



药品



第七章

醛、酮、醌



目录



第一节 醛和酮



第二节 醌

学习目标

- ☑ **掌握** 醛、酮的结构、分类、命名和主要化学性质。
- ☑ **熟悉** 醛、酮的结构与性质的关系；
醛、酮的鉴别方法；
醌的结构。
- ☑ **了解** 醌的命名和性质；
醛、酮的亲核加成反应机制。



第一节

醛和酮

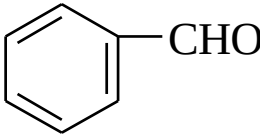
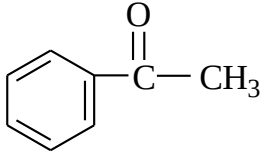
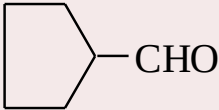
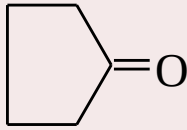




一、醛、酮的分类和命名

(一) 醛、酮的分类

1. 根据醛基或酮基所连接的烃基分类

醛	实例	酮	实例
脂肪醛	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{H}$	脂肪酮	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$
芳香醛		芳香酮	
脂环醛		脂环酮	

2. 根据烃基中是否含有不饱和键分类

饱和醛酮



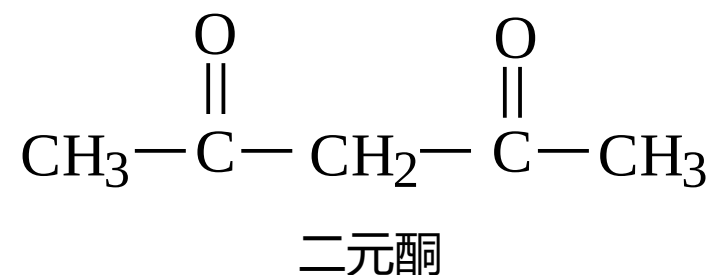
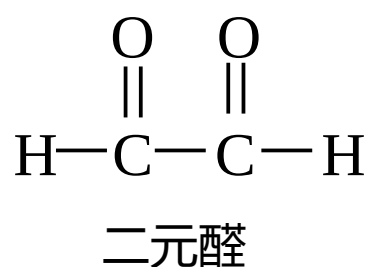
不饱和醛酮



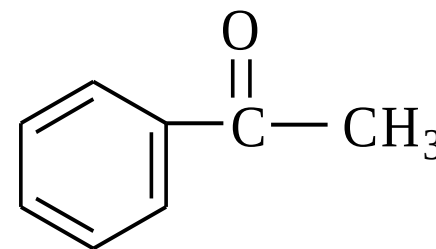
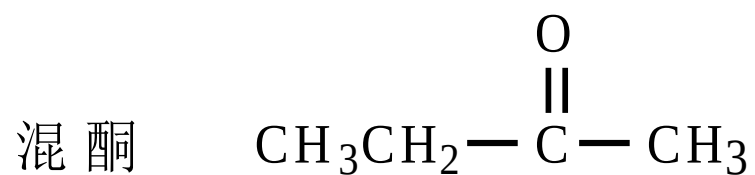
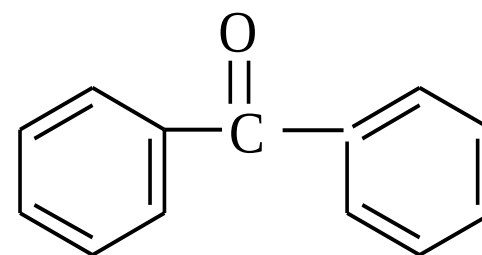
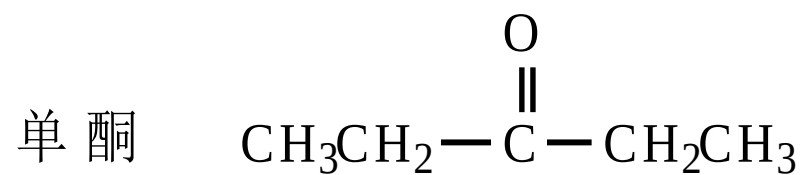


