

第十章 醇和醚



学习要求

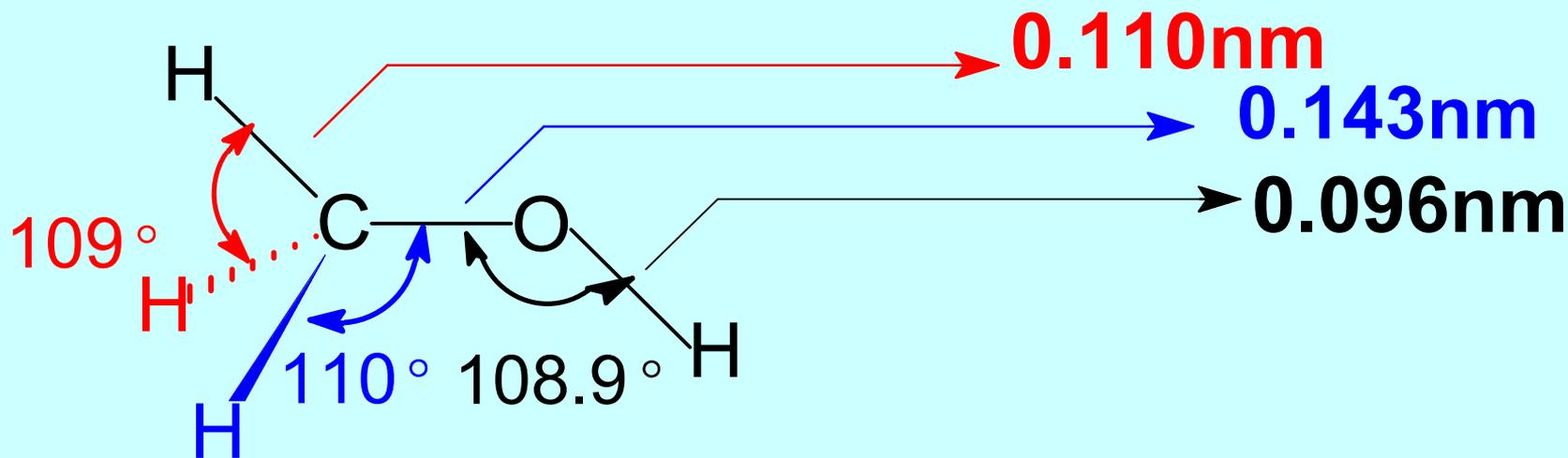
1. 掌握醇、醚的结构特点与化学性质的差异。
2. 熟练掌握醇、醚的化学反应与鉴别方法。
3. 掌握醇、醚的主要制备方法和重要用途。
4. 进一步理解和判断消除反应与亲核取代的竞争。

第一部分 醇

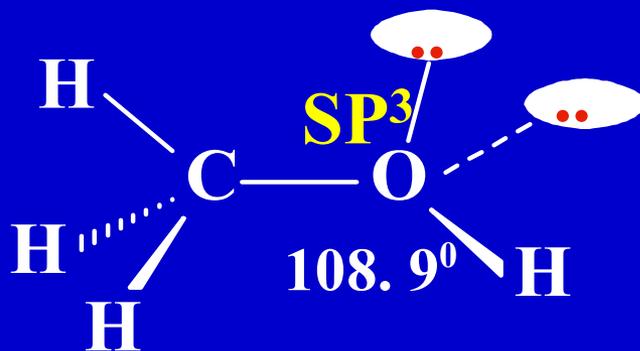
10.1 醇的结构、分类、异构和命名

10.1.1 醇的结构

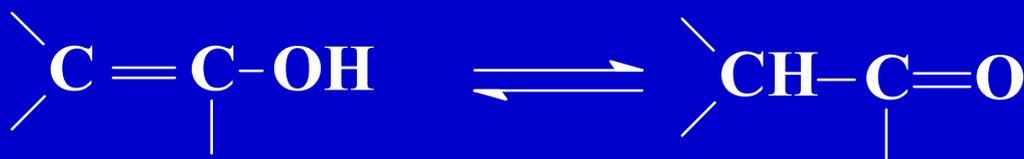
醇可看作是 H_2O 分子中的一个H原子被烷基取代后的衍生物。



结构特点:



(1) —OH 与饱和碳原子 (SP^3) 直接相连。



(2) 饱和碳原子上只连有一个羟基。



10.1.2 醇的分类

└ 按烃基分类

① 饱和醇	饱和烃基	环己醇
② 不饱和醇	不饱和烃基	烯丙醇
③ 芳醇	分子中含苯环	苯甲醇 (苄醇)

└ 按羟基连碳原子分类

① 伯醇	羟基与伯碳相连	正丁醇	第一醇
② 仲醇	羟基与仲碳相连	仲丁醇	第二醇
③ 叔醇	羟基与叔碳相连	叔丁醇	第三醇

└ 按羟基的数目分类

① 一元醇	有一个羟基	乙醇
② 二元醇	有二个羟基	乙二醇
③ 多元醇	有二个以上羟基	丙三醇

10.1.3 醇的异构和命名

同分异构 {
碳架异构
官能团位置异构
旋光异构



丁醇还和下列相同碳原子数的醚构造异构:



某些环醇和烯醇还有顺反异构

结构简单的醇可用习惯法或衍生物法来命名。

1. 习惯命名法

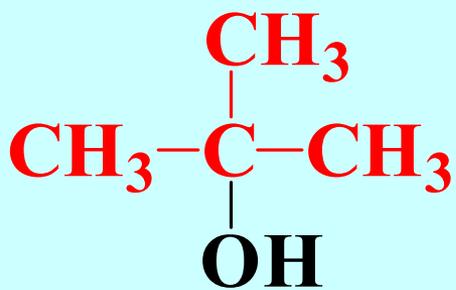
适合低级一元醇，只需在相应烃基名后加“醇”即可。异构体分别用正、异、仲、叔、新等来表示其结构。如：



