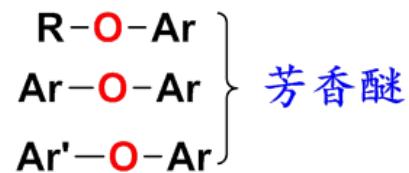
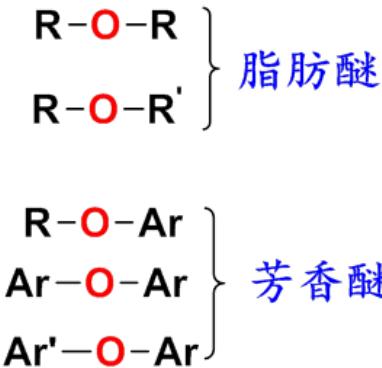
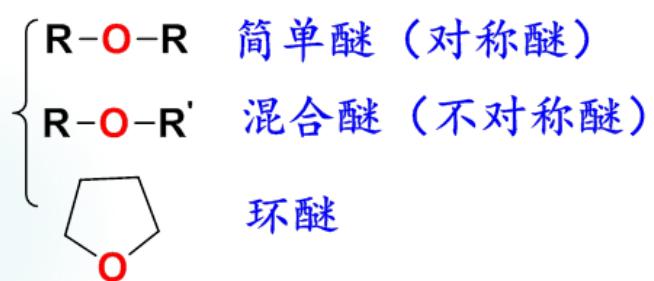


