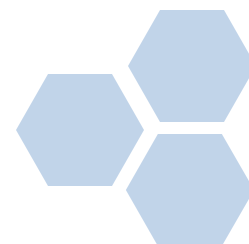




有机化学

健康管理学院 邓华明



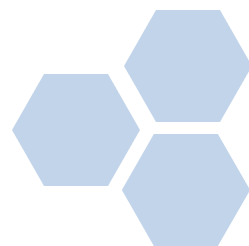


第八章

醇酚

学习目标

1. 掌握醇、酚、醚分类、命名；
2. 了解醇、酚、醚的物理性质，掌握醇、酚、醚化学性质；
3. 了解醇、酚、醚重要化合物的用途；
4. 掌握醇、酚、醚的鉴别方法。





醇酚醚都是烃的含氧衍生物，它们可看作水分子中氢原子被烃基取代的产物。

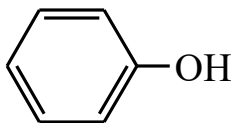
水分子中的一个氢原子被脂肪烃基取代为醇（ R-OH ）；

一个氢原子被芳香烃基取代为酚（ Ar-OH ）；

两个氢原子都被烃基取代为醚（ R-O-R' ， Ar-O-Ar' , Ar-O-R ）例：



乙醇



苯酚



乙醚





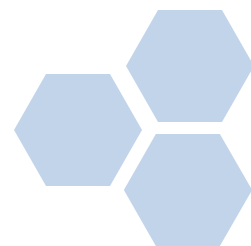
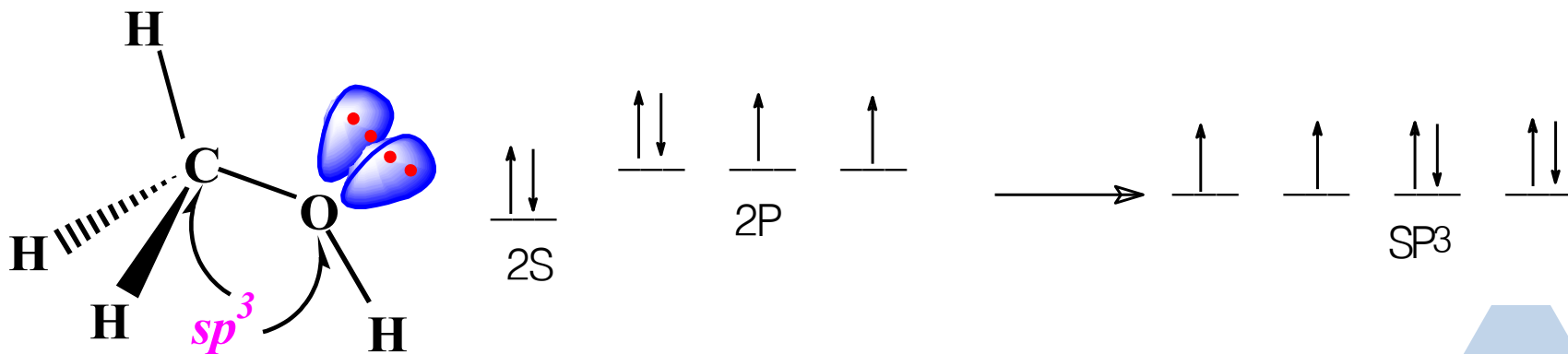
第一节 醇

一、醇的结构

醇的官能团是 OH ，所以这是醇发生反应的主要部位。

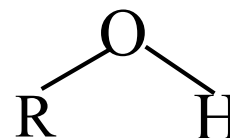
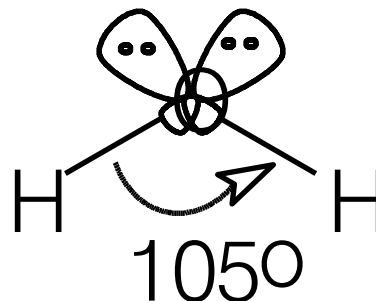
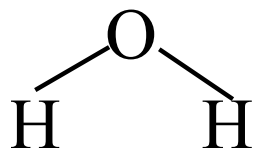
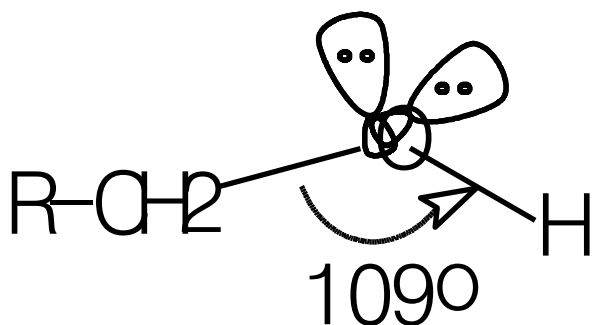
ROH：羟基的氧原子及与羟基相连的碳原子都是 sp^3 杂化。

O：不等性 sp^3 杂化

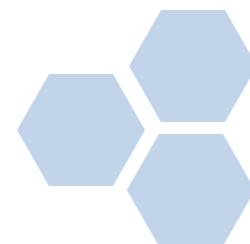




ROH: 与水结构相似



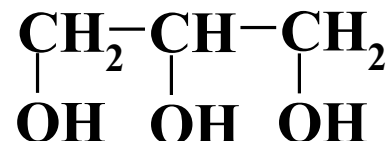
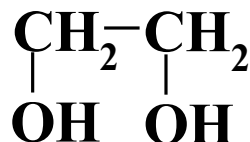
ROH 的极性: 碳氧键和氢氧键都具有较大的极性,
醇与水性质相似均为极性分子。





二、醇的分类

1、按醇分子中—OH 数目不同分，一元醇、二元醇和多元醇。例如：

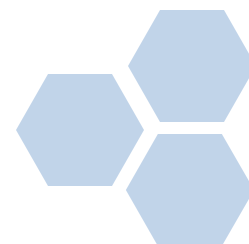


2、按羟基所连碳原子类型分，伯醇、仲醇、叔醇。

伯醇 (RCH_2OH): $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$

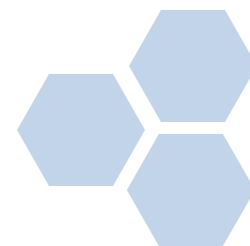
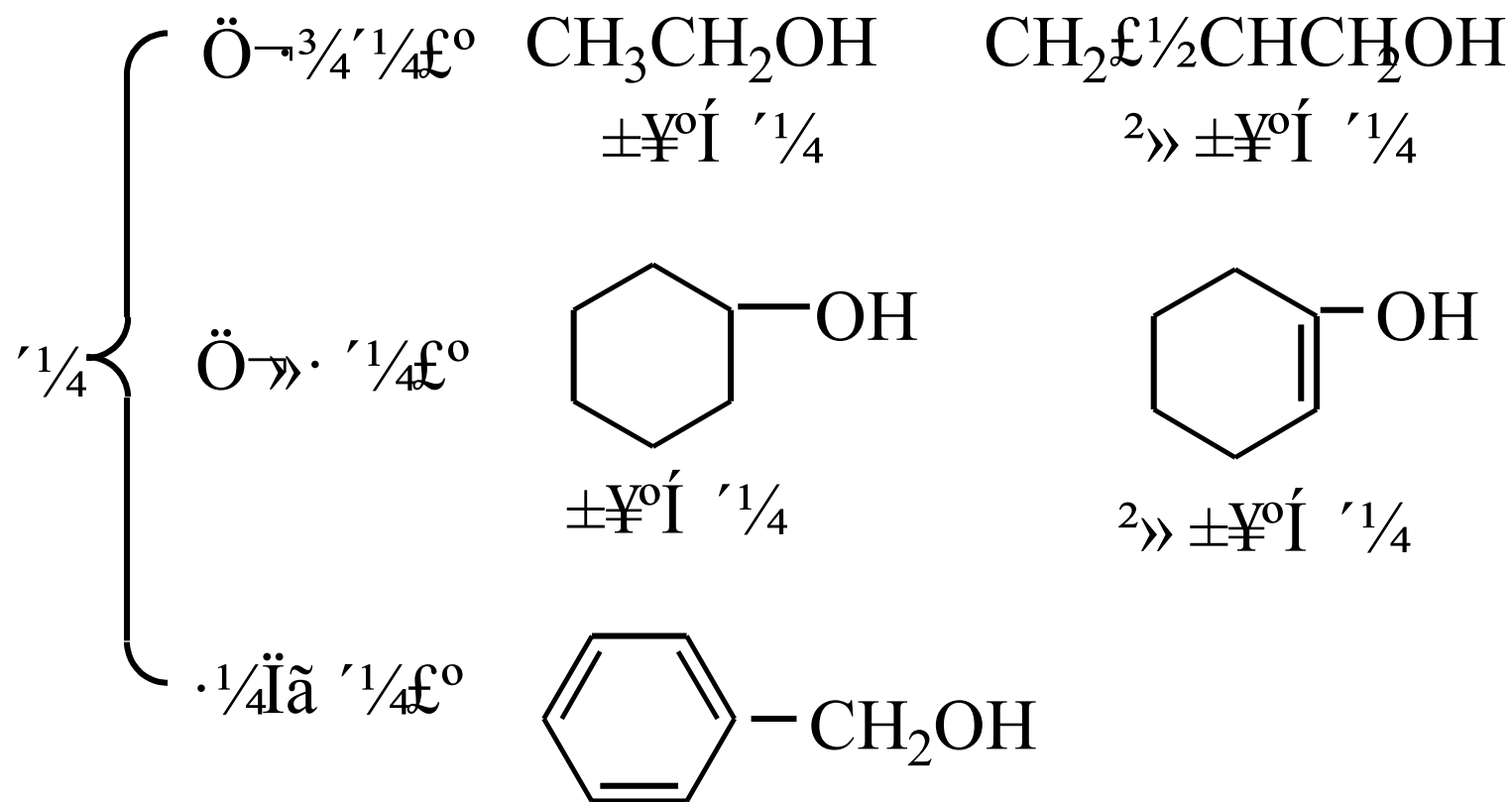
仲醇 (R_2CHOH) : $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$

叔醇 (R_3COH) : $(\text{CH}_3)_3\text{C-OH}$





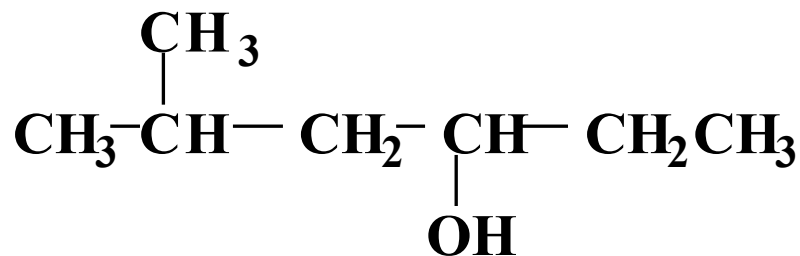
3、根据醇分子中烃基的类别分，脂肪醇、脂环醇和芳香醇。



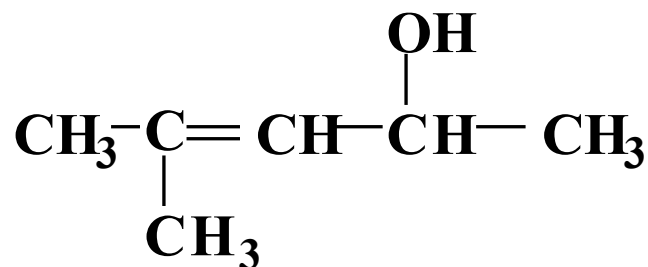


三、醇的命名

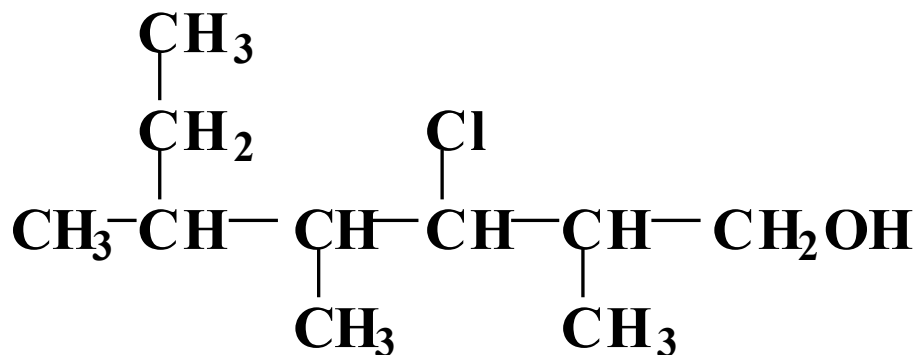
IUPAC 命名法：选择含 OH 的最长碳链为主链，从靠近 OH 的一端 给碳原子编号（链上含不饱和键也一样）



