

第九章 醛 酮 醌 (1)

主要内容

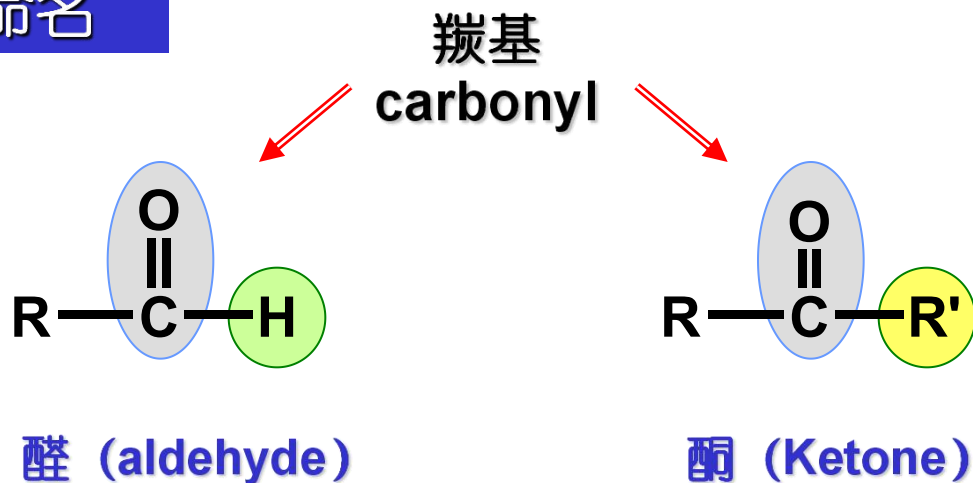
- 醛酮的分类，命名及制备方法
- 醛酮的化学性质 (I)

醛酮羰基的碱性及亲核性

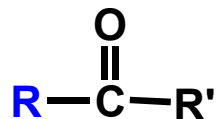
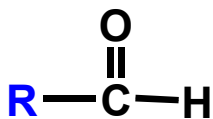
醛酮与亲核试剂的亲核加成反应

一. 醛酮的类型和命名

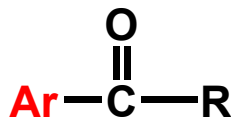
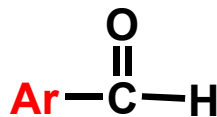
■ 醛和酮



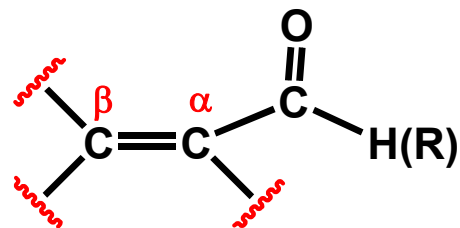
■ 醛、酮的分类



脂肪族醛、酮



芳香族醛、酮



α, β -不饱和醛、酮

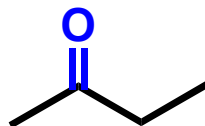
■ 醛酮的命名



巴豆醛

反-2-丁烯醛

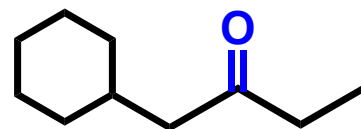
(E)-but-2-enal



甲基乙基甲酮

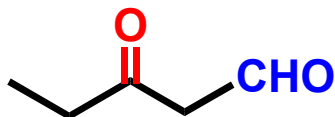
丁酮

butanone



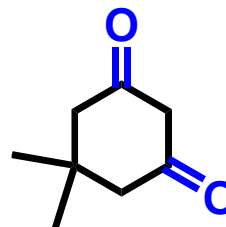
1-环己基-2-丁酮

1-cyclohexylbutan-2-one



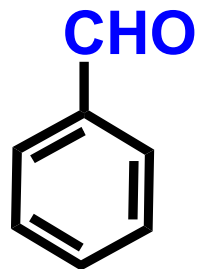
3-氧代 (正) 戊醛

3-oxopentanal



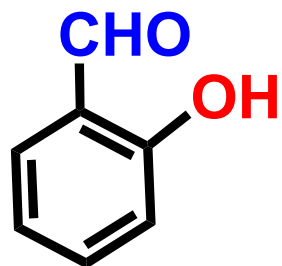
5, 5-二甲基-1, 3-环己二酮

5,5-dimethylcyclohexane-1,3-dione



苯甲醛

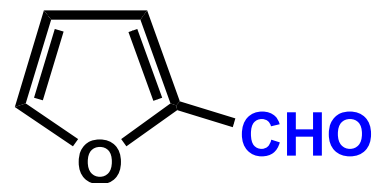
benzaldehyde



水杨醛

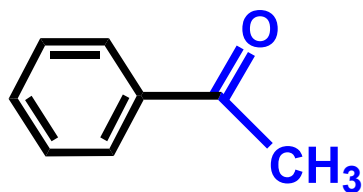
2-羟基苯甲醛

2-hydroxybenzaldehyde



呋喃甲醛

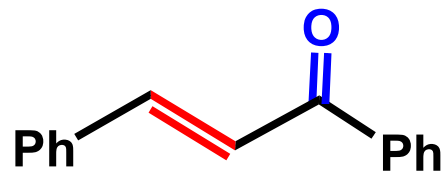
furan-2-carbaldehyde



乙酰苯

苯乙酮

acetophenone



查尔酮 (chalcone)

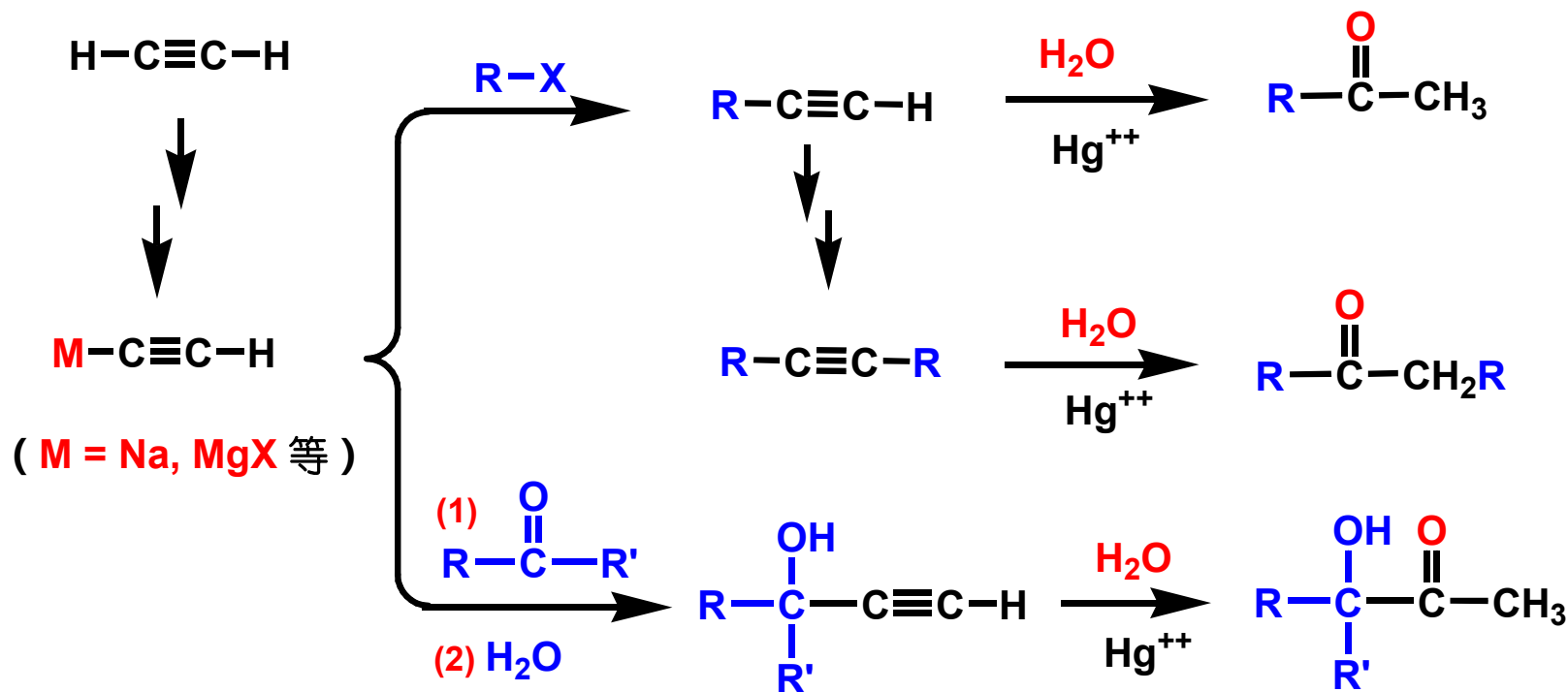
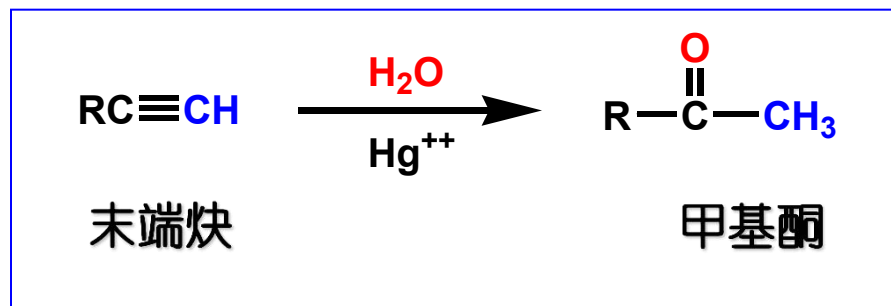
1,3-二苯基丙烯酮

