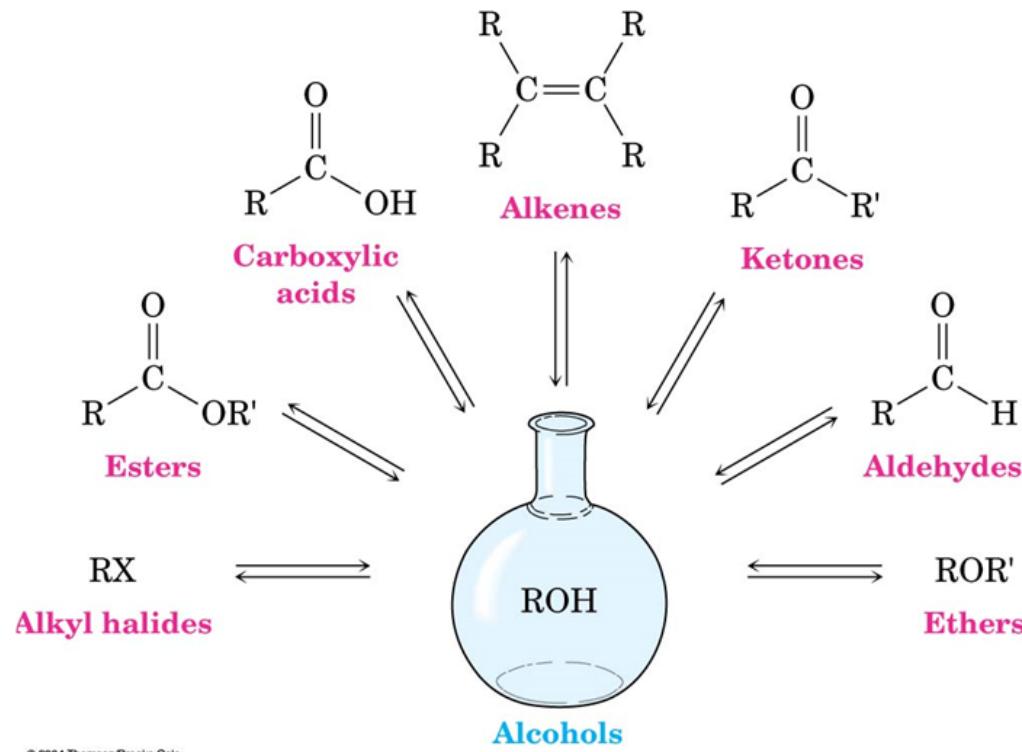


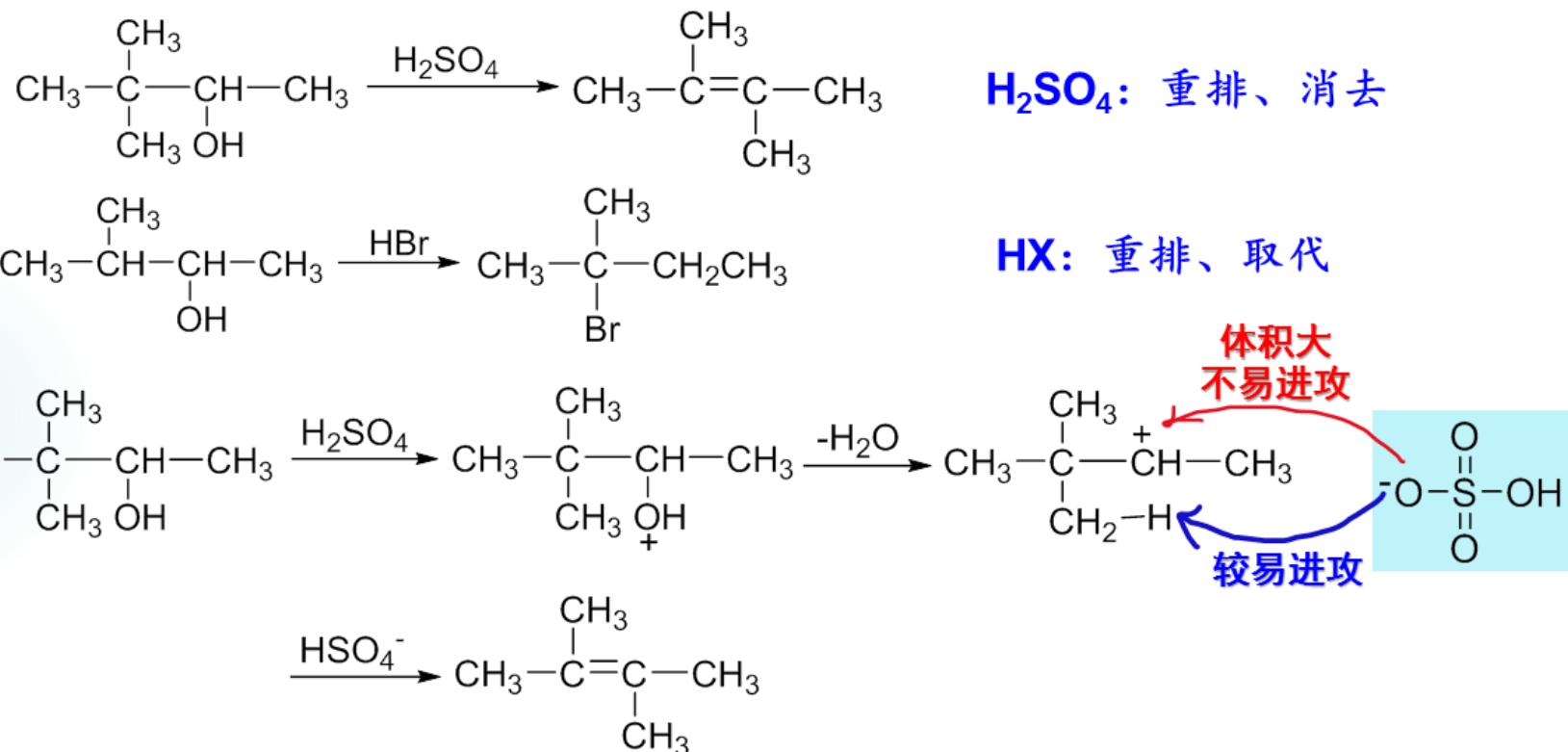
## 前期回顾和作业点评

### 2、醇的制备——前后各章节内容衔接



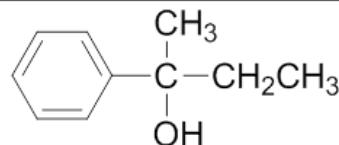
## 前期回顾和作业点评

注意：亲核取代反应和消去反应的竞争，例如：

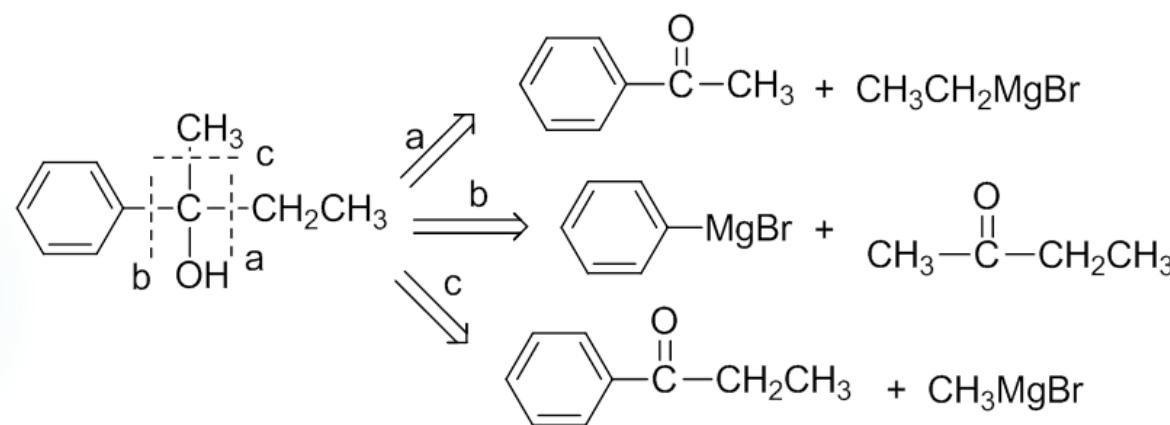


## 前期回顾和作业点评

练习：由苯和不超过两个碳原子的有机物合成



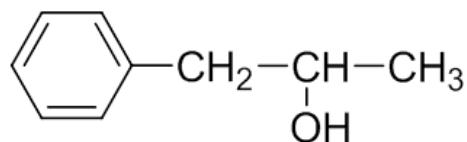
分析：合成叔醇，可以确定由格氏试剂和酮的反应来制备



选择路线a比较好，因为所用的苯乙酮和溴乙烷都比较容易得到。

## 前期回顾和作业点评

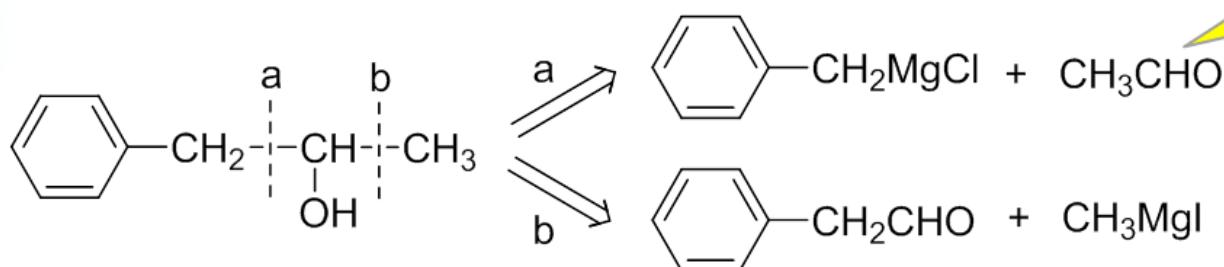
练习1：设计合理的路线，合成1-苯基-2-丙醇



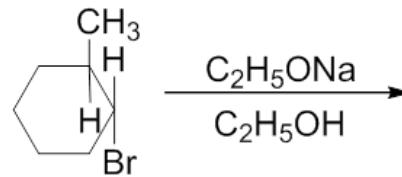
分析：

- (1) 相应的烯烃不易合成；
- (2) 羟基在苯环的 $\beta$ -位，不能用卤代烃合成——易发生消除反应；
- (3) 格氏试剂与醛的反应是合适的合成方法，下面哪个路线更合理？

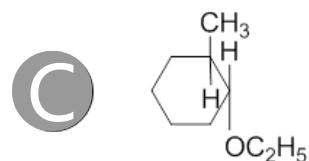
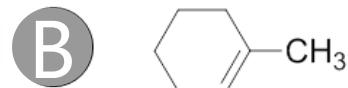
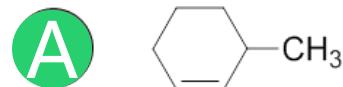
更合理  
苄氯易合成



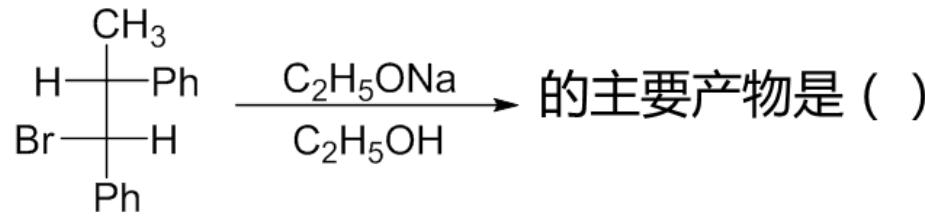
单选题 2分



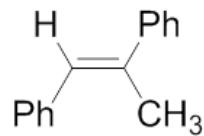
的主要产物是( )



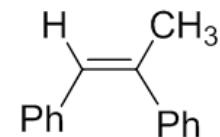
单选题 2分



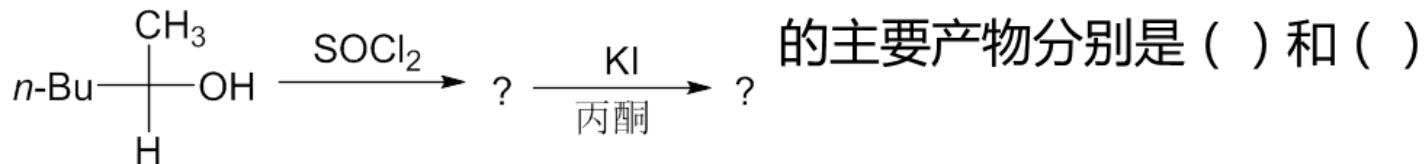
A



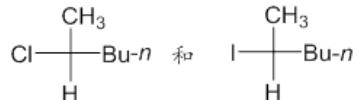
B



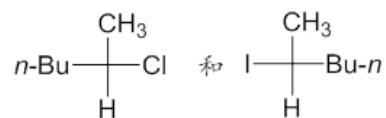
单选题 2分



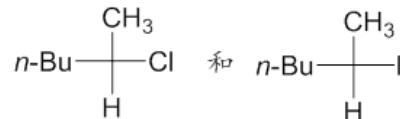
A



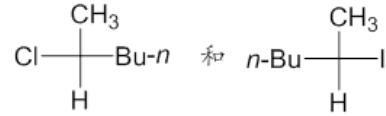
B



C



D

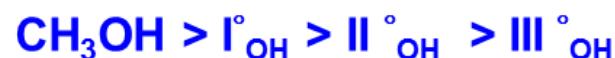


## 前期回顾和作业点评

### 1、醇或酚的酸性——强弱比较

氧原子上负电荷越分散，越趋中性，则酸性越强，反应活性也越高。

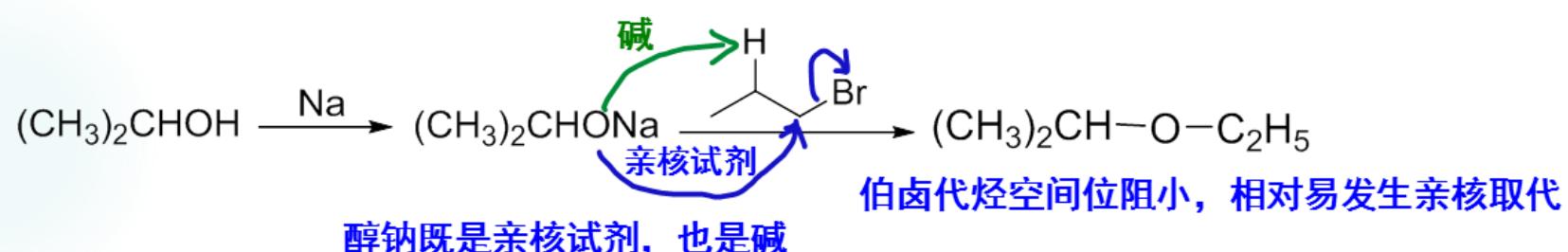
相对反应活性：



拉电子基团——增强酸性

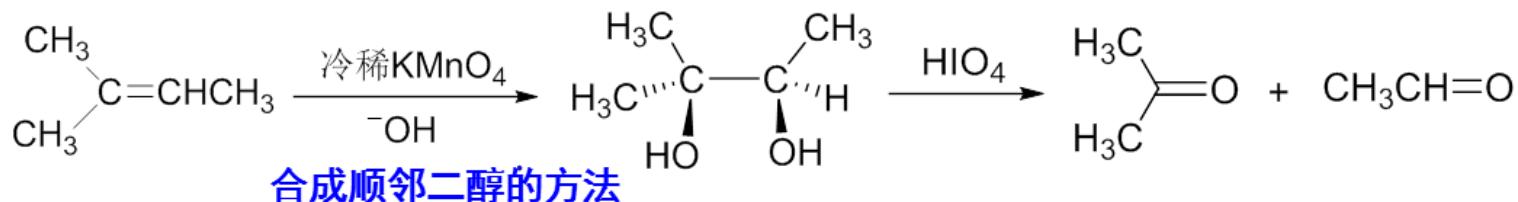


给电子基团——减弱酸性

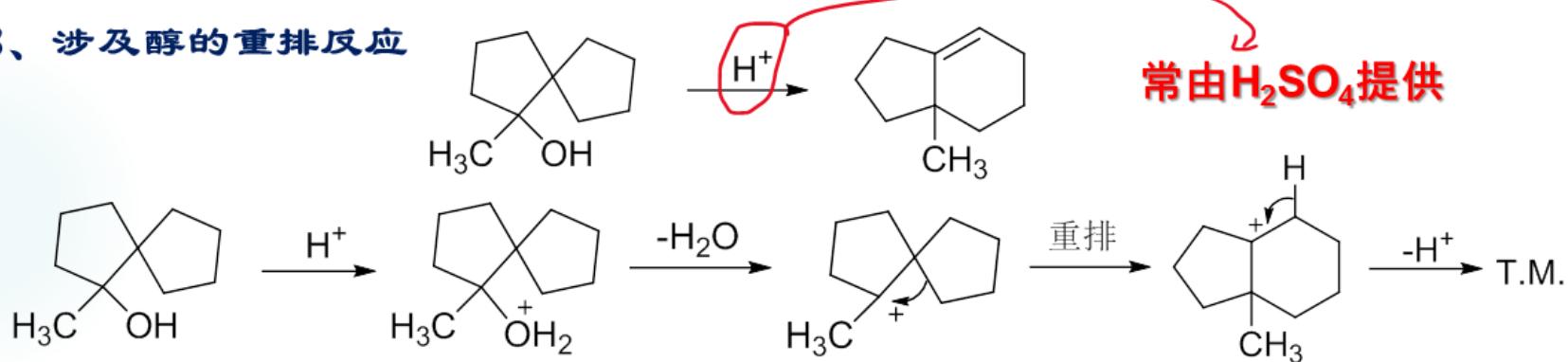


## 前期回顾和作业点评

### 2、醇的氧化反应和选择性

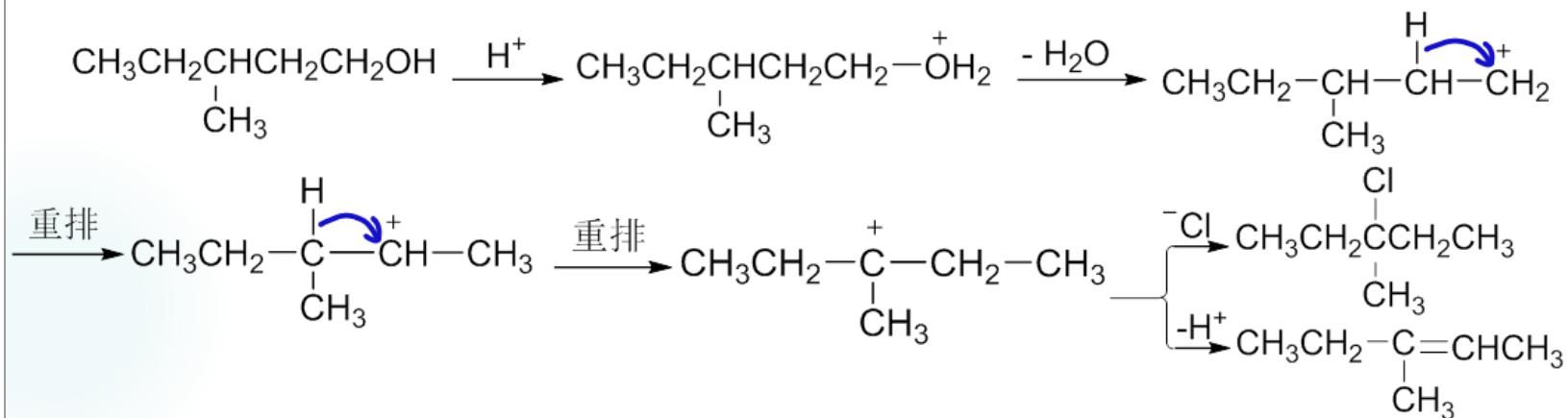
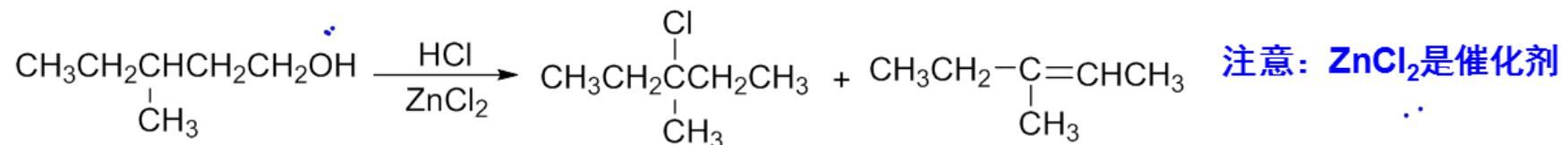


### 3、涉及醇的重排反应



机理表达的关键步骤：（1）生成锌盐；（2）脱水生成碳正离子；（3）是否重排？  
 （4）取代或者消去

## 前期回顾和作业点评

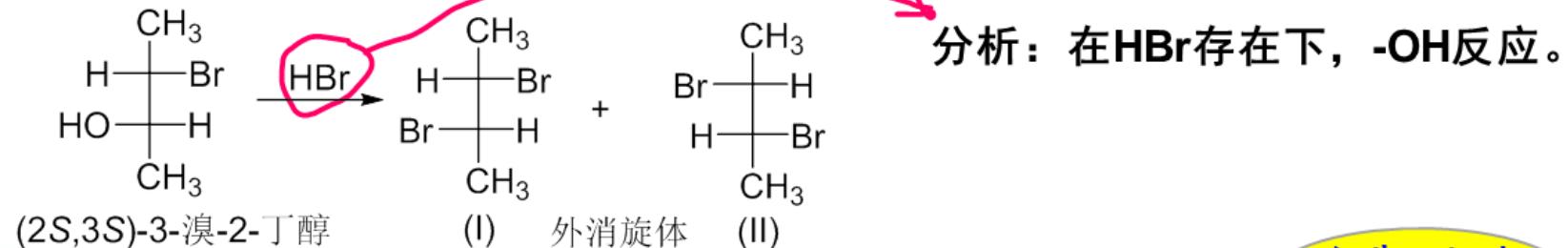


注意: 邻位重排, 每次重排相邻碳原子, 要一步一步分开写

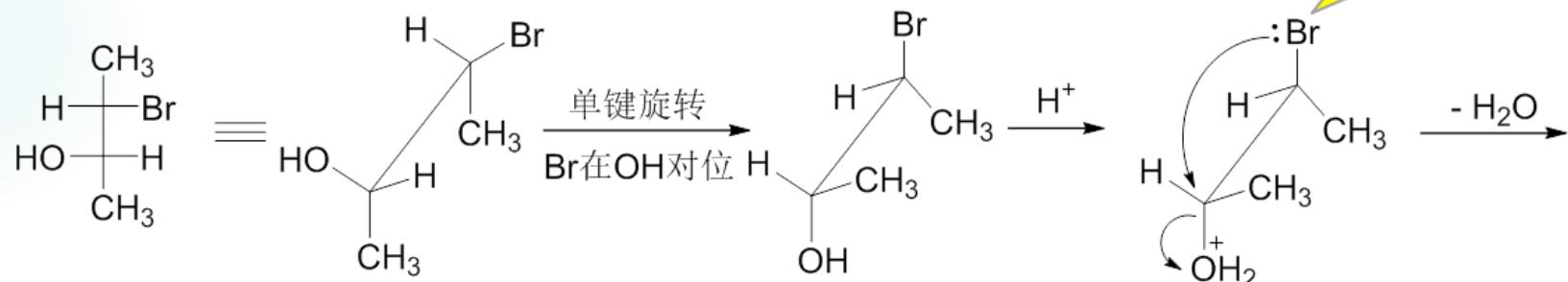
## 9. 醇、酚、醚

### 9.1 醇

#### 4、涉及邻基参与的反应

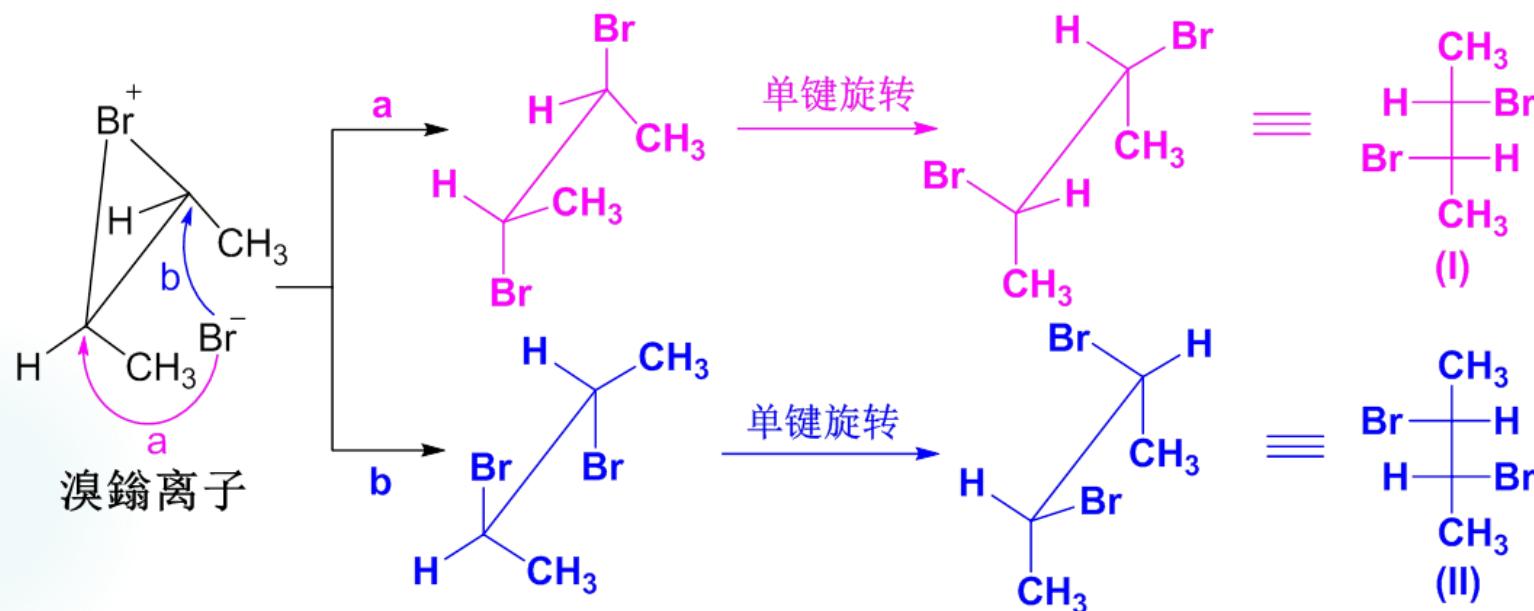


#### 反应机理：



## 9. 醇、酚、醚

### 9.1 醇



由于a和b两个方式的几率相等，生成产物(I)和(II)的量相等，所以反应最后得到的是外消旋体。

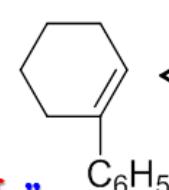
## 前期回顾和作业点评

以苯和环己醇为主要原料合成：



逆分析

硼氢化-氧化  
“顺式加成，反马氏”

