

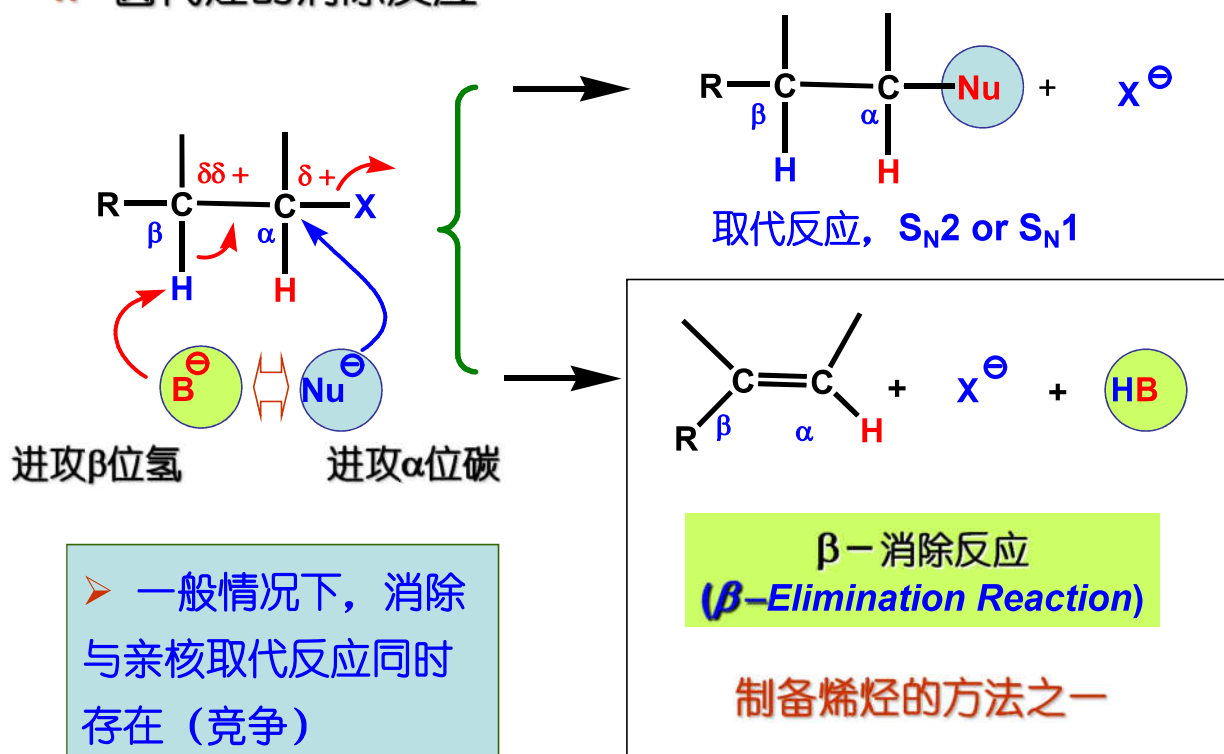
第七章 卤代烃 (3)

主要内容

- 卤代烷的消除反应
- 消除反应的E2机理和E1机理，影响消除反应机理的因素
- 消除的Zaitsev取向和Hofmann取向， 烯烃的类型及相对稳定性。
- E2机理的立体化学

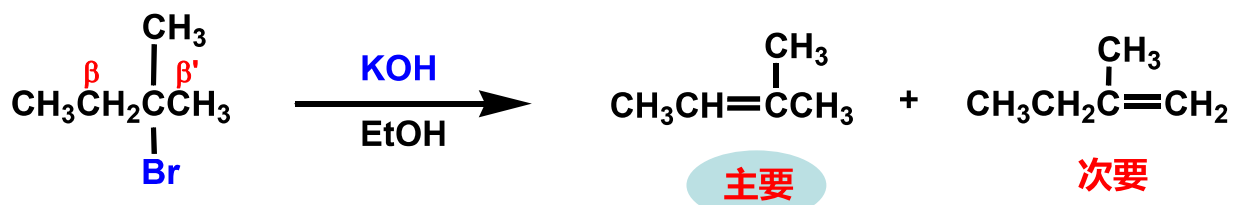
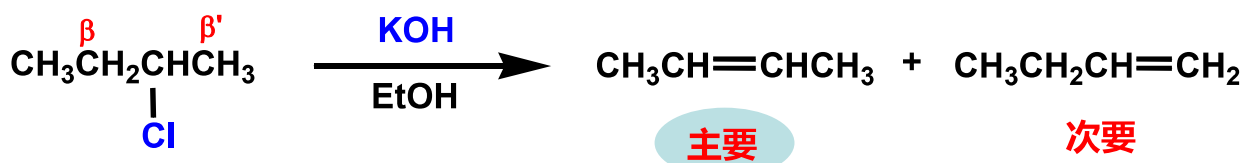
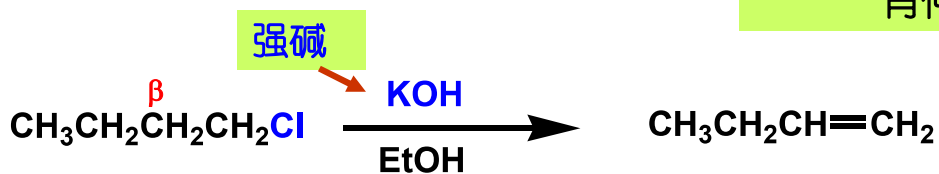
卤代烷的性质（续）