(E)-chalcone

二. 醛、酮的制备

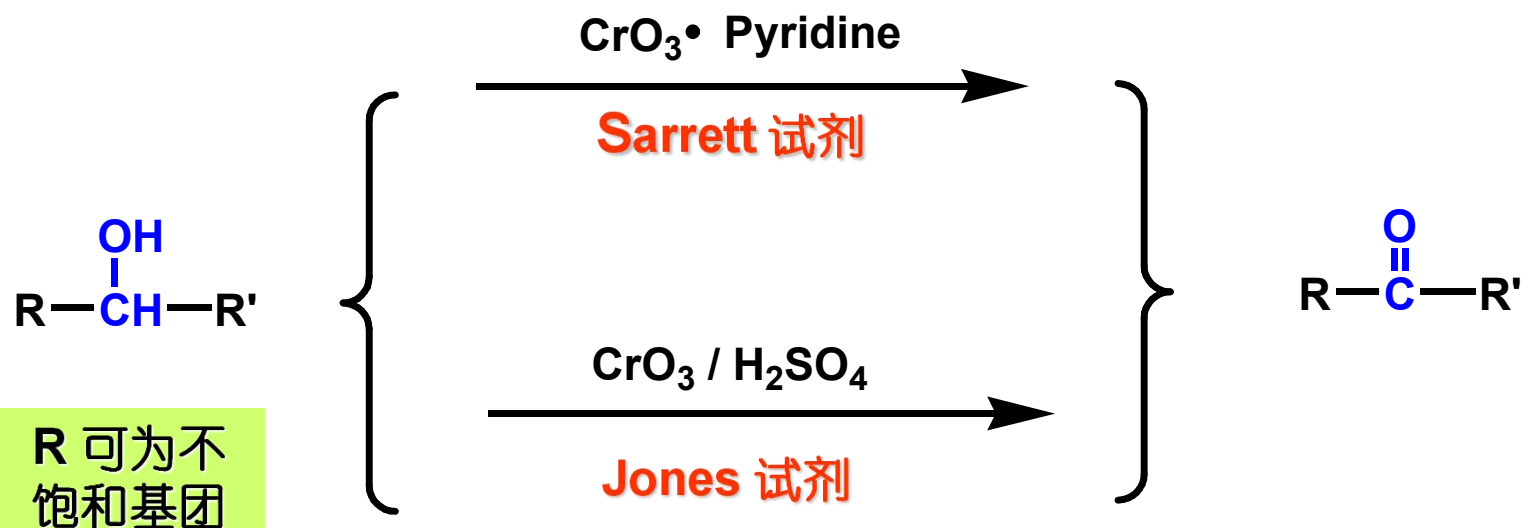
1. 几种已知的方法

■ 炔烃的水解

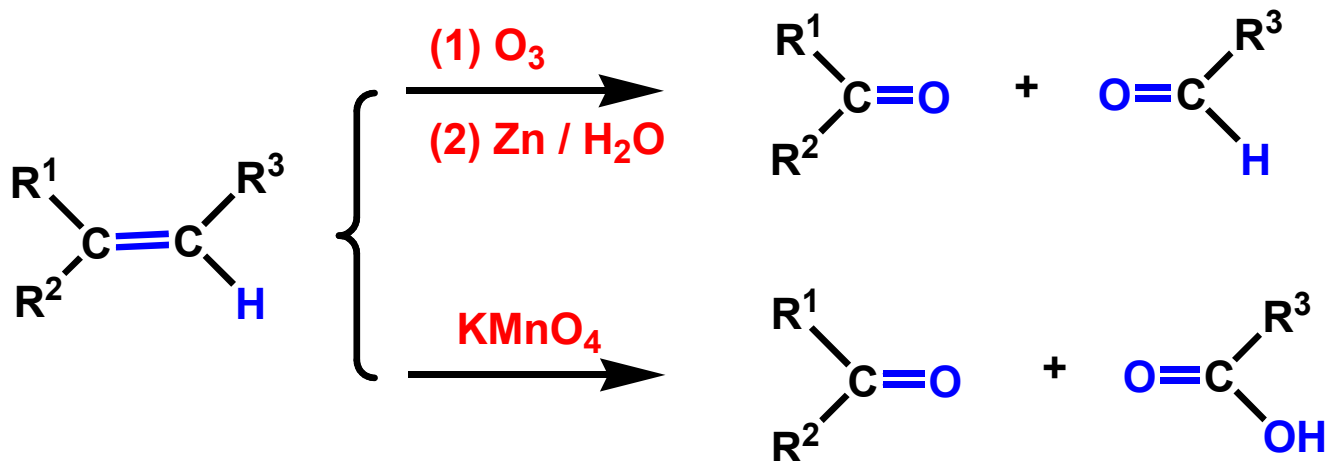


■ 氧化法

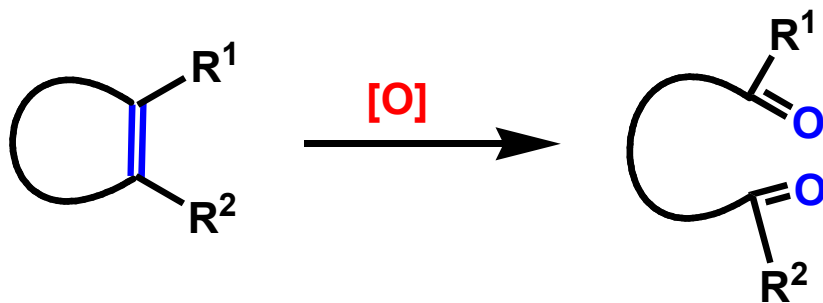
• 氧化醇



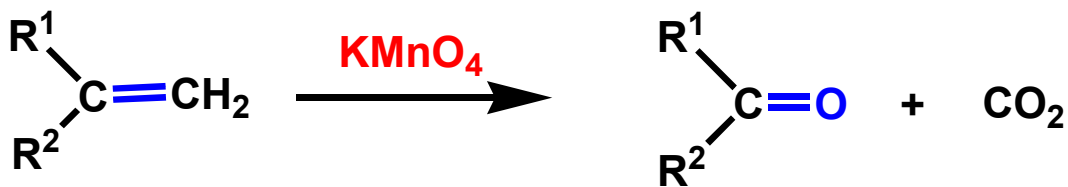
• 氧化烯烃



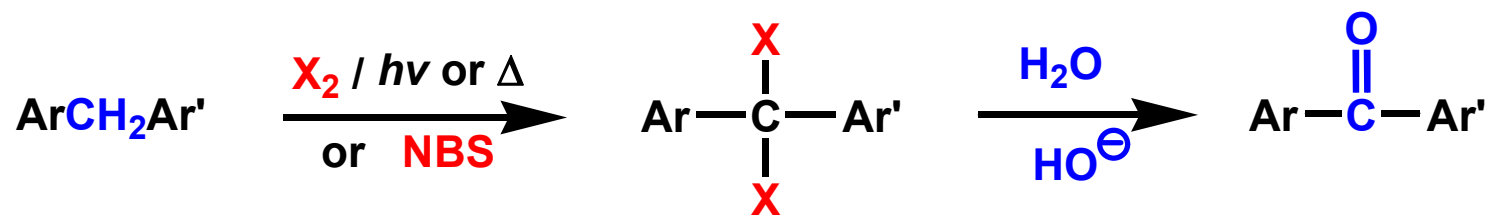
例



有合成价值



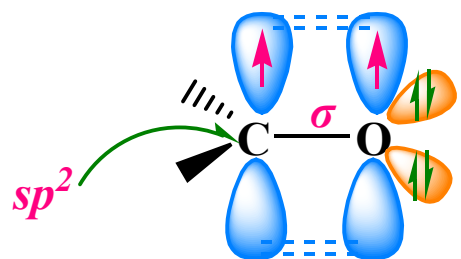
■补充：通过二卤代物水解合成芳香醛、酮



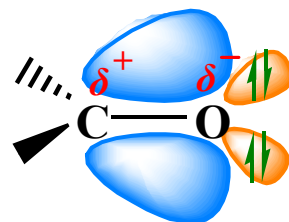
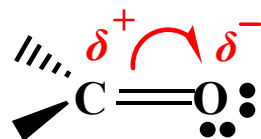
间接氧化

三. 醛、酮的性质 (I)

