

## Chapter07 醇、酚、醚

### 分类和命名

醇的命名

普通命名法

系统命名法

### 醇类化合物

#### 醇的化学性质

酸碱性

卤代

被卤化氢卤代( $S_N1$ )

☆ 醇的鉴别

☆ 被三(五)卤化磷、亚硫酰氯(二氯亚砷)等卤化

酯化

脱水反应

威廉姆成醚反应

☆ 氧化反应

一元醇的氧化

邻二醇的氧化

## 酚

酚的分类

酚的命名

酚的结构

酚的物理性质

酚的化学性质

弱酸性

和 $FeCl_3$ 的显色反应

成醚反应

酯化反应

苯环上的亲电取代

磺化反应

氧化反应

## 醚

醚的结构和命名

醚的物理性质

醚的化学性质

醚的碱性

醚的氧化

环醚

☆ 环氧乙烷

# Chapter07 醇、酚、醚

---

## 分类和命名

---

按烃基种类分

- 脂肪醇 乙醇
- 脂环醇 环戊醇 薄荷醇
- 芳香醇 苄醇

按羟基数目

- 一元醇
- 二元醇
- 多元醇

按羟基所连碳原子种类

- 伯醇（一级醇）
- 仲醇（二级醇）
- 叔醇（三级醇）

## 醇的命名

---

### 普通命名法

### 系统命名法

- 首先确定羟基是最主要的官能团
- 选择含羟基的最长碳链
- 如果是不饱和醇，主链应含双键或叁键，编号遵循最低原则

## 醇类化合物

---

醇：烃基+羟基

醇的化学性质和羟基紧密相关

推电子基团减弱酸性

吸电子基团增强酸性

# 醇的化学性质

---

## 酸碱性

---

酸性：

碱性：利用这一性质，可以除去烷烃中少量的醇

yang盐中C – O键变弱

O原子吸电子能力增大幅强，碳氧键中氧原子电子云密度大，碳氧键被活化，羟基容易被取代

## 卤代

---

### 被卤化氢卤代( $S_N1$ )

酸性条件下

浓硫酸作为催化剂

浓硫酸没有起吸水作用，吸水不是催化剂的性质（吸水会让平衡右移）

反应活性：烯丙醇/苄醇>叔醇>仲醇>伯醇

对于伯醇的卤代，可能是 $S_N2$ 反应

☆ 碳正离子的重排

叔碳正离子能量低，稳定性高

### ☆ 醇的鉴别

卢卡斯试剂

无水 $ZnCl_2$ 的浓盐酸溶液;鉴别低级醇

苄醇和烯丙基醇能生成稳定的碳正离子，容易生成碳正离子，反应快（同叔醇）

## ☆ 被三(五)卤化磷、亚硫酰氯(二氯亚砷)等卤化

亚硫酰氯：良好的氯化试剂和脱水试剂(与水生成 $\text{SO}_2$ 和 $\text{HCl}$ )

实验室中常用的制备卤代烃的方法

不经过碳正离子，避免重排

## 酯化

---

不仅和有机酸反应，也可以与无机酸反应，如硝酸酯，硫酸酯等

下图3硫酸二烷基酯

## 脱水反应

---

较低温度下得到醚，较高温度下得到烯

消除反应得到烯，遵循扎伊采夫规则

如果可能的话，优先生成共轭体系

## 威廉姆成醚反应

烷氧基负离子和卤代烃反应得到醚，这是合成非对称醚的有效方法

叔卤代烃和乙烯型卤化物不发生该反应(消去反应和低活性)

合成四氢呋喃

1,4 - 丁二醇/1 - 溴 - 4 - 丁醇

## ☆ 氧化反应

---

### 一元醇的氧化

$\alpha$  - H被氧化为羟基，分子内脱水

伯醇被氧化为酸

伯醇有两个 $\alpha$  - H

仲醇被氧化为酮

仲醇有一个 $\alpha$  - H

叔醇难以被氧化

叔醇没有 $\alpha - H$

对 $KMnO_4$ 或 $K_2Cr_2O_7$ 颜色变化非常明显，可以用于检测乙醇(伯醇)

