

基础有机化学 L9-3

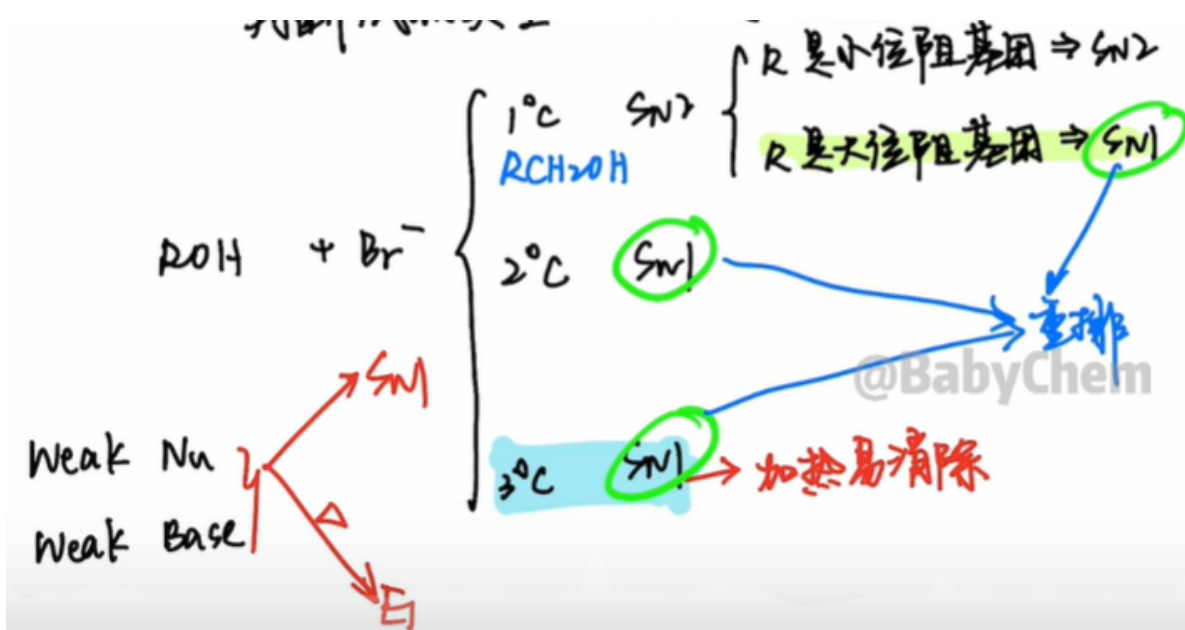
本文是【基础有机化学 L9-3 补充你的知识盲区，你真的理解醇的取代和消除反应吗？】的学习笔记

2026年7月9日 · 有机化学 · 化学竞赛

本文是【基础有机化学 L9-3 补充你的知识盲区，你真的理解醇的取代和消除反应吗？】的学习笔记

Part I: 醇的取代

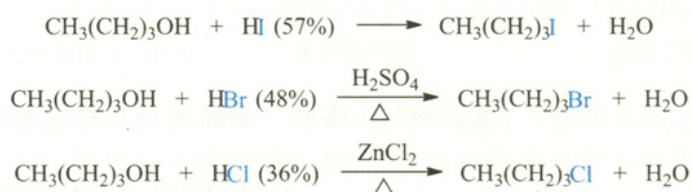
ROH + HX



结论:

- 机理: 羟基变氧鎓离子 (水是好的离去基团)
- 小位阻一级醇, 否则 $\text{S}_{\text{N}}1$ 会重排
- 醇反应性: 烯丙型, 苯甲型, $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
- 氢卤酸反应性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

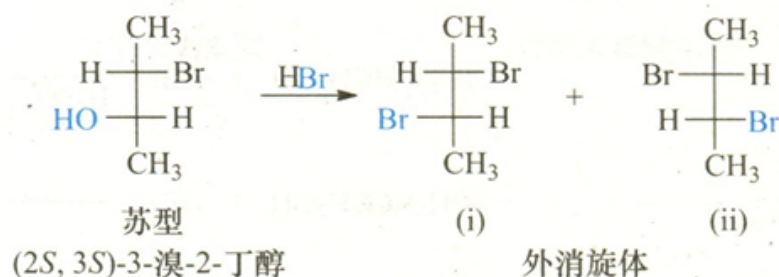
在氢卤酸中,氢碘酸酸性最强,氢溴酸其次,浓盐酸相对最弱,而卤离子的亲核能力又是 $I^- > Br^- > Cl^-$,故氢卤酸的反应性为 $HI > HBr > HCl$ 。例如,若用一级醇分别与这三种氢卤酸反应,氢碘酸可直接反应,氢溴酸需用硫酸来增强酸性,而浓盐酸需与无水氯化锌混合使用,才能发生反应。



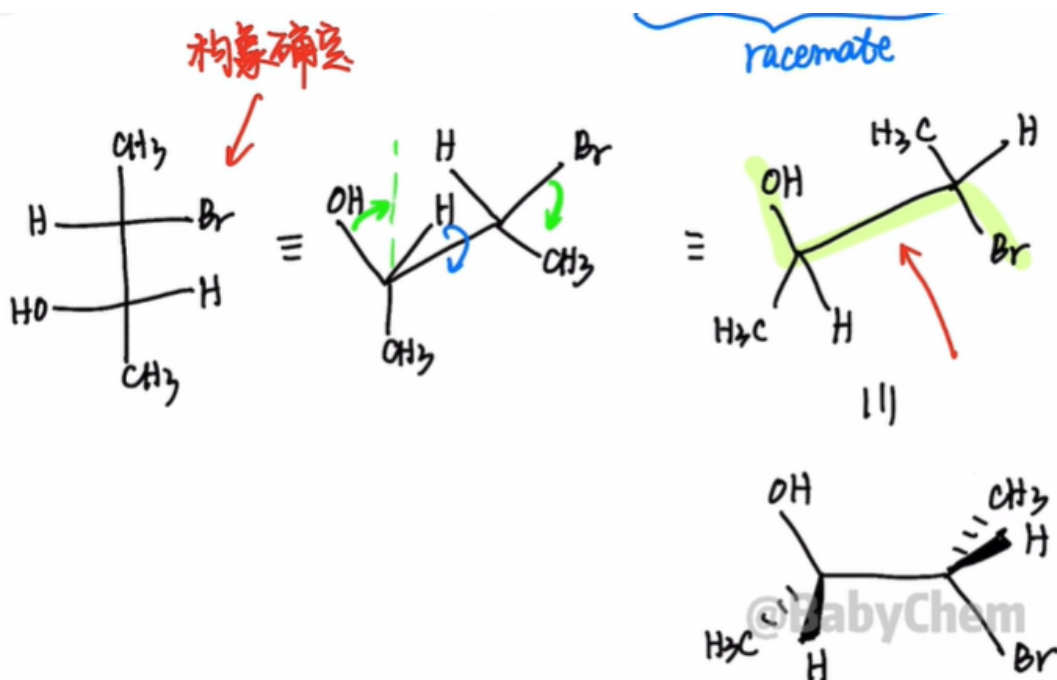
邻基参与效应

2. 邻基参与效应

(2S,3S)-3-溴-2-丁醇用浓氢溴酸处理,得外消旋体二溴化物(i)和(ii):

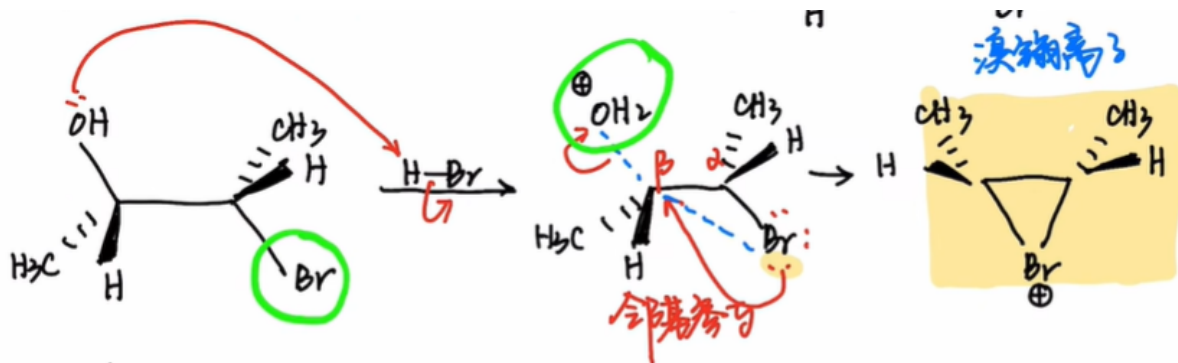


为了解释外消旋体产物和更快的反应速率,联系Br原子的三对孤对电子,人们提出了邻基参与效应。

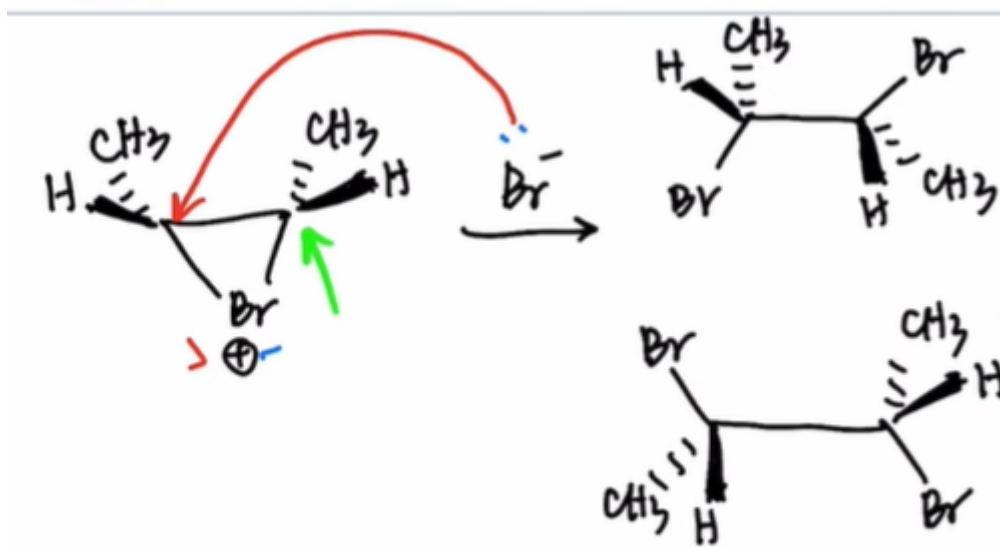


邻基参与对立体化学的要求:反式共平面

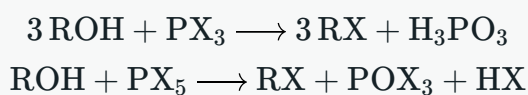
溴原子的孤对电子,填入碳氧键的反键轨道,引发水的离去,形成溴鎓离子。



接下来,溴鎓离子受到 Br^- 的进攻开环,且左右的进攻等可能,故生成两种手性比50:50的外消旋体(racemate).

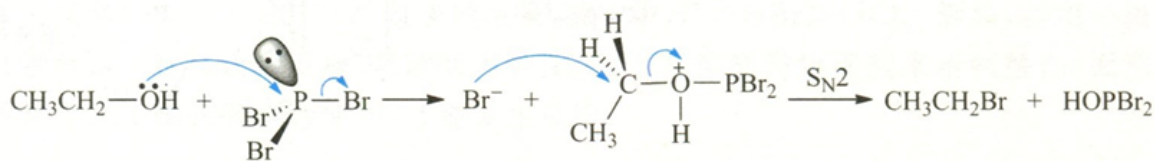


ROH + PBr₃



P是第三周期元素,故 PBr_3 中P原子有3d轨道,可以被羟基的氧孤对电子进攻,让羟基变成好的离去基团,并且产生亲核试剂 Br^- .

大多数 1°ROH 按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理进行反应。例如



结论:

1. 氯化: $\text{PCl}_3/\text{PCl}_5$ 溴化: PBr_3 (五溴化磷不稳定) 碘化: $\text{P} + \text{I}_2$

