药品

融合教材

第七章

醛、酮、醌

作者姓名：王宁　　作者单位：江苏医药职业学院

人民卫生出版社
PEOPLE´S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

目录

第一节 醛和酮

第二节 醌

人民卫生出版社
PEOPLE´S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

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

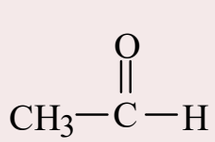
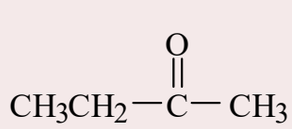
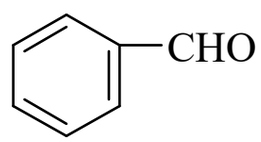
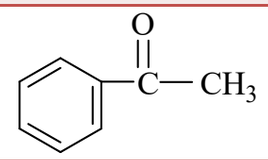
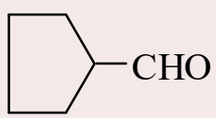
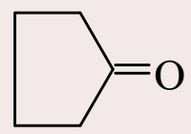
醛和酮

人民卫生出版社
PEOPLE´S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

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		脂肪酮	
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

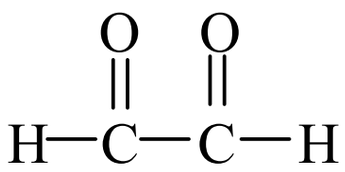
CH_3CH_2CHO　CH_3COCH_3

不饱和醛酮

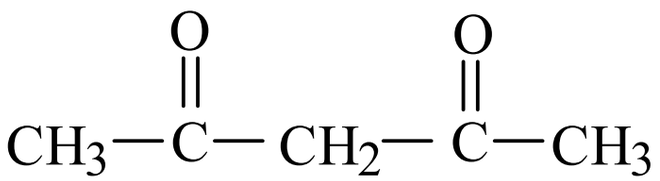
$CH_2=CHCHO$　$CH_3COCH=CH_2$

（一）醛、酮的分类

3.根据分子中所含的羰基的数目分类

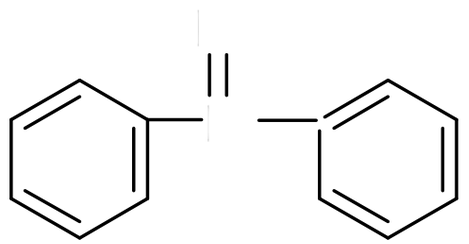


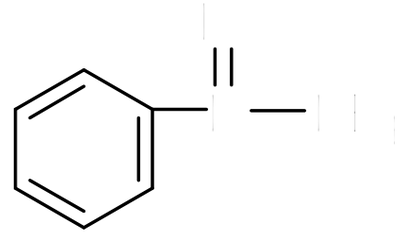
二元醛



二元酮

4.根据酮分子中与羰基相连的烃基相同与否分类





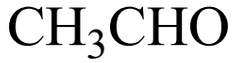
（二）醛、酮的命名

1.普通命名法

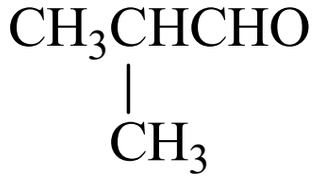
脂肪醛的命名按所含的碳原子数称为“某醛”。

脂肪酮的命名与醚相似，按羰基所连的两个烃基命名。

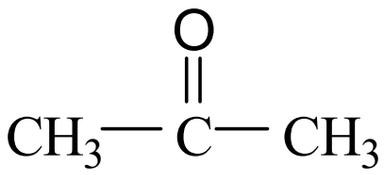
甲醛



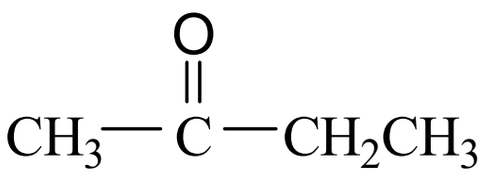
乙醛



异丁醛



丙酮



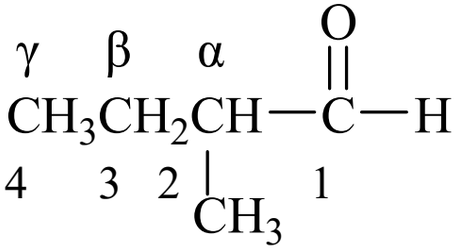
甲乙酮

2.系统命名法

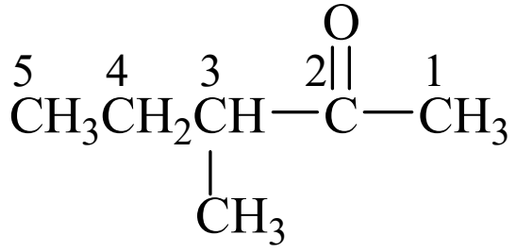
（1）选择含有羰基的最长碳链为主链，称为“某醛“或”某酮”；

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。

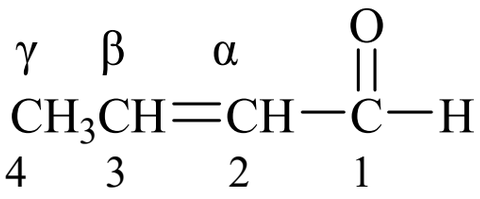


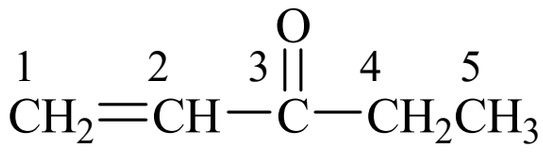
2-甲基丁醛(α-甲基丁醛)