1. 卤代烃的消除反应

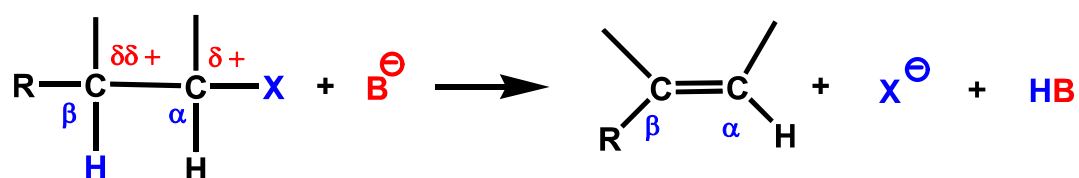


● 例：一些卤代烷的消除

注意：主要产物的结构有何特点？



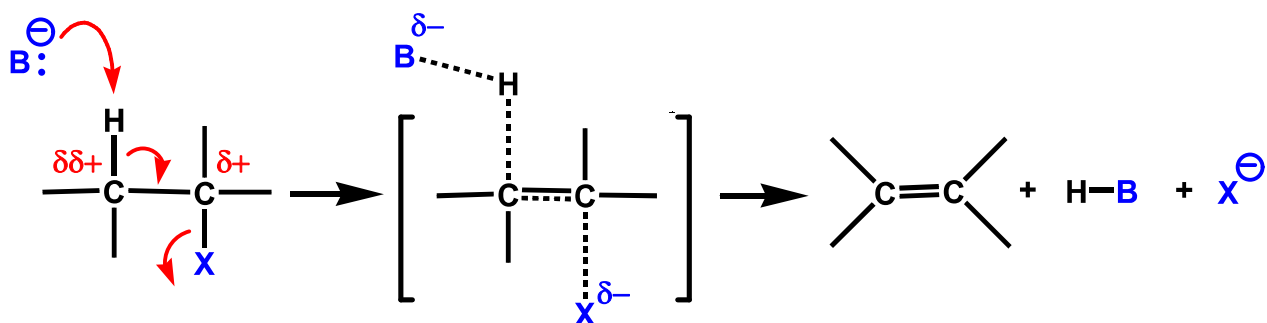
2. 卤代烃的消除反应机理



● 实验证据：存在两种类型的消除反应

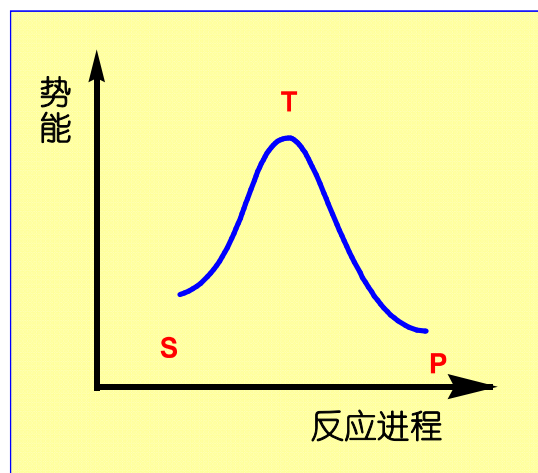
	动力学证据 反应速率	反应的立体化学	重排 现象	反应类型
I	$\propto [RX][B:]$	立体专一性	无	双分子机理 E2
II	$\propto [RX]$	无选择性	有	单分子机理 E1

■ E2机理（双分子消除机理）

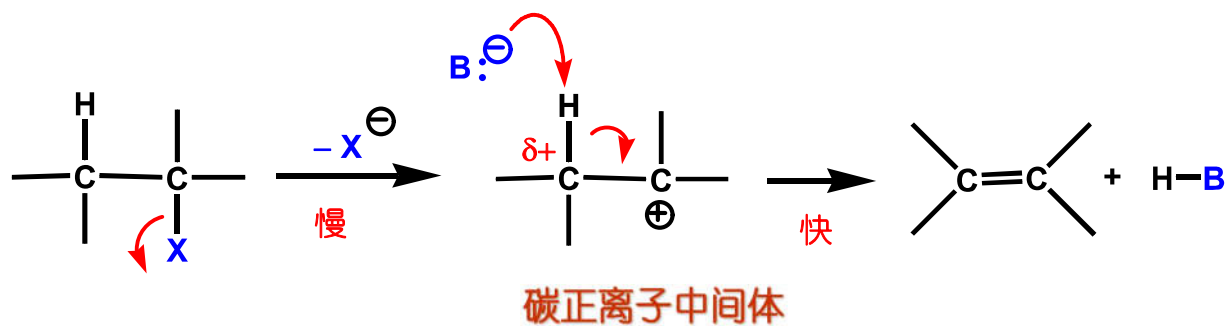


五中心过渡态

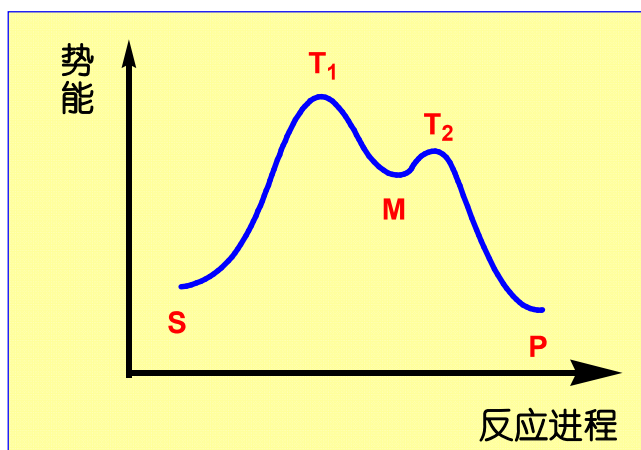
- 旧键的解离与新键的形成同时进行
(一步机理)
- 符合动力学特征 $V = k[RX][B:]$