醛、酮的结构



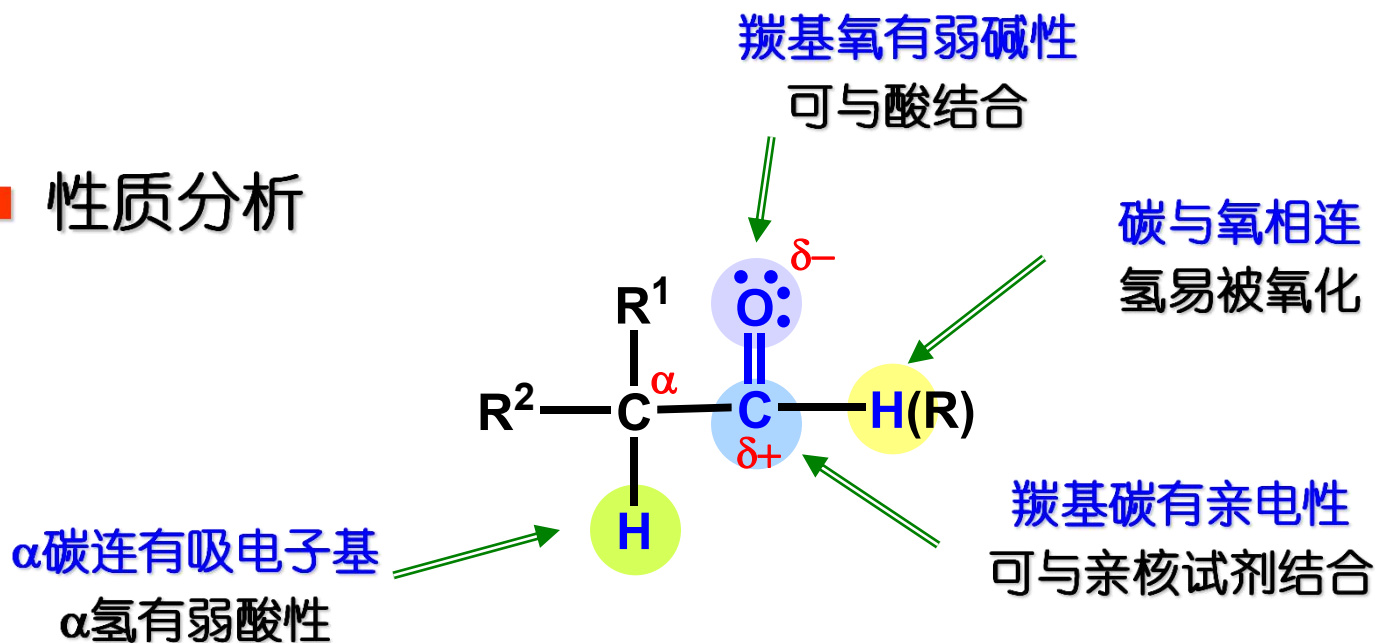
键角接近 120°



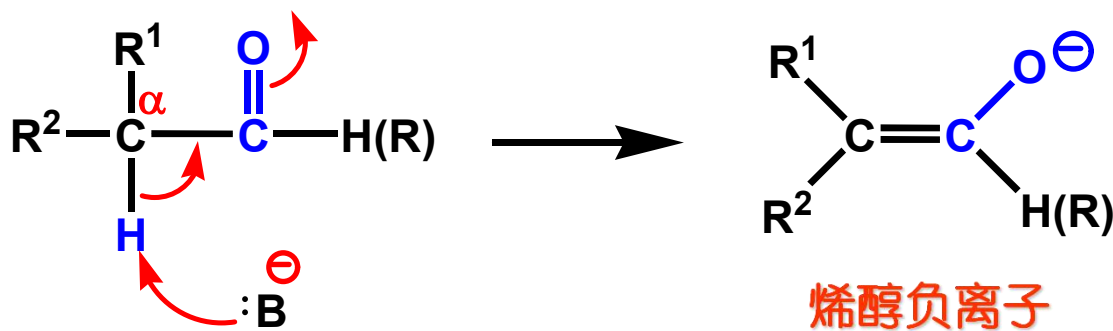
醛分子中羰基至少要与一个氢原子直接相连，故醛基一定位于链端。

酮分子中的羰基与两个烃基直接相连，故羰基必然位于碳链中间。

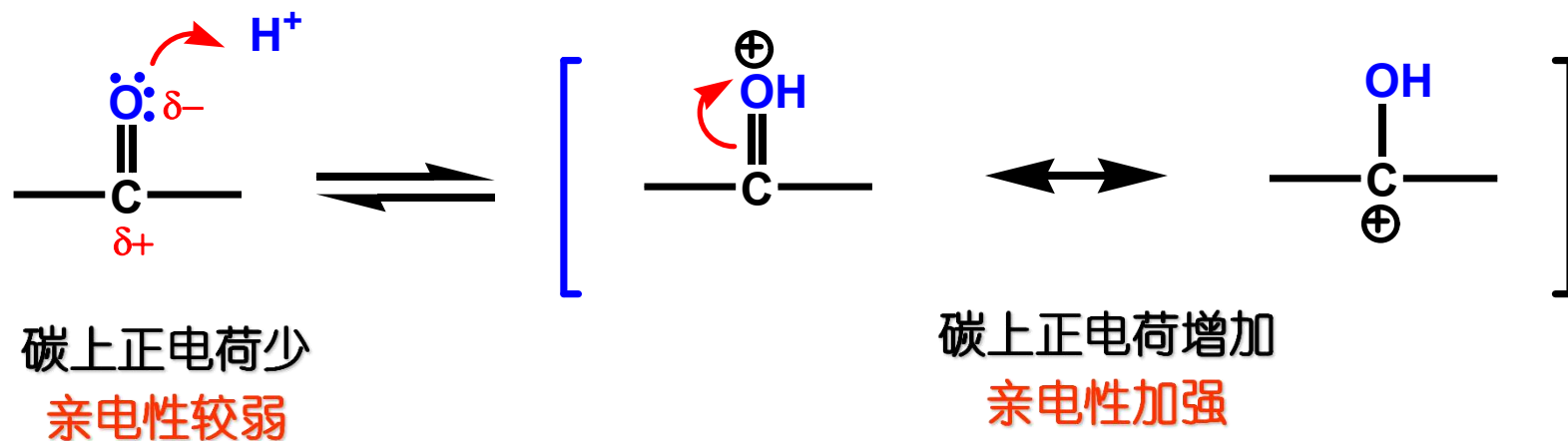
■ 性质分析



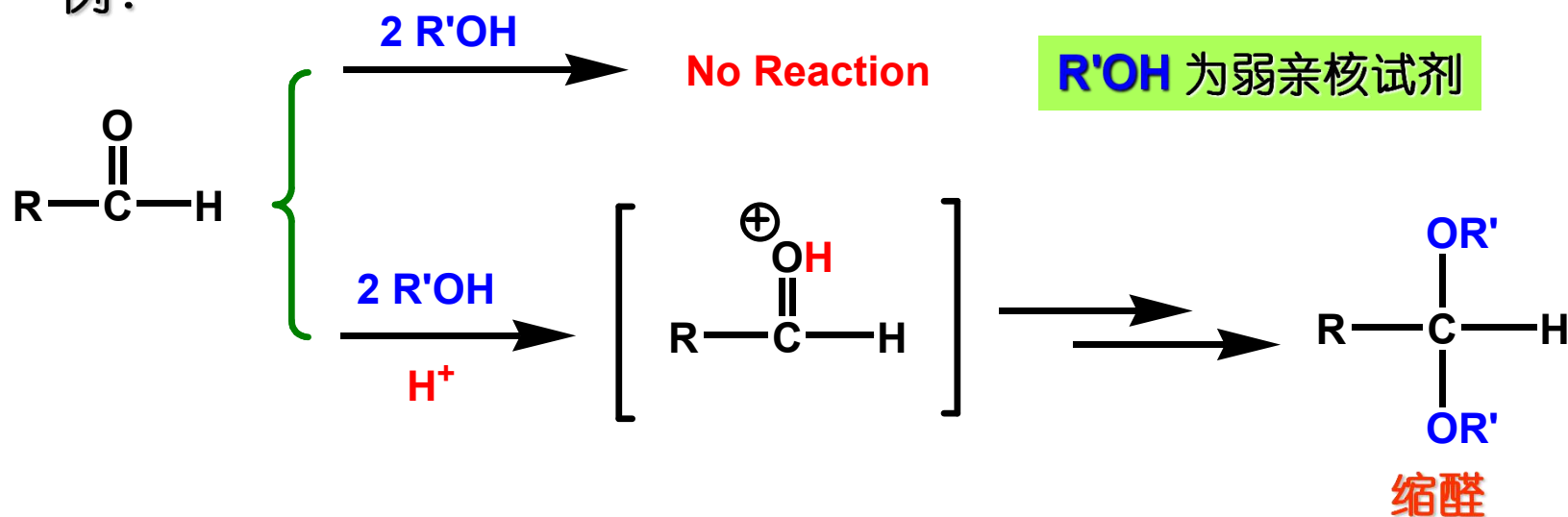
• α氢与碱 的反应



1. 羰基氧的碱性（与H⁺或Lewis酸的作用）



•例：



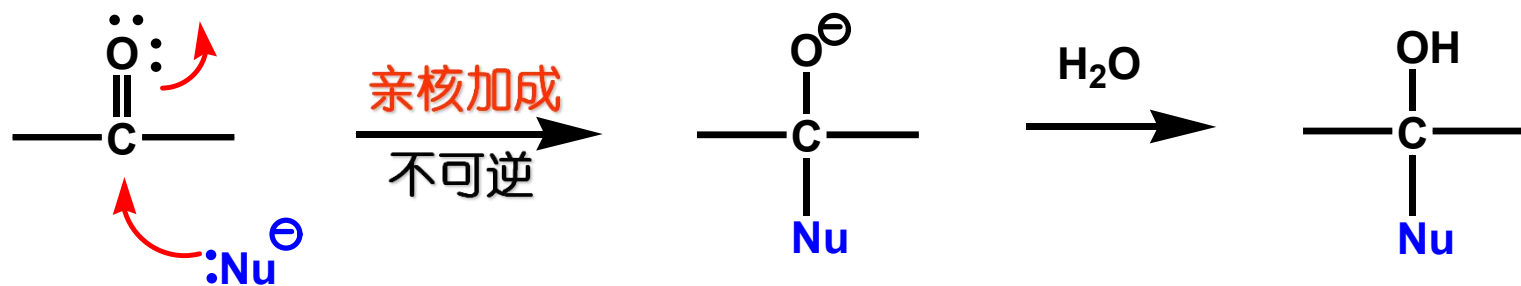
2. 醛酮羰基上的亲核加成反应(1)

■ 一些常见的与羰基加成的亲核试剂

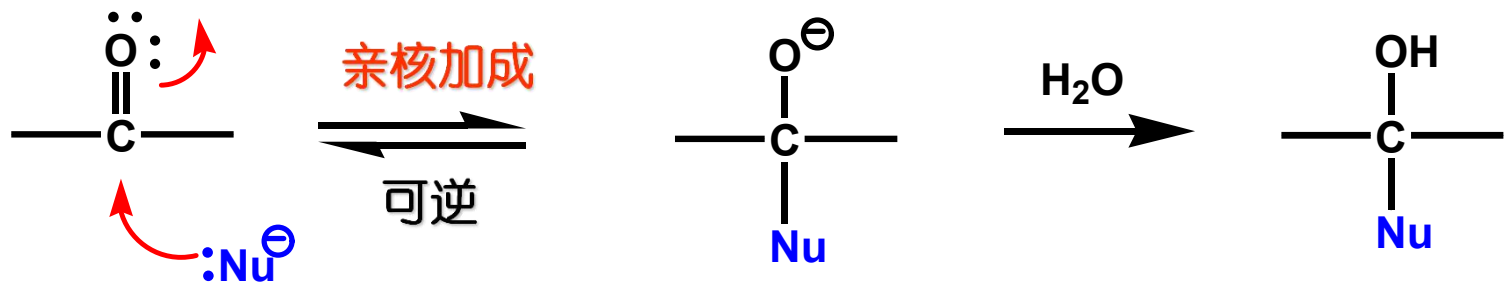
	亲核试剂	相应试剂	亲核能力
负离子型 :Nu [⊖]	R [⊖]	RMgBr, RLi	强
	R-C≡C [⊖]	R-C≡CMgBr, R-C≡CNa	
	H [⊖]	LiAlH ₄ , NaBH ₄	
	CN [⊖]	NaCN	较强
	HO ₃ S [⊖]	NaHSO ₃	
分子型 :NuH	H ₂ NR, HNR ₂		不强
	HOR		
	H ₂ O		

