

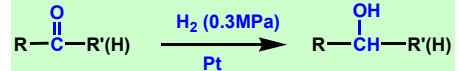
9.9 醛酮的还原反应

羰基的两种主要还原形式



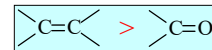
1

1. 催化氢化还原



- 醛酮催化加氢产率高, 后处理简单, 是工业上常用的加氢方法。
- 使用Pt、Ni、Pd等金属催化剂, 多数为贵金属。
- 反应选择性较差, 若分子中还有其它基团如: C=C、C≡C、NO₂、CN、COOR'等也将被还原。

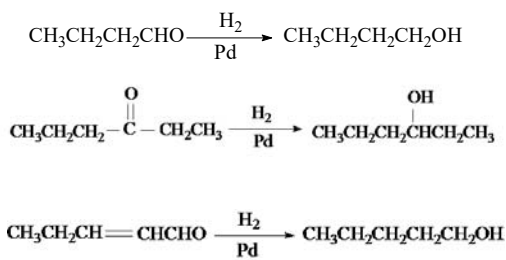
还原活性:



2

2

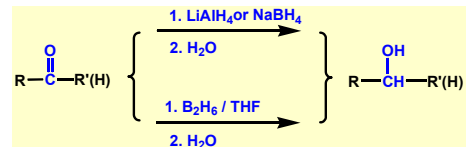
例:



3

3

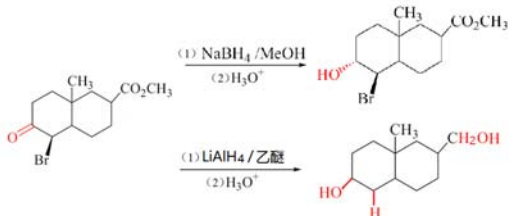
2. 金属氢化物还原 (负氢试剂)



- 该还原反应也是一个亲核加成反应, 亲核试剂是H⁻。
- LiAlH₄的还原能力较NaBH₄强。二者在还原时均不影响C=C、C≡C, 但NaBH₄在还原时还不影响COOH、NO₂、CN等基团。
- NaBH₄是缓和还原剂, 可在水或醇溶液中反应。

4

例:

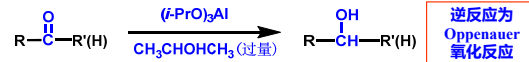


了解: 加入酸 (质子酸或Lewis酸) 后, 还原能力会提高。

5

5

3. Meerwein-Ponndorf (麦尔外因-彭杜尔夫) 还原

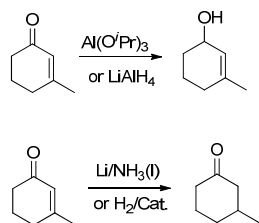


逆反应为
Oppenauer
氧化反应

- 异丙醇铝也可看成是一个“负氢”性的还原剂。
- 六元环过渡态
- 使用异丙醇铝对醛、酮进行还原, 其反应选择性也很高, 而且不影响C=C、C≡C、NO₂、X等基团。

6

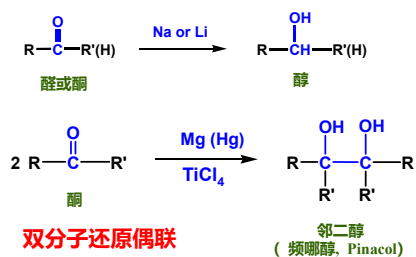
6

例: α, β -不饱和酮的还原 (重要)

7

7

4. 醛酮被金属还原至醇或二醇 (了解)

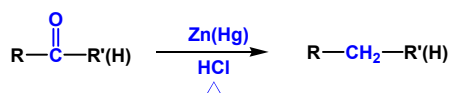


□ 收率往往不高, 而用于醛的还原其收率更低。

8

8

5. Clemmensen还原醛酮羰基至亚甲基 (加酸还原) ★★★



- 在锌汞齐/浓盐酸作用下, 酮羰基被还原为亚甲基。
- 适用于对酸稳定的体系
- 孤立碳碳双键不被还原, 共轭碳碳双键 (α, β -不饱和醛酮) 被还原

9

9

➤ 合成上的应用

制备直链烷基苯 (酰化再还原)

例:



Friedel-Crafts反应

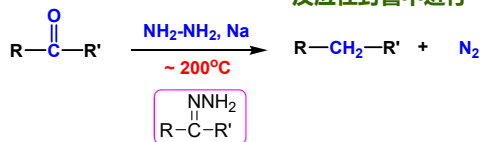
烷基苯

10

10

6. Wolff-Kishner还原醛酮羰基至亚甲基 (加肼还原) ★★★

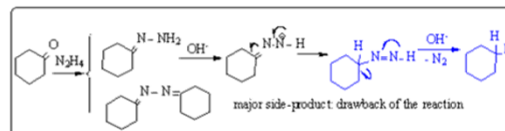
反应在封管中进行



- 适用于对碱稳定的体系
- 分子中的碳-碳双键不被还原
- 反应条件比较苛刻

11

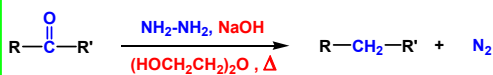
11



12

12

黄鸣龙改良法 (Huang-Minlon modification)



无水肼难制备、易吸水，价格昂贵。黄鸣龙用 $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (85%) 代替无水肼，以 NaOH 代替 $\text{Na} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ，用 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (b.p 245°C) 代替乙醇，常压代替高压，回流蒸出水及过量肼，反应时间短 (3-4 h)、产率高、成本低。

13

克莱孟森还原法和沃尔夫-基西诺-黄鸣龙反应比较：

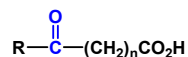
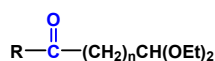
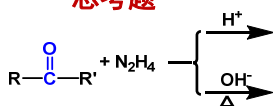
- 两个反应都是将羰基还原成亚甲基的反应。
- 前者是在酸性条件下的还原，适用于对酸不敏感的化合物
- 后者是在碱性条件下的还原，适用于对碱不敏感的化合物。
- 两者互为补充

14

13

14

思考题

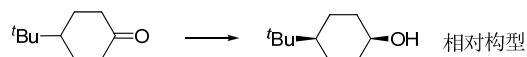


15

15

思考题 (了解)

使用还原剂 (A)，可实现下列转化。



A. $\text{Al}(\text{OPr})_3/\text{iPrOH}$

B. NaBH_4

C. $\text{N}_2\text{H}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{KOH}$

D. Na/NH_3

C：将羰基还原为 CH_2

16

16

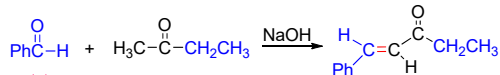
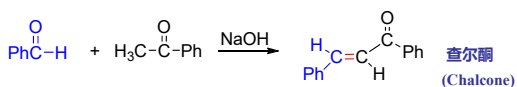
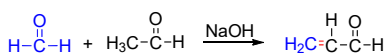
9.10 无 α -H的醛性质

- 亲核加成反应中的亲电试剂 (前面已讲)
- 歧化反应
- 安息香缩合反应
- 保护基和去保护 (缩醛时已讲)

17

17

回顾：一些有意义的交叉羟醛缩合反应



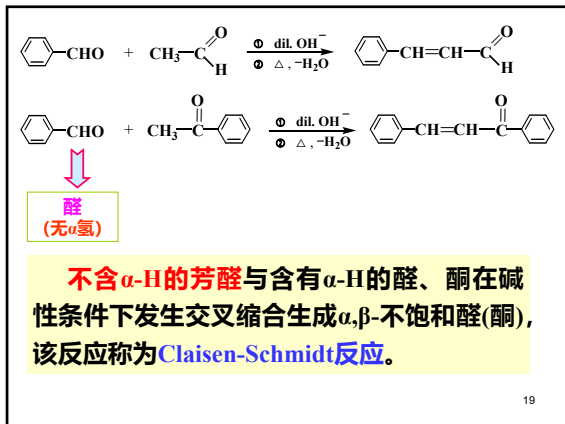
醛 (无 α -H)

醛、酮 (有 α -H)

