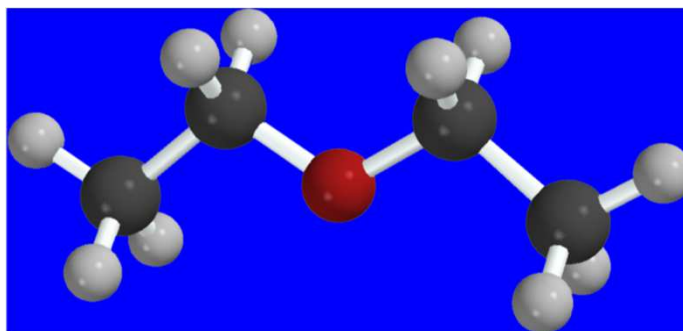
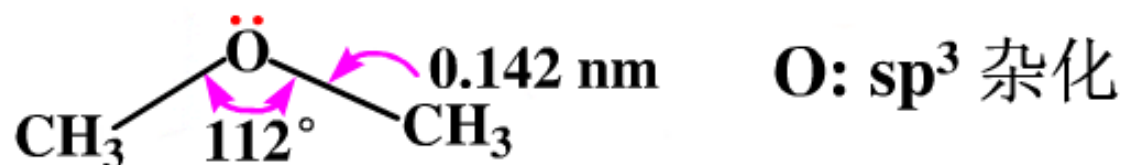


8-3 醚

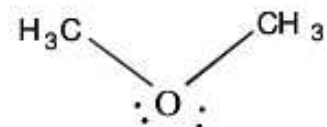
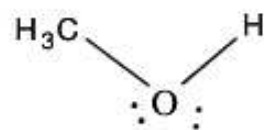
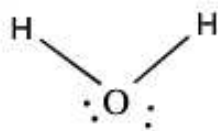
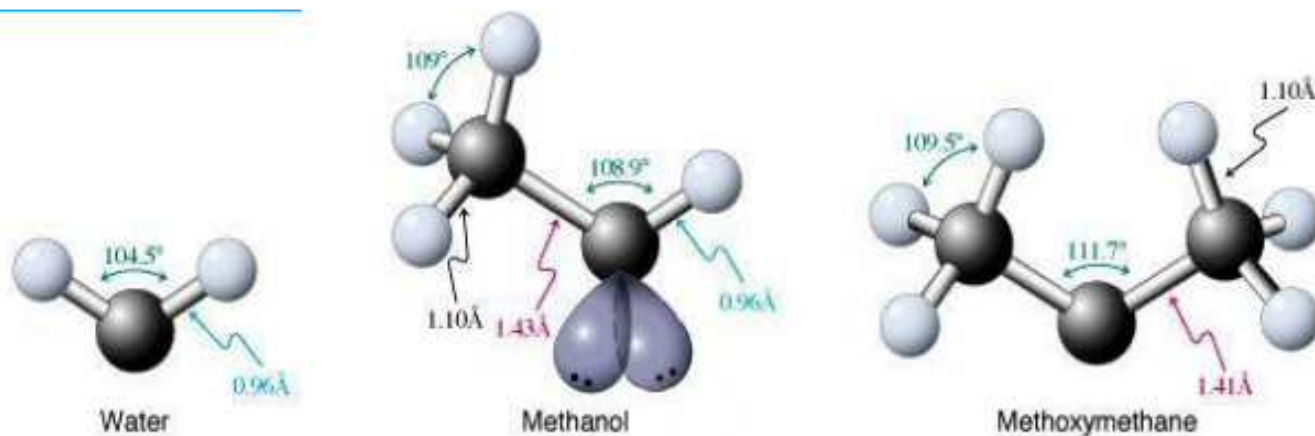
- ◆ 醚的结构、分类和命名
- ◆ 醚的制法
- ◆ 醚的物理性质
- ◆ 醚的化学性质
- ◆ 重要的醚

醚的结构

醚是两个烃基间通过一个氧原子结合在一起的化合物，与醇互为同分异构体。在醚中O原子采用 sp^3 杂化，C-O-C键称为醚键，是醚的官能团。

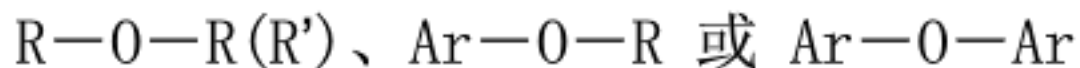


空间位阻对氧成键键角的影响

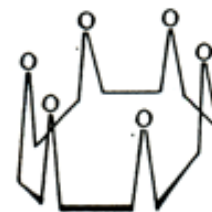
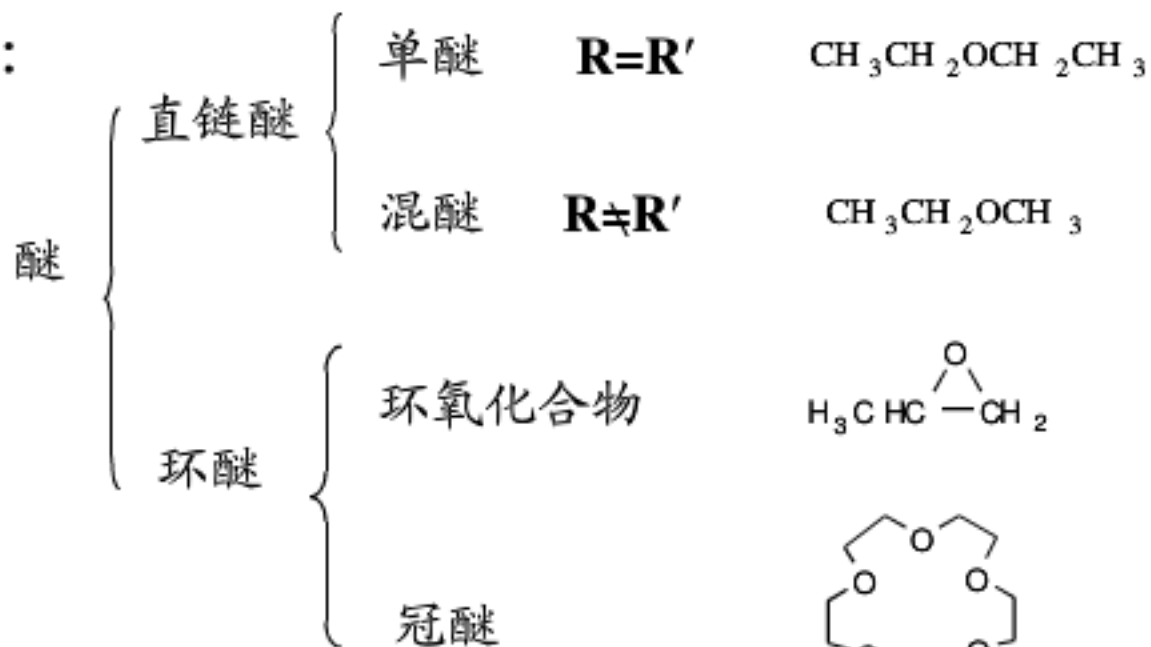


醚的分类

通式:

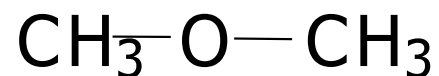


分类:

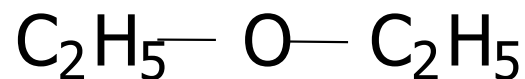


醚的命名

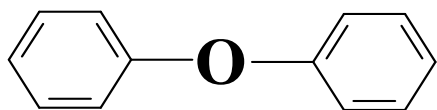
1. 简单醚——先写出二个烃基的名称，再加上“醚”字



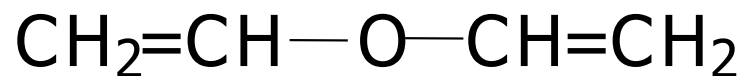
二甲醚（简称甲醚）



乙醚



二苯醚

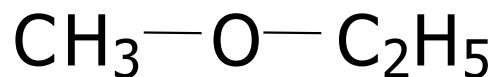


二乙烯基醚

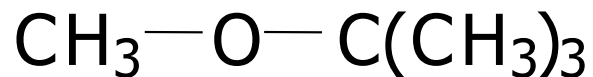
醚的命名

2. 混合醚

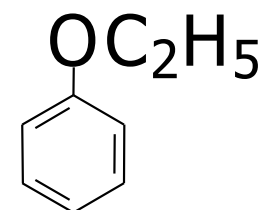
——将小基团或苯基写在前面



甲乙醚



甲基叔丁基醚



苯乙醚

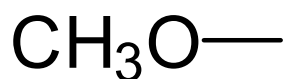
醚的命名

3. 结构复杂醚

可以看作是烃的衍生物来命名，将较大的烃基作母体，剩下的RO- 部分看作取代基。

RO- —— 烷氧基

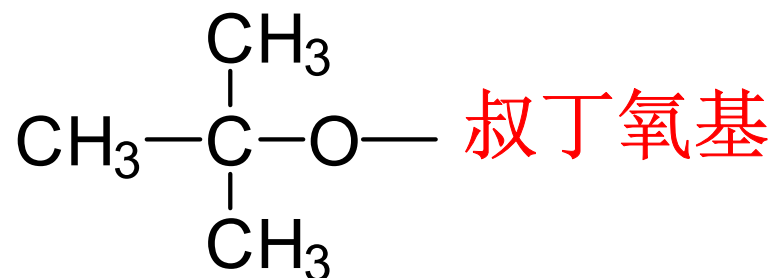
烃氧基的命名：在相应烃基名后加氧即可。如：



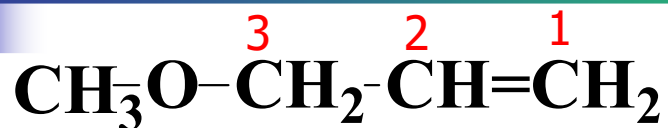
甲氧基



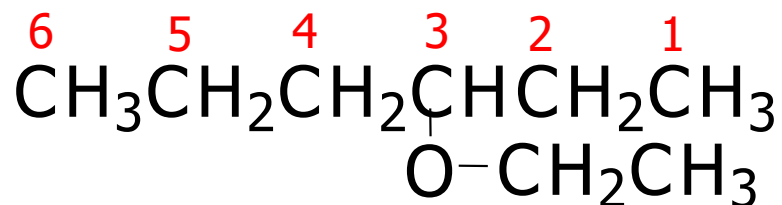
乙氧基



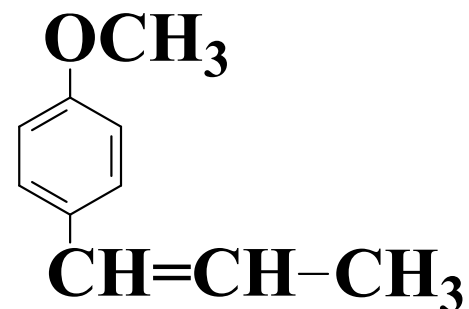
醚的命名



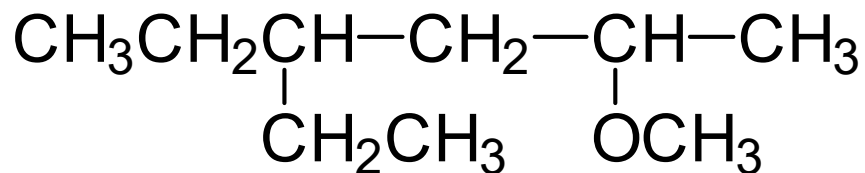
3- 甲氧基- 1- 丙烯
(甲基烯丙基醚)



