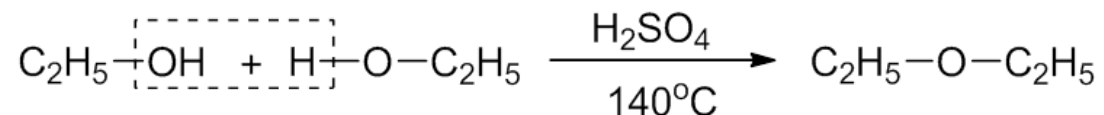
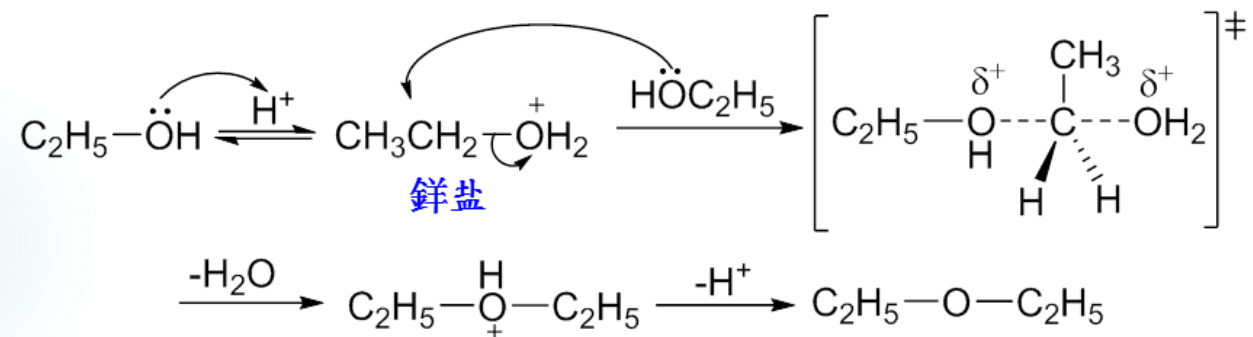


9. 醇、酚、醚 9.1 醇

2、分子间脱水生成醚



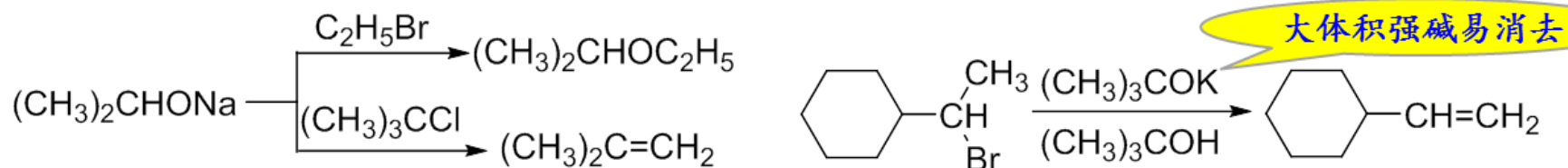
两分子醇之间脱水反应属于 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核取代反应, 历程如下:



相对反应活性顺序为: 叔醇 < 仲醇 < 伯醇

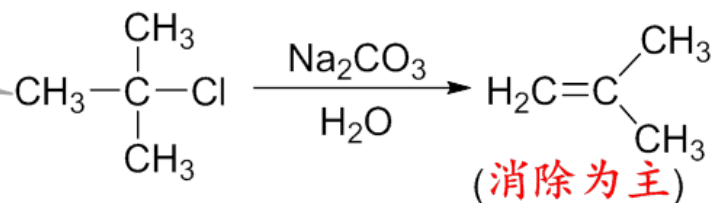
9. 醇、酚、醚

9.1 醇



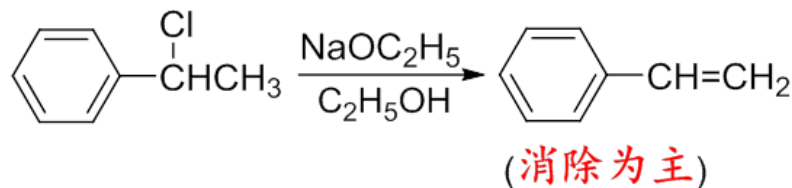
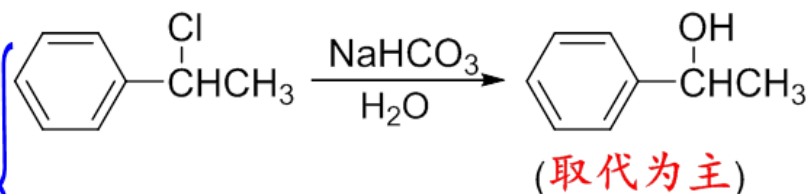
大体积强碱易消去

叔卤代烃易消去



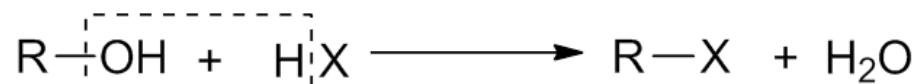
碱性：碳酸钠 > 碳酸氢钠

$\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$ —— 易取代
 $\text{NaOH}/\text{醇}$ —— 易消去



前期回顾

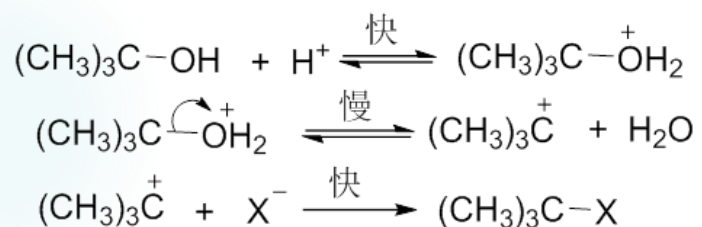
(1) 醇的亲核取代反应



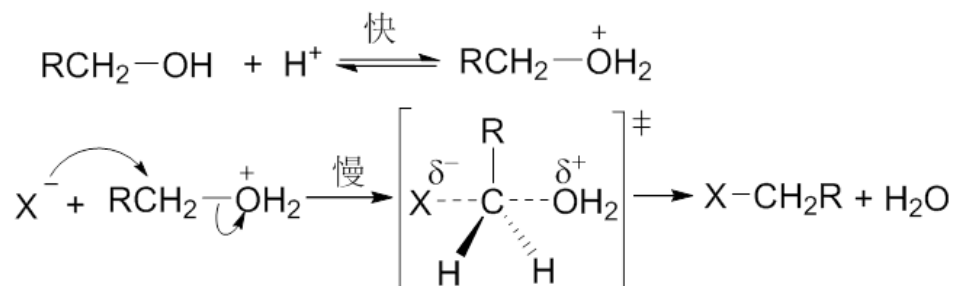
反应机理： $\text{S}_{\text{N}}1$ ——烯丙基/苄基/叔醇、仲醇

