



福州大学
FUZHOU UNIVERSITY



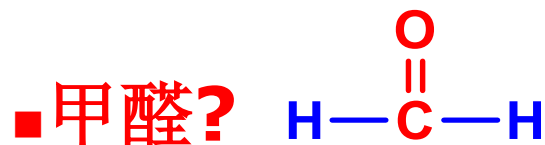
第十章

醛和酮

(Aldehydes and Ketones)

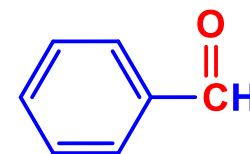
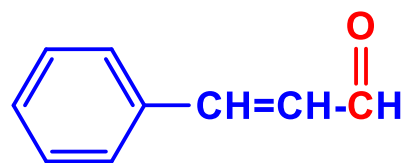
有机化学(Organic Chemistry)

■生活中的醛、酮化合物



■桂皮中还有肉桂醛

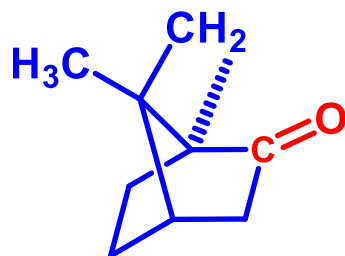
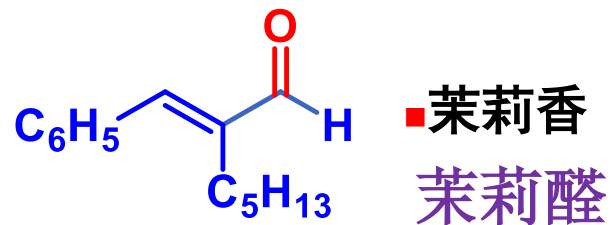
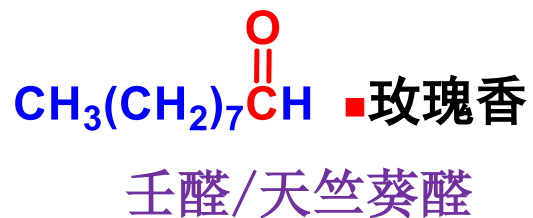
■杏仁中还有苯甲醛



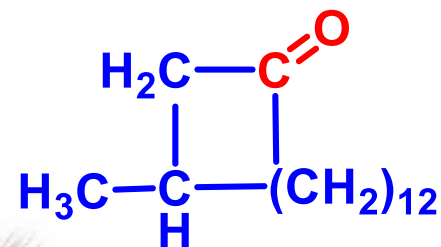
■白血病患者



■生活中的醛、酮化合物



■樟脑香味
2-茨酮



■麝香香味
麝香酮



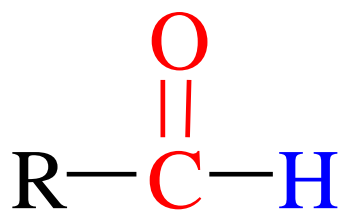
本章主要内容

- 一、醛酮的结构
- 二、醛酮的命名
- 三、醛酮的制备
- 四、醛酮的物理性质
- 五、醛酮的化学性质*
- 六、重要的醛酮

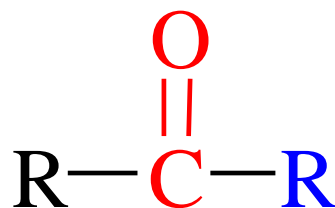


一、 醛、 酮的结构

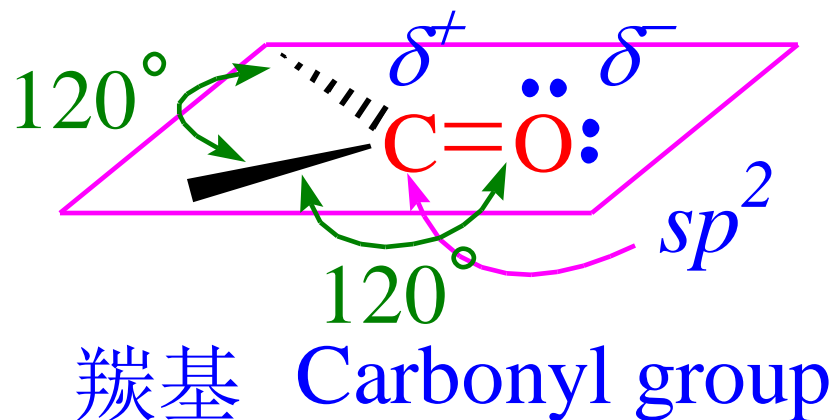
醛、 酮的官能团是羰基， 羰基碳原子、 氧原子为 sp^2 杂化， 碳原子带部分正电荷。



醛

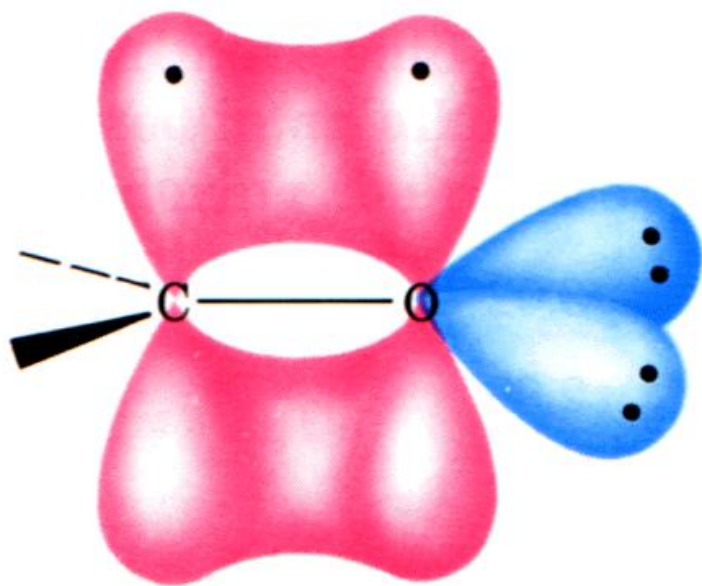


酮

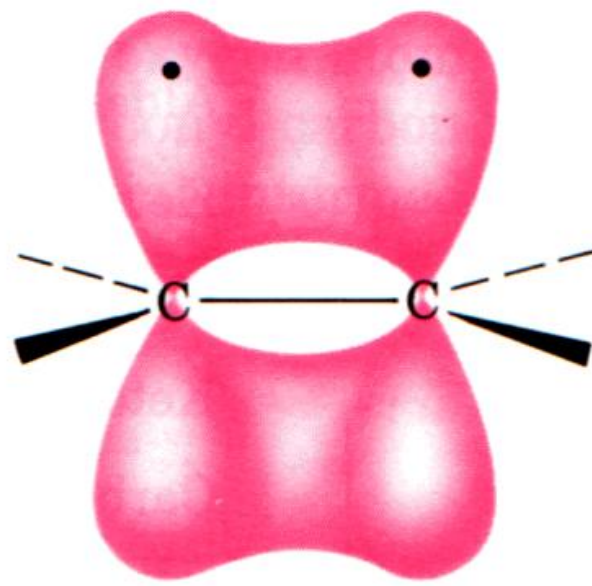


一、醛、酮的结构

羰基与烯烃结构的比较



羰基



烯烃



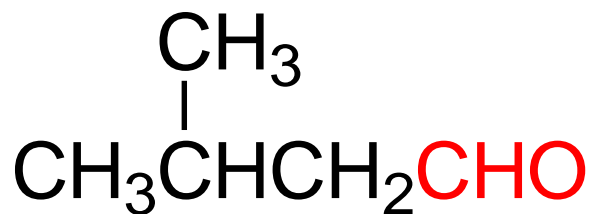
二、 醛酮的命名

1. 脂肪族醛酮的命名

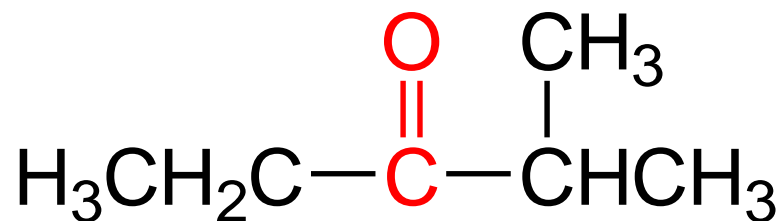
- 以含有 $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}- \end{array}$ 最长碳链为主链
- 从靠近羰基的一端开始编号
- $-\text{CHO}$ 永远在第一位，不要编号
- 分子中既有醛又有酮羰基时，以醛为母体，酮羰基称为“**氧代(oxo-)**”



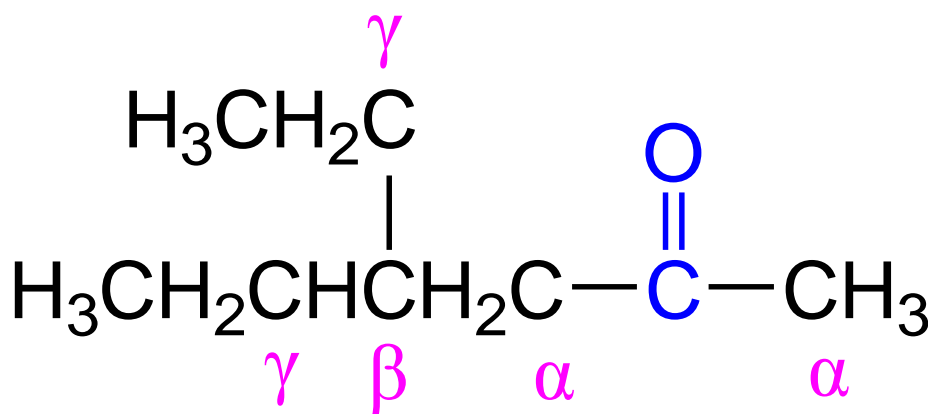
二、醛酮的命名



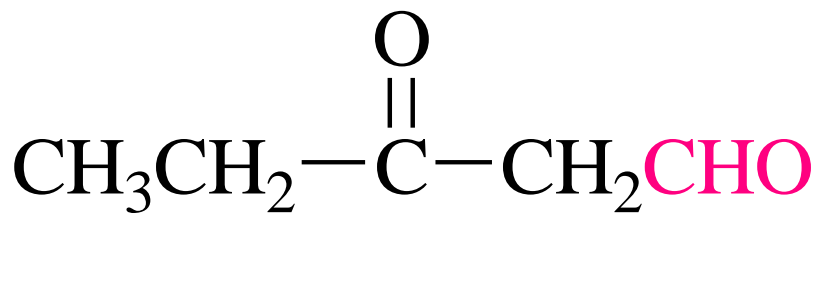
3-甲基丁醛



2-甲基-3-戊酮



4-乙基-2-己酮



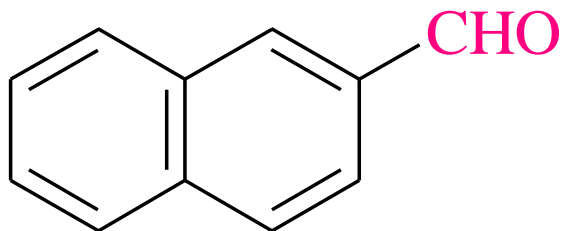
3-氧代戊醛

用 $\alpha\beta\gamma$ 表示离羰基远近的碳原子

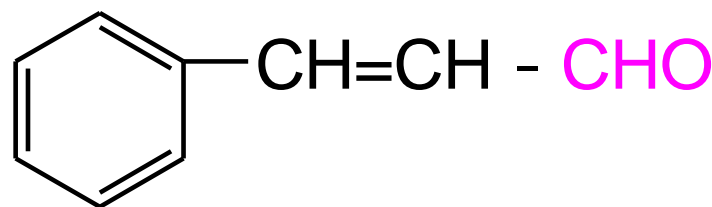


二、醛酮的命名

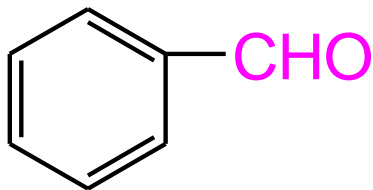
2. 芳香醛酮命名时，芳环作取代基



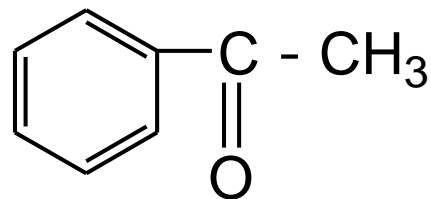
2-萘甲醛



3-苯基-2-丙烯醛



苯甲醛

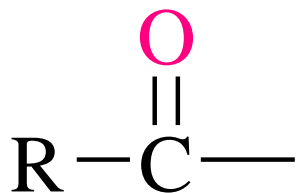


苯乙酮

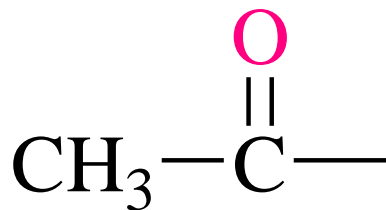


二、 醛酮的命名

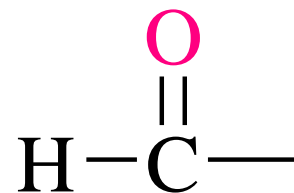
羰基作为取代基时，称为**酰基**



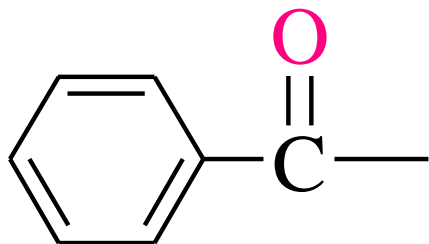
酰基
Acyl



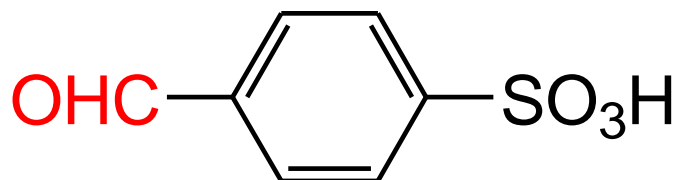
乙酰基
Acetyl



甲酰基
Formyl



苯甲酰基 **Benzoyl**



4-甲酰基苯磺酸

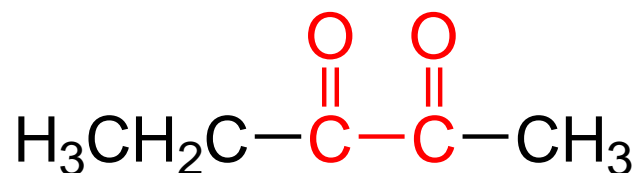


二、 醛酮的命名

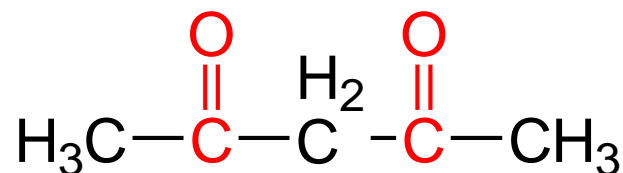
3. 二元酮命名时，两个 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$ 位置除可用数字标明，也可用 α ， β 表示