(一) 醛、酮的分类

3. 根据分子中所含的羰基的数目分类



4. 根据酮分子中与羰基相连的烃基相同与否分类





(二) 醛、酮的命名

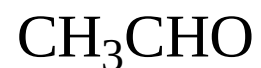
1. 普通命名法

脂肪醛的命名按所含的碳原子数称为“某醛”。

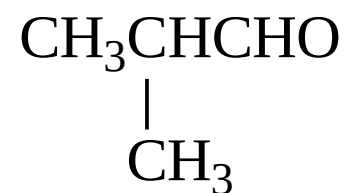
脂肪酮的命名与醚相似，按羰基所连的两个烃基命名。



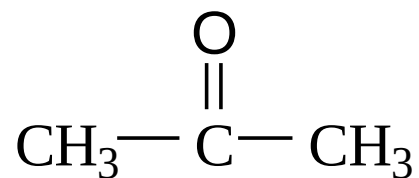
甲醛



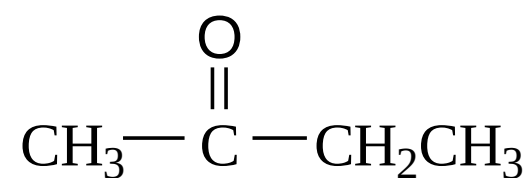
乙醛



异丁醛



丙酮



甲乙酮

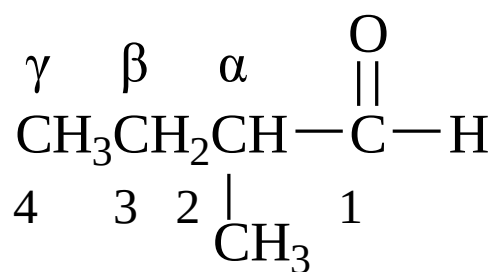


2.系统命名法

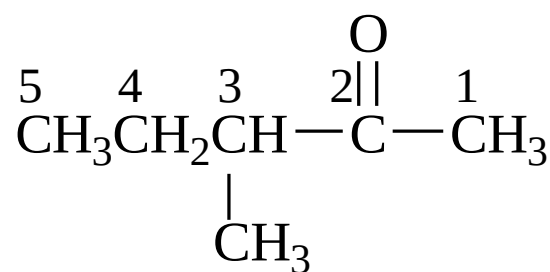
(1) 选择含有羰基的最长碳链为主链，称为“某醛”或“某酮”；

从靠近羰基的一端开始编号，注明酮基的位次；

将取代基的位次、数目和名称写在母体名称前。

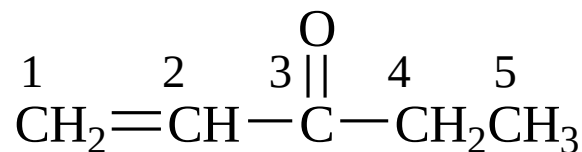
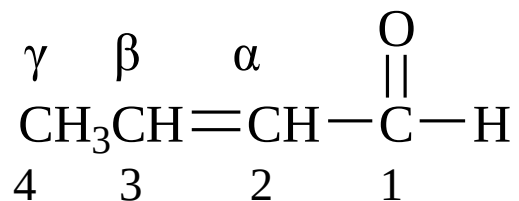


2-甲基丁醛(α -甲基丁醛)