PCC氧化

三氧化铬的吡啶络合物可以高效地将伯仲醇氧化为醛酮，且不影响烯键

工业上更常见的氧化醇用的是催化脱氢

有机化学中，脱氢为氧化，加氢为还原

## 邻二醇的氧化

被高碘酸氧化，得到相应的醛或酮

鉴别分子中是否含邻二醇结构

醇羟基所连的碳 - 碳键断裂，断口各结合一个羟基，再失水

# 酚

---

## 酚的分类

---

按照羟基数目，可以分为一元酚、多元酚等

## 酚的命名

---

酚字前加上芳基的名称，其他取代基、位次放在前面

## 酚的结构

---

- 酚羟基采取 $sp^2$ ，有三个杂化轨道，其中一个和苯环成键，另一个和氢原子成键，剩余一个则是孤对电子
- 构成了一个大的 $p - \pi$ 共轭结构
- 电子云流向苯环，导致 $C - O$ 键加强， $O - H$ 键减弱，因此苯酚中的氢更容易理解，具备弱酸性

## 酚的物理性质

- 形成氢键，沸点剧烈升高
- 室温下为固态或液态
- 无色固体或液体，但氧化后呈浅红色
- 常温下微溶于水，加热后可以混溶
- 密度大于水，毒性、腐蚀性

## 酚的化学性质

---

### 弱酸性

苯氧负离子的负电荷可以分散到苯环上，增加了稳定性，因此酸性增大

酸性：醋酸>碳酸>苯酚>水>乙醇

对于苯酚，苯环上连有吸电子基会增强酸性，连有推电子基会减弱酸

为什么苦味酸是一种强酸

硝基是一个吸电子基团，诱导效应和共轭效应都使羟基氧上的负电荷更多地离域移向苯环，能生成更稳定的对硝基苯氧负离子

### 和 $\text{FeCl}_3$ 的显色反应

- 这是因为酚以及烯醇结构都可以和三氯化铁发生络合，得到各种颜色的络合物
- 这个反应很灵敏，可以用来判断是否有酚羟基或烯醇的存在
- ☆ 苯酚与氯化铁呈蓝紫色(答题时写为显色，因为酚类不一定都显蓝紫色)

### 成醚反应

酚在碱性溶液中和卤代烃或硫酸酯反应生成相应的醚

[反应2] 亲核取代 硝基是强吸电子基团，苯环电子云移向硝基，苯环电负性与氯原子电负性差距大，氯原子被活化

## 酯化反应

一般和酰氯或酸酐和酚反应制备酯

酚和羧酸直接反应的速率慢

## 苯环上的亲电取代

苯酚是强活化的苯环，易发生亲电取代

[反应1]三溴苯酚是白色固体，这个反应迅速 可以鉴别苯酚

[反应2]产物分离 分子内氢键 分子间氢键

## 磺化反应

较低温度(动力学反应)下得到邻位取代产物，较高温度(热力学反应)下得到对位产物

## 氧化反应

酚在空气中就会被氧化为醌。酚羟基越多越容易被氧化

## 醚

### 醚的结构和命名

醚可以看作醇或酚中羟基上的氢被烃基取代的产物，可以分为单醚，混醚

分子中由碳环的称为环醚，氧原子在碳环中的醚称为内醚或环氧化合物

氧是 $sp^3$ 杂化，醚是一类路易斯碱，碱性比醇强

醚可以和酸形成yang盐，也可以和路易斯酸形成络合物，如 $BF_3$ ,  $AlCl_3$ ,  $RMgX$  等，因此格氏试剂在醚中有较好的溶解性，常用薏米或四氢呋喃来制备格氏试剂

### 醚的物理性质

- 和同级别烷烃有类似的沸点，分子中有极性
- 低级的醚在水肿有一定的溶解性，但大多数醚不溶于水

- 环氧乙烷，1, 4 - 二氧六环。四氢呋喃均可和水混溶。乙醚是一种常用的萃取剂

## 醚的化学性质

---

### 醚的碱性

三氯化铝

☆ 醚键的断裂

[ 反应必考]

- 共轭的碳氧键不断裂
- 位阻大的不断裂

### 醚的氧化

醚氧原子使得其 $\alpha$ 碳上的自由基或碳正离子稳定性增加，因此 $\alpha$ 位的C – H易被氧气氧化为过氧化物

过氧化物是爆炸性的，因此久置的醚在蒸馏时需要加入金属钠

金属钠可以脱水(作为干燥剂)，还原过氧化物(作为还原剂)

## 环醚

---

### ☆ 环氧乙烷

角张力大，容易开环加成

亲核试剂与碳成键， $\delta^+$  碳断开碳氧键

☆ 与格氏试剂反应可以延长碳链

### 冠醚

水溶性良好(氧原子电负性强，易与水形成氢键)

金属阳离子的富集(环中央)



