



药品



第六章

醇、酚、醚

作者姓名：许小青

作者单位：江苏卫生健康职业学院



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



目录



第一节 醇



第二节 酚



第三节 醚



学习目标

- ☑ **掌握** 醇、酚、醚的结构和命名；
醇、酚的化学性质。
- ☑ **熟悉** 醇、酚、醚的物理性质；
醚的化学性质。
- ☑ **了解** 醇、酚、醚在医药上的应用。



第一节

醇





一、醇的分类和命名

(一) 分类

1. **根据羟基的不同分类** 脂肪醇、脂环醇和芳香醇。
2. **根据分子中所含羟基的数目** 一元醇和多元醇，含2个或2个以上羟基的醇为多元醇。
3. **根据羟基所连的碳原子的类型不同** 伯醇（1°醇）、仲醇（2°醇）和叔醇（3°醇）。



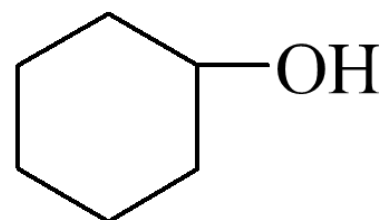


1. 根据烃基不同分类

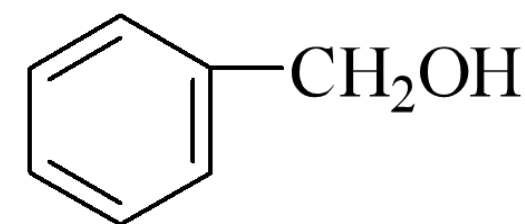
可分为脂肪醇、脂环醇和芳香醇。如：



脂肪醇



脂环醇



芳香醇



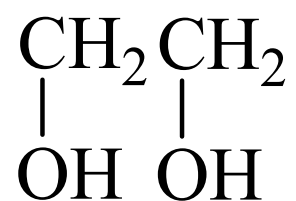


2.根据分子中所含羟基的数目

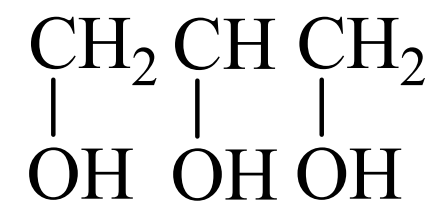
一元醇和多元醇，含2个或2个以上羟基的醇为多元醇。如：



乙醇



乙二醇



丙三醇



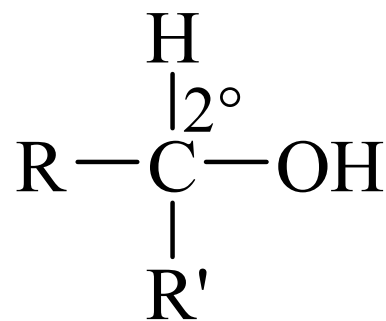


3.根据羟基所连的碳原子的类型不同

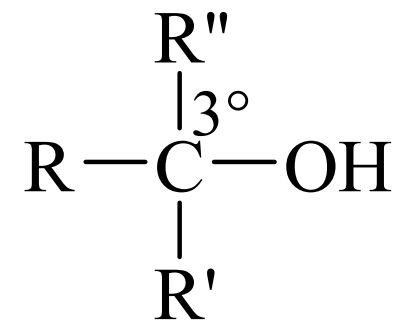
伯醇（1°醇）、仲醇（2°醇）和叔醇（3°醇）。如：



伯醇



仲醇



叔醇





一、醇的分类和命名

(二) 命名

1. **普通命名法** 适用于结构比较简单的醇。
2. **系统命名法** 适用于各种结构醇的命名。



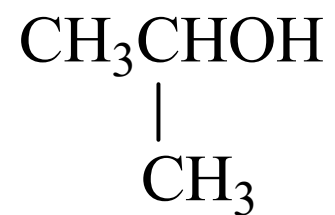


1. 普通命名法

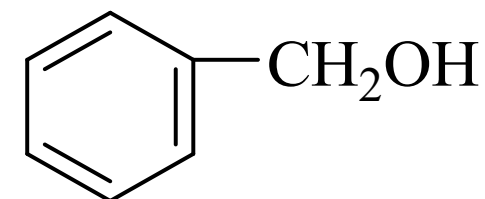
根据羟基所连接的烃基名称来命名，称为某醇。例如：



乙醇



异丙醇



苯甲醇（苄醇）

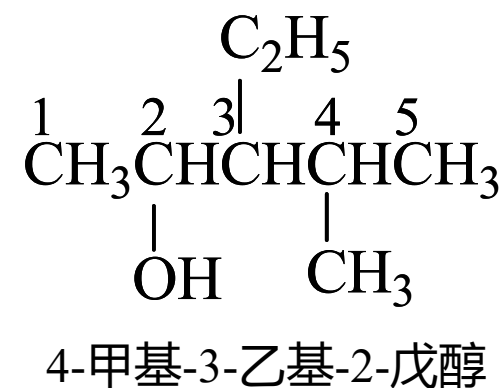
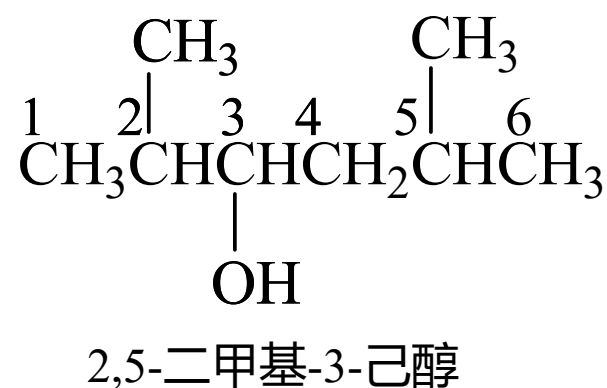
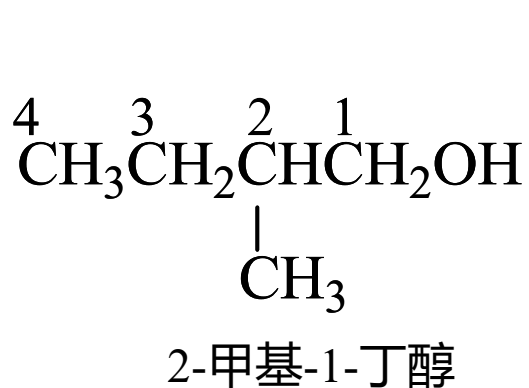




2.系统命名法

命名规则：

- ①选择含羟基（—OH）的最长碳链为主链，根据主链上碳原子的数目称为某醇。
- ②将主链从靠近羟基的一端依次编号（1,2,3,4...）。
- ③将取代基的位次、数目、名称及羟基的位次依次写在母体名称前面，在阿拉伯数字及汉字之间用半字线（-）隔开。例如：

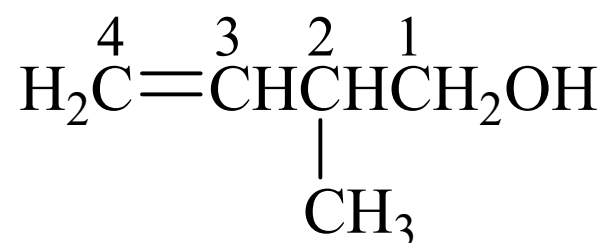




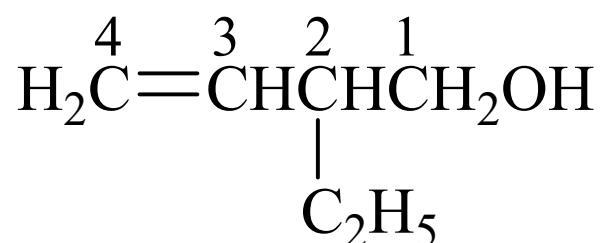
2.系统命名法

不饱和醇的命名：命名不饱和一元醇时，应选择连有羟基的碳原子与不饱和键在内的最长碳链作为主链，根据主链所含碳原子的数目称为某烯（或某炔）醇。

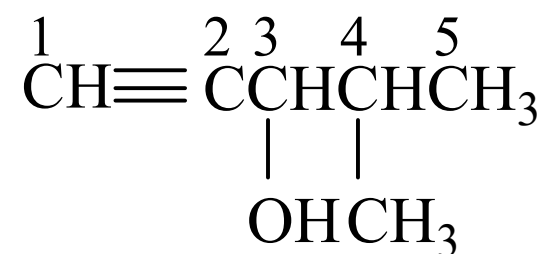
编号时从靠近羟基的一端开始编号，注意标明不饱和键与羟基的位次。例如：



2-甲基-3-丁烯-1-醇



2-乙基-3-丁烯-1-醇



4-甲基-1-戊炔-3-醇

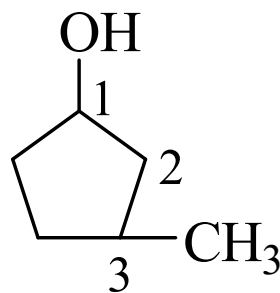




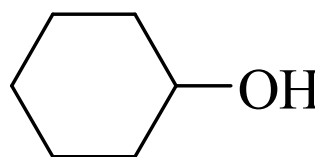
2.系统命名法

脂环醇的命名：以醇为母体，并从羟基所连的碳原子开始对碳环编号，编号时尽量使环上的其他取代基处于较小的位次。

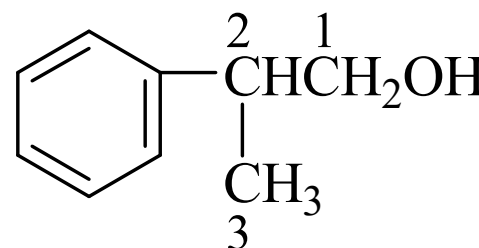
芳香醇的命名：以侧链的脂肪醇为母体，将芳基作为取代基。例如：



3-甲基环戊醇



环己醇



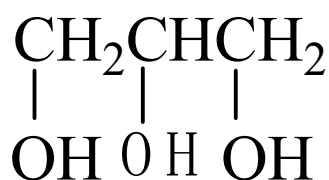
2-苯基-1-丙醇



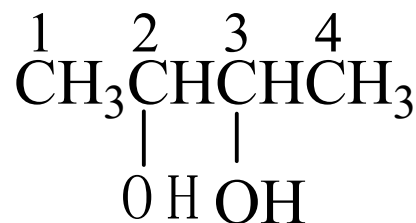


2.系统命名法

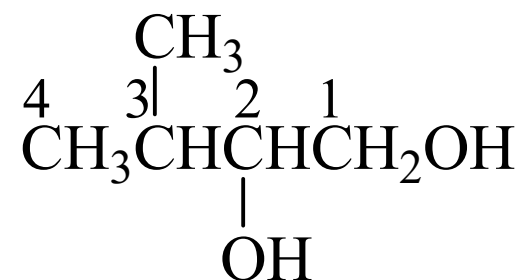
多元醇的命名：应尽可能选择连有多个羟基在内的最长碳链作为主链，并将羟基的位次与数目写在母体名称前面。例如：



丙三醇（甘油）



2,3-丁二醇



3-甲基-1,2-丁二醇





二、醇的性质

物理性质：

状态：在常温常压下， $C_1\sim C_4$ 的醇为无色液体、 $C_5\sim C_{11}$ 的醇为油状黏稠液体， C_{12} 以上的醇则为无色蜡状固体。

溶解度：低级醇（ $C_1\sim C_3$ ）和多元醇可与水混溶，随着烃基增大，醇在水中的溶解度逐渐下降。

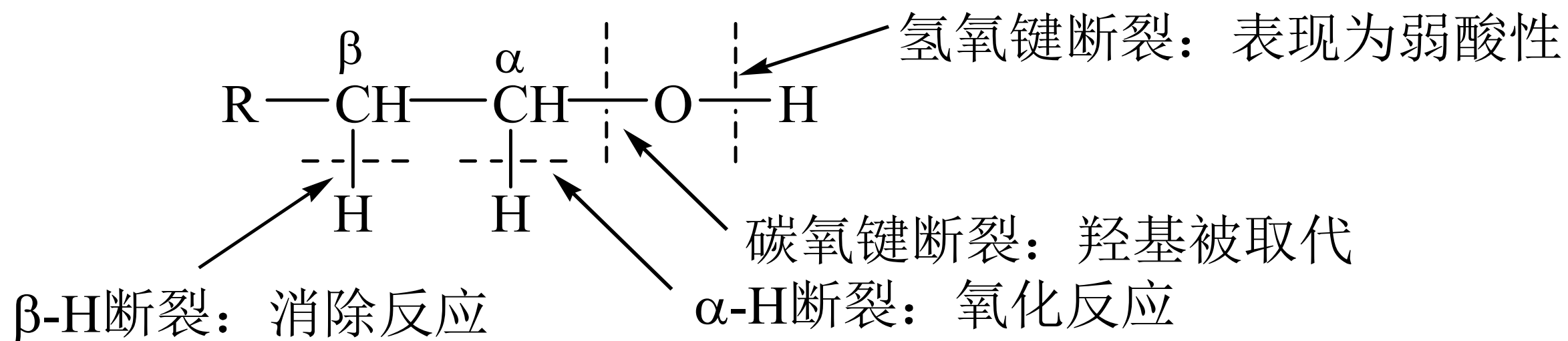
沸点：低级醇的沸点比相对分子质量相近的烷烃高得多。





二、醇的性质

化学性质:

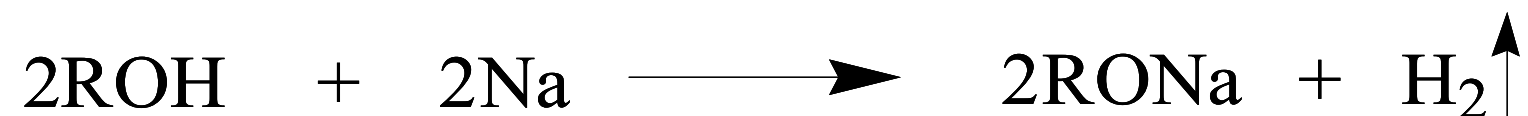




二、醇的性质

(一) 与活泼金属的反应

O—H键是极性键，因此醇与水类似，能与Na、K等活泼金属作用，生成醇的金属化合物并放出氢气。



由于醇分子中烷基的给电子诱导效应，使得醇羟基中氢原子的活性要比水分子的氢原子弱，即醇的酸性比水还要弱，所以醇与金属钠反应比水缓和。

不同的醇与活泼金属反应的速率顺序为甲醇>伯醇>仲醇>叔醇。





二、醇的性质

(二) 与无机酸的反应

1. 与氢卤酸 (HX) 的反应 醇与氢卤酸作用生成卤代烷和水。



反应速率与氢卤酸的性质及醇的种类有关。



烯丙醇、苄醇 > 叔醇 > 仲醇 > 伯醇

因此，可利用不同结构的醇与氢卤酸反应速率的差异来区别伯、仲、叔醇。





二、醇的性质

(二) 与无机酸的反应

1. 与氢卤酸 (HX) 的反应

利用卢卡斯试剂将6个碳原子以下的伯、仲、叔醇相互区别

反应式	反应现象
$\begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array} + \text{HCl} \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{ZnCl}_2} \begin{array}{c} \text{R}'' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	叔醇反应迅速，立即出现混浊
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}' \end{array} + \text{HCl} \xrightarrow[20^\circ\text{C}]{\text{ZnCl}_2} \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{R}' \end{array} + \text{H}_2\text{O}$	仲醇反应缓慢，需片刻才会出现混浊或分层现象
$\text{RCH}_2\text{OH} + \text{HCl} \xrightarrow[\Delta]{\text{ZnCl}_2} \text{RCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	伯醇在室温下无明显反应，数小时无混浊或分层现象发生



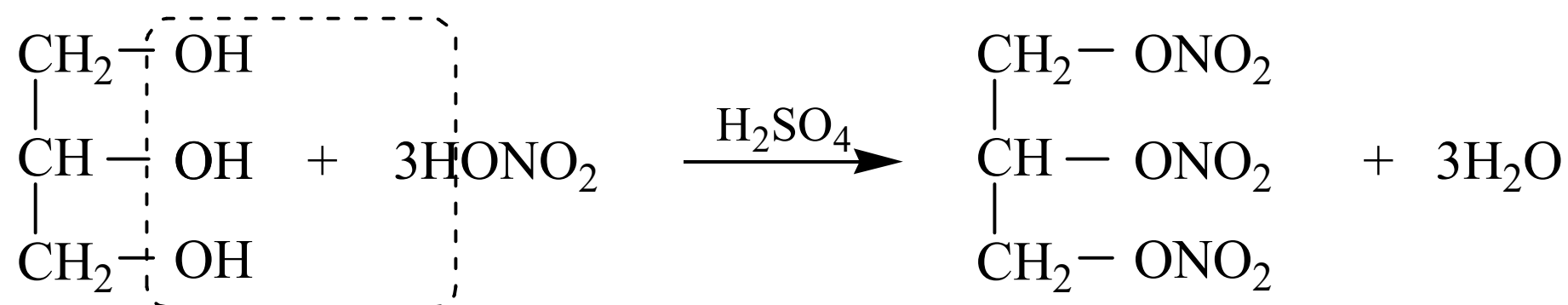


二、醇的性质

(二) 与无机酸的反应

2. 与无机含氧酸的反应

醇能与无机含氧酸（如硝酸、亚硝酸、硫酸和磷酸等）作用，分子间脱水生成无机酸酯。



这种醇和酸作用脱水生成酯的反应称为酯化反应。



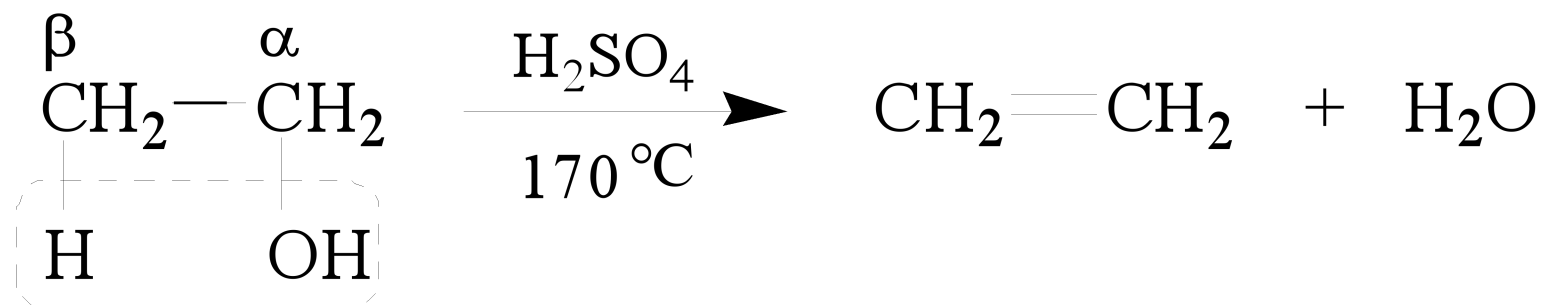


二、醇的性质

(三) 脱水反应

醇脱水有两种方式，既可分子内脱水生成烯烃，也可分子间脱水生成醚。

1.分子内脱水 醇能发生分子内脱水生成烯烃，属于 β -消除反应。即醇羟基和 β -H脱去，分子内脱去1分子水， α -碳和 β -碳间形成双键。



仲醇和叔醇分子内脱水时，遵循**扎依采夫规则**，氢原子从含氢较少的 β -碳上脱去，主要产物是双键碳原子上连有较多烷基的烯烃。

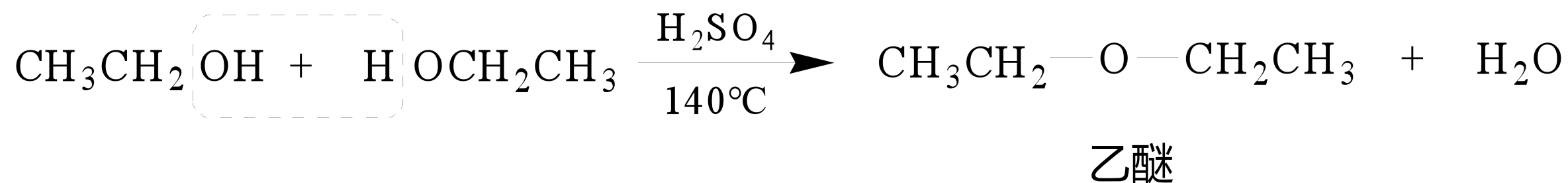




二、醇的性质

(三) 脱水反应

2.分子间脱水 醇能发生分子间脱水生成醚，即2分子醇羟基脱去1分子水。



一般情况下，在较低的温度条件下，有利于分子间脱水生成醚；在较高的温度条件下，有利于分子内生成烯烃。

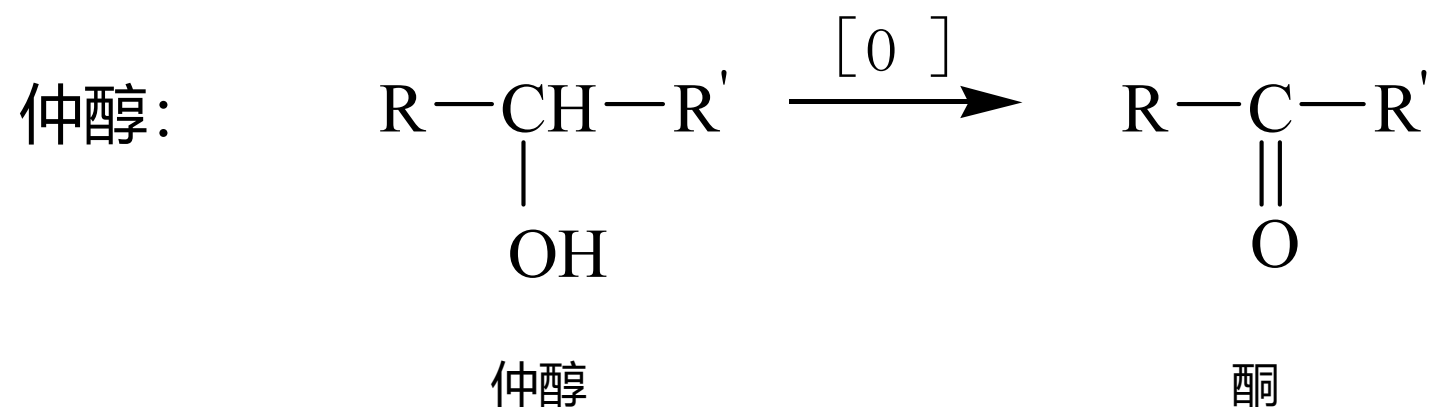
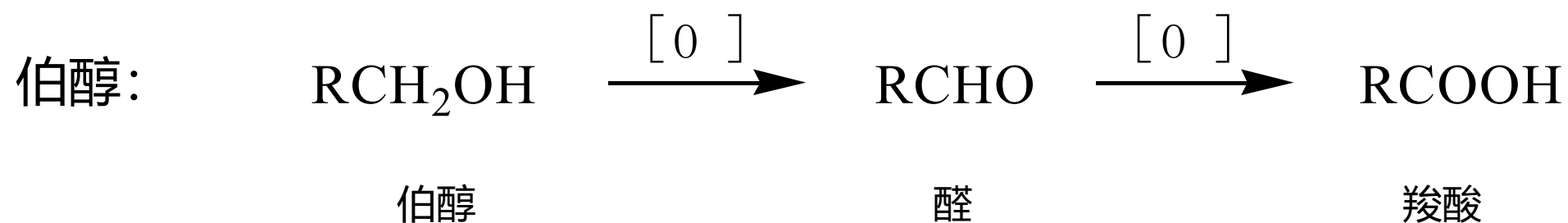




二、醇的性质

(四) 氧化反应

醇分子中由于羟基的影响，使得 α -H原子比较活泼，容易被氧化剂氧化。



叔醇: 叔醇没有 α -H原子，所以难以被氧化。





二、醇的性质

(四) 氧化反应

在醇的氧化反应中，常用的氧化剂是重铬酸钾的酸性溶液。

伯醇、仲醇被重铬酸钾的酸性溶液氧化时发生明显的颜色变化，由橙红色 ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 转变为绿色 (Cr^{3+})，叔醇在同等条件下不生反应，所以利用该反应可将叔醇与伯醇、仲醇相互区别。





二、醇的性质

(五) 多元醇的特性

多元醇具有与一元醇相似的化学性质，但由于分子中羟基数目的增多，产生了一些特殊的性质，如乙二醇、丙三醇等具有邻二醇结构 $\begin{pmatrix} \text{—C—C—} \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{pmatrix}$ 的多元醇能与 Cu(OH)_2 作用生成深蓝色的物质，利用此反应可以鉴别具有邻二醇结构的多元醇。





第二节

酚

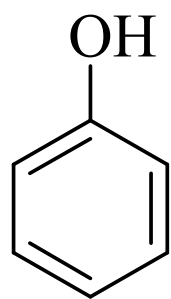




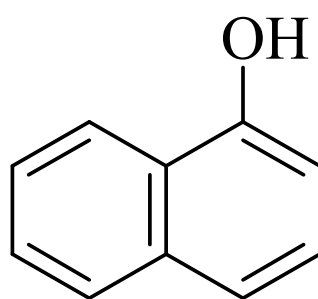
一、酚的分类和命名

(一) 分类

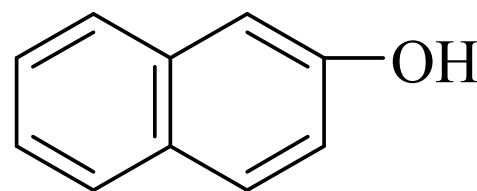
1. **根据分子中所含芳基的不同** 可分为苯酚、萘酚等，其中萘酚因羟基的位置不同，又分为 α -萘酚和 β -萘酚。



苯酚



α -萘酚



β -萘酚

2. **根据酚羟基的数目不同** 可分为一元酚和多元酚，含有2个或2个以上羟基的酚为多元酚。



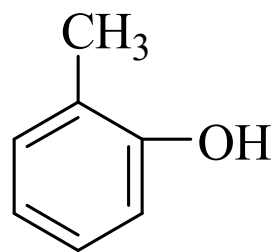


一、酚的分类和命名

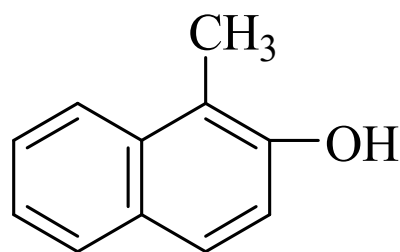
(二) 命名

1.简单酚的命名 在酚字前面加上芳环的名称作为母体名称，前面再冠以取代基的位次、数目和名称。命名多元酚时，要标明多个酚羟基的相对位置。

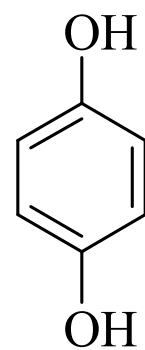
2.复杂酚的命名 可以将酚羟基作为取代基来命名。



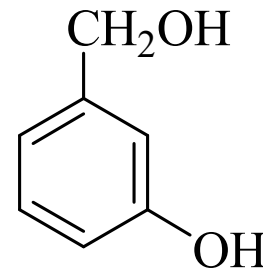
邻甲苯酚



1-甲基-2-萘酚



对苯二酚



间羟基苯甲醇





二、酚的性质

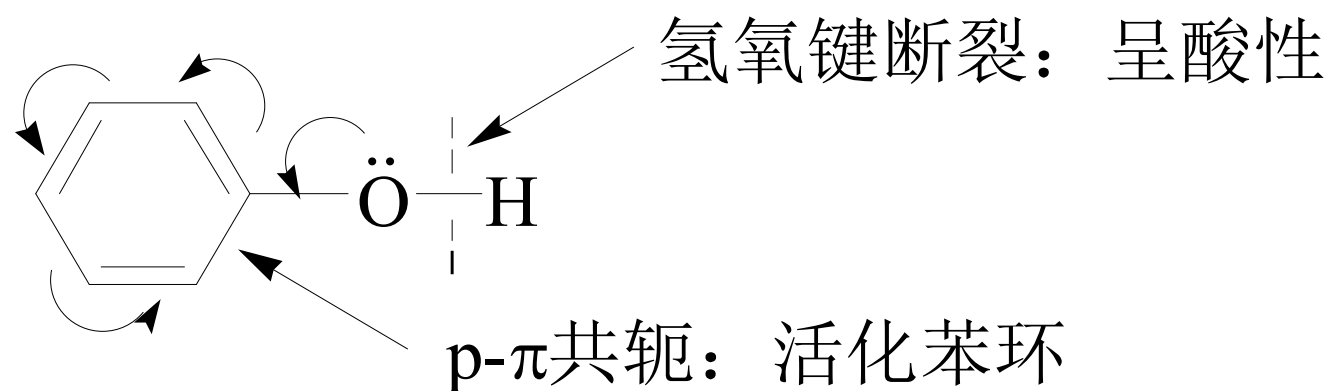
物理性质

酚类化合物在常温下多数为结晶性固体，少数酚为高沸点液体。沸点高的主要原因是分子中的酚羟基能形成分子间氢键。酚具有特殊的气味，能溶于乙醇、乙醚、苯等有机溶剂。酚与水也能形成氢键，因此在水中有一定的溶解度，但由于烃基部分较大，所以溶解度不大，加热时易溶于水，多元酚易溶于水。

化学性质

由于酚羟基与醇羟基所连的烃基不同，因此它们的化学性质有着明显的差异。

苯酚的活性表示如下：

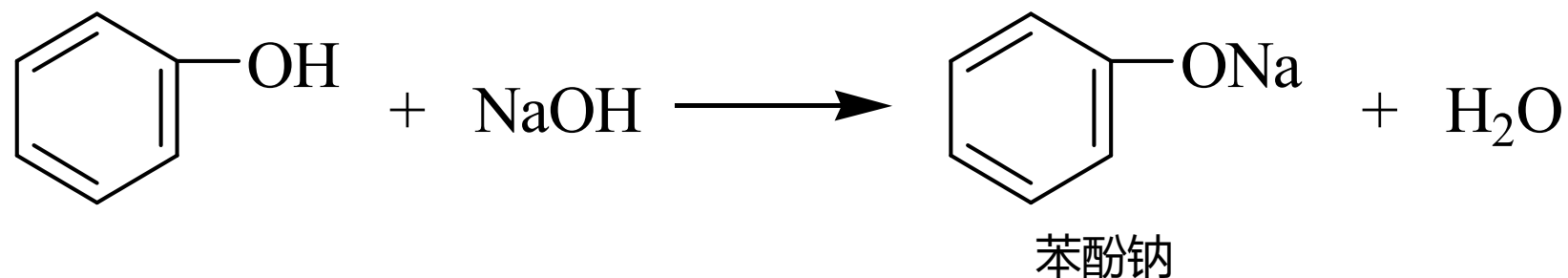




二、酚的性质

(一) 弱酸性

酚羟基由于受苯环的影响而表现出酸性。苯酚除了能和活泼金属反应外，还能与氢氧化钠反应生成易溶于水的苯酚钠。



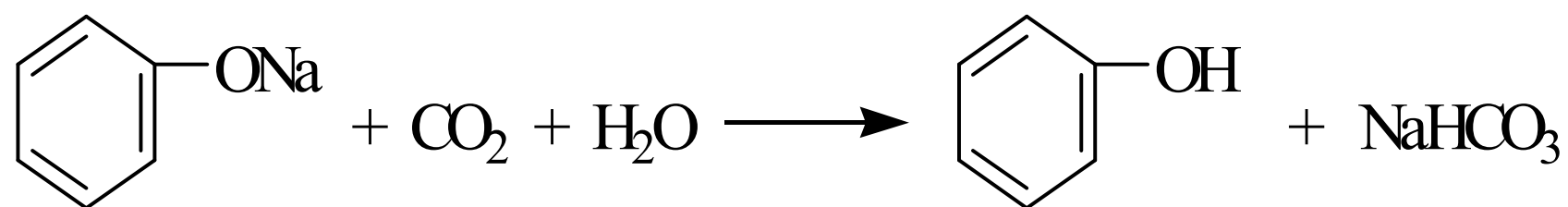
由于酚羟基氧原子上的未共用电子对与苯环的 π 电子形成了p- π 共轭体系，使氧原子上的电子云密度降低，增强了氢氧键的极性，有利于苯酚解离成为质子和苯氧负离子，所以呈酸性。





二、酚的性质

苯酚的酸性 ($pK_a = 10.0$) 比碳酸 ($pK_a = 6.35$) 还弱, 因此苯酚只能溶于氢氧化钠或碳酸钠溶液, 不溶于碳酸氢钠溶液。若向苯酚钠溶液中通入二氧化碳, 则苯酚又游离出来而使溶液变混浊。利用酚的这一特性, 可以对其进行分离提纯。



酚类化合物的酸性强弱, 与芳环上所连有的取代基的种类、数目有关。当苯环上连有给电子基时, 酸性减弱, 如对甲苯酚 ($pK_a = 10.9$) ; 当连有吸电子基时, 酸性则会增强, 如2,4,6-三硝基苯酚。





二、酚的性质

(二) 与三氯化铁的显色反应

含酚羟基的化合物大多数都能与三氯化铁溶液发生显色反应。如苯酚、间苯二酚、1,3,5-苯三酚显紫色；甲苯酚显蓝色；邻苯二酚、对苯二酚显绿色；1,2,3-苯三酚显红色。酚的这一特性可用于酚的鉴别。

除酚类外，凡具有烯醇式 $\left(\text{—}\overset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\overset{|}{\text{C}}\text{—} \right)$ 结构的有机化合物与三氯化铁也都有显色反应。

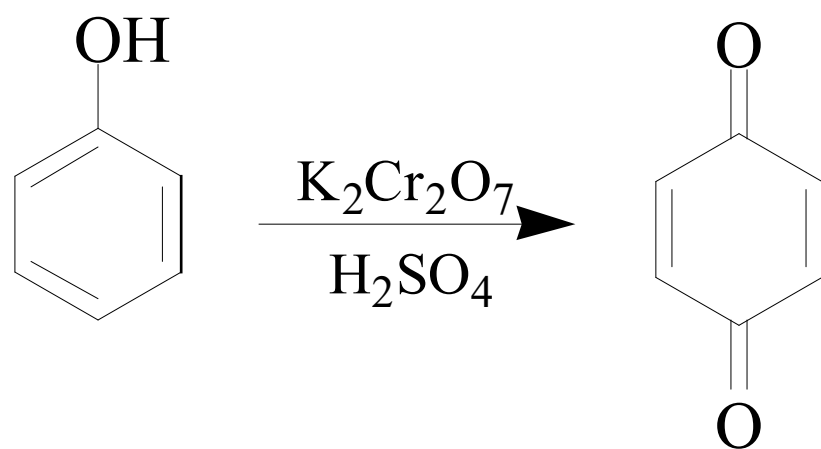




二、酚的性质

(三) 氧化反应

酚类化合物很容易被氧化，无色的苯酚在空气中能逐渐被氧化而显浅红色、红色或暗红色，产物很复杂。



对苯醌

因此在保存酚以及含有酚羟基的药物时应避免与空气接触，必要时须添加抗氧化剂。



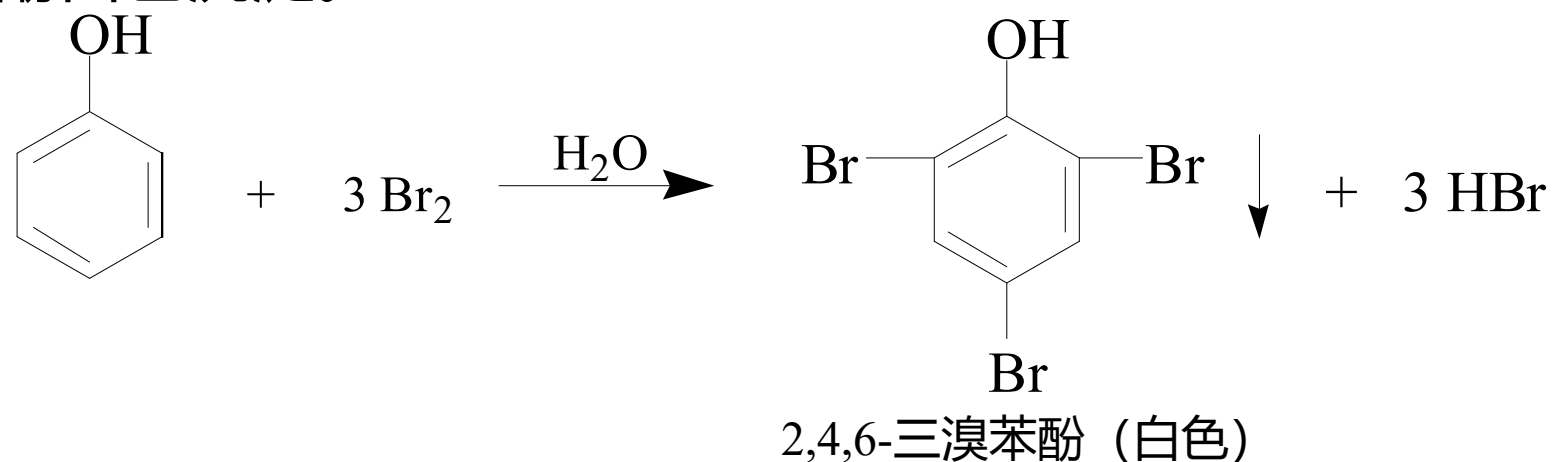


二、酚的性质

(四) 苯环上的取代反应

由于酚羟基与苯环形成了p- π 共轭体系，使苯环上的电子云密度增加，尤其是羟基的邻、对位电子云密度更高，因此在苯酚的邻、对位上很容易发生卤代、硝化和磺化等亲电取代反应。

1. 卤代反应 苯酚极易发生卤代反应。苯酚溶液与溴水作用，立即生成不溶于水的2,4,6-三溴苯酚白色沉淀。



该反应非常灵敏，现象明显且定量进行，因此常用于苯酚的定性和定量分析。

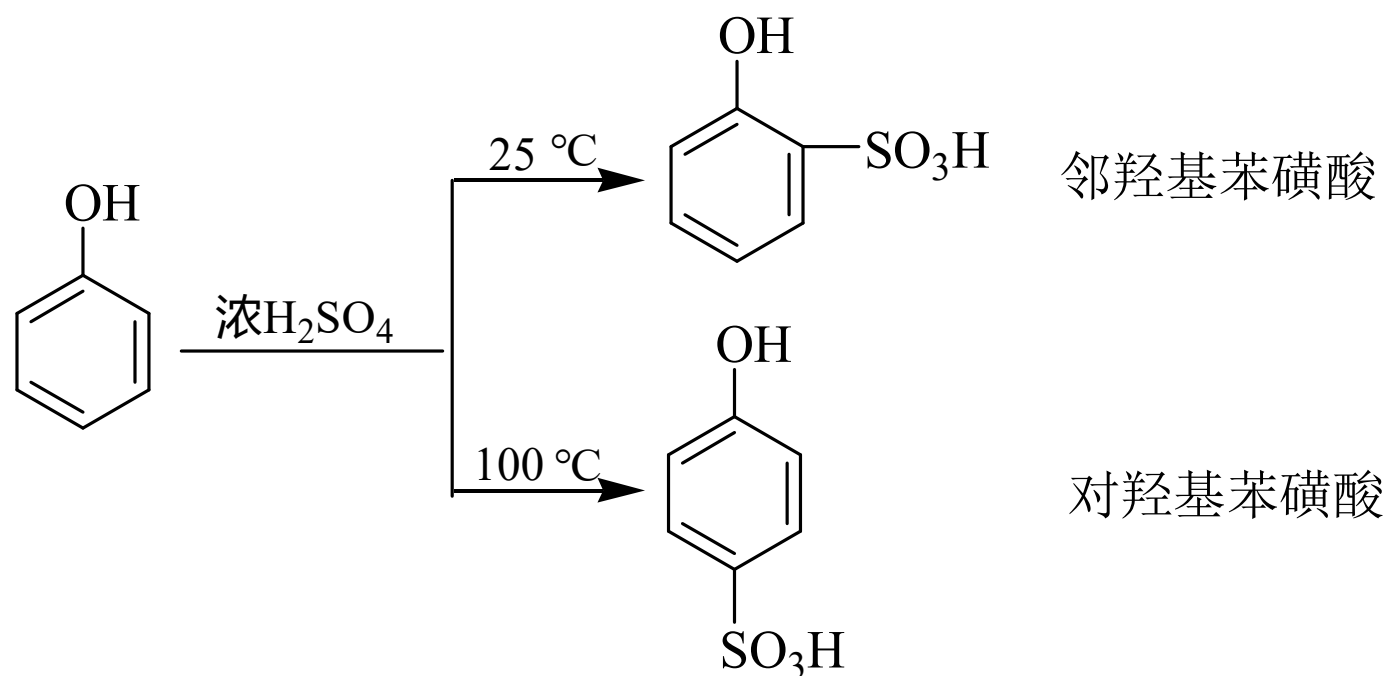




二、酚的性质

(四) 苯环上的取代反应

2. 磺化反应 苯酚磺化反应的产物与反应的温度密切相关。在25℃时主要生成邻羟基苯磺酸，在100℃时主要生成对羟基苯磺酸。





第三节

醚





一、醚的分类和命名

醚是2个烃基通过氧原子连接的化合物，也可看作是醇或酚羟基的氢原子被烃基取代的产物，分子中的烃基可以相同也可以不同，醚键 $\left(\begin{array}{c} \diagup \\ \text{—C—O—C—} \\ \diagdown \end{array} \right)$ 是醚的官能团。

(一) 分类

根据与氧原子相连的烃基的结构，可将醚分为单醚、混醚和环醚。

与氧原子相连的2个烃基相同时称为单醚，如乙醚；

2个烃基不相同称为混醚，如甲乙醚；

具有环状结构的醚称为环醚，如环氧乙烷；

2个烃基都是脂肪烃基的为脂肪醚；

1或2个烃基是芳香烃基的则为芳香醚。



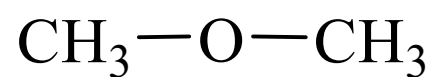


一、醚的分类和命名

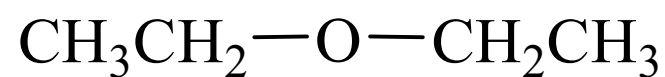
(二) 命名

结构简单的醚采用普通命名法。

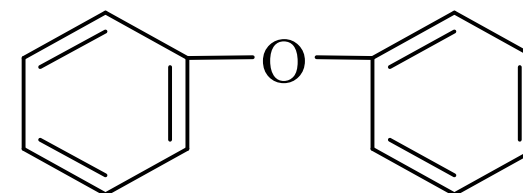
命名单醚时，先写出与氧相连的烃基名称（基字常省略），再加上醚字即可，表示 2 个相同烃基的“二”字可以省略，命名为某醚。



二甲基醚（甲醚）



二乙基醚（乙醚）



二苯基醚（苯醚）



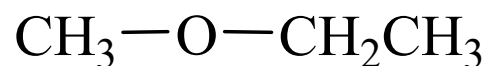


一、醚的分类和命名

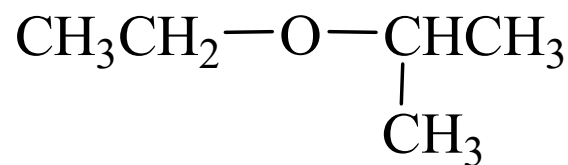
(二) 命名

命名脂肪混醚时，一般将较简单的烃基名称写在较大烃基名称的前面；命名芳香混醚时，则将芳香烃基的名称放在烷基名称的前面，命名为某某醚。

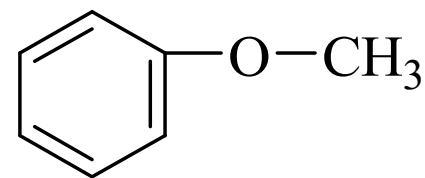
例如：



甲乙醚



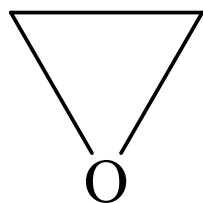
乙异丙醚



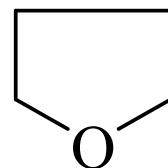
苯甲醚

环醚可以称为环氧某烷，或按杂环化合物的名称命名。

例如：



环氧乙烷



四氢呋喃

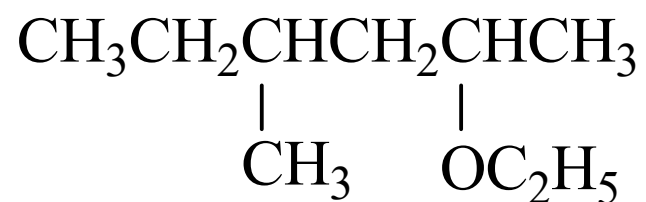




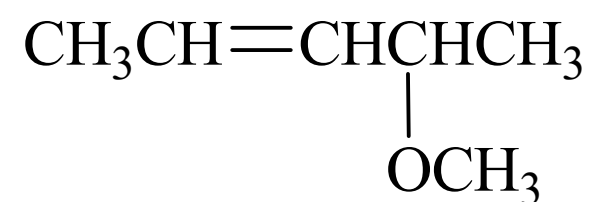
一、醚的分类和命名

(二) 命名

对于结构复杂的醚，采用系统命名法，将较简单的烃氧基作为取代基，较大的烃基作母体来命名。例如：



4-甲基-2-乙氧基己烷



4-甲氧基-2-戊烯





二、醚的性质

物理性质

状态：在常温下，除了甲醚和甲乙醚在常温下为气体外，一般的醚为无色、有特殊气味的液体，比水轻。

挥发性：低级醚具有高度挥发性，所形成的蒸气易燃，使用时要注意安全。

沸点和溶解性：因为醚分子中的氧原子分别与2个碳原子相连，不能形成分子间氢键，所以其沸点比同分异构的醇低得多，而与相对分子质量相当的烷烃接近。但醚键的氧原子上有孤对电子，仍然能与水分子形成氢键，所以低级醚在水中都有一定的溶解度，并易溶于有机溶剂。醚能溶解许多其他有机化合物，因此乙醚常用作有机溶剂。





二、醚的性质

化学性质

由于醚分子中的氧原子与2个烃基结合，分子极性很小，因此醚的化学性质不活泼，它对氧化剂、还原剂和碱都十分稳定。但醚的稳定性也是相对的，在一定条件下，醚也可以发生一些特有的反应。





二、醚的性质

(一) 醚盐的生成

由于醚键氧原子有未共用电子对，能接受质子，所以醚能与强酸（ H_2SO_4 、 HCl 等）作用，以配位键的形式结合生成醚盐。



醚的醚盐不稳定，遇水分解，恢复成原来的醚。

由于醚盐能溶于强酸中，而烷烃或卤代烃不能，因此利用此反应可以将醚与烷烃或卤代烃相互区别。

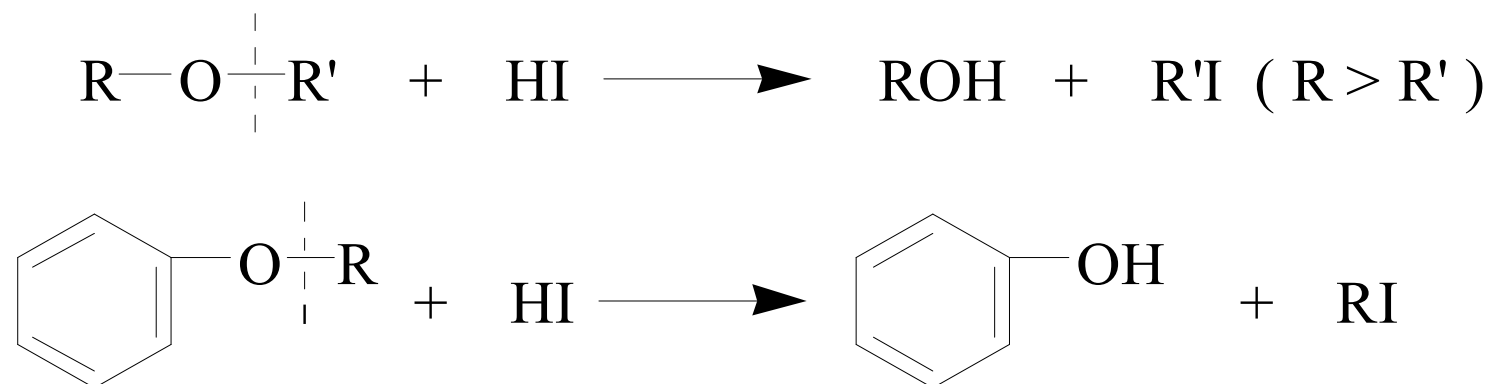




二、醚的性质

(二) 醚键的断裂

醚键的断裂反应必须在浓酸和高温下才能发生。使醚键断裂的有效试剂是氢卤酸，其中以氢碘酸的作用最强，生成卤代烃和醇（或酚）。脂肪混醚断裂时，一般是小的烷基形成卤代烃；芳基烷基醚断裂时，则生成卤代烃和酚。



如果醚分子中含有甲氧基时，可用此法测定醚分子中甲氧基的含量，称为蔡塞尔（Zeisel）甲氧基含量测定法。

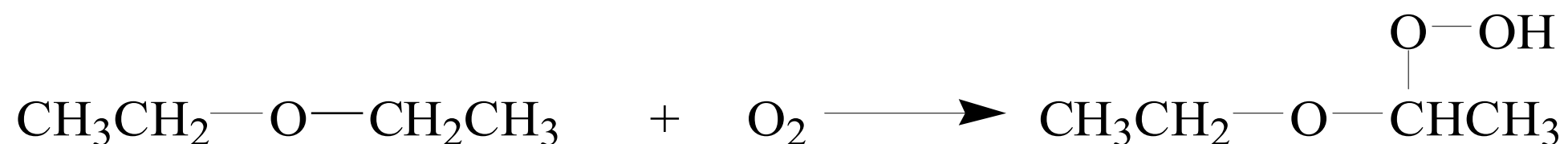




二、醚的性质

(三) 过氧化物的生成

醚在空气中久置， α -碳原子上的氢被氧化，生成醚的过氧化物。例如：



过氧化物不稳定，受热容易分解而发生爆炸，所以蒸馏乙醚时一般不宜蒸干，以避免发生爆炸事故。久置的乙醚在使用前应检验是否含有过氧化物。检查的方法是若被检查的醚能使润湿的碘化钾-淀粉试纸变蓝或使 FeSO_4 -KSCN 混合液显红色，则表明醚中含有过氧化物。用 FeSO_4 溶液或 Na_2SO_3 溶液等还原剂洗涤醚，可破坏其中的过氧化物。



小结

1.醇酚的官能团为羟基—OH，醚结构中主要含醚键 $\text{—}\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}\text{—O—}\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{\text{C}}}\text{—}$ 。

2.醇按照系统命名法进行命名。①选主链：选择含—OH的最长碳链为主链，据主链碳原子的数目称母体为“某醇”；②编号：从靠近—OH的一端依次编号；③将取代基的位次、数目、名称及—OH的位次依次写在母体名称前面，阿拉伯数字及汉字之间用半字线隔开。醇能与活泼金属、无机酸（氢卤酸及含氧酸）反应，能发生脱水反应（分子内及分子间），伯、仲醇能被重铬酸钾（硫酸）溶液所氧化，具有邻二醇结构的多元醇能与氢氧化铜反应生成深蓝色的物质。

3.简单酚在酚字前面加上芳环的名称作为母体名称，前面再冠以取代基的位次、数目和名称。酚具有弱酸性、能与三氯化铁显色、容易被氧化，苯环上容易发生取代反应。

4.由于醚分子中的氧原子与2个烃基结合，分子极性很小，因此醚的化学性质不活泼，但也可发生一些特殊反应如zaozi001盐的生成、醚键断裂和过氧化物生成。



药品

第六章 醇、酚、醚

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE