

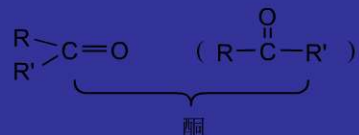
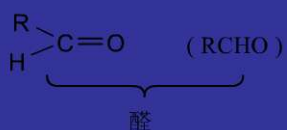
# 第十二章 醛和酮

## ■ 学习要求

- 掌握醛、酮的结构特点及命名方法。
- 2. 掌握醛酮的亲核加成反应（与醇、氢氰酸、亚硫酸钠、格林那试剂，魏悌希试剂、氮及其衍生物的加成）。
- 3. 掌握 $\alpha$ -H的反应：羟醛缩合发生的条件、形式和应用；卤仿反应的条件和在鉴别及合成上的应用。
- 4. 理解亲核加成反应的历程。
- 5. 理解核磁共振谱的一般原理。
- 6. 理解 $>C=C$ 和 $>C=O$ 双键的结构差异以及在加成反应上的不同点。
- 7. 理解醛酮化合物的还原方法，并能区别各种还原剂的应用范围。
- 8. 理解醛酮化合物的氧化反应、与托伦试剂和斐林试剂反应的结构要求及应用
- 9. 理解康尼查罗反应的条件和交错康尼查罗的应用。
- 10. 了解饱和一元醛酮的常用制备方法。
- 11. 了解饱和醛酮的UV、IR和 $^1H$ NMR的特征吸收峰。
- 12. 了解饱和一元醛酮的代表物。
- 13. 了解金属氢化物。

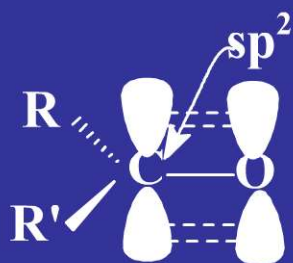
作业：P299 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 11, 14, 15, 17, 19

## 12. 1. 结构、分类与命名



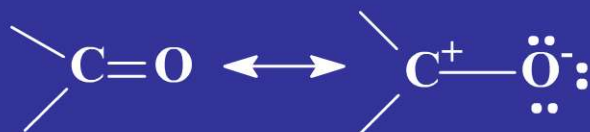
醛和酮都是分子中含有羰基（碳氧双键）的化合物，羰基与一个烃基相连的化合物称为醛，与两个烃基相连的称为酮

### 1. 结构 羰基 $>\text{C}=\text{O}$ : 一个 $\sigma$ 键、 一个 $\pi$ 键



羰基碳： $sp^2$ 杂化；羰基为平面型。

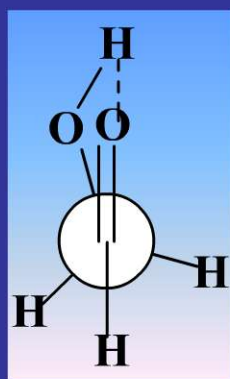
羰基是极性基团。



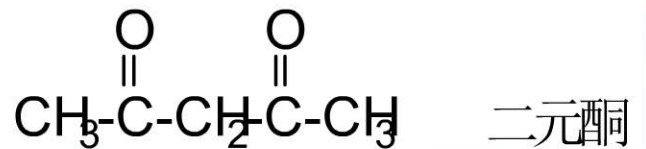
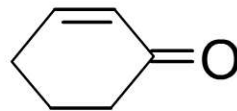
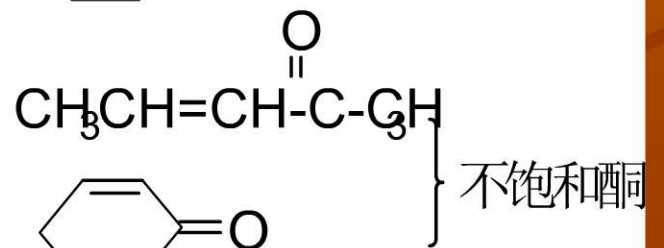
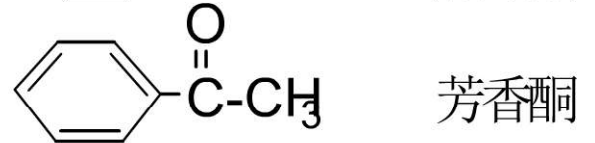
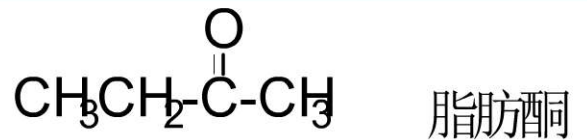
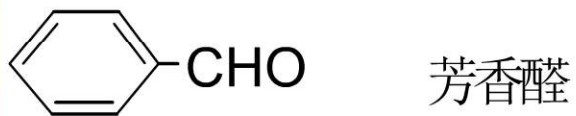
$$\mu=2.3-2.8\text{D}$$

羰基 $\alpha$ 位有羟基或氨基，羰基氧与羟基或氨基氢键缔合。

**优势构象**



# 2分类



### 3. 命名

#### 1) 普通命名法

**[醛]**  $\alpha$   $\beta$   $\gamma$   $\delta$  ... 标记取代基位置。



$\beta$ -甲基戊醛



$\gamma$ -甲氧基丁醛



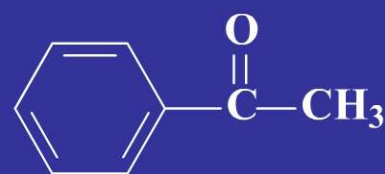
$\beta$ -苯基丙烯醛



甲基异丙基酮



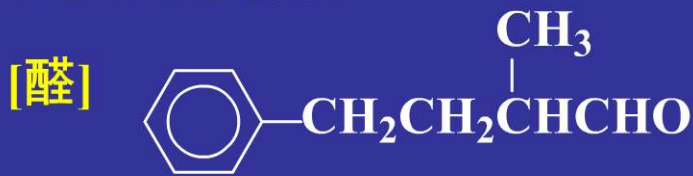
甲基乙烯基酮



乙酰苯  
(苯乙酮)



## 2) IUPAC命名法



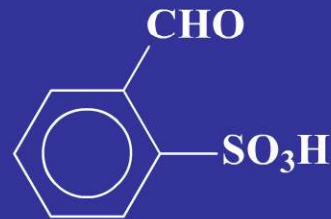
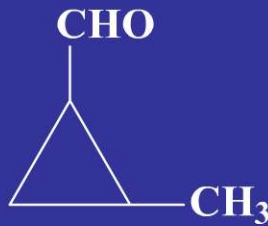
2-甲基-4-苯基丁醛



3-甲酰基戊二醛

醛基作取代基时，用词头“甲酰基”。

### 试命名化合物



### [酮]



1-苯基-2-丁酮



3-丁烯-2-酮

### [酮醛]



3-氧代戊醛  
或 3-戊酮醛

# 12.2 醛、酮的制备

## 一 制备概貌

1 氧化  
2 直接醛基化

烯炔

1 水合  
2 硼氢化-氧化

炔炔

1 氧化  
3 傅氏酰基化

芳炔

2 卤化-水解  
4 加特曼-科赫反应

醇

1 氧化  
2 频哪醇重排

醛 酮

氧化

羧酸

取代

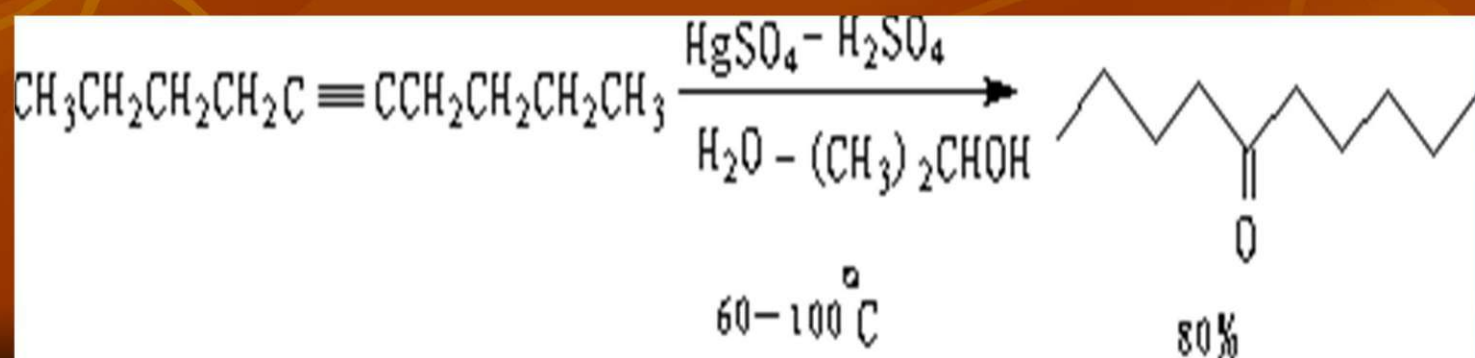
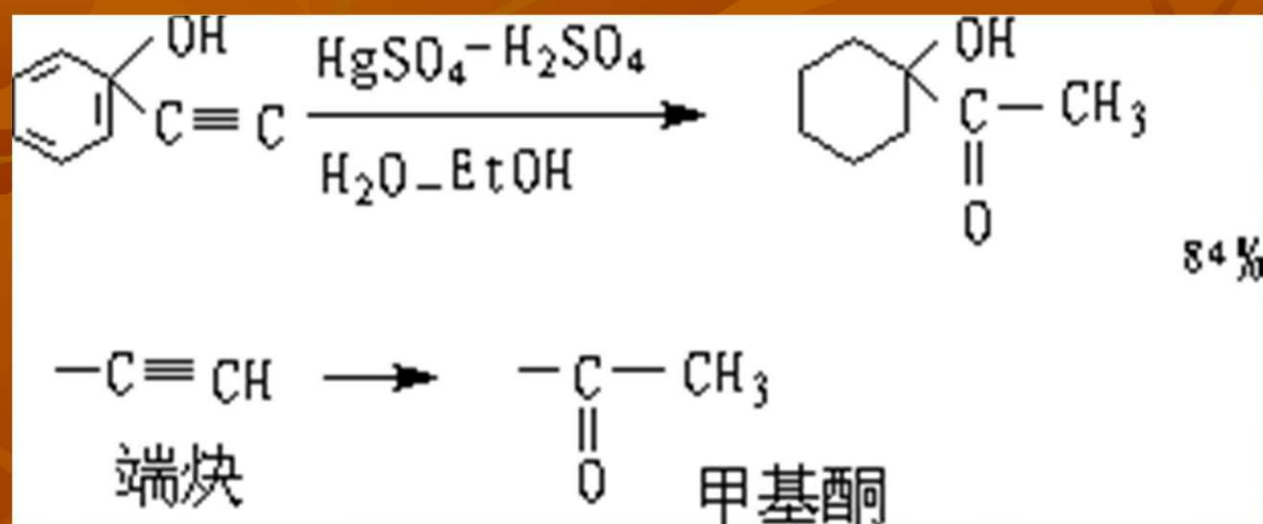
羧酸衍生物

还原

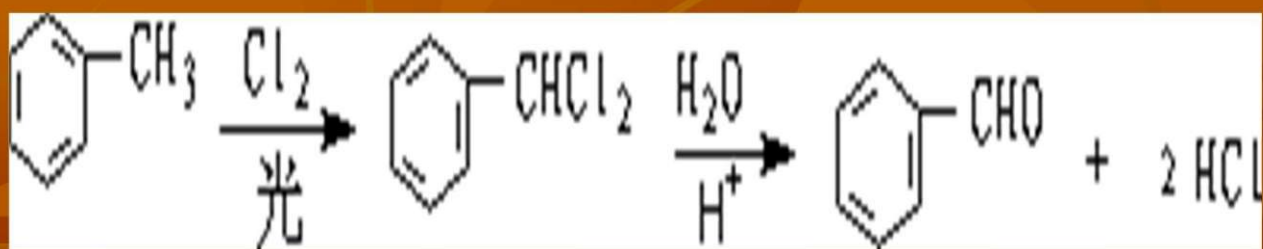
乙醛和丙酮的工业制备



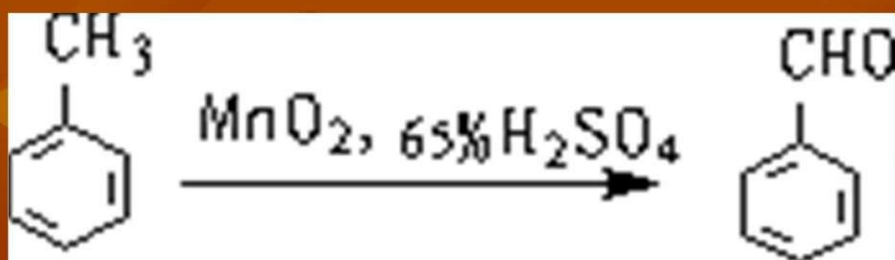
# 1. 炔烃水合:



## 2. 芳二卤代物水解:



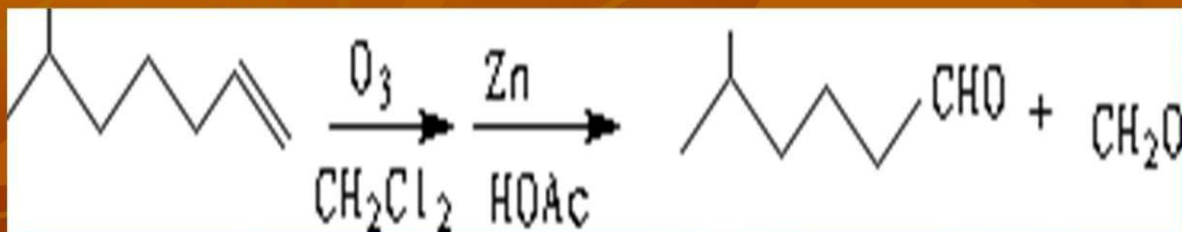
## 3. 由芳烃侧链 $\alpha$ -H的氧化



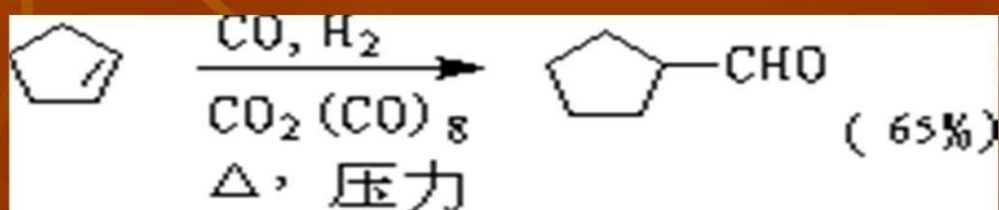
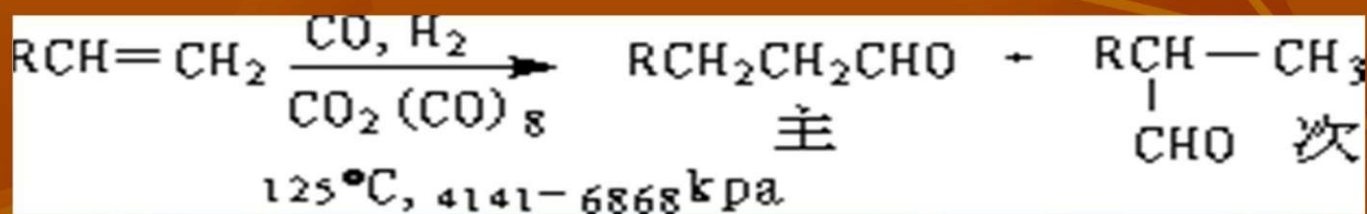


## 4. 由烯烃制备

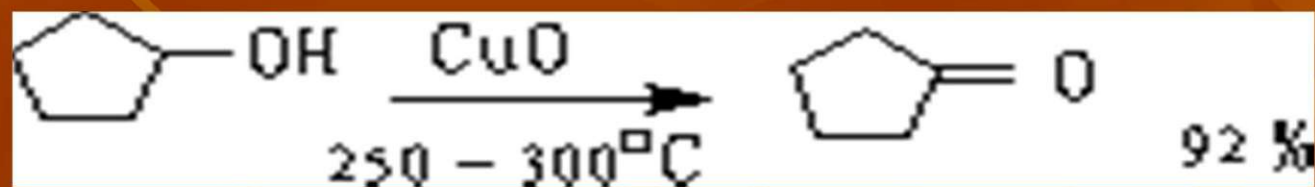
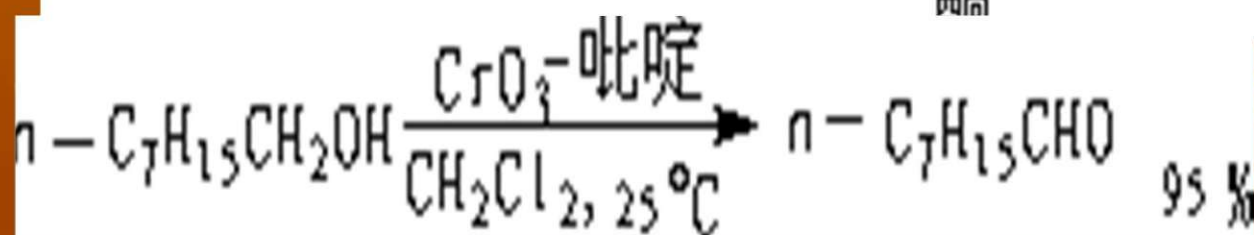
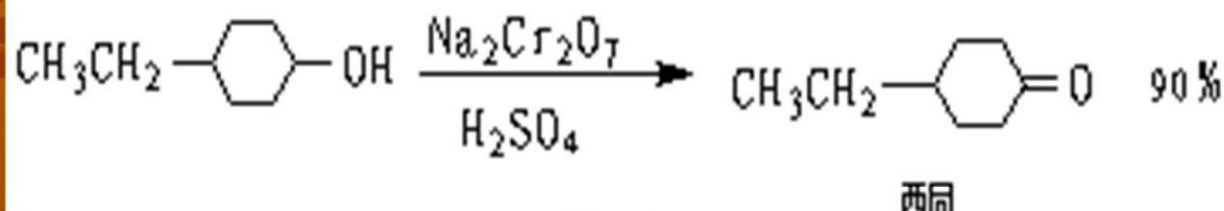
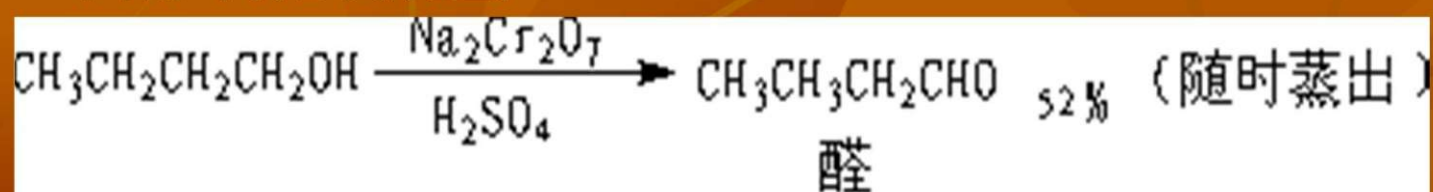
### ■ 由烯烃氧化