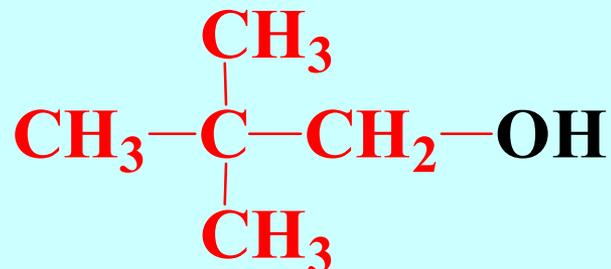
正丁醇



仲丁醇



叔丁醇



新戊醇

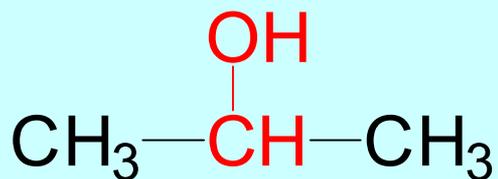
2. 衍生物命名法

以甲醇为母体，其它醇看作是甲酸的烃基衍生物。

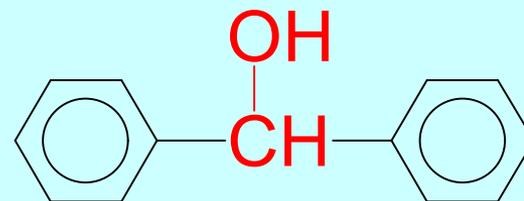
如：



甲醇



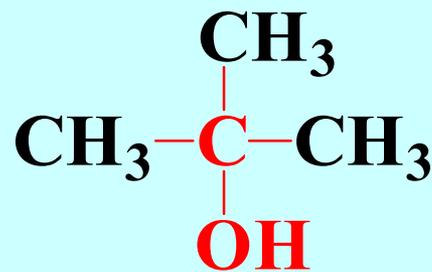
二甲基甲醇



二苯基甲醇



甲基乙基甲醇



三甲基甲醇

3. 系统命名法

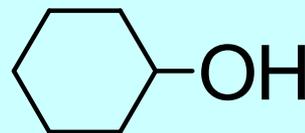
① 选主链

选连有羟基的最长碳链为主链。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

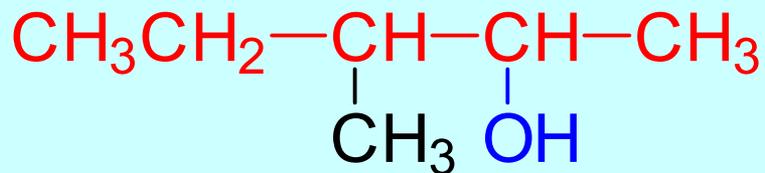


2-丁醇

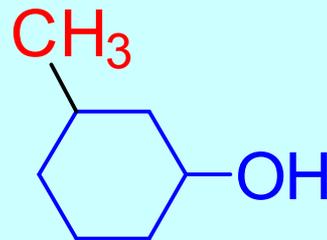
环己醇

② 主链编号

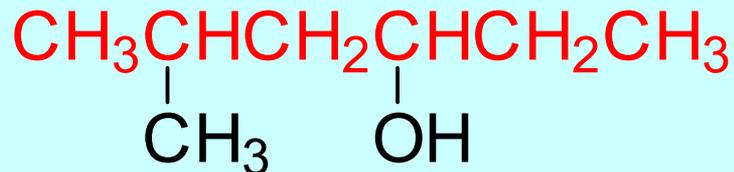
开链醇应从靠近羟基的一侧开始编号，使羟基有最小的位置，环醇则从连有羟基的碳原子开始编号。例：



