

## 第八章 醇，酚，醚 (1)

### 主要内容

醇的分类，命名及结构

醇的化学性质

- 羟基氢的弱酸性（醇与活泼金属及强碱的反应）
- 羟基氧的亲核性和碱性（醚化和酯化反应）
- 醇羟基的取代（羟基卤代的方法， $\text{SOCl}_2$ 氯代的立体化学）
- 醇类的消除（两种消除方法及取向）
- 醇类的氧化（选择性的氧化剂对醇类的氧化）
- 邻二醇的选择性氧化，Pinacol重排及应用

## 第一部分 醇

醇可以看成是烃分子中的氢原子被羟基(OH)取代后生成的衍生物(R-OH)。

### (一) 醇的分类、命名和结构

#### 一、醇的分类

根据羟基所连碳原子种类分为：

一级醇（伯醇）  
二级醇（仲醇）  
三级醇（叔醇）

根据分子中烃基的类别分为：

脂肪醇  
脂环醇  
芳香醇

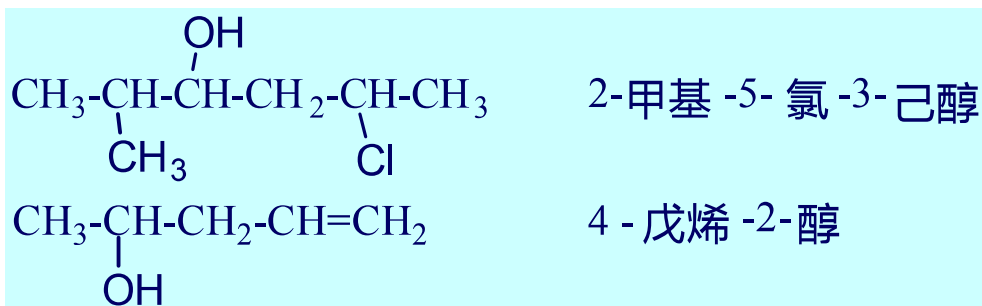
根据分子中所含羟基的数目分为：

一元醇  
二元醇  
多元醇

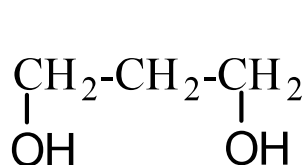
**注意：**两个羟基连在同一碳上的化合物通常不稳定，这种结构会自行脱水生成羰基化合物；另外，烯醇(羟基和C=C双键直接相连)是一类不稳定的化合物，容易互变异构成为比较稳定的醛和酮。

## 二、醇的命名

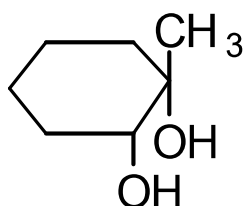
结构比较复杂的醇，采用系统命名法。选择含有羟基的最长碳链为主链，以羟基的位置最小编号，.....称为某醇。



多元醇的命名，要选择含-OH尽可能多的碳链为主链，羟基的位次要标明。

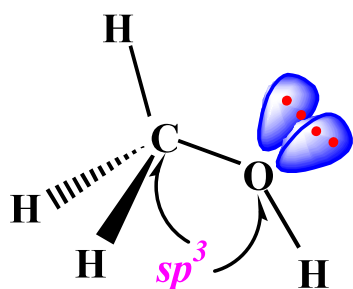


1,3-丙二醇



顺-1-甲基-1,2-环己二醇

### 三、醇的结构



O 原子为  $sp^3$  杂化  
 由于在  $sp^3$  杂化轨道上有未共用电子对  
 两对之间产生斥力，使得  $\angle \text{C-O-H}$  小于  
 $109.5^\circ$  (甲醇分子的  $\angle \text{COH}$  为  $108.9^\circ$ )

### (二) 醇的化学性质

醇的化学性质主要由羟基官能团所决定，同时也受到烃基的一定影响，从化学键来看，反应的部位有C-OH、O-H、和C-H。

## ■ 醇的结构及性质分析

β-H可与羟基脱水，发生消除反应

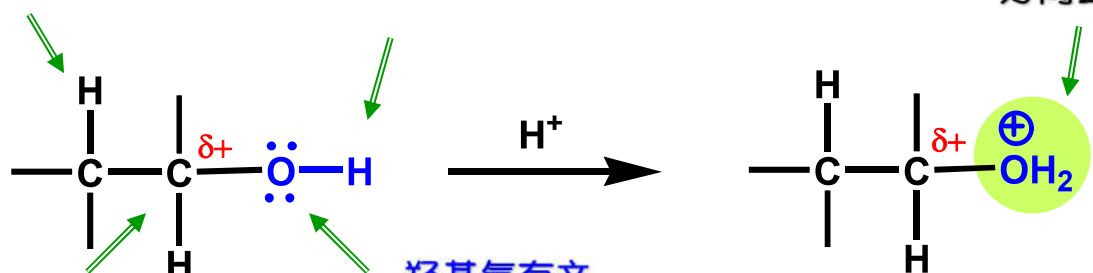
羟基氢有弱酸性，可与碱反应

α-C上可发生亲核取代反应

α-H可被氧化

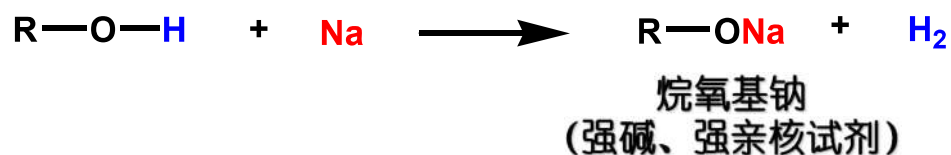
羟基氧有亲核性和碱性

好离去基

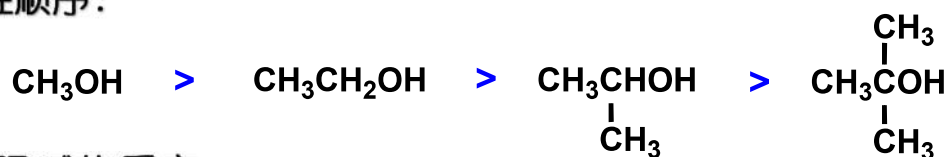


## 一. 羟基氢的性质（弱酸性）

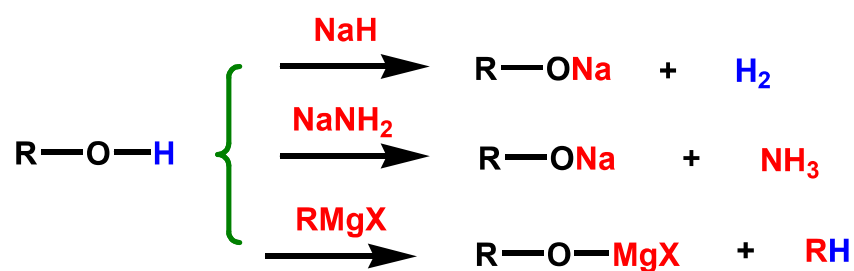
### ■ 与活泼金属的反应



酸性顺序:



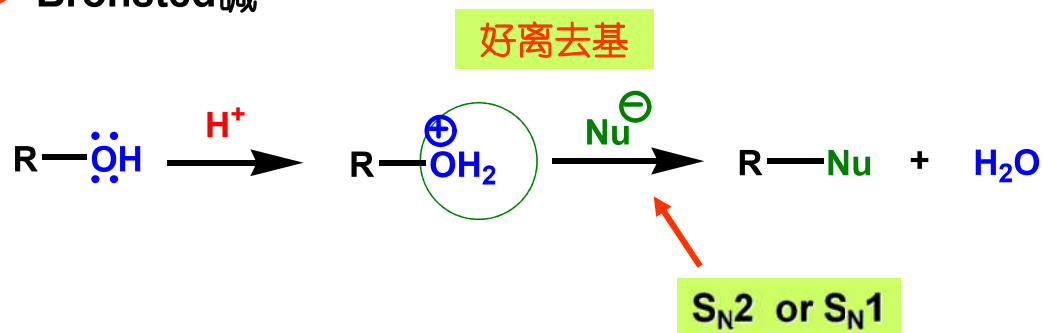
### ■ 与强碱的反应



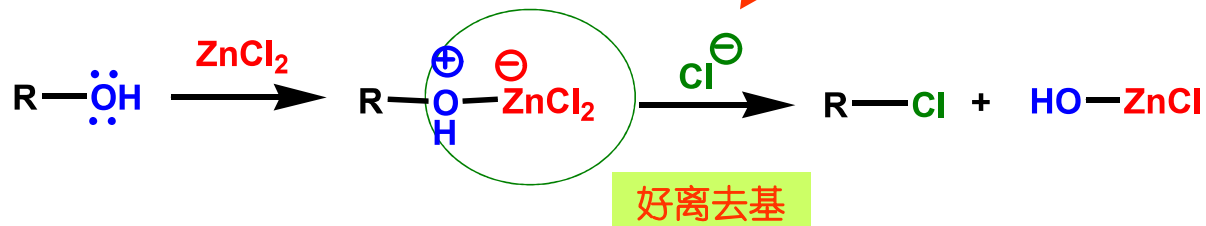
## 二. 醇羟基氧的碱性和亲核性

### 1. 醇作为碱

#### ➤ Brönsted碱

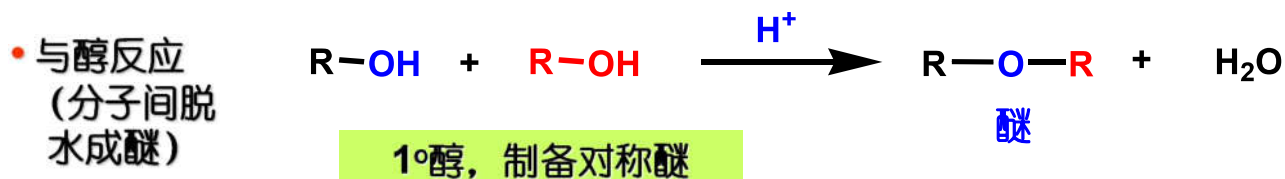
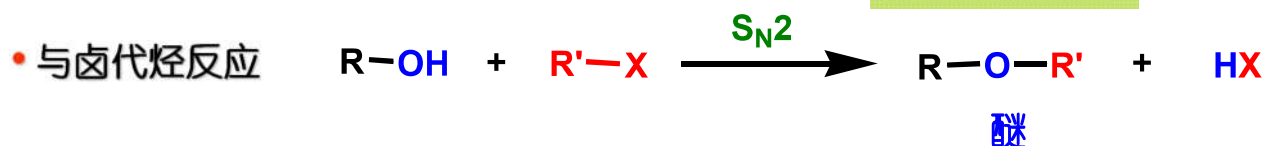


#### ➤ Lewis碱

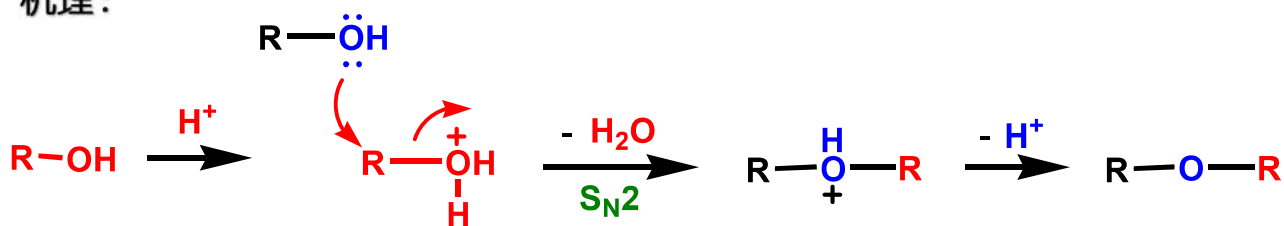


## 2. 醇作为亲核试剂

### (1) 饱和碳上的亲核取代

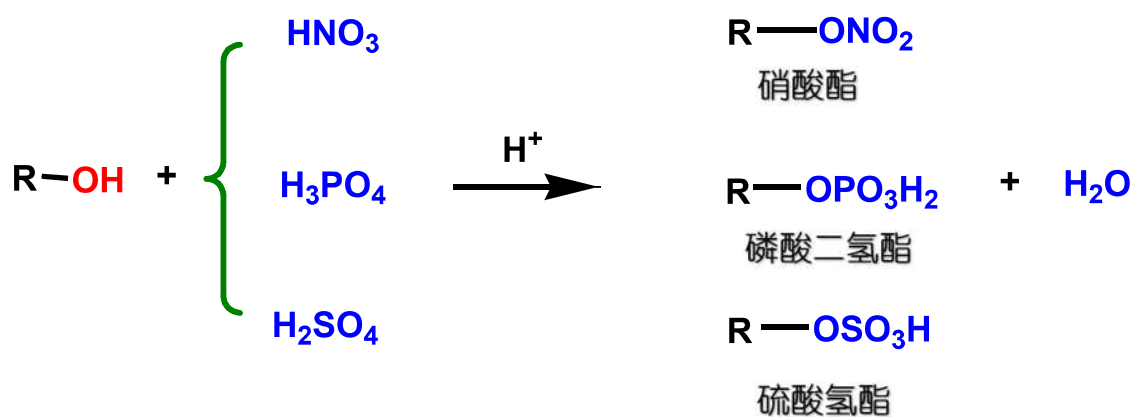


机理:



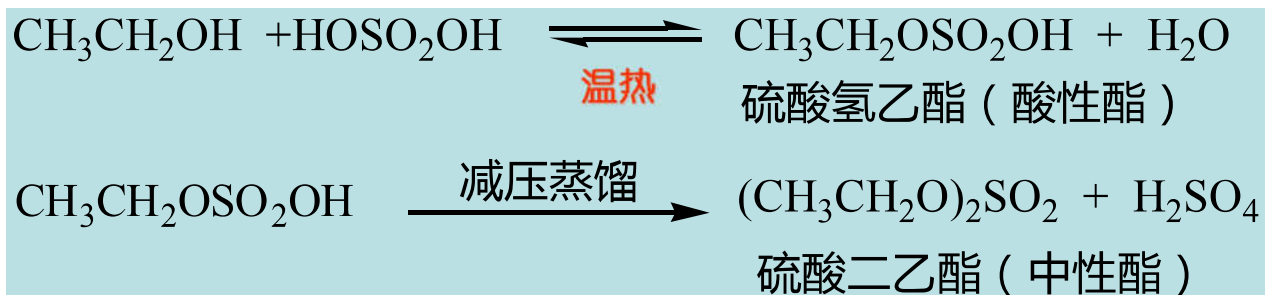


## (2) 与无机含氧酸的反应



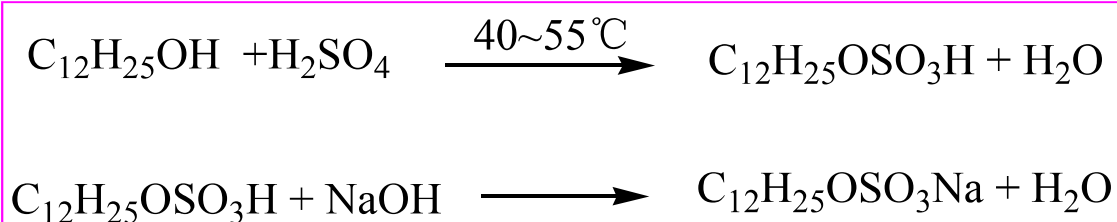
### 和 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的反应

温度过高会有什么影响？

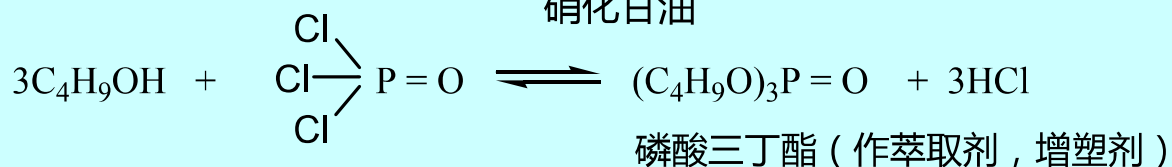
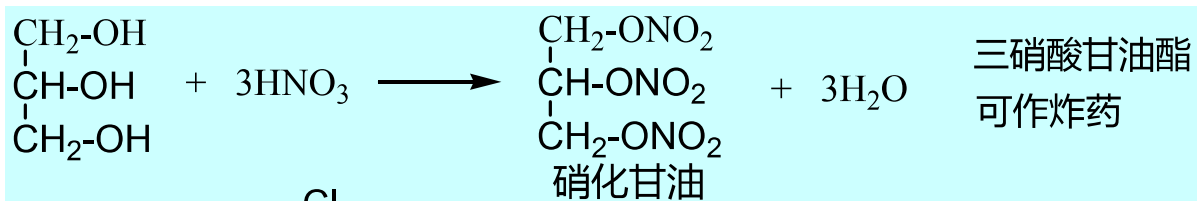