$\text{S}_{\text{N}}2$ ——伯醇

} 第一步都是与质子形成𬺇盐



$\text{S}_{\text{N}}1$ 机理

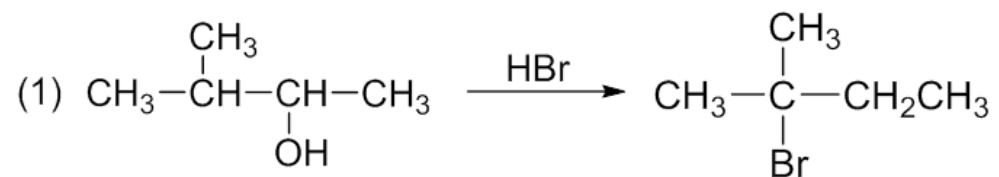


$\text{S}_{\text{N}}2$ 机理

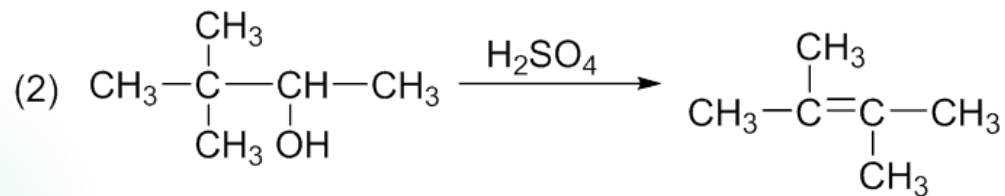
避免重排的方法： PX_3 , SOCl_2

前期回顾

(2) 醇的脱水反应——分子内的脱水成烯；分子间脱水成醚



HX: 重排、取代



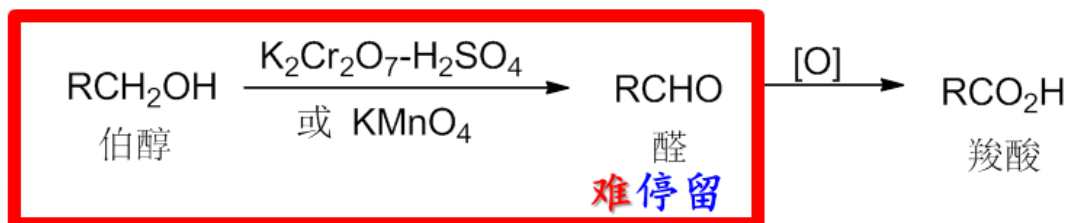
H₂SO₄: 重排、消去

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

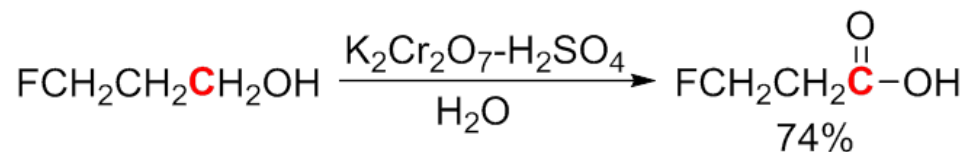
9.1.4.5 醇的氧化(oxidation)和脱氢(dehydrogenation)反应

1、氧化

(1) 伯醇——易被氧化成酸，很**难**停留在醛的阶段，因为醛比伯醇更易氧化。



伯醇的选择性氧化

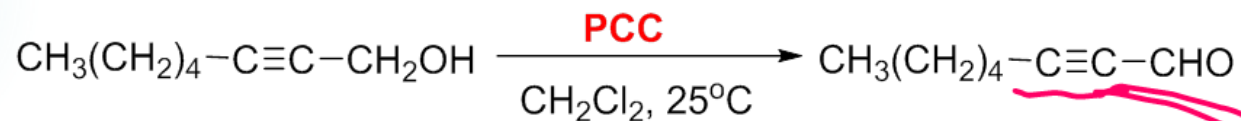
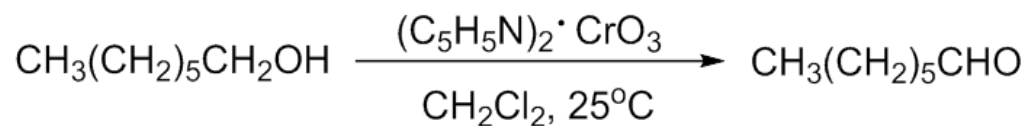
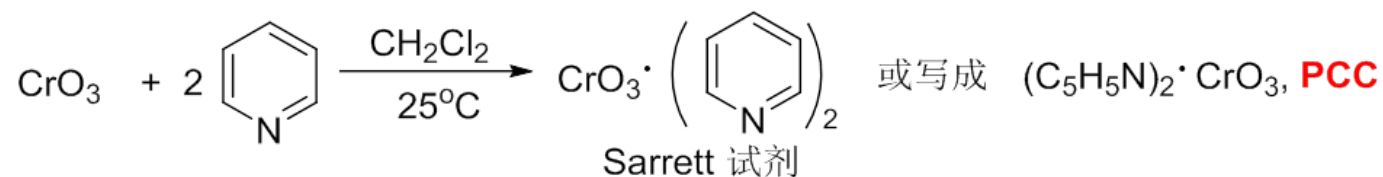


9. 醇、酚、醚

9.1 醇

伯醇的选择性氧化

沙瑞特(Sarrett)试剂： CrO_3 与吡啶反应形成的铬酐-双吡啶配合物，简称PCC。

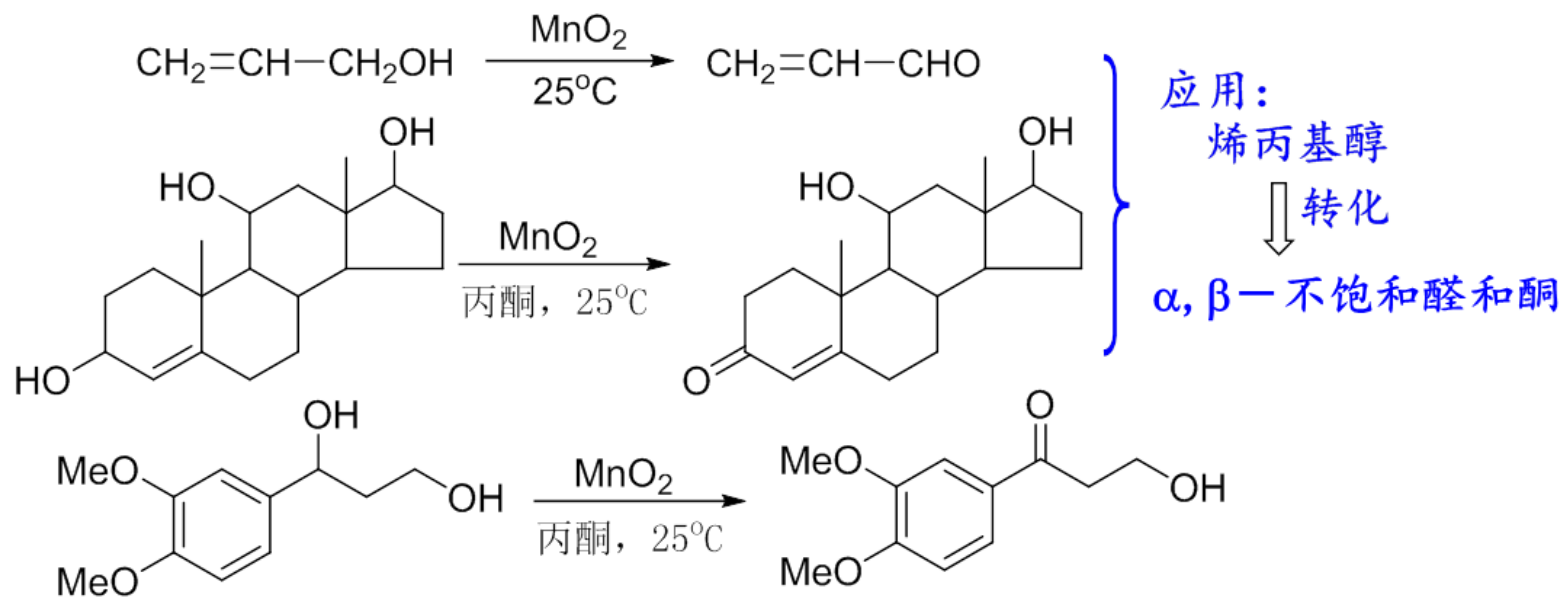


沙瑞特试剂可将伯醇氧化成醛，产率很高，醇分子中存在的C=C键和C≡C键，氧化时不受影响。

9. 醇、酚、醚

9.1 醇

活性二氧化锰：由高锰酸钾与硫酸锰在碱性条件下反应，新鲜制得的 MnO_2 。



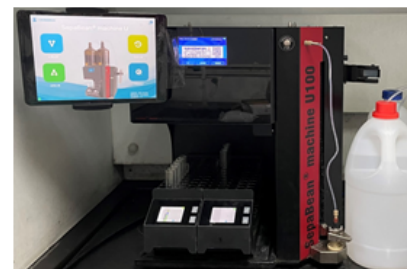
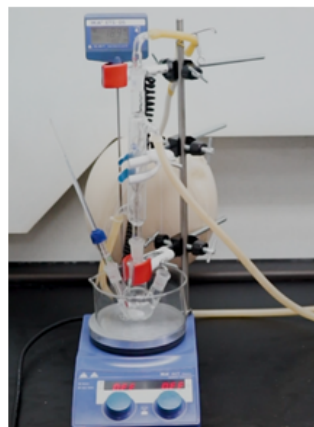
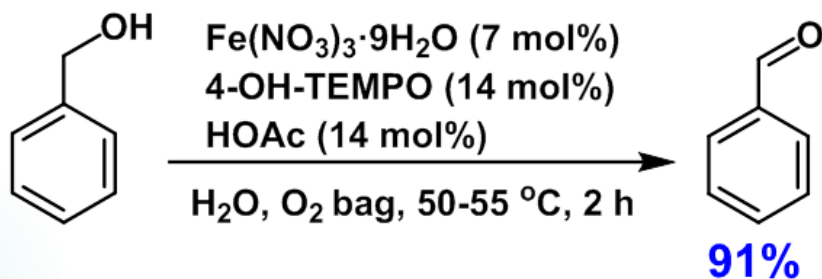
活性二氧化锰可选择性地将**烯丙基型(炔丙基型)**的伯醇、仲醇氧化成相应的醛酮，分子中的不饱和键或其它羟基不受影响。

9. 醇、酚、醚

9.1 醇

第二届全国大学生化学实验创新设计竞赛 总决赛 2021/08/25 青岛

已有实验创新设计：**苯甲醇的绿色选择性氧化**

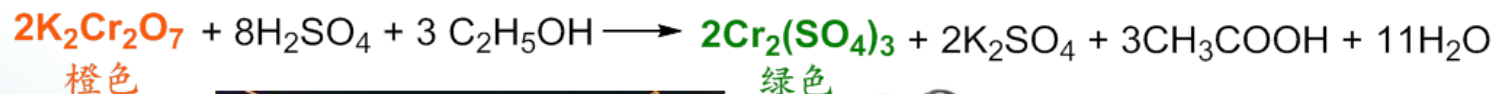


9. 醇、酚、醚 9.1 醇

醇可控氧化的生物意义：

在生物体内，醇在酶作用下的可控氧化使它们成为新陈代谢的“中转站”，即将食物通过新陈代谢降解从而释放出生命活动所需的热量和化学能。

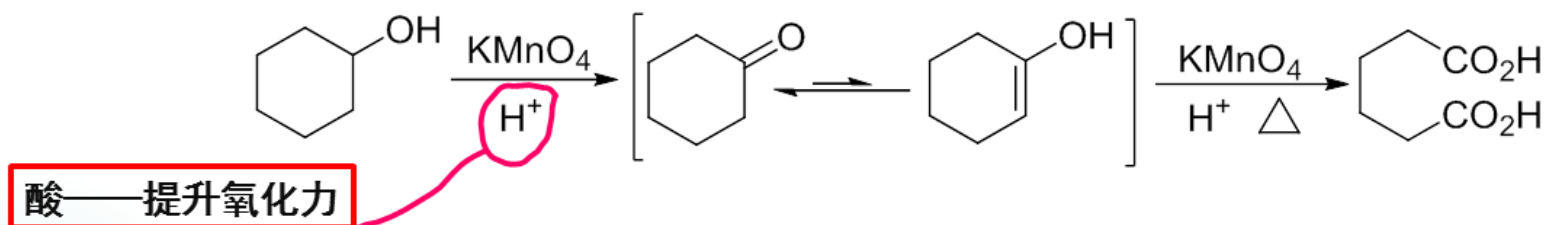
生活小常识——酒精呼吸分析器的原理：



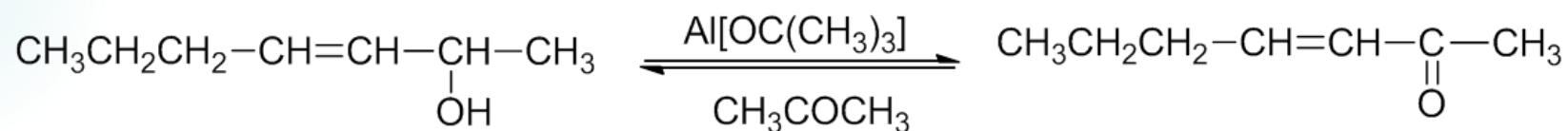
饮酒驾车：血液中的酒精含量在20mg/100ml~80mg/100ml的驾驶行为。

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

(2) 仲醇——氧化成酮，酮难以继续被氧化。但在强氧化剂酸性高锰酸钾中酮能继续被氧化并发生断键反应，例如：



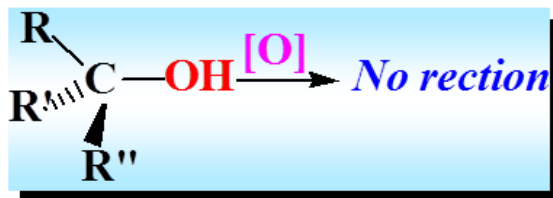
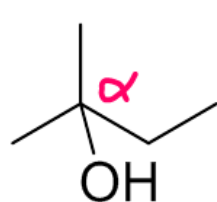
欧芬脑尔(Oppenauer)氧化法：



在叔丁醇铝或异丙醇铝的存在下，仲醇和丙酮（或甲乙酮、环己酮）一起反应，醇被氧化成酮，而丙酮被还原成异丙醇。

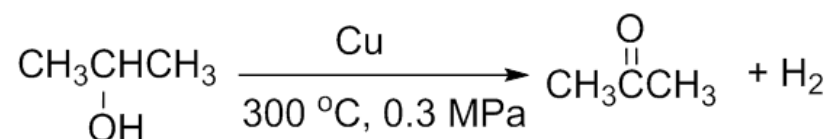
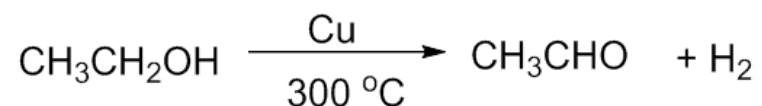
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

(3) 叔醇——不易氧化，揭示醇的氧化反应可能与 α -H的存在有关，因为叔醇无 α -H。



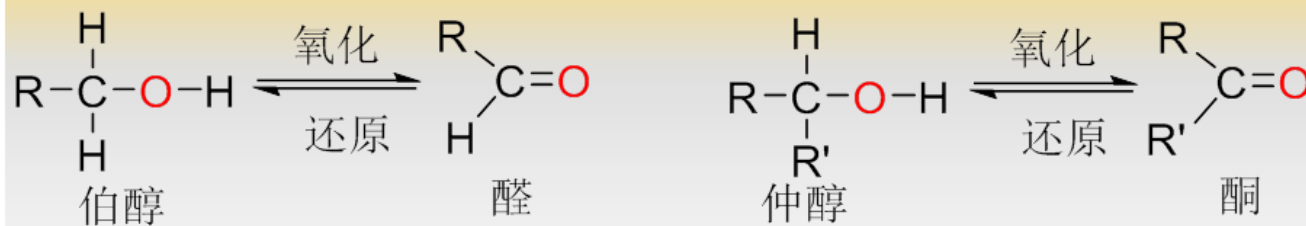
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

