# 第十章

# 西享 禾口 西迷

# 第十章 醇和醚

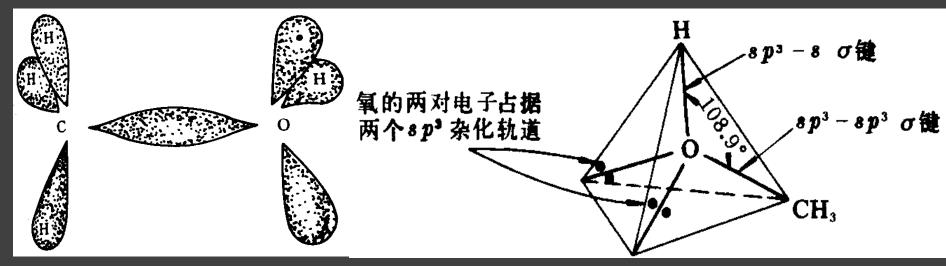
- 口 醇的结构和命名
- □ 醇的制备
- 口 醇的化学性质
- 口 醚 的结构和命名
- □ 醚的制备
- 口 醚的化学反应

# 一. 醇的结构和命名

—С-ОН

 $0: 1s^2 2s^2 2 \overline{p_x^2 2 p_y^1 2 p_z^1}$ 

醇分子中的〇—H键是氧原子以一个sp3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sp3杂化轨道与氧原子的一个sp3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

CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>OH

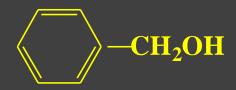
一级醇 (伯醇)

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHOH CH<sub>3</sub>

二级醇 (仲醇)

CH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>COH CH<sub>3</sub>

三级醇 (叔醇)



CH<sub>2</sub>OH CH<sub>2</sub>OH  $\begin{array}{c} \mathsf{CH_2OH} \\ \mathsf{I} \\ \mathsf{HOH_2C-C-CH_2OH} \\ \mathsf{I} \\ \mathsf{CH_2OH} \end{array}$ 

CH<sub>2</sub>OH CHOH I CH<sub>2</sub>OH

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)

CH<sub>3</sub>CHCH<sub>3</sub> OH

异丙醇

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub> I OH

仲丁醇

CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>OH CH<sub>3</sub>

异丁醇

伯醇

CH<sub>3</sub>
I
H<sub>3</sub>C-C-OH
CH<sub>3</sub>

叔丁醇

叔醇

衍生物命名法(以甲醇为母体)

#### 系统命名:

CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub> I I CH<sub>3</sub> OH

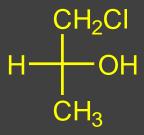
4-甲基-2-戊醇

CH<sub>3</sub>C=CHCH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub> OH

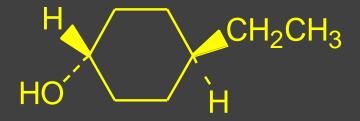
5-甲基己-4-烯-2-醇

(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub> OH

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。

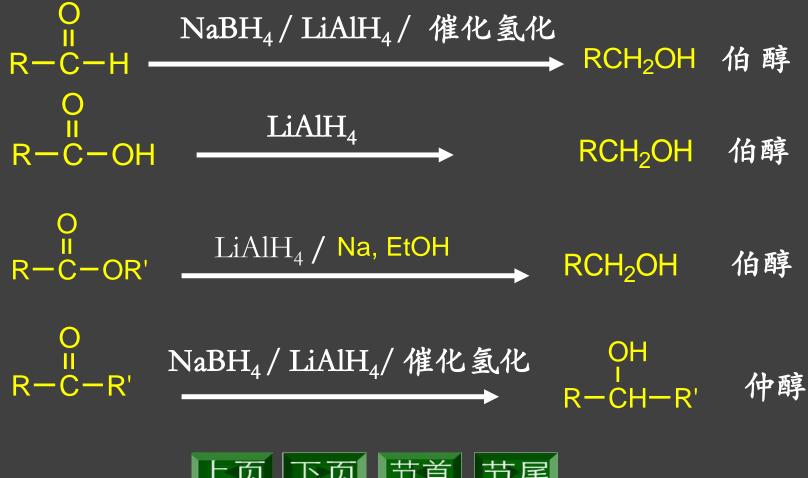
固态,缔合较为牢固。液态,形成氢键和氢键的解离均存在。气态或在非极性溶剂的稀溶液中,醇分子可以单独存在。

