

有机化学

下 册

重庆师院合编
社

有机化学

下 册

主 编 黄志桂

副主编 吴兆莹

吴增元

范继能

西南科技大学出版社

有 机 化 学(下)

黄志桂 等编

西南师范大学出版社出版

(重庆 北碚)

新华书店重庆发行所经销

西南师范大学出版社印刷厂印刷

•
开本: 787×1092 1/16 印张: 25.5 字数: 637千

1990年6月 第一版 1990年6月 第1次印刷

印数: 1—3,000

•
ISBN 7-5621-0375-5/O·29

定价: 7.85元

前 言

有机化学是高等师范院校化学系的一门基础课，它对学生掌握化学专业知识，培养科学思维方法和独立工作能力有着重要作用。目前，函授教育发展迅速，规模较大。但是，至今比较适用的有机化学函授教材还较少。因此，西南地区高师函授教育协作会组织部份师范院校教师，编写具有高师函授教育特点的教材。

本教材分上、下两册出版，其主要特点是：

1. 参照部颁高等师范院校化学系《有机化学教学大纲》，采用官能团体系，由烃、烃的衍生物、专论三部份内容组成；突出了官能团的特征，适合当前我国高师有机化学和中学化学教学的实际情况。

2. 根据教学经验，将立体化学、分子轨道理论、电子效应等内容提到较前章节讲授，学生可较早运用有关理论去指导学习，并在后继各章进一步完善与深化这些理论，利于巩固和提高。

3. 有机硫和有机磷化合物、元素有机化合物没有另立专章，主要内容分散在有关章节；某些化合物的性质和制法合并在一处介绍。这种安排减少了内容重复，压缩了教材篇幅，而不影响教材的深广度。在醛酮之后增加“有机合成路线设计简介”一章，使学生尽早掌握有机合成路线设计的方法和原则、能适时总结和运用已学反应，并有更多机会进一步训练和提高有关的能力和技巧。

4. 教材内容衔接紧密，逻辑性强。有意识地采用了提出问题、分析问题、解决问题的方法安排具体内容，以启迪学生积极思维，培养科学的学习方法，较好地掌握有机化学学习规律。

5. 精心选编了与教材内容紧密配合的习题，并分为复习巩固、综合运用知识、要求用已学知识解决尚未学到的问题三个层次。这样，不但可巩固、深化所学的知识，而且能培养学生的逻辑推理、运用已学知识举一反三解决问题的能力。

6. 本教材不但有足够的材料，而且充分注意了教学方法，以利学生在获取知识的同时培养和发展智能；在适当处编入了一些插入语，这对激励学生勤奋学习，积极思考问题是有助处的。

7. 自学指导书和教材融为一体，文字易懂，基本原理阐述透彻，内容详略得当，便于自学。

本教材要求学生重点掌握的节、段前加注了星号“*”；内容提要是在其文字下用波纹“~~~~”表示；定义性内容的文字下加了小黑点“……”。对函授生可以不作要求的内容用小号排印。较难的习题前加了星号“*”。

本教材由西南师范大学黄志桂教授主编，云南师范大学吴兆莹、吴增元副教授和四川师

范学院范继能副教授担任副主编。参加编写的是西南师范大学黄志桂（1至6章）、邹君生（7、8章）；云南师范大学吴兆莹（9、10章和21章的部分）、吴增元（11、16章）；四川师范学院张又康（12章）、范继能（15章和17至20章）；重庆师范学院廖义全（13、14章）、中国人民解放军第三军医大学李晓阳（21章的部分）。习题系西南师范大学易林和四川师范学院蒋晓慧同志选编。范继能副教授对全书作了初编工作，黄志桂教授修改定稿。

试用教材的四川师范学院、西南师范大学、云南师范大学的有关教师；参加审稿、定稿会的泸州教育学院、自贡教育学院、云南教育学院、曲靖师专、楚雄师专、保山师专、昆明师专的教师，对本教材提出了许多有益的意见和建议；西南师范大学化学系和环化所的赵印婕、杨大斌、冯小明、吴朝明、黄承志、李远蓉、黄玉明、黄新华等同志为本书的编辑、编写、校对付出了大量劳动；西南地区高师函授教育协作会和西南师大出版社的领导和有关同志曾积极为本书的编写、出版创造条件、提供方便；在此致衷心感谢！