3-甲基-2-戊醇



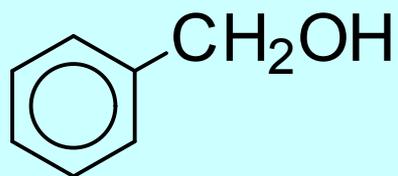
3-甲基环己醇



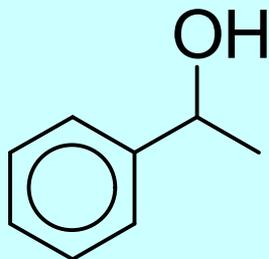
5-甲基-3-己醇

④ 含有芳基

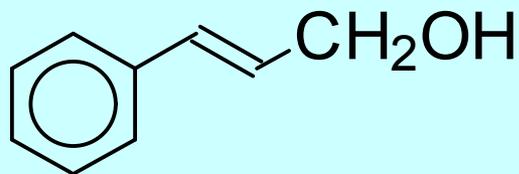
一般将苯基看作取代基。



苯（基）甲醇



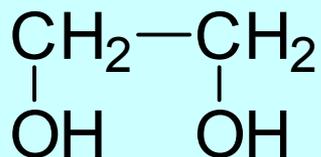
1-苯乙醇



3-苯基-2-丙烯-1-醇

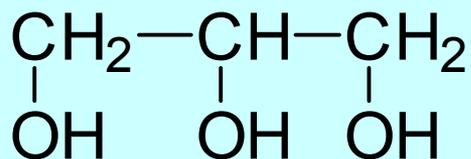
⑤ 多元醇

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。



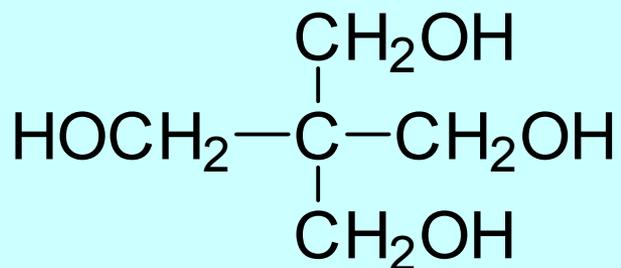
1,2-乙二醇

甘醇



1,2,3-丙三醇

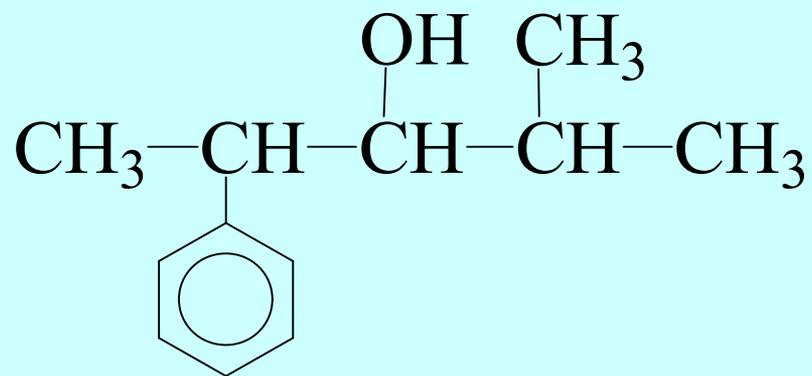
甘油



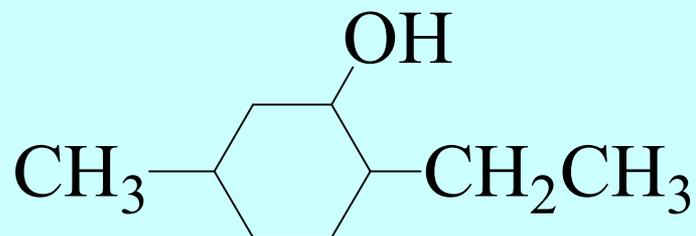
2,2-二羟甲基-1,3-丙二醇

季戊四醇

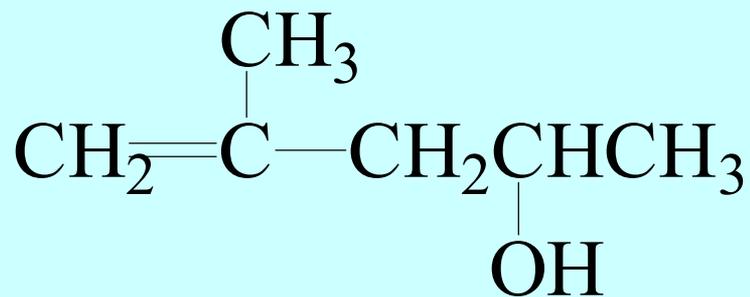
练习:



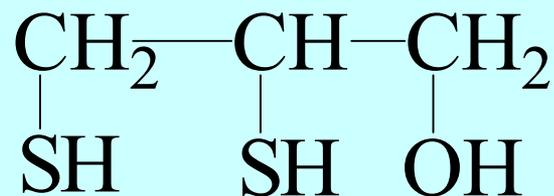
2-甲基-4-苯基-3-戊醇



5-甲基-2-乙基环己醇



4-甲基-4-戊烯-2-醇



2,3-二巯基丙醇

10.2 醇的制法

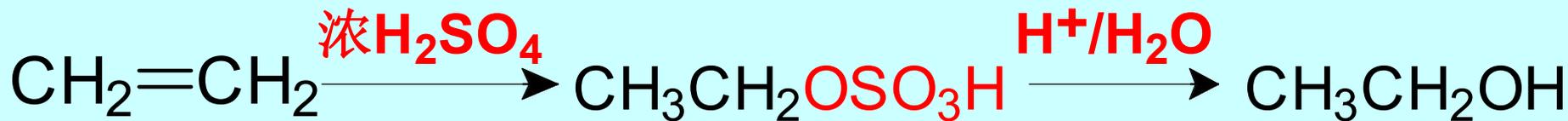
10.2.1 烯烃的酸催化水合法

烯烃水合法有直接水合法和间接水合法两种。

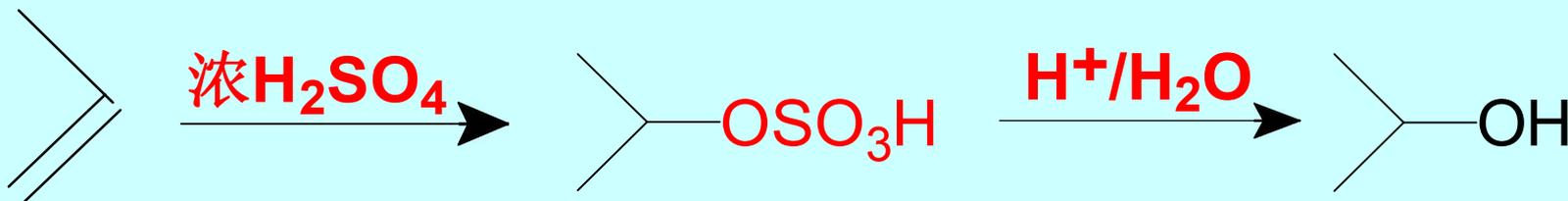
10.2.1.1 直接水合法 以磷酸为催化剂



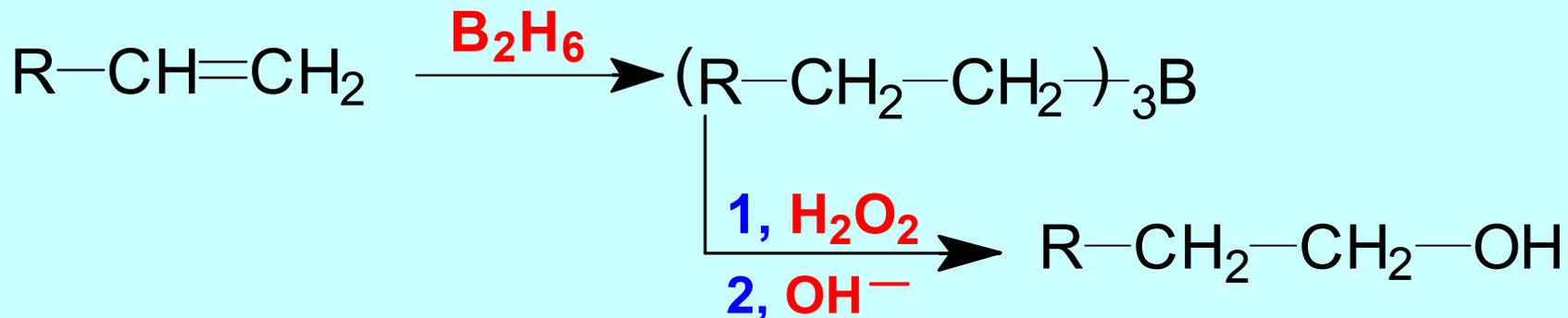
10.2.1.2 间接水合法



此两种方法若用不对称烯烃反应，遵守马氏规则。



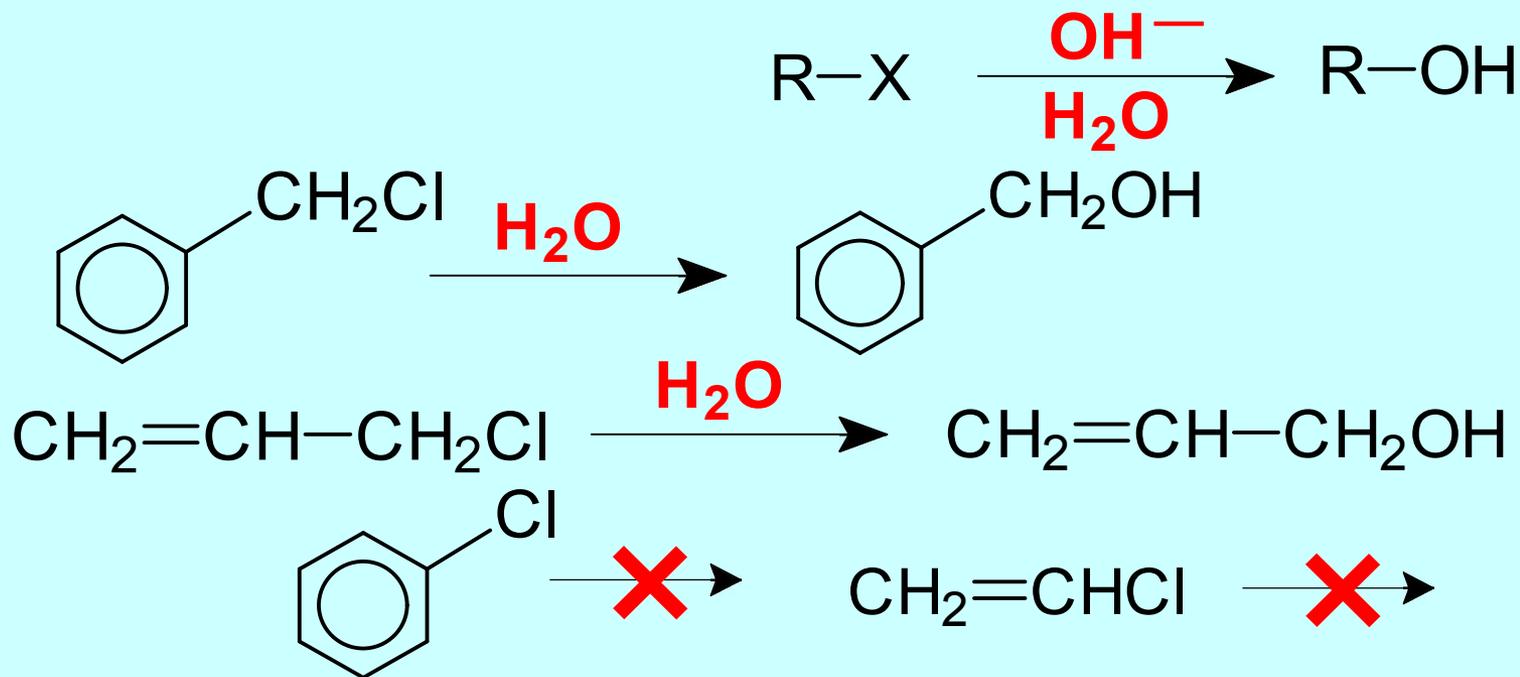
10.2.1.3 硼氢化氧化法



- ♣ 反应虽表面上是反马氏加成，氢加在了含氢少的碳上。实质上由于硼烷中的氢是负氢，所以仍是按马氏规则加成的，**此法多用于制伯醇**，而直接、间接水合法只能用乙烯制伯醇，所以此法可制用其它法无法制得的伯醇。

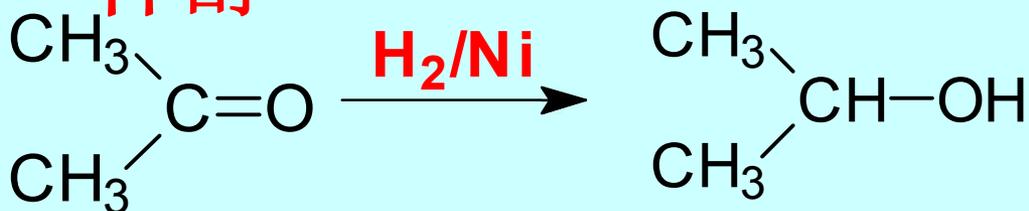
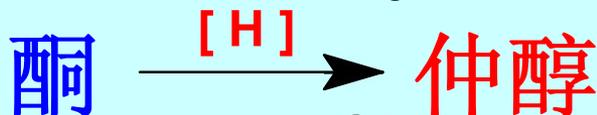
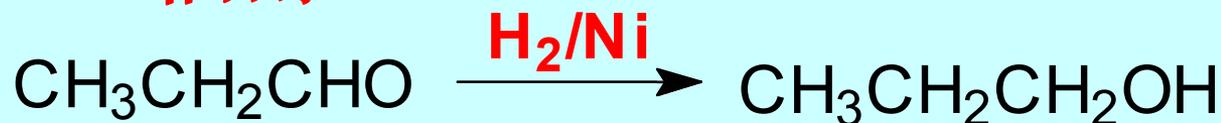
10.2.2 卤代烃的水解

