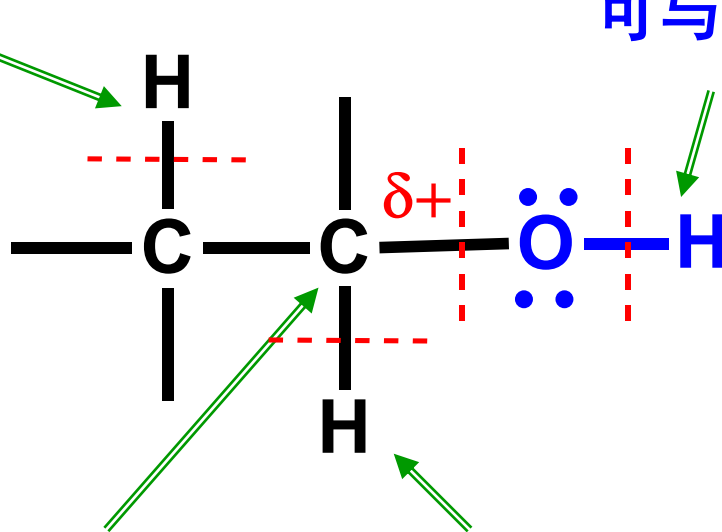


三、醇的化学性质

■ 醇的结构及性质分析

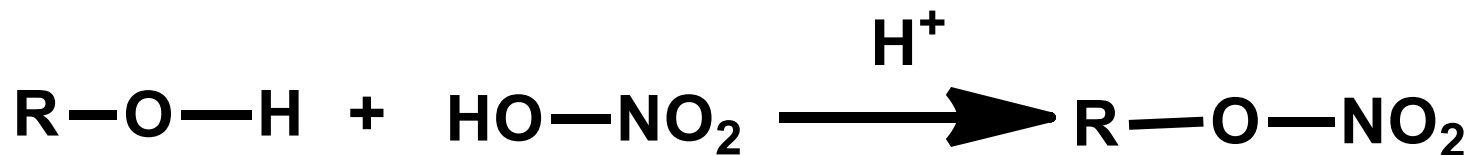
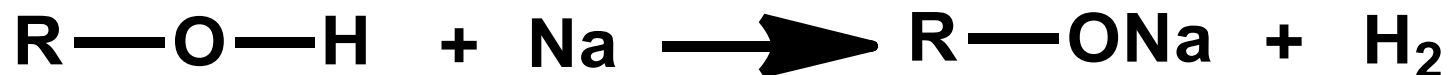
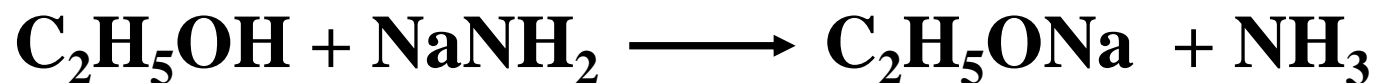
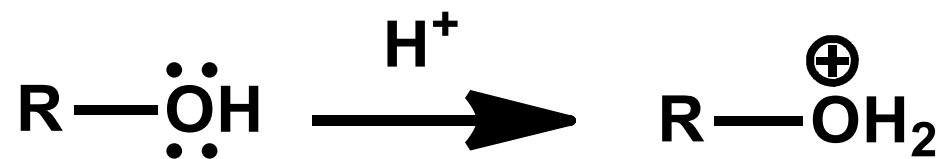
涉及 β -H 断裂——消除

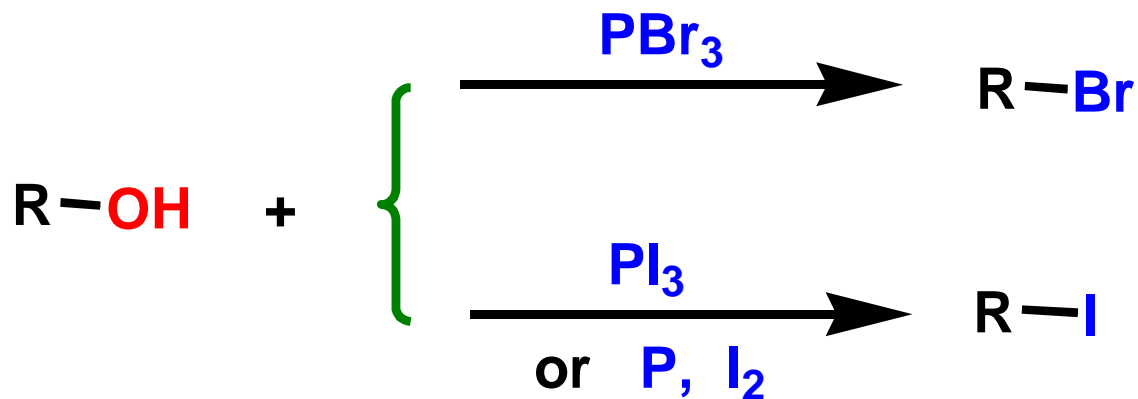
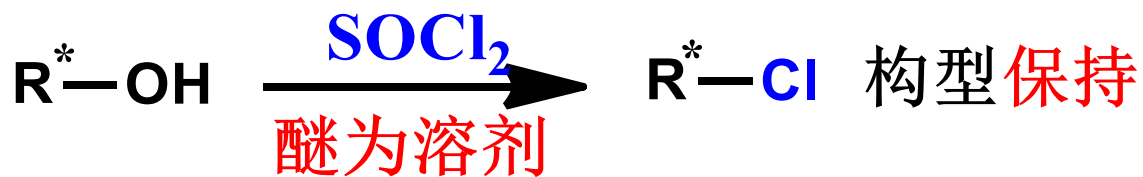
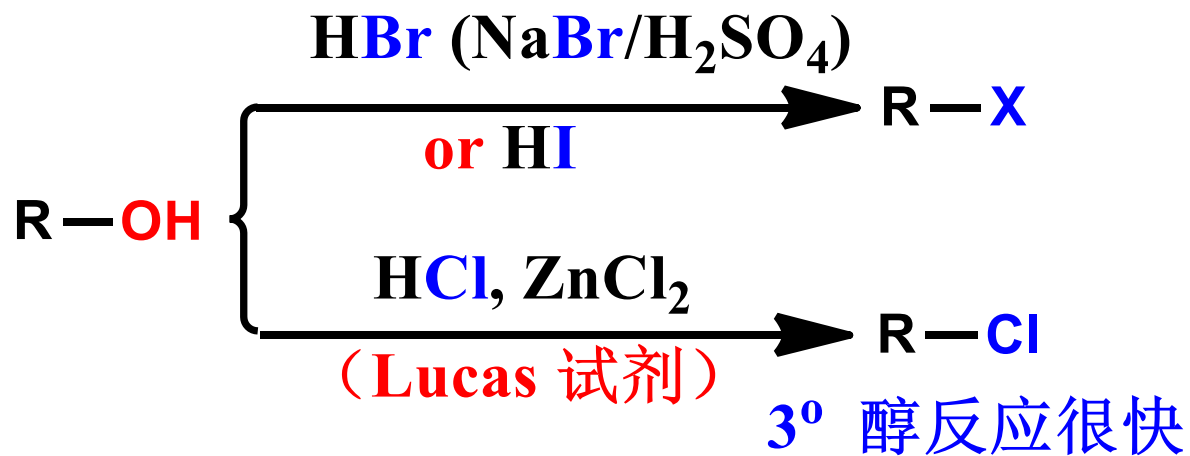
羟基氢有弱酸性，
可与碱反应

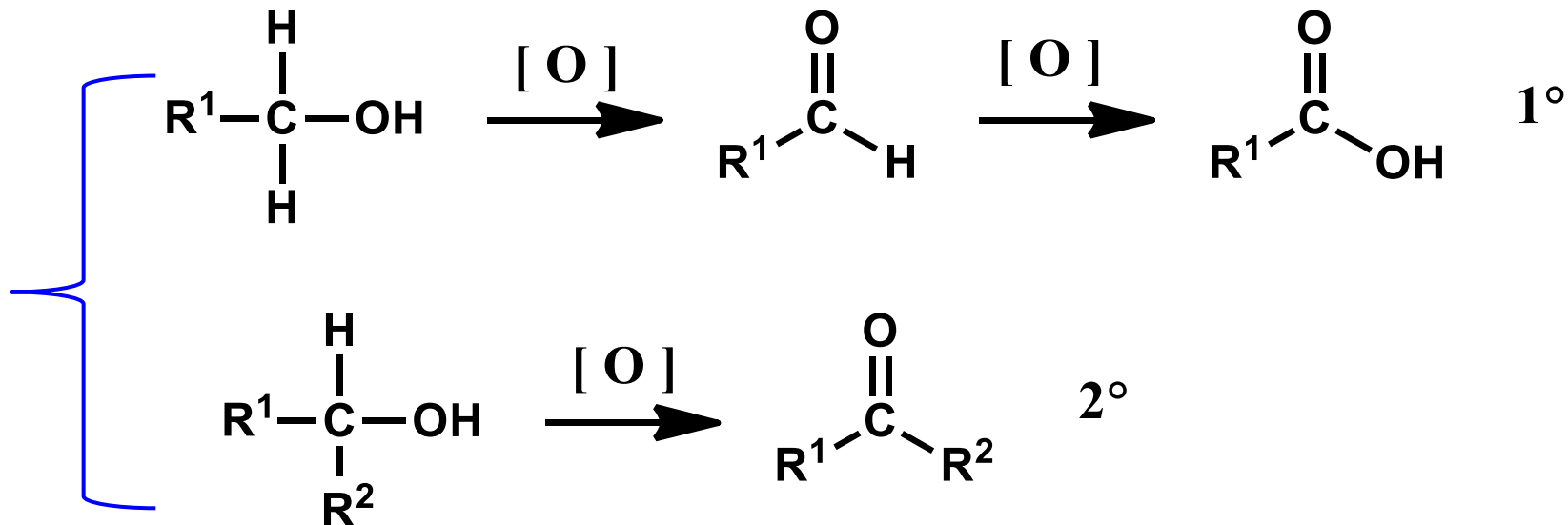
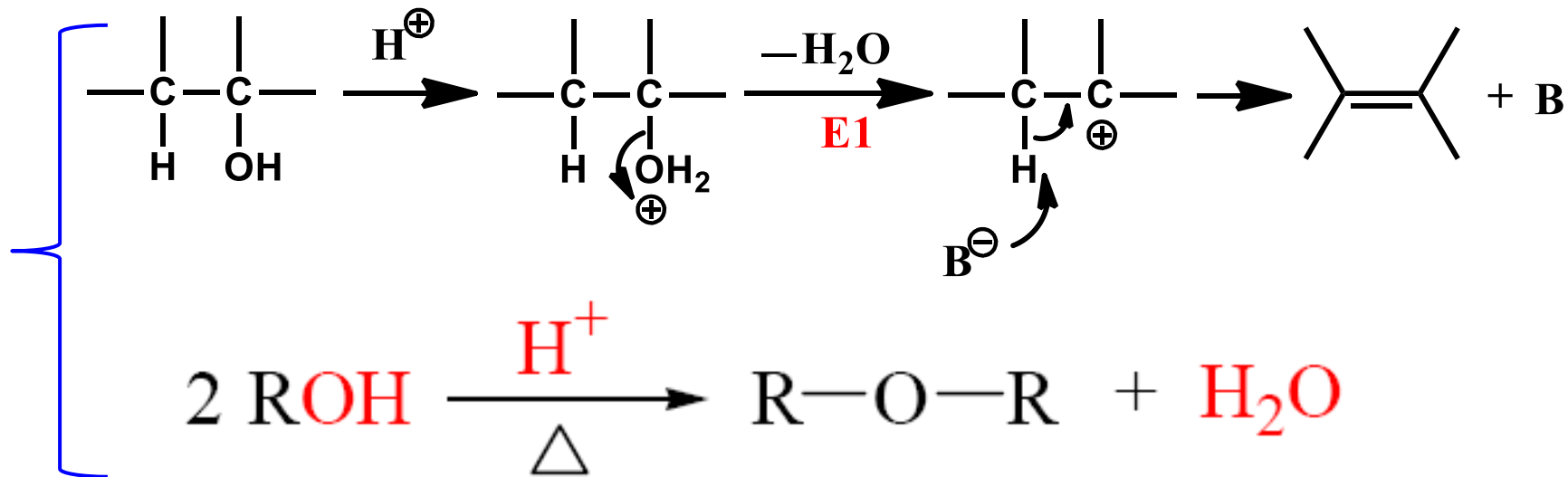


α 碳有亲电性，
但难亲核取代

α -C上连有氢，
H可被氧化



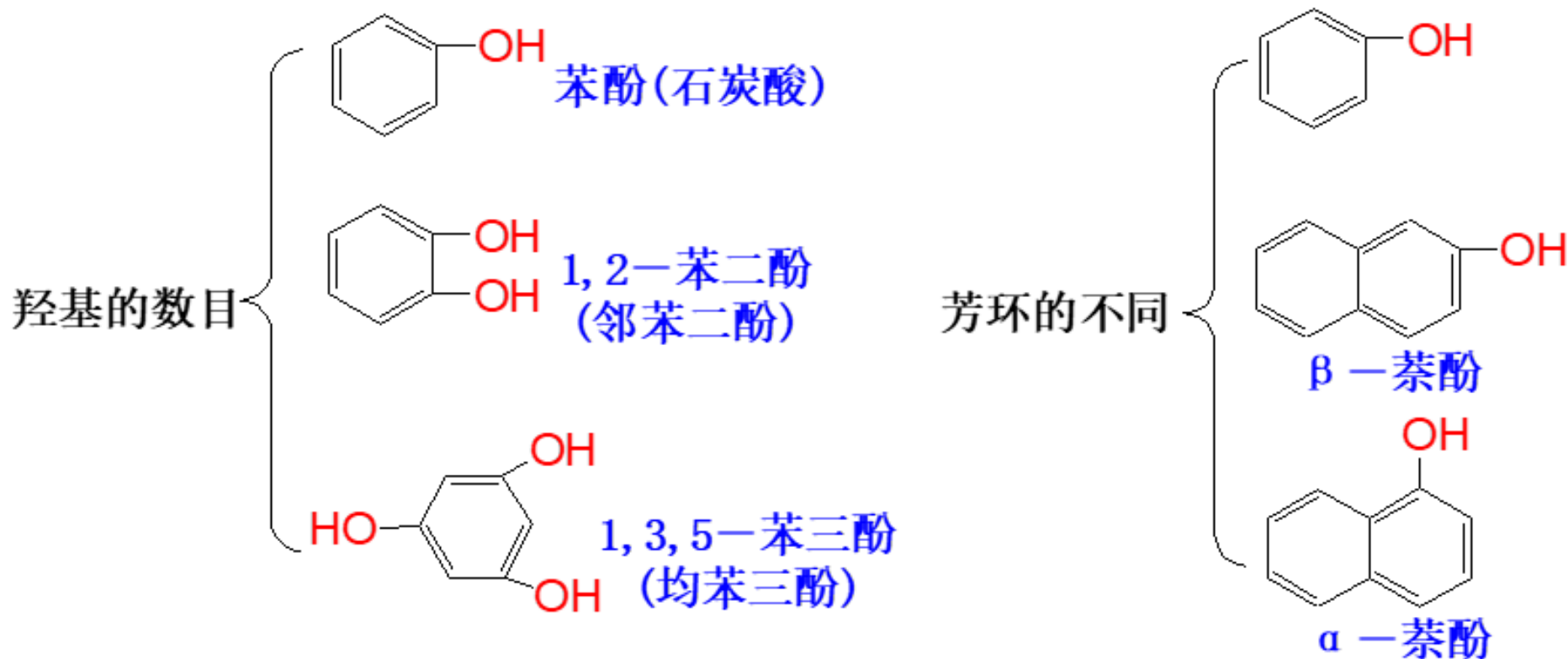




第二部分 酚 (phenols)

1. 酚的分类和命名

酚--羟基直接与芳环相连, Ar-OH

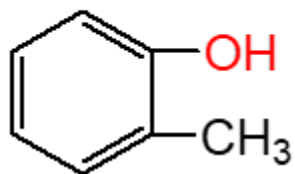


2、酚的命名

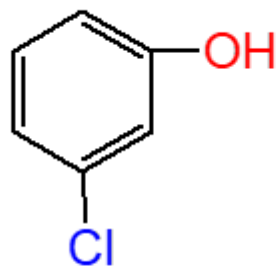
一般在**酚**字前面加上芳环的名称，作为母体，称“**某酚**”。再加上**取代基的名称和位次**。

● 官能团次序：-COOH, -SO₃H, -COOR, -COCl, -CONH₂,
-CN, -CHO, -COR, -OH, -NH₂, -OR

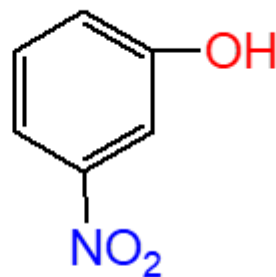
-R, -X, -NO₂ 只能作取代基



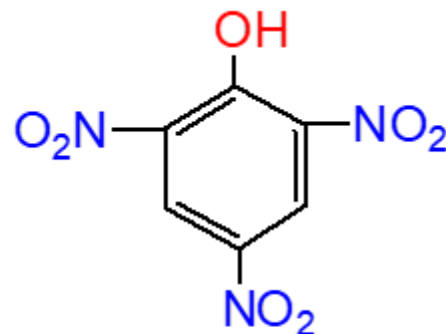
2-甲基**苯酚**
邻甲基**苯酚**



3-**氯苯酚**
间**氯苯酚**

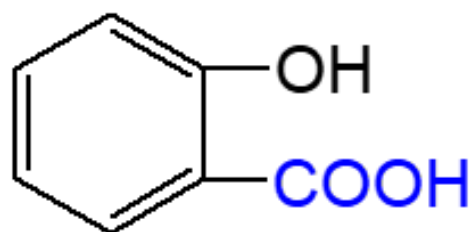


3-**硝基苯酚**
间**硝基苯酚**

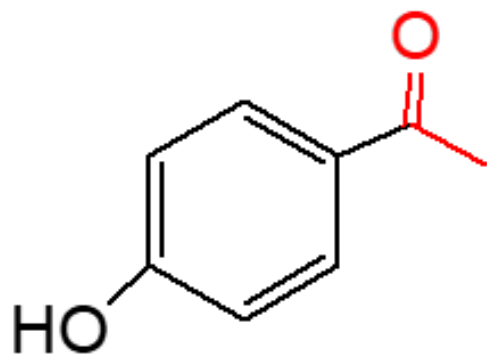


2, 4, 6-三**硝基苯酚**
俗名：**苦味酸**

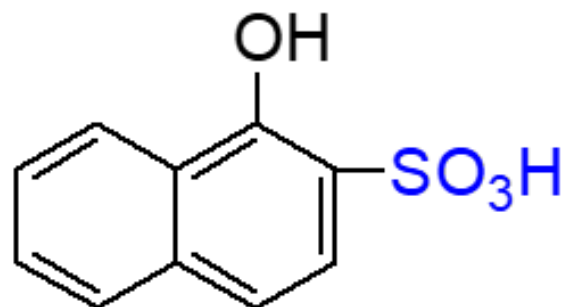
若有其它的官能团时，按官能团的优先次序进行命名。



2-羟基苯甲酸



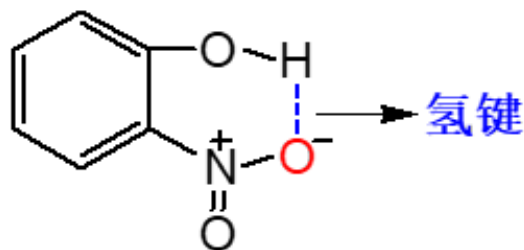
4-羟基苯乙酮



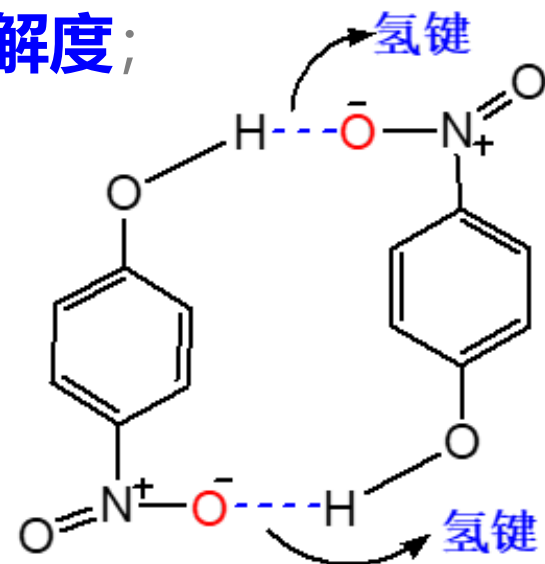
1-羟基-2-萘磺酸

3、酚的物理性质

- 酚能形成**分子间的氢键**，大多为**高沸点的液体和低熔点的无色固体**；
- 在空气中放置，氧化而变成**粉红色**，长时间会变为**深红色**；
- 酚的沸点比相应的芳烃高。当酚羟基的邻位上有羟基、氯、氟或硝基时，形成分子内氢键而降低分子间的缔合程度，沸点比间位和对位异构体的沸点低。
- 苯酚能与**水形成氢键**，在水中有一**定的溶解度**；
- 具有杀菌和防腐作用。

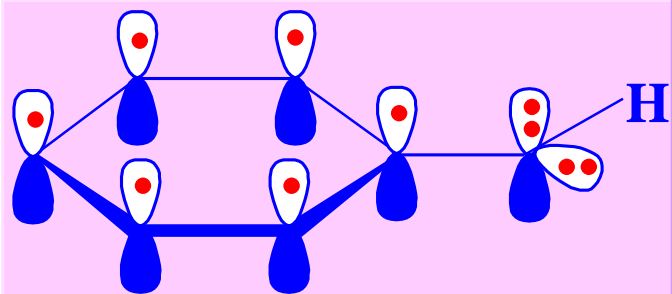


分子**内**氢键，mp 216 °C



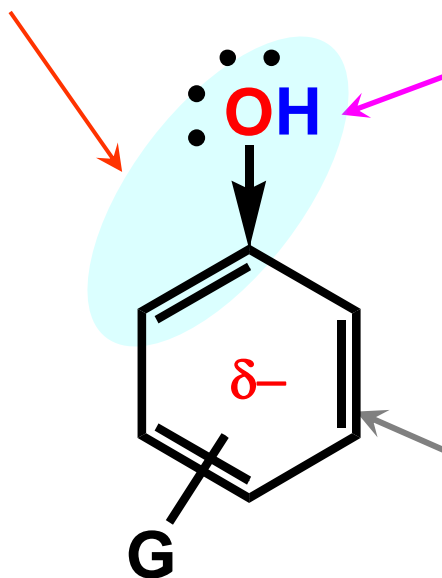
分子**间**氢键，mp 279 °C

4、酚的化学物质



氧原子为 sp^2 杂化状态，O与苯环形成 $p-\pi$ 共轭，共轭的结果：增强了苯环上的电子云密度；增加了羟基上氢的解离能力，C-O键的极性降低，断裂比醇难

烯醇式结构



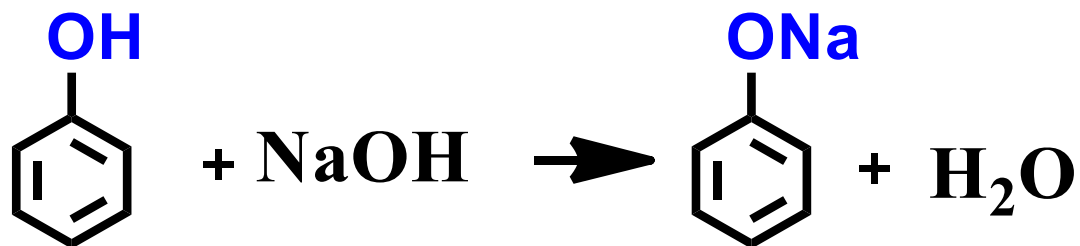
羟基氢：酸性

羟基氧：碱性和亲核性

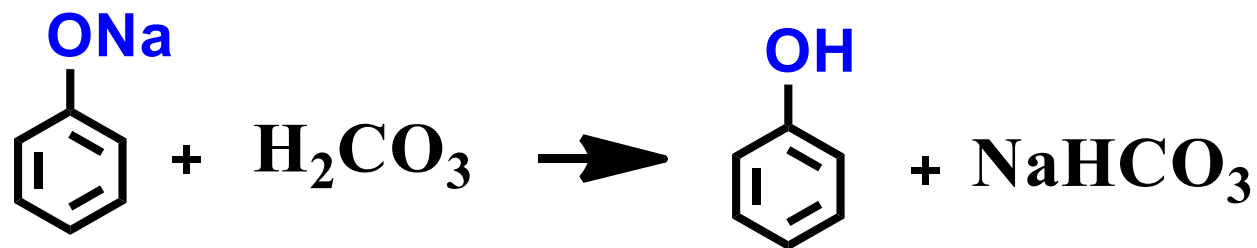
- 醚化、酯化
- C-O键具一定双键性质，难取代
- 氧化还原

- 亲电取代反应
- 环上的特殊反应
- 苯环易被氧化

酚羟基的酸性



苯酚能溶于氢氧化钠溶液



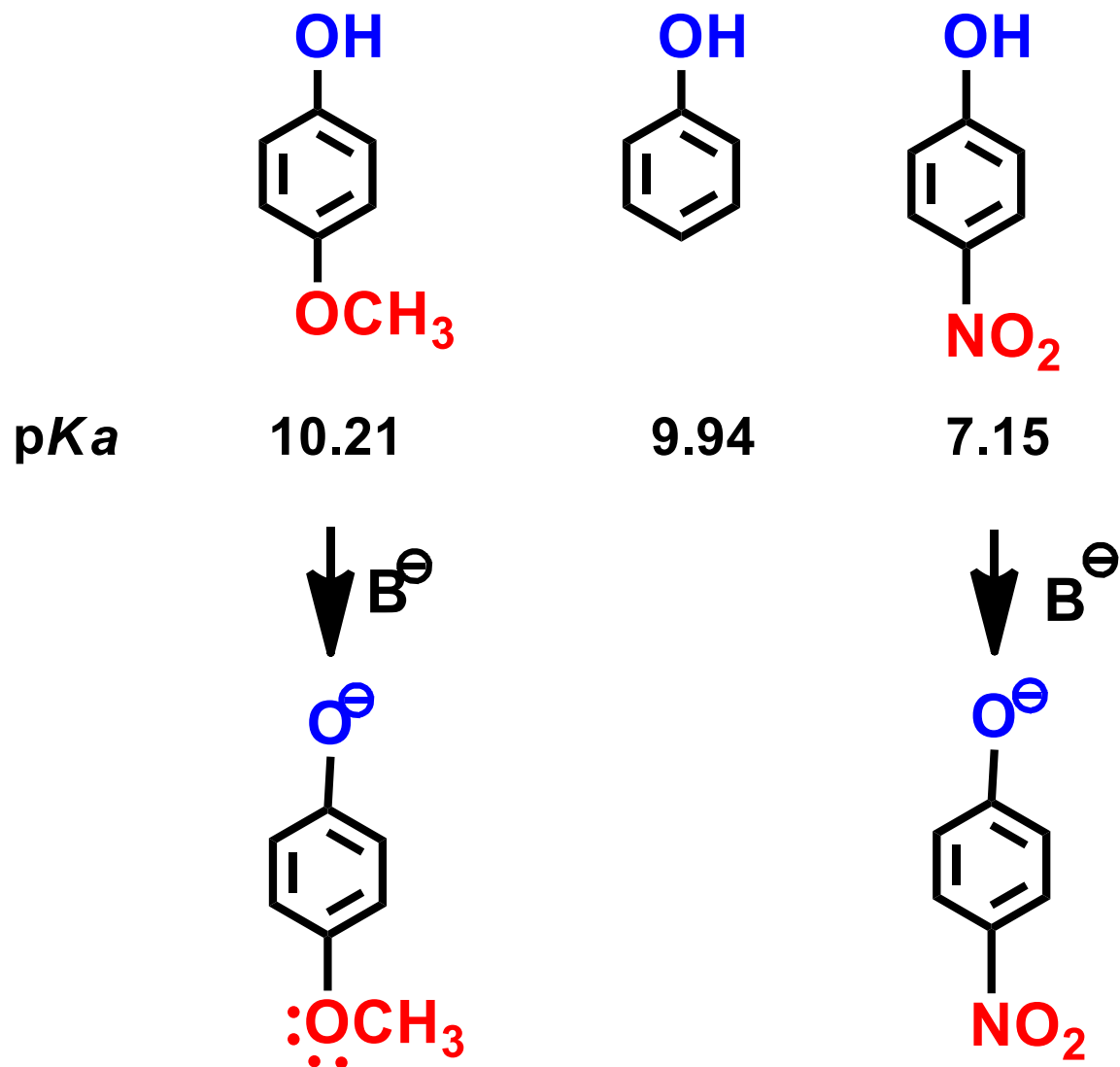
不能溶于碳酸氢钠溶液

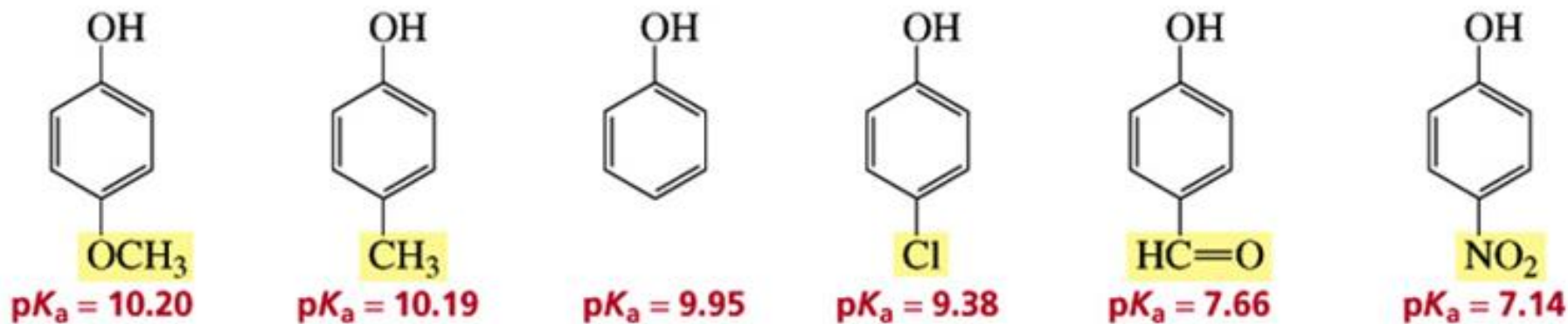
应用：分离纯化




$\text{p}K_a$ ~ 5 6.35 ~ 10 15.74 16~18

◆ 吸电子基使酸性增强；给电子基使酸性减弱。



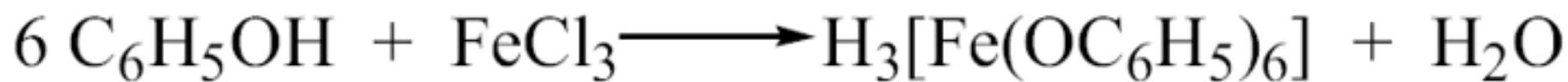


取代酚的酸性 

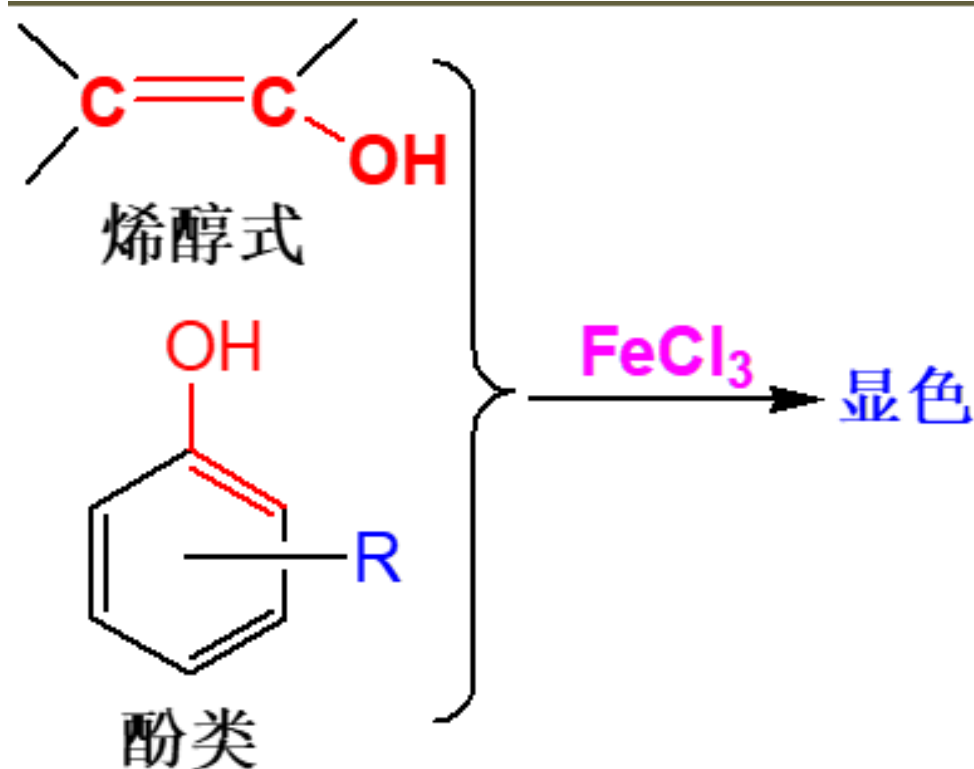
G	NH_2	CH_3	CH_3O	H	Cl	Br	I	NO_2
pK_a	10.46	10.26	10.21	10.0	9.38	9.35	9.30	7.16



苯酚的显色反应 - 鉴别

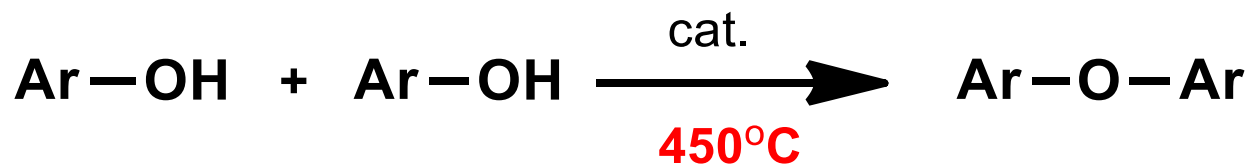


蓝紫色



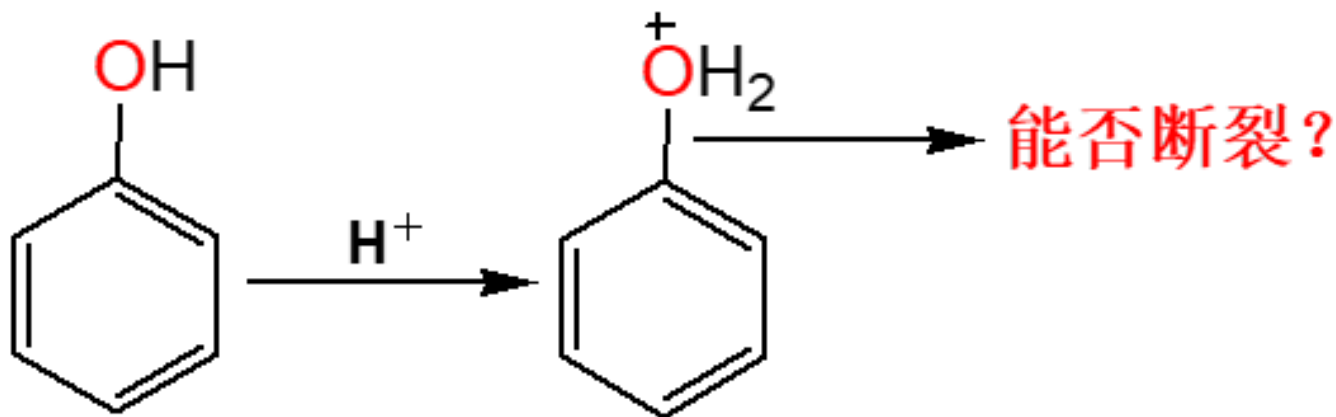
成醚反应

■ 酚羟基的亲核性（比醇弱）

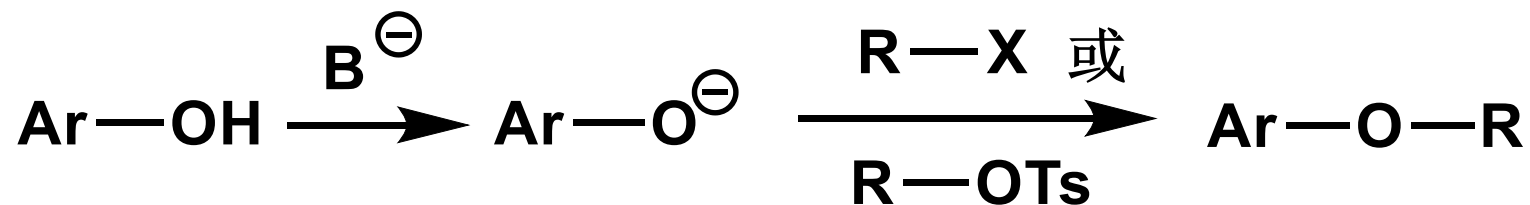


二芳基醚 直接醚化难

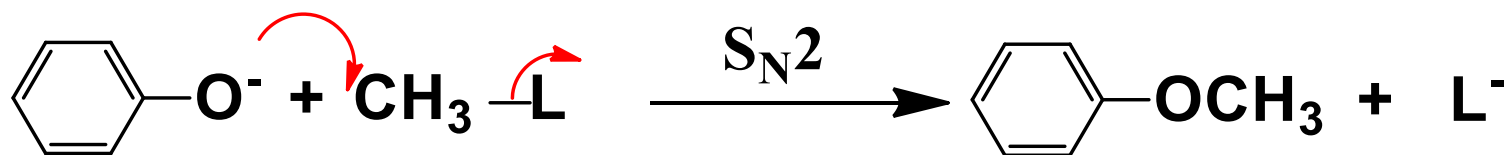
酚羟基氧与苯环有共轭作用，使亲核性减弱。



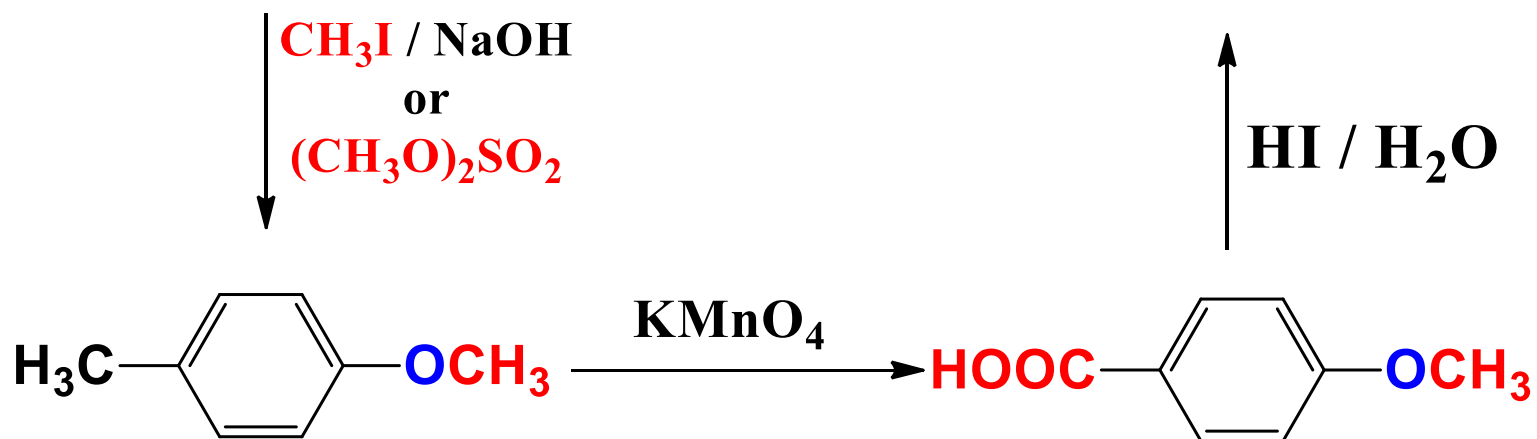
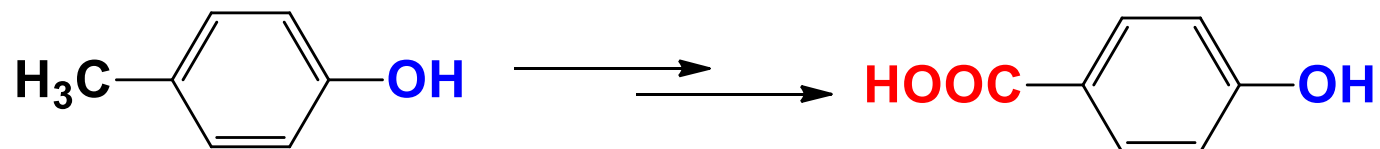
◆ 酚的醚化



反应机理：

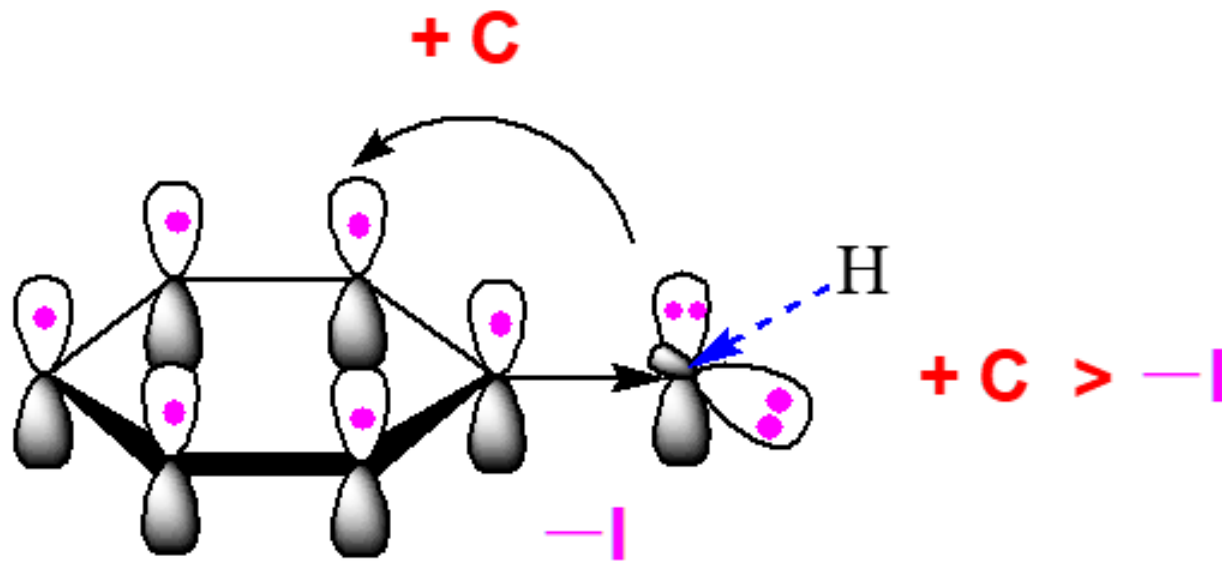


应用：



酚类化合物苯环上的亲电取代

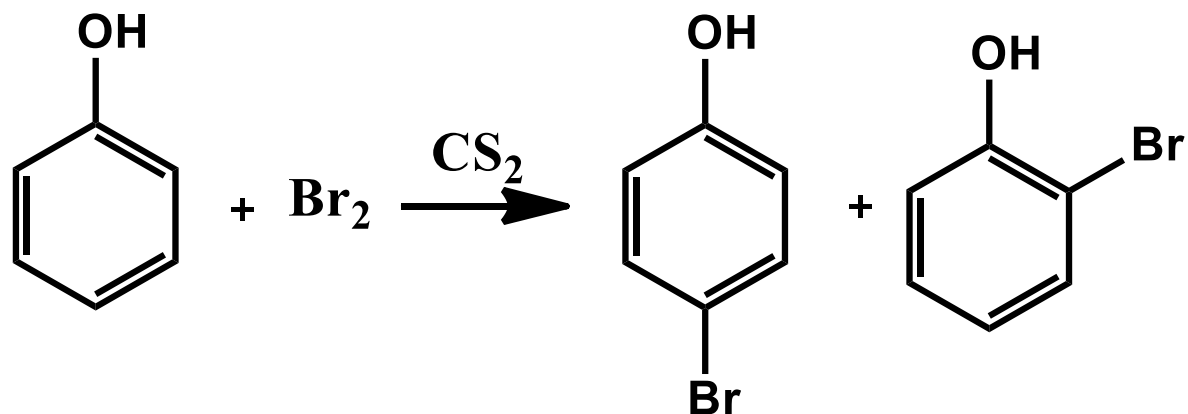
由于p- π 共轭体系，氧原子p轨道的未共用电子对向苯环转移，增大了苯环的电子云密度，非常容易发生亲电取代。



