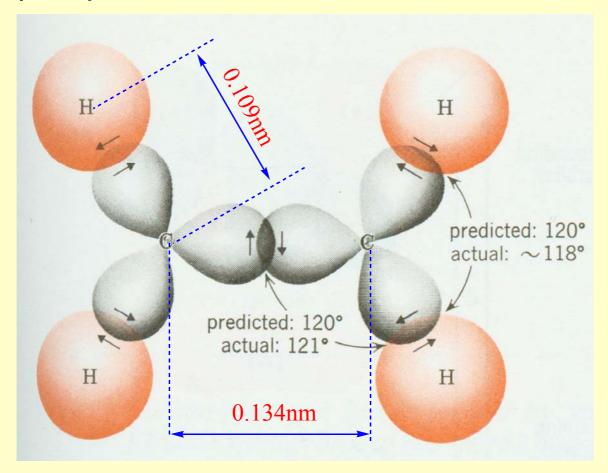
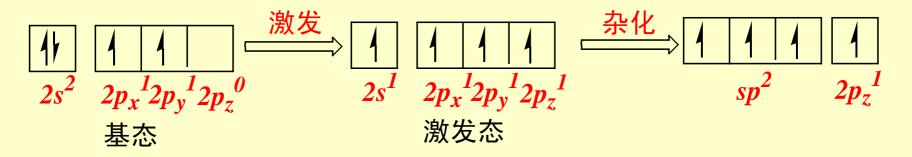


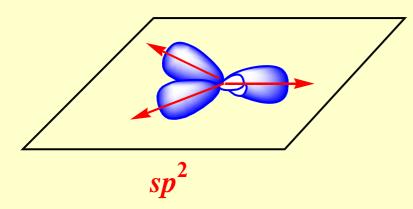
第一节烯烃的结构

一、乙烯的平面结构

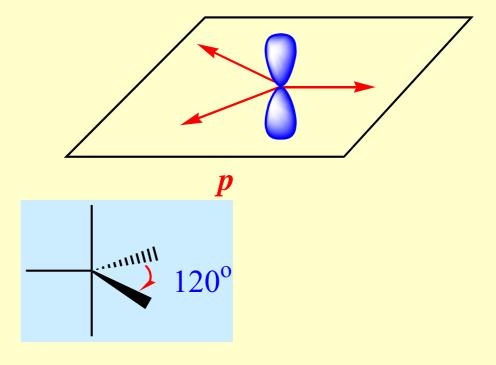


碳原子杂化轨道sp²的形成及特点

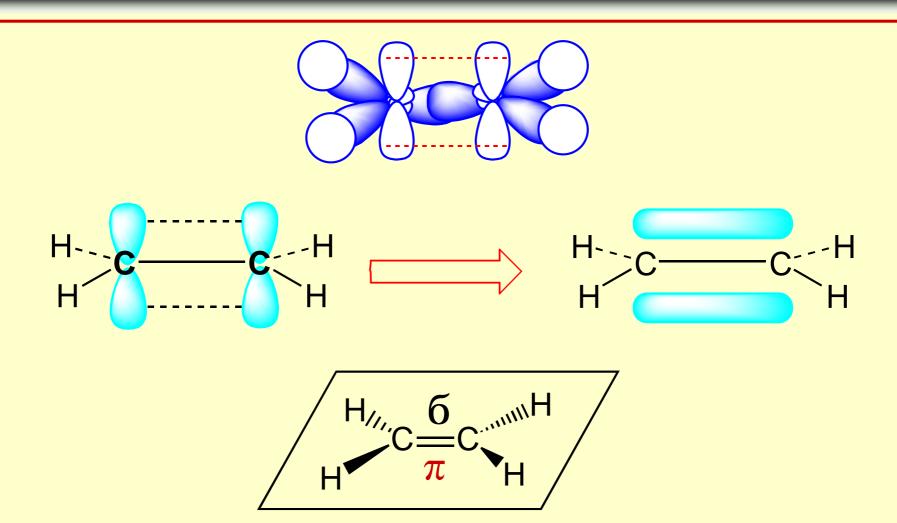




$$E = (1/3)S + (2/3)P$$



乙烯的形成



6键与π键的特点

- 6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
- π键: 存在--不能单独存在,只能与 6 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

