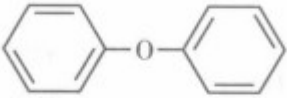
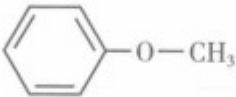



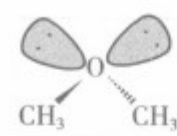


## 第二节 醚和环氧化合物

## 一、醚的分类和命名

分 类	结构特点	命名实例	
按 烃基 是否 对称	简单醚 氧原子所连接的烃基相同	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ (二)乙醚 ethyl ether	 二苯醚 diphenyl ether
	混合醚 氧原子所连接的烃基不同	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 甲乙醚 ethyl methyl ether	 苯甲醚 methyl phenyl ether
按 烃基 的 种 类	饱和醚 氧原子所连接的烃基均为饱和烃基	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ 2-甲基-3-甲氧基丁烷 2-methoxy-3-methyl butane	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 3-甲氧基丙醇 3-methoxy propanol
	不饱和醚 氧原子连接不饱和烃基	$\text{H}_2\text{C}=\text{CHOCH}=\text{CH}_2$ 二乙烯基醚 diethenyl ether	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}=\text{CH}_2$ 乙基乙烯基醚 ethyl vinyl ether
	环醚 氧原子与烃基连成环	 四氢呋喃 tetrahydrofuran	 2-甲基-2,3-环氧丁烷 2-methyl-2,3-epoxybutane

## 二、醚的定义、结构及物理性质

定义	水分子中的两个氢原子分别被两个烃基取代的化合物称为醚 (ether)。醚的通式为 $R-O-R'$	
结构	与水分子结构相似: <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="text-align: center;">  </div> </div>	
物理性质	性状	常温下甲醚和甲乙醚为气体, 大多数醚为无色液体。低级醚具有高挥发性。醚分子间不能形成氢键, 但能与水分子形成氢键, 故醚在水中有一定溶解性
	波谱性质	IR: C-O 伸缩振动 $1300 \sim 1000\text{cm}^{-1}$ $^1\text{H-NMR}$ : O-C-H 的化学位移值 $3.3 \sim 3.9$

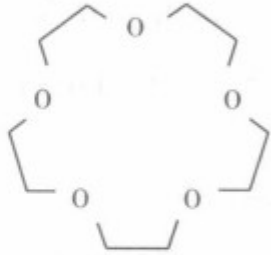
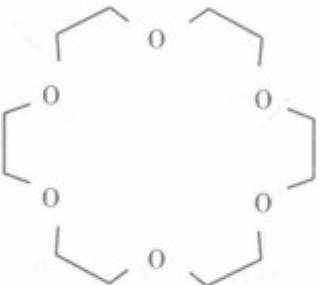


## 三、醚的化学反应

铎盐的形成	$\text{C}_2\text{H}_5\ddot{\text{O}}\text{C}_2\text{H}_5 \xrightleftharpoons[\text{H}_2\text{O}]{\text{浓H}_2\text{SO}_4} \text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{O}}}-\text{C}_2\text{H}_5 + \text{HSO}_4^-$	醚是路易斯碱, 可与强酸或其他路易斯酸成盐或酸碱配合物
醚键的断裂	$\text{CH}_3\text{OCH}(\text{CH}_3)_2 + \text{HI} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{I} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ <p>反应机制 (<math>\text{S}_{\text{N}}2</math>):</p> $\text{H}_3\text{C}-\ddot{\text{O}}-\text{R} + \text{H}-\text{X} \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{O}}}-\text{R} + \text{X}^-$ $\text{X}^- + \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{O}}}-\text{R} \longrightarrow \text{CH}_3\text{X} + \text{ROH}$ <p>不同氢卤酸使醚键断裂的能力为: <math>\text{HI} &gt; \text{HBr} &gt; \text{HCl}</math></p>	混合醚反应时, 一般是较小的烃基与卤素结合形成卤代烃
	$(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{浓H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$ <p>反应机制 (<math>\text{S}_{\text{N}}1</math>):</p> $(\text{CH}_3)_3\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{浓H}_2\text{SO}_4} (\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{+}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{CH}_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\overset{+}{\underset{\text{H}}{\text{O}}}-\text{CH}_3 \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ + \text{CH}_3\text{OH}$ $(\text{CH}_3)_2\text{C}^+-\text{CH}_2-\text{H} \longrightarrow (\text{H}_3\text{C})_2\text{C}=\text{CH}_2$	醚键氧所连接的两个碳原子有一个是叔碳时, 反应的主要产物是烯烃
	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{CH}_3 + \text{HI} \xrightarrow{\Delta} \text{C}_6\text{H}_5-\text{OH} + \text{CH}_3\text{I}$	芳醚是烷氧键断裂生成卤代烃和酚
自动氧化	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\underset{\text{O}-\text{OH}}{\text{CHO}}\text{CH}_2\text{CH}_3$	过氧化物遇热易爆炸, 用醚前需检验