$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_2\text{ONa}$ （十二烷基磺酸钠）是一种性能优良的阴离子表面活性剂，可以由下面的反应制备：

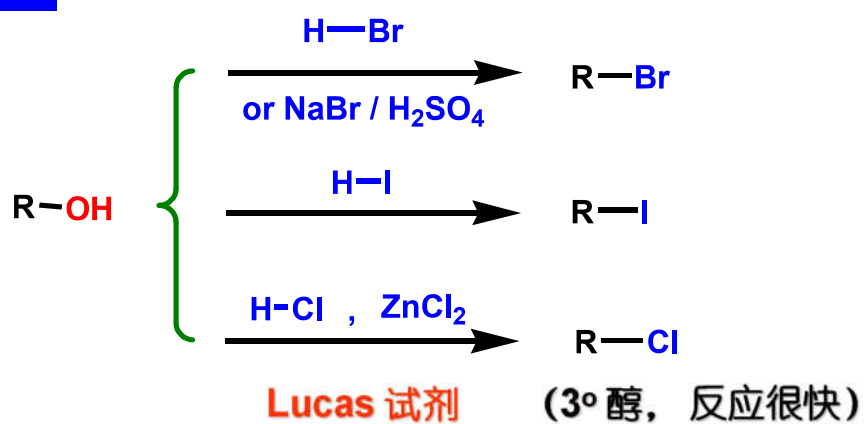


和 $\text{HNO}_3$ 和 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 的反应

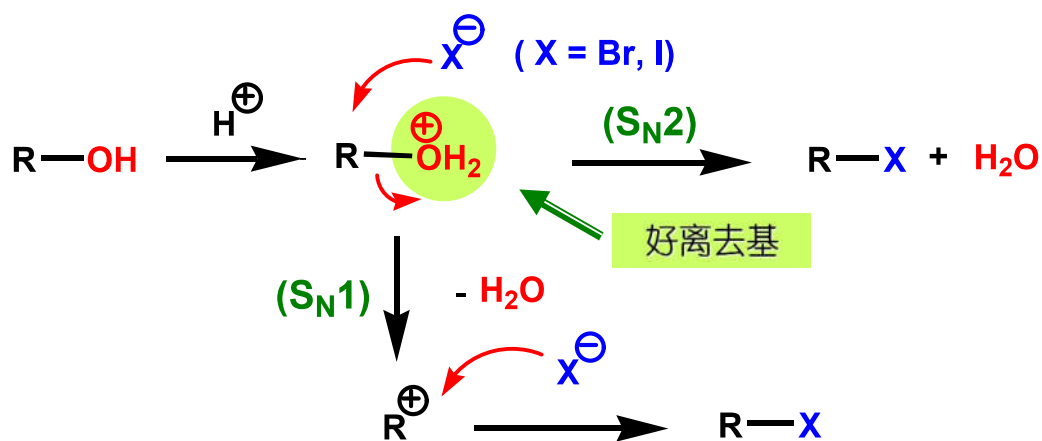


### 三. 醇羟基的取代

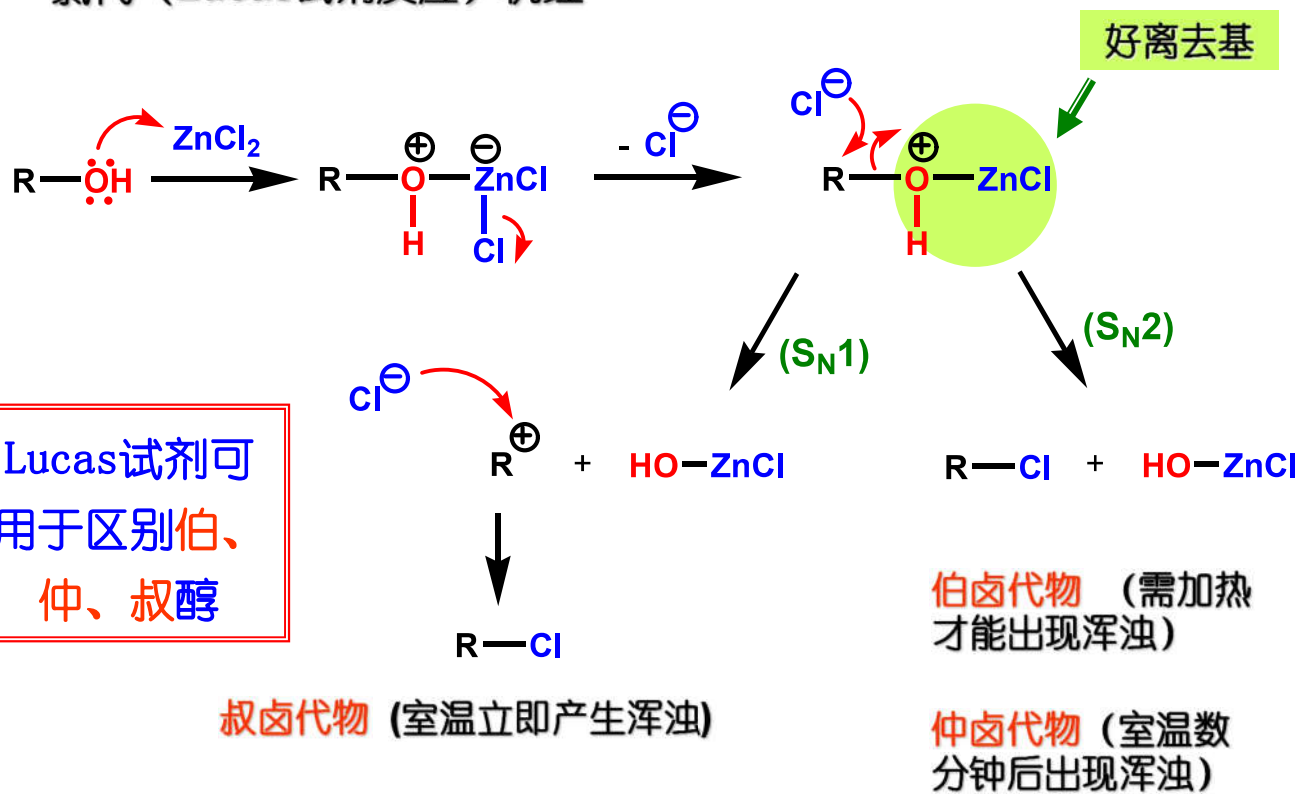
#### ① 与HX反应



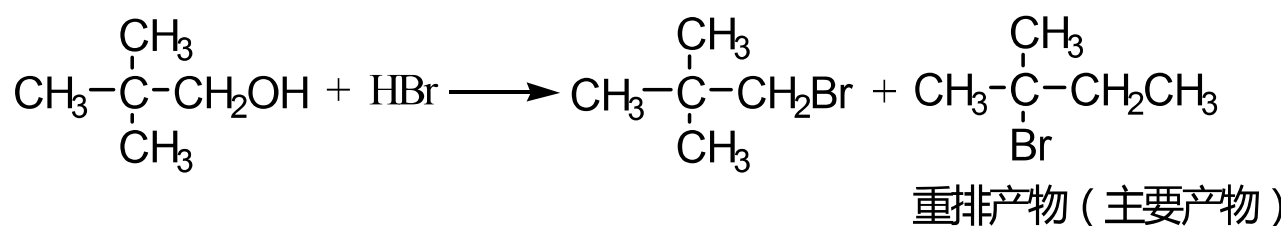
#### • 碘代、溴代机理



• 氯代 (Lucas试剂反应) 机理

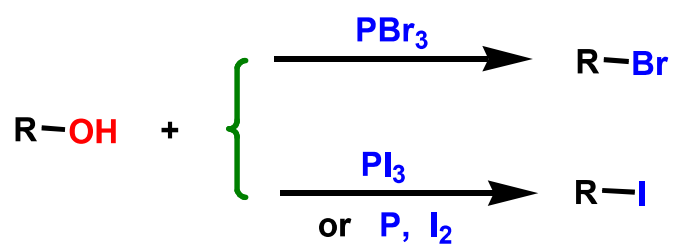


醇与HX的反应为亲核取代反应，一般来说，伯醇为S<sub>N</sub>2历程，叔醇、烯丙醇为S<sub>N</sub>1历程，仲醇多为 S<sub>N</sub>1历程。

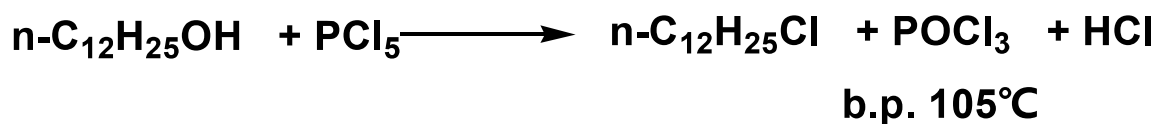


原因：反应是以S<sub>N</sub>1历程进行的，这类重排反应称为瓦格涅尔-麦尔外因（Wagner-Meerwein）重排，是碳正离子的重排。

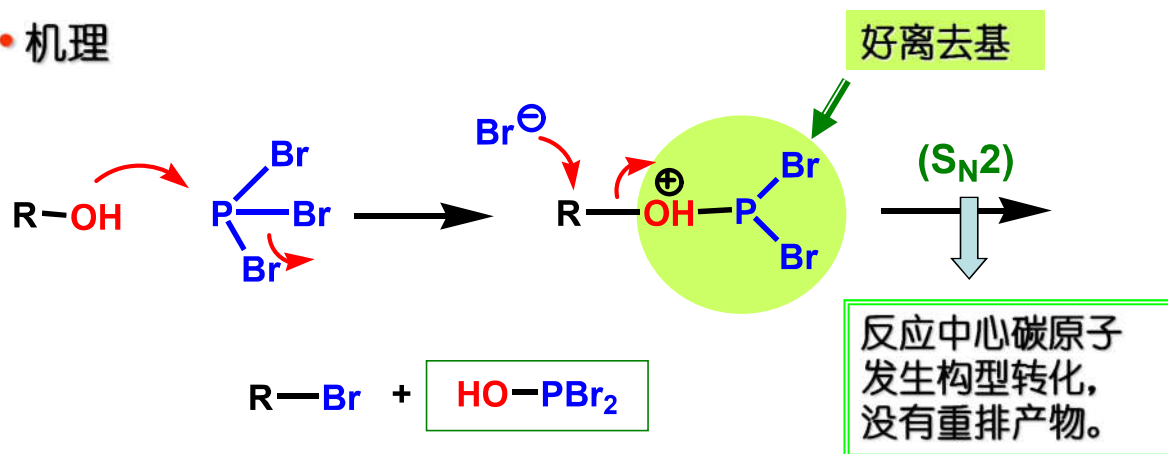
## ② 与卤化磷的反应



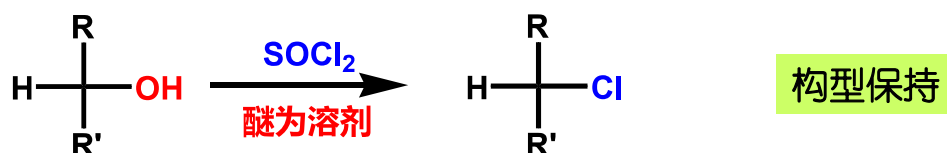
PCl<sub>3</sub>反应产率低,  
可使用PCl<sub>5</sub>。



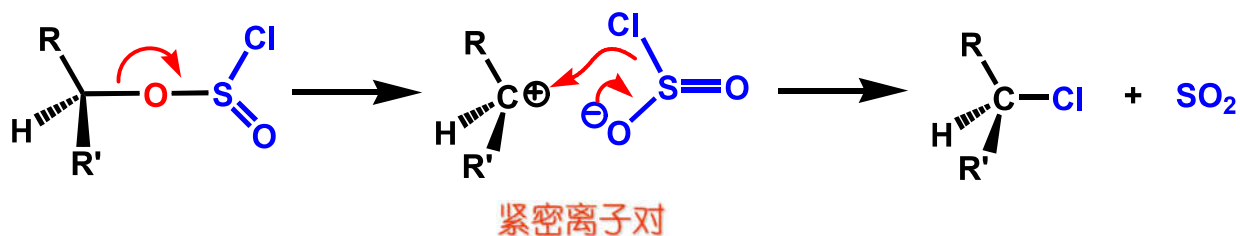
### • 机理



### ③ 与氯化亚砷 ( $\text{SOCl}_2$ ) 的反应

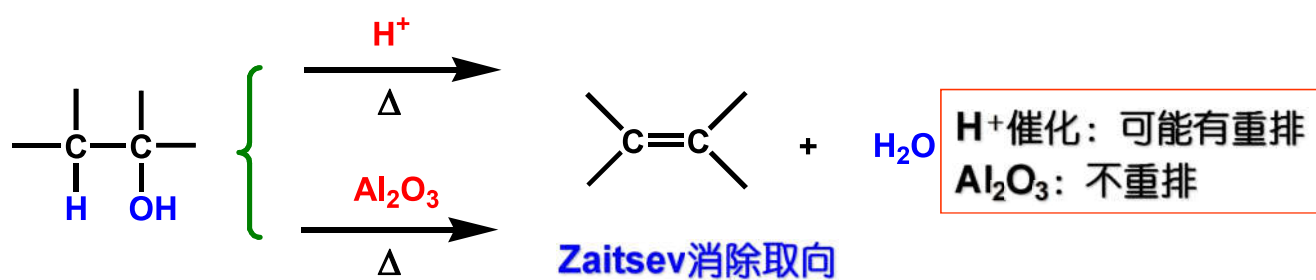


#### • 与 $\text{SOCl}_2$ 反应机理 (醚为溶剂, 构型保持)

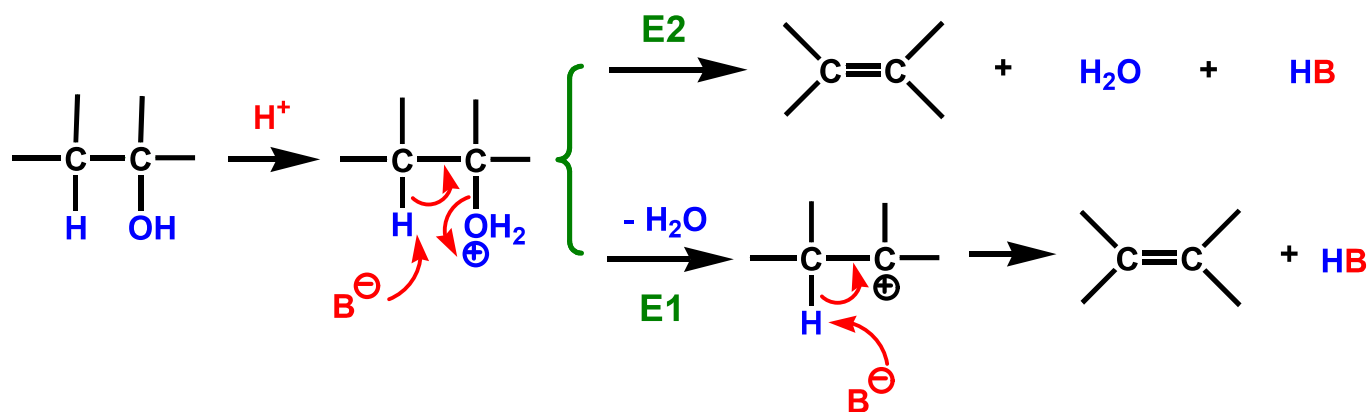


$\text{S}_{\text{N}}\text{i}$ 机理 ( Substitution Nucleophilic internal,  
分子内亲核取代机理)