3-甲基-2-戊酮

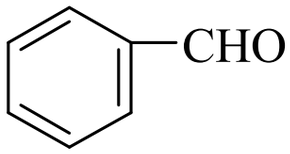
（2）在不饱和醛、酮中，羰基的位次最小。



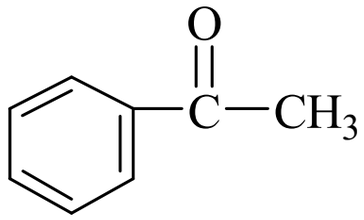


2.系统命名法

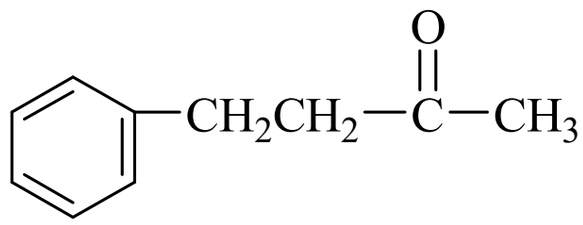
（3）芳香烃基作为取代基。



苯甲醛

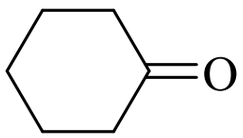


苯乙酮

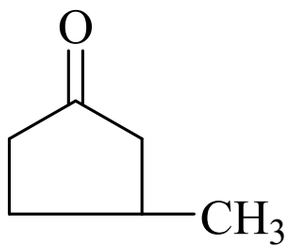


4-苯基丁酮

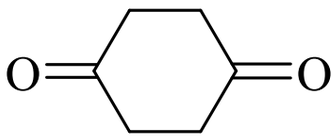
（4）脂环酮的命名与脂肪酮相似，称“环某酮”，编号从羰基开始。



环己酮



3-甲基环戊酮



1,4-环己二酮

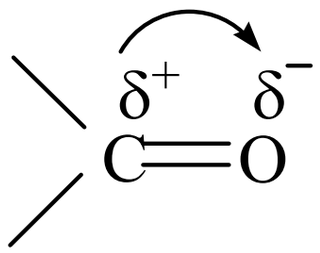
二、醛、酮的性质

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。

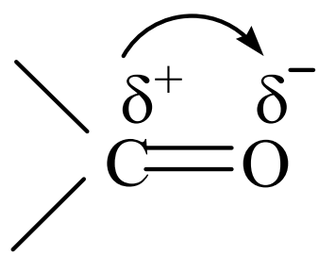
羰基具有极性：

