



# 化学教材笔记

作者：2308 韩一宁

时间：May 11, 2025



# 目录

第一章 醇	1	2.1 醚的结构 . . . . .	4
1.1 醇的分类 . . . . .	1	2.2 醚的命名 . . . . .	4
1.2 醇的系统命名法 . . . . .	1	2.3 醚的制备 . . . . .	4
1.3 醇的反应 . . . . .	1	2.3.1 Williamson 醚合成法 . . . . .	4
1.3.1 酸碱反应 . . . . .	2	2.4 醚的反应 . . . . .	5
1.3.2 卤代烃的合成 . . . . .	2	2.4.1 氧鎓盐的形成 . . . . .	5
1.3.3 与氯化亚砷的反应 . . . . .	3	2.4.2 醚键的裂解 . . . . .	5
1.3.4 消除反应 . . . . .	3	2.4.3 醚的氧化反应 . . . . .	6
1.3.5 氧化反应 . . . . .	3		
第二章 醚	4	第三章 醇和醚练习	7

# 第一章 醇

在本章中，我们将学习什么是醇，醇的系统命名法以及醇的特征反应。醇 (Alcohol) 的官能团是与一个  $sp^3$  杂化（四面体）的碳相连的羟基 (-OH, Hydroxyl Group)。由于 C-O 是极性键，所以 ROH 是极性分子。醇的通式为 R-OH，在通式中我们使用 R 代表除了羟基以及与之相连的碳后分子的剩余部分。习惯上用 R 基-醇来命名醇，比如甲醇 (Methanol)，乙醇 (Ethanol)，正丙醇 (n-Propanol)，异丙醇 (Isopropanol) 等。

## 1.1 醇的分类

根据与 -OH 相连的碳原子 ( $\alpha$  碳) 上的碳原子 ( $\beta$  碳) 数量（一到三），醇分为一级（伯，primary,  $1^\circ$ ）、二级（仲，secondary,  $2^\circ$ ）或三级（叔，tertiary,  $3^\circ$ ）。

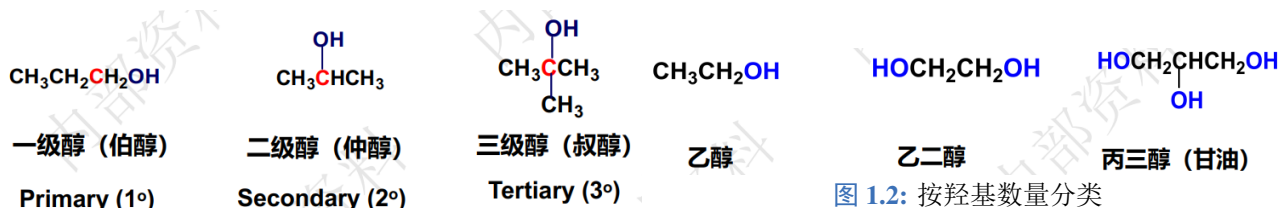
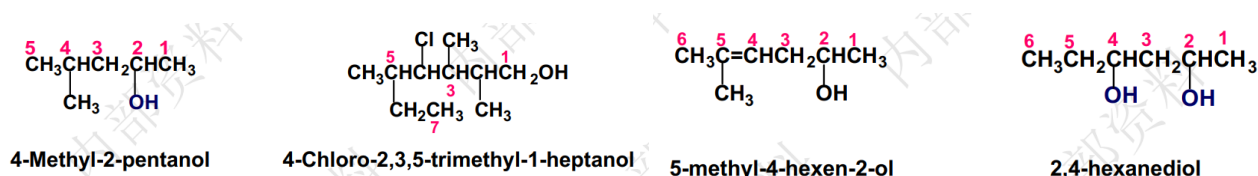