2. 主要用于1°,2°

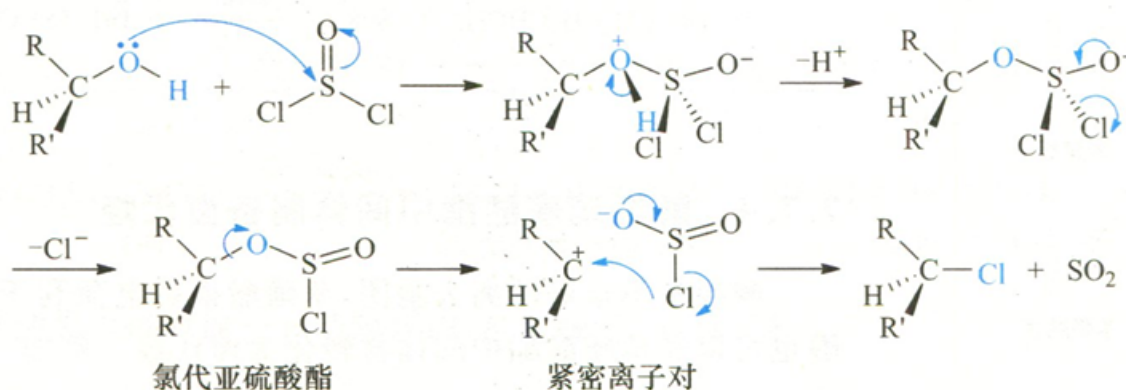
3. 低温避免重排

ROH + SOCl₂



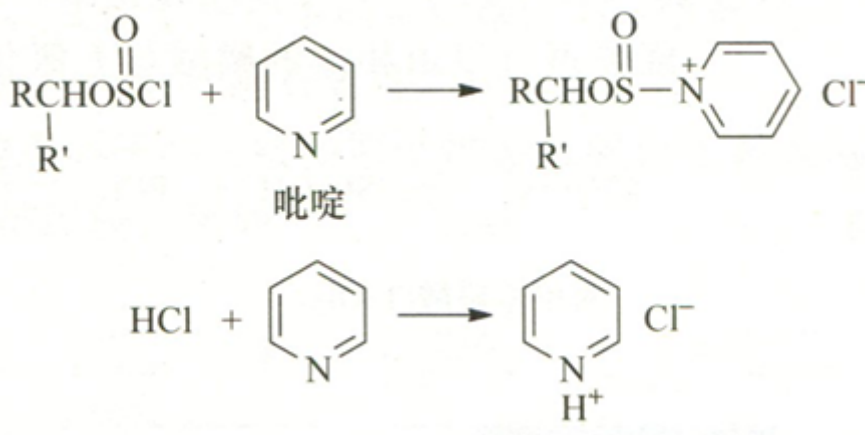
反应优点:直接得到氯代烷,条件温和,速率快,产率高,产物易于提纯.

反应前后醇的构型保持,并且低温下可以分离出氯代亚硫酸酯,经加热分解为氯代烷和SO₂,这表明反应机理是:

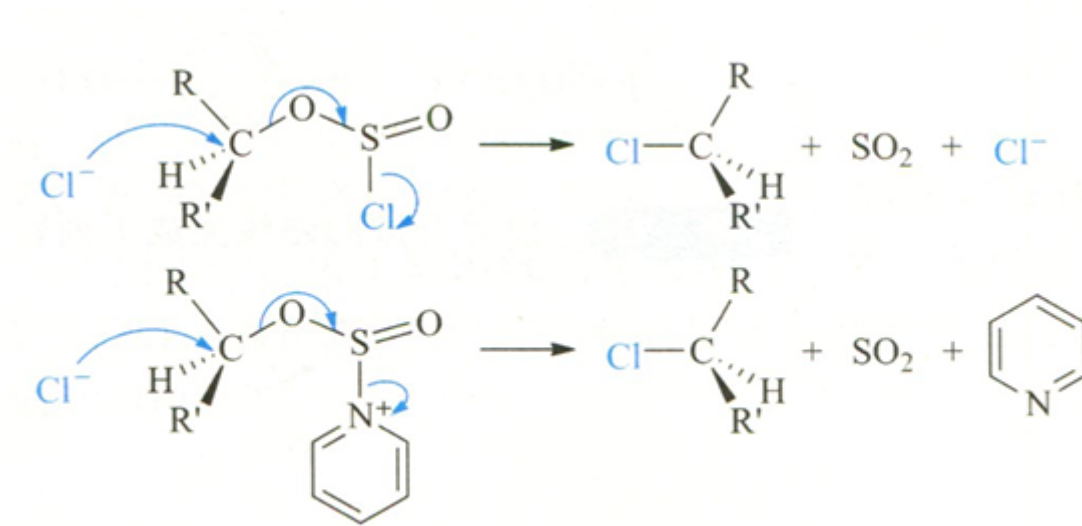


反应过程中先生成氯代亚硫酸酯,然后分解为紧密离子对,Cl⁻作为离去基团(LG)中的一部分向碳正离子进攻,即"内返",得到构型保持的产物氯代烷. 由于取代犹如在分子内进行,所以叫它分子内亲核取代(intramolecular nucleophilic substitution),以S_Ni表示.

