

医学化学

江苏大学化学化工学院

第16章 醛、酮、醌

16.1 醛和酮

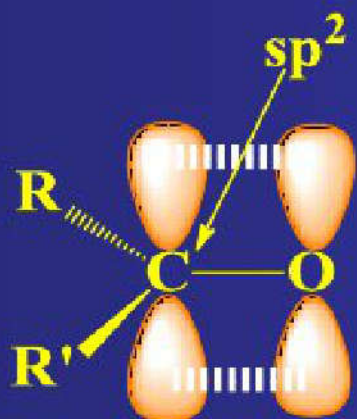


江苏大学化学化工学院



第16章 醛、酮、醌

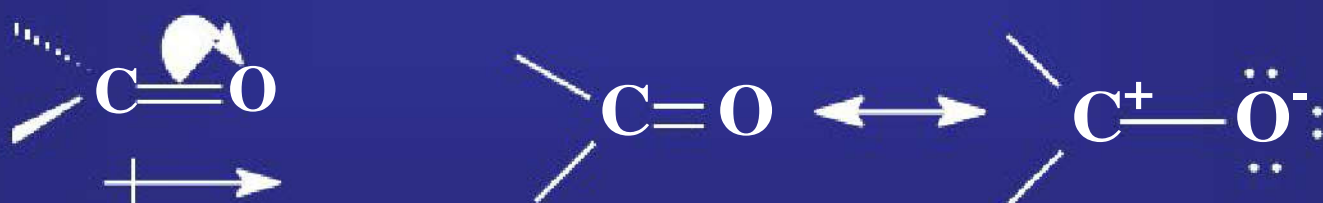
醛和酮——结构



羰基碳： sp^2 杂化；羰基为平面型

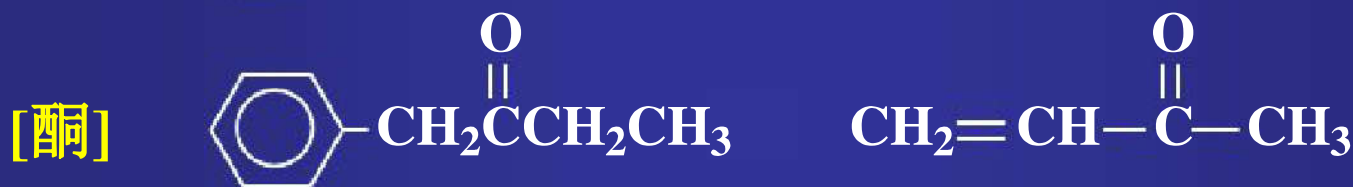
羰基： $>C=O$ 一个 σ 键、一个 π 键

羰基为极性基团。



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——分类与命名



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——物理性质

	CH_3COCH_3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	
bp $^\circ\text{C}$	56	97	不能形成氢键
	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	
bp $^\circ\text{C}$	-0.5	49	