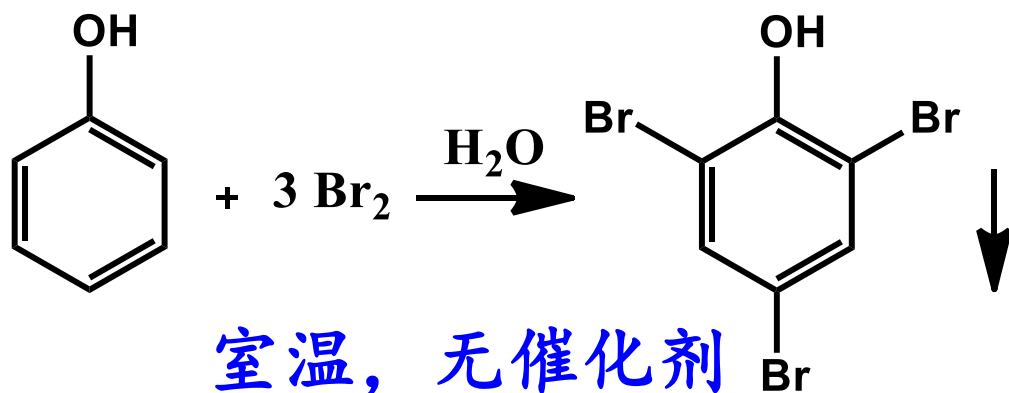
酚羟基是邻对位定位基，活化基

(1) 卤代反应

酚在在 CS_2 , CCl_4 等非极性溶液中卤代，得一卤代产物



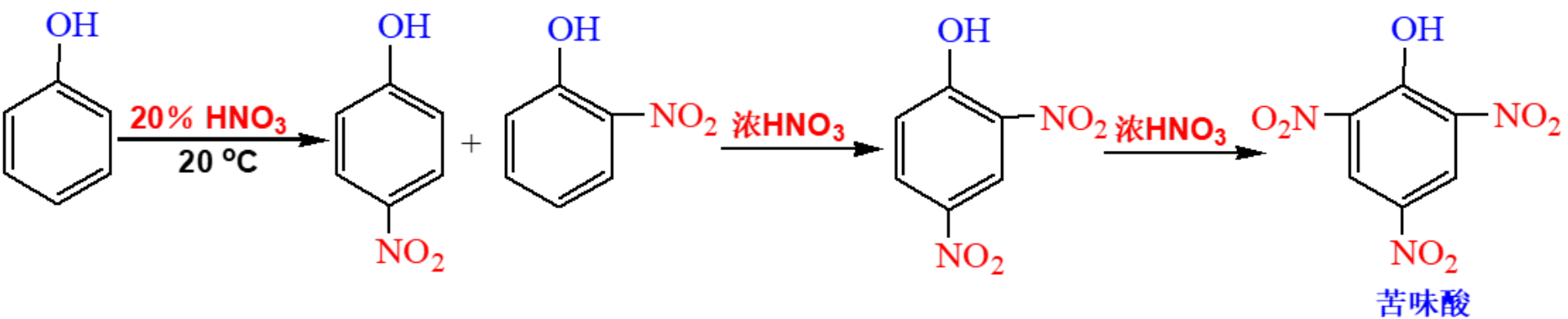
在水溶液中与溴水 $\text{HO}^{\delta-} - \text{Br}^{\delta+}$



