

第九章

消去反应

Elimination Reaction

本章重点内容

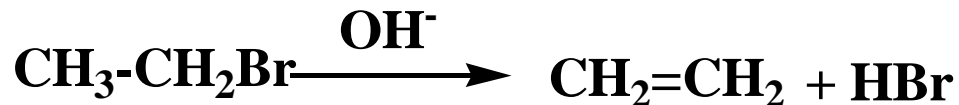
- 一. Mechanisms of E1, E2, and E1cB
 - 二. E2 Reaction
 - 三. E1 Reaction
 - 四. Competition of E2/E1, E/S_N
 - 五. E1cB Reaction
 - 六. Other Elimination Reactions
- Reactivity
Regioselectivity
Stereochemistry

消去反应的种类

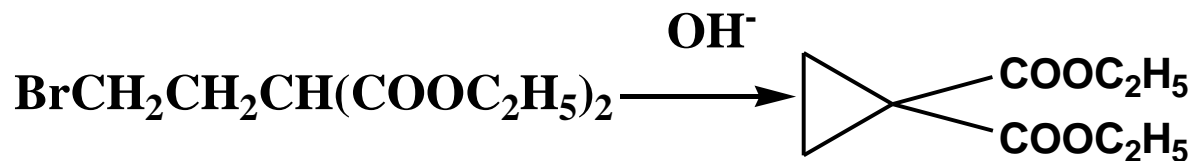
- 1. α -消去反应(1.1-消去)



- 2. β -消去反应 (1.2-消去)

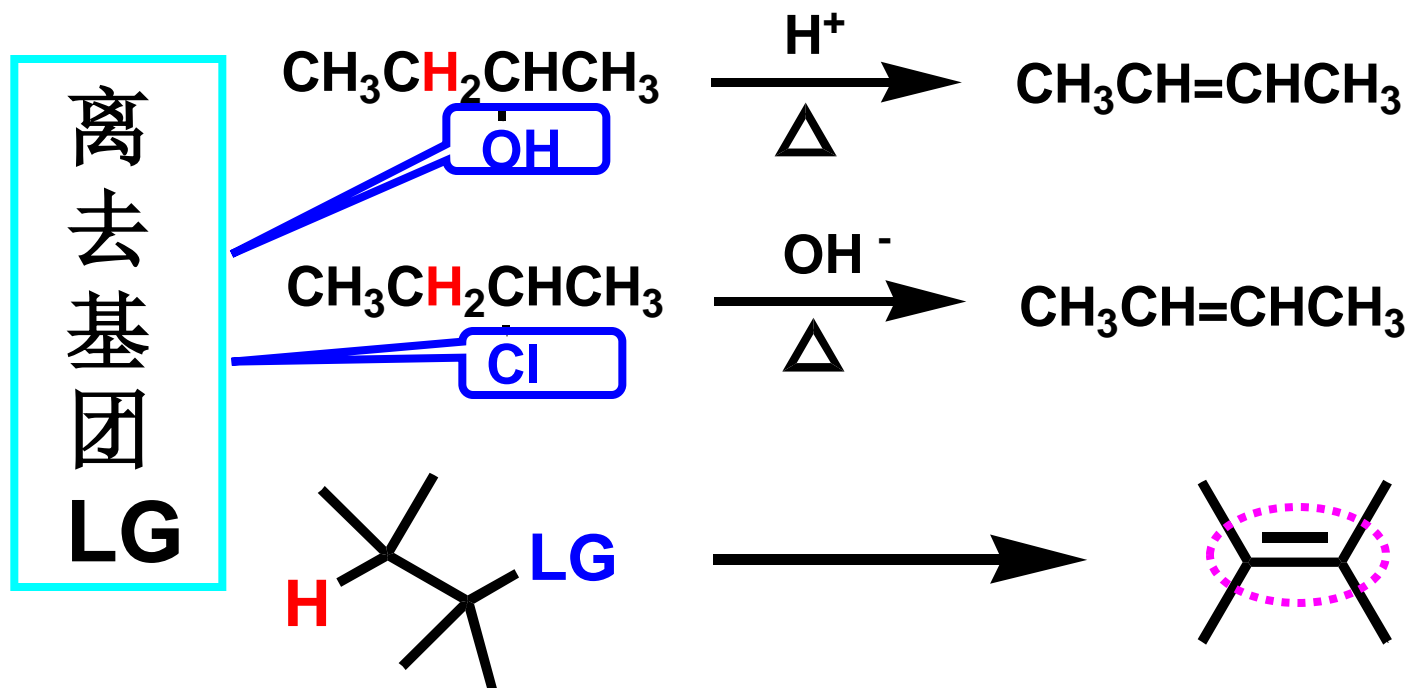


- 其它消去反应(1.3-消去)



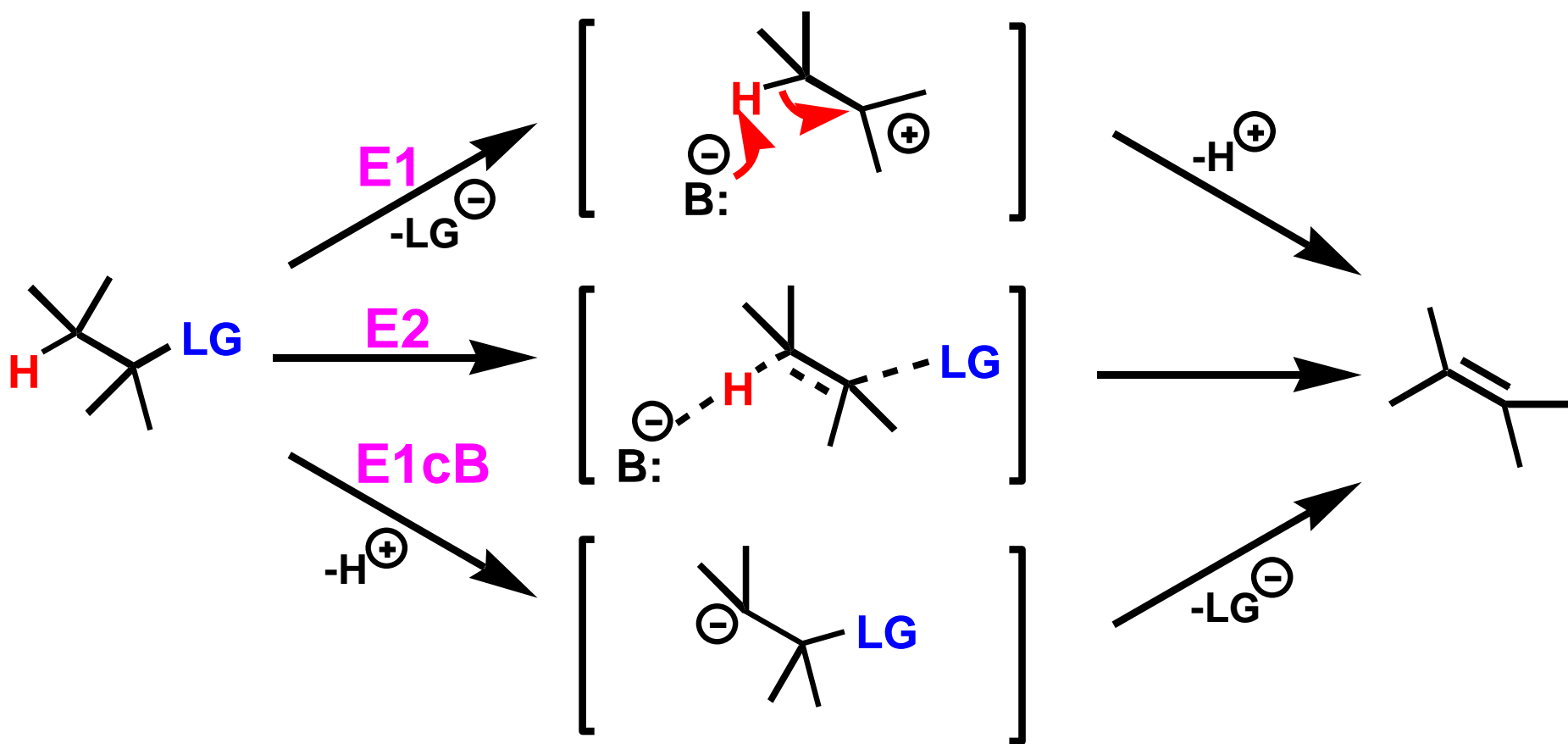
一、消去反应机制

- **β-消去反应**——在一定的条件下，分子中的一个**离去基团**和**相邻碳上的氢**从分子中离去，从而形成**不饱和碳-碳键**。



一、消去反应机制

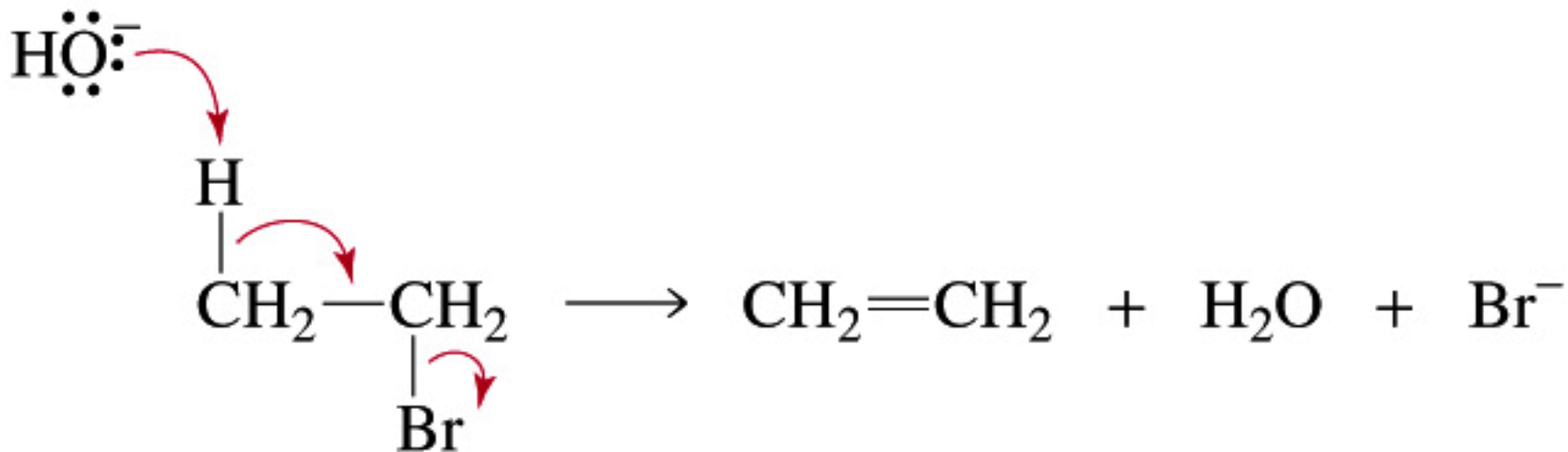
● 消去反应的机理 — E1, E2, and E1cB



二、E2 Reaction

1. Mechanism

在碱的作用下，**C — LG** 键的断裂与**C — H** 键的断裂同时进行，这是一个**协同的双分子反应**。



二、E2 Reaction

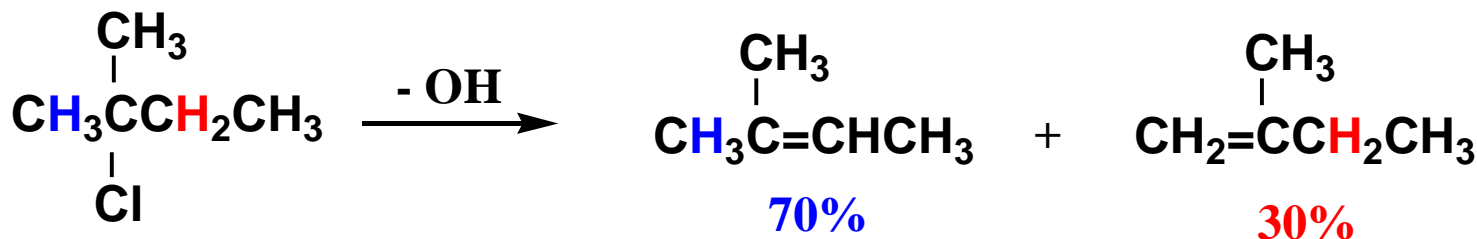
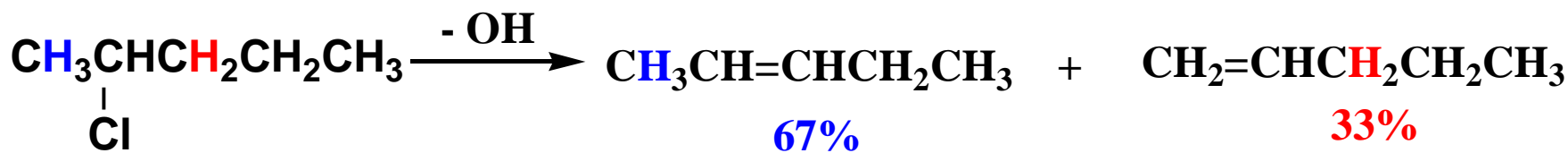
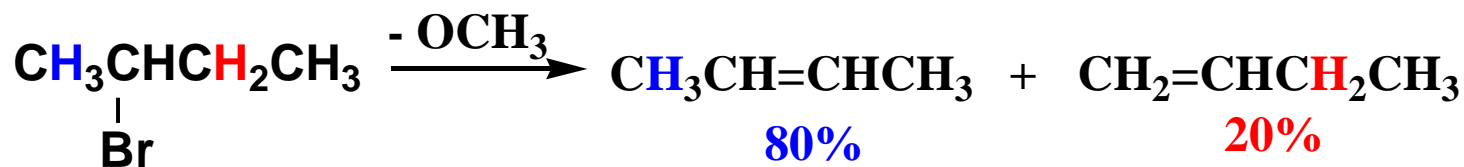
2. Reaction activity