编 者 1988年11月

目 录

前 言

第十一章 醛、酮和醌	(1)
§11.1 醛、酮的结构和命名	(1)
一 醛、酮的结构	(1)
二 命名	(1)
§11.2 醛和酮的物理性质	(3)
§11.3 醛和酮的化学性质	(6)
一 醛和酮的亲核加成反应	(6)
二 α -碳原子上活泼氢原子的反应	(12)
三 氧化还原反应	(15)
§11.4 醛和酮的亲核加成反应历程	(19)
一 与负氢离子的加成	(20)
二 与金属有机化合物的加成	(24)
三 加成-消除反应	(25)
四 安息香缩合反应	(30)
§11.5 一元醛酮的制法	(31)
一 烃类的氧化	(31)
二 烃衍生物的氧化	(32)
三 羧酸及其钙盐的热解	(33)
四 酰基化反应	(34)
§11.6 重要的醛和酮	(35)
一 甲醛	(35)
二 乙醛	(36)
三 苯甲醛	(37)
四 丙酮	(37)
§11.7 不饱和醛、酮	(38)
一 乙烯酮 ($\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$)	(38)
二 α, β -不饱和醛、酮的性质	(39)
§11.8 醌	(42)
一 醌的性质	(43)
二 醌的制法	(44)
习 题	(45)

第十二章 有机合成路线及设计简介	(52)
§12.1 有机合成路线设计的基础-有机合成反应	(52)
一 形成碳链的反应	(52)
二 官能团的反应	(55)
三 产物的立体化学控制	(56)
§12.2* 有机合成路线设计	(56)
一 有机合成路线的初步考虑	(56)
二 有机合成路线的设计技巧	(59)
三 控制单元的选取	(70)
习 题	(72)
第十三章 羧酸和取代酸	(75)
§13.1 羧酸的分类和命名	(75)
§13.2 饱和一元羧酸的物理和光谱性质	(76)
一 羧酸的物理性质	(76)
二 羧酸的光谱性质	(77)
§13.3* 羧酸的化学性质	(78)
一 酸性	(79)
二 羧基中-OH的取代反应	(82)
三 脱羧反应	(84)
四 α -H的卤代反应	(87)
五 羧基的还原反应	(87)
§13.4* 羧酸的来源和制法	(87)
一 氧化法	(88)
二 羧化法	(90)
三 水解法	(91)
§13.5 重要的一元羧酸	(91)
一 甲酸	(91)
二 乙酸	(92)
三 苯甲酸	(92)
§13.6 二元羧酸	(92)
一 二元羧酸的物理性质	(92)
二 二元羧酸的化学性质	(93)
三 个别二元羧酸	(95)
§13.7 取代酸	(96)
一 卤代酸	(97)
二 羟基酸	(97)
三 羧基酸	(101)
习 题	(102)

第十四章 羧酸的酰基衍生物	(105)
§14.1 羧酸的酰基衍生物	(105)
一 羧酸酰基衍生物的命名	(105)
二 物理及光谱性质	(106)
三 羧酸酰基衍生物的化学性质	(108)
§14.2 酰基碳上的亲核取代反应历程	(117)
一 酯的水解历程	(117)
二 酰基衍生物水解、氨解、醇解的某些解释	(122)
§14.3 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯在有机合成上的应用	(123)
一 乙酰乙酸乙酯	(123)
二 丙二酸二乙酯	(127)
三 C-烷基化与 O-烷基化	(130)
§14.4 油脂和合成洗涤剂	(132)
一 油脂	(132)
二 肥皂和合成洗涤剂	(135)
三 蜡	(136)
§14.5 无机酰基化合物	(137)
一 碳酸衍生物	(137)
二 磷酸衍生物	(141)
三 磷脂和生物膜	(146)
习 题	(147)
第十五章 含氮化合物	(153)
§15.1 硝基化合物	(153)
一 硝基化合物的结构和命名	(153)
二 硝基化合物的物理及光谱性质	(154)
三 硝基化合物的化学性质	(154)
四 硝基化合物的制法	(158)
§15.2 胺类	(160)
一 胺的分类、命名和结构	(160)
二 胺的物理和光谱性质	(162)
三 胺的化学性质	(164)
四 胺的制法	(175)
五 烯胺与亚胺 烯胺化反应	(181)
六 个别化合物	(183)
§15.3 重氮和偶氮化合物	(184)
一 芳香族胺的重氮化反应	(184)
二 芳香族重氮盐的重要反应	(185)
三 重氮甲烷	(189)

