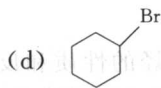


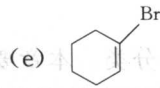
图 6-1 氯甲烷及其静电位能图 (EPM); 在 EPM 中可以看到极性 C—Cl 键, 氯周围的富电区域 (1) 及碳和氢原子周围的贫电区域 (2)

这种变化多样性使卤代烃可以作为合成很多其他官能团的中间体。

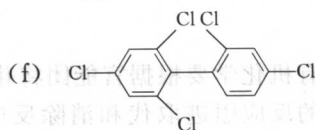
【思考题 6-1】 将每个化合物以卤代烃、卤乙烯或芳基卤代物分类。



溴代环己烷



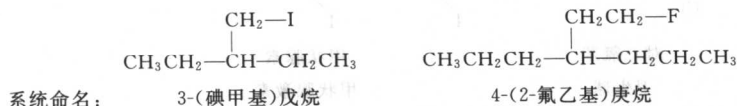
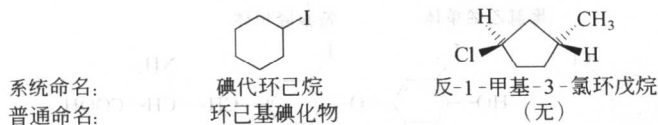
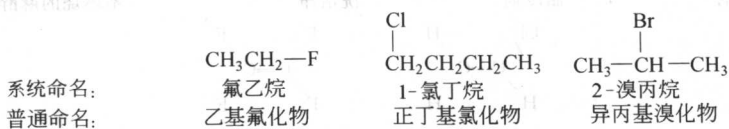
1-溴环己烯



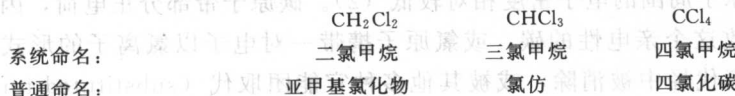
一种 PCB (多氯联苯)

## 6-2 卤代烃的命名

卤代烃有两种命名方法。系统命名法 (IUPAC) 是将卤代烃看作烷烃, 卤素作为取代基: 氟是 fluoro-, 氯为 chloro-, 溴为 bromo-, 碘为 iodo-。结果是系统命名为卤代烷, 如 1-氯丁烷或 2-溴丙烷。普通命名或“通俗”命名是先命名烷基, 然后命名卤素, 如“异丙基溴”。这是烷基卤化物术语的来源。普通命名仅用于简单卤代烃, 就像下面的:



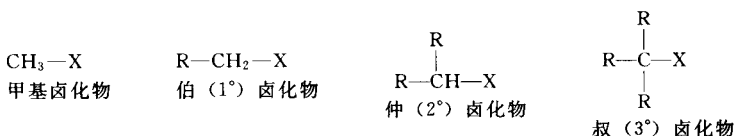
有些卤甲烷的普通名称不能明确它们的结构。分子式为  $\text{CH}_2\text{X}_2$  (甲基连有两个卤素) 的化合物称为亚甲基卤化物; 分子式为  $\text{CHX}_3$  的化合物叫卤仿; 分子式为  $\text{CX}_4$  叫四卤化碳。



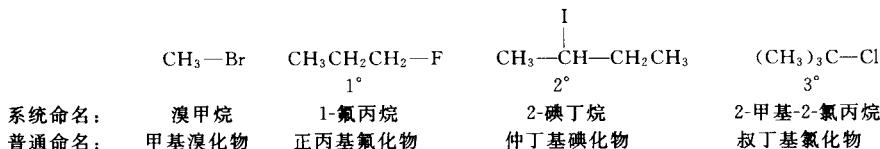
[思考题 6-2] 写出下列化合物的结构。

- (a) 亚甲基碘 (b) 四溴化碳  
(c) 2-甲基-3-溴戊烷 (d) 碘仿  
(e) 2-甲基-2-乙基-2-溴环己烷 (f) 异丁基溴化物  
(g) 顺-1-氟-3-(氟甲基)环己烷 (h) 叔丁基氯化物

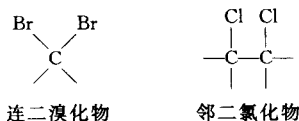
烷基卤化物是根据连接卤素的碳原子的性质分类的。如果带卤素的碳与一个碳原子相连，就是一级 ( $1^\circ$ )，烷基卤化物就是伯卤代物。如果两个碳原子与带卤素的碳相连，就是二级 ( $2^\circ$ )，化合物就是仲卤代物。叔卤代物 ( $3^\circ$ ) 有三个碳原子与带卤素的碳相连。如果带卤素的碳是甲基 (不和其他碳原子连接)，该化合物是甲基卤化物。



实例：



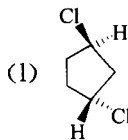
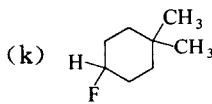
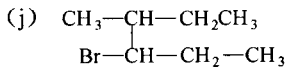
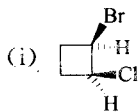
连二卤代物 (拉丁文, geminus “成对”) 有两个卤原子与同一个碳原子连接。邻二卤代物 (拉丁文, vicinus “相邻”) 有两个卤原子与相邻碳原子连接。



[思考题 6-3] 对于下列化合物，

(1) 写出 IUPAC 名称。(2) 写出普通名称 (如果可能)。(3) 将化合物按甲基、伯、仲或叔卤化物分类。

- (a)  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$  (b)  $\text{CH}_2\text{I}_2$  (c)  $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$  (d)  $\text{BrCH}_2-\text{CCl}_3$   
(e)  $\text{CHCl}_3$  (f)  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$  (g)  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CHBr}-\text{CH}_3$  (h)  $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$



## 6-3 烷基卤代物的普通用途

### 6-3A 溶剂

烷基卤代物最初用于工业和家用溶剂。四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ ) 曾经用于干洗、去污和其他家庭清洁。但是，四氯化碳是有毒的致癌物 (引起癌症)，因此现在的干洗剂用 1,1,1-三氯

乙烷和其他溶剂替代。

二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) 和氯仿 ( $\text{CHCl}_3$ ) 也是清洁和脱脂行业的良好溶剂。二氯甲烷曾经用于溶解咖啡豆里的咖啡。考虑到咖啡含痕量二氯甲烷影响咖啡的安全性,促使咖啡生产者用液体二氧化碳代替。氯仿的毒性和致癌性比二氯甲烷强,在脱脂和去漆工业中一直用二氯甲烷和其他溶剂替代。

尽管二氯甲烷和 1,1,1-三氯乙烷等是最安全的含卤素溶剂,但是也要小心使用。它们都有潜在的毒性和致癌性,并且它们能溶解保护皮肤的脂肪油脂,引起皮炎。

含卤化合物在环境中会长期存在,因为它们很难被土壤细菌分解。很多是非化学活性的且难溶于水,阻碍细菌的降解。但是,多种细菌能将含卤化合物作为它们的食物来源。

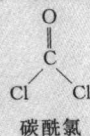
### 6-3B 试剂

我们常用烷基卤代物作为起始原料制备复杂分子。烷基卤代物转化为有机金属试剂(含碳-金属键的化合物)是有机合成特别重要的工具。我们在 10-8 节讨论有机金属化合物的形成。

### 6-3C 麻醉剂

氯仿 ( $\text{CHCl}_3$ ) 是首先被发现有麻醉作用的物质,因为使用麻醉剂可以使患者没有意识而放松,这样就可以进行精细的外科手术。但是,不久就被淘汰了,因为氯仿是有毒的和致癌的。混合烷基卤代物是毒性较小的麻醉剂,  $\text{CF}_3\text{CHClBr}$ , 商品名称是卤烷 Halothane。

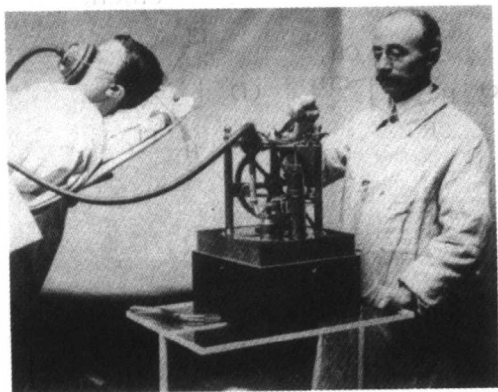
氯仿在室温有氧存在下也能转化为碳酰氯。碳酰氯可以和各种生物分子反应,导致细胞死亡。有时将少量的乙醇加到氯仿瓶中与毒性化合物反应而消除它的毒害。



氯乙烷作为典型的麻醉剂用于小型外科手术。当喷洒到皮肤上时,它的挥发性 (bp  $12^\circ\text{C}$ ) 能使局部降温增强麻醉的效果。

### 6-3D 氟里昂: 制冷剂和发泡剂

氟里昂(也叫氯氟烃或 CFCs)是含氟卤代烃,代替氨气作为制冷气体。因为氨是有毒的,一旦制冷剂泄漏常使附近工作和休息的人致死。氟里昂-12  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  曾一度是广泛使用的制冷剂。低沸点的氟里昂(如氟里昂-11  $\text{CCl}_3\text{F}$ )曾经用作发泡剂,把它加进塑料中,经蒸发会形成一个能变硬成塑料泡沫的泡沫。氟里昂释放进入大气层会引起与保护地球的臭氧层的相关反应。很明显, CFCs 逐渐扩散到同温层上,在那里氯原子催化分解臭氧 ( $\text{O}_3$ ) 为氧 ( $\text{O}_2$ ), 氟里昂催化臭氧的损耗,导致臭氧层中形成“空洞”,这种现象在南极也被发现了。



大约在 1850 年,用 Dubois 氯仿吸入器  
生产外科手术用麻醉剂

国际条约已经限制了工业生产和使用破坏臭氧的氟里昂。在气溶胶罐中的氟里昂-12

被低沸点烃或二氧化碳取代。在冰箱和自动空调中,氟里昂-12 已经被氟里昂-22 取代。有 C—H 键的氟里昂(如氟里昂-22)叫 HCFCs,在它们到达同温层以前常在海拔较低的地方被破坏。HCFC-123( $\text{CHCl}_2\text{CF}_3$ )作为氟里昂-11 的替代品用于制造塑料泡沫。

### 6-3E 农药

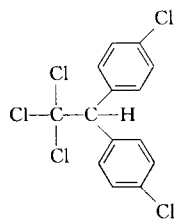
烷基氯代物作为杀虫剂为人类健康做出了贡献。自古以来,人类都是由于饥饿和由蚊子、跳蚤、虱子和其他害虫引起或携带的疾病而死亡。因为跳蚤传播的黑死病的传染几乎消灭了欧洲三分之一的人口,因而导致了中世纪的“黑色死亡”。因为人类不能抵抗昆虫传播的疾病如疟疾、黄热病和昏睡病,致使整个非洲和热带美洲无人居住、无人涉足。

19 世纪,砷化合物、烟碱和其他天然杀虫剂得到开发,当它们被用于灭虫的同时,这些化合物对鸟类动物和人类也是有毒性的。虽然它们的应用是危险的,但是危险的杀虫剂仍然比由疾病或饥饿引起的某种死亡可取。

1939 年,DDT (图 6-2) 的发现使人类对昆虫的战争有了巨大变化。DDT 对昆虫有很强的毒性,但对哺乳动物的毒性很低。致死量为每个人 1oz (28.3495g),但是等量的杀虫剂可以保护 1 英亩 ( $4046.724\text{m}^2$ ) 土地不受蝗虫或蚊子的侵害。1970 年,美国科学院报告,“在二十多年的时间里,DDT 已经防止了 50 亿人由于疟疾导致的死亡。”在杀死携带黄热病的蚊子和携带昏睡病的舌蝇时,DDT 有相似的优点。用 DDT 粉剂可以保护人类对抗虱子传播的伤寒症,并且可以清扫啮齿动物洞穴,控制瘟疫的威胁。随着很多发明的出现,DDT 显示出未意料到的负面效果。它是一种持效期长的杀虫剂,它的残留会在环境中累积。把 DDT 作为农用杀虫剂的广泛应用会导致 DDT 在野生动物体中富积,使一些物种减少。1972 年 DDT 被美国环境保护局列为禁止使用的农用杀虫剂。但在昆虫传播的疾病威胁人类生存的地方仍将其作为有效手段。

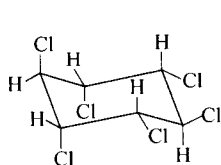
很多其他含氯杀虫剂已经得到开发。其中一些也在环境中累积,渐渐在野生动物中产生毒性。有些杀虫剂如果应用适当,对环境的负面影响很小。因为它们持久稳固的毒性,含氯杀虫剂很少用于农业。当生命或财产需要保护时常被作为有效的杀虫剂使用。

如在洗发香波中加入林丹,用于杀灭虱子,氯丹用于保护木制建筑不受白蚁损害。一些含氯杀虫剂的结构如下所示。

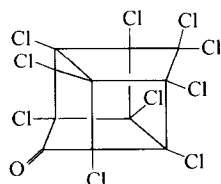


DDT

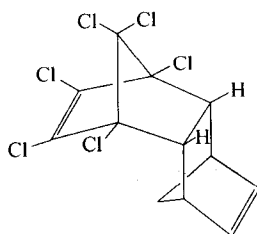
图 6-2 DDT 是二氯二苯基三氯乙烷或 1,1,1-三氯-2,2-二(对氯苯基)乙烷; DDT 是第一个含氯杀虫剂;它的应用使世界大部分地区免受昆虫传播的疾病和饥饿的危害,但在环境中也会累积



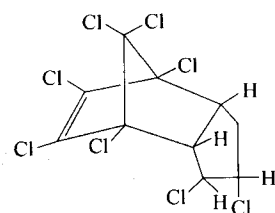
林丹



十氯酮



艾氏剂



氯丹

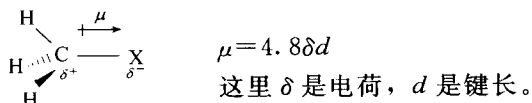


【思考题 6-4】十氯酮和氯丹是由六氯环戊二烯和其他五元环化合物合成的。说明为什么说这两种农药是由两个五元环构成的。

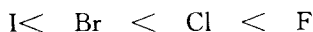


## 6-4 烷基卤代物的结构

在烷基卤代物中，卤原子与一个  $sp^3$  杂化碳原子相连。卤素的电负性较碳原子强，C—X 键是极性键，碳原子上有部分正电荷，卤素上有部分负电荷。

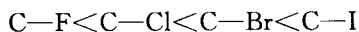


卤素电负性按顺序增加



电负性：2.7    3.0        3.2        4.0

碳-卤键随卤原子变大的顺序而增长（较大原子半径）



键长 ( $1\text{\AA} = 0.1\text{nm}$ ): 1.38 $\text{\AA}$     1.78 $\text{\AA}$     1.94 $\text{\AA}$     2.14 $\text{\AA}$

这两种效果是相反的，较大的卤原子键长较长但电负性较弱。总的结果是键偶极矩按下列的顺序增加：

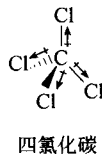


偶极矩  $\mu$ : 1.29D    1.48D    1.51D    1.56D

分子偶极矩是各键偶极矩的矢量和。分子偶极矩是不容易推测的，因为它们受键角和其他随具体分子改变的因素的影响。表 6-1 列出了试验测量的卤代甲烷的偶极矩。注意四氯化碳的四个对称取向的极性键是怎样消去得到了零偶极矩的分子。

表 6-1 甲基卤化物的分子偶极矩

X	$\text{CH}_3\text{X}$	$\text{CH}_2\text{X}_2$	$\text{CHX}_3$	$\text{CX}_4$
F	1.82D	1.97D	1.65D	0
Cl	1.94D	1.60D	1.03D	0
Br	1.79D	1.45D	1.02D	0
I	1.64D	1.11D	1.00D	0



【思考题 6-5】尽管 C—I 键比 C—Cl 键长，但 C—Cl 键却有较大的偶极矩。解释原因。

## 6-5 烷基卤代物的物理性质

### 6-5A 沸点

两种分子间作用力影响卤代烷的沸点。London 吸引力是最强的分子间作用力，偶极-偶

极引力（由极性 C—X 引起的）是附加的作用力。因为 London 力是表面吸引作用，所以表面积较大的分子有较大 London 吸引力，从而导致较高的沸点。

分子量较大的分子一般具有较高的沸点。因为它们较重（因此移动较慢），而且有较大的表面积。卤代物的表面积，随着卤素的表面积而改变。我们可以想到通过观察它们的范德华半径考虑卤原子的相对表面积。图 6-3 显示烷基氟代物的表面积几乎和相应的烷烃相同，因此它的 London 吸引力也与相应的烷烃相似。然而，因为烷基氟化物的偶极矩较大，因此烷基氟化物的总引力较大，沸点较高。如正丁烷的沸点是 0℃，正丁基氟是 33℃。

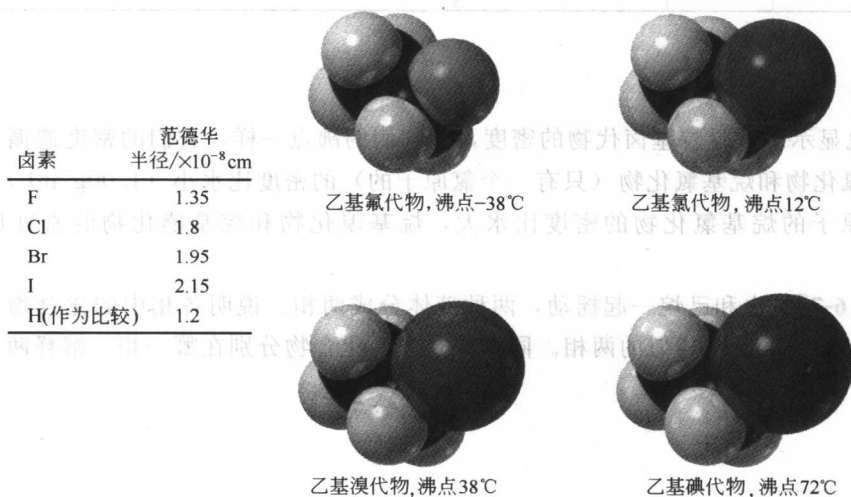


图 6-3 乙基卤代物的空间-填充图；较重的卤素较大，因而表面积较大

其他卤素比氟大得多，它们的表面积更大，因此提高了它们烷基卤代物的沸点。正丁基氯的沸点是 78℃，表明是氯较大表面积的影响。这种趋向依正丁基溴（bp102℃）和正丁基碘（bp131℃）继续。表 6-2 列出了一些简单烷基卤的沸点和密度。注意那些有支链的、多球形的化合物由于其表面积小，沸点较低。如正丁基溴沸点为 102℃，而更接近于球形的叔丁基溴沸点仅 73℃。这种效应与烷烃相似。

【思考题 6-6】 对于每对化合物，推测哪个化合物的沸点较高。据表 6-2 检查你的推测是否正确，然后解释为什么那个化合物的沸点较高。

- (a) 异丙基溴和正丁基溴      (b) 异丙基氯和叔丁基溴      (c) 正丁基溴和叔丁基溴

表 6-2 一些简单烷基卤代物的性质

化 合 物	相对分子 质量	沸点/℃	密度 /(g/mL)	化 合 物	相对分子 质量	沸点/℃	密度 /(g/mL)
CH <sub>3</sub> —F	34	-78		CCl <sub>4</sub>	154	77	1.60
CH <sub>3</sub> —Cl	50.5	-24	0.92	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —F	48	-38	0.72
CH <sub>3</sub> —Br	95	4	1.68	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —Cl	64.5	12	0.90
CH <sub>3</sub> —I	142	42	2.28	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —Br	109	38	1.46
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	85	40	1.34	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> —I	156	72	1.94
CHCl <sub>3</sub>	119	61	1.50	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> —F	62	3	0.80

续表

化 合 物	相对分子 质量	沸点/℃	密度 /(g/mL)	化 合 物	相对分子 质量	沸点/℃	密度 /(g/mL)
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl	78.5	47	0.89	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Cl	92.5	78	0.89
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Br	123	71	1.35	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -Br	137	102	1.28
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -I	170	102	1.75	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -I	184	131	1.62
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Cl	78.5	36	0.86	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Cl	92.5	52	0.84
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-Br	123	59	1.31	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-Br	137	73	1.23
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-I	170	89	1.70	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-I	184	100	1.54
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -F	76	33	0.78				

### 6-5B 密度

表 6-2 也显示了常见烷基卤代物的密度, 像它们的沸点一样, 它们的密度遵循可推断的趋向。烷基氟化物和烷基氯化物 (只有一个氯原子的) 的密度比水小 (1.00g/mL)。连有两个或更多氯原子的烷基氯化物的密度比水大, 烷基溴化物和烷基碘化物的密度比水的密度大。

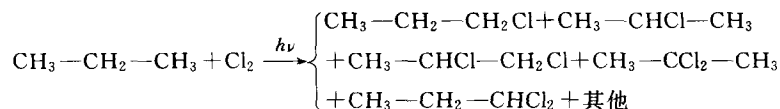
【思考题 6-7】水和己烷一起摇动, 两种液体分成两相。说明各相中的化合物种类。当水和氯仿一起摇动, 出现相似的两相。同样, 指出两化合物分别在哪一相。解释两个试验有什么区别。

## 6-6 烷基卤代物的制备

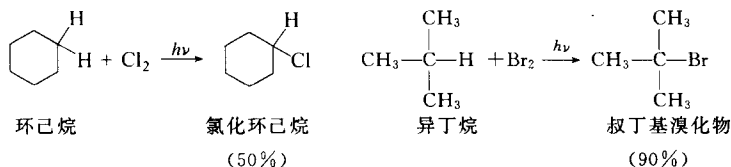
很多烷基卤代物的合成扩展了我们没有涵盖的官能团化学。现在, 回顾一下自由基卤化并总结常用的烷基卤代物的合成。其他合成将在随后各章中讨论。

### 6-6A 自由基卤化反应

尽管我们在 4-3 节详细讨论了自由基卤化反应的机理, 但用自由基卤化反应合成烷基卤代物, 合成效率较低。因为有不同种类的卤原子被取代, 常生成混合产物。同样, 因为有一个以上的卤原子可能反应, 因此会发生多取代反应。例如, 丙烷的氯化反应就得到杂乱的混合产物。



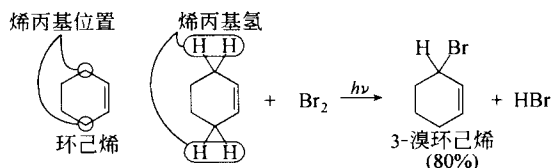
工业上, 因为原料便宜, 混合产物能通过蒸馏分离开, 各单一产物可分别销售, 所以也有时用自由基卤化反应进行工业生产。然而, 在实验室, 我们需要有良好的收率并得到特定的产物。自由基卤化反应很少能提供好的选择性和收率, 所以它较少用于实验室合成。实验室用自由基卤化合成常局限于特殊的化合物合成。即通过反应只得到一种主要产物, 如下例。



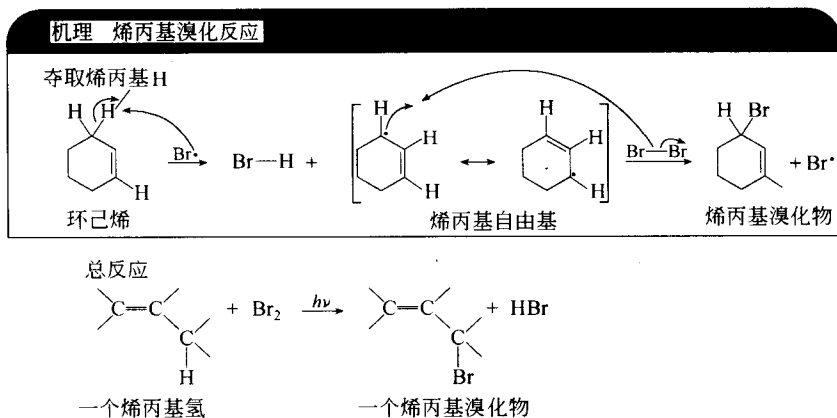
在环己烷中所有氢原子是等同的。自由基氯化可以得到氯代环己烷，反应收率具有应用价值。反应也可能形成二氯和三氯化物，但是，只要投入少量的氯和少量的环己烷就可以控制这些副反应。自由基溴化反应是高选择性的（4-14节），一种类型的氢原子比其他类型的氢原子反应活性高时，产物的收率较高。异丁烷仅有一个叔氢原子，这个原子优先被夺取得到一个叔自由基。

### 6-6B 烯丙基卤化反应

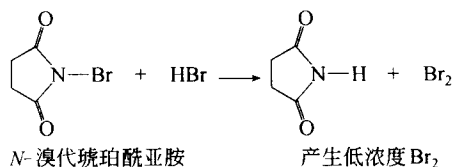
在合适条件下，环己烯通过自由基溴化可得到较好收率的 3-溴环己烯，溴取代邻近双键碳原子上的烯丙基氢。



因为烯丙基中间体是共振-稳定的，所以该烯丙基溴化反应是有选择性的。夺取烯丙基氢原子得到共振-稳定的烯丙基自由基。这个自由基与  $\text{Br}_2$  反应，再生一个溴自由基。



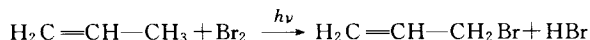
因为溴能和双键加成（第8章），所以溴的浓度不能过大。*N*-溴代琥珀酰亚胺是自由基溴化反应常用的溴源。因为它与  $\text{HBr}$  副产物结合而产生恒定低浓度的溴。



烯丙基卤化反应将在第15章详细讨论。

## [思考题 6-8]

(a) 写出下列反应机理:

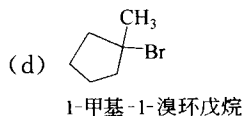


(b) 用表 4-2 的键离解能计算机制中每一步的  $\Delta H$  值 ( $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-\text{Br}$  的 BDE 约为  $67\text{kcal/mol}$ )。计算反应的总  $\Delta H$  值。这些值与快速自由基链反应一致吗?

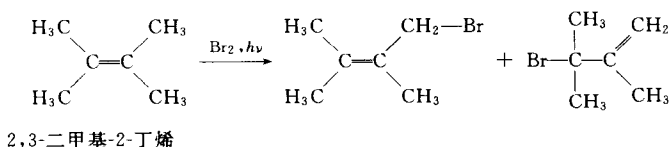
[思考题 6-9] 说明怎样用自由基卤化反应合成下列化合物。在每种情况下, 解释得到的单一主要产物的形成原因。

(a) 2,2-二甲基-1-氯丙烷 (新戊基氯)

(b) 2-甲基-2-溴丁烷



[思考题 6-10] 2,3-二甲基-2-丁烯和小浓度的溴经光-催化反应得到两种产物:

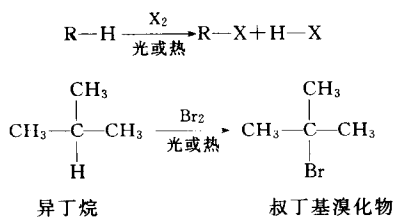


写出这个反应的机理, 用共振式中间体说明生成两种产物的原因?

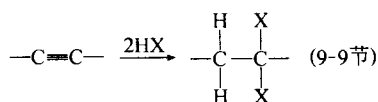
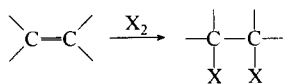
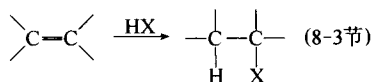
下面是制备烷基卤化物最重要方法的简单总结。其中一些方法以后再讨论, 把它们在此列出是为了将这个总结用于整个课程的参考。

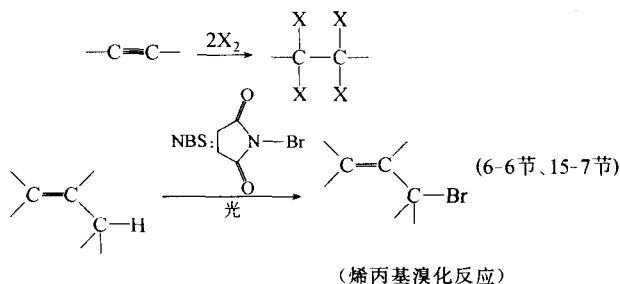
## 小结 烷基卤化物的制备方法

1. 以烷烃为起始原料: 自由基卤化反应 (仅用于某些情况的合成) (4-13 节和 6-6 节)。

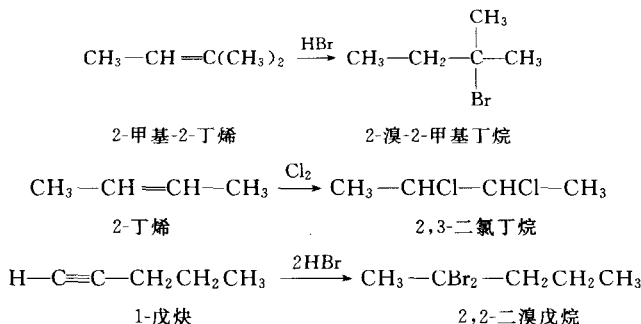


2. 以烯烃和炔烃为起始原料。

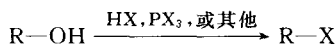




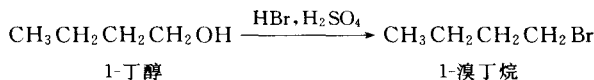
实例：



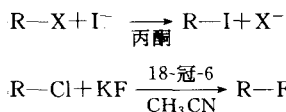
3. 以醇 (11-7 节, 11-8 节, 11-9 节) 为起始原料。



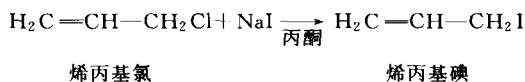
实例：



4. 以其他卤化物 (6-9 节) 为起始原料。



实例：



## 6-7 烷基卤代物的反应：取代和消除反应

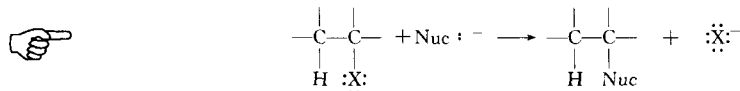
烷基卤代物容易转化为很多其他官能团。卤素原子可以带着成键电子对离去，形成稳定的卤离子；卤化物是一个良好的离去基团。一个原子取代卤离子的反应叫取代反应。

卤离子与另一个原子或离子 ( $\text{H}^+$ ) 一起离开的反应叫消除反应。在很多消除反应中，均为一分子  $\text{H—X}$  从烷基卤化物中消除得到烯烃。因为是从烷基卤化物中移走一个卤化氢，所以这些消除反应叫脱卤化氢反应。取代和消除反应常是相互竞争的反应。

在亲核取代反应中，一个亲核试剂 ( $\text{Nuc}^-$ ) 取代碳原子上的一个离去基团 ( $\text{X}^-$ )，

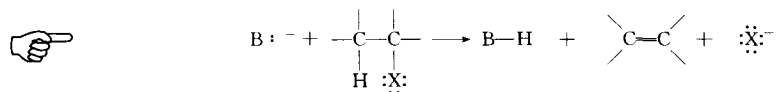
亲核试剂的孤对电子和碳原子形成新的化学键。

亲核取代反应



在消除反应中，脱去卤离子和另一个取代基。形成一个新的  $\pi$  键。

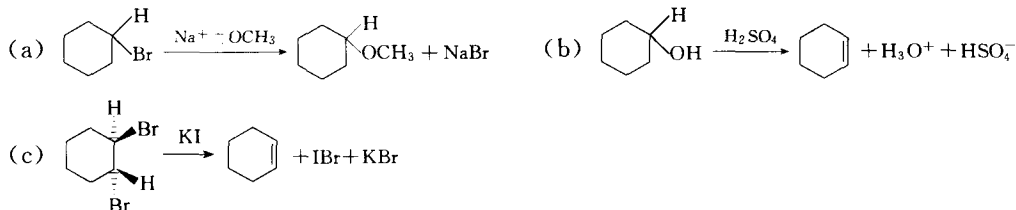
消除反应



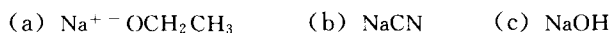
在消除反应（脱卤化氢）中，试剂（ $\text{B:}^-$ ）作为碱参加反应，从烷基卤化物夺取一个质子。大部分亲核试剂也是碱，且能参与取代反应或消除反应，这和烷基卤化物和反应条件有关。

除了烷基卤化物，很多其他类型的化合物也能发生取代反应和消除反应。在本章中，以烷基卤化物为例介绍取代和消除反应。在以后章节中，我们还会遇到其他类型的取代和消除反应。

【思考题 6-11】 将每个反应按照取代、消除反应或两者都不是进行分类。

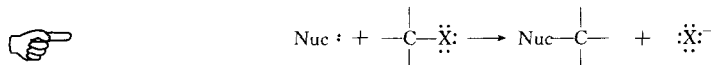


【思考题 6-12】 写出 1-溴己烷与下列物质发生取代反应得到产物的结构。

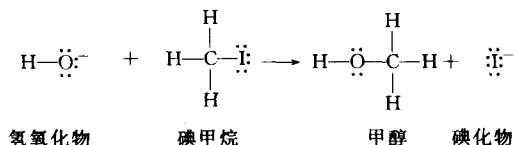


## 6-8 二级亲核取代反应： $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应

亲核取代反应的一般形式为：

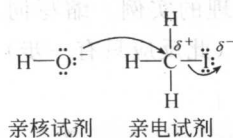


这里  $\text{Nuc:}^-$  是亲核试剂，X 是要离去的卤离子。下例是碘甲烷（ $\text{CH}_3\text{I}$ ）和氢氧化物离子的反应，产物是甲醇。



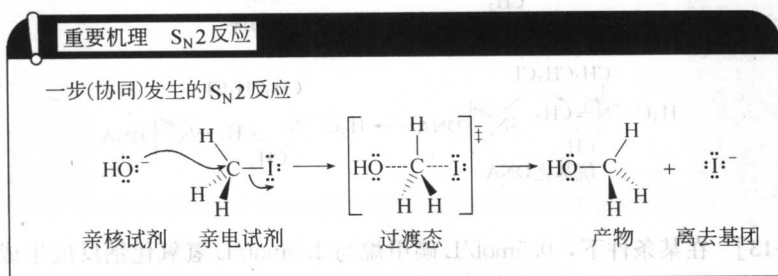
因为氧原子有未共享电子对和一个负电荷，因此氢氧化物离子是一种强亲核试剂（电子对供体）。碘甲烷称为底物，指被试剂进攻的化合物。因为碘甲烷的碳原子与负电性的碘原子连接，因而它是亲电性的。卤原子吸引碳原子上的电子密度，碳原子就带部分正电荷。这

个部分正电荷就会吸引氢氧化物离子的负电荷。



氢氧化物离子进攻亲电性碳原子的背面，提供一对电子形成一个新键（一般认为亲核试剂进攻亲电试剂，不进攻亲核试剂）。注意箭头用于表示电子对的移动，从富电的亲核试剂指向贫电的亲电试剂的碳原子上。碳的价层只能容纳八个电子，所以当碳-氧键开始形成时，碳-碘键必须断开。碘离子是离去基团，它带着曾与碳原子成键的一对电子离开。

下列机理说明了卤代烃被亲核试剂（氢氧化物离子）进攻，过渡态和离去基团（碘化物）离开的过程。



**解题提示** 过渡态是不稳定的，不能被分离出来。它只能瞬间存在。

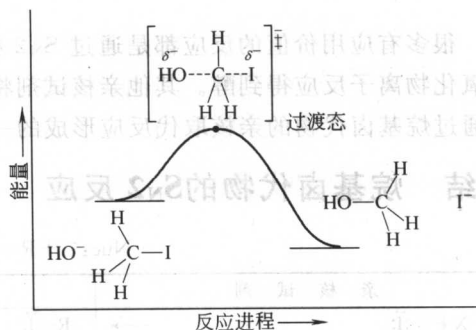
甲基碘化物（碘甲烷）和氢氧化物的反应是一个协同反应，即键的断裂和形成同时发生的一步反应。中间结构是过渡态，最高能量点，不是中间体。在过渡态中，与亲核试剂（氢氧化物）相连的键是部分形成的，与离去基团（碘）的键是部分断裂的。记住过渡态不是一个实际存在的分子。它只能瞬时存在。

这个取代反应的反应-能量曲线说明在反应物与产物间只有一个过渡态，没有中间体。我们已经知道这个反应是放热的，所以显示出反应物的能量比产物稍高。因为过渡态涉及存在两个部分成键的五配位碳原子，因而它的能量最高。

图 6-4 中显示的一步机理是以动力学数据为依据。你可以观察反应物浓度的改变对反应速率的影响（每秒形成多少甲醇）。我们发现当任一种反应物浓度加倍时，速率也加倍。对于每种反应物，反应是一级的。总级数是二级。速率方程如下式：

$$\text{速率} = k_r [\text{CH}_3\text{I}] [\text{OH}^-]$$

这个速率方程与图 6-4 中所示的一步机理是一致的。这个机理需要碘甲烷分子和氢氧化物发生碰撞。这些物种都在过渡态中存在，碰撞频率与两者的浓度都成比例。速率常数  $k_r$



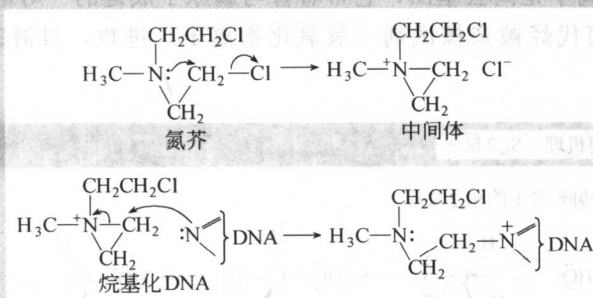
**图 6-4** 碘甲烷与氢氧化物反应的反应-能量曲线；只有一个最高能量：过渡态；没有中间体



与几个因素有关,其中包括过渡态能量和温度(4-9节)。

这个一步亲核取代反应是  $S_N2$  机理的实例。缩写词  $S_N2$  代表取代反应,亲核性,双分子。双分子指速率控制步骤的过渡态(此反应只有一步)包含两分子碰撞。双分子反应速率方程式的总级数常为二级。

被称为抗癌药物的氮芥被认为是通过两个  $S_N2$  反应烷基化 DNA 起到抗癌作用的。首先,氮亲核试剂取代伯烷基氯,部分产生一个能烷基化 DNA 分子上的一个氮原子的活性中间体。该过程重复进行,双螺旋状 DNA 的两个链就会连在一起,因此阻碍了 DNA 的复制。

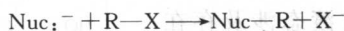


**[思考题 6-13]** 在某条件下, 0.5mol/L 碘甲烷与 1.0mol/L 氢氧化钠反应生成甲醇, 速率为 0.05mol/(L·s)。如果 0.1mol/L 甲基碘化物与 2.0mol/L 氢氧化钠反应, 速率又如何?

## 6-9 $S_N2$ 反应的一般性

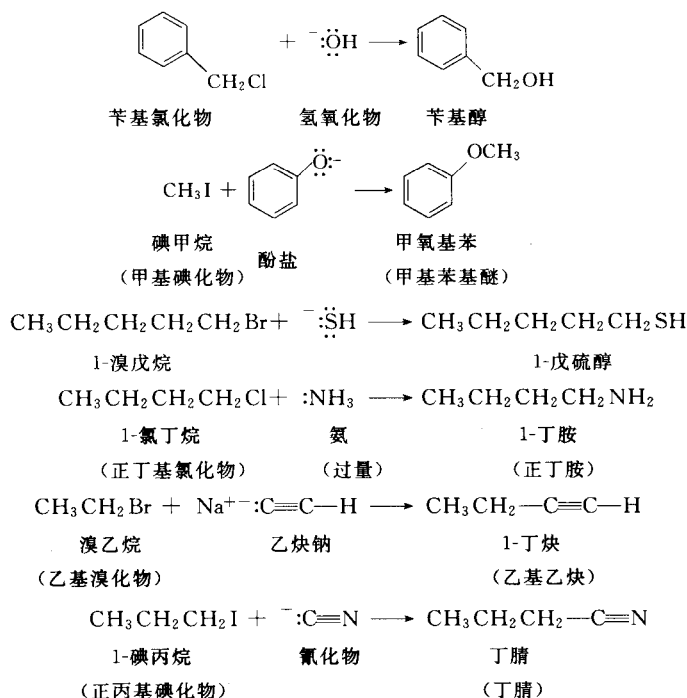
很多有应用价值的反应都是通过  $S_N2$  机理发生的。烷基卤化物的反应如甲基碘化物和氢氧化物离子反应得到醇。其他亲核试剂将烷基卤代物转化成多种官能团。下面的表格总结了通过烷基卤代物的亲核取代反应形成的一些化合物的类型。

### 小结 烷基卤代物的 $S_N2$ 反应



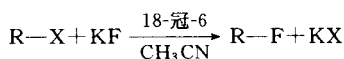
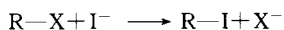
亲核试剂		产物	产物类别
$\text{R-X} + \text{:I}^-$	$\longrightarrow$	$\text{R-I}$	烷基卤化物
$\text{R-X} + \text{:OH}^-$	$\longrightarrow$	$\text{R-OH}$	醇
$\text{R-X} + \text{:OR}'^-$	$\longrightarrow$	$\text{R-OR}'$	醚
$\text{R-X} + \text{:SH}^-$	$\longrightarrow$	$\text{R-SH}$	硫醇
$\text{R-X} + \text{:SR}'^-$	$\longrightarrow$	$\text{R-SR}'$	硫醚
$\text{R-X} + \text{:NH}_3$	$\longrightarrow$	$\text{R-NH}_3^+ \text{X}^-$	胺
$\text{R-X} + \text{:N=N=N:}^-$	$\longrightarrow$	$\text{R-N=N=N:}^+$	叠氮化物
$\text{R-X} + \text{:C}\equiv\text{C-R}'$	$\longrightarrow$	$\text{R-C}\equiv\text{C-R}'$	炔
$\text{R-X} + \text{:C}\equiv\text{N:}$	$\longrightarrow$	$\text{R-C}\equiv\text{N:}$	腈
$\text{R-X} + \text{R}'-\text{COO:}^-$	$\longrightarrow$	$\text{R}'-\text{COO-R}$	酯
$\text{R-X} + \text{:P(Ph)}_3$	$\longrightarrow$	$[\text{R-PPh}_3]^+ \text{X}^-$	膦盐

实例：

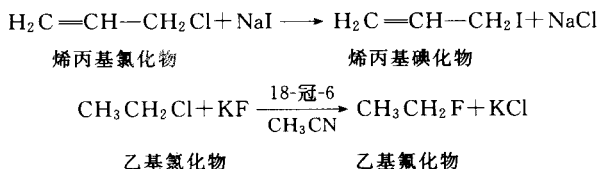


**卤素交换反应**  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应为合成烷基碘化物和烷基氟化物提供了有用的方法，烷基碘化物和烷基氟化物的制备比烷基氯化物和烷基溴化物困难。一种卤化物可以通过卤素交换反应转化为其他卤化物，反应中一种卤化物取代了另一种卤化物。

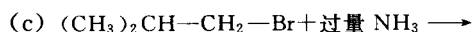
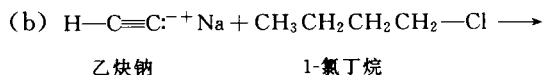
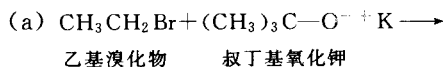
碘化物是一种良好的亲核试剂，很多烷基氯化物与碘化钠反应得到烷基碘化物。要直接合成烷基氟化物比较困难，常用冠醚和非质子溶剂使氟离子的弱亲核性提高，用烷基氯或溴化物与 KF 反应而得（见 6-10 节）。

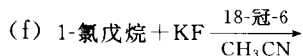
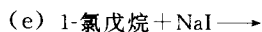
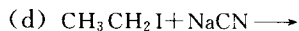


实例：

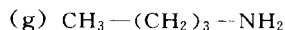
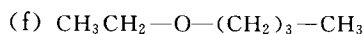
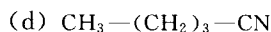
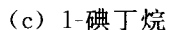
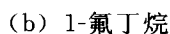
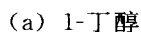


**[思考题 6-14]** 推断下列取代反应的主要产物。





[思考题 6-15] 说明怎样将 1-氯丁烷转化成下列化合物。



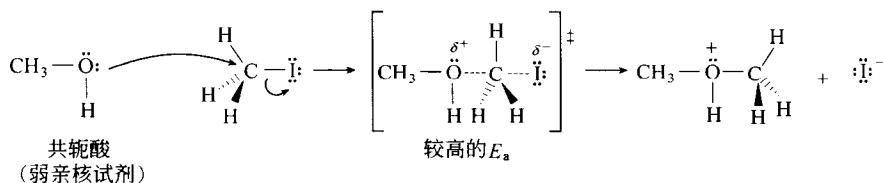
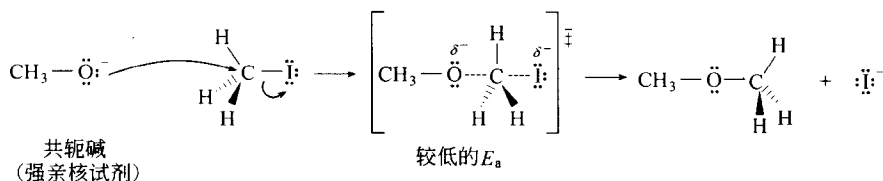
## 6-10 影响 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应的因素：亲核试剂的强度

我们要用  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应作为例子研究参与反应物种的性质。亲核试剂和底物（烷基卤化物）都是重要的，所用溶剂的种类也同样重要。现在我们来讨论好的亲核试剂对  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应的影响。

亲核试剂的性质对  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应的速率有强烈的影响。强亲核试剂在进攻亲电性碳原子方面比弱亲核试剂更有效。例如，甲醇（ $\text{CH}_3\text{OH}$ ）和甲氧基离子（ $\text{CH}_3\text{O}^-$ ）容易分享非键电子对，但是甲氧基离子和亲电试剂在  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应中比甲醇快 1 百万倍。一般是带负电荷的物种比相似的中性物种亲核性强。

甲氧基离子有容易成键的非键电子。在过渡态中，负电荷被甲氧基离子的氧和离去基团——卤化物分享。然而甲醇没有负电荷，虽然过渡态有部分负电荷在卤化物上，但是一部分正电荷在甲醇氧原子上。我们将甲醇和甲氧基离子的情况归纳如下。

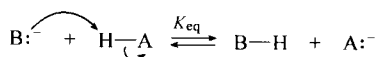
碱常比其共轭酸的亲核性强。



我们可能要说因为甲基氧化物的碱性很强，应该是很好的亲核试剂。这是错误的，因为碱性和亲核性是不同的性质。碱性是根据夺取质子的平衡常数定义的。亲核性是根据进攻亲电性碳原子的速率定义的。在两种情况中，亲核试剂（或碱）形成一个新键。

如果是与质子形成新键，就可以作为碱参与反应；如果与碳形成新键，就作为亲核试剂参与反应。推测物种的反应途径是困难的，大部分（不是全部）好的亲核试剂也是强碱，反之亦然。

碱性



亲核性

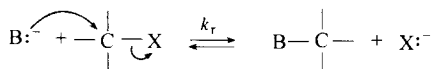


表 6-3 列出了在常见溶剂如水和甲醇中，按亲核性增加的顺序排列的一些常见亲核试剂。亲核试剂的强度显示三种主要趋向。

表 6-3 一些常见的亲核试剂

强亲核试剂	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P:}$ $\text{:}\ddot{\text{S}}\text{---H}$ $\text{:}\ddot{\text{I}}\text{:}$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\ddot{\text{N}}\text{H}$ $\text{:C}\equiv\text{N}$ $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N:}$ $\text{H---}\ddot{\text{O}}\text{:}$ $\text{CH}_3\text{---}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$	中等强度亲核试剂	$\text{:}\ddot{\text{Br}}\text{:}^-$ $\text{:NH}_3$ $\text{CH}_3\text{---}\ddot{\text{S}}\text{---CH}_3$ $\text{:}\ddot{\text{Cl}}\text{:}^-$ $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{---}\ddot{\text{O}}\text{:}^-$
		弱亲核试剂	$\text{:}\ddot{\text{F}}\text{:}^-$ $\text{H---}\ddot{\text{O}}\text{---H}$ $\text{CH}_3\text{---}\ddot{\text{O}}\text{---H}$

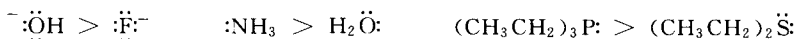
注：在常见溶剂如水和甲醇中，按亲核性增加的顺序排列的一些常见亲核试剂。

## 小结 亲核性趋势

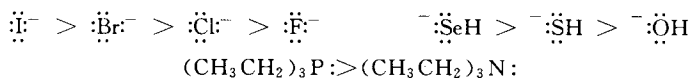
1. 有负电荷的物种比相似的中性物种的亲核性强。碱比其共轭酸的亲核性强。



2. 在周期表中，亲核性由左向右减小，电负性由左向右增加。电负性强的元素对非键电子的束缚更强烈，形成新键的反应性较差。



3. 在周期表的纵向向下的方向亲核性增加，大小和极性也越来越大。



第三种趋向反映了当原子开始进攻亲电性碳原子时，原子参与部分成键的能力。沿周期表的纵向向下，原子变大，距原子核较远的电子更多。电子受到核的束缚较弱，原子的可极化性更大；电子能更自由地向正电荷移动，导致过渡态化学键较强。电子移动能力的增加，提高了原子在相对远的距离开始成键的能力。

图 6-5 通过比较碘化物离子和氟化物离子进攻甲基卤化物说明了这种可极化效应。氟离子的外层是第二层。这些电子被紧紧束缚，紧靠原子核。氟化物是一种“硬”（低极化性）

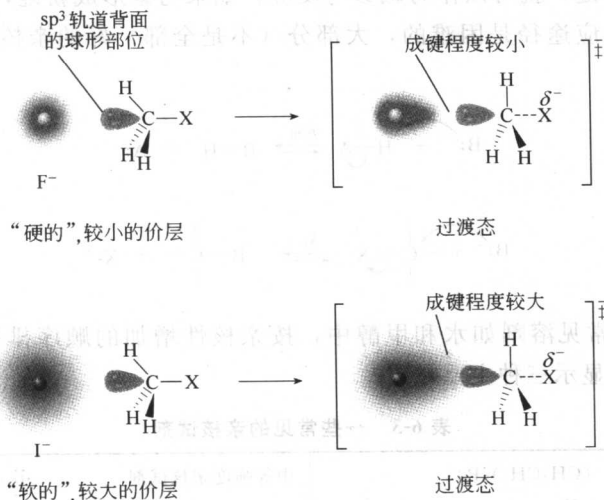
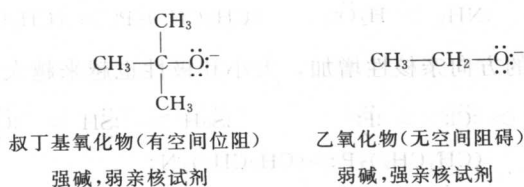


图 6-5 比较了氟离子和碘离子在 S<sub>N</sub>2 反应中作为亲核试剂的情况；  
氟紧紧束缚电子直到原子紧紧靠在一起才可能形成一个 C—F 键；  
碘外层电子较松弛，在反应初期就开始成键

的亲核试剂，当电子开始交叠成键以前，核与碳核非常接近。所以在过渡态，氟和碳之间的成键程度很小。相反，碘离子的外层在第五层，这些电子受核的束缚较松弛，使碘离子成为“软”（高极化性）的亲核试剂，外层电子开始从较远地方迁移并和碳原子交叠。因此碘和碳在过渡态成键程度很大。

### 6-10A 亲核性的立体效应

作为亲核试剂，离子或分子要进攻碳原子就必须接近碳原子。如果亲核试剂上的基团体积较大，会阻碍这种接近程度，使反应速率减慢。例如，叔丁氧基是比乙氧基较强的碱（夺取质子），但是，叔丁氧基离子有三个甲基，会阻碍它接近碳原子。因此乙氧基离子的亲核性比叔丁氧基离子强。当亲核试剂的大基团阻碍反应进行时，称这种效应为立体阻碍。



立体阻碍对碱性影响很小，因为碱性亲核试剂进攻的是一个无阻碍的质子。但是，当亲核性试剂进攻碳原子时，大体积碱不能很容易地接近碳原子。大部分碱也是亲核试剂，能进攻质子或亲电性碳原子。如果我们希望一个物种起碱的作用，就用像叔丁氧基离子的大体积试剂，如果我们想要它作为亲核试剂反应，就用阻碍较小的试剂，像乙氧化物。

**[思考题 6-16]** 对每一对化合物，推测在 S<sub>N</sub>2 反应中哪个亲核性较强（用醇作溶剂），解释你的推测。

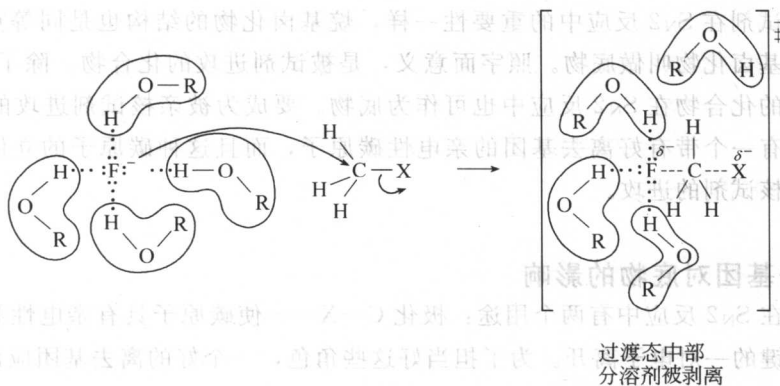
(a)  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$  或  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ (b)  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  或  $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (c)  $\text{NH}_3$  或  $\text{PH}_3$ (d)  $\text{CH}_3\text{S}^-$  或  $\text{H}_2\text{S}$ (e)  $(\text{CH}_3)_3\text{N}$  或  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ (f)  $\text{CH}_3\text{S}^-$  或  $\text{CH}_3\text{OH}$ (g)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHO}^-$  或  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ (h)  $\text{I}^-$  或  $\text{Cl}^-$ 

解题提示 立体阻碍（庞大的体积）对亲核性的阻碍（ $\text{S}_{\text{N}}2$ ）比对碱性的阻碍强。

### 6-10B 溶剂对亲核性的影响

影响这些离子亲核性的另一个因素是它们的溶剂化，特别是在质子性溶剂中。质子性溶剂是带酸性质子的溶剂，常以  $\text{O}-\text{H}$  或  $\text{N}-\text{H}$  基团形式存在。这些基团与带负电荷的亲核试剂形成氢键。质子性溶剂，尤其是醇是用于亲核取代反应的适宜溶剂。因为反应物（烷基卤化物、亲核试剂等）在醇中有很好的溶解性。

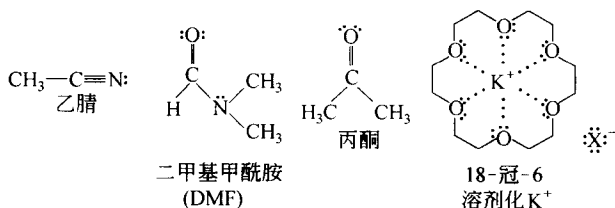
质子性溶剂中较小阴离子的溶剂化比大阴离子强烈，因为溶剂较易接近小阴离子并形成较强的氢键。当阴离子作为亲核试剂反应时，需要具备剥离一些溶剂分子的能量，断开稳定溶剂化阴离子的一些氢键。从小的、强溶剂化的离子如氟化物中剥离溶剂需要的能量比从大的、扩散的、溶剂化较差的离子如碘化物中剥离溶剂需要的能量多。



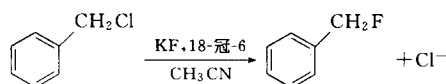
质子性溶剂中小阴离子的溶剂化增强，要剥落溶剂分子就需要较多的能量，因此就减小了阴离子的亲核性。这种趋向加强了可极化性：极化能力随原子序数增加而增加。因此，亲核性（质子性溶剂中）在周期表的纵向向下增加，只要我们将具有相似电荷的相似物种比较就可知道。

与质子性溶剂相反，非质子溶剂（溶剂不含  $\text{O}-\text{H}$  或  $\text{N}-\text{H}$  基团）增强了阴离子的亲核性，阴离子在非质子溶剂中没有被强烈溶剂化，因而反应活性较强。亲核试剂向亲电性碳原子接近的过程中通过溶剂，无需克服氢键作用，这样溶剂就为这种靠近提供了便利条件。非质子溶剂的溶剂化能力相对较弱也是一个缺点，大部分极性、离子化试剂不溶于像烷烃类的简单非质子溶剂。

极性的非质子溶剂有强偶极矩，溶解能力增强，然而，它们没有  $\text{O}-\text{H}$  或  $\text{N}-\text{H}$  基团，不能与阴离子形成氢键。有效的极性非质子溶剂有乙腈、二甲基甲酰胺和丙酮。我们可以加进能增强溶解性而不影响亲核试剂反应的溶剂化试剂。例如，“冠醚”18-冠-6 溶剂化钾离子。用亲核试剂的钾盐溶剂化钾离子将亲核性阴离子拖进溶液。



下例说明正常情况下，氟化物离子在羟基（质子）溶剂中是较差的亲核试剂，在非质子溶剂中能成为良好的亲核试剂。尽管 KF 在乙腈中的溶解度不是很好，但是 18-冠-6 使钾离子溶剂化，溶剂化较差的氟离子（即亲核性）紧随其后进入溶剂。



## 6-11 $\text{S}_\text{N}2$ 反应中底物的反应活性

正像亲核试剂在  $\text{S}_\text{N}2$  反应中的重要性一样，烷基卤化物的结构也是同等重要的。以后我们会常把烷基卤化物叫做底物。照字面意义，是被试剂进攻的化合物。除了烷基卤化物，其他各种类型的化合物在  $\text{S}_\text{N}2$  反应中也可作为底物。要成为被亲核试剂进攻的好的  $\text{S}_\text{N}2$  底物，分子必须有一个带有好离去基团的亲电性碳原子，而且这种碳原子的立体阻碍不能太大，以便于亲核试剂的进攻。

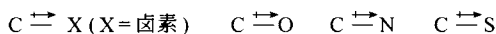
### 6-11A 离去基团对底物的影响

离去基团在  $\text{S}_\text{N}2$  反应中有两个用途：极化  $\text{C—X}$ ——使碳原子具有亲电性和带着曾与亲电性碳原子成键的一对电子离开。为了担当好这些角色，一个好的离去基团应该是：

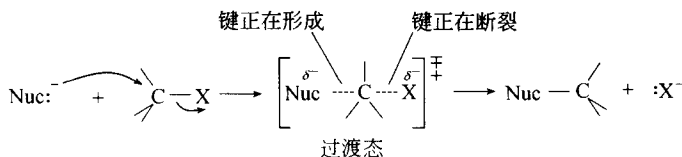
1. 吸引电子，以极化碳原子；
2. 一旦离开仍是稳定的（不是强碱）；
3. 可极化的，以稳定过渡态。

1. 离去基团必须是吸电子的，以产生带部分正电荷的碳原子，使碳有亲电性。一个吸电子的离去基团也可以使带负电荷的过渡态稳定。卤原子有强电负性，所以烷基卤化物是常见的  $\text{S}_\text{N}2$  反应底物。氧、氮和硫也会和碳形成强极性键，如有合适的取代基，它们就是良好的离去基团。

强极化



2. 一旦离去基团带着与碳成键的电子对离开，它必须是稳定的。一个稳定的离去基团需要起促进作用的热力学。离去基团是在过渡态离去的，活性离去基团会提高过渡态的能量，使反应减慢。同样，离去基团的能量也能在产物能量中反映出来。活性离去基团会提高产物的能量，促使平衡向反应物方向移动。

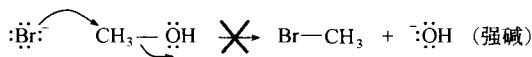


好的离去基团应该是弱碱，即强酸的共轭碱。氢卤酸 HCl、HBr 和 HI 是强酸，它们的共轭碱 ( $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  和  $\text{I}^-$ ) 都是弱碱。其他弱碱，如硫酸盐离子、磷酸盐离子和磷酸盐离子，也能作为好的离去基团。表 6-4 列出了弱碱性离去基团的例子。

表 6-4 常见的弱碱性离去基团实例

离子	$\text{Cl}^-$ $\text{Br}^-$ $\text{I}^-$ $\text{O}^-$ -S(=O)(=O)-R $\text{O}^-$ -S(=O)(=O)-OR $\text{O}^-$ -P(=O)(=O)-OR 卤化物                      磷酸酯                      硫酸盐                      磷酸盐
中性分子	$\text{H}$ $\text{H}$ $\text{R}$ $\text{R}$ $ \quad   \quad   \quad  $ $\text{O}-\text{H} \quad \text{O}-\text{R} \quad \text{N}-\text{R} \quad \text{P}-\text{R}$ $  \quad   \quad   \quad  $ $\text{H} \quad \text{H} \quad \text{R} \quad \text{R}$ 水                      醇                      胺                      膦

氢氧化物离子、烷氧化物离子和其他强碱对于  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应是差的离去基团。如醇的  $-\text{OH}$  基团就是差的离去基团，因为它必须以氢氧化物离子离去。



强碱性离子和差的离去基团：

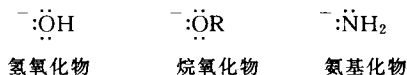
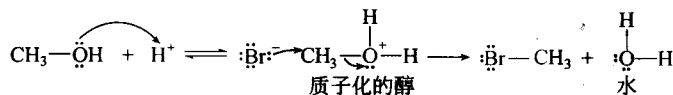


表 6-4 也列出了一些可以成为好离去基团的中性分子。作为离去基团的一个中性分子，常来自带正电荷的亲电试剂。例如，如果将醇放入酸性溶液中，羟基被质子化，水作为离去基团。注意醇必须质子化（需要酸）的条件限制了亲核试剂只能选那些为数不多的弱碱如溴化物和碘化物。因为强碱性亲核试剂在酸中会质子化。



3. 最后，一个好的离去基团应该是可极化的，以维持在过渡态中和碳原子部分成键。这种键合有助于稳定过渡态，降低活化能。除了键是断裂而不是形成以外，离去基团的离开很像亲核试剂的进攻。可极化亲核试剂和可极化离去基团都能通过在远距离参加形成成键程度较高的键使过渡态稳定。碘化物离子，一种最可极化的离子，既是一个好的亲核试剂，也是一个好的离去基团。相反，氟离子是一个小的“硬”离子。氟化物在  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应中既是一个差的亲核试剂（在质子溶剂中）也是一个差的离去基团。

【思考题 6-17】 当用浓 HBr 处理二甲基醚时，最初产物是  $\text{CH}_3\text{Br}$  和  $\text{CH}_3\text{OH}$ 。解释这个反应的机理。



**解题提示** 不要写出氢氧化物离子、烷氧离子或其他强碱作为离去基团的  $S_N2$  反应。

### 6-11B 底物的空间效应

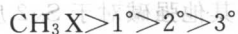
不同烷基卤化物的  $S_N2$  反应速率有很大差别。底物的结构是影响  $S_N2$  取代反应趋向的最重要因素。甲基卤化物和大部分一级底物的反应较快。二级卤化物要慢得多。三级卤化物用  $S_N2$  机理一点不能反应。表 6-5 显示烷基取代基对  $S_N2$  取代反应的影响。

表 6-5 取代基对  $S_N2$  反应速率的影响

卤化物类别	实 例	相对速率
甲基	$\text{CH}_3-\text{Br}$	$>1000$
伯( $1^\circ$ )	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}$	50
仲( $2^\circ$ )	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{Br}$	1
叔( $3^\circ$ )	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}$	$<0.001$
正丁基( $1^\circ$ )	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Br}$	20
异丁基( $1^\circ$ )	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-\text{Br}$	2
新戊基( $1^\circ$ )	$(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2-\text{Br}$	0.0005

注：两个或三个烷基，甚至一个大的烷基，会减慢反应速率。将列出的速率与二级情况（异丙基溴）比较，确定相对速率 1。

对于简单的烷基卤化物， $S_N2$  取代的相对速率是：



对这个反应顺序的物理解释是根据表 6-5 的数据推测的。所有反应慢的化合物都有一个共性：亲电碳原子的背面有大体积的基团存在，显得较拥挤。三级卤化物比二级卤化物空间阻碍大，两者比一级卤化物阻碍都大。甚至一个大体积的一级卤化物（如新基溴）的  $S_N2$  反应速率与小体积的三级卤化物相似。这种相对速率显示是大体积的烷基，而不是电子效应，阻碍了大烷基卤化物的  $S_N2$  取代反应活性。

这是立体阻碍影响速率的另一个例子。当亲核试剂进攻亲电碳原子的背面时，它必须进入  $\text{C}-\text{Xsp}^3$  轨道背面的圆形突出部位的成键距离内。如果有两个烷基与碳原子相连，这就比较困难了。如果有三个烷基，进攻根本不可能实现。如果烷基足够大，一个烷基就能产生



乙基溴化物( $1^\circ$ )  
进攻容易

异丙基溴化物( $2^\circ$ )  
有进攻的可能

叔丁基溴化物( $3^\circ$ )  
不可能进攻

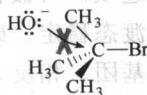
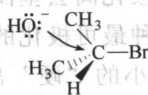
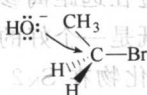


图 6-6  $S_N2$  进攻简单的一级烷基卤化物是不受阻碍的，进攻二级卤化物受阻，进攻三级卤化物是不可能的

很大的立体阻碍，如新戊基溴的叔丁基。

图 6-6 显示了氢氧化物离子与乙基溴化物 ( $1^\circ$ )、异丙基溴化物 ( $2^\circ$ ) 和叔丁基溴化物 ( $3^\circ$ ) 的  $S_N2$  反应。亲核试剂很容易接近乙基溴化物的亲电碳原子。在异丙基溴化物中，亲核试剂在接近过程中受到阻碍，但仍然能反应。相反，因为三个甲基的立体阻碍， $S_N2$  不可能接近叔丁基溴化物。用乙基溴化物、异丙基溴化物和叔丁基溴化物的模型，比较原子从背后进攻的难易。

**[思考题 6-18]** 按乙醇钠 ( $\text{Na}^+ - \text{OCH}_2\text{CH}_3$ ) 在甲醇中的  $S_N2$  反应的反应性递减顺序排列下列化合物。

一氯甲烷 叔丁基碘 新戊基溴  
异丙基溴 碘甲烷 氯乙烷

**解题提示** 不要写出三级烷基卤化物发生的  $S_N2$  反应。

**[思考题 6-19]** 下列每对化合物，说明哪个化合物是较好的  $S_N2$  底物。

- (a) 2-甲基-1-碘丙烷或叔丁基碘
- (b) 环己基溴或 1-甲基-1-溴环己烷
- (c) 2-溴丁烷或异丙基溴
- (d) 2,2-二甲基-1-氯丁烷或 2-氯丁烷
- (e) 1-碘-2,2-二甲基丙烷或异丙基碘

## 6-12 $S_N2$ 反应的立体化学

正如我们已经看到的， $S_N2$  反应是通过亲核试剂进攻亲电的碳原子的背面 (图 6-7) 实现的。碳原子只能有四个填充轨道 (一个八隅体)，所以当亲核试剂与碳原子成键时，离去基团必须离开。亲核试剂的电子嵌入碳的  $sp^3$  轨道背面的球形部分与离去基团的反键轨道结合 (因为成键分子轨道已经充满)。这些反键轨道中的电子削弱  $\text{C}-\text{Br}$  键，使溴离开。过渡态显示亲核试剂和离去基团都是部分成键。

背-面进攻，从字面上讲，把四面体碳原子由内翻转到外，像被风吹翻的伞 (图 6-7)。产物中，亲核试剂的位置是与离去基团原来占据的位置相对的立体化学位置。我们称这种结

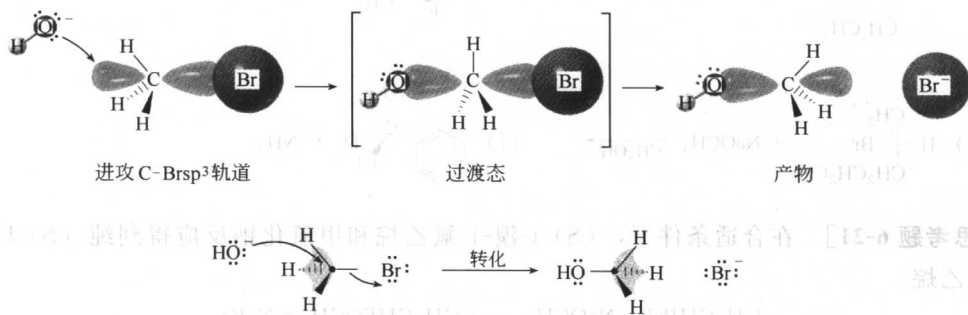
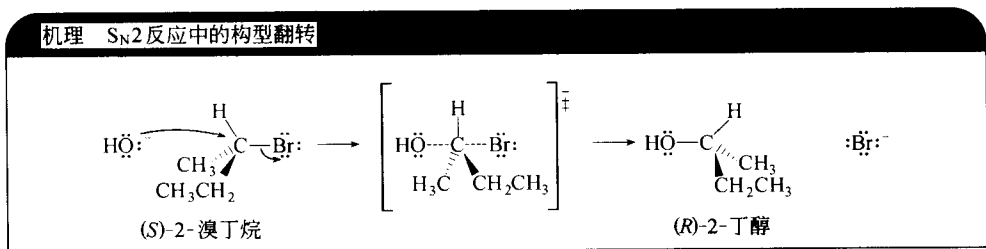


图 6-7  $S_N2$  反应是通过亲核试剂进攻碳的  $sp^3$  杂化轨道后面突出的球形部分发生的。

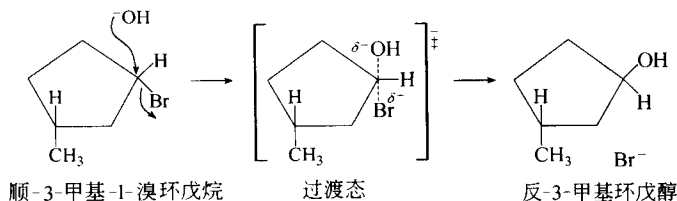
这种背面进攻使碳的四面体发生了翻转，就像风将伞吹翻一样。

果叫在碳原子上的构型翻转。

如果一个不对称原子从离去基团背面进攻会使碳原子构型翻转，那么这种  $S_N2$  取代反应就是最常见的瓦尔登转化的例子，不对称碳原子发生构型转化的是一步（在反应过程中）反应。1980 年，在 Tübingen 大学（德国），Paul Walden 是最早研究构型转化反应的学者之一。



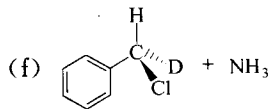
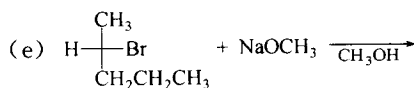
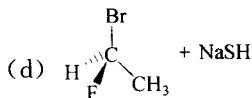
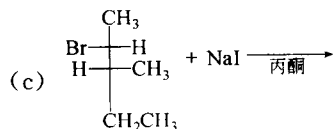
在有些情况下，构型翻转现象是很明显的。例如，当顺-1-溴-3-甲基环戊烷与氢氧化物离子进行  $S_N2$  取代反应时，发生构型翻转得到反-3-甲基环戊醇。



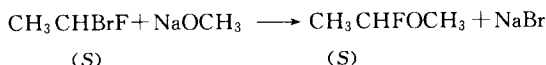
$S_N2$  取代是立体有择反应的一个好例子，不同立体异构体的物质反应得到不同立体异构体的产物。为研究亲核试剂取代反应机理，我们常通过观察产物了解反应是否是立体有择的，有没有发生构型转化。如果是这样，就很有可能是  $S_N2$  机制。特别是那些反应动力学是二级的反应。在很多情况下（例如无不对称碳原子或环），确定是否发生翻转是不可能的。在这种情况下，我们可以用动力学和其他根据帮助确定反应机理。

**【思考题 6-20】** 写出下列  $S_N2$  反应产物的透视式结构或费歇尔投影式。

- (a) 反-1-溴-3-甲基环戊烷 + KOH      (b) (R)-2-溴戊烷 + KCN



**【思考题 6-21】** 在合适条件下，(S)-1-溴-1-氟乙烷和甲氧化钠反应得到纯 (S)-1-氟-1-甲氧基乙烷。



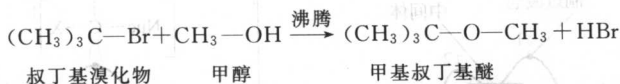
- (a) 为什么被取代的是溴而不是氟？

- (b) 写出起始原料、过渡态和产物的透视式结构（如前页 2-溴丁烷所示）  
 (c) 说明产物是构型保持还是构型转化？  
 (d) 这个结果符合  $S_N2$  机理的反应吗？

**解题提示** (R) 和 (S) 只是名称。不要根据名称确定反应的立体化学。

## 6-13 一级亲核取代反应： $S_N1$ 反应

当把叔丁基溴放进沸腾的甲醇中，就能从反应混合物中分离出甲基叔丁基醚。因为溶剂是作为亲核试剂参加这个反应的，所以称为溶剂分解作用（solvo 指“溶剂”，加 lysis，指“裂解”）。



因为反应中甲氧基取代了叔丁基上的溴，所以这种溶剂分解作用是一种取代反应。但是，它不是通过  $S_N2$  机理进行的。 $S_N2$  需要强亲核试剂和阻碍不大的底物。甲醇是一个弱亲核试剂，而叔丁基溴是一个有阻碍的三级卤化物，因此是差的  $S_N2$  底物。

这个反应有一个有趣的特点，就是它的速率与甲醇浓度——亲核试剂无关。速率只取决于底物——叔丁基溴的浓度。

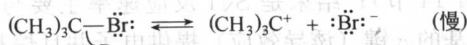
$$\text{速率} = k_r [(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{Br}]$$

这个速率方程总级数是一级，对烷基卤化物是一级，对亲核试剂的浓度是零级，因为速率与亲核试剂的浓度无关，所以我们推断亲核试剂在速率限制步骤的过渡态中不存在。亲核试剂很可能在慢步骤后面反应。

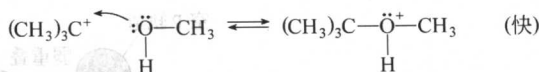
这种类型的取代反应叫  $S_N1$  反应，指取代反应，亲核性，单分子。单分子指在速率控制步骤中只包含单个分子。

下面显示的是叔丁基溴与甲醇的  $S_N1$  反应机理。烷基卤化物的离子化（第一步）是速率控制步骤。

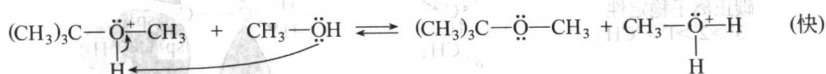
步骤 1：碳正离子的形成（速率控制）



步骤 2：亲核试剂进攻碳正离子



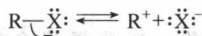
最终步骤：失去质子，质子向溶剂迁移



$S_N1$  机理是多步过程。第一步是慢速离子化形成碳正离子。第二步是亲核试剂快速进攻碳正离子。碳正离子是强亲电试剂，它能与强和弱的亲核试剂很快反应。在被醇和水进攻的情况下，失去质子得到最终的无电荷产物。 $S_N1$  反应的一般机理如下：

重要机理  $S_N1$  反应

步骤1: 碳正离子的形成(速率控制)



步骤2: 亲核试剂进攻碳正离子(快)



$S_N1$  反应(图 6-8)的反应-能量曲线说明速率与亲核试剂的强度或浓度无关。离子化(第一步)是强烈吸热的, 较大的活化能决定了总反应速率。亲核试剂进攻(第二步)是强放热的, 过渡态的能量较低。实际上, 亲核试剂和碳正离子的反应几乎与碳正离子的形成一样快。

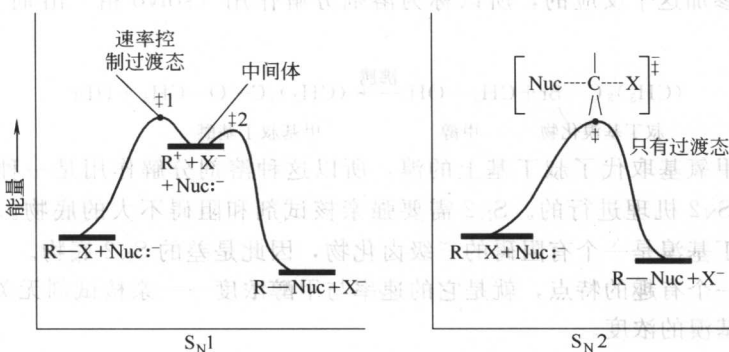
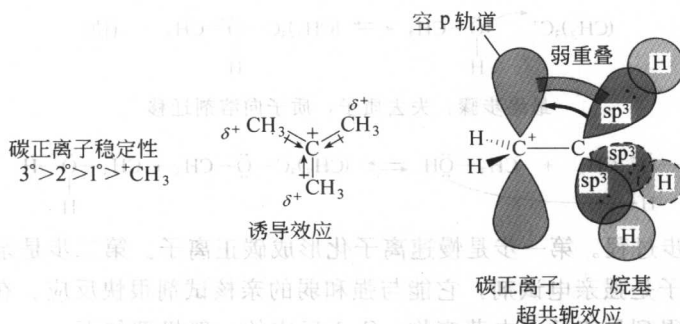


图 6-8  $S_N1$  和  $S_N2$  反应的反应-能量曲线;  $S_N1$  是由两个过渡态(‡1 和 ‡2)和一个碳正离子中间体组成的两步机理;  $S_N2$  只有一个过渡态, 没有中间体

图 6-8 比较了  $S_N1$  和  $S_N2$  机理的反应-能量曲线。 $S_N1$  有一个真实的中间体和碳正离子, 中间体在反应-能量曲线图中能量相对较小(低点)位置, 有利于形成碳正离子(慢步骤)的试剂和反应条件能加速  $S_N1$  反应, 阻碍碳正离子形成的试剂和反应条件能使反应速度减慢。

## 6-13A 取代基效应

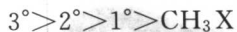
$S_N1$  反应的速率控制步骤是离子化形成一个碳正离子的强吸热过程。过渡态与碳正离子类似(Hammond 假设, 4-14 节); 结果是  $S_N1$  反应速率主要与碳正离子的稳定性有关。在 4-16A 节中, 我们看到烷基的  $\sigma$  键(诱导效应)提供电子并且烷基的填充轨道和碳正离子(超共轭效应)空 p 轨道交叠, 从而使碳正离子稳定。所以高度取代的碳正离子是比较稳定的。



碳正离子稳定性： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$

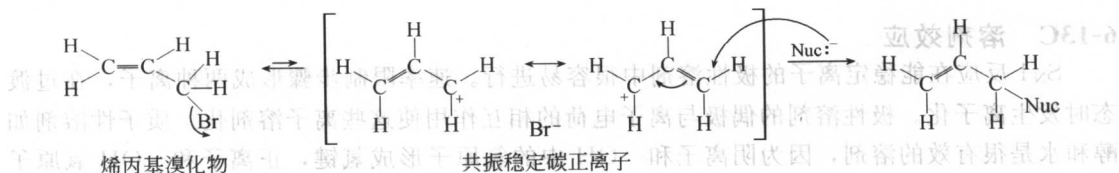
$\text{S}_{\text{N}}1$  取代反应机理的反应活性趋向与碳正离子的稳定性一致：

$\text{S}_{\text{N}}1$  反应活性：



这种顺序与  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应相反。由于烷基妨碍强亲核试剂进攻而阻碍  $\text{S}_{\text{N}}2$ ，但是，烷基通过稳定碳正离子中间体增强  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应。

碳正离子的共振稳定性也促进了  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应。如烯丙基溴是一级卤化物，但它的  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应与二级卤化物一样快。通过离子化形成的碳正离子是共振稳定的，正电荷均匀分布在两个碳原子上。



**【思考题 6-22】** 从每对化合物中选出  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应较快的化合物。

- (a) 1-溴丙烷或 2-溴丙烷
- (b) 2-甲基-2-溴丁烷或 2-甲基-3-溴丁烷
- (c) 溴代环己烷或 3-溴环己烷
- (d) 2,2-二甲基-1-溴丙烷或 2-溴丙烷

**解题提示** 只有共振稳定的一级正离子才能在溶液中形成。

**【思考题 6-23】** 3-溴环己烯是二级卤化物，苄基溴是一级溴化物。两种卤代物进行的  $\text{S}_{\text{N}}1$  取代反应几乎像很多的三级卤代物一样快。用共振结构说明反应活性增强的原因。



### 6-13B 离去基团效应

在  $\text{S}_{\text{N}}1$  机理的速率限制步骤中，离去基团断开了与碳之间的化学键。高度可极化的离去基团离开时通过部分成键使速率限制过渡态稳定。离去基团应该是一种弱碱，它带着原来与碳成键的电子对离开后仍然很稳定。

图 6-9 显示了  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应离子化步骤的过渡态。注意，当离去基团在带着负电荷离去的同时，通过部分成键方式稳定了新生成的正碳离子。离去基团承担这个负电荷时应该是稳定的，当它离开时，应该是可极化的以便参与有效的部分成键。 $\text{S}_{\text{N}}1$  反应同样需要一个与在  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应中一样好的离去基团，相似的离去基团对每个反应都是有效的。表 6-4 列出一些常见的离去基团。

**【思考题 6-24】** 在每对化合物中选出通过  $\text{S}_{\text{N}}1$  机理反应较快的化合物。

- (a) 2-甲基-2-碘丁烷或叔丁基氯化物      (b) 2-甲基-2-溴丁烷或乙基碘化物  
(c) 正丙基碘化物或环己基溴化物      (d) 甲基碘化物或环己基溴化物

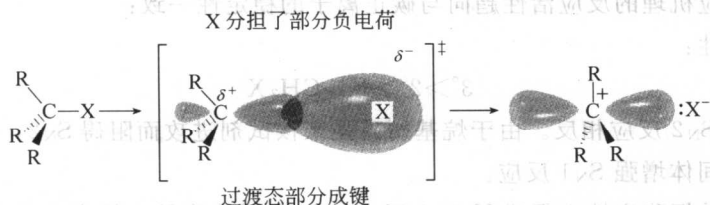
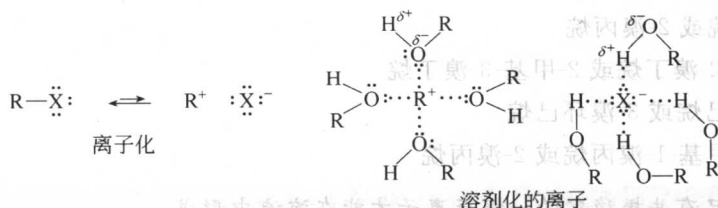


图 6-9 在过渡态发生  $S_N1$  离子化，离去基团承担负电荷，  
C—X 键正在断裂，可极化的离去基团仍然保持充分的交叠

### 6-13C 溶剂效应

$S_N1$  反应在能稳定离子的极性溶剂中很容易进行。速率限制步骤形成两种离子，在过渡态时发生离子化。极性溶剂的偶极与离子电荷的相互作用使这些离子溶剂化。质子性溶剂如醇和水是很有效的溶剂，因为阴离子和—OH 中的氢原子形成氢键，正离子和—OH 氧原子的非键电子形成阳离子复合物。



烷基卤化物的离子化需要正电荷和负电荷的形成和分离，类似于氯化钠溶于水的情况。因此， $S_N1$  反应需要能强溶剂化离子的强极性溶剂。一种衡量溶剂化离子能力的方法是溶剂的介电常数 ( $\epsilon$ )，是溶剂极性的量度。表 6-6 列出了一些普通溶剂的介电常数和叔丁基氯在这些溶剂中的相对离子化速率。注意离子化在高极性溶剂中进行很快。

表 6-6 叔丁基氯在普通溶剂中的介电常数 ( $\epsilon$ ) 和离子化速率

溶剂	$\epsilon$	相对速率	溶剂	$\epsilon$	相对速率
水	78	8000	丙酮	21	1
甲醇	33	1000	二乙醚	4.3	0.001
乙醇	24	200	己烷	2.0	<0.0001

## 6-14 $S_N1$ 反应的立体化学

我们看到 (6-12 节)  $S_N2$  反应是立体有择的：亲核试剂从亲电碳原子的背面进攻，引起构型转化。相反， $S_N1$  反应不是立体有择的。在  $S_N1$  机理中，碳正离子中间体是  $sp^2$  杂化，是平面结构。亲核试剂可以从任一面进攻碳正离子。图 6-10 说明一种手性化合物，(S)-3-二甲基戊烷在乙醇里的  $S_N1$  溶剂化作用。碳正离子是平面的非手性的；从两面进攻得到产物的对映异构体。经过这样的过程，得到产物（两种对映异构体以等量产生）的两种对映



体，叫外消旋作用。产物是外消旋体或旋光纯度较起始原料小。

图 6-10 中，如果亲核试剂从前面（离去基团左侧）进攻碳正离子，产物分子显示构型保持。从背面进攻产物显示构型转化。外消旋作用是构型保持和转化的简单结合。当外消旋发生时，产物却很少完全是外消旋体；常常是构型转化产物较构型保持产物多。当离去基团离开时，它部分阻塞了碳正离子的前面，后面没有阻碍，所以在那里进攻较容易。

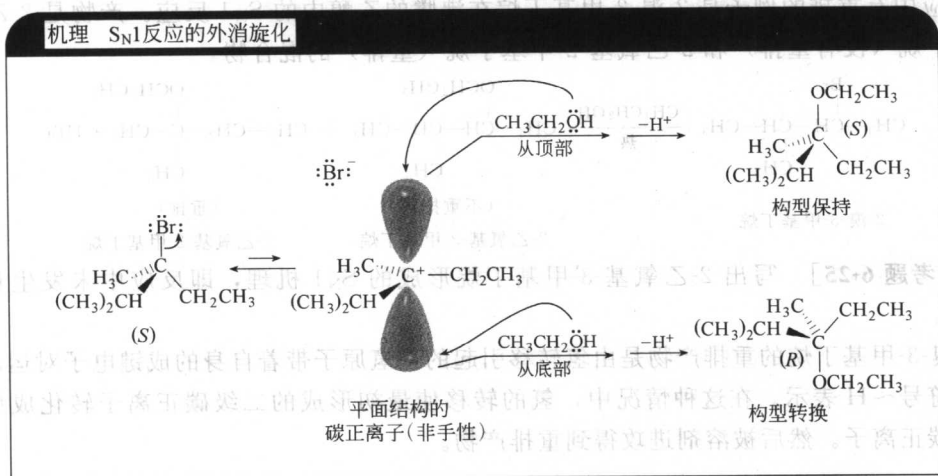


图 6-10 当不对称碳原子离子化后为平面结构时，即为非手性碳原子，会发生外消旋化；亲核试剂从任一面都可以进攻碳正离子，得到产物的任一对映体

图 6-11 说明了环的情况，其中环戊烷的一面用氘原子“标记”。氘的大小和形状与氢相同，它可以进行同样的反应。环两面是不同的：反应物中溴原子与氘是顺位的，所以在构型保持产物中亲核试剂与氘在顺位。在转化产物中亲核试剂与氘在反位。产物混合物既有顺式也有反式异构体，反式异构体稍有利，这是因为离去基团阻碍了亲核性溶剂从前面接近环。

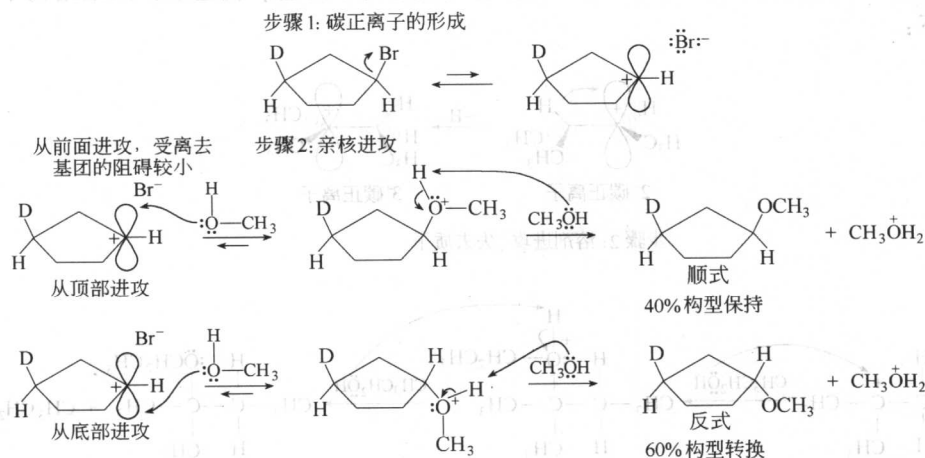


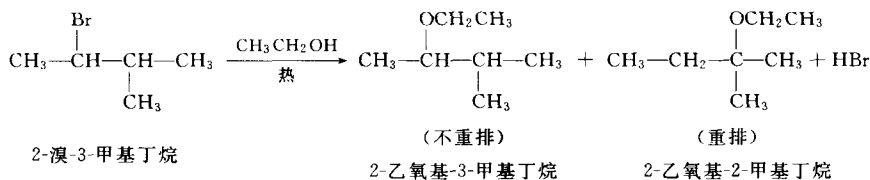
图 6-11 在顺-1-溴-3-氘代环戊烷与甲醇的  $S_N1$  反应中，碳正离子的两面都能受到进攻；因为离去基团（溴化物）离开时，部分阻塞了前面，因此背后进攻（构型转化）是比较有利的



6-15 S<sub>N</sub>1 反应中的重排

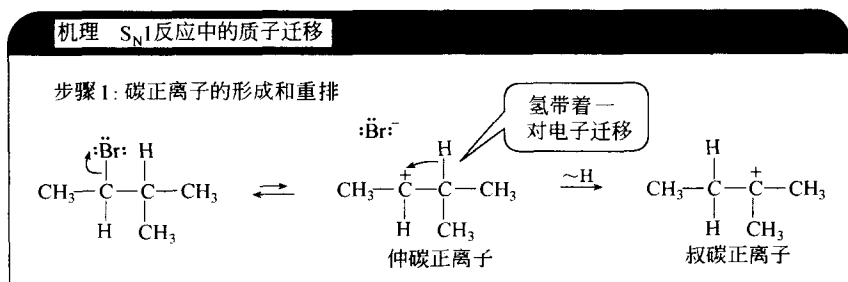
碳正离子为了形成更稳定的离子,经常发生结构变化,叫重排。重排可能发生在碳正离子形成以后,或者发生在离去基团离开时。在 S<sub>N</sub>2 反应中不会发生重排,因为没有形成碳正离子,且重排在一步机理中也没有机会发生。

反应中有重排的例子是 2-溴-3-甲基丁烷在沸腾的乙醇中的 S<sub>N</sub>1 反应。产物是 2-乙氧基-3-甲基丁烷(没有重排)和 2-乙氧基-2-甲基丁烷(重排)的混合物。

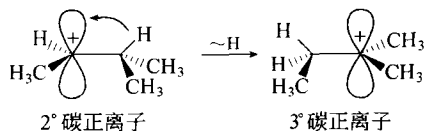


[思考题 6-25] 写出 2-乙氧基-3-甲基丁烷形成的 S<sub>N</sub>1 机理,即反应中未发生重排的产物。

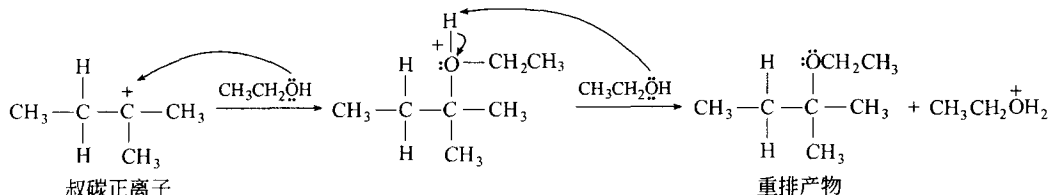
2-溴-3-甲基丁烷的重排产物是由氢转移引起的:氢原子带着自身的成键电子对运动。氢转移用符号  $\sim\text{H}$  表示。在这种情况下,氢的转移使最初形成的二级碳正离子转化成更稳定的三级碳正离子。然后被溶剂进攻得到重排产物。



这种重排包括氢原子带着成键电子对移动到碳正离子的空 p 轨道上。三维结构中,重排过程如下:

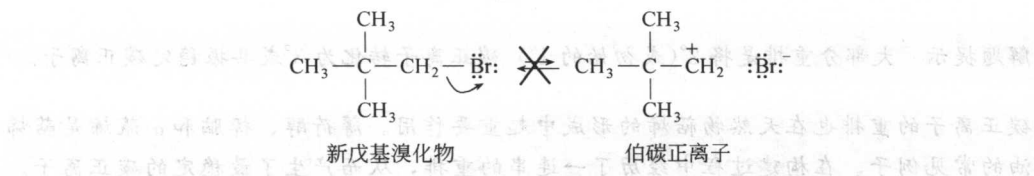


步骤 2: 溶剂进攻,失去质子

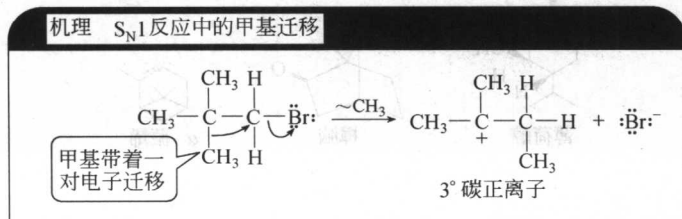


当新戊基溴与甲醇一起沸腾,只得到一种重排的取代产物。这个产物是由甲基迁移产生

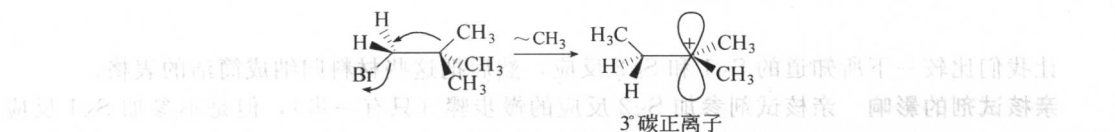
的(用符号 $\sim\text{CH}_3$ 描绘),甲基带着自身的成键电子对迁移。如果没有重排,新戊基溴的离子化就会得到很不稳定的一级碳正离子。



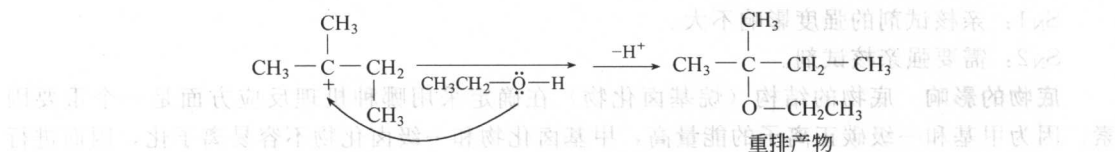
甲基迁移是溴离子离开时发生的,所以只形成较稳定的三级碳正离子。



在三维结构中:



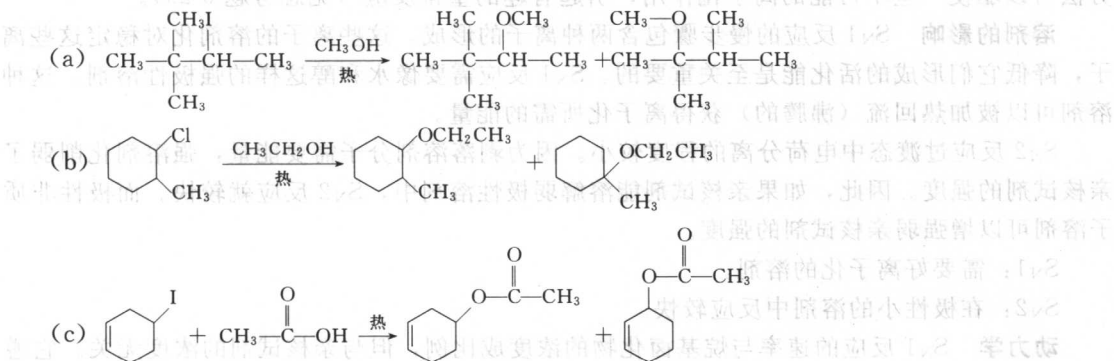
乙醇进攻三级碳正离子得到产物。因为离子化反应有重排发生,所以只观察到重排产物。

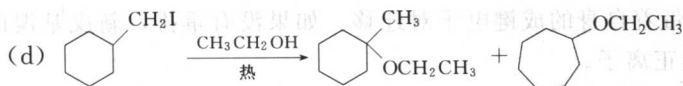


一般来说,无论氢迁移或烷基迁移都能形成更稳定的碳正离子,所以我们认为包含碳正离子的反应会发生重排。

**解题提示** 一级卤代物和甲基卤代物很少在溶液中离子化。如果能离子化,也常伴随重排反应。

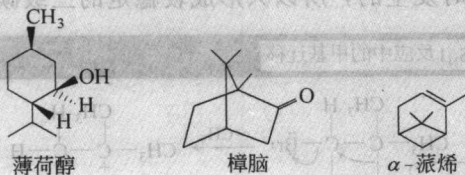
**[思考题 6-26]** 对每个溶剂分解作用,写出包括氢迁移或烷基迁移的机理。解释每个重排是怎样形成更稳定中间体的。





**解题提示** 大部分重排是将  $2^\circ$  (或初始的  $1^\circ$ ) 碳正离子转化为  $3^\circ$  或共振稳定碳正离子。

碳正离子的重排也在天然物萜烯的形成中起重要作用。薄荷醇、樟脑和  $\alpha$ -蒎烯是萜烯植物油的常见例子。在构建过程中经历了一连串的重排，从而产生了最稳定的碳正离子。



## 6-16 $S_N1$ 和 $S_N2$ 反应的比较

让我们比较一下所知道的  $S_N1$  和  $S_N2$  反应，然后把这些材料归纳成简洁的表格。

**亲核试剂的影响** 亲核试剂参加  $S_N2$  反应的慢步骤 (只有一步)，但是不参加  $S_N1$  反应的慢步骤。因此强亲核试剂能促进  $S_N2$  反应，不能促进  $S_N1$  反应。弱亲核试剂不能促进  $S_N2$  反应；所以，如果底物是二级或三级，弱亲核试剂参加的反应通常采用  $S_N1$  机理进行。

$S_N1$ : 亲核试剂的强度影响不大。

$S_N2$ : 需要强亲核试剂。

**底物的影响** 底物的结构 (烷基卤化物) 在确定采用哪种机理反应方面是一个重要因素。因为甲基和一级碳正离子的能量高，甲基卤化物和一级卤化物不容易离子化，因而进行  $S_N1$  取代反应。然而，因为它们是相对无阻碍的，是良好的  $S_N2$  底物。

三级卤化物的阻碍太大以至于不能进行  $S_N2$  取代，但是它们能离子化形成三级碳正离子。三级卤化物通过  $S_N2$  机理只进行取代反应。二级卤化物可以采用两种机理进行取代反应，这要根据反应条件而定。

$S_N1$  底物:  $3^\circ > 2^\circ$  ( $1^\circ$  和  $\text{CH}_3\text{X}$  是不可能的)

$S_N2$  底物:  $\text{CH}_3\text{X} > 1^\circ > 2^\circ$  ( $3^\circ$  是不适当的)

如果在好的离子化溶剂中将硝酸银与烷基卤化物反应，移去卤离子得到碳正离子。这种方法可以驱使一些不可能的离子化作用，引起有趣的重排反应 (见思考题 6-29)。

**溶剂的影响**  $S_N1$  反应的慢步骤包含两种离子的形成。这些离子的溶剂化对稳定这些离子，降低它们形成的活化能是至关重要的。 $S_N1$  反应需要像水和醇这样的强极性溶剂。这种溶剂可以被加热回流 (沸腾的) 获得离子化所需的能量。

$S_N2$  反应过渡态中电荷分离的程度较小。因为剥落溶剂分子需要能量，强溶剂化削弱了亲核试剂的强度。因此，如果亲核试剂能溶解弱极性溶剂中， $S_N2$  反应就较快。而极性非质子溶剂可以增强弱亲核试剂的强度。

$S_N1$ : 需要好离子化的溶剂。

$S_N2$ : 在极性小的溶剂中反应较快。

**动力学**  $S_N1$  反应的速率与烷基卤化物的浓度成比例，但与亲核试剂的浓度无关。它遵

循一级速率方程。

$S_N1$  反应的速率与烷基卤化物  $[R-X]$  和亲核试剂  $[Nuc: ^-]$  的浓度成比例。它遵循二级速率方程。

$$S_N1 \text{ 的速率} = k_r[R-X]$$

$$S_N2 \text{ 的速率} = k_r[R-X][Nuc: ^-]$$

**立体化学**  $S_N1$  反应包括一个每个面都能被进攻的平面构型的碳正离子中间体。因此， $S_N1$  常得到构型翻转和构型保持的混合物。

$S_N2$  反应通过背面进攻发生，因而碳原子的立体化学发生转化。结果是构型完全发生翻转。

$S_N1$  立体化学：翻转和保持混合物；外消旋化。

$S_N2$  立体化学：完全翻转。

**重排反应**  $S_N1$  反应包含一个碳正离子中间体。这个中间体常通过氢迁移和甲基迁移发生重排，得到更稳定的碳正离子。

$S_N2$  反应是一步反应，没有中间体。在  $S_N2$  反应中不可能有重排发生。

$S_N1$ ：常有重排现象。

$S_N2$ ：不可能发生重排。

## 小结 亲核取代反应

	$S_N1$	$S_N2$
促进因素		
亲核试剂	弱亲核试剂就可以满足反应	需要强亲核试剂
底物(RX)	$3^\circ > 2^\circ$	$CH_3X > 1^\circ > 2^\circ$
溶剂	需要好的离子化溶剂	多种溶剂
离去基团	需要好的离去基团	需要好的离去基团
其他	$AgNO_3$ 促使离子化	
特性		
动力学	一级, $k_r[RX]$	二级, $k_r[RX][Nuc: ^-]$
立体化学	转换和保持的混合物	完全转化
重排	常见	不可能

**【思考题 6-27】** 对于每个反应，给出期望得到的取代产物，推断主要机理是一级还是二级？

(a) 2-甲基-2-氯丁烷 +  $CH_3COOH$

(b) 异丁基溴化物 + 甲醇钠

(c) 1-甲基-1-碘环己烷 + 乙醇

(d) 环己基溴化物 + 乙醇钠

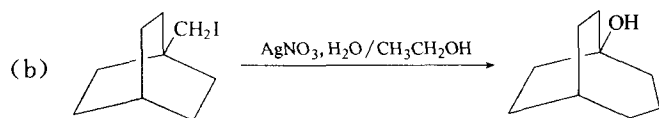
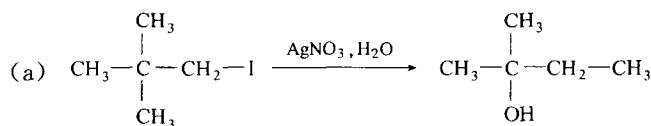
**解题提示** 亲核试剂（或碱）的强度常能决定反应级数。而且， $S_N2$  不可能发生在  $3^\circ$  卤化物上， $S_N1$  不可能发生在  $1^\circ$  卤化物上。

**【思考题 6-28】** 当 (R)-2-溴丁烷和水一起加热时， $S_N1$  取代反应速度是的  $S_N2$  取代反应的 2 倍。计算产物的 e. e. 和比旋光度。(R)-2-丁醇的比旋光度为  $-13.5^\circ$ 。

[思考题 6-29] 通过向反应中加热硝酸银（为数不多的可溶性银盐）可以促进难反应的一级底物的离子化。银离子和卤素反应形成银卤化物（强放热反应），产生烷基阳离子。



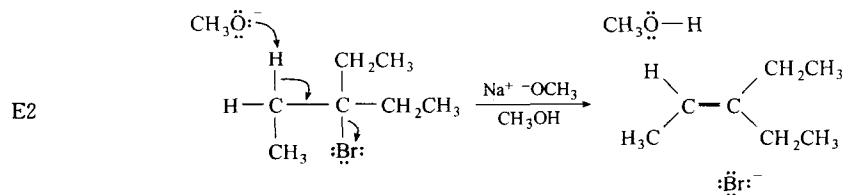
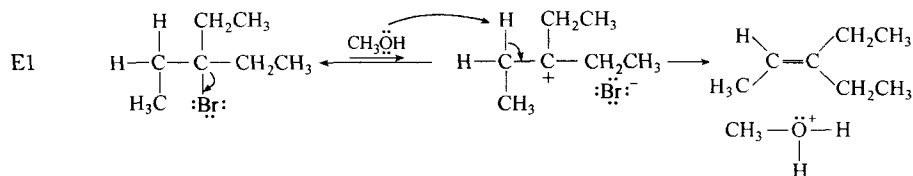
写出下列银促进重排的机理。



## 6-17 一级消除反应：E1 反应

消除反应是底物失去两个原子或基团的反应，常常伴随  $\pi$  键的形成。

消除反应是一级（E1）或二级（E2）过程，与试剂和具体的条件有关。下面的例子说明了本章包括的消除反应类型。



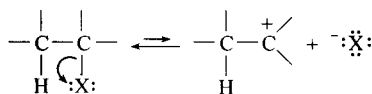
在很多情况中，取代反应和消除反应在同等条件下可能同时发生。我们讨论 E1 和 E2 机理后，再详细讨论这些可能性。

### 6-17A E1 反应的机理和动力学

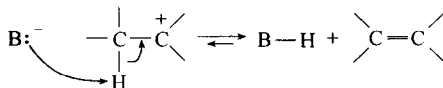
缩写词 E1 代表消除反应，单分子。之所以被称为单分子是因为速率控制步骤的过渡态包含的是一个分子而不是两个分子碰撞。E1 反应的慢步骤与  $S_N1$  反应中的慢步骤相同：单分子离子化形成碳正离子。在第二步的快速步骤中，碱夺取邻近  $C^+$  的碳原子上的质子。曾经形成碳-氢键的电子在两个碳原子之间形成  $\pi$  键。E1 反应的一般机理如下。

**重要机理 E1 反应**

步骤1: 碳正离子的形成(速率控制)



步骤2: 碱夺取质子(快)

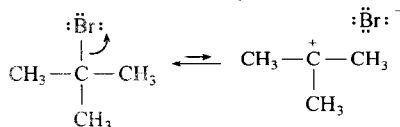
**6-17B 与 S<sub>N</sub>1 反应的竞争**

E1 反应常与 S<sub>N</sub>1 反应同时发生。只要碳正离子形成, 就可能发生取代或消除反应, 所以反应经常产生混合产物。下列反应说明了叔丁基溴和沸腾的乙醇反应中的消除和取代反应的竞争。

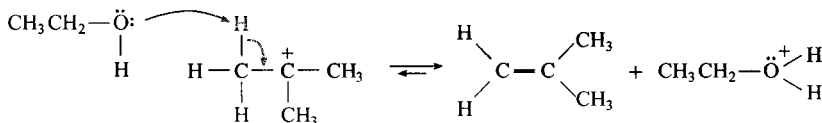
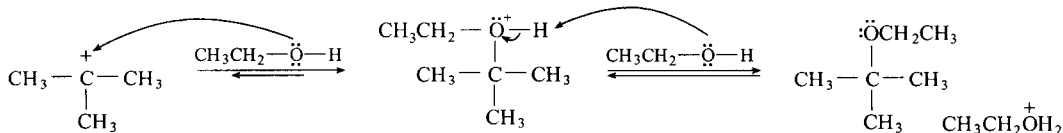


2-甲基丙烯产物是由脱卤化氢反应产生的, 即氢和卤素原子的消除反应。在这些一级条件下(没有强碱), 脱卤化氢是通过 E1 机理发生的, 烷基卤化物离子化得到碳正离子中间体, 然后碳正离子中间体失去质子得到烯烃。取代反应是由亲核试剂进攻碳正离子引起的。乙醇在消除反应中作为碱参与反应, 而在取代反应中作为亲核试剂参与反应。

步骤1: 离子化形成碳正离子



步骤2: 溶剂进攻碱(E1反应)

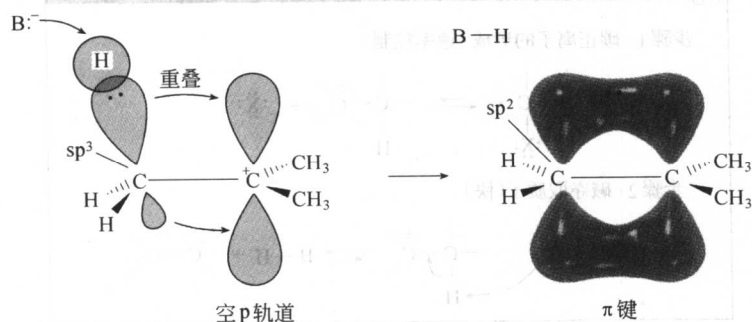
或者: 溶剂进攻亲核试剂(S<sub>N</sub>1反应)

在理想条件下, 一级反应可以得到较好收率的产物。然而, 碳正离子中间体常通过两种或多种途径反应得到混合产物。因此, 烷基卤化物的 E1 和 S<sub>N</sub>1 反应不常用于有机合成。

**6-17C 轨道和热力学**

E1 机制的第二步中, 当碱进攻质子时, 与 C<sup>+</sup> 相邻的碳原子必须重新杂化成 sp<sup>2</sup>, 然后

电子流入新的  $\pi$  键。



E1 反应 (图 6-12) 的势能图与  $S_N1$  反应的势能图相似, 离子化步骤是强吸热步骤, 带有速率控制过渡态。第二步是由碱脱质子化反应的快速放热步骤。速率控制步骤前反应中是不含碱的, 所以速率只与烷基卤化物的浓度有关。在 E1 反应中弱碱是常见的。

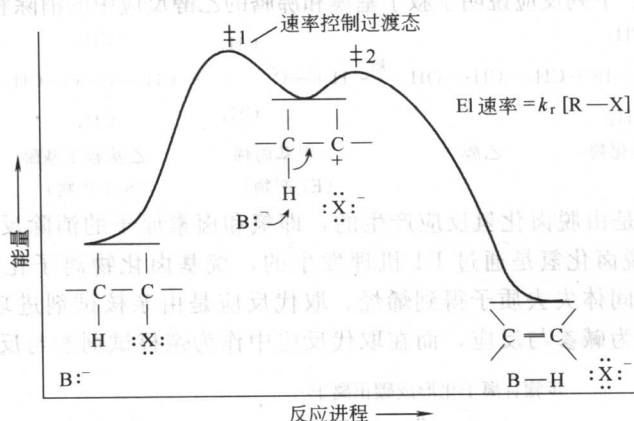
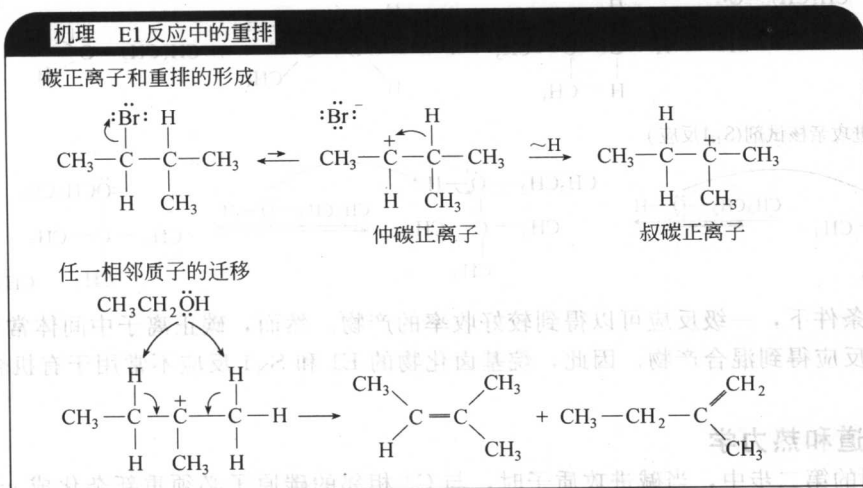
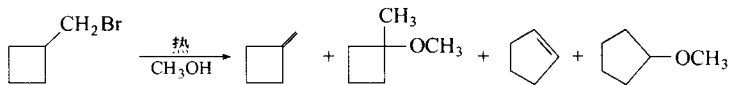


图 6-12 E1 反应的反应-能量曲线; 第一步为速率控制的离子化反应;  
将这个能量曲线与图 6-8 的  $S_N1$  反应的能量曲线做一比较

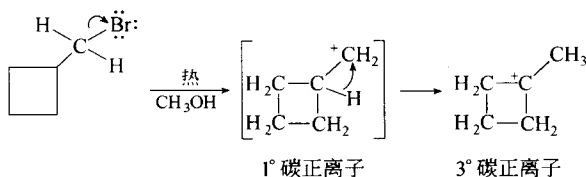
像其他碳正离子一样, E1 可能伴随发生重排反应。比较下列有相同底物的 E1 (伴随重排) 和  $S_N1$  反应。



**【题解 6-1 (部分已解)】** 当下列化合物在甲醇中加热时, 形成几种不同的产物。写出机理, 解释下面四种产物的形成。



**解** 因为没有强碱和好的离子化溶剂, 我们可以认为反应是一级反应。但这是一级卤代物, 如果不重排, 离子化就比较困难。所以它形成时就可能发生重排, 我们假定先形成阳离子然后发生重排。



或



从这些重排中间体中, 失去质子 (E1) 或被溶剂进攻 ( $S_N1$ ) 都会得到观察到的产物。注意实际反应可能得到的产物比这些产物还要多, 但是其他的产物与本题无关。

**【思考题 6-30】** 说明碳正离子怎样重排得到思考题 6-1 中的四种产物, 然后完成题解 6-1。用弯曲箭头表示脱质子和/或被溶剂进攻时要小心。弯曲箭头经常用来表示电子的移动, 不表示质子或其他物种的运动。

我们现在可以总结出碳正离子经反应变成更稳定状态的四种途径。

## 小结 碳正离子的反应

碳正离子能:

1. 与自身的离去基团反应回到反应物。
2. 与亲核试剂反应形成取代反应产物 ( $S_N1$ )。
3. 失去质子形成消除反应产物 (烯烃) (E1)。
4. 重排成更稳定的碳正离子, 然后进一步反应。

碳正离子的稳定性顺序是: 共振稳定,  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 。

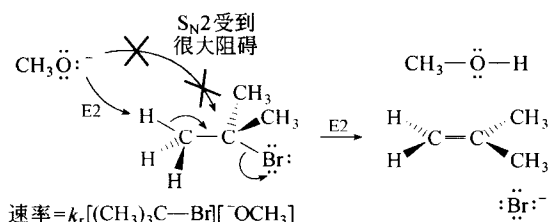
**【思考题 6-31】** 根据下列反应写出取代和消除反应产物。

- (a) 3-溴-3-乙基戊烷在甲醇中加热
- (b) 1-碘-1-甲基环戊烷在乙醇中加热
- (c) 3-溴-2,2-二甲基丁烷在乙醇中加热
- (d) 碘代环己烷 + 硝酸银水溶液 (见思考题 6-29)



## 6-18 二级消除反应：E2 反应

消除反应也可以在强碱存在的二级条件下发生。例如，叔丁基溴和甲氧基离子在甲醇中的反应。

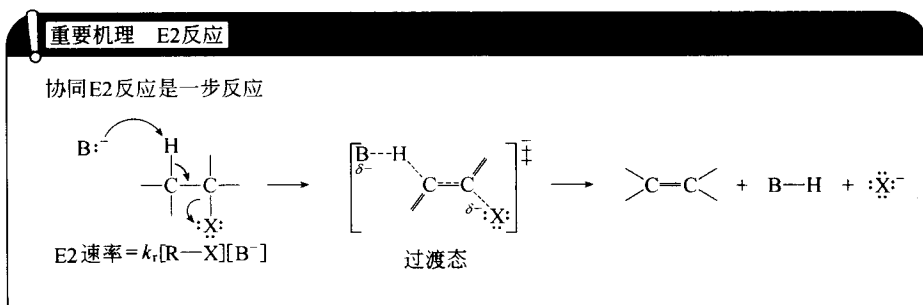


这是一个二级反应，因为甲氧基离子既是强碱，也是强亲核试剂。甲氧基离子进攻烷基卤代物比卤化物离子化发生一级反应的速率快，但是没有观察到取代产物（甲基叔丁基醚）。因为三级卤代物阻碍太大， $\text{S}_{\text{N}}2$  机理受阻。观察到的产物是 2-甲基丙烯，是由  $\text{HBr}$  的消除和形成双键产生的产物。

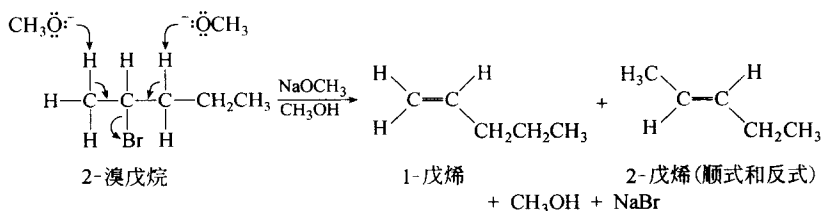
在 E2 反应中，甲氧化物作为碱而不是亲核试剂参加反应。大部分强亲核试剂也是强碱，消除反应常发生在强碱/亲核试剂与差的  $\text{S}_{\text{N}}2$  底物作用时的情况。甲氧化物不是从背面进攻有阻碍的亲电碳原子，而是夺取甲基上的质子。这个反应是一步发生的，碱夺取质子时溴离开。

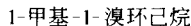
消除反应的速率与烷基卤代物和碱的浓度成比例，得到二级速率方程式。由于碱和烷基卤代物都参与形成过渡态，所以这是一个双分子反应，这个机制缩写为 E2，意思是消除反应，双分子。

E2 反应需要夺取与连有卤素的碳原子相邻的碳原子上的氢。如果有两个或更多的可能性，就可能生成混合产物。



下例说明夺取不同质子是怎样形成不同产物的：





**〔思考题 6-33〕** 推测下列反应的消除产物。

- (c) 3-乙基-2-溴戊烷 + NaOCH<sub>3</sub>

很多化合物能以多种途径消除，得到混合产物。在上节所示的例子中，2-溴戊烷和 1-溴-1-环己烷都能以两种途径发生消除反应。大部分情况下，我们可以推测哪种消除产物是主产物。例如，思考 2-溴丁烷和氢氧化钾的 E2 反应：



## 二取代

$$R_2C=CR_2 > R_2C=CHR > RCH=CHR \quad \text{和} \quad R_2CH=CH_2 > RCH=CH_2$$

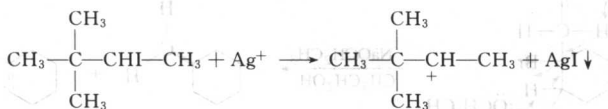
四取代                  三取代                  二取代                  一取代

## 二取代

### 一、取代

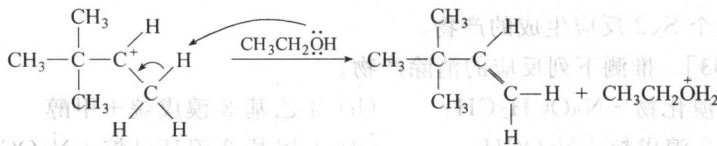
**【题解 6-2】** 2,2-二甲基-3-碘丁烷在乙醇中用硝酸银处理, 形成三种消除产物。写出它们的结构, 哪些产物的量较大。

解 硝酸银和烷基碘化物反应得到碘化银和一个阳离子。



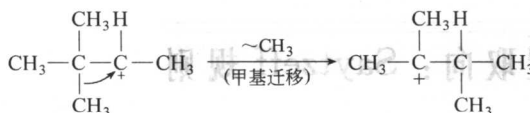
二级碳正离子失去质子得到一个未重排的烯烃 (A)，或者重排为更稳定的三级正离子。

失去质子



产物 (A)

重排



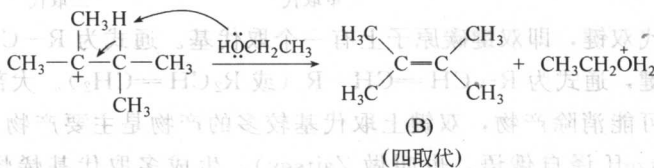
2° 碳正离子

3° 碳正离子

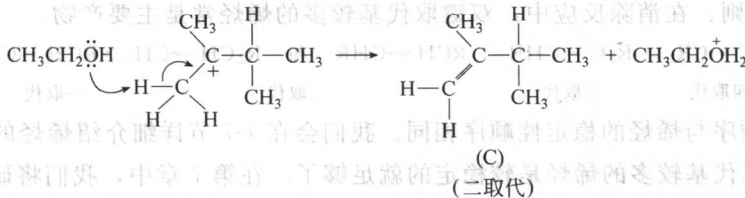
三级正离子在两个位置都能失去质子。其中一种产物 (B) 是四取代烯烃，另一个 (C) 是二取代烯烃。

**解题提示** 只要形成的碳正离子与高度取代的碳原子相邻，就要考虑是否发生重排反应。

四取代烯烃的形成



二取代烯烃的形成



主要产物是 B，C 是次要产物，因为 B 的双键上取代基较多。产物 A 是否是主要产物取决于具体的反应条件，并且还取决于失去质子快还是重排快。

**E2 中底物的反应性** 经研究发现烷基卤化物趋向 E2 脱卤化氢反应的反应活性顺序是：



反应活性顺序反映了双键上取代基越多，稳定性越好。三级卤代物的消除反应得到的烯烃取代基比二级卤代物的消除反应得到的烯烃取代基多。二级卤代物的消除反应得到的烯烃取代基比一级卤代物的消除反应得到的烯烃取代基多。烯烃产物的稳定性在过渡态中得到反映，能生成较多取代基烯烃的烷基卤化物的消除反应，活化能较低，消除反应的速率较快。

【思考题 6-36】 题解 6-2 中两个碳正离子都能与乙醇反应得到取代产物。写出反应中生成的两种取代产物的结构。

【思考题 6-37】 写出下列反应消除产物的结构，标出主要产物。如有重排反应发生，说明稳定中间体是怎样形成的。

(a) 2-溴己烷 + NaOH

(b) 1-甲基-1-(溴甲基)环戊烷在乙醇中加热

(c) 顺-1-甲基-2-溴环己烷 + AgNO<sub>3</sub> 在乙醇中加热

(d) 顺-1-甲基-2-溴环己烷 + NaOEt

(e) 新戊基溴化物 + NaOCH<sub>3</sub>

## 6-20 E2 反应的立体化学

像 S<sub>N</sub>2 反应一样，E2 反应也遵循协同机理：旧键断裂和新键形成同时发生，新键的部分形成降低了过渡态的能量。协同机理需要特殊的几何排布，以便使即将断裂的键的轨道与将要形成的键的轨道交叠，这样电子就可以平稳地从一个键顺利流入另一个键。S<sub>N</sub>2 反应所需的几何排布是背面进攻；对于 E2 反应，要求轨道共平面排布。

E2 消除反应需要过渡态中平行的 p 轨道部分形成新  $\pi$  键。曾经形成 C—H 的电子开始和离去基团的空轨道交叠。新  $\pi$  键意味着氢和卤素离开时，轨道与新  $\pi$  键的 p 轨道重新杂化，才有可能发生  $\pi$  交叠，而且这两个 sp<sup>3</sup> 轨道必须是平行的，才能形成新  $\pi$  键。

图 6-13 显示了能提供离去基团，将离去的氢和两个碳原子构成的共面排列的两种构象。当氢和卤素是反位的关系 ( $\theta=180^\circ$ )，它们的轨道是成直线的，这叫反式共面构象。当氢和卤素互相重叠时 ( $\theta=0^\circ$ )，其轨道再次处于平行状态。这叫顺式共面构象。用与图 6-13 相应

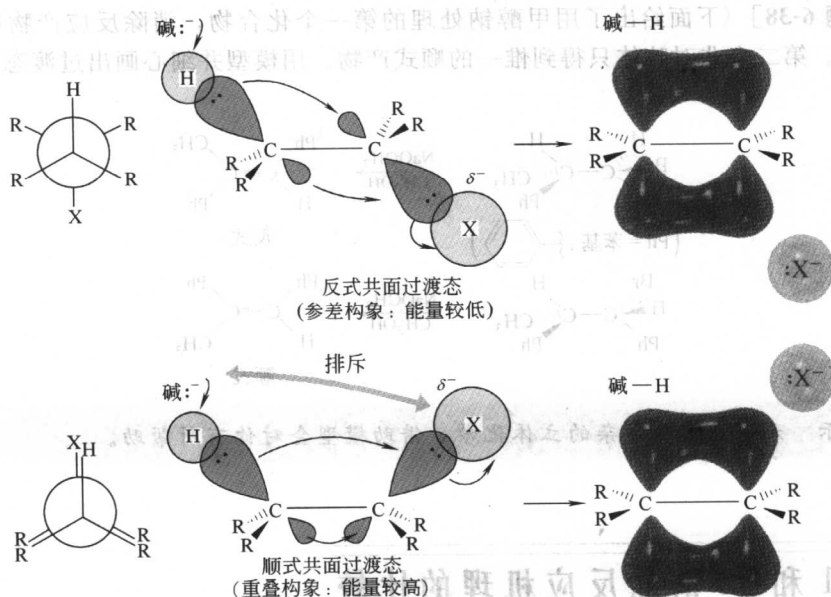


图 6-13 E2 反应的协同过渡态；氢原子和卤素原子的轨道必须

排成直线，才能在过渡态开始形成  $\pi$  键

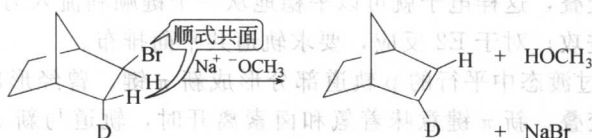
的模型，进行下面的讨论。

在这些可能的构象中，反式共面排列在 E2 反应中最为常见。反式共面排列的过渡态是一个交叉构象，其中碱远离离去基团。在大部分情况下，这种过渡态的能量比顺式共面消除反应的过渡态能量低。

顺式共面消除反应的过渡态是一个重叠构象。除了由重叠相互作用产生的较高能量以外，过渡态还遭受进攻碱和离去基团之间的阻碍。因为要夺取质子，碱必须尽可能接近离去基团。在大部分情况下，离去基团体积大且有负电荷，碱和离去基团之间的排斥作用增加了顺式共面过渡态的能量。

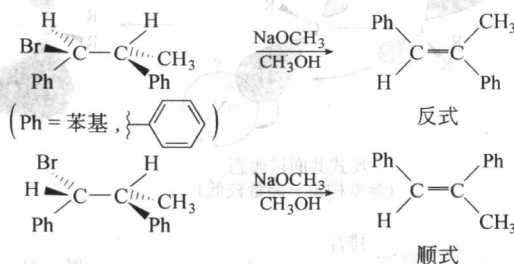
有些分子被严格束缚在重叠（或几乎重叠）的构象中，氢原子和离去基团是顺式共面排列。这些化合物很可能通过协同的顺式共面机理进行 E2 消除反应。用氘作标记（D，质量数为 2 的氢的同位素）的下列反应显示了碱夺取的是哪个原子。只有氢原子被夺取，因为它与溴原子被束缚在顺式共面位置。但是，要记住顺式共面消除反应是不常见的；反式共面消除反应却是很常见的。

酶催化消除反应一般是通过 E2 机理进行的，且只生成一种立体异构体。酶中含有两种催化反应的基团：一个夺取质子，另一个协助离去基团离开。这两种基团位于允许反式共面消除的位置。



E2 是一个立体有择反应，因为不同立体异构体的起始原料反应得到不同立体异构体的产物。这种立体有择结果是由 E2 中常包含的反式共面过渡态引起的。我们将在第 7 章较详细地讨论反式共面过渡态的含义。目前，请你在思考题 6-38 中建立模型，了解 E2 消除反应将不同的立体异构体转化成不同立体异构体产物的立体化学。

[思考题 6-38] 下面给出了用甲醇钠处理的第一个化合物，消除反应产物中只有一种反式异构体。第二个非对映体只得到惟一的顺式产物。用模型并细心画出过渡态，解释这些结果。



解题提示 无论有多么复杂的立体化学，借助模型会对你有所帮助。

## 6-21 E1 和 E2 消除反应机理的比较

让我们来总结需要牢记的 E1 和 E2 反应的要点，重点集中在限定的试验条件下，能帮

助我们推测反应机理的因素方面。然后，把这些因素归纳为简短的表格。

**碱的影响** 碱的性质是确定消除反应是采用 E1 还是 E2 机理进行的一个最重要的因素。在强碱存在下，双分子反应速率比离子化反应速率大，那么 E2 反应是主要的（也许伴随 S<sub>N</sub>2 反应）。

如果没有强碱，在好的溶剂中，很可能发生单分子离子化，然后失去质子给弱碱如溶剂，在这些条件下，主要反应常是 E1 反应（常伴随 S<sub>N</sub>1 反应）。

E1：碱的强度不重要（影响较弱）。

E2：需要强碱。

**溶剂的影响** E1 反应的慢步骤是两个离子的形成。像 S<sub>N</sub>1 一样，E1 反应主要与极性离子化溶剂如水和醇有关。

在 E2 反应中，过渡态将碱的负电荷分散在整个分子上。E2 过渡态不需要比反应物更多的溶剂化。因此 E2 对溶剂不太敏感；实际上，一些反应物在极性较小的溶剂中是强碱。

E1：需要好的离子化溶剂。

E2：溶剂极性不太重要。

**底物的影响** 对于 E1 和 E2 反应，反应活性顺序都是：

E1, E2: 3° > 2° > 1° (1° 常不能进行 E1)

在 E1 反应中，控制速率的步骤是碳正离子的形成，因此活性顺序反映了碳正离子的稳定性。在 E2 反应中，高度取代的卤化物一般形成取代基较多的、较稳定的烯烃。

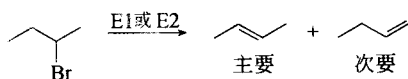
**动力学** E2 反应速率与烷基卤化物 [RX] 的浓度成比例，但与碱浓度无关。遵循一级速率方程式。

E2 反应的速率与烷基卤代物 [RX] 和碱浓度 [B:⁻] 成比例。遵循二级速率方程。

E1 速率 =  $k_r$ [RX]

E2 速率 =  $k_r$ [RX][B:⁻]

**消除反应的取向** 在大部分 E1 和 E2 消除反应中，可能有两种或更多的产物，主要产物是双键取代基较多的产物（最稳定产物）。这个规则叫 Saytzeff 规则，取代基较多的产物叫 Saytzeff 产物。



E1, E2：常是 Saytzeff 取向。

**立体化学** E1 反应是由离子化作用开始的，得到一个平面结构的碳正离子。没有特殊的几何学要求。

E2 反应是通过协同机理进行的，要求将被消除的原子的化学键是共面排列。尽管在刚性体系中过渡态可能是顺式-共面的，但通常过渡态是反式-共面的。

E1：慢步骤，不要求特殊的几何学。

E2：要求过渡态是共面排布（常是反式）。

**重排反应** E1 反应含一个碳正离子中间体。这个中间体常通过一个氢或一个烷基的迁移发生重排，从而得到更稳定的碳正离子。

E2 反应是一步发生的，没有中间体。E2 反应中不可能发生重排反应。

E1: 常发生重排。

E2: 没有重排。

## 小结 消除反应

	E1	E2
促进因素		
碱	弱碱作用	需要强碱
溶剂	好的离子化溶剂	多种溶剂
底物	$3^\circ > 2^\circ$	$3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$
离去基团	需要好的	需要好的
特性		
动力学	一级, $k_r[\text{RX}]$	二级, $k_r[\text{RX}][\text{B}^-]$
取向	取代基最多的烯烃	取代基最多的烯烃
立体化学	无特殊几何构型	需要共平面过渡态
重排	常见	不可能

### 解题要点 推测取代反应和消除反应

已知一组反应物和溶剂, 我们怎样推测反应产生什么产物, 采用什么机理? 你还记得与取代反应和消除反应相关的理论吗? 在这点上学生会感到比较困难。

处理这种文献材料, 死记并不是一个最好的方法。因为材料太多, 并且有很多的因素。此外, 实际上, 反应物和试剂并不像纸面上的方程式一样明确。大部分亲核试剂也有碱性, 而大部分碱也有亲核性。大部分溶剂可以溶剂化离子或可作为亲核试剂反应, 或两者都是。我们将归纳决定反应路径的各种重要因素, 按最有利于预测反应发生情况的次序排列。

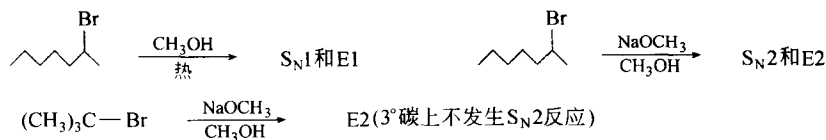
你必须理解的第一个规则是我们通常不可能只推测出惟一的产物或惟一的机理。我们最好能消除一些可能性, 做一些好的推断。但这些规则还是有局限性的, 这里是一些一般性的指导。

1. 碱或亲核试剂的强度确定反应的级数。

如果有强亲核试剂(或碱)存在, 它将促进二级动力学:  $\text{S}_{\text{N}}2$  或  $\text{E}2$ 。强亲核试剂进攻亲电性碳原子或夺取质子的速率比由分子离子化采用一级反应的速率快。

如果没有强碱或亲核试剂存在, 最快的反应可能是一级反应:  $\text{S}_{\text{N}}1$  或  $\text{E}1$ 。向反应中添加硝酸银能推动某种离子化。

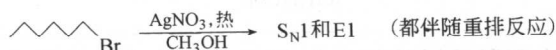
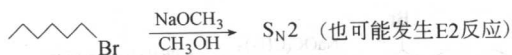
这些是指导中最重要的。思考下列例子:



2. 一级卤代物常进行  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应, 有时有  $\text{E}2$  反应。

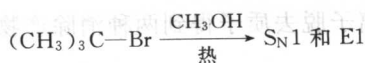
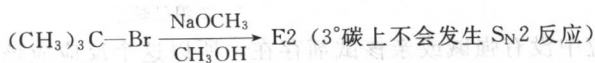
一级卤代物极少发生一级反应, 因为一级碳正离子不常形成。如有好的亲核试剂, 常可观察到  $\text{S}_{\text{N}}2$  取代反应。如有强碱, 也可以观察到  $\text{E}2$  消除反应。

有时用银盐或高温推动一级卤代物离子化，通常经重排得到较稳定的碳正离子。在这种情况下，可以观察到重排的  $S_N1$  和  $E1$  产物。



3. 三级卤代物常进行  $E2$  反应 (强碱) 或  $S_N1$  和  $E1$  (弱碱) 的混合物。

三级卤代物不能进行  $S_N2$  反应。强碱能推动二级动力学，发生  $E2$  机理的消除反应。没有强碱存在的条件下，三级卤代物通过一级过程反应，常生成  $S_N1$  和  $E1$  的混合物。取代与消除反应的比例与特定的反应条件有关。



4. 二级卤代物的反应是最难推测的。

如有强碱存在，可能进行  $S_N2$  或  $E2$  反应。有弱碱或好的离子化溶剂，可能进行  $S_N1$  或  $E1$  反应。常生成混合产物。图 6-14 说明了二级卤代物在二级和一级条件下的可能性。

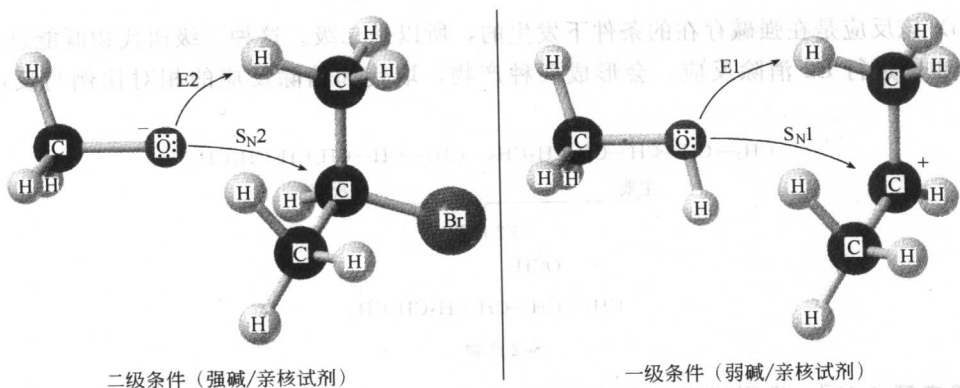
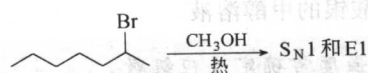
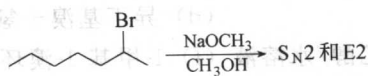


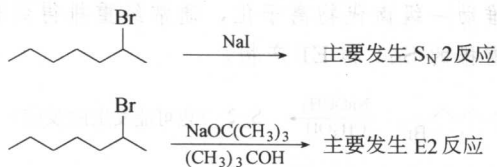
图 6-14 在二级条件 (强碱/亲核试剂) 下，二级卤代物可能进行取代 ( $S_N2$ ) 或消除  $E2$  反应；在一级条件 (弱碱/亲核试剂) 条件下， $S_N1$  和  $E1$  反应都是可能发生的



5. 有些有利于取代或消除反应的碱。

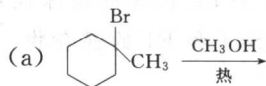
要促进消除反应，碱必须容易夺取质子，不容易进攻碳原子。体积较大的强碱，如叔丁基氧化物  $[\text{OC}(\text{CH}_3)_3]^-$  增强消除反应。要促进取代反应，就需要有弱碱性的好亲核试剂，一个高度极化的物种，即强酸的共轭碱。溴离子 ( $\text{Br}^-$ ) 和碘离子 ( $\text{I}^-$ ) 是好的亲核试剂的例子，它们是弱碱且利于取代反应。



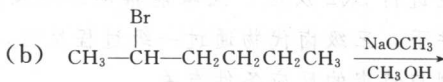


【思考题 6-39】 从上面所举例子中显示的机理写出预期产物的结构。

【题解 6-3】

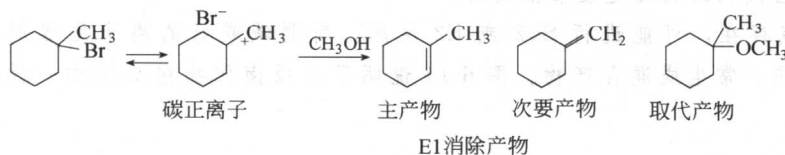


1-甲基-1-溴环己烷

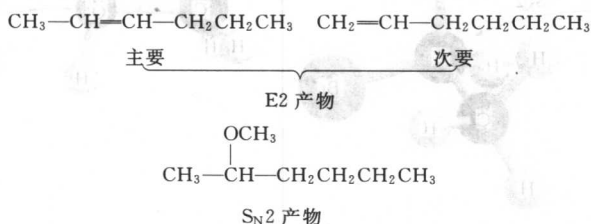


2-溴己烷

解 (a) 由于反应中没有强碱或亲核试剂存在，所以这个反应应该是一级反应。烷基卤代物的离子化是慢步骤。碳正离子脱去质子得到两种消除产物，亲核试剂进攻得到一种取代产物。



(b) 该反应是在强碱存在的条件下发生的，所以是二级。这种二级卤代物既能进行  $\text{S}_{\text{N}}2$  取代，也能进行 E2 消除反应。会形成两种产物，取代和消除反应的相对比例与反应条件有关。



【思考题 6-40】 推测下列反应的产物和机理。当可能有一种以上的产物和机理时，解释哪种产物和机理是最可能的。

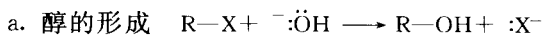
- (a) 溴乙烷 + 乙醇钠 (b) 叔丁基溴 + 乙醇钠  
 (c) 异丙基溴 + 乙醇钠 (d) 异丁基溴 + 氢氧化钾的乙醇/水溶液  
 (e) 异丁基溴 + 硝酸银的乙醇/水溶液 (f) 1-甲基-1-溴环戊烷在乙醇中加热  
 (g) (溴甲基) 环戊烷 + 硝酸银的甲醇溶液

解题提示 碱/亲核试剂的强度常确定反应级数。

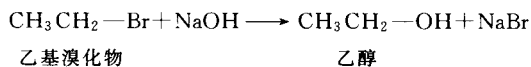
## 小结 烷基卤代物的反应

其中一些反应还没有用到，但在这里都包括进去以便以后参考。注意每部分的编号，指的是每种反应的出处。

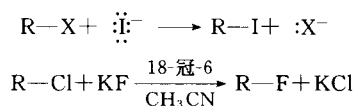
### 1. 亲核取代反应



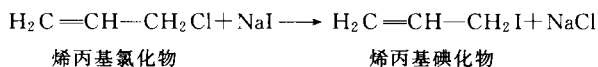
实例：



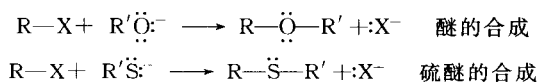
b. 卤素交换



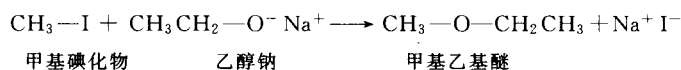
实例：



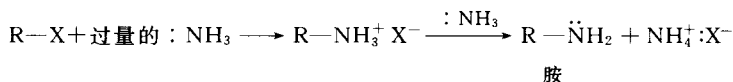
c. Williamson 醚的合成



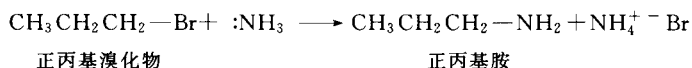
实例：



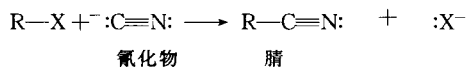
d. 胺的合成



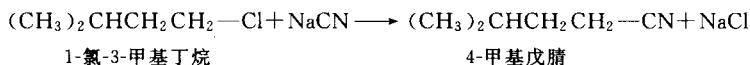
实例：



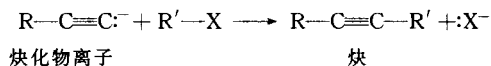
e. 腈的合成



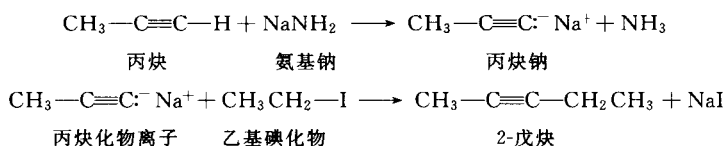
实例：



f. 炔的合成

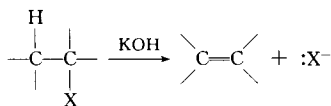


实例：

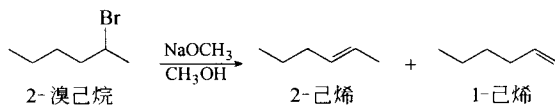


## 2. 消除反应

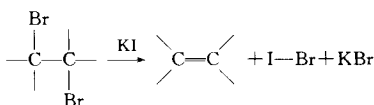
## a. 脱卤化氢反应 (6-18 节和 7-9A 节)



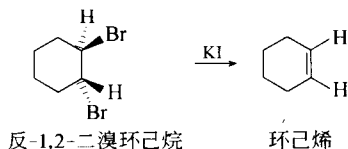
实例:



## b. 脱卤素反应 (7-9D 节)

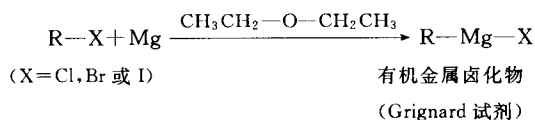


实例:

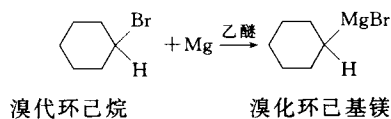


## 3. 有机金属试剂的形成 (10-8 节)

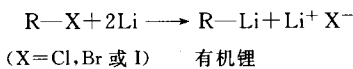
## a. Grignard 试剂



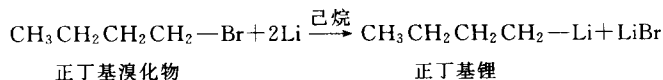
实例:



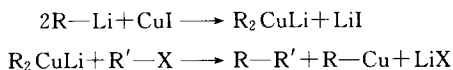
## b. 有机锂试剂



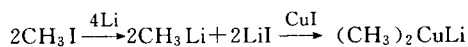
实例:

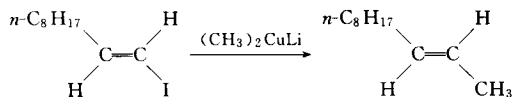


## 4. 有机铜试剂的偶联 (10-9 节)

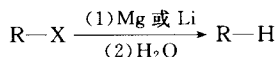


实例:

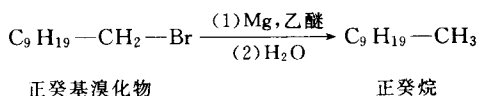




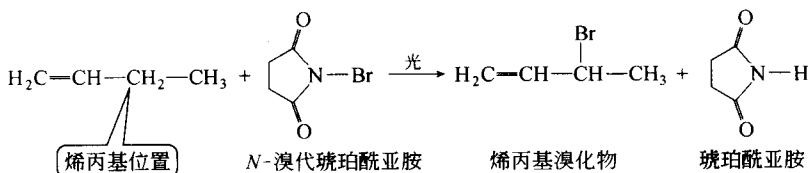
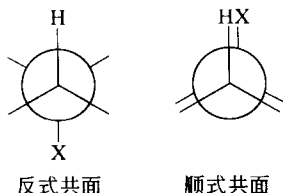
## 5. 还原反应 (10-10 节)



实例:



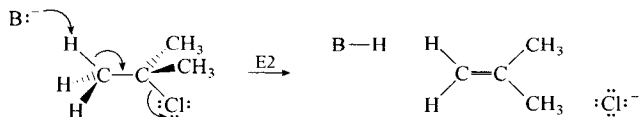
## 第6章术语表

**酸** 能提供质子的物种。**酸性 (酸强度)** 酸的动力学反应活性, 用酸离解常数  $K_a$  表达的量。**卤代烃 (卤代烷)** 一种烷烃衍生物, 即烷烃中的一个或多个氢原子被卤素取代。**烯丙基** 与碳-碳双键相邻的饱和位置。**烯丙基卤化反应** 烯丙基位置上的一个氢被卤素取代。**反式** 由分子的反面进行加成 (或消除)。**反式共面**: 两面角为  $180^\circ$ 。**顺式共面**: 两面角为  $0^\circ$ 。**非质子溶剂** 没有酸性质子的溶剂, 溶剂没有 O—H 或 N—H 基团。**芳基卤代物** 卤素与芳环上的一个碳原子相连的芳香化合物 (苯的衍生物)。**碱** 能夺取质子的富电物种。**碱性 (碱强度)** 用碱离解常数  $K_b$  等量表示的碱的热力学反应性。**协同反应** 旧键断裂和新键形成同时发生 (一步) 的反应。**脱卤化氢反应** 失去的两个氢和一个卤素原子的消除反应。**亲电试剂 (路易斯酸)** 能从亲核试剂接受一个电子对而成键的物种。

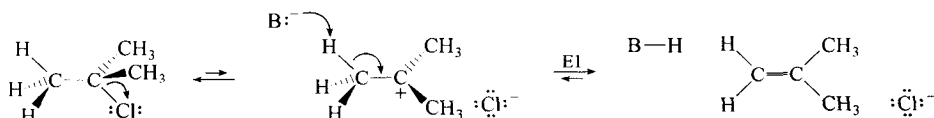
**亲电性 (亲电试剂的强度)** 亲电试剂的动力学反应性。

**消除反应** 含有从底物失去两个原子或基团的反应, 结果常是形成一个  $\pi$  键。

**E2 反应 (双分子消除反应)** 含过渡态的消除反应, 反应中碱夺取质子与离去基团离开同时发生。反式共面过渡态对反应有利。



**E1 反应 (单分子消除反应)** 多步消除反应, 其中在慢的离子化步骤中失去离去基团, 在第二步失去质子。Saytzeff 取向对反应有利。



**氟里昂** 一组用作制冷剂、推进剂和溶剂的氯氟烃的普通名称。氟里昂-12 是  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , 氟里昂-22 是  $\text{CHCl}_2\text{F}_2$ 。

**连二卤代物** 两个卤素与同一个碳原子相连的二卤代物。



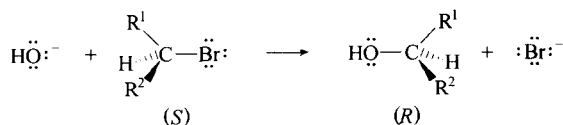
连二溴化物

**卤素交换反应** 一种卤素原子取代另一种卤素的取代反应, 常用于制备氟化物和碘化物。

**氢迁移 (符号  $\sim\text{H}$ )** 氢原子带着一对电子从一个原子 (常是碳原子) 向另一个原子移动。氢迁移是把碳正离子转化为更稳定碳正离子的重排反应的例子。

**羟基溶剂** 含  $-\text{OH}$  基团的溶剂 (质子性溶剂的最普通形式)。

**构型转化 (瓦尔登转化)** 手性碳原子周围的基团转变成相反空间构型的过程, 常是背面进攻的结果。



$\text{S}_{\text{N}}2$  反应伴随有构型转化

**离去基团** 在取代或消除反应中离开的原子或原子团。离去基团可以是带电荷的或不带电荷的。但是它会带着原来连接基团和分子剩余部分的一对电子离开。

**甲基迁移 (符号  $\sim\text{CH}_3$ )** 甲基带着一对电子从一个原子 (常是碳) 到另一个原子的重排。碳正离子中的甲基迁移 (或任何烷基迁移) 一般产生一个更稳定的碳正离子。

**亲核试剂 (路易斯碱)** 能提供一对电子成键的富电物种。

**亲核性 (亲核试剂强度)** 亲核试剂的动力学反应性, 与标准底物反应的取代反应速率的量度。

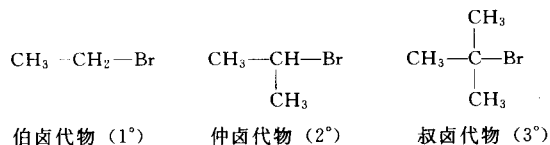
**亲核取代反应** 亲核试剂取代分子中另一个基团或原子 (离去基团) 的反应。

**有机合成** 由易得的起始原料制备目标有机化合物的过程。

**可极化** 拥有容易偏移取向形成正电荷的电子。可极化原子可在相对较远的距离形成一

个键。

**一级卤代物、二级卤代物、三级卤代物** 这些术语将含碳原子有时（也叫头碳）的卤素反应详细化。如果头碳与另一个碳相连，它就是一级，如果与两个碳相连，叫二级，如与三个碳相连，叫三级。



**质子溶剂** 含酸性质子的溶剂，常是—OH 或—N—H 基团。

**外消旋化** 当反应显示既不是纯粹的构型保持，也不是纯粹的构型转化时，失去旋光性的作用。

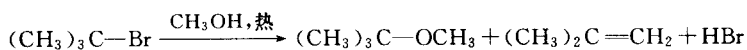
**反应物** 在反应中作为进攻物种的化合物。

**重排反应** 包括分子内键顺序变化的反应。在含有碳正离子中间体的反应如  $\text{S}_{\text{N}}1$  和  $\text{E}1$  反应中，重排是常见的。

**构型保持** 生成的产物与反应物构型相同。在亲核取代反应中，当亲核试剂在产物的立体化学位置与离去基团曾在反应物中占据的位置相同时，发生构型保持。

**Saytzeff 规则 (Zaitsev 规则)** 得到含多取代基烯烃产物的消除反应。Saytzeff 规则不是经常应用的，但它应用时，遵循 Saytzeff 规则的反应就叫引起 **Saytzeff 取向**。

**溶剂解作用** 溶剂作为进攻试剂的亲核取代反应。溶剂解作用的字面意思是“被溶剂裂解”。



**立体有择反应** 不同的立体异构体反应物得到不同立体异构体产物的反应。

**立体阻碍 (空间张力)** 当大基团接近到电子云相互排斥的位置时，被大体积的基团阻碍。

**取代反应 (置换反应)** 进攻物种（亲核试剂、亲电试剂或自由基）取代另一个基团的反应。

**$\text{S}_{\text{N}}2$  反应 (取代反应，亲核试剂，双分子)** 一个亲核试剂被另一个  $\text{sp}^3$  杂化的碳原子上的亲核试剂取代的协同取代反应。

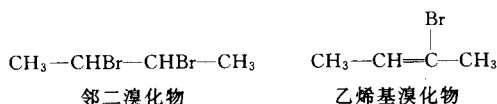
**$\text{S}_{\text{N}}1$  反应 (取代反应，亲核试剂，单分子)** 亲核试剂的两步交换，先是键断裂，然后是键的形成。第一步是离子化形成一个碳正离子，第二步是碳正离子与亲核试剂反应。

**底物** 被试剂进攻的化合物。

**顺式** 加成（或消除来自）分子同面。

**顺式共面** 两面角是  $0^\circ$ 。见反式共面图。

**邻二卤代物** 卤素与相邻碳原子相连的二卤代物。



**乙烯基卤代物** 双键碳原子上的一个（或多个）氢原子被卤素取代的烯烃的衍生物。

**瓦尔登转化 (也可见构型转化)** 不对称碳原子进行构型转化的一步反应。

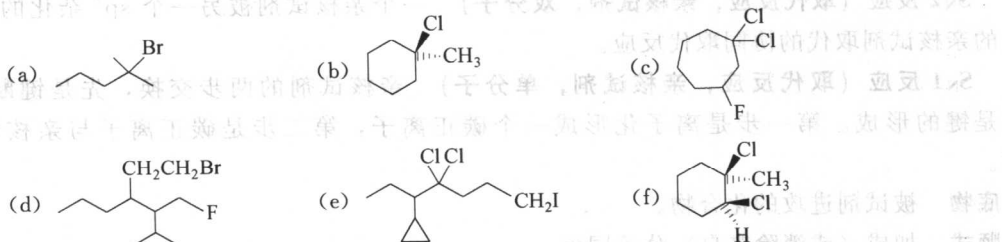
## 第6章基本解题技巧

1. 用  $1^\circ$ 、 $2^\circ$  或  $3^\circ$  正确命名烷基卤代物。
2. 推测  $S_N1$ 、 $S_N2$ 、 $E1$  和  $E2$  反应的产物，包括立体化学。
3. 写出  $S_N1$ 、 $S_N2$ 、 $E1$  和  $E2$  反应的机理和能量图形。
4. 推测并解释一级反应中阳离子的重排。
5. 根据不同的底物、碱/亲核试剂、离去基团或溶剂推测哪种取代或消除反应是较快的。
6. 推测反应是一级还是二级反应。
7. 可能的时候，推测取代或消除反应哪个是主要的。
8. 用 Saytzeff 规则推断消除反应的主要和次要产物。

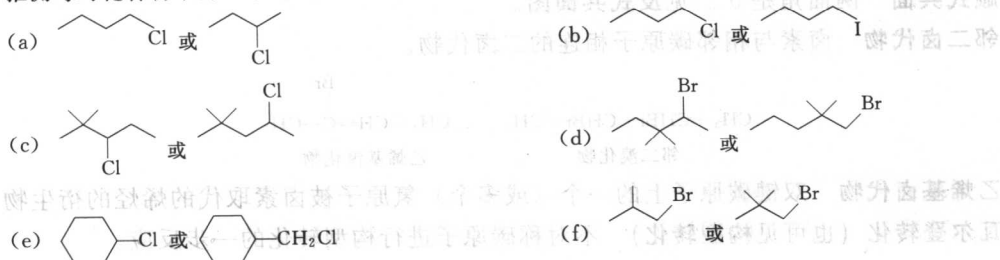
**解题提示** 不要死记本章的内容。试着理解不同反应中发生的现象。有些是需要记住的，但是只靠简单的记忆不能帮助你推测新的反应。

## 思考题

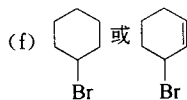
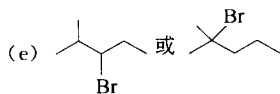
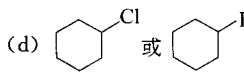
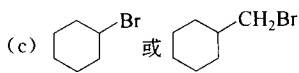
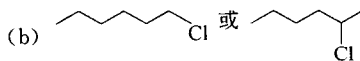
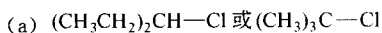
- 6-41 定义下列术语并举例。
- |               |               |            |            |
|---------------|---------------|------------|------------|
| (a) 亲核试剂      | (b) 亲电试剂      | (c) 离去基团   | (d) 底物     |
| (e) $S_N2$ 反应 | (f) $S_N1$ 反应 | (g) 溶剂分解作用 | (h) 消除反应   |
| (i) $E2$ 反应   | (j) $E1$ 反应   | (k) 重排     | (l) 碱      |
| (m) 立体阻碍      | (n) 烷基卤代物     | (o) 芳基卤代物  | (p) 乙烯基卤代物 |
| (q) 烯丙基卤代物    | (r) 伯卤代物      | (s) 仲卤代物   | (t) 叔卤代物   |
| (u) 反式消除      | (v) 顺式消除      | (w) 立体有择反应 |            |
- 6-42 写出下列化合物的结构。
- |                |                 |                   |
|----------------|-----------------|-------------------|
| (a) 异丙基卤代物     | (b) 异丁基溴化物      | (c) 3-甲基-1,2-二溴戊烷 |
| (d) 2,2,2-三氯乙醇 | (e) 反-1,4-二碘环己烷 | (f) 亚甲基氯化物        |
| (g) 氯仿         |                 |                   |
- 6-43 写出下列化合物的系统 (IUPAC) 名称。



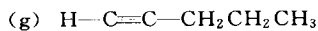
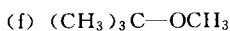
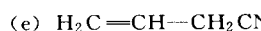
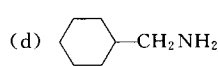
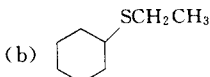
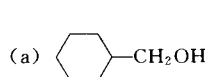
- 6-44 推测每对化合物中哪一个进行  $S_N2$  比较快。



6-45 推测每对中哪个化合物的溶剂分解作用(乙醇水溶液)进行得快。



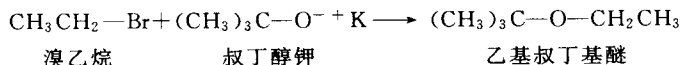
6-46 说明用烷基卤代物的  $\text{S}_{\text{N}}2$  取代反应怎样合成下列化合物。



\*6-47 (a) 写出  $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$  的两种合成方法,并解释哪种方法较好。

(b) 一个学生想合成甲基叔丁基醚,  $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 。他尝试通过甲醇钠( $\text{CH}_3\text{ONa}$ )与叔丁基卤化物反应进行合成,但得到的不是希望得到的产物。说明这个反应中形成了什么产物,写出合成甲基叔丁基醚较好的方法。

6-48 当溴乙烷加到叔丁醇钾中时,产物是乙基叔丁基醚。



(a) 如果溴乙烷的浓度加倍,反应速率有什么变化?

(b) 如果叔丁醇钾的浓度是三倍且溴乙烷的浓度加倍,反应速率有什么变化?

(c) 温度升高,反应速率有什么变化?

6-49 当叔丁基溴与乙醇共热,其中一种产物是乙基叔丁基醚。

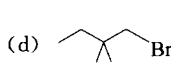
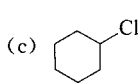
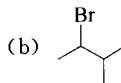
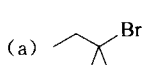
(a) 如果乙醇的浓度加倍,反应速率有什么变化?

(b) 如果叔丁基溴的浓度是三倍且乙醇的浓度加倍,反应速率有什么变化?

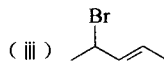
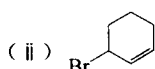
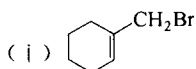
(c) 温度升高,反应速率有什么变化?

6-50 氯代环己烷与氰化钠反应,以乙醇作溶剂得到氰基环己烷。当向溶液中加入少量碘化钠时,氰基环己烷的形成速率增加。解释速率加速的原因。

6-51 每个化合物在乙醇中加热时,写出溶剂化产物。



6-52 烯丙基卤代物的结构如下。

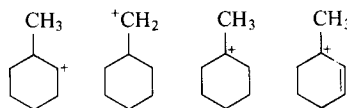


(a) 说明烯丙基卤代物的一级离子化是怎样引起共振-稳定阳离子的。

(b) 写出通过烯丙基卤代物的离子化形成的烯丙基阳离子的共振结构。

(c) 说明在乙醇中由这些卤代物的  $\text{S}_{\text{N}}1$  溶剂分解作用得到的产物。

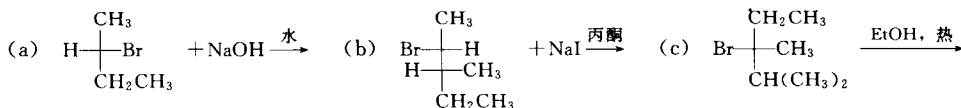
6-53 以稳定性递减的顺序排列下列碳正离子。



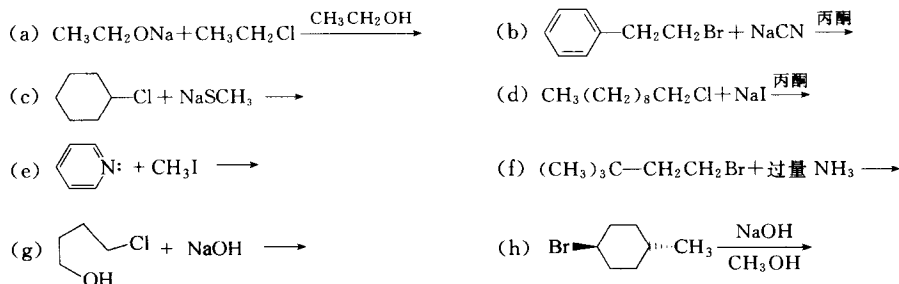


6-54 思考题 6-53 中的两个碳正离子是倾向重排的, 说明它们怎样重排为更稳定的碳正离子。

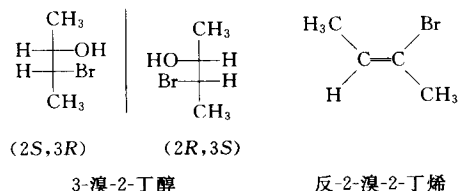
6-55 画出下列反应取代产物的透视结构或费歇尔投影式。



6-56 推测下列  $\text{S}_{\text{N}}2$  反应的产物。



\*6-57 (±)-2,3-二溴丁烷与氢氧化钾反应, 一部分产物是 (2S, 3R)-3-溴-2-丁醇和它的对映体及反-2-溴-2-丁烯。写出解释这些产物的形成机理。



6-58 纯 (S)-2-碘代丁烷 ( $[\alpha] = +15.90^\circ$ ) 的丙酮溶液与放射性的碘化物  $^{131}\text{I}^-$  反应。

直到碘代丁烷中含 1.0% 放射性碘化物。回收的碘代烷的比旋光度是  $+15.58^\circ$ 。

(a) 确定混合产物中 (R)-2-碘代丁烷和 (S)-2-碘代丁烷的百分比?

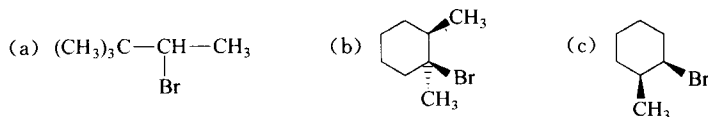
(b) 由这种结果推测 2-碘代丁烷和碘离子反应的机理是什么?

6-59 (a) 旋光性 2-溴丁烷用 KBr 溶液处理进行外消旋化。写出这个外消旋化的机理。

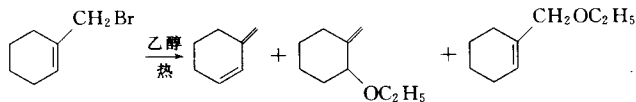
(c) 相反, 旋光性 2-丁醇用 KOH 处理没有外消旋化。解释为什么与 (a) 相似的反应不能发生。

(d) 旋光性 2-丁醇在稀酸中外消旋化, 写出该外消旋化的机理。

6-60 推测下列化合物 E1 消除反应的产物, 标出主要产物。

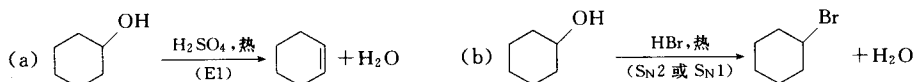


6-61 1-溴甲基环己烷在乙醇中进行溶剂分解作用, 形成三种主要产物。写出机理解释这三种产物。

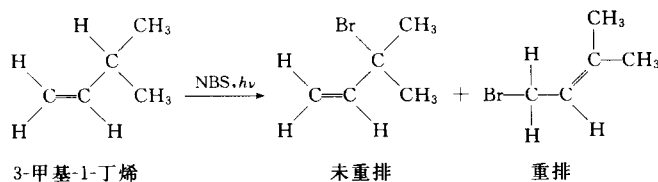


1-溴甲基环己烷

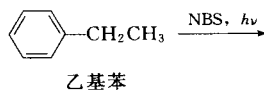
\*6-62 通过质子化将醇中的羟基转到好的离去基团上。写出每个反应的机理。



6-63 解释下列反应形成两种产物的机理。

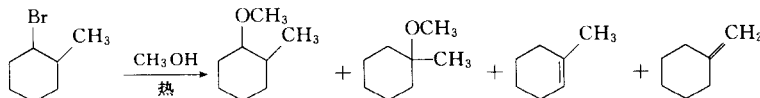


6-64 推测下列反应的主产物，写出支持你的推断的机理。



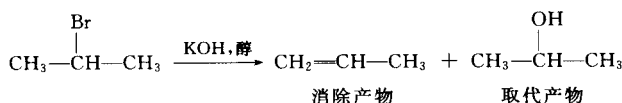
6-65 因为  $\text{S}_{\text{N}}1$  反应是通过平面碳正离子进行的，我们可能希望一个旋光性起始原料得到一个完全外消旋化的产物。然而，在大部分情况下， $\text{S}_{\text{N}}1$  反应实际上得到较多的转化产物。一般来讲，随着碳正离子稳定性的增加，转化产物超过的量减少。极稳定的碳正离子得到完全外消旋产物。解释这种现象。

6-66 当 1-溴-2-甲基环己烷在甲醇中进行溶剂分解作用，会形成四种产物。写出机理解释产物。

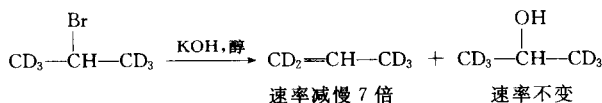


\*6-67 氘 (D) 是质量数为 2 的氢的同位素，其核中有一个质子核中子。除了 C—D 键 (1.2 cal/mol 或 5.0 kJ/mol) 比 C—H 键较强以外，氘的化学性质几乎和氢一样。如果 C—D 键 (相对于 C—H 键) 在控制速率步骤中断裂，反应速率降低。这种对速率影响叫动力学同位素效应。

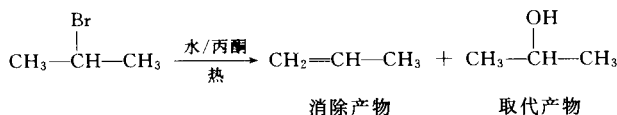
(a) 设计解释下列反应中每个产物的机理。



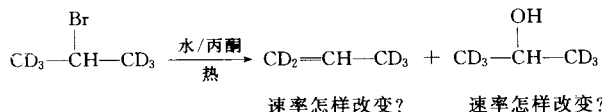
(b) 当下列氘代化合物在同样条件下反应，取代产物的形成速率不变，而消除产物的形成速率由于因素 7 而减慢。解释为什么消除反应速率减慢而取代反应速率不变。



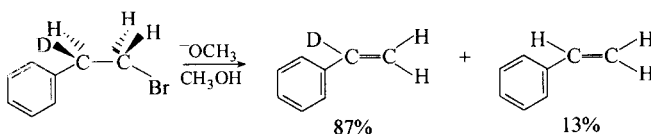
(c) 在丙酮/水混合物中，加热烷基卤代物发生了相似的反应。



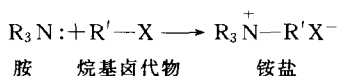
写出在这些条件下形成每种产物的机理，推测当氘代卤代物反应时，每种产物的形成速率会怎样变化。解释你的推断。



\*6-68 下列化合物在甲醇中用甲醇钠处理，可能有两种消除产物。解释为什么氘代产物以 7:1 比例占优势 (参考思考题 6-67)。

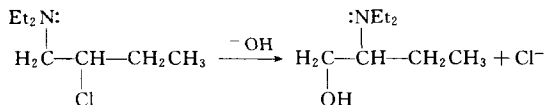


\* 6-69 胺和烷基卤代物反应得到铵盐。



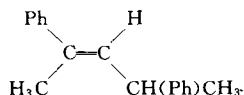
$\text{S}_{\text{N}}1$  反应的速率对溶剂极性敏感。画出这个反应在非极性溶剂中和极性溶剂中的能量图。观察过渡态的性质，解释为什么这个反应对溶剂的极性敏感。推测在极性较强的溶剂中反应是较快还是较慢。

\* 6-70 下列反应在二级条件（强亲核试剂）下进行，但产物的结构显示反应过程中发生了重排。同样，该反应的速率是类似条件下氢氧化物离子在 2-氯丁烷上取代反应速率的几千倍。写出机理，解释使这个不寻常反应速率加快和发生重排的原因（“Et” 是乙基的缩写）。



\* 6-71 (a) 设计一个烷基卤代物，其与叔丁醇钾反应仅得到 2,4-二苯基-2-戊烷（能促进  $\text{E}2$  消除的体积较大的碱）。

(b) 在你的烷基卤代物中，需要什么立体化学才能得到只有下面一种立体异构体的产物？



\* 6-72 当用甲醇钠处理 2-苯基-2-溴丁烷时，产生两种烯烃（ $\text{E}2$  消除）。Saytzeff 产物占主要。

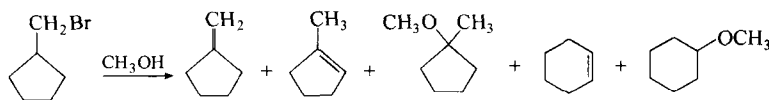
(a) 写出反应，显示主要和次要产物。

(b) 与纯 2-苯基-3-溴丁烷立体异构体反应，生成的主要产物是一种纯立体异构体。例如，当与 (2R,3R)-2-苯基-3-溴丁烷反应时，产物是顺式的立体异构体。用模型画出过渡态的纽曼投影式，说明为什么观察到的是立体有择反应。

(c) 用过渡态的纽曼投影式推测 (2S,3R)-2-苯基-3-溴丁烷的主要消除产物。

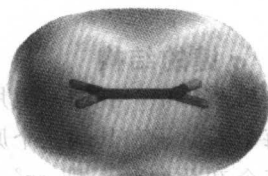
(d) 推测由 (2S,3S)-2-苯基-3-溴丁烷消除的主要产物。不用写任何结构，可以通过 (b) 部分的结果来完成推测。

\* 6-73 溴甲基环戊烷在甲醇中溶剂分解作用得到下列五种化合物的复杂混合产物。写出机理解释这些产物。



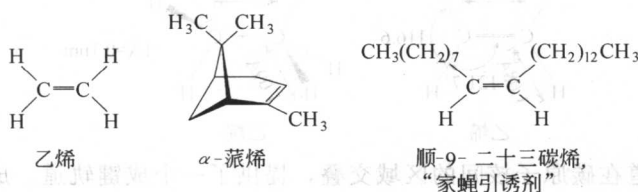
## 第 7 章

# 烯烃的结构与合成



### 7-1 导言

烯烃是含碳-碳双键的烃类化合物。烯烃有时叫石蜡 olefins，由“成油气”，意思是“生成石油的气体”衍生的。这个概念是由于早期的实验者注意到烯烃衍生物类油而提出的。烯烃是最重要的工业化合物（见 7-6 节），很多烯烃存在于动植物中。乙烯是产量最大的工业有机化合物，常用于制备聚乙烯和多种工业和消费化学品。蒎烯是松节油的主要成分，是从常绿树木中提取的涂料溶剂。家蝇引诱剂（顺-9-二十三碳烯）是普通家蝇的性引诱剂。



碳-碳双键的键能约为 146kcal/mol (611kJ/mol)，相应的单键键能约为 83kcal/mol (347kJ/mol)。根据这些能量，我们可以计算  $\pi$  键的近似能量：

双键解离能	146kcal/mol	(611kJ/mol)
减去 $\sigma$ 键解离能	(-) 83kcal/mol	(-) (347kJ/mol)
$\pi$ 键解离能	63kcal/mol	(264kJ/mol)

63kcal/mol 比  $\sigma$  键键能 83kcal/mol 小，说明  $\pi$  键比  $\sigma$  键反应活性强。

因为碳-碳双键是相对活泼的，因而应该将它作为一种官能团考虑，碳-碳双键的反应是烯烃的特征。在前面的章节中，我们已经知道通过消除反应能够合成烯烃，并且了解到了几种烯烃的反应。我们将在本章详细研究烯烃，主要研究烯烃的性质和合成方法。

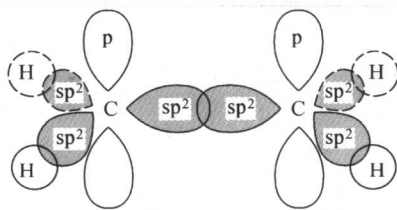
### 7-2 烯烃双键的轨道描述

在路易斯结构中，烯烃的双键是用碳原子间的两对电子表示的。Pauli 不相容原理告诉我们两对电子进入碳核之间同一区域的前提是每对电子有其独立的分子轨道。以乙烯为例，

观察电子在双键中是怎样分配的。

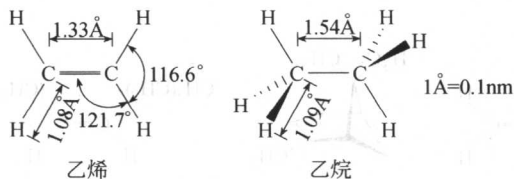
### 7-2A $\sigma$ 键的结构

在第2章中,我们知道用杂化原子轨道可以形象地描述有机分子的 $\sigma$ 键。在乙烯分子中,每个碳原子和其他三个原子成键(一个碳原子和两个氢原子),并且没有非键电子存在。需要三个杂化轨道,即 $sp^2$ 杂化。我们已经了解到(2-4节) $sp^2$ 杂化轨道相应的键角是 $120^\circ$ ,这样与碳原子相连的三个原子有合适的分离角度。



乙烯的 $\sigma$ 键轨道

每一个碳氢键是通过碳原子的 $sp^2$ 杂化轨道和氢原子的 $1s$ 轨道交叠形成的。在乙烯分子中,碳氢键的长度( $1.08\text{\AA}$ )稍短于乙烷分子中碳氢键的长度( $1.09\text{\AA}$ ,  $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ )。这是因为在乙烯分子, $sp^2$ 杂化轨道的 $s$ 成分( $1/3s$ )比乙烷分子 $sp^3$ 杂化轨道中 $s$ 成分( $1/4s$ )多。 $s$ 轨道距原子核比 $p$ 轨道更近,从而使得键长更短。



乙烯

乙烷

剩余的 $sp^2$ 轨道在碳原子核间的区域交叠,提供了一个成键轨道。成键轨道中的一对电子在双键碳原子间形成了一个键。这个键属于 $\sigma$ 键,因为它的电子云密度主要集中在成键原子核间的连线上。在乙烯分子中 $\text{C}=\text{C}$ 键的长度( $1.33\text{\AA}$ )比乙烷分子中 $\text{C}-\text{C}$ 单键的长度( $1.54\text{\AA}$ ,  $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ )更短,一部分原因是乙烯分子中 $\sigma$ 键由 $sp^2$ 轨道形成( $s$ 轨道成分较多)的,另一部分原因是:两根键把原子拉在了一起。

### 7-2B $\pi$ 键

多余的两个电子应当进入碳-碳键的区域。但每个碳原子还有一个未杂化的 $p$ 轨道,而这些 $p$ 轨道的交叠形成了 $\pi$ 键分子轨道。在轨道里的这两个电子形成了双键碳原子中的第二根键。发生 $p$ 轨道交叠的前提是:这些 $p$ 轨道必须是平行的,要求两个碳原子的取向必须与它们已形成的碳氢键在同一平面内(图7-1)。一半的 $\pi$ 键轨道在 $\text{C}-\text{C}$  $\sigma$ 键上面,另一半在 $\sigma$ 键的下面。图7-1乙烯电子的静电势能图中显示出了由 $\pi$ 键电子引起的高电子云密度的区域(1)。

图7-2显示出乙烯分子的两端在不断裂 $\pi$ 键的情况下都不能互相扭转。与单键不同,碳碳双键是不允许旋转的。这是产生顺反异构的原因。如果两个基团在双键的同一侧(顺),那么它们就不能旋转到相反的一侧(反)。图7-2显示了2-丁烯的两种不同异构体:顺-2-丁烯和反-2-丁烯。

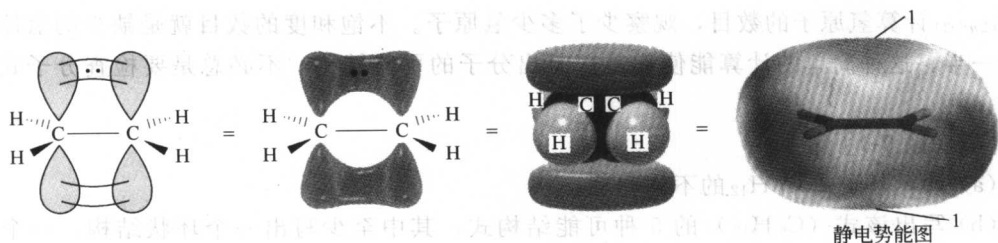


图 7-1 在乙烯分子中,  $\pi$  键是由碳原子  $sp^2$  杂化轨道中的未杂化 p 轨道交叠形成的; 这种交叠要求两个分子末端必须是共面的

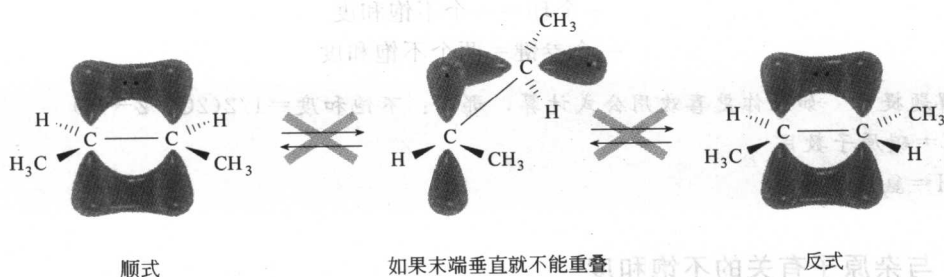
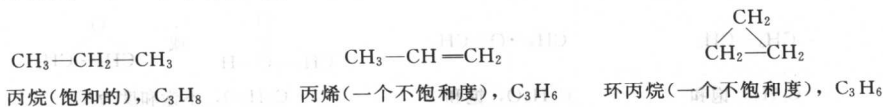


图 7-2 如果不断裂  $\pi$  键, 2-丁烯的两种异构体则不可能实现围绕碳-碳双键旋转相互转换

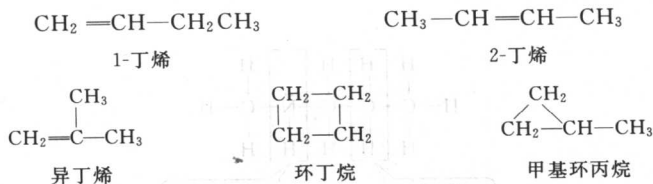
## 7-3 不饱和度

### 7-3A 碳氢化合物的不饱和度

烯烃是不饱和的, 因为它们在催化剂作用下具有加氢的能力。产品也就是烷烃, 是饱和的, 因为它不能继续与氢反应。有  $\pi$  键存在的烯烃 (或者炔烃), 或者说环状化合物的环使分子式中氢原子的数目减少。这些结构特征被叫做不饱和度 (不饱和度和缺氢指数两个术语的意义是等同的)。每一个不饱和度比对应的饱和分子式少两个氢原子。



例如分子式  $\text{C}_4\text{H}_8$ 。饱和的烷烃的分子式应该为  $\text{C}_n\text{H}_{(2n+2)}$ , 即  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 。式  $\text{C}_4\text{H}_8$  少了两个氢原子, 所以有一个不饱和度,  $\pi$  键和环烃也是这样。式  $\text{C}_4\text{H}_8$  有 5 种异构体:



当你需要一种特定分子式的结构时, 找出它的不饱和度会对你有所帮助。由饱和分子式

$C_n H_{(2n+2)}$  计算氢原子的数目, 观察少了多少氢原子。不饱和度的数目就是缺少的氢原子数目的一半。这种简单的计算能使你迅速得出分子的可能结构, 不必总是要检查分子式正确与否。

### [思考题 7-1]

(a) 计算分子式  $C_6 H_{12}$  的不饱和度。

(b) 写出该式 ( $C_6 H_{12}$ ) 的 5 种可能结构式, 其中至少写出一个环状结构、一个双键结构。

[思考题 7-2] 确定分子式  $C_4 H_6$  的不饱和度, 并且写出该式的九种可能结构式。注意:

一个双键 = 一个不饱和度

一个环 = 一个不饱和度

一个叁键 = 两个不饱和度

解题提示 如果你更喜欢用公式计算, 那么: 不饱和度 =  $1/2(2C+2-H)$

C = 碳原子数目

H = 氢原子数目

## 7-3B 与杂原子有关的不饱和度

杂原子 (杂, “不同”) 是除了碳原子和氢原子以外的其他原子。计算碳氢化合物不饱和度的方法可以推广到计算含杂原子化合物的不饱和度。让我们考虑一下杂原子的加入对分子式中氢原子数目的影响。

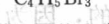
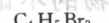
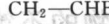
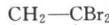
**卤素** 卤素简单地取代分子式中的氢原子。式  $C_2 H_6$  是饱和的, 所以式  $C_2 H_4 F_2$  也是饱和的。分子式  $C_4 H_8$  的不饱和度是 1, 所以分子式  $C_4 H_5 Br_3$  的不饱和度也是 1。计算不饱和度时, 可以把卤素原子作为氢原子计算。



饱和

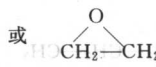
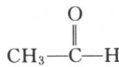
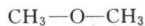
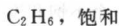
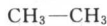


不饱和度为 1

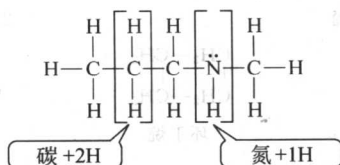


环状, 不饱和度为 1

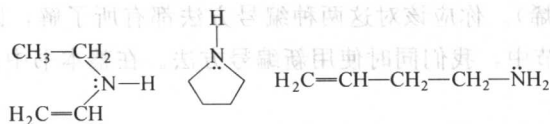
**氧** 一个氧原子可以在不改变氢原子及碳原子数目的情况下加到链上。在计算不饱和度时应忽略氧原子的存在。



**氮** 一个氮原子可以代替链上的碳原子, 但氮是三价的, 和每个碳原子有额外的两个氢原子相比, 氮原子只有一个额外的氢原子。计算不饱和度时, 把氮原子作为半个碳原子计算。



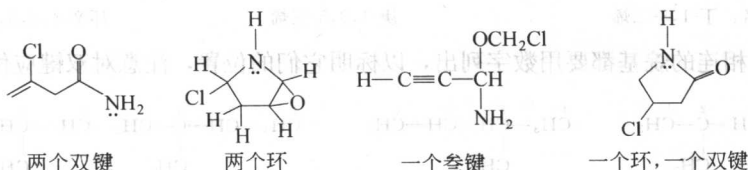
分子式  $C_4H_9N$  相当于有 4.5 个碳原子的分子式, 而饱和分子式为  $C_{4.5}H_{9+2}$ 。分子式  $C_4H_9N$  具有一个不饱和度, 因为它比饱和分子式少了两个氢原子。



分子式为  $C_4H_9N$ 、不饱和度为 1 的例子

【题解 7-1】 至少写出四种分子式为  $C_4H_6NOCl$  的化合物。

解 把氮按 0.5 个碳原子计算, 忽略氧原子, 并且把氯原子作为氢原子对待, 这样分子式与  $C_{4.5}H_7$  相当。而饱和的分子式为  $C_{4.5}H_{11}$ , 所以  $C_4H_6NOCl$  有两个不饱和元素。这些元素可能为两个双键、两个环、一个叁键或一个环和一个双键, 有很多可能, 以下为其中四种。



解题提示 计算不饱和度时, 把卤素算作氢, 忽略氧, 把氮作为半个碳计算。

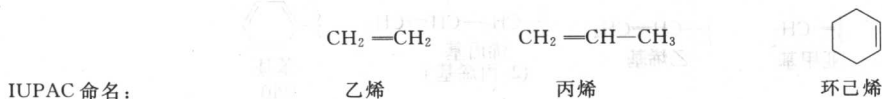
【思考题 7-3】 写出五种以上分子式为  $C_4H_6NOCl$  的化合物。

【思考题 7-4】 计算以下每个分子式的不饱和度, 并给出三个例子。

(a)  $C_3H_4Cl_2$  (b)  $C_4H_8O$  (c)  $C_4H_4O_2$  (d)  $C_5H_5NO_2$  (e)  $C_6H_3NClBr$

## 7-4 烯烃的命名

简单烯烃的命名与烷烃类似, 选用含有双键的最长链作为主键, 把末尾的某烷改为某烯就可以了。例如: “乙烷”变为“乙烯”; “丙烷”变为“丙烯”; “环己烷”变为“环己烯”。



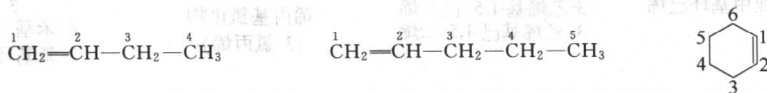
IUPAC 命名:

乙烯

丙烯

环己烯

当碳链含有三个以上碳原子时, 我们用数字来标出双键的位置。从靠近双键的一端对碳链编号, 使连有双键的碳原子的位号最低。对于环烯烃我们把双键的位置定为 1 号。



IUPAC 命名:

1-丁烯

1-戊烯

环己烯

新 IUPAC 命名:

丁-1-烯

戊-1-烯

IUPAC 命名:

2-丁烯

2-戊烯

新 IUPAC 命名:

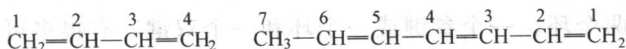
丁-2-烯

戊-2-烯



1993年,国际理论和应用化学联合会就命名时的数字编号位置问题进行了一种更合乎逻辑的更改。将数字在根名称前(1-丁烯)的命名方法改为:把标明取代基位次的数字直接写在取代基前面(丁-1-烯)。你应该对这两种编号方法都有所了解,因为这两种方法的应用都是非常广泛的。在本节中,我们同时使用新编号方法。在整本书中,只要有助于命名,我们也采用新的编号方法。

含两个双键的化合物被称为二烯烃。三烯有三个双键,四烯有四个双键。数字用来详细说明双键的位置。



IUPAC 命名: 1,3-丁二烯

1,3,5-庚三烯

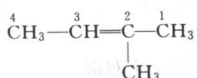
1,3,5,7-环辛四烯

新 IUPAC 命名: 丁-1,3-二烯

庚-1,3,5-三烯

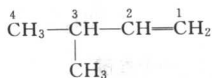
环辛-1,3,5,7-四烯

每个与主链相连的烷基都要用数字列出,以标明它们的位置,注意对双键应优先编号。



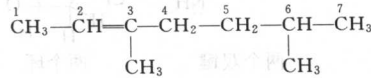
2-甲基-2-丁烯

2-甲基丁-2-烯



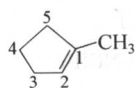
3-甲基-1-丁烯

3-甲基丁-1-烯

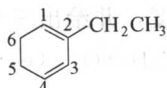


3,6-二甲基-2-庚烯

3,6-三甲基庚-2-烯

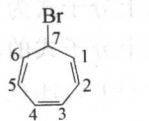


1-甲基环戊烯



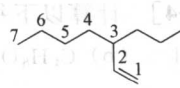
2-乙基-1,3-环己二烯

2-乙基环己-1,3-二烯



7-溴-1,3,5-环庚三烯

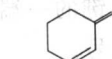
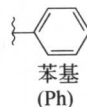
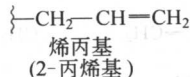
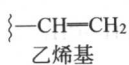
7-溴环庚-1,3,5-三烯



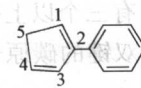
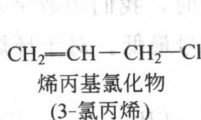
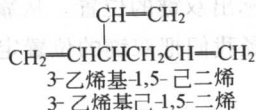
3-丙基-1-庚烯

3-丙基庚-1-烯

**烯烃作为取代基** 作为取代基命名的烯烃叫烯基。可以用系统命名法(乙基、丙基等)或普通命名法命名。常见的取代基有乙烯基、丙烯基、亚甲基和苯基。苯基(Ph)与其他烯基不同,因为苯基属于芳香族(见第16章),而且苯基不能发生烯烃的典型反应。



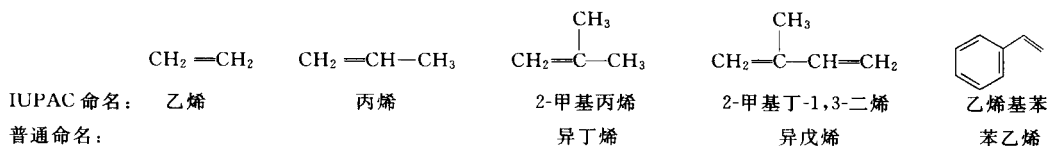
3-亚甲基环己烯



2-苯基-1,3-环戊二烯  
2-苯基环戊-1,3-二烯

多烯抗真菌药是由4~7组交替单双键组成非极性区域的一类药物。这类药物将自身嵌入真菌的细胞膜中,引起细胞分裂和泄漏,最终导致真菌细胞死亡。

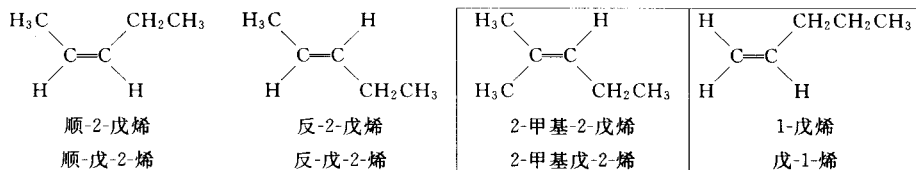
**普通命名法** 大部分烯烃用 IUPAC 系统可以方便地命名,但是也常用普通命名法命名最简单的化合物。



## 7-5 顺反异构体的命名

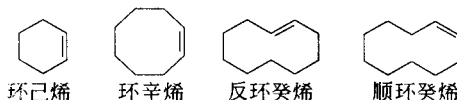
### 7-5A 顺反命名

在第2章和第5章中我们了解到由于碳碳双键的刚性和不能自由旋转的性质产生顺反异构，也叫几何异构。如果与双键碳原子相连的两个相似基团在双键的同侧，那么烯烃为顺式异构体。如果相似的基团在双键的两侧，那么烯烃为反式异构体。并不是所有的烯烃都有顺反异构现象，如果双键中的某个碳原子连有两个完全相同的基团，那么分子就不会有顺反异构现象。以下列举的为一些顺式与反式烯烃与不存在顺反异构现象的烯烃。



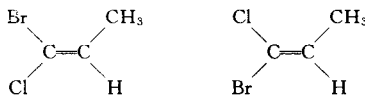
(没有顺反)

反式环烯烃是不稳定的，除非它形成的环足够大（至少8个碳原子），以容纳反式双键（7-7D节）。因此所有环烯烃都被认为是顺式烯烃，除非它明确地标明是反式的。顺式命名很少使用于环烯烃，除非区分大环烯烃和它的反式异构体。



### 7-5B E-Z 命名

顺，反命名法命名几何异构体，有时候不能够得到明确的名称，例如，1-溴-1-氯丙烯异构体就没有明确的顺反，因为涉及到的作为顺或反的取代基不明显。

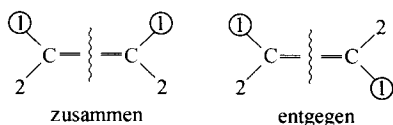


1-溴-1-氯丙烯的几何异构体

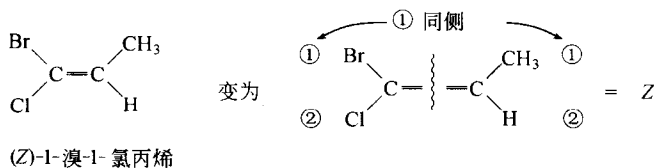
为了解决这个问题，我们用 E-Z 系统命名法命名顺反异构体，这种方法是根据不对称性碳原子提出的 Cahn-Ingold-Prelog 规则制定的（5-3节）。对任何可能有几何异构的双键，都能排列出惟一的 E 或 Z 构型。

为了用 E-Z 命名法命名烯烃，我们人为把双键分成两个端部。牢记 Cahn-Ingold-Prelog 规则的使用方法，即将不对称碳原子上的基团按优先顺序排列，以便可以用 (R) 或者 (S) 命名。分别考虑双键的每一端，然后用同样的规则将该端的两个取代基按优先顺序排列为第

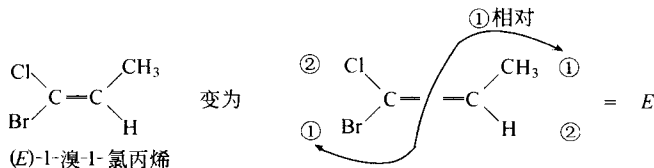
一和第二优先。按照同样的方法对双键的另一个端进行排列。如果两个第一优先原子同(顺)在双键的同侧,你可以确定它为 *Z* 异构体,源于德语中的 *zusammen* “一起”。如果两个第一优先基团在双键的两侧(反),你可以定义它为 *E* 异构体,源于德语中的 *entgegen* “相对”。



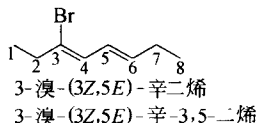
实例:



另一异构体的命名与此类似



如果烯烃不止一个双键,每一个双键的立体化学都需详细说明,下面化合物正确的名称为 3-溴-(3*Z*,5*E*)-辛二烯:



虽然 *E-Z* 命名法(与顺,反不同)的使用常是有选择性的,但是当双键没有明显的顺,反时,需要使用该法命名。大部分三取代或四取代双键用 *E* 或者 *Z* 命名比用顺,反命名明确。

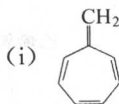
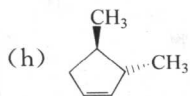
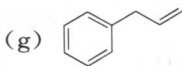
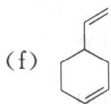
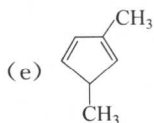
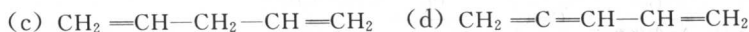
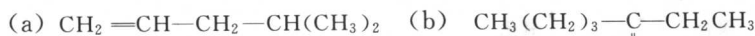
## 小结 烯烃命名规则

下列规则总结了烯烃的 IUPAC 系统命名法。

1. 选择含最大数量双键的最长主链或者最大环,并且命名它时以某烯作为后缀。如果含有两个双键,后缀为二烯;三个双键,后缀为三烯;四个双键,后缀为四烯;以此类推。
2. 从距离双键最近的那一端给主链编号。给环编时则双键在碳 1 和碳 2 之间。把标明双键位置的编号放在根名称前(老系统)或者放在后缀的前。烯、二烯等(新系统)。
3. 像命名烷烃的取代基一样,通过对与它们相连的主链碳的编号指出取代基的位置。乙烯基、丙烯基通常分别被叫做乙烯基和烯丙基。
4. 对于存在几何异构的化合物,在前面加上特有的前缀:顺或反;或者 *E* 或 *Z*。除非另有名称,环烯烃通常被认为是顺式结构。

**解题提示** 看一种化合物是否有顺式或反式异构体，可以写出结构式，然后把双键一端的基团颠倒再写一次。看你是否可以描述两者间的不同。

**[思考题 7-5]** 写出下列烯烃的 IUPAC 名称。



**[思考题 7-6]**

(1) 确定下列化合物中哪些存在顺反异构。

(2) 写出并命名那些顺反异构体。

(a) 3-己烯 (b) 1,3-丁二烯 (c) 2,4-己二烯

(d) 3-甲基戊-2-烯 (e) 2,3-乙基戊-2-烯 (f) 环戊烯

**[思考题 7-7]** 下列每种命名都是错误的，写出用错误命名表示的结构式（或名称确切时写出与其一致的结构式），并且正确命名你写出的结构。

(a) 顺-2,3-乙基-2-戊烯 (b) 3-乙烯基己-4-烯 (c) 2-甲基环戊烯

(d) 6-氯代环己二烯 (e) 3,4-乙基环己烯 (f) 顺-2,5-二溴-3-乙基戊-己烯

**[思考题 7-8]** 下列例子中的一些有几何异构现象，有些没有。对于那些有几何异构的，请写出所有的几何异构体，并且用 *E-Z* 系统命名法给出完整的名称。

(a) 3-溴-2-氯-2-戊烯

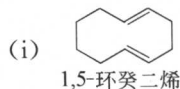
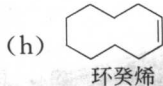
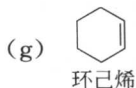
(b) 3-甲基己-2,4-二烯

(c) 1,3-戊二烯

(d) 3-溴-2-甲基-2-丁烯

(e) 4-叔丁基-5-甲基-4-辛烯

(f) 3,7-二氯辛-2,5-二烯



## 7-6 烯烃的商业重要性

由于碳碳双键很容易转化为其他官能团，所以烯烃是聚合物、药品、农药和其他有价值化学品的重要的合成中间体。乙烯是全世界范围内产量最大的有机化合物，大约每年产量约为 1580 亿磅。

大部分乙烯通过聚合生产聚乙烯产品，年产量为 850 亿磅。其余的用于合成各种各样的有机化合物，其中包括乙醇、乙酸、乙二醇以及乙烯氯化物（图 7-3）。

乙烯也作为一种植物激素，加速果实的成熟。例如，西红柿是在绿色的时候收获并运输的，然后在被出售前用乙烯处理使果实成熟变成红色。在世界范围内，丙烯的年产量为 860 亿磅。大部分被用于制造 400 亿磅的聚丙烯。其余的用于制造丙二醇、丙酮、异丙醇和多种其他的有机化学产品。

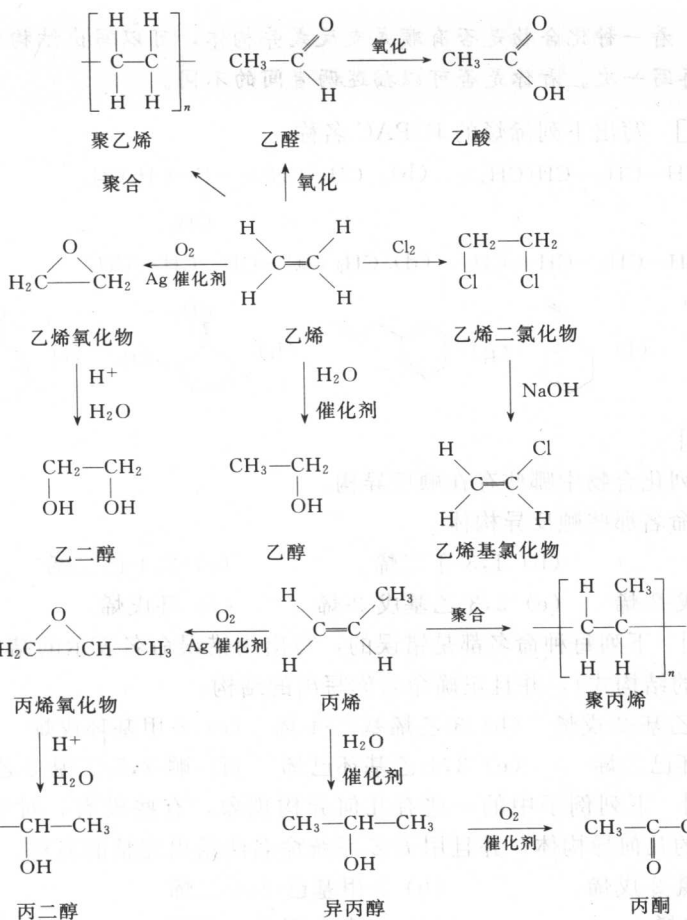
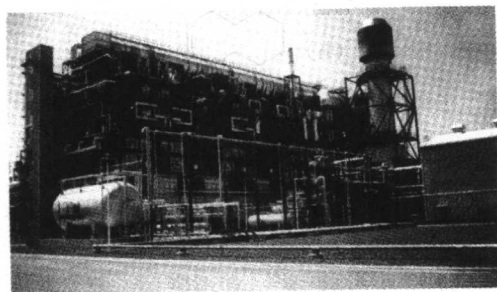


图 7-3 乙烯和丙烯是产量最大的有机化工产品；它们可以用于合成多种有应用价值的化合物



这是日本 Tokuyama 的工厂，乙烷快速通过一种热催化剂，产物是乙烯和氢

乙烯的最大用途是用于制造聚合物，这些聚合物用于制造从鞋到塑料袋到轿车缓冲器等消费品。聚合物（希腊语，poly “许多”，meros “部分”）是由许多单体（希腊语，mono “一”）分子构成的大分子。很多普通的聚合物是通过简单的乙烯聚合制造的。烯烃单体可以通过链反应发生聚合，即将乙烯单体加成到增长聚合链的末端。因为这些聚合物是由很多个体烯烃单元的加成引起的，所以叫加聚物。聚烯烃是由像乙烯和丙烯一样的单官能团（单官能基团）制备的聚合物。图 7-4 为由简单烯烃和卤代烯烃制备的一些加聚物。我们将在第 8 章和第 26 章讨论聚合反应。

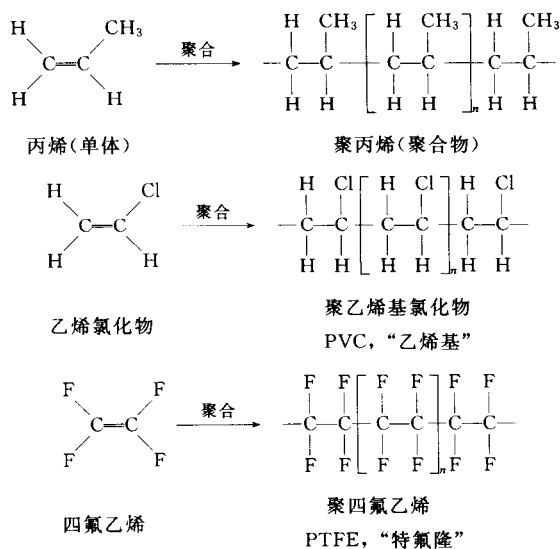


图 7-4 烯烃聚合形成加聚物；很多常见的聚合物都是通过这种方法生产的

## 7-7 烯烃的稳定性

在制造烯烃的过程中，我们常发现主要产物是最稳定的烯烃。很多烯烃也可能发生双键重排得到较稳定的异构体。因此，我们需要知道烯烃的稳定性与结构的关系。通过将不同化合物转化成一种普通产物并比较所放出的热量可以比较烯烃的稳定性。由烯烃燃烧生成  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的反应，能够测量燃烧热。燃烧热的数值大（几百千卡每摩尔），但是在这么大的数值中测量微小的差别比较困难。所以，烯烃的能量常常通过测量氢化热来比较催化氢化过程中所放出的热量（ $\Delta H^\circ$ ）。氢化热可以像测量燃烧热那样很容易地测量，但是其数值较小，可以提供更精确的能量差。

### 7-7A 氢化热

当烯烃在铂催化剂存在下与氢气反应，氢与双键加成，将烯烃还原为烷烃。氢化反应是温和放热的，每摩尔氢气燃烧约放热 20~30kcal (80~120kJ)。考察 1-丁烯和反式-2-丁烯的氢化反应：

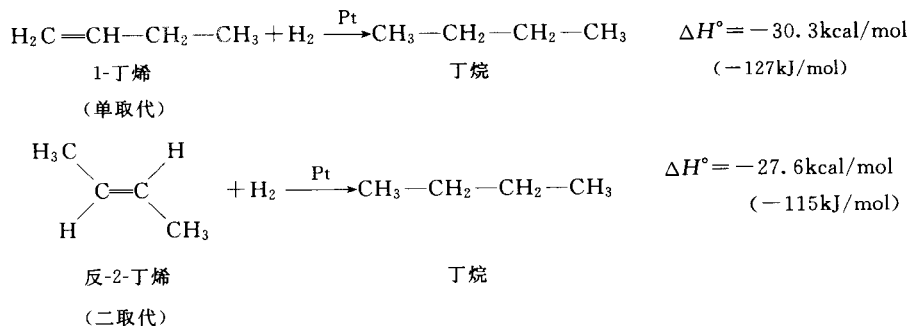


图 7-5 显示了在反应-能量曲线上的这些氢化热。1-丁烯和反-2-丁烯的稳定性差别也就是它们的氢化热差别。反-2-丁烯是较稳定的，因为：

$$30.3\text{kcal/mol} - 27.6\text{kcal/mol} = 2.7\text{kcal/mol} \quad (11\text{kJ/mol})$$

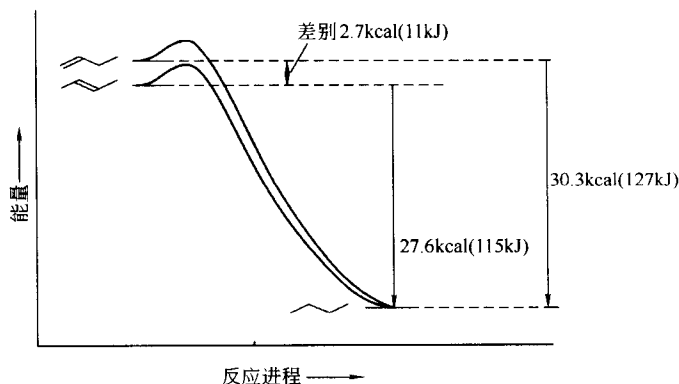
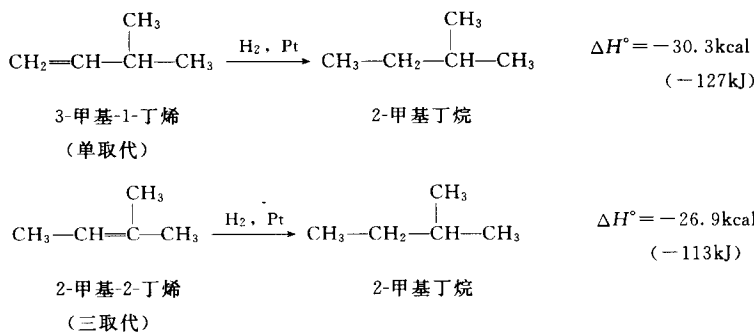


图 7-5 反-2-丁烯比 1-丁烯稳定，能量差为 2.7kcal/mol (11kJ/mol)

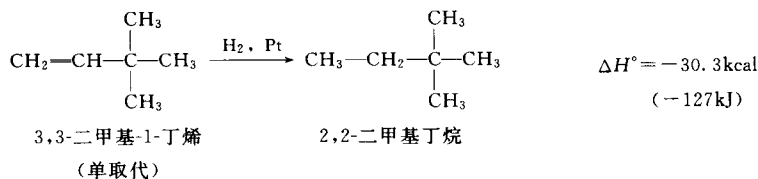
### 7-7B 取代效应

单取代烯烃（1-丁烯）和反式二取代烯烃（反-2-丁烯）的稳定性相差 2.7kcal/mol (11kJ/mol) 是典型的。在下列方程式中，我们把单取代双键的 3-甲基-1-丁烯与三取代双键的 2-甲基-2-丁烯比较。

三取代烯烃更稳定，能量差为 3.4kcal/mol (14kJ/mol)

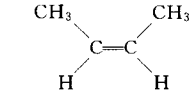
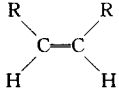
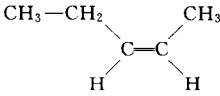
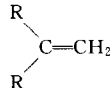
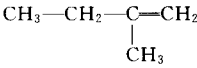
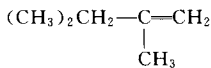
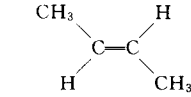
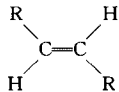
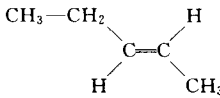
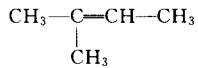


为了完全准确，我们对能得到相同烷烃的化合物的氢化热做一比较，如 3-甲基-1-丁烯与 2-甲基-2-丁烯。但是大部分具有相似取代类型的烯烃有相似的氢化热。例如，3,3-二甲基-1-丁烯（下面）氢化得到和 3-甲基-1-丁烯或 1-丁烯（上面）不同的烷烃；但是，这三种单取代烯烃的氢化热相似，因为形成烷烃的能量相似。在效果上，氢化热是  $\pi$  键内能的量度。



在练习中，只要烯烃氢化能得到相似能量的烷烃。我们就能用氢化热比较不同烯烃的稳定性。大部分开链烯烃和不饱和的无张力环烷烃具有相似的能量，我们就可以应用这种近似。表 7-1 显示了具有不同取代基的多种烯烃的氢化热。化合物以氢化热减小的顺序排列，即从最不稳定的双键到最稳定的双键。注意有相似取代类型的烯烃的值是相似的。

表 7-1 烯烃的摩尔氢化热

名 称	结 构	摩尔氢化热( $-\Delta H^\circ$ )		结构通式
		/kcal	/kJ	
乙烯	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	32.8	137	无取代基
丙烯	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	30.1	126	单取代 $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$
1-丁烯	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	30.3	127	
1-戊烯	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	30.1	126	
1-己烯	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	30.1	126	
3-甲基-1-丁烯	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	30.3	127	
3,3-二甲基-1-丁烯	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	30.3	127	
顺-2-丁烯		28.6	120	二取代(顺式) 
顺-2-戊烯		28.6	120	
2-甲基丙烯 (异丁烯)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	28.0	117	二取代(连位) 
2-甲基-1-丁烯		28.5	119	
2,3-二甲基-1-丁烯		28.0	117	
反-2-丁烯		27.6	116	二取代(反式) 
反-2-戊烯		27.6	116	
2-甲基-2-丁烯		26.9	113	三取代 $\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$
2,3-二甲基-2-丁烯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	26.6	111	四取代 $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$

注：较低的氢化热对应较低的能量和较大的烯烃稳定性。

连接烷基最多的烯烃最稳定。例如，乙烯（没有连接烷基）的氢化反应放热 32.8 kcal/mol，丙烯和 1-戊烯（每一个含一个烷基）放热 30.1 kcal/mol。有两个烷基的双键氢化产生热量约为 28 kcal/mol。三或四取代的双键就更稳定，如 2-甲基-2-丁烯（三取代，26.9 kcal/mol）和 2,3-二甲基-2-丁烯（四取代，26.6 kcal/mol）。

表 7-1 中的数据证实了 Saytzeff 规则（Zaitsev 规则）：取代基多的双键是比较稳定的。换句话说，连接在双键上的烷基能增加烯烃的稳定性。



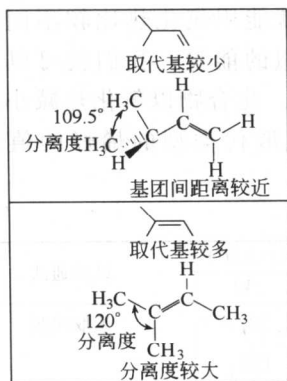


图 7-6 双键上取代基多的异构体使烷基之间有较大的分离度

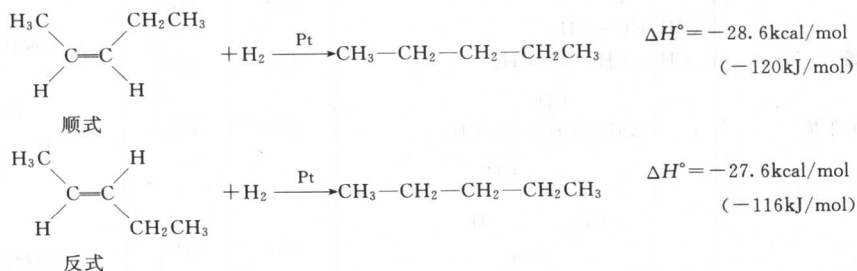
烷基对双键稳定性的影响可能有两种因素。烷基是排斥电子的，对  $\pi$  键电子云密度有贡献。此外，像烷基这样大体积的取代基尽可能位于远的位置。烷烃中，通过四面体键角分离，约  $109.5^\circ$ 。双键增加了这种分离度，约  $120^\circ$ 。通常取代程度越高的双键上烷基之间的距离越大。图 7-6 用两个双键异构体解释这种立体效应（只有双键位置不同的异构体）。这种单取代双键异构体使烷基分离度只有  $109.5^\circ$ 。三取代双键使之分离的角度约为  $120^\circ$ 。

**[思考题 7-9]** 用表 7-1 的数据确定 2,3-二甲基-1-丁烯和 2,3-二甲基-2-丁烯的能量差。哪种双键异构体较稳定？

**解题提示** 氢化反应常是放热的。放出的热量越大，表示烯烃越不稳定。

### 7-7C 顺反异构体的能量差

表 7-1 的氢化热显示反式异构体常比相应的顺式异构体稳定。这种趋向看起来是合理的，因为反式异构体烷基取代基的分离程度比顺式大。在 2-丁烯中也证明了反式异构体有较稳定的稳定性，显示的顺式和反式异构体的能量差为  $1.0\text{kcal}$  ( $4\text{kJ}$ )。



二取代烯烃顺反异构体的能量差为  $1.0\text{kcal/mol}$ ，这种情况是有代表性的。图 7-7 总结了烯烃的相对稳定性，并把它们与最不稳定的简单烯烃乙烯做了比较。

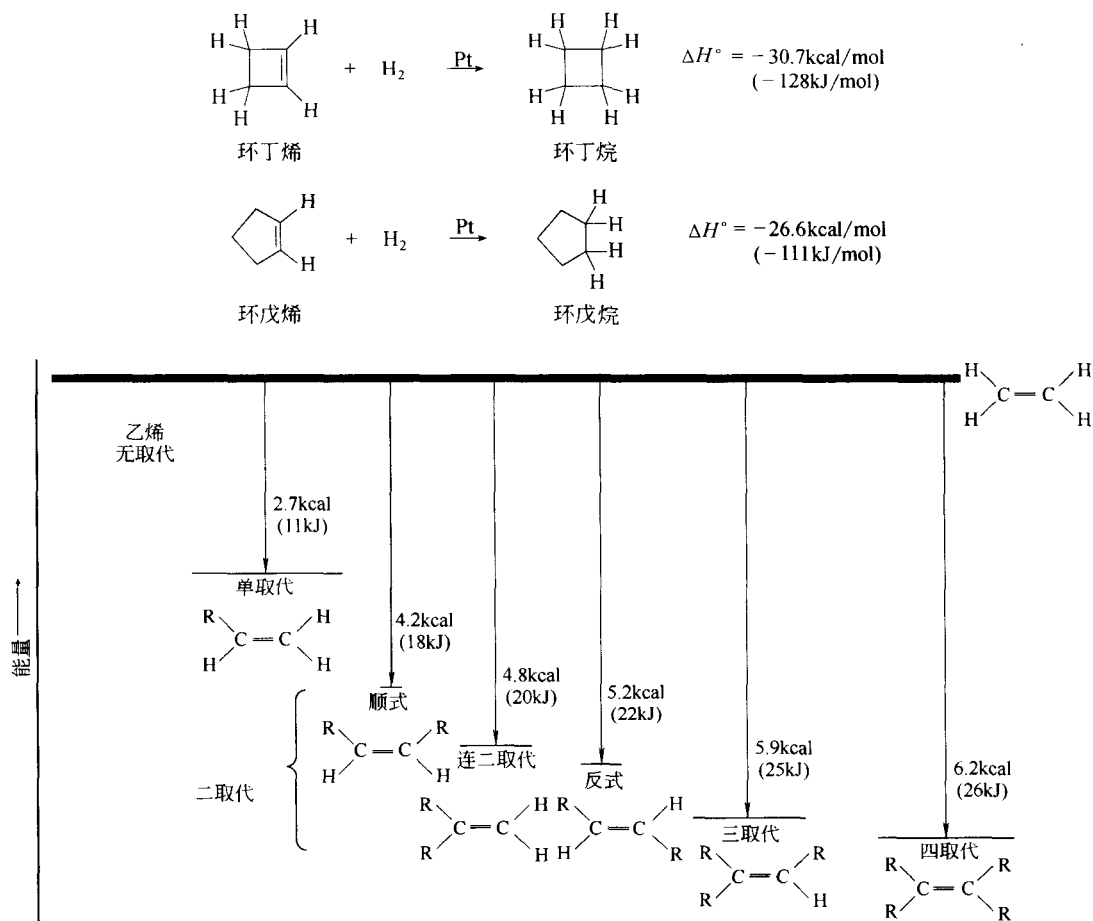
**[思考题 7-10]** 指出每对中哪个比较稳定，大约多少  $\text{kcal/mol}$  或  $\text{kJ/mol}$ 。

- 顺,顺-2,4-己二烯或反,反-2,4-己二烯
- 2-甲基-1-丁烯或 3-甲基-1-丁烯
- 2-甲基-1-丁烯或 2-甲基-2-丁烯
- 2,3-二甲基-1-丁烯或 2,3-二甲基-2-丁烯

### 7-7D 环烯烃的稳定性

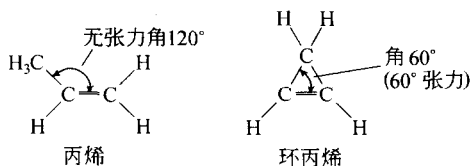
大部分环烯烃的反应与无环（非环）烯烃相似。只要有环张力，环的存在就是主要区别，可能是小环的影响也可能是反式双键的影响。五元或大于五元的环容易容纳双键，这些环烯烃的反应与直链烯烃非常相似。但是三或四元环显示是有张力的。

**环丁烯** 环丁烯的氢化热是  $-30.7\text{kcal/mol}$  ( $-128\text{kJ/mol}$ )，环戊烯是  $26.6\text{kcal/mol}$  ( $111\text{kJ/mol}$ )。

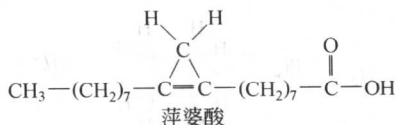
图 7-7 典型  $\pi$  键与乙烯比较的相对能量 (数据是近似的)

因为环丁烯是小环，所以双键有 4kcal/mol 的额外环张力（除了环丁烷的环张力）。环丁烯中的键角为  $90^\circ$ ，是  $sp^2$  杂化碳原子的角度（正常  $120^\circ$ ）压缩的结果，比环丁烷被压缩的  $sp^3$  杂化角度大（正常  $109.5^\circ$ ）。环丁烯的额外环张力，使它的双键的反应活性比经典的双键强。

**环丙烯** 环戊烯的键角约  $60^\circ$ ，把正常的碳-碳双键键角  $120^\circ$  压缩了一半。环丙烯的双键张力较大。



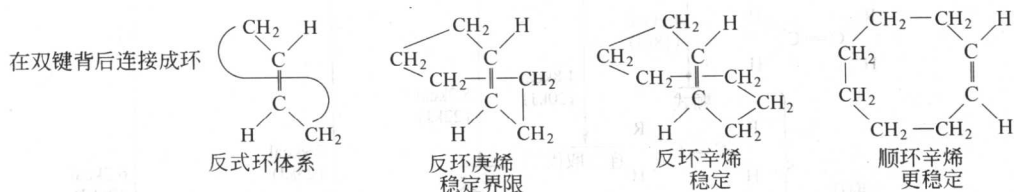
因为环丙烯的环张力大，会引起它的环立即张开，所以很多化学家曾经认为环丙烯不能制备。但是，还是合成了环丙烯，而且可以在低温下保存。但环丙烯仍是不常见的、很不寻常的化合物。当天然产物化学家发现萍婆 foelida（一种热带树）的核油中含有带环丙烯环羧酸的萍婆酸时感到非常吃惊。



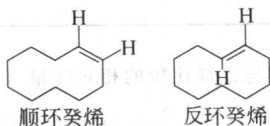
苧婆酸是一些脱氢酶的主要抑制剂，这种酶是用来形成长链酸中的双键的，这种长链酸用作燃料、膜成分和重要生物分子。因此，含苧婆酸的菜油可能发生氢化反应或在高温条件下减少或者破坏环丙烯环。

**反式环烯烃** 另一个环状和无环烯烃的差别是顺反异构体之间的关系。在无环烯烃中，反式异构体常是稳定的。但是，小环环烯烃很少，而且小于八个碳原子的环烯烃，在室温下不稳定。制备反式环烯烃的困难在于反式双键的几何学。反式双键上的两个烷基相距如此之远，以至于需要较多的碳原子才能形成完整的环。

在制作反式环己烯模型时，要注意环张力不能大到使模型破裂。反式环己烯的张力太大以至于不能分离，而反式环庚烯在低温可以分离出来。反式环辛烯在室温是稳定的，其顺式异构体则更稳定。



一旦环烯烃含有十个以上碳原子，它就容易容纳反式双键。对于环辛烯和更大的环烯烃，反式异构体几乎和顺式异构体一样稳定。

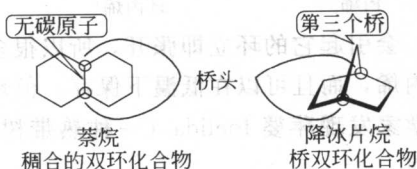


### 7-7E Bredt's (桥环) 规则

我们已经看到只有大于八个碳以上的反式环烯烃才是可以稳定存在的。其他的反式环烯烃则是不稳定的。这种规则的有趣延伸叫做 Bredt's 规则。

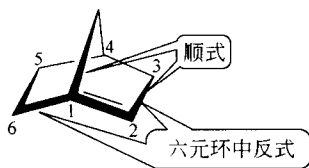
**Bredt's 规则：**桥环化合物的桥头不能形成双键，只有大于八个碳的环才可以形成双键。

让我们回顾一下 Bredt's 规则的含义。双环化合物是含有两个环的化合物。桥头碳是两个环的共有部分，有三根键与它们连接。桥环化合物至少有一个碳在桥头碳之间的三根键之一中。在下例中，桥头碳用圈圈出。

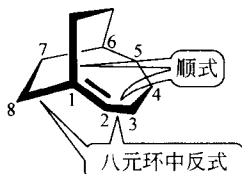


如果在桥双环体系中的桥头碳有一个双键，其中一个环含顺式双键，而另外一个环必须含反式双键。例如，下列结构显示降冰片烷含一个五元环和一个六元环。如果桥头碳上有一个双键，五元环含一个顺式双键，那么六元环就含反式双键。这种不稳定排列叫“违背Bredt's规则”。

对大于或等于八个碳的较大的环，它可能包含一个反式双键，而桥头双键是稳定的。

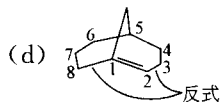
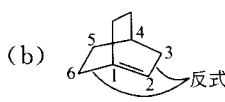
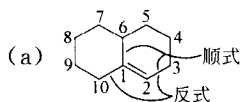


违背Bredt's规则



稳定：在八元环中的反式结构

【题解 7-2】 下列哪些烯烃是稳定的？



解 化合物 (a) 是稳定的。尽管双键在桥头上，但它不是一个桥双环体系。反式双键在十元环内。化合物 (b) 是违反 Bredt's 规则的，是不稳定的。最大的环有六个碳原子，在这种桥头位置的反式双键是不稳定的。

化合物 (c) (降冰片烷) 是稳定的。(顺式) 双键不在桥头碳上。

化合物 (d) 是稳定的，尽管双键在桥双环体系的桥头碳上，但有一个八元环可以适应反式双键。

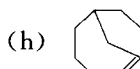
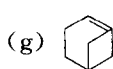
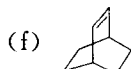
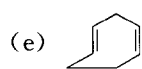
【思考题 7-11】 解释下列每个烯烃稳定或不稳定的原因：

(a) 1,2-二甲基环丁烯

(b) 反-1,2-二甲基环丁烯

(c) 反-3,4-二甲基环丁烯

(d) 反-1,2-二甲基环癸烯



## 7-8 烯烃的物理性质

### 7-8A 沸点和密度

烯烃的物理性质在许多方面和相应的烷烃相似，如 1-丁烯、顺-2-丁烯、反-2-丁烯和正丁烷的沸点都是接近  $0^{\circ}\text{C}$ 。也像烷烃一样，烯烃的密度约为  $0.6\text{g}/\text{cm}^3$  或  $0.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。一些典型烯烃的沸点和密度见表 7-2。该表表明烯烃的沸点随着分子量增加而平缓上升。与烷烃一样，直链烯烃的沸点比带支链的高。如 2-甲基丙烯（异丁烯）沸点为  $-7^{\circ}\text{C}$ ，比任何直链烯烃的沸点都要低。

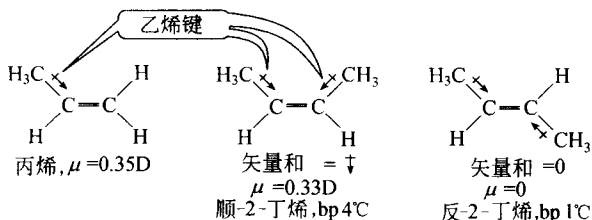
表 7-2 一些常见烯烃的物理常数

名 称	结 构	碳 数	沸点/℃	密度/(g/cm <sup>3</sup> )
乙烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	2	-104	
丙烯	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3	-47	0.52
2-甲基丙烯(异丁烯)	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	4	-7	0.59
1-丁烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	4	-6	0.59
反-2-丁烯	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	4	1	0.60
顺-2-丁烯	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	4	4	0.62
3-甲基-1-丁烯	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	5	25	0.65
1-戊烯	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	5	30	0.64
反-2-戊烯	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	5	36	0.65
顺-2-戊烯	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$	5	37	0.66
2-甲基-2-丁烯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	5	39	0.66
1-己烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	6	64	0.68
2,3-二甲基-2-丁烯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	6	73	0.71
1-庚烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$	7	93	0.70
1-辛烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}_2$	8	122	0.72
1-壬烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6-\text{CH}=\text{CH}_2$	9	146	0.73
1-癸烯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}_2$	10	171	0.74

## 7-8B 极性

与烷烃一样, 烯烃是相对非极性的。它们不溶于水, 易溶于己烷、汽油、氯代烷溶剂和醚类等非极性溶剂中。然而, 与烷烃相比, 烯烃较容易极化, 这有两个原因:  $\pi$  键的电子较紧密, 使之比较容易极化(瞬时偶极矩贡献), 而乙烯基键趋向较小的可极化性(永久偶极矩贡献)。

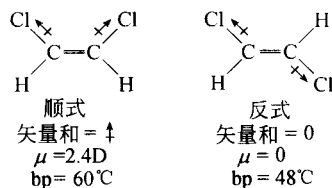
烷基向双键提供电子的能力较弱, 有助于使烯烃稳定。这种小供给能力使乙烯键可极化, 致使烷基上带了少部分正电荷, 双键碳原子带少部分负电荷。例如, 丙烯的偶极矩较小, 为 0.35D。



在顺式二取代烯烃中，两个偶极矩的矢量和与双键是垂直的。在反式二取代烯烃中，两个偶极矩趋向于相互抵消。如果烯烃是对称反式二取代的，偶极矩为零。顺-2-丁烯有非零偶极矩，而反-2-丁烯无偶极矩。

有永久偶极矩的化合物还有偶极-偶极之间的吸引力，没有永久偶极矩的分子只有范德瓦尔斯吸引力。顺和反-2-丁烯的范德瓦尔斯吸引力相似，但只有顺式异构体有偶极-偶极之间的吸引力。由于分子间吸引力的增加，顺式异构体必须加热到较高温度（4℃对1℃）才能沸腾。

在1,2-二氯乙烯中，键极性的影响很明显，因为它的分子内含有强极性的碳-氯键。顺式异构体的偶极矩较大（2.4D），沸点比反式异构体高12℃，反式异构体的偶极矩为零。



【思考题 7-12】 推测每对化合物中哪个沸点较高，哪些化合物的偶极矩为零？

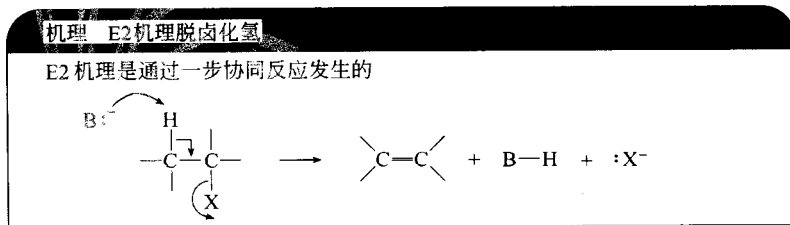
- 顺-1,2-二氯乙烯或顺-1,2-二溴乙烯
- 顺-2,3-二氯-2-丁烯或反-2,3-二氯-2-丁烯
- 环己烯或1,2-二氯环己烯

## 7-9 通过卤代物的消除反应合成烯烃

脱卤化氢反应是由卤代物消除一个氢和一个卤素后形成烯烃的反应。在6-17节到6-21节我们看到脱卤化氢通过E1和E2机理发生的情况。二级消除反应（E2）用于合成比较好，因为E1有较多的竞争反应。

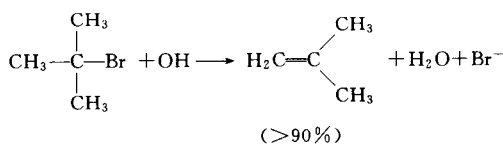
### 7-9A 依据E2机理发生的脱卤化氢反应

二级消除反应是可靠的合成反应，特别在卤代烷是较差的S<sub>N</sub>2底物的条件下。E2脱卤化氢是一步发生的，当离去基团离开相邻碳的时候，强碱从一个碳原子中夺取一个质子。

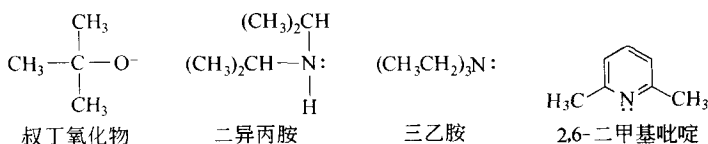


对于作为较差的S<sub>N</sub>2底物的大体积二级和三级卤代烃，E2脱卤化氢可以得到较好的收率。强碱通过夺取一个质子促进二级消除反应（E2）。分子的大体积阻碍二级取代反应（S<sub>N</sub>2），生成相对较纯的消除产物。

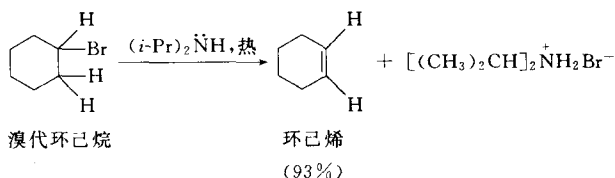
三级卤代烃是最好的E2底物，因为它们易于进行消除反应而不能进行S<sub>N</sub>2取代反应。



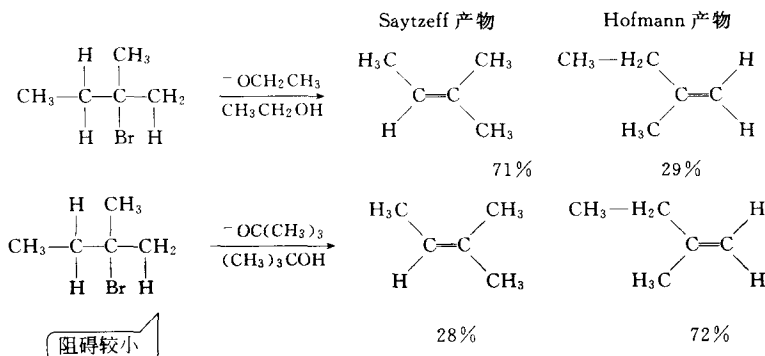
**利用体积大的碱** 如果底物易于发生取代反应，体积大的碱能减少取代反应的量。体积大的碱上的烷基阻碍烷基接近并进攻碳原子（取代反应），但是烷基能容易地夺取质子（消除反应）。常用于消除反应的大体积强碱有叔丁氧化物离子、二异丙胺、三乙胺和 2,6-二甲基吡啶。



溴代环己烷的脱卤化氢解释了体积大的碱用于消除反应的情况。溴代环己烷是一个二级卤代烷，既能发生取代反应也能发生消除反应。消除反应（E2）会因为像二异丙胺类体积大的碱而比取代反应有利。二异丙胺太大不是好的亲核试剂。但它能作为一个强碱夺取质子。



**Hofmann 产物的形成** 体积大的碱可以不遵循 Saytzeff 规则完成脱卤化氢反应。立体阻碍常妨碍体积大的碱夺取质子得到高取代的烯烃。在这些情况下，它夺取较小阻碍的质子，常形成较少取代的产物，叫 Hofmann 产物。虽然下列反应得到的大部分是有（相对无阻碍）乙氧化物离子的 Saytzeff 产物，但是大部分 Hofmann 产物有大体积的叔丁氧化物离子。



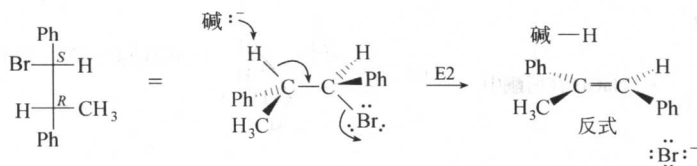
**[思考题 7-13]** 确定每个反应是取代或消除（或都是）反应，并推断你期望的产物。标出主要产物。

- 1-甲基-1-溴环己烷 + NaOH 在丙酮中
- 1-甲基-1-溴环己烷 + 三乙胺  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$
- 氯代环己烷 + NaOCH<sub>3</sub> 在 CH<sub>3</sub>OH 中
- 氯代环己烷 + NaOC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 在 (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>COH 中

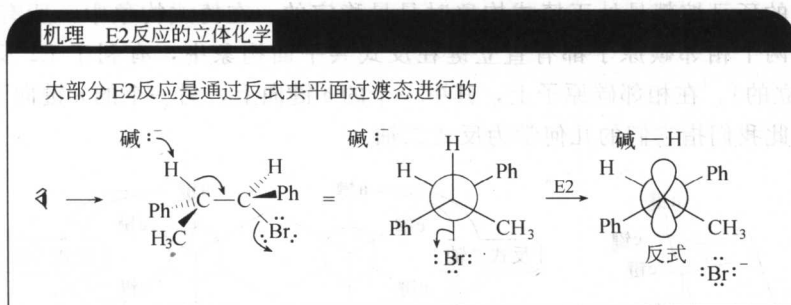
## 7-9B 立体专一性 E2 反应

像 S<sub>N</sub>2 反应一样，E2 是立体专一性的，不同立体异构体的反应物得到不同立体异构体的产物。E2 的立体专一性是因为它通常是通过反式共平面过渡态进行的。产物是烯烃，具有不同非对映体的原料常得到不同非对映体的烯烃。在思考题 6-38 中，说明了为什么 1,2-

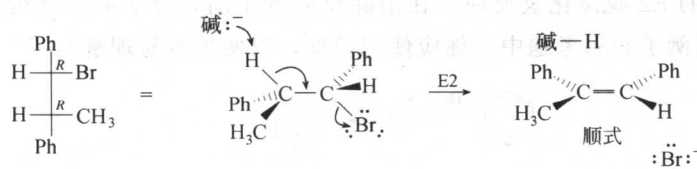
二苯基-1-溴丙烷的一种非对映体的消除反应只得到烯烃产物的反式异构体。



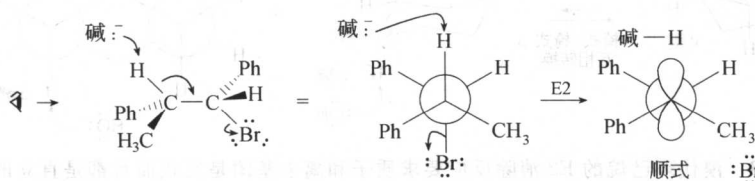
如果我们从分子左端观察这个反应，H 和 Br 呈明显的反式共平面排列。



下列反应说明了另一个非对映体如何通过反式共平面消除得到惟一的顺式异构体产物的。实际上是，两种不同非对映体的反应物得到两种非对映体的产物，是由立体专一性导致的结果。



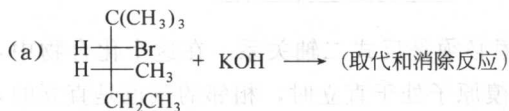
由分子的左端观察：



**[思考题 7-14]** 说明 1,2-二苯基-1-溴丙烷的第二种非对映体的另一个对映体 (S, S) 也会通过 E2 消除反应得到产物的顺式非对映体 (我们不期望这些非手性试剂区别对映异构体)。

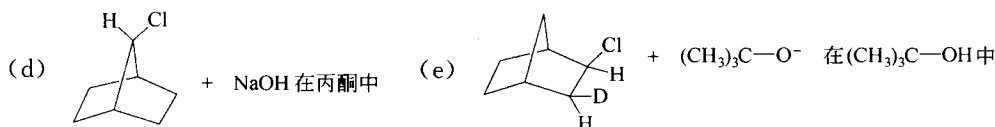
**解题提示** 不要尝试特意死记这些反应。应着眼于每个反应，思考可能发生的情况，对于包括立体化学的反应，应善于使用模型。

**[思考题 7-15]** 应用下列化合物的模型，推断当它们和下面的强碱反应时形成的产物。



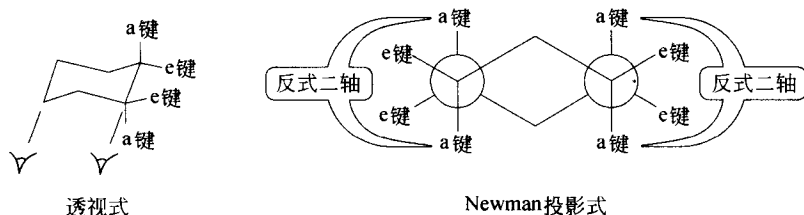


(b) 内消旋-1,2-二苯-1,2-二溴乙烷 +  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$  : (c) (*d,l*)-1,2-二苯-1,2-二溴乙烷 +  $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$  :



### 7-9C 环己烷体系中的 E2 反应

几乎所有的环己烷都是处于椅式构象时是最稳定的。在椅式构象中，所有的碳-碳键是交叉的，任何两个相邻碳原子都有直立键在反式共平面构象中，有利于 E2 反应（如下所示，a 键是直立的）。在相邻碳原子上，其中一个的 a 键向上，另一个的 a 键向下。这两个键互为反式，因此我们指它们的几何学为反式二轴。



只要质子和离去基团处于反式二轴排列，在这种椅式构象上就能发生 E2 消除反应。图 7-8 为溴代环己烷的 E2 脱卤化氢反应。在消除反应发生前，分子必须转变成溴原子直立的椅式构象（在下列例子和思考题中，你应使用模型，以便更容易理解）。

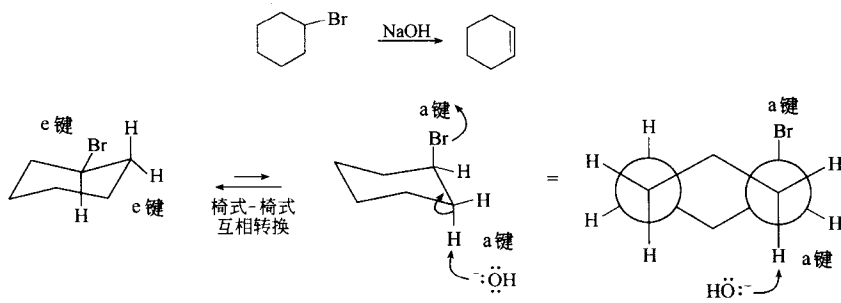
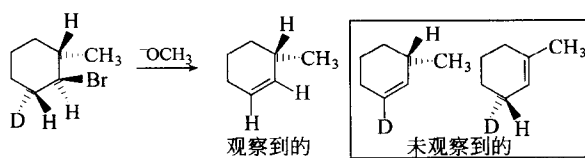
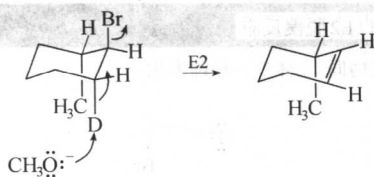


图 7-8 溴代环己烷的 E2 消除反应要求质子和离去基团是反式而且都是直立的

**【题解 7-3】** 解释为什么下面的氘代-1-甲基-2-溴环己烷发生 E2 机理的脱卤化氢反应仅得到所显示的产物，另外两种烯烃未观察到。



**解** 在 E2 消除反应中，氢原子和离去基团必须是反式二轴关系。在这个化合物中，只有一个氢原子——氘与溴原子是反式关系。当溴原子处于直立时，相邻的氘也是直立的，提供了反式二轴排列。

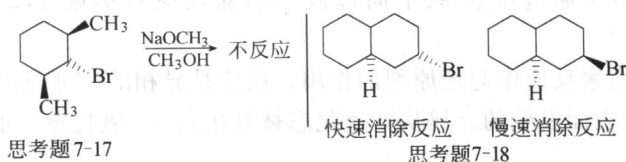


[思考题 7-16] 推断下列反应的消除产物。标出主要产物。

(a) 顺-1-甲基-2-溴环己烷 + NaOCH<sub>3</sub>, 甲醇为溶剂

(b) 反-1-甲基-2-溴环己烷 + NaOCH<sub>3</sub>, 甲醇为溶剂

[思考题 7-17] 1,3-二甲基-2-溴环己烷的立体异构体用甲醇钠处理, 没有观察到 E2 反应。解释这种化合物为什么不能在椅式构象发生 E2 反应。



思考题 7-17

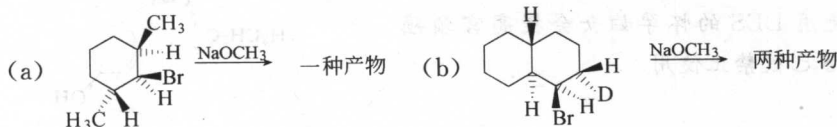
思考题 7-18

[思考题 7-18] 两个溴代萘烷的立体异构体如上所示, 尽管这些立体异构体之间的差别很小。但是一种异构体与 KOH 反应发生的消除反应中比另一种快得多。

(a) 推测这些消除反应的产物。

(b) 解释消除反应的较大差别。

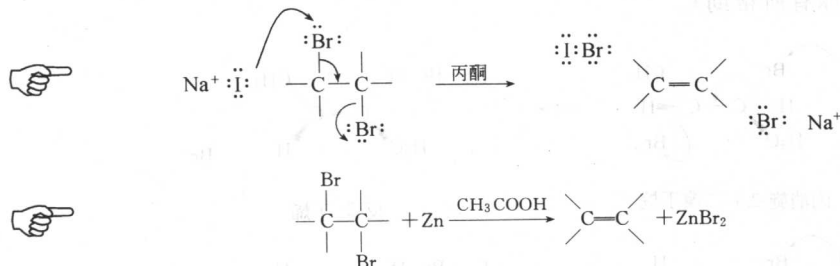
[思考题 7-19] 给出每个反应 E2 消除的预期产物 (提示: 用模型! )。



解题提示 寻找与离去基团处于反位的氢, 然后观察氢和离去基团是否能变成二轴键。

## 7-9D 邻二溴代物的脱卤

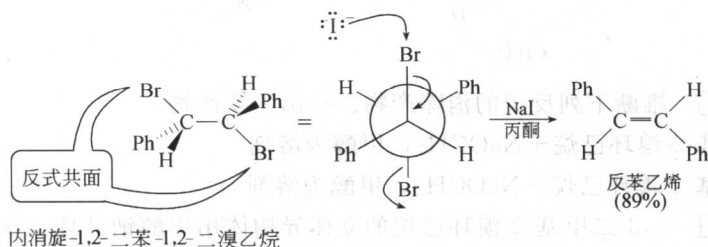
邻二溴代物 (两个溴在相邻碳原子上) 可以通过碘离子或锌的乙酸溶液还原转化为烯烃。这种脱卤不是重要的合成反应, 因为大部分二溴代物来源于烯烃的溴化 (8-10 节)。我们讨论这个脱卤反应是因为机理相似。



因为一分子 Br<sub>2</sub> (氧化剂) 被移去, 所以脱卤化氢反应的形式是还原反应。和碘的反应是通过 E2 机理发生的, 与 E2 脱卤化氢有同样的几何约束。消除反应常通过反式共平面排列进行, 如下例所示。

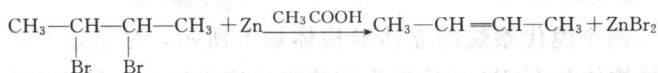
## 机理 邻二溴化物的 E2 脱溴反应

E2 脱溴化反应通过协同、立体专一机理发生

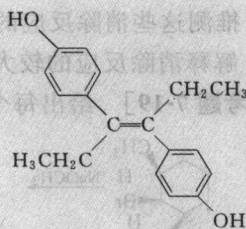


使用模型说明本例通过反式-共平面过渡态消除反应只形成 1,2-二苯乙烯的反式异构体。

锌在锌/乙酸脱卤素反应中起还原剂的作用。反应是异相的（部分固体和部分液体），实际上还原是在金属锌表面发生的。锌从 0 氧化态被氧化到 +2 氧化态，形成  $\text{ZnBr}_2$ 。



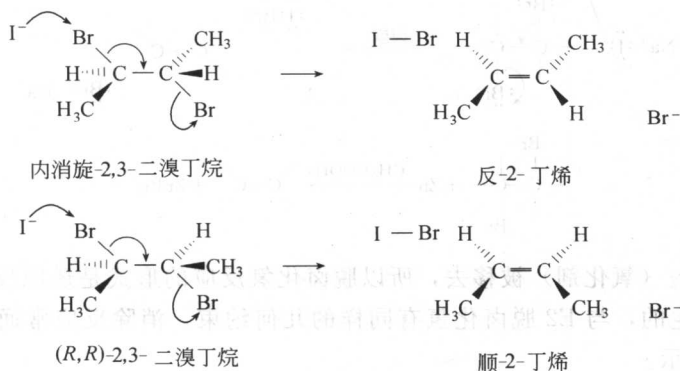
二乙基己烯雌酚或 DES 作为 1,2-二苯乙烯的衍生物已人所共知，妊娠中的妇女服用 DES 可以防止流产。研究显示使用 DES 的怀孕妇女会提高宫颈癌发病率，所以 DES 已被禁止使用。



**[思考题 7-20]** 上例说明内消旋-1,2-二苯-1,2-二溴乙烷和碘离子反应得到反-1,2-二苯乙烯。说明如果起始原料是另一个非对映体，产物的不同异构体是怎样得到的。

**【题解 7-4】** 通过显示起始原料的两个非对映体得到产物的不同非对映体，说明 2,3-二溴丁烷被碘离子的脱卤素作用是立体专一的。

**解** 将内消旋-2,3-二溴丁烷翻转使溴原子处于反式共平面的构象，我们发现产物是反-2-丁烯。具有相似构象的（±）非对映体中的任一对映体脱溴反应的产物是顺-2-丁烯（提示：使用模型会对你有所帮助）。

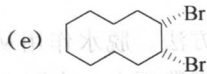
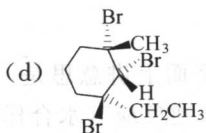
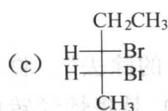


[思考题 7-21] 题解 7-4 显示 (*R,R*)-2,3-二溴丁烷脱溴得到顺-2-丁烯。写出另一个对映体 (*S,S*)-2,3-二溴丁烷发生的同样反应, 并说明得到的是相同的非对映体产物。

[思考题 7-22] 推测下列化合物与碘离子在丙酮中发生脱溴作用形成的消除产物。写出每个产物的正确名称, 包括立体化学。

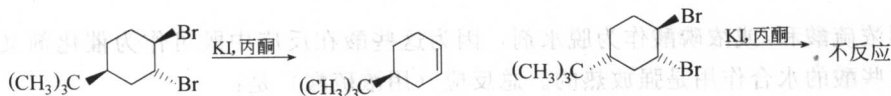
(a) 反-1,2-二溴环己烷

(b) (3*R*, 4*R*)-3,4-二溴庚烷



解题提示 制作每个化合物的模型, 并将化合物处于其中被消除的基团位于反式-共平面的构象, 其他基团的位置与在烯烃产物中的位置接近。

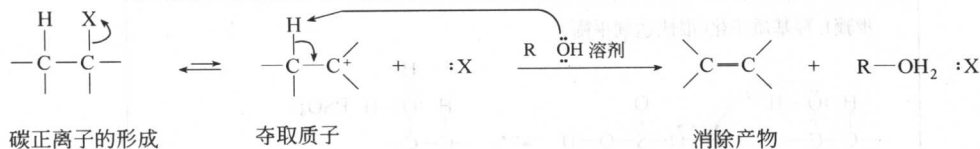
[思考题 7-23] 下列化合物的溴化速率是不同的。一种反应相当快, 而另一种几乎不反应, 解释这种速率的显著差别。



## 7-9E 通过 E1 机理发生的脱卤化氢反应

如果没有强亲核试剂或碱推动二级动力学, 在好的离子化溶剂 (如醇或水) 中常发生一级脱卤化氢反应。底物常是仲或叔卤代烷。一级消除反应要求底物离子化形成碳正离子, 碳正离子中的一个质子被弱碱 (常是溶剂) 取代。因为亲核性溶剂也能直接进攻碳正离子生成取代反应产物, 所以 E1 脱卤化氢反应通常伴随  $S_N1$  取代反应。

通过 E1 机理进行的消除反应

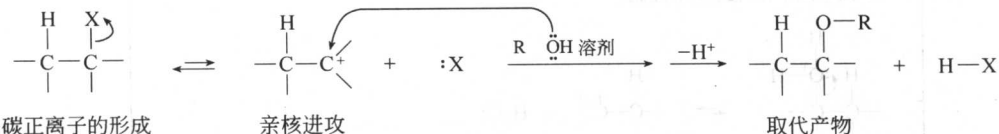


碳正离子的形成

夺取质子

消除产物

伴随  $S_N1$  取代反应



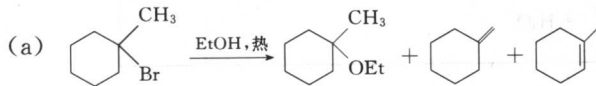
碳正离子的形成

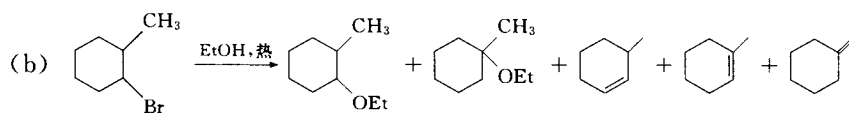
亲核进攻

取代产物

像所有包含碳正离子中间体的反应一样, E1 脱卤化氢反应易发生重排。见思考题 7-24。

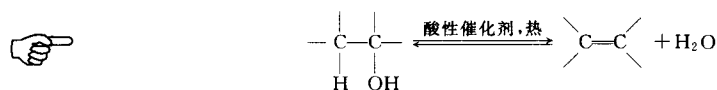
[思考题 7-24] 写出下列反应的机理:



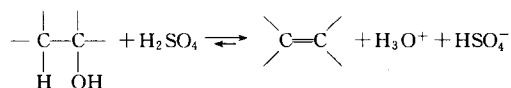


## 7-10 通过醇脱水反应合成烯烃

醇的脱水是常用的制备烯烃的方法。脱水作用从字面上讲意思是“水的除去”。脱水作用是可逆的，在大部分情况下平衡常数不大。实际上，逆反应（水合作用）是将烯烃转化为醇（见 8-4 节）的一种方法。即通过从反应混合物中移去产物推动脱水作用进行到底。烯烃在较低温度下就能沸腾而醇则不然，因为醇分子间以氢键相连。所以要小心控制蒸馏以便移去烯烃而将醇仍留在反应混合物中继续反应。



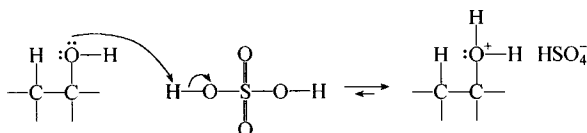
常用浓硫酸和/或浓磷酸作为脱水剂，因为这些酸在反应中既可作为催化剂又可作为脱水剂。这些酸的水合作用是强放热的。总反应（用浓硫酸）是：



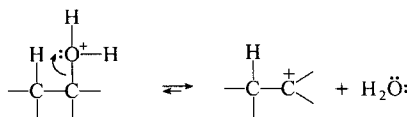
脱水反应机理与第 6 章介绍的 E1 机理相似。虽然醇羟基是差的离去基团 ( $^- \text{OH}$ )，但经酸性催化剂质子化可以转变成好的离去基团 ( $\text{H}_2\text{O}$ )。在第二步中，质子化的醇脱水得到一个碳正离子。碳正离子是一个很强的酸，任何像  $\text{H}_2\text{O}$  或  $\text{HSO}_4^-$  的弱碱都能在最后一步夺取质子得到烯烃。

### 机理 醇的酸催化脱水反应

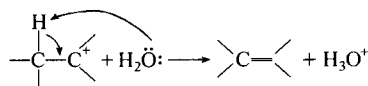
步骤 1: 羟基质子化(很快达到平衡)



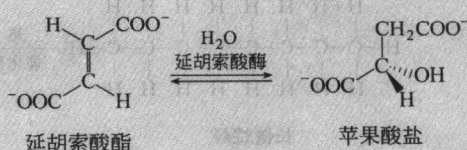
步骤 2: 离子化(慢, 速率控制)



步骤 3: 夺取质子(快)



水合和脱水反应在很多生物学行为中是很常见的。延胡索酸酶催化水和延胡索酸盐(或酯)双键的可逆加成生成苹果酸盐(或酯)。与苛刻的化学反应条件相比较,酶催化则是在 37℃、中性 pH 值下进行的。



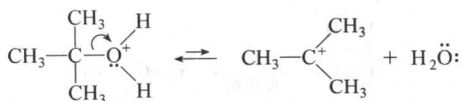
像其他 E1 反应一样,醇脱水反应的活性顺序与碳正离子的稳定性顺序一致: 3°醇较 2°醇快, 1°醇的活性最小。在醇脱水反应中也常见碳正离子中间体的重排反应。

**【题解 7-5】** 写出硫酸催化叔丁醇脱水的机理。

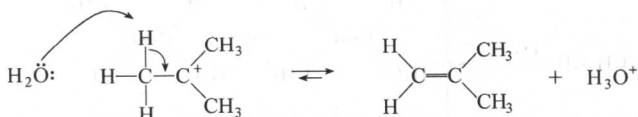
**解** 第一步是羟基的质子化, 转化为好的离去基团。



第二步: 质子化的醇离子化得到碳正离子。

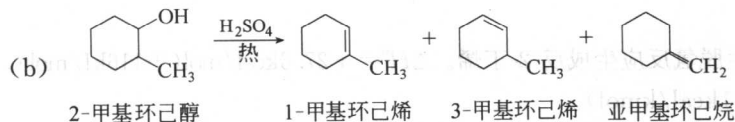
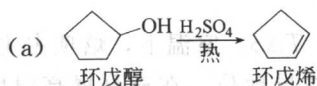


除去质子, 完成机理。



**解题提示** 醇脱水常通过质子化醇的 E1 消除反应进行。反应活性是 3° > 2° > 1°, 常发生重排反应。

**【思考题 7-25】** 写出下列反应机理。

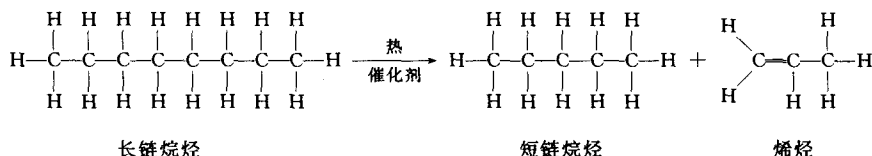


## 7-11 高温工业方法合成烯烃

### 7-11A 烷烃的催化裂解

大规模制造烯烃的最廉价的方法是石油的催化裂解: 在催化剂(常是铝-硅酸盐)存在

下加热烷烃混合物。通过键裂解形成烯烃和短链的烷烃。

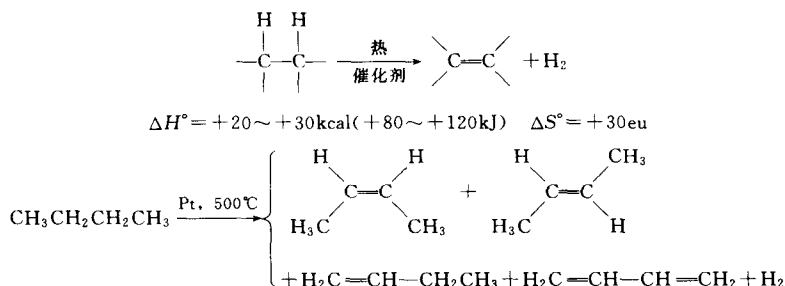


裂解主要用于制备少于六个碳原子的低级烯烃。它的价格由组分中所有烯烃和烷烃产品的市场状况决定。通过改变温度、催化剂和氢的浓度来控制烷烃和烯烃的平均分子量。通过一个巨型柱子分馏混合物为纯的组分，然后进行包装和销售。

因为产物是混合物，因此催化裂解不适用于实验室合成烯烃。合成相对较纯烯烃的方法是由其他种类的官能团合成。这些方法已在 7-9 节、7-10 节讨论过，在以后总结部分会列出来。

### 7-11B 烷烃的脱氢作用

脱氢作用是从一个分子中移去  $\text{H}_2$ ，是氢化反应的逆反应。烷烃脱氢得到烯烃。此反应为焓变不利而熵变有利的反应。



烯烃氢化 (7-7 节) 是放热的,  $\Delta H^\circ$  值约为  $-20 \sim -30 \text{kcal} (-80 \sim -120 \text{kJ})$ 。因此脱氢是吸热而且  $\Delta H^\circ$  值 (正值) 对反应不利。但是, 熵变 ( $\Delta S^\circ = +30 \text{eu}$ ) 对脱氢反应是很有利的, 因为一个烷烃分子要转化成两个分子 (烯烃和氢气), 两个分子的混乱度要比一个分子大。

氢化-脱氢反应的平衡常数与自由能变化有关;  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 。室温下, 焓项占主要, 则有利于氢化。当温度升高时 ( $-T\Delta S$ ) 熵项变大, 最终占主导地位。在充分提高温度条件下, 有利于脱氢反应。

**[思考题 7-26]** 丁烷发生脱氢反应生成反-2-丁烯。  $\Delta H^\circ = +27.6 \text{kcal/mol} (+116 \text{kJ/mol})$ ,  $\Delta S^\circ = +28.0 \text{eu}$  (1eu = 1kcal/kmol)。

(a) 计算室温下 ( $25^\circ\text{C}$  或  $298\text{K}$ ), 脱氢反应的  $\Delta G$  值。对脱氢反应有利还是不利?

(b) 计算  $1000^\circ\text{C}$  时脱氢反应的  $\Delta G^\circ$  值, 假定  $\Delta S$  和  $\Delta H$  不变。对脱氢反应有利还是不利?

在很多方面, 脱氢与催化裂解相似。在这两种情况中, 催化剂都是用于降低活化能, 而且两个反应都是用升高温度增加有利于反应的熵项 ( $-T\Delta S$ ), 克服不利的焓项 ( $\Delta H$ )。不幸的是, 脱氢和催化裂解也共有生成混合产物的趋向, 两个反应都不适用于实验室合成烯烃。

## 解题要点

### 写出反应机理

在这点上,我们已经看到了反应机理的三种主要类型的例子:

含强碱和强亲核试剂;

含强酸和强亲电试剂;

含自由基。

很多学生对写机理感到困惑。但是,我们可以通过将其断开为一系列合理的步骤,用一些一般的规则去了解这个过程。通过应用一种系统的方法,我们常能够提出可能的机理,并且这种机理可以对产物进行合理的解释,不需要用一些不寻常的步骤。附录4包含了解决机理问题的多种完整的方法。

首先,将反应进行分类。

开始设计机理以前,你必须确定要处理的反应的类型。检查已知的反应物和反应条件的情况。

有自由基引发剂如氯、溴或过氧化物(光或热)的反应,我们会想到反应很可能是自由基链反应。自由基反应已在第4章详细讨论过了。

有强酸或强亲电试剂(或能分解得到强亲电试剂的反应物),我们会想到包括碳正离子和其他强酸性中间体的 $S_N1$ 、 $E1$ 、醇脱水等机理。

有强碱或强亲核试剂,我们会想到包含底物被强碱或亲核试剂进攻的 $S_N2$ 或 $E2$ 机理。

### 描绘机理的一般规则

一旦你确定了最可能的机理类型(酸性、碱性或自由基),在写出机理过程中,你可以用一些一般的规则作为指导。在第4章中我们已讨论自由基反应的一些规则。现在考虑包含以强亲核试剂或强亲电试剂作为中间体的反应。在以后的章节中,我们将会把这些规则用于更复杂的机理。

当你研究机理的时候,要写出机理涉及到的每个碳原子上的所有的键和所有的取代基。三键碳原子很可能是活泼中间体。如果你写的是缩写式或锯架式,就可能会错放氢原子,且把将错误碳原子显示为自由基、正离子或阴离子。

一次只写一步,不要合并步骤,除非两根或多根键确实在一步中发生位置变化(例如 $E2$ 反应)。例如,醇的质子化和脱水得到碳正离子,必须写为两步。一定不要只是简单地将羟基和质子用笔圈出说明水的离开。

用弯箭头显示每一步反应中电子的运动,这种运动常从亲核试剂(供电子体)指向亲电试剂(电子受体)。例如,醇的质子化中,箭头必须显示从羟基氧电子到质子,不是从质子到羟基氧。不要用弯箭头指出质子(或其他试剂)的离去。

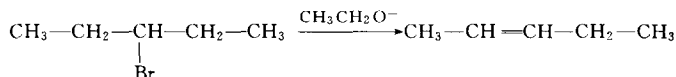
### 含强亲核试剂的反应

当存在强碱或亲核试剂时,我们希望看到中间体是强碱也是强亲核试剂,阴离子中间体比较常见。在这种反应中,酸和亲电试剂一般是弱的。不要写碳正离子、 $H_3O^+$ 和其他强酸。因为它们不可能与强碱和强亲核试剂共存。

官能团常通过脱质子作用或与强亲核试剂反应转化成烷氧化物、碳负离子或其他强亲核试剂,然后,碳负离子或其他强亲核试剂与羰基或烷基卤化物类的弱亲电试剂反应。

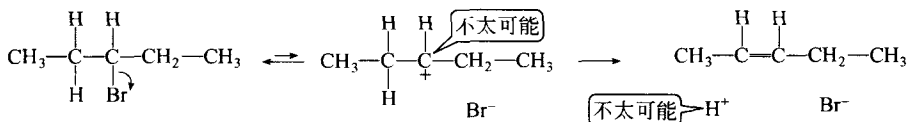


例如 3-溴戊烷的脱卤化氢机理。



那些没有阅读第 6 章或这些机理分类指导的人可能写出离子化，然后失去一个质子的机理：

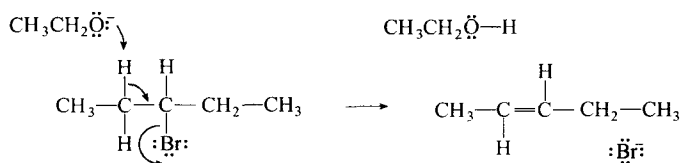
错误机理



这个机理违反了设计机理的一些一般规则。首先，在乙氧化物离子（强碱）存在下，碳正离子和  $\text{H}^+$  离子是不可能存在的。第二，机理不能解释为什么需要强碱；离子化速率不受乙氧化物离子的影响。同样， $\text{H}^+$  不能消去（即使在酸性反应中），必须用碱除去。

由于反应中存在乙氧化物离子（强碱和强亲核试剂），我们可以想到只含强碱和强亲核试剂而不含任何强酸性中间体的机理。如 7-9 节显示的一样，反应是通过 E2 机理发生的，这是一个含强亲核试剂的反应实例。在这个协同反应中，乙氧化物离子移去质子后余下的孤对电子形成  $\pi$  键，排斥溴离子，溴离子离去。

正确机理

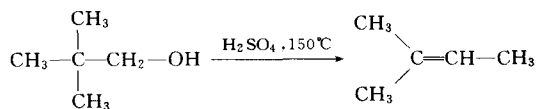


### 含强亲电试剂的反应

当存在强酸或亲电试剂时，我们希望看到既是强酸又是强亲电试剂的中间体，常见的是阳离子中间体。在这种反应中，碱和亲核试剂一般是弱的。避免画碳负离子、烷氧离子和其他强碱。它们不可能与强酸和强亲电试剂共存。

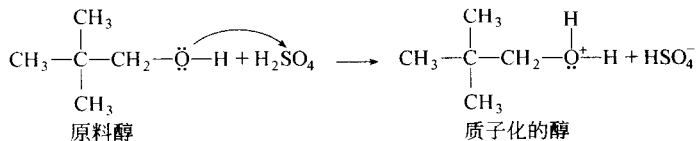
官能团常通过质子化或与强亲电试剂反应转化成碳正离子或其他强亲电试剂；然后，碳正离子或其他强亲电试剂与类似烯烃或溶剂一样的弱亲核试剂反应。

例如 2,2-二甲基-1-丙醇的脱水作用：



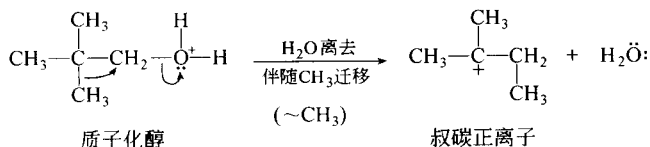
硫酸的存在表示反应是酸性的且包含强亲电试剂。产物的碳架与反应物不同。在这些酸性条件下，可能发生碳正离子的形成和重排反应。羟基是一个差的离去基团，肯定不能离子化得到碳正离子和  $^-\text{OH}$ （而且在酸性条件中，我们也不希望看到  $^-\text{OH}$  样的强碱）。羟基是弱碱，但是它在强酸存在下可以质子化。

## 步骤 1: 羟基的质子化



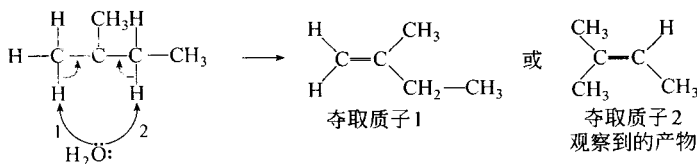
质子化的  $-\text{OH}_2^+$  是好的离去基团。碳正离子的简单离子化会形成一级碳正离子。但是, 一级碳正离子是很不稳定的。因此, 随着水的离发生甲基迁移, 所以, 就不会形成一级碳正离子。结果形成的是三级碳正离子 (如果你喜欢, 可以把这些设想为两步)。

## 步骤 2: 离子化和重排



最后一步是通过弱碱消除质子, 如  $\text{HSO}_4^-$  或  $\text{H}_2\text{O}$  (但不是  $-\text{OH}$ , 它不能与酸性溶液共存)。标有 1 和 2 两种类型的质子都能失去得到烯烃。失去质子 2 得到所需的产物。

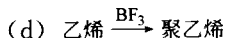
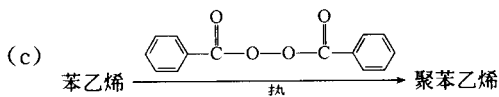
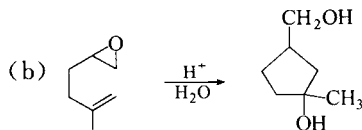
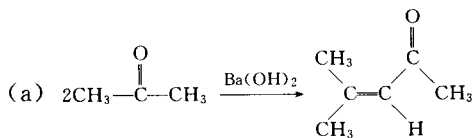
## 步骤 3: 脱去质子得到预期产物



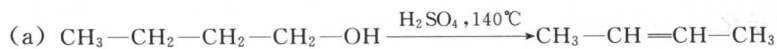
因为脱去质子 2 得到高度取代 (较稳定) 产物, 由 Saytzeff 规则推测它就是主要产物。注意, 在其他问题中, 有时可能需要回答所得到的次要产物的机理。

**[思考题 7-27]** 为了练习识别机理, 根据你希望的机理的类型对每个反应进行分类。

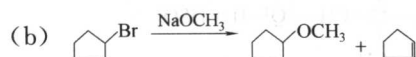
- (1) 自由基链反应。
- (2) 含强碱和强亲核试剂的反应。
- (3) 含强酸和强亲电试剂的反应。



**[思考题 7-28]** 写出下列反应的机理。

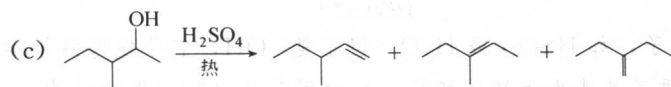
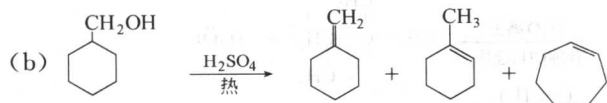
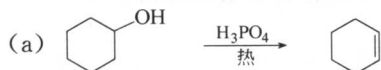


(提示：氢迁移)



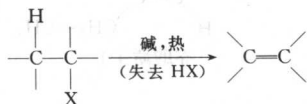
**解题提示** 醇脱水常通过醇质子化的 E1 消除反应进行，有碳正离子中间体。

**[思考题 7-29]** 写出下列反应的机理。

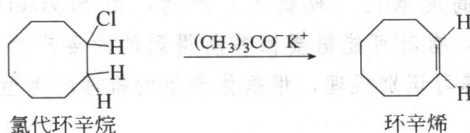


## 小结 烯烃的合成方法

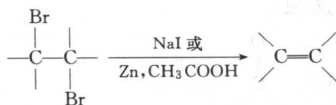
### 1. 卤代烃脱卤化氢反应 (7-9 节)



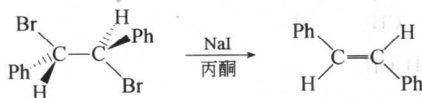
实例：



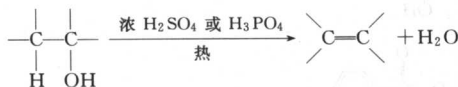
### 2. 邻二溴代物脱卤素反应 (7-9D 节)



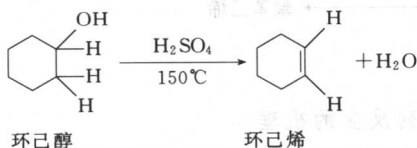
实例：



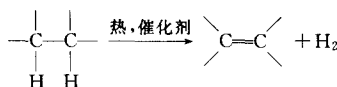
### 3. 醇脱水反应 (7-10 节)



实例：

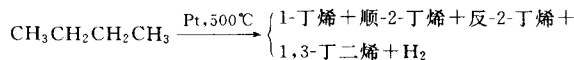


## 4. 烷烃脱氢反应 (7-11B 节)

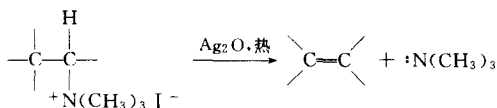


(仅用于低级烯烃, 常得到混合物)

实例:

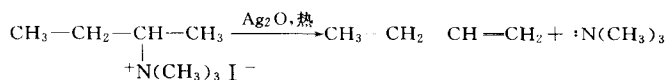


## 5. Hofmann 和 Cope 消除反应 (19-15 节和 19-16 节)

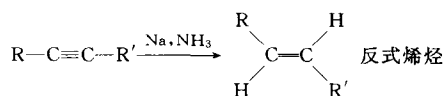
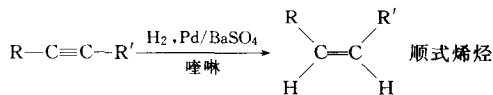


(常得到取代基较少的烯烃)

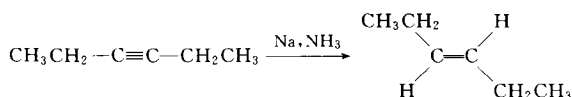
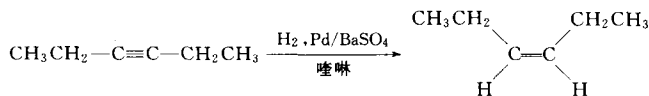
实例:



## 6. 炔烃的还原 (9-9 节)



实例:



## 7. Wittig 反应 (18-13 节)



实例:



## 第7章术语表

烯烃 (olefin) 含有一个或多个碳-碳双键的烃类。

二烯烃 含两个碳-碳双键的化合物。

三烯烃 含三个碳-碳双键的化合物。

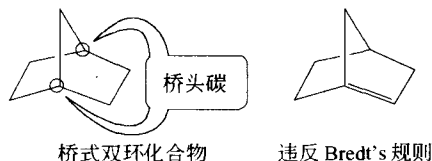
四烯烃 含四个碳-碳双键的化合物。

**烯丙基** 乙烯基加上一个亚甲基： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 。

**Bredt's 规则** 至少含 8 个碳以上的稳定桥式双环化合物的桥头位置才能含有双键。

**双环** 含两个环。

**桥式双环** 与桥头碳相连的三个原子中至少有一个碳原子。



**桥头碳** 碳原子为两环共享，由三个桥键连接。

**催化裂解** 在催化剂存在下（常是无机硅铝酸盐）加热石油产品，引起键裂解形成烯烃和较低分子量的烷烃。

**顺反异构体（几何异构体）** 在环或双键上顺反排列不同的异构体。顺反异构体是非对映异构体的子集。

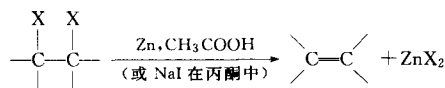
**顺式** 相似基团在环或双键的同侧。

**反式** 相似基团在环或双键的对侧。

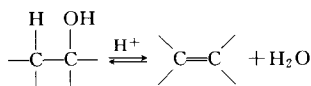
**Z** 较优先基团在双键同侧。

**E** 较优先基团在双键异侧。

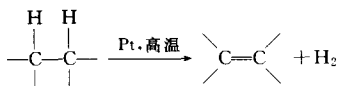
**脱卤反应** 从化合物中脱去卤素（ $\text{X}_2$ ）的消除反应。形式上是还原反应。



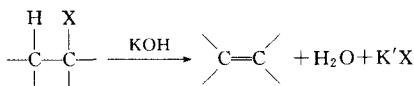
**脱水反应** 从化合物中脱去水的消除反应，常是酸催化。



**脱氢反应** 从化合物中脱去氢（ $\text{H}_2$ ）的消除反应，常是在催化剂存在下完成。



**脱卤化氢反应** 从化合物中脱去卤化氢（ $\text{HX}$ ）的消除反应，常是碱促进反应。



**双键异构体** 双键位置不同的构造异构体。双键异构体氢化得到相同的烷烃。

**不饱和度** 分子式中能引起两个氢原子还原的结构特征。双键或环是一个不饱和度；三键是两个不饱和度。

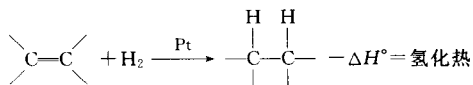
**偕二卤代物** 两个卤原子在同一碳原子上的化合物。

**几何异构体** 见顺反异构体。

**杂原子** 除了碳和氢外的其他原子。

**Hofmann 产物** 取代基最少的烯烃产物。

**氢化反应** 氢与分子的加成反应。最常见的氢化反应是  $\text{H}_2$  在催化剂存在下（催化氢化）与双键的加成。反应的  $(-\Delta H^\circ)$  的值叫氢化热。



**聚合物** 由很多小分子连接成相对分子量较大的物质，小分子叫**单体**。

**加聚物** 通过单体简单的加成反应形成的聚合物。

**聚烯烃** 烯烃作为单体的一类加聚物。

**饱和** 只有单键，不能进行加成反应。

**Saytzeff 规则 (Zaitsev 规则)** 进行消除时主要得到取代基较多的，即最稳定的烯烃。  
Saytzeff 规则不适用于含大体积碱或大体积离去基团的消除反应。

**Saytzeff 消除反应** 得到 Saytzeff 产物的消除反应。

**Saytzeff 产物** 取代基较多的烯烃产物。

**立体专一反应** 不同的立体异构体反应产生不同的立体异构体产物。

**反式二轴** 如果环己烷环上的两个相邻取代基进行 E2 消除反应时，两个相邻取代基应符合反式共平面排列。取代基必须互为反式，且两者必须都在环的 a 键上。

**不饱和** 含有能进行加成反应的重键。

**邻二卤代物** 两个卤在相邻碳原子上的化合物。

**乙烯基** 乙烯基团， $\text{CH}_2=\text{CH}-$ 。

**Zaisev** Saytzeff 的另一种拼法。

## 第7章基本解题技巧

1. 写出并命名指定分子式的烯烃。
2. 用 E-Z 和顺反系统命名几何异构体。
3. 用氢化热比较烯烃的稳定性。
4. 根据结构和立体化学，推测烯烃和环烯烃的相对稳定性。
5. 推测卤代烃脱卤化氢反应、二溴化物脱卤反应和醇脱水反应的主要和次要产物。
6. 写出脱卤化氢、脱卤和脱水反应的合理机理。
7. 推测并解释 E2 消除反应形成烯烃的立体化学。推断环己烷体系的 E2 反应。
8. 写出有效的烯烃单步和多步合成。

## 思考题

7-30 给出各术语的定义并举例。

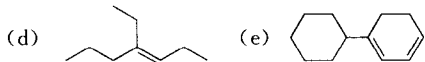
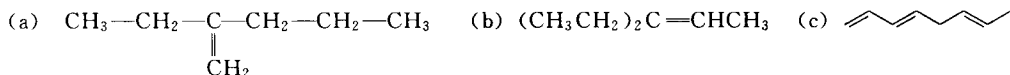
- |                   |                   |           |                |
|-------------------|-------------------|-----------|----------------|
| (a) 双键异构体         | (b) Saytzeff 消除反应 | (c) 不饱和元素 | (d) Hofmann 产物 |
| (e) 违背 Bredt's 规则 | (f) 氢化反应          | (g) 脱氢反应  | (h) 脱卤化氢反应     |
| (i) 脱水反应          | (j) 脱卤反应          | (k) 偕二卤代物 | (l) 连二卤代物      |
| (m) 杂原子           | (n) 聚合物           |           |                |

7-31 写出每个化合物的结构。

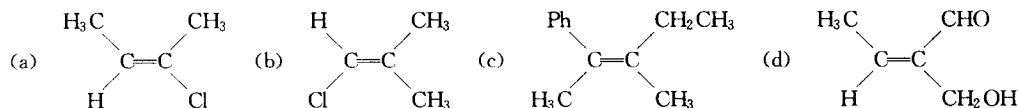
- |                   |                 |                  |
|-------------------|-----------------|------------------|
| (a) 3-甲基-1-戊烯     | (b) 3,4-二溴-1-丁烯 | (c) 1,3-环己二烯     |
| (d) (Z)-3-甲基-2-辛烯 | (e) 乙烯基环己烷      | (f) (Z)-2-溴-2-戊烯 |

(g) (3Z,6E)-1,3,6-辛三烯

7-32 对每个化合物予以正确命名。



7-33 标出下列结构是 Z, E 型或两者都不是。

7-34 (a) 写出分子式为  $\text{C}_3\text{H}_5\text{F}$  的五种异构体并命名。(b) 胆甾醇  $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{O}$  只有一个  $\pi$  键。关于结构你还有其他补充说明吗?

7-35 写出 3-甲基-2,4-己二烯的所有异构体并命名。

(a) 用顺反命名法 (b) 用 E-Z 命名法

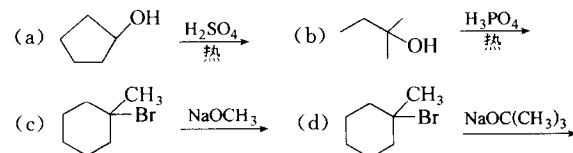
7-36 确定哪个化合物是顺反异构体。写出并标出异构体, 在合适的情况下用顺反和 E-Z 命名。

(a) 1-戊烯 (b) 2-戊烯 (c) 3-己烯  
(d) 1,1-二溴戊烷 (e) 1,2-二溴丙烷 (f) 2,4-己二烯

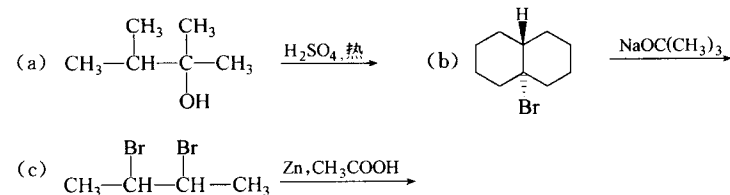
7-37 对每种烯烃, 指出偶极矩的方向。确定每对化合物中, 哪个化合物的偶极矩较大。

(a) 顺-1,2-二氟乙烯或反-1,2-二氟乙烯  
(b) 顺-1,2-二溴乙烯或反-1,2-二溴乙烯  
(c) 顺-1,2-二氯-1,2-二溴乙烯或反-1,2-二氯-1,2-二溴乙烯  
(d) 顺-1,2-二氯-1,2-二溴乙烯或顺-1,2-二氯乙烯

7-38 推测下列反应产物。当有多个产物时, 推测哪个是主要产物。



7-39 写出每个反应的平衡方程式。



7-40 说明你怎样以下列每个化合物为原料制备顺戊烯。

(a) 反-1,2-二溴环戊烷 (b) 环戊醇  
(c) 溴代环戊烷 (d) 环戊烷 (不采用脱氢反应)

7-41 推测下列化合物通过氢氧化钠促进的脱卤化氢反应形成的产物。在每种情况下, 推测主要产物。

(a) 1-溴丁烷 (b) 2-氯丁烷 (c) 3-溴戊烷  
(d) 1-甲基-1-溴环己烷 (e) 1-甲基-2-溴环己烷

7-42 什么卤化物进行脱卤化氢反应能得到下列纯烯烃?

(a) 1-丁烯 (b) 异丁烯 (c) 2-戊烯 (d) 亚甲基环己烷 (e) 4-甲基环己烷

7-43 在卤代烃脱卤化氢反应中, 像叔丁氧基一样的强碱常通过 E2 机理得到最好的结果。

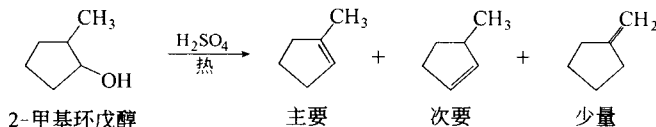
(a) 解释为什么像叔丁氧基一样的强碱不能通过 E2 机理使醇脱水。

(b) 解释为什么用于醇脱水的强酸，在卤代烃脱卤化氢反应中无效。

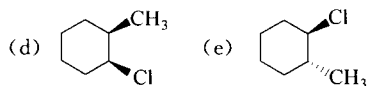
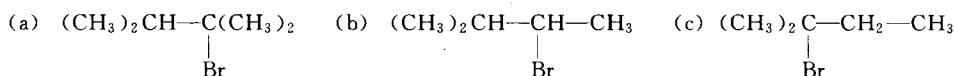
7-44 推断下列醇的脱水反应的主要产物。

(a) 2-戊醇 (b) 1-甲基环戊醇 (c) 2-甲基环己醇 (d) 2,2-二甲基-1-丙醇

7-45 2-甲基环戊醇脱水得到三种烯烃的混合物。写出机理，解释这三种产物是怎样形成的。

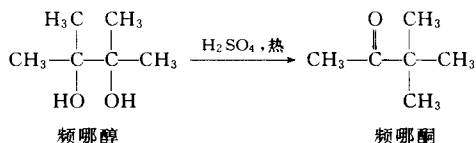


7-46 推测当下列卤代烃在氢氧化钾的醇溶液中加热发生脱卤化氢反应的产物。当有不只一种产物形成时，推测主要和次要产物。

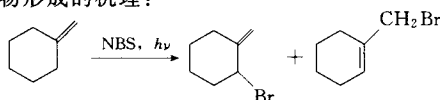


7-47 因为卤代烃的 E1 消除反应得到的是取代和消除反应的混合物，所以很少用于合成。解释为什么环己醇的硫酸催化脱水作用尽管是通过 E1 机理，也得到了好收率的环己烯（提示：反应混合物中哪些是亲核试剂？如果这些亲核试剂进攻碳正离子生成的产物是什么？这些取代反应的产物能进一步发生什么反应？）

7-48 下列反应叫频哪醇重排。反应开始由酸促进离子化得到碳正离子。这个碳正离子进行甲基迁移得到一个更稳定的、共振稳定的正离子。失去质子得到观察到的产物。写出频哪醇重排反应机理。



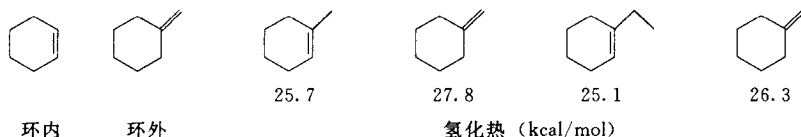
7-49 写出下列反应所得两种产物形成的机理：



7-50 一个化学家将一些纯 (2S,3R)-2,3-二苯基-3-溴戊烷和乙醇钠 ( $\text{NaOCH}_2\text{CH}_3$ ) 的乙醇溶液反应。产物是两种烯烃：A（顺，反混合物）和 B（一种单一的纯异构体）。在相同的条件下，(2S,3S)-2,3-二苯基-3-溴戊烷的反应得到两种烯烃，A（顺，反混合物）和 C。经过催化氢化反应，这三种烯烃（A、B 和 C）都得到 2,3-二苯基戊烷。确定 A、B 和 C 的结构，写出反应方程式，并解释这些反应的立体专一性。

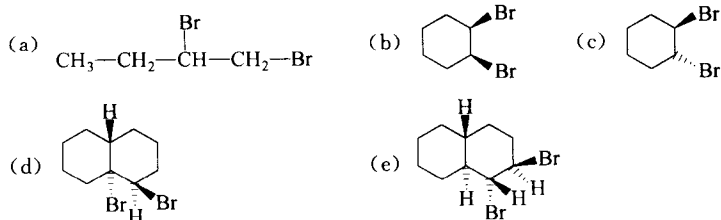
7-51 顺-2-丁烯和反-2-丁烯的能量差约为 1kcal/mol；然而，4,4-二甲基-2-戊烯的反式异构体是 3.8kcal/mol，比顺式异构体稳定。给出这种显著差异的原因。

7-52 六元环的环内双键通常比环外双键稳定。下面给出了两对化合物的氢化反应数据。一对化合物的环内和环外双键的能量差约为 2.1kcal。另一对能量差约为 1.2kcal。你认为哪个数据更能代表实际的能量差？解释你的答案。

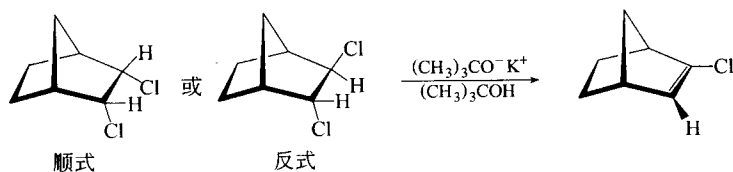




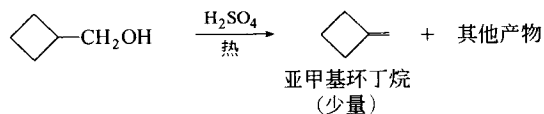
7-53 推测下列邻二溴代物和碘化钾发生消除反应的产物。考虑 E2 反应的几何约束。



7-54 下列二氯降莰烷进行消除反应时，其中一种二氯降莰烷的反应速率比另一种快得多。确定哪个反应较快，产生速率差别的原因是什么。

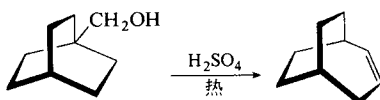


\*7-55 一个研究生想要制备亚甲基环丁烷，因此他尝试了下列反应：



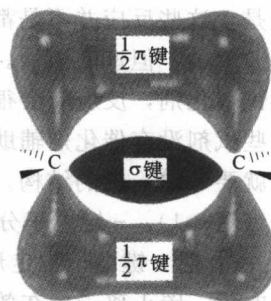
写出其他产物的结构，并写出它们的形成机理。

\*7-56 写出下列产物形成的机理。在你的机理中，解释发生重排的原因，并解释为什么不能形成 Saytzeff 产物。



## 第 8 章

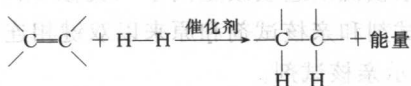
# 烯烃的反应



所有的烯烃都有一个共同的特征：碳-碳双键。烯烃的反应是由碳-碳双键的反应性引起的。再者，官能团的概念便于组织和简化化学反应的学习。通过研究双键的特征反应，我们可以预测我们以前不了解的烯烃的反应。

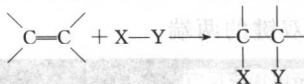
### 8-1 碳-碳双键的反应性

因为单键 ( $\sigma$  键) 比  $\pi$  键稳定，所以双键最常见的反应就是把  $\pi$  键转换为  $\sigma$  键。例如，通过催化氢化反应把  $C=C$   $\pi$  键和  $H-H$   $\sigma$  键转化为两个  $C-H$   $\sigma$  键 (7-7 节)。反应是放热的 ( $\Delta H^\circ =$  约  $-20 \sim -30 \text{ kcal/mol}$  或约  $-80 \sim -120 \text{ kJ/mol}$ )，表明产物比反应物稳定。

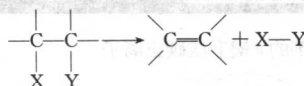


烯烃的氢化反应是加成反应的一个例子，这是我们研究过的三个主要反应类型之一：加成、消除和取代反应。即两个分子结合形成一种产物分子。当烯烃进行加成反应时，两个基团加到双键碳原子上，碳变成饱和的。在许多方面，加成是消除反应的逆反应，消除反应是一个分子裂分成两个小分子片断。在取代反应中，一个碎片取代了分子中的另一部分。

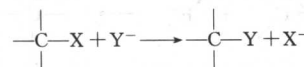
加成反应



消除反应



取代反应



加成反应是烯烃最常见的反应，我们将详细讨论加成反应。在烯烃双键上添加合适的试剂可以形成多种官能团。

### 8-2 烯烃的亲电加成反应

原则上讲，很多不同的试剂都能加到双键上形成更稳定的产物；该反应能量上是有利

的。但是，这些反应并不是都有便于实际应用的速率。例如，乙烯和氢的反应（得到乙烷）是强烈放热的，但速率很慢。乙烯和氢的混合物能保持数年而没有明显的反应。如果添加如铂钯或镍催化剂，反应就会很快发生。

有些试剂没有催化剂辅助也可以和碳-碳双键反应。为了了解什么类型的试剂能和双键反应，就要考虑  $\pi$  键的结构。尽管  $\sigma$  键构型的电子被紧紧地束缚着，但  $\pi$  键被离域于  $\sigma$  键的上下方（图 8-1）。 $\pi$  键电子分布离碳核较远，比较松弛。强亲电试剂对这些松弛的电子有强吸引力；能把  $\pi$  键电子拉走形成一个新键（图 8-2），留下的碳原子中有一个只有三个键和一个正电荷：碳正离子。在效果上，双键已经作为亲核试剂参加反应，提供一对电子给亲电试剂。

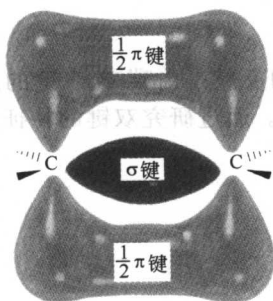


图 8-1  $\pi$  键电子的分布离碳核较远，因此受核束缚较  $\sigma$  电子松弛

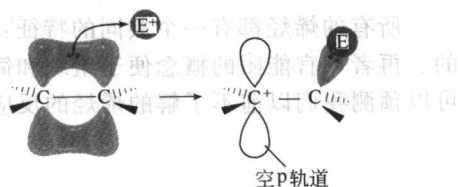


图 8-2 强亲电试剂将电子从  $\pi$  键中拉开新的  $\sigma$  键，产生一个碳正离子；弯曲箭头表明电子的运动方向，即从富电子的  $\pi$  键移向缺电子的亲电试剂

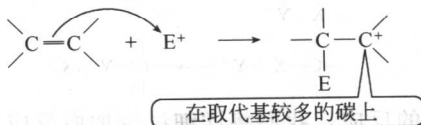
在大部分加成反应中，亲核试剂进攻碳正离子（类似  $S_N1$  反应的第二步），生成稳定的加成产物。在产物中，亲电试剂和亲核试剂和原来以双键相连的碳成键。下面的反应路线用  $E^+$  表示亲电试剂， $Nuc^-$  表示亲核试剂。

这类反应需要强亲电试剂进攻  $\pi$  键电子，产生速率控制步骤中的碳正离子。烯烃反应大多属于亲电加成这一大类反应。

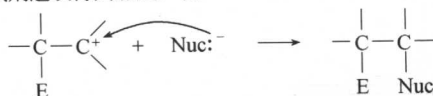
通过思考  $HBr$  气体和 2-丁烯加成时发生的现象，可以更好地解释亲电加成反应。 $HBr$  中的质子是亲电试剂，它和烯烃反应形成一个碳正离子。溴离子很快和碳正离子反应得到稳定的产物，产物中  $HBr$  成分加到双键的两端。

#### 重要机理 烯烃的亲电加成反应

步骤 1: 进攻亲电试剂的  $\pi$  键形成碳正离子



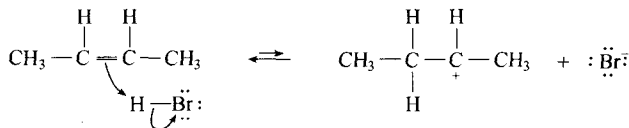
步骤 2: 亲核试剂进攻得到加成产物



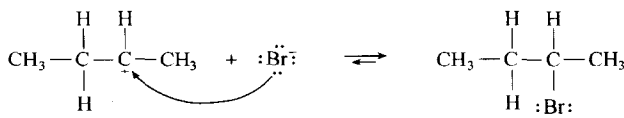
我们将应用多种试剂来讨论几种类型的烯烃加成反应：水、硼烷、氢、碳烯、卤素、氧化剂，甚至其他烯烃。其中大部分都能进行亲电加成反应。表 8-1 概括了我们将要研究的

## 机理 HBr和烯烃的离子型加成反应

步骤1: 双键质子化形成碳正离子



步骤2: 溴离子进攻碳正离子



加成反应类型。注意表 8-1 中说明了在最终产物中什么元素加到了双键上, 但并没有说明相关的试剂和机理。

表 8-1 烯烃的加成反应类型

$\text{C}=\text{C} \xrightarrow[\text{[加成元素]}^{\text{①}}]{\text{加成类型}} \text{产物}$	
$\xrightarrow[\text{[H}_2\text{O]}]{\text{水合作用}} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	$\xrightarrow[\text{[X}_2, \text{氧化反应}]{\text{卤化反应}} \begin{array}{c} \text{X} \quad \text{X} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
$\xrightarrow[\text{[H}_2, \text{还原}]{\text{氢化反应}} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	$\xrightarrow[\text{[HOX], 氧化反应}]{\text{卤代醇的形成}} \begin{array}{c} \text{X} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
$\xrightarrow[\text{[HOOH], 氧化反应}]{\text{羟基化反应}} \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	$\xrightarrow[\text{[HX]}]{\text{HX 加成反应}} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{X} \\   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
$\xrightarrow[\text{[O}_2, \text{氧化反应}]{\text{氧化裂解}} \text{C}=\text{O} \quad \text{O}=\text{C}$	$\xrightarrow[\text{[CH}_2\text{]}]{\text{环丙烷化反应}} \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$
$\xrightarrow[\text{[O], 氧化反应}]{\text{环氧化反应}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \end{array}$	

① 没有给出所用的反应试剂, 只简单给出了产物中的基团。

在研究这些反应的过程中, 应该注意每个反应的区域化学, 也称做定向加成, 意思是试剂的哪个部分加到了双键的哪一端。如果反应是立体有择的, 也应注意立体化学。

## 8-3 卤化氢和烯烃的加成反应

### 8-3A 加成反应的取向: 马尔科夫尼科夫规则

下面所示的 HBr 和 2-丁烯加成反应的简单机理适用于很多亲电加成反应。我们可以用这个机理预测一些较复杂反应的结果。例如, HBr 和 2-甲基-2-丁烯加成可能得到两种产物,



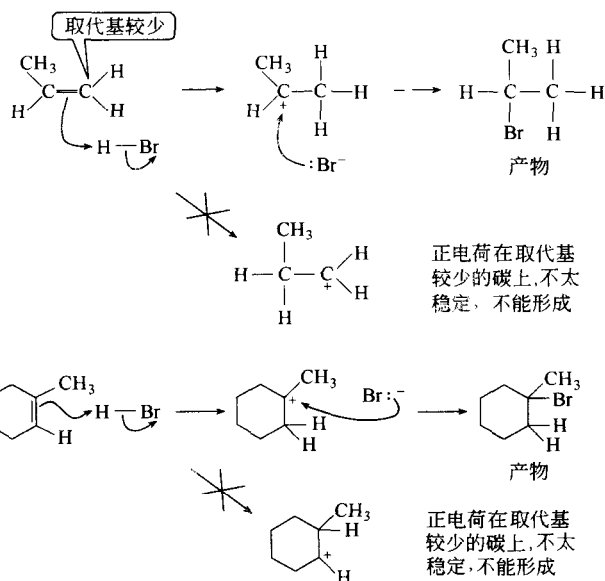
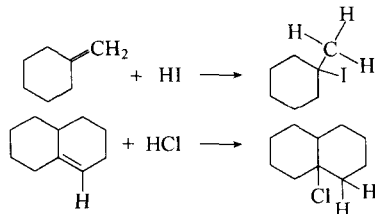
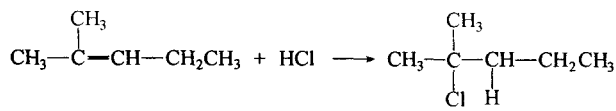
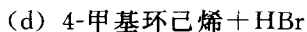
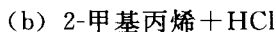
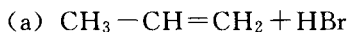


图 8-3 亲电试剂加成到取代基较少的双键一端得到取代基较多(较稳定)的碳正离子

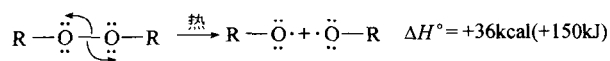
[思考题 8-1] 推测下列反应的主要产物。



[思考题 8-2] 当 1,3-丁二烯和 1mol HBr 反应时, 形成 3-溴-1-丁烯和 1-溴-2-丁烯。设计一个机理解释产生混合物的原因。

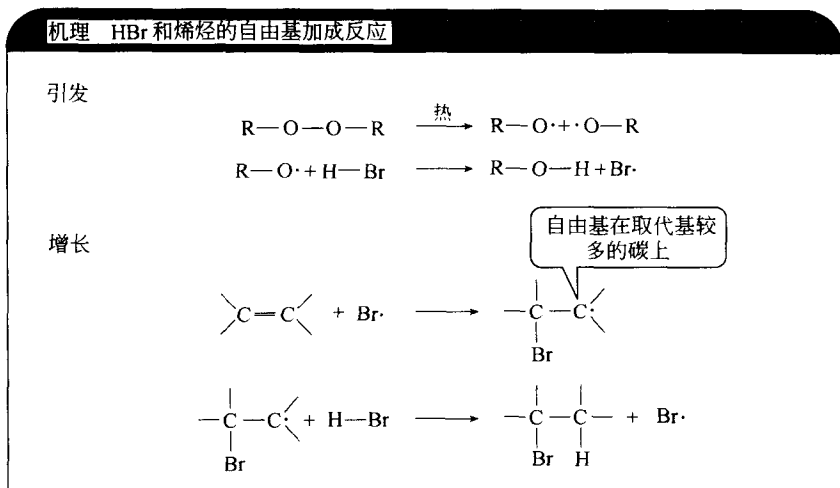
### 8-3B HBr 的自由基加成: 反马尔科夫尼科夫加成

1933 年, M. S. Kharasch 和 F. W. Mayo 指出在过氧化物存在下, HBr (但是 HCl 或 HI 无此情况) 加成得到反马尔科夫尼科夫产物。过氧化物产生的自由基作为反应的催化剂促进加成反应的进行, 使反应以不同的机理进行。过氧化物的氧-氧键相当弱, 易断裂产生两个自由基。

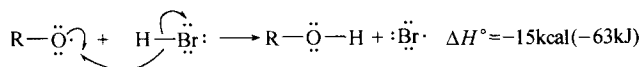


烷氧自由基 ( $\text{R}-\text{O}\cdot$ ) 催化 HBr 的反马尔科夫尼科夫加成反应。自由基链反应机理如

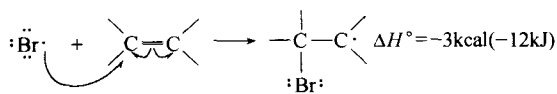
下所示。



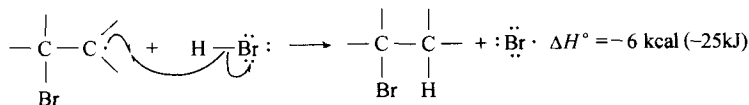
让我们来考虑各个步骤。在引发步骤中，由过氧化物产生的自由基与 HBr 反应生成溴自由基。



溴自由基的价层不足电子八隅体，因而是缺电子的且具有亲电性。溴自由基与双键加成，与碳原子上的单电子形成新的自由基。

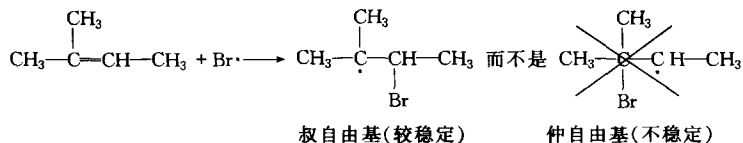


该自由基和 HBr 分子反应生成 C—H 键并产生另一个溴自由基。



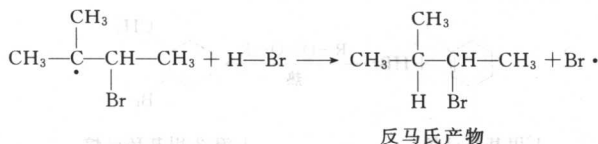
产生的溴自由基和另一个烯烃分子反应使链反应能继续进行。注意每个增长步骤都是以一个自由基开始以另一个自由基终止。自由基的数量是恒定的，直到自由基相互结合而终止链反应。

**HBr 和不对称烯烃的自由基加成反应** 现在我们必须解释在过氧化物催化反应中发现的产物反马尔科夫尼科夫定向现象。当烯烃是不对称时，溴自由基加到双键的仲碳一端产生叔自由基。



像我们见到的烯烃质子化一样，亲电试剂（该情况下为  $\text{Br}\cdot$ ）加到双键上取代较少的一端，自由基电子出现在有较多取代基的碳上而得到较稳定的自由基。这个中间体和 HBr

反应得到反马尔科夫尼科夫产物, 产物中 H 加到双键上取代基较多的一端, 起始原料中氢较少的一端。

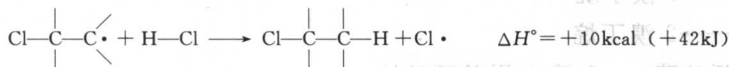


**解题提示** 自由基稳定性:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \cdot\text{CH}_3$

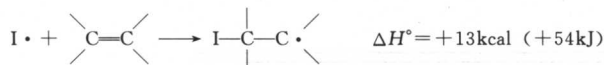
注意: HBr 与烯烃加成的两种机理(有和没有过氧化物)都遵守马尔科夫尼科夫的扩展叙述。在两种情况中, 亲电试剂加到双键上取代基较少的一端得到较稳定的碳正离子或自由基。在离子型反应中, 亲电试剂是  $\text{H}^+$ 。在过氧化物催化自由基反应中, 亲电试剂是  $\text{Br}\cdot$ 。

很多学生感到奇怪为什么在过氧化物存在下反应不遵守马尔科夫尼科夫取向, 发生的是自由基链反应。实际上马尔科夫尼科夫取向反应发生了, 但是过氧化物催化反应较快。如果只有微量过氧化物存在, 就会得到马尔科夫尼科夫和反马尔科夫尼科夫产物的混合物。如果有相当量过氧化物存在, 自由基链反应就比没有催化的离子反应要快得多, 所以只观察到一种反马尔科夫尼科夫产物。

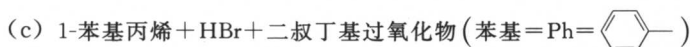
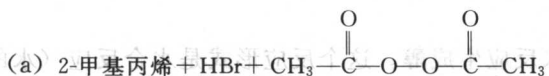
过氧化物存在下的取向逆转叫做过氧化效应。它只存在于 HBr 与烯烃的加成反应中。烷基自由基和 HCl 的反应是强吸热的, 所以自由基链反应对 HCl 的加成反应无效。



同样, 碘原子和烯烃的反应是强吸热的, 没有观察到 HI 的自由基加成反应, 只有 HBr 有适合发生每一步自由基链反应的合适反应性。



**[思考题 8-3]** 推测下列反应的主要产物, 写出支持你推测的机理。

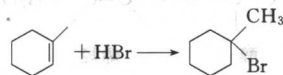


**解题提示** 当写机理或确定反应过程时, 应写出完整的结构, 包括所有的键和电荷。

**【题解 8-1】** 说明你怎样完成下列合成转化。

(a) 1-甲基环己烯转化为 1-溴-1-甲基环己烷

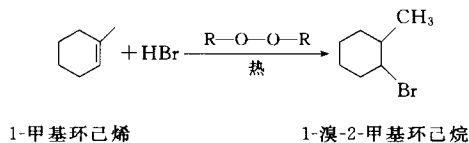
**解** 这个合成需要按照马尔科夫尼科夫取向进行 HBr 和烯烃加成反应。HBr 的离子型加成得到正确产物。



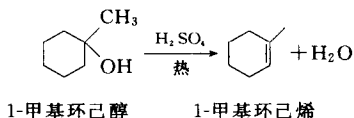
(b) 将 1-甲基环己醇转化为 1-溴-2-甲基环己烷。



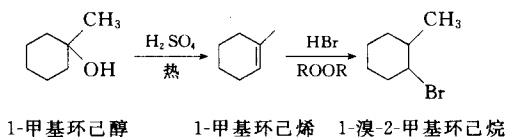
**解** 这个合成需要将醇转化为溴原子在邻位碳上的溴代烃。这是反马尔科夫尼科夫产物，即通过 HBr 与 1-甲基环己烯的自由基催化加成反应形成的。



1-甲基环己烯很容易由 1-甲基环己醇脱水合成。有多取代基的烯烃是期望得到的产物。



两步合成概括如下：

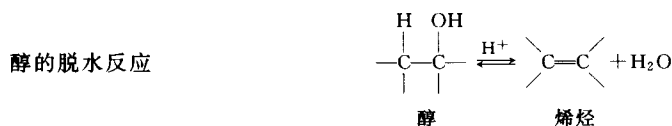
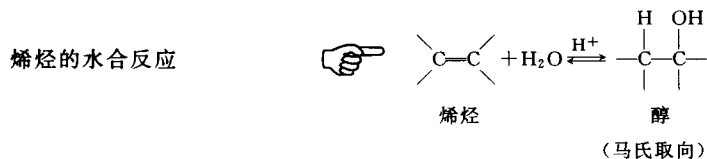


**【思考题 8-4】** 说明你怎样完成下列合成转化。

- 1-丁烯  $\longrightarrow$  1-溴丁烷
- 1-丁烯  $\longrightarrow$  2-溴丁烷
- 2-甲基环己醇  $\longrightarrow$  1-溴-1-甲基环己烷
- 2-甲基-2-丁醇  $\longrightarrow$  2-溴-3-甲基丁烷

## 8-4 水的加成作用：烯烃的水合反应

在强酸性催化剂存在下，烯烃可以与水反应生成醇。这个反应形式是水合反应（水的加成），氢原子加到一个碳上而羟基加到另一个碳上。烯烃的水合是我们在 7-10 节中研究过的醇脱水反应的逆反应。



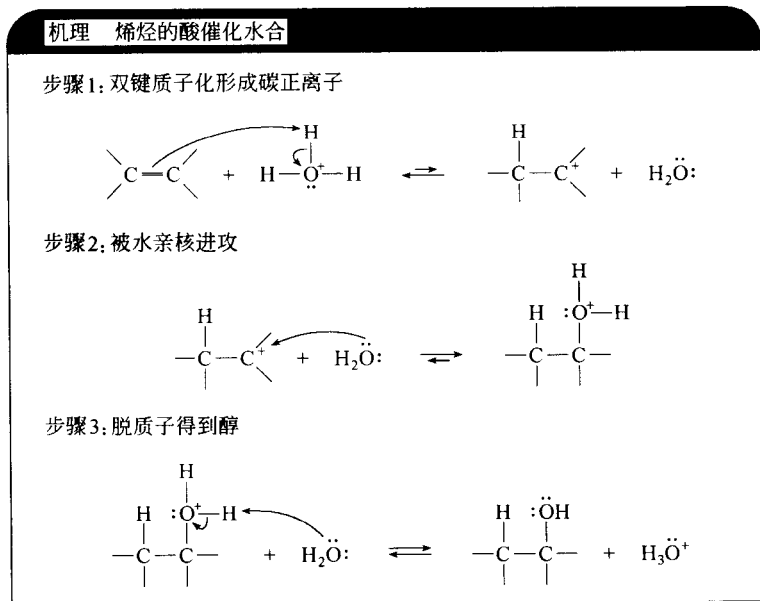
对于醇脱水，浓的脱水酸（如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  或  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ）用于促进平衡向有利于生成烯烃的方向移动。另一方面，烯烃的水合，是通过添加过量的水促使平衡向有利于生成醇的方向

移动。

### 8-4A 水合机理

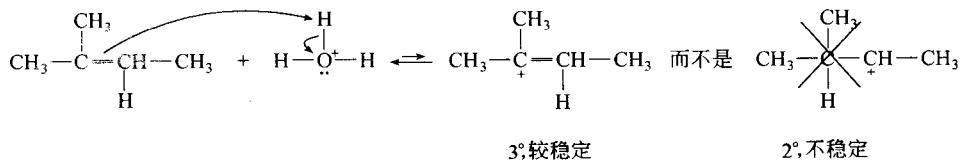
微观可逆规则阐明正向反应和逆向反应在相同条件下发生（处于平衡状态），在微观细节中应该按照相同的反应途径。水合和脱水反应是平衡态中的两个互补反应；因此，它们必须按照相同的反应途径。可以理解，逆反应的最低能量过渡态和中间体与正反应的相同，除非顺序相反。

根据微观可逆规则，我们能够通过与脱水反应机理相反的顺序写出水合反应机理（7-10节）。双键的质子化形成碳正离子，亲核试剂被水进攻，接着失去质子，得到醇。

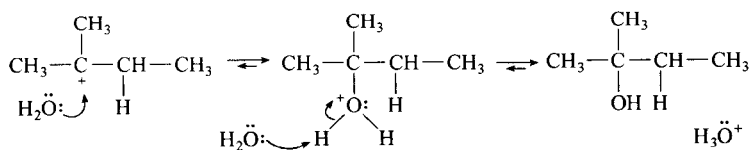


### 8-4B 水合反应的取向

水合反应机理的第一步与 HBr 加成反应的第一步相似。质子加成到双键上取代较少的一端形成取代基较多的碳正离子。水进攻碳正离子得到（失去一个质子后）醇，醇—OH 位于取代基较多的碳上。像卤化氢的加成反应一样，水合反应也有区域选择性：遵守马尔科夫尼科夫规则，得到的产物是氢加到双键上取代基较少的一端。思考 2-甲基-2-丁烯的水合反应：

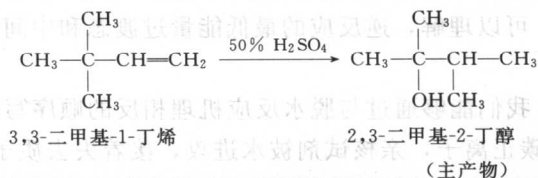


质子加到双键上取代基较少的一端，正电荷出现在取代基较多的一端。水进攻碳正离子得到质子化的醇。



该反应遵守马尔科夫尼科夫规则。质子加到双键有较多氢的一端（即取代基较少的一端），—OH 加到取代基较多的一端。

像含碳正离子中间体的反应一样，水合反应也伴随有重排发生。例如，当 3,3-二甲基-1-丁烯进行酸催化水合反应时，主产物是由碳正离子中间体的重排产生的。



**[思考题 8-5]** 写出机理说明 3,3-二甲基-1-丁烯与稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  怎样反应得到 2,3-二甲基-2-丁醇和少量 2,3-二甲基-2-丁烯。

**[思考题 8-6]** 推测下列水合反应的产物。

- (a) 1-甲基环戊烯 + 稀酸      (b) 1-苯基丙烯 + 稀酸      (c) 1-苯基环己烯 + 稀酸

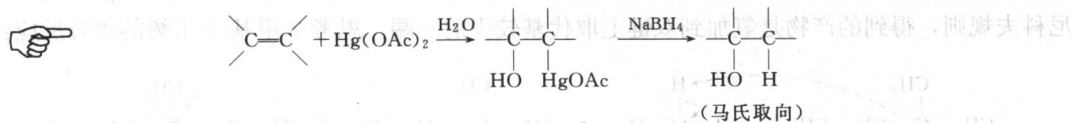
**解题提示** 当我们推测亲电加成反应的产物时，应首先写出引起亲电试剂进攻的碳正离子（或其他中间体）的结构。

## 8-5 通过羟汞化-脱汞作用的水合反应

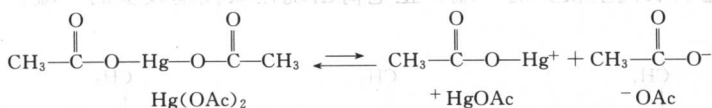
很多烯烃在酸的水溶液中不容易进行水合反应，有些烯烃几乎不溶于水溶性酸，还有些烯烃在这些强酸性条件下发生像聚合反应或碳化。在某些情况下总平衡利于生成烯烃，不利于形成醇。如果能量不是有利的，催化剂量再多也不能引发反应。

羟汞化-脱汞作用是依照马尔科夫尼科夫规则定向将烯烃转化为醇的另一种方法。羟汞化-脱汞作用可与多种不能进行直接水合反应的烯烃反应，而且反应条件温和。由于没有自由碳正离子形成，所以不会发生重排反应。

羟汞化-脱汞作用



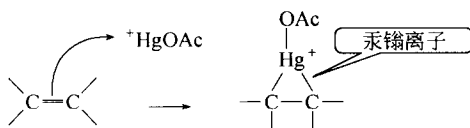
汞化试剂是乙酸汞  $\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ ，简称为  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ 。有一些理论说明这种试剂是怎样作为亲电试剂起作用的，但最简单的理论是乙酸汞轻度裂分形成带正电荷的汞物种， $+\text{Hg}(\text{OAc})$ 。



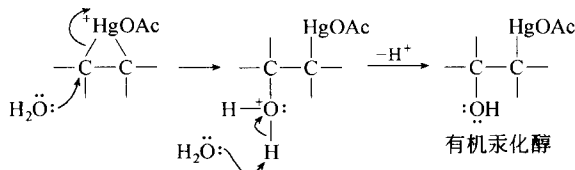
羟汞化作用包括带正电荷的汞物种作为亲电试剂进攻双键。产物是汞鎗离子，一种含有三元环的有机金属正离子。第一步，溶剂中的水进攻汞鎗离子生成（去质子后）有机汞化醇。

## 机理 烯烃的羟汞化反应

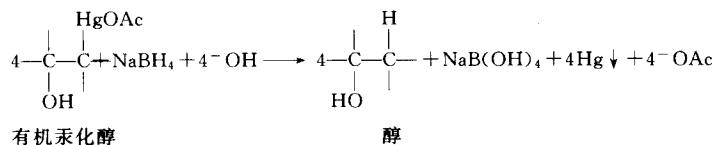
步骤 1: 亲电进攻形成汞鎗离子



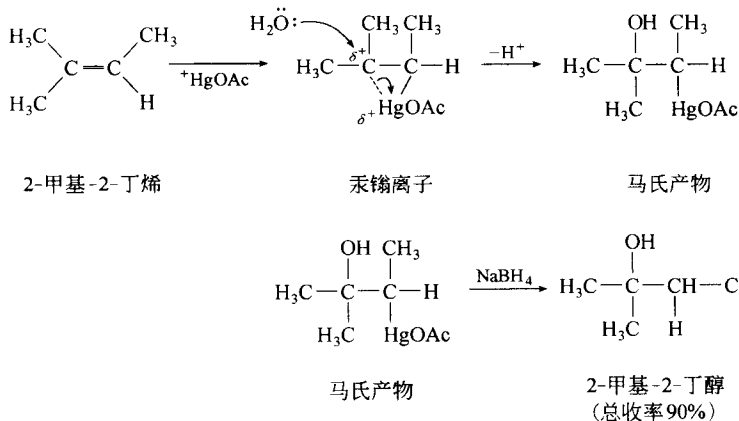
步骤 2: 水使环开环得到有机汞化醇



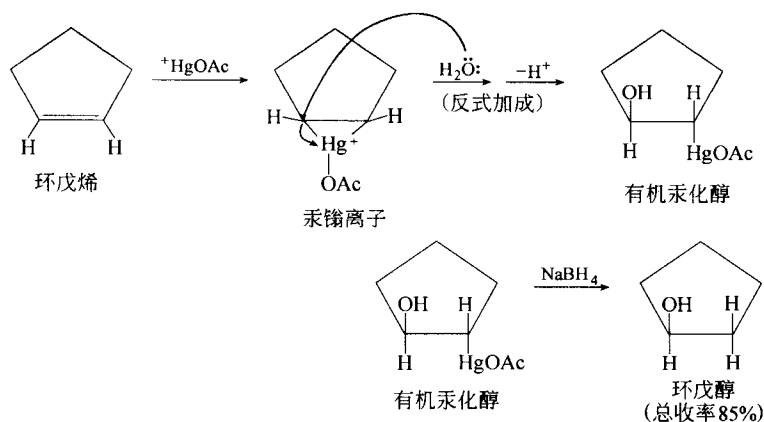
第二步是脱汞作用，即移去汞。硼氢化钠 ( $\text{NaBH}_4$ ，还原剂) 中的氢取代了乙酸汞部分。



不对称烯烃的羟汞化-脱汞作用常发生马尔科夫尼科夫取向的加成反应，像下面所示的 2-甲基-2-丁烯的羟汞化作用一样。在这种不对称情况中，汞鎗离子在取代基较多的碳原子上有相当量的正电荷，水的进攻发生在亲电性较强的碳上，发生马尔科夫尼科夫取向反应。亲电试剂  $^+ \text{HgOAc}$ ，仍旧与双键的取代基较少的一端连接。有机汞化醇的还原得到马尔科夫尼科夫醇：2-甲基-2-丁醇。



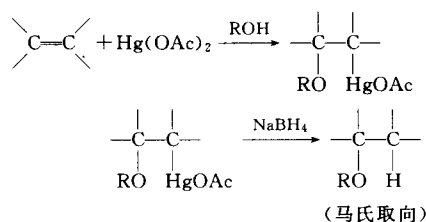
下面的反应说明了环戊烯到环戊醇的羟汞化-脱汞化作用。水从环的对面进攻汞鎗离子，导致了羟基和环的对面的汞原子加成。在双键对面的加成反应叫做反式加成反应。反之，两个基团在双键的同一个面上发生的加成反应叫做顺式加成。



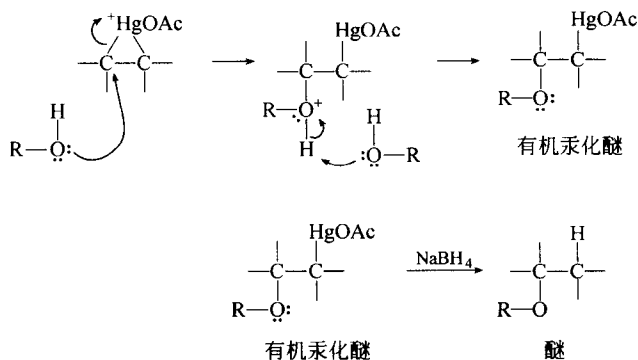
我们已经看到了烯烃的马尔科夫尼科夫水合反应的方法，羟汞化-脱汞化作用在实验室中很常用。收率比酸催化水合反应高，这种方法排除了重排反应，而且不需要苛刻的反应条件。但是缺点是有机汞化合物有较高的毒性，必须非常小心地使用，然后进行适当处理。

## 8-6 烷氧汞化-脱汞化作用

当汞化反应在醇溶剂中进行时，醇作为亲核试剂进攻汞鎓离子。产物中含有烷氧基团（—O—R）。在效果上，烷氧汞化-脱汞化作用是通过醇与烯烃的双键加成将烯烃转化为醚的反应。



像我们已经知道的，烯烃反应形成汞鎓离子，汞鎓离子再被亲核性溶剂进攻。醇溶剂进攻汞鎓离子得到能还原成醚的有机汞醚。

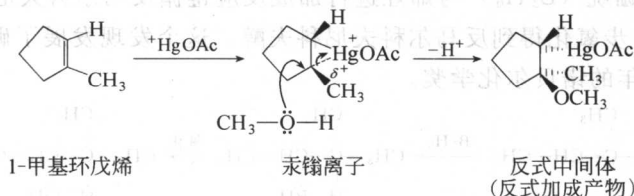


溶剂进攻汞鎓离子中双键的取代基较多的一端（有较多  $\delta^+$  电荷），发生马尔科夫尼科夫

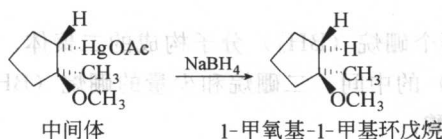
取向加成反应。 $\text{HgOAc}$ 基团在双键的取代基较少的一端出现。还原得到马尔科夫尼科夫产物，氢在双键上取代基较少的一端。

**【题解 8-2】** 如果用甲醇作溶剂，写出引起 1-甲基环戊烯烷氧汞化-脱汞化作用的中间体和产物。

**解** 乙酸汞与 1-甲基环戊烯加成得到环汞鎓离子。这个离子在取代基较多的叔碳原子上有相当量的正电荷。甲醇进攻该碳原子。



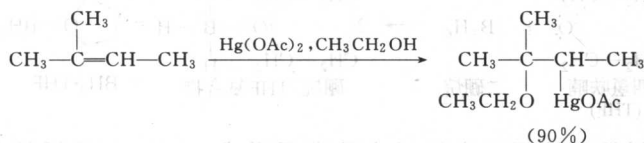
还原中间体得到马尔科夫尼科夫产物 1-甲氧基-1-甲基环戊烷。



汞及其化合物用于杀菌药物、护肤膏、防腐剂已有几个世纪了。然而，汞化合物的毒性很大，在生物体内，汞与临界酶的巯醇基结合，使酶失去活性。汞的毒性能引起大脑和肾损坏，常会导致死亡。

### 【思考题 8-7】

(a) 写出下列反应的机理。



(b) 当中间体被硼氢化钠还原时，写出还原产物的结构。

**【思考题 8-8】** 推测下列反应的主要产物。

(a) 1-甲基环己烯 +  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  水溶液      (b) 由(a)得到的产物，用  $\text{NaBH}_4$  处理

(c) 4-氯环戊烯 +  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  的甲醇溶液      (d) 由(c)得到的产物，用  $\text{NaBH}_4$  处理

**【思考题 8-9】** 说明你怎样完成下列合成转换。

(a) 2-甲基-1-戊烯  $\longrightarrow$  2-甲基-2-戊醇

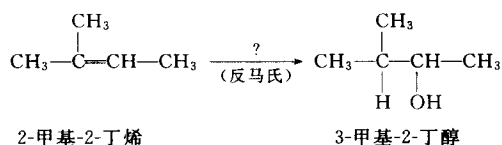
(b) 1-丁烯  $\longrightarrow$  2-甲氧基丁烷

(c) 1-甲基-2-碘环戊烷  $\longrightarrow$  1-甲基环戊醇

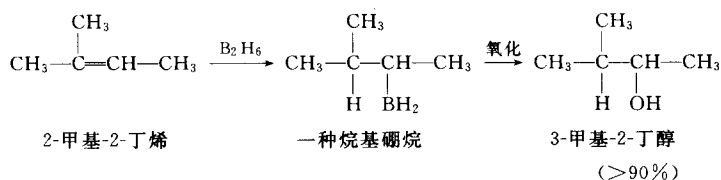
## 8-7 烯烃的硼氢化反应

我们已经知道两种遵循马尔科夫尼科夫取向的烯烃水合反应的方法。怎样才能把烯烃转

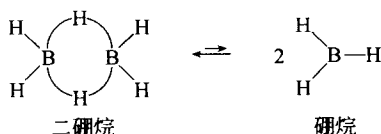
化为反马尔科夫尼科夫醇呢？例如，下面的转化用前面的水合方法是不可能完成的。



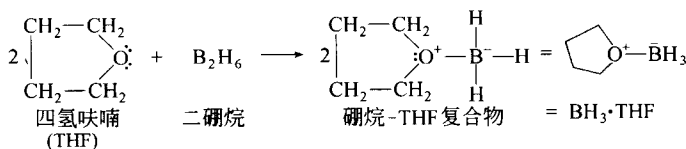
这种反马尔科夫尼科夫水合反应在以前是不可能发生的，直到 Purdue 大学的 H. C. Brown 发现二硼烷 ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) 与烯烃进行加成反应遵循反马尔科夫尼科夫取向形成烷基硼烷，烷基硼烷进一步氧化得到反马尔科夫尼科夫醇。这个发现发展了硼化学领域，Brown 也因此获得了 1979 年的诺贝尔化学奖。



二硼烷 ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) 是由两个硼烷 ( $\text{BH}_3$ ) 分子构成的二聚体。二硼烷的键是不合常规的，质子位于三中心键（香蕉形）的中间。二硼烷和少量的硼烷 ( $\text{BH}_3$ ) 处于平衡状态，是一个只有六个价电子的强路易斯酸。

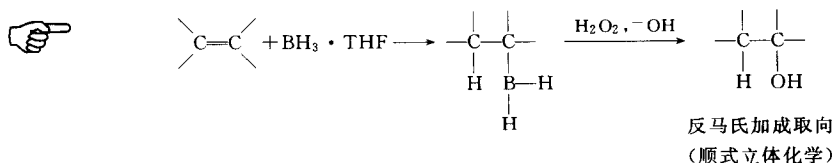


二硼烷是一种有毒、可燃、爆炸性气体，因此应用不太方便。与四氢呋喃 (THF) 环醚形成复合物后就方便使用了。这种复合物的反应性与二硼烷相似，但是溶液容易计量且方便运输。



$\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$  试剂是硼烷用于有机反应的常用形式。 $\text{BH}_3$  与烯烃的双键加成得到烷基硼。碱性过氧化氢氧化烷基硼得到醇。效果上，硼氢化氧化反应是通过水与双键加成使烯烃转化为醇，遵循反马尔科夫尼科夫定向。

#### 硼氢化-氧化



### 8-7A 硼氢化反应机理

硼烷是缺电子化合物，只有六个价电子，所以硼原子缺少八隅体。获得八隅体是硼化合物中不寻常结构（例如，“香蕉”键）形成的驱动力。作为一个缺电子化合物， $\text{BH}_3$  是一种强亲电试剂，能与双键加成（图 8-4）。这种双键的硼氢化反应被认为是一步发生的反应，

硼原子加到双键上取代基较少的一端。

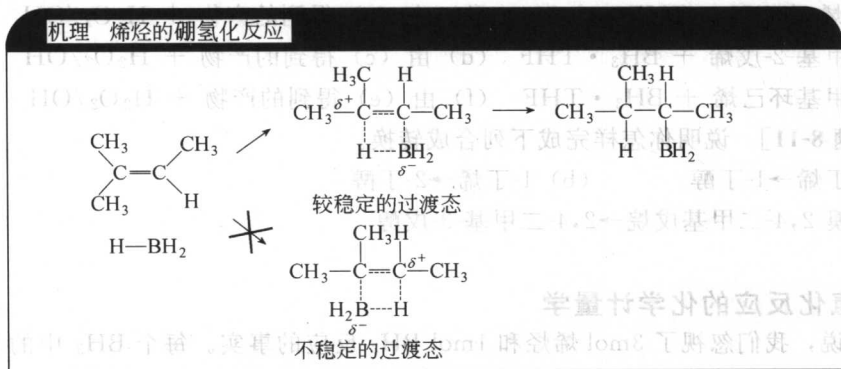
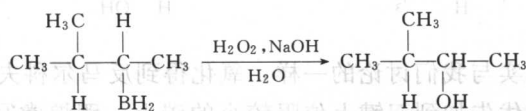


图 8-4 硼烷与双键发生一步加成反应；硼加到立体障碍小、取代基较少的碳上，氢加到取代基较多的碳上

在过渡态中，由于亲电性硼原子对  $\pi$  键电子的吸引作用，双键另一端的碳获得部分正电荷。这部分电荷在取代基较多的碳原子上比较稳定。产物显示硼原子与双键的取代基较少的一端相连，氢与双键的取代基较多的一端相连。再者，立体障碍也有利于硼加到阻碍小的、双键上取代基较少的一端。

第二步是硼原子的氧化，使其离开碳原子用羟基（—OH）替代。氢氧化钠水溶液和过氧化氢（ $\text{HOOH}$  或  $\text{H}_2\text{O}_2$ ）用作氧化反应。

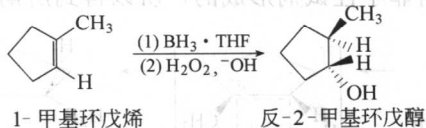


烯烃的硼氢化-氧化水合反应是不遵照马尔科夫尼科夫规则原陈述的另外一个例子（产物是反马尔科夫尼科夫），但是仍然遵照我们所理解的马尔科夫尼科夫规则。亲电试剂硼原子加到双键取代基较少的一端，正电荷（和氢原子）位于取代基较多的一端。

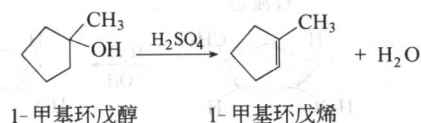
**【题解 8-3】** 说明你怎样将 1-甲基环戊醇转化成 2-甲基环戊醇。

**解** 逆推，用硼氢化-氧化由 1-甲基环戊烯形成 2-甲基环戊醇。用（1）和（2）在反应箭头的上下表示两部过程中的独立反应步骤。

（用这种合成方法得到的 2-甲基环戊醇是纯的反式异构体。这个立体化学结果将在 8-7C 节中讨论）。



1-甲基环戊烯是由 1-甲基环戊醇脱水得到的一个取代基较多的烯烃。



**解题提示** 采用逆向分析多步合成的方法。



[思考题 8-10] 推测下列反应的主要产物。

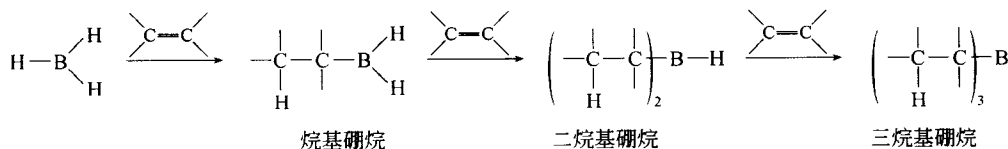
- (a) 丙烯 +  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$       (b) 由 (a) 得到的产物 +  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$   
 (c) 2-甲基-2-戊烯 +  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$       (d) 由 (c) 得到的产物 +  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$   
 (e) 1-甲基环己烯 +  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$       (f) 由 (e) 得到的产物 +  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{OH}^-$

[思考题 8-11] 说明你怎样完成下列合成转换。

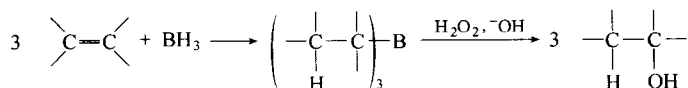
- (a) 1-丁烯  $\rightarrow$  1-丁醇      (b) 1-丁烯  $\rightarrow$  2-丁醇  
 (c) 2-溴-2,4-二甲基戊烷  $\rightarrow$  2,4-二甲基-3-戊醇

### 8-7B 硼氢化反应的化学计量学

简单地说, 我们忽视了  $3\text{mol}$  烯烃和  $1\text{mol}$   $\text{BH}_3$  反应的事实。每个  $\text{BH}_3$  中的  $\text{B}-\text{H}$  键都可能与烯烃的双键加成。首先加成形成烷基硼烷, 第二步加成形成二烷基硼烷, 第三步加成形成三烷基硼烷。



小结

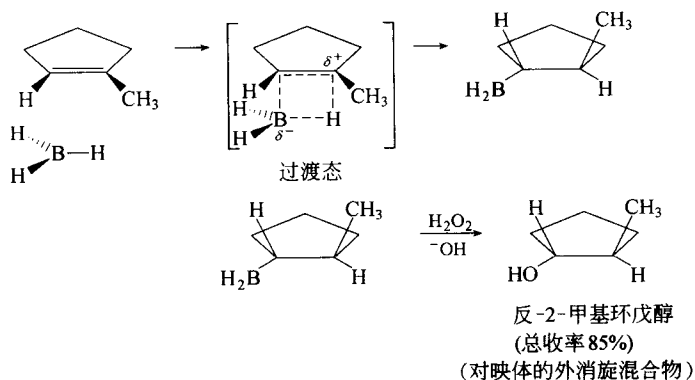


三烷基硼烷的反应确实与我们讨论的一样, 氧化得到反马尔科夫尼科夫醇。因为三烷基硼烷体积很大, 能促使硼优先加到双键上位阻较小的碳上。硼烷常写作 1:1 单烷基硼烷以简化其结构而强调分子的有机部分。

### 8-7C 硼氢化的立体化学

第一步反应是硼和氢同时加成到双键上, 如图 8-4 所示, 导致顺式加成反应, 即硼和氢在分子的双键同侧加成 (如果它们在分子的对侧加成, 该过程就是反式加成)。

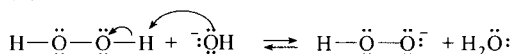
1-甲基环戊烯的硼氢化-氧化的立体化学如下所示。硼和氢与双键在同面加成 (顺式) 形成三烷基硼。三烷基硼的氧化使硼被羟基在同样的立体化学位置取代。产物是反式-2-甲基环戊醇。因为手性产物是由非手性试剂形成的, 所以得到所期望的外消旋混合物。



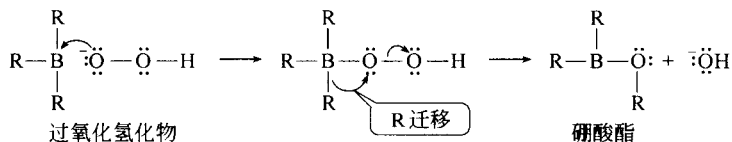
第二步反应（硼烷氧化为醇）发生了构型保持。过氧化氢离子与硼烷加成，使烷基由硼转移到氧上。烷基迁移伴随着构型保持，因为烷基带着它的电子对转移而没有改变迁移碳原子的四面体结构。硼酸酯水解得到醇。

### 机理 三烷基硼的氧化反应

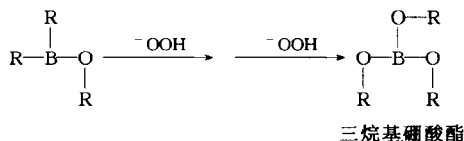
过氧化氢离子的形成



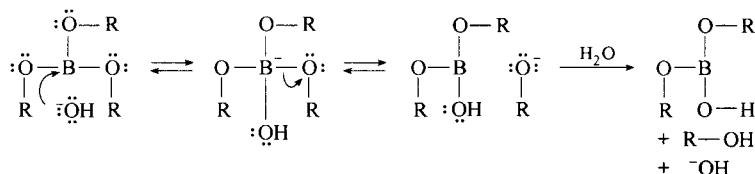
过氧化氢的加成和烷基迁移



重复两次将另外两个烷基氧化掉



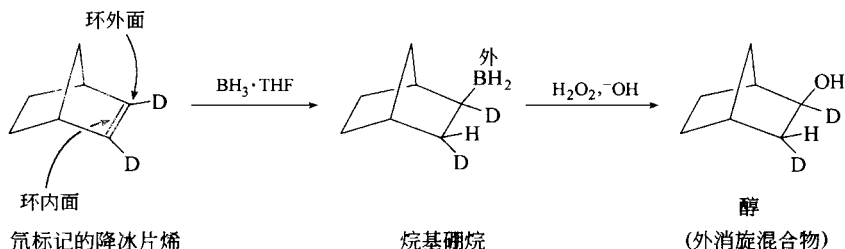
硼酸酯的水解



(另外两个OR基团的水解与上述反应类似)

烯烃的硼氢化是立体有择反应的又一个例子，不同异构体的起始化合物反应得到不同立体异构体的产物。思考题 8-14 讨论了两个无环非对映异构体硼氢化-氧化得到了不同的产物。

**【题解 8-4】** 用氘标记的降冰片烯进行硼氢化-氧化反应，得到中间体和产物的结构。



**解**  $\text{BH}_3$  和降冰片烯双键的顺式加成大部分是在最接近双键的外侧（外）面发生的。氧化得到的产物中氢原子和羟基都在外部位置（双键不易接近的一面称为内面）。

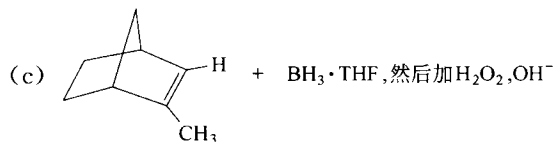
**【思考题 8-12】** 在题解 8-3 的 1-甲基环戊烯的硼氢化反应中，试剂是非手性的，产物是手性的。虽然产物是反式-2-甲基环戊醇的外消旋混合物，但仅观察到一种对映体。说明另

一种对映体是怎样形成的。

[思考题 8-13] 推测下列反应的主要产物, 包括可能的立体化学。

(a) 1-甲基环戊烯 +  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ , 然后加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$

(b) 反-4,4-二甲基-2-戊烯 +  $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ , 然后加  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{OH}^-$

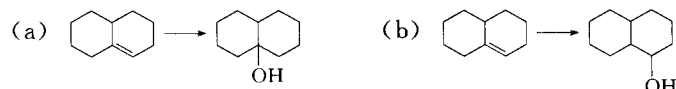


[思考题 8-14]

(a) 当 (Z)-3-甲基-3-己烯进行硼氢化-氧化反应时, 生成两种异构体产物。写出它们的结构, 并且用 (R) 和 (S) 标记每个不对称碳原子。这些异构体之间的关系是什么?

(b) 用 (E)-3-甲基-3-己烯重写 (a) 部分。由 (Z)-3-甲基-3-己烯形成的产物和由 (E)-3-甲基-3-己烯形成的产物之间有什么关系?

[思考题 8-15] 完成下列转化。

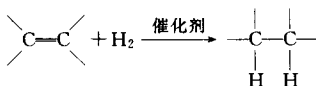


(c) 1-甲基环戊醇  $\rightarrow$  2-甲基环戊醇

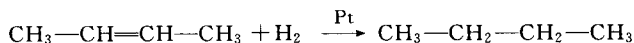
[思考题 8-16]  $\text{HBr}$  和 1,2-二甲基环戊烯的加成反应, 产物是顺式和反式异构体的混合物。说明为什么这个加成反应不是立体有择的。

## 8-8 烯烃的催化氢化反应

尽管我们前面提到了催化氢化反应 (7-7 节和 8-1 节), 现在我们将详细地探讨该反应的机理和立体化学。烯烃的氢化反应形式上是还原反应,  $\text{H}_2$  与双键加成得到烷烃。反应过程中常需要含 Pt、Pd 或 Ni 的催化剂促进反应。

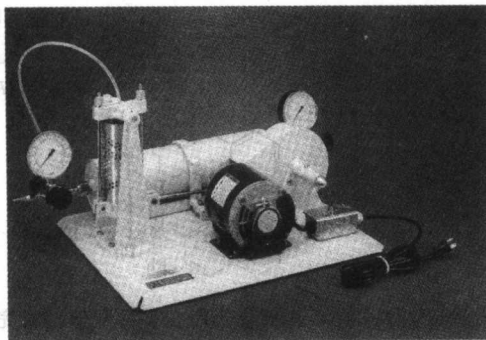


实例:



对于大部分烯烃, 用氢气在室温、常压下就可以发生氢化反应。烯烃常溶于醇、烷烃或乙酸中。加入少量铂、钯或镍催化剂, 反应进行的同时摇动或搅拌容器。氢化反应在烯烃的溶液与氢和金属催化剂接触的表面发生。

氢气被吸附在这些金属催化剂的表面, 催化剂削弱了  $\text{H-H}$  键。实际上, 在铂催化剂的存在下, 如果将  $\text{H}_2$  和  $\text{D}_2$  混合, 两种同位素很快混合在一起形成  $\text{HD}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{D}_2$  的随机混合物 (没有催化剂时就没有混合发生)。氢化反应是多相催化的一个例子, 因为 (固体) 催化剂与反应试剂溶液处于不同的相里。反之, 均相催化是指催化剂与反应试剂处于同一相里, 如醇的酸-催化脱水反应。



帕尔氢化装置摇动反应容器（含烯烃和固体催化剂），同时加压钢瓶供给氢气

因为两个氢原子从固体表面加成，在立体化学上应该是顺式加成。例如，当1,2-氘代环己烯和氢气在催化剂上反应时，产物是由顺式加成反应得到的顺式异构体（图8-5）。

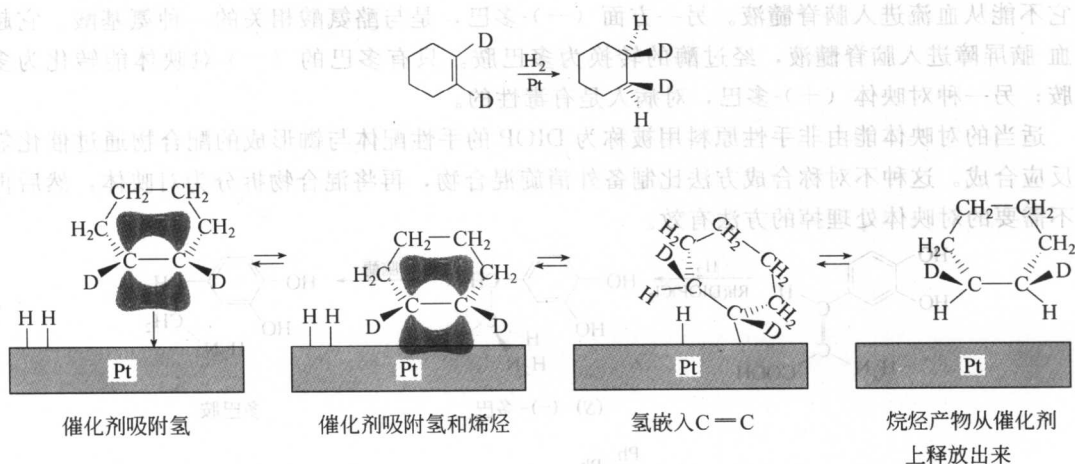
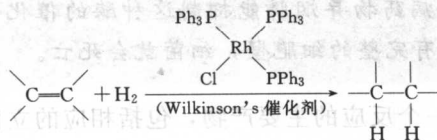


图8-5 固体多相催化剂促进两个氢原子在 $\pi$ 键的同面（顺式立体化学）加成

在烯烃的一面 $\pi$ 键被束缚在催化剂上，氢吸附于催化剂的表面。氢插入 $\pi$ 键的内部，产物从催化剂中释放出来。两个氢原子加到与催化剂形成复合物的双键的表面。

可溶性均相催化剂，如Milkilson's催化剂，也能催化碳-碳双键的氢化反应。



Wilkinson's 催化剂不是手性的，但是它的三苯磷配体（ $\text{PPh}_3$ ）能被手性配体取代得到手性催化剂，这种手性催化剂能够将无旋光性的起始物质转化成旋光性产物。这种过程叫不对称还原或对映选择合成。如图8-6显示了手性铑配合物催化碳-碳双键的对映选择氢化得到其中一种对映体过量的产物。因为催化剂是手性的，导致产物两种对映体的过渡态是非对映体。它们有不同的能量，过渡态有利于（R）对映体的生成。由于Ryji Noyori 和 William Knowles 在手性催化氢化反应方面的工作获得了2001年的诺贝尔化学奖。

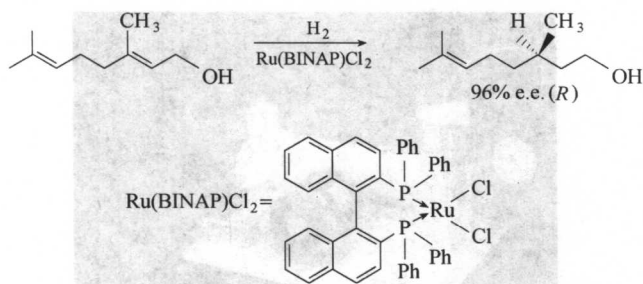
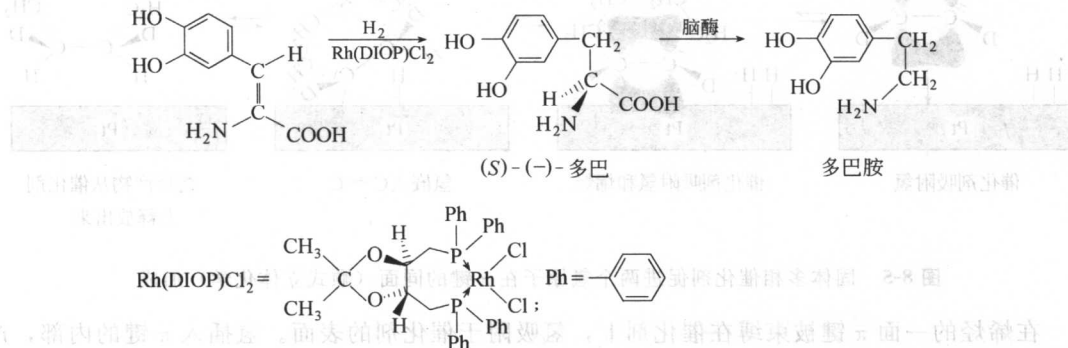


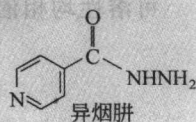
图 8-6 磷化铷和铷常用作多相催化剂，与手性配体结合完成不对称还原反应，产生几乎是一种对映体的新的不对称碳

不对称合成在医药工业中特别重要，因为手性药物只有一种对映体可能有预期的效果。例如，左旋多巴〔(-)-多巴或 *l*-多巴〕用于帕金森疾病的病人抵消多巴胺的缺乏，多巴胺是大脑中的一种神经递质。多巴胺本身作为药物是无用的，因为它不能越过“血-脑屏障”，即它不能从血流进入脑脊髓液。另一方面 (-)-多巴，是与酪氨酸相关的一种氨基酸。它越过血-脑屏障进入脑脊髓液，经过酶的转换为多巴胺。只有多巴的 (-)-对映体能转化为多巴胺；另一种对映体 (+)-多巴，对病人是有毒性的。

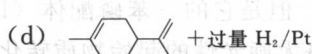
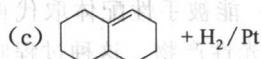
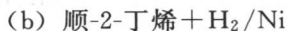
适当的对映体能由非手性原料用被称为 DIOP 的手性配体与铷形成的配合物通过催化氢化反应合成。这种不对称合成方法比制备外消旋混合物，再将混合物拆分为对映体，然后再将不需要的对映体处理掉的方法有效。



双键的酶催化还原反应是脂肪酸形成的关键步骤，这种脂肪酸能并入结核病菌的细胞壁。结核药异烟肼能抑制这种酶的催化作用，从而阻止双键的还原。如果没有完整的细胞壁，细菌就会死亡。



【思考题 8-17】 给出每一个反应的主要产物，包括相应的立体化学。

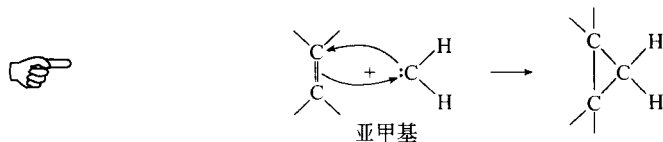


【思考题 8-18】 柠檬草油的主要成分之一是 1,8-萜二烯  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ 。当 1,8-萜二烯用过量的氢和铂催化剂处理时，产物是分子式为  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$  的烷烃。你能推断出 1,8-萜二烯的结构吗？

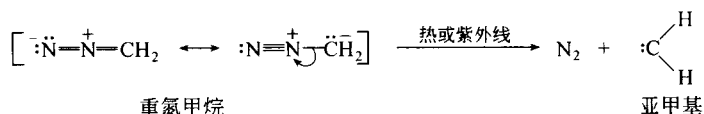
【思考题 8-19】 手性 DINAP 配体如图 8-6 所示，不含不对称碳原子。解释为什么这种配体是手性的。

## 8-9 烯烃与碳烯的加成反应

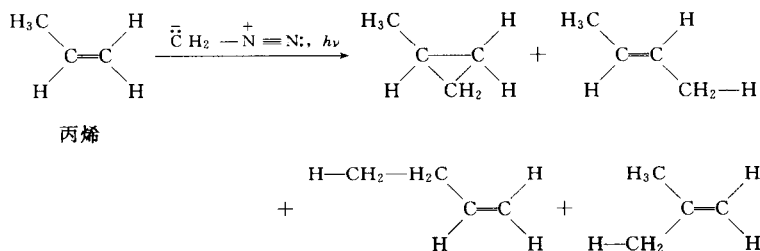
亚甲基 ( $\text{:CH}_2$ ) 是最简单的碳烯, 无电荷, 活泼中间体有一个含两根键和两个非键电子的碳原子。像硼烷 ( $\text{BH}_3$ ) 一样, 亚甲基是一个有效的亲电试剂, 因为它有一个未充满的八隅体。与富电烯烃的  $\pi$  键加成形成环丙烷。



重氮甲烷 ( $\text{CH}_2\text{N}_2$ ) 在热或光照条件下分解可以得到氮气和亚甲基:



由重氮甲烷使双键环丙烷化存在两个困难。第一, 重氮甲烷毒性很大且易爆炸。作为日常使用的试剂应该是安全、方便的。第二, 由重氮甲烷产生的亚甲基的活性很强, 以至于它既能嵌入  $\text{C}-\text{H}$  键, 也能嵌入  $\text{C}=\text{C}$  键。例如, 在丙烯和由重氮甲烷产生的亚甲基的反应中, 可能形成几种副产物。



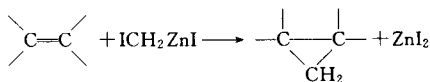
**[思考题 8-20]** 说明亚甲基是怎样插入环己烯的化学键产生下列物质的。

(a) 1-甲基环己烯

(b) 3-甲基环己烯

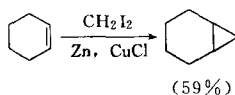
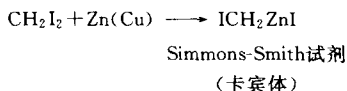
(c) 降莰烷

### 8-9A Simmons-Smith 反应



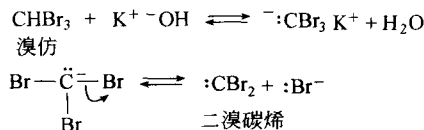
两个 DuPont 化学家发现一种试剂能将烯烃转化为环丙烷, 而且比重氮甲烷参与的类似反应收率高, 副反应较少。为纪念两个化学家在此领域的贡献, 将该反应命名为 Simmons-Smith 反应, 这是制备环丙烷类化合物的最好方法之一。

Simmons-Smith 试剂是将二碘甲烷添加到“锌-铜齐”上制备的, 锌粉是用不纯的铜活化过的。试剂可能与碘甲基锌碘  $\text{ICH}_2\text{ZnI}$  相似。这种试剂被称为卡宾 (carbenoid), 因为它的反应很像碳烯, 但是分子中不含二价碳原子。

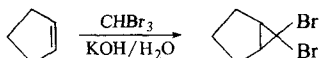


### 8-9B 通过 $\alpha$ 消除反应形成碳烯

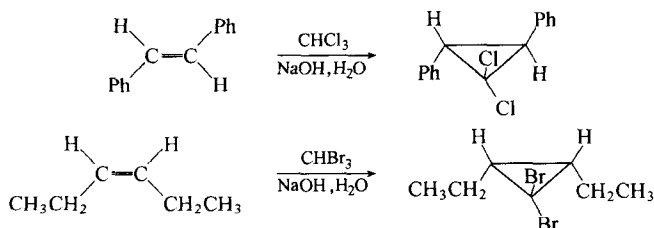
碳烯也可以通过卤代物和碱反应形成。如果一个碳原子与至少一个氢和足够多的氯原子连接,使氢具有弱酸性,它就可能形成碳烯。如,溴仿( $\text{CHBr}_3$ )与50%氢氧化钾反应形成二溴碳烯。



因为氢和卤素是从同一个碳原子上脱去的,因此这种脱卤化氢反应叫 $\alpha$ 消除反应。最常见的脱卤化氢(形成烯烃)叫 $\beta$ 消除,因为氢和卤素是从相邻的碳原子上脱去的。由 $\text{CHBr}_3$ 形成的二溴碳烯与双键加成得到二溴环丙烷。

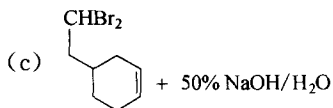
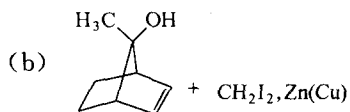


这些环丙烷化产物保留了反应物的顺式或反式立体化学。



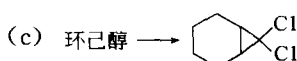
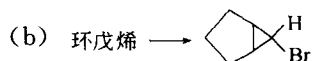
[思考题 8-21] 推测下列反应的主要产物。

(a) 环己烯 +  $\text{CHCl}_3$ , 50%  $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}$



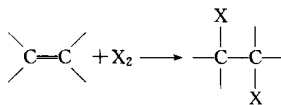
[思考题 8-22] 说明你怎样完成下列合成转化。

(a) 反-2-丁烯  $\longrightarrow$  反-1,2-二甲基环丙烷



## 8-10 烯烃与卤素的加成反应

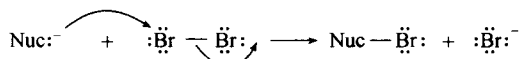
卤素与烯烃加形成邻二卤代物。



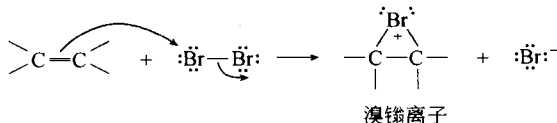
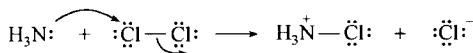
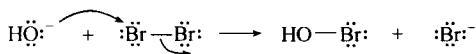
( $\text{X}_2 = \text{Cl}_2, \text{Br}_2$ , 有时用  $\text{I}_2$ ) 通常是反式加成

### 8-10A 卤素加成反应机理

卤素分子 ( $\text{Br}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{I}_2$ ) 是亲电性的；亲核试剂能与卤素反应，取代一个卤离子：



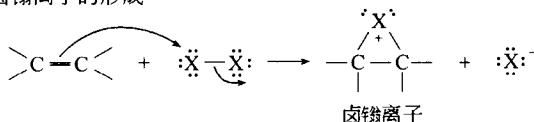
亲核试剂进攻溴原子的亲电性核，另一个溴作为离去基团，以溴离子的形式离开。许多反应适合这种一般形式，例如：



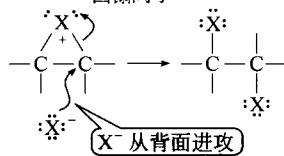
在最后一个反应中，烯烃的  $\pi$  电子进攻溴分子，除去溴离子，结果形成含正电荷在溴原子上的三元环的溴鎓离子（结构与 8-5B 中讨论过的汞鎓离子相似）。下列反应显示了一般卤鎓离子的形成和打开及氯鎓离子、溴鎓离子和碘鎓离子的结构。

#### 机理 烯烃与卤素的加成反应

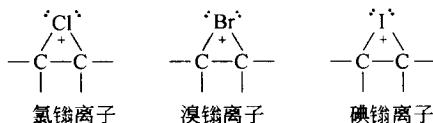
步骤1: 卤鎓离子的形成



步骤2: 卤鎓离子的打开



实例：



与正常的碳正离子不同，卤鎓离子中的所有原子是充满的八隅体。但是，三元环有相当的张力，它和电负性卤原子上的正电荷结合形成强亲电性的卤鎓离子。被类似卤离子的亲核试剂进攻，打开卤鎓离子得到稳定的产物。

氯和溴一般是通过卤鎓离子机理与烯烃加成的。碘用的较少，因为二碘代产物容易分解。所用的溶剂对卤素必须是惰性的；经常选择的溶剂是二氯甲烷 ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )、氯仿 ( $\text{CHCl}_3$ ) 和四氯化碳 ( $\text{CCl}_4$ )。

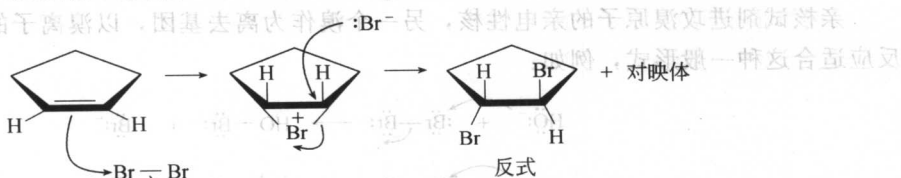


## 8-10B 卤素加成反应的立体化学

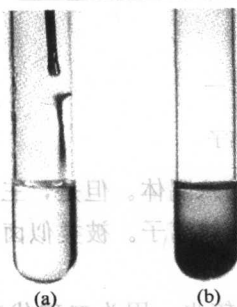
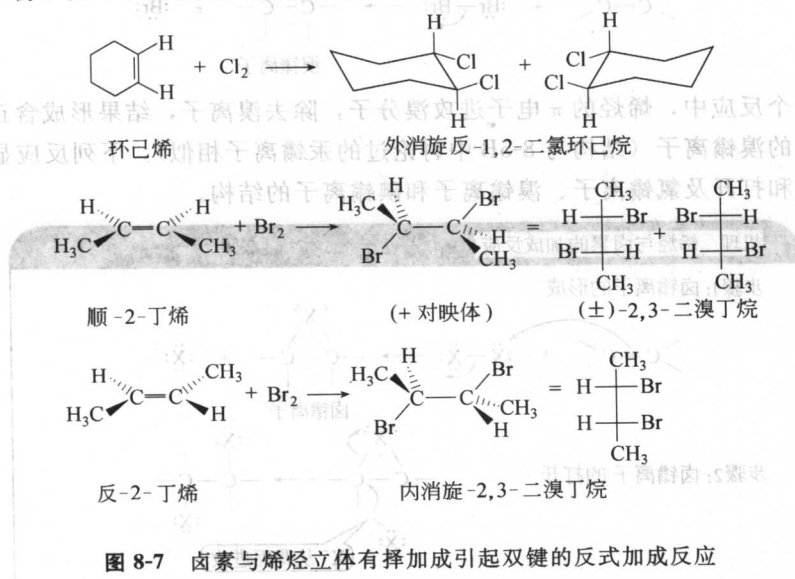
溴原子与环戊烯的加成反应是立体有择的反式加成反应。



反式立体化学是由溴鎓离子机理引起的，当亲核试剂进攻卤鎓离子时，它必须从背面进攻，与  $\text{S}_{\text{N}}2$  取代反应的方式类似。这种背面进攻证实了加成反应属于反式立体化学。



卤素加成反应是立体有择反应的又一个例子，即不同立体异构体的起始原料得到不同立体异构体的产物。图 8-7 为卤素与烯烃进行反式加成的反应实例。



当溴的溶液（红棕色）加到环己烯（a）中，溴的颜色很快消失，因为溴与双键发生加成反应。当溴加到环己烷中（b），颜色不变

溴原子的加成反应作为一种简单地测试烯烃双键存在的化学方法一直得到应用。溴的四氯化碳是透明的、深红色的溶液。当这种红色溶液加到烯烃中时，溴红色消失（我们叫脱色），变为无色透明的溶液（尽管有其他官能团也可以使溴脱色，但没有烯烃快）。


**[思考题 8-23]** 写出一个机理解释观察到的溴与顺-2-丁烯和反-2-丁烯的加成反应产物的立体化学（图 8-7）。为什么由顺式异构体形成两种产物，由反式异构体只生成一种产物？（应用模


型有助于解题)

[思考题 8-24] 写出机理并推测下列反应的主要产物, 包括可能的立体化学。

(a) 环戊烯 + Br<sub>2</sub> 的二氯甲烷溶液

(b) (E)-3-癸烯 + Br<sub>2</sub> 的二氯甲烷溶液

(c)  + Cl<sub>2</sub> 在 CHCl<sub>3</sub> 中

(d)  + 2Cl<sub>2</sub> 在 CCl<sub>4</sub> 中

**解题提示** 应用模型有助于你解答涉及立体化学的问题。写机理时, 要写出包含所有的化学键和电荷的完整结构。

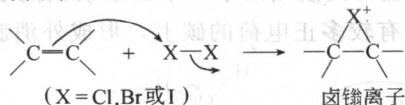
## 8-11 卤代醇的形成

卤代醇是卤素在相邻的碳原子上的醇。在水的存在下, 卤素和烯烃加成生成卤代醇。卤素和烯烃加成得到具有亲电性的卤鎓离子。水作为亲核试剂打开卤鎓离子形成卤代醇。

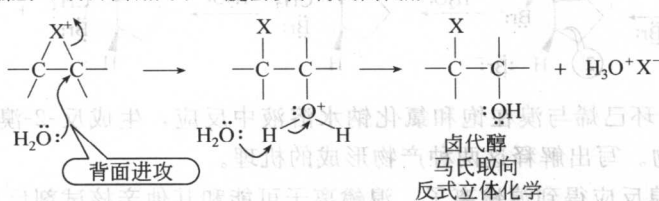
当卤化反应发生在无溶剂或惰性溶剂如四氯化碳 (CCl<sub>4</sub>) 或氯仿 (CHCl<sub>3</sub>) 的条件下, 可能只有卤离子作为亲核试剂进攻卤鎓离子。结果形成二卤代物。但当烯烃和卤素在亲核性溶剂如水存在下反应时, 溶剂分子是很可能作为亲核试剂进攻卤鎓离子。当水进攻卤鎓离子时, 最终产物是卤代醇, 卤素在一个碳原子上而羟基在相邻的另一个碳原子上。根据卤素的种类, 产物可能是氯代醇、溴代醇或碘代醇。

### 机理 卤代醇的形成

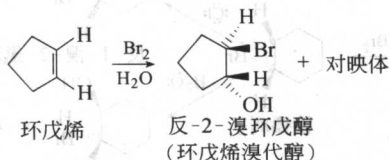
步骤1: 卤鎓离子的形成



步骤2: 水打开卤鎓离子, 脱去质子得到卤代醇

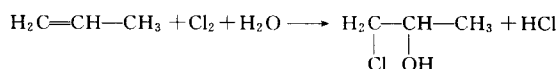


**卤代醇形成的立体化学** 因为机理中包含卤鎓离子, 像卤化反应一样, 加成反应的立体化学是反式。例如, 溴水和环戊烯发生加成反应得到反式-2-溴环戊醇, 即通过双键的反式加成产物。



[思考题 8-25] 写出溴水和环戊烯加成反应的机理, 仔细说明为什么生成的是反式产物并且说明两种对映体是怎样形成的。

**卤代醇形成的取向** 即使包含卤鎓离子，不是碳正离子，马氏规则的扩展概念也适用于卤代醇的形成。当丙烯和氯水反应时，主产物是亲电试剂（氯原子）与双键上有取代基较少的一端相连。亲核试剂（羟基）与取代基较多的碳相连。



可以用卤鎓离子中间体的结构解释卤代醇形成中观察到的马氏定位现象。与卤素相连的两个碳原子带有部分正电荷，较大电荷（与卤素相连的较弱的键）在取代基较多的碳原子上（图 8-8）。亲核试剂（水）进攻这个取代基较多、亲电性较强的碳原子。反应结果既是反式立体化学，也遵循马氏定位。这种卤鎓离子机理能用于解释和推测在亲核性和非亲核性溶剂中进行的各种反应。卤鎓离子机理与烯烃的氧汞化反应的汞鎓离子机理（8-5 节）相似，遵循马氏定位。

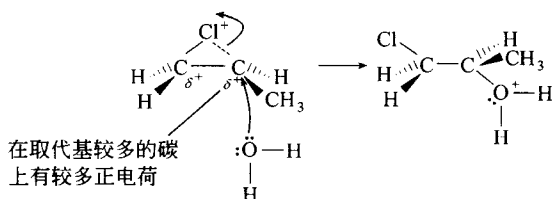
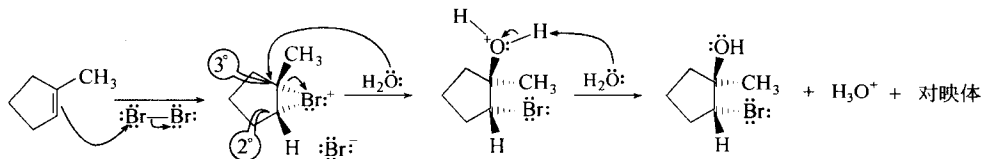


图 8-8 氯鎓离子上有较多取代基的碳比取代基较少的碳具有较多的正电荷；  
水进攻取代基较多的碳得到马氏产物

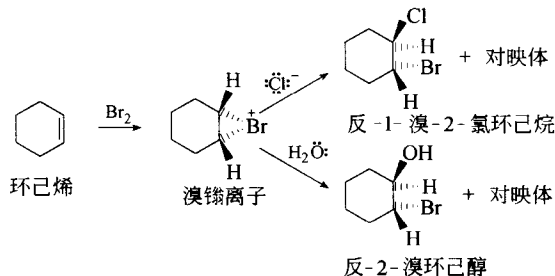
**【题解 8-5】** 写出 1-甲基环戊烯和溴水反应的机理。

**解** 1-甲基环戊烯和溴反应得到溴鎓离子，水进攻溴鎓离子的二级碳或三级碳。实际上进攻常发生在取代基较多的具有较多正电荷的碳上，形成外消旋混合物。



**【题解 8-6】** 当环己烯与溴在饱和氯化钠水溶液中反应，生成反-2-溴环己醇和反-1-溴-2-氯环己烷的混合物。写出解释这两种产物形成的机理。

**解** 环己烯和溴反应得到溴鎓离子，溴鎓离子可能和其他亲核试剂反应。在饱和氯化钠水溶液中最多的亲核试剂是水和氯离子。水进攻溴鎓离子得到溴代醇，氯进攻溴鎓离子得到二氯代物。这些进攻都遵循反式立体化学。



**【思考题 8-26】** 题解 8-5 和题解 8-6 的溶液仅给出了产物的一种对映体的形成。对于每