沸点：醇 > 醛、酮 > 烷烃和醚

溶解性：低级醛、酮可溶于水

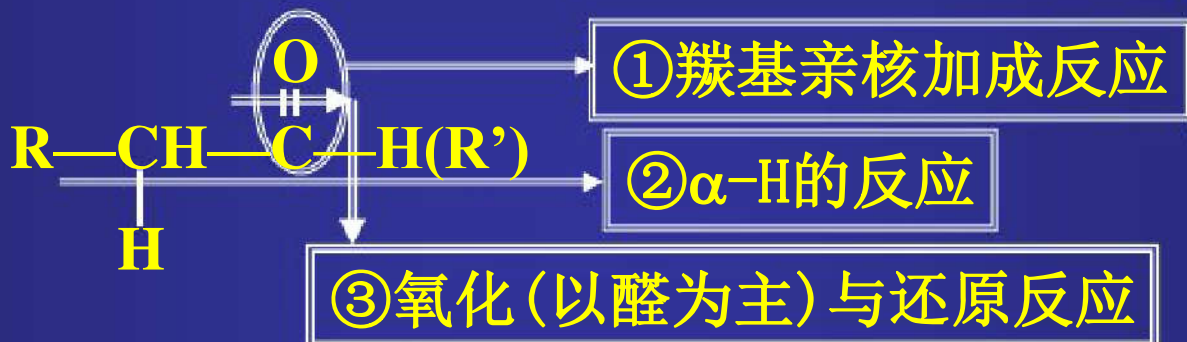
所有醛、酮易溶于有机溶剂



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

分析官能团



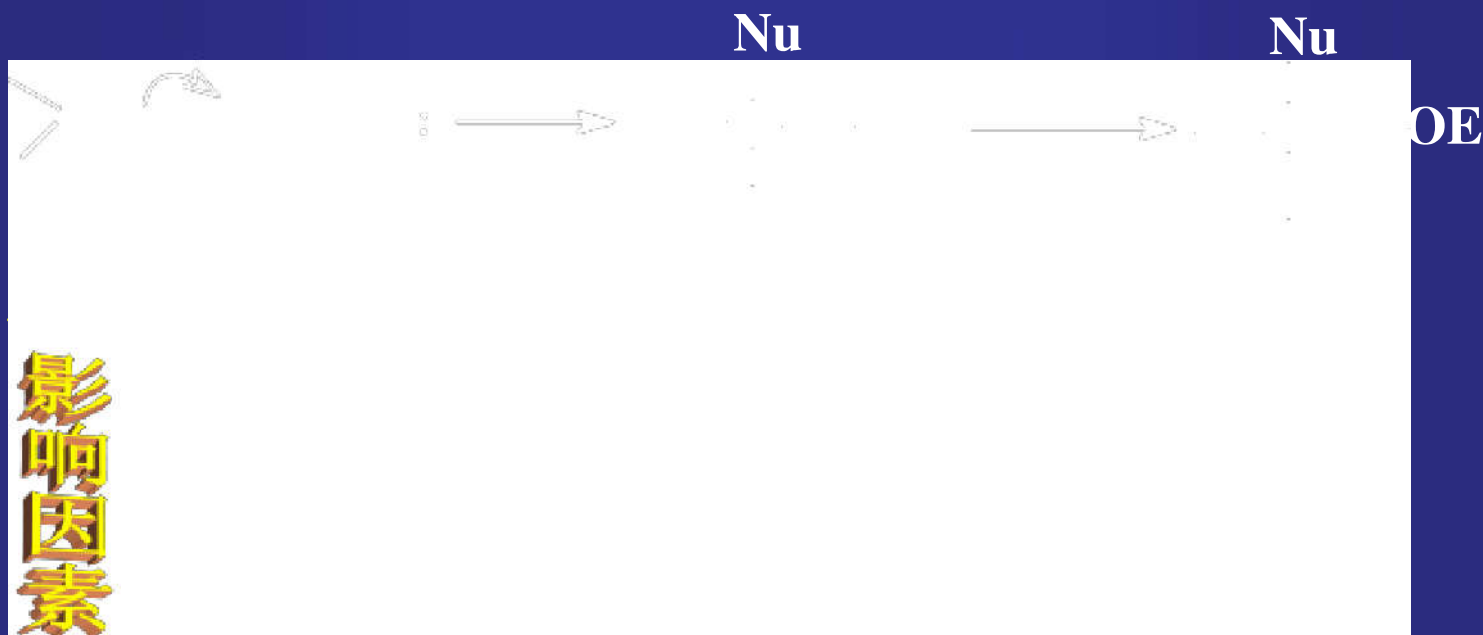
④ α, β -不饱和羰基化合物的共轭加成 (本书未及)



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应



影响因素



江苏大学化学化工学院



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应

亲核加成反应的活性顺序



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应——与氢氰酸的反应



范 围:

醛、脂肪族甲基酮、
八个碳以下的环酮。

碱性条件可增加CN⁻浓度，有利反应进行：



酸性条件降低CN⁻浓度，不利于反应进行



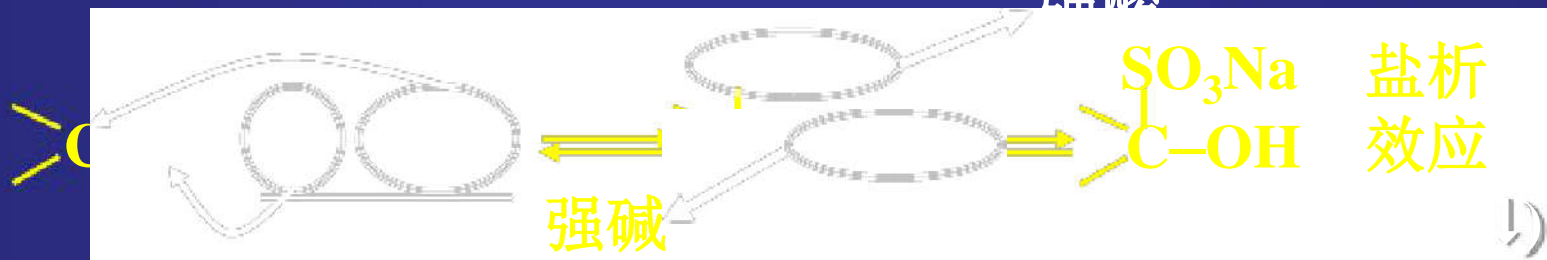
江苏大学化学化工学院



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应——与亚硫酸氢钠的反应



范围： 醛、脂肪族甲基酮、八个碳以下的环酮。

用途： *

- 鉴别醛、脂肪族甲基酮、八个碳以下的环酮
- 分离提纯



江苏大学化学化工学院

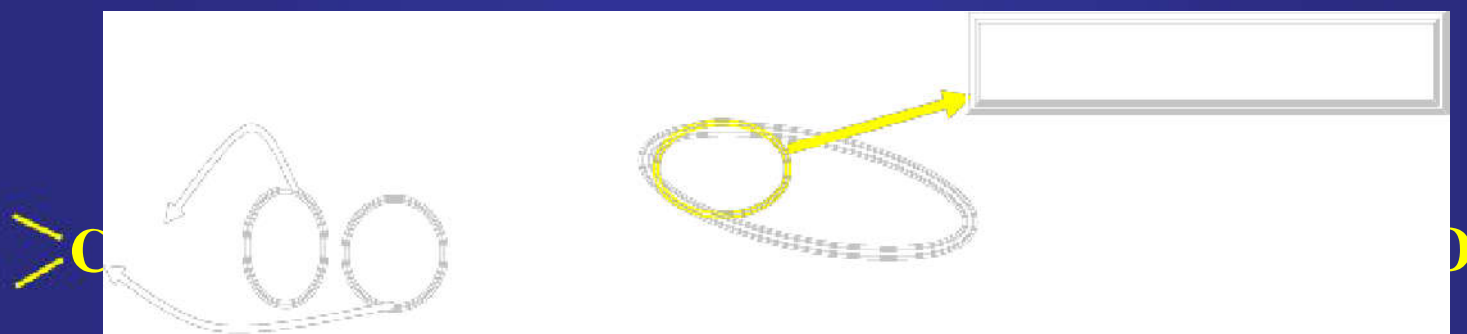


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应——与醇的反应

(1) 半缩醛、缩醛的生成（用无水酸催化）



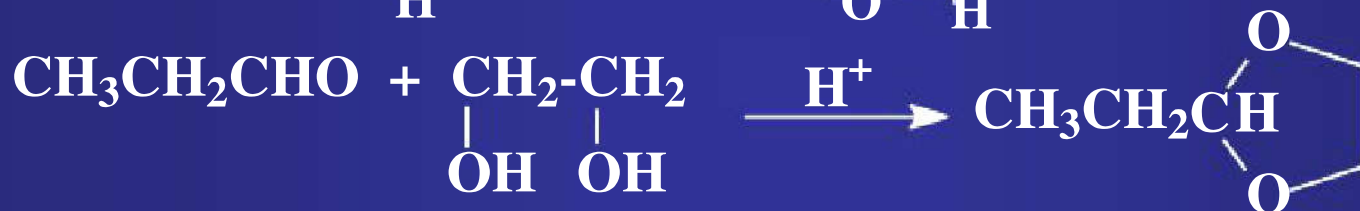
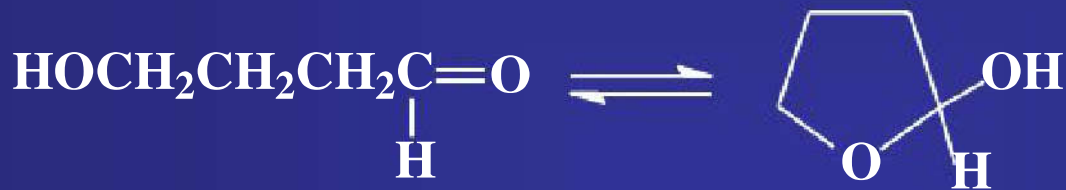
结构似醚，稳定



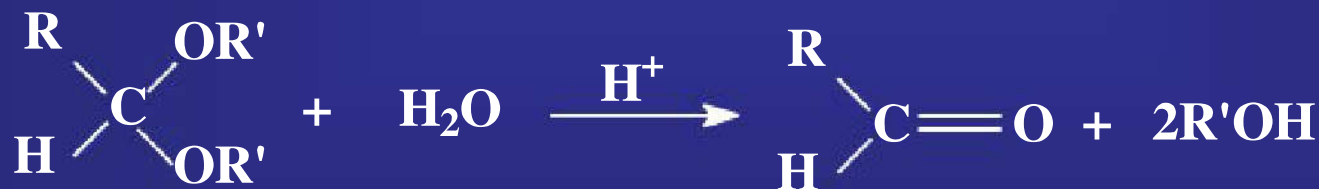
第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应——与醇的反应



缩醛对碱、氧化剂稳定。在稀酸溶液中易水解成醛和醇

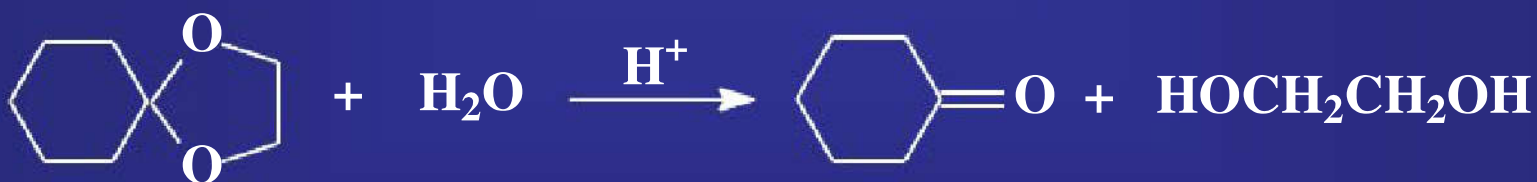
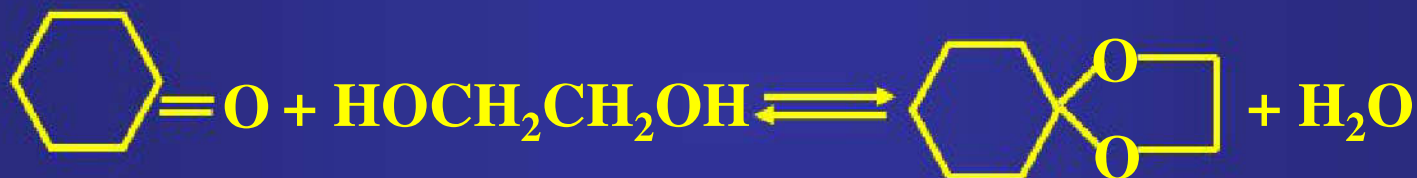