四 偶氮化合物和染料简介	(190)
§15.4 反应活性中间体和分子重排	(193)
一 碳正离子及其重排反应	(194)
二 碳负离子及其重排反应	(201)
三 碳烯(卡宾)及其重排反应	(204)
四 缺电子氮及其重排反应	(206)
五 缺电子氧及其重排反应	(207)
六 联苯胺重排反应	(208)
习 题	(209)
第十六章 周环反应	(214)
§16.1 周环反应的理论 前线轨道理论	(214)
一 周环反应	(214)
二 分子轨道及其对称性	(214)
三 前线轨道理论	(219)
§16.2° 电环化反应	(220)
§16.3° 环加成反应	(225)
一 环加成反应的含义和分类	(225)
二 [2+2] 环加成反应	(225)
三 [4+2] 环加成反应	(226)
§16.4 σ -键迁移反应	(231)
一 氢原子参加的 [1, j] 迁移	(232)
二 碳原子参与的 [1, j] 迁移	(235)
三 [3, 3] σ 迁移	(236)
§16.5 简易伍德沃德-霍夫曼通则	(238)
一 电环化反应	(239)
二 环加成反应	(239)
三 σ 迁移反应	(240)
习 题	(240)
第十七章 杂环化合物和生物碱	(243)
§17.1 杂环化合物的分类和命名	(243)
一 杂环化合物的分类	(243)
二 杂环化合物的命名	(244)
§17.2 五员杂环化合物	(244)
一° 呋喃、噻吩和吡咯	(245)
二° 呋喃的重要衍生物——糠醛	(253)
三° 吡咯的重要衍生物——噻唑族化合物	(254)
四 咪唑和噻唑	(255)
五 吡啶	(256)

§17.3 六员杂环化合物	(257)
一• 吡 啶	(257)
二• 嘧 啶	(263)
三• 喹 啉	(263)
四• 嘌呤	(266)
§17.4 生物碱	(266)
一 概 述	(266)
二• 生物碱的一般性质和提取它的一般原理	(267)
三 生物碱结构的化学测定法	(268)
习 题	(270)
第十八章 碳水化合物	(275)
§18.1 单糖	(275)
一• 单糖的化学反应 (I) 及其构造式	(276)
二• 单糖的构型及化学反应 (I)	(277)
三• 单糖的化学反应 (II) 及环状结构	(286)
四 重要的单糖及其衍生物	(293)
§18.2 双糖	(295)
一• 蔗 糖	(296)
二• 麦 芽 糖	(297)
三 纤维二糖	(299)
四 乳 糖	(299)
§18.3 多糖	(299)
一• 纤维素及其应用	(299)
二• 淀 粉	(302)
三 糖 原	(305)
习 题	(306)
第十九章 氨基酸、蛋白质和核酸	(309)
§19.1 氨基酸	(309)
一 氨基酸的分类和命名 •天然氨基酸的结构特点	(309)
二• 氨基酸的性质	(312)
三• 氨基酸的制法	(317)
§19.2 多肽	(318)
一• 多肽的分类、命名及表示法	(318)
二 多肽构造的测定 端基分析	(319)
三 多肽的合成	(323)
§19.3 蛋白质	(326)
一 蛋白质的组成及分类	(326)
二• 蛋白质的结构	(327)
三• 蛋白质的性质	(329)
§19.4 酶	(331)
一 酶的化学性质	(331)
二 酶的分类和命名	(331)

