

基础有机化学 L9-2

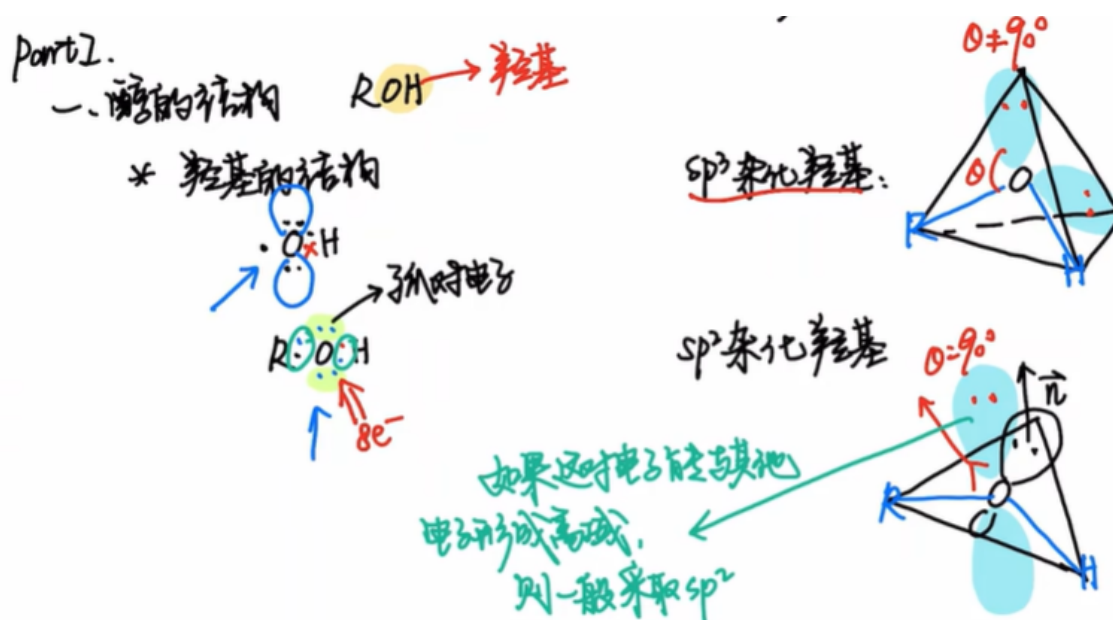
本文是【基础有机化学 L9-2 醇的基本性质，醇的酸碱性和亲核性，醇与无机酸的反应】的笔记

2026年7月4日 · 化学竞赛 · 有机化学

本文是【基础有机化学 L9-2 醇的基本性质，醇的酸碱性和亲核性，醇与无机酸的反应】的笔记

Part I: 醇的结构

根据八隅体规则,醇的结构为 $R-O-H$, 其中O原子上有两对孤对电子.



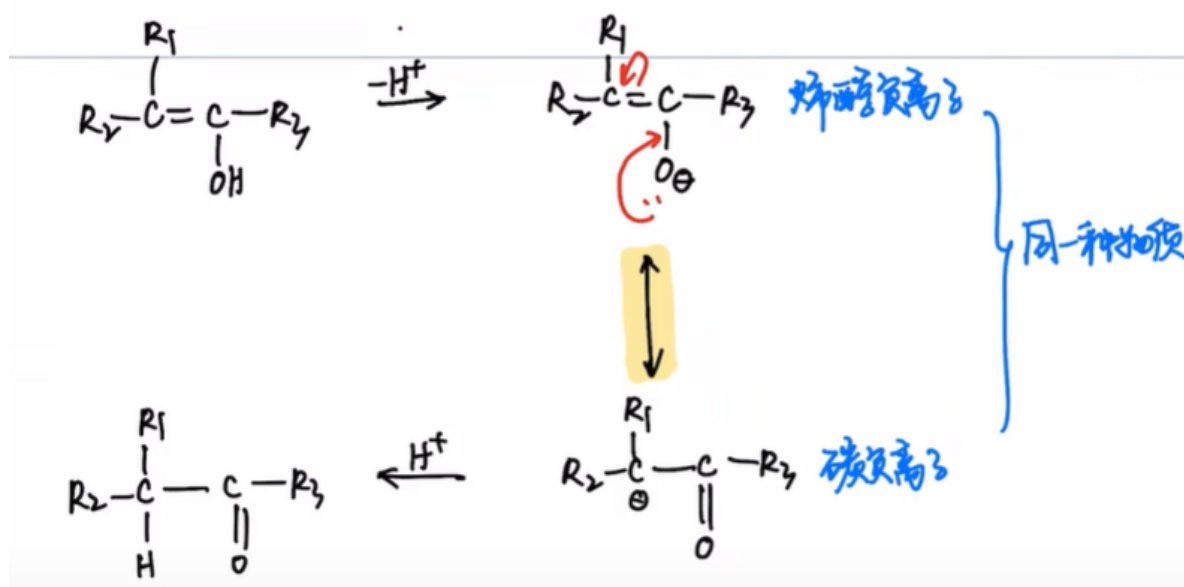
受电子效应和空间位阻效应的影响,醇羟基氧的杂化方式可以为 sp^3/sp^2

苯酚

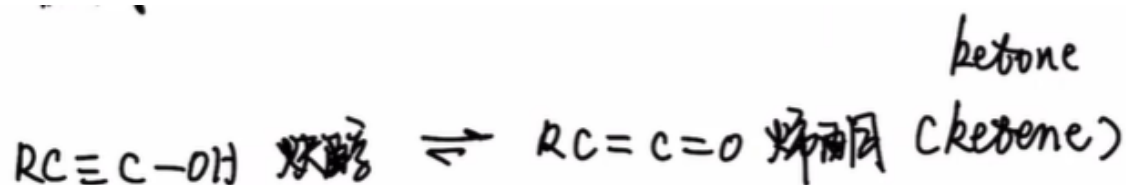
在苯酚中,O原子采取 sp^2 杂化,这样O的孤对电子可以与苯环形成共轭,造成电子离域,体系能量下降.

苯酚负离子

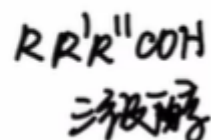
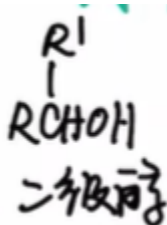
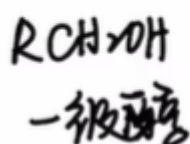
在烯醇负离子中,羟基氧同样因为 $p-\pi$ 共轭而采取 sp^2 杂化.



炔醇-烯酮



根据 $\alpha - C$ 分类,醇可以分为一/二/三级醇.

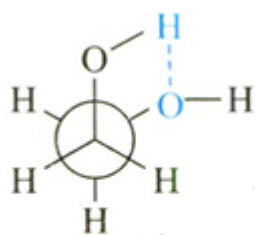


物理性质

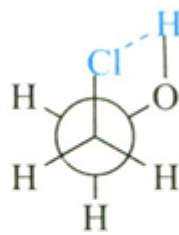
1. 低级醇易溶,中级醇部分溶,高级醇不溶
2. 同碳数,支链醇的沸点低
3. 低级醇的熔沸点比同碳数的烃更高

立体化学

对于乙二醇和2-氯乙醇,由于邻交叉式构象可以形成分子内氢键,降低构象能量,故主要以邻交叉式构象存在



乙二醇



2-氯乙醇

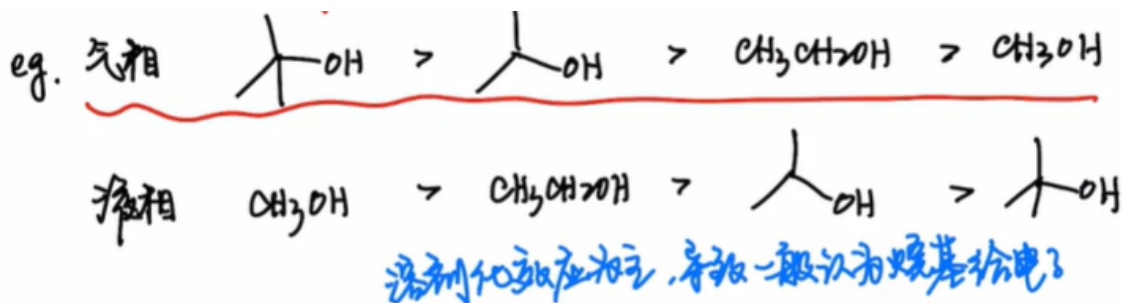
PartII:醇的酸碱性

酸性

共轭碱越稳定,酸性越强.

