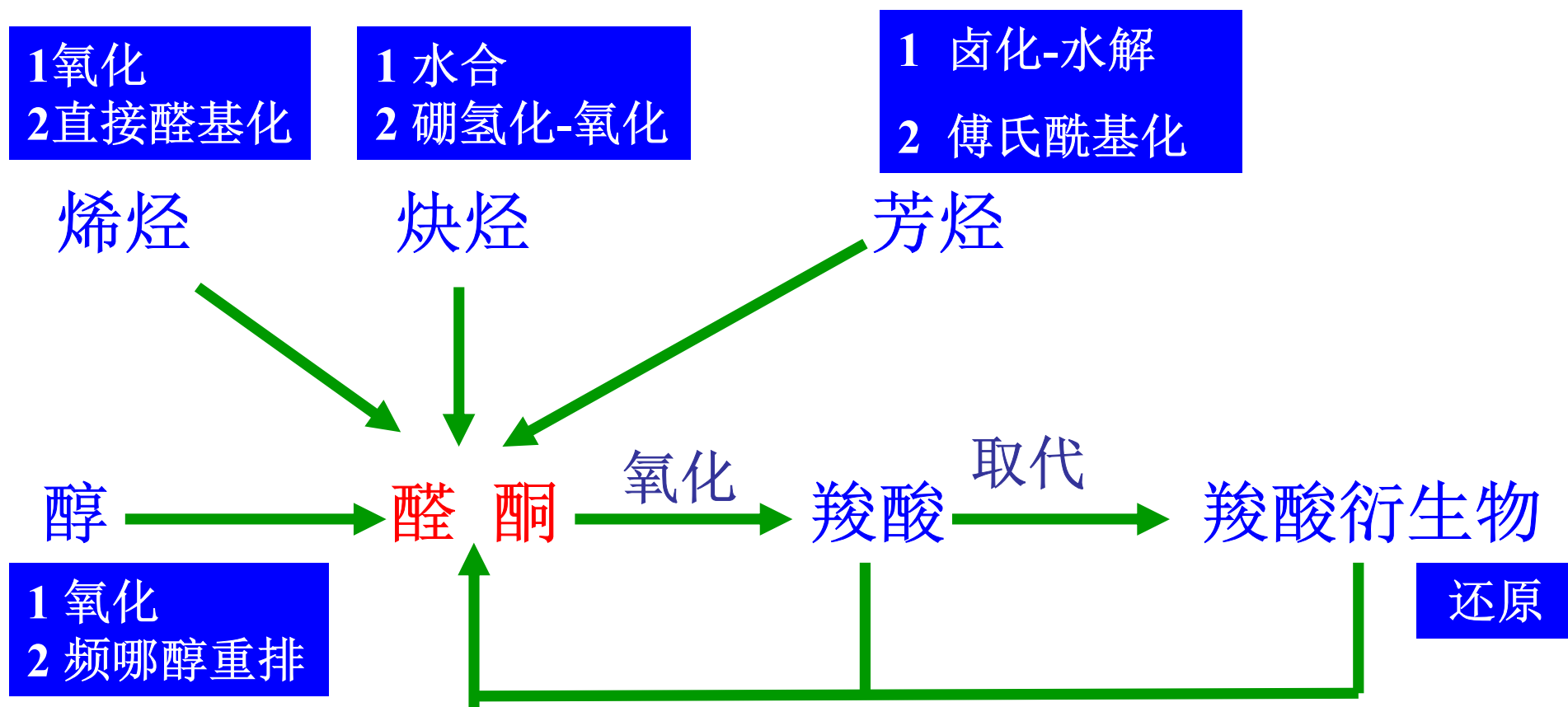


第九章

醛酮

醛、酮、醌三类化合物分子中都含有羰基，
 $>\text{C}=\text{O}$ ，统称为羰基化合物，在此类化合物中，醛酮较为重要。

9.2 醛酮的合成





目录

- 9.1 醛酮的结构、分类和命名
- 9.2 醛酮的制法
- 9.3 醛酮的物理性质
- 9.4 醛酮的化学性质
- 9.5 重要的醛酮
- 9.6 醌
- 9.7 醛酮小结



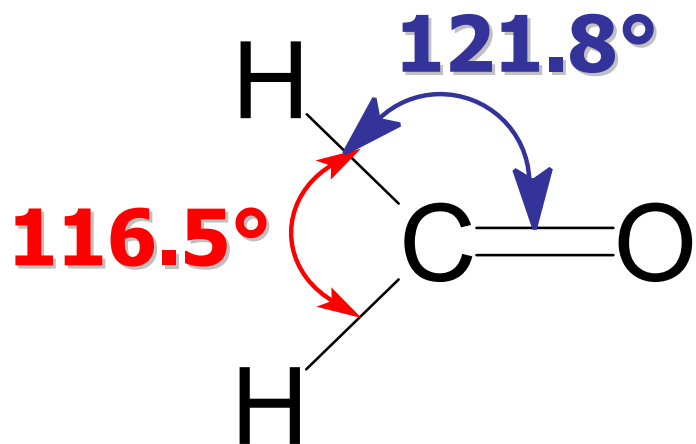
9.1 醛酮的结构、分类和命名

■ 9.1.1 醛酮的结构

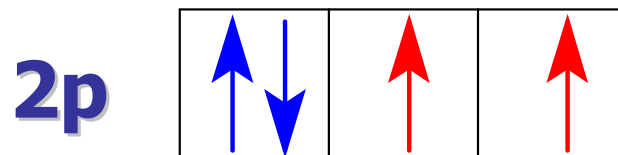
- 醛：羰基碳原子分别与氢和烃基相连的化合物。
- 通式 R-CHO 。 $-\text{CHO}$ 称醛基，是醛的官能团，甲醛是最简单的醛。
- 酮：羰基碳原子与两个烃基相连的化合物。
- 通式 $\text{R}_2\text{C=O}$ 。 $>\text{C=O}$ 称羰基，也称酮基，是酮的官能团，丙酮是最简单的酮。
- 在结构上，醛酮的官能团相似，都含有羰基，因此醛和酮在化学性质上有许多相似的地方，但醛和酮的羰基又有区别，性质上也各自有自己独特的特点。

羰基的结构

- 羰基的碳氧双键与烯烃的碳碳双键一样，虽然组成原子不同，但都是由一个 σ 键和一个 π 键组成的。



- O, $2s^2 2p^4$, 羰基中的O原子没有发生杂化，其2个2s电子与成键无关。

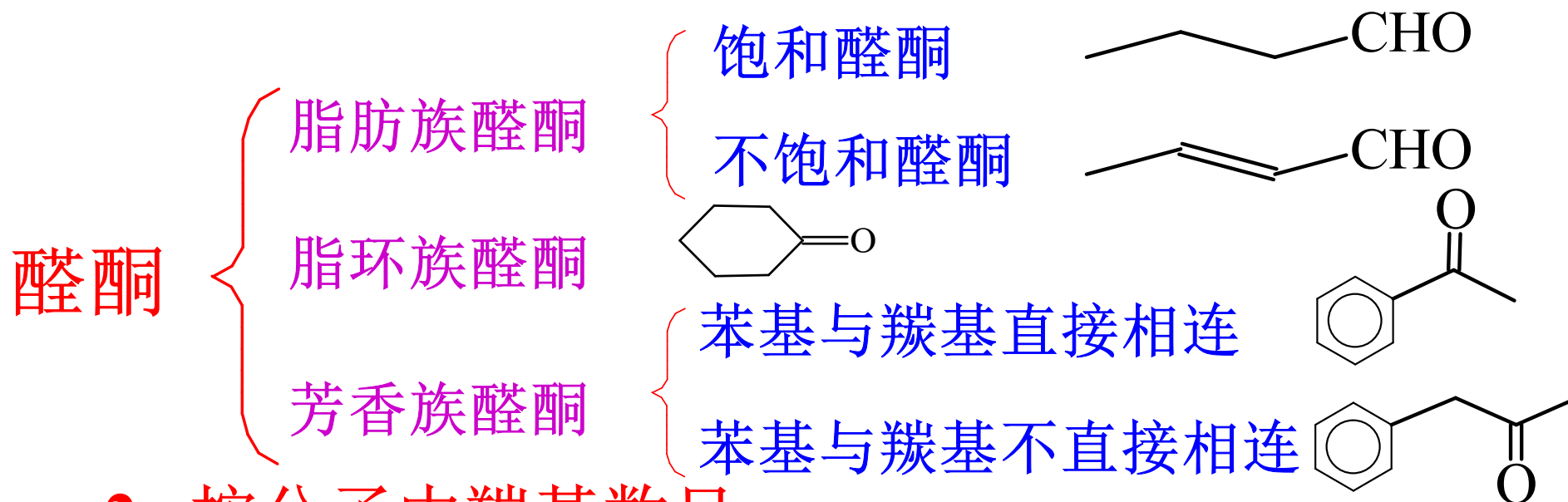


氧的电负性大，羰基中碳氧双键的 π 键电子云，强烈偏向氧，使羰基自然极化，是极性较大的官能团。带部分正电荷的羰基碳易受到亲核试剂的进攻而发生反应。

9.1.2 醛酮的分类

- 醛酮的分类可按分子中的烃基及羰基数目来分类：

- 1. 按分子中烃基种类



- 2. 按分子中羰基数目

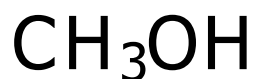
- ① 一元醛酮 只含一个羰基 如：丙醛、丙酮
- ② 二元醛酮 含两个羰基 如：丁二醛、戊二酮
- ③ 多元醛酮 含三个以上羰基



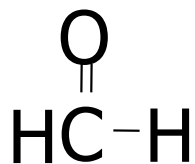
9.1.3 醛酮的命名

9.1.3.1 普通命名法

醛——可由相应醇的普通名称出发，仅需将名称中的醇改成醛



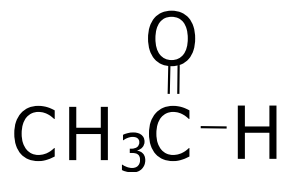
甲醇



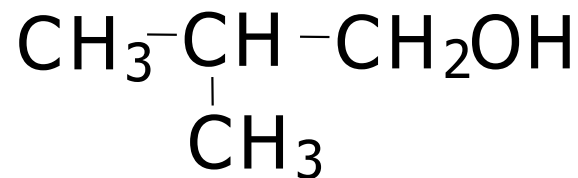
甲醛



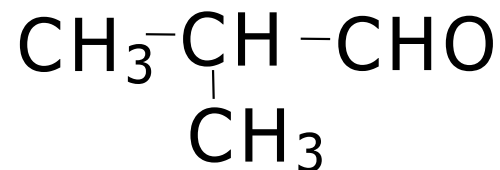
乙醇




乙醛



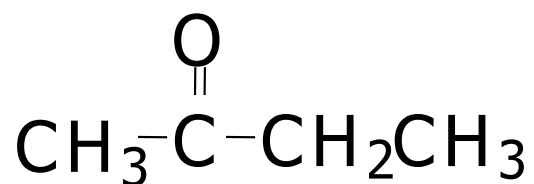
异丁醇



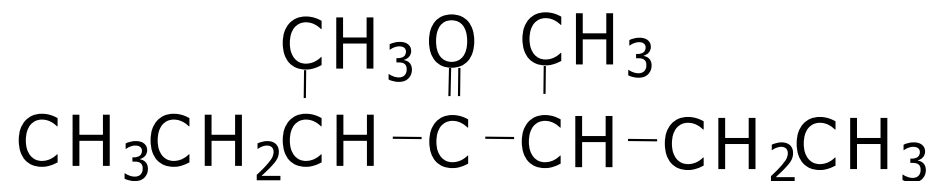
异丁醛



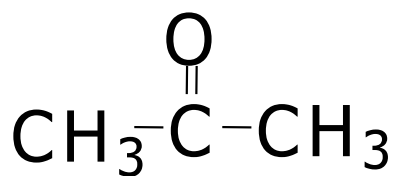
酮—— 在**酮**字的前面加上所连接的两个**烃基**的名称。
(与**醚**命名相似)



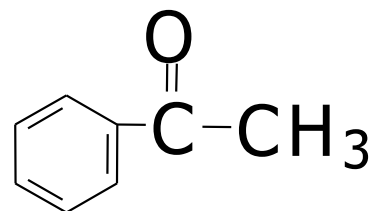
甲乙酮



二仲丁基酮



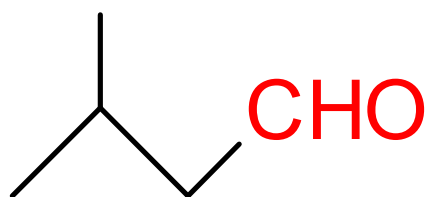
丙酮
(二甲酮)



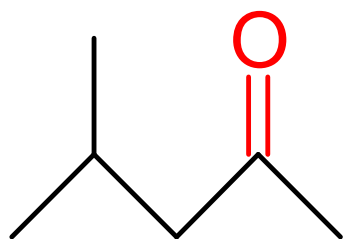
苯乙酮
(甲基苯基酮)

9.1.3.2 系统命名法

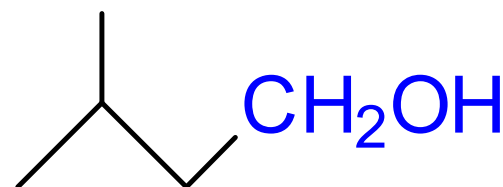
- 醛酮的系统命名与醇的系统命名相似。
- **1. 脂肪族醛酮的命名**
- 脂肪醛的命名与伯醇的命名相似。
- 脂肪酮的命名与仲醇的命名相似。



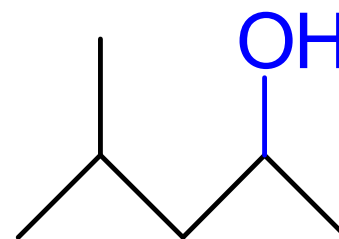
3-甲基-1-丁醛



4-甲基-2-戊酮



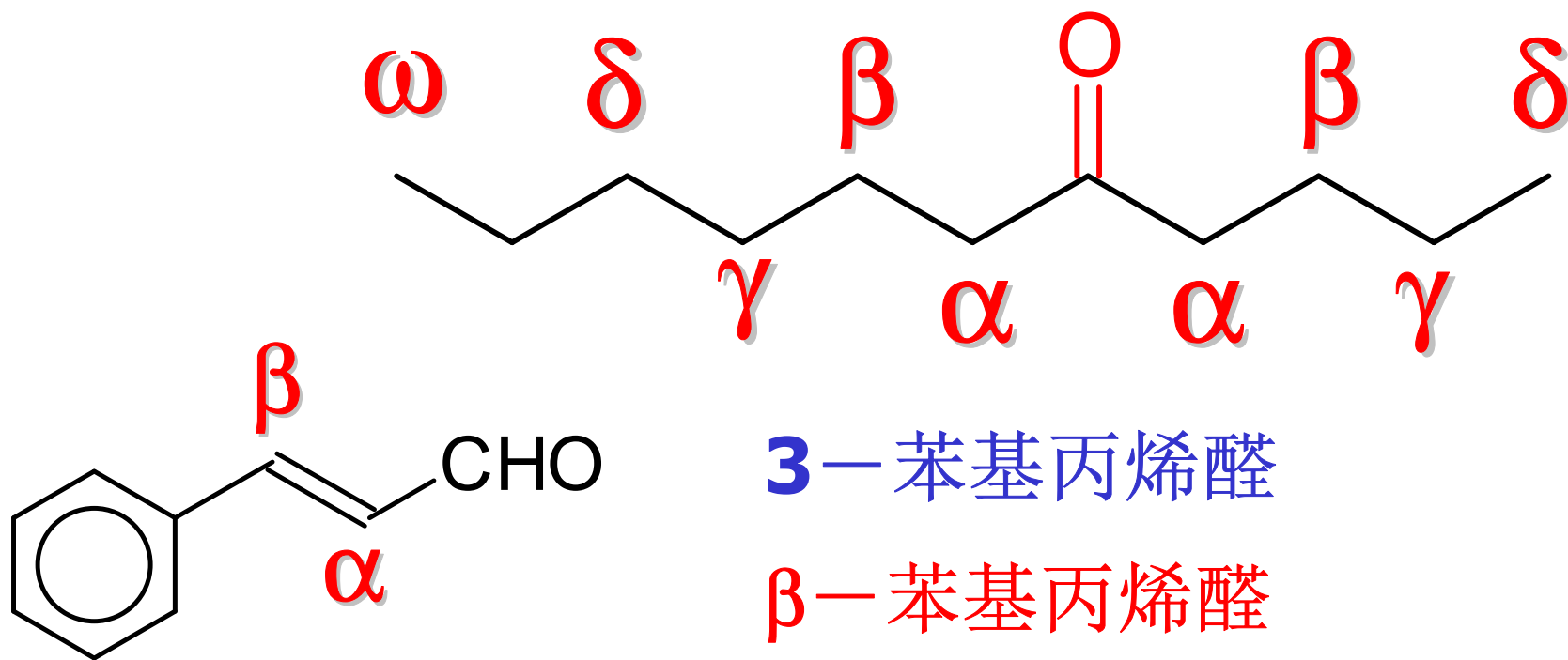
3-甲基-1-丁醇



4-甲基-2-戊醇

系统命名法

- 命名从最靠近羰基的一侧给主链编号，将其余取代基的位置、数目、名称及羰基的位置写在母体名前，另外，取代基的位置有时亦可用希腊字母 α 、 β 、 γ 、 δ ω 等表示。



3-苯基丙烯醛

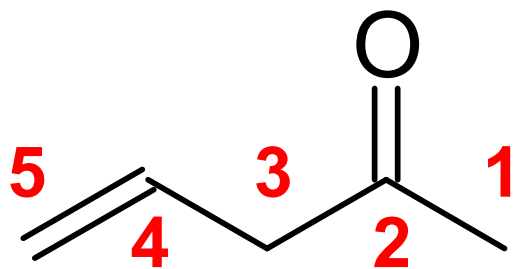
β -苯基丙烯醛

系统命名法

- 2. 不饱和醛酮（含双键、叁键官能团）
- 与不饱和醇的命名相似，一般称“X烯（炔）醛酮”，双键及酮羰基的位置也要表示出来。如：



由于醛基总是在碳链的一端，是1位，无须标明位置。



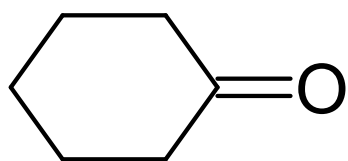
4-戊烯-2-酮

需要注意的是，表示方法要统一，
不要数字和希腊字母混用。

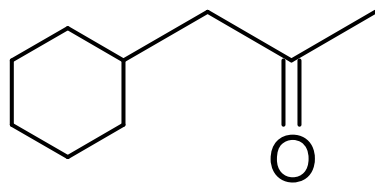
系统命名法

3. 脂环醛酮和芳香醛酮

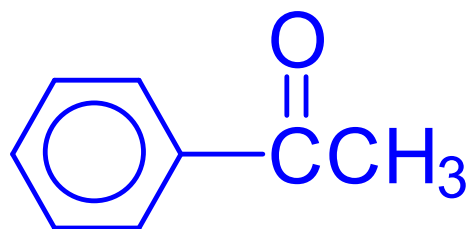
- 命名时一般以脂环和芳香烃基为取代基。



环己酮



1-环己基-2-丙酮

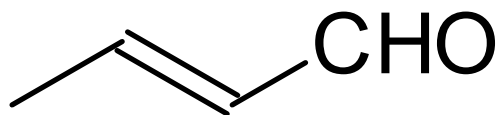


1-苯基-1-乙酮

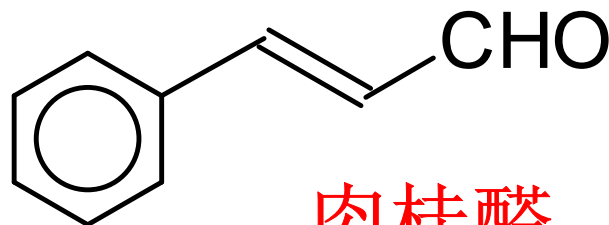
苯乙酮

习惯法命名：甲基苯基酮

- 除习惯法和系统法命名外，部分醛酮也常用俗名。

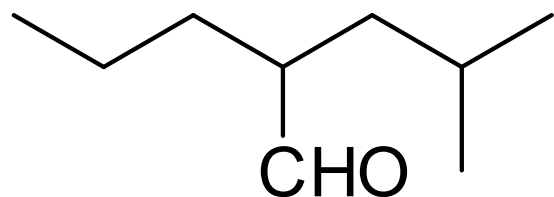


巴豆醛

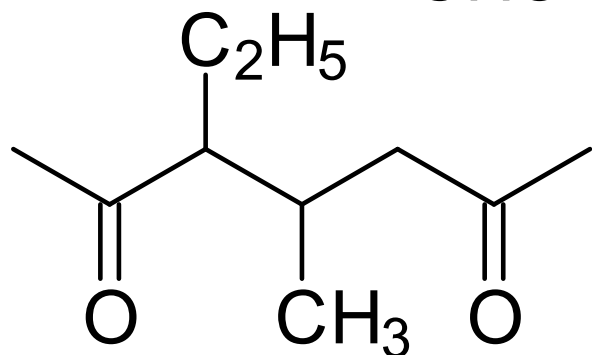


肉桂醛

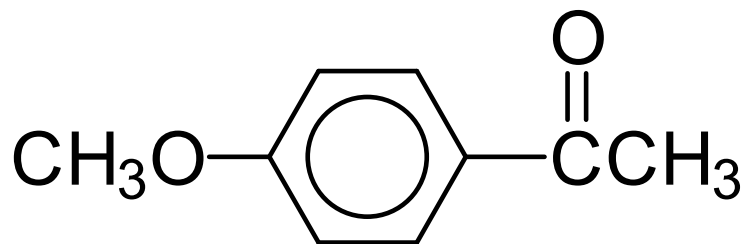
系统法命名练习



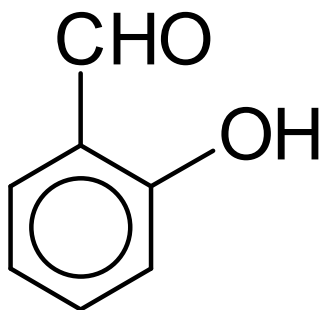
4-甲基-2-丙基戊醛



4-甲基-3-乙基-2,6-庚二酮



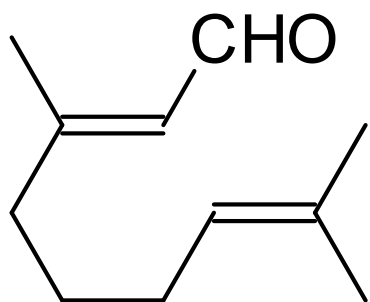
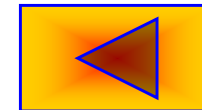
4-甲氧基苯乙酮



2-羟基苯甲醛

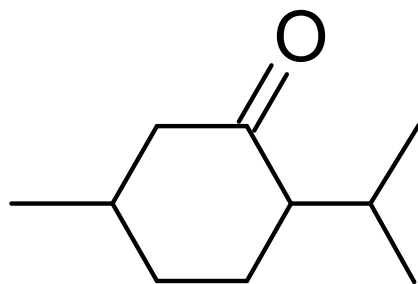
水杨醛

命名练习



3,8-二甲基-2,7-壬二烯-1-醛

柠檬醛



5-甲基-2-异丙基环己酮

薄荷酮

主链编号第一原则：命名规定优先的应有最小的编号。


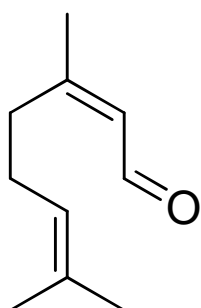
主链编号第二原则：先遇到的基团要有较小的编号。

主链编号第三原则：若前两条均相同，较小基团有较小位次。



9.2 醛酮的制法

- 自然界中，醛酮广泛存在，可从动、植物体中提取得到。
- 从植物取得的很多是香精油的成份，如前面提到的柠檬醛、薄荷酮、樟脑、麝香等。
- 从动物体中取得的很多是人或动物进行生理活动必须的激素，如雄酮激素、雌酮激素、可的松、炔诺酮、视黄醛（维生素A、胡萝卜素前体）等。
- 从动植物体中提取的醛酮虽然种类多，但远不能满足人类生产、生活的需要，现在多采用人工合成的方法来制备醛酮。

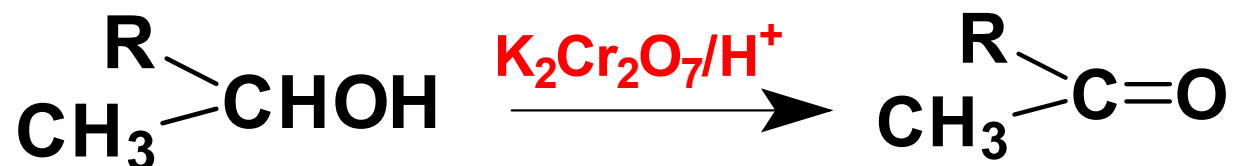
CC1=C(C)C(C(C)=C/C=C/C(=C/C=C/C(=C)C=O)C)C(C)(C)C1

16

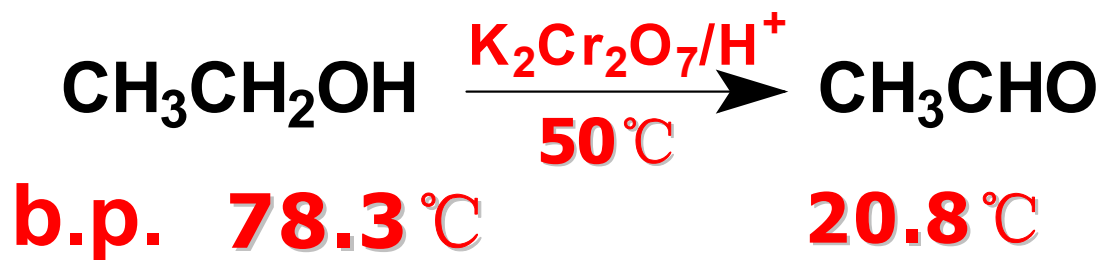
9.2 醛酮的制法

9.2.1 含 α -H的醇的氧化

1. α -H氧化 常用氧化剂: K_2CrO_7 、 KMnO_4



- 用此法生产醛时，产物醛的还原性比醇更强，反应一般不能停留在醛这一步。此法适合制备小分子、低沸点醛，使生成的醛脱离反应体系，才得到醛。

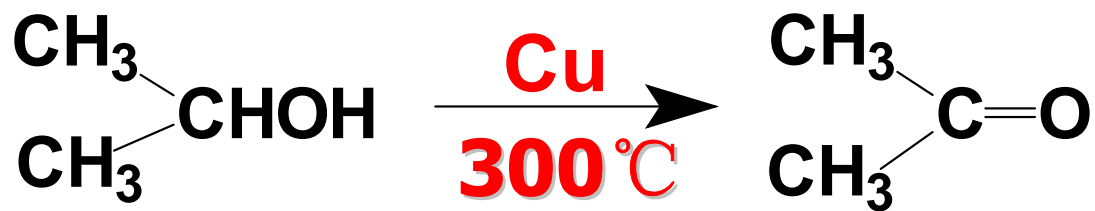
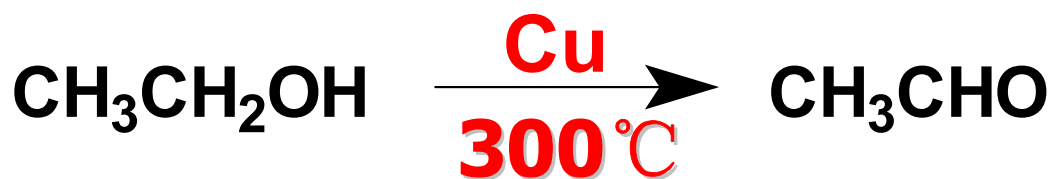
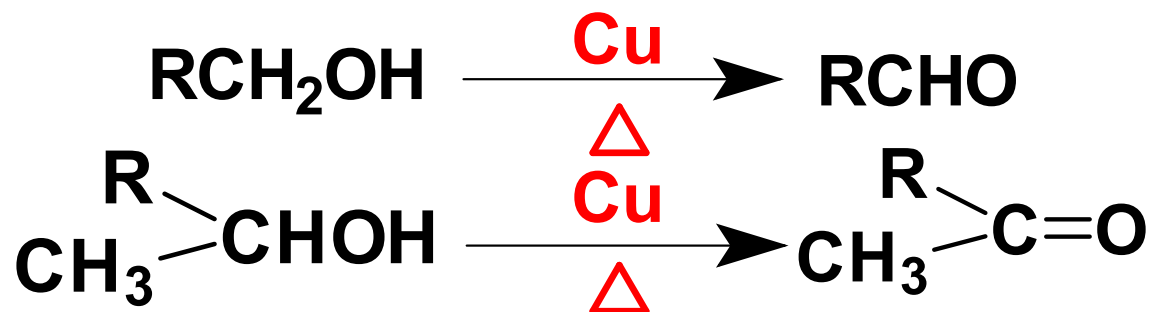


由仲醇氧化制得的酮不易氧化，此法更适宜制备酮。

9.2 醛酮的制法

■ 2. 催化脱氢

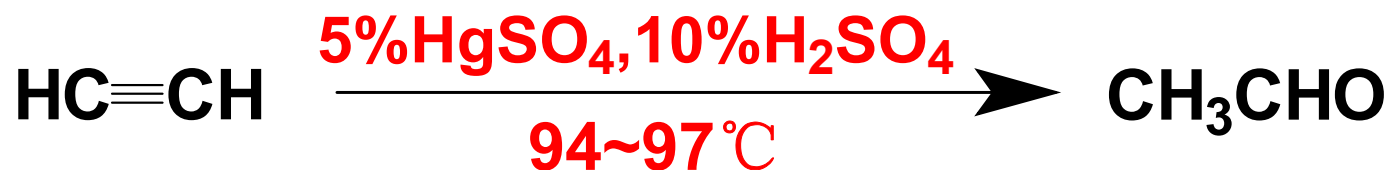
- 此法是工业上常用的方法，常用的催化剂有：**Ni**、**Cr**、**Cu**、**Ag**、**ZnO**等。



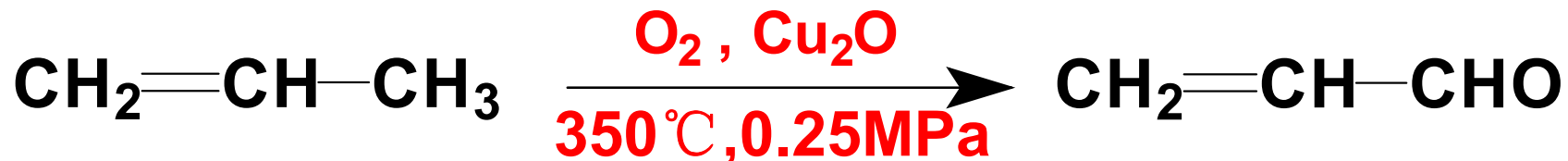
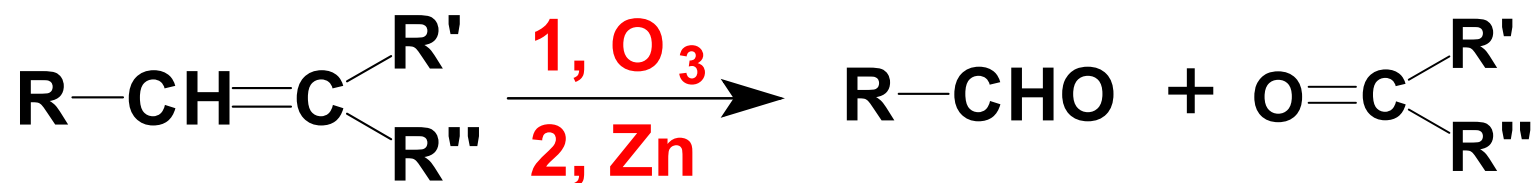
- 此反应是吸热反应，工业上常在反应时通入空气，使脱去的 H_2 与 O_2 反应放热，而使反应可以继续进行。

9.2 醛酮的制法

■ 9.2.2 由炔制备 (炔烃水合、 HgSO_4 催化)

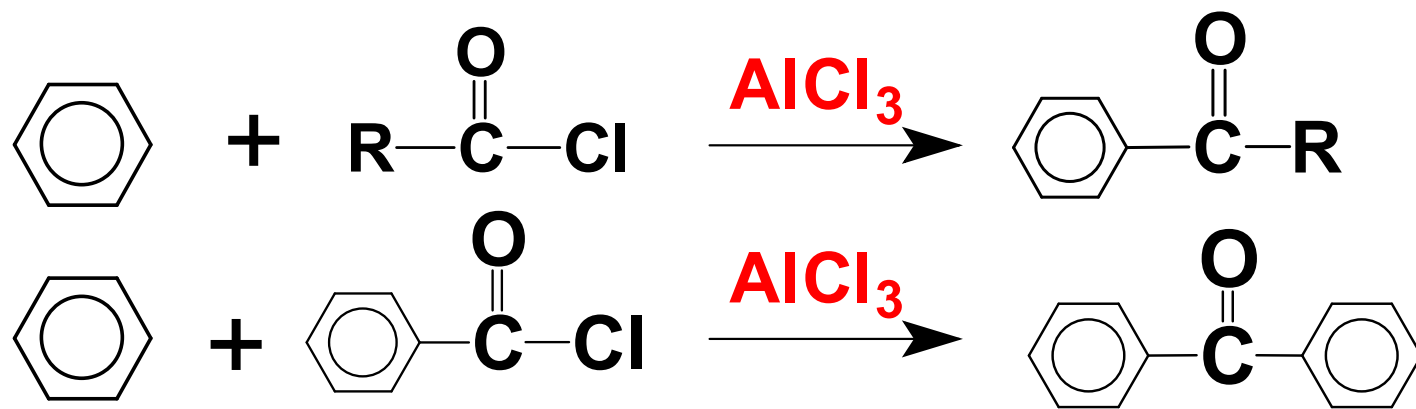


■ 9.2.3 烯烃氧化 (双键、 α -H氧化)