如果在醇和亚硫酸氯的混合液中加入弱亲核试剂吡啶,则得到构型翻转的产物.



生成的Cl⁻作亲核试剂从碳氧键的背面,进攻氯代亚硫酸酯,得到构型翻转的产物(S_N2)



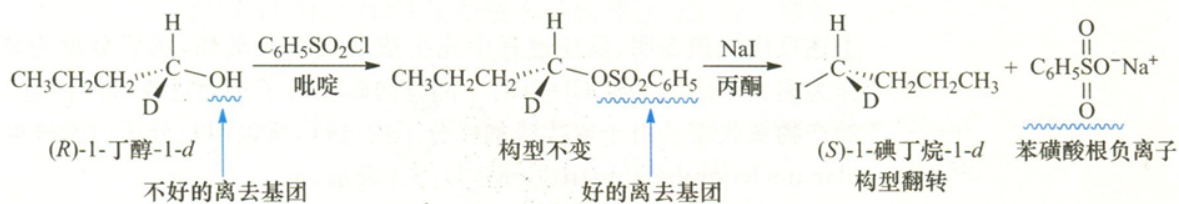
三级胺 (R_3N) 和 HCl 反应也有利于氯离子的形成, 因此三级胺和吡啶一样, 可对此反应起催化作用:



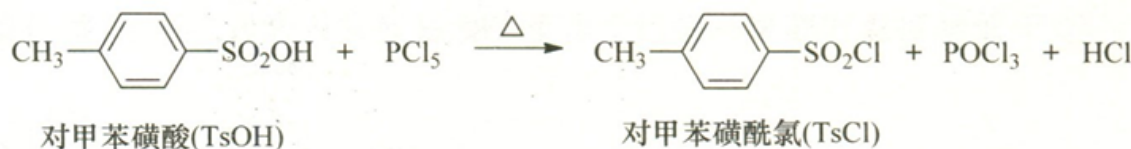
ROH + TsCl

Ts=Tosyl=对甲苯磺酸基

醇羟基不是好的离去基团, 苯磺酸根负电荷利于分散, 是很好的离去基团, 因此醇也可以经苯磺酸酯中间体再转化为卤代烃。例如



磺酰氯可以由相应的磺酸与五氯化磷反应来制备, 例如



自此, 将醇转化为卤代烃的4种方法完结.

