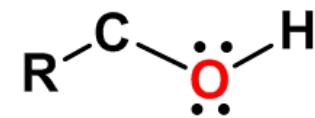
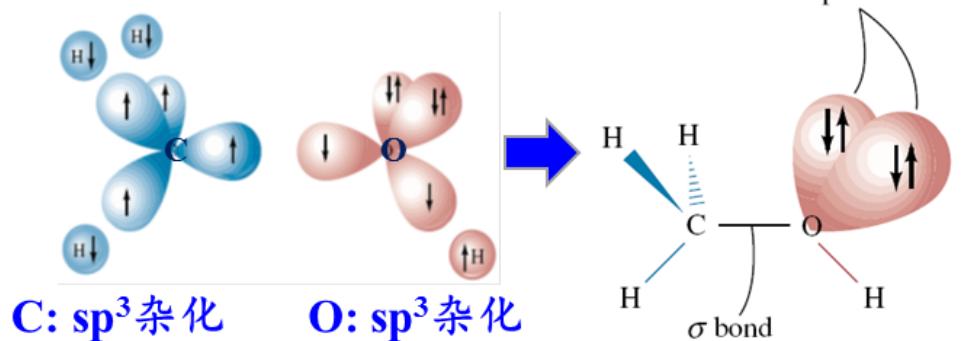


前期回顾和作业点评

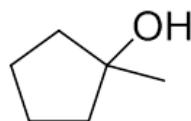
1、醇的结构、分类、命名和物理性质

以甲醇为例：



氢键：醇+醇； 醇+水

影响：沸点和水溶性



1-甲基环戊醇

不要抄答案！！！

9. 醇、酚、醚

9.1 醇

9.1.2 醇的物理性质和光谱性质

9.1.2.2 醇的光谱性质

1、红外光谱

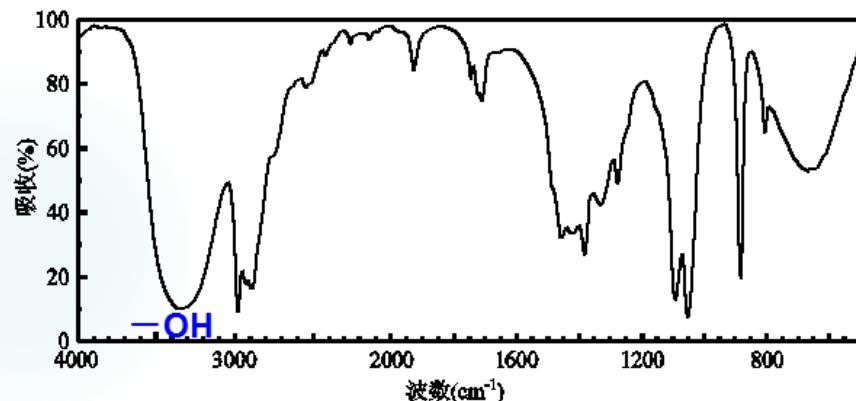


图9-1乙醇的红外谱图

-OH:

3640~3610 cm⁻¹ (弱, 无氢键作用的游离羟基)

3600~3200 cm⁻¹ (很强, 氢键缔合的羟基)

C-O: 中等强度

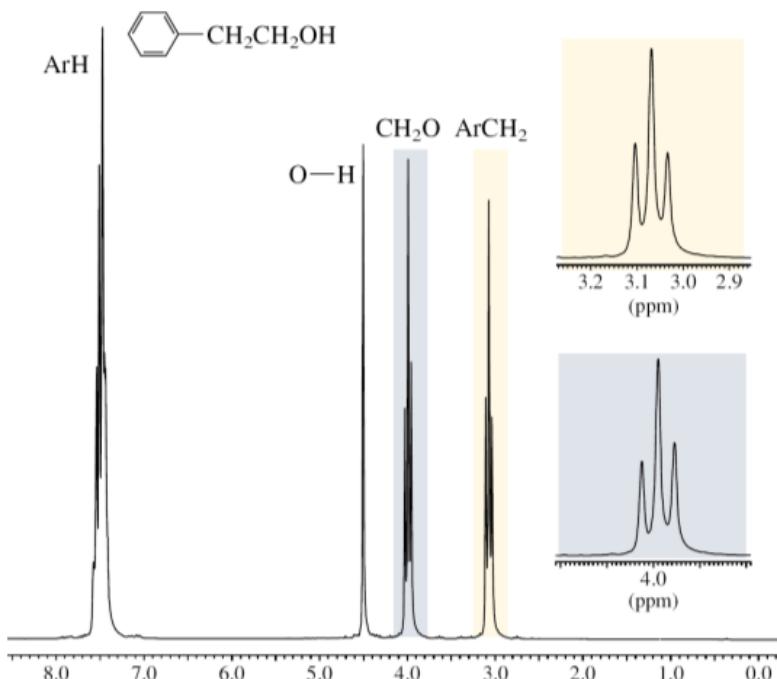
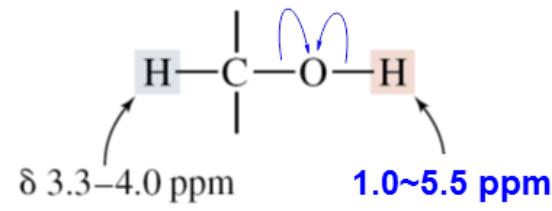
1060~1030 cm⁻¹ (伯醇)

1100 cm⁻¹ (仲醇)

1140 cm⁻¹ (叔醇)