α —表示两个羰基相邻

β —表示两个羰基相隔一个C原子



2, 3—戊二酮
(α —戊二酮)



2, 4—戊二酮
(β —戊二酮)



三、醛酮的制备

- 烯烃臭氧氧化反应
- 炔烃水合
- **Freidel-Crafts** 酰基化
- 醇的氧化和脱氢



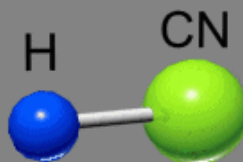
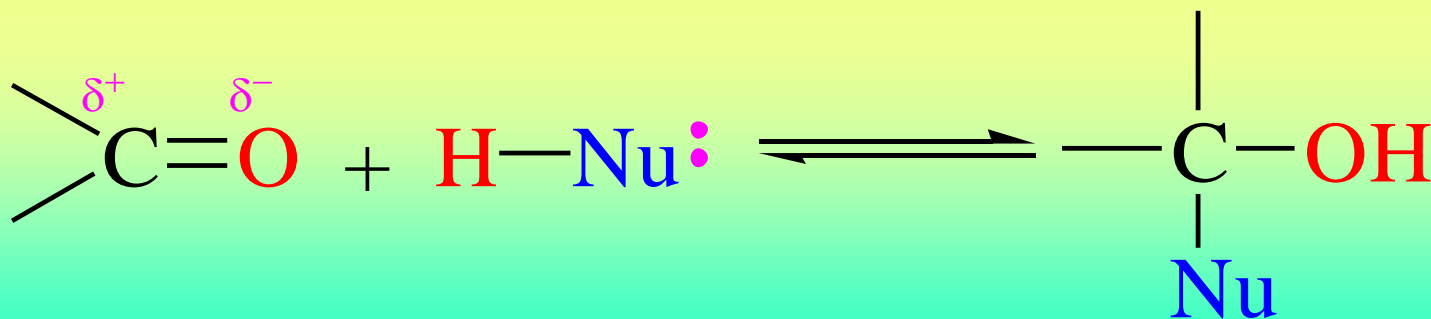
四、醛酮的物理性质

- 性状：甲醛是气体，**12**碳以下的醛酮是液体，低级醛带有刺鼻的气味，**7~12**个碳的醛酮有芳香味
- 沸点：高于同分子量的烃、醚、卤代烃，低于醇、酸
- 溶解性：在水中有一定的溶解度

五、 醛、 酮的化学性质※



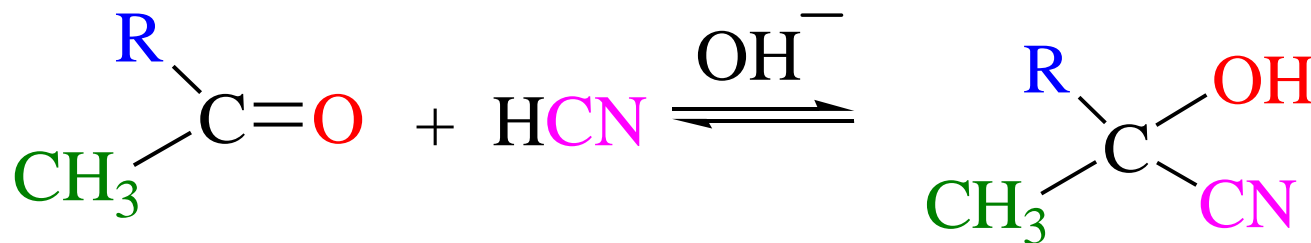
(一) 羰基的亲核加成





(一) 羰基的亲核加成

1. 与HCN的加成，生成 α -羟基腈



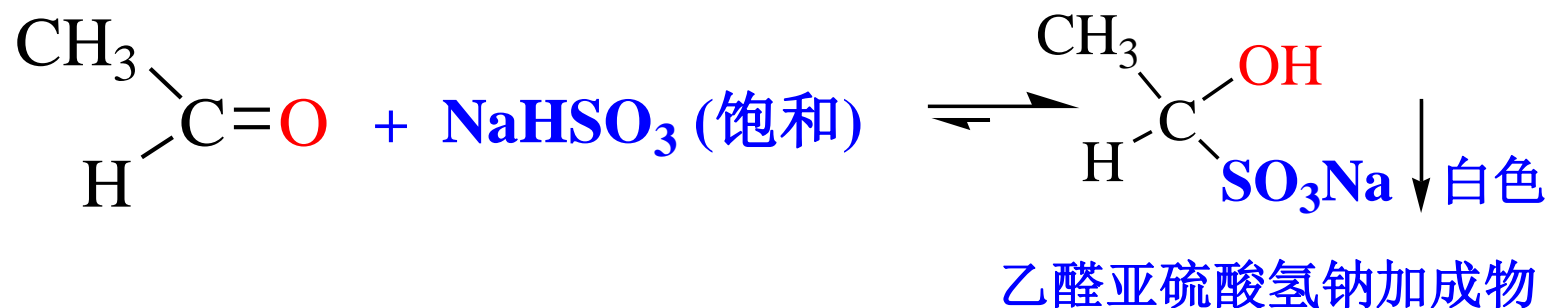
α -羟基腈 (α -cyanohydrin)

- 该反应是可逆反应。
- 反应在弱碱条件下进行。
- 空间位阻增大时，产率降低。



(一) 羰基的亲核加成

2. 与NaHSO₃ 的加成



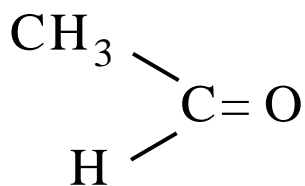
加成反应为可逆反应，往产物中加入**酸或者碱**溶液，白色固体分解再变成醛。

醛、脂肪族甲基酮、环酮能发生反应，其他酮不反应。

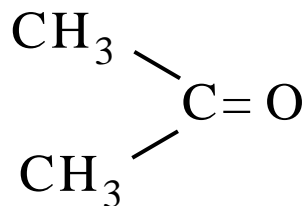


(一) 羰基的亲核加成

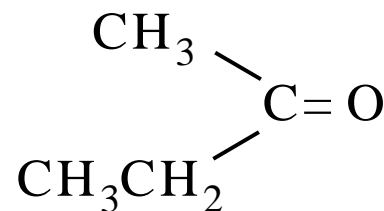
一些醛酮与亚硫酸氢钠反应的活性次序:



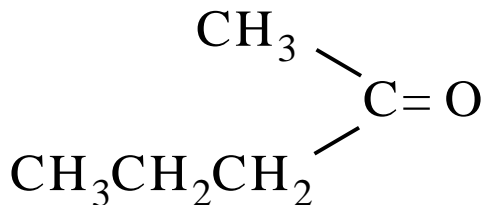
产率 (1h, %) 89



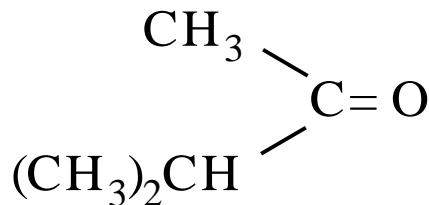
56



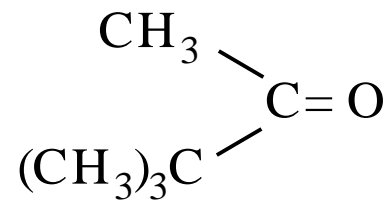
36



23



12

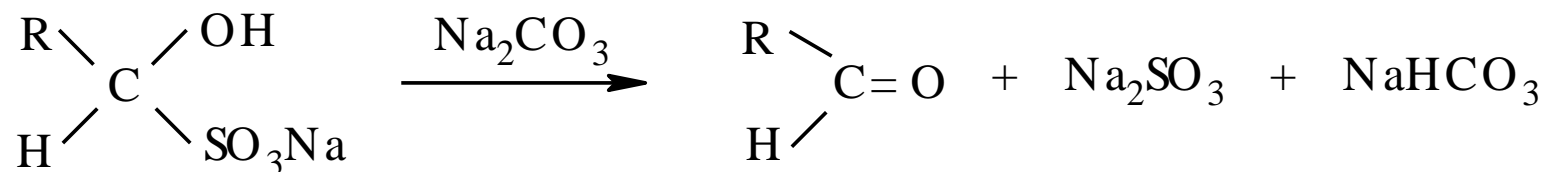
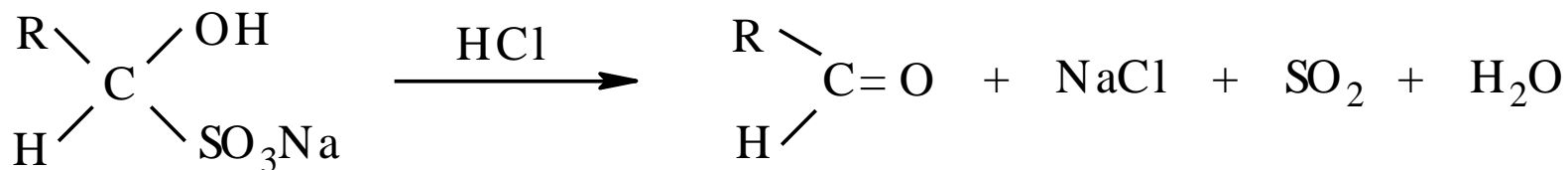


6



(一) 羰基的亲核加成

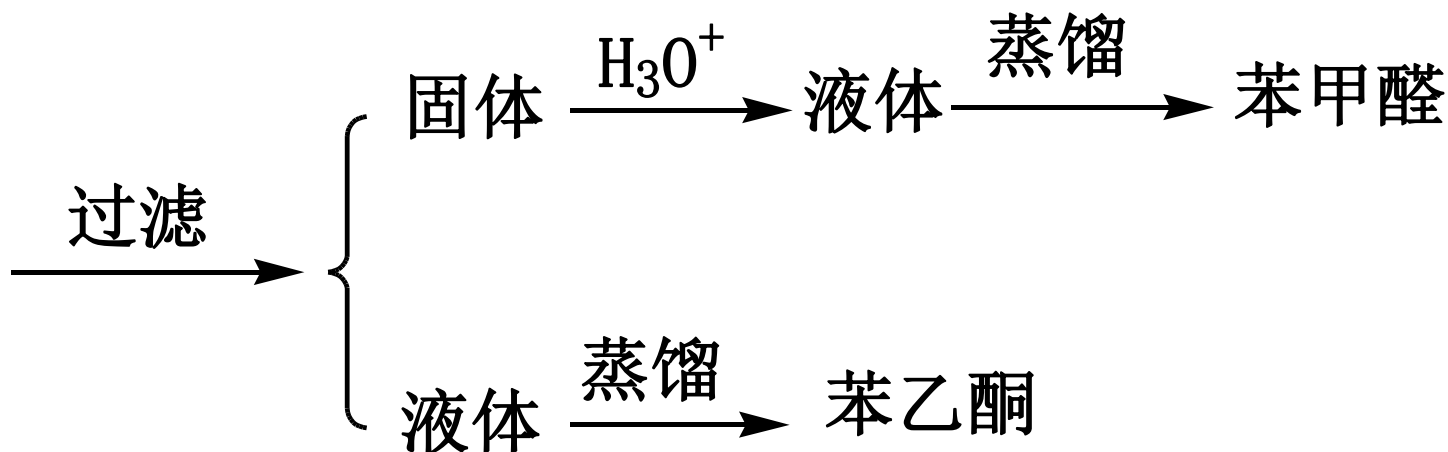
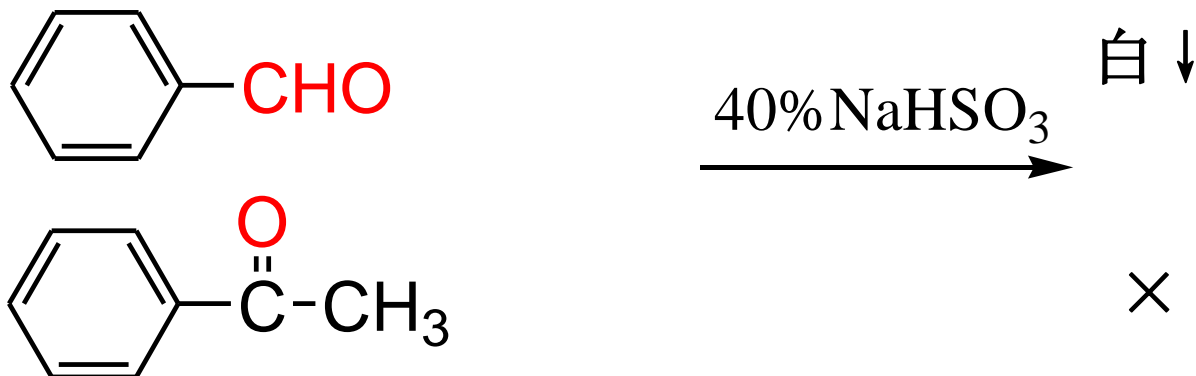
加成产物在酸、碱作用下，可分解为原来的醛和酮：