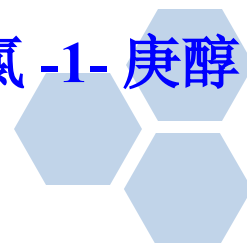
5- 甲基 -3- 己醇



4- 甲基 -3- 戊烯 -2- 醇



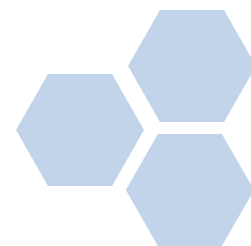
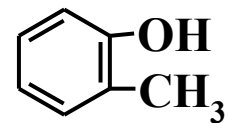
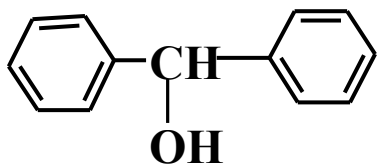
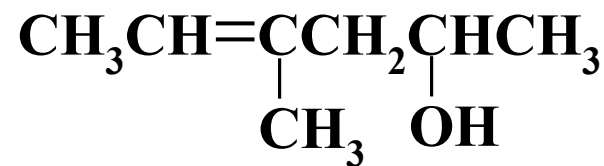
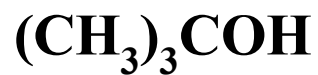
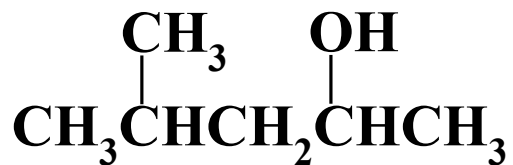
2, 4, 5- 三甲基 -3- 氯 -1- 庚醇





课堂练习

命名下列化合物





四、醇的性质

1. 醇的物理性质

P92：表 8-1： 一些常用醇的物理性质

我们可以得出什么结论？





课堂练习

【练习 8-3】 根据表 8-1 的数据，画出直链饱和一元醇的沸点曲线（横坐标为相对分子质量，纵坐标为沸点）。低级醇的沸点与相对分子质量相近的烷烃和卤代烃比较，可得出什么结论？请你分析一下为什么？

【练习 8-4】 醇的溶解度有何变化规律？请你分析一下为什么？





【练习 8-5】不用查表，请把下列化合物沸点按由低到高的顺序排列起来。

(1) 2, 2- 二甲基丙烷

(2) 正丁醇

(3) 2- 甲基丁烷

(4) 异丁醇

(5) 正戊烷

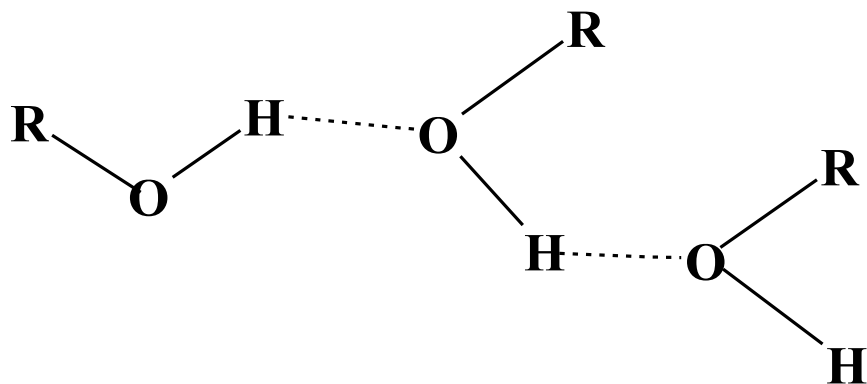
(6) 1- 戊醇

【练习 8-6】丁烷与丙醇相对分子质量接近，它们的沸点却不同，请问谁的沸点高？为什么？

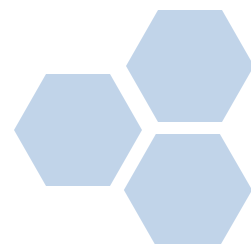




醇中的羟基和水中的羟基相似，因此也可以形成氢键：

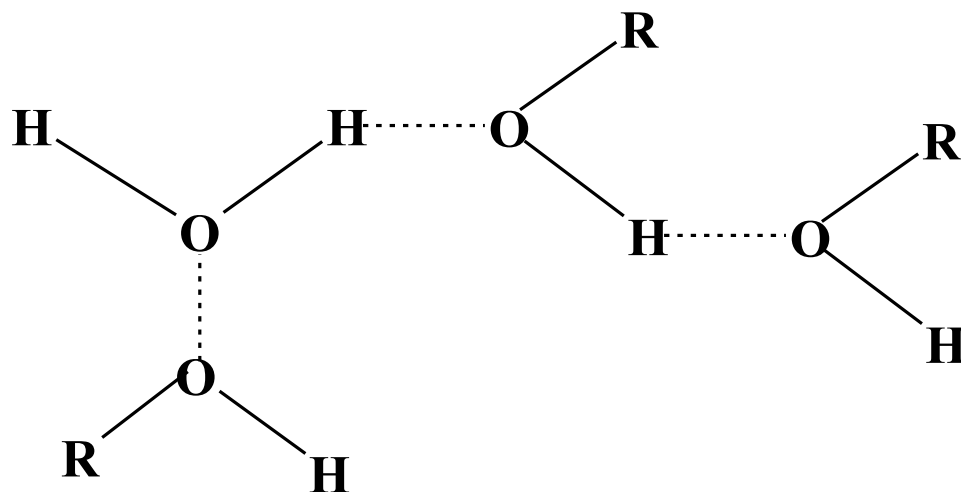


由于形成氢键，要使醇液体变成蒸汽而沸腾，必须打开这些氢键，因此醇的沸点比较高。这和水沸点比较高是一个道理。例如甲醇和乙烷的分子量为 32 和 30，差不多，但甲醇的沸点为 65 度，而乙烷的为 -88.6 度，可见醇的沸点高得多。





另外，由于醇中的羟基可以同水形成氢键：



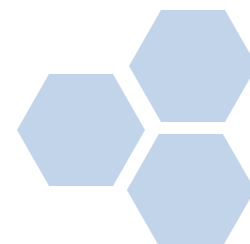
因此醇的水溶性好，低级醇（1-4 个 C）可以与水混溶，而随着 R- 基的增大，醇分子中 -OH 的比例减少，因此与水的相似性越差，水溶性也就越差。这就是“相似相溶”规律。分子中的羟基越多，形成的氢键的能力越大，因此沸点越高，水溶性也越好。如乙二醇沸点 197 度，与水混溶。





思考

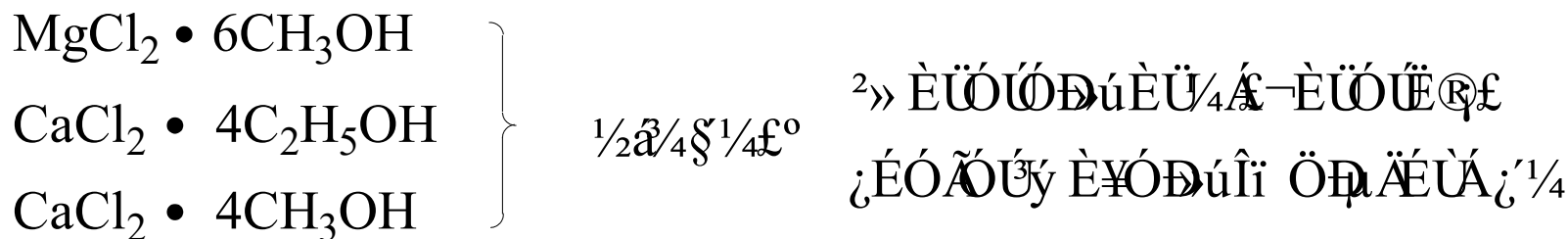
为什么不能用无水 CaCl_2 做为干燥剂来除去醇中的水？





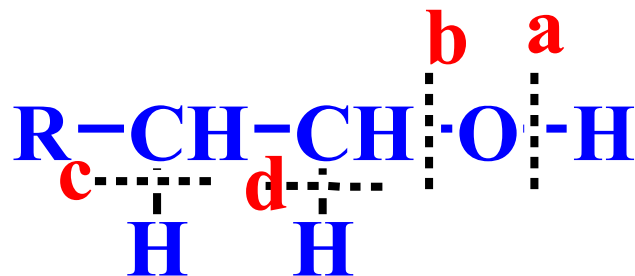
结晶醇的形成

低级醇能和一些无机盐（ MgCl_2 、 CaCl_2 、 CuSO_4 等）作用形成结晶醇，亦称醇化物。因此不能用无水 CaCl_2 做为干燥剂来除去醇中的水。 如：





2. 醇的化学性质



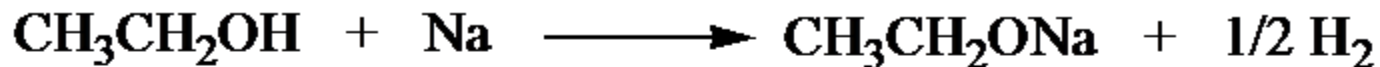
结构与性质：

- a. C-O 键极性——亲核取代
- b. O-H 键极性——酸性 H 反应
- c. 涉及 β-H 断裂——消除
- d. 涉及 α-H 断裂——氧化





(1) 醇的酸性 (O—H 键断裂)



粘稠固体 (溶于过量乙醇中)

结论:

(1) 和水与活泼金属的反应相似

(2) 醇是比水弱的酸。醇羟基的氢原子不如水分子中的氢原子活泼, 醇与金属钠作用比水的反应缓和得多。

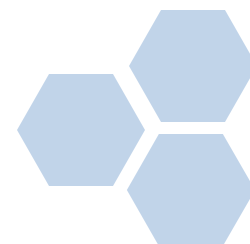
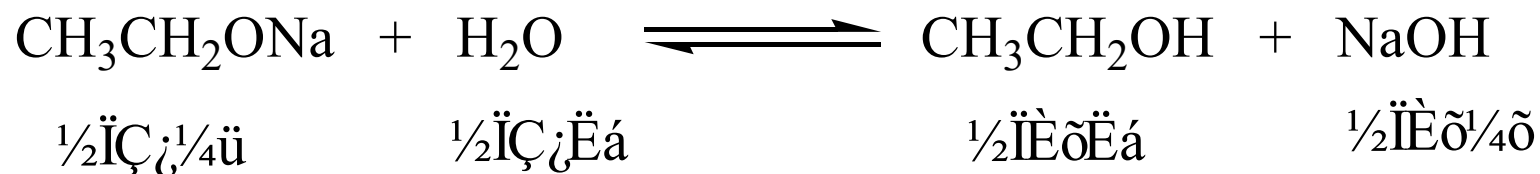
钠与乙醇反应视频





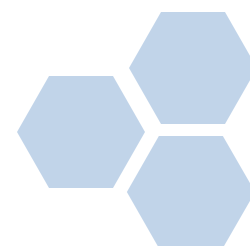
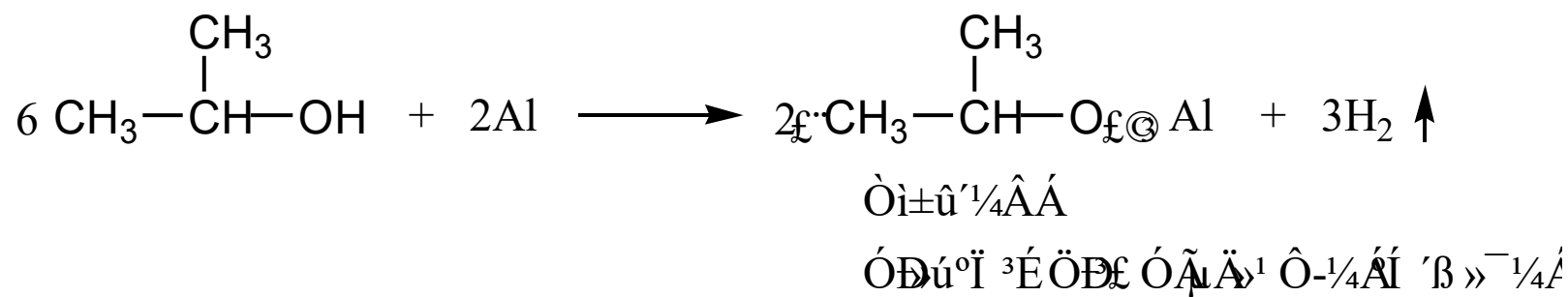
Na 与醇的反应比与水的反应缓慢的多，反应所生成的热量不足以使氢气自然，故常利用醇与 Na 的反应销毁残余的金属钠，而不发生燃烧和爆炸。而且生成的醇钠 (RONa) 是有机合成中常用的碱性试剂。

CH₃CH₂O⁻ 的碱性比 -OH 强，所以醇钠极易水解。





金属镁、铝也可与醇作用生成醇镁、醇铝。





相对酸性： $\text{H}_2\text{O} > \text{ROH} > \text{HC}\equiv\text{CR} > \text{NH}_3 > \text{RH}$

醇的反应活性取决于醇的酸性强度。各类醇的酸性强弱次序为：

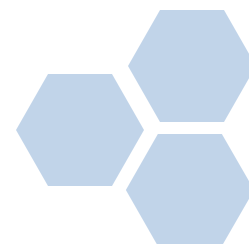
$\text{H}_2\text{O} > \text{CH}_3\text{OH} > \text{伯醇} > \text{仲醇} > \text{叔醇}$ 。

醇分子中烷基上的氢被电负性大的原子取代，其酸性增强，如：2，2，2-三氟乙醇（ $\text{pK}_a=12.4$ ）的酸性比乙醇（ $\text{pK}_a=15.9$ ）强得多。这样的取代基越多及距离羟基越近，取代醇的酸性越强。





金属钠可以用来除去苯中痕量的水，为什么不能用来除去乙醇中的水？

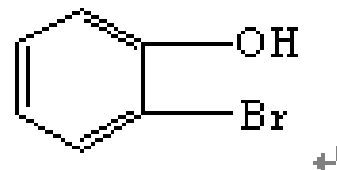
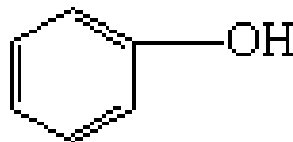
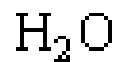
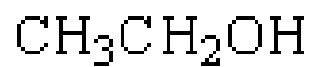




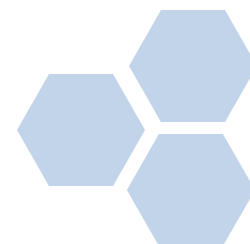
课堂练习

【练习 8-7】（2）将下列化合物按其酸性由强到弱排列成

序



+



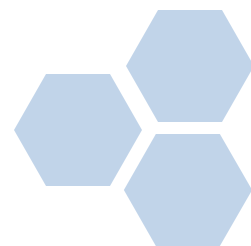
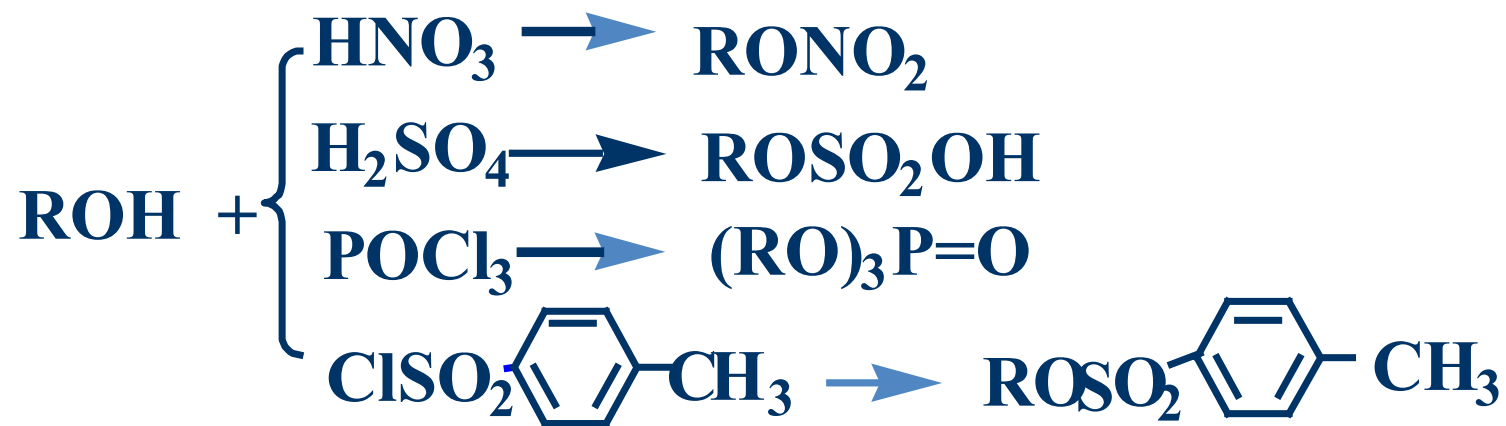


(2) 成酯反应

① 与无机含氧酸反应

醇与含氧无机酸（硫酸、硝酸、磷酸）反应生成无机酸酯

。

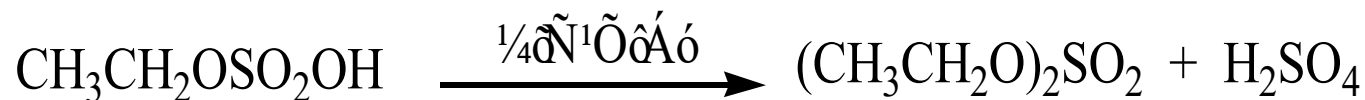




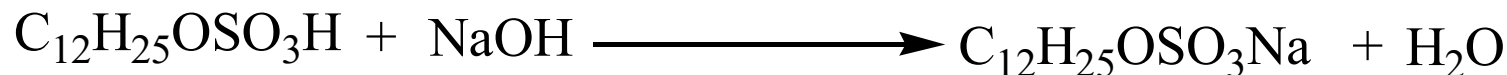
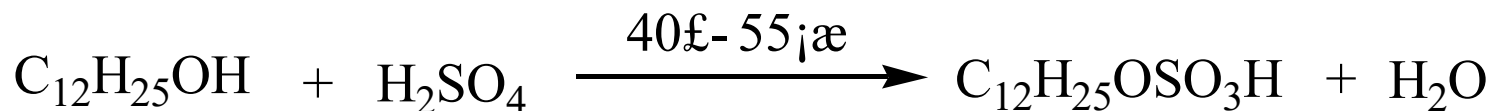
1) 硫酸酯的生成



平衡常数 $K = 1.5 \times 10^{-3}$



平衡常数 $K = 1.5 \times 10^{-3}$



平衡常数 $K = 1.5 \times 10^{-3}$

高级醇硫酸酯是常用的合成洗涤剂，如

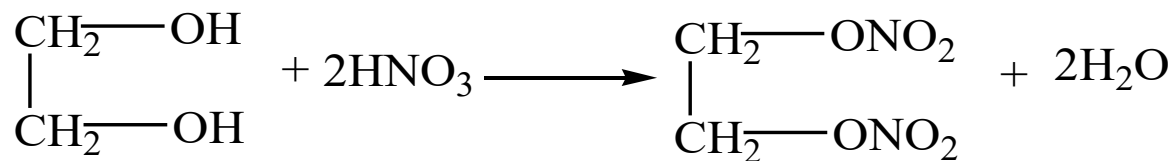
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_2\text{ONa}$ （十二烷基磺酸钠）。



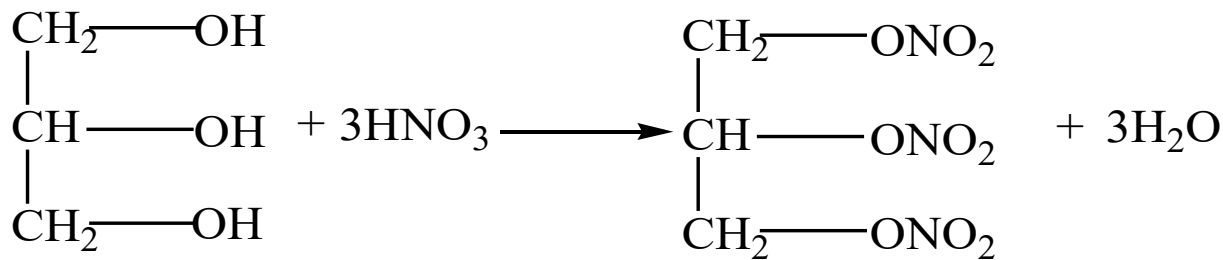


2) 硝酸酯的生成

HNO_3 能很快地和伯醇作用生成酯，和叔醇作用生成烯。硝酸酯有一个特性，那就是它受热会发生爆炸。所以在处理和制备硝酸酯时必须小心。



二硝酸乙二醇酯



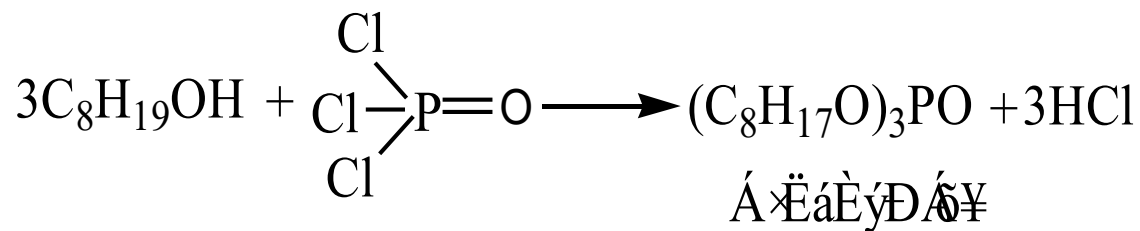
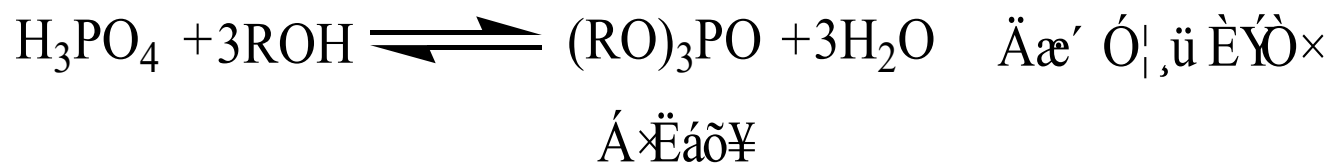
三硝酸甘油酯（硝化甘油）

三硝酸甘油酯，俗称硝化甘油，可以用作炸药。能用于血管舒张，治疗心绞痛和胆绞痛。





3) 磷酸酯的生成

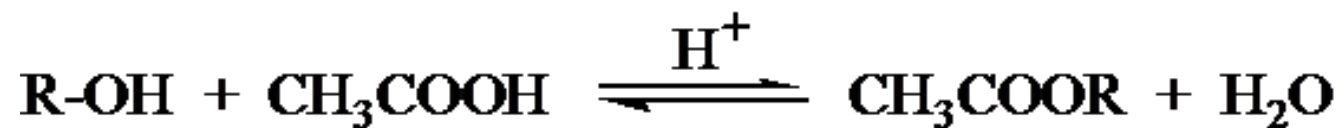


一般磷酸酯是由醇和 POCl_3 作用制得。磷酸酯是一类很重要的化合物，常被用作萃取剂、增塑剂。磷酸酯是有机磷农药的一大类，广泛应用于农业生产。

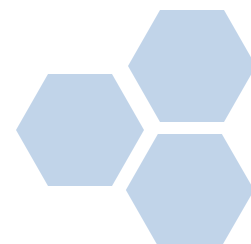




② 与有机酸反应



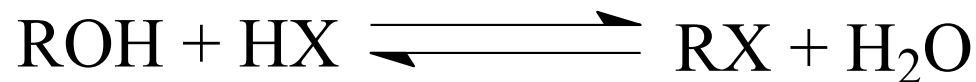
乙酸乙酯的制备实验 视频





(3) 羟基被取代

① 与 HX 反应



不同的氢卤酸与同一种醇反应的活性：



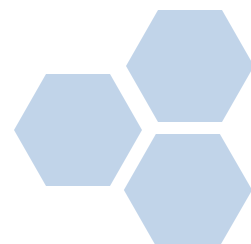
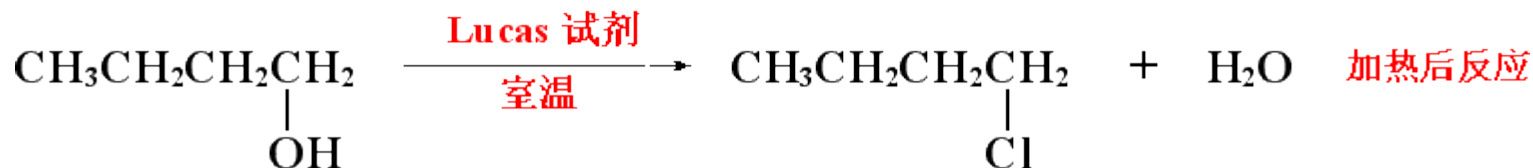
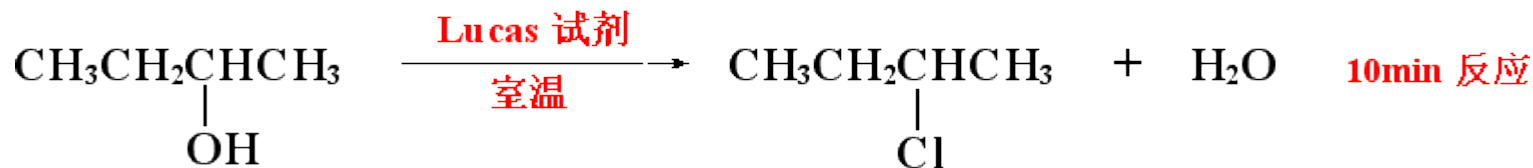
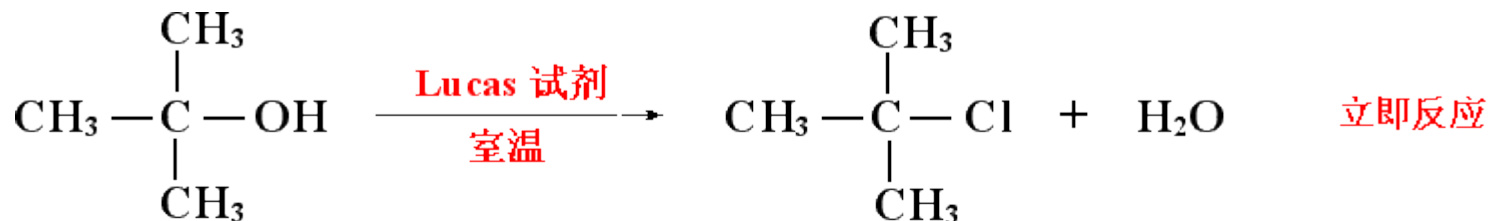
不同的醇与同一种氢卤酸反应的活性：

