

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

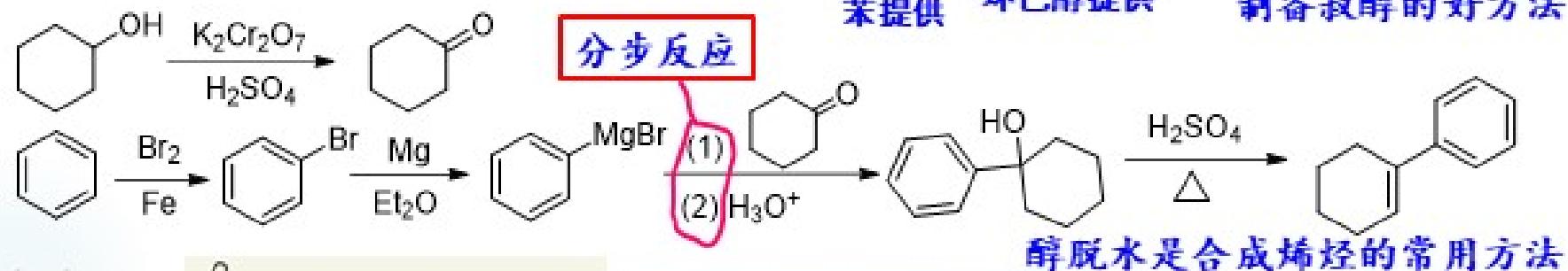
2、醚：命名、物理性质、光谱性质、化学性质和制备

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

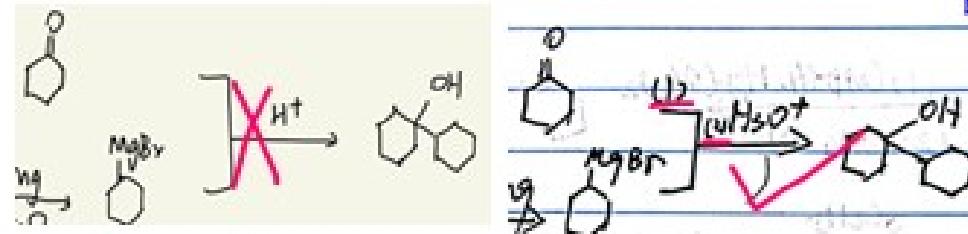


鉴别反应的要求：安全、易操作；反应迅速、现象明显。

前期回顾和作业点评



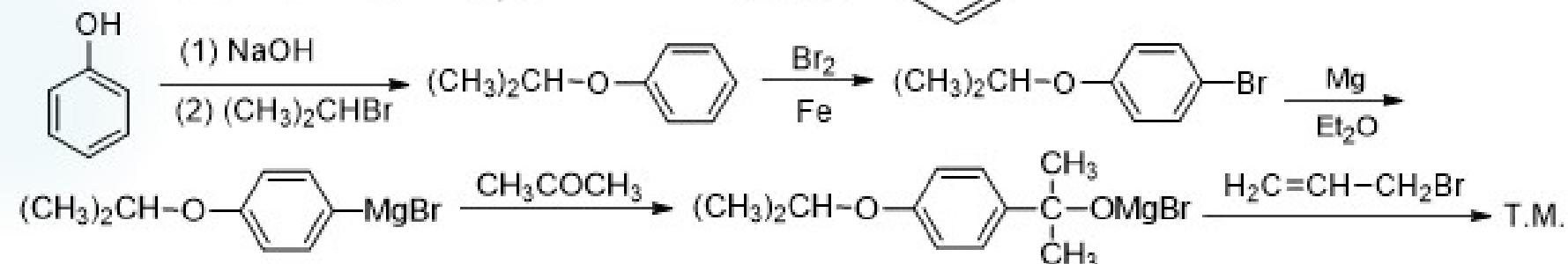
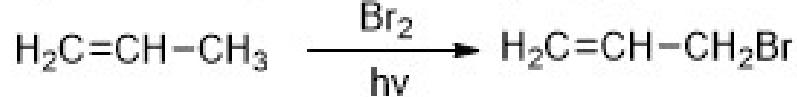
典型错误：



醇脱水：酸性条件
 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（合并在10.3中介绍）

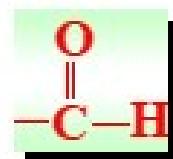
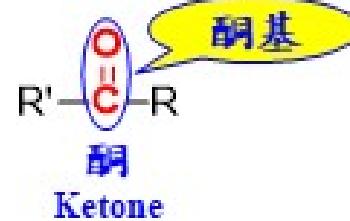
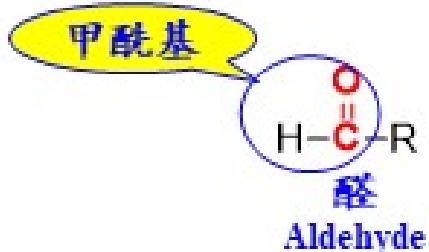
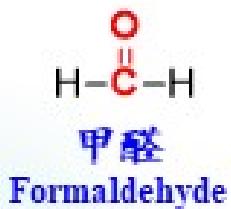
本章有两个微课录像：