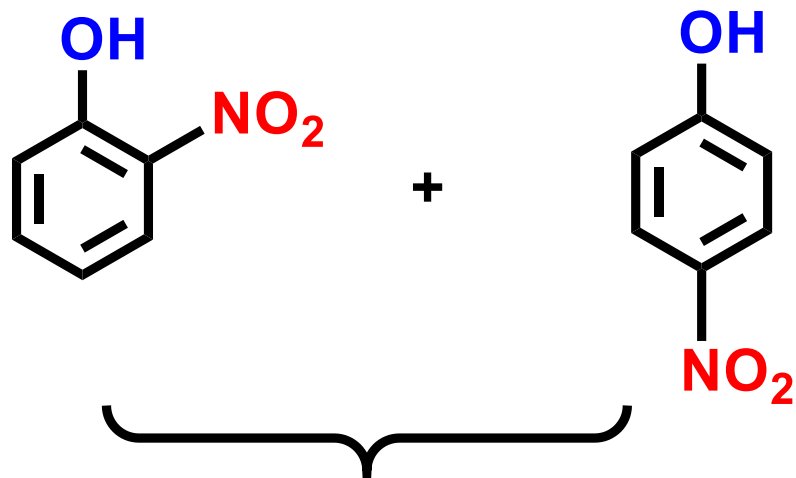
鉴别苯酚

室温，无催化剂

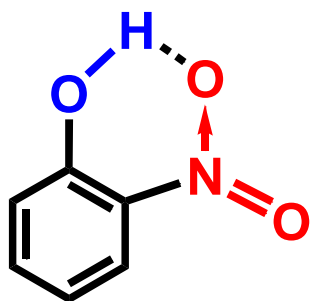
■ 硝化



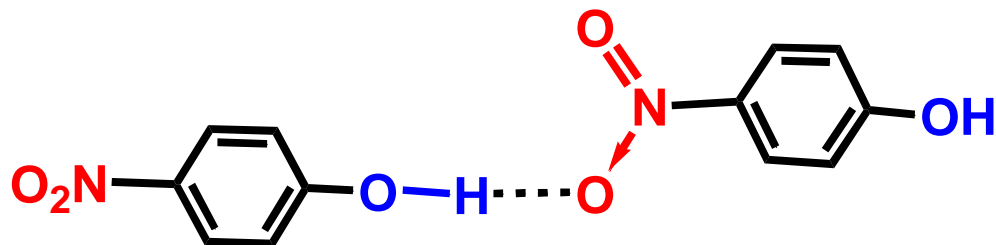
稀硝酸
室温



用水蒸气蒸馏法分离

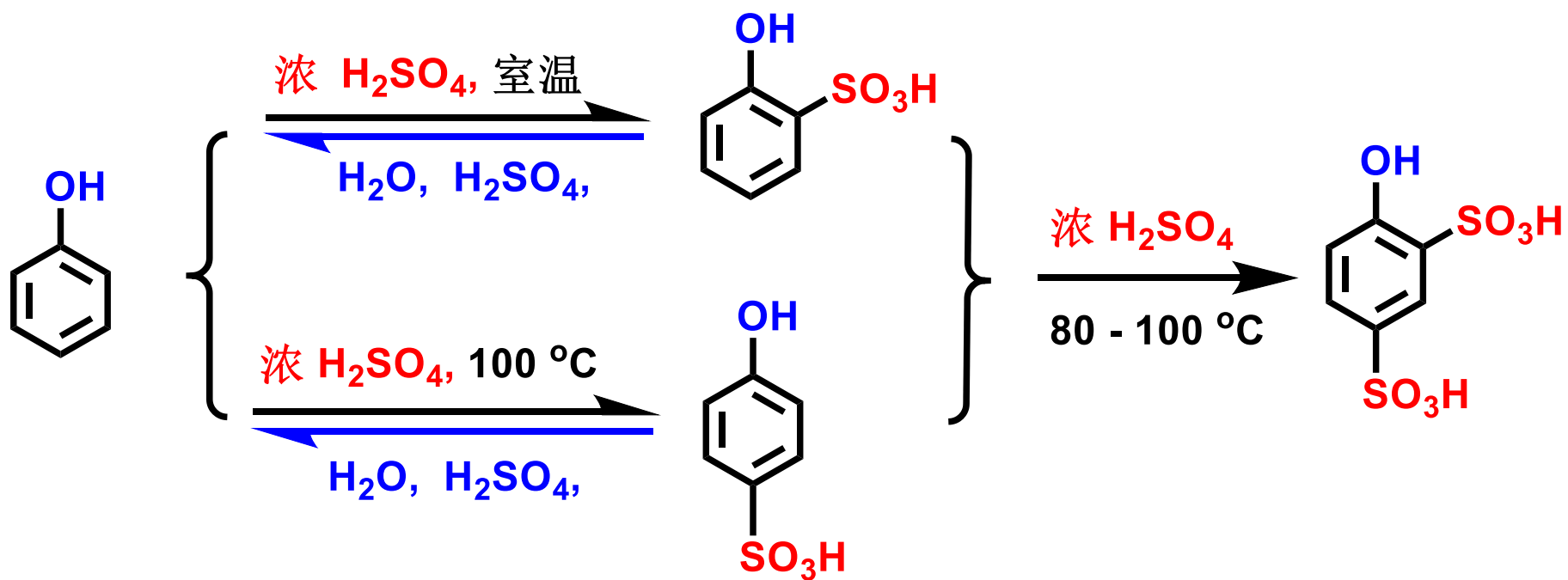


可形成分子内氢键，
挥发性较大。



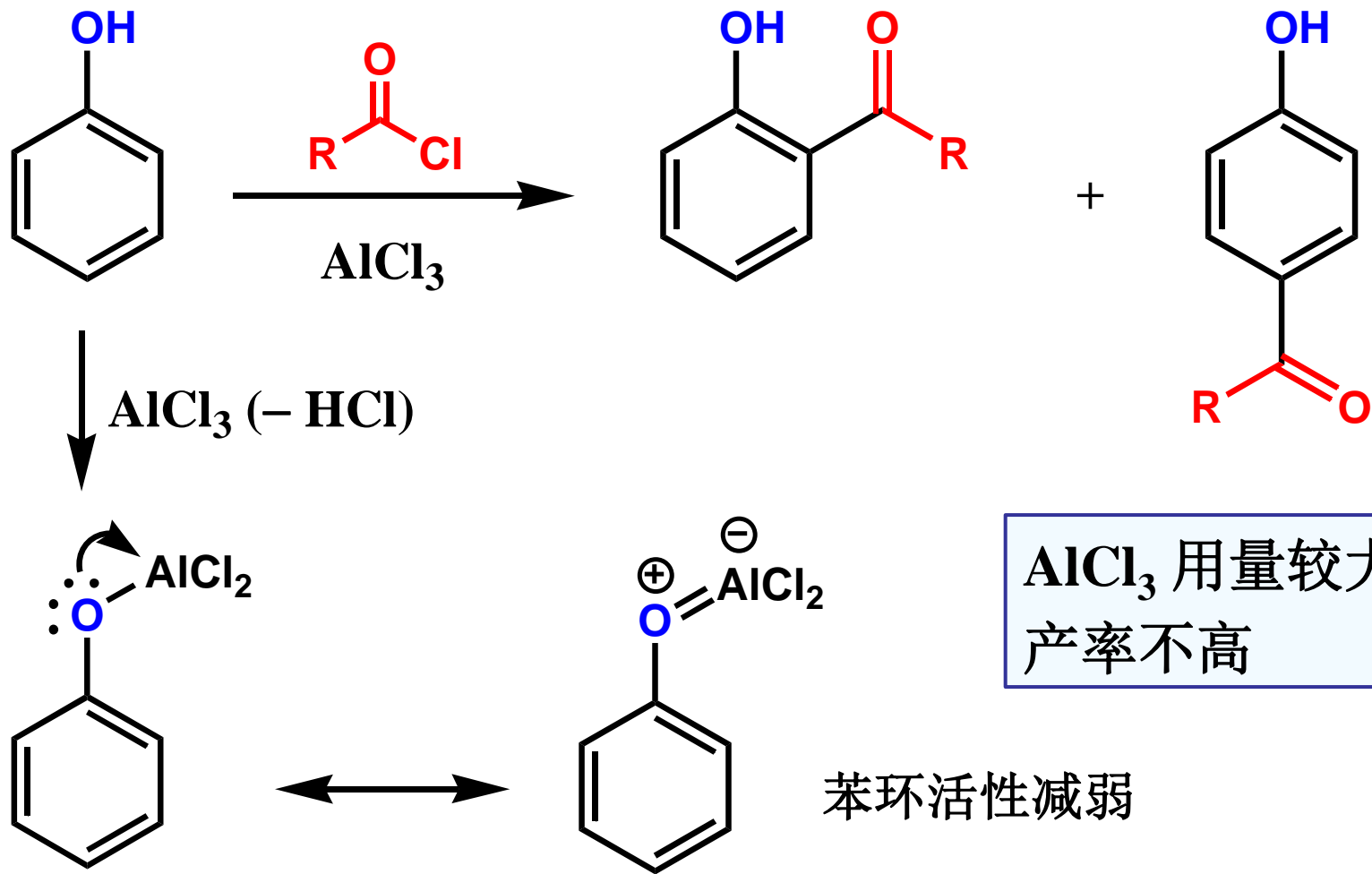
只形成分子间氢键，
挥发性较小。

■ 磺化



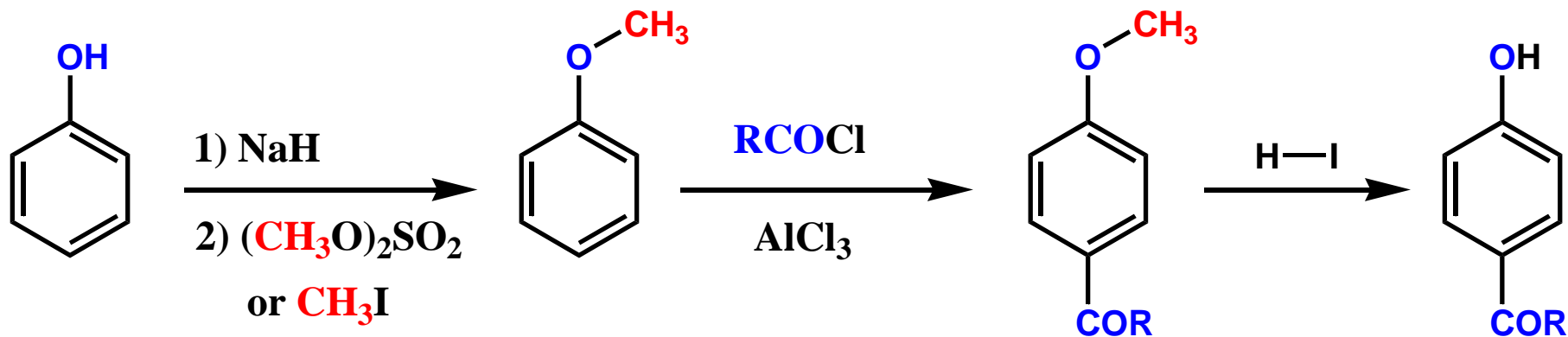
4-羟基苯-1, 3-二磺酸

◆ F-C反应



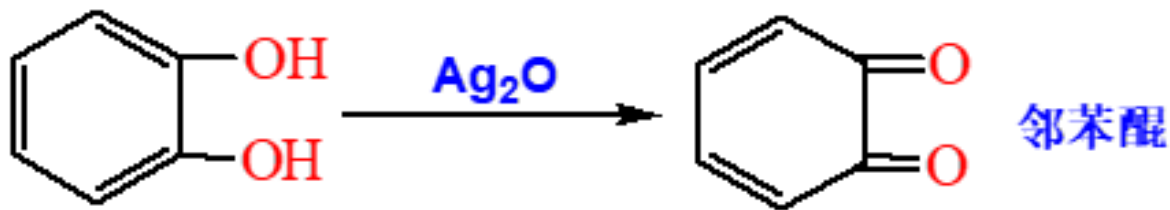
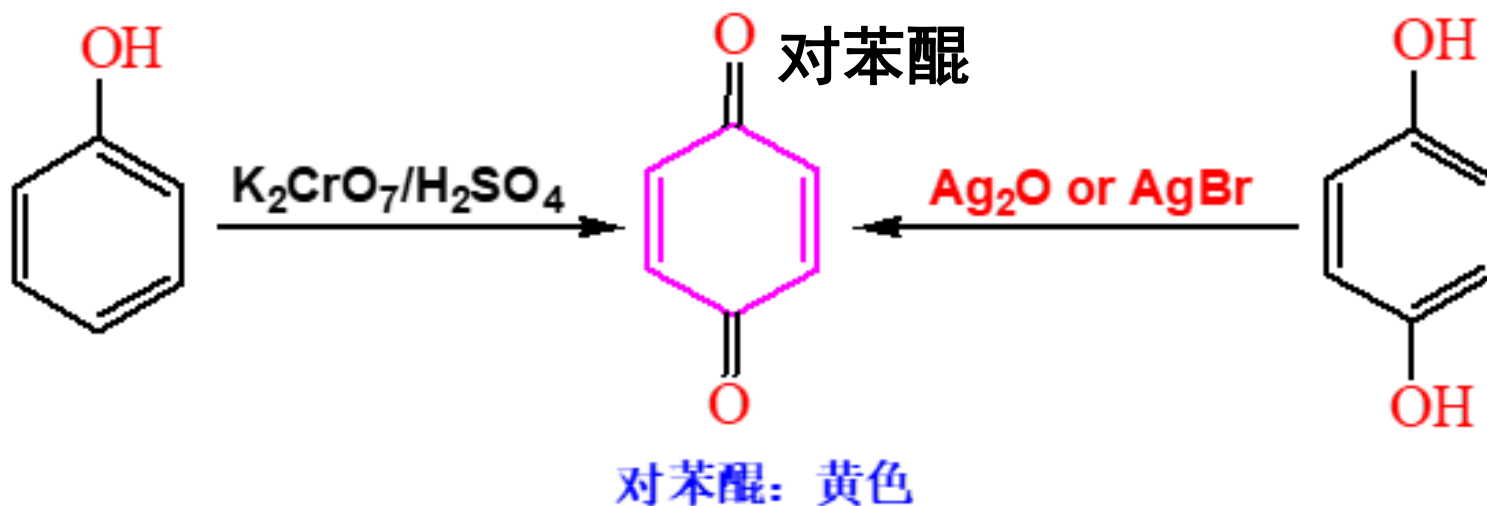
◆ 保护酚羟基的方法

转变为甲基醚



氧化反应

酚在空气中缓慢氧化，产物复杂，颜色加深。



第三部分 醚 (Ether)

一. 醚的结构、分类及命名

醚是两个烃基通过氧原子连接起来的化合物

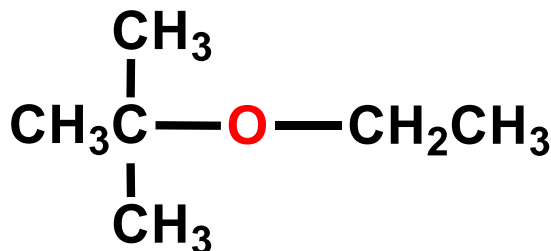
简单醚 (对称醚)



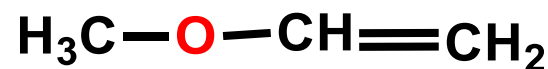
乙醚 (二乙基醚)

(二) 苯醚

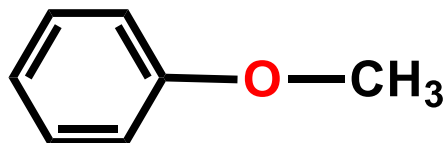
混合醚



乙基叔丁基醚

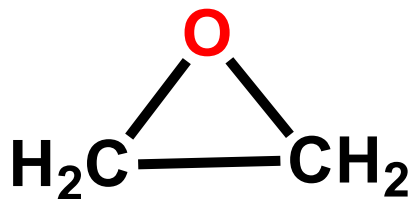


甲基乙烯基醚

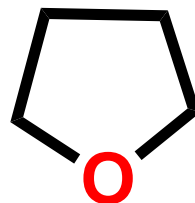


苯甲醚

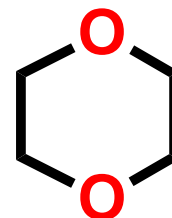
环醚



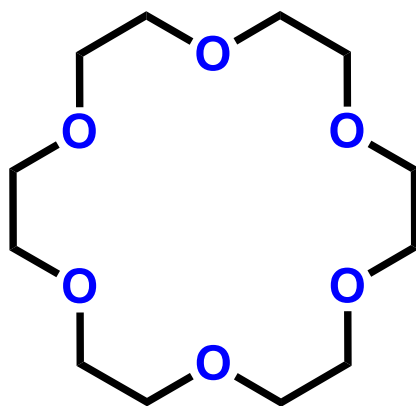
环氧乙烷



四氢呋喃



1, 4-二氧六环



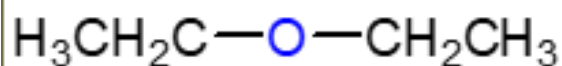
18-冠-6



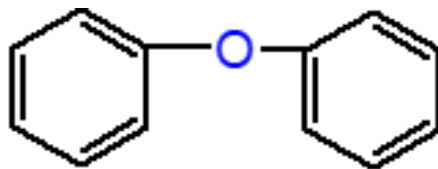
普通命名法：比较常用，分别写出与醚氧键相连的烃基的名称(“基”可省去)，再加上“醚”字。

➤ **单醚**：烃基前的“二”可省去，对芳香醚和不饱和醚，则保留“二”；

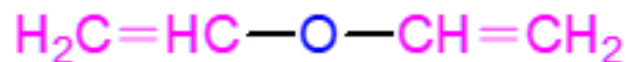
➤ **混合醚**：较小的烃基放在前面，但同时含有脂肪烃基和芳基时，将芳基写在前面。



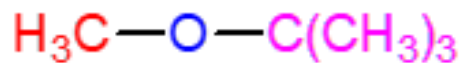
乙醚



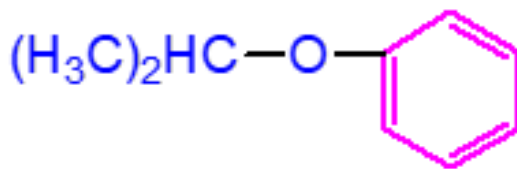
二苯醚



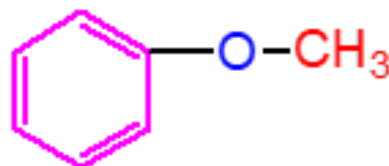
二乙烯基醚



甲基叔丁基醚



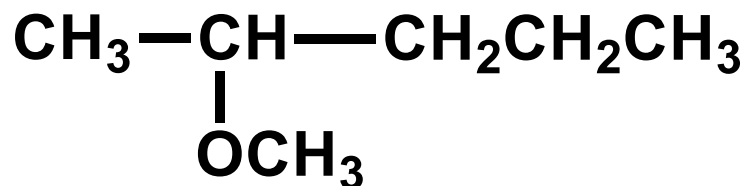
苯基异丙基醚



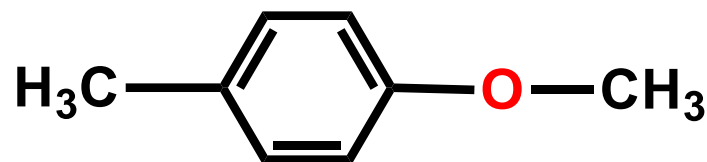
苯甲醚

系统命名法

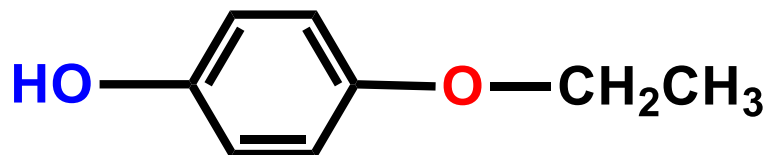
将醚键所连接的2个烃基中**碳链较长的烃基作母体**，称“**某烃氧基某烃**”。



2-甲氧基戊烷



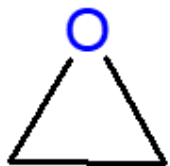
4-甲氧基甲苯



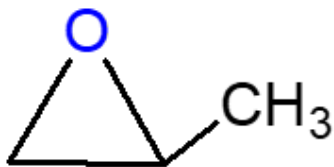
4-乙氧基苯酚

环醚和冠醚的命名

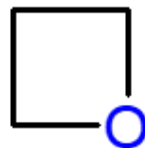
环醚一般叫做“**环氧某烷**”，或者按杂环化合物的命名方法命名



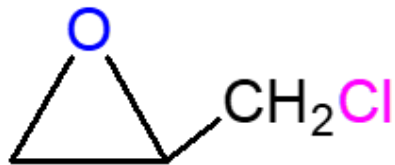
环氧乙烷
氧杂环丙烷



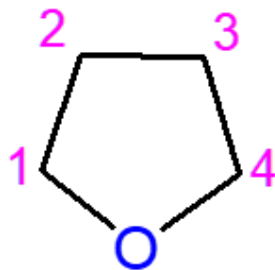
1,2-环氧丙烷



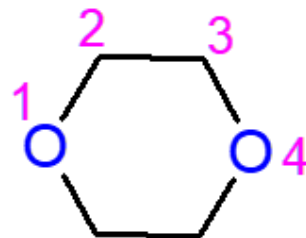
1,3-环氧丙烷
氧杂环丁烷



3-氯-1,2-环氧丙烷



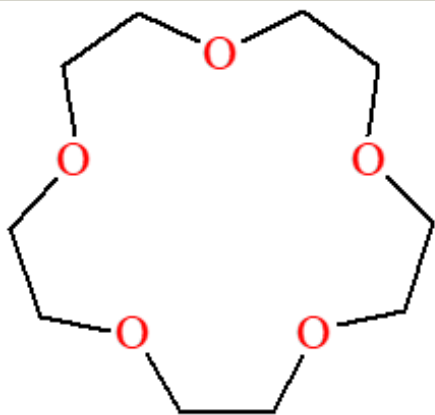
1,4-环氧丁烷
四氢呋喃 (THF)



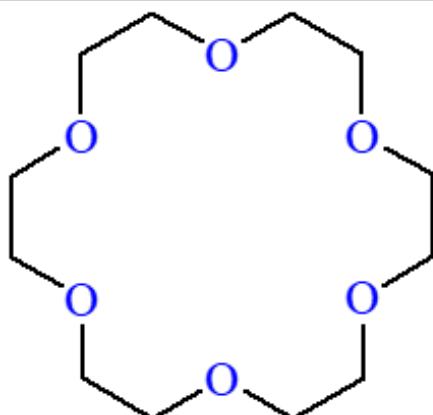
1,4-二氧六环
二噁烷

七十年代才发展起来具有特殊络合性能的化合物，有 OCH_2CH_2 重复单元，形状像“皇冠”，故称“冠醚” (Crown Ethers)

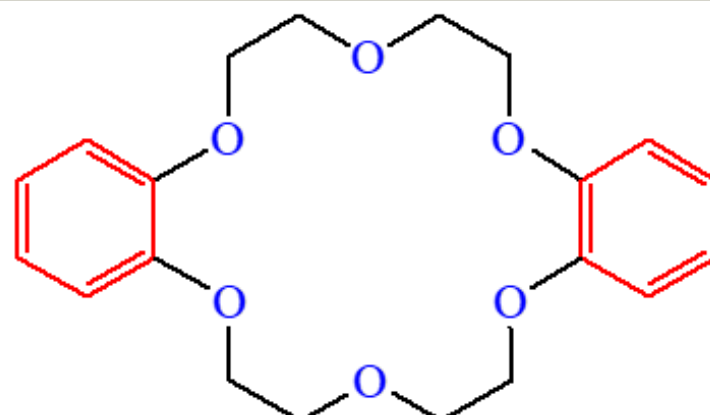
特有的简化命名法：“X - 冠 - Y”：X代表环上原子数，Y代表氧原子的数目。



15—冠—5



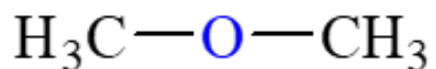
18—冠—6



二苯基—18—冠—6

醚的物理性质

- 常温下，除甲醚和甲乙醚为气态，大多数醚为**无色有香味且易燃**的液体。
- 沸点比同碳原子数的**醇要低的多**，因为醚分子之间不能形成氢键



-24.9 °C



34.6 °C

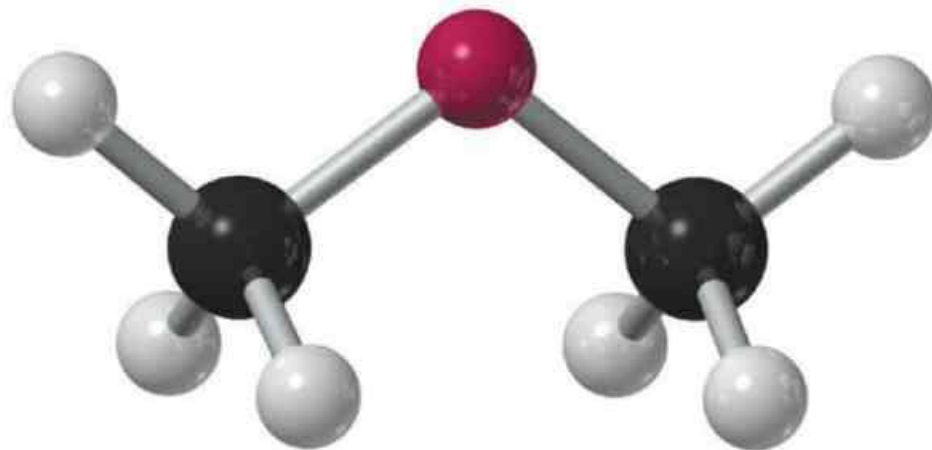
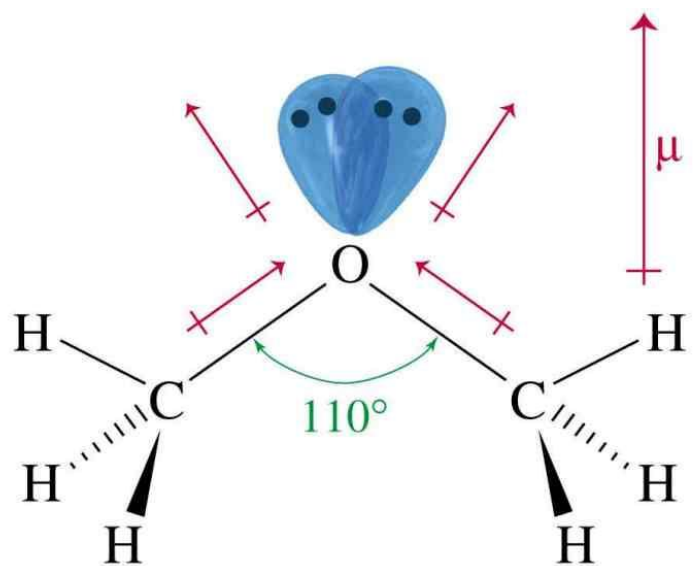


