

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

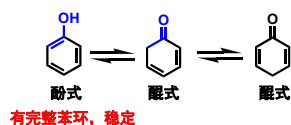
羟基直接与芳环相连者为酚，简写为 **Ar-OH**。
如**苯酚**（羟基连在芳环侧链上饱和碳者为**芳醇**）



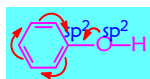
2

8.6 酚的结构和命名

➢ 酚式-醌式互变



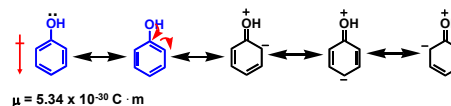
结构：



电子效应 $p-\pi$ 共轭 (+C)
C-O键 C-O键结合更牢固
 极性更小，不易断裂
O-H键 极性更大，易于离解
性质 弱酸性，OH不易被取代
 OH基是致活基，苯环上更易亲电取代

3

➢ 酚的结构式和偶极矩



由于 $p-\pi$ 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。

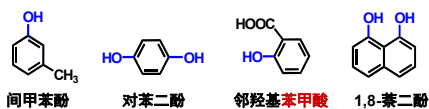


注意：互变异构和共振的差别，是原子核发生迁移还是电子发生迁移。

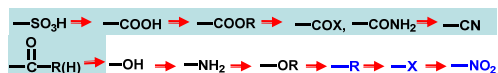
4

➢ 酚的命名

- 以“芳环+酚”为母体，加上取代基的名称和位置
- 多元酚称为二酚、三酚等

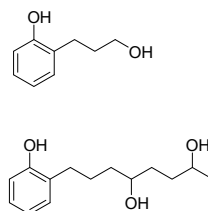


注：主官能团选择顺序 (回顾第6章多取代芳烃的命名)



5

思考题



6

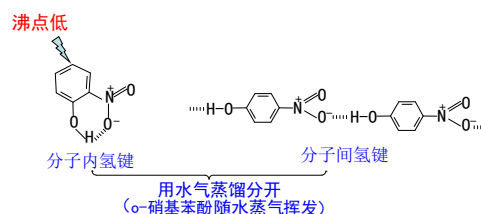
8.7 酚的物理性质

- **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 °C | mp 43 °C |
| 甲苯 | bp 110 °C | mp -93 °C |

7

- **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。



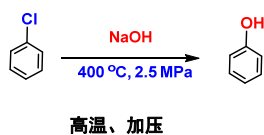
例题：水蒸气蒸馏能分离邻硝基苯酚和对硝基苯酚的原因是什么？

8

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)

