

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

第十章 醇、酚、醚

Chapter 10

Alcohol, Phenol and Ether

University of Science and Technology of China

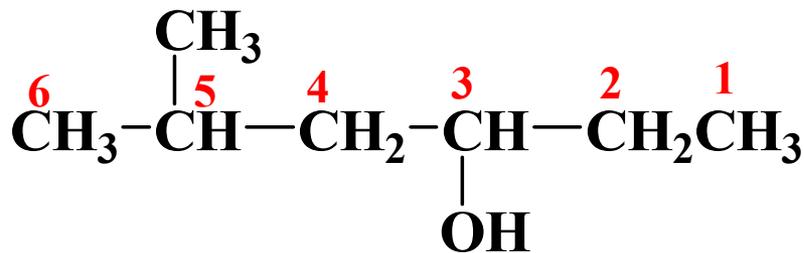
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

§ 一、醇 ROH OH连接到饱和碳原子上

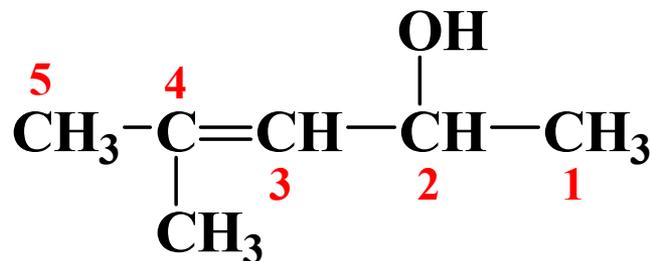
一、结构与命名

IUPAC命名法：

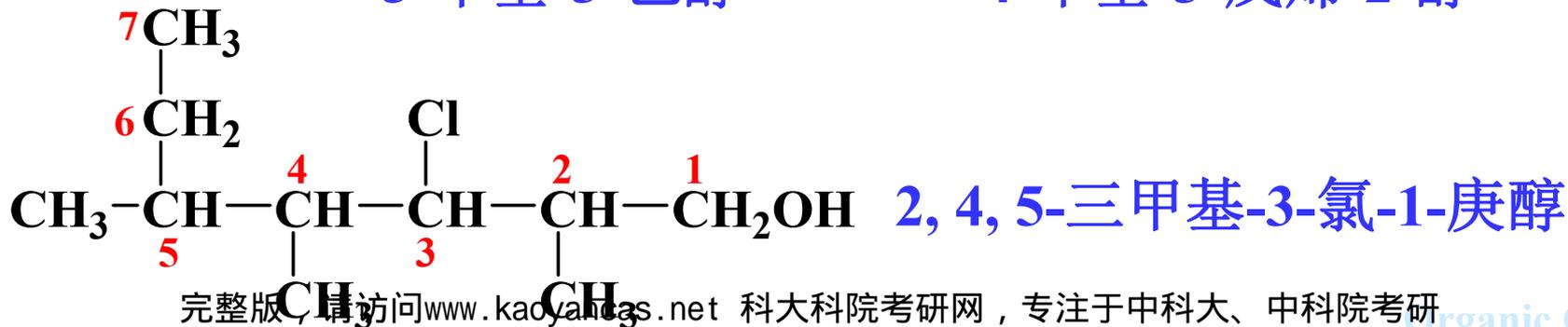
选择含OH的最长碳链为主链，从靠近OH的一端给碳原子编号（链上含不饱和键也一样）



5-甲基-3-己醇



4-甲基-3-戊烯-2-醇



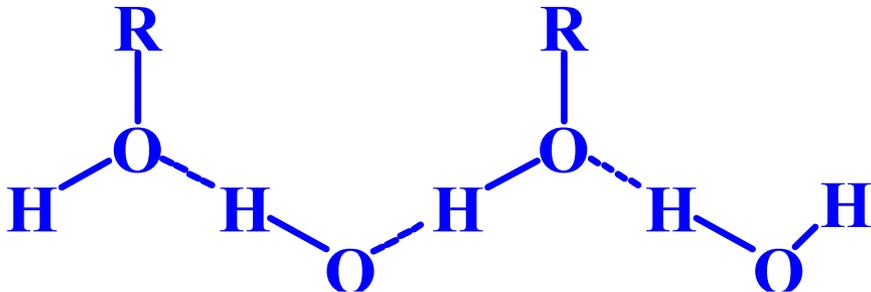
2, 4, 5-三甲基-3-氯-1-庚醇

二、物理性质

b.p.比分子量相近的烷烃高得多



易溶于水：C3以下的醇与水混溶



波谱性质：

IR: $\nu_{\text{O-H}}$ 3500~3650 (游离) ; 3200~3400 (缔合)

$\nu_{\text{C-O}}$ 1050~1200 cm^{-1}

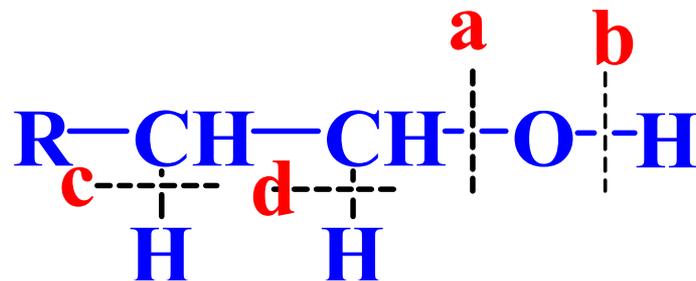
^1H NMR:



δ 3.4~3.85 1~5.5(与缔合度有关)
比相应的烷烃低2.3~2.5

^{13}C NMR: δ 50~80

三、醇的化学性质



结构与反应性:

- a. C-O键极性——亲核取代
- b. O-H键极性——酸性H反应
- c. 涉及 β -H断裂——消除
- d. 涉及 α -H断裂——氧化

1.醇羟基的取代反应

1).与HX的反应



反应
活性



S_N1

分子内反应

>>

S_N2

分子间反应

卢卡试剂（浓HCl + ZnCl₂）用于1°, 2°, 3° 醇的鉴别：

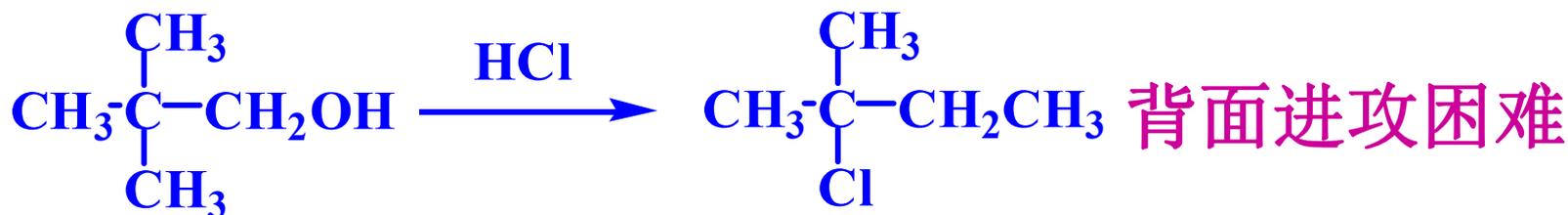
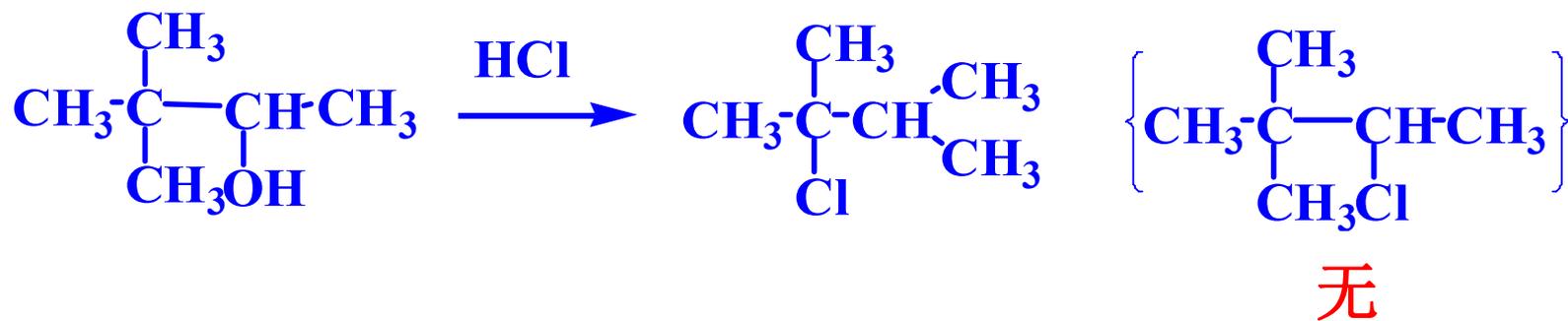
原理： C6以下的醇溶于卢卡试剂，RX不溶—混浊。

3° 醇——震荡立即出现混浊分层

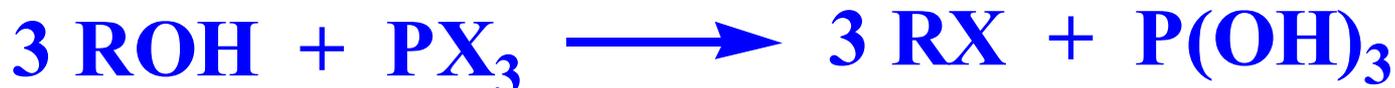
2° 醇——慢慢混浊分层

1° 醇——加热慢慢出现少许混浊

S_N1 的重排现象：

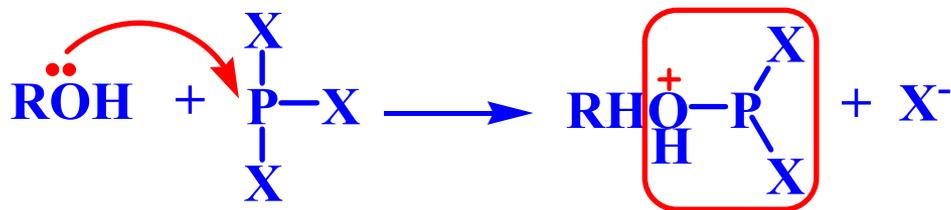


2). 与无机酰卤的反应

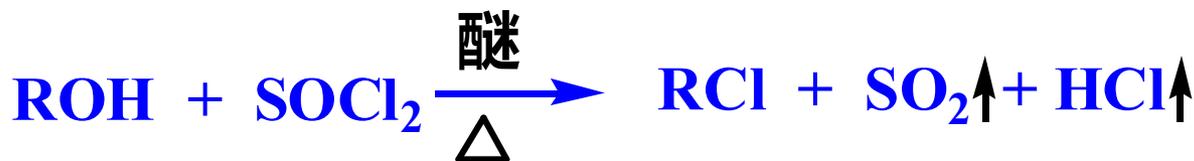
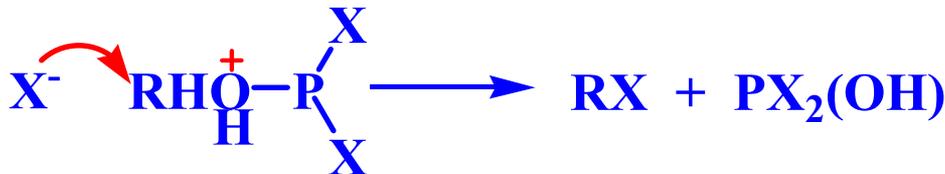