本反应可用于鉴别和分离提纯。



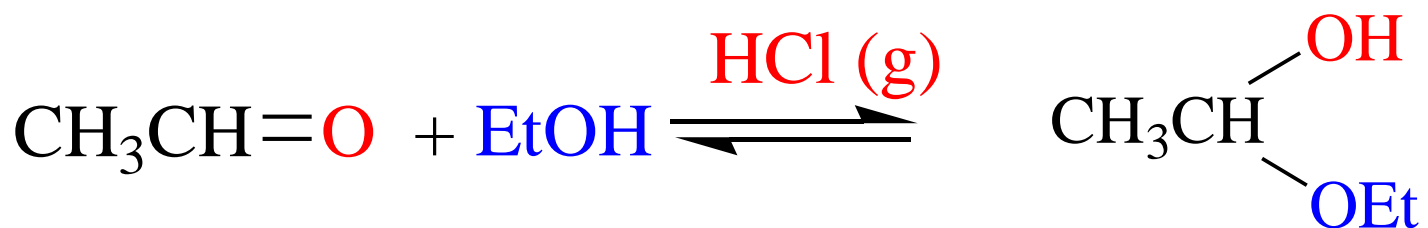
(一) 羰基的亲核加成





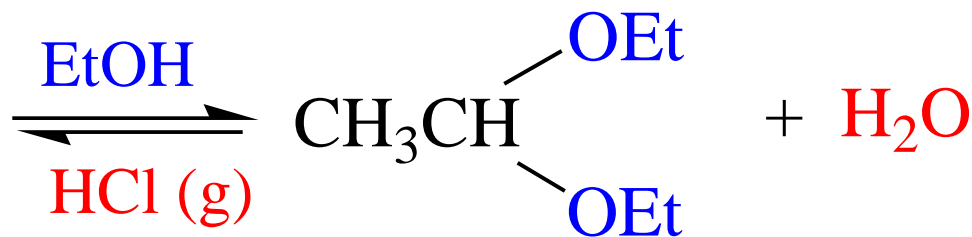
(一) 羰基的亲核加成

3. 与醇的加成



乙醛缩一乙醇

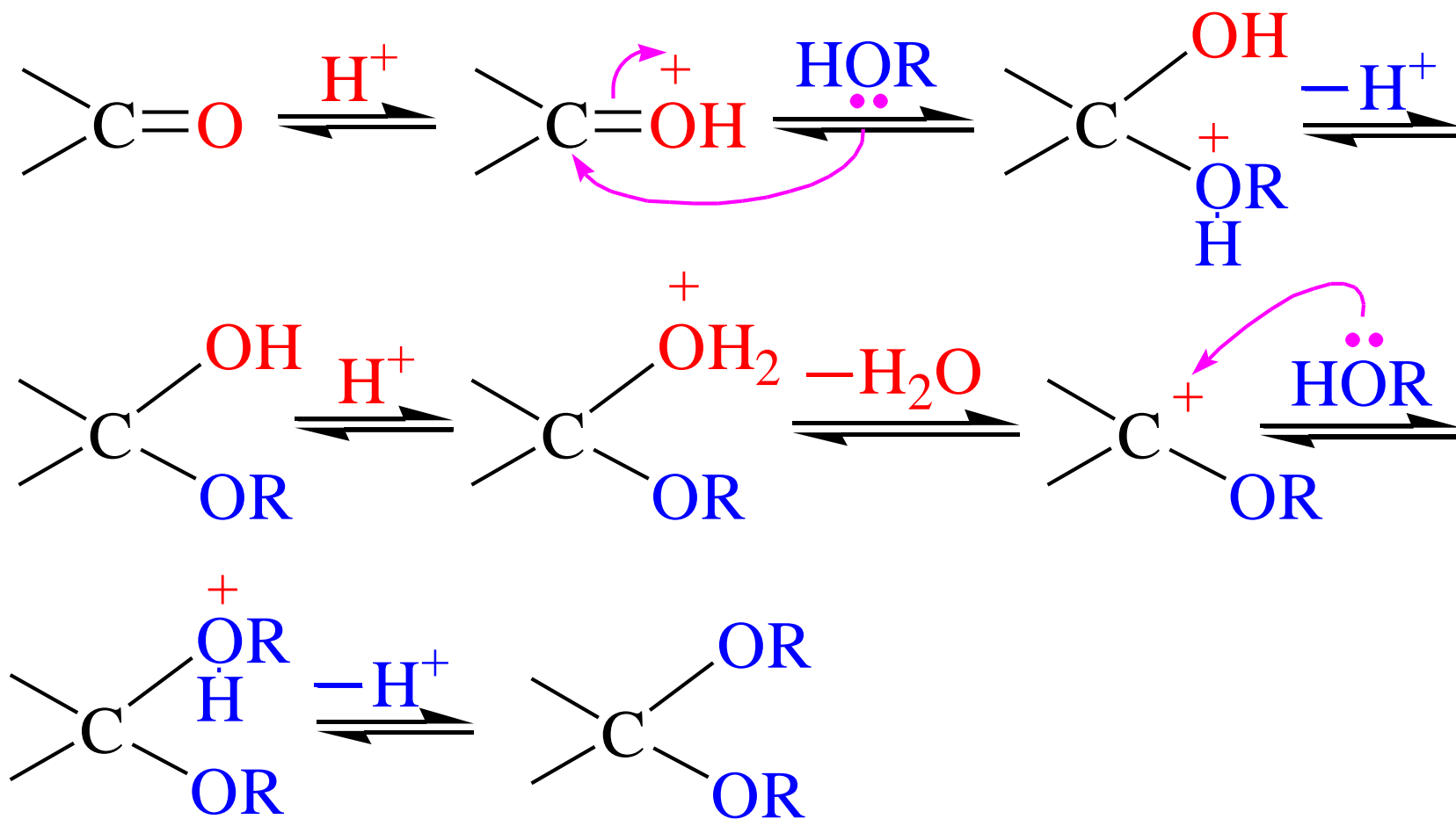
半缩醛(Hemiacetal)



乙醛缩二乙醇

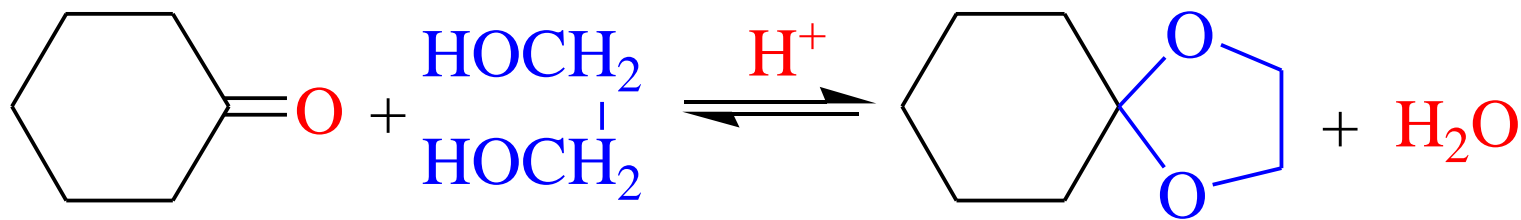
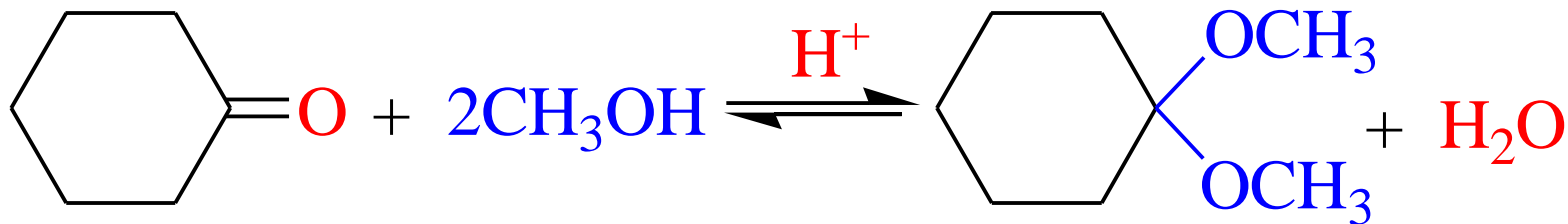
缩醛(Acetal)

反应机理:





环酮形成缩酮的产率较高:



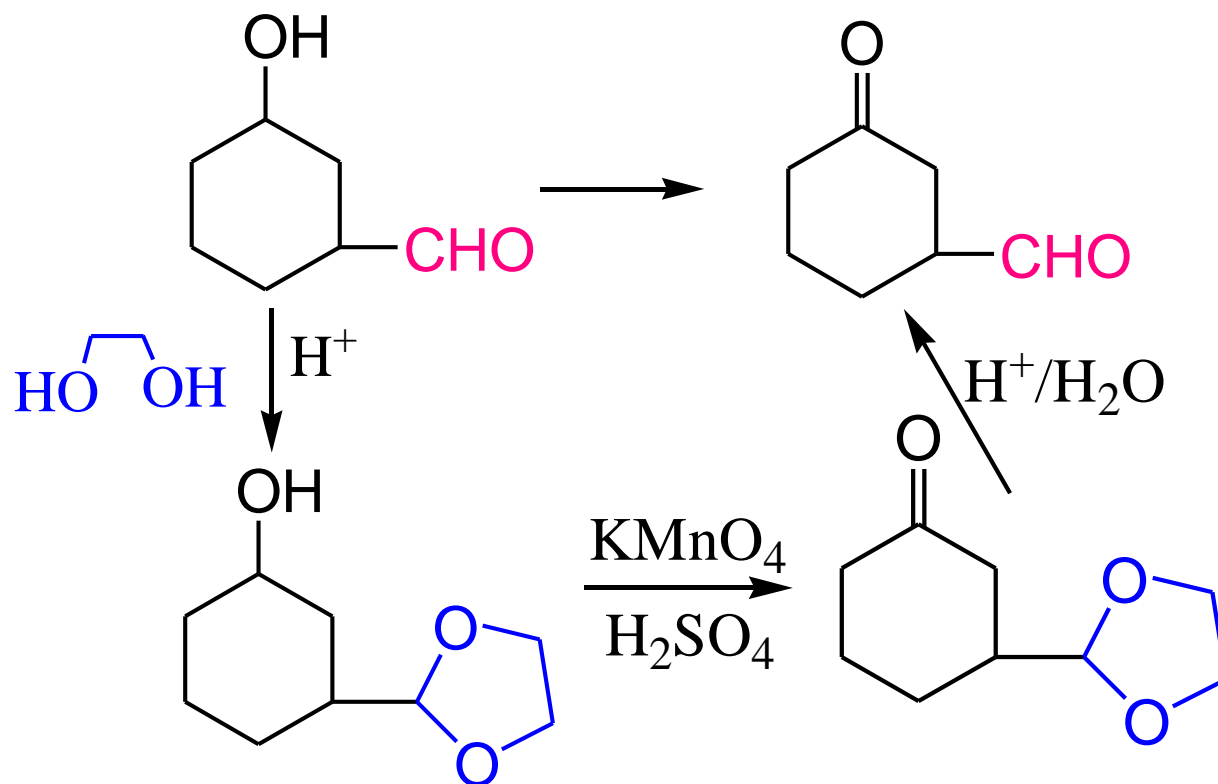


(一) 羰基的亲核加成

几点说明

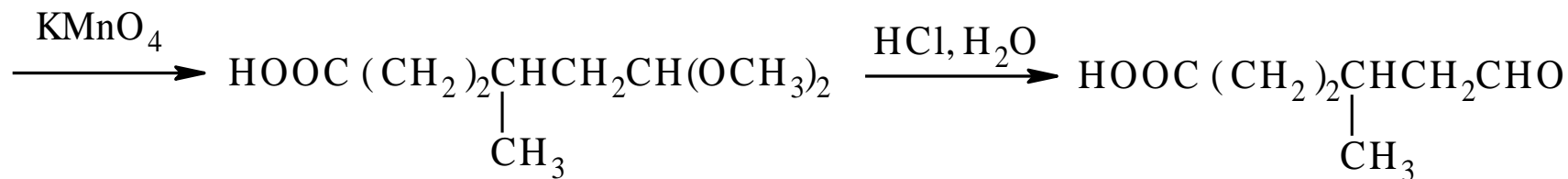
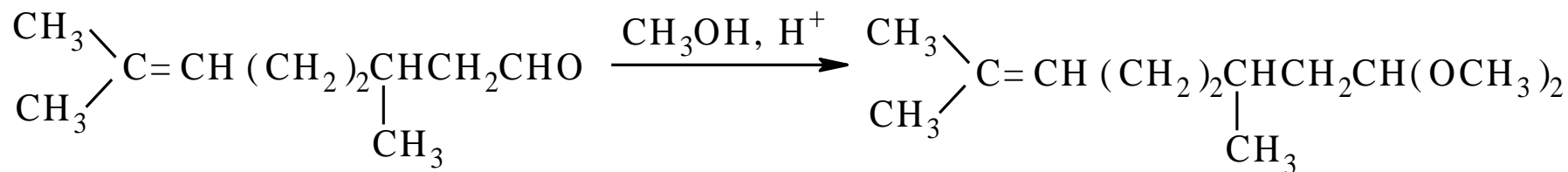
- 半缩醛(酮)无论在酸性或碱性介质中均不稳定。
- 缩醛(酮)在碱性介质中稳定，在酸性介质中不稳定。
- 缩醛较易形成，缩酮较难。
- 用乙二醇形成环状缩酮可提高缩酮的产率。

缩醛(酮)在酸性水溶液中水解成原来的醛(酮)和醇，
可用此反应保护羰基。



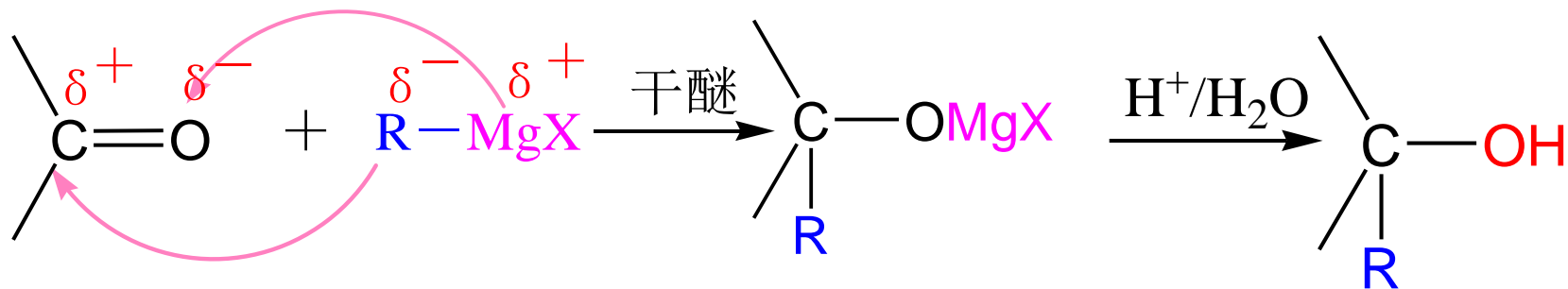


(一) 羰基的亲核加成

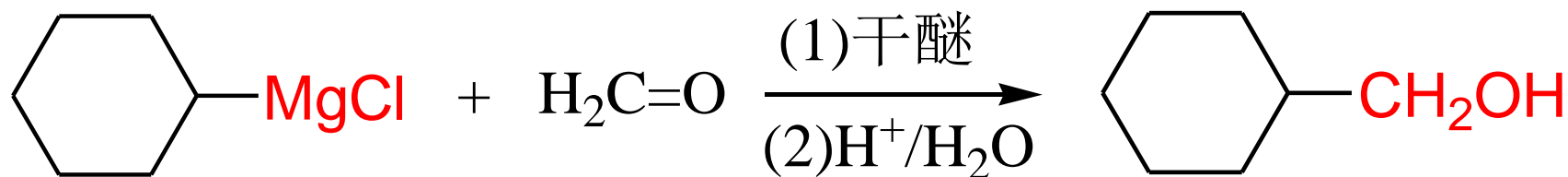
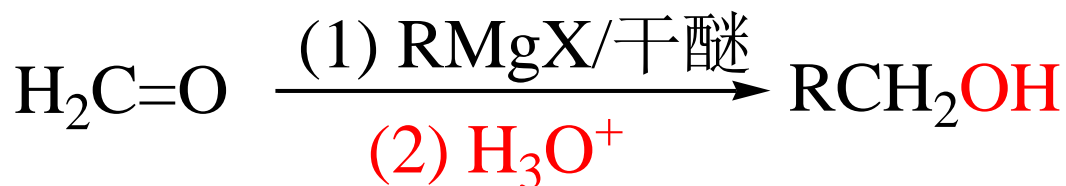