三• 酶催化反应的 特 异 性.....	(332.)
§19.5 核 酸.....	(335)
一 核酸的分类 *组成.....	(335)
二 核酸的 结 构.....	(337)
三• 核酸的生理 功 能.....	(339)
习 题	(340)
第二十章 萜类和甾族化 合物	(342)
§20.1 萜类.....	(342)
一• 萜的含义及异戊二烯 规 律.....	(342)
二 萜的分类和 命 名.....	(342)
三 萜类的 反 应.....	(344)
§20.2 甾族化合物.....	(345)
一• 甾族化合物的结构和 命 名.....	(345)
二 甾族化合物的分类及代 表 物.....	(346)
三 甾族化合物的 反 应.....	(347)
习 题	(348)
第二十一章 合成高分子 化 合物	(350)
§21.1 概 述.....	(350)
一 高分子化合物的 意 义.....	(350)
二 高聚物的分子量及分子量 分 布.....	(351)
三 高分子化合物的分类和 命 名.....	(352)
§21.2 高聚物的合成反应.....	(356)
一 高聚物合成反应的 分 类.....	(356)
二 加聚反应.....	(357)
三 缩聚反应.....	(370)
§21.3 高聚物的结构与性能.....	(374)
一• 高聚物的 结 构.....	(374)
二• 高聚物的分子聚集态 转 变.....	(380)
三 高聚物的力学 性 能.....	(383)
四 高聚物的取向与各向 异 性.....	(386)
五• 高聚物的溶解 性 能.....	(387)
六 高聚物的耐热 性.....	(388)
七 高聚物的电学 性 质.....	(388)
八• 高聚物的老化与 稳 定.....	(389)
九 高聚物的光学 性 质.....	(391)
十 高聚物的透气 性.....	(391)
§21.4 高分子化合物的应用.....	(392)
一 概 述.....	(392)
二 耐热性高分子 材 料.....	(392)
三 功能性高分子 材 料.....	(395)
四 医用高 分 子.....	(396)
五 常用高分子 简 介.....	(398)
习 题	(398)

第十一章 醛、酮和醌

§11.1 醛、酮的结构和命名

一 醛、酮的结构

醛和酮分子中都含有羰基 (—C=O)，属羰基化合物。羰基与两个氢原子或一个烃基一个氢原子相连的是醛，羰基与两个烃基相连的是酮。它们的通式如下：



根据羰基上所连烃基的不同，可分为脂肪族醛、酮与芳香族醛、酮；根据烃基的饱和或不饱和，又可分为饱和醛、酮和不饱和醛、酮；根据分子中羰基的数目分为一元醛、酮，二元醛、酮等。在一元酮中两个烃基相同的叫单一酮，两个烃基不同的叫混合酮。

碳原子相同的饱和一元醛、酮的分子式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ，互为官能团异构体。

羰基是醛、酮的官能团。羰基碳原子为 sp^2 杂化状态，碳原子的三个 sp^2 杂化轨道除两个与其它原子形成共价键外，另一个 sp^2 杂化轨道与氧原子的一个 2p 轨道沿键轴方向重叠形成 σ 键，碳原子未参与杂化的 2p 轨道与氧原子的另一个 2p 轨道侧面重叠形成 π 键，氧上的两对孤电子，分别占据 2s 轨道和一个 2p 轨道，见 [图 11.1, (a)]。

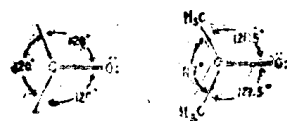


图 11.1 (a)

醛、酮分子中的羰基双键是由两个电负性不同的原子组成的，由于氧原子的电负性较大，碳氧之间的成键电子云，特别是易于流动的 π 电子云偏向于氧，氧原子带有部分负电荷，碳原子带有部分正电荷，所以羰基是一个极性基。醛、酮是极性分子，有一定的偶极矩，见 [图 11.1, (b)]。

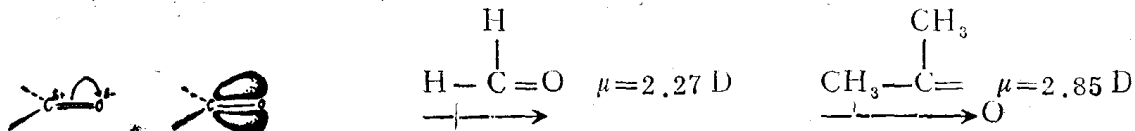


图 11.1 (b)