#### 四. 醇分子内脱水成烯（醇的 $\beta$ -消除）

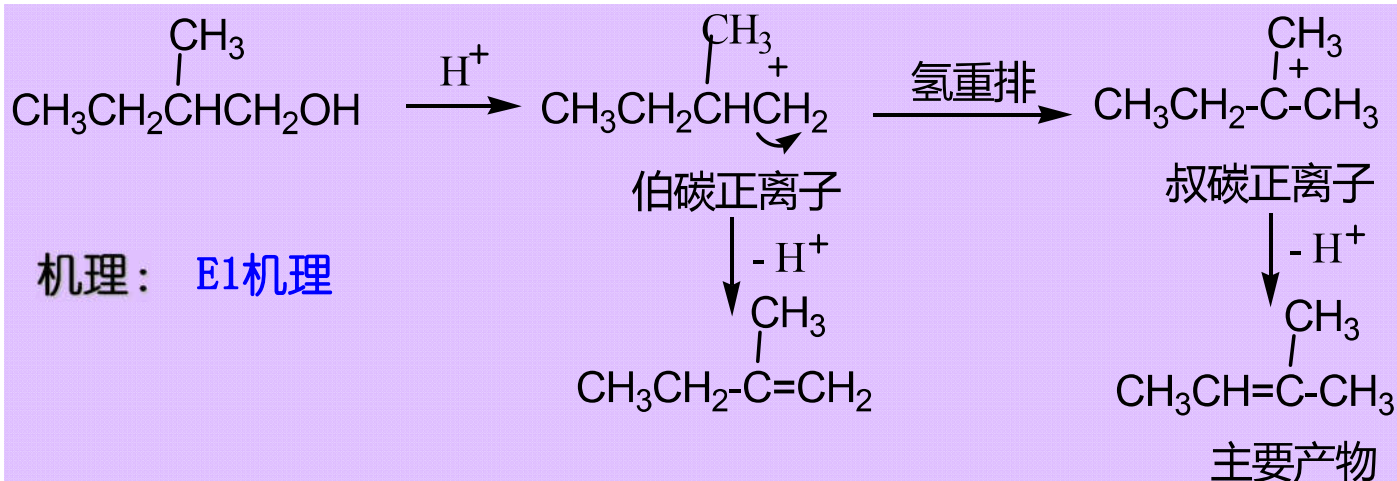
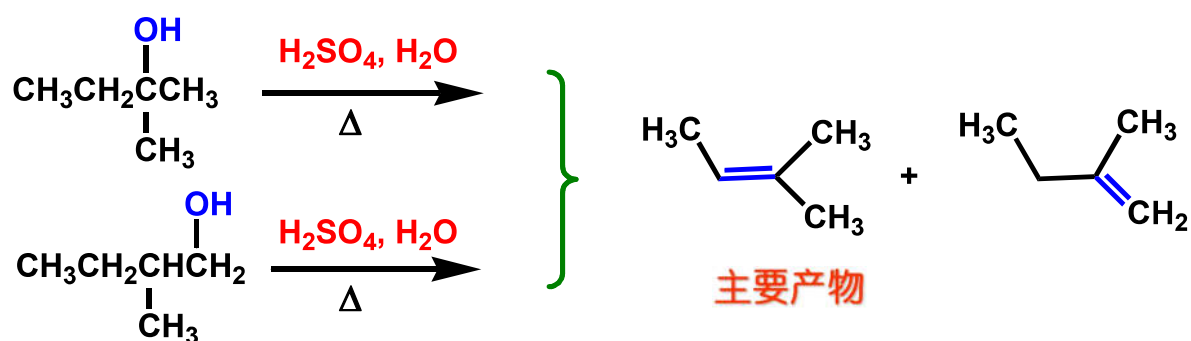


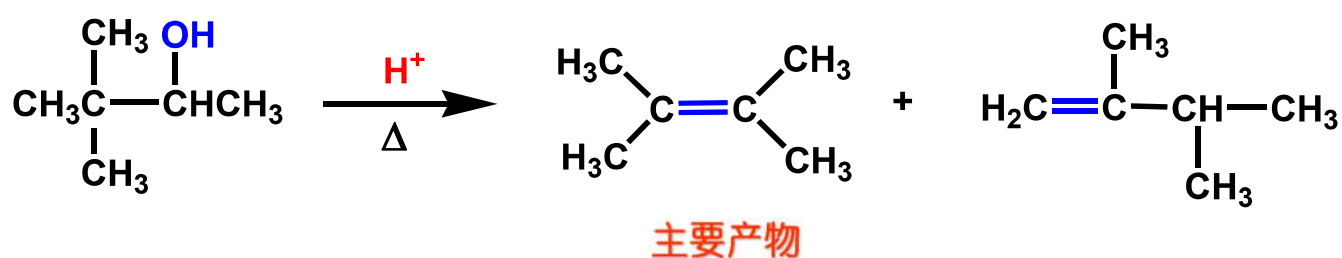
#### • $\text{H}^+$ 催化脱水机理 (E2 或 E1机理)



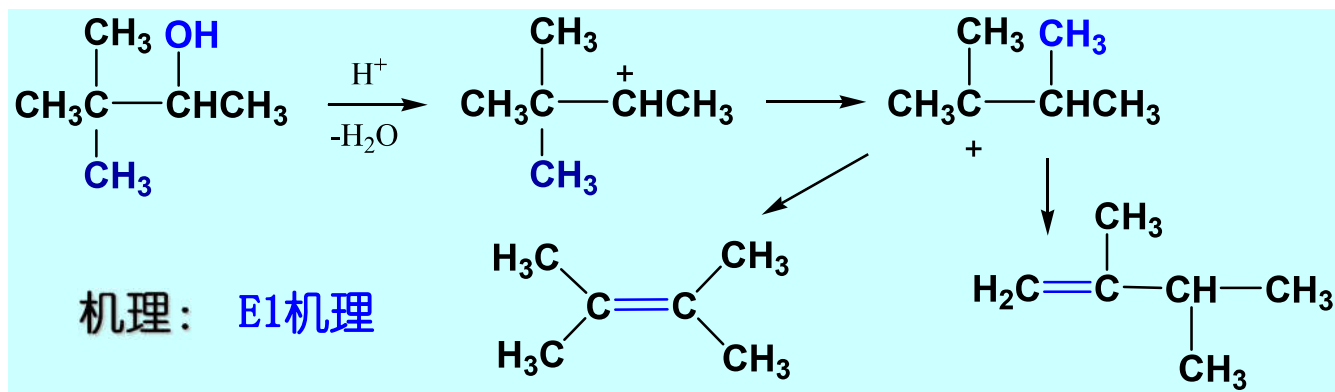


➤ 例：醇的脱水成烯

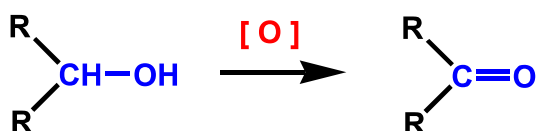
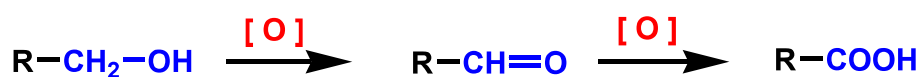