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应——与醇的反应

(2) 缩酮的生成



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应——与醇的反应

(3) 应用：保护羰基

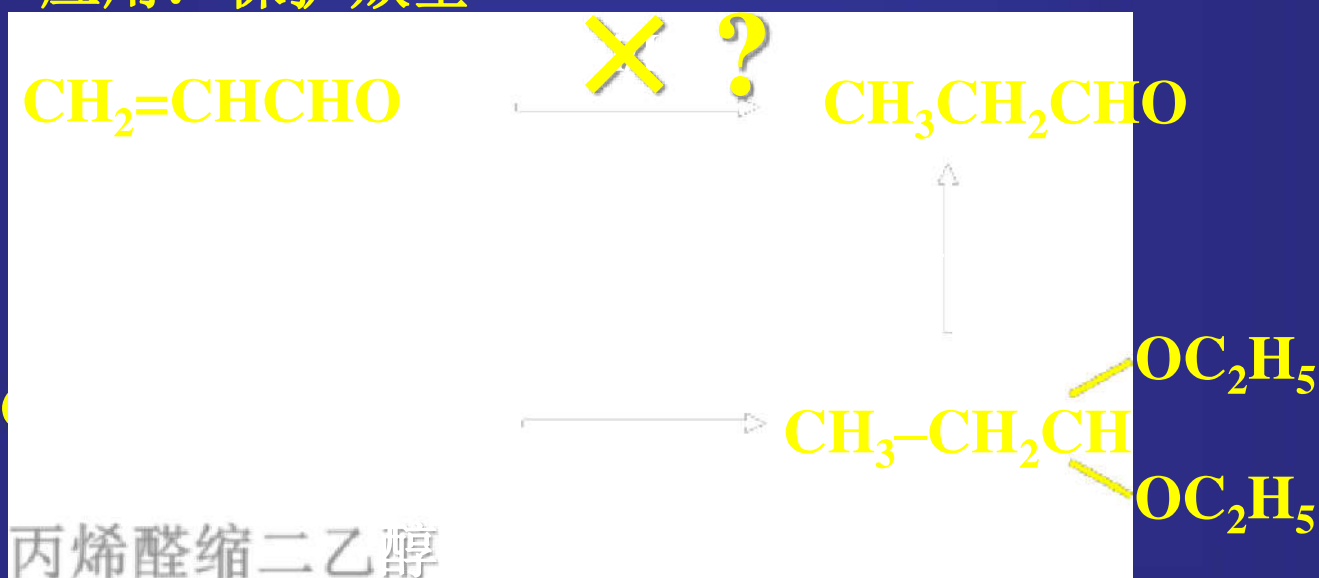


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应——与醇的反应

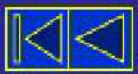
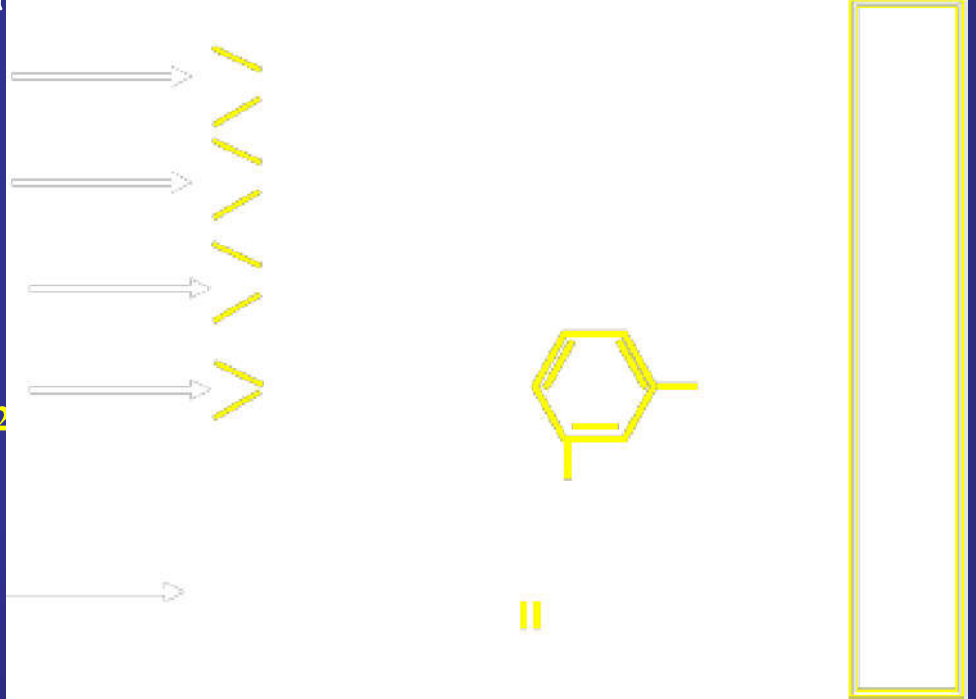
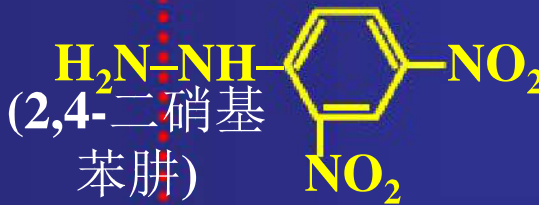
(3) 应用：保护羰基