- (1) 醛酮的亲核加成反应
- (2) α, β -不饱和醛酮

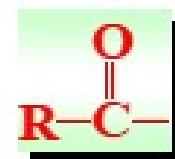
10. 醛和酮

醛、酮是典型的羰基化合物。

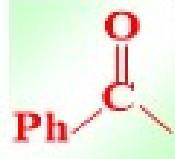
羰基：
(carbonyl group)



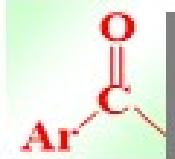
甲酰基
Formyl



酰基
Acyl



苯甲酰
Benzoyl



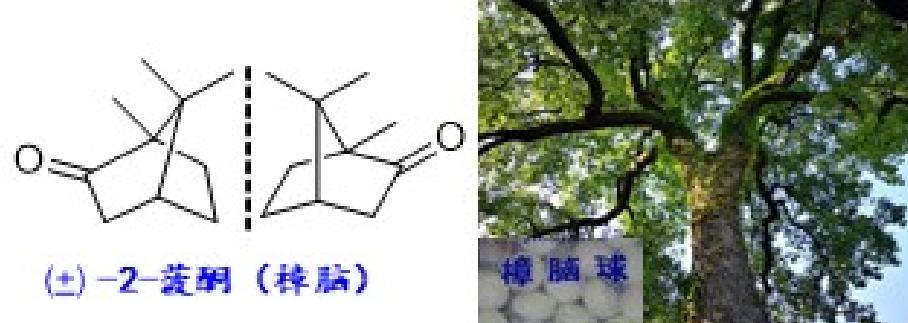
芳酰基
Aroyl

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。



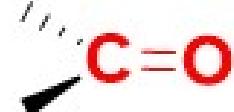
樟脑是我国的特产，台湾樟脑的产量位居世界第一。天然右旋(-)樟脑是从樟树干中用水蒸气蒸馏分离出来的。樟脑有强心效能和愉快香味，为医药，化妆工业的重要原料，也作硝酸纤维的增塑剂使用。

10. 醛和酮

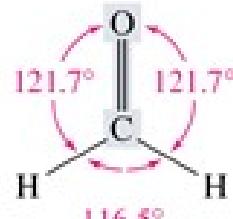
10.1 醛和酮的结构、分类和命名

10.1.1 醛和酮的结构

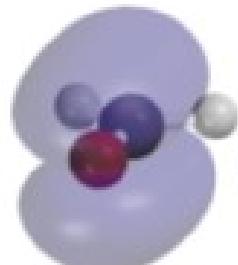
C: sp^2 杂化



O: sp^2 杂化

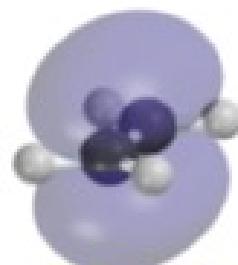


甲醛结构数据

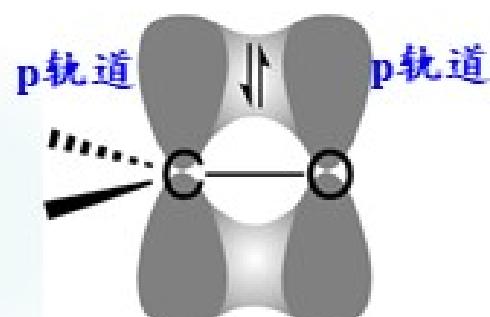


甲醛平面结构

类似于



乙烯平面结构

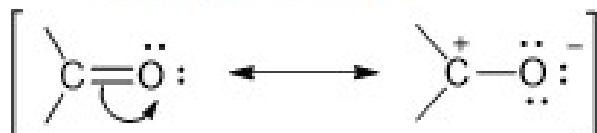


羰基的分子轨道示意图

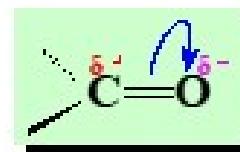


氧原子的孤对电子

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、酮根据羟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；根据羟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。

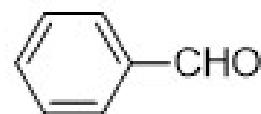
例如：



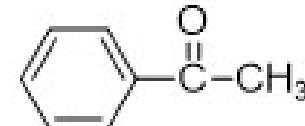
脂肪醛



脂肪酮



芳香醛



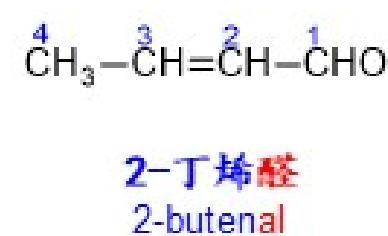
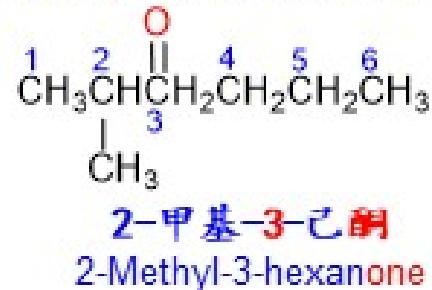
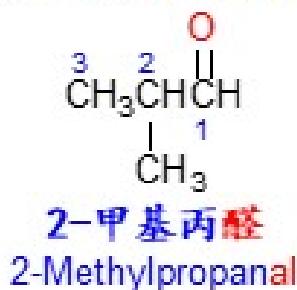
芳香酮

