

“醛、酮的氧化还原反应” 教学设计方案

一、教学分析

1.1 单元内容分析: 本节内容属于《有机化学》课程第九章醛、酮、醌中醛和酮的化学性质。醛和酮作为含羰基有机化合物，在官能团转化和有机合成中占有非常重要的地位。其主要性质包括：羰基的亲核加成反应、 α -活泼氢的反应、还原反应和氧化反应等。

1.2 学生学情分析

(1) 知识背景

授课对象已经完成了《有机化学》前 8 章的学习，包括有机化合物构性相关理论以及烃类、卤代烃、醇、酚、醚等有机化合物的结构、命名、理化性质等基础知识和基本理论。

(2) 学生特点

本次课讲授的对象是农、林、动物医学、动物科学等生物大类专业的大学生，在一年级上学期，学生已经完成了《无机及分析化学》课程的学习。

二、教学目标

2.1 知识目标: 掌握醛、酮羰基被还原为醇羟基或亚甲基的方法，重点掌握试剂性质和底物适用条件；掌握醛与土伦 (Tollens) 试剂、斐林(Fehling)试剂和本尼迪特(Benedict)试剂的反应，重点掌握反应在化合物鉴别中的应用；了解康尼扎罗(Cannizzaro)反应对底物的要求。

2.2 能力目标: 培养学生透过现象看本质的科学思维方法，提高分析问题、解决实际问题的能力。

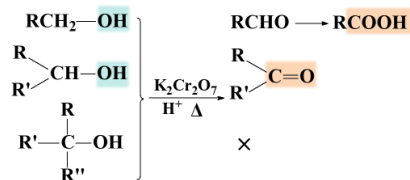
2.3 情感目标: 通过介绍黄鸣龙的个人经历，激发学生的爱国主义精神与民族自豪感，文化自信；坚定为中华民族的伟大复兴而努力奋斗的决心。

三、课程导入

结合幻灯片，复习前一章所学的醇的氧化和脱氢反应，进一步介绍有机化合物的氧化态。

03 醇的化学性质

3.7 氧化和脱氢反应



- 现象: Cr^{+6} (橙黄色) \rightarrow Cr^{+3} (蓝绿色)
- 应用: 鉴定 1° , 2° , 3° ROH
- $\text{KMnO}_4/\text{H}^+, \Delta$: 叔醇有可能发生氧化降解

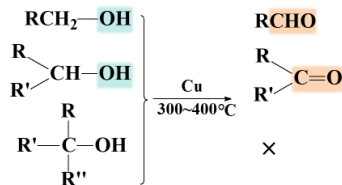
与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反应

与 CrO_3 的反应

催化脱氢反应

03 醇的化学性质

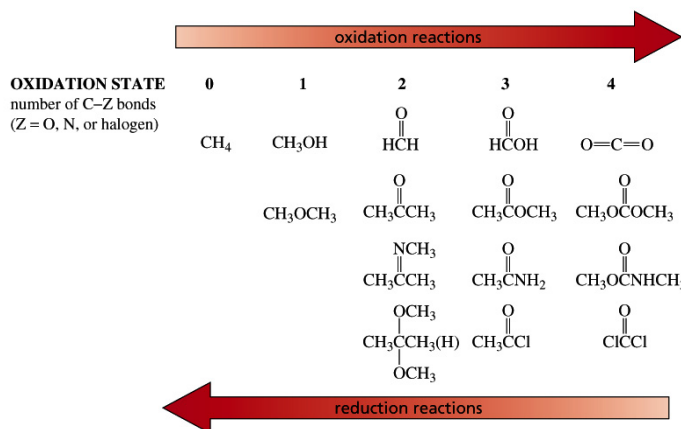
3.7 氧化和脱氢反应



与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的反应

与 CrO_3 的反应

催化脱氢反应



设问: 试判断醛酮等羰基化合物能否发生氧化还原反应? 以及可能的产物。

解释: 从有机化合物的相对氧化态可以看出醛酮等羰基化合物属于中等氧化态, 羰基($\text{C}=\text{O}$)可以经还原反应转化为醇羟基($\text{CH}-\text{OH}$)或脱氧成为亚甲基(CH_2), 也可以被氧化为羧酸(COOH)或者二氧化碳(CO_2)。

四、课程展开

4.1 还原反应

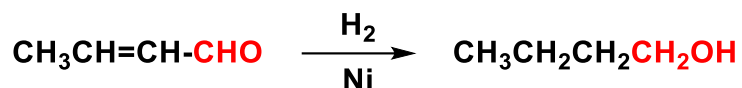
(1) 醛酮还原为醇的反应 (羰基还原为羟基)