9. 醇、酚、醚 9.3 醚

9.3.1 醚的分类和命名

9.3.1.1 醚的分类

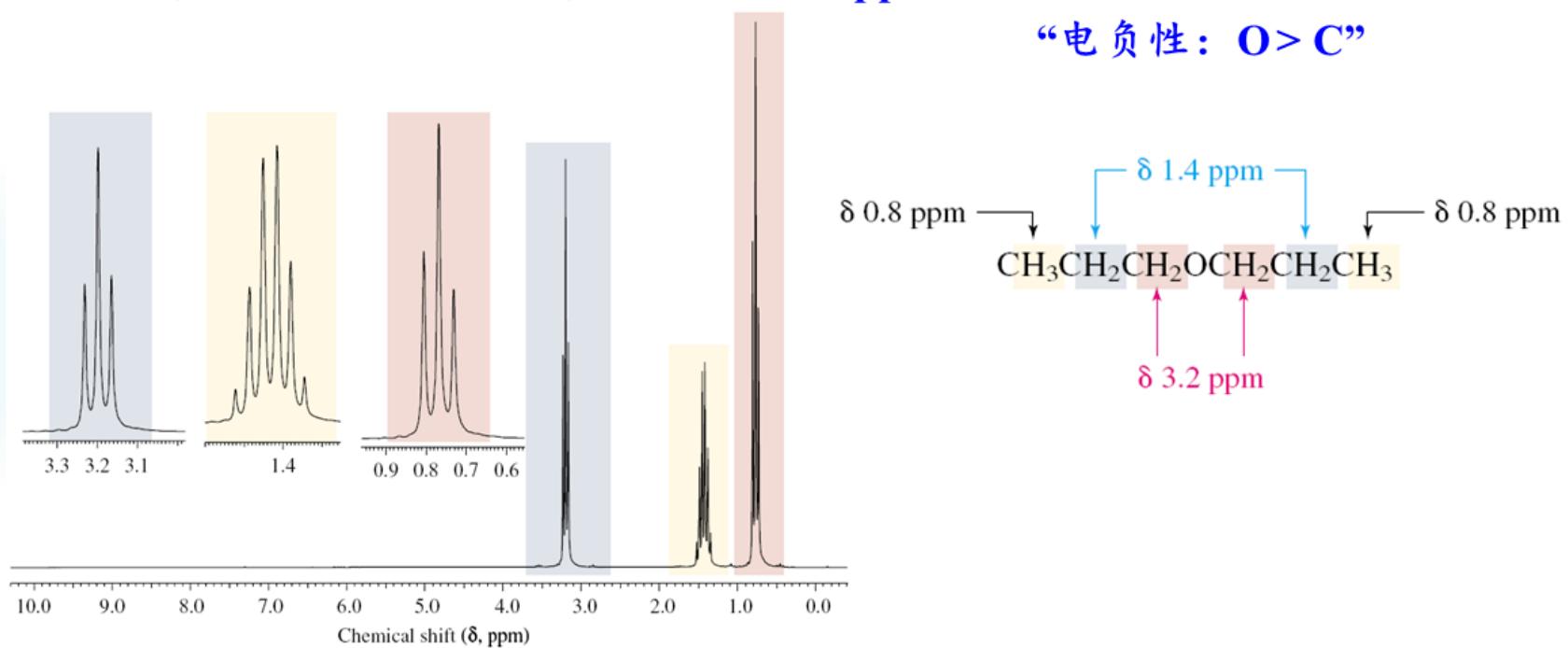
根据烃基的种类分类：²基烃-O-烃基¹



9. 醇、酚、醚 9.3 醚

在核磁共振氢谱中，醚分子中的与氧原子相邻的碳质子由于受氧原子吸电子效应的影响，化学位移偏向低场，约在3.4~4.0 ppm。

“电负性：O>C”

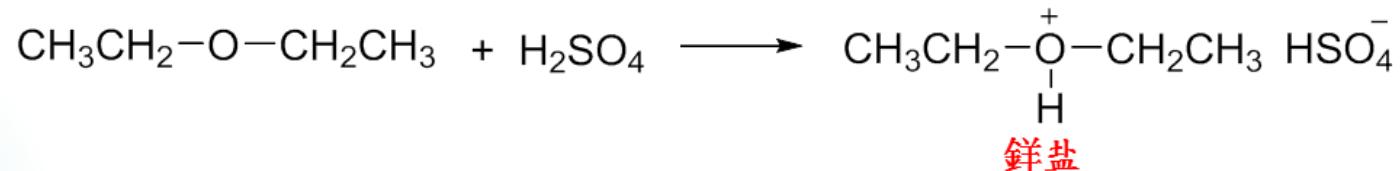


9. 醇、酚、醚 9.3 醚

9.3.3 醚的化学性质

9.3.3.1 鲜盐生成

醚键中的氧上具有孤对电子，类似与醇中的羟基，作为一种路易斯(Lewis)碱，可与浓硫酸、浓氢卤酸等强无机酸作用形成鲜盐。例如：



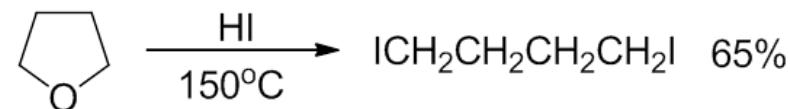
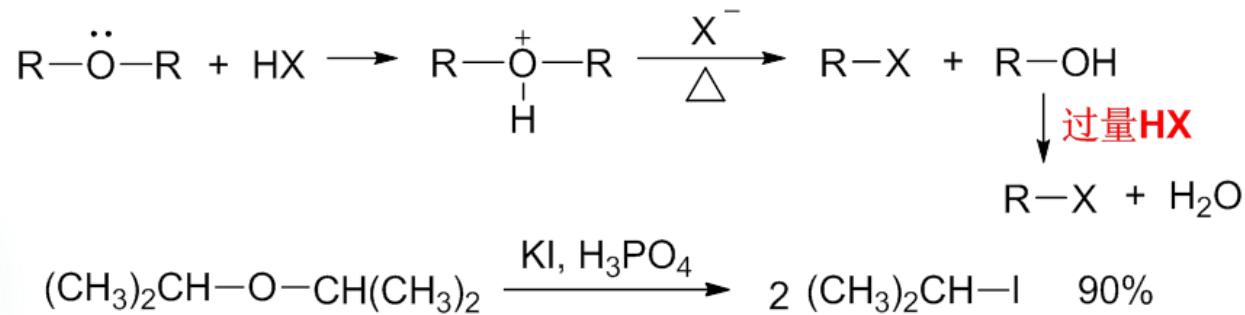
因为鲜盐可溶于冷的浓强酸中，所以不溶于水的醚能溶于强酸溶液中，利用醚的这种弱碱性，可除去混合物中的醚类杂质、分离提纯醚类化合物，也可鉴别。