图 1.1: 按碳原子种类分类

按 -OH 数目不同可以将醇分成一元醇、二元醇、三元醇。

## 1.2 醇的系统命名法



醇作为烷烃的衍生物，其命名规则也建立烷烃的系统命名之上。具体来说，首先选择包含醇羟基 (Hydroxyl Group) 最多的最长碳链作为主链，接着在对主碳链进行编号时需要满足羟基编号最小（可参考烷烃的命名）；如果从左往右和从右往左羟基的编号相同，则需考虑让取代基的编号最小，如果取代基的编号也相同，则按照首字母进行排序。之后在命名的时候需要注意，如果是一元饱和醇，则后缀为 -anol，此时代表烃类的 -e 变成了 -ol，连接的规则可以参照烷烃章节中的有机物命名表；如果是多元饱和醇，比如二元醇，则后缀为 -anediol，此时的 -e 不省略。如果为不饱和醇，那么代表醇羟基定位的编号需要写在 -ol 前面。

在命名环状醇时，需要在碳环命名的基础上将 -OH 作为 1 号碳开始编号，并且使得所有取代基的位次最小，最后使用 R/S 标记法表示出所有的立体中心。

## 1.3 醇的反应

对于 ROH，我们把与羟基相连的碳叫做  $\alpha$  碳，与  $\alpha$  碳相连的碳原子叫做  $\beta$  碳。醇中 O-H 为极性键，在一定条件下可以异裂出  $H^+$ ，故醇具有一定的酸性，同时醇也可以脱去一分子水而发生酯化和醚化反应；与 O 相连的 C 上带有部分正电，是亲电中心，故可以发生亲核取代反应；如果醇分子上有  $\beta$  碳原子，则该分子还可以发生消除。同时醇可以与氧气发生燃烧。

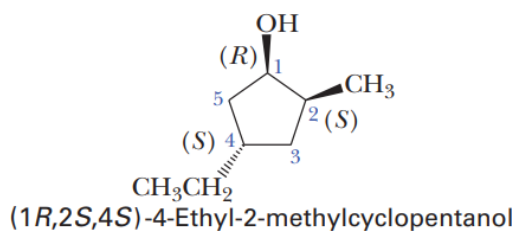
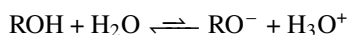


图 1.3: 环状醇的命名

### 1.3.1 酸碱反应

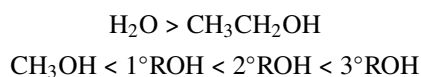


醇在水溶液中的电离可以用如下机理表示：水分子中O上的孤电子对转移到醇羟基上的氢原子，而醇中O-H键的电子对转移到羟基氧上形成 $\text{RO}^-$ 和 $\text{H}_3\text{O}^+$ 。从另一个角度来看，醇可以看成水分子上一个氢原子被R基取代，因此醇和水之间有着相似性。

表 1.1: 醇的酸性

Compound	pKa	Compound	pKa
HOH	15.7	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14.3
$\text{CH}_3\text{OH}$	15.5	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$	12.4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	15.9	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	14.6
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	17.1	$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	15.4
$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	18		

从表1.1中可以看出酸性顺序为：



醇一般是比水稍弱的酸，随着碳的级数的增加，其酸性还在递减。这是由于烷基的推电子效应使得O-H键的电子对稍向H原子偏移，削弱了O-H键的极性，使得羟基不容易电离出氢离子，同时推电子效应也增强了 $\text{RO}^-$ 的碱性，使得醇氧负离子不稳定，容易与其他酸反应，由此级数高的醇的酸性较弱。而较弱的酸性使得醇不与碳酸氢钠或氨反应，而与更强的碱或者碱金属反应，如氢化钠( $\text{NaH}$ )、氨基钠( $\text{NaNH}_2$ )或者钠单质。

醇也具有弱碱性，如乙醇可以在硫酸的水溶液中转化为  $\text{p}K_a = -2.4$  的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+$ 。

### 1.3.2 卤代烃的合成

利用醇合成卤代烃一般采用亲核取代的方法，如图1.4所示。但 $\text{OH}^-$ 不是一个好的离去基团，因为其碱性强，离去后不稳定。因此直接取代羟基是比较低效的，但如果使用强酸或者其他物质使得羟基变成一个很好的离去基团，那么就可以加快反应的速率，如往反应体系里加入适量硫酸作为催化剂使得离去基团变成 $\text{H}_2\text{O}$ 。

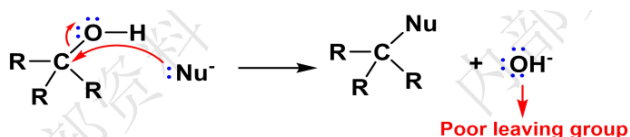


图 1.4: 醇的取代

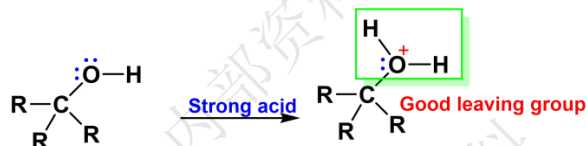
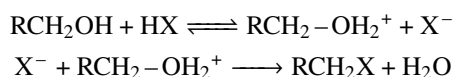


图 1.5: 酸催化取代

该反应的反应机理如下：

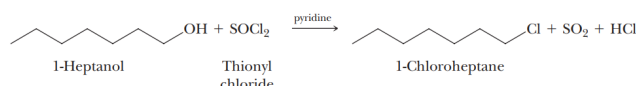




第一步羟基氧与氢离子结合形成氧鎓离子，接着第二步卤负离子 $X^-$ 进攻 $\alpha$ C原子形成过渡态成键，同时碳氧键断裂，水分子脱离。这是一个 $S_N2$ 反应，而叔醇可以通过 $S_N1$ 反应生成卤代烃。该反应中首先羟基氧结合氢离子，接着水分子脱离形成碳正离子，然后卤素负离子进攻碳正离子成键形成卤代烃。造成不同级数的醇的取代机理不同的原因是电子效应和空间位阻。

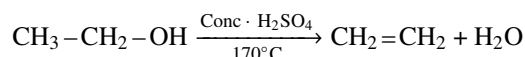
### 1.3.3 与氯化亚砷的反应

将伯醇和仲醇转化为氯代烷使用最广泛的试剂为氯化亚砷 $SOCl_2$ ，这种亲核取代反应的副产物是 $HCl$ 和 $SO_2$ ，并且以气体的形式释放出来。通常通过加入有机碱如吡啶来中和他们。



### 1.3.4 消除反应

醇可以在浓硫酸催化和加热条件下生成烯烃，如乙醇的分子内脱水：



该反应的机理如下：

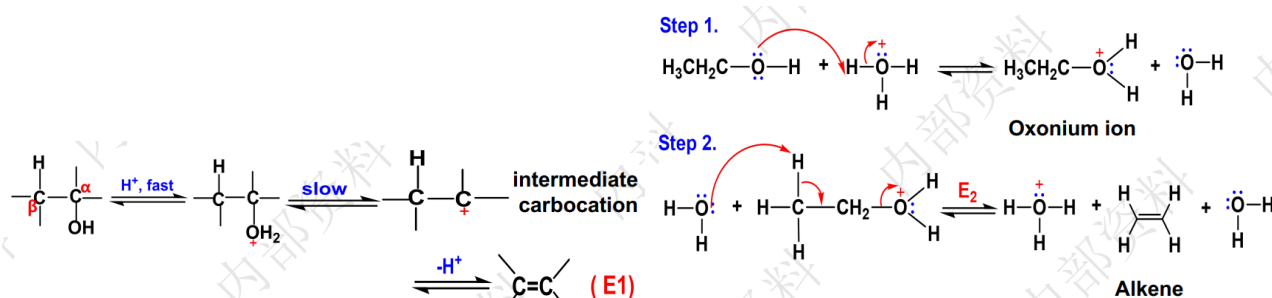


图 1.6: 醇的消除反应机理

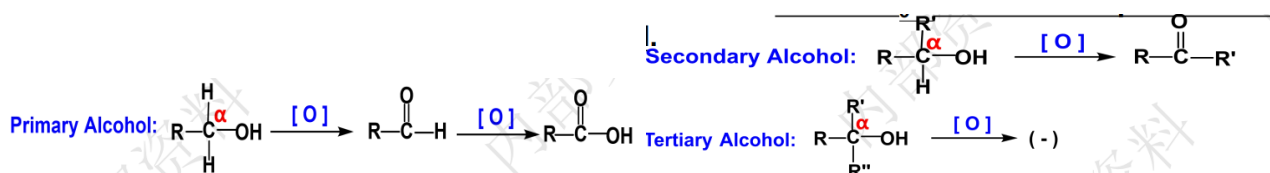
图 1.7: 消除反应的两步机理

消除反应的反应活性为： $3^\circ\text{ROH} > 2^\circ\text{ROH} > 1^\circ\text{ROH}$ 。一级碳可能按照如上的两步机理进行反应。

复杂醇在进行消除反应时，其产物倾向于满足扎依采夫规则 (Zaitsev's rule)，即醇或卤代烃在进行消除反应时，主要生成物会是碳碳双键上取代基较多的烯烃。

### 1.3.5 氧化反应

伯醇在二氯甲烷中与氯铬酸吡啶 (PCC) 氧化成醛，并在酸溶液中氧化成羧酸。不同级的醇的氧化产物也不相同，仲醇被氧化为酮，而叔醇则抗氧化。一般使用的氧化剂  $[O]$  有 $K_2CrO_7$ 、 $CrO_3$ 、 $KMnO_4$  等等。



## 第二章 醚

本章我们将学习醚的系统命名以及特征反应。醚 ( $R-O-R'$ ) 被称为烷烃的烷氧衍生物。除此之外，芳基醚是氧与一个或两个芳香环 ( $ArOR$  或  $ArOAr$ ) 相连的醚，在这种情况下氧所连接的碳为  $sp^2$  杂化。

### 2.1 醚的结构

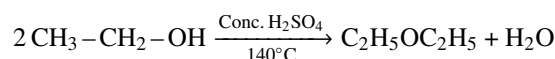
在甲醚 (二甲基醚, dimethyl ether) 中, 氧的两个  $sp^3$  杂化轨道与碳原子形成  $\sigma$  键, 而氧的另外两个  $sp^3$  杂化轨道则各包含一对孤对电子。醚是极性化合物, 其中氧带部分负电荷, 与之相连的每个碳都带部分正荷。然而由于位阻的存在, 纯液体中的醚分子之间只存在微弱的引力。因此醚的沸点远低于同等分子量的醇的沸点, 而接近具有相当分子量的碳氢化合物的沸点。由于醚的氧原子带有部分负电荷, 因此醚可以与水形成氢键, 因此比具有相同分子量和形状的碳氢化合物更容易溶于水。

### 2.2 醚的命名

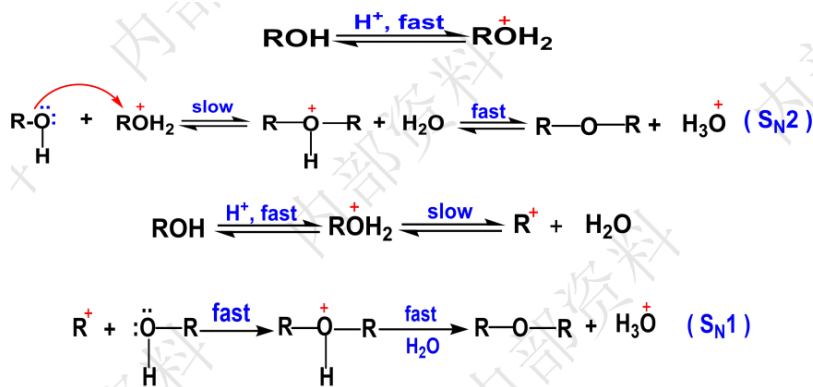
醚的取代基顺序按字母顺序确定, 如甲基乙基醚为 *ethyl methyl ether*。之后在末尾加上醚 *ether* 即可。当两个取代基相同时, 只需要在取代基名称前加上 *di* 即可, 如二甲基醚 *dimethyl ether*、二苯基醚 *diphenyl ether*。而含有多个氧原子的大环醚一般称作冠醚, 如 *18-crown-6-ether*。

### 2.3 醚的制备

简单的对称醚一般通过取代反应进行制取:



该反应的机理如下:



该方法主要用来制备简单的对称醚如甲醚、乙醚等。如果要制备复杂的不对称醚, 则这种反应很容易因为中间产物的碳正离子重排导致生成大量副产物。所以在制备这一类复杂醚是我们一般采用 Williamson 醚合成法。

#### 2.3.1 Williamson 醚合成法

该合成反应涉及到醇盐和伯卤代烃或苯磺酸盐之间的  $S_N2$  反应。反应中所需的醇盐一般是用强碱如氢氧化钠与醇反应制备的。同时由于该反应为  $S_N2$  反应, 伯醇相较于仲醇和叔醇更容易反应。

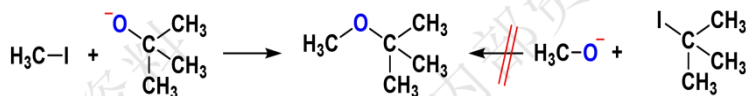
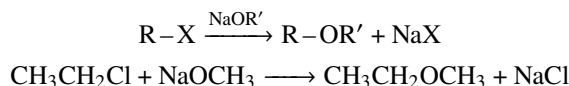


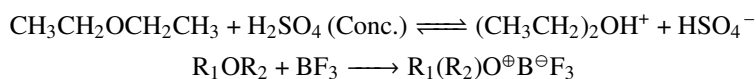
图 2.1: 应用 Williamson 合成法

## 2.4 醚的反应

醚的化学性质与烃类相似，都表现出对化学反应的惰性。其不与氧化剂 (oxidizing agents)，如重铬酸钾、高锰酸钾等试剂发生反应，并且在常温下也不与大多数酸碱的作用。醚类的低反应活性是因为其亲核中心和亲电中心都较弱。这是由于醚中氧的电负性高，虽然有烷基的给电子效应，但整体上给电子能力不强，加之烷基的空间位阻较大，使得氧原子难以参与反应，故其亲核性较弱；同理，由于空间位阻较大，醚的亲电性也较弱。由于醚类优异的溶剂性能及其对化学反应的普遍惰性，其可作为高效溶剂广泛应用于多种有机反应的体系中。

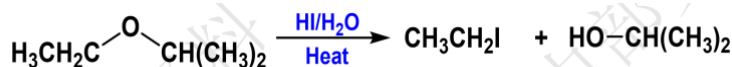
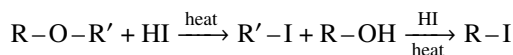
### 2.4.1 氧鎓盐的形成

氧鎓盐 (Oxonium Salts) 是指氧上连三或四个原子或原子团的正电荷离子（应该为金羊，但是打不出来，故用氧鎓代替），如：

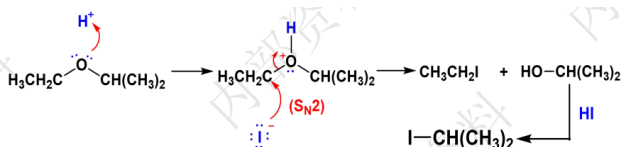
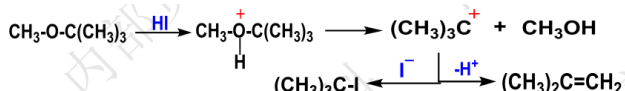


### 2.4.2 醚键的裂解

醚是不活泼的官能团，但可以被强酸如 HI 或 HBr 裂解。



伯醚和仲醚通过通过  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应机理生成  $\alpha$  碳上 R 基取代最少得卤代烃和取代较多的醇，如乙基异丙基醚裂解的产物就是卤乙烷和异丙基醇。这个反应需要酸催化，因为质子化后烷基氧离子从差的离去基团转化为醇这种好的离去基团。反应机理如下图 2.2。

图 2.2: 醚的  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应图 2.3: 醚的  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应

而在较温和的条件下，叔醚通过  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应机理发生反应。但叔醚也可能优先发生  $\text{E1}$  消除反应而不是  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应，从而生成醇和烯烃。

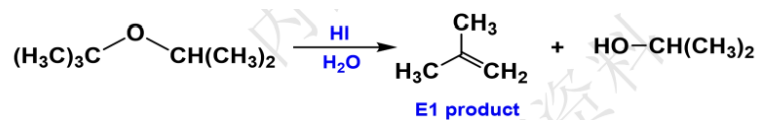


图 2.4: 醚的 E1 消除

### 2.4.3 醚的氧化反应

大多数醚与大气中的氧发生自由基反应 (Radical process), 生成氢过氧化物 (Hydroperoxides)ROOH 和过氧化物 (Peroxides)ROOR。因此如果将存储时间较长的醚溶剂浓缩到干燥, 就可能引发爆炸。

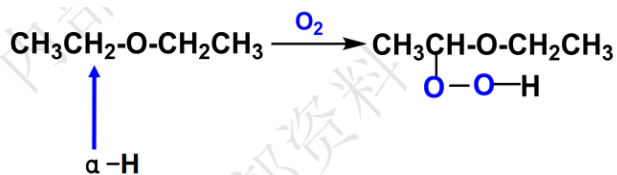


图 2.5: 醚的氧化

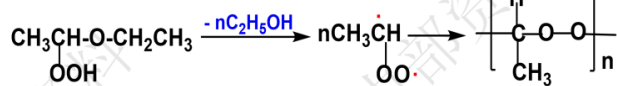


图 2.6: 醚的聚合

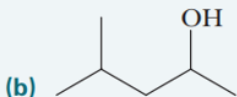


### 第三章 醇和醚练习

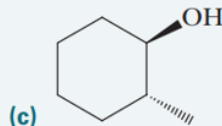
Write the IUPAC name for each alcohol:



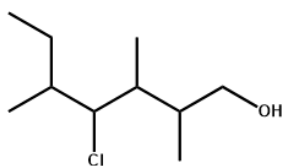
1-Octanol



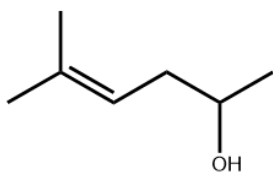
4-Methyl-2-pentanol



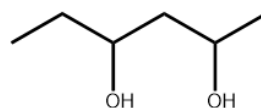
(1R,2R)-2-Methyl-1-cyclohexanol



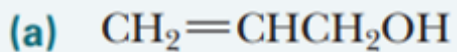
4-Chloro-2,3,5-trimethyl-1-heptanol



5-Methyl-4-hexen-2-ol



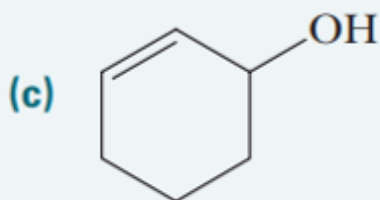
2,4-hexanediol



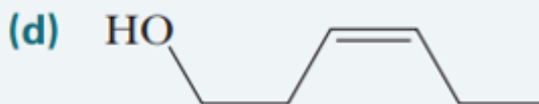
(a) 2-Propen-1-ol



(b) 2,2-Dimethyl-1,4-butanediol

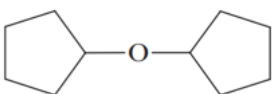
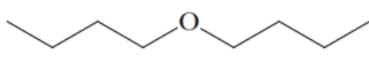
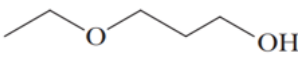
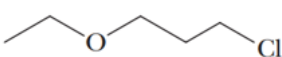


(c) 2-Cyclohexenol

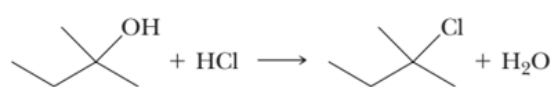


(d) cis-3-Hexen-1-ol

Write names for these ethers: (See Example 8.7)

- (a)  Cyclopentoxycyclopentane (Dicyclopentyl ether)
- (b)  1-Butoxybutane (Dibutyl ether)
- (c)  3-Ethoxy-1-propanol
- (d)  1-Chloro-3-ethoxypropane

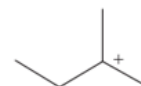
What is the most likely mechanism of the following reaction?