- 离去基团越容易离去，则反应活性越高。
如： $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI}$ (与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应相同)
- 进攻试剂的碱性越强，则反应活性越高。
如： $\text{HO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$ (与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应有所不同)
- 反应底物卤代烃的活性为： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
(与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应相反)

3. Regiochemistry

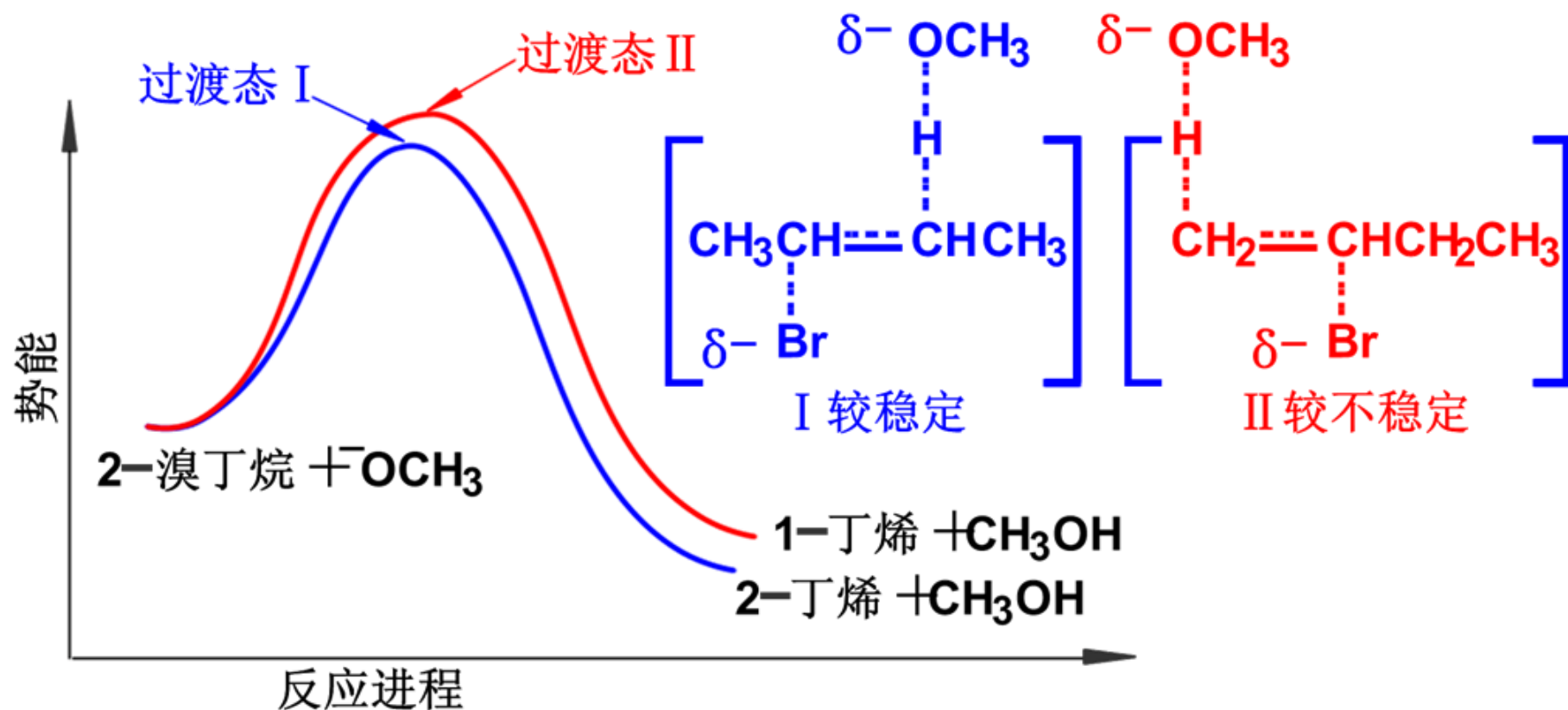
(区域选择性-消去反应的方向)

从含氢较少的 β -碳上消去得到取代基较多的烯烃 — Zaitsev's Rule



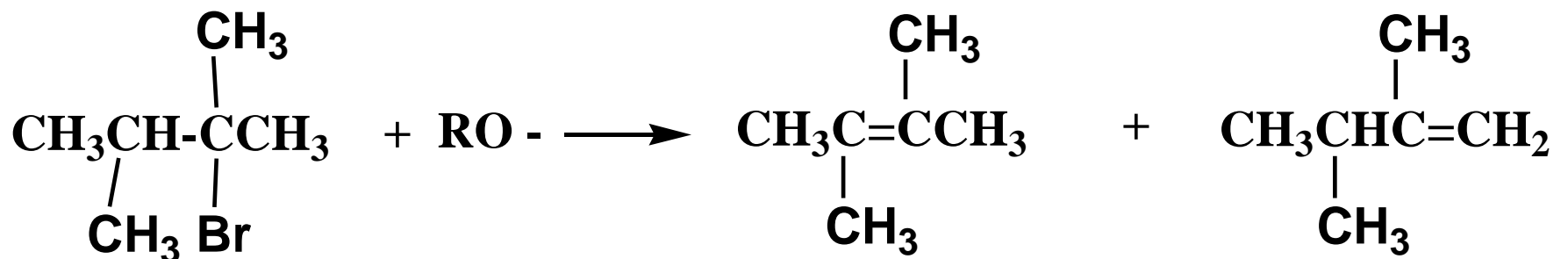
二、E2 Reaction

3. Regiochemistry (区域选择性)



影响E2反应区域选择性的因素:

1) Base Structure (碱的结构)



Base

More substituted
product

Less substituted
product

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$

79%

21%

$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$

27%

73%

$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$

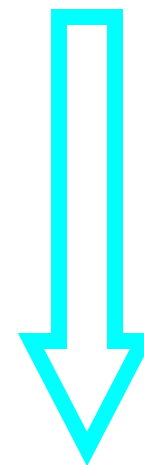
19%

81%

$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{CO}^-$

8%

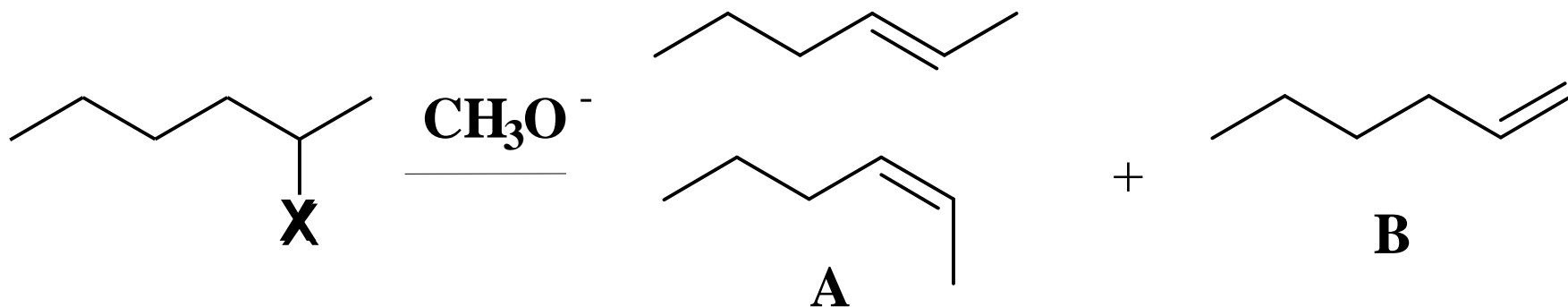
92%



碱的体积增大，多取代产物减少

影响E2反应区域选择性的因素：

2) Leaving group (离去基团)



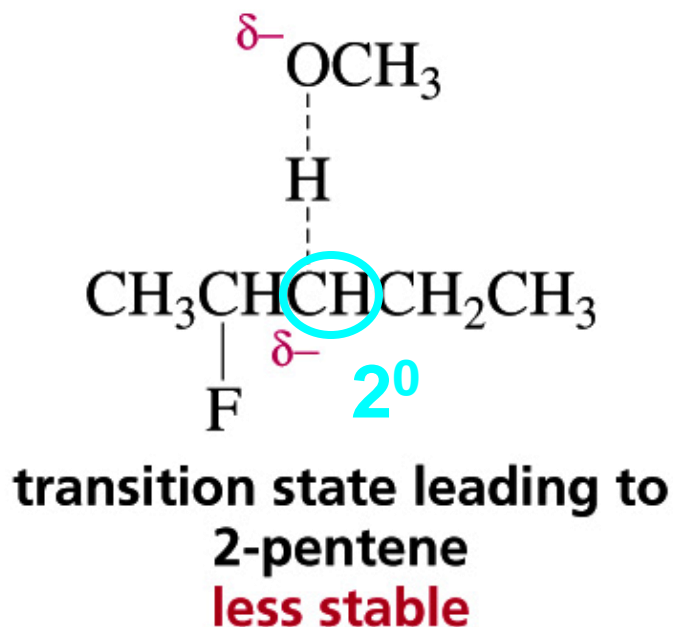
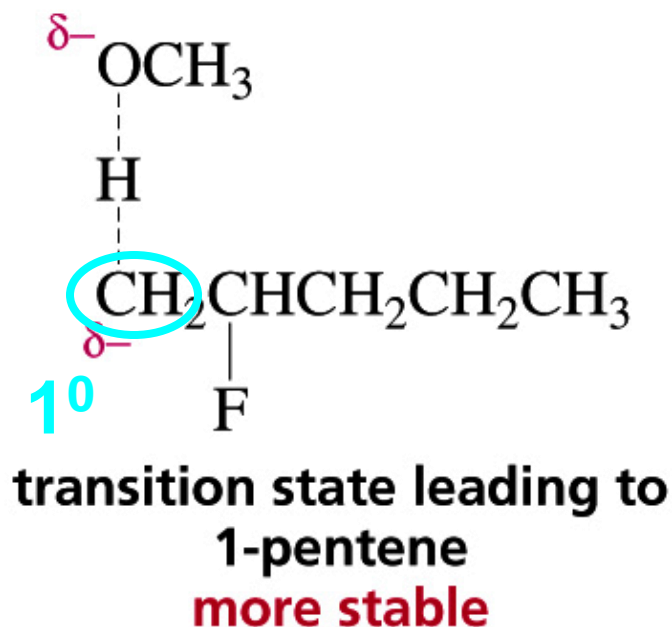
| Leaving group | Conjugate acid | pKa | A | B |
|---------------|----------------|-----|-----|-----|
| X = I | HI | -10 | 81% | 19% |
| X = Br | HBr | -9 | 72% | 28% |
| X = Cl | HCl | -7 | 67% | 33% |
| X = F | HF | 3.2 | 30% | 70% |

离去基团碱性增加，离去倾向减弱，越容易生成少取代产物；氟代烃E2反应中的主产物为少取代烯烃

对以上事实的解释:

卤负离子中，随着**碱性增强**，离去基团越不容易离去，到**氟离子**的碱性达到最强，当碱进攻氢时，氟离子难以离去，**反应过渡态具有了似E1cB的负离子特征**。

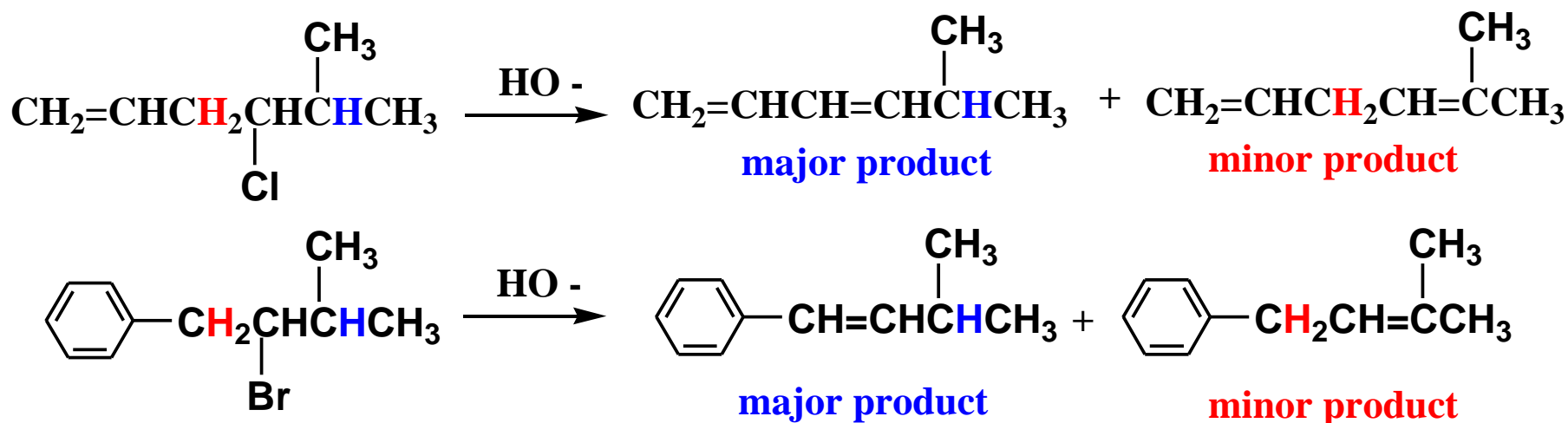
碳负离子的稳定性是 $3^\circ < 2^\circ < 1^\circ < \cdot\text{CH}_3$



二、E2 Reaction

影响E2反应区域选择性的因素:

3) Structure of the Substrates (底物的结构)



当可以形成稳定的共轭烯烃，
则以形成共轭烯烃为主要产物。

二、E2 Reaction

3. Regiochemistry (区域选择性)

Summary

E2 消去反应的主要产物一般为多取代烯烃 (即遵循Zaitsev's规则), 除非:

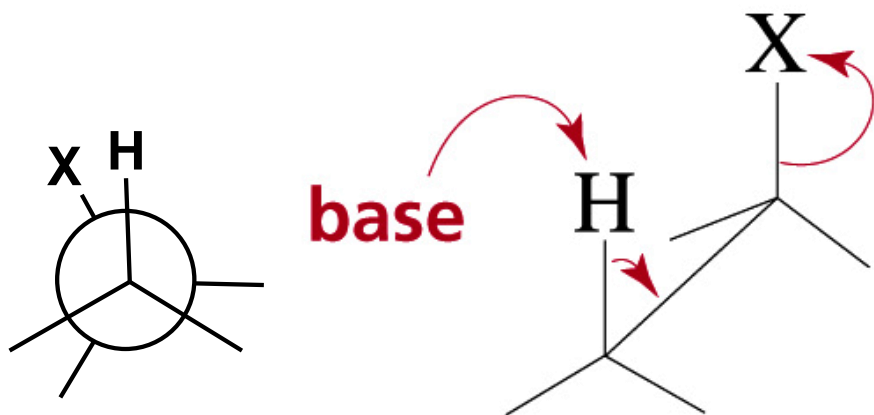
- 1) 碱的体积很大
- 2) 氟代烃 (似E1cB)
- 3) 可形成共轭烯烃

反Zaitsev's规则

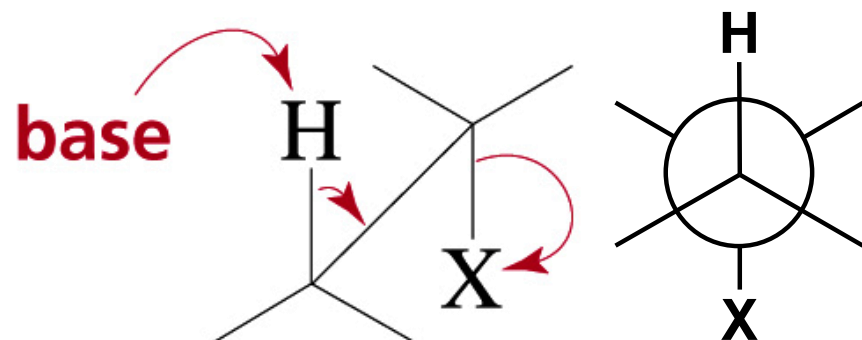
二、E2 Reaction

4. Stereochemistry (立体化学)

消去 { anti-**periplanar** elimination (反式共平面消去) — 占优
syn -periplanar elimination (顺式共平面消去)



syn elimination

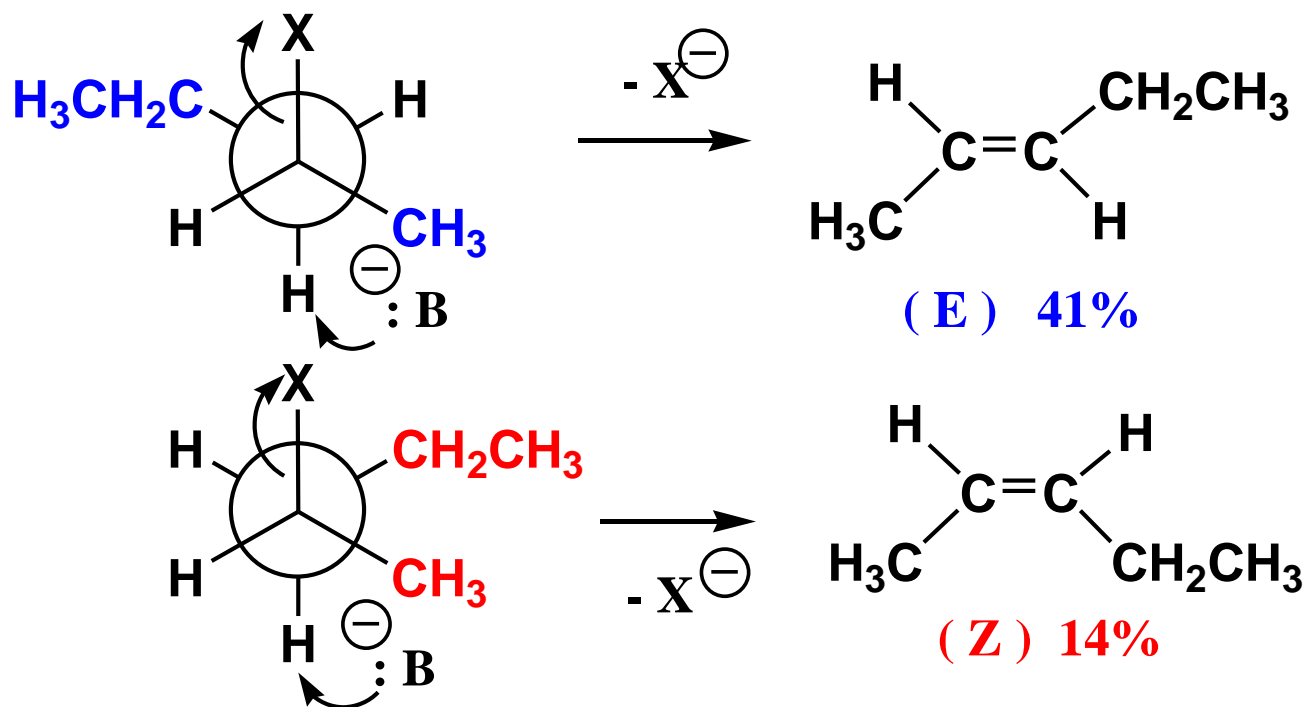
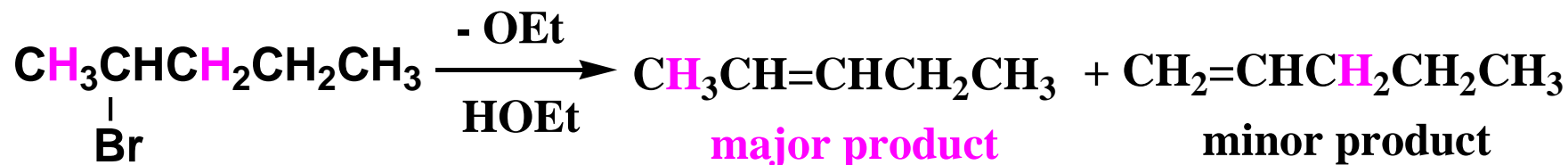


anti elimination

4. Stereochemistry

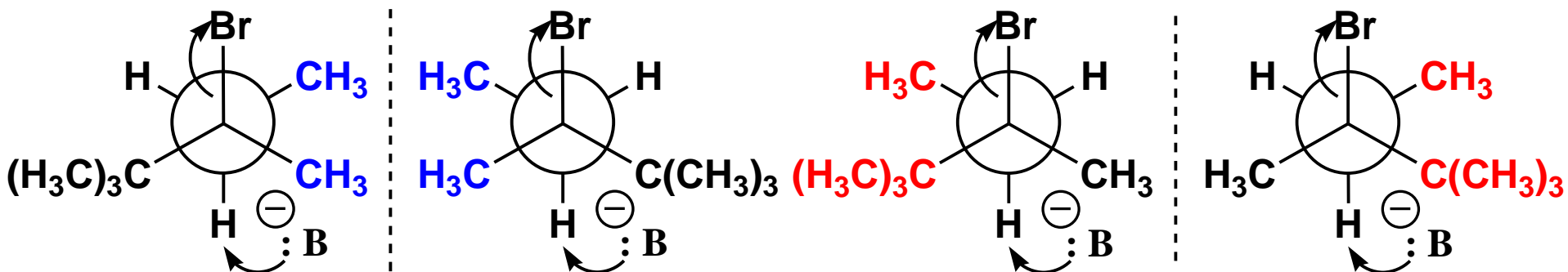
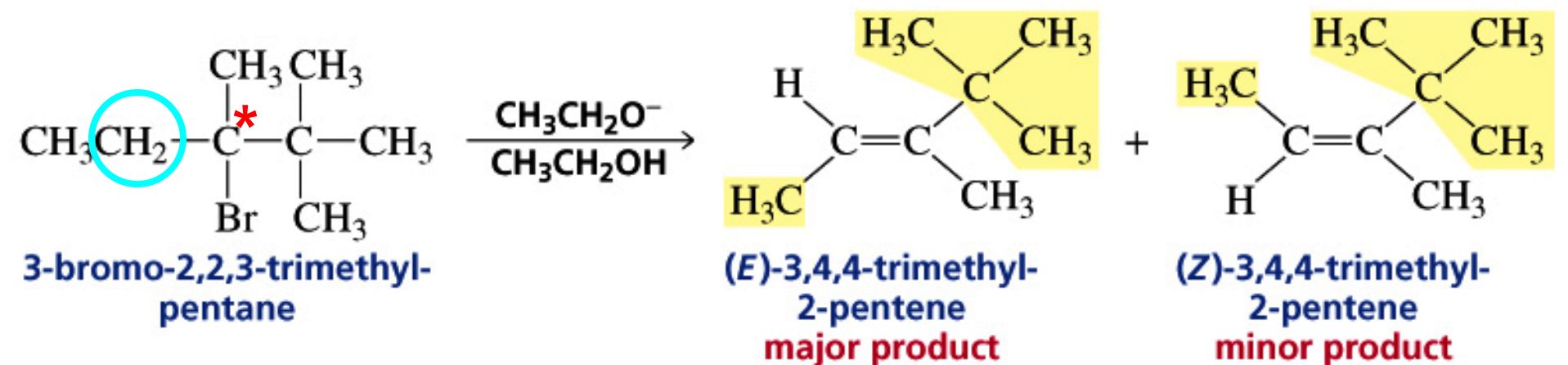
anti elimination is favored in an E2 reaction