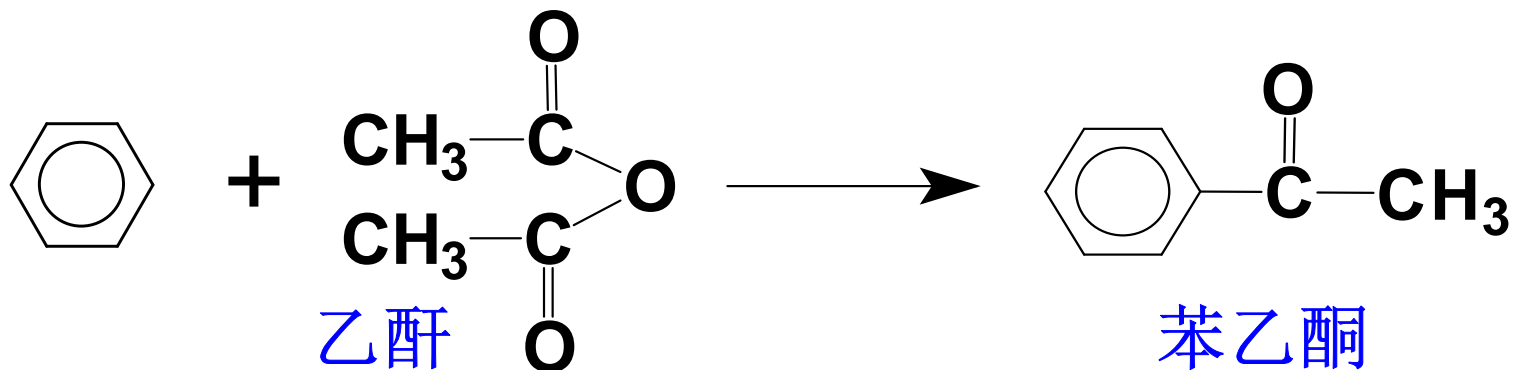


■ 9.2.4 傅氏酰基化反应

■ 制备芳香酮，常用的酰化试剂：**酰氯、酸酐。**



■ 在此反应中也可用酸酐代替酰氯做酰化试剂。

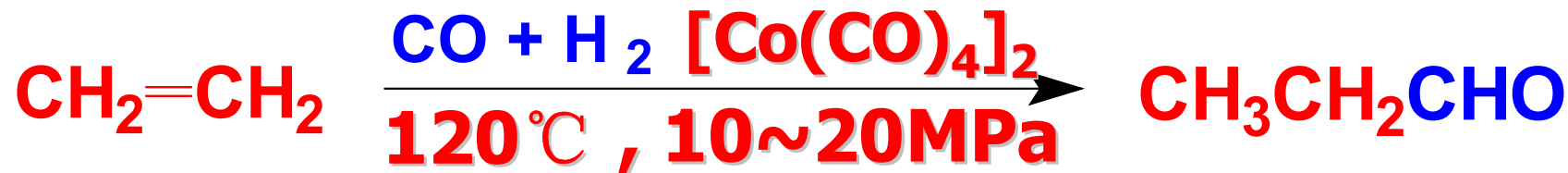


8.2 醛酮的制法

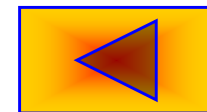
- 9.2.5 羰基合成 催化剂: $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$
- 在Co催化剂: $[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ 催化下, 烯可与CO和 H_2 反应, 得到一个以直链为主的醛。这一反应就称为羰基合成, 是工业上制备醛的方法。



- 此反应又称氢甲酰化反应, 反应相当于氢的甲酰基 ($-\text{CHO}$) 按反马氏规则加成到双键上, 得到以直链为主的产物。如:

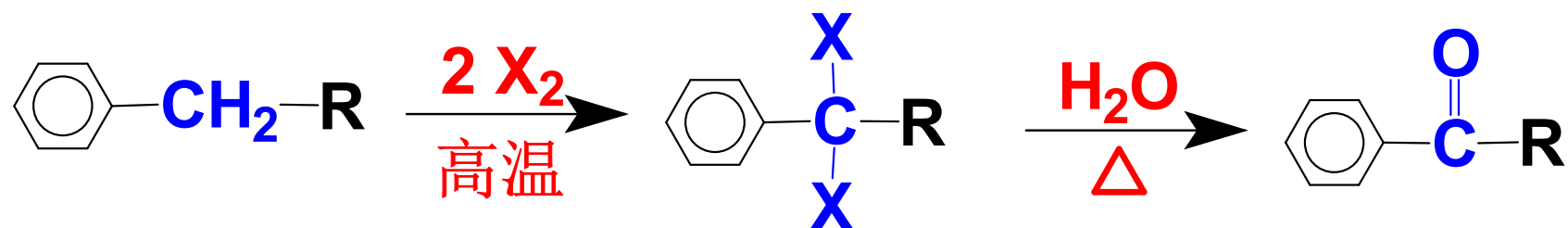
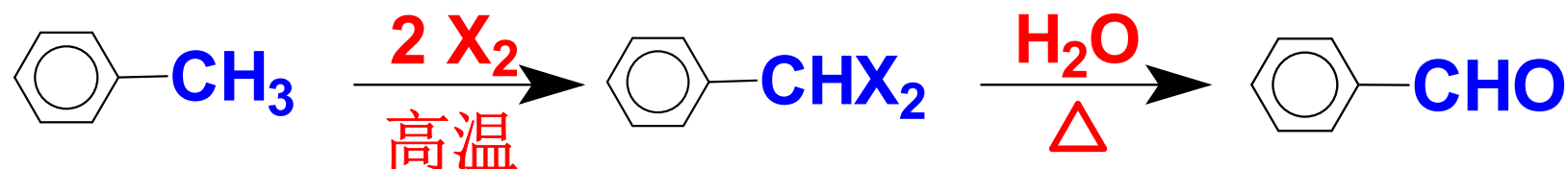


9.2 醛酮的制法



■ 9.2.6 同碳二卤代物水解

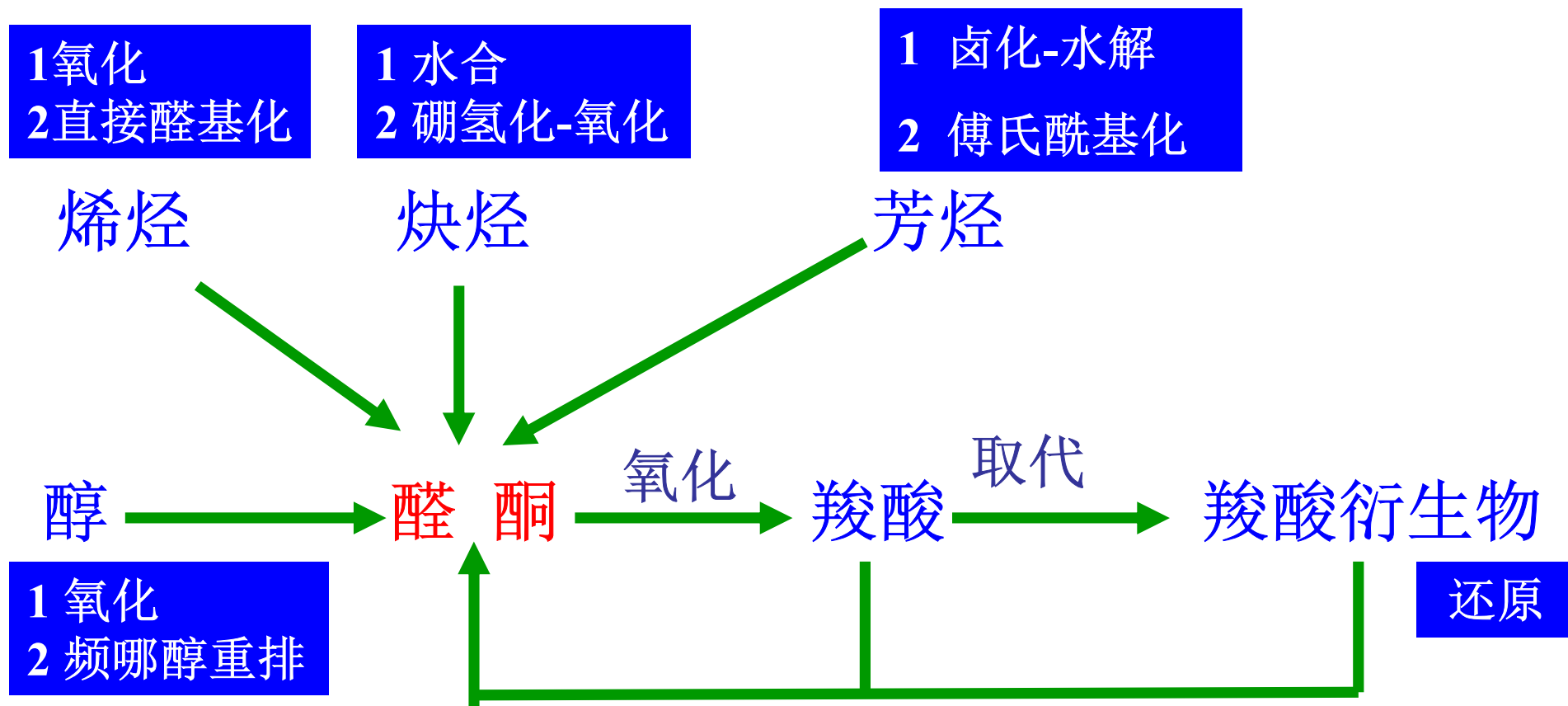
- 由于芳烃的 α -H易卤代，而苄基型卤代烃又易水解，所以此法是制备芳香醛、芳香酮较好的方法。



- 除上述方法外，还有乙酰乙酸乙酯合成法、乙酰丙酮合成法等方法。

9.2

醛酮的合成

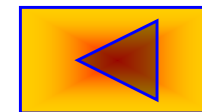


9.3 醛酮的物理性质

- 在常温下，只有甲醛是气体，低级醛酮是液体。中级醛多具有花果香味，此类醛常用于香料工业中，如麝香，3-甲基环十五酮；肉桂醛，苯丙烯醛； β -紫罗兰香酮、柠檬醛、薄荷酮等。
- 羰基是强极性官能团，这使得醛酮分子间引力较大，与分子量相近的烷烃和醚相比，醛酮的沸点较高。

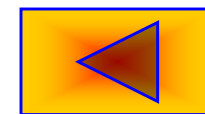
	丁烷	甲乙醚	丙醛	丙酮	丙醇
分子量	58	60	58	58	60
沸点/°C	-0.5	10.8	49	56.1	91.2

9.3 醛酮的物理性质

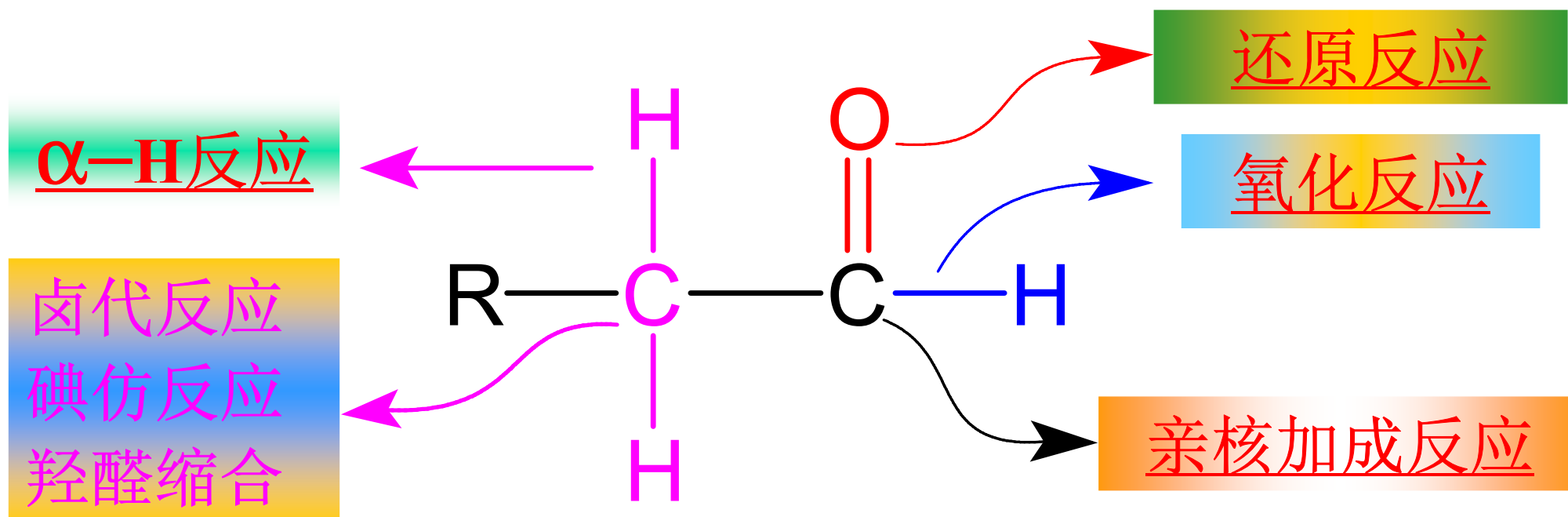


- 醛酮分子中没有象醇—OH中的活泼氢，不能形成分子间氢键，所以其沸点又较相应分子量的醇的沸点低。随着分子量的增加，羰基的分子中所占比例越来越小，其沸点与分子量相近的烷烃的沸点差别也逐渐减小。
- 醛酮分子间虽不能形成氢键，羰基氧可与水形成强烈的氢键，所以分子量低的醛酮（所连烃基小，疏水能力较小）可溶于水，但烃基较大的醛酮仍难溶于水。如丙酮、乙醛可以任意比溶于水，而丁醛的水溶性就小得多。

9.4 醛酮的化学性质

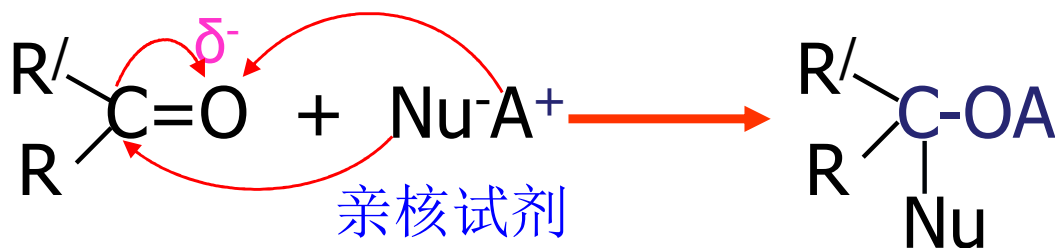


- 醛酮分子中都含有羰基，故它们的化学性质有相似的地方，如都可发生亲核加成反应；但醛和酮中的羰基又有区别，它们的性质也有不同，如醛易被氧化，而酮不易被氧化。醛酮可发生的反应有：



9.4.1 亲核加成反应

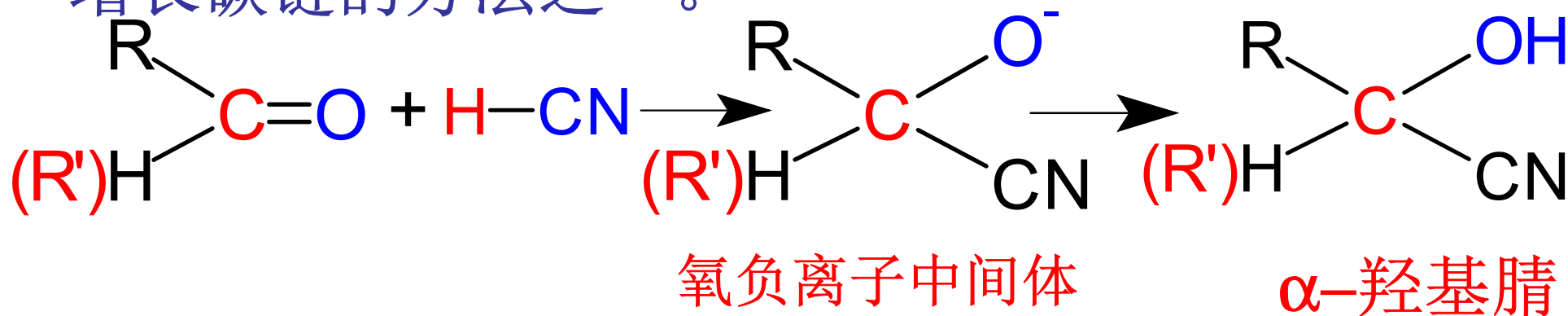
羰基中的碳氧双键由于电负性 $O > C$ ，因此 π 电子云不是对称地分布在碳和氧之间，而是靠近氧的一端，由于碳正电中心的反应性能大于氧负电中心，因此易于与亲核试剂发生加成反应。



9.4.1 亲核加成反应

1. 与HCN的反应

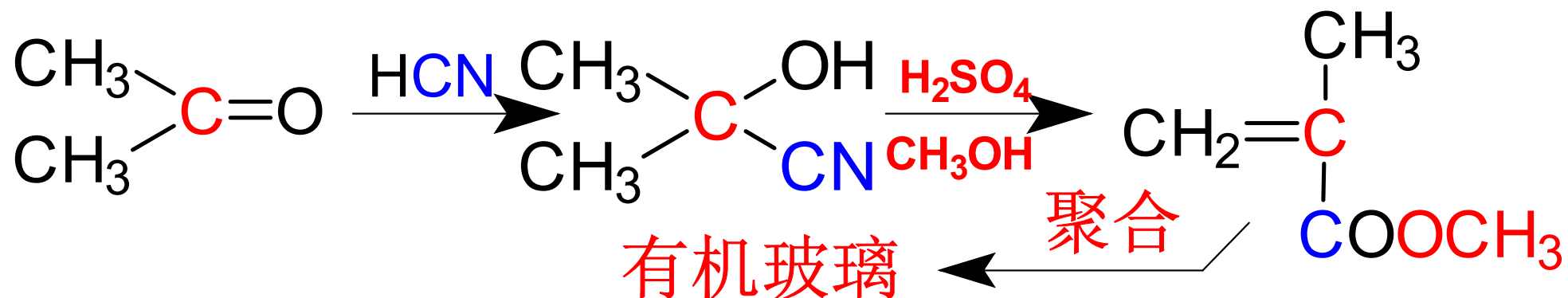
- 醛酮可与HCN发生亲核加成反应。反应由 ^-CN 进攻引起（加入碱可使反应速度增大，所以是 ^-CN 作进攻试剂），故是亲核加成反应。
- 醛酮与HCN的加成结果得到 α -羟基腈，得到的 α -羟基腈比原料醛酮增加了一个碳原子，所以是增长碳链的方法之一。



应用范围：醛、甲基脂肪酮、 C_8 以下环酮

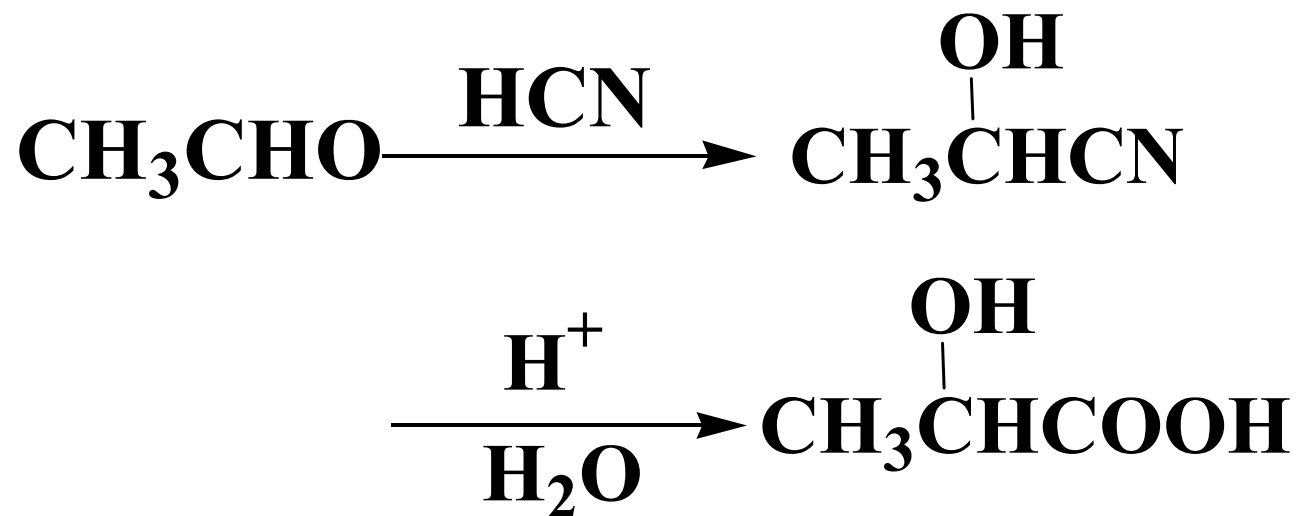
与HCN的反应

- HCN有剧毒，又易挥发，使用时极不安全，所以通常是将醛酮与NaCN（KCN）的水溶液混合，然后慢慢加入硫酸，这样可使生成的HCN立即与醛酮反应。NaCN（KCN）的毒性虽大，但不挥发，易控制。虽如此，也需在通风橱中进行反应。
- α -羟基腈可转化成 α -羟基酸或 α,β -不饱和酸。工业上用此反应制备有机玻璃（聚甲基丙烯酸甲酯）。



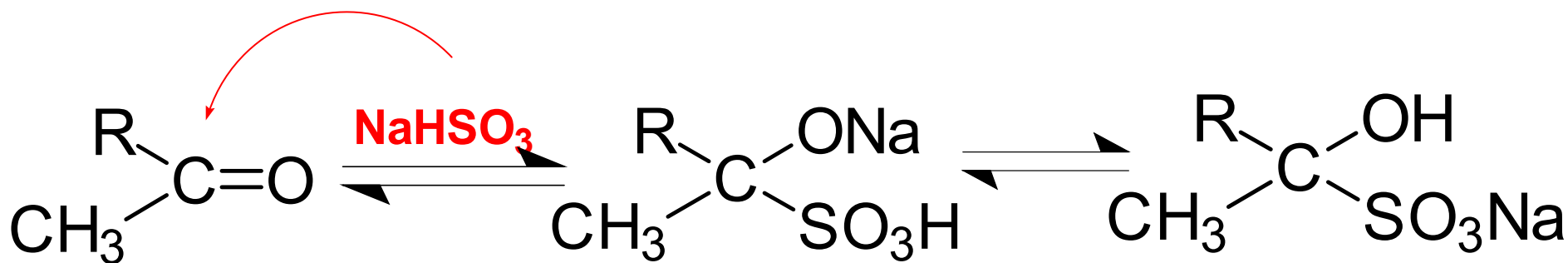


例如：由乙醛制备 α -羟基 丙酸



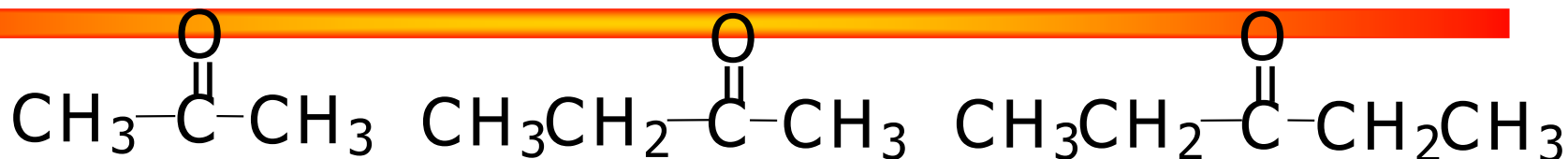
9.4.1 亲核加成反应

- 2. 与饱和 NaHSO_3 的反应
- 醛酮与饱和 NaHSO_3 溶液（浓度40%）发生亲核加成反应，生成不溶于饱和 NaHSO_3 的 α -羟基磺酸的白色结晶沉淀。



应用范围：醛、甲基脂肪酮、 C_8 以下环酮

NaHSO₃对不同羰基化合物的加成产率

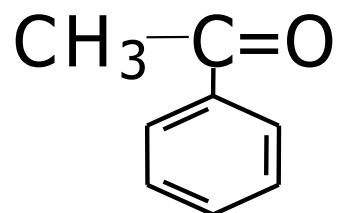


二小时后
反应产率

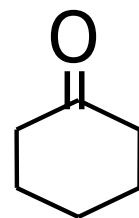
56.2%

36.4%

2%



1%

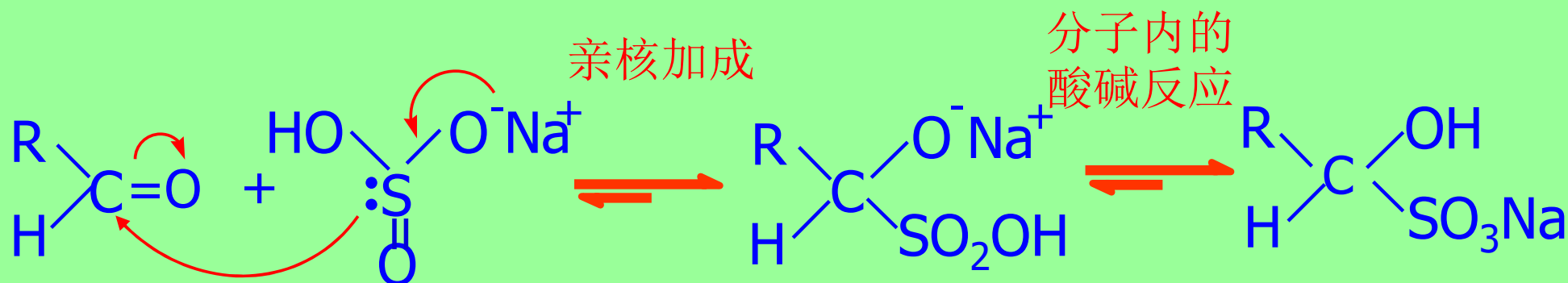


35%

RCHO
 70~90%

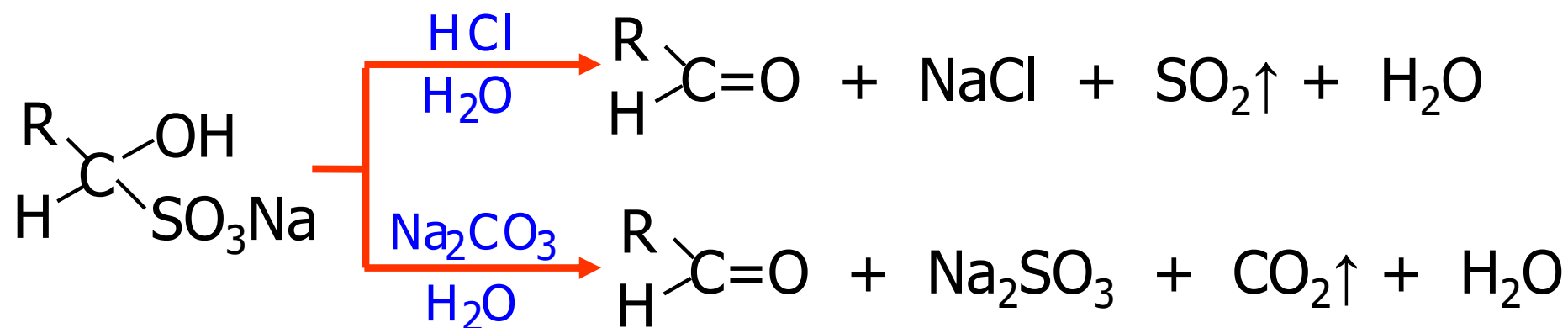
二小时后
反应产率

反应机理



硫比氧有更强的亲核性

α -羟基磺酸钠如果在**酸或碱**存在下，加水稀释，产物又可分解成原来的**醛或酮**。



应用

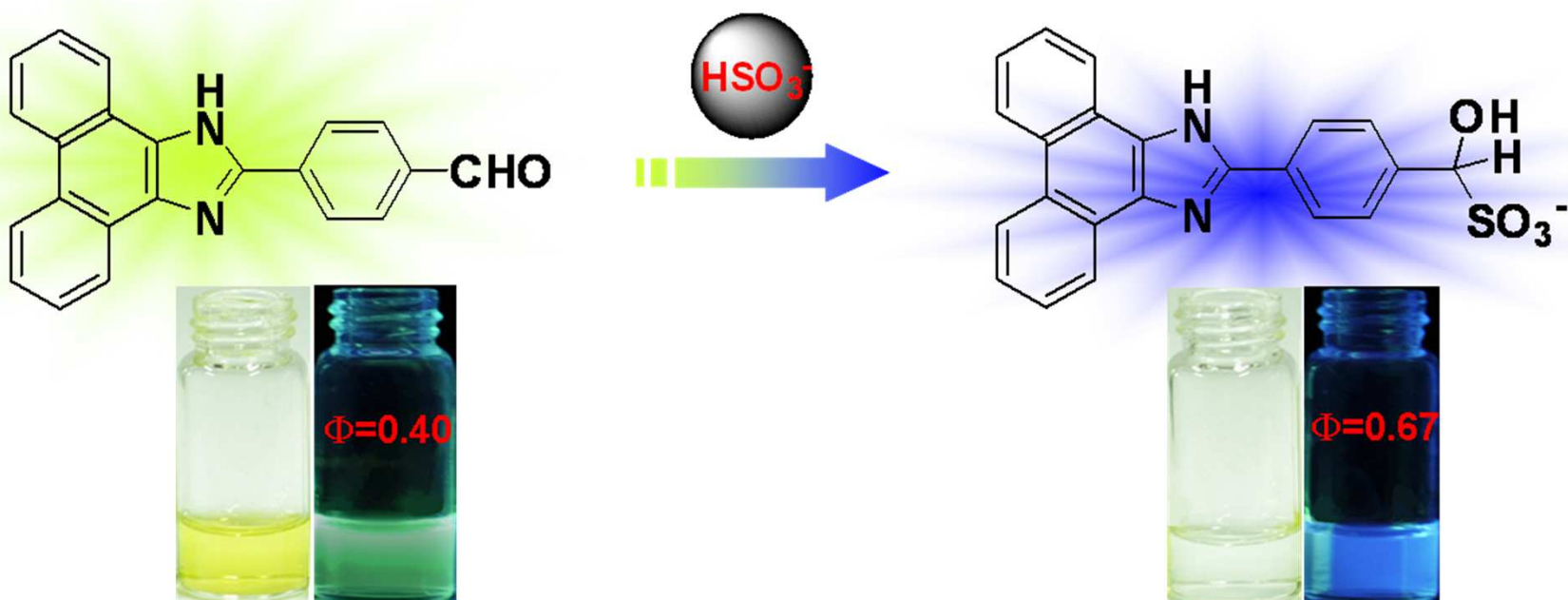
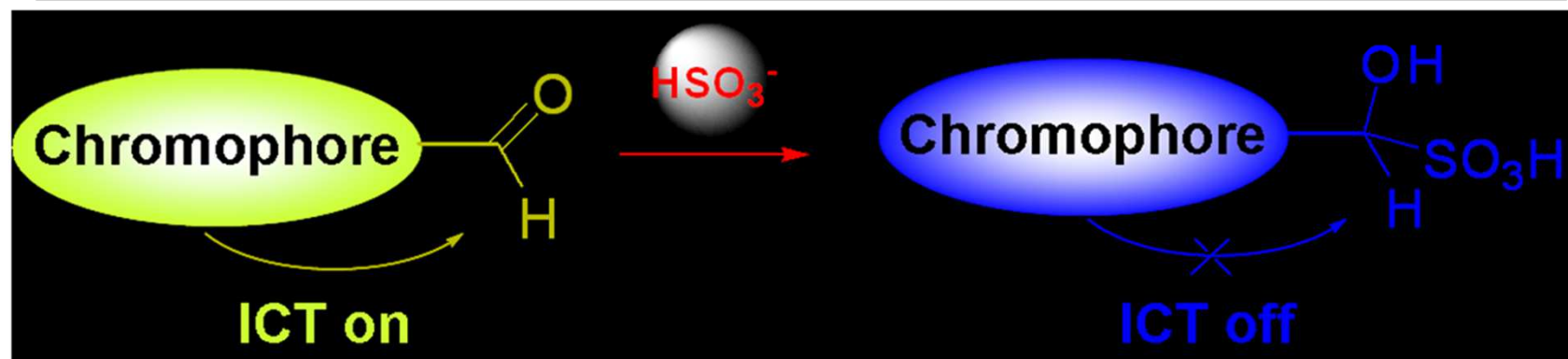
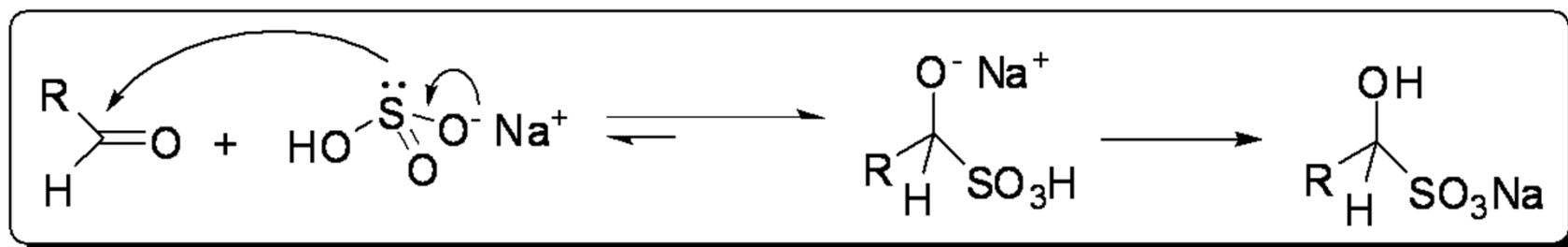
鉴别醛酮。