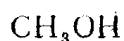
羰基的 π 键示意图

二 命名

简单的醛酮用习惯命名法，结构较复杂的则用系统命名法。

(一) 习惯命名法 醛的习惯命名法与醇相似，只要将相应的“醇”改为“醛”即可。

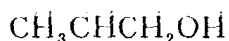
例如:



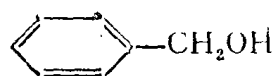
甲醇



乙醇



异丁醇



苯甲醇



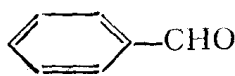
甲醛 (蚁醛)



乙醛 (醋醛)

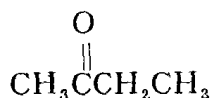


异丁醛

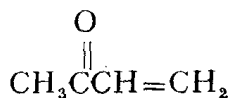


苯甲醛

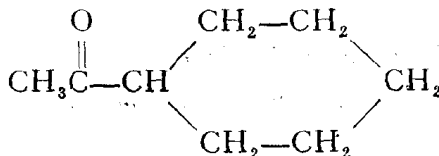
酮类按照羰基所连的两个烃基来命名。例如:



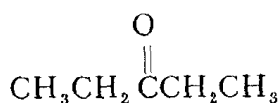
甲基乙基酮



甲基乙烯基酮



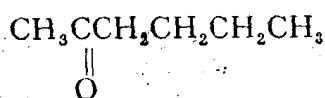
甲基环己基酮



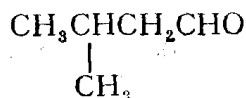
二乙基酮

(二) 系统命名法 醛、酮的系统命名法是先选择含羰基的最长碳链作为主链, 然后将主链碳原子编号。由于醛基一定在碳链的一端, 总是占第一位, 而酮的羰基必定在碳链的中间, 编号时从靠近羰基的一端开始, 使酮基的位次为最小数字, 并把数字标明在酮的名称前面。主链上有取代基时, 要把取代基的位次、数目及它的名称写在某醛、某酮名称的前面。

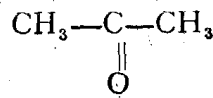
例如:



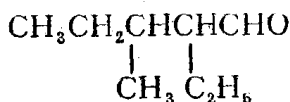
2-己酮



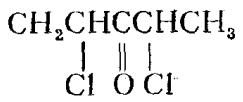
3-甲基丁醛



丙酮

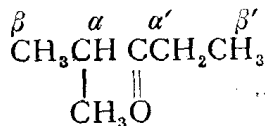


3-甲基-2-乙基戊醛



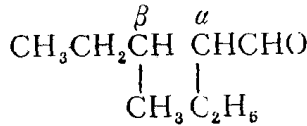
2,4-二氯 3-戊酮

文献中也有用另一种编号的方法, 把靠近羰基的碳原子用希腊字母 α 表示, 其次是 β , γ ……等。例如:



α -甲基-3-戊酮

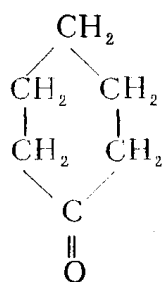
(即 2-甲基-3-戊酮)



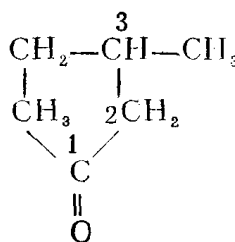
β -甲基- α -乙基戊醛

(即 3-甲基-2-乙基戊醛)

环内酮的命名类似于链酮, 只在前面加一个环字。若环上有取代基时, 应从羰基起将环编号, 并使取代基的位次最小。例如:

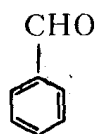


环己酮

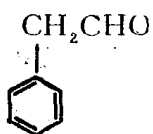


3-甲基环戊酮

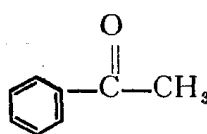
芳香族醛、酮的命名，以相应的脂肪醛、酮为母体，而芳烃基作为取代基。例如：



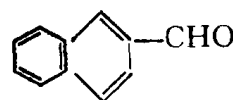
苯甲醛



苯乙醛



苯乙酮



p-萘甲醛

§11.2 醛和酮的物理性质

甲醛在室温下为气体，其它低级和中级一元醛酮为液体，高级醛酮和二苯甲酮等简单芳酮为固体。

醛、酮的沸点比分子量相当的烃和醚稍高，但比相应的醇要低，这是由于醛、酮分子中羰基的极化使碳原子上带有部分正电荷，氧原子上带有部分负电荷，偶极之间的静电引力使醛、酮分子间的吸引力大于分子量相当的烃和醚，因而沸点也比它们高。但醛、酮的分子间不能象醇那样生成氢键，因此沸点较相应的醇要低。

醛、酮分子羰基上的氧原子可以作为受体与水生成氢键。因此，低级醛、酮在水里的溶解度较大。甲醛、乙醛和丙酮能与水混溶，其它的醛、酮在水里的溶解度随分子量增加而减小，大多数微溶或不溶于水（苯甲醛在水里的溶解度为3%），但易溶于一般的有机溶剂。

常见的一元醛、酮的物理常数见表 11.1

名 称	结 构 式	熔点/°C	沸点/°C	d_4^{20}	n_D^{20}
甲 醛	HCHO	-92	-21	0.815	—
乙 醛	CH ₃ CHO	-121	20.8	0.7834 ¹⁸	1.3316
丙 醛	CH ₃ CH ₂ CHO	-81	48.8	0.8658	1.3636
丁 醛	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CHO	-99	75.7	0.8170	1.3843
戊 醛	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ CHO	-91.5	103	0.8095	1.3944
苯 甲 醛	C ₆ H ₅ CHO	-26	178.1	1.04151	1.546
苯 乙 醛	C ₆ H ₅ CH ₂ CHO	33—34	195	1.0272	1.5255

丙 酮	<chem>CH3COCH3</chem>	-95.35	56.2	0.7899	1.3588
丁 酮	<chem>CH3COCH2CH3</chem>	-86.35	79.6	0.8054	1.3788
2-戊酮	<chem>CH3COCH2CH2CH3</chem>	-77.8	102.4	0.8089	1.3895
3-戊酮	<chem>CH3CH2COCH2CH3</chem>	-39.8	121.7	0.8138	1.3924
环己酮	<chem>C1CCCCC1=O</chem>	-16.4	155.65	0.9478	1.4507
苯 乙 酮	<chem>CC(=O)c1ccccc1</chem>	20.5	202	1.0281	1.5372
二 苯 酮	<chem>O=C(c1ccccc1)c2ccccc2</chem>	48	305.9	1.146	

醛、酮的红外光谱性质 红外光谱法是鉴定分子中存在羰基的好方法，羰基的两个键与氢或 sp^3 杂化碳相连的化合物最本质的光谱物性是在红外区 $1740 \sim 1705 \text{ cm}^{-1}$ 处呈现一强烈吸收带，这是由于羰基伸缩振动的结果（表 11.2），这区域很少混有其它强吸收带，故为最有用的谱带之一，通常也是首先查找的谱带之一。一般情况下，醛吸收频率（近于 1730 cm^{-1} ）稍高于酮（近于 1715 cm^{-1} ），然而正如环烷酮类的频率受环大小影响一样，结构因素有着重大影响（表 11.2）。此外，除羰基伸缩振动带外，醛还在 2750 cm^{-1} 附近有一个 C—H 伸缩振动谱带。乙醛与丁酮和苯甲醛的红外光谱图，见 [图 11.2]、[图 11.3]、[图 11.4]。