—— **Stereoselectivity**, example 1:



4. Stereochemistry (立体化学)

Example 2:



二、E2 Reaction

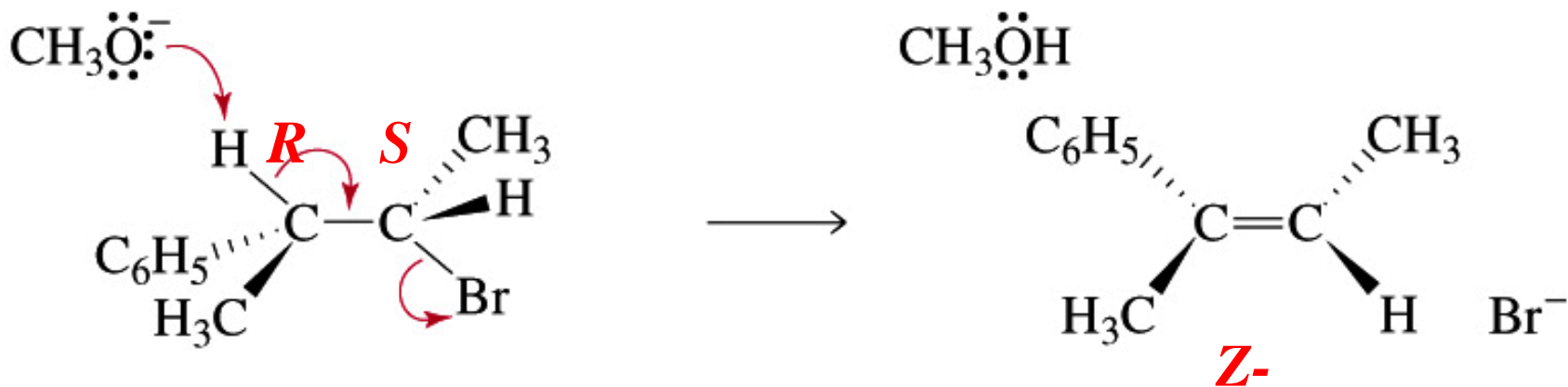
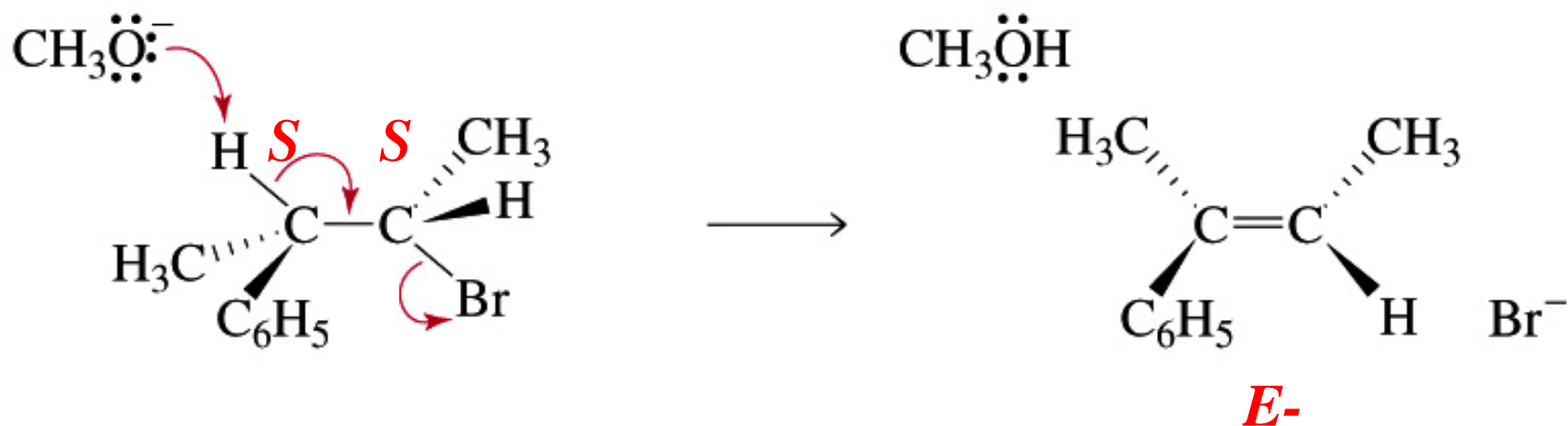
4. Stereochemistry (立体化学)

Problem

Please explain the following fact:

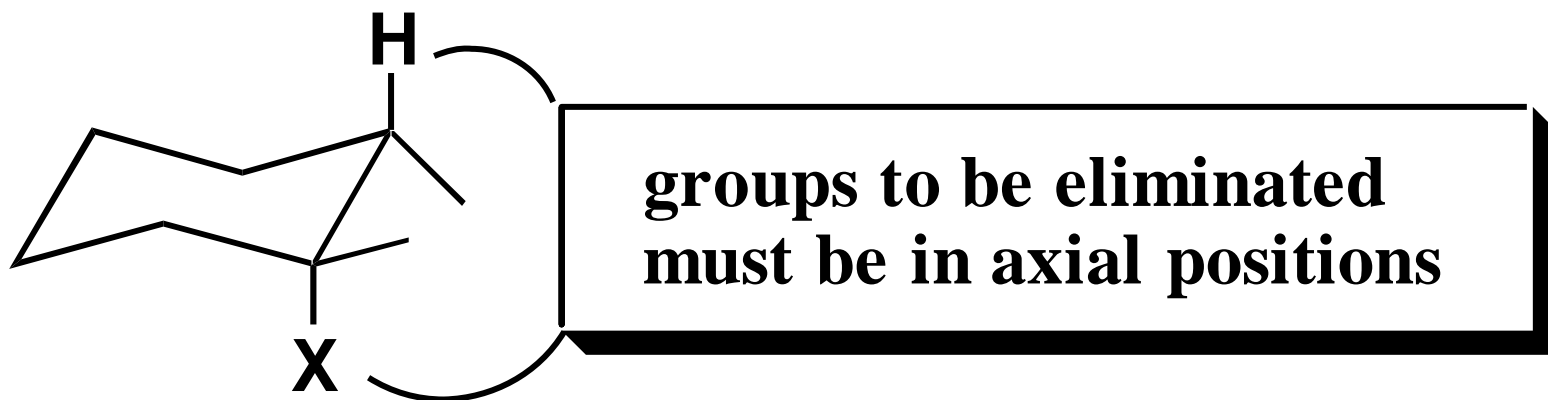
- ① $(2S,3S)$ -2-溴-3-苯基丁烷生成 (E) -2-苯基-2-丁烯
- ② 但是 $(2S,3R)$ -溴-3-苯基丁烷生成 (Z) -2-苯基-2-丁烯

Solution:



二、E2 Reaction

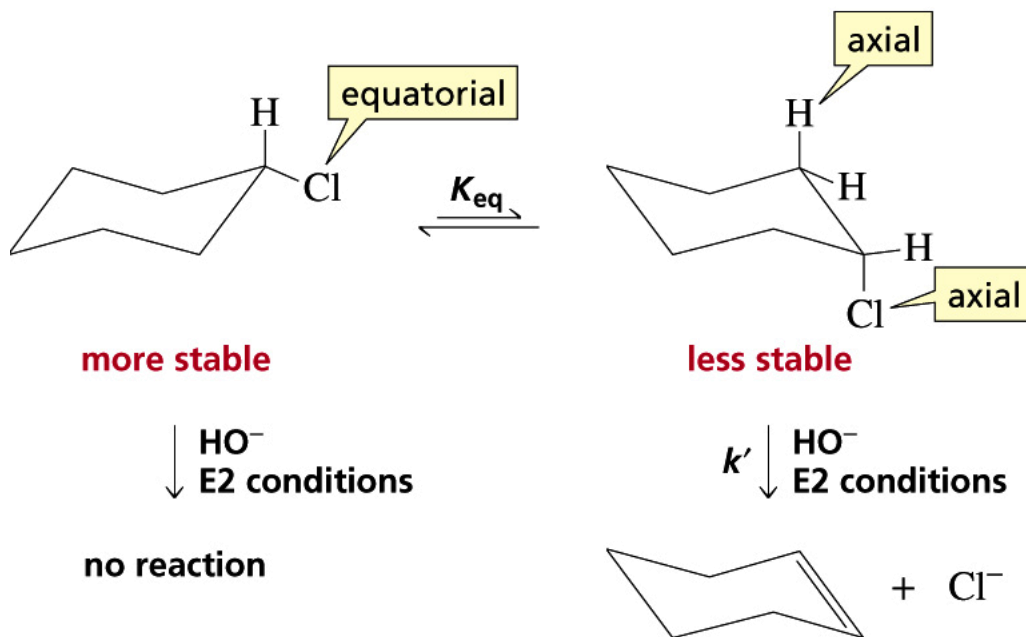
5. E2 Elimination from **Cyclic** Compounds



- That does affect the **elimination rate** (消去反应速度), and the **regioselectivity** (区域选择性)

5. E2 Elimination from Cyclic Compounds

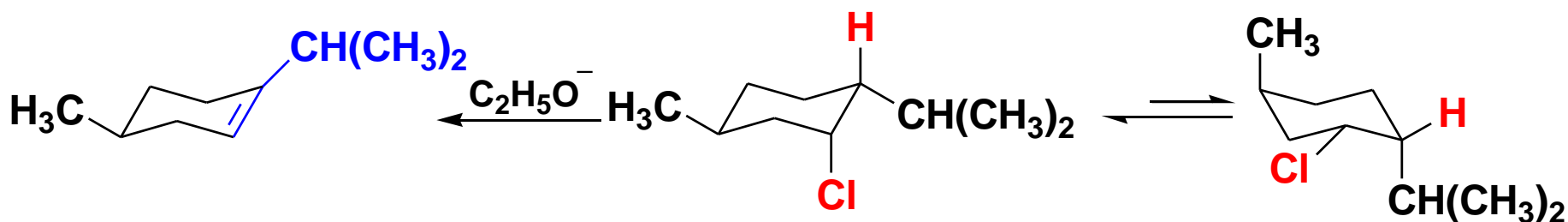
Example 1



二、E2 Reaction

5. E2 Elimination from Cyclic Compounds

Example 2

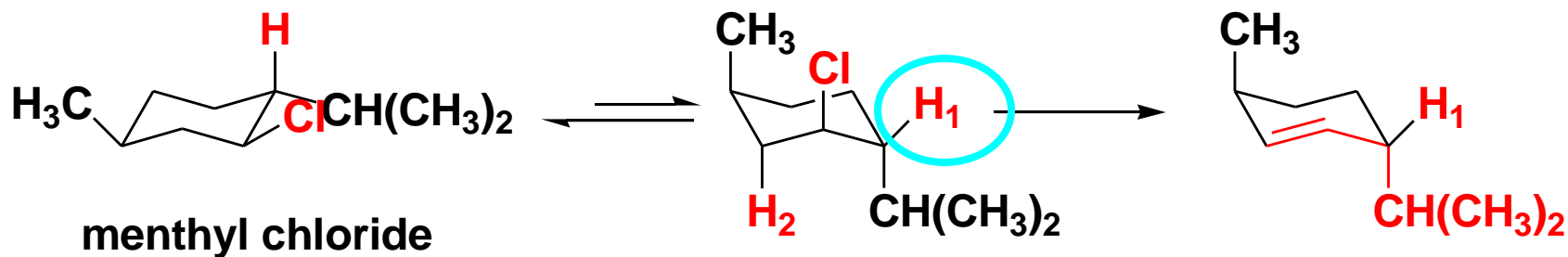


200 times faster

neomenthyl chloride

稳定构象

较不稳定构象
不发生E2反应



menthyl chloride

较稳定构象

不发生E2反应

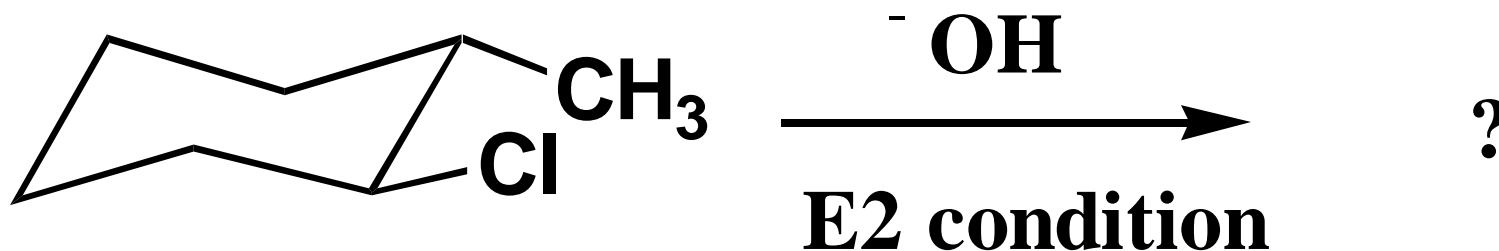
较不稳定构象

区域选择性也不同

二、E2 Reaction

Problem

Can you predict the product for the following E2 reaction?