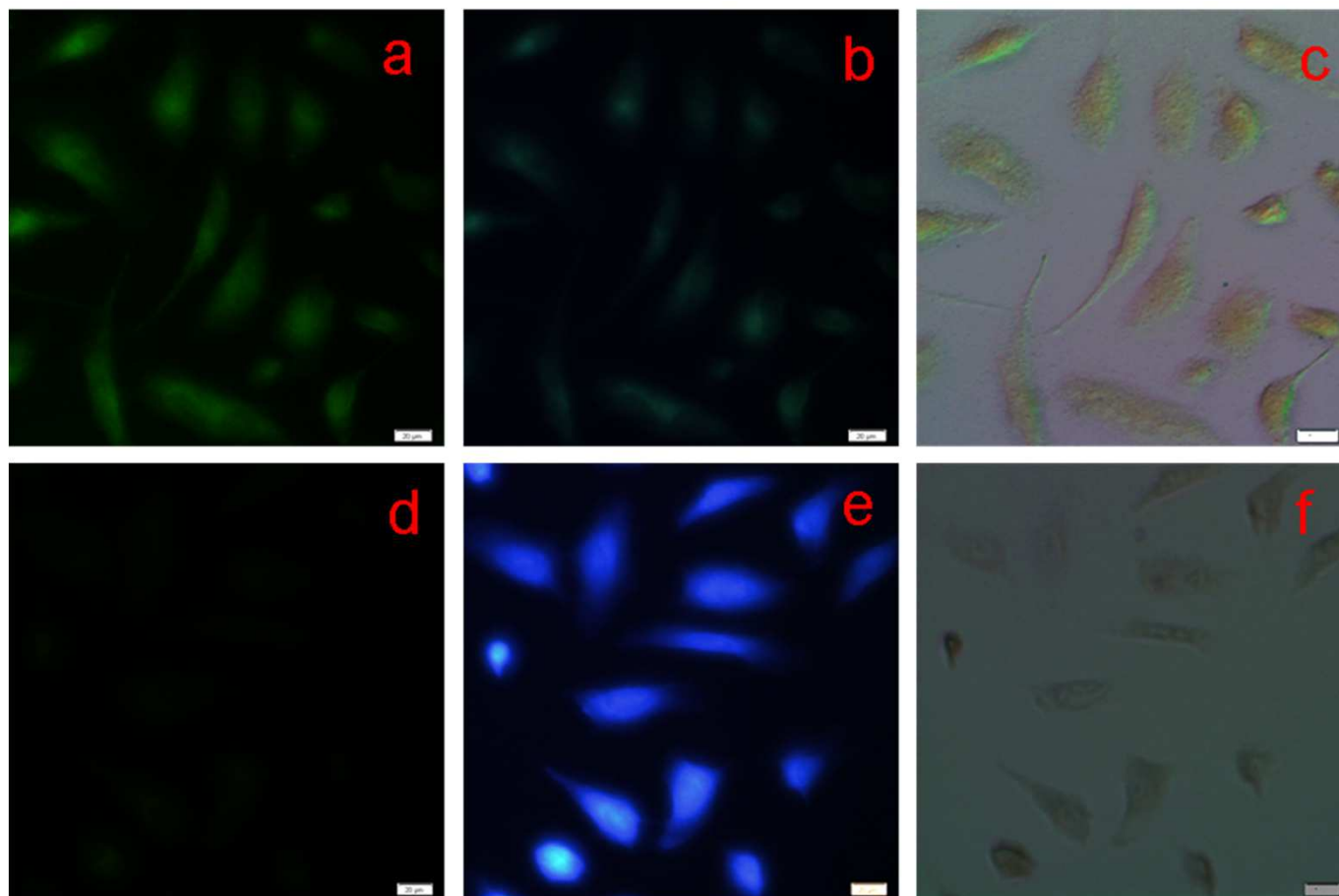
与NaCN反应制取羟腈化合物。

分离、提纯醛、酮化合物。



制取羟腈化合物的好方法，避免了用毒性很大的氢氰酸。





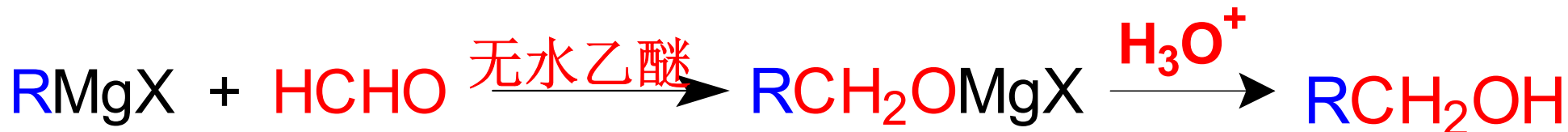
The top: image of HeLa cells incubated with **P-1** for 30 min. a) fluorescence at the green emission channel; b) fluorescence at the blue emission channel; c) bright field images. The bottom: image of HeLa cells pre-treated with HSO_3^- (100 μM) and then incubated with **P-1** for 30 min. d) fluorescence at the green emission channel; e) fluorescence at the blue emission channel; f) bright field images.

9.4.1 亲核加成反应

3. 与格氏试剂的反应

- 格氏试剂中的烷基碳带有负电荷，具有很强的亲核性，可与所有的醛酮发生亲核加成反应，水解后得到醇，除甲醇外，任意结构的醇均可用此法制备。

- 制伯醇** 格氏试剂与甲醛反应，可增加一个碳。

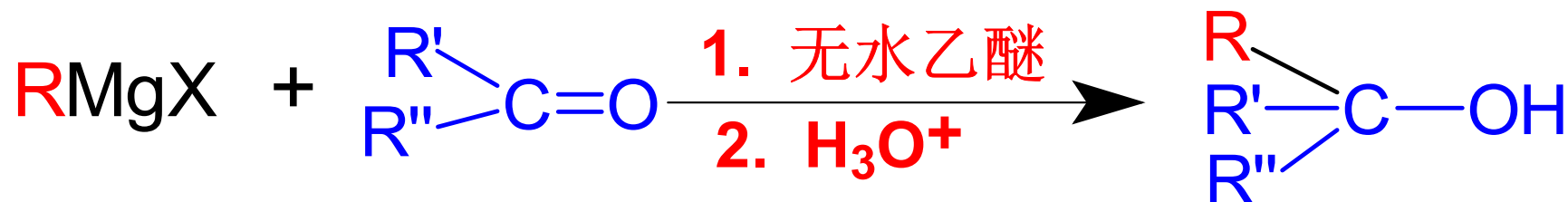


- 制仲醇** 格氏试剂与醛（除甲醛外）反应，得仲醇。

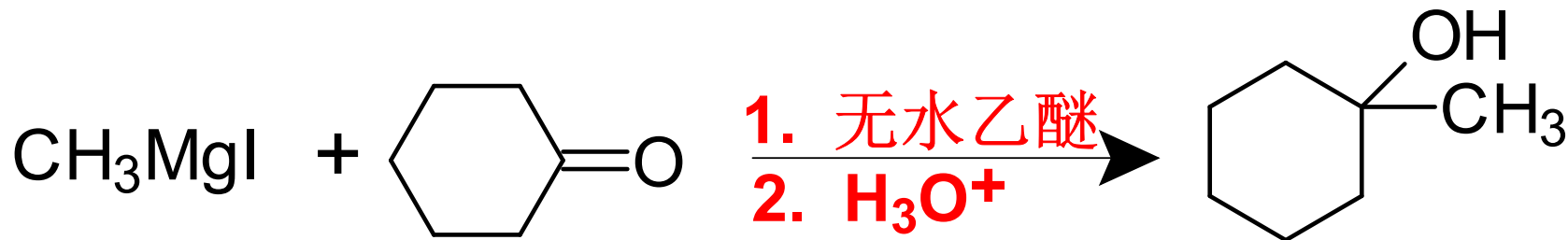
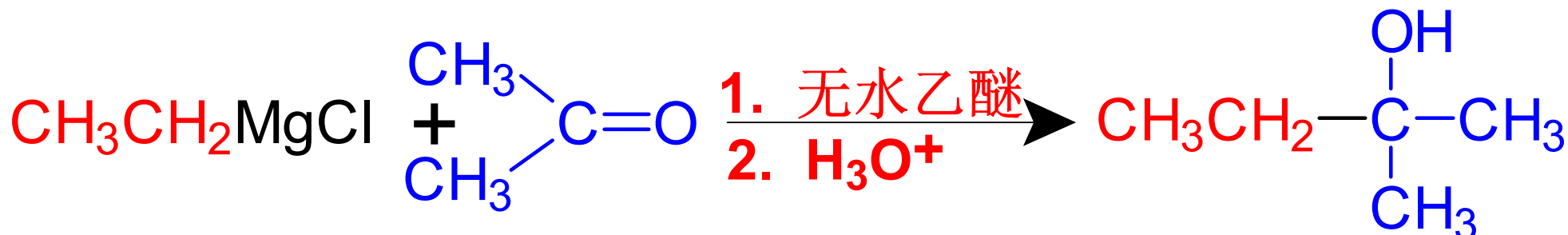


与格氏试剂的反应

■ 制叔醇 格氏试剂与酮反应



■ 例：制备**2-甲基-2-丁醇**和**1-甲基环己醇**。



8.4.1 亲核加成反应

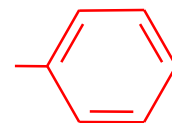
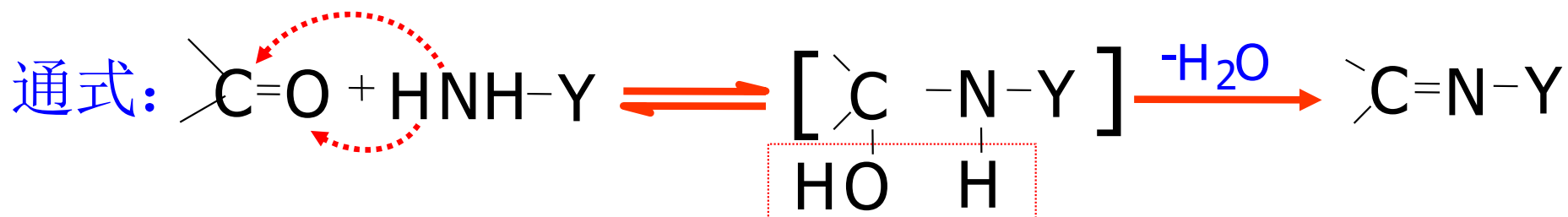
4. 与氨的衍生物的反应

- 醛酮可和氨、伯胺、羟胺、肼、苯肼、**2,4**-二硝基苯肼、氨基脒等氨或氨的衍生物发生反应。
- 反应需在弱酸性条件下进行，此时醛酮的羰基氧发生质子化，增加羰基的正电性，有利于亲核加成反应；在强酸性条件下，氨的衍生物（碱性）与酸优先生成铵盐（酸碱反应一般是较快的反应），氨的衍生物则失去了亲核性，使亲核反应无法进行。



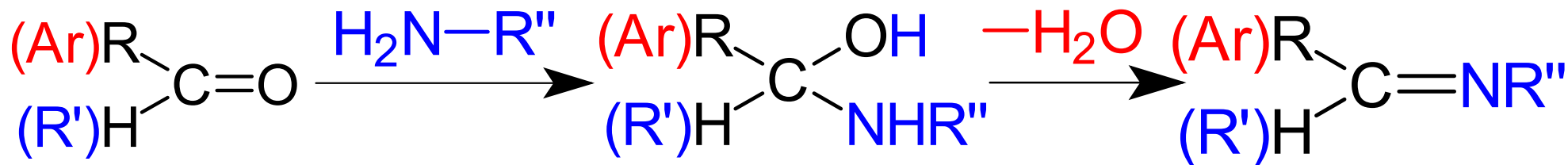
与氨的衍生物的反应

醛酮与一系列氨的衍生物反应比较重要，也有实际应用价值。



与氨的衍生物的反应

■ (1). 与胺作用生成希夫碱 (*Schiff base*)



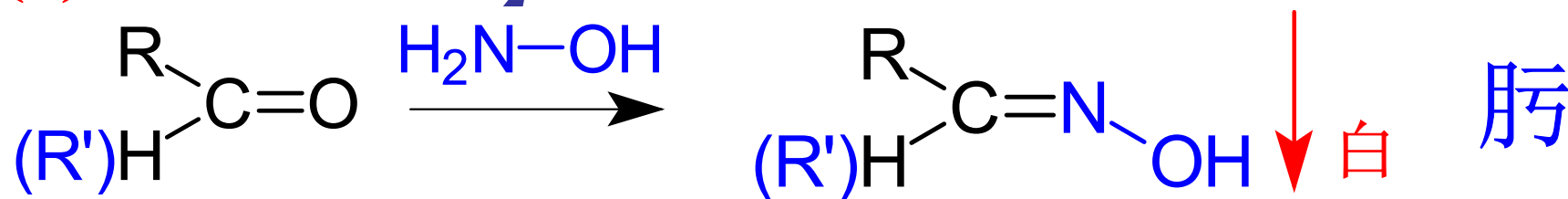
只有伯胺可发生此反应。

希夫碱

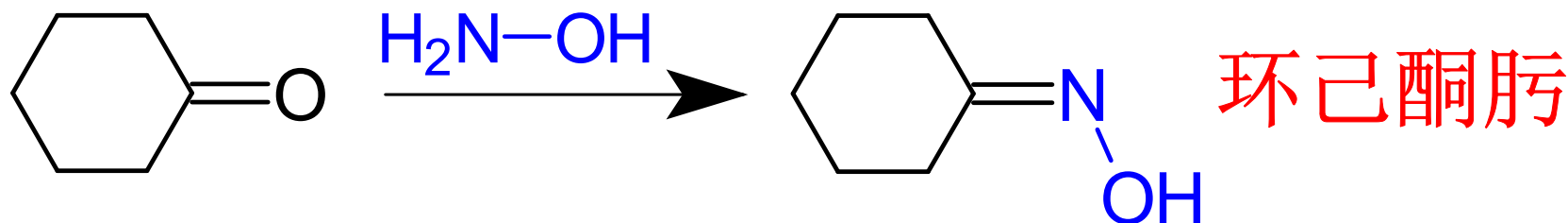
- 脂肪醛与伯胺形成的希夫碱不稳定，容易聚合成复杂的化合物。芳香醛与伯胺形成的希夫碱较稳定，不易聚合，并可与金属形成一层络合物膜，可防止金属容器对油产品的氧化起催化作用，所以，某些芳香族希夫碱可用作金属钝化剂。

与氨的衍生物的反应

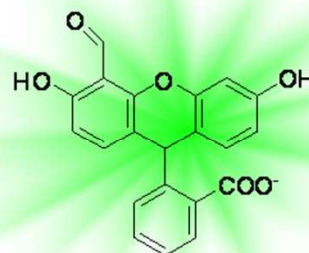
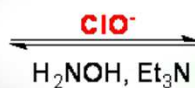
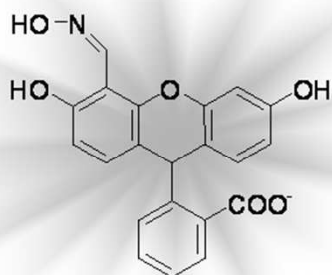
- (2). 与羟胺 ($\text{H}_2\text{N}-\text{OH}$) 作用生成肟



- 生成的肟是白色沉淀，具有固定的熔点，可用于于醛的结构测定，也是重要的工业制备反应。

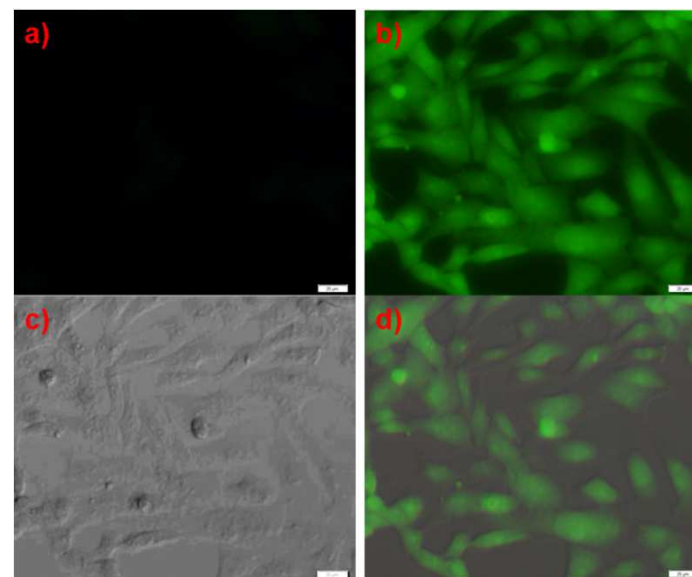
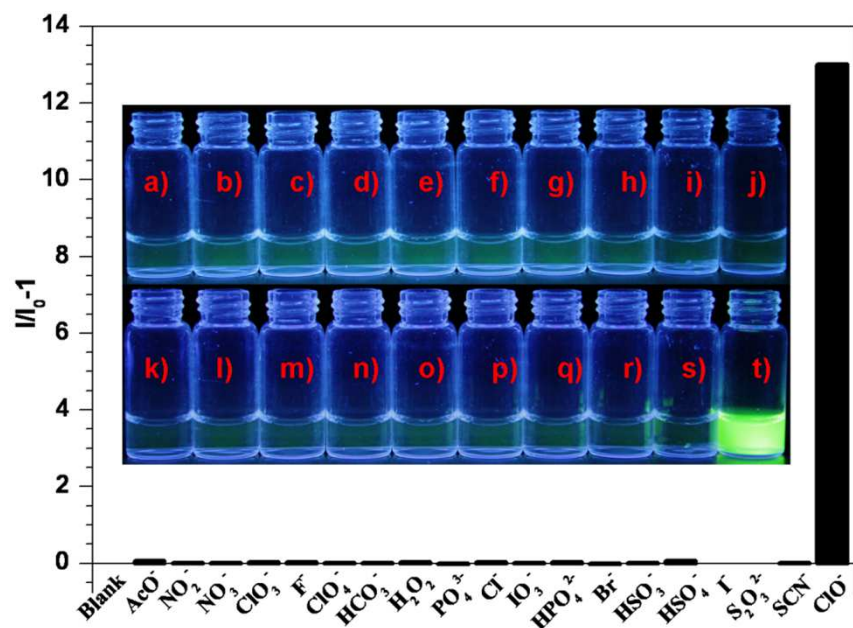


环己酮与羟胺作用生成环己酮肟，可用来制备己内酰胺，此方法是工业上生成 ϵ -己内酰胺（尼龙-6的单体）的主要方法。



Flu-1, quantum yield = 0.01

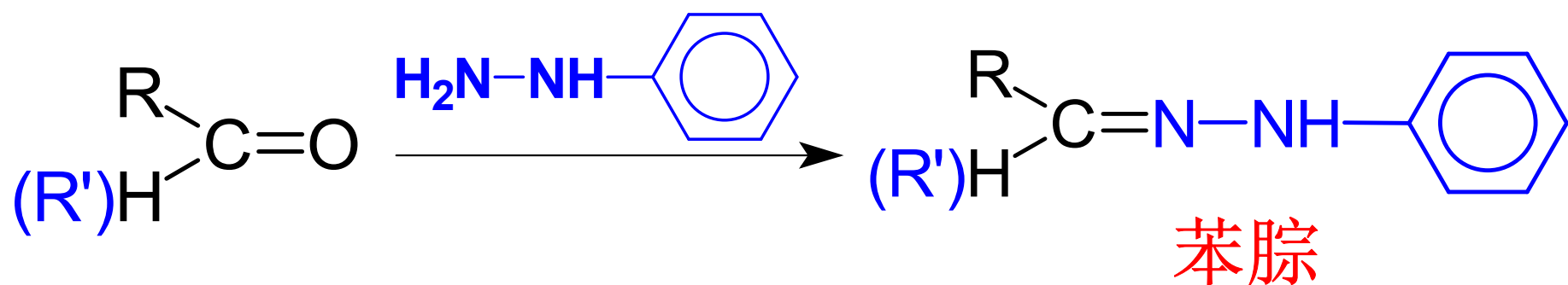
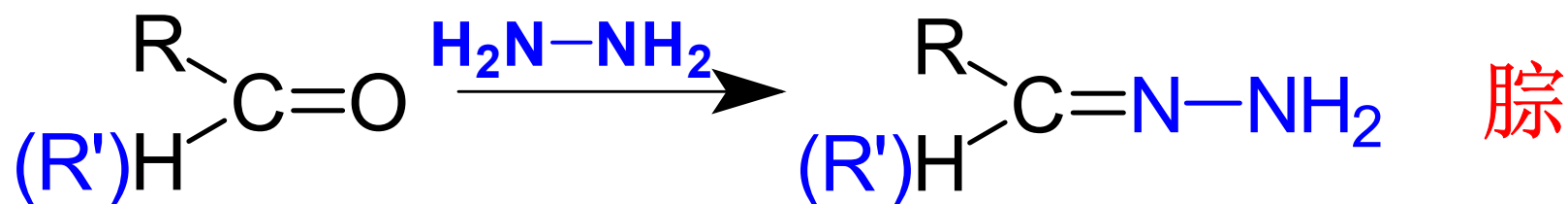
Flu-0, quantum yield = 0.65



Chem. Comm., 2011, 47, 11978-11980.

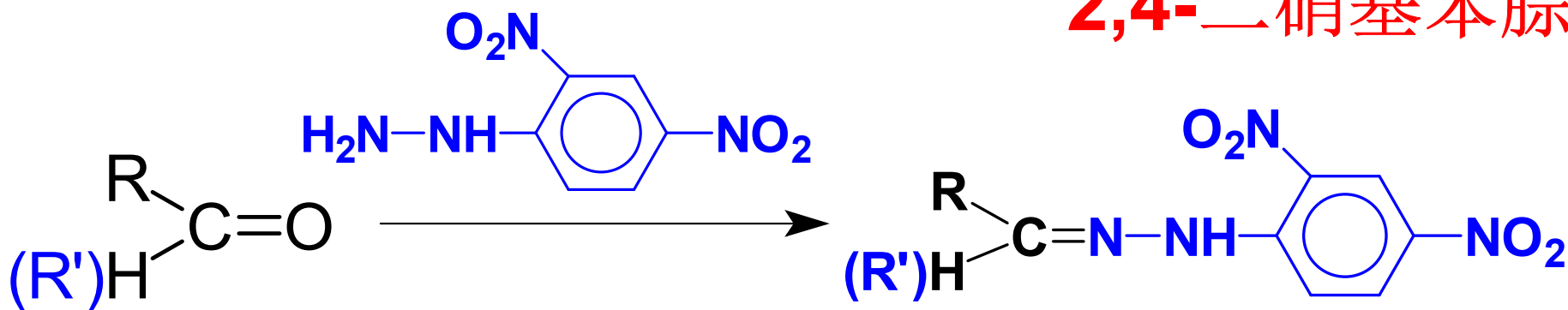
与氨的衍生物的反应

- (3). 与肼、苯肼、2,4-二硝基苯肼反应
- 醛酮与肼、苯肼、2,4-二硝基苯肼反应生成的化合物分别叫做腙、苯腙、2,4-二硝基苯腙。生成的化合物多为不溶性晶体，可用于醛酮的定性鉴别。有固定的熔点，通过对比已知结构的熔点数据可确定醛酮的结构。

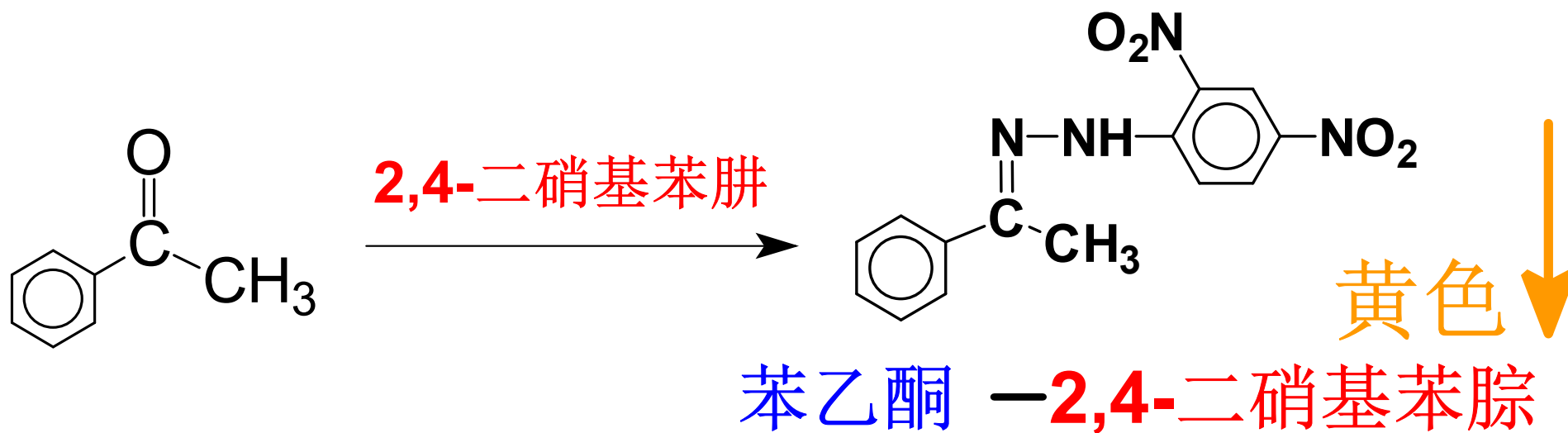


与氨的衍生物的反应

2,4-二硝基苯腙



- 生成的2,4-二硝基苯腙的黄色结晶，利用此性质可鉴定醛酮羰基的存在。

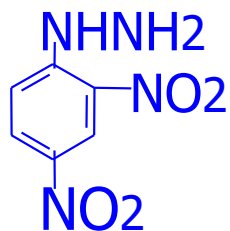


丁醛

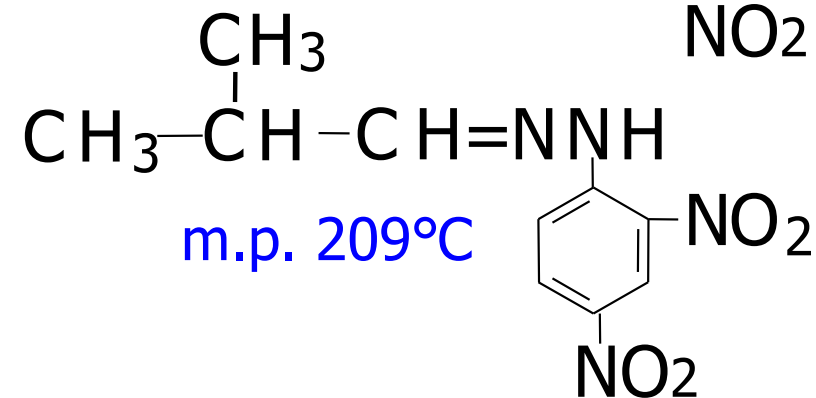
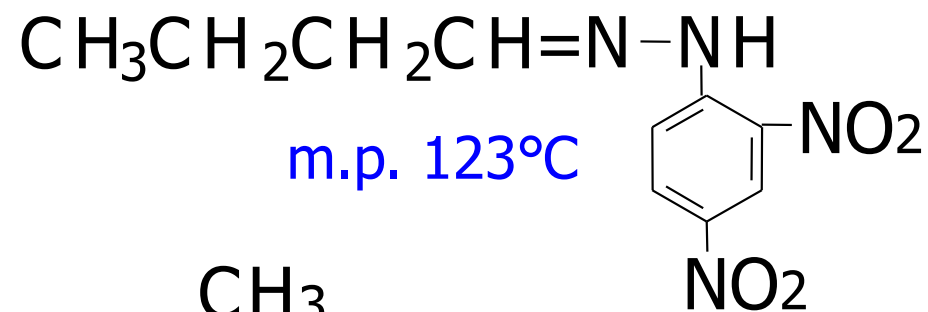
b.p. 75°C

2,2-二甲基丙醛

b.p. 75°C



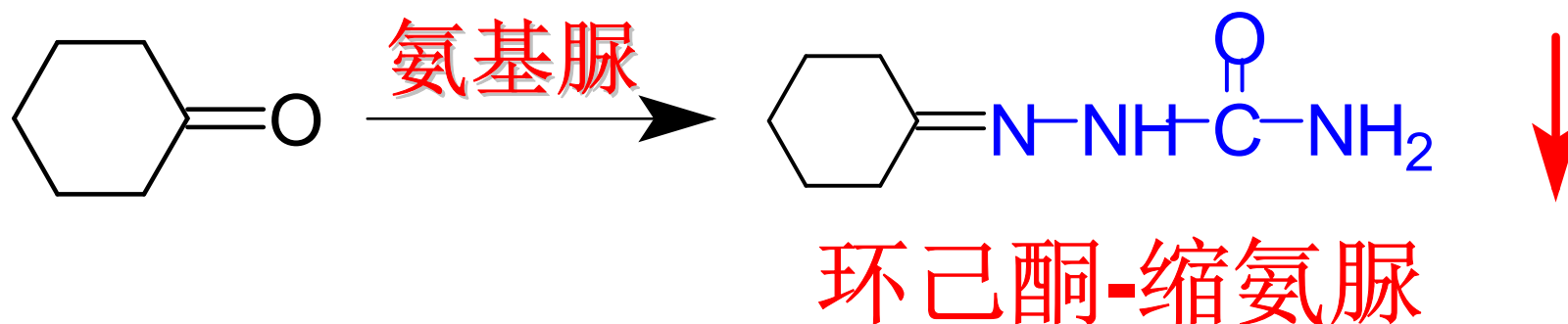
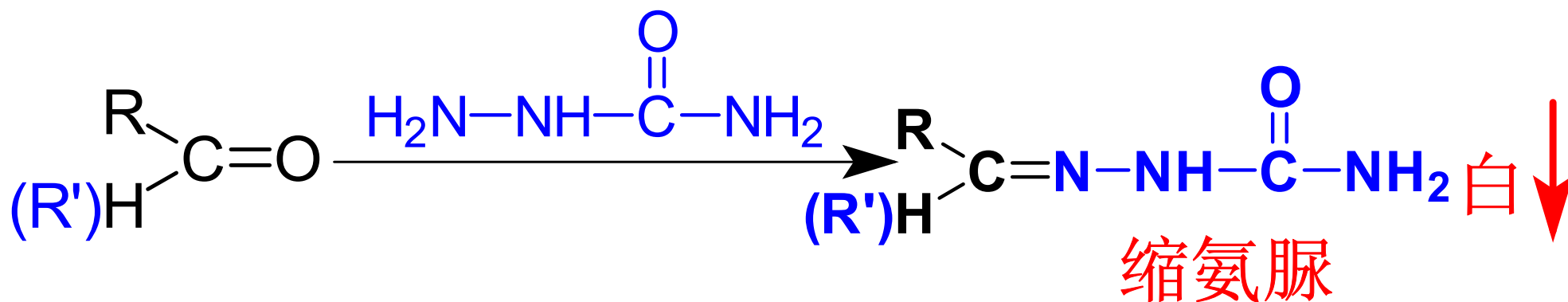
2,4-二硝基苯肼