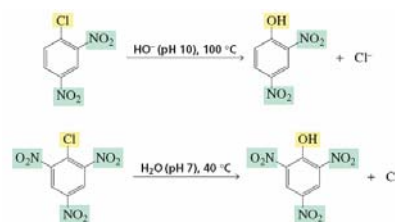
- 一般芳环上的亲核取代较难



Q: 什么情况下会变得容易？

9

- 邻位或对位有硝基时反应变得容易

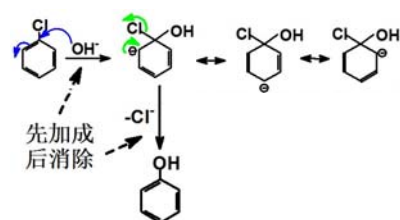


前两种制备方法在完成反应式中常见一些

10

卤代苯水解

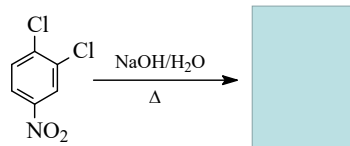
机理——先加成，后消除



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。

11

例：

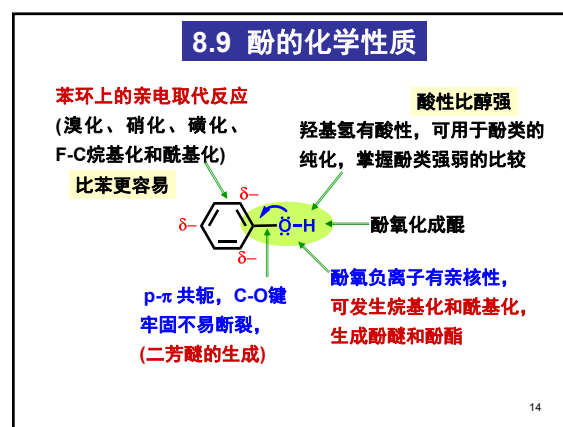
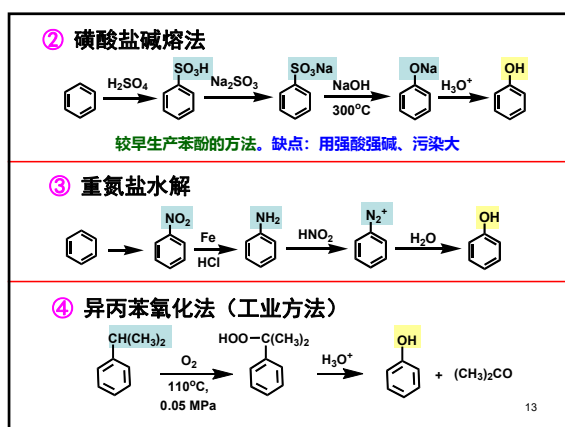


Q: 水解后羟基取代了哪个氯？ Why?

12

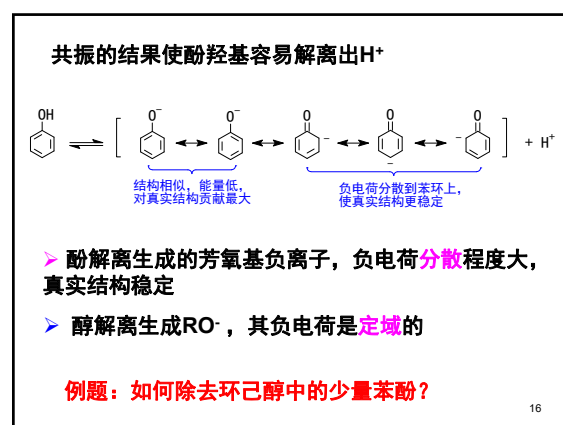
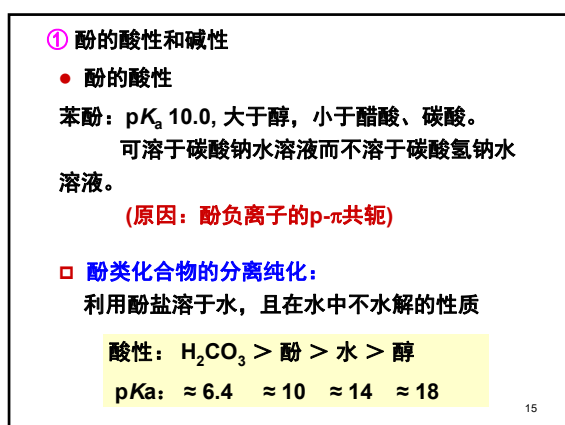
11

12



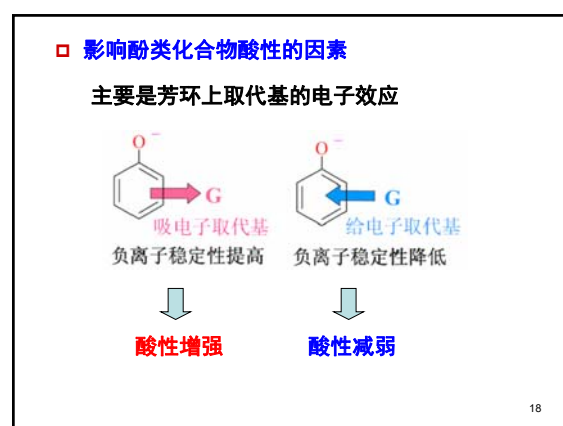
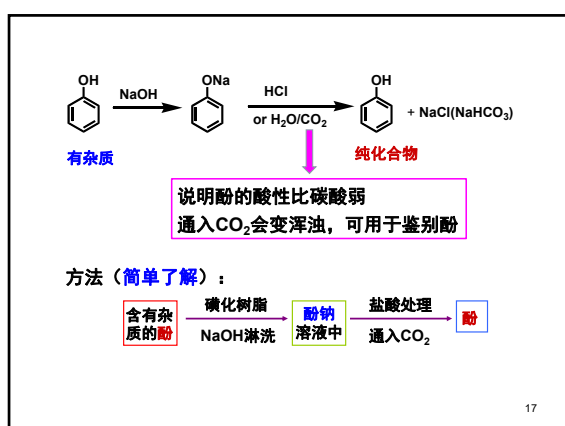
13