伯卤代烃和仲卤代烃水解时常需要**碱的水溶液**，而叔卤代烃、烯丙基卤代烃、苄基卤代烃用水就可以水解，副反应是消除反应（尤其是叔卤代烃）。



10.2.3 从醛、酮、酯等羰基化合物还原

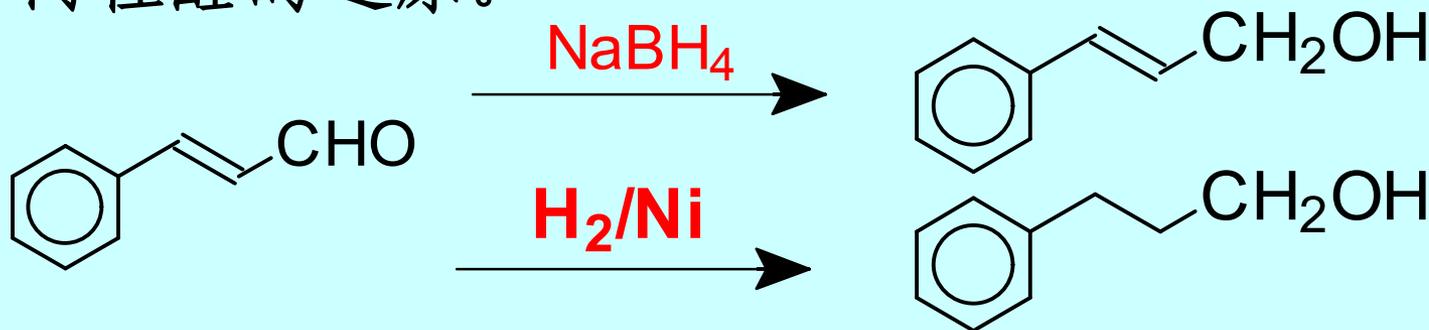
方法有：以Ni、Pt、Pd、Cu - Cr氧化物等作催化剂催化加氢，也可采用化学还原剂（四氢化铝锂、硼氢化钠等）还原。



另外，还可用四氢化铝锂、硼氢化钠及异丙醇铝等化学还原剂还原。四氢化铝锂能还原羧酸，其它如硼氢化钠则不能还原羧酸，还原羧酸还可用金属钠和乙醇来还原。如：



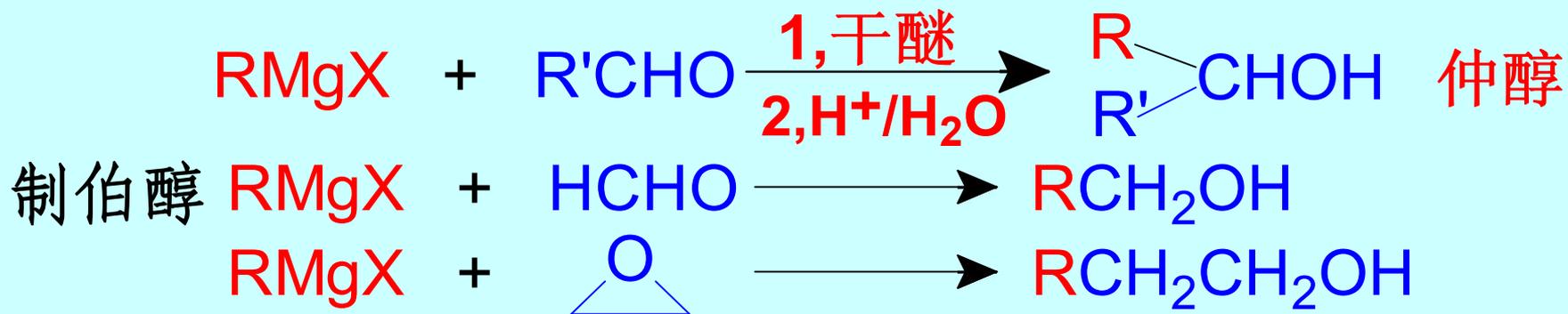
这些还原剂均可还原醛酮，但与催化氢化不同的是，它们不会还原醛酮中的双键。如：肉桂醛的还原。