78.4 °C



117.8 °C

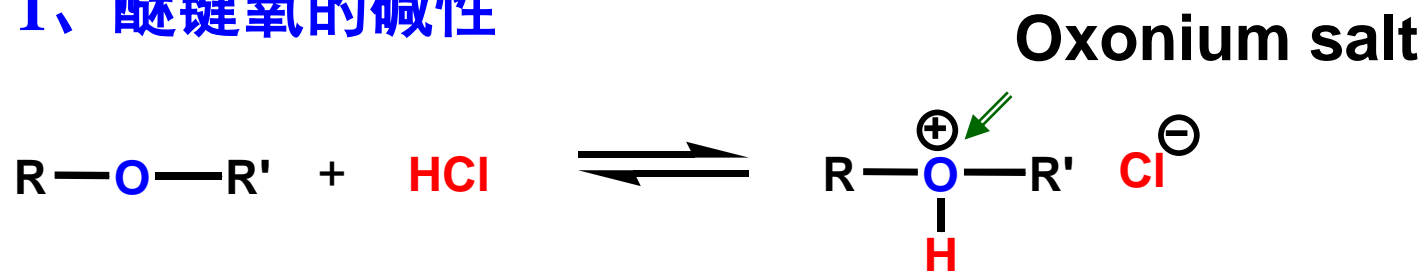
- 不是线型分子，弱极性分子；与水不能形成氢键，在水中的溶解度较小(**环醚和冠醚除外**)；
- 很好的弱极性**有机溶剂**。



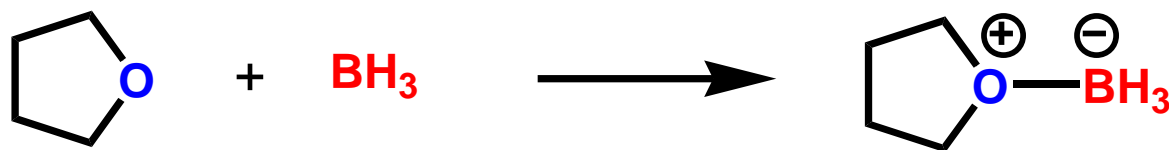
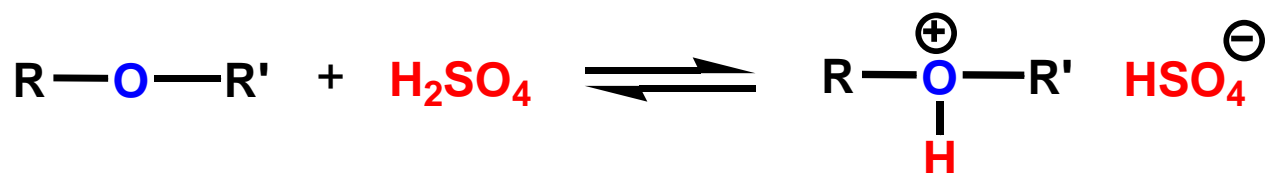
- 官能团：醚氧键 - O -
- 氧原子是以不等性的 sp^3 杂化

醚的反应

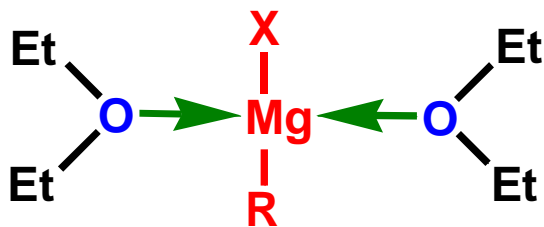
1、醚键氧的碱性



Brönsted碱



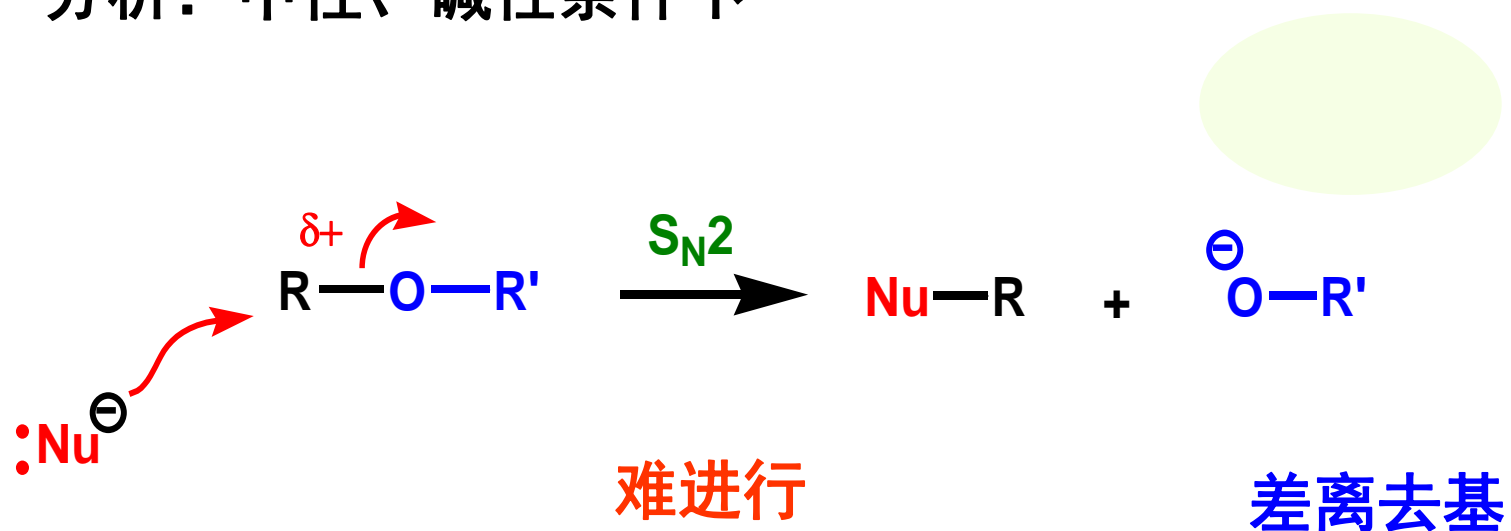
Lewis碱



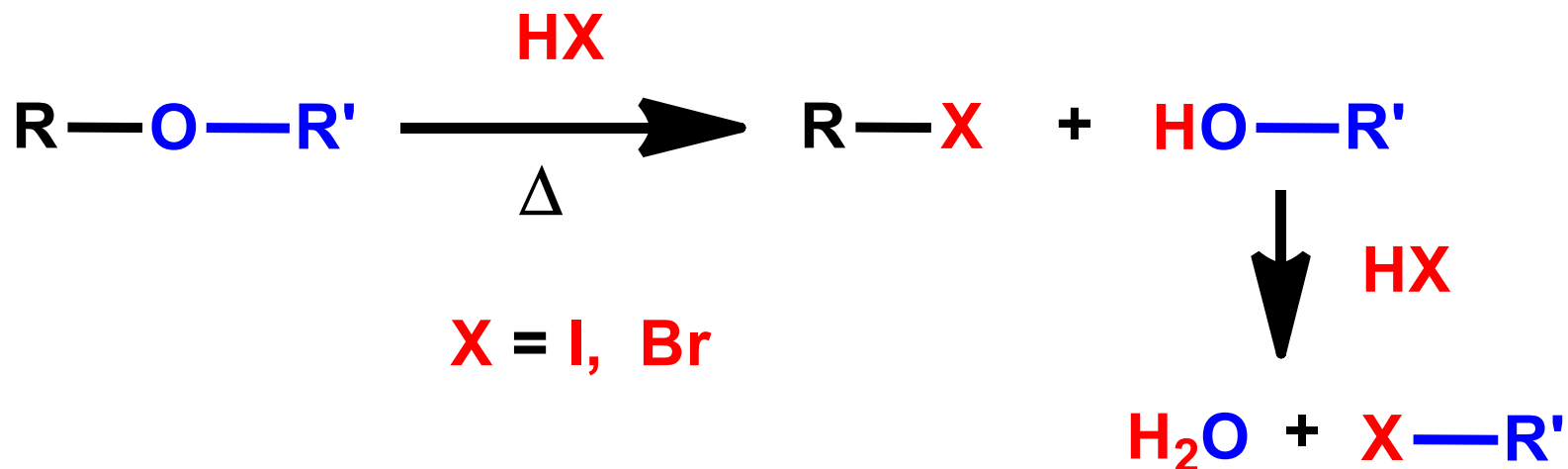
2、醚键的开裂（醚在酸性体系中的亲核取代）

■ 醚键在中性、碱性或弱酸性条件下不会断裂。

• 分析：中性、碱性条件下



■ 醚键可被 HI 和 HBr 在加热下断裂

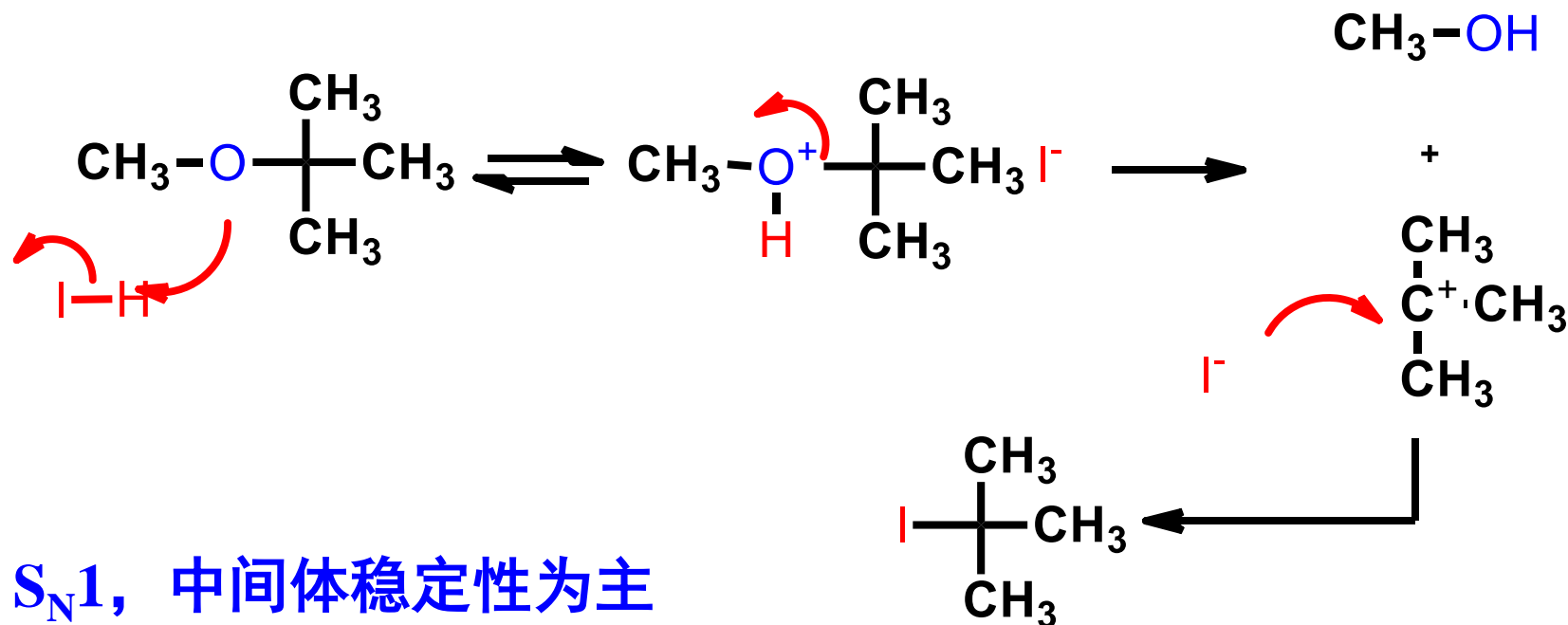
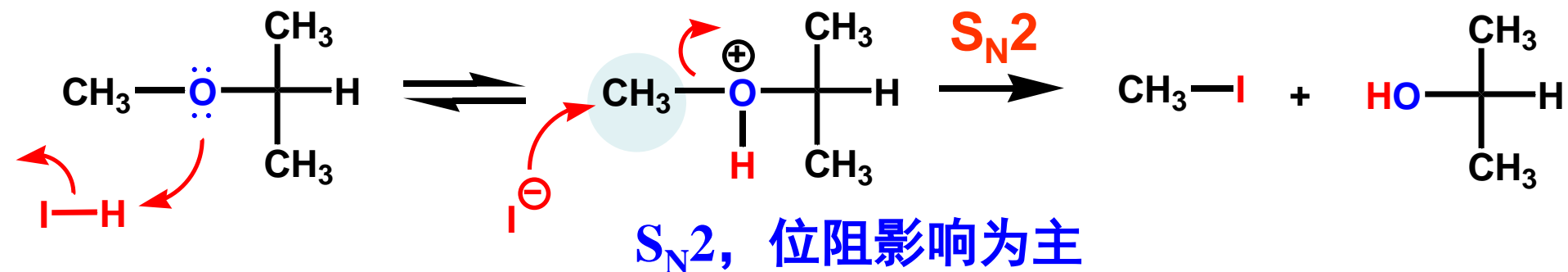


