

第8章 醇、酚、醚

主要内容——醚

- 醚和环氧化合物的结构及命名
- 醚的制备方法
- 醚的物理性质
- 醚的化学性质

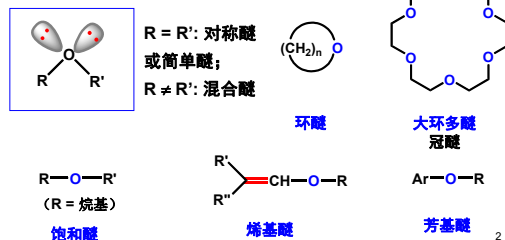
1

1

8.10 醚和环氧化合物的结构及命名

醚：水分子中的两个氢原子被烃基取代形成的化合物或两分子醇之间的脱水缩合产物。

① 结构式:

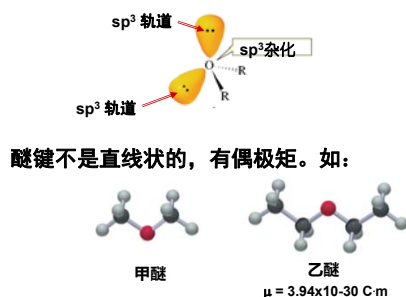


3

2

② 醚和环氧化合物的结构

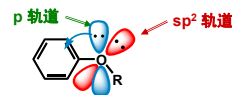
➤ 脂肪醚：氧原子为 sp^3 杂化，键角 $\angle COC$ 接近 112° ，大于脂肪醇中的 $\angle COH$ (109°)



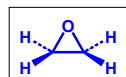
3

3

➤ 芳香醚：氧原子为 sp^2 杂化，键角 $\angle COC$ 接近 121° ，C-O键长(0.136 nm)比脂肪醚的C-O键长(0.141 nm)短。



➤ 环氧乙烷: 无色有毒气体(b.p 10.7 °C), 三元环上C-O原子轨道重叠性较差, 有较大的环张力, 张力能114.1 kJ. mol⁻¹。



$\angle\text{OCC}$	59.2°	C-C	0.147 nm
$\angle\text{COC}$	61.6°	C-O	0.147 nm
$\angle\text{HCH}$	116°		

4

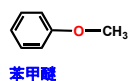
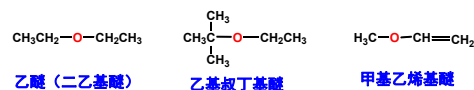
4

③ 醚的命名

□ 普通命名法——用与氧相连的烃基命名

➤ 在烃基的名称后面加上“醚”字。两个烃基相同时，烃基的“基”字可省略。

➤ 两个烃基不相同，脂肪醚将小的烃基放在前面，芳香醚则把芳基放在前面。

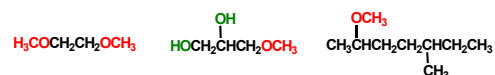


5

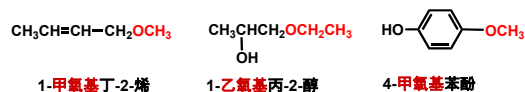
5

□ 系统命名法——以烷氧化物衍生物来命名

➤ 选择较长的烃基为母体，将较短的烃基与氧原子一起看作取代基，叫做**烷氧基**（RO—）。



1,2-二甲氧基乙烷 3-甲氧基丙-1,2-二醇 2-甲氧基-5-甲基-庚烷
2-methoxy-5-methylheptane



6

6

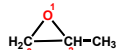
● 环状醚的命名

➢ 命名三、四元环的环醚时，标出氧原子所在母体的序号，以“**环氧某烷**”来命名。

➢ 更大的环醚一般按**杂环化合物**来命名



环氧乙烷



2-甲基环氧乙烷

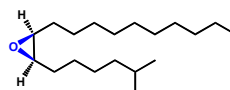
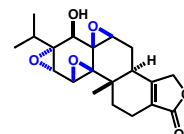


反-2,3-二甲基环氧乙烷

1,3-环氧丙烷
氧杂环丁烷对二氧六环
1,4-二氧六环四氢呋喃
THF二氢吡喃
DHP

7

7

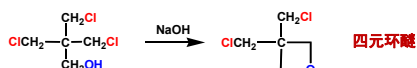
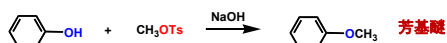
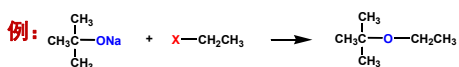
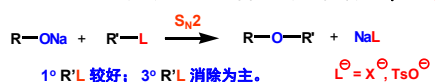
环氧化合物
Epoxides
Oxiranes (IUPAC)(7R,8S)-Disparlure
Gypsy moth pheromone
雌毒蛾引诱剂(-)-Triptolide
雷公藤内酯醇
免疫抑制剂

8

8

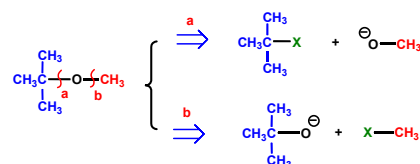
8.11 醚的制备

① Williamson 醚合成法 (制备醚的主要方法, 重要)



9

9



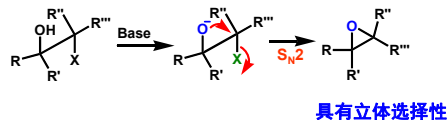
➢ 不能用叔卤烷做原料制醚，因叔卤烷在碱性条件下易消除。

➢ 制备具有叔烃基的混醚时，应采用伯卤烷与叔醇钠反应。

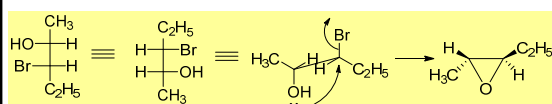
10

10

❖ 分子内的 Williamson 反应——环醚的合成



例: 写出下列反应的机理

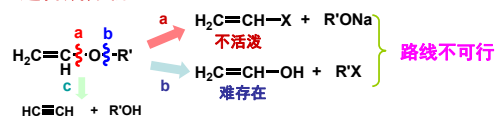


11

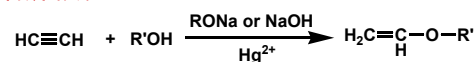
11

❖ 烯基醚的合成

逆合成分析:



合成路线:

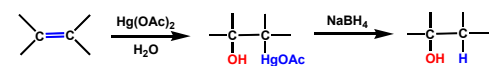


12

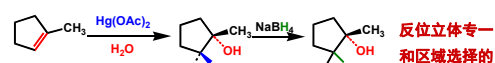
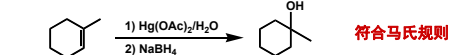
12

② 烯烃的烷氧汞化反应

回顾：烯烃的羟汞化反应

烯烃与乙酸汞/ H_2O 反应，再用 NaBH_4 还原得到醇

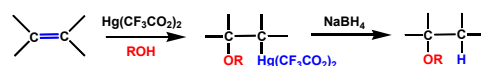
例：



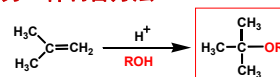
13

烷氧汞化反应——以醇代替水，生成醚

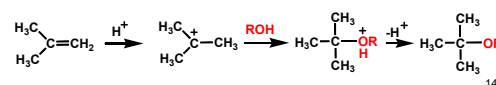
适用范围：除叔丁醚以外的所有醚



叔丁醚的另一种制备方法：



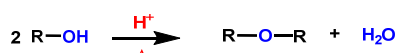
机理（简单了解）：



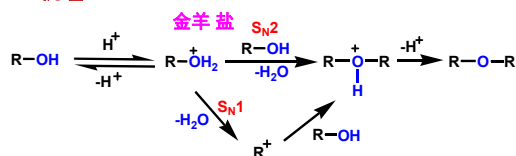
14

14

③ 醇的脱水反应



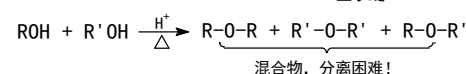
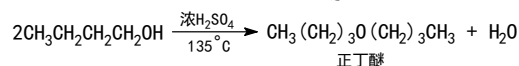
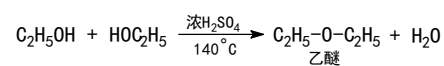
机理：



15

15

例：



16

16



局限性：

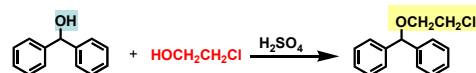
- 只适合 1° 醇制备对称醚，不适合制备低级醇的非对称醚
- 叔丁醇正离子由于空间位阻太大，不能与另一分子靠近形成醚，而易与水反应或生成烯。
- $\text{S}_{\text{N}}1$ 或 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理，有消除、重排等副产物

所用催化剂：无机酸(H_2SO_4 , H_3PO_3)、有机酸(TsOH)、路易斯酸(BF_3 , ZnCl_2)、脱水剂(Al_2O_3 , 硅胶)等

17

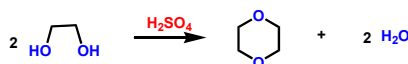
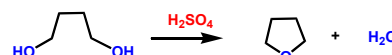
17

特例：可用于合成芳香族叔(仲)烷基伯烷基混合醚：



环醚的制备——二醇分子内或分子间脱水

例：

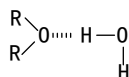


18

18

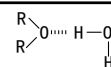
8.12 醚的物理性质

- 物态：除少数几个为气体外，大部分为易挥发、易燃烧的**无色液体**。
- 比重：**比水轻** ($d < 1$)。
- 沸点：由于自身不能形成氢键，**沸点比**同碳组分的醇低得多。



19

19



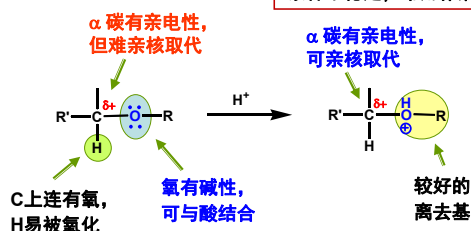
- 溶解度：由于可以**与水形成氢键**，因此**溶解度**比烷烃大许多，**与同相对分子量的醇类似**。但是**环醚可以溶于水** (原因：环醚中碳架结构的环状形式使氧原子突出在外，易于与水形成氢键)。**含多个氧原子的醚的水溶性比只有一个氧原子的醚大许多**。**乙醚、THF是常用的有机溶剂**。
- 乙醚有麻醉作用，极易着火，与空气混合到一定比例能爆炸，所以使用乙醚时要十分小心。

20

20

8.13 醚的化学性质

醚在中性、碱性和弱酸性条件下稳定，常用作溶剂

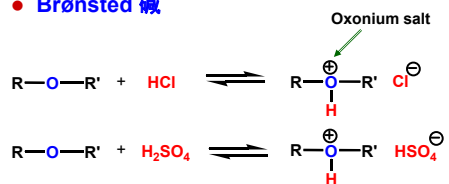


21

21

① 醚的碱性

• Brønsted 碱

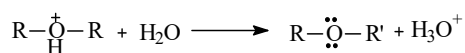


利用醚的这种弱碱性，可分离提纯醚类化合物，也可鉴别醚类化合物。

22

22

铎盐必须在浓HCl、浓硫酸作用下才能生成，因为铎盐在浓酸下才能稳定存在，一遇水即水解！利用此性质可分离提纯醚。



例：如何利用简单的化学方法除去正溴丁烷中少量的正丁醚？

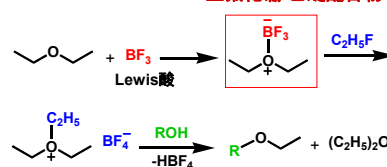
答案：用浓硫酸洗。

23

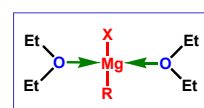
23

• Lewis 碱

三氟化硼-乙醚配合物



叔取代 金羊 盐，烷基化试剂 可与Lewis酸形成络合物



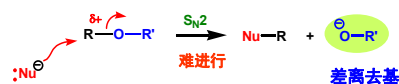
24

24

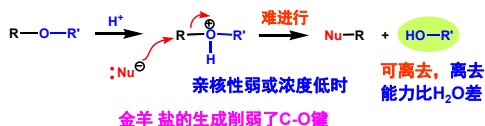
② 酸性裂解 (醚在酸性体系中的亲核取代) 重要

■ 醚键在中性、碱性或弱酸性条件下不会断裂

- 分析: 中性、碱性条件下



- 分析: 弱酸性条件下



25

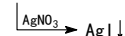
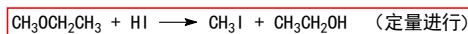
25