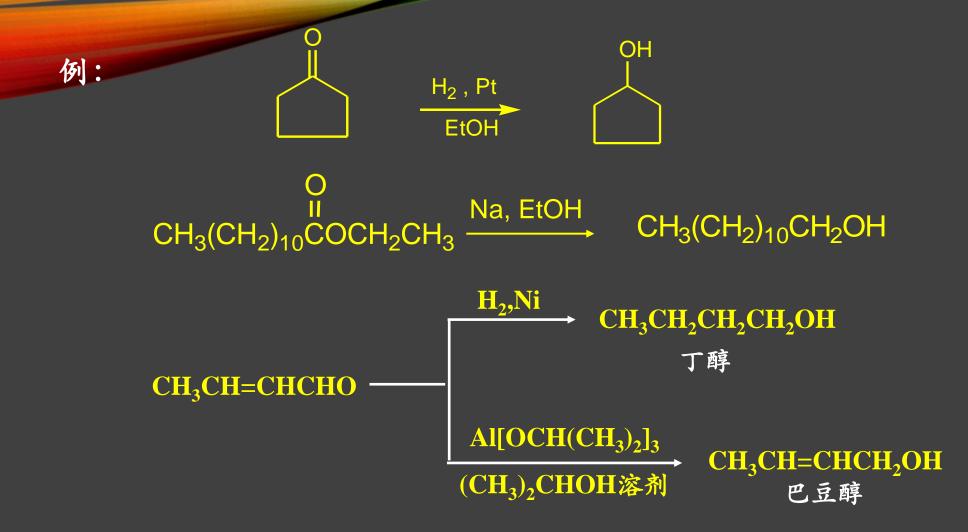
由于醇分子之间能形成氢键,沸点较相应分子量的烷烃高。

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





用NaBH<sub>4</sub>、LiAlH<sub>4</sub>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.RMgX 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

例:

MgCl

1. HCHO

2. H<sub>2</sub>O

6醇

$$O_{II}$$
 1.  $(CH_3)_2CHMgBr$   $OH_{I}$   $CH_3CH$   $CH_3CH$   $CH_3CH$   $CH_3CH$   $CH_3CH$   $CH_3CH$ 

$$CH_3$$
  $OH$   $CH_3$   $OH$   $CH_3$   $OH$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $OH$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $OH$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

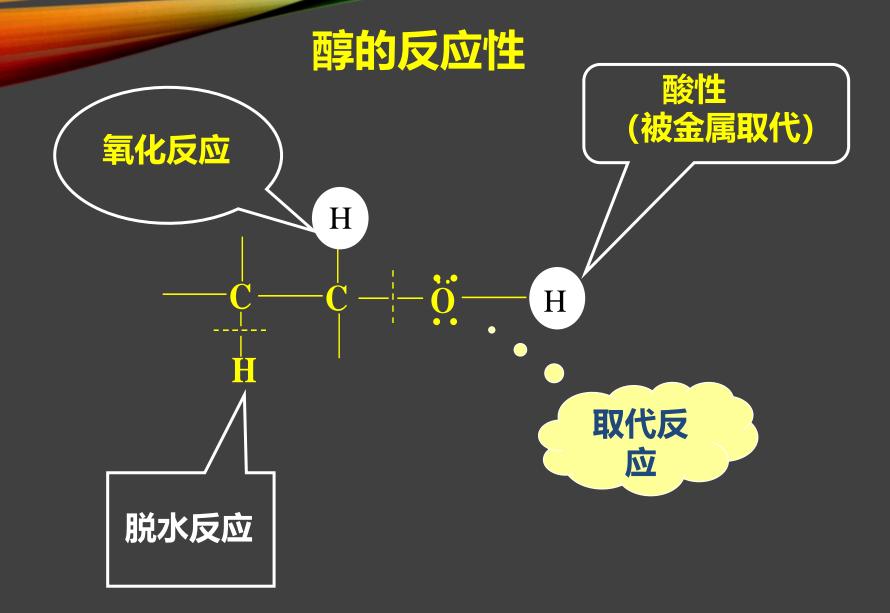
②. R MgX 与甲酸酯 得仲醇 R MgX 与其它羧酸酯 得叔醇

O H 
$$\rightarrow$$
 1. RMgX  $\rightarrow$  H  $\rightarrow$  C  $\rightarrow$  件  $\rightarrow$  R

例:

- 3. 烯烃的水合 (略)
- 4. 硼氢化-氧化反应 (略)
- 5. 卤代烃的水解

$$CH_3-CH=CH_2 \xrightarrow{500^{\circ}C} CICH_2CH=CH_2 \xrightarrow{Na_2CO_3} HOCH_2CH=CH_2$$



## 三. 醇的化学性质

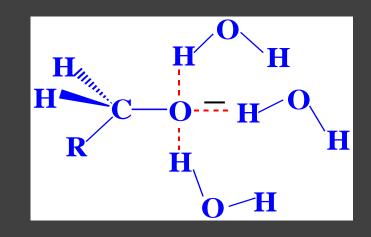
#### 1. 醇的酸性

#### 液相测定酸性强弱

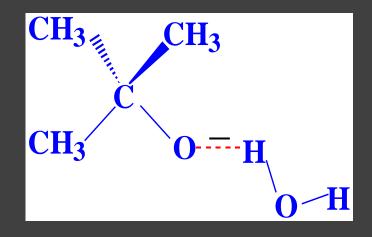
 $H_2O > CH_3OH > RCH_2OH > R_2CHOH > R_3COH > HC \equiv CH > NH_3 > RH$ 

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<sup>-</sup>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)

$$CH_3CH_2OH + Na \longrightarrow CH_3CH_2ONa + 1/2H_2$$

$$(CH_3)_3COH + K \longrightarrow (CH_3)_3COK + 1/2H_2$$

$$(CH_3)_2CHOH + Al \longrightarrow [(CH_3)_2CHO]_3Al + H_2$$

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)

通式:  $ROH + HX \longrightarrow RX + H_2O$   $(NaX + H_2SO_4)$ 

氢卤酸的反应活性: HI>HBr>HCl

醇的反应活性: 烯丙型醇>叔醇>仲醇>伯醇

例: (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH + (浓)HCI 室温 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCI + H<sub>2</sub>O

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH + ( $\frac{ZnCl_2}{\triangle}$  ► CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CI + H<sub>2</sub>O

#### 1). 机理: a. 一般烯丙型醇、苄醇、叔醇按 $S_N$ 1机理

$$H_3C - C - OH$$
 +  $HX$  快  $H_3C - C - OH_2$   $CH_3$  +  $H_2O$   $CH_3$  +  $H_3C - C - OH_3$  +  $H_3C -$ 

#### b. 一般伯醇按 $S_N$ 2机理

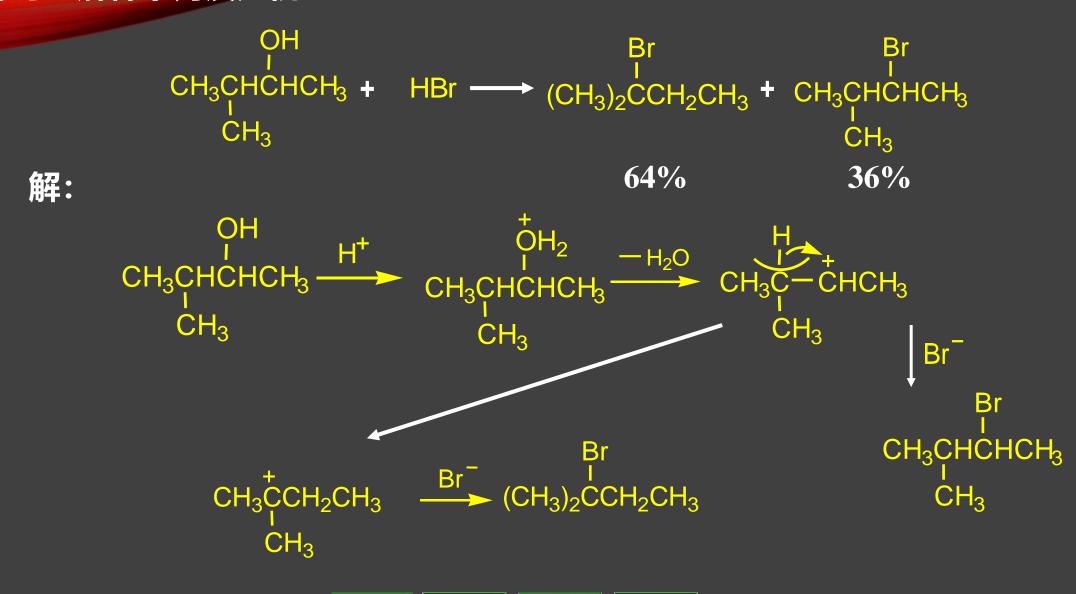
RCH<sub>2</sub>OH + H<sup>+</sup> 
$$\stackrel{\text{\tiny +}}{\rightleftharpoons}$$
 RCH<sub>2</sub>- $\stackrel{\text{\tiny +}}{\circ}$ H<sub>2</sub>

$$\begin{array}{c} X & + \text{ RCH}_2 - \overset{\dagger}{O}H_2 & \longrightarrow \begin{bmatrix} \delta^- & R & \delta^+ \\ X -- C -- OH_2 \\ H & H \end{bmatrix} \longrightarrow X - CH_2R + H_2O \end{array}$$

c. 仲醇既有 $S_N$ 2也有 $S_N$ 1机理

注意: 碳正离子重排机理

# 练习:解释下列反应机理



#### 2). 卢卡斯 (Lucas) 试剂

Lucas试剂: 无水ZnCl2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

加热

或分层。

3). 与卤化磷, 亚硫酰氯反应 PCl<sub>5</sub>、PCl<sub>3</sub>、 PBr<sub>3</sub>、 PI<sub>3</sub>、SOCl<sub>2</sub>

$$3ROH + PBr_3 \longrightarrow 3RBr + H_3PO_4$$

$$5ROH + PX_5 \longrightarrow RX + HX + POX_3$$

$$ROH + SOCl_2 \longrightarrow RX + HCl + SO_2$$

- 3. 脱水反应
  - 1). 分子内脱水成烯烃

高温气相脱水 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

酸催化脱水 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> TsOH(对甲苯磺酸)

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH 
$$\xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3}$$
 H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH  $\xrightarrow{96\%}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

170°C

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub>  $\xrightarrow{60\%}$  H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O

OH 87°C 80%

消去方向: Zaitsev规律

2). 分子间脱水成醚

2 
$$CH_3CH_2OH$$
  $\xrightarrow{\text{$\not$t$}}$   $CH_3CH_2OCH_2CH_3$   $140^{\circ}$ C

机理: S<sub>N</sub>2

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{H^+} CH_3CH_2 \xrightarrow{\bullet} OH_2 \xrightarrow{CH_3CH_2OH}$$

$$\begin{bmatrix} \delta^{+} & CH_{3} & \delta^{+} \\ CH_{3}CH_{2}-O---C--OH_{2} \\ H & H & H \end{bmatrix} \xrightarrow{-H_{2}O} CH_{3}CH_{2} \xrightarrow{+} CH_{3}CH_{2}CH_{3} \xrightarrow{-H^{+}} CH_{3}CH_{2}OCH_{2}CH_{3}$$

#### 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

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{K_2Cr_2O_7} CH_3CH \xrightarrow{O} K_2Cr_2O_7 CH_3COH$$

一种特殊催化剂: 只氧化醇不氧化醛

例: CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH

CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHO
90%

2). 仲醇被氧化生成酮

$$R CH - OH \frac{K_2Cr_2O_7}{H_2SO_4} R C = O$$

$$OH \frac{K_2Cr_2O_7}{H_2SO_4}$$

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

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

乙醚

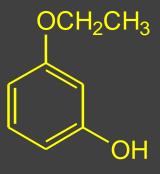
乙苯醚 
$$CH_3-O-C-CH_3$$
 叔丁基甲基醚 Ethyl phenyl ether  $CH_3$  tertiary butyl methylethe r

#### 结构复杂的醚:

系统命名法: 以烷烃为母体。

CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> OCH<sub>3</sub>

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 RONa + R'X → ROR'

应用:制备混合醚 R'X 为伯卤代烷

例:以叔丁醇和甲醇为原料合成 CH<sub>3</sub>-C-OCH<sub>3</sub> CH<sub>3</sub>

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{4} \\ \text{CH}_{5} \\$$

例:

#### 六.醚的化学性质

$$R-\ddot{O}-R$$

O原子以sp<sup>3</sup>杂化,两对未共用电子对占据在p轨道上。

由于醚分子中氧原子和两个碳原子相连形成不了分子间的氢键,故其 b.p 比ROH 低,其水溶性比ROH 差。

注意:氢碘酸引起醚键断裂容易,对于氢溴酸和盐酸,在条件非常剧烈时才能使醚键断裂。

# 作业:

```
1. (2, 4, 6, 8, 11) 2,
4. (1, 3) 10. (1, 2)
11. (1, 3) 16
```