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；

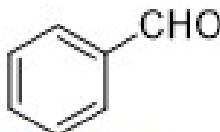


4-甲基环己酮
4-methylcyclohexan-1-one

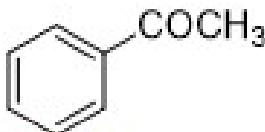


4,4-二甲基环己基甲醛
4,4-dimethylcyclohexane-1-carbaldehyde

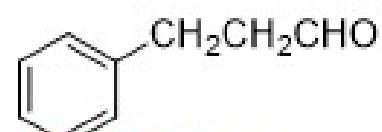
➢ 芳香族醛、酮命名时，一般将芳基作为取代基；



苯甲醛
benzaldehyde



苯乙酮
1-phenylethanone
(acetophenone)

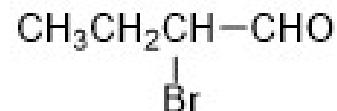
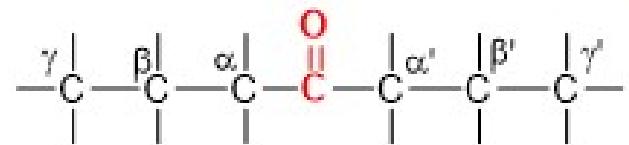


3-苯基丙醛
3-phenylpropanal

10. 醛和酮

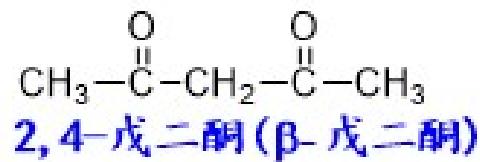
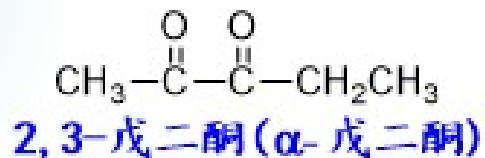
10.1 醛和酮的结构、分类和命名

➢ 羰基直接相连的碳原子是 α -碳原子，其余依次为： β -碳原子、 γ -碳原子、 δ -碳原子；



α -溴丁醛

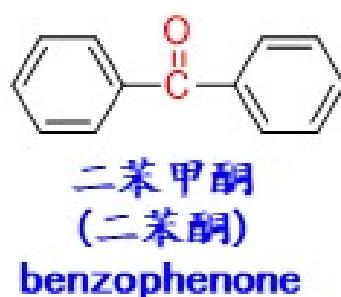
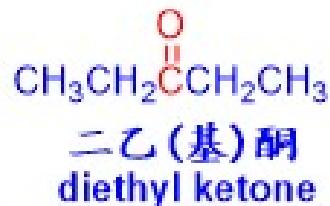
➢ 二羰基也常用希腊字母来标记，如用 α 标记相邻的两个羰基；



10. 醛和酮

10.1 醛和酮的结构、分类和命名

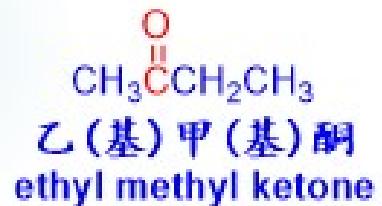
简单的酮也常用习惯命名法，一般以**甲酮**的衍生物来命名，命名时按烃基的英文名称首字母顺序书写，一般“基”字可以省略；也有一些俗名表达：



二苯甲酮



新疆盛产玫瑰

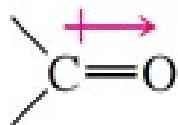


有甜味，似玫瑰香，常用光引发剂（如自由基紫外光固化清漆），同时也是有机颜料、医药、杀虫剂、香料等的中间体，能赋予香料以甜的气息，广泛用于香水、食用香精以及防晒品。

10. 醛和酮

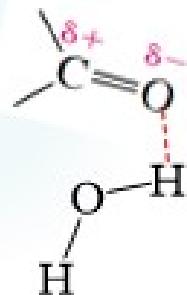
10.2 醛酮的物理性质和光谱性质

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。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{O}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
bp (1 atm)	1-Butene -6°C	Propanal 49°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。