■ 醚键可被 HI 和 HBr 在加热下断裂 (Zeisel 裂解反应)



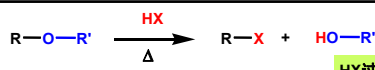
X = I, Br

HX过量时, 生成2分子卤代烷

根据AgI的重量可推算出原来分子中-OCH₃的含量。(Zeisel法)

26

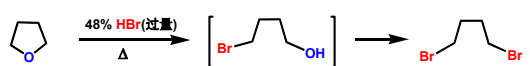
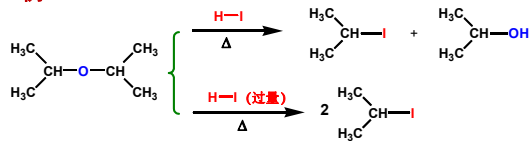
26



X = I, Br

HX过量时, 生成2分子卤代烷

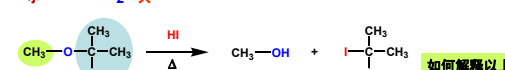
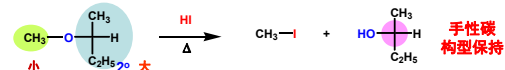
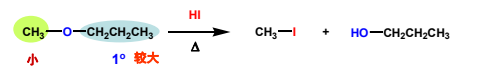
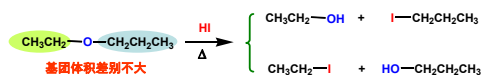
例:



27

27

■ 不对称醚醚键的开裂取向 (区域选择性)

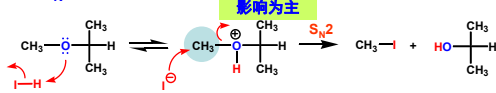
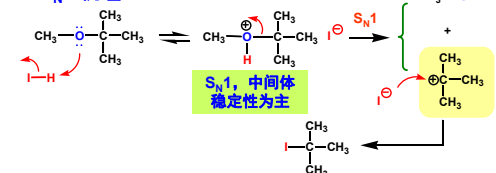
通常是较小的R基团生成RI—S_N2

如何解释以上反应取向?

28

28

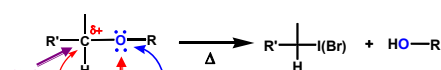
■ 醚键开裂机理 (亲核取代反应机理)

• S_N2 机理• S_N1 机理

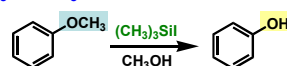
29

29

根据软硬酸碱理论 (简单了解):