4. 与Grignard 反应，合成醇



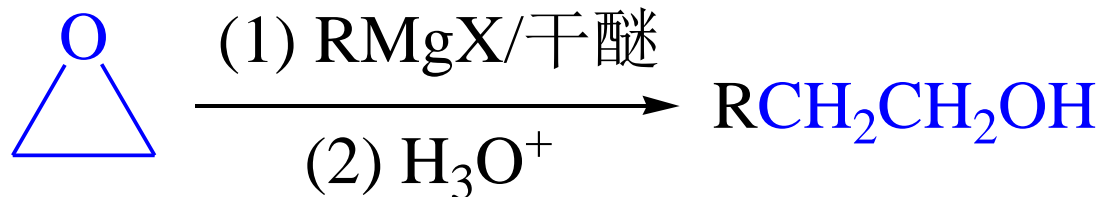
1) RMgX和甲醛或环氧乙烷加成，生成伯醇



制得的醇比格氏试剂多一个碳

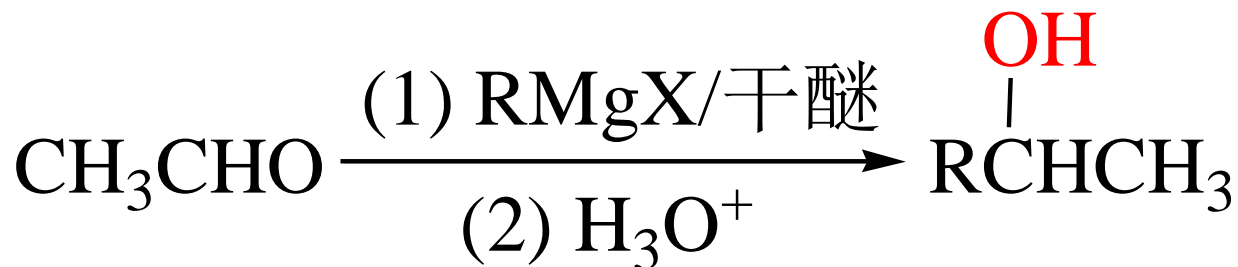


(一) 羰基的亲核加成



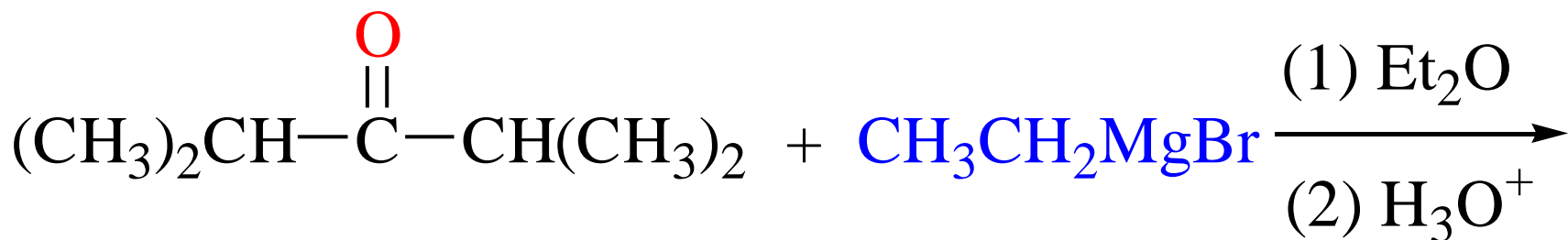
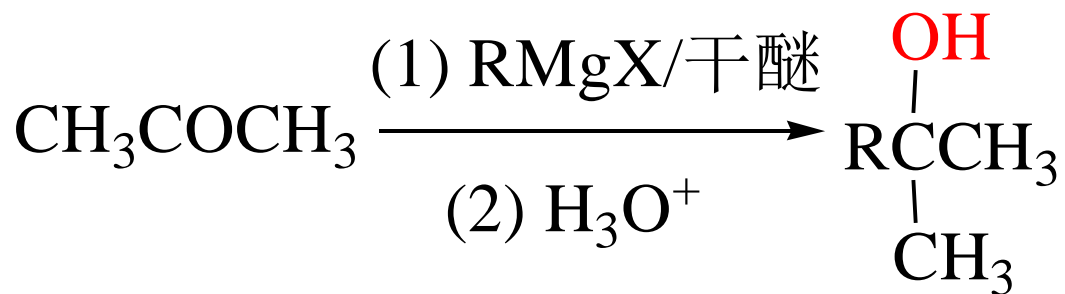
制得的醇比格氏试剂多两个碳

2) RMgX和其它醛反应，生成仲醇



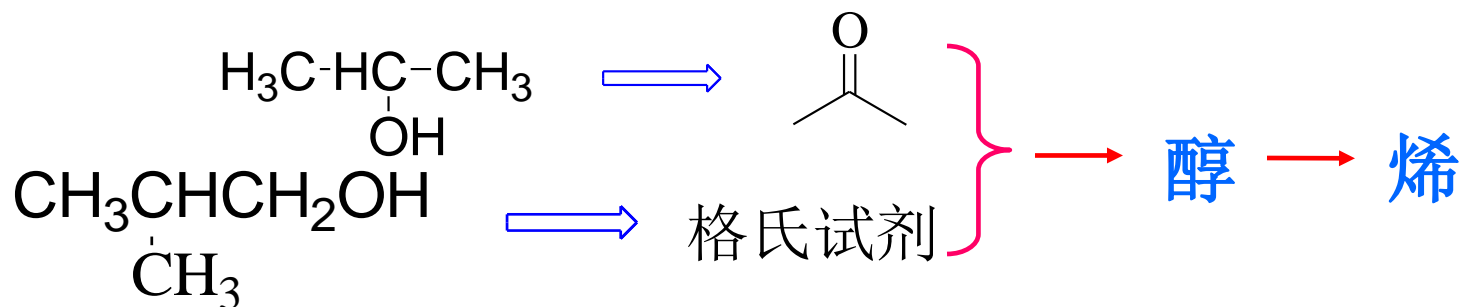
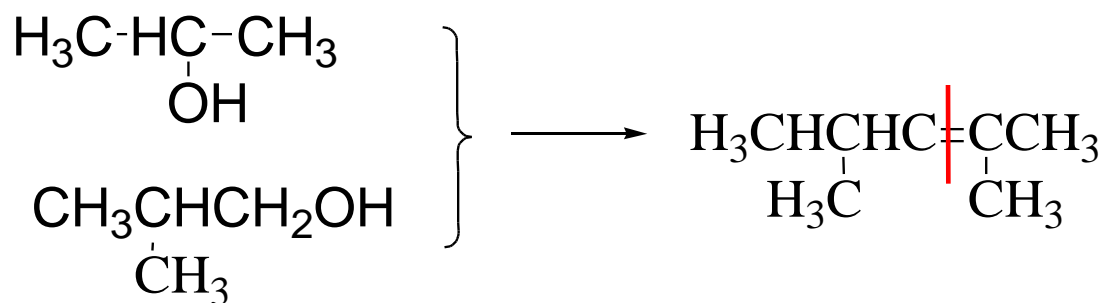
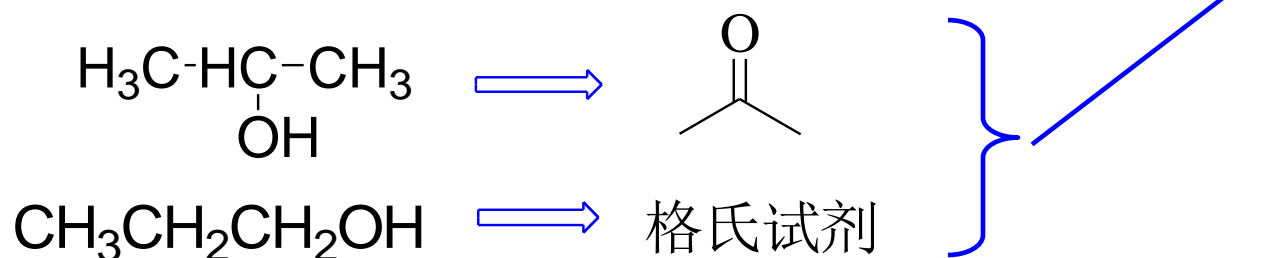


3) RMgX和酮反应, 生成叔醇





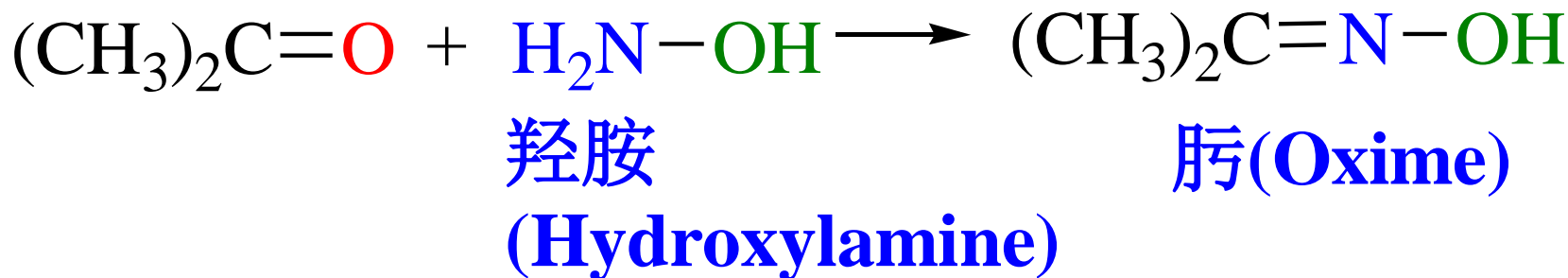
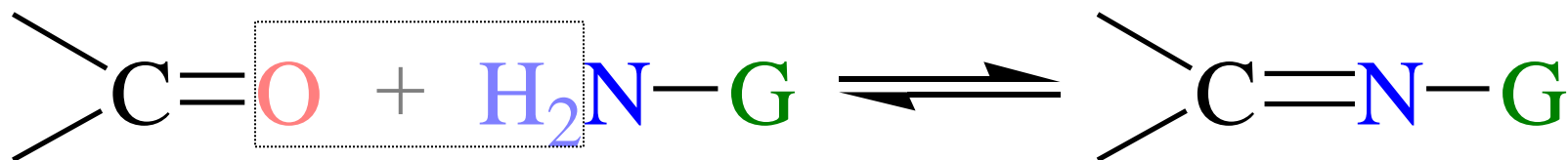
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 和 $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$ 为原料, 合成 $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}-\underset{\text{OH}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$





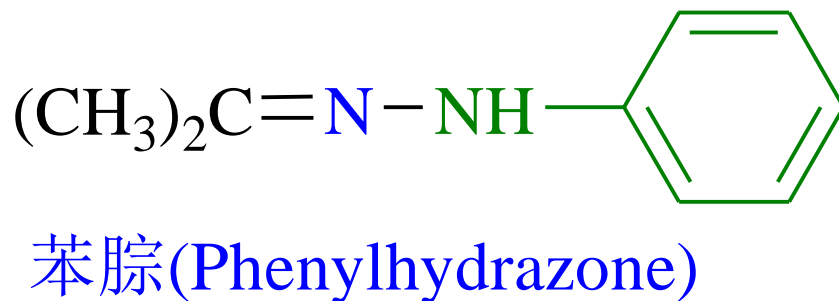
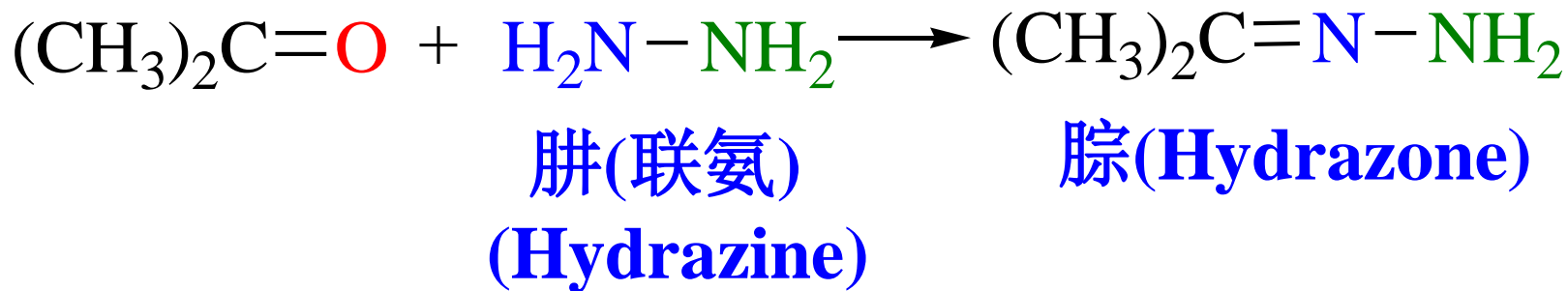
(一) 羰基的亲核加成