PartII:醇的消除

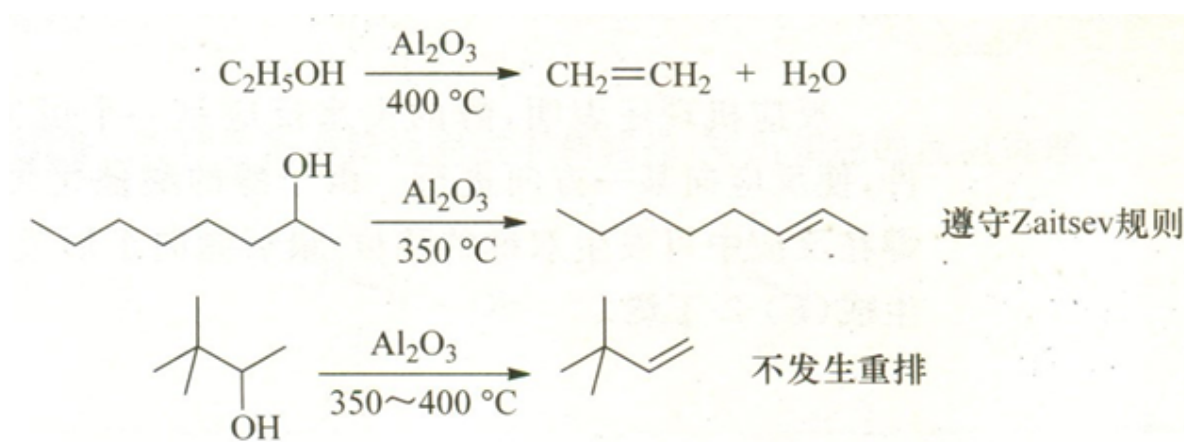
1. 羟基的质子化

2. 形成碳正离子

3. *可能重排

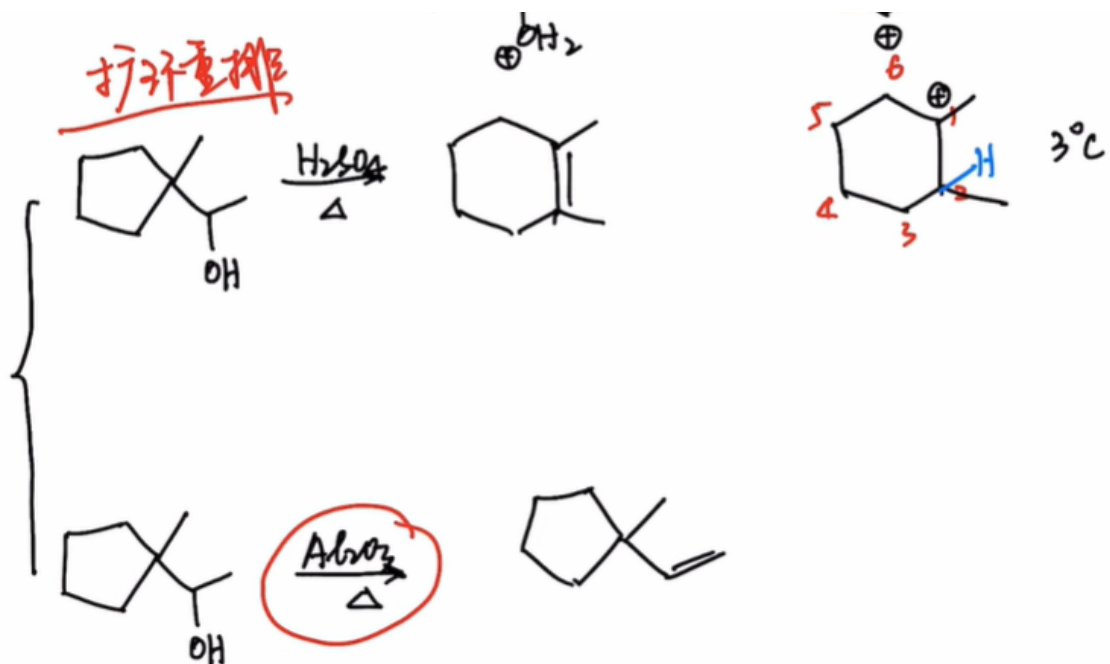
4. 消除成烯烃 $\left\{ \begin{array}{l} \text{立体选择性} \left\{ \begin{array}{l} Z, \\ E \end{array} \right. \\ \text{区域选择性} \left\{ \begin{array}{l} Zaitsev, \\ Hoffmann \end{array} \right. \end{array} \right.$

在工业上,常用醇在350~400°C在氧化铝或硅酸盐表面脱水,此反应**不发生重排**.



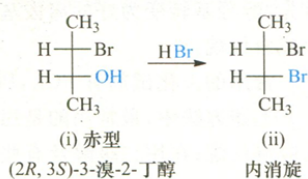
扩环重排

一般来说,对于碳正离子,六元环比五元环环张力更小,更稳定.

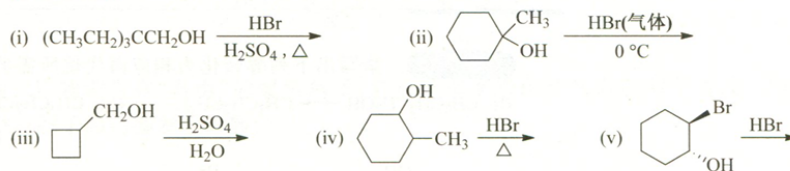


Practice

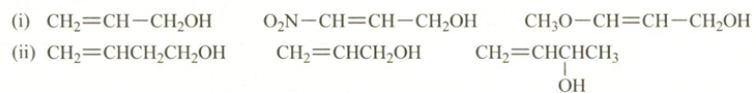
习题 7-11 请为下述反应提出合理的反应机理。



习题 7-12 完成下列反应, 并提出合理的反应机理。



习题 7-13 预测下列两组醇与氢溴酸进行 S_N1 反应的相对速率。



习题 7-14 2-环丁基-2-丙醇与 HCl 反应得 1,1-二甲基-2-氯环戊烷; 2-环丙基-2-丙醇与 HCl 反应得 2-环丙基-2-氯丙烷, 而不是 1,1-二甲基-2-氯环丁烷。请提出一个合理的解释。