由于Cl⁻和HSO₄⁻相对来说是硬碱, 与软酸碳的结合比较差, 所以HCl和H₂SO₄不适于伯/仲烷基醚的裂解。

BBr₃ 和 Me₃SiI可裂解醚

30

30

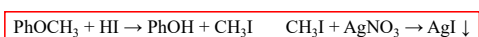
反应活性

➤ HX的活性：由于X⁻的亲核性：I⁻ > Br⁻ > Cl⁻，因此，HX的活性顺序为：HI > HBr > HCl。

➤ 混和醚：C—O键断裂的顺序为：

三级烷基 > 二级烷基 > 一级烷基 > 甲基 > 芳基

➤ 芳基醚：由于p-π共轭Ar—O键不易断裂，醚键总是优先在脂肪烃基的一边断裂。

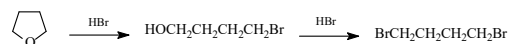


二芳基醚很难发生断键反应。

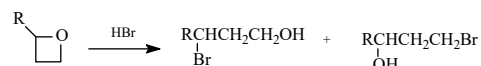
31

31

➤ 环醚在酸作用下开环生成卤代醇，酸过量生成二卤代烷。



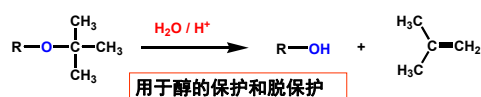
➤ 不对称环醚开环，得两种产物的混合物。



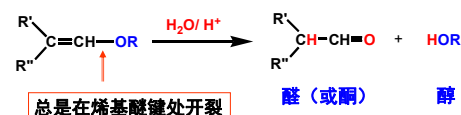
32

32

叔丁基醚



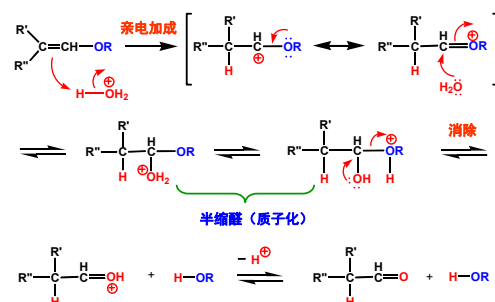
烯基醚



33

33

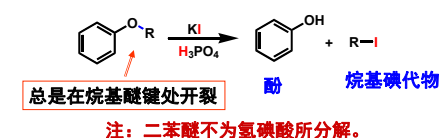
烯基醚水解机理（感兴趣的自学了解）



34

34

烷基芳基醚



苄基醚

苄基醚在催化氢化的条件下发生醚键的断裂，称为氢解 (hydrogenolysis)。

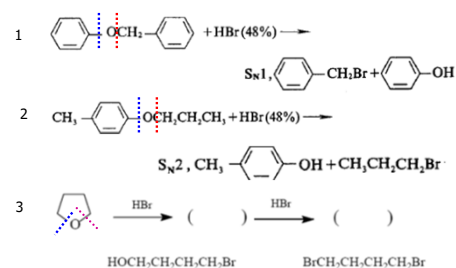


35

35

思考题

完成下列反应：

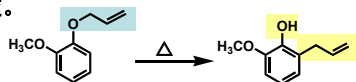


36

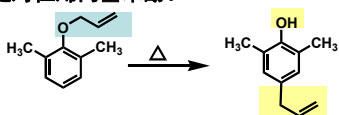
36

③ Claisen 重排反应 重要

烯丙基苯醚在加热时，烯丙基迁移到邻位碳原子上，重排为邻位烯丙基苯酚，称为Claisen重排反应。



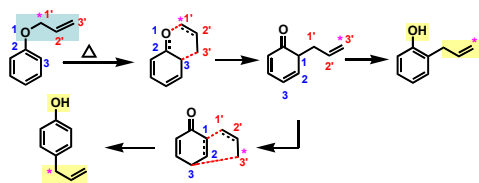
当邻位已经有取代基占有时，该重排反应的产物是对位烯丙基苯酚。



37

37

经六元环过渡态的[3,3]迁移反应（简单了解）



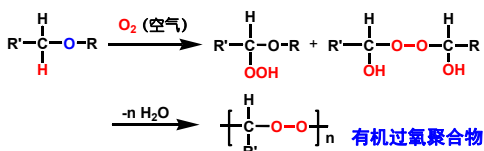
乙烯基烯丙醚也可发生Claisen重排反应。



38

38

④ 醚的自氧化（α-氢的氧化）

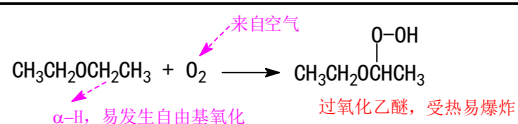


提示：醚类试剂（乙醚、THF等）久置使用时要当心

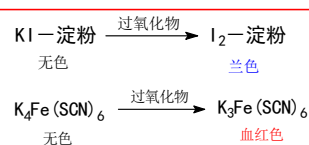
- 先用淀粉—KI（2%的醋酸溶液）或FeSO₄检验
- 蒸馏时勿蒸干
- 可用还原剂处理除去过氧化物（如5% FeSO₄，Na₂SO₃、NaI等）
- 用棕色瓶避光贮存，并可加入微量铁屑或对苯二酚防止过氧化物生成。

39

39

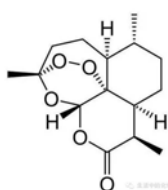


所以，使用乙醚前应先检查过氧化物是否存在。



40

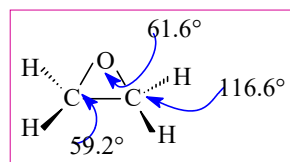
40



41

41

⑤ 环氧化物的制备和开环反应

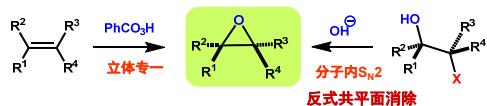


三元环，有较大的环张力，不稳定，易开环。

42

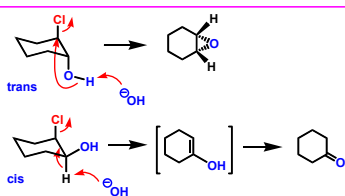
42

环氧化合物的制备



提示:

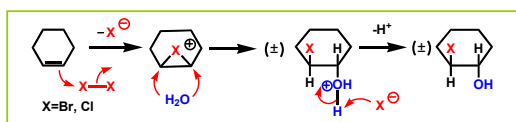
注意下列两
立体异构体
反应的区别



43

43

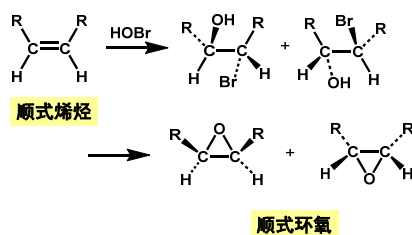
β-卤代醇可由烯烃加次卤酸, 经过环卤鎓离子机理, 得到反式加成产物。



44

44

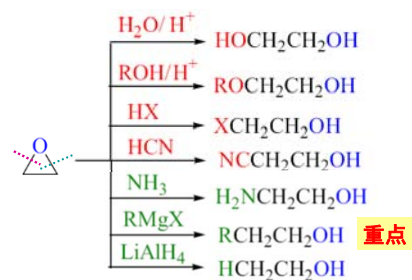
而β-卤代醇通过分子内Williamson反应, 发生反式消除得到烯烃, 所以最终环氧化物的构型与原料烯烃一样。



45

45

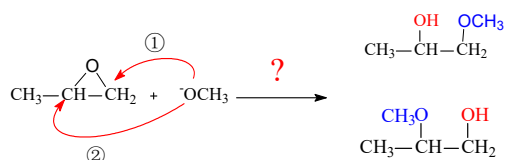
环氧化合物的开环反应



46

46

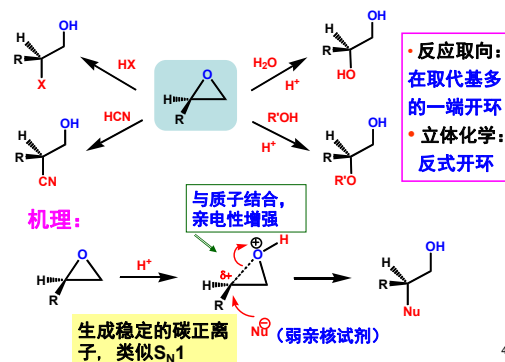
开环反应的区域选择性?



