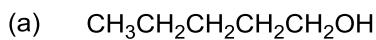


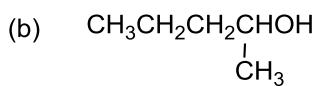
## 第十章 醇、酚、醚

1. 写出戊醇  $C_5H_{11}OH$  异构体的构造式，并用系统命名法命名。

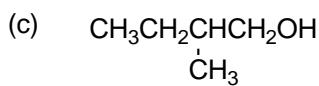
解答：



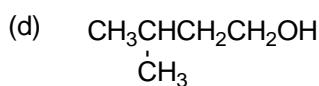
1-戊醇



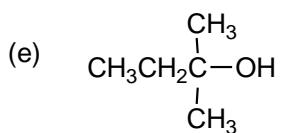
2-戊醇



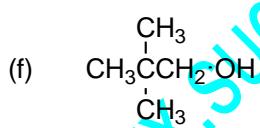
2-甲基-1-丁醇



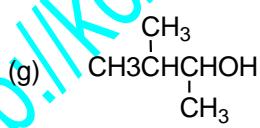
3-甲基-1-丁醇



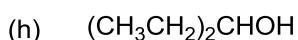
2-甲基-2-丁醇



2,2-二甲基-2-丁醇

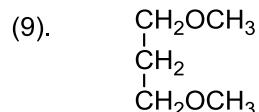
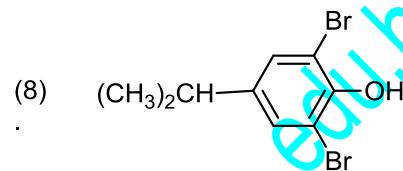
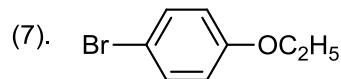
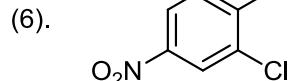
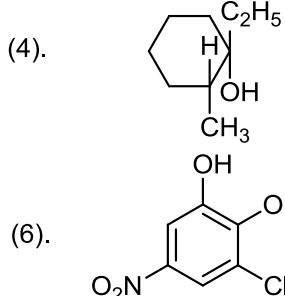
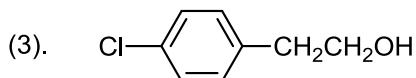
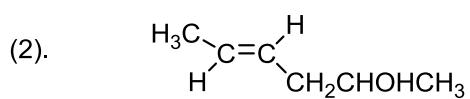
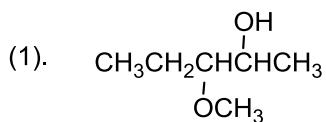


3-甲基-2-丁醇



3-戊醇

2. 写出下列结构式的系统命名：



解答：

- (1). 3-甲氧基-2-戊醇
- (2). (E)-4-己烯-2-醇
- (3). 2-(4-氯苯基).乙醇
- (4). (1*S*,2*R*).-2-甲基-1-乙基环己醇
- (5). 2-甲基-1-乙氧基丙烷
- (6). 3-氯-4-硝基邻苯二酚
- (7). 4-溴苯乙醚
- (8). 4-异丙基-2,6-二溴苯酚
- (9). 1,2,3-三甲氧基丙烷
- (10). 1,2-环氧丁烷

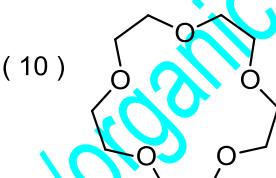
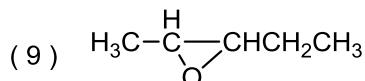
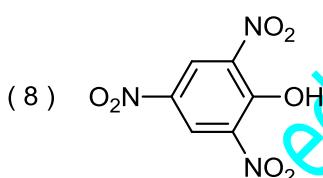
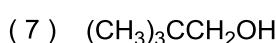
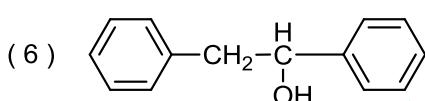
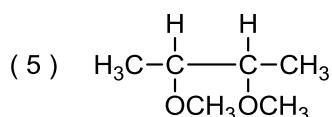
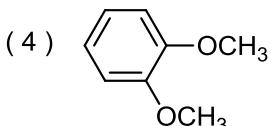
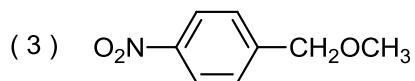
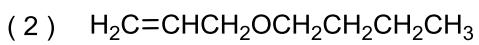
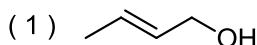
3. 写出下列化合物的构造式：

- |                   |                            |
|-------------------|----------------------------|
| (1). (E)-2-丁烯-1-醇 | (2). 烯丙基正丁醚                |
| (3). 对硝基苯甲醚       | (4). 邻甲氧基苯甲醚               |
| (5). 2,3-二甲氧基丁烷   | (6). $\alpha,\beta$ -二苯基乙醇 |
| (7). 新戊醇          | (8). 苦味酸                   |

(9). 2,3-环氧戊烷

(10). 15-冠-5

解答:



4. 写出下列化合物的构造式:

(1). 2,4-dimethyl-1-hexanol

(2). 4-penten-2-ol

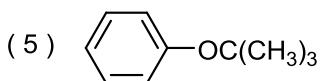
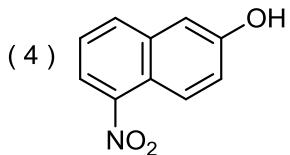
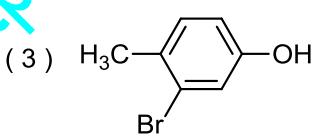
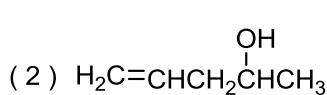
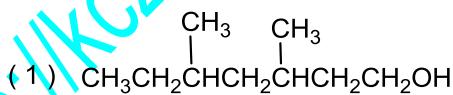
(3). 3-bromo-4-methylphenol

(4). 5-nitro-2-naphthol

(5). tert-butyl phenyl ether

(6). 1,2-dimethoxyethane

解答:



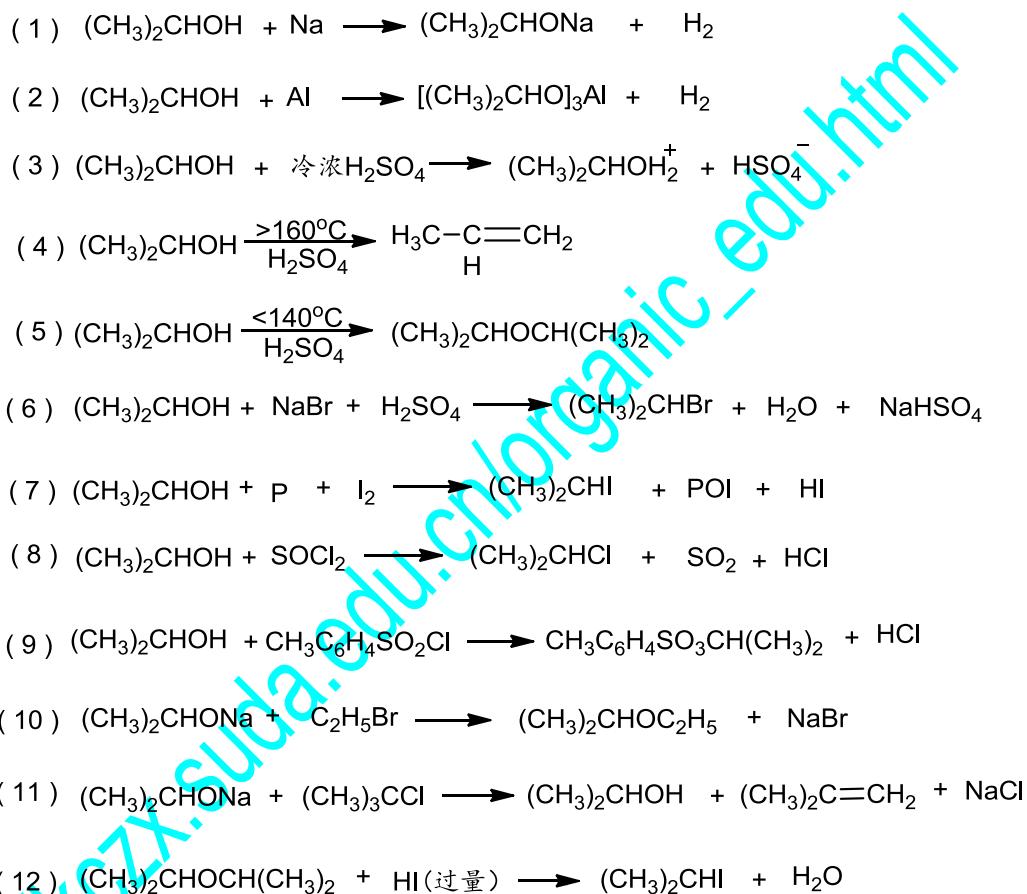
5. 写出异丙醇与下列试剂作用的反应式:

(1). Na

(2). Al

- |   |   |
|---|---|
| (3). 冷浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                | (4). H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , >160 °C |
| (5). H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , <140 °C                         | (6). NaBr + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    |
| (7). 红磷+碘   | (8). SOCl <sub>2</sub>                        |
| (9). CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>2</sub> Cl | (10). (1)的产物+C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Br |
| (11). (1)的产物+叔丁基氯   | (12). (5)的产物+HI(过量)                           |

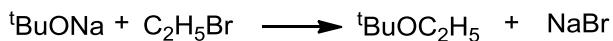
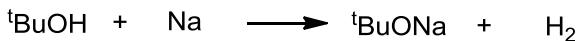
解答:



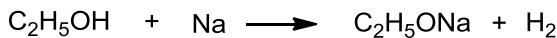
6. 在叔丁醇中加入金属钠，当钠被消耗后，在反应混合物中加入溴乙烷，这时可得到 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O，如在乙醇与金属钠反应的混合物中加入 2-甲基-2-溴丙烷，则又气体产生，在留下的混合物中仅有乙醇一种有机物，试写出所有的反应式，并解释这两个实验为什么不同？

解答:

在叔丁醇中加入金属钠，会发生置换反应形成叔丁醇钠和氢气。在此反应液中加入溴乙烷，则会发生 S<sub>N</sub>2 取代反应，具体反应式为：



乙醇与金属钠反应产生乙醇钠。在此体系中加入 2-甲基-2-溴丙烷，即溴代叔丁烷，由于立体位阻的影响，乙醇钠与它之间一般发生 E2 消除反应，具体反应式为：

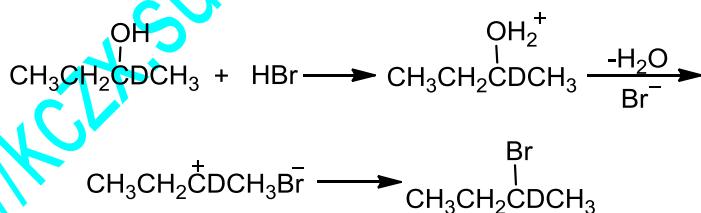


在上述两个实验中，虽然都属于醇钠与溴代烷烃间的反应，但由于立体位阻的影响，两个反应的机制却不同。

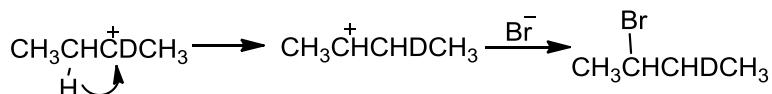
7. 有人试图用氘代醇  $\text{CH}_3\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}_2}\overset{\text{CDCH}_3}$  和  $\text{NaBr}, \text{H}_2\text{SO}_4$  共热制备  $\text{CH}_3\overset{\text{Br}}{\underset{|}{\text{CH}_2}\overset{\text{CDCH}_3}$ ，得到的产物具有正确的沸点，但经过对光谱性质的仔细考察，发现该产物是  $\text{CH}_3\text{CHDCHBrCH}_3$  和  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CDBrCH}_3$  的混合物，试问反应过程中发生了什么变化？用反应式表明。

解答：

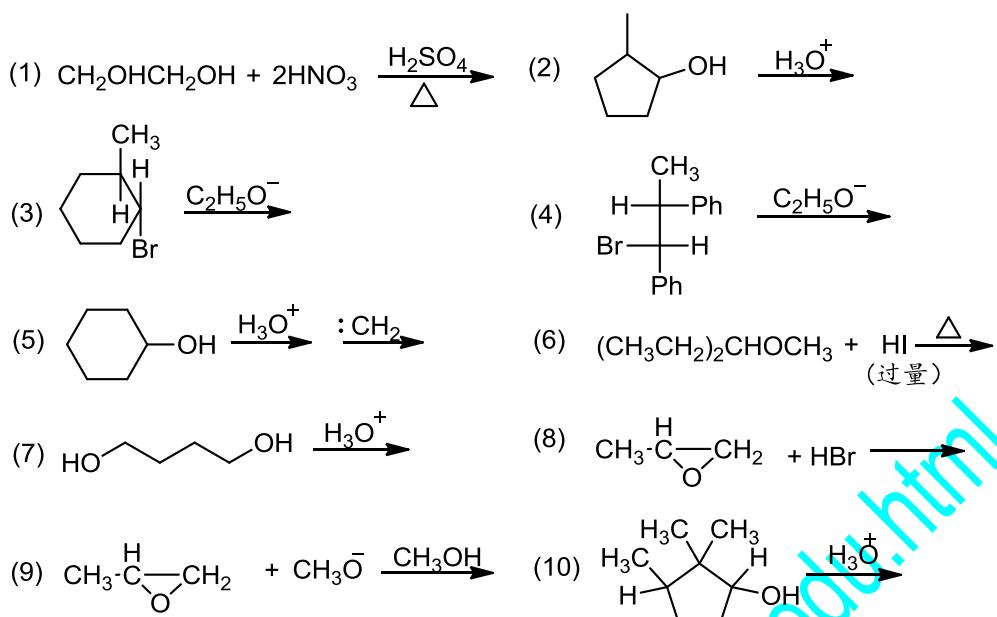
根据题意，氘代 2-丁醇在与  $\text{NaBr}, \text{H}_2\text{SO}_4$  体系共热时，会先发生脱水形成碳正离子，即



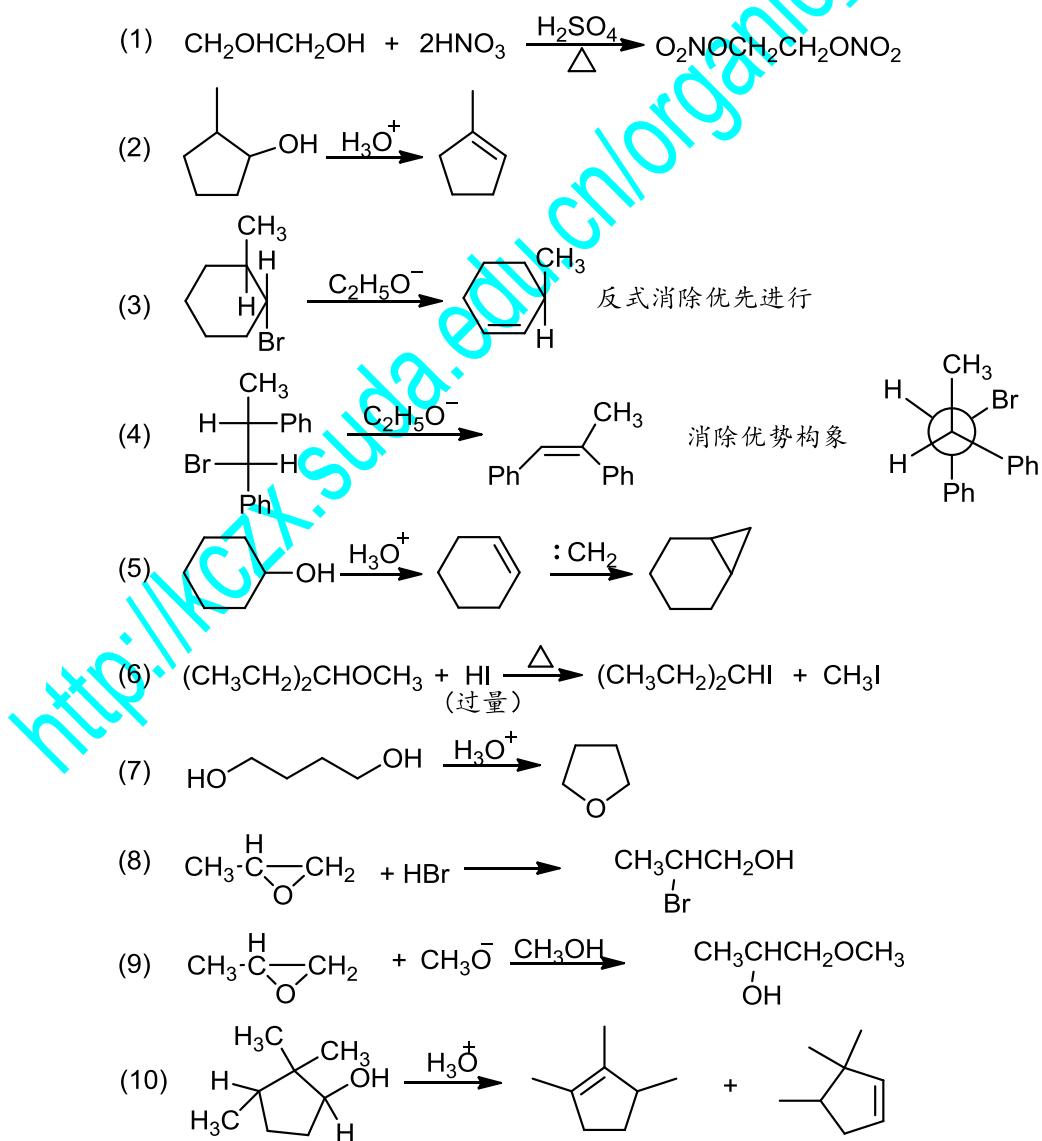
由于碳正离子易发生重排反应，如氢的 1,2-迁移，形成新的碳正离子，即



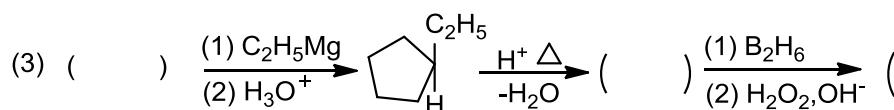
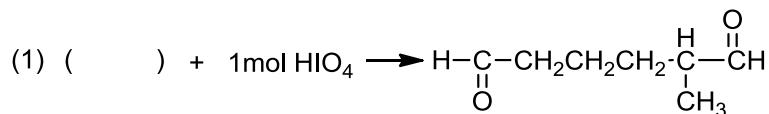
8. 完成下列各反应：



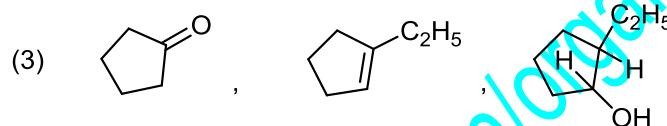
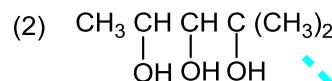
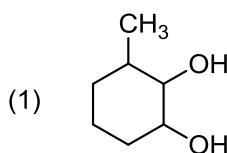
解答：



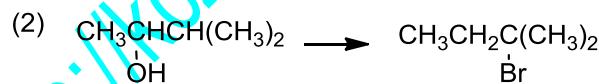
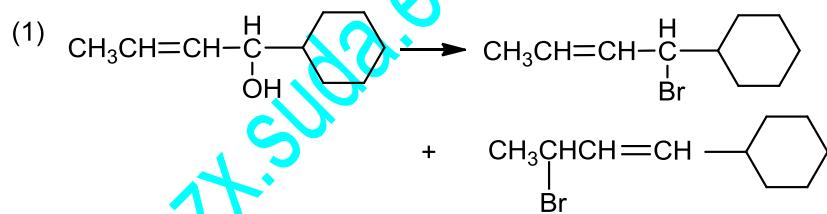
9. 写出下列各题括弧中的构造式:



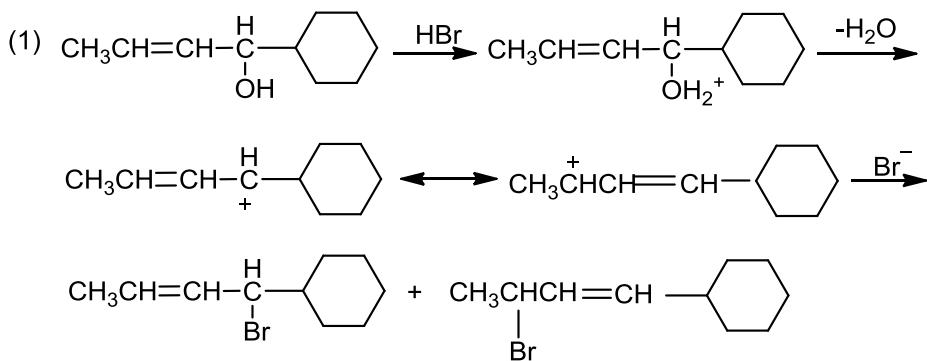
解答:

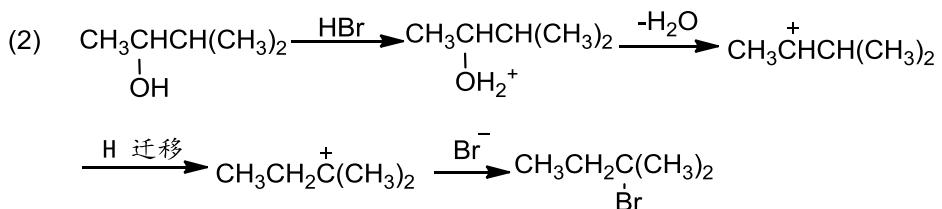


10. 用反应式表面下列反应事实:



解答:

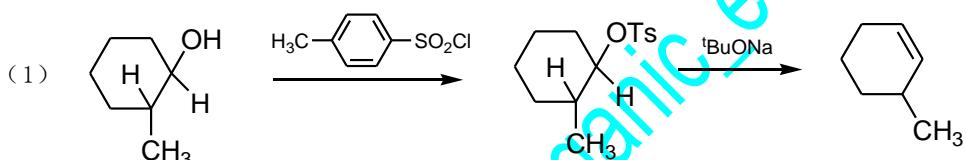




11. 化合物 A 为反-2-甲基环己醇，将 A 与对甲苯磺酰氯反应的产物用叔丁醇钠处理所获得的唯一烯烃是 3-甲基环己烯。

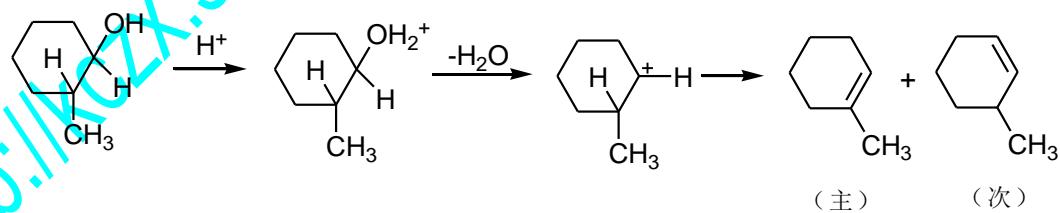
- (1) 写出以上各步反应式;
  - (2) 指出最后一步反应的立体化学;
  - (3) 若将 A 用硫酸脱水, 能否得到上述烯烃。

### 解答:



(2). 以叔丁醇钠为碱进行消除反应时，一般优先进行反式消除。2-位碳上的氢原子与对甲苯磺酰氧基(OTs)处于顺位，所以不易被消除。而6-位碳上连有两个氢原子，基中与OTs处于反位的氢原子易被消除。因此，产物只是3-甲基环己烯，而无1-甲基环己烯。

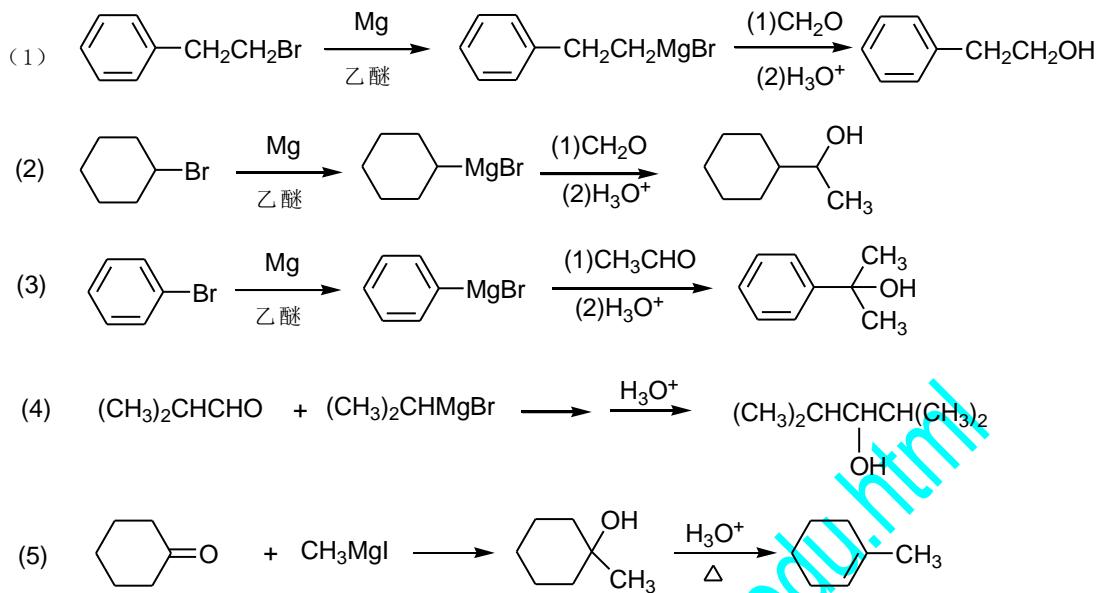
(3). 若用硫酸脱水, 反应物 A 经质子化后发生脱水反应, 形成碳正离子, 碳正离子进一步失去一个质子, 主要形成较稳定的 1-甲基环己烯, 即



12. 选择适当的醛、酮和格氏试剂合成下列化合物。



解答：



13. 利用指定原料进行合成(无机试剂喝 C2 以下的有机试剂可以任选).:

(1). 用正丁醇合成: 正丁酸, 1,2-二溴丁烷, 1-氯-2-丁醇, 1-丁炔, 2-丁酮

(2). 用乙烯合成  $\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{CH}_3)\text{CHCH}_3$

(3). 用丙烯合成  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{O}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(4). 用丙烯和苯合成  $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

(5). 用甲烷合成 

(6). 用苯酚合成

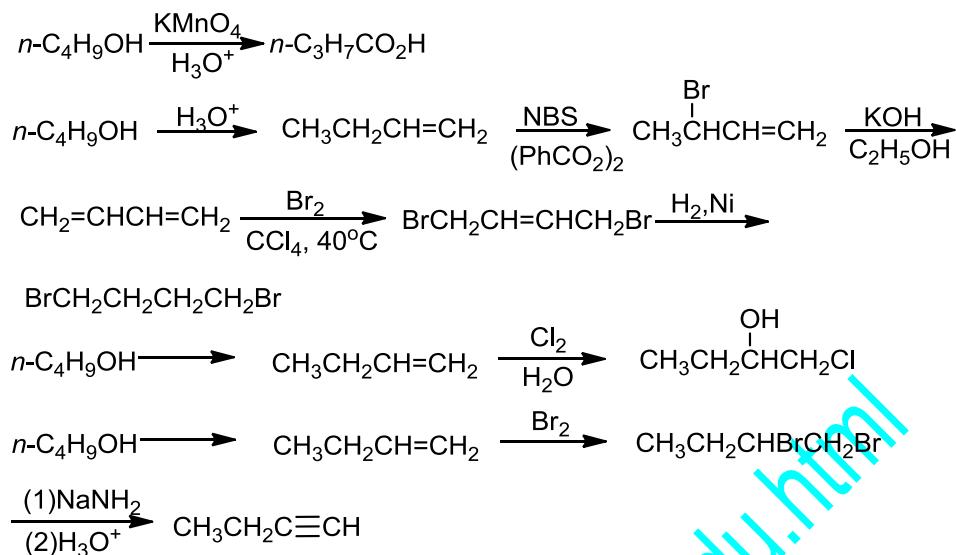
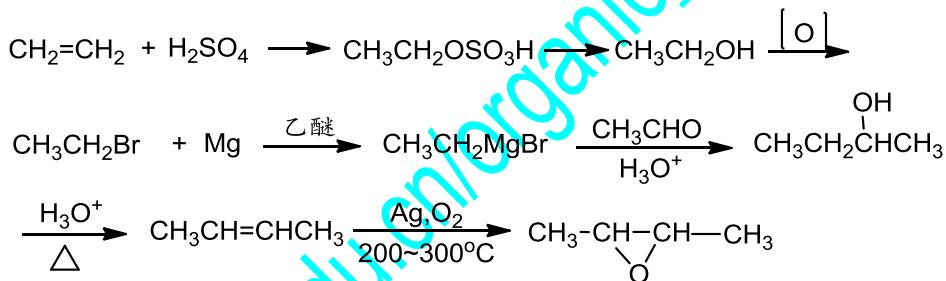
(8). 用甲苯合成 CH<sub>2</sub>OH

(7). 用乙炔合成

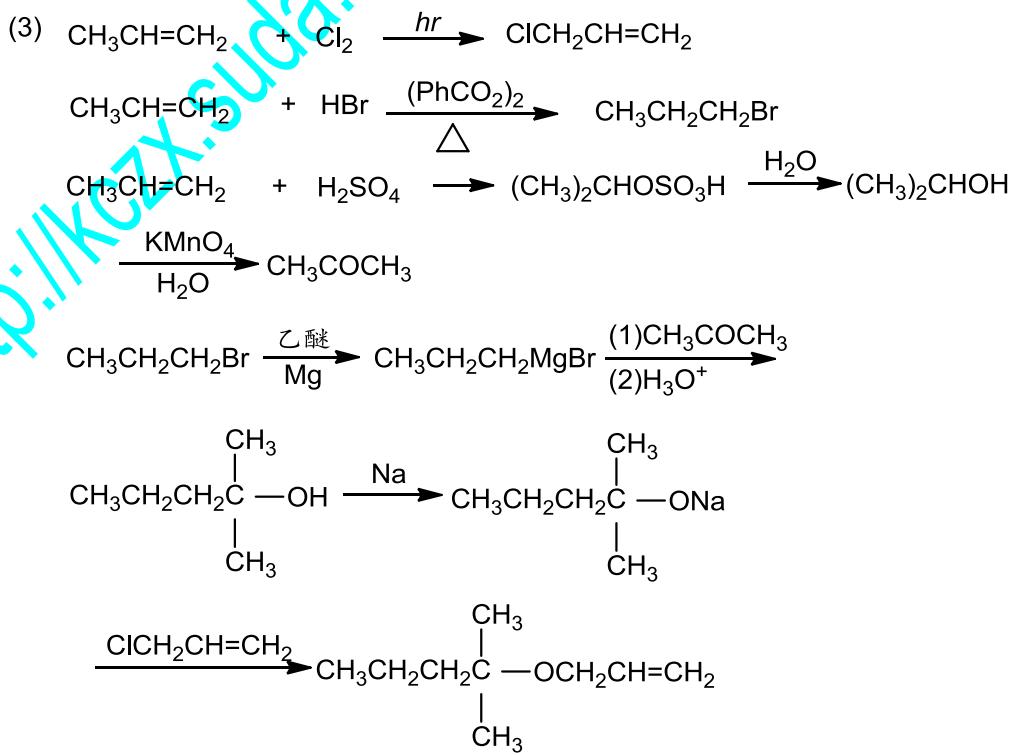
$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ | \\ \text{H}-\text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$