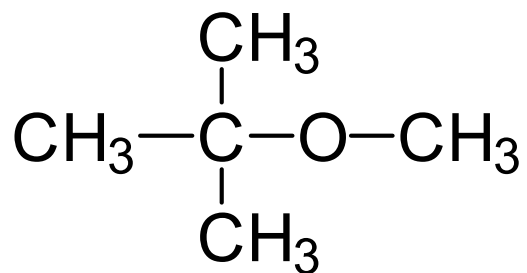
3- 乙氧基己烷



对甲氧基丙烯基苯



4- 乙基- 2- 甲氧基己烷

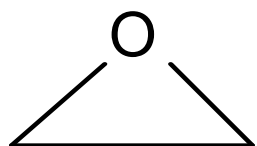


2- 甲基- 2- 甲氧基丙烷

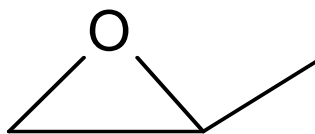
醚的命名

环醚

- 环醚多用俗名，一般称环氧某烃或按杂环化合物来命名。如：



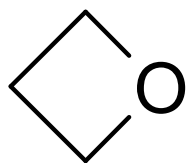
环氧乙烷



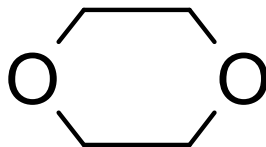
1, 2-环氧丙烷
环氧丙烷

如果分子中碳原子数较少，则叫“环氧**X**烃”，此中的**X**不包括**O**原子数。

结构较大，碳数较多，多称“氧杂环**X**烃”，但此时，**X**包括**O**原子。



氧杂环丁烷



1,4-二氧杂环己烷
二氧六环 或 二氧六环

练习



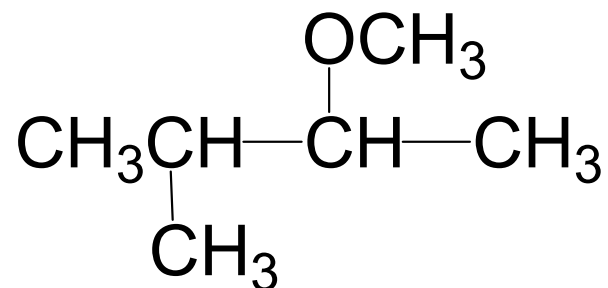
1,2-二甲氧基乙烷



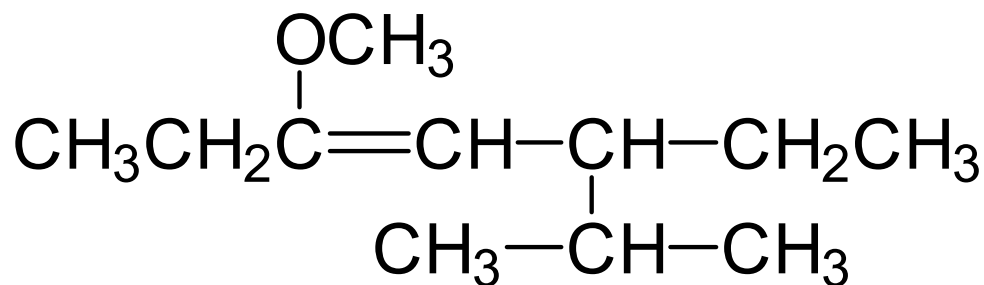
1-甲氧基-2-戊烯



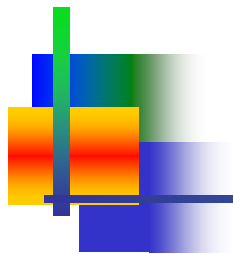
2-甲氧基乙醇



2-甲基-3-甲氧基丁烷



6-甲基-5-乙基-3-甲氧基-3-庚烯



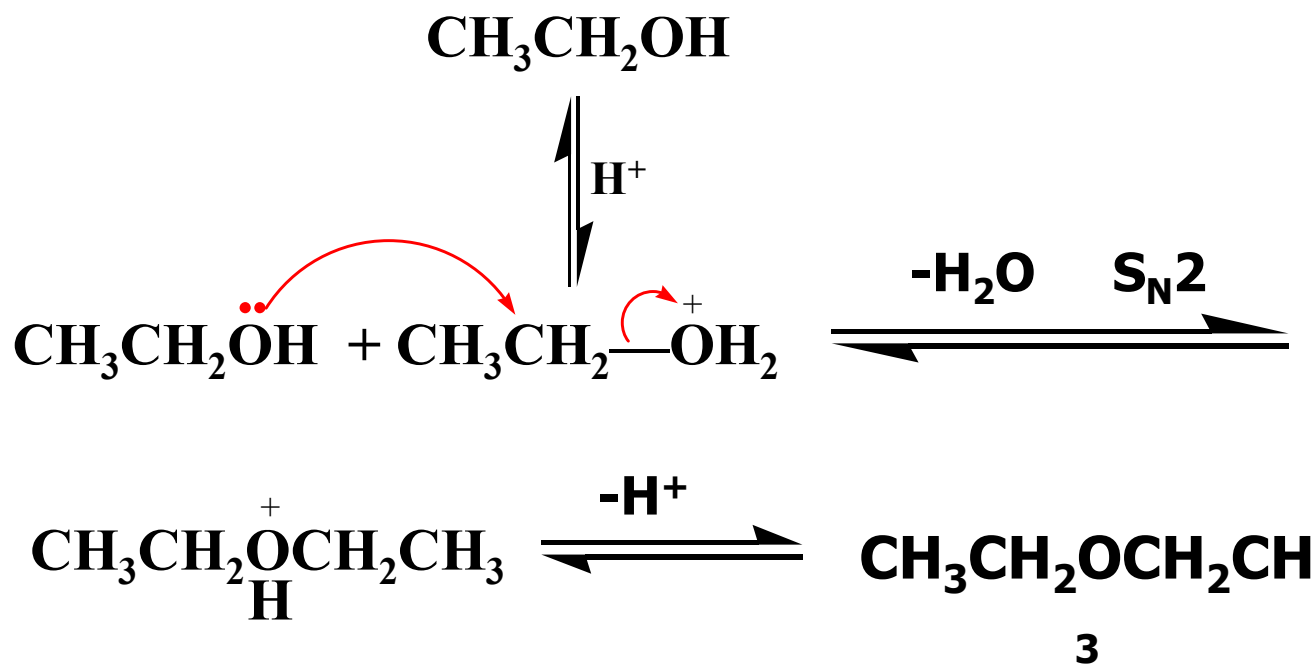
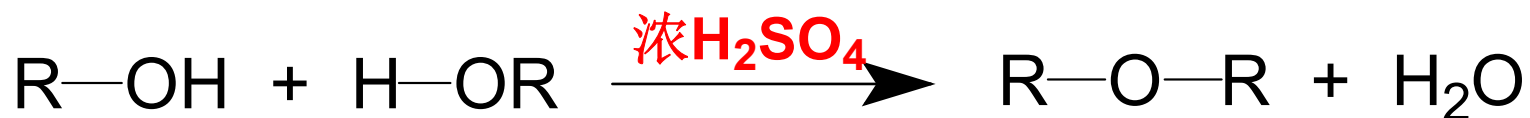
醚的制法

醇分子间脱水

Willimmson合成法

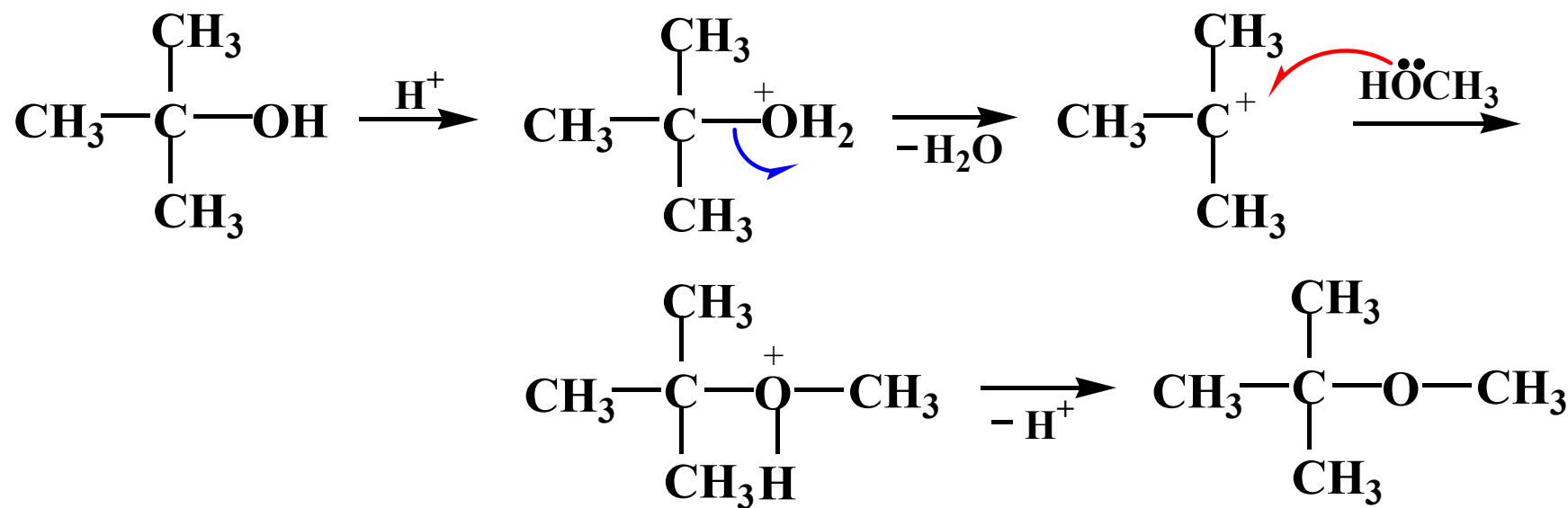
醇分子间脱水---制简单醚

- 醇在浓硫酸的作用下发生分子间脱水，生成醚。如：



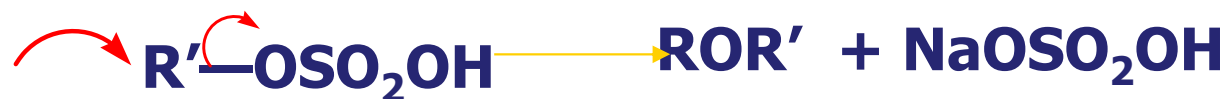
实际上，**1°ROH**制醚产率好，**2°ROH**制醚产率不好，**3°ROH**无法分离得到醚，如果蒸馏，最后得到烯。

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。

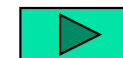
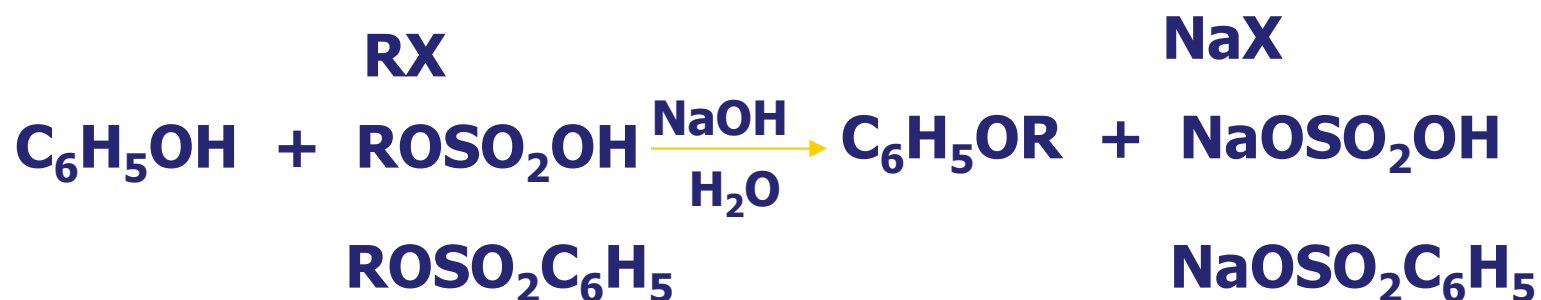


威廉森合成法

1 脂肪醚的合成

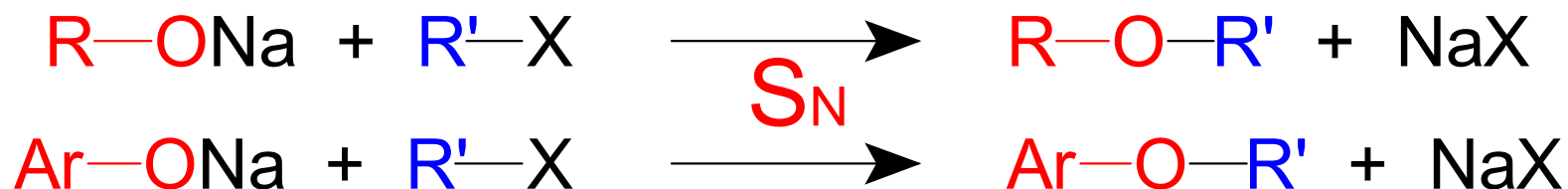


2 芳香醚的合成

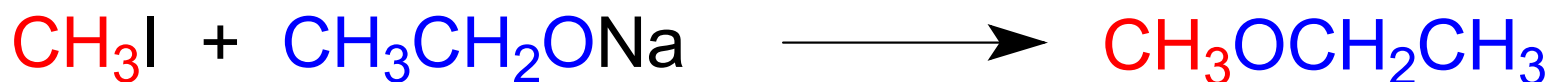


Willimsson合成法-制混合醚

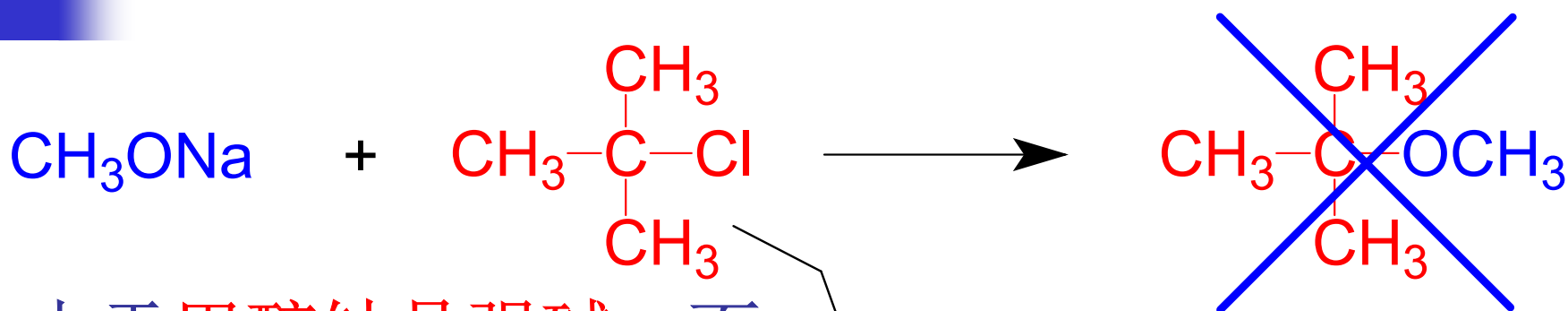
- 威廉森合成法是制备混醚的经典合成方法，利用醇钠或酚钠与卤烃的亲核取代反应制醚。如：



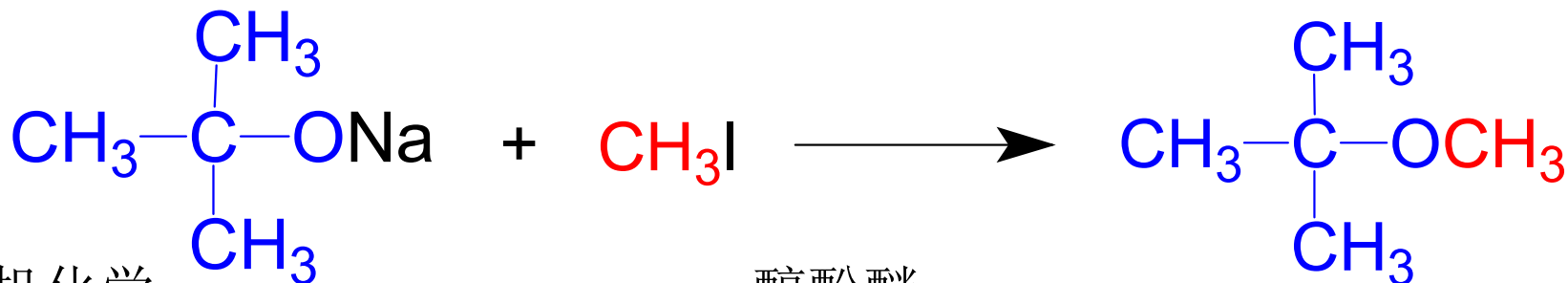
- 在此反应中，RONa既是强碱（碱性比NaOH强），又是一个强亲核试剂，易与卤代烷发生亲核取代反应，但RX若是仲卤烷或叔卤烷，在强碱的作用下，倾向于发生消除反应生成烯烃而不是醚。如：制备甲乙醚和甲基叔丁基醚的方法就有所不同。



制备甲基叔丁基醚

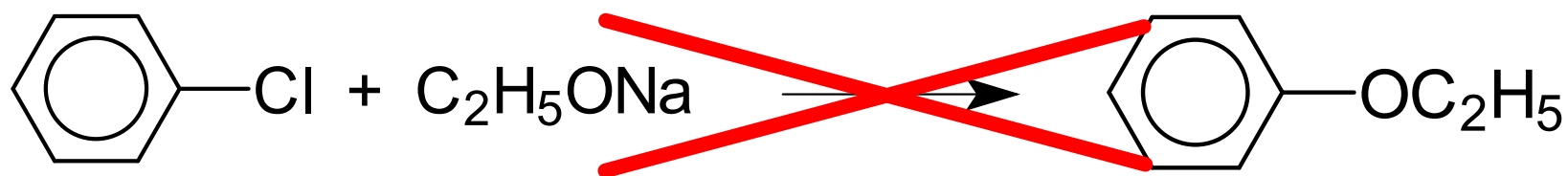


- 由于甲醇钠是强碱，而叔卤烃在强碱的作用下，易发生消除反应生成烯烃，而不是醚。
- 叔丁基氯在强碱的作用下，几乎100%的是消除产物，而极少生成取代产物——甲基叔丁基醚。所以制备甲基叔丁基醚应采用如下方法：



制备芳香醚

- 制备芳香醚时，多采用酚钠与卤烷反应，而极少用醇钠与卤代芳烃的反应来制备芳香醚。如：

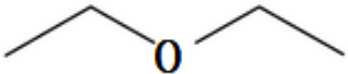


- 威廉森合成法是制备醚的经典方法，但使用时应注意以下两点：
- 尽量不采用叔卤烃与醇钠反应（叔卤烃易消除）。
- 制芳香醚应用酚钠与卤代烷的反应（卤苯中的卤原子极不活泼，不能发生 S_N 反应）。

醚的物理性质

沸点:

戊烷  36 °C

乙醚  35 °C

丁醇  117 °C

醚分子之间不象醇那样发生氢键缔合，所以醚的沸点比分子量相近的醇低得多。与烷烃类似

在常温下除甲醚、甲乙醚、甲基乙烯基醚为气体外，其它均为无色液体。

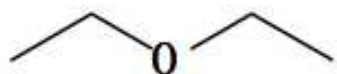
醚的物理性质

醚与水分子形成的氢键

溶解度 (g/100 mL)



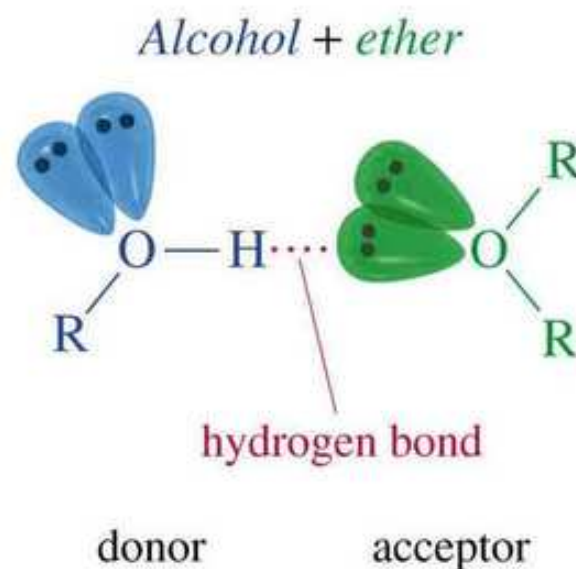
很小



7.5



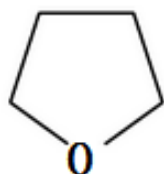
9



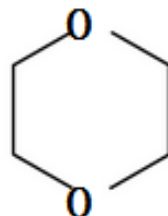
醚与醇一样可以通过它的氧原子和水分子中的氢原子形成氢键，所以醚在水中的溶解度比烷烃大，与同碳数醇接近。

醚的物理性质

环醚的溶解性及醚的用途



四氢呋喃



1,4-二氧六环

环醚的水溶解度比较大，这可能是由于氧原子成环后，突出在外，更容易与水分子形成氢键的缘故。此外多元醚也能与水互溶，一般的高级醚难溶于水

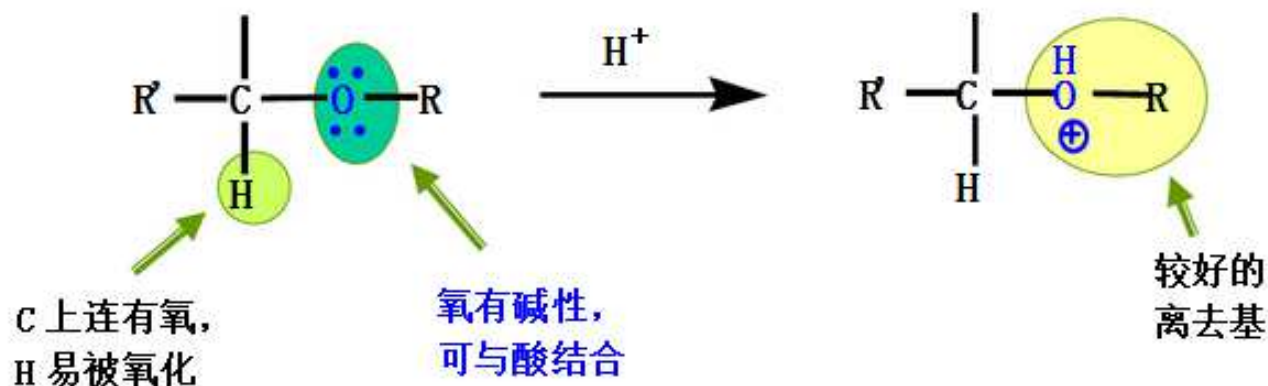
醚是优良的有机溶剂，常用来提取有机物，或作为有机反应的溶剂。低级醚具有高度挥发性，容易着火，使用时要特别注意。

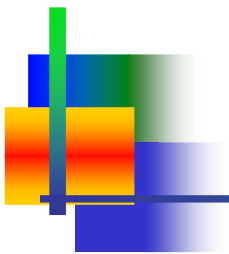
聚醚可以作表面活性剂

醚的化学性质

醚的官能团醚键“C-O-C”是饱和键，形成两个单键后，氧原子也再没有单电子可供成键，所以醚的化学性质较稳定，与大多数的强酸、强碱、强氧化剂、还原剂都不发生反应。

□ 结构特点分析





醚的化学性质



生成醚盐和配位络合物的生成



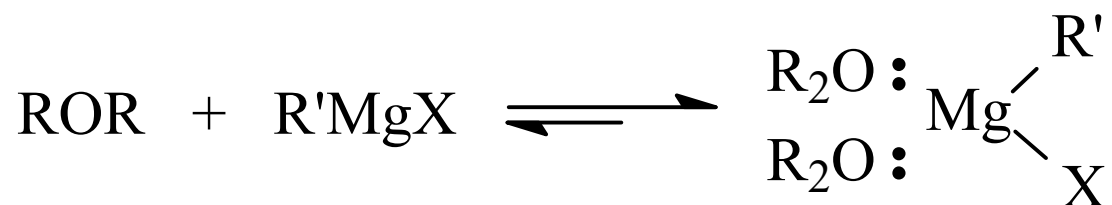
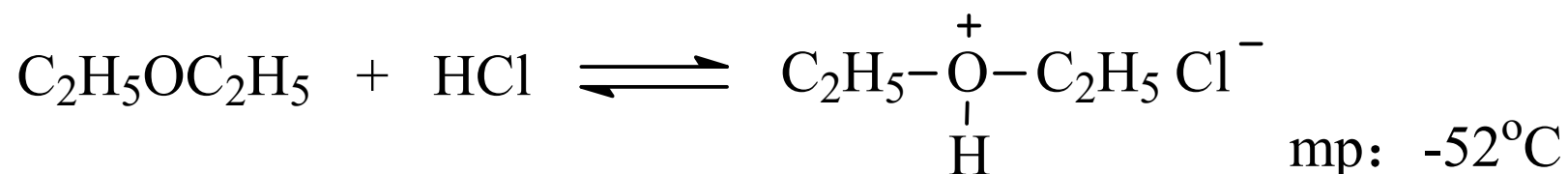
醚键的断裂