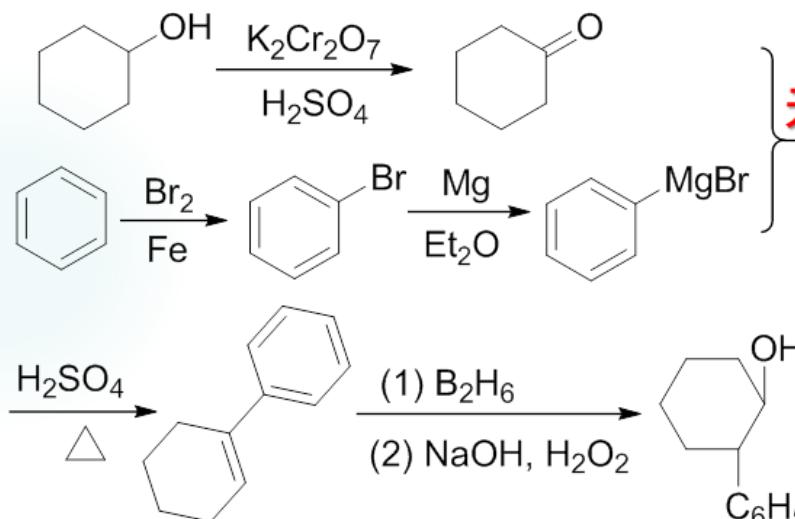


生成烯烃

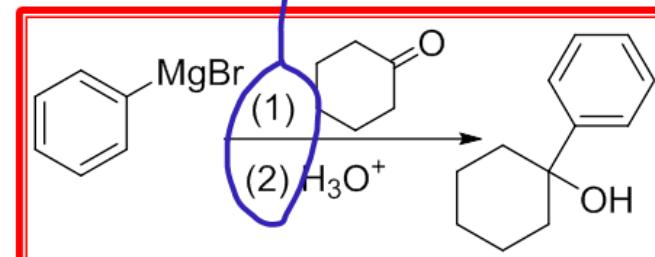


生成叔醇  
MgBr

合成过程：



“分步反应”

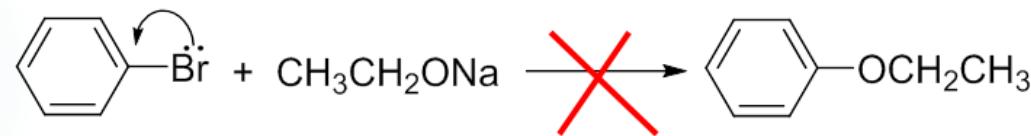
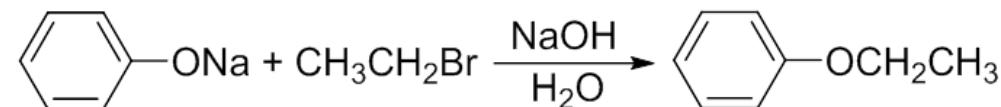


## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

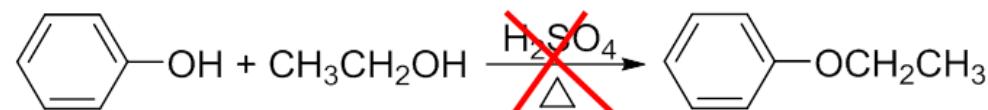
### (2) 酚醚的合成



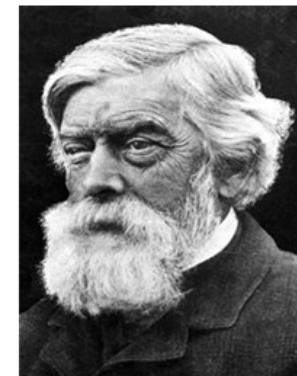
**威廉姆逊(Williamson)**反应：醇钠或酚钠与卤代烃发生亲核反应生成醚的反应，是双分子的S<sub>N</sub>2反应。



p-π共轭作用——  
 卤苯的C-X键很难断裂



酚醚也不能通过分子间脱水合成——生成三种醚！！！



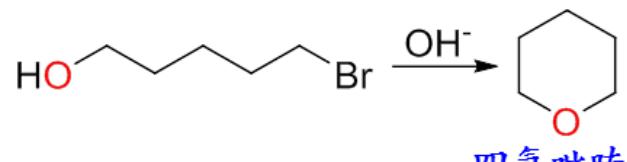
Alexander W. Williamson  
(1824-1904)  
*J. Chem. Soc.* 1852, 4, 229

## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

酚钠和硫酸二甲酯作用生成苯甲醚：



通过分子内威廉姆逊反应合成环醚：

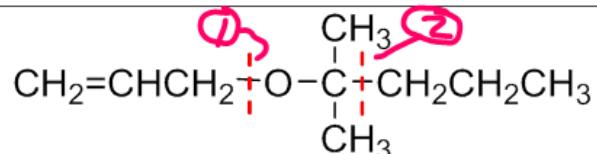


EO是迄今为止唯一得到全世界公认的最可靠化学气体灭菌剂。

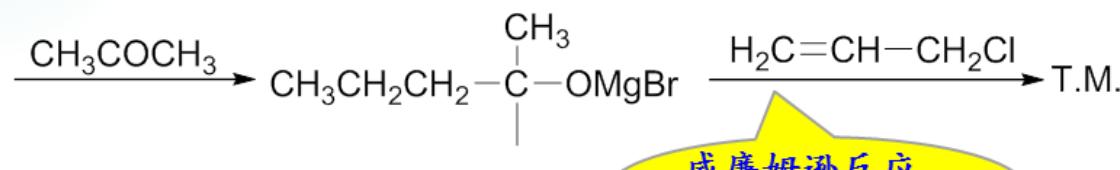
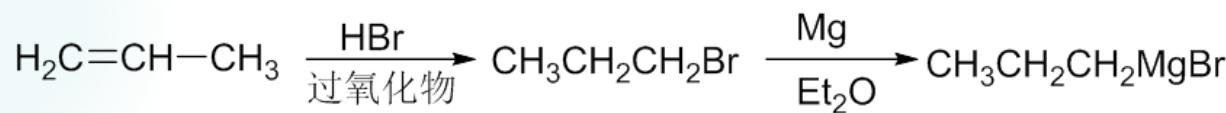
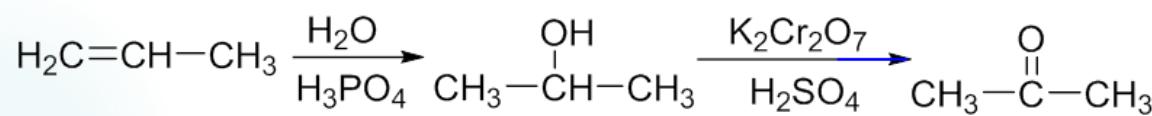
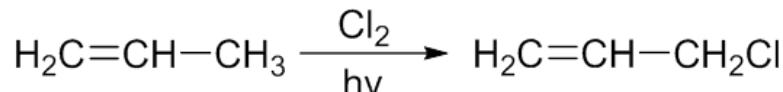
EO广泛地应用于洗涤、制药、印染等行业，可构建火箭混合燃料、聚乙烯衍生物等。

## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

练习：用丙烯为起始原料，合成



常用切割策略：（1）烯丙位（或苄位）；（2）有支链处



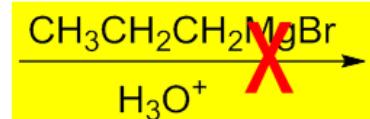
威廉姆逊反应  
合成不对称醚

常见错误2：



生成ROR, ROR'和R'OR'，  
它们难分离，没有合成价值。

常见错误2：



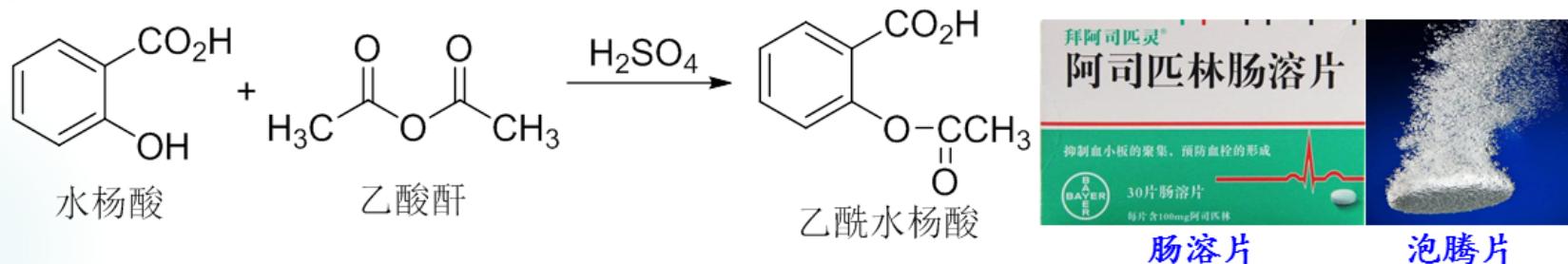
格氏试剂遇水即分解

## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

### (3) 酚酯的合成

酚与醇的成酯反应比较困难，需酸催化才能与活性更高的酰氯或酸酐成酯。

例如：

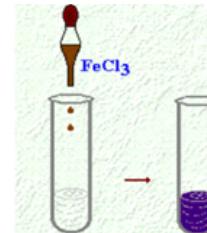
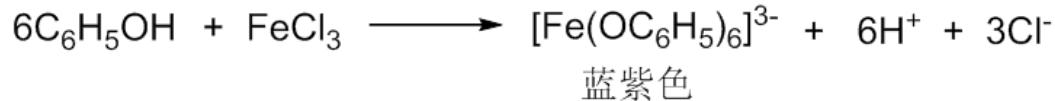


乙酰水杨酸俗称“阿司匹林”，是非常著名的镇痛解热药物

## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

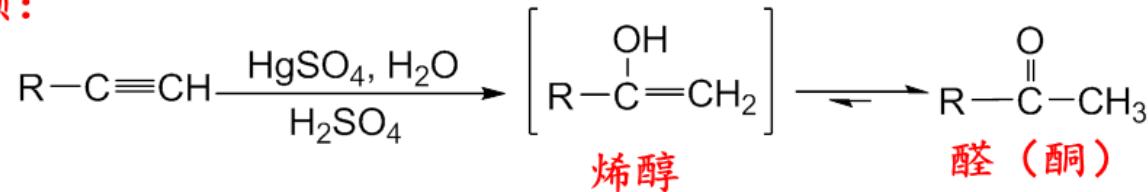
### (4) 与三氯化铁的显色反应

大多数的酚与 $\text{FeCl}_3$ 水溶液反应，生成蓝紫色的络离子，该反应可用于酚的鉴别。



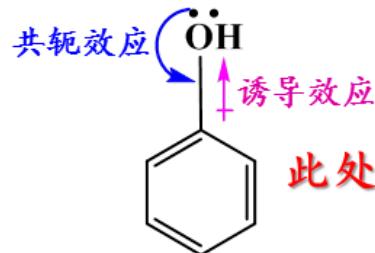
与 $\text{FeCl}_3$ 的颜色反应并不只限于酚类，凡是具有烯醇式结构的脂肪族化合物都可发生这种反应。实际上酚就具有类似的烯醇式结构。