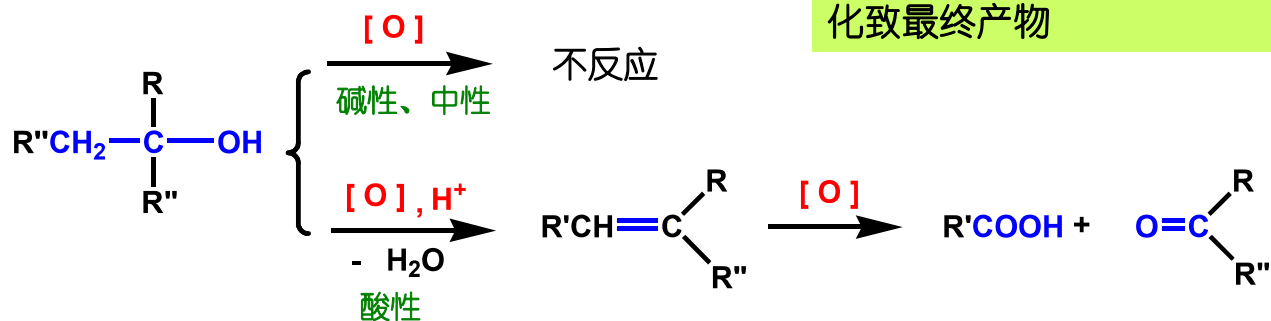
思考题：推导该反应的机理



## 五. 醇的氧化



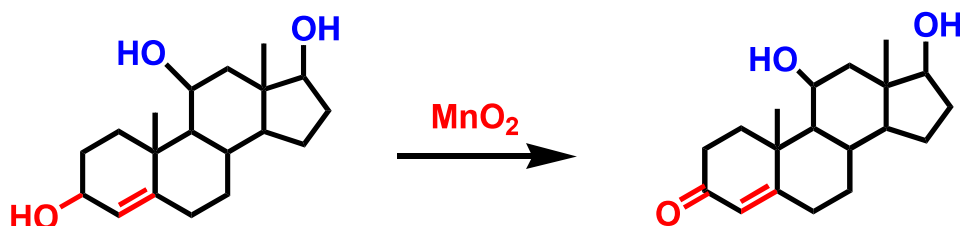
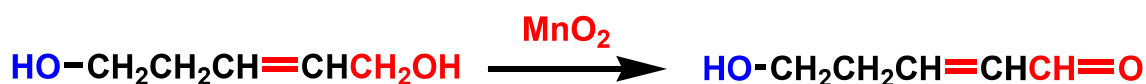
• 用常见的强氧化剂  
( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) 氧化致最终产物



氧化分解成小分子的产物

➤ 一些重要的有选择性的氧化剂

1. 新制 $\text{MnO}_2$  (选择性氧化烯丙位羟基  $\rightarrow$   $\alpha, \beta$ -不饱和醛或酮, 不影响双键)

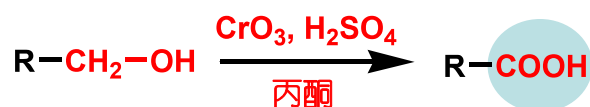


1° 醇  $\rightarrow$  醛  
2° 醇  $\rightarrow$  酮

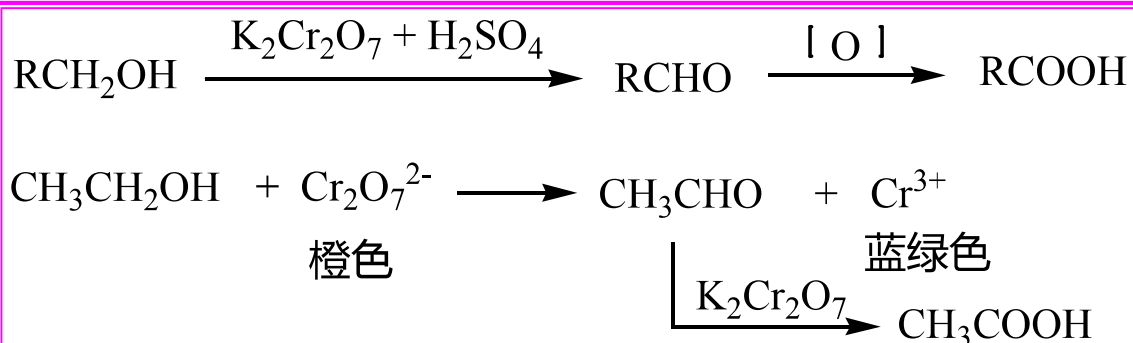
2.  $\text{CrO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4 /$  丙酮 (Jones试剂, 酸性体系, 不影响双键)



2° 醇  $\rightarrow$  酮



1° 醇  $\rightarrow$  羧酸



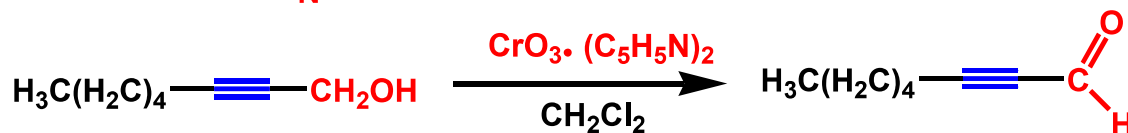
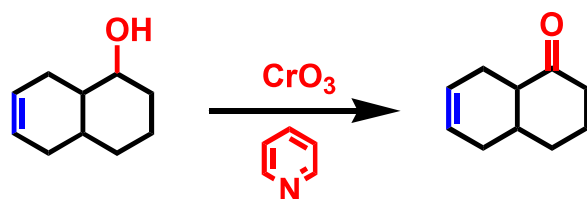
此反应可用于检查醇的含量，例如，检查司机是否醉酒驾车的分析仪就有根据此反应原理设计的。在100ml血液中如含有超过80mg乙醇（醉酒驾车）时，呼出的气体所含的乙醇即可使仪器得出正反应。（若用酸性KMnO<sub>4</sub>，只要有痕迹量的乙醇存在，溶液颜色即从紫色变为无色，故仪器中不用KMnO<sub>4</sub>）。

因此：琼斯试剂可用于伯、仲醇和烯、炔烃的鉴别反应，烯、炔烃不反应，伯、仲醇可反应，颜色变化明显。

3.  $\text{CrO}_3$  / 吡啶 (Sarrett试剂, 也称为PCC氧化剂, 碱性体系, 不影响双键)

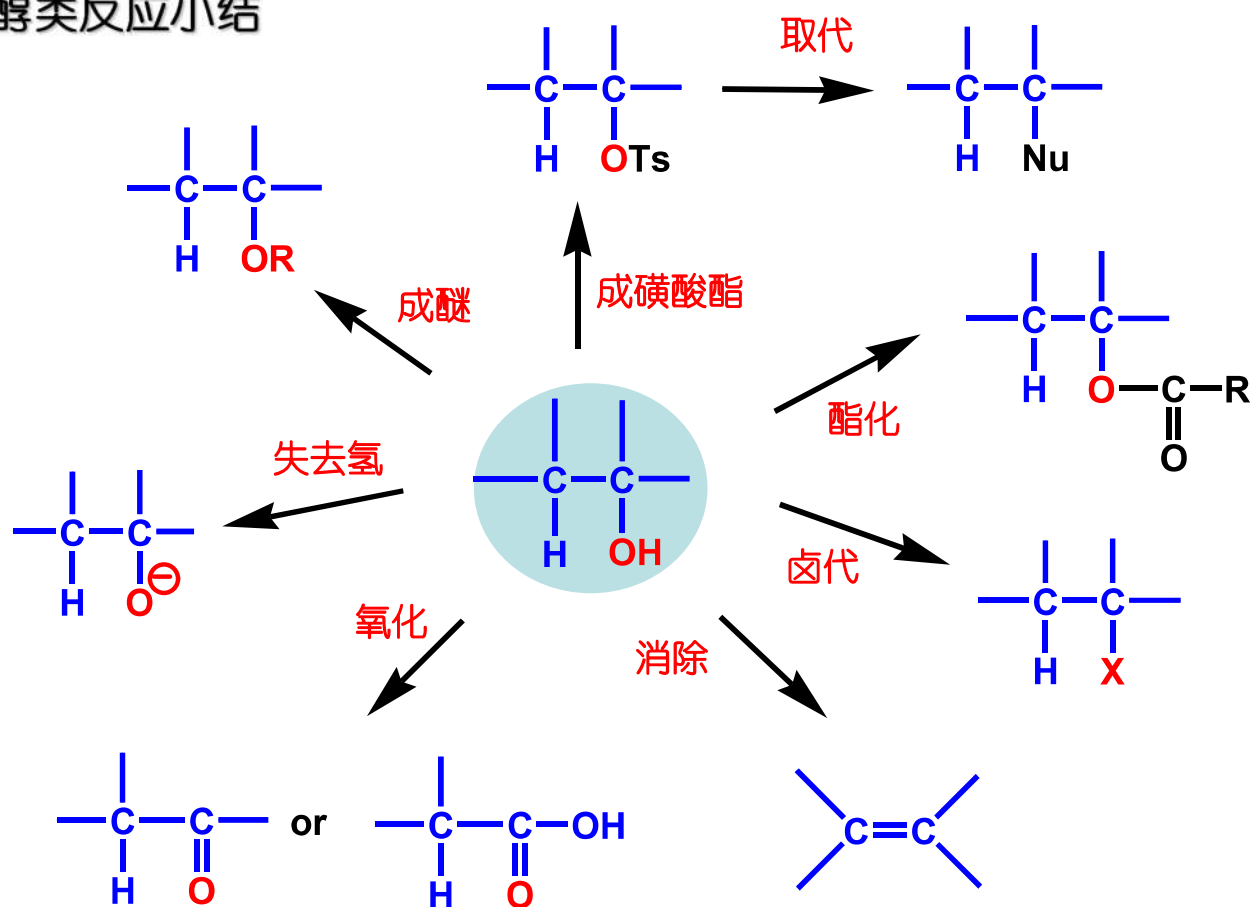
氧化剂:  $\text{CrO}_3 \cdot (\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2$