根据醇分子的酸碱性顺序,可以得知基团的电子效应.

- 在液相中,烷基体现为给电子效应,不利于烷氧基负离子电荷分散. 这是由于烷基空阻大,影不利于烷氧基负离子的溶剂化.
- 在气相中,烷基体现为吸电子效应.



由于有机反应大多在液相中进行,所以一般认为**烷基是给电子基团**.



常见醇盐及其用途

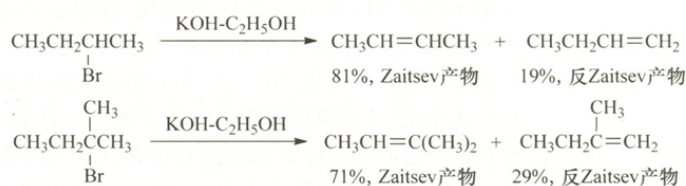
- EtONa: 作为小位阻强碱, 作为强亲核试剂
- BuOK: 作为大位阻强碱, 作为弱亲核试剂

进行卤代烃的 β -消除反应时, 大位阻强碱给出**反Zaitsev产物**, 小位阻较弱碱给出**Zaitsev产物**

如果增加碱的强度及体积, 会改变消除产物的比例, 即遵守 Zaitsev 规则的产物逐步降低, 而反 Zaitsev 规则 (anti-Zaitsev rule) 的产物逐渐增加。例如, 2-甲基-2-溴丁烷在 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OK}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中消除, Zaitsev 产物为 71%, 反 Zaitsev 产物为 29%; 在 $(\text{CH}_3)_3\text{COK}/(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ 中消除, Zaitsev 产物为 28%, 反 Zaitsev 产物为 72%; 在 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{COK}/(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{COH}$ 中消除, Zaitsev 产物为 11%, 反 Zaitsev 产物为 89%。

2. 区域选择性——Zaitsev(札依采夫)规则

当卤代烃分子中含有两种不同的 β -H 时,由哪一个 β 碳原子上脱去氢原子是有选择性的。这种选择性称为区域选择性。俄国化学家 A. M. Zaitsev 于 1875 年根据当时的实验事实首先提出:在 β -消除反应中,主要产物是由含氢较少的 β 碳提供氢原子,生成取代较多的稳定烯烃。这称为 Zaitsev 规则,生成的稳定烯烃称为 Zaitsev 产物。而由含氢较多的 β 碳提供氢原子生成的烯烃称为反 Zaitsev 产物。如