14



15

16



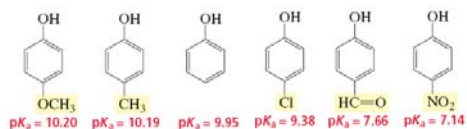
17

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

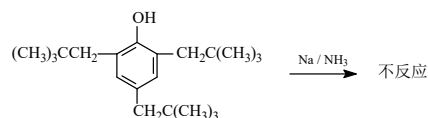


19

19

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^- 的溶剂化受阻而使其酸性减弱。

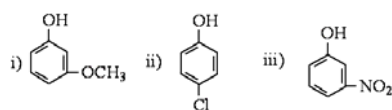


20

20

思考题

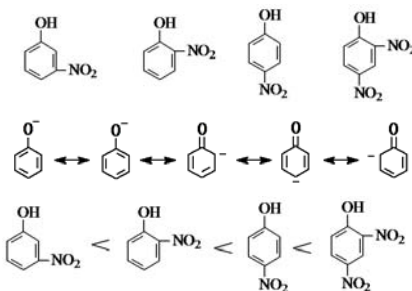
- 将下列化合物按照酸性强弱排序，并简述理由。



酸性顺序为 (iii) > (ii) > (i)

21

21

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

22

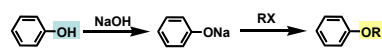
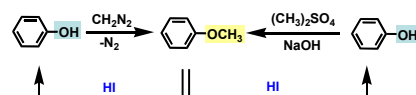
例题：根据酸性强弱对下列化合物进行排序：
对硝基苯酚、苯酚、2,4-二硝基苯酚、苦味酸