➤ 催化氢化

在 Ni, Pd, Pt 等催化剂的催化下, 醛、酮可以加氢还原, 碳氧双键被还原为碳氧单键。其中醛被还原为伯醇, 酮被还原为仲醇。

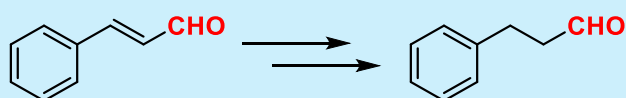


- 反应选择性不好，当分子中同时存在其他不饱和键时也会被还原。例如：



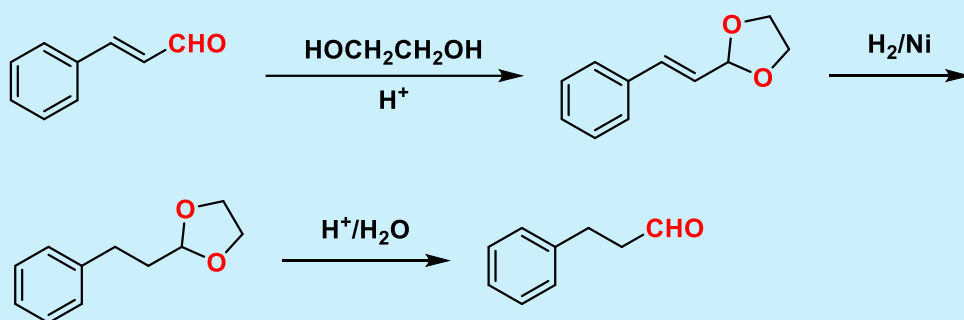
提出问题：

如何利用催化氢化由肉桂醛制备 3-苯基丙醛？



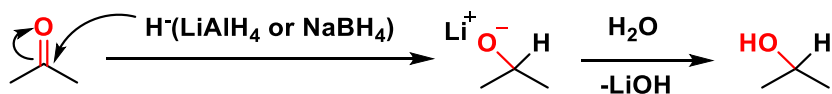
分析解答：

为了避免在催化氢化条件醛基被还原，需要提前加以保护，具体合成路线如下：



➤ 金属氢化物还原

醛、酮也可以被某些金属氢化物如硼氢化钠 (NaBH_4)、氢化铝锂 (LiAlH_4) 及异丙醇铝 ($\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$) 等化学还原剂还原。其反应机理是负氢离子 (H^-) 对羰基的亲核加成，具体表示如下：



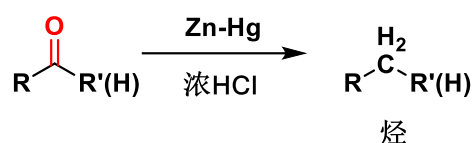
硼氢化钠和异丙醇铝具有较高的选择性，只还原羰基，一般情况下不会还原分子中碳碳双键及其他可被还原的基团；氢化铝锂活性高，选择性低，可还原醛、酮、羧酸、酯及酰胺。对比总结如下：

	LiAlH ₄	NaBH ₄
醛酮	✓	✓
羧酸及衍生物	✓	✗
碳碳双键和叁键	✗	能还原与羰基共轭的碳碳双键

(2) 醛酮还原为烃基的反应（羰基还原为亚甲基）

➤ **克莱门森 (Clemmensen E) 还原法**

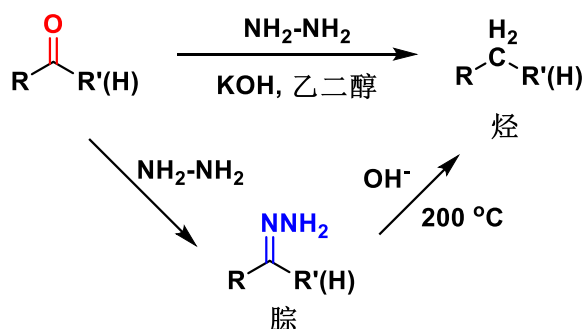
醛、酮与锌汞齐、浓盐酸一起加热，羰基可直接被还原为亚甲基，这种方法称为克莱门森还原法。



- 反应体系中有浓盐酸，不适用于对酸敏感分子。

➤ **武尔夫-克日聂尔-黄鸣龙(Wolff-Kishner-Huang minlong)还原法**

醛、酮和水合肼、KOH 在乙二醇等高沸点中加热回流，羰基被还原为亚甲基。其反应机理是，醛或酮先跟肼反应生成腙，然后腙在强碱作用下于高沸点溶剂中受热分解，放出氮气而生成烃。