■ E1机理（单分子消除机理）

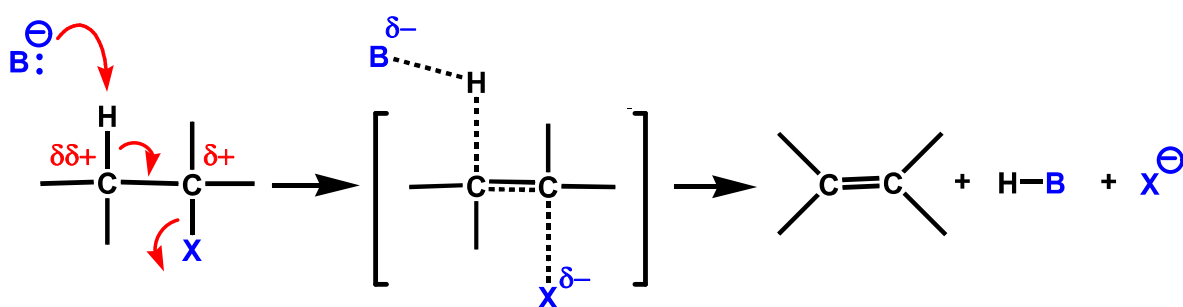


- 先消除 X^- ，再消除 H^+
(分步机理)
- 第一步是决速步骤，符合动力学特征 $V = k[RX]$



■ 影响消除反应机理的一些因素

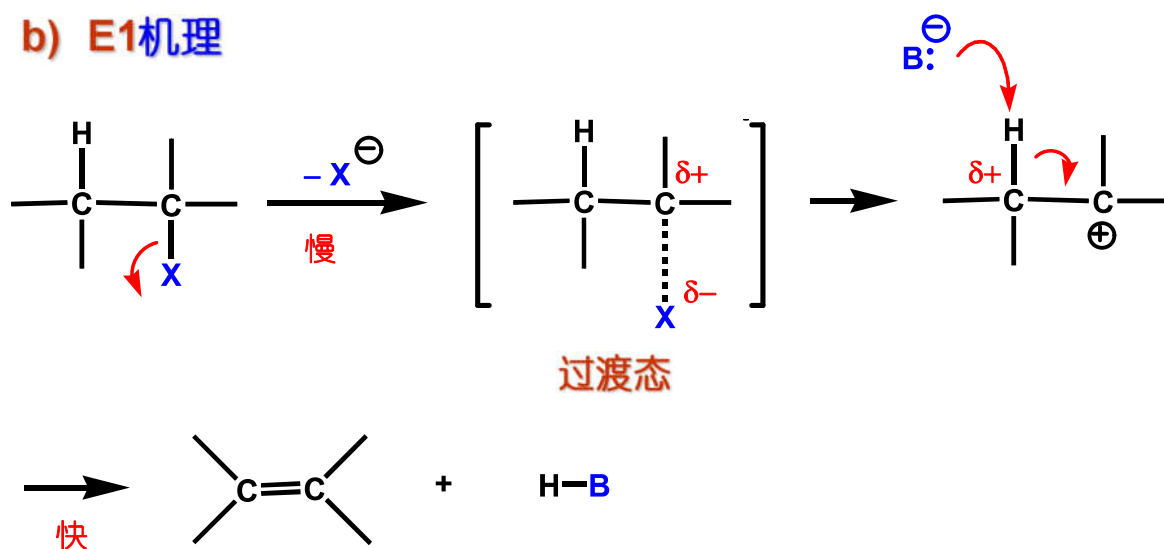
a) E2机理



有利于E2机理的因素：

- $R-X$ ： α -C上连有较多的支链烷基（可以生成稳定的烯烃）
- B (碱)：强碱、大浓度有利
- 溶剂：弱极性溶剂有利（过渡态电荷密度分散）

b) E1机理



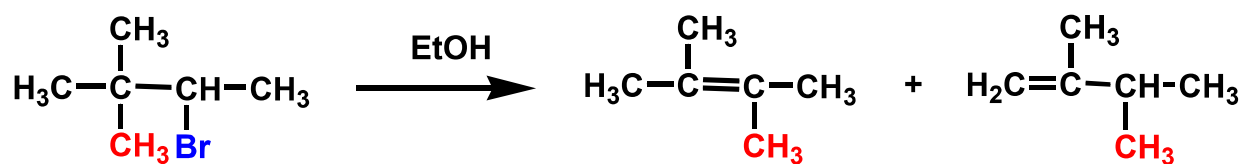
有利于E1机理的因素：

➤ $\text{R}-\text{X}$: $3^\circ \text{R}-\text{X}$

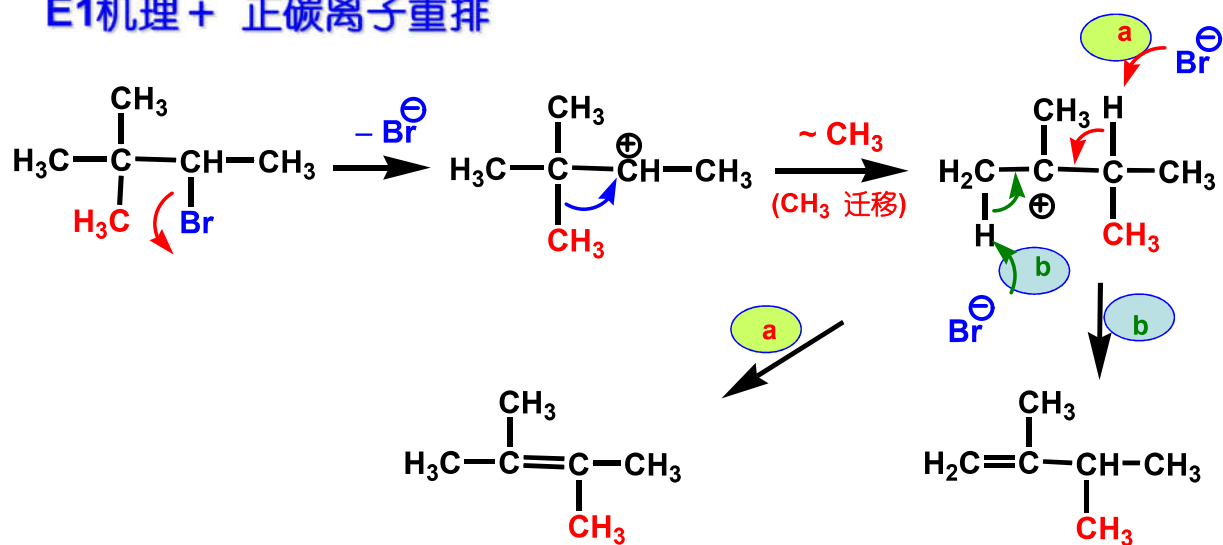
➤ B (碱): 对E1反应影响较小，但弱碱或低浓度碱，可减少E2的竞争

➤ 溶剂: 大极性溶剂有利 (过渡态电荷密度集中)

- 例：解释下列消除产物的生成机理

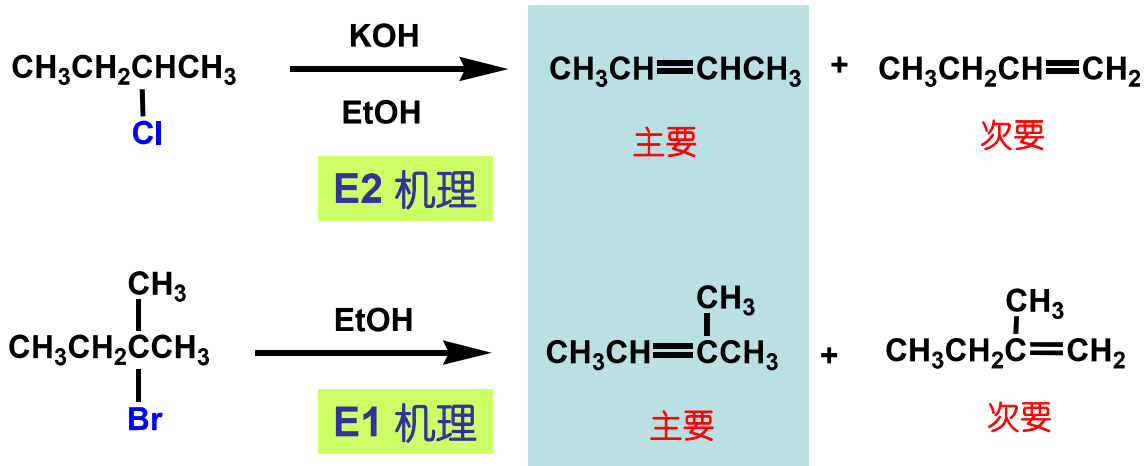


E1机理 + 正碳离子重排



3. 消除反应的取向（消除反应的区域选择性，*Regioselectivity*）

a) Zaitsev 消除取向



Zaitsev 规则

（一般情况下）消除优先生成
双键上取代基多的烯烃。

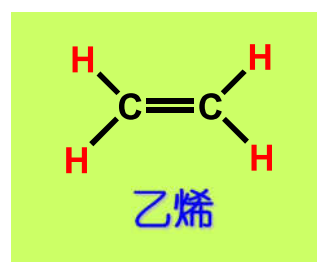
为什么？

烯烃的稳定性

■补充：烯烃的类型及其稳定性

➤ 分类：将烯烃看作乙烯的取代产物

➤ 稳定性：多取代烯烃较稳定

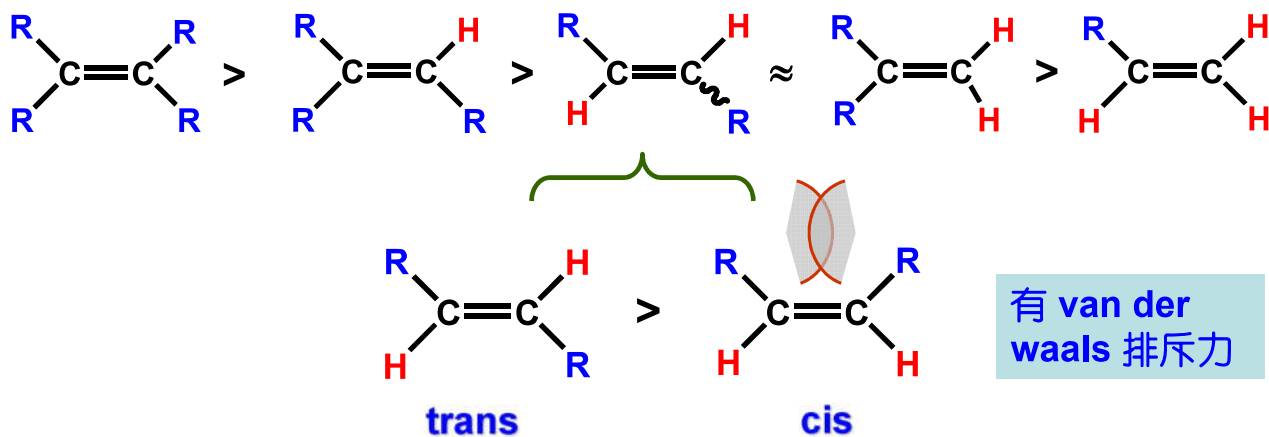


四取代烯烃

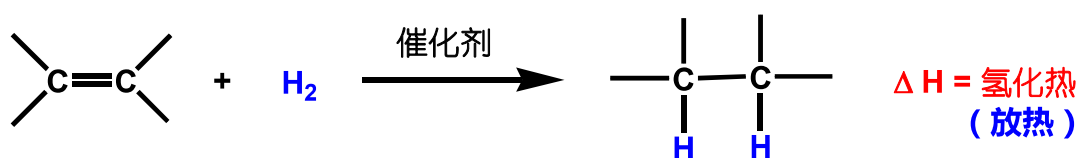
三取代烯烃

二取代烯烃