• 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**𬝒盐**（氧𬝒），表现出碱性。

23

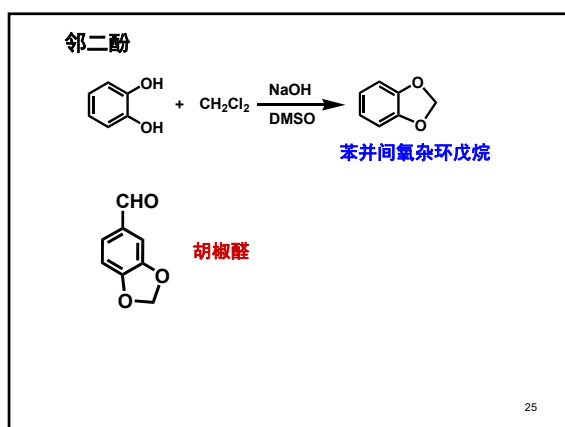
23

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**

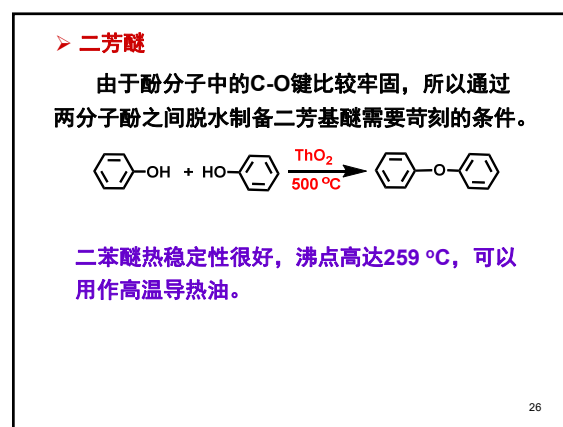
由酚制成甲醚，再酸解为酚——可用于保护酚羟基

24

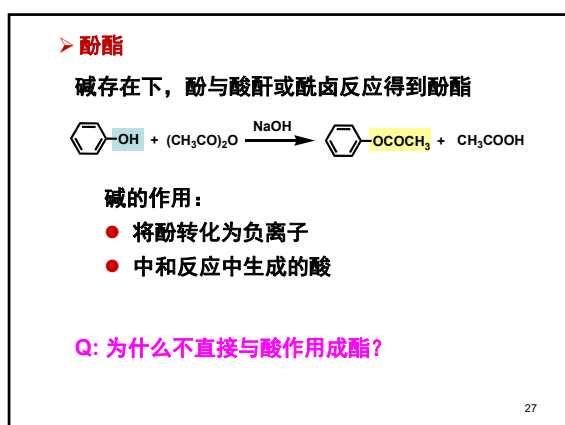
24



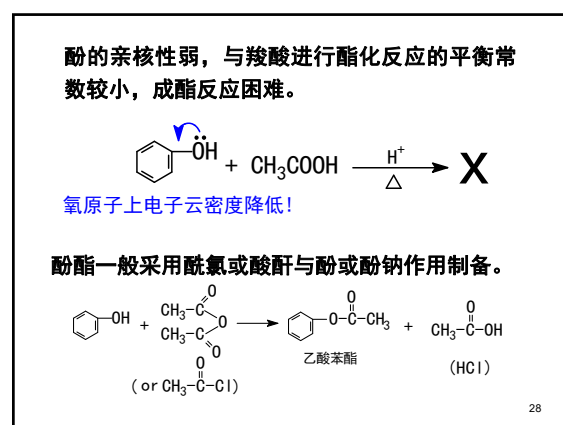
25



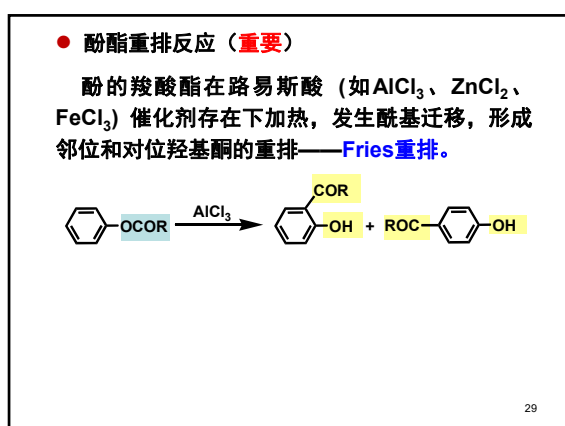
26



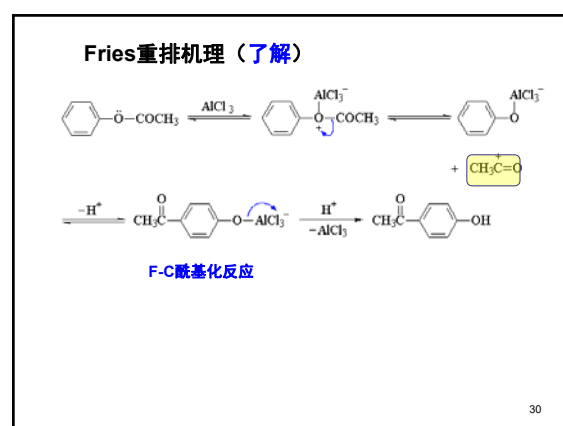
27



28

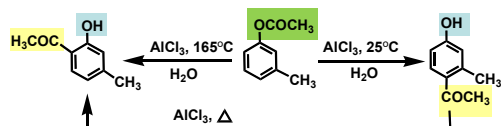


29



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**。



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

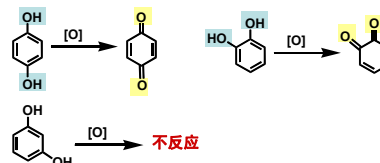
31

③ 氧化反应

- 酚比醇更易于氧化，而且是一个复杂的过程。一般情况下，氧化生成含有碳氧双键的醌类化合物。



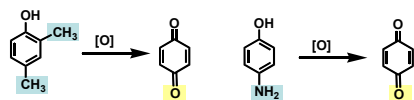
多元酚的氧化



32

32

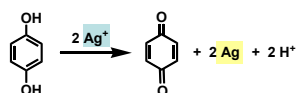
酚羟基对位的烷基和氨基在氧化反应中可能被除掉。



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：2,6-二叔丁基对甲酚 (246k 抗氧化剂, BHT)、联苯三酚(熊没食子酸)等。

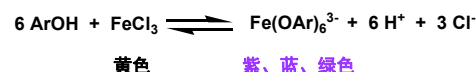
邻苯二酚和对苯二酚可用作显影剂。



33

33

酚和烯醇的显色反应（重点）



- 可以用于鉴别分子中是否存在酚或烯醇的结构。
- 可以利用颜色的不同，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？