3-甲基-2-戊酮

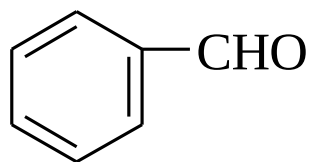
(2) 在不饱和醛、酮中，羰基的位次最小。



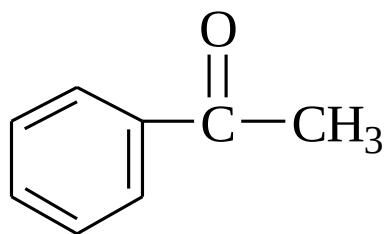


2.系统命名法

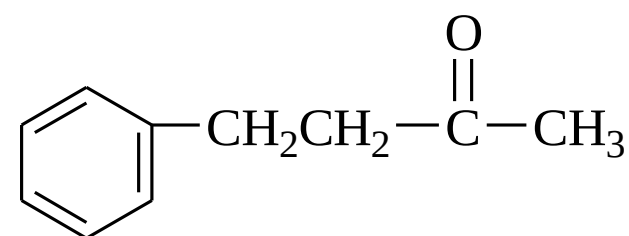
(3) 芳香烃基作为取代基。



苯甲醛

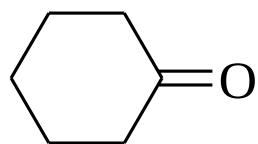


苯乙酮

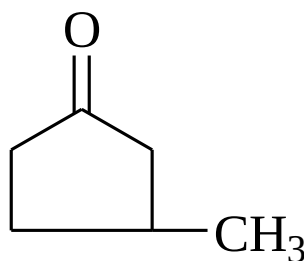


4-苯基丁酮

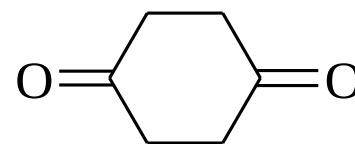
(4) 脂环酮的命名与脂肪酮相似，称“环某酮”，编号从羰基开始。



环己酮



3-甲基环戊酮



1,4-环己二酮



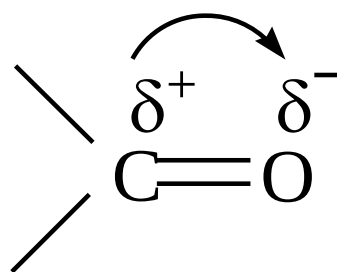
二、醛、酮的性质

醛、酮的物理性质

醛与酮分子间不能像醇分子那样形成氢键。

丙酮能与水混溶，丙酮能与水分子形成分子间氢键。

羰基具有极性：

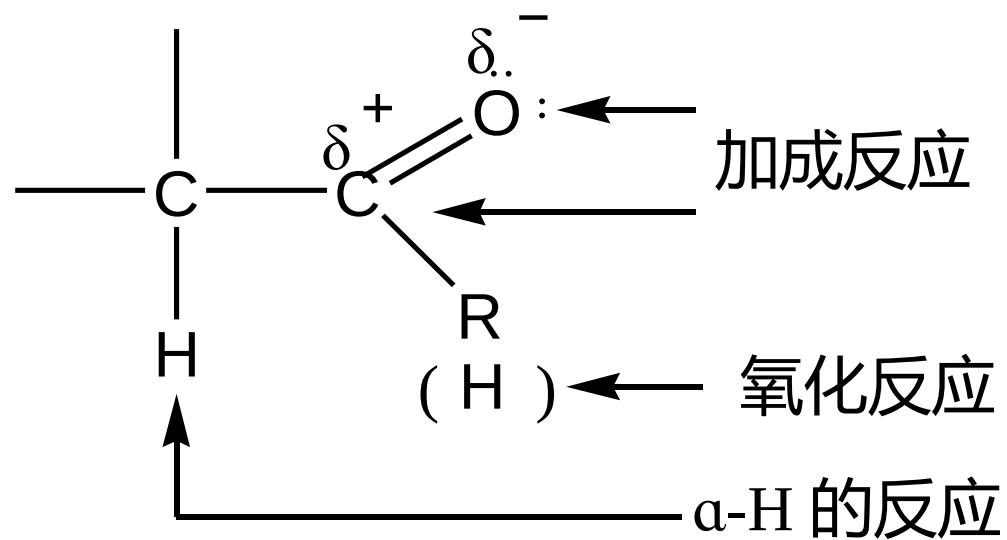
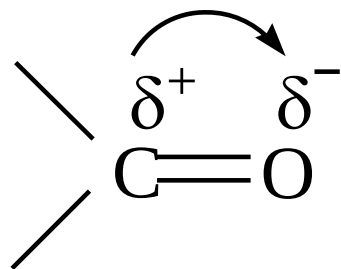




