

第八章 醇、酚、醚

8-1 醇

8-1-1 醇的结构、分类和命名

8-1-2 醇的物理性质

8-1-3 醇的化学性质

8-1-4 重要的醇

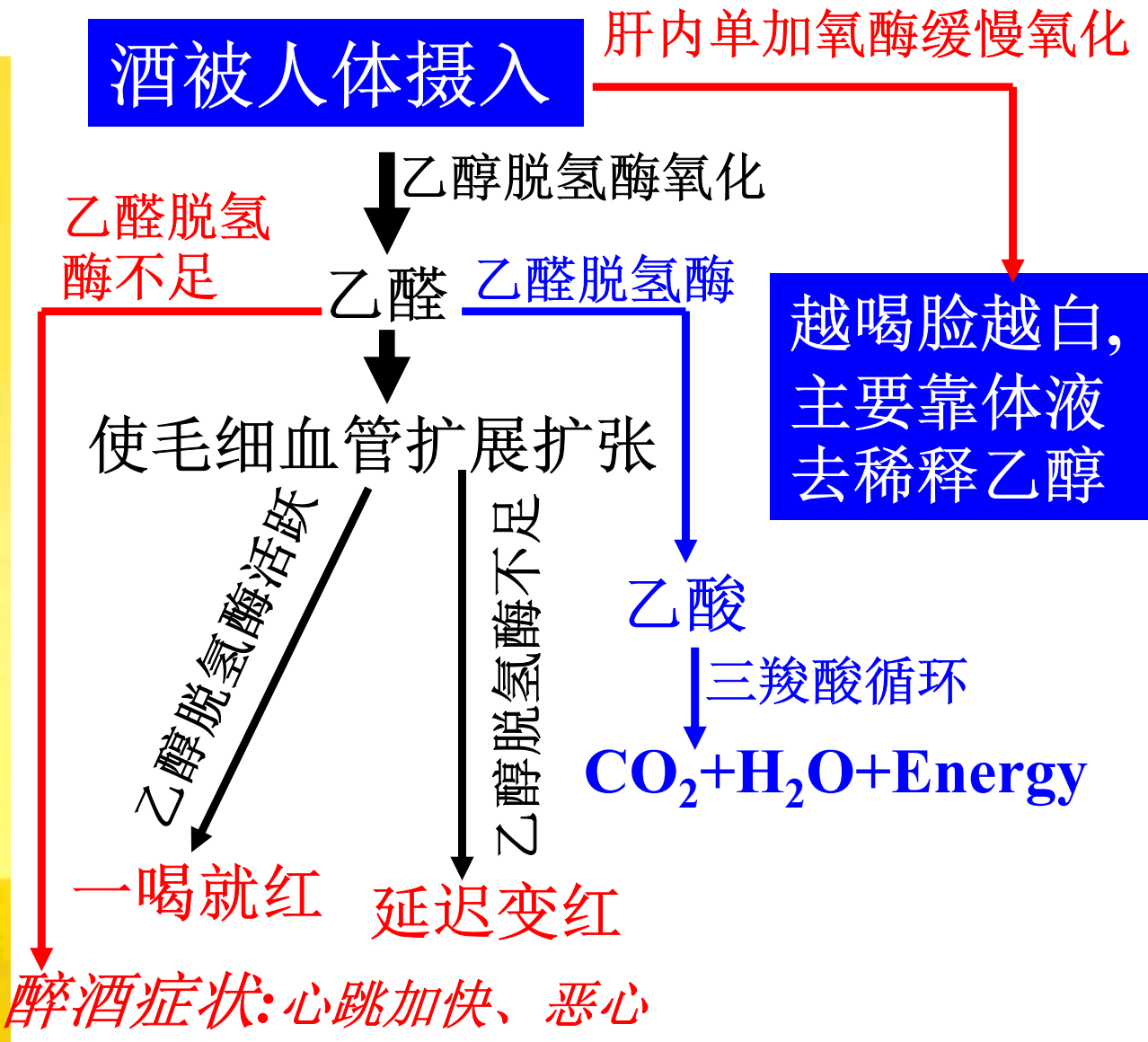
8-1-3 醇的化学性质

- 醇的酸性和碱性
- 羟基的取代
- 脱水反应
- 氧化与脱氢
- 邻二醇的反应
- 醇类化合物的鉴别



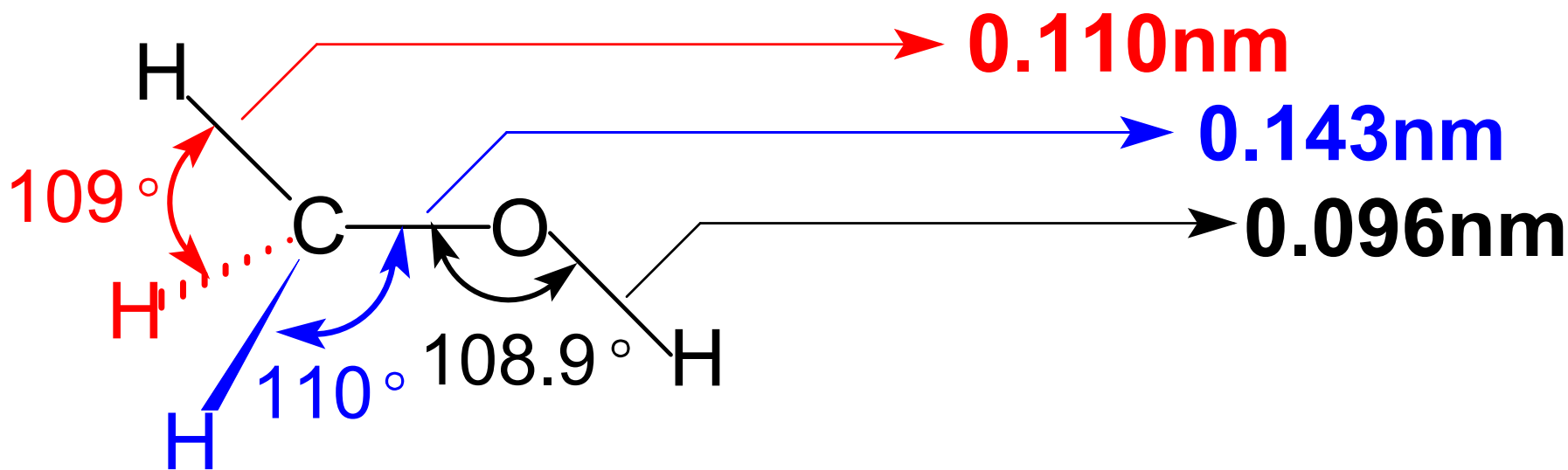
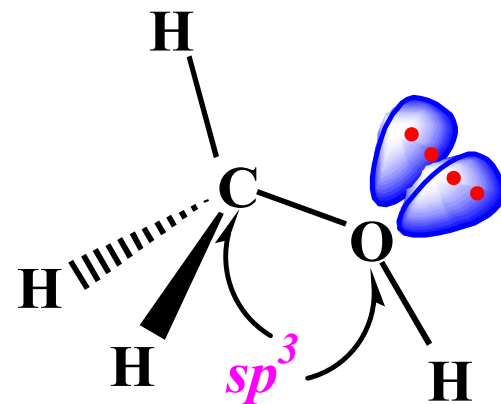
关于喝酒的那点事儿...

有的人喝酒会脸红, 有的人喝酒脸会发白, 有的人能喝酒, 有的人喝一点就会醉, 到底是什么原因造成了如上这些现象呢?

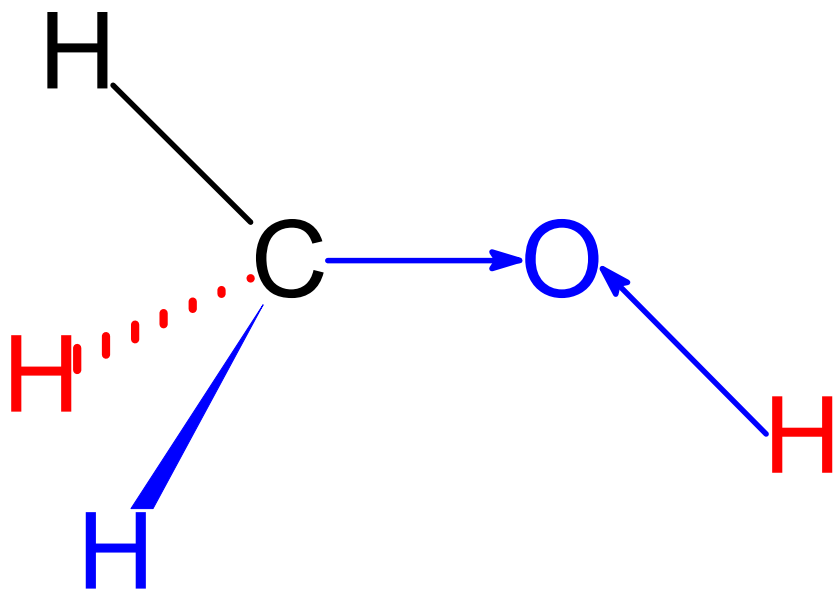


醇的结构、分类和命名

醇的官能团是羟基（ -OH ），一般羟基连在饱和碳(sp^3)原子上的叫醇，极少数也有连在不饱和碳(sp^2)上，如烯醇，但该结构极不稳定，易重排成羰基化合物。醇可看作是 H_2O 分子中的一个H原子被烷基取代后的衍生物。



醇的结构



- 在甲醇分子中，C、O均采用 sp^3 杂化方式，O，不等性 sp^3 杂化，其未充满的轨道分别与C的 sp^3 轨道及H的1s成键，故C-O-H键角约 109° 。

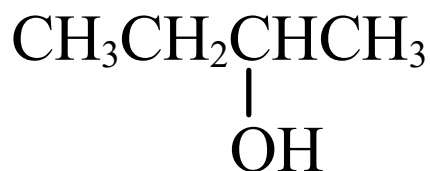
- 由于O原子的电负性比C原子强，因此氧原子上的电子云密度较高，而碳原子上的电子云密度较低，这使得醇分子具有较强的极性，是一常用的极性有机溶剂，另外醇的-OH也有特殊的反应活性，所以，醇是有机合成中的一种重要的基础原料。醇的性质主要体现在其官能团羟基上。

醇的分类

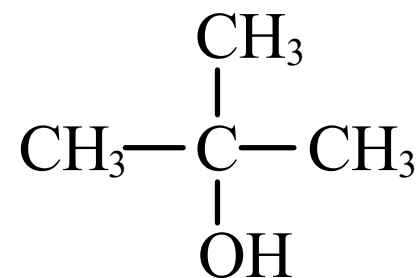
❖ 根据和羟基相连的碳原子的类型：



伯醇(1° 醇)



仲醇(2° 醇)

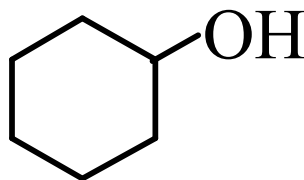


叔醇(3° 醇)

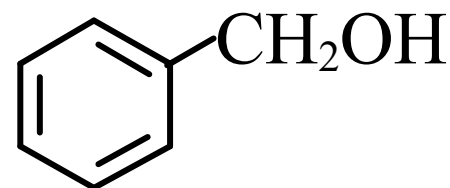
❖ 根据分子中烃基的类别：



脂肪醇



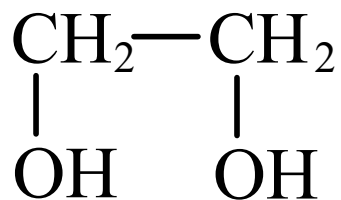
脂环醇



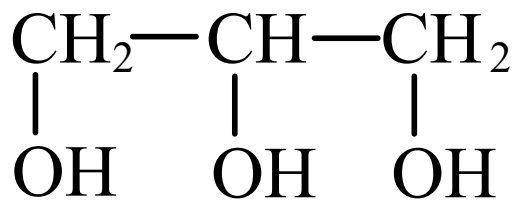
芳香醇

醇的分类

※根据分子中羟基的数目：一元醇、二元醇、三元醇。



乙二醇



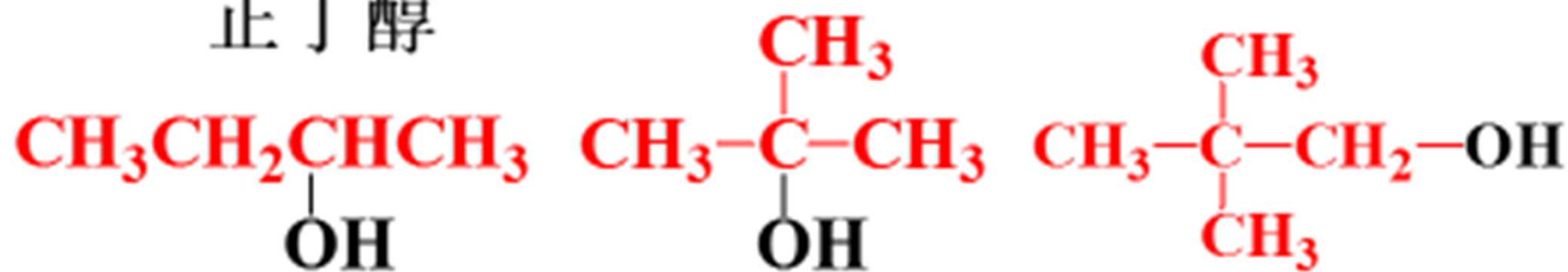
丙三醇

醇的命名

- 1. 习惯命名法
- 适合低级一元醇，只需在相应烃基名后加“醇”即可。异构体分别用正、异、仲、叔、新等来表示其结构。如：



正丁醇



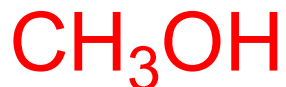
仲丁醇

叔丁醇

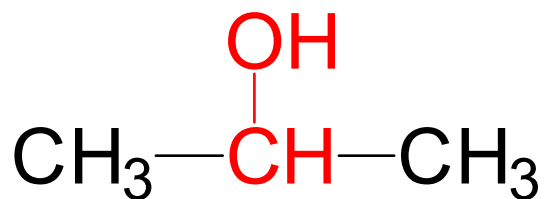
新戊醇

2. 衍生物命名法

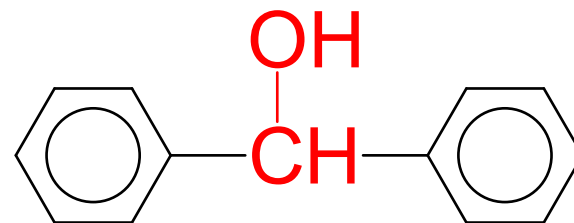
- 以甲醇为母体，其它醇看作是甲醇的烃基衍生物。如：



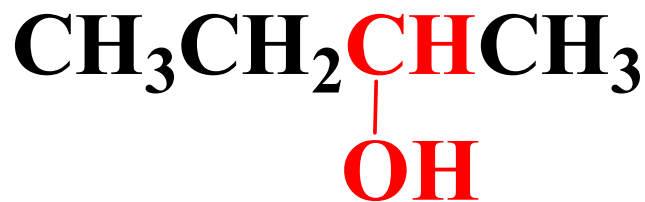
甲醇



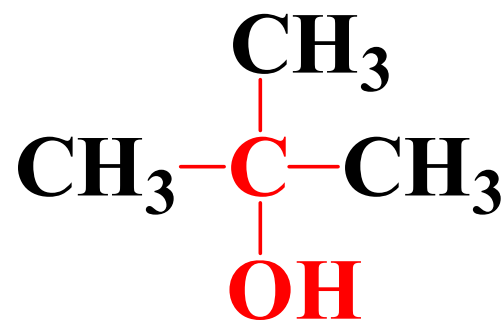
二甲基甲醇



二苯基甲醇



甲基乙基甲醇



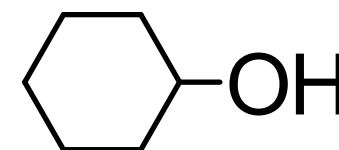
三甲基甲醇

3. 系统命名法

- ① 选主链
- 选连有羟基的最长碳链为主链，主链上各种支链作为取代基（如烷基、芳基、卤素、脂环基等）。
- 命名按主链中的碳原子数称“X醇”。
- 羟基的位置如不在 1 位 则 应标出位置。
- 环醇要按环中碳原子数叫“环 X 醇”。



丁醇

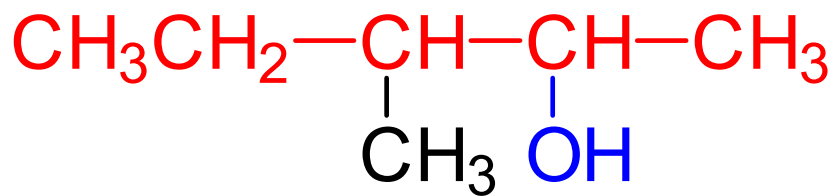


2-丁醇

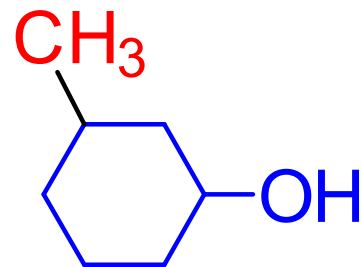
环己醇

系统命名法

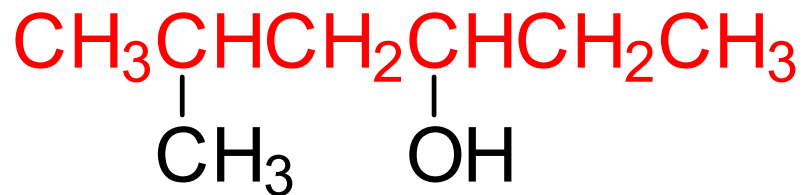
- ② 主链编号
- 开链醇应从靠近羟基的一侧开始编号，使羟基有最小的位置，环醇则从连有羟基的碳原子开始编号。



3—甲基—**2**—戊醇



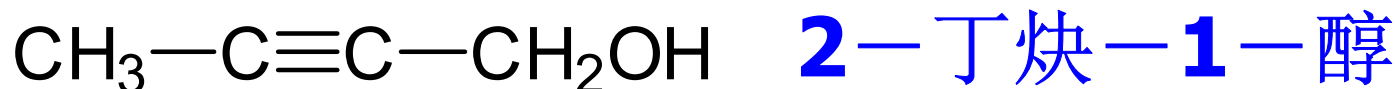
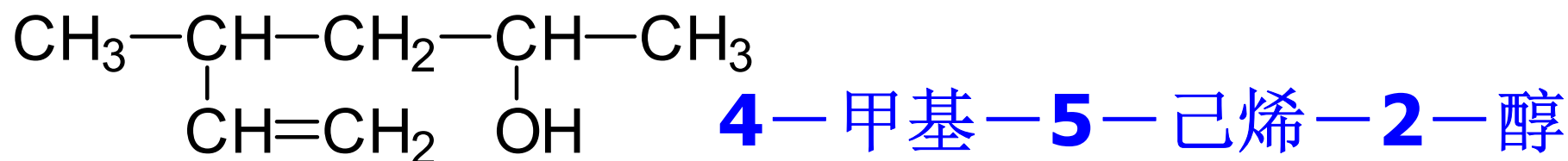
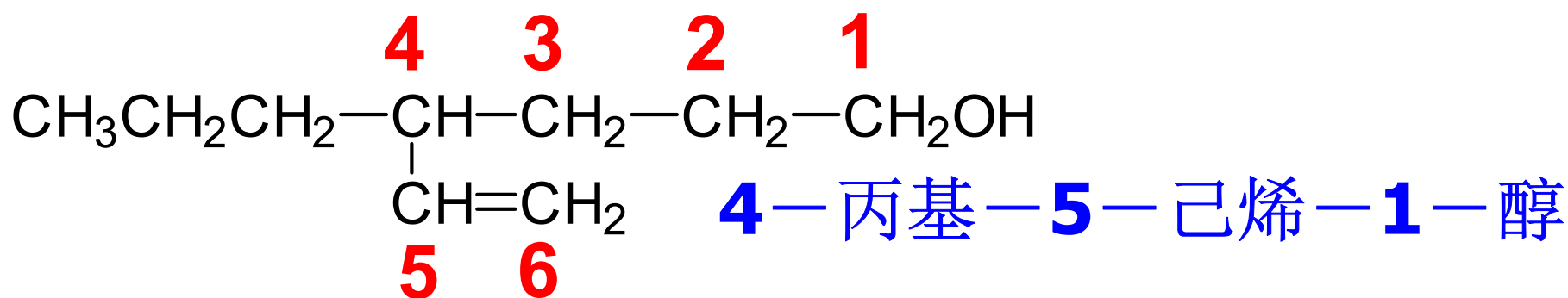
3—甲基环己醇