■ 醛酮与负离子型亲核试剂加成的两种形式

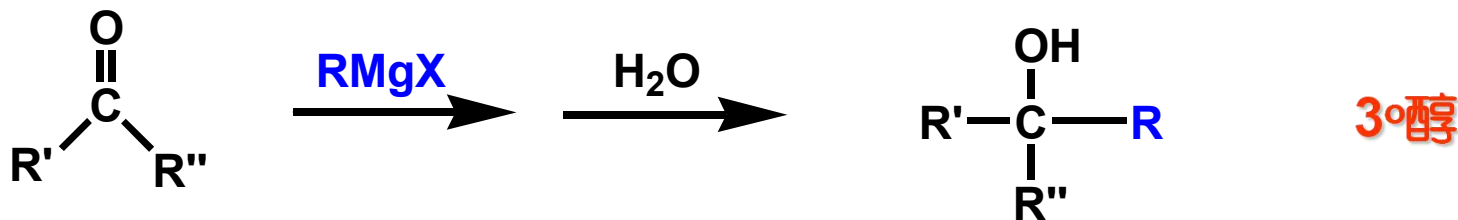
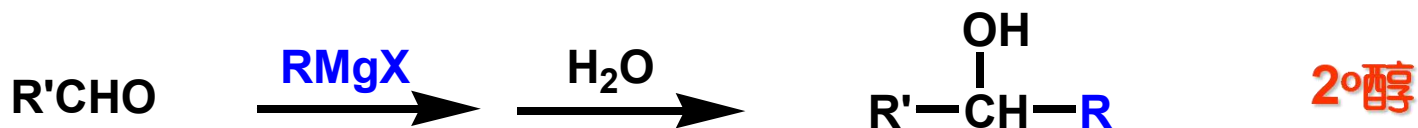
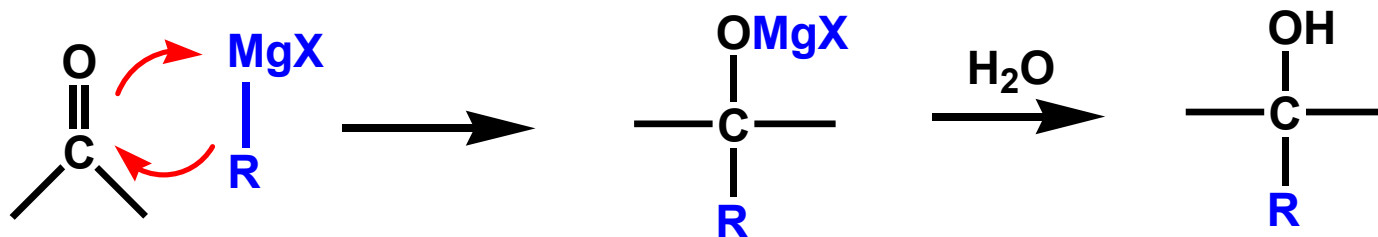
- 不可逆型（强亲核试剂的加成）