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

2、核磁共振氢谱

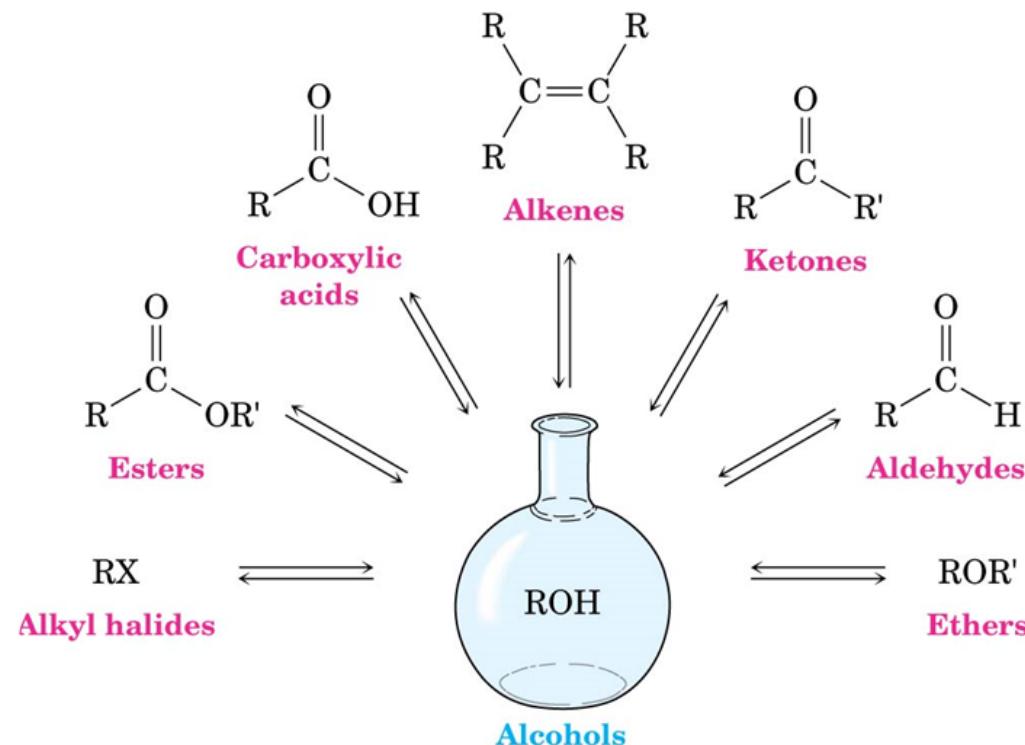


- (1) 羟基质子一般不与邻近碳上的质子偶合；
- (2) 加入重水后羟基质子可被重氢交换掉，特征共振峰消失

9. 醇、酚、醚

9.1 醇

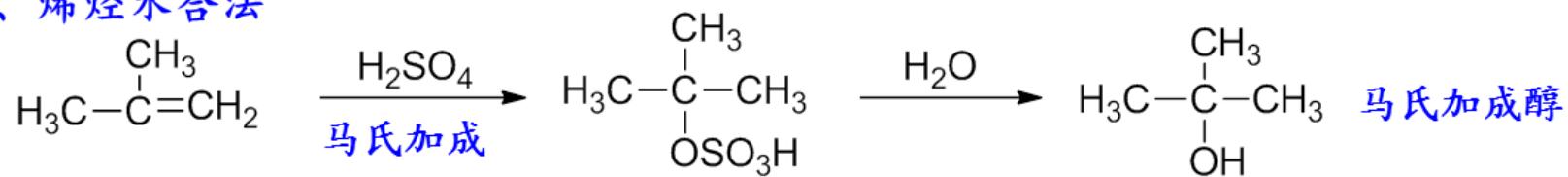
9.1.3 醇的制备



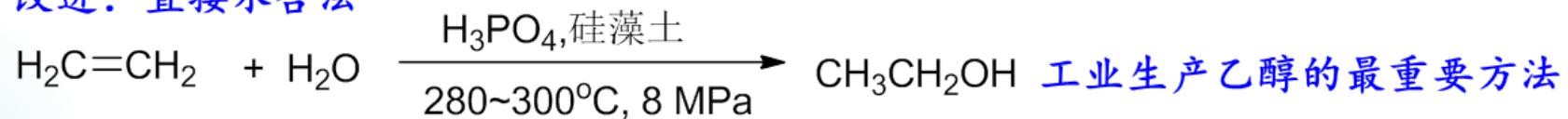
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

9.1.4.1 由烯烃制备

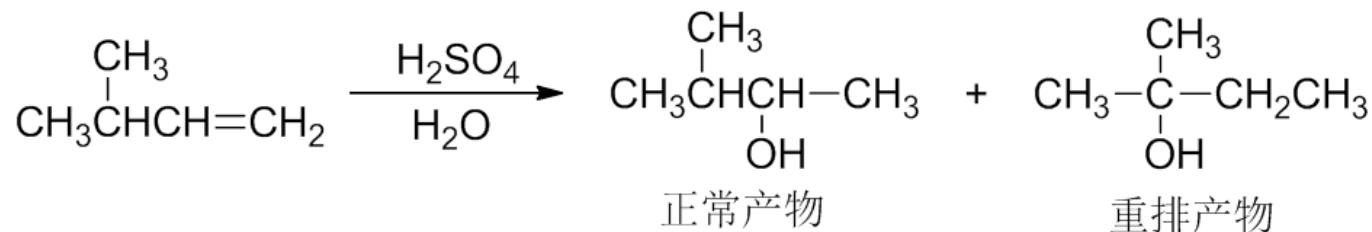
1、烯烃水合法



改进：直接水合法



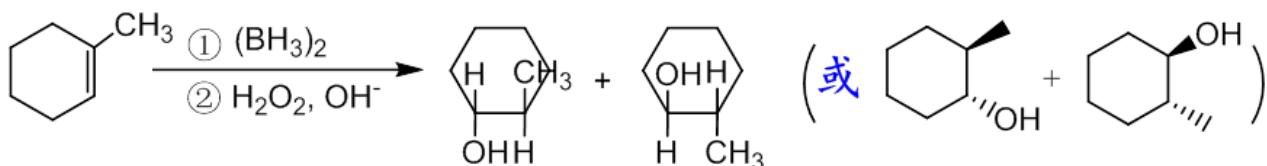
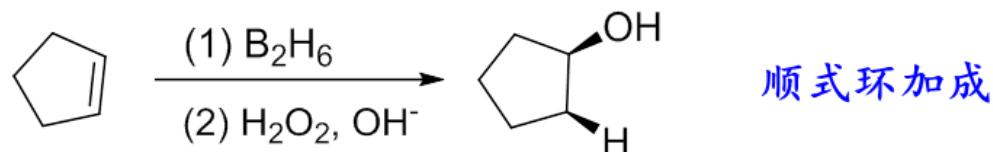
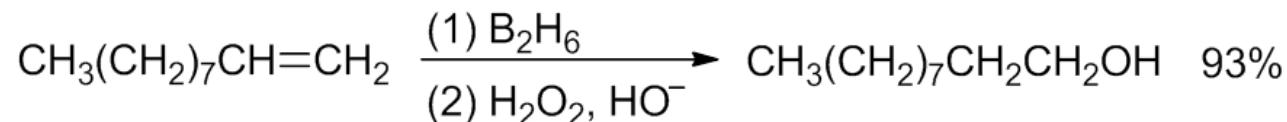
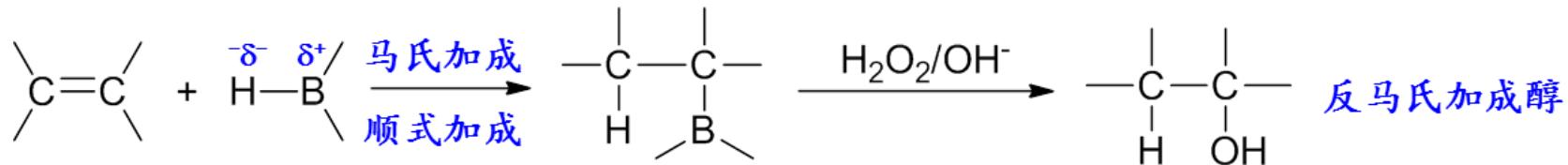
局限性：由于在酸性水合过程中有碳正离子生成，欲制备较复杂的醇时，往往有重排产物，所以无论工业还是实验室都不太合适。