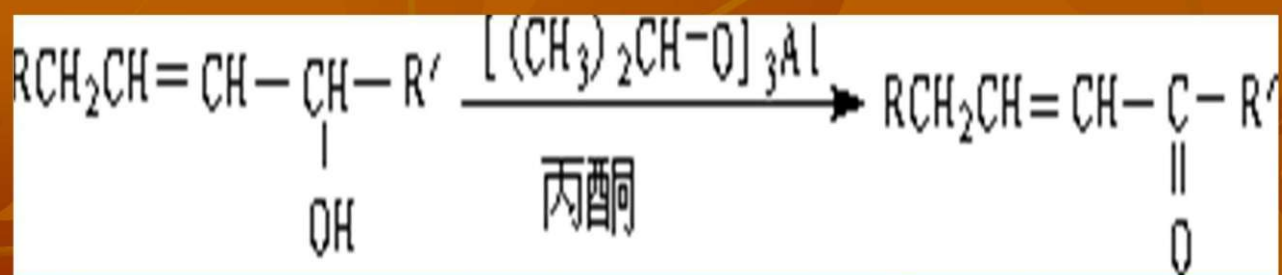
## 氢甲酰化法 (Hydroformylation) 羰基合成



## 5. 由醇氧化或脱氢

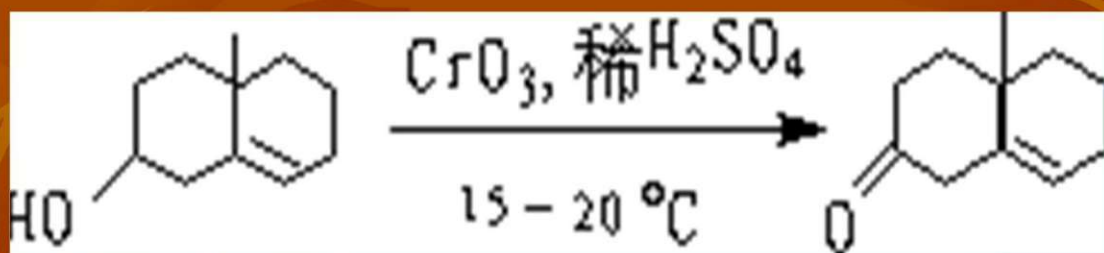


## 欧芬脑氧化法

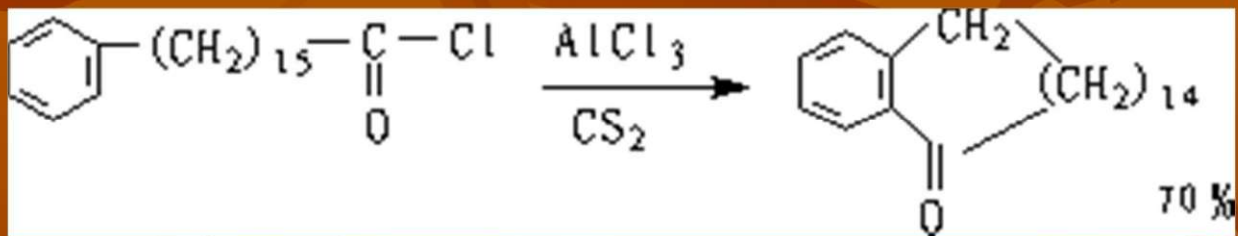


双键不受影响

CrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (琼斯试剂)



## 6. 傅瑞德尔-克拉夫茨 (Friedel-Crafts) 酰基化



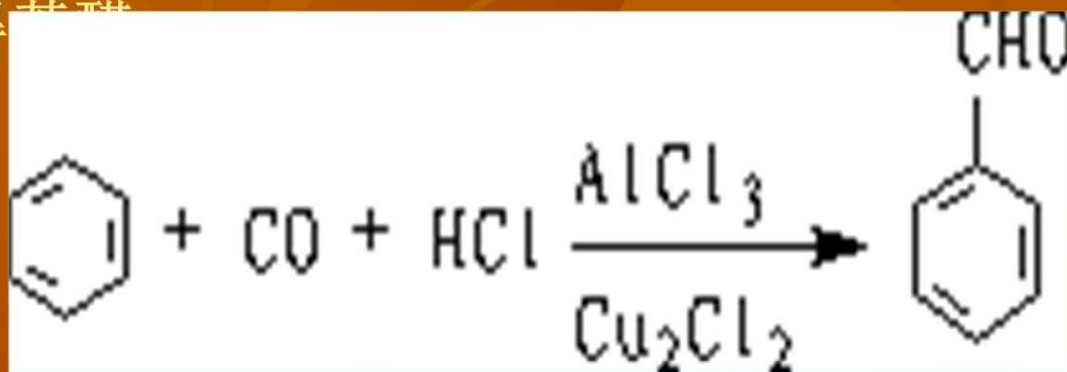
思考题： 如何由芳烃制备？



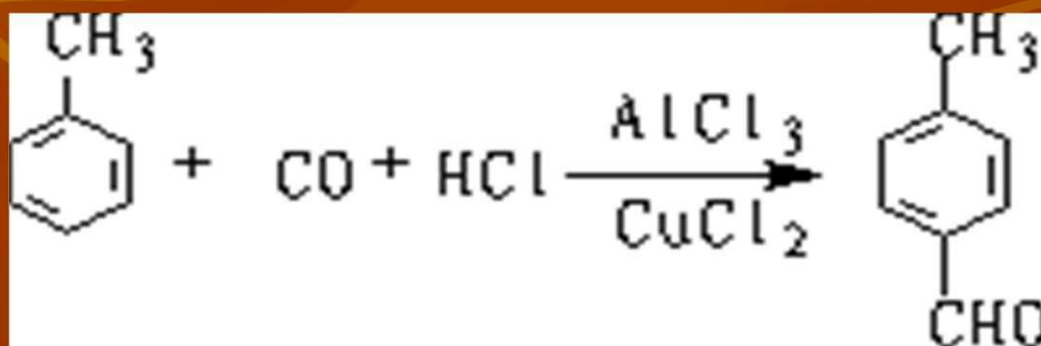


## 7. 盖德曼-柯赫 (Gattermann-Koch) 反应

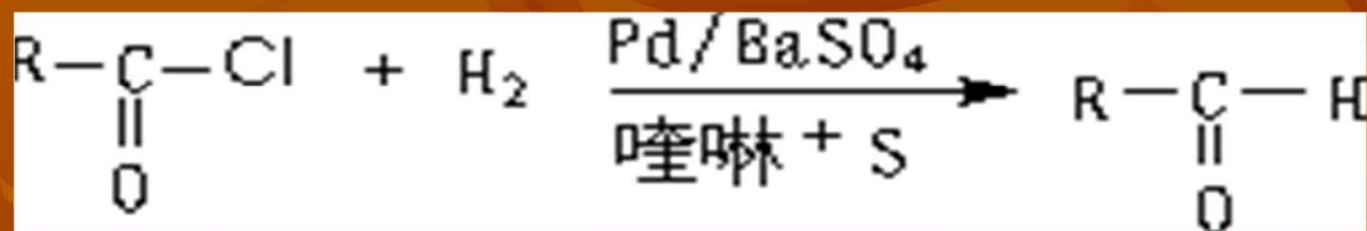
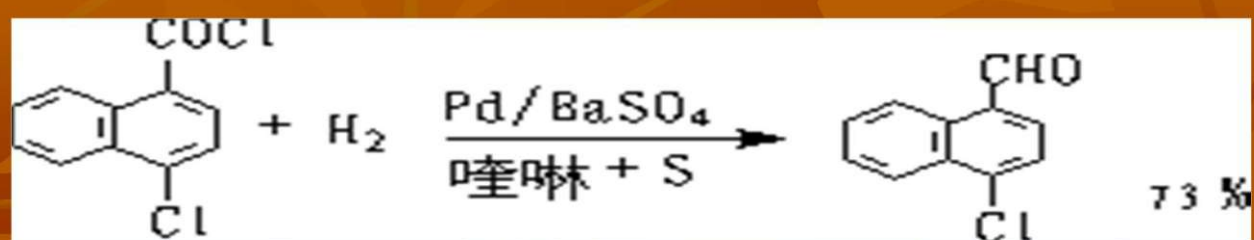
在催化剂存在下，芳烃和HCl,CO混合物作用，可以制得苯甲醛



如果芳环上有烷基、烷氧基，则醛基按定位规则导入，以对位产物为主。



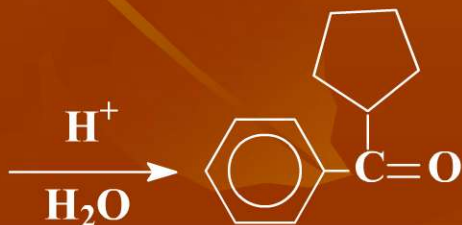
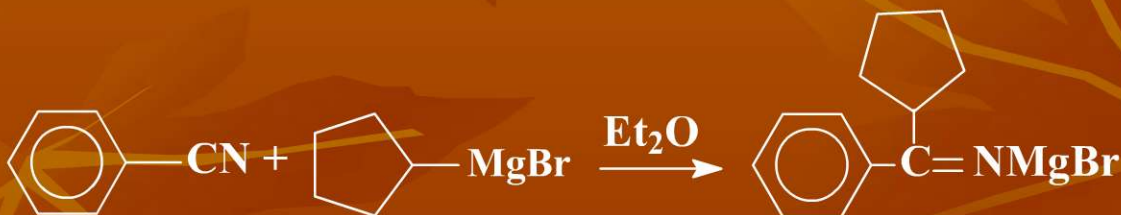
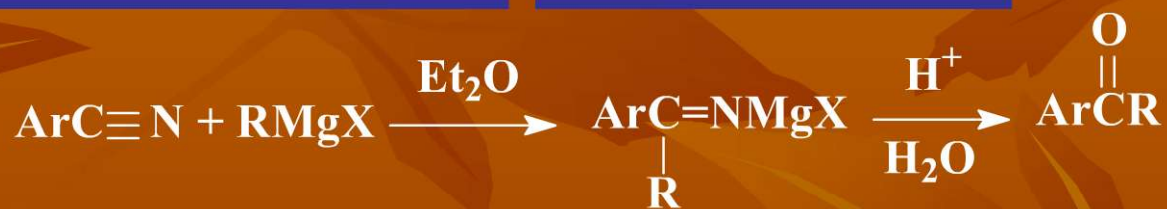
## 9 酰氯还原制备醛





## 10 腈与格氏试剂合成酮

## 腈 酮



### 12.3. 物理性质和光谱特

性 为什么醛酮的沸点比相应的醇低比相应的烷烃高？

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{COCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
bp <sup>o</sup> C	-0.5	49	56	97

IR  $\text{>C=O}$  1680~1750 $\text{cm}^{-1}$      $\text{-CHO}$  ~2720 $\text{cm}^{-1}$

羰基与双键、苯环共轭， $\nu_{\text{C=O}}$  吸收向低波数位移。

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$  1724 $\text{cm}^{-1}$

$\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$  1695 $\text{cm}^{-1}$

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$  1720 $\text{cm}^{-1}$

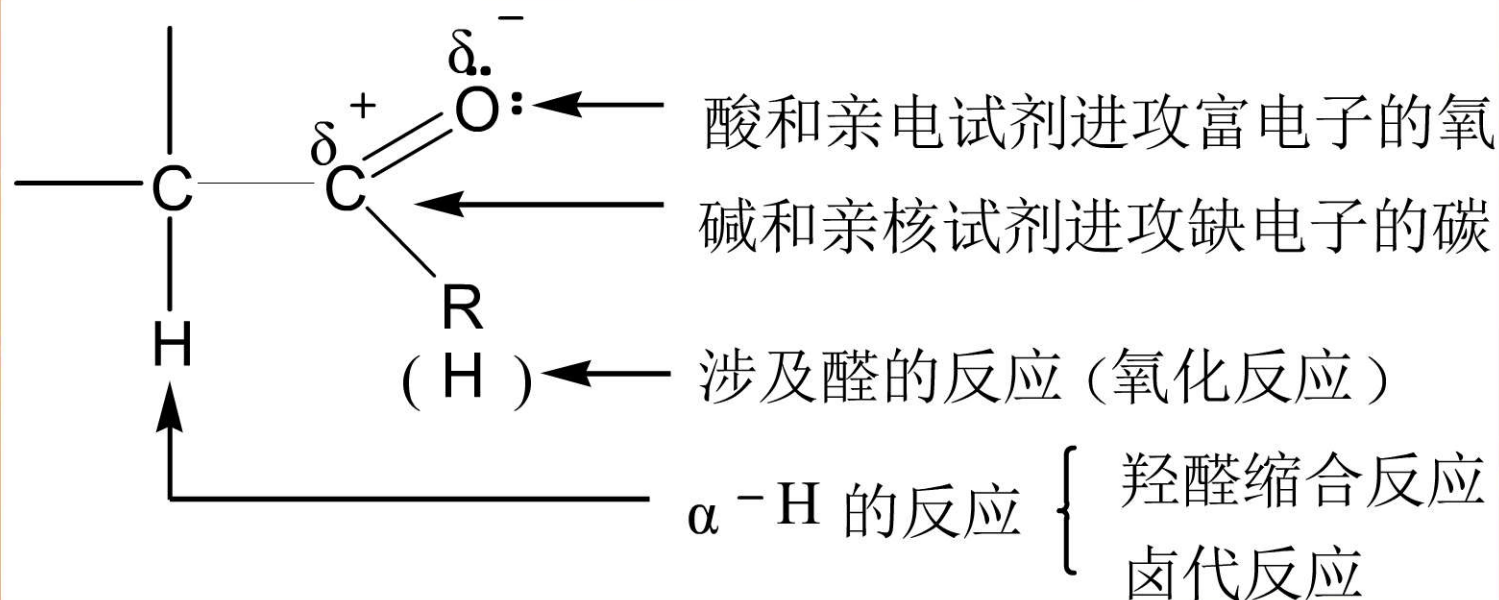
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$  1680 $\text{cm}^{-1}$

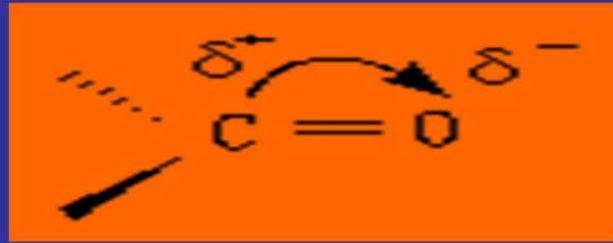


## 12.4 化学性质

醛酮中的羰基由于 $\pi$ 键的极化，使得氧原子上带部分负电荷，碳原子上带部分正电荷。氧原子可以形成比较稳定的氧负离子，它较带正电荷的碳原子要稳定得多，因此反应中心是羰基中带正电荷的碳。所以羰基易与亲核试剂进行加成反应（亲核加成反应）。

此外，受羰基的影响，与羰基直接相连的 $\alpha$ -碳原子上的氢原子（ $\alpha$ -H）较活泼，能发生一系列反应。





- ①羰基的亲核加成；② $\alpha$ -H的反应；③氧化还原反应；  
④ $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的共轭加成。

### 1. 羰基的亲核加成



第一步(亲核)决定反应速率。

加成反应的活性与试剂亲核性强弱、羰基碳原子亲电性强弱、羰基所连R基大小，即电子效应、立体效应等因素有关。



随R基的体积增大和给电子能力增加，中间体稳定性降低；  
 随Ar基增加， $\pi$ 电子离域，降低了基态的焓值，增加了活化能。

羰基化合物发生亲核加成反应的活性顺序：

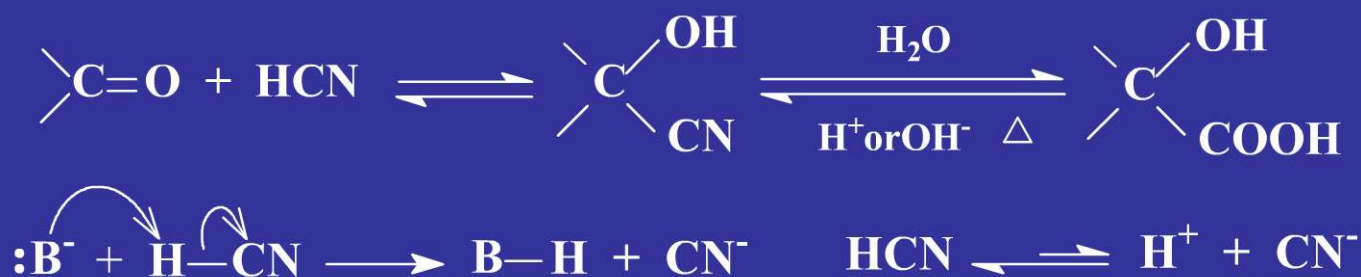


**试**比较下列化合物发生亲核加成反应的活性大小：



## 1) 与氢氰酸加成

产物： $\alpha$ -羟基腈；制备 $\alpha$ -羟基酸。



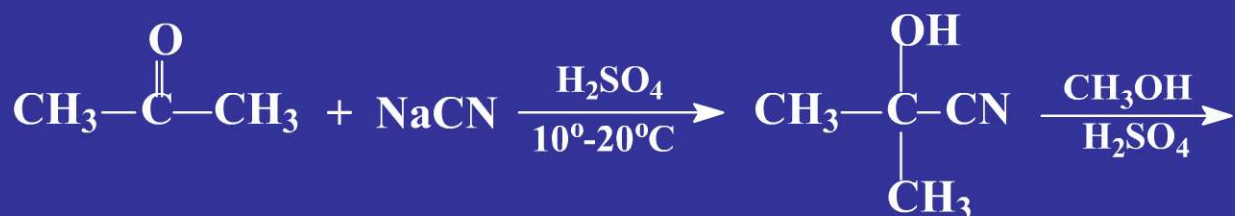
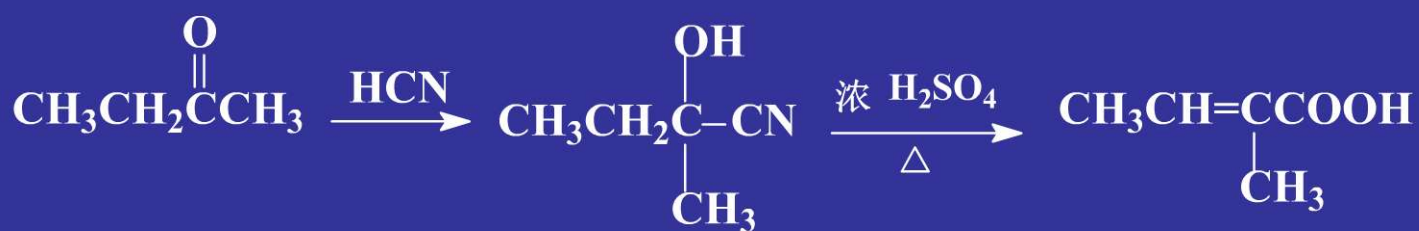
某些醛酮与HCN反应的平衡常数K

化合物	K	化合物	K
$\text{CH}_3\text{CHO}$	很大	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)_2$	38
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	210	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	0.8
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	32	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COC}_6\text{H}_5$	很小
p- $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	1420		

