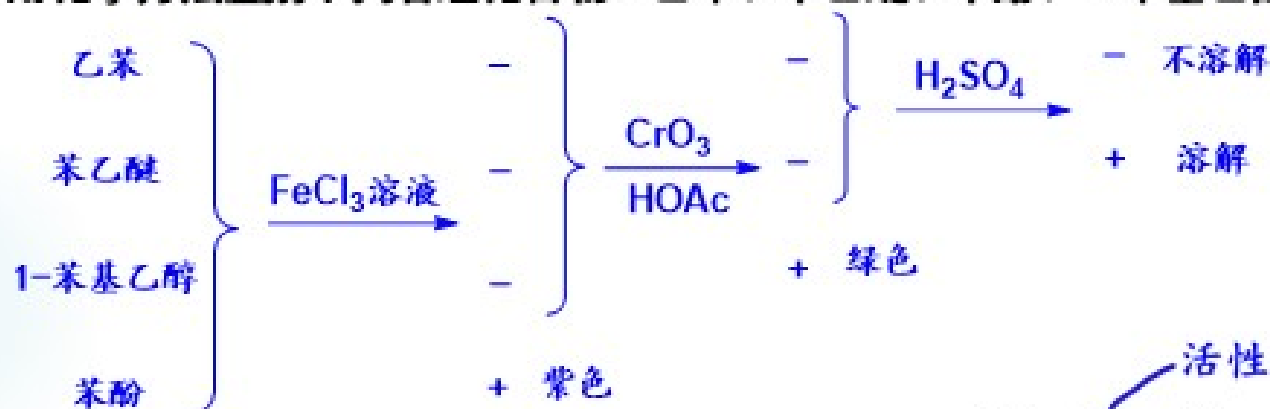


## 前期回顾和作业点评

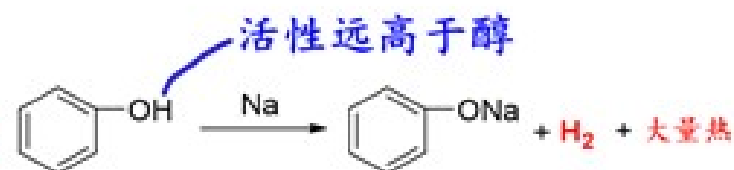
1、酚：命名、物理性质、光谱性质、化学性质和制备

2、醚：命名、物理性质、光谱性质、化学性质和制备

用化学方法鉴别下列各组化合物：乙苯、苯乙醚、苯酚、1-苯基乙醇



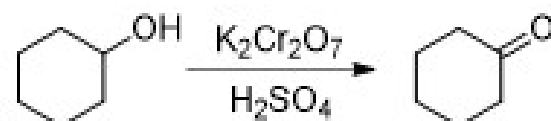
典型错误：（1）第一步用Na鉴别——太危险！！



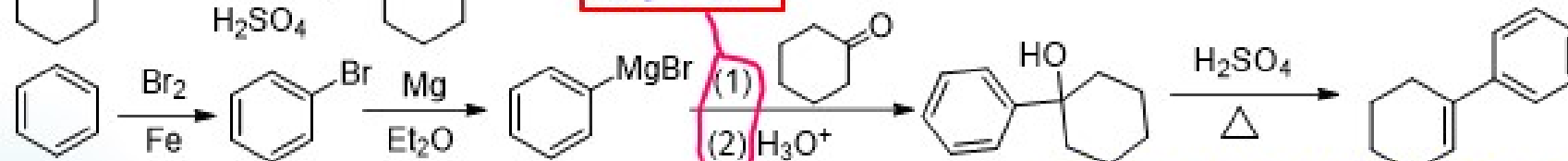
（2）用卢卡斯试剂鉴别1-苯基乙醇 ——1-苯基乙醇溶于水吗？超过6个碳了！

鉴别反应的要求：安全、易操作；反应迅速、现象明显。

## 前期回顾和作业点评

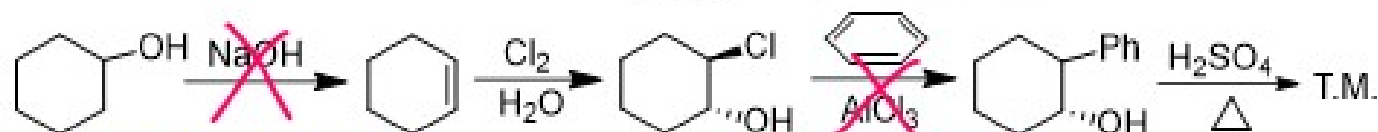
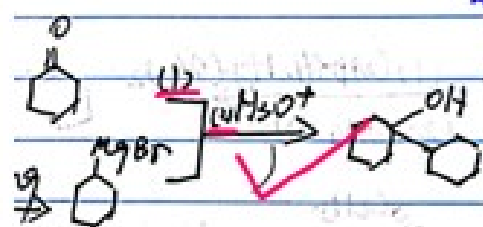
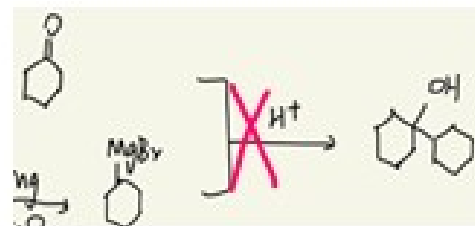


分步反应



醇脱水是合成烯烃的常用方法

典型错误:

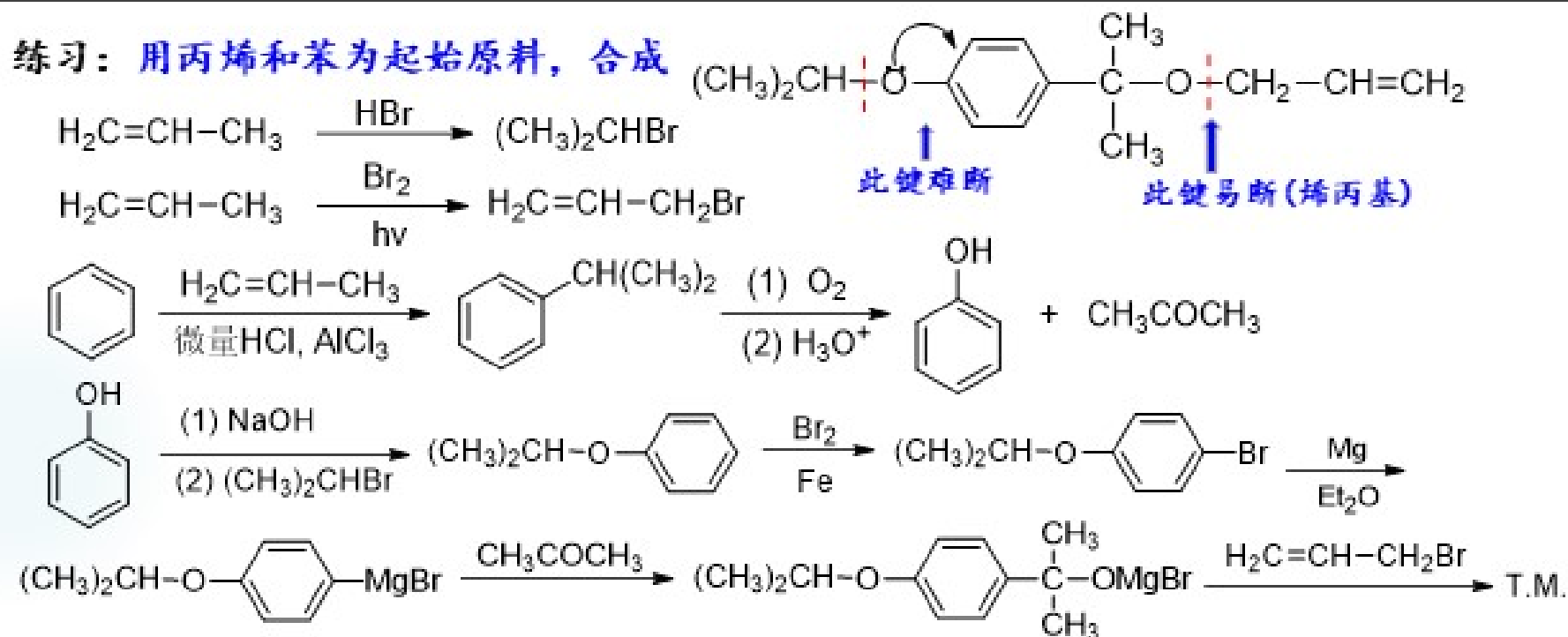


醇脱水: 酸性条件

$\text{AlCl}_3$ : 遇活泼氢即分解

## 前期回顾和作业点评

练习：用丙烯和苯为起始原料，合成



**注意点：**(1) 亲核取代反应与消去反应的竞争关系；(2)  $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-X}$ 键和 $\text{C}_{\text{sp}^2}\text{-O}$ 键的反应活性。



## 第十章 醛和酮

10.1 醛和酮的结构、分类和命名

10.2 醛酮的物理性质和光谱性质

10.3 醛和酮的制法

10.4 醛酮的化学性质

10.5 羰基加成反应的立体化学

10.6 醛酮的个别化合物

10.7 不饱和羰基化合物（合并到10.3中介绍）

本章有两个微课录像：

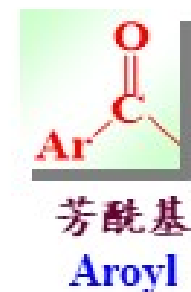
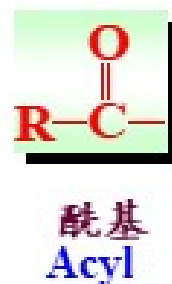
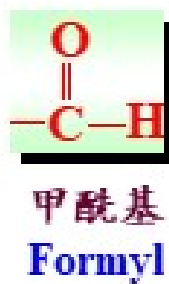
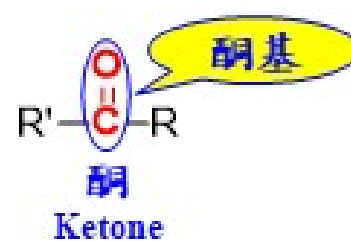
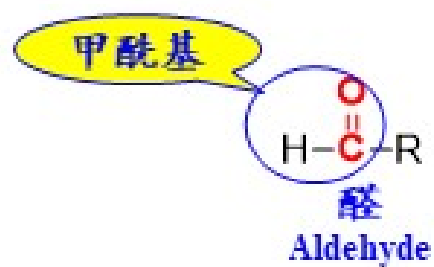
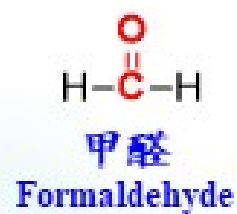
(1) 醛酮的亲核加成反应

(2)  $\alpha, \beta$ -不饱和醛酮

## 10. 醛和酮

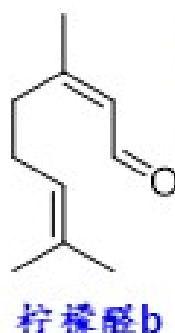
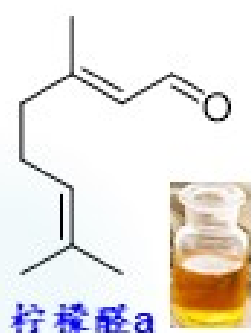
醛、酮是典型的羰基化合物。

羰基：  
(carbonyl group)  $\sim \text{C}(=\text{O}) \sim$

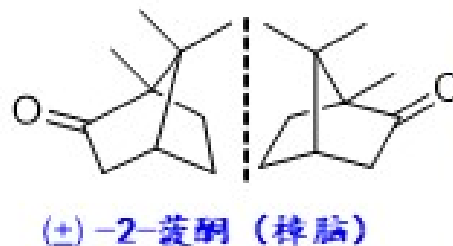


## 10. 醛和酮

- 广泛存在于自然界中，那些散发**浓郁的芳香气味**的有机化合物大多含有羰基。
- 醛和酮也是重要的化工产品，广泛用作溶剂、单体、胶粘剂、药物和农药等。



天然柠檬醛是两种立体异构体的混合物，呈现浓郁的柠檬香味。既是重要的香料，也是医药原料，如可以合成维生素A。



樟脑是我国的特产，台湾樟脑的产量位居世界第一。**天然右旋(-)**樟脑是从樟树干中用水蒸气蒸馏分离出来的。樟脑有强心效能和愉快香味，为医药，化妆工业的重要原料，也作硝酸纤维的增塑剂使用。

