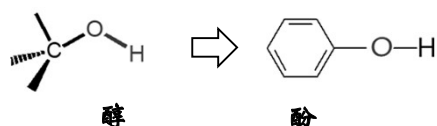
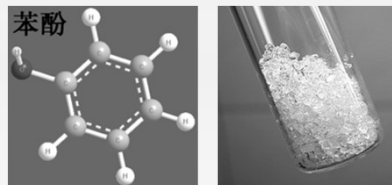


第九章 含氧化合物

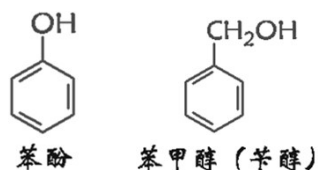
第二部分 酚、醚

第二节 酚



酚、醇都是烃的含氧衍生物 Hydroxyl group
 酚与醇有相同的官能团:羟基($-\text{OH}$)

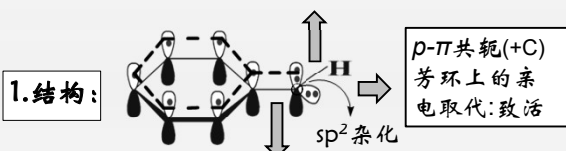
羟基直接与芳环相连者为酚, 简写为 $\text{Ar}-\text{OH}$



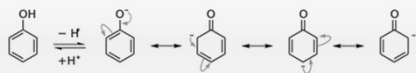
(羟基连在芳环侧链上饱和碳者为芳醇)

一、酚的结构、分类及命名

$\text{O}-\text{H}$ 键极性更大, 易于离解: 弱酸性

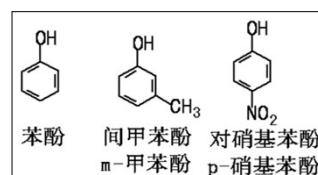


$\text{C}-\text{O}$ 键结合牢固, 不易断裂: OH 不易被取代

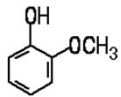


2. 分类: 根据分子中酚羟基的多少, 分为一元酚、二元酚、多元酚等

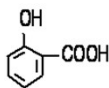
3. 命名: 一般以苯酚为母体, 苯环上的其它基团为取代基



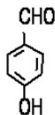
>当取代基的序列优先于酚羟基时，则按取代基的排列次序的先后，来选择母体



邻甲氧基苯酚
o-甲氧基苯酚



邻羟基苯甲酸



对羟基苯甲醛

二 酚的物理性质

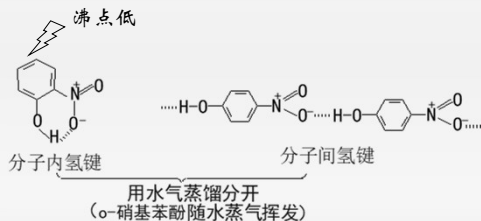
- **溶解度**：在水中部分溶解。酚具有杀菌防腐作用。
- **熔、沸点**：酚因能形成分子间氢键，大多为低熔点固体或高沸点的液体。

苯酚	b.p 182 °C	m.p 43 °C
甲苯	b.p 110 °C	m.p -93 °C

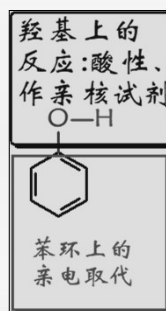


特例

- 邻硝基苯酚形成分子内氢键，故分子间不发生缔合，沸点相对较低。



三、酚的化学性质 三 酚的化学性质



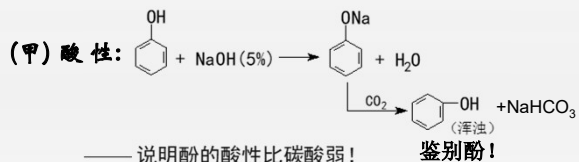
(1) 酚羟基的反应

酸性比醇强，
亲核性比醇弱

(2) 芳环上的反应

比苯更容易

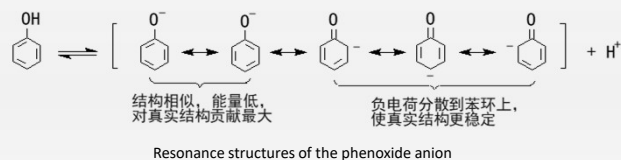
(1) 酚羟基的反应



酸性: H₂CO₃ > 酚 > 水 > 醇

pKa: ≈ 6.4 ≈ 10 ≈ 14 ≈ 18

为什么共振的结果使酚羟基容易解离出H⁺

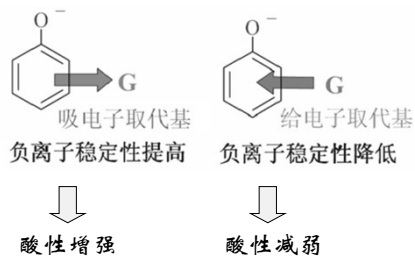


> 酚解离生成的芳氧基负离子，负电荷分散程度大，真实结构稳定

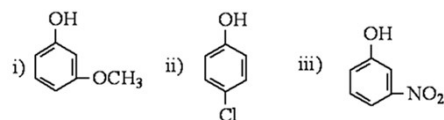
> 醇解离生成 C1CCCCC1[O-]，其负电荷是定域的

➤影响苯酚衍生物酸性的因素

①芳环上取代基的电子效应



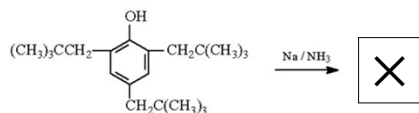
例：将下列化合物按酸性强弱排列成序，并请简单陈述理由。



酸性顺序为 (iii) > (ii) > (i)

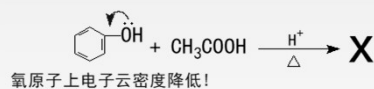
②酚羟基邻位取代基的空间位阻

- 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。



(乙)酯化反应--酚酯的生成

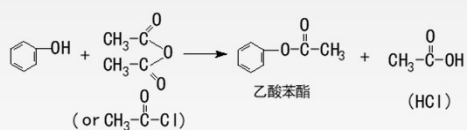
酚的亲核性弱，与羧酸进行酯化反应的平衡常数较小，成酯反应困难：



酚酯该如何制备？

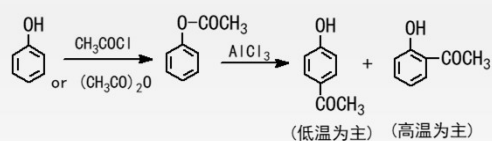
酚酯的生成

酚酯一般采用酰氯或酸酐与酚或酚钠制备：



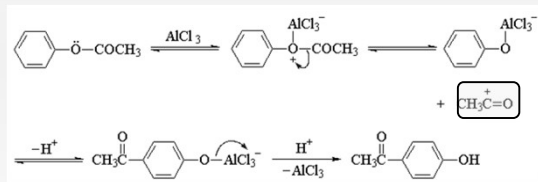
➤Fries重排

酚酯在三氯化铝等Lewis酸存在下，发生酰基重排生成邻或对羟基酚酮：

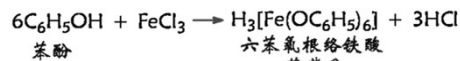


Fries重排可用来制备酚酮

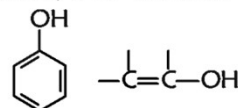
➤ Fries重排机理 (了解)



(丙) 与 FeCl_3 的显色反应鉴定酚



凡具有烯醇式结构的化合物都有这一显色反应



各类酚与三氯化铁反应所显颜色

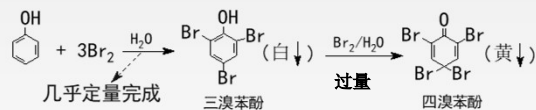
酚	苯酚	对甲 苯酚	间甲 苯酚	对苯 二酚	邻苯 二酚	间苯 二酚	连苯 三酚	α -萘 酚	β -萘 酚
与 FeCl_3 显色	蓝紫 色	蓝色	蓝紫 色	暗绿 色结 晶	深绿 色	蓝紫 色	淡棕 红色	紫红 色沉 淀	绿色 沉淀

不同的酚产生的颜色不同 蓝紫----棕红色

(2) 芳环上的亲电取代反应

$-\text{OH}$ 是一个强的致活基，使苯环更加容易进行亲电取代反应，新引入基上邻、对位。

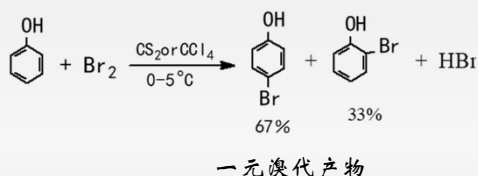
(甲) 卤化 (酚很容易卤化)



意义：① 检出微量 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ；② 定量分析 $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ (重量法)。

➤ 一元溴代产物

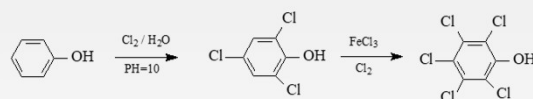
反应须在低温酸性或 CS_2 , CCl_4 等非极性溶剂中进行：



一元溴代产物

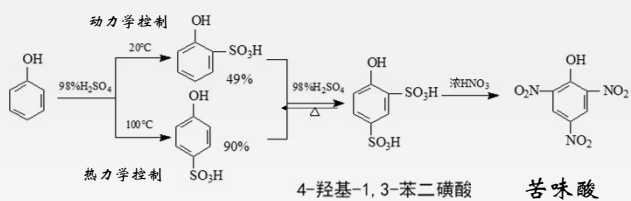
➤ 多元卤代产物

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

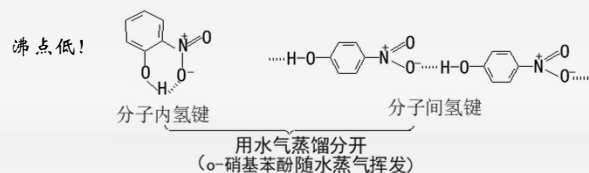
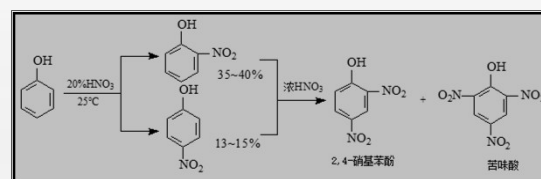


五氯苯酚是一种杀菌剂，也是一种灭钉螺（防止血吸虫病）的药物

(乙) 磺化

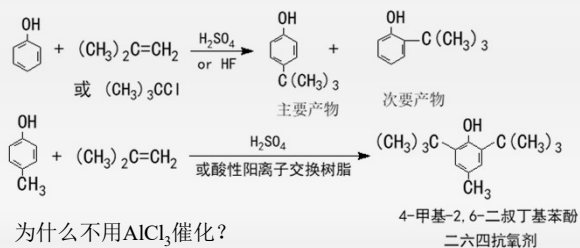


(丙) 硝化

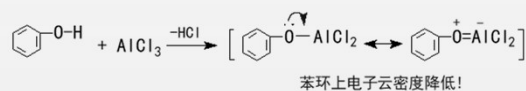


(丁) Friedel-Crafts反应

酚的烷基化反应一般用质子酸或酸性阳离子树脂催化



为什么不用 AlCl_3 催化?

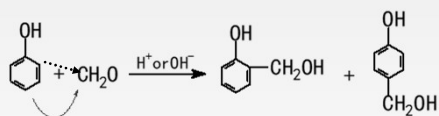


所以, 使酚的酰基化反应速率很慢。

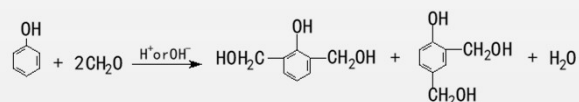
但升高温度, 酚的酰基化反应可成功进行。

(戊) 与甲醛缩合—酚醛树脂的合成(了解)

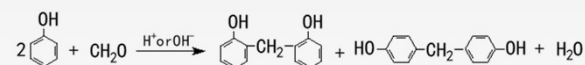
苯酚可与甲醛反应, 在-OH的o-、p-引入羟甲基:



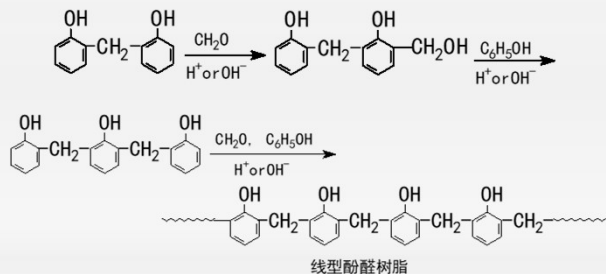
醛过量时:



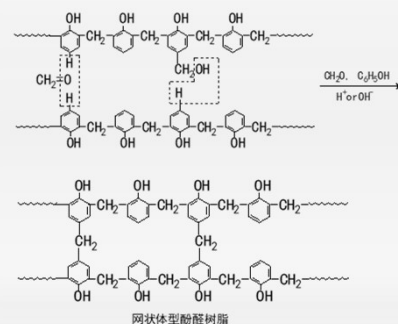
酚过量时:



以上中间产物与甲醛、苯酚继续作用，就可得到线型酚醛树脂：



线型酚醛树脂继续反应可生成网状体型酚醛树脂：



➤ 酚醛树脂用途

- 酚醛树脂用途广泛，可用做涂料、酚醛塑料、粘合剂等
- 如果在酚醛树脂中引入磺酸基或羧基等吸电子基团，则可得酚醛型阳离子交换树脂——净化水。

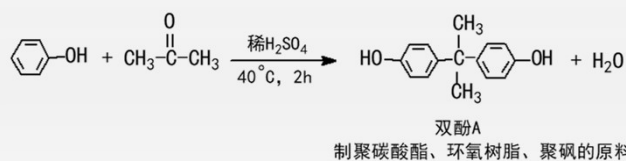


酚醛树脂



酚醛树脂耐火材料

(乙) 与丙酮缩合——双酚A及环氧树脂

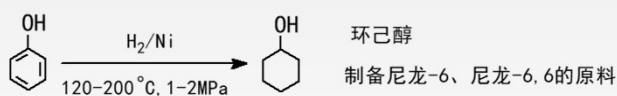


双酚A与环氧氯丙烷反应，可制备环氧树脂：

---可制备具有很强的粘结力的“万能胶”。

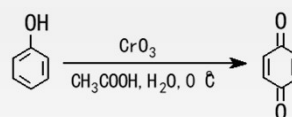
(3) 还原

苯酚经催化加氢后得到环己醇，这是工业上大量生产环己醇的主要方法。



(4) 氧化

在氧化剂作用下，酚被氧化成醌。



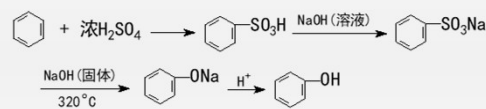
因含有醌式结构片断的化合物一般都有颜色，酚在空气中久置后颜色加深。

(二) 酚的制法

- ☒ (1) 苯磺酸盐熔融法
- ☒ (2) 从芳卤衍生物制备
- ☒ (3) 从异丙苯制备

(1) 苯磺酸盐熔融法

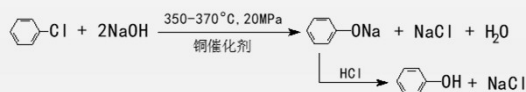
---最早的制酚方法



优点：设备简单，产率高，产品纯度好

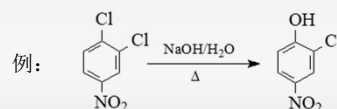
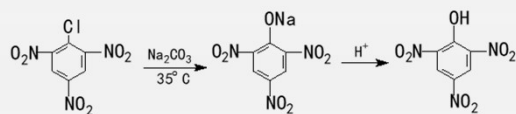
缺点：生成工序多，劳动强度大，较难实行自动化生产，污染大。

(2) 取代卤代苯水解法



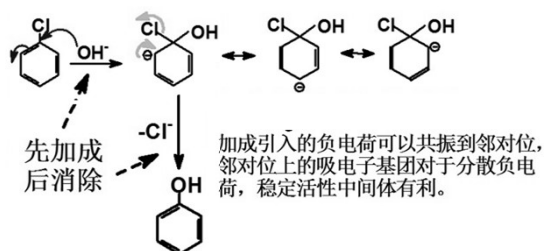
该反应条件苛刻，说明乙烯型卤代烃不易水解！

但是，若卤素原子的邻、对位有硝基等强吸电子基时，水解反应容易进行

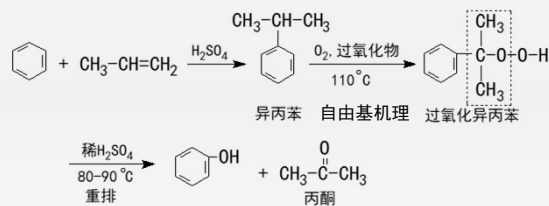


卤代苯水解制苯酚

机理——先加成，后消除



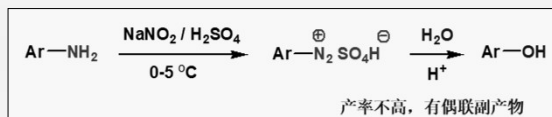
(3) 从异丙苯制备



该法是目前工业上制备苯酚最主要的方法。

☑ 通过重氮盐的水解制备酚

---含氮化合物



本节总结

① 酚的酸性及酚分子中C—O键的特殊稳定性

② 酚的化学性质

酚羟基的反应：酸性、与FeCl₃显色、酚酯的生成；

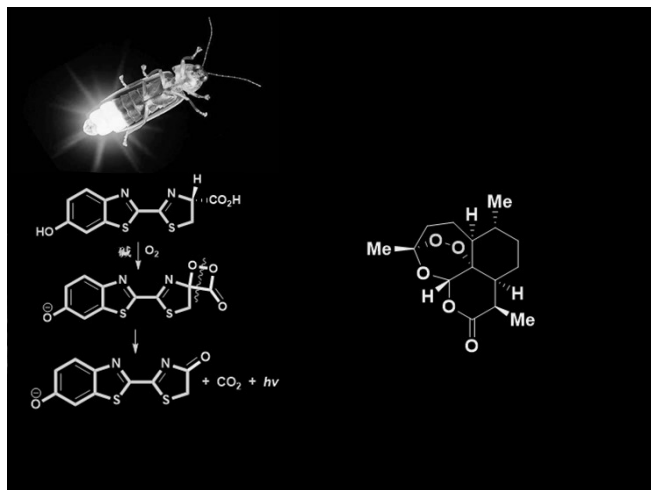
芳环上的亲电取代反应：卤化、硝化、磺化、烷基化及酰基化。

③ 酚的制法：异丙苯氧化法、卤苯衍生物水解法、磺化碱熔法

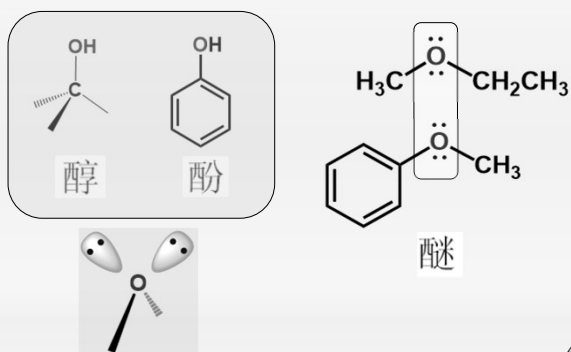
第三节 醚

分子中含有醚链(C—O—C)的化合物叫做醚

分子中含有醚链(C—O—O—C)的化合物叫做过氧醚



醚的结构



47

➤ 分类：

两个烃基相同时称为简单醚，不同时称为混合醚，当氧和碳成环时称为环醚

简单醚 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$ $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCH}(\text{CH}_3)_2$

混合醚 $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$ $\text{CH}_2=\text{CHOCH}_2\text{CH}_3$

环醚



除去过氧化物的方法：

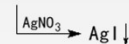
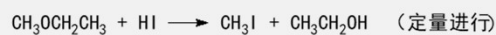
5%FeSO₄、5%NaHSO₃、5%NaI
均可洗去过氧化物。

防止过氧化物的生成：

- ① 将乙醚贮存于棕色瓶中；
- ② 在乙醚中加入铁丝（还原剂）。

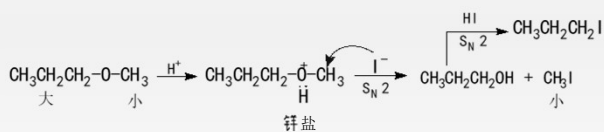
(3) 醚键的断裂

- 醚与HBr、HI作用，可使醚键断裂：

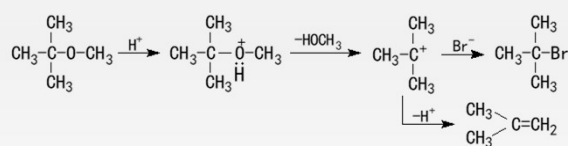


根据AgI的重量可推算出原来分子中-OCH₃的含量。（Zeisel法）

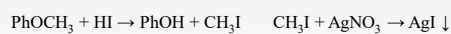
➤ 伯烷基醚与HI作用时，按S_N2机理进行：



➤ 叔烷基醚与HBr作用时，按S_N1机理进行：

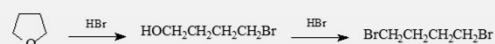
**反应活性**

- ◆ 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。

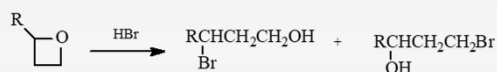


- ◆ 二芳基醚很难发生新键反应。

- ◆ 环醚在酸作用下开环生成卤代醇，酸过量生成二卤代烷：

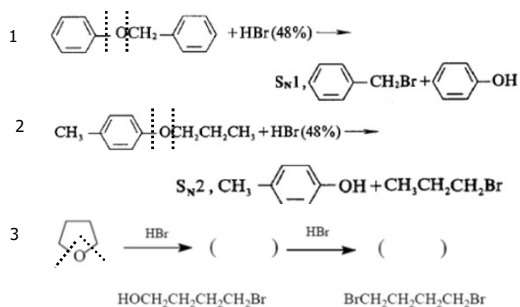


- ◆ 不对称环醚开环，得两种产物的混合物：



课堂习题

完成下列反应：



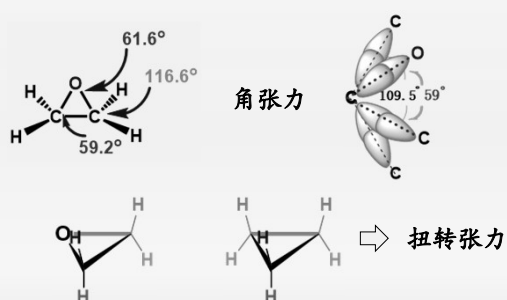
环 醚

(甲) 简单环醚



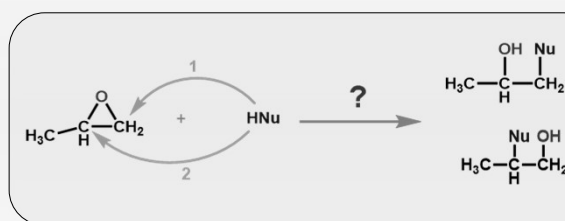
62

环氧乙烷的化学性质



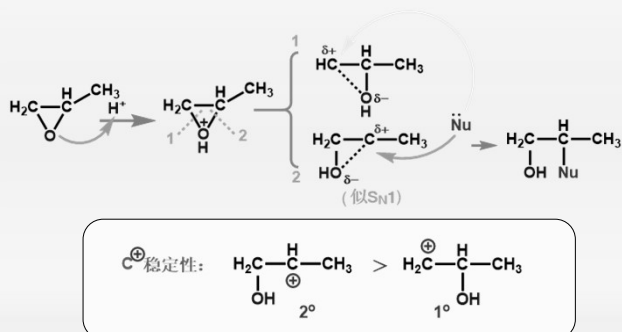
63

取代的环氧乙烷——开环选择性



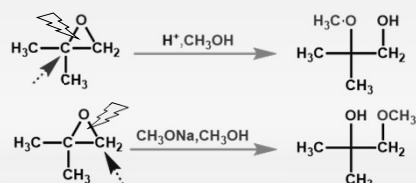
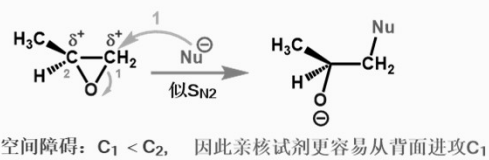
64

取代环氧乙烷——酸性条件开环



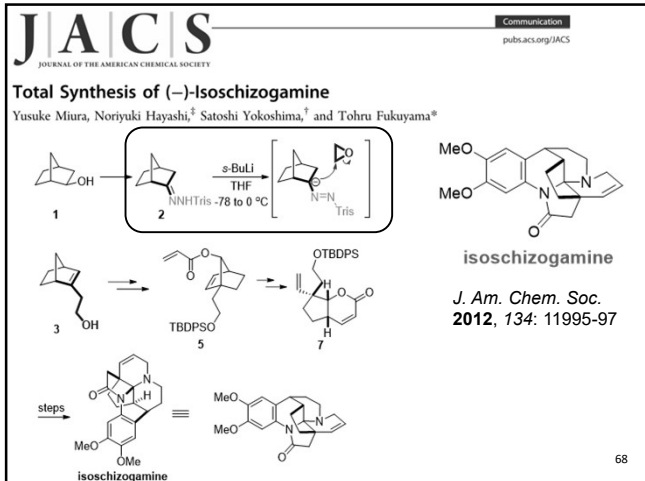
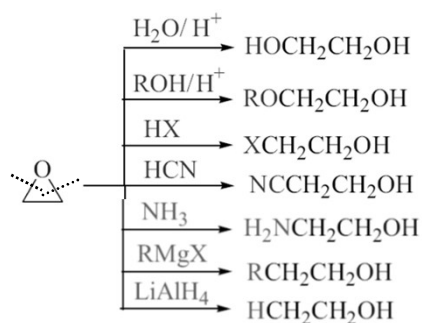
65

取代环氧乙烷——碱性条件开环

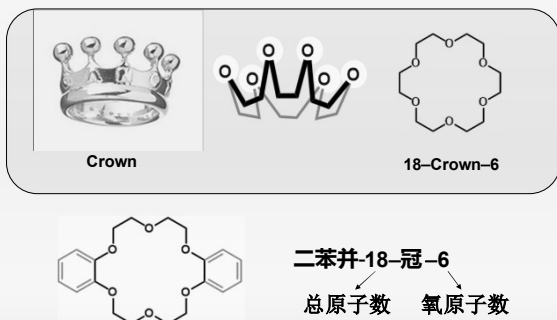


66

环氧乙烷——合成上的应用

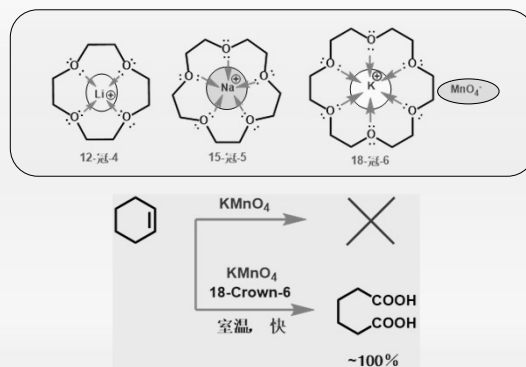


(乙) 冠醚 (Crown ether)



69

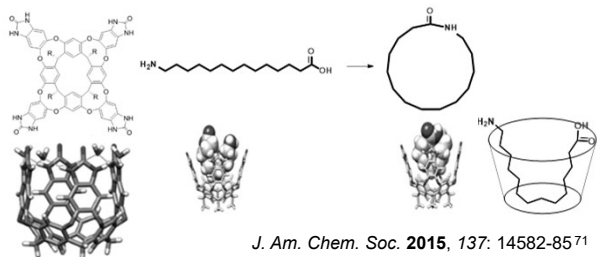
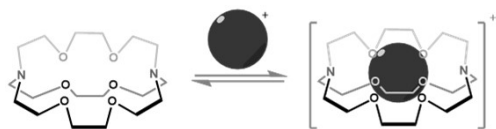
冠醚的性质



■ 冠醚用作相转移催化剂

70

(丙) 穴醚



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)

"主客体化学"
"host-guest chemistry"



Jean-Marie Lehn
(1939 ~)

"超分子化学"
"supramolecular"

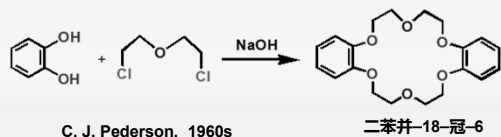
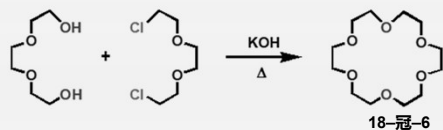


Charles J. Pedersen
(1904 ~ 1989)

发现了冠醚

72

3) 冠醚的制备 Williamson醚合成法



9.18 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。

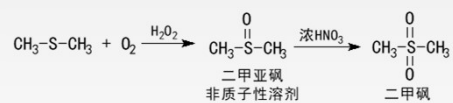


(二) 甲硫醚 (二) 乙硫醚 甲乙硫醚

硫醚的化学性质

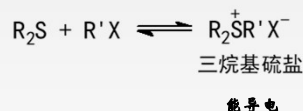
1) 氧化反应

硫醚被氧化后，生成亚砷及砷：



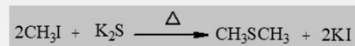
2) 亲核反应

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

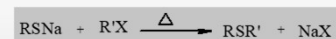


硫醚的制法

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。



不对称硫醚常用卤代烷与硫醇盐来制备



9.16 醚的制法

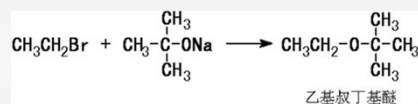
(1) Williamson合成法

(2) 醇脱水

(3) 酚醚的生成

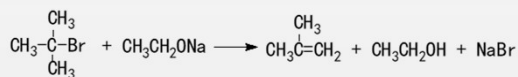
(1) Williamson合成法

威廉森合成法是在无水条件下用卤代烃与醇钠或酚钠反应，合成对称或不对称醚。S_N2机理

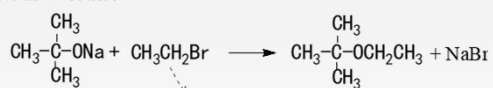


注意!

➤不能用叔卤代烷做原料制醚，因叔卤代烷在碱性条件下易消除：



三级卤代烷，易消除

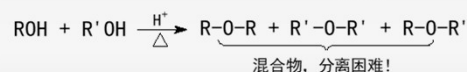
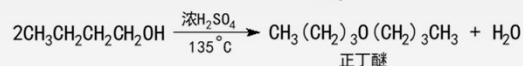
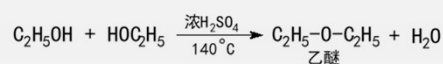


一级卤代烷，易取代

故制备具有叔烷基的混醚时，应采用伯卤代烷与叔醇钠反应。

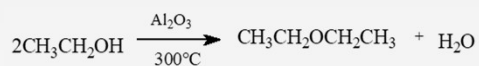
(2) 醇脱水

此法适用于制备低级单纯醚，不能制高级醚和混合醚。



➤ 催化剂

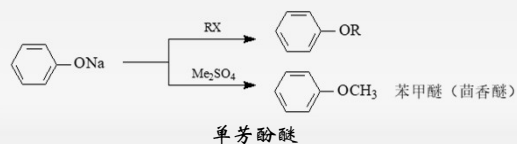
- 除硫酸外,也可用芳香族磺酸、氯化锌、氯化铝、氯化硼等作催化剂。
- 工业上生成乙醚采用 Al_2O_3 作脱水剂。



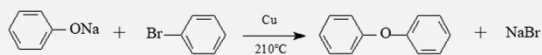
(3) 酚醚的生成和克莱森重排

① 酚醚的生成

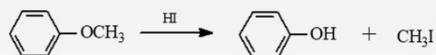
- 酚羟基的碳氧键比较牢固,一般不能通过酚分子间脱水来制备,通常由酚盐负离子作为亲核试剂参与反应。



- 二芳酚醚可用酚钠与芳卤衍生物作用制备,但因芳环上卤原子不活泼,通常需要在铜催化下加热制备。

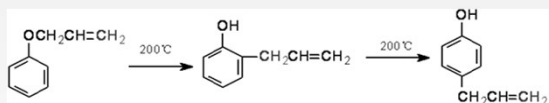


- 酚醚化学性质比酚稳定,不易氧化。
- 但易被氢碘酸HI分解,生成原来的酚和碘代烷。
- 在有机合成上,常利用此方法来“**保护酚羟基**”



② 克莱森重排

烯丙基芳基醚在高温下重排为邻烯丙基酚,邻烯丙基酚可以进一步重排为对烯丙基酚的反应称**克莱森重排**。



本章重点

① 醇(4种) 酚(3种) 和醚(2种) 的制法

② 醇、酚和醚的化学性质:

- 醇的化性: 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。
- 酚的化性: 酸性、酯化、显色及亲电取代反应。
- 醚的化性: 过氧化物的生成、质子化、醚键的新裂。

练习:

1. 回答下列问题:

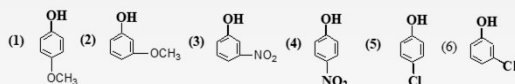
(1) 将下列化合物按沸点的高至低排列 (不要查表)。

a. 3-己醇 b. 正己烷 c. 2-甲基-2-戊醇 d. 正己醇

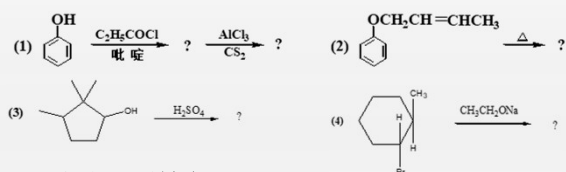
(2) 下列化合物碱最强的是:

a. $(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$ b. $\text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$
ONa c. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa}$

(3) 比较下列化合物的酸性强弱:



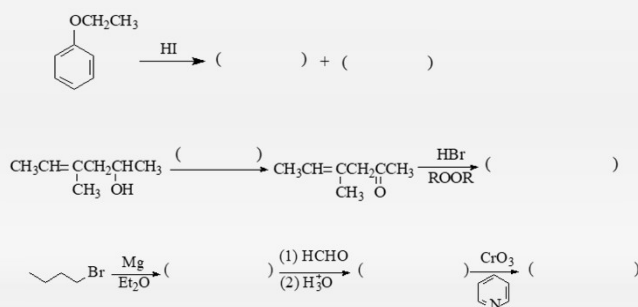
2. 完成下列反应:



3. 完成下列转变:



完成下列各个反应。

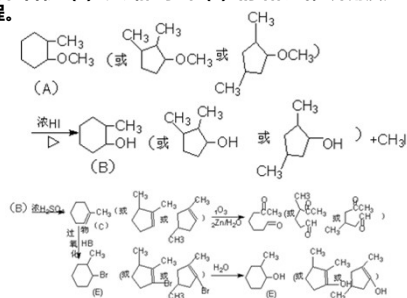


4. 用化学方法鉴别下列化合物

- A 正丁醇、2-丁醇、2-丁烯-1-醇
- B 苯甲醇、苯甲醚、对甲苯酚
- C 正丁醇、2-甲基-2-丁醇、甘油

5. 某化合物分子式为 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}$ (A), 不与金属Na、NaOH及 KMnO_4 反应, 而能与浓碘酸作用, 生成化合物 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}$ (B), (B) 与浓 H_2SO_4 共热生成化合物 C_7H_{12} (C), (C) 经臭氧化水解后得产物 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (D), (D) 的IR图上在 $1750-1700\text{cm}^{-1}$ 处有强吸收峰, 而在NMR图中有两组峰具有如下特征: 一组为 (1H) 的三重峰 ($\delta=10$), 另一组是 (3H) 的单峰 ($\delta=2$), (C) 在过氧化物存在下与氢溴酸作用得 $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{Br}$ (E), E经水解得化合物 (B)。试推导出 (A) 的结构式, 并用反应式表示上述变化过程。

答案:



第九章作业

一. 醇酚醚

9-1 (1-3, 5)

9-2 (2, 3, 5-7, 9)

9-3

9-5 (3)

9-7 (1-6, 8)

9-8

9-10