3、脱氢反应



醇的催化脱氢大多用于工业生产方面。叔醇不含 $\alpha\text{-H}$ ，不发生脱氢反应。

小结：醇与羰基化合物的氧化-还原关系

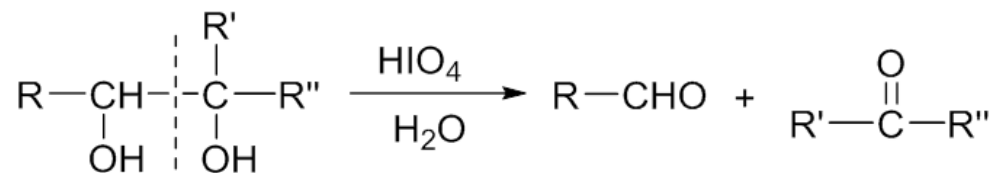


醛、酮在有机合成上有广泛的应用，因此，如何将醇转换成醛、酮值得关注；同时，醛、酮的还原也是合成醇的重要方法。

9. 醇、酚、醚 9.1 醇

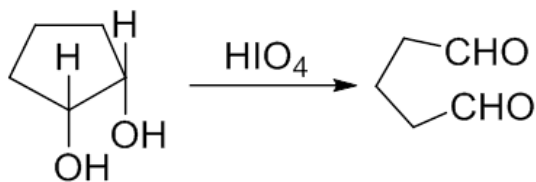
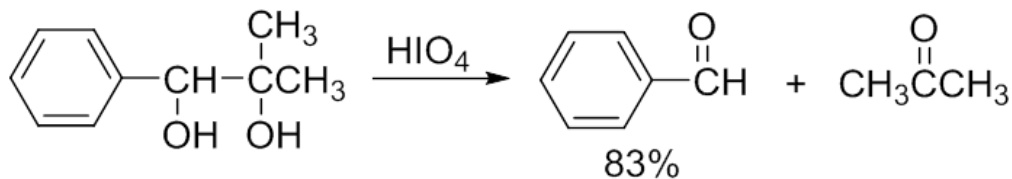
9.1.4.6 邻二醇的特殊反应

1、邻二醇被偏高碘酸(HIO_4)、高碘酸(H_5IO_6)等氧化



应用：反应是定量的，可用于推测反应物邻二醇的结构。

例如：



顺-1,2-环戊二醇

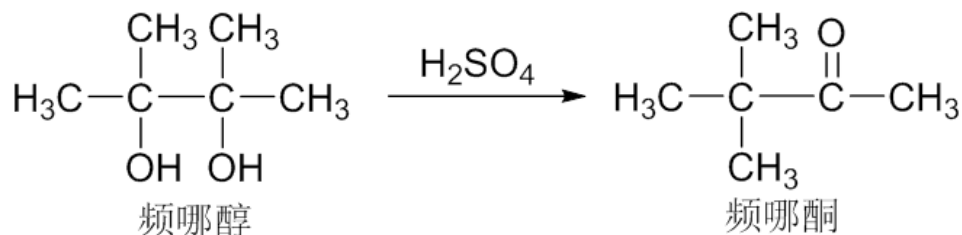
反应活性：顺式 >> 反式

9. 醇、酚、醚

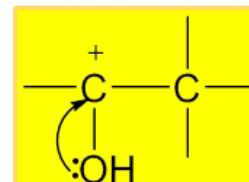
9.1 醇

2、频哪醇(pinacol)重排

四烷基乙二醇叫做频哪醇，它在酸作用下发生重排生成频哪酮。

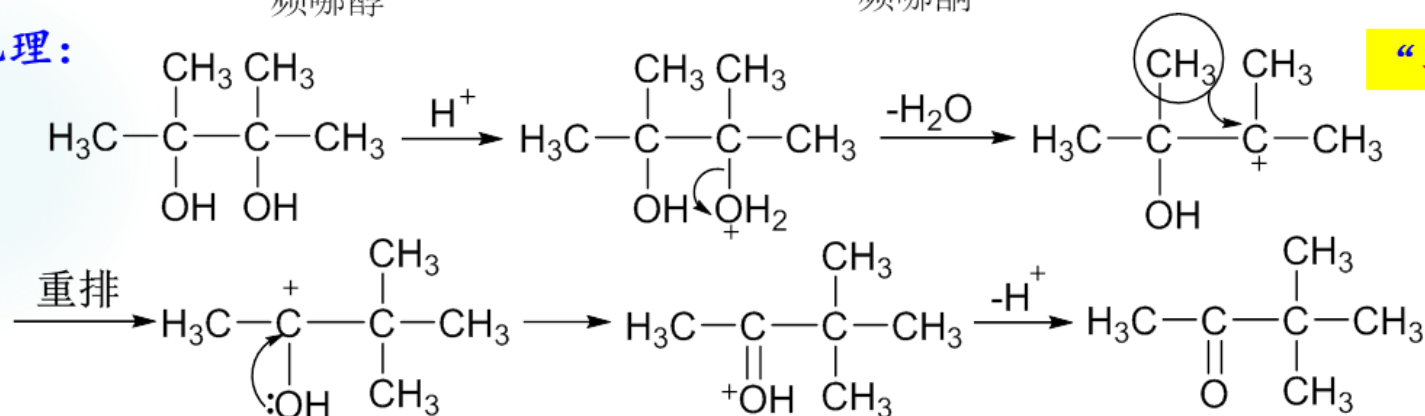


重排驱动力:



“孤对电子”稳定C⁺

机理:

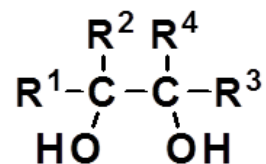


重排的驱动力: 重排成由“孤对电子”稳定的碳正离子

9. 醇、酚、醚

9.1 醇

能够发生重排的频哪醇类结构通式：



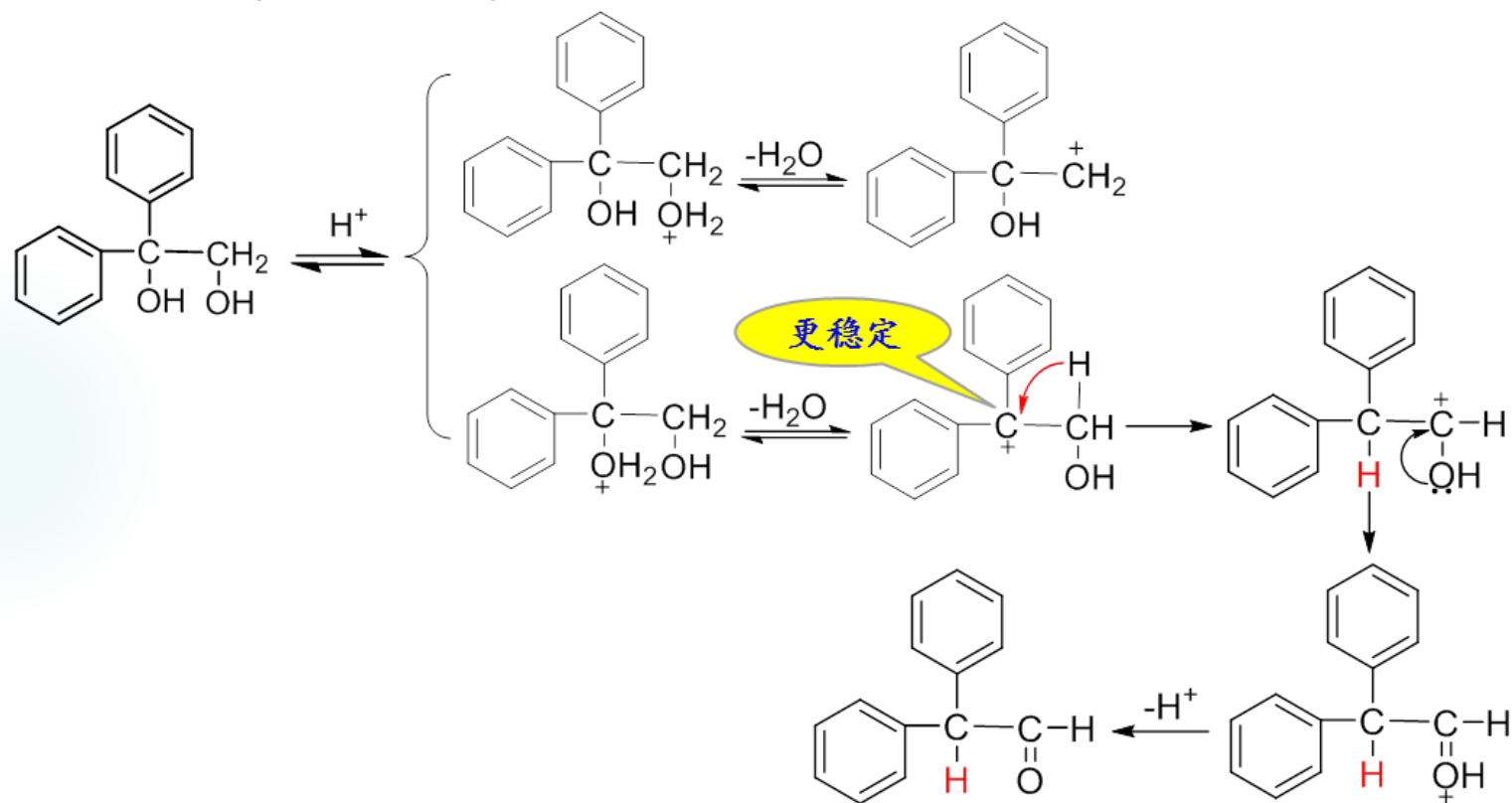
需要解决的问题：

- (1) 两个羟基中哪一个先被质子进攻？
- (2) 相邻的两个基团中哪一个发生转移？
- (3) 反应是否有立体化学的要求？

9. 醇、酚、醚

9.1 醇

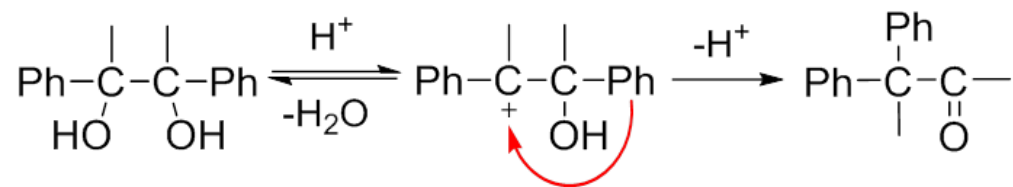
➤ 生成的C⁺，谁最稳定，就先失去这个C上的羟基。



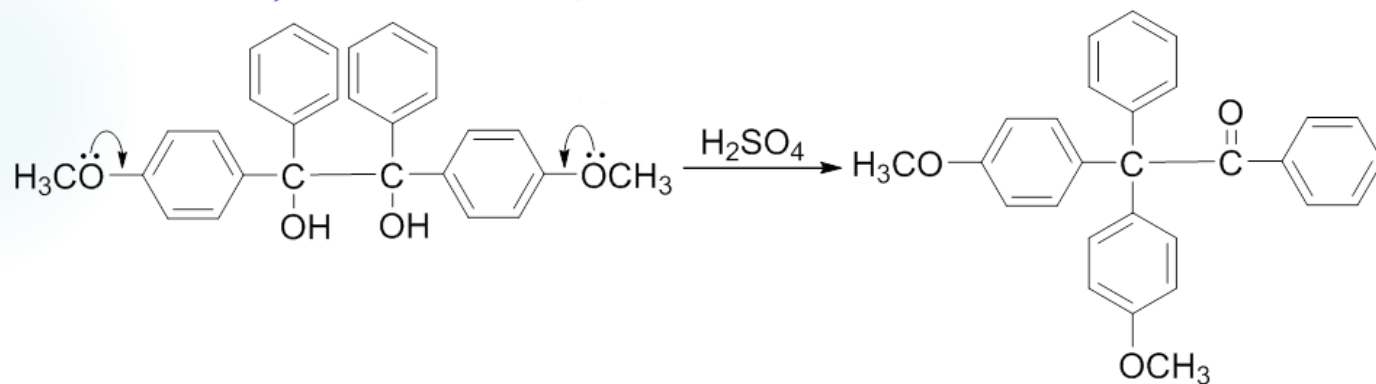
9. 醇、酚、醚 9.1 醇

➤ 迁移时，迁移能力大的基团先迁移。

基团迁移倾向：芳基 > 烷基 > 氢原子。

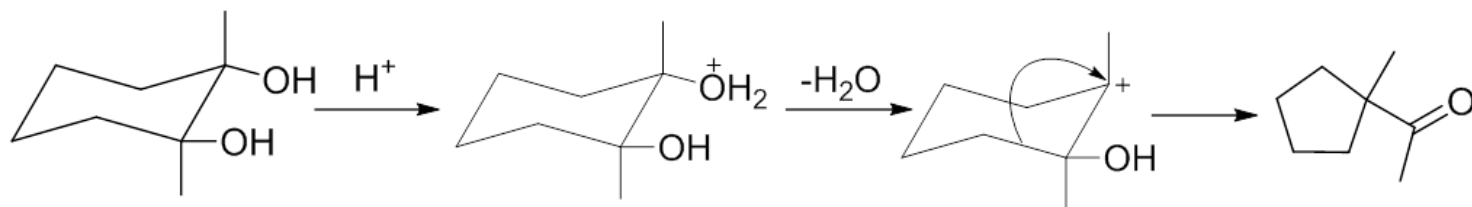


➤ 芳基迁移时，对位或间位有给电子基时增大。



9. 醇、酚、醚 9.1 醇

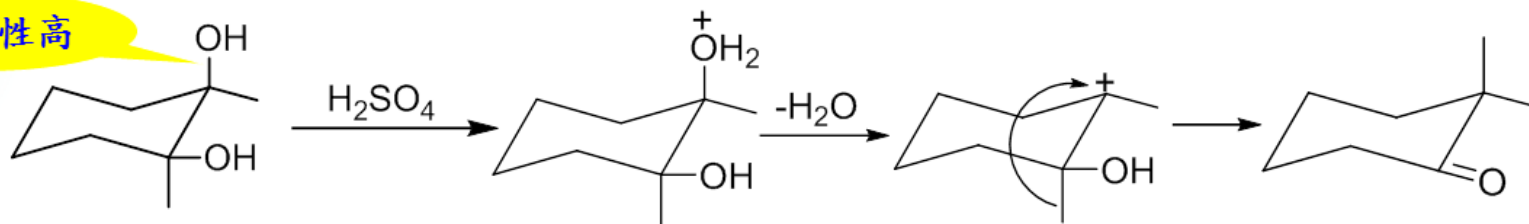
► 反位迁移；手性碳原子的构型在迁移前后不变。



反位迁移:与离去的 $-OH$ 处于反位的 CH_2 迁移

同等条件下，处于 α -键的羟基反应活性高，将优于 ϵ -键的羟基离去

α -键活性高



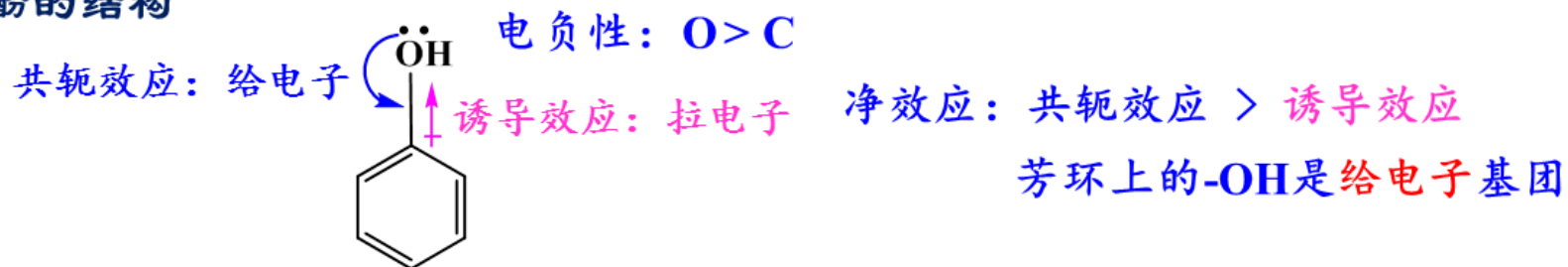