醚在浓硫酸、盐酸中可以稳定存在！

9. 醇、酚、醚 9.3 醚

9.3.3.2 醇键的断裂

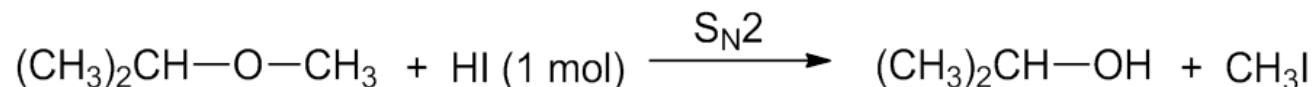
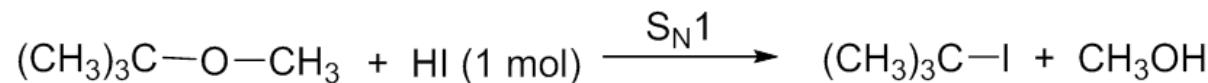
醚与氢卤酸一起加热，生成𬭸盐后醚键(C—O—C)变弱，会发生断裂而生成卤代烃和醇。在过量氢卤酸存在下，醇也变成了卤代烃。



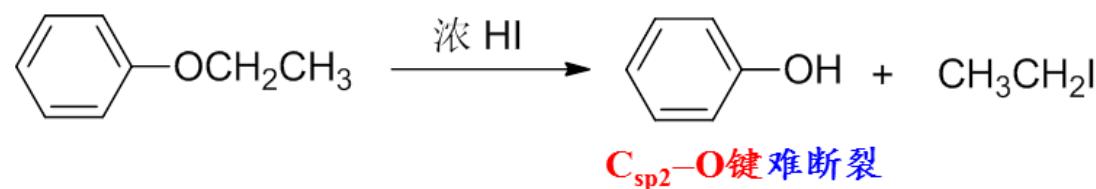
氢卤酸的反应活性顺序为： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

9. 醇、酚、醚 9.3 醚

- 反应机理：（1）当R为(只要有一个)叔烃基时，则按S_N1机理进行；
（2）当R为伯烃基时，会按S_N2机理进行；
（3）当R为仲烃基时，情况比较复杂，它可能按S_N1或S_N2机理进行。