醚键断裂，生成一分子的醇和一分子的卤代烷

HX过量时，生成2分子卤代烷

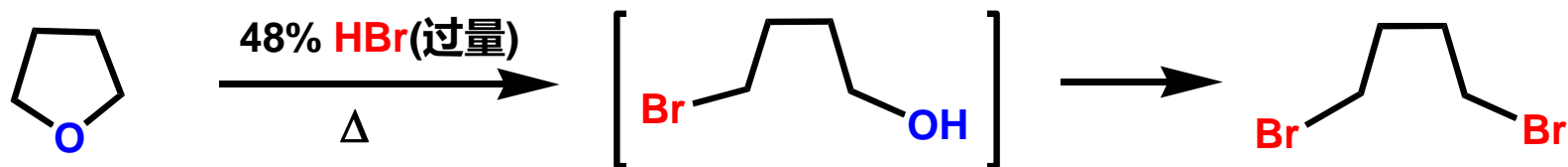
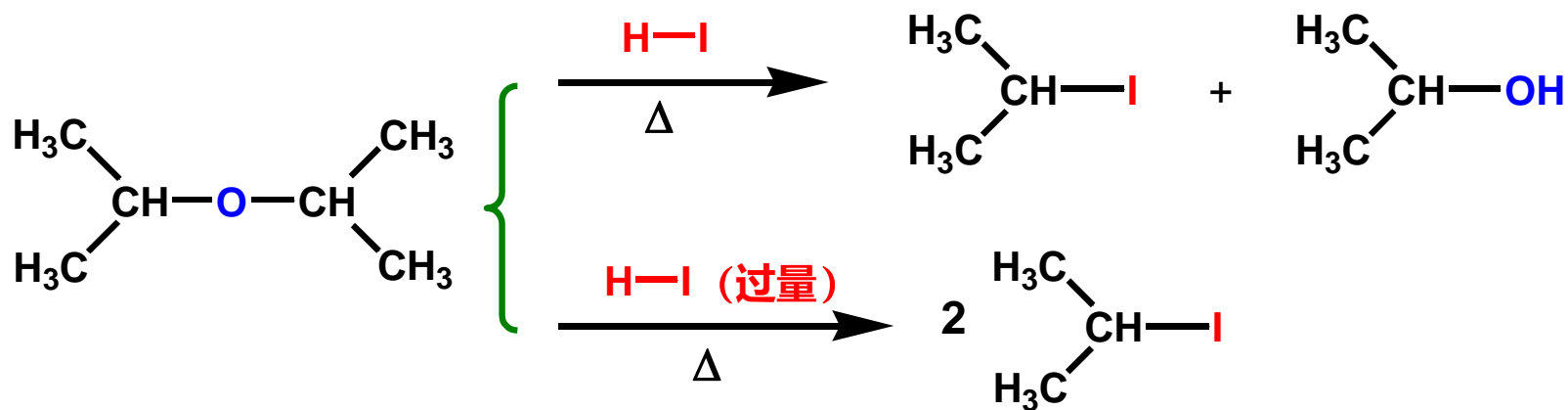
■ 醚键开裂机理（亲核取代反应机理）

• S_N2 机理



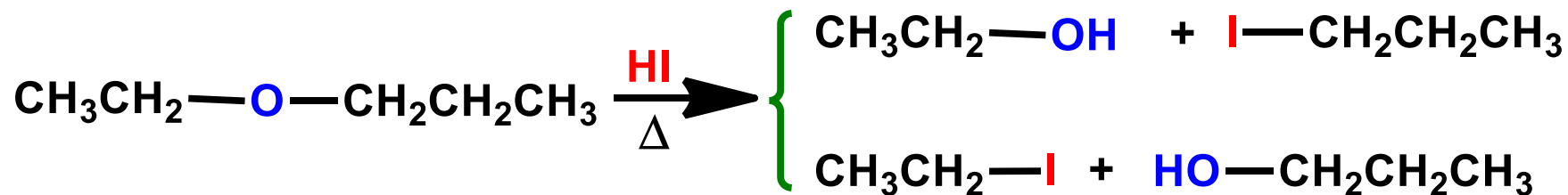
例：

对称醚

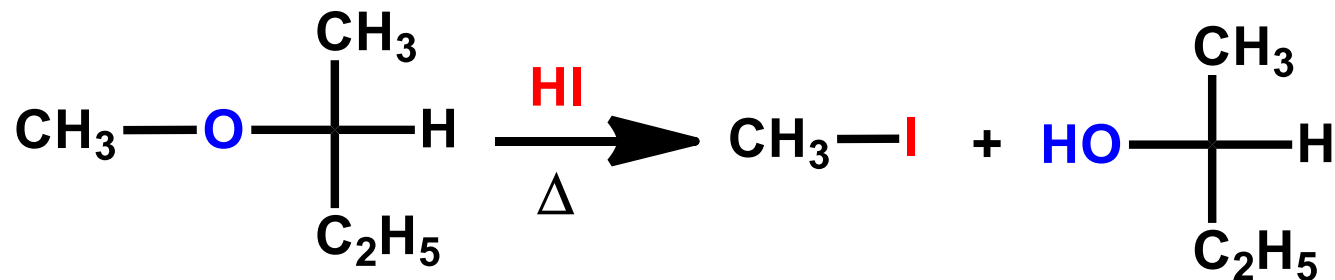
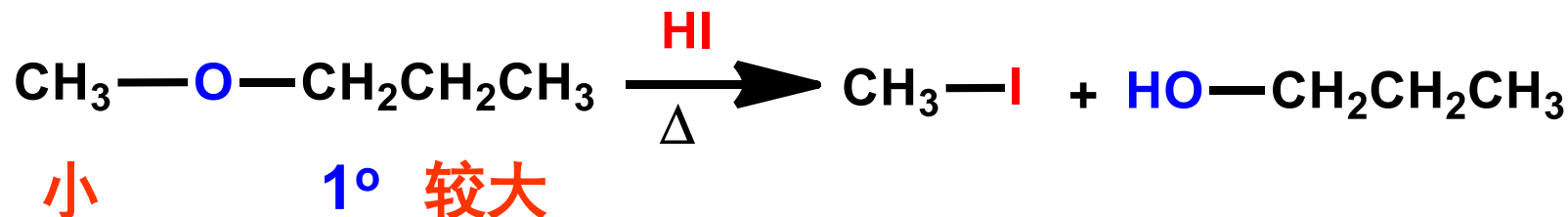


混合醚断裂一般规律

小基团生成卤代烃
大基团生成醇或酚

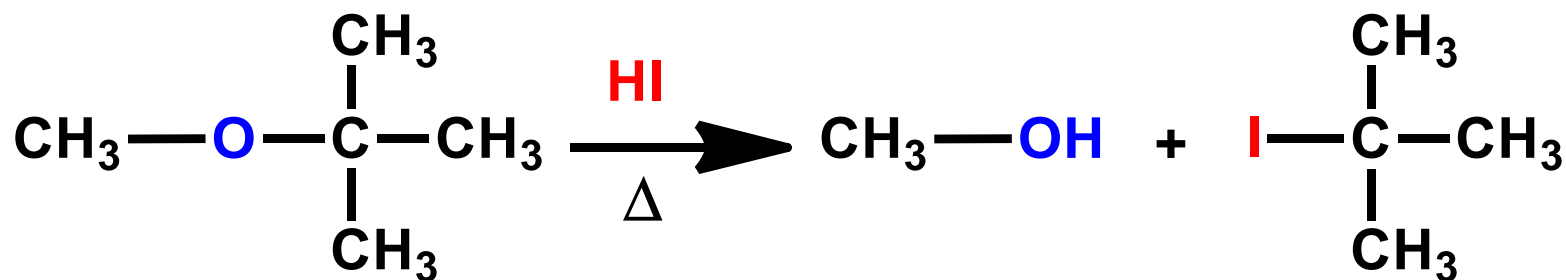


基团体积差别不大

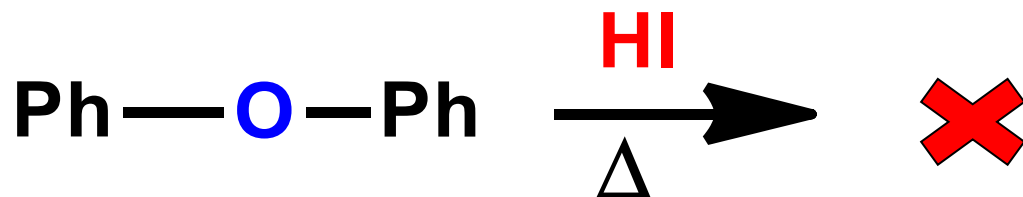
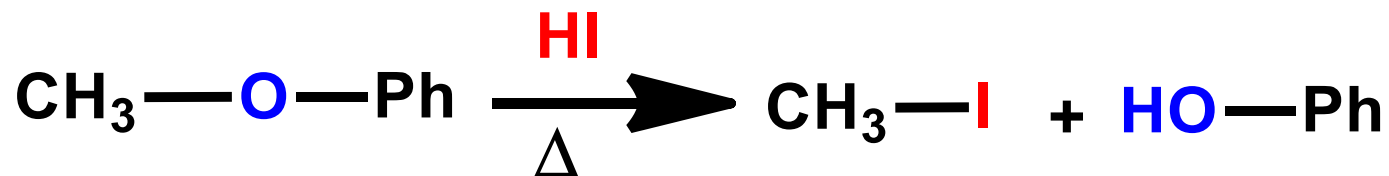


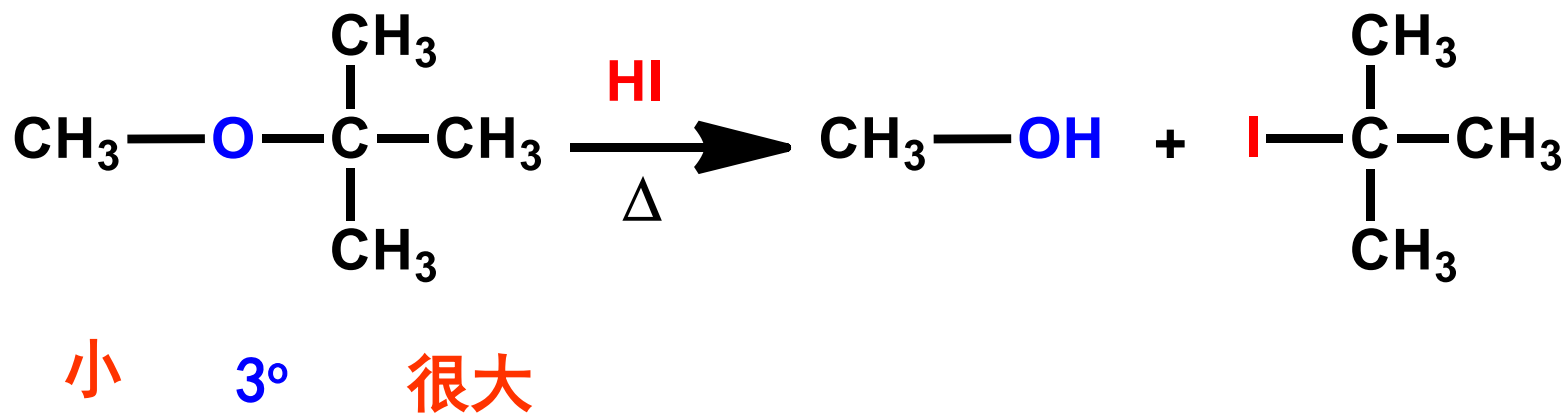
小 2° 大

手性碳
构型保持



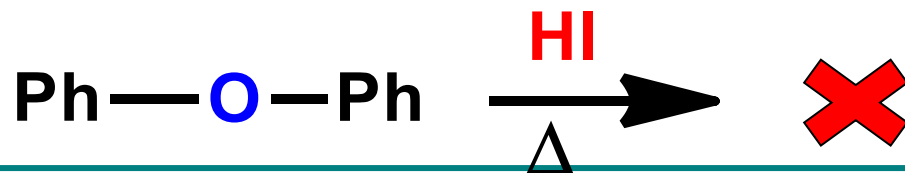
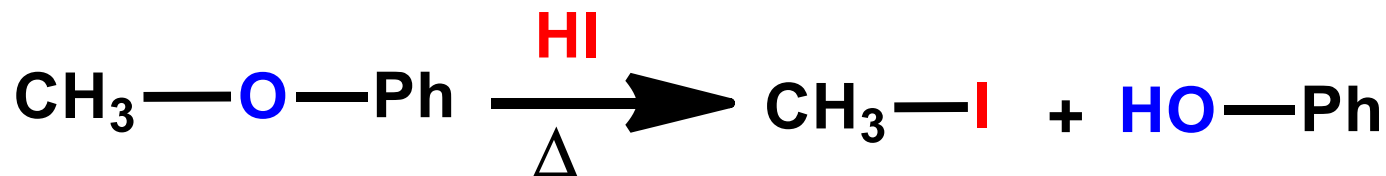
小 3° 很大