●回主目录

- --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

$$R_2C=CH_2$$

$$R_2C=CHR$$
 $R_2C=CR_2$

六原子共平面

三、氢原子的类型

1、乙烯氢

$$CH_2=CH_2$$

2、烯丙氢

离解能D_{C—H}:

烯丙H<30 <20 <10 < 乙烯H

第二节 烯烃的同分异构和命名

一、构造异构(constitution)

通式: CnH2n

1、碳架异构 2、双键位置异构

(1)
$$H_2C = C - CH_2 - CH_3$$
 $H_2C = CH - CH - CH_3$ CH_3 CH_3

(2) $H_2C = CH - CH_2CH_2CH_3$ H₃C-HC=CH-CH₂CH₃

り返回

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

顺式 (无活性)

三、命名

系统命名法:

$$CH_{2}CH_{3}$$
 $H_{3}C-C=C-CH-CH_{3}$
 CH_{3}
 $H_{3}C$

2,4-二甲基-3-乙基-2-戊烯

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。

⊅返回

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。

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。

$$-C \stackrel{H}{\leftarrow} H -C \stackrel{H}{\leftarrow} H -C$$

顺反异构的命名

$$H_3C$$
 $C=C$
 $CH_2CH_2CH_3$
 $CH-CH_3$
 CH_3
 $-CH_2CH_3$
 $-CH_3$
 $-CH_3$
 $-CH_3$
 $-CH_2CH_3$
 $-CH_2CH_3$

(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!

▲上一内容

▶下一内容

◆回主目录

り返回

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

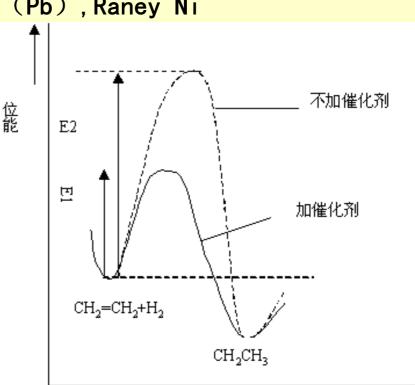
第四节 烯烃的化学性质

一、催化加氢

1、常用的催化剂:铂黑(Pt),钯粉(Pb),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 π 键和氢分子的 σ 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:

$$H_3C$$
 CH_3 Pt H_2

$$\begin{array}{c|c} CH_3CN_3 & + & CH_3H \\ \hline H & H & CH_3 \end{array}$$

反应活性:

$$+ H_2$$
 \xrightarrow{Pt} C_2H_5OH

CH₂=CH₂> RCH=CH₂ > R₂C=CH₂≈RCH=CHR > RCH=CR₂ > R₂C=CR₂

一、催化加氢

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

$$H_3C$$
 $C = C < CH_3 H_3C$ $C = C < CH_3$

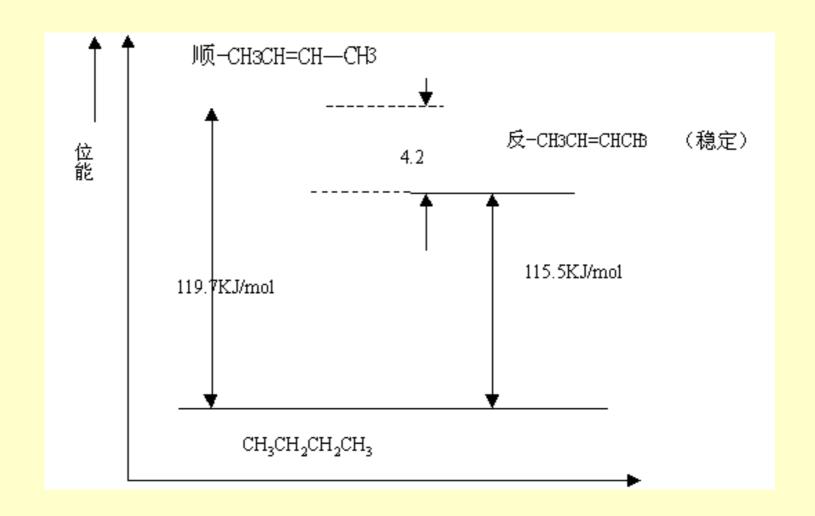
氢化热: *127 120 116*

CH₂=CH₂ RCH=CH₂ R₂C=CH₂≈RCH=CHR RCH=CR₂ R₂C=CR₂

烯烃的稳定性增强



氢化热



二、亲电加成反应(electrophilic addition)

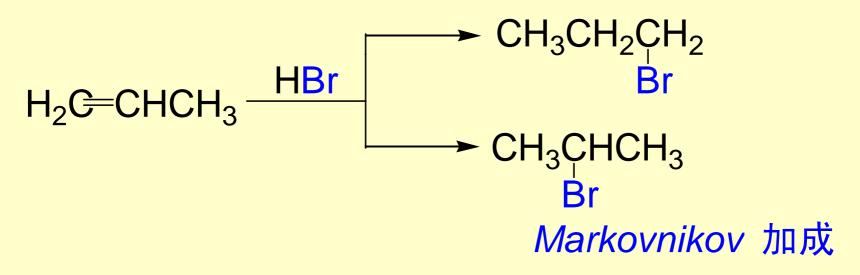
亲电试剂: 无机强酸、Br2、BH3等

1、加卤化氢

$$C = C < + HX \longrightarrow C = C < HX = HCI, HBr, HI$$

(1) 反应活性: HI > HBr > HCI

(2)反应区域选择性(regio-selectivity)



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。

◆回主目录

(3) 反应机理

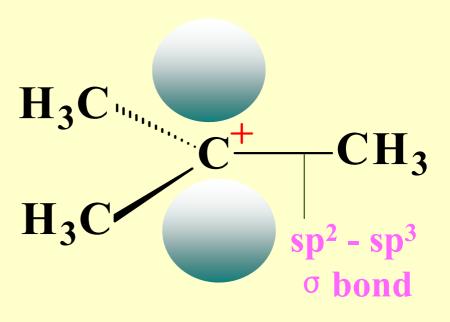
$$\begin{array}{c} \xrightarrow{X^{-}} & \begin{bmatrix} & H & |_{\delta^{+}} & \delta^{-} \\ & | & \delta^{+} & \delta \end{bmatrix} \neq & \begin{array}{c} & H & | \\ & | & | \\ & & \\ & & \end{array} \\ & \begin{array}{c} & C - C - X \\ & & \\ & & \end{array} \end{bmatrix}$$

(4) 碳正离子(Carbocations)

含有带正电荷的三价碳原子的原子团。

结构:



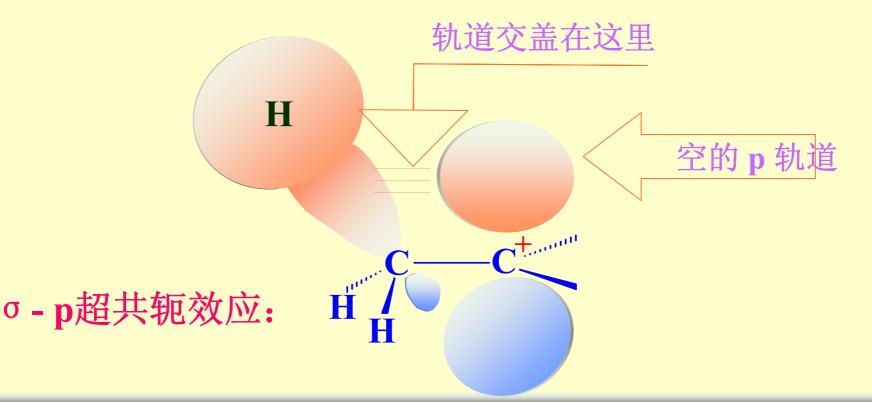


(CH₃)₃C + 的轨道结构

sp²杂化 平面三角构型

空的P轨道

碳正离子的稳定性: $(CH_3)_3\overset{\dagger}{C} > (CH_3)_2\overset{\dagger}{C}H > CH_3\overset{\dagger}{C}H_2 > \overset{\dagger}{C}H_3$