5—甲基—**3**—己醇

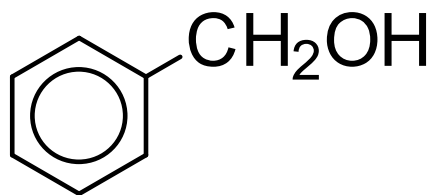
系统命名法

- ③ 分子中含不饱和键
- 选主链时则选含不饱和键并连有羟基的最长碳链为主链，优先羟基编号，命名时主链碳数体现在不饱和和烃的名称中，最后标出羟基的位置。例：

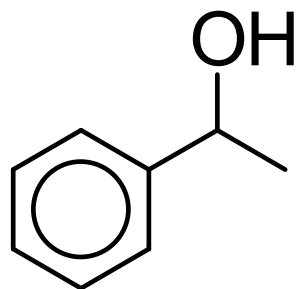


系统命名法

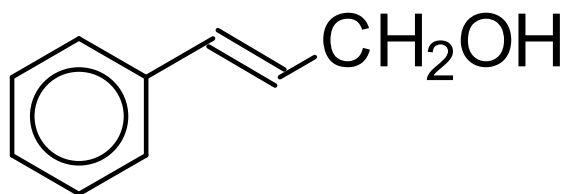
- ④ 含有芳基
- 一般将苯基看作取代基。



苯（基）甲醇



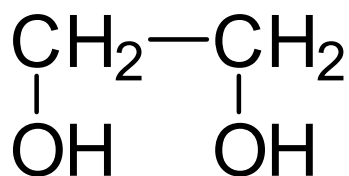
1-苯乙醇



3-苯基-2-丙烯-1-醇

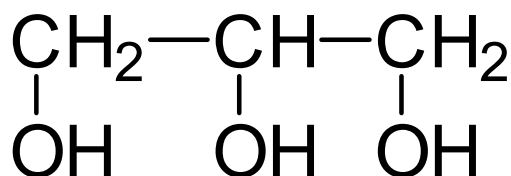
系统命名法

- ⑤ 多元醇
- 羟基数目用中文二、三、四表示，位置用1,2,3.....表示，位次间用逗号隔开。



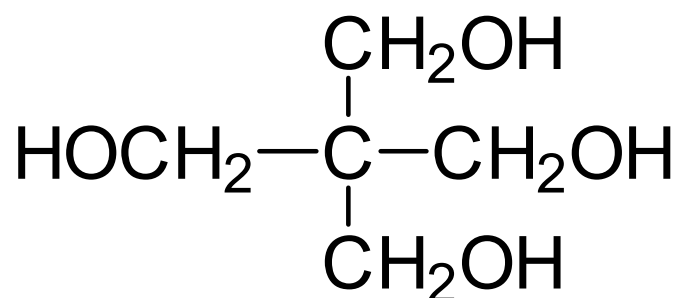
1,2-乙二醇

甘醇



1,2,3-丙三醇

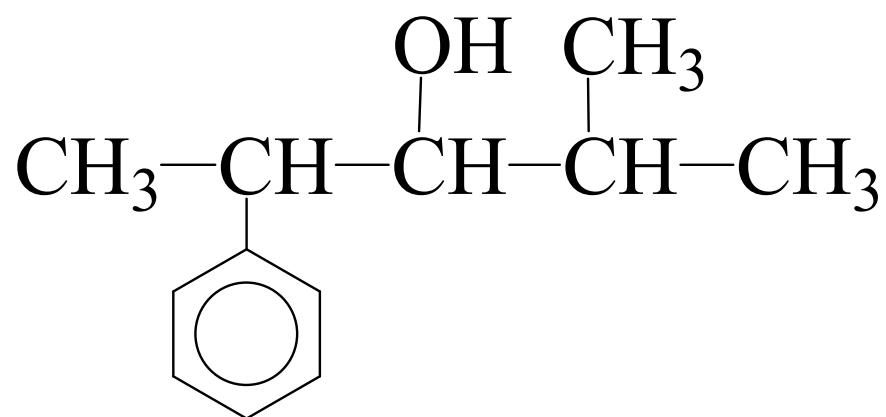
甘油



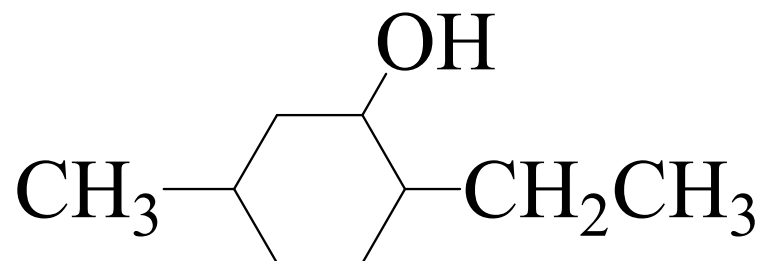
2,2-二羟甲基-1,3-丙二醇

季戊四醇

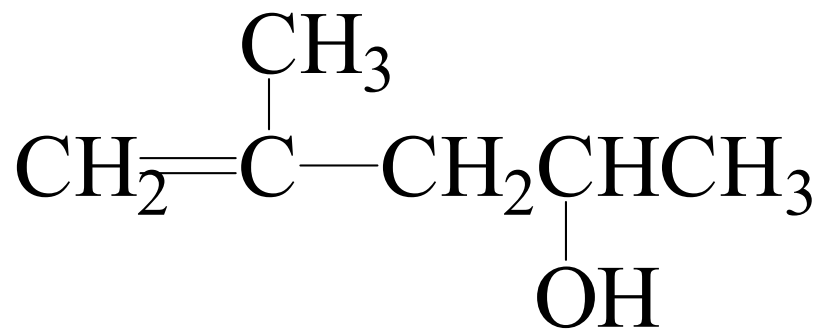
练习



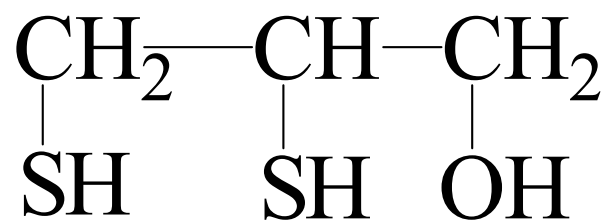
2-甲基-4-苯基-3-戊醇



5-甲基-2-乙基环己醇



4-甲基-4-戊烯-2-醇



2,3-二巯基丙醇

8-1-2 醇的物理性质

直链饱和一元醇中，小于C₄的醇是有酒精味的液体，C₅~C₁₁的醇是有特殊气味的油状液体，C₁₂以上是蜡状固体。

1. 沸点

醇的沸点随分子量的增加，沸点升高，一般每增加一个碳，沸点约升高18~20℃。同碳数的醇，支链越多，沸点越低。如：

C ₄ 醇	正丁醇	异丁醇	叔丁醇
沸点(℃)	117.3	107.9	82.2

8-1-2 醇的物理性质

低级醇中的 - OH可互相形成分子间氢键，故比相应分子量的烷烃的沸点要高很多。如：

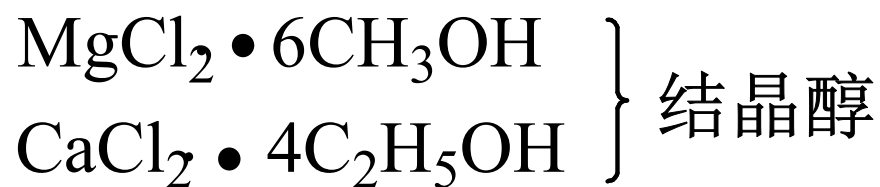
名称	甲醇	乙烷	乙醇	丙烷
分子量	32	30	46	44
沸点 ^{°C}	65	-88.9	78.5	-42.2

8-1-2 醇的物理性质

• 2、水溶性

3C以下的醇和叔丁醇，可以与水混溶，丁醇在水中的溶解度为8%，10C以上的醇几乎不溶于水。

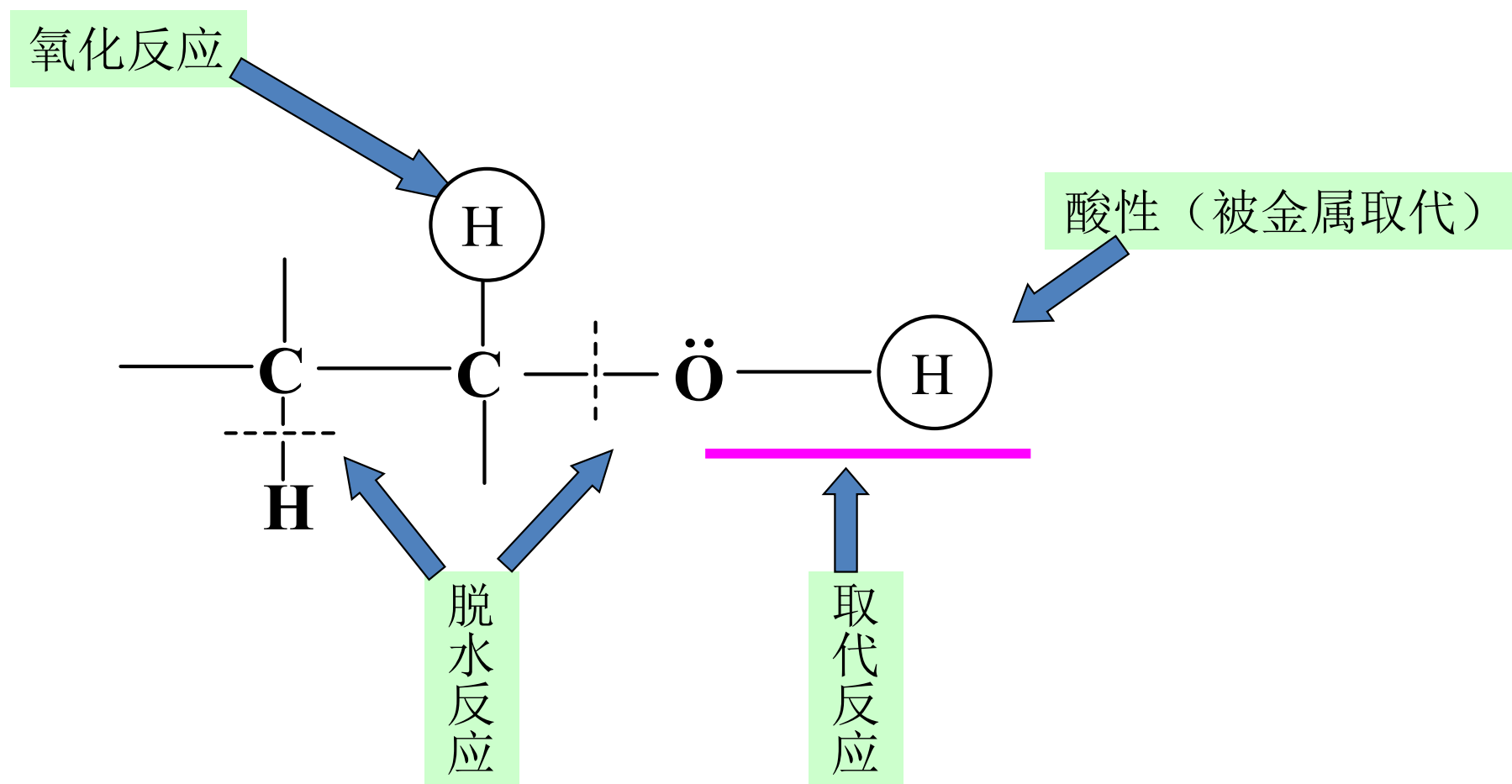
原因：低级醇可以与水分子形成氢键，使醇在水分子中间取得位置。



**不溶于有机溶剂，溶于水。
可用于除去有机物中少量的醇。**

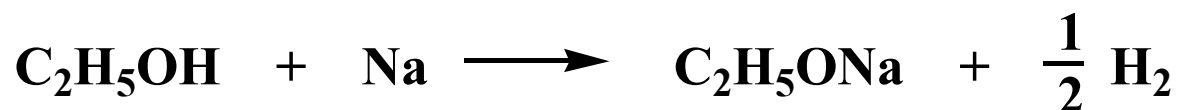
8-1-3 醇的化学性质

醇反应性的总分析



羟基氢的反应 —— 酸性

与活泼金属反应:

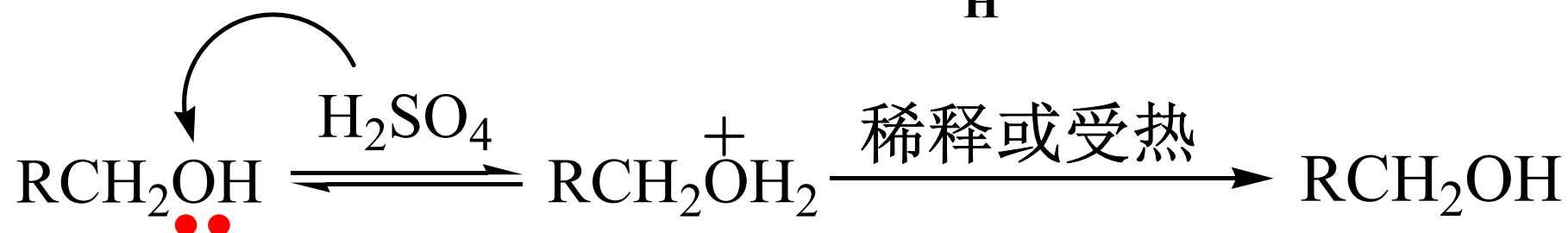
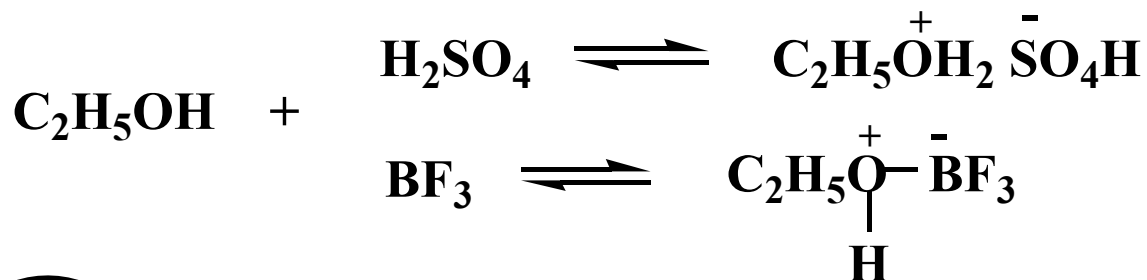


ROH 的反应活性: $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

❖ 乙醇钠在有机合成中常用作碱性试剂或亲核试剂。

羟基氧的反应 —— 碱性

盐的生成:



应用:

- ① 除去烷烃或卤代烃中的少量醇;
- ② 区分醇与烷烃、卤代烃。

碳 - 氧键断裂 —— 羟基的取代

1. 与HX反应:



活性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} \gg \text{HF}$

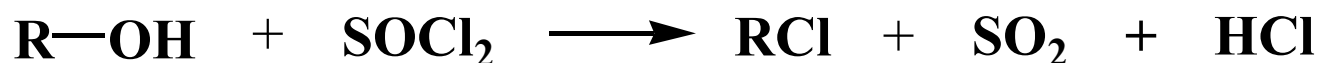
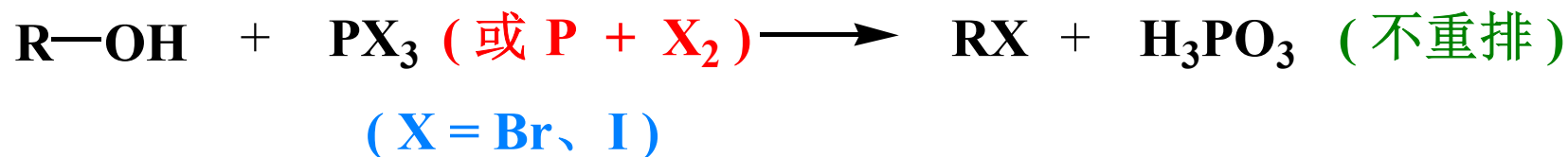


$\text{S}_{\text{N}}1$, 有重排

$\text{S}_{\text{N}}2$, 一般不重排

碳 - 氧键断裂 —— 羟基的取代

2. 与卤化磷和氯化亚砷反应:

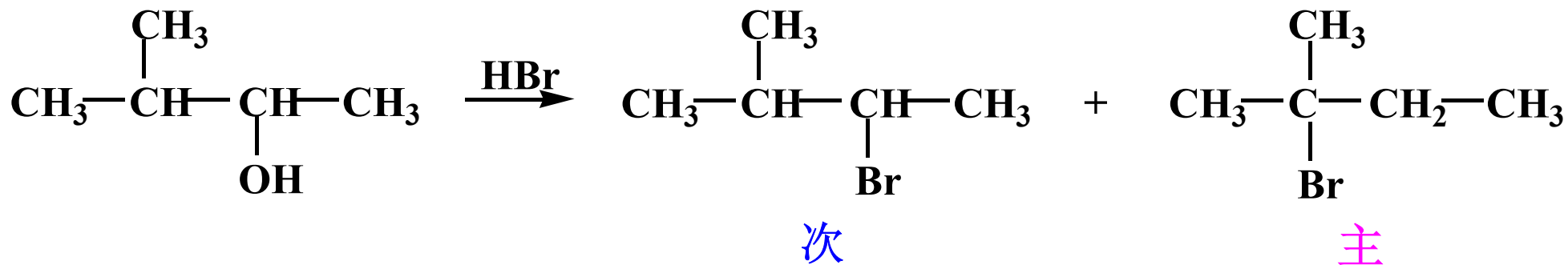
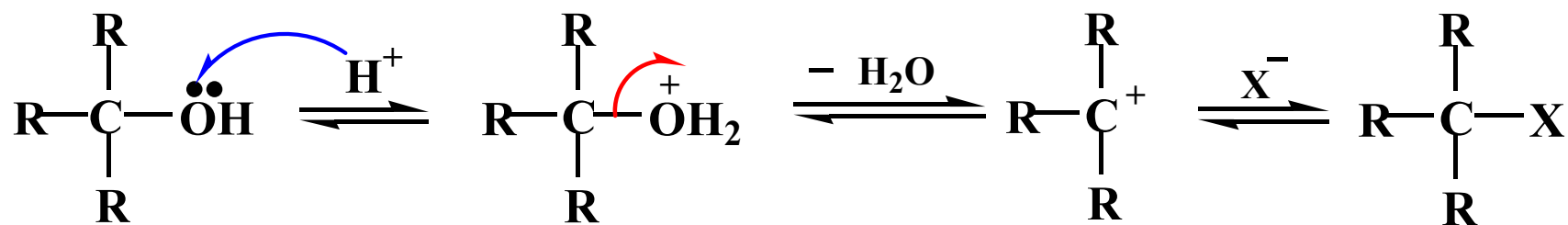


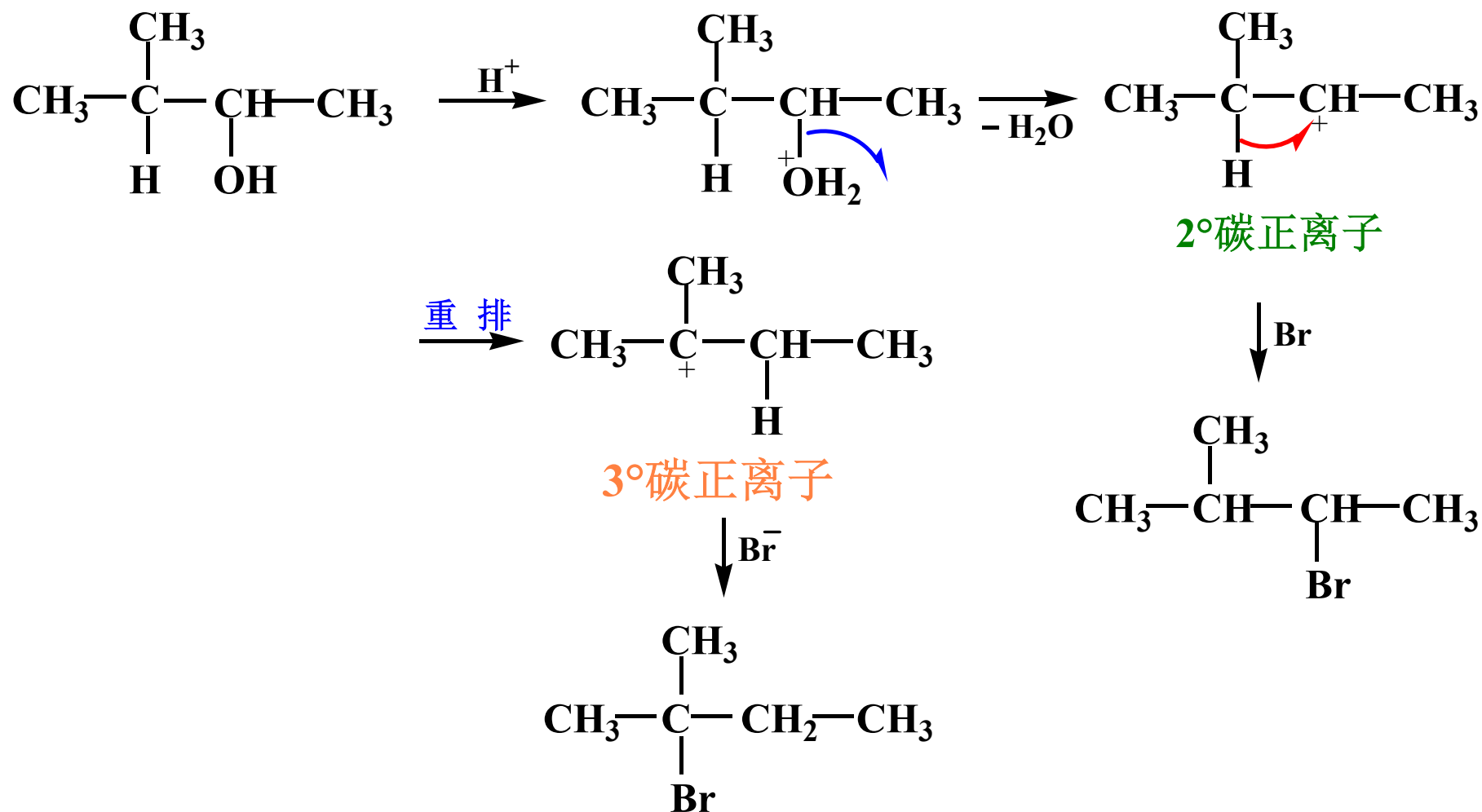
3. 与无机含氧酸反应:



醇与HX反应的反应机理:

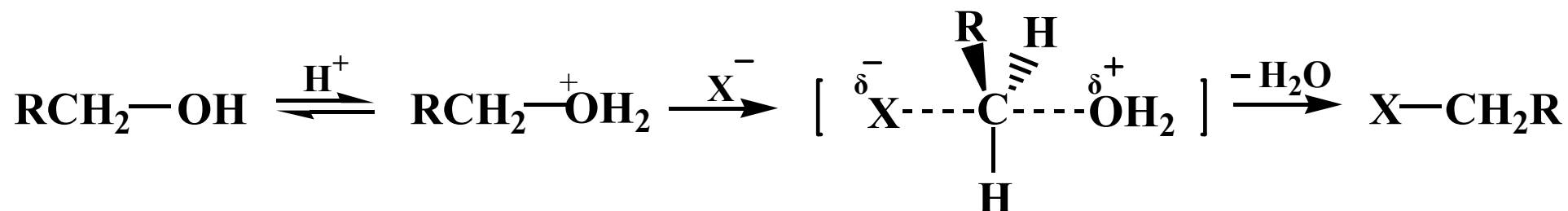
1. S_N1: 烯丙醇、苄醇、叔醇、仲醇。



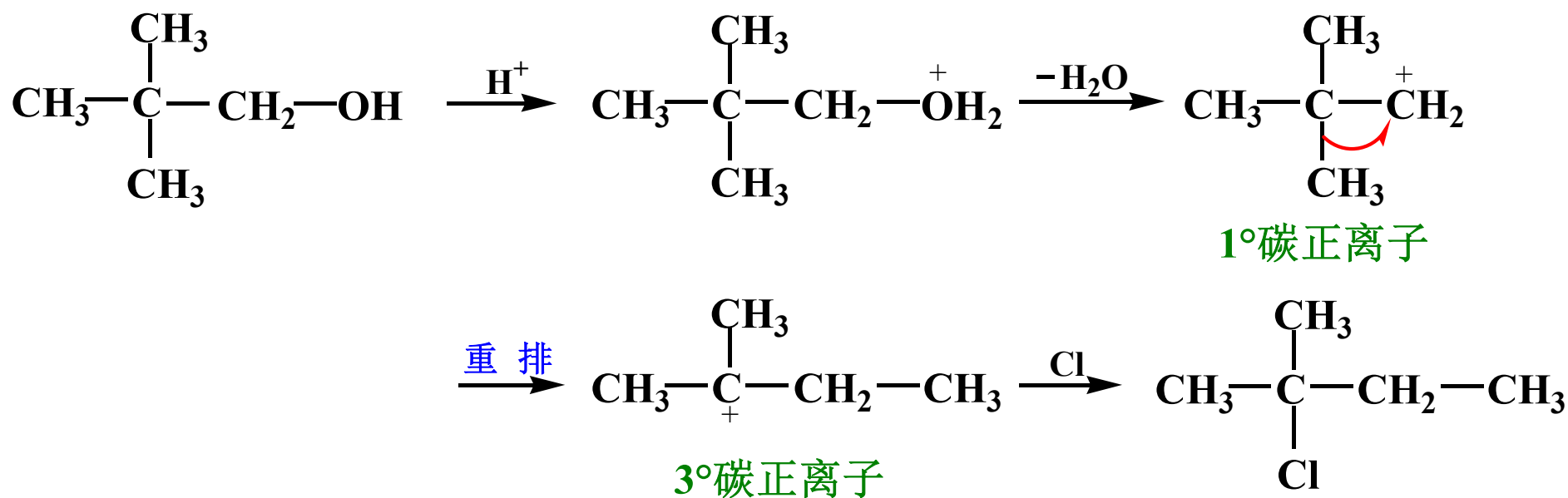


仲醇与HX酸的反应中，生成重排产物则是S_N1机理的重要特征。

2. S_N2: 大多数伯醇，且没有重排反应。



然而，作为新戊醇这一伯醇与HCl的作用却是按S_N1历程进行的，且几乎都是重排产物。



这是因为按 S_N2 历程进行反应，因空间位阻较大，不利于亲核试剂从背后进攻中心碳原子，反应难以进行。若按 S_N1 历程进行反应，虽然生成的中间体是稳定性很小的伯碳正离子，反应速率较慢，但因伯碳正离子可重排为稳定的叔碳正离子，故得到的是重排产物。



练习:

1. 预测下列醇与HBr水溶液反应的相对速率:

(a) 苕醇、对甲基苕醇、对硝基苕醇。

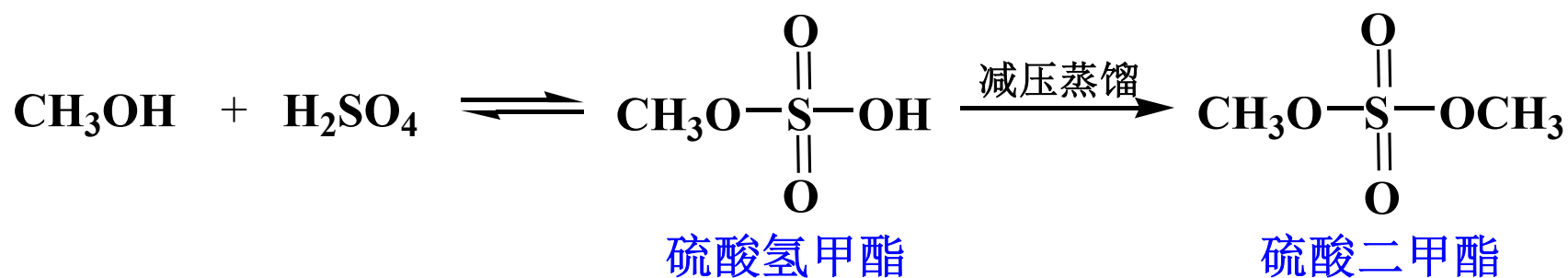
(b) 苕醇、 α -苯基乙醇、 β -苯基乙醇。

2. 当HBr水溶液和3-丁烯-2-醇反应时, 不仅生成3-溴-1-丁烯, 还生成1-溴-2-丁烯, 试解释之。

醇与无机含氧酸的反应

醇可与 H_2SO_4 、 HNO_3 、 H_3PO_4 等无机含氧酸发生分子间脱水，生成无机酸酯。

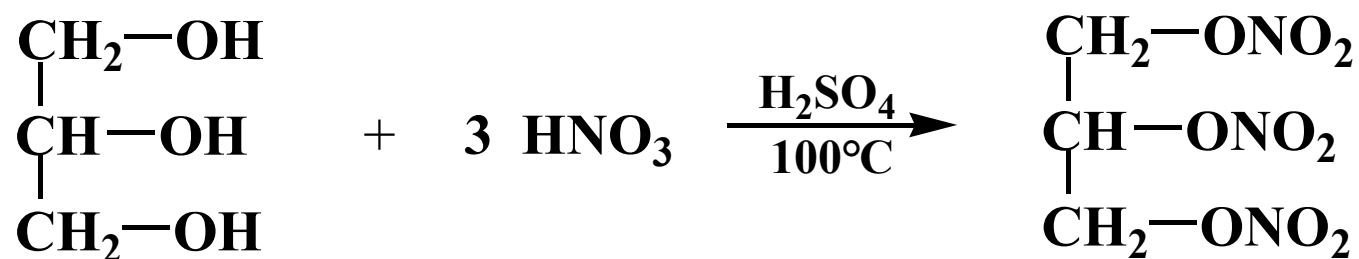
该反应也是 S_N 反应，通常伯醇按 $\text{S}_\text{N}2$ 机理进行；叔醇按 $\text{S}_\text{N}1$ 机理进行。



[简写成 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ 或 $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$]

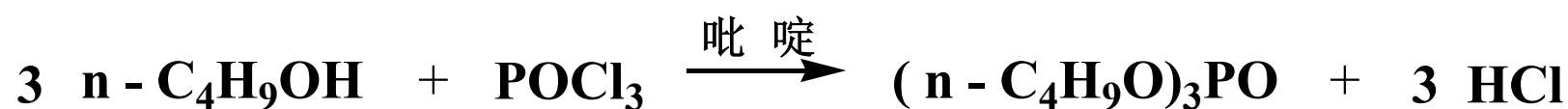
硫酸二甲酯、硫酸二乙酯是重要的烷基化试剂。高级醇的酸性硫酸酯的钠盐是一种性能优良的阴离子表面活性剂。

伯醇与硝酸反应可以顺利地生成硝酸酯；多元醇的硝酸酯是猛烈的炸药。

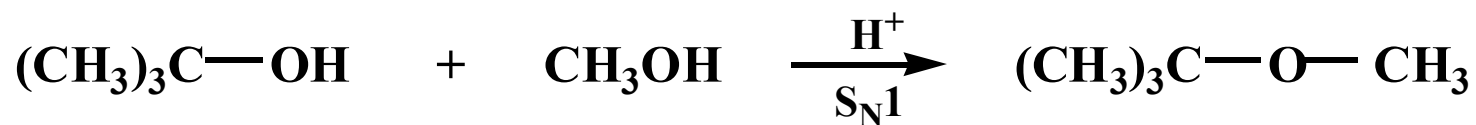
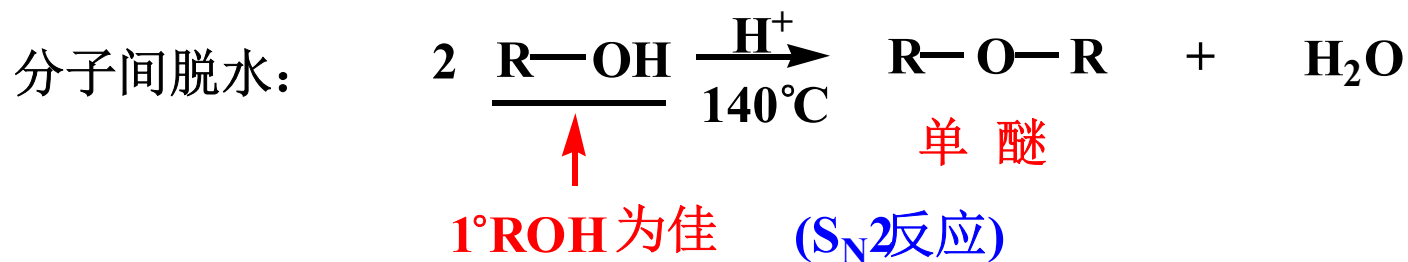


甘油三硝酸酯(亦称硝化甘油)，是一种猛烈的炸药，但它亦可用作心血管的扩张、缓解心绞痛的药物。

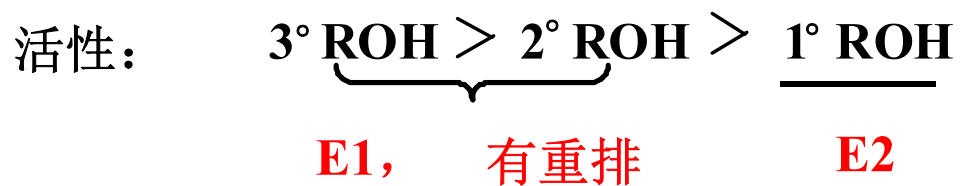
磷酸是一个三元酸，与醇作用可得到磷酸二氢酯和磷酸一氢酯，但不能得到磷酸三酯。后者可通过三氯氧磷来制备。



脱水反应



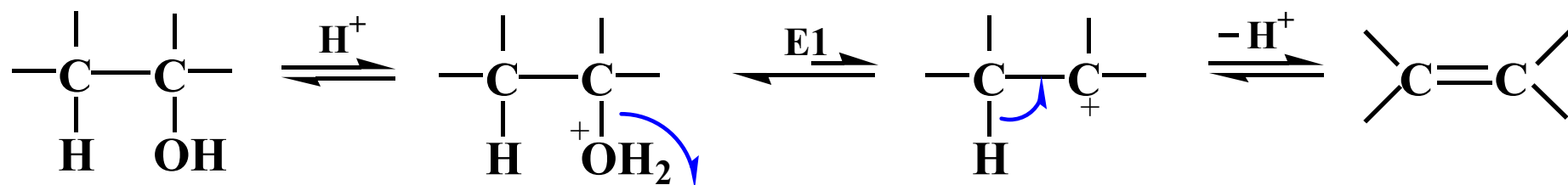
分子内脱水:



1. 分子内脱水

A. 反应历程:

大多数醇在质子酸的催化下加热，则发生分子内脱水，且主要是按E1机理进行的。

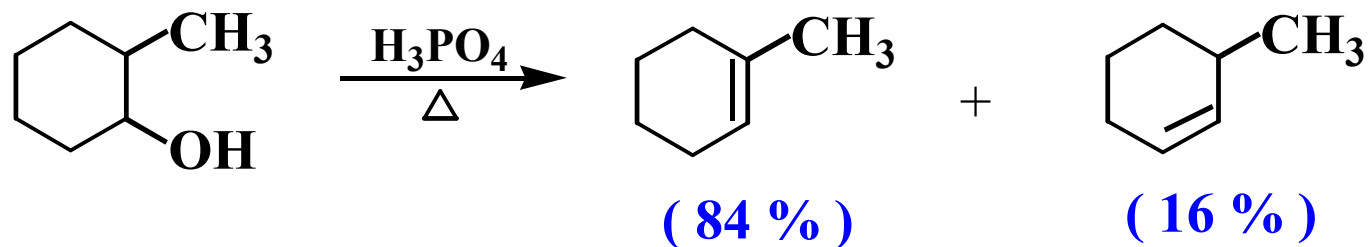


其反应活性顺序为:

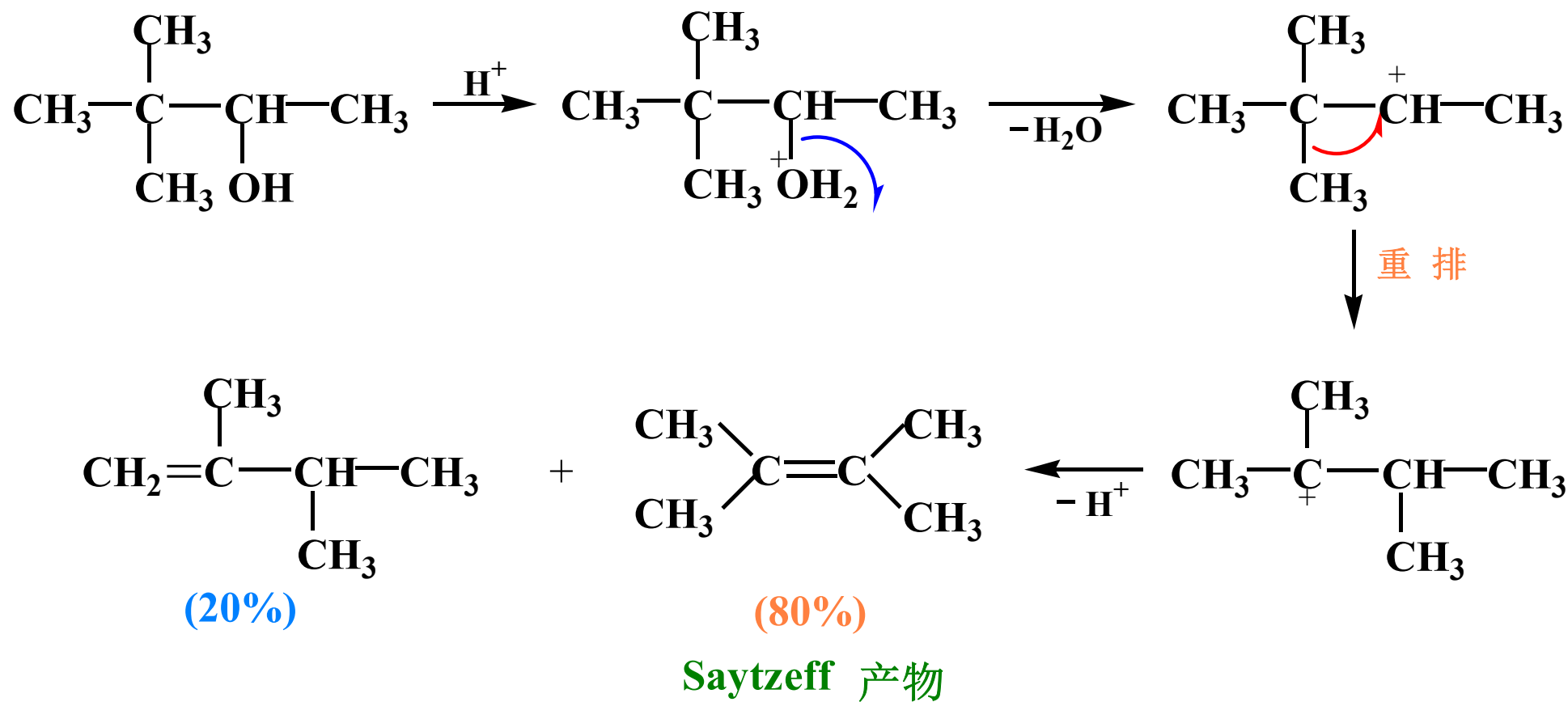


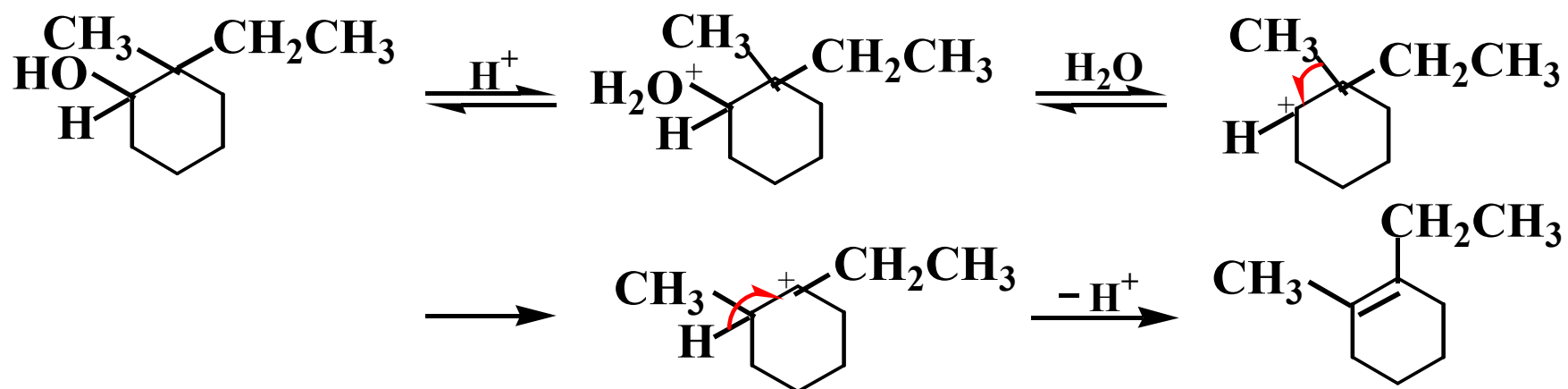
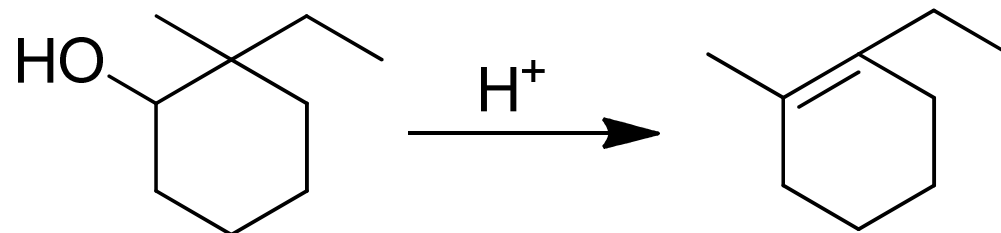
B. 醇分子内脱水的取向:

符合Saytzeff规则, 即生成取代基多的烯烃。

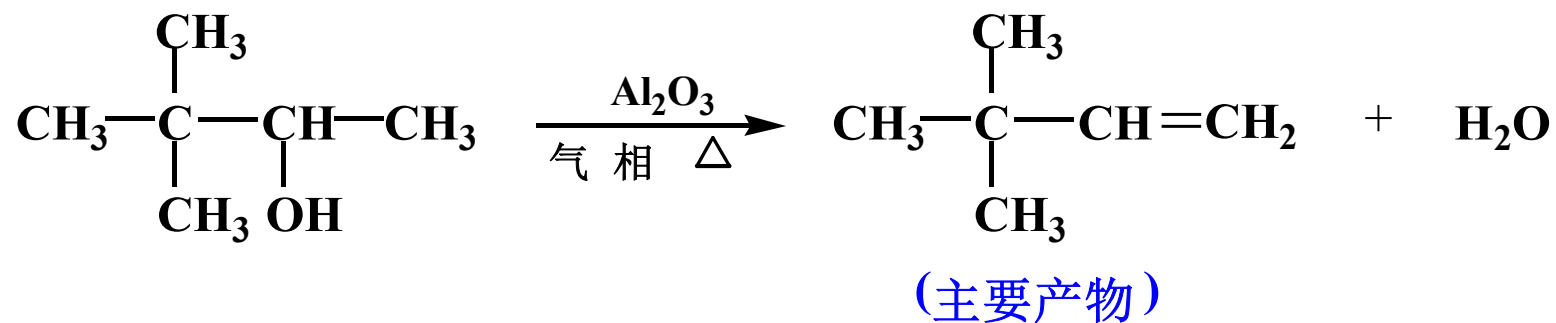


既然反应是按E1历程进行的, 由于反应中间体为碳正离子, 就有可能先发生重排, 然后再按Saytzeff规则脱去一个 $\beta\text{-H}$ 而生成烯烃。如:



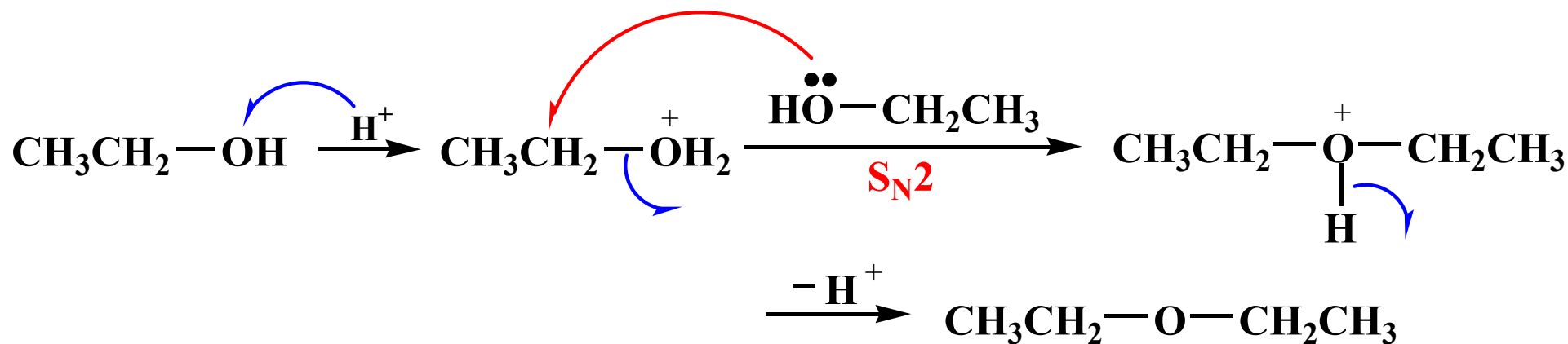


然而，用 Al_2O_3 为催化剂时，醇在高温气相条件下脱水，往往不发生重排反应。



2. 分子间脱水

醇的分子间脱水生成醚的反应是 S_N 反应。

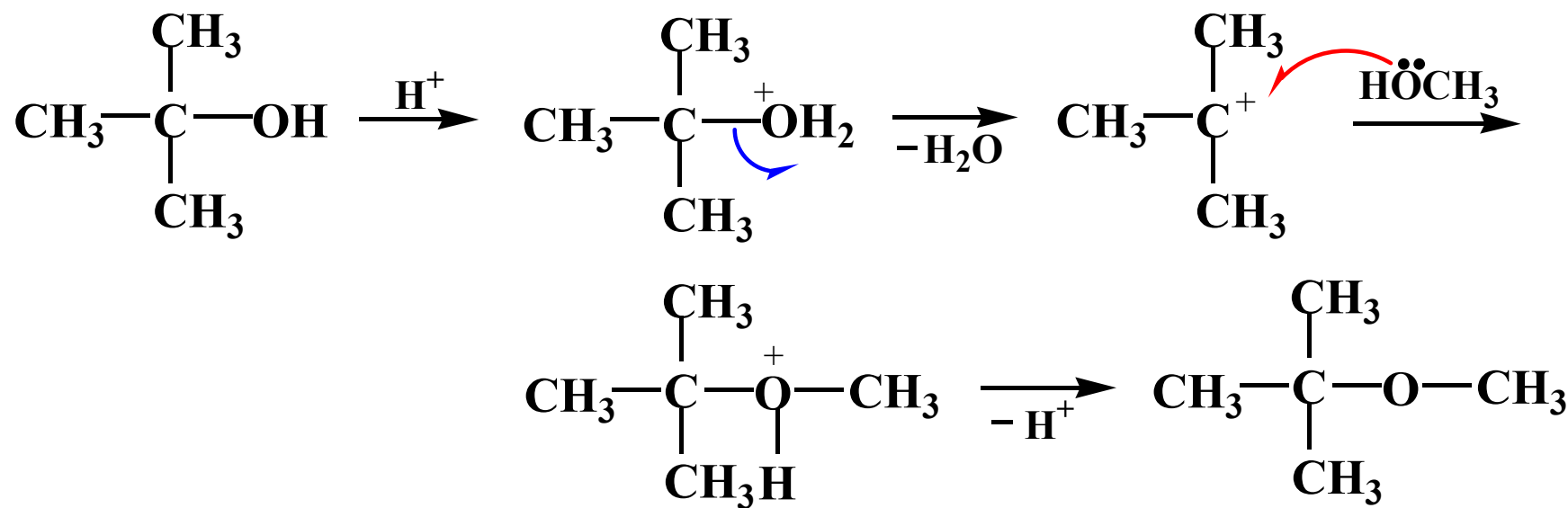


醇的分子内脱水消除的是 β -H，需要比较高的活化能，故在较高的温度下进行。

醇的分子间脱水是制备单醚的重要方法，其中以伯醇效果最好，仲醇次之，而叔醇一般得到的都是烯烃。

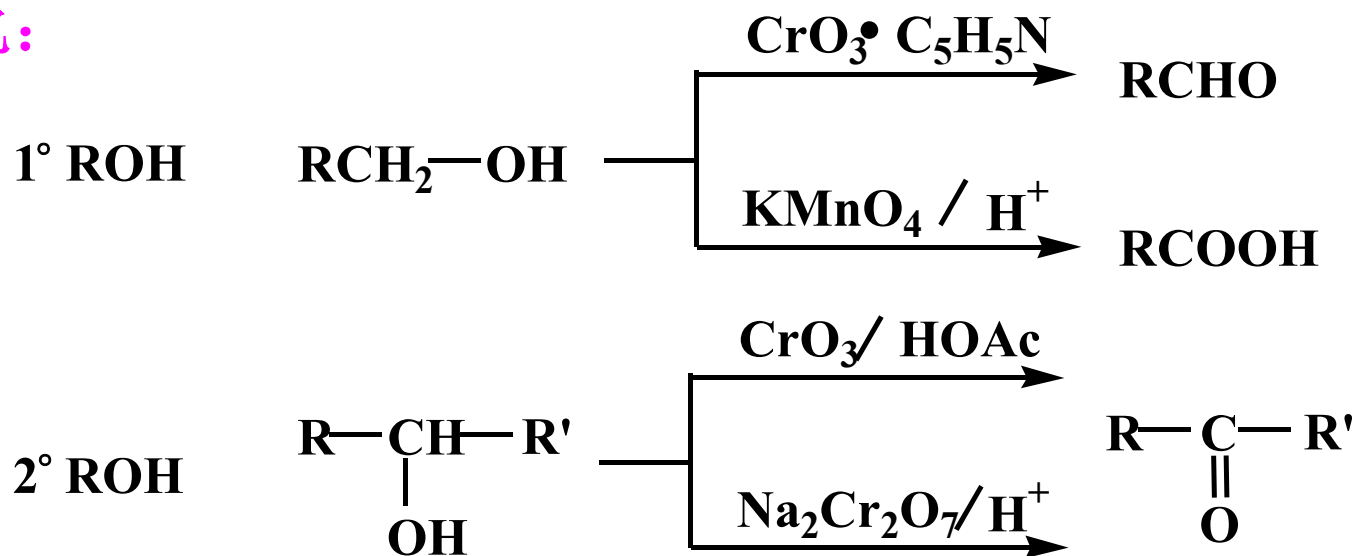


醇的分子间脱水一般不适合制备混合醚。但用甲醇和叔丁醇来制备甲基叔丁基醚，却可以得到较高的收率。因为反应中很容易形成叔丁基正离子，使反应按S_N1历程进行。

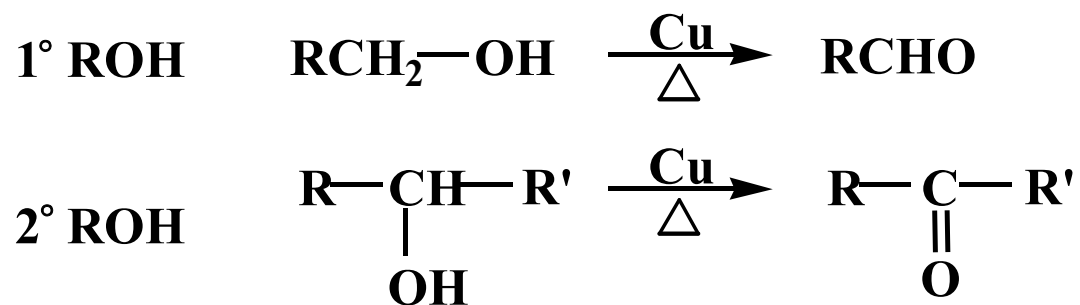


氧化与脱氢 (有 α 氢参加的反应)

1. 氧化:



2. 脱氢:



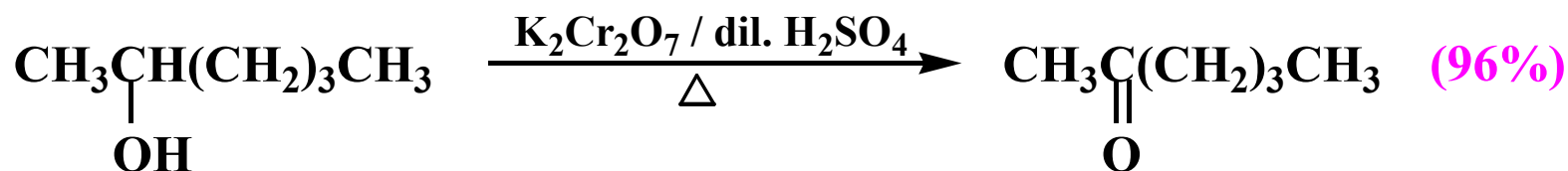
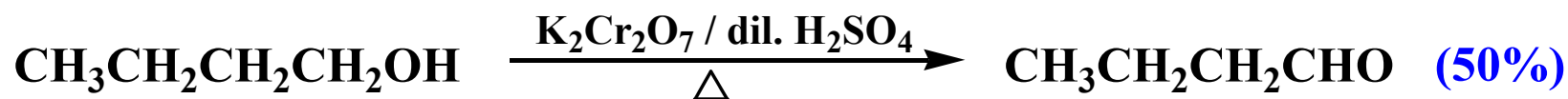
1. 氧化

常用的氧化剂： $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CrO}_3 - \text{HOAc}$ 、 KMnO_4 等。

氧化产物：



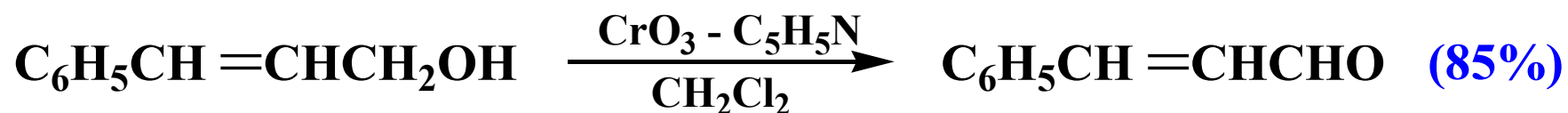
3°ROH 因无 $\alpha - \text{H}$ ，难以被氧化，若在强烈条件下氧化，碳链将断裂。



由伯醇制备醛之所以收率很低，是因为醛很容易被氧化成酸。若想得到高收率的醛，可采用较温和的氧化剂或特殊的氧化剂。

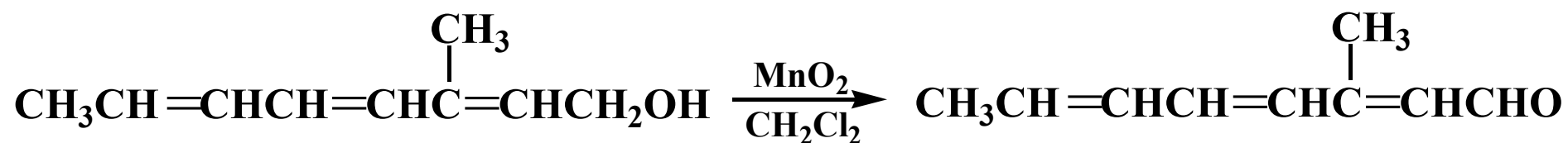
a. 沙瑞特(Sarrett)试剂

该试剂是吡啶和 CrO_3 在盐酸溶液中的络合盐，又称PCC(**pyridinium chlorochromate**)氧化剂。由于其中的吡啶是碱性的，因此，对于在酸性介质中不稳定的醇类氧化成醛(或酮)时，不但产率高，且不影响分子中 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$ 等不饱和键的存在。



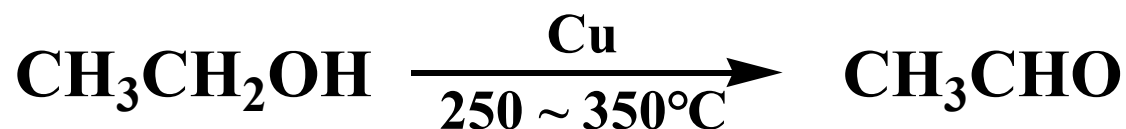
b. 活性MnO₂

该氧化剂对活泼的烯丙位醇具有很好的选择性氧化作用，而不影响C=C双键。



2. 脱氢

伯醇或仲醇的蒸气在高温下通过活性**Cu** (或**Ag**、**Ni**等)催化剂表面，则脱氢生成醛或酮，这是催化氢化的逆过程。



叔醇因没有 α -氢原子，故不能脱氢，只能脱水叔醇烯烃。

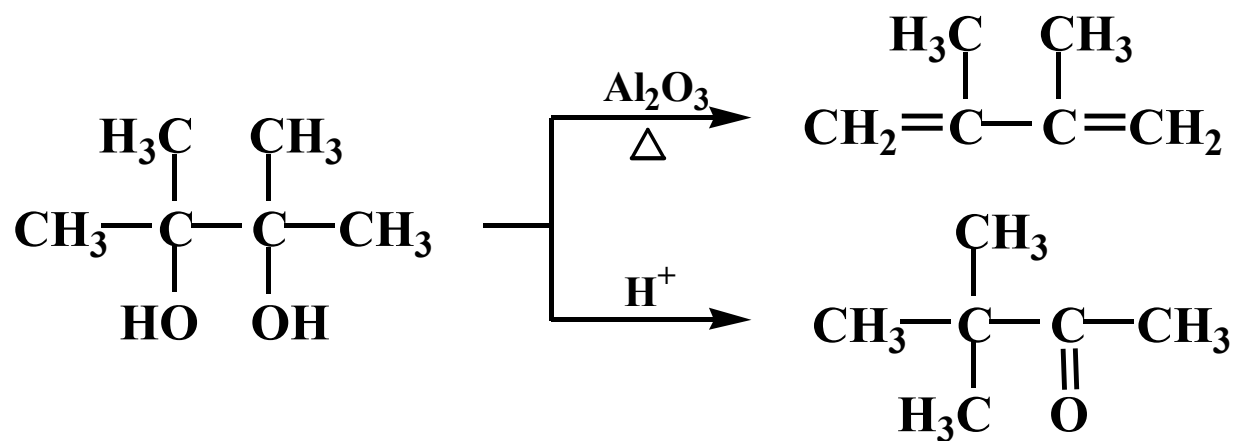
8-1-3 醇的化学性质

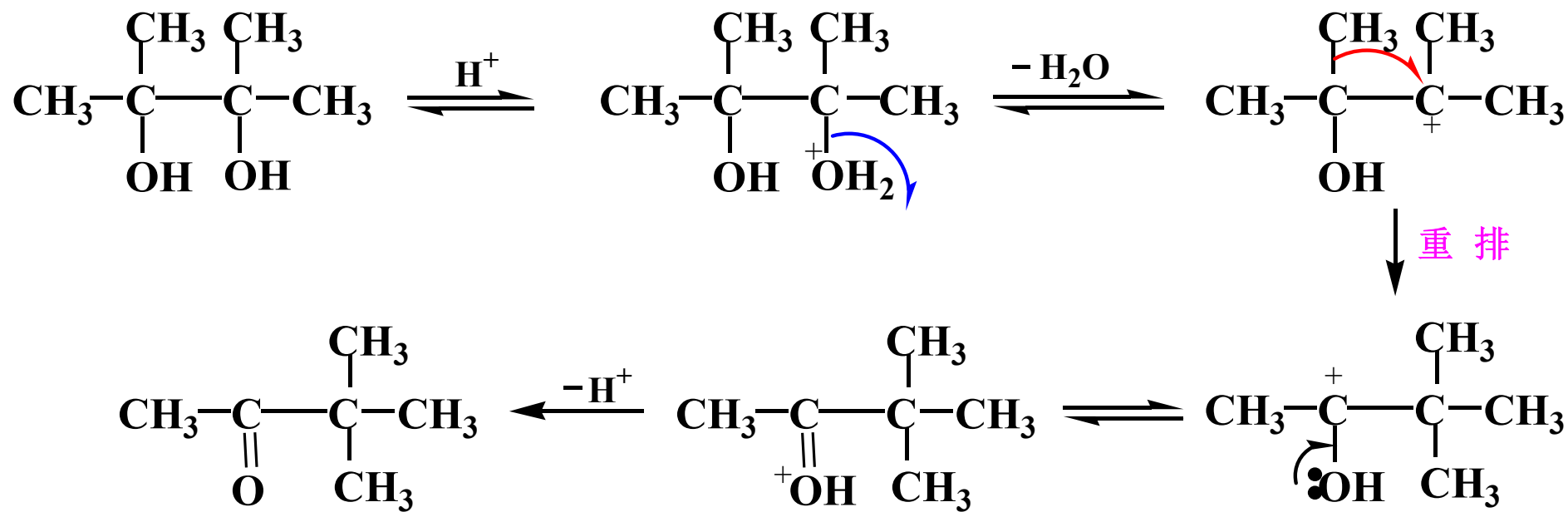
- 醇的酸性和碱性
- 羟基的取代
- 脱水反应
- 氧化与脱氢
- 邻二醇的反应
- 醇类化合物的鉴别



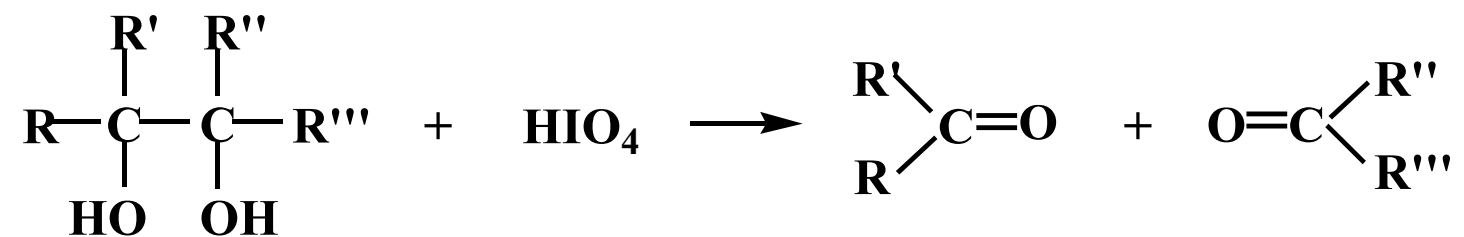
α - 二醇的反应

1. 频哪醇脱水与重排:





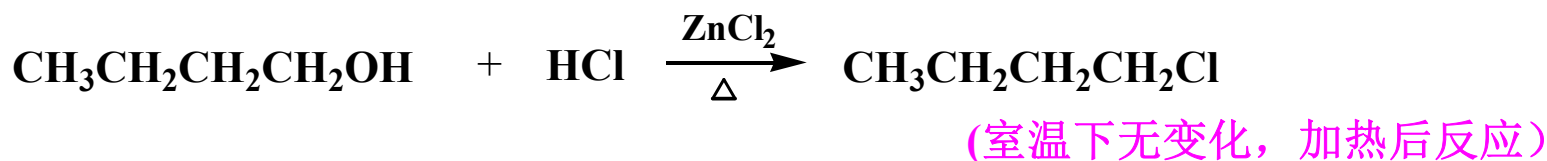
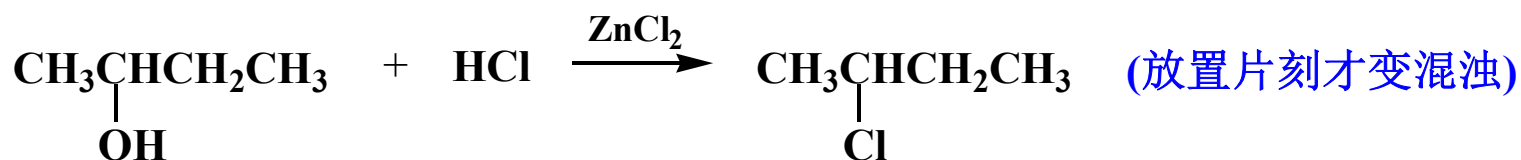
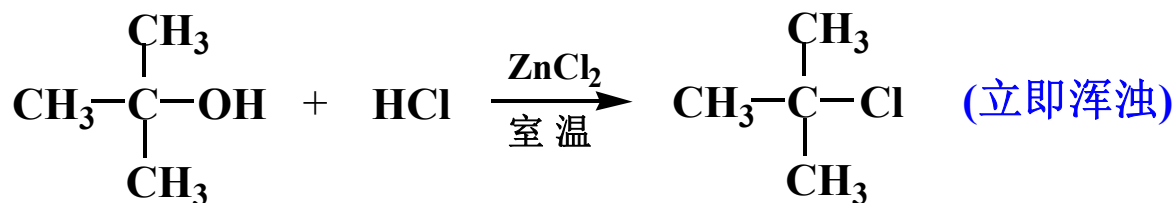
邻二醇与高碘酸的反应