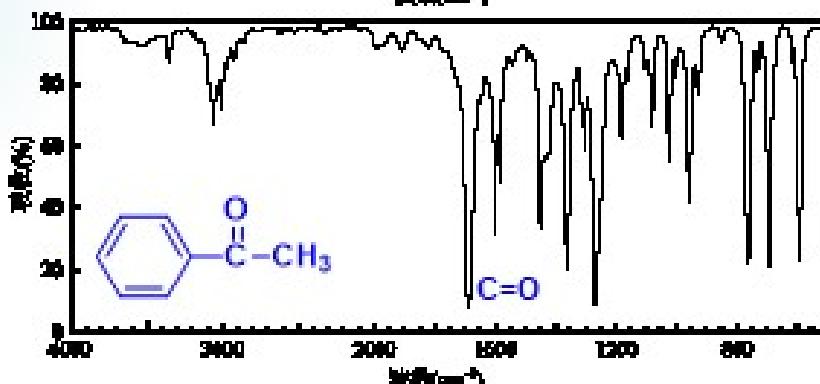
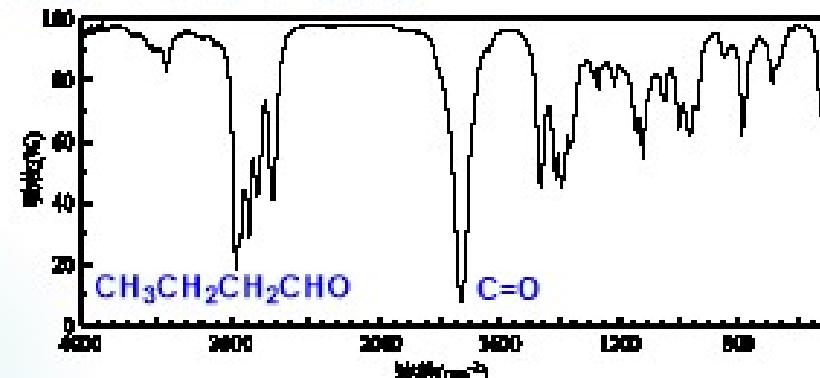
(3) 脂肪族醛、酮的相对密度小于1，芳香族醛、酮的密度大于1。

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:

1680~1700cm⁻¹ (很强), 与双键或者苯环的共轭会有30-40 cm⁻¹的下降。

醛的羰基: 1735 cm⁻¹ 附近

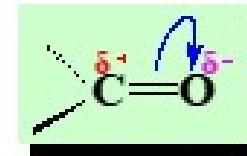
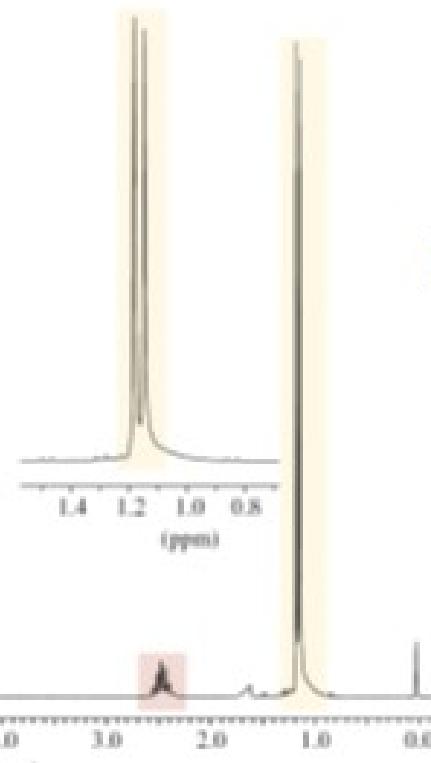
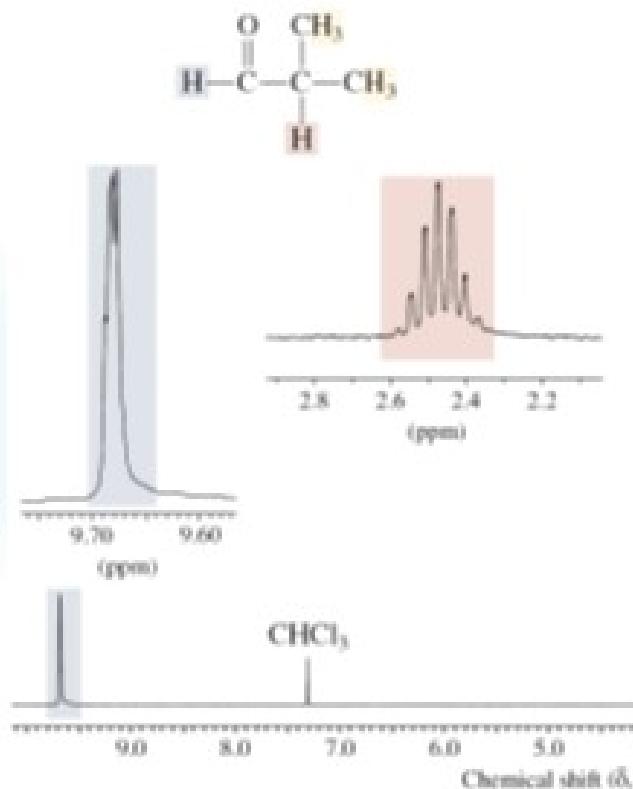
酮的羰基: 1715 cm⁻¹ 附近

苯乙酮的羰基: 1680 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 (^1H NMR)