二、醛、酮的性质

醛、酮的化学性质

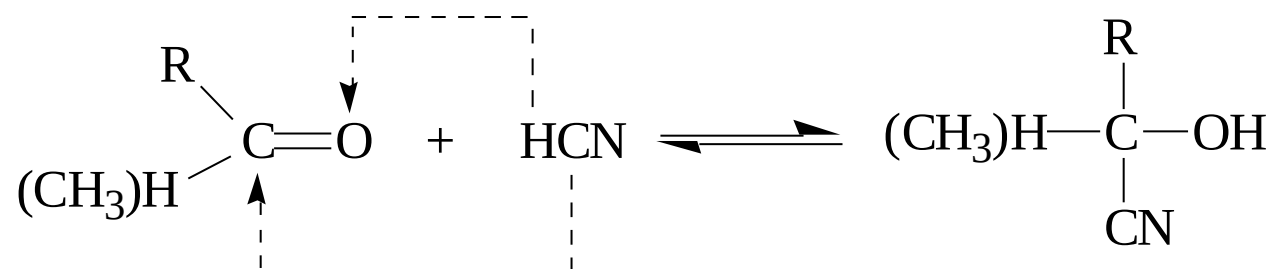
羰基为极性双键：





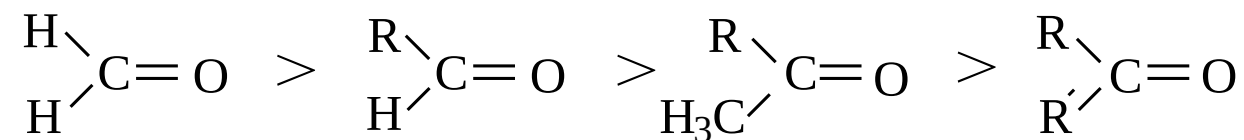
(一) 加成反应

1. 与氢氰酸反应



醛、脂肪族甲基酮、 C_8 以下的环酮可发生此反应。

不同结构的醛、酮发生亲核加成反应的难易程度不同，由易到难的次序如下：



从电子效应和立体效应来理解上述次序：

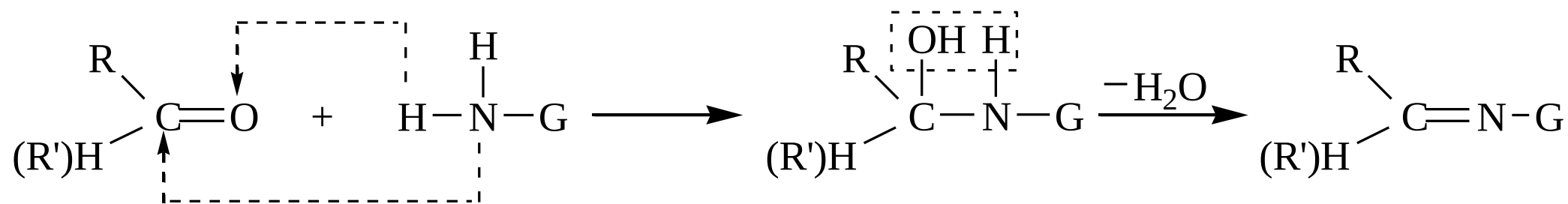
①烷基是给电子基，降低羰基碳原子的正电性，不利于反应。

②烷基的空间位阻使亲核试剂不易接近羰基碳原子，不利于反应。

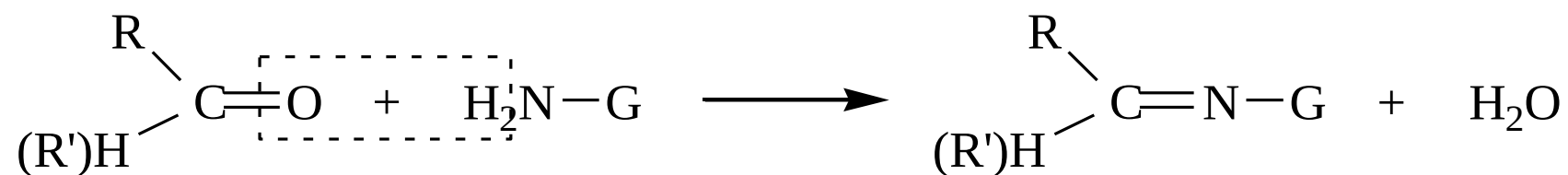


(一) 加成反应

2. 与氨的衍生物反应 (氨的衍生物: 羟氨、肼、苯肼、氨基脲)



简写为:





(一) 加成反应

2.与氨的衍生物反应

氨的衍生物及其与醛、酮反应的产物

氨的衍生物	氨的衍生物名称	反应产物	反应产物的名称
$\text{H}_2\text{N} - \text{OH}$	羟胺	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ (\text{R}')\text{H} \diagup \text{C} = \text{N} - \text{OH} \end{array}$	肟
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH}_2$	肼	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ (\text{R}')\text{H} \diagup \text{C} = \text{N} - \text{NH}_2 \end{array}$	腙
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$	苯肼	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ (\text{R}')\text{H} \diagup \text{C} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	苯腙
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$	2, 4 - 二硝基苯肼	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ (\text{R}')\text{H} \diagup \text{C} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{array}$	2, 4 - 二硝基苯腙
$\text{H}_2\text{N} - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2$	氨基脲	$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ (\text{R}')\text{H} \diagup \text{C} = \text{N} - \text{NH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{NH}_2 \end{array}$	缩氨基脲