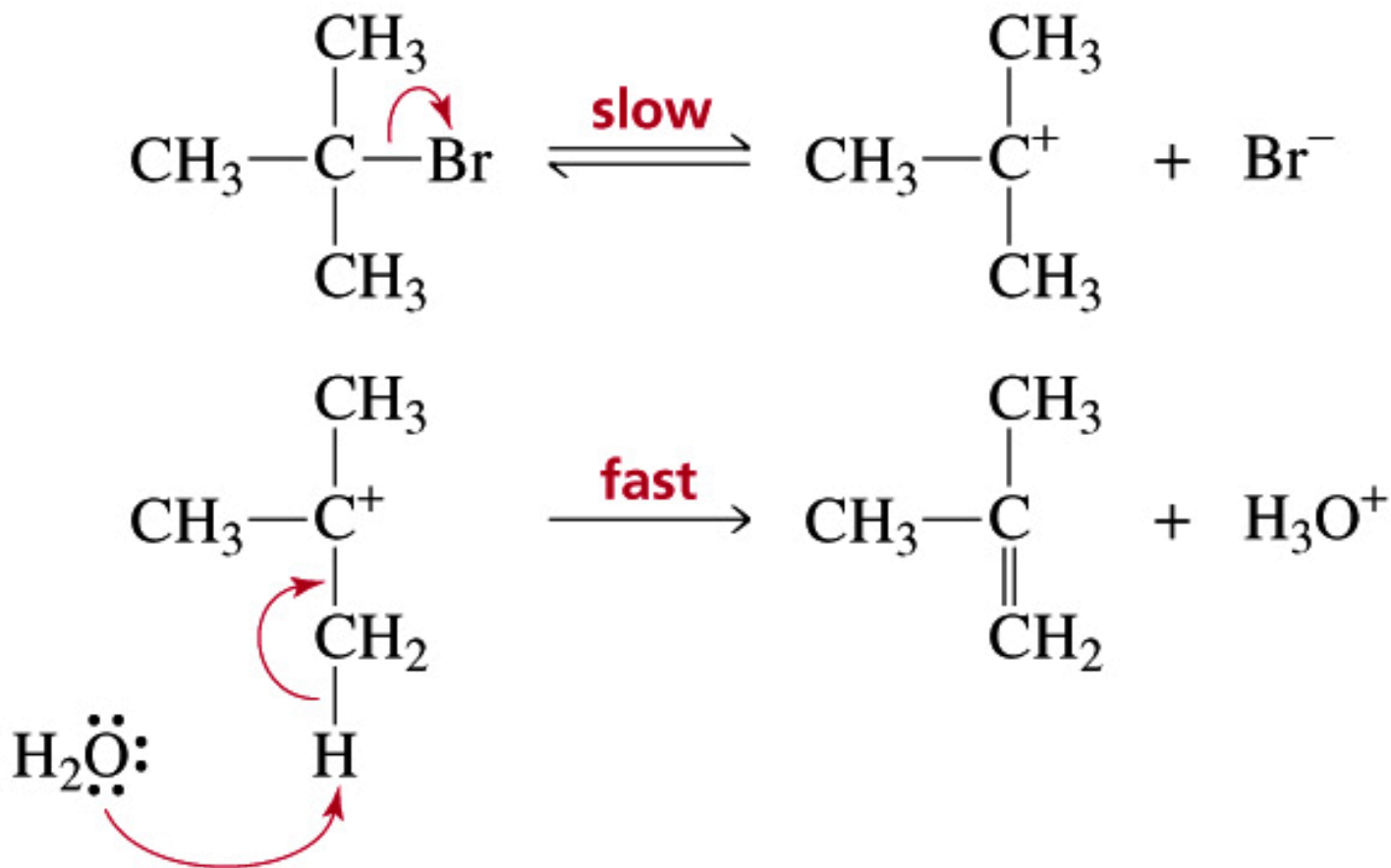
Summary

- **Mechanism**
- **Reactivity**
- **Regiochemistry: Zaitsev's rule**
- **Stereochemistry: anti-periplanar**

Cyclic Compounds

三、E1 Reaction

1. Mechanism



三、E1 Reaction

2. E1 reaction activity

- 不同类型RX的相对反应活性与碳正离子稳定性顺序相同：
(与S_N1反应相同)

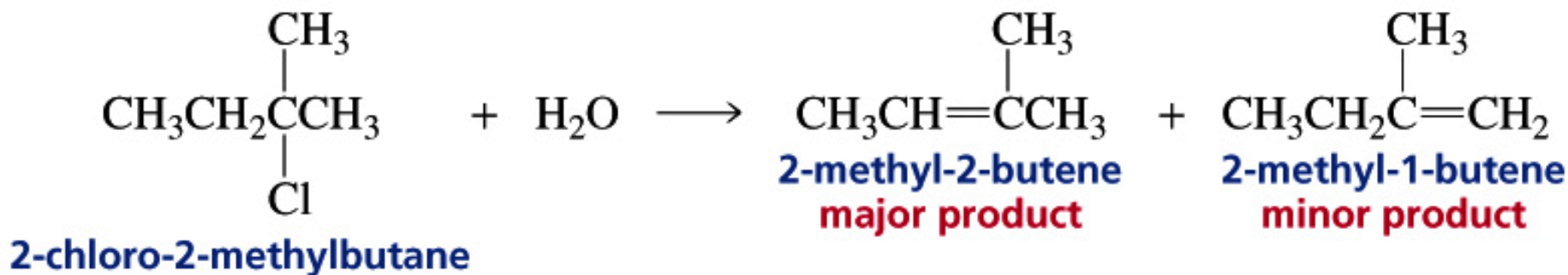
3° 苄基型 > 3° 烯丙型 > 2° 苄基型 > 2° 烯丙型 > 3°
> 1° 苄基型 ~ 1° 烯丙型 ~ 2° > 1° > 乙烯型

- 卤代烃的卤素不同，进行E1反应的活性不同：
RI > RBr > RCl > RF (与S_N1反应相同)
- 醇的脱水反应往往在酸性条件下，先质子化后进行，因此醇的脱水反应以E1反应为主。

三、E1 Reaction

3. Regiochemistry

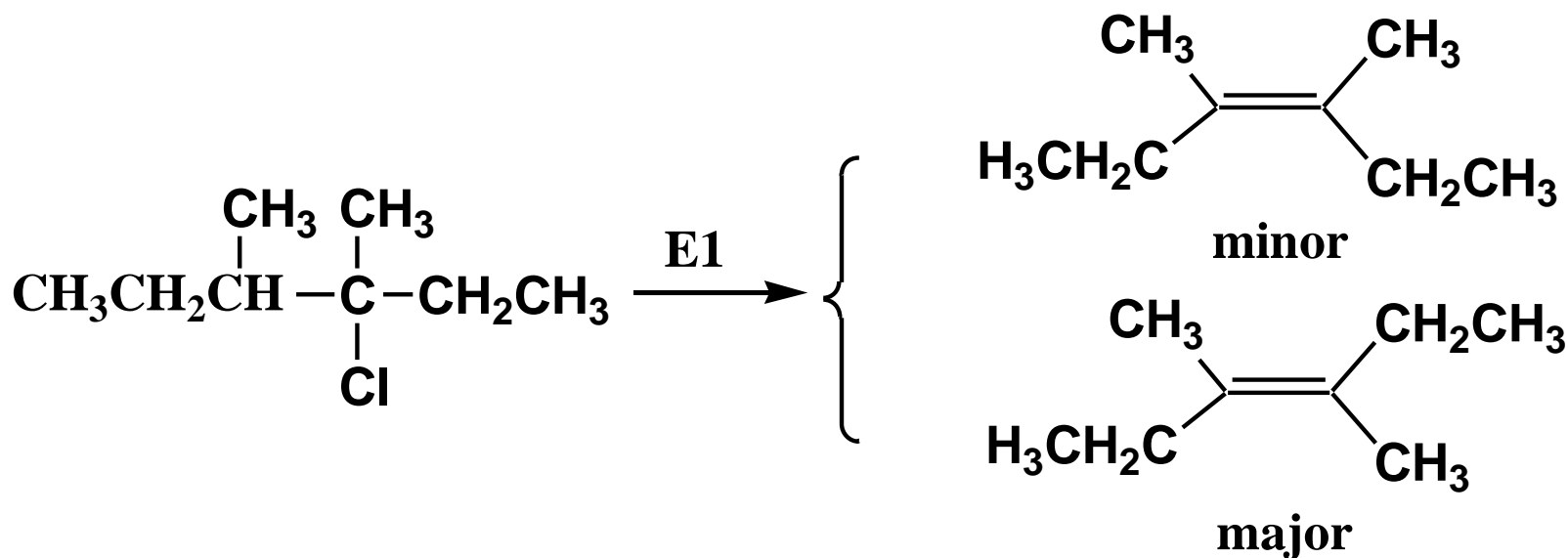
—— 一般遵循Zaitsev's rule，即与E2相同，生成多取代烯烃为主（稳定）。



三、E1 Reaction

4. Stereochemistry

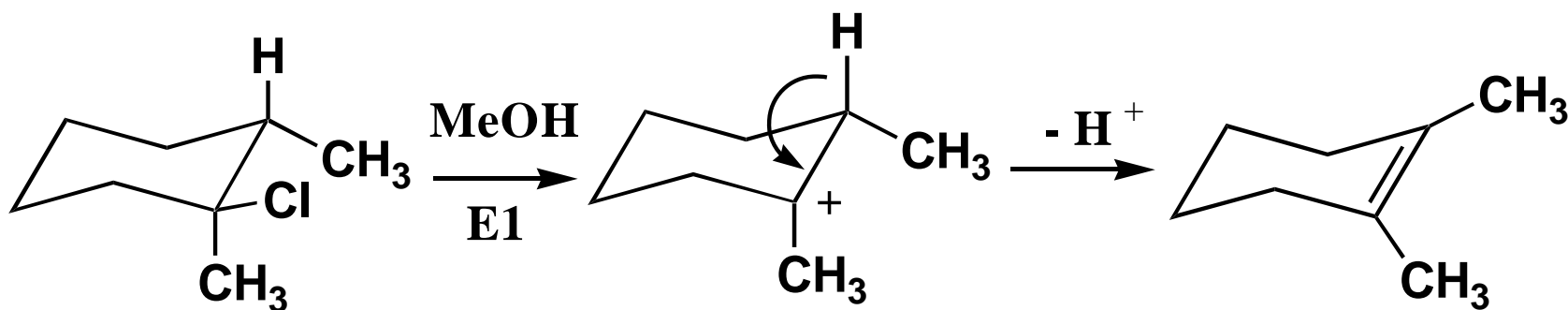
——因为先生成**碳正离子**，顺、反消去均能发生，同时得到**Z**和**E**烯烃，但是**位阻大的基团处于双键的两侧(E)**是**主产物**。



