



第十章

醇和醚

上页

下页

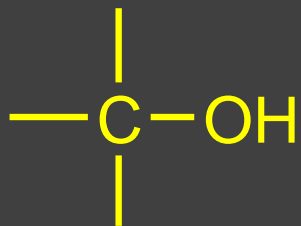
节首

节尾

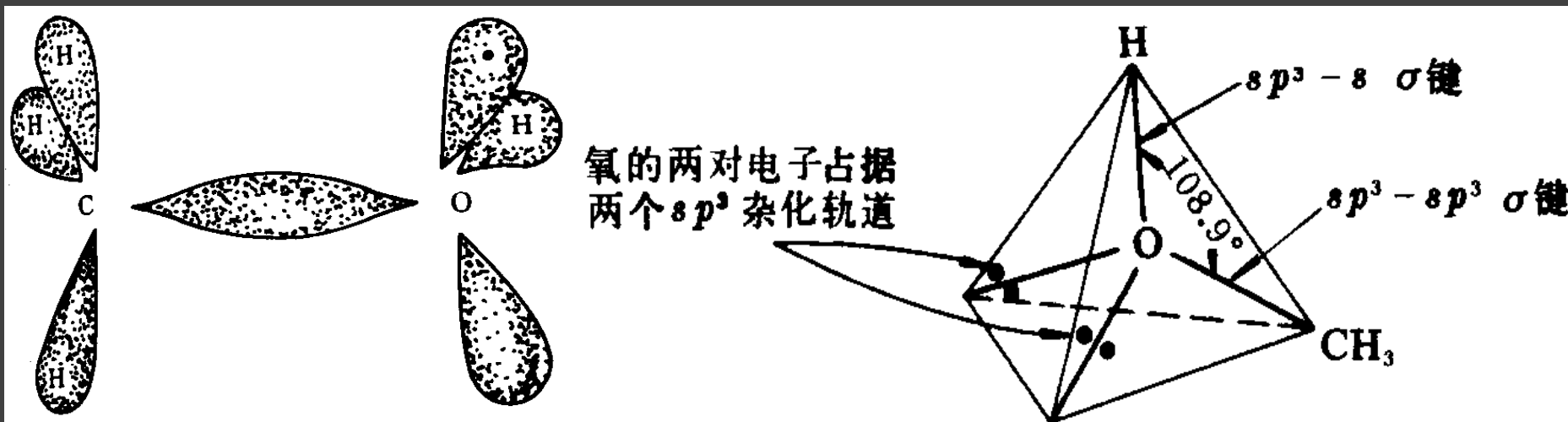
第十章 醇 和 醚

- 醇的结构和命名
- 醇的制备
- 醇的化学性质
- 醚 的结构和命名
- 醚的制备
- 醚的化学反应

一. 醇的结构和命名



醇分子中的O—H键是氧原子以一个 sp^3 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道相互交盖成键。C—O键是碳原子的一个 sp^3 杂化轨道与氧原子的一个 sp^3 杂化轨道相互交盖而成：



(a) 甲醇的成键轨道

(b) 甲醇分子中氧原子正四面体结构

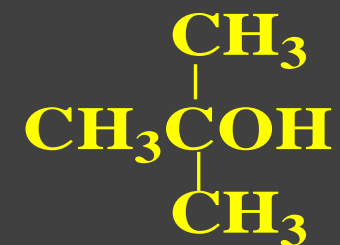
醇的分类



一级醇（伯醇）



二级醇（仲醇）

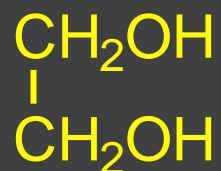


三级醇（叔醇）



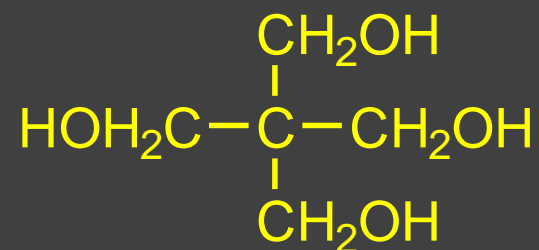
苯甲醇（苄醇）

一元醇



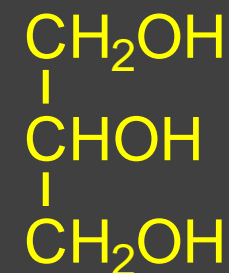
乙二醇

二元醇



季戊四醇

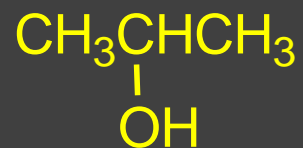
多元醇



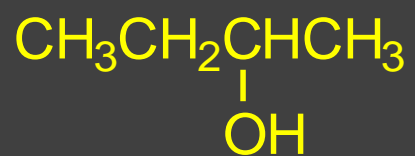
丙三醇

甘油

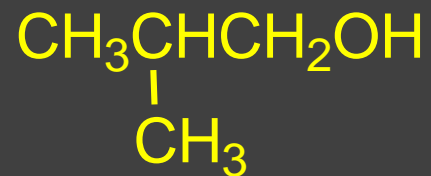
普通命名 (烷基的习惯名称+醇)



异丙醇

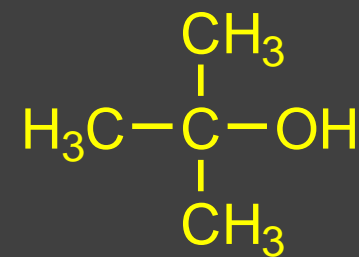


仲丁醇



异丁醇

伯醇

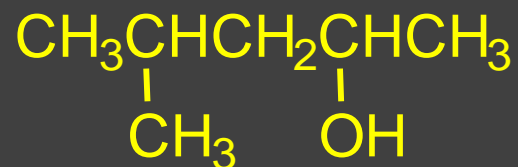


叔丁醇

叔醇

衍生物命名法(以甲醇为母体)

系统命名:



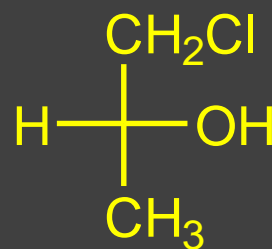
4-甲基-2-戊醇



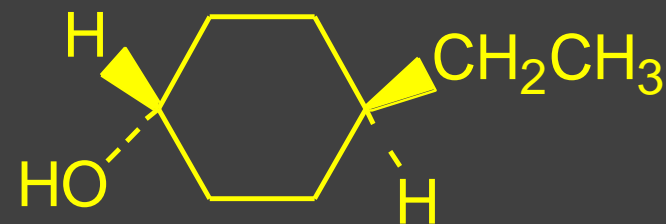
5-甲基己-4-烯-2-醇



5,5-二甲基己-2-醇



R-1-氯丙-2-醇



反-4-乙基环己醇

物理性质

醇分子之间能形成氢键。

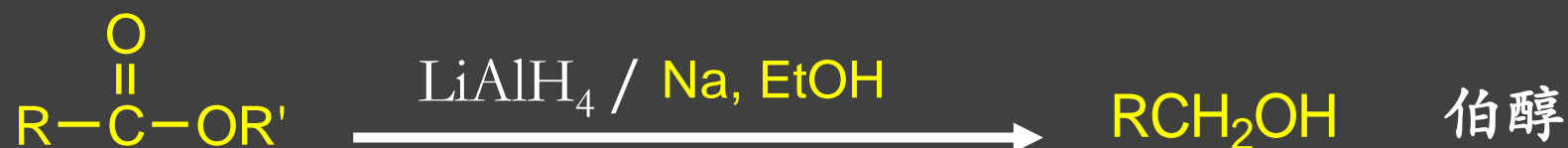
固态，缔合较为牢固。液态，形成氢键和氢键的解离均存在。气态或在非极性溶剂的稀溶液中，醇分子可以单独存在。

由于醇分子之间能形成氢键，沸点较相应分子量的烷烃高。

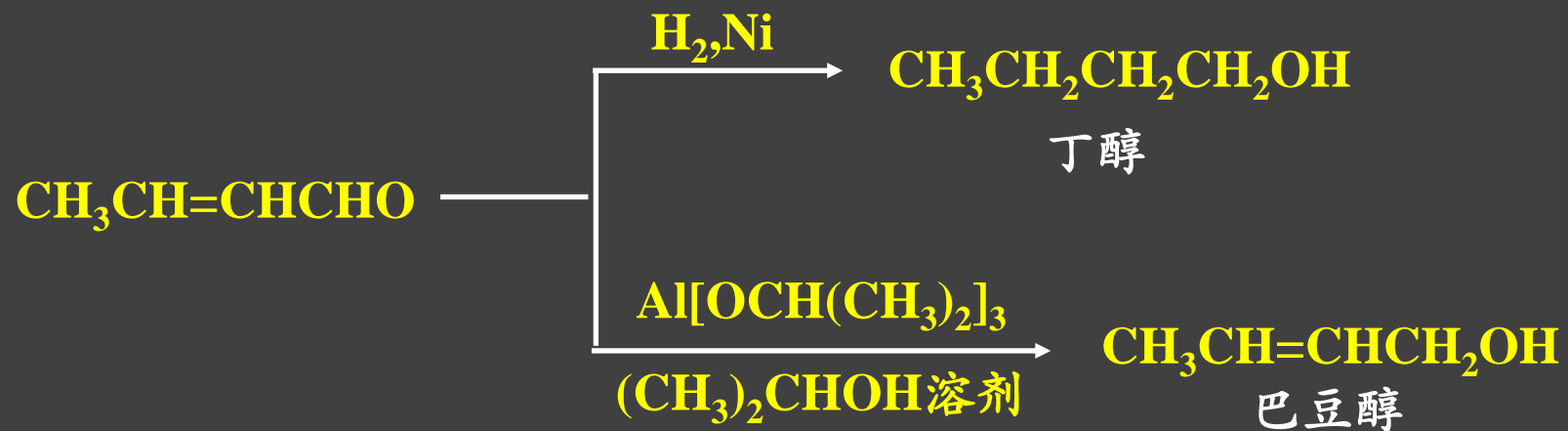
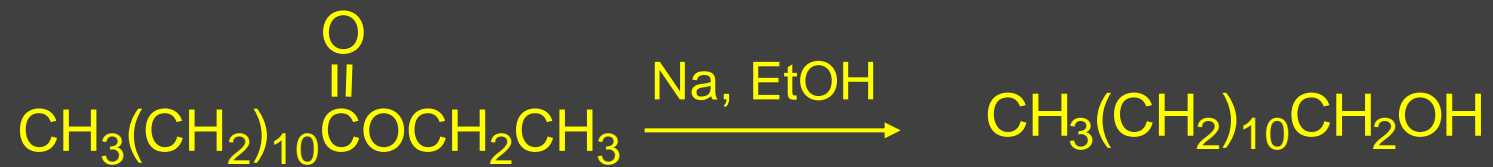
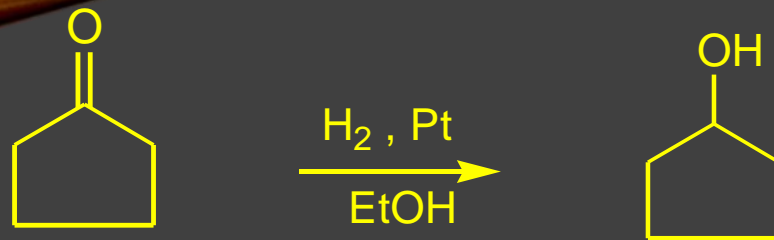
由于醇分子与水分子之间能形成氢键，三个碳以下的醇能与水混溶。

二. 醇的制备

1. 羰基化合物的还原



例：



用 NaBH_4 、 LiAlH_4 或异丙醇铝作还原剂时，可使不饱和醛、酮还原为不饱和醇而不影响碳碳双键：

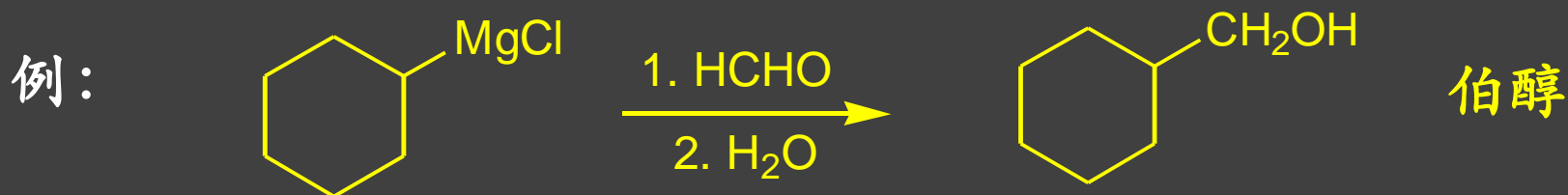
2. 用格氏试剂合成醇

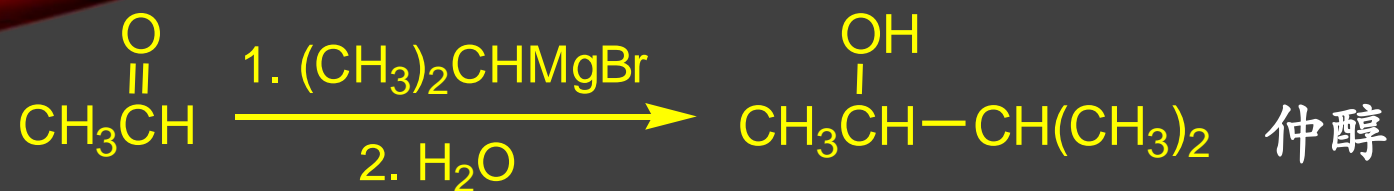


①. R MgX 与 甲醛 得增长一个碳链的 伯醇

R MgX 与其它醛 得增长碳链的 仲醇

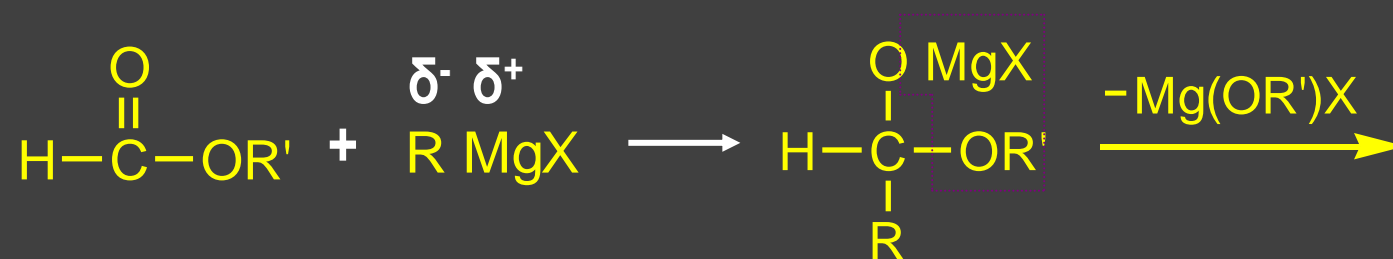
R MgX 与 酮 得增长碳链的 叔醇



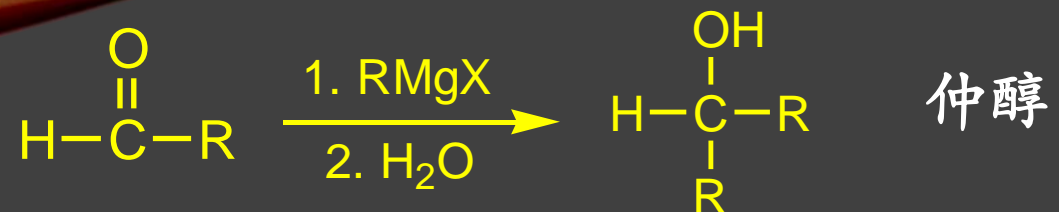


②. R MgX 与甲酸酯 得仲醇

R MgX 与其它羧酸酯 得叔醇



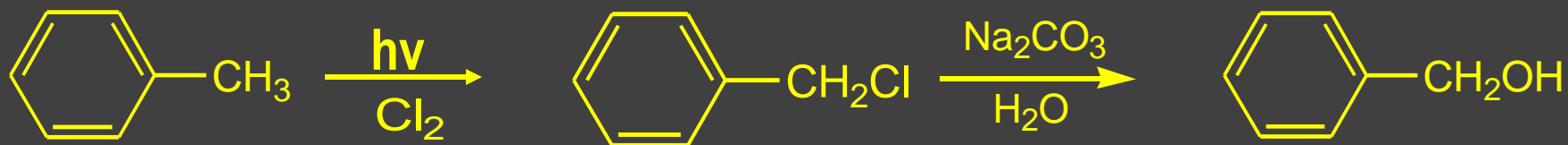
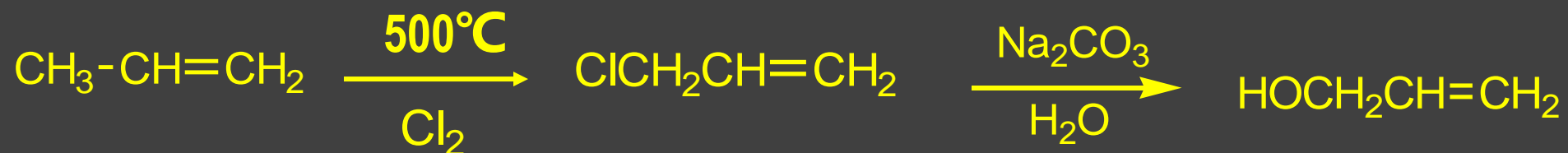
例:



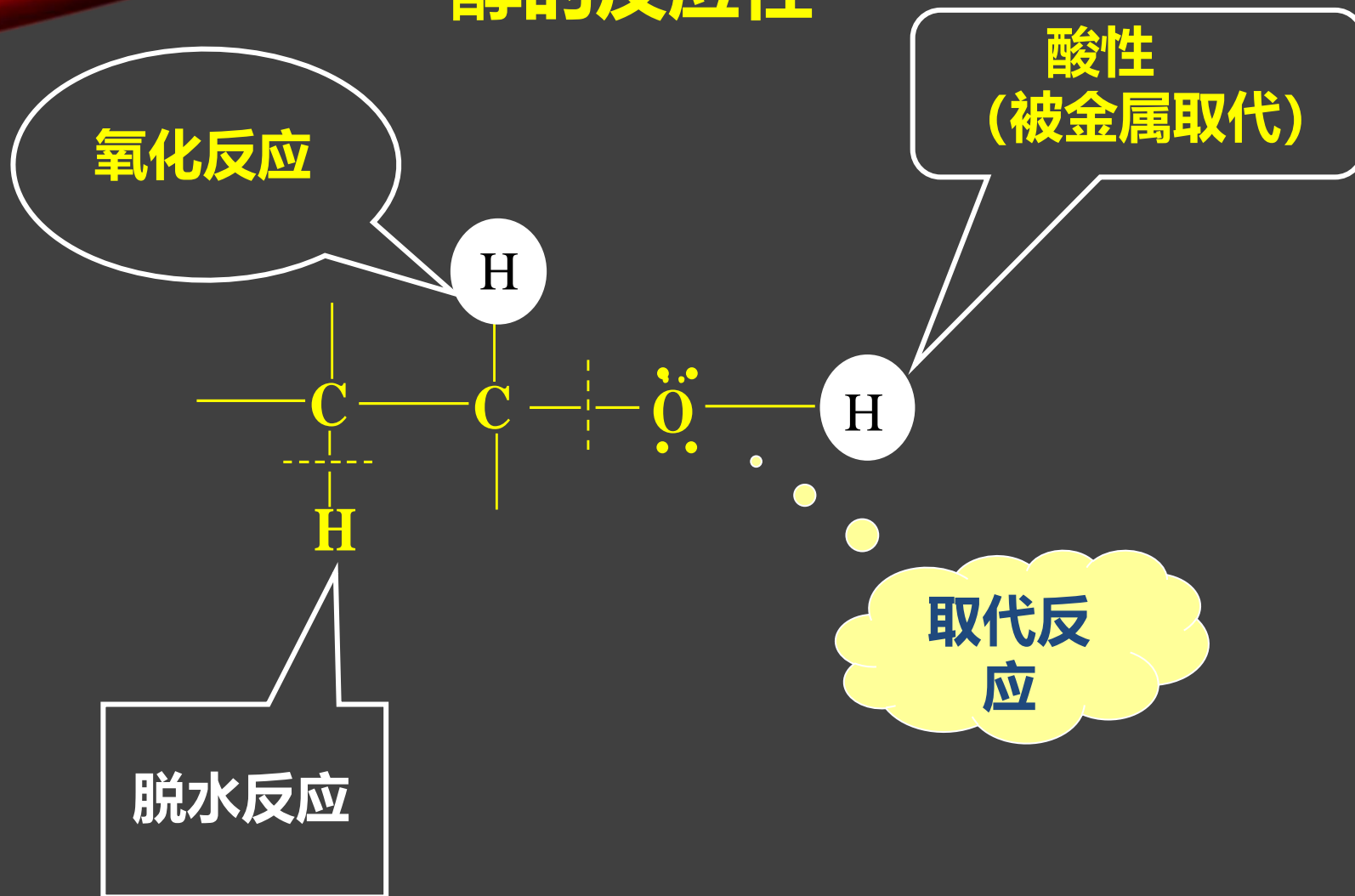
3. 烯烃的水合 (略)

4. 硼氢化-氧化反应 (略)

5. 卤代烃的水解



醇的反应性



三. 醇的化学性质

1. 醇的酸性



pK_a



15.7



15.5



15.9



~18



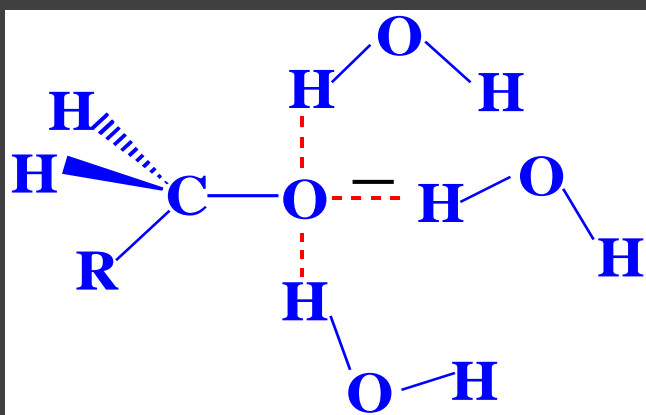
19.2

液相测定酸性强弱

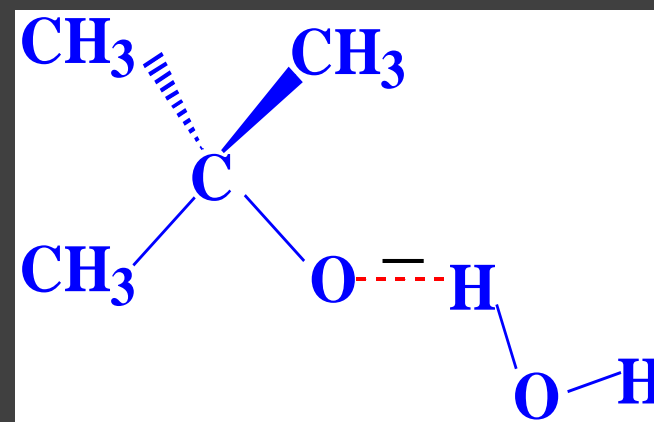


在液相中，溶剂化作用会对醇的酸性强弱产生影响。

溶剂化作用使负电荷分散，而使 RO^- 稳定。



1°ROH 负离子空阻小，
溶剂化作用大。



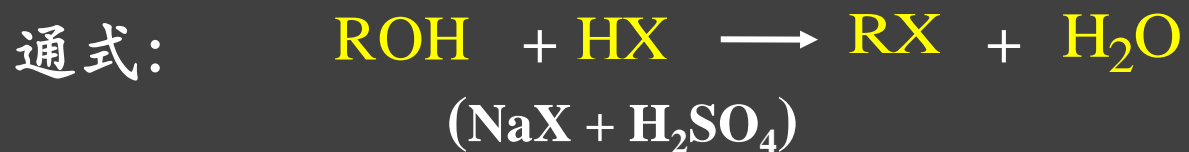
3°ROH 负离子空阻大，
溶剂化作用小。

与活泼金属如K、Na、Mg、Al等反应（羟基中H的反应）



醇可以看成是一个比水更弱的酸，其共轭碱是强碱。

2. 与HX反应 (醇分子中羟基被卤原子取代的反应)

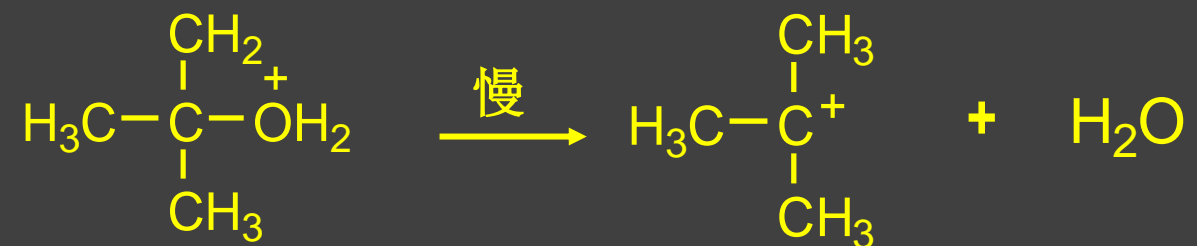
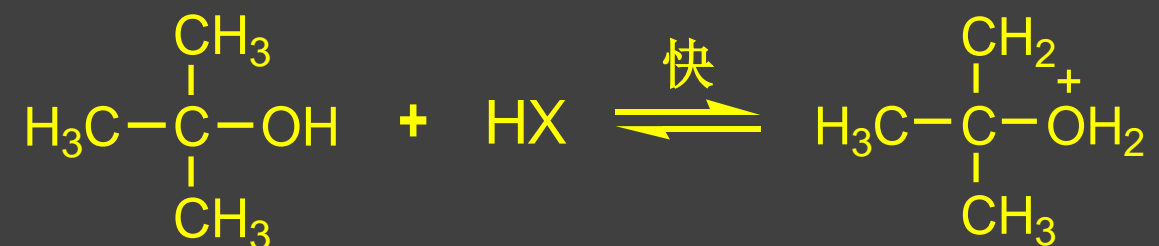


氢卤酸的反应活性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

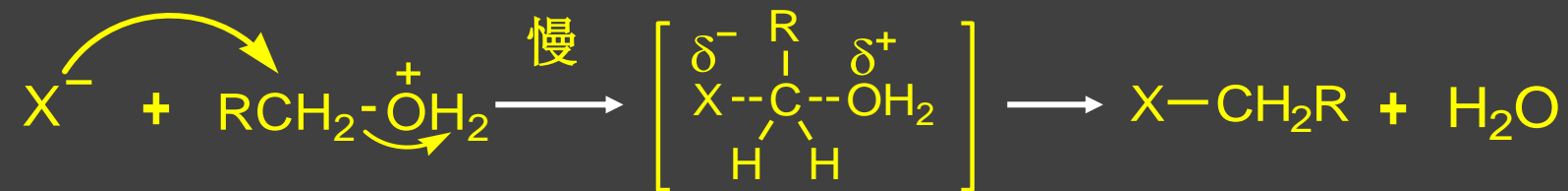
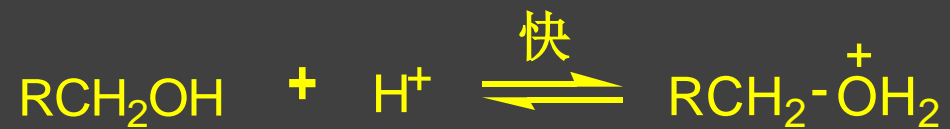
醇的反应活性: 烯丙型醇 > 叔醇 > 仲醇 > 伯醇



1). 机理: a. 一般烯丙型醇、苄醇、叔醇按S_N1机理



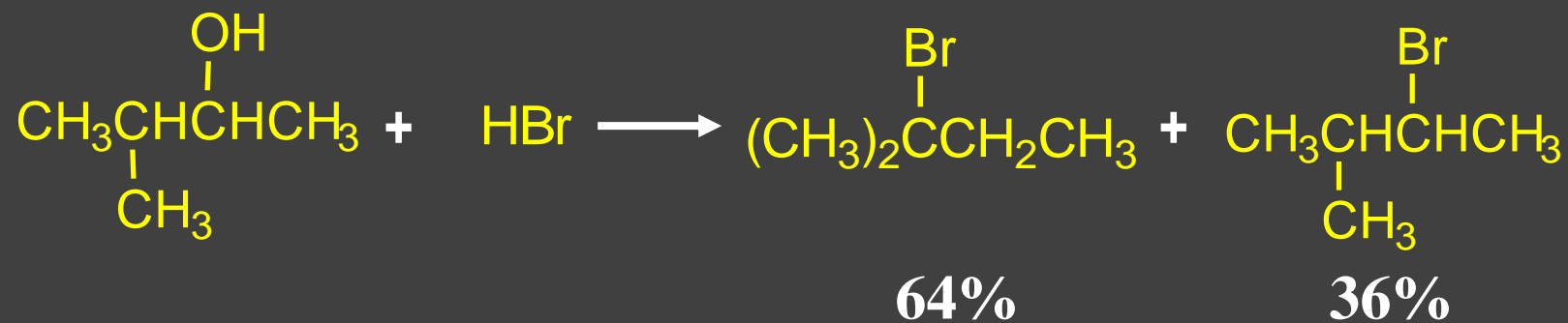
b. 一般伯醇按S_N2机理



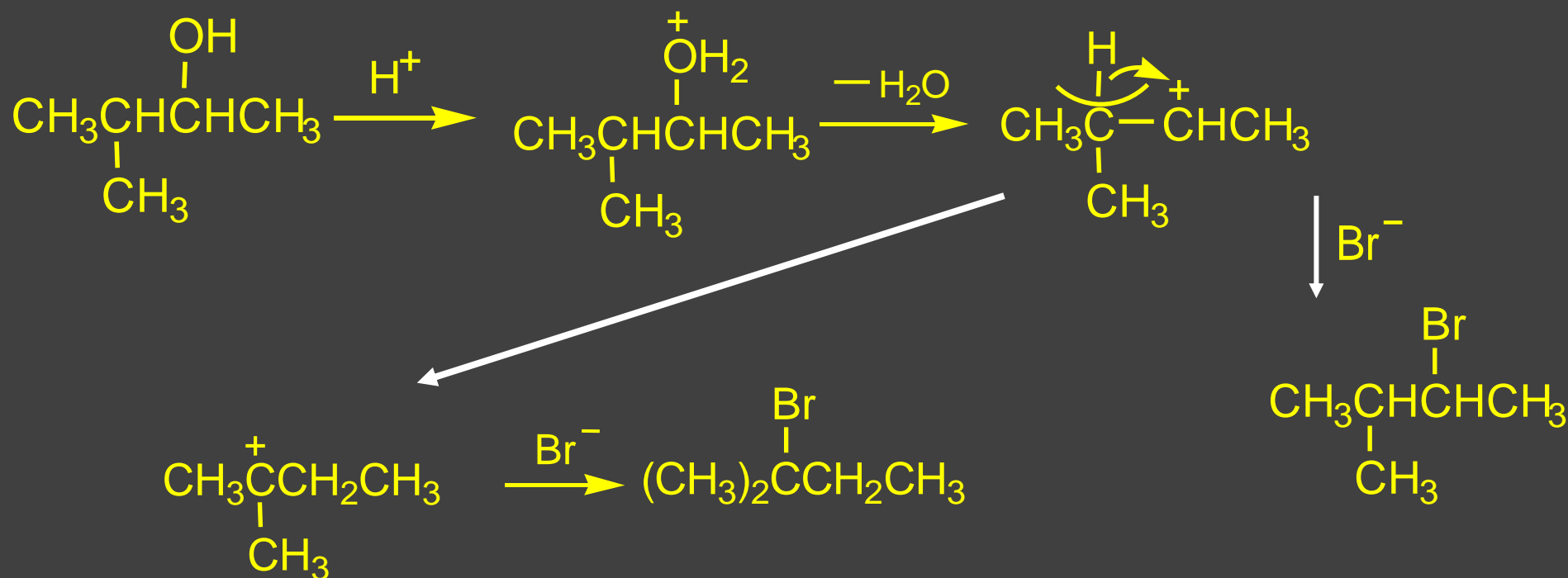
c. 仲醇既有S_N2也有S_N1机理

注意：碳正离子重排机理

练习：解释下列反应机理



解：



2). 卢卡斯 (Lucas) 试剂

Lucas试剂：无水 ZnCl_2 与浓 HCl 配置成的溶液。

用于鉴别6个碳及6个碳以下的低级伯、仲、叔醇。

烯丙醇、苄醇、叔醇

快

仲醇

Lucas试剂

慢



伯醇

现象：出现混浊
或分层。

加热

3). 与卤化磷，亚硫酸氯反应 PCl_5 、 PCl_3 、 PBr_3 、 PI_3 、 SOCl_2

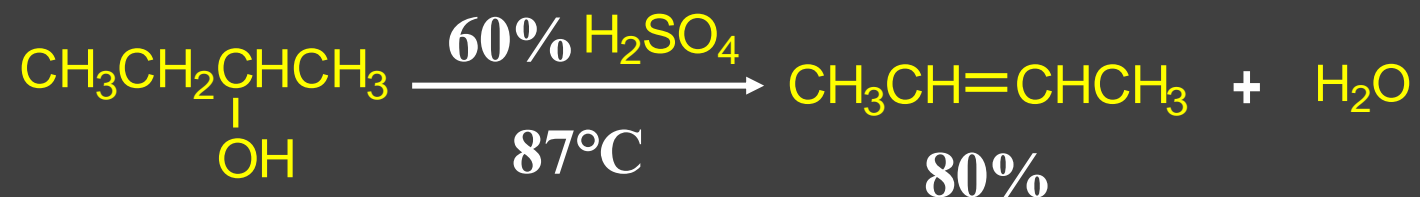
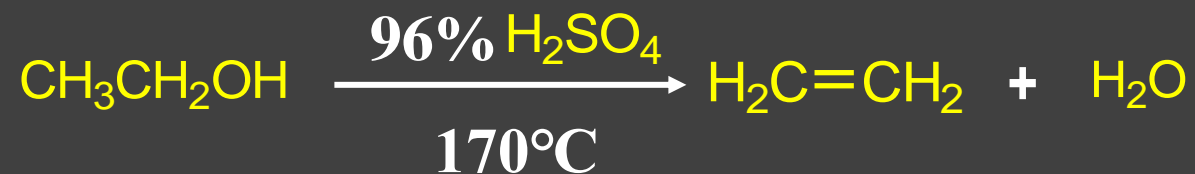
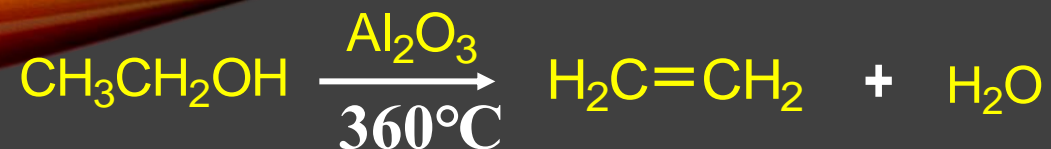


3. 脱水反应

1). 分子内脱水成烯烃

高温气相脱水 Al_2O_3

酸催化脱水 H_2SO_4 H_3PO_4 TsOH (对甲苯磺酸)

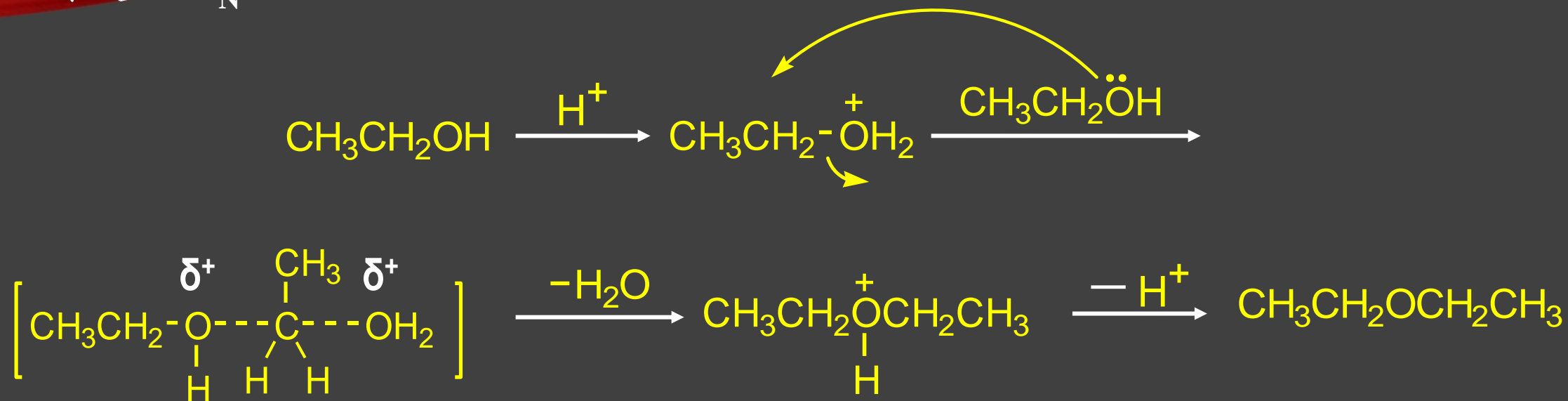


消去方向：Zaitsev规律

2). 分子间脱水成醚



机理: S_N2

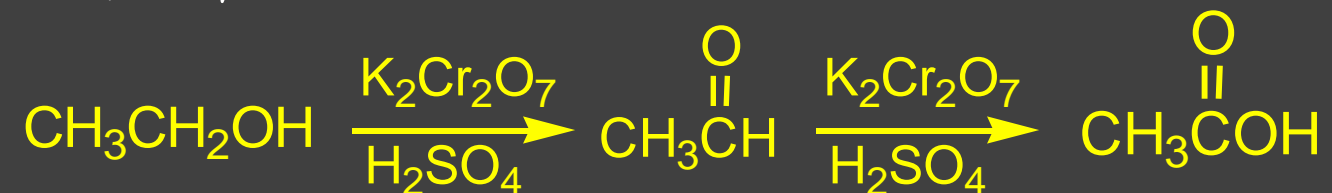


结论:

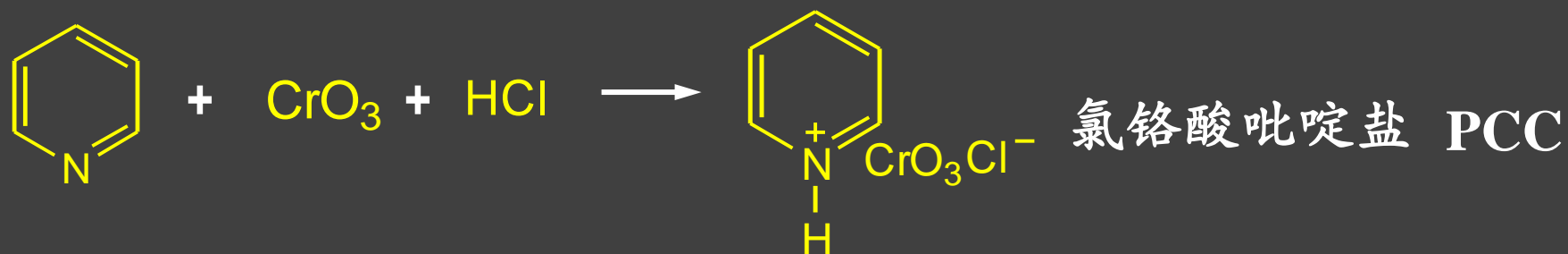
醇分子内脱水和分子间脱水相互竞争, 低温有利于生成醚, 高温有利于生成烯。叔醇在酸催化下, 主要生成烯烃。

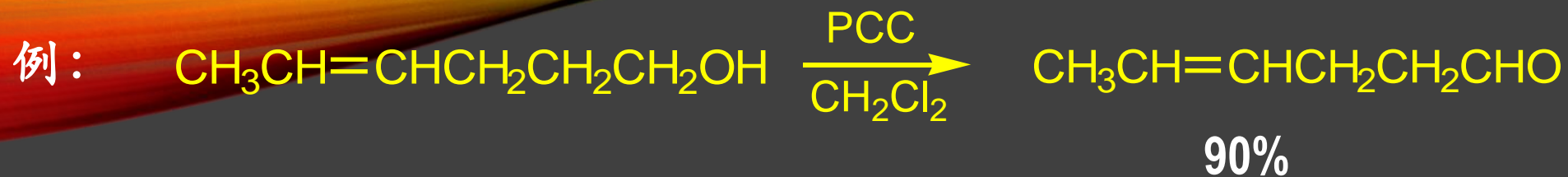
4. 氧化和脱氢反应

1). 伯醇被氧化生成醛、羧酸

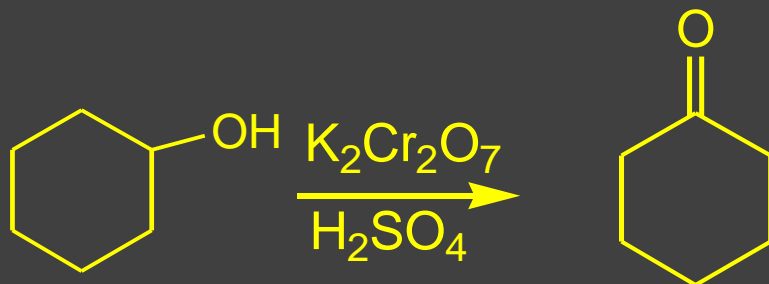


一种特殊催化剂：只氧化醇不氧化醛





2). 仲醇被氧化生成酮



3). 叔醇不被氧化

叔醇无 α -H, 所以很难被氧化, 若条件剧烈, 碳链断裂。

四. 醚的结构和命名



单醚

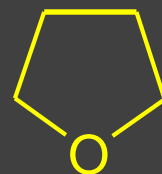
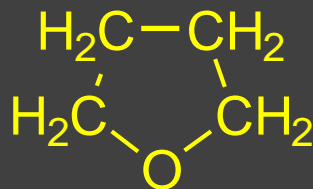


混合醚

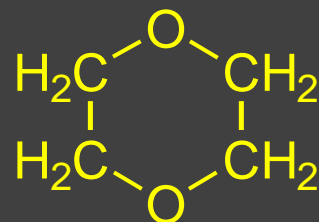


芳醚

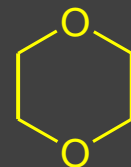
环醚:



四氢呋喃 (THF)



1,4-二氧六环

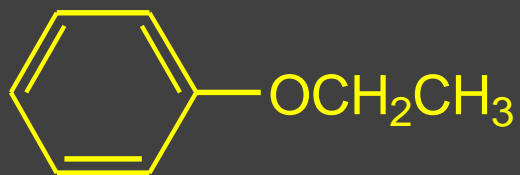


1,4-二氧杂环己烷二噁烷

命名:

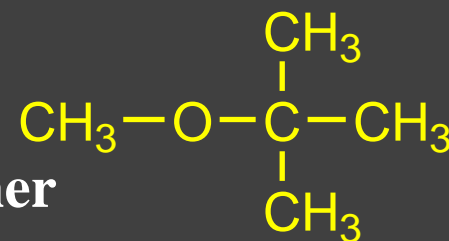


乙醚



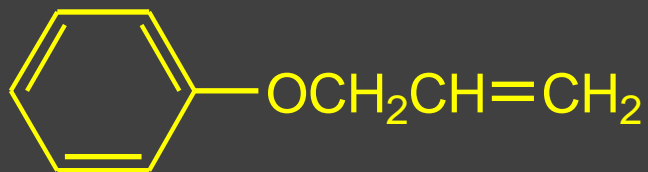
乙苯醚

Ethyl phenyl ether



叔丁基甲基醚

tertiary butyl methylether



烯丙基苯基醚

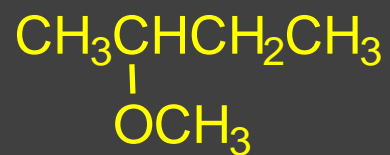


烯丙基甲基醚

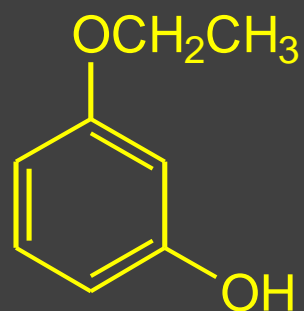
allyl methyl ether

结构复杂的醚：

系统命名法：以烷烃为母体。



2-甲氧基丁烷

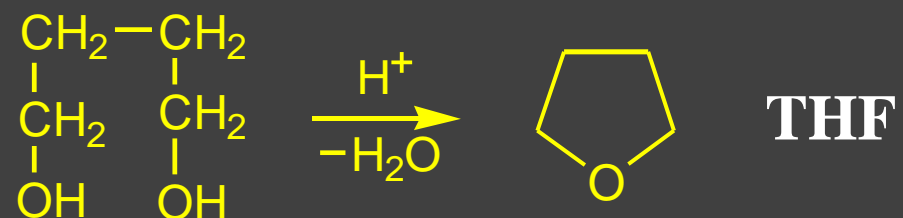


3-乙氧基苯酚

石油醚：烷烃的混合物，主要是戊烷和己烷的混合物。

五. 醚的制备

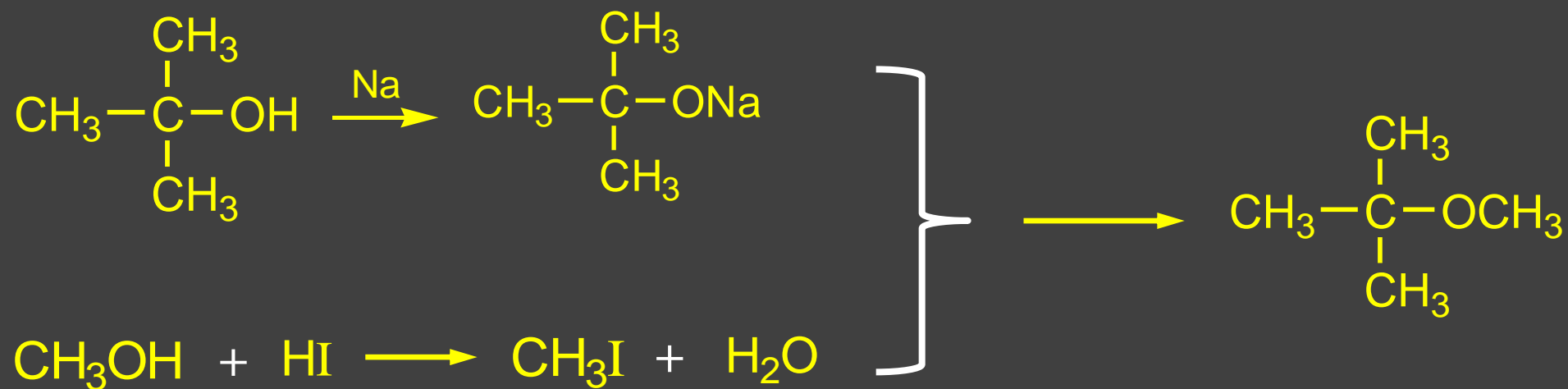
1. 醇脱水 两分子醇在硫酸催化下脱水制备单醚。



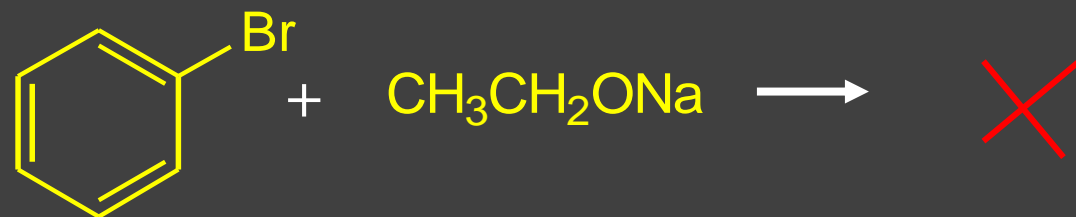
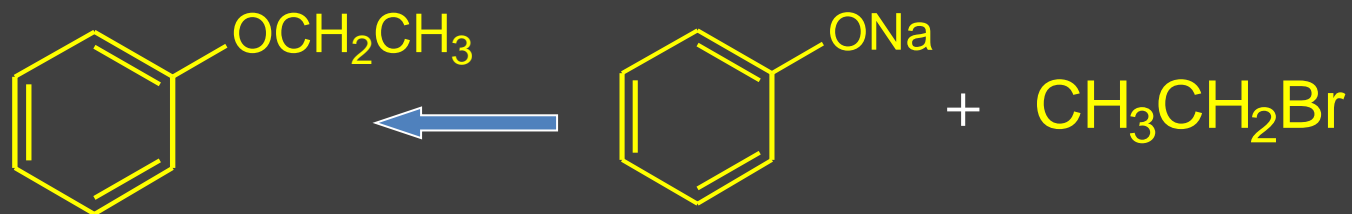
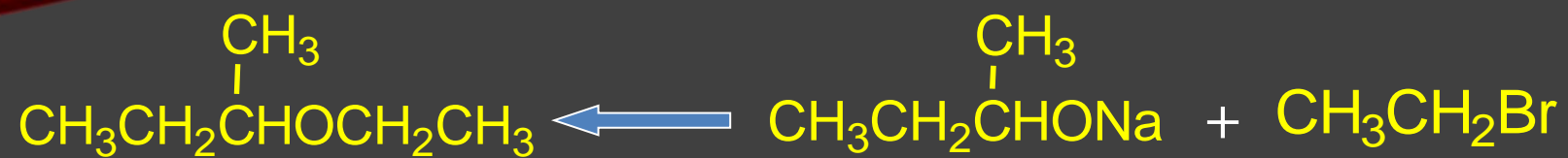
2. 威廉森 (Williamson) 合成法 $\text{RONa} + \text{R}'\text{X} \longrightarrow \text{ROR}'$

应用：制备混合醚 $\text{R}'\text{X}$ 为伯卤代烷

例：以叔丁醇和甲醇为原料合成 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{OCH}_3$



例:



作 业:

- | | |
|---------------------|------------|
| 1. (2、 4、 6、 8、 11) | 2、 |
| 4. (1、 3) | 10. (1、 2) |
| 11. (1、 3) | |
| 12. (3) | 16 |