反位迁移:与离去的 $-OH$ 处于反位的 CH_3 迁移

9. 醇、酚、醚

9.2 酚

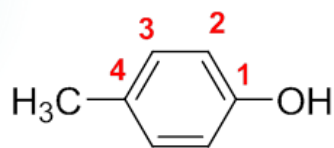
9.2.1 酚的结构和命名

9.2.1.1 酚的结构

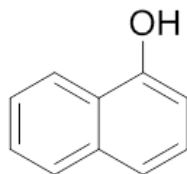


9.2.1.1 酚的命名

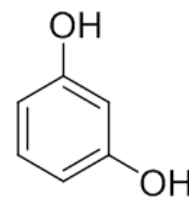
酚的命名: 芳基名称 + 酚(母体); 或者俗名



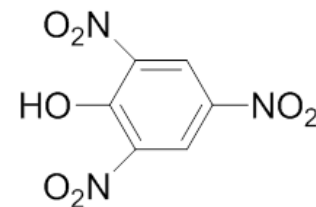
4-甲基苯酚
4-methylphenol



α -萘酚
 α -naphthol



间苯二酚
resorcinol



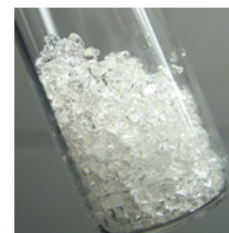
苦味酸

9. 醇、酚、醚 9.2 酚

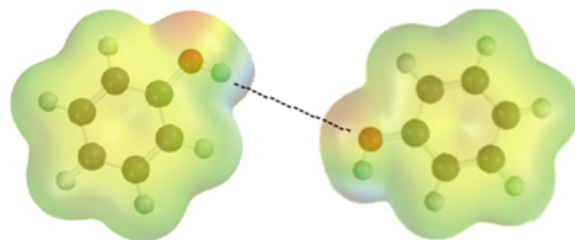
9.2.2 酚的物理性质和光谱性质

9.2.2.1 酚的物理性质

- 纯净的酚是无色的，但因在空气中易氧化而常呈黄色或红色。
- 酚也能形成分子间氢键，因而具有较高的熔点和沸点。



纯净的苯酚

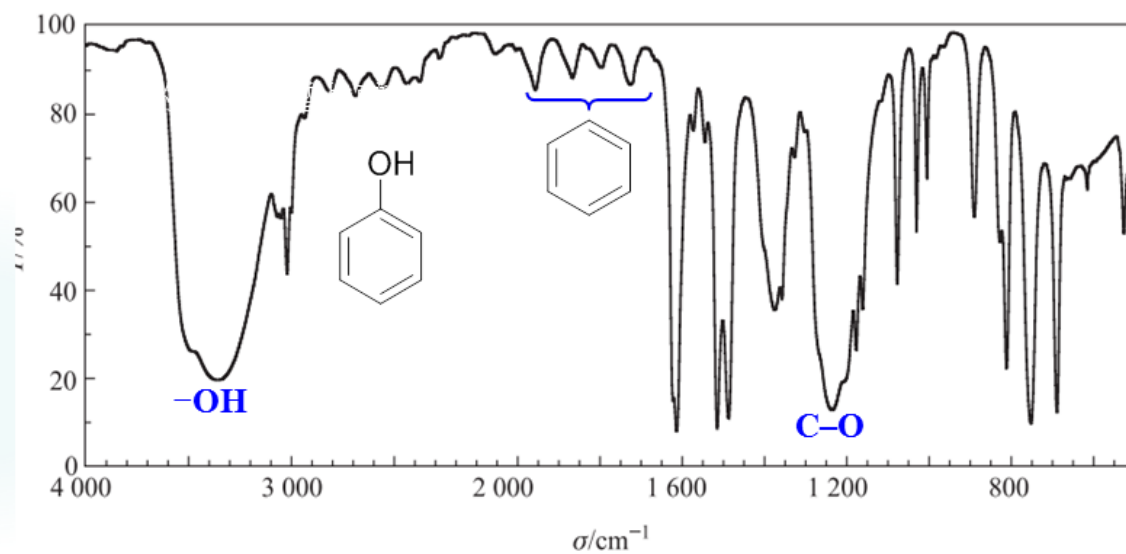


- 酚常温微溶于水，溶于65°C以上热水；易溶于有机溶剂如乙醇、乙醚、苯等。
- 苯酚有腐蚀性（稀溶液可消毒用），接触后会使局部蛋白质变性，其溶液沾到皮肤上可用酒精洗涤。