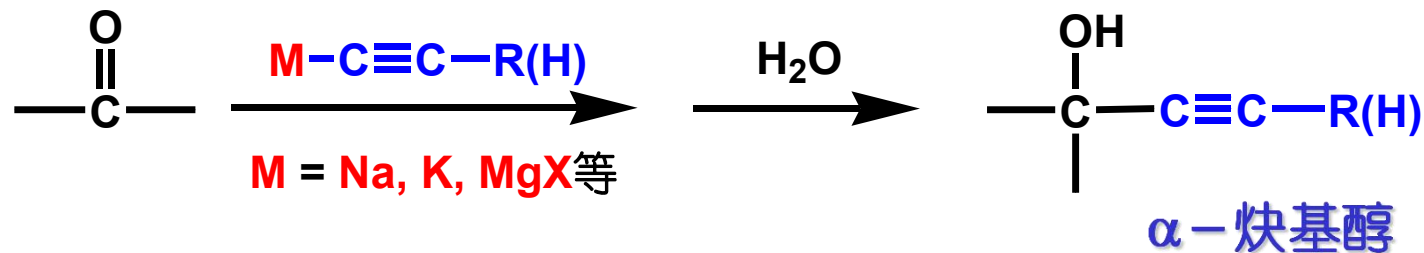
- 可逆型（一般亲核试剂的加成）



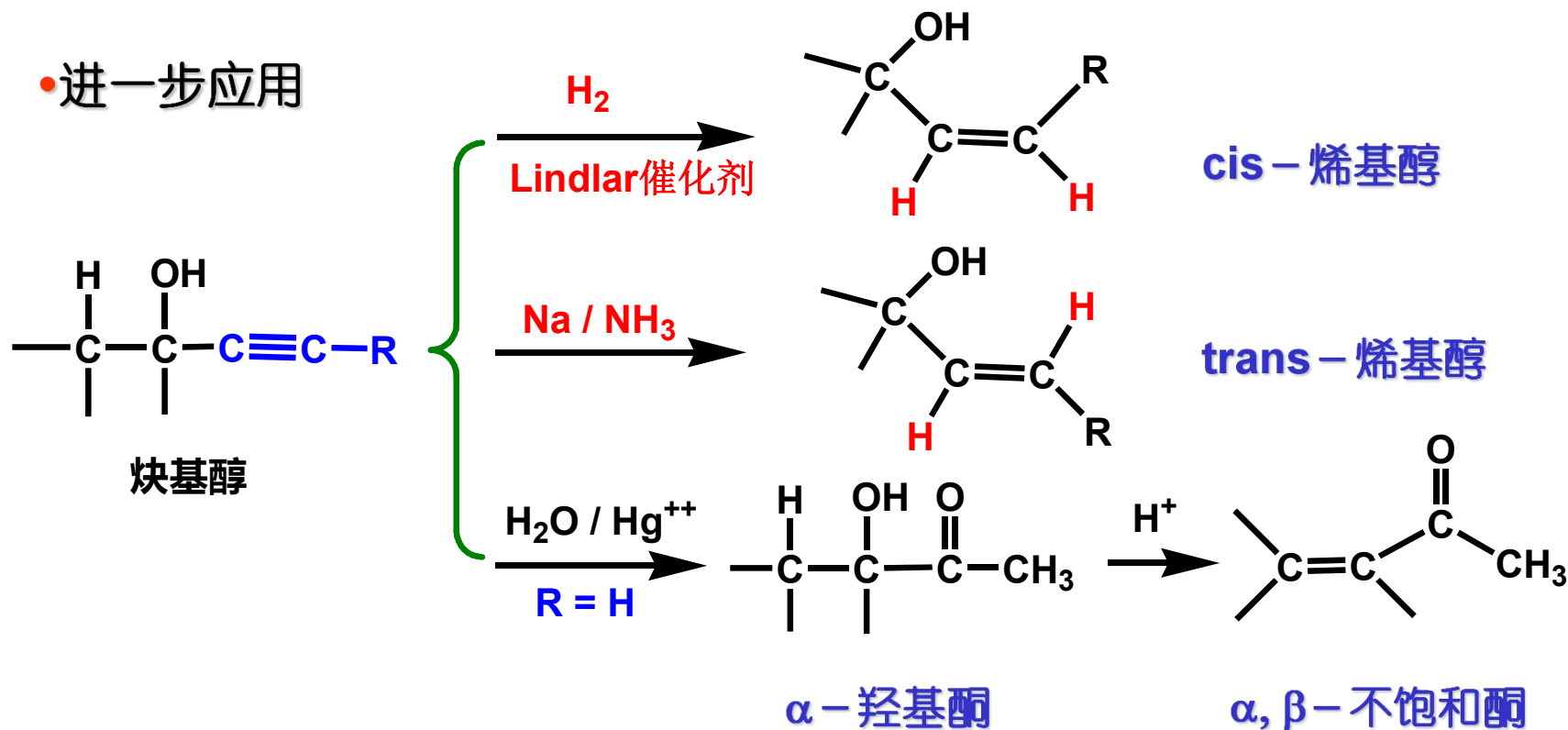
2.1 醛酮与 RMgX 或 RLi 的加成



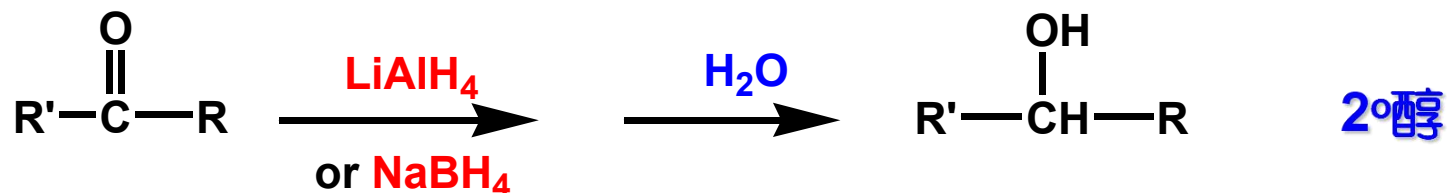
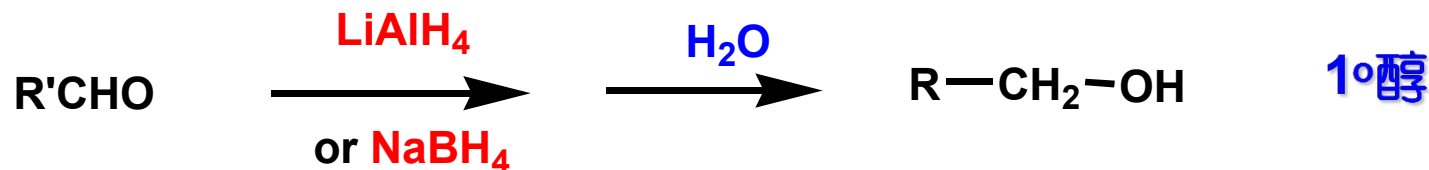
2.2 醛酮与炔化物的加成



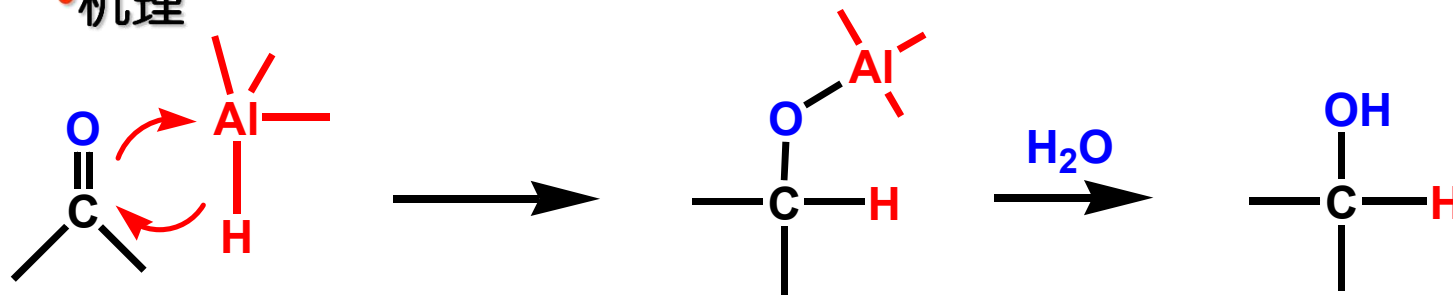
• 进一步应用



2.3 醛酮与 LiAlH_4 或 NaBH_4 还原反应



•机理



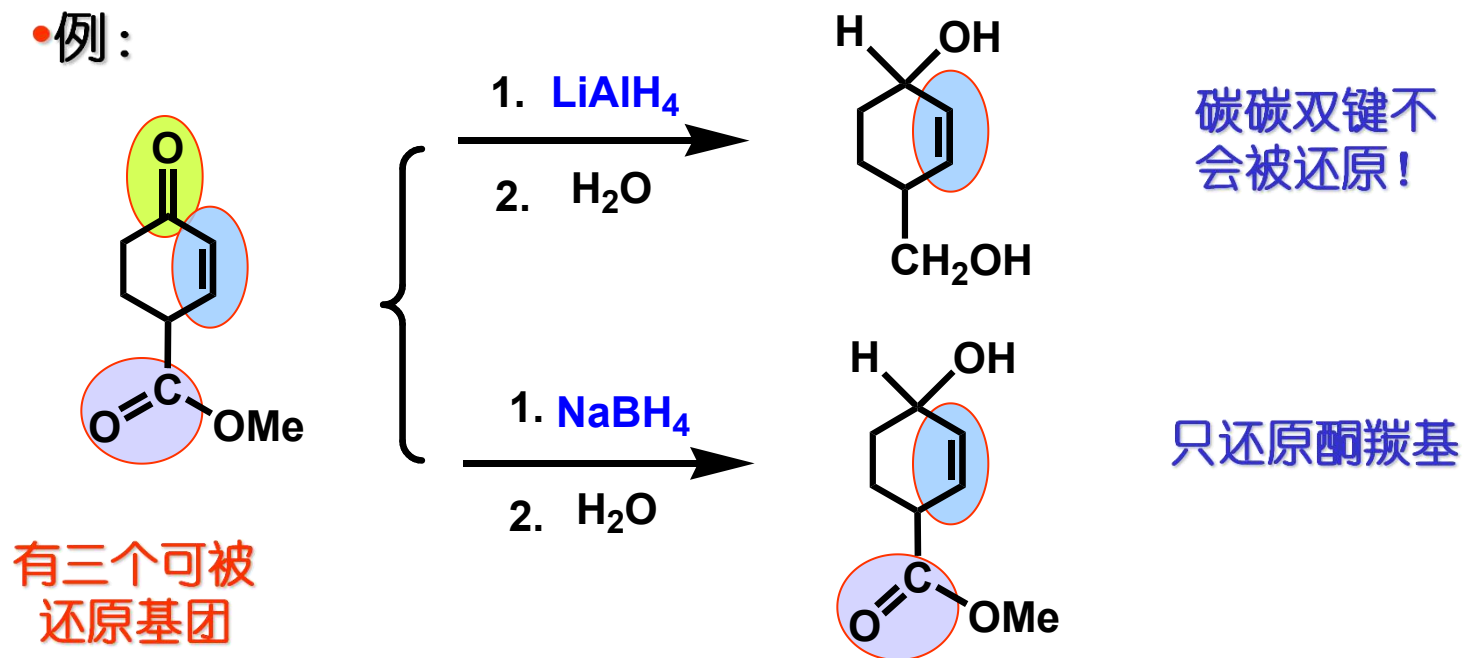
理论用量: LiAlH_4 (NaBH_4) : 醛酮 = 1 : 4

实际用量: 过量

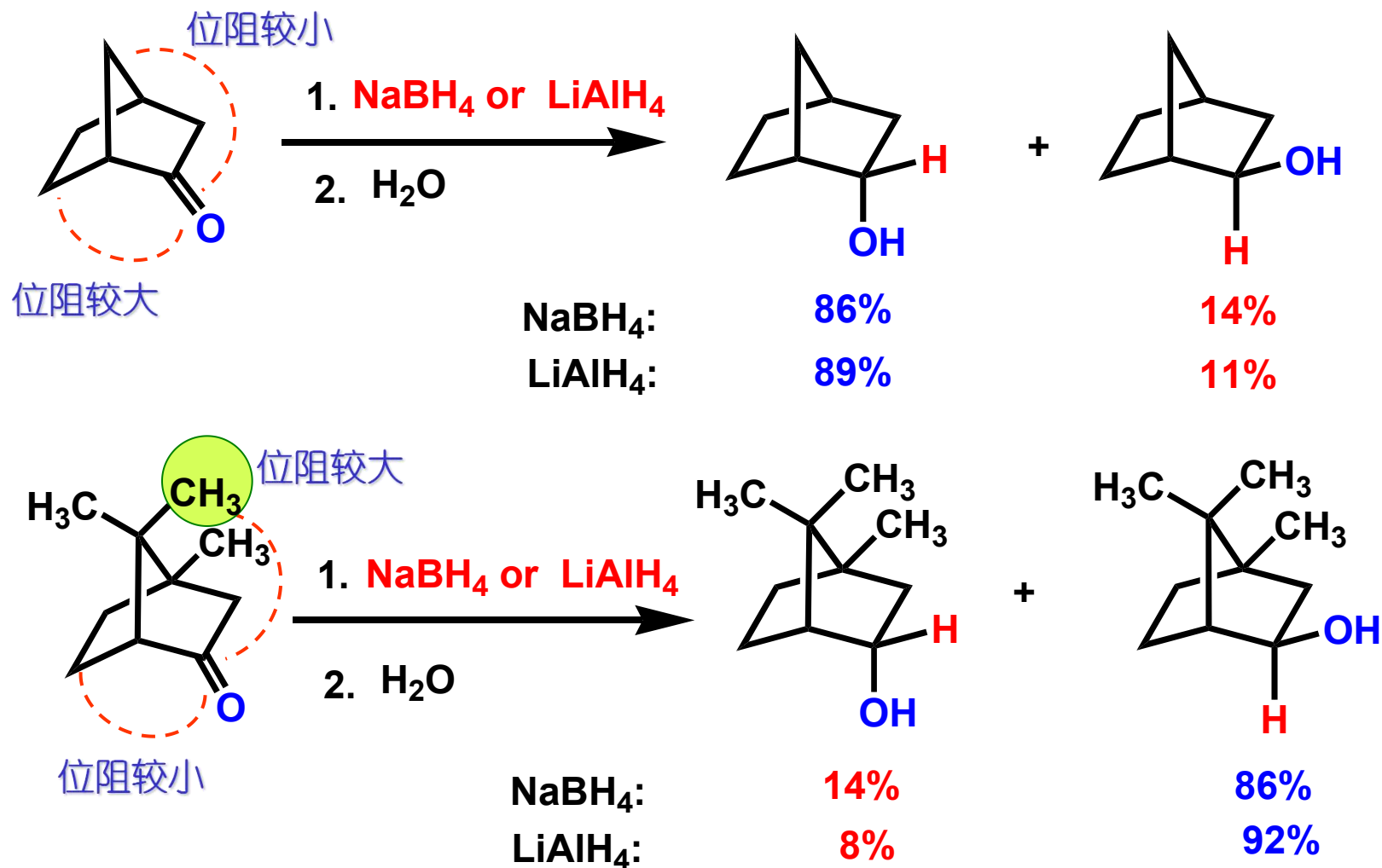
■ LiAlH_4 与 NaBH_4 的比较:

	试剂要求	反应速度	还原能力	反应选择性
LiAlH_4	无水	快	强	较差