47

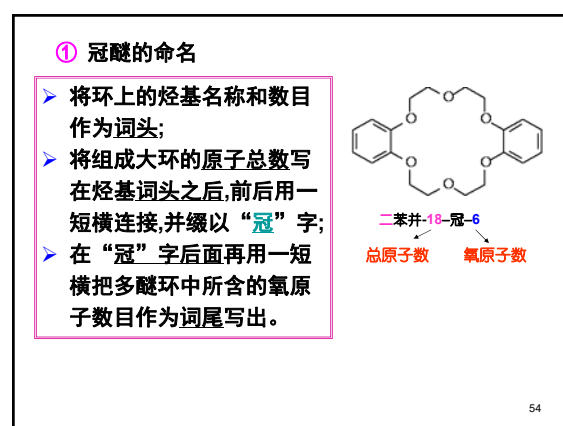
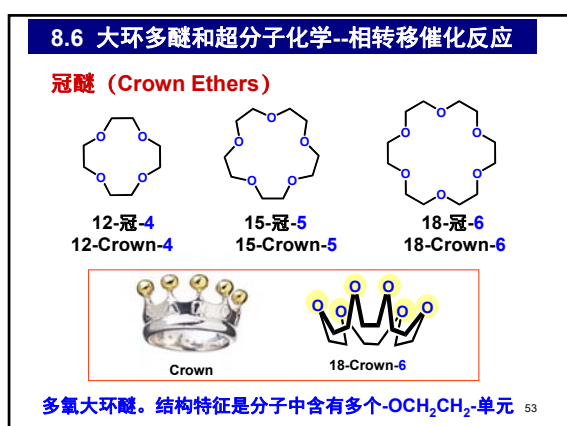
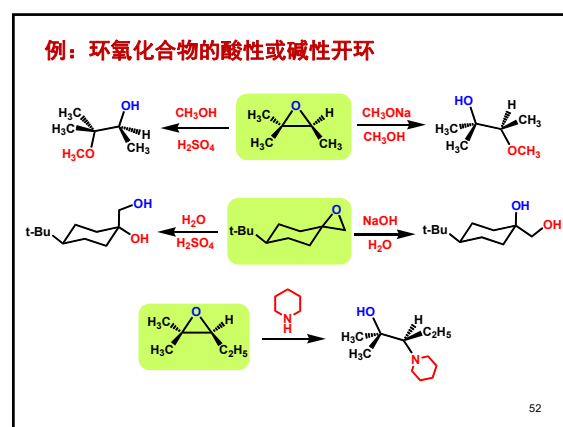
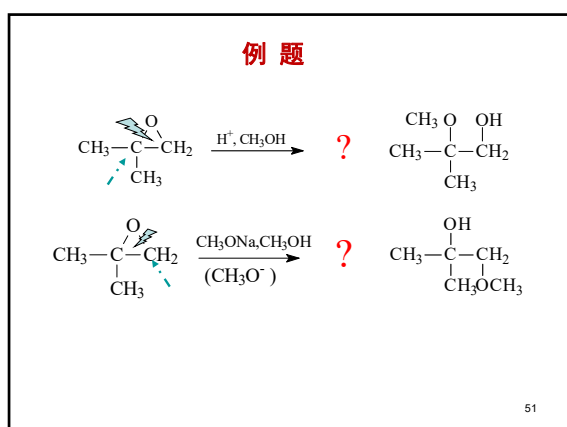
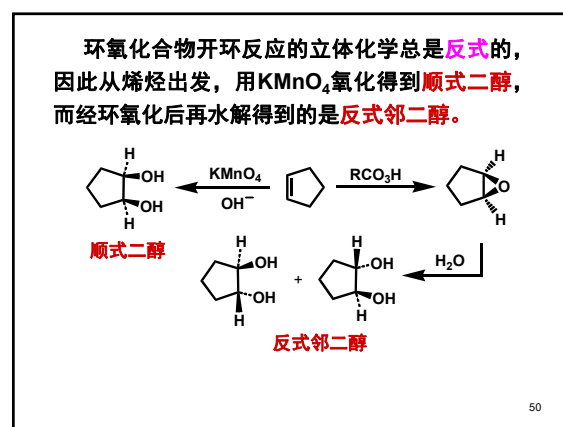
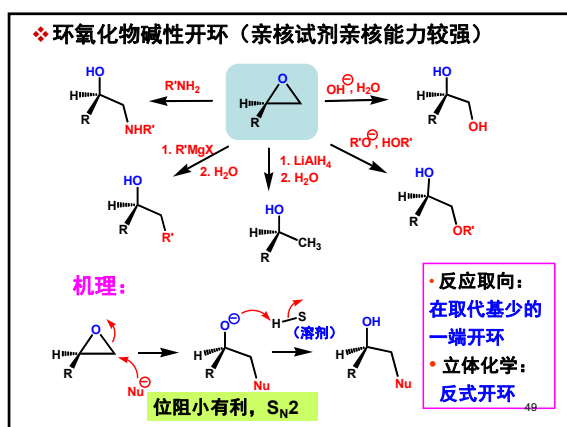
47

环氧化合物的酸性开环



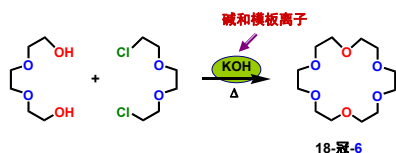
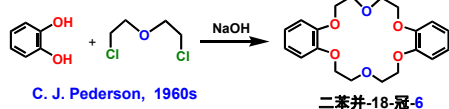
48

48



② 冠醚的发现和制备

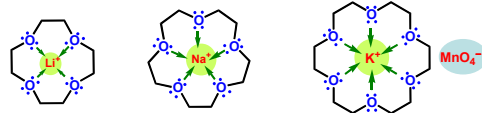
Williamson醚合成法



55

55

③ 冠醚的性质——对金属离子的络合



冠醚的重要特点是具有特殊的**络合能力**，在冠醚的大环结构中有空穴，且氧原子上含有未共用电子对，因此可以与不同金属离子络合。

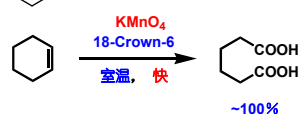
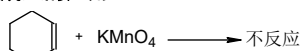
O原子 → N原子（氮杂冠醚、大环多胺）、
S原子（硫杂冠醚）

