# 第8章 醇、酚、醚

#### 主要内容——酚

- ▶ 酚的结构和命名
- > 酚的物理性质
- ▶ 酚的化学性质
- ▶ 多元酚的性质及应用

1

第二部分 酚

羟基直接与芳环相连者为酚,简写为Ar-OH。 如苯酚(羟基连在芳环侧链上饱和碳者为芳醇)





▶ 酚式-醌式互变

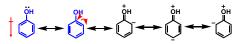
结构:

电子效应 p-π共轭 (+C) C-O键结合更牢固 极性更小,不易断裂 C-O键

O-H键 极性更大,易于离解

弱酸性、OH不易被取代 OH基是致活基,苯环上 更易亲电取代 性质

▶ 酚的结构式和偶极矩



由于p-π共轭,酚羟基上氧原子的孤对电子向苯环分 散的,从而使羟基的邻、对位上有更多的负电荷,苯酚的 偶极矩与脂肪醇相反。

脂肪醇的偶极矩: R-



注意: 互变异构和共振的差别, 是原子核发生迁移还是电 子发生迁移。

3

#### ▶ 酚的命名

□以"芳环+酚"为母体,加上取代基的名称和位置

注: 主官能团选择顺序 (回顾第6章多取代芳烃的命名)  $-so_3H \rightarrow -cooH \rightarrow -cooR \rightarrow -cox, -conH_2 \rightarrow -cN$ 

□多元酚称为二酚、三酚等

对苯二酚



邻羟基苯甲酸 1,8-萘二酚

思考题

0 II  $C-R(H) \longrightarrow -OH \longrightarrow -NH_2 \longrightarrow -OR \longrightarrow -R \longrightarrow -X \longrightarrow -NO_2$ 

5

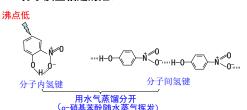
6

# 8.7 酚的物理性质

- 溶解度: 在水中部分溶解。酚具有杀菌防腐作用。
- 熔、沸点: 酚因能形成分子间氢键, 大多为低熔 点固体或高沸点的液体。

苯酚	bp 182 ℃	mp 43 ℃
甲苯	bp 110 ℃	mp -93 ℃

■ 邻硝基苯酚形成分子内氢键,因此分子间 不发生缔合,沸点相对较低。但高于相对 分子质量相近的烃。



例题:水蒸气蒸馏能分离邻硝基苯酚和对硝基苯 酚的原因是什么?

邻位或对位有硝基时反应变得容易

NO<sub>2</sub> HO (pH 10), 100 °C

H<sub>2</sub>O (pH 7), 40 °C

前两种制备方法在完成反应式中常见一些

10

12

7

9

# 8.8 酚的制备

- ① 卤代烃的水解——芳烃的亲核取代反应 (复习第6、7章)
  - 一般芳环上的亲核取代较难

高温、加压

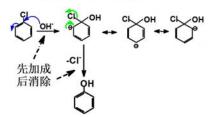
Q: 什么情况下会变得容易?

10

8

卤代苯水解

机理——失加成,后消除



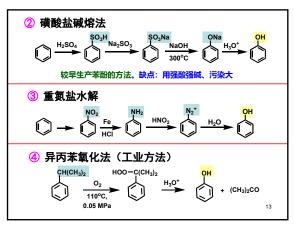
加成引入的负电荷可以共振到邻对位, 邻对位上的吸电子基团对于分散负电 荷,稳定活性中间体有利。

例:

$$\begin{array}{c}
Cl \\
NaOH/H_2O \\
\hline
NO_2
\end{array}$$

Q: 水解后羟基取代了哪个氯? Why?

11 12



8.9 酚的化学性质

苯环上的亲电取代反应
(溴化、硝化、磺化、
F-C烷基化和酰基化)
比苯更容易
δΔμ-π 共轭, C-O键
中固不易断裂,
(二芳醚的生成)

8.9 酚的化学性质

酸性比醇强

羟基氢有酸性,可用于酚类的
统化、掌握酚类强弱的比较

部氧负离子有亲核性,可发生烷基化和酰基化,生成酚醚和酚酯

共振的结果使酚羟基容易解离出H+

▶ 醇解离生成RO·,其负电荷是定域的

例题:如何除去环己醇中的少量苯酚?