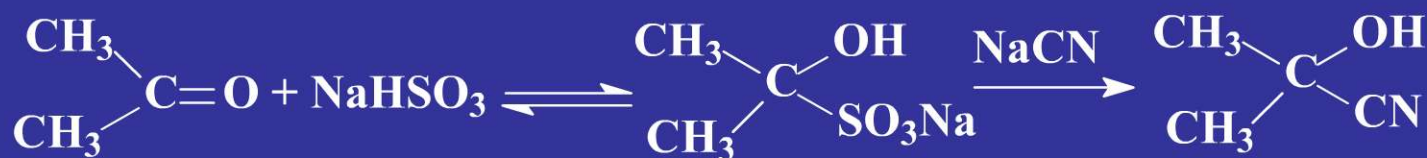


范围： 醛、脂肪族甲基酮、八个碳以下的环酮。

增长碳链方法之一



绿色化学、绿色化学挑战奖



## 亲核加成历程的证明——以丙酮加HCN为例：



实验证明：中性（无碱存在时）3~4小时内只有一半原料起反应。

加一滴KOH到反应体系中，两分钟内反应即完成

加大量酸到反应体系中去，放置几个星期也不反应

这说明羰基与CN<sup>-</sup>的反应确实是亲核加成反应。

原因：HCN的电离度很小，中性条件下氰酸根的浓度很小，故反应速度慢。

加入碱OH<sup>-</sup>则中和了H<sup>+</sup>，CN<sup>-</sup>的浓度增大，故反应速度加快。

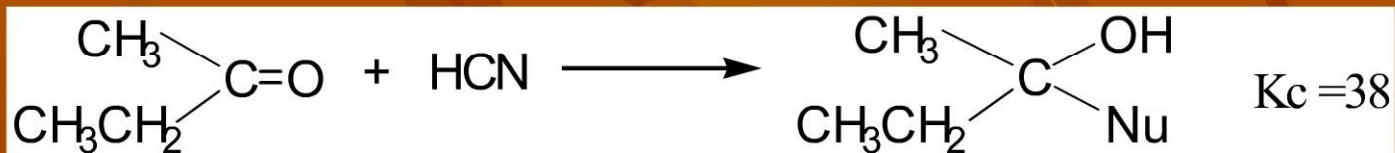
加入H<sup>+</sup>后抑制了HCN的电离，CN<sup>-</sup>的浓度大大减小，故反应很难进行。

# 影响亲核加成的因素

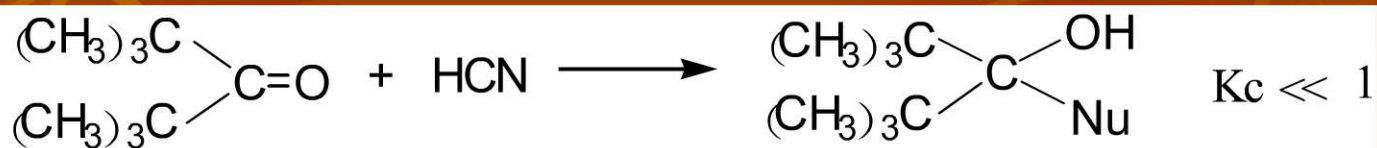
## 1. 空间因素对亲核加成的影响



R、R'、Nu-的体积增大，平衡常数减小。



羰基的空间位阻小



羰基受到高度空间位阻

## 2. 电负性因素对亲核加成的影响

- (1) 诱导效应 当羰基连有吸电子基时，使羰基碳上的正电性增加，有利于亲核加成的进行，吸电子基越多，电负性越大，反应就越快。

■ 例如1: 化合物 加HCN的平衡常数K<sub>c</sub>

■	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	210
■	m-BrC <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	530
■	m-NO <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CHO	1420



## (2) 共轭效应

- 羰基上连有与其形成共轭体系的基团时，由于共轭作用可使羰基稳定化，因而亲核加成速度减慢。
- 例如：

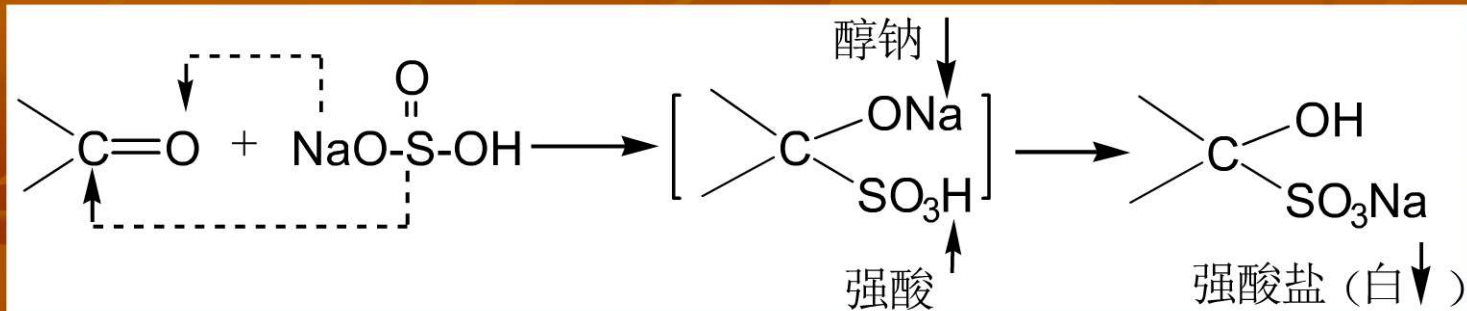
化合物	加HCN的平衡常数K <sub>c</sub>
CH <sub>3</sub> CHO	>10 <sup>4</sup>
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CHO	210
CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	38
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COCH <sub>3</sub>	0.77



### 3. 试剂的亲核性对亲核加成的影响

- 试剂的亲核性愈强，反应愈快。
- 例如： $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ （较弱的亲核试剂）  $K_c \approx 1$
- $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{HCN}$ （中等强度的亲核试剂）  $K_c > 10^4$

## 2.与饱和亚硫酸氢钠（40%）的加成反应



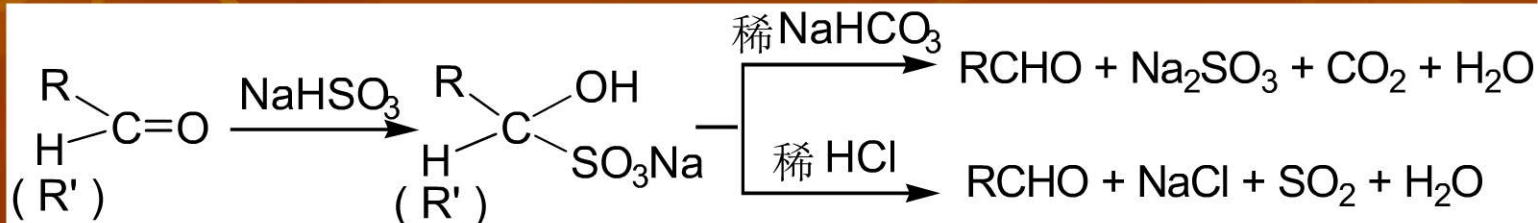
产物 $\alpha$ -羟基磺酸盐为白色结晶，不溶于饱和的亚硫酸氢钠溶液中，容易分离出来；与酸或碱共热，又可得原来的醛、酮。故此反应可用以提纯醛、酮。

1° 反应范围 醛、甲基酮、七元环以下的脂环酮。

2° 反应的应用

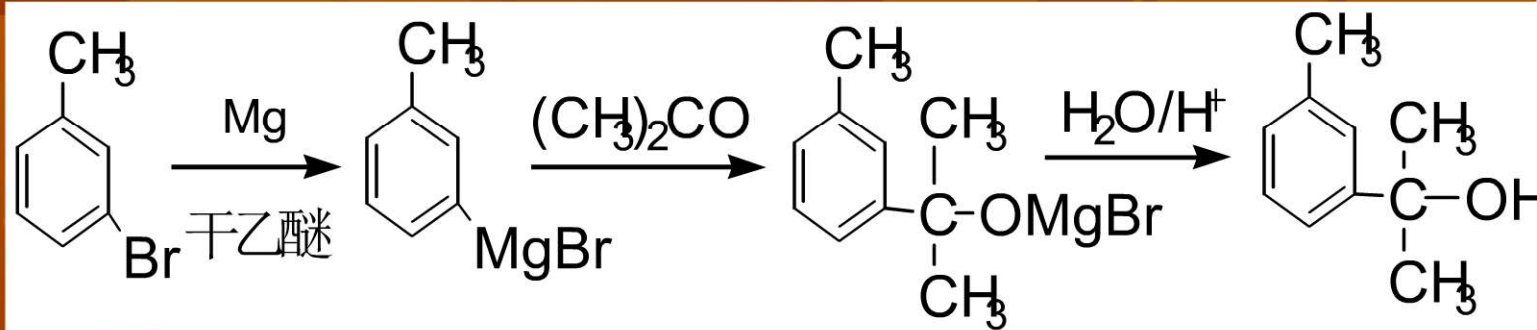
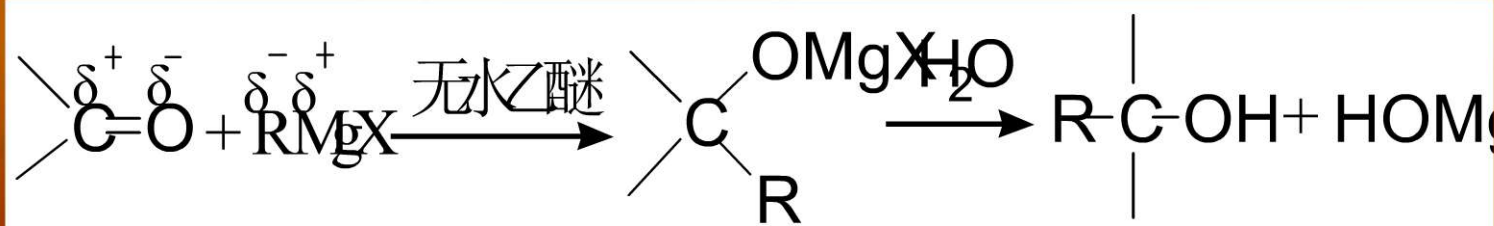
a 鉴别化合物

b 分离和提纯醛、酮



杂质不反应，分离去掉

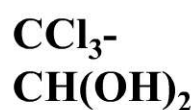
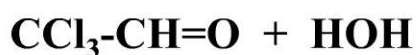
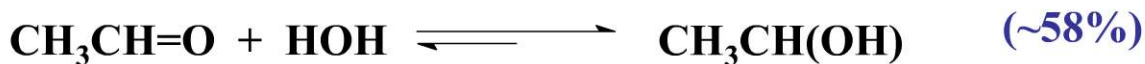
### 3.与格式试剂的加成反应



这类加成反应还可在分子内进行



## 4.0 与H<sub>2</sub>O的加成



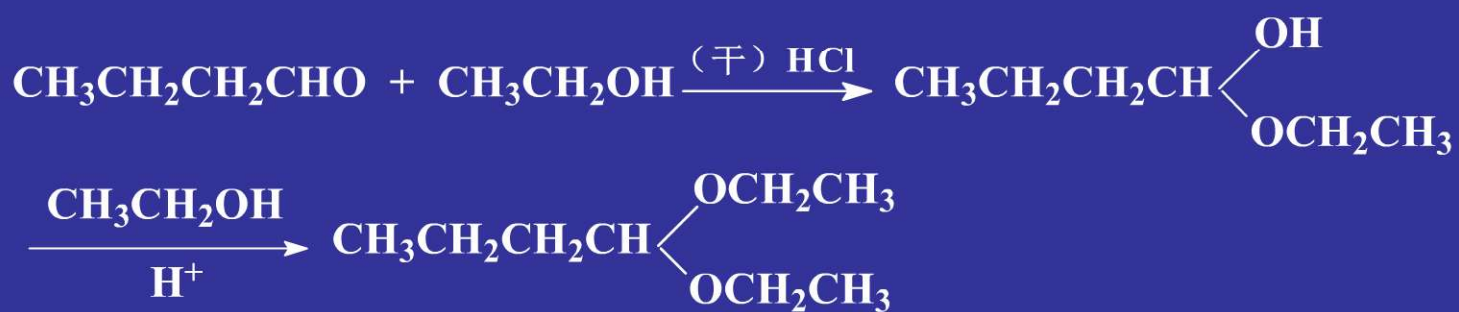
三氯乙醛水合物  
(安眠药)

有吸电子基团可以形成稳定水合物。  
水合物在酸性介质中不稳定。



## 5.与醇加成

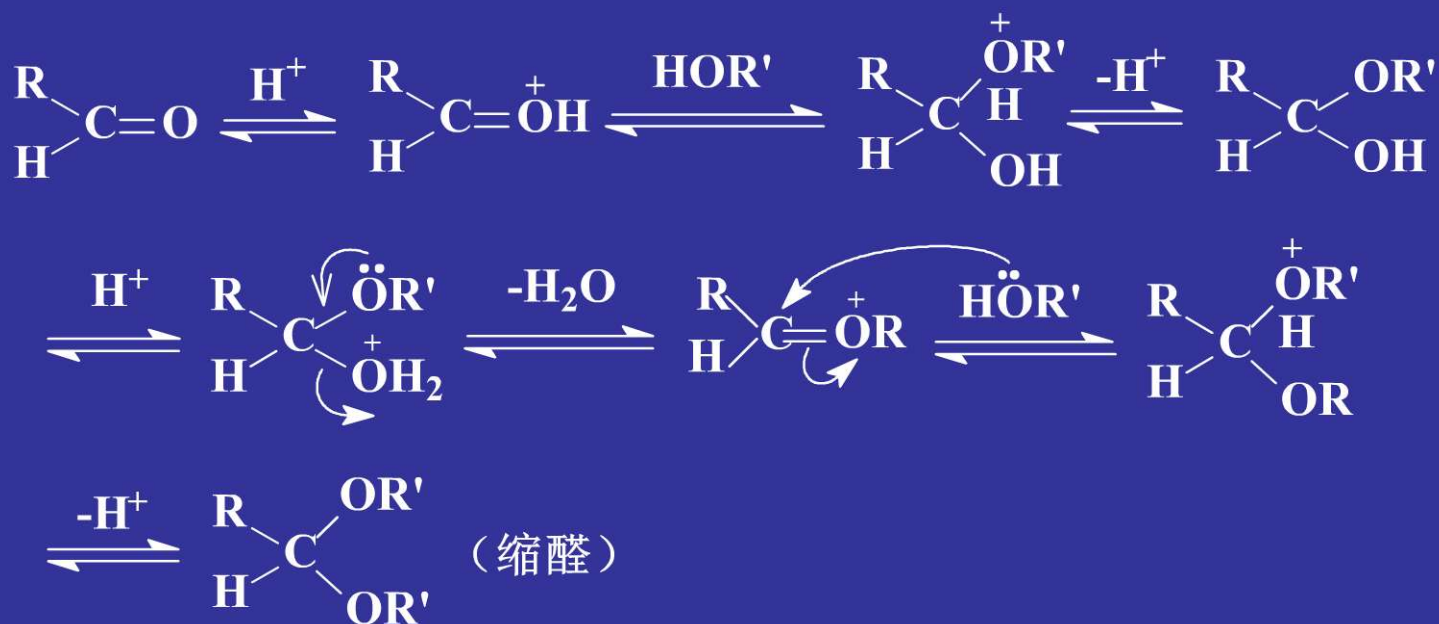
### (1) 半缩醛、缩醛的生成 (无水酸催化)