The reaction most likely proceeds by an  $\text{S}_{\text{N}}1$  mechanism. Intermediates formed are:

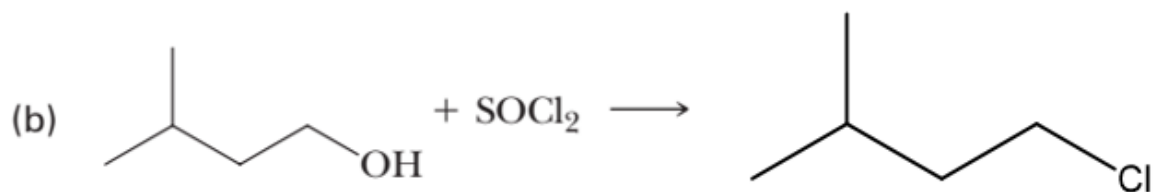
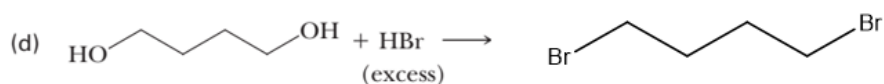
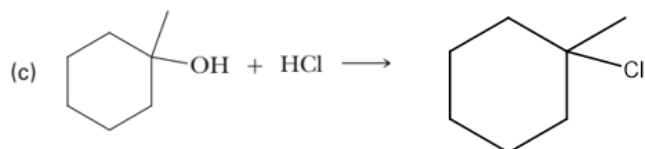


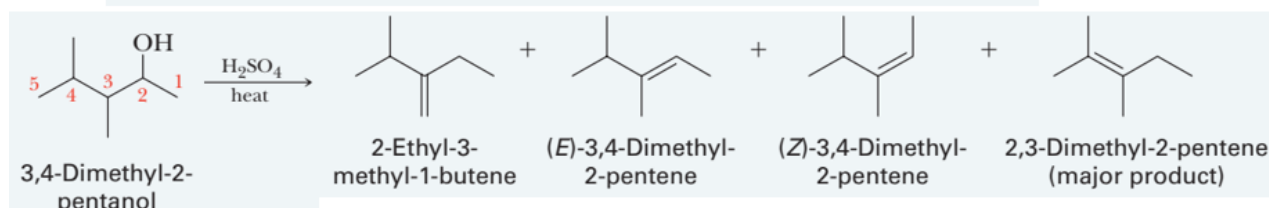
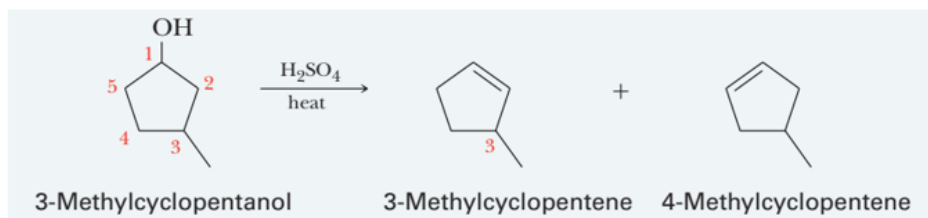
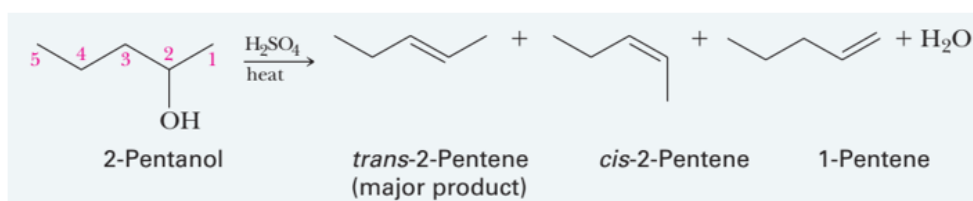
Oxonium ion intermediate



Carbocation intermediate

Complete the equations for these reactions:





Test your cumulative knowledge of the reactions learned thus far by completing the following chemical transformations. *Note: Some will require more than one step.*