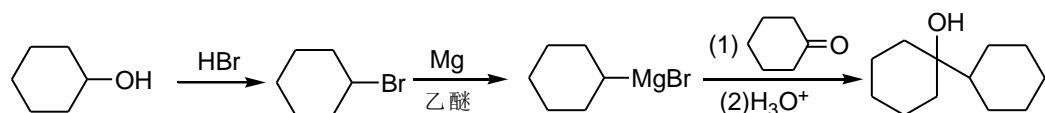
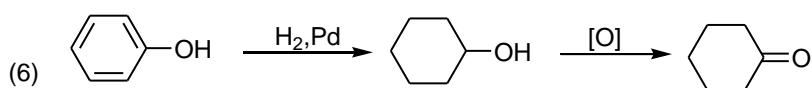
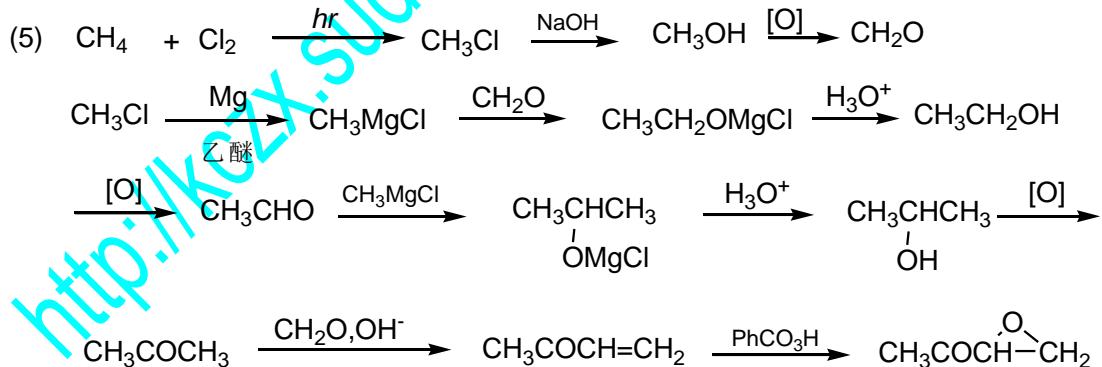
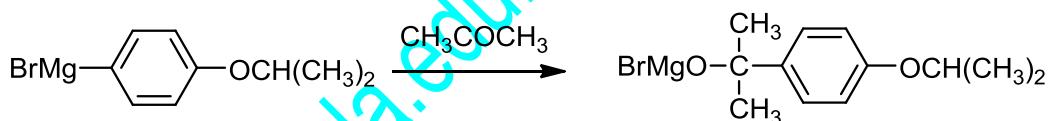
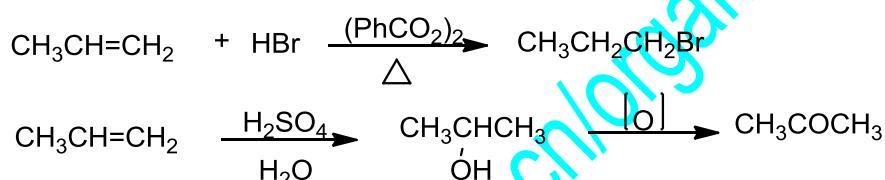
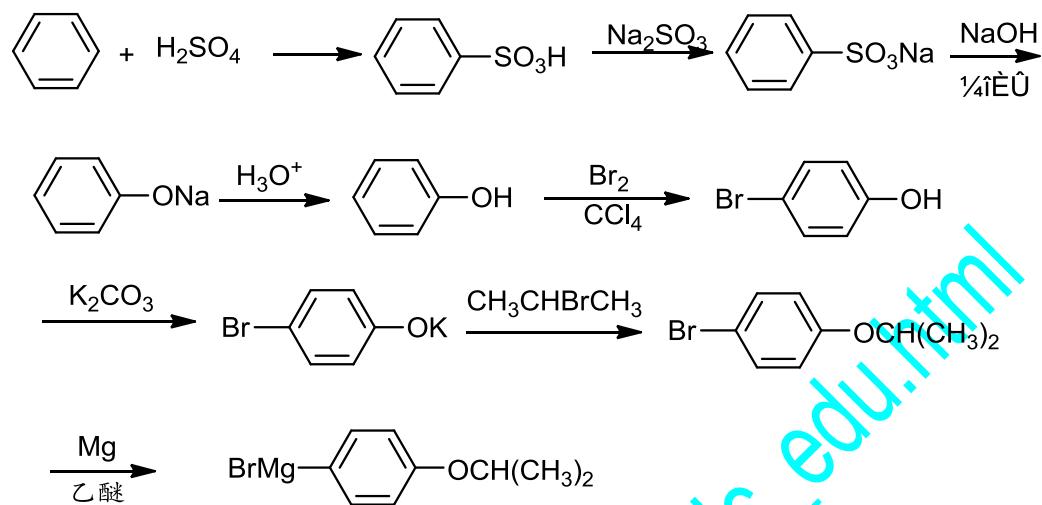
### 解答.

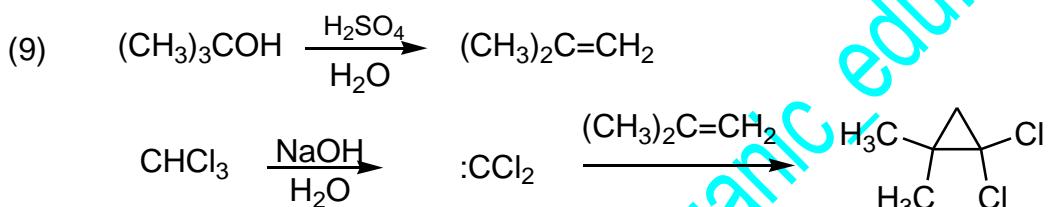
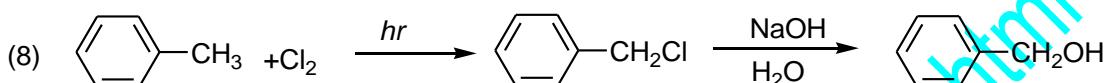
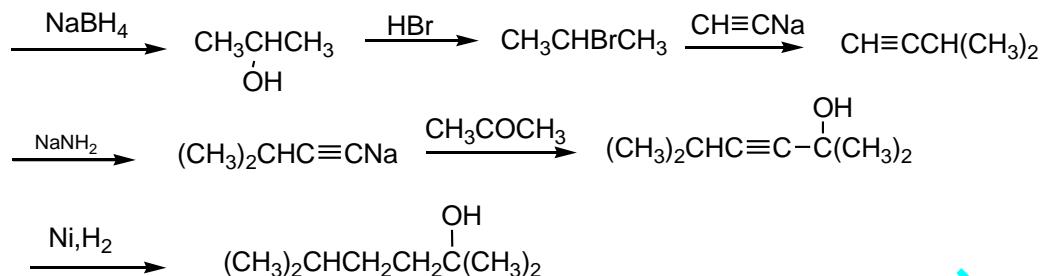
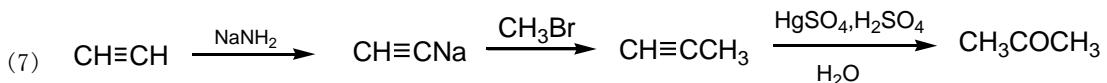
(1)


 (2)  $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ 


(3)







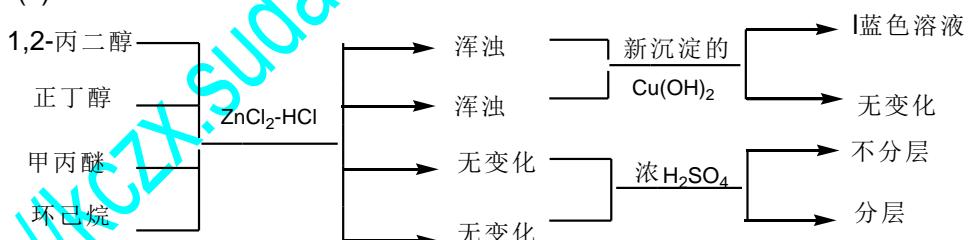
14. 用简单的化学方法区别以下各组化合物：

(1). 1,2-丙二醇，正丁醇，甲丙醚，环己烷

(2). 丙醚，溴代正丁烷，烯丙基异丙基醚

解答：

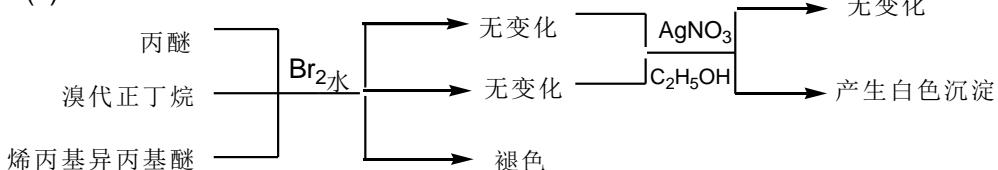
(1)



醇在 Lucas 试剂作用下形成氯代烷烃，因不溶解于水溶液而呈现浑浊。

邻二醇与新沉淀的  $\text{Cu(OH)}_2$  反应形成可溶性的铜螯合物而溶于水。正丁醇无此反应。醚能与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  形成氧盐而溶解于浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，环己烷无此反应而不溶于浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

(2)



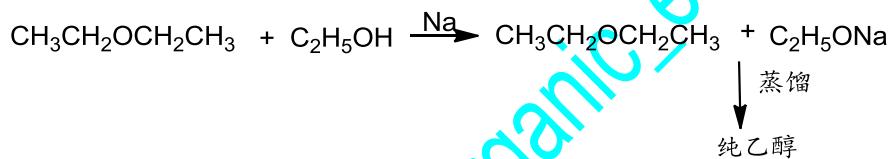
烯能与溴水发生加成，从而使溴水褪色，溴代正丁烷与硝酸银反应形成溴化银沉淀。

15. 试用适当的化学方法结合必要的物理方法将下列混合物中的少量杂质除去。

- (1).乙醚中含有少量乙醇；
- (2).乙醇中含有少量水；
- (3).环己醇中含有少量苯酚。

解答：

- (1) 利用乙醇可以与金属钠反应形成乙醇钠，从而从乙醚中除去含有少量乙醇。



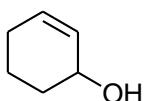
- (2) 乙醇在较高温度下可以与金属镁反应，形成醇镁，醇镁与水发生反应，形成乙醇与  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  沉淀。因此，可以将乙醇(含少量水)与少许金属镁加热回流，然后蒸馏，从而收集到无水乙醇。
- (3) 环己醇与苯酚在水中的溶解度都不大，但是苯酚可以溶于  $\text{NaCO}_3$  水溶液，环己醇则仍然不溶。因此，可以用  $\text{NaCO}_3$  水溶液洗涤混合物，以除去含有的少量苯酚。

16. 分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  的化合物 A，能与卢卡斯试剂反应，亦可被  $\text{KMnO}_4$  氧化，并能吸收 1mol  $\text{Br}_2$ ，A 经催化加氢得 B，将 B 氧化得 C(分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$ )，将 B 在加热下与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用的产物还原可得到环己烷。试推测 A 可能的结构，写出各步骤的反应式。

解答：

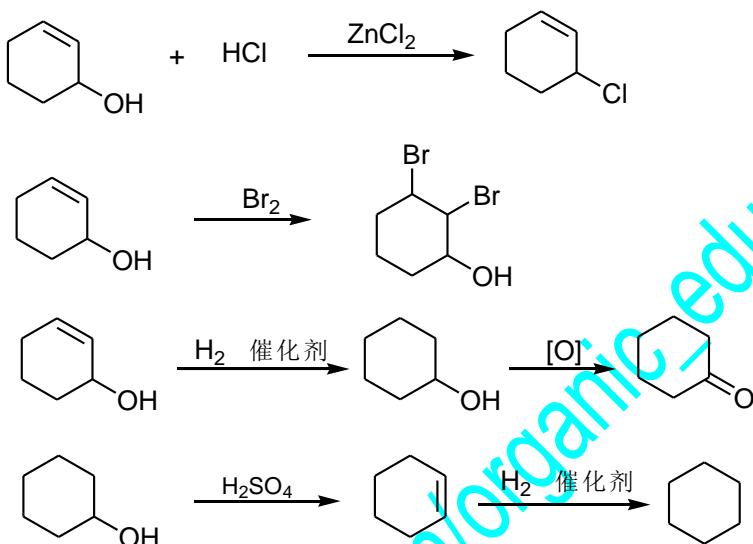
分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$  的化合物 A 含有 2 个不饱和度，能与卢卡斯试剂反应，说明该化合物为醇，A 能吸收 1mol 溴，说明可能含有一个  $\text{C}=\text{C}$  键。由于 B 在加热下与浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  作用的产物还原后得到环己烷，由此可以将 A 的一个不饱和度归属为环状结构。通过上述分析，可以推测化合物 A 的

结构式为



B 为环己醇，C 为环己酮。

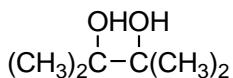
具体反应式为



17. 化合物 A 分子式为 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O，能与 Na 作用，在酸催化下可脱水生成 B，以冷 KMnO<sub>4</sub> 溶液氧化 B 可得到 C，其分子式为 C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>，C 与 HIO<sub>4</sub> 作用只得到丙酮。试推测 A、B、C 的构造式，并写出有关反应式。

解答：

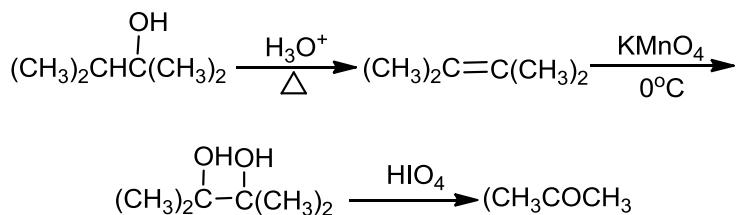
由分子式可以计算出化合物 A 的不饱和度为 0，即 A 为饱和化合物。A 能与 Na 作用，在酸催化下会脱水，说明 A 为醇。A 脱水后形成的 B 应该是一烯烃，它被 KMnO<sub>4</sub> 稀冷水溶液氧化后得到的化合物 C 含有两个氧原子，说明 C 为邻二醇的可能性很大。C 被 HIO<sub>4</sub> 氧化后只生产丙酮，由此可以推测出 C 的构造式



那么 B 的构造式应该为：(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

A 的构造式应该为：(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

具体反应式为



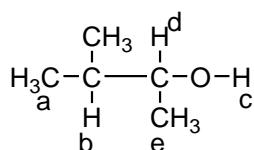
18. 分子式为 C5H12O 的一般纯度的醇，具有下列  $^1\text{H}$ NMR 数据，试写出该醇的结构式。

$\delta$ 值	质子数	信号
		类型
(a)	6	二重峰
0.9		峰
(b)	1	多重峰
1.6		峰
(c)	1	单峰
2.6		
(d)	1	八重峰
3.6		峰
(e)	3	二重峰
1.1		峰

解答：

分子式为 C5H12O 的醇是饱和醇。在  $^1\text{H}$ NMR 谱中，化学位移  $\delta$  值 0.9 处含有 6H 的二重峰，说明分子内含有异丙基结构单元。化学位移  $\delta$  值 3.6 处的质子应该归属于与氧原子相连的碳原子上的氢，因只有一个氢，故可以说明该碳上还连有一个烷基。考虑到  $\delta$  值 1.1 处有含 3H 的二重峰，

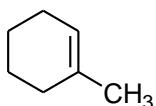
说明分子内含有  $\text{CH}_3\overset{|}{\text{CHOH}}$  结构单元。由上分析可知，该醇的结构式为



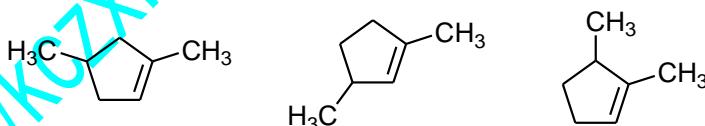
19 某化合物分子式为 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O(A), 不与金属 Na、NaOH 及 KMnO<sub>4</sub> 反应, 而能与浓氢碘酸作用生成化合物 C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>O(B), B 与浓硫酸共热生成化合物 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>(C), C 经臭氧化水解后得产物 C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>(D), D 的 IR 图上在 1750~1700cm<sup>-1</sup> 处有强吸收峰, 而在 NMR 图中有两组峰具有如下特点: 一组为(1H)的单峰( $\delta$  值 10)., 另一组为(3H)的单峰( $\delta$  值 2).。C 在过氧化物存在下与氢溴酸作用得 C<sub>7</sub>H<sub>13</sub>Br(E), E 经水解得到化合物 B。试推导出 A 的结构式, 并用反应式表示上述变化过程。

解答:

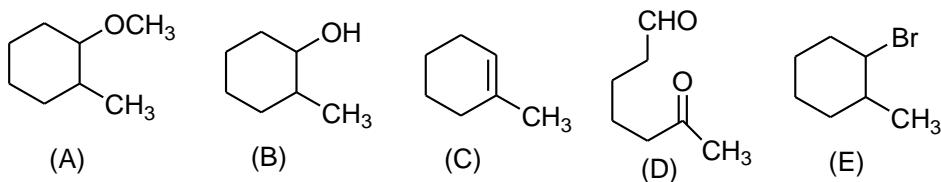
由分子式 C<sub>8</sub>H<sub>16</sub>O 可以算出 A 的不饱和度为 1。不与 Na, NaOH 及 KMnO<sub>4</sub> 反应, 说明 A 不是醇类化合物, 也不是烯烃。与浓 HI 作用后形成的 B 比 A 少一个 CH<sub>2</sub> 结构单元, 说明 A 为甲醚类化合物。B 在浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 作用下脱水形成了化合物 C, 说明 B 为醇, C 为烯烃。C 经臭氧化水解后得到的产物 D 的碳原子数与相同, 说明 C 为环状烯烃。D 为 1750~1700cm<sup>-1</sup> 处有红外吸收峰, 说明分子内含有羰基。从 NMR 谱数据可以看出, 分子内含有 COCH<sub>3</sub> 结构单元(CH<sub>3</sub> 的化学位移在 2 附近)..。综合上述分析, 可以推测 C 的可能结构为



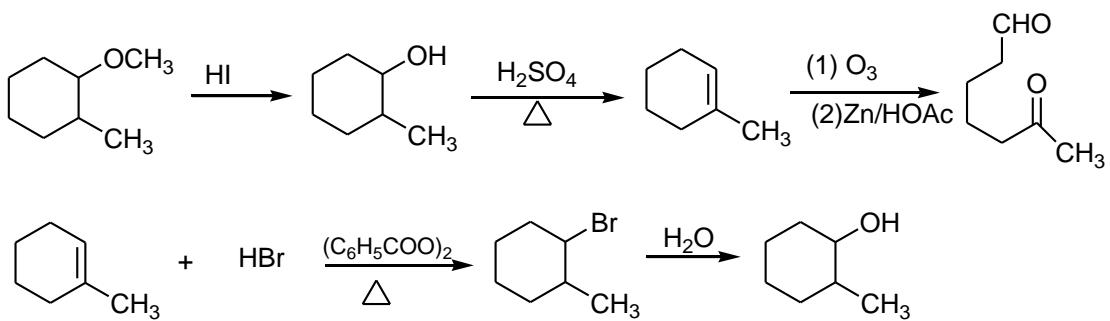
由于数据部十分充分, 也不能完全排除 C 为下述结构的可能性:



根据 C 的可能结构式, 可以推测出 A、B、D、E 的结构式分别为



具体反应式为



20. 某化合物 A(C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O), 在 NMR 图中  $\delta$  值 0.8(双重峰, 6H).,  $\delta$  值 1.7(复杂多重峰, 1H)., (双重峰, 6H).值 3.2(双重峰, 2H).以及  $\delta$  值 4.2(单峰, 1H, 当样品与 D<sub>2</sub>O 共摇后此峰消失)。试推测 A 的结构。

解答:

化合物 A 的分子式是位 C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O, 应为饱和化合物。由 NMR 数据可知  $\delta$  值 4.2 处的氢为活泼氢, 说明分子内存在羟基。 $\delta$  值 0.8 处的 6H 表现为双重峰, 说明分子内含有异丙基。 $\delta$  值 3.2 处的双重峰(2H).表示分子内

存在  $\text{---} \overset{|}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{OH}$  结构单元。据上述分析可知, 化合物 A 的结构式为  

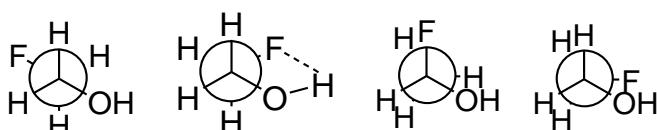
$$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{OH}$$

21. 画出下列取代乙醇的构象异构体的纽曼投影式, 并预测各占的相对比例。

(1) FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH      (2) BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

解答:

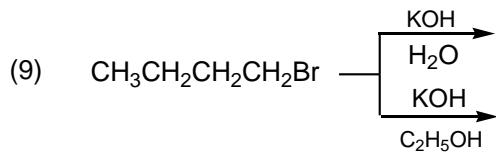
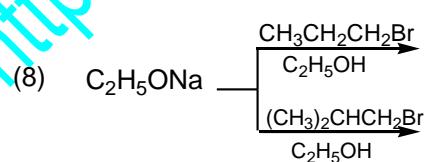
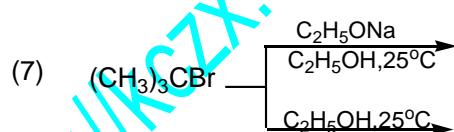
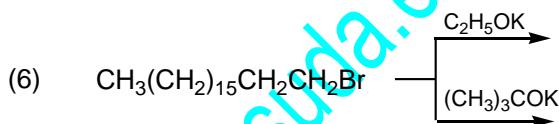
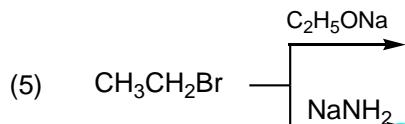
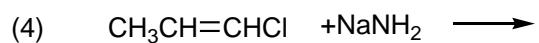
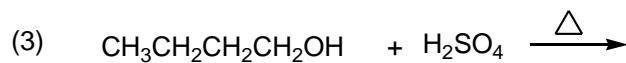
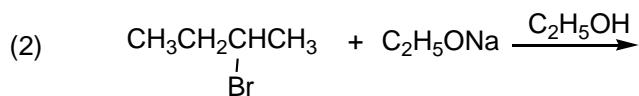
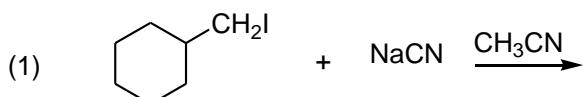
(1) FCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 的特征构象异构体的纽曼投影式为:



由于交叉式构象异构体 A 和 B 的能量要明显低于 C 和 D 的能量, 所以 A、B 是主要构象异构体。A 为对位交叉式构象, 虽然基团间的排斥力比邻位交叉式构象的小, 但由于 B 构象中可以形成分子内氢键, 所以 B 构象的能量最低, 所占比例最高。