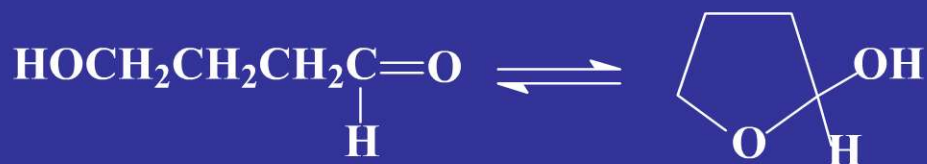
丁醛缩二乙醇 或：1, 1-二乙氧基丁烷



反应机制： 反应可逆



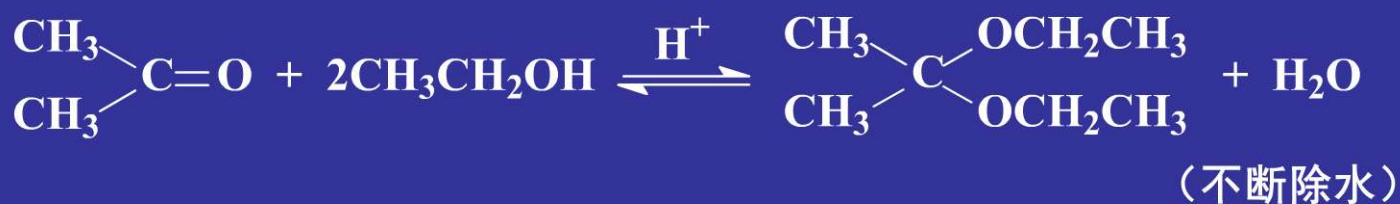
环状半缩醛、缩醛



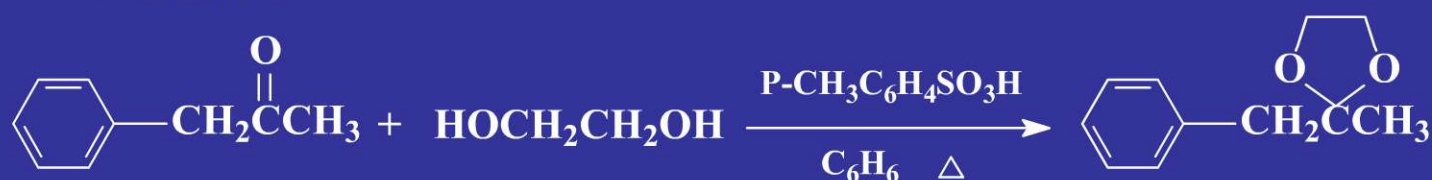


## (2) 缩酮的生成

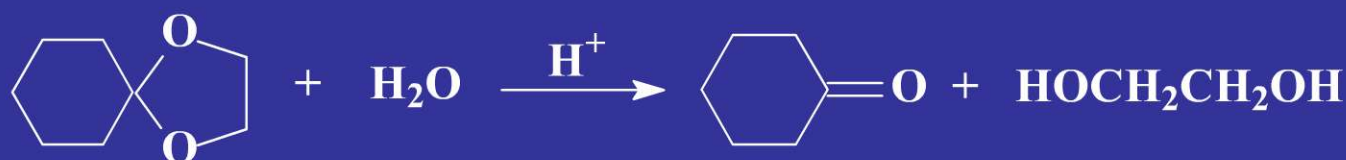
平衡主要逆向。



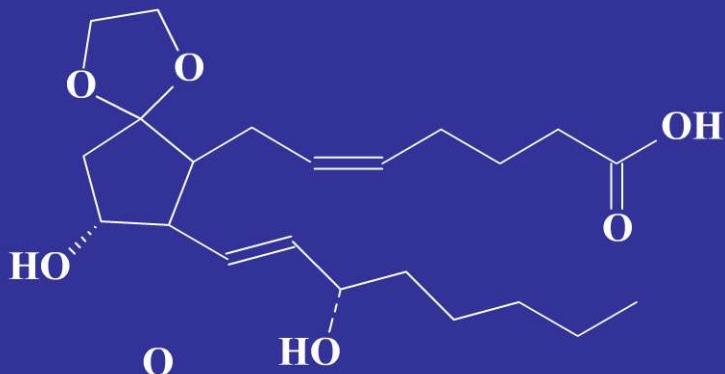
环状缩酮



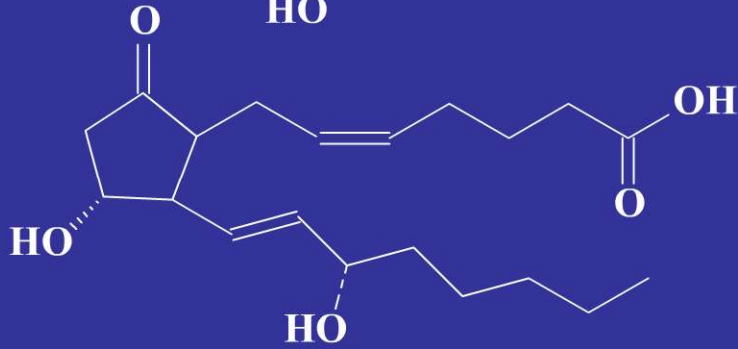
缩酮在稀酸中水解，生成原来的醇和酮。



载体前药



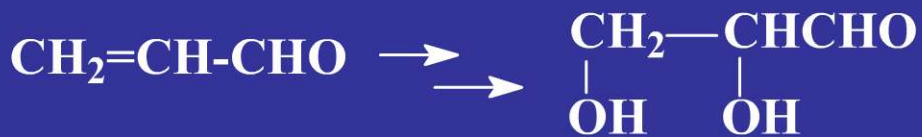
前列腺素E<sub>2</sub>缩酮

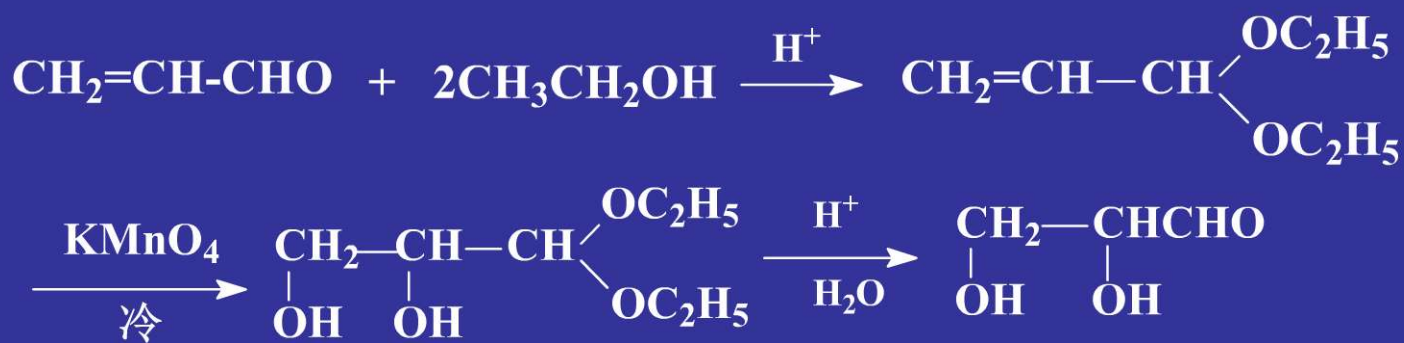


前列腺素E<sub>2</sub>

### (3) 保护羰基

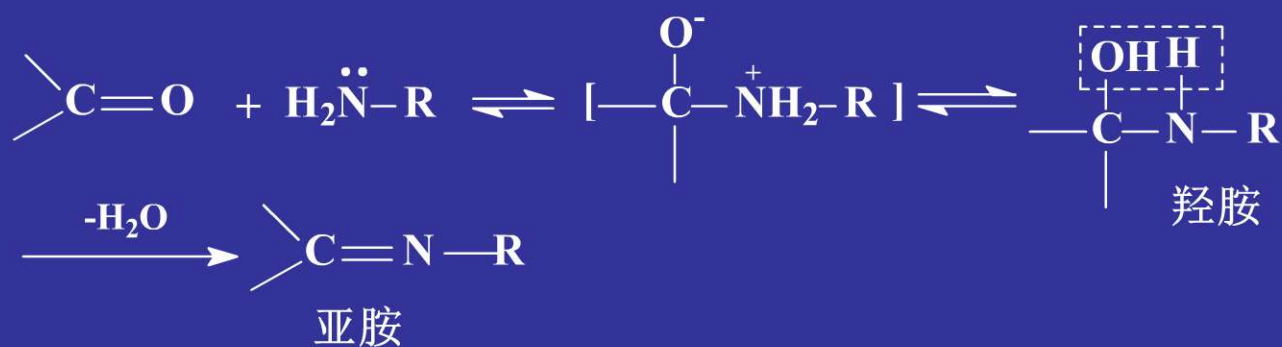
缩醛、缩酮对碱、氧化剂稳定。



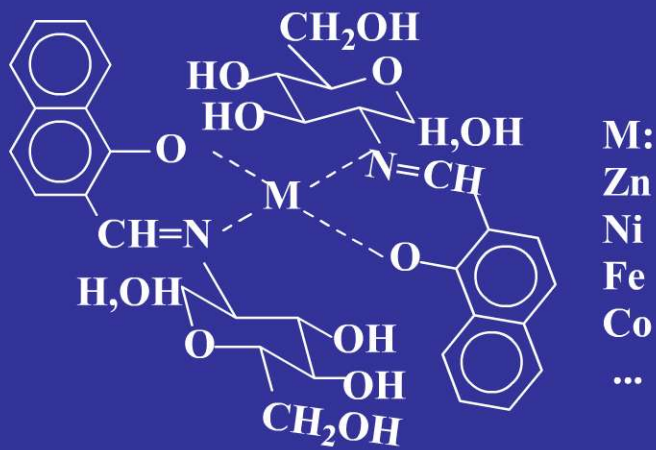
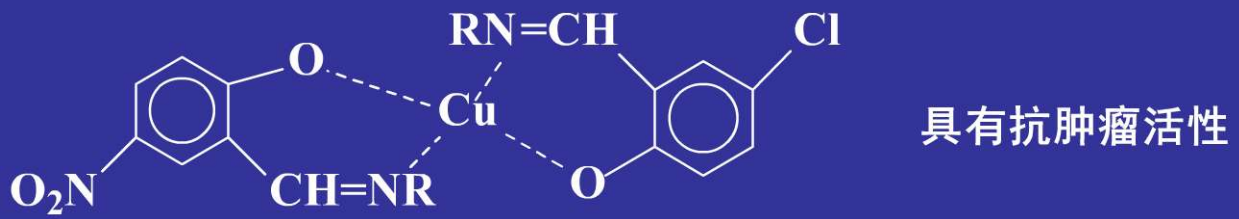
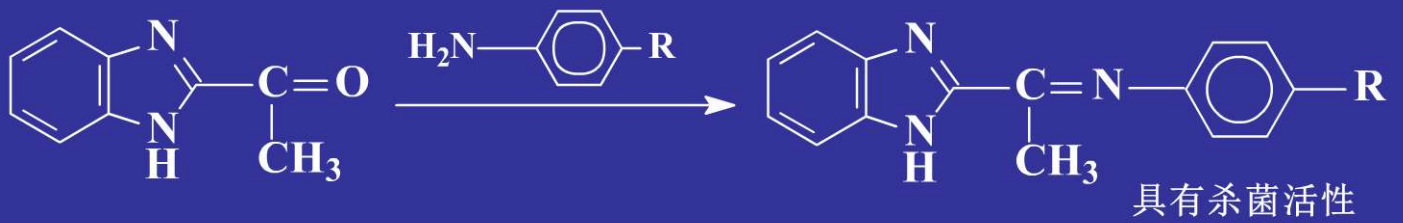


## 6. 与1°、2°胺及氨衍生物反应

- 与1°胺加成-脱水反应 产物：**亚胺** (西佛碱 Schiff base)





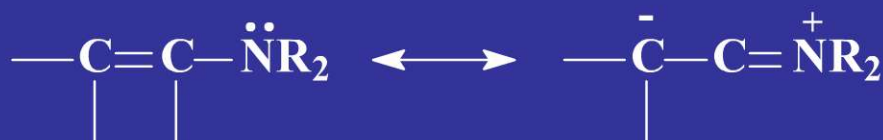
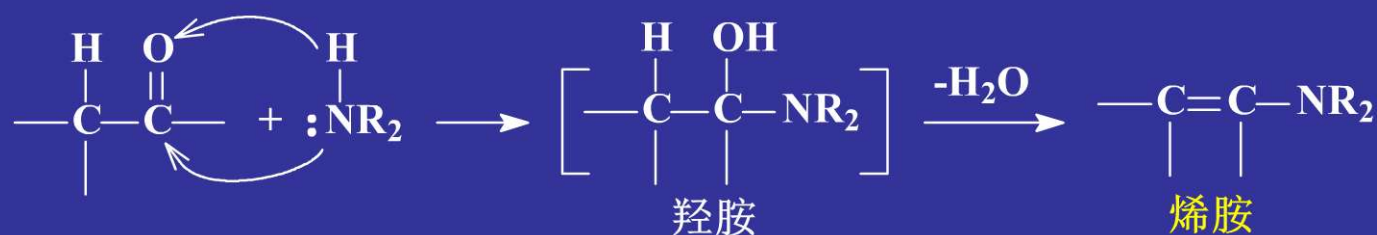


N-β-萘酚醛-D-氨基葡萄糖Schiff碱及其金属配合物。

用于研究药物-DNA作用。

• 与2°胺反应 产物：**烯胺**

为什么含  $\alpha$ -H的羰基化合物与2°胺反应生成烯胺而不是亚胺？

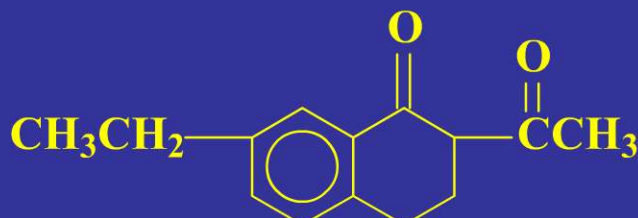
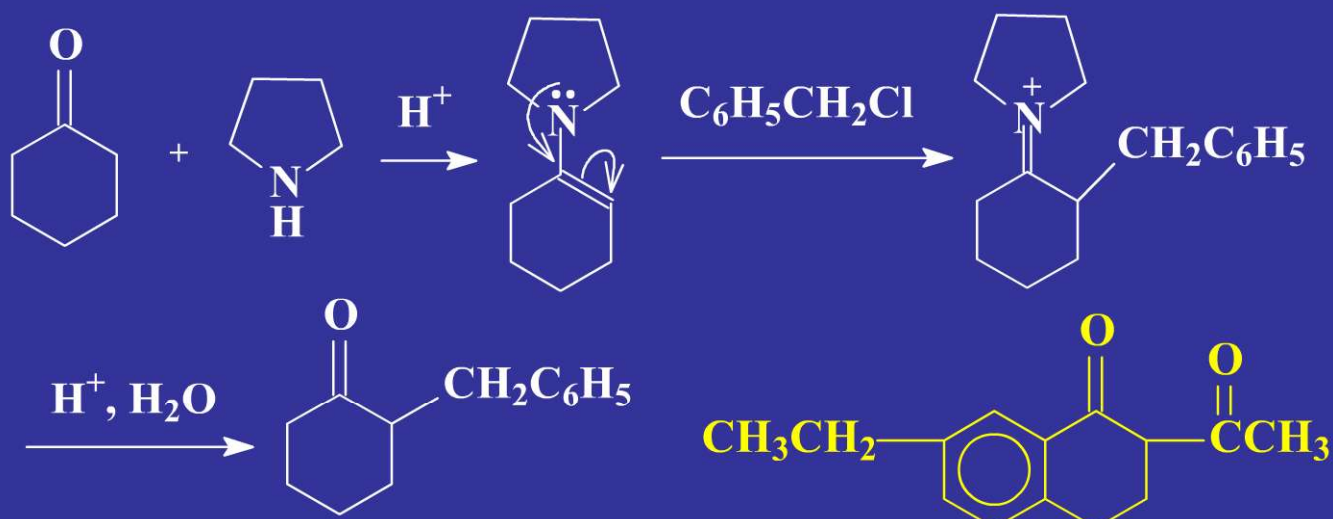


R'X



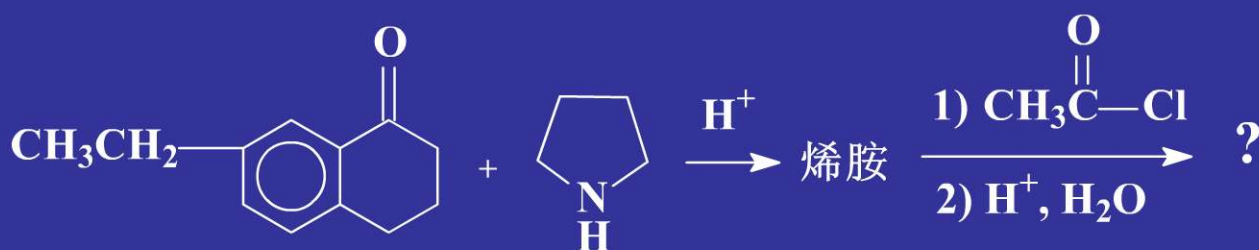
**两位反应性**

用活泼卤代烷，主要发生碳烷基化反应。

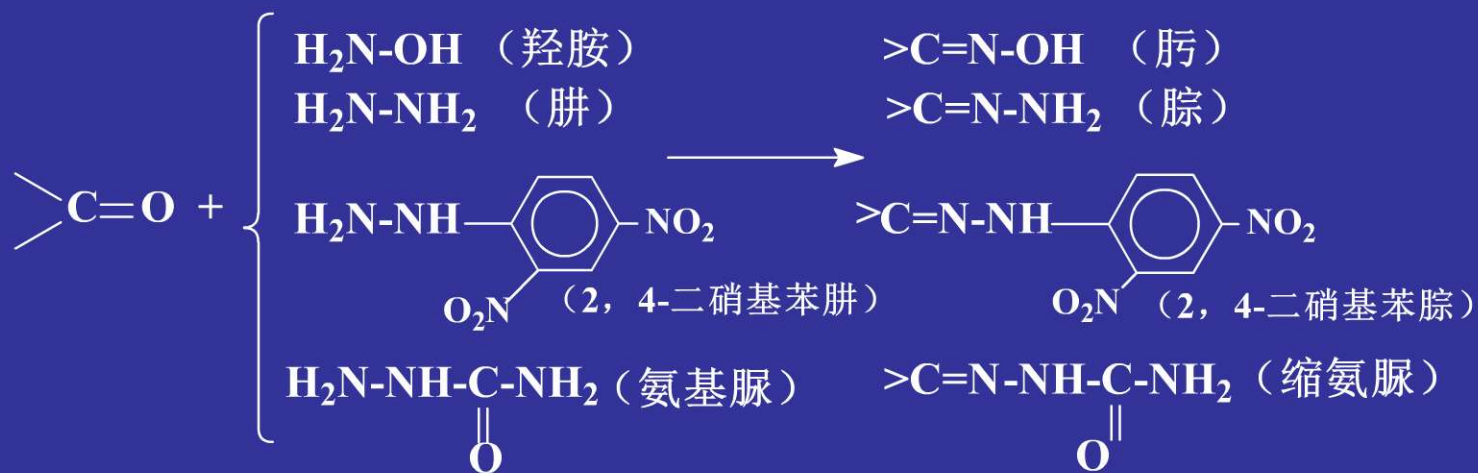
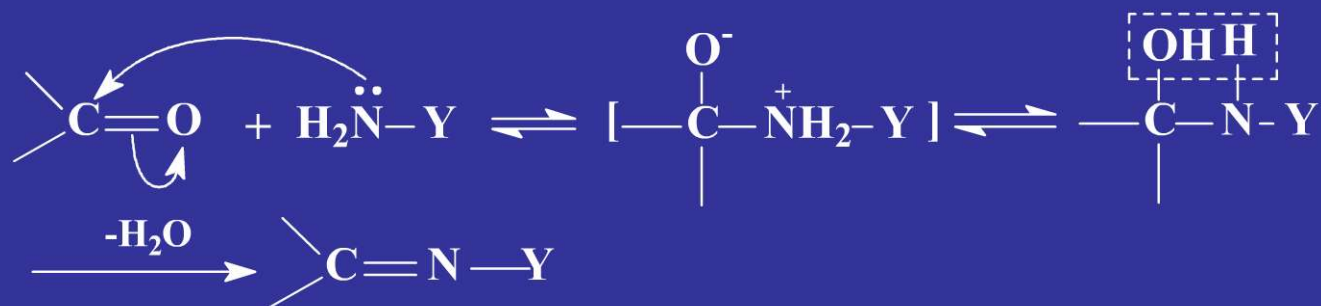


酰基化产物

通过烯胺进行酰基化



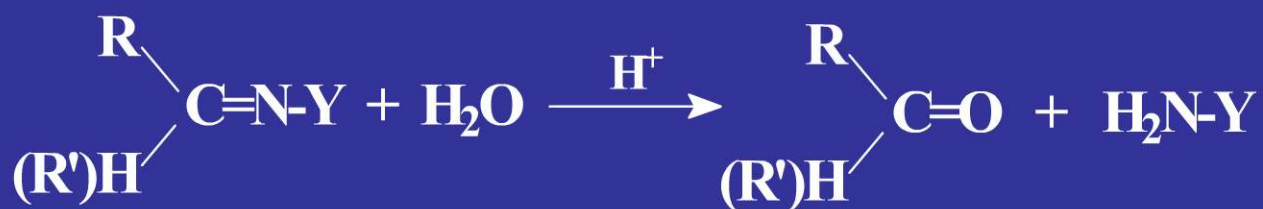
• 醛酮与氨衍生物反应:  $\text{>C=O} \longrightarrow \text{>C=N-}$



