

XIANDAI

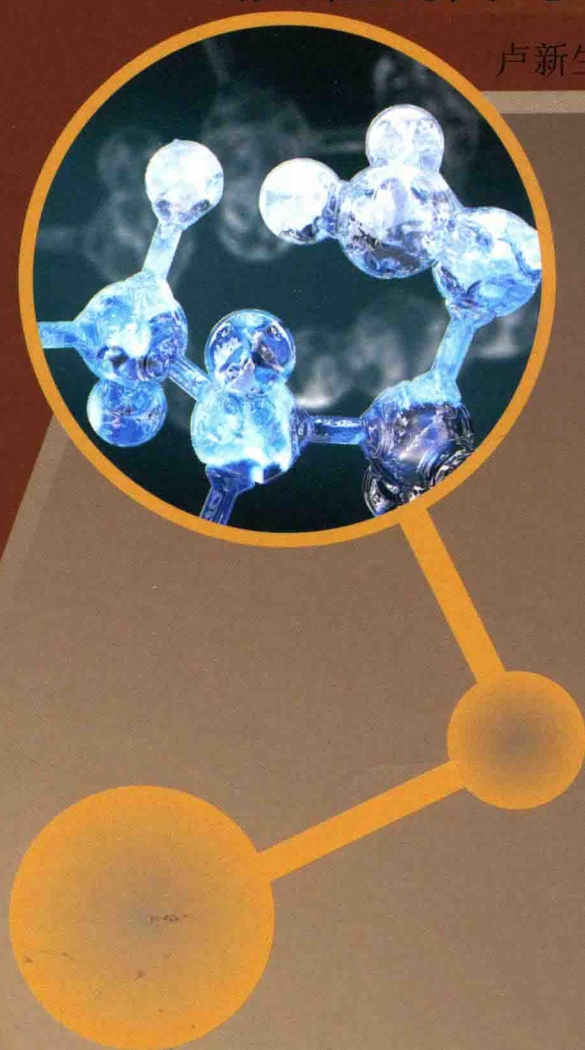


YOUJI HECHENG

FANYING JISHU YU YINGYONG YANJIU

现代有机合成 反应技术与应用研究

卢新生 张志国 贾鑫 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

XIANDAI

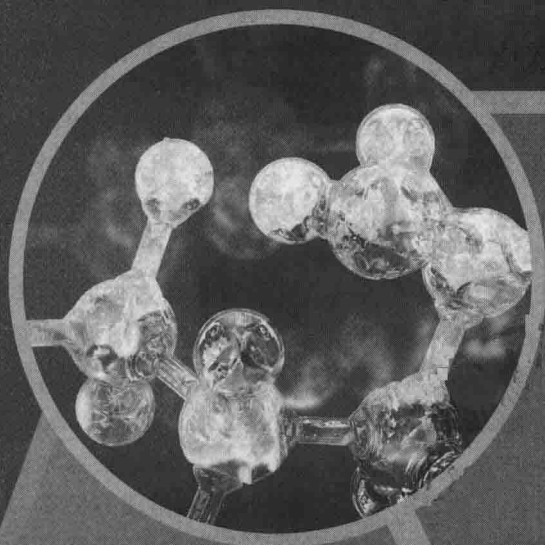


YOUJI HECHENG

FANYING JISHU YU YINGYONG YANJIU

现代有机合成 反应技术与应用研究

白研生 张志国 贾鑫 编著



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

内 容 提 要

本书主要研究有机化学重要的反应方式,如氧化反应、还原反应、重氮化与偶合反应、缩合反应、环化反应、不对称合成反应、逆合成反应和基团保护。另外,还简要讨论了有机合成的新技术及其相应的应用,这些反应包括相转移催化技术、微波辐照有机合成技术、有机电学合成技术、生物催化有机合成技术和其他有机合成新技术。

本书可供有机化学、化工、材料等相关领域人员参考和学习。

图书在版编目(CIP)数据

现代有机合成反应技术与应用研究/卢新生,张志国,贾鑫编著. —北京:中国水利水电出版社,2014.6
ISBN 978-7-5170-2055-4

I. ①现… II. ①卢…②张…③贾… III. ①有机合成—化学反应—研究 IV. ①O621.3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 097889 号

策划编辑:杨庆川 责任编辑:杨元泓 封面设计:马静静

书 名	现代有机合成反应技术与应用研究
作 者	卢新生 张志国 贾鑫 编著
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路 1 号 D 座 100038) 网址:www. waterpub. com. cn E-mail:mchannel@263. net(万水) sales@waterpub. com. cn
经 售	电话:(010)68367658(发行部)、82562819(万水) 北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	北京鑫海胜蓝数码科技有限公司
印 刷	三河市天润建兴印务有限公司
规 格	184mm×260mm 16 开本 17 印张 413 千字
版 次	2014 年 10 月第 1 版 2014 年 10 月第 1 次印刷
印 数	0001—3000 册
定 价	59.50 元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社发行部负责调换

版权所有·侵权必究

前 言

有机合成具有创造性,是人们改造世界、创造物质的重要方式。人们通过有机合成,不仅能制造出自然界已有的物质,还能制造出自然界还不存在的具有特殊性能的物质,以适应人类生活和生产需求。在约 180 年的发展历程中,有机合成在各个方面都取得了很大的成就,新的有机试剂的合成、逆合成分析策略的建立、高选择性合成反应等方法不断被研究出来,结构更加复杂和功能更加奇特的有机化合物不断被合成出来。

随着化学和材料科学、生命科学的交叉融合,作为设计合成功能性物质的重要手段,有机合成显得越来越重要。有机合成方法、技术、手段的不断更新和发展,使得有机合成向当前化学家提出了更新的课题与更高的要求。由于有机合成在药物、农药、燃料、日用化学品、光电材料等领域具有广泛的应用,因此不断深入研究有机化学反应是十分必要的。

本书力求做到理论严谨、内容丰富、重点突出、层次清晰、深入浅出。在章节上注意整体与局部的划分和衔接,在内容上注重将最新理论和技术的引入,在语言上注意逻辑性和准确性,在结构上注意同类知识的结合。另外,为了强化对有机反应的理解,本书还适当引进工业实例。

本书分为 10 章。第 1 章为绪论,简要讨论有机合成化学的发展、有机化学合成的定义与分类、有机合成路线设计及其评价标准;第 2~9 章主要研究有机化学重要的反应方式,包括氧化反应、还原反应、重氮化与偶合反应、缩合反应、环化反应、不对称合成反应、逆合成反应和基团保护等;第 10 章简要讨论了有机合成的新技术及其相应的应用,这些反应包括相转移催化技术、微波辐照有机合成技术、有机电化学合成技术、生物催化有机合成技术和其他有机合成新技术。

本书在编撰的过程中参考了大量文献资料,并吸取了多位同行的宝贵意见,但由于作者能力水平有限,书中难免存在错误和疏漏之处,望广大读者批评指正。

作者
2014 年 4 月

目 录

前言	1
第1章 绪论	1
1.1 有机合成化学的发展	1
1.2 有机合成化学的定义与分类	4
1.3 有机合成路线设计	14
1.4 合成设计路线的评价标准	15
第2章 氧化反应	18
2.1 概述	18
2.2 化学氧化反应	23
2.3 空气液相氧化反应	37
2.4 空气的气固相接触催化氧化	43
第3章 还原反应	47
3.1 概述	47
3.2 化学还原反应	47
3.3 催化氢化反应	56
3.4 电解还原反应	68
第4章 重氮化与偶合反应	71
4.1 概述	71
4.2 重氮化反应	73
4.3 保留氮的重氮基转化反应	80
4.4 放出氮的重氮基转化反应	87
第5章 缩合反应	93
5.1 概述	93
5.2 醛酮缩合	95
5.3 羧酸及其衍生物缩合	99
5.4 醛酮与醇的缩合	105
5.5 酯的缩合	106
5.6 烯键参加的缩合反应	110

5.7 成环缩合反应	112
第6章 环化反应	121
6.1 概述	121
6.2 六元环的合成	122
6.3 五元环的合成	132
6.4 四元环的合成	140
6.5 三元环的合成	141
第7章 不对称合成反应	144
7.1 概述	144
7.2 不对称合成的基本方法	146
7.3 不对称合成的新方法	151
7.4 不对称合成反应	170
第8章 逆合成反应	185
8.1 概述	185
8.2 逆合成分析原理	186
8.3 逆合成路线	191
8.4 逆向切断技巧	193
第9章 基团保护	202
9.1 概述	202
9.2 羟基的保护	203
9.3 羰基的保护	213
9.4 氨基的保护	216
9.5 羧基的保护	220
9.6 各种功能基同步保护	224
第10章 有机合成新技术及其应用	227
10.1 相转移催化技术	227
10.2 微波辐照有机合成技术	231
10.3 有机电化学合成技术	236
10.4 生物催化有机合成技术	244
10.5 其他有机合成新技术	251
参考文献	266

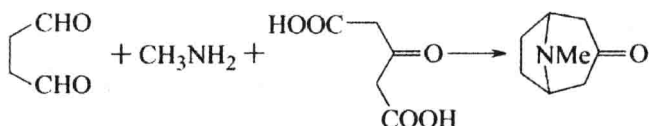
第 1 章 绪论

1.1 有机合成化学的发展

自 1828 年德国科学家沃勒(Wöhler)成功地由氰酸铵合成尿素揭开有机合成的帷幕至今,有机合成学科经历了 170 多年的发展历史。有机合成的历史大致可划分为第二次世界大战前的初创期和第二次世界大战之后的辉煌期两个阶段。

第一阶段的有机合成主要是围绕以煤焦油为原料的染料和药物等的合成工业。

1856 年霍夫曼(A. W. Hofmann)发现苯胺紫,威廉姆斯(G. Williams)发现菁染料;1890 年费歇尔(Emil H. Fischer)合成六碳糖的各种异构体以及嘌呤等杂环化合物,费歇尔也因此荣获第二届(1902 年)诺贝尔化学奖;1878 年拜耳(A. Von Baeyer)合成了有机染料——靛蓝,并很快实现了工业化,此后,他又在芳香族化合物的合成方面取得了巨大的成就;尤其值得一提的是 1903 年德国化学家维尔斯泰特(R. Willstätter)经过卤化、氨解、甲基化、消除等二十多步反应,第一次完成了颠茄酮的合成,这是当时有机合成的一项卓越成就。1917 年英国化学家罗宾逊(Robinson)第二次合成了颠茄酮,他采用了全新的、简捷的合成方法,模拟自然界植物体合成莨菪碱的过程进行,其合成路线是:



这一合成曾被 Willstätter 称为是“出类拔萃的”合成,可以将它作为这一时期有机合成突飞猛进的发展的反映。与此同时,许多具有生物活性的复杂化合物相继被合成,如血红素和金鸡纳碱等。

以上这些化合物的合成标志着这一时期有机合成的水平,奠定了下一阶段有机合成辉煌发展的基础。

二战结束到 20 世纪末是有机合成空前发展的辉煌时期。这一阶段又分为 50、60 年代的 Woodward 艺术期,70、80 年代 Corey 的科学艺术的融合期和 90 年代以来的化学生物学期三个时期。

美国化学家 R. B. Woodward 是艺术期的杰出代表,除 1944 年完成了奎宁的全合成外,他的其他重要杰作还有生物碱如马钱子碱、麦角新碱、利血平;甾体化合物如胆甾醇、皮质酮(1951 年)、黄体酮(1971 年)以及羊毛甾醇(1957 年);抗生素如青霉素、四环素、红霉素以及维生素 B₁₂ 等。其中维生素 B₁₂ 含有 9 个手性碳原子,其可能的异构体数为 512。维生素 B₁₂ 的合成难度是巨大的,近百名科学家历经 15 年才完成了它的全合成。维生素 B₁₂ 全合成的实现,不单是完成了一个高难度分子的合成,而且在此过程中,Woodward 和量子化学家 R. Hofmann

共同发现了重要的分子轨道对称守恒原理。这一原理使有机合成从艺术更多地走向理性。

在完成大量结构复杂的天然分子全合成后,天然产物的全合成超越艺术开始进入科学与艺术的融合期。合成化学家开始总结有机合成的规律和有机合成设计等问题。其中最著名的、影响最大的是 E. J. Corey 提出的反合成分析。他从合成目标分子出发,根据其结构特征和对合成反应的知识进行逻辑分析,并利用经验和推理艺术设计出巧妙的合成路线。运用这种方法,Corey 等人在天然产物的全合成中取得了重大成就,其中包括银杏内酯、大环内酯,如红霉素、前列腺素类化合物以及白三烯类化合物的合成。

海葵毒素的合成是 20 世纪 90 年代合成化学家完成的最复杂分子的合成。海葵毒素的结构复杂,含有 129 个碳原子、64 个手性中心和 7 个骨架内双键,可能的异构体数达 2^{71} (2.36×10^{21}) 之多。近年来,合成化学家把合成工作与探寻生命奥秘联系起来,更多地从事生物活性的目标分子的合成,尤其是那些具有高生物活性和有药用前景分子的合成。

进入 21 世纪,国际社会关注的焦点开始向社会的可持续发展及其所涉及的生态、资源、经济等方面的问题转变。出于对人类自身的关爱,必然会对化学,尤其是对合成化学提出新的更高的要求。近年来,绿色化学、洁净技术、环境友好过程已成为合成化学追求的目标和方向。可见 21 世纪有机合成所关注的不仅是合成了什么分子,而是如何合成,其中有机合成的有效性、选择性、经济性、环境影响和反应速率将是有机合成研究的重点。

有机合成的发展趋势可以概括为两点:

- ①合成什么,包括合成在生命、材料学科中具有特定功能的分子和分子聚集体;
- ②如何合成,包括高选择性合成、绿色合成、高效快速合成等。

这是合成化学家主要关注的问题。一般认为有机合成化学的发展大体上可以分为两个方面:

- ①发展新的基元反应和方法;

②发展新的合成策略,合成路线,以便创造新的有机分子或者是实现或改进有各种意义的已知或未知有机化合物的合成。

就发展新的合成策略和合成路线而言,在 21 世纪有机合成主要要求新的合成策略和路线具备以下特点:

①条件温和、合成更易控制。当今的有机合成模拟生命体系酶催化反应条件下的反应。这类高效定向的反应正是合成化学家追求的一种理想境界。

②高合成效率、环境友好及原子经济性。在当今社会,人类追求经济和社会的可持续发展,合成效率的高低直接影响着资源耗费,合成过程是否环境友好,合成反应是否具有原子经济性预示着对环境破坏的程度大小。

③定向合成和高选择性。定向合成具有特定结构和功能的有机分子是目前最重要的课题之一。

- ④高的反应活性和收率。反应活性和收率是衡量合成效率的一个重要方面。

⑤新的理论发现。任何新化合物的出现,都会导致新理论的突破。

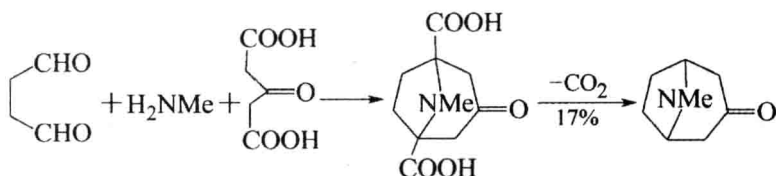
在发展新的基元反应和方法方面,Seabach D 认为从大的反应类型上讲,合成反应已很少再有新的发现,当然新的改进和提高还在延续。而过渡金属参与的反应,对映和非对映的选择性反应以及在位的多步连续反应则可望成为以后发现新反应的领域。这以后十几年的发展大

致印证了这些预计。

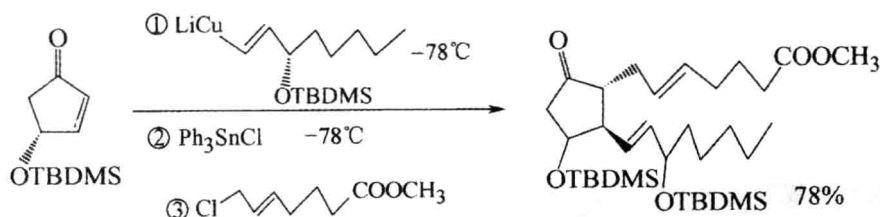
有机合成近年来的发展趋势主要有以下几点。

(1) 多步合成

发现和发展新的多步合成反应,或者称在位的多步连接反应是近年来有机合成方法学另一个主要发展方面。“一个反应瓶”内的多步反应可以从相对简单易得的原料出发,不经中间体的分离,直接获得结构复杂的分子,这显然是更经济、更为环境友好的反应。“一个反应瓶”内的多步反应大致分为两种:a. 串联反应或者称为多米诺反应;b. 多组分反应。实际上 1917 年 Robison 的颠茄酮的合成就是一个早年的“一个反应瓶”的多步反应:



Noyori 的前列腺素的合成是一个典型的串联反应,自此串联反应才成为一个流行的合成反应名称。



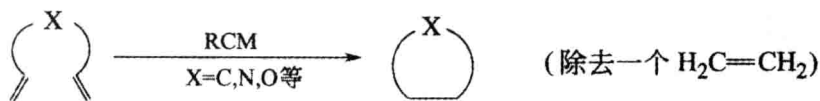
(2) 过渡金属参与的有机合成反应

近年来,过渡金属尤其是钯参与的合成反应占新发展的有机合成反应的绝大部分,例如,烯烃的复分解反应,已经成为形成碳—碳双键的一个非常有效的方法,包括以下三个类型:

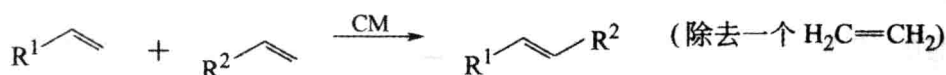
① 开环聚合反应。



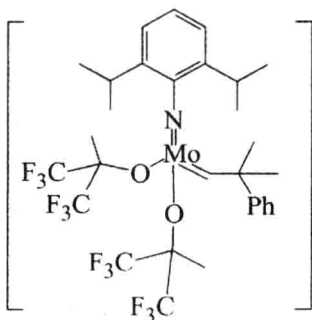
② 关环复分解反应。



③ 交叉复分解反应。



催化剂主要是钼卡宾化合物。



1993年, Schrock等又一次合成了光学纯烯烃复分解催化剂, 由此也拉开了不对称催化烯烃复分解反应的帷幕。

在现代化学合成中, 催化烯烃复分解反应已经成为常用的化学转化之一, 通过这种重要的反应, 可以方便、有效、快捷地合成一系列小环、中环、大环碳环或杂环分子。

(3) 天然产物新合成路线

天然产物中一些古老的分子用简捷高效的新的合成路线合成成为近年来一种新的趋势, 例如, 奎宁是一种治疗疟疾的经典药物, 2001年, Stork报道了奎宁的立体控制全合成。这一合成是经典之作, 合成过程中没有使用任何新奇的反应, 但却极其简捷、有效。2004年又有人用不同的方法对奎宁合成进行了报道。

尽管以上这几个方面不能完全展示有机合成在最近几十年的巨大进步和成果, 但由此也可以看出有机合成方法学上突飞猛进的发展趋势。

1.2 有机合成化学的定义与分类

1.2.1 有机合成化学的定义

有机合成是指从简单化合物出发, 运用有机化学的理论或反应来合成新的有机化合物的过程。有机合成是以有机反应为工具, 通过合理设计的合成路线, 把结构较复杂的分子变成结构较简单的所需化合物分子的过程。

早期的有机合成主要是在实验室内仿造与验证自然界中已存在的化学物质。而现在人们已可以依据结构与性质的关系规律, 合成自然界中并不存在的新物质, 以适应国计民生的需要。今后的发展趋势是设计合成预期有优异性能的或具有重大意义的化合物。

有机合成是一个极富有创造性的领域。它不仅可以合成天然化合物, 可以确切地确定天然产物的结构, 也可以合成自然界不存在但预期会有特殊性能的新化合物。事实上, 有机合成就是用基本且易得的原料与试剂, 加上人类的智慧与技术来创造更复杂、更奇特的化合物。

人们在了解自然、认识自然的过程中, 阐明了很多天然产物的化学结构。有机合成化学家则在实验室内用人工的办法来复制、合成这种自然界的产物并用以证明它的结构, 这种证明往

往是最直接、最严格的。合成化学家的目的不仅于此,还可以根据人们的需要来改造这种结构或是创造出全新的结构。这样,经过世代合成工作者的努力,成百万的新化合物在实验室里逐一出现。未来有机合成的发展趋势是设计和合成预期性能优良的有机化合物。目前,有机合成已成为当代有机化学的主要研究方向之一。

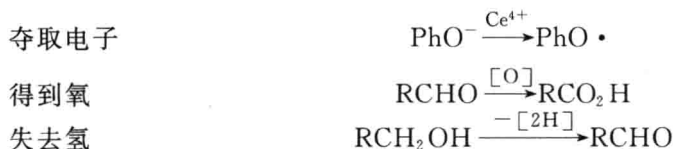
现在化合物已超过了 2200 多万种,其中绝大部分是有机化合物。这样众多化合物的出现,带来了许多生物、物理和化学特性的信息,为大千世界增添了更多的色彩和内容。

1.2.2 有机化学合成的分类

采用不同的分类标准有机反应就有几种不同类型,可以按产物的结构分,也可以按有机化合物的转化状况分。其中最常见的是按反应的类型分。

1. 氧化-还原

当电子从一个化合物中被全部或部分取走时,我们就可以认为该化合物发生了氧化反应。由于某些有机化合物在反应前后的电子得失关系不如无机化合物明显,因此对有机反应来说,从有机化合物分子中完全夺取一个或几个电子,使有机化合物分子中的氧原子增多或氢原子减少的反应,都称为氧化反应。例如:



而还原反应则恰好是其逆定义。

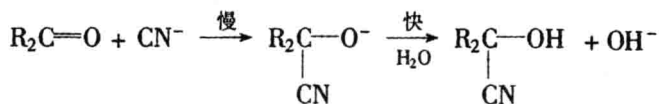
一个反应体系中的氧化与还原总是相伴发生的,一种物质被氧化的同时另一种物质也必然被还原。通常所说氧化或还原都是针对重点讨论的有机化合物而言的。例如,醇与重铬酸盐的反应属于氧化反应。

2. 加成

加成反应包括亲核加成和亲电加成两种。

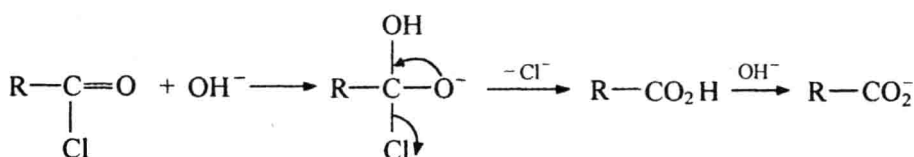
(1) 亲核加成

醛和酮能与亲核试剂发生亲核加成反应,其中亲核试剂的加成是速率控制步骤。其反应通式为:



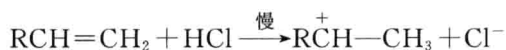
羰基邻位存在大的基团时,加成反应将受到阻碍。芳醛、芳酮的反应比脂肪族同系物要慢,这是由于在形成过渡态时,破坏了羰基的双键与芳环之间共轭的稳定性。芳环上带有吸电子基团,可使加成反应容易发生,而带有供电子基团,则对反应起阻碍作用。

存在于酸、酰卤、酸酐、酯和酰胺分子中的羰基也可接受亲核试剂的攻击,得到的产物是脱去了电负性基团,而不是添加了质子,因此,这个反应也可看成是取代反应。例如,酰氯的水解反应就是通过脱去氯离子而得到羧酸的。

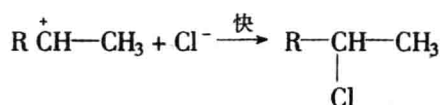


(2) 亲电加成

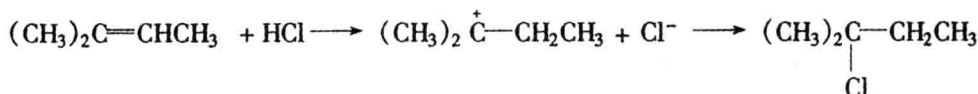
亲电加成的典型例子是烯烃的加成。该反应分为两个阶段,首先是生成碳正离子中间产物,它是速率控制步骤。



然后是



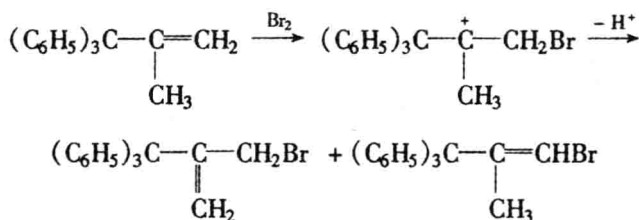
如果烯烃双键的碳原子上含有烷基,在受到亲电试剂攻击时,会有更多烷基取代基的位置优先生成碳正离子。这是由于供电子的烷基可使碳正离子稳定化。



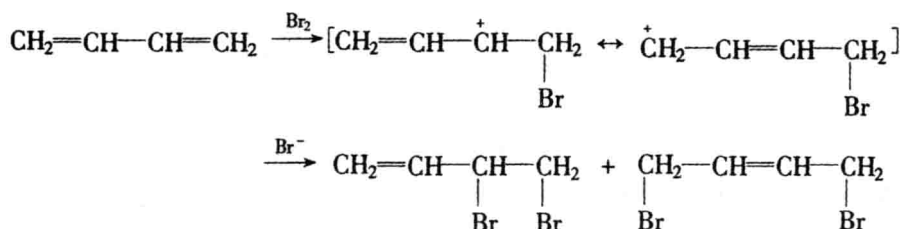
反之,吸电子基团能降低直接与之相连的碳正离子的稳定性。例如:



当烯烃受到亲电试剂攻击生成中间产物碳正离子后,存在着质子消除和亲核试剂加成两个竞争反应。在加成反应受到空间位阻时,将有利于发生质子消除反应。例如:



含有两个或更多共轭双键的化合物在进行加成反应时,由于中间产物碳正离子的电荷可离域到两个或更多个碳原子上,得到的产物可能会是混合物。例如:

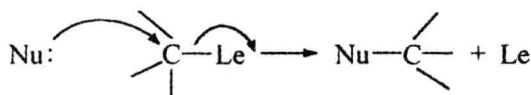


3. 取代

连接在碳上的一个基团被另一个基团取代的反应有同步取代、先加成再消除和先消除再加成三种不同的途径。

(1) 同步取代

参加同步取代反应的试剂可以是亲核的或亲电的。 S_N2 反应的通式是：



式中, Nu 为亲核试剂; Le 为离去基团。

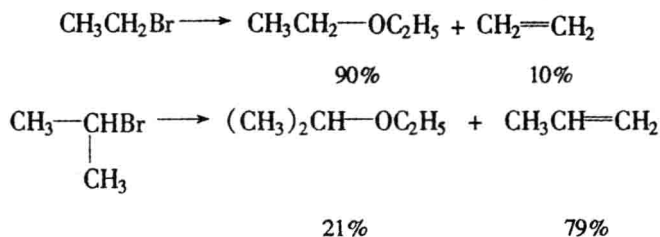
表 1-1 给出了不同亲核试剂与卤烷反应得到的产物。

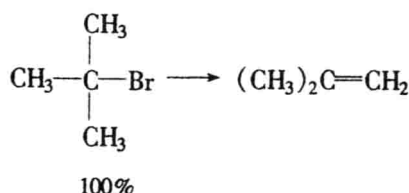
表 1-1 不同亲核试剂与卤代烷反应得到的产物

亲核试剂	产物
OH^-	醇 $\text{R}-\text{OH}$
$\text{R}'\text{O}^-$	醚 $\text{R}-\text{OR}'$
$\text{R}'\text{S}^-$	硫 $\text{R}-\text{SR}'$
$\text{R}'\text{CO}_2^-$	酯 $\text{R}-\text{OCOR}'$
$\text{R}'-\text{C}\equiv\text{C}$	炔烃 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$
CN^-	腈 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$
NH_3	胺 $\text{R}-\text{NH}_2$
R_3N	季铵盐 $\text{R}_3\text{RN}^+\text{Z}^-$

亲核试剂的进攻是沿着离去基团的相反方向靠近, 这样在发生取代的碳原子上就将会发生构型转化。

S_N2 取代反应与 E2 消除反应相互竞争, 其中受各种因素的影响, 优势也有所不同。例如, 在进行 S_N2 反应时, 受空间位阻的影响, 烷基活泼性的顺序是伯 > 仲 > 叔。当下列化合物与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 在 55°C 、乙醇中进行反应时, 表现出不同的 $S_N2/\text{E2}$ 比。





(2) 先加成再消除

不饱和化合物的取代反应,一般要经过先加成再消除两个阶段,比较重要的反应有以下几种。

① 芳香碳原子上的亲电取代。

芳环与亲电试剂的反应按加成-消除历程进行。多数情况下第一步是速率控制步骤,如苯的硝化反应;也有一些反应第二步脱质子是速率控制步骤,如苯的磺化反应。

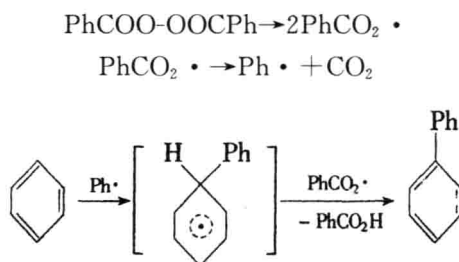
不同于烯烃的亲电加成反应,由烯烃与亲电试剂作用所生成的碳正离子,在正常情况下将继续与亲核试剂进行加成,而由芳香化合物得到的芳基正离子,则接下来是发生消除反应。此外,亲电试剂与芳烃的反应比烯烃要慢,如苯与溴不容易反应,而烯烃与溴立即反应,这是因为向苯环上加成,要伴随着失去芳香稳定化能,尽管在某种程度上可通过正离子的离域而得到部分稳定化能的补偿。

② 芳香碳原子上的亲核取代。

卤苯本身发生亲核取代要求十分激烈的条件,在其邻、对位带有吸电子取代基时,反应容易得多。

③ 芳香碳原子上的游离基取代。

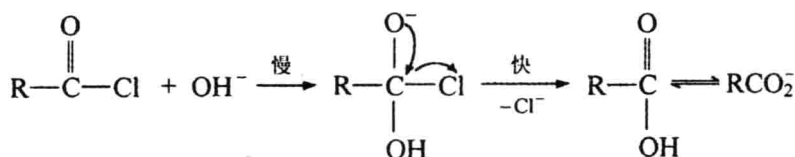
游离基或原子与芳香化合物之间的反应是通过加成-消除历程进行的。例如:



在取代基的邻、对位发生取代时,有利于中间游离基产物的离域,这就使得取代反应优先发生在邻位和对位。

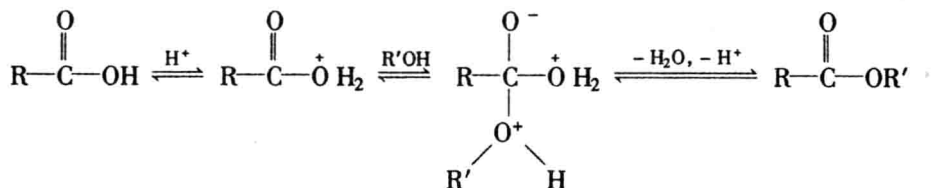
④ 羰基上的亲核取代。

羧酸衍生物中的羰基与吸电子基团相连接时,容易按加成-消除历程进行取代反应。例如:



酰基衍生物的活泼顺序是酰氯>酸酐>酯>酰胺。

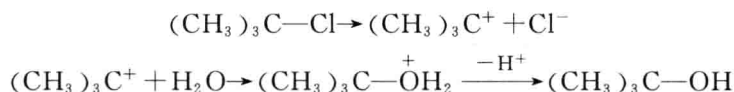
强酸对羧酸的酯化具有催化作用,其主要原因在于可增加羰基碳原子的正电性。



亲电试剂和亲核作用物,或亲核试剂和亲电作用物,常常是一种反应的两种表示方法。

(3) 先消除再加成

当碳原子与一个容易带着一对键合电子脱落的基团相连接时,可发生单分子溶剂分解反应($\text{S}_{\text{N}}1$)。例如:



分子上若带有能够使碳正离子稳定化的取代基,则反应进行相对容易。对于卤烷而言,其活泼性顺序是叔>仲>伯。

$\text{S}_{\text{N}}1$ 溶剂分解反应与 $\text{E}1$ 消除反应也是相互竞争的,由于二者之间的竞争发生在形成碳正离子以后,因此 $\text{E}1/\text{S}_{\text{N}}1$ 之比与离去基团的性质无关。例如

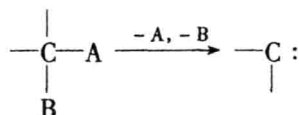


4. 消除

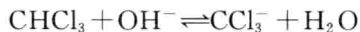
消除反应包括 α -消除和 β -消除两种。

(1) α -消除

α -消除反应过程为:



相较于 β -消除反应, α -消除反应要少得多。氯仿在碱催化下可发生 α -消除反应,反应分成两步,其中第二步是速率控制步骤。



二氯碳烯

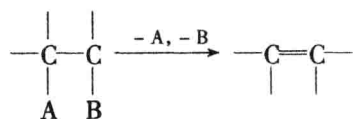
二氯碳烯是活泼质点,不能通过分离得到,但在碱性介质中它将水解成酸。



亚甲基比二氯碳烯的稳定差,要得到也是极其困难的。

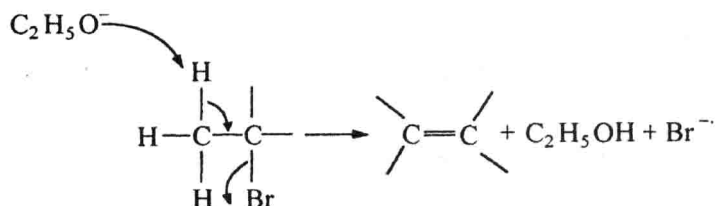
(2) β -消除

β -消除反应过程为：

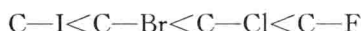


β -消除反应历程可分为两种：双分子历程(E2)和单分子历程(E1)。

① 双分子 β -消除反应。



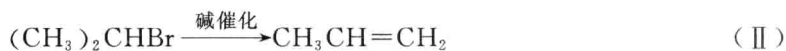
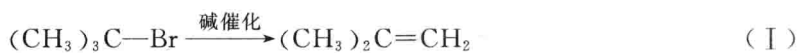
受催化剂碱性逐渐增强的影响，反应速度加快；带着一对电子离开的第二个消除基团的能力增大，反应速度加快。已知键的强度顺序是：



则参加 E2 反应的卤烷，其反应由易到难的顺序是：

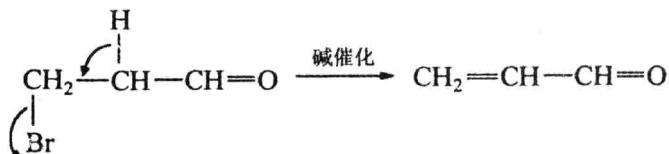


已知烷基当中活性的顺序是叔 > 仲 > 伯，例如：



反应速度的顺序是 (I) > (II) > (III)。

在新生成的双键与已存在的饱和键处于共轭体系的情况下，消除反应的发生更容易。例如：

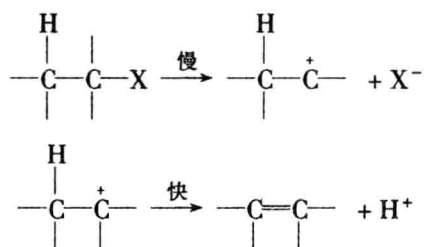


需要注意的是， $\text{S}_\text{N}2$ 反应常常与 E2 反应相竞争，消除反应所占的比例取决于碱的性质和烷基的性质。

② 单分子 β -消除反应。

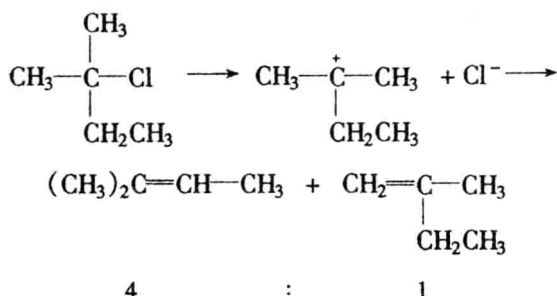
没有碱参加的消除反应属于单分子反应(E1)，反应分为两步，其中第一步单分子异裂是

速率控制步骤。其通式为：



在单分子消除反应中,由于形成碳正离子是控制步骤,而在烷基当中叔碳正离子的稳定性较高,因此不同烷基的活泼性顺序是叔>仲>伯,离去基团的性质对反应速度的影响与 E2 相同。

在同一个化合物存在两种消除途径时,其中共轭性较强的烯烃将是主要产物。例如:



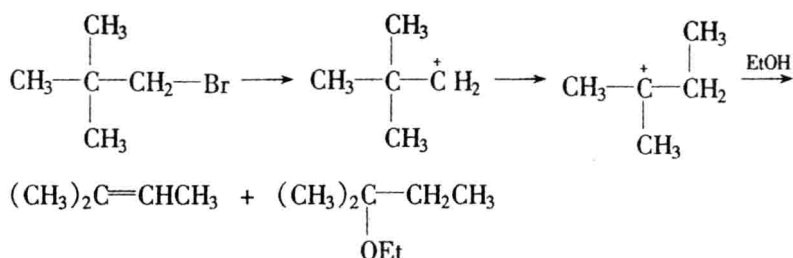
E1 与 S_N1 反应之间也存在着相互竞争。此外,也有可能发生碳正离子的分子内重排。

5. 重排

重排反应包括分子内重排与分子间重排两类。

(1) 分子内重排

下面是一个分子内重排反应:



分子内重排反应的主要特征在于:

- ① 发生迁移的推动力在于叔碳正离子的稳定性大于伯碳正离子。
- ② 能够产生碳正离子的反应,当通过重排可得到更稳定的离子时,也将发生重排反应。