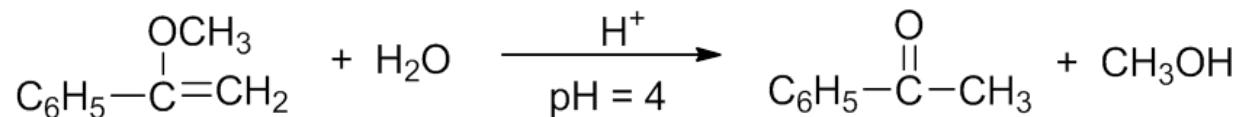


芳醚由于氧与芳环可以形成p-π共轭，C_{sp}²-O键很难断裂。因此在浓HX作用下，芳醚断裂总是生成酚和卤代烃。

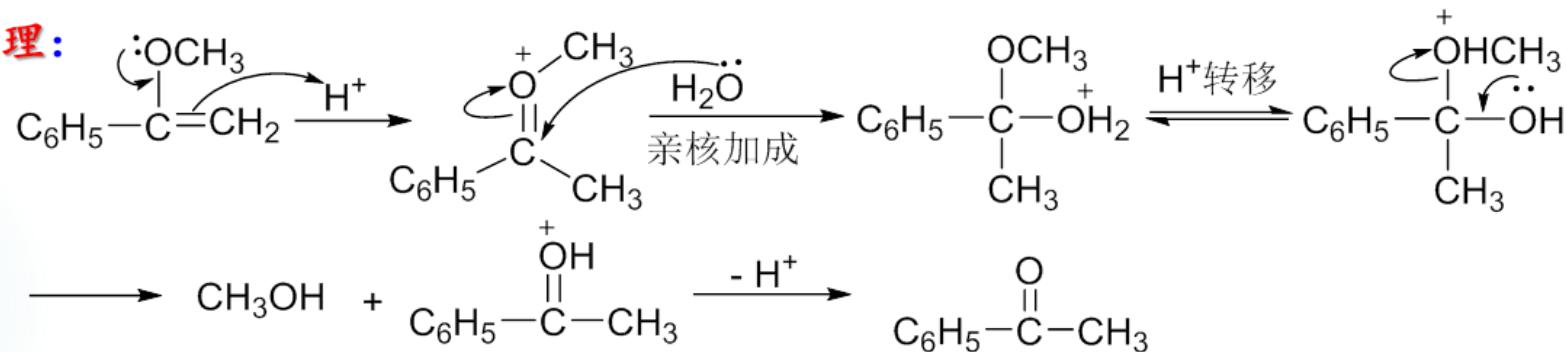


9. 醇、酚、醚 9.3 醚

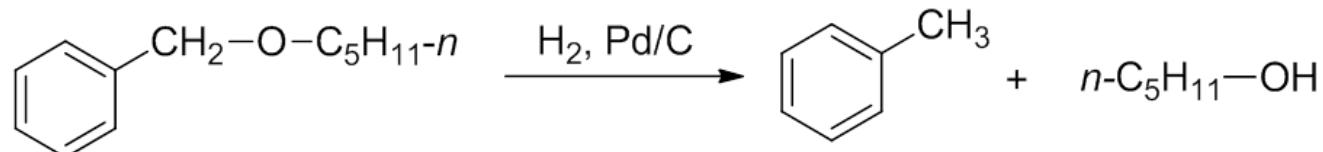
乙烯基醚在稀酸作用下，生成醛或酮：



反应机理：



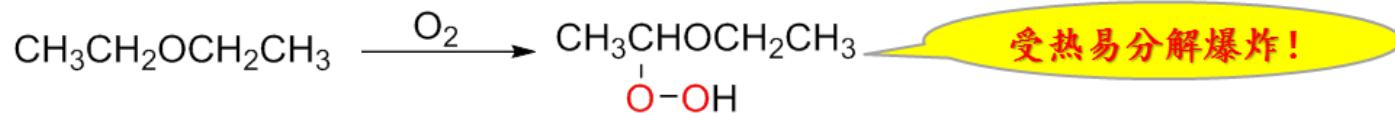
苄基醚在催化加氢条件下发生氢解(hydrogenolysis)，生成甲苯和醇。



9. 醇、酚、醚 9.3 醚

9.3.3.3 过氧化物(peroxides)的形成

醚在空气中久置，会慢慢发生自动氧化，生成过氧化物——危险！。



过氧化物检测：peroxides + Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} $\xrightarrow{\text{SCN}^-}$ $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$
(血红色) 乙醚、THF等醚类溶剂使用前必需要检测过氧化物