9. 醇、酚、醚

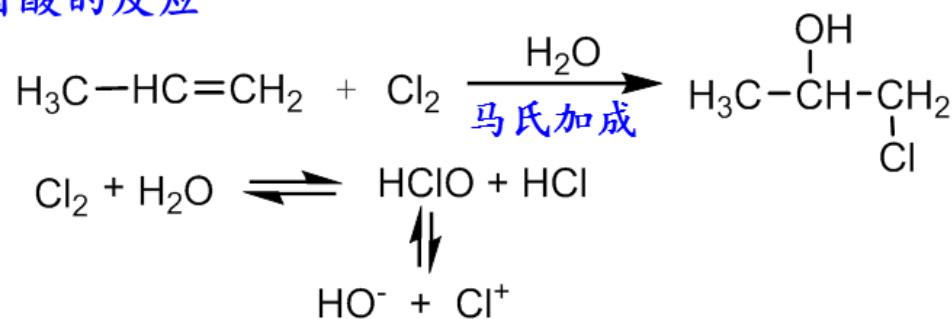
9.1 醇

2、硼氢化-氧化法



9. 醇、酚、醚 9.1 醇

3、与次卤酸的反应



4、高锰酸钾 (KMnO_4) 或四氧化锇 (OsO_4) 氧化



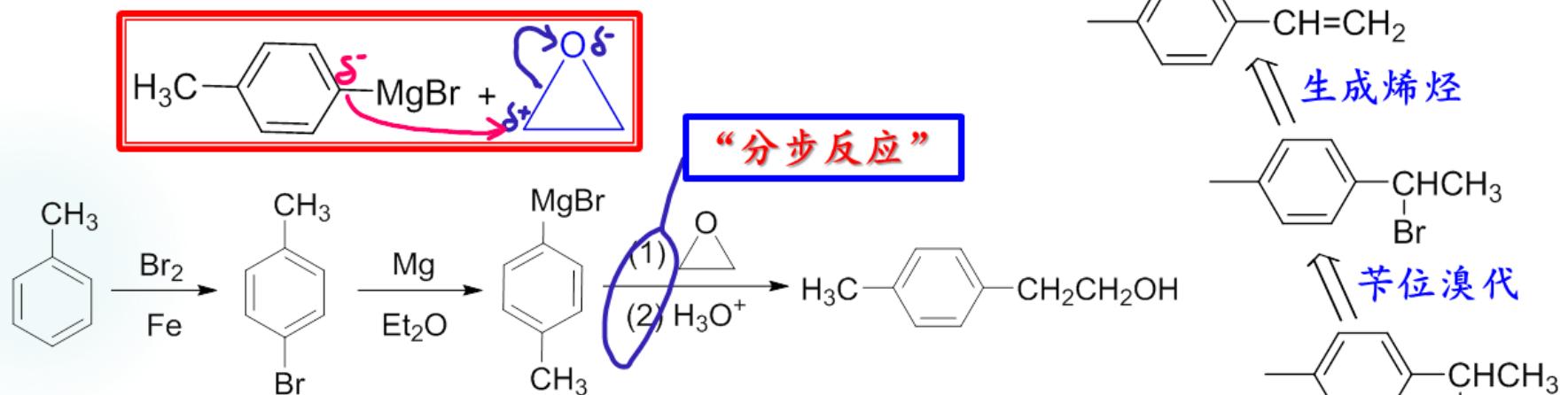
9. 醇、酚、醚

9.1 醇

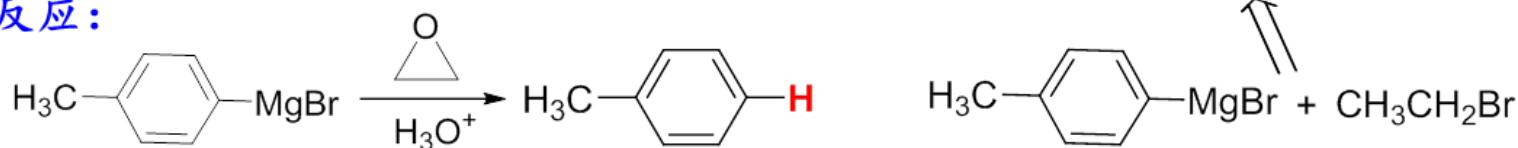
由甲苯合成: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

逆分析: $\text{H}_3\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

如何在苯环上快速引入“ $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ”?

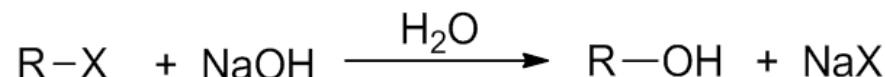


如果不分步反应:



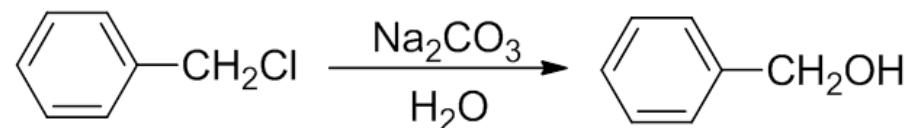
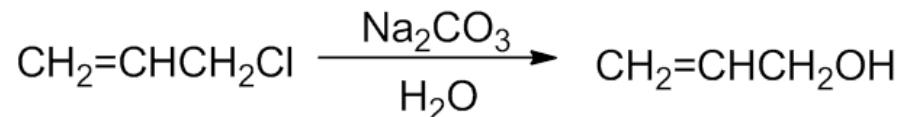
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

9.1.4.2 由卤代烃制备



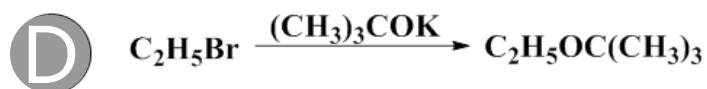
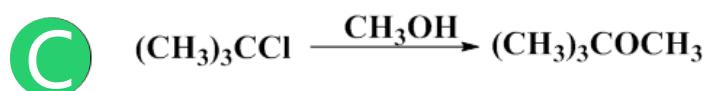
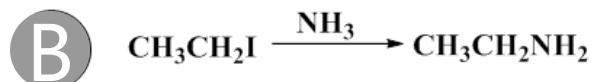
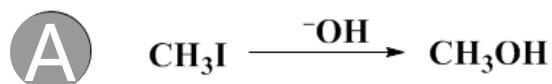
局限性：

- (1) 亲核取代反应常常伴随消除反应，特别是叔卤代烃的消除倾向很大，所以不适合于制备相应的叔醇。
- (2) 醇比相应的卤代烃容易得到，因此常由醇来制备卤代烃，所以卤代烃水解不是制备醇的普遍方法。若卤代烃比醇容易得到，则有制备价值。例如：



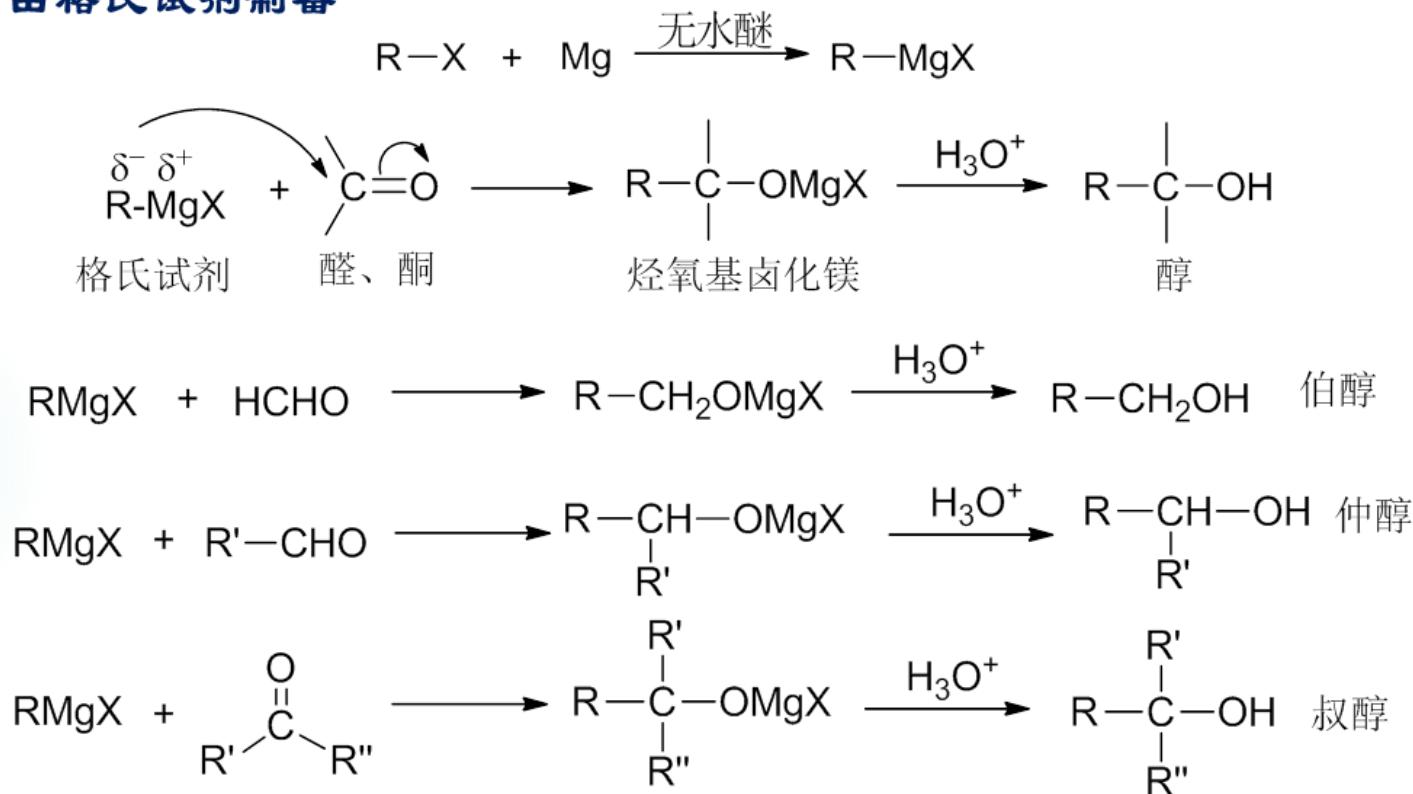
单选题 2分

下列哪个反应是错误的？

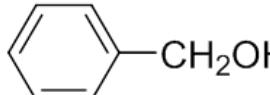


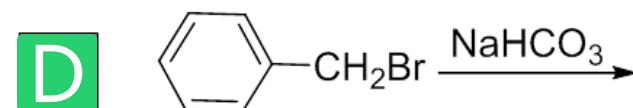
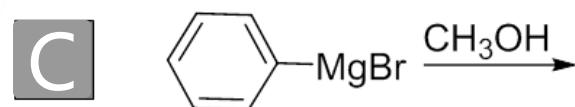
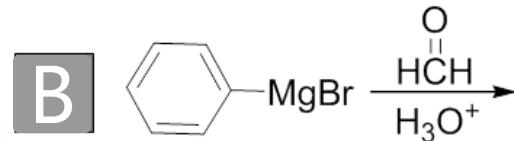
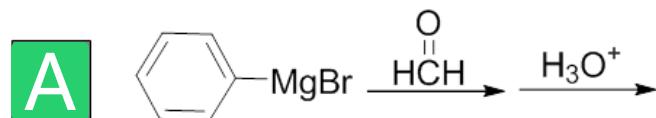
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

