

醛、酮

分类

命名

结构

物理性质

醛酮的化学性质

☆ 亲核加成

和HCN的加成

和NaHSO₃的加成

和水的加成

和醇的加成

生成半缩醛(hemiacetal)和缩醛(acetal)

生成缩酮(ketal)

和格氏试剂的加成

和氨及其衍生物的加成

和Wittig试剂反应

α - C的反应

羟醛缩合

卤代反应

氧化还原反应

醛的氧化

土伦试剂

费林试剂

酮的氧化

羰基的还原

坎尼扎罗反应

甲醛

自身聚合

和氨生成乌洛托品

醌

醌的物理性质

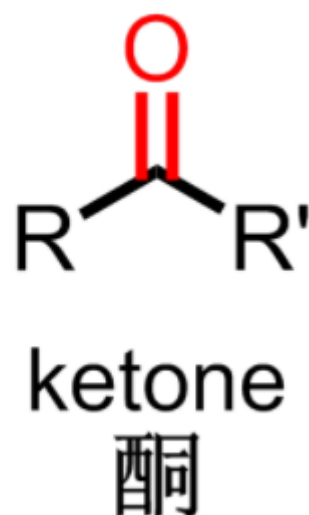
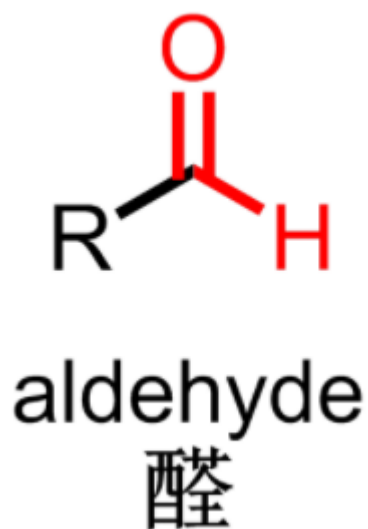
醌的加成

其他反应

亲核加成

还原

醛、酮



分类

按烃基的类型:脂肪族醛酮;脂环族醛酮;芳香族醛酮等.还可细分为饱和醛酮、不饱和醛酮等.

按醛酮分子中羰基数目:一元醛酮、多元醛酮等.

命名

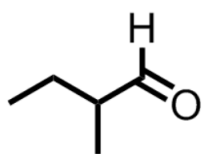
以系统命名法为主

含羰基的最长碳链为主链

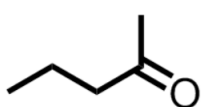
从较近的炭基开始编号

注意表明的位次

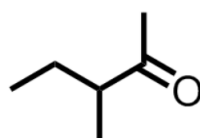
多元酮以汉字数字标示羰基数目.