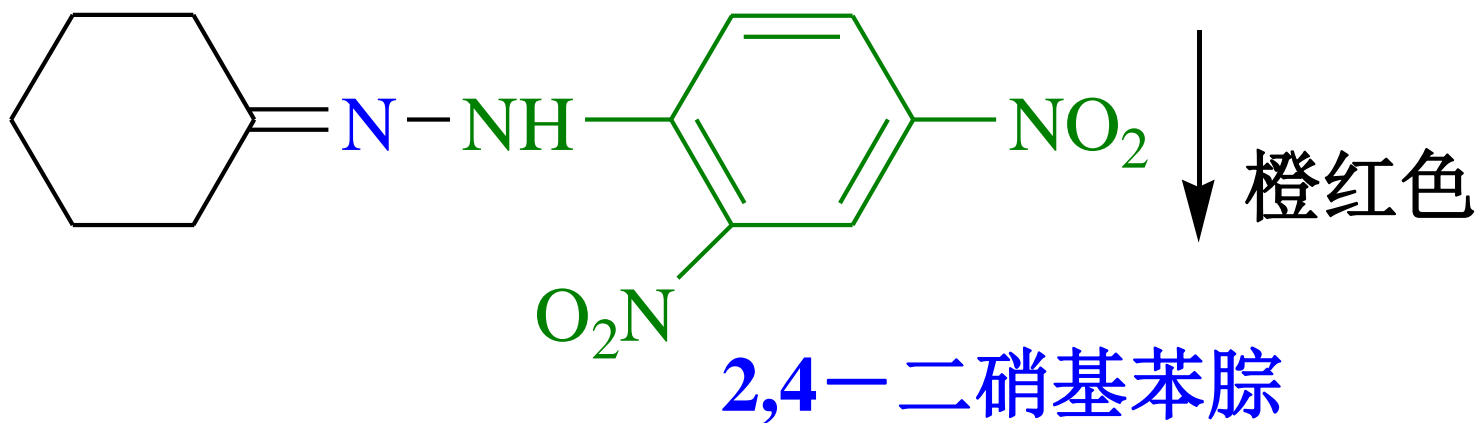
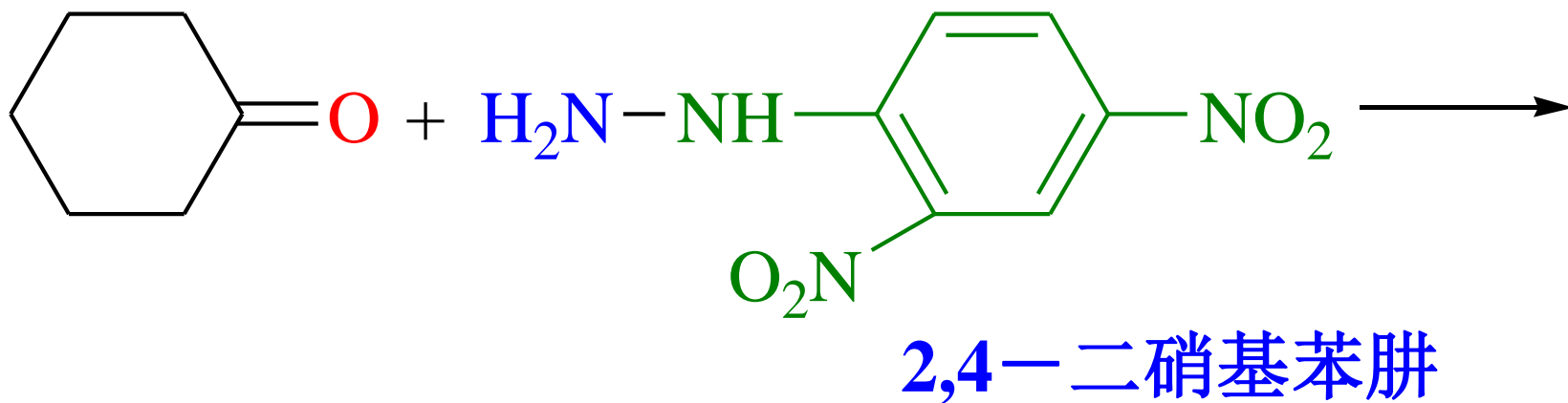
5. 与氨的衍生物加成





(一) 羰基的亲核加成

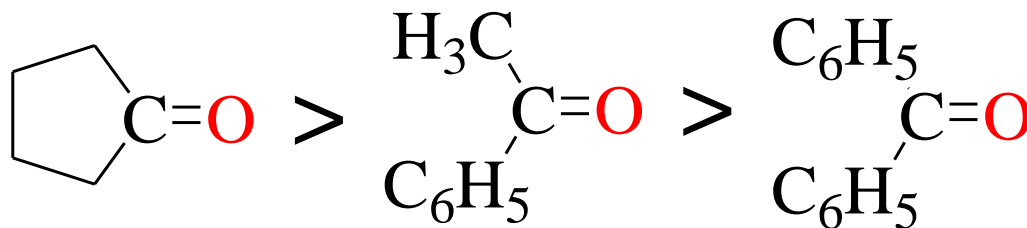
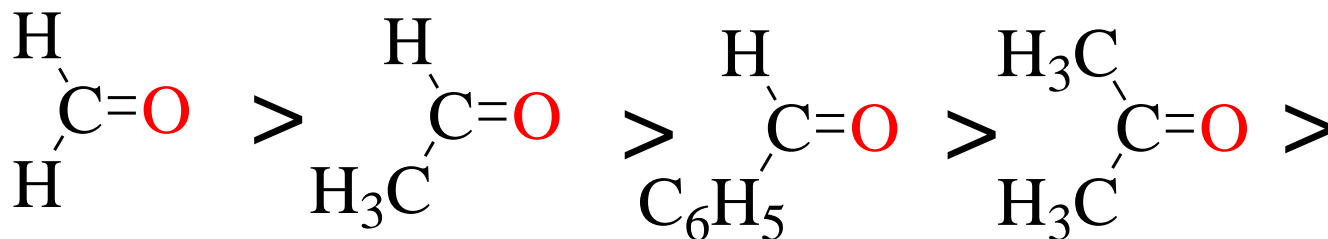




羰基的定性鉴定反应

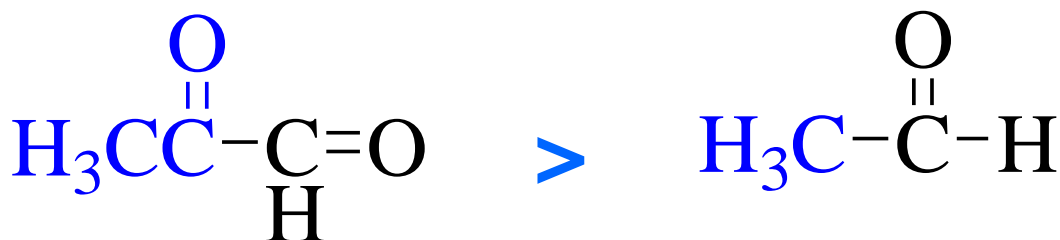
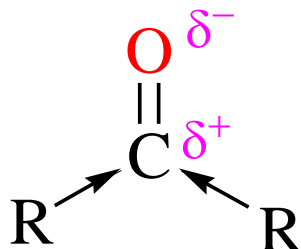
羰基的亲核加成，不仅与亲核试剂的亲核性有关，也与羰基化合物的结构有关。

- 空间位阻，位阻大不利于亲核试剂的进攻





- 羰基所连的基团是给电子基，会减弱羰基的活性



反应活性：醛 > 脂肪酮 > 芳香酮；环酮 > 脂肪酮



将下列羰基化合物按其亲核加成的活性次序排列

1. CH_3CHO , CH_3COCH_3 , CF_3CHO , $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$

$\text{CF}_3\text{CHO} > \text{CH}_3\text{CHO} > \text{CH}_3\text{COCH}_3 > \text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$

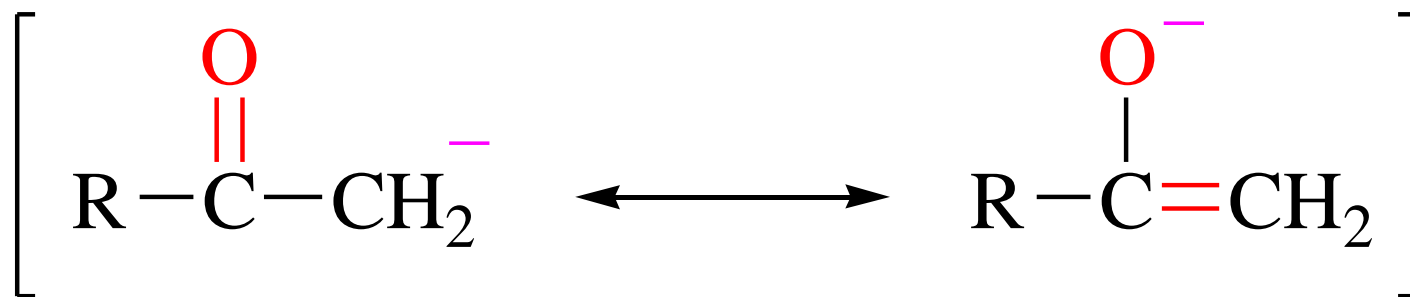
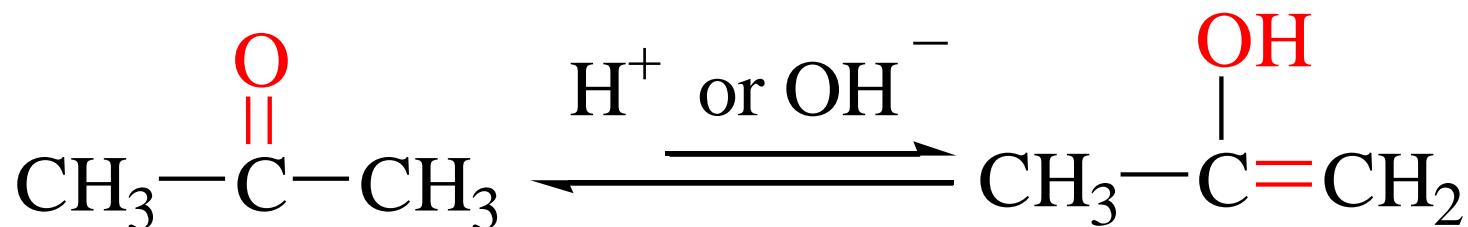
2. ClCH_2CHO , BrCH_2CHO , $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$, CH_3CHO

$\text{ClCH}_2\text{CHO} > \text{BrCH}_2\text{CHO} > \text{CH}_3\text{CHO} > \text{CH}_2=\text{CHCHO}$



(二) α -活泼氢的反应

1. 酮式和烯醇式——互变异构



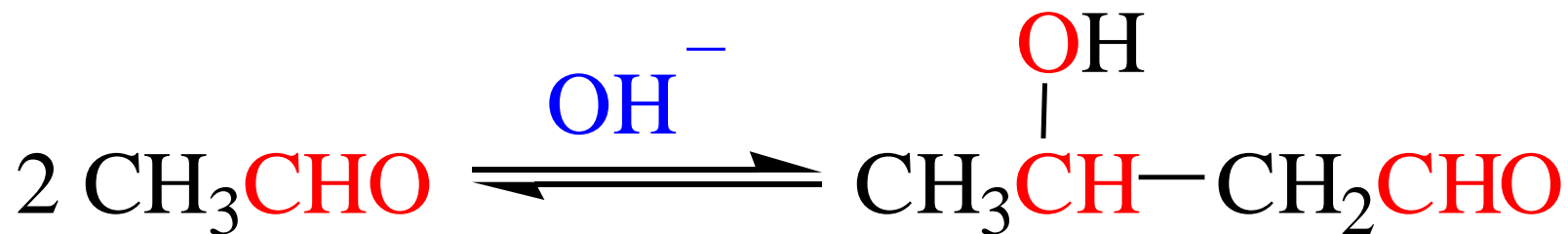
碳负离子

烯醇负离子

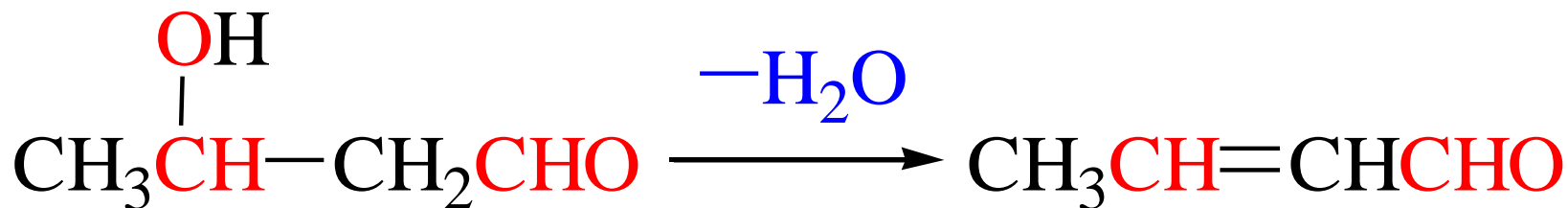


2. 羟醛缩合 (Aldol condensation)

含有 α -H的醛(酮)在稀碱的作用下,缩合生成 β -羟基醛(酮)

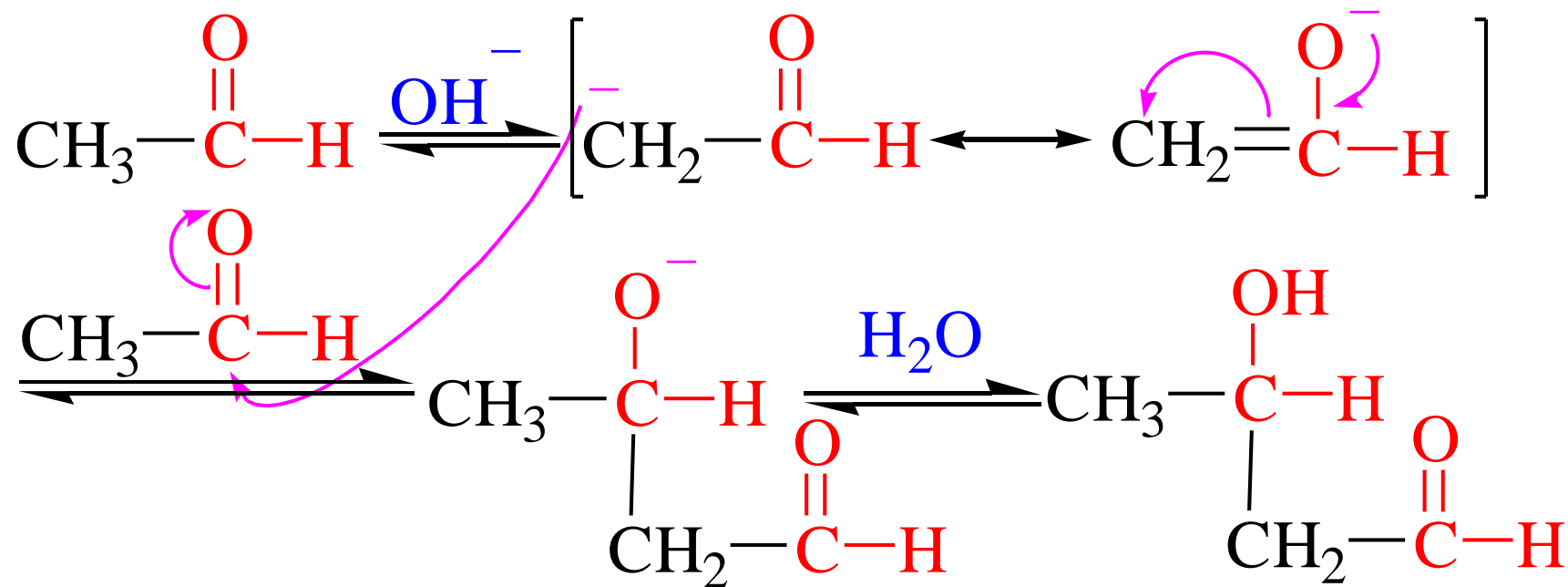


β -羟基醛(酮)易脱水形成 α,β -不饱和醛(酮):