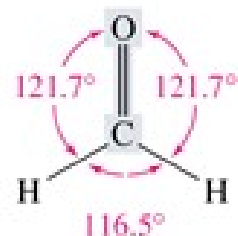
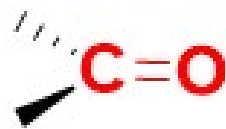
## 10. 醛和酮

### 10.1 醛和酮的结构、分类和命名

#### 10.1.1 醛和酮的结构

C:  $sp^2$  杂化

O:  $sp^2$  杂化

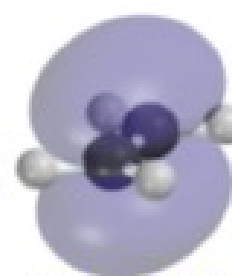


甲醛结构数据

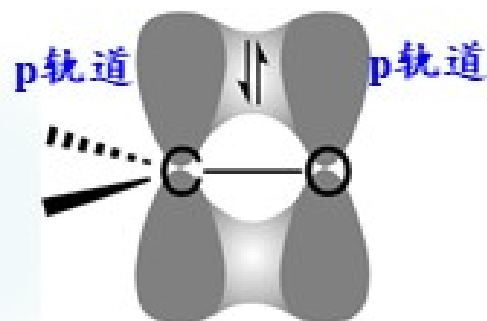


甲醛平面结构

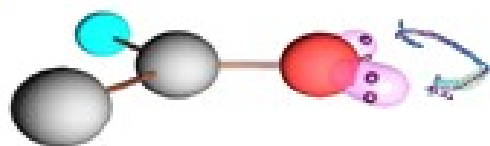
类似于



乙烯平面结构

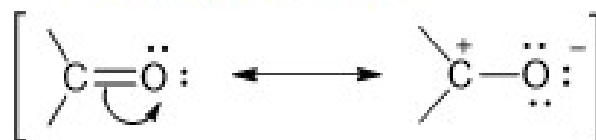


羰基的分子轨道示意图

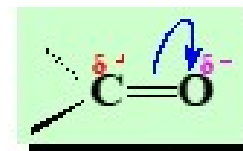


氧原子的孤对电子

电负性:  $O > C$



羰基的极化共振式



极性的羰基

## 10. 醛和酮

### 10.1 醛和酮的结构、分类和命名

#### 10.1.2 醛酮的分类

醛、酮根据烃基是脂肪族的还是芳香族的，可以分为脂肪族醛、酮和芳香族醛、酮；根据烃基中是否含有不饱和键，又可分为饱和醛酮和不饱和醛酮；醛酮还可以根据分子中所含羰基的数目，分为一元醛酮、二元醛酮等。本章主要讨论一元醛和酮。

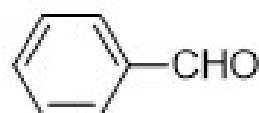
例如：



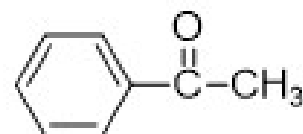
脂肪醛



脂肪酮



芳香醛



芳香酮

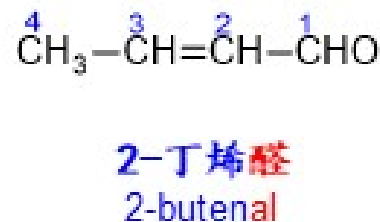
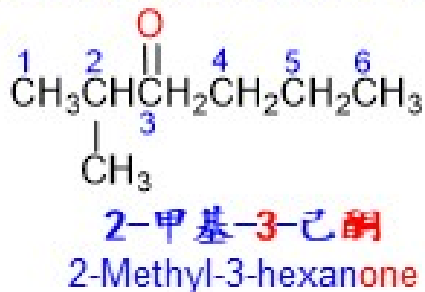
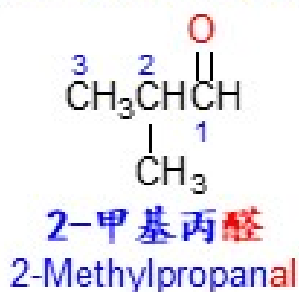


## 10. 醛和酮

### 10.1 醛和酮的结构、分类和命名

#### 10.1.3 醛酮的命名

- 选择含有羰基的最长碳链作为主链，从靠近羰基一端开始给主链编号；
- 按主链碳原子数称为“某醛”或“某酮”，醛羰基总占第一位，不需要标注位次；酮的羰基不在链端，需要标注其位次；
- 醛的英文名称是把相应主链烃名称的词尾“e”改成“al”；酮则以“one”结尾；
- 若有不饱和键，应选择含羰基和不饱和键的最长碳链为主链，在编号时应从靠近羰基的一端开始编号；
- 取代基或不饱和键的位次、数目、名称则依次写在某醛(酮)名称之前。



## 10. 醛和酮

### 10.1 醛和酮的结构、分类和命名

- 脂环酮的命名规则：当羰基在环内时，称为环某酮，编号从羰基开始。如羰基在环外，一般将环作为取代基；

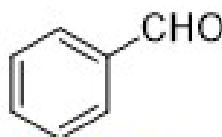


4-甲基环己酮  
4-methylcyclohexan-1-one

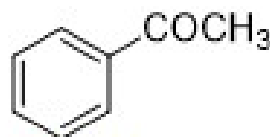


4,4-二甲基环己基甲醛  
4,4-dimethylcyclohexane-1-carbaldehyde

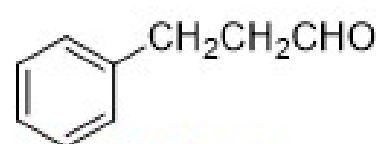
- 芳香族醛、酮命名时，一般将芳基作为取代基；



苯甲醛  
benzaldehyde



苯乙酮  
1-phenylethanone  
( acetophenone )

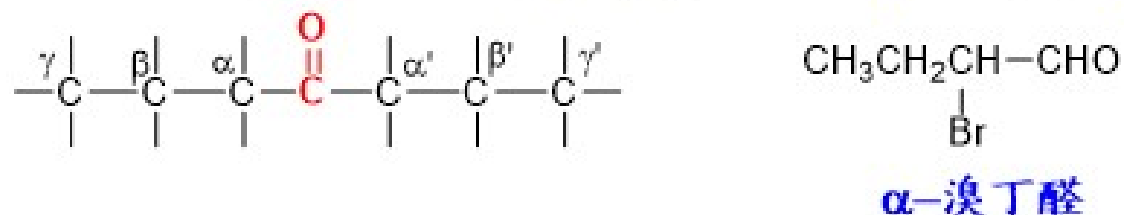


3-苯基丙醛  
3-phenylpropanal

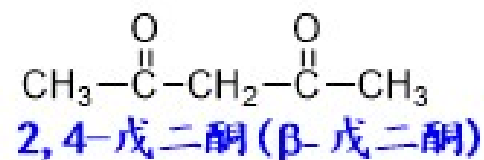
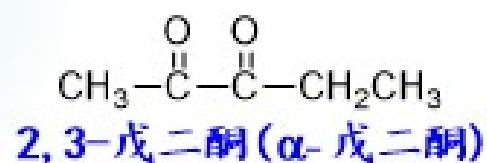
## 10. 醛和酮

### 10.1 醛和酮的结构、分类和命名

➤ 羰基直接相连的碳原子是 $\alpha$ -碳原子，其余依次为： $\beta$ -碳原子、 $\gamma$ -碳原子、 $\delta$ -碳原子；



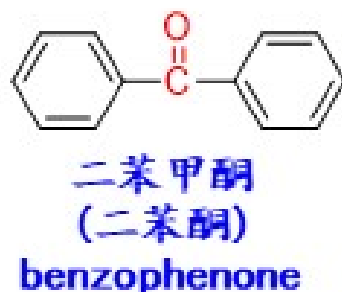
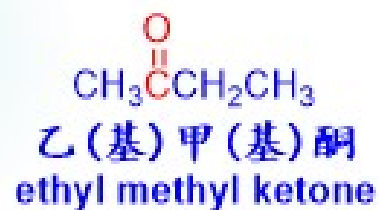
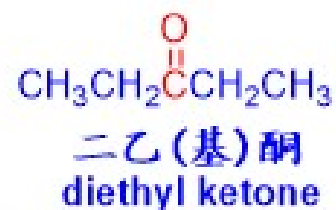
➤ 二羰基也常用希腊字母来标记，如用 $\alpha$ 标记相邻的两个羰基；



## 10. 醛和酮

### 10.1 醛和酮的结构、分类和命名

- 简单的酮也常用习惯命名法，一般以**甲酮**的衍生物来命名，命名时按烃基的英文名称首字母顺序书写，一般“基”字可以省略；也有一些俗名表达：

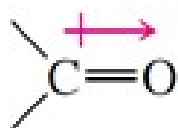


有甜味，似玫瑰香，常用光引发剂(如自由基紫外光固化清漆)，同时也是有机颜料、医药、杀虫剂、香料等的中间体，能赋予香料以甜的气息，广泛用于香水、皂用香精以及防晒品。

## 10. 醛和酮

### 10.2 醛酮的物理性质和光谱性质

#### 10.2.1 物理性质



(1) 醛、酮具有极性的羰基，分子偶极矩较大，增加了分子间吸引力，所以醛、酮的沸点比相应的烷烃和醚都高。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。



1-Butene

bp (1 atm)

-6°C



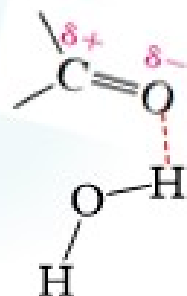
Propanal

49°C



1-Propanol

97°C



(2) 羰基氧能和水分子形成氢键，故小分子的醛、酮可以与水混溶。但是，随着分子中疏水的碳氢部分的增加，其水溶性下降。

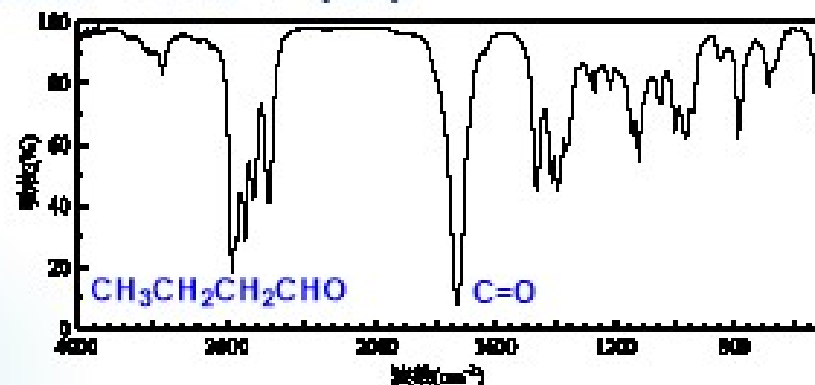
(3) 脂肪族醛、酮的相对密度小于1，芳香族醛、酮的密度大于1。

## 10. 醛和酮

## 10.2 醛酮的物理性质和光谱性质

### 10.2.2 光谱性质

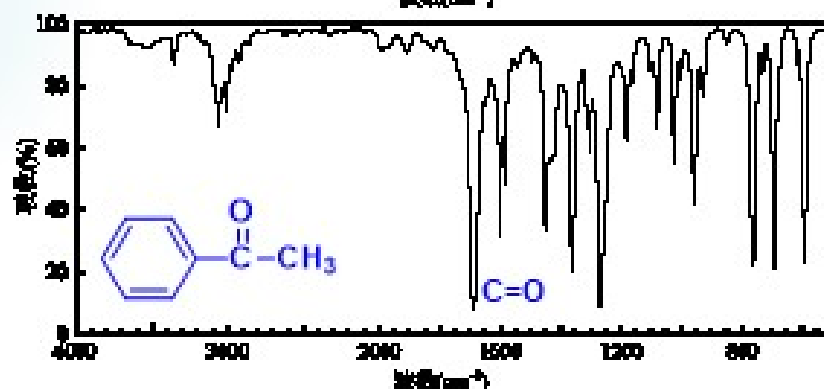
#### 10.2.2.1 红外光谱 (IR)



C=O:

1680~1700 $\text{cm}^{-1}$  (很强), 与双键或者苯环的共轭会有30-40  $\text{cm}^{-1}$  的下降。

醛的羰基: 1735  $\text{cm}^{-1}$  附近



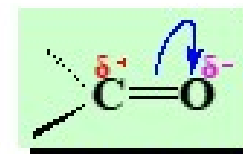
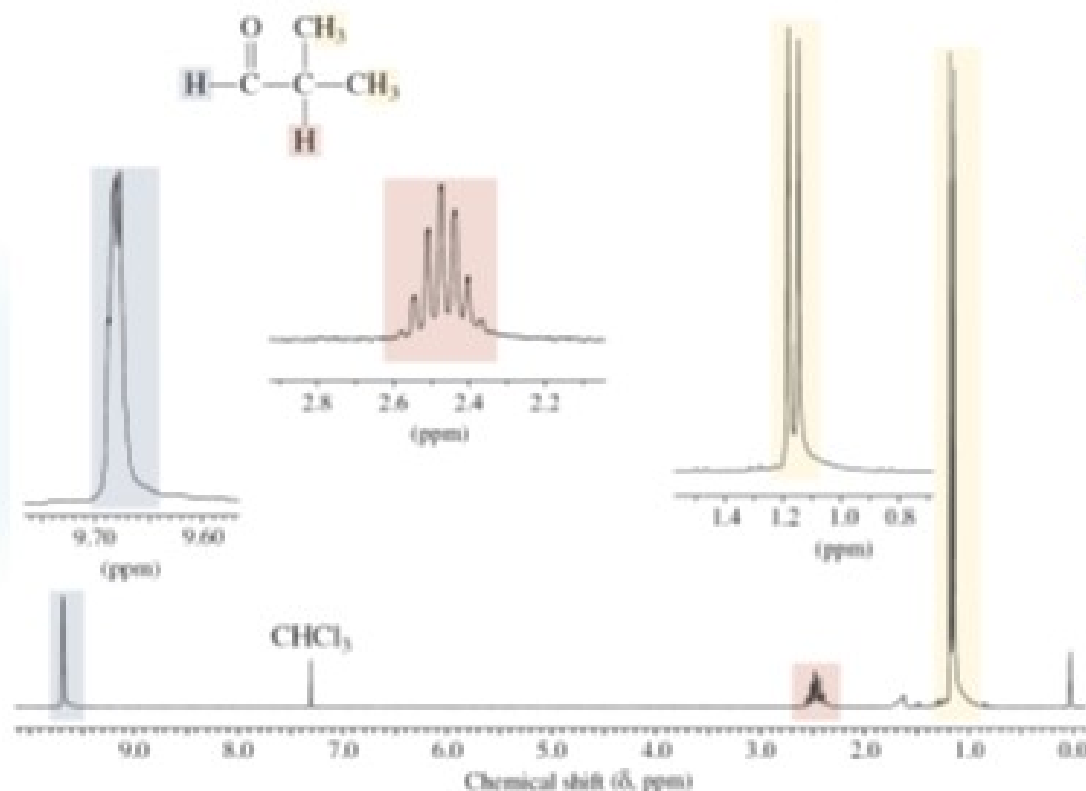
酮的羰基: 1715  $\text{cm}^{-1}$  附近

苯乙酮的羰基: 1680  $\text{cm}^{-1}$  附近

## 10. 醛和酮

## 10.2 醛酮的物理性质和光谱性质

### 10.2.2.2 核磁共振氢谱 ( $^1\text{H}$ NMR)



羰基的去屏蔽效应

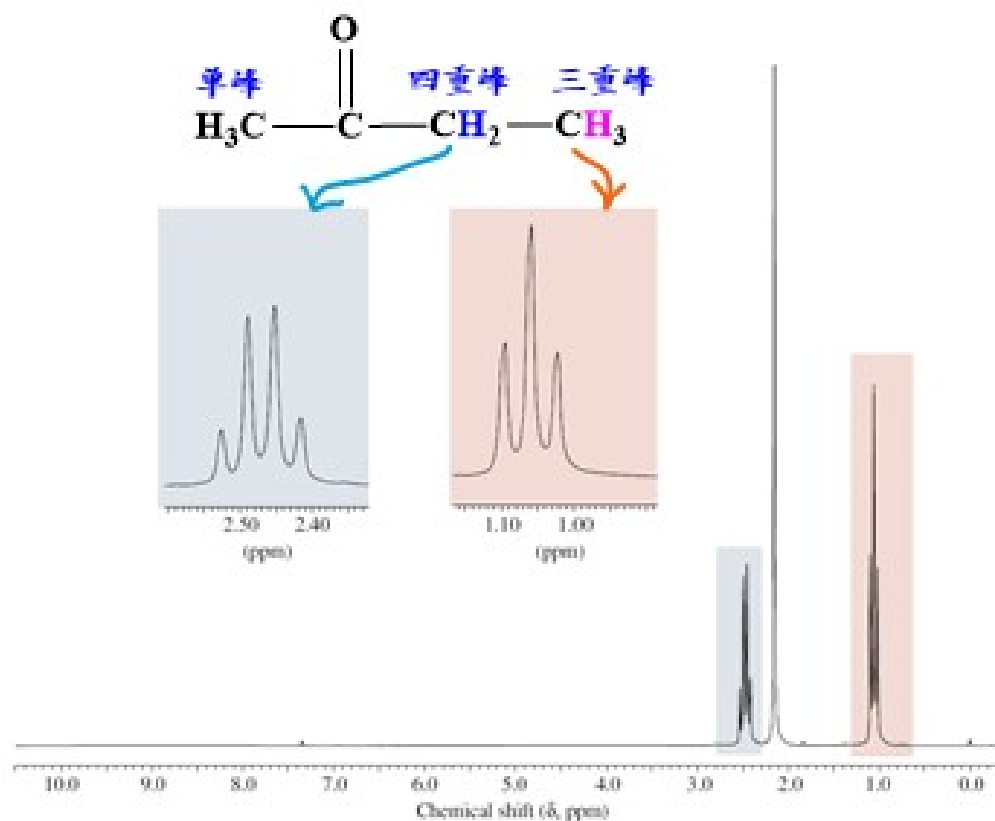


## 10. 醛和酮

### 10.2 醛酮的物理性质和光谱性质



- (1) 酮的羰基没有连接氢原子，这提供了一种准确区别醛与酮的方法。
- (2) 由于羰基的吸电子作用，与羰基相连的甲基或亚甲基上的质子的化学位移出现在2.0~2.5 ppm处。





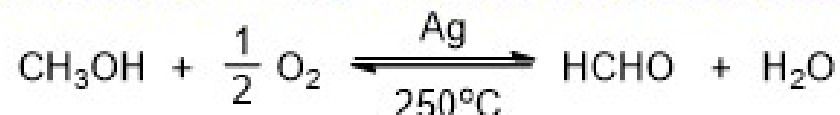
## 10. 醛和酮 10.3 醛和酮的制法

### 10.3.1 氧化或脱氢法

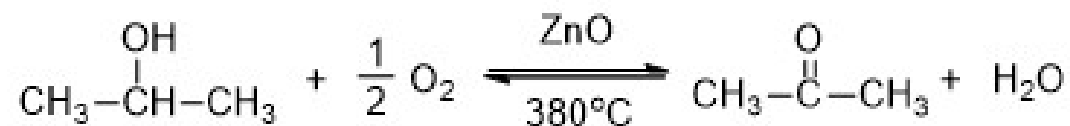
#### 10.3.1.1 醇的氧化或脱氢(见9.1.4.5 醇的氧化)

甲醛和丙酮分别是工业上最重要的醛和酮。

通过甲醇的氧化生产甲醛，甲醛又称蚁醛，是有刺激性的气体：



甲醛水溶液（福尔马林）可用作消毒剂和杀真菌剂。甲醛的最大用途是制备胶粘剂。



溶剂和重要的原料

上述反应可能是在金属催化剂的作用下，先脱氢、再氧化生成醛或酮。



烟熏肉的保存就是依靠  
烟气中的甲醛和酚类化合物

## 10. 醛和酮

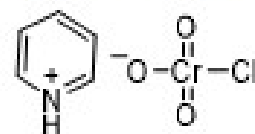
### 10.3 醛和酮的制法

的确，工业上常用催化脱氢的方法将伯醇氧化成醛，或将仲醇氧化成酮。



在实验室制备中，必需选择合适的氧化剂，因为醛比醇更易氧化（成羧酸）。

例如，**氯铬酸吡啶盐 (PCC)**在室温下可以将伯醇氧化成醛，产率高，避免进一步氧化：

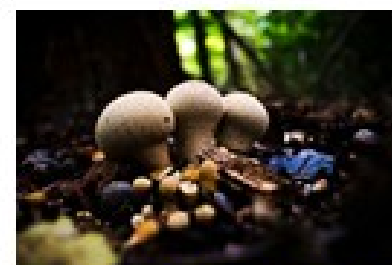
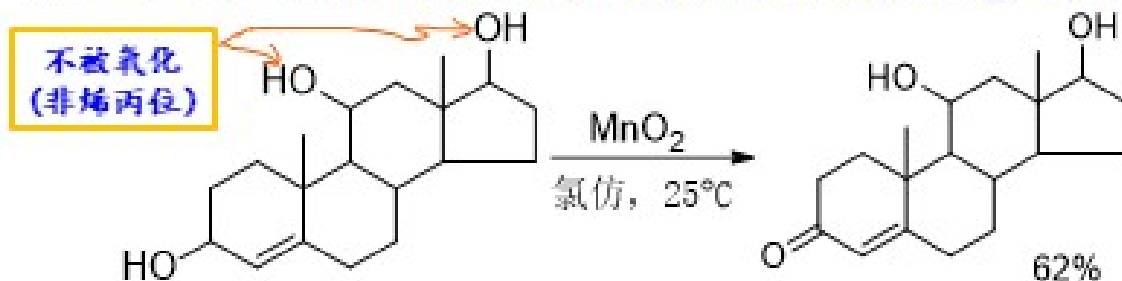


它们都是芳香化合物，因手性不同具有柠檬、玫瑰等的香味

## 10. 醛和酮

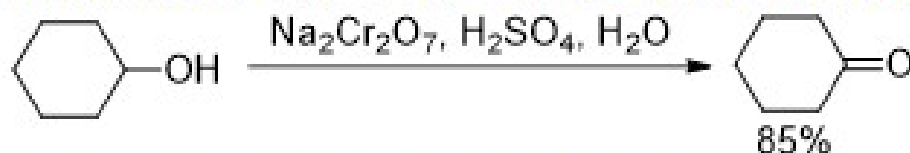
### 10.3 醛和酮的制法

另一个温和并专一地氧化烯丙醇的试剂是  $\text{MnO}_2$ ，例如：

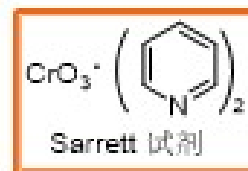


反应选择性极其重要，  
如同摄影的对焦

仲醇用重铬酸氧化可以得到酮，酮在此条件比较稳定，不易继续氧化。



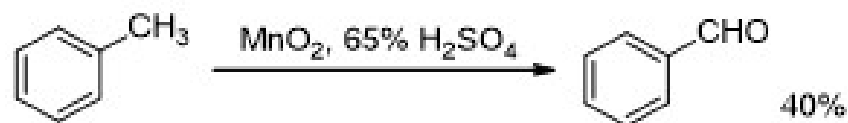
若仲醇中含有对氧化剂敏感的不饱和键，需用选择性好的氧化剂。



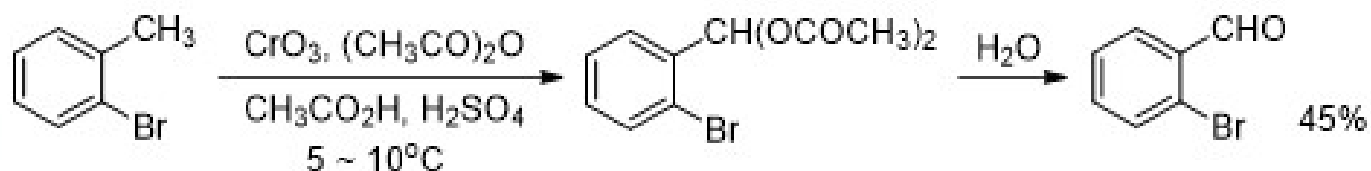
## 10. 醛和酮

### 10.3 醛和酮的制法

#### 10.3.1.2 芳烃的侧链氧化



由于醛比烃更容易被氧化，因此，氧化剂不能过量，要分批加入，而且要迅速搅拌并使用过量的硫酸。



三氧化铬及乙酸酐作氧化剂，氧化过程中生成的二乙酸酯不易被氧化，分离后水解也可得到醛。

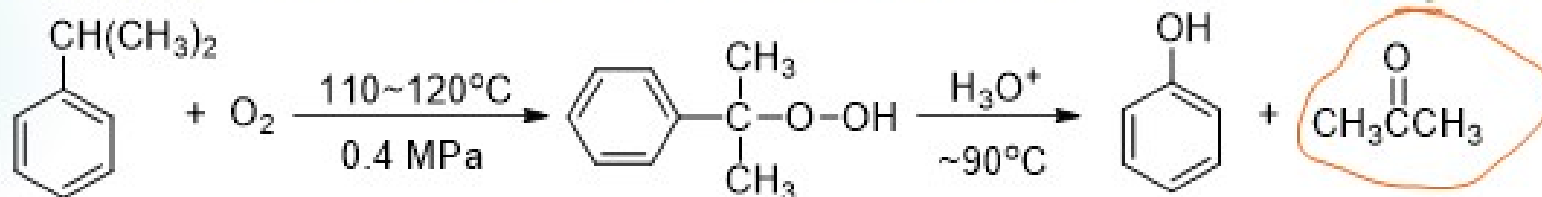
## 10. 醛和酮 10.3 醛和酮的制法

乙苯用空气氧化可得苯乙酮：



苯乙酮有山楂的气味，重要的有机合成中间体和溶剂，也用于调配食用香精。

异丙苯的过氧化反应是一个“100%原子经济性”的反应：



“变废为宝”

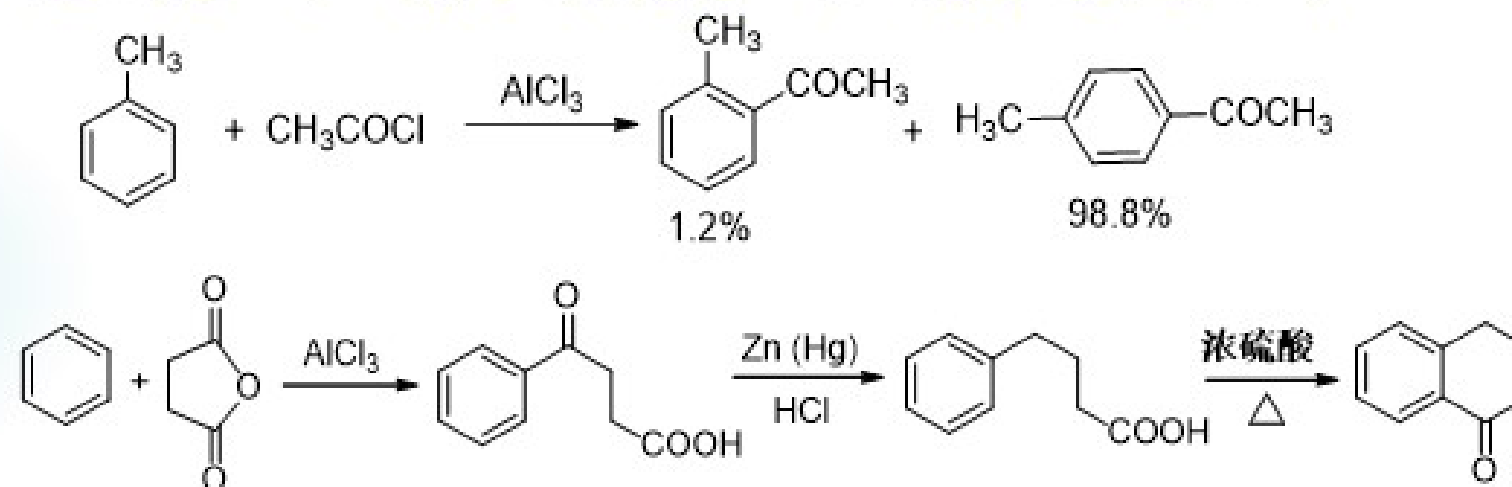
丙酮是异丙苯过氧化过程中极有价值的副产物，是生产其他工业材料的溶剂和原料。

## 10. 醛和酮 10.3 醛和酮的制法

### 10.3.2 芳环的酰基化反应

#### 10.3.2.1 傅-克酰基化反应 [见6.3.2.4 傅里德-克拉夫茨(Friedel-Crafts)反应]

酰基化反应既可以是分子间的反应，也可以是分子内的反应。例如：

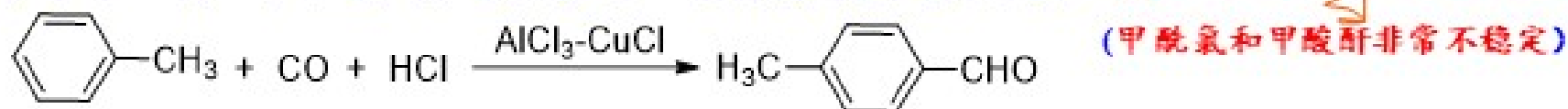


傅-克酰基化反应是制备芳酮的经典方法，但不适用于硝基苯等缺电子芳烃。

## 10. 醛和酮 10.3 醛和酮的制法

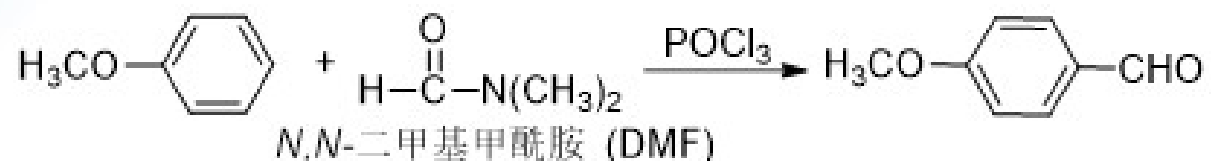
### 10.3.2.2 加特曼-科克 (Gattermann-Koch) 反应

在 $\text{AlCl}_3\text{-CuCl}$ 催化下，活泼的芳烃（苯或烷基苯）与CO和干燥的HCl作用可在苯环上引入甲酰基（醛基），可以弥补傅-克酰基化反应的不足。



### 10.3.2.3 维斯梅尔 (Vilsmeier) 反应

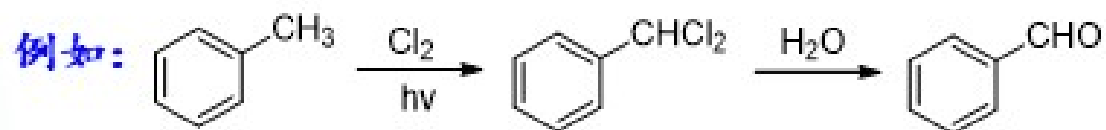
富电子的芳烃（如酚、酚醚或芳胺等）在 $\text{POCl}_3$ 、 $\text{SOCl}_2$ 、 $\text{ZnCl}_2$ 等催化下与N-取代甲酰胺（如DMF）作用，可以在供电子基的对位引入甲酰基。



## 10. 醛和酮 10.3 醛和酮的制法

### 10.3.3 偕二卤代物水解法

偕二卤代物在酸或碱催化下进行水解，可得芳香族醛或酮，这是工业上制备醛、酮的常用方法之一。



#### 小结：

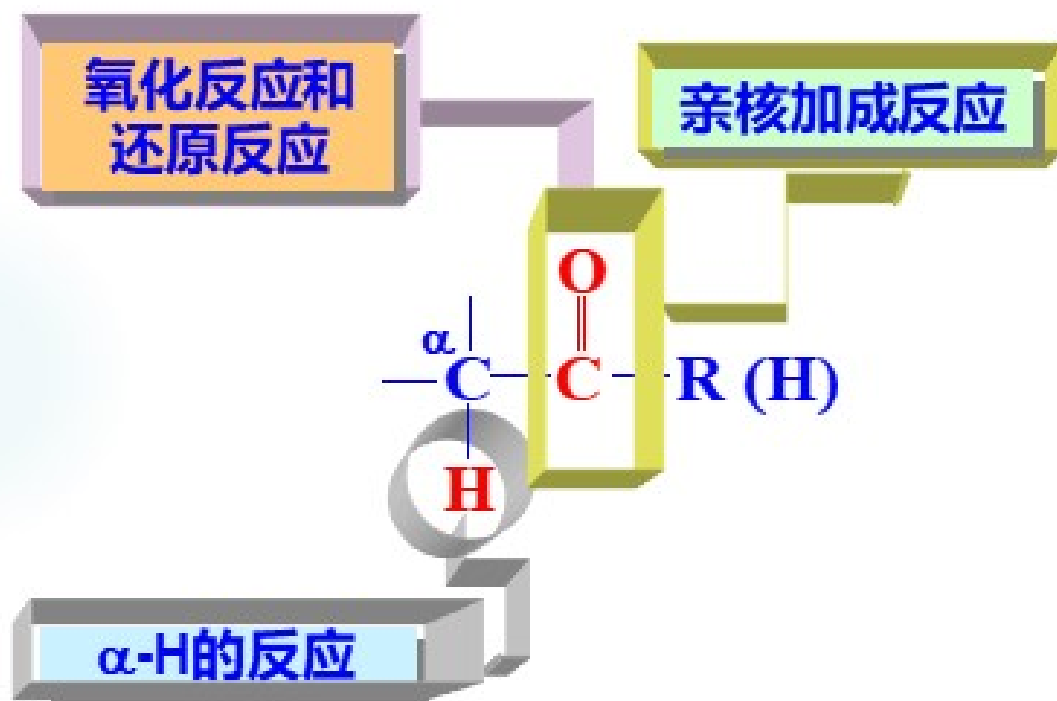
在讲述其他官能团的化学性质时，我们已经涉及到了多种制备醛和酮的方法。本节复习了一些已经学过的反应，并指出了这些反应的特点。在学习过程中，及时总结各种官能团之间的相互转化是非常必要的，也是积累知识的一个重要途径。



## 10. 醛和酮

### 10.4 醛酮的化学性质

#### 10.4 醛酮的化学性质



阴离子亲核试剂

$\text{H}\ddot{\text{O}}:^- \text{ (hydroxide ion)}$   
 $\text{H}:^- \text{ (hydride ion)}$   
 $\text{R}_3\text{C}:^- \text{ (a carbanion)}$   
 $\text{R}\ddot{\text{O}}:^- \text{ (an alkoxide ion)}$   
 $\text{N}\equiv\text{C}:^- \text{ (cyanide ion)}$

中性亲核试剂

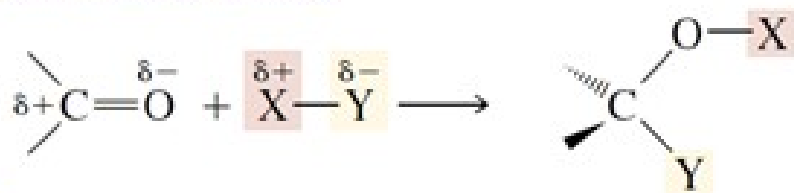
$\text{H}\ddot{\text{O}}\text{H} \text{ (water)}$   
 $\text{R}\ddot{\text{O}}\text{H} \text{ (an alcohol)}$   
 $\text{H}_3\text{N}: \text{ (ammonia)}$   
 $\text{R}\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \text{ (an amine)}$

## 10. 醛和酮

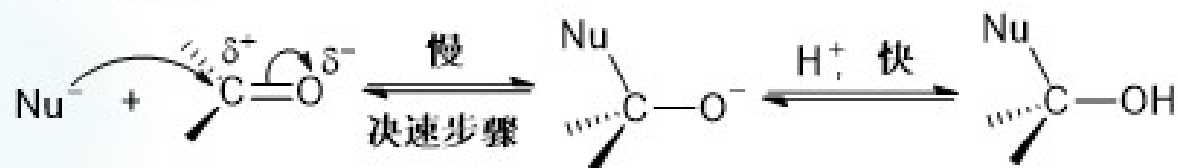
## 10.4 醛酮的化学性质

### 10.4.1 亲核加成反应

#### 10.4.1.1 亲核加成反应概述



反应历程:



通常, 相对反应活性: 甲醛 > 醛 > 酮



甲醛      脂肪醛      芳香醛      丙酮      脂肪甲基酮      脂肪酮      芳香酮

影响因素:

- (1) 羰基上有拉电子基团时, 羰基碳原子上的正电性增加, 更容易进行亲核加成反应;
- (2) 从反应物到产物增加了“空间拥挤”程度, 因而, 随羰基碳原子上连接取代基的体积增大, 反应的活性降低。