除去过氧化物：peroxides + FeSO_4 (5%) \longrightarrow Fe^{3+} + oxides



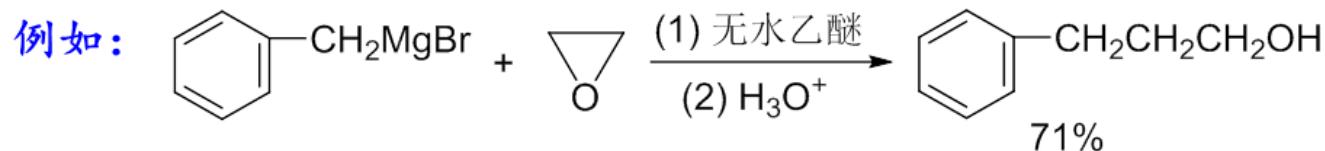
有机过氧化物：易燃、易爆的有机物，可用作杀菌剂、消毒剂、漂白剂等。

9. 醇、酚、醚 9.3 醚

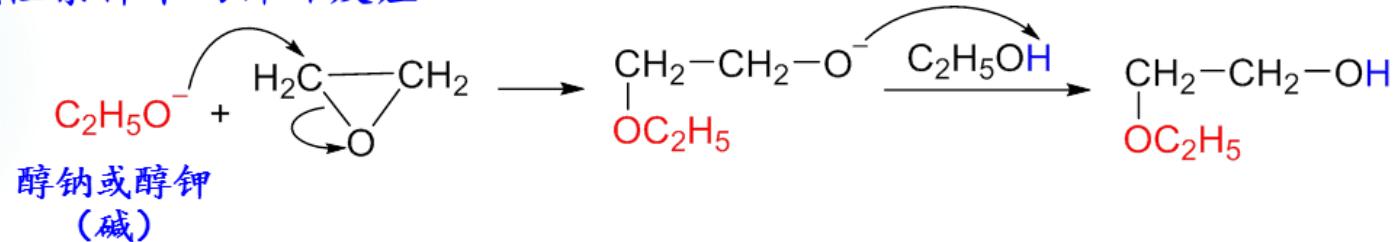
9.3.4 环氧化合物

9.3.4 环氧化合物

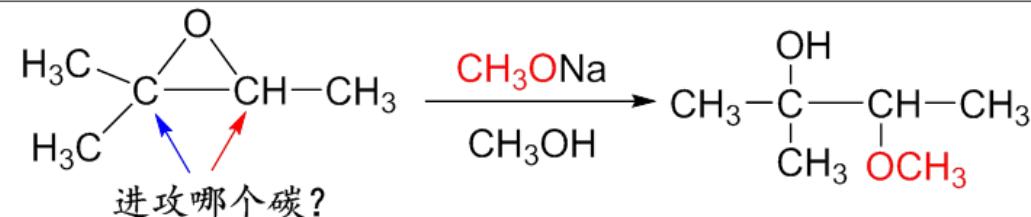
环氧化合物最吸引人的化学性质是易接受亲核试剂的进攻、发生开环反应。



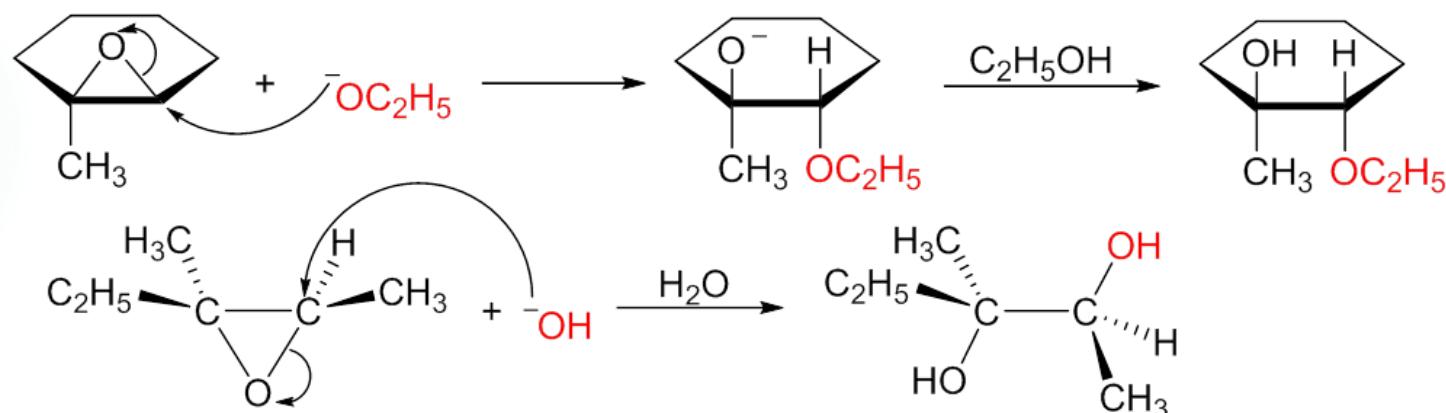