NaBH_4	可有水	较慢	较弱(温和)	较好

• 例:



■ LiAlH_4 和 NaBH_4 还原羰基的立体选择性



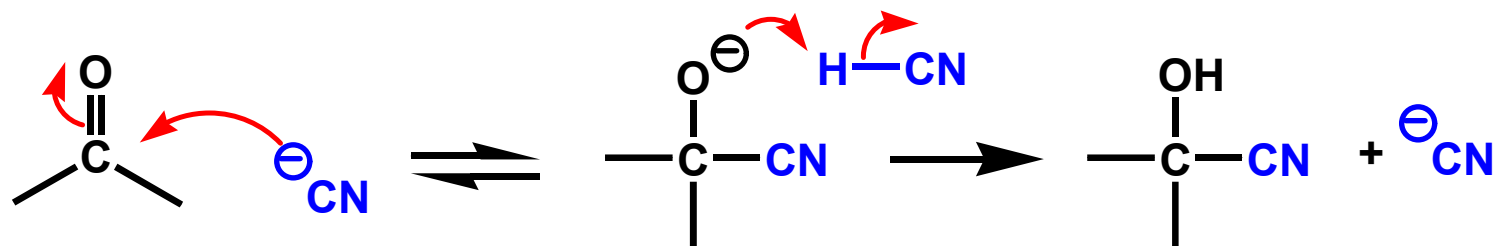
2.4 醛酮与NaCN的加成



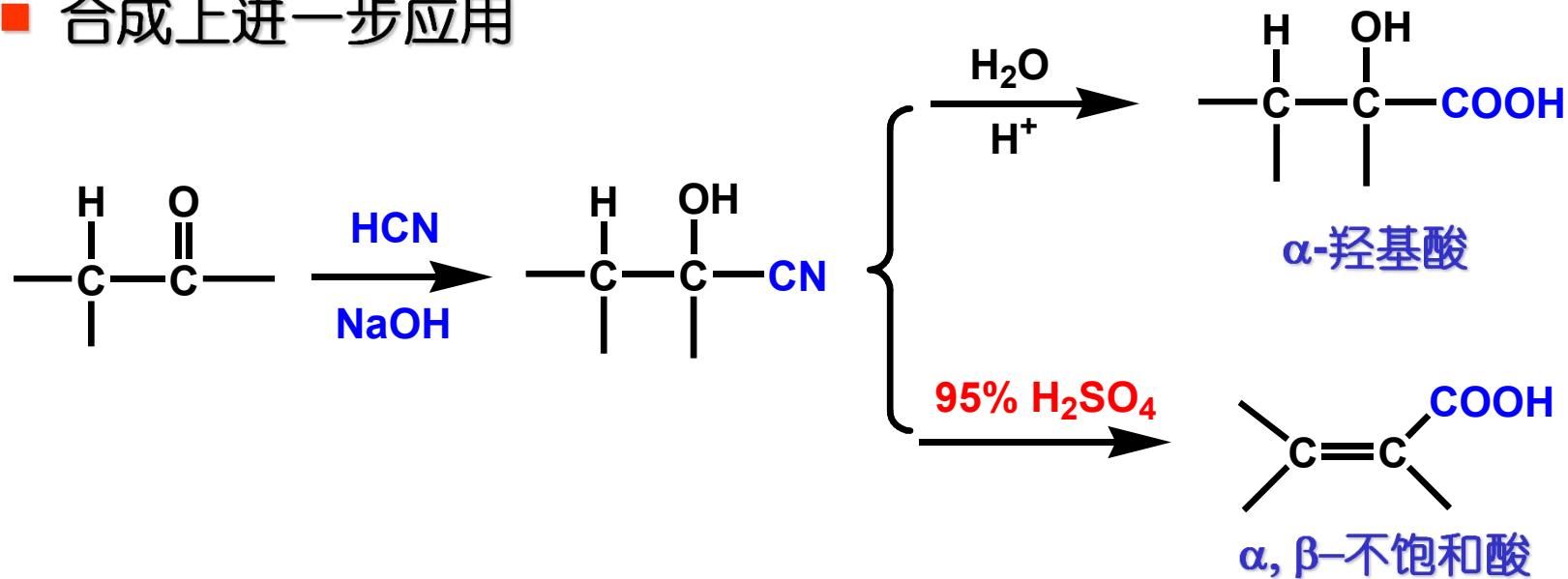
反应范围：醛、脂肪族甲基酮和少于8个碳原子的环酮可以反应。ArCOR和ArCOAr难反应。

HCN与羰基化合物的加成是受碱催化的，微量碱的加入不但使反应迅速完成，而且产率也能提高，说明反应的速率控制步骤是CN⁻对羰基的攻击。HCN是弱酸，加入碱，会加大HCN在水中的解离。