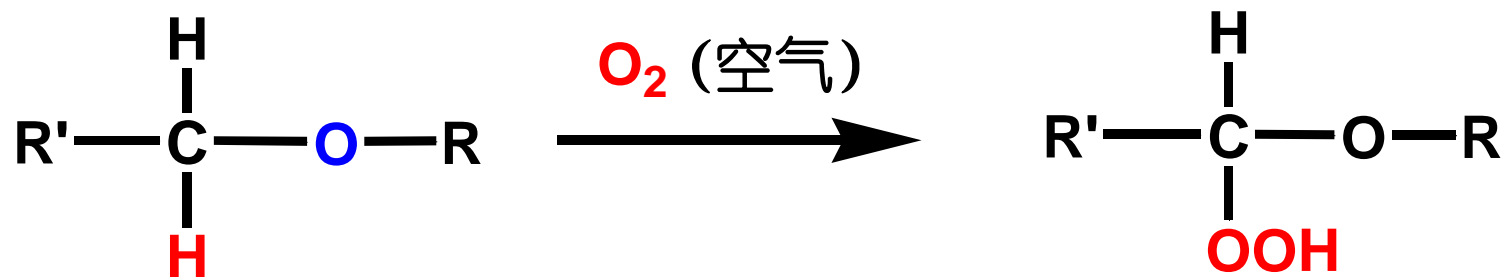


对于**芳基烷基混合醚**：无论强酸是否过量，总是断开**烷基醚氧键**。

对于**芳基醚**，则**不发生反应**。因为**苯氧负离子**非常稳定。



3、醚的自氧化（ α -氢的氧化）

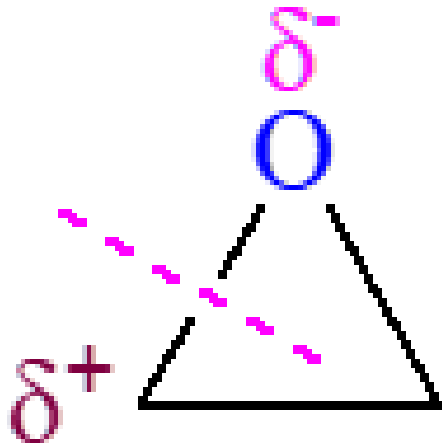


醚类试剂（乙醚、THF等）久置使用时要当心

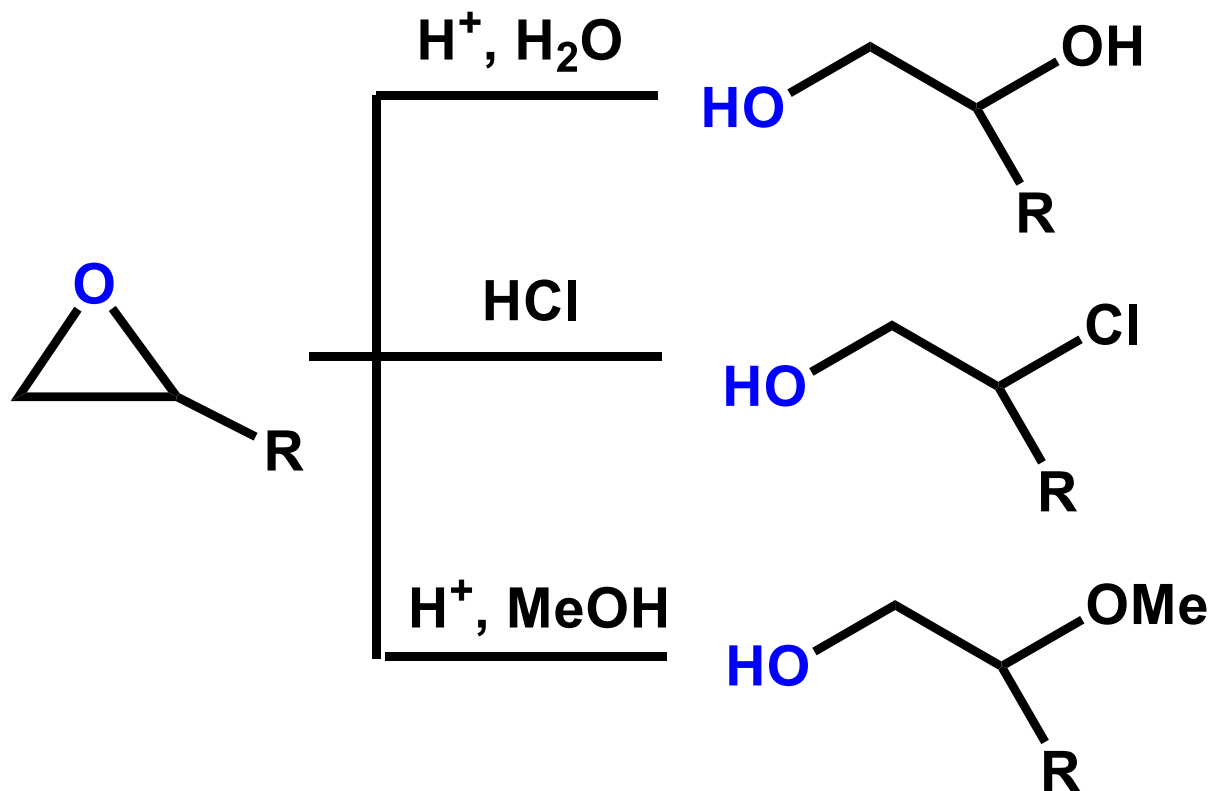
- 先用淀粉—KI（2%的醋酸溶液）试验
- 可用还原剂处理除去过氧化物（如 FeSO_4 等）
- 蒸馏时勿蒸干

环氧化合物的反应

与环丙烷相似，有较大的**角张力**和**扭转张力**，化学性质**非常活泼**，在酸催化或碱催化都能开环。



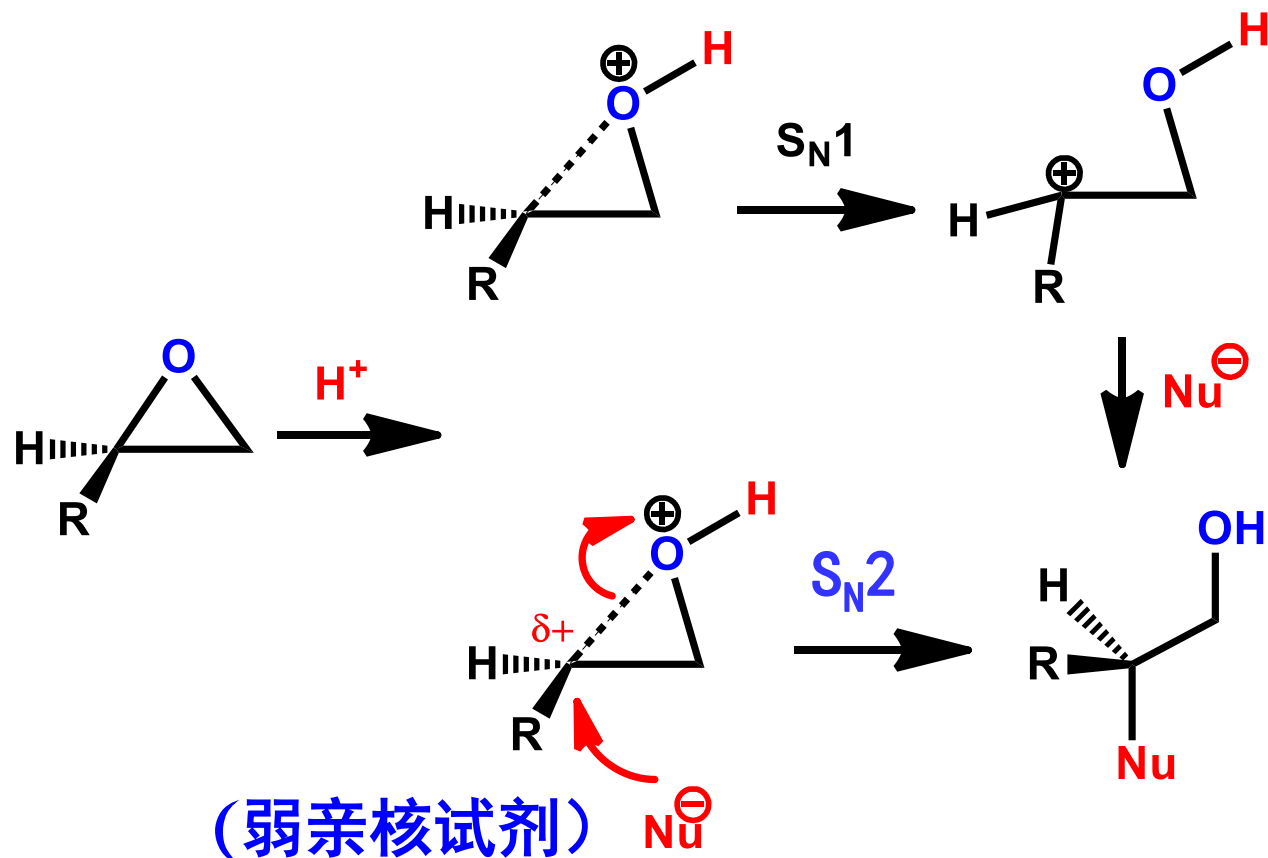
(1) 酸催化的开环反应



对于不对称环氧乙烷衍生物，亲核剂主要进攻取代基较多的环上碳原子。

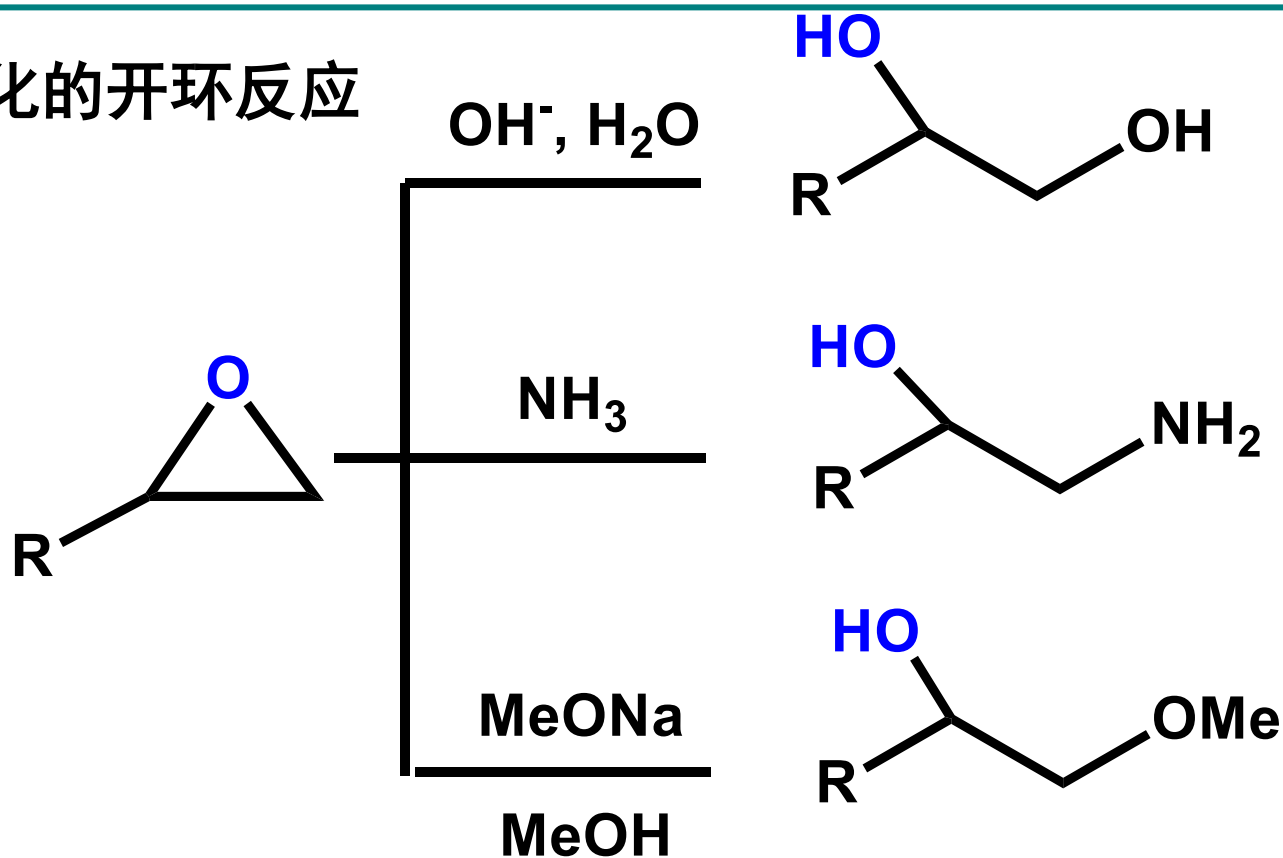
■ 酸性开环机理

与质子结合，亲电性增强



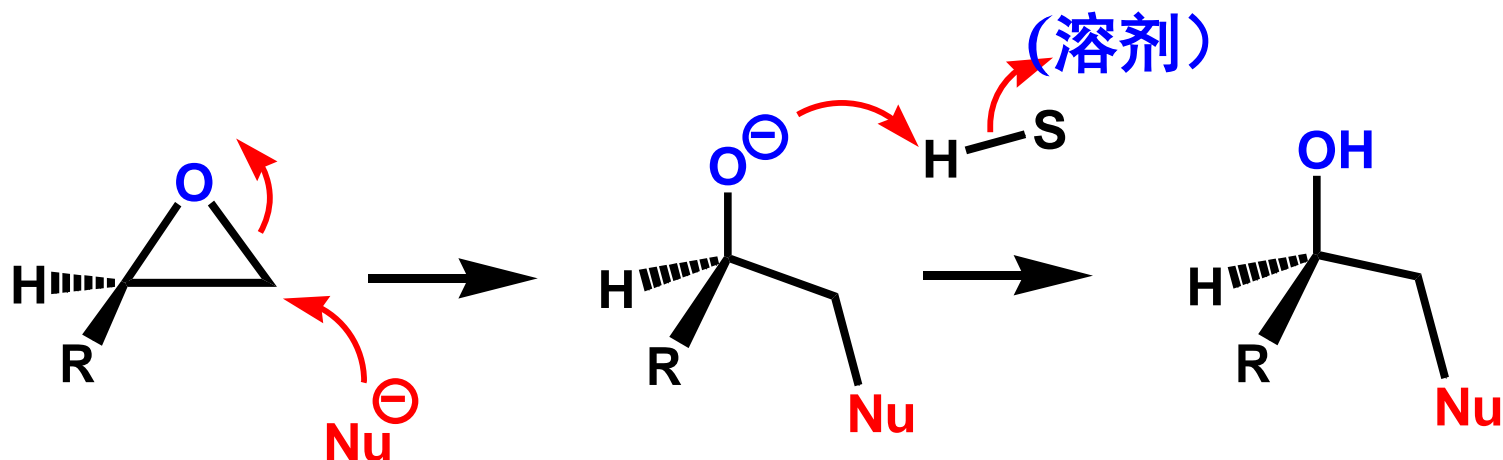
- 反应取向：在取代基多的一端开环
- 立体化学：反式开环

(2) 碱催化的开环反应



对于不对称环氧乙烷衍生物，亲核试剂主要进攻取代基较少的环上碳原子。

碱性开环（亲核试剂亲核能力较强）

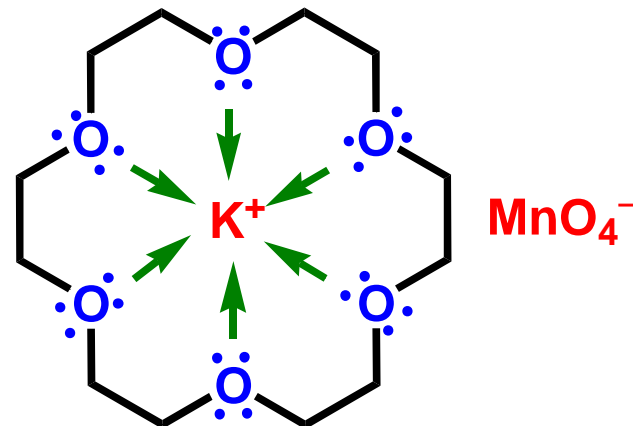
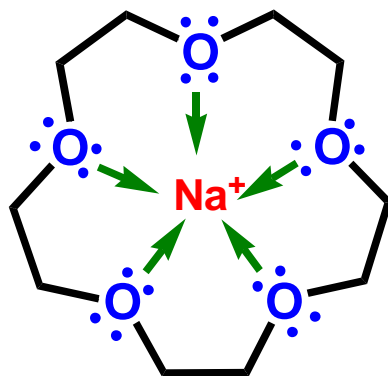
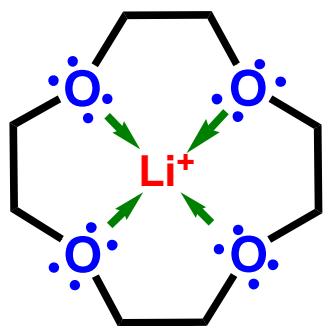


位阻小有利

由于体系为碱催化，无法形成烺盐，因此反应只能按 S_N2 进行。亲核剂的进攻主要考虑空间因素，总是优先进攻取代基较少的碳原子。

- 反应取向：在取代基少的一端开环
- 立体化学：反式开环

■ 冠醚对金属离子的络合



冠醚的作用

➤ 络合正离子，使负离子“裸露”