优点：
避免分子中重键与HX的加成
不发生重排 $\left\{ \begin{array}{l} \text{R为3}^\circ\text{时，R}^+\text{稳定，不重排} \\ \text{R为1}^\circ, 2^\circ\text{时，按S}_N2\text{反应——不重排} \end{array} \right.$

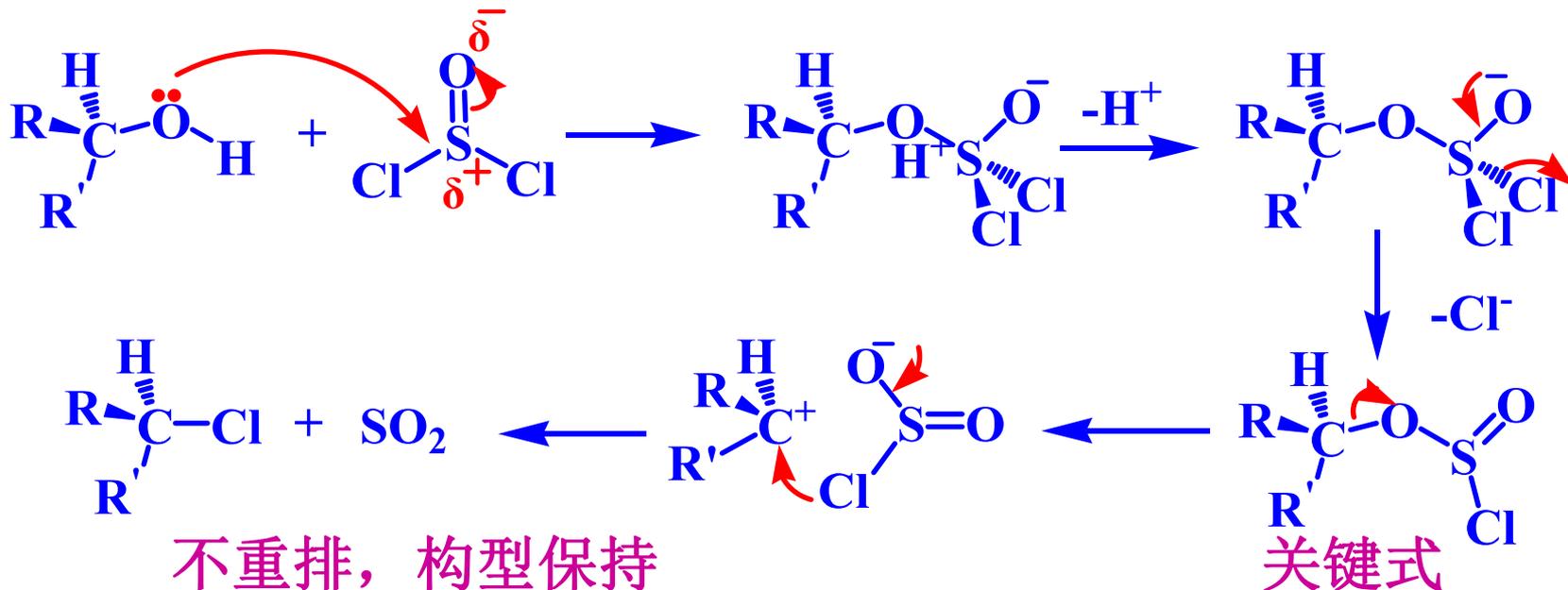
例：



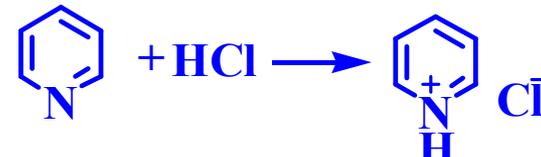
不是好的离去基



反应机理：



无吡啶存在时： $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{HCl}$ ，卤代按内返式进行—**构型保持**

有吡啶存在时： **Cl⁻从背面进攻关键式**



2. 断裂RO-H的反应

1). 与活泼金属的反应



相对酸性： $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{HC}\equiv\text{CR} > \text{NH}_3 > \text{RH}$

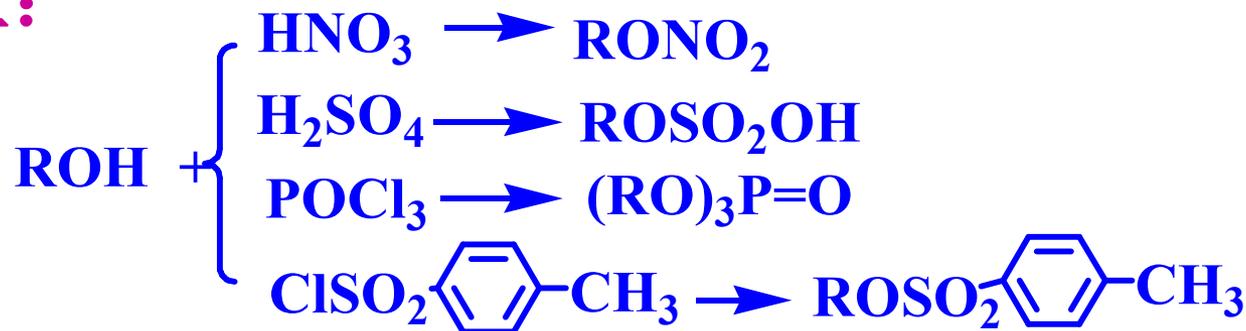
醇的相对酸性： $\text{MeOH} > \text{EtOH} > (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} > (\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$

pKa 15

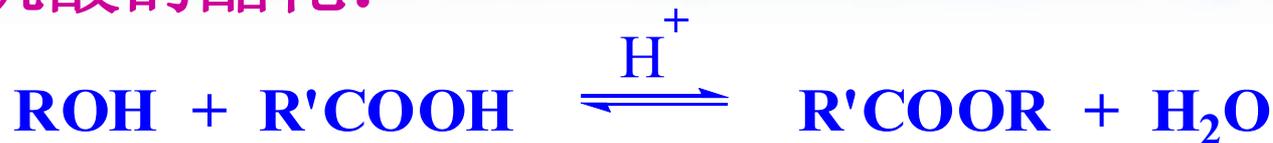
19

2). 酯化反应：

与无机酸的酯化：

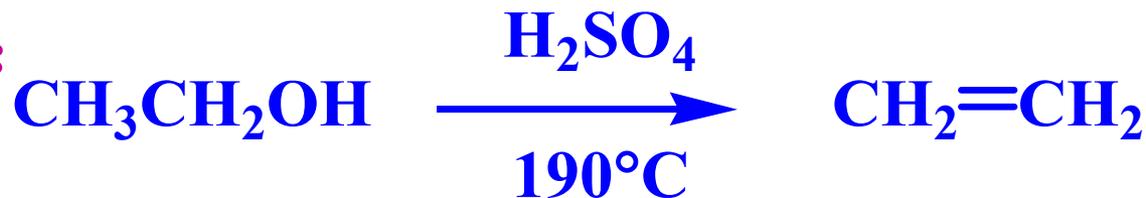


与有机酸的酯化：



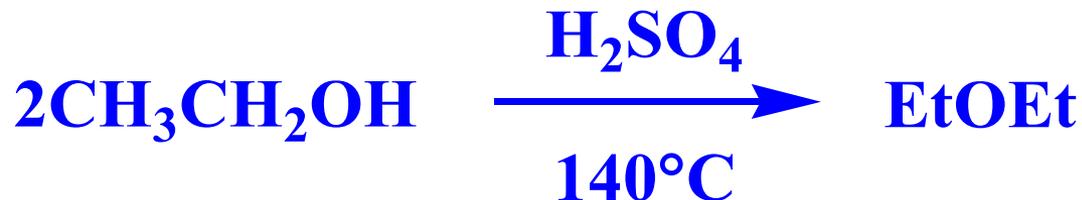
3.脱水——消除反应

1).分子内脱水：

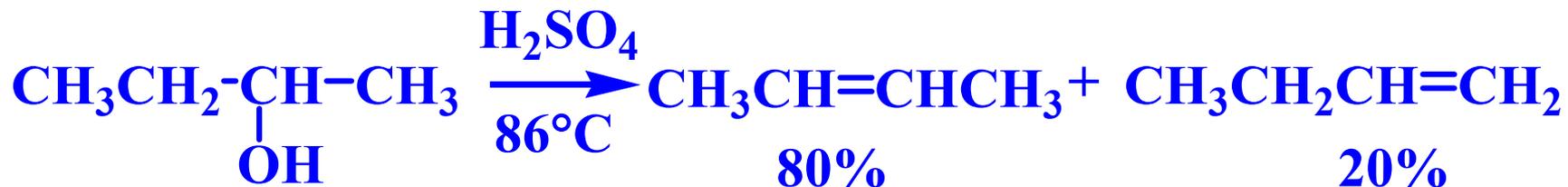


反应活性： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ (大多为E1历程，因为 H_2O^+ 易离去)

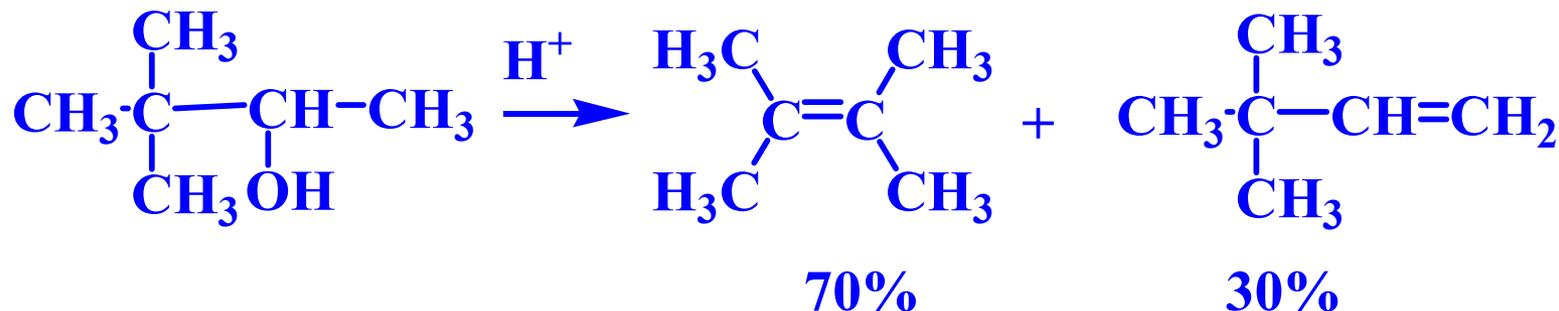
2).分子间脱水：



消去的取向：(查依采夫规则)

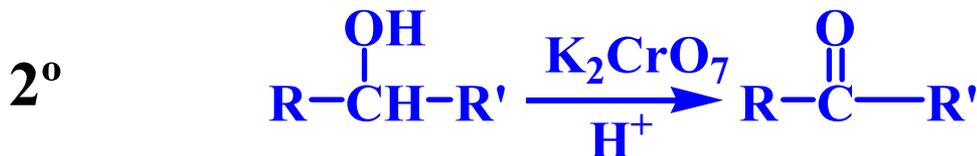


也有重排 (E1历程)

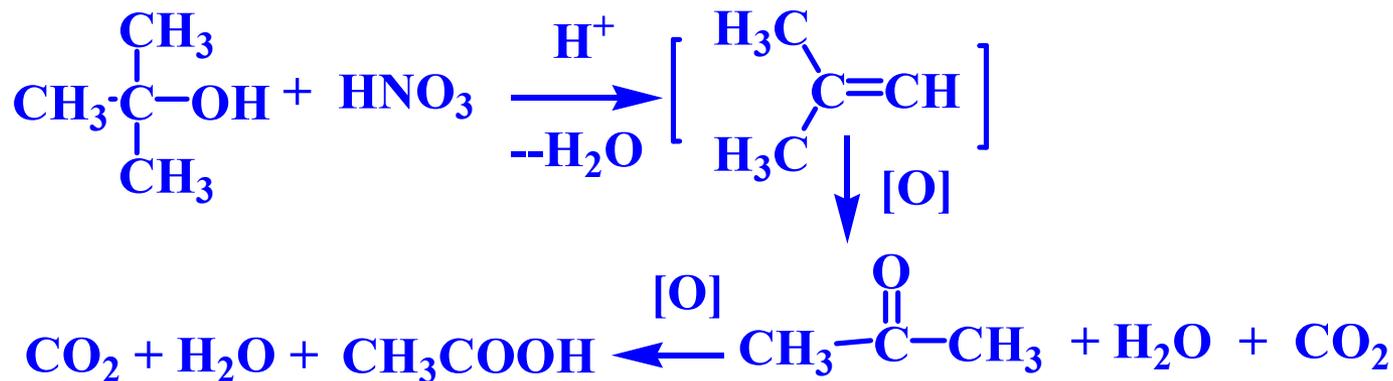


4. 醇的氧化脱氢反应：

氧化：



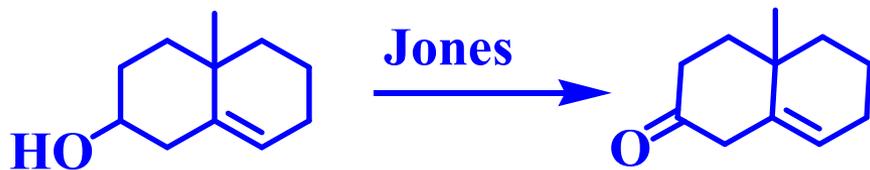
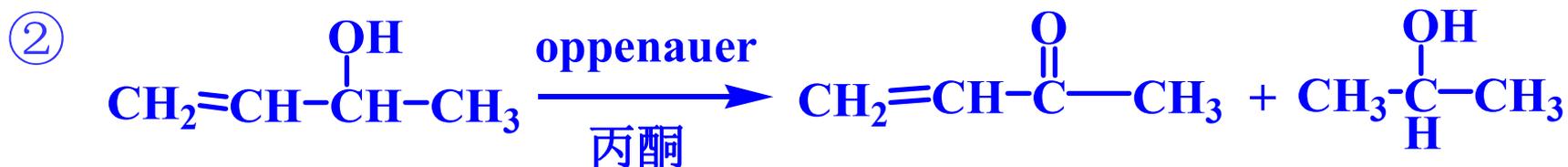
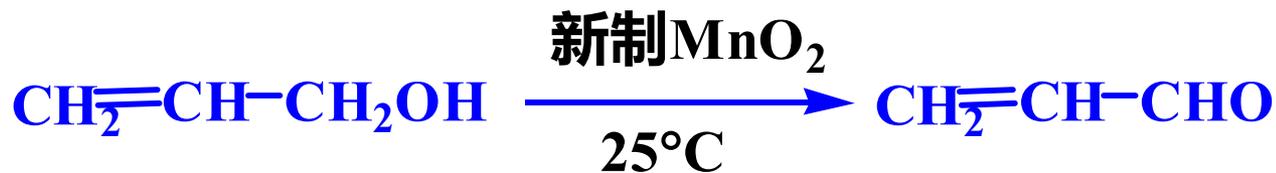
3^o 一般不反应，
条件激烈时，氧化同时裂解：



选择性氧化：

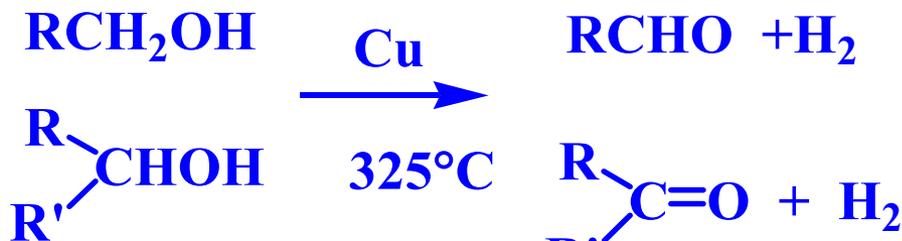


例：



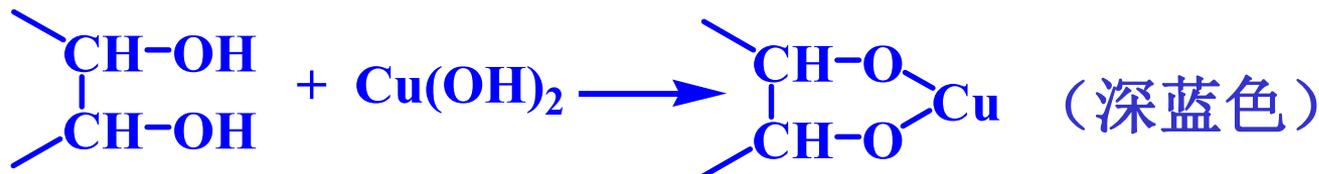
Jones试剂 = $\text{CrO}_3 + \text{烯H}_2\text{SO}_4$