▲上一内容

▶下一内容

◆回主目录

⊅返回

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). CH₃CH₂CH₂CH₃→CH₃CH₂CHClCH₃ KOH, C_2H_5OH $CH_3CH=CHCH_3 + CH_3CH=CH_2$ HCl CH₃CH₂CHCH₃

2、加硫酸

$$H_3C-CH=CH_2+H-OSO_3H \longrightarrow H_3C-CH-CH_3$$

$$I$$
OSO₃H

硫酸氢异丙基酯

$$H_3C$$
-CH-CH₃ + H_2O → H_3C -CH-CH₃ + H_2SO_4 OSO₃H OH

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:

$$CH_3CH_2$$
 + $-OSO_2OH$ \longrightarrow $CH_3CH_2OSO_2OH$

反应取向: 符合马氏规则

$$(CH_3)_2C = CH_2$$

$$CH_3 - CH_3 - CH_3$$

$$OSO_2OH$$

3、加 H_2O

$$ho$$
 — ho — ho

反应历程:

反应取向: 符合马氏规则

$$CH_3$$
— CH = CH_2 + H_2O $\xrightarrow{H^+}$ CH_3CHCH_3

▲上一内容

▶下一内容

◆□主目录

→返回

4、加卤素

$$C = C < + X_2 \xrightarrow{CCI_4} C < X X$$

$$X_2 = CI_2$$
, Br_2

反应活性: Cl2 > Br2

$$CH_2 = CH_2 + Br_2 \xrightarrow{CCl_4} CH_2BrCH_2Br$$

应用: (1) 合成邻二卤代烷

(2) Br2/CCI4 可定性的鉴别烯烃

CH₃CH₂CH₃

CH₃CH=CH₂

Br2/CCI4 棕色不褪

棕色褪去

▼上一内容 ▶下一内容

◆□主目录

り返回

4、加卤素

历程:

$$\begin{array}{c}
CH_{2} \\
\parallel + Br - Br
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{2} \\
\parallel + Br - Br
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
CH_{2} \\
\parallel - Br - Br
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
H_{2}C \\
H_{2}C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Br^{+} + Br^{-} \\
H_{2}C
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
Br^{+} + Br^{-} \\
Br - CH_{2}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C \\
Br^{+} + Br^{-}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C \\
Br^{+} + Br^{-}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C \\
Br^{+} + Br^{-}
\end{array}$$

加卤素

按翁型离子机理进行反应的事实:

$$CH_{3} \xrightarrow{Br} Br$$

$$CH_{3} \xrightarrow{C} CH_{3} \xrightarrow{SbF_{5}} H_{3}C$$

$$CH_{3} \xrightarrow{CH_{3}} CH_{3}$$

$$H_{3}C$$

$$CH_{3}$$

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+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。

り返回

5、与卤素和水的作用

5、与卤素和水的作用

若:
$$Br_2/NaCl溶液$$
 $Cl^- + \begin{matrix} H_2C \\ \\ \\ \end{matrix}$ $Br^+ \longrightarrow \begin{matrix} H_2C - Br \\ \\ \\ \end{matrix}$ $Cl-CH_2$