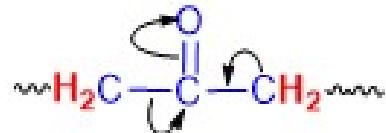


羰基的去屏蔽效应

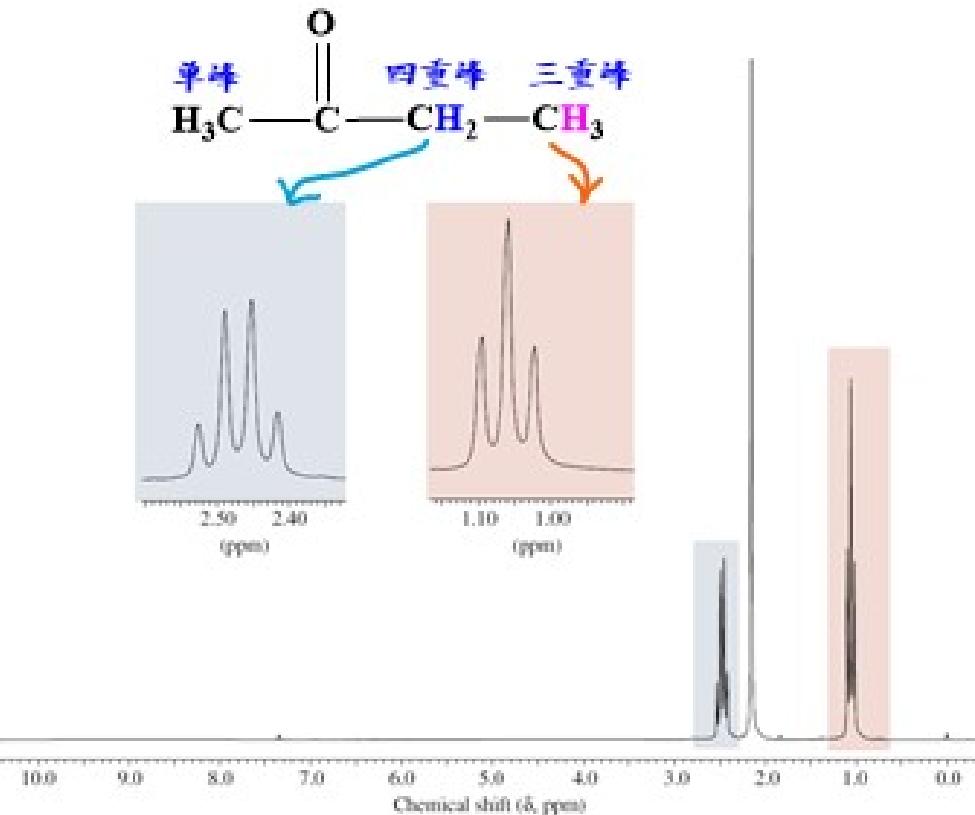


10. 醛和酮

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)

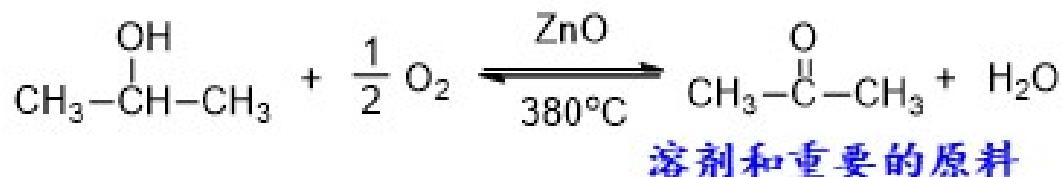
甲醛和丙酮分别是工业上最重要的醛和酮。

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：



烟熏肉的保存就是依靠
烟气中的甲醛和酚类化合物

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。



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。

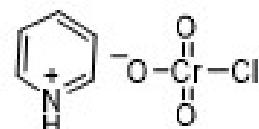
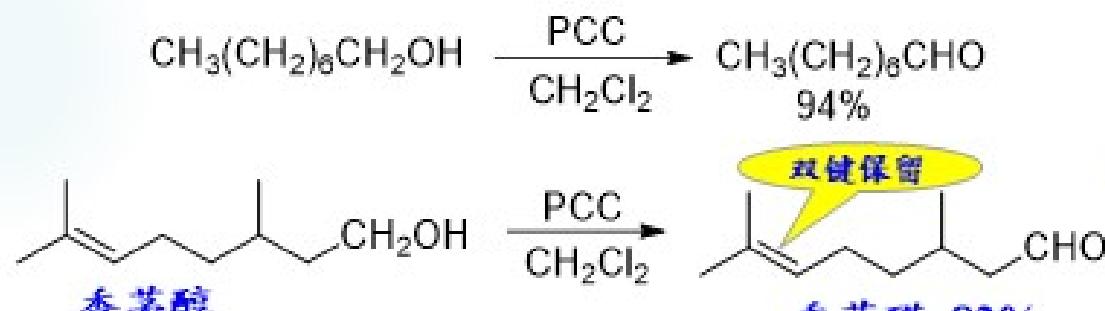
10. 醛和酮 10.3 醛和酮的制法