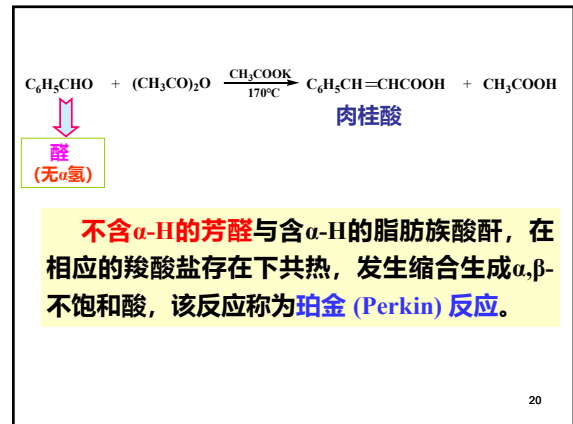
主要产物

18

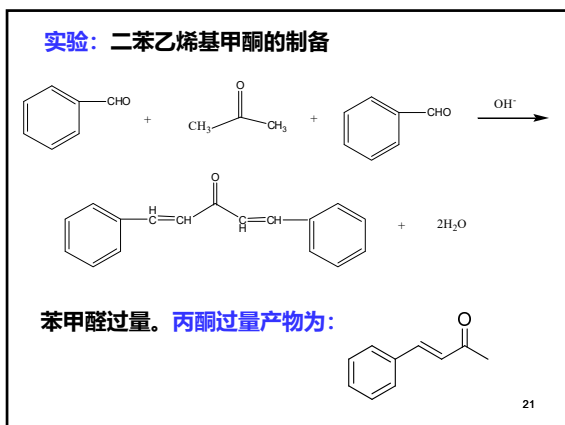
18



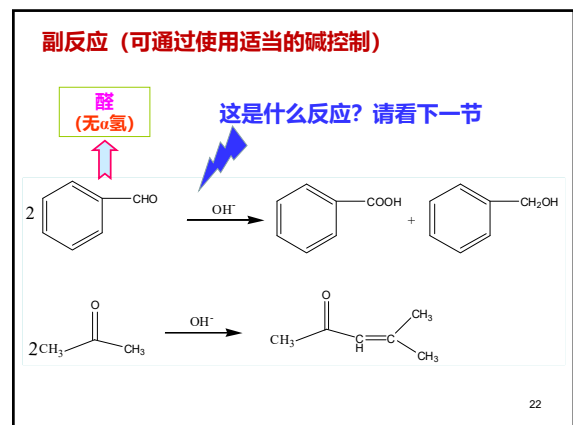
19



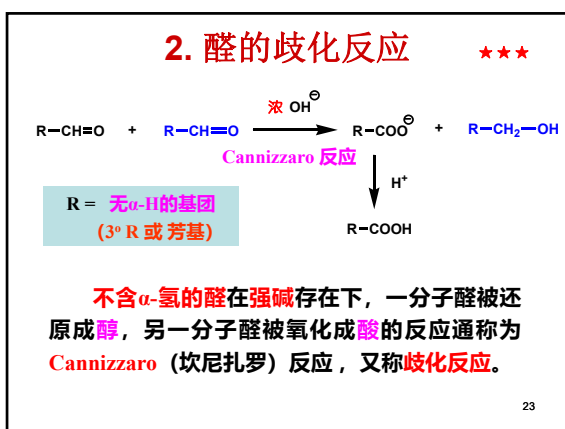
20



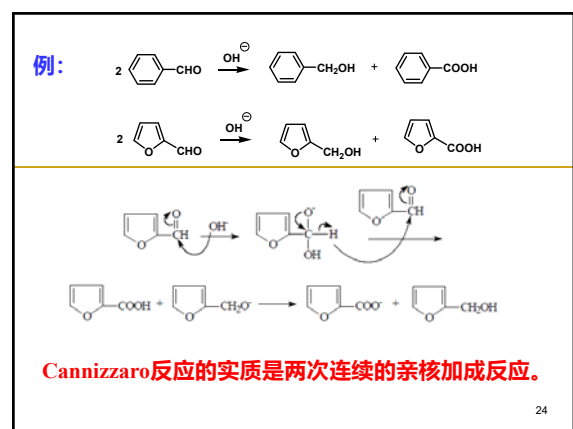
21



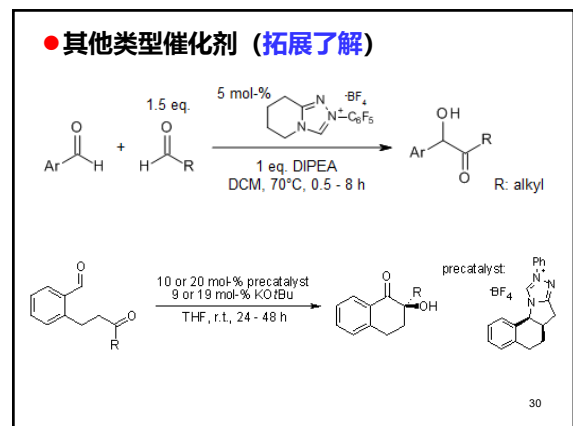
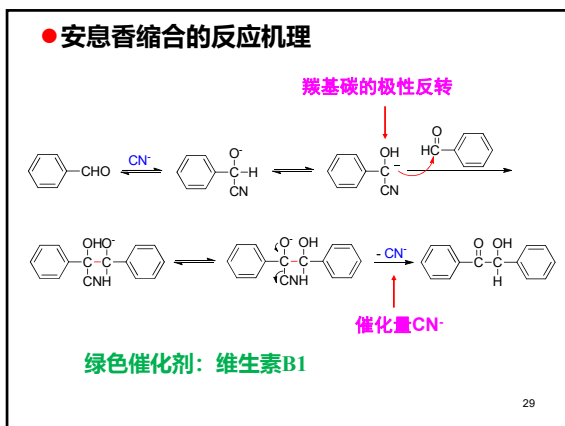
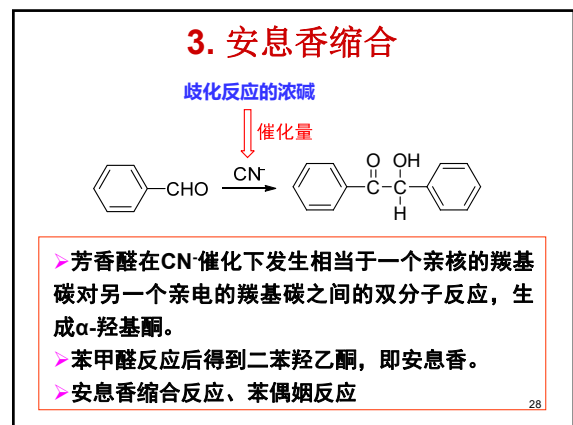
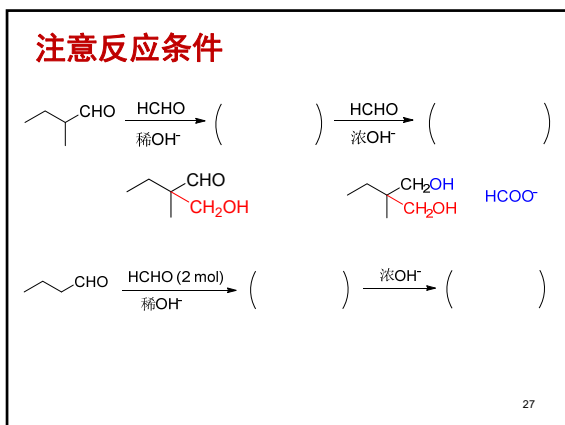
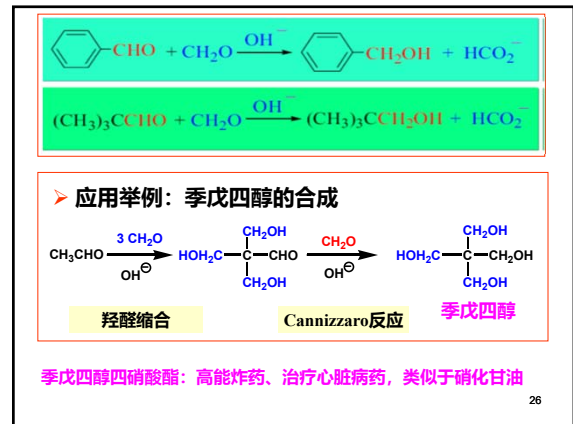
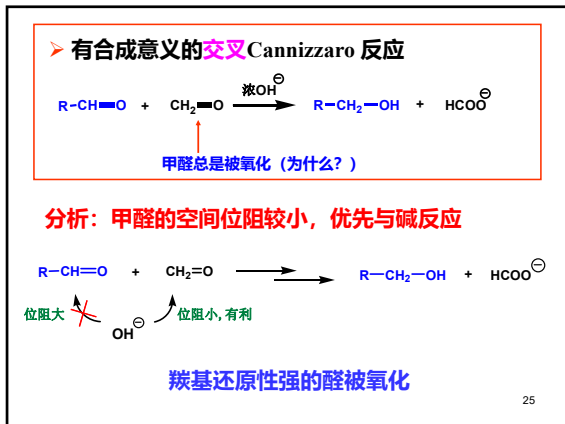
22