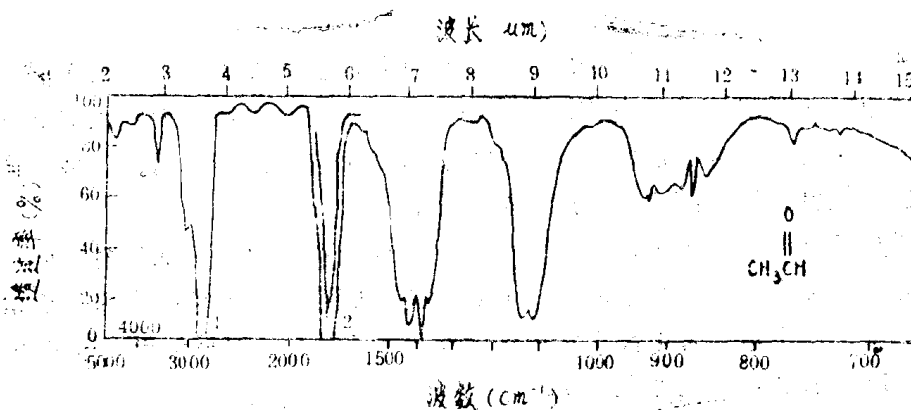


图 11-2 乙醛的红外光谱

1. 醛基 C—H 拉伸振动； 2. C=O 拉伸振动— 1730 cm^{-1}

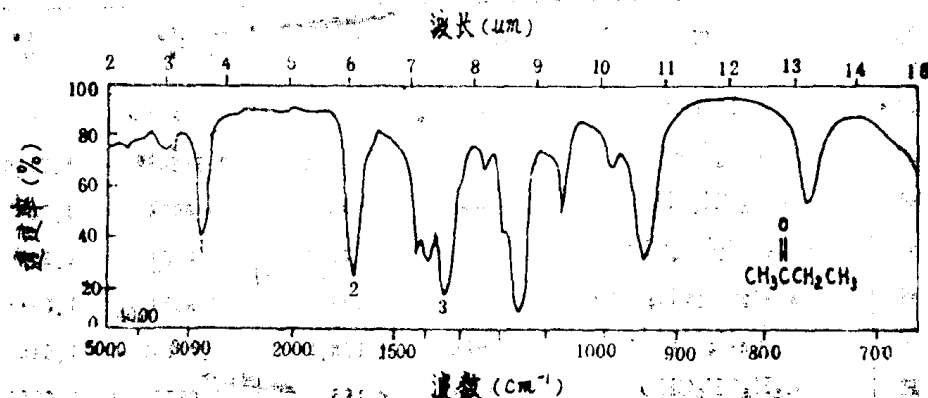


图 11-3 丁酮的红外光谱

1. 饱和 C—H 拉伸振动； 2. 拉伸振动— 1720 cm^{-1} ； 3. 饱和 C—H 弯折振动

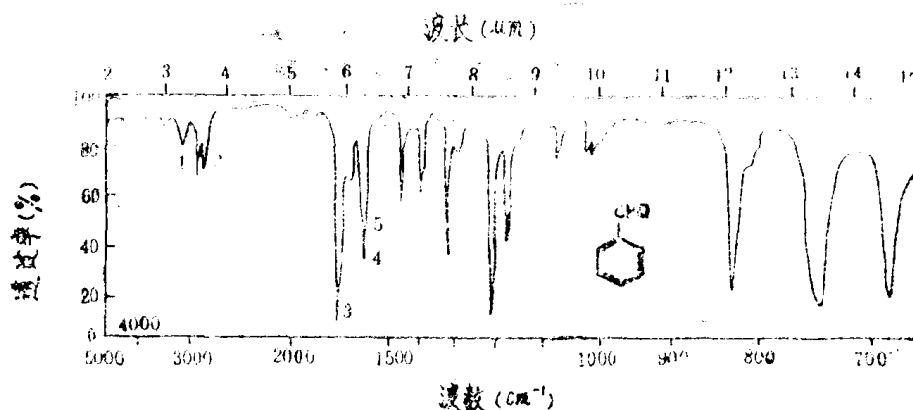


图 11-4 苯甲醛的红外光谱

1. 芳烃C—H拉伸振动;
2. 醛基C—H拉伸振动;
3. C=O拉伸振动—1706cm⁻¹;
4. 芳环C=C拉伸振动;
5. 芳环与C=O共轭, 环振动吸收—1580cm⁻¹