9.1.4.3 由格氏试剂制备



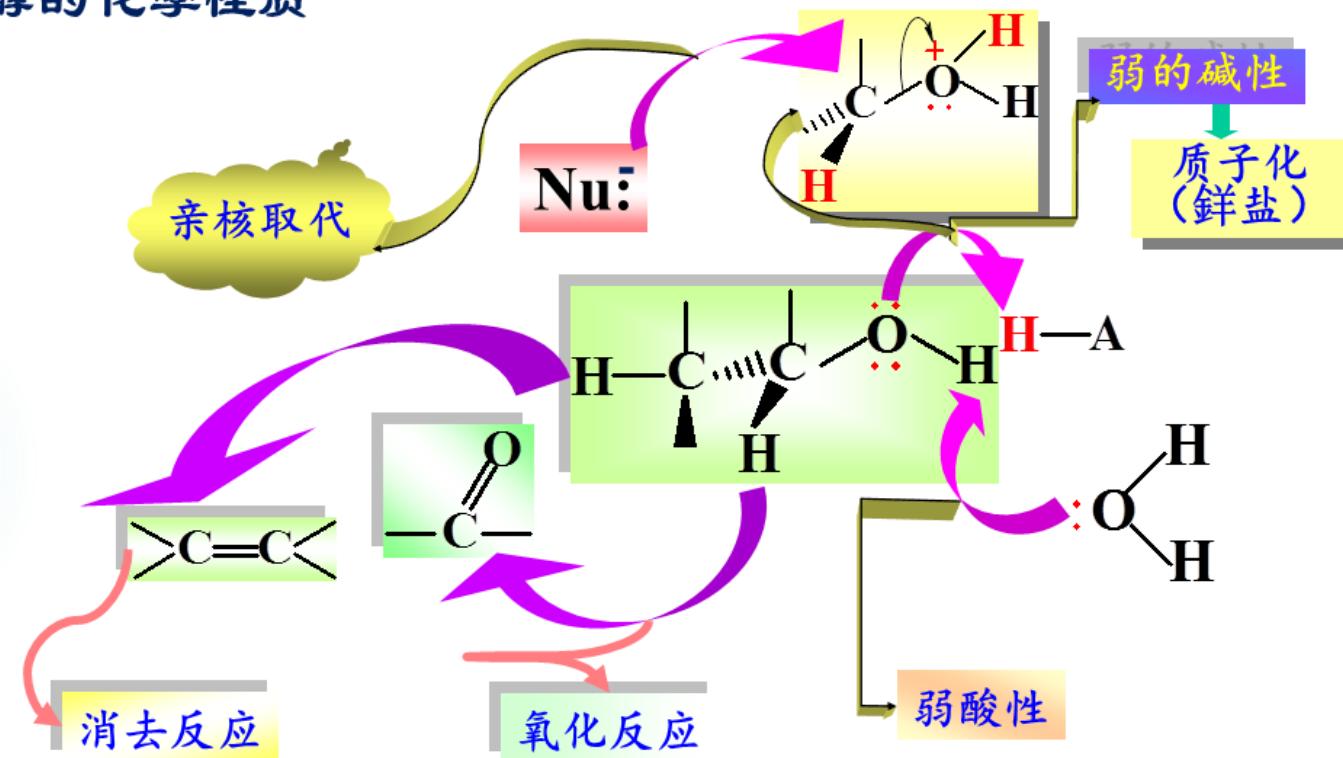
多选题 4分

下列反应中，可以生成  的是()



9. 醇、酚、醚 9.1 醇

9.1.4 醇的化学性质

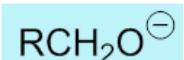


9. 醇、酚、醚 9.1 醇

9.1.4.1 醇的酸碱反应

1、弱酸性

醇的酸性类似于水，甲醇的酸性在醇中是最大的， $pK_a = 15.6$ ，其它的醇的 pK_a 在 16~19 之间；醇可与金属钠反应生成醇钠并放出氢气。



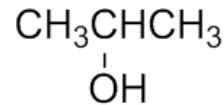
越趋中性，
就越稳定，
酸性越强。

相对反应活性： $\text{CH}_3\text{OH} > \text{I}^\circ\text{OH} > \text{II}^\circ\text{OH} > \text{III}^\circ\text{OH}$

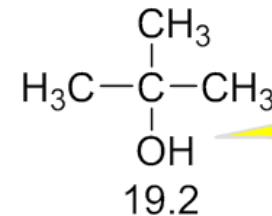
酸性较强



pK_a 15.9



~ 18



19.2

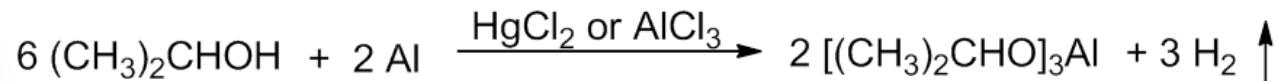
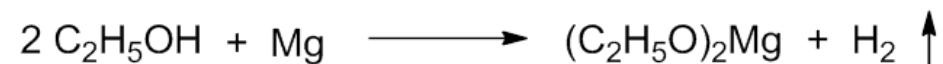
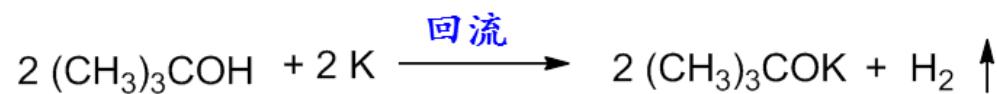
酸性较弱

空间位阻效应和诱导效应共同控制醇的酸性。

9. 醇、酚、醚

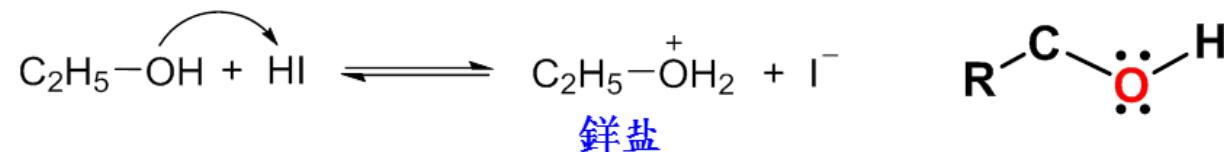
9.1 醇

醇也可以与其它活泼金属（如钾、镁、铝等）发生反应。



9. 醇、酚、醚 9.1 醇

2、弱碱性



醇分子中羟基氧原子的孤电子对使醇呈碱性，能从强酸接受质子生成锌盐。
醇的碱性与水相近。

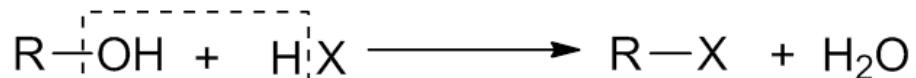


醇在亲核取代反应中可作为亲核试剂，但亲核能力较弱，可与反应活性较高的卤代烃反应。

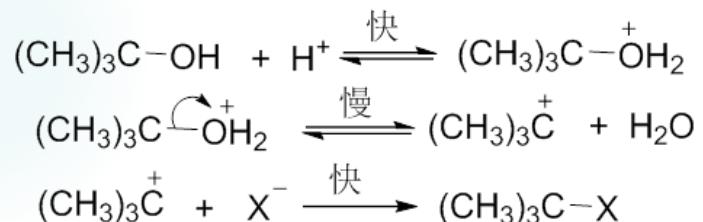
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