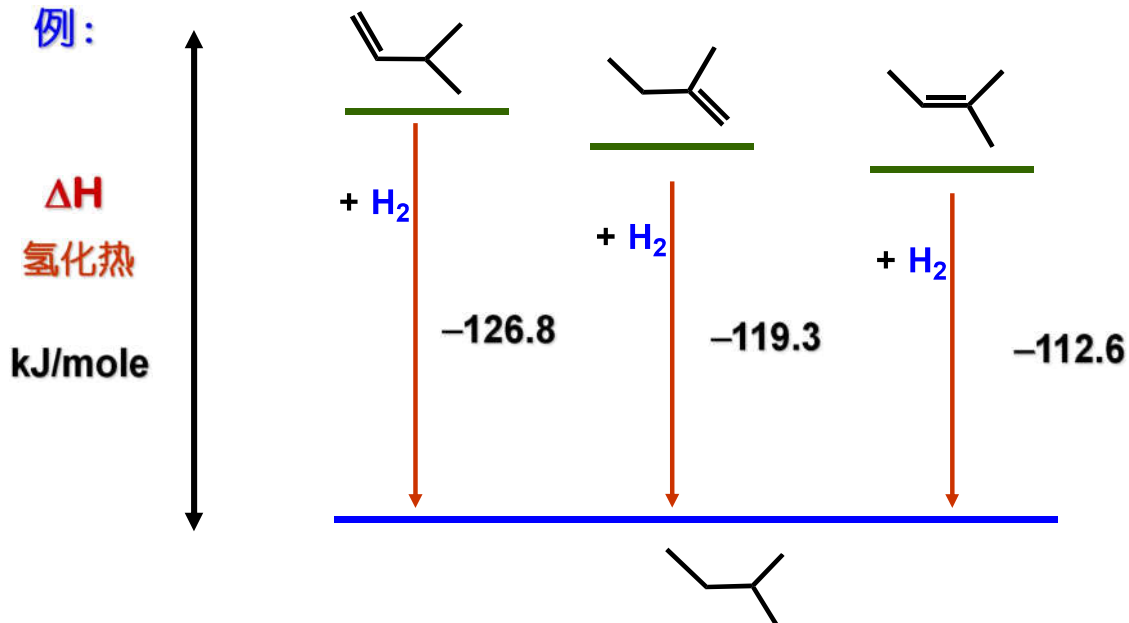
一取代烯烃



■ 烯烃相对稳定性的测定——烯烃的氢化热



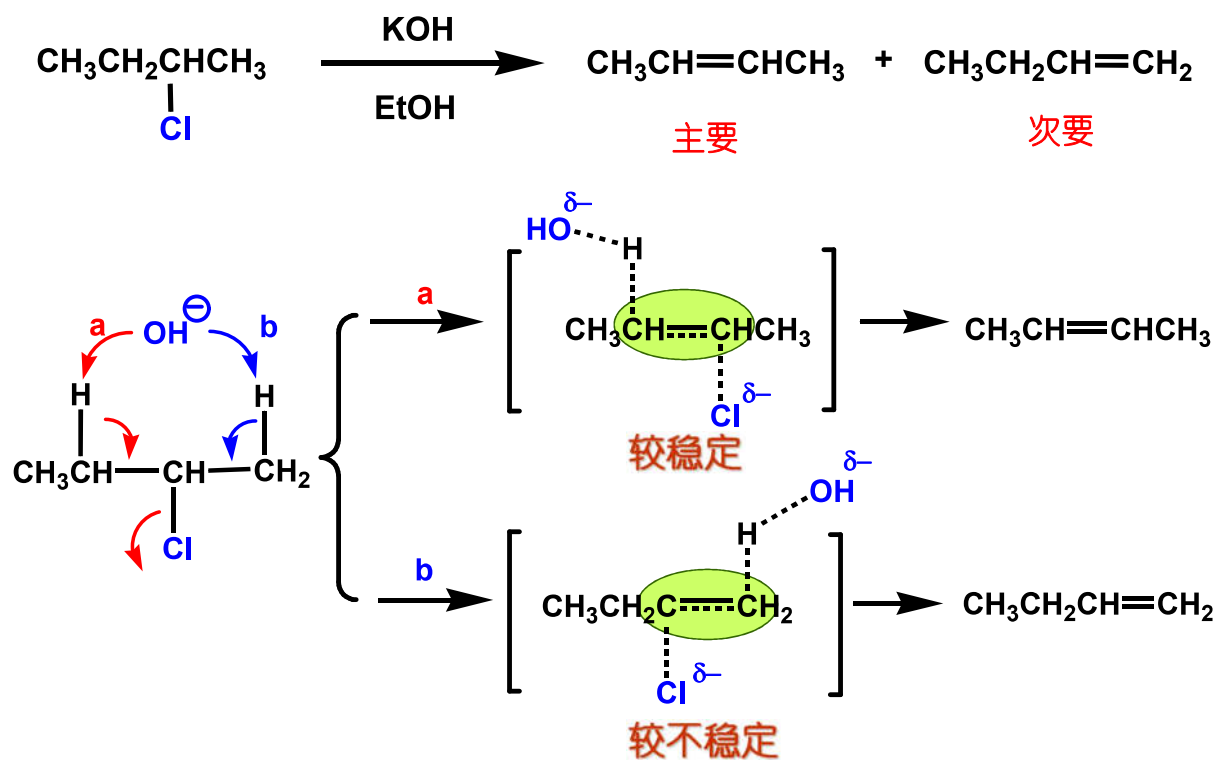
例：



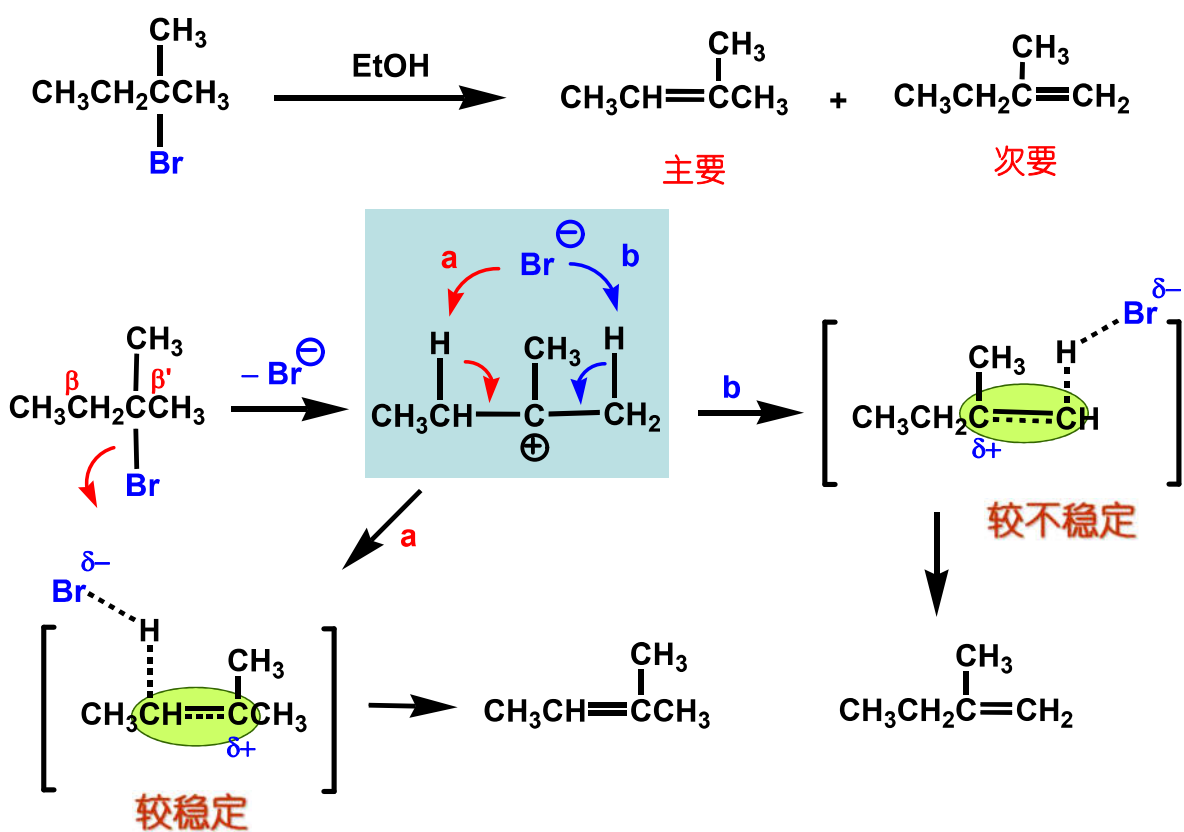
■ Zaitsev 消除取向的解释

➤ E2 反应

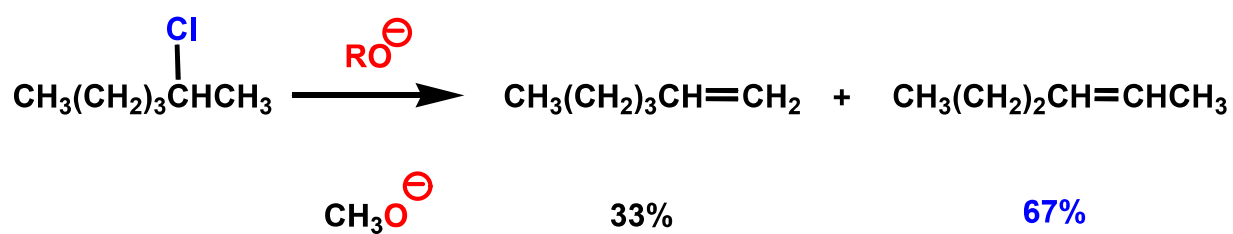
反应过渡态已有部分烯烃性质，多取代基型过渡态较稳定。



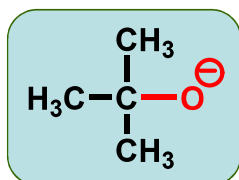
➤ E1 反应



b) Hofmann 消除取向



Zaitsev 取向



91%

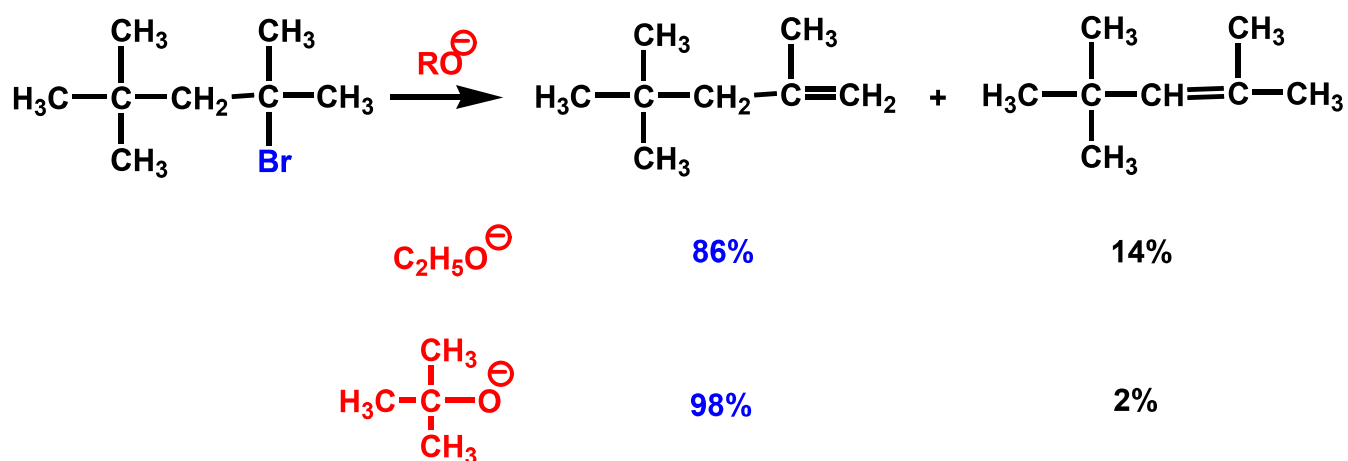
Hofmann 取向

9%

大体积碱，优先进攻位阻小的位置上的氢（E2机理）。

