

第9章 醛和酮



1

1

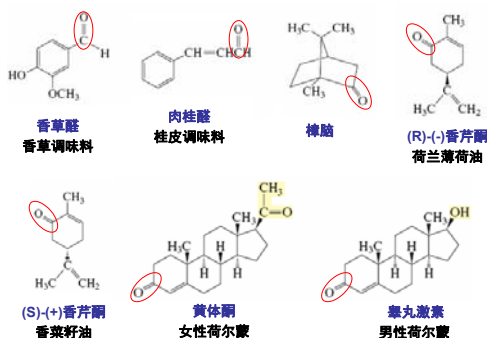
教学提纲

- 醛和酮的结构、命名、物理性质
- 醛酮的制备方法
- 羰基的亲核加成反应 (H_2O 、 ROH 、 NaHSO_3 、氨及其衍生物、 HCN 、 RMgX 、Wittig试剂)、加成反应机理
- 羰基的 α -取代反应：烯醇互变、卤代反应和卤仿反应、羰基缩合反应 (重点是羟醛缩合)
- Cannizzaro反应 (歧化反应)
- 醛酮的还原反应、氧化反应
- 不饱和醛酮的反应 (重点是Michael加成)
- 醛和酮的谱学解析 (简介)

2

2

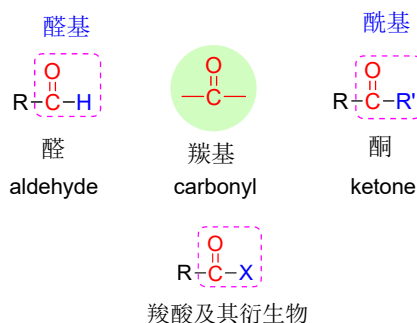
自然界中的醛酮化合物及其生物活性



3

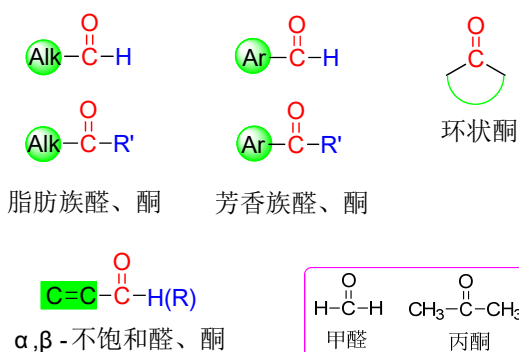
3

9.1 羰基的结构和醛酮的物理性质



4

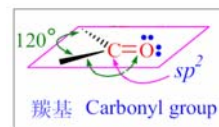
4



5

5

羰基的结构

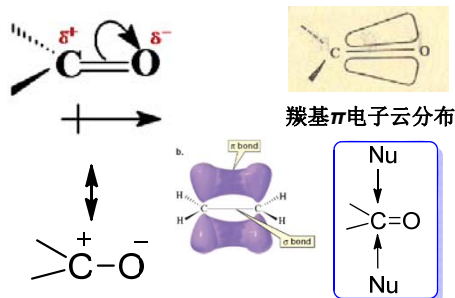


- $\text{C}=\text{O}$ 双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成的。
- 羰基碳原子为 sp^2 杂化轨道与氧原子的p轨道和其它两个原子形成三个 σ 键，一个p轨道与氧原子的p轨道重叠形成一个 π 键，氧原子上另有两对孤对电子处于氧的 sp^2 杂化轨道。

6

6

- C=O是一个极性基团，具有偶极矩，碳原子带部分正电，氧原子带部分负电。



7

7

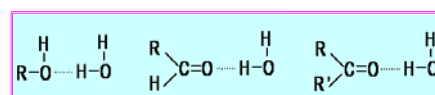
醛酮的物理性质

溶解性：

与醇相似。

低级醛、酮可溶于水；高级醛、酮不溶于水。

因为醇、醛、酮都可与水形成氢键。



8

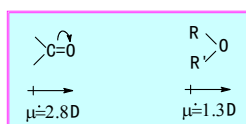
8

沸点：与分子量相近的醇、醚、烃相比，

bp: 醇 > 醛、酮 > 醚 > 烃。

为什么？

- 醇分子间可形成氢键，而醛、酮分子间不能
- 醛、酮的偶极矩大于醚、烃的偶极矩



9

9

其他：

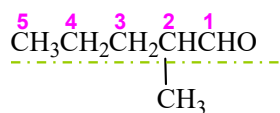
- HCHO气体，C2-C12液体，>C12固体。
- 不同气味
- 酮比醛稳定
- 氧原子碱性较醇醚的氧原子碱性弱，因为醛酮的氧上孤对电子处于 sp^2 轨道，较 sp^3 具有更多的s成分。