与氨的衍生物的反应

■ (4). 与氨基脲的反应

- 醛酮与氨基脲反应生成缩氨基脲。



- 生成的缩氨基脲多为白色结晶，有固定的熔点。



与氨的衍生物的反应

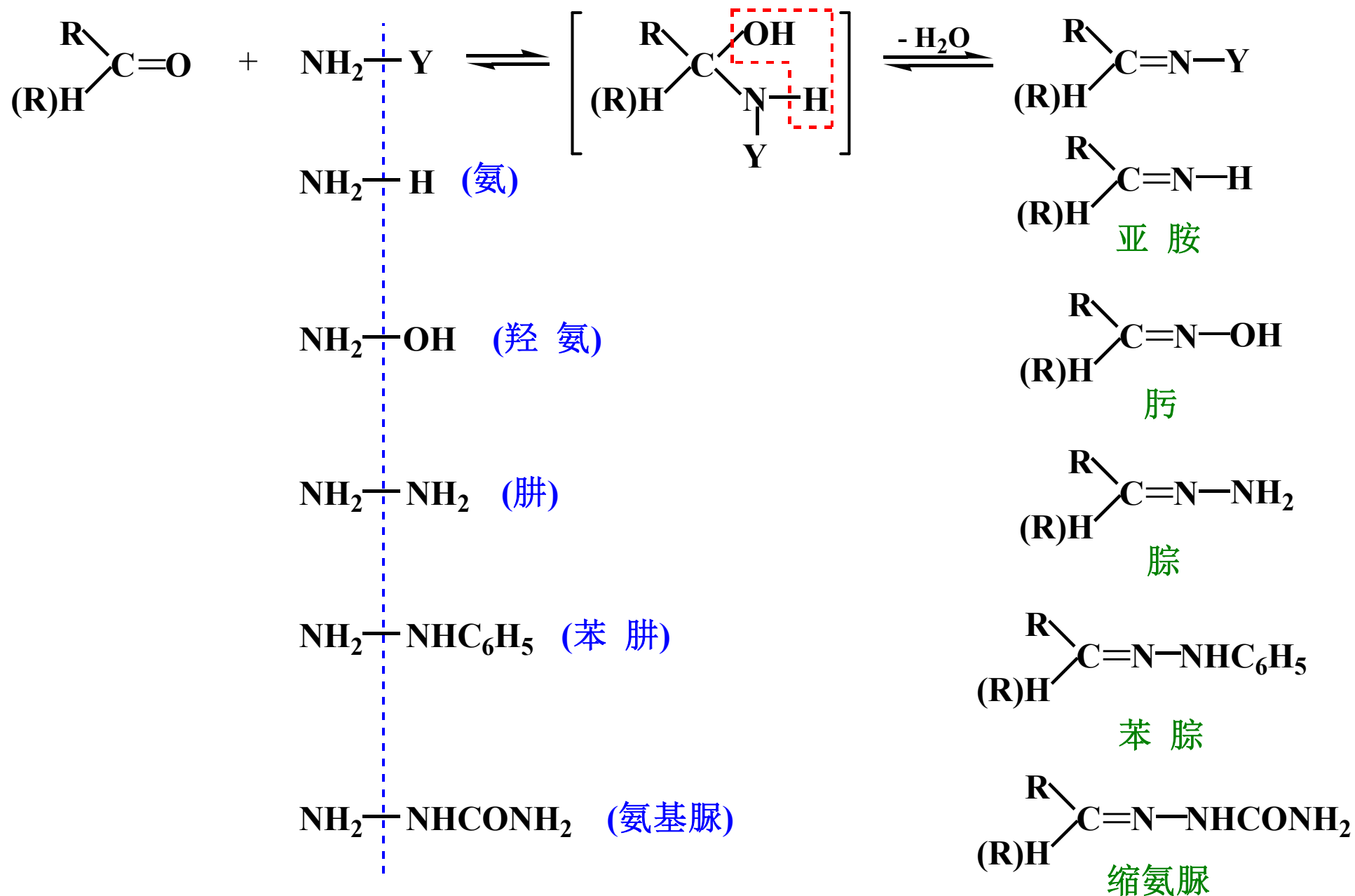
- 以上四类反应的产物多为不溶性晶体，具有精确的熔点，而醛酮的结构不同，相应产物的熔点也不同。据此，可用于醛酮的鉴别。
- **2,4-二硝基苯腙**大都是**黄色沉淀**，**肟**和**缩氨脲**都是白色的结晶沉淀。
- 以上产物在酸性条件下易水解，生成原来的醛酮，故也可用于醛酮的分离和提纯。其中应用较多较为重要是**羟胺**、**氨基脲**和**2,4-二硝基苯肼**，反应生成的**肟**、**缩氨脲**和**2,4-二硝基苯腙**的结晶好、收率高、易提纯，并有固定的熔点，通过核对标准熔点，即可推知醛酮的结构。



与氨的衍生物的反应

- 醛酮的鉴别可用上述反应，但一般情况下：
 - ① 分子量高的醛酮，选择生成肟。
 - ② 分子量中等的醛酮，选择生成苯腙。
 - ③ 分子量低的醛酮，选择生成2,4-二硝基苯腙。
- 选择应用不同试剂的依据是：熔点和溶解度。
- 这样选择的原因是生成的产物的熔点适中，不会太高，也不太低，熔点测量精度较高。
- 生成产物的溶解度要小，这样产物较易结晶。

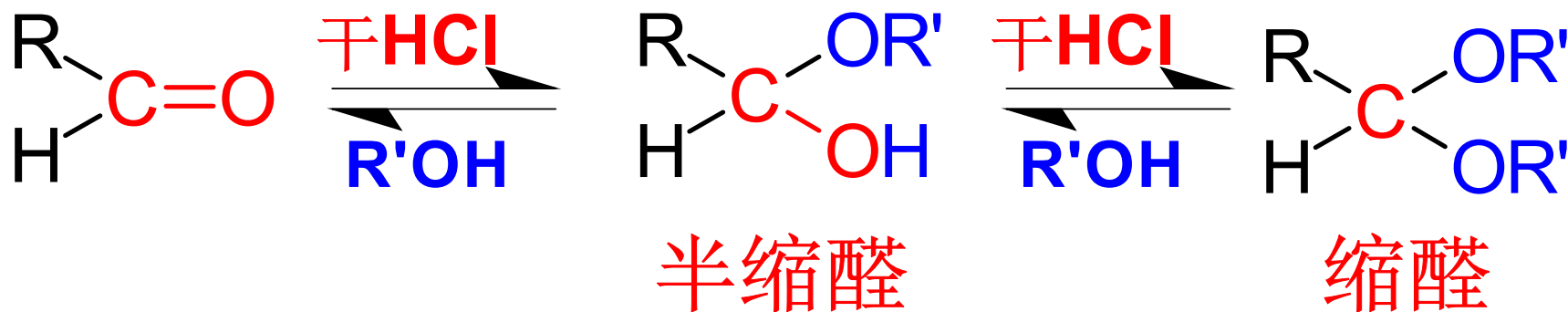
4. 与氨及其衍生物加成



9.4.1 亲核加成反应

■ (5). 与醇的反应

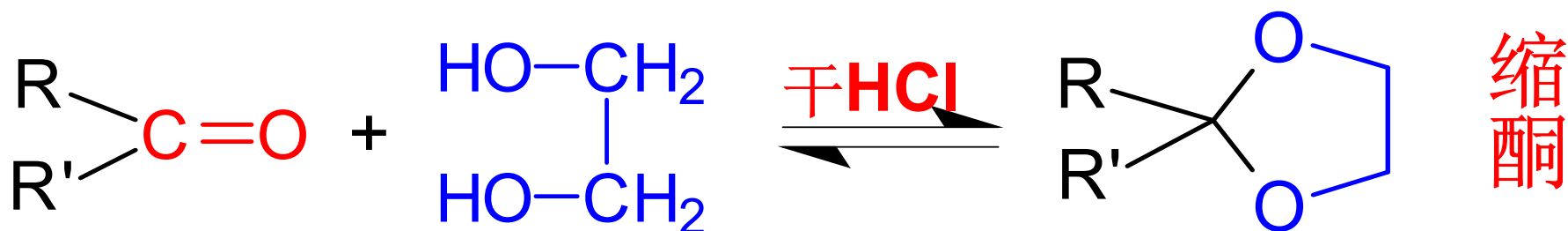
- 醛酮与醇混合后，通入干HCl，则醛酮可与醇发生反应生成半缩醛、半缩酮、缩醛和缩酮。



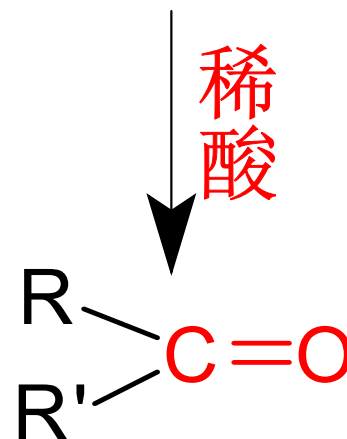
- 生成的半缩醛通常是不稳定的，易分解为原来的醛。当生成缩醛后，相对的稳定性要比半缩醛好，可以分离出来，用于下一步反应。

与醇的反应

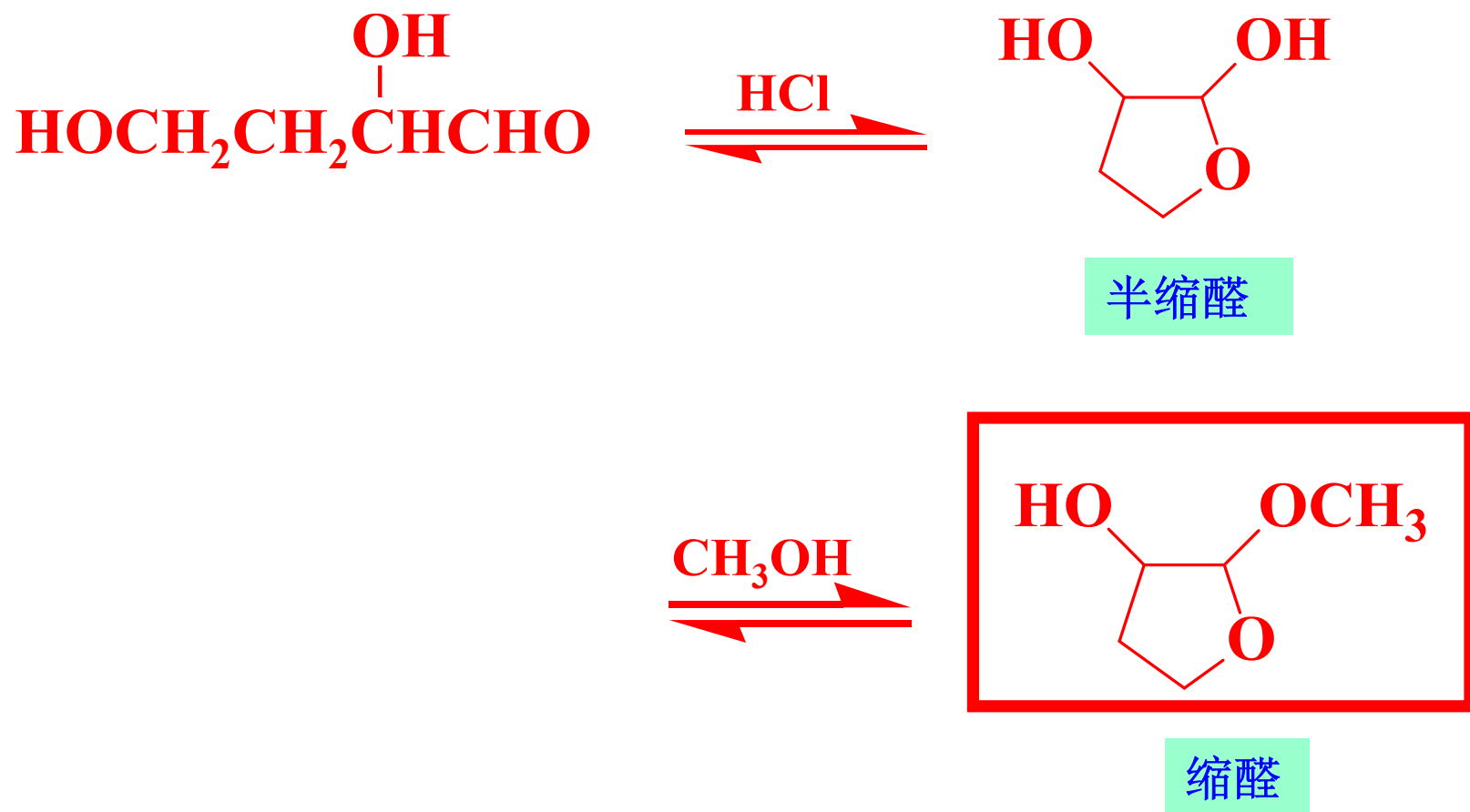
- 与醛相比，酮的反应要困难，一般酮不能与一元醇反应，但在酸催化下可与二元醇（乙二醇）反应生成环状缩酮。醛同样可与乙二醇生成环状缩醛。

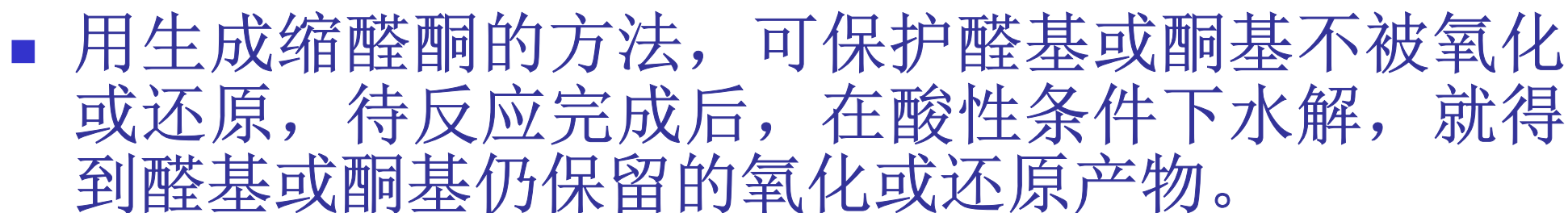
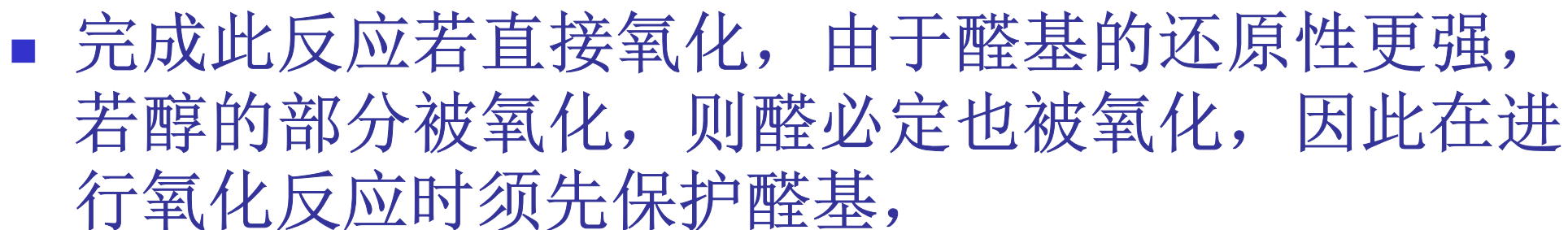


- 缩醛与环状缩酮在稀酸中均可水解成原来的醛酮；但在碱性溶液中，对氧化剂和还原剂都是稳定的，此性质可用于有机合成中保护醛基或酮基。



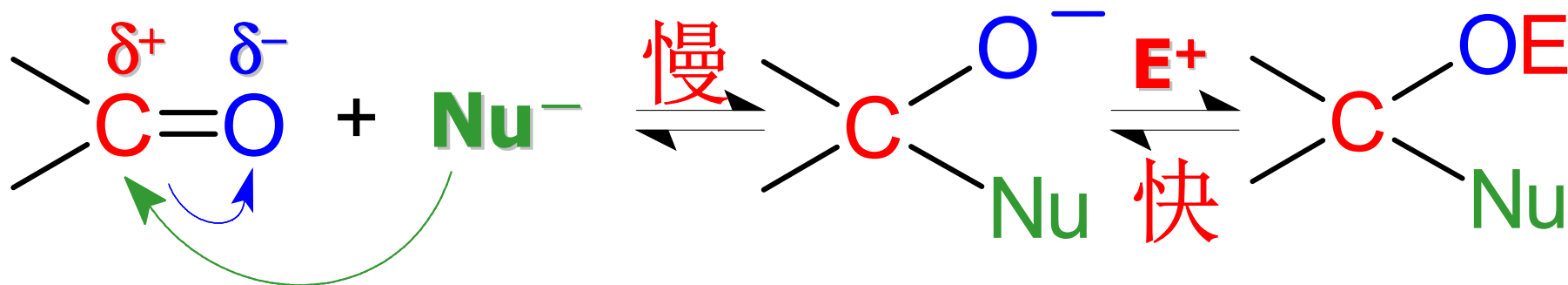
分子内也能形成半缩醛、缩醛。



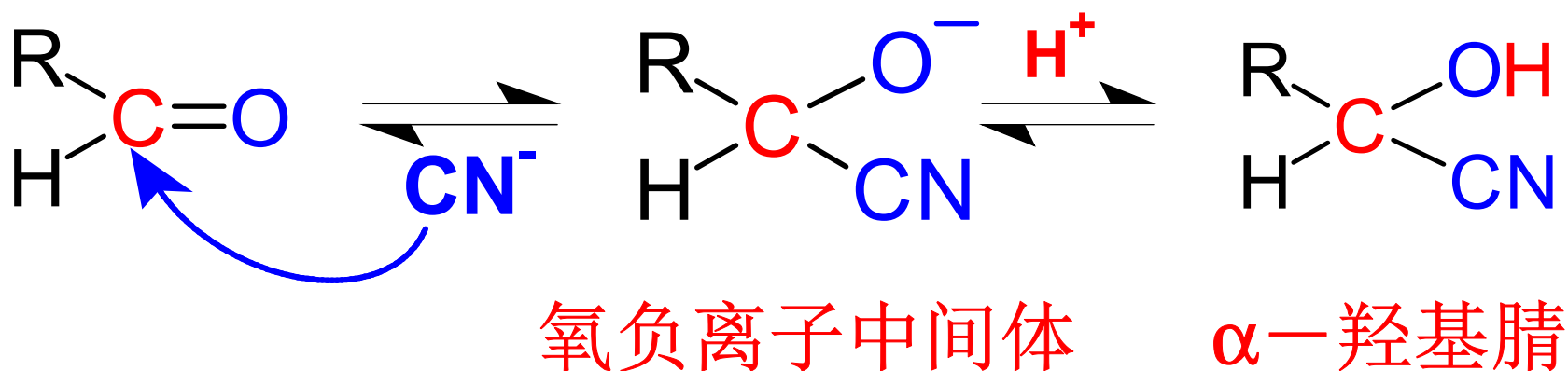


亲核加成反应机理

■ 亲核加成反应机理

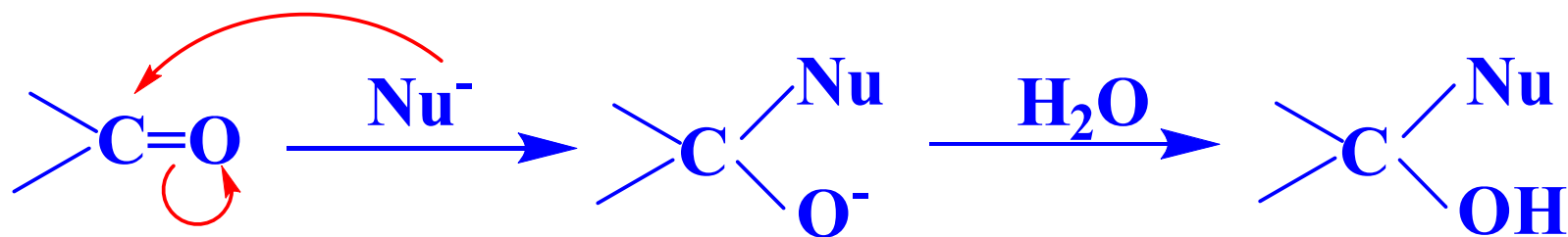


■ 例：醛与HCN的加成机理

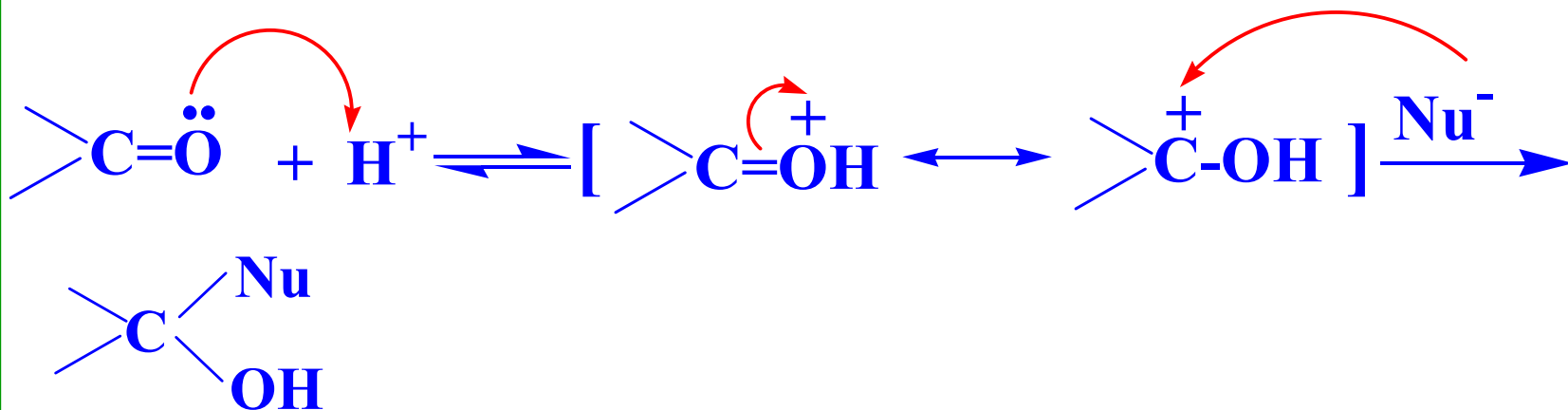


反应机理

碱催化的 反应机理



酸催化的 反应机理



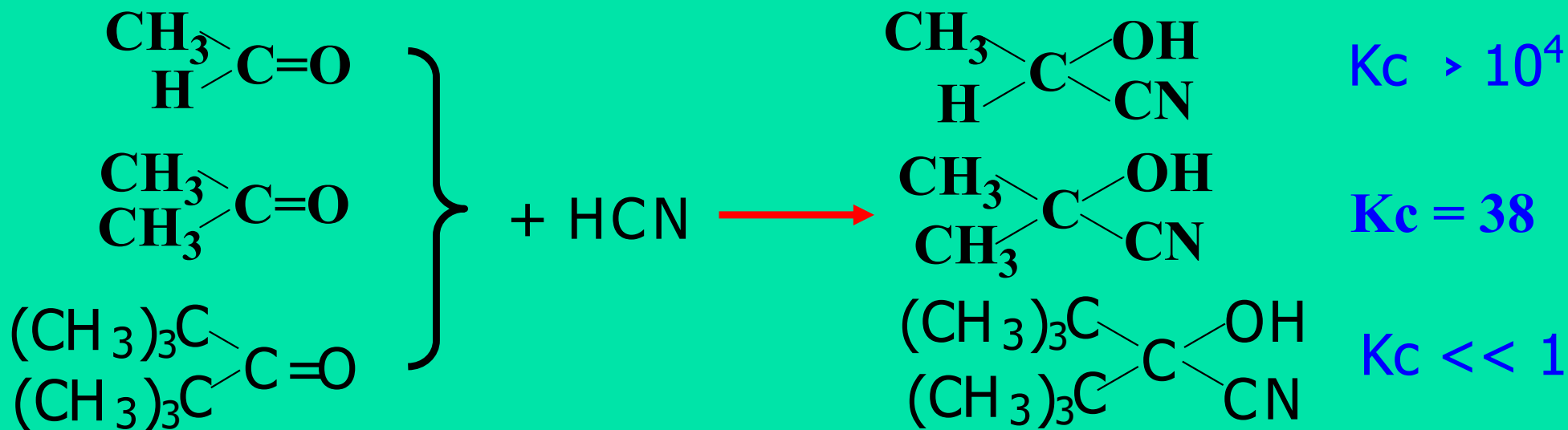
影响羰基加成的因素

在醛酮的加成反应中，**醛酮的结构**和**亲核试剂的性质**，对于**反应速度**和**平衡常数**都有影响。

① 空间效应的影响

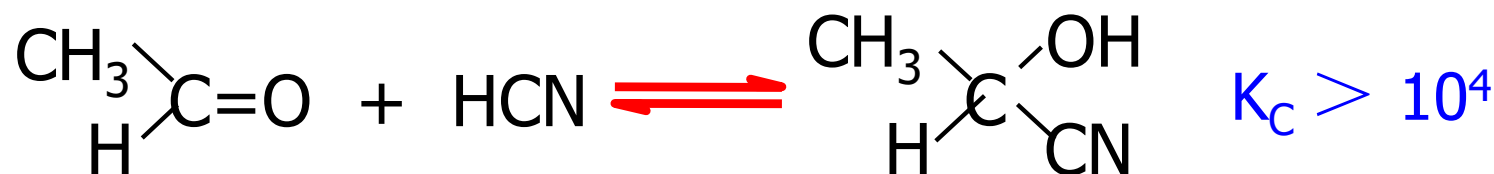
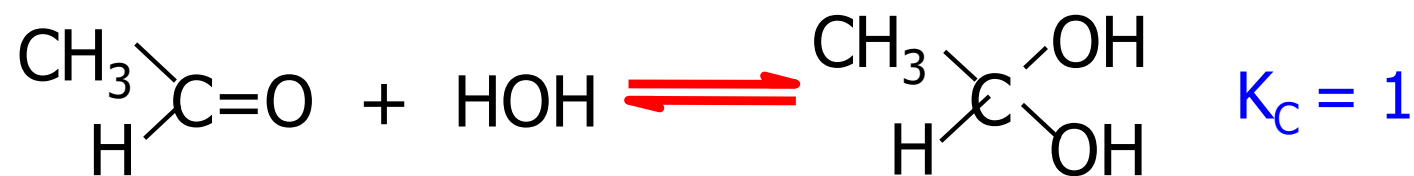
反应物 \longrightarrow 产物

sp^2 杂化 ($\sim 120^\circ$) \longrightarrow sp^3 杂化 ($\sim 109.5^\circ$)

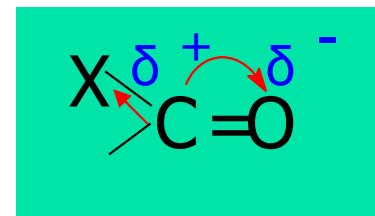


② 试剂因素

对于结构相同的醛酮，试剂的亲核性愈强，反应愈快
(平衡常数就愈大)。



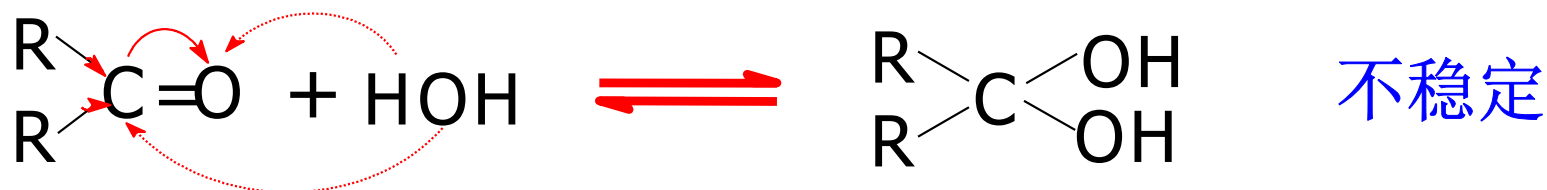
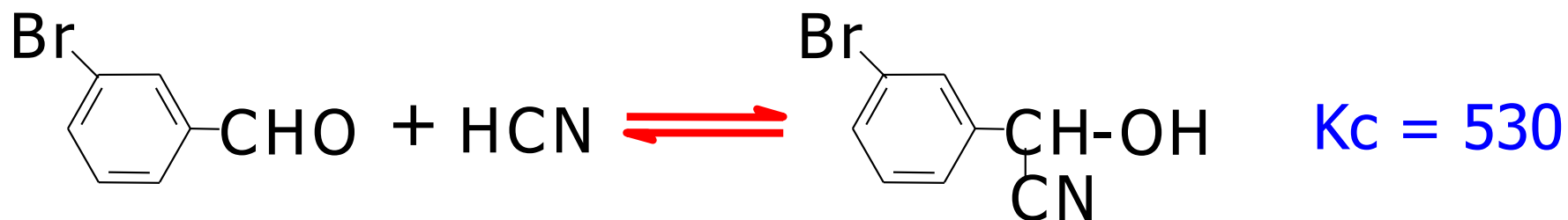
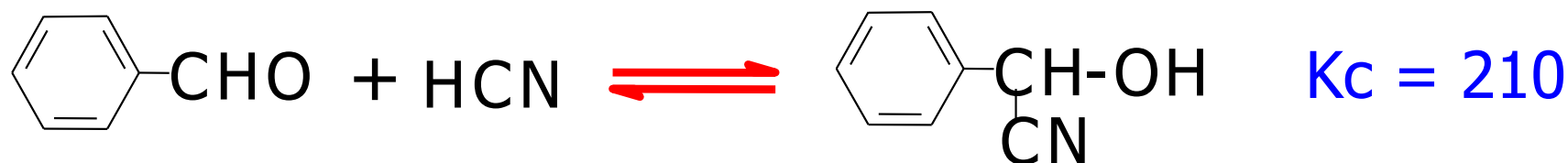
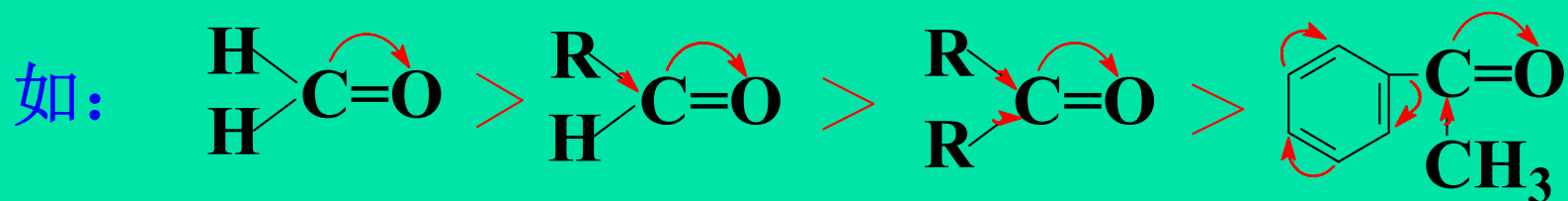
亲核性: $\text{HCN} > \text{H}_2\text{O}$



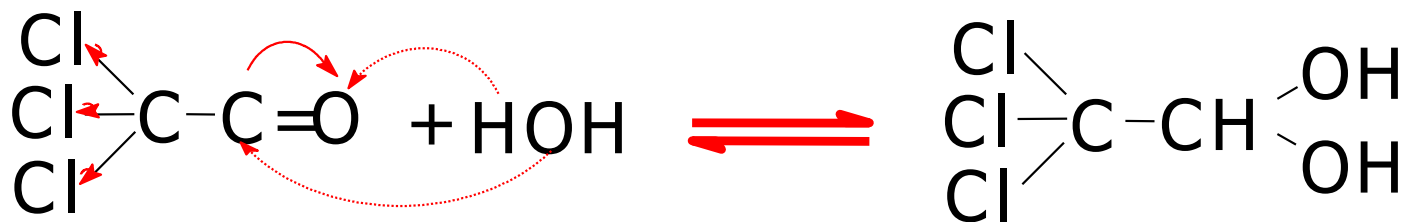
③ 羰基活性的影响

X = 吸电子基，羰基碳正电荷 \uparrow ，反应速度 \uparrow (平衡常数 K_c \uparrow)

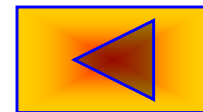
X = 供电子基，羰基碳正电荷 \downarrow ，反应速度 \downarrow (平衡常数 K_c \downarrow)