Hofmann 取向：
消除优先生成双键上
取代基少的烯烃

- 思考题：以下卤代烷在碱作用下消除，不论碱的体积大小，均为Hofmann取向，试给出合理解释。



原因： β -H所处位置有明显的空间位阻

4. E2 消除的立体化学—— 立体专一性反应

➤ 立体专一性反应 (*Stereospecific Reaction*)

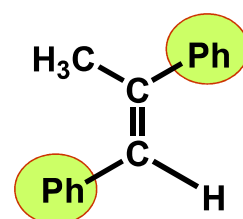
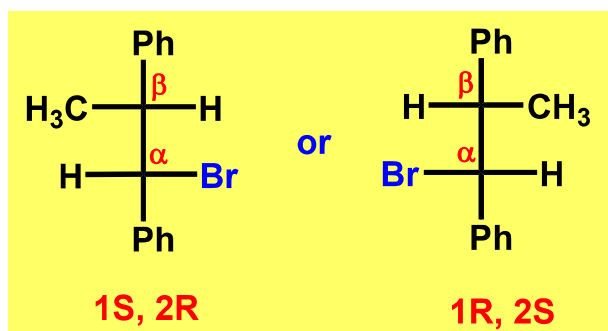
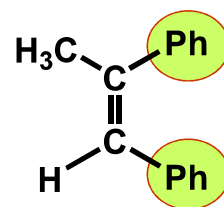
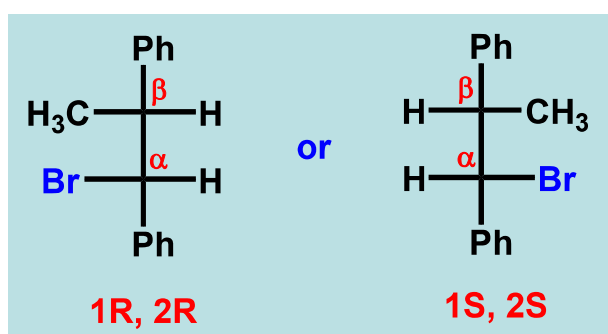
具有一定立体结构的底物通过反应只生成一种类型的立体异构体。

➤ 立体有择性反应 (*Stereoselective Reaction*)