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：



PCC：高效温和氧化剂

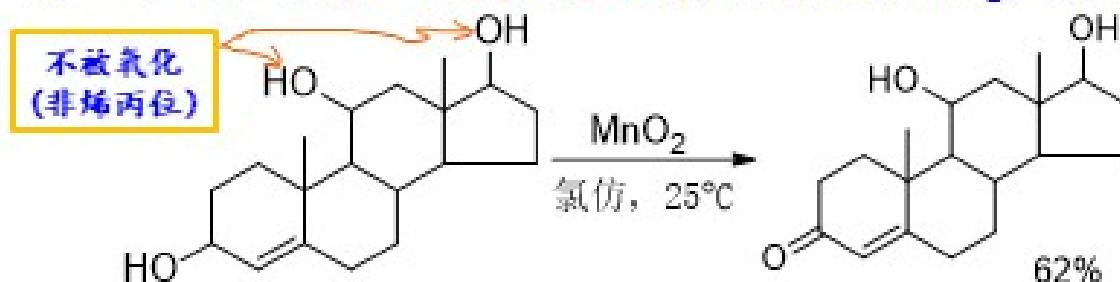


它们都是芳香化合物，因手性不同具有柠檬、玫瑰等的香味。

10. 醛和酮

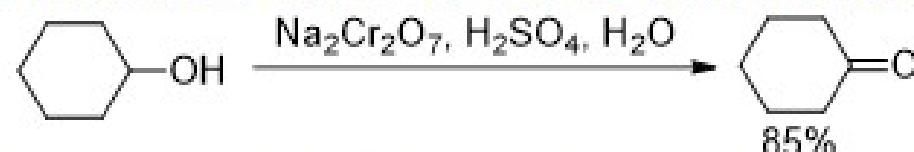
10.3 醛和酮的制法

另一个温和并专一地氧化烯丙醇的试剂是 MnO_2 , 例如:

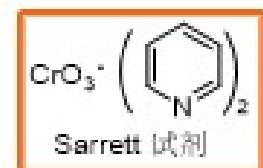
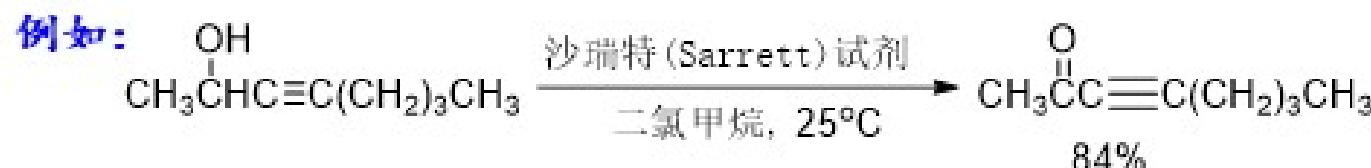


反应选择性极其重要,
如同摄影的对焦

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。



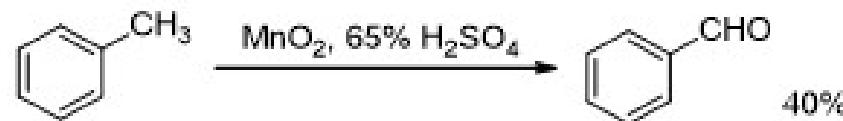
若仲醇中含有对氧化剂敏感的不饱和键, 需用选择性好的氧化剂。



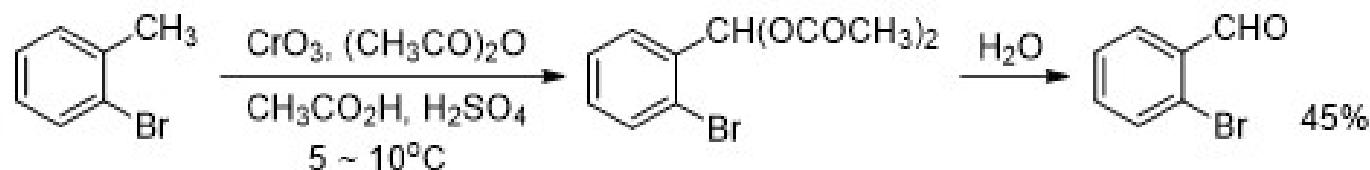
10. 醛和酮

10.3 醛和酮的制法

10.3.1.2 芳烃的侧链氧化



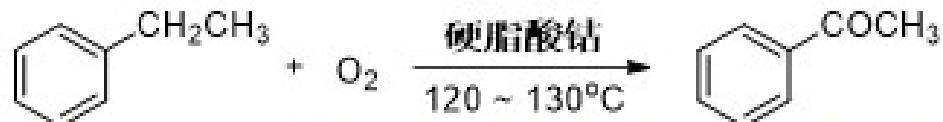
由于醛比烃更容易被氧化，因此，氧化剂不能过量，要分批加入，而且要迅速搅拌并使用过量的硫酸。