(1) 碱性条件下的开环反应



9. 醇、酚、醚 9.3 醚



对于结构非对称的环氧化合物，在碱性条件下开环，亲核试剂进攻位阻较小的，即取代较少的碳原子。

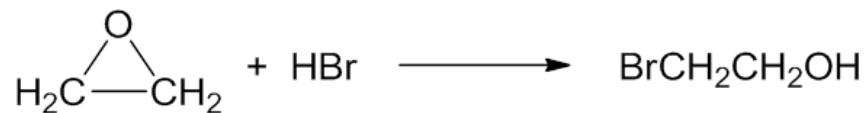


该反应的具有S_N2反应的机理特征，被亲核试剂进攻的碳原子构性发生翻转。

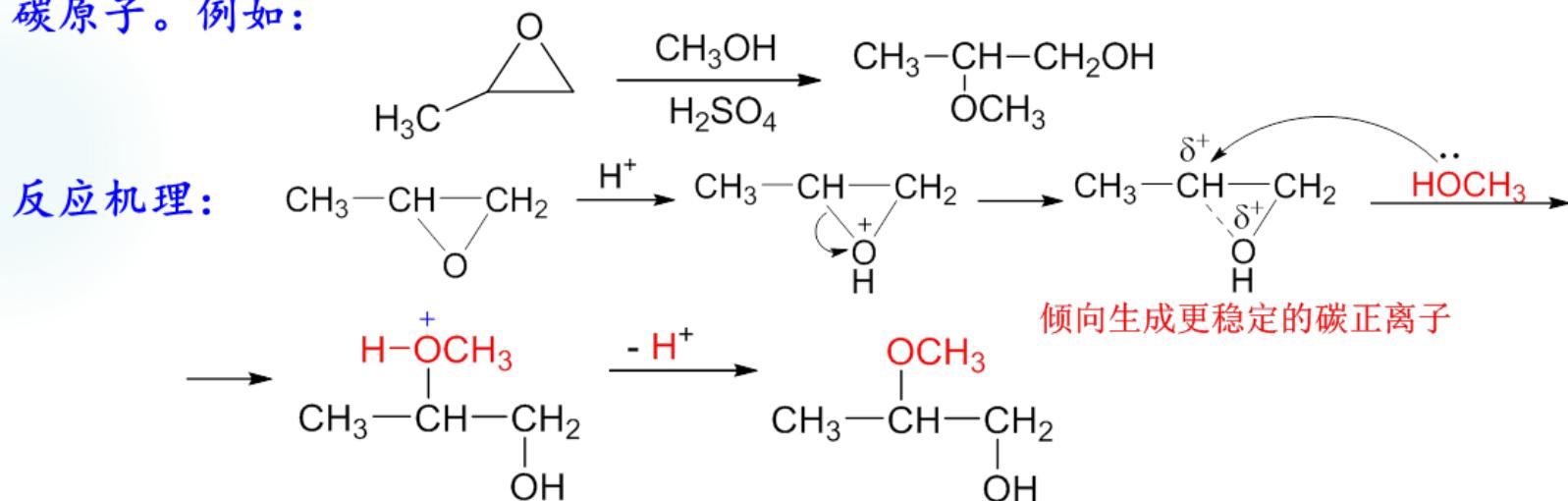
9. 醇、酚、醚 9.3 醚

(2) 酸性条件下的开环反应

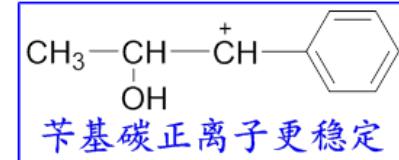
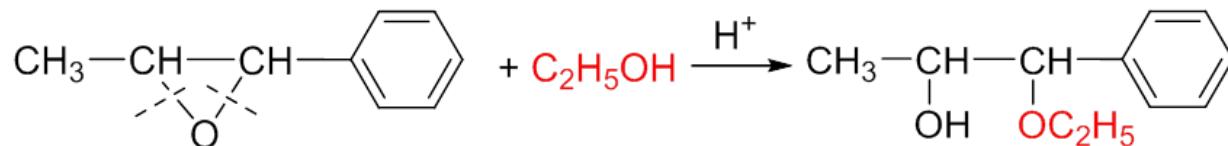