10

10

9.2 醛酮的命名

系统命名法 ①选主链 ②编号 ③名取代



2-甲基戊醛 (α -甲基戊醛)

醛的命名类似于伯醇

11

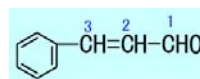
11

说明

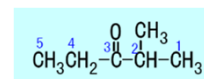
- 醛基总是处在链端，命名时不需要标出它的位置。

- 酮的羰基是在碳链的中间，命名时必须标出羰基的位置

酮的命名类似于仲醇



3-苯基丙烯醛

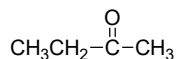


1980: 2-甲基-3-戊酮
2017: 2-甲基-戊-3-酮

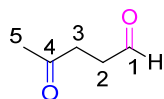
12

12

- 结构简单的脂肪族酮还可以用羰基两旁烃基的名称来命名，较小的烃基在前，较大的烃基在后。



甲(基)乙(基)甲酮
(简称甲乙酮)



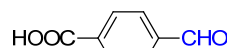
4-氧亚基戊醛
(4-氧代戊醛)

- 醛酮同时存在时，以醛为母体。羰基作为取代基，称为氧亚基(oxo-)，也译作氧代)。

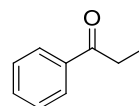
13

13

- 醛基作取代基时，用词头“甲酰基”



4-甲酰基苯甲酸



苯丙酮(不叫苯乙酮)

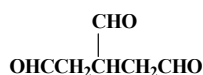
- 芳基烷基酮的习惯命名

芳基名 + 与酰基RCO同碳数的烃基名 + 酮

14

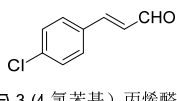
14

- 如分子中含有两个相同类型的羰基，用二醛、二酮等命名

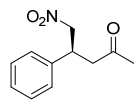


3-甲酰基戊二醛

- 涉及构型时



(E)-3-(4-氯苯基)丙烯醛



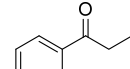
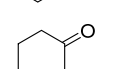
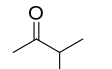
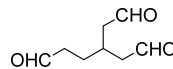
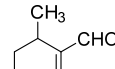
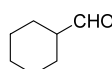
1980: (S)-4-苯基-5-硝基-2-戊酮

2017: (S)-5-硝基-4-苯基-戊-2-酮

15

15

思考题



1980: 2,4-己二酮

2017: 己-2,4-二酮?

2017: 己烷-2,4-二酮

16

16

9.3 醛酮的制备

- 由醇的氧化制备
- 由不饱和烃(烯烃/炔烃)的氧化和加成制备
- 由羧酸衍生物(酰氯)的还原制备
- 由羧酸衍生物与金属有机试剂的反应
- 由芳烃制备芳香醛、酮
- 由二卤代物水解制备芳香醛、酮
- 取代乙酰乙酸乙酯的酮式分解(下章重点)