烯丙醇、苄醇 > 叔醇 > 仲醇 > 伯醇 > 甲醇



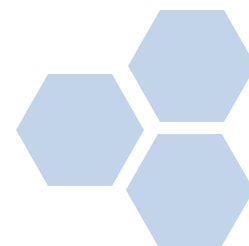
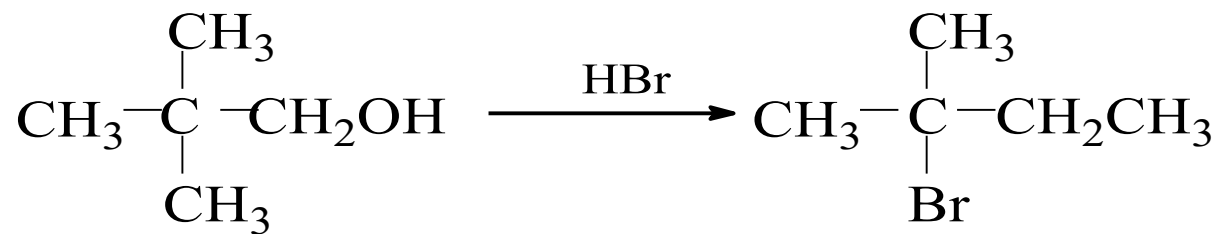


利用醇和盐酸作用的快慢，可以区别一、二、三级醇，所用试剂为 $\text{ZnCl}_2 + \text{HCl}$ 所配成的溶液，称为卢卡斯 (Lucas) 试剂，运用于鉴别六个碳以下的醇。因 C_6 以下的醇溶于 Lucas 试剂，相应的氯代烷则不溶。从出现浑浊所需要的时间可以衡量醇的反应活性。



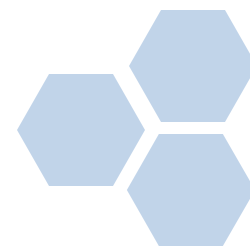
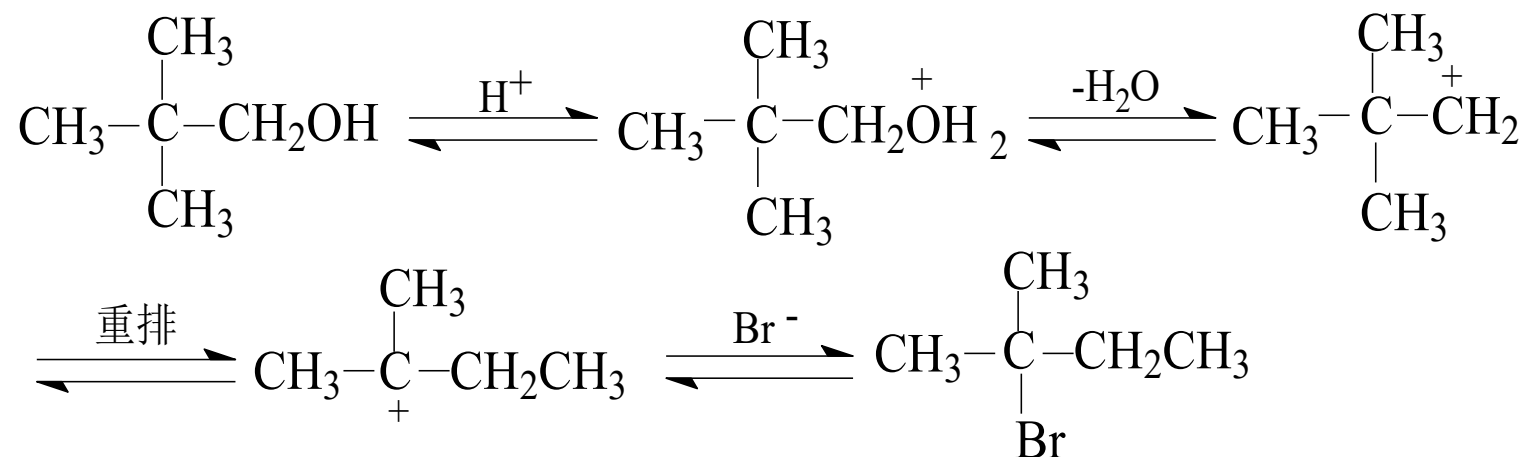


某些醇与氢卤酸反应，也会发生**重排**，生成与反应物结构不一样的卤代烃。如：





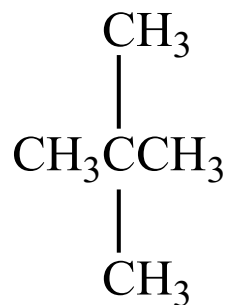
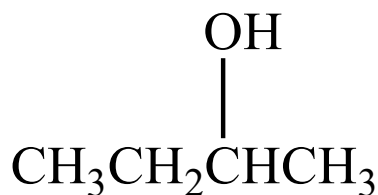
这主要是由于反应过程中生成的伯正碳离子不稳定，**重排为较稳定的叔正碳离子**，再与卤离子作用得产物。



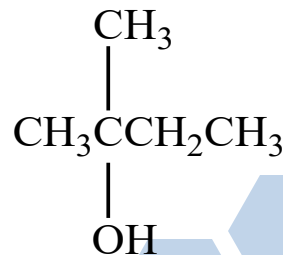
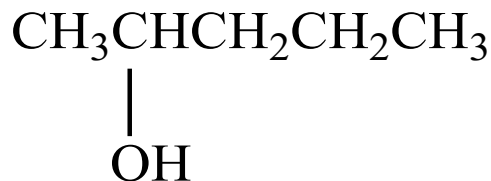
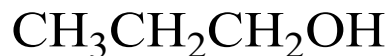


课堂练习

【练习 8-8】 鉴别下列化合物



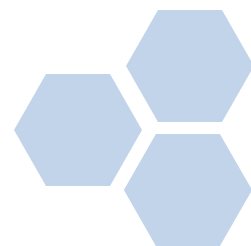
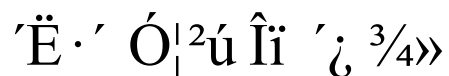
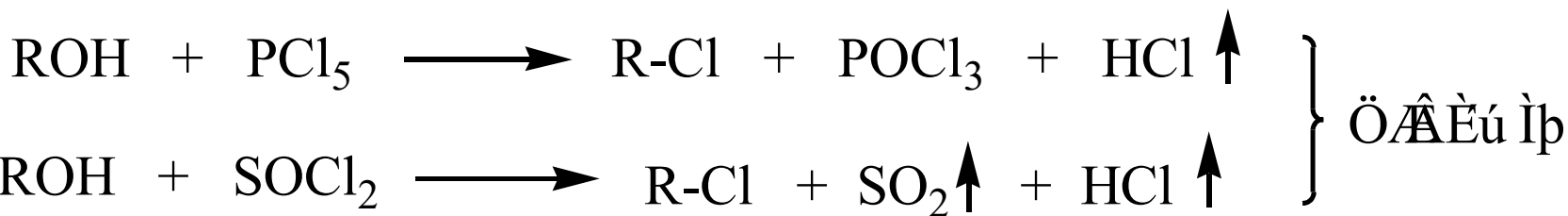
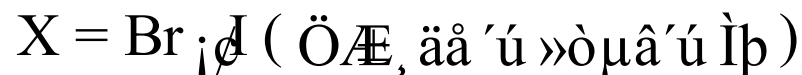
【练习 8-9】 把下列化合物与 HX 反应的速率按由慢到快的顺序排列？





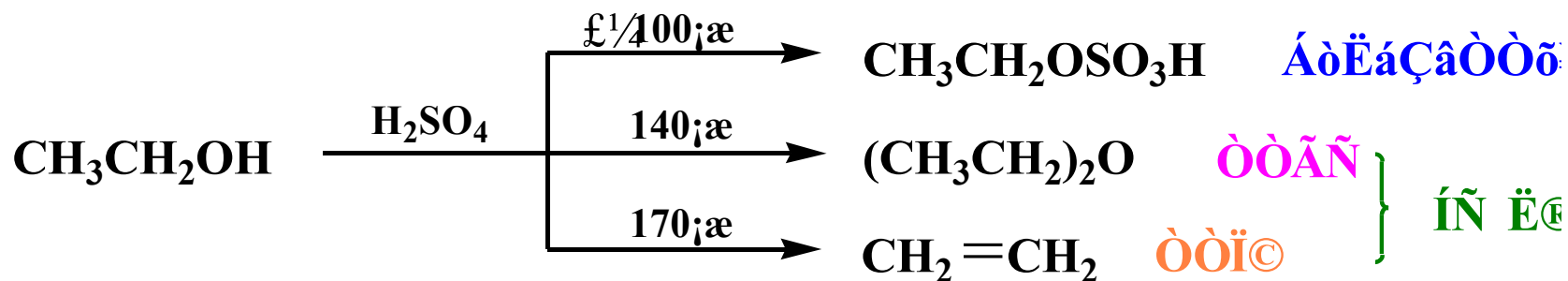
② 与卤化磷或亚硫酸氯反应

醇与三卤化磷反应，得到不发生重排反应的卤代烃，该法用于制备溴代烃或碘代烃。三氯化磷有时会得到副产物亚磷酸酯，用二氯亚砷较好。

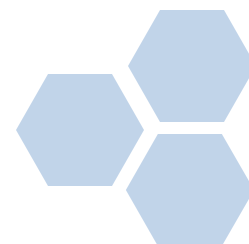




(4) 脱水反应——分子内和分子间脱水



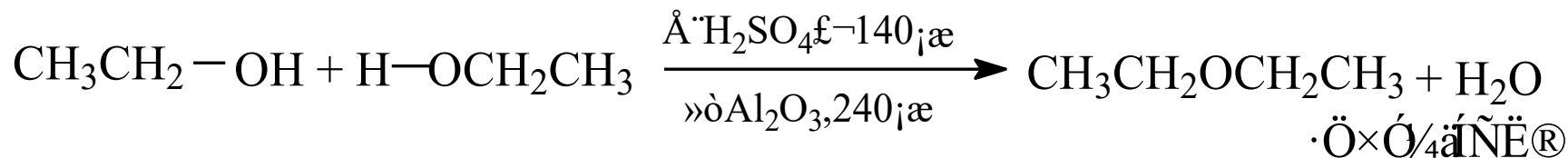
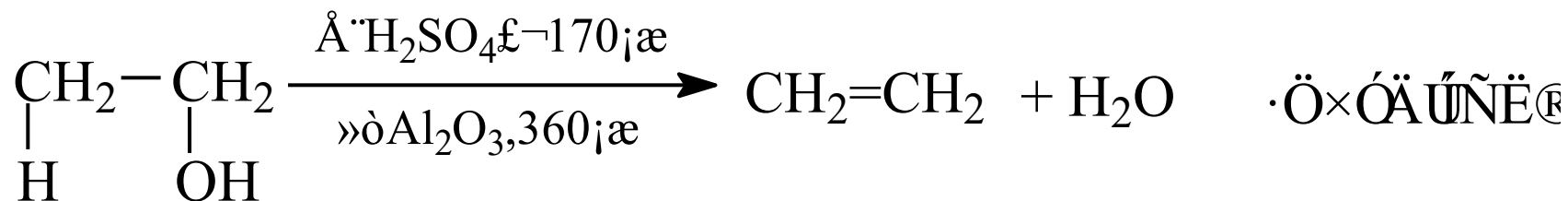
有两种方式：较低温度下发生分子间脱水生成醚；
较高温度下发生分子内脱水生成烯烃。



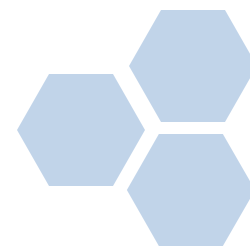


常用的脱水剂有硫酸、氧化铝等。

例如：

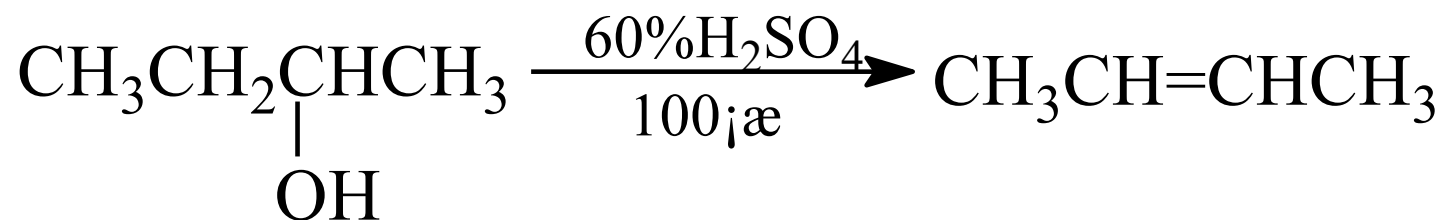


不同的醇脱水的活性也不同：叔醇 > 仲醇 > 伯醇

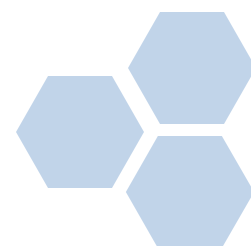




醇分子内脱水符合**查依采夫（ Saytzeff ）**规则：醇分子中的羟基与**含氢少**的 β - 碳原子上的氢脱去一分子水，生成含烷基较多的烯烃。



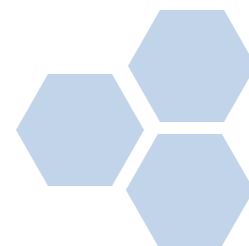
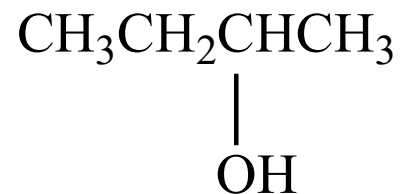
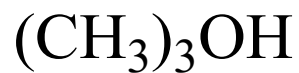
（乙醇的脱水反应动画）