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。

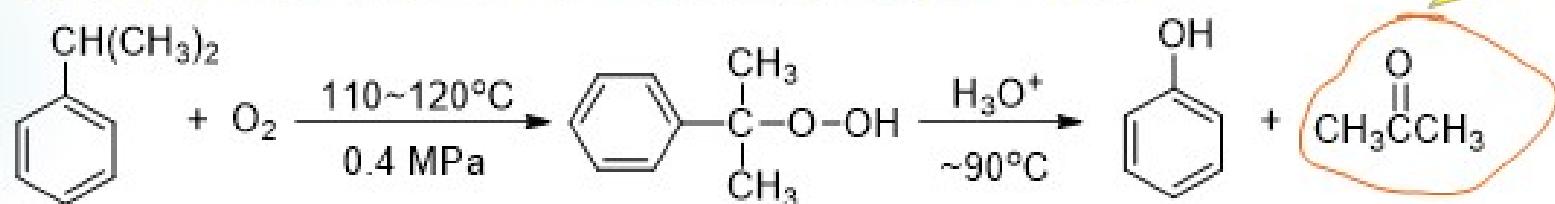
10. 醛和酮 10.3 醛和酮的制法

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：



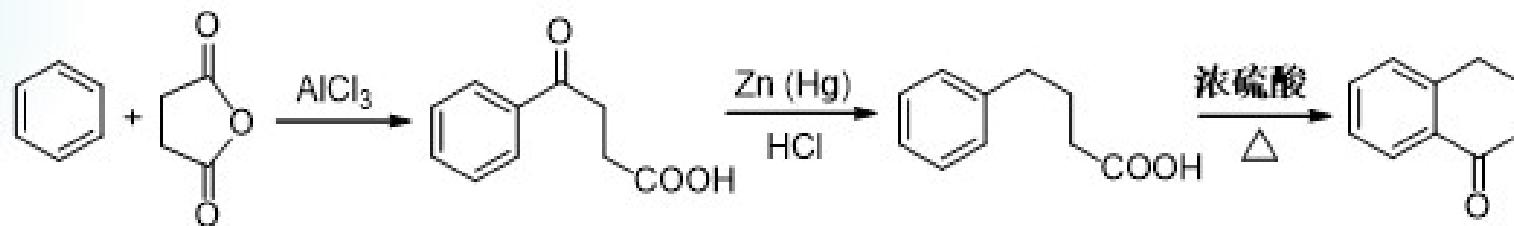
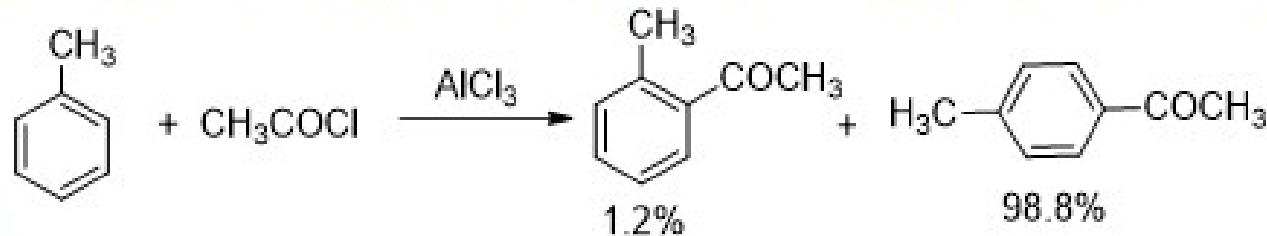
丙酮是异丙苯过氧化过程中极有价值的副产物，是生产其他工业材料的溶剂和原料。

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：

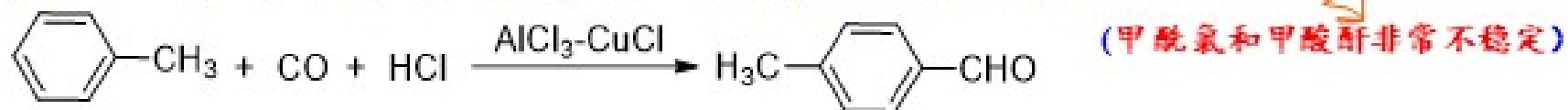


傅-克酰基化反应是制备芳酮的经典方法，但不适用于硝基苯等缺电子芳烃。

10. 醛和酮 10.3 醛和酮的制法

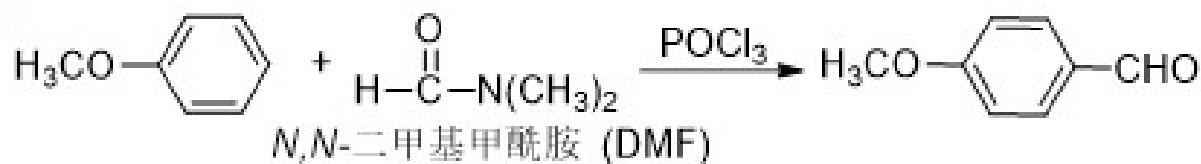
10.3.2.2 加特曼-科克 (Gattermann-Koch) 反应

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

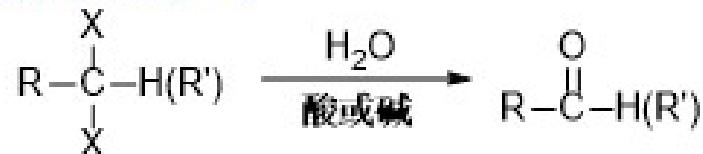
富电子的芳烃（如酚、酚醚或芳胺等）在 POCl_3 、 SOCl_2 、 ZnCl_2 等催化下与 N -取代甲酰胺（如 DMF）作用，可以在供电子基的对位引入甲酰基。



10. 醛和酮 10.3 醛和酮的制法

10.3.3 僮二卤代物水解法

僮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。



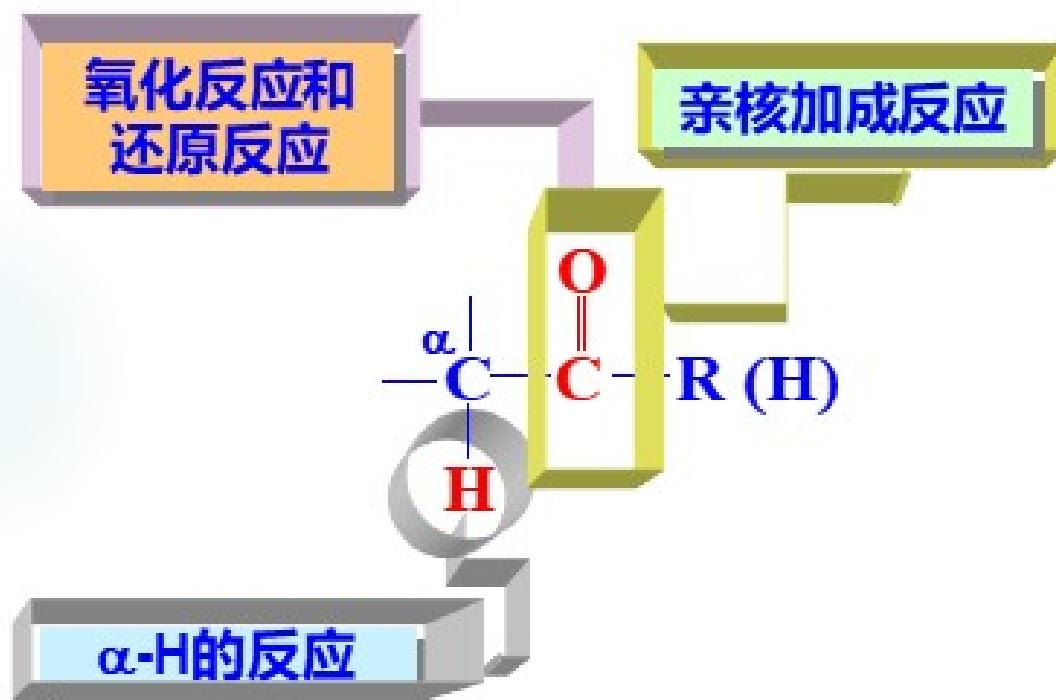
小结：

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



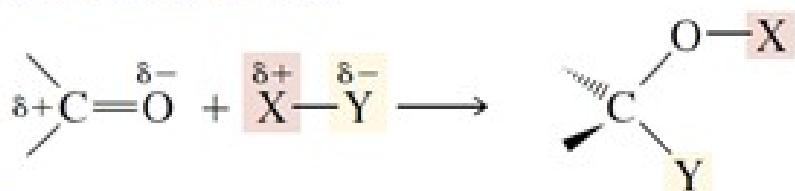
阴 离 子 亲 核 试 剂	HO^- (hydroxide ion)
	H^- (hydride ion)
	R_3C^- (a carbanion)
	RO^- (an alkoxide ion)
	$\text{N}\equiv\text{C}^-$ (cyanide ion)
中 性 亲 核 试 剂	H_2O (water)
	R_2OH (an alcohol)
	H_3N^+ (ammonia)
	RNH_2 (an amine)

10. 醛和酮

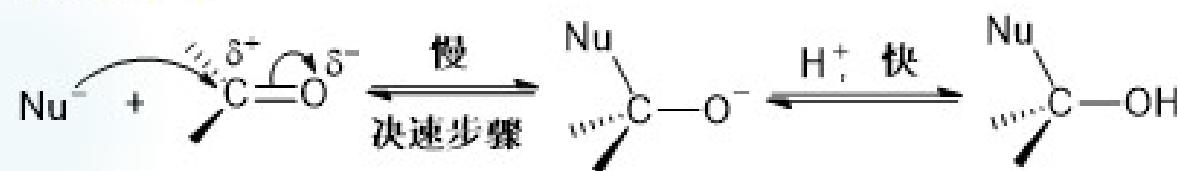
10.4 醛酮的化学性质

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

$\text{HCHO} > \text{RCHO} > \text{ArCHO} > \text{CH}_3\text{COCH}_3 > \text{RCOCH}_3 > \text{RCOR} > \text{ArCOR}$

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。