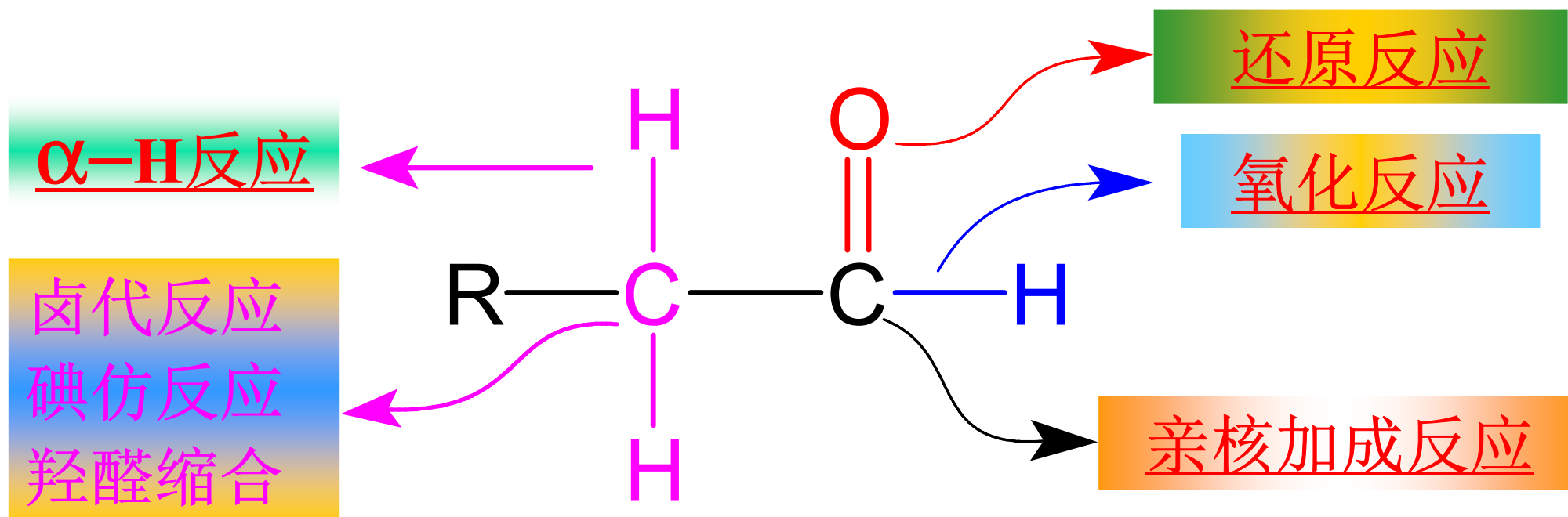
三氯乙醛能和H₂O生成稳定的水合物，能以晶体的形式离析



9.4 醛酮的化学性质

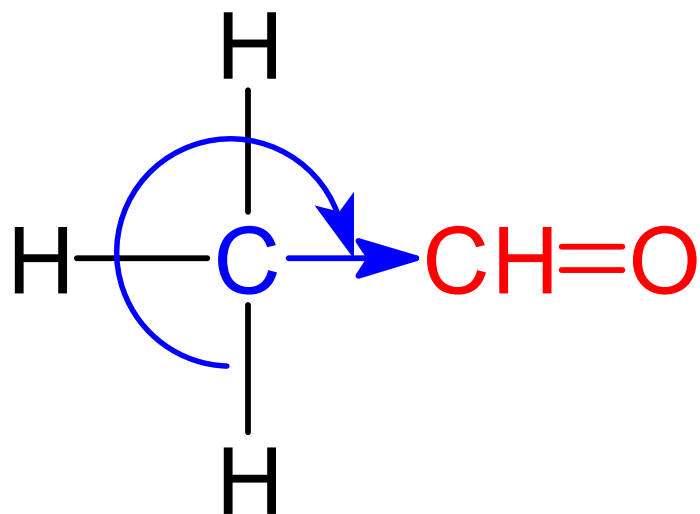


- 醛酮分子中都含有羰基，故它们的化学性质有相似的地方，如都可发生亲核加成反应；但醛和酮中的羰基又有区别，它们的性质也有不同，如醛易被氧化，而酮不易被氧化。醛酮可发生的反应有：



9.4.2 醛酮的 α -H上的反应

- 由于受羰基的影响（吸电子基），使得醛酮的 α -H具有弱酸性，大多数结构简单的醛酮（如：乙醛、丙酮）的 $\text{pK}_a \approx 19 \sim 20$ ，而乙炔的 $\text{pK}_a = 25$ ，所以醛酮 α -H的酸性比炔氢还要强。



- σ - π 超共轭（ $-\text{C}$ ）及 $\text{C}=\text{O}$ 的诱导效应（ $-\text{I}$ ），使 $\text{C}-\text{H}$ 键中的共用电子对更偏向碳原子一侧，这使得 α -H具有一定的酸性，化学性质较活泼，可以发生卤代及羟醛缩合等反应。

α -H 的反应



α -H以正离子离解下来的能力称为 α -H的活性或 α -H的酸性。

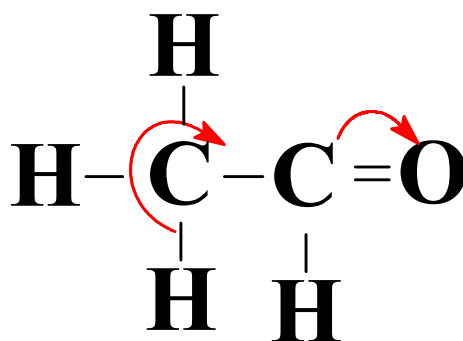
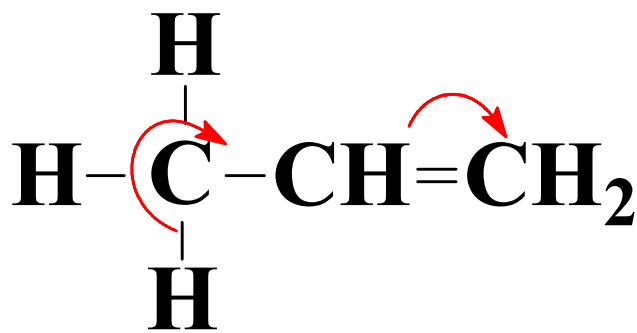
影响 α -H活性的因素：

Y的吸电子能力。

α -H 周围的空间环境。

负碳离子的稳定性。

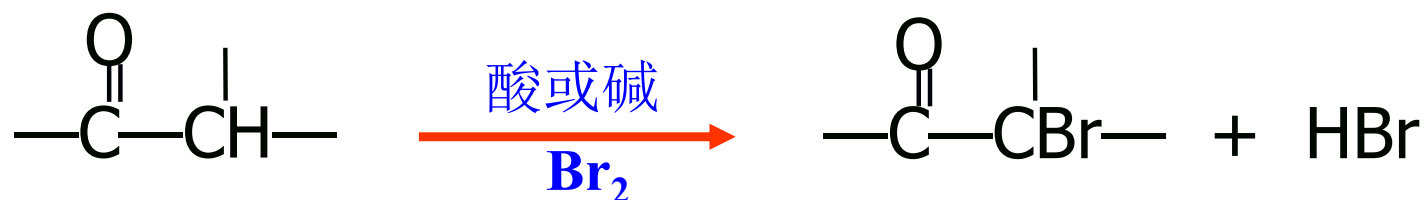
醛酮分子中羰基旁 α -碳原子的氢原子由于受羰基的影响使酸性增强。



由于氧的电负性很强，在乙醛分子中，这种超共轭作用使 α -H更活泼。

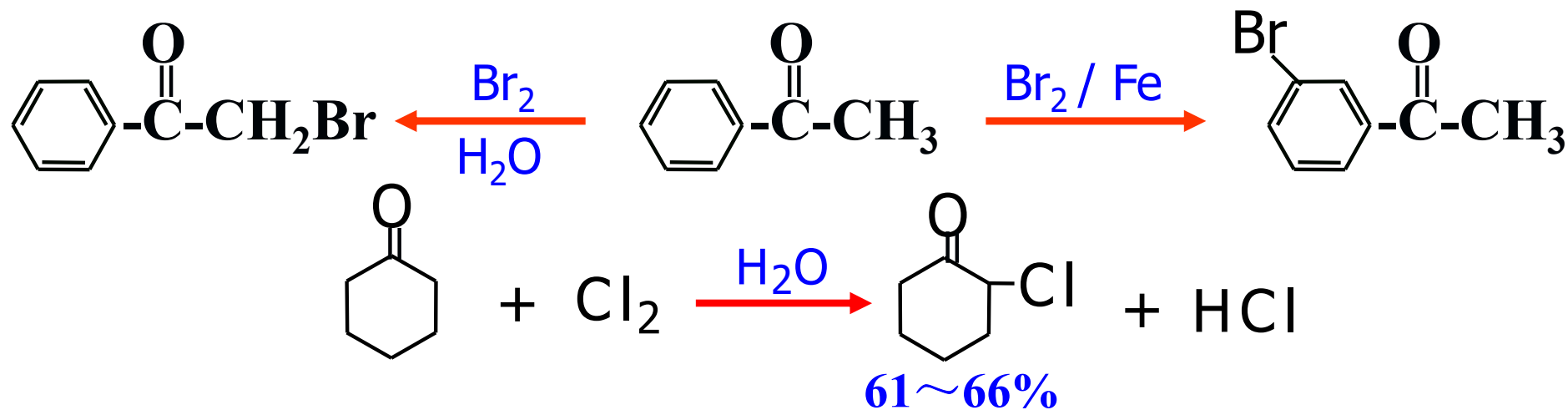
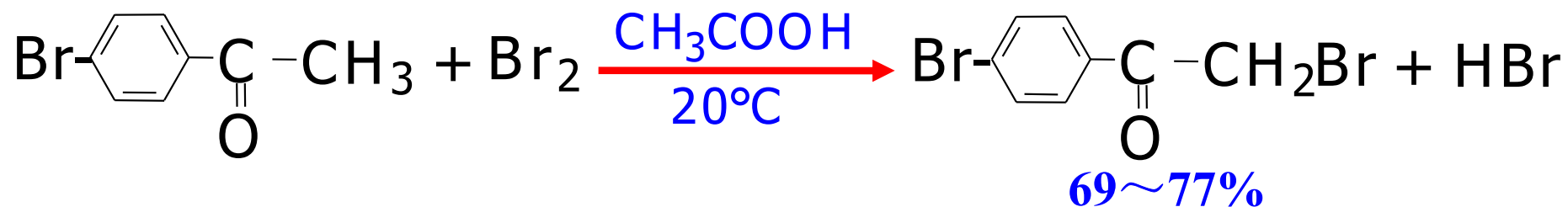
② 卤代及卤仿反应

在酸或碱的催化作用下，醛酮的 α -H被卤素取代的反应。

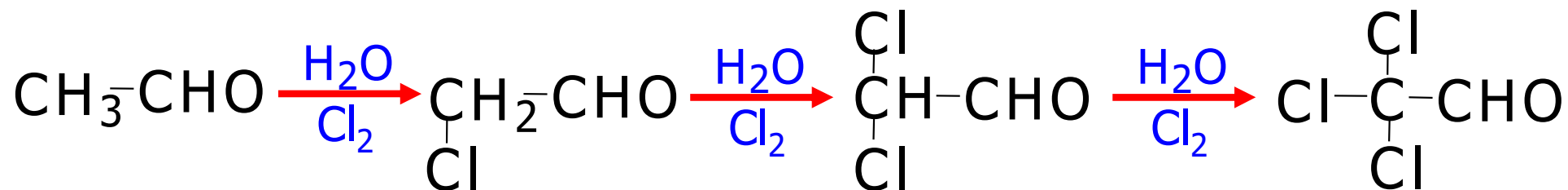


a) 酸催化下的卤代

醛、酮在酸催化下进行氯代、溴代、碘代，可以得到一卤代物

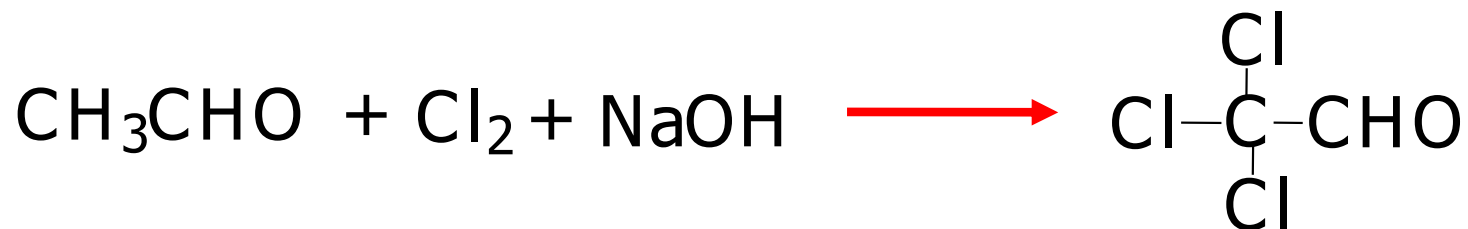


酸性催化可以控制生成卤素一取代、二取代和三取代



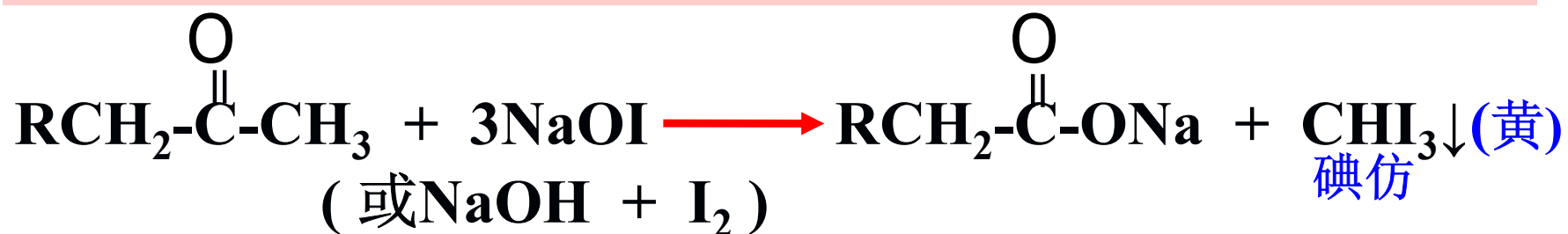
b) 碱催化卤代反应

醛、酮的碱催化卤代与酸催化卤代相比，反应速度较快。反应很难控制在生成一卤代物阶段上。由于卤素的吸电子作用， α -卤代醛、酮中的 α -H酸性增强，在碱的作用下更容易变成烯醇负离子，因而 α -卤代醛、酮继续卤代的速度比未卤代醛酮的快。 α -二卤代醛、酮则更快，最后结果是 α -碳原子上的氢全部被卤素取代。

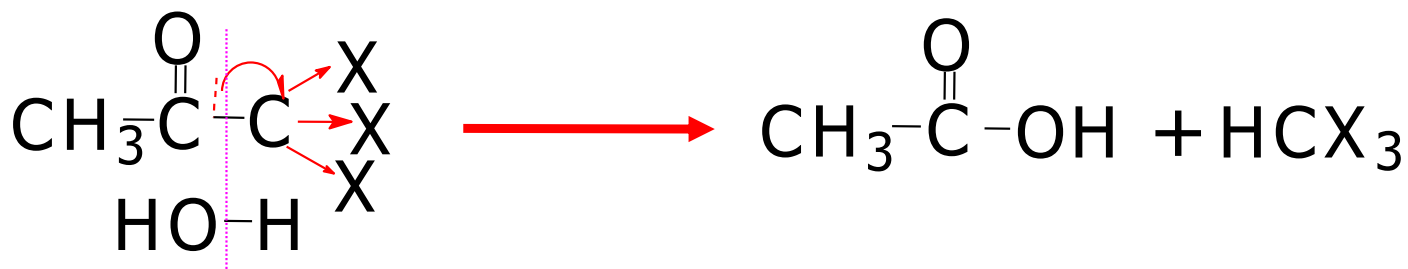


c) 卤仿反应

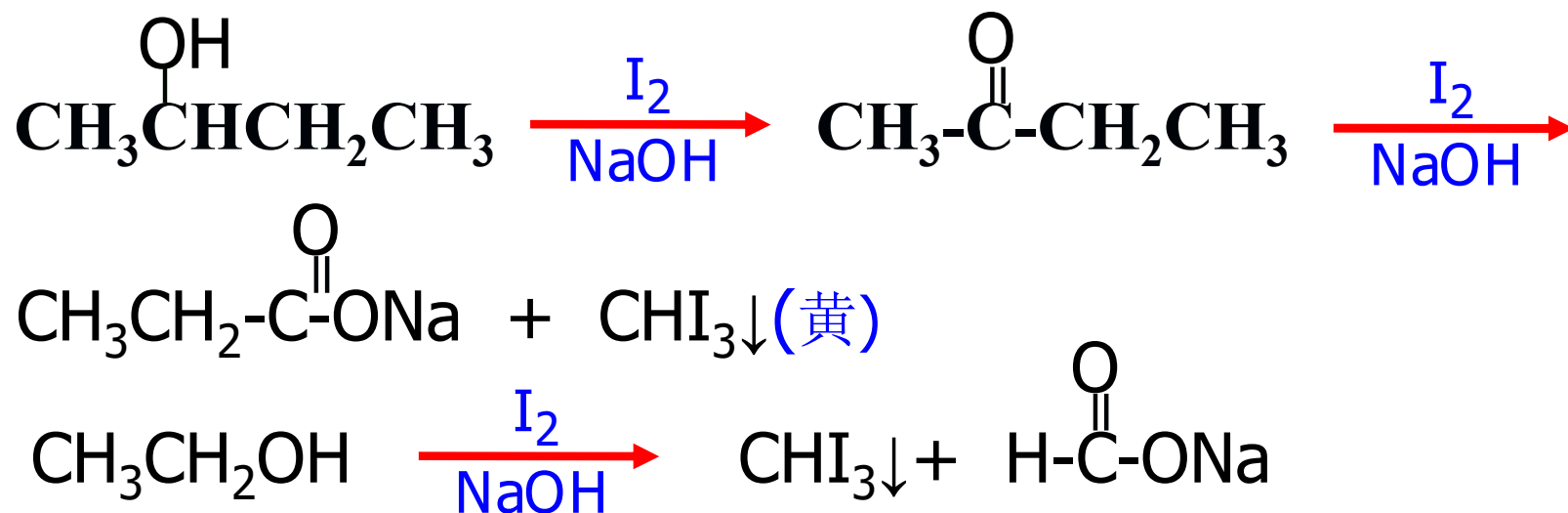
甲基酮类化合物或被次卤酸钠氧化成甲基酮的化合物，在碱性条件下与氯、溴、碘作用分别生成氯仿、溴仿、碘仿（统称卤仿）的反应称为卤仿反应。



在碱性条件下，与 X_2 作用，甲基上的三个 $\alpha\text{-H}$ 都被卤代，由于羧基氧原子和三个卤素原子的强吸电子作用，使碳-碳键不牢固，在碱的作用下断裂，生成卤仿和相应羧酸。



次卤酸钠溶液具有一定的氧化性，它可将含有 $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-$ 结构单元的醇氧化成相应的甲基醛酮，因此这种醇也能也能发生碘仿反应。



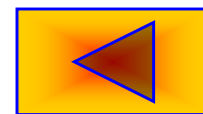
反应范围: $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$, $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-$ NaOX 或 $\text{X}_2 + \text{NaOH}$
 ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$)

应用

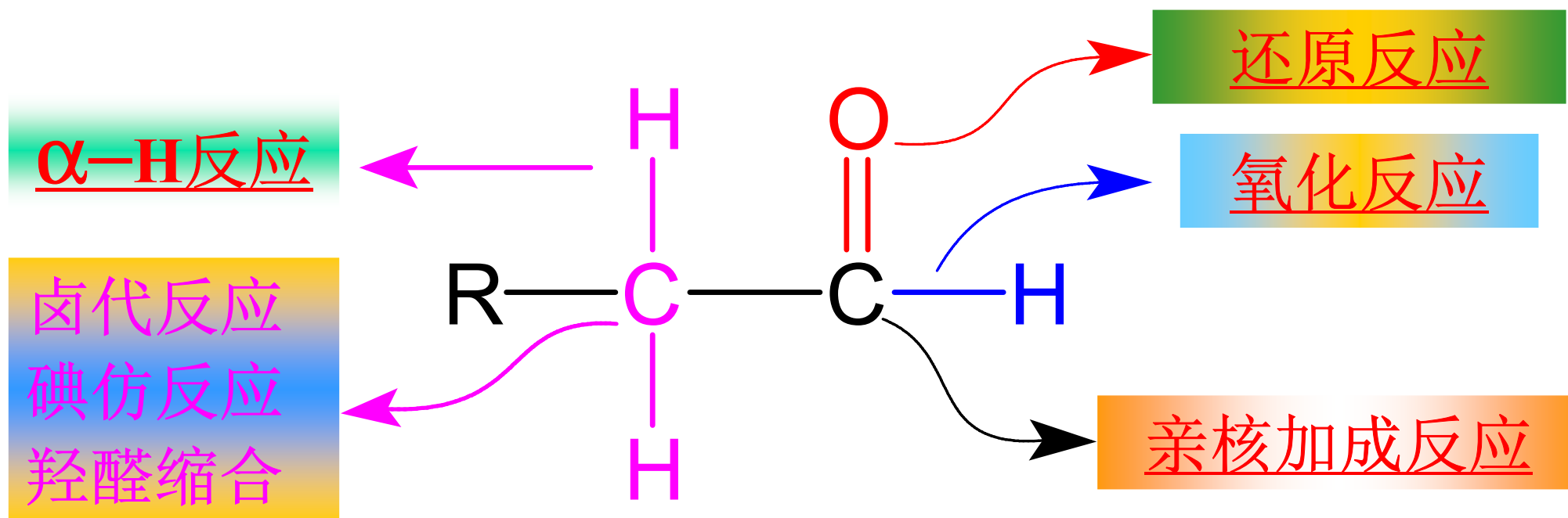
① 利用碘仿反应鉴别具有 $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$ 、 $\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{CH}}-$ 结构的化合物

② 制备少一个碳原子的羧酸

9.4 醛酮的化学性质

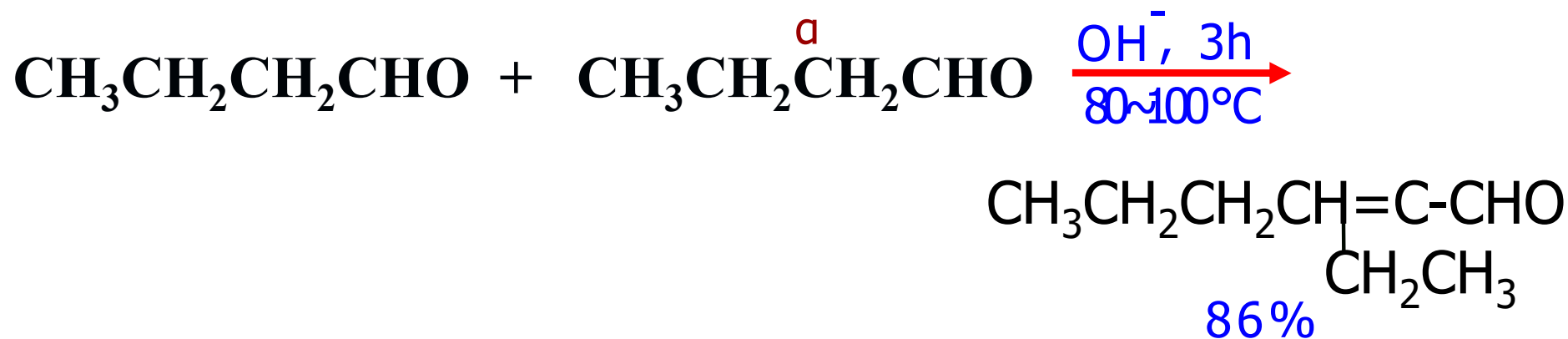
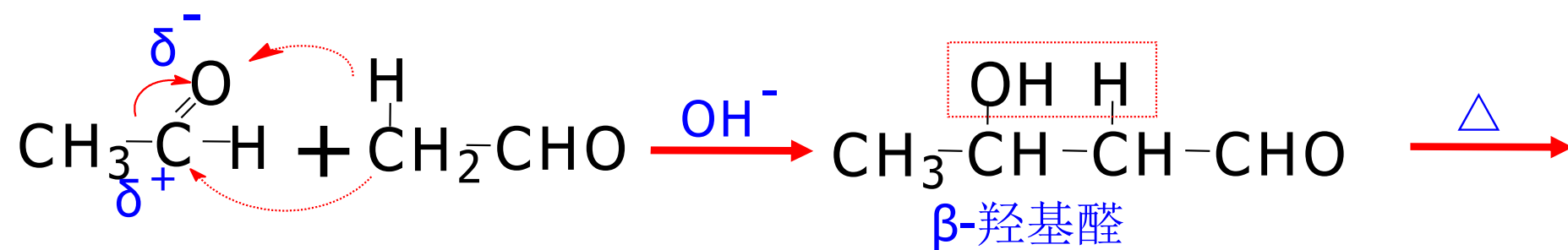


- 醛酮分子中都含有羰基，故它们的化学性质有相似的地方，如都可发生亲核加成反应；但醛和酮中的羰基又有区别，它们的性质也有不同，如醛易被氧化，而酮不易被氧化。醛酮可发生的反应有：

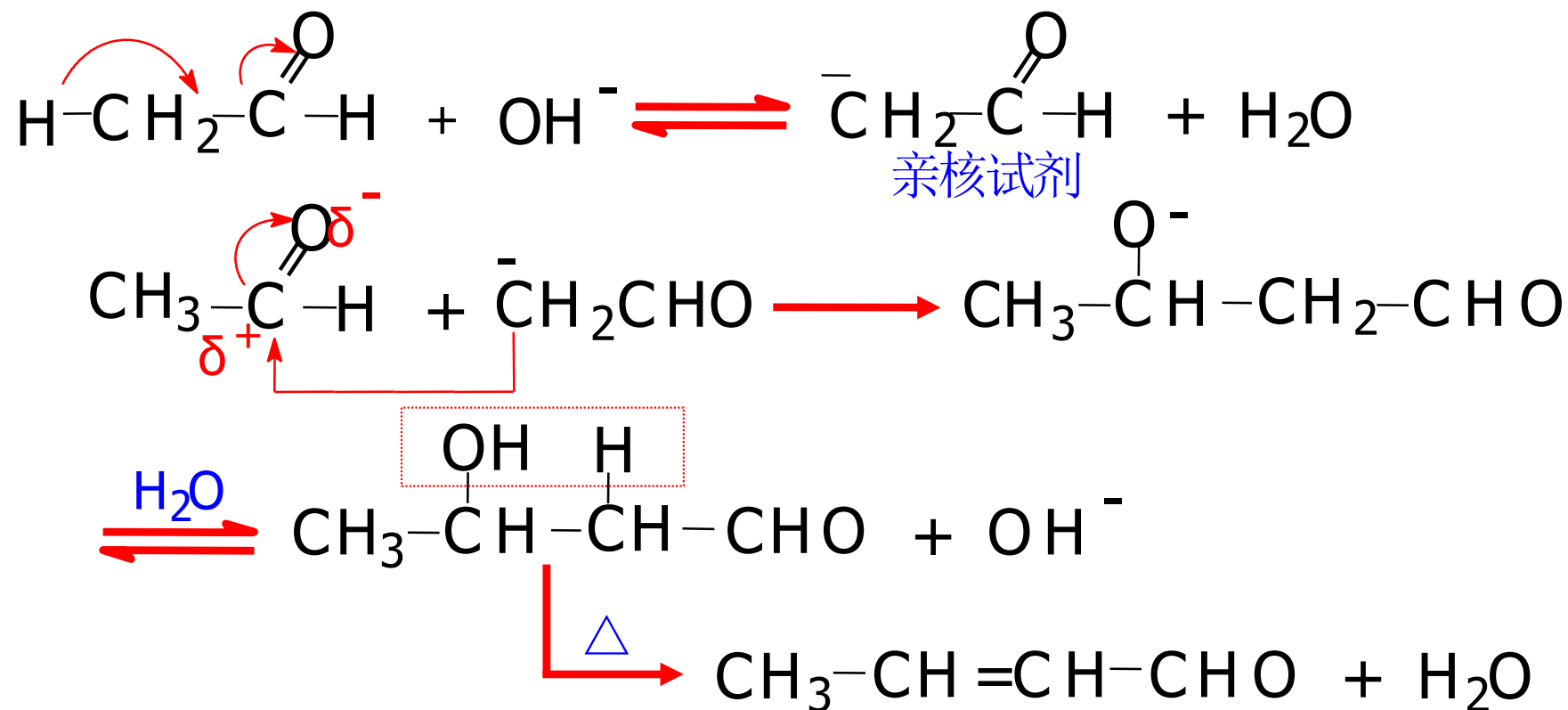


③ 羟醛缩合

在稀碱的作用下含 α -H的醛酮，发生缩合生成 β -羟基醛或酮，称为羟醛缩合反应。



反应历程

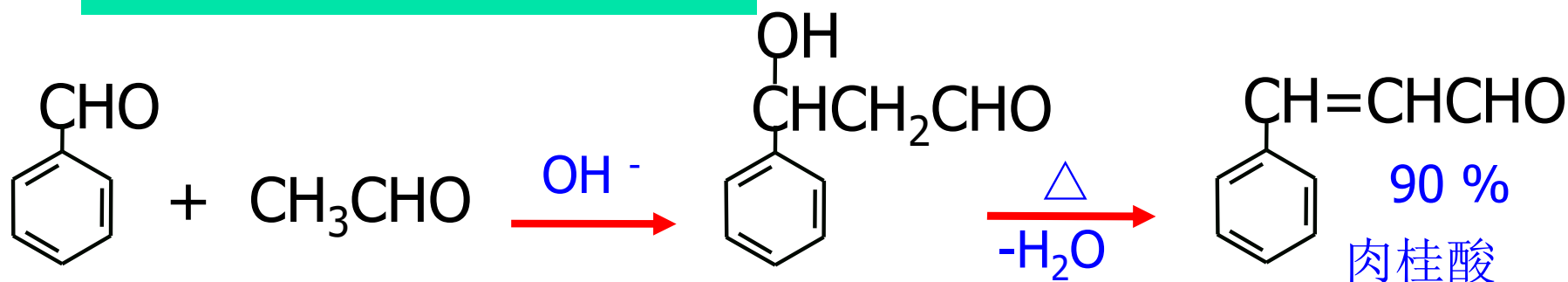


常用的碱性催化剂有：**KOH**，**C₂H₅ONa**，**(t-BuO)₃Al**。

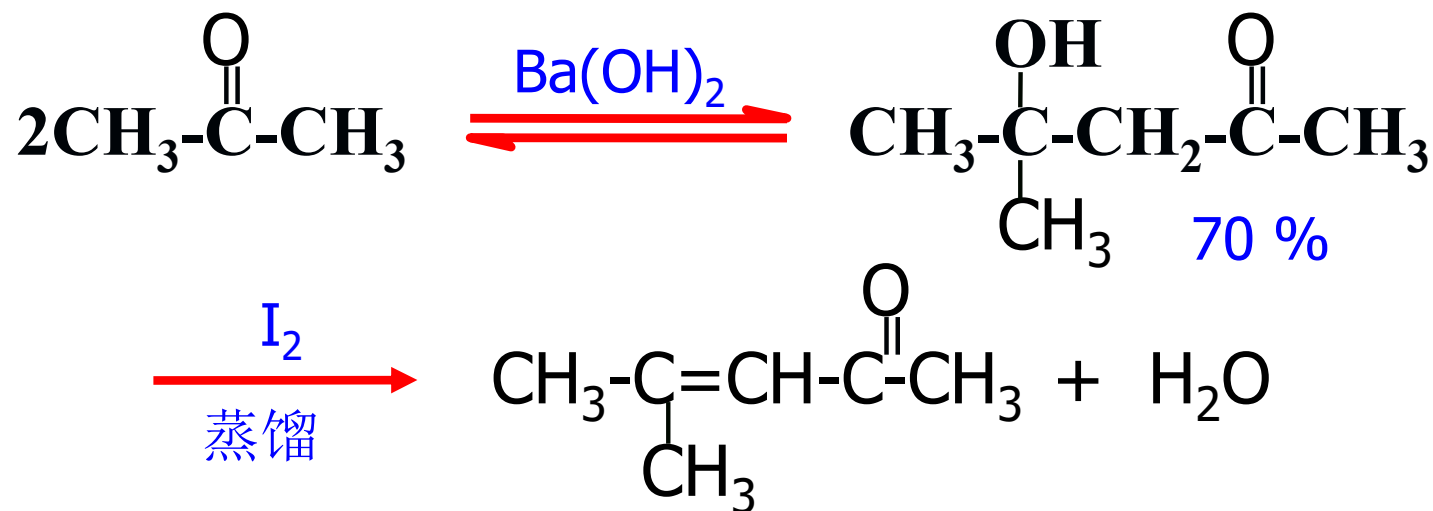
交叉羟醛缩合反应:

一种醛或酮有 α -H,
另一种醛或酮无 α -H。

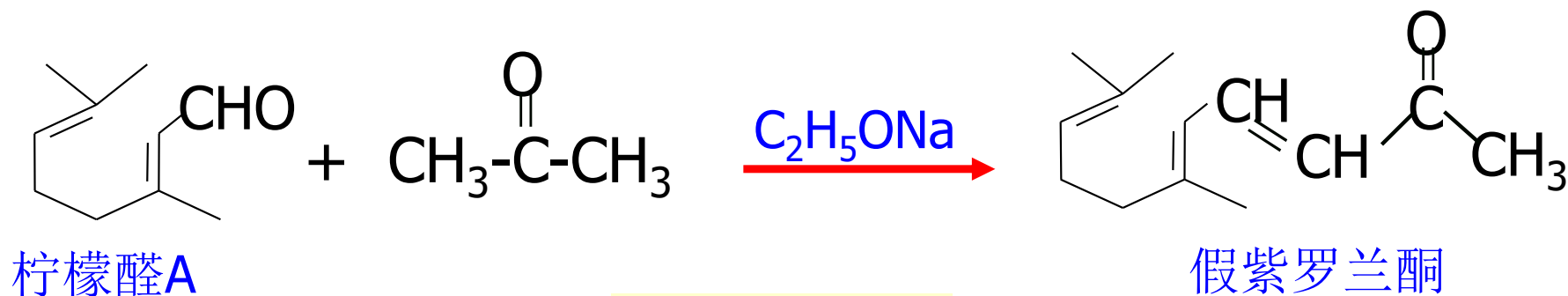
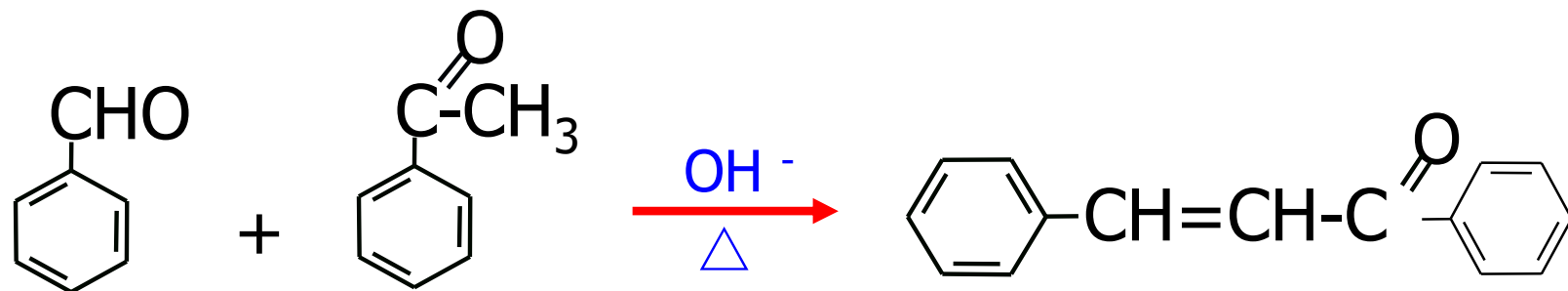
两种不同的醛、酮之间发生的羟醛缩合反应称为交叉的羟醛缩合反应。