- 强碱性反应体系，不适用于对碱敏感分子。

背景拓展

黄鸣龙先生改良的 Wolff-Kishner 还原法(简称“黄鸣龙还原法”)是首例以中国科学家名字命名的重要有机化学反应，已写入多国有机化学教科书中，并于 2002 年入选《美国化学会志》创刊 125 周年被引用最多的 125 篇论文之一。黄鸣龙还是我国甾体激素药物工业的奠基人。1964 年，黄鸣龙领导研制的口服避孕药甲地孕酮获得成功，受到全世界的关注。

关于该反应的发现还有一个故事。黄鸣龙先生当时在美国跟随 Louise Fieser 做访问学者。黄先生正在做一个 Wolff-Kishner 反应，却因临时有事要去纽约，只得让隔壁一个黎巴嫩籍的同学帮忙照着反应。黄先生走了数日，处在回流中的烧瓶塞子逐渐松动，开了口子。这个实诚的同学因为只答应照

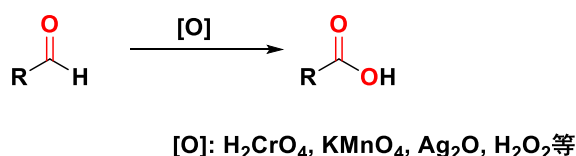
看反应，却没有帮忙把塞子塞好，使得反应物中的肼和生成的水全跑光了。黄先生回来后，发现反应未正常完成，虽感意外，但并未放弃，而是认真完成了后处理，结果发现产率很高。黄先生继续深入研究，经过多次实验，终于使该反应所需时间从 50 小时左右缩短至 3 小时，产率也从 40% 提高到 90%，于是黄鸣龙改进法就这样被发现了！虽然这只是黄鸣龙先生对“Wolff-Kishner 还原反应”的改进，但改进前的反应需要用封管和金属钠以及难以制备和价值昂贵的无水肼，反应条件苛刻且极易引起副反应。黄先生的改进使这一还原反应变得操作简单，原料价格降低，产率提高，能在工业上进行大规模生产，在国际上被广泛应用。

尽管黄鸣龙所改良的 Wolff-Kishner 还原法是在偶然中发现的，但却与他多年一贯严格的治学态度分不开。青年学者应继续传承老一辈科学家求真务实、勇于创新的科学精神和团结协作、淡泊名利的团队精神，为我国科技创新发展作出新的贡献。

4.2 氧化反应

(1) 醛的常规氧化

一般情况下，醛极易被氧化。 KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2CrO_4 , 过酸，双氧水，氧化银和溴等许多氧化剂都可以将醛氧化为酸。



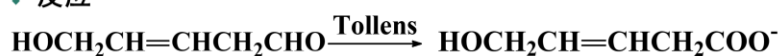
(2) 弱氧化剂的选择性氧化

实验室常利用氧化反应对醛和酮进行区分和鉴别。实际上，结构不同的醛，其还原性也不同，但只有用一些弱的氧化剂才能加以区分。常用的弱氧化剂有土伦(Tollens)试剂、斐林试剂 (Fehling) 和本尼迪克 (Benedict) 试剂。试剂组成及反应性能如下：

❖ 试剂

- **Tollens试剂**: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$
- **Fehling试剂**:
 - I. $\text{CuSO}_4/\text{H}_2\text{O}$
 - II. 酒石酸钾钠, $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$
- **Benedict试剂**: CuSO_4 , Na_2CO_3 , 柠檬酸三钠/ H_2O

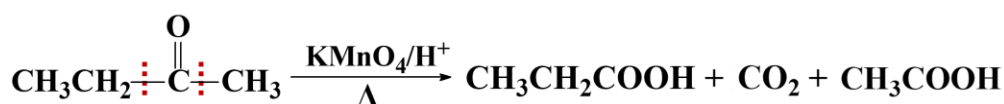
❖ 反应



❖ 应用	(Ar)RCHO	Tollens	✓	(Ar)RCOO ⁻ + Ag ↓
	酮		✗	银镜
	(H)RCHO	Fehling	✓	(H)RCOO ⁻ + Cu ₂ O ↓
	ArCHO		✗	砖红色
	酮		✗	
	RCHO	Benedict	✓	RCOO ⁻ + Cu ₂ O ↓
	ArCHO		✗	砖红色
	HCHO		✗	
酮	✗			

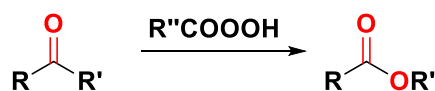
(3) 强氧化剂的氧化

酮一般不易被氧化，但遇强烈的氧化剂，羰基与 α -碳之间的碳链断裂，形成酸。不对称的酮由于羰基两侧的碳链都可能断裂，产物往往是多种酸的混合物。

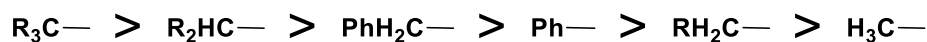


(3) 特殊氧化反应

酮类化合物被过酸氧化，与羰基直接相连的碳链断裂，插入一个氧形成酯的反应成为拜尔-维利格 (Baeyer-Viliger) 氧化重排。

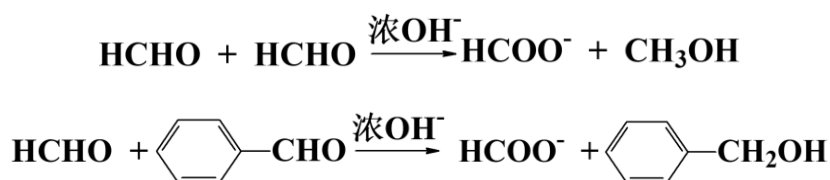


对于不对称酮，羰基两旁的基团不同，两个基团均可迁移，但有一定的选择性，迁移能力的顺序为：



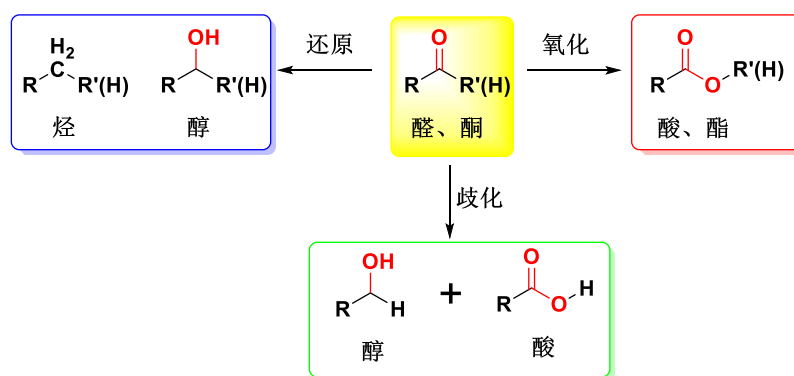
4.3 歧化反应 (自身氧化还原反应)

无 α 活泼氢的醛在强碱作用下，发生分子内的氧化还原反应，结果一分子醛被氧化成酸，另一分子的醛被还原为醇，这样的歧化反应被称为康尼扎罗(Cannizzaro)反应。



需要注意的是，当甲醛与其他不含 α 活泼氢的醛混合在一起反应时，由于甲醛在醛类中的还原性最强，所以总是甲醛被氧化成甲酸。

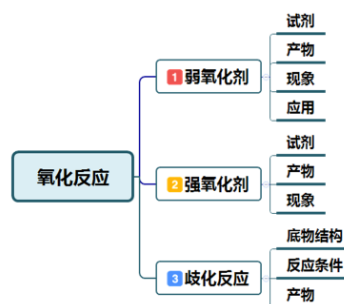
五、内容小结



小结：还原反应

底物	试剂 产物	催化氢化 还原	LiAlH ₄ 还原	Clemmenson 还原法	W-K-H 还原法
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$		RCH ₂ OH	RCH ₂ OH	RCH ₃	RCH ₃
$\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$		RCHOH R'	RCHOH R'	RCH ₂ R'	RCH ₂ R'
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{---C=C---C---} \\ \quad \quad \end{array}$		$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---C---C---C---} \\ \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{---C=C---C---} \\ \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C=C---C---} \\ \quad \quad \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{---C=C---C---} \\ \quad \quad \end{array}$

小结：氧化反应



六、教学反思

氧化还原反应是醛酮的重要性质，涉及的反应比较多。本次教学设计，为了提高教学效果，帮助学生理解和掌握关键知识点。我们进行了一下几点尝试：

6.1 前后贯通构建知识网络

为了强调突出醛酮在整个有机化学知识体系中的地位，我们通过反应网络的形式给学生展现几类常见

官能团的氧化还原关系，帮助学生掌握不同有机官能团的氧化态。

6.2 简繁结合突出重点

教学过程中，对于重要反应，如金属氢化物的还原反应机理展开讲解，而对于只要求了解的反应，简单介绍主要结论。

6.3 总结规律对比理解

为了帮助学生理解不同反应试剂的性能和底物适用范围，采用表格形式将不同试剂放在一起对比，让学生加深印象，帮助理解记忆。

6.4 知识教育与思想教育并行

在教授知识的同时，不忘思想教育。通过介绍黄鸣龙还原法的发现过程，启发科学思维，让学生树立严谨的科学态度。同时，从黄鸣龙先生学成归国后做出的杰出贡献，激发学生们的爱国热情，提高学习兴趣，增强学习动力，深化文化认同感，增强民族自信心。