17

17

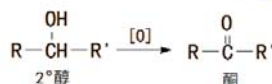
1a. 由醇的氧化制备



强氧化剂氧化: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ 氧化




及时蒸出，但产率很低，不采用



18

18



$3C_2H_5OH + 2K_2Cr_2O_7 + 8H_2SO_4$
 $= 3CH_3COOH + 2Cr_2(SO_4)_3 + 11H_2O + 2K_2SO_4$

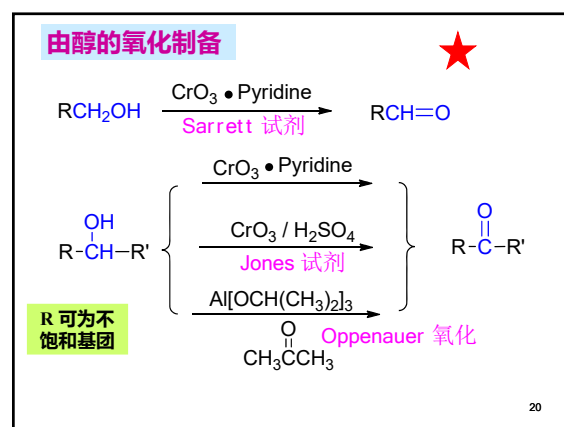
判定标准：

酒后驾车：0.8 mg/ml > 酒精浓度 ≥ 0.2 mg/ml

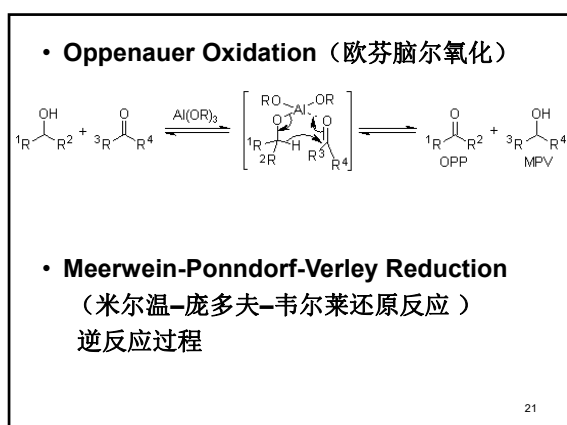
醉酒驾车：酒精浓度 ≥ 0.8 mg/ml

19

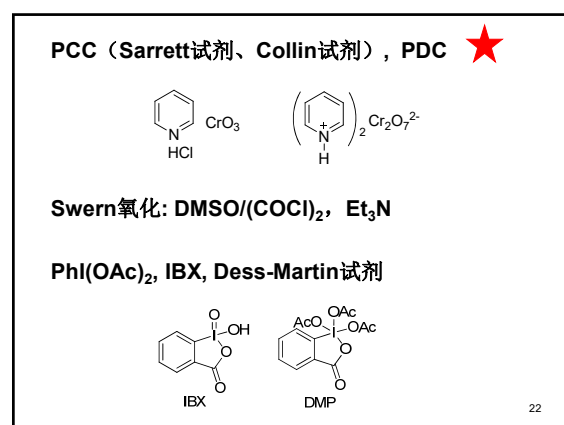
19



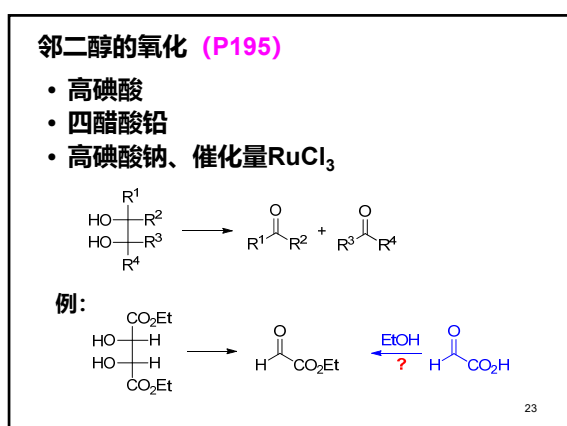
20



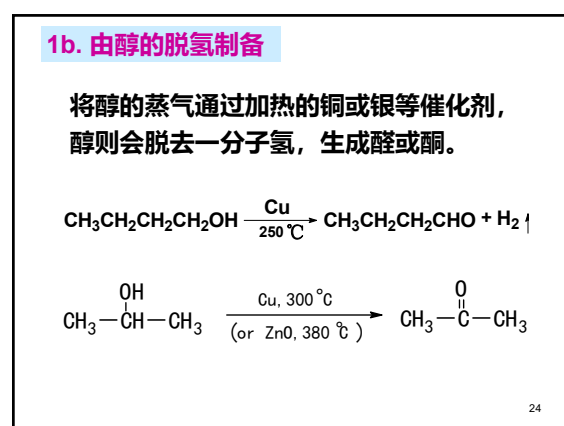
21



22

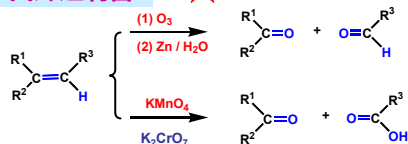


23

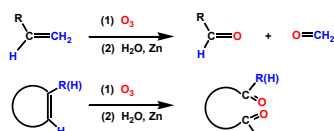


24

2a. 由烯烃制备



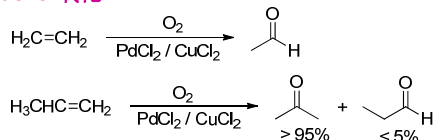
例:



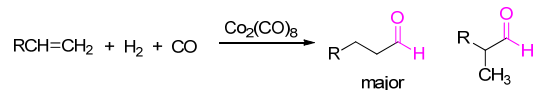
25

25

Wacker氧化



氢甲酰化反应

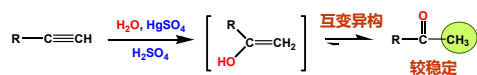


烯烃、CO和H₂作用转化为比原来的烯烃多一个碳原子的醛，相当于甲醛对烯烃的加成

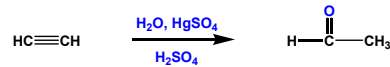
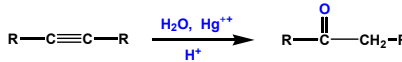
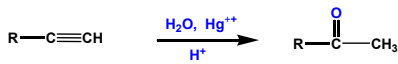
26

26

2b. 由炔烃制备



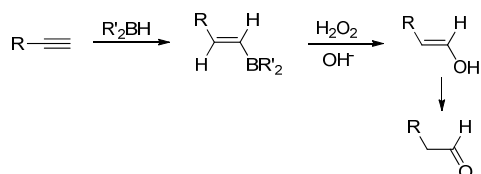
例:

端炔
or
对称炔

27

27

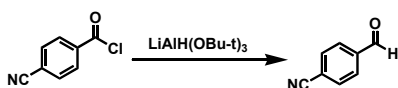
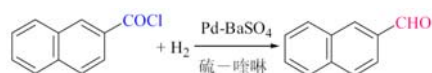
了解



28

28

3. 由酰氯的还原制备

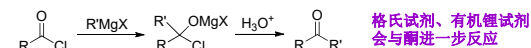
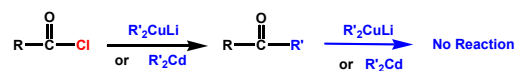
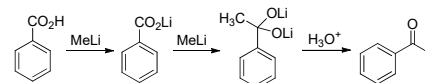
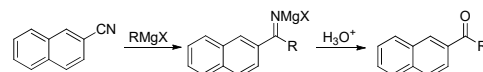