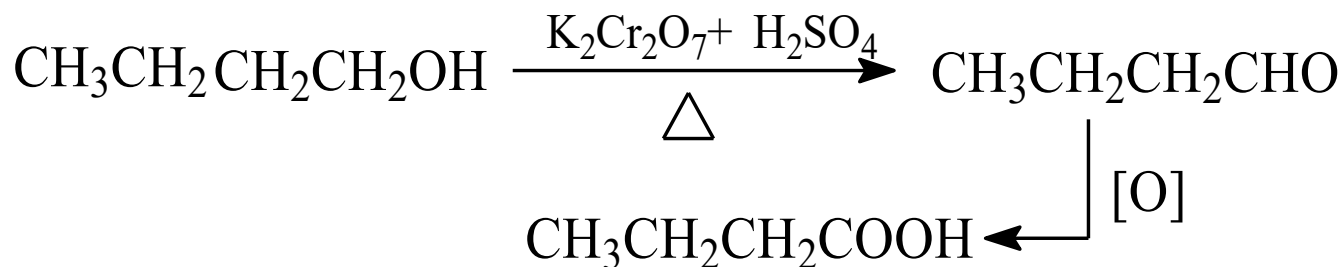
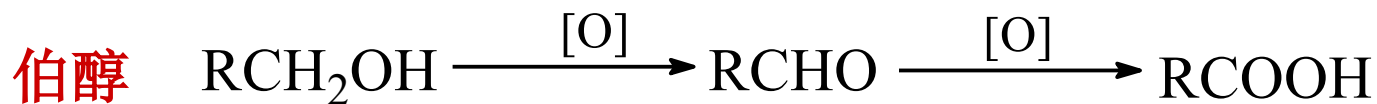
课堂练习

【练习 8-10】 指出下列哪个醇最易脱水？写出反应方程式。

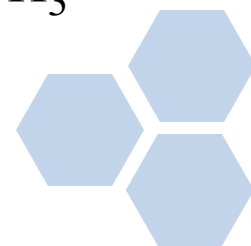
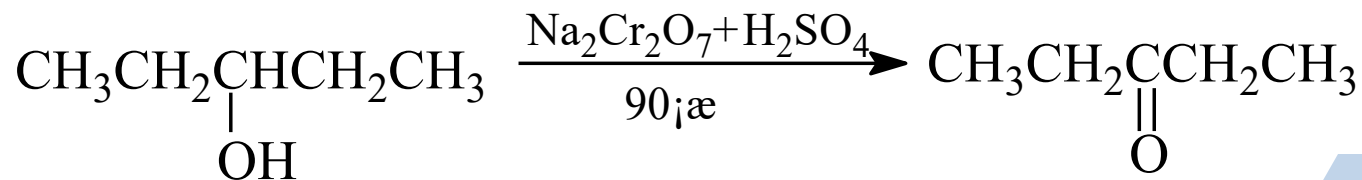
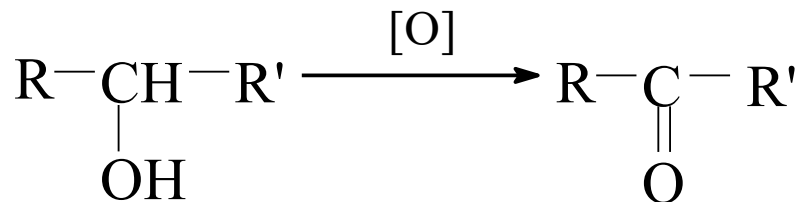




(5) 氧化反应 (α -H 被氧化)



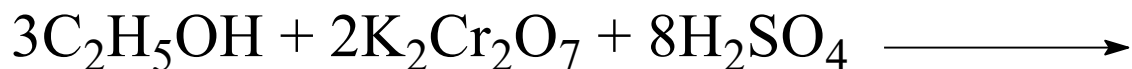
仲醇





叔醇 没有 α -H，在通常情况下不被氧化。

应用： 制成 “**测酒仪**” 原理：



现象： 颜色由**橙**变**绿**

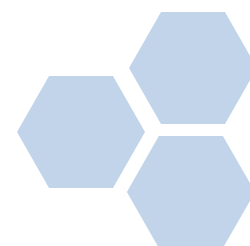
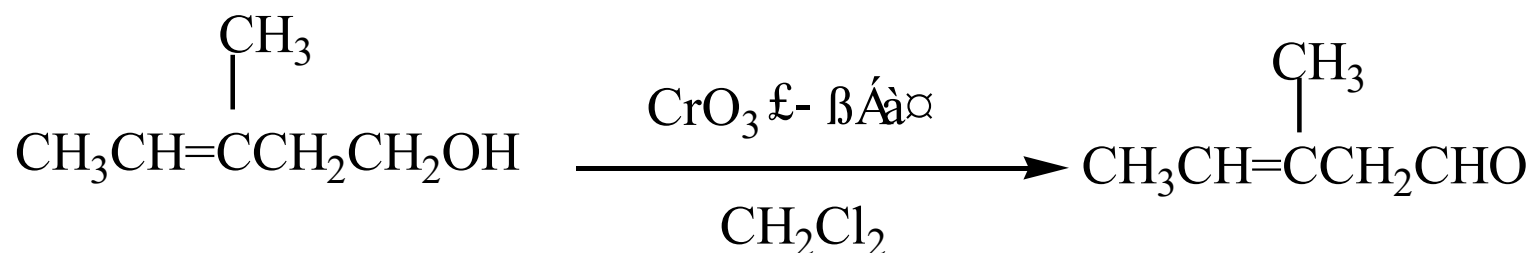


测酒仪图片



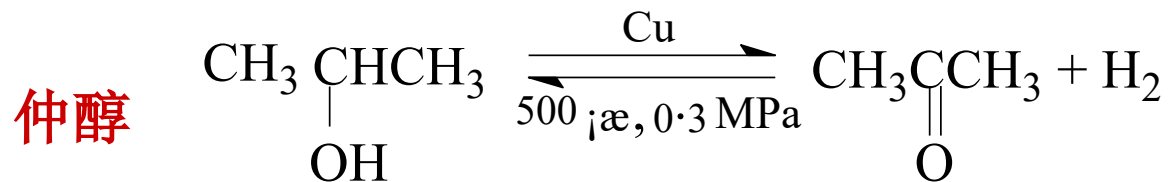
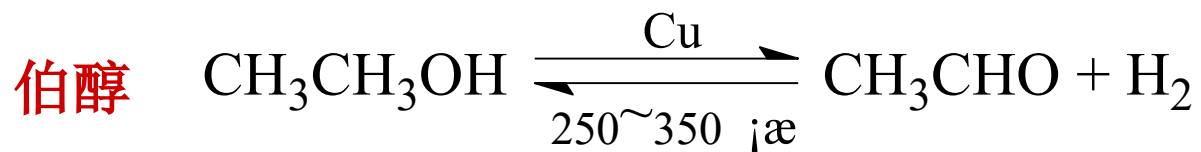


由于醛很容易被氧化成酸，故伯醇氧化制醛时，我们可用特殊的氧化剂，如：氧化铬—吡啶络合物，产物可停留在醛一步。且碳碳双键、三键不影响。

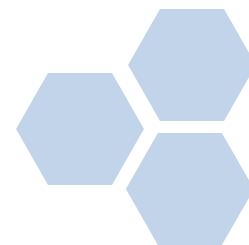




(6) 脱氢反应



叔醇分子中没有 $\alpha - \text{H}$ ，不发生脱氢反应。





课堂练习

【练习 8-11】 写出 2- 丁醇与下列试剂反应得到的主要产物

(1) PBr_3

(2) PCl_5

(3) SOCl_2

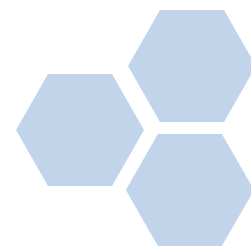
(4) Na

(5) HBr

(6) Cu (加热)

(7) $\text{K}_2\text{CrO}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$

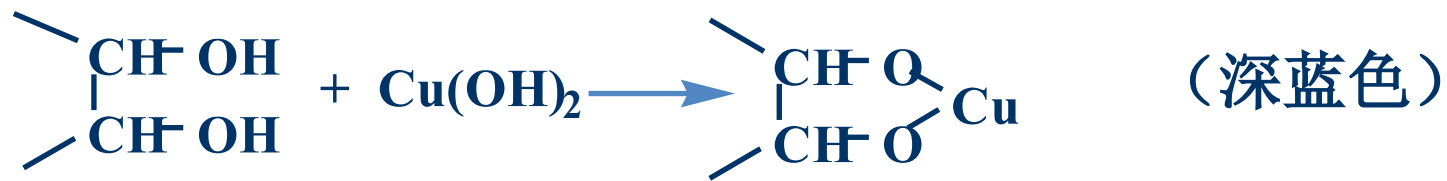
(8) 浓硫酸， 170°C



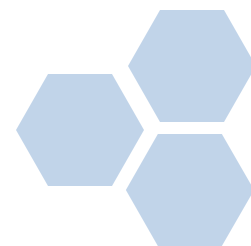
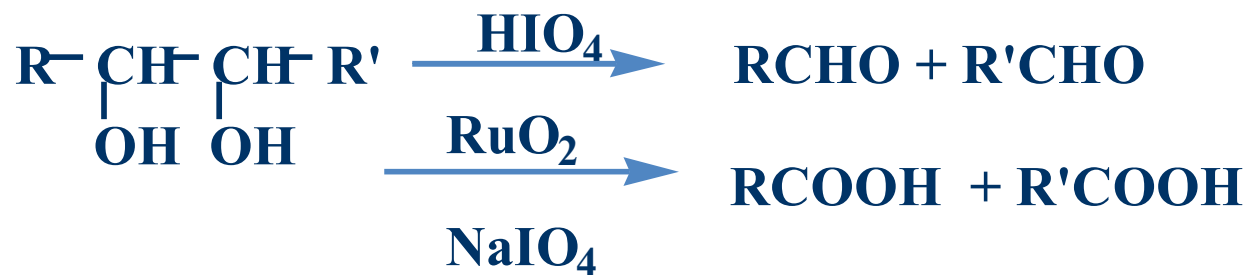


(7) 多元醇的反应

① 与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的反应



② 高碘酸氧化





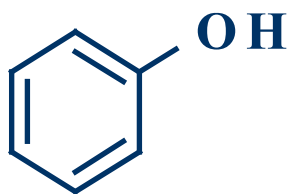
第二节 酚

一、酚的结构：

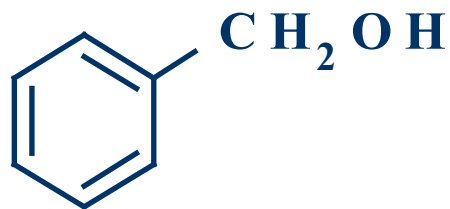
sp^2

$\text{Ar}-\text{OH}$

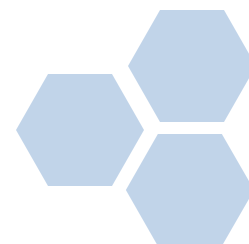
OH 直接与芳环相连



酚

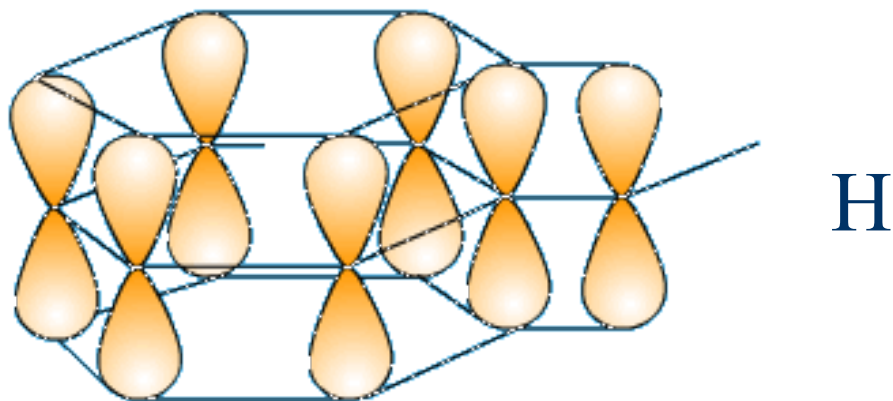


醇



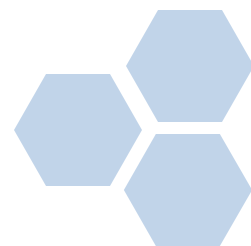


酚羟基中氧原子的 p 轨道与苯环的大 π 键形成 p- π 共轭，如图



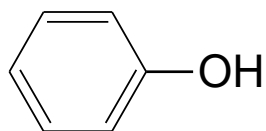
p- π 共轭的结果:

氧的 p 电子云向苯环移动，苯环电子云密度增加，受到活化更易于取代反应；另一方面，使氢更易离去。

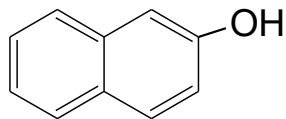




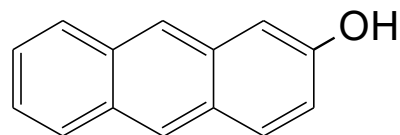
二、酚的分类



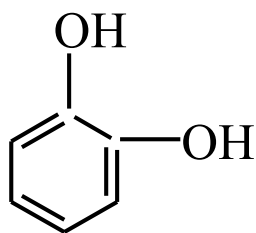
苯酚



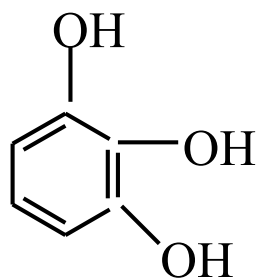
萘酚



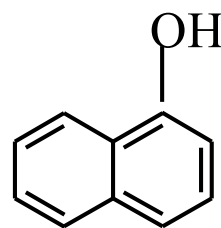
蒽酚



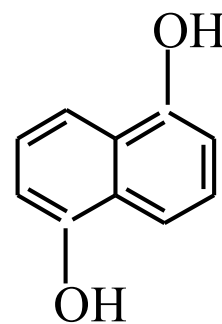
1,2-二羟基苯



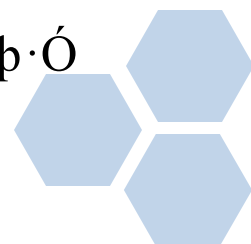
1,2,3-三羟基苯



1-萘酚



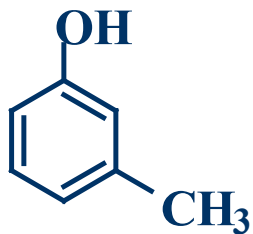
1,5-萘二酚



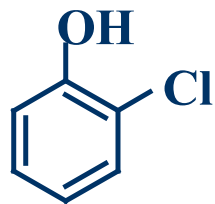


三、酚的命名：

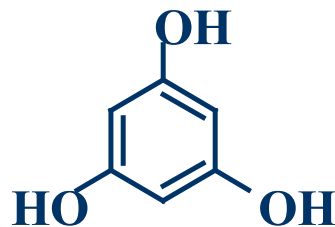
在酚名字前加上芳环的名字作为母体前面加上其它取代基的名称和位次。



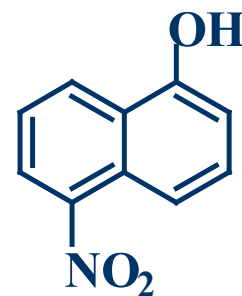
间甲苯酚



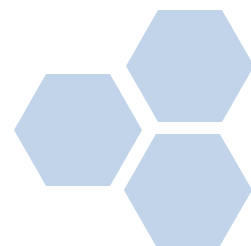
邻氯苯酚



1,3,5- 间苯三酚



5- 硝基 - α - 萘酚

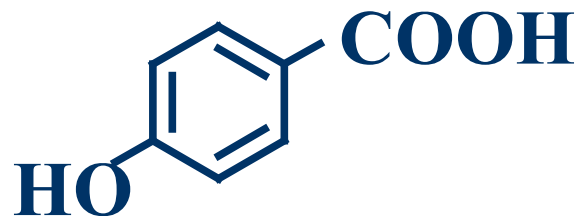




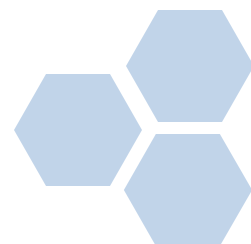
有时可以把 OH 作为取代基来命名：

命名按照官能团优先规则

$\text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{COOR} > \text{CONH}_2 > \text{CN} > \text{CHO} > \text{COR} > \text{OH} > \text{NH}_2 > \text{OR} > \text{R} > \text{X} > \text{NO}_2$



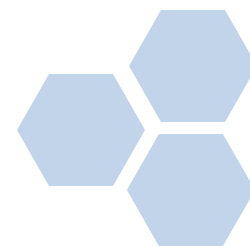
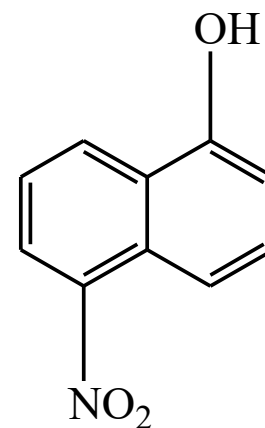
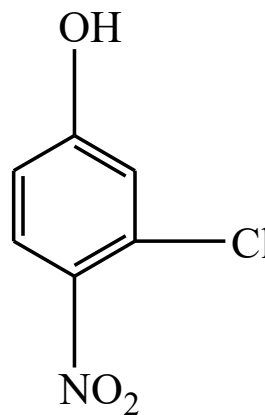
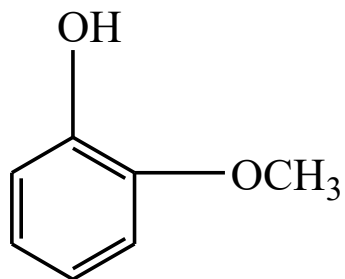
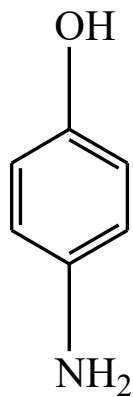
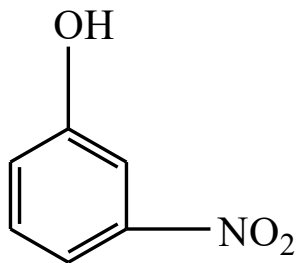
对羟基苯甲酸





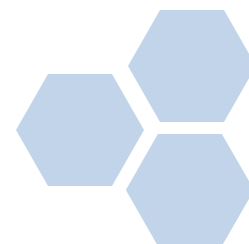
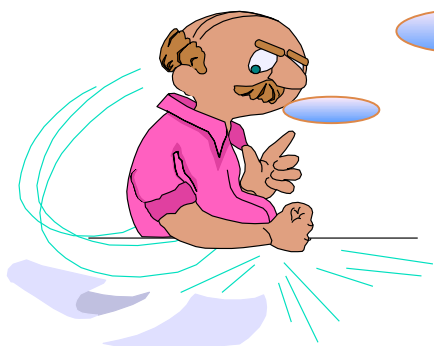
课堂练习

【练习 8-13】 命名下列化合物





酚有哪些物理性质？



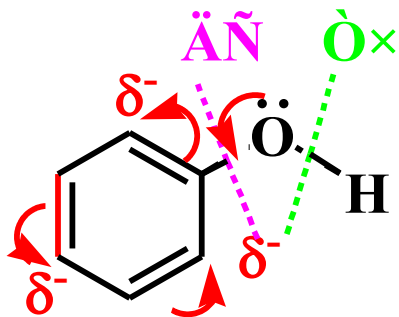


四、酚的性质

1. 酚的物理性质（略）

2. 酚的化学性质

(1) 结构与反应性



O 上的
未公用
电子与
苯环共
轭（p-
 π ）

a. C-O 键加强

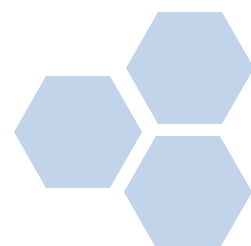
不发生 OH 的取代

b. O-H 削弱

酸性比醇强

c. 电子云向苯环转移

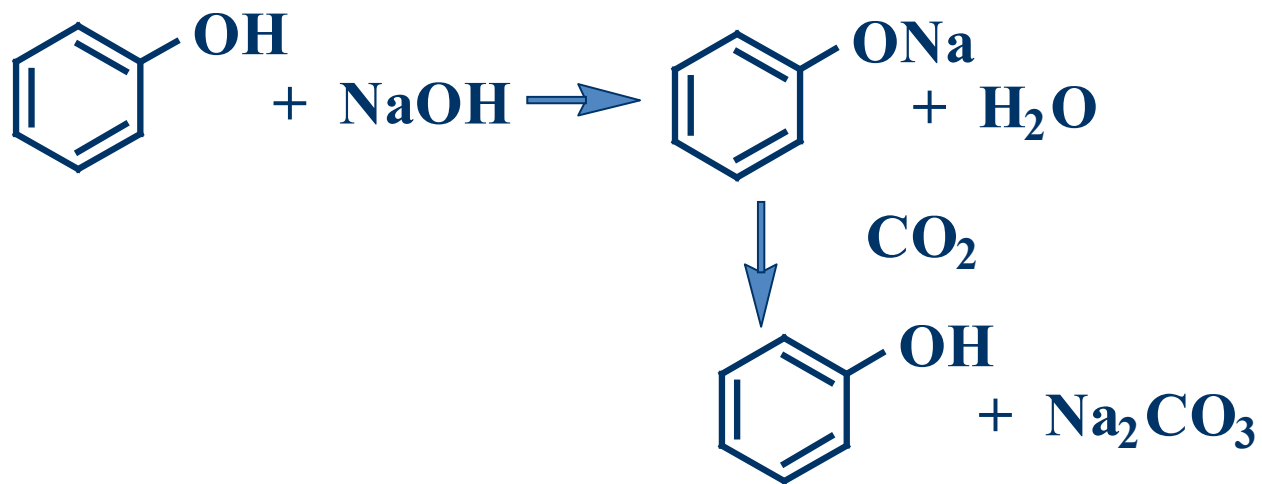
邻对位亲电取代活性增大



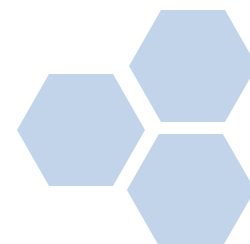


(2) OH 上的反

应 酚的酸性:



酸性比碳酸弱



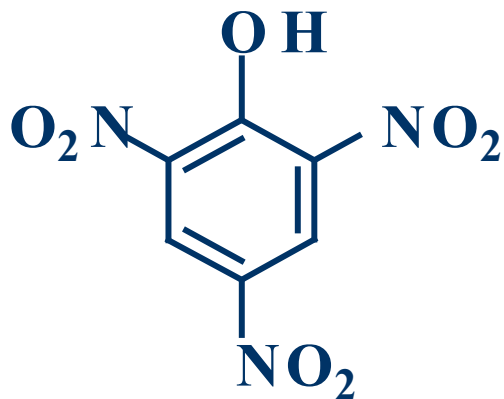


酸性:

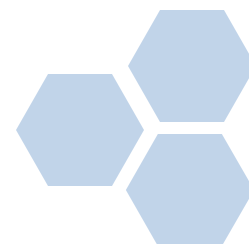


pKa : 6.38 ~10 14-15 15~19

当酚的邻对位上有强吸电子基时，酸性增强

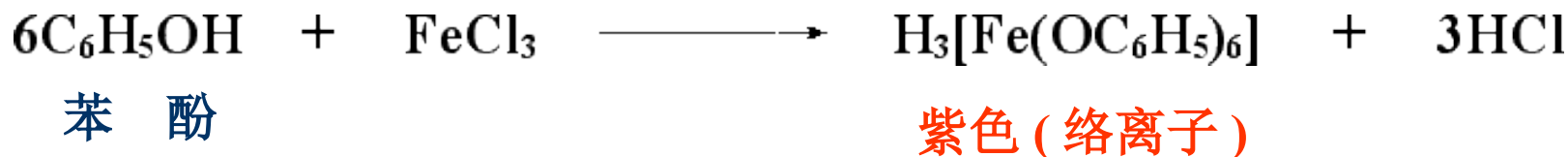


苦味酸 $\text{pKa} \leq 1$





② 与 FeCl_3 的显色反应



大多数酚与三氯化铁溶液作用能生成带颜色的络离子。不同的酚所产生的颜色不同，这种颜色反应，可作为酚的定性分析。

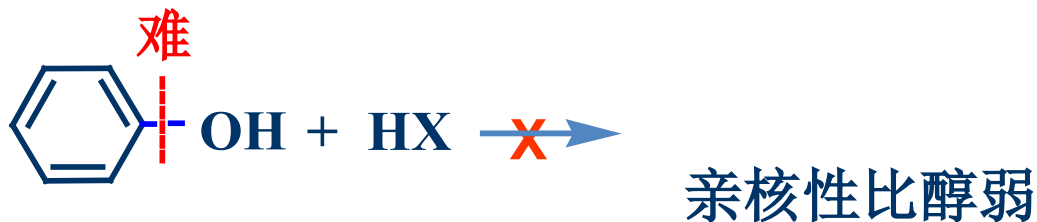
与三氯化铁的颜色反应并不限于酚，凡具有烯醇型结构的化合物，都可发生这种颜色反应。

化合物	所显颜色	化合物	所显颜色
苯 酚	紫色	对甲苯酚	蓝色
邻苯二酚	绿色	1,2,4 - 苯三酚	蓝绿色
对苯二酚	暗绿色结晶	1,2,3 - 苯三酚	淡棕红色



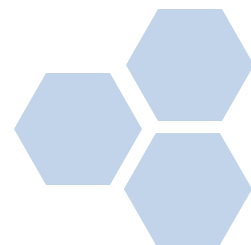
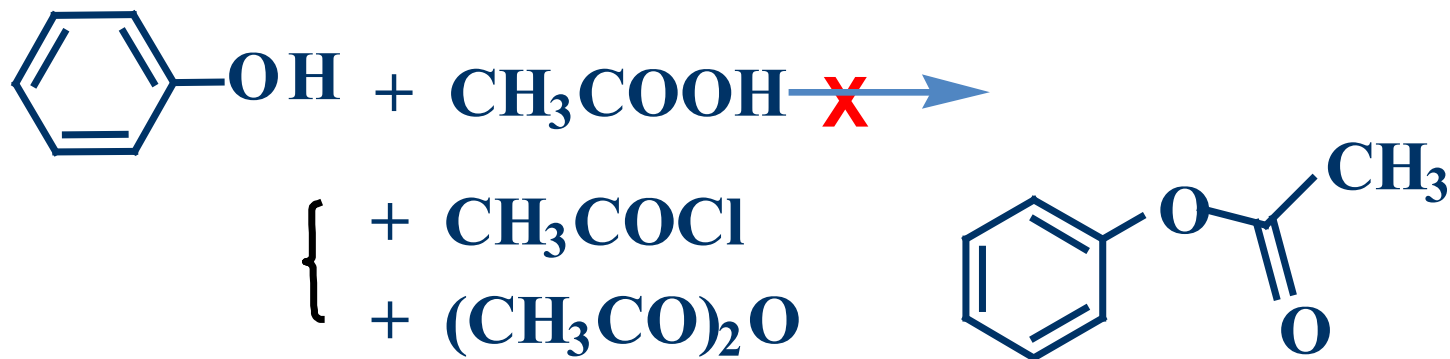


③ 酚羟基上的其他反应:



成酯

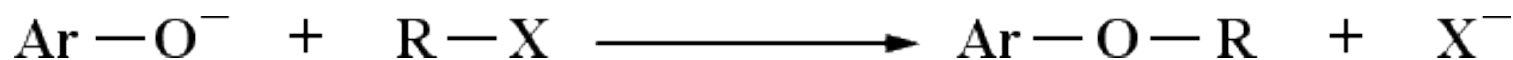
:



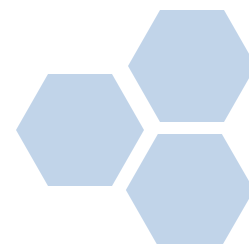
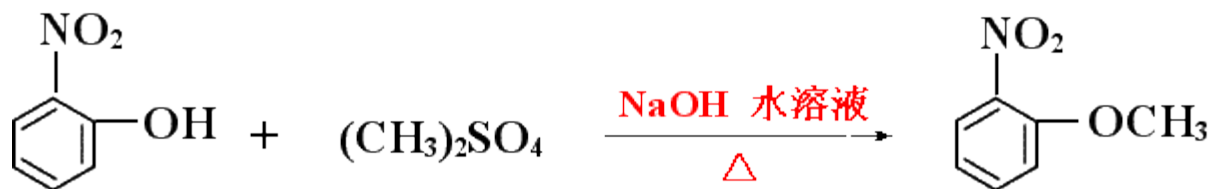
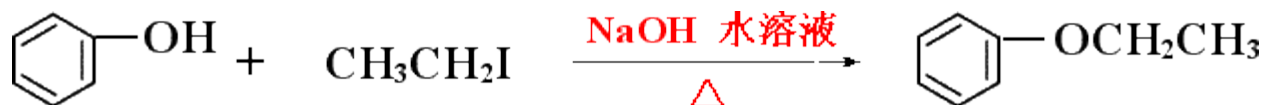


成醚:

酚醚不能由酚羟基间直接失水制备，必须用间接的方法。
由酚钠与卤代烃或硫酸二烷基酯作用，实际上就是酚负离子作为亲核试剂与卤代烃反应。



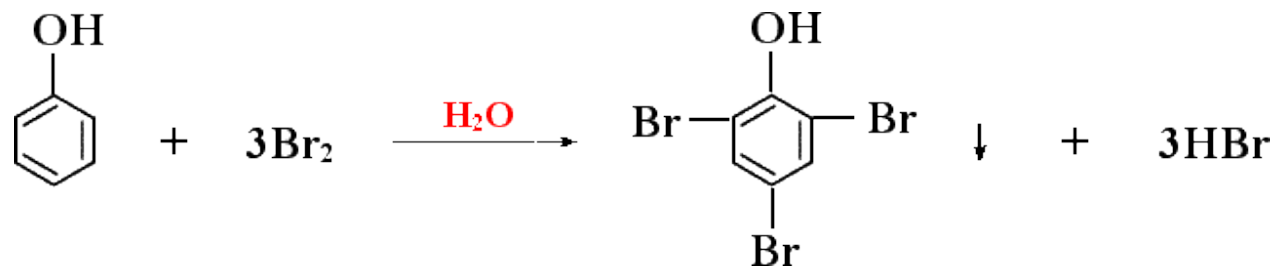
如:



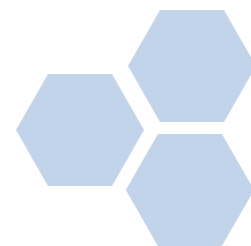
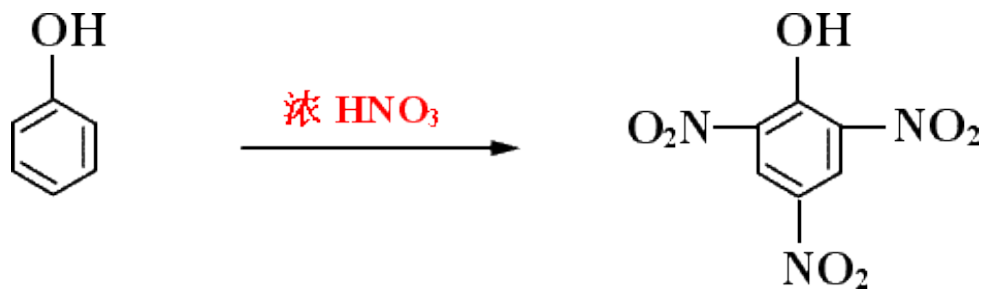
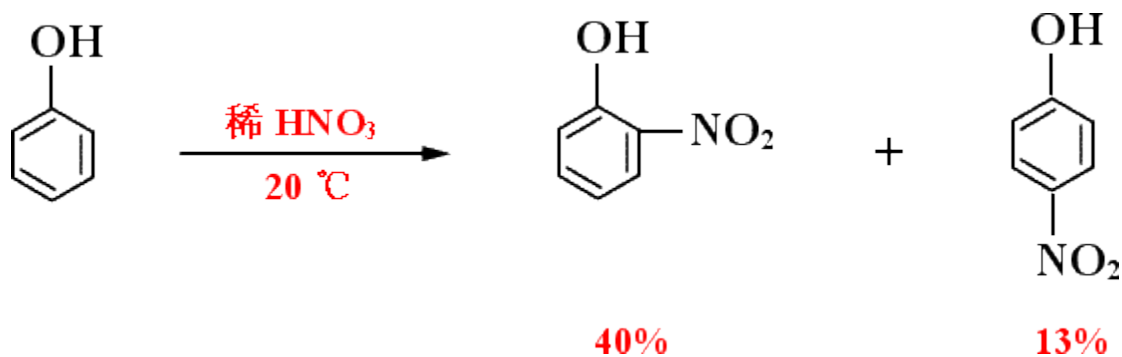


(2) 芳环上的反应

① 卤代

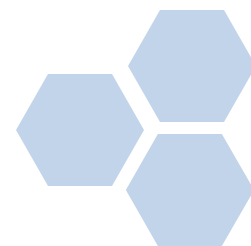
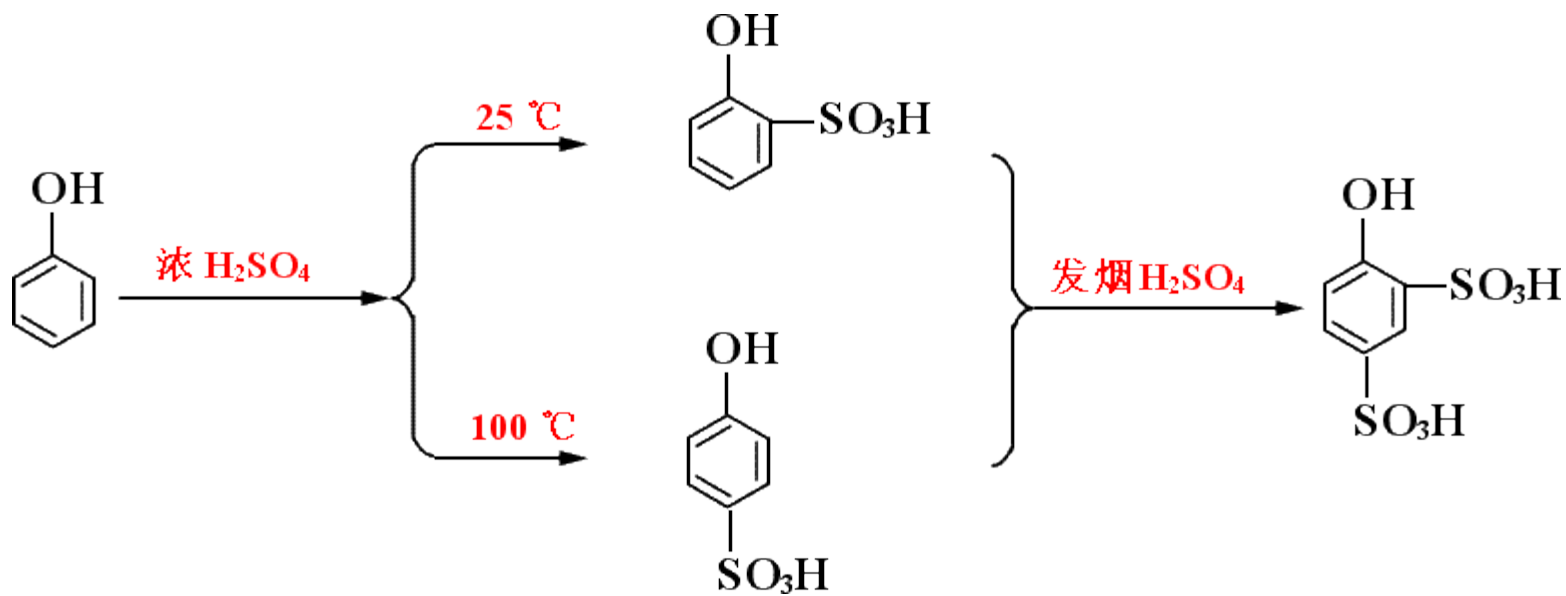


② 硝化





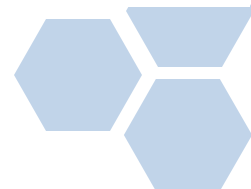
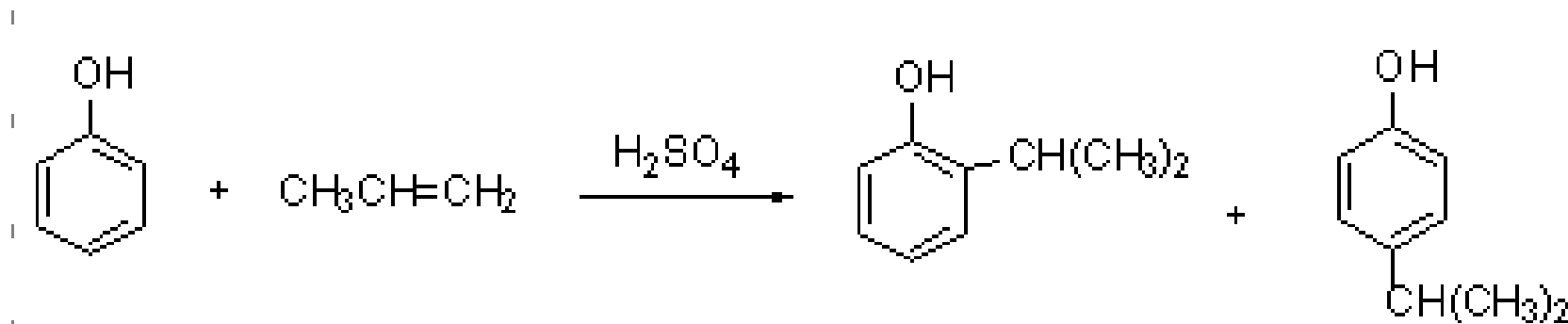
③ 磺化





④ 傅瑞德尔 - 克拉夫茨反应

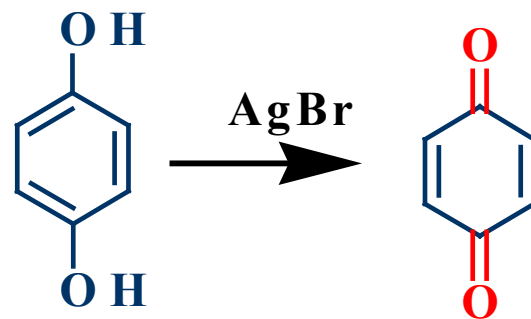
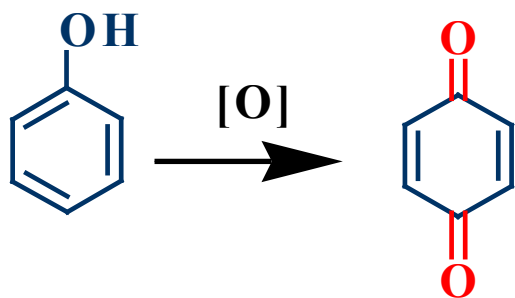
酚容易进行傅瑞德尔 - 克拉夫茨烷基化反应，产物以对位产物为主。如果对位有取代基时，则生成邻位产物。烷基化试剂常常是烯烃或醇，浓硫酸、磷酸或酸性离子交换树脂为催化剂。





(3) 氧化 - 还原反应

① 氧化



(显影)

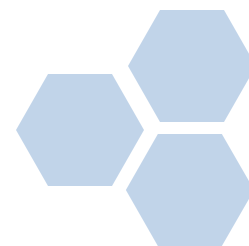
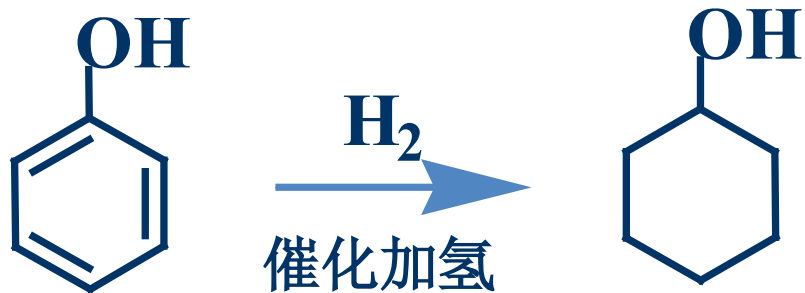




② 还

原

催化加氢：





第三节 醚

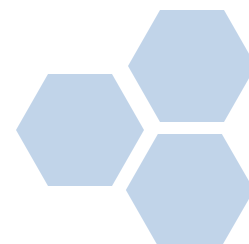
一、醚的结构

官能团： C-O-C (醚键)

醚的通式： R-O-R Ar-O-Ar Ar-O-R

单醚： R-O-R Ar-O-Ar ;

混醚： R-O-R' Ar-O-R



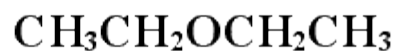


二、醚的分类

醚

饱和醚

如：



(简单醚)



(混合醚)

不饱和醚

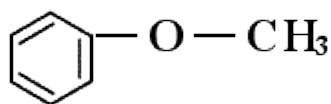
如：



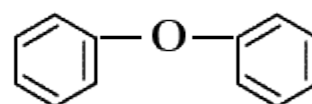
(混合醚)

芳醚

如：



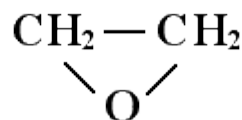
(混合醚)



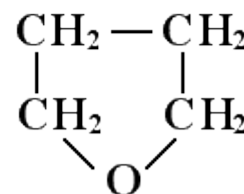
(单醚)

环醚

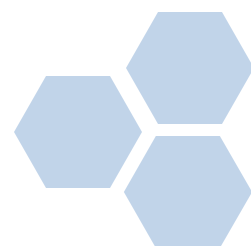
如：



(环氧乙烷)



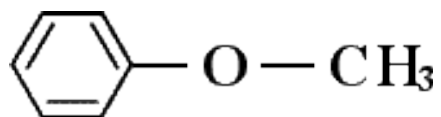
(四氢呋喃)





三、命名

用两个烃基来命名

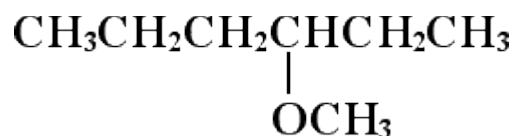


苯甲醚



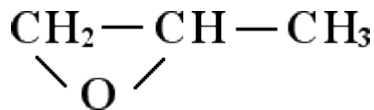
甲乙醚

结构复杂的醚——大烃基作为母体，剩下的 RO 作取代基

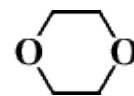


3-甲氧基己烷

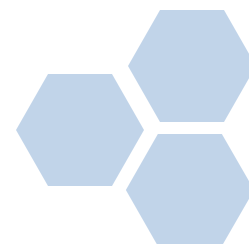
环醚：



1,2-环氧丙烷



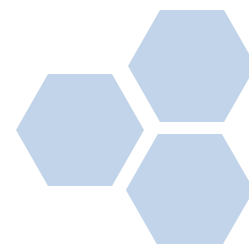
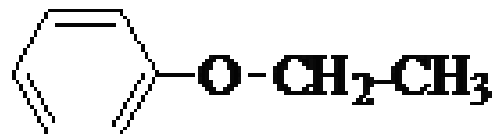
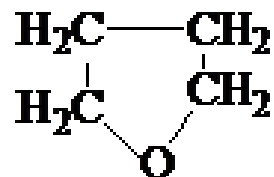
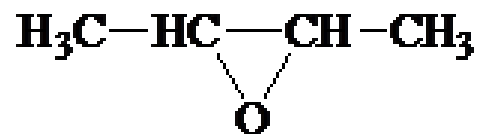
1,4-二氧六环





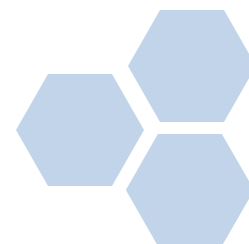
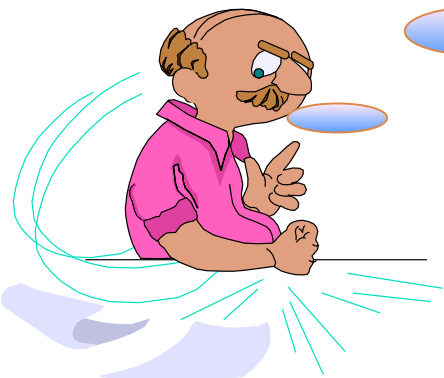
课堂练习

命名下列物质





醚有哪些物理性质？





四、醚的性质

1、醚的物理性质

大多数醚为无色、易挥发、易燃烧液体（尤其是乙醚）。醚分子间不能以氢键相互缔合，沸点与相应的烷烃接近，比醇、酚低的多。

醚分子有极性，且含有电负性较强的氧，所以在水中可以与水形成氢键，因此在水中有一定的溶解度，溶解度比烷烃的大。

醚能溶解许多有机物，并且活性非常低，是良好的有机溶剂。





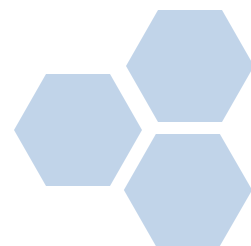
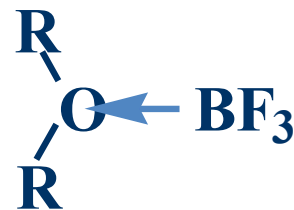
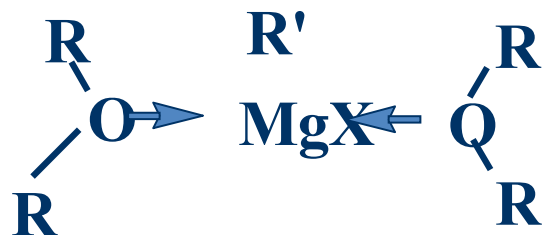
2. 醚的化学性质

(1) 形成烺盐



溶于冷浓硫酸中

与缺电子化合物络合

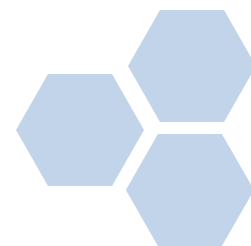
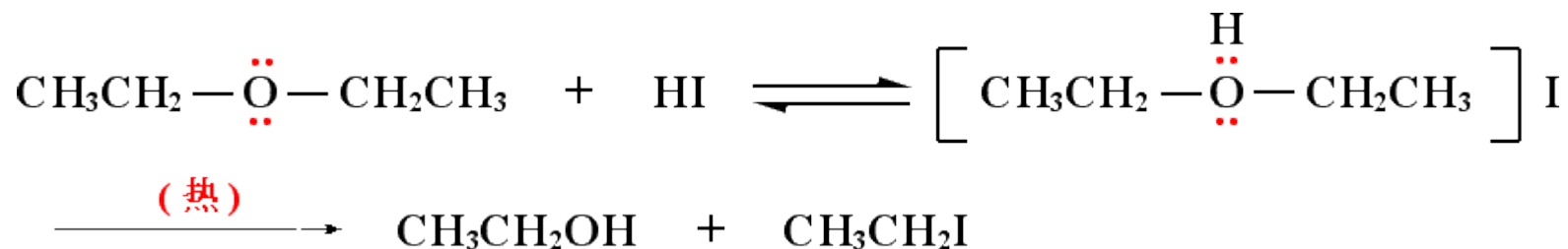




(2) 醚键的断裂:

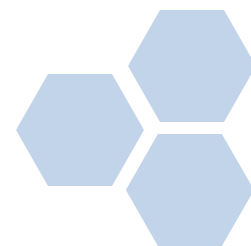
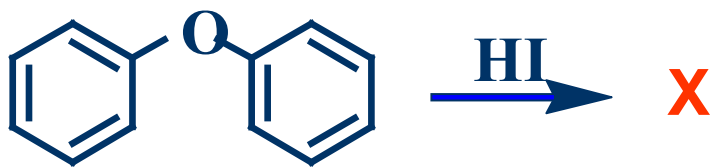
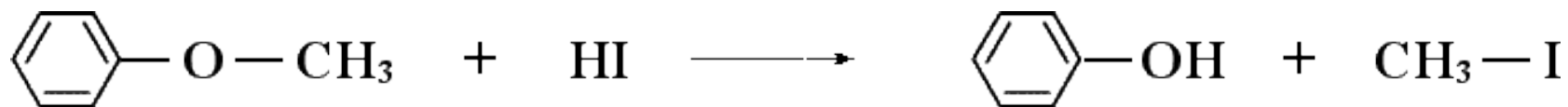


例如:



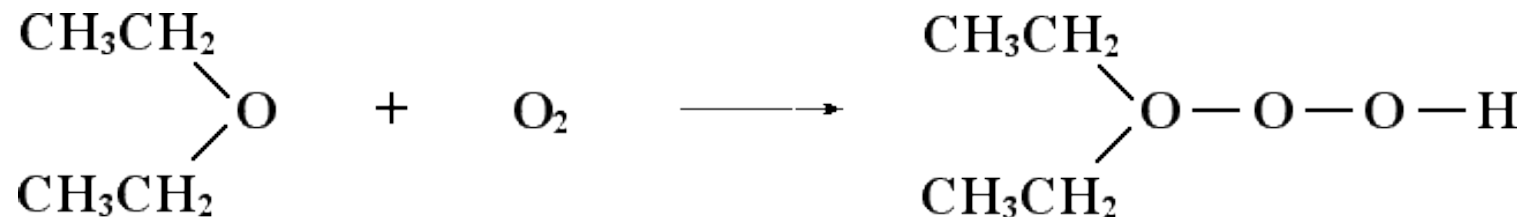


选择断裂





(3) 过氧化物的形成



加热易爆炸

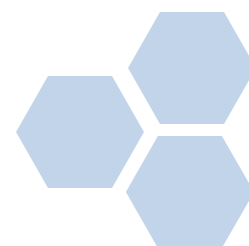
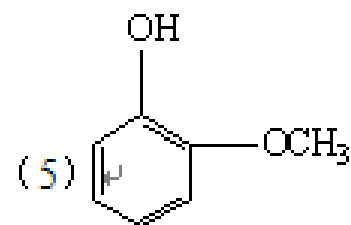
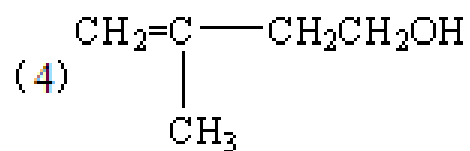
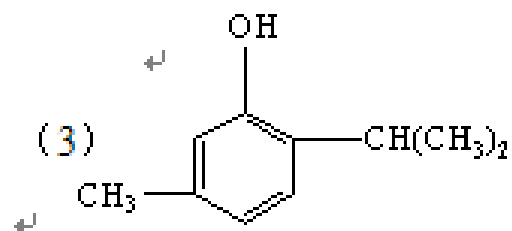
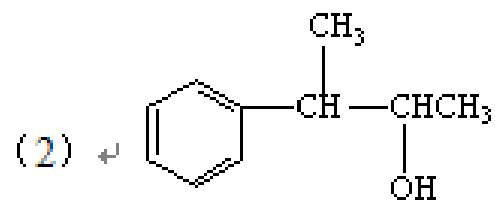
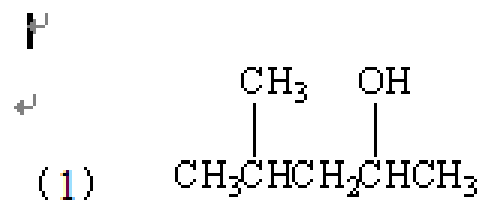
可用 KI- 淀粉试纸检验，先用 5%FeSO₄ 振摇，干燥，重蒸再用。





课堂练习

命名下列化合物





Thank you