表11.2 各类型醛酮分子中羰基的伸缩振动频率

化合物类型	C=O伸缩频率/cm ⁻¹	化合物类型	C=O伸缩频率/cm ⁻¹
$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C=O \end{array}$	1740—1720	$\begin{array}{c} RCH=CH \\ \\ R-C=O \end{array}$	1685—1665
$\begin{array}{c} R \\ \\ R-C=O, \text{ 环己酮} \end{array}$	1720—1702	$\begin{array}{c} RCH=CH \\ \\ RCH=CH-C=O \end{array}$	1670—1660
环丙酮类	1810	$\begin{array}{c} R \\ \\ Ar-C=O \end{array}$	1700—1680
环丁酮类	1775	$\begin{array}{c} Ar \\ \\ Ar-C=O \end{array}$	1670—1660
环戊酮	1740	$\begin{array}{c} H \\ \\ RCH=CHCH=CH-C=O \end{array}$	1680—1660
$\begin{array}{c} RCH \quad CH \\ \quad \\ H-C=O \end{array}$	1705—1680		

醛和酮的核磁共振谱

羰基在核磁共振谱上的效应是使附近的氢的磁场强度降低, 化学位移升高, 与羰基直接相连的H约在9.9 PPM处, 它比双键上氢的化学位移(5 PPM)大约高4 PPM. 这是由于羰基极性的影响降低醛基H屏蔽效应的结果.

所以, NMR 提供了一种区别醛和酮的较准确的方法. 乙醛的核磁谱如[图11.5], 乙醛分子中CH₃-的氢被醛基氢分裂为双峰, 其

化学位移为2.2 PPM, 而醛基—C=O氢被甲基分裂四重峰, 化学位移为9.7 PPM,

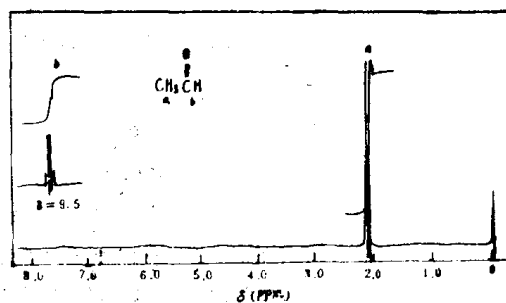


图11-5 乙醛的核磁共振谱

醛和酮的化学位移值见表 11.3

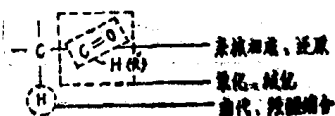
表11.3 醛和酮的氢的化学位移

氢	化 学 位 移 (δ)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	9.5(PPM)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2.0(PPM)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CH}_2\text{R} \end{array}$	2.2(PPM)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{CHR}_2 \end{array}$	2.4(PPM)

§ 11.3* 醛和酮的化学性质

醛、酮的主要反应决定于它们的官能团羰基 $(\text{R})\text{H}-\overset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}^{\delta+}=\overset{\delta-}{\text{O}}$ 。由于羰基里的 π 电子在相当大的程度上被拉向氧原子周围，所以羰基的碳是缺电子的，羰基的氧是富电子的，醛类 $-\text{C}=\text{O}$ 的偶极矩 $\mu=2.7\text{D}$ ，几乎是完全极化的 $\overset{+}{\text{C}}-\overset{-}{\text{O}}$ 的偶极矩（计算值 6D ）的一半。而且羰基是平面结构，试剂从上面和下面的进攻都不受阻碍。这使进攻试剂易于接近，使具有极性的羰基非常活泼。

怎么样的试剂会进攻这个基团呢？由于带一定负电荷的氧原子是比较稳定的，而缺电子的羰基碳原子活泼性比较大，所以缺电子的羰基碳原子成为活泼的反应中心，容易接受富电子的亲核试剂进攻，使得醛和酮的典型反应是亲核加成反应。醛、酮的反应部位主要在羰基附近。



一 醛和酮的亲核加成反应

羰基的极化不但决定了羰基具有易进行亲核加成的性质，而且也决定了羰基加成反应的方向及产物。较重要的亲核试剂对羰基加成的方向可图示如下：