29

29

4. 羧酸衍生物与有机金属试剂反应

酰基上的亲核取代制备酮

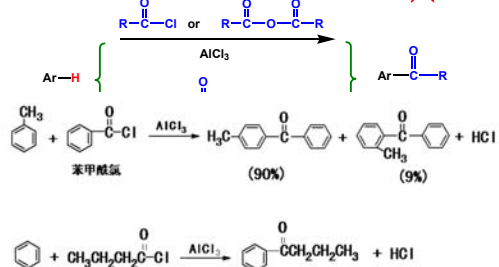
格氏试剂、有机锂试剂
会与酮进一步反应

30

30

5. 由芳烃制备芳香醛酮

• Friedel-Crafts 反应

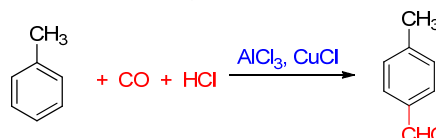


特点：无重排产物，不产生多取代化合物； AlCl_3 需过量 31

31

• 加特曼-科赫反应 (Gattermann-Koch) 反应

适用于环上带有甲基、甲氧基等活化基团的芳香族化合物，可制备芳香醛。

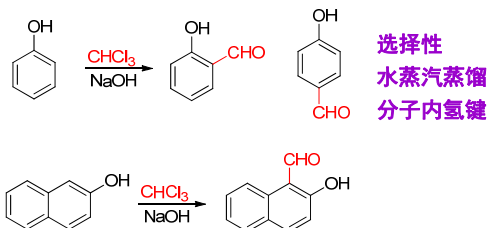


反应本质是亲电取代反应，CO与HCl首先生成 $[\text{HC}^+ = \text{O}]\text{AlCl}_4^-$ 。加入CuCl的目的是使反应可在常压下进行。 32

32

• Reimer-Tiemann反应

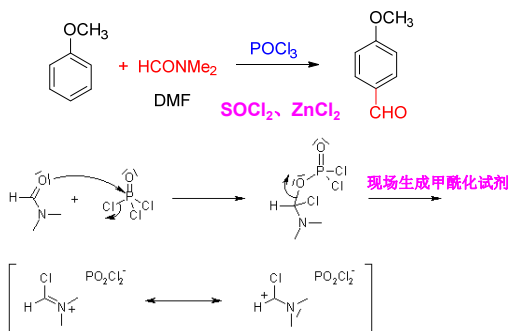
酚与氯仿在碱性溶液中生成酚醛化合物



33

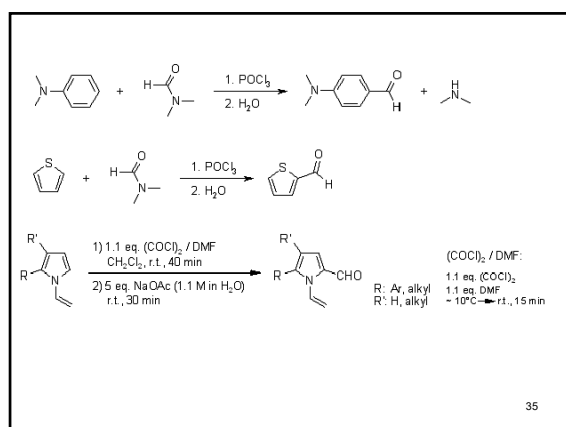
33

• Vilsmeier-Haack甲酰化反应



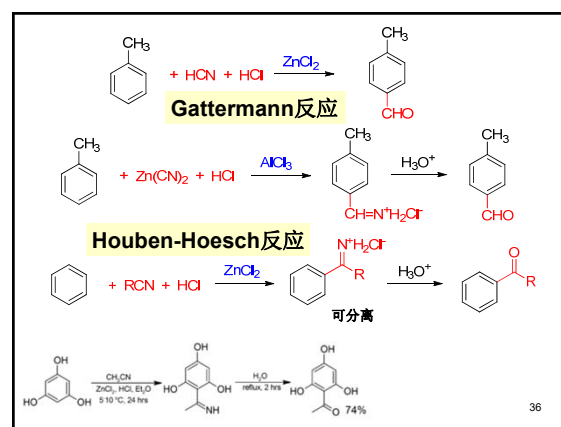
34

34



35

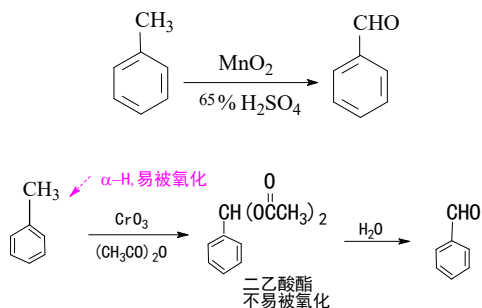
35



36

36

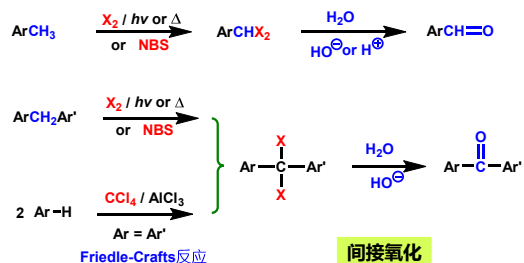
芳烃的侧链氧化



37

37

6. 由二卤代物水解制备芳香醛酮



芳烃侧链上的α-H原子容易发生卤素的自由基取代反应

38

38

例:

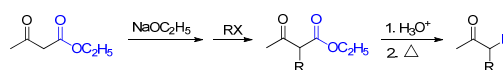


回顾: 强碱例如NaNH₂作用下, 偕二卤代烷转化为什么?