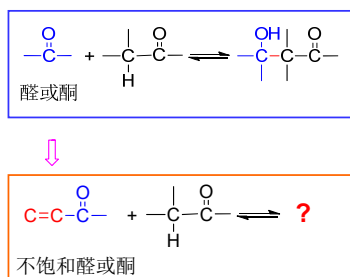
23



24



9.11 α,β -不饱和醛酮及其反应

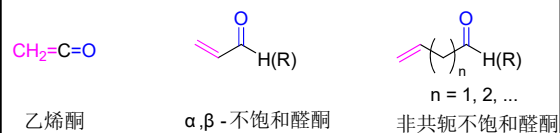


31

31

常见的不饱和醛酮

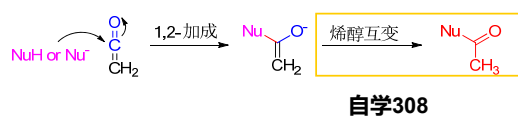
- 不饱和醛酮：分子中含有C=C键的醛酮。



32

32

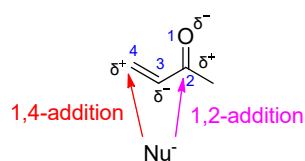
乙烯酮的反应 (简单了解)



33

33

1. 1,2-加成 和 1,4-加成

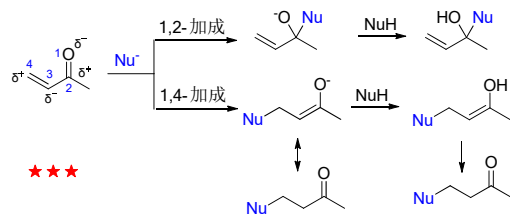


1,4-加成：跨共轭体系的加成反应

34

34

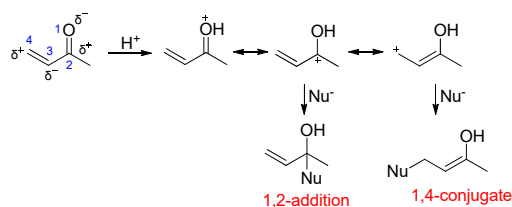
碱性条件下 α,β -不饱和醛酮的反应



35

35

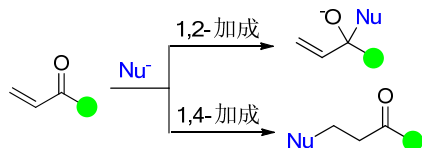
酸性条件下 α,β -不饱和醛酮的反应



36

36

亲核试剂对 α,β -不饱和醛酮的加成



- 1,2-加成产物：动力学上更有利
- 1,4-加成产物：热力学上更稳定

37

37

影响 α,β -不饱和醛酮加成反应的因素

➤ 发生可逆反应的亲核试剂如 HCN、HX、 NaHSO_3 、 H_2NOH 、 HNR_2 、HSR 等：1,4-加成反应

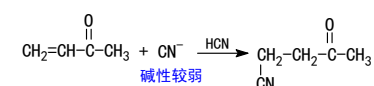
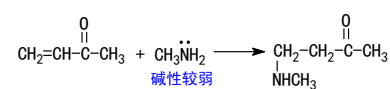
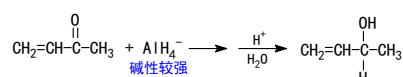
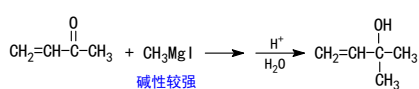
➤ 发生不可逆反应的亲核试剂：

- RLi 、 RNa ：1,2-加成
- RMgX ：通常是1,2-加成；酮的取代基位阻大时1,4-加成
- RMgX/Cu ：存在下1,4-加成
- R_2CuLi ：1,4-加成

38

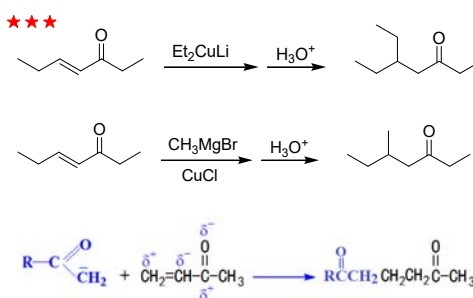
38

例：



39

39

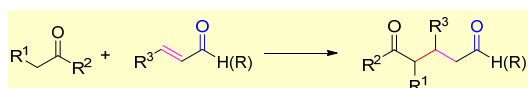


40

40

2. Michael加成反应 ★★★

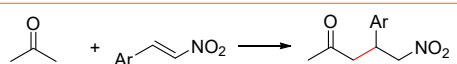
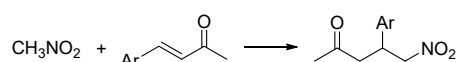
- α,β -不饱和醛酮化合物（或酯、硝基、磷酸酯等）与碳亲核试剂之间的1,4-加成反应
- 是构成C-C键的重要单元反应
- 亲核试剂为羰基化合物时，产物为1,5-双官能团化合物