9. 醇、酚、醚 9.2 酚

9.2.2.2 酚的光谱性质

酚的红外光谱与醇相似：

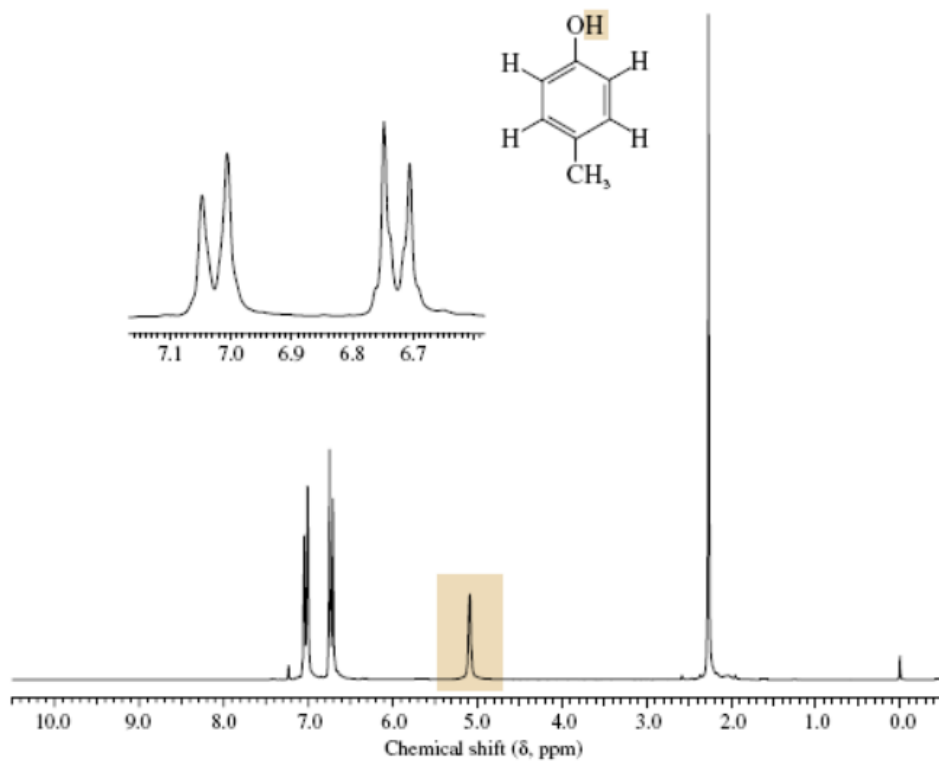


-OH: $3640 \sim 3400 \text{ cm}^{-1}$,
C-O: $1250 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 。