若:
$$Br_2/H_2O$$
 $OH^- + H_2C$ $Br^+ \longrightarrow H_2C-Br$ H_2C H_2C

5、与卤素和水的作用

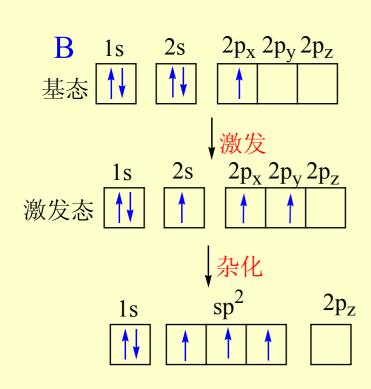
$$H_2$$
C=C $H_2 + X_2 \xrightarrow{H_2O}$ C H_2 -C H_2 OH X 卤乙醇

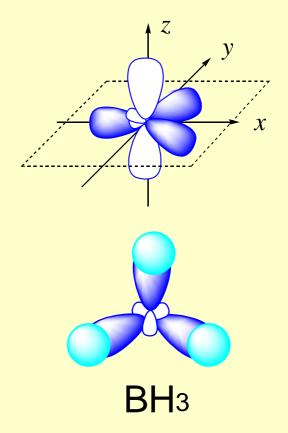
$$H_3C$$
— HC = $CH_2 + CI_2$ — H_2C — H_3C — HC — CH_2 OH CI $1-氯-2-丙醇$

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(BH3)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。





硼氢化反应

历程:
$$H_2B - H$$

$$C = C \longrightarrow BH_3 \longrightarrow \begin{bmatrix} C - C \end{bmatrix}^{\#} \longrightarrow C - C \longrightarrow C$$

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:

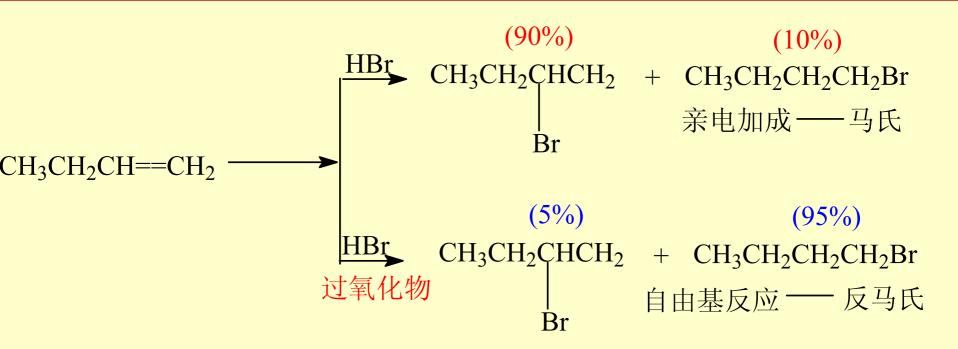
$$\left(R-CH_2-CH_2\right)_3$$
 B $\frac{H_2O_2,OH^2}{}$ 3RCH₂CH₂OH + H₃BO₃

例题:由1-己烯合成1-己醇

$$3CH2=CH(CH2)3CH3 \xrightarrow{BH3 \bullet \bigcirc} B(CH2CH2CH2CH2CH2CH2CH3)3$$

$$\frac{H_2O_2}{OH^2}$$
 3HOCH₂(CH₂)₄CH₃

三、自由基反应—HBr的过氧化物效应



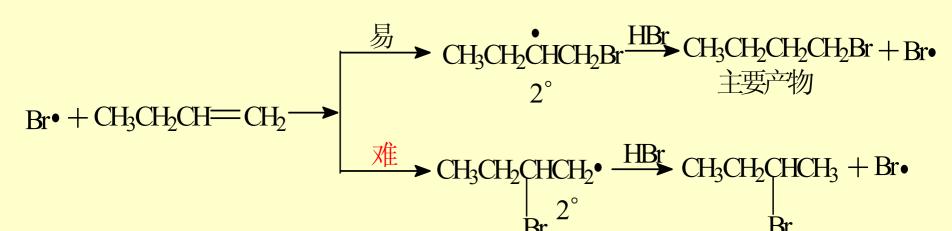
三、自由基反应—HBr的过氧化物效应

历程:

ROOR

 $RO - OR \rightarrow 2RO$

 $RO \cdot + HBr \rightarrow ROH + Br \cdot$



注意:只有HBr有过氧化物效应,HCI与HI则无此效应。

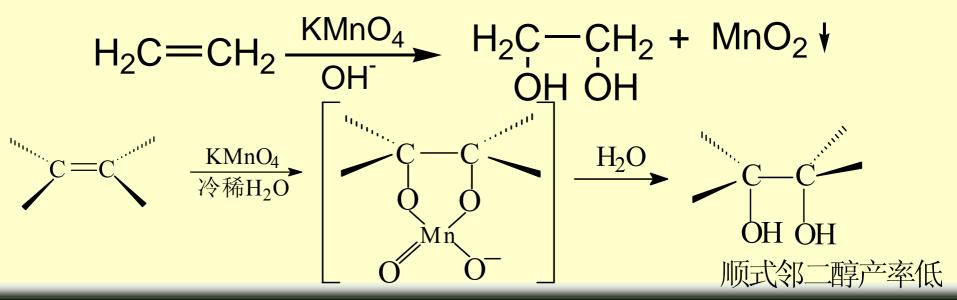
四、氧化反应

1、KMnO4或OsO4氧化:

酸性或加热的KMnO₄溶液

$$H_2C = CH_2 \xrightarrow{KMnO_4} CO_2$$

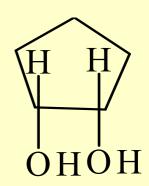
稀的、冷的KMnO4的碱性或中性溶液



1、 KMnO4 或OsO4氧化:

OsO4氧化





1、KMnO4或OsO4氧化:

$$\begin{array}{c}
H_2C = \\
R-CH = \\
R > C = \\
R > C = CO_2
\\
R > COO_2
\\
R > COOOH
\\
R > COOOH
\\
R > C = OOOH$$

$$H_2C=CH-C=CH_2 \xrightarrow{KMnO_4 + H^+} 2CO_2 + HOOC-C=O$$

 CH_3

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。

- (1) CO₂和 CH₃COOH
- (2) CH₃COOH和(CH₃)₂CHCOOH

(2) $H_3CHC=CH-CH_3$ CH_3

2、臭氧低温氧化

$$C = CH - R \xrightarrow{O_3} R \xrightarrow{C - O - O} CH - R$$

$$\frac{Zn}{H_2O} \xrightarrow{R} C = O + O = CH - R$$

应用:

$$H:$$
 1) 由烯烃合成醛酮 O $CH_3CH_2CH=CH_2$ O_3 O_3 O_3 O_4 O_5 O_5 O_5 O_6 O_7 O_8 O

▲上一内容

▶下一内容

◆回主目录

→返回

2006-9-21

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

$$= CH_2 \longrightarrow HCHO \qquad RCH = \longrightarrow RCHO$$

$$O$$

$$R_2C = \longrightarrow RCR$$

$$CH_3CH_2CH_2CHO + CH_3CHO \longleftarrow CH_3CH_2CH_2CH = CHCH_3$$

$$CH_3CH_2CHO \longleftarrow CH_3CH_2CH = CHCH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2CHO + CH_3CCH_3 \longleftarrow CH_3CH_2CH = CH_3CH_2CH = CH_3CH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2CCH_3 \longleftarrow CH_3CH_2C = CCH_2CH_3$$

$$CH_3CH_2CCH_3 \longleftarrow CH_3CH_2C = CCH_2CH_3$$

3、催化氧化

4、过氧酸氧化
$$H_2C=CH_2 \xrightarrow{R-C-O-OH} H_2C \xrightarrow{CH_2} \xrightarrow{H_3O^+} \xrightarrow{HO} OH$$

$$F_3CCOOH \xrightarrow{H_2O} OH H$$

五、α-H的反应

五、α-H的反应

反应机理:

$$CH_3CH=CH_2 + CI - CH_2 - CH_2 - CH_2 + HCI$$

•
$$CH_2$$
- $CH=CH_2$ + CI_2 \longrightarrow $CICH_2$ - $CH=CH_2$

自由基稳定性:

$$CH_2CH=CH_2 > 3^{\circ} > 2^{\circ} > 1^{\circ} > CH_3 > CH=CH_2$$

五、α-H的反应

应用: 由烯烃合成 α -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Br2

六、聚合反应

诱导效应(induction effect) 第五节

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:

$$H_3C$$

$$H_3C$$

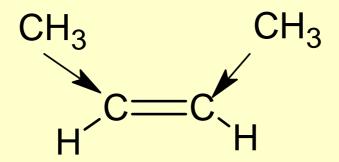
一般来说,原子吸电子能力越强,-\效应就越大。例:

$$-F>-CI>-Br>-I$$
, $-F>-OR>-NR2$,

$$-O^{+}R_{2}>-N^{+}R_{3}$$

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 应用+┃表示。例:



具有+ ■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:

 $(CH_3)_3C-> (CH_3)_2CH-> CH_3CH_2-> CH_3-$

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<u>静态诱导效应</u>,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<u>动态诱导效应</u>。

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:

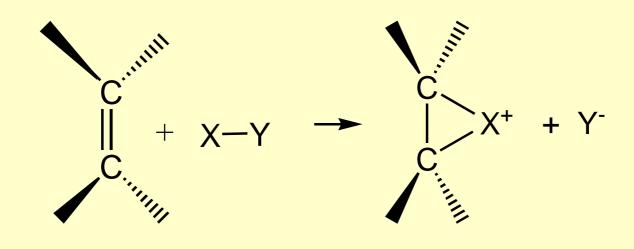
1、碳正离子历程

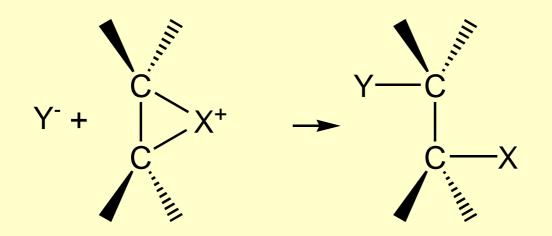
正碳离子的重排:

甲基的1,2-迁移重排,由2°变为3°正碳离子

2、鎓离子历程 (X-Y: X₂, X₂+H₂O, ICl, BrCl)

历程:

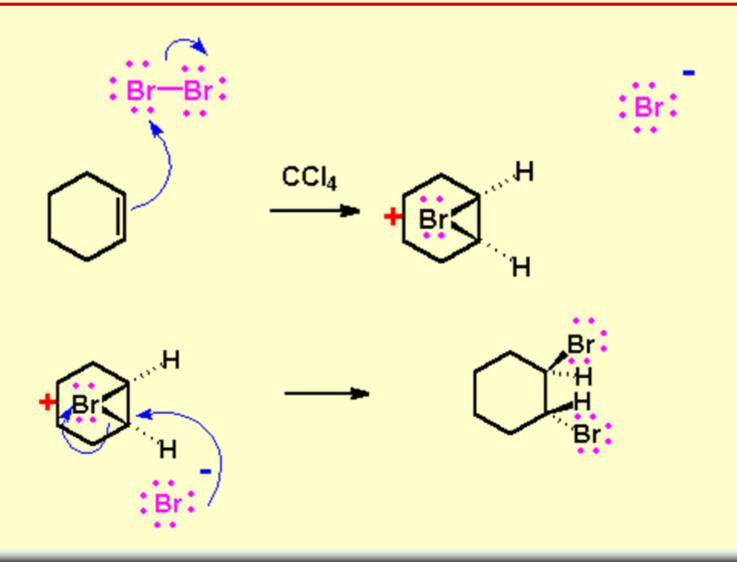




反式

分两步加成

2、鎓离子历程(X-Y: X₂, X₂+H₂O, ICl, BrCl)



3、其它历程

硼氢化:

$$\begin{array}{c} H_2B \\ H_2B \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} H_2C \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} C$$