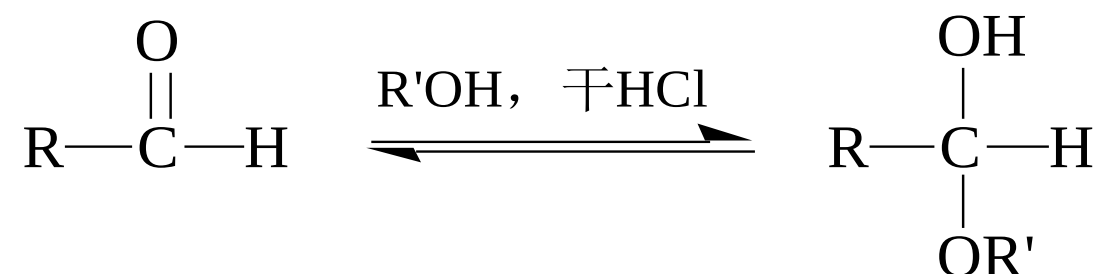


(一) 加成反应

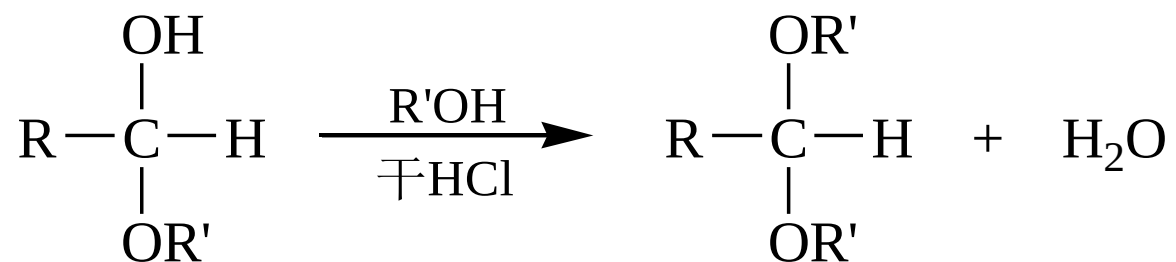
3. 缩醛（酮）反应

在干燥氯化氢条件下，醇与1分子醛生成半缩醛。

半缩醛分子中的羟基称为半缩醛羟基：



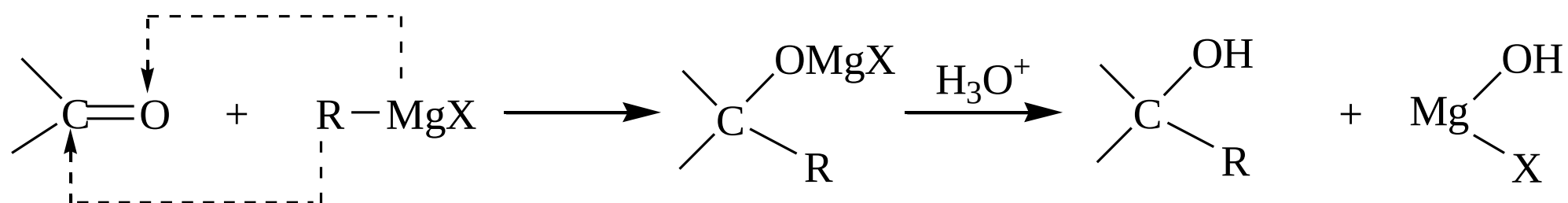
半缩醛继续与另1分子醇作用脱去1分子水，生成缩醛：





(一) 加成反应

4. 与格氏试剂反应



甲醛与格氏试剂先加成后水解，生成伯醇；

其他醛与格氏试剂反应，得到仲醇；

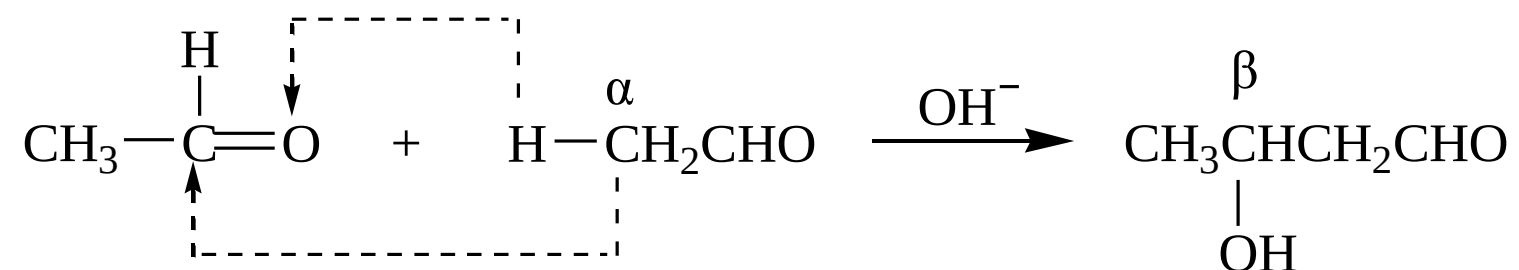
酮与格氏试剂反应，得到叔醇。



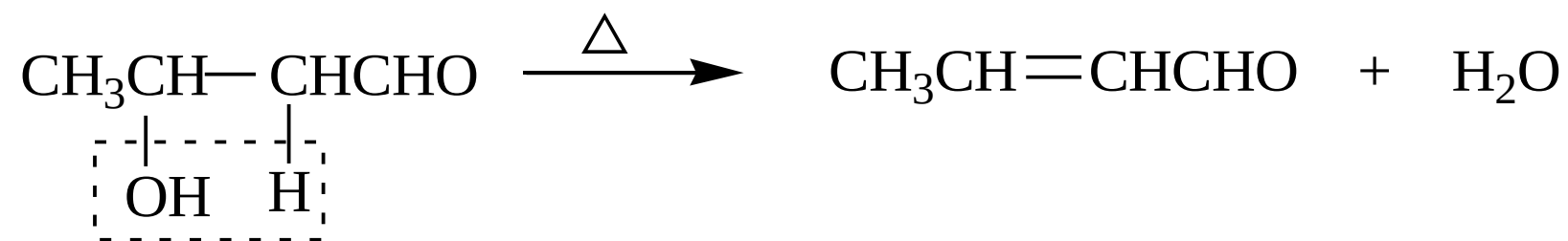
(二) α -H的反应

1. 醇醛缩合反应

在稀碱作用下，1分子醛的 α -碳原子加到另1分子醛的羰基碳原子上，而 α -H加到羰基氧原子上，生成 β -羟基醛。



β -羟基醛受热很容易发生分子内脱水反应，生成 α,β -不饱和醛。

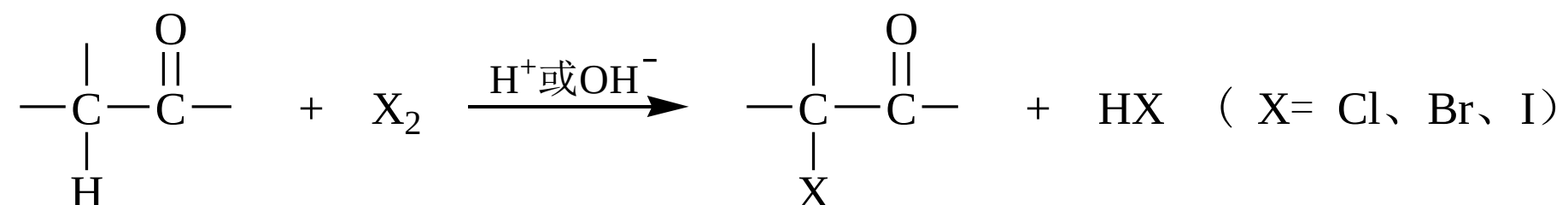




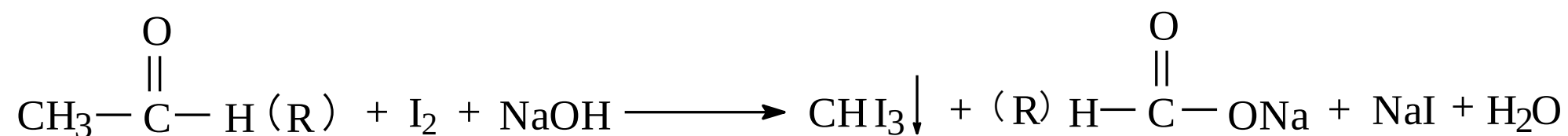
(二) α -H的反应

2. 卤代和卤仿反应

在酸或碱的催化下，醛、酮分子中的 α -H可被卤素取代，生成 α -卤代醛、酮。



在碱性条件下，乙醛、甲基酮中的3个 α -H全部被卤代，生成三卤代物。三卤代物在碱性溶液中分解为三卤甲烷（卤仿）和羧酸盐，此反应称为卤仿反应。



如果反应中使用碘，产物碘仿是不溶于水的黄色固体，并有特殊气味，易于观察。

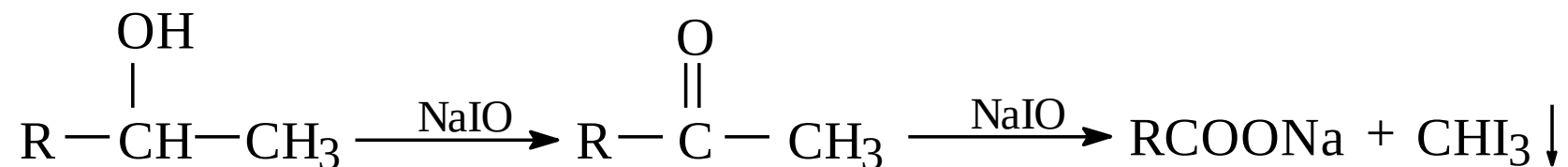
因此称为碘仿反应。



(二) α -H的反应