酸度的影响 应在弱酸性介质中进行



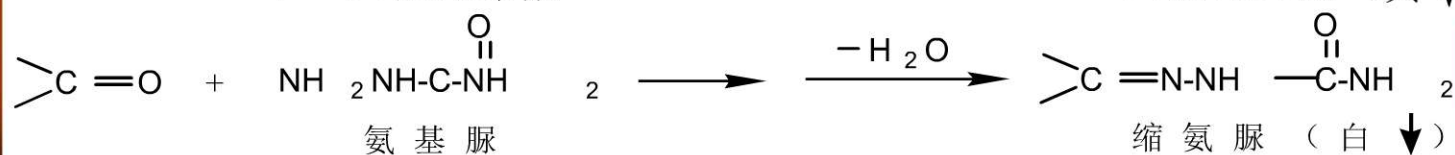
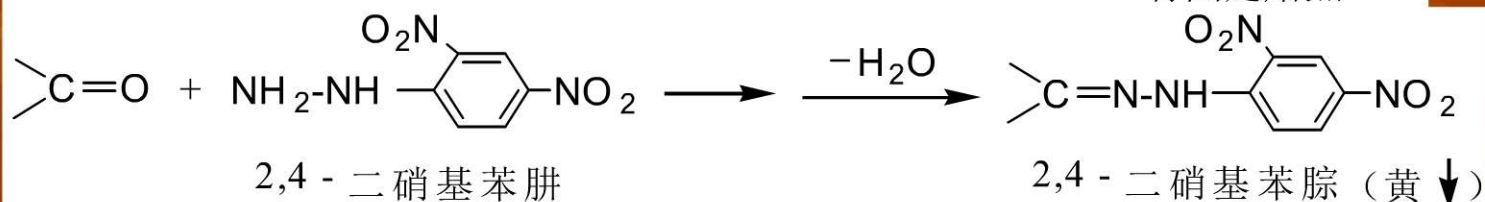
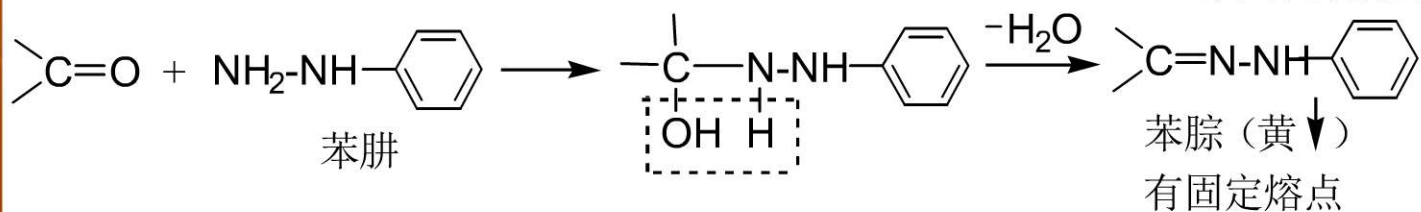
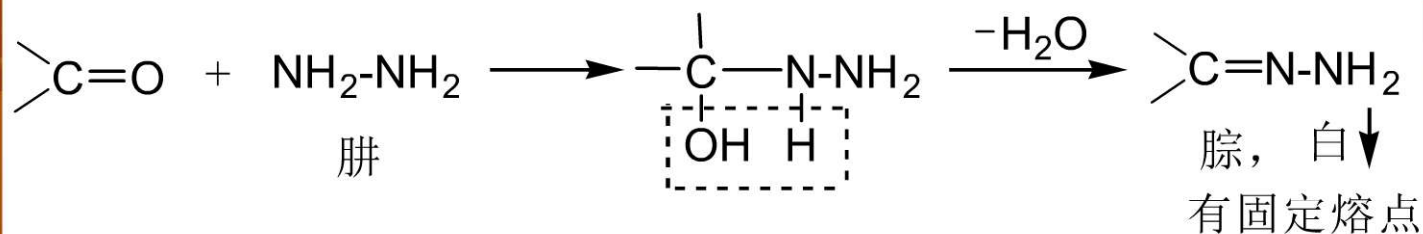
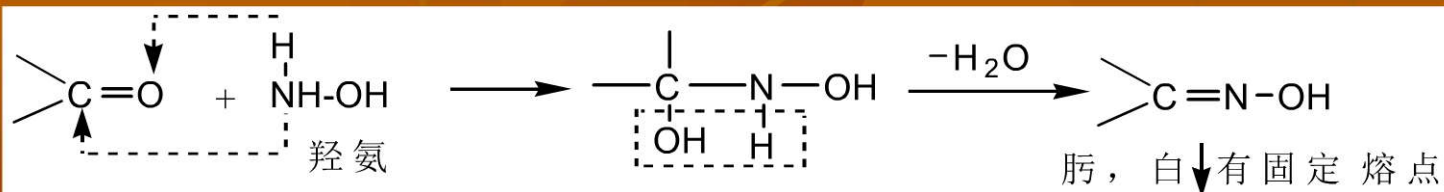
• 常用来分离、提纯和鉴别醛酮。





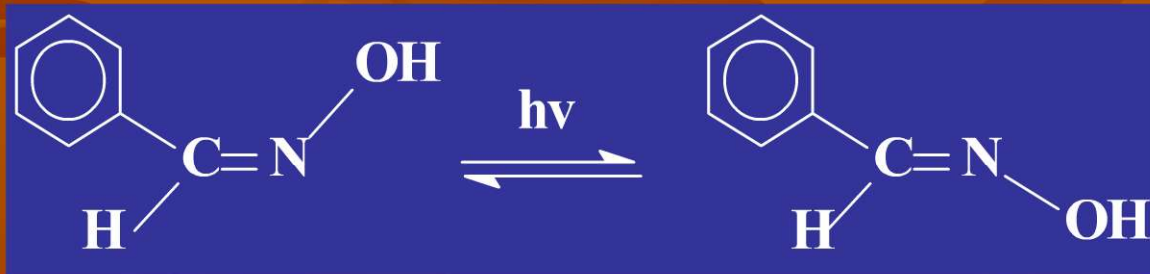
醛、酮与氨的衍生物反应，其产物均为固体且各有其特点，

## 是有实用价值的反应



# 贝克曼(Beckmann)重排

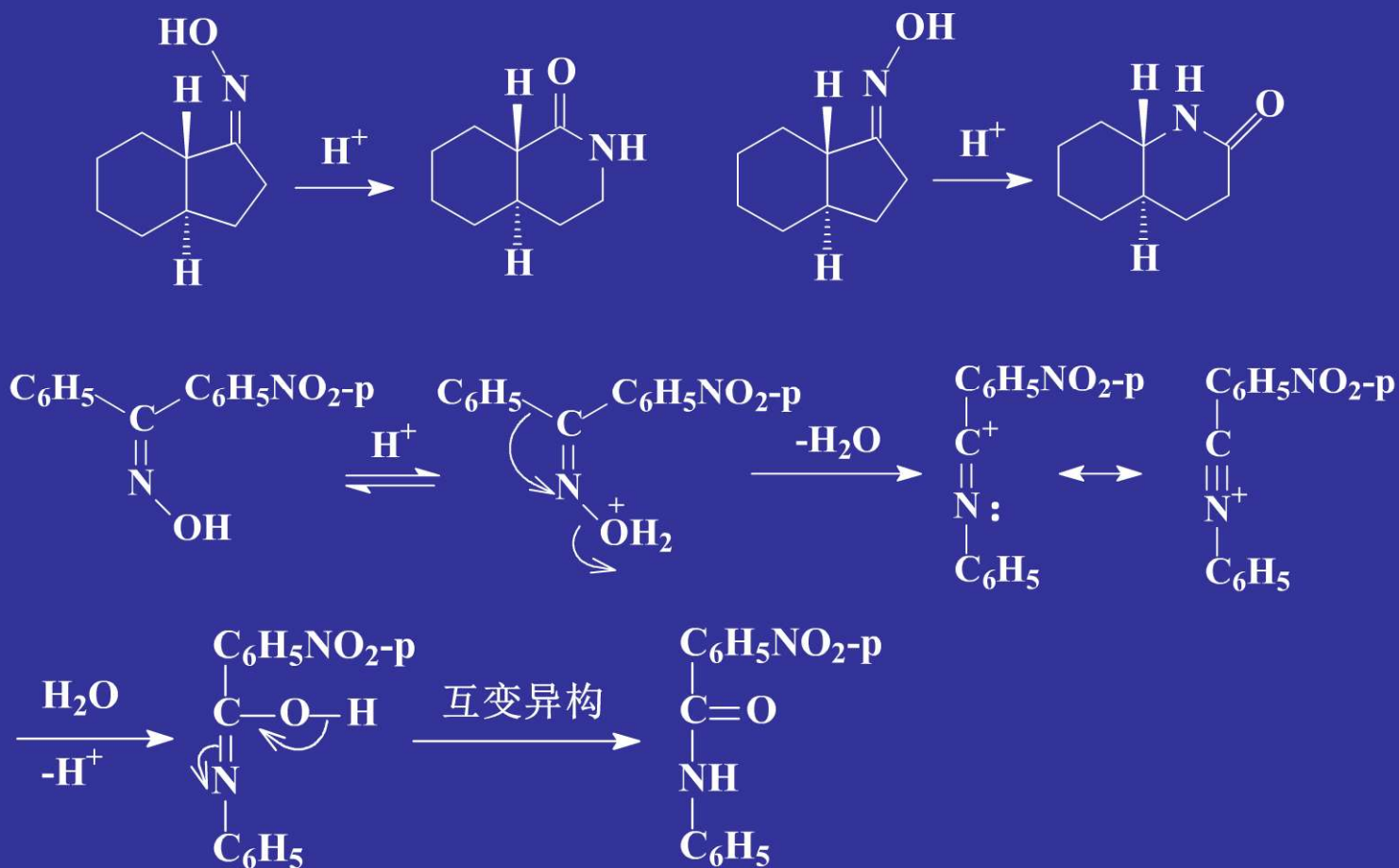
肟的几何异构



(Z)-苯甲醛肟

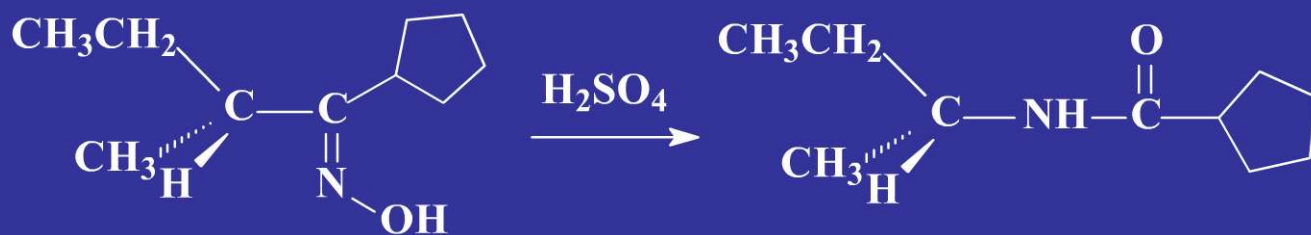
(E)-苯甲醛肟

# 脞在酸催化下重排生成酰胺

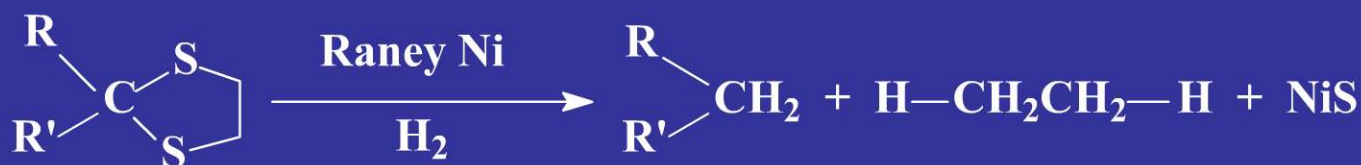


贝克曼重排特点：

酸催化；离去基团与迁移基团处于反位且反应同步；迁移基团迁移前后构型保留。



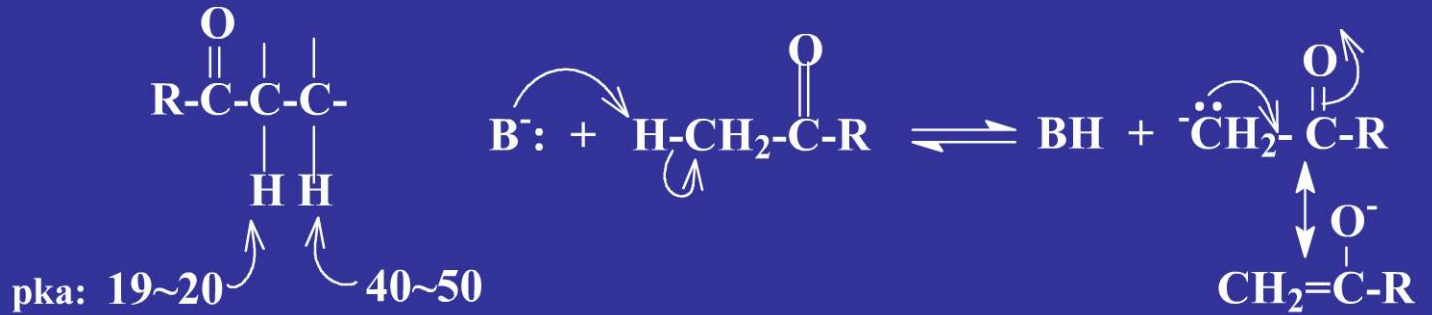
## 8.与硫醇加成



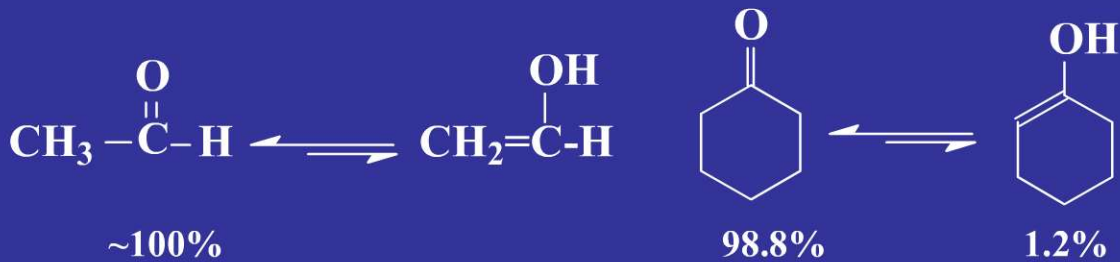


## 2. $\alpha$ -氢的反应

### 1) $\alpha$ -氢的活泼性



碱催化下形成碳负离子；酸催化下形成烯醇。



## 酮式、烯醇式的互变异构




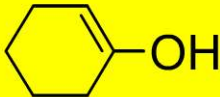
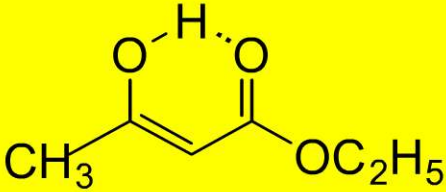
\*1 实验证明：酮式、烯醇式都是存在的。

\*2 由键能数据可以判断，破坏酮式需要更多的能量。

$$\textcircled{1} + \textcircled{2} = 791\text{kJ/mol} \quad \textcircled{4} + \textcircled{3} = 728\text{kJ/mol}$$



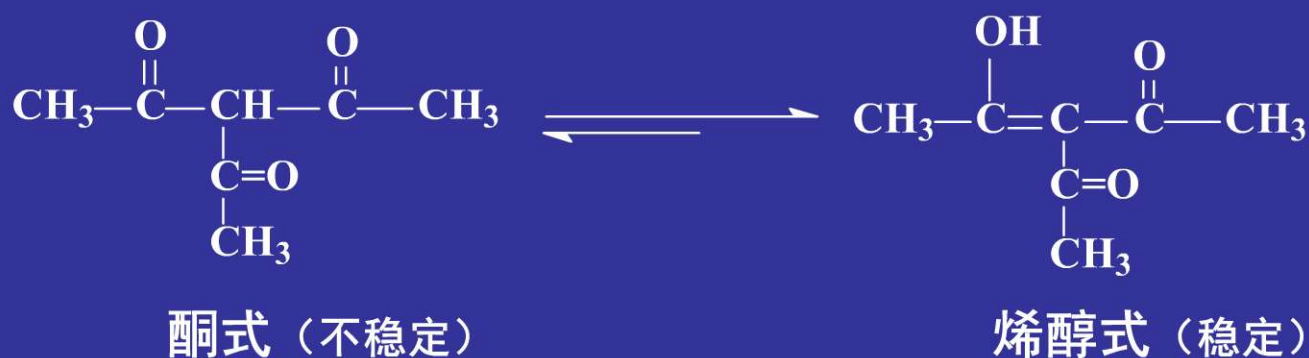
# 烯醇式一般较不稳定。

酮式	烯醇式	烯醇式含量
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_2=\overset{\text{OH}}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$2.4 \times 10^{-4}$
		$2.0 \times 10^{-2}$
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$		7.5
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	80
$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$	99

当两个羰基连在一个  $\text{CH}_2$  上，烯醇含量增大，平衡主要偏向烯醇式。

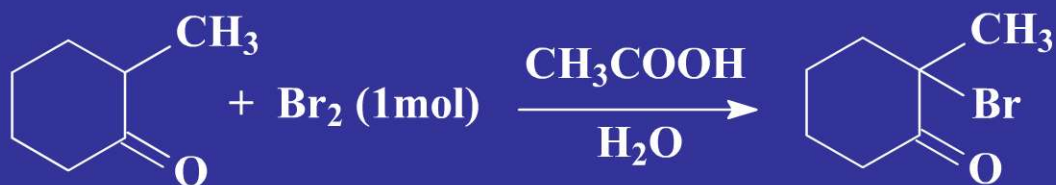
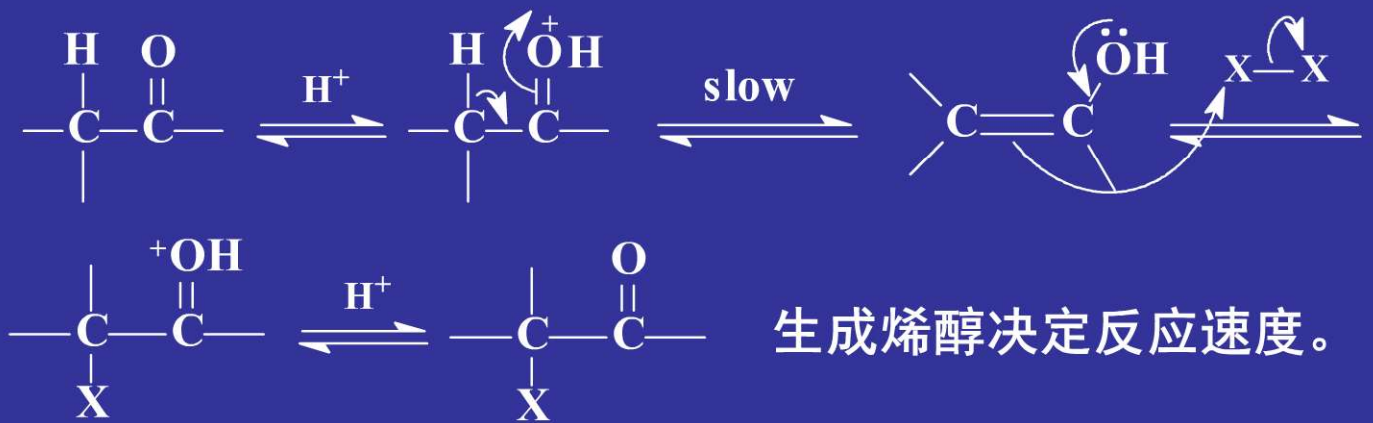


当  $\alpha\text{-C}$  上连三个  $>\text{C}=\text{O}$  时，主要以烯醇式存在。



## 2) 醛酮的 $\alpha$ -卤代

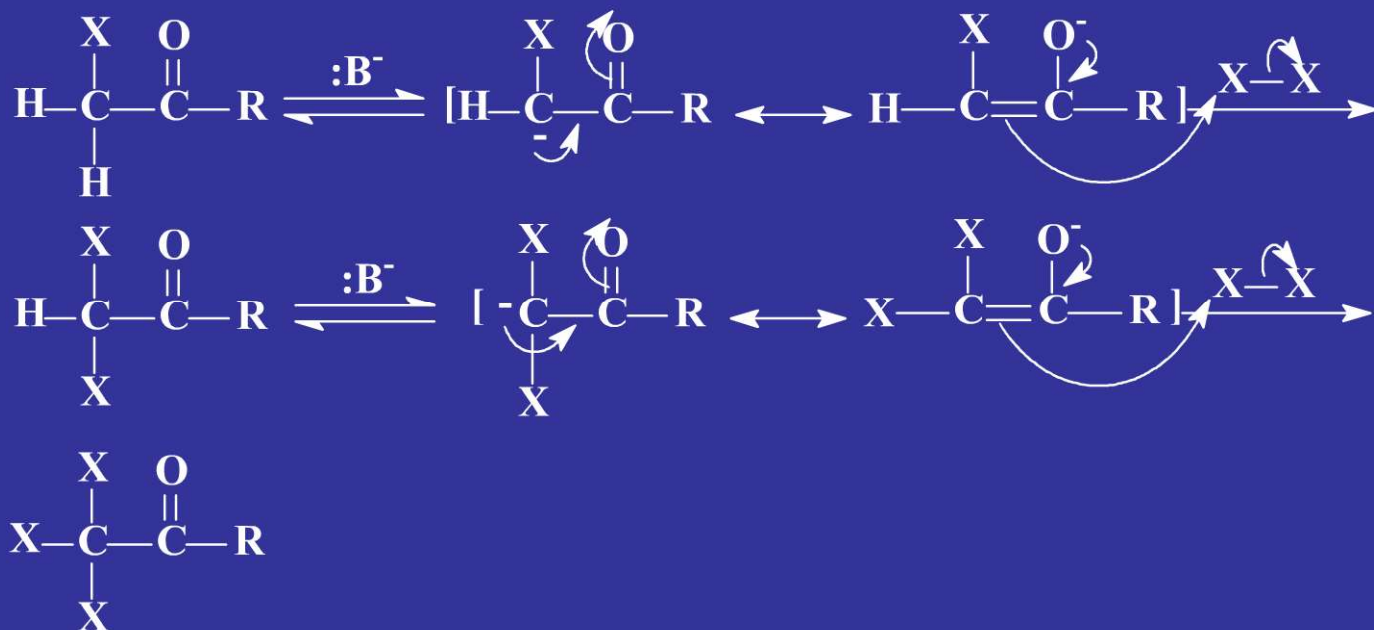
### (1) 酸催化卤代 (一卤代产物)





## (2) 碱催化卤代及卤仿反应 (haloform reaction)

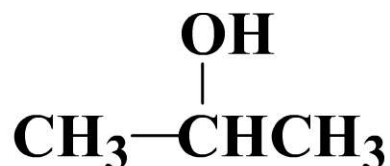
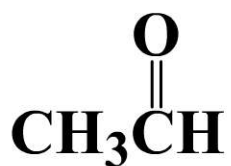
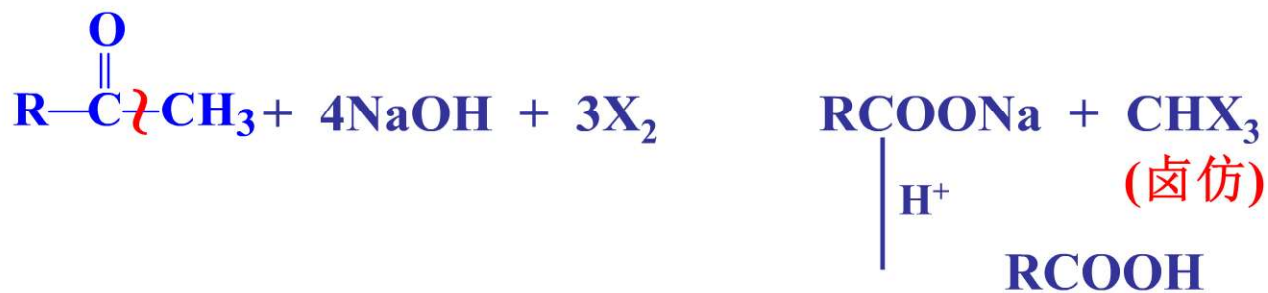
反应通过烯醇负离子进行。

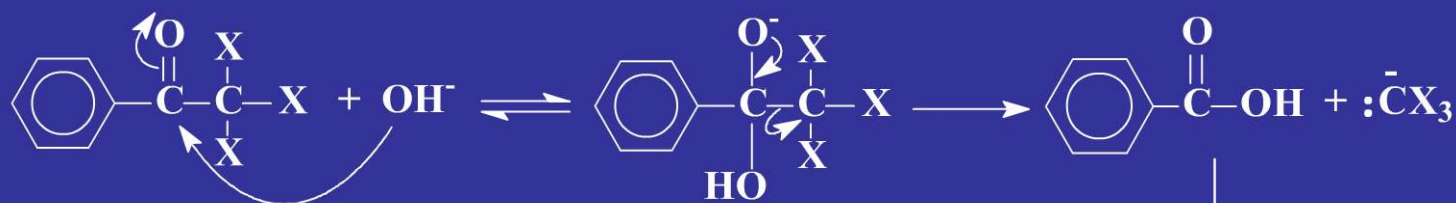


形成烯醇负离子决定反应速率。碱催化 $\alpha$ -卤代难停留在一元取代。

### 3 卤仿反应

甲基酮类化合物或能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。



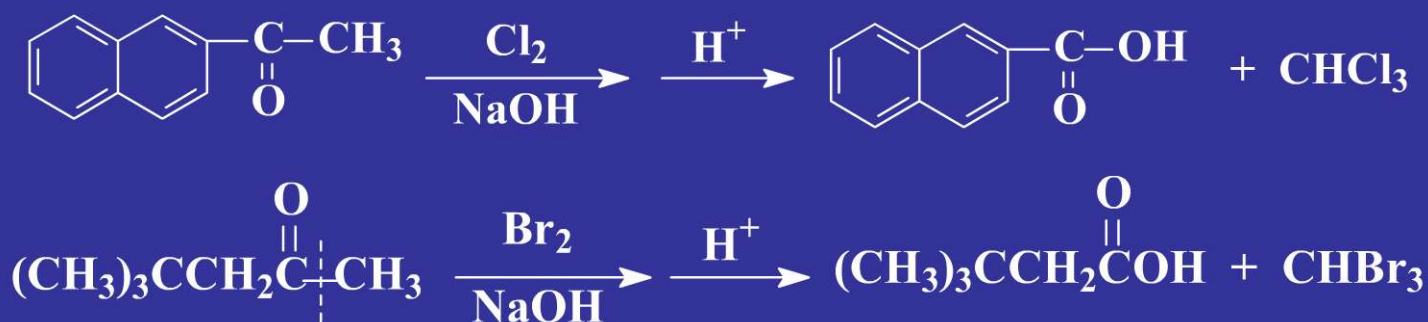


鉴

别

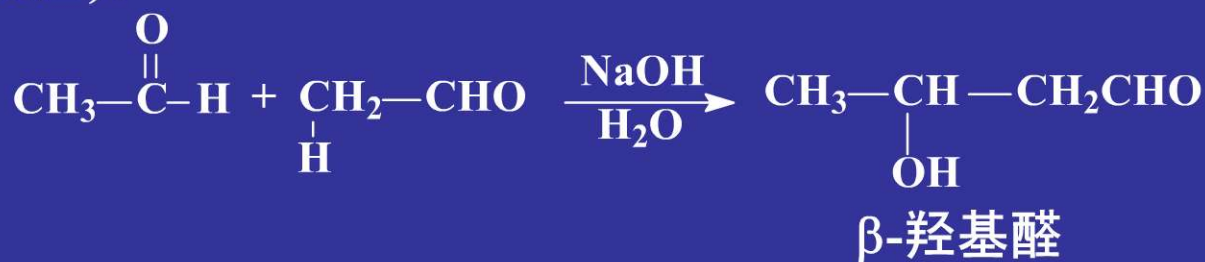


用卤仿反应制少一个碳的羧酸：



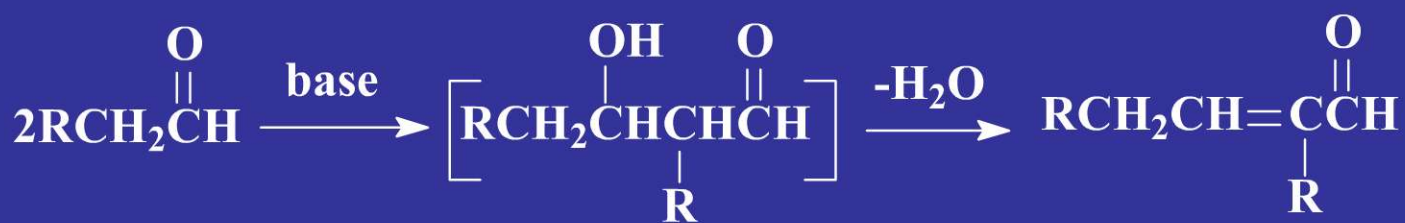
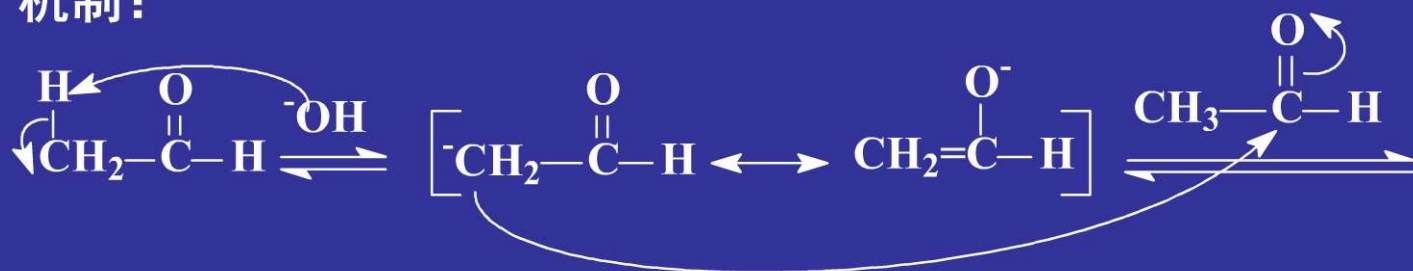
### 3) 羟醛缩合反应 (aldol condensation) (增长碳链的反应)

在稀碱催化下，一分子醛的 $\alpha$ 碳对另一分子醛的羰基加成，形成 $\beta$ -羟基醛(羟醛反应)，后者经加热失水生成 $\alpha,\beta$ -不饱和醛(缩合反应)。



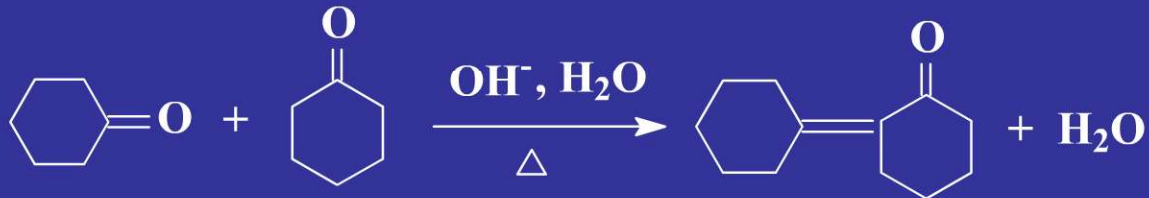
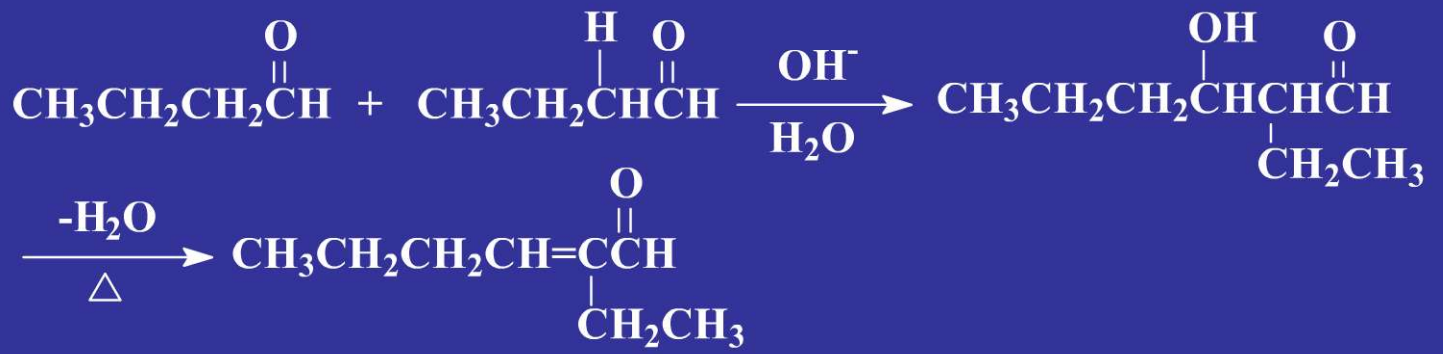


机制:

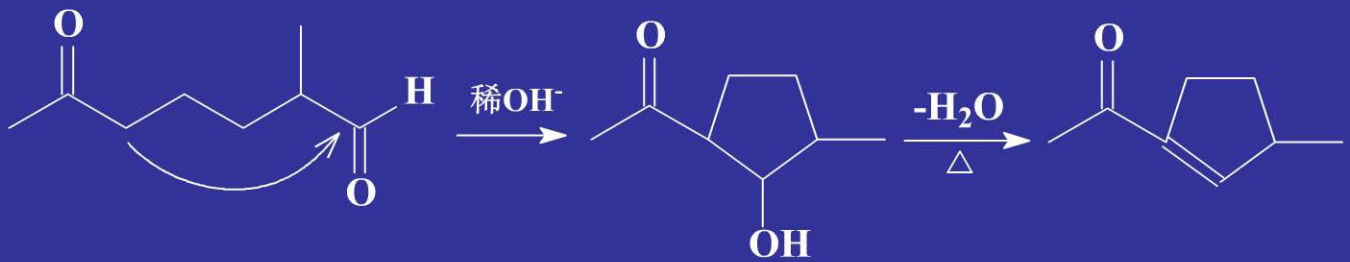


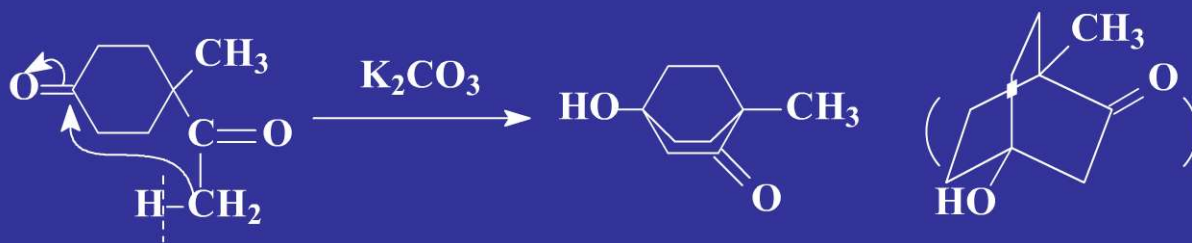


• 自身羟醛缩合

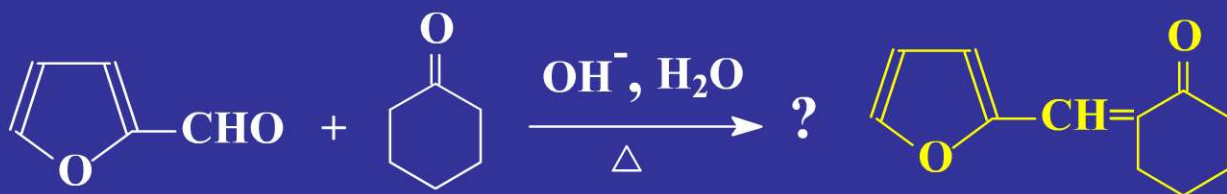


• 分子内羟醛缩合

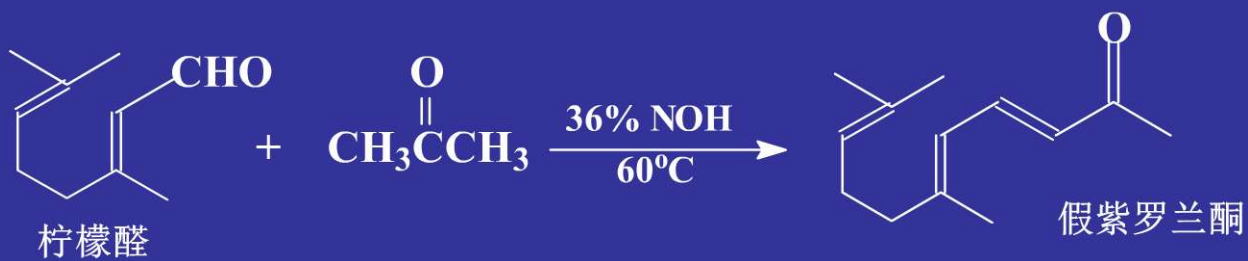




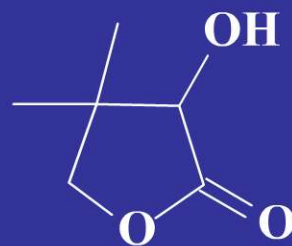
• 交叉羟醛缩合

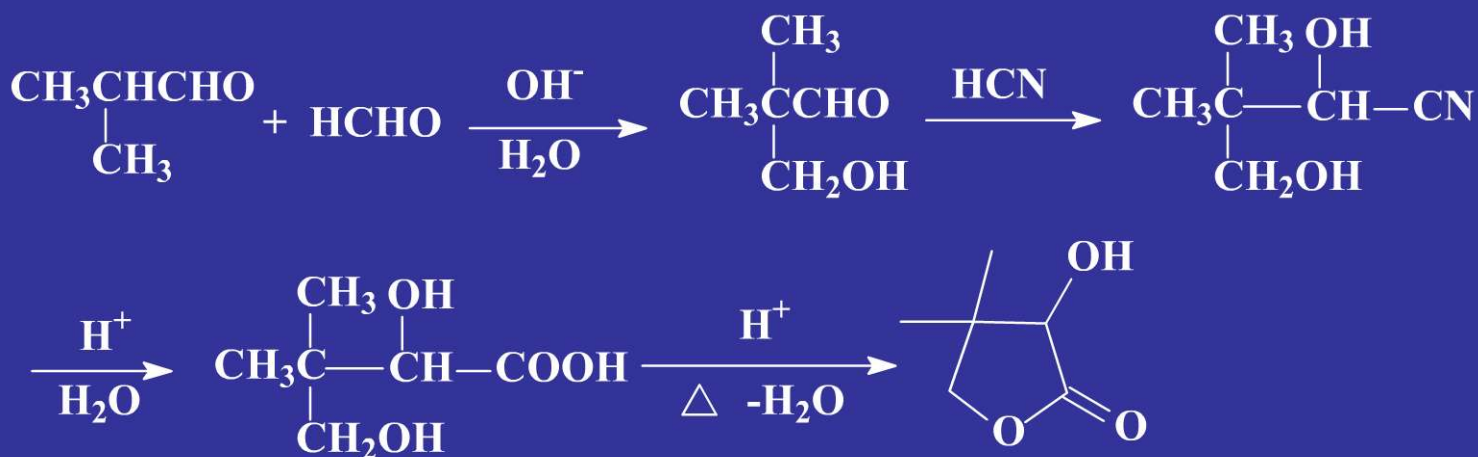


## 羟醛缩合的应用:



如何由  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHO}$   $\text{HCHO}$  合成:





## 12.3 氧化与还原

### 1) 氧化反应



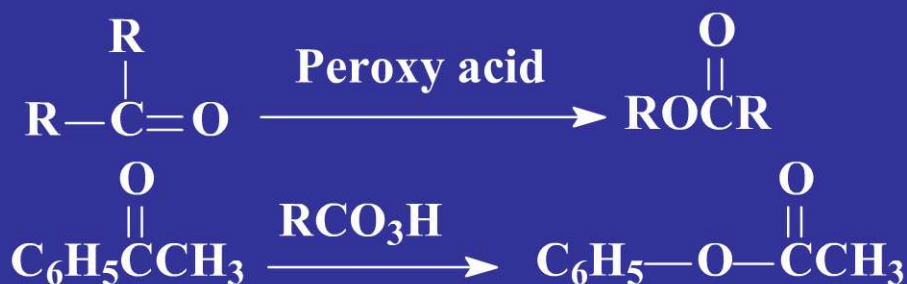
酮难被氧化，使用强氧化剂（如重铬酸钾和浓硫酸）氧化酮，则发生碳链的断裂而生成复杂的氧化产物



• 用过氧酸氧化（Baeyer-Villiger 反应）

酮

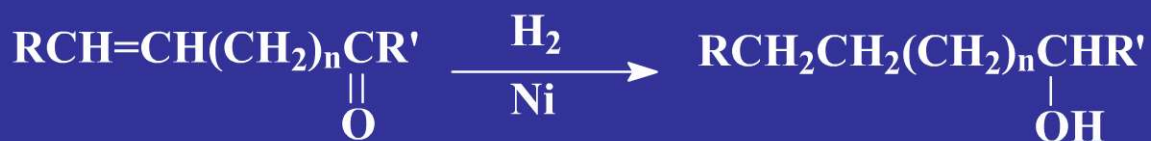
酯



基团迁移优先顺序：

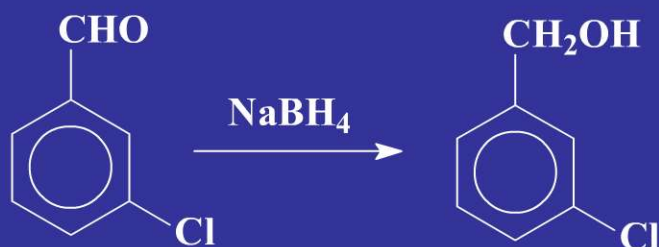
phenyl > 3°R > 2°R > 1°R > CH<sub>3</sub>-

## 2) 还原反应



## (2) 用金属氢化物还原

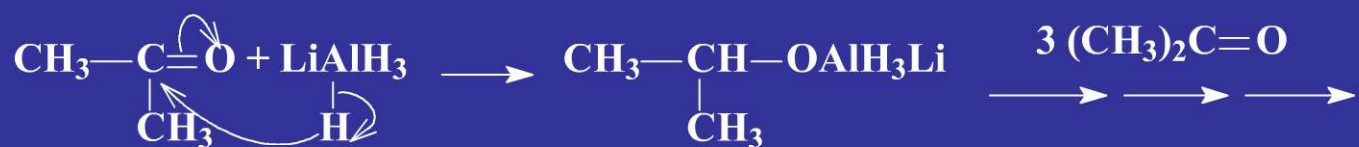
**[NaBH<sub>4</sub>]** 氢负离子对羰基化合物的亲核加成。选择性较强。





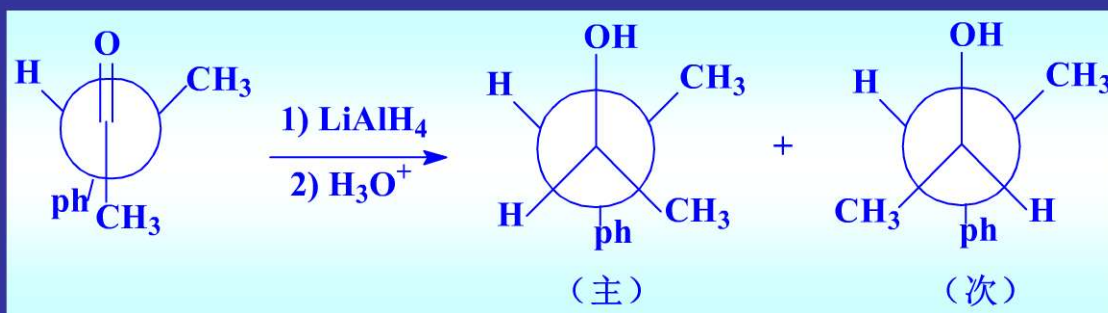


**[LiAlH<sub>4</sub>]** 氢负离子作亲核试剂对羰基的加成。还原性强。

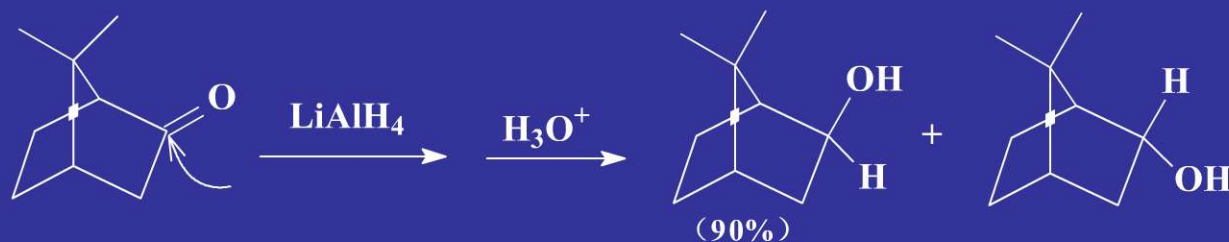


- $\text{LiAlH}_4$  极易水解, 无水条件下反应;  $\text{NaBH}_4$  不与水、质子性溶剂作用。

## 符合Cram规则

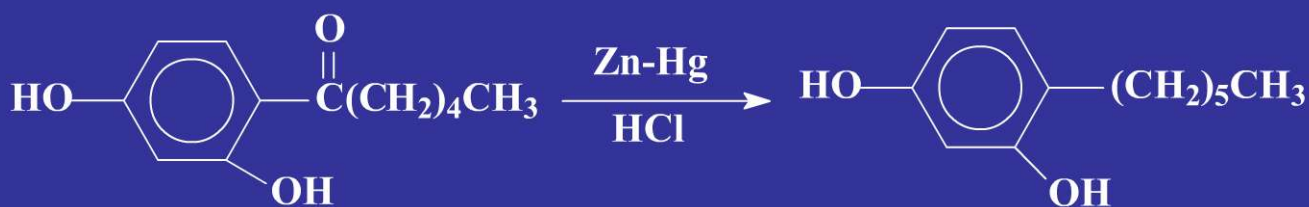


## 从位阻小的一侧进攻



## (3) Clemmensen还原法 适用于对酸稳定的化合物

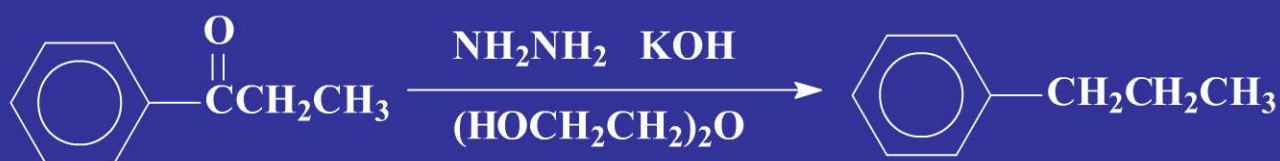
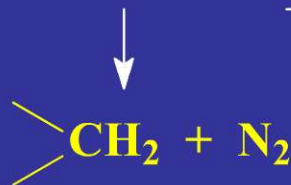




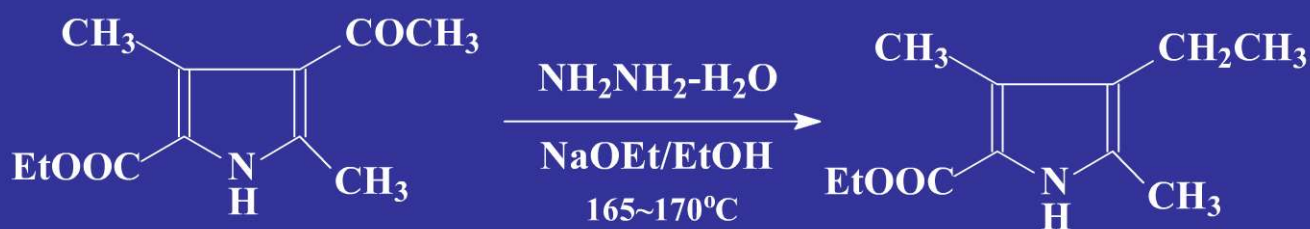
(4) Wolff-Kishner-黄鸣龙还原法 碱性条件



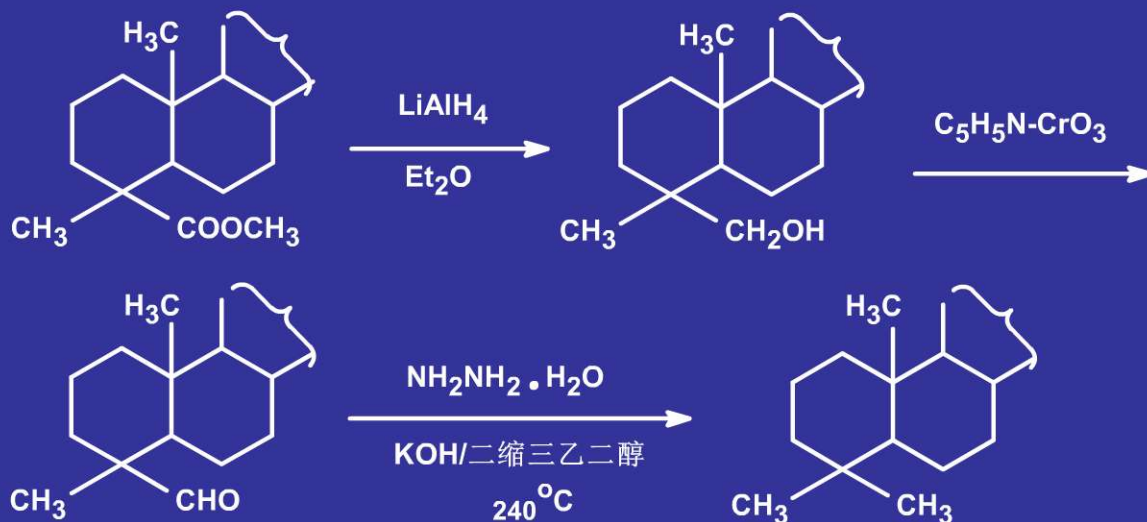
黄鸣龙的改良



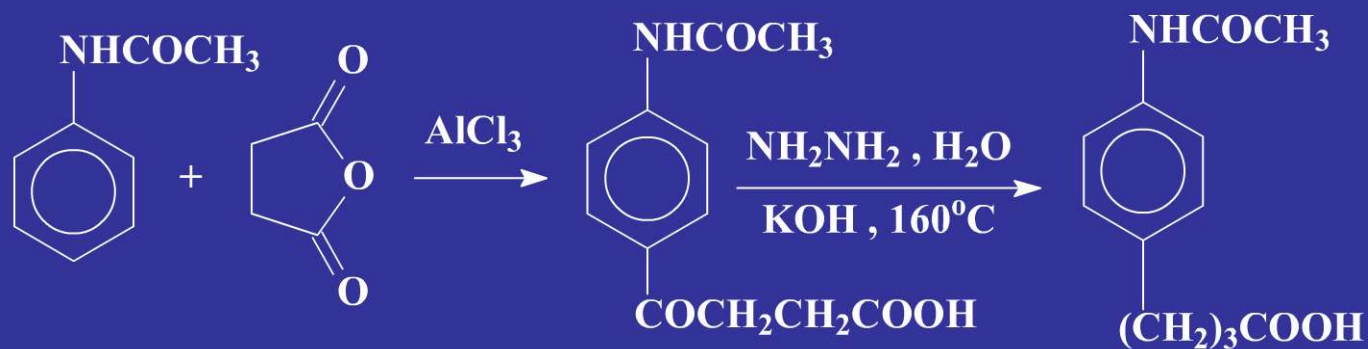
弥补Clemmensen还原法的不足，适用于对酸敏感的化合物的还原。



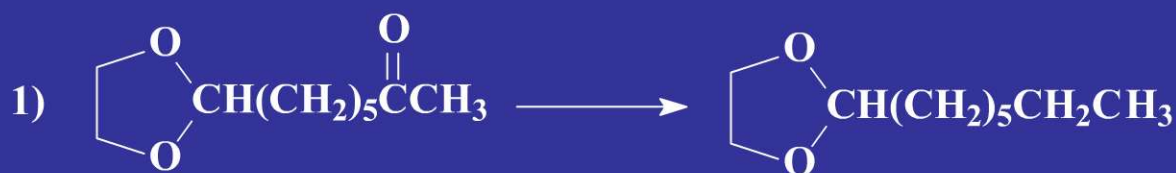
对甾酮及大分子量的羰基化合物的还原特别有效。



## 抗肿瘤药——苯丁酸氮芥中间体的合成



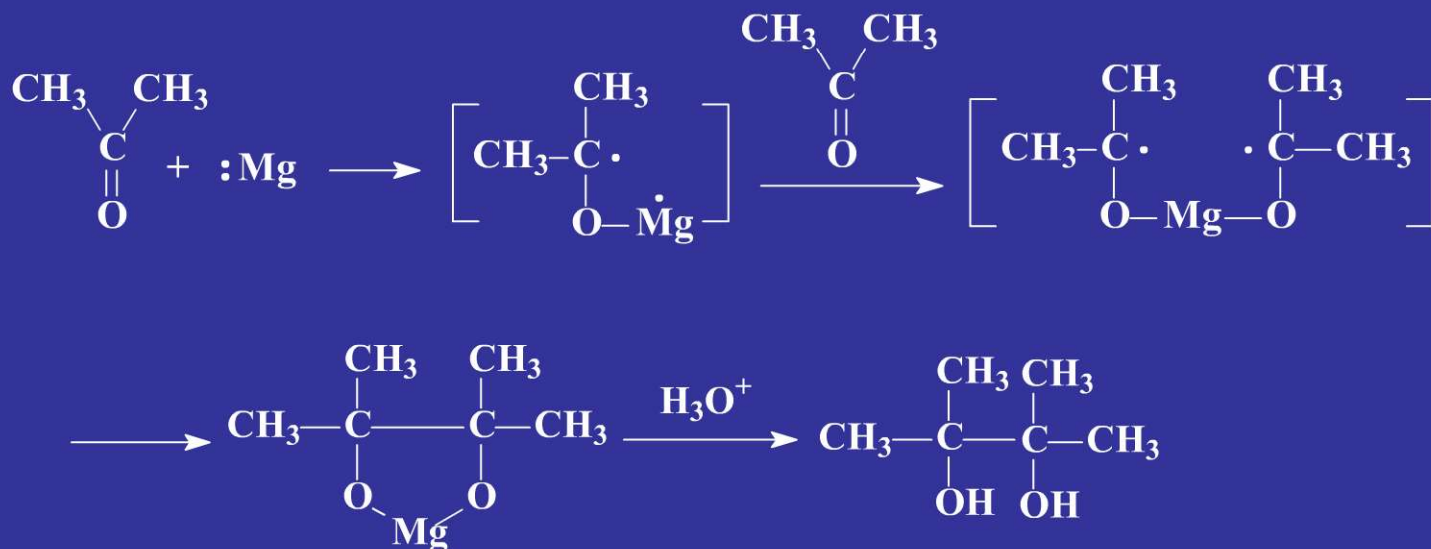
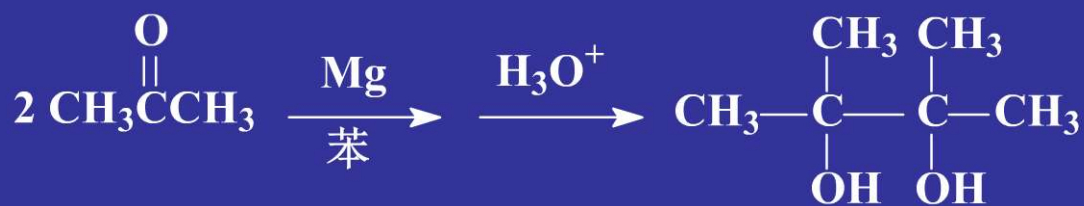
[讨论] 用什么试剂完成下列转变?



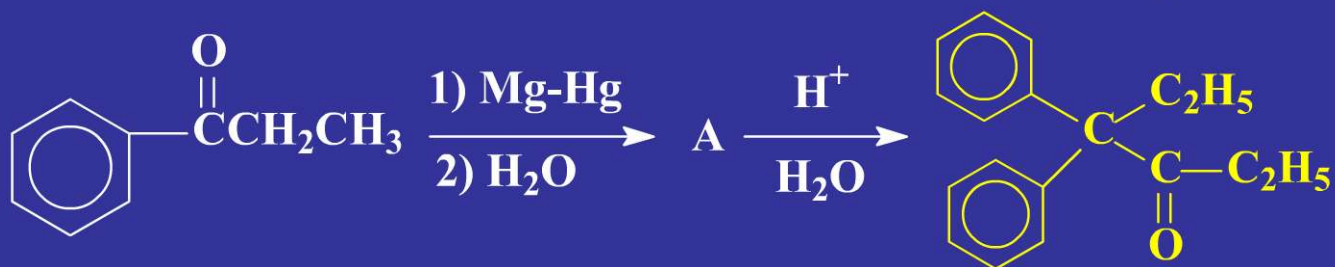
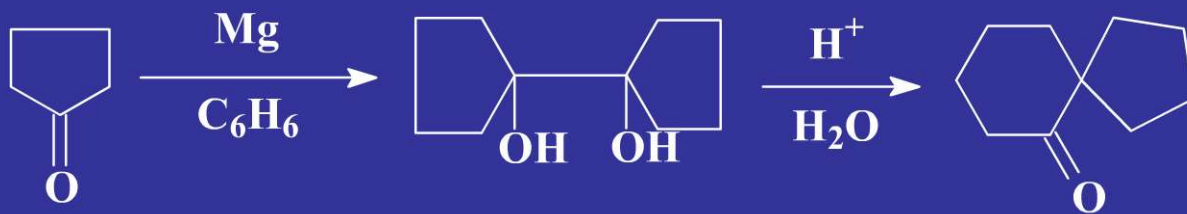
- 总结由羰基转变成亚甲基的三种方法及其应用。

(5) 酮的双分子还原 产物：邻二叔醇

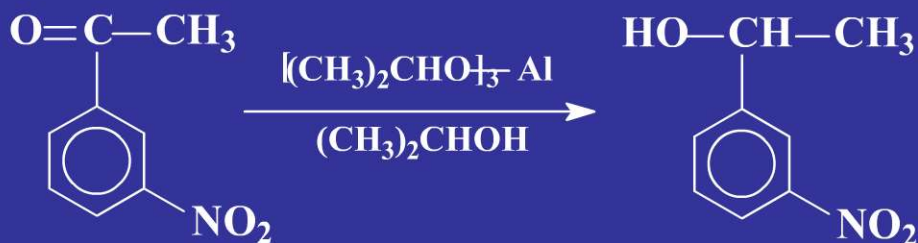
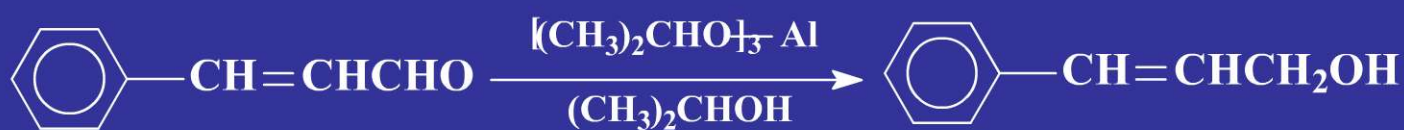
钠、镁、铝或镁汞剂、铝汞剂等。非质子溶剂。水解。