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应——与氨的衍生物的反应



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

1、羰基的亲核加成反应——与氨的衍生物的反应



羰基试剂

用于分离、提纯、鉴定结构



江苏大学化学化工学院



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

2、 α -H的反应——卤代反应



鉴
别

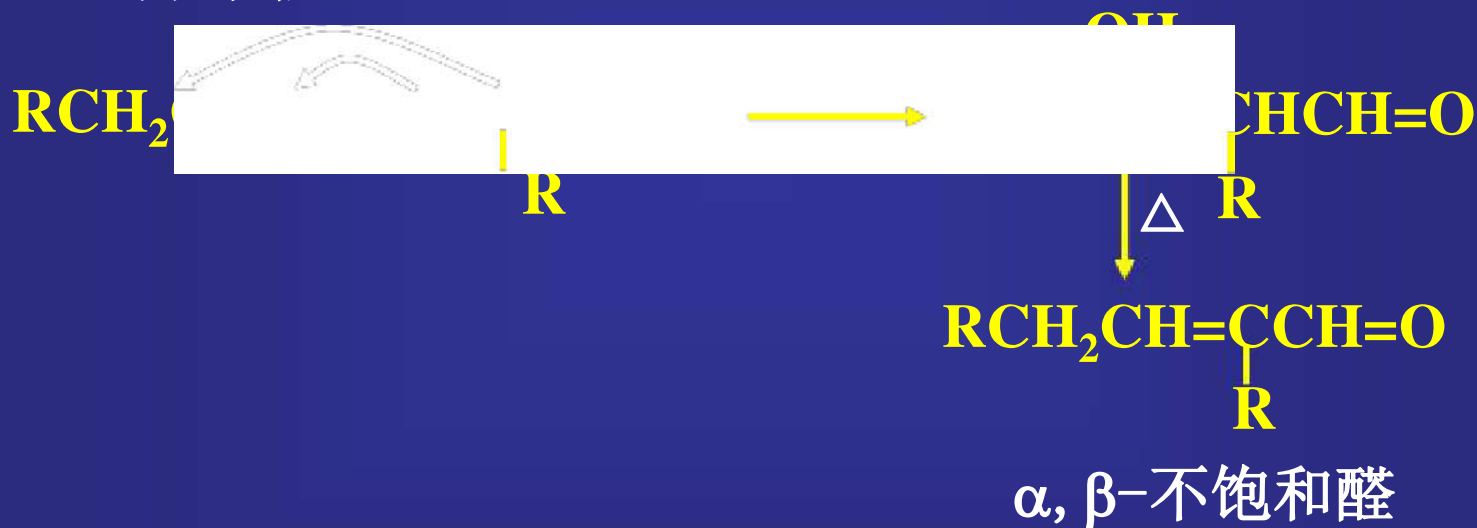


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

2、 α -H的反应——羟醛缩合反应

(1) 自身缩合



江苏大学化学化工学院

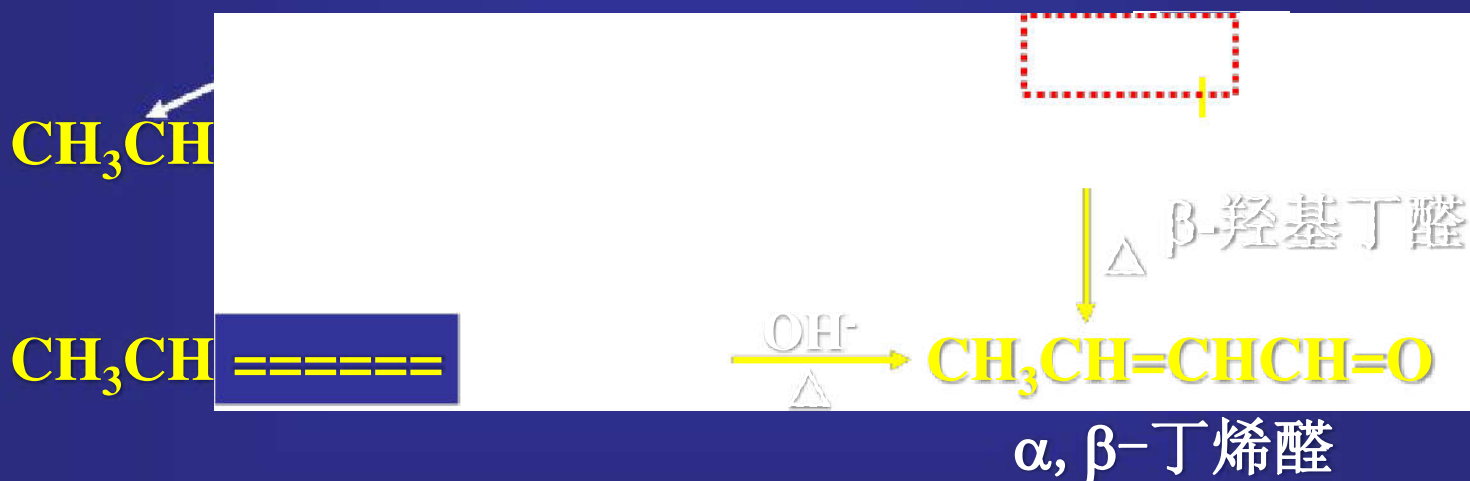


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

