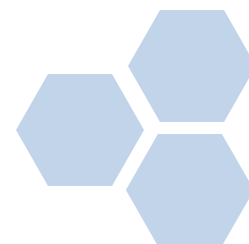




有机化学

健康管理学院 邓华明



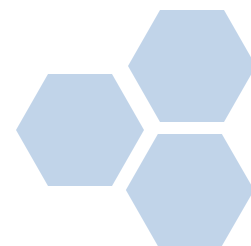


第九章

醛酮醌

学习目标

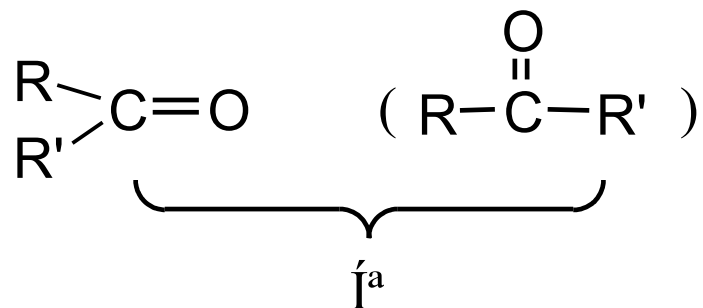
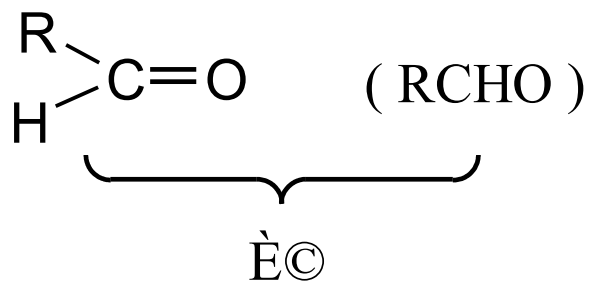
1. 了解醛、酮、醌的分类及物理性质；
2. 掌握醛、酮、醌的命名；
3. 掌握醛、酮、醌的化学性质。





第一节 醛和酮的分类与命名

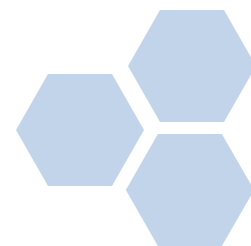
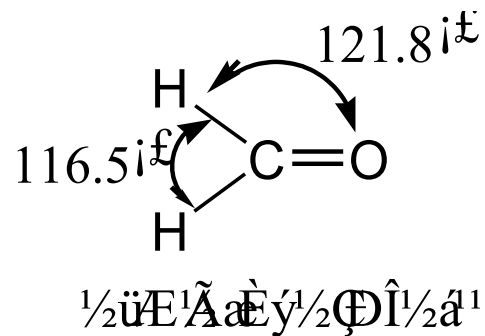
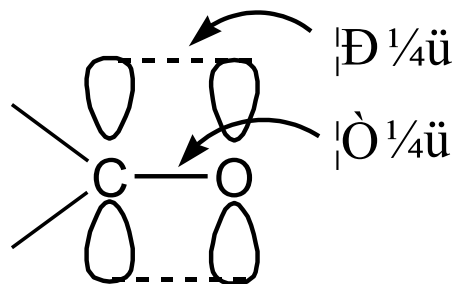
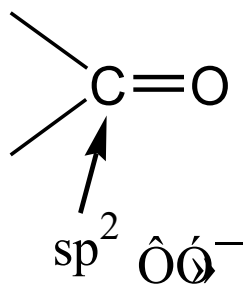
醛和酮都是分子中含有羰基（碳氧双键）的化合物，羰基与一个烃基相连的化合物称为醛，与两个烃基相连的称为酮。

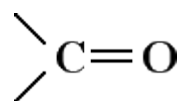




一、醛、酮的结构

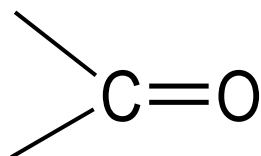
醛酮的官能团是羰基，所以要了解醛酮必须先了解羰基的结构。



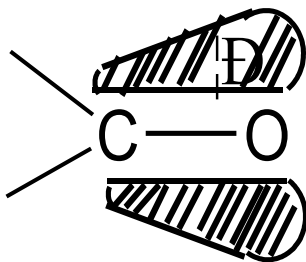


双键中氧原子的电负性比碳原子大，

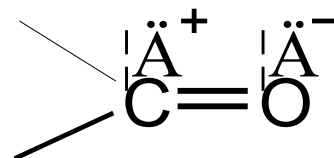
所以 π 电子云的分布偏向氧原子，故羰基是极化的，氧原子上带部分负电荷，碳原子上带部分正电荷。



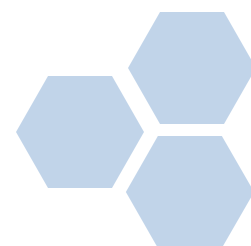
$$\mu_{\text{C=O}} < 0$$



$$\mu_{\text{C=O}} < 0$$



$$\mu_{\text{C=O}} < 0$$





二、分类

1. 按烃基类型不同分为：

脂肪醛（酮）、脂环醛（酮）、芳香醛（酮）

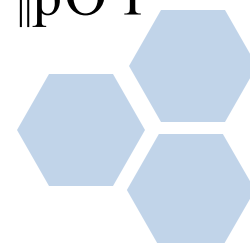
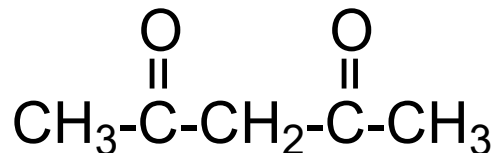
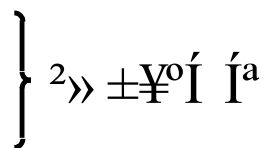
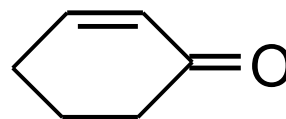
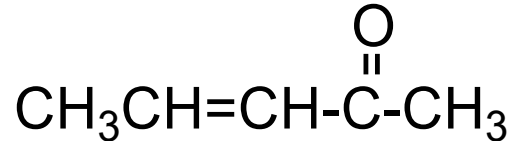
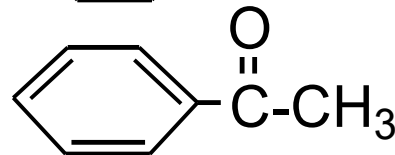
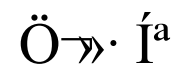
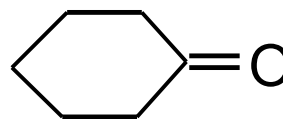
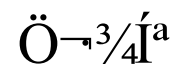
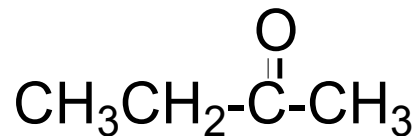
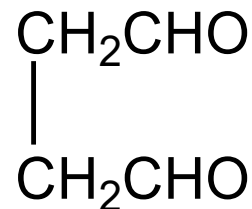
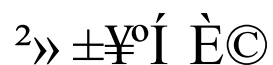
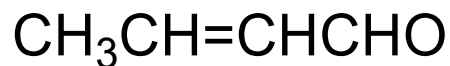
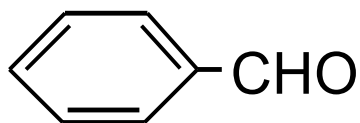
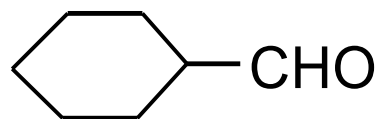
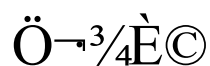
2. 按烃基中是否含不饱和键分为：

饱和醛（酮）、不饱和醛（酮）

3. 按分子中羰基数目分为：

一元醛（酮）、二元醛（酮）、多元醛（酮）



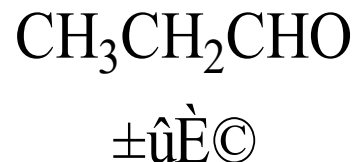
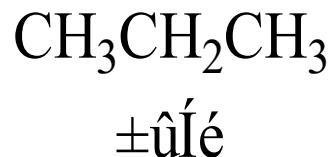




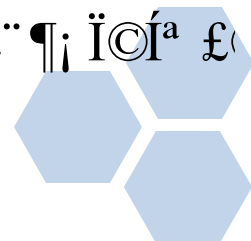
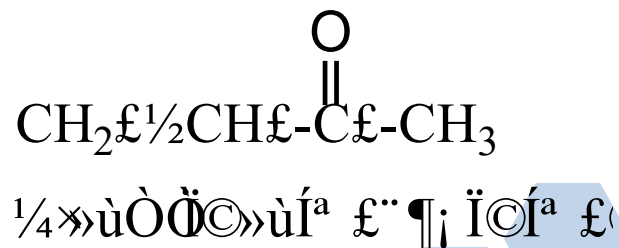
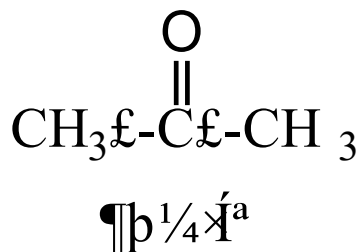
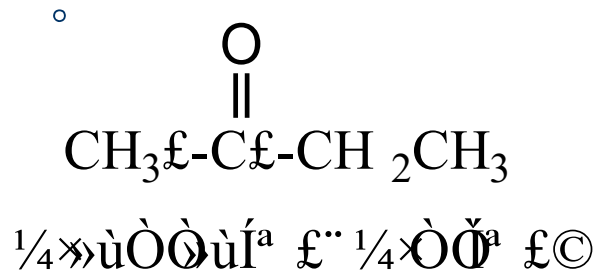
三、命名

1. 普通命名法

醛与烷烃相似。



酮根据羰基所连的两个烃基名来命名，把较简单的烃基名称放在前面，较复杂的烃基名称放在后面，最后加“酮”字。

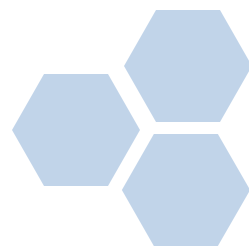




2. 系统命名法

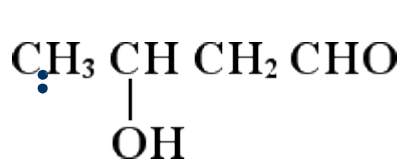
(1) 脂肪族醛酮的命名

选择包含羰基的最长碳链为主链，从靠近羰基的一端开始编号，从靠近羰基的一端开始，依次标明碳原子的位次。在名称中要注明羰基的位置。在醛分子中，醛基总是处于第一位，命名时可不加以标明。酮分子中羰基的位次（除丙酮、丁酮外）必须标明。