56

56

冠醚该性质可用来**分离金属正离子**
也可用来使某些反应**加速**进行

合成上的应用



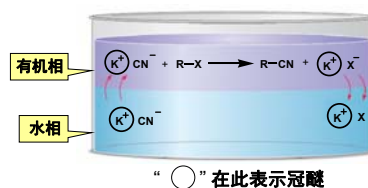
- 络合正离子，使负离子“裸露”，溶于有机溶剂。
- 冠醚实际上是促使氧化剂由水转移到有机相，相转移催化剂作用。

57

57



相转移催化反应的示意图：

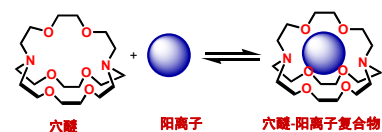


相转移催化反应的优点：

选择性强，产品纯度高，分离容易，不必使用昂贵的非质子溶剂等，应用广泛。

58

58

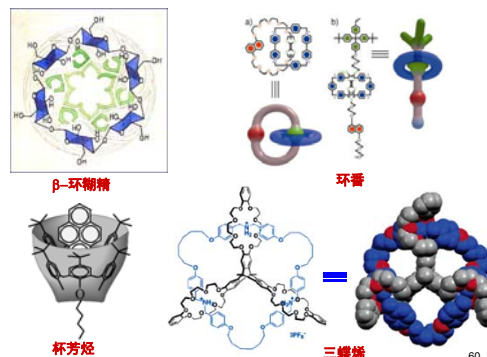


冠醚和穴醚等有显著分子识别能力的主体分子，利用**范德华力、静电引力、氢键、疏水作用等非共价键**有选择性地与作为客体分子的底物发生作用，形成配合物或包结物。研究这些非共价键合分子集合体的化学也称为**主-客体化学**或**超分子化学**。

59


59

超分子化学研究的主体分子类型：

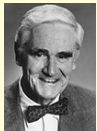


60

60


 **The Nobel Prize in Chemistry 1987**

"for their development and use of molecules with structure-specific interactions of high selectivity"




Donald J. Cram
(1919 ~ 2001)

提出“主体化学”概念
"host-guest chemistry"



Jean-Marie Lehn
(1939 ~)

提出“超分子化学”概念
"supramolecular"




Charles J. Pedersen
(1904 ~ 1989)

发现了冠醚

61

61





Bernard L. Feringa
University of Groningen,
the Netherlands

kylära maskiner"
molecular machines"

62

62

8.7 硫醚

醚分子中O被S替代的化合物叫**硫醚** (R-S-R')。
硫醚的命名可醚类似，只须在“**醚**”字前加“**硫**”字即可。

CH_3SCH_3
(二) 甲**硫**醚

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_3$
(二) 乙**硫**醚

$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_3$
甲乙**硫**醚

63

63

硫醚的化学性质

➤ **氧化反应**

$\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{or NaIO}_4]{\text{H}_2\text{O}_2/\text{HAc}}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{S}^+=\text{CH}_3$

$\xrightarrow{[\text{O}]}$

$\text{H}_3\text{C}-\text{S}^+=\text{CH}_3$

二甲亚砜 二甲砜

$\text{H}_3\text{C}-\text{S}^+=\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\text{S}^+-\text{CH}_3$

$\text{H}_3\text{C}-\text{S}^+=\text{CH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{C}-\text{S}^+-\text{CH}_3$

$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2}$

$\text{CH}_3-\text{S}(=\text{O})-\text{CH}_3$

$\xrightarrow{\text{浓HNO}_3}$

$\text{CH}_3-\text{S}(=\text{O})_2-\text{CH}_3$

二甲亚砜 二甲砜
非质子性溶剂

64

64

➤ **亲核反应**

由于硫原子半径较大，核外电子云较松散，硫醚具有**较强的亲核性**，可以作为亲核试剂与其它化合物反应。

$$\text{R}_2\text{S} + \text{R}'\text{X} \rightleftharpoons \text{R}_2\text{S}^+\text{R}'\text{X}^-$$

三烷基硫盐

能导电

65

65

硫醚的制法

硫醚的制备和醚相似。

对称硫醚可用卤代烷和硫化钾反应来制备。

$$2\text{CH}_3\text{I} + \text{K}_2\text{S} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{SCH}_3 + 2\text{KI}$$

不对称硫醚常用卤代烷与硫醇盐来制备。

$$\text{RSNa} + \text{R}'\text{X} \xrightarrow{\Delta} \text{RSR}' + \text{NaX}$$

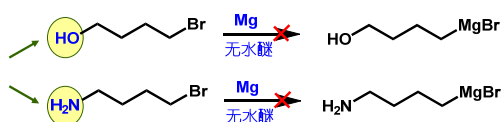
Williamson 醚合成法

66

66

8.9 有机合成反应 (III): 保护和去保护

回顾: 制备Grignard试剂应在无水(无氧)条件下进行; 底物中不能有活泼氢存在。



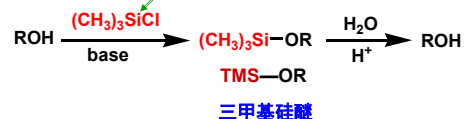
Q: 需要制备Grignard试剂时怎么办?
先保护

67

羟基的常用保护法

① 将羟基转变为三烷基硅醚

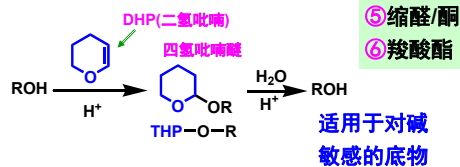
TMSCl (三甲基氯硅烷)