2、 α -H的反应——羟醛缩合反应

(1) 自身缩合



江苏大学化学化工学院



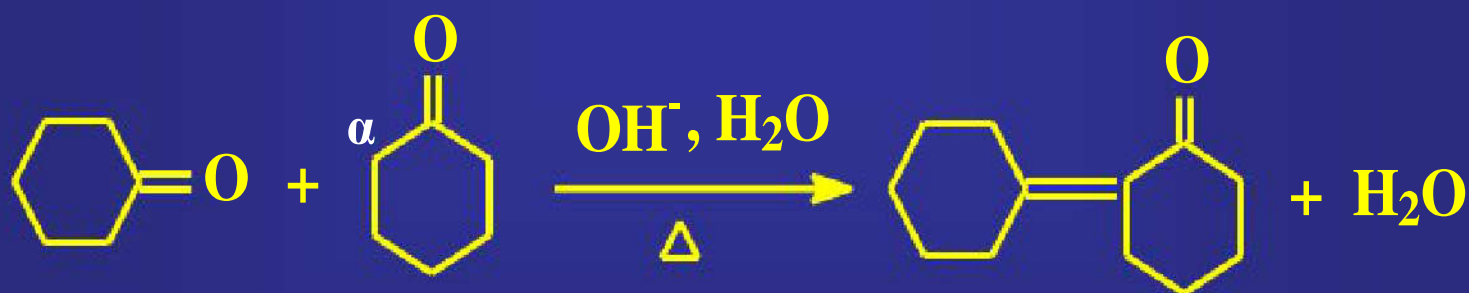
第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

2、 α -H的反应——羟醛缩合反应

(1) 自身缩合

含 α -H的酮也能发生羟醛缩合反应



江苏大学化学化工学院

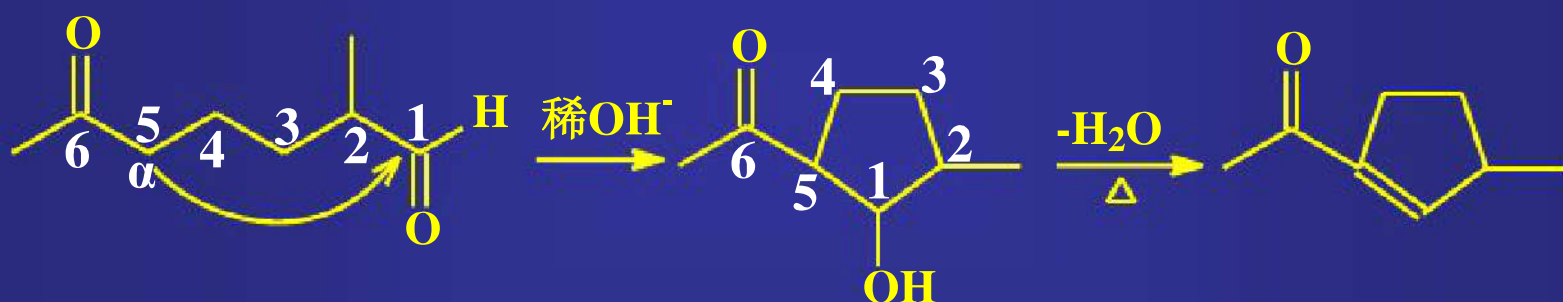


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

2、 α -H的反应——羟醛缩合反应

(2) 分子内羟醛缩合



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

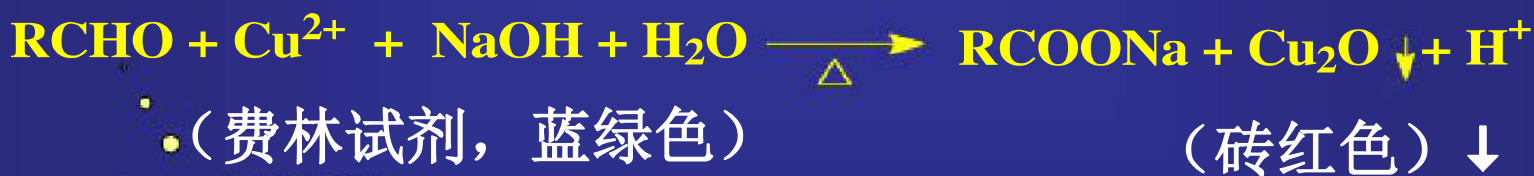
所有的醛

3、氧化和还原反应——氧化反应

(1) 与托伦试剂的反应 (与酮不反应)



(2) 与菲林试剂和本尼迪特试剂的反应



脂肪醛



江苏大学化学化工学院

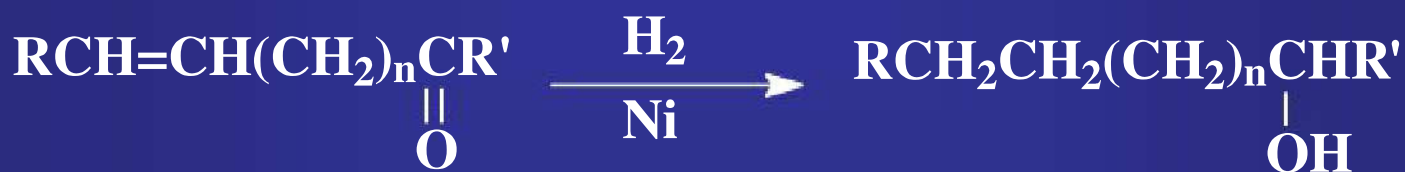


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

3、氧化和还原反应——还原反应

(1) 催化加氢

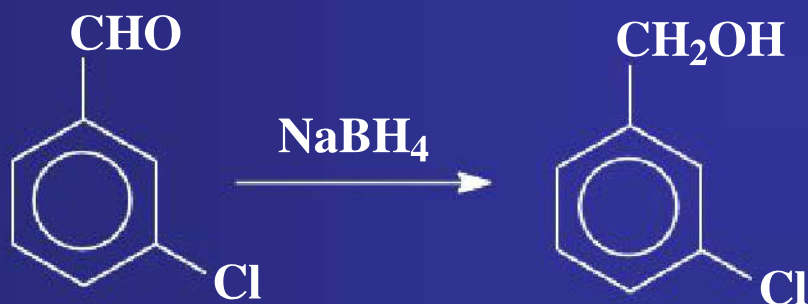


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

3、氧化和还原反应——还原反应

(2) 金属氢化物还原



[NaBH₄]

缓和的还原剂，选择性较强（只还原醛、酮的羰基），反应可在水或醇溶液中进行。

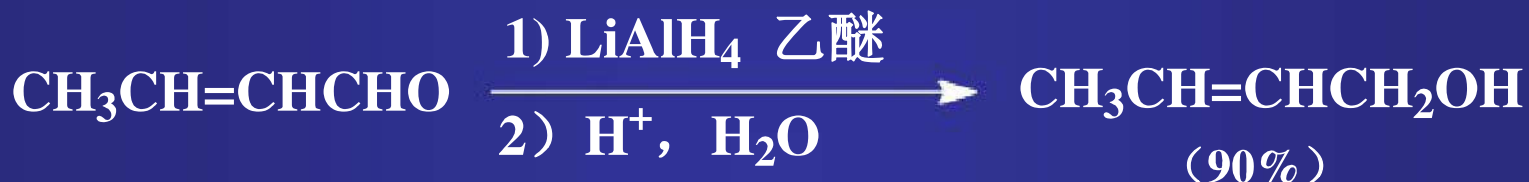


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

3、氧化和还原反应——还原反应

(2) 金属氢化物还原



[LiAlH₄]