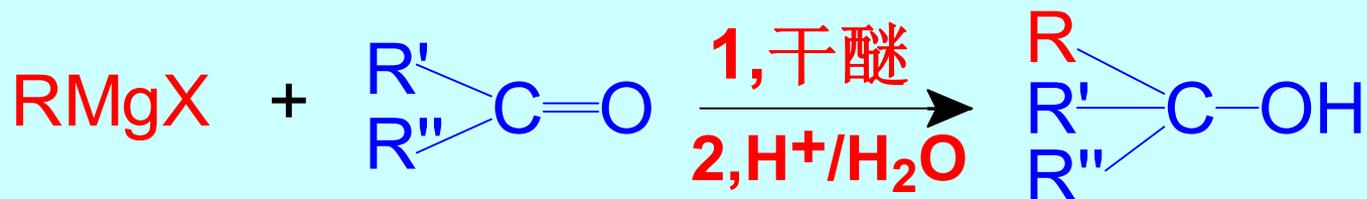
10.2.4 格氏试剂与醛、酮及羧酸酯反应

共同点：反应物均含有羰基。

在卤烃一章介绍过格氏试剂与活泼氢的反应，实际上制醇才是格氏试剂的第一个重要用途。



它还可与酮或羧酸酯反应，常得到叔醇。

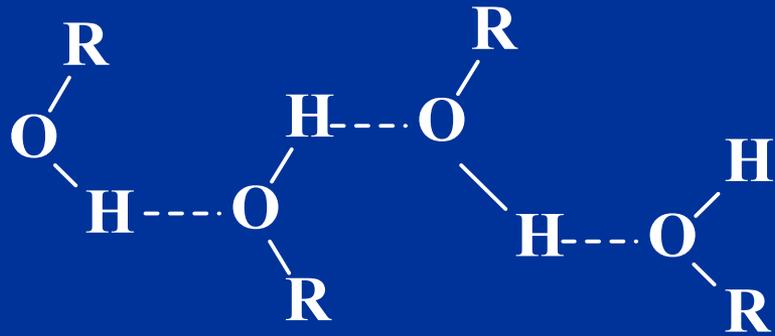


10.3 醇的物理性质

- ⊖ 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。
- ⊖ 沸点比同分子量的烷烃高

为什么醇具有较高的沸点？

(分子间氢键缔合)



⊖ 随碳链的增长，-OH在分子中所占比例减小，相邻两醇的沸点差也变小。

多元醇，分子中两个以上位置可形成氢键。分子中羟基越多，在水中的溶解度越大，沸点越高。

乙醇	乙二醇	丙三醇
78.5°C	197°C	290°C

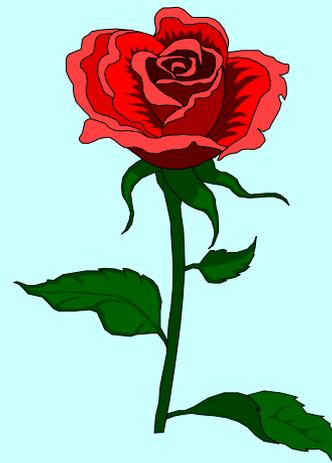
含支链的醇比直链醇的沸点低，如正丁醇（117.3）、异丁醇（108.4）、叔丁醇（88.2）。

讨论

将下列化合物按沸点降低的次序排列，并说明理由。

- A、3-己醇 B、正己烷 C、2-甲基-2-戊醇
D、正辛醇 E、正己醇

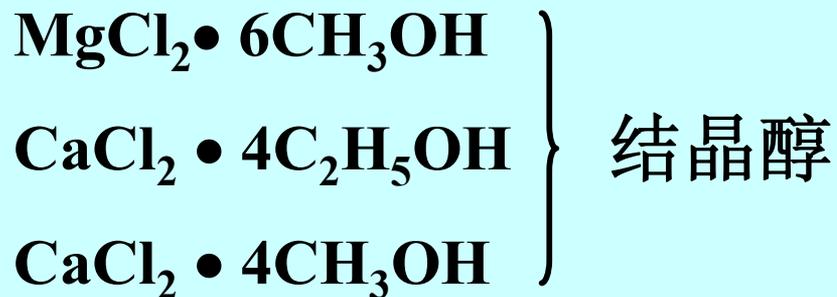
D > E > A > C > B



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。

如：



结晶醇不溶于有机溶剂而溶于水。利用这一性质，可以使醇和其它有机溶剂分开，或从反应物中除去醇类。

注意

许多无机盐不能作为醇的干燥剂。

工业乙醚常杂有少量乙醇，加入 CaCl_2 可使醇从乙醚中沉淀下来。

醇的光谱性质

IR中 -OH有两个吸收峰

$3640\sim3610\text{cm}^{-1}$ 未缔合的OH的吸收带，外形较锐。

$3600\sim3200\text{cm}^{-1}$ 缔合OH的吸收带，外形较宽。

C-O的吸收峰在 $1000\sim1200\text{cm}^{-1}$ ：

伯醇在 $1060\sim1030\text{cm}^{-1}$

仲醇在 1100cm^{-1} 附近

叔醇在 1140cm^{-1} 附近

NMR中 O—H的核磁共振信号由于受氢键、温度、溶剂性质等影响，可出现 δ 值在 $1\sim5.5$ 的范围内。