环氧乙烷在酸性条件下非常容易开环。例如：



对于结构非对称的环氧化合物，在酸性条件下开环，亲核试剂进攻取代较多的碳原子。例如：

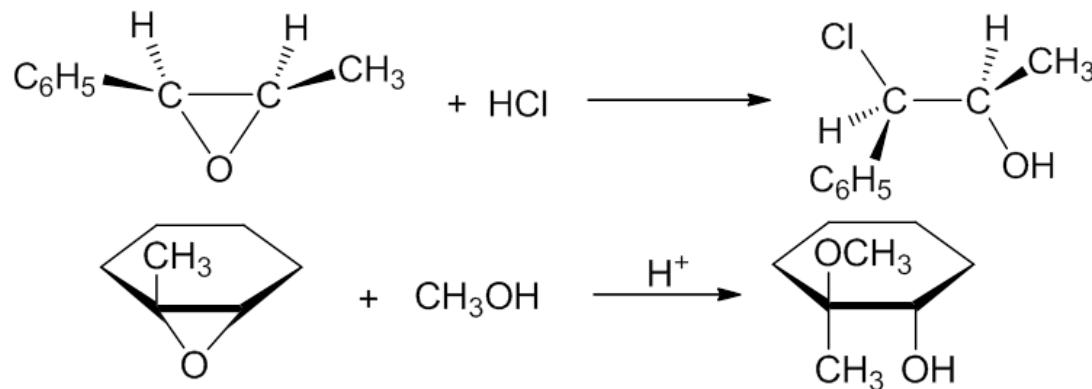


9. 醇、酚、醚 9.3 酚



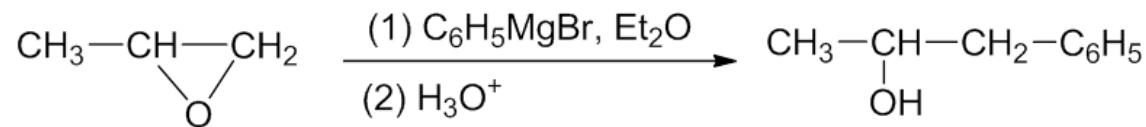
打开哪个C-O键？

酸性开环也是按S_N2机理进行的，其立体化学也具有S_N2反应的特征，即被亲核试剂进攻的碳原子构型发生翻转。例如：



9. 醇、酚、醚 9.3 醚

(3) 与金属试剂的反应——类似碱性开环



环氧化合物用 LiAlH_4 还原得到醇，对于非对称环氧化物，氢负离子从取代较少的环碳一侧进攻。例如：