橙红色晶体,  
溶于  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$



1° 醇 → 醛 (不会进一步氧化成羧酸),  
2° 醇 → 酮

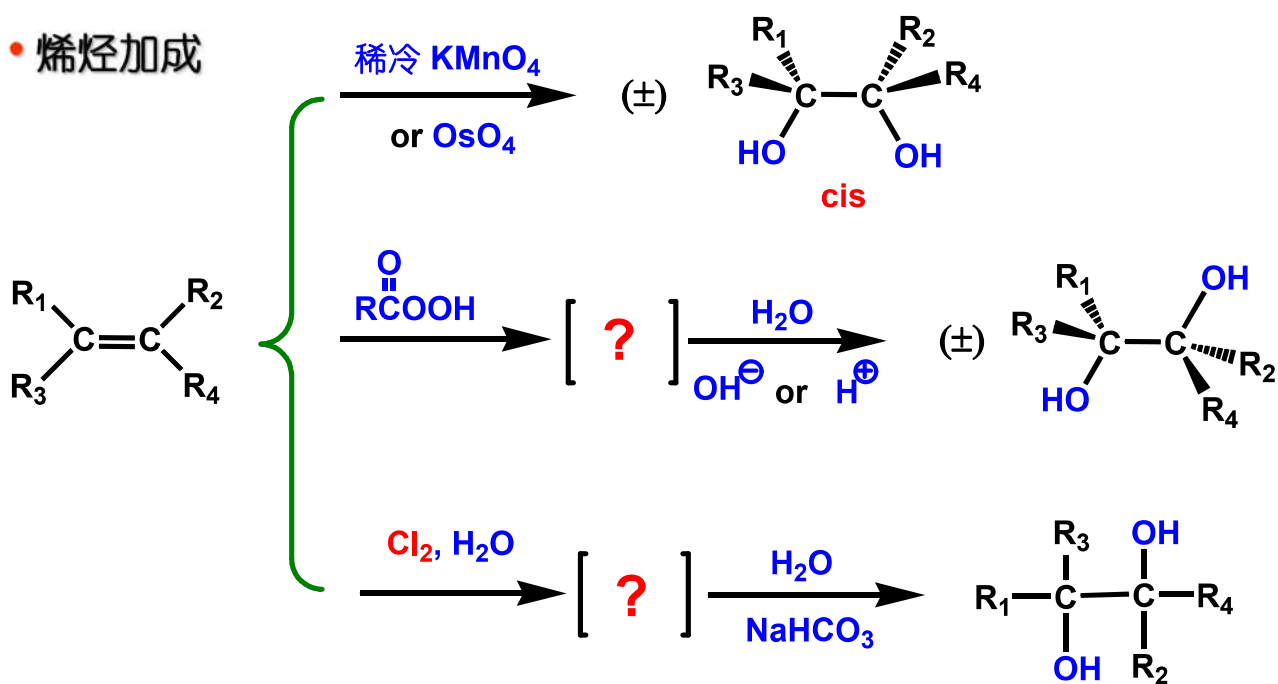
## ➤ 醇类反应小结



## 六. 邻二醇及其性质

### 1. 邻二醇的制备

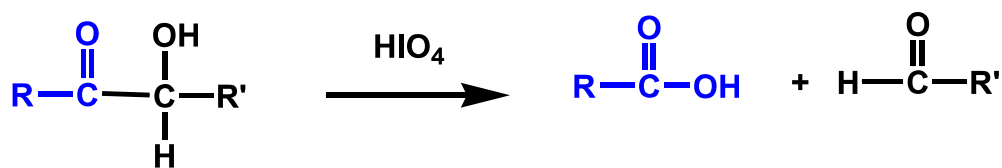
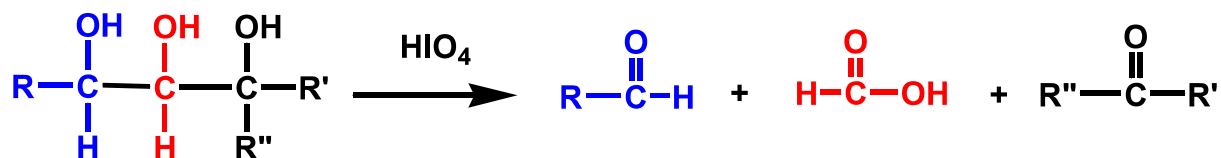
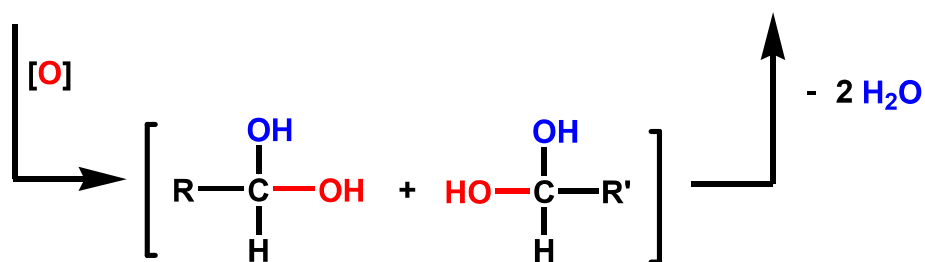
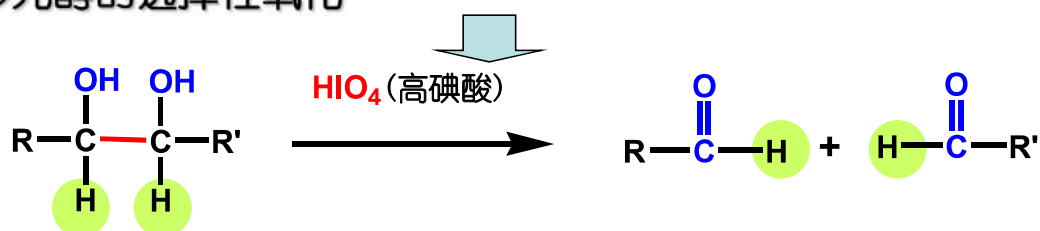
#### • 烯烃加成