苯酚的红外光谱

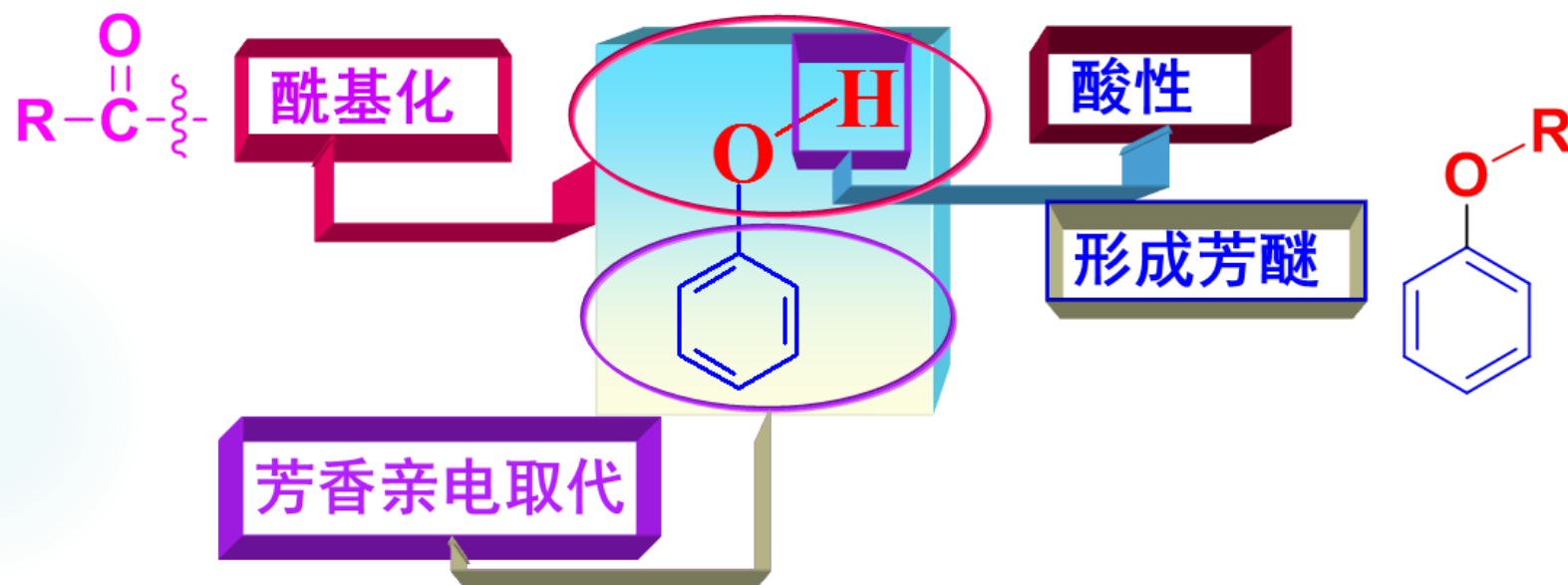
9. 醇、酚、醚 9.2 酚

酚的核磁共振氢谱中，酚羟基质子的化学位移值一般为 4~9 ppm 之间。



9. 醇、酚、醚 9.2 酚

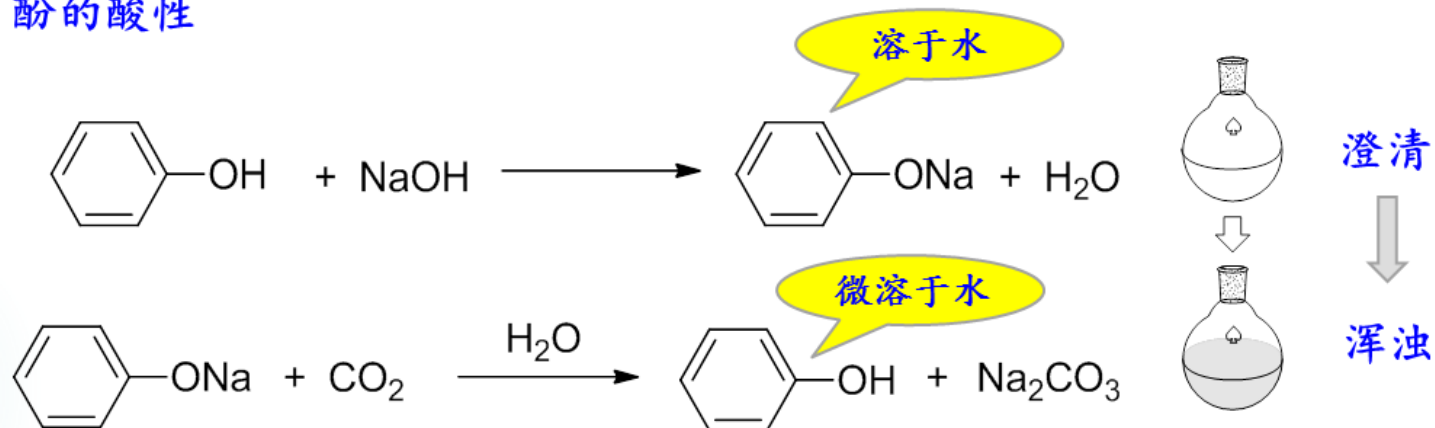
9.2.3 酚的化学性质



9. 醇、酚、醚 9.2 酚

9.2.3.1 酚羟基的反应

(1) 酚的酸性

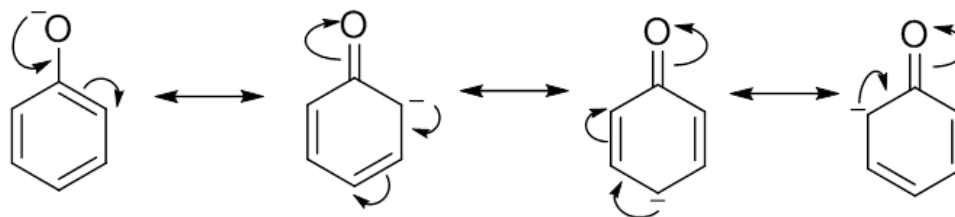


酚类化合物呈酸性，大多数酚的 pK_a 都在10左右。苯酚的酸性比碳酸的($pK_a = 6.4$)弱。

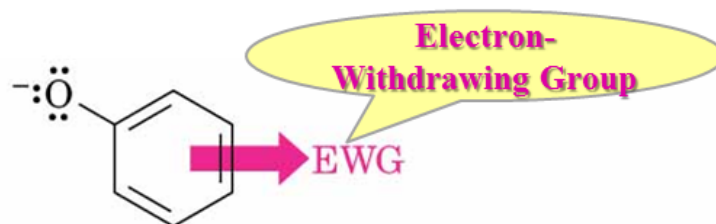
9. 醇、酚、醚 9.2 酚

➤ 苯酚环上取代基对的酸性强弱有很大的影响。

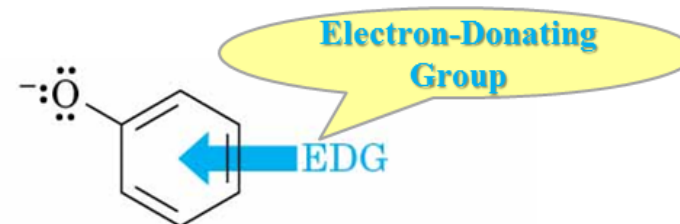
酚氧负离子的共振极限式：



酚氧原子上的负电荷向苯环上分散、趋中性，其稳定性增加，将有益于酸性增强。

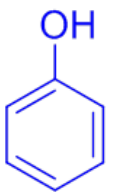
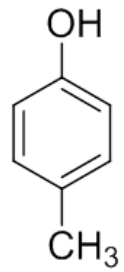
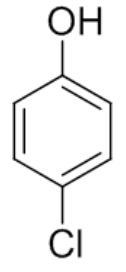
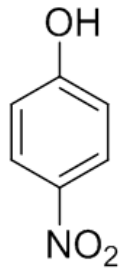
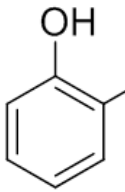
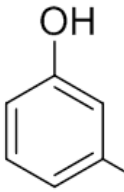
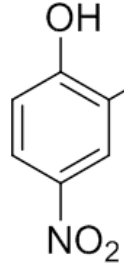
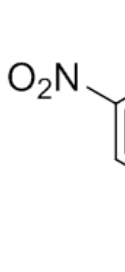


芳环上拉电子基团——增强酸性

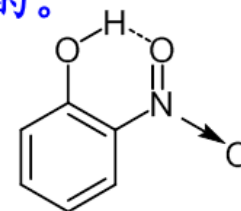


芳环上给电子基团——减弱酸性

9. 醇、酚、醚 9.2 酚

							
pK_a 9.98	10.26	9.40	7.15	7.22	8.39	4.09	0.25

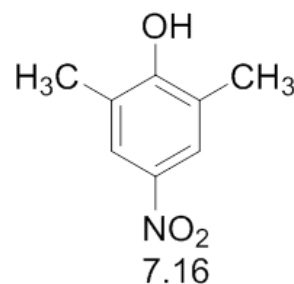
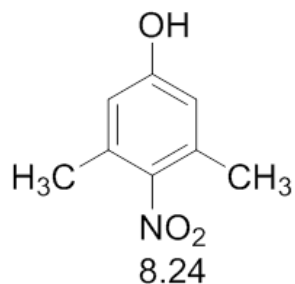
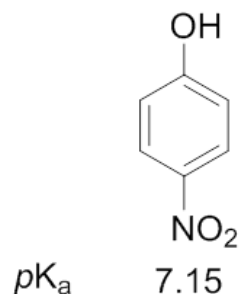
- 对位的-Cl: 诱导效应是拉电子, 共轭效应是给电子, 净效应是弱拉电子的。
- 对位的-NO₂: 诱导效应和共轭效应都是拉电子, 净效应是强拉电子的。
- 邻位的-NO₂: 诱导效应和共轭效应都是拉电子, 同时与-OH形成氢键可减弱酸性。
- 间位的-NO₂: 诱导效应是拉电子, 但共轭效应受阻, 净效应是拉电子的。



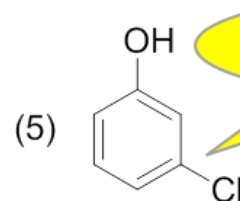
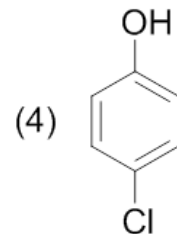
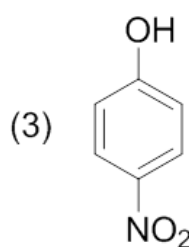
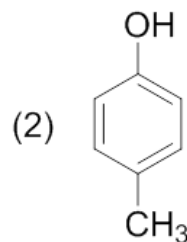
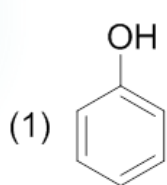
邻位-NO₂的氢键作用

9. 醇、酚、醚 9.2 酚

➤ 芳基上的大空间位阻会破坏共平面性，从而减弱了-NO₂的拉电子共轭效应。



练习：按酸性由强到弱的顺序排列下列化合物

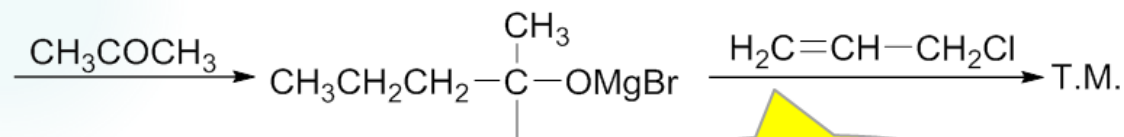
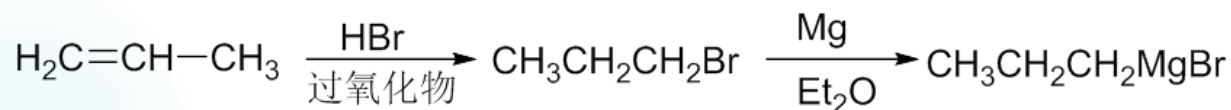
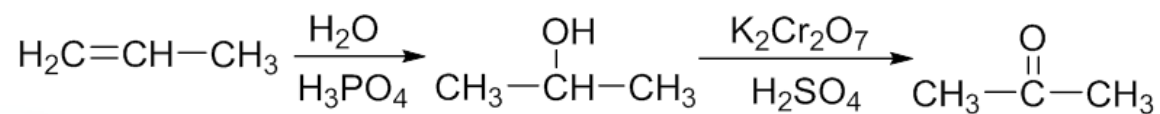
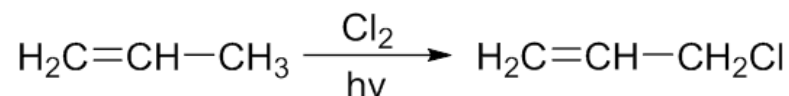
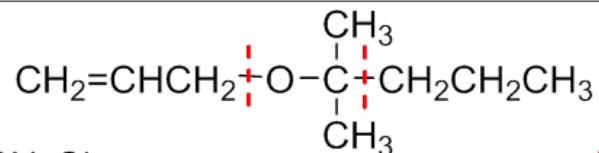


间位共轭受阻，只
需考虑诱导效应

酸性由强到弱： 3 > 5 > 4 > 1 > 2

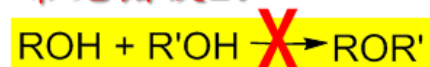
9. 醇、酚、醚 9.2 酚

练习：用丙烯为起始原料，合成



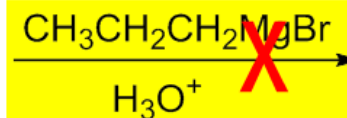
威廉姆逊反应
合成不对称醚

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