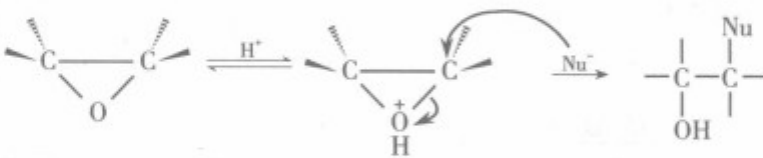
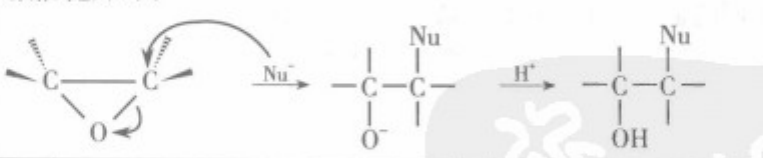
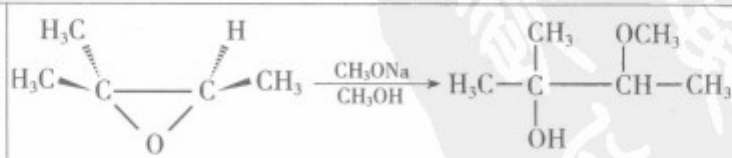
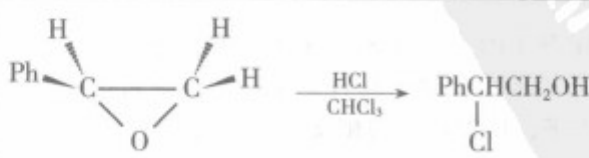
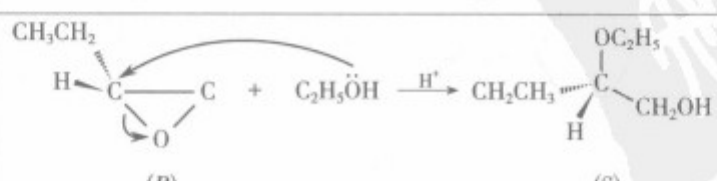
## 四、醚的制备

醇分子间脱水	$2\text{ROH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{ROR} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \xrightarrow[140^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	此法只适合制备对称醚
威廉姆逊合成法	$\text{CH}_3\text{ONa} + \text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Cl} \longrightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{ONa} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{X} \longrightarrow (\text{CH}_3)_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$	可制备单醚或混醚。卤烃为伯或仲卤烃，叔卤烃易消除

## 五、冠 醚

定义	分子中具有 $(-\text{CH}_2\text{CH}_2-)$ 重复单位的大环多醚称为冠醚 (crown ether)
命名	<p>冠醚的命名方式为“X-冠-Y”，如：</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>15-冠-5</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>18-冠-6</p> </div> </div>
用途	<p>冠醚可以与金属离子形成配合物，不同的冠醚，分子中的空穴大小不同，可络合不同的金属离子，具有较高的选择性。例如：</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>作为相转移催化剂 (PTC)。冠醚分子内的氧原子可与水形成氢键，具有亲水性；而其外部的碳、氢原子具有疏水性，使它可将水相中的试剂包在内部带到有机相中来，可加速非均相反应。例如：</p> <div style="text-align: center;">    <math display="block">\text{C}_8\text{H}_{17}\text{Br} + \text{KF} \xrightarrow{18\text{-冠-6}} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{F}</math> </div>

## 六、环氧化合物

定义	1,2-环氧化合物简称环氧化合物 (epoxide)		
结构特点	是一个张力较大的三元环, 比开链醚活泼, 易发生开环反应		
开环反应	代表反应	$\text{环氧乙烷} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+} \text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \quad (\text{乙二醇})$ $\text{环氧乙烷} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \quad (2\text{-乙氧基乙醇})$ $\text{环氧乙烷} \xrightarrow[\text{H}^+ \text{ or } \text{OH}^-]{\text{PhOH}} \text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \quad (2\text{-苯氧基乙醇})$ $\text{环氧乙烷} \xrightarrow{\text{HX}} \text{XCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \quad (2\text{-卤代乙醇})$ $\text{环氧乙烷} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \quad (2\text{-氨基乙醇})$ $\text{环氧乙烷} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{NCCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \quad (2\text{-氰基乙醇})$ $\text{环氧乙烷} \xrightarrow{\text{RMgX}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OMgX} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \quad (\text{增加两个碳的醇})$	
	机制	<p>酸催化开环:</p>  <p>氧的质子化使碳氧键极性增强, 有利于亲核试剂进攻</p> <p>碱催化开环:</p>  <p>亲核试剂的亲核能力较强</p>	
	取向	<p>碱性条件</p>  <p>亲核试剂进攻位阻较小的碳原子</p> <p>酸性条件</p>  <p>亲核试剂进攻取代基较多的碳原子</p>	
	立体化学	 <p>酸、碱条件下, 均为 <math>\text{S}_{\text{N}}2</math> 机制</p>	

