

第九章 醇，酚，醚 (2)

主要内容

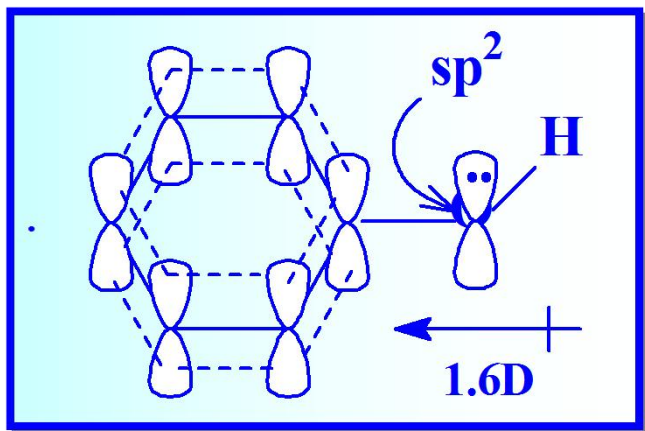
- 酚的分类，命名及结构
- 酚羟基上的反应
- 芳环上的亲电取代反应
- 氧化反应

第二部分 酚

一. 酚的结构及命名

1. 结构

酚是羟基直接与芳环相连的化合物, 通式为 ArOH 。



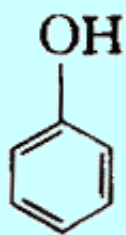
p- π 共轭

- ① 苯环上电子云密度增加;
- ② 酚羟基氢的离解能力增强。

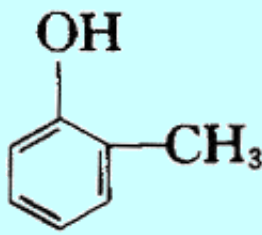
2. 命名

酚的命名一般是在酚字的前面加上芳环的名称作为母体, 再加上其它取代基的名称和位次。特殊情况下也可以按次序规则把羟基看作取代基来命名。

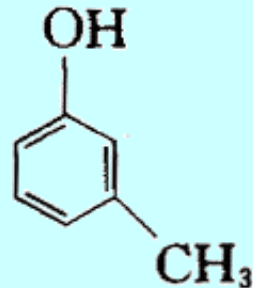
一元酚



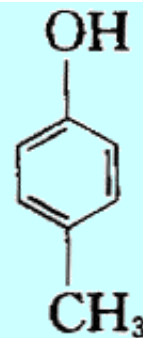
苯酚



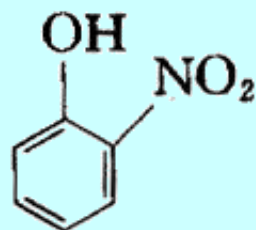
邻甲苯酚



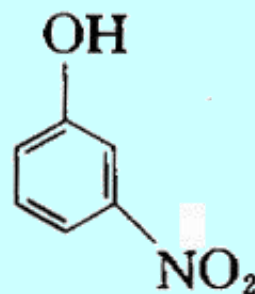
间甲苯酚



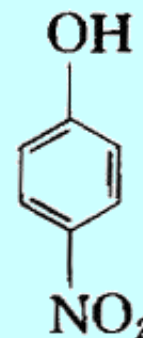
对甲苯酚



邻硝基苯酚

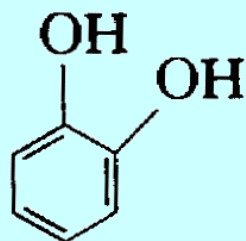


间硝基苯酚

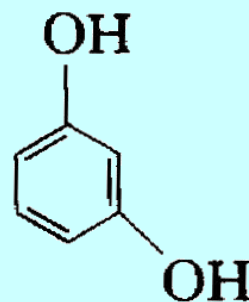


对硝基苯酚

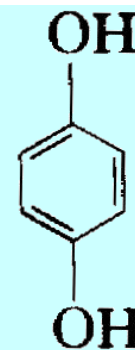
二元酚



邻苯二酚

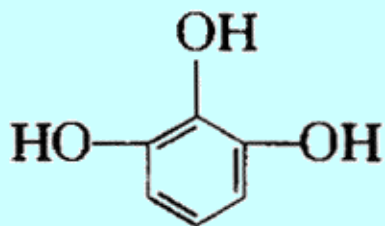


间苯二酚

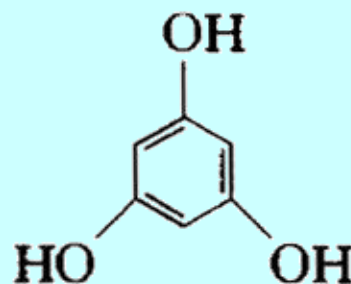


对苯二酚

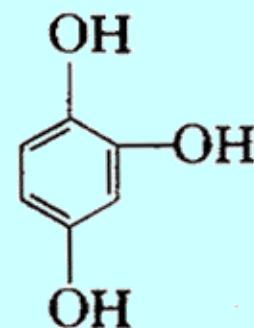
三元酚



1,2,3-苯三酚
(连苯三酚)

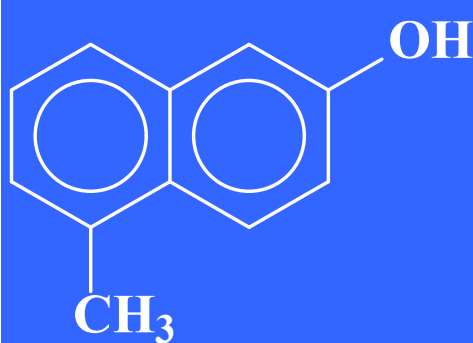


1,3,5-苯三酚
(均苯三酚)

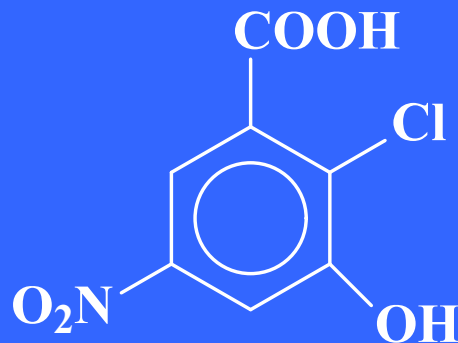


1,2,4-苯三酚
(偏苯三酚)

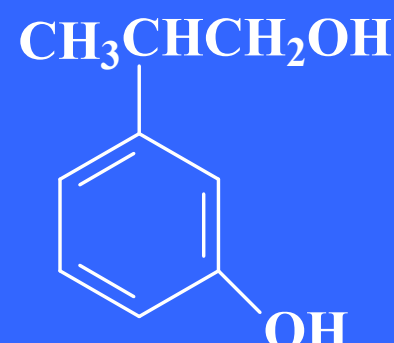
其他



5-甲基-2-萘酚



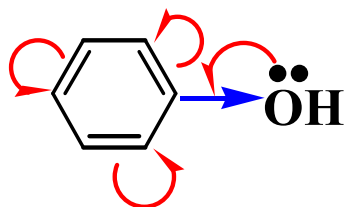
5-硝基-3-羟基-2-氯苯甲酸



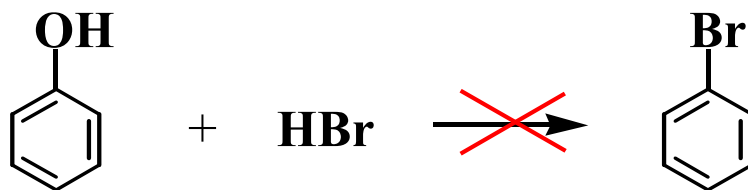
2-(3-羟基苯基)-1-丙醇

二. 酚的化学性质

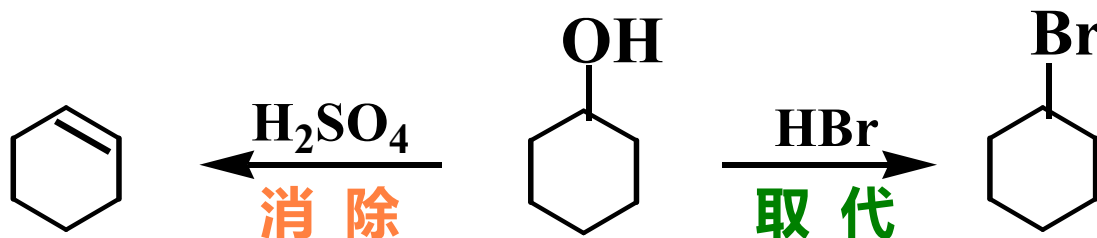
酚与醇的不同之处:



由于存在p- π 共轭，C-O键结合较为牢固，所以酚羟基不易进行亲核取代反应。如：



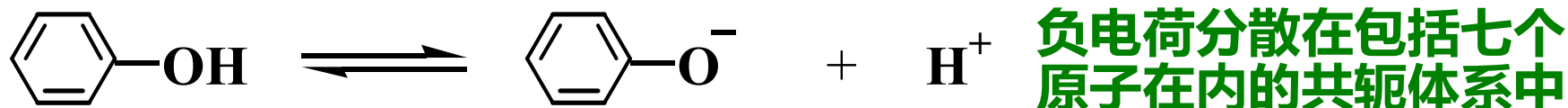
而醇却可以，如：



(一) 酚羟基上的反应

1. 酚的酸性

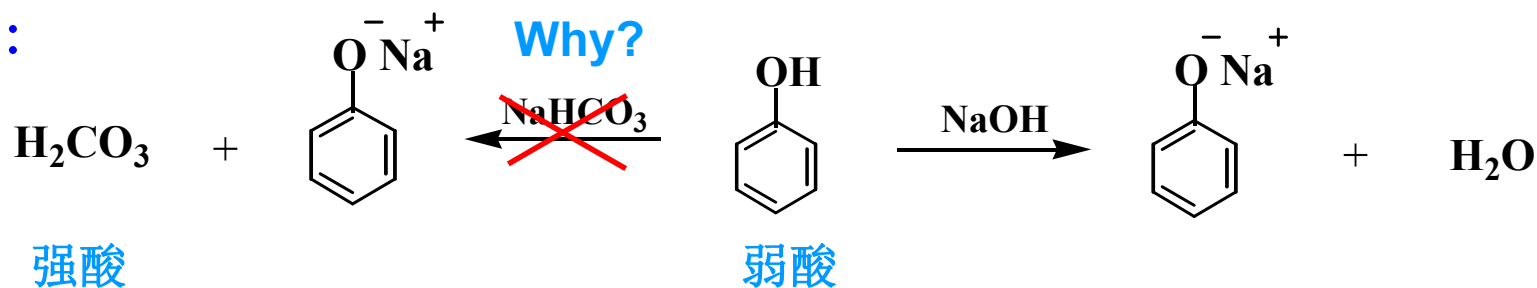
p,π-共轭效应和氧原子的 - I 效应共同影响的结果，必然导致酚的O-H键之间的电子更偏向于氧，这就有利于氢原子的解离，而表现出一定的酸性。



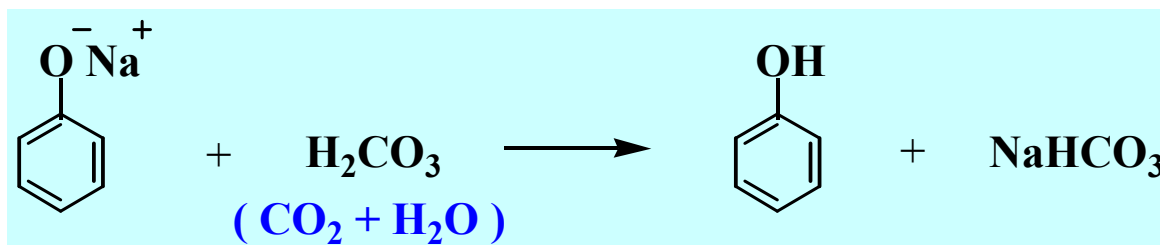
苯酚不但具有一定的酸性，而且其酸性比醇强，但它仍是一个弱酸，其酸性比碳酸还要弱。

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	CH_3OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	H_2CO_3
<i>pKa</i>	10.00	15.5	17	6.18

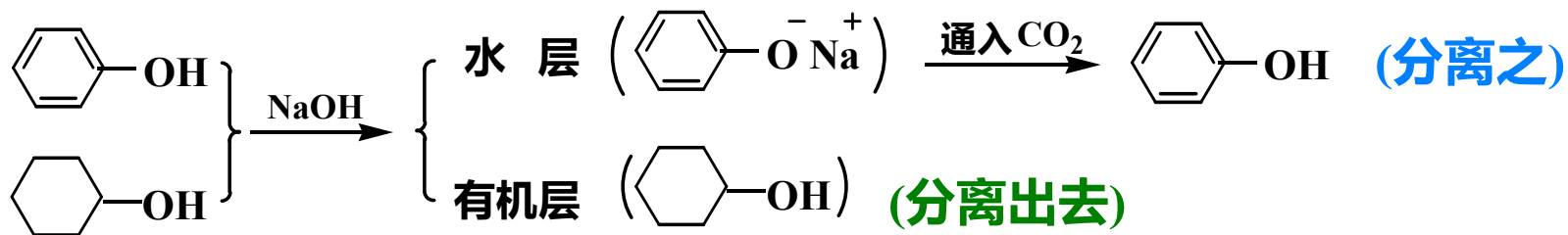
成盐：



然而，强酸却可以置换弱酸形成的盐，故下面反应可以发生。



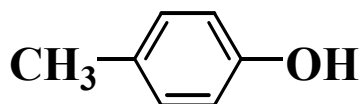
这一反应可用于分离提纯。如：如何除去环己醇中含有的少量苯酚？



注意:取代基的电子效应对取代酚酸性的影响

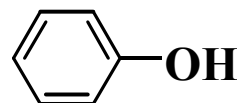
连有供电子基时，将使酸性↓；供电子基数目越多，酸性越弱。

相反，连有吸电子基时，将使酸性↑；吸电子基数目越多，酸性越强。

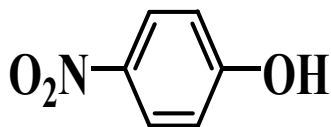


pKa

10.26



10.00

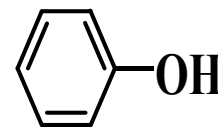


pKa

7.15



8.39



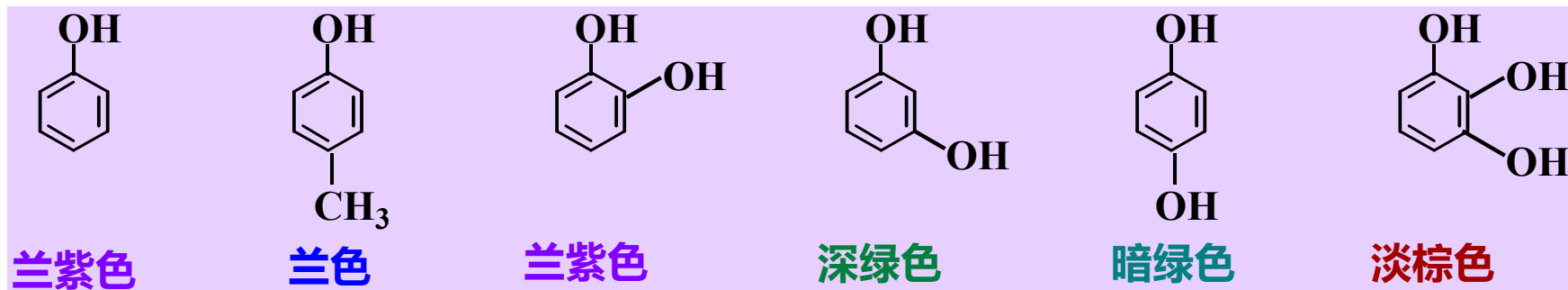
10.00

2. 与FeCl₃的显色反应

酚与其它具有烯醇式结构的化合物类似，可与FeCl₃溶液发生显色反应。——可以作为酚类化合物的鉴别反应

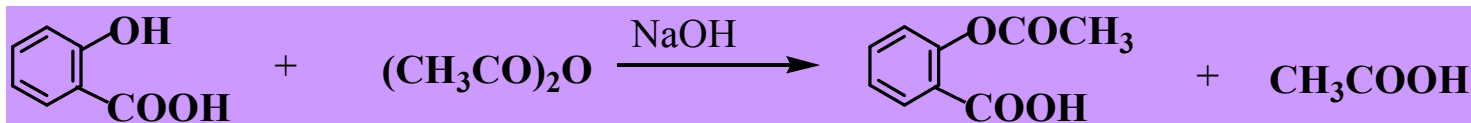
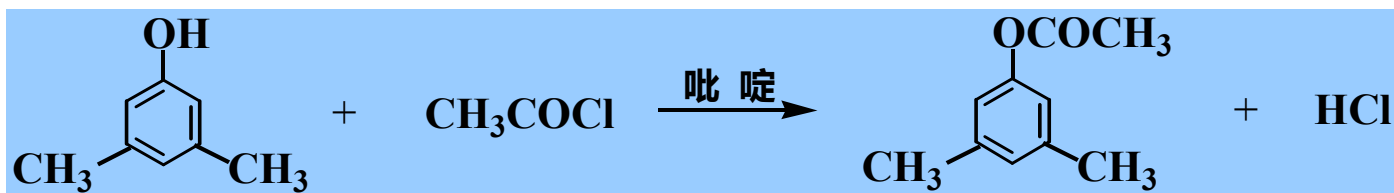


不同酚与FeCl₃溶液作用显示的颜色不尽相同。如：



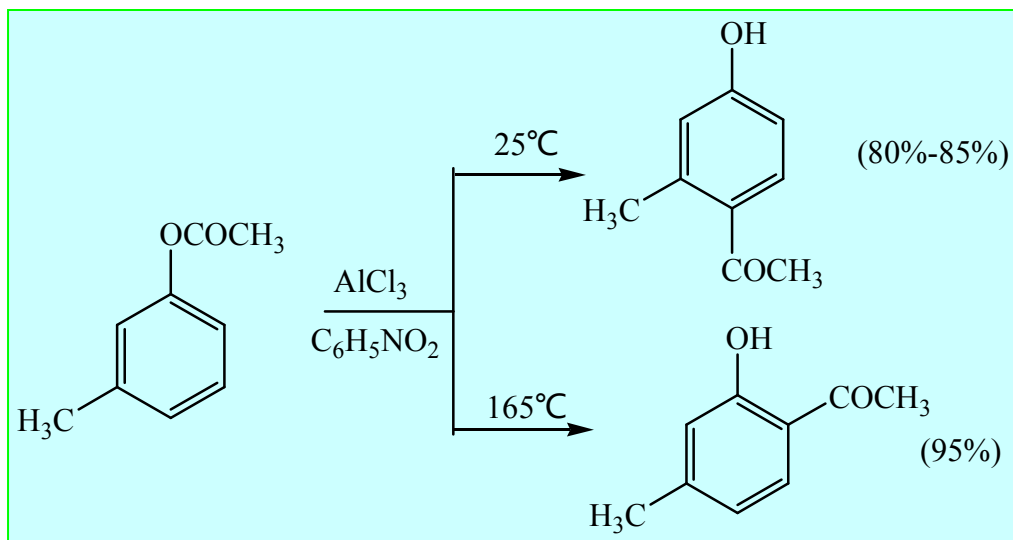
3. 成酯反应

酚与醇不同，其成酯反应比较困难，这是因为酚的亲核能力弱，与羧酸反应的平衡常数较小，因此，制备酚酯需在碱性条件下，与反应活性较高的酰卤或酸酐作用方可实现。如：



弗里斯 (Fries) 重排:

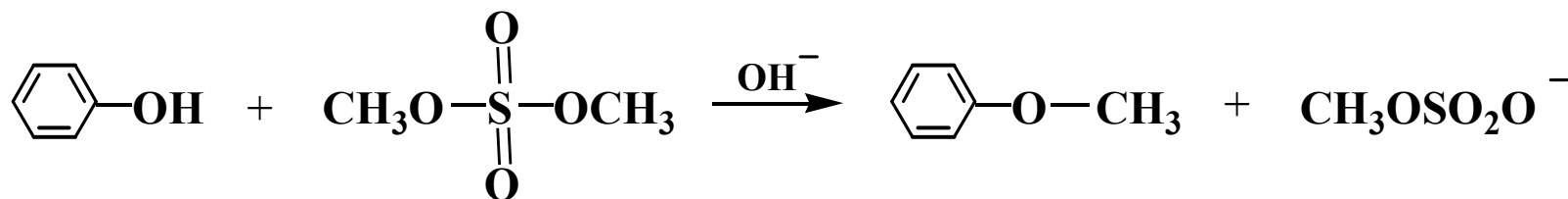
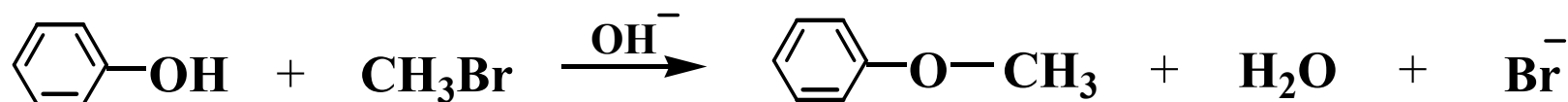
酚酯与路易斯酸一起加热，可发生酰基重排，生成邻羟基基和对羟基芳酮的混合物。



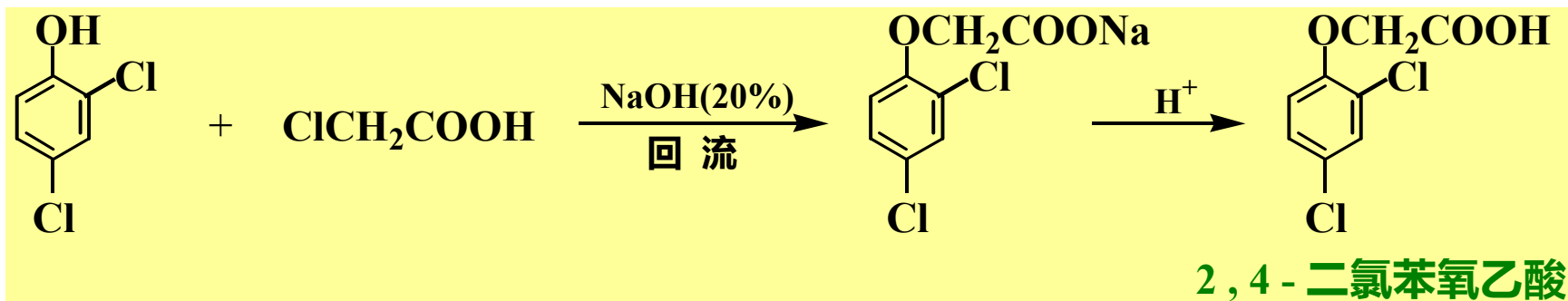
4. 成醚反应

与醇相似，酚也可成醚，但与醇又有不同之处，即酚不能分子间脱水生成醚。

制备**烷基芳基醚**可通过Williamson法得以实现。一般是通过芳氧负离子与卤代烃及其衍生物或硫酸酯经 S_N2 反应完成的。如：

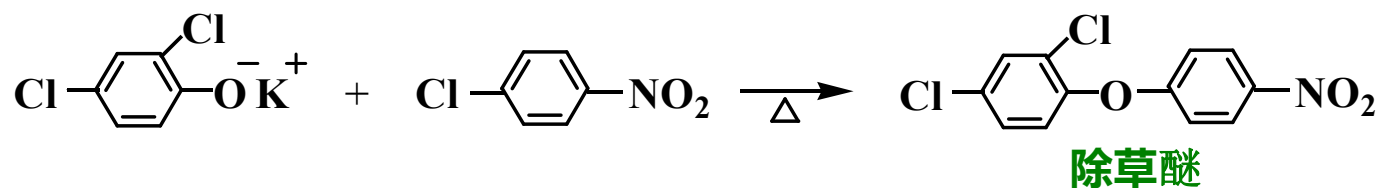
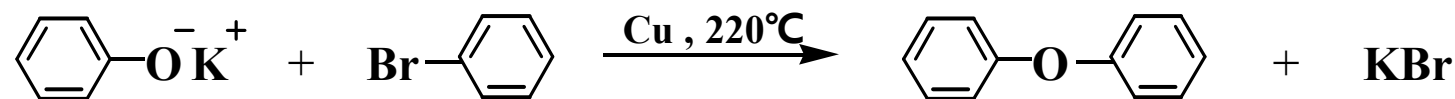


硫酸二甲酯做
烷基化试剂



2,4-二氯苯氧乙酸既是植物生长调节剂，又是一种除草剂。

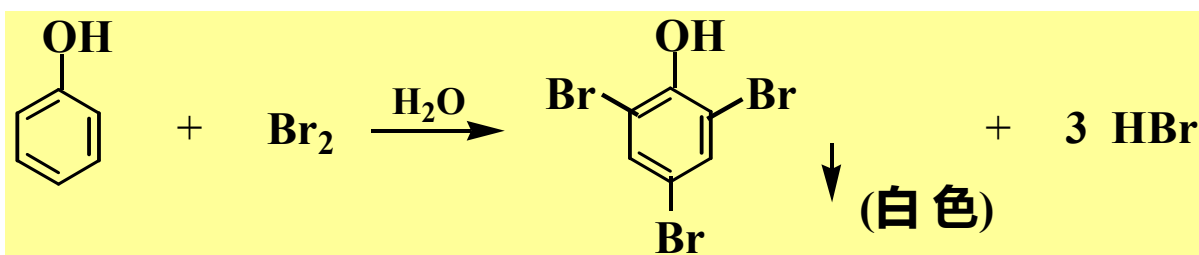
二芳基醚的制备比较困难，因为芳卤难与亲核试剂反应；但当卤原子的邻、对位有强吸电子基时，反应则易于发生。如：



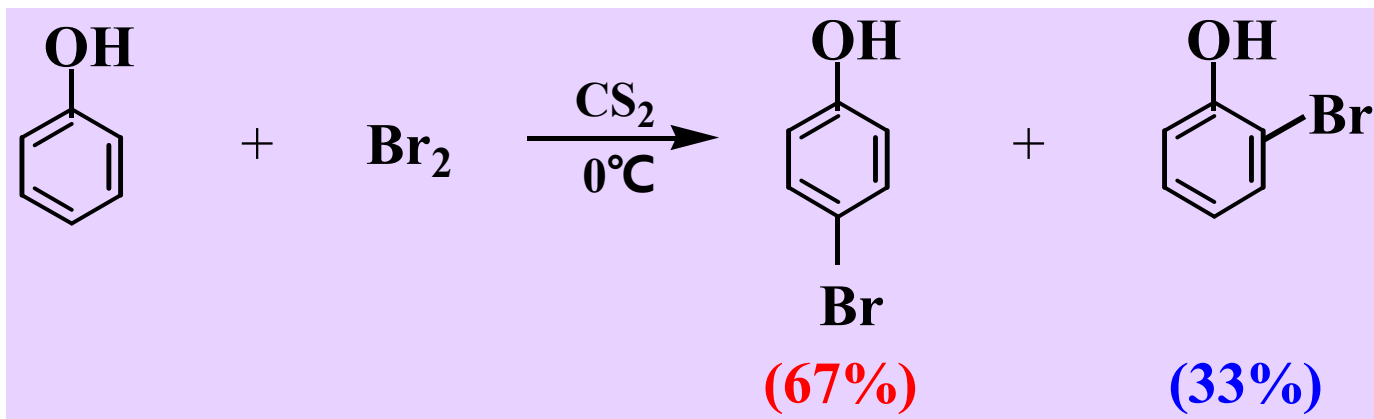
(二) 芳环上的反应

1. 卤代

芳卤的生成往往需在 FeX_3 的催化下完成，但苯酚的卤代不需催化即可立即与溴水作用，生成2, 4, 6 - 三溴苯酚。

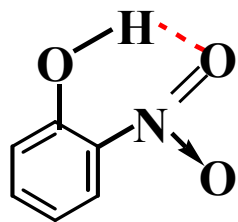
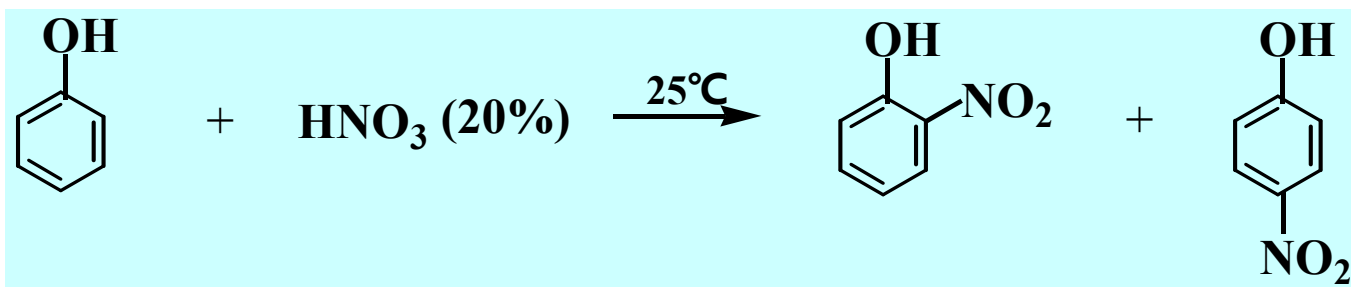


然而，苯酚的溴代在较低的温度和弱极性溶剂或非极性溶剂中(如 CS_2 或 CCl_4)进行卤代，则可得到一溴苯酚，且以对位产物为主。

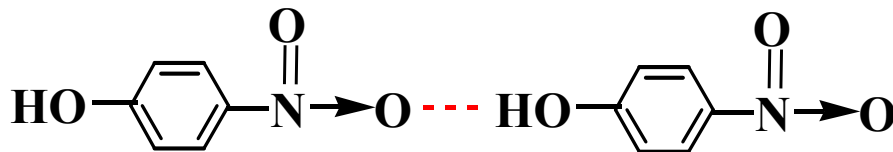


2. 硝化

苯酚的硝化在室温下即可进行，但因苯酚易被氧化，故产率较低。



分子内氢键
(沸点较低)



分子间氢键
(沸点较高)

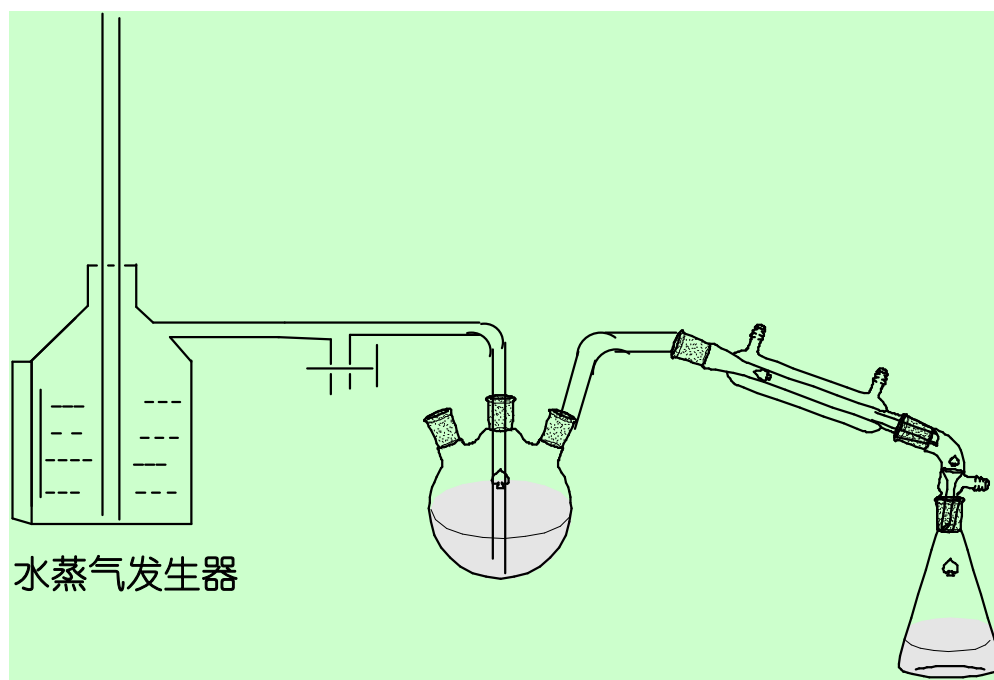
m. p.
114°C

m. p. 为45°C，水溶性差，
可用水蒸气蒸馏法蒸出。

故可借助水蒸气蒸馏法将二者分开。

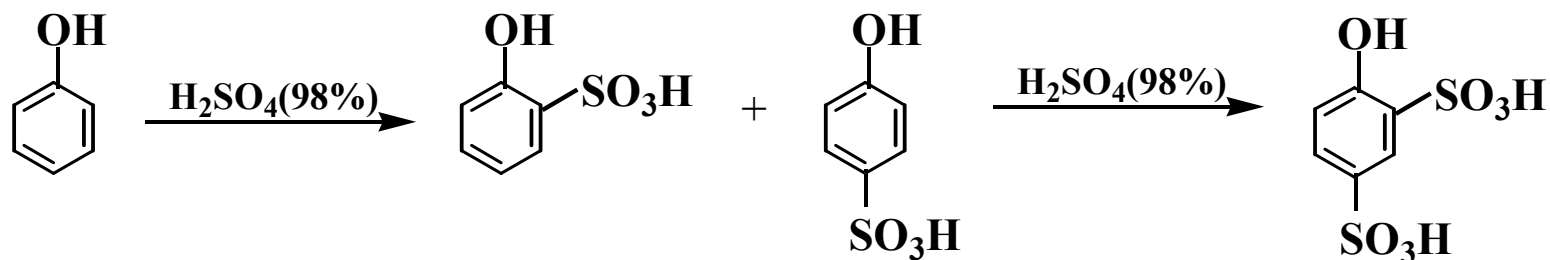
水蒸气蒸馏 (Steam Distillation) 是将水蒸气通入不溶于水的有机物中或使有机物与水经过共沸而蒸出的操作过程。水蒸气蒸馏是分离和纯化与水不相混溶的挥发性有机物常用的方法。

根据分压定律：当水与有机物混合共热时，其总蒸气压为各组分分压之和。即： $P = P_{H_2O} + P_A$ ，当总蒸气压 (P) 与大气压力相等时，则液体沸腾。有机物可在比其沸点低的多的温度，而且在低于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下随蒸气一起蒸馏出来，这样的操作叫做水蒸气蒸馏。



水蒸汽蒸馏装置

3. 磺化



20 °C

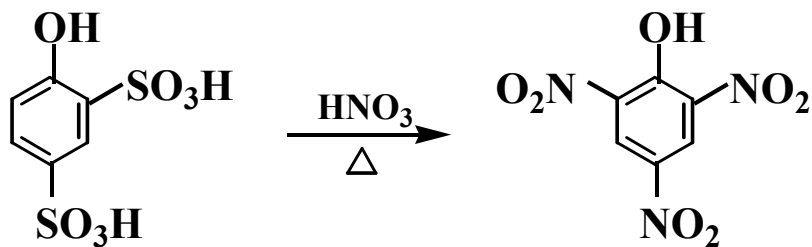
49%

51%

100 °C

10%

90%

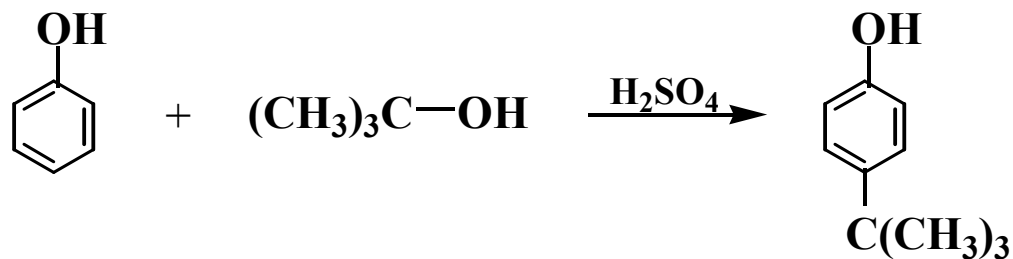


可用于制备
2, 4, 6-三硝基苯
酚（苦味酸）

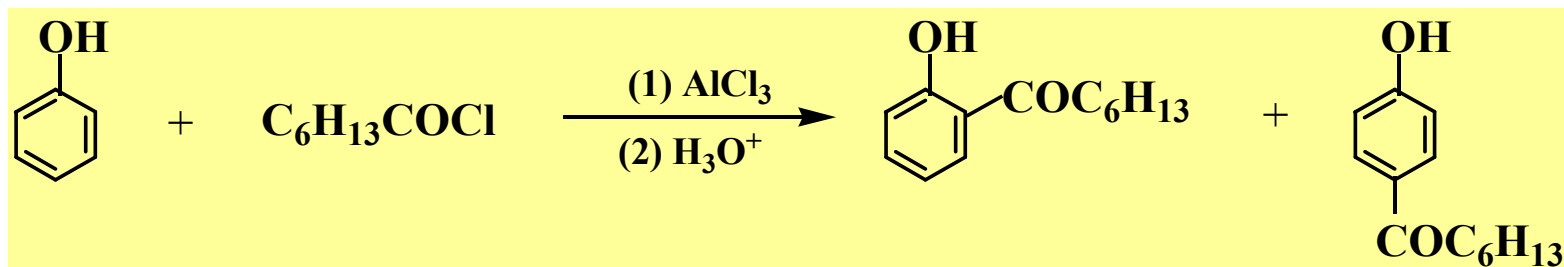
(90%)

4. 傅－克反应

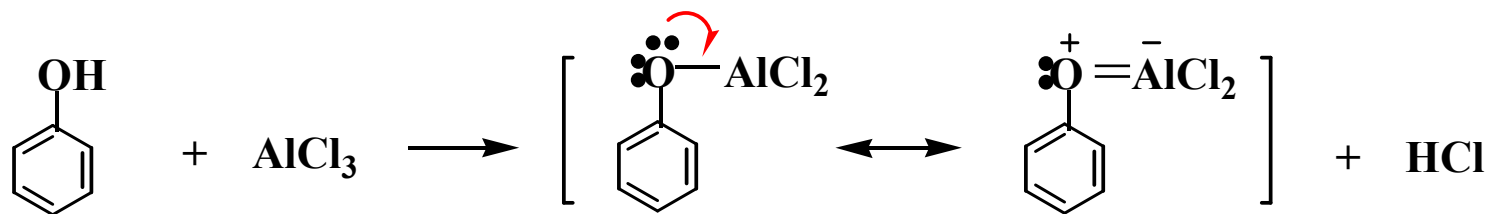
酚容易进行F-C 烷基化反应，且以对位产物为主。若对位被占据，烷基则进入邻位。



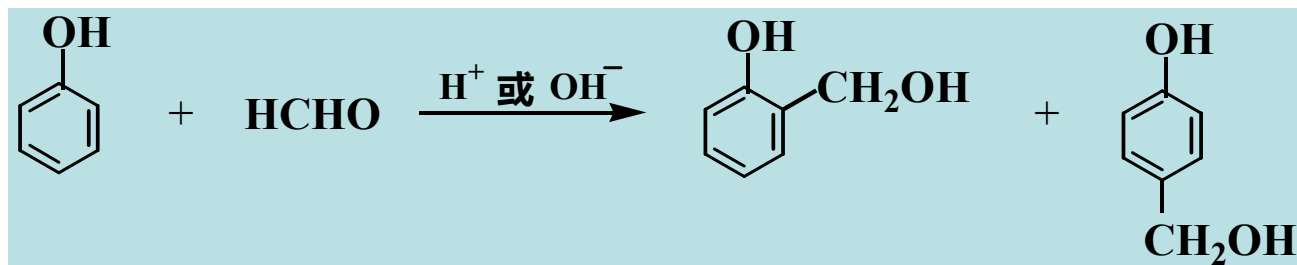
酚的酰基化反应需要过量的 AlCl_3 催化剂。



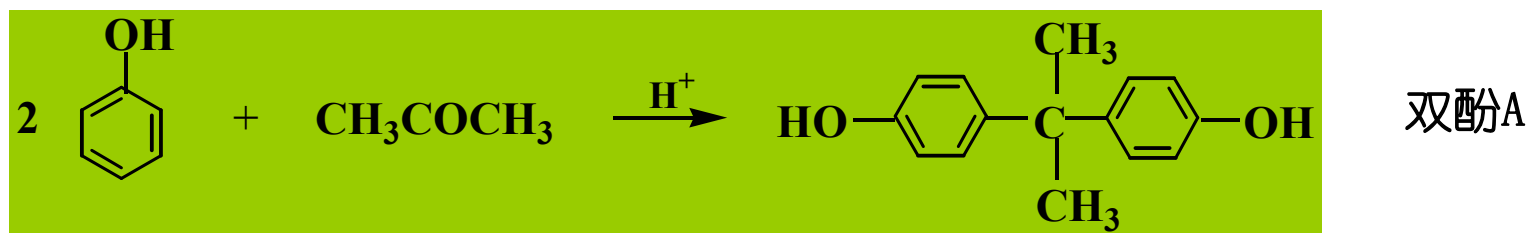
这是因为酚能与 AlCl_3 作用，生成加成物：



5. 与甲醛和丙酮的缩合



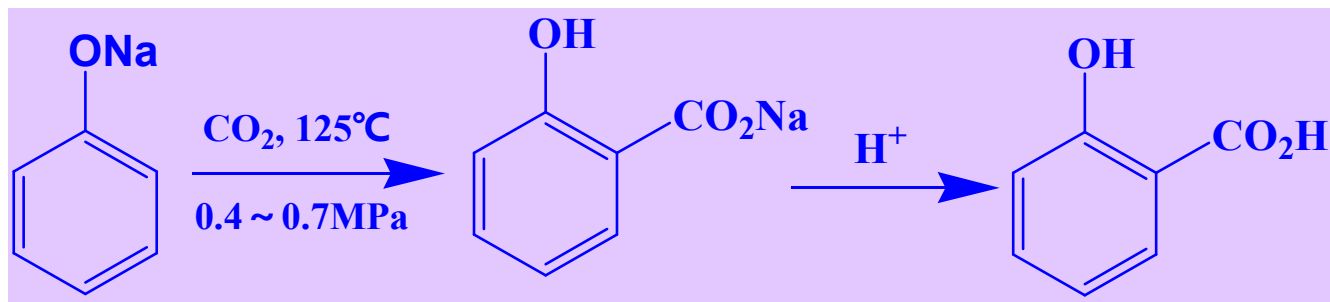
反应生成的产物与苄醇相似，能与酚进行烷基化生成酚醛树脂。



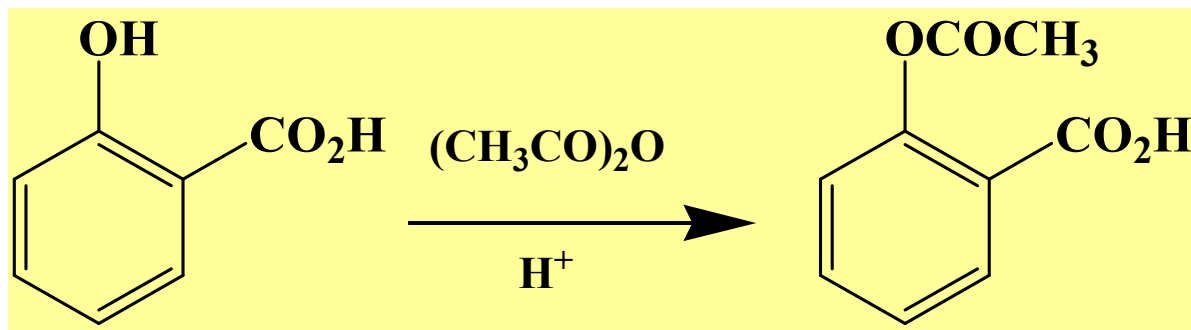
双酚A可以与环氧氯丙烷反应得到不同聚合度的环氧树脂。

6. 芳氧负离子环上的羰基化反应

(1) 科尔贝－斯密特反应

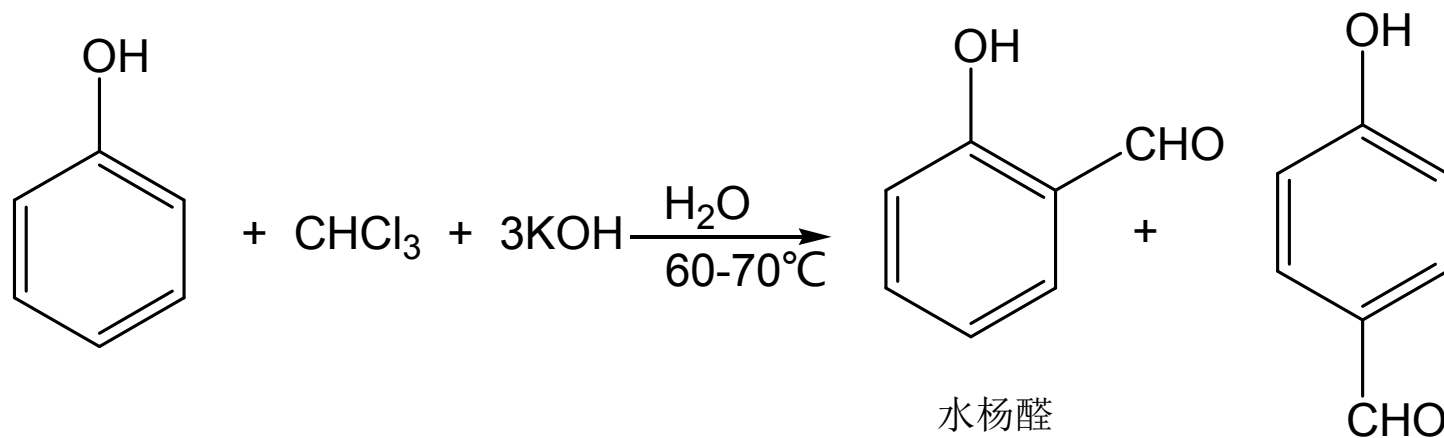


水杨酸



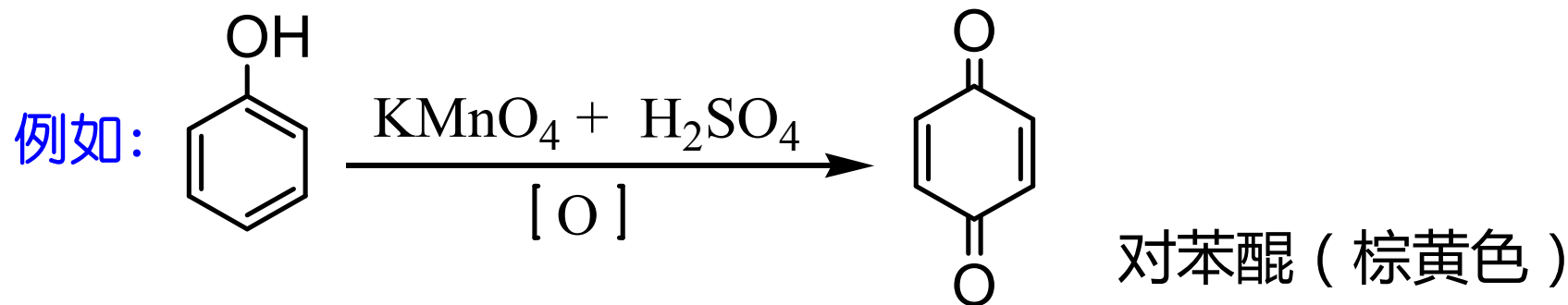
乙酰水杨酸
(aspirin)

(2) 赖默尔-蒂曼反应

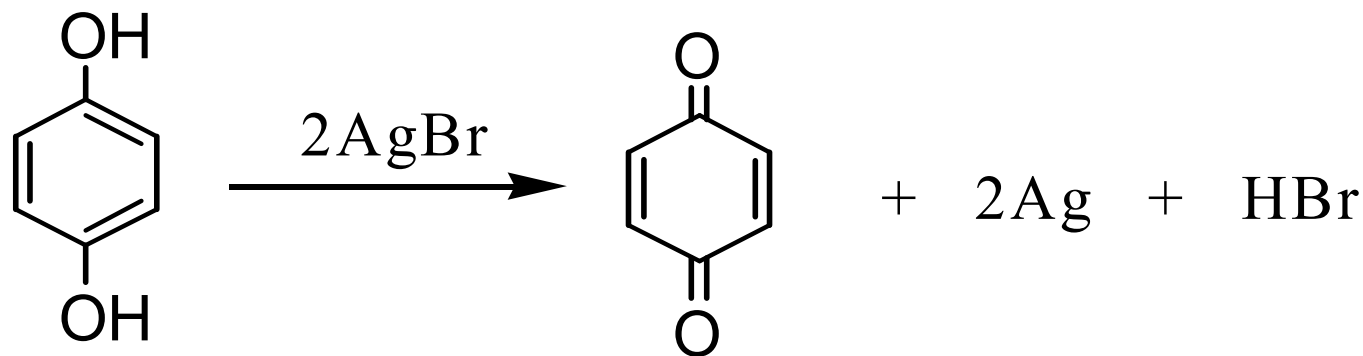


(三) 氧化反应

酚易被氧化为醌等氧化物，氧化物的颜色随着氧化程度的深化而逐渐加深，由无色而呈粉红色、红色以致深褐色。



多元酚更易被氧化。



对苯二酚是常用的显影剂, 可以把经曝光活化了的溴化银还原成金属银。

内容小结：

1. 酚的分类，命名及结构
2. 酚羟基上的反应
3. 芳环上的亲电取代反应
4. 氧化反应