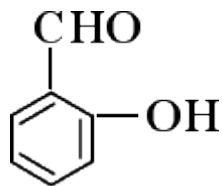




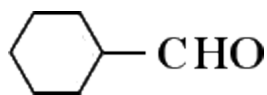
例如



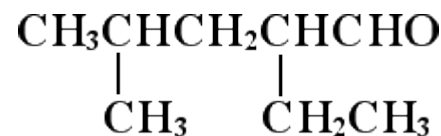
3-羟基丁醛



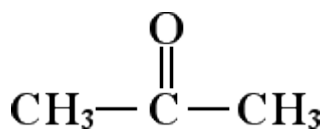
邻羟基苯甲醛



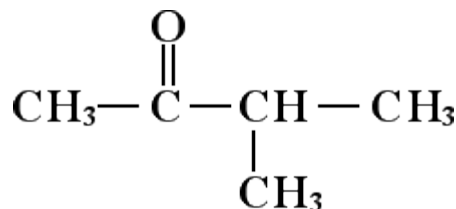
环己基甲醛



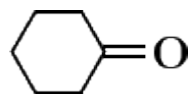
4-甲基-2-乙基-2-戊醛



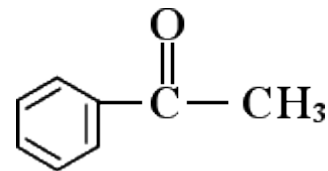
丙酮



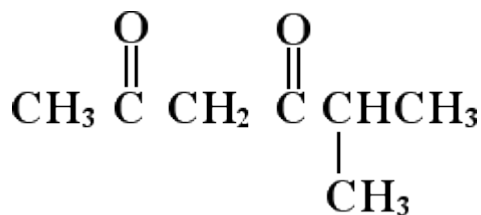
3-甲基丁酮



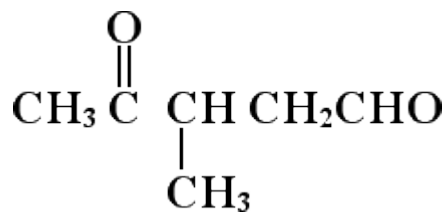
环己酮



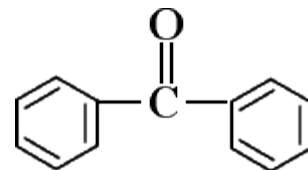
苯乙酮



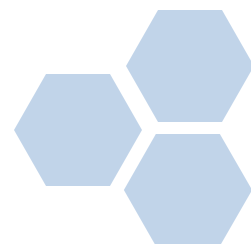
5-甲基-2,4-己二酮



3-甲基-4-戊酮醛



二苯酮





(2) 不饱和醛、酮的命名

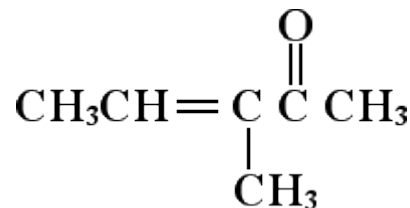
从靠近羰基一端给主链编号。命名称为“某烯醛（酮）”或“某炔醛（酮）”。



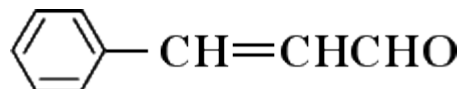
4-戊烯-2-酮



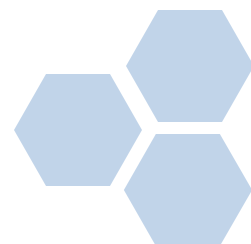
丙烯醛



3-甲基-3-戊烯-2-酮

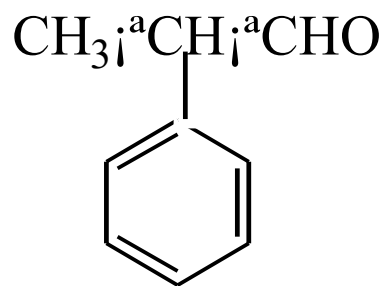


β-苯基丙烯醛

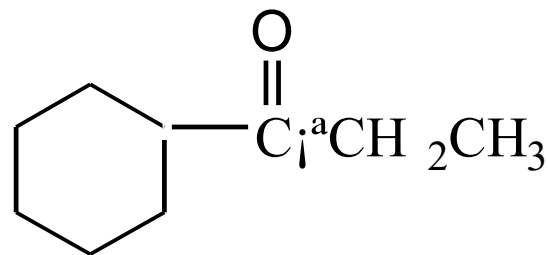




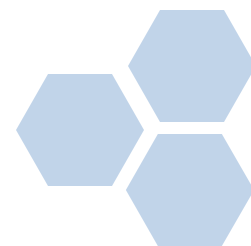
(3) 含醛基、酮基的碳链上的氢被芳环或环烷基取代，就把芳环或环烷基当作主链上的取代基看待：



2-苯基丙醛

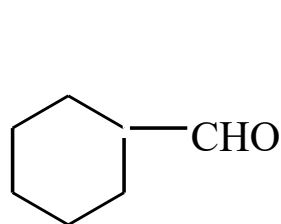


1-环己基丁-1-酮

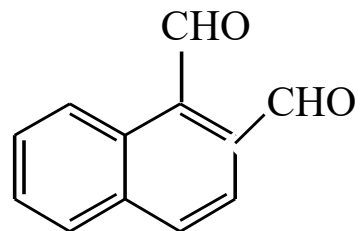




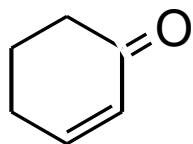
醛基与芳环、脂环或杂环上的碳原子直接相连时，它们的命名可在相应的环系名称之后加上“醛”字。



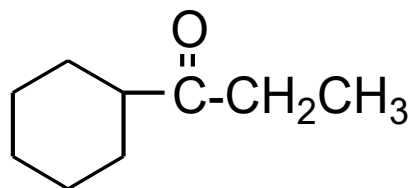
环己烷-1-甲醛



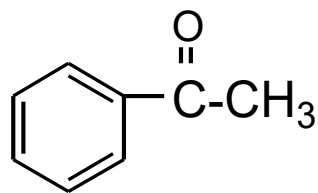
1,2-萘二甲醛



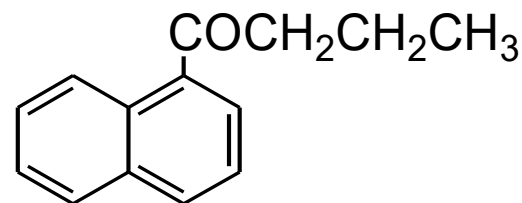
环己-2-烯-1-甲醛



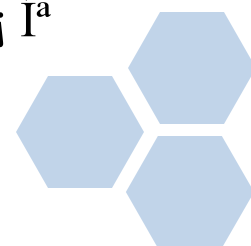
环己基丙醛



苯乙酮



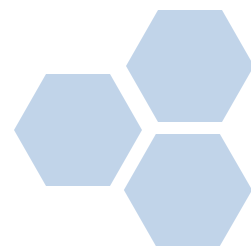
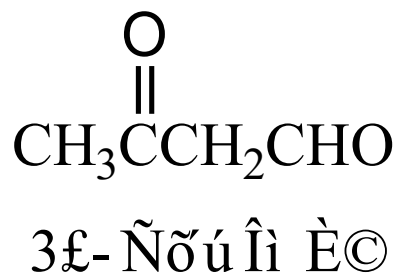
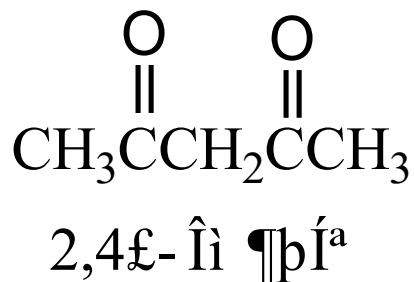
1-乙基-2-乙炔基萘-1-酮





(4) 多元醛、酮命名

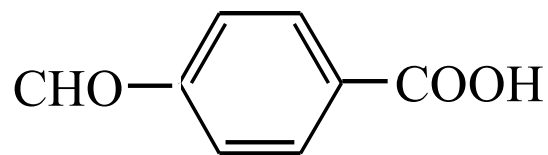
含有两个以上羰基的化合物，可用二醛、二酮等，醛作取代基时，可用词头“甲酰基”或“氧代”表示；酮作取代时，用词头“氧代”表示。





3. 多官能团化合物的命名

当芳环上不但连有醛基，而且连有其它优先主官能团时，
则醛基可视作取代基，用甲酰基做词头来命名。



4-甲酰基苯甲酸

-COOH, -SO₃H, -COOR, -COX, -CONH₂, -CN, -CHO, -CO-, -OH(醇), -OH(酚), -NH₂

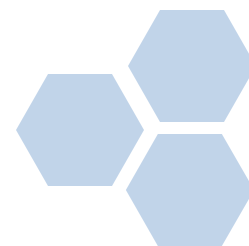
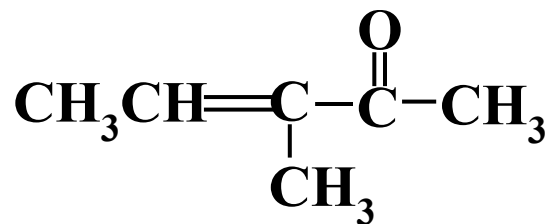
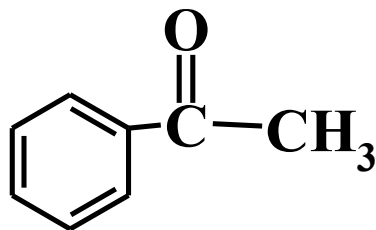
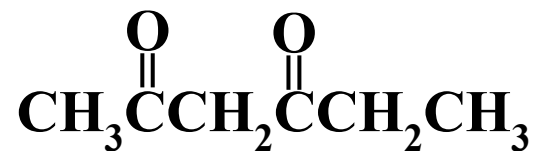
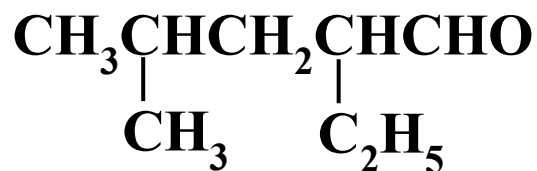
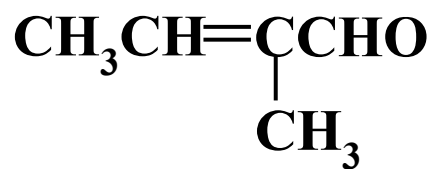
前面是母体





课堂练习

【练习 9-1】 命名下列化合物





【练习 9-2】 写出下列化合物的构造式

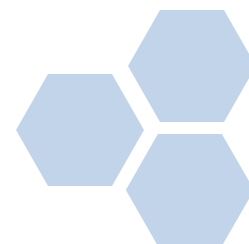
(1) 三溴乙醛

(2) 邻硝基苯甲酸

(3) 3-甲基地-戊酮

(4) 3-苯基丁酮

(5) 乙基环己基甲酮



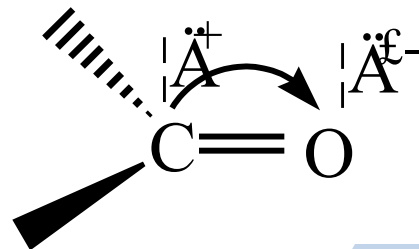


第二节 醛、酮的性质

一、物理性质

常温下，除甲醛是气体外，十二个碳原子以下的醛、酮都是液体，高级的醛、酮是固体。低级醛常带有刺鼻的气味，中级醛则有花果香，所以 8 — 13 个碳原子的醛常用于香料工业。低级酮有清爽味，中级酮也有香味。

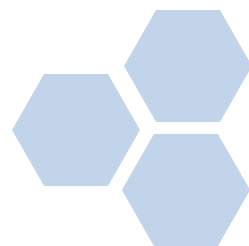
羰基中，碳和氧以双键相结合，碳原子用三个 sp^2 杂化轨道形成三个 σ 键，其中一个是和氧形成一个 σ 键，这三个键在同一个平面上。碳原子剩下下来的一个 p 轨道和氧的一个 p 轨道与这三个 σ 键所形成的平面垂直，彼此重叠形成一个 π 键。





由于羰基的偶极矩，增加了分子间吸引，所以它们的沸点与分子量相近的烃和醚要高，但比相应的醇要低。但因为醛酮分子间不能形成氢键，故其沸点则低于相应的醇。

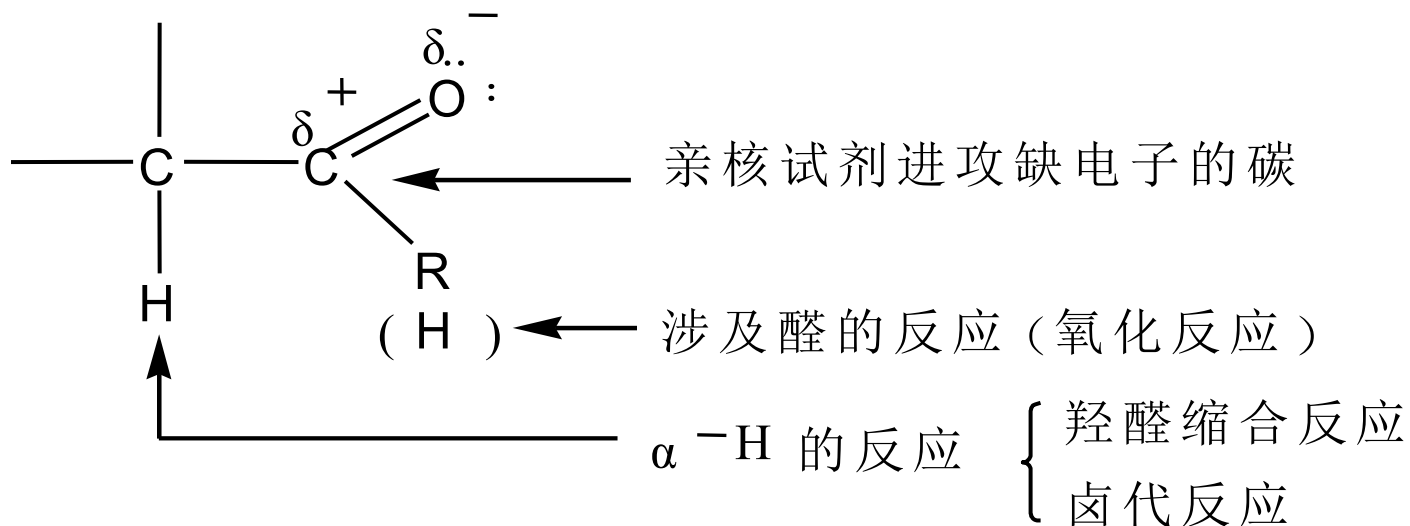
羰基氧能和水分子形成氢键，故低级醛、酮（四碳以下的脂肪醛酮）易溶于水。五碳以上的醛酮，微溶或不溶于水中，而易溶于有机溶剂中。



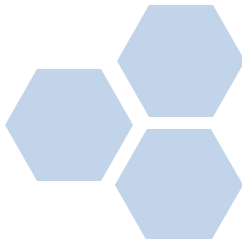


二、化学性质

醛、酮的反应与结构关系一般描述如下：



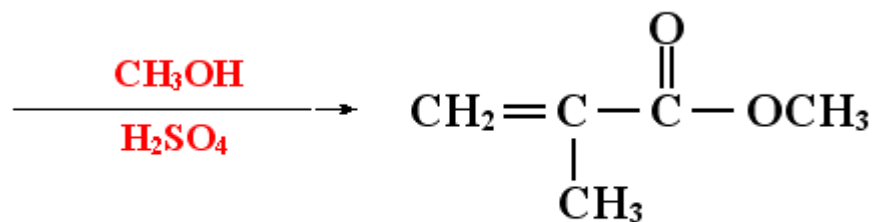
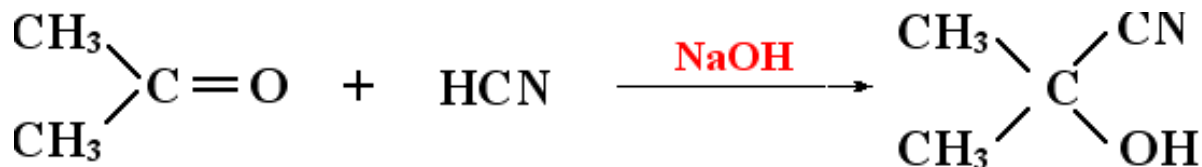
亲核加成反应、 α -H 的反应和氧化还原反应是醛、酮的主要化学性质。





1. 亲核加成反应

(1) 与氢氰酸的加成反应



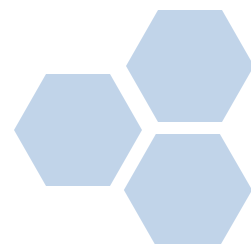
α -甲基丙烯酸甲酯

注意：

① 反应范围：醛、脂肪族甲基酮及 8 个碳以下的环酮。

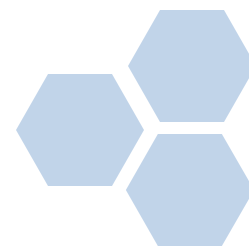
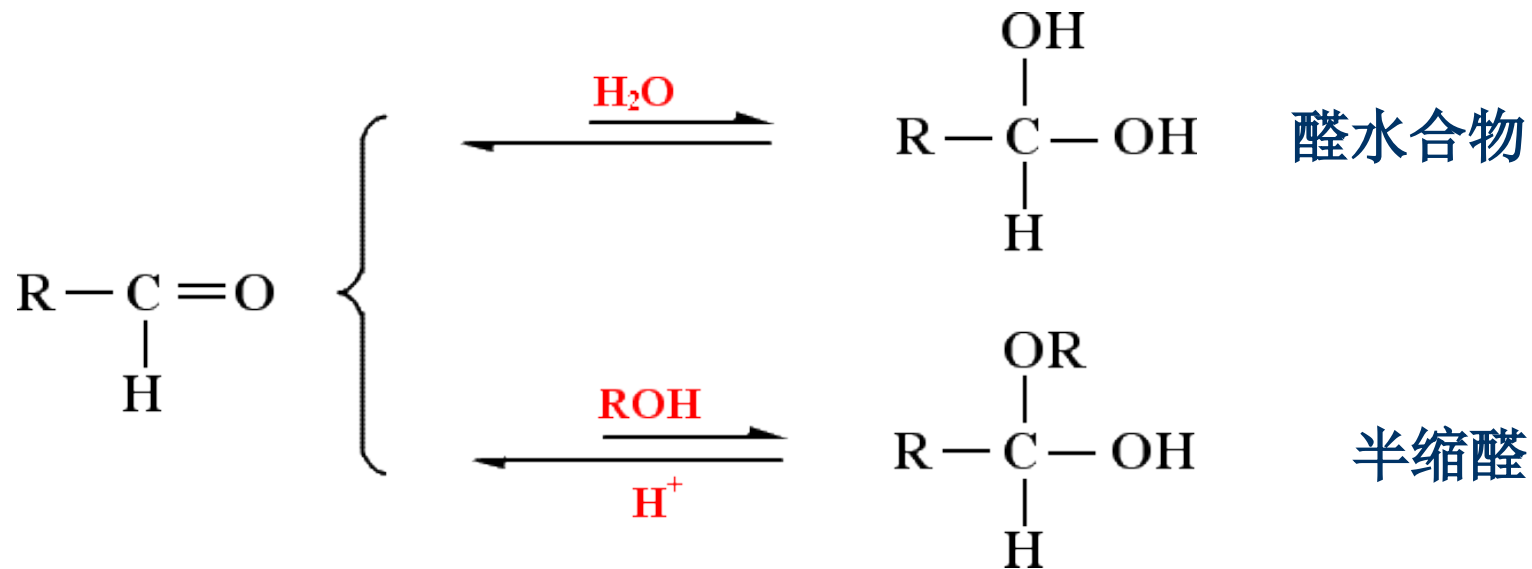
② HCN 挥发性大，有剧毒，一般采用醛或酮与氰化钠（氰化钾）的水溶液混合，然后加无机酸来制备。

③ α -羟基腈是很有用的中间体，它可转变为多种化合物。





例如：





① 反应活性：结构不同的羰基化合物，其亲核加成的活性次序是：

甲醛 > 脂肪醛 > 芳醛 > 丙酮 > 甲基酮 > 环酮 > 脂肪酮 > 芳酮 > 二芳酮

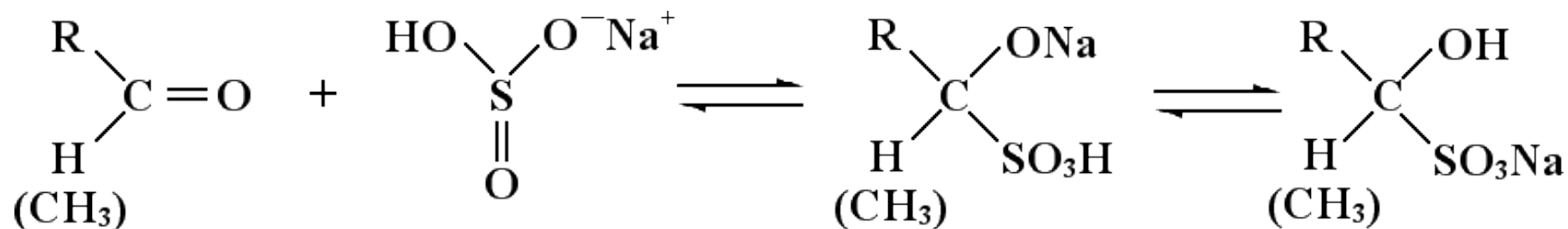
芳酮亲核加成的产率较低，二芳酮则不发生反应。

② 空间影响：羰基所连的基团越小越利于反应的进行。

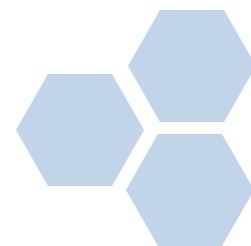


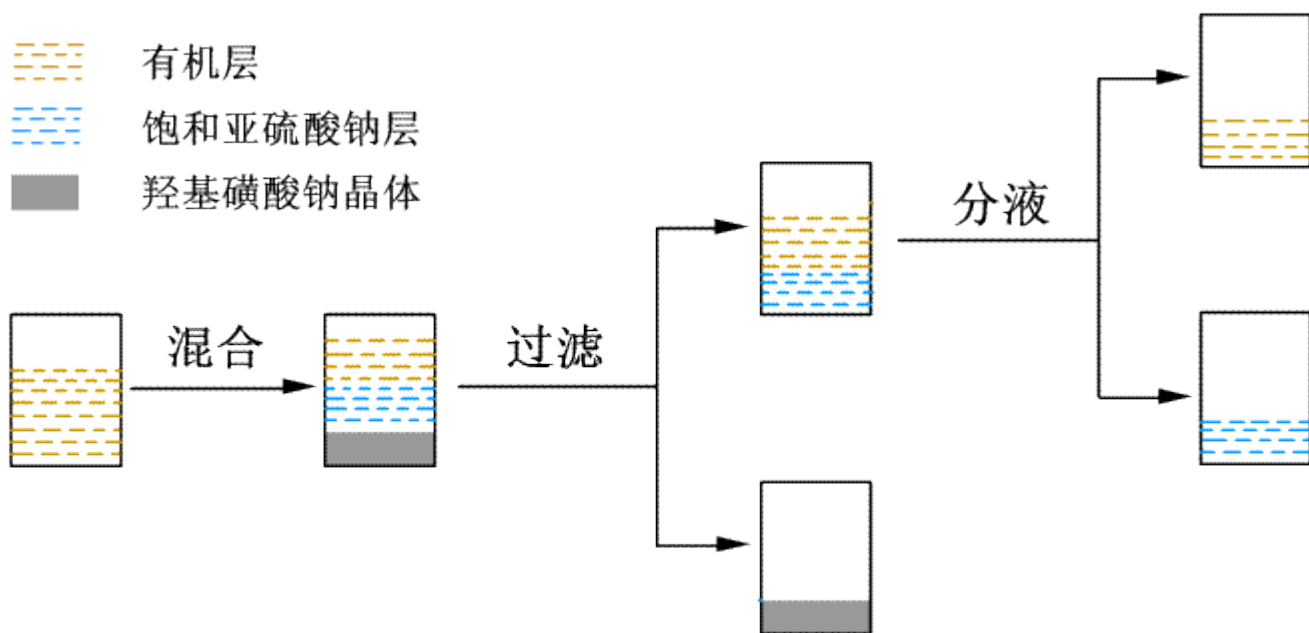
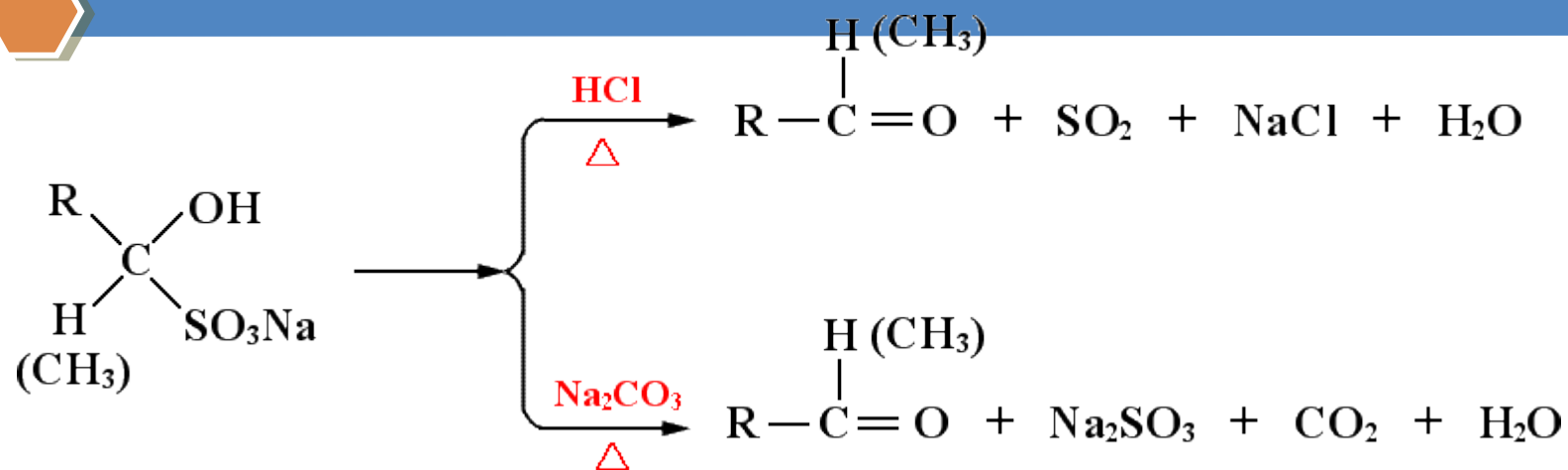


(2) 与饱和亚硫酸氢钠 (40%) 的加成反应



产物 α - 羟基磺酸钠为无色晶体，不溶于饱和的亚硫酸氢钠溶液，而以无色晶体析出。 α - 羟基磺酸钠与酸或碱共热，又可重新分解为原来的醛、酮。







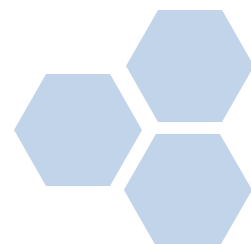
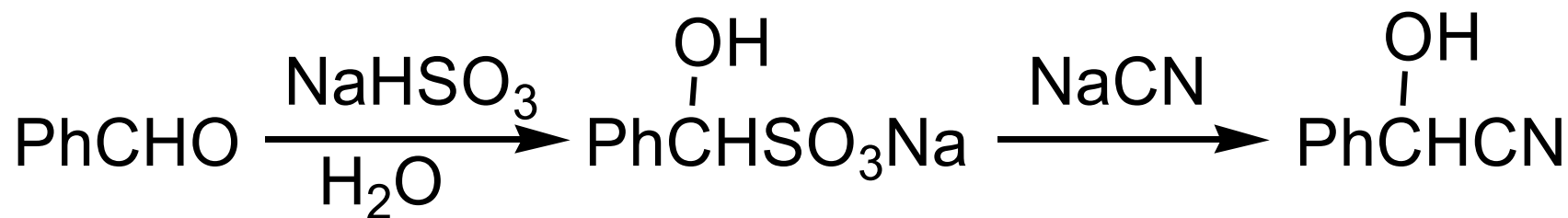
① 反应范围：醛、脂肪族甲基酮、C8 以下的环酮。

② 反应的应用：

a. 分离和提纯醛、酮。

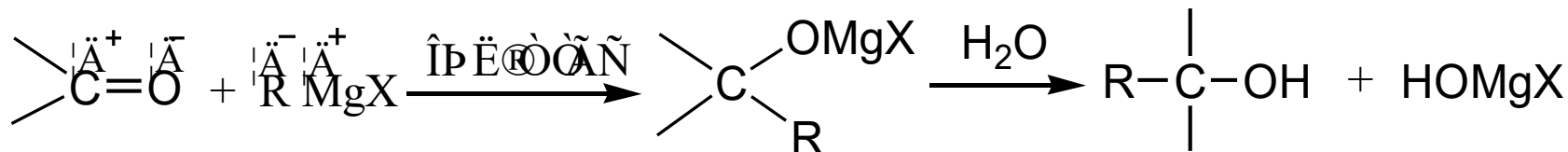
b. 用于制备 α -羟基腈，以避免使用易挥发的剧毒物 HCN。

例如：

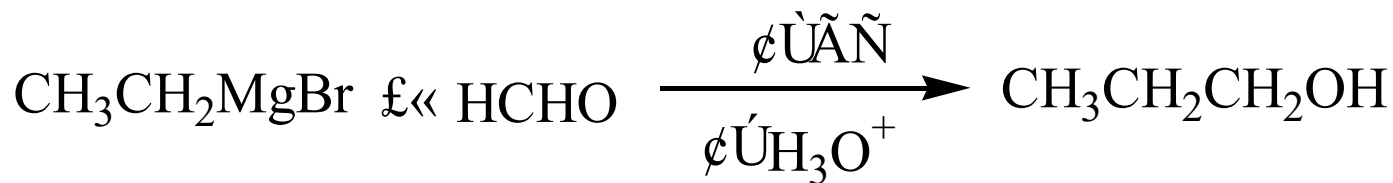




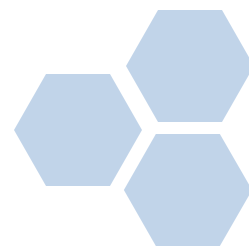
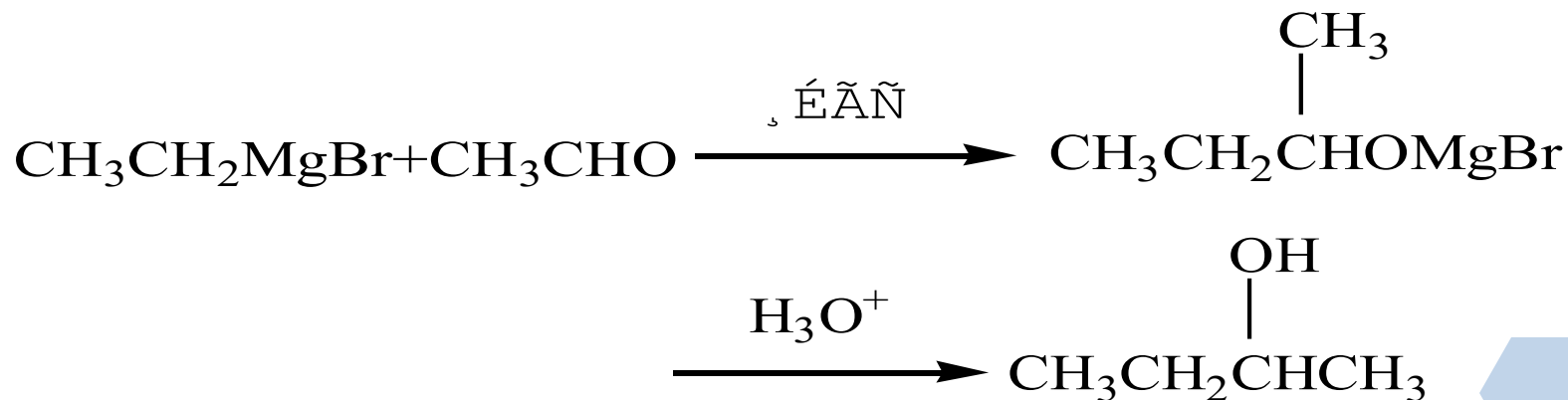
(3) 与格氏试剂的加成反应



① 格氏试剂与甲醛反应，可制伯醇，例如：

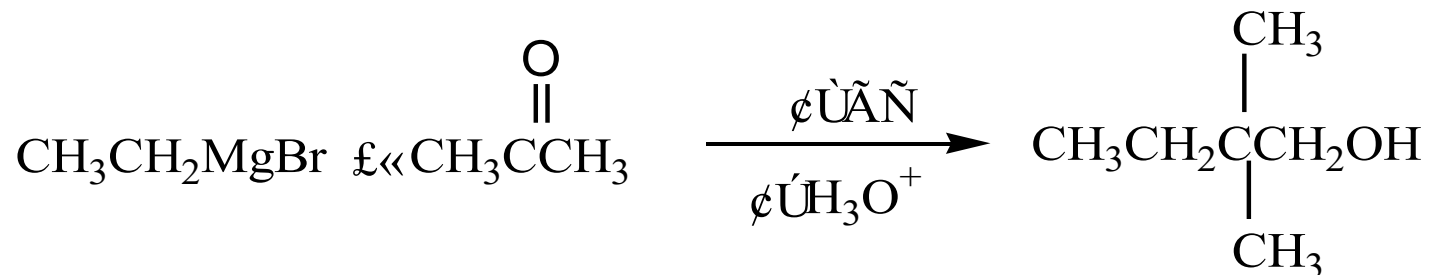


② 与其它醛反应制仲醇，例如：

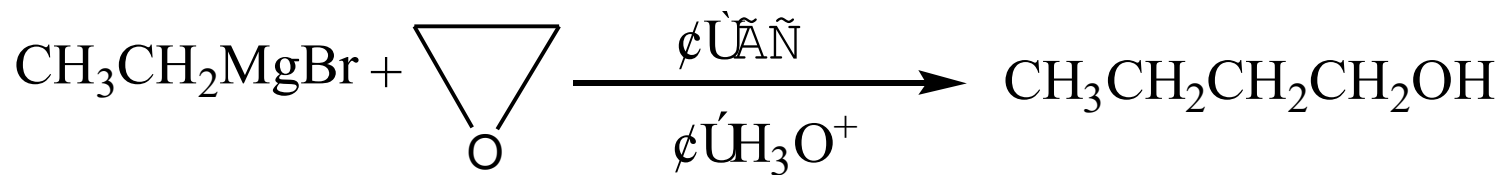




③ 与酮反应可制叔醇，例如：



④ 与环氧乙烷反应，可得比格氏试剂的烃基多两个碳原子的伯醇。
例如：



由此可见，只要选择适当的原料，除甲醇外，几乎是任何醇都可通过格氏试剂来合成。





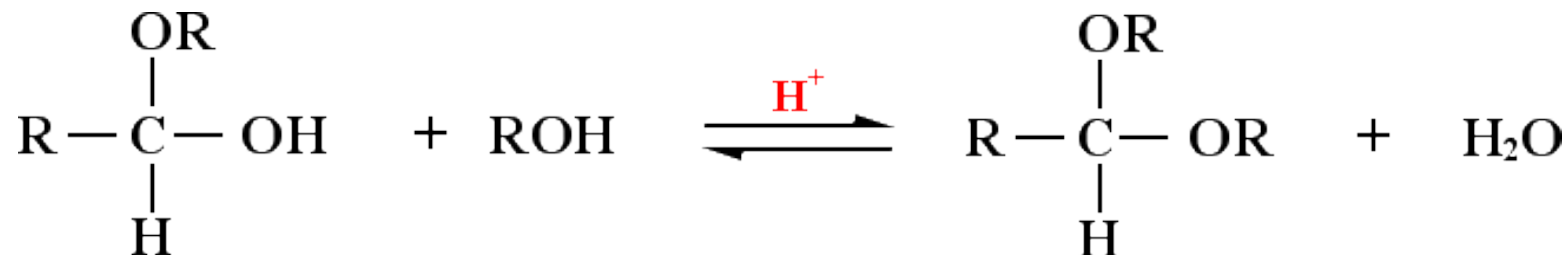
课堂练习

【练习】分别写出甲醛、乙醛、丙酮与格氏试剂反应的方程式，再任选其它醛、酮与格氏试剂反应，比较一下生成物，你可以得出什么结论？

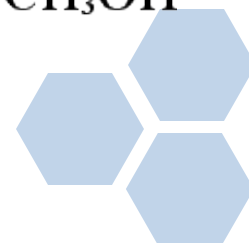
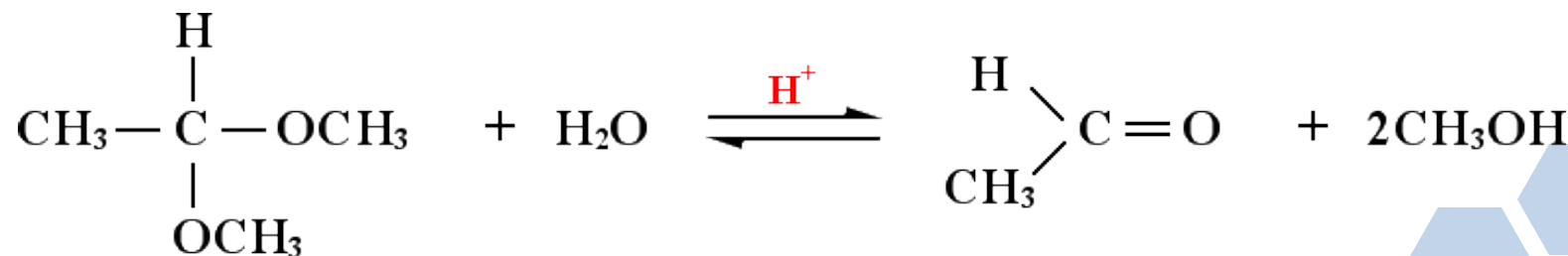




(4) 与醇的加成反应

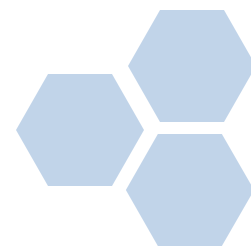
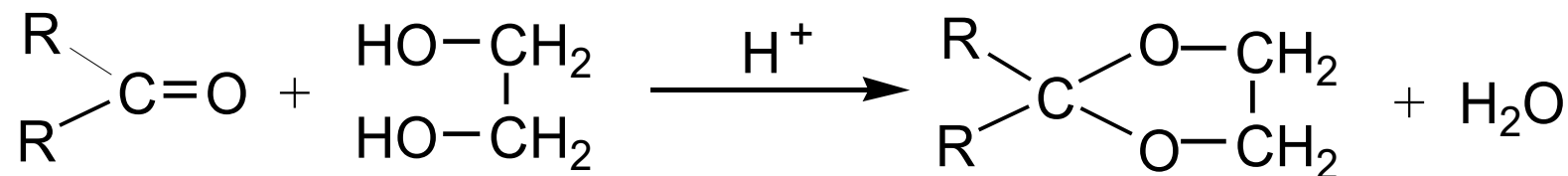


缩醛具有醚的结构，因此象醚一样能被酸所断裂，而对碱是稳定的，甚至对氧化剂和还原剂都非常稳定。但缩醛也不完全与醚相同，酸性水溶液可使它很容易分解成为原来的醛。





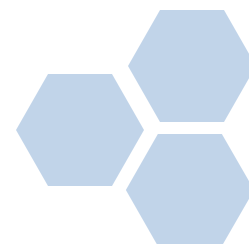
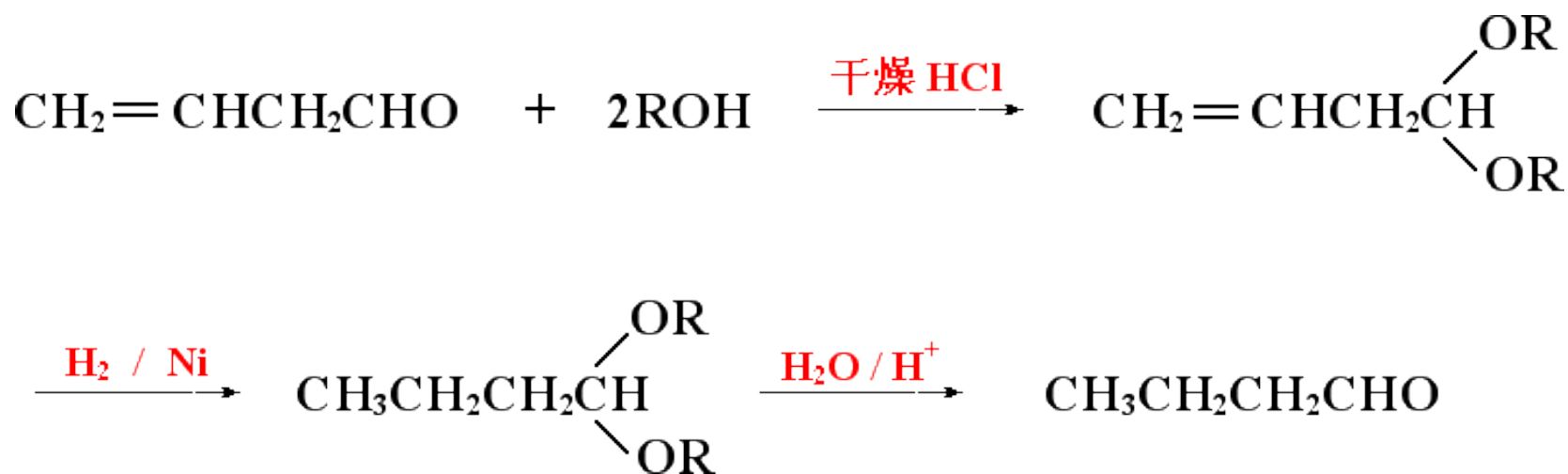
醛较易形成缩醛，酮在一般条件下形成缩酮较困难，酮一般也不和一元醇反应，但可与某些二元醇（例如用乙二醇）反应，生成环状缩酮。





反应的应用： 有机合成中用来保护醛基或酮基。

例如：

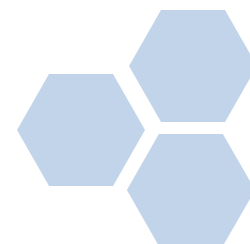
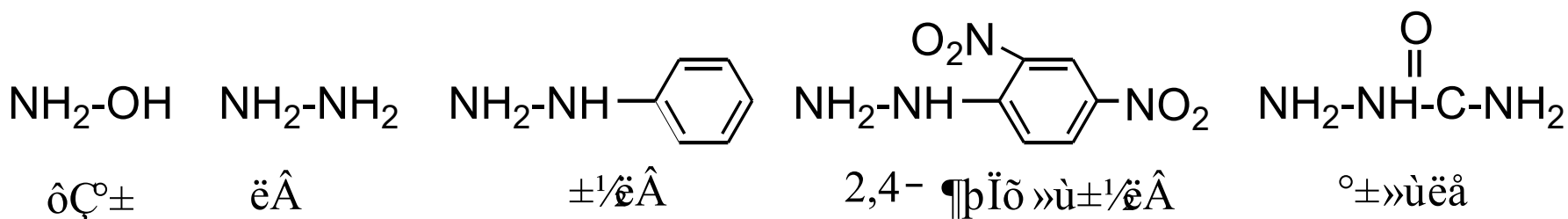




(5) 与氨的衍生物的加成 - 缩合反应

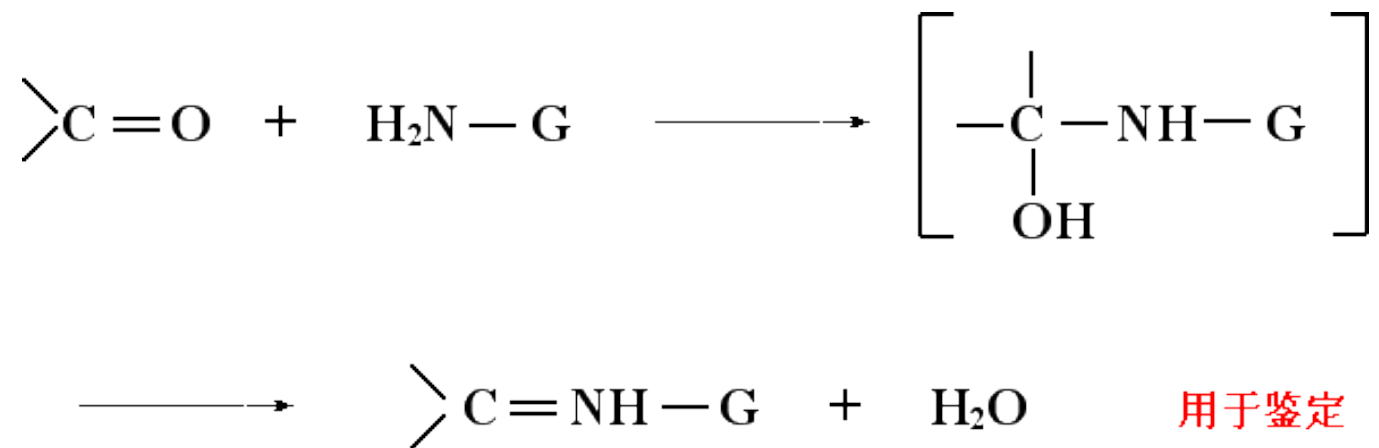
醛、酮能与氨的衍生物 ($\text{NH}_2\text{—Y}$) 发生缩合反应脱去一分子水，生成含有 C=N 双键的化合物。

这些氨的衍生物有：

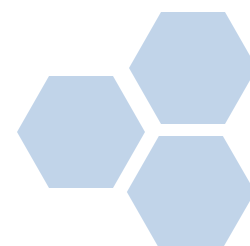
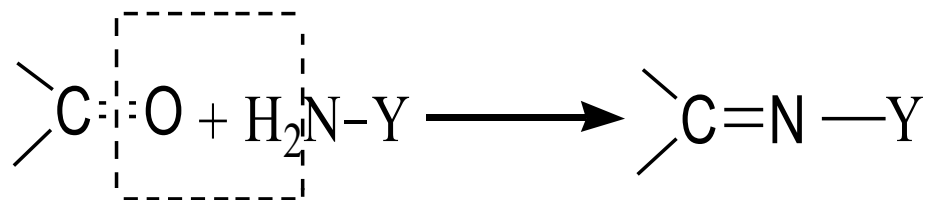


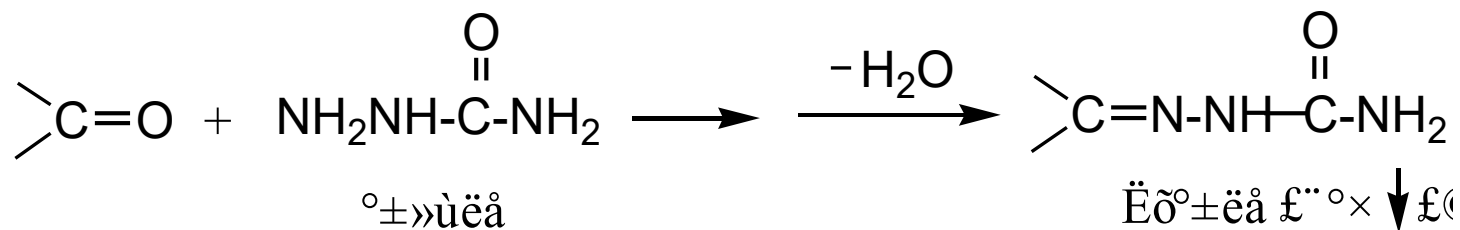


它们与醛酮的反应概括为：



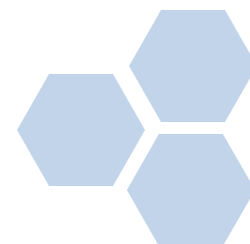
实际上相当于分子之间脱去一分子水：





上述反应的特点：

- a. 反应现象明显（产物为固体，具有固定的晶形和熔点），常用来分离、提纯和鉴别醛酮。
- b. 2,4- 二硝基苯肼与醛酮反应，生成 2,4- 二硝基苯腙黄色晶体，现象非常明显，故常用来鉴别醛酮。



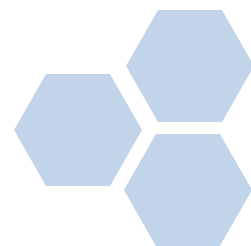
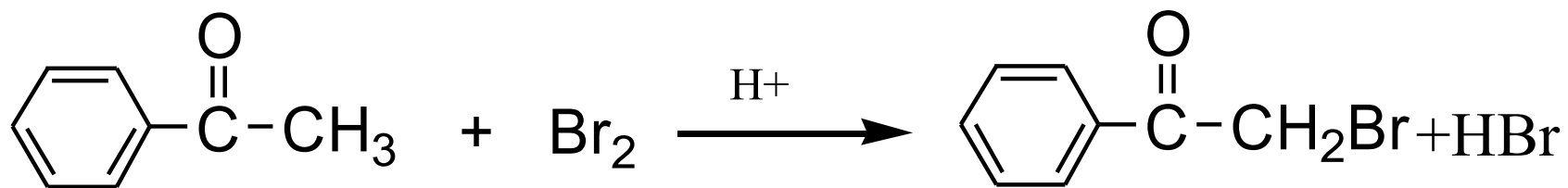


2. α -H 的反应

(1) 卤代反应和卤仿反应

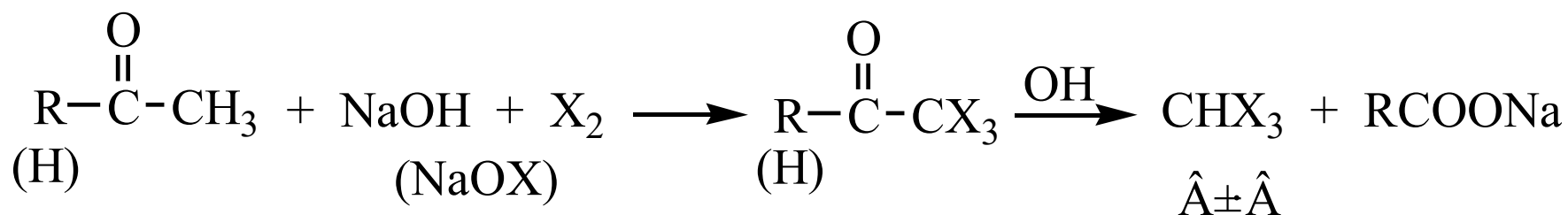
醛、酮的 α -H 易被卤素取代生成 α - 卤代醛、酮，特别是在碱溶液中，反应能很顺利的进行。

酸催化易控制在一元卤代。例如：





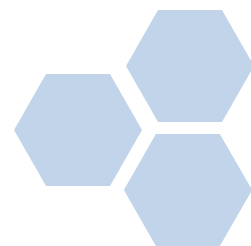
含有 α - 甲基的醛酮在碱溶液中与卤素反应，则生成卤仿。



因 NaOX 也是一种氧化剂，能将 α - 甲基醇氧化为 α - 甲基酮。

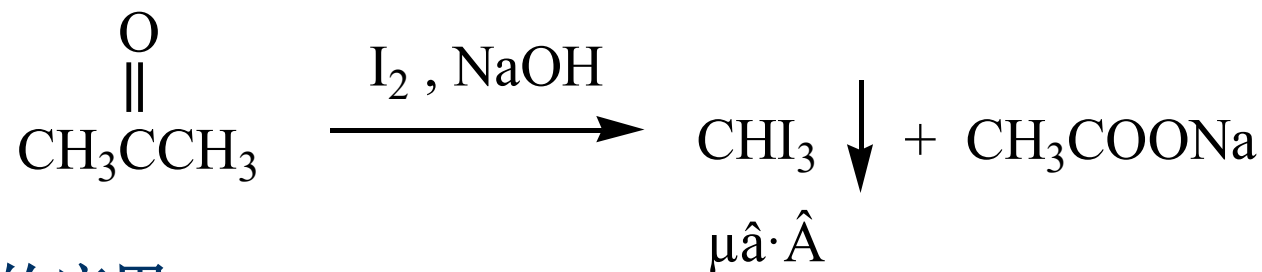
卤仿反应的范围：

具有 CH_3CO —结构的醛、酮和具有 $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})$ —结构的醇。





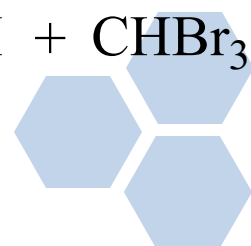
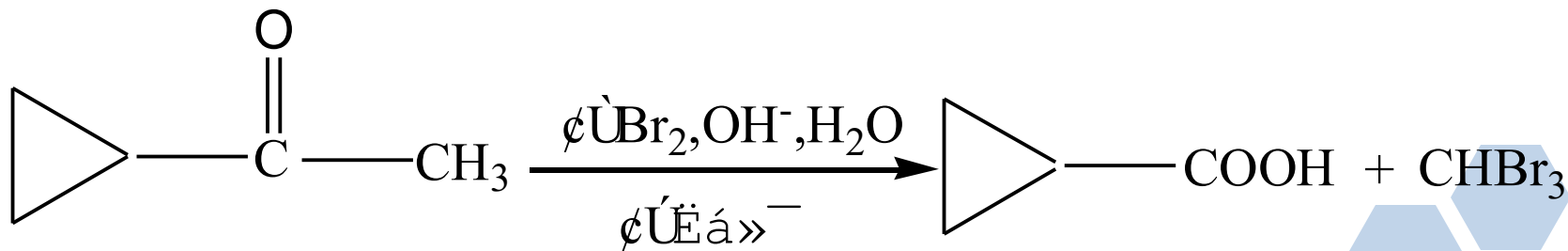
若 X_2 用 I_2 则得到 CHI_3 （碘仿）黄色固体，称其为碘仿反应。



碘仿反应的应用：

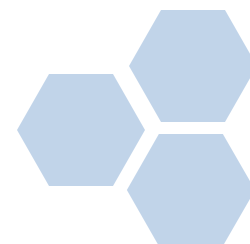
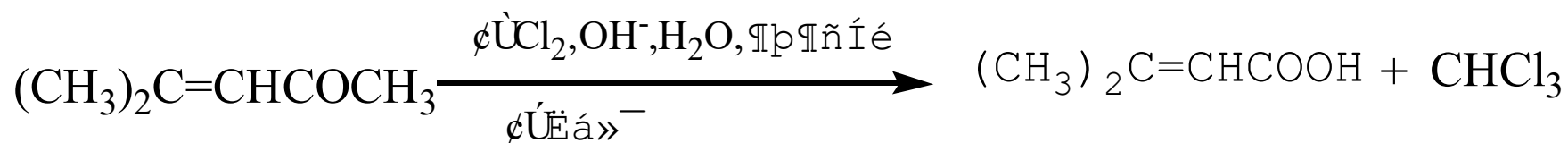
碘仿为亮黄色晶体，现象明显，故常用碘仿反应来鉴定化合物是否有 $\text{CH}_3\text{CO}-$ ， $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})-$ 的结构。

卤仿反应是缩短碳链的反应之一，也可用来制备某些羧酸。例如：





次卤酸盐不氧化双键，在合成上，可由不饱和甲基酮，合成相应的不饱和酸。





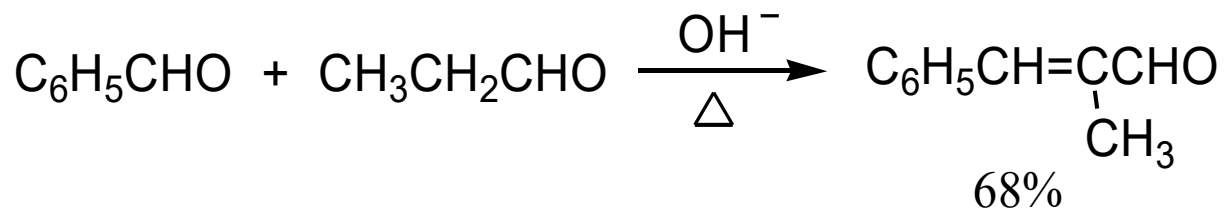
(2) 羟醛缩合反应

在稀碱作用下，两分子含有 α -H 的醛可以相互作用，生成 β -羟基醛，此反应称为羟醛缩合反应。

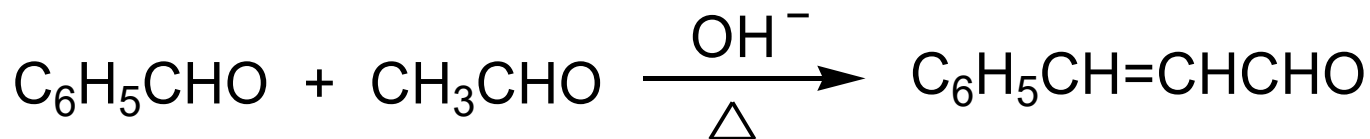




若选用一种不含 α -H 的醛和一种含有 α -H 的醛进行羟醛缩合，则有合成价值。



2- 甲基 -3- 苯基丙烯醛



3- 苯基丙烯醛

应用：在有机合成上用于增长碳链，也是制备 β -羟基醛、酮以及 α ， β -不饱和醛酮的方法。

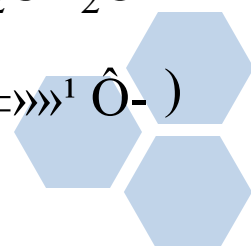
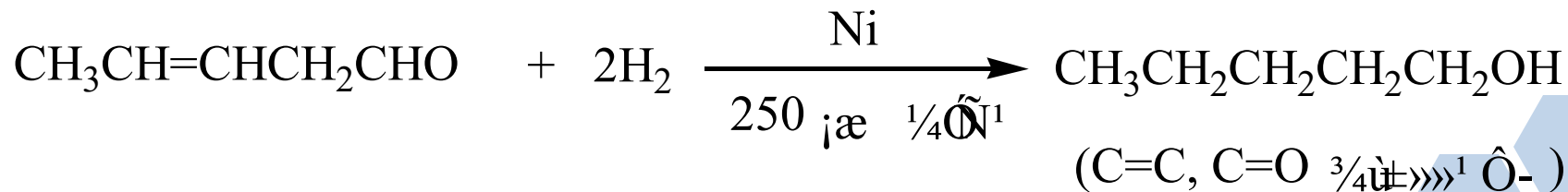
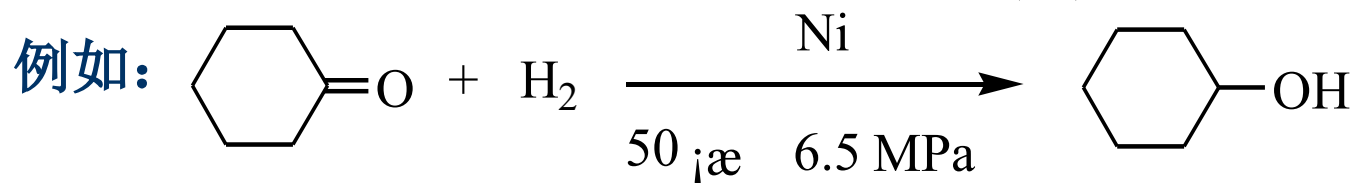
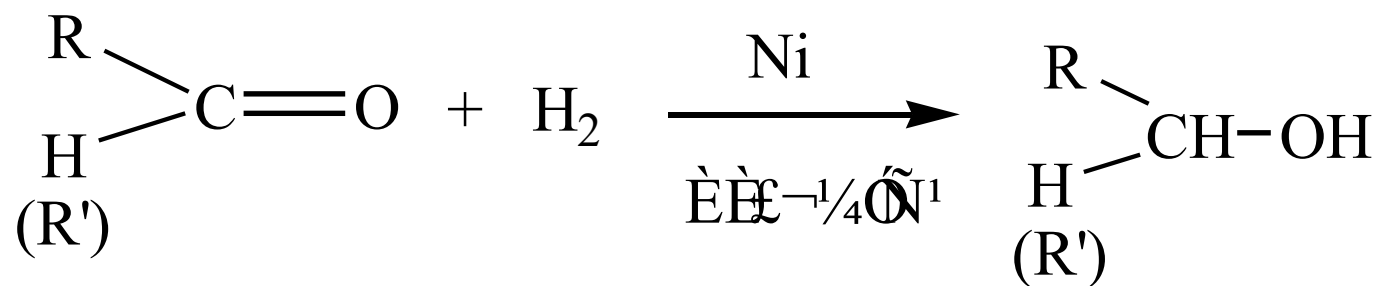




3. 还原反应

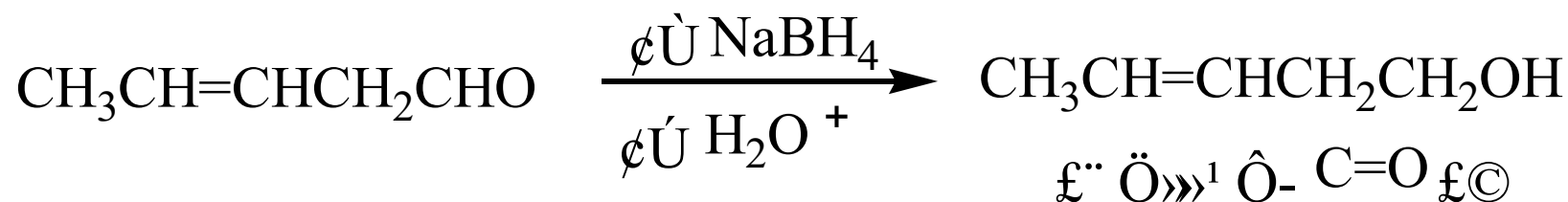
利用不同的条件，可将醛、酮还原成醇、烃或胺。

(1) 还原成醇 ($>C=O \longrightarrow >CH-OH$)

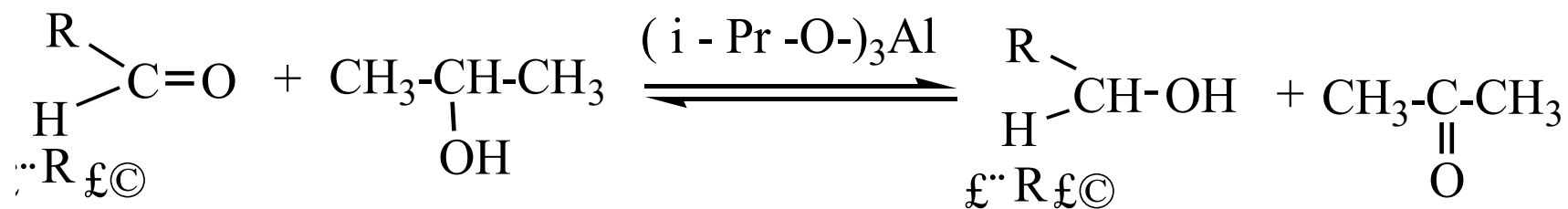




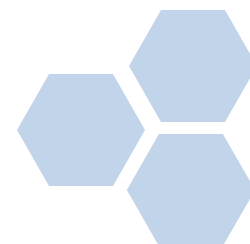
NaBH₄ 还原



异丙醇铝——异丙醇还原



特点：反应的专一性高，只还原羰基。

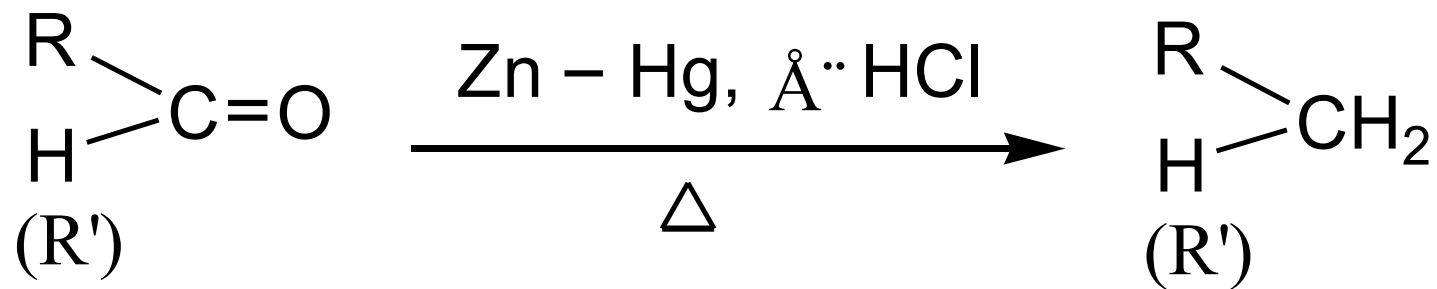




(2) 还原为烃

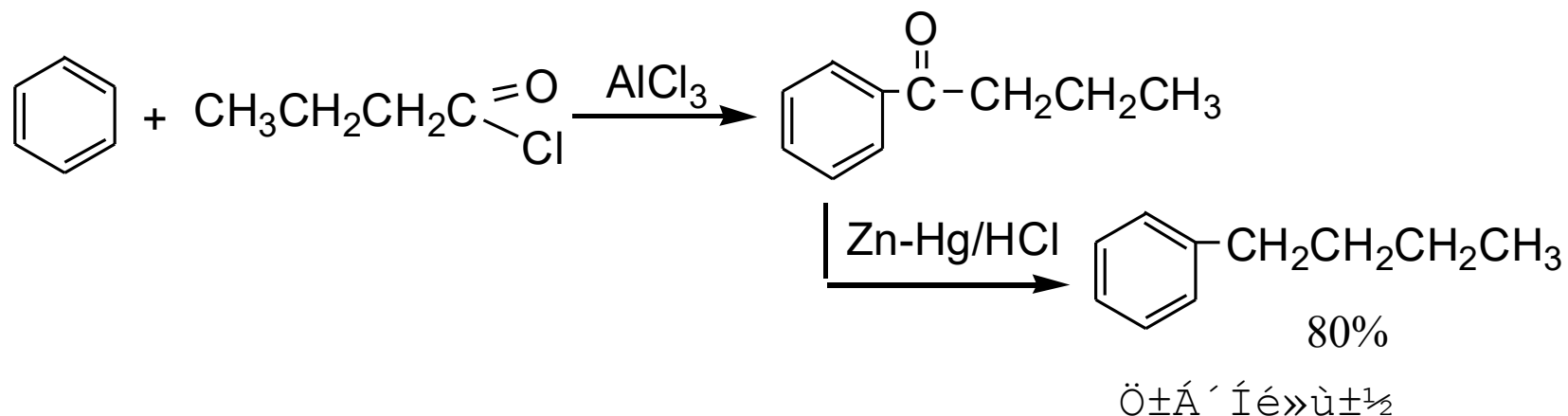
较常用的还原方法有两种。

① 克莱门森 (Clemmensen E Ch) 还原—酸性还原



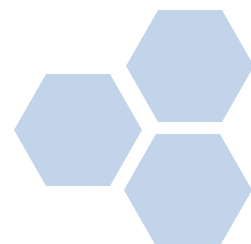
此法适用于还原芳香酮，是间接在芳环上引入直链烃基的方法。





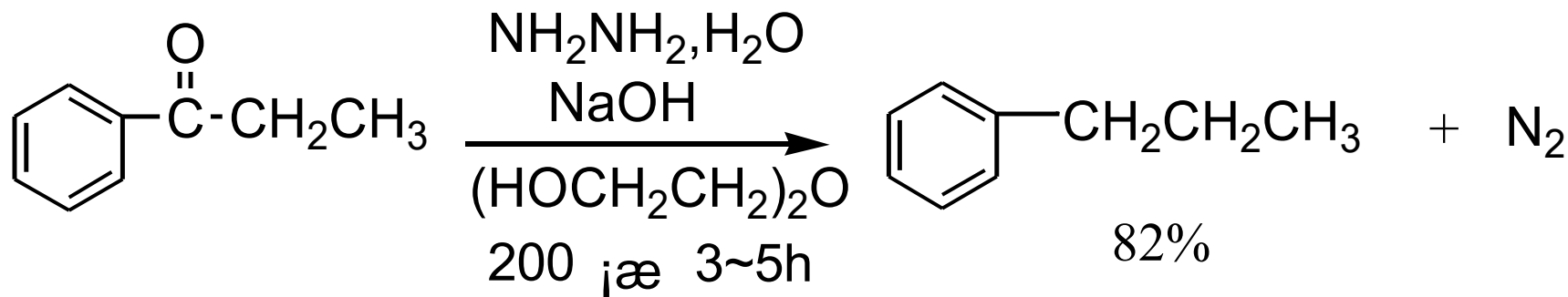
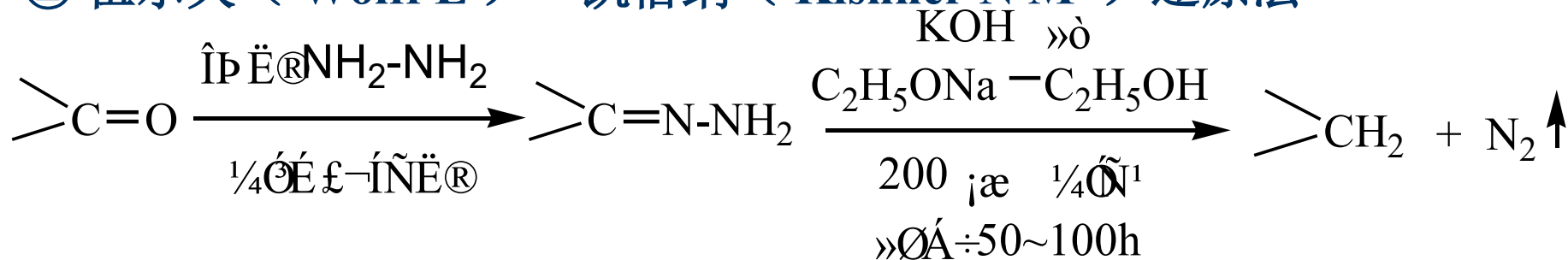
注意:

对酸敏感的底物（醛酮）不能使用此法还原（如醇羟基、 $\text{C}=\text{C}$ ）。

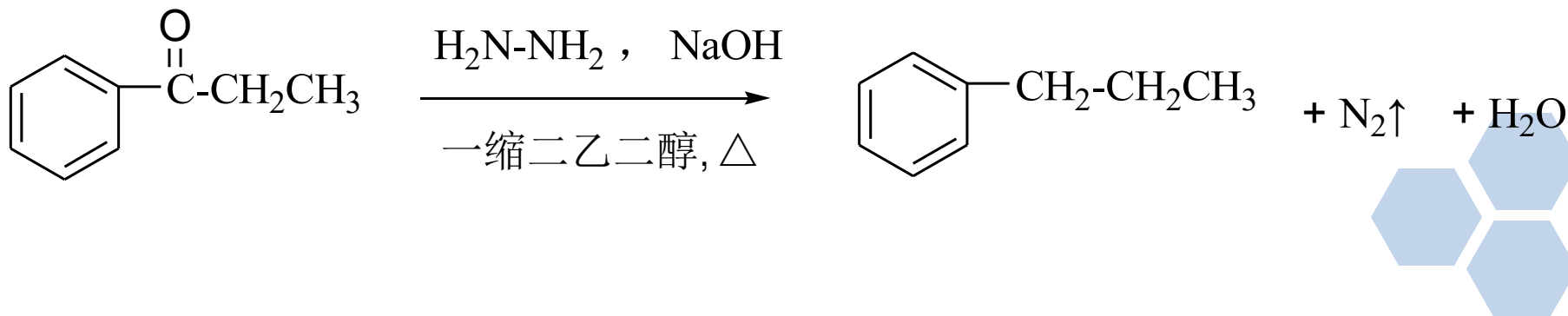




② 伍尔夫（Wolff L）—凯惜纳（Kishner N M）还原法



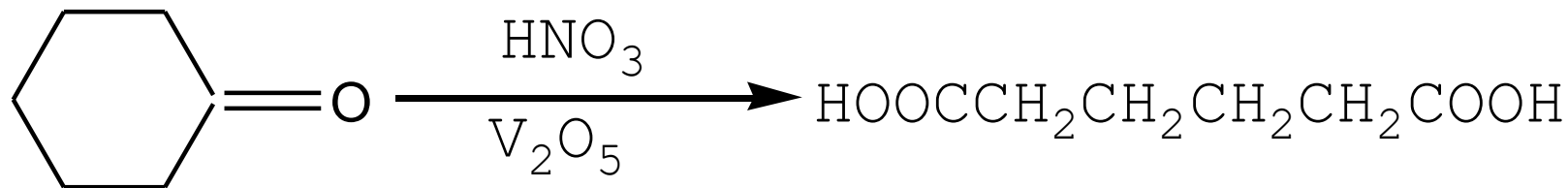
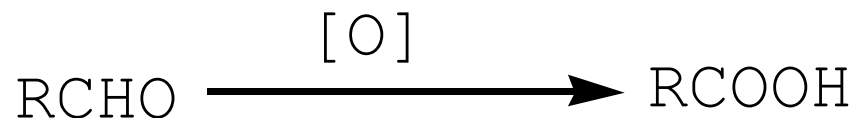
伍尔夫—凯惜纳黄鸣龙还原



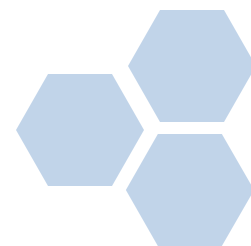


4. 氧化反应

(1) 强氧化:



醛易被氧化，弱的氧化剂即可将醛氧化为羧酸。





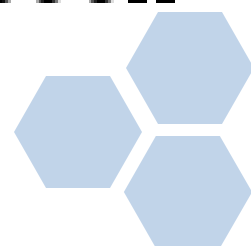
(2) 弱氧化

① 与托伦试剂反应

托伦试剂： AgNO_3 的氨溶液。



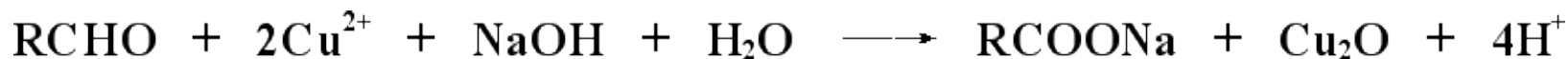
托伦试剂是弱氧化剂，只氧化醛，不氧化酮和 $\text{C}=\text{C}$ 。故可用来区别醛和酮。 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 不氧化双键，在合成上，可用于不饱和醛制备不饱和酸。





② 与费林试剂反应

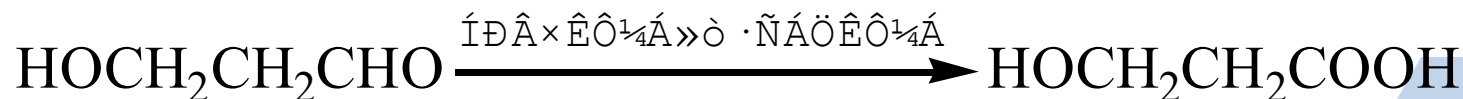
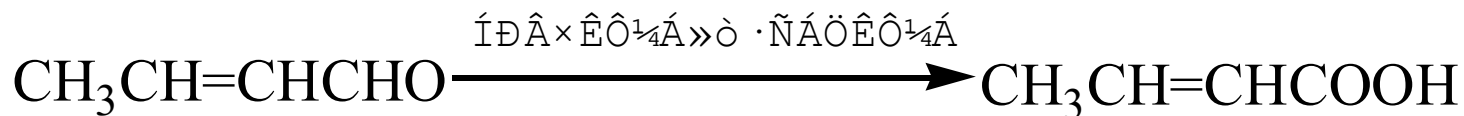
费林试剂：是由 CuSO_4 和酒石酸钾钠碱溶液等量混合而成。



反应的应用：既可鉴别脂肪醛和酮，又可区别脂肪醛和芳香醛。

注意：这两种弱氧化剂都不能氧化醛分子中的 $-\text{OH}$, $>\text{C}=\text{C}<$, $\text{C}\equiv\text{C}$ 等，所以是良好的选择性氧化剂。

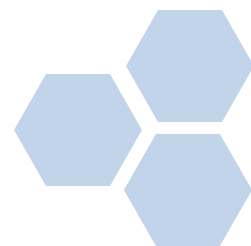
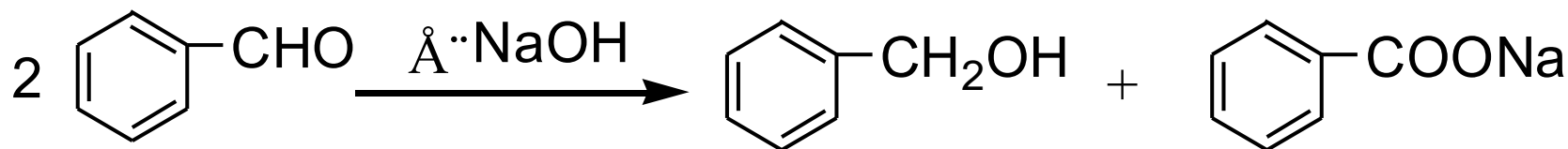
例如：





5. 歧化反应

不含 α -H 的醛在浓碱的作用下发生自身氧化还原反应—分子间的氧化还原反应。一分子醛被氧化成羧酸（碱性条件下生成羧酸盐），另一分子醛被还原成醇，这种反应称为歧化反应，又称坎尼扎罗反应。





课堂练习

【练习】 分离下列化合物： 2- 戊酮 和 3- 戊酮

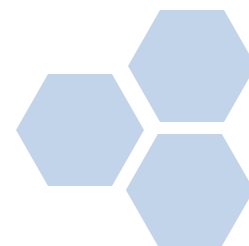
【练习】 用化学方法鉴别 乙醛、环己醇、邻甲苯酚





第三节 醌

自学





Thank you