① 酚的酸性和碱性

13

酚的酸性

苯酚: pK<sub>a</sub> 10.0, 大于醇, 小于醋酸、碳酸。 可溶于碳酸钠水溶液而不溶于碳酸氢钠水 溶液。

(原因: 酚负离子的p-π共轭)

□ 酚类化合物的分离纯化:

利用酚盐溶于水,且在水中不水解的性质

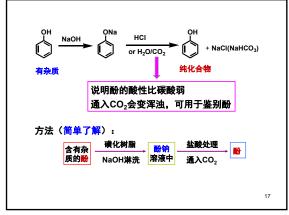
酸性: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> > 酚 > 水 > 醇 pKa: ≈6.4 ≈10 ≈14 ≈18

16

真实结构稳定

14

15

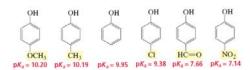


▶ 酚解离生成的芳氧基负离子,负电荷分散程度大,

16

17 18

例:对位取代基的影响 具有吸电子基时,酸性增加 具有给电子基,酸性减弱



19

19

### 思考题

1. 将下列化合物按照酸性强弱排序,并简述理由。

$$i) \bigcirc \begin{matrix} OH \\ OCH_3 \end{matrix} \quad ii) \bigcirc \begin{matrix} OH \\ CI \end{matrix} \qquad iii) \bigcirc \begin{matrix} OH \\ OH \\ NO_2 \end{matrix}$$

酸性顺序为 (ii) > (ii) > (i)

21

例题:根据酸性强弱对下列化合物进行排序: 对硝基苯酚、苯酚、2,4-二硝基苯酚、苦味酸

• 酚的碱性

酚羟基的氧原子上带有孤对电子,可以与强酸 反应,生成;羊盐(氧鎓),表现出碱性。

23

酚羟基邻位取代基的空间位阻影响(简单了解)

 酚羟基邻位有空间位阻很大的取代基时,由 于酚氧负离子ArO<sup>-</sup>的溶剂化受阻而使其酸 性减弱。

20

2. 比较下列各化合物的酸性大小

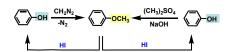
邻硝基苯酚受分子内氢键的影响,酸性略低于 对硝基苯酚

22

#### ② 酚醚和酚酯

- ▶ 苯甲醚 (anisole)
- 1. Williamson法——由酚钠和卤代烃反应制备

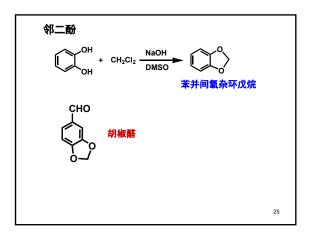
2. 由酚钠和硫酸二甲酯或由酚和重氮甲烷反应制备



由酚制成甲醚,再酸解为酚——可用于保护酚羟基

24

23



▶ 二芳醚

由于酚分子中的C-O键比较牢固,所以通过 两分子酚之间脱水制备二芳基醚需要苛刻的条件。

二苯醚热稳定性很好,沸点高达259°C,可以 用作高温导热油。

酚的亲核性弱,与羧酸进行酯化反应的平衡常

酚酯一般采用酰氯或酸酐与酚或酚钠作用制备。

数较小,成酯反应困难。

氧原子上电子云密度降低!

(or CH<sub>3</sub>-C-CI)

Fries重排机理(了解)

26

25

26

➢酚酯

碱存在下, 酚与酸酐或酰卤反应得到酚酯

#### 碱的作用:

- 将酚转化为负离子
- 中和反应中生成的酸

Q: 为什么不直接与酸作用成酯?

28

27

● 酚酯重排反应(重要)

酚的羧酸酯在路易斯酸(如 $AICl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $FeCl_3$ )催化剂存在下加热,发生酰基迁移,形成邻位和对位羟基酮的重排——Fries重排。

 $+ \underbrace{\text{CH}_3\overset{\bullet}{\text{C}}\text{-}\text{OH}}_{\text{OH}} + \underbrace{\text{CH}_3\overset{\bullet}{\text{C}}\text{-}\text{OH}}_{\text{OH}}$ 

F-C酰基化反应

29

30

重排产物中邻位与对位异构体的比例主要取决于反应温度、催化剂浓度和酚酯的结构。一般情况下是两种异构体的混合物,但通常低温有利于生成对位异构体,高温有利于生成邻位异构体。

OH AICI3, 165°C H20 CH3 AICI3, 25°C H20 CH3 COCH3

如果邻位有取代基,则重排到对位。

Fries重排可用于由苯酚制备酚酮。

31

酚羟基对位的烷基和氨基在氧化反应中可能被除掉。

$$\begin{array}{c}
OH \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
OO \\
CH_3
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
OO \\
NH_2
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
OO \\
OO
\end{array}$$

多元酚氧化性的用途(简单了解)
 酚类化合物由于易氧化,所以常被用作抗氧化剂,例如: 2,6-二級丁基对甲酚(246k抗氧剂,BHT)、联苯三酚焦没食子酸等。

邻苯二酚和对苯二酚可用作显影剂。

□ 酚和烯醇的显色反应**(重点)** 

32

6 ArOH + FeCl<sub>3</sub> Fe(OAr)<sub>6</sub><sup>3-</sup> + 6 H<sup>+</sup> + 3 Cl<sup>-</sup>

黄色

紫、蓝、绿色

34

- > 可以用于鉴别分子中是否存在酚或烯醇的结构。
- > 可以利用颜色的不用,鉴别酚的类型:

邻二酚——深绿色;

间二酚——深紫色;

连三酚——棕红色等

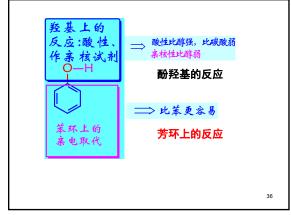
常见题型:选择题、鉴别题、推测结构

例题:如何区分苯酚和苄醇?

33

33

各类酚与三氯化铁反应所显颜色 酚 苯酚 对甲 间甲 对苯 邻苯 间苯 连苯 α-萘 β-萘 苯酚 二酚 二酚 二酚 三酚 与 蓝紫 藍色 蓝紫 暗绿 深绿 蓝紫 淡棕 紫红 绿色 FeCl2 色结 色沉 沉淀 显色 对苯二酚则被氧化成醌: 苗色 35



35 36

4 卤代反应(亲电取代)

酸性、碱性均可,产物不同。

• 碱性条件下的卤代反应—多卤代

反应灵敏、速度快、定量——用于苯酚的定性和定量分析

37

例:在碱性水溶液中(pH = 10),氯化能得到 2,4,6-三氯苯酚,在三氯化铁催化下,2,4,6-三氯 苯酚能进一步氯化成五氯苯酚。

五氯苯酚是一种杀菌剂, 也是一种灭钉螺(防止血吸虫病)的药物。

39

39

OH OH OH Br

去卤反应的活性: I > Br > CI; 对位大于邻位。

酚羟基的溴代反应(了解)
 Br<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>可将酚羟基转化为溴代芳烃

41

反应难于控制在单溴代阶段,原因:

- 碱性条件下,酚氧负离子由于存在p-π共轭效应,邻、对位电子密度增大,成为亲电试剂进攻的中心;
- ▶ 卤素连到苯环上以后,由于卤素的吸电子效应, 使得酚更容易形成酚氧负离子,更容易继续卤化。

• 酸性条件下的卤代反应

在无水CS<sub>2</sub>(非极性溶剂)或酸性条件下,酚氧 负离子的形成受到抑制,反应可控制在单溴代阶段。

酚与氯可在不同条件下生成各多取代氯代酚。

卤代酚的用途:

- > 卤代酚的酸性比苯酚强,具有杀虫、杀菌和防腐作用
- ▶ 制药工业的重要原料
- ▶ 作为保护基——脱卤反应

4

40

42

38

5 硝化反应(亲电取代)

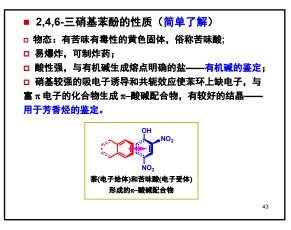
- 活性高,稀硝酸即可反应
- 易氧化,产率不高

硝基酚通常用硝基卤苯的水解反应制备,如:

42

41

2019/12/12



⑥ 磺化反应 (亲电取代)

(版温
OH H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> OH SO<sub>3</sub>H
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> OH SO<sub>3</sub>H
O<sub>2</sub>N NO<sub>2</sub> HNO<sub>3</sub>
□ 避免酚的氧化
□ 利用磺化反应的可逆性

43 44

⑦ Friedel-Crafts 反应(亲电取代)

● Friedel-Crafts 酰基化反应

(1) AICI<sub>3</sub> / RCOCI 体系; (2) BF<sub>3</sub> / RCO<sub>2</sub>H 体系。

电子云密度降低

OH AICI<sub>3</sub> RCOCI 体系; (2) BF<sub>3</sub> / RCO<sub>2</sub>H 体系。

电子云密度降低

OH AICI<sub>3</sub> RCOCI 体系; (2) BF<sub>3</sub> / RCO<sub>2</sub>H 体系。

电子云密度降低

OH AICI<sub>3</sub> RCOCI 体系; (2) BF<sub>3</sub> / RCO<sub>2</sub>H 体系。

电子云密度降低

OH AICI<sub>3</sub> PF<sub>3</sub> RCO<sub>2</sub>H 体系。

□ AICI<sub>3</sub> PF<sub>3</sub> RCO<sub>2</sub>H 体系。

□ AICI<sub>3</sub> PF<sub>3</sub> PF<sub>3</sub> RCO<sub>2</sub>H 体系。

□ AICI<sub>3</sub> PF<sub>3</sub> PF<sub>3</sub>

46

45

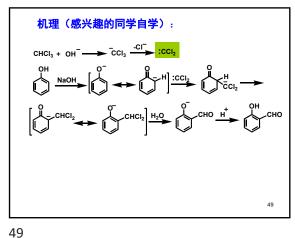
• Friedel-Crafts 烷基化反应 以醇或烯烃在浓硫酸催化下进行,易多取代。 OH CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

OH C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

CH<sub>3</sub>

47 48



反应实例:

50

52

⑨ 与二氧化碳的反应 酚盐与CO<sub>2</sub>在高温高压下反应得到芳环上的羧 基化产物——Kolbe-Schmitt 反应 用钠盐和在较低温度下以邻位产物为主,用钾盐及在较高 温度下则以对位产物为主。 反应历程:酚氧负离子对CO2的进攻

• 水杨酸 (邻羟基苯甲酸) 的性质(简单了解) □ 物态: 无色晶体, 有酸甜味, 能升华。 □ 与FeCl<sub>3</sub> 水溶液形成蓝紫色的配合物——鉴别反应。 □ 用途: 具有杀菌能力,可用于食物防腐剂; 是制造燃 料和香料的重要原料;衍生物具有退热和止痛作用。 3,4-二羟基苯甲酸 治疗肺结核 解热镇痛 中药四季膏的抗菌成分 52

51

⑪ 还原 苯酚经催化加氢后得到环己醇 工业上大量生产环己醇的主要方法 环己醇 制备尼龙-6、尼龙-6,6的原料 53 11 与甲醛缩合—酚醛树脂的合成(了解) 苯酚可与甲醛反应,在-OH的o-、p-引入羟甲基 OH OH CH₂OH + CH₂OH + CH₂OH 54

53 54

醛讨量时.

$$\begin{array}{c} \text{OH} & \text{OH} \\ & \\ & \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ + 2\text{CH}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}^*\text{or}\,\text{OH}^-} & \text{HOH}_2\text{C} \xrightarrow{\text{CH}_2\text{OH}} \\ & \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$

酚过量时:

与甲醛、苯酚继续作用, 就可得到酚醛树脂。

56

55

▶ 酚的酸性及酚分子中C-O键的特殊稳定性

本节内容重点

▶ 酚的化学性质

酚羟基的反应:酸性、与 $FeCl_3$ 显色、酚酯的生成和重排;

芳环上的亲电取代反应:卤化、硝化、磺化、 烷基化及酰基化等。

▶ 酚的制法: 异丙苯氧化法、卤苯衍生物水解 法、磺化碱熔法

57

#### 均 与丙酮缩合—双酚A及环氧树脂(了解)

双酚A 制聚碳酸酯、环氧树脂、聚砜的原料

双酚A与环氧氯丙烷反应,可制备环氧树脂 ----具有很强粘结力的"万能胶"。

56

# 思考题

怎样除去环己醇中含有的少量苯酚, 如何判定纯化后的环己醇中是否还含有苯 酚?

58

57