39

39

7. 取代乙酰乙酸乙酯的酮式分解

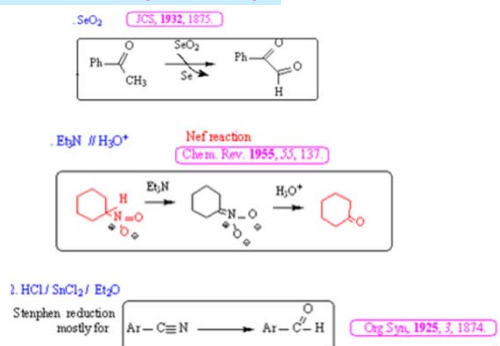


乙酰乙酸乙酯为原料的合成题中常见, 重要考点。

40

40

8. 其他方法 (简单了解)



41

41

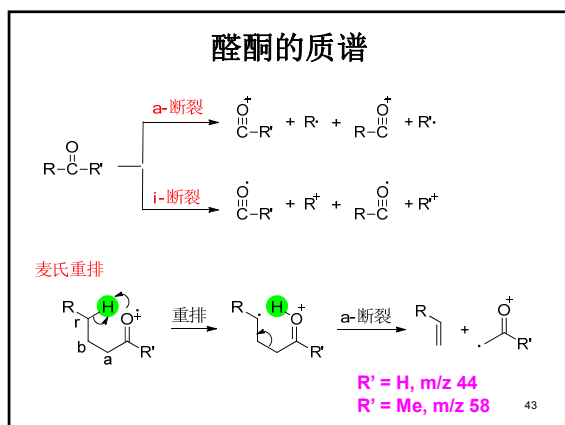
9.13 醛酮的谱学解析

- MS
- UV-VIS
- NMR
- IR

42

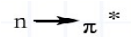
42

醛酮的质谱

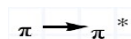


紫外吸收光谱

羰基是生色基团，但吸收很弱， $\epsilon = 20$



α, β -不饱和醛酮，215~250 nm有强吸收， $\epsilon > 10000$

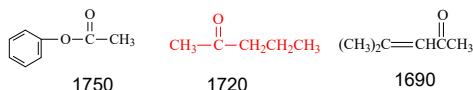


44

IR谱

酮 1725-1705
醛 1740-1720

- ✓ $\nu_{\text{C=O}}$: 1680 - 1850 cm^{-1} (很强峰)
- ★ --- 羰基化合物的特征之一，是鉴别羰基存在的有效方法
- ✓ $\nu_{\text{C-H}}$ (醛): ~2720 & 2850 cm^{-1} (中等强度尖峰)
--- 可用来鉴别醛基的存在
- ✓ 共轭效应使 $\nu_{\text{C=O}}$ 波数降低，-I(诱导)效应使 $\nu_{\text{C=O}}$ 波数升高

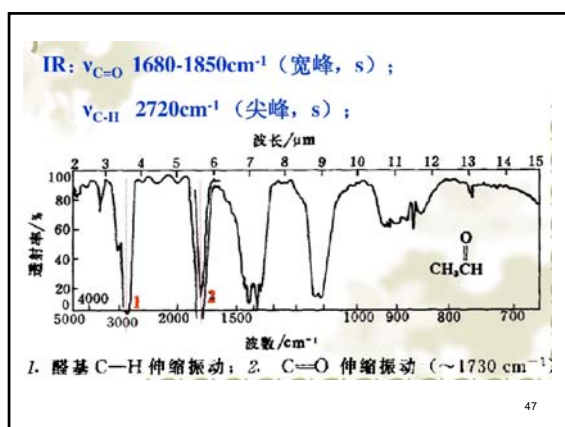


- 共轭体系的醛酮
共轭效应增加，则波数减小
P317 图9-41 苯甲醛 $\nu_{\text{C=O}}$ 1703 cm^{-1}
- 环酮化合物
环张力增大，则波数增加

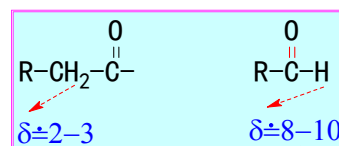
46

45

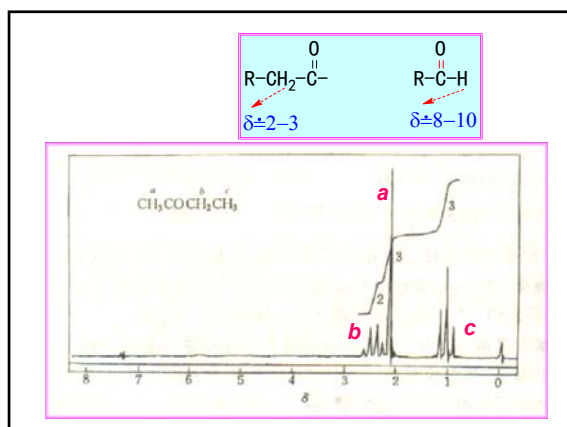
46



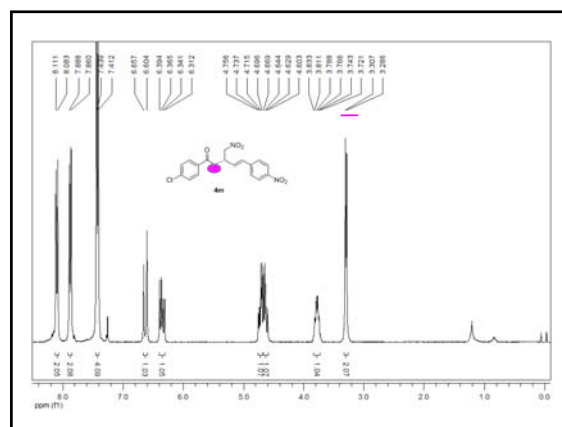
47

 ^1H NMR谱

48



49



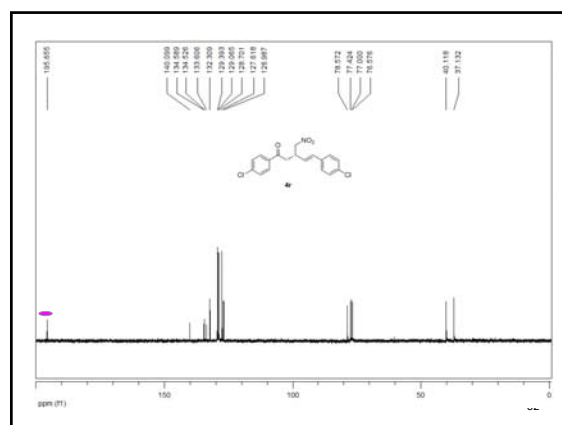
50

^{13}C NMR (简单了解)

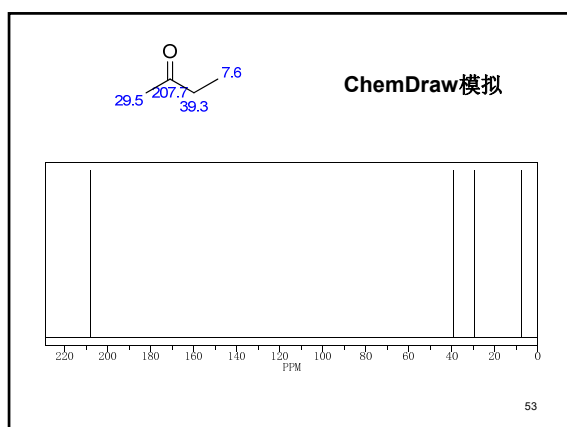
化合物	δ_{C} 范围/ppm
醛基	190~205
酮基	195~220
羧酸	170~185
酰氯	160~175
酸酐	
酰胺	

51

51



52



53

53