9.1.4.2 羟基被卤原子取代

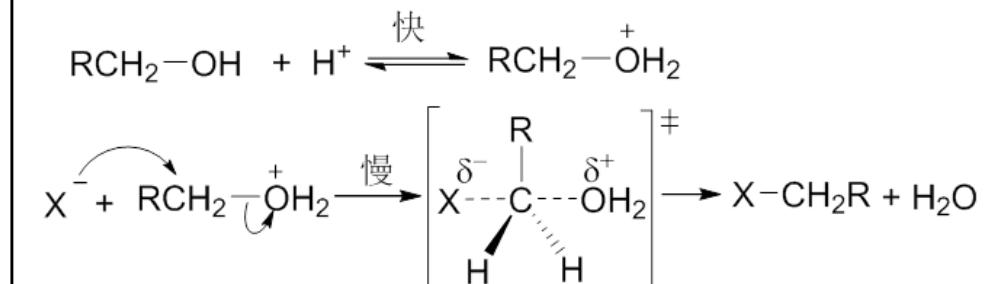
1、与氢卤酸的反应



(1) 反应机理：
 S_N1 ——烯丙基/苄基/叔醇、仲醇
 S_N2 ——伯醇 } 第一步都是与质子形成锌盐



S_N1 机理

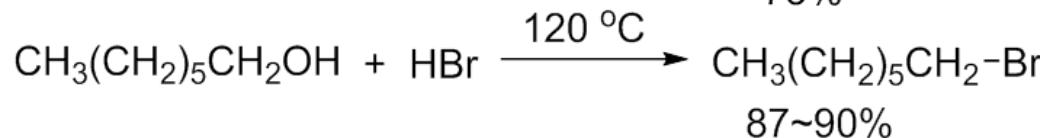
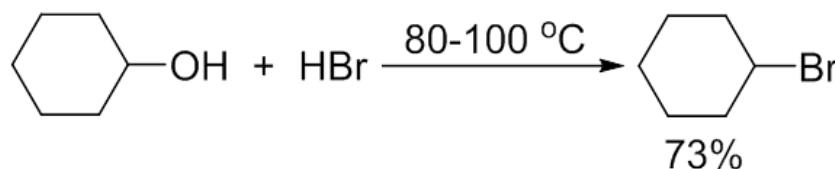
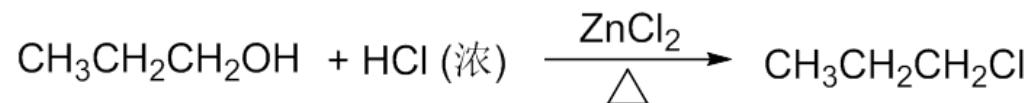
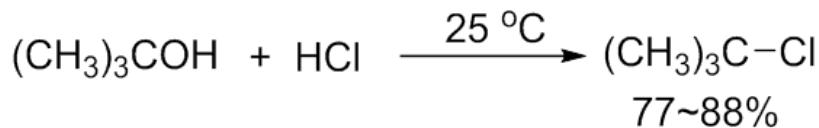


S_N2 机理

9. 醇、酚、醚

9.1 醇

(2) 相对反应活性



氢卤酸的反应活性顺序：

HI > HBr > HCl

不同结构醇的反应活性顺序为：烯丙型醇/苄基型醇 \approx 叔醇>仲醇>甲醇>伯醇

反应速率：
S_N1 > S_N2

9. 醇、酚、醚

9.1 醇

(3) 卢卡斯(Lucas) 试剂鉴别伯、仲、叔

浓盐酸和无水氯化锌的混合物称为卢卡斯 (K. Lucas, 1879-1916) 试剂。

鉴别：低级一元醇 (C_6 及以下)

C_6 及以下的
低级醇可溶
在浓HCl中
(形成盐)



叔醇
仲醇
伯醇

Lucas 试剂
浓HCl+ZnCl₂

很快反应 立即出现混浊
反应较快 几分钟混浊
反应很慢 长时间不出现混浊

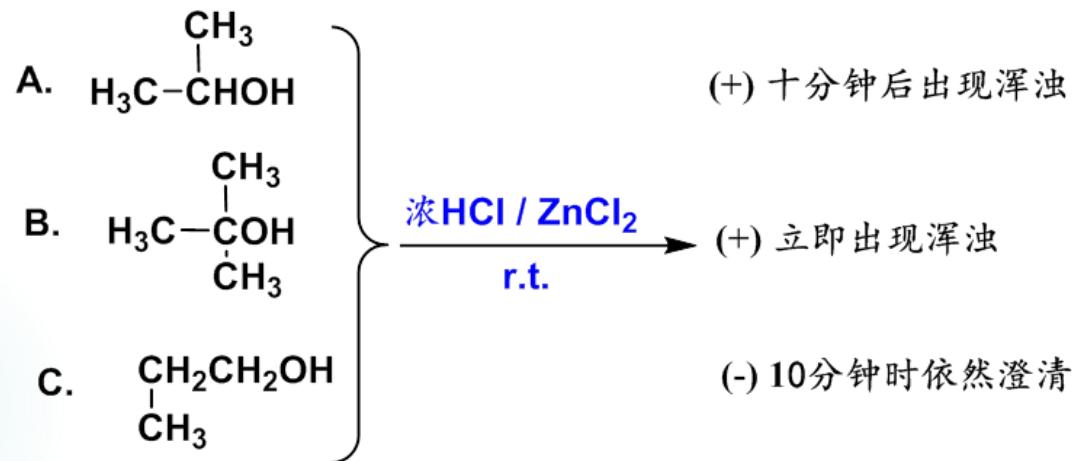


生成的氯代烃不溶于，出现浑浊或分层

卢卡斯试剂不能鉴别含六碳以上的伯、仲、叔醇，因为这些高级醇本身就不溶于卢卡斯试剂，所以将它们加到卢卡斯试剂中，不管是否发生反应，都会出现混浊，即无法鉴别。

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

例如：如何鉴别异丙醇、叔丁醇和丙醇？

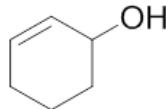


鉴别：低级一元醇（ C_6 及以下）

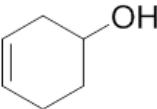
多选题 4分

分子式为C₆H₁₀O的化合物A，能与卢卡斯试剂反应，亦可被KMnO₄氧化，并能吸收1 mol Br₂，A经催化加氢得B，将B在加热下与浓硫酸作用的产物还原可得到环己烷。试推测A可能的结构是()

