

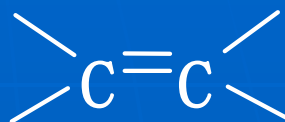
第三章 烯烃

内容提要：

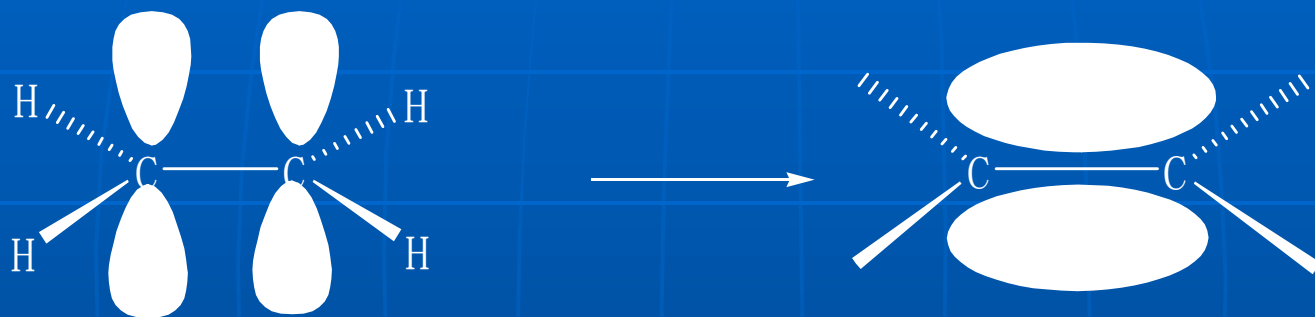
- 1、** 烯烃的结构
- 2、** 烯烃的异构现象和命名
- 3、** 烯烃的物理性质
- 4、** 烯烃的化学性质

§ 1、烯烃的结构

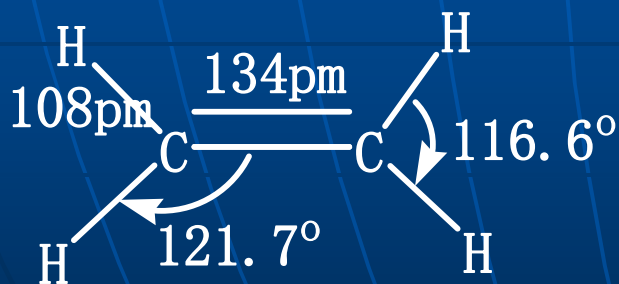
分子中含有一个碳碳双键



$RCH = CHR'$ ，通式： C_nH_{2n}



2个C原子都是 sp^2 杂化
各用1个 sp^2 轨道重叠