顺式

同时

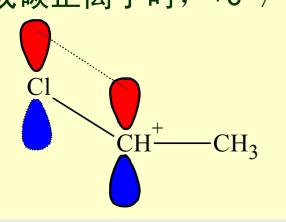
二、烯烃结构对亲电加成反应活性和反应 取向的影响

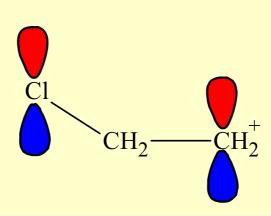
1、反应活性:

$$(CH_3)_2C=CH_2 > CH_3CH=CH_2 > CH_2=CH_2 > CH_2=CHCI$$

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—CF₃,—NO₂,—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:

$$F \xrightarrow{F} C \xrightarrow{C} CH_{2} \xrightarrow{H^{+}} F_{3}C \xrightarrow{CH_{2}} CH_{2}^{+} \xrightarrow{CI^{-}} F_{3}C \xrightarrow{F_{3}C} CH_{2}^{-}CH_{2}^{-$$

◆回主目录

り返回

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°>2°>1°

$$\begin{array}{c} CH_{3} & CH_{3} \\ H_{3}C-C+ > H_{3}C-CH > H_{3}C-CH_{2} > CH_{3} \\ CH_{3} & H_{3}C-CH_{2} > CH_{3} \\ H_{3}C-CH=CH_{2} + HX & H_{3}C-CH_{2} - CH_{2} \\ \end{array}$$

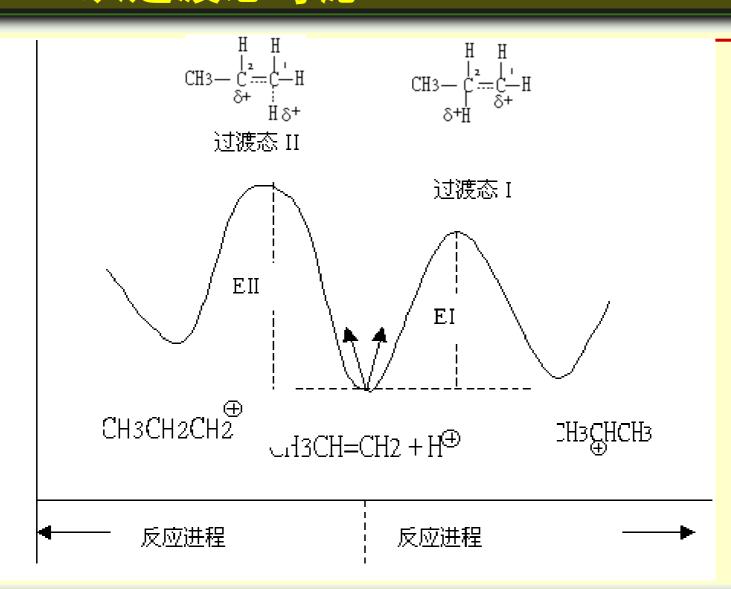
烯烃的加成反应活性顺序:

$$(CH_3)_2C=CH_2 > CH_3CH=CH_2 > CH_2=CH_2 > CH_2=CHCI$$

3、从过渡态考虑

3、从过渡态考虑

位能



第七节 乙烯和丙稀

自学!

第八节 烯烃的制备

- 一、从石油裂解气中分离
- 二、炔烃还原 —C=C— [H'] → H-C=C-H
- 三、经由消除反应合成 1、醇脱水 H_2C — CH_2 $\xrightarrow{\text{$\kappa \bar{\kappa} \bar{\kappa} \bar{\kappa} \bar{\kappa}$}}$ H_2C — CH_2 + H_2C Al_2O_3 $H_2C=CH_2 + H_2O$ CH3 46%H2SO4 СН3—СН2—С—СН3 90°C ÓH

六、 烯烃的制备

2、卤代烷脱卤化氢

$$-C -C -C -C -C -C -C -C + HX$$

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