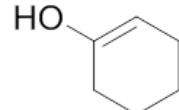
A



B



C



9. 醇、酚、醚

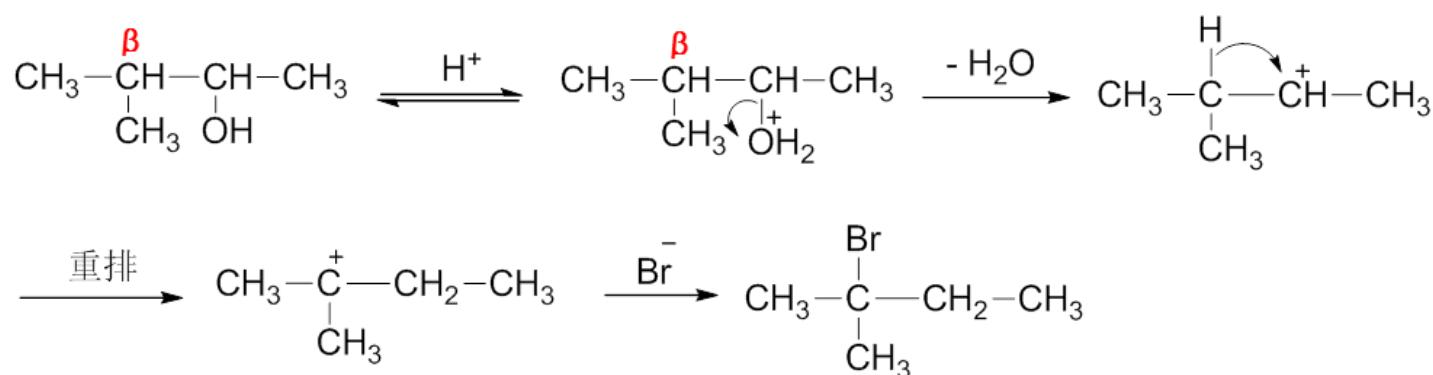
9.1 醇

(4) 重排

醇与氢卤酸按S_N1机理进行时，经常有重排产物生成，特别是在β-碳上连有支链的仲醇，重排的倾向比较突出。



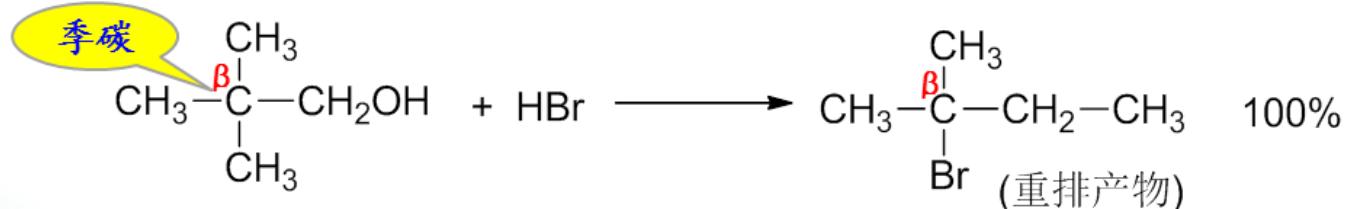
机理为：



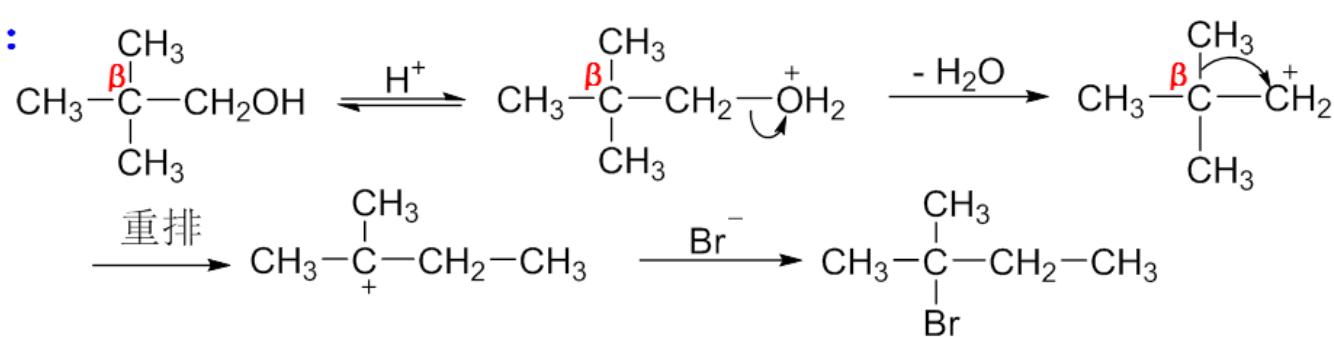
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

➤ 伯醇一般按S_N2机理反应，不发生重排，但当β-碳为季碳时易重排。

例如：瓦格涅尔-麦尔外因（Wagner-meerwein）重排



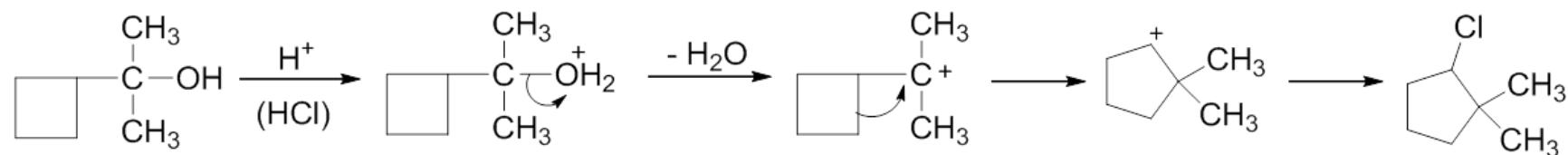
机理为：



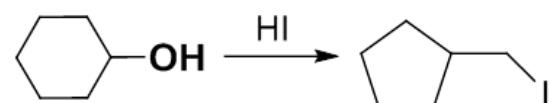
重排的驱动力：由伯碳正离子重排成更稳定的叔碳正离子。

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

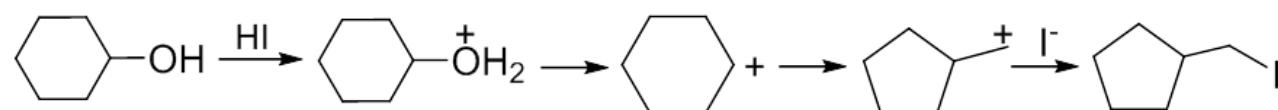
➤ 小环（三元或者四元环）会重排生成环扩大产物——“生成更大的环”。



➤ 六元环会重排成五元环，因为两者稳定性差异不大，也有益C_{sp}²+平面型要求

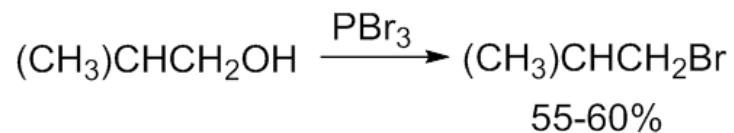
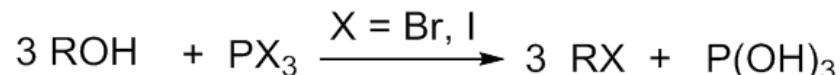


反应机理：



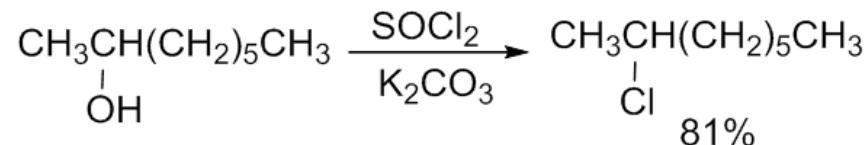
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

2、与卤化磷的反应



这是由醇制备溴代烃、碘代烃的好方法，可以避免重排反应。

3、与亚硫酰氯的反应

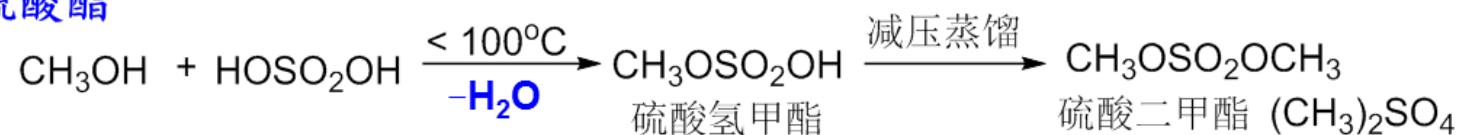


这是目前由醇制备氯代烃的最常用方法，不易发生重排，而且产物纯净。

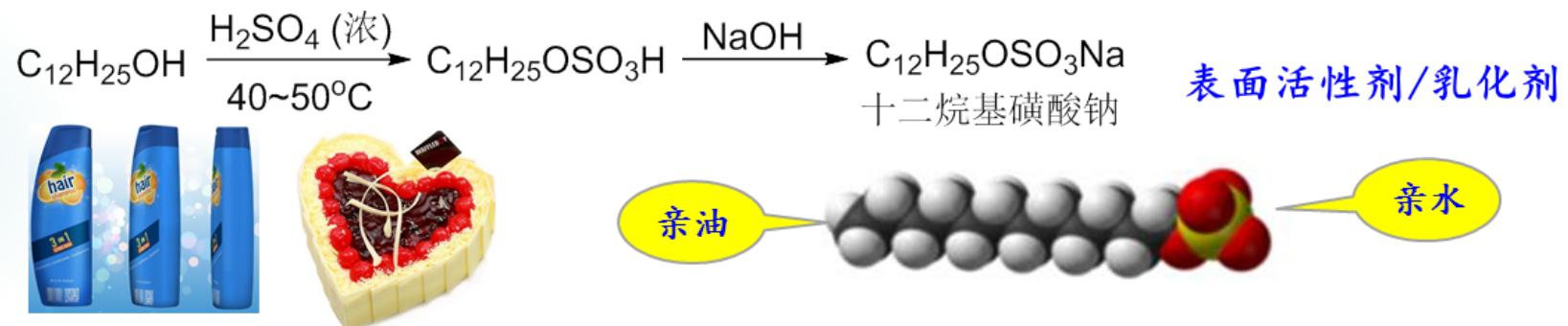
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