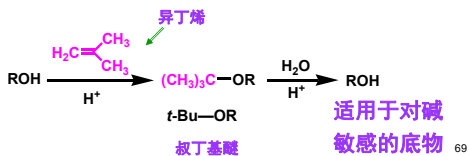
TMS对酸的稳定性较差, 其他 R_3Si -的稳定性好
适用于对酸敏感的底物
通常F-条件下脱除

68

② 将羟基转变为四氢吡喃醚



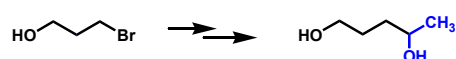
③ 将羟基转变为叔丁醚



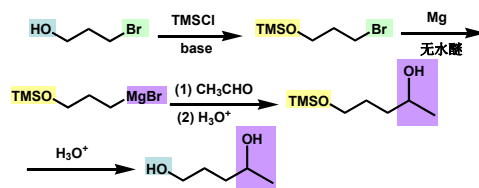
69

69

例:



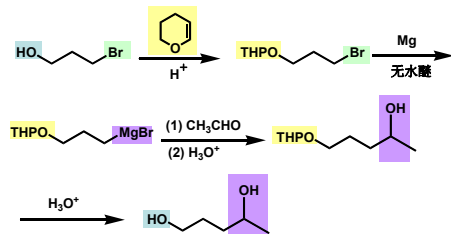
方法1:



70

70

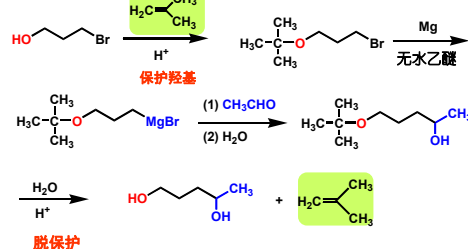
方法2:



71

71

方法3:



Q1: 能否将OH转化为OTs进行保护?

Q2: 如果只能以烯烃为有机原料呢?

72

72

8.10 醇、酚、醚的谱学解析

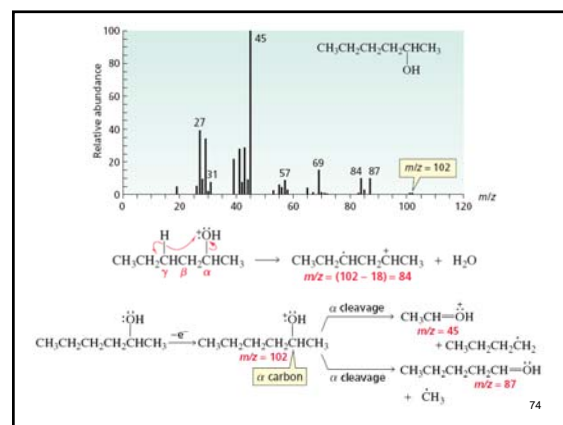
① 质谱

醇的分子离子峰较弱，低级醇有明显的分子离子，但是高级醇，尤其是仲醇和叔醇或多元醇，分子离子峰观察不到。

➢ 长链的伯醇和仲醇有典型的 $[M-H_2O]^+$ 峰，而叔醇没有。

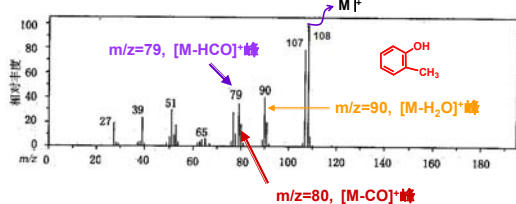
➢ 易发生 α -断裂，会生成 $m/z = 31$ ($CH_2=O^+H$) 的离子峰。

73



74

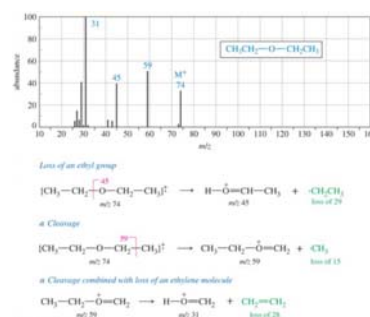
酚有较强的分子离子峰，能发生 $[M-CO]^+$ 和 $[M-HCO]^+$ 。如果酚的邻位有取代基，会发生邻位效应失去一分子水，生成 $[M-H_2O]^+$ 离子峰。



75

醚 • $R-O-R \rightarrow R^+ + RO^+$

• 芳香醚有强分子离子峰，有 ArO^+ 峰

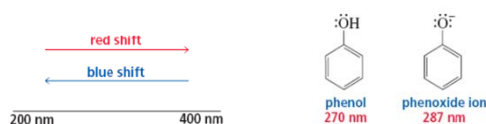


76

② 紫外吸收光谱

饱和的醇、醚在UV区域不产生吸收，可用作 UV 光谱测定的溶剂。

酚、芳香醚在大于 200 nm 的区域中有两个吸收带。由于酚类化合物的 UV 在碱性溶液中有红移现象，因此是方便地确定酚羟基存在的方法。



77

③ 红外吸收光谱

□ 醇和酚都含有C-O-H基团，所以有相似的谱带特征。

➢ O-H的伸缩振动

游离的羟基在 $3650\sim 3580\text{cm}^{-1}$ 出现窄而强的吸收谱带；对于液态或固态醇和酚，由于分子间形成氢键，在 $3500\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 出现宽而强的缔合OH峰，成为该类化合物的特征峰。

➢ C-O 伸缩振动

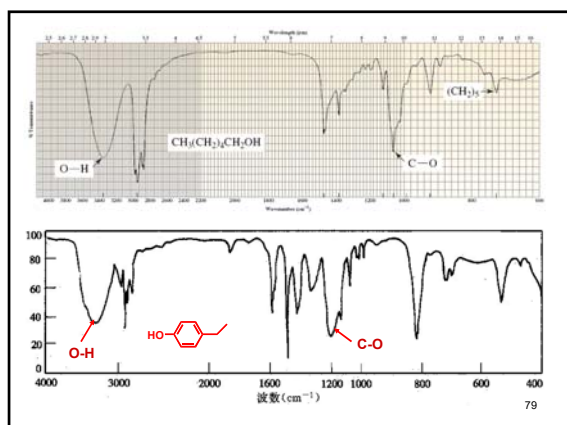
在 $1260\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 出现一个强吸收峰，但是易与C-C伸缩振动相混，特征不很明显。且酚的C-O 伸缩振动比醇要高。

➢ O-H 的两种弯曲振动

□ 醚和环氧的 ν_{C-OR} 在 $1275\sim 1600\text{cm}^{-1}$ ，但不特征。

78

77



79

④ 核磁共振氢谱

O-H

(1) 位置不固定，随测定条件不同而有所变化。

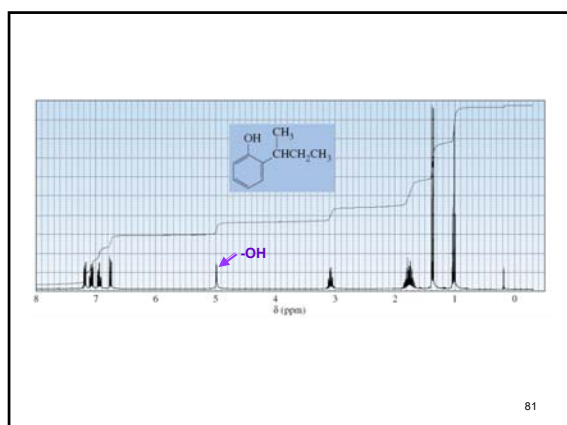
醇羟基的吸收峰在0.5~5.5之间，而酚羟基的吸收峰在4~8之间，能形成分子内氢键的烯醇不受条件的影响，始终大于10。

(2) 通常条件下，不与邻碳质子发生偶合，总是一个单峰。

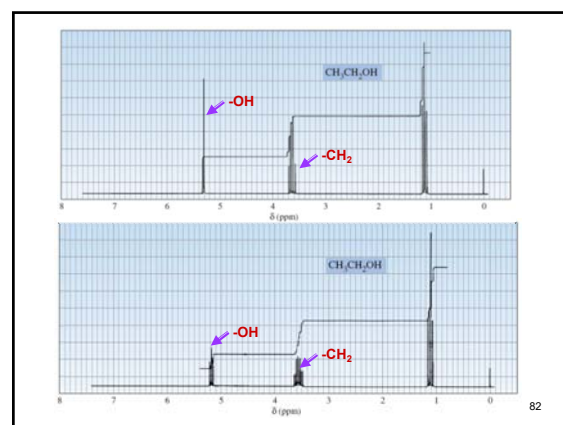
活泼氢，可在不同分子之间快速交换，所以表现为一个略宽的单峰。当仔细控制条件或使用能与醇羟基缔合的溶剂时，可以观测到醇羟基的裂分。

80

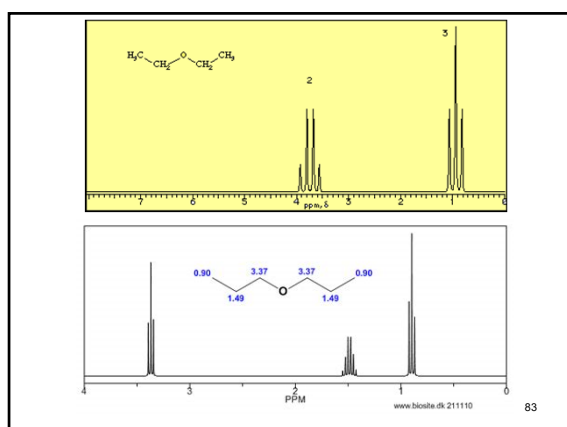
80



81



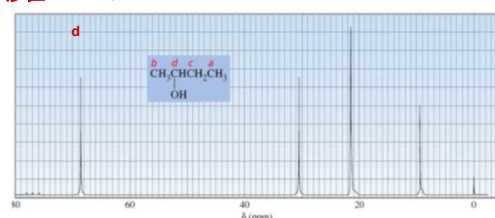
82



83

氧对邻碳质子和邻碳原子化学位移的影响 (简单了解)

由于氧的吸电子诱导作用，使邻碳质子所受电子云屏蔽作用减小，因此氧的邻碳质子化学位移比烷基质子处于低场，为2.5~3.5。邻碳的¹³C化学位移在50~80。



84

醚的内容小结

- 醚的化学性质 (重点)
HI或HBr催化下醚键的断裂
Claisen重排反应
- 环氧化合物制备和开环反应 (重点)
- 保护和去保护 (重要, 合成题中常用到)
- 冠醚 (简单了解)
- 硫醚的命名和性质 (了解)
- 醇、酚、醚的谱学解析
重点是核磁共振氢谱

85

85

本章重点

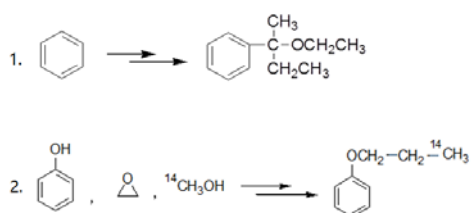
- ① 醇 (4种)、酚 (3种) 和醚 (3种) 的制法
- ② 醇、酚和醚的化学性质:
 - 醇: 酸性、生成卤代烃、成酯、脱水、氧化及脱氢。
邻二醇的特殊反应: 螯合、氧化、频哪醇重排。
 - 酚: 酸性、酯化、 FeCl_3 显色、亲电取代反应、酚酯重排。
 - 醚: 过氧化物的生成、质子化、醚键的断裂、环氧乙烷开环、烯丙基醚重排。
 - OH的保护和去保护在有机合成中的应用

86

86

思考题

由指定原料合成目标化合物 (其它试剂任选):



87

87