自动氧化

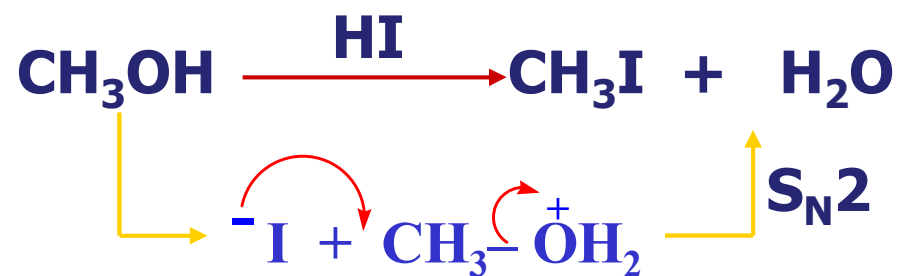
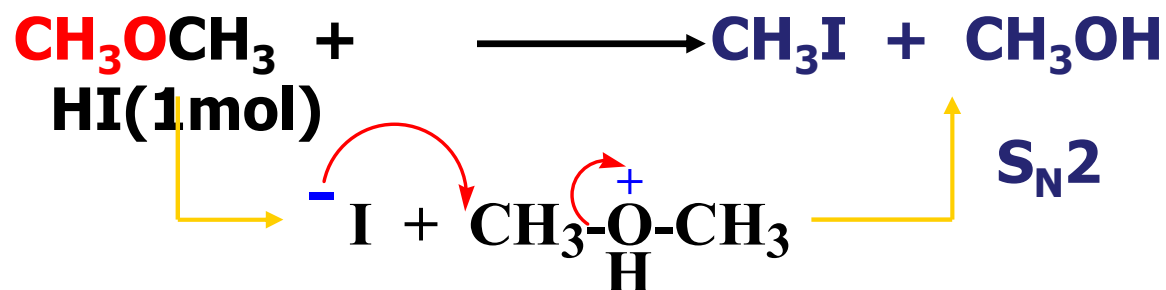
羰基盐和配位络合物的生成

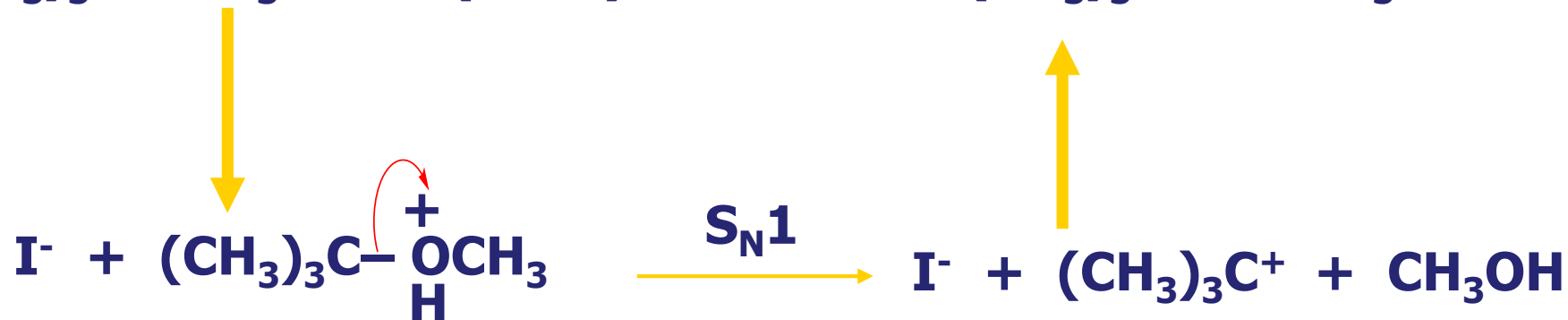
醚的氧原子上带有孤电子对，可作为碱与酸反应，形成**氧盐**。



因此格氏试剂可溶于醚中

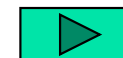
三 醚的碳氧键断裂反应



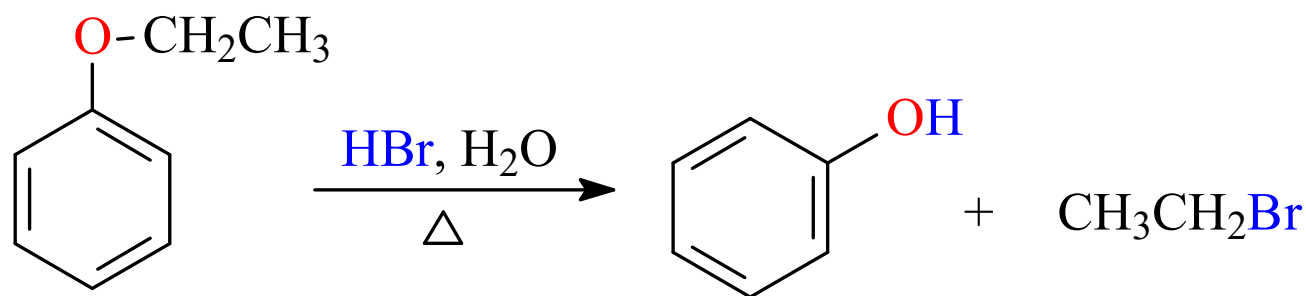


氧与二个**1°C**相连，发生**S_N2**，
氧与**2°C**、**3°C**相连，发生**S_N1**。

碘负离子与碳正离子结合的速率快，碘负离子与**CH₃OH**发生**S_N2**速率相对较慢。



烷基苯基醚与氢卤酸反应时，由于苯与醚键氧可形成共轭，而使苯基碳氧键结合得较牢，所以醚键总是优先在烷基与氧之间断裂，通常生成卤代烃和酚。





反应规律

(1) 卤化氢的反应性能： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ （浓）

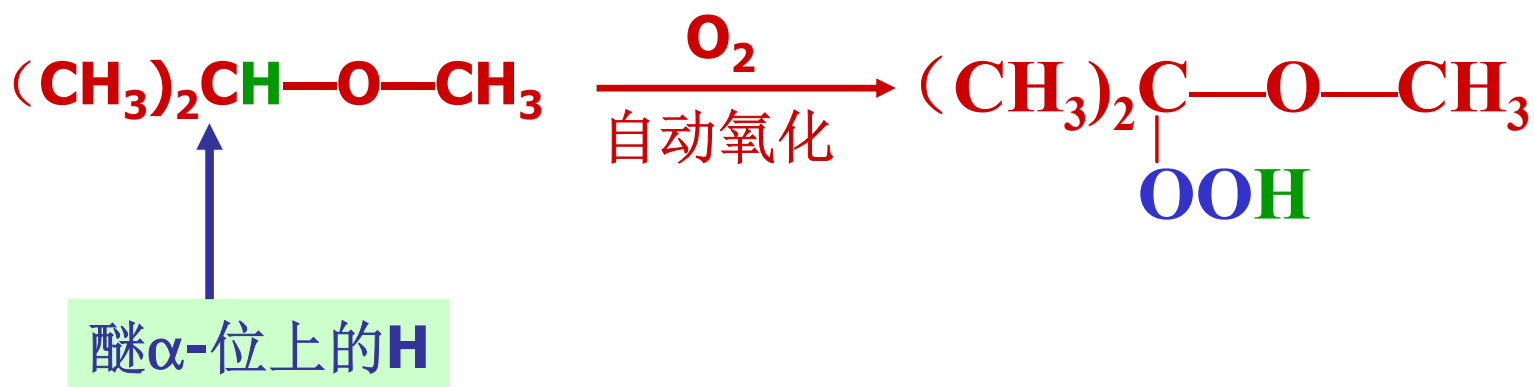
(2) 混合醚反应时，碳氧键断裂的顺序：

3° 烷基 $>$ 2° 烷基 $>$ 1° 烷基 $>$ 甲基 $>$ 芳基。

自动氧化

1 定义:

化学物质和空气中的氧在常温下温和地进行氧化，而不发生燃烧和爆炸，这种反应称为自动氧化。



烯丙位、苯甲位、**3°H**、醚**α**-位上的**H**
均易在**C-H**之间发生自动氧化。



2 反应机理:

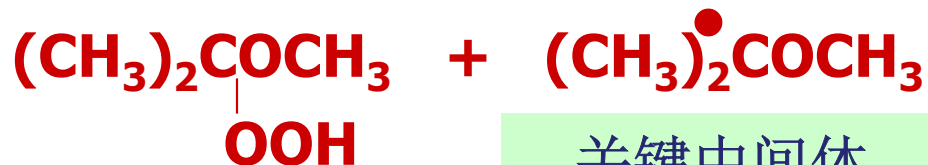
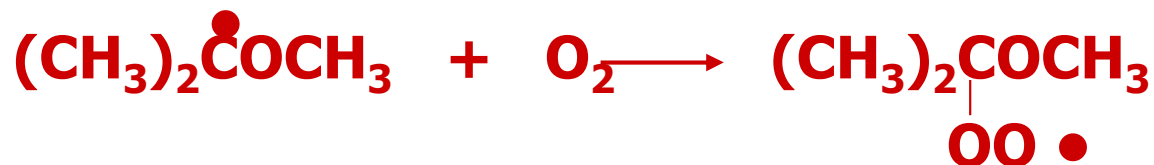
多数自动氧化是通过自由基机理进行的。

引发:

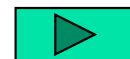


优先形成稳定的
自由基。

链增长:

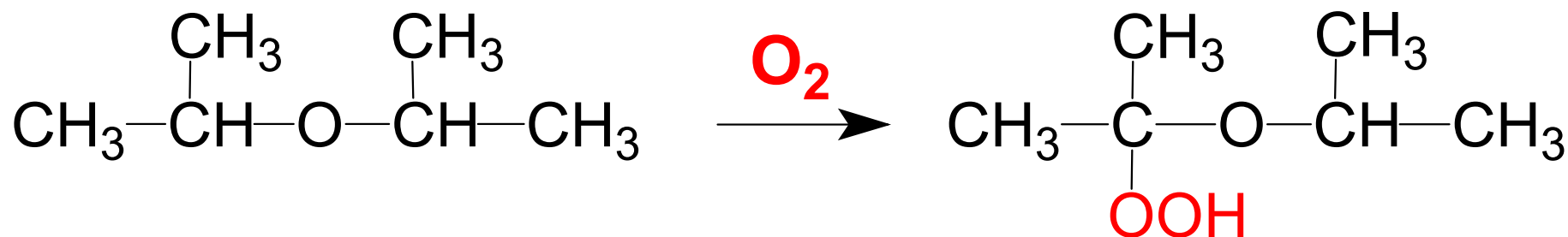


关键中间体



过氧化物的生成

- 醚虽然对化学氧化剂稳定，但若将其长期置于空气中，醚会被氧化生成过氧化物，通常是 α -H断开，插入氧生成过氧化物，特别是异丙醚尤其易生成过氧化物。



- 这些过氧化物的性质不稳定，受热易发生爆炸，其沸点又比醚的沸点高，因此在蒸馏醚时，随着醚的蒸出，过氧化物的浓度逐渐增大，爆炸的危险性也随之增大，所以在蒸馏醚时（为防止过氧化物干扰实验现象）不把醚完全蒸干。