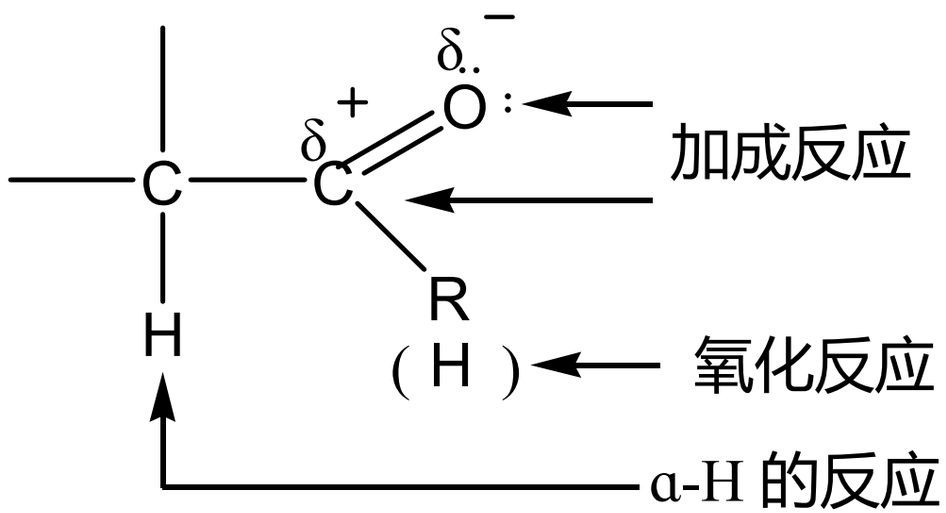


二、醛、酮的性质

醛、酮的化学性质

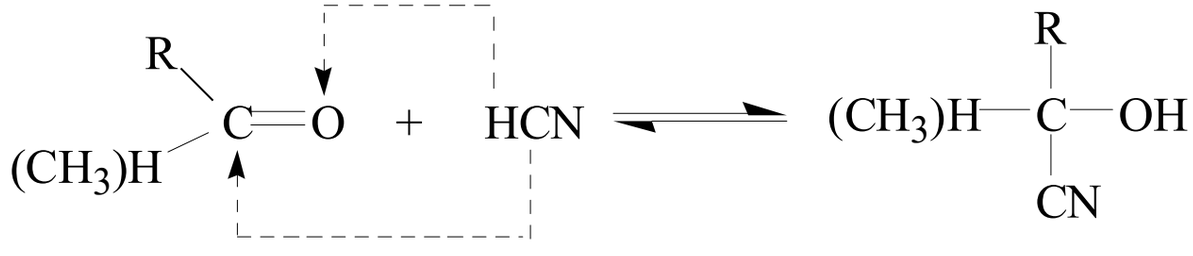
羰基为极性双键：





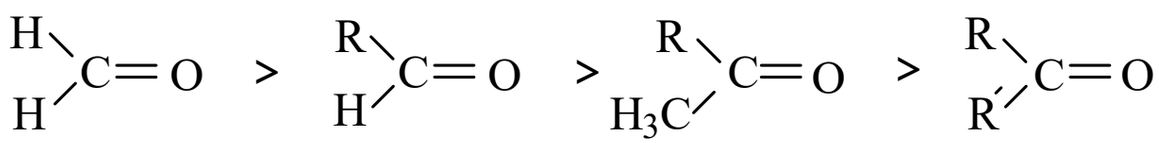
（一）加成反应

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：



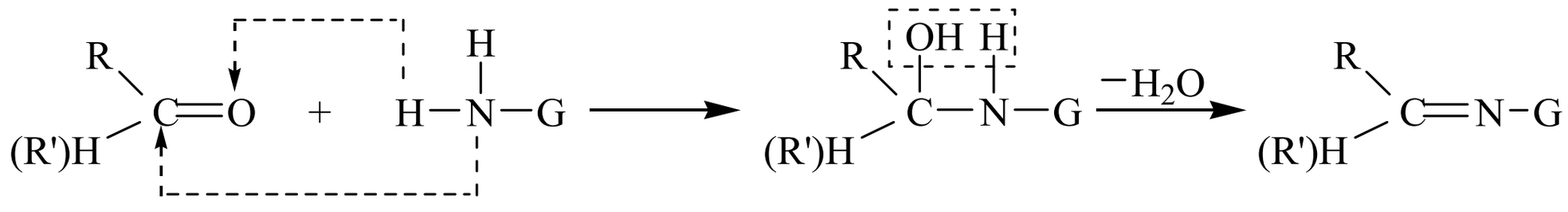
从电子效应和立体效应来理解上述次序：

①烷基是给电子基，降低羰基碳原子的正电性，不利于反应。

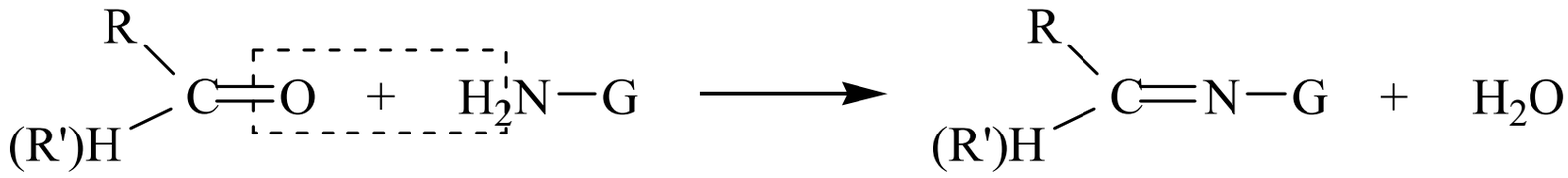
②烷基的空间位阻使亲核试剂不易接近羰基碳原子，不利于反应。

（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

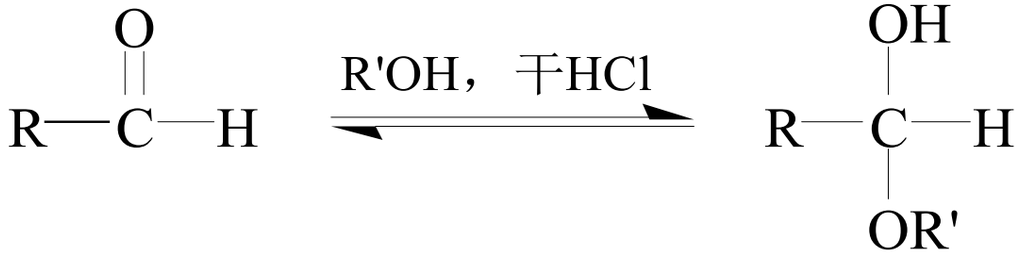
氨的衍生物	氨的衍生物名称	反应产物	反应产物的名称
H_2N-OH	羟胺	$\begin{matrix}R\\(R')H\end{matrix}\!\!>\!C=N-OH$	肟
H_2N-NH_2	肼	$\begin{matrix}R\\(R')H\end{matrix}\!\!>\!C=N-N=\begin{matrix}R\\(R')H\end{matrix}\!\!>\!C<$	腙
$H_2N-NH-C_6H_5$	苯肼	$\begin{matrix}R\\(R')H\end{matrix}\!\!>\!C=N-NH-C_6H_5$	苯腙
$H_2N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$（2,4-）	2，4-二硝基苯肼	$\begin{matrix}R\\(R')H\end{matrix}\!\!>\!C=N-NH-C_6H_3(NO_2)_2$（2,4-）	2，4-二硝基苯腙
$H_2N-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$	氨基脲	$\begin{matrix}R\\(R')H\end{matrix}\!\!>\!C=N-NH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-NH_2$	缩氨脲

（一）加成反应

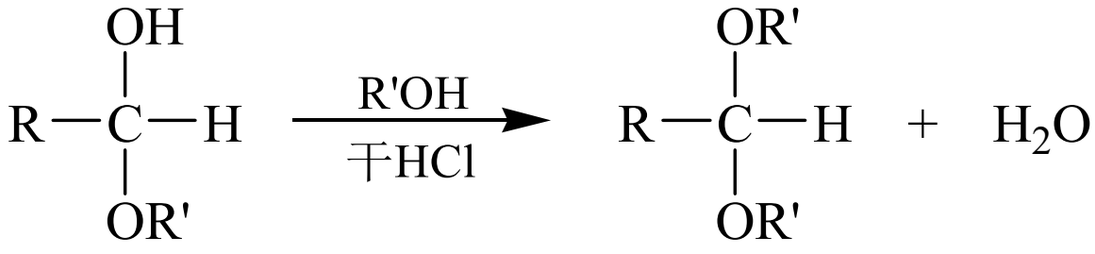
3.缩醛（酮）反应

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：

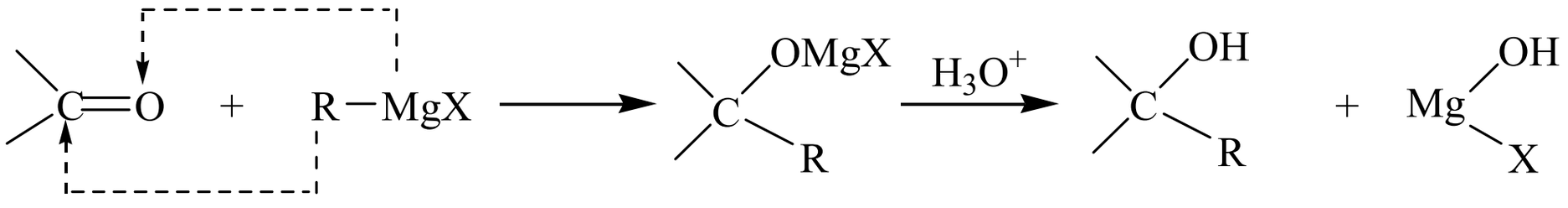


半缩醛继续与另1分子醇作用脱去1分子水，生成缩醛：



（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；

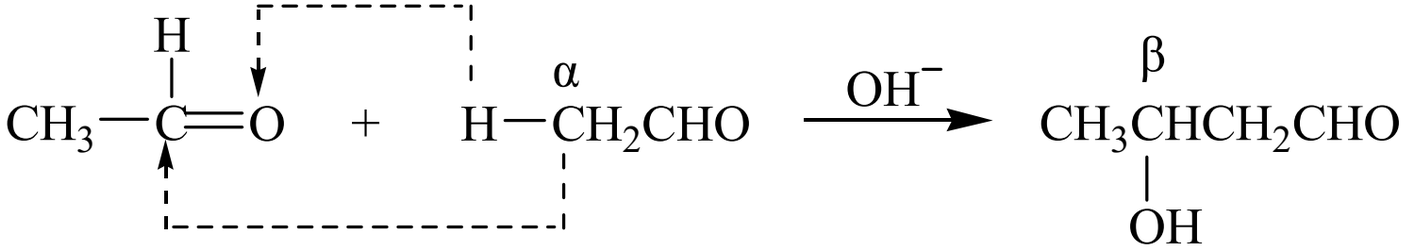
其他醛与格氏试剂反应，得到仲醇；

酮与格氏试剂反应，得到叔醇。

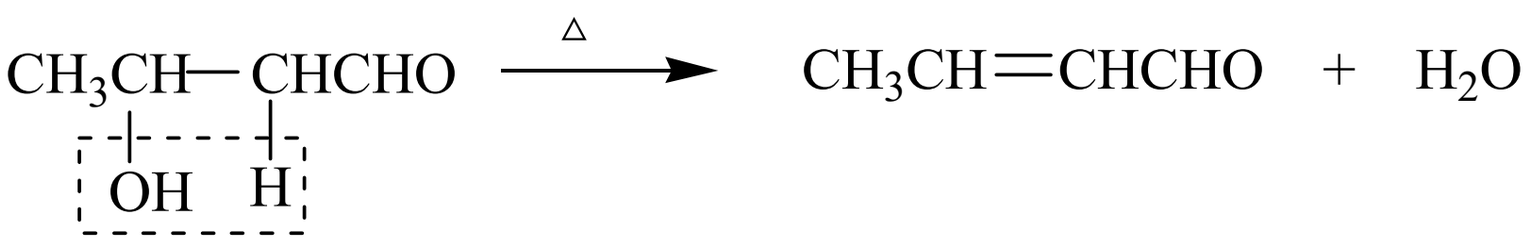
（二）α—H的反应

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。



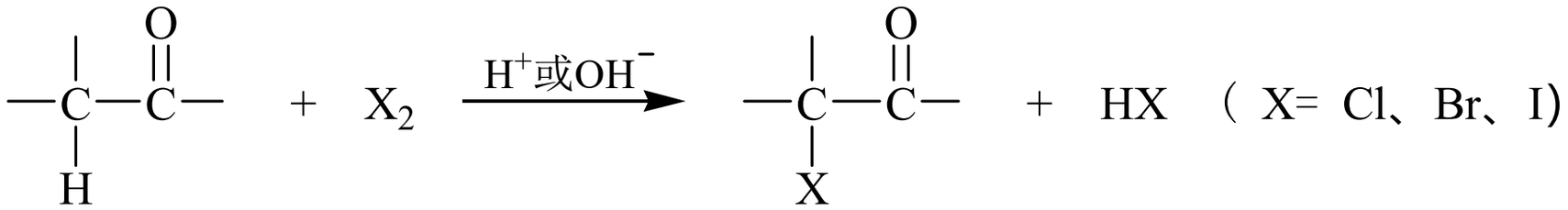
β-羟基醛受热很容易发生分子内脱水反应，生成α,β-不饱和醛。



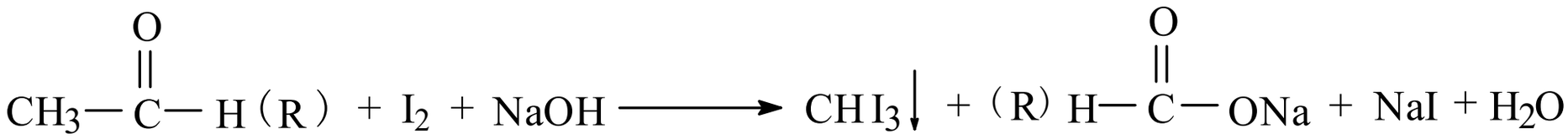
（二）α—H的反应

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。

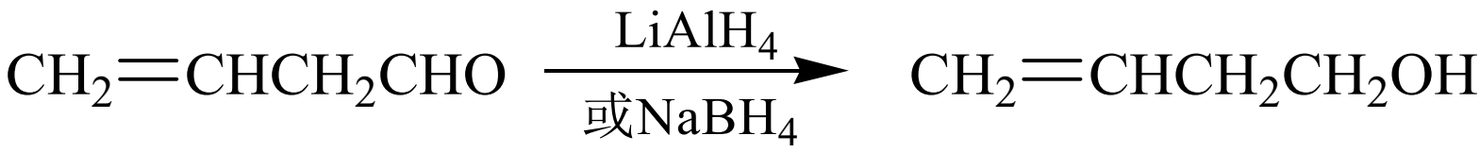
$$CH_3-CH_2-OH \xrightarrow{NaIO} CH_3-CHO \xrightarrow{NaIO} HCOONa + CHI_3\downarrow$$

$$R-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 \xrightarrow{NaIO} R-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \xrightarrow{NaIO} RCOONa + CHI_3\downarrow$$

（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$[Ag(NH_3)_2OH]$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。

$$(Ar)RCHO + 2[Ag(NH_3)_2]^+ + 2OH^- \xrightarrow{\triangle} (Ar)RCOONH_4 + 2Ag\downarrow + H_2O + 3NH_3$$

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，$Cu(OH)_2$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。

$$RCHO + 2Cu^{2+}(配离子) + 5OH^- \xrightarrow{\triangle} RCOO^- + Cu_2O\downarrow + 3H_2O$$

甲醛可进一步将Cu_2O还原为铜，在洁净的试管壁形成铜镜。

$$HCHO + 2Cu^{2+}(配离子) + 6OH^- \xrightarrow{\triangle} CO_3^{2-} + 2Cu\downarrow + 4H_2O$$

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。

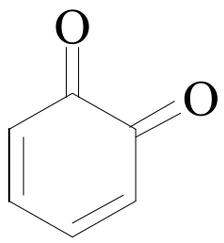
第二节

酉昆

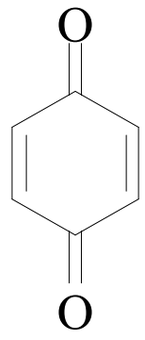
人民卫生出版社
PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE

一、醌的命名

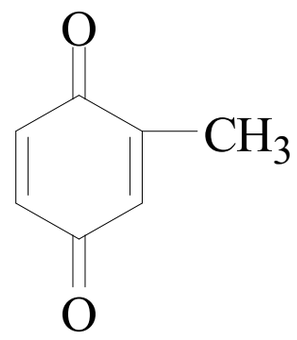
将醌看作相应的芳烃衍生物来命名。依据苯、萘、蒽的编号原则，且羰基的位次较小。



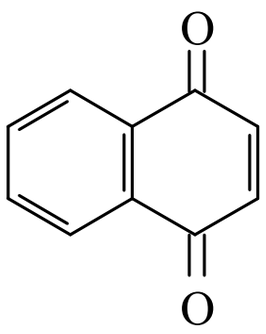
1,2-苯醌（邻苯醌）



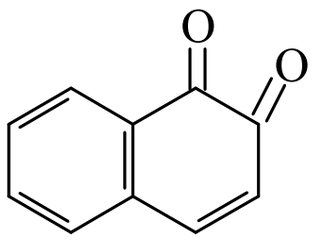
1,4-苯醌（对苯醌）



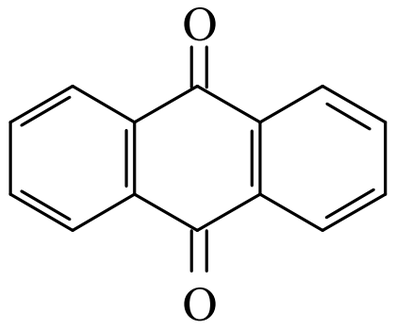
2-甲基-1,4-苯醌



1,4-萘醌(α-萘醌)



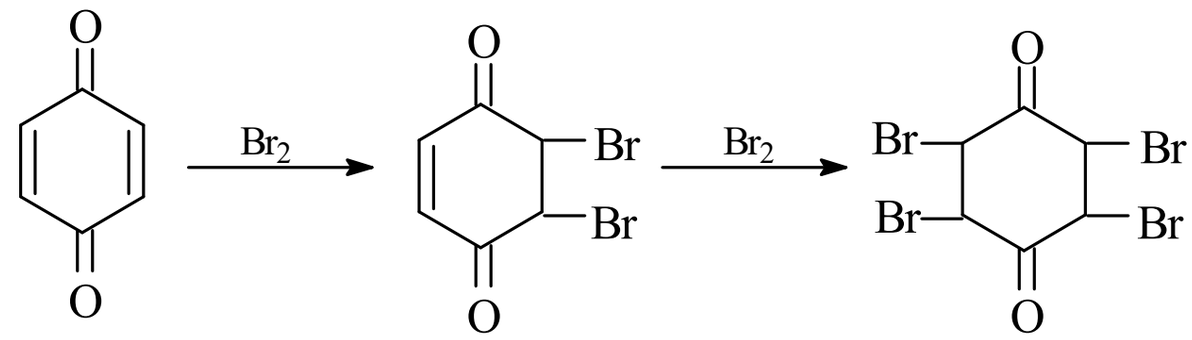
1,2-萘醌(β-萘醌)



