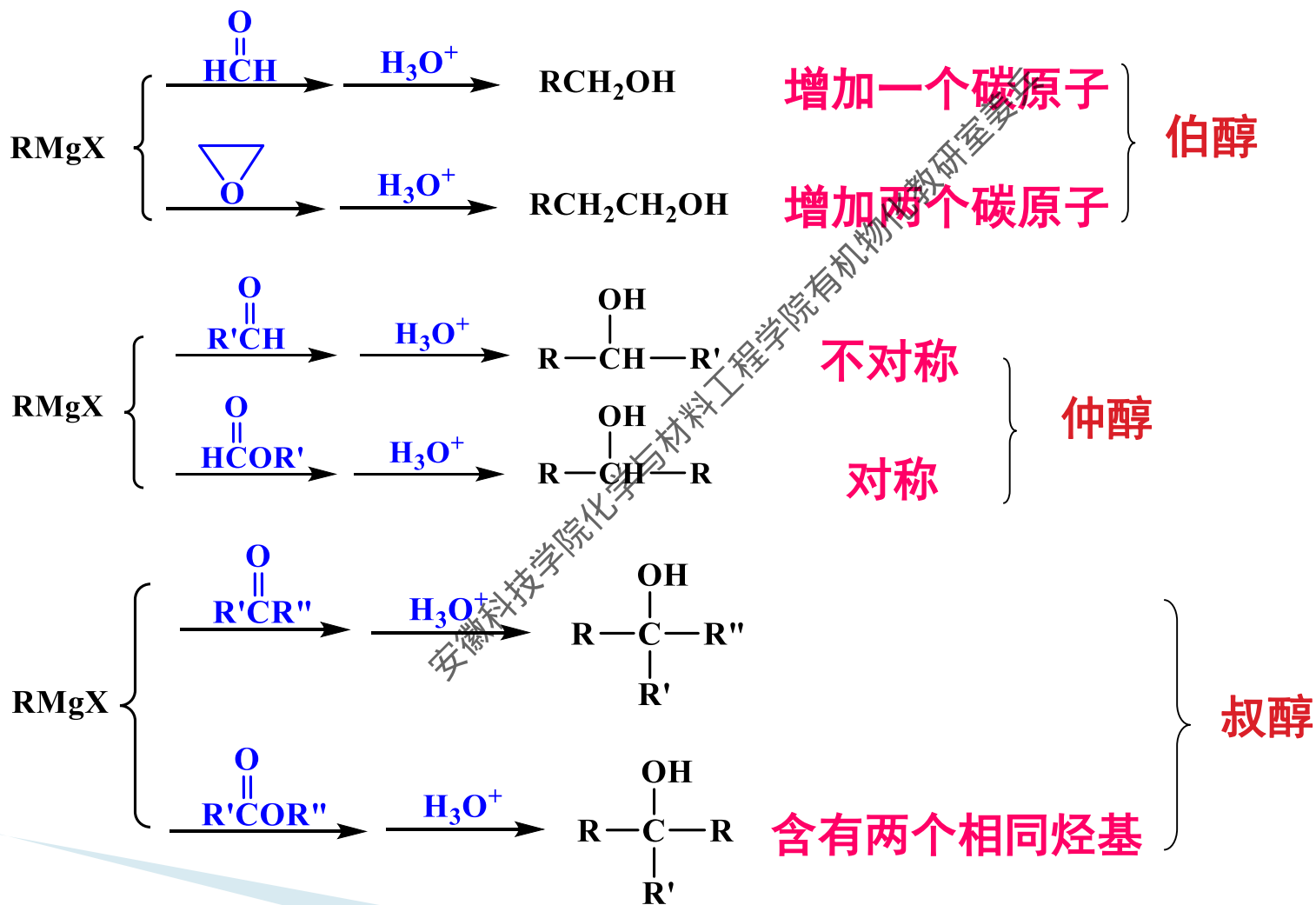
➤ 与格氏试剂的加成

格氏试剂和醛酮反应是制备结构复杂的醇的重要方法

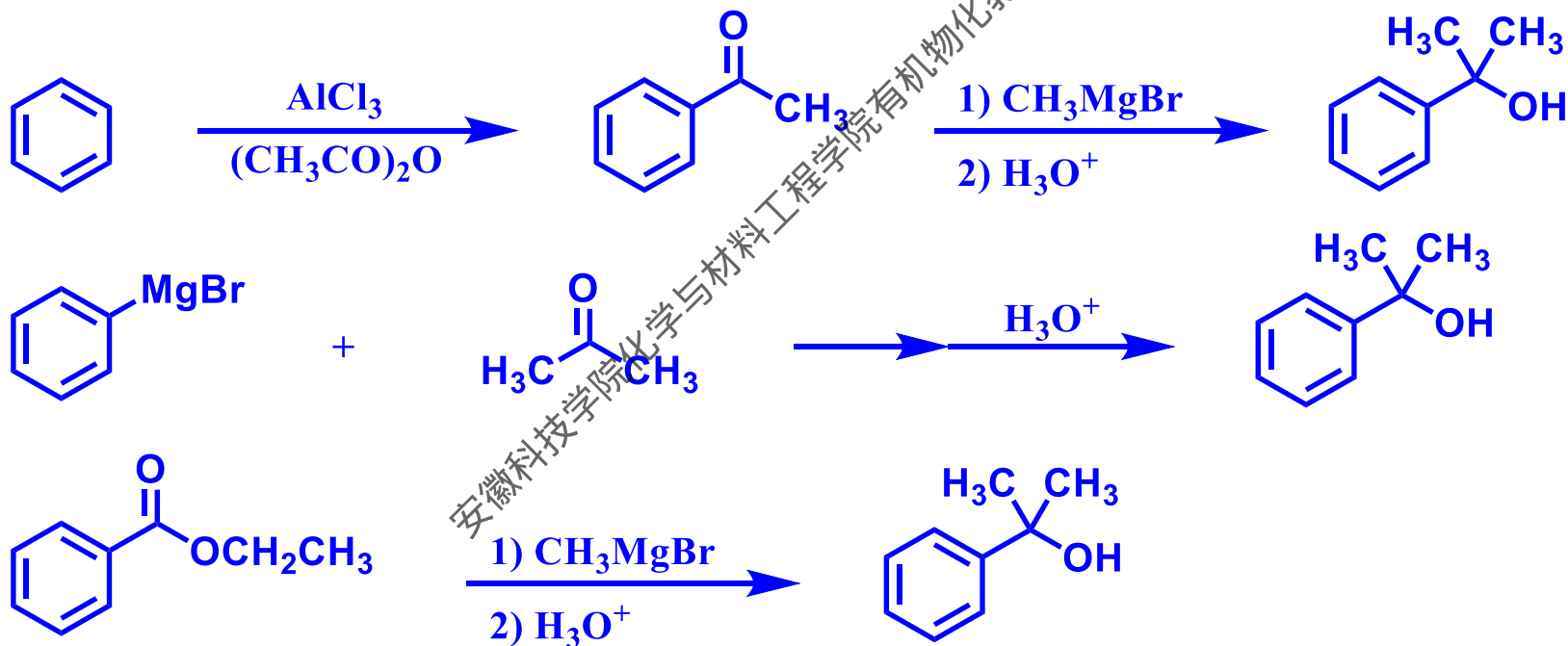
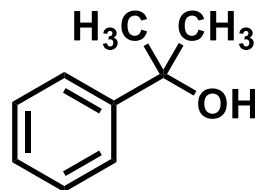


醛、酮的亲核加成反应

➤ 格氏试剂与不同的醛酮作用，可以生成不同类型的醇



合成题



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

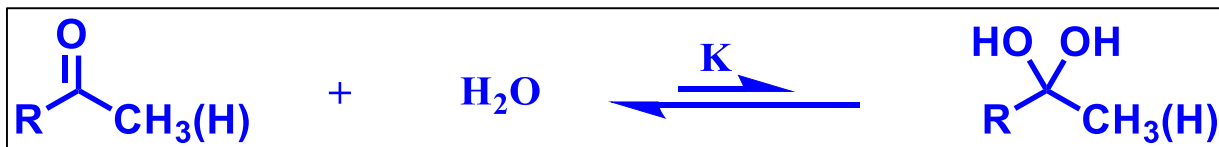
醛、酮的亲核加成反应

➤ 与水的加成

水也可与羰基化合物加成生成二羟基化合物，在这些化合物中两个羟基连在同一碳原子上，叫**胞二醇**。但由于水是相当弱的亲核试剂，在大多数情况下该可逆反应的平衡远远偏向左边。然而**甲醛**、**乙醛**和 **α -多卤代醛酮**的胞二醇在水溶液中是稳定的。