知识回顾：

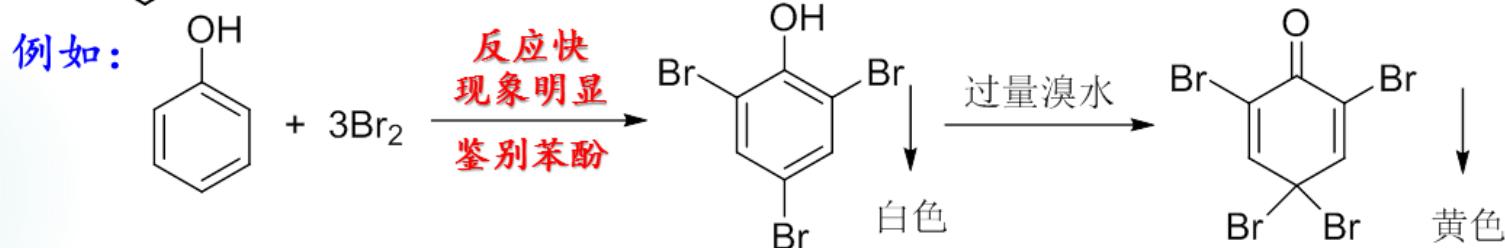


## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

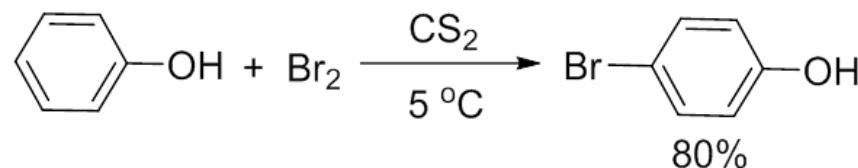
### 9.2.3.2 芳环上的亲电取代反应



此处，苯环上的-OH是强给电子基团，使苯酚易发生亲电取代反应。

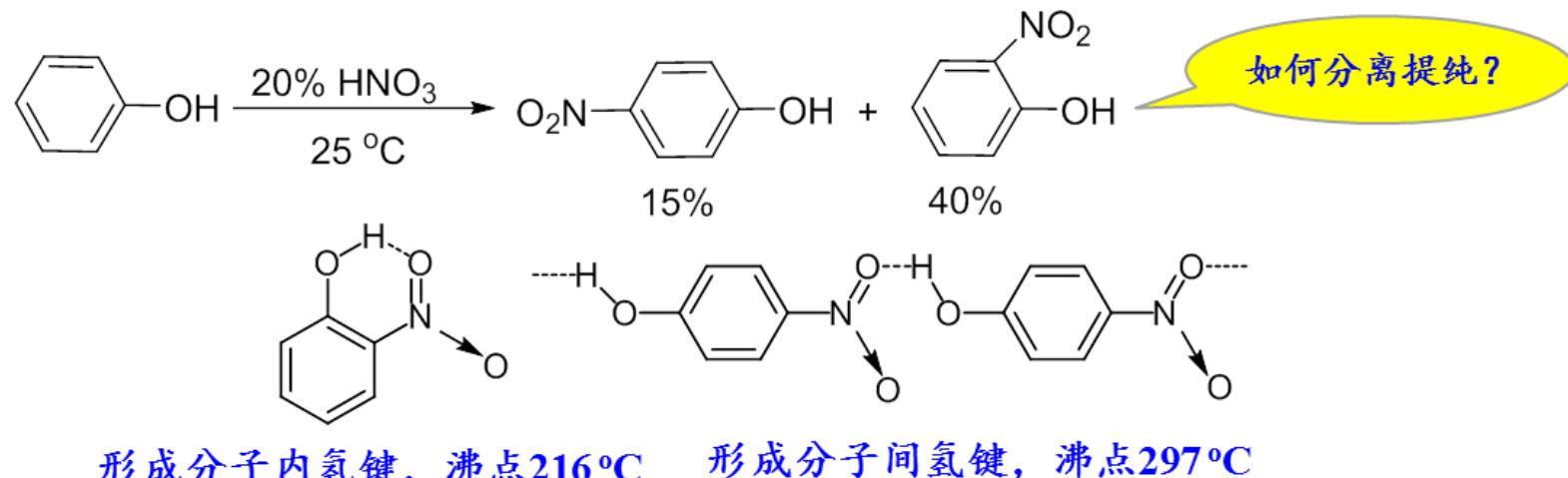


控制反应条件才能得到单取代产物，例如：



## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

温和条件下的硝化：（1）苯酚反应活性高；（2）浓HNO<sub>3</sub>具有氧化性，会氧化苯酚。



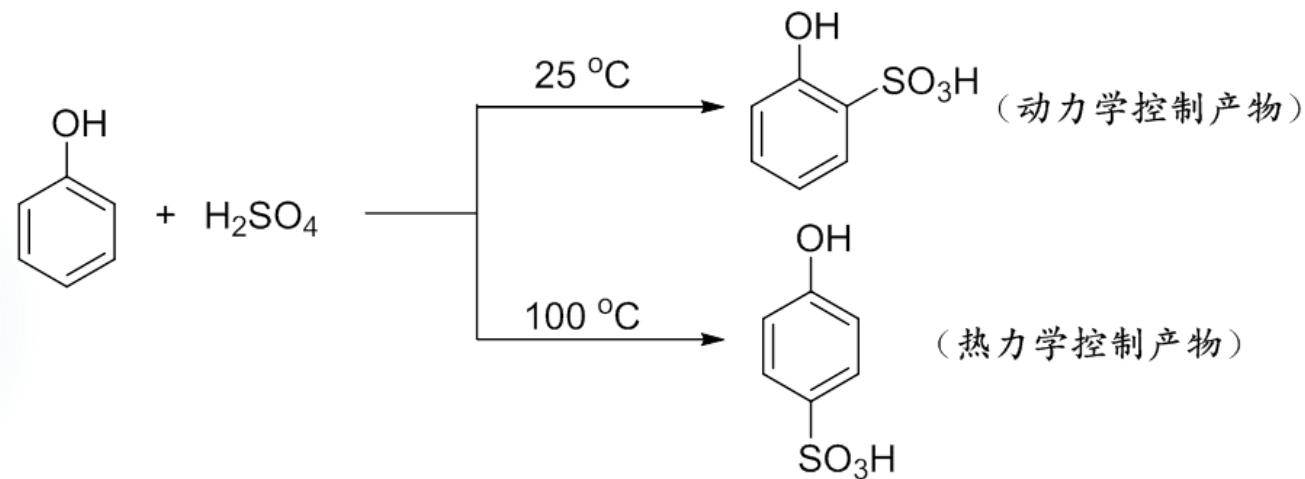
形成分子内氢键，沸点216 °C      形成分子间氢键，沸点297 °C

在水溶液中：不能与H<sub>2</sub>O形成氢键；可与H<sub>2</sub>O形成氢键

水蒸气蒸馏：邻硝基苯酚可以随着水蒸气蒸出(水溶性较小，挥发性较大)；  
对硝基苯酚不能随着水蒸气蒸出(水溶性较大，挥发性较小)。

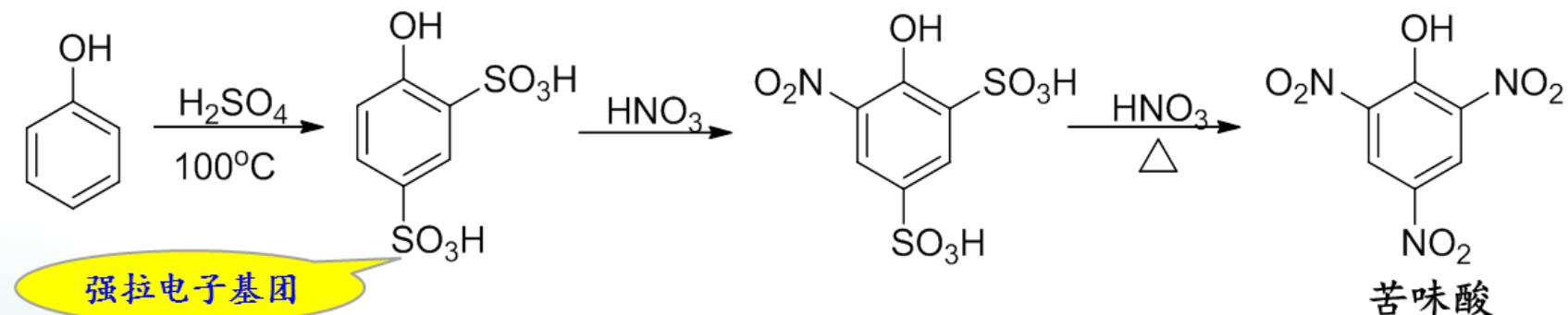
## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

苯酚磺化所生成的产物与温度有密切关系，室温下主要得邻位产物，100 °C下则主要得对位磺化产物。



## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

利用苯酚的磺化反应制备苦味酸——避免苯酚被浓HNO<sub>3</sub>氧化



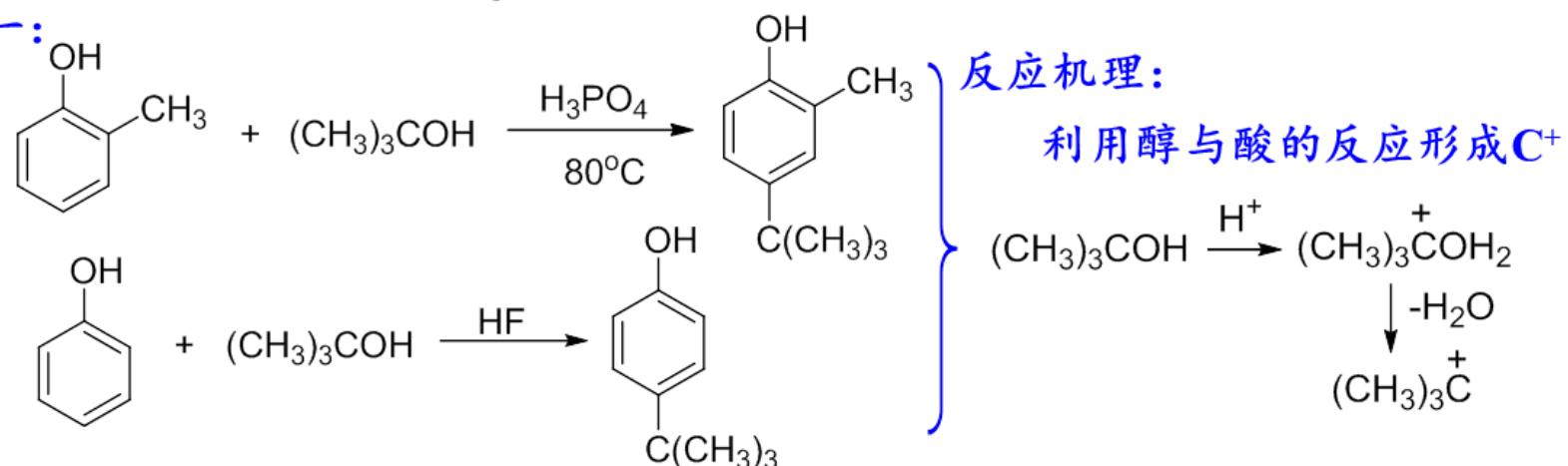
当苯环上导入两个磺酸基后，抗氧化性增强(在苯环上导入吸电子基团，一般都会增强抗氧化能力)。再用硝酸硝化时，不发生氧化，最后加热，磺酸基被硝基取代(因为磺化反应是可逆的，高温时磺酸基可被取代)，而生成苦味酸。

## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

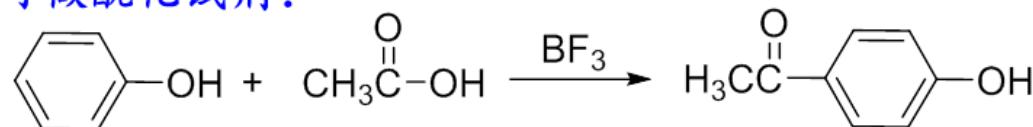
傅-克反应：



替换策略一：

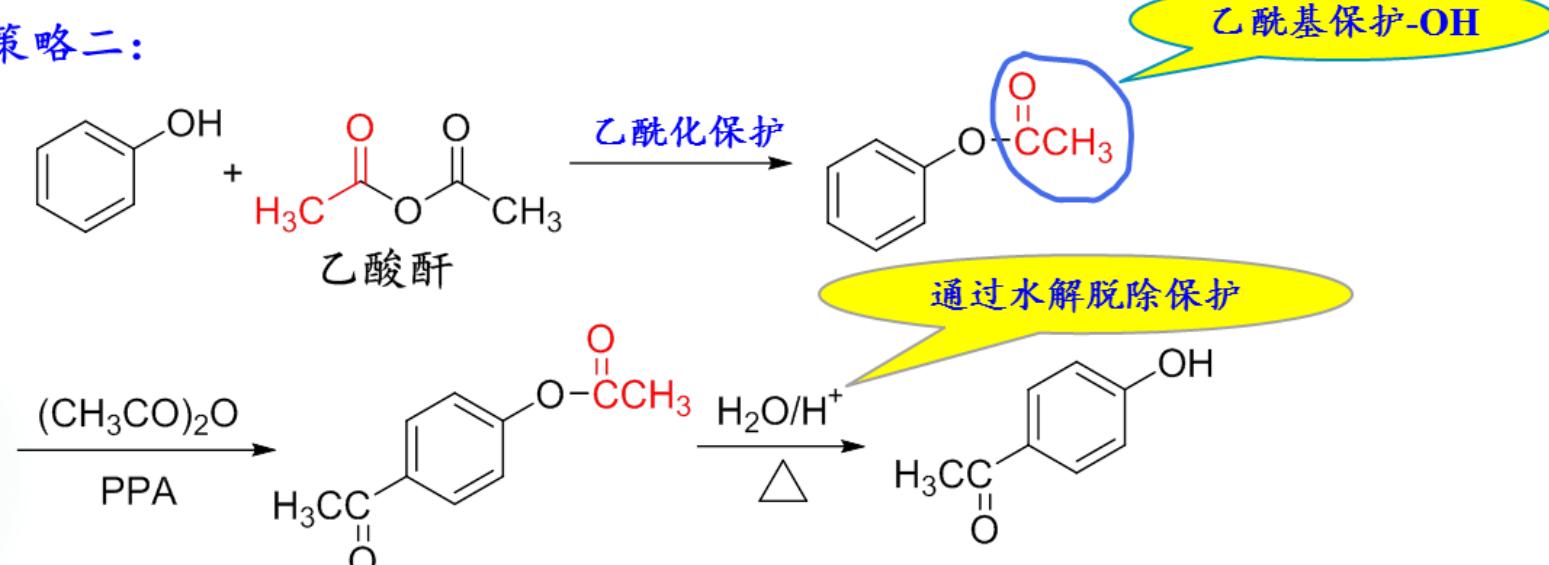


羧酸也可做酰化试剂：



## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

替换策略二：

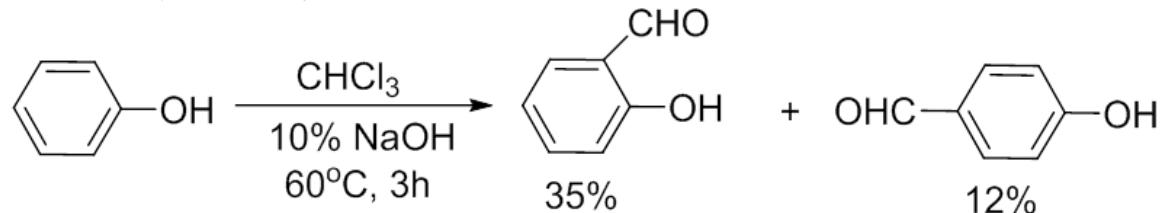


PPA：多聚磷酸，具有类似 $\text{AlCl}_3$ 的催化作用。

## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

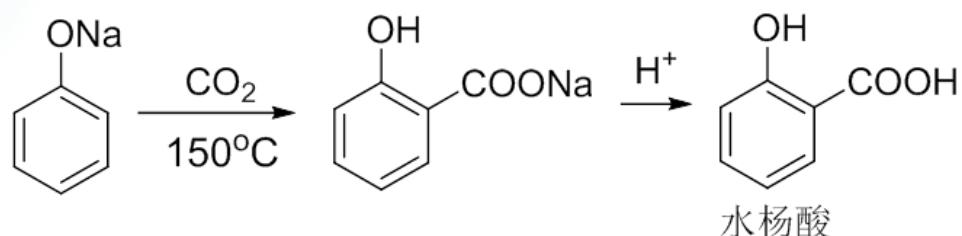
### 瑞默-梯曼(Reimer-Tiemann)反应

1876年瑞默(K. Reimer)和梯曼(F. Tiemann)发现，苯酚与氯仿在碱性溶液中生成邻羟基苯甲醛(水杨醛)和对羟基苯甲醛的反应，如下所示：



### 柯柏-斯密特(Kolbe-Schmitt)反应

酚盐与 $\text{CO}_2$ 作用、经酸化生成羧酸的反应。它是制备水杨酸的重要方法。



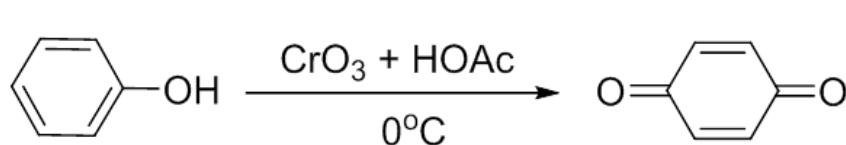
水杨酸自然来源：  
柳树皮/白珠树叶等



## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

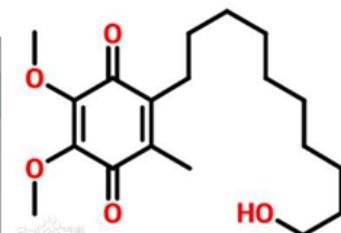
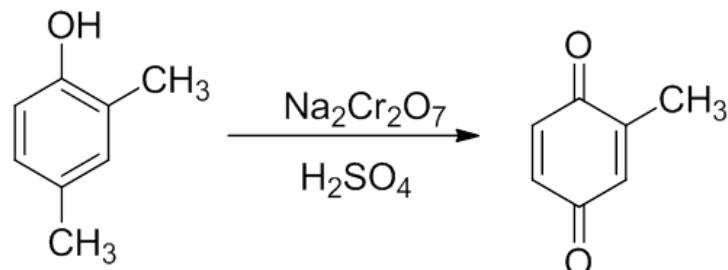
### 9.2.3.3 氧化反应 (oxidative reaction)

酚很容易氧化，氧化物的颜色随氧化程度的加深而逐渐加深。在空气中因氧化而带浅红色。用重铬酸钾氧化，生成黄色的对苯醌：



对苯醌

羟基对位的取代基可以在氧化反应中脱去：



日本武田药品工业株式会社1986年开发上市的一种智能促进药——帕金森病、阿尔采默氏病

## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

### 9.2.4 酚的制备

酚类化合物虽然存在于自然界，可以从煤焦油中提取得到，但由于需要量相当大，所以大多数酚还是靠人工合成。

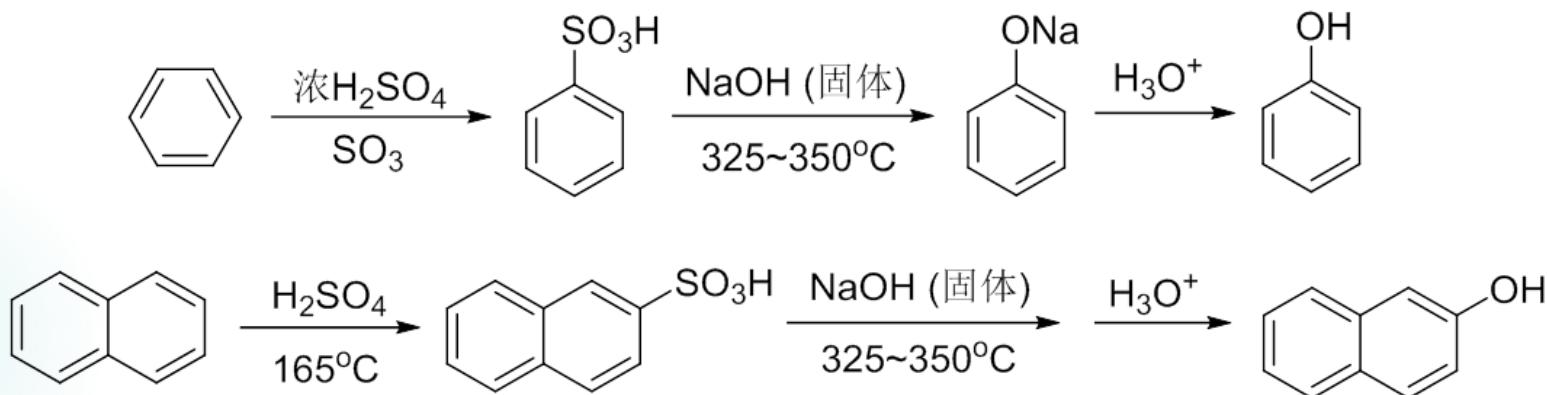
#### 9.2.4.1 异丙苯法



## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

### 9.2.4.2 磺酸盐碱熔法

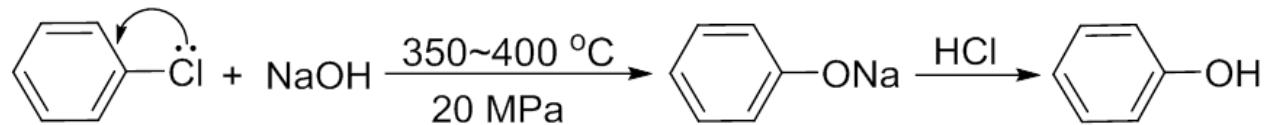
这是一种最古老的工业制酚方法，即磺酸基被羟基取代生成酚。例如：



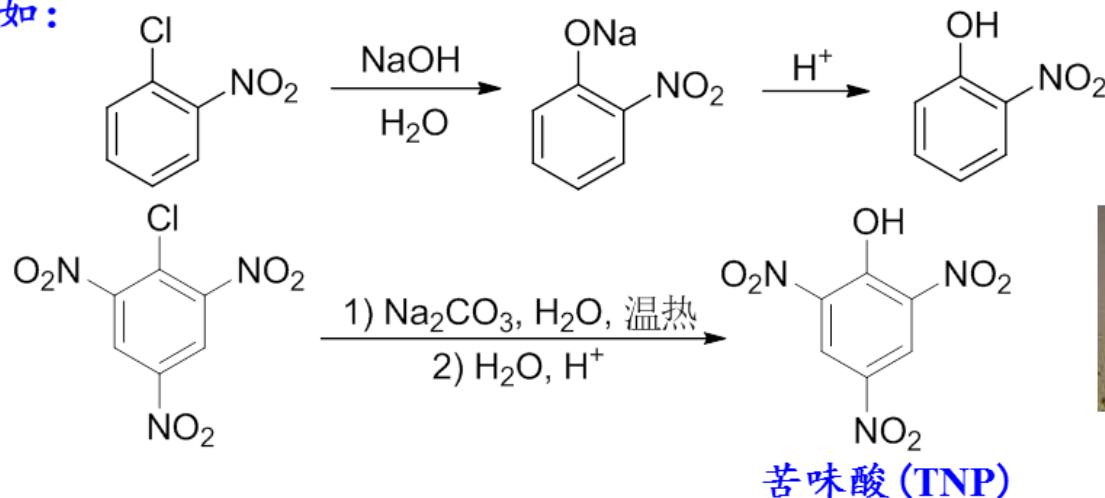
## 9. 醇、酚、醚 9.2 酚

### 9.2.4.3 芳香卤衍生物的水解

卤代苯中的 $C_{sp^2}$ -X键比较牢固，需要在强烈条件和催化剂作用下才能发生水解。



当卤原子的邻位或对位有强吸电子取代基时，水解比较容易，不需要高压，甚至可用弱碱。例如：

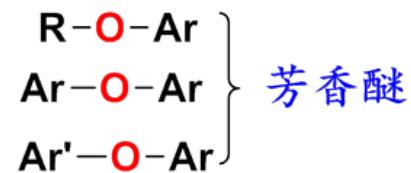
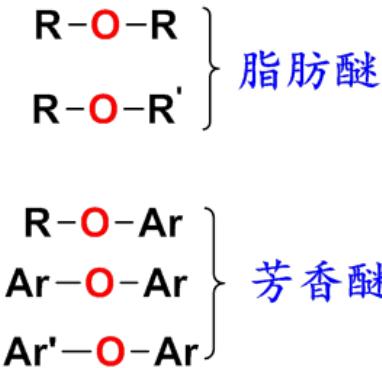
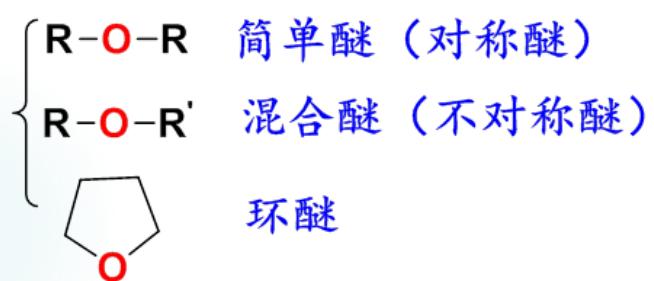


## 9. 醇、酚、醚 9.3 醚

### 9.3.1 醚的分类和命名

#### 9.3.1.1 醚的分类

根据烃基的种类分类：<sup>2</sup>基烃-O-烃基<sup>1</sup>



## 9. 醇、酚、醚 9.3 醚

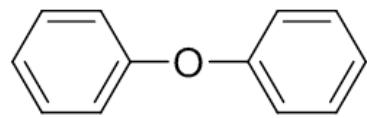
### 9.3.1.2 醚的命名

➤ 先写出两个烃基的名称，再加上“醚”字，英文类名为“ether”；



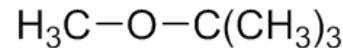
乙醚

diethyl ether



二苯醚

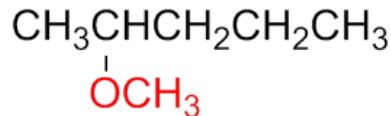
diphenyl ether



甲基叔丁基醚

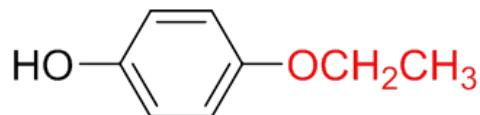
methyl *tert*-butyl ether

➤ 结构比较复杂的醚可以当作烃的衍生物来命名，将较大的烃基作母体，剩下的OR(烷氧基)看作取代基；



2-甲氧基戊烷

2-methoxypentane

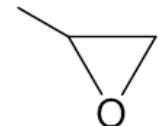


对乙氧基苯酚

*p*-ethoxyphenol

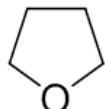
## 9. 醇、酚、醚 9.3 醚

➤ 含三元环的环醚称为环氧某烷，英文用epoxy作词头，其他环醚的命名常采用俗名，没有俗名的称为氧杂某烷；



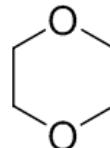
环氧丙烷

epoxypropane



四氢呋喃

tetrahydrofuran (THF)



1, 4-二氧六环

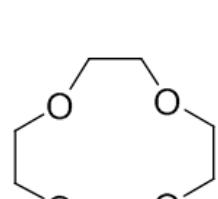
1,4-dioxane



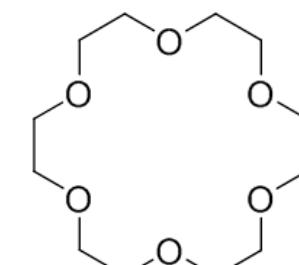
氧杂丁烷

oxetane

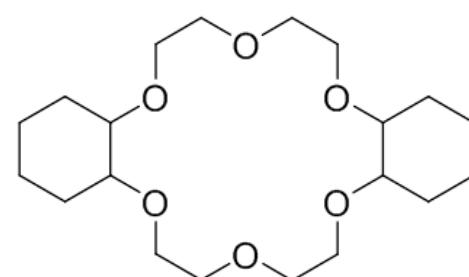
➤ 冠醚是一种含氧的环状化合物，因形似“皇冠”而得名，称为X-冠-Y；



12-冠-4



18-冠-6



二环己基-18-冠-6

## 9. 醇、酚、醚 9.3 醚

### 9.3.2 醚的物理性质和光谱性质

#### 9.3.2.1 醚的物理性质

- 醚分子中不含有活泼氢，不能形成氢键，因为沸点比分子量相近的醇低得多；
- 醚的氧原子和水分子中的氢原子形成氢键，在水中的溶解度与同碳数醇相近；



Boiling point:

Diethyl ether

35°C

Solubility in water:

7.5 g/100 mL

Pentane

36°C

Insoluble

1-Butanol

117°C

9 g/100 mL

乙醚浸泡

“沸点低”



青蒿素



屠呦呦 (1930-)



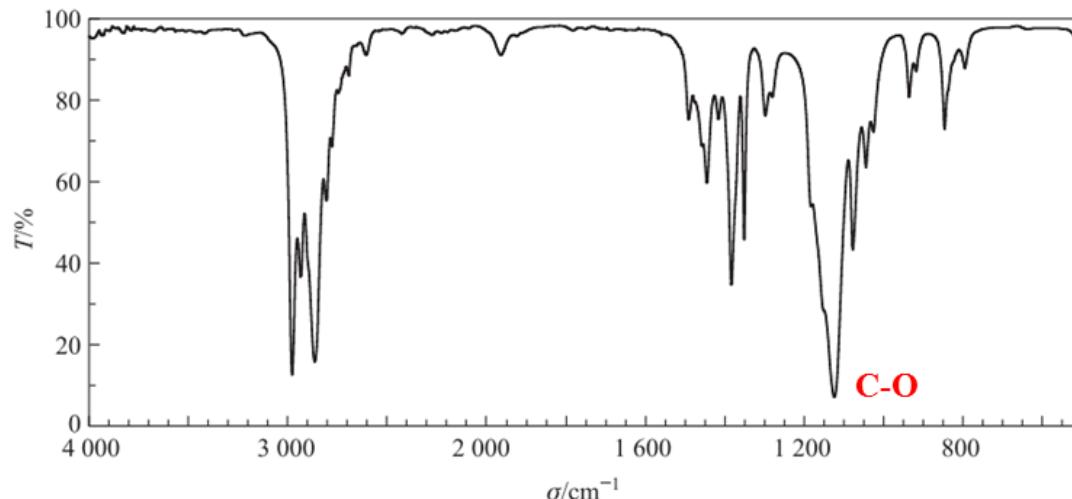
因发现了青蒿素获得2015年诺贝尔生理学或医学奖，她成为首获科学类诺贝尔奖的中国人。

醚是优良的有机溶剂，常用来提取有机物，或作为有机反应的溶剂。

## 9. 醇、酚、醚 9.3 醚

### 9.3.2.2 醚的光谱性质

在红外光谱中，醚分子中的C-O伸缩振动是醚类化合物的特征吸收，吸收峰出现在 $1200\sim1050\text{ cm}^{-1}$ 区域，与醇的C-O吸收峰出现在同一区域内。



乙醚的红外光谱

## 9. 醇、酚、醚 9.3 醚

在核磁共振氢谱中，醚分子中的与氧原子相邻的碳质子由于受氧原子吸电子效应的影响，化学位移偏向低场，约在3.4~4.0 ppm。

“电负性：O>C”