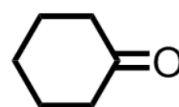
2-甲基丁醛



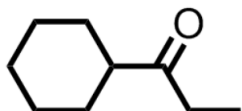
2-戊酮



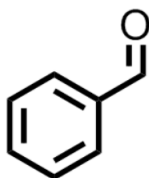
3-甲基-2-戊酮



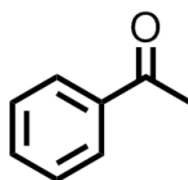
环己酮



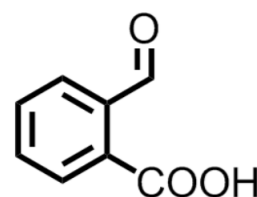
1-环己基-1-丙酮



苯甲醛



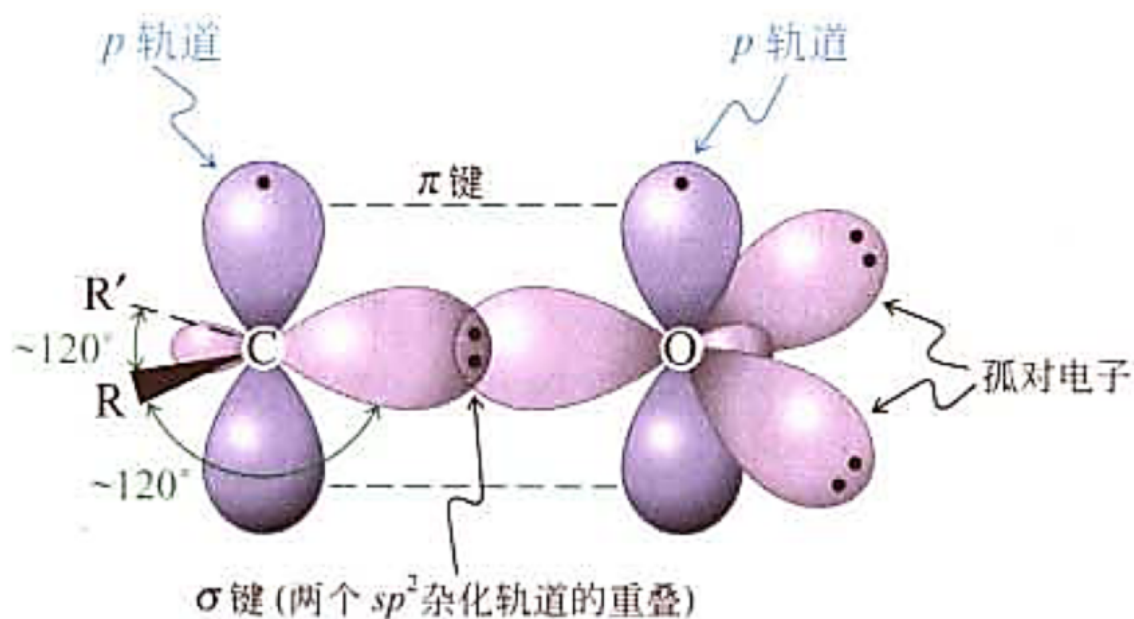
苯乙酮



2-甲酰基苯甲酸

结构

碳和氧都是 sp^2 杂化，形成极化的 π 键

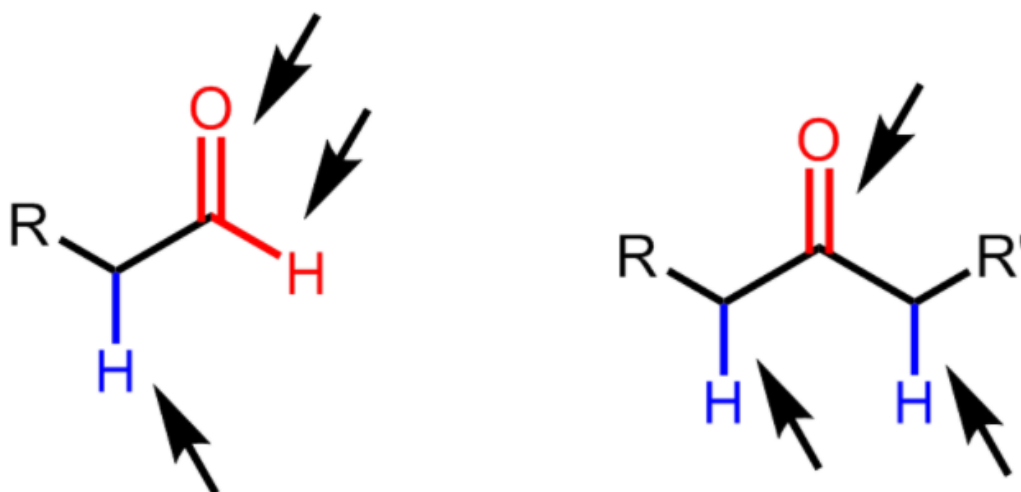


物理性质

- 强极性；沸点比相应烷，醚高；但低于醇
- 可以和水形成氢键，低级醛酮水溶性较好
- 甲醛为气体，其他12碳以下的醛酮为液体；高级醛酮为固体
- 丙酮是一种良溶剂
- 二苯甲酮(无色固体)也用作干燥溶剂的指示剂(在无水溶剂中是深蓝色)

醛酮的化学性质

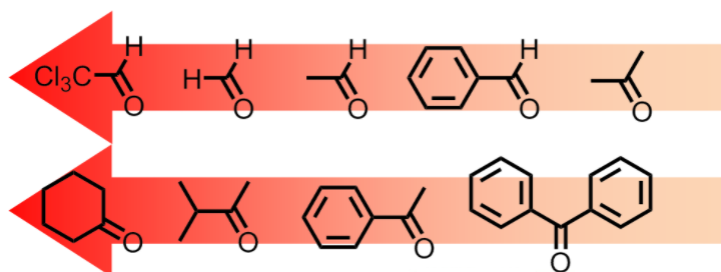
羰基、 $\alpha - C$ 上的氢



☆亲核加成

☆影响亲核加成的因素

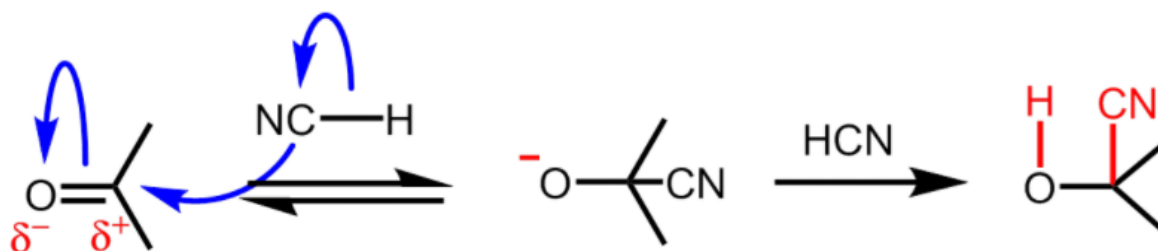
- 诱导因素：羰基碳越缺电子，越容易进行
- 位阻因素：羰基碳两边的基团越小，越容易进行(位阻效应)
- 共轭因素：羰基碳和苯环共轭，越难进行



一般情况下，醛的反应活性比酮高(位阻因素)
(烷基的推电子效应(微弱)(诱导因素))

和HCN的加成

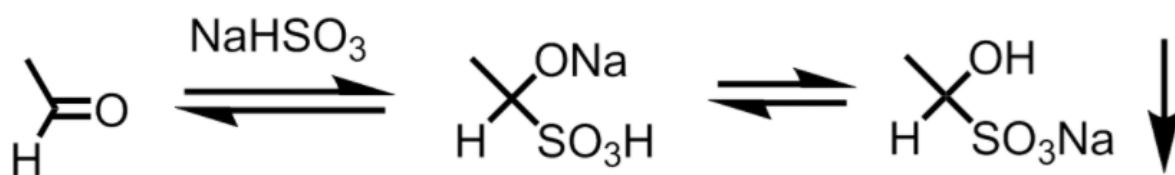
醛、脂肪族甲基酮、8碳一下环酮可以和HCN发生亲核加成



产物是氰醇,这是个可逆反应.增长碳链.

和NaHSO₃的加成

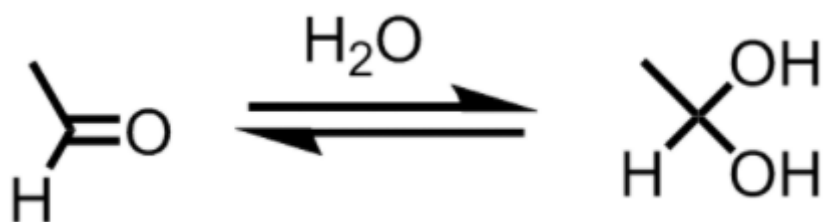
醛、脂肪族甲基酮、8碳一下的环酮可以和NaHSO₃发生亲核加成



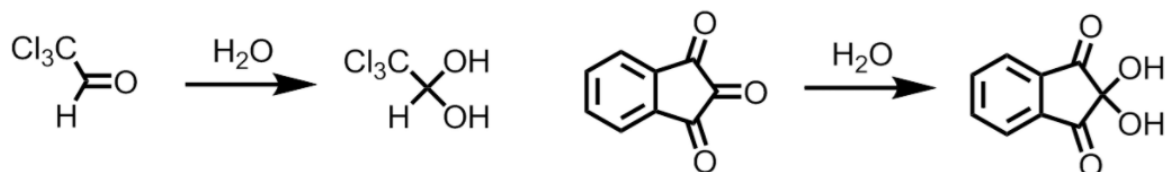
产物是 α -羟基磺酸钠.溶于水,但不溶于饱和NaHSO₃溶液
和稀酸稀碱共热,又返回原来的醛酮,因此可以鉴别,也可以提纯.

和水的加成

水和醛酮加成，生成不稳定的偕二醇

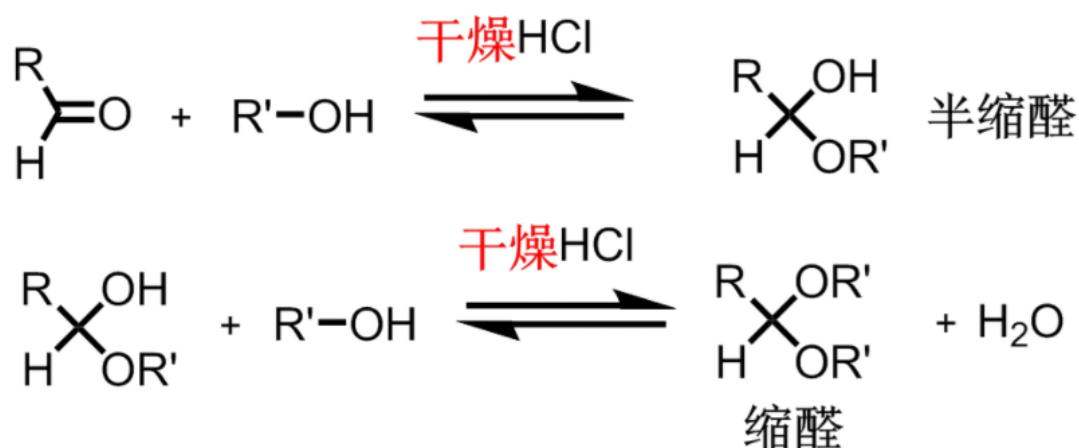


但是,羰基上连有强吸电子基,则偕二醇会是稳定的结构,可以分离出来.



和醇的加成

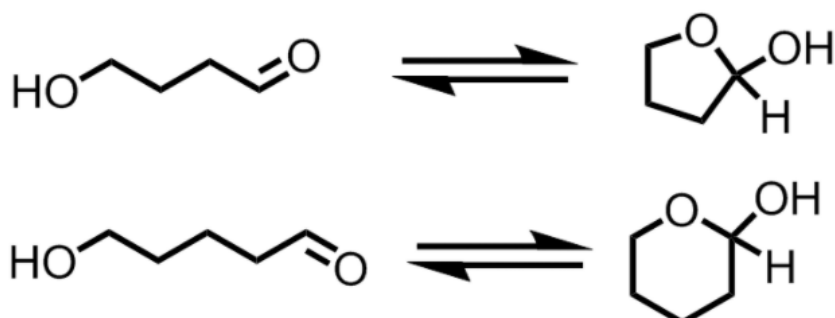
生成半缩醛(hemiacetal)和缩醛(acetal)



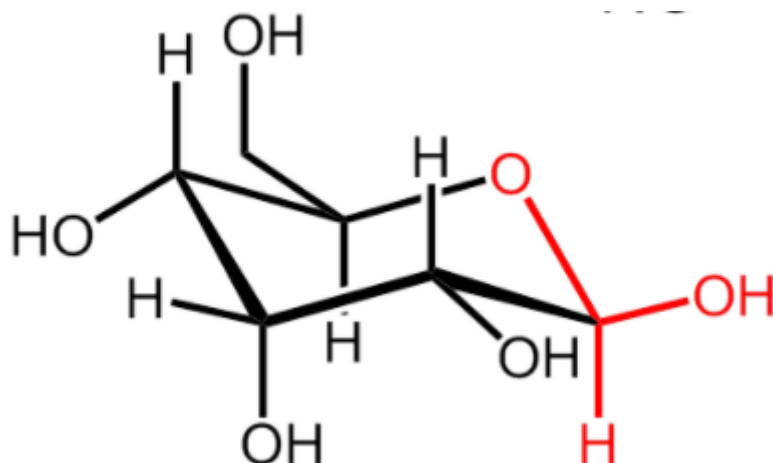
半缩醛有羟基,不稳定

缩醛较稳定,但是被酸催化水解回醛和醇.

虽然半缩醛不稳定,但是如果形成分子内五元或六元环,则相对稳定.

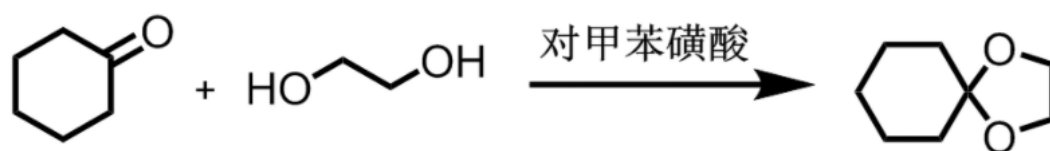


典型的例子就是糖



生成缩酮(ketal)

一般酮难以和一元醇反应,但是在无水酸作用下可以和邻二醇生成缩酮.在酸性环境下又可以水解回到原来的酮

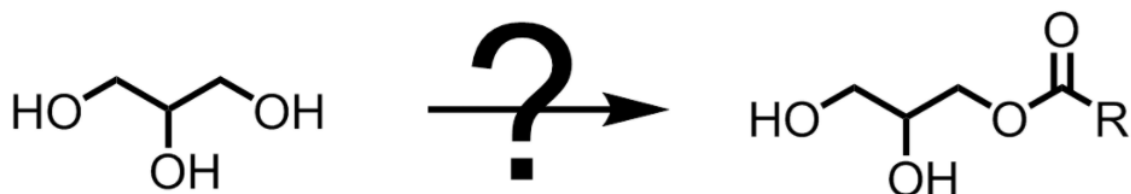


这一反应常用来保护羰基.

思考题：

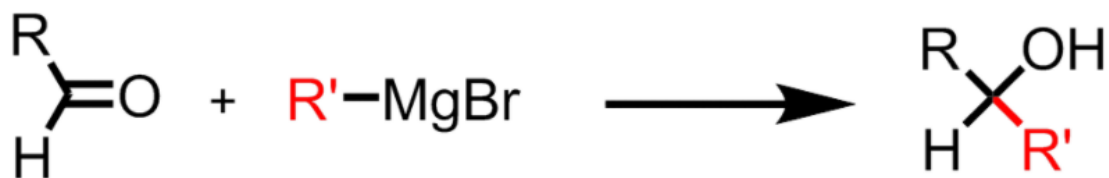
如何从甘油合成甘油一羧酸酯？

注：甘油直接酯化会生成多元酯。



和格氏试剂的加成

这是个不可逆反应.增长碳链的方法.

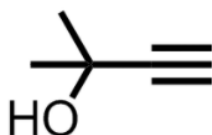


和甲醛得到**伯醇**

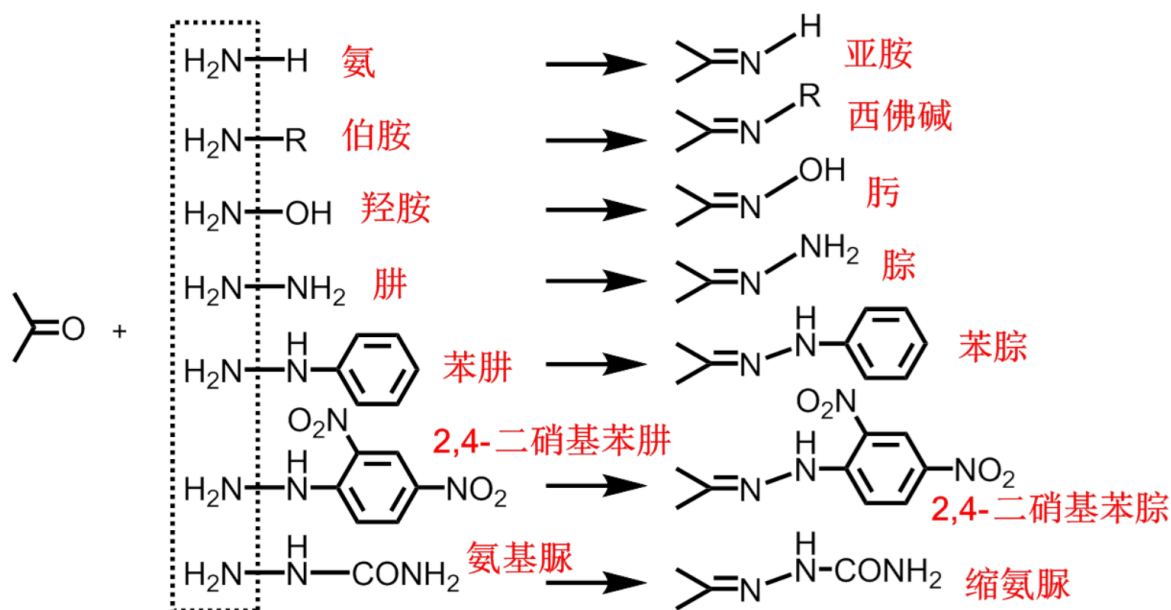
和其它醛得到**仲醇**

和酮得到**叔醇**

下图所示的分子是一类很有用的精细化工前体。请试图合成。



和氨及其衍生物的加成

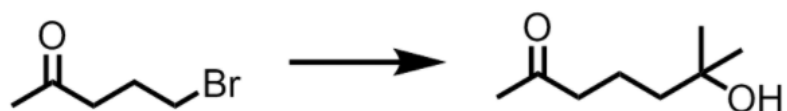


肟、缩氨基脲大多是无色晶体

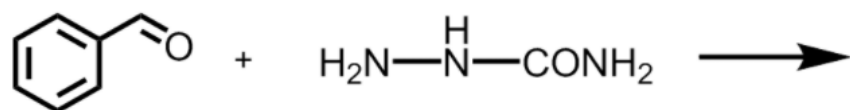
苯腙、2,4-二硝基苯腙一般为黄色或红色晶体;因此可以用于**鉴别醛酮**

晶体易提纯,稀酸作用下还可以水解生成原来的醛酮,因此还可以用于提纯醛酮

1. 请完成下列转化。

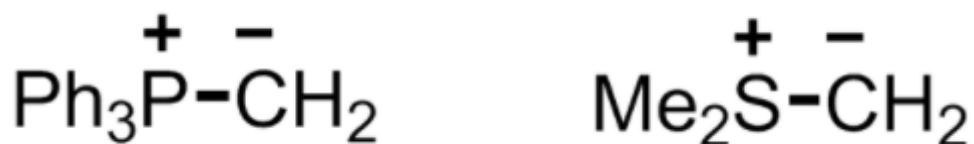


2. 请完成下列反应。

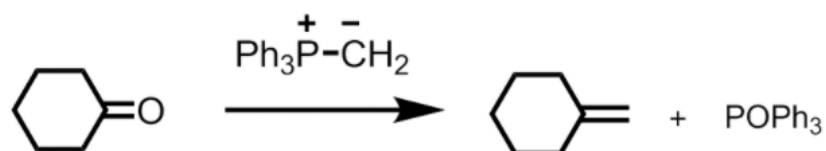


和Wittig试剂反应

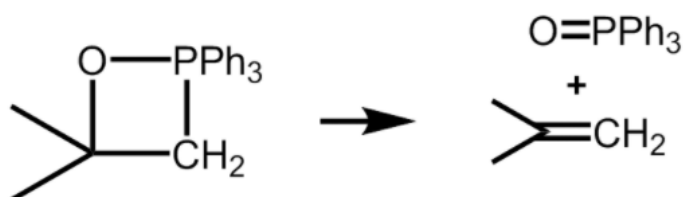
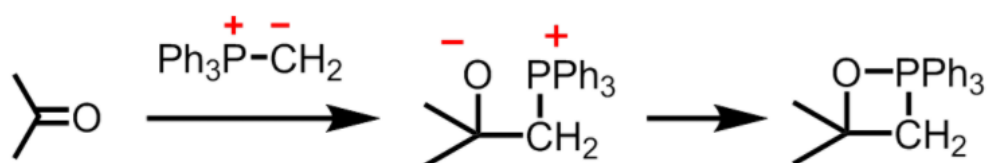
Wittig试剂是一种中性内鎓盐,音译为叶立德,如磷叶立德、硫叶立德.



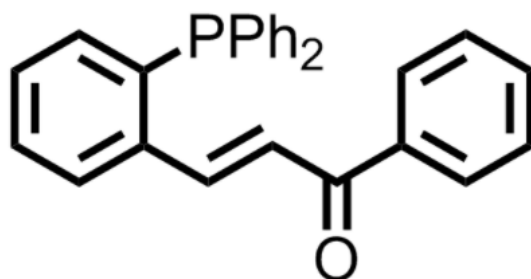
这是一类强的亲核试剂,和醛酮反应可以得到烯烃.反应过程不重排,产率也较高.



机理：

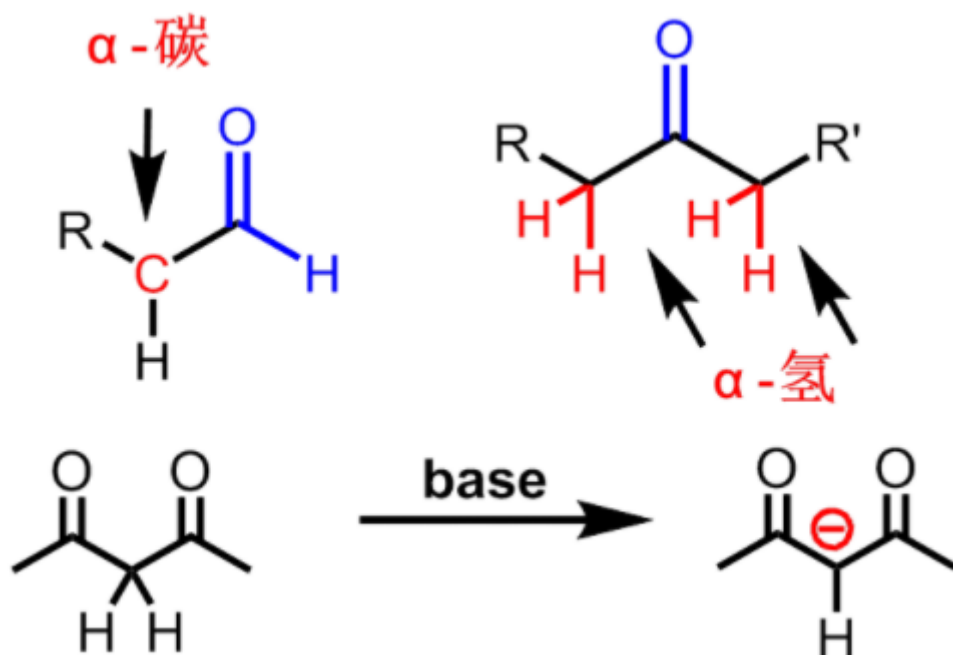


下面所示的结构是一种新型的膦配体。请试图合成它。



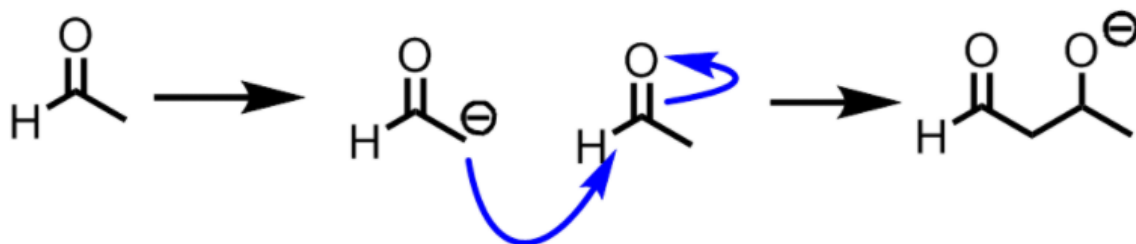
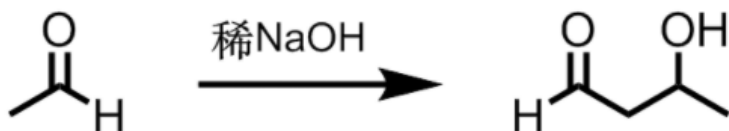
$\alpha - C$ 的反应

羰基是吸电子基,因此有 $-I$ 效应,使 $\alpha - C$ 上电子云密度降低, $\alpha - H$ 酸性增加,一定条件下可以被碱夺取,生成碳负离子。

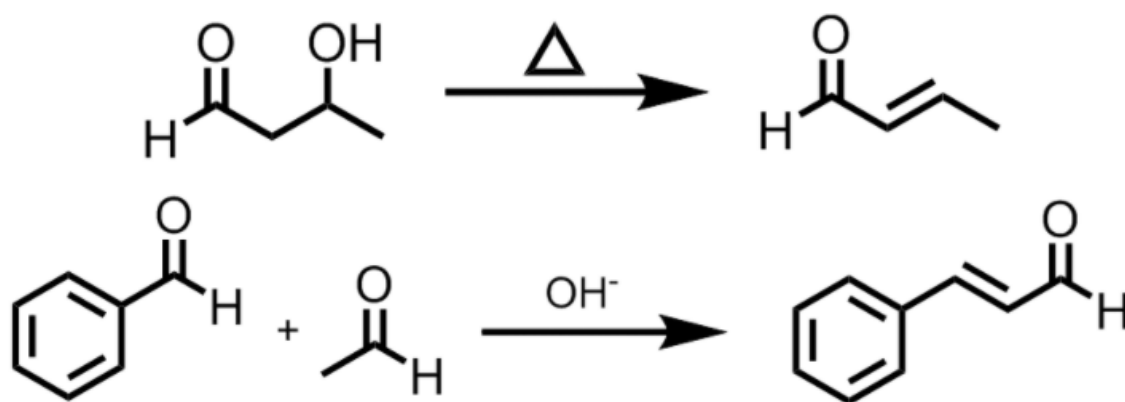


羟醛缩合

稀酸或稀碱催化下,含 $\alpha - H$ 的醛或酮可以发生分子间的加成反应,得到 β -羟基醛酮

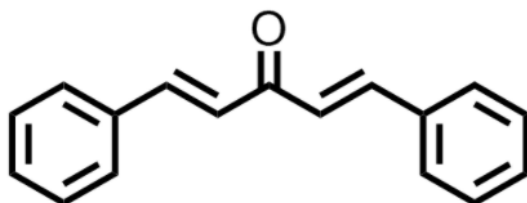


β -羟基醛酮不稳定,受热易脱水生成 α,β -不饱和醛酮.这是一种很重要的有机中间体



羟醛缩合是增长碳链的重要方法

$\text{Pd}(\text{dba})_2$ 是一种很有用的钯催化剂。dba的结构如下图所示。请设计一种方法来合成它。

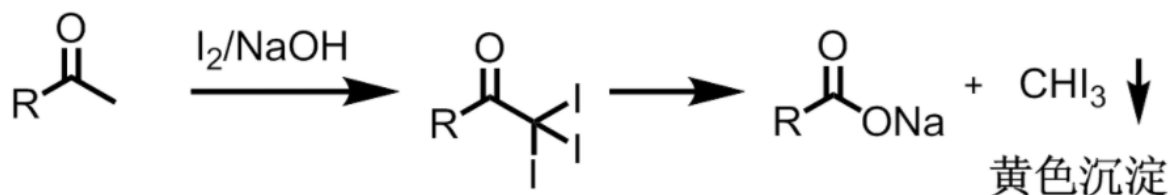


卤代反应

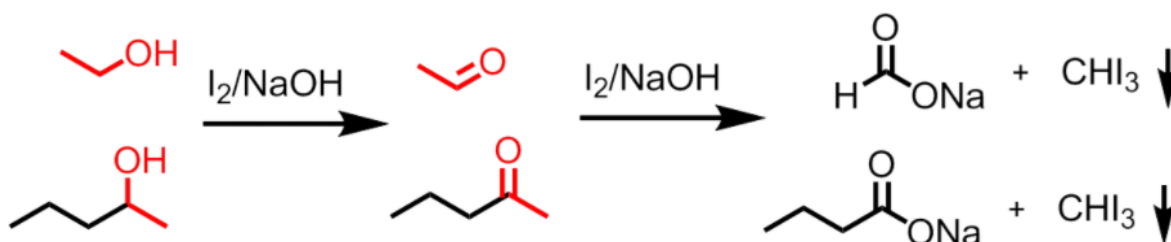
醛酮的 $\alpha-H$ 容易被卤素取代生成 α -卤代醛酮.碱可以催化这个反应.

乙酰基上三个氢都可以被卤代,在碱作用下迅速生成卤仿和相应的羧酸盐→
卤仿反应

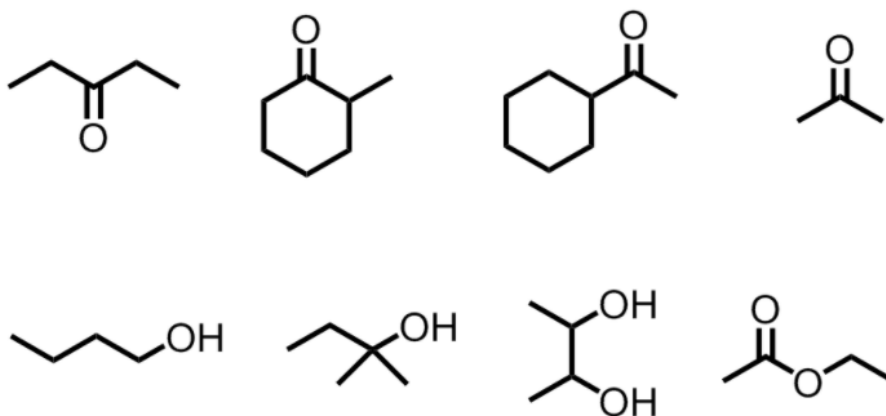
如果是碘,则是**碘仿反应**



由于碘的NaOH溶液具氧化性,因此可以被氧化为乙酰基的结构也可以发生碘仿反应



判断下列化合物能否发生碘仿反应。如果可以，请写出产物。



氧化还原反应

醛可以被氧化为羧酸,酮一般不会被氧化,但在强氧化剂作用下会在羧基两侧断裂,生成羧酸混合物.

醛酮在一定条件下都会被还原成醇或烃基.

醛的氧化

土伦试剂、费林试剂、本尼迪特试剂均可以将醛氧化成羧酸。

土伦试剂

土伦试剂即**硝酸银氨溶液**，银离子可以把醛氧化成酸自身成为银镜。

土伦试剂对**所有醛**都反应。

费林试剂

费林试剂是**两种溶液临时混合**而成：

A溶液是硫酸铜溶液

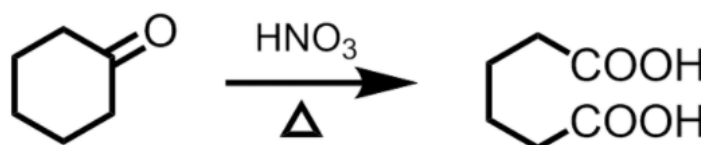
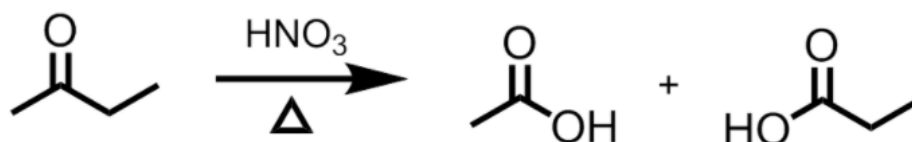
B溶液是酒石酸钾钠的NaOH溶液

使用时等量混合AB，得到深蓝色费林试剂。其中的 Cu(II) 可以把醛氧化成酸，自身变成**砖红色 Cu_2O 沉淀**。

费林试剂只氧化脂肪醛，不氧化芳香醛。

酮的氧化

酮一般不被氧化，但是强氧化剂下，碳链在羰基两侧断裂，生成羧酸混合物。



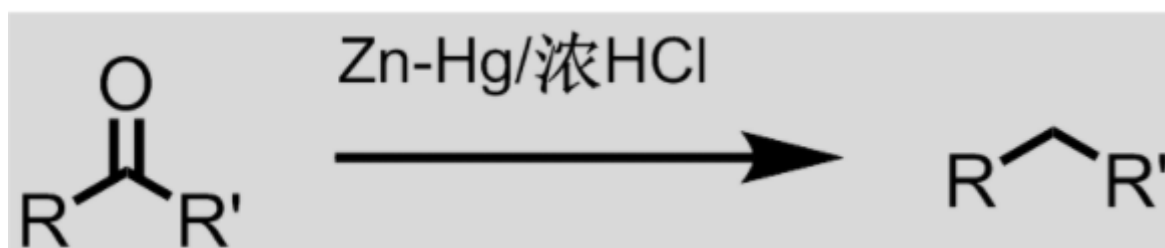
羰基的还原

醛酮中的羰基可以被还原

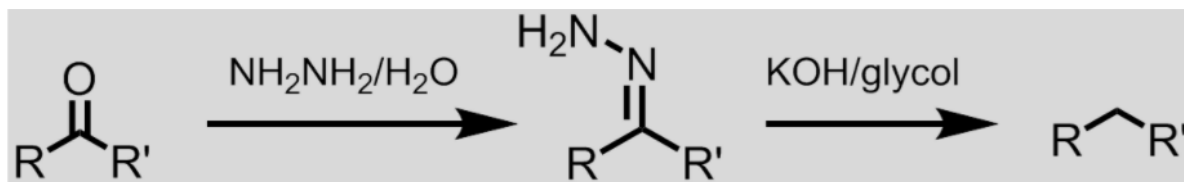
1. **催化加氢**，生成醇。(烯烃、卤素也会同时被还原)
2. **LiAlH_4 还原**，提供 H^- ，得到醇。不能在水、醇中反应。
3. **NaBH_4 还原**，得到醇。可以在水、醇中反应。

| 还原方法 | 醛酮的羰基 | 烯炔 | 羧酸衍生物 | 卤代烃 | 其它 |
|------------------|-------|----|-------|-----|------|
| 催化加氢 | ✓ | ✓ | ✗ | ✓ | |
| LiAlH_4 | ✓ | ✗ | ✓ | ✓ | 对水敏感 |
| NaBH_4 | ✓ | ✗ | ✗ | 部分 | 可以有水 |

4. **克莱门森(Clemmensen)还原**: 醛酮在锌汞齐和浓盐酸作用下被还原成亚甲基.

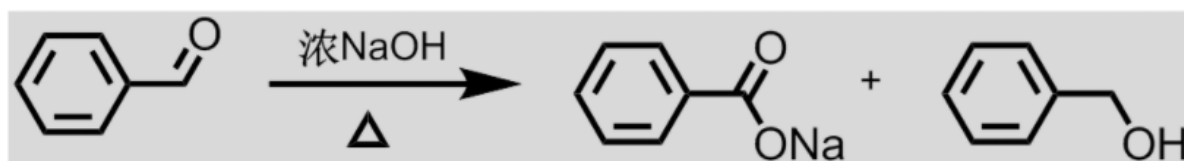


5. **武尔夫-吉日聂尔-黄鸣龙还原**: 醛酮、水合肼、KOH在乙二醇中回流, 羰基被还原成亚甲基

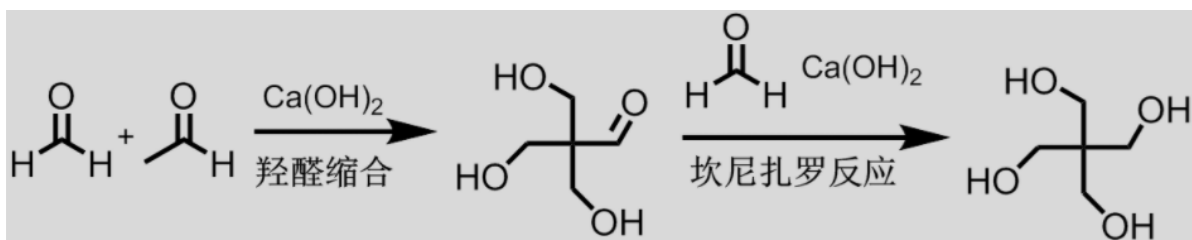


坎尼扎罗反应

不含 $\alpha - \text{H}$ 的醛在浓碱作用下发生分子间的歧化反应, 得到酸和醇



如果其中一种是甲醛, 则主要是甲醛被氧化, 另一种醛被还原成醇. (季戊四醇)

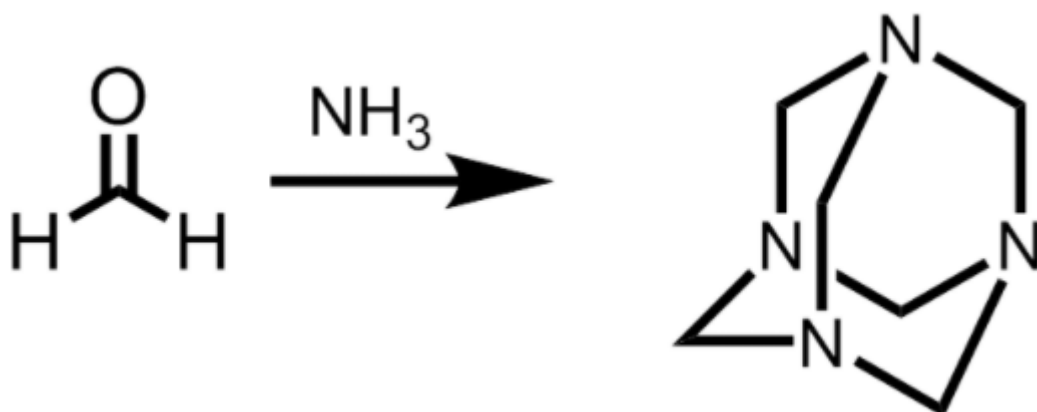


甲醛

自身聚合



和氨生成乌洛托品



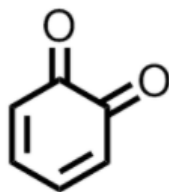
醌

醌:含有环状共轭二酮结构的化合物

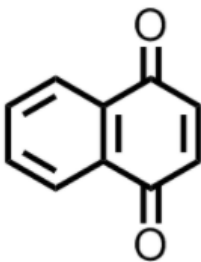
苯醌、蒽醌、萘醌、菲醌等.



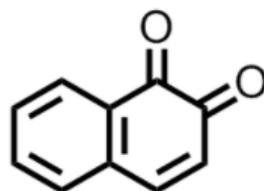
对苯醌



邻苯醌



1,4-萘醌



1,2-萘醌

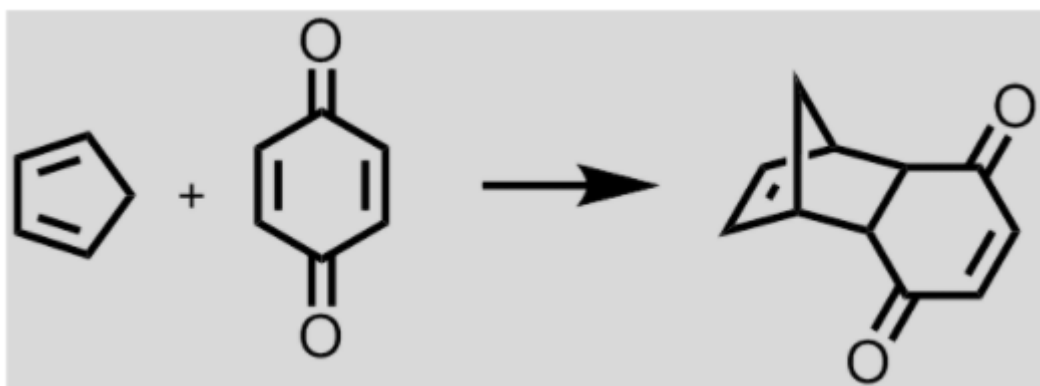
醌不是芳香体系

醌的物理性质

一般醌都有颜色.是因为醌有较大的- π 共轭体系,是生色团.

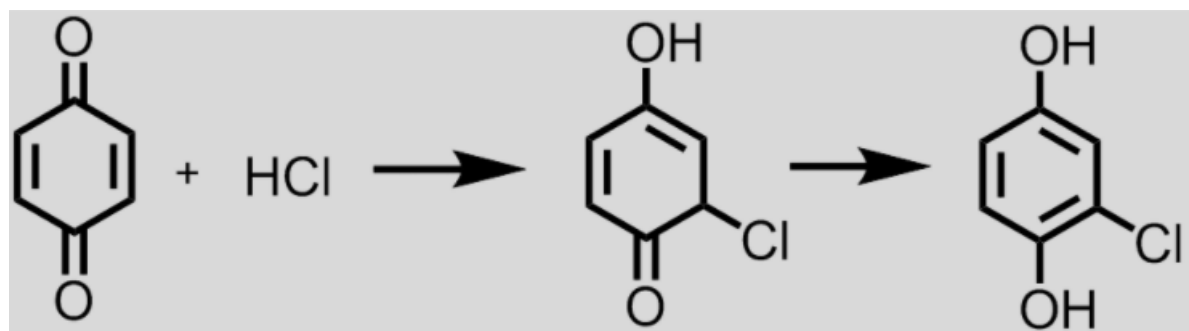
醌的加成

醌上有碳碳双键,可以发生亲电加成及D-A反应



可以发生1,4-加成反应

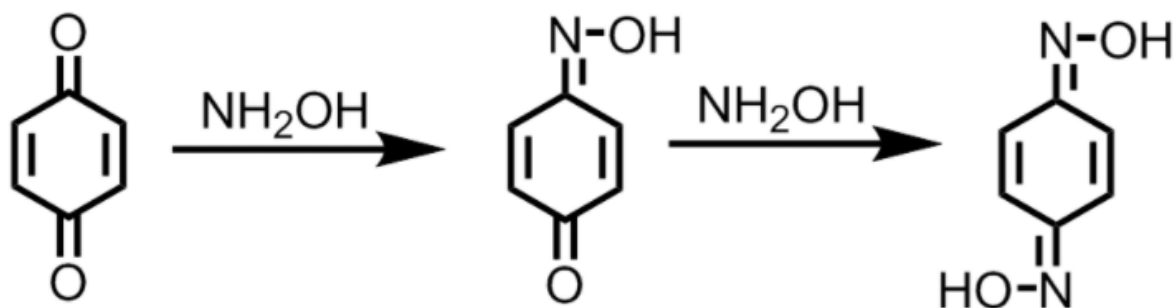
再芳香化



其他反应

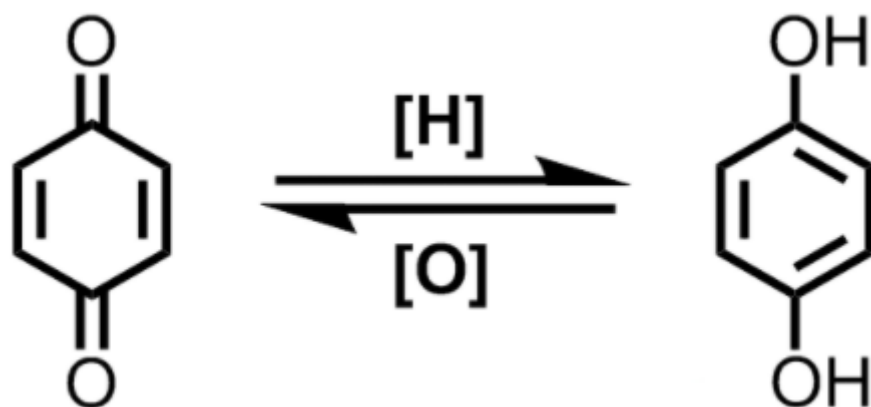
亲核加成

和羟胺生成单肟或双肟



还原

对苯醌易被还原成对苯二酚



标准电极(氢-醌电极)