2. 卤代和卤仿反应

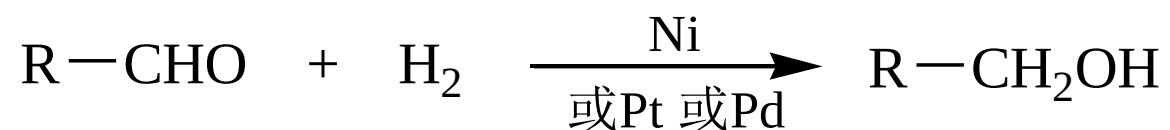
由于 I_2 在NaOH中生成具有氧化性的NaIO，能将乙醇和具有 $CH_3CH(OH)-$ 结构的醇氧化成相应的乙醛和甲基酮，所以碘仿反应也可作为乙醇和具有 $CH_3CH(OH)-$ 结构的化合物的鉴别。



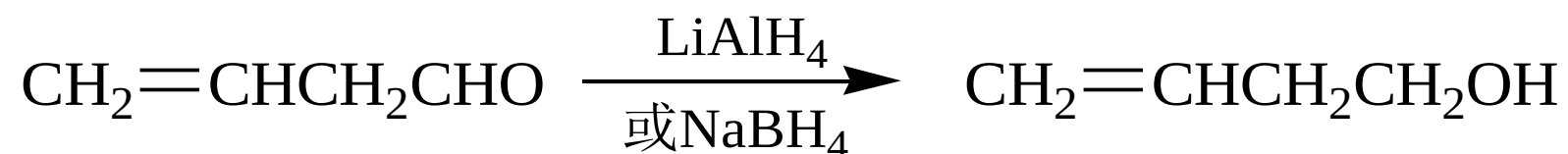


(三) 还原反应

催化氢化，羰基可还原为相应的醇羟基，即醛被还原为伯醇、酮被还原为仲醇。



还原剂氧化，如硼氢化钠、氢化锂铝可选择性地还原羰基，但碳碳双键等不饱和基团不受影响。



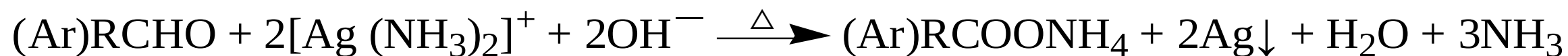


(四) 醛的特性反应

1.氧化反应 醛基具有较强的还原性，不仅能被高锰酸钾等强氧化剂氧化，还能被弱氧化剂氧化。如托伦（Tollens）试剂和斐林（Fehling）试剂。

酮分子中无此活泼氢，不易被氧化。

(1) 银镜反应：托伦试剂是含有 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}]$ 的试剂。与醛共热时，醛被氧化为羧酸，本身被还原为银，当反应器壁洁净时则形成银镜，因此称银镜反应。

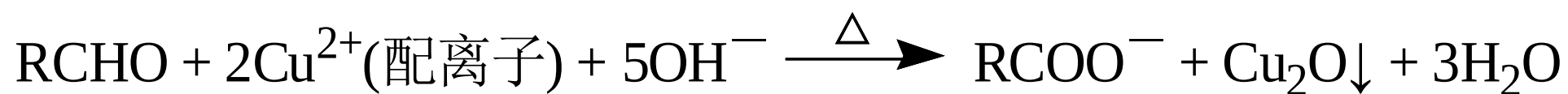


醛能被托伦试剂氧化，酮则不能。可用托伦试剂区分醛与酮。

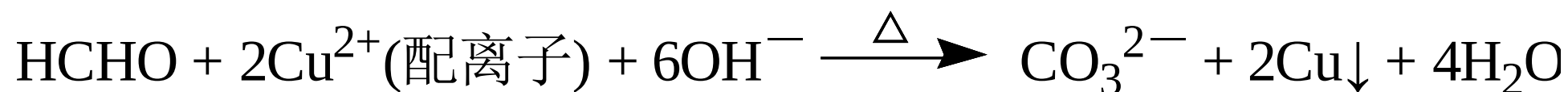


(四) 醛的特性反应

(2) 斐林反应：由硫酸铜与酒石酸钾钠的氢氧化钠溶液混合而成， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 作为氧化剂，将脂肪醛氧化成相应的羧酸，而本身还原为砖红色的 Cu_2O 沉淀。芳香醛不能被斐林试剂氧化。