脱氢：

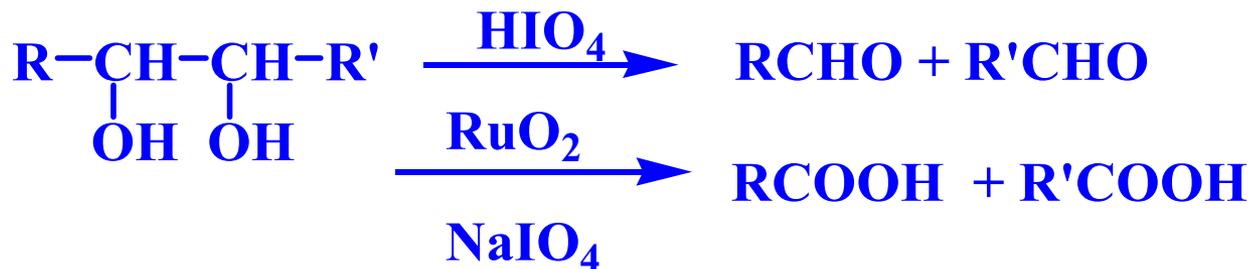


5.多元醇的反应

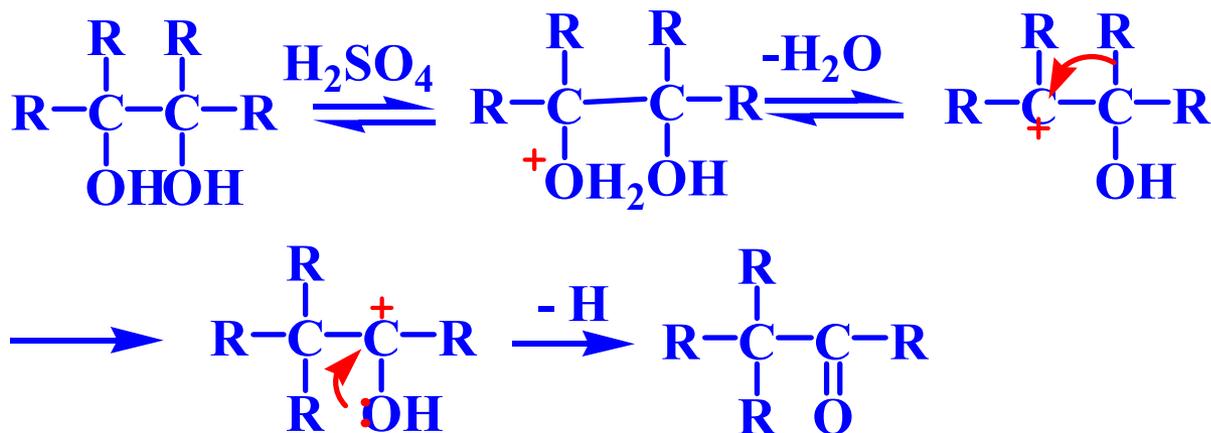
1). 与Cu(OH)₂的反应



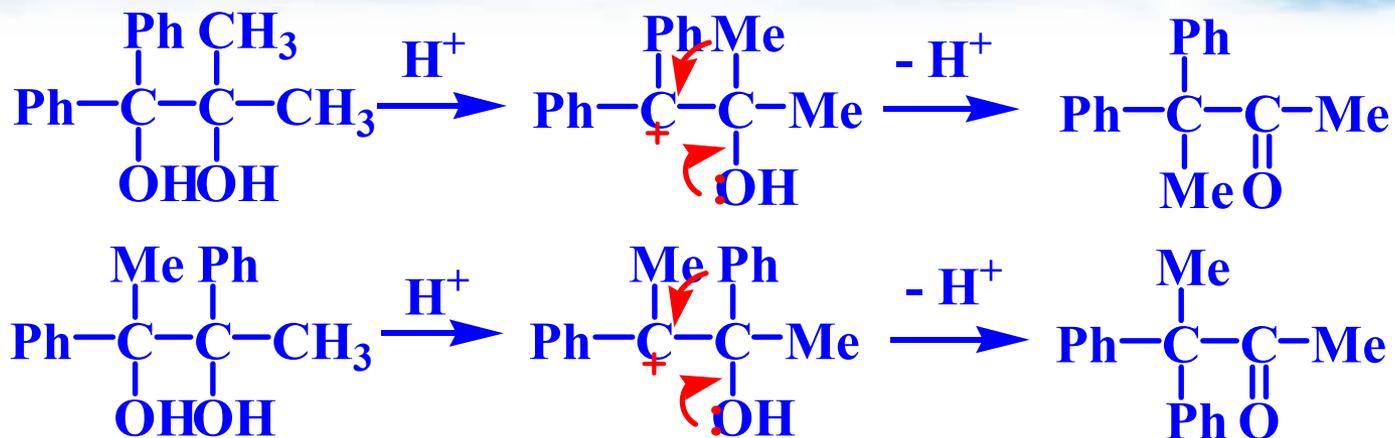
2). 高碘酸氧化



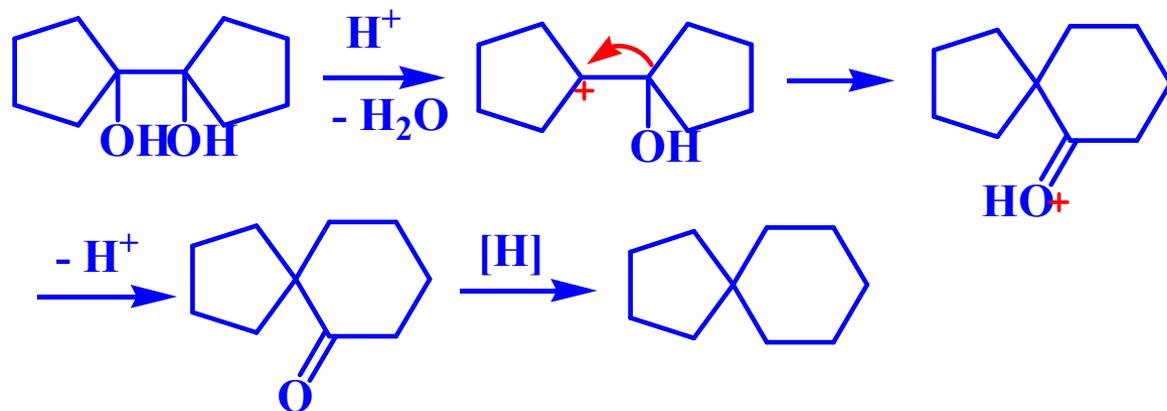
3). 邻二醇的脱水—频哪醇重排



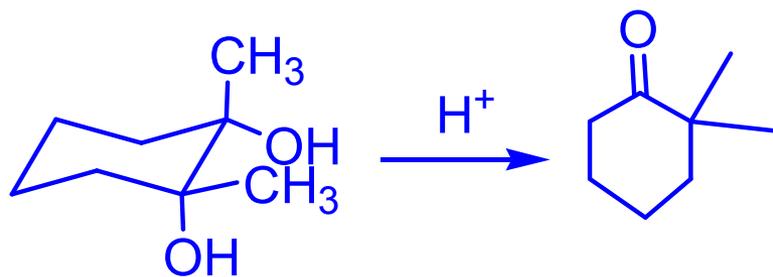
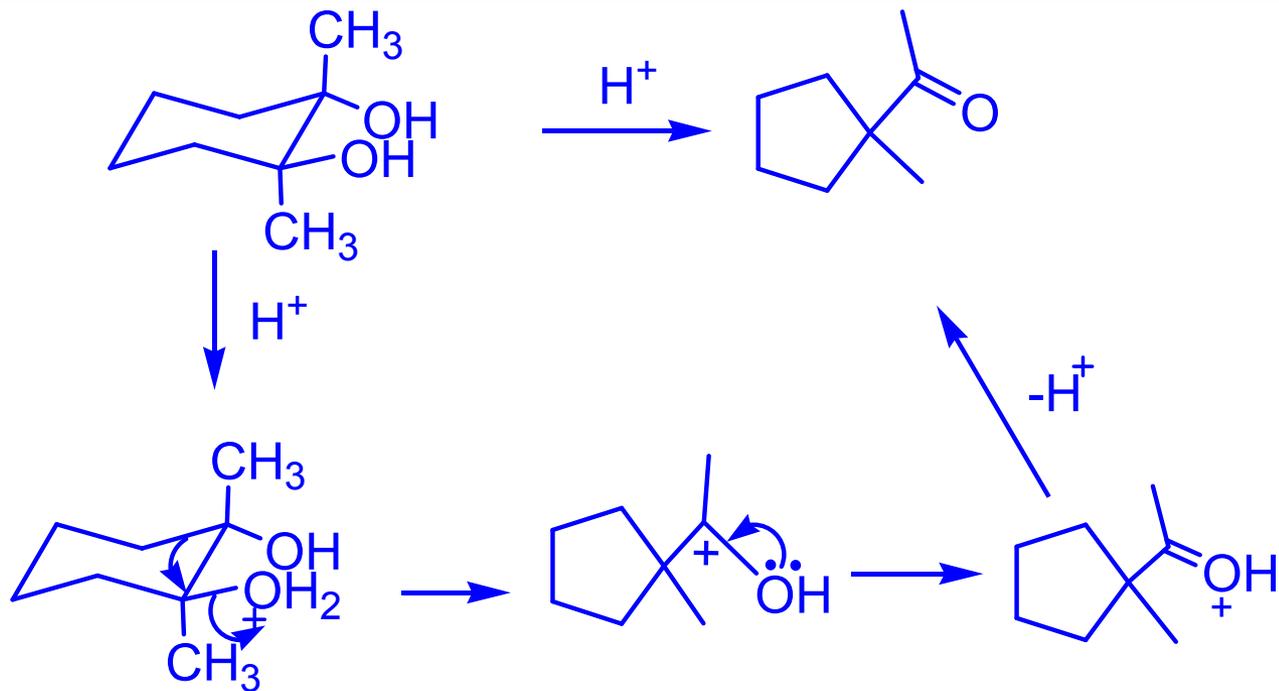
不对称
邻二醇
的重排:



合成上
的应用



频哪醇重排的立体选择：



迁移基团必须
与离去基团处于
反式交叉位置

6.醇的制备：

1).由格氏试剂制备

2).由醛酮还原

3).由烯烃加水

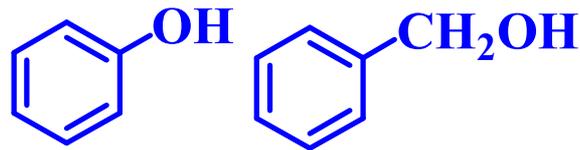
4).由RX水解

§ 二、酚



一、结构与命名：

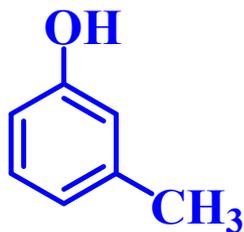
OH直接与芳环相连



酚

醇

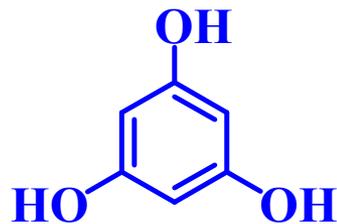
命名：在酚名字前加上芳环的名字作为母体
前面加上其它取代基的名称和位次。



间甲苯酚



邻氯苯酚

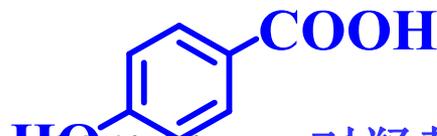


1,3,5-间苯三酚



5-硝基- α -萘酚

有时可以把OH
作为取代基来命名：

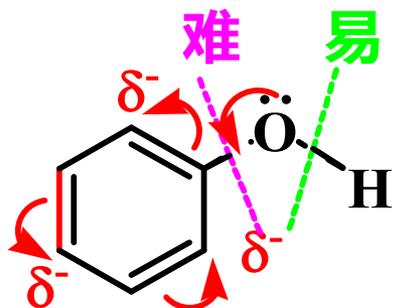


对羟基苯甲酸

二、酚的物理性质（略）

三、酚的化学性质：

(一).结构与反应性



O上的未共用
电子与苯环
共轭（ $p-\pi$ ）

a. C-O键加强

不发生OH的取代

b. O-H削弱

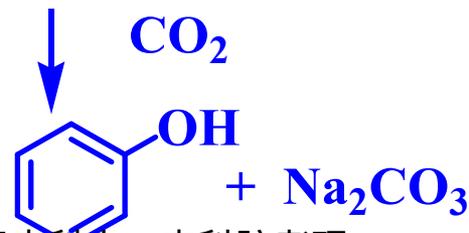
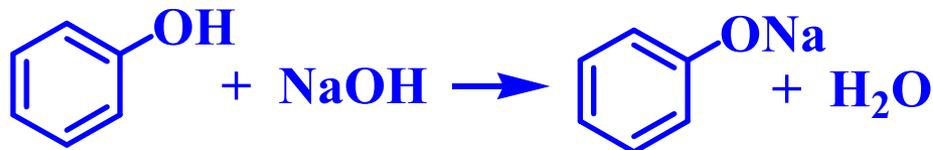
酸性比醇强