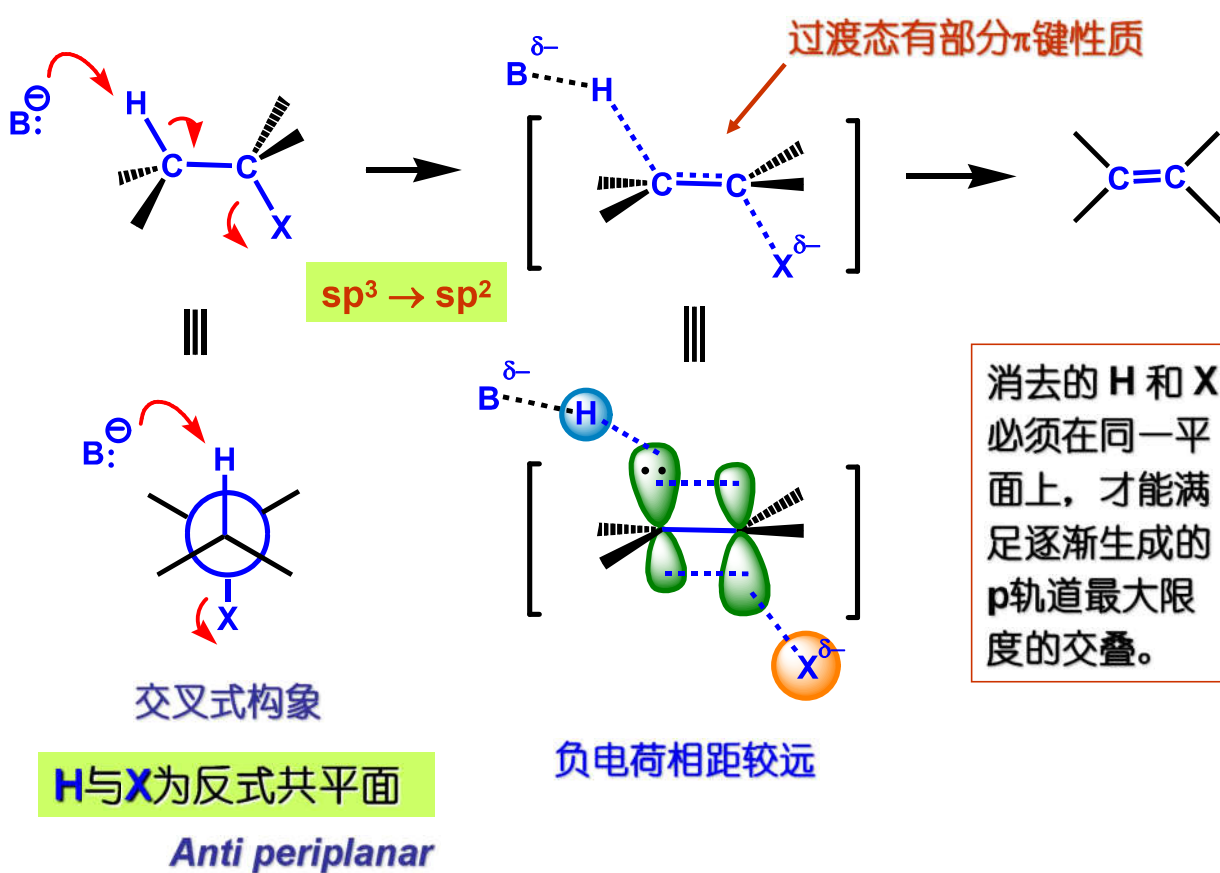
底物通过反应可以生成 2 个以上立体异构体，其中有一个占优势。

●例1：1-溴-1,2-二苯基丙烷的消除反应
(有二对对映体)

注意：消除为立体专一性

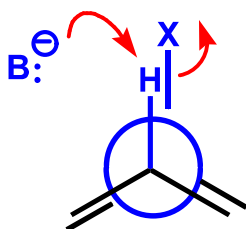
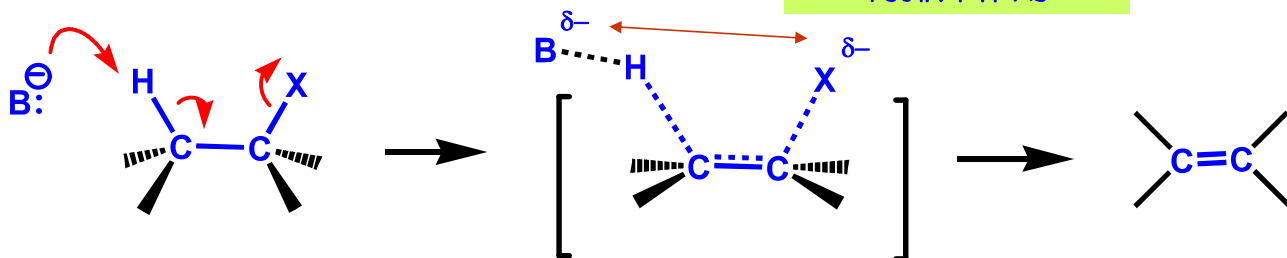


■ E2 消除为反式共平面消除 (反式消除)



➤ 考虑顺式共平面消除（顺式消除）

负电荷相距较近，
有排斥作用

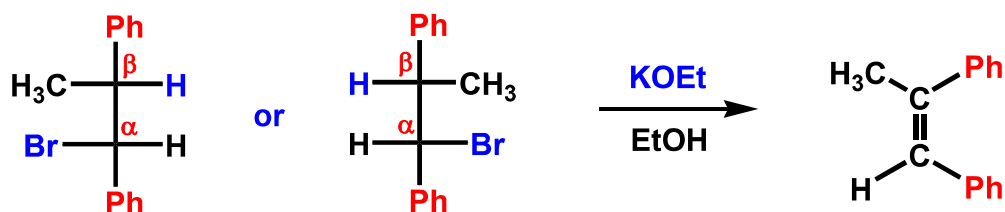


H与X为顺式共平面
Syn periplanar

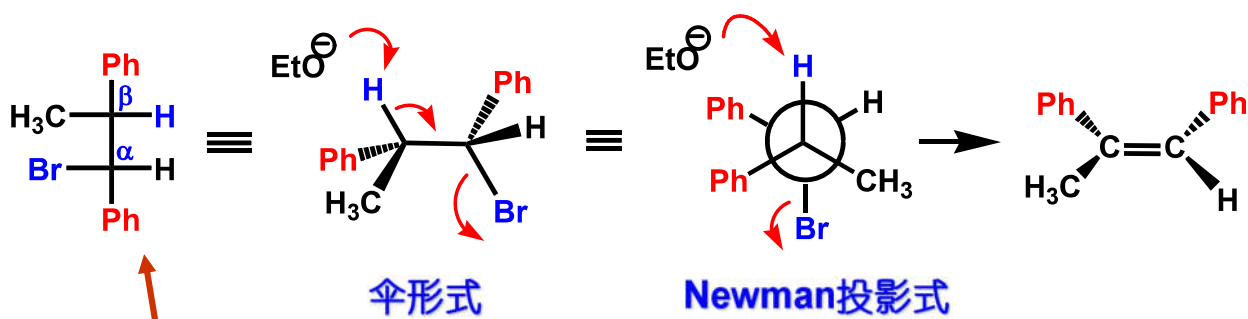
重叠式构象，
较不稳定。

结论：顺式
消除比反式
消除难发生

●解释 1-溴-1,2-二苯基丙烷的消除反应的立体专一性

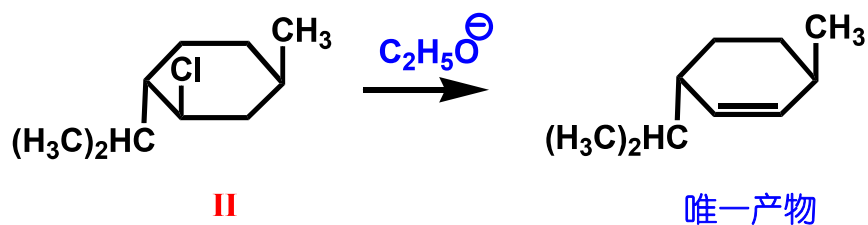
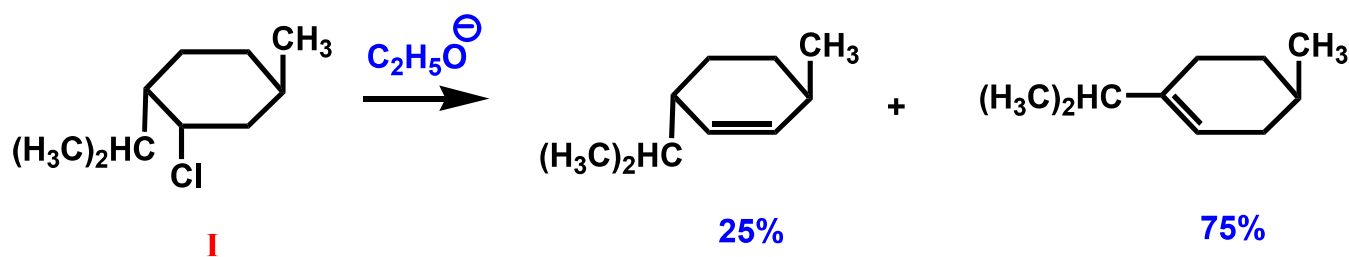


为E2反式消除机理



转变为H和Br反式共平面构象

- 例2：解释下列两个异构体在相同反应条件下的不同反应结果
(环状化合物的E2消除)

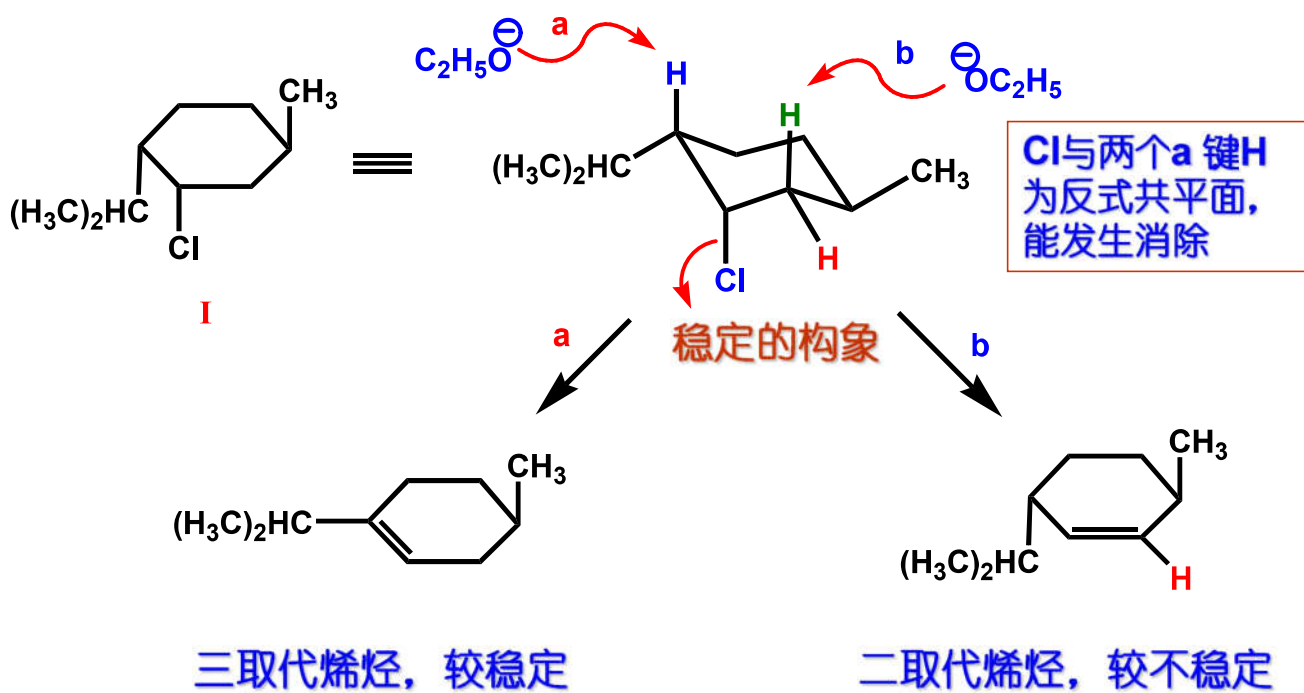


消除速率

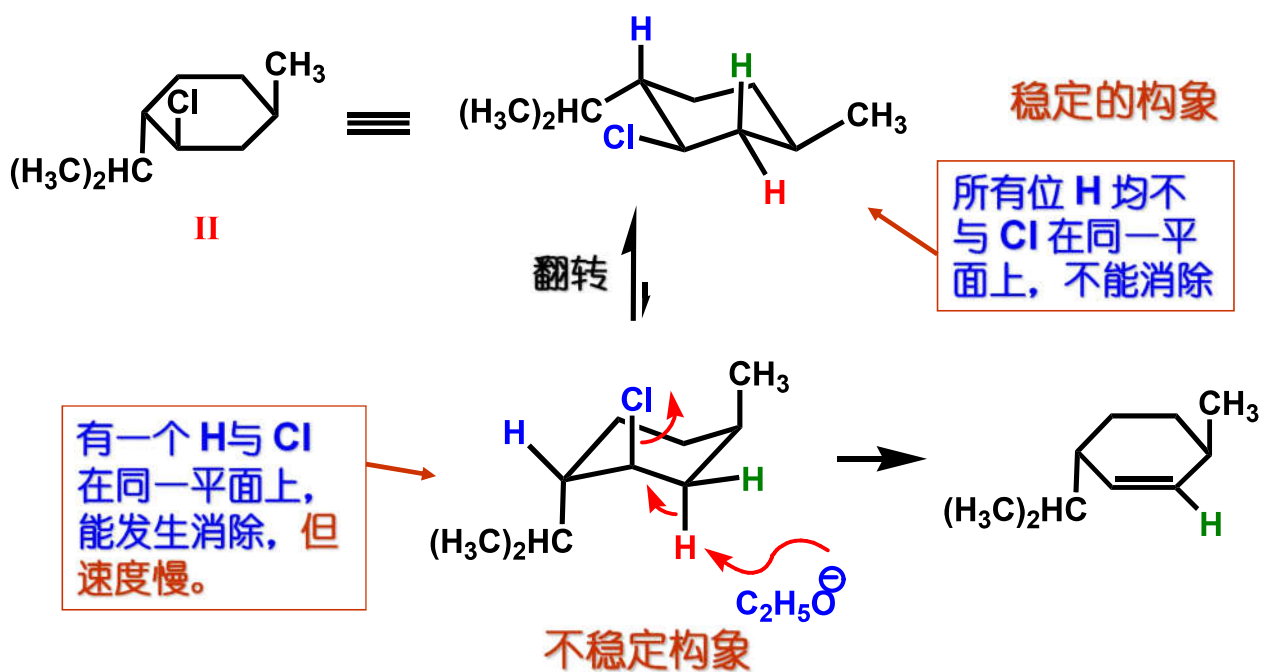
I : II = 200 : 1

接下页

➤ 化合物I的反应解释



➤ 化合物II的反应解释



➤溶剂：低极性溶剂对E2更好。

本次课小结：

- 卤代烷的消除反应
- E2消除机理，动力学特征，立体化学（立体专一性反应，反式消除）
- E1消除机理，动力学特征
- 消除的取向， Zaitsev取向，烯烃的类型及相对稳定性， Hofmann取向