羟醛缩合酮比醛反应困难，产率很低，如果能把生成物及时分离出来，使平衡向右移动，也可反应。



由于酮反应较慢，可利用酮作交叉缩合：



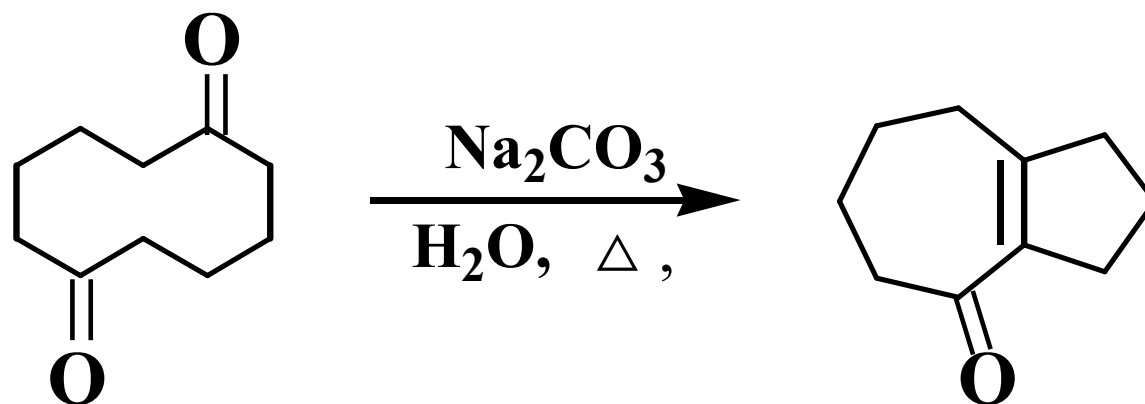
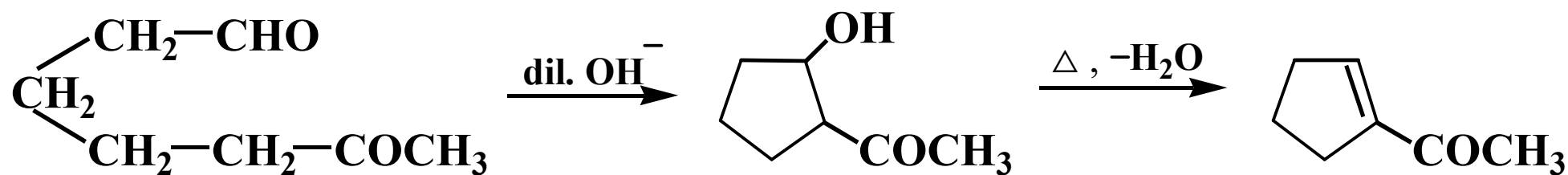
应用

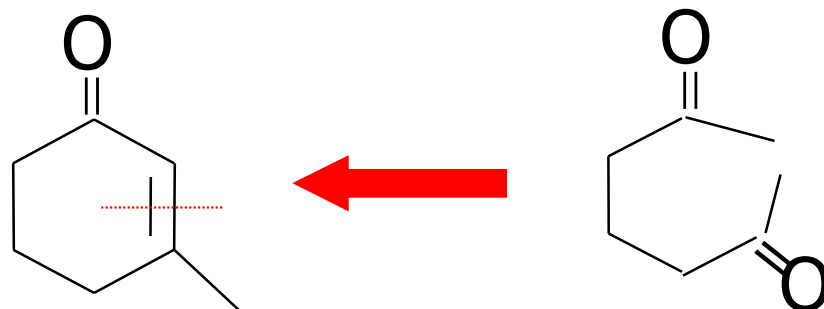
利用羟醛缩合反应可以合成碳链增加一倍的 α 、 β -不饱和醛酮



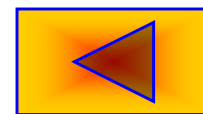
分子内缩合

结构适当的二羰基化合物在碱性条件下可发生分子内缩合，生成环状的 α, β -不饱和醛(酮)。

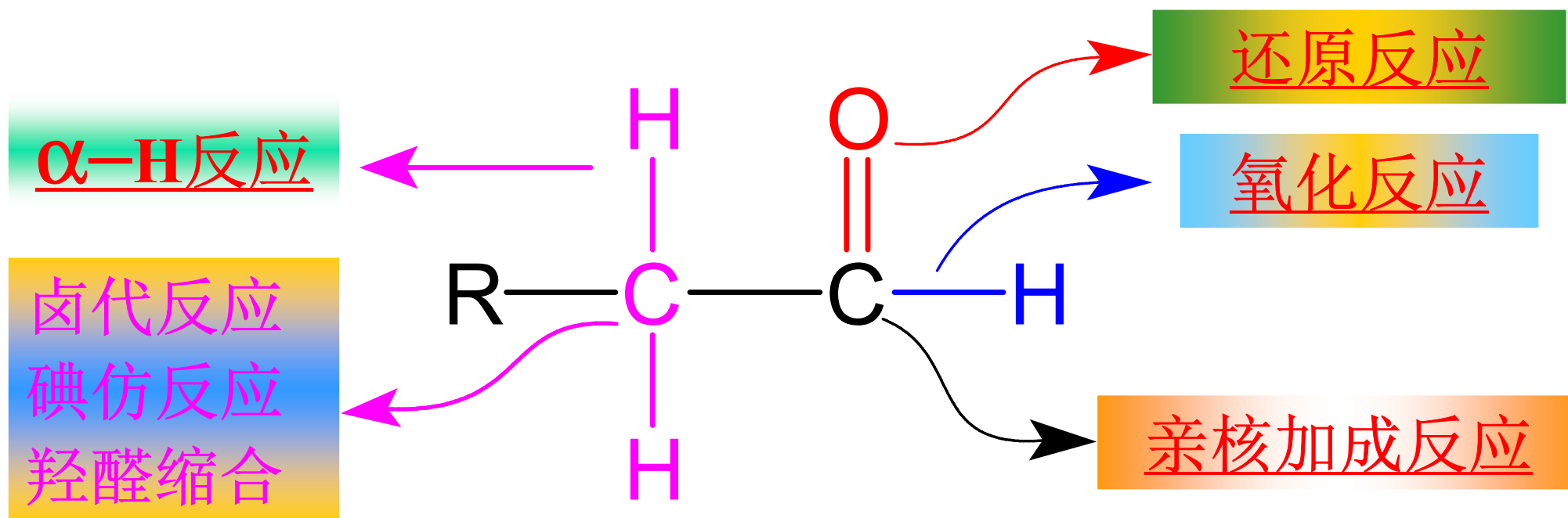




9.4 醛酮的化学性质



- 醛酮分子中都含有羰基，故它们的化学性质有相似的地方，如都可发生亲核加成反应；但醛和酮中的羰基又有区别，它们的性质也有不同，如醛易被氧化，而酮不易被氧化。醛酮可发生的反应有：

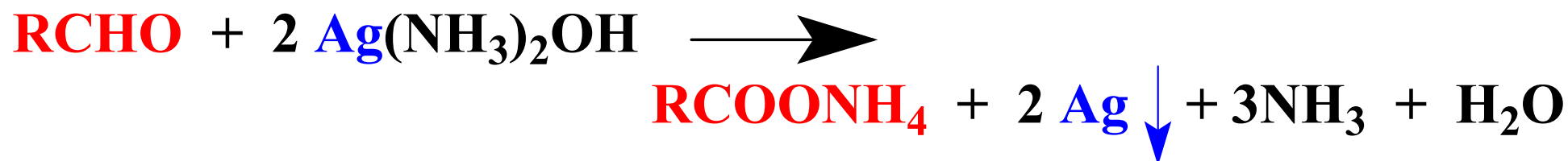


9.4.3 氧化还原反应

- **1. 氧化反应** 醛易被氧化，酮难氧化。弱氧化剂可氧化醛，但不能氧化酮。用此法可区别醛酮。常用的弱氧化剂有**托伦试剂**、**费林试剂**。
- **托伦试剂**：将氨水滴入硝酸银溶液中，产生白色沉淀，继续滴加氨水直至生成的沉淀恰好完全溶解为止，通常称为“**银氨溶液**”。托伦试剂长时间放置会析出**黑色的氮化银沉淀**，受到振动就可分解而**发生猛烈的爆炸**，有时潮湿的氮化银也能引起爆炸，所以必须现用现制。
- **费林试剂**：是 **CuSO_4 溶液+酒石酸钠钾**的碱溶液形成**深蓝色的络合铜离子**，不稳定，**用时配制**。

银镜反应

- (1) 托伦试剂：硝酸银的氨溶液
- 托伦试剂可氧化芳香醛和脂肪醛，自身则被还原为银，若试管洁净，生成的金属银就沉积在试管壁上形成一层光亮的银镜，故此反应又称为银镜反应。工业上用此反应镀保温瓶胆（葡萄糖＋银氨溶液），也可制镜。此反应现象明显，可用于醛酮的鉴别。



- 此反应中，若试管内壁不洁净或反应进行的太快，则生成的单质银无法附着在试管内壁形成银镜，只能得到一个黑色沉淀。

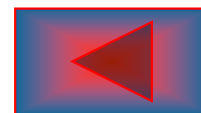
铜镜反应

- (2) 费林试剂 新制备的氢氧化铜或硫酸铜+酒石酸钠钾，形成的络合 Cu^{2+} ，是一种比托伦试剂的氧化性更弱的弱氧化剂。它只能氧化脂肪醛，但它不能氧化芳香醛（如苯甲醛）。可以用来鉴别醛酮或区别脂肪醛与芳香醛。



- 费林试剂将脂肪醛氧化后，自身被还原成 Cu_2O ，若是与甲醛反应，生成的甲酸仍有还原性，会将氧化亚铜继续还原为金属铜，故有些书上亦称此反应为铜镜反应。

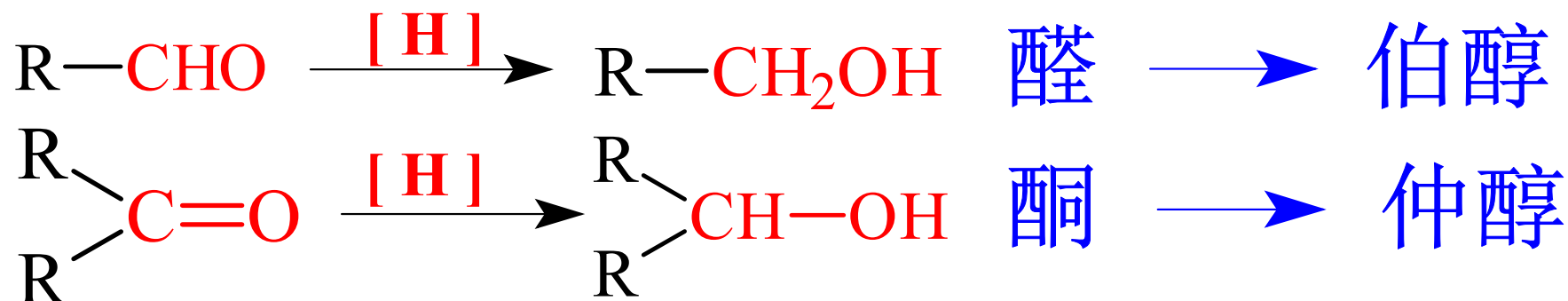
托伦试剂与费林试剂的特点



- ① 此两种试剂都是弱氧化剂，只氧化醛基，对原结构中的双键没有影响。
- ② 托伦试剂可氧化脂肪醛和芳香醛；而费林试剂只能氧化脂肪醛。
- 用此性质可区别脂肪醛和芳香醛。
- 此外其他的氧化剂，如 Ag_2O 、 CrO_3 、 KMnO_4 、 H_2O_2 、过氧酸等均可氧化醛。
- 与醛相比酮不易氧化，在高温下被强氧化剂氧化成多种羧酸，产物复杂，无应用价值，通常我们认为酮不能被氧化。

9.4.3 氧化还原反应

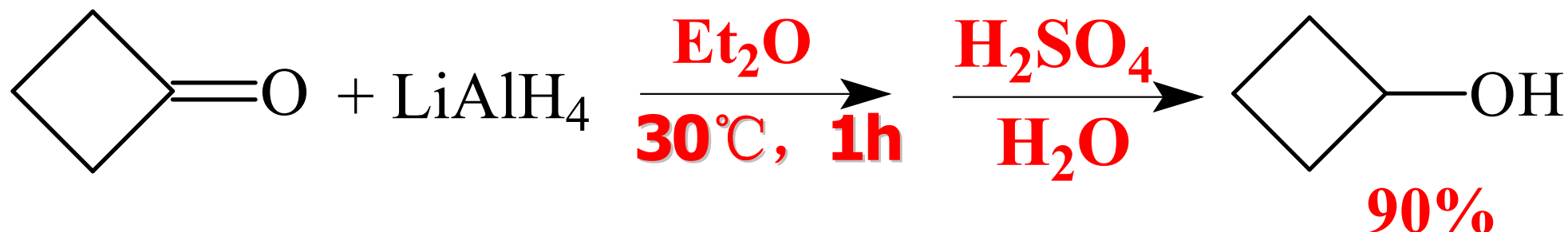
- 2. 还原反应
- (1) 还原为醇
- 醛酮都能被还原，分别得到伯醇和仲醇。还原分为催化氢化和金属氢化物还原两种方法。



- 在实验室中常用金属氢化物作还原剂，还原效果很好，这类试剂有：四氢化铝锂、硼氢化钠、异丙醇铝—异丙醇等。

还原为醇

- A. LiAlH_4 是一种强还原剂，遇水发生激烈反应，必须在无水条件下进行反应。

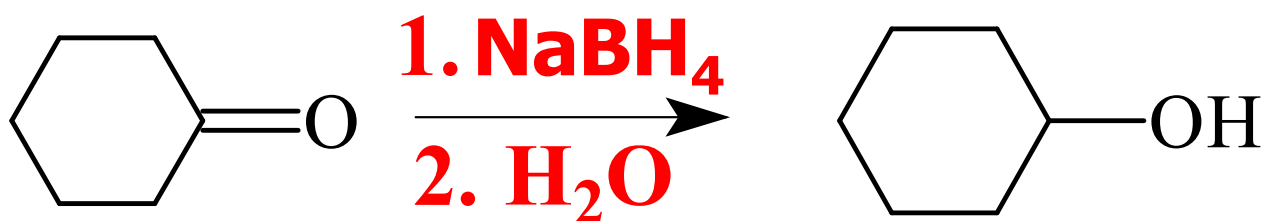


- LiAlH_4 除可还原醛酮外，还能还原羧酸等难还原的多种有机物，收率很好。但 LiAlH_4 不能还原碳碳双键和碳碳叁键。如：

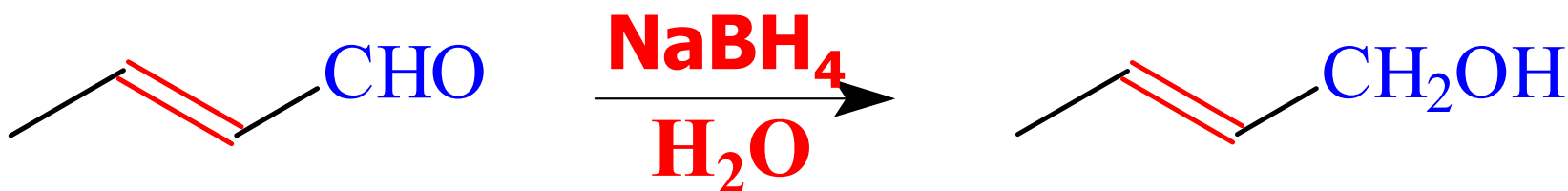


还原为醇

- **B.** NaBH_4 是另一种常用的还原剂，反应活性较 LiAlH_4 弱，只能还原醛酮，不能还原羧酸。

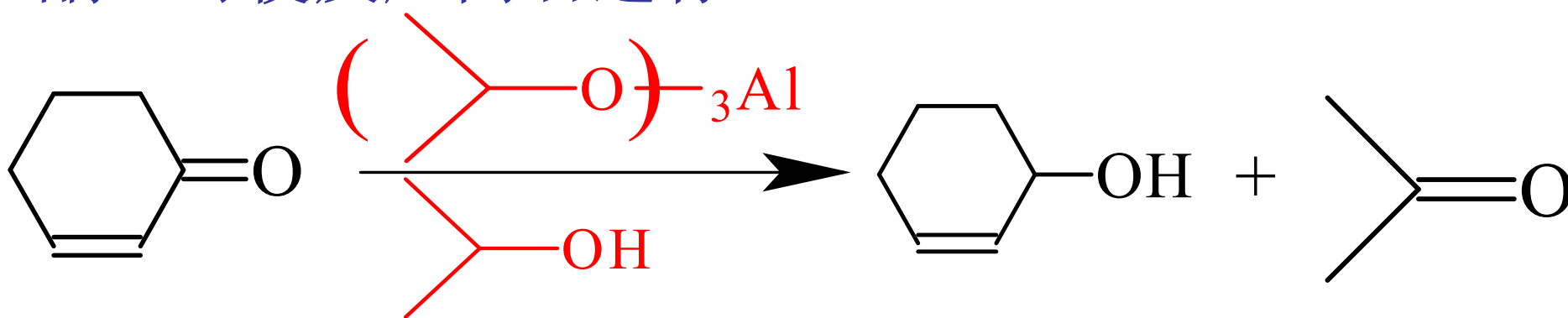


- 此还原剂同四氢化铝锂一样是一种高选择性的还原剂，若分子中含有双键或叁键，双键和叁键不会被还原。除此之外， NaBH_4 在水和醇中较为稳定，还原反应可在水或醇溶液中进行反应。



还原为醇

- **C.** 异丙醇铝—异丙醇也是一种高选择性的还原剂，只还原醛酮，而不还原碳碳双键、碳碳叁键、羧基等基团，反应在苯或甲苯中进行。可将醛酮还原为醇，同时异丙醇被氧化为丙酮，反应可逆，蒸出丙酮，可使反应向右进行。



- 以上化学还原剂都具有非常的高选择性，可还原羰基，但不还原双键、叁键。催化氢化反应的选择性很差，不仅羰基被还原，双键、叁键也会被还原。

金属催化剂:

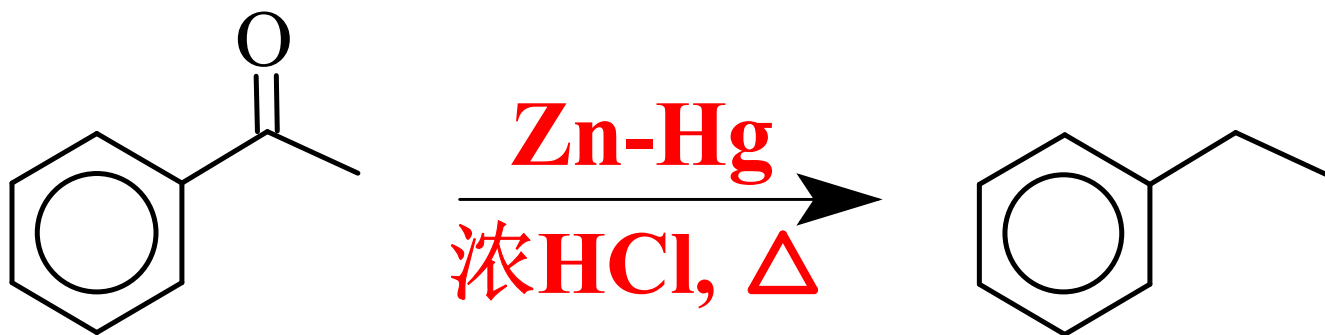


布朗1953年发现硼氢化钠及其衍生物对羰基化合物有优良的还原性，又发现氢化铝锂具有高活性，可以作为醛、酮、羧酸及其衍生物的还原剂。

布朗主要研究硼化合物和它们化学反应的多重性，使之成为有机合成中的重要试剂，获得1979年诺贝尔化学奖。

9.4.3 氧化还原反应

- 2. 还原为亚甲基
- 在酸性或碱性条件下，用适当的还原剂。可将羰基还原为亚甲基。
- (1) 克莱门森还原
- 在酸性条件下，醛酮用Zn-Hg齐/浓HCl还原，加热反应，可将羰基直接还原为亚基，此是由克莱门森发现的，就被称为克莱门森还原。

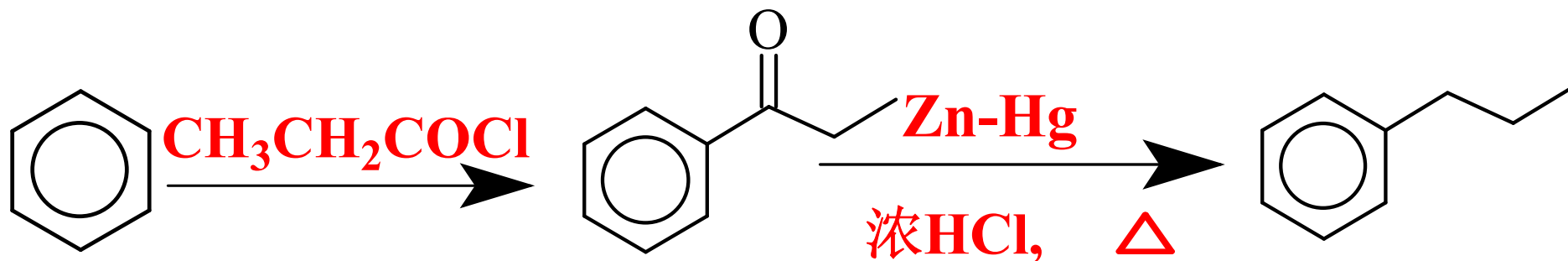


克莱门森还原

- 此多用来制备长链烷基苯。如：制备正丙苯。
- 若采用傅氏烷基化反应，则是亲电取代反应，有正碳离子中间体产生，反应特点是会发生重排。

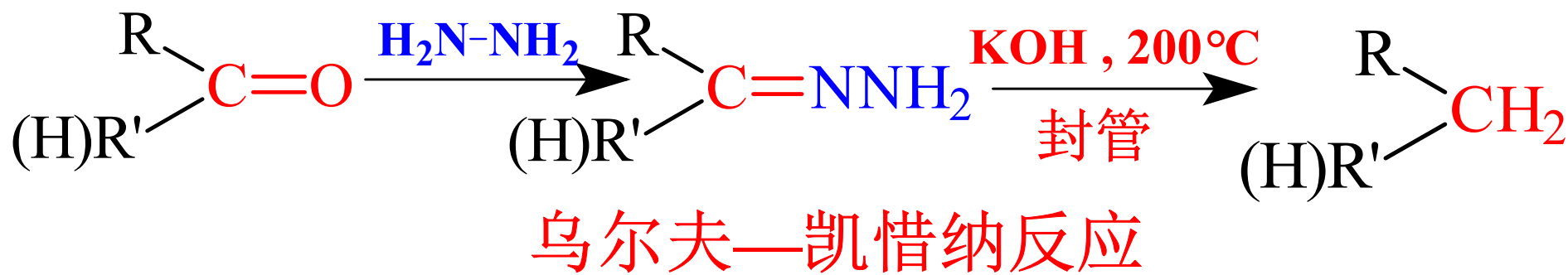


- 所以制正丙苯就采用以下的方法。



还原为亚甲基

- (2) 乌尔夫—凯惜纳—黄鸣龙还原
- 克莱门森还原采用强酸性条件，则在酸性条件下不稳定的醛酮，不能使用克莱门森还原反应。
- 此时可采用乌尔夫—凯惜纳还原反应。
- 此法是先先将醛酮与无水肼反应生成腙，然后与KOH一起置于封管中（高压）加热，使之分解，羰基就被还原为亚甲基。



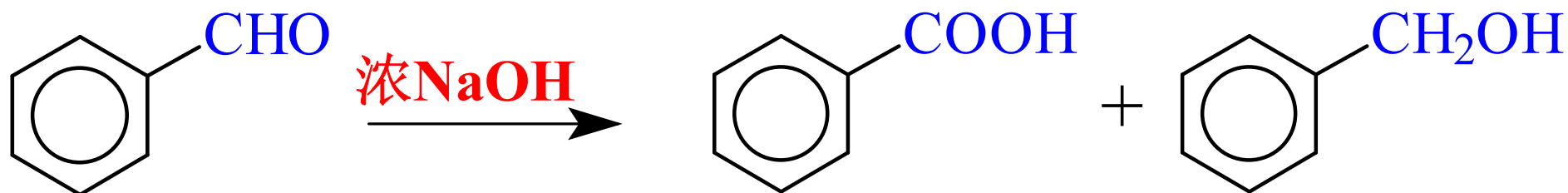


黄鸣龙还原

- 我国化学家黄鸣龙对此法进行了改进，他将醛酮与KOH、NaOH及85%的水合肼混合后在一种高沸点溶剂(如二甘醇、三甘醇)中回流加热生成腓。
- 然后加热蒸出过量的水合肼。
- 继续加热使腓分解，放出氮气，羰基则被还原为亚甲基。经过改进的这一反应就称为乌尔夫—凯惜纳——黄鸣龙还原。
- 黄鸣龙还原不需使用价格昂贵并难以制备的无水肼，反应可在常压下反应，大大提高了反应的速率，增加了反应的产率。

3. 醛的歧化反应

- 不含 α -H的醛（如：甲醛、苯甲醛、2,2-二甲基丙醛等）在浓碱的作用下，发生自身的氧化还原反应，一分子醛被氧化成，另一分子醛被还原成醇，此反应称为歧化反应，又称**康尼查罗反应**（**Cannizaro reaction**）。

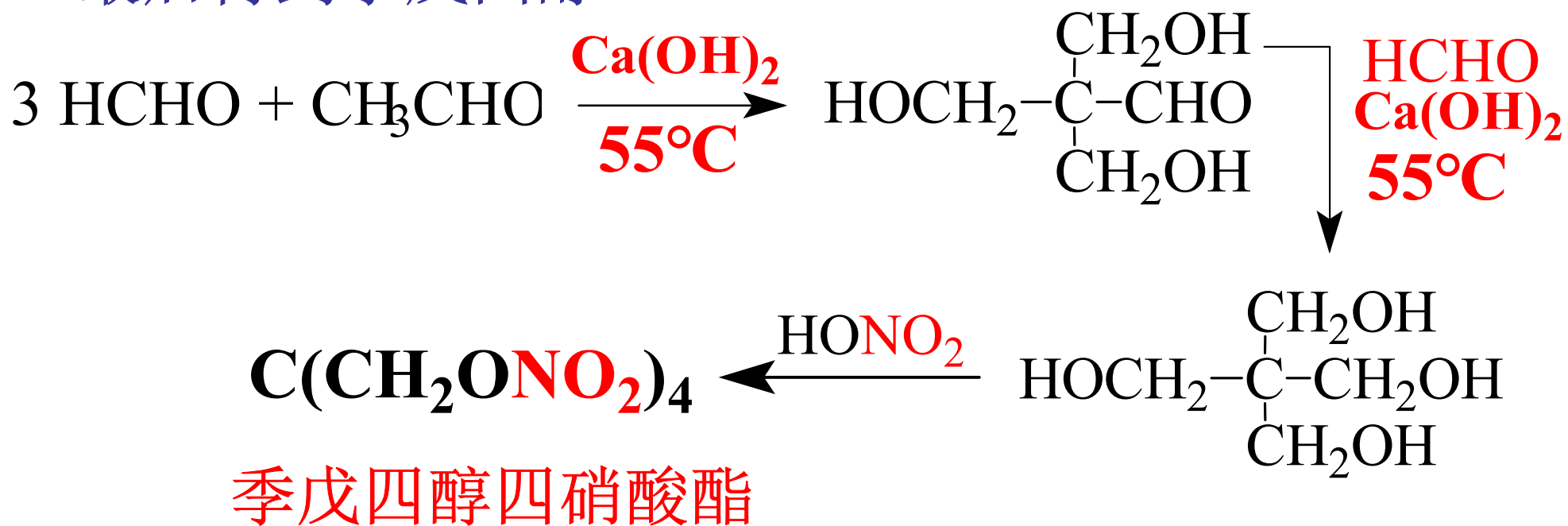


- 两种不同的不含 α -H的醛可发生交叉歧化反应，生成多种产物，分离困难，但如果是甲醛与另一种不含 α -H的醛进行交叉歧化反应，由于甲醛有较强的还原性，总是被氧化，另一种醛被还原。

交叉歧化反应

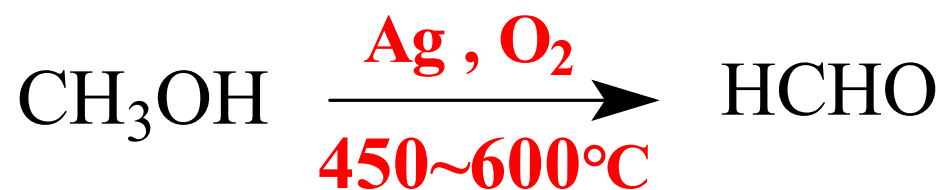


- 工业上用此反应制备季戊四醇。以 **HCHO** 和 **CH₃CHO** 为原料进行交叉羟醛缩合和交叉歧化反应，最后得到季戊四醇。



9.5 重要的醛酮

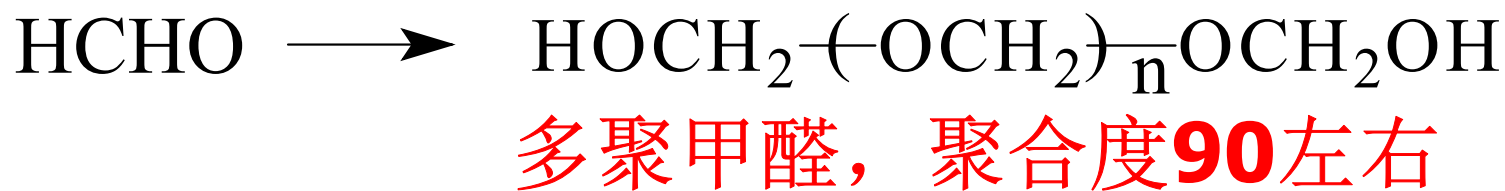
- **一、甲醛** 俗名“蚁醛”，常温下为气态， $\text{b.p.} = -21^\circ\text{C}$ ，有刺激性臭味，易溶于水，爆炸极限7~73%。
- **性质** 36~40%的甲醛水溶液称为“福尔马林”，可使蛋白变性，对皮肤有很强的腐蚀性，广泛地用作消毒剂和防腐剂（浸泡动物标本）。
- 工业上由甲醇用Ag、Cu等催化剂经催化氧化制得。



- 甲醛中羰基与两个氢相连，性质特殊，易氧化，易聚合，不同的条件下可生成不同的聚合物。

甲醛的聚合

- 在常温下，气体甲醛可自动聚合为三聚甲醛。
$$\text{HCHO} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$$
- 60~65%的甲醛水溶液在少量硫酸的催化下，煮沸，亦可聚合为三聚甲醛。
- 三聚甲醛为白色结晶粉末，熔点**64 °C**，在中性或碱性环境中稳定，在酸性条件下加热可解聚重新生成甲醛。工业上用此反应保存和精制甲醛。
- 将甲醛水溶液小心地蒸发，甲醛水合物分子间失水，生成白色固体状的多聚甲醛。





甲醛的聚合

- 将多聚甲醛加热到 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 时，多聚甲醛可分解放出甲醛，可用作仓库里杀菌消毒的薰蒸剂。多聚甲醛是贮存甲醛的最好的方式。
- 纯甲醛在三正丁胺催化下，可聚合为分子量在数万至数十万的高分子聚合物——聚甲醛，是性能优良的工程塑料，化学稳定性好，有较高的硬度和机械强度，可代替金属材料加工成齿轮等机械零件。
- 甲醛与氨作用生成环六亚甲基四胺（乌洛托品），是易溶于水的白色结晶粉末，用作酚醛塑料的固化剂、橡胶硫化促进剂、利尿剂等。与浓硝酸作用可制取一种极强烈的有机炸药——硝化乌洛托品（环六亚甲基四硝铵 “旋风炸药” 商品名 “黑索金”）。

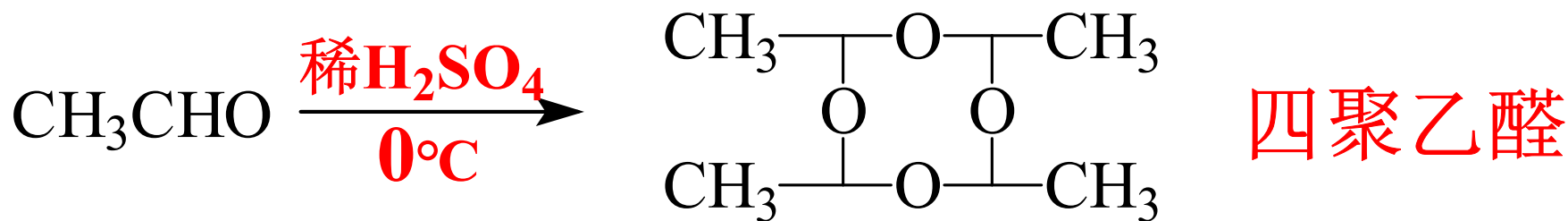
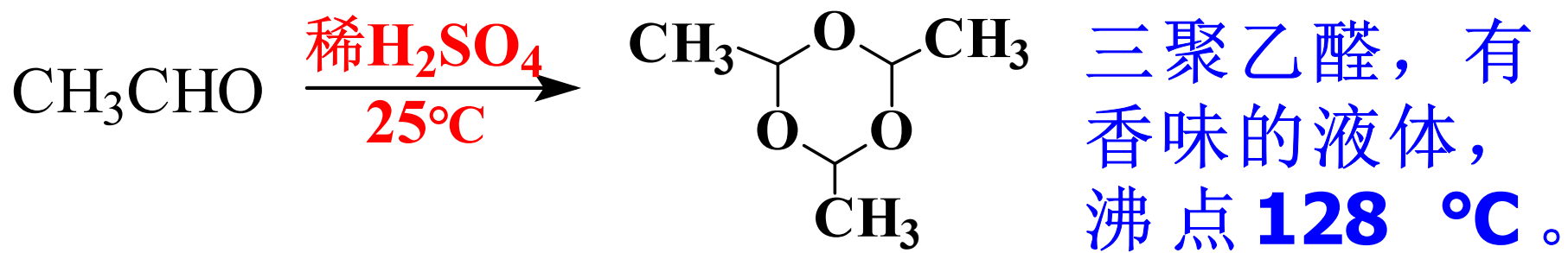


甲醛的用途

- 甲醛在工业上有广泛的用途，大量用于制造：
- **酚醛树脂**（电木）：绝缘性好，常用于日常生活中的低压电器的电源开关。
- **脲醛树脂**（与尿素聚合）：易着色，可制成各种色彩鲜艳的脲醛塑料制品。
- **聚甲醛**：金属替代品，齿轮和机械零件。
- **季戊四醇**：制炸药“太安”。
- **乌洛托品**：医用利尿剂、橡胶硫化促进剂。可制烈性炸药“黑索金”以及其他一些药品或染料。
- **维尼纶纤维**。

二、乙醛

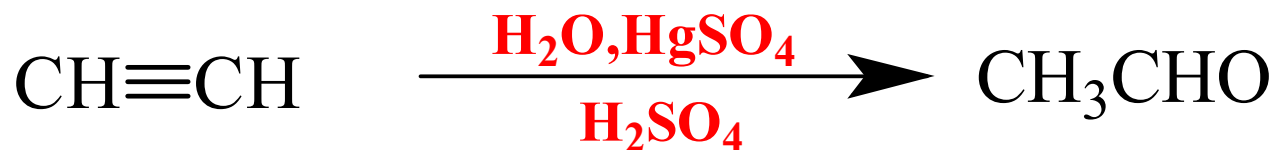
- 无色有刺激性臭味的易挥发液体，沸点 21°C ，可溶于水、乙醇、乙醚中，具有醛的典型性质，易聚合。



- 四聚乙醛，白色固体，熔点 246°C ，易升华（ $112\sim 115^{\circ}\text{C}$ ），可用作固体燃料。

乙醛

- 三聚乙醛和四聚乙醛具有醚和缩醛的性质，性质都很稳定。但没有醛的性质，在酸性条件下加热蒸馏即可完全解聚重新成为乙醛。
- 工业上乙醛由乙炔水合或乙烯氧化法来制备。

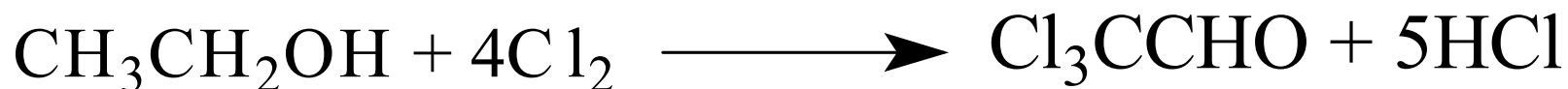


- 乙炔水合法的原料乙炔价格昂贵及汞盐的毒性及可造成严重的环境污染，所以目前生产主要采用以乙烯为原料，进行催化氧化来制备乙醛。



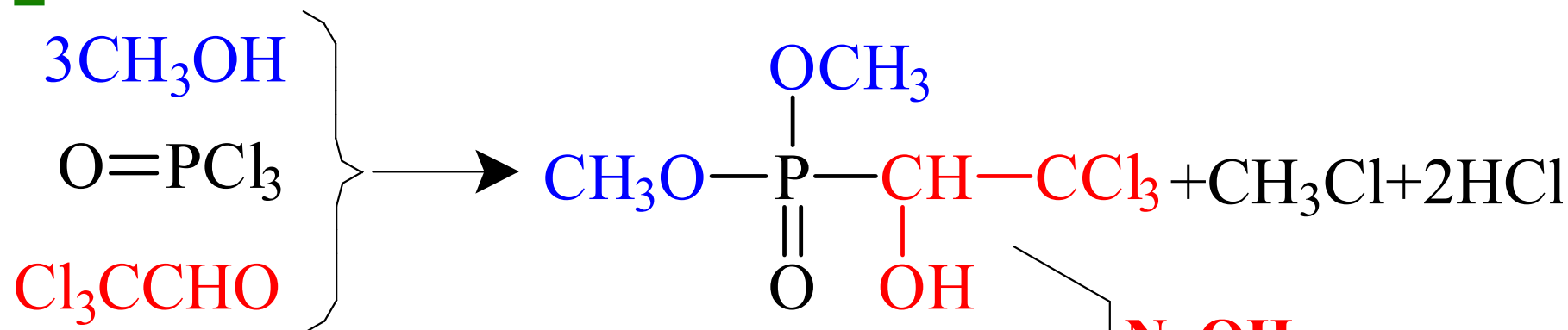
三氯乙醛的用途

- 乙醛是重要的化工原料，可用来制造乙酐、正丁醇、季戊四醇、合成合成树脂等。
- 乙醛的衍生物三氯乙醛也是重要的化工原料，但因乙醛价格昂贵，所以三氯乙醛是由乙醇卤代制备。



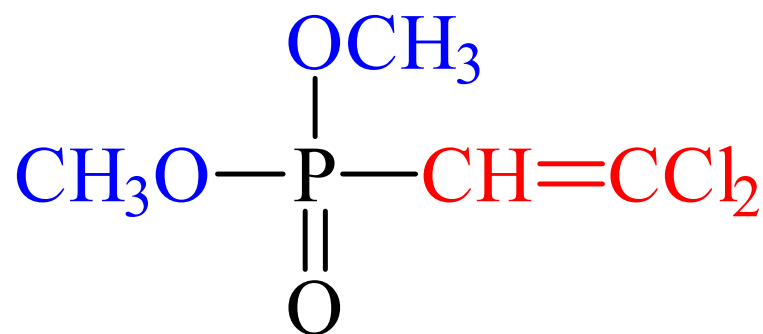
- 三氯乙醛为无色液体，沸点85 °C，由于氯的强吸电子诱导效应，使羰基碳上电子云密度下降，易与水形成稳定的水合物——水合氯醛（ $\text{Cl}_3\text{CCH}(\text{OH})_2$ ），是一种催眠药。
- 三氯乙醛还可用于制造农药敌百虫、敌敌畏等。

三氯乙醛的用途



敌百虫

NaOH
-HCl



敌敌畏

- 敌百虫是一种有机磷农药，它在碱性条件下脱一分子**HCl**就得到敌敌畏。高残留，易产生抗药性，目前已不太常用。

三、丙酮

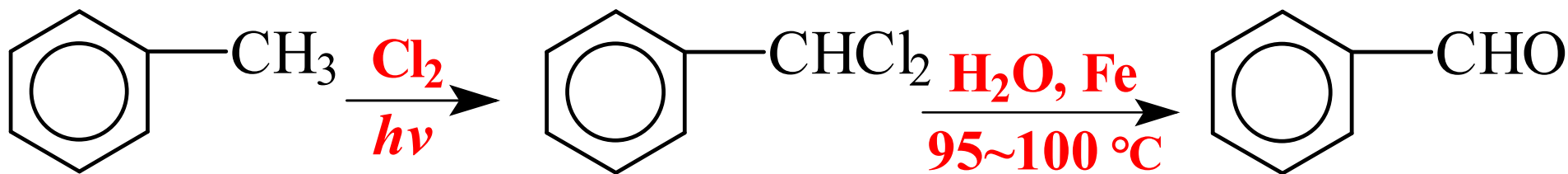
- 无色透明、易燃、易挥发有特殊气味的液体，沸点 56°C ，是最常用的有机溶剂之一，具有酮的典型性质，可与水、甲醇、乙醚、氯仿等溶剂互溶。
- 丙酮是一种非常重要的有机化工原料。可用于制备有机玻璃、氯仿、碘仿、乙烯酮及环氧树脂等。
- 目前，丙酮的工业制法主要有：
- ① 丙烯（石油裂解气）的催化氧化法



- ② 异丙醇催化脱氢或氧化法
- ③ 异丙苯氧化法

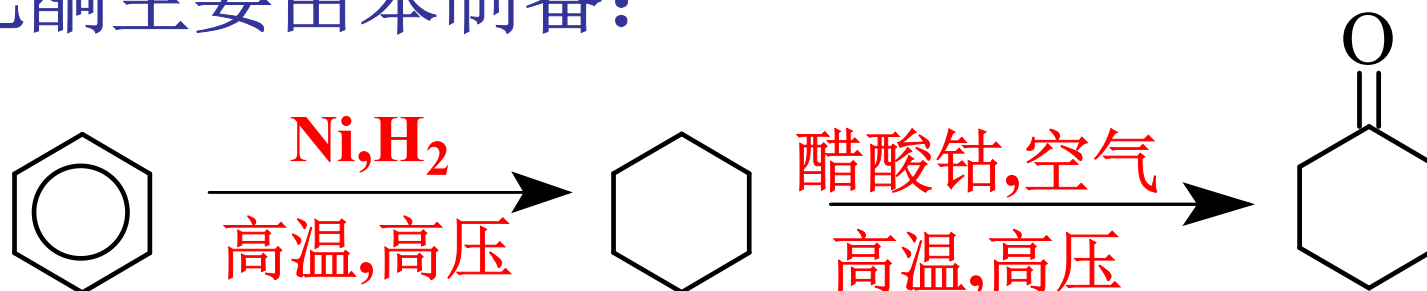
四、苯甲醛

- 最简单的芳香醛，俗称“苦杏仁油”，无色或淡黄色油状液体，具有类似苦杏仁的气味，熔点 -26°C ，沸点 178°C ，微溶于水，易溶于苯、乙醚等有机溶剂。室温下可被空气中的氧氧化为苯甲酸。
- 苯甲醛大量用于合成染料及其中间体、肉桂酸、苯甲酸、苯甲酸苄酯及合成香料等。
- 生产方法：甲苯卤代水解



五、环己酮

- 无色油状液体，熔点 -16.4°C ，沸点 155.6°C ，微溶于水，易溶于乙醇、乙醚等许多常用的有机溶剂。
- 环己酮的毒性较小，但若经常与之接触会引起皮炎，其蒸气对人的视网膜和上呼吸道有刺激性，可引起流泪和咳嗽。
- 环己酮具有酮的典型性质，其本身亦是重要的有机溶剂和化工原料——可制备己二酸（尼龙-66）和己内酰胺（尼龙-6）。
- 环己酮主要由苯制备：





9.6 醌

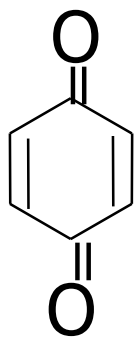
- 醌是一类特殊的环二酮，通常我们把具有环己二烯二酮的结构的化合物称为醌。
- 醌的命名通常是将其作为芳烃的衍生物来命名。
- 如对苯醌（1,4-苯醌）、9,9-蒽醌等
- 醌式结构是共轭多烯的结构，具有这种结构的有机物大多具有明显的颜色，其中一些可作为颜料使用。
- 醌的制备多是由苯酚、苯胺、对苯二酚为原料经氧化剂氧化制得。

9.6 醌

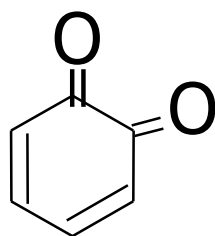
1. 醌的结构和命名

醌是一种特殊不饱和环状二酮

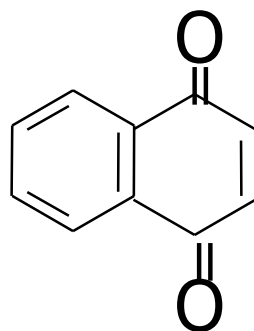
由于醌类化合物多是由相应的芳烃衍生物氧化而制得，所以醌类化合物的命名都与相应芳烃的命名相关。



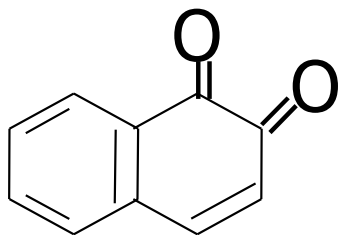
对苯醌



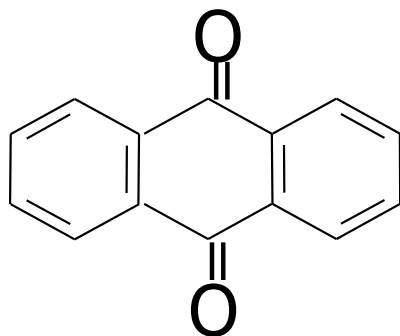
邻苯醌



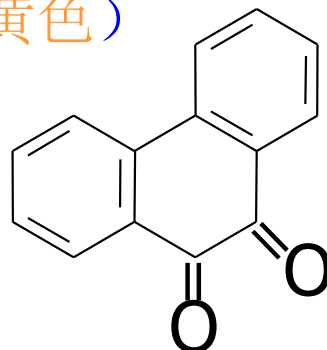
1, 4-萘醌
(黄色)



1, 2-萘醌
(红色)



9, 10-蒽醌
(黄色)



9, 10-菲醌
(橙色)

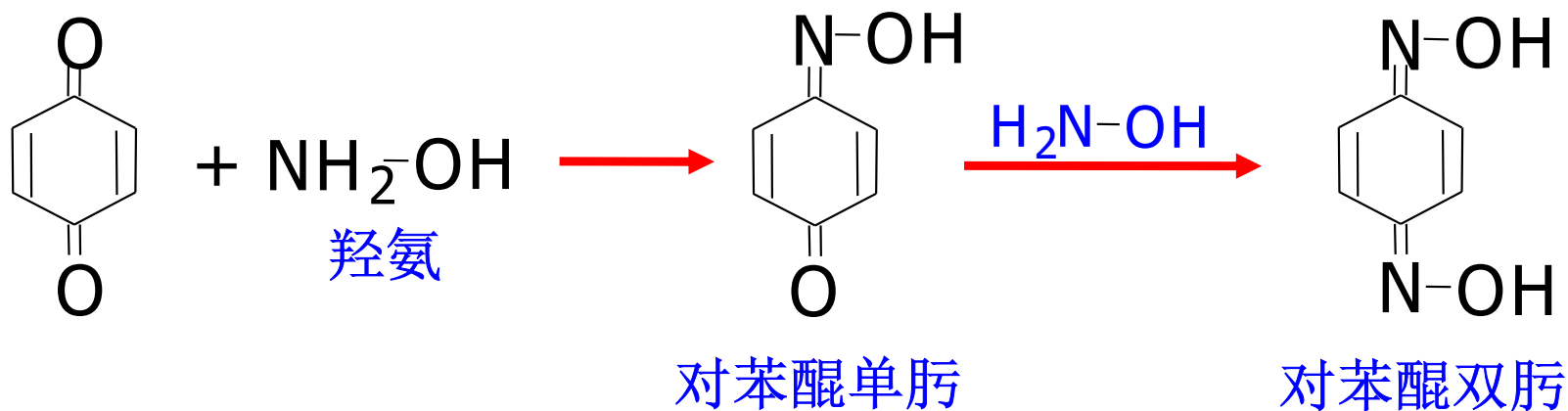
醌类一般都有颜色，对位醌多呈黄色，邻位醌多呈红色或橙色。所以它是许多染料和指示剂的母体。

2. 醌的性质

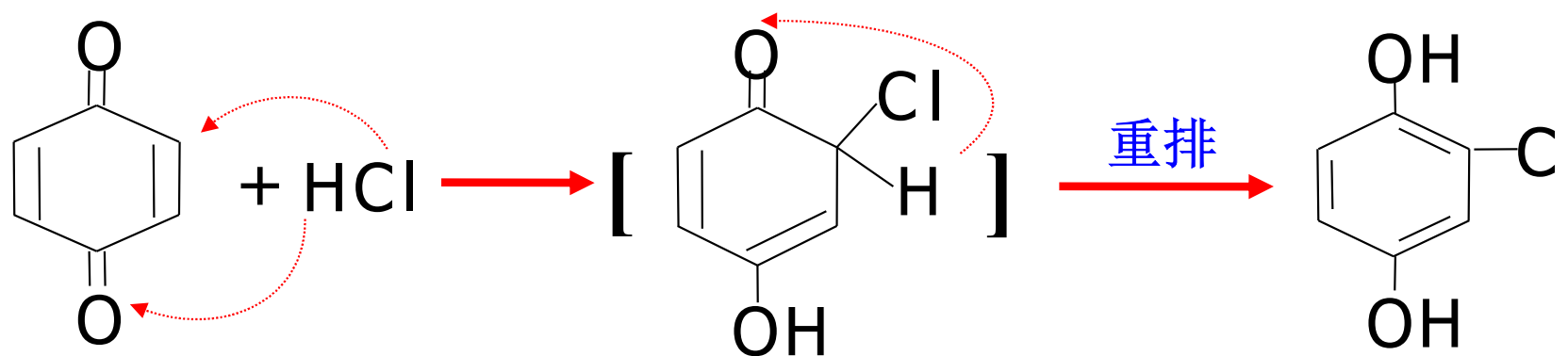
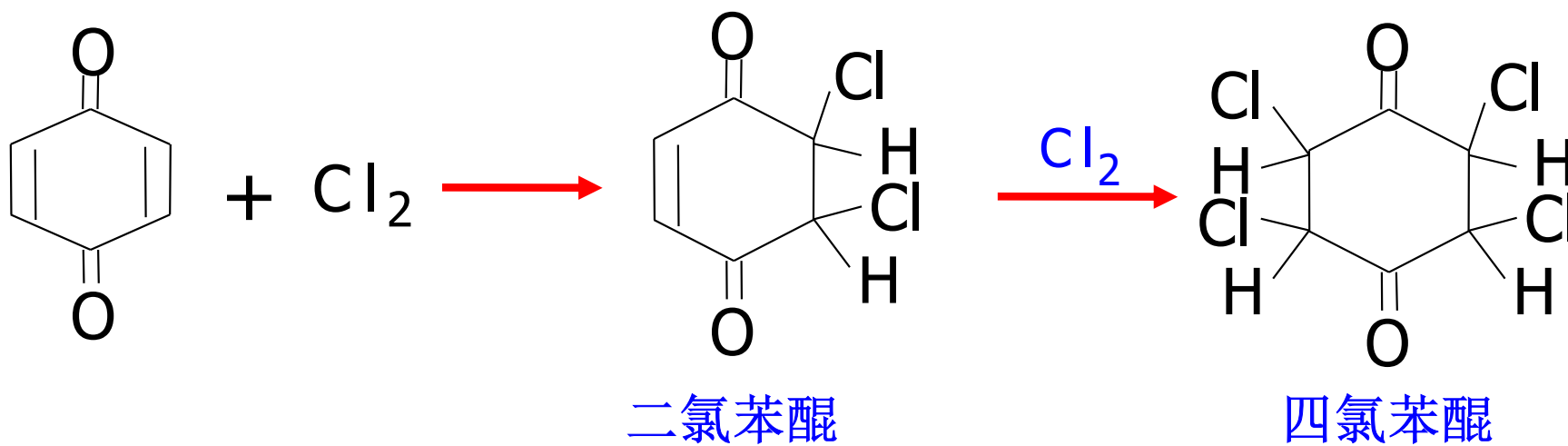
醌是一类特殊环状不饱和二元酮，醌分子中两个碳-碳双键与两个羰基共轭，形成交错共轭体系，而不是闭合共轭体系，故醌不具芳香性。

① 加成反应：（具有典型烯、羰基化合物性质）

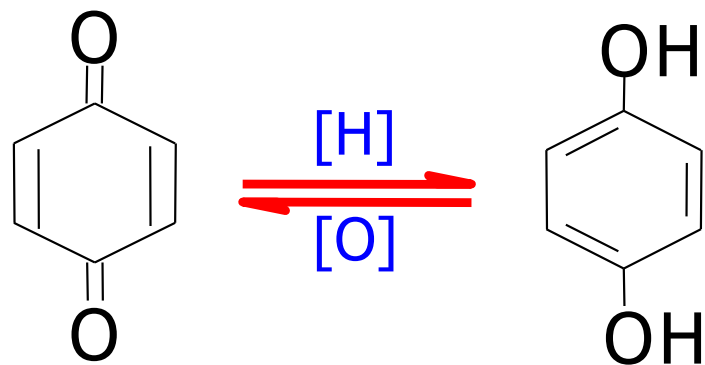
a) 羰基加成



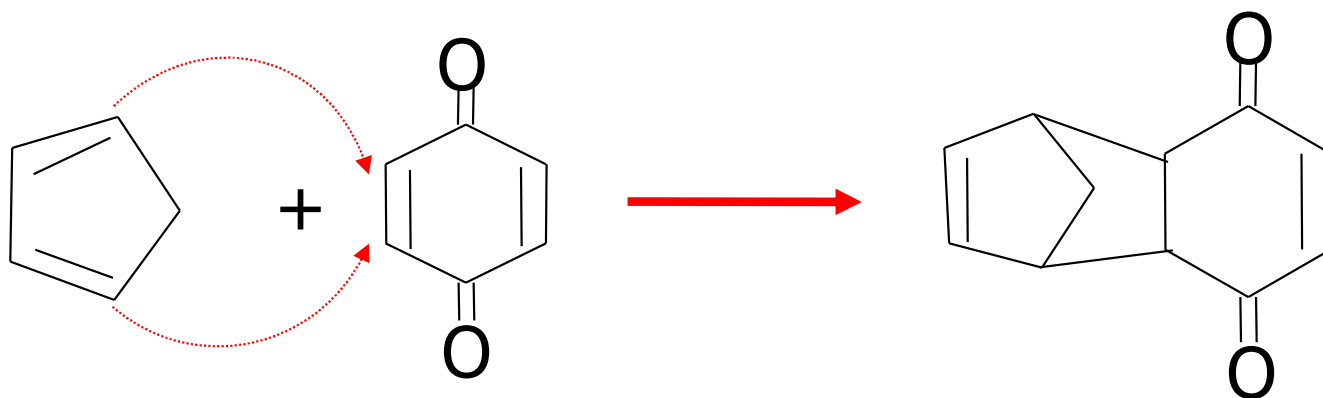
b) 双键加成



② 还原反应



③ 双烯合成





9.7 醛酮小结

- 一、醛酮的命名
- 二、醛酮的制法
- 三、醛酮的化学性质
- 1. 亲核加成
 - ① **HCN**
 - ② **NaHSO₃** 注意反应的限制条件
 - ③ **RMgX**
 - ④ **:NH₂-Y** 2,4-二硝基苯肼
- 与饱和亚硫酸氯钠及与2,4-二硝基苯肼的反应可用于醛酮和鉴别。



醛酮小结

■ 2. α -H反应

■ ① 羟醛缩合反应(醛)

■ ② 碘仿反应 甲基酮的鉴别

■ 可鉴别: 乙醛、甲基酮、乙醇、**2-仲醇**

■ 3. 氧化还原反应

■ (1) 氧化反应

■ ① 托伦试剂 可氧化所有的醛(银镜反应)

■ ② 费林试剂 只能氧化脂肪醛(铜镜反应)



醛酮小结

■ (2) 还原反应

- ① 还原为醇 氢化铝锂、硼氢化钠还原
- ② 还原为亚甲基 克莱门森还原

■ (3) 歧化反应 醛自身的氧化还原反应(浓碱)

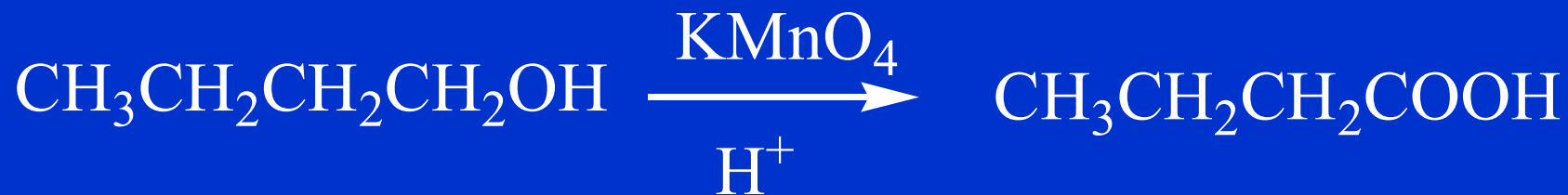
■ 注意：反应物及反应条件都是什么？

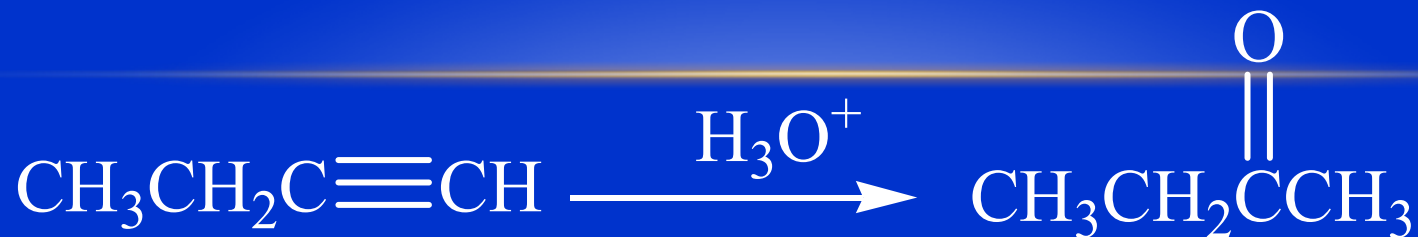
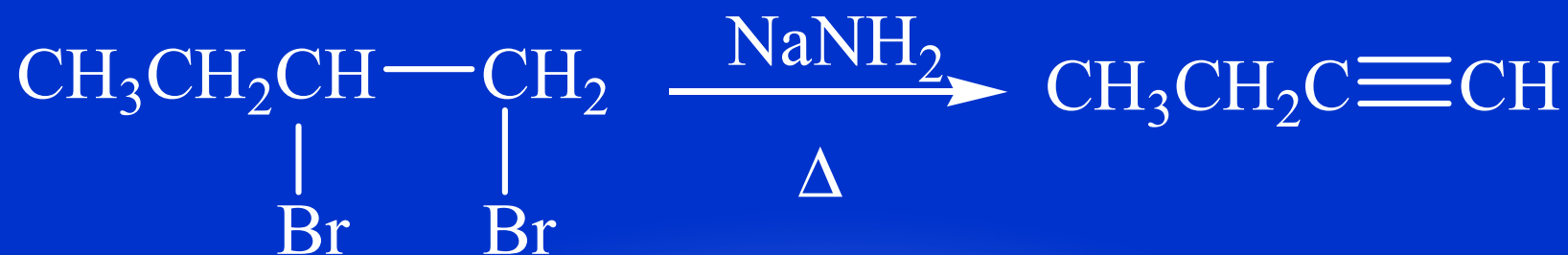
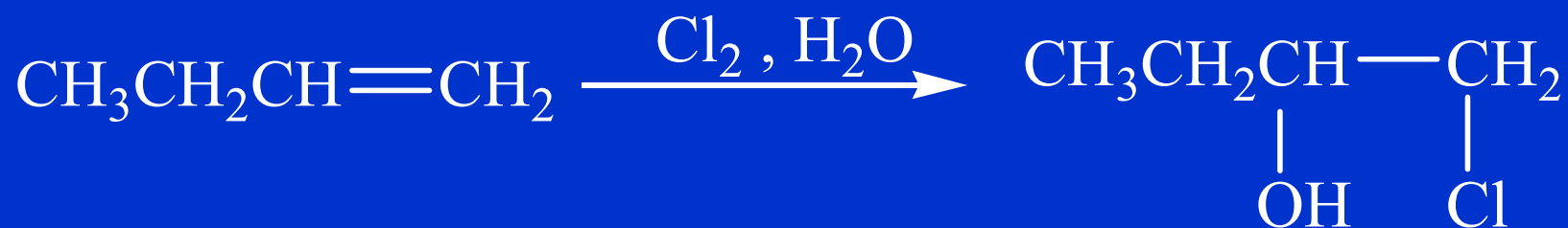
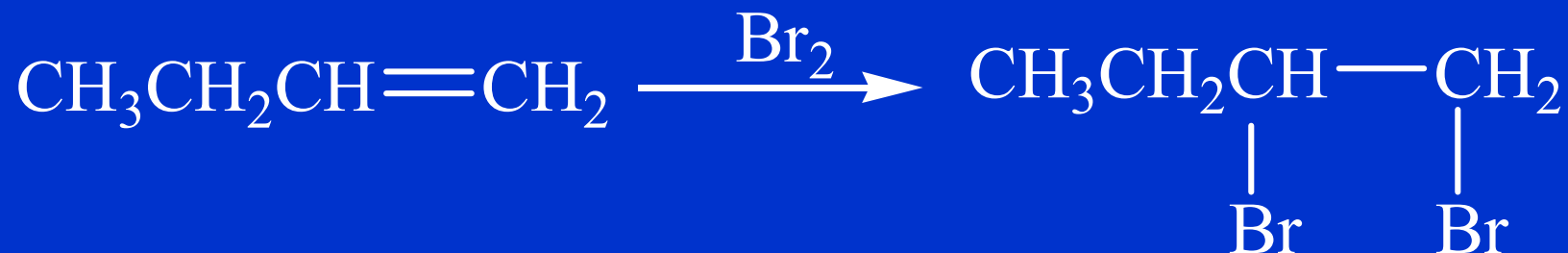
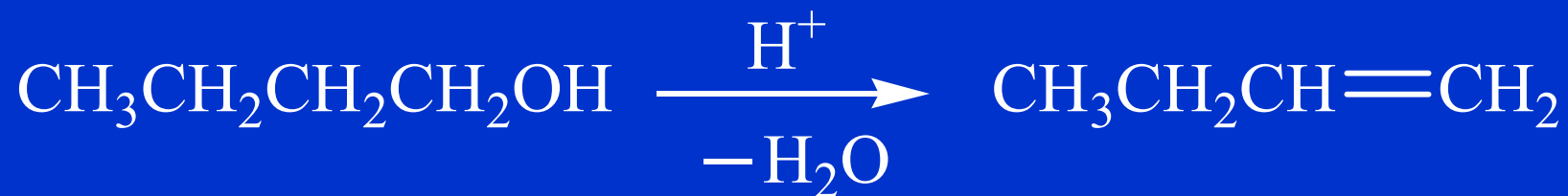
■ 四、熟练掌握醛酮的鉴别方法，清楚所用的试剂及所产生的现象。

1. 利用指定原料进行合成(无机试剂和C2以下的有机试剂可以任选)。

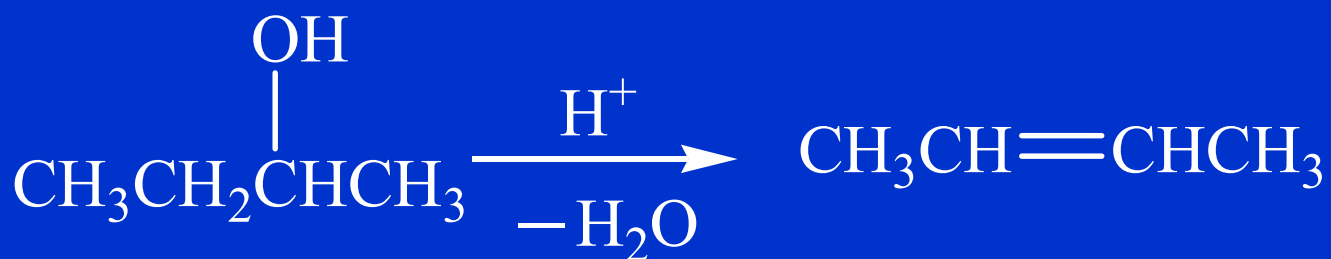
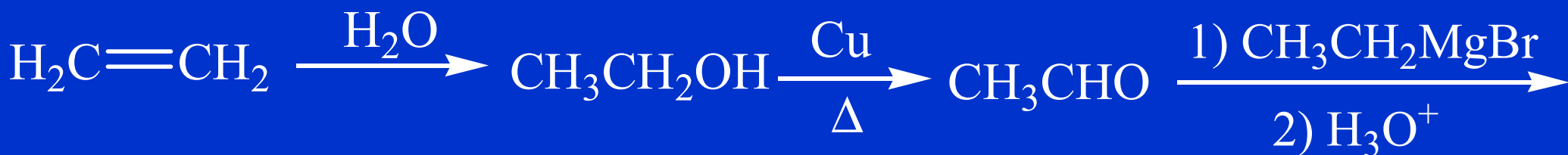
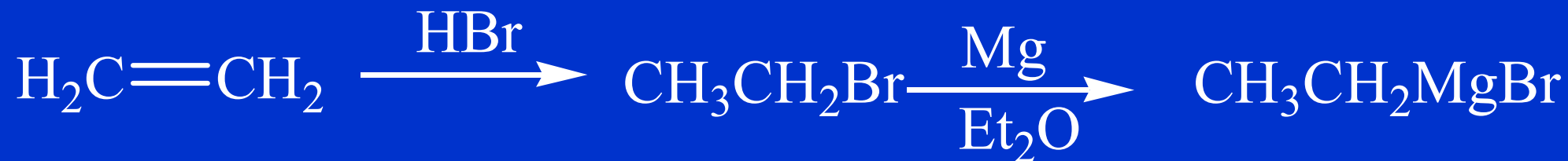
(1) 用正丁醇合成:

正丁酸, 1, 2-二溴丁烷, 1-氯-2-丁醇, 1-丁炔, 2-丁酮

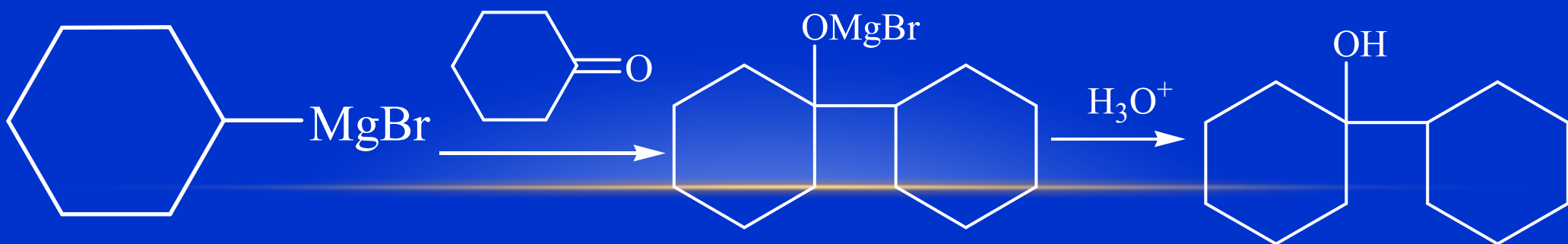
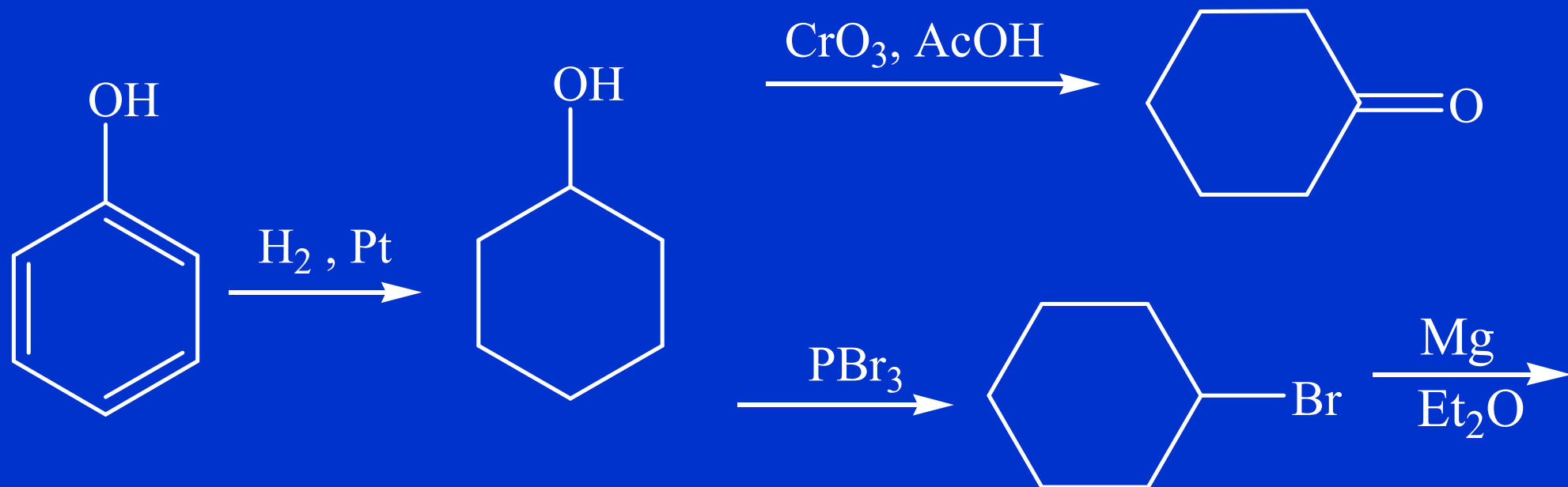
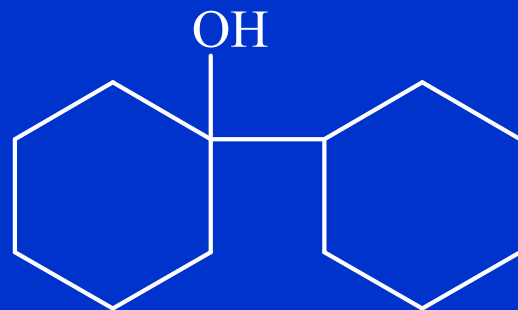




(2) 用乙烯合成



(3) 用苯酚合成



3. 试用适当的化学方法结合必要的物理方法将下列混合物中的少量杂质除去。

(1) 乙醚中含有少量乙醇 加入钠，蒸馏

(2) 环己醇中含有少量苯酚

加入NaOH溶液，静置，分层，上层为环己醇，下层为酚钠；

(3) 丙酮中含有少量乙醇 加入钠，蒸馏

7. 下列化合物哪些能与**2,4**-二硝基苯肼反应，哪些能发生碘仿反应，哪些能发生银镜反应，哪些能发生自身羟醛缩合反应，哪些能发生**Cannizzaro**反应？

- A. HCHO B. CH_3CHO C. $\text{CH}_3\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_3$ D. $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$
- E. $\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_3$ F. CH_3COCH_3

能与**2,4**-二硝基苯肼反应的有：**A、B、D、F**。

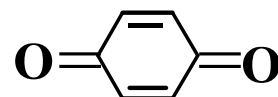
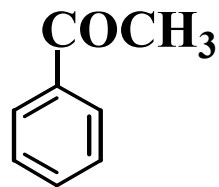
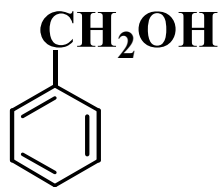
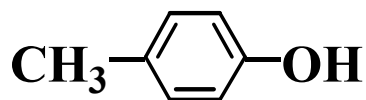
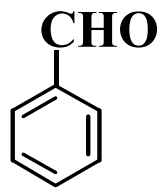
能发生碘仿反应的有：**B、C、F**。

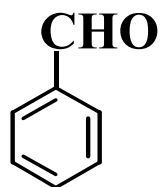
能发生银镜反应的有：**A、B、D**。

能发生自身羟醛缩合反应的有：**B、F**。

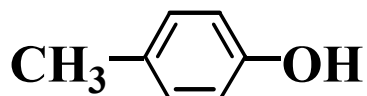
能发生**Cannizzaro**反应的有：**A、D**。

9.用化学方法鉴别：

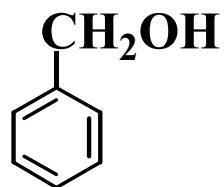




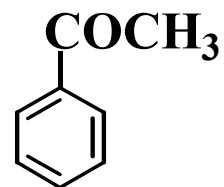
A



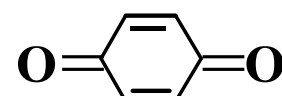
B



C



D



E

2,4 - 二硝基苯肼

作用 (结晶)

A D E

Br₂/H₂O

不作用

A D

Ag(NH₃)₂⁺

不作用

D

沉淀 (银白色)

褪色

E

不作用

B C

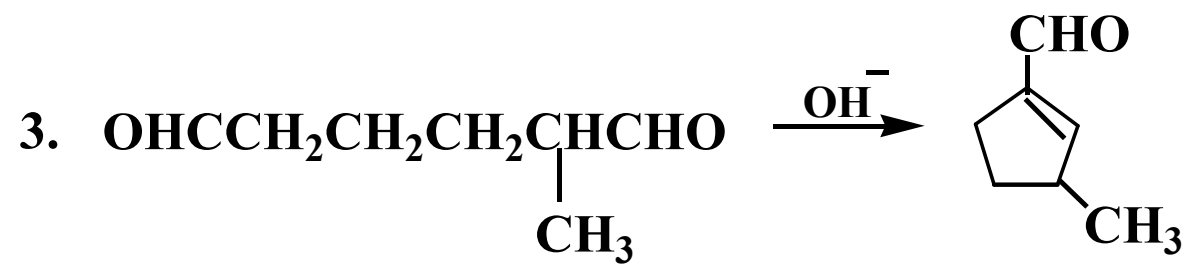
1 % FeCl₃

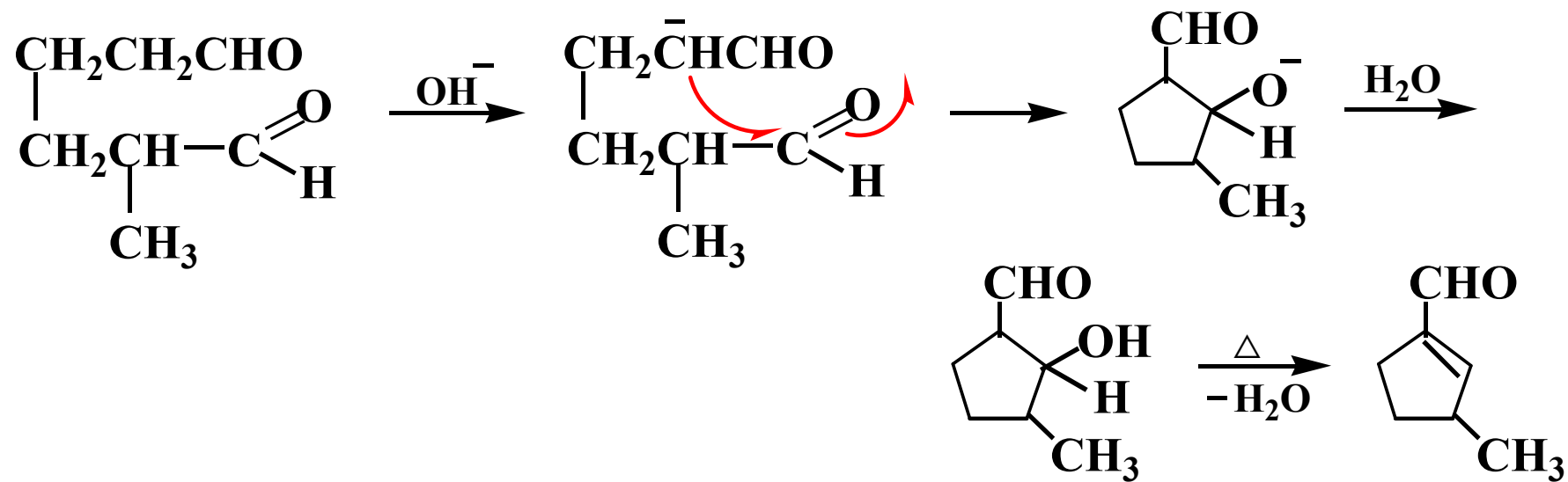
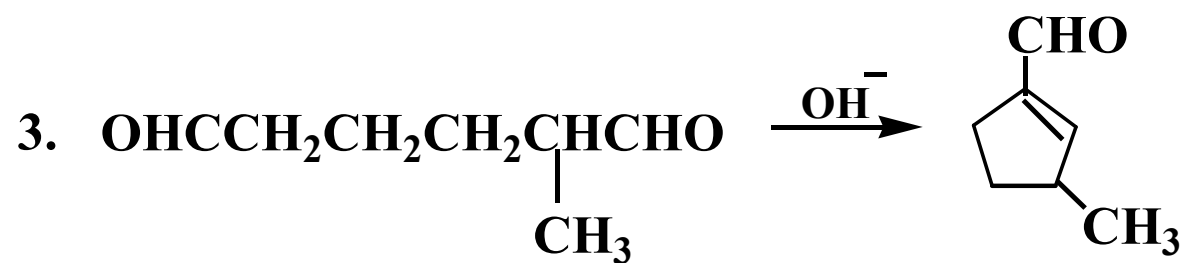
不作用

C

显色

B





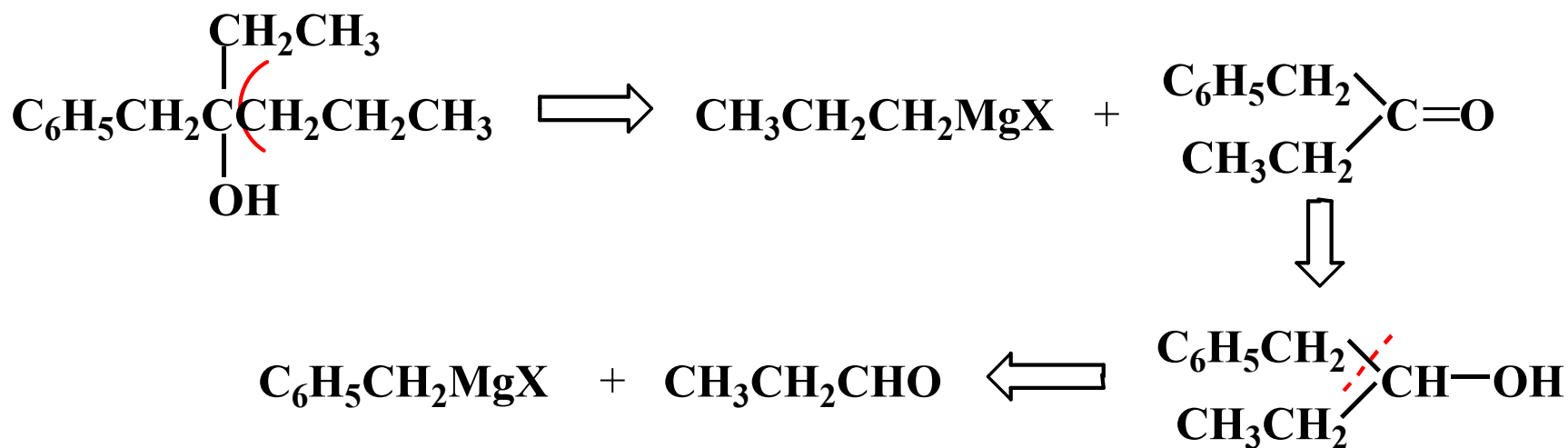
四、合成题

1. 以苯和C₃以下的醇为原料合成：
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$

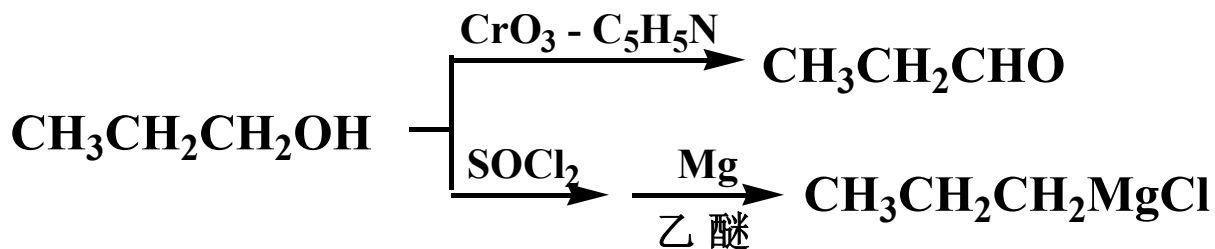
四、合成题

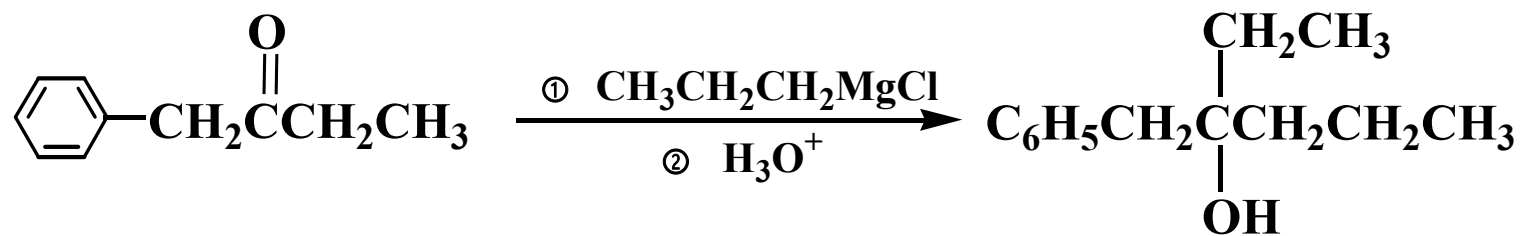
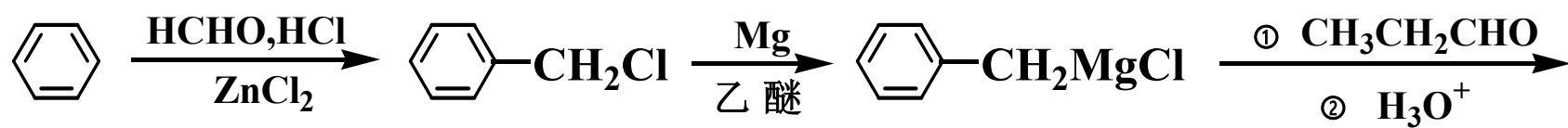
1. 以苯和C₃以下的醇为原料合成： $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\overset{\overset{\text{CH}_2\text{CH}_3}{|}}{\underset{\underset{\text{OH}}{|}}{\text{C}}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

分 析：



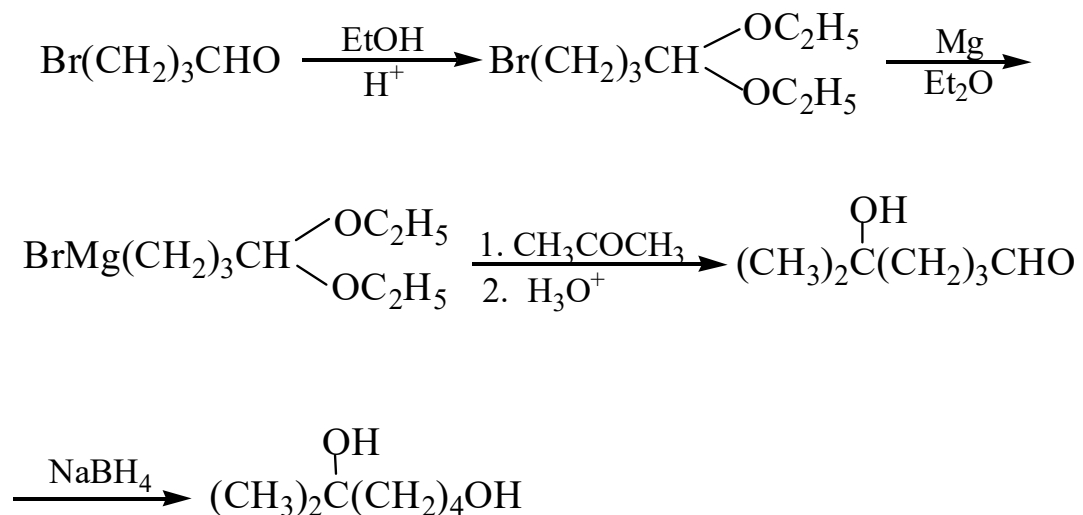
合 成：





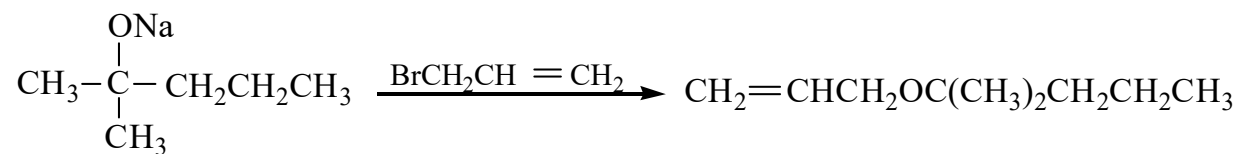
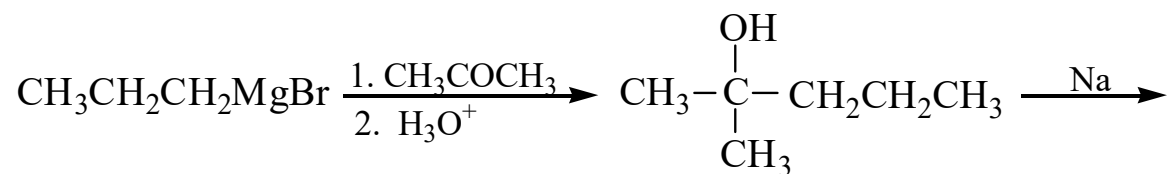
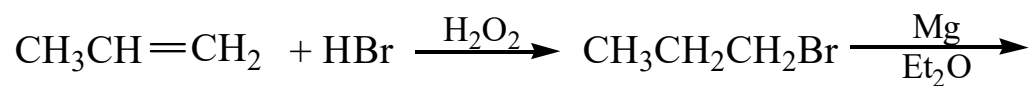
以 $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ 为原料合成 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$

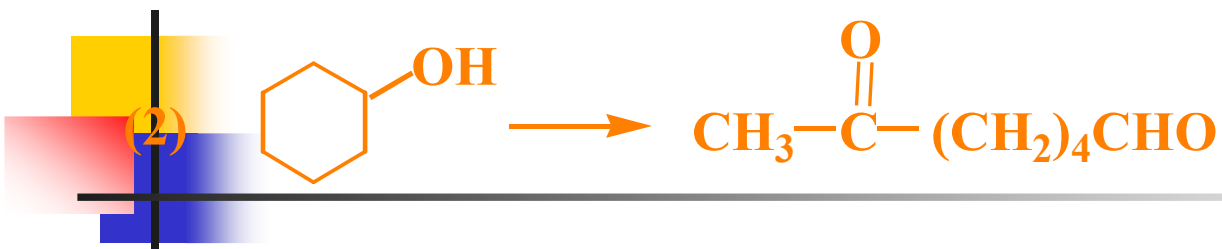
以 $\text{Br}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ 为原料合成 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$



以丙烯和丙酮为原料合成

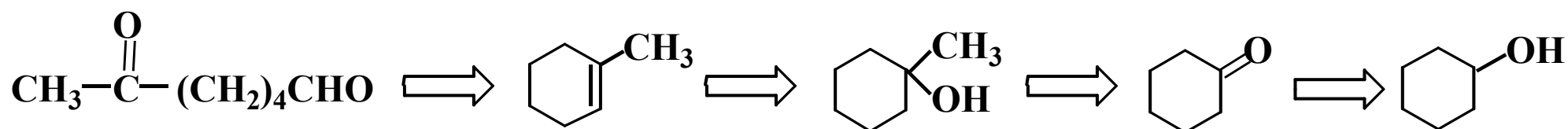




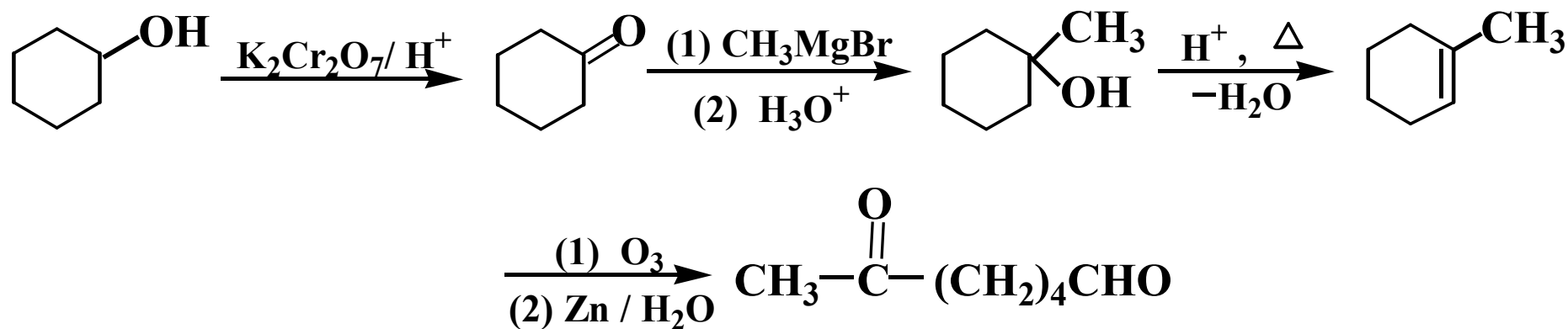


分析:

这是增加一个碳原子的反应, 且由环状化合物转化成开链化合物。

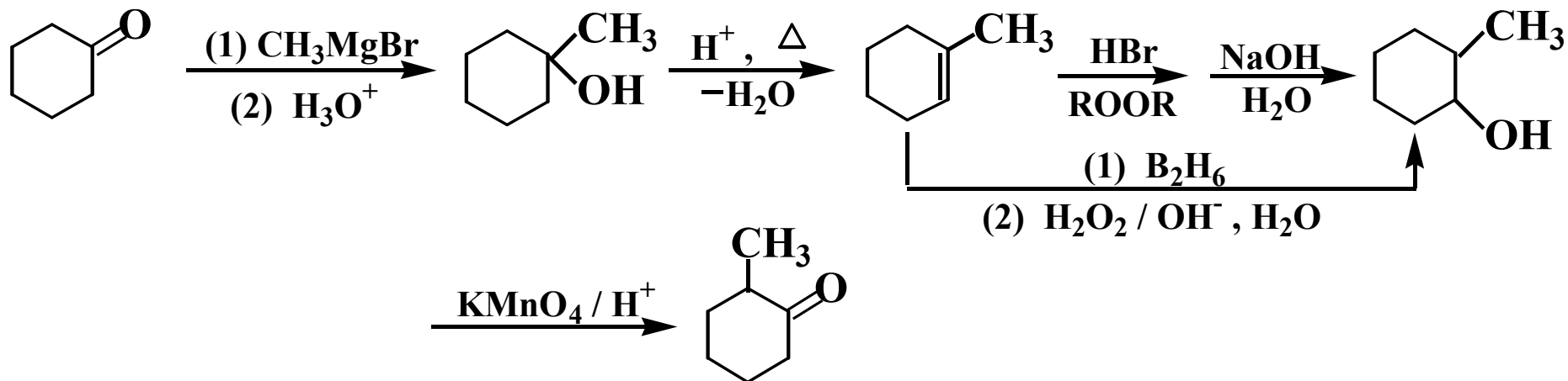
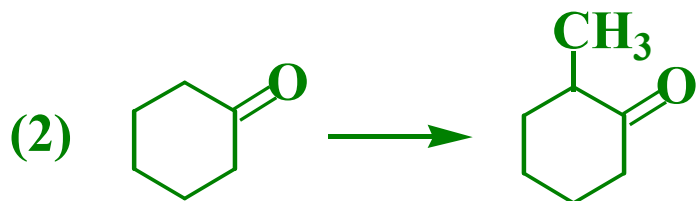
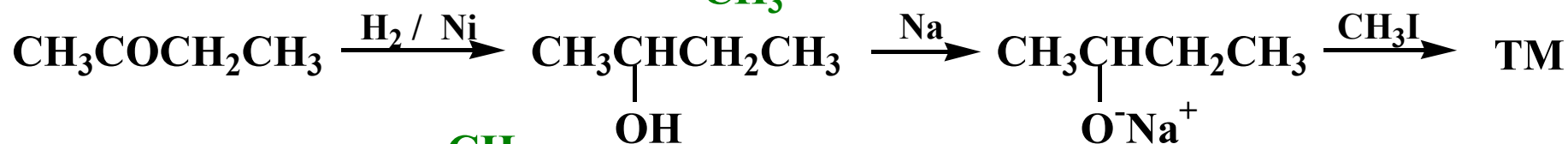
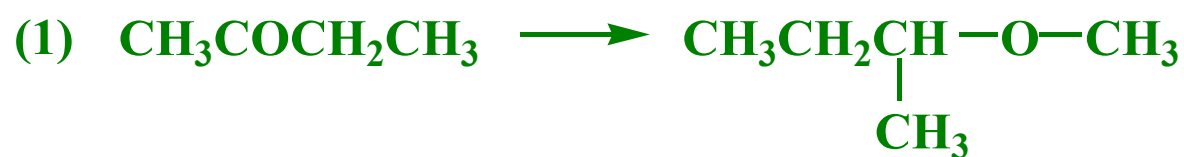


合成:



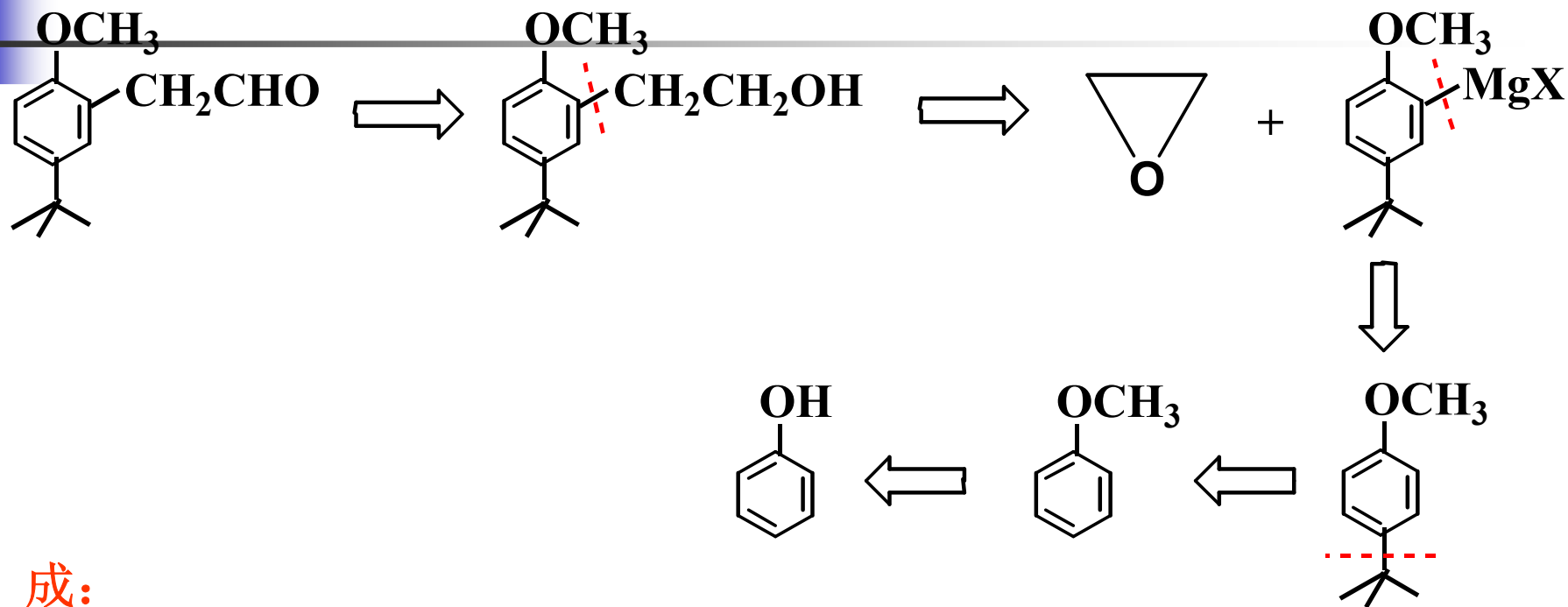
【练习】

完成下列转化：



4. 由苯酚合成（5-叔丁基-2-甲氧基苯基）乙醛。

分析:



合成:

