

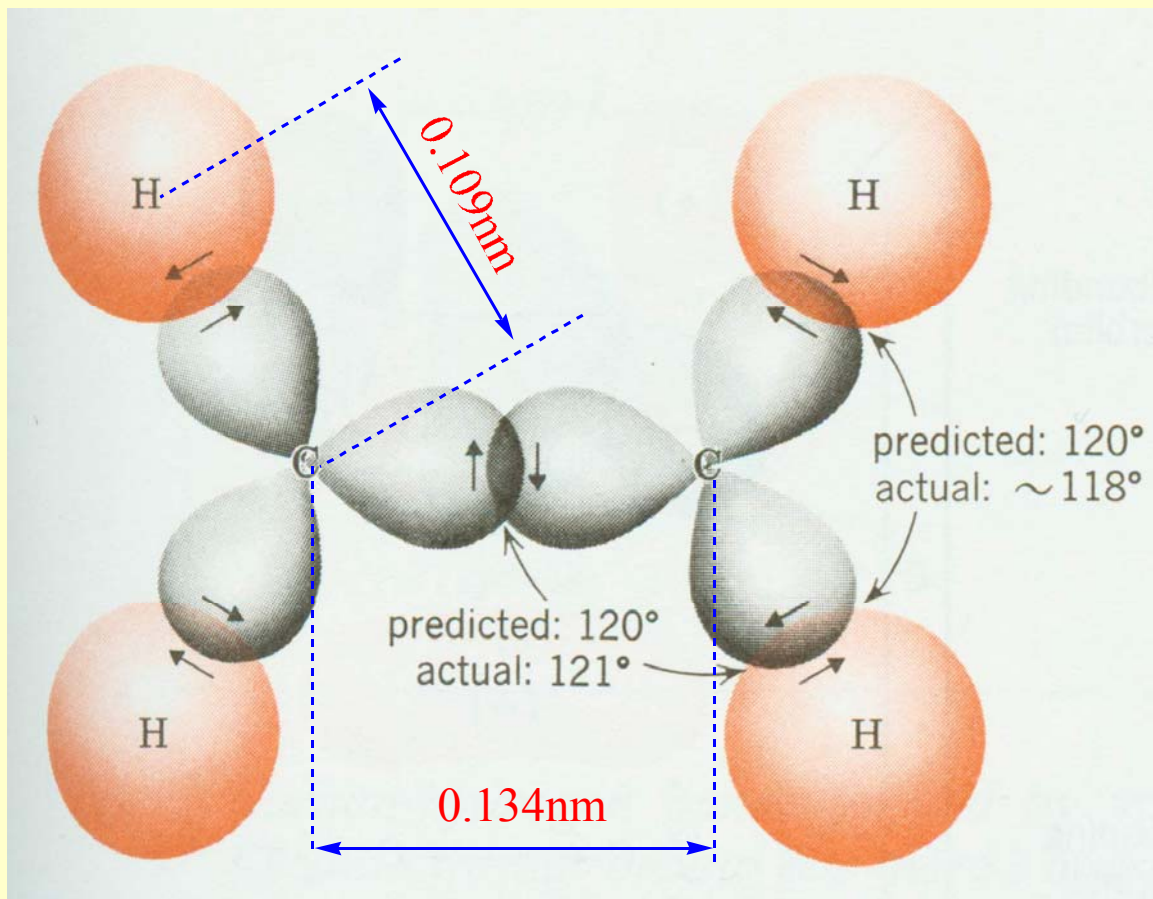
# 第三章

单烯烃

(alkene)

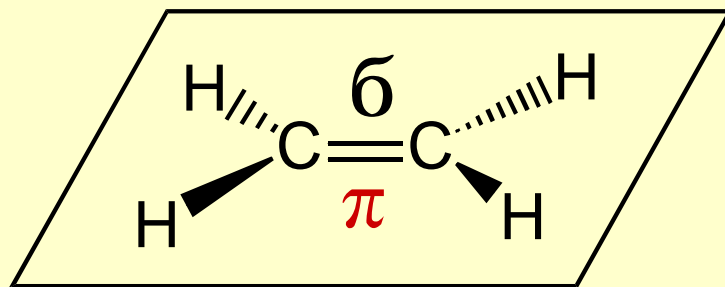
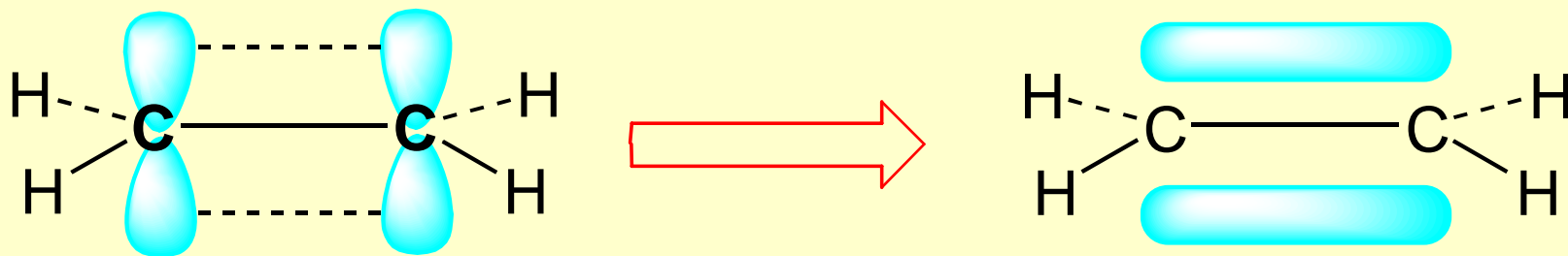
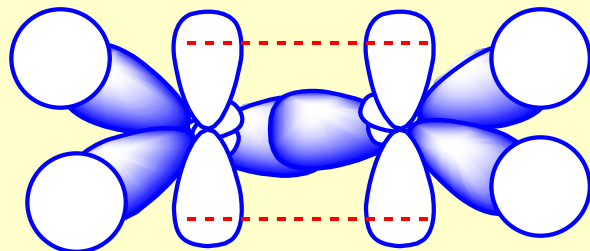
# 第一节 烯烃的结构

## 一、乙烯的平面结构





# 乙烷的形成



## $\sigma$ 键与 $\pi$ 键的特点

$\sigma$  键：存在--可以单独存在

生成--成键轨道沿键轴重叠，重叠程度大

性质--1,电子云为柱状，并分布于成键原子之间。

--2，键能较大，较稳定

--3，电子云受核约束大，不易被极化

--4，成键的两原子可沿键轴自由旋转

$\pi$  键：存在--不能单独存在，只能与  $\sigma$  键共存

生成--P轨道平行重叠，重叠程度小

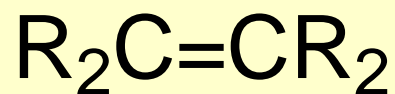
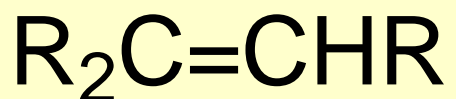
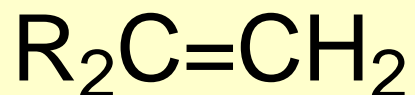
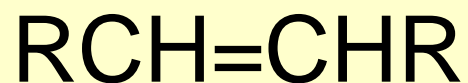
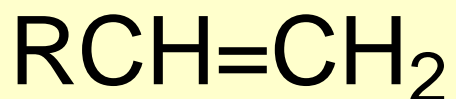
性质--1，电子云为块状，并分布于成键原子上下。

--2，键能较小，不稳定

--3，电子云受核约束小，易被极化

--4，成键原子不能沿键轴自由旋转

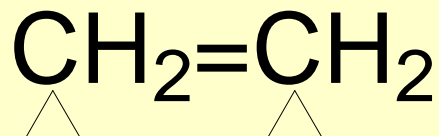
## 二、其它烯烃的结构



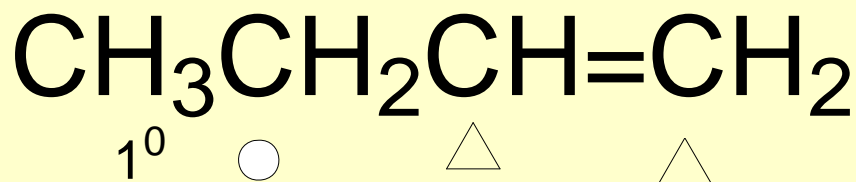
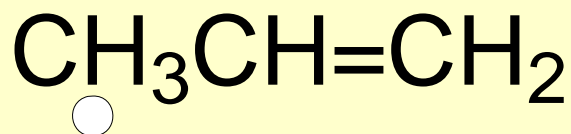
六原子共平面

### 三、氢原子的类型

1、 乙烯氢



2、 烯丙氢



离解能 $D_{\text{C-H}}$ :

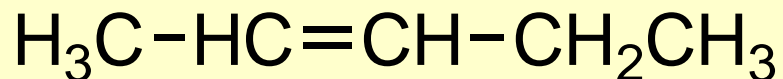
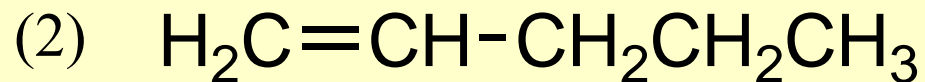
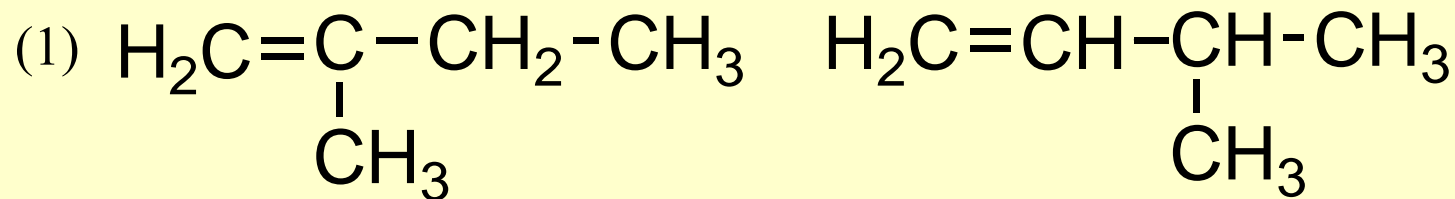
烯丙H <  $3^{\circ}$  <  $2^{\circ}$  <  $1^{\circ}$  < 乙烯H

## 第二节 烯烃的同分异构和命名

### 一、构造异构 (constitution)

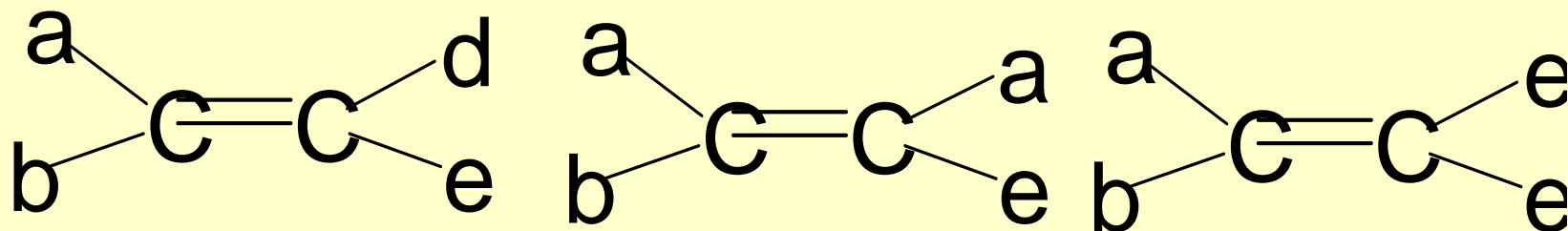
通式:  $C_nH_{2n}$

#### 1、碳架异构 2、双键位置异构





## 二、构型异构 (configuration) - 顺反异构



### 1、产生顺反异构的条件:

A、分子中有限制旋转的因素存在

B、每个不能自由旋转的碳原子上必须连有两个不同的原子或原子团。

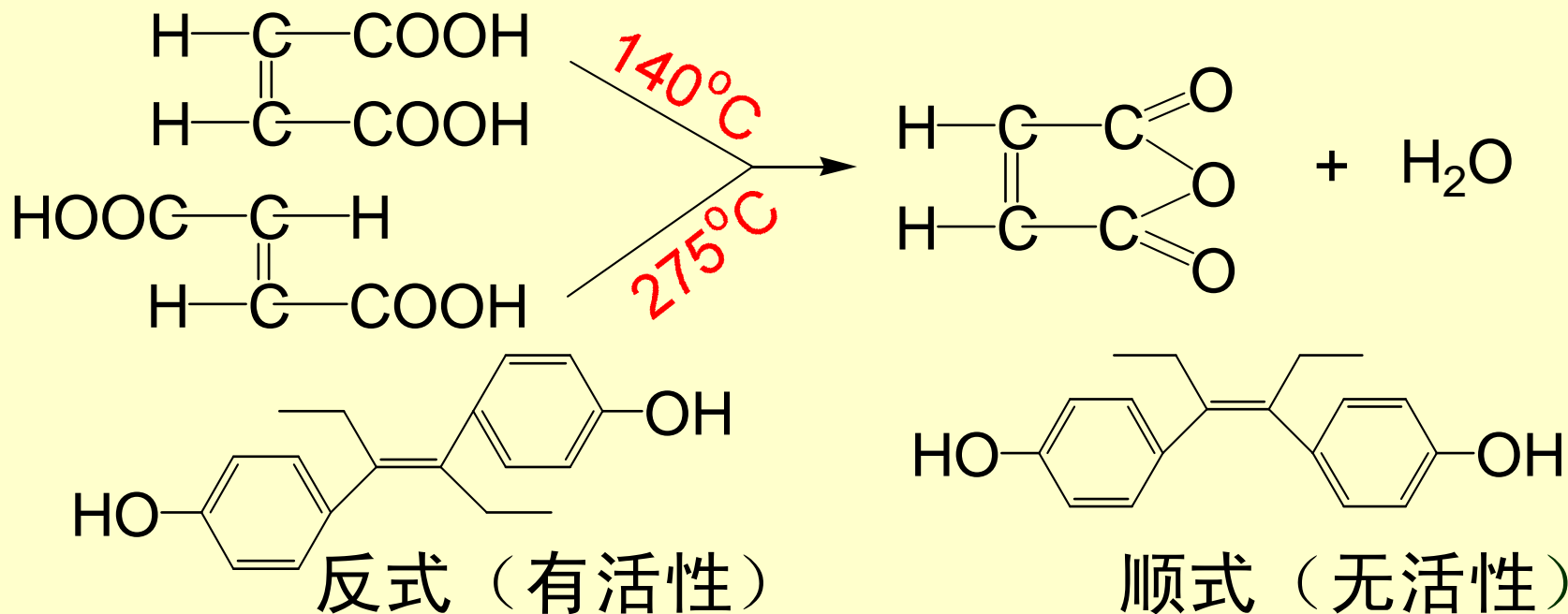
## 二、构型异构 (configuration) - 顺反异构

### 2、顺反异构体的性质

物理性质：沸点、熔点、偶极矩的大小都不相同。

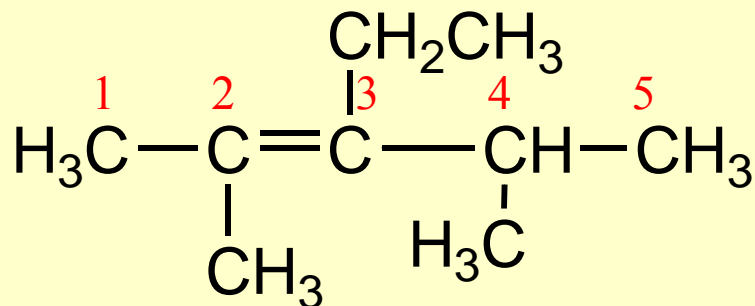
化学性质：反应速度、反应产物（空间构型）不相同

生物活性：不相同

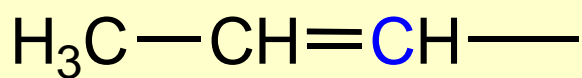


# 三、命名

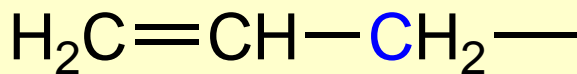
系统命名法:



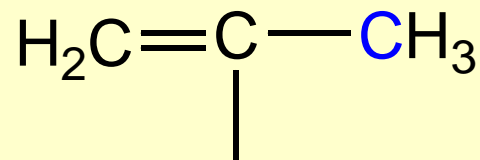
2, 4-二甲基-3-乙基-2-戊烯



丙烯基



烯丙基

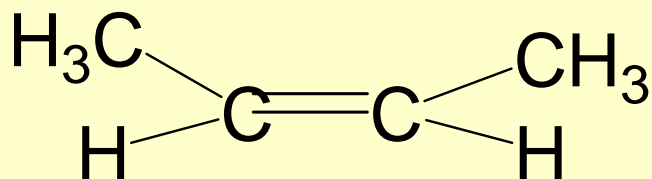


异丙烯基

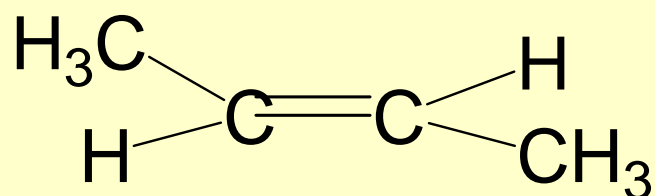
# 三、命名

## 顺反异构的命名:

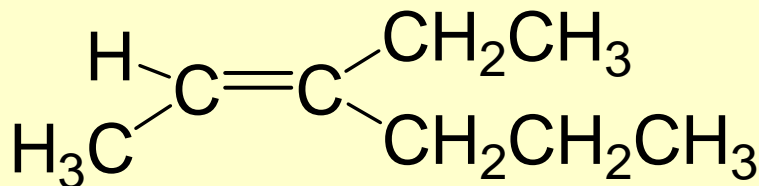
1、顺反命名法：当两个相同原子或基团处于双键或环的同侧时，称为顺式；处于异侧时，称为反式。



顺-2-丁烯



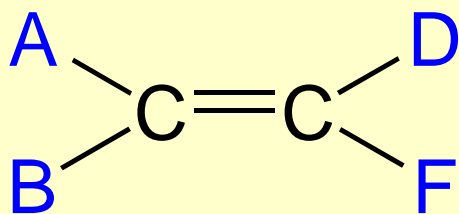
反-2-丁烯



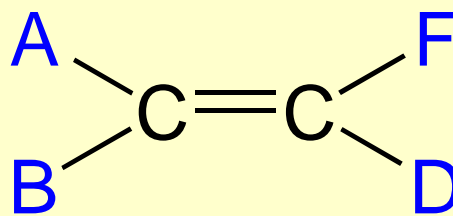
# 顺反异构的命名

## 2、Z/E命名法:

若A优先于B，D优先于F，A与D在双键同侧的为**Z型**，A与D在双键异侧的为**E型**。



**Z-型**

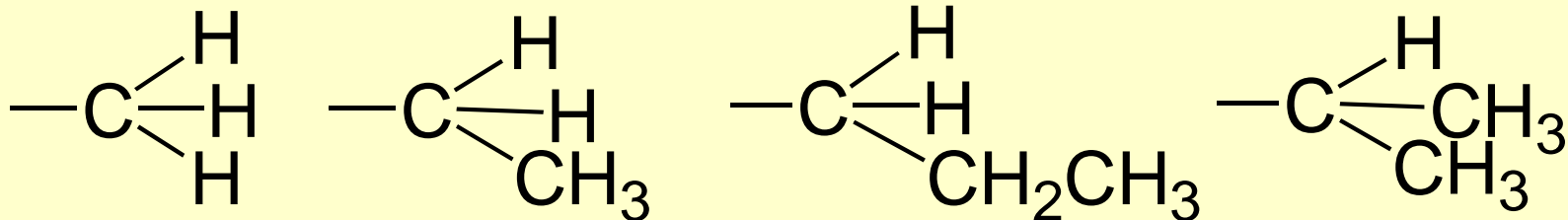


**E-型**

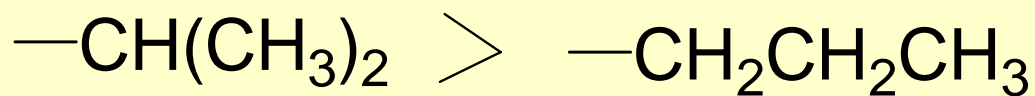
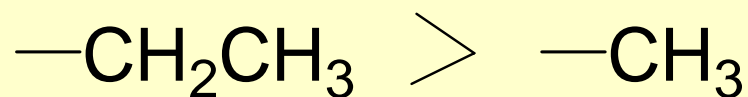
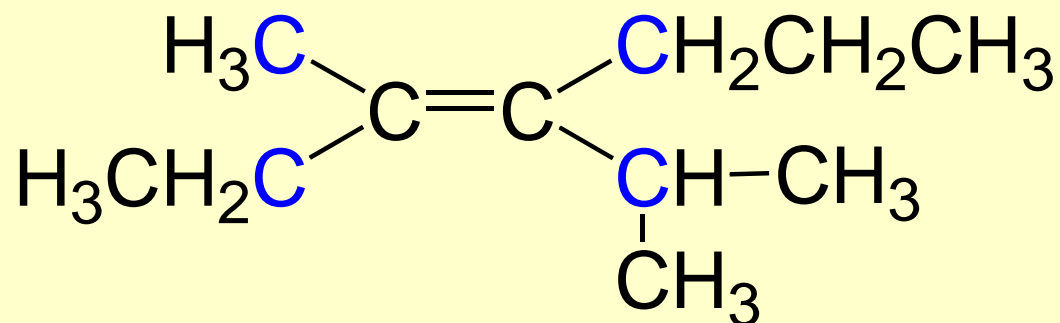
# 基团的顺序规则

(1) 若取代基的第一个原子不相同，比较原子序数，序数大的为优先基团（大基团）；同位素，则质量大的为优先基团。

(2) 若取代基的第一个原子相同，则比较与该原子相连的后面原子，直到比较出大小为止。

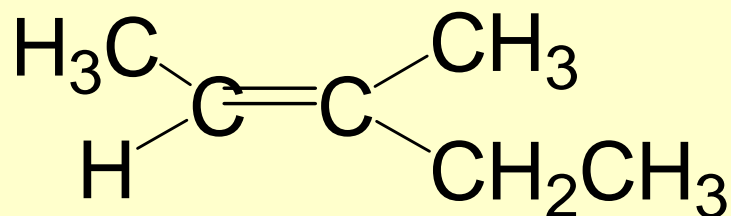


# 顺反异构的命名



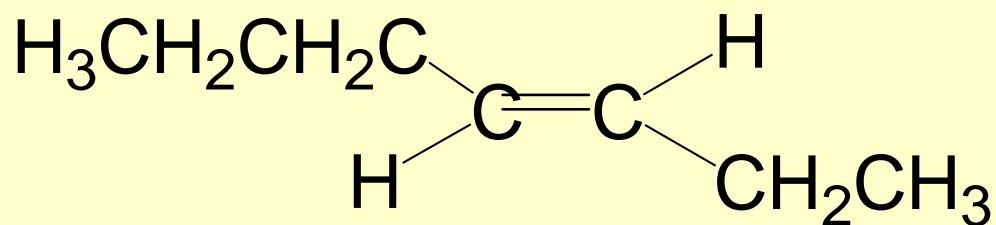
(Z)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

# 顺反异构的命名



顺-3-甲基-2-戊烯

(*E*)-3-甲基-2-戊烯



反-3-庚烯

(*E*)-3-庚烯

顺/反与Z/E命名之间没有一一对应的关系！

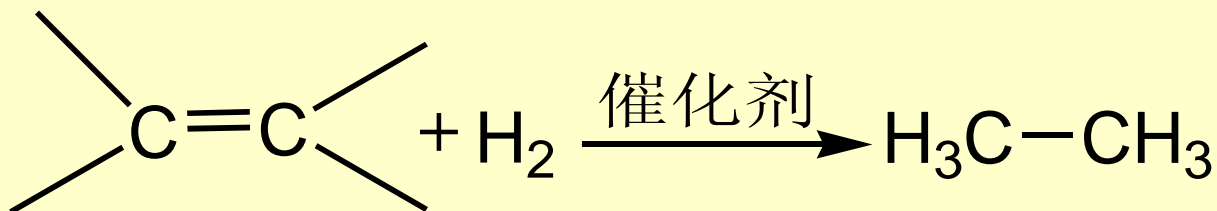


## 第三节 烯烃的物理性质

- 1、熔点：顺反异构体中，反式结构有较好的对称性，其熔点高于顺式结构。
- 2、沸点：比烷烃高。顺反异构体中，反式结构低于顺式结构。
- 3、密度：都小于水

# 第四节 烯烃的化学性质

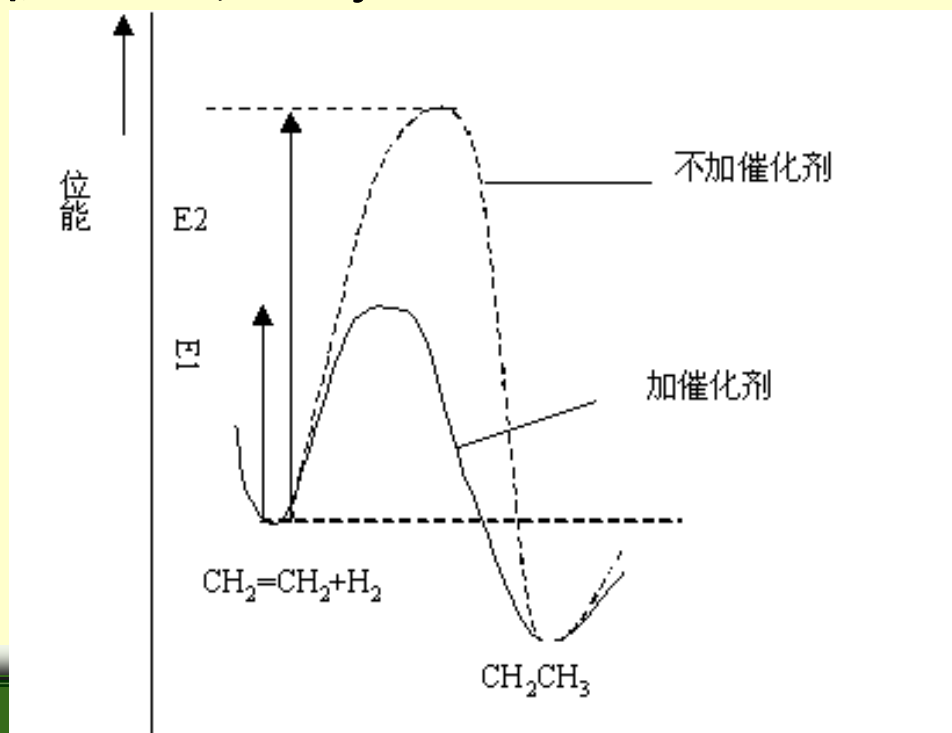
## 一、催化加氢



1、常用的催化剂：铂黑（Pt），钯粉（Pd），Raney Ni

催化剂的作用：

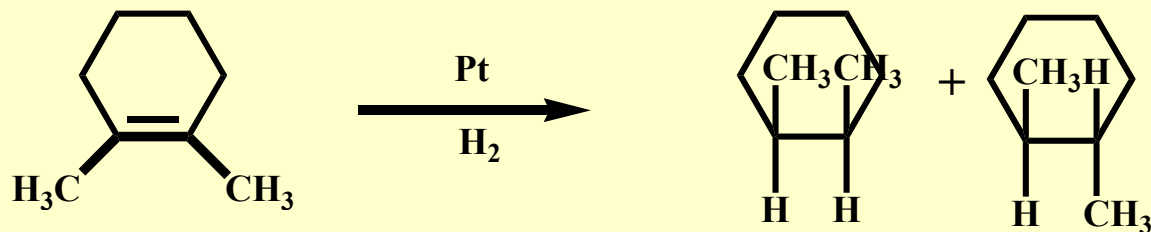
降低烯烃加氢的活化能。



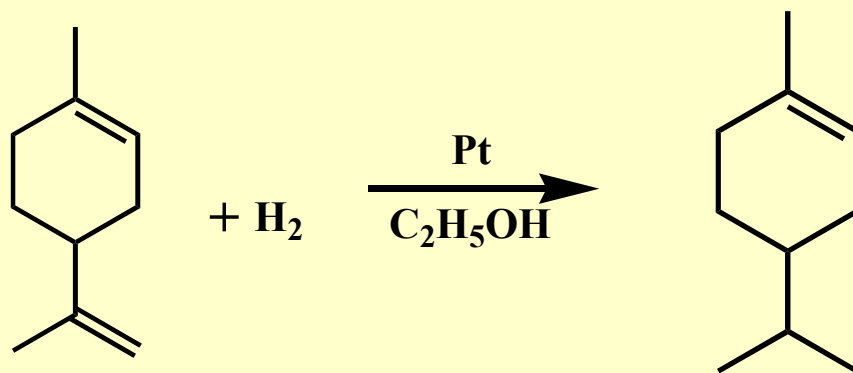
# 一、催化加氢

2、可能机理：烯烃和一分子氢被吸附在催化剂表面，并释放出能量。能量的释放减弱了烯烃  $\pi$  键和氢分子的  $\sigma$  键，从而促使两个新的碳氢键形成，烷烃自催化剂表面解吸附，再吸附新的反应物分子，加氢反应是在碳碳双键的同侧进行。

反应特点：

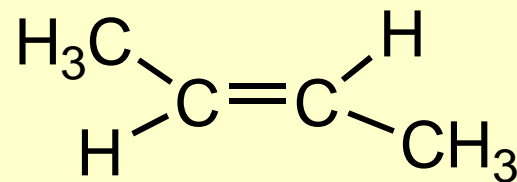
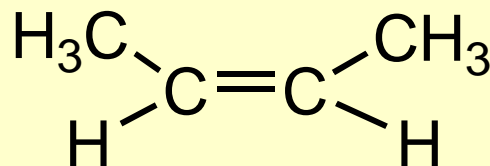
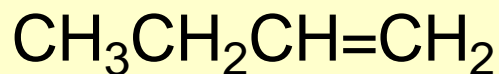


反应活性：



# 一、催化加氢

3、氢化热：烯烃氢化时，断裂一个  $\pi$  键形成两个  $\sigma$  键所放出的能量。（kJ/mol）



氢化热: **127**

**120**

**116**

内能: 最大

其次

最小

稳定性: 最小

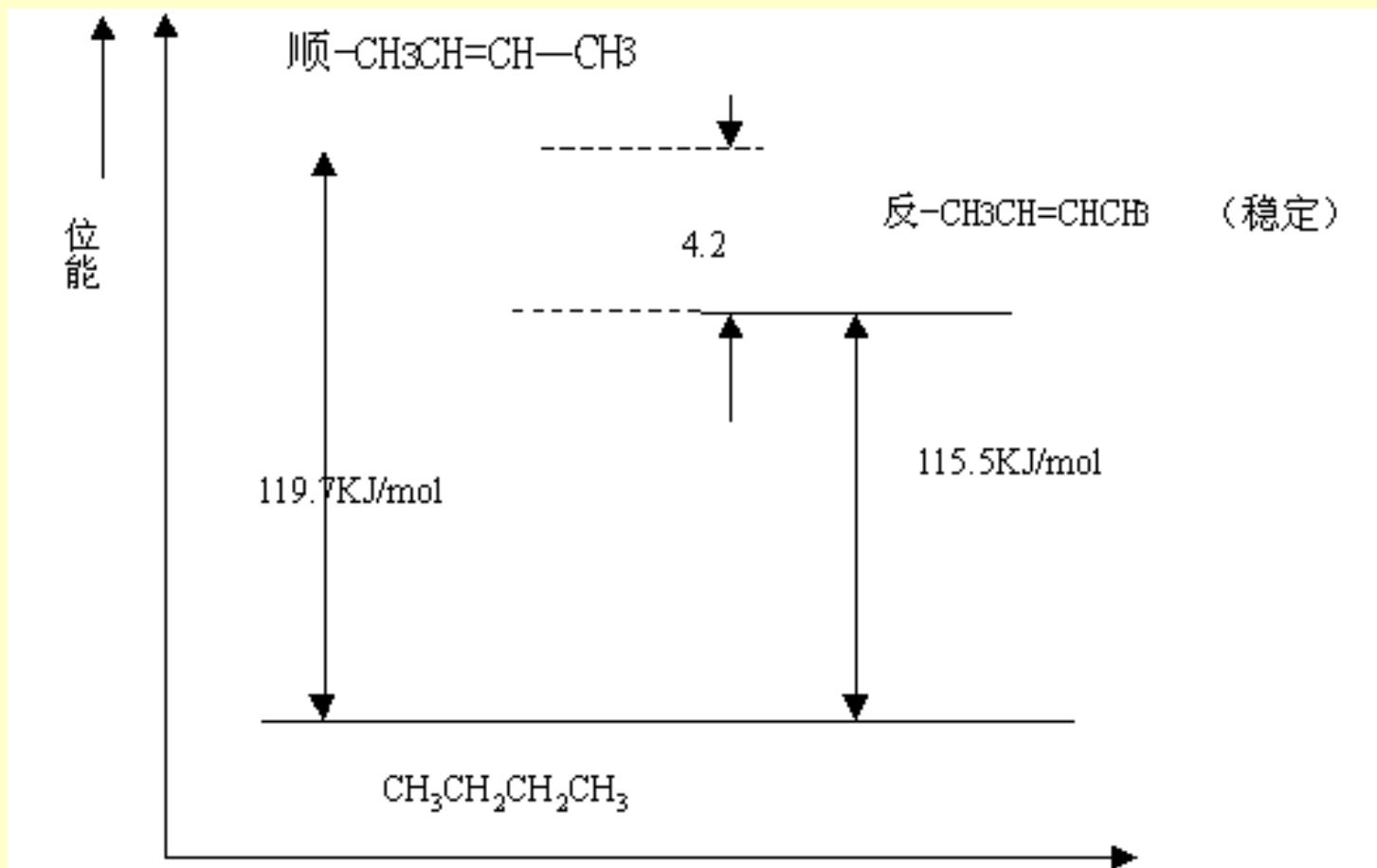
其次

最大



烯烃的稳定性增强 

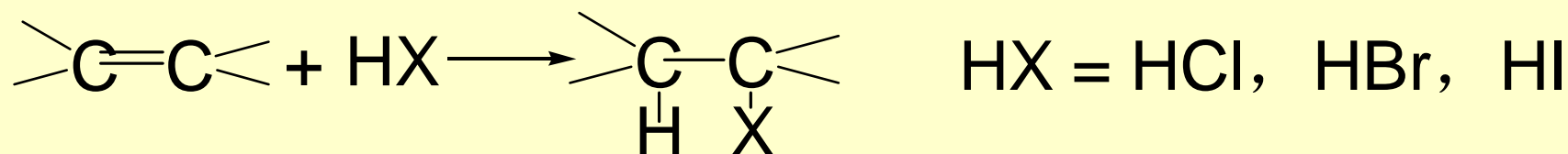
# 氢化热



## 二、亲电加成反应 (electrophilic addition)

亲电试剂： 无机强酸、Br<sub>2</sub>、BH<sub>3</sub>等

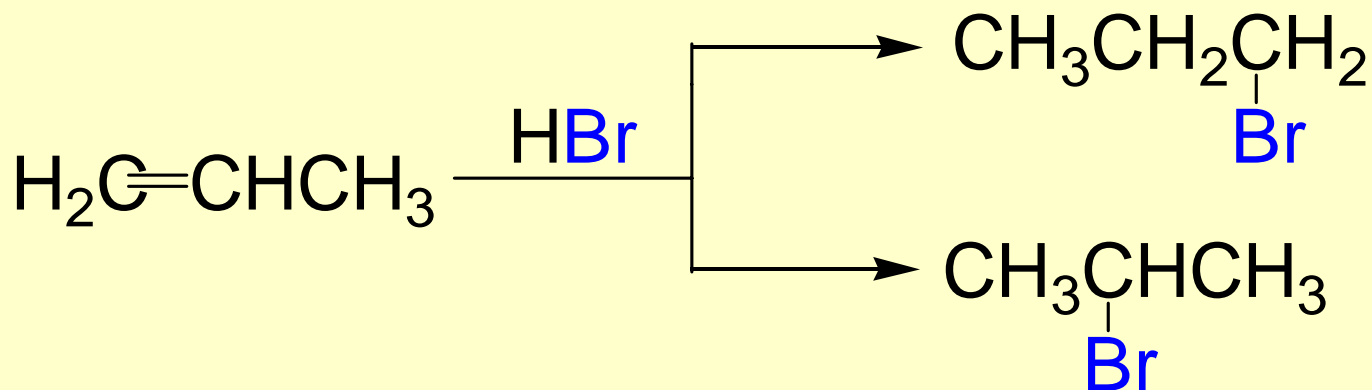
### 1、加卤化氢



(1) 反应活性： HI > HBr > HCl

# 1、加卤化氢

(2) 反应区域选择性 (regio-selectivity)

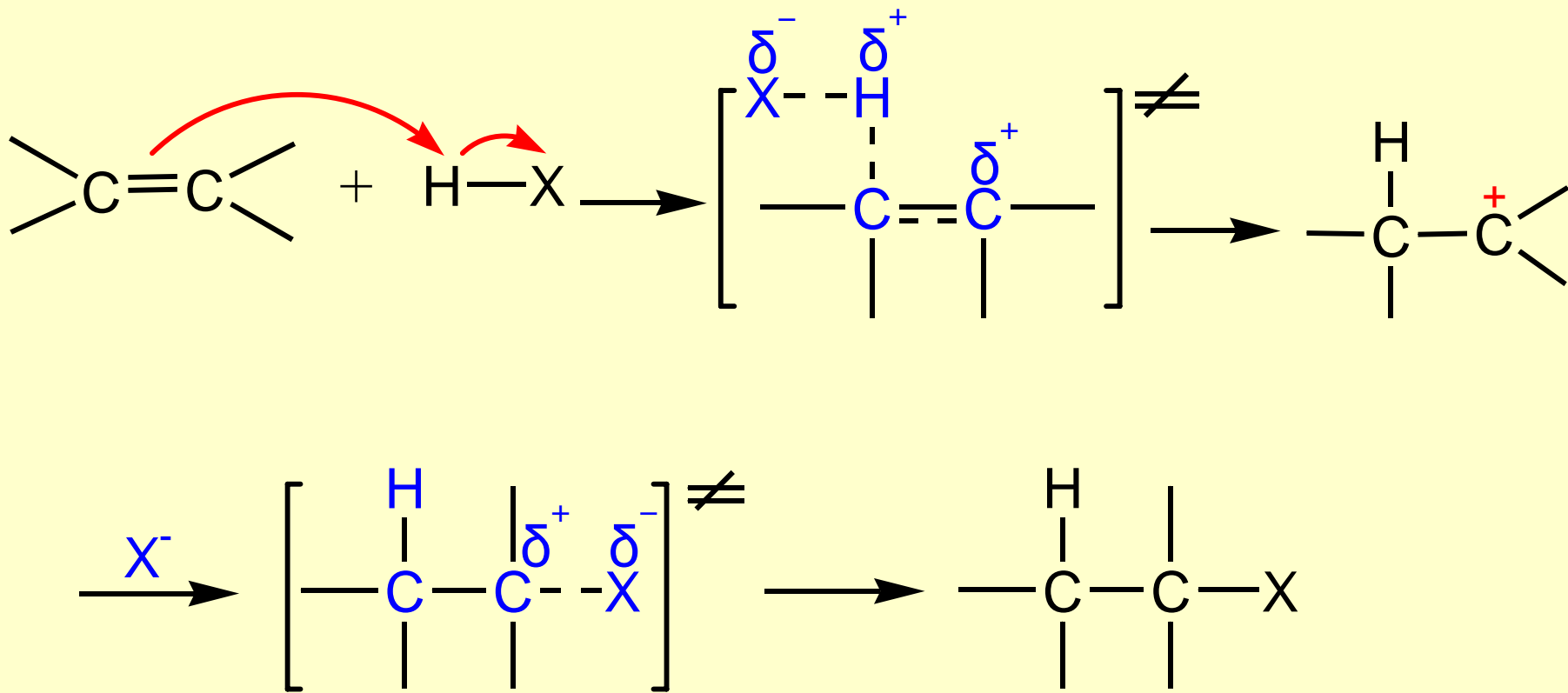


*Markovnikov* 加成

**马氏规则：** 不对称烯烃与HX的加成，H总是加到含氢较多的双键碳原子上。

# 1、加卤化氢

## (3) 反应机理



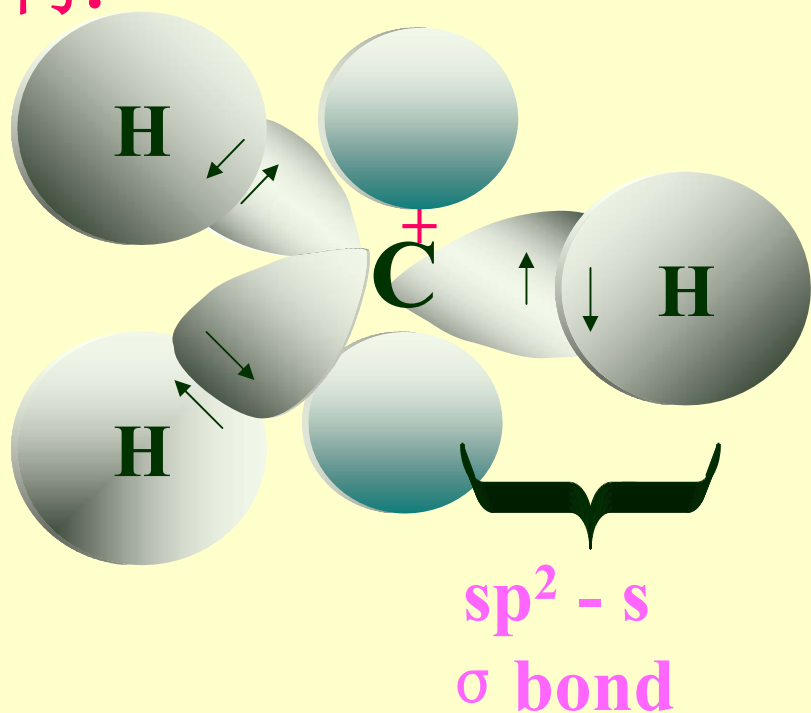


# 1、加卤化氢

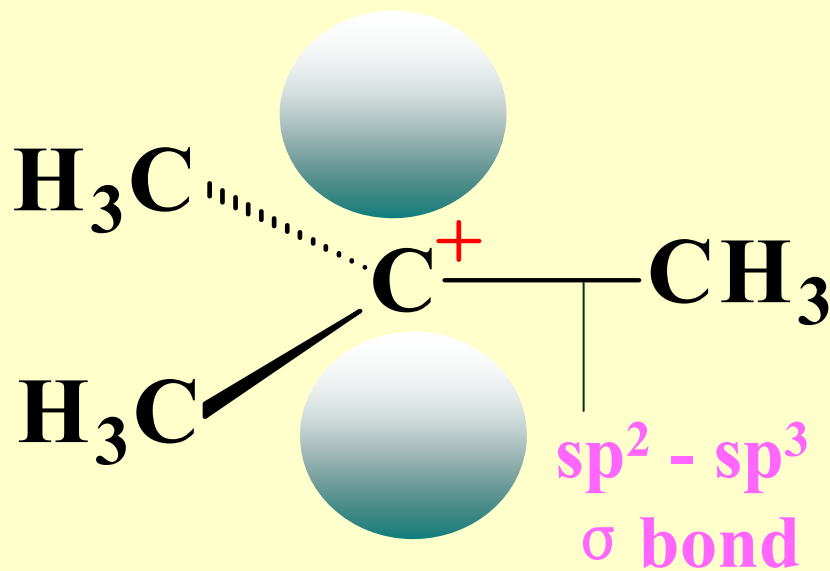
## (4) 碳正离子 (Carbocations)

含有带正电荷的三价碳原子的原子团。

结构:



$CH_3^+$  的轨道结构



$(CH_3)_3C^+$  的轨道结构

# 1、加卤化氢

$sp^2$ 杂化

平面三角构型

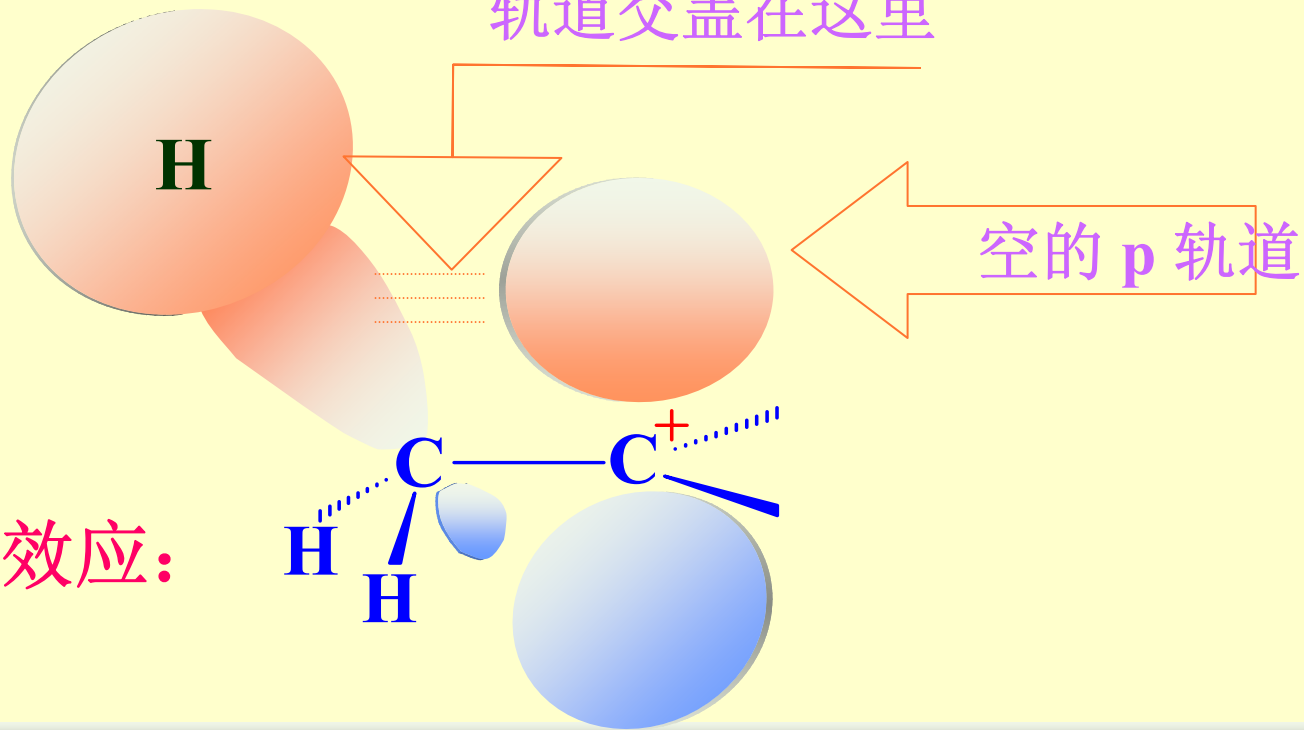
空的P轨道

碳正离子的稳定性:  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ > \text{CH}_3\text{CH}_2^+ > \text{CH}_3^+$

轨道交盖在这里

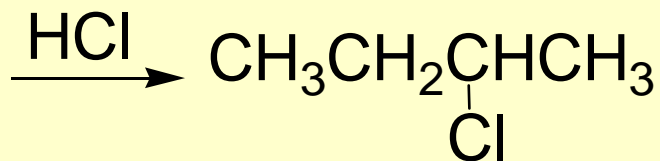
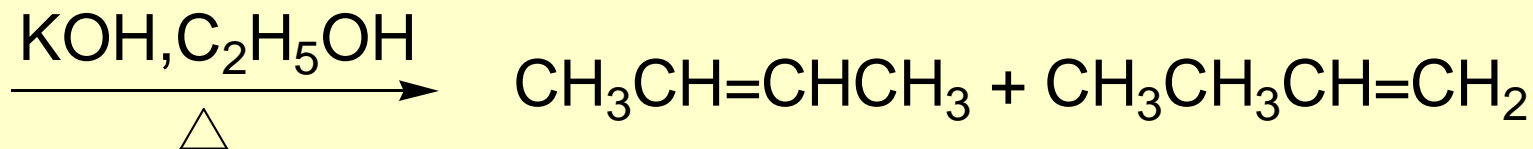
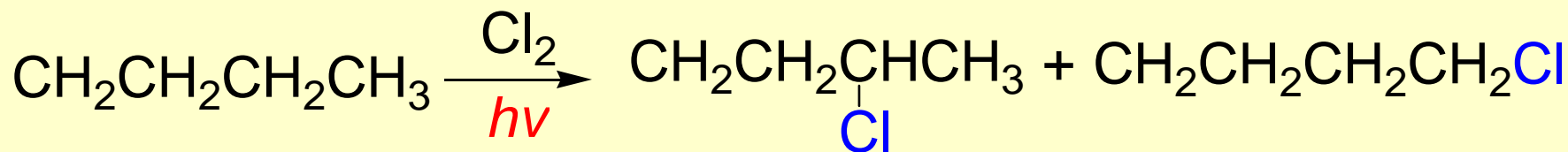
空的 p 轨道

$\sigma - p$ 超共轭效应:

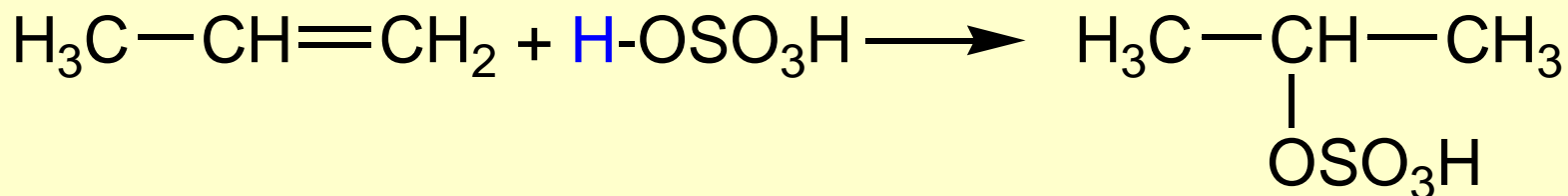


# 例题

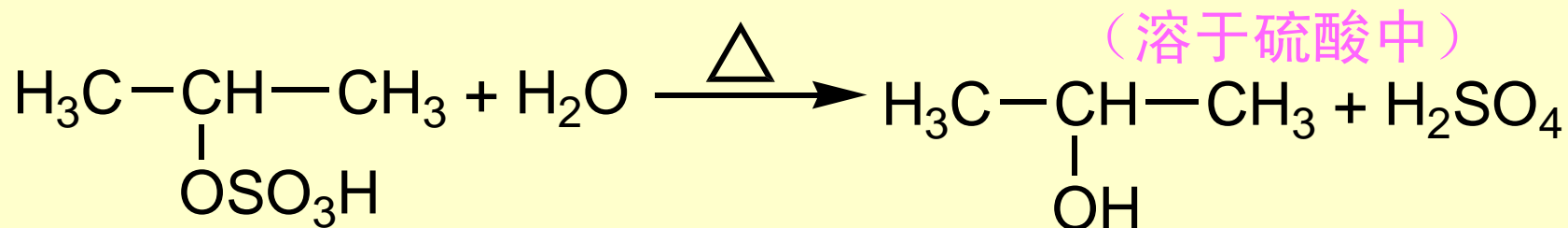
例题：说明怎样以良好的产率完成下列转变（不含1-氯丁烷）·  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCH}_3$



## 2、加硫酸



硫酸氢异丙基酯

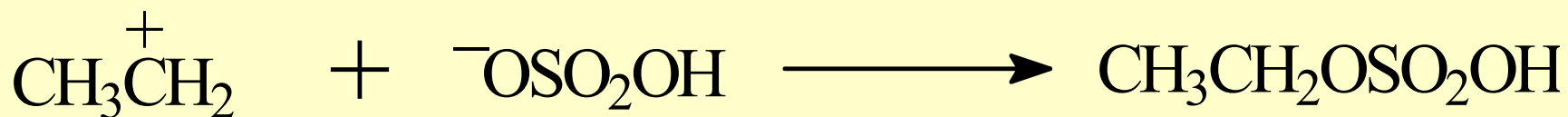
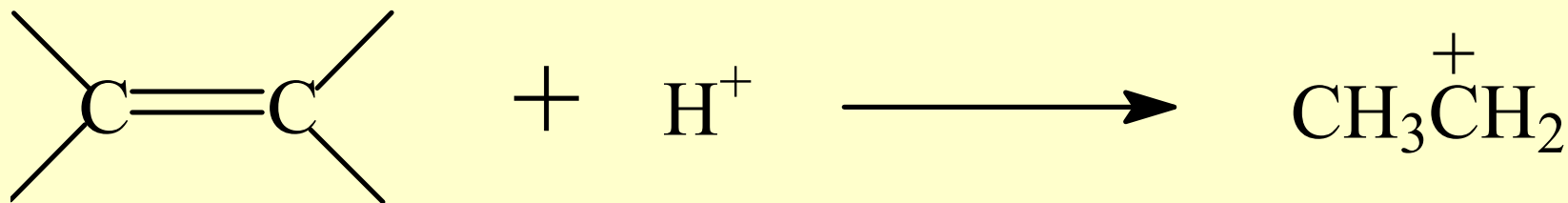


问题：如何将己烷与1-己烯分离？

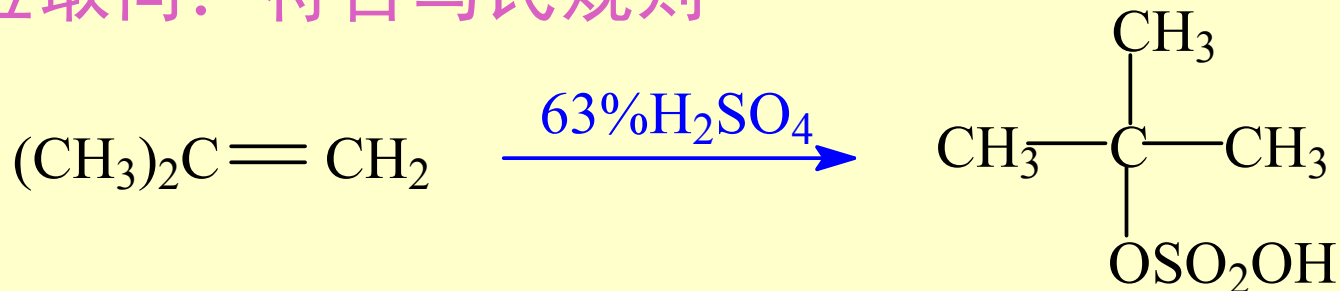
解：加入浓硫酸，将油相与硫酸相分离。

## 2、加硫酸

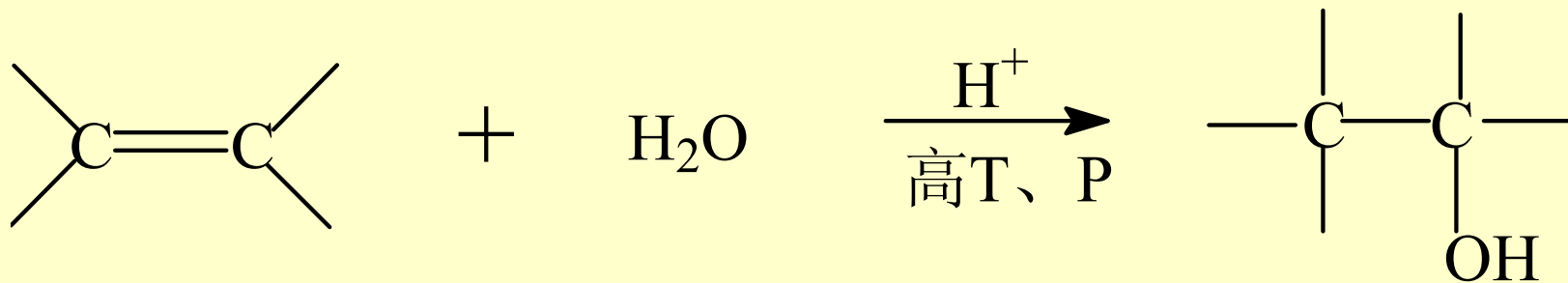
反应历程:



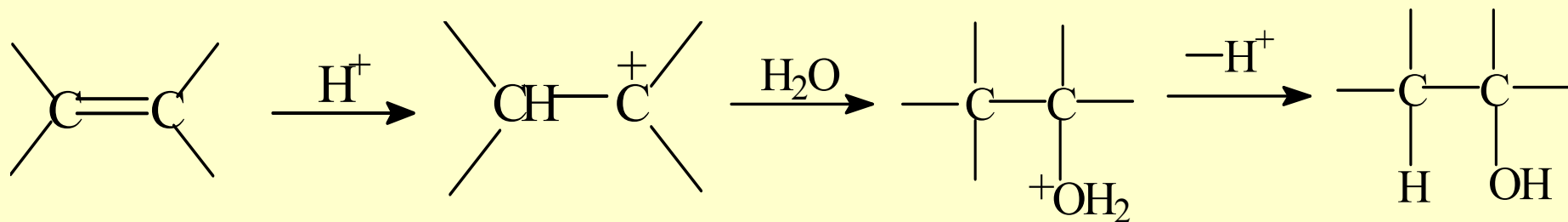
反应取向: 符合马氏规则



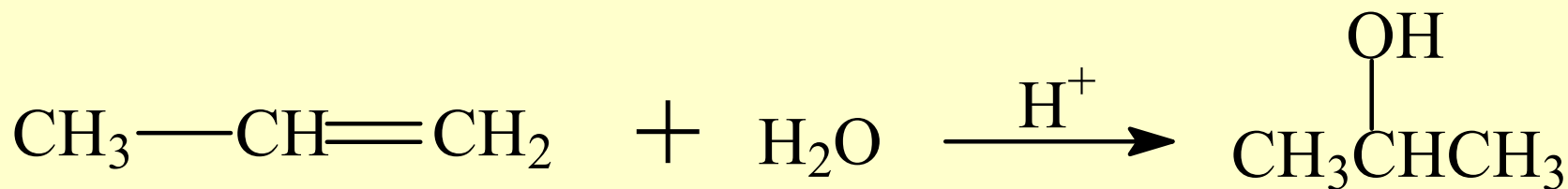
### 3、加H<sub>2</sub>O



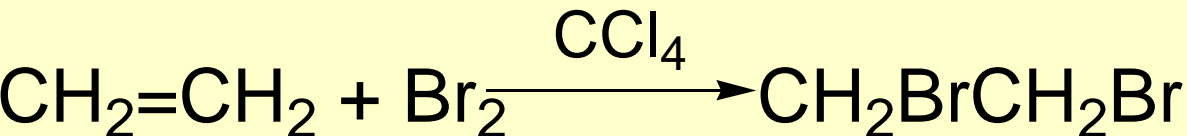
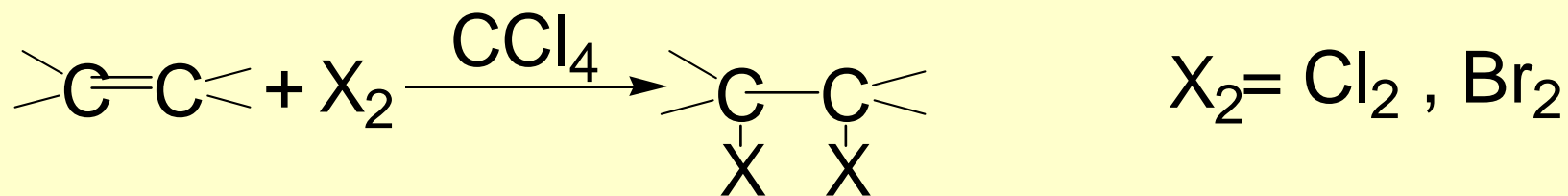
反应历程:



反应取向: 符合马氏规则



## 4、加卤素



反应活性:  $\text{Cl}_2 > \text{Br}_2$

应用: (1) 合成邻二卤代烷

(2)  $\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  可定性的鉴别烯烃

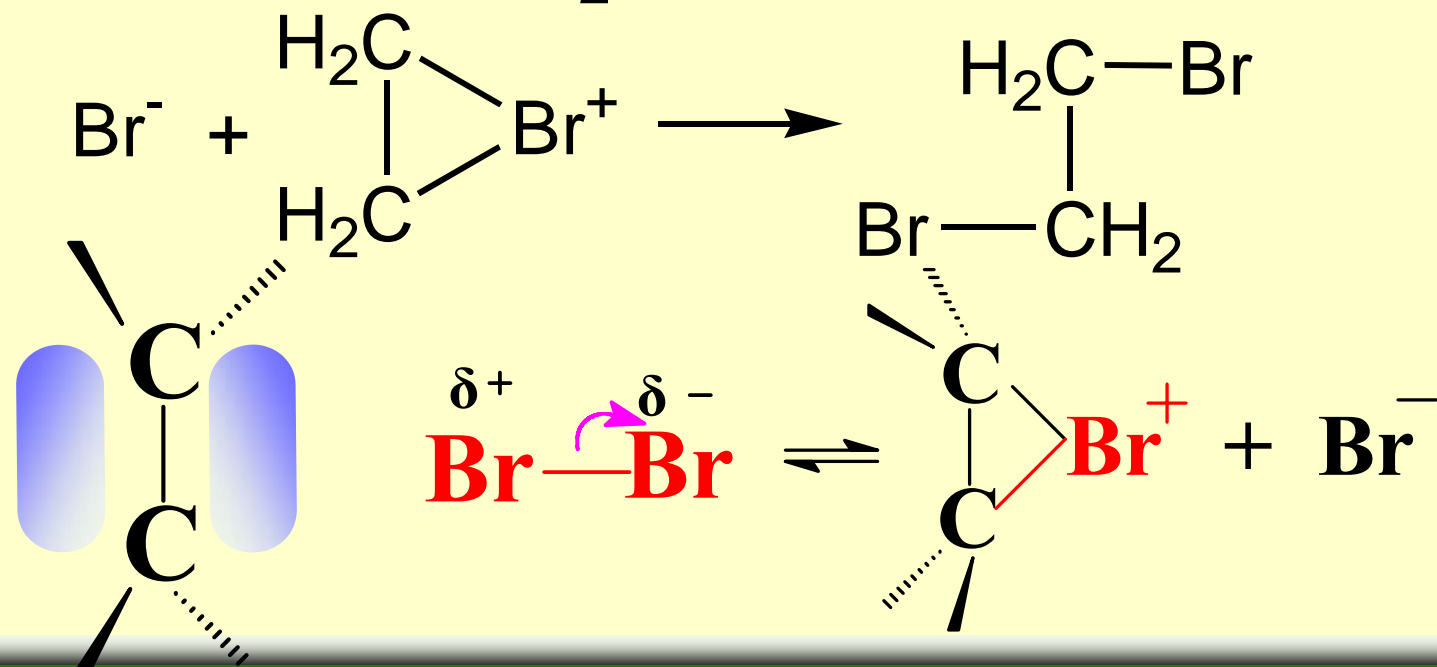
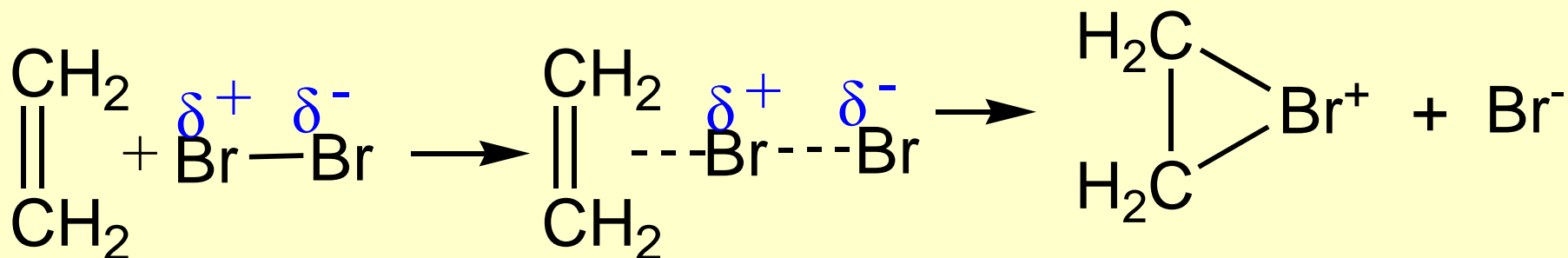


$\text{Br}_2/\text{CCl}_4$  棕色不褪

棕色褪去

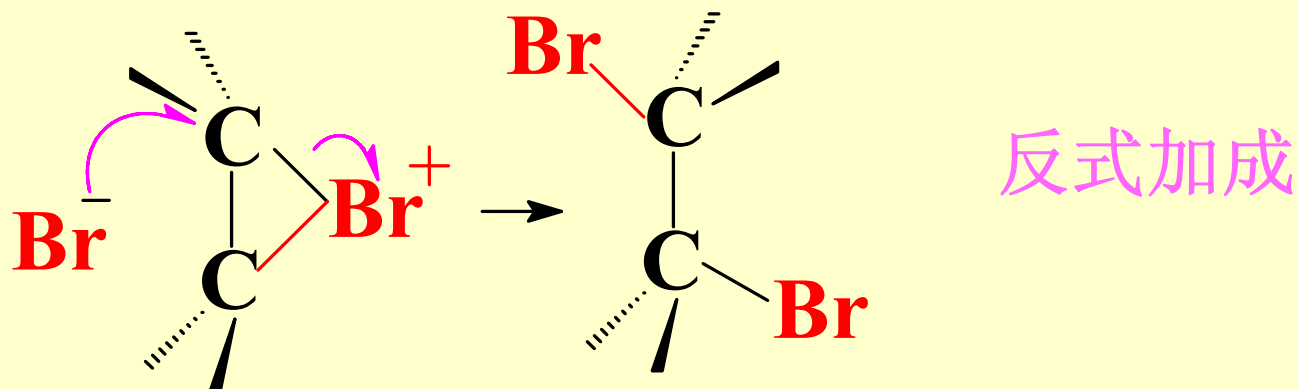
# 4、加卤素

历程:

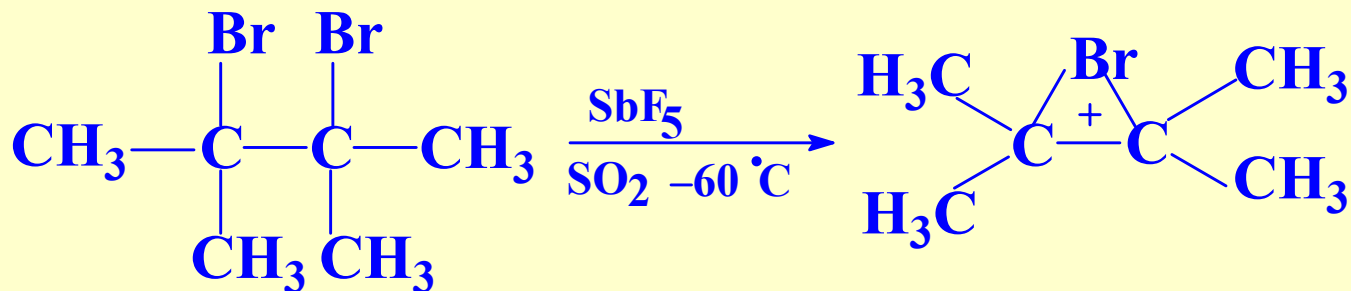




## 4、加卤素



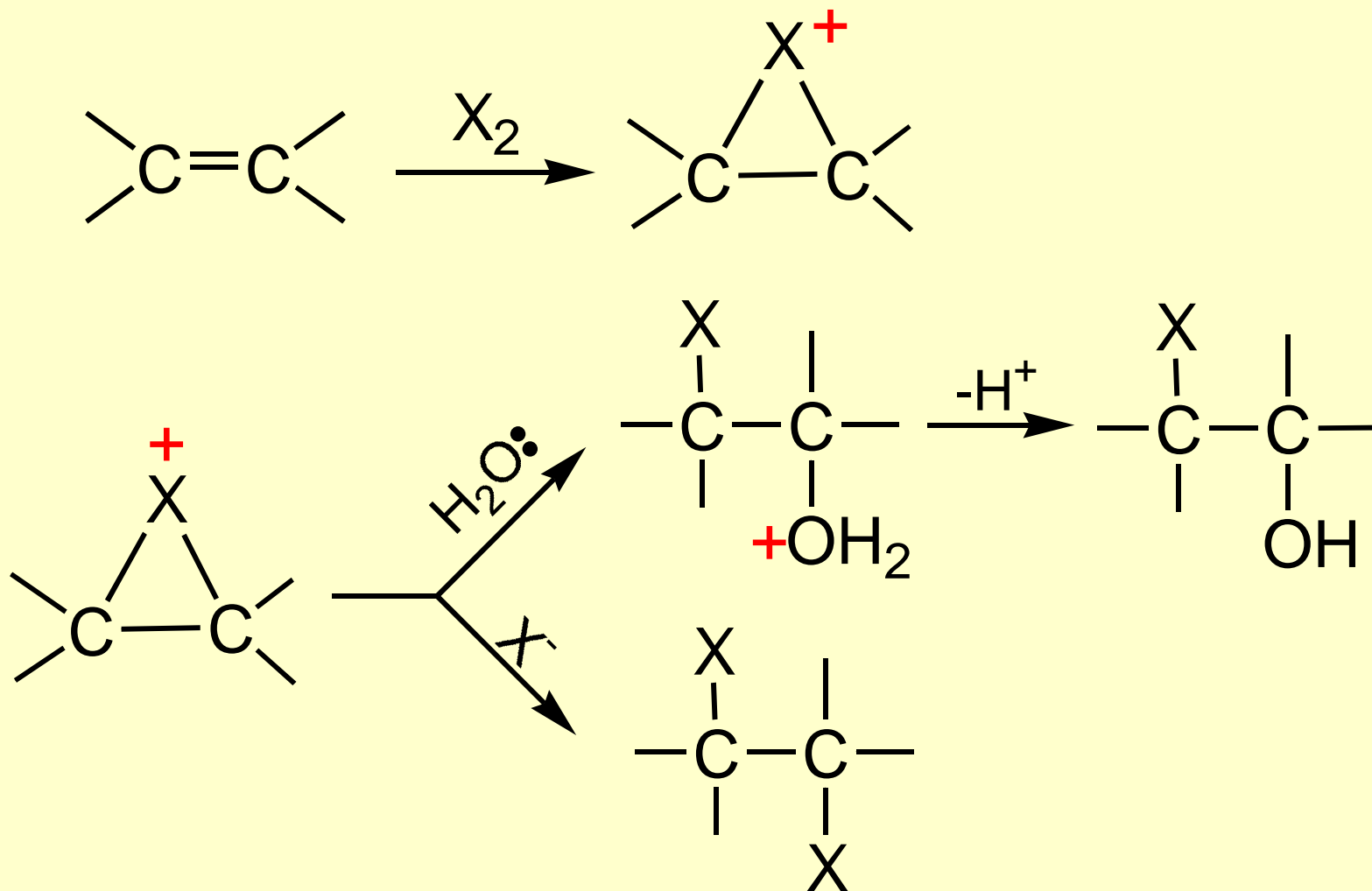
按翁型离子机理进行反应的事实：



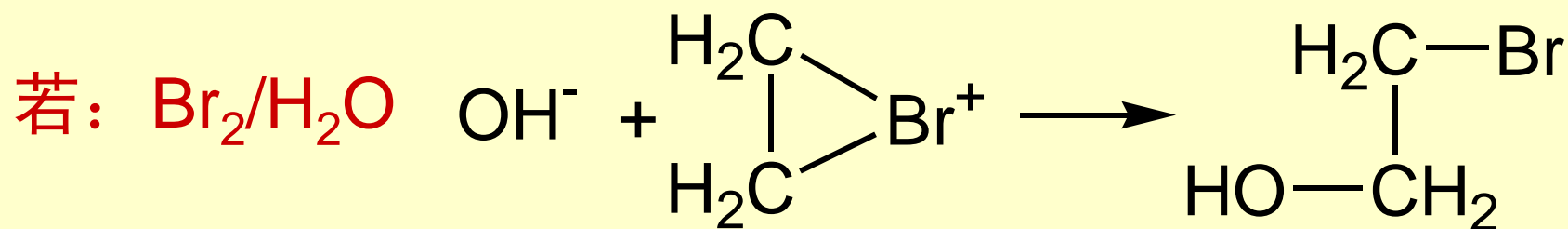
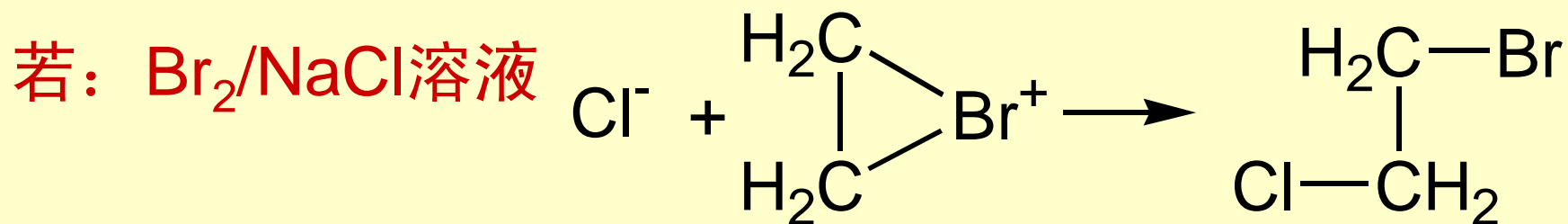
按翁型离子机理进行反应的体系结构特点：

- 1) 底物是简单的烯烃或非共轭链的烯烃，即C<sup>+</sup>不稳定的体系；
- 2) 亲电试剂的进攻原子是第二周期以上的元素。

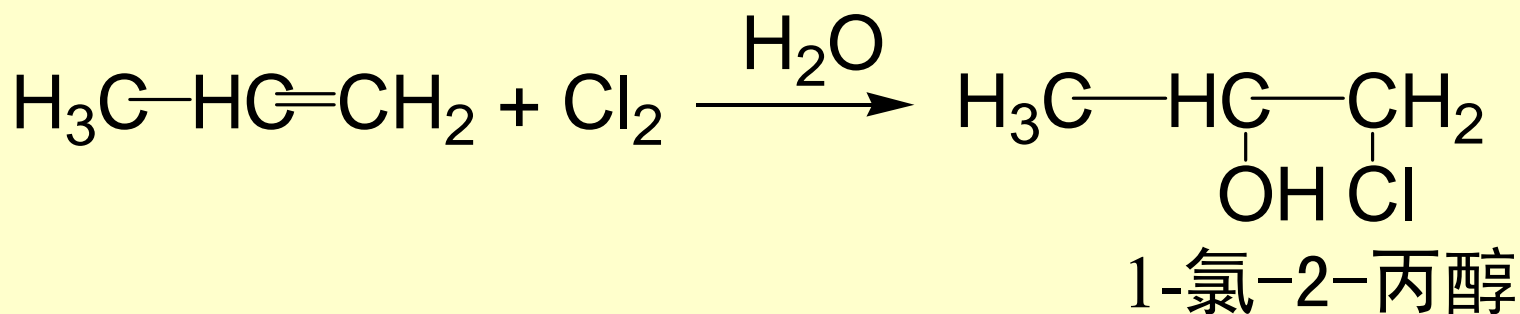
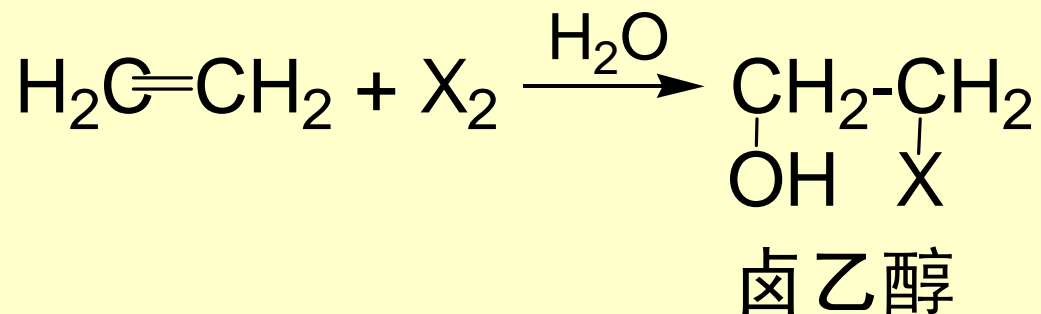
# 5、与卤素和水的作用



## 5、与卤素和水的作用



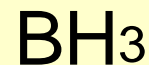
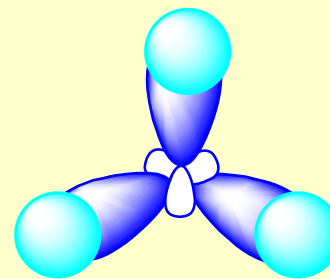
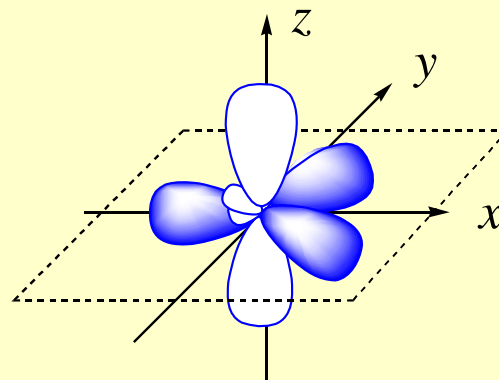
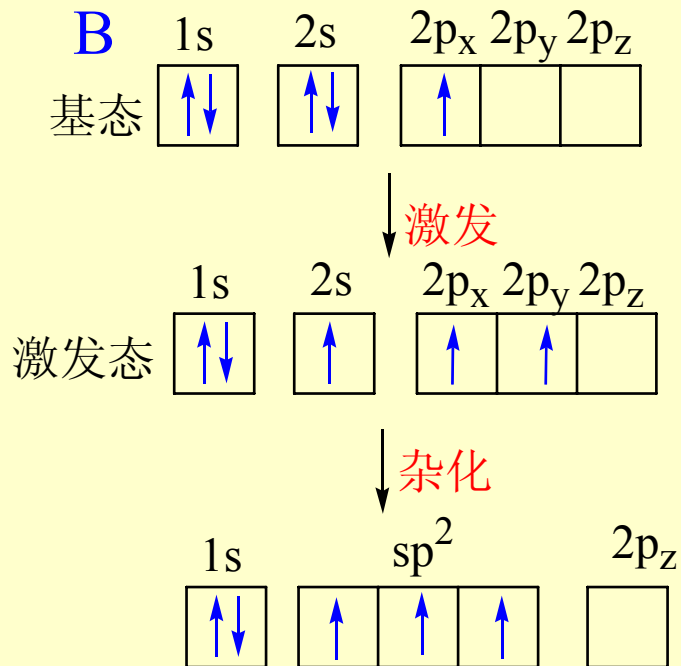
## 5、与卤素和水的作用



次卤酸对不对称烯烃的加成，卤素原子加到含氢较多的碳原子上！

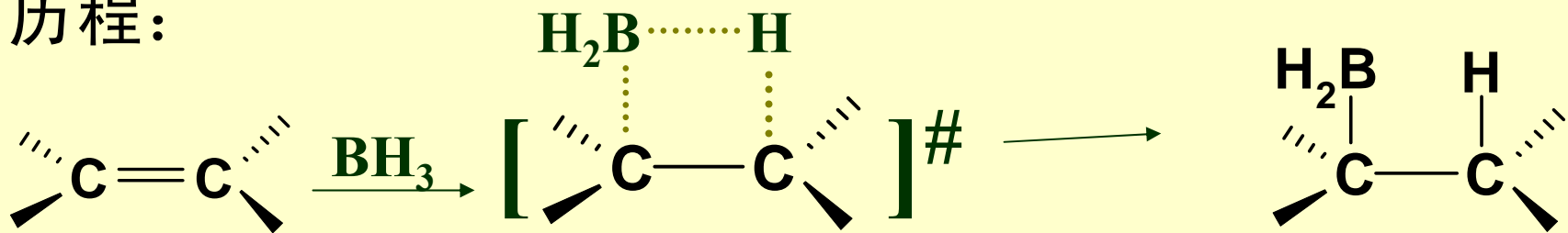
# 6、硼氢化反应

定义：硼烷( $\text{BH}_3$ )中的硼原子和氢原子分别加到碳碳双键的两个碳原子上的反应。

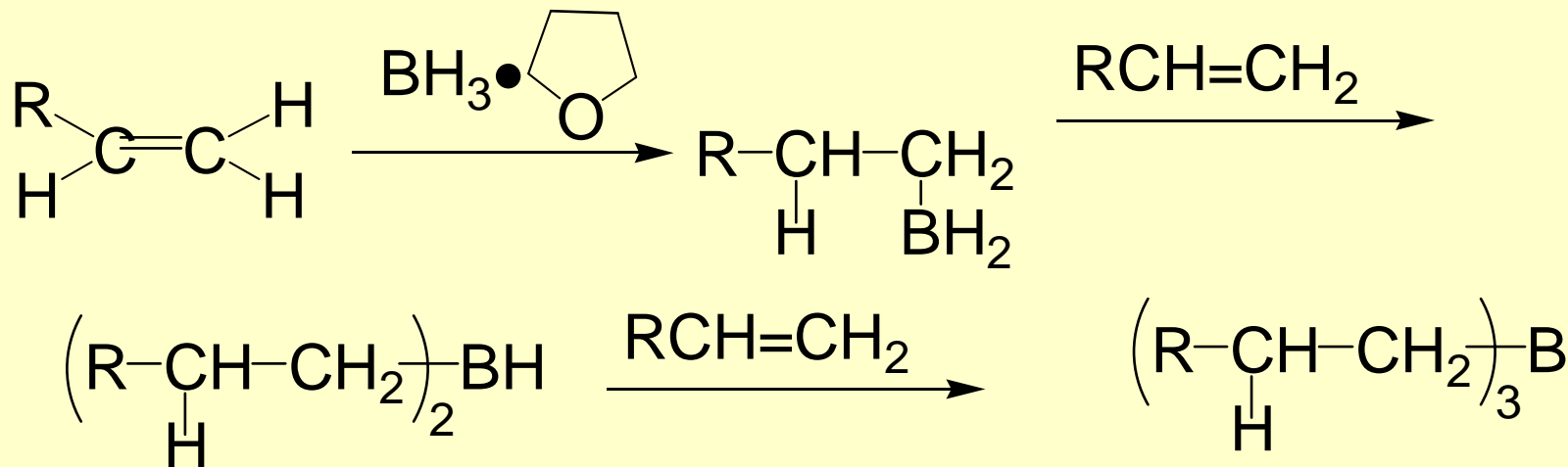


# 5、硼氢化反应

历程:



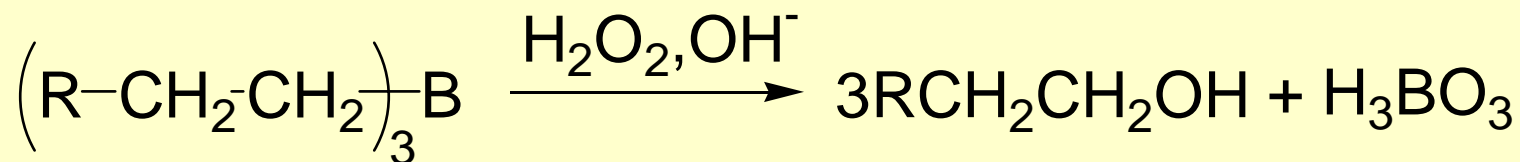
加成取向: 硼原子主要加在取代基较少, 位阻较小的双键碳原子上, 硼原子加到含氢较多的碳原子上。



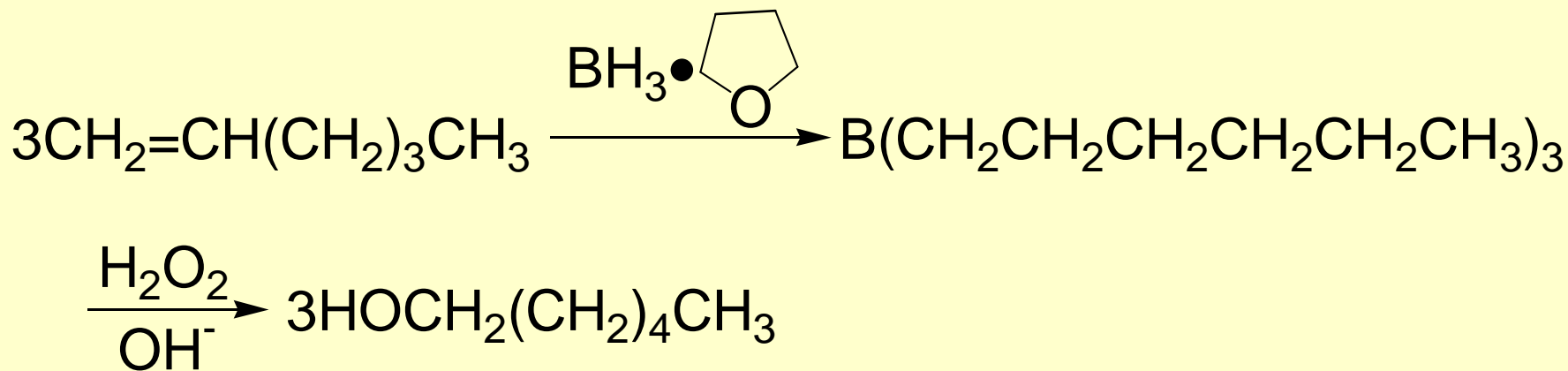
立体化学特点: 顺式加成

## 5、硼氢化反应

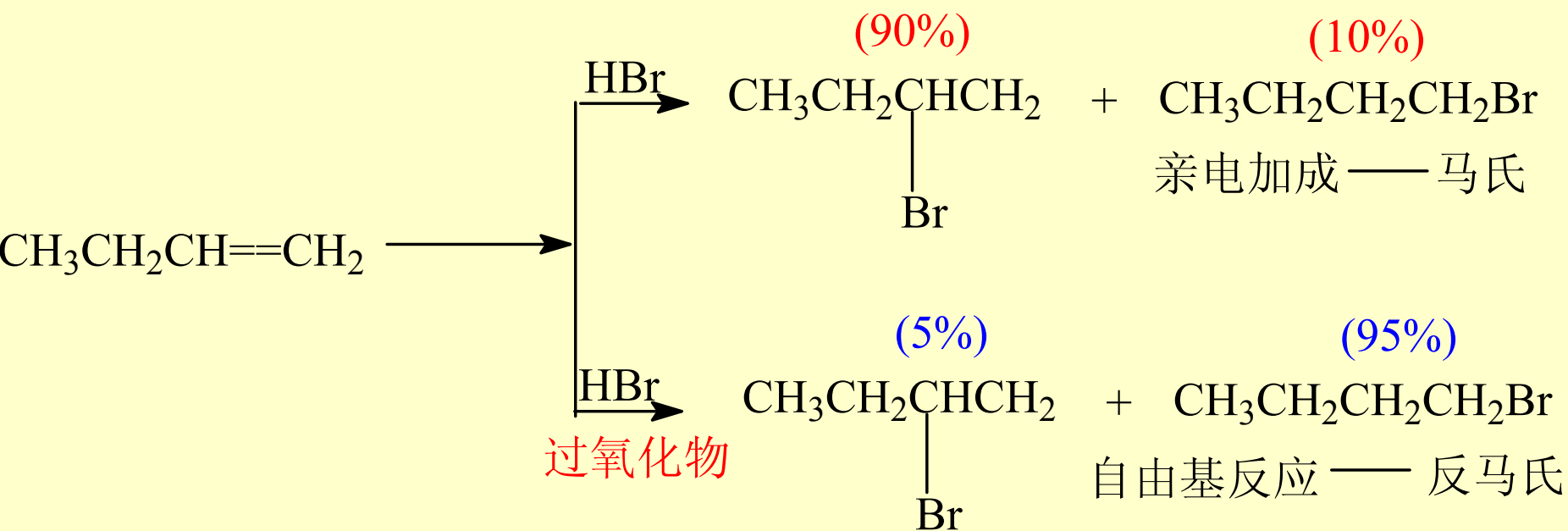
烷基硼氧化:



例题：由1-己烯合成1-己醇



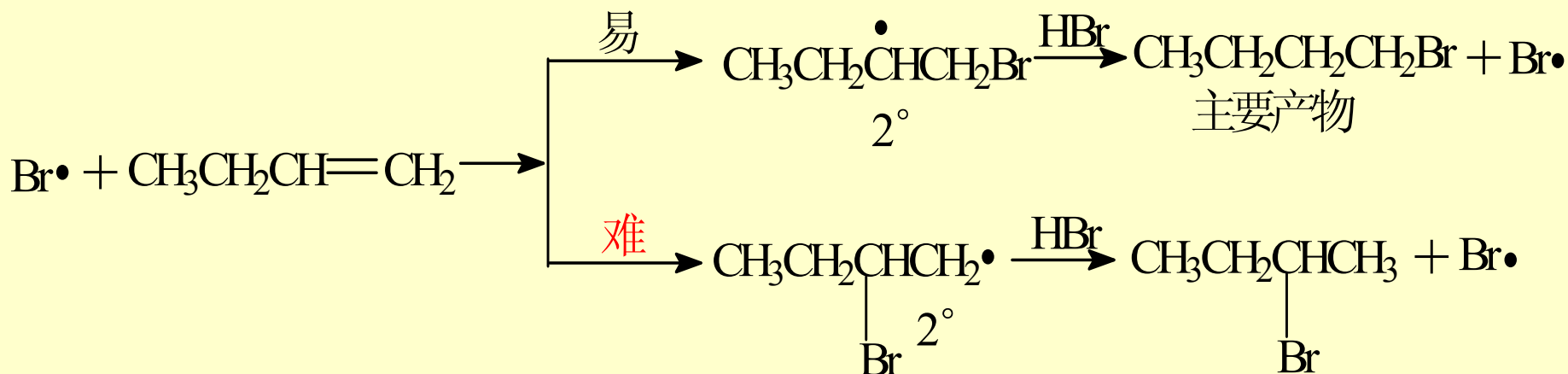
### 三、自由基反应—HBr的过氧化物效应





### 三、自由基反应—HBr的过氧化物效应

历程:

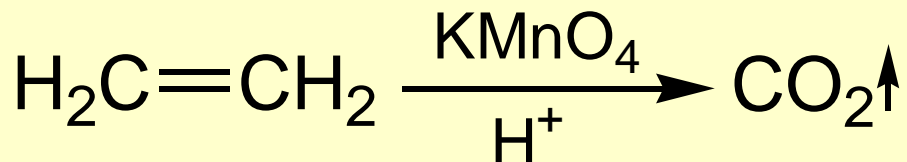


注意：只有HBr有过氧化物效应，HCl与HI则无此效应。

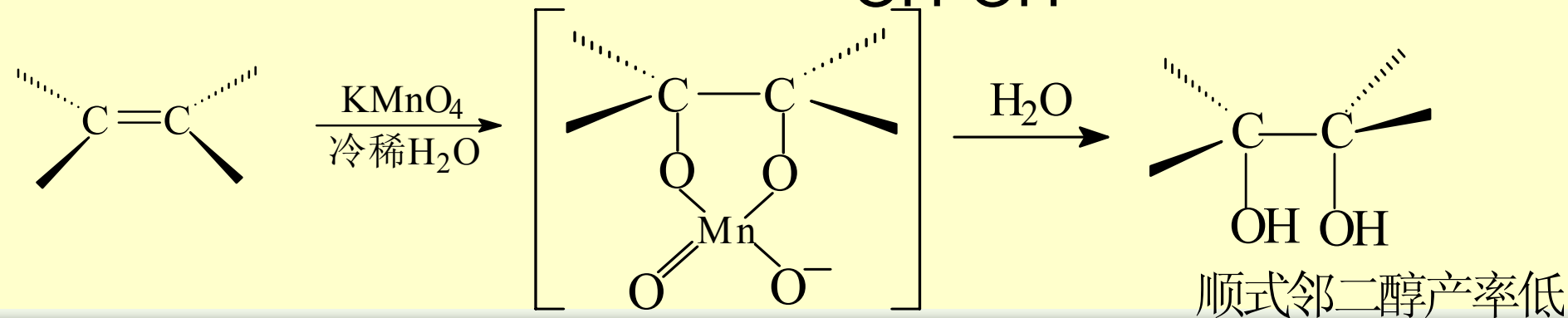
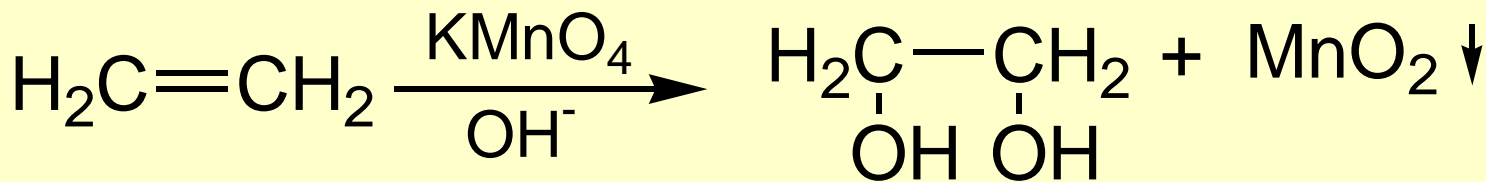
# 四、氧化反应

## 1、KMnO<sub>4</sub> 或OsO<sub>4</sub>氧化:

酸性或加热的KMnO<sub>4</sub>溶液



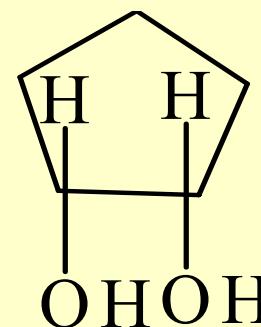
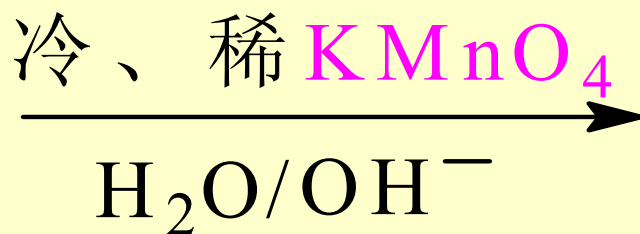
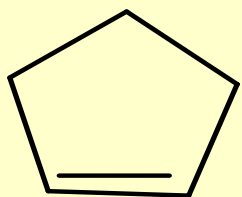
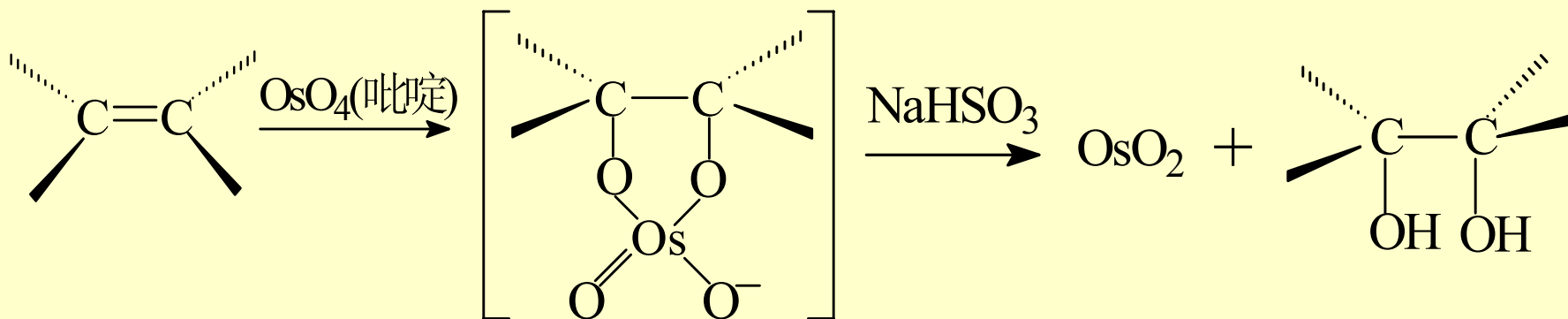
稀的、冷的KMnO<sub>4</sub>的碱性或中性溶液



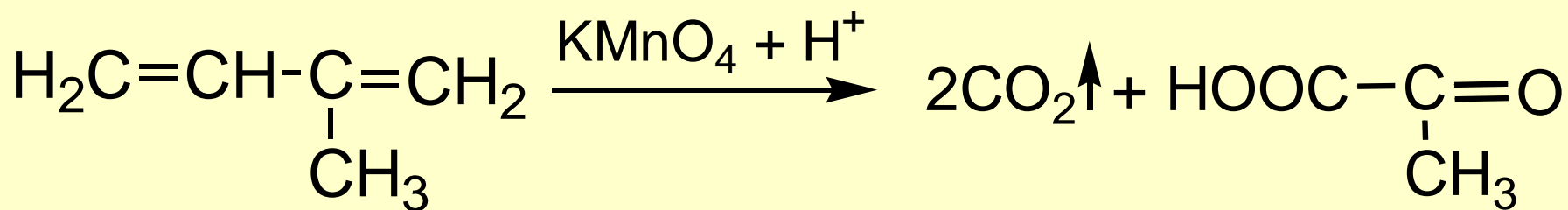
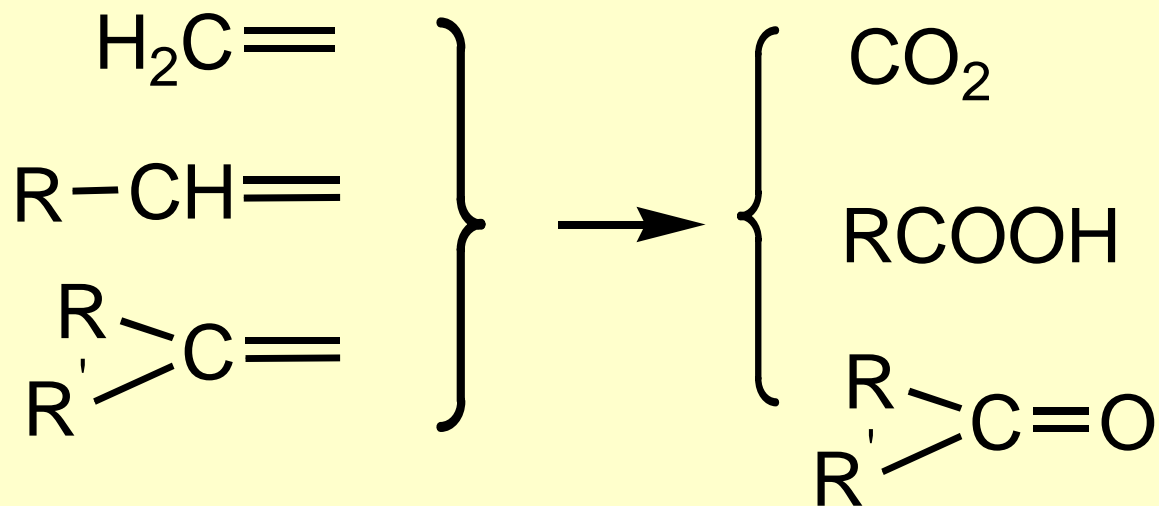
顺式邻二醇产率低

# 1、KMnO<sub>4</sub> 或OsO<sub>4</sub>氧化:

## OsO<sub>4</sub>氧化



# 1、KMnO<sub>4</sub> 或OsO<sub>4</sub>氧化:

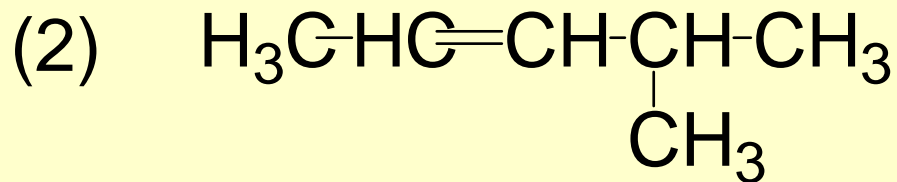
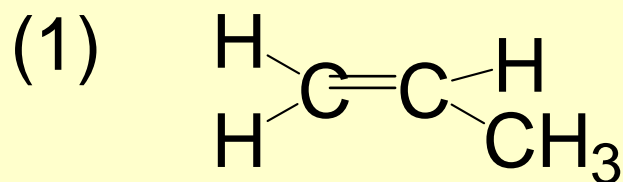
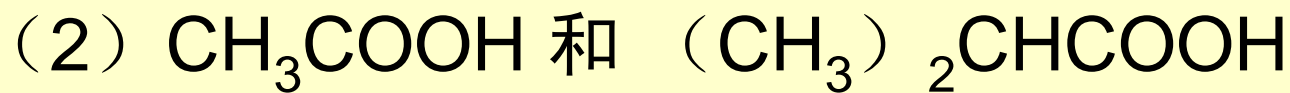
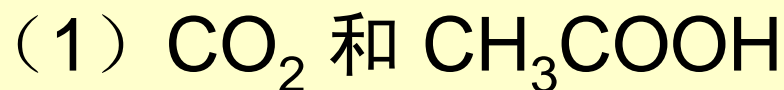


鉴别烯烃

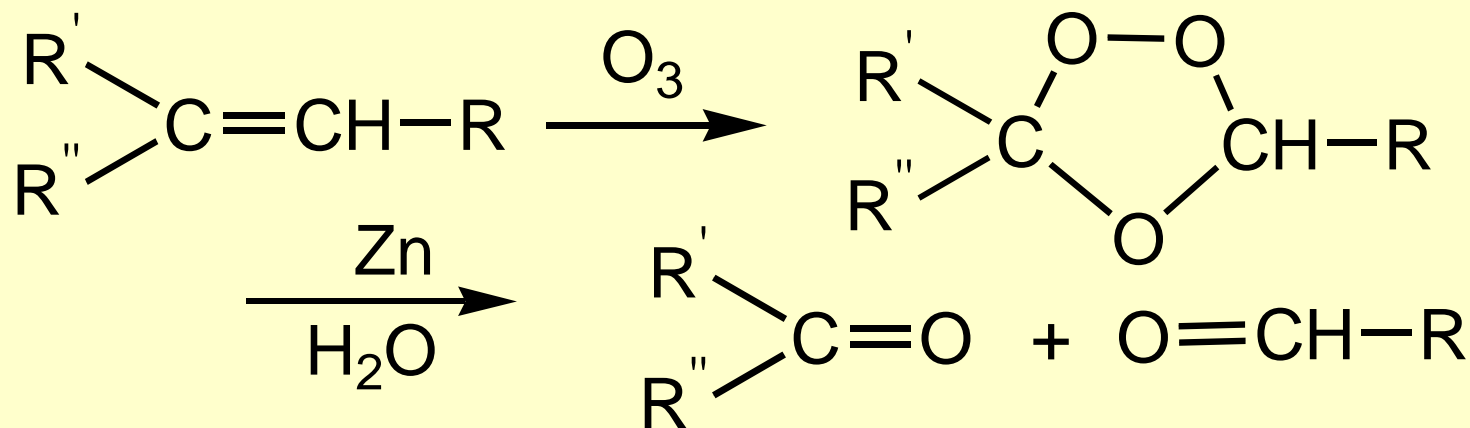
研究烯烃结构

# 例题

例题：经高锰酸钾氧化后得到下述产物，试写出原烯烃得结构式。

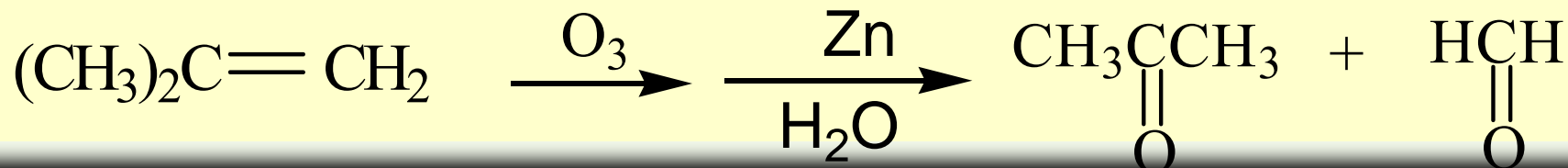
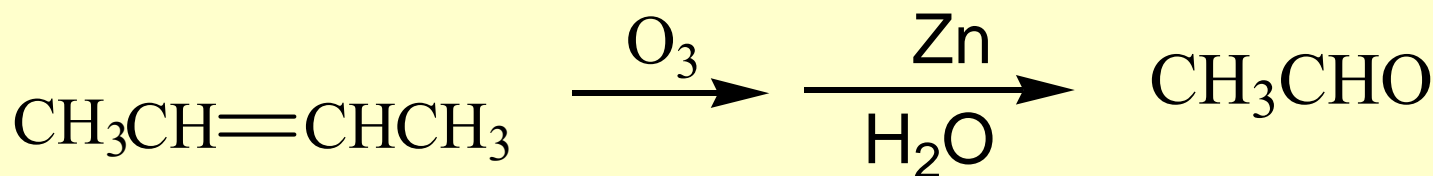
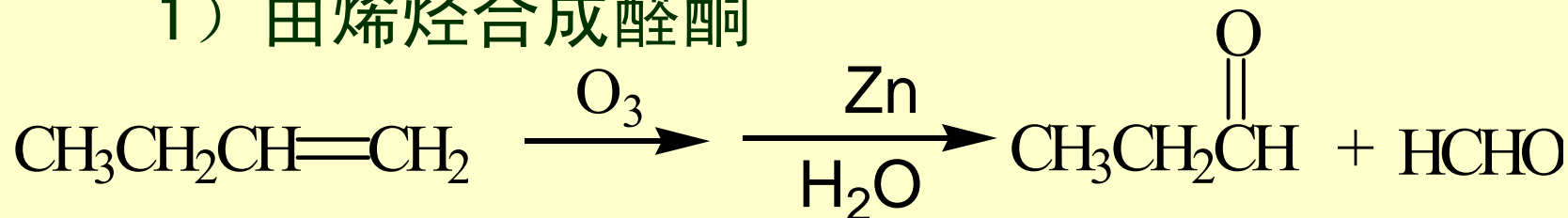


## 2、臭氧低温氧化



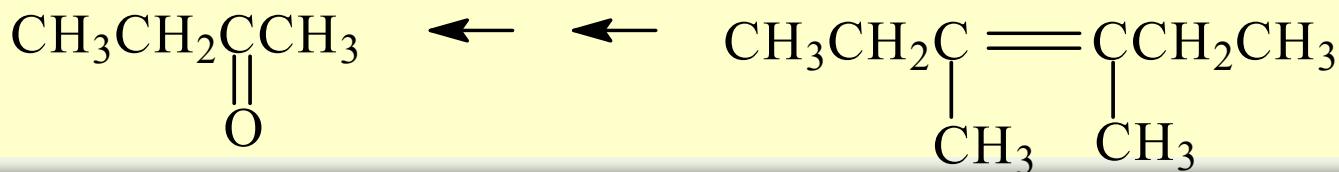
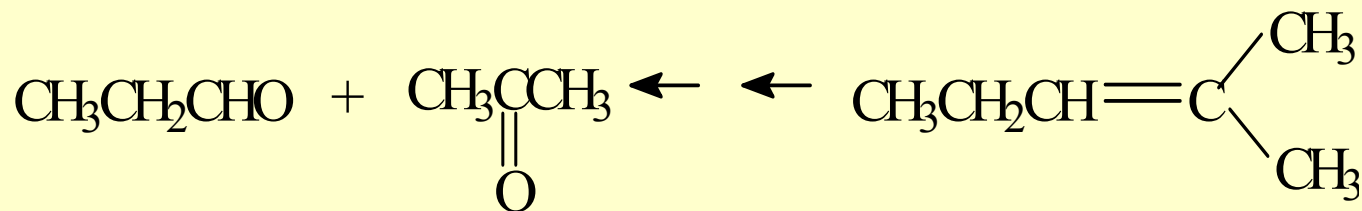
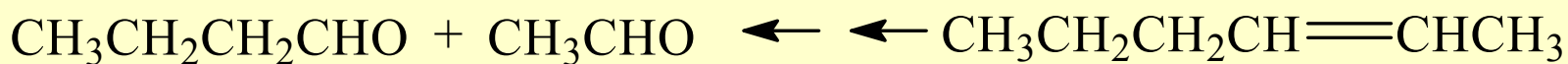
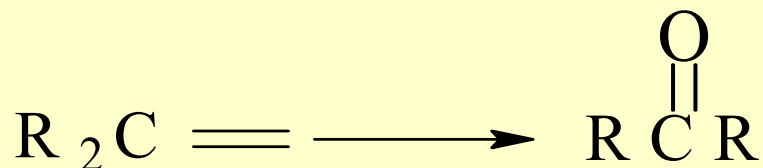
应用:

1) 由烯烃合成醛酮

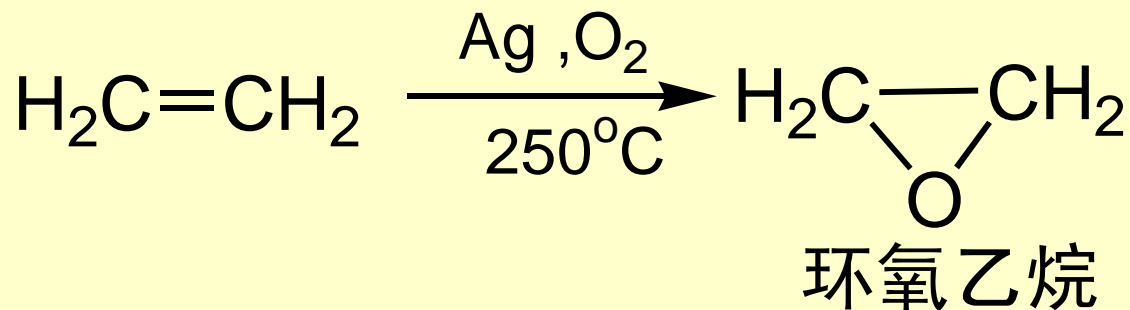


## 2、臭氧低温氧化

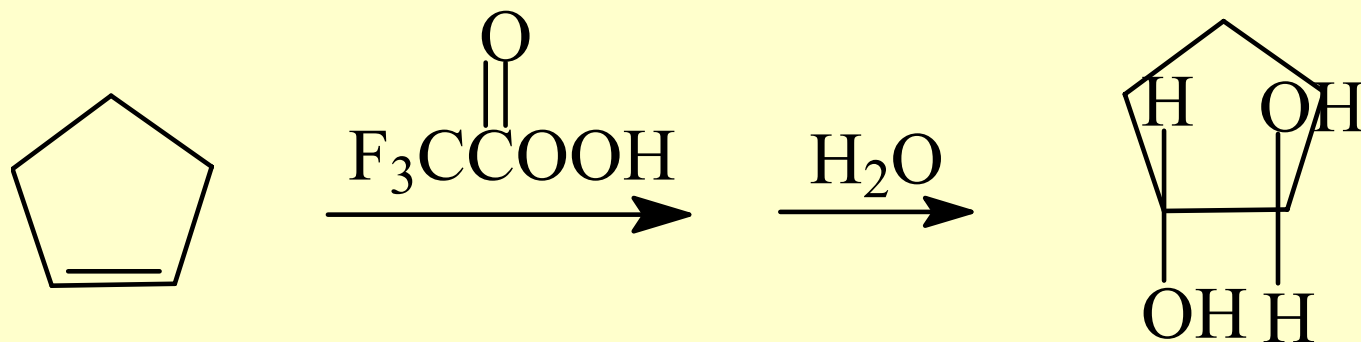
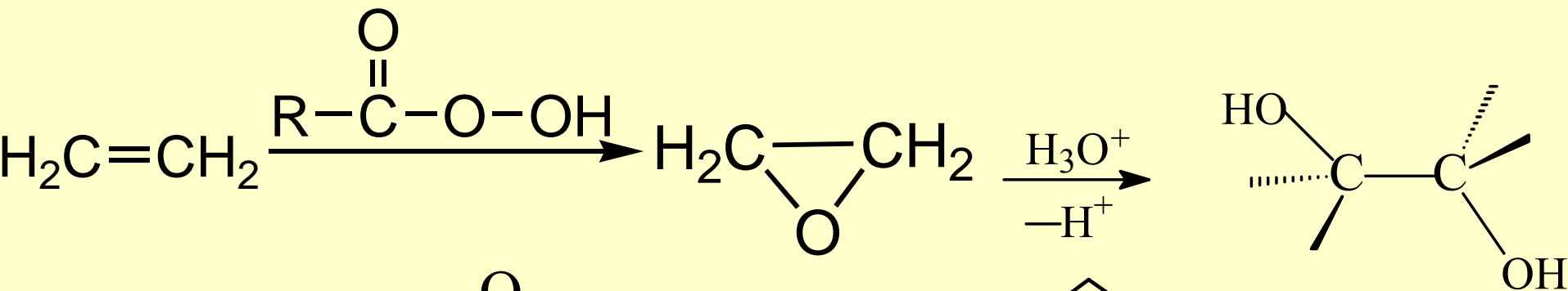
2) 研究烯烃结构 (醛酮易测定) 双键位置、碳干



### 3、催化氧化

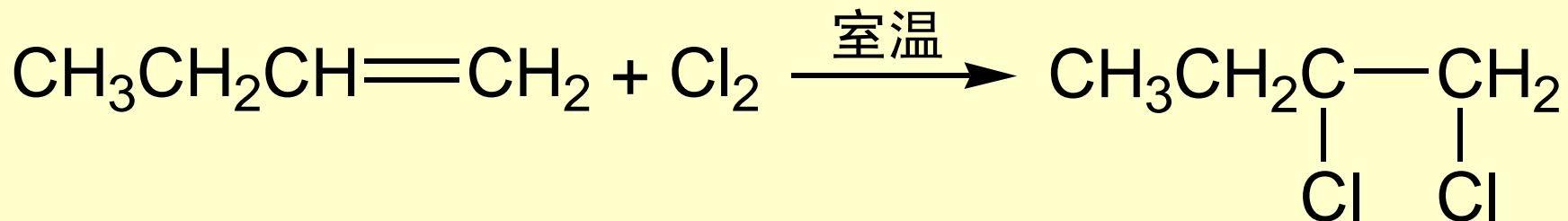
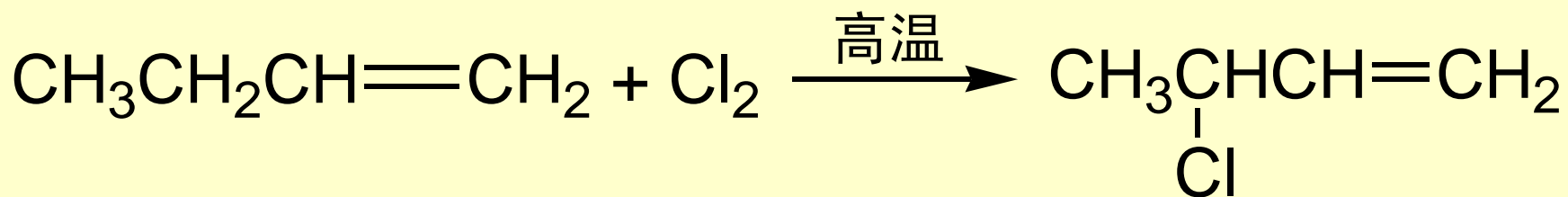
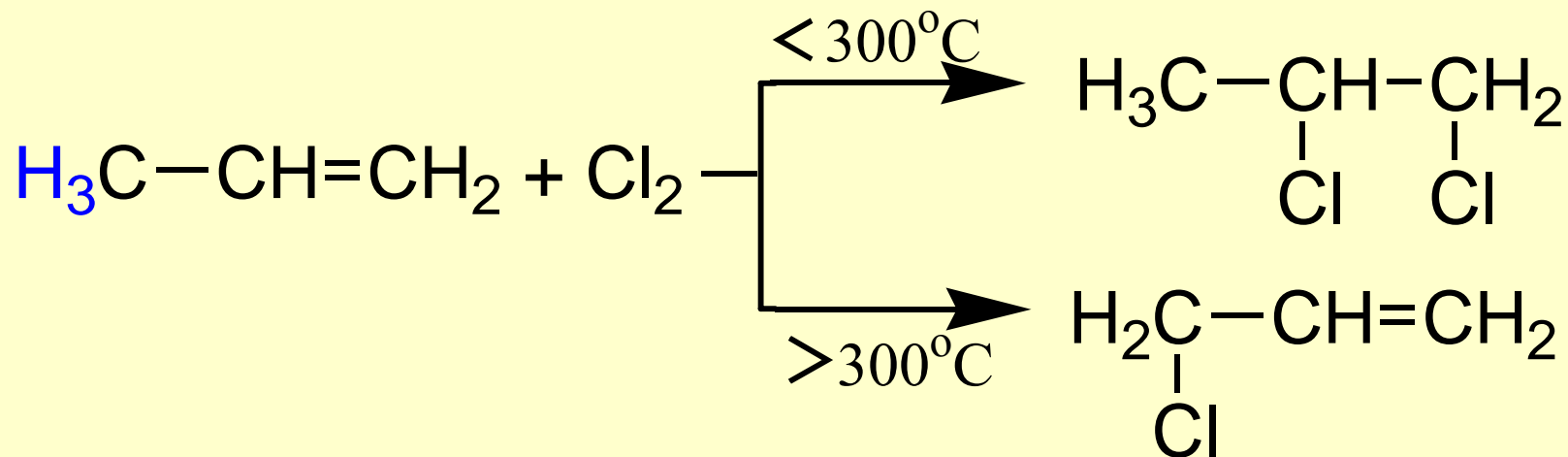


### 4、过氧酸氧化



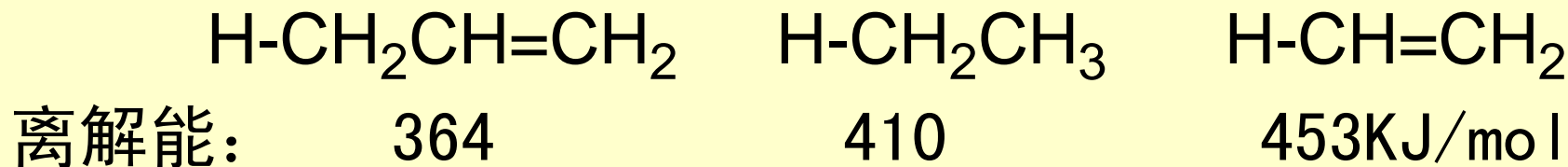
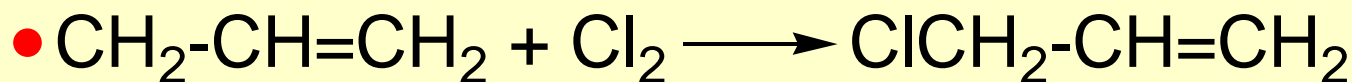
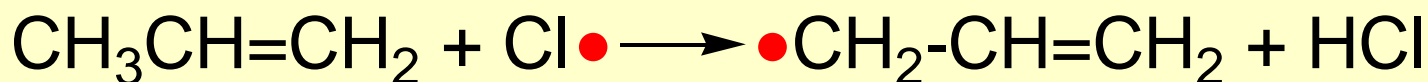
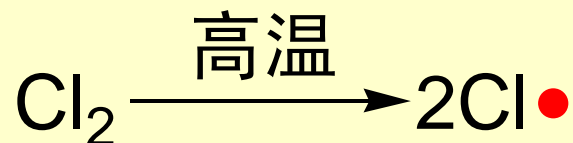


## 五、 $\alpha$ -H的反应

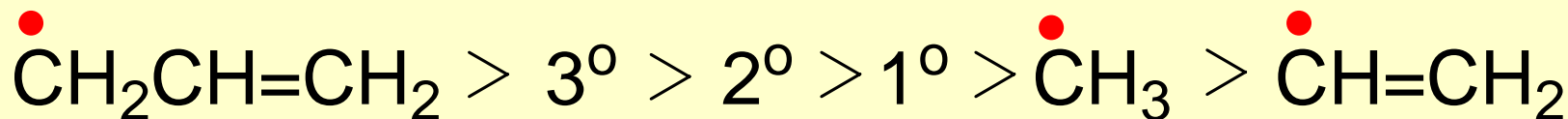


## 五、 $\alpha$ -H的反应

反应机理:

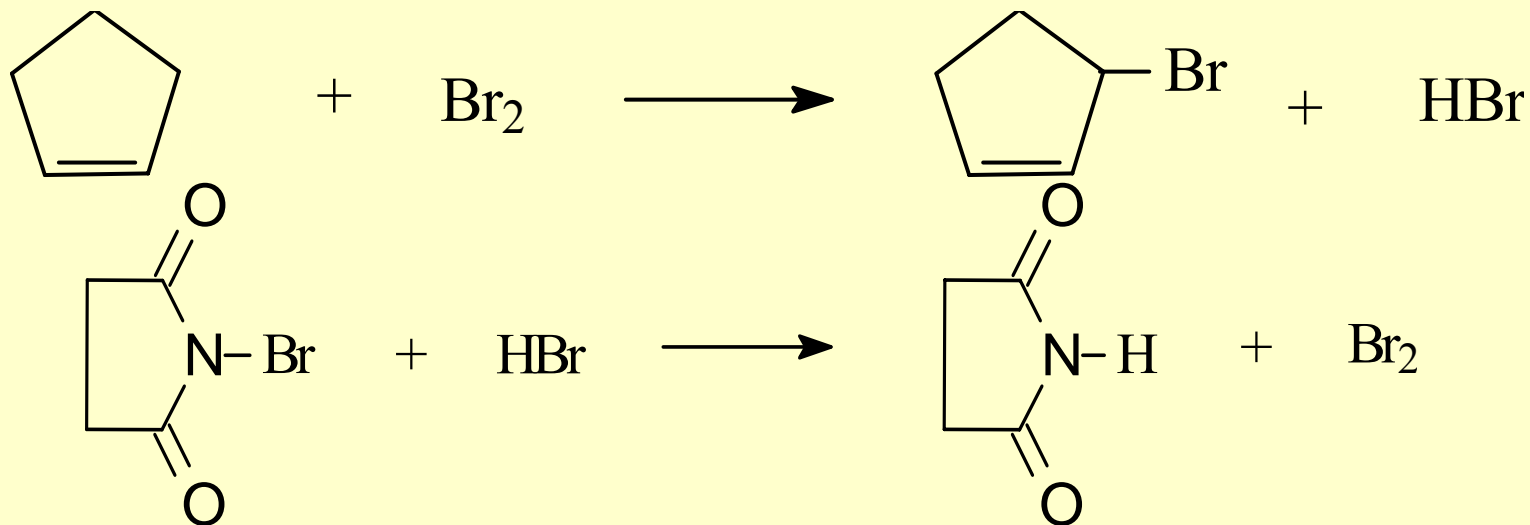


自由基稳定性:



# 五、 $\alpha$ -H的反应

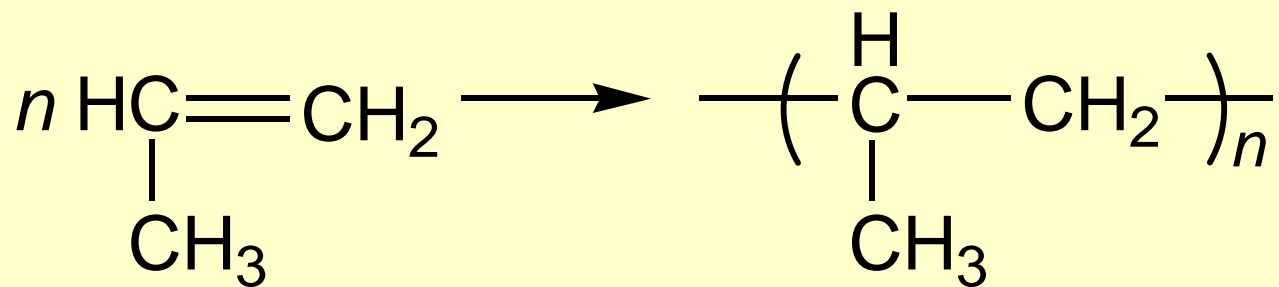
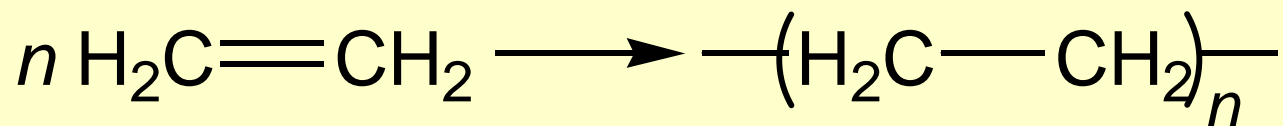
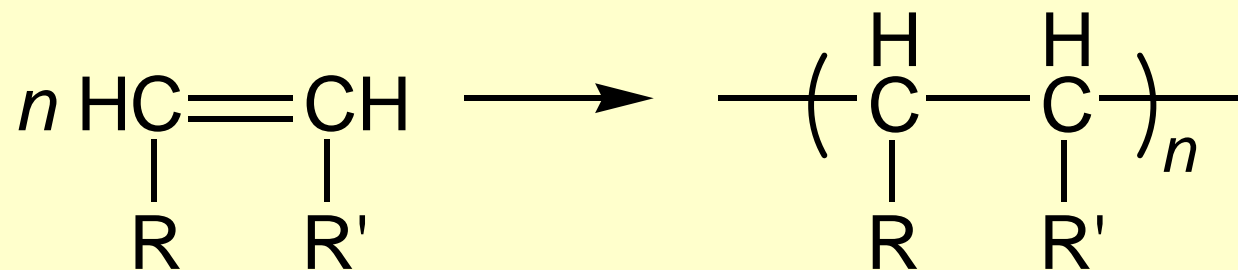
应用：由烯烃合成  $\alpha$ -卤代烃



**NBS** N-溴代丁二酰亚胺：专门对烯丙氢位置进行。溴代的试剂，其作用提供恒定的低浓度 $\text{Br}_2$



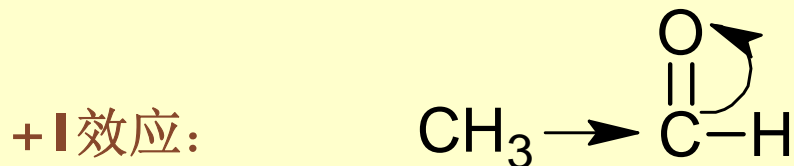
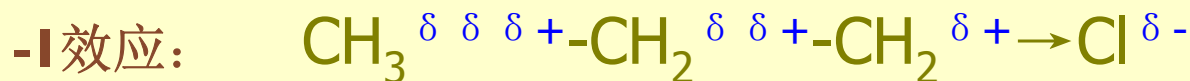
## 六、聚合反应



# 第五节 诱导效应 (induction effect)

定义:

诱导效应是指在有机化合物中由于电负性不同的取代基的影响,使整个分子中成键电子云按取代基团的电负性所决定的方向而偏移的效应。

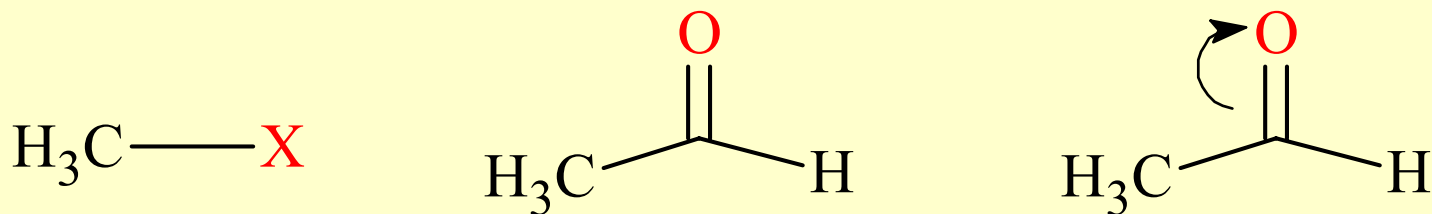


诱导效应在没有外加电场影响下也存在,它体现的是分子自身的性质。诱导效应一般用 I 表示,饱和 C-H 键的诱导效应规定为零。

## 第五节 诱导效应 (induction effect)

当一个原子或原子团与碳原子成键后，电子云偏离碳原子，称为 **-I** 效应。

例：

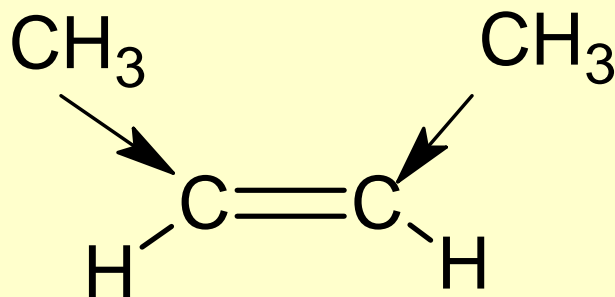


一般来说，原子吸电子能力越强，**-I**效应就越大。例：

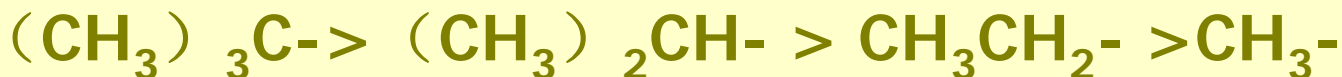


## 第五节 诱导效应 (induction effect)

**+I** 诱导效应与 **-I** 诱导效应相反。具有 **+I** 效应的原子或原子团与碳原子成键后，可使电子云偏向该碳原子。正诱导效应应用 **+I** 表示。例：



具有 **+I** 效应的原子团主要是烷基，并只有在与不饱和碳相连时才呈 **+I** 效应：



## 第五节 诱导效应 (induction effect)

上面为静态分子中所表现出来的诱导效应，称静态诱导效应，它仅与键本身的极性有关。另外，在化学反应中，由于分子受到许多外界条件的影响，例另一分子的影响，其它进攻试剂的影响，溶剂的影响等等。在外界电场的作用下，分子会发生诱导极化，这种在外界电场影响下在化学反应时才表现出来的诱导效应称为动态诱导效应。

动态诱导效应往往是有机反应得以实现的决定性因素。

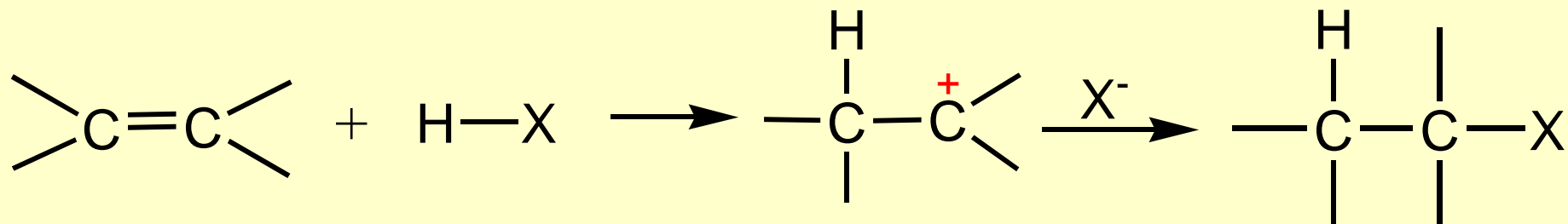


# 第六节 烯烃的亲电加成反应历程和马氏规则

## 一、烯烃的亲电加成历程及特点

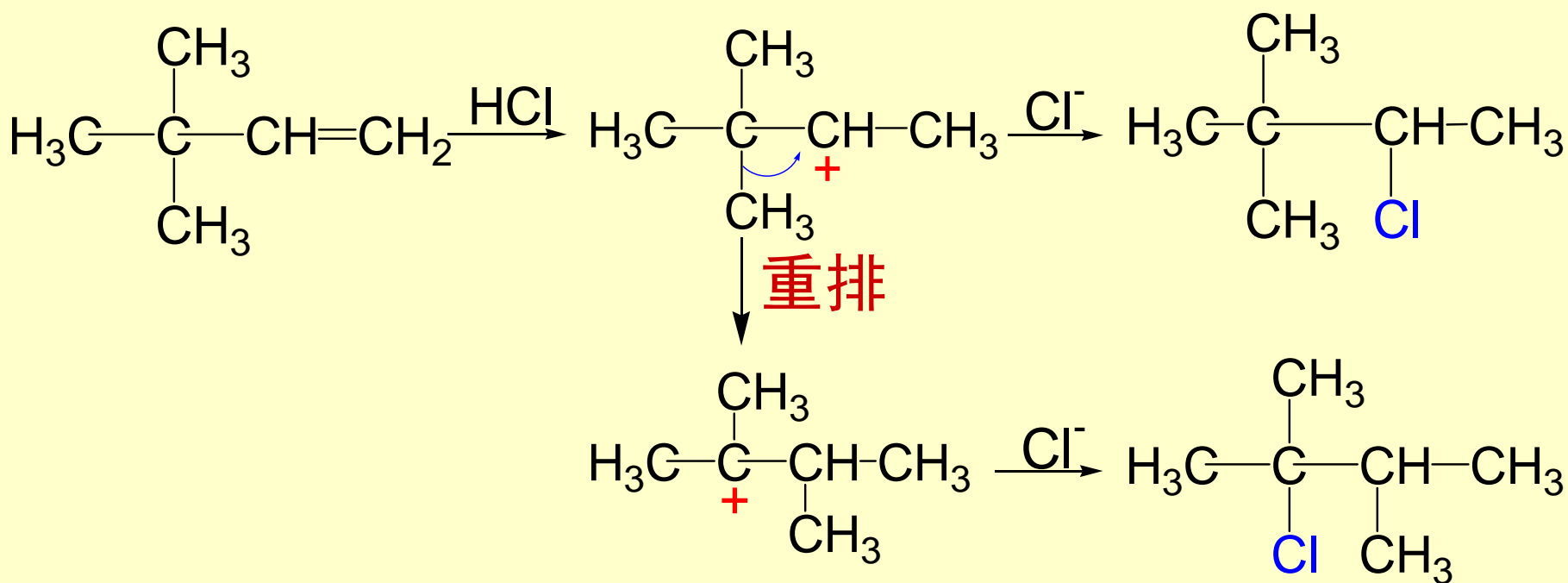
### 1、碳正离子历程

历程：



# 1、碳正离子历程

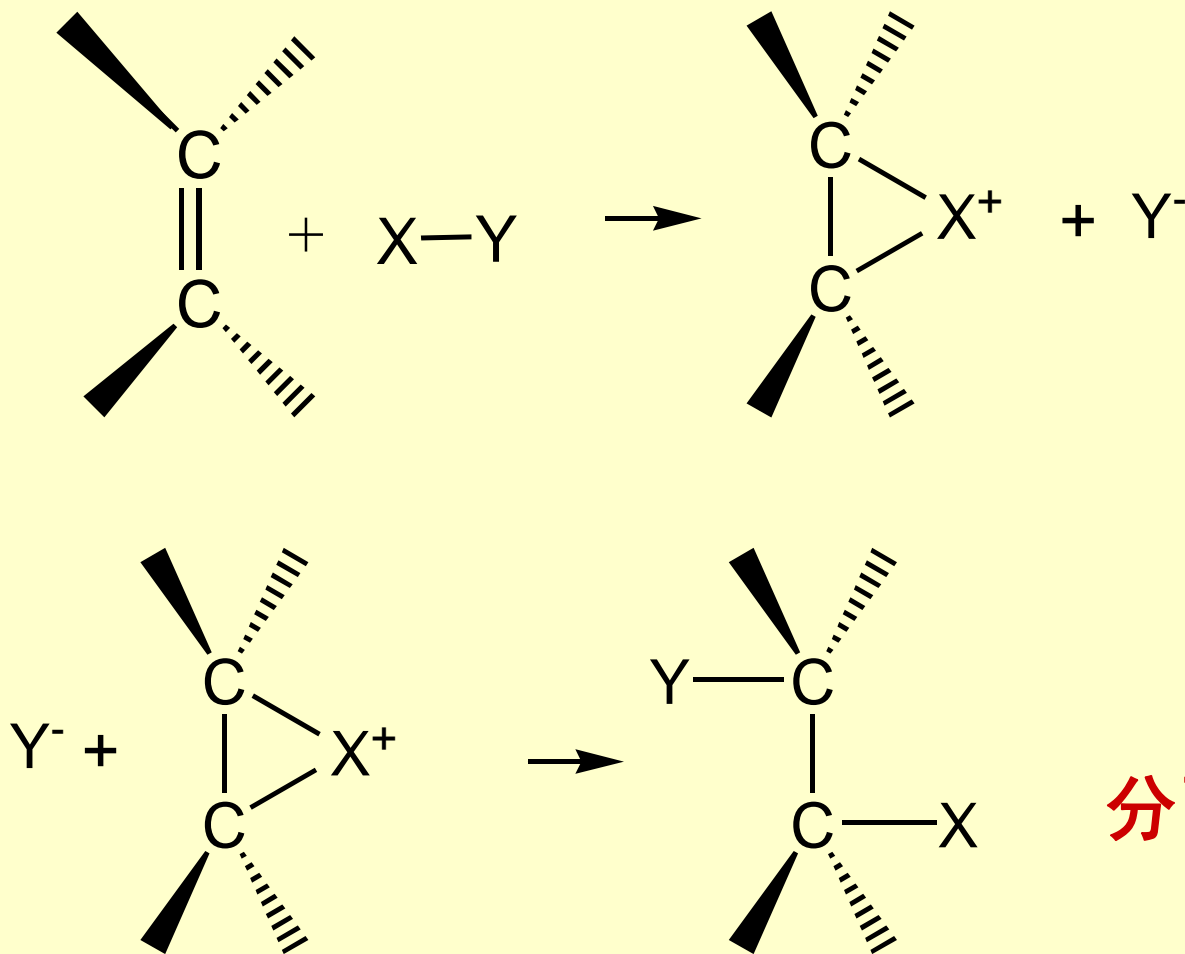
正碳离子的重排:



甲基的1, 2-迁移重排, 由2°变为3°正碳离子

## 2、鎊离子历程 (X-Y: X<sub>2</sub>, X<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O, ICl, BrCl)

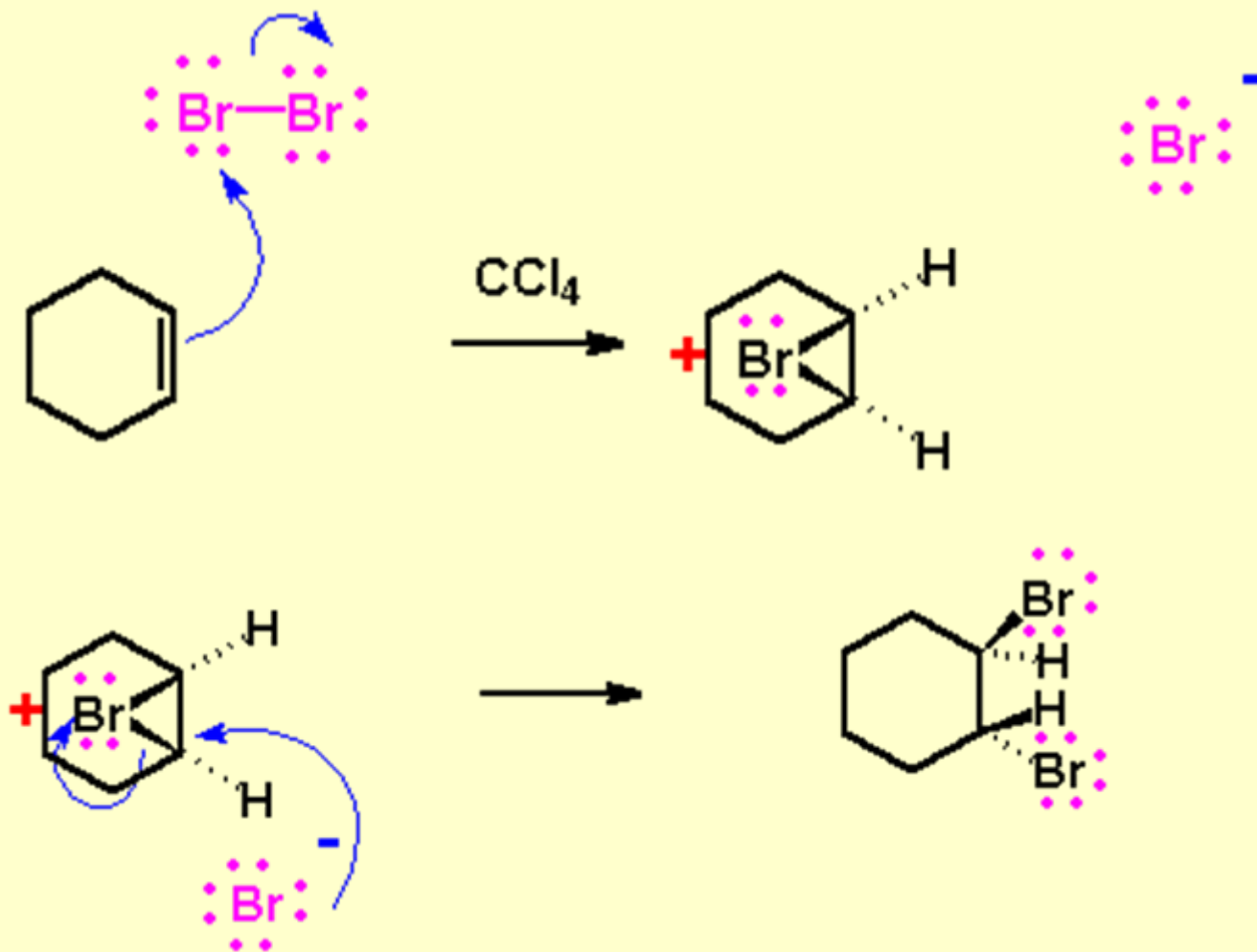
历程:



反式

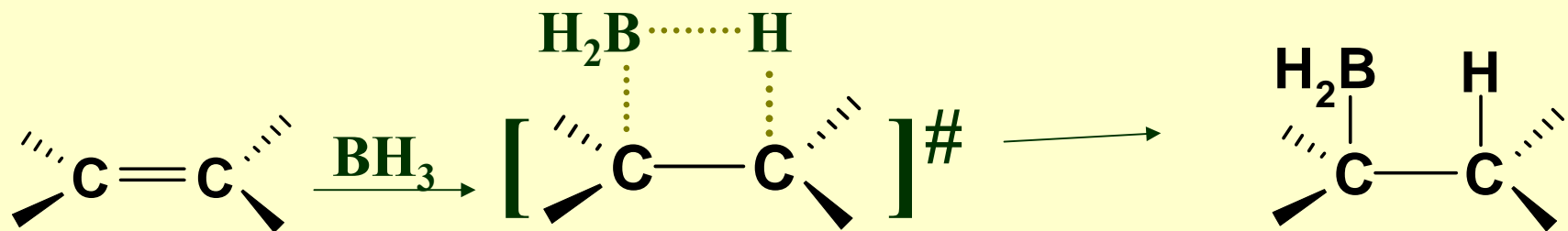
分两步加成

## 2、鎊离子历程 ( $X-Y: X_2, X_2+H_2O, ICl, BrCl$ )



### 3、其它历程

硼氢化:

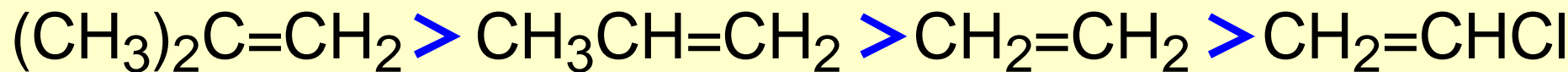


顺式

同时

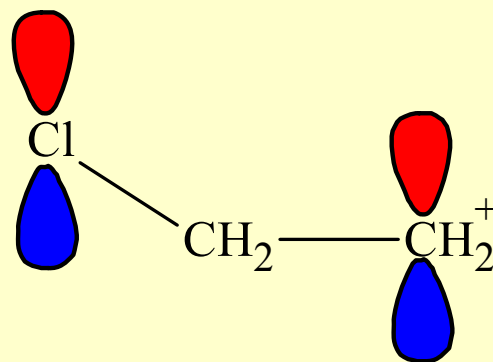
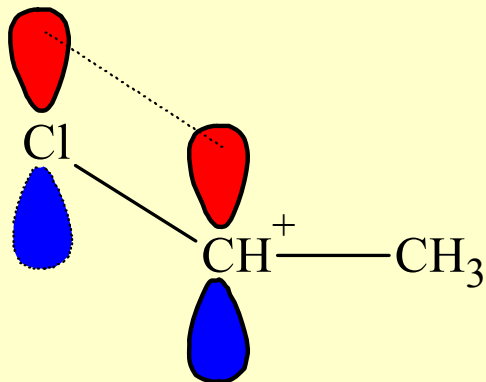
## 二、烯烃结构对亲电加成反应活性和反应取向的影响

### 1、反应活性:



### 2、反应取向:

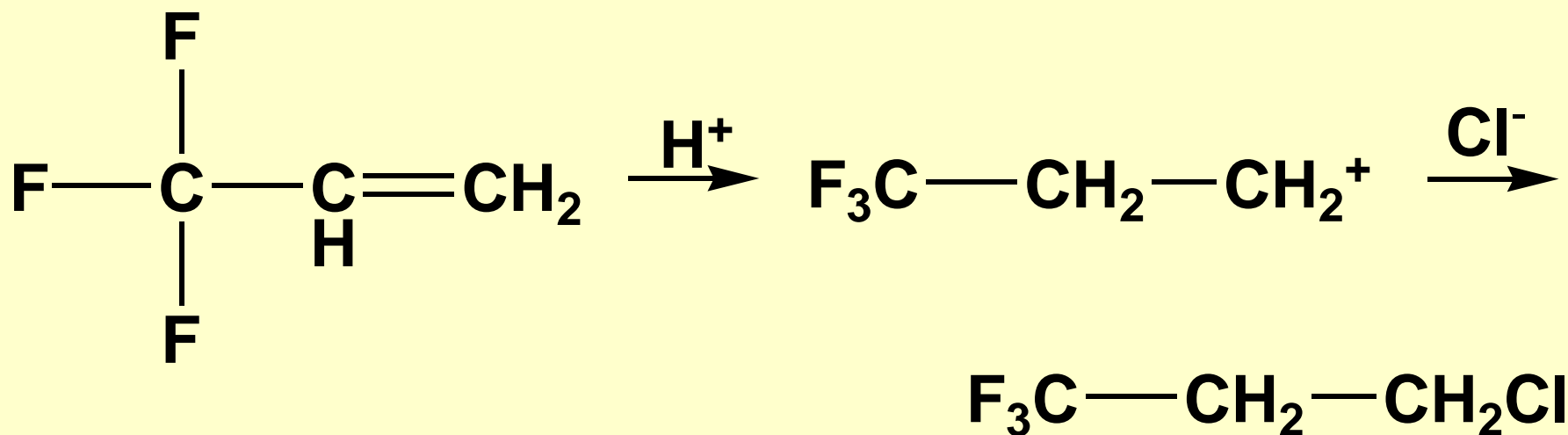
当R是卤素原子时，卤素原子的电子效应为 $-I$ ， $+C$ 。亲电试剂进攻烯烃前， $-I > +C$ ，双键电子云密度降低，反应速率比乙烯小；生成碳正离子时， $+C > -I$



## 二、烯烃结构对亲电加成反应活性和反应取向的影响

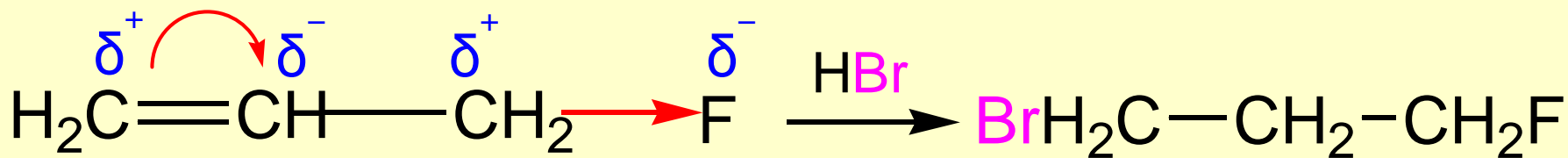
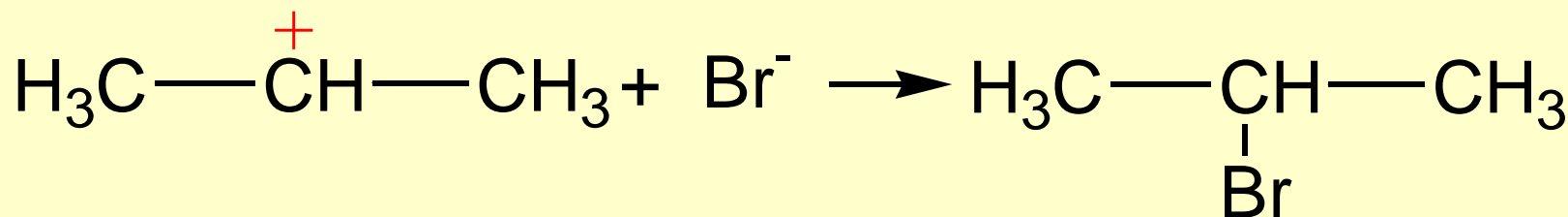
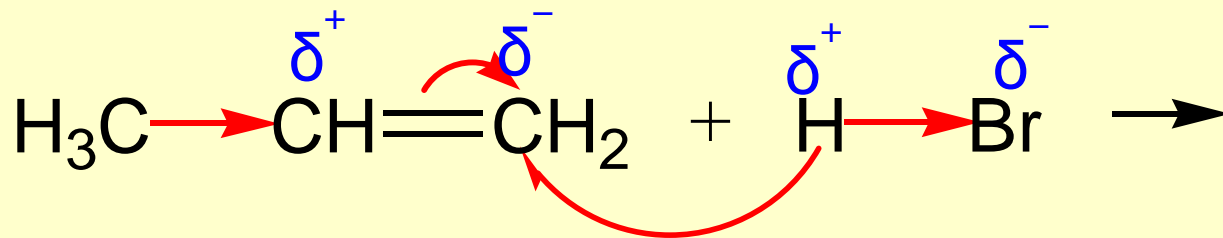
当R是—CF<sub>3</sub>，—NO<sub>2</sub>，—CN，—COOH，—CHO等基团时，

由于它们的电子效应为-I，-C，所以，反应速度比乙烯小。在很多情况下，反应取向是反马氏规则的，但仍符合电性规律，即可以由电子效应来解释，如：



# 三、马氏加成规则的解释

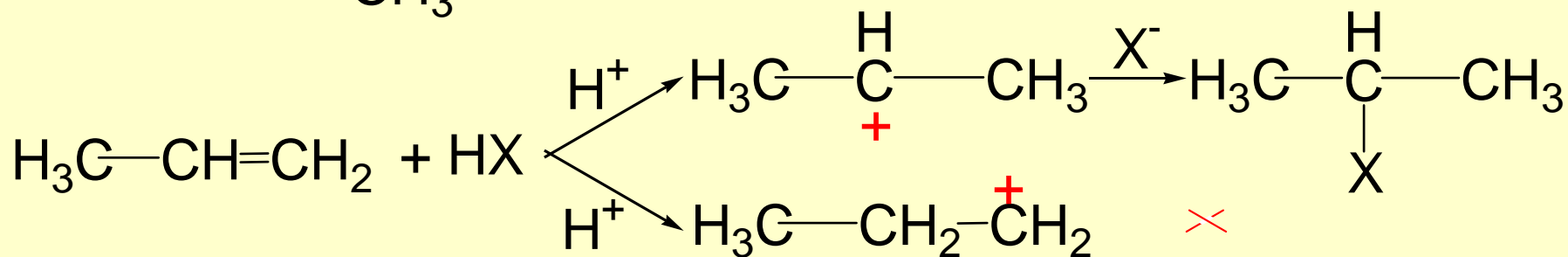
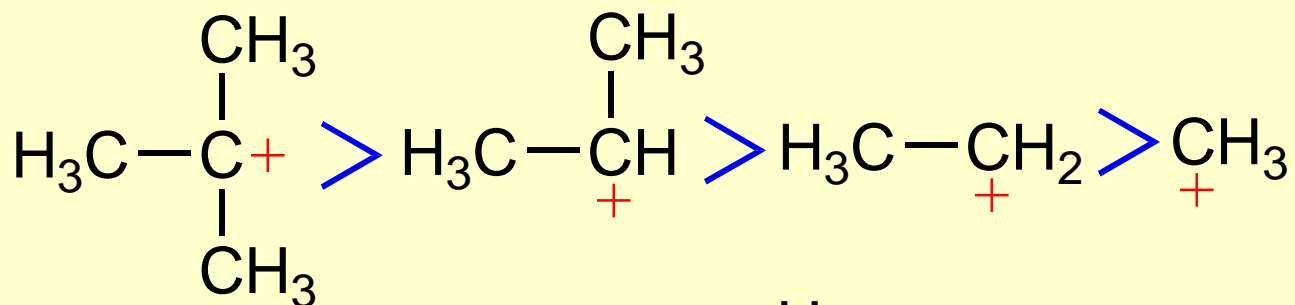
## 1、诱导效应的影响：



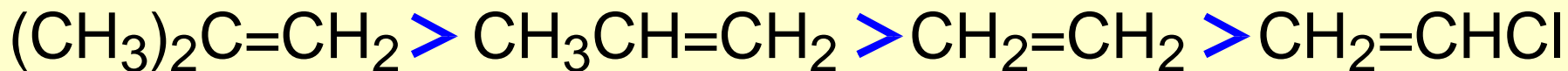


### 三、马氏加成规则的解释

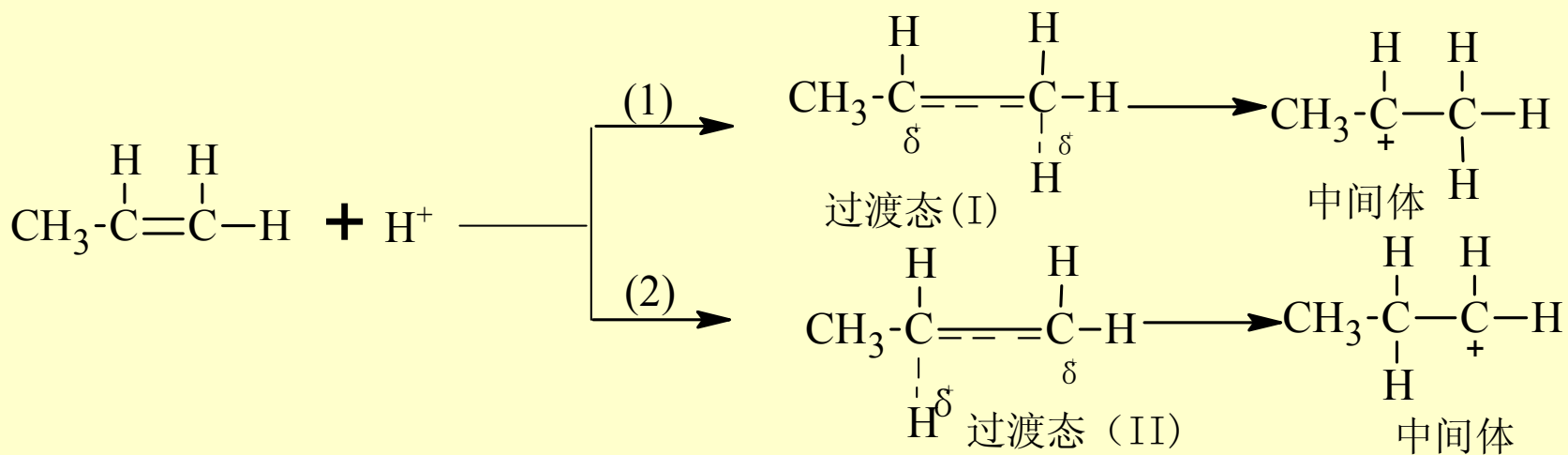
2、正碳离子的稳定性： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$



烯烃的加成反应活性顺序：

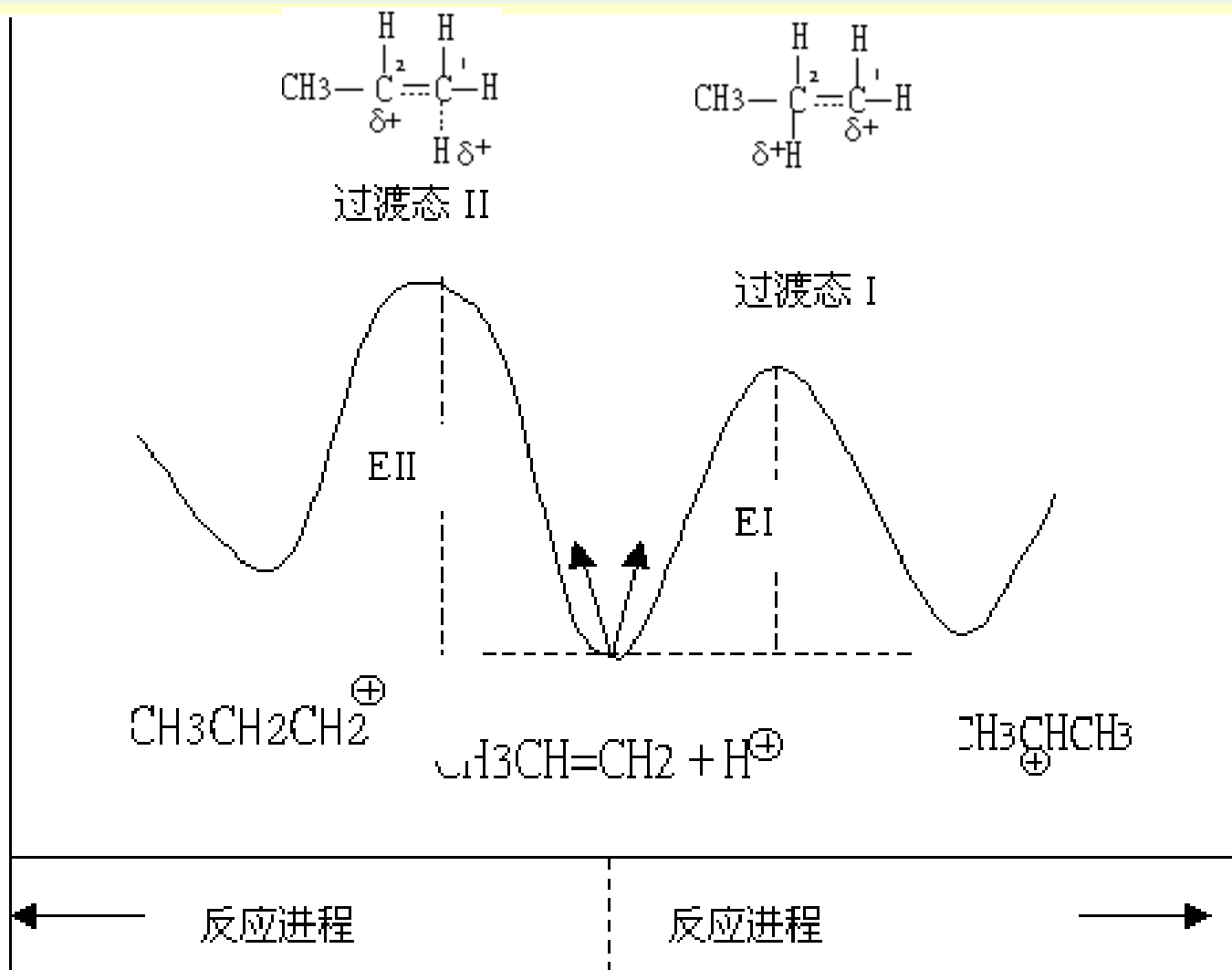


# 3、从过渡态考虑



# 3、从过渡态考虑

位能

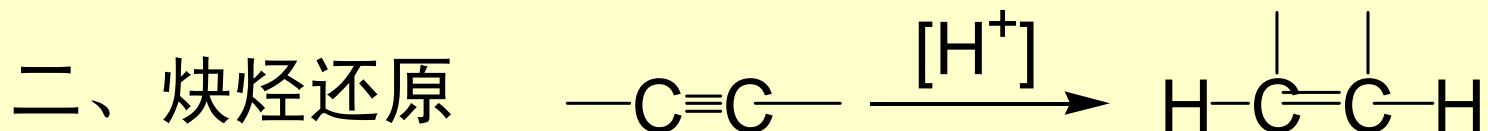


## 第七节 乙烯和丙烯

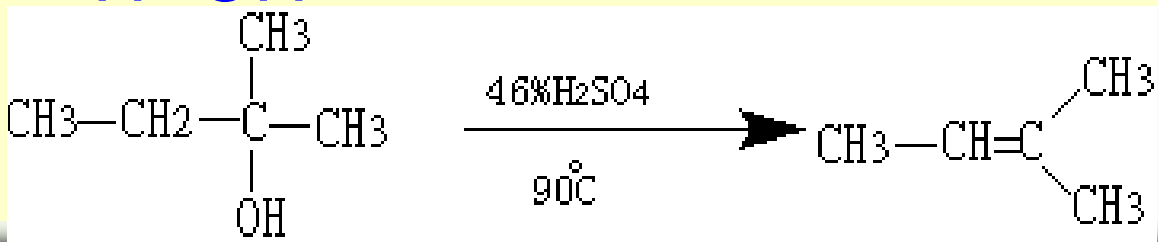
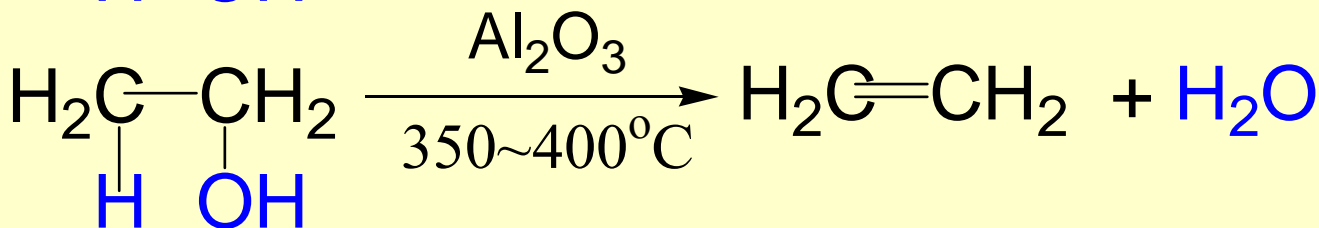
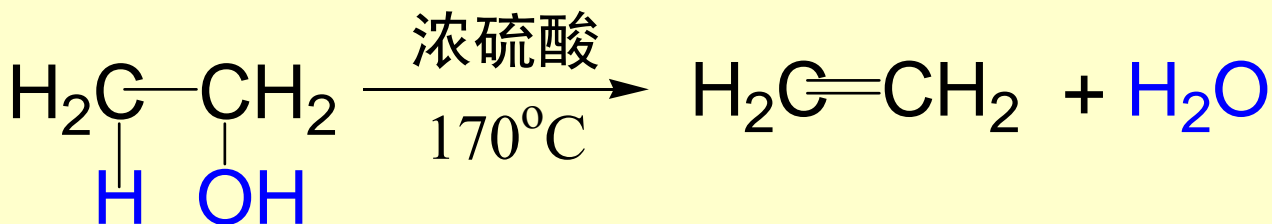
自学!

# 第八节 烯烃的制备

一、从石油裂解气中分离

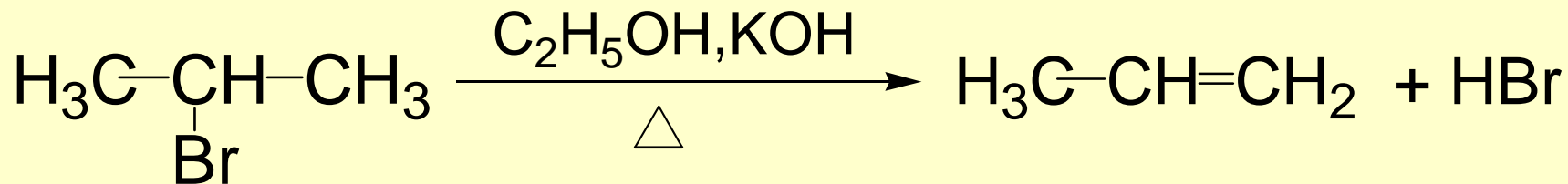
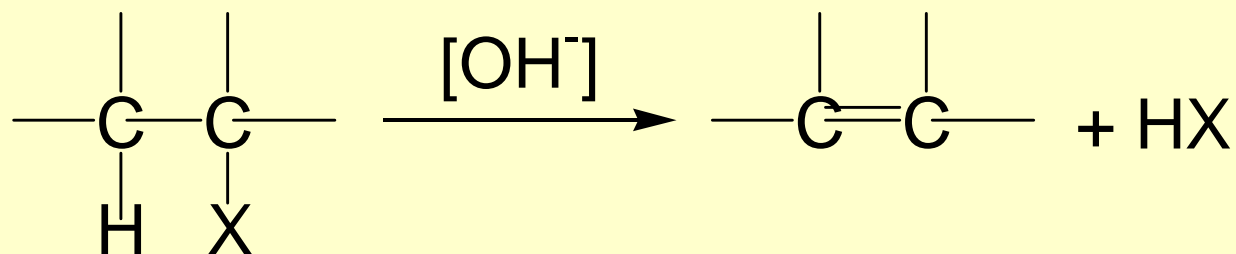


三、经由消除反应合成 1、醇脱水



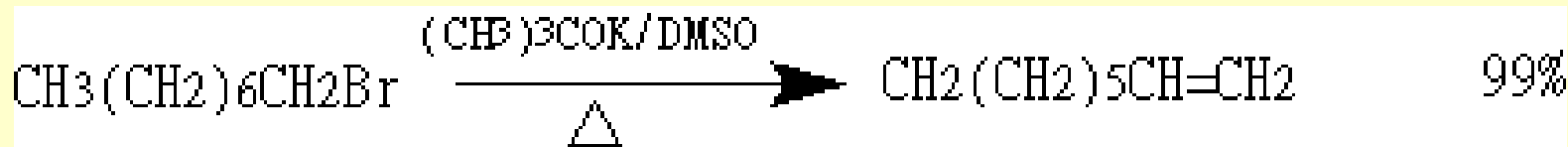
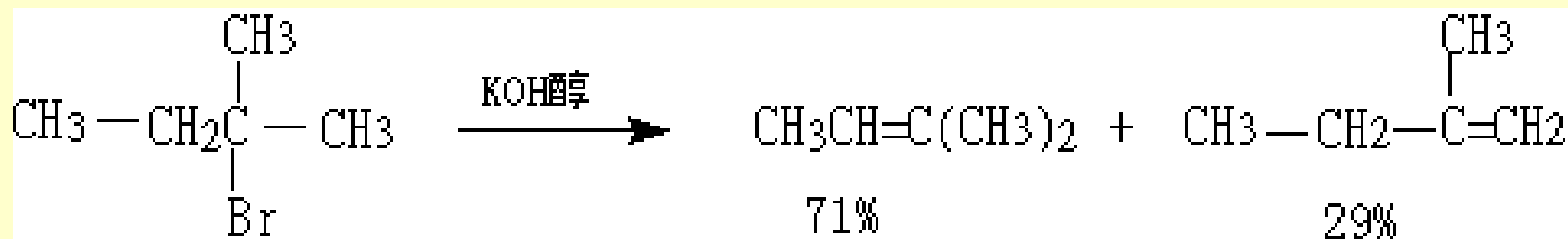
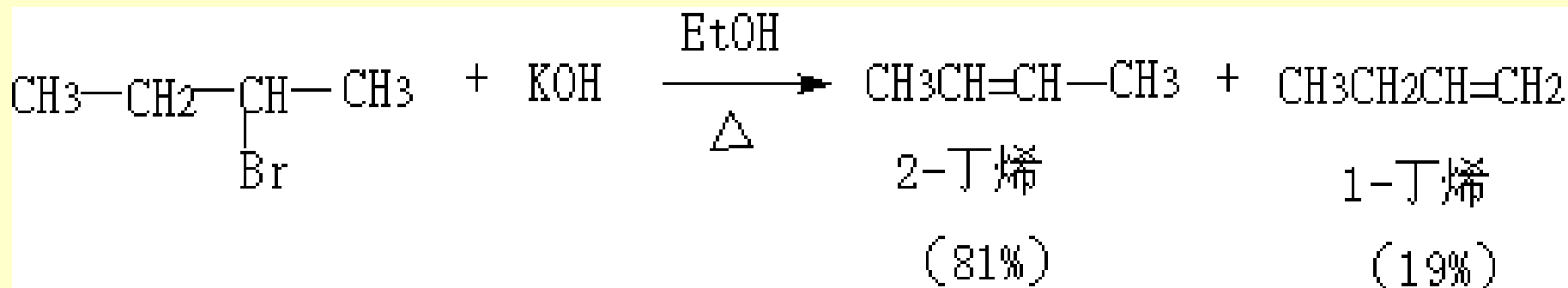
# 六、 烯烃的制备

## 2、 卤代烷脱卤化氢



消去HX的反应与亲核取代反应同时存在。

## 六、 烯烃的制备



# 六、 烯烃的制备

## 3、 邻二卤代烷脱卤素