## 2. 多元醇的选择性氧化

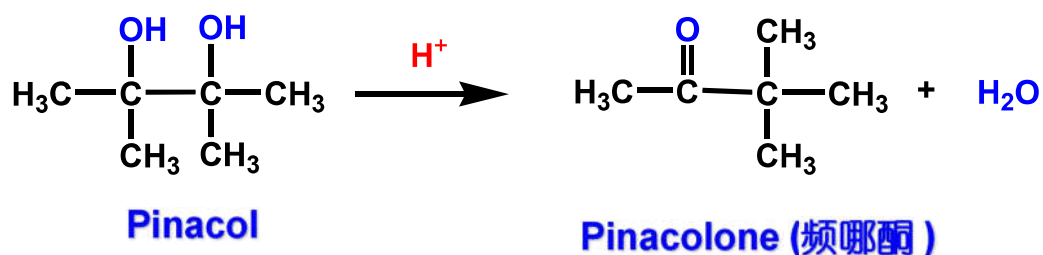
邻位二醇专属性氧化剂，反应定量进行。



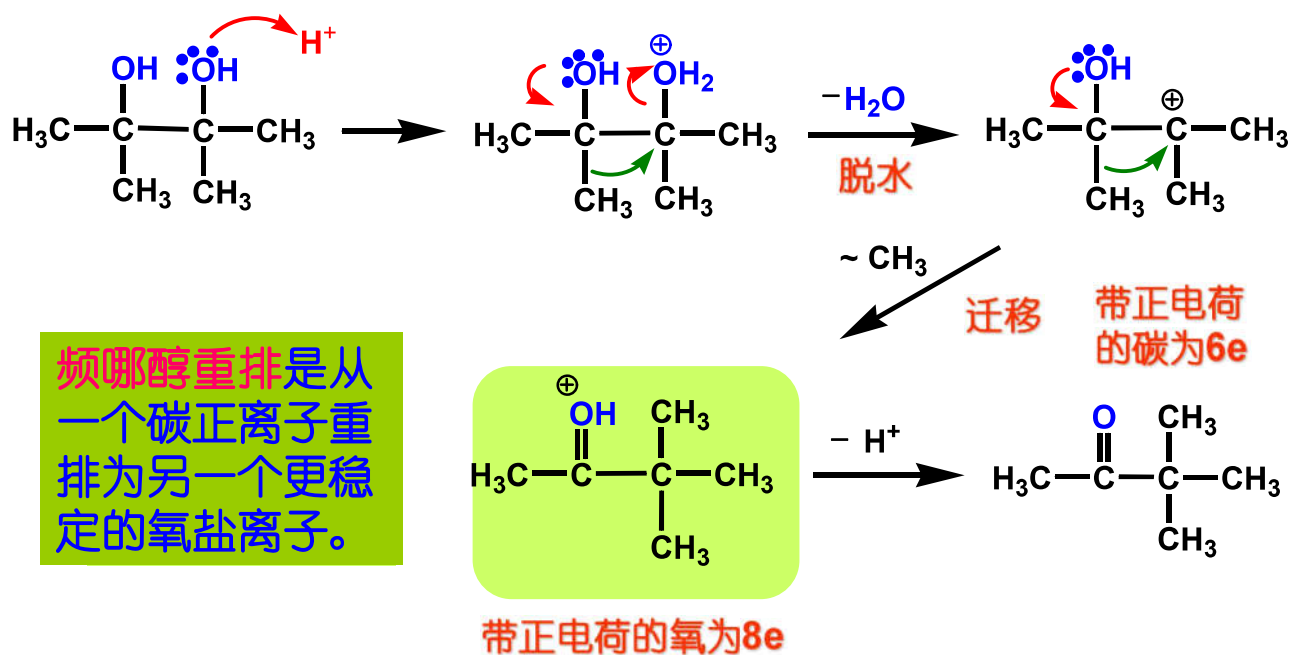
α-羟基醛酮  
也可以发生该类反应。

### 3. Pinacol重排

两个羟基连在叔碳原子上的邻二醇称为频哪醇。

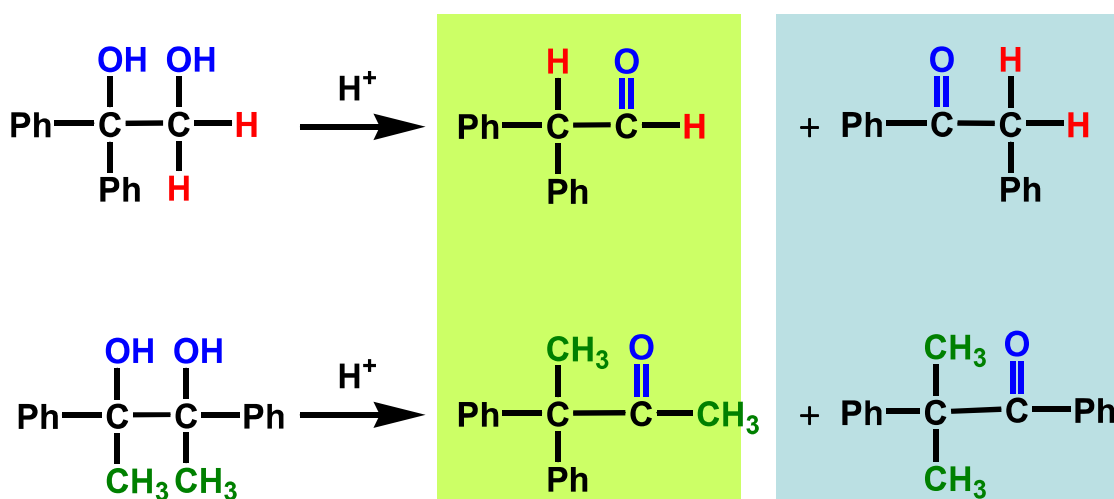


- **Pinacol重排机理:**



•例：其它邻二醇的Pinacol重排

思考：这些结果说明了什么问题？



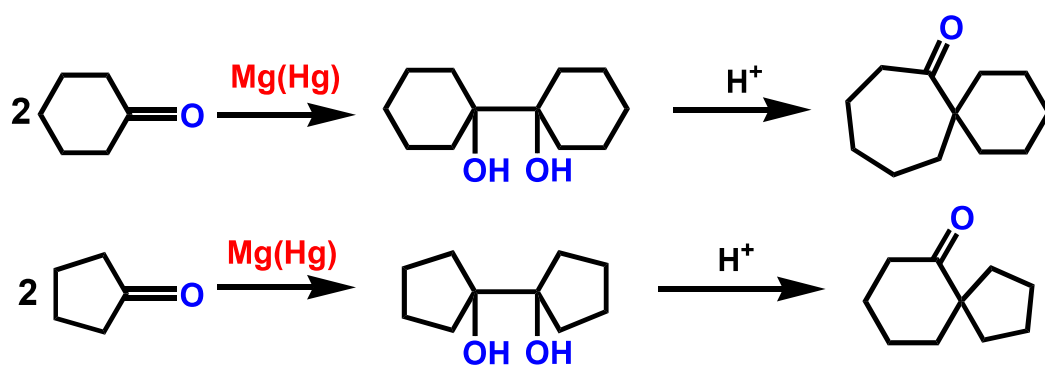
主要产物

次要产物

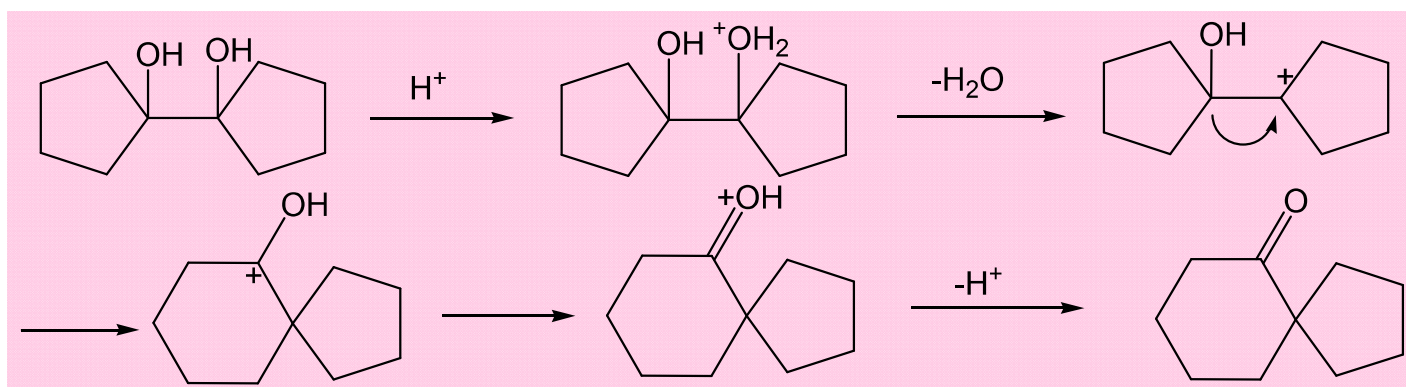
在不对称的频哪醇重排中，碳正离子最初形成位置应是以生成最为稳定的碳正离子为主；

当形成的碳正离子相邻碳上两个基团不同时，通常是最易容纳一个负电荷进行迁移的相邻基团优先迁移。

➤ 通过Pinacol重排合成螺环化合物



思考题：试写出上述转变的反应机理



本次课小结：

醇类化合物的分类，命名及结构

醇类化合物的性质

- 羟基氢的弱酸性
- 羟基氧的亲核性和碱性
- 醇羟基的取代（重点：羟基的卤代方法，有关反应的立体化学）
- 醇类的消除（方法、反应取向）
- 醇类的氧化（重点：一些有选择性的氧化剂及其氧化反应）
- 邻二醇的选择性氧化，Pinacol重排及应用