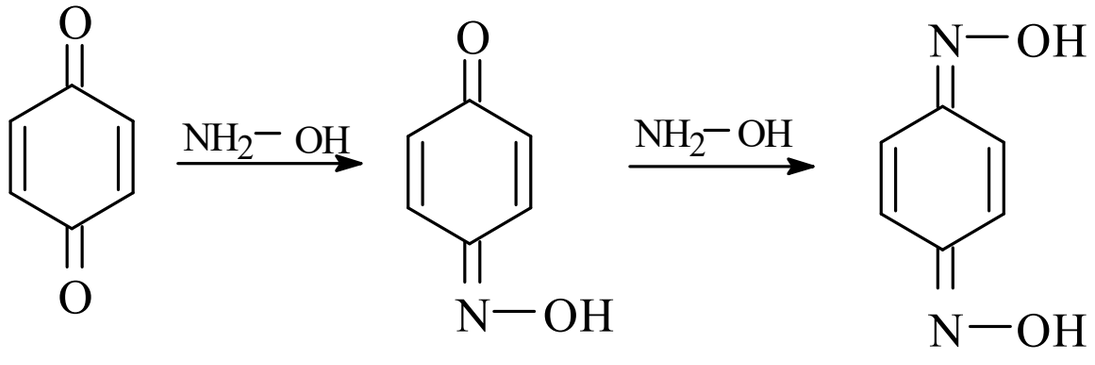
9,10-蒽醌

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：

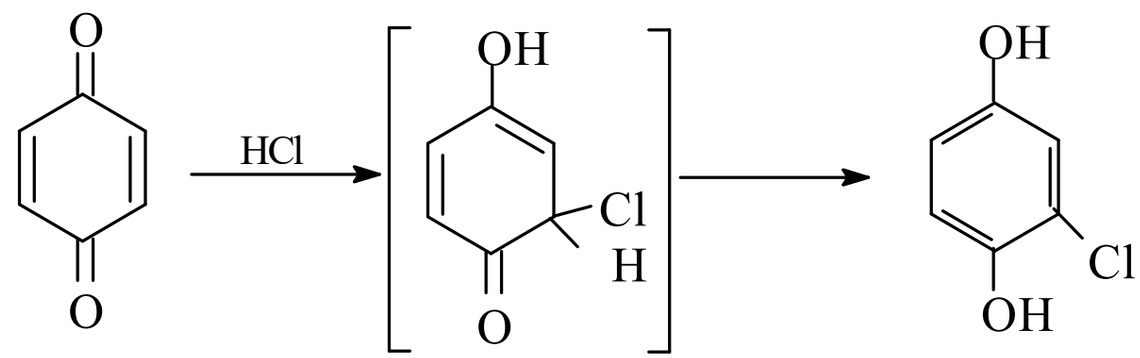


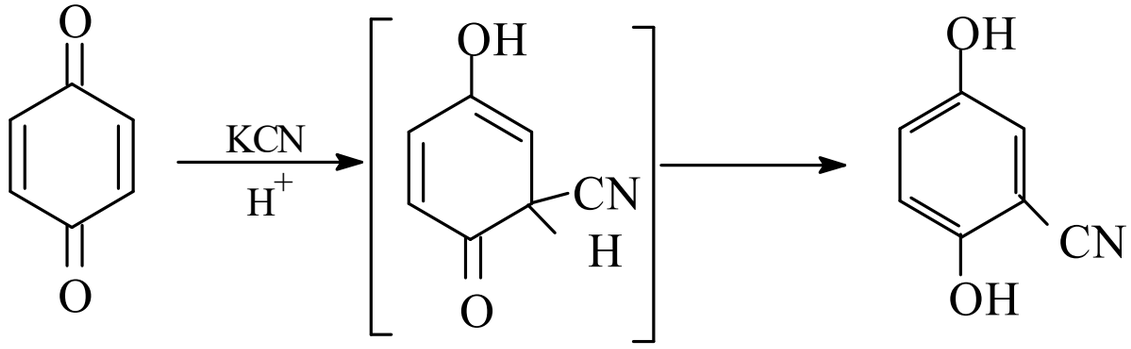
2.羰基的加成反应 对苯醌分子与2分子氨的衍生物缩合。例如：



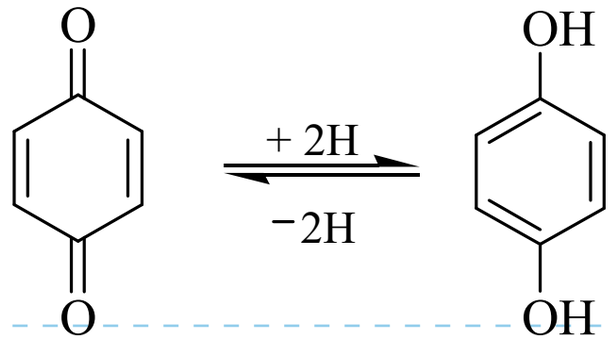
二、醌的性质

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。



药品

第七章 醛、酮、醌

THANKS

谢谢观看

人民卫生出版社
PEOPLE´S MEDICAL PUBLISHING HOUSE