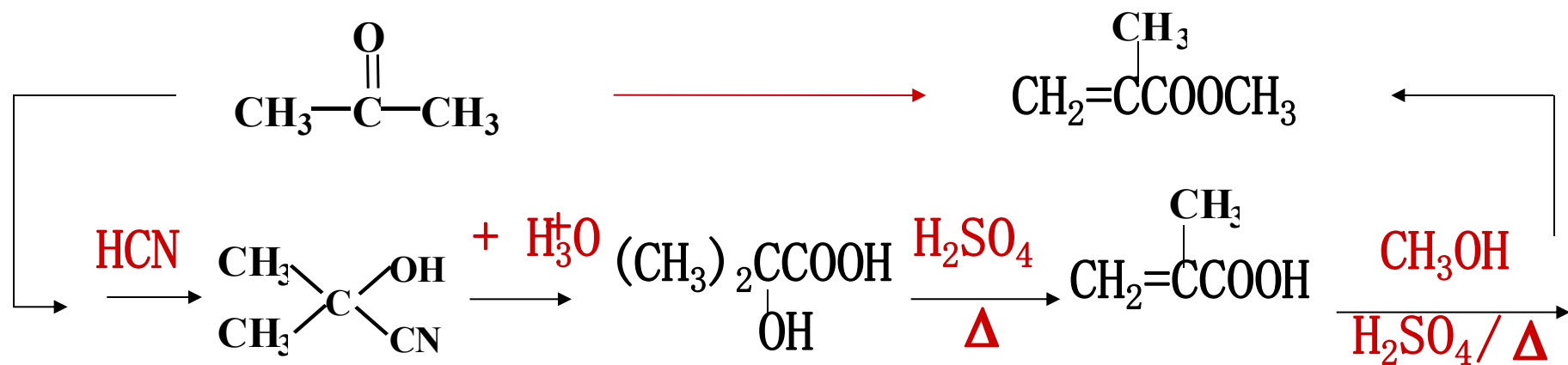
• 机理:



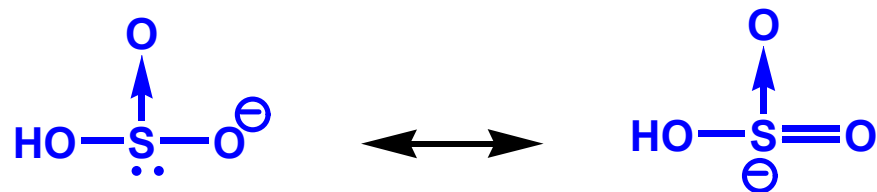
■ 合成上进一步应用



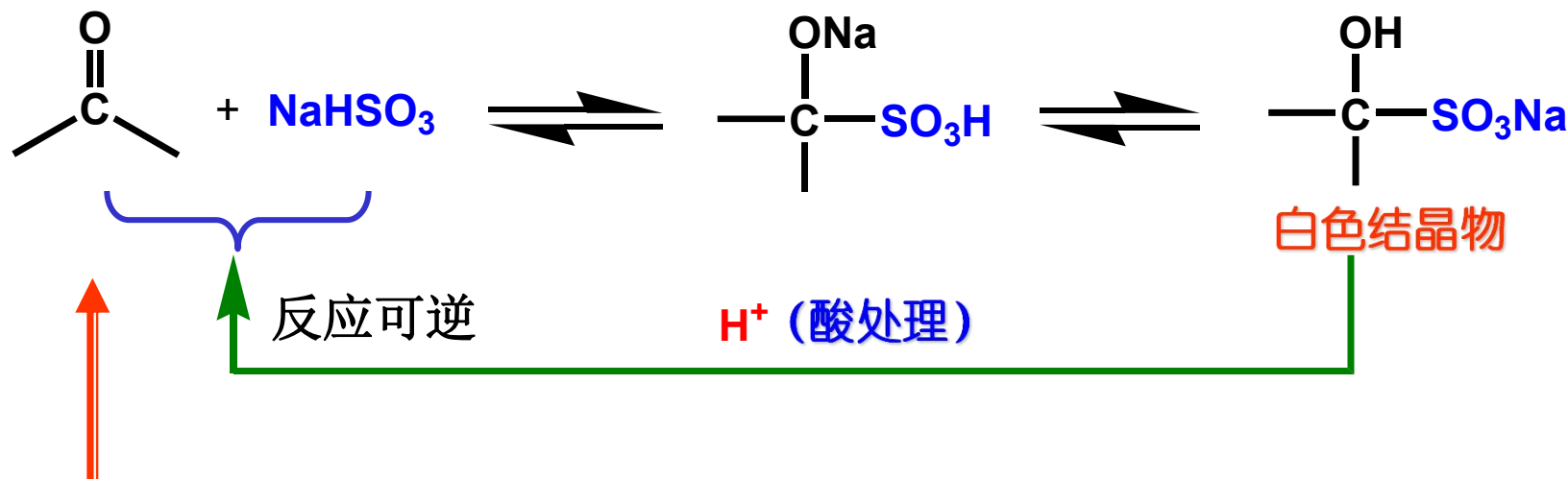
用丙酮为原料合成有机玻璃单体—— α -甲基丙烯酸甲酯



2.5 与 NaHSO_3 加成



NaHSO_3 的亲核性



醛 (芳香醛、脂肪醛)

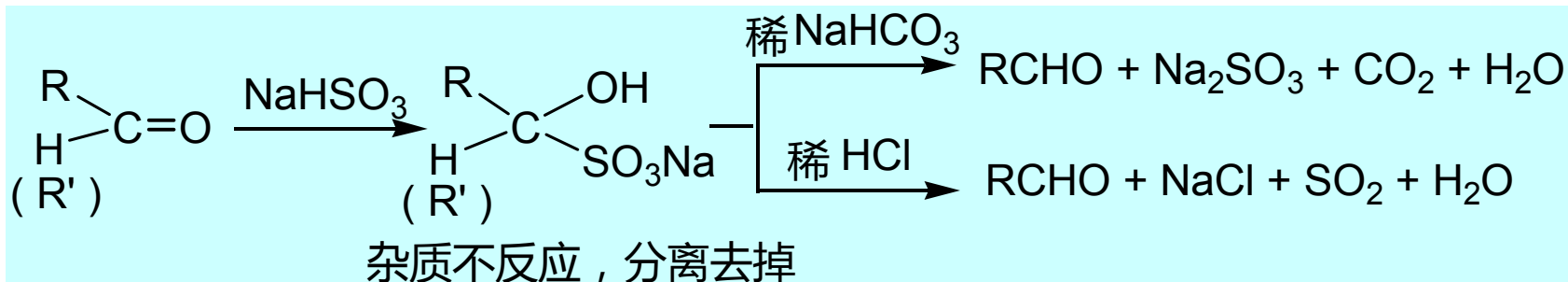
脂肪族甲基酮, 少于8个
碳的环酮

应用: 醛或甲基酮的
分析、纯化

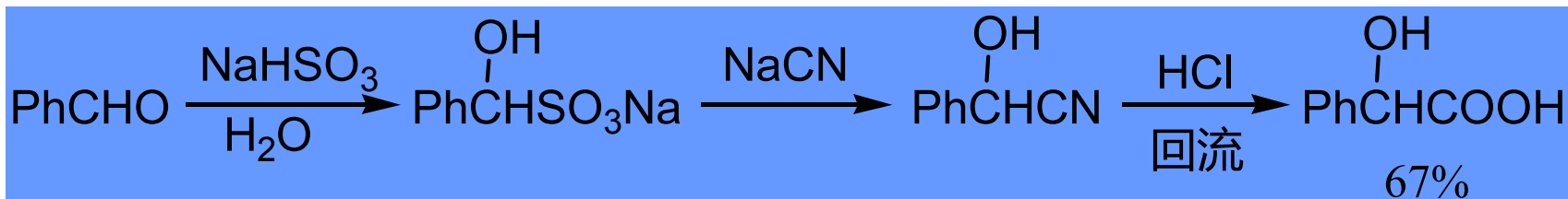
产物 α -羟基磺酸盐为白色结晶，不溶于饱和的亚硫酸氢钠溶液中，容易分离出来；与酸或碱共热，又可得原来的醛、酮。故此反应可用以提纯醛、酮。醛、脂肪族甲基酮和少于8个碳原子的环酮可以反应。

a 鉴别化合物

b 分离和提纯醛、酮



c 用与制备羟基腈，是避免使用挥发性的剧毒物HCN而合成羟基腈的好方法。



本次课小结：

- 醛酮的分类及命名
- 醛酮的制备方法
- 醛酮的结构特点，可能进行的四类化学反应分析
- 醛酮的化学性质（部分）
 - (1) 醛酮羰基的碱性及亲核性
 - (2) 醛酮与亲核试剂的亲核加成反应（与负离子型亲核试剂的加成）