9.1.4.3 生成酯的反应

1、硫酸酯



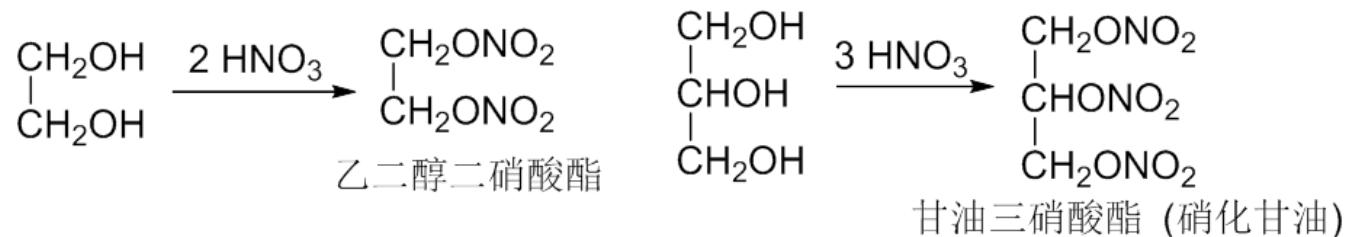
硫酸二甲酯是很好的甲基试剂(可提供甲基)，但使用时要注意其剧毒性。



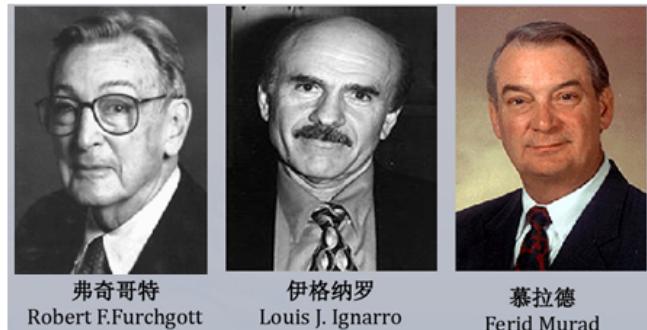
作为发泡剂用于牙膏、肥皂、沐浴乳、洗衣粉、化妆品以及食品加工中，也是洗洁精的主在成份，。

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

2、硝酸酯



- 乙二醇二硝酸酯和甘油三硝酸酯（俗称硝化甘油）都是烈性炸药。
- 硝化甘油释放出信使分子“NO”，能治疗心脏病。1998年度诺贝尔生理或医学奖——阐明了“NO”在生命活动中重要的信号分子作用机制。



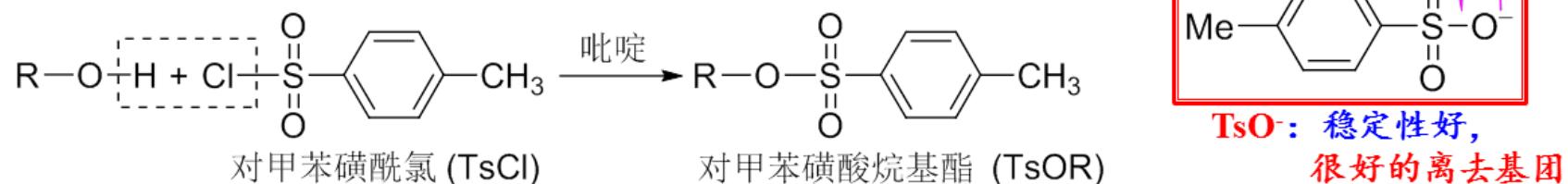
弗奇哥特
Robert F.Furchgott

伊格纳罗
Louis J. Ignarro

慕拉德
Ferid Murad

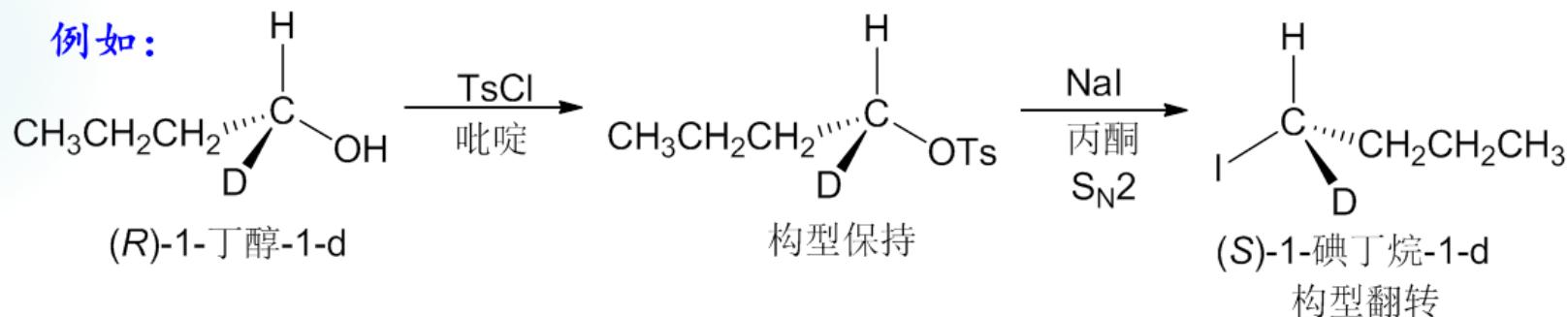
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