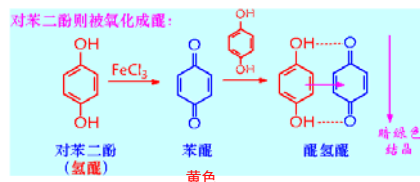
34

34

各类酚与三氯化铁反应所显颜色

| 酚 | 苯酚 | 对甲 苯酚 | 间甲 苯酚 | 对苯 二酚 | 邻苯 二酚 | 间苯 二酚 | 连苯 三酚 | α-萘 酚 | β-萘 酚 |
|----------------------------|-----|----------|----------|------------|----------|----------|-----------|------------|----------|
| 与 FeCl_3 显色 | 蓝紫色 | 蓝色 | 蓝紫色 | 暗绿色 色结晶 | 深绿色 | 蓝紫色 | 淡棕色 红色 | 紫红色 色沉淀 | 绿色 沉淀 |

对苯二酚则被氧化成醌：



35

35



酸性比醇强，比碳酸弱
亲核性比醇弱

酚羟基的反应

比苯更容易

芳环上的反应

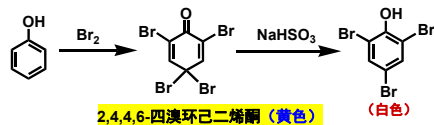
36

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**



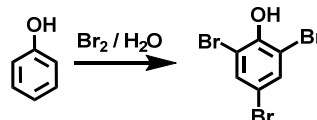
反应灵敏、速度快、定量——用于苯酚的定性和定量分析

37

37

反应难于控制在单溴代阶段，原因：

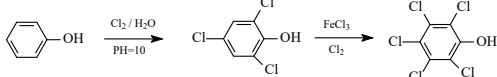
- 碱性条件下，酚氧负离子由于存在p-π共轭效应，邻、对位电子密度增大，成为亲电试剂进攻的中心；
- 卤素连到苯环上以后，由于卤素的吸电子效应，使得酚更容易形成酚氧负离子，更容易继续卤化。



38

38

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。



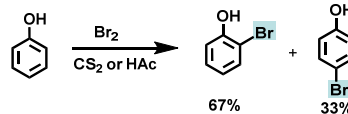
五氯苯酚是一种**杀菌剂**，也是一种**灭钉螺（防止血吸虫病）**的药物。

39

39

• 酸性条件下的卤代反应

在无水CS₂（**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。



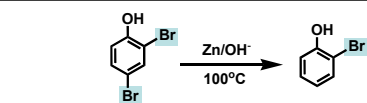
酚与氯可在不同条件下生成各多取代氯代酚。

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

40

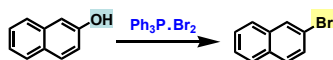
40



去卤反应的活性：I > Br > Cl；对位大于邻位。

- 酚羟基的溴代反应（了解）

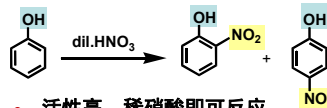
Br₂/PPh₃可将酚羟基转化为溴代芳烃



41

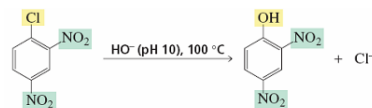
41

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：

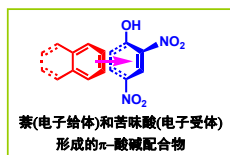


42

42

■ 2,4,6-三硝基苯酚的性质 (简单了解)

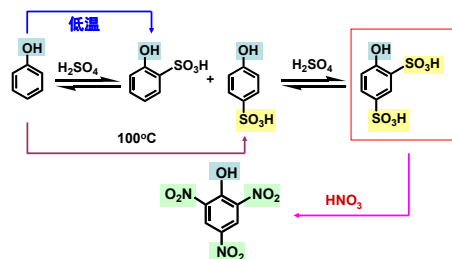
- 物态：有苦味有毒性的黄色固体，俗称苦味酸；
- 易爆炸，可制炸药；
- 酸性强，与有机碱生成熔点明确的盐——**有机碱的鉴定**；
- 硝基较强的吸电子诱导和共轭效应使苯环上缺电子，与富 π 电子的化合物生成 π - π 酸配合物，有较好的结晶——**用于芳香烃的鉴定**。



43

43

④ 磺化反应 (亲电取代)



- 避免酚的氧化
- 利用磺化反应的可逆性

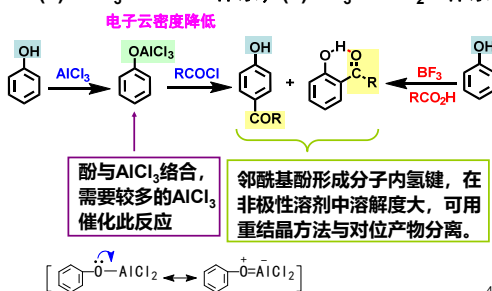
44

44

⑦ Friedel-Crafts 反应 (亲电取代)