(2)  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  也存在类似的四种特征构象异构体。两种重叠式构象能量最高，所占比例很小。另一方面，由于溴与羟基间的氢键作用很弱，所以此时对位交叉式的能量应该最低，次之为邻位交叉式。各种构象所占比例次序为对位交叉式>邻位交叉>重叠式。

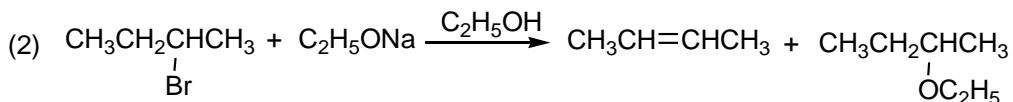
22 试判断下列反应历程是 E1 或 E2？还是  $\text{S}_{\text{N}}1$  或  $\text{S}_{\text{N}}2$ ？并写出各反应的主要产物？



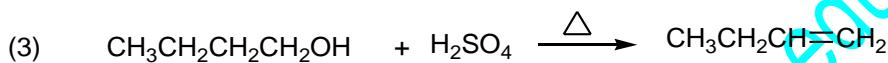
解答：



该反应中 I 为好的离去基团, CN- 为强的亲核试剂, 卤代烃的烷基为伯烷基, 立体位阻较小。综合上述因素, 该反应有利于按 S<sub>N</sub>2 反应历程进行。



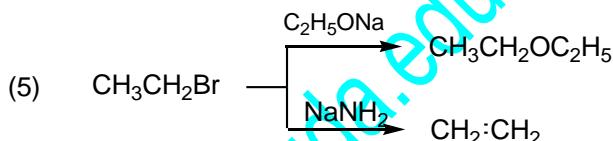
该反应中 Br 为较好的离去基团, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O<sup>-</sup> 为强碱, 也有较强的亲核性, 卤代烃的烷基为仲烷基。综合上述因素, 该反应有利于按 E2 以及 S<sub>N</sub>2 反应历程进行。



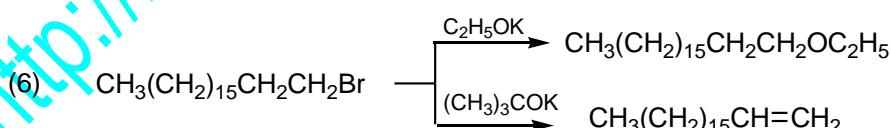
该反应中不存在较强的碱, 羟基虽然为弱离去基团, 但质子化后 H<sub>2</sub>O 为好的离去基团。因此, 该反应有利于按 E1 反应历程进行。



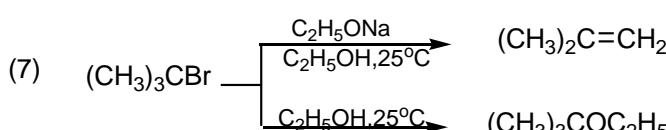
在反应体系中 NaNH<sub>2</sub> 为超强碱, Cl 为中等强度的离去基团, 烯氢的酸性很弱。因此, 反应可能主要按 E2 反应历程进行。



溴乙烷与乙醇钠的反应主要按 S<sub>N</sub>2 反应历程进行; 而与氨基钠的反应主要按 E2 反应历程进行。这一差别主要是由乙醇钠与氨基钠的碱性差别所造成的。

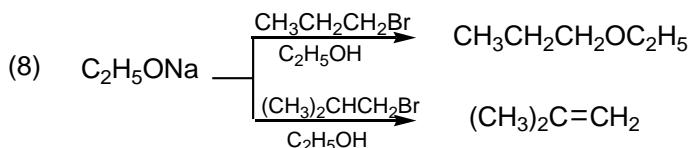


与乙醇钾的反应主要按 S<sub>N</sub>2 反应历程进行; 而与大体积的叔丁醇钾的反应主要按 E2 反应历程进行。

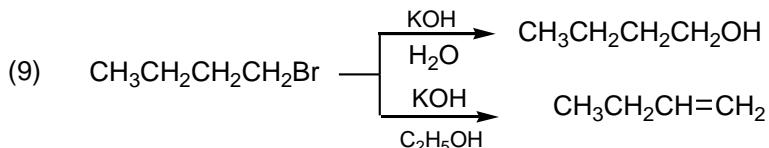


在强碱 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa 存在下, 反应主要按 E2 反应历程进行; 而在乙醇中,

反应主要按 S<sub>N</sub>1 反应历程进行。



与溴丙烷的反应主要按 S<sub>N</sub>2 反应历程进行；而溴代异丁烷的反应主要按 E2 反应历程进行。造成这一差别的主要因素为两种底物的立体位阻。



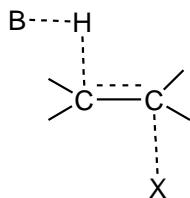
在 KOH-H<sub>2</sub>O 体系中，反应主要按 S<sub>N</sub>2 反应历程进行；而在碱性较强的 KOH-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 体系中，反应主要按 E2 反应历程进行。

23. 就以下几个方面对 E1 和 E2 反应进行比较：

- |                             |           |
|-----------------------------|-----------|
| (1). 反应步骤                   | (2). 动力学  |
| (3). 过渡态                    | (4). 立体化学 |
| (5). 竞争反应                   |           |
| (6). 底物(RX 或 ROH). 结构对速率的影响 |           |
| (7). 离去基(L)的碱性对反应速率的影响      |           |
| (8). 消去的 β-H 的酸性对反应速率的影响    |           |

解答：

- (1). E1 反应为分步反应，E2 反应为基元反应。
- (2). E1 反应一般为一级动力学反应，而 E2 反应则为二级动力学反应。
- (3). E1 反应一般为含有两个过渡态，即解离步骤的过渡态和消除质子反应的过渡态，一般过渡态电荷密度较高。E2 反应只有一个协同反应过渡态，即



- (4). E1 反应因需经过碳正离子中间体，一般形成热力学稳定性高的烯烃，立体选择性较差。E2 反应一般按反式消除历程进程，通常具有很好的立

体选择性。

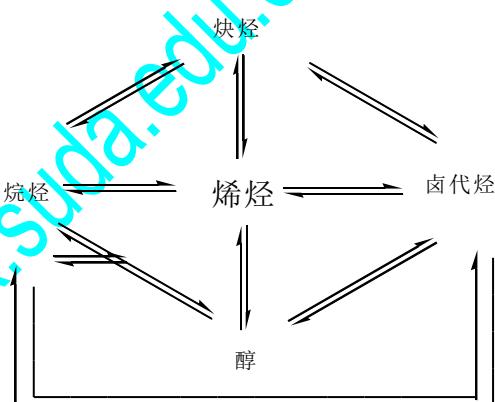
(5). E1 反应与 S<sub>N</sub>1 反应拥有共同的碳正离子中间体，所以产物的种类、比例与体系中存在的碱的碱性有密切关系。碱性愈大，E1 产物愈多；反之，S<sub>N</sub>1 产物的生成将较有利。E2 反应通常与 S<sub>N</sub>2 反应竞争进行。碱的碱性愈强，烷基的立体位阻愈大，一般不利于 S<sub>N</sub>2 反应的进行。

(6). 底物 RX 离去 X 后形成的 R<sup>+</sup>稳定性愈高，越有利于 E1 反应的发生。反之，则较有利于 E2 反应的反应。

(7). 底物 R-L 中的离去基团 L 的碱性越强，即 L 的离去能力越弱，一般越不利于 E1 反应的进行。离去基团对 E2 反应的速率也有一定的影响，但程度低于 E1 反应。

(8). 消去的  $\beta$ -H 的酸性越强，一般越有利于 E2 反应的进行，相对而言， $\beta$ -H 的酸性强弱对 E1 反应的影响较小。

24. 完成下列五类化合物的相互关系式，总结从 a 至 p 多项转变可能有的方法和所需的试剂。



解答：