c. 电子云向苯环转移

邻对位亲电取代活性增大

(二).OH上的反应

1. 酚的酸性反应：

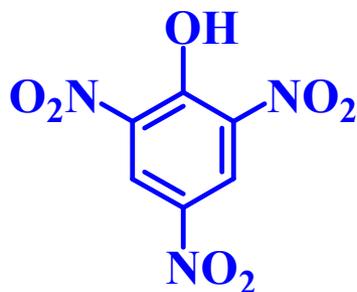


酸性比碳酸弱

酸性：



当酚的邻对位上有强吸电子基时，酸性增强



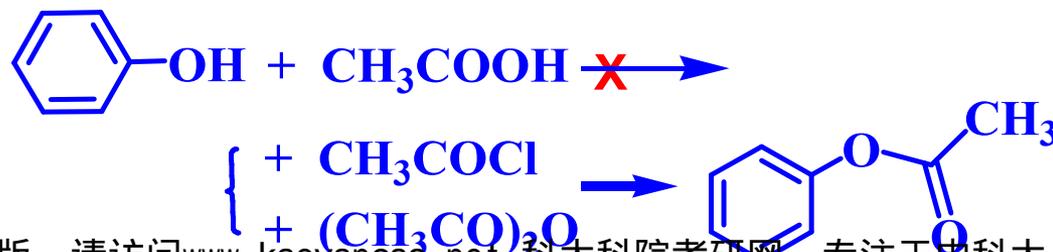
苦味酸 $\text{pKa} \leq 1$

2. 酚羟基上的其他反应：

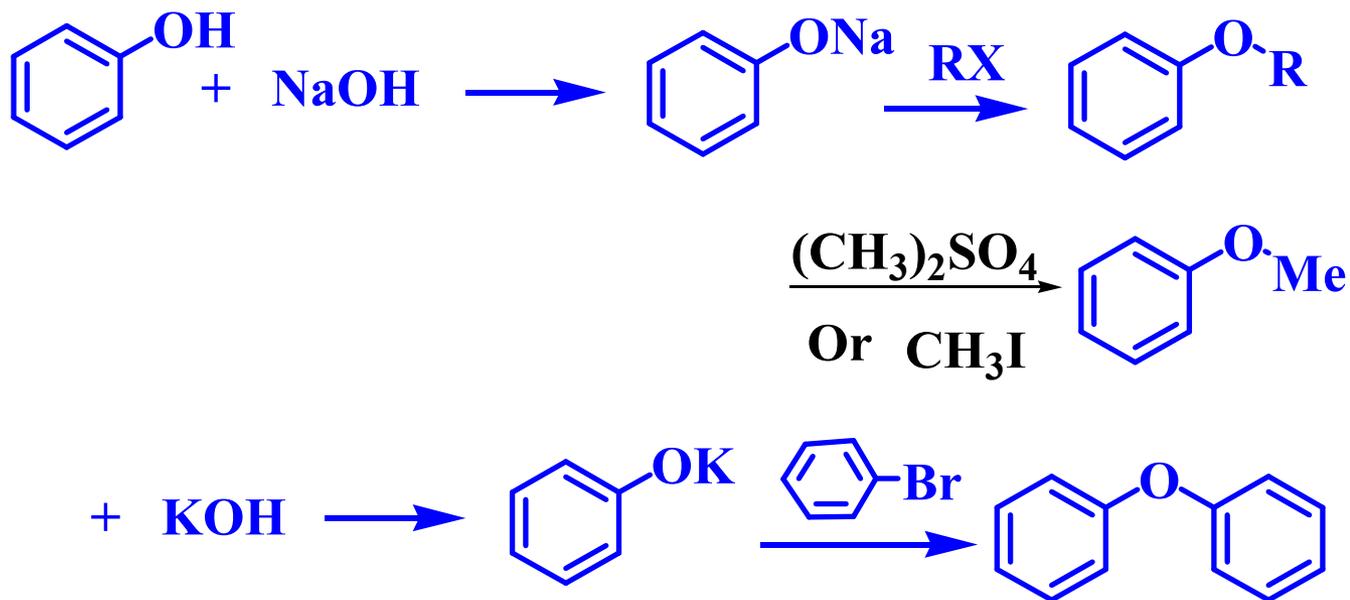
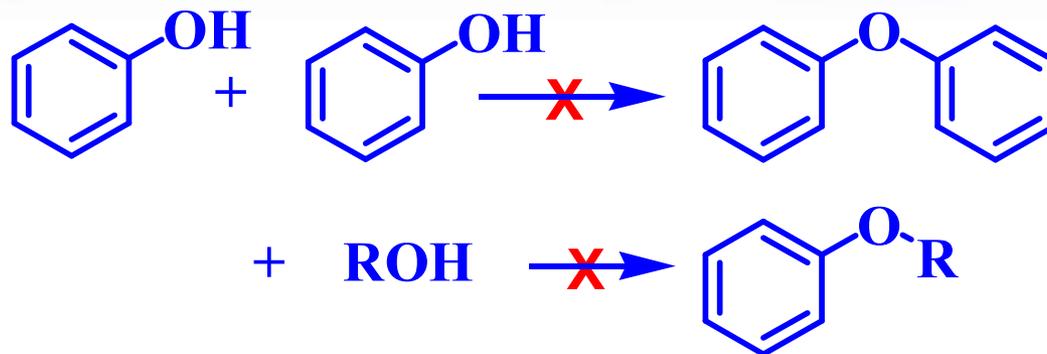


亲核性比醇弱

成酯：



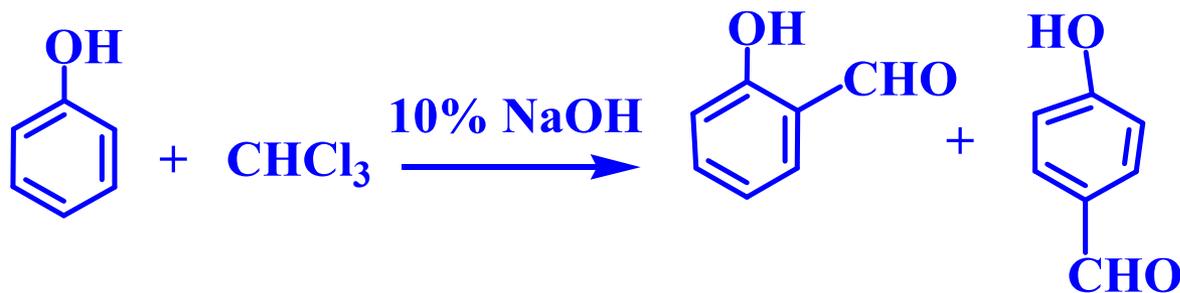
成醚：



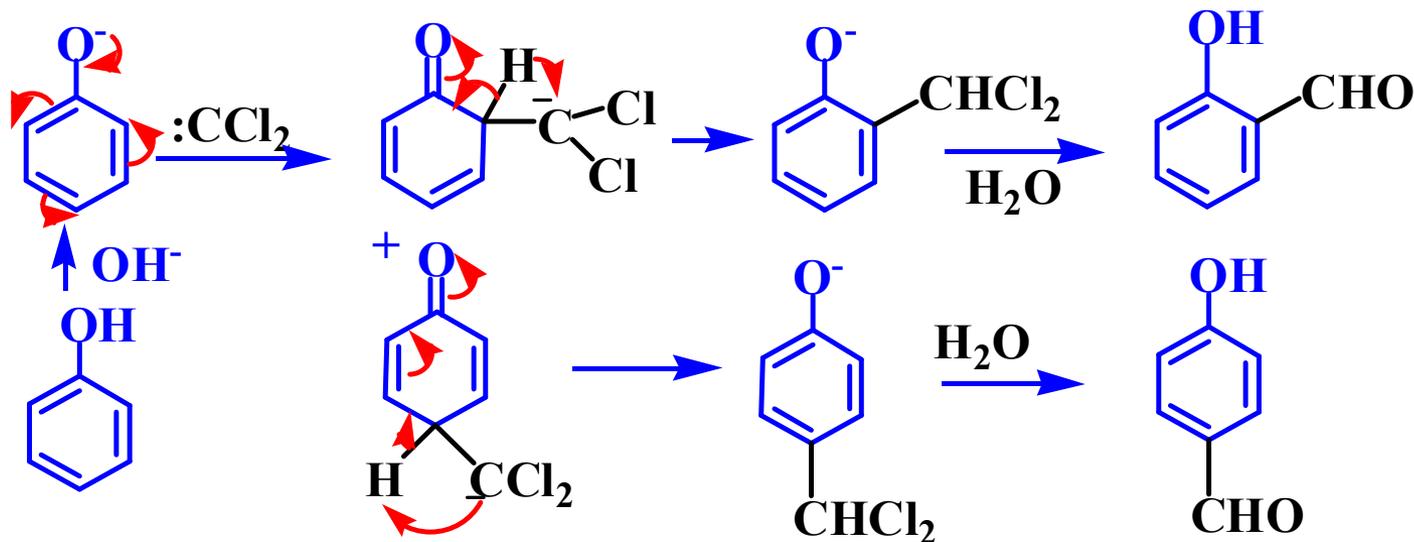
(三).芳环上的反应:

1.亲电取代（邻对位定位）（略）

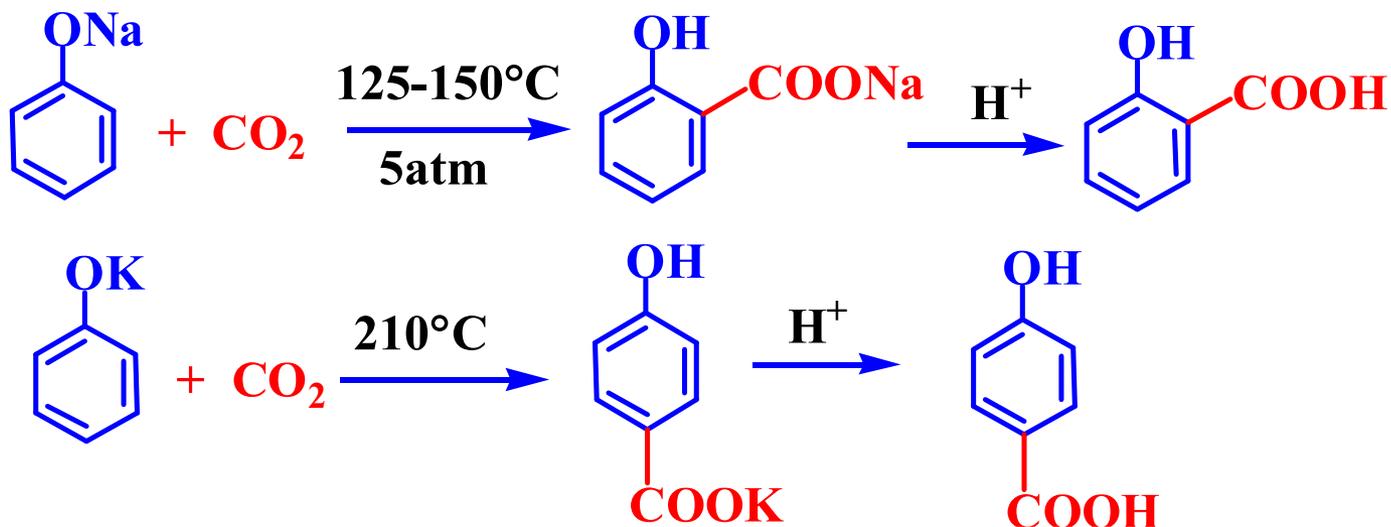
1).瑞穆尔-蒂曼反应（K, Reimer-F, Tiemann）



历程:

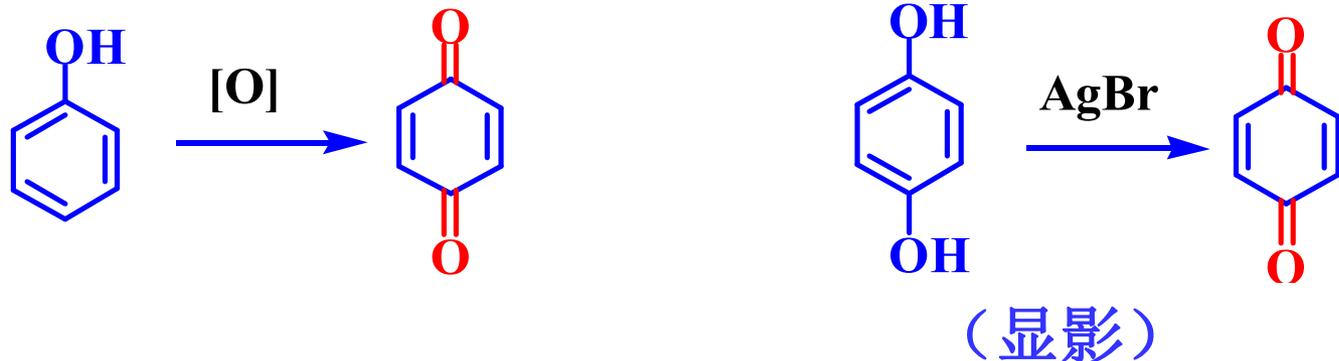


2). 柯尔伯-施密特反应



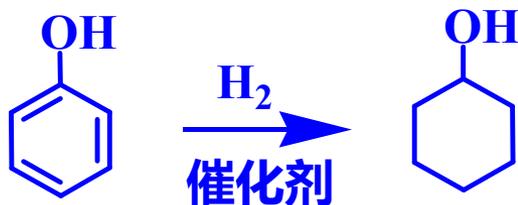
2. 氧化-还原反应

1). 氧化

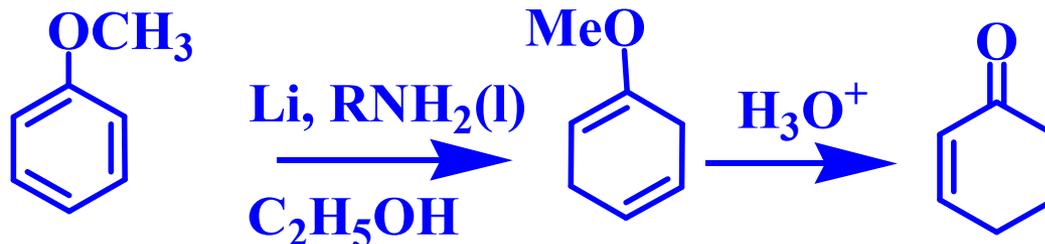


2).还原:

催化加氢:



伯奇还原:
(A.J.Birch)



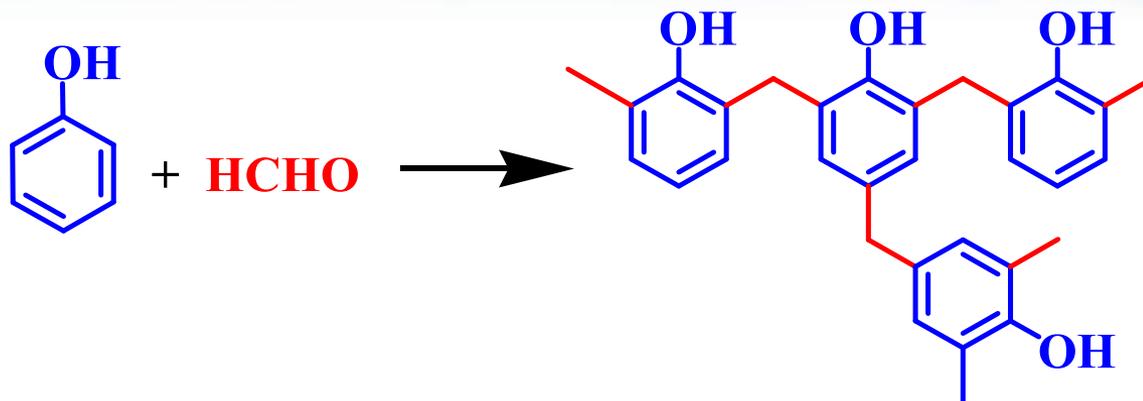
当环上有

X, NO₂, (H)RCO----不适用
(这些基团也会被还原)

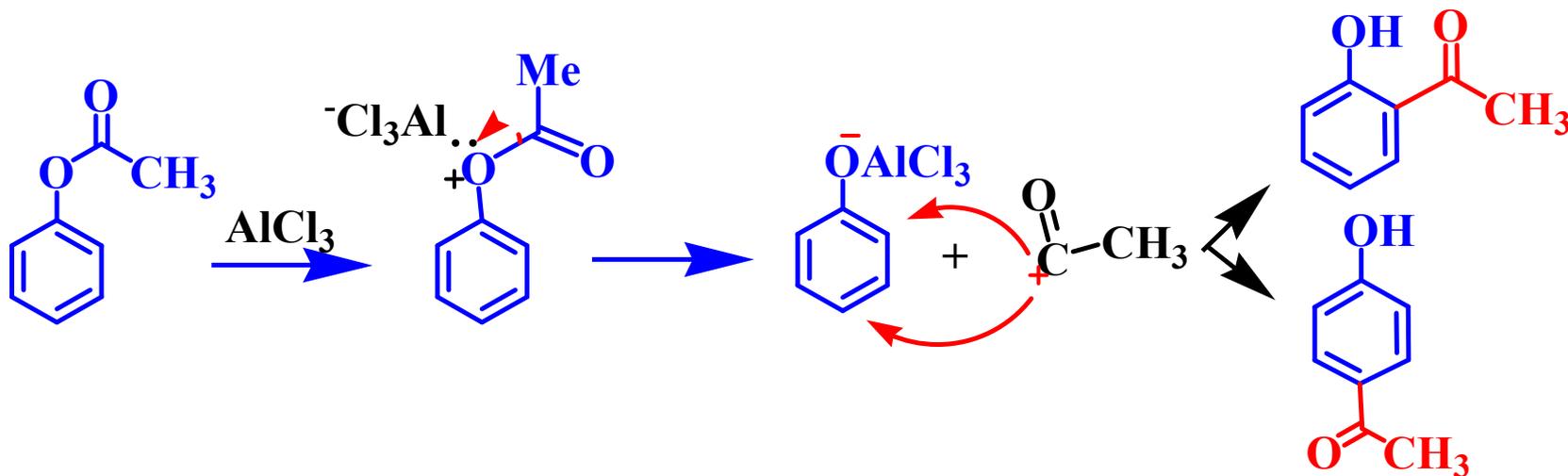
R, NH₂, NR₂ (减慢反应速度)

3.其它反应

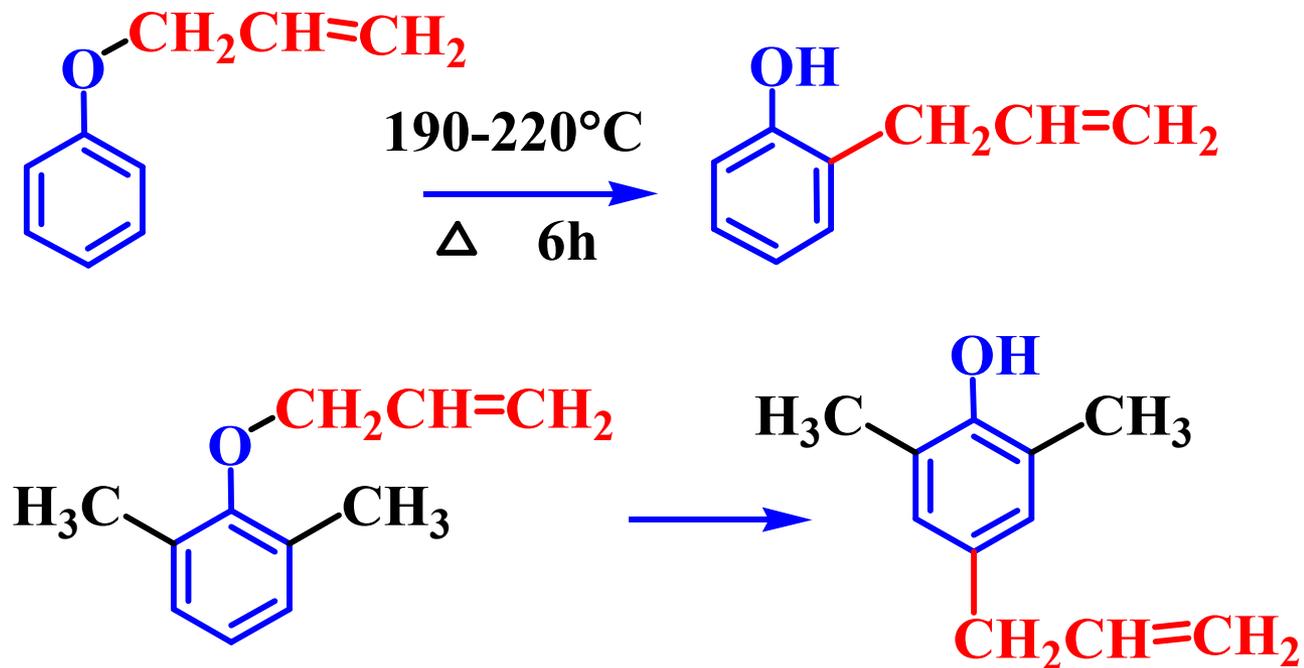
1). 酚醛缩合



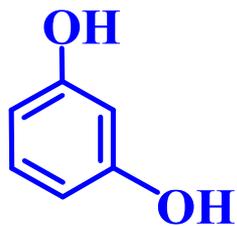
2). 弗里斯重排(K. Fries)