LiAlH₄ 极易水解，无水条件下反应；选择性好，还原性强于NaBH₄，还可还原羧酸和酯的羰基及其它不饱和基团。



第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

3、氧化和还原反应——还原反应

(3) 克莱门森还原

适用于对酸稳定的化合物



Zn-Hg 锌汞齐



江苏大学化学化工学院

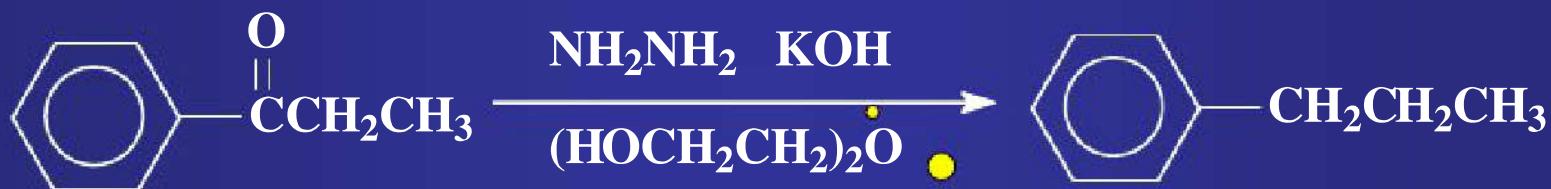


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

3、氧化和还原反应——还原反应

(4) 沃尔夫-凯西纳-黄鸣龙还原



适用于对碱稳定的化合物

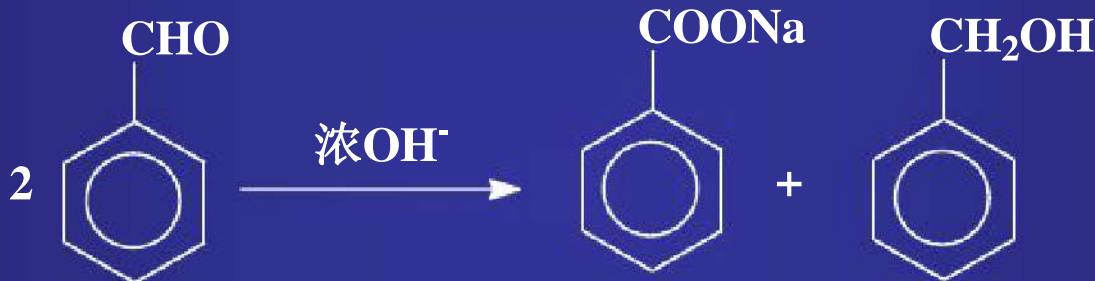


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

3、氧化和还原反应——歧化反应

无 α -H的醛，在浓碱作用下发生的自身氧化还原反应



反应条件：浓碱

反应结果：一分子醛还原成醇，
一分子醛氧化成酸。

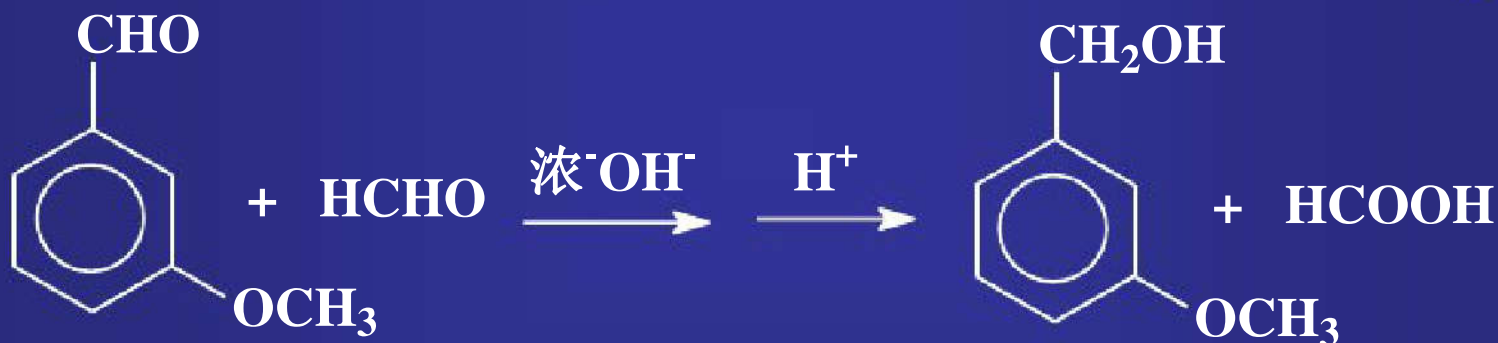


第16章 醛、酮、醌

醛和酮——化学性质

3、氧化和还原反应——歧化反应

* 交叉歧化反应 *



反应结果：甲醛氧化成酸，另一醛还原成醇



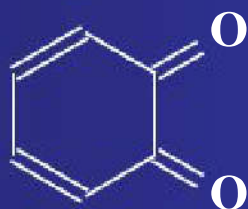
江苏大学化学化工学院



第16章 醛、酮、醌

醌——结构与命名

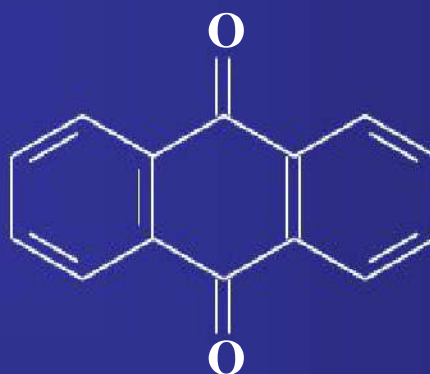
含有共轭环己二烯二酮结构单元的化合物



邻苯醌



1,4-萘醌

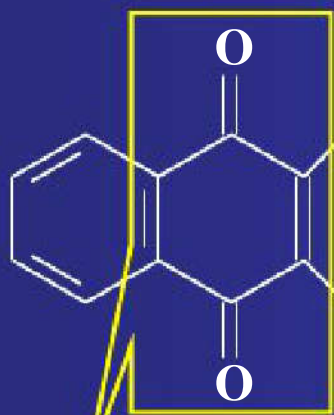


9,10-蒽醌



第16章 醛、酮、醌

醌——重要的醌



CH₃



维生素K₁

对苯醌



江苏大学化学化工学院



第16章 醛、酮、醌

醌——醌的性质（补充）

碳碳双键的加成

羰基加成