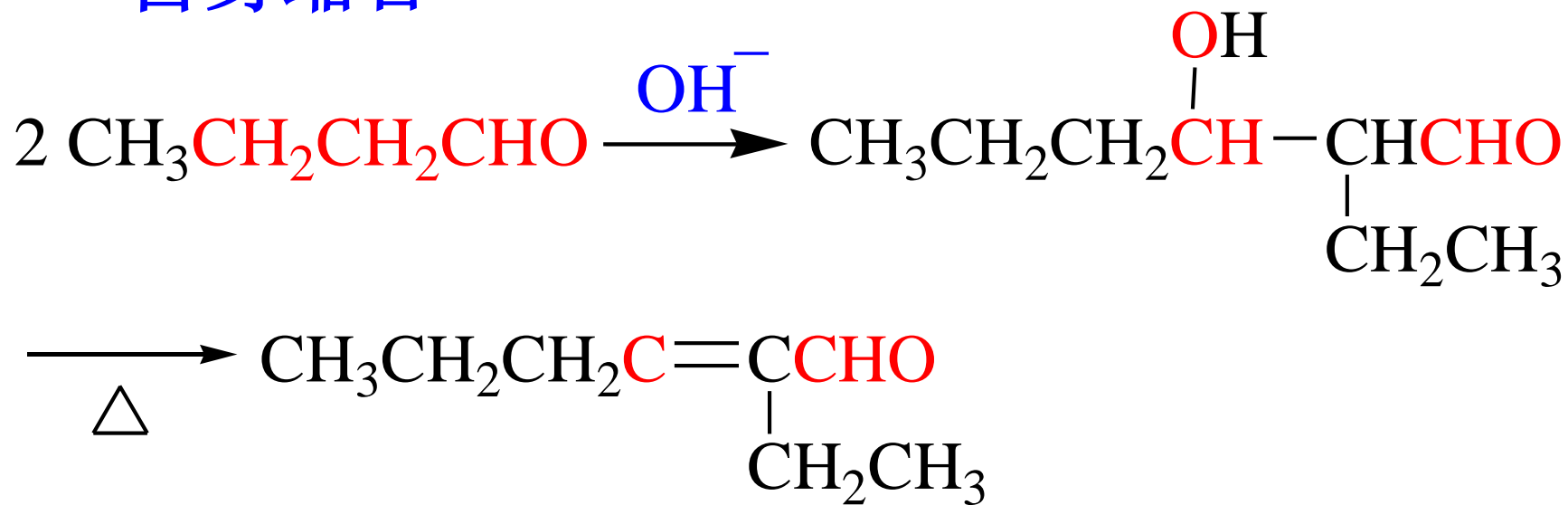
■ 反应机理:



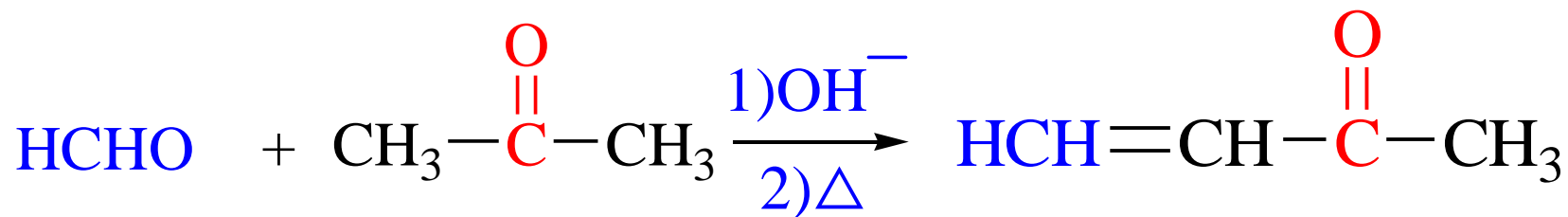
一分子提供羰基，一分子提供 α -H
羟醛缩合的实质是亲核加成

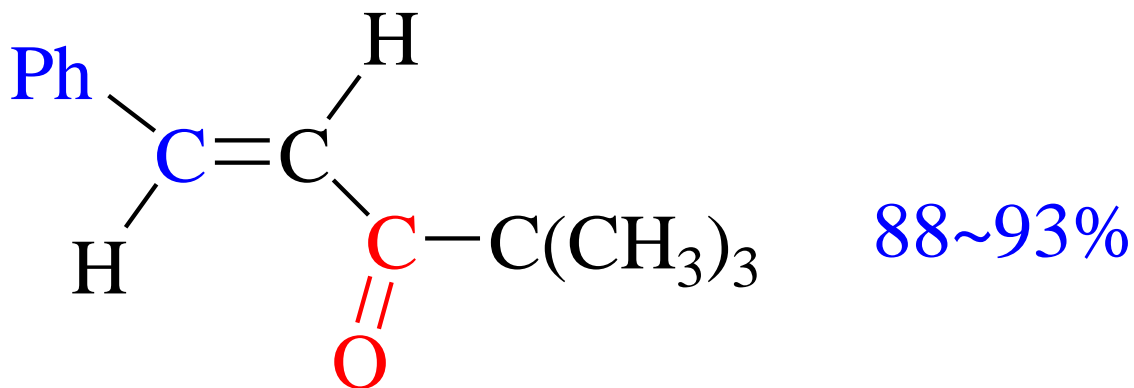
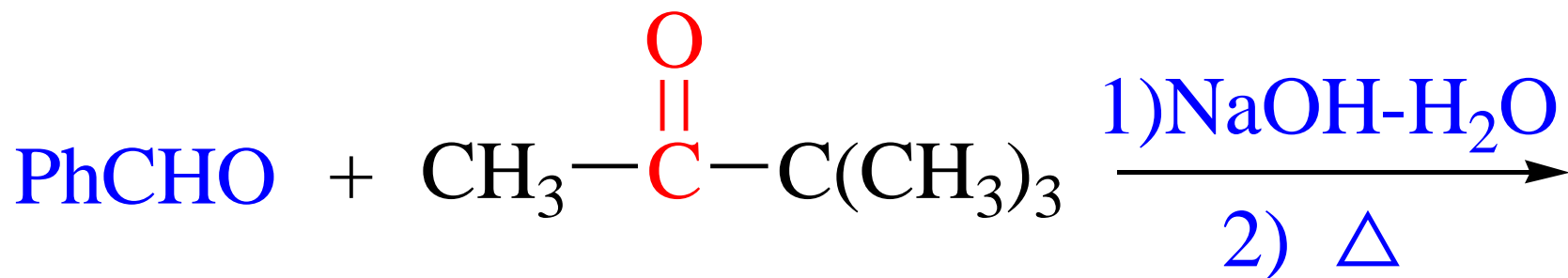
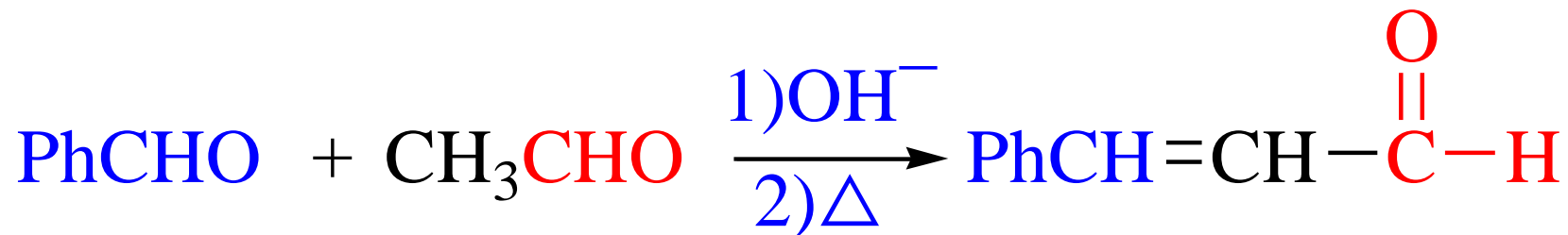


■ 自身缩合

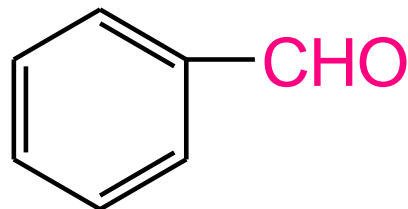
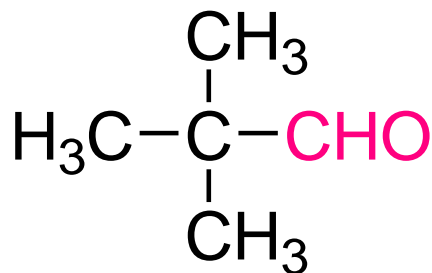
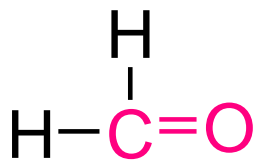


■ 不含 α -H的醛与含 α -H的可羟醛缩合





- 不含 α -H的醛不发生缩合



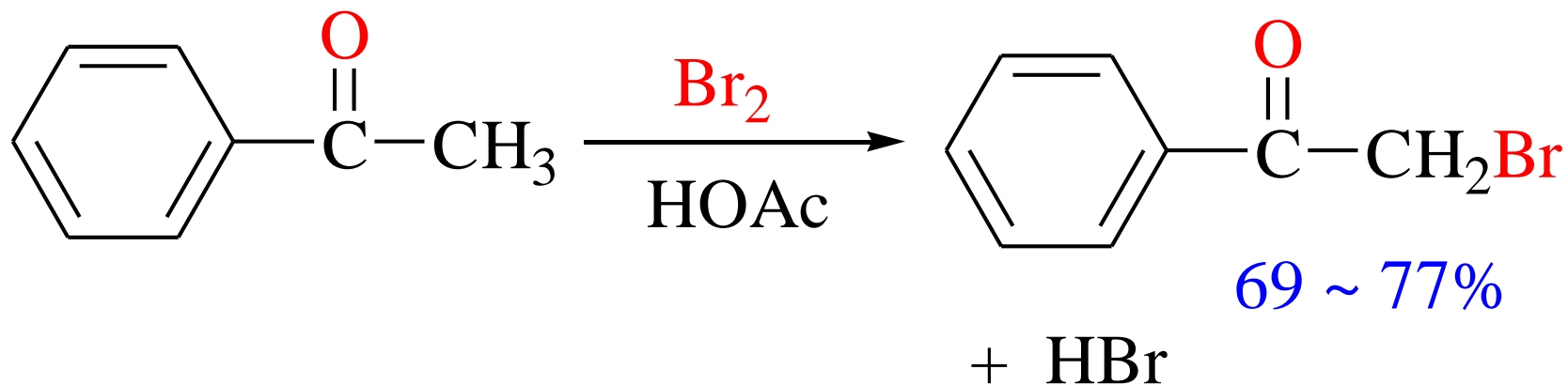
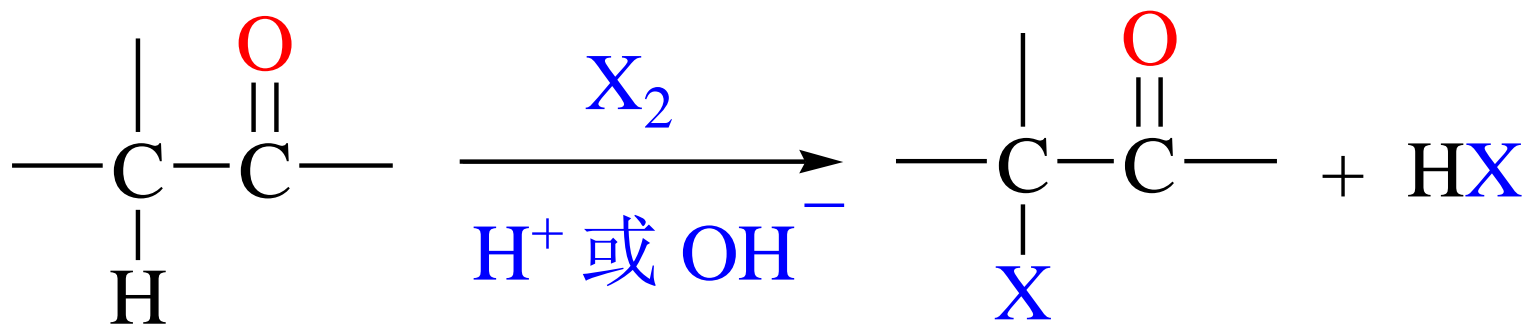
- 羟醛缩合是一种增长碳链的方法