3、磺酸酯



ROH中的羟基不是好的离去基团，若转变成**TsOR**，可将醇羟基转变成易离去的基团，就能与卤代烃一样发生类似的亲核取代反应。

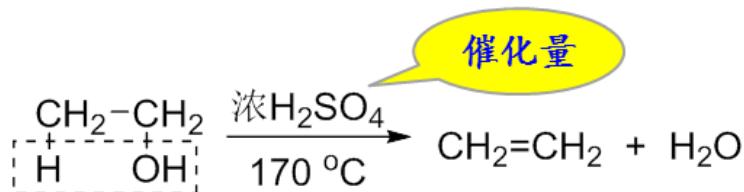
例如：



9. 醇、酚、醚 9.1 醇

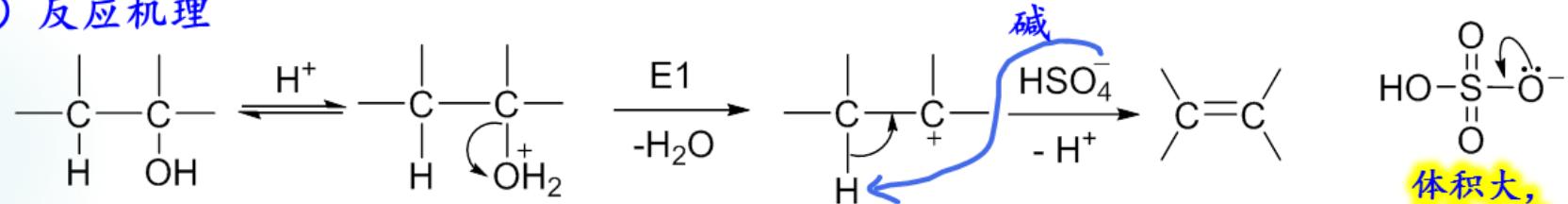
9.1.4.4 脱水反应

1、分子内脱水成烯烃



醇在较高的温度($\geq 170^\circ\text{C}$)，经催化剂(如 H_2SO_4)催化，发生分子内脱水生成烯烃。

(1) 反应机理



在酸催化下，醇的分子内脱水都是按E1机理进行的。

---- “无论是叔醇、仲醇还是伯醇，都按E1历程进行。

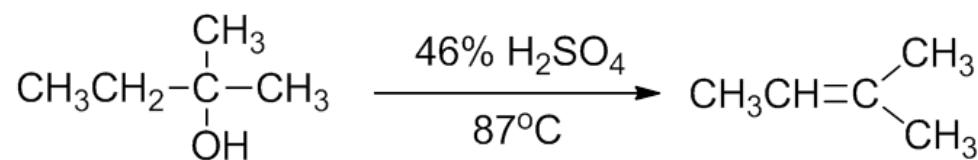
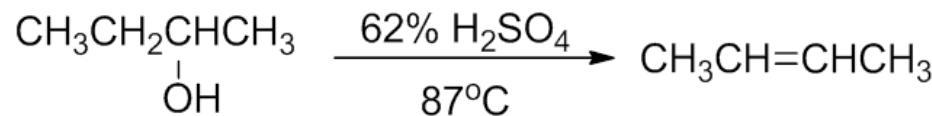
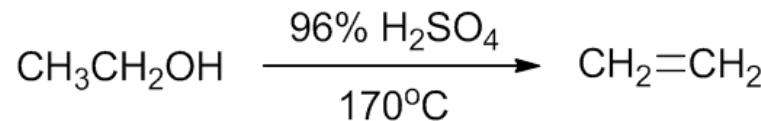
即醇的消除反应没有E2机理。”

浓 H_2SO_4 的作用：使 $-\text{OH}$ 转变为易离去的 H_2O , HSO_4^- 的亲核力很弱。

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

(2) 相对反应活性

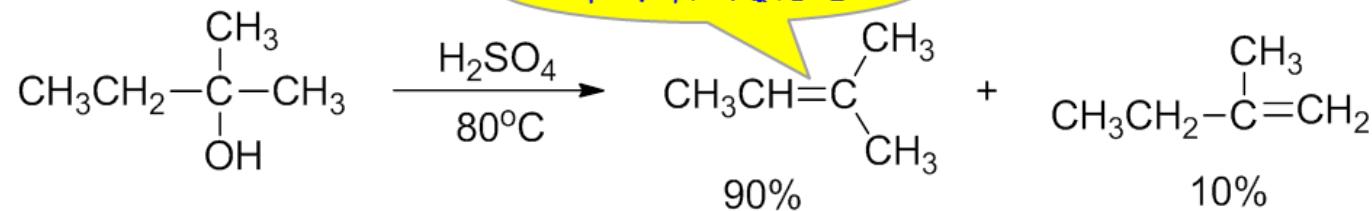
E1机理：反应活性主要取决于生成碳正离子中间体的稳定性，生成的碳正离子越稳定，其反应活性越高。



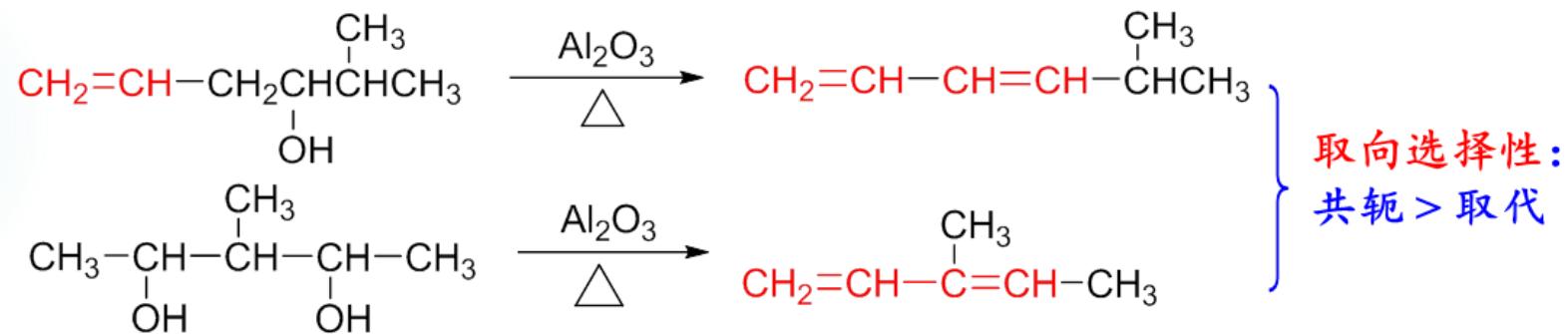
相对反应活性顺序为：烯丙型醇、苄基型醇 > 叔醇 > 仲醇 > 伯醇

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

(3) 脱水反应的取向



一般取向规律：遵循札依采夫(Saytzeff)规则，即生成取代多的烯烃。



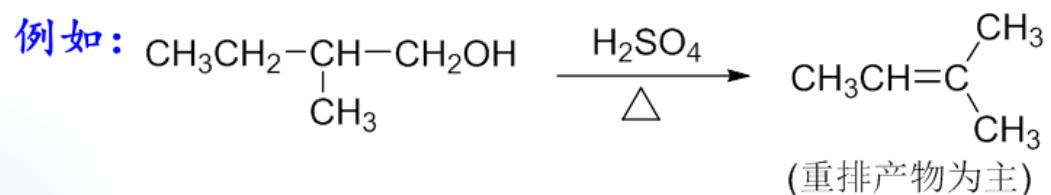
特例：若能生成共轭体系，则总是按优先生成稳定的共轭烯烃的方向进行。

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

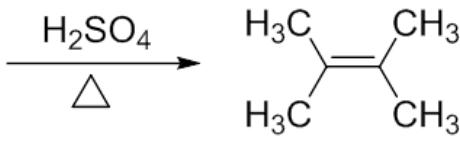
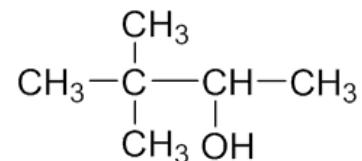
(4) 重排

由于醇的脱水反应都是按E1机理进行的，反应经过碳正离子中间体，所以经常有重排产物生成，有时甚至是以重排产物为主。

例如：

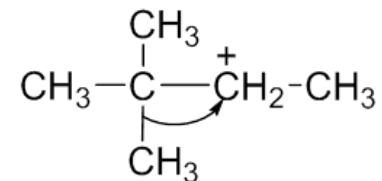
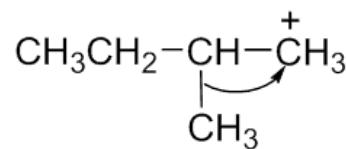


(重排产物为主)



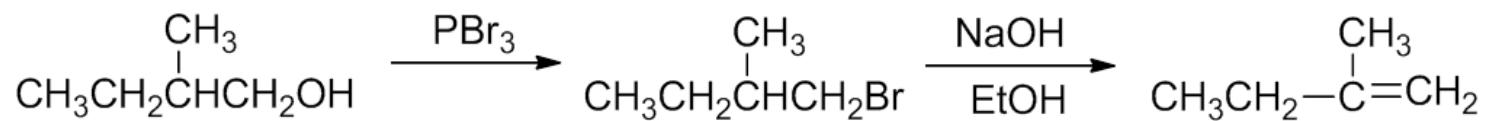
(重排产物为主)

重排方式：

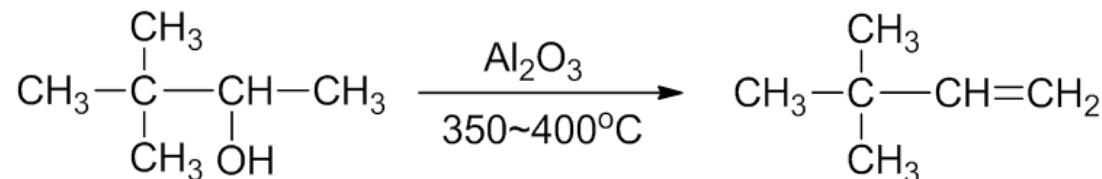


9. 醇、酚、醚 9.1 醇

避免重排的方式，例如：



将伯醇与 PBr_3 反应转化为伯卤代烃，后者经 E2 消除生成端烯烃。



醇在高温度下，在 Al_2O_3 催化下脱水不发生重排。