这是因为碱的体积和强度增大后，空间位阻较大的 $\beta\text{-H}$ 不易受到进攻，而空阻小、酸性强的 $\beta\text{-H}$ 更易反应。

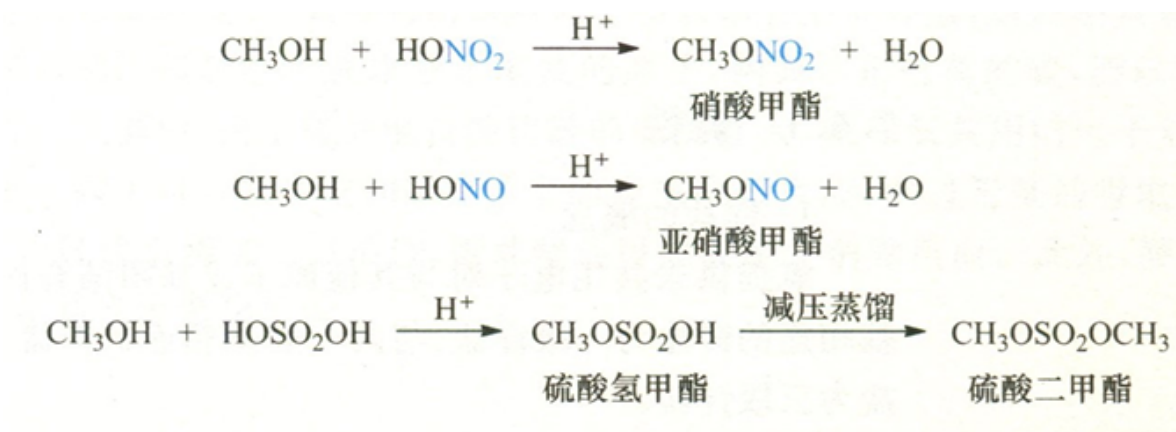
异丙醇铝可以作为氧化还原反应的催化剂。

碱性/亲核性

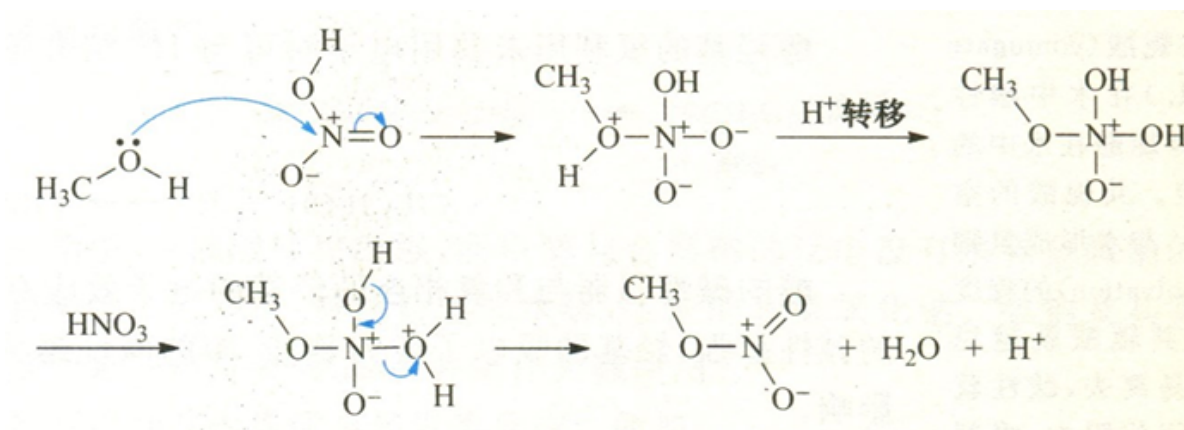
醇羟基的氧原子上的孤对电子如果结合 H^+ ,则体现碱性.如果结合亲电试剂 E^+ ,则体现亲核性

同样由于液相溶剂化不利的原因,烷基的空阻会增强醇的共轭酸的酸性,也就是减弱醇的碱性.

醇可以与含氧无机酸(oxo inorganic acid)反应,失去一分子水,生成无机酸酯.

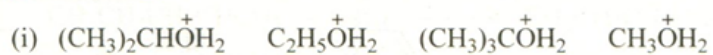


以醇和硝酸反应为例:反应遵循**加成-消去机理**

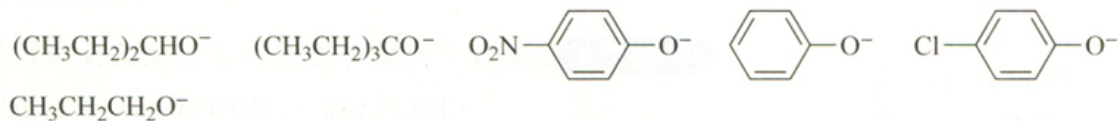


综合判断

习题 7-7 将下列化合物按酸性由大到小排列成序。



习题 7-8 将下列化合物按碱性由大到小排列成序。



7-7

(i) 2,3,1,4

(ii) 7,4,5,1,2,3,6,8

7-8 2,1,6,4,5,3