- 酮的缩合较少



3. 醛酮的 α -H 的卤化

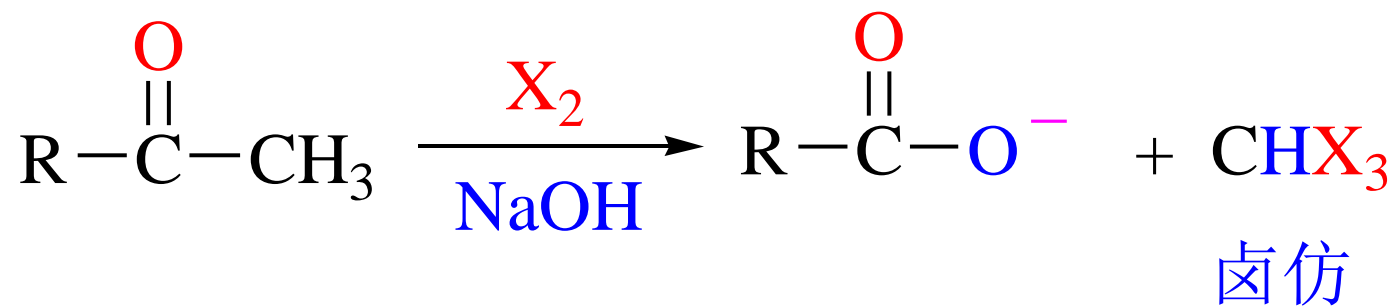
1) 卤化反应



在酸性介质可以停留在一卤代物



2) 卤仿反应

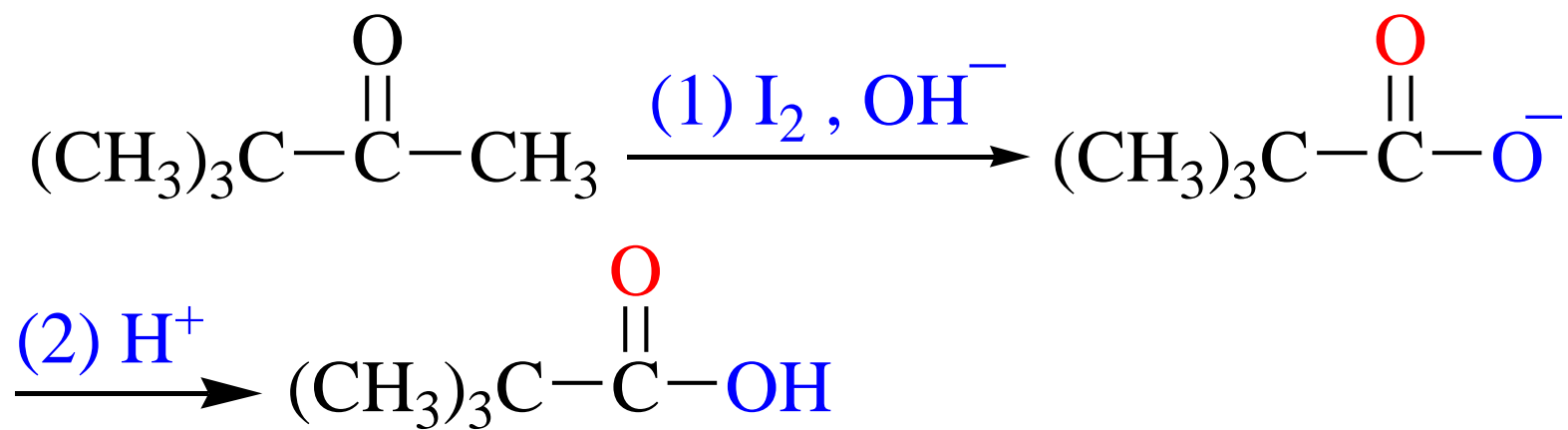


具有 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ $\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{CH}_3$ 结构的
化合物都能发生反应。碘仿反应可用于鉴别。

碘仿 $\text{CHI}_3 \downarrow$ 黄色



- 用于制备少一个C原子的羧酸



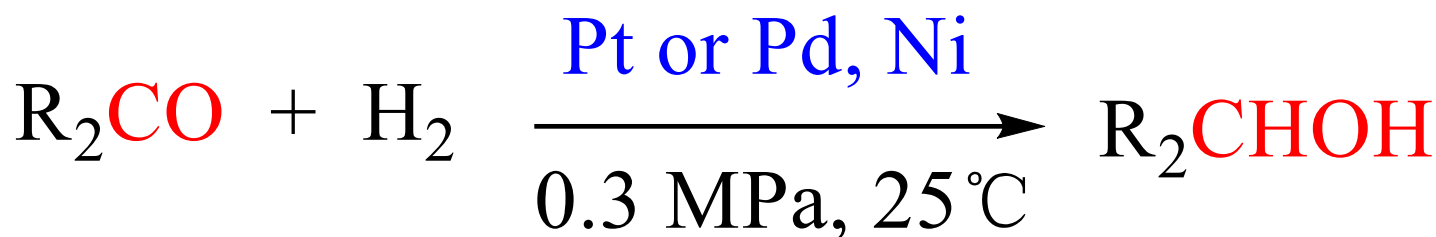
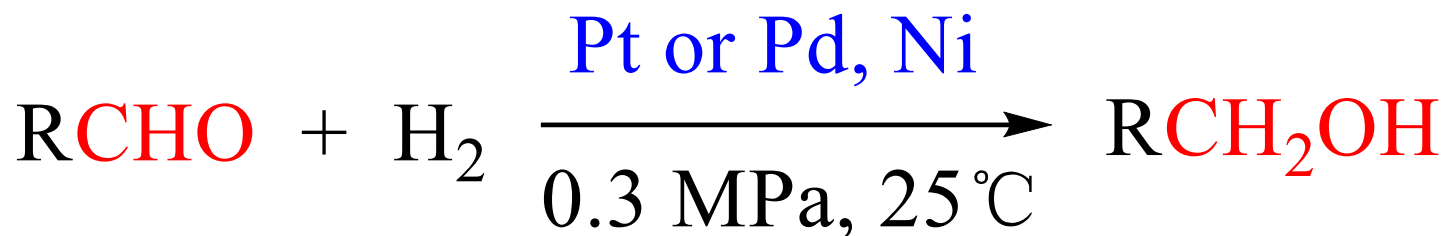
练习：P₃₀₄， 7



(三) 氧化和还原

1. 还原反应，条件不同，产物不同

1) 还原成醇



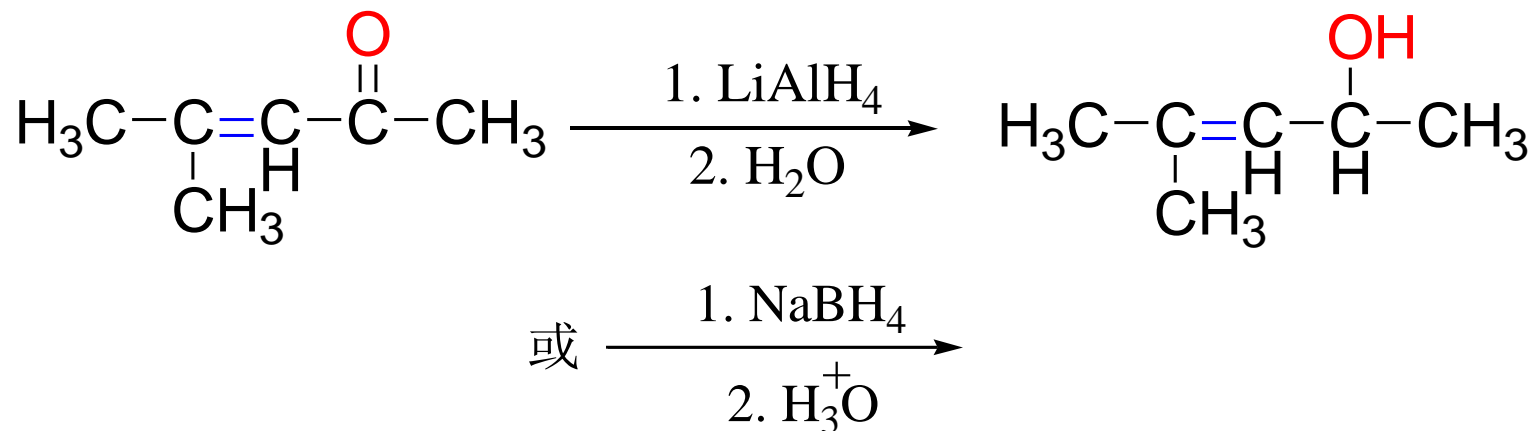


催化氢化会将分子中含有的不饱和键一起还原



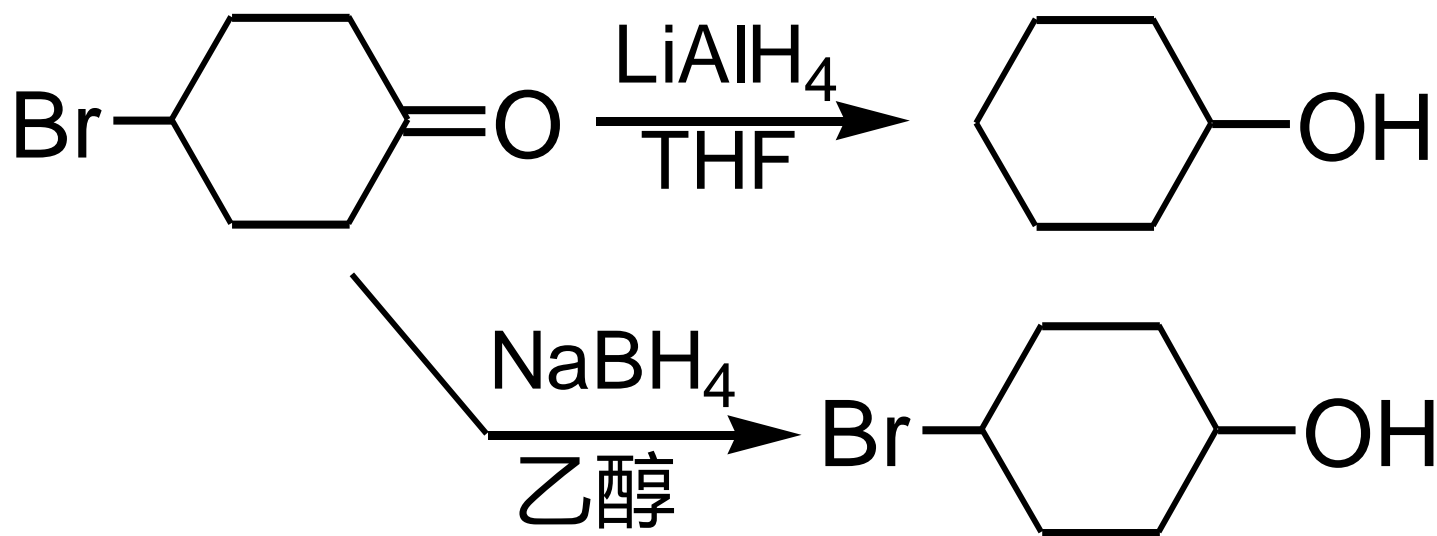
用金属氢化物还原，不还原 $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$

硼氢化钠 NaBH_4 ，氢化铝锂 LiAlH_4





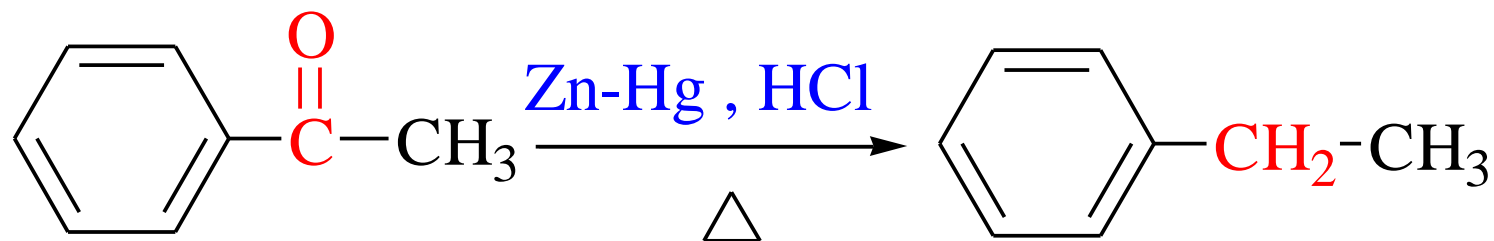
- NaBH_4 的还原能力比 LiAlH_4 差，只能还原醛、酮、酰卤的羰基。
- LiAlH_4 除了 $\text{C}=\text{C}$ ， $\text{C}\equiv\text{C}$ 不还原，其它基团也会还原



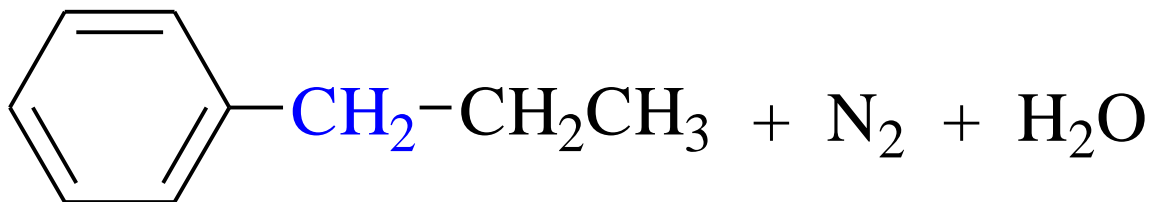
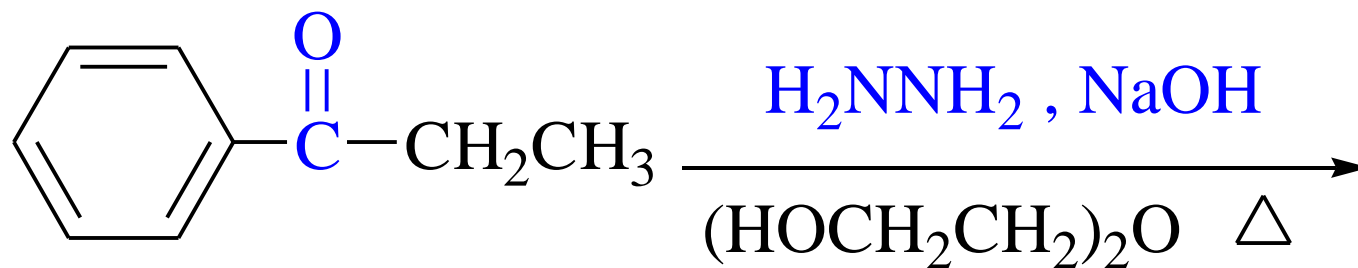


2) 还原成—CH₂—

Clemmensen Reduction



Wolff-Kishner-黄鸣龙 Reduction





2. 氧化反应

(1) 醛的氧化

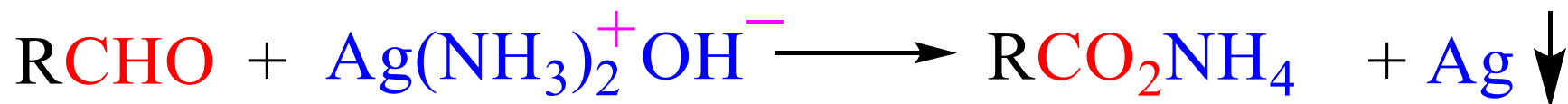


氧化剂: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CrO_4 ,
 RCO_3H , Ag_2O , H_2O_2 , $\text{Br}_2\text{-H}_2\text{O}$,

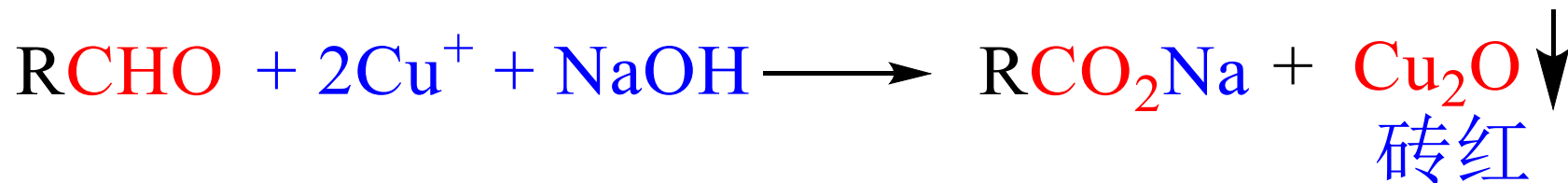
许多醛(尤其是芳香醛)还会发生自动氧化,
金属离子、光照等能加速氧化。



被Tollens 试剂氧化(银镜反应)



被Fehling试剂或Benedict试剂氧化



Fehling试剂：酒石酸钾钠络合剂

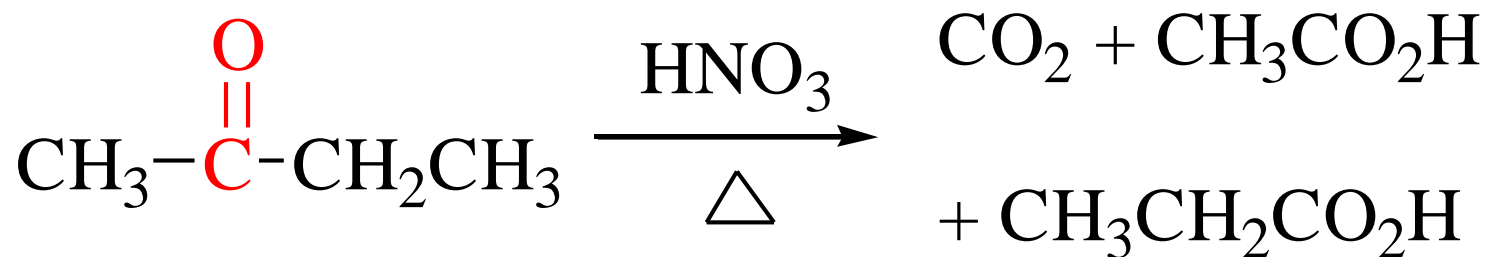
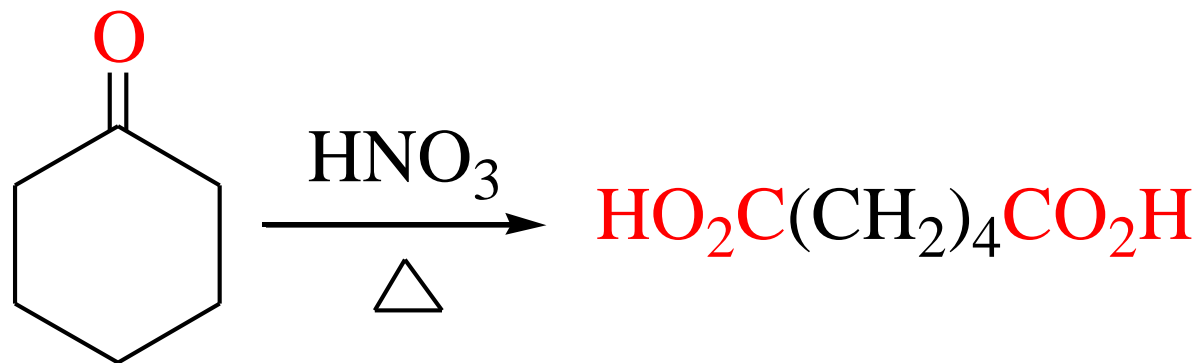
Benedict试剂：柠檬酸络合剂

Tollens 试剂、Fehling试剂、Benedict试剂可用来区别醛酮。
酮不反应！！



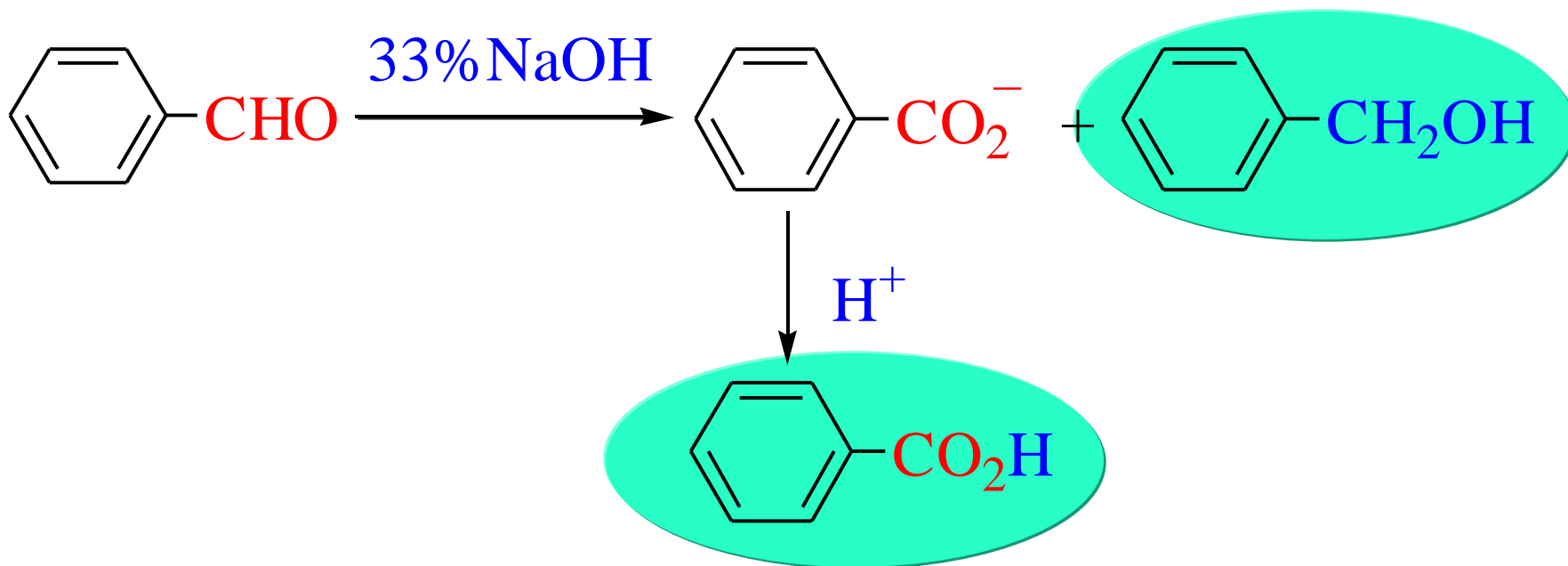
(2) 酮的氧化

- 酮遇一般氧化剂时，不被氧化
- 酮遇强氧化剂时，发生碳链断裂，氧化成酸



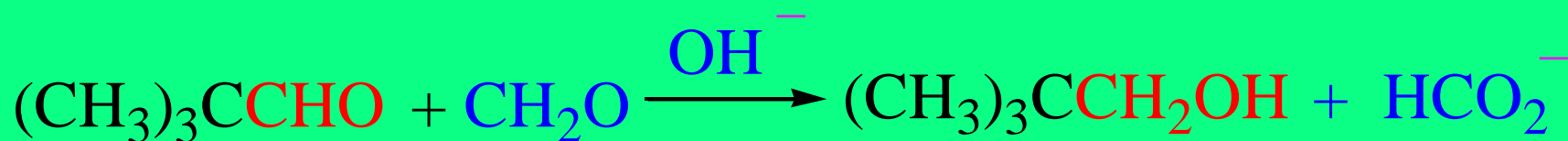
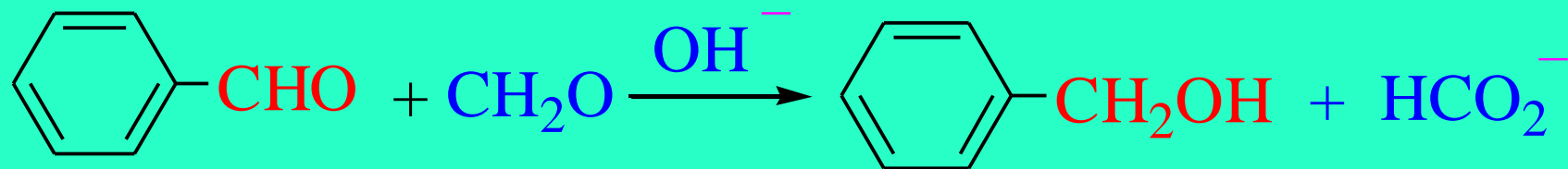
3. Cannizzaro reaction (歧化反应)

- 不含 $\alpha\text{-H}$ 的醛在浓碱作用下发生分子间的氧化—还原反应生成相应的醇和酸。

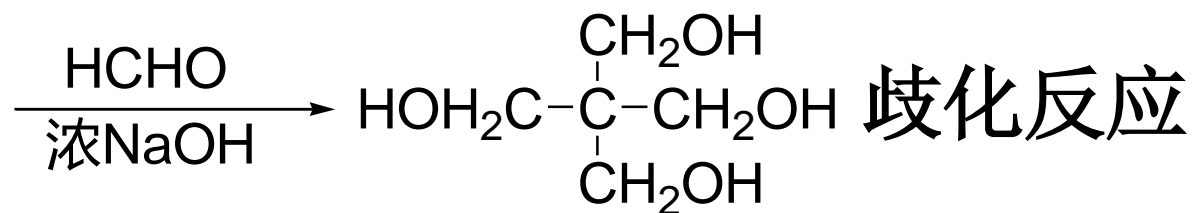
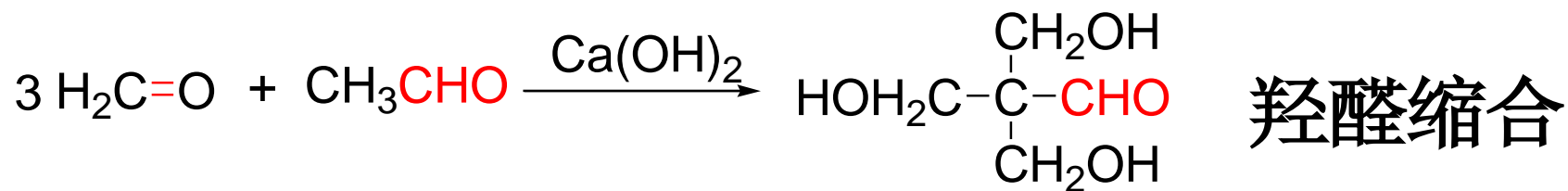




交叉的Cannizzarro 反应



羰基还原性较强的醛被氧化成酸



季戊四醇

六、重要的醛酮（P₂₉₆₋₂₉₇）



本章重点

- 醛酮的亲核加成反应
 - 与**H₂CN**, **NaHSO₃**, 醇, 格氏试剂, 氨的衍生物亲核试剂的加成
- α -活泼氢的反应
 - α -卤化与卤仿反应
 - 羟醛缩合
- 氧化还原反应
 - 还原反应, 成醇, 亚甲基
 - 氧化反应, 区别醛酮的试剂
 - 歧化反应



作业

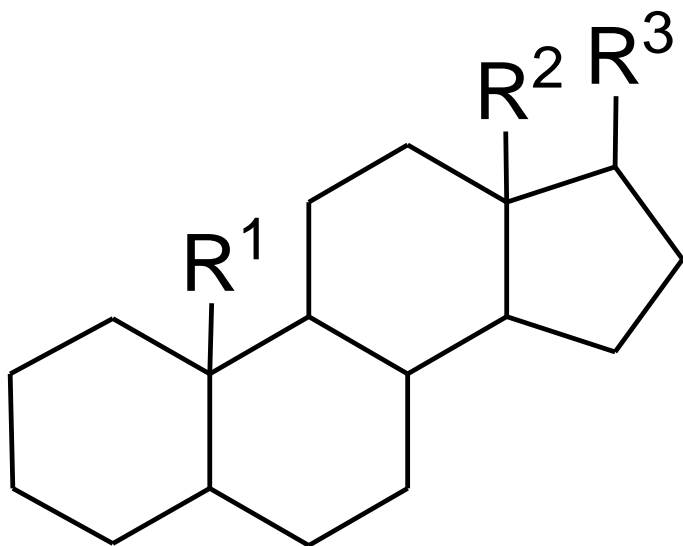
- P_{302} , 1①~⑦, 4, 5, 6, 9①③⑤, 10
11①②③, 14, 15



黄鸣龙 (1898.7.3~1979.7.1), 化学家

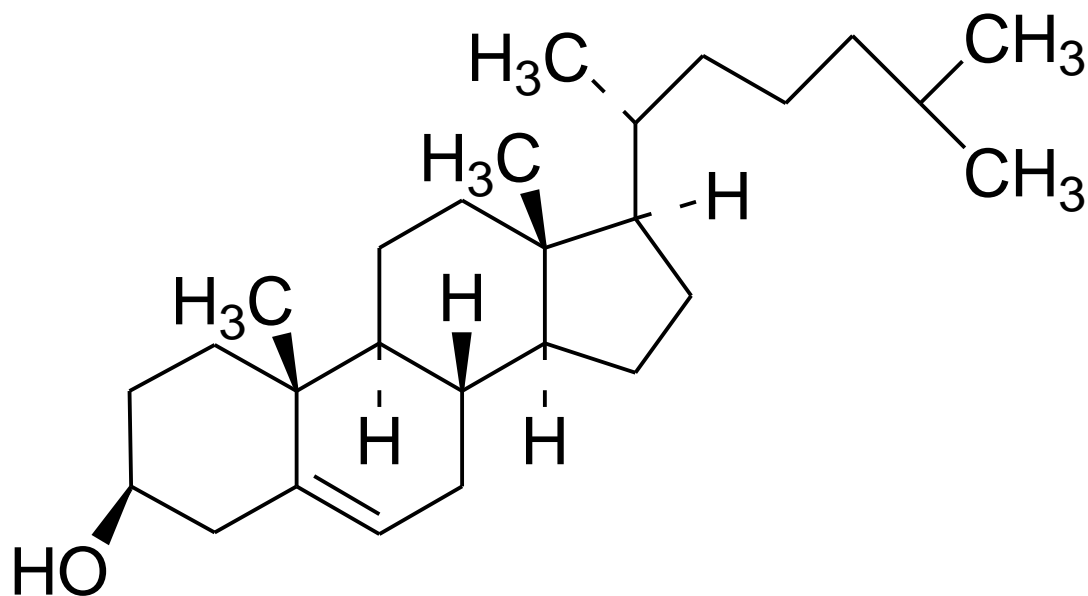
醋酸可的松的七步合成法 1966年获国家发明奖

是我国甾族激素药物工业的奠基人



环戊烷并全氢菲类化合物的总称。又称类固醇。这类化合物由于含有**4**个环和**3**个侧链，故用一象形字“甾”为其中文名，总称甾族化合物。

胆固醇



胆固醇(**cholesterol**), 又分为高密度胆固醇和低密度胆固醇两种, 前者对心血管有保护作用, 通常称之为“好胆固醇”, 后者偏高, 冠心病的危险性就会增加, 通常称之为“坏胆固醇”。血液中胆固醇含量每单位在**140~199**毫克之间, 是比较正常的胆固醇水平。