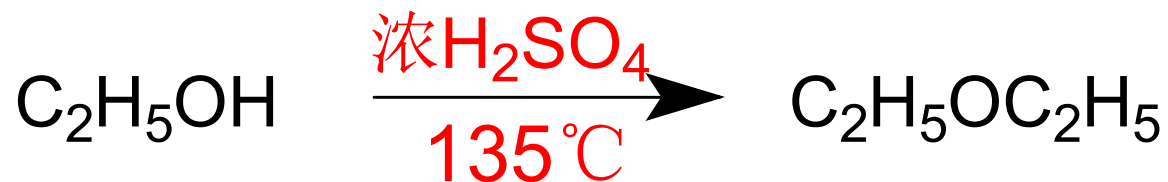
醚过氧化物的检验和除去

- 由于长期放置的醚可产生过氧化物，使用时，需检测过氧化物的存在，方法是：
- 淀粉—**KI**溶液（试纸）检验，若呈蓝色，则证明有过氧化物存在（过氧化物有氧化性，可将**KI**氧化成 I_2 ，碘遇淀粉即显蓝色）。
- 也可用**KSCN+Fe²⁺**来检验，若变成血红色，则有过氧化物（过氧化物将 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ ，**SCN⁻**与生成血红色的络离子）。
- 措施：① 久贮的醚在使用前，用**FeSO₄**或**Na₂SO₃**等还原剂处理后方可蒸馏。
- ② 贮存醚时，可在醚中加入少量的金属钠或还原铁粉以防止过氧化物的生成。

重要的醚

■ 1 乙醚

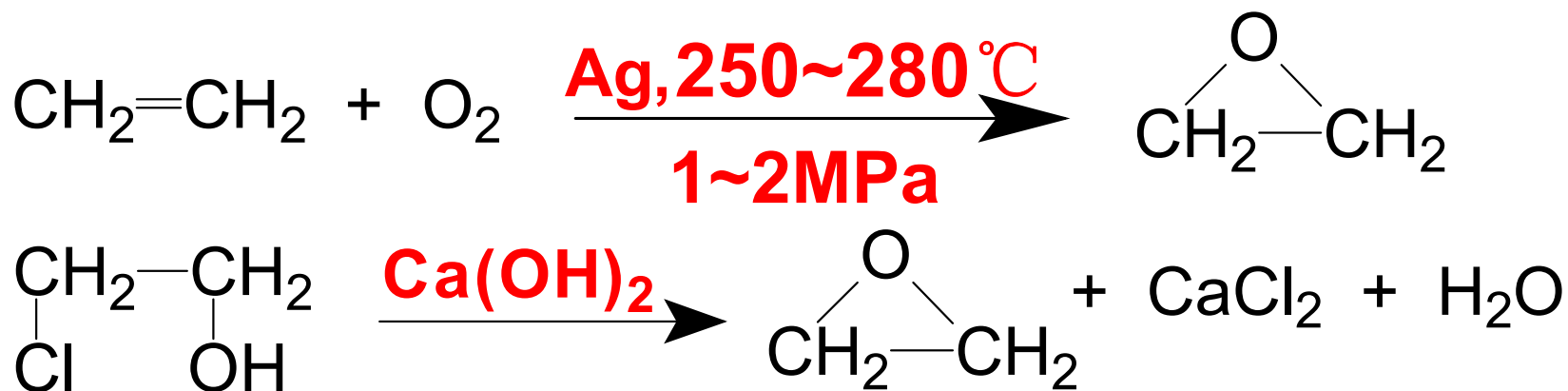
- 乙醚是最常用的醚类化合物，无色有甜味的液体，沸点 34.5°C ，在常温下容易挥发，易燃易爆，爆炸极限 $2.34\sim 6.15\%$ 。
- 乙醚可与乙醇等有机溶剂混溶，稍溶于水，乙醚在盐水溶液中的溶解度更小，为了降低乙醚在水中的溶解度，可向水中加入无机盐。
- 乙醚性质稳定，是优良的有机溶剂。医疗中可用作全身麻醉，但容易导致深度麻醉（死亡）。
- 工业上由乙醇脱水制得。



重要的醚

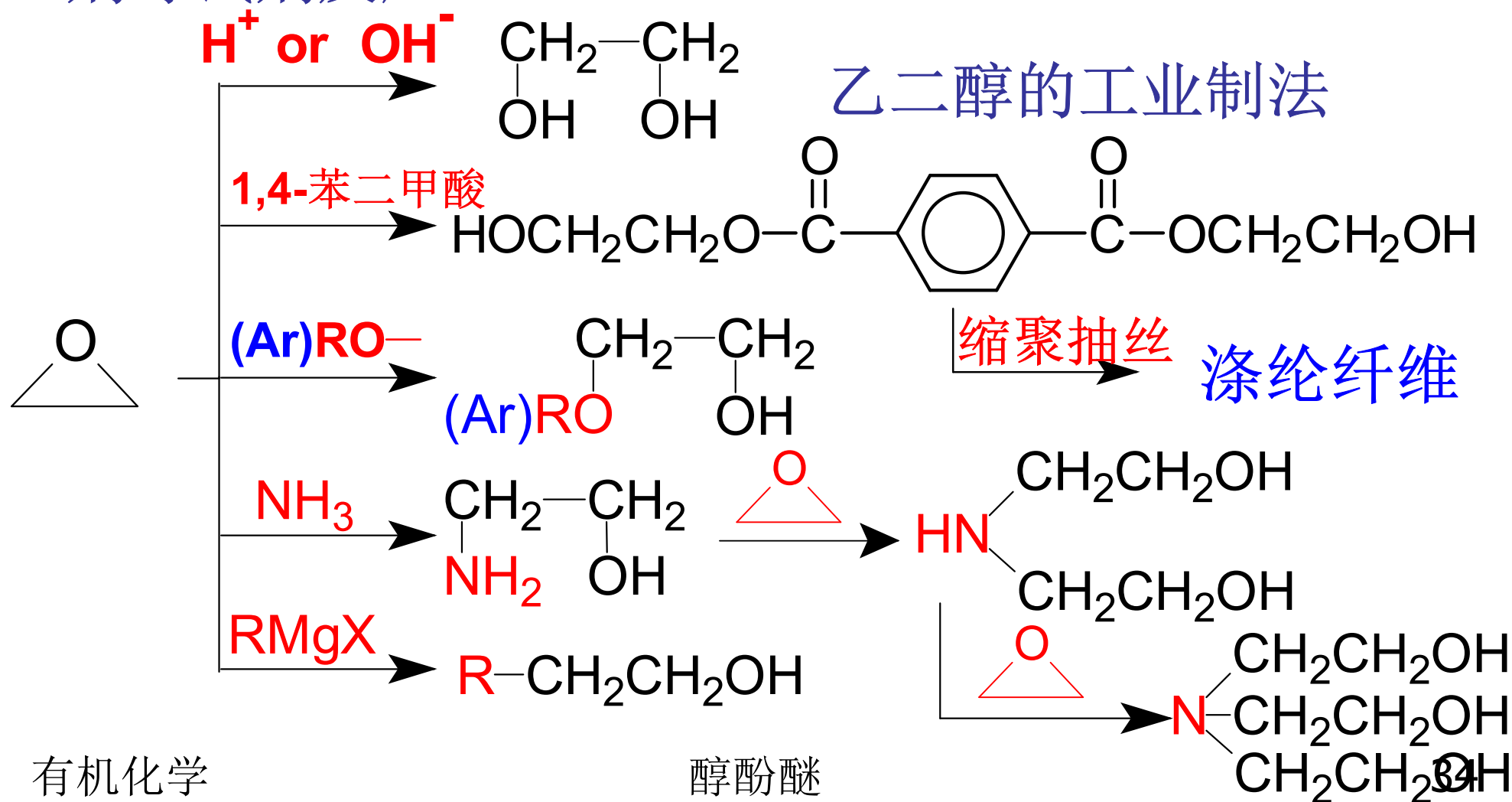
■ 2 环氧乙烷

- 最简单但也是最重要的环醚，沸点**10.73 °C**，在常温下为无色气体，有毒、易燃，与水混溶，也可溶于乙醇、乙醚等有机溶剂。与空气混合成爆炸性混合物，爆炸极限**3.6~7.8%**。
- 工业上采用**乙烯**的催化氧化法或用 **氯乙醇脱卤化氢**的方法来制备。



环氧乙烷的性质

- 环氧乙烷是一三元环，环张力很大，易开环，性质非常活泼。可与水、醇、对苯二甲酸、氨、格氏试剂等试剂反应。



结构

由重复—**OCH₂CH₂**—单元组成的环状多醚

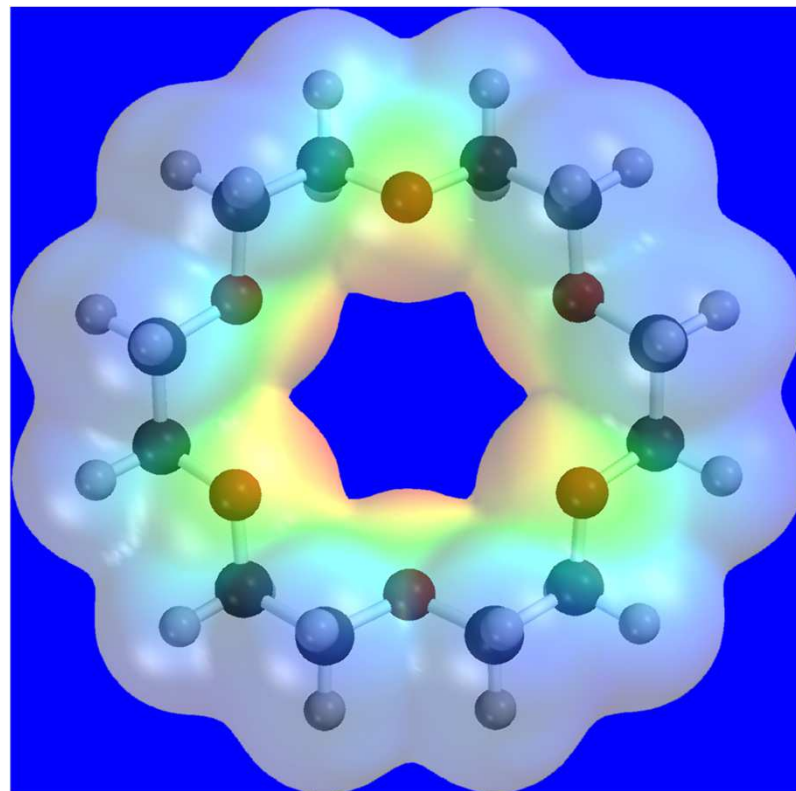
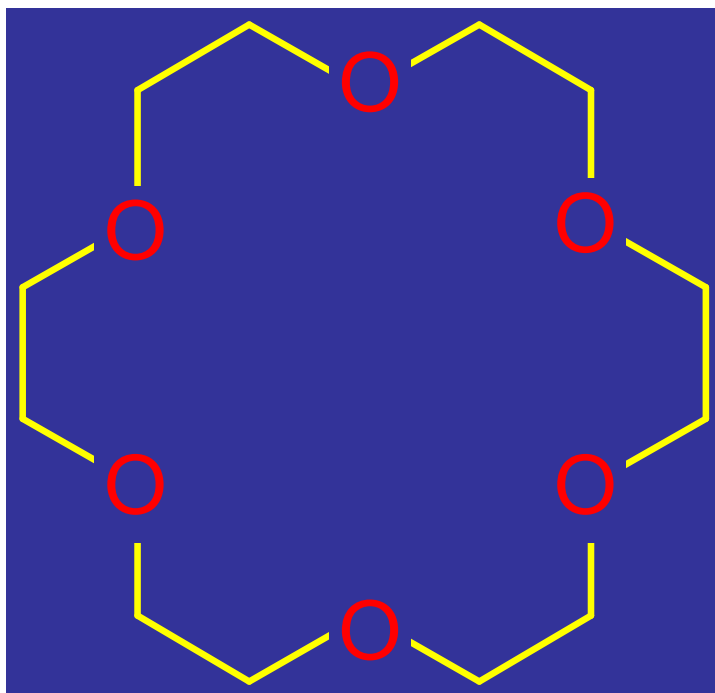
性质

与金属离子形成稳定的配合物

应用

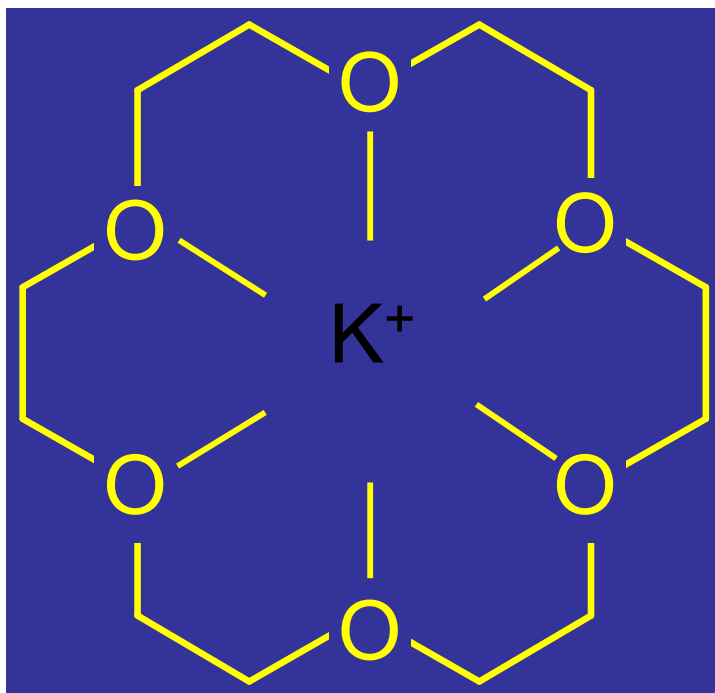
涉及阴离子的合成反应

18-冠-6



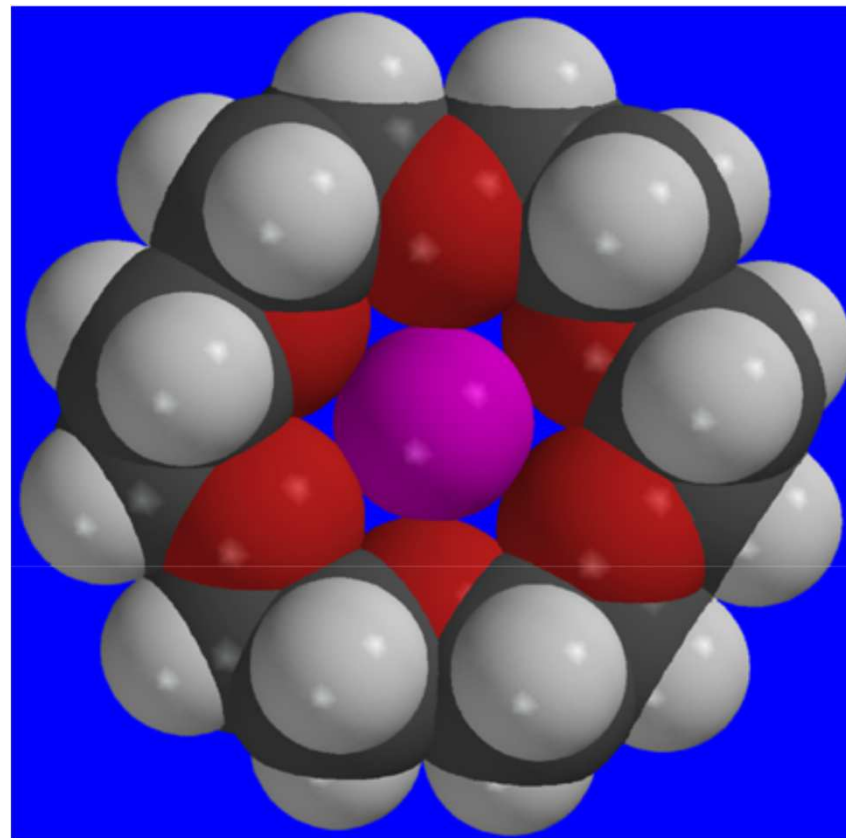
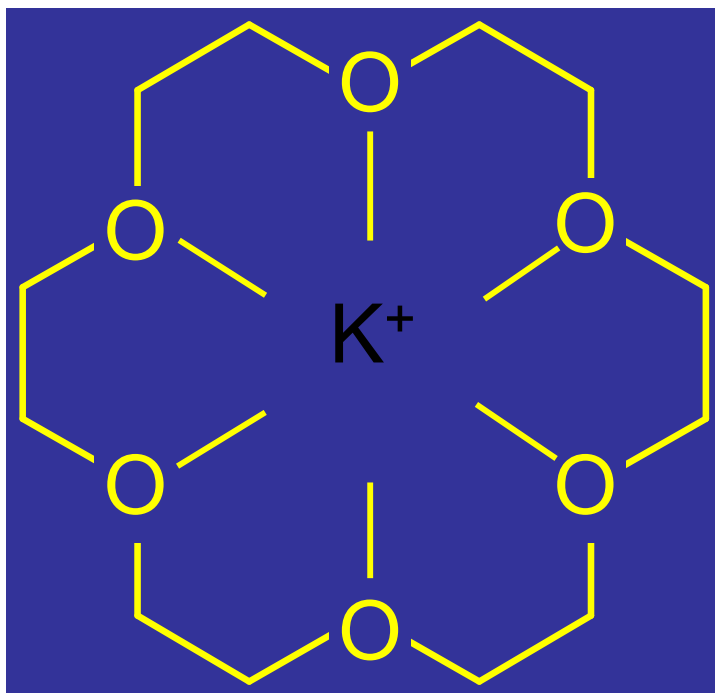
负电荷集中在分子空腔的里面

18-冠-6



与 K^+ 形成稳定的路易斯酸/路易斯碱的复合物

18-冠-6



与 K^+ 形成稳定的路易斯酸/路易斯碱的复合物



在有机合成中的应用

18-冠-6 与钾离子的配合物溶解于苯

阴离子就成为非溶剂化状态，这种状态下的阴离子反应性特别高

催化量的**18-冠-6** 就可以有效地使反应进行



醚小结

- 一、醚的命名*****
- 二、醚的制法*****
 - 1. 醇分子间脱水 2. 威廉森反应
- 三、醚的化学性质*****
 - 1. 与 羊盐的生成——醚的分离
 - 2. 醚与浓HI的反应
 - 3. 醚中过氧化物的检验和除去方法
 - A. 淀粉—KI试纸 B. $\text{KSCN} + \text{Fe}^{2+}$
 - C. FeSO_4 或 Na_2SO_3 D. 贮存时加金属钠或铁粉



醇小结

- 一、醇的命名*****
- 二、醇的化学性质*****
 - 1. 醇与活泼金属的反应
 - 2. 醇羟基被卤代的反应 (HX 、 PX_5 、 SOCl_2)
 - 3. 醇脱水(分子内脱水和分子间脱水)
 - 4. 酯化反应
 - 5. 氧化和脱氢 (尤其是用化学氧化剂氧化)



醇酚醚小结

- 四、应用
- 主要是醇酚醚的鉴别方法
- 醇：卢卡斯试剂鉴别伯、仲、叔醇
- 酚：溴水、三氯化铁
- 醚：浓氢碘酸

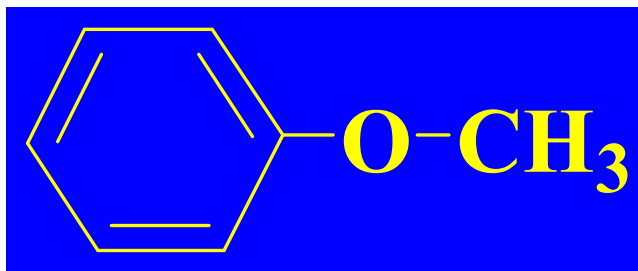
有芳香族化合物A ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$)，A与金属钠不作用，与浓的氢碘酸作用生成(B)和(C)两种产物。(B)能溶于NaOH，与 FeCl_3 生成紫色；(C)与 AgNO_3 作用生成沉淀。推断(A)、(B)、(C)的结构。

A与金属钠不作用-----无—OH

A与浓的氢碘酸作用-----可能是醚

B能溶于NaOH，与 FeCl_3 生产紫色-----酚

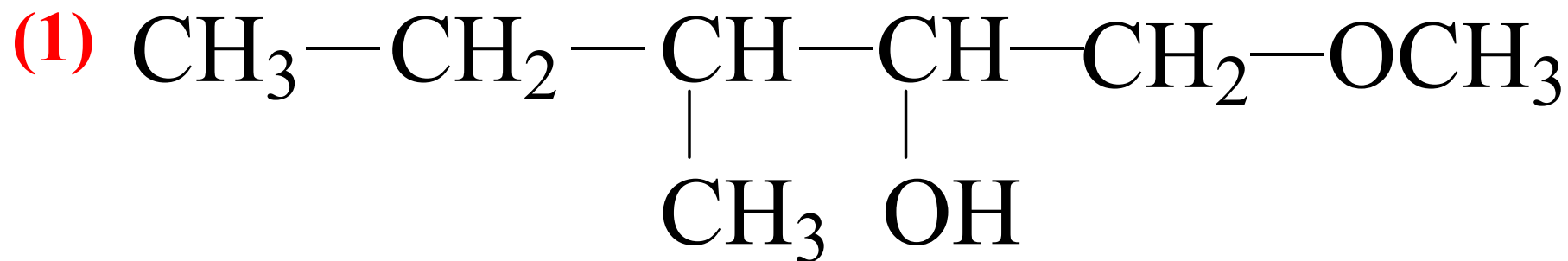
C与 AgNO_3 作用生成沉淀-----卤代烃（碘）



醚酚醚

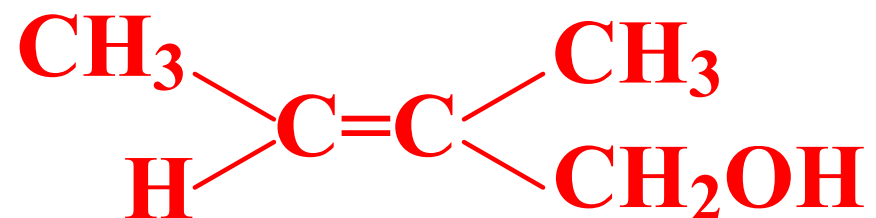
9.2 单元练习 (醇酚醚)

1. 写出下列化合物的名称或结构式:

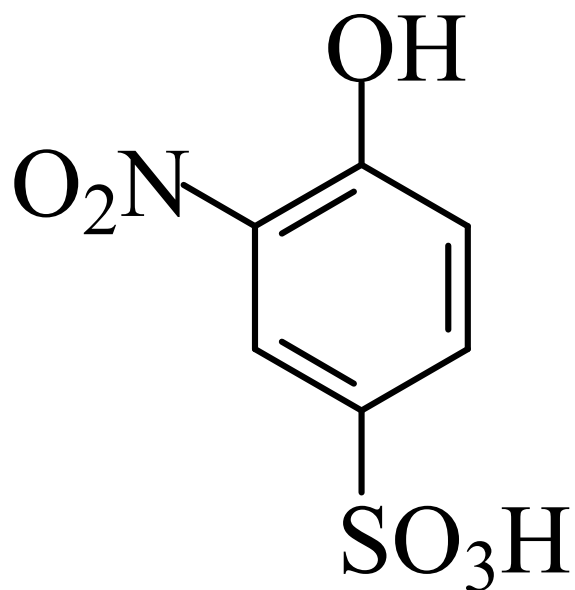


3-甲基-1-甲氧基-2-戊醇

(2) E-2-甲基-2-丁烯-1-醇

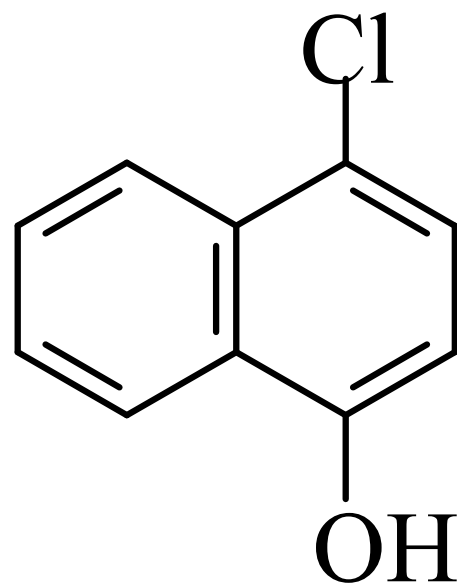


(3)



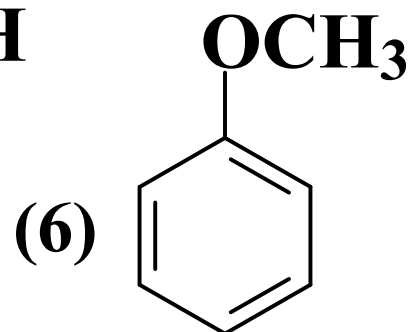
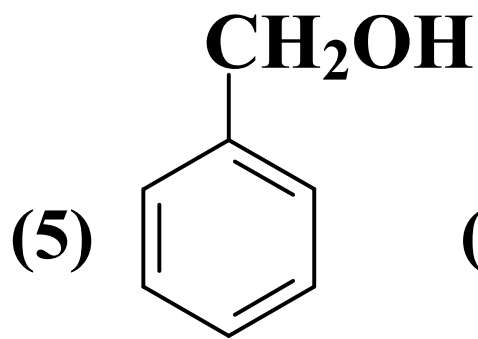
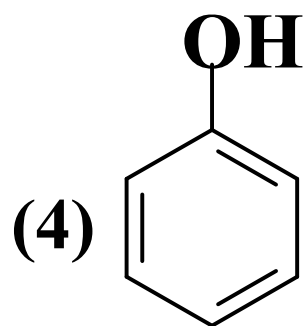
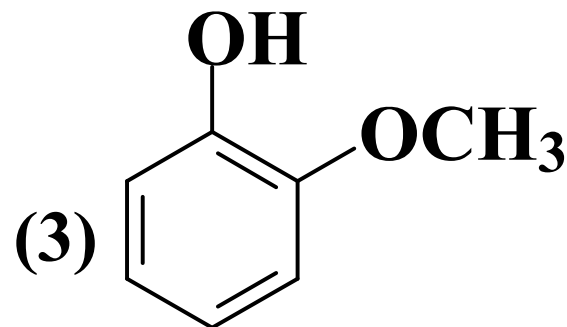
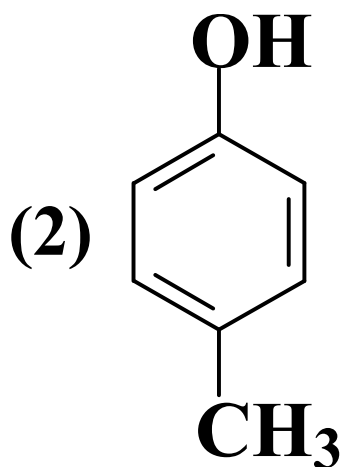
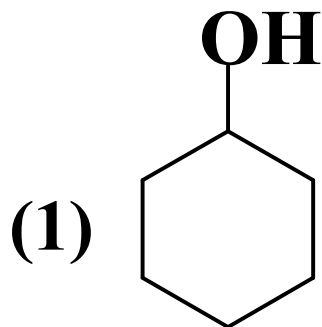
3-硝基-4-羟基苯磺酸

(4)



4-氯-1-萘酚

2. 按酸性从强至弱次序排列下列化合物:

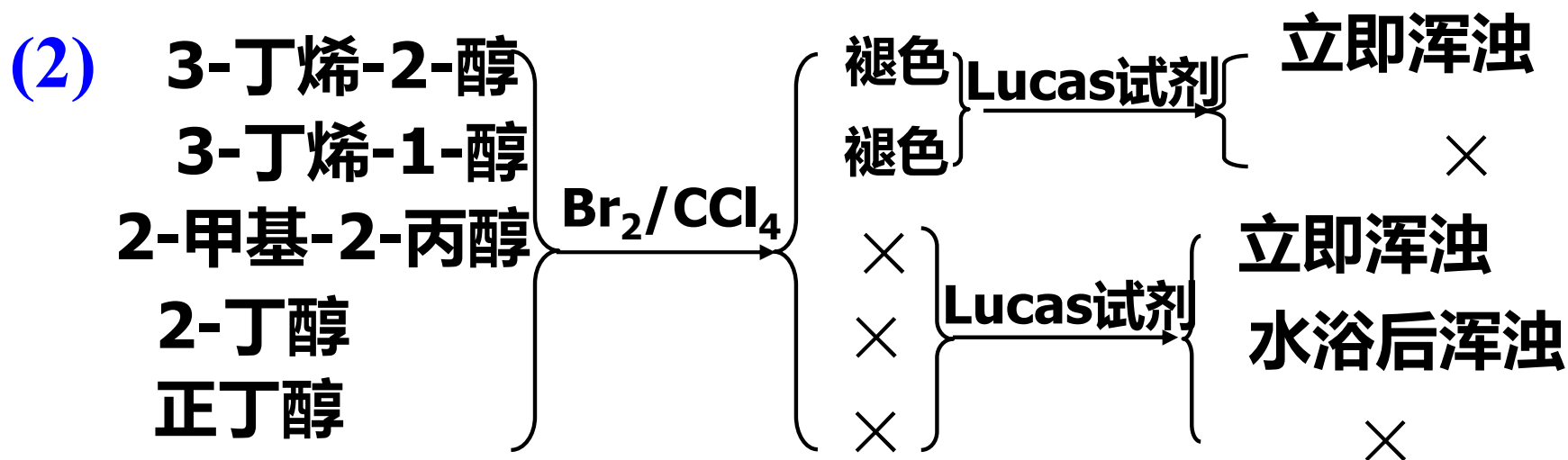
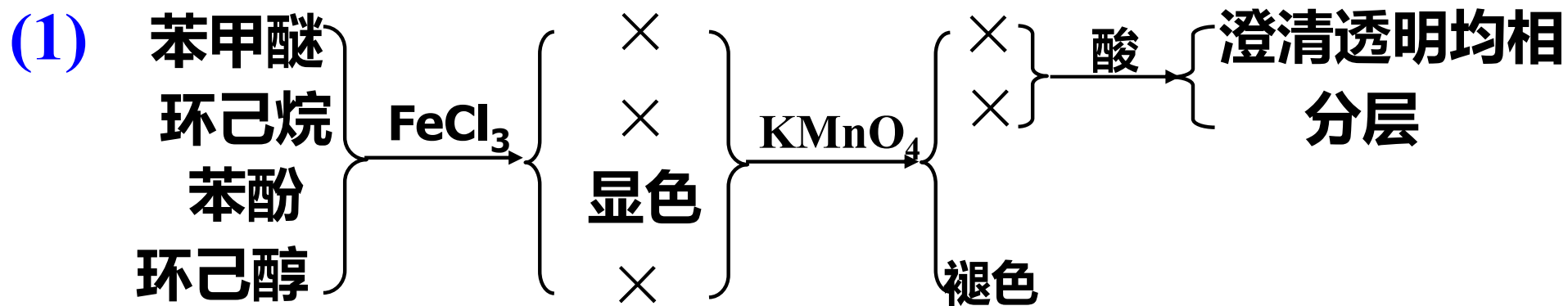


**酸性: (4)苯酚 > (2)对甲苯酚 > (3)邻甲氧基苯酚
> (5)苯甲醇 > (1)环己醇 > (6)苯甲醚**

3. 用简便的化学方法区别下列化合物:

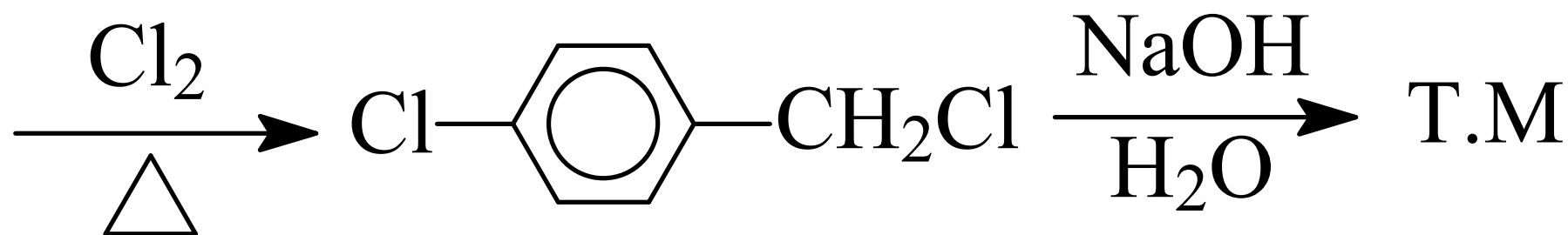
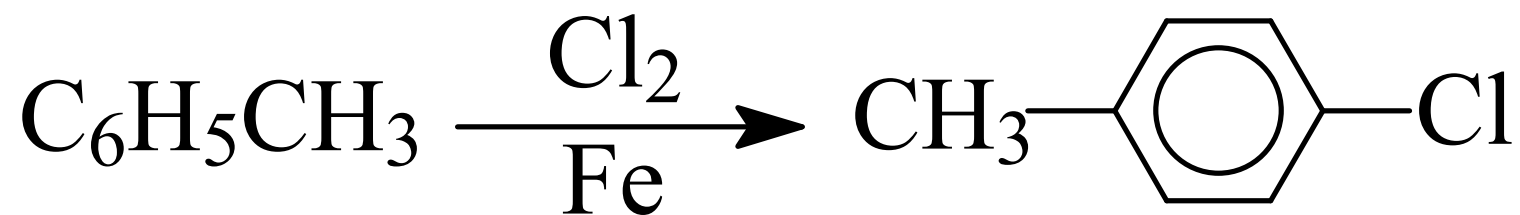
(1) 苯甲醚, 环己烷, 苯酚, 环己醇

(2) 3-丁烯-2-醇, 3-丁烯-1醇, 2-甲基-丙醇,
2-丁醇, 正丁醇

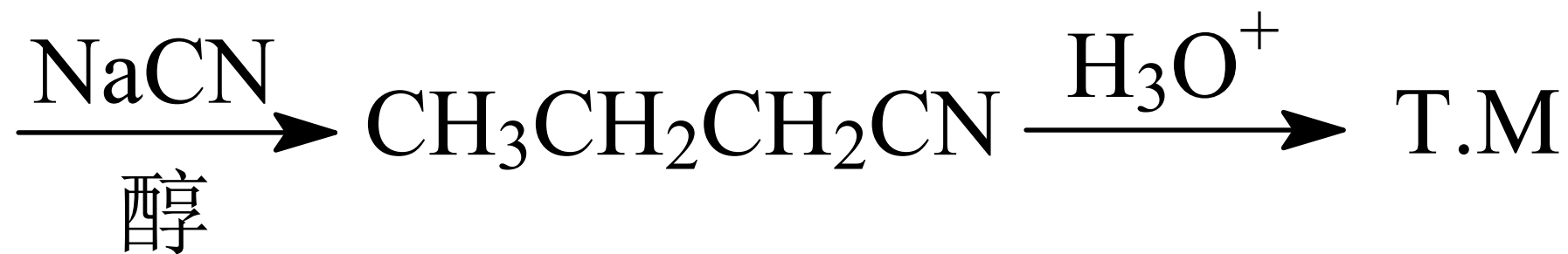
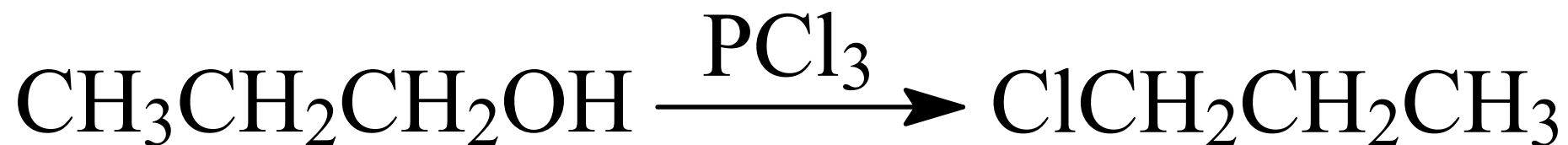


4. 用必要的无机试剂实现下列转化:

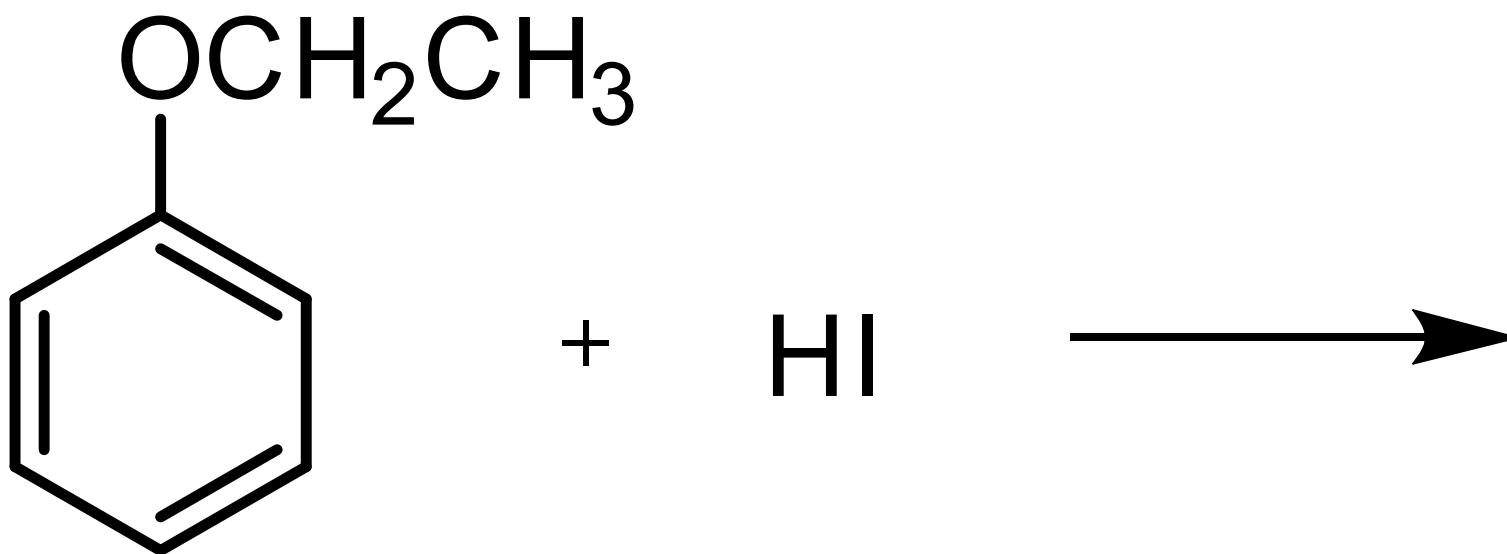
(1) 甲苯 \longrightarrow 4-氯苄醇

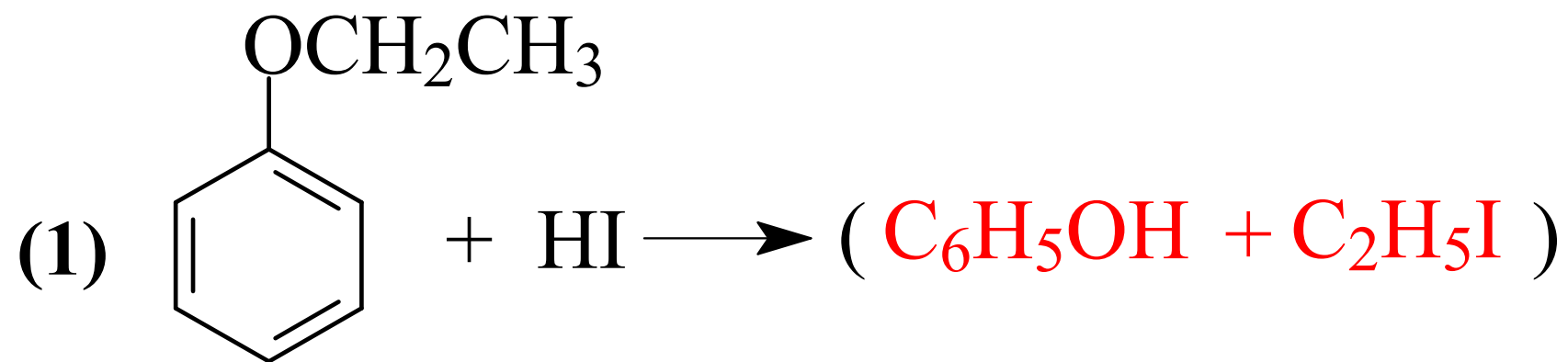


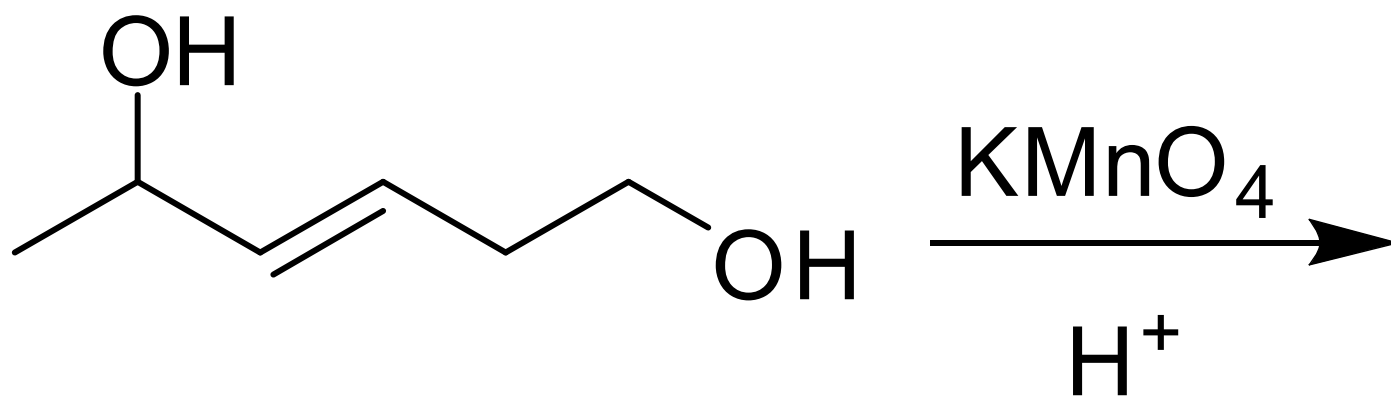
(2) 正丙醇 \longrightarrow 正丁酸

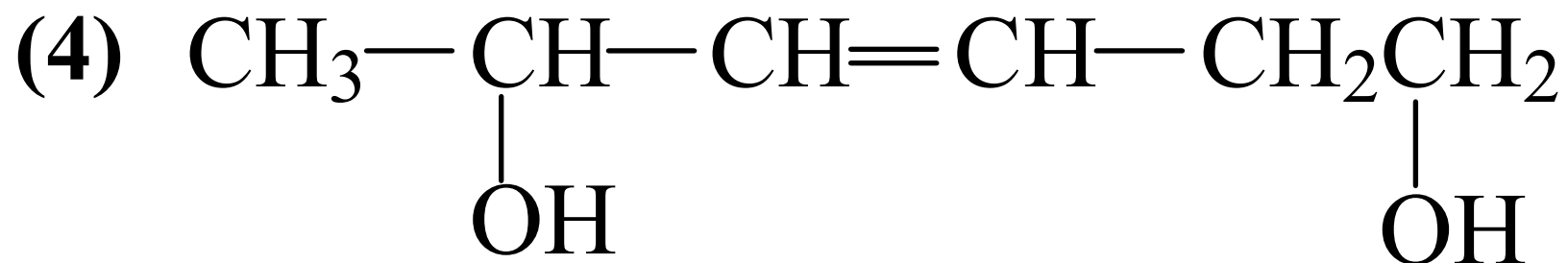


5. 完成下列反应式:

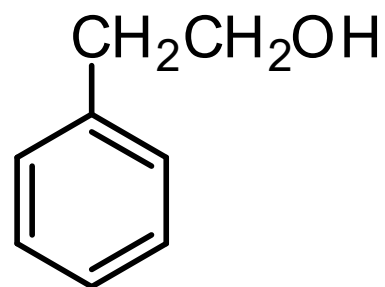




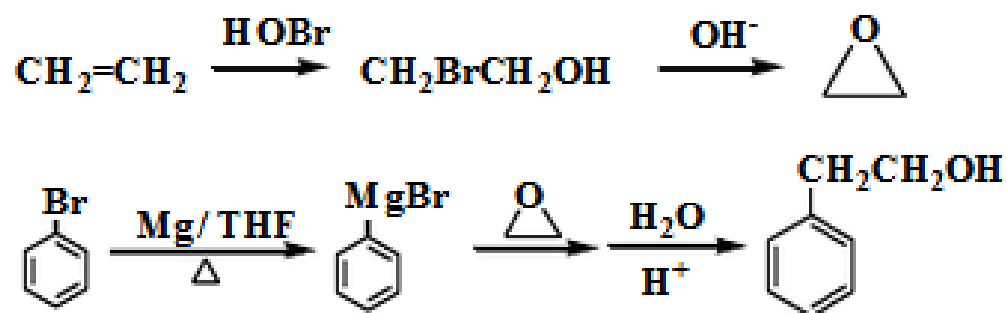




6. 由乙烯和溴苯合成

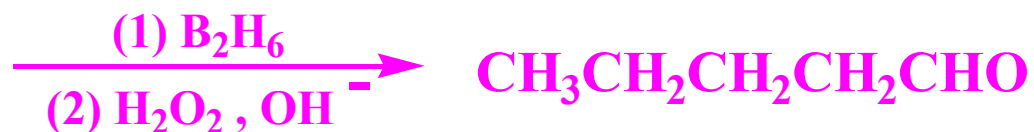
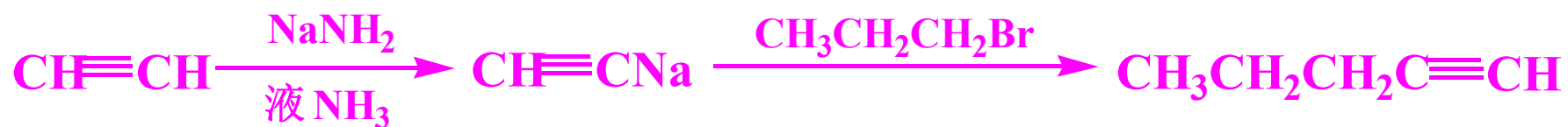


解：(1) 产物与原料溴苯相比，为多了 2C 的醇，故考虑通过格氏试剂与环氧乙烷反应制备；
(2) 环氧乙烷可由乙烯制得（氯醇法）；
(3) 格氏试剂可由溴苯制得，但溴苯活性较差，需要升温且改用 THF 体系（一般格氏试剂的制备用无水乙醚）。

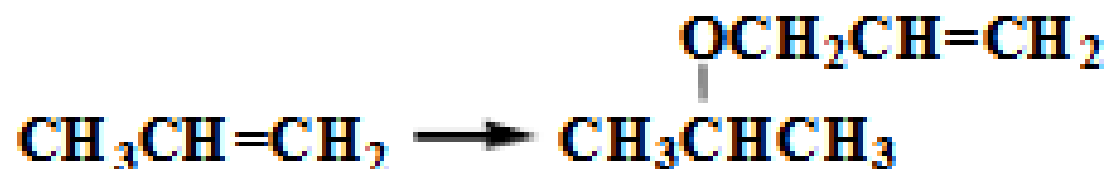




以乙炔、丙烯为原料（无机试剂任选）合成正戊醛。（8分）



7. 以丙烯为主要原料，必要的无机试剂合成异丙基烯丙基醚



- 解：(1) 合成不对称醚可用威廉逊合成法（醇钠与卤代烃的亲核取代反应）；
 (2) 考虑产物两端烃基结构，将烯丙基作为卤代烃，异丙基作为醇钠，反应性能最佳；
 (3) 丙烯制得烯丙基型的卤代烃，因取代的是 α -H，故采用光照条件。