● Friedel-Crafts 酰基化反应

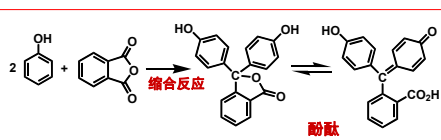
(1) $\text{AlCl}_3 / \text{RCOCl}$ 体系；(2) $\text{BF}_3 / \text{RCO}_2\text{H}$ 体系。



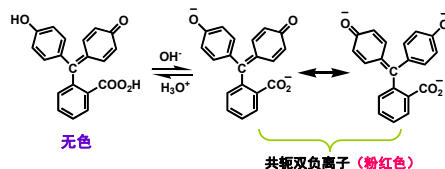
45

45

酚酞的合成及作用机理 (简单了解)：



酚酞在酸性和碱性条件下结构的变化：

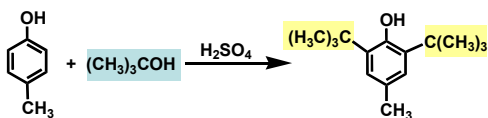


46

46

● 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。

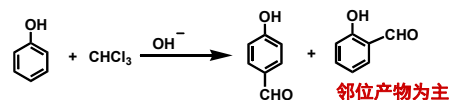


47

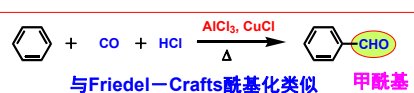
47

⑧ 与氯仿的反应

酚类或某些含有羟基的芳杂环化合物与氯仿一起在碱性溶液中加热后在芳环上引入甲酰基——**Reimer-Tiemann反应**。



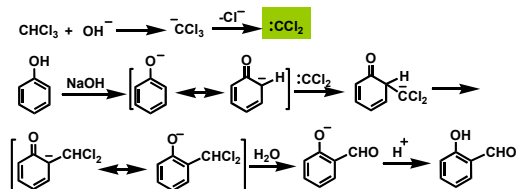
回顾：Gattermann-Koch反应



48

48

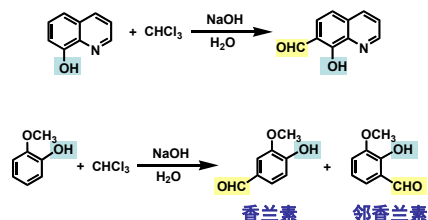
机理（感兴趣的同学自学）：



49

49

反应实例：



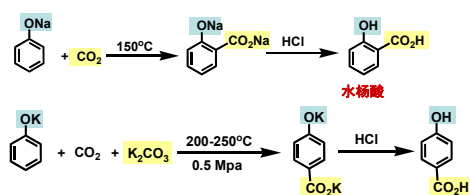
50

50

⑨ 与二氧化碳的反应

酚盐与 CO_2 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。



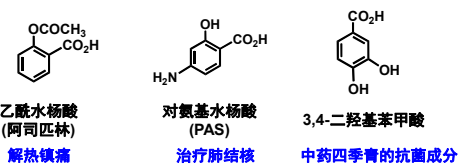
反应历程：酚氧负离子对 CO_2 的进攻

51

51

● 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_3 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。

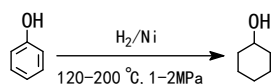


52

52

⑩ 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

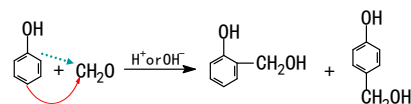
制备尼龙-6、尼龙-6,6的原料

53

53

⑪ 与甲醛缩合—酚醛树脂的合成 (了解)

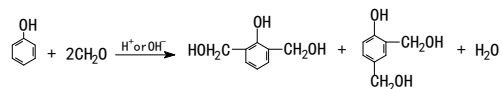
苯酚可与甲醛反应，在-OH的o、p-引入羟甲基



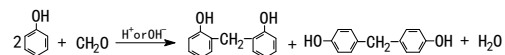
54

54

醛过量时:



酚过量时:



与甲醛、苯酚继续作用,就可得到酚醛树脂。

55

55

⑫ 与丙酮缩合—双酚A及环氧树脂 (了解)



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

56

本节内容重点

- 酚的酸性及酚分子中C—O键的特殊稳定性
- 酚的化学性质
 - 酚羟基的反应: 酸性、与FeCl₃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

57

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

58