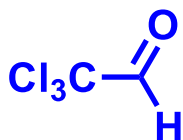
甲醛水溶液中有99.9%都是水合物，而乙醛水溶液中水合的比例占约58%。



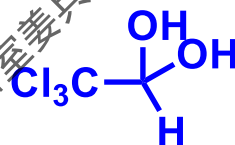
醛、酮的亲核加成反应

➤ 与水的加成的实例

三氯乙醛形成的水合物是稳定的结晶体

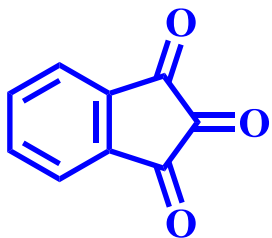


+

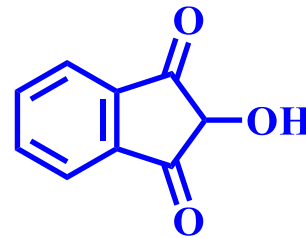


白色固体, m. p. 57°C

茚三酮的水合物也是稳定的：水合茚三酮常用于 α -氨基酸的检验。



+



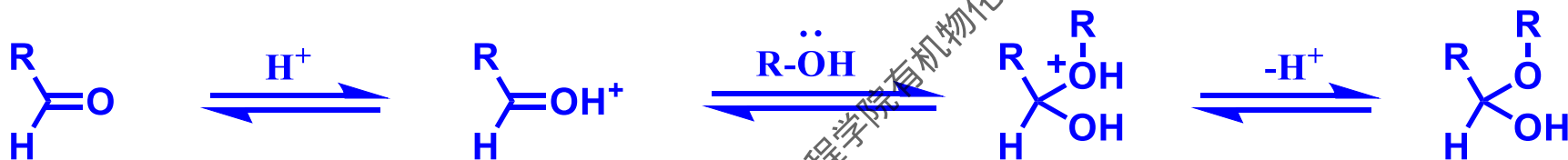
白色, m. p. 125 °C (分解)

三个相互排斥, 不稳定 sp^2 变 sp^3 , 稳定性增加。

醛、酮的亲核加成反应

➤ 与醇的加成

醛在HCl气或无水强酸催化下，与等摩尔的醇反应形成一种加成产物，叫**半缩醛**。



半缩醛可看成是 **α -羟基醚**，**开链半缩醛一般不稳定**，但环状半缩醛可被分离出来：

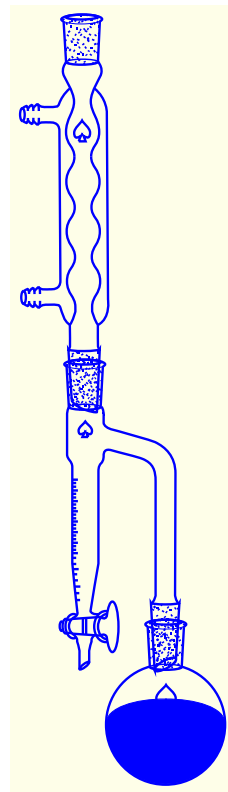
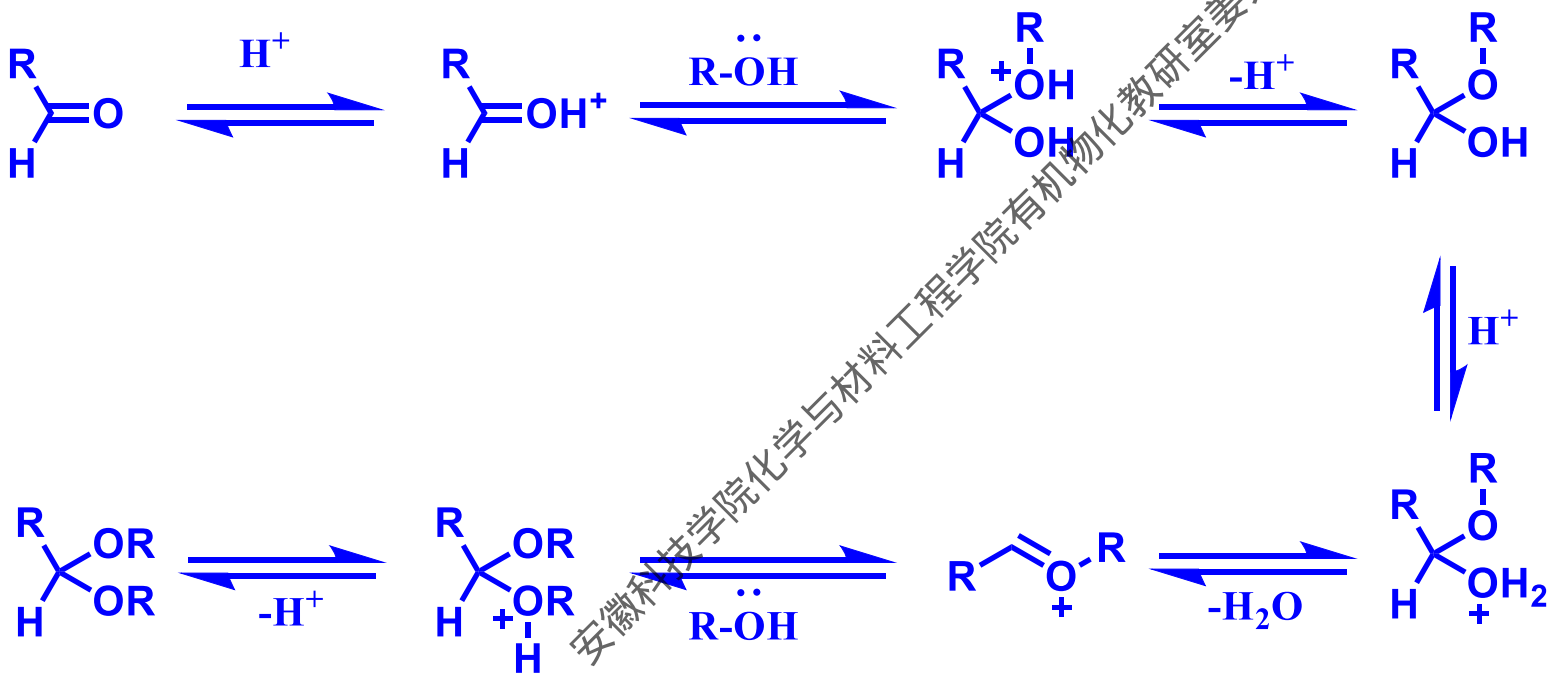
如果同一分子内既有羰基又有羟基，其间的距离又适当，则可以在分子内形成醛与醇的加成，形成比较稳定的五元或六元环状半缩醛。



醛、酮的亲核加成反应

➤ 与醇的加成

半缩醛可进一步与醇在HCl气或无水强酸催化下，脱去一分子水，生成**缩醛**。

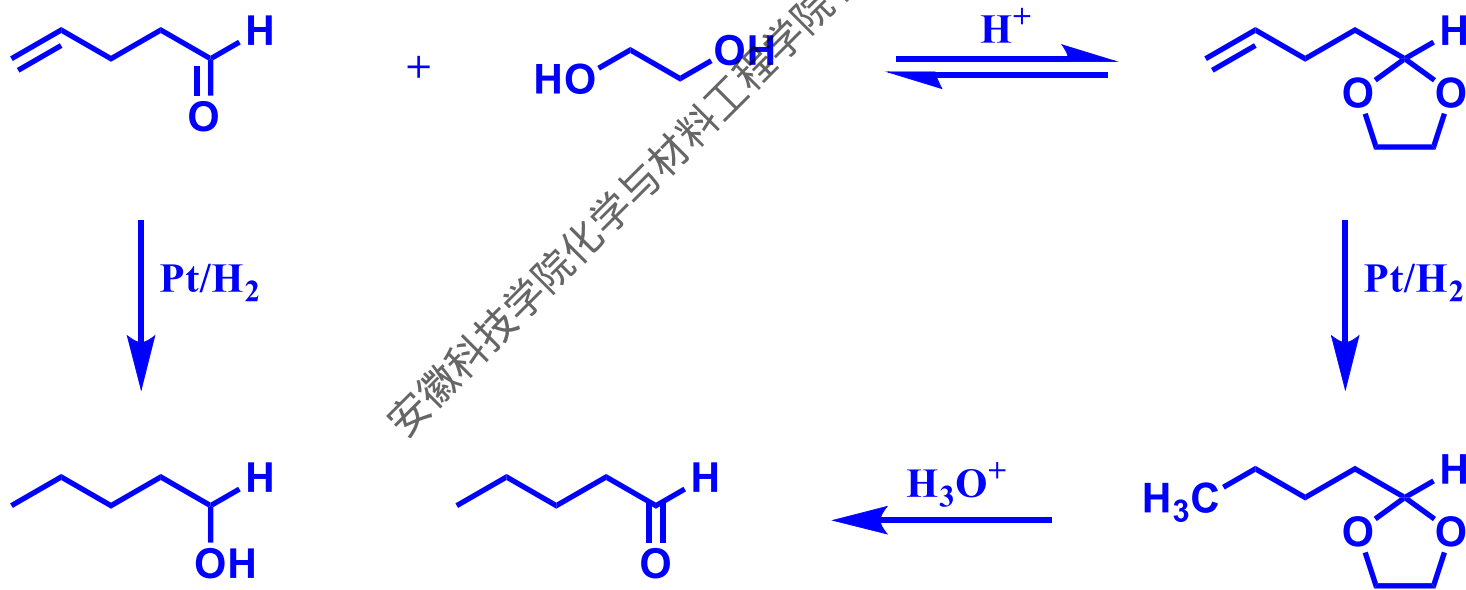


为了使平衡向生成缩醛的方向移动，必须使用过量的醇或从反应体系中把水蒸出。可逆反应，通过油水分离器不断除去反应过程中形成的水，使反应完全。

醛、酮的亲核加成反应

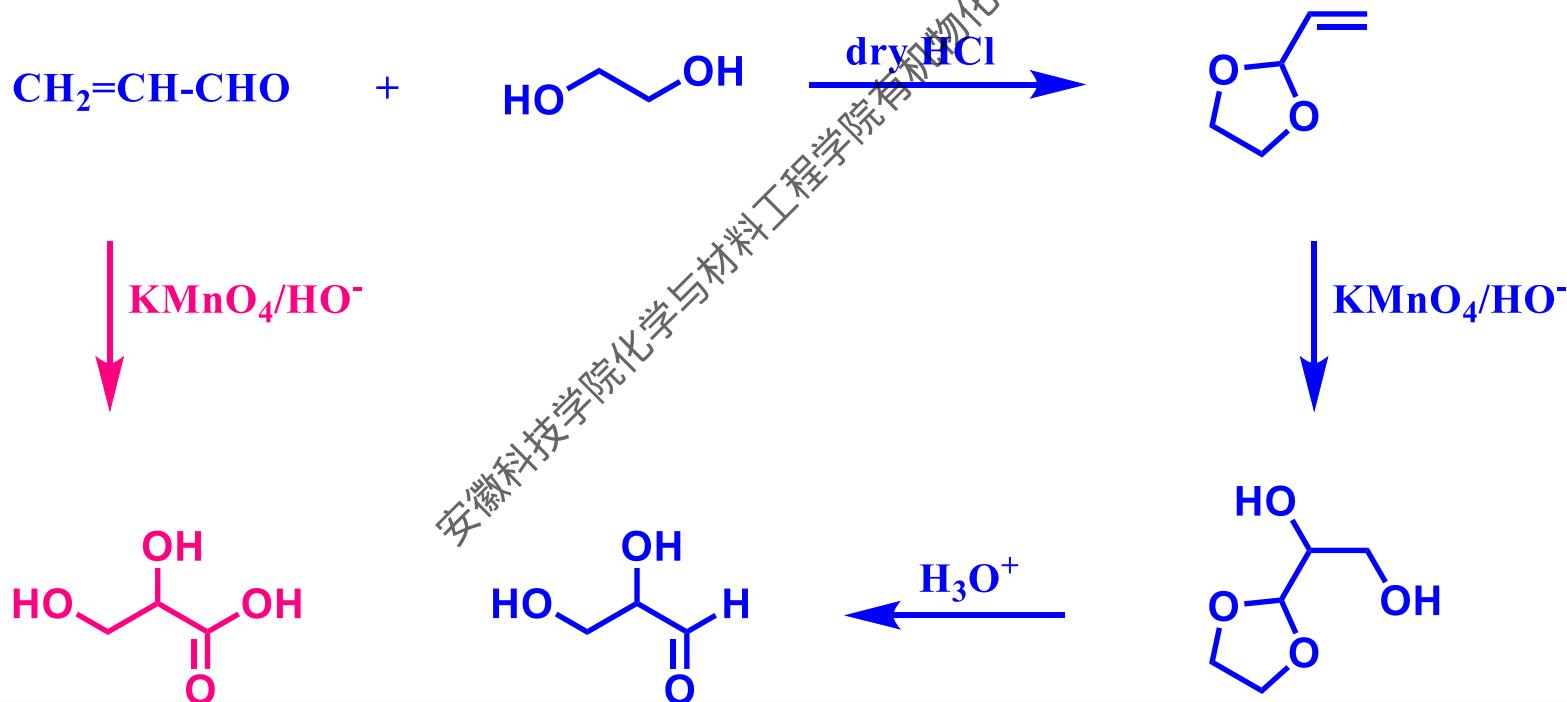
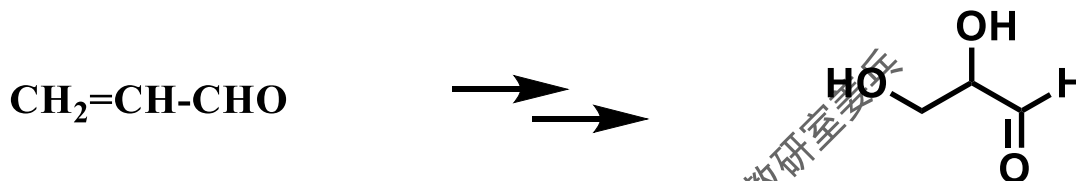
➤ 与醇的加成

缩醛、缩酮从结构上看是同碳二醚，其性质上与醚相似，在碱性、中性溶液中相当稳定，但在稀酸中易水解为原来的醛、酮。由于缩醛、缩酮不受氧化剂或还原剂以及碱性溶液的影响，因此在有机合成中常用生成缩醛、缩酮的方法来保护**醛基和酮基**。例如：



乙二醇、丙二醇及其结构类似的物质比较容易与醛反应生成五元或六元环状缩醛。

合成题



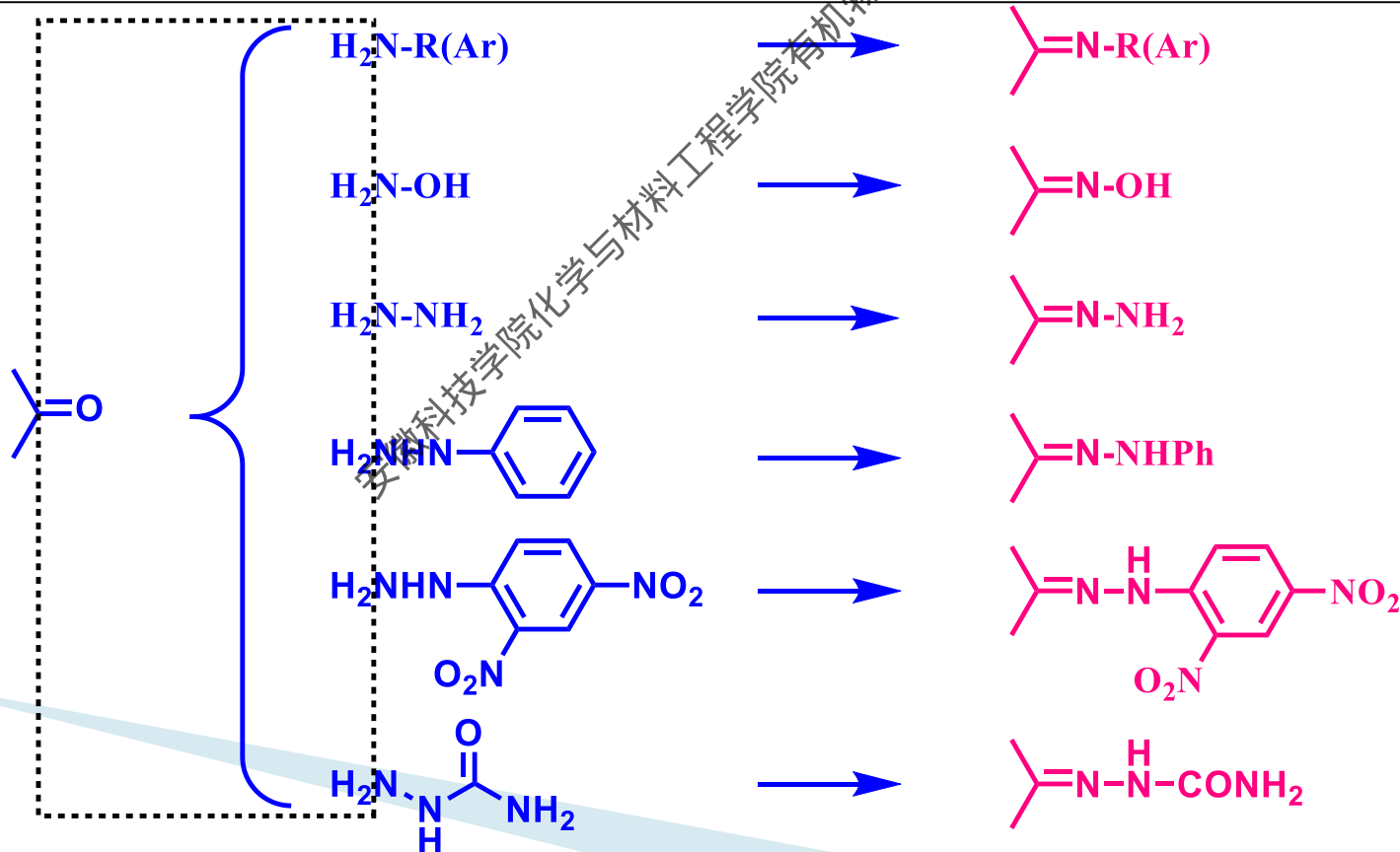
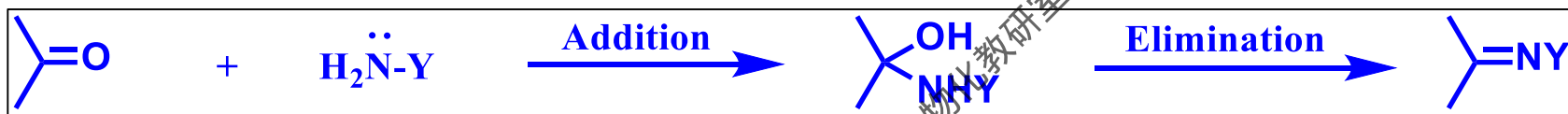
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

醛、酮的亲核加成反应

➤ 与氨衍生物的加成

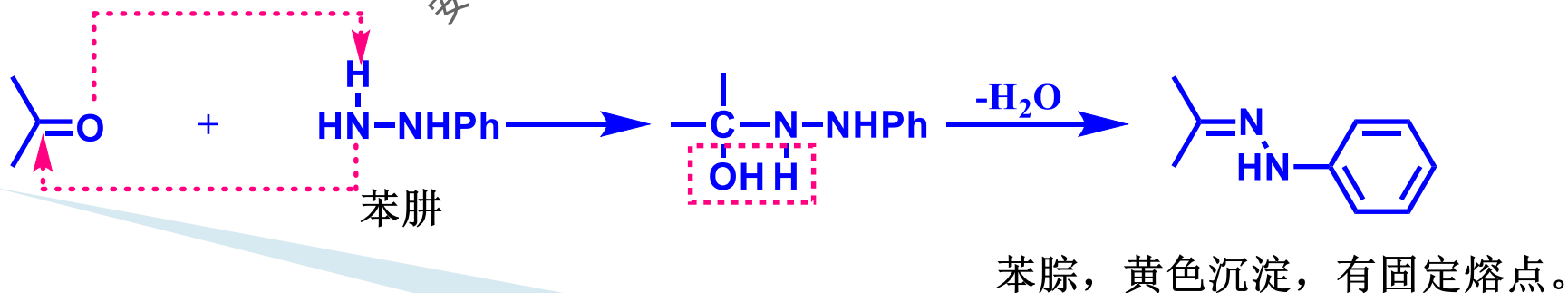
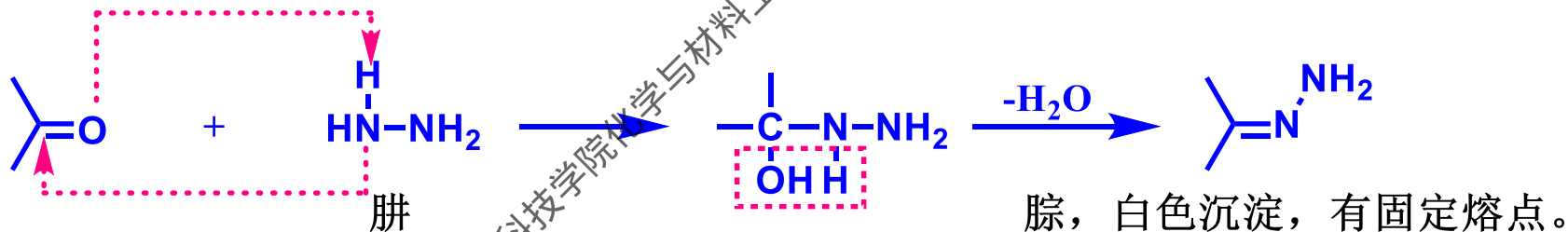
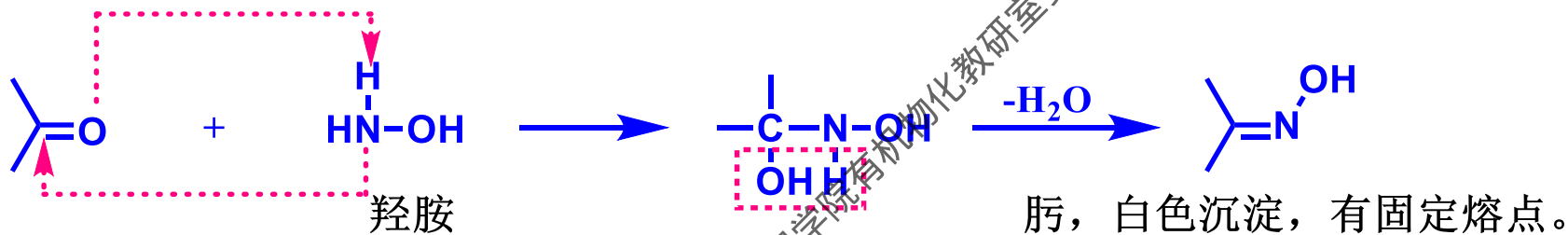
氨的衍生物 (NH_2Y) : 羟氨 (NH_2OH)、肼 (NH_2NH_2)、氨基脲 ($\text{NH}_2\text{NHC}(\text{O})\text{NH}_2$) 等由于氮上有孤对电子, 都能作为亲核试剂和醛、酮的羰基发生可逆的亲核加成反应。



醛、酮的亲核加成反应

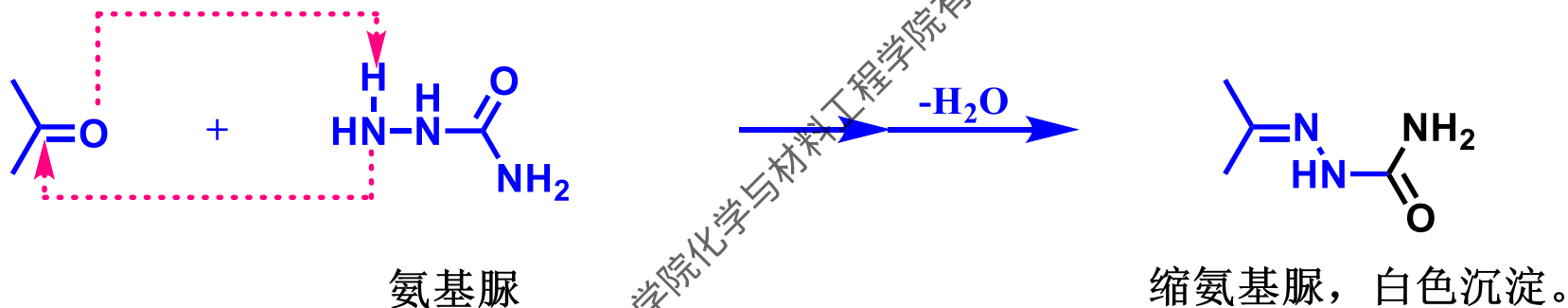
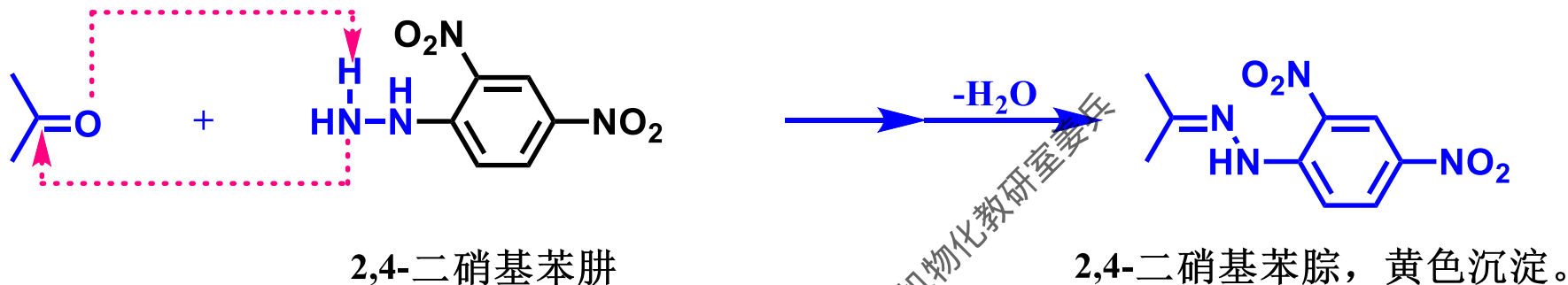
➤ 与氨衍生物的加成

醛、酮与氨的衍生物反应，其产物均为固体且各有其特点，是有实用价值的反应。



醛、酮的亲核加成反应

➤ 与氨衍生物的加成



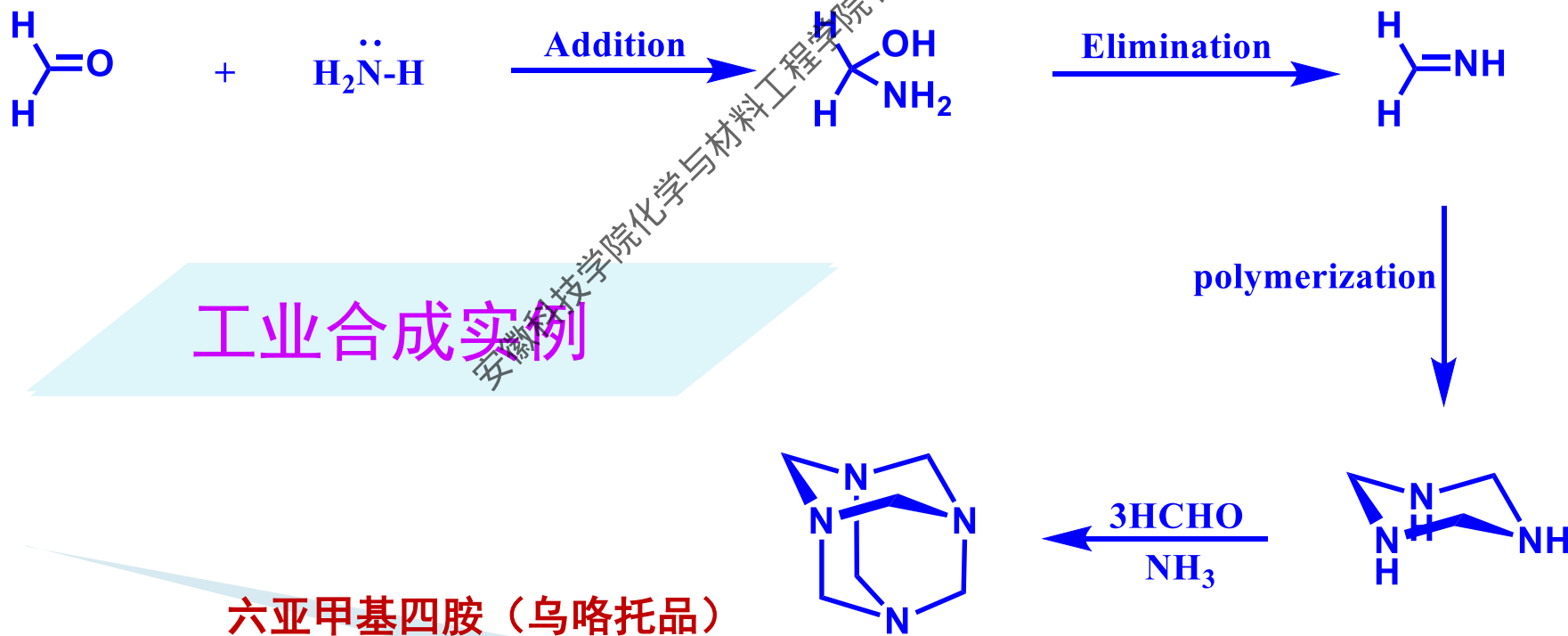
羟胺、肼等氨的衍生物称为**羰基试剂**。这些试剂与醛、酮的加成-消除产物都是固体，具有一定的晶形和熔点，据此就可推断是由哪一种醛、酮所生成的。特别是**2,4-二硝基苯肼**，它几乎可以与所有的醛、酮迅速反应，生成黄色的2,4-二硝基苯腙，因此常用它来鉴别醛、酮。此外，肼、腙等在稀酸作用下能水解为原来的醛、酮，所以也可以利用这一性质来**分离、提纯醛、酮**。

醛、酮的亲核加成反应

➤ 与氨衍生物的加成实例

醛、酮和一级胺(NH₂R)的加成物叫**亚胺 (Schiff's base)**。一般芳香族亚胺比较稳定，而脂肪族亚胺不稳定。

席夫碱：(1) 易被稀酸水解，重新生成醛、酮及一级胺，所以可用来保护醛基。(2) 一个有用的中间体，将西佛碱还原，则可得二级胺。因此，是制备二级胺的好方法。醛、酮和氨 (NH₃) 本身反应，很难得到稳定的产物。

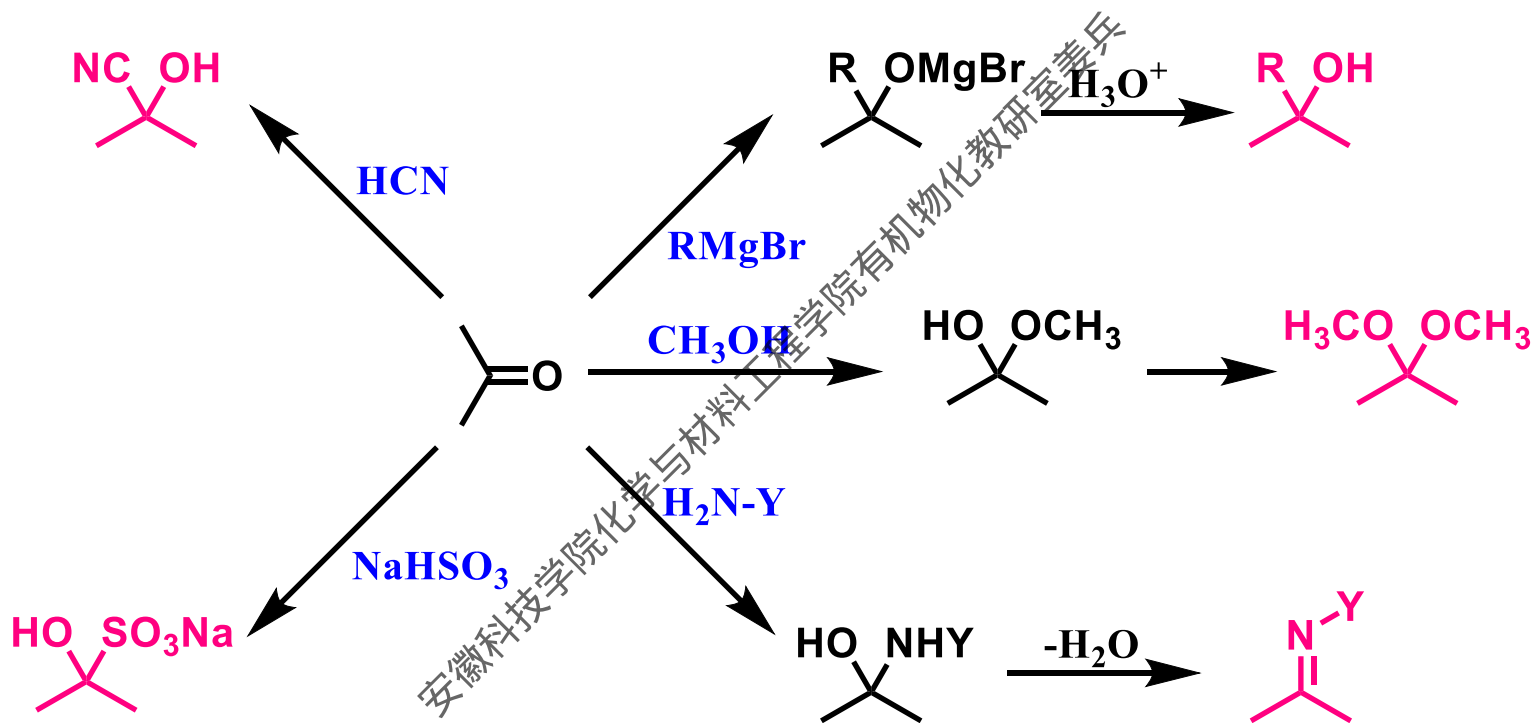


六亚甲基四胺 (乌咯托品)

可用作防腐剂，同时也是合成树脂及炸药的中间体。

醛、酮的亲核加成反应

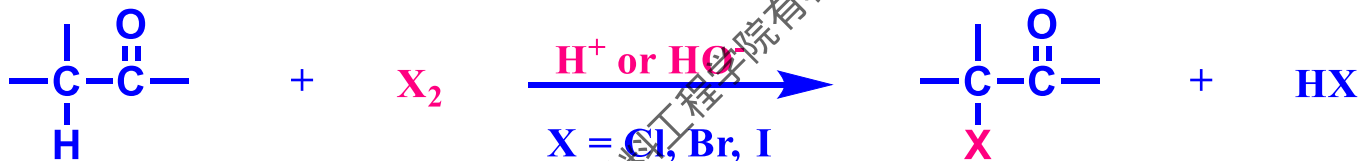
➤ 羰基亲核加成小结



醛、酮 α -活泼氢的反应

醛、酮分子中 α -C上的氢由于受到邻位的吸电子的羰基的影响，而显得非常活泼，称 α -活泼氢。此C-H键与其它C-H键相比有较大的极性，易于异裂而发生一些反应。

➤ 卤代反应



酸催化：卤化反应的速度只与酮的浓度，酸的浓度有关，而与卤素的浓度无关，且氯化、溴化、碘化的速度相等。

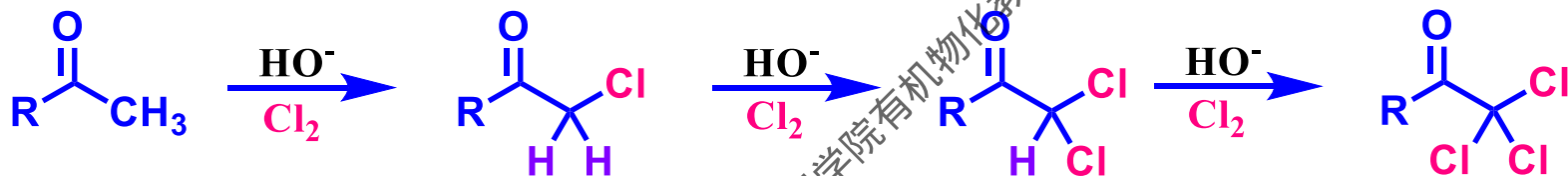


实验证明，在 α -位导入一个卤原子，羰基氧接受质子的能力下降 10^2 - 10^3 倍，而羰基氧接受质子是醛酮转变为烯醇式的必要条件。因此在**酸性条件下**，反应可停留在一卤化物的阶段。

醛、酮 α -活泼氢的反应

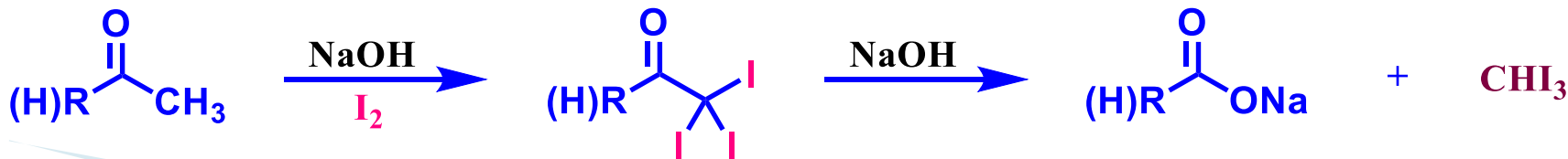
➤ 卤代反应

碱催化：由于氯原子的吸电子性，氯代醛（酮）上的 α -氢原子比未取代的醛（酮）的 α -氢更加偏酸性，因此第二个氢更容易被 OH^- 夺取并进行氯代。同理，第三个氢比第二个氢更易被 OH^- 夺取而被氯代。



➤ 卤仿反应

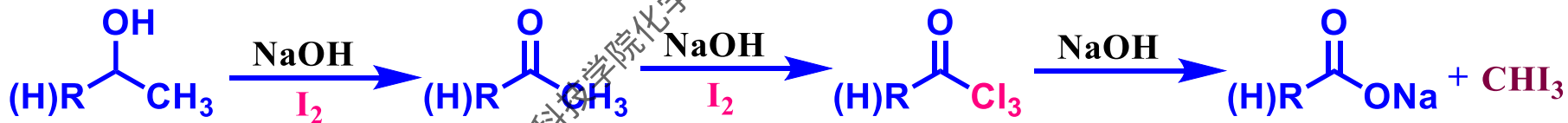
在**碱作用**下，乙醛或甲基酮3个 α -H完全被卤素取代，C-C键断裂，生成的最终产物为羧酸盐和三卤甲烷（又称**卤仿**）。如用次碘酸钠试剂，产生的碘仿难溶于水，色黄且具有特殊的气味，该反应称为**碘仿反应**。



醛、酮 α -活泼氢的反应

➤ 卤仿反应

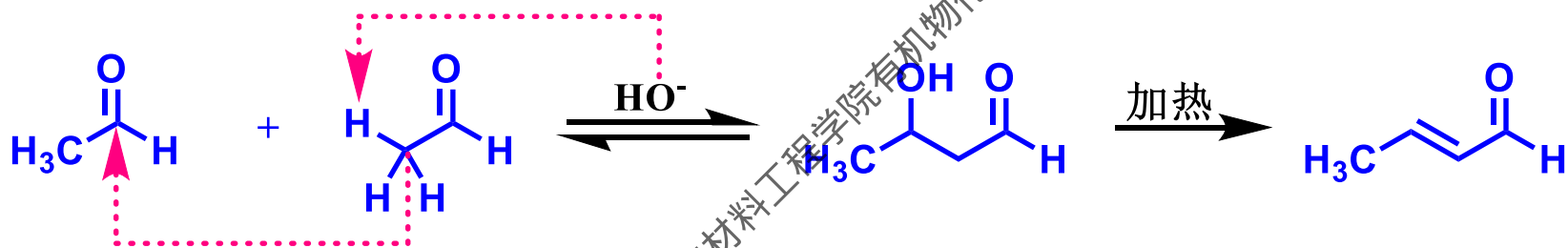
注意：乙醇或连有甲基的仲醇也可发生碘仿反应。故碘仿反应可作为把乙醛、甲基酮、乙醇或连有甲基的仲醇从其它有机物中鉴别出来的反应。在合成上也可用来制备比原来醛、酮少一个碳原子的羧酸。



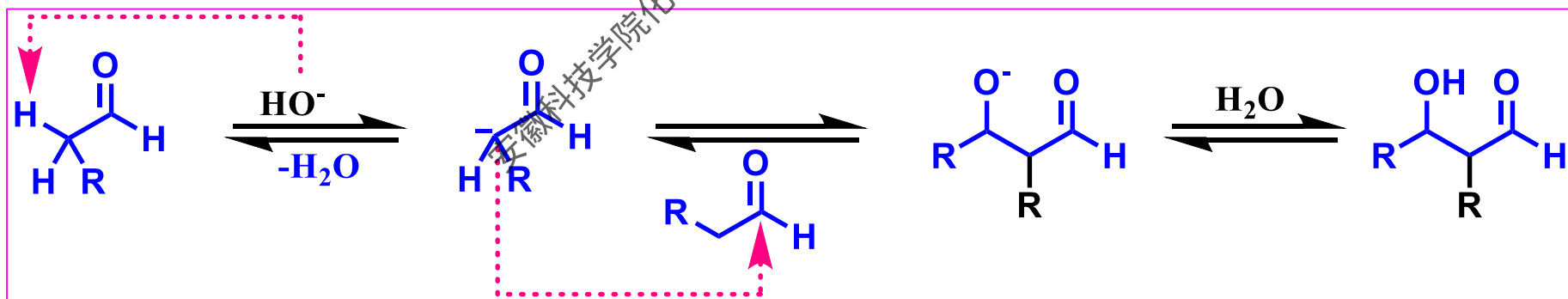
醛、酮的羟醛缩合反应

➤ 羟醛缩合

在稀碱的作用下，两分子醛（其中至少有一个含 α -H）发生加成反应，生成 β -羟基醛，这种反应称为**羟醛缩合**。是增长碳链的一种方法。形成的 β -羟基醛在加热时（或用稀酸处理），很容易脱水变成 α,β -不饱和醛。脱水一步是不可逆的，从而使反应进行到底。



反应历程:



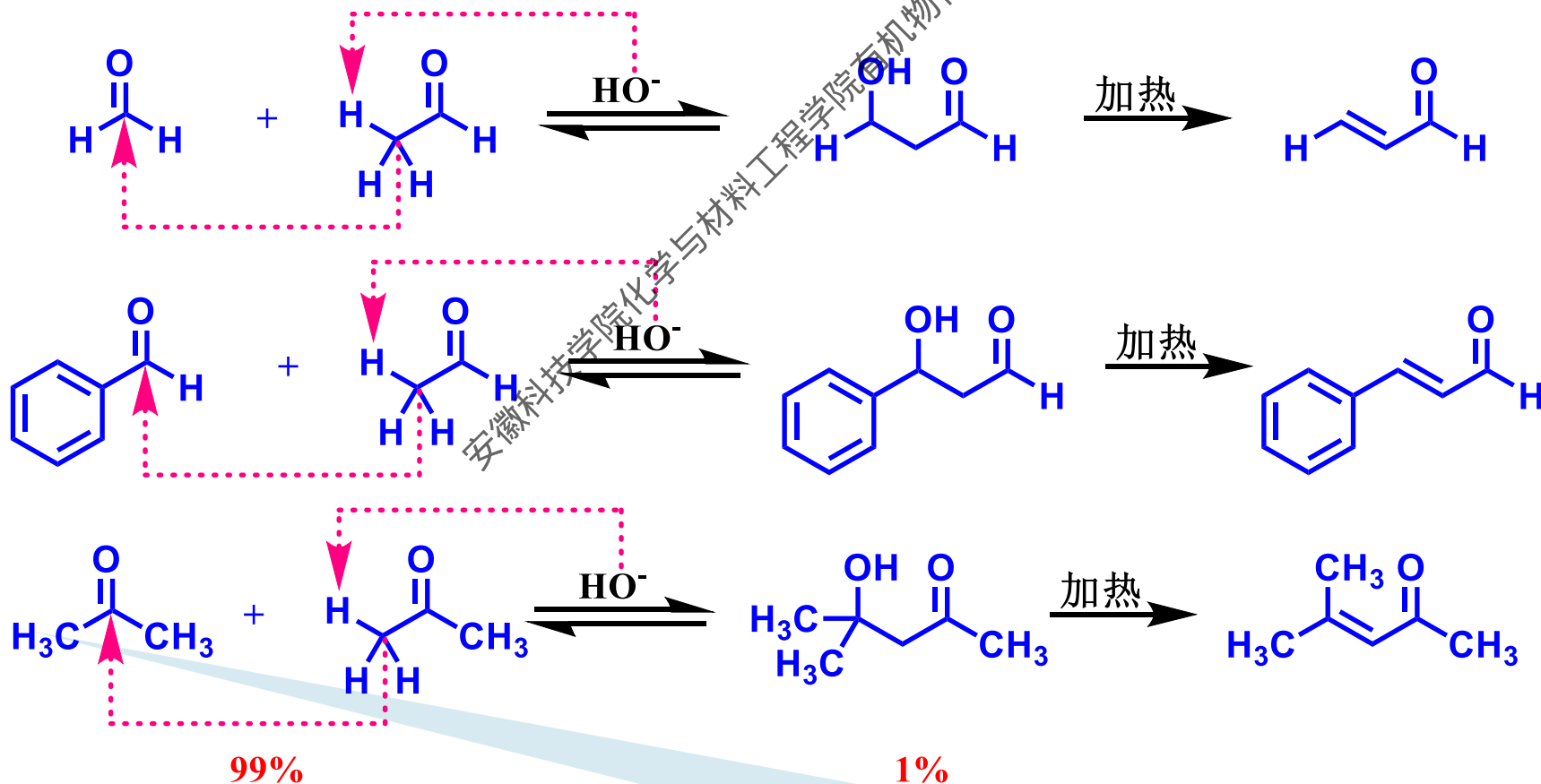
对 RCH_2CHO ，随 R 增加，生成 β -羟基醛的速度越来越慢，需要提高温度。这样使 β -羟基醛易脱水，因此**一般生成 α,β -不饱和醛**，一般庚醛以上的醛在碱溶液中缩合只能得到 α,β -不饱和醛。

醛、酮的羟醛缩合反应

➤ 交叉羟醛缩合



如果羟醛缩合发生在不同的醛或酮之间，且彼此都有 α -氢原子，则可得到四种缩合产物，因而没有制备价值。如果有一个反应物含 α -氢，而另一个反应物不含 α -氢，这时可得到产率较高的单一产物。



醛、酮的氧化还原反应

➤ 醛、酮的氧化反应

醛易氧化，强弱氧化剂均可以氧化；酮不易氧化，只有在强氧化的条件下，才能发生氧化作用，生成小分子的酸。因此，可以采用**弱氧化剂**来**区分醛和酮**。

★ 托伦（Tollens）试剂

硝酸银的氨溶液



★ 斐林（Fehling）试剂

CuSO_4 溶液（斐A）、 NaOH 和酒石酸钾钠（斐B）溶液的混合溶液



★ 本尼迪特（Benedict）试剂

CuSO_4 溶液、 Na_2CO_3 的柠檬酸钠溶液的混合溶液

- 注意：
- (1) 只氧化醛基，对双键、羟基、酮基均无作用；
 - (2) Tollens试剂可以氧化所有的醛；
 - (3) Fehling试剂只氧化脂肪醛；
 - (4) Benedict试剂可以氧化除甲醛以外的脂肪醛。

请鉴别下列化合物

- 乙醛(A)
- 甲醛(B)
- 苯甲醛(C)
- 丙酮(D)
- 3-戊酮(E)
- 1-戊醇(F)

羰基试剂

有黄、橙、橙红者为ABCDE

余者(无沉淀者)为F

砖红色沉淀者为A
余者为B

本尼迪试剂

ABC
DE

托伦试剂

发生银镜反应者为ABC

菲林试剂

砖红色沉淀为AB
无者为C

不发生银镜反应者为DE

$I_2 + NaOH$

有碘仿生成者为D
无碘仿者为E

醛、酮的氧化还原反应

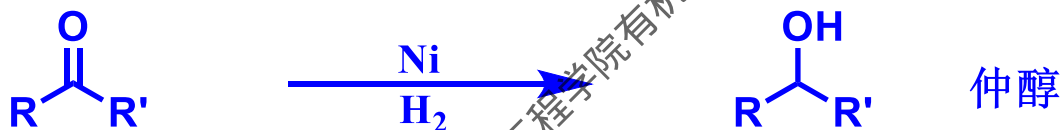
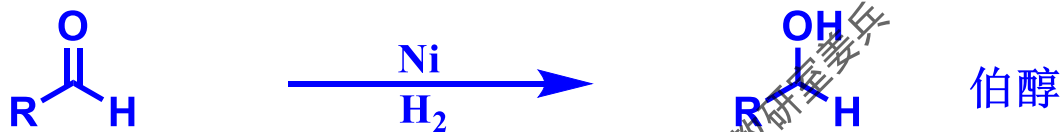
➤ 醛与弱氧化剂的反应总结

弱氧化剂	试剂的组成	起反应的物质	现象	用途
托伦试剂 Tollens	碱的银氨溶液	醛	Ag↓	醛酮的区分 试剂 区别醛酮
斐林试剂 Fehling	A CuSO ₄ 溶液 B NaOH和酒石酸钾 钠 (A, B分别储存)	脂肪醛	Cu ₂ O↓	区别脂肪醛 和芳香醛
本尼迪特试剂 Benedict	CuSO ₄ 溶液 +Na ₂ CO ₃ 的柠檬酸钠 溶液	脂肪醛 (甲 醛除外)	Cu ₂ O↓	区别醛酮, 脂 肪醛和芳香 醛

醛、酮的氧化还原反应

➤ 醛、酮的还原反应：羰基还原成醇羟基

1、催化加氢：无选择性，双、叁键同时被加氢。



对于含双键的醛酮：

双键孤立时：反应活性为 $\text{RCHO} > \text{C}=\text{C} > \text{RCOR}'$

双键共轭时：先 $\text{C}=\text{C}$ ，再 $\text{C}=\text{O}$

练习题：请从乙醛制备丁醇

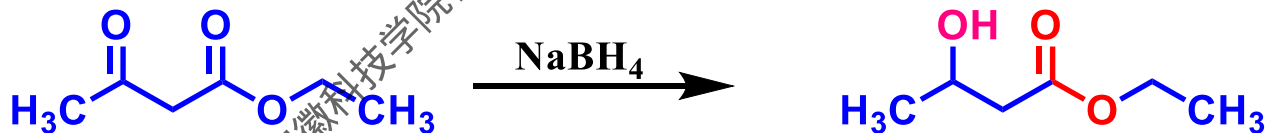


策略：羟醛缩合—脱水—催化氢化

醛、酮的氧化还原反应

➤ 醛、酮的还原反应：羰基还原成醇羟基

2、化学还原剂还原—有选择性的只还原典型羰基（醛和酮），碳碳双、叁键不受影响。



练习题：请从乙醛制备丁醇



策略：羟醛缩合—脱水—化学还原剂还原

醛、酮的氧化还原反应

➤ 醛、酮的还原反应：羰基还原成亚甲基

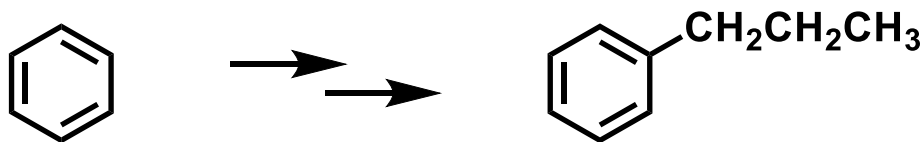
1、克莱门森（Clemmensen）反应—强酸条件



注意：对酸敏感的基团如醚键、醇羟基、碳碳双键反应不能保留，但对碱敏感的酚羟基等可保留。



练习题：请从苯制备丙基苯

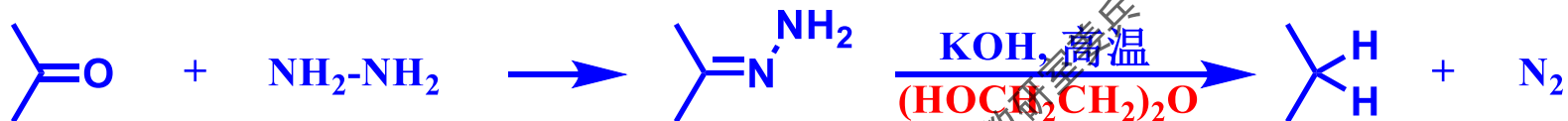


策略：傅克酰基化反应—克莱门森（Clemmensen）反应

醛、酮的氧化还原反应

➤ 醛、酮的还原反应：羰基还原成亚甲基

2、Wolff-Kishner-黄鸣龙反应：强碱条件



注意：对碱敏感的基团如酚羟基等在反应中不能保留，但对酸敏感的醚键、醇羟基和碳碳双键等可保留。



练习题：请从苯制备丙基苯

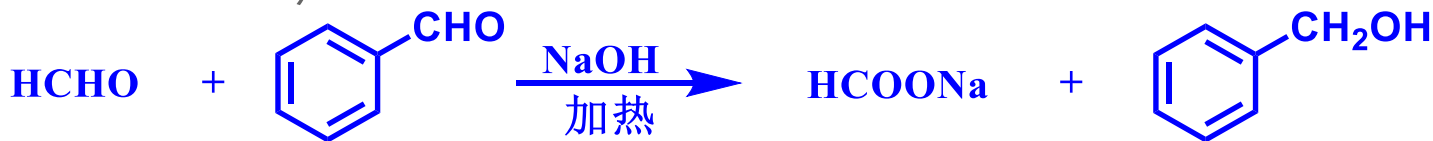
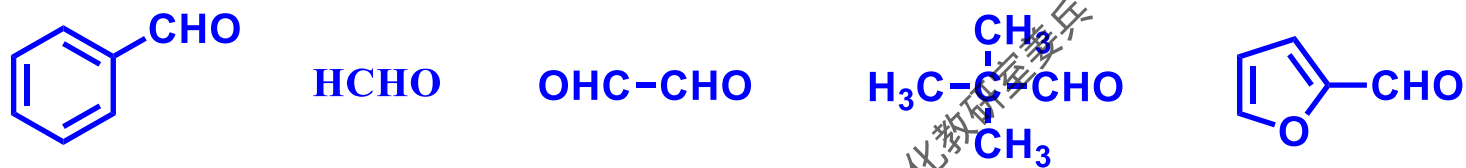


策略：傅克酰基化反应—Wolff-Kishner-黄鸣龙反应

醛、酮的氧化还原反应

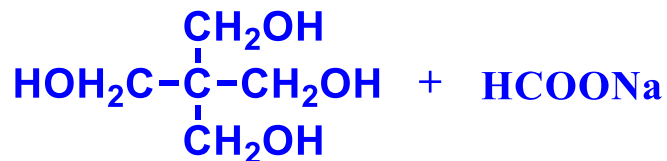
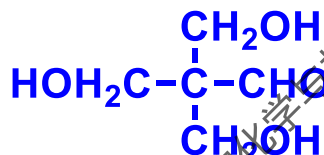
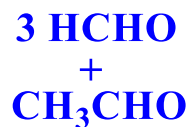
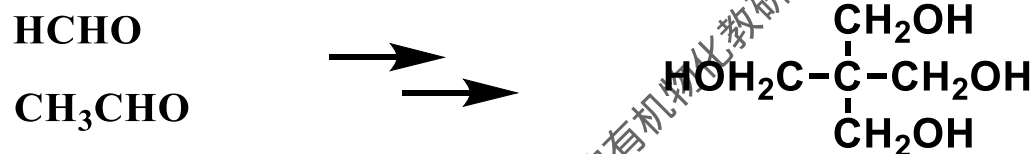
➤ 康尼查罗 (Cannizzaro) 歧化化反应

条件: 浓碱、无 α -H的醛



反应规律: 小的醛氧化, 大的醛还原。

请从甲醛和乙醛合成季戊四醇



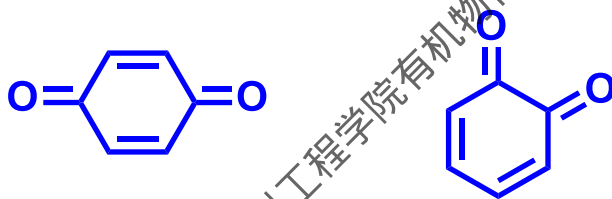
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

醌的结构、分类和命名

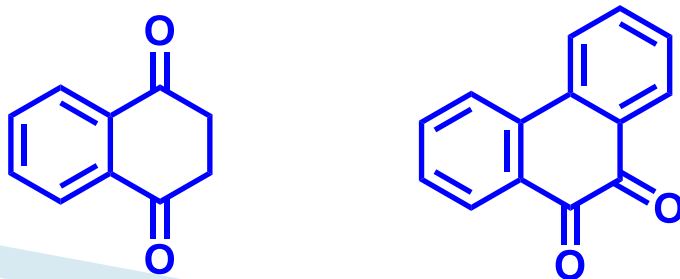
➤ 醌的结构

醌是分子中含有**共轭环己二烯二酮**基本结构的一类化合物，存在着C=C和C=O的 π - π 共轭体系，但醌环不是闭合的共轭体系，所以**没有芳香性**，不存在苯环结构。它的性质表现出 **α,β -不饱和酮**的特点。



➤ 醌的分类

- ① 根据环的不同醌类可分为**苯醌**、**萘醌**、**菲醌**等。
- ② 根据羰基的位置不同，**苯醌**又可分为**邻苯醌**、**对苯醌**。

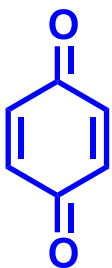


醌的结构、分类和命名

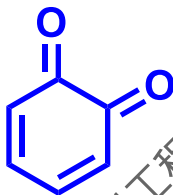
➤ 醌的命名

原则：其命名按芳香族化合物的衍生物来命名

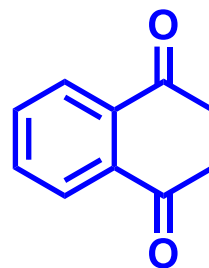
羰基氧位置-芳环名称+醌



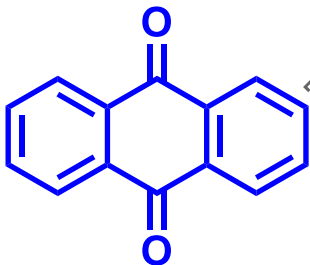
对苯醌 (1,4-苯醌)



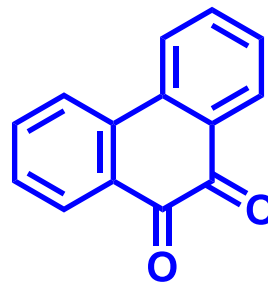
邻苯醌 (1,2-苯醌)



α -萘醌 (1,4-萘醌)



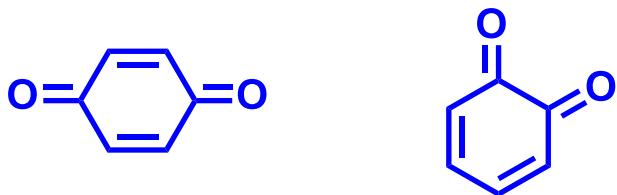
9,10-蒽醌



9,10-菲醌

醌的化学性质

➤ 醌的化学性质



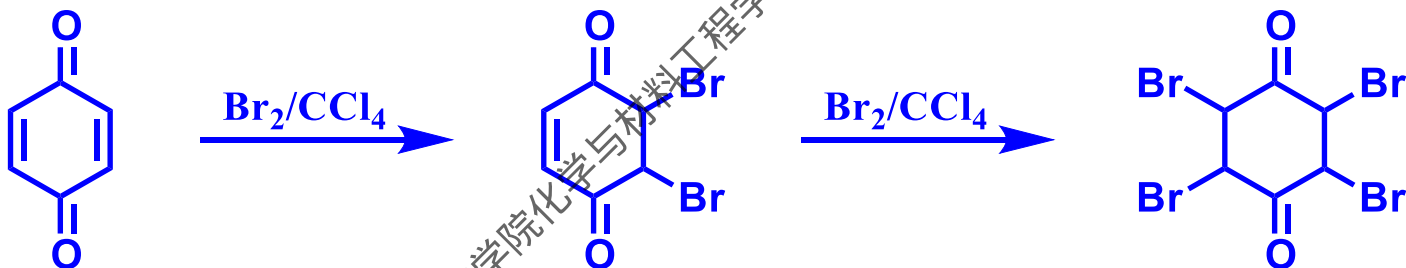
醌具有 α,β -不饱和酮的性质:

★ 亲电与亲核加成;

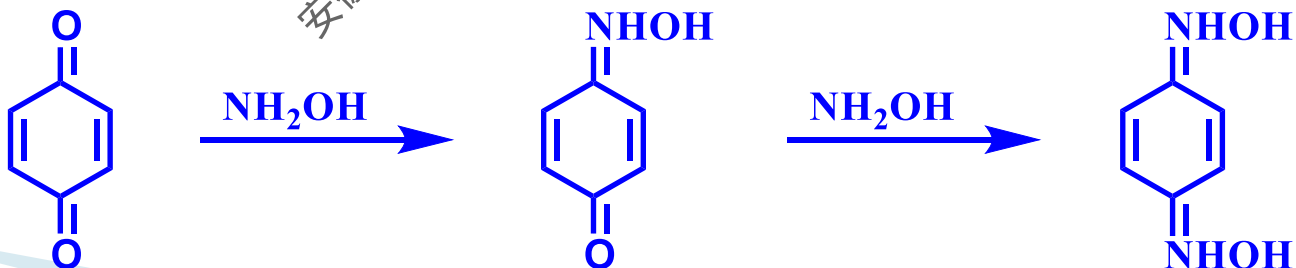
★ 还原

1、C=C亲电加成与C=O亲核加成

(1) C=C 进行的亲电加成(如与 Br_2 , HX 等)



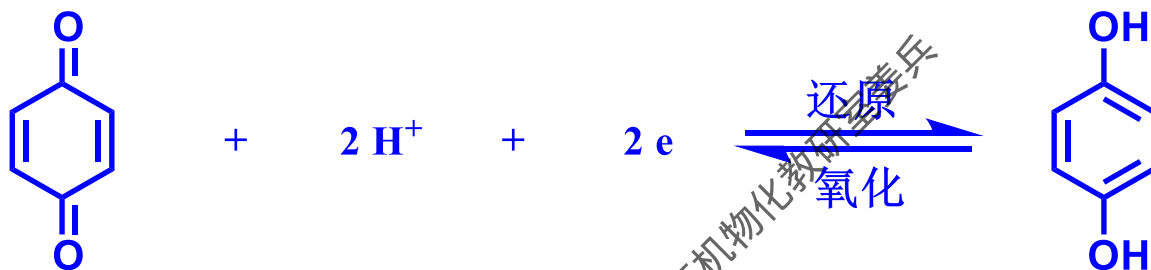
(2) C=O 进行的亲核加—消除 (如羟胺)



醌的化学性质

➤ 醌的化学性质

2、还原反应



利用醌氢醌氧化-还原体系可制成氢醌电极，用于溶液中 H^+ 浓度的测定。

➤ 醌的制备