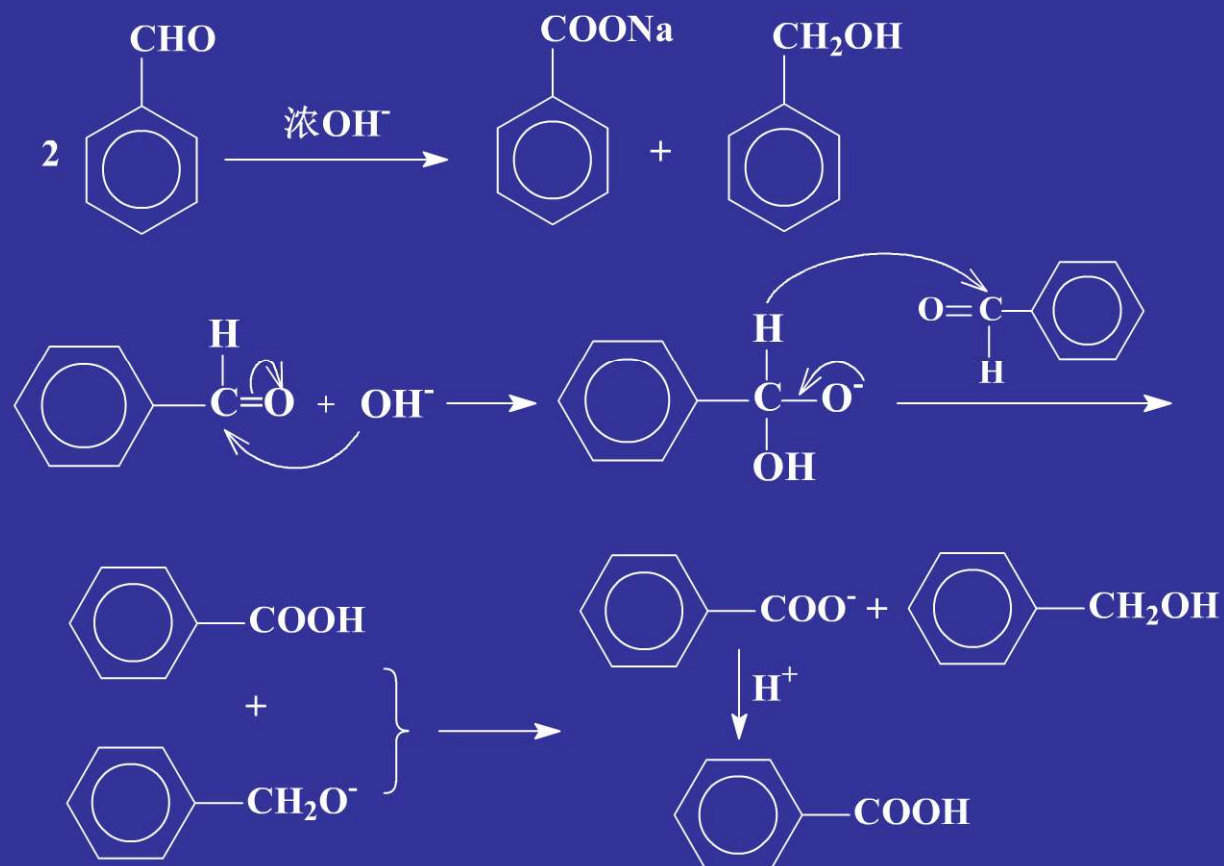


(6) 用醇铝还原 (Oppenauer醇氧化的逆反应)

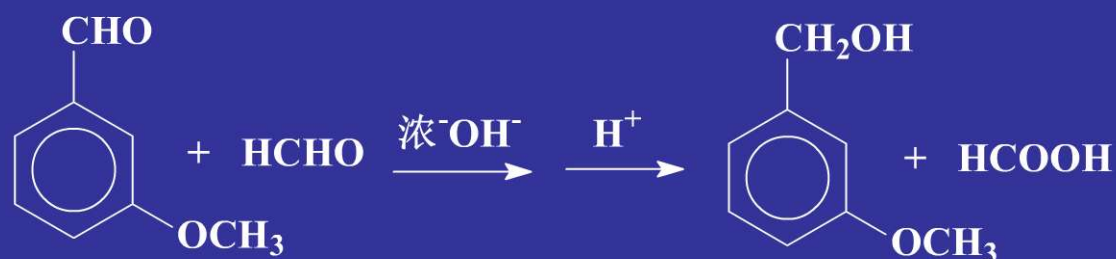


### 3) Cannizzaro反应 (歧化反应)

无 $\alpha$ -H的醛，在浓碱作用下发生的自身氧化还原反应。



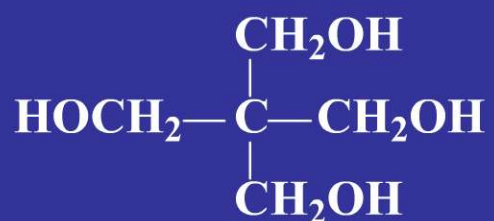
## • 交叉歧化反应

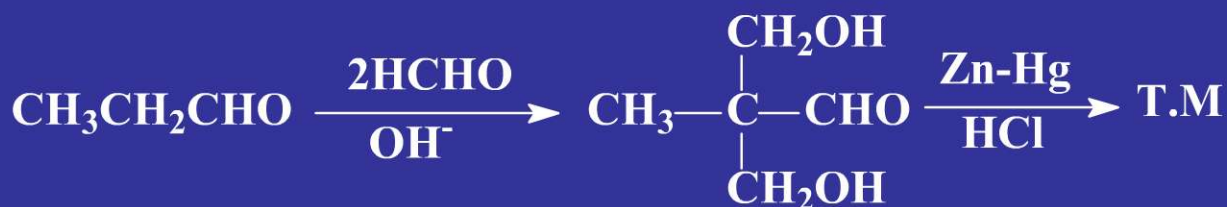
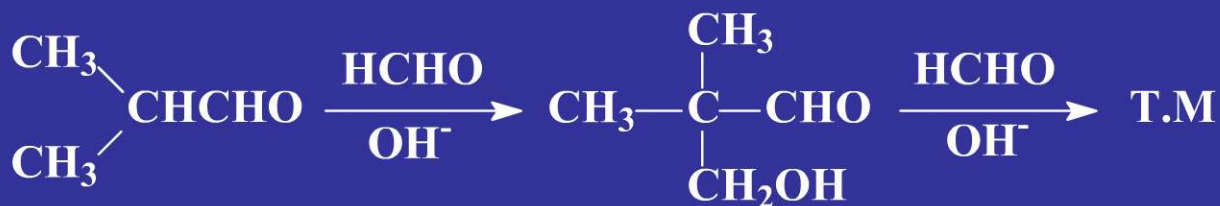


甲醛是氢的给予体(授体)，另一醛是氢的接受体(受体)。

## 问题

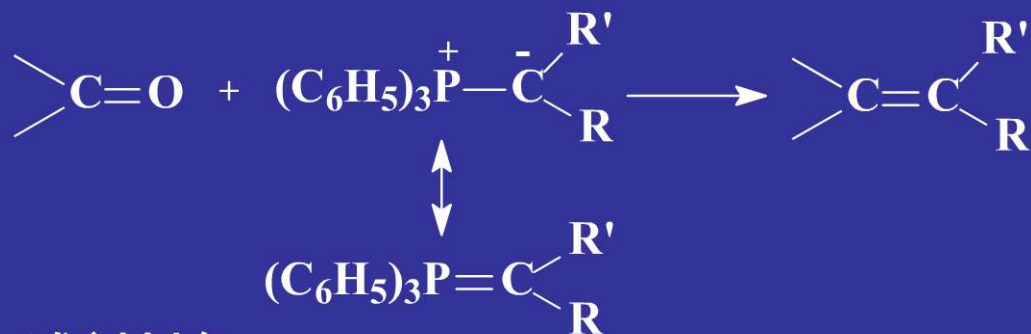
1. 为什么不能用含 $\alpha$ -H的醛进行Cannizzaro反应?
2. 如何利用甲醛(过量)、乙醛及必要的试剂制备季戊四醇?



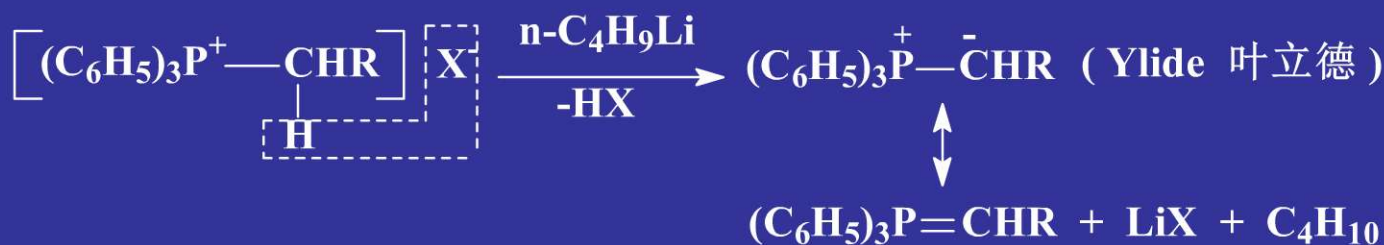


## 12.4.4 其它重要反应

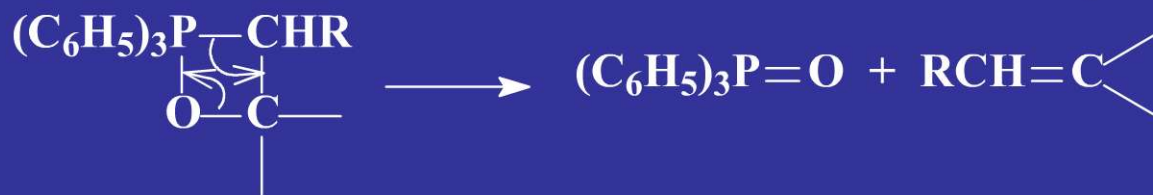
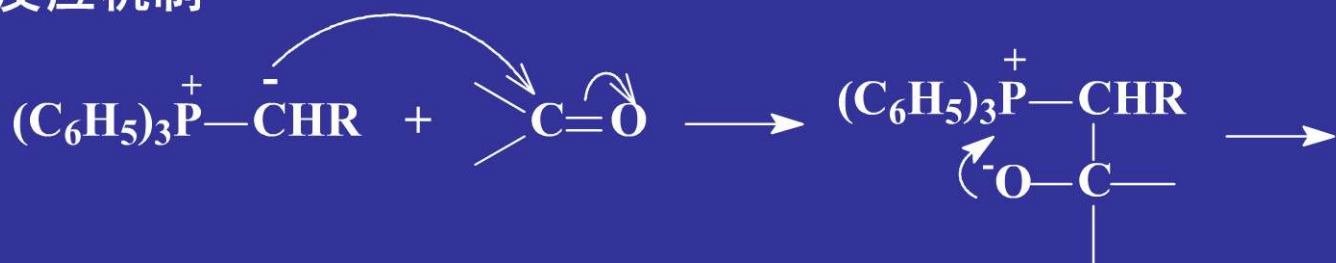
### 1. Wittig(魏悌希)反应 (由醛酮合成烯烃) P479



#### • Ylides试剂制备



## 反应机制



给出制备下列烯烃所需ylides试剂和羰基化合物的结构。





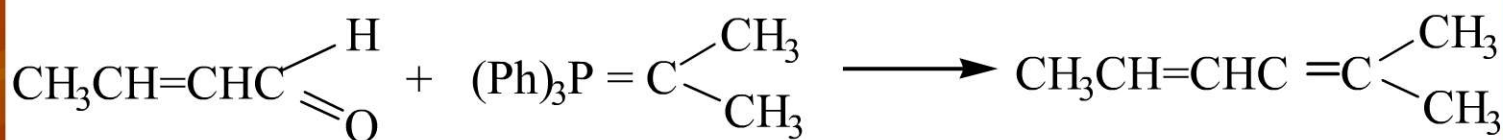
此反应即为魏悌希反应，是合成烯烃和共轭烯烃的好方法。其反应特点是：

1° 可用与合成特定结构的烯烃（因卤代烃和醛酮的结构可以多种多样）。

2° 醛酮分子中的  $C=C$ 、 $C\equiv C$  对反应无影响，分子中的  $COOH$  对反应也无影响。

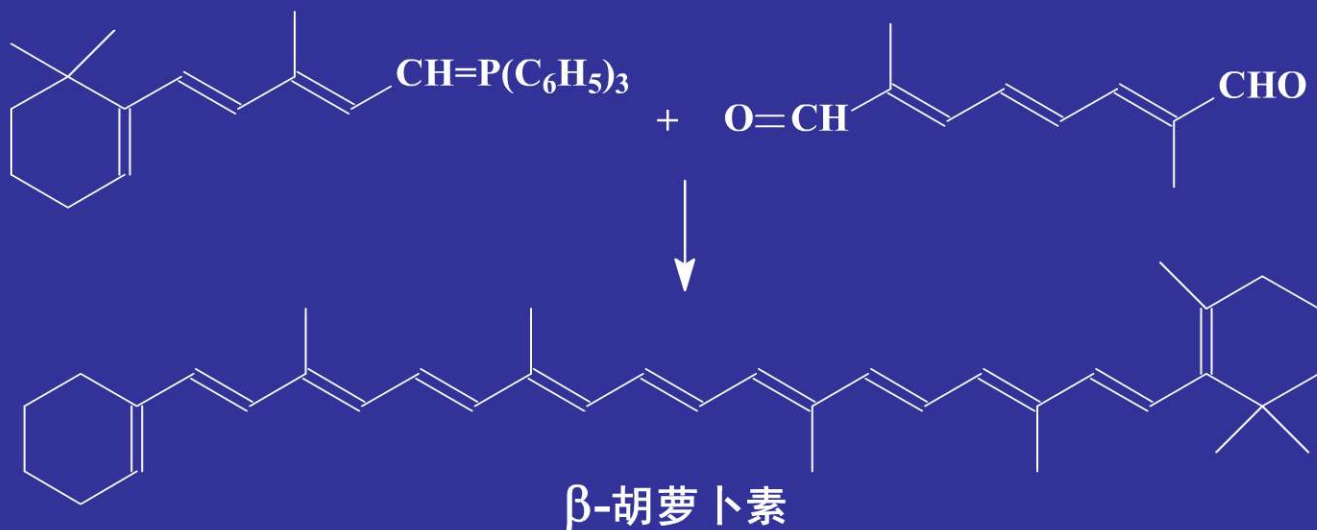
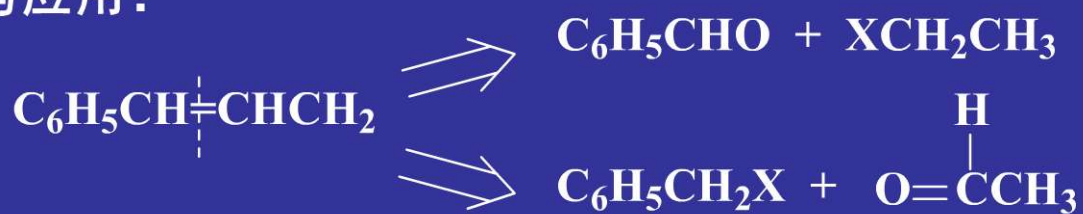
3° 魏悌希反应不发生分子重排，产率高。

4° 能合成指定位置的双键化合物。



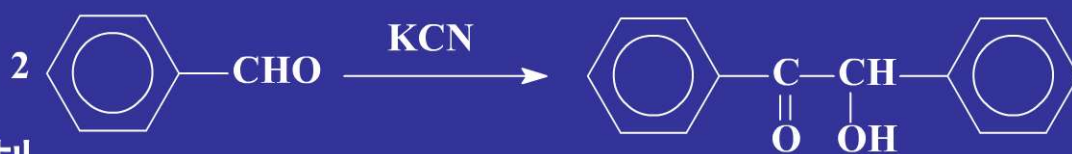
魏悌希 (Wittig) 发现的此反应对有机合成作出了巨大的贡献，特别是在维生素类化合物的合成中具有重要的意义，为此他获得了1979年的诺贝尔化学奖（1945年43岁发现，1953年系统的研究了魏悌希反应，82岁获奖）

# 合成与应用:

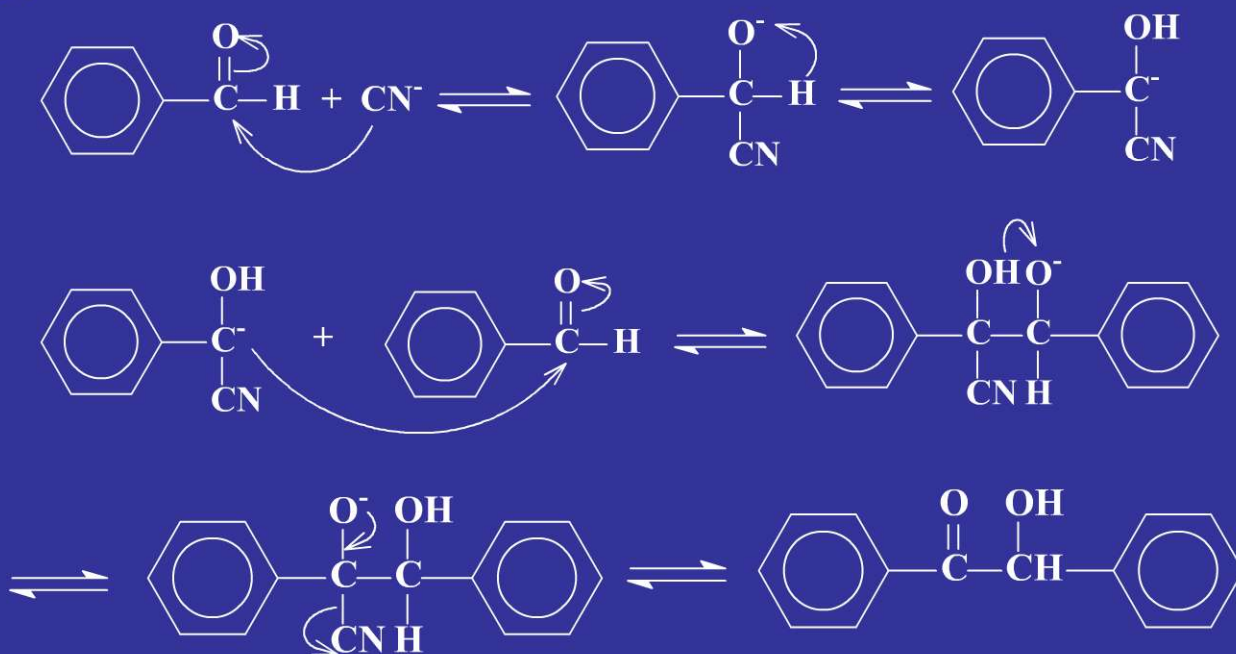


## 2. 安息香缩合

CN<sup>-</sup>催化, 两分子苯甲醛缩合生成安息香(苯偶姻)

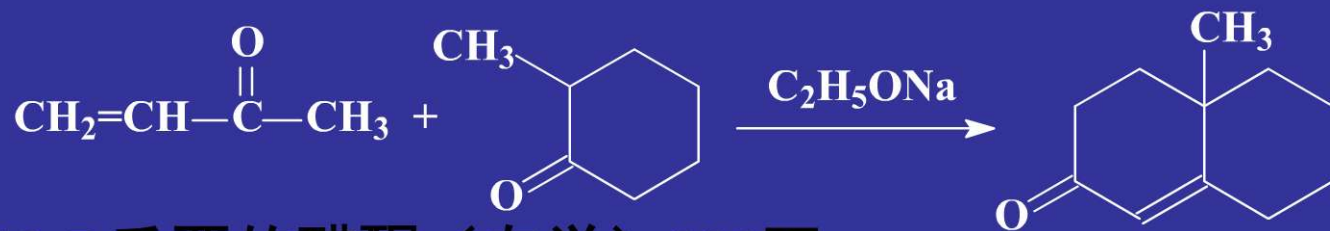


机制



请对下列反应提出一个合理的机制：

# 思考题



12.5 重要的醛酮（自学）292页

12.5.1 甲醛

12.5.2 乙醛

12.5.3 丙酮