41

41

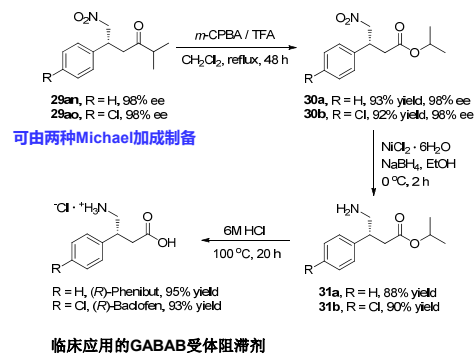
Michael加成反应举例：



42

42

产物应用举例

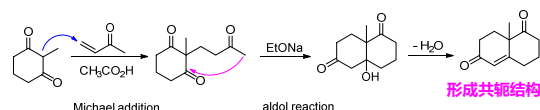


43

Robinson成环反应

★★★

Michael加成反应得到的1,5-二羰基化合物在碱作用下进一步发生分子内羟醛缩合反应生成六元环状 α,β -不饱和酮的反应



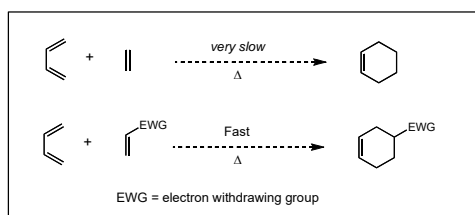
第一步的详细机理见P35和P36。

相当于Michael-aldol串联反应
完成反应式，机理（常考）

44

44

Review: Diels-Alder Reaction



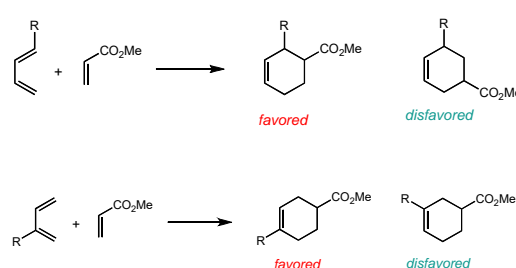
EWG = 醛酮、酯、硝基、氰基等

α,β -不饱和醛酮：亲二烯体

45

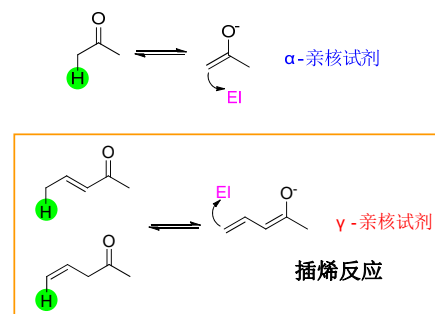
45

Review: Diels-Alder Reaction: Regiochemistry



46

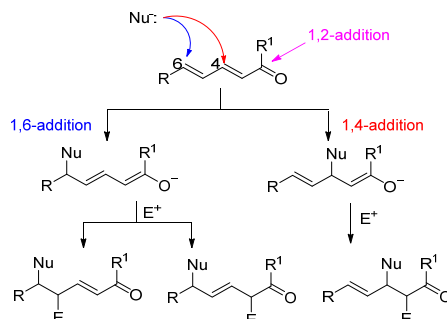
46

3. β,γ -不饱和醛酮的反应（简单了解）

47

47

区域选择性知识拓展



48

48

9.12 活泼亚甲基化合物

结构举例: 补充P297内容

49

49

Knoevenagel缩合反应 ★

• 克脑文盖尔缩合反应: 含两个吸电子基团的活泼亚甲基化合物与醛或酮在弱碱性催化剂(氨、伯胺、仲胺、吡啶等有机碱)存在下缩合得到 α,β -不饱和化合物

$$\text{EWG}-\text{CH}_2-\text{EWG}' + \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}' \longrightarrow \text{R}-\text{C}(\text{EWG}')=\text{CH}-\text{EWG}$$

醛或酮

活泼亚甲基化合物

用途?

50

50

例:

改进: 拓展了解

51

51

1,1-双亲核试剂 (拓展了解)

例如二卤化物

52

52

9.13 醛酮的谱学解析 (补充)

- MS
- UV-VIS
- NMR
- IR

53

53

醛酮的质谱

麦氏重排

$\text{R}' = \text{H}, m/z 44$
 $\text{R}' = \text{Me}, m/z 58$

54

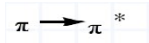
54

紫外吸收光谱

羰基是生色基团，但吸收很弱， $\epsilon = 20$



α, β -不饱和醛酮，215~250 nm有强吸收， $\epsilon > 10000$



55

55

IR谱

酮 1725-1705
醛 1740-1720

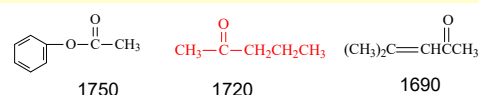
✓ $\nu_{C=O}$: 1680 - 1850 cm^{-1} (很强峰)

---羰基化合物的特征之一，是鉴别羰基存在的有效方法

✓ ν_{C-H} (醛): ~ 2720 & 2850 cm^{-1} (中等强度尖峰)

---可用来鉴别醛基的存在

✓ 共轭效应使 $\nu_{C=O}$ 波数降低，-I(诱导)效应使 $\nu_{C=O}$ 波数升高



56

56

- 共轭体系的醛酮
共轭效应增加，则波数减小
P317 图9-41 苯甲醛 $\nu_{C=O}$ 1703 cm^{-1}

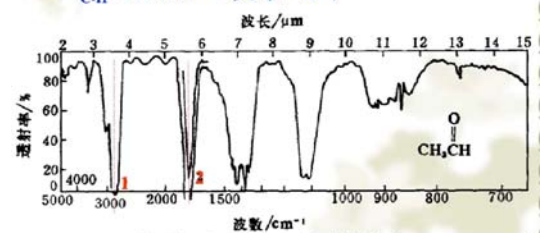
- 环酮化合物
环张力增大，则波数增加

57

57

IR: $\nu_{C=O}$ 1680-1850 cm^{-1} (宽峰, s);

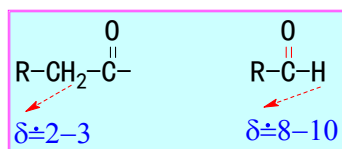
ν_{C-H} 2720 cm^{-1} (尖峰, s);



1. 醛基 C-H 伸缩振动; 2. C=O 伸缩振动 (~ 1730 cm^{-1})

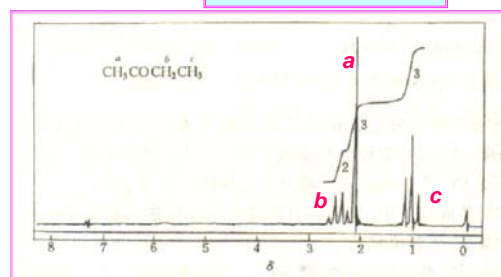
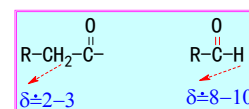
58

58

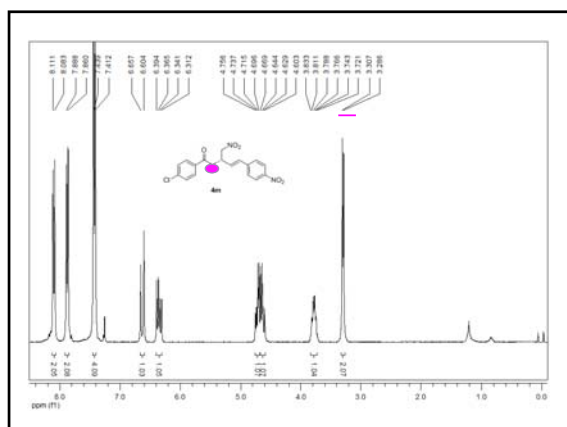
 ^1H NMR谱

59

59



60



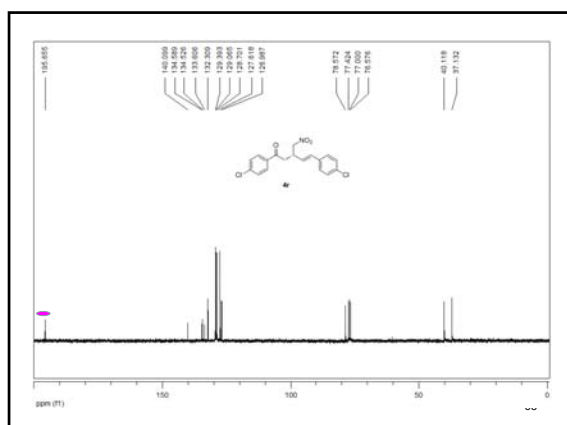
61

¹³C NMR (简单了解)

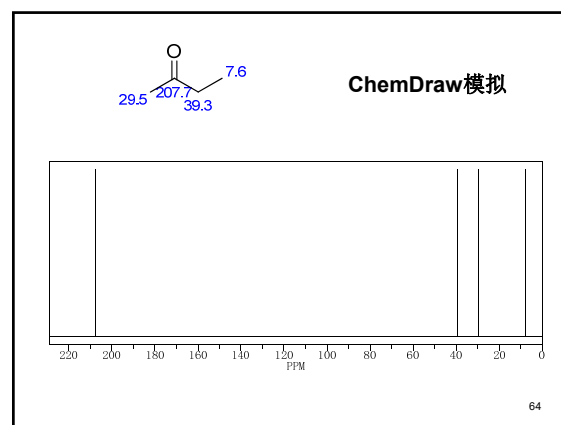
化合物	δ _C 范围/ppm
醛基	190~205
酮基	195~220
羧酸	170~185
酰氯	160~175
酸酐	
酰胺	

62

62



63



64

本章小结

- 醛、酮的结构特点 (极性键、平面结构)
- 醛、酮的物理性质 (结构与熔、沸点、溶解度的关系)
- 醛、酮的制备
- 醛、酮的化学性质
 - 羰基与碳、氮、氧、硫的亲核加成 (可逆、不可逆)
 - α-H 的反应 (羟醛缩合、卤仿反应、Michael加成等)
 - 还原反应 (还原成羟基、亚甲基的多种方式)
 - 氧化反应 (醛酮鉴别的特征反应、B-V 氧化、Cannizzaro反应)
- 谱学解析 (IR、¹H NMR 基本特征峰)

65

65

本节作业

- 9-2/(8);
- 9-3/(1), (5);
- 9-5/(1), (2);
- 9-6/(16);
- 9-9/(3), (6), (9);
- 9-10/(6);
- 9-12/(1), (3);
- 9-13/(3).

66

66