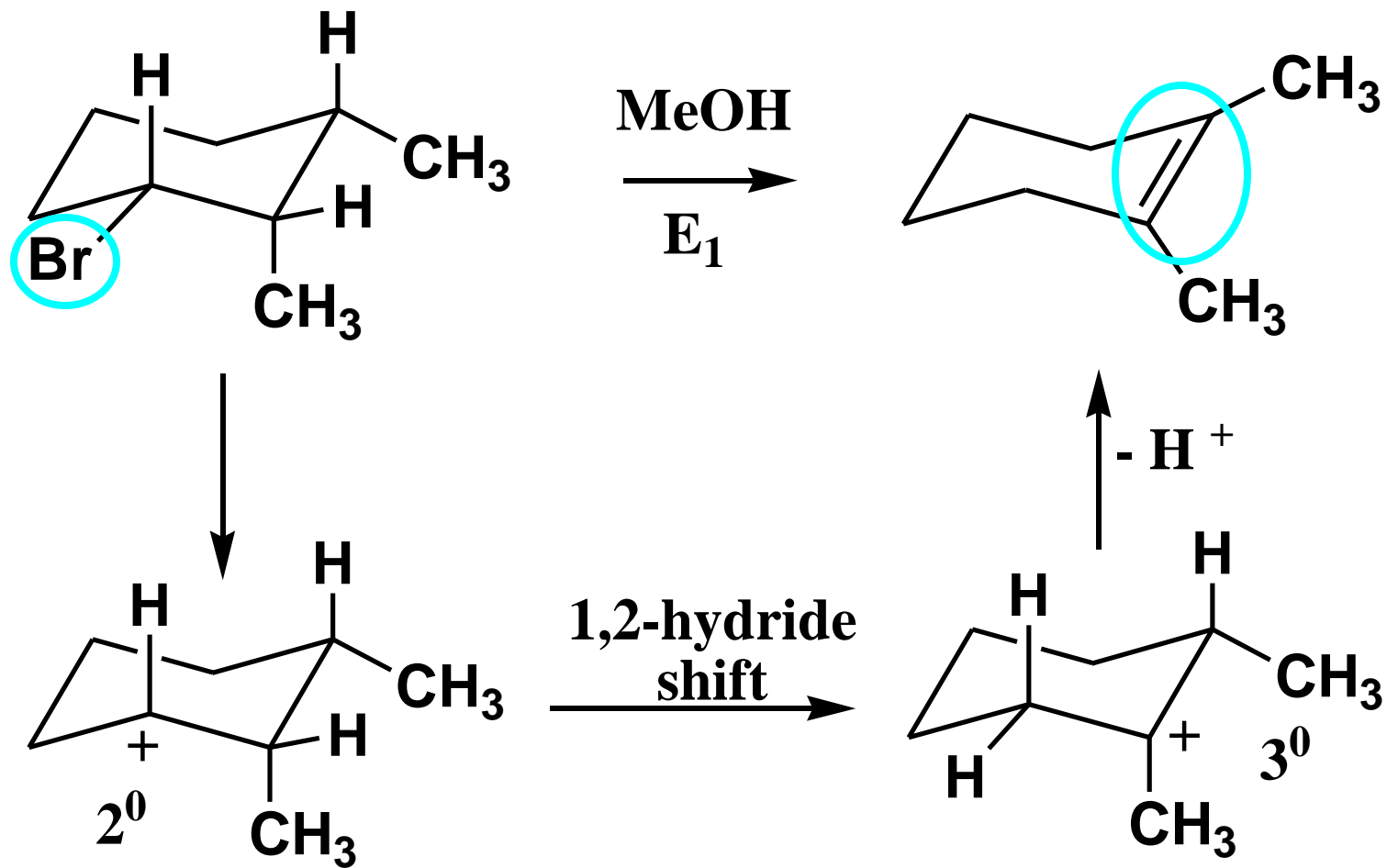
三、E1 Reaction

5. 环状化合物的E1消去反应

- 消去的两个基团不必a-键上

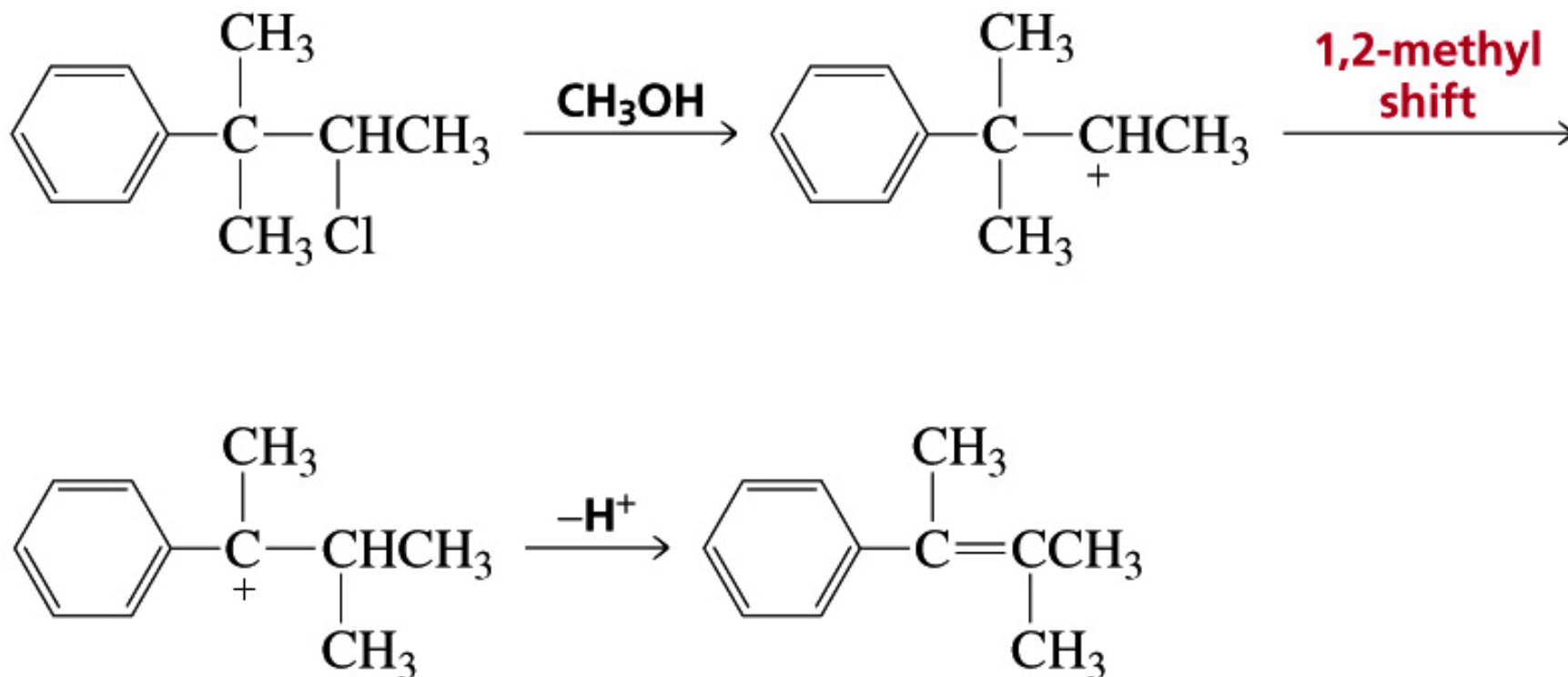


三、E1 Reaction



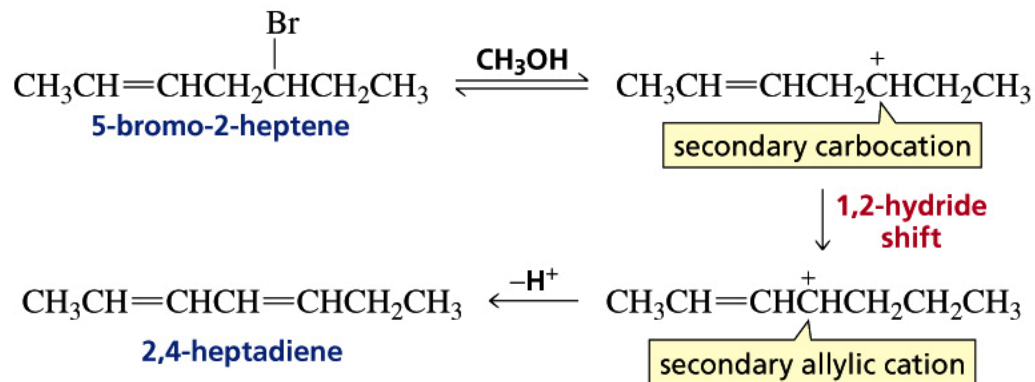
三、E1 Reaction

4. Rearrangements in E1 Reactions



三、E1 Reaction

4. Rearrangements in E1 Reactions



三、E1 Reaction

Summary:

Mechanism

Reactivity

Regiochemistry: Zaitsev's rule

Stereochemistry: non anti-periplanar
Cyclic Compounds

Rearrangment

E1和E2 小结

| 影响因素 | E1 | E2 |
|------|---|--|
| 离去基团 | 离去倾向大有利 | 离去倾向大有利 |
| 碱的强弱 | 碱性弱有利 | 碱性强有利 |
| 烃基结构 | $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ RX, 烯丙型~苄基型 RX容易反应 $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$ | $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ RX, 烯丙~苄基型 RX容易反应 $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCl} > \text{RF}$ |
| 溶 剂 | 质子溶剂有利 | 非质子溶剂有利 |

四、E2/E1, S_N/E竞争问题

1. E2/E1竞争

- An E2 reaction is favored by a **high conc.** of a **strong base** and an **aprotic polar solvent**.
- An E1 reaction is favored by a **weak base** and a **protic polar solvent**
- 1° RX — E2 only
2°、3° 和烯丙型RX — E1 and E2

四、E2/E1, S_N/E竞争问题

2. S_N2/E2竞争

(高浓度的好的亲核试剂/强碱条件下)

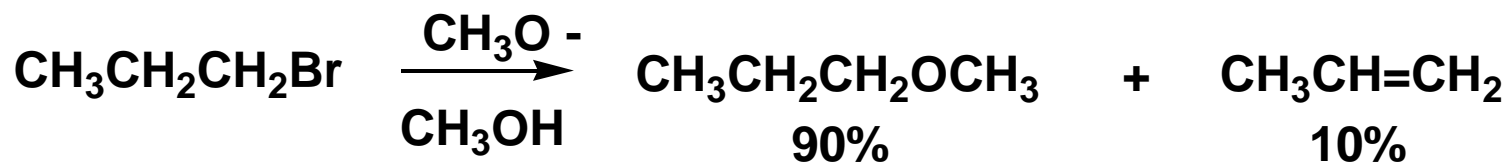
- 卤代烃的反应活性: S_N2 $1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$



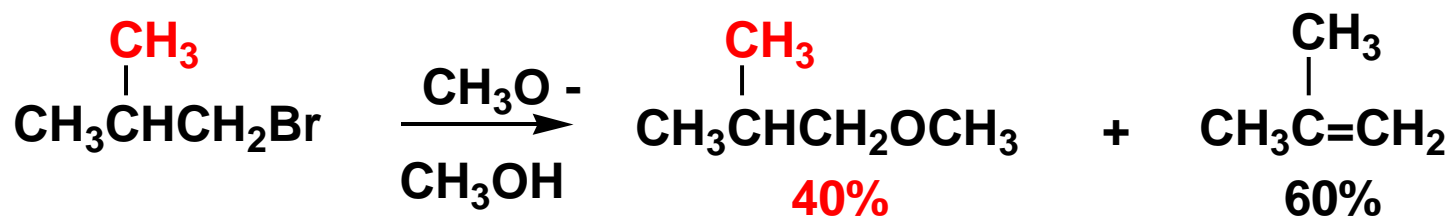
- 1^o卤代烃易于取代, 较少消去
- 但是如果进攻试剂体积大或卤代烃的β-碳上取代基多, 则消去比率大大增加。

四、E2/E1, S_N/E竞争问题

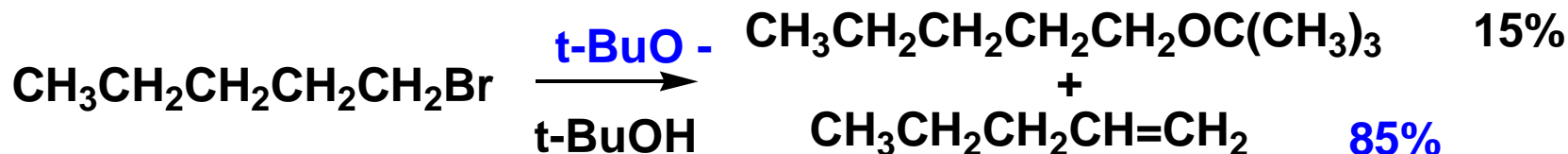
2. S_N2/E2竞争 —— 1° 卤代烃



when the primary alkyl halide is sterically hindered



when the nucleophile is sterically hindered



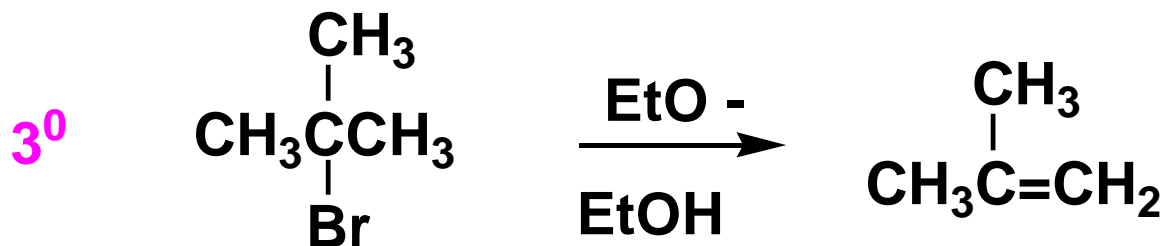
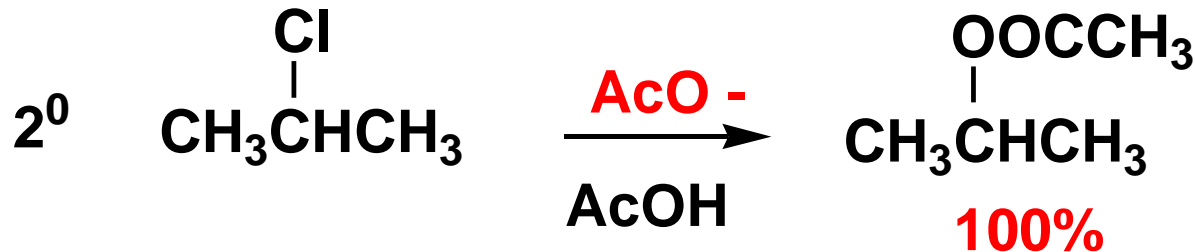
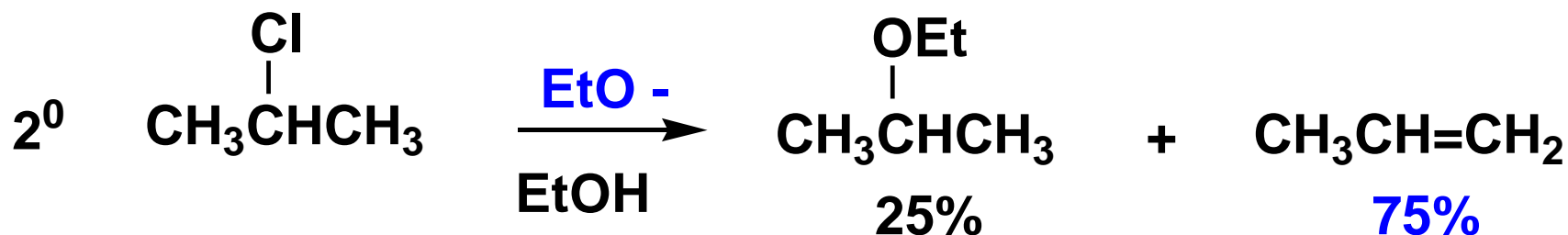
四、E2/E1, S_N/E竞争问题

2. S_N2/E2竞争 —— 2° 和 3° 卤代烃

- 对于2°卤代烃, 两种反应都会发生。
- 一般进攻试剂碱性越强, 体积越大, 则发生消去反应的几率越大。
- 反应温度高有利于E2。
- 3°卤代烃以E2为主。

四、E2/E1, S_N/E竞争问题

2. S_N2/E2竞争 —— 2° and 3° 卤代烃



四、E2/E1, S_N/E竞争问题

3. S_N1/E1竞争

(弱的亲核试剂 / 弱碱条件下)

- 卤代烃在S_N1和E1反应中的活性顺序是一致的： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$; $\text{RI} > \text{RBr} > \text{RCI}$
- 对于2°和3°卤代烃, 两种反应都会发生。
- 反应温度高有利于E1。
- 亲核试剂的碱性越弱, 亲核性越强, 则越有利于S_N1反应的发生。

四、E2/E1, S_N/E竞争问题

Summary

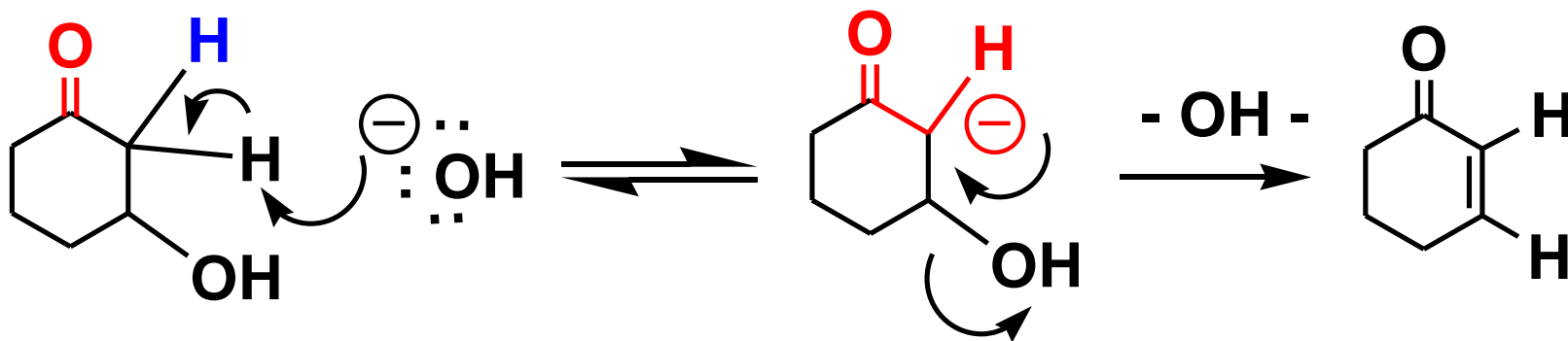
| RX | S _N 2/E2 (亲核性强、Nu浓) | S _N 1/E1 (亲核性弱, Nu稀) |
|----|---|--------------------------------------|
| 1° | S _N 2为主。若RX或Nu有空阻, 则E2占优。 | 不能进行S _N 1/E1反应 |
| 2° | S _N 2/E2二者均可。碱性越强、碱体积越大、温度越高, E2越有利。 | S _N 1/E1二者均可。温度越高, E1越有利。 |
| 3° | Only E2 | S _N 1/E1二者均可。温度越高, E1越有利。 |

五、E1cB Reaction

具有以下特点的物质容易发生E1cB反应：

- ① β 碳原子上连有强的吸电子基，从而使 β -氢具有较强的酸性，容易离去，且碳负离子得以稳定；
- ② 离去基团难离去

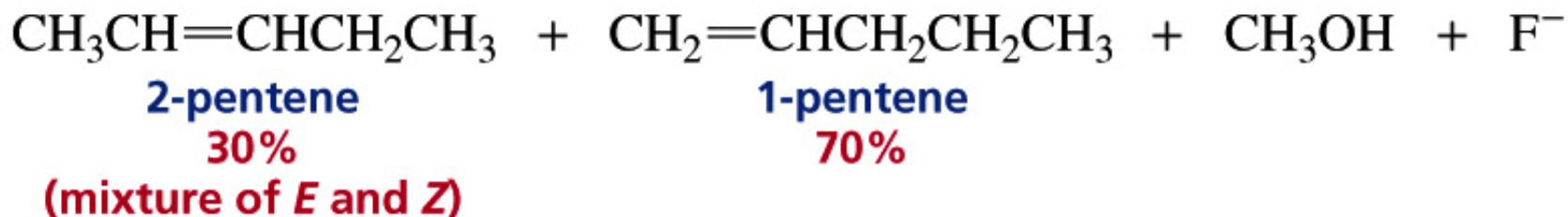
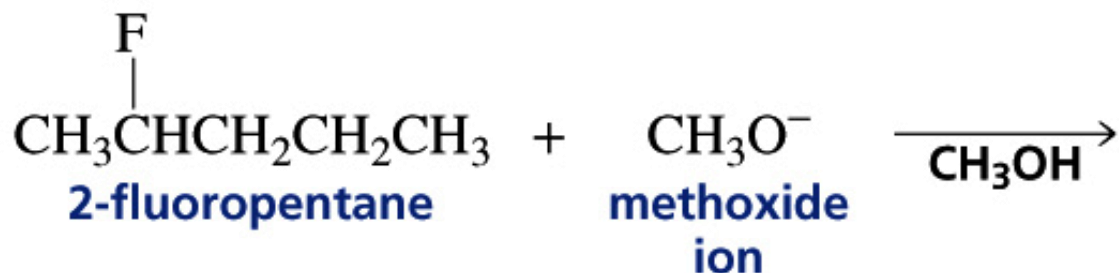
例如： 1. 醇的E1cB机理消去反应



五、E1cB Reaction

例如：

2. 氟代烃，因为氟的碱性强，难以离去，发生似E1cB反应，得到反Zaitsev规则为主的烯烃

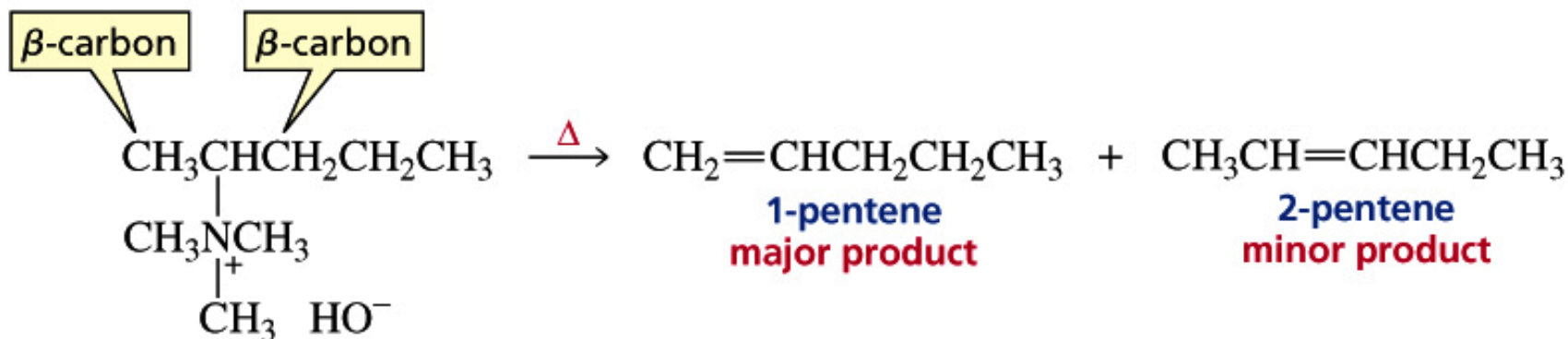
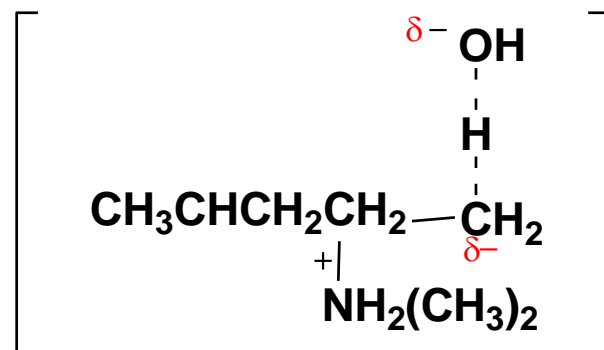


五、E1cB Reaction

例如：

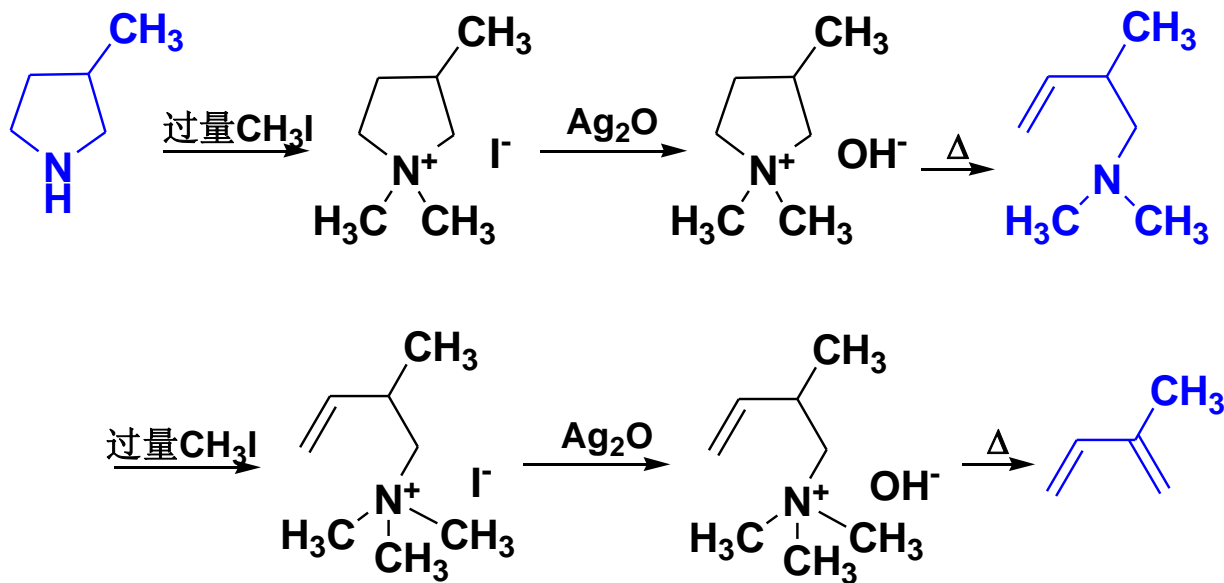
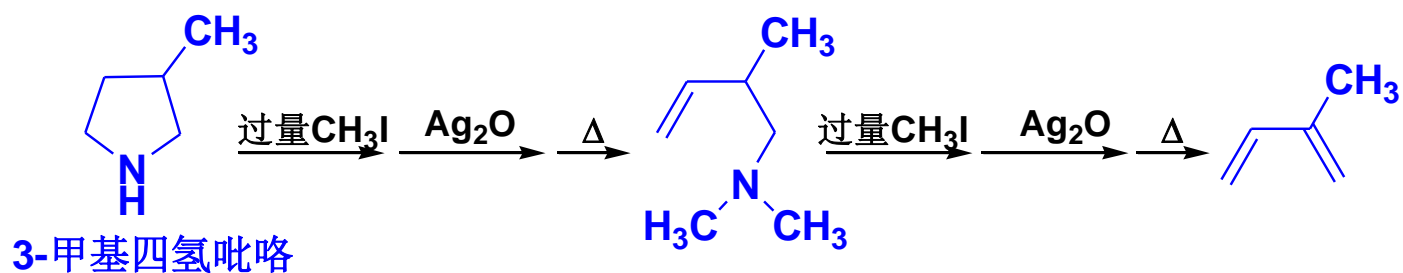
3. 季铵碱的Hofmann消去反应，因为季铵阳离子强烈的吸电子作用，其 β -氢具有较强的酸性，容易离去，因此也具有似E1cB历程，得到反Zaitsev规则为主的烯烃。

这种选择性被称为
Hofmann取向
(Hofmann Orientation)



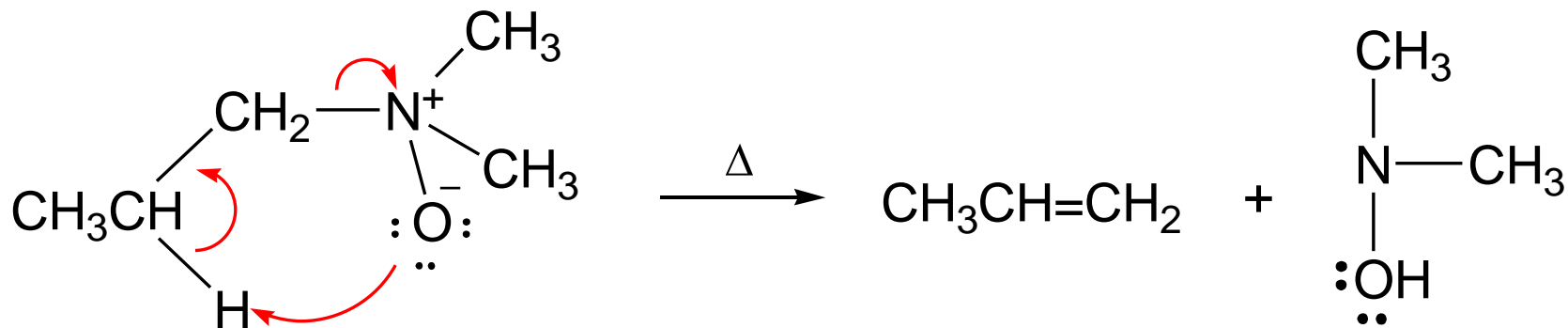
五、E1cB Reaction

3. 季铵碱的Hofmann消去反应，也具有似E1cB历程，得到反Zaitsev规则为主的烯烃。



六、其它消去反应

1、Cope消去反应



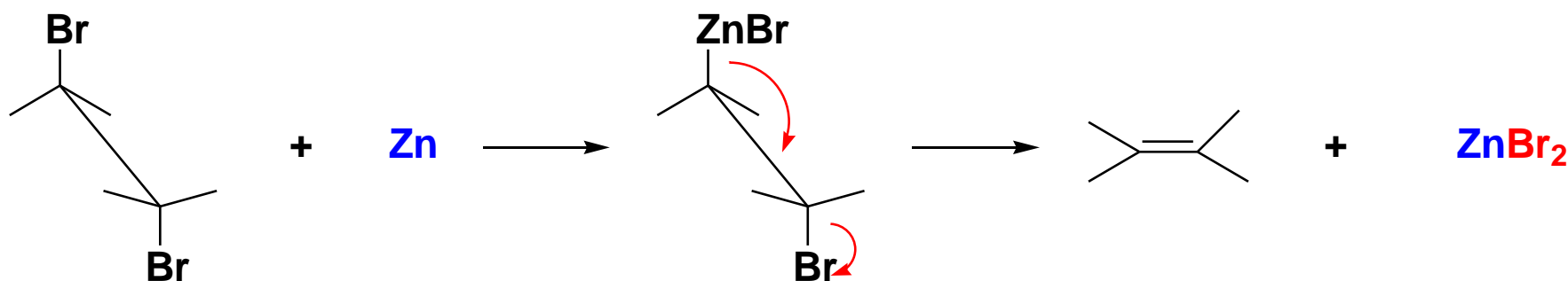
分子内E2消去，顺式消去，Hofmann取向

2、乙烯型卤代烃消去HX的反应

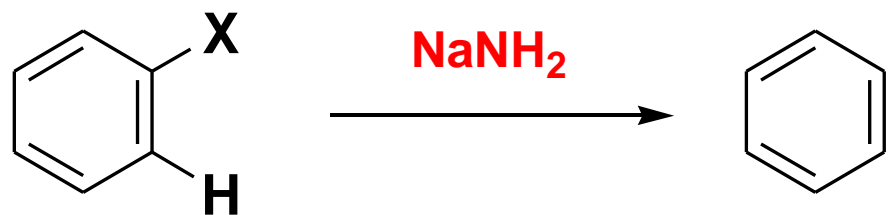


六、其它消去反应

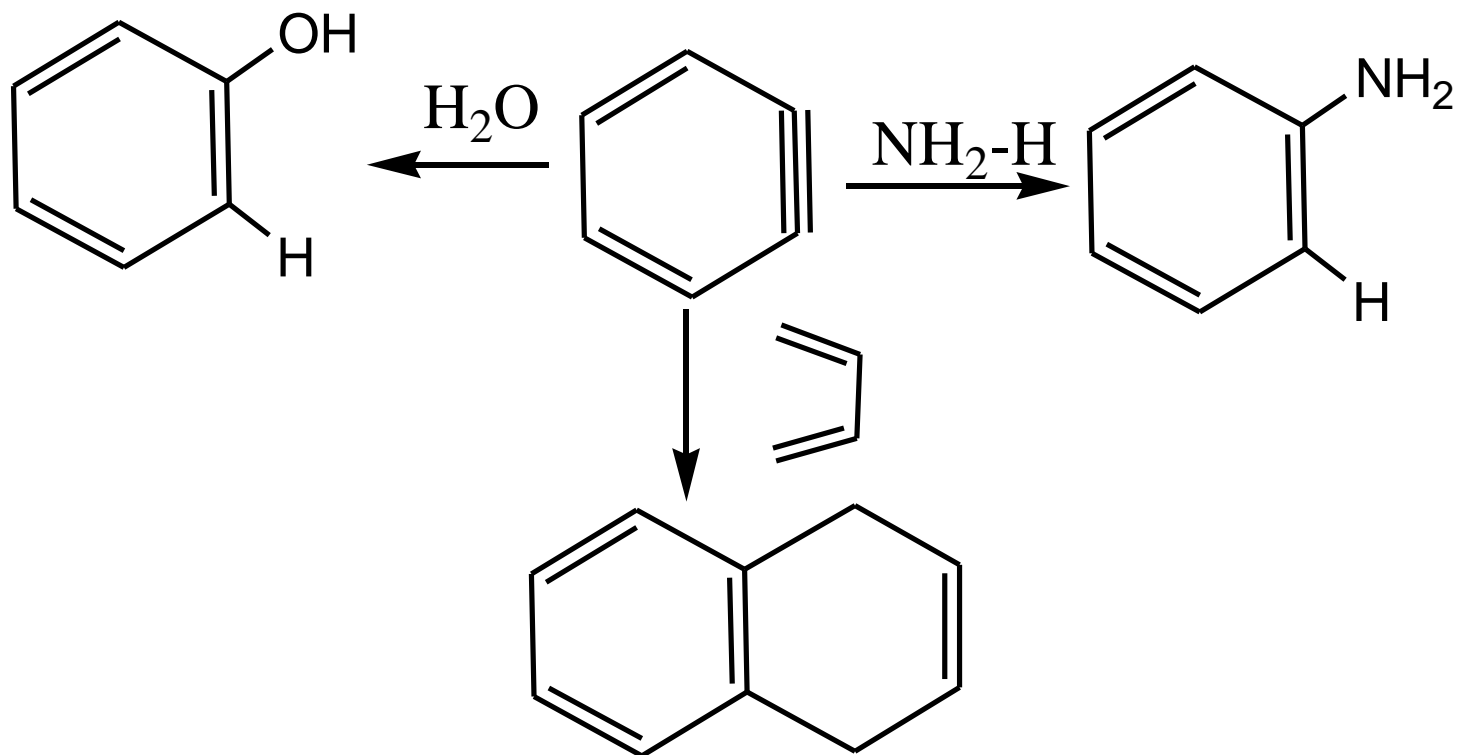
3、邻二卤代烃消去X₂的反应



4、芳香卤代烃消去HX的反应



苯炔的反应



本章重点内容

- 一. Mechanisms of E1, E2, and E1cB
 - 二. E2 Reaction
 - 三. E1 Reaction
 - 四. Competition of E2/E1, E/S
 - 五. E1cB Reaction
 - 六. Other Elimination Reactions
- Reactivity
Regioselectivity
Stereochemistry