甲醛可进一步将 Cu_2O 还原为铜，在洁净的试管壁形成铜镜。



2.与希夫试剂反应 希夫试剂 (Schiff) 又称品红亚硫酸试剂。将二氧化硫通入品红水溶液中，至品红的红色褪去，得到的无色溶液称为品红亚硫酸试剂。

醛与希夫试剂作用显紫红色，而酮不反应。



第二节

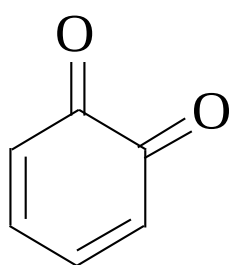
醌



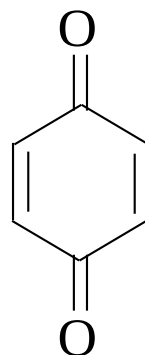


一、醌的命名

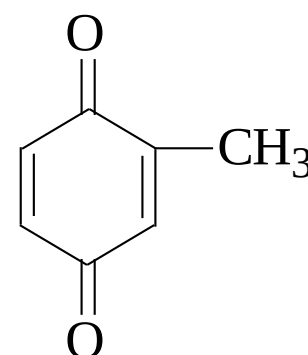
将醌看作相应的芳烃衍生物来命名。依据苯、萘、蒽的编号原则，且羰基的位次较小。



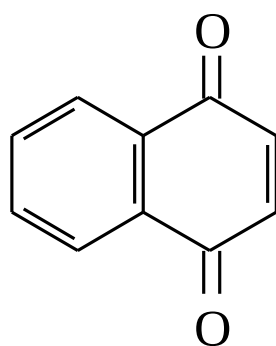
1,2-苯醌 (邻苯醌)



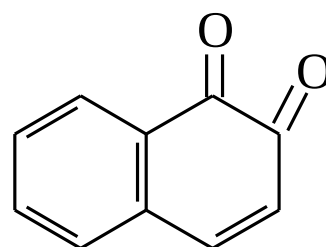
1,4-苯醌 (对苯醌)



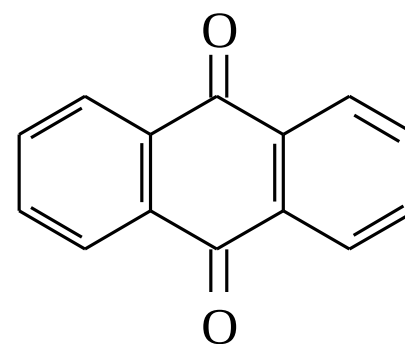
2-甲基-1,4-苯醌



1,4-萘醌(α -萘醌)



1,2-萘醌(β -萘醌)

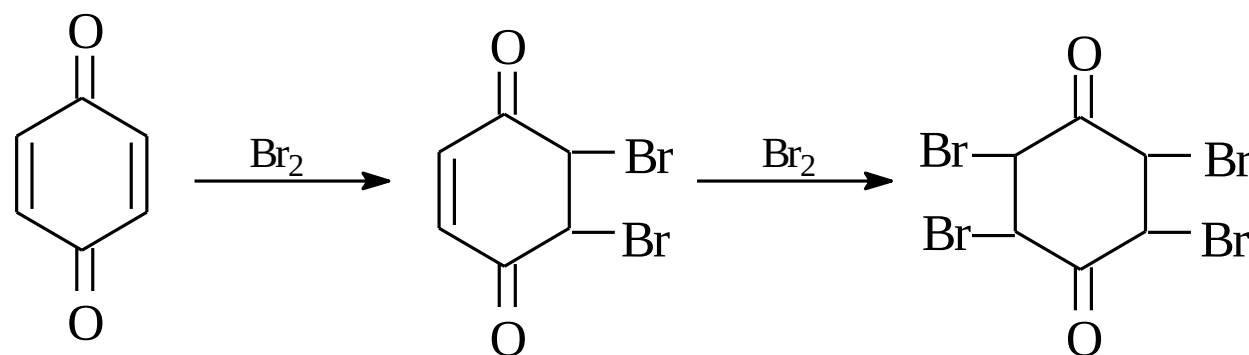


9,10-蒽醌

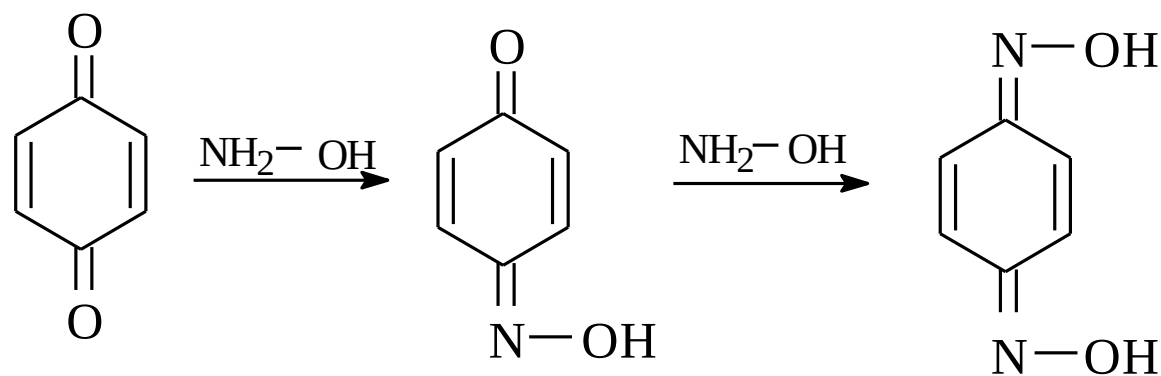


二、醌的性质

1. 烯键的加成反应 苯醌分子中的碳碳双键可以与 1 或 2 分子溴加成。例如：



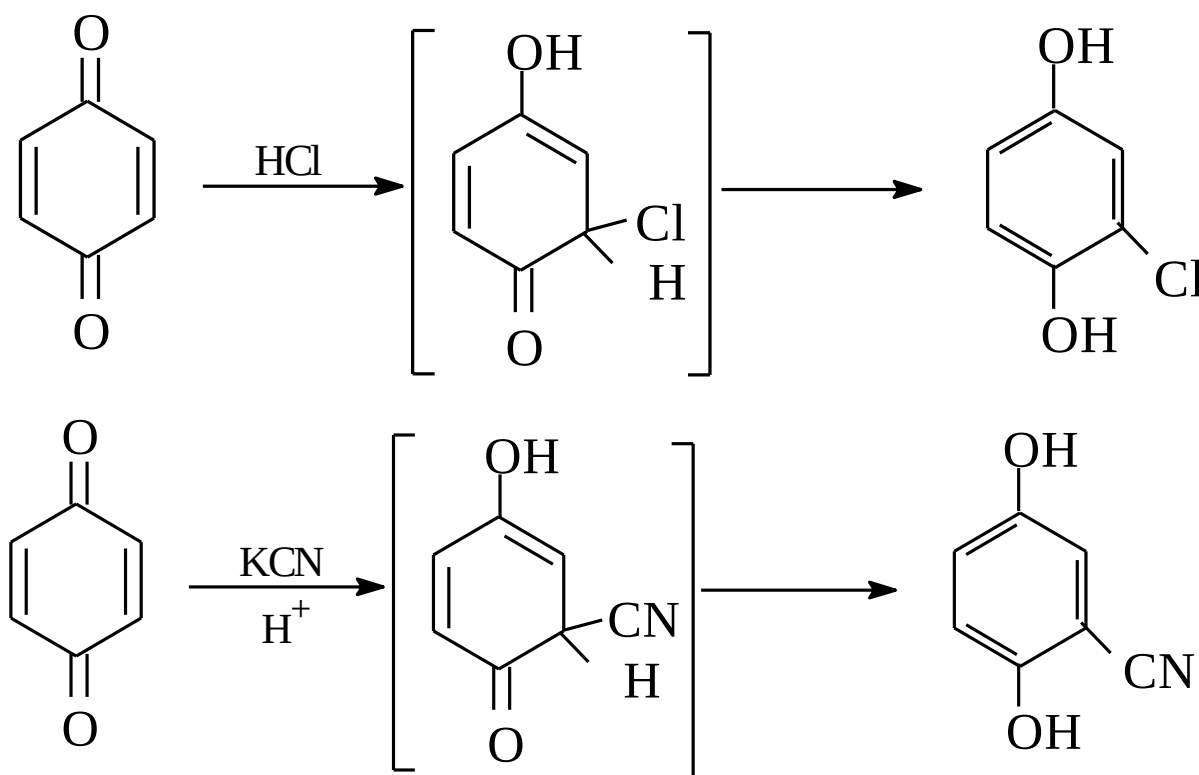
2. 羰基的加成反应 对苯醌分子与 2 分子氨的衍生物缩合。例如：



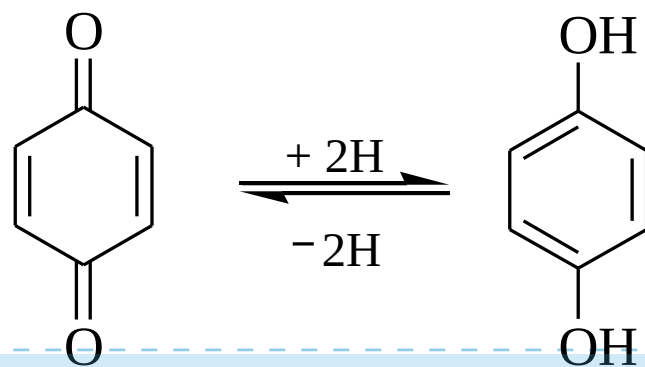


二、醌的性质

3.1,4-加成反应 醌可以与氢卤酸、氢氰酸等发生1,4-加成反应。例如：



4.1,6-加成反应 对苯醌在亚硫酸水溶液中很容易被还原为对苯二酚，又称氢醌。





第七章 醛、酮、醌

THANKS

谢谢观看