3). 克莱森 (Claisen) 重排



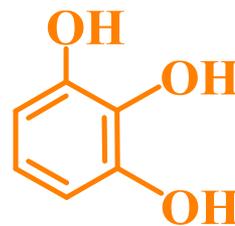
4).与FeCl₃的显色反应



蓝色



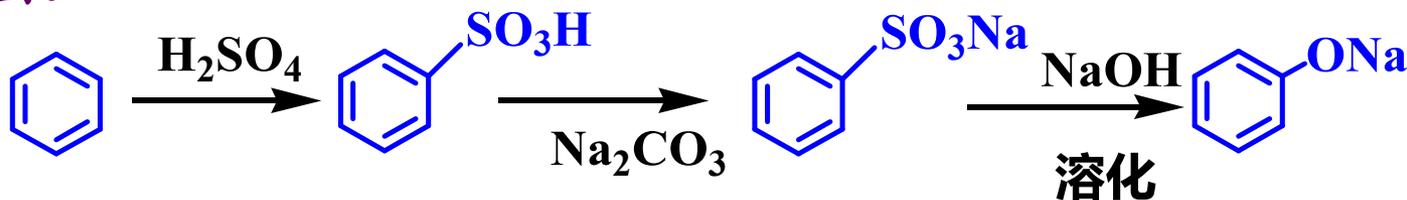
暗绿色



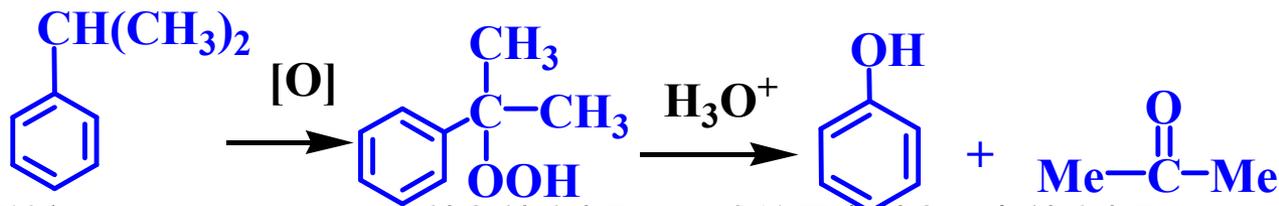
红棕色

四、苯酚的制备

1.磺化法:

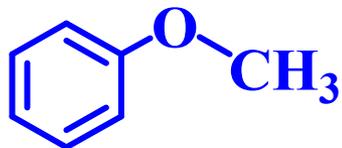


2.异丙苯氧化法



§ 三、醚 R-O-R'

一、命名：用两个烃基来命名

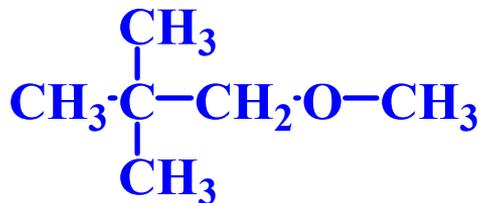


苯甲醚

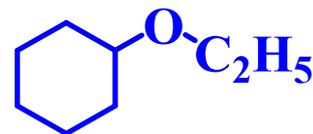


甲乙醚

结构复杂的醚——大烃基作为母体，剩下的RO作取代基



2,2-二甲基-1-甲氧基丙烷



乙氧基环己烷

环醚：



1,2-环氧丙烷



1,4-环氧丁烷



1,4-二氧六环（二噁烷）

二、醚的物理性质

不溶于水，沸点低，易挥发，良溶剂

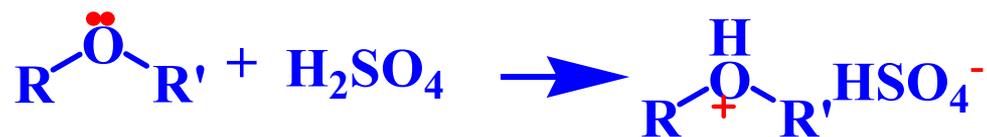
（烷基对氧的遮盖，不能形成H-键）。

环醚的O裸露，可与水形成H-键，

因此四氢呋喃，二噁烷与水混溶。

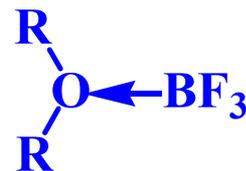
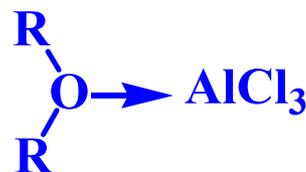
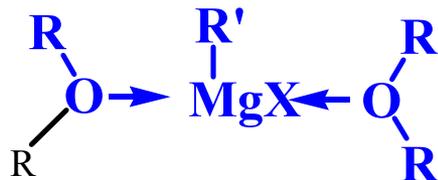
三、醚的化学性质

1. 形成烺盐

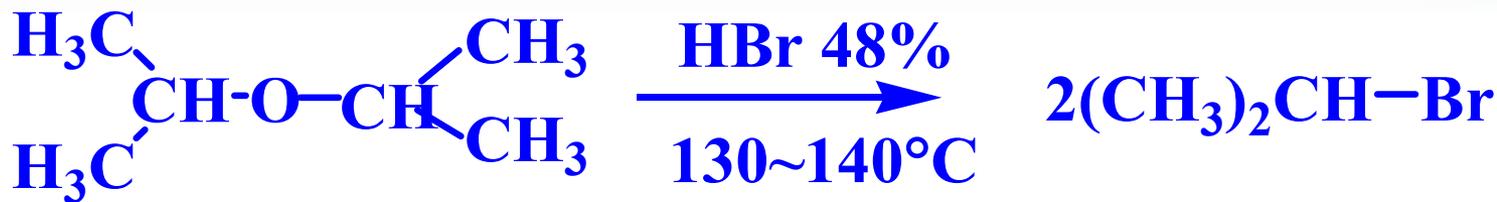


溶于冷浓硫酸中

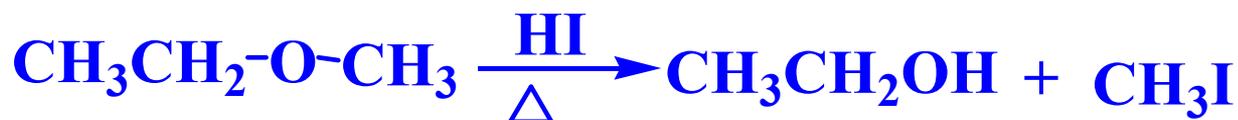
与缺电子
化合物络合



2. 醚键的断裂：

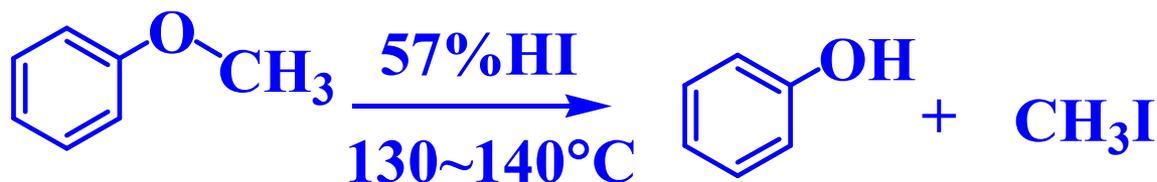


选择断裂



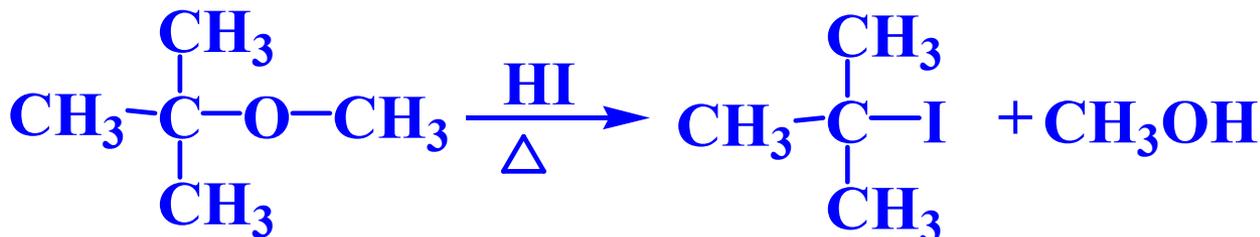
$\text{S}_{\text{N}}2$ 历程

小基团背面
进攻空阻小



$\text{S}_{\text{N}}1$ 历程

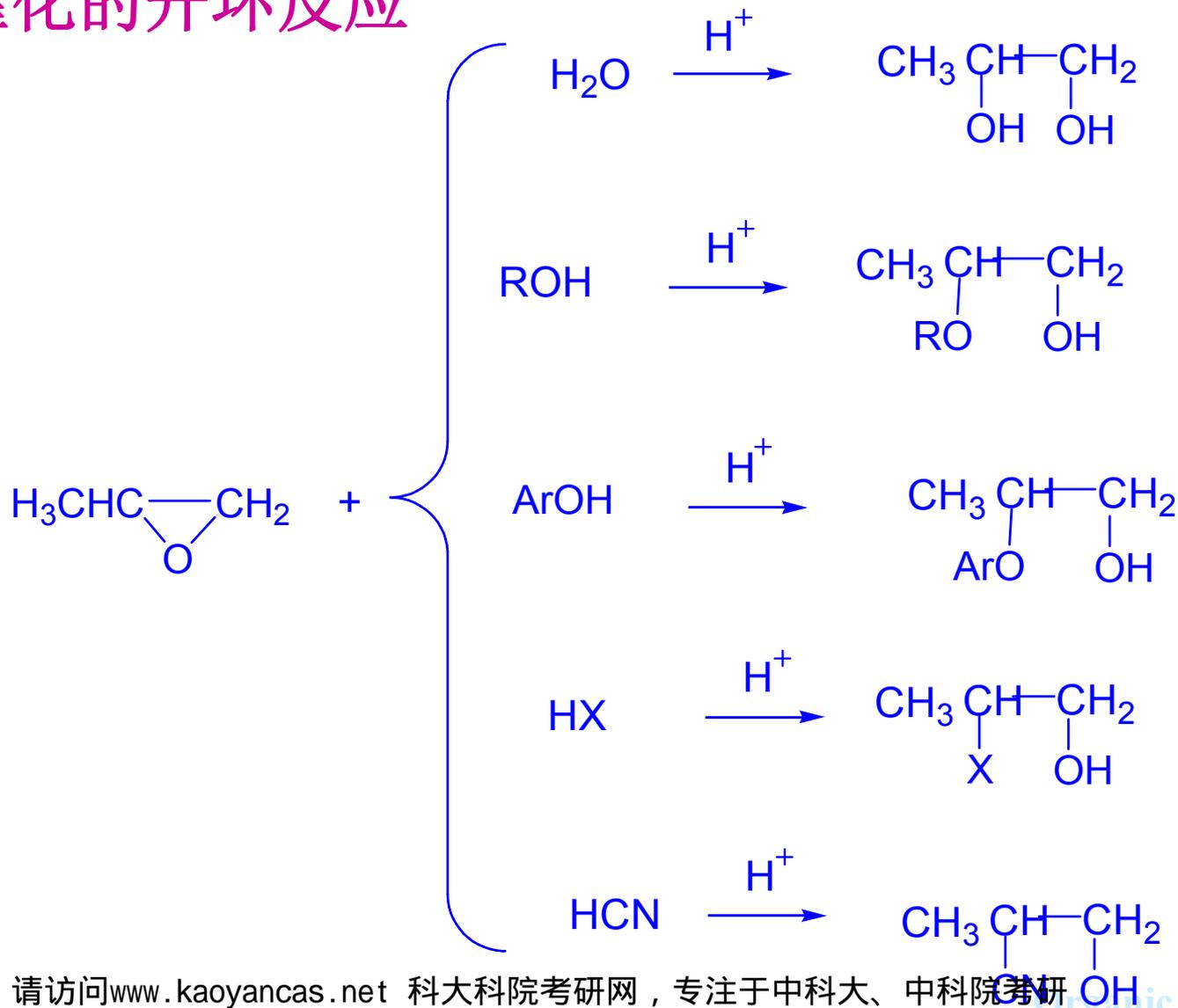
3° 正离子稳定



3. 1,2-环氧化合物的开环反应

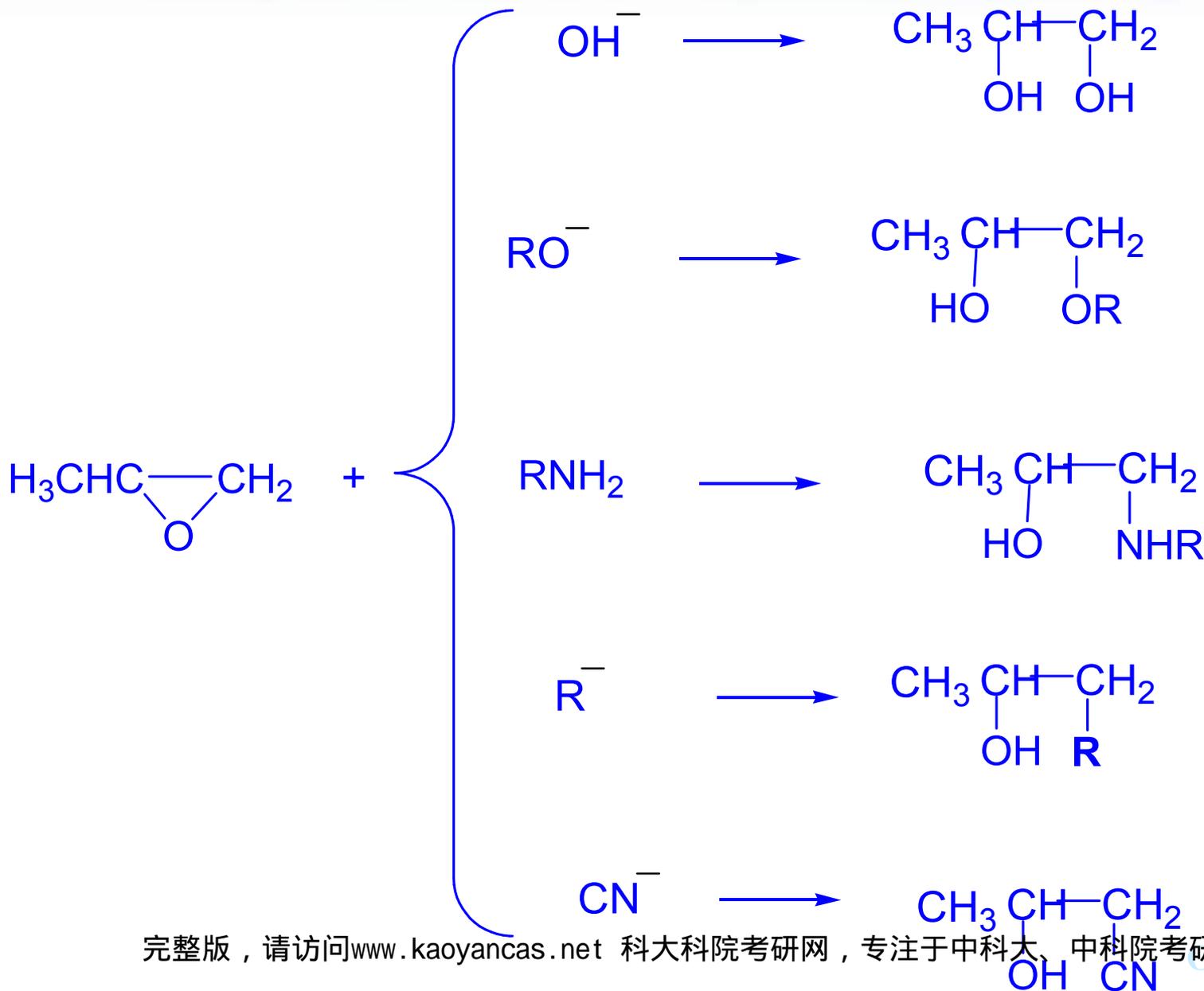
高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(1) 酸催化的开环反应



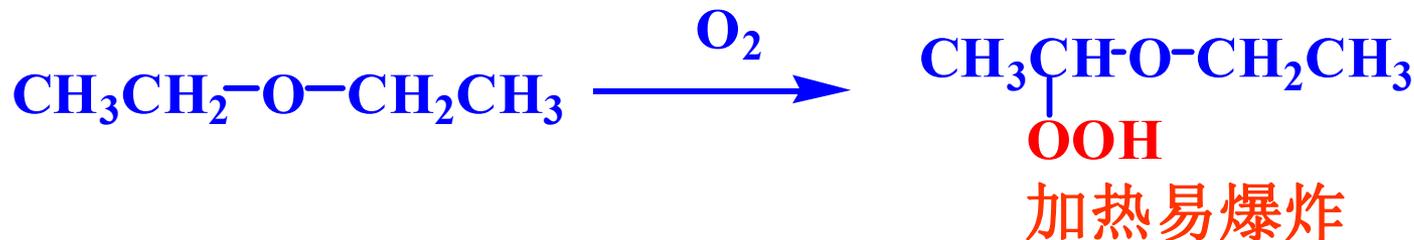
(1) 碱性开环反应

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



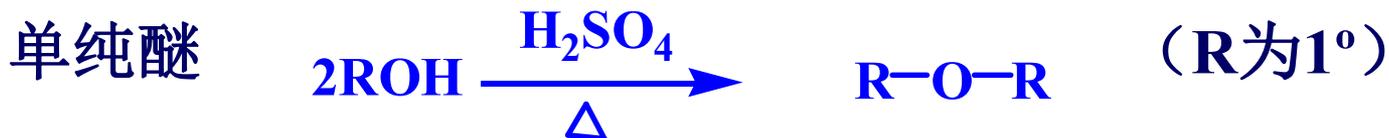
完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

3.过氧化物的形成



可用KI-淀粉试纸检验-变蓝—有过氧化物。
用前先与5%FeSO₄振摇，干燥，重蒸再用。

四、醚的制备



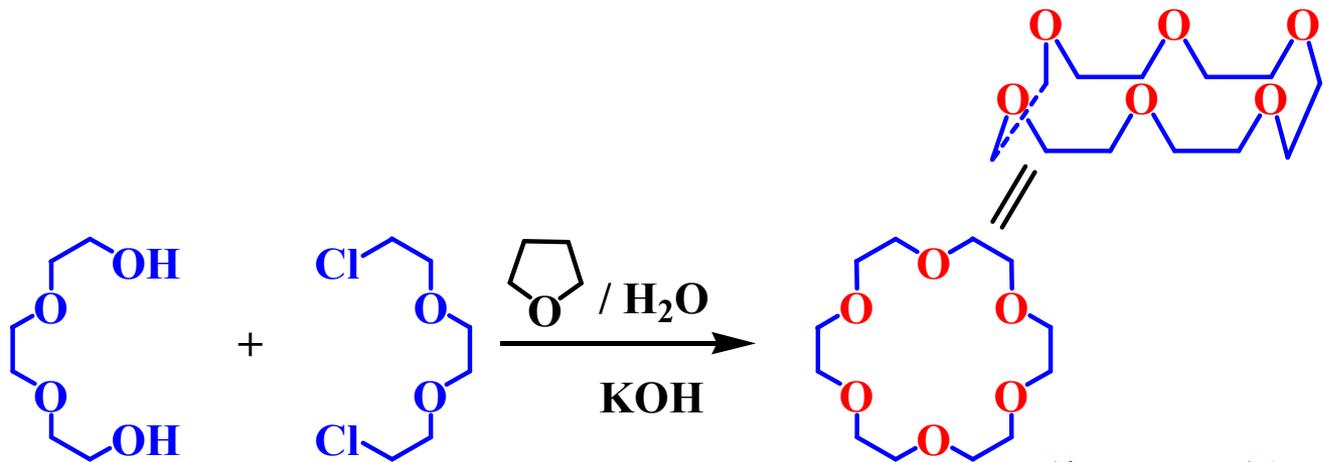
Williamson合成法 (R'为1°, R为1°, 2°, 3°)

五、冠醚

1.命名:

如下面的**18-冠-6**，**18**指环上的总原子数，**6**指环上的氧原子数

2.制备:



像西方的皇冠

3.用途

- a. 选择性络合金属离子
- 18-冠-6— K^+
 - 12-冠-4— Li^+
- 分离提纯贵金属
- b 作为相转移催化剂



The End of Chapter 10

Thanks for Your Attention