醇类化合物的鉴别

1. Lucas(卢卡斯)试剂——浓HCl + 无水ZnCl₂

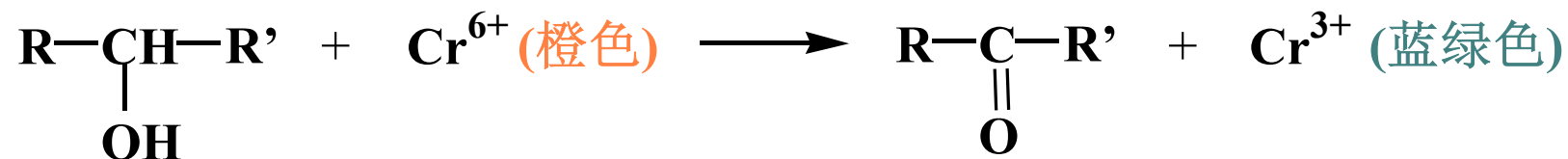
用于鉴别C₆以下的一元伯、仲、叔醇。



原理：生成的氯代烃不溶于水，而醇溶于水。但六碳以上的醇溶解度降低不溶于水，氯代烃也不溶。

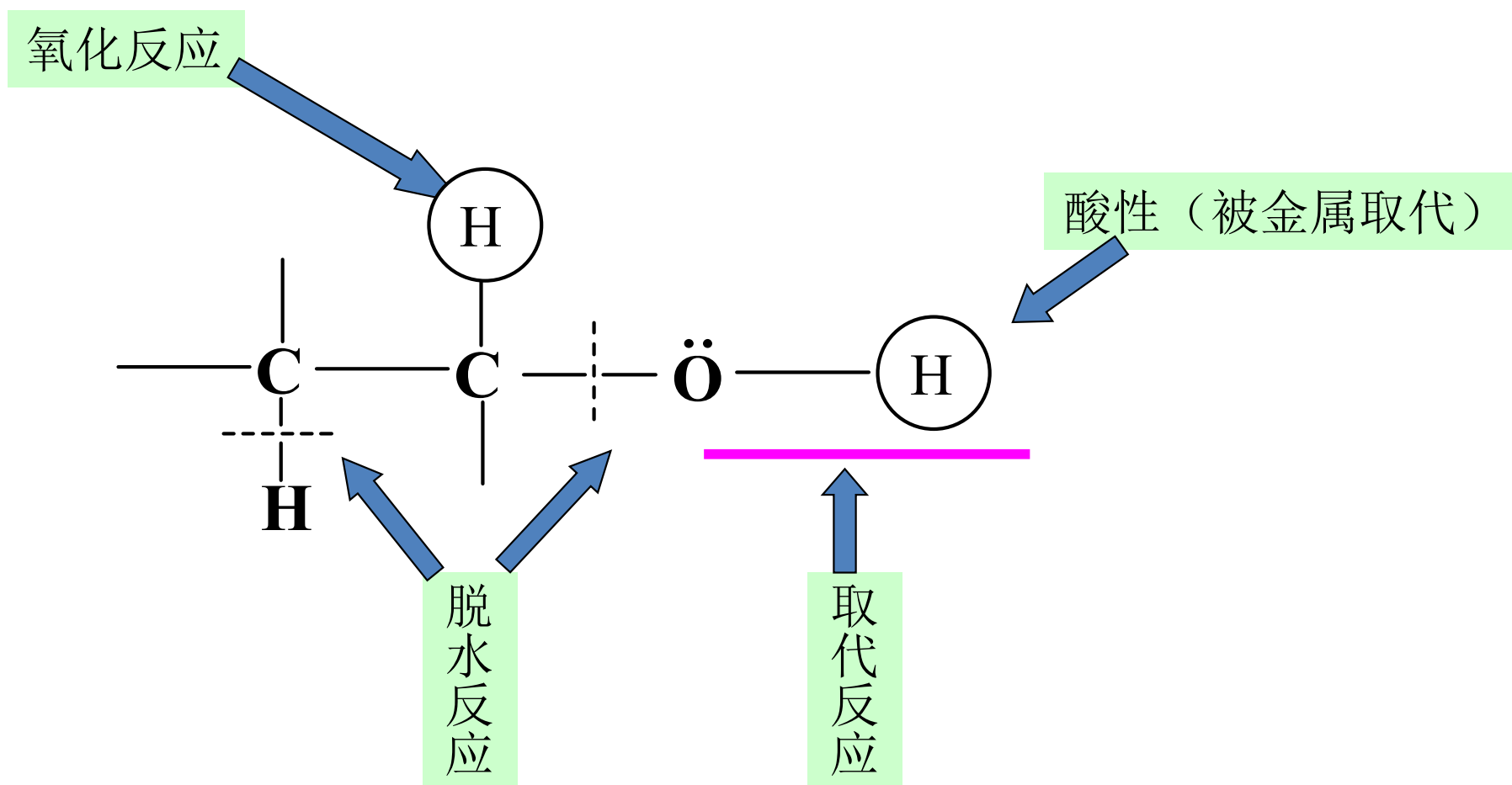


2. Jones(琼斯)试剂—— CrO_3 / 稀 H_2SO_4 溶液



可用于伯、仲醇与烯烃、炔烃的区别，后者不与琼斯试剂作用。

醇反应性的总分析



重要的醇

- 1. 甲醇

最初由木材干馏得到，俗称木醇。为无色透明有特殊气味的易燃液体，沸点 64.9°C ，遇热或明火易爆炸，爆炸极限 $6\sim 36.5\%(\text{V})$ ，甲醇的毒性较大，饮用少量即可造成眼睛失明，严重的可导致死亡。工业酒精为防止饮用，加入部分甲醇或有臭味的吡啶，故不能饮用。有些不法商人用工业酒精（价格便宜）兑制白酒，以牟取暴利，害人伤残，害己锒铛入狱。

- 工业酒精：变性酒精，为防止饮用加入甲醇或吡啶。
- 88.9，贵州省贵阳市发生中国最大一起假酒案，用工业酒精、香料兑制的白酒，导致1000多人中毒，20多人死亡，育3人，70多人病危。
- 99年，乌克兰，一家五人饮用工业酒精，死五人。
- 99.3.14，湖北，举行婚礼，110人中毒，38人严重中毒，3人当场死亡。

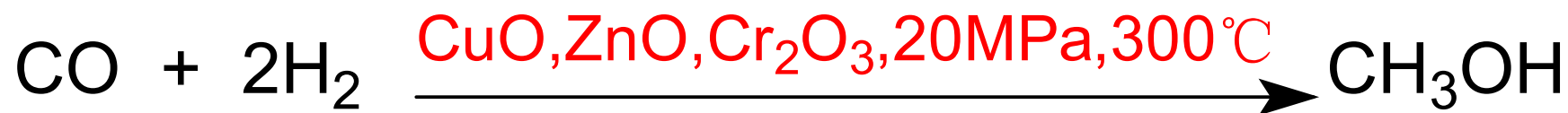
印度假酒案

- 新华社新德里2000年10月29日电：
- 印度南方喀拉拉邦发生一起不法商贩销售假酒事件。造成34人死亡，近300人住院治疗。
- 2000年10月22日，喀拉拉邦戈拉姆区的一些人从没有营业执照有商人手中买了酒后聚在一起吃喝。不久，许多人都出现了视力减退、头痛、呕吐等症状，一些人还没等送到医院就已经一命呜呼了。
- 由于有关方面没有及时采取措施阻止假酒扩散，在戈拉姆区的一些其他地方随后也出现了类似的悲剧。
- 事件发生后，印各方反应强烈，喀拉拉邦政府罢免了10名税务官，并要求印最高法院派人到该邦调查处理，但对30多已经枉死的人来讲已是迟了。

常 识

甲醇 10ml 双目失明 30ml 致死

- 目前，甲醇主要以合成气为原料来合成。



- 甲醇是优良的有机溶剂，也是重要的基础化工原料，主要用于生产甲醛、羧酸甲酯、氯甲烷、甲胺、硫酸二甲酯，有机玻璃及医药用品。

重要的醇

- 2. 乙醇 酒精，无色透明易燃液体，沸点 78.5°C 。爆炸极限 $3.28\sim 18.95\%$ 。工业上由乙烯的直接或间接水合法来生产，是常用的有机溶剂和试剂，医药中用作消毒剂、防腐剂，还可作为燃料使用，毒性较小，可饮用。
- 3. 乙二醇 甘醇，有甜味的粘稠液体，沸点 198°C ，与水混溶。工业上由乙烯催化氧化成环氧乙烷后水解制得。是重要的化工原料，用于制造树脂、增塑剂、合成纤维（涤纶）及二甘醇（一缩二乙二醇）、三甘醇（二缩三乙二醇），可制冠醚或作高沸点溶剂， 60% 乙二醇水溶液的凝固点为 -40°C ，可用作汽车水箱的防冻液。

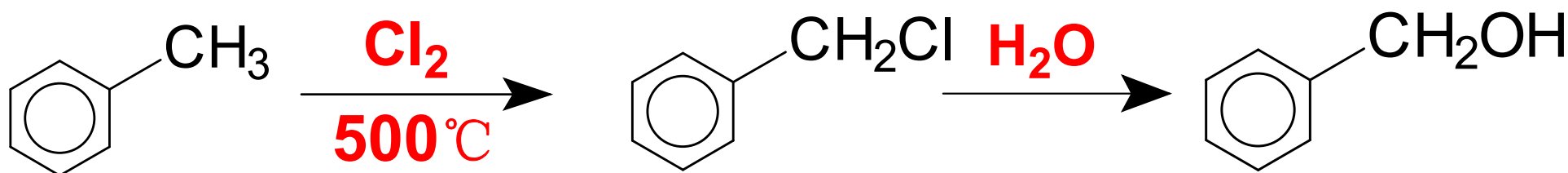
重要的醇

4. 丙三醇 甘油，无色粘稠有甜味的液体，含羟基较多，可形成更多的氢键，其沸点也更高 $b.p.=290^{\circ}\text{C}$ ，与水及乙醇互溶，但不溶于氯仿、乙醚等有机溶剂，吸湿性强，可吸收空气中水分，多用于保湿化妆品中。工业上由丙烯合成。

甘油是重要的化工原料，广泛用于军工、化工和食品工业中，用于生产多种树脂及硝化甘油。

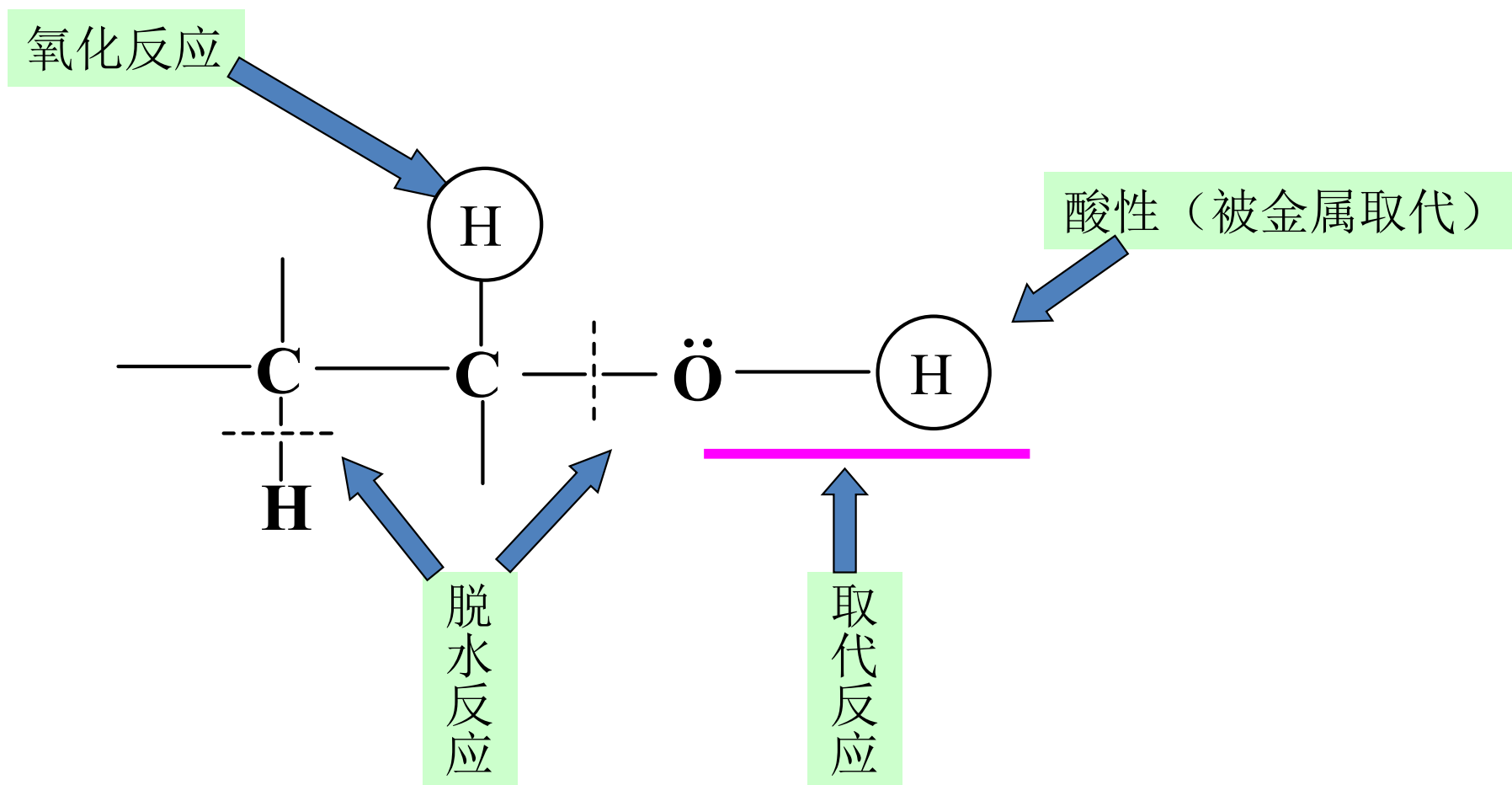
重要的醇

- 5. 苯甲醇 苄醇，液体，沸点205.4℃，与乙醇、乙醚、苯等有机溶剂互溶，微溶于水。



8-1-3 醇的化学性质

醇反应性的总分析



8.2 酚

8.2.1 酚的结构和命名

8.2.2 酚的制法

8.2.3 酚的物理性质

8.2.4 酚的化学性质

8.2.5 重要的酚

8.2.4 酚的化学性质

一、酚羟基的反应

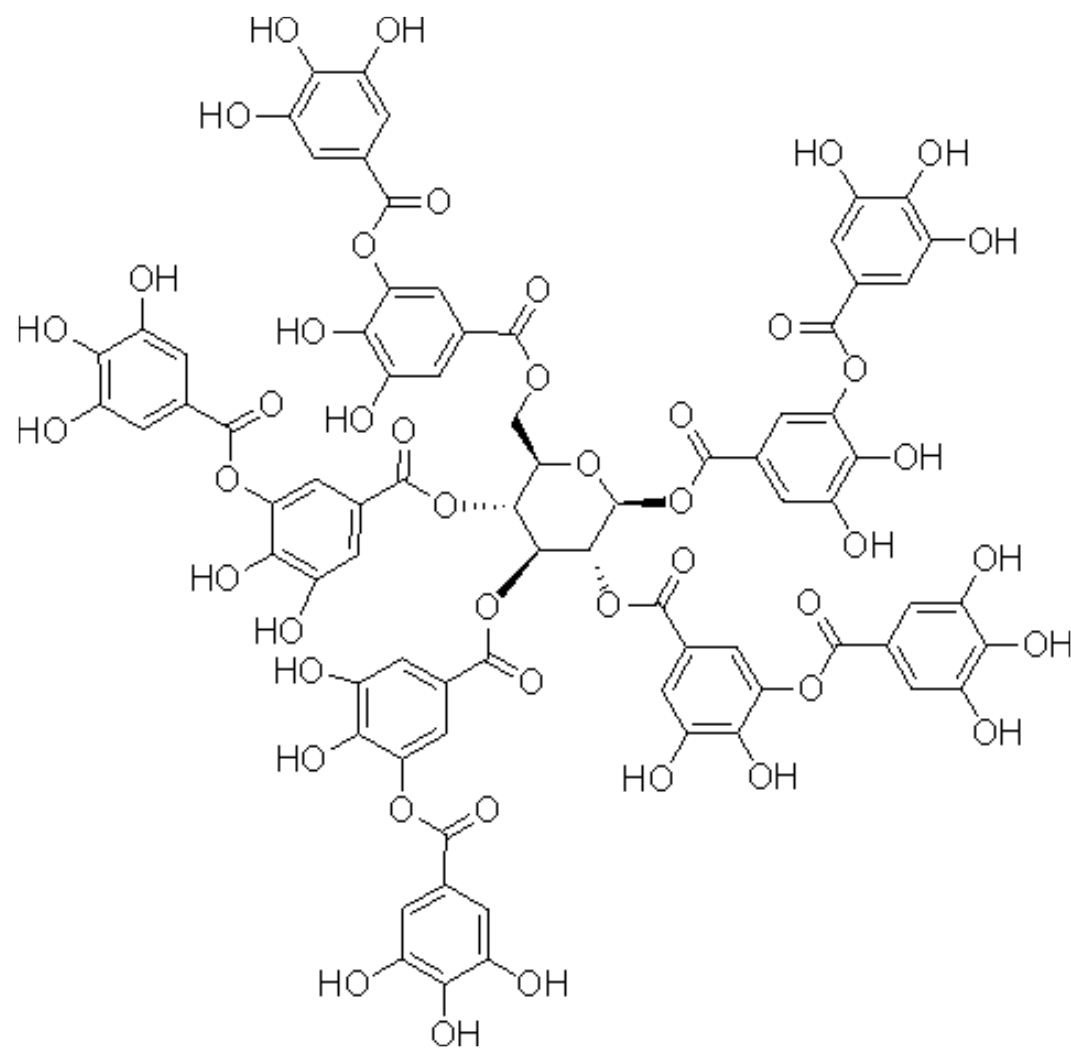
1. 酸性
2. 成醚和成酯反应
3. 与 FeCl_3 的显色反应

二、芳环上的反应

1. 卤代
2. 硝化
3. 磺化
4. F-C反应

三、氧化反应





单宁

1867年，人们就用苯酚做杀菌剂

1867年，人们就用苯酚做杀菌剂

“来苏水”就是甲酚与肥皂溶液的混合物

1867年，人们就用苯酚做杀菌剂

“来苏水”就是甲酚与肥皂溶液的混合物





女大学生美容成“大麻脸” 索赔遭拒

女大学生美容成“大麻脸” 索赔遭拒



女大学生美容成“大麻脸” 索赔遭拒



美白产品的等次

美白产品的等次

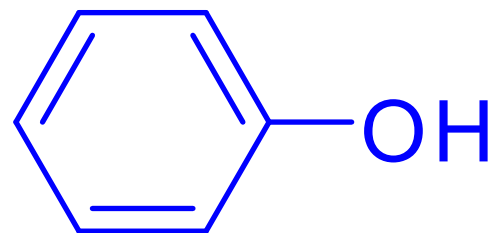
低档的美白产品

中档的美白产品

高档的美白产品

美白产品的等次

低档的美白产品



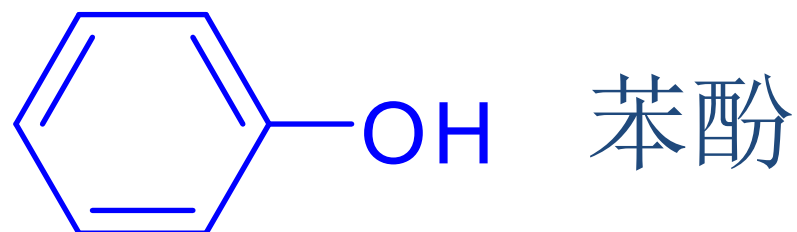
苯酚

中档的美白产品

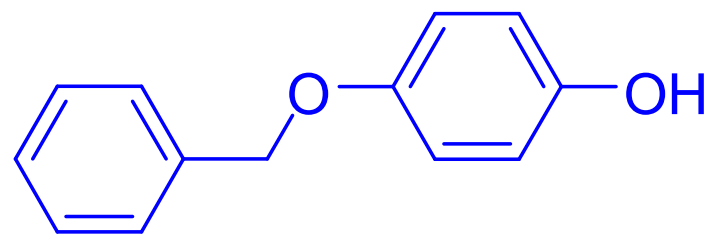
高档的美白产品

美白产品的等次

低档的美白产品



中档的美白产品

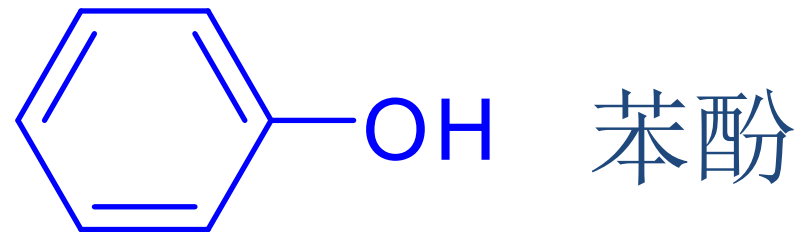


对苄氧基苯酚

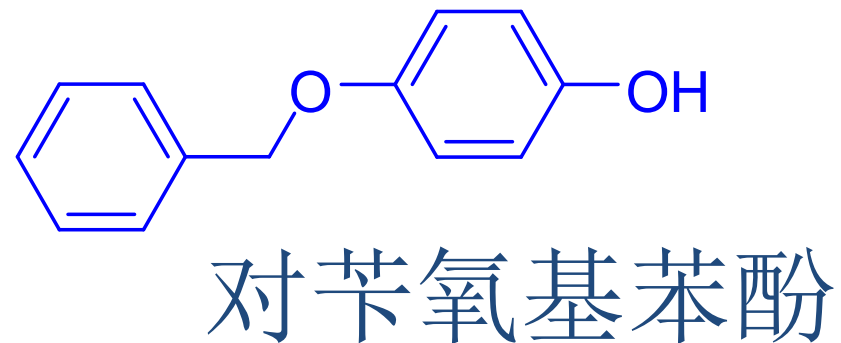
高档的美白产品

美白产品的等次

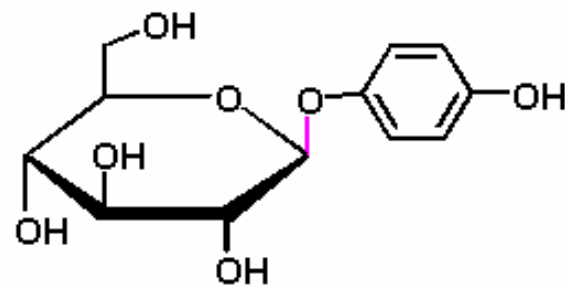
低档的美白产品



中档的美白产品



高档的美白产品

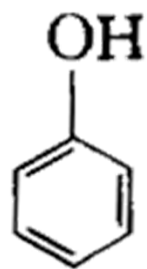


熊果苷

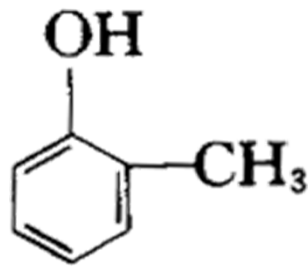
8.2.1 酚的结构和命名

- **酚** —羟基（-OH）直接连在芳香环上的化合物称为酚。
- **酚的分类** —按照酚类分子中所含羟基的数目多少，分为一元酚和多元酚。
- **酚的命名** —以苯酚作为母体，苯环上连接的其他基团作为取代基。根据分子中羟基的数目，分为：一元酚、二元酚、三元酚等。

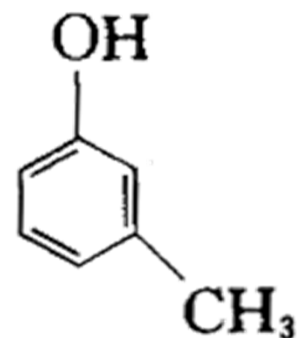
一元酚



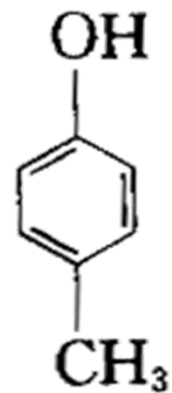
苯酚



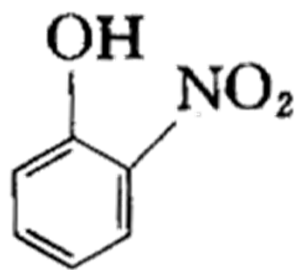
邻甲苯酚



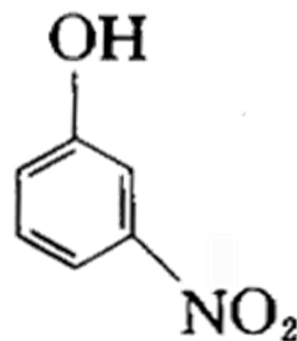
间甲苯酚



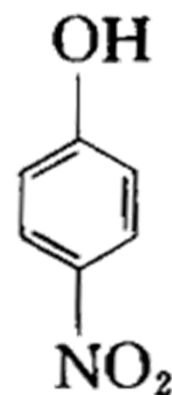
对甲苯酚



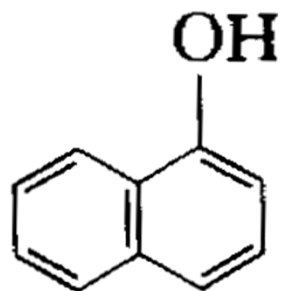
邻硝基苯酚



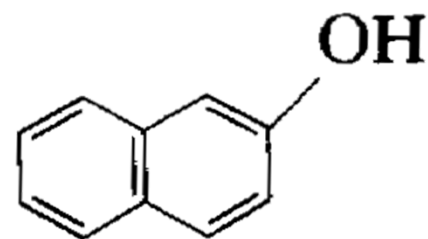
间硝基苯酚



对硝基苯酚

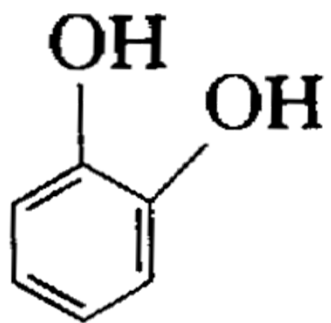


α -萘酚
(1-萘酚)

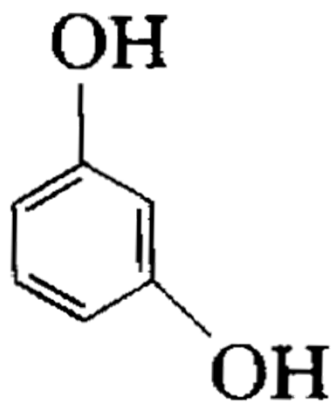


β -萘酚
(2-萘酚)

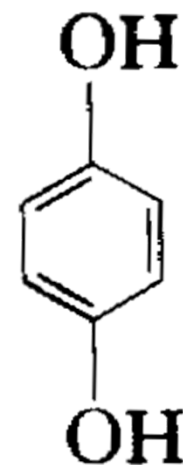
二元酚



邻苯二酚

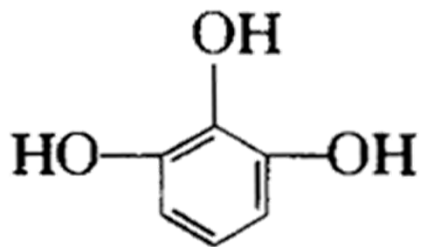


间苯二酚

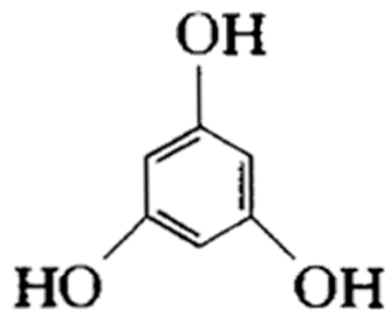


对苯二酚

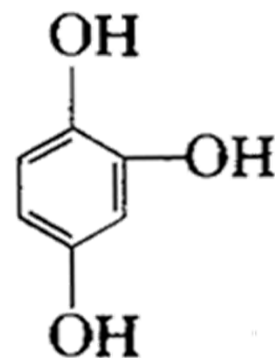
三元酚



1,2,3-苯三酚
(连苯三酚)



1,3,5-苯三酚
(均苯三酚)

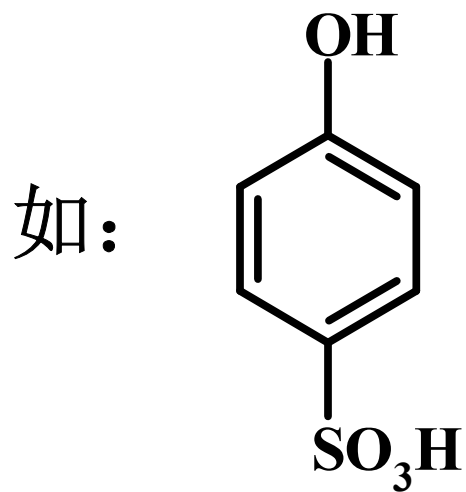


1,2,4-苯三酚
(偏苯三酚)

***带有优先序列取代基的命名：**

当取代基的序列优于酚羟基时，按取代基的排列次序的先后来选择**母体**。取代基的先后排列次序为：

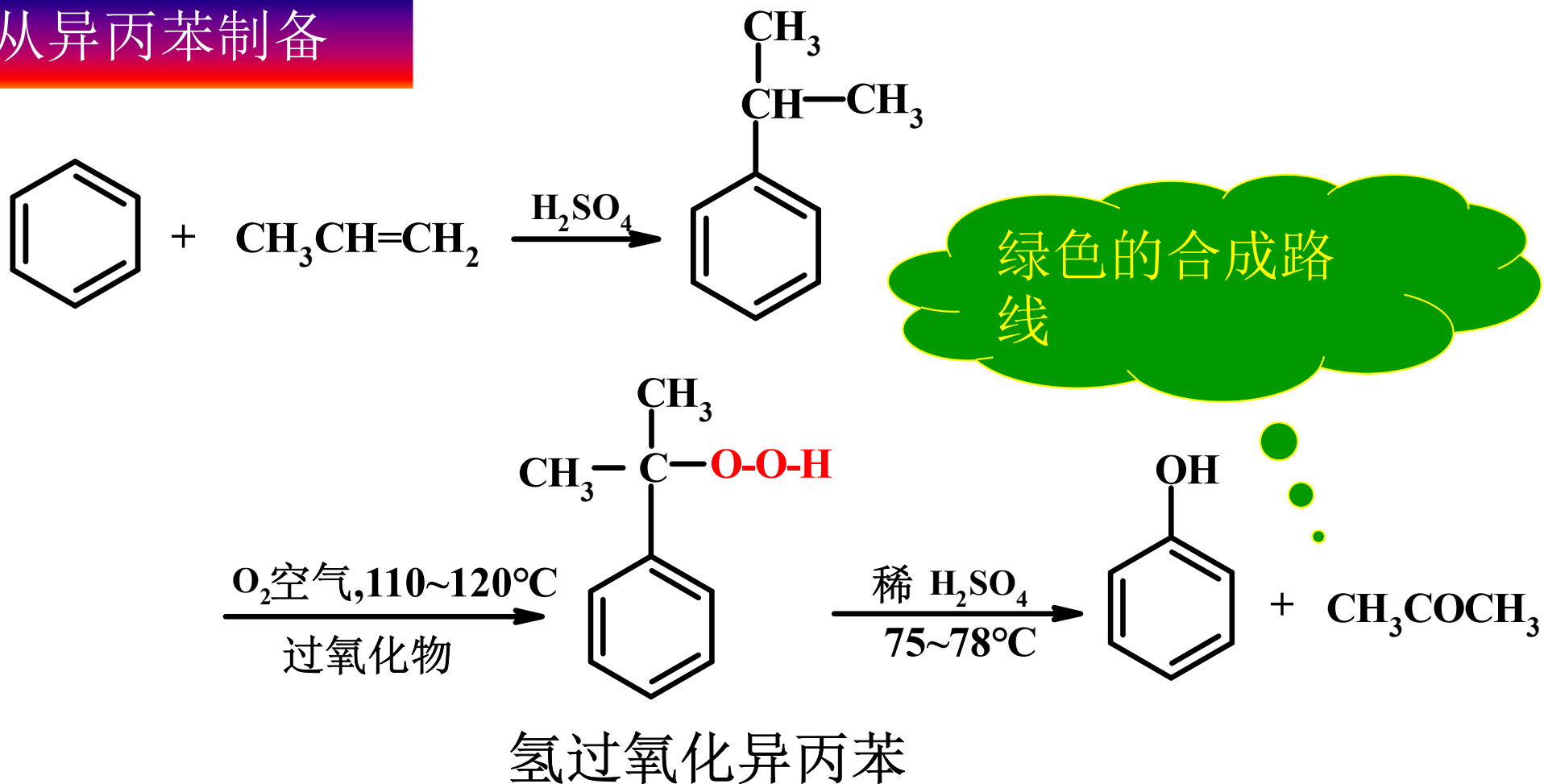
-COOH, -SO₃H, -COOR, -COX, -CONH₂, -CN, -CHO, >C=O, -OH(醇), -OH(酚), -SH, -NH₂, **R**, -OR, -SR



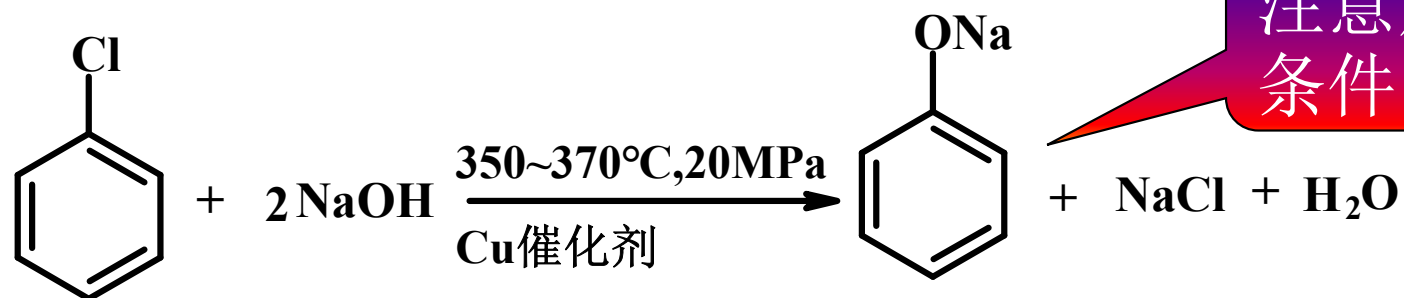
称为**对羟基苯磺酸**

8.2.2 酚的制法

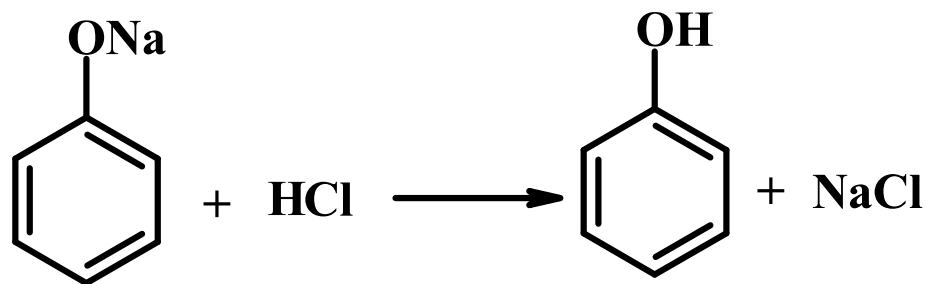
1 从异丙苯制备



2. 从芳卤衍生物制备

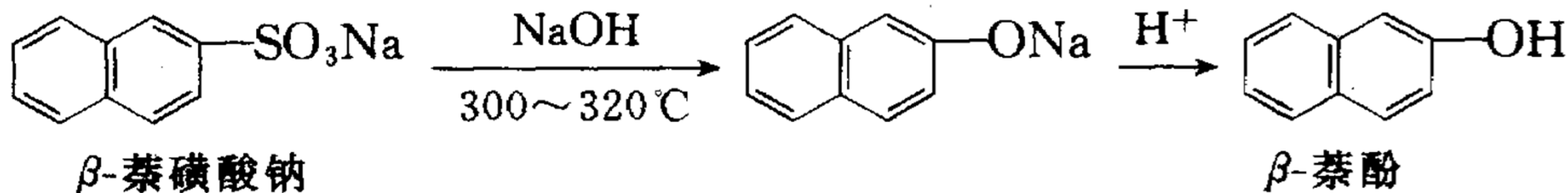
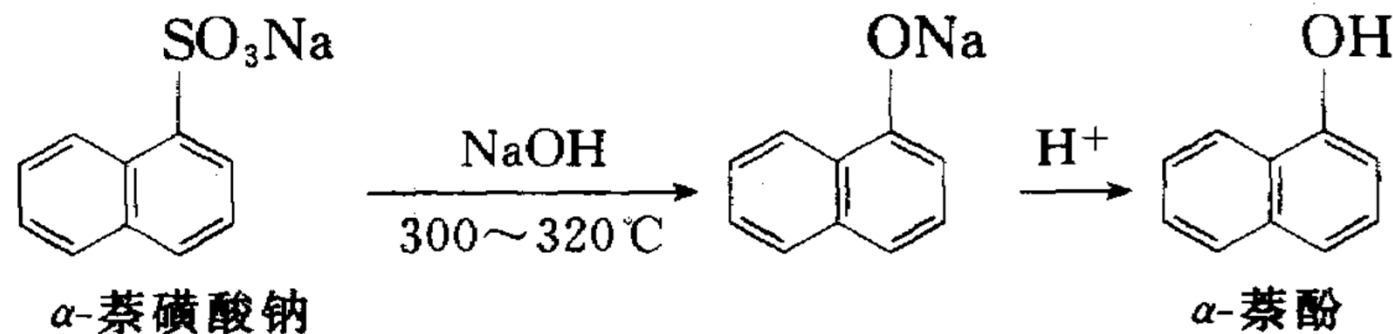
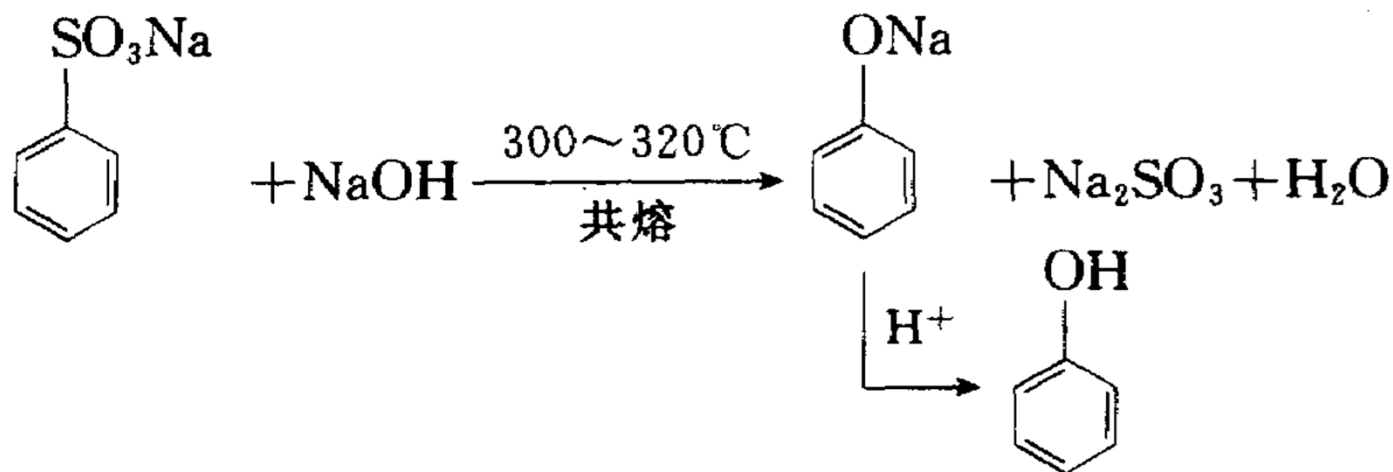


注意反应
条件！



3 从芳磺酸制备 ★

碱熔法

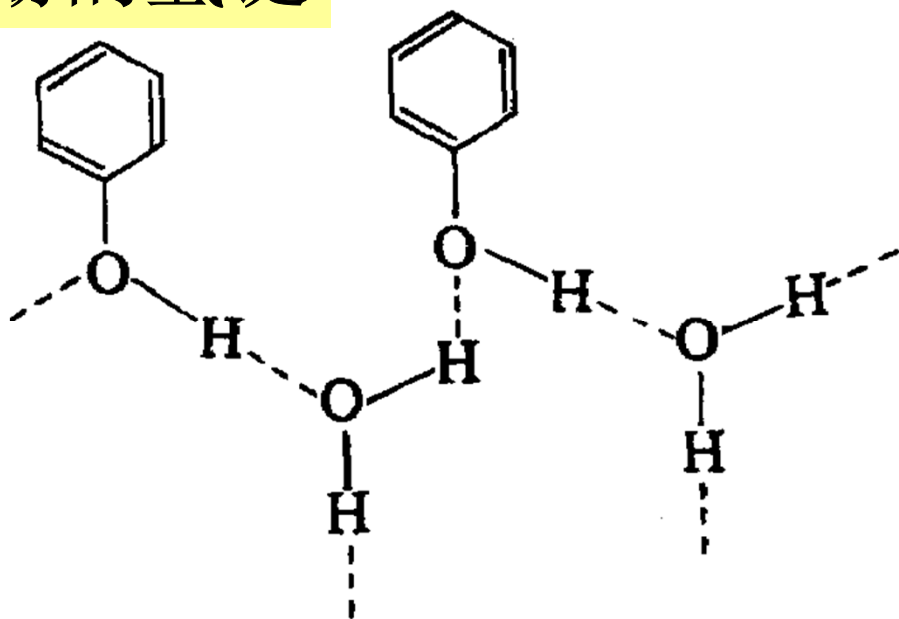


• 成本高；当环上已有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等基团时，则副反应多。

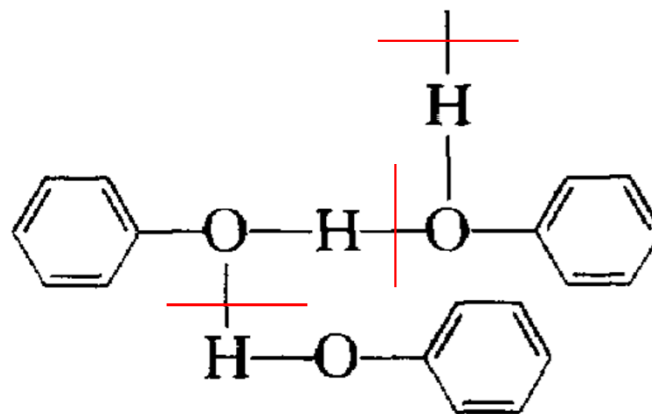
8.2.3 酚的物理性质

- 酚大多数为结晶固体。
- 酚的沸点和熔点高于质量相近的烃——氢键。
- 酚微溶于水，能溶于酒精，乙醚等有机溶剂。

酚的氢键



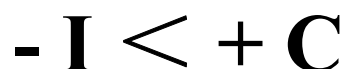
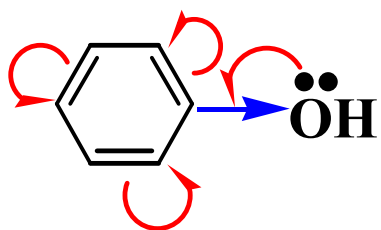
酚与水分子之间的氢键



酚与酚分子之间的氢键

§ 8.2.4 酚的化学性质

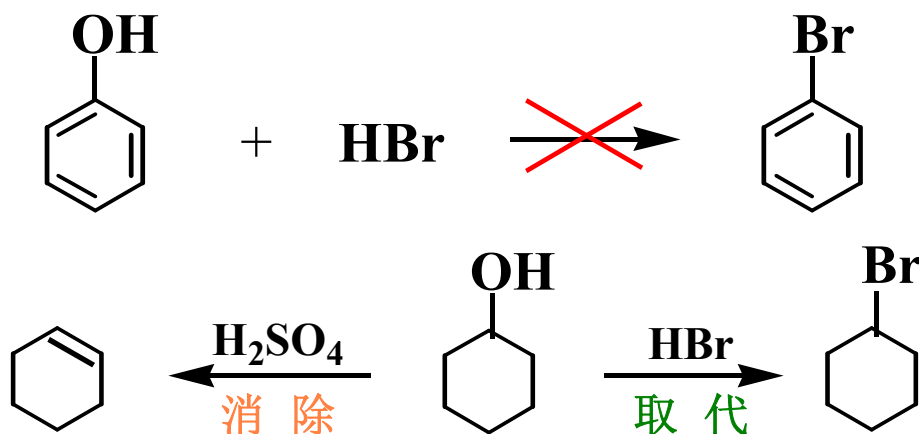
酚与醇的不同之处：



所以苯酚不易进行亲核取代反应。如：

故C—O键结合较为牢固，

而醇却可以，如：



8.2.4 酚的化学性质

一、酚羟基的反应

1. 酸性
2. 成醚和成酯反应
3. 与 FeCl_3 的显色反应

二、芳环上的反应

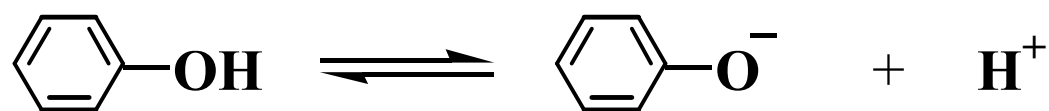
1. 卤代
2. 硝化
3. 磺化
4. F-C反应

三、氧化反应

一、酚羟基的反应

1. 酸性

p, π - 共轭效应和氧原子的 $-I$ 效应共同影响的结果，必然导致O—H键之间的电子更偏向于氧，这就有利于氢原子的解离，而表现出一定的酸性。

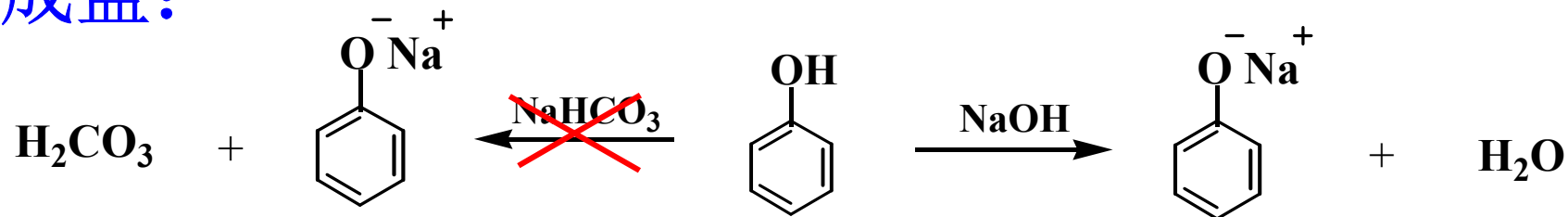


负电荷分散在包括七个原子在内的共轭体系中

这就是说，苯酚不但具有一定的酸性，而且其酸性比醇强，但它仍是一个弱酸，其酸性比碳酸还要弱。

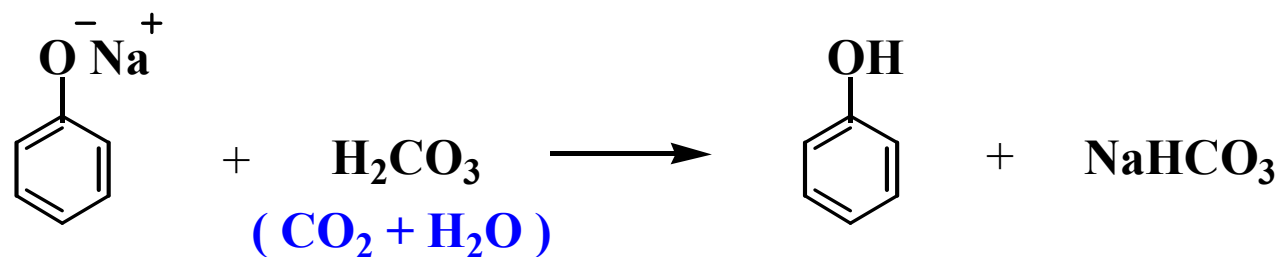
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	CH_3OH	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	H_2CO_3
pK_a	10.00	15.5	17	6.18

成盐:



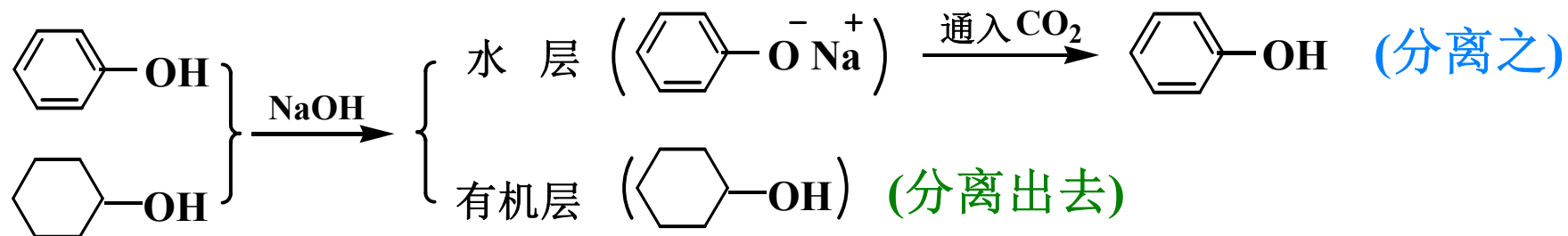
弱酸不能置换强酸所形成的盐

然而，强酸却可以置换弱酸形成的盐，故下面反应可以发生。



这一反应可用于分离提纯。如：

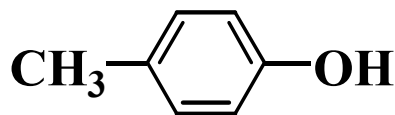
如何除去环己醇中含有的少量苯酚？



取代基的电子效应对取代酚酸性的影响：

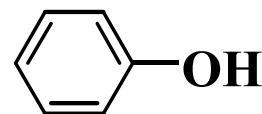
酚羟基的邻、对位连有供电子基时，将使酸性↓；供电子基数目越多，酸性越弱。

相反，酚羟基的邻、对位连有吸电子基时，将使酸性↑；吸电子基数目越多，酸性越强。

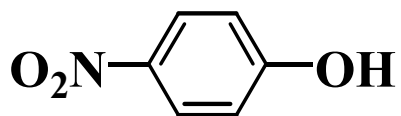


pKa

10.26

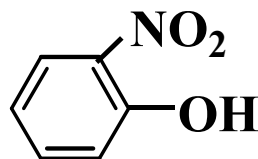


10.00

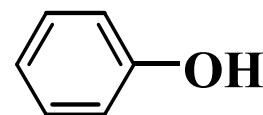


pKa

7.15



8.39



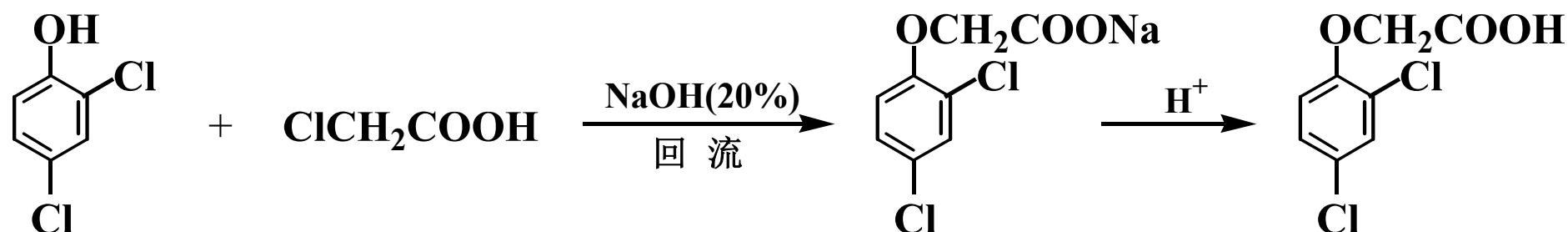
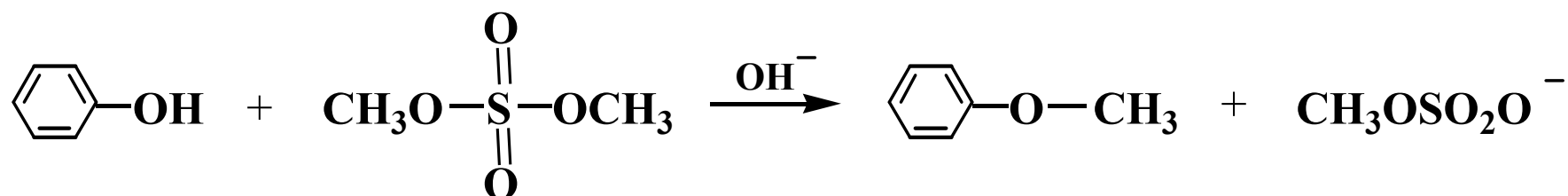
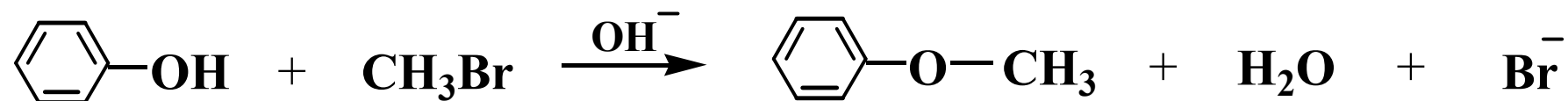
10.00

2. 成醚和成酯反应

A. 成醚反应

与醇相似，酚也可成醚，但与醇又有不同之处，即酚不能分子间脱水生成醚。

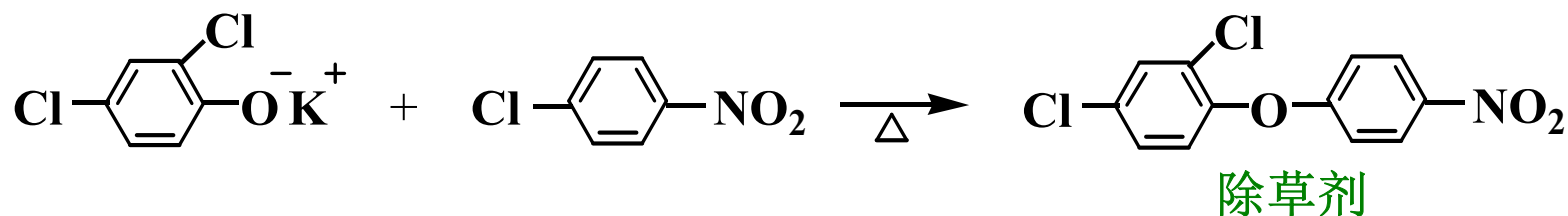
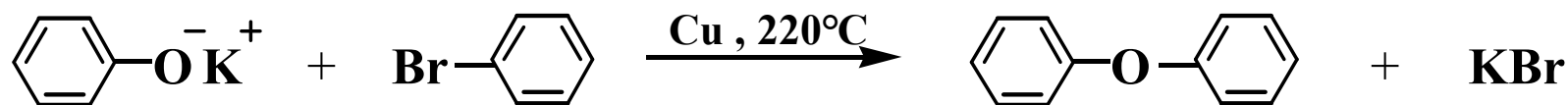
制备**烷基芳基醚**可通过**Williamson**法得以实现。一般是通过芳氧负离子与卤代烃及其衍生物或硫酸酯经 S_N2 反应完成的。如：



2,4-二氯苯氧乙酸

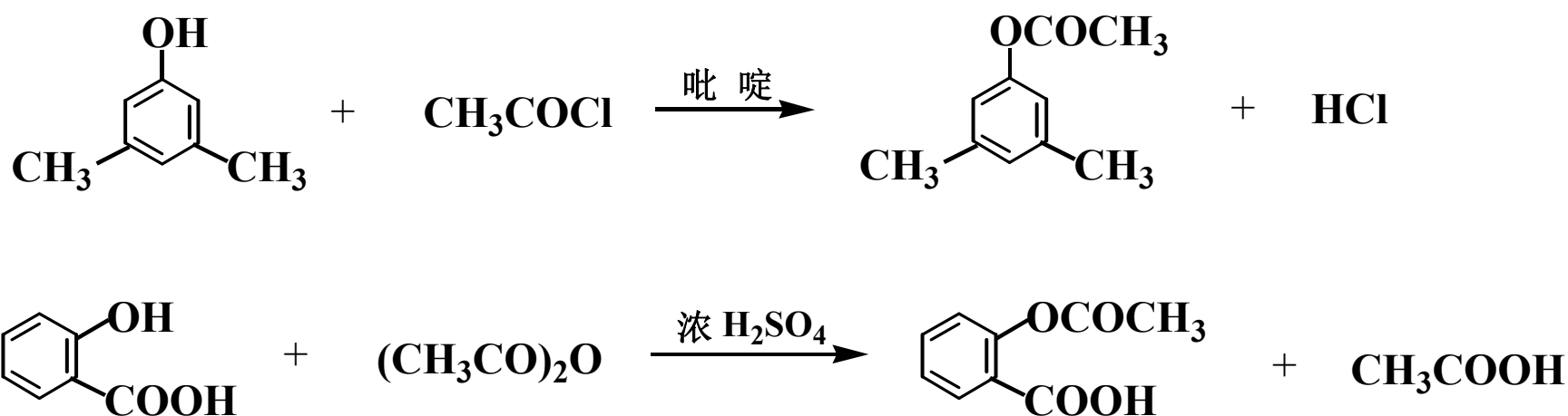
2,4-二氯苯氧乙酸既是植物生长调节剂，又是一种除草剂，又称 2,4-D(2,4-dichlorophenoxyacetic acid)。

二芳基醚的制备比较困难，因为芳卤难与亲核试剂反应；但当卤原子的邻、对位有强吸电子基时，反应则易于发生。如：



B. 成酯反应

酚与醇不同，其成酯反应比较困难，这是因为酚的亲核能力弱，与羧酸反应的平衡常数较小，因此，制备酚酯需在酸 / 碱条件下，与反应活性较高的酰卤或酸酐作用方可实现。如：

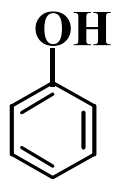


3. 与FeCl₃的显色反应

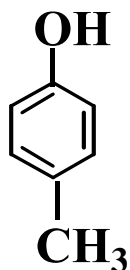
酚与其它具有烯醇式结构的化合物类似，可与FeCl₃溶液发生颜色反应。



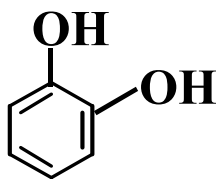
不同酚与FeCl₃溶液作用显示的颜色不尽相同。如：



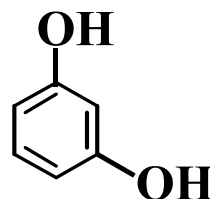
兰紫色



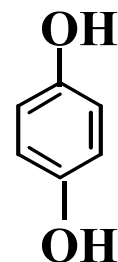
兰色



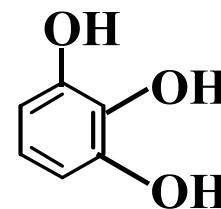
兰紫色



深绿色



暗绿色

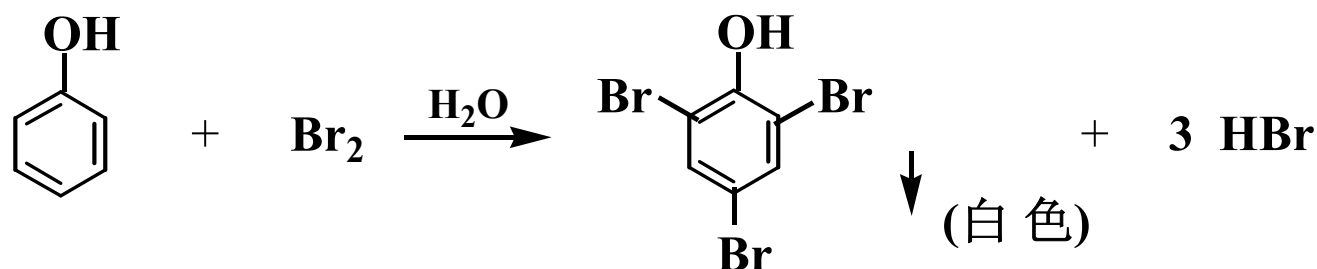


淡棕色

二、芳环上的反应

1. 卤代

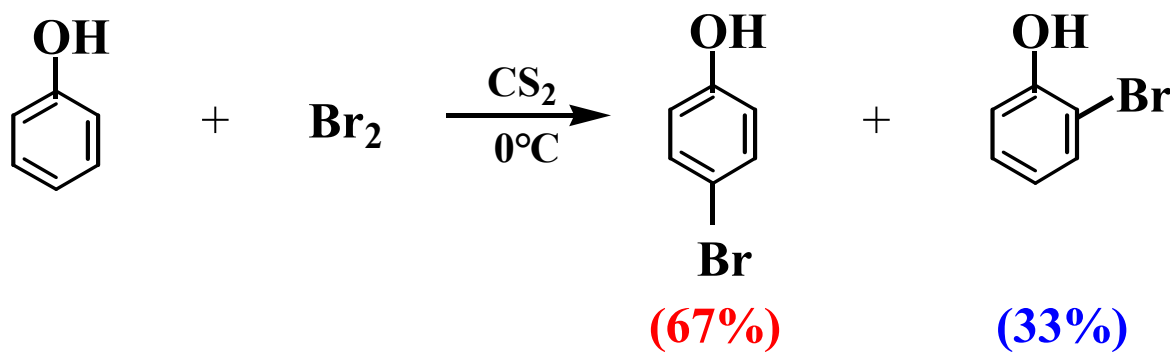
芳卤的生成往往需在 FeX_3 的催化下完成，但苯酚的卤代不需催化即可立即与溴水作用，生成2,4,6-三溴苯酚。



这是因为苯酚在水溶液中能部分解离成很强的第一类定位基——苯氧负离子

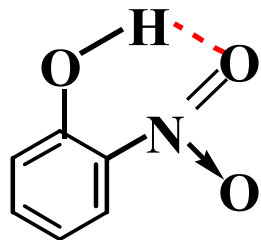
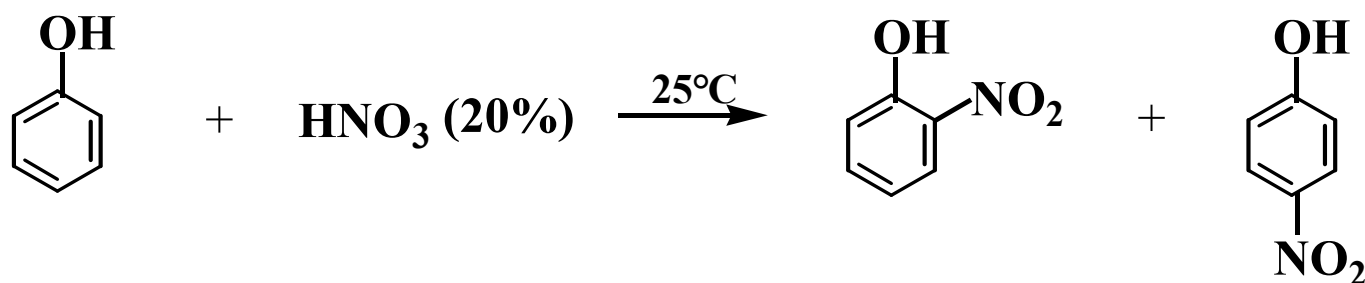
该反应可用于酚的定性鉴定，但却不能用来合成一元酚。

然而，苯酚的溴代在较低的温度和弱极性溶剂或非极性溶剂中(如： CHCl_3 、 CS_2 或 CCl_4)进行卤代，则可得到一溴苯酚。

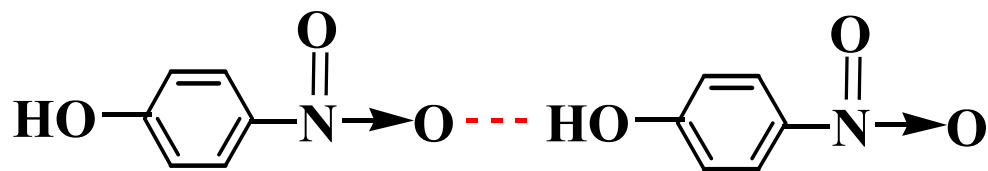


2. 硝化

苯酚的硝化在室温下即可进行，但因苯酚易被氧化，故产率较低。



分子内氢键
(沸点较低)

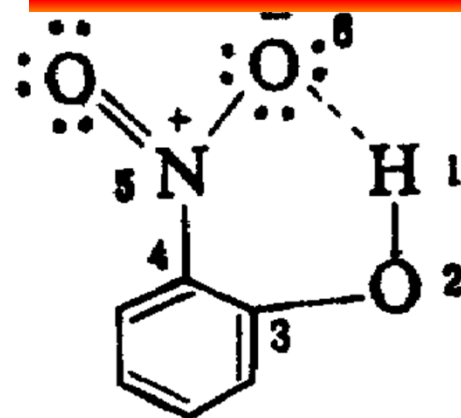


分子间氢键
(沸点较高)



•邻硝基苯酚和对硝基苯酚可用水蒸气蒸馏方法分开

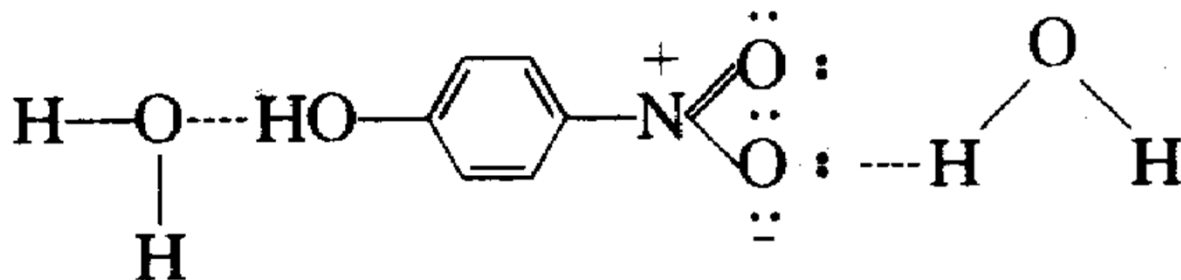
该法适用于具有挥发性、能随水蒸气蒸馏而不被破坏、在水中稳定且难溶或不溶于水的成分的提取。



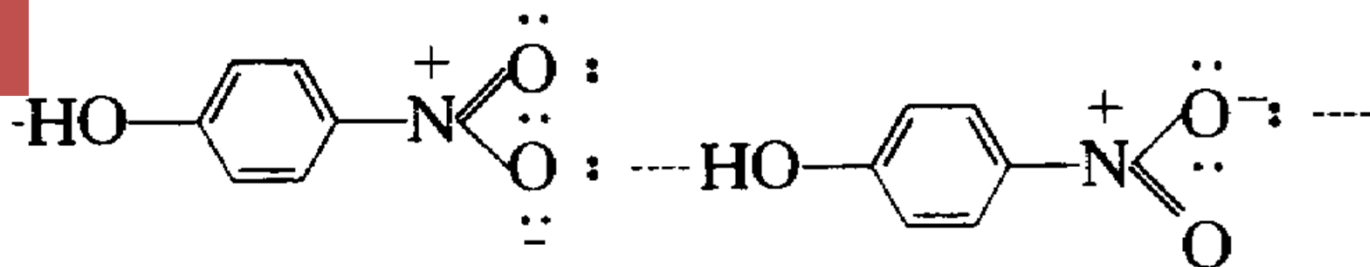
注意这种结构

邻硝基苯酚分子内氢键整合（可随水气挥发）

•邻硝基苯酚分子形成分子内六元环的螯合物，对硝基苯酚只能通过分子间的氢键缔和。

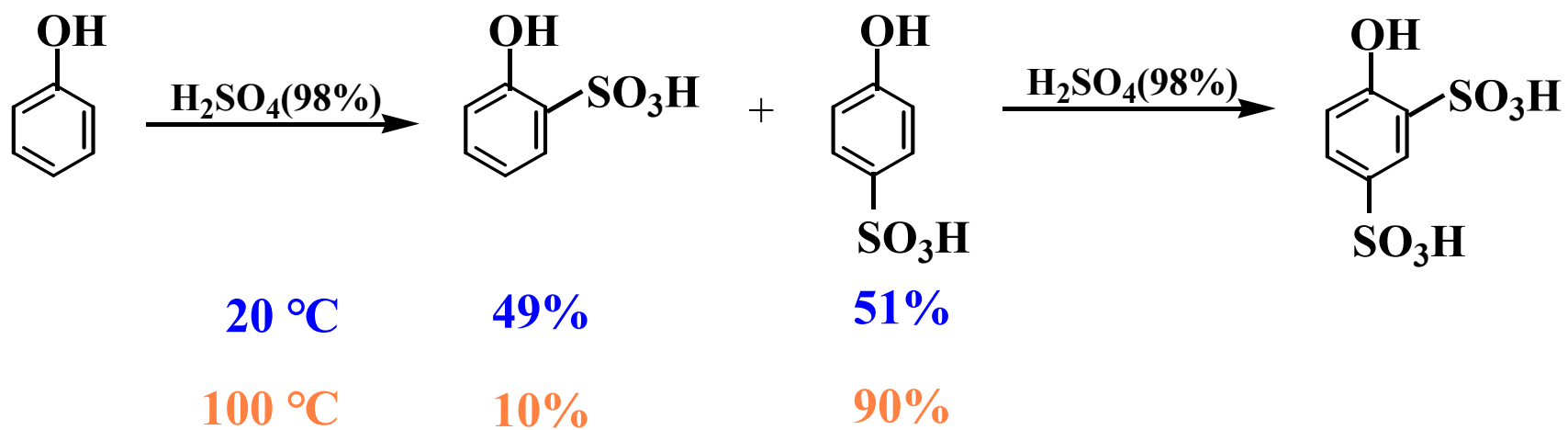


对硝基苯酚与水之间氢键缔合



对硝基苯酚分子之间氢键缔合（不随水气挥发）

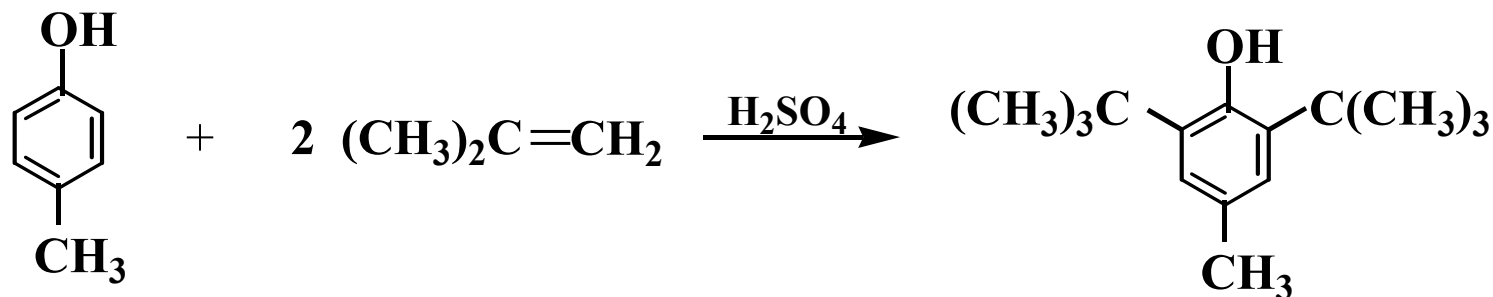
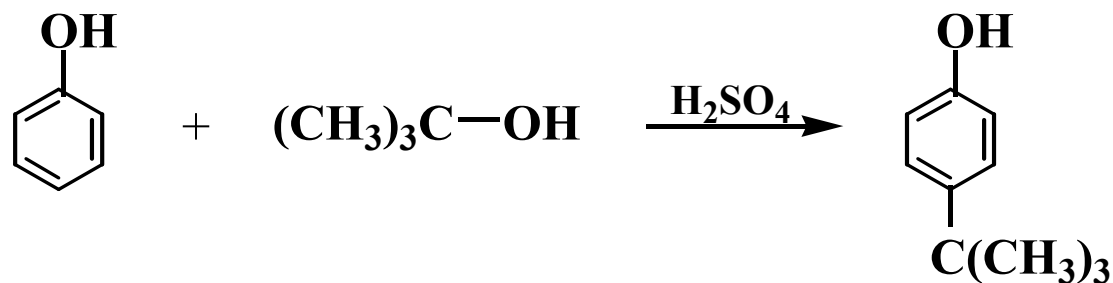
3. 磺化



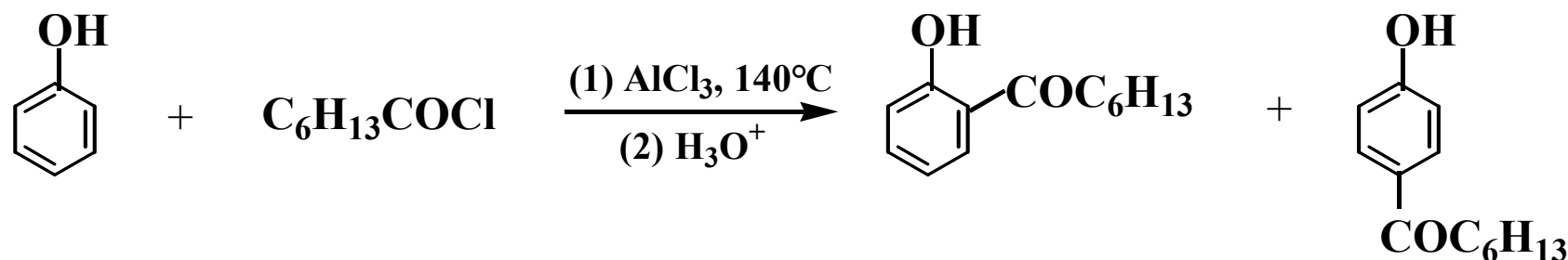
4. F—C 反应

酚容易进行F—C 烷基化反应，且以对位产物为主。

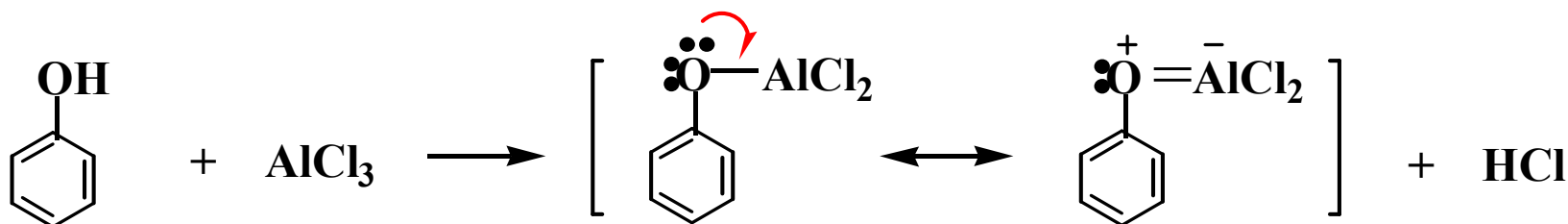
若对位被占据，烷基则进入邻位。



酚的酰基化反应进行的很慢，且需要过量的 AlCl_3 催化剂和较高的反应温度。



这是因为酚能与 AlCl_3 作用，生成加成物：



101

101

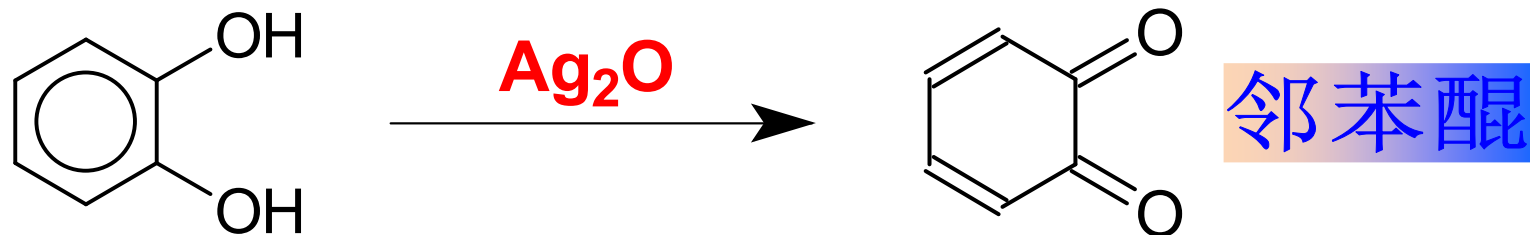


三 氧化反应

- 苯酚易被氧化，在常温下与空气接触也会被部分氧化，生成红色的醌式结构，所以，苯酚常常是粉红色的晶体。
- 在0°C时，苯酚被三氧化铬和醋酸氧化得到对苯醌。



- 多元酚与苯酚相比，更易被氧化，如邻苯二酚在室温时即可被弱氧化剂（氧化银、三氯化铁）为邻苯醌。



8.2.4 酚的化学性质

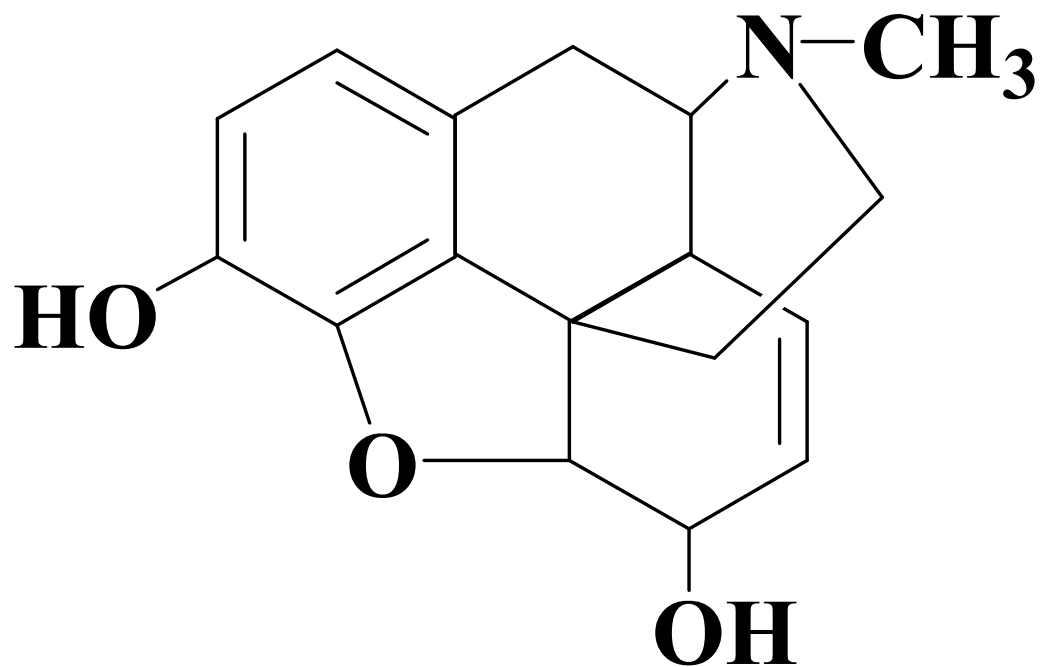
一、酚羟基的反应

1. 酸性
2. 成醚和成酯反应
3. 与 FeCl_3 的显色反应

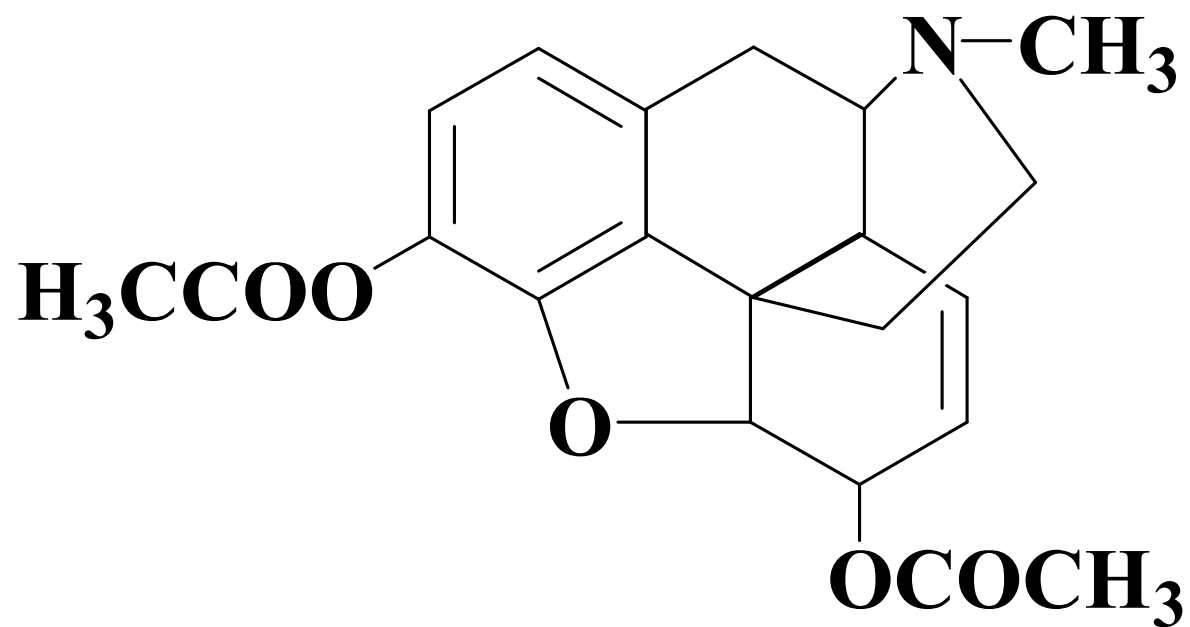
二、芳环上的反应

1. 卤代
2. 硝化
3. 磺化
4. F-C反应

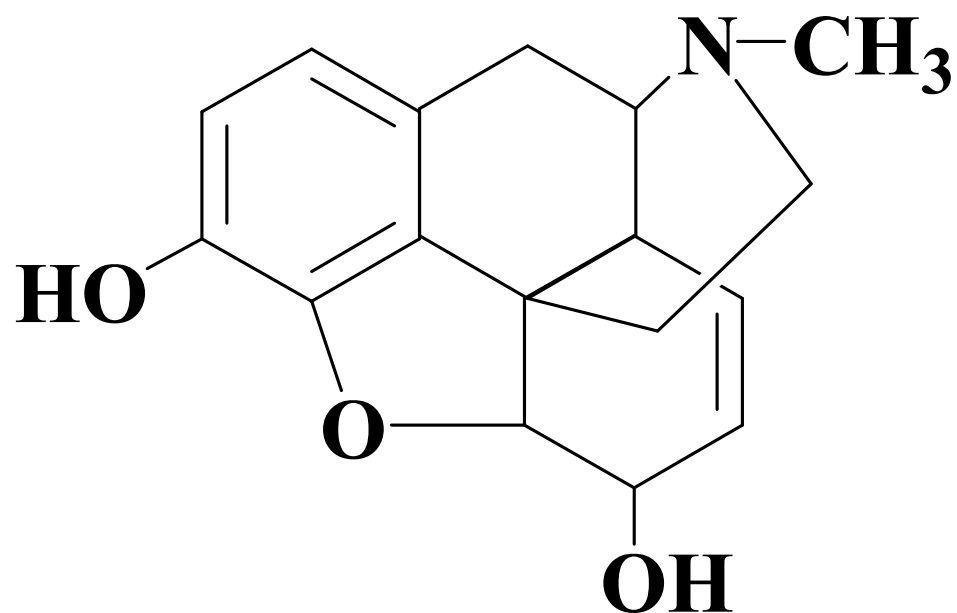
三、氧化反应



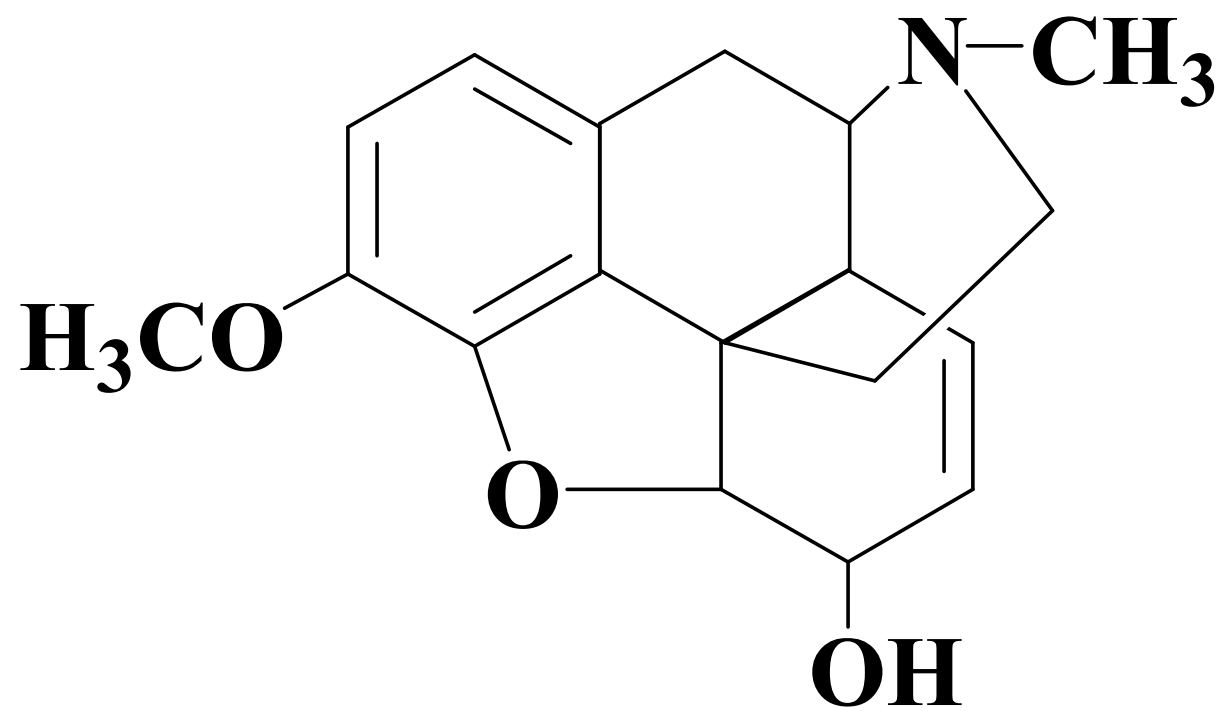
吗啡与过量的乙酸酐处理时，生成海洛因。这个毒品的结构是怎么样子的呢？



海洛因



吗啡用1mol碱和1molCH₃I处理后，生成可待因（有效的止痛药）。可待因的结构是什么？



可待因

重要的酚

- 1. 苯酚 俗名“石炭酸”，纯品为无色晶体，熔点 45°C 易溶于 65°C 以上的热水和有机溶剂中，有腐蚀性、能凝固蛋白，在十七世纪时，用于创口的消毒。工业上可用于制树脂、染料和炸药。
- 苦味酸：2,4,6-三硝基苯酚，易爆物品，可作炸药。
- 2. 甲酚 有邻、间、对三种异构体。
- 甲酚最早是从煤焦油中取得，俗名“煤酚”，能杀灭细菌、霉菌和真菌。
- 将煤酚溶于肥皂水中，制成40%的肥皂水溶液，是医院中常用的“来苏水”，有一种极特殊的味道。

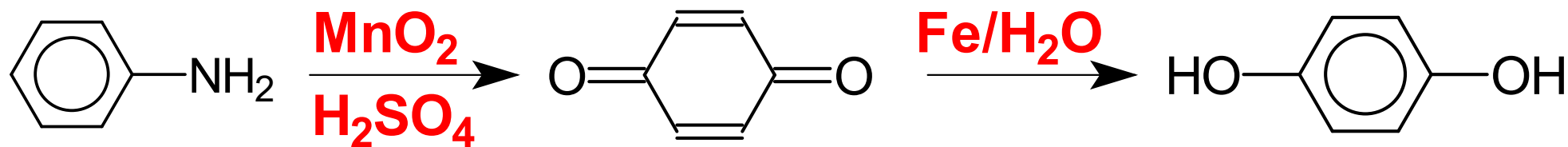
重要的酚

- 3. 萘酚

- α -萘酚 黄色晶体 m.p.=96°C 遇FeCl₃紫色。
- β -萘酚 无色晶体 m.p.=122°C 遇FeCl₃绿色。
- 抗细菌、霉菌、真菌和寄生虫，多用作驱虫药。

- 4. 苯二酚

- 主要是对苯二酚，是一种强还原剂、显影剂及阻聚剂（可阻止高分子单体聚合），由苯胺制备。



- 间苯二酚，杀灭真菌能力较强，治疗皮肤病的药水中常含有间苯二酚。

酚小结

- 一、酚的命名 *****
- 二、酚的制法*****
 - 1.异丙苯氧化法 2. 卤苯水解 3. 苯磺酸盐碱熔法
- 三、酚的化学性质*****
 - 1. 酚羟基上的反应
 - A.酸性 B.酚醚的生成 C.酚酯的生成 D. FeCl_3 显色
 - 2. 芳环上的反应
 - A.卤代 B.硝化 C.磺化 D.傅氏反应
 - 3. 氧化反应