## 七、硫醇和硫醚

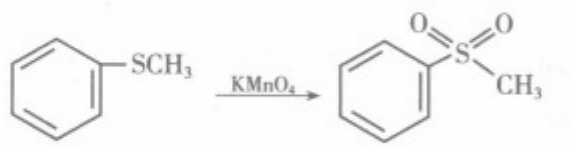
## (一) 硫醇和硫醚的命名

硫醇	$\text{CH}_3\text{SH}$ 甲硫醇 methanthiol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ 乙硫醇 ethanthiol	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\   \quad   \\ \text{SH} \quad \text{SH} \end{array}$ 1,2-丙二硫醇 1,2-prodithiol	硫醇的命名与醇类似, 只在“醇”字前加上“硫”即可。当分子中同时含有羟基和巯基时, 以醇为母体
		$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\   \\ \text{SH} \end{array}$ 2-巯基乙醇 2-mercaptoethanol		
硫醚	$\text{CH}_3\text{SCH}_3$ (二)甲硫醚 dimethylsulfide	$\text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_3$ 甲乙硫醚 ethyl methyl sulfide	$\text{PhSCH}_2\text{CH}_3$ 苯乙硫醚 ethyl phenyl sulfide	硫醚的命名与醇类似, 在“醚”字前加上“硫”即可

## (二) 硫醇和硫醚的化学性质

硫醇	硫醇的酸性 $\begin{aligned} \text{R-SH} + \text{NaOH} &\longrightarrow \text{R-SNa} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{RSH} + \text{HgO} &\longrightarrow (\text{RS})_2\text{Hg} \downarrow + \text{H}_2\text{O} \\ \text{RSH} + \text{Pb}(\text{Ac})_2 &\longrightarrow (\text{RS})_2\text{Pb} \downarrow + \text{HAc} \end{aligned}$ $\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-SH} \\   \\ \text{HC-SH} \\   \\ \text{H}_2\text{C-OH} \end{array} + \text{Hg}^{2+} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C-S} \\   \\ \text{HC-S} \\   \\ \text{H}_2\text{C-OH} \end{array} \text{Hg} \downarrow$	硫醇的酸性比醇和水强 重金属中毒解毒原理  硫醇易被氧化成二硫化物; 在强氧化剂作用下被氧化成磺酸
	氧化反应 $2\text{RSH} + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{RS-SR} + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{RSH} + \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{RS-SR} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{HS-CH}_2\text{-CH-COOH} \end{array} \xrightarrow{[\text{O}]} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\   \\ \text{HOOC-CH}_2\text{-CH-S-S-CH}_2\text{-CH-COOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$ 半胱氨酸                      胱氨酸 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH} \xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^+} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$	

续表

		续表
硫醚的生成	$\text{R}-\text{S}-\text{R} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{R}-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{S}}}-\text{R} \cdot \text{HSO}_4^-$ $\quad \quad \quad \downarrow \text{H}_2\text{O} \quad \quad \quad \longrightarrow \text{R}-\text{S}-\text{R} + \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{S} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \end{array} + \text{CH}_3\text{I} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{S}^+ \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \Gamma^-$	<p>硫醚与卤代烷作用生成的鎓盐较稳定，易溶于水，在水中以 <math>\text{R}_3\text{S}^+</math> 和 <math>\text{X}^-</math> 存在</p>
硫醚的氧化反应	$\text{R}-\text{S}-\text{R} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{R} \quad \text{亚砜(sulfoxides)}$ $\text{R}-\text{S}-\text{R} \xrightarrow[\Delta]{[\text{O}]} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}(=\text{O})-\text{R} \quad \text{砜(sulfones)}$ $\text{CH}_3\text{SCH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S}-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">二甲基亚砜(DMSO) (dimethylsulfoxide)</p>  <p style="text-align: center;">苯甲砜(methyl phenyl sulfone)</p>	<p>常温下，硫醚可被硝酸、铬酐、过氧化氢等氧化成亚砜。在高温下，被发烟硝酸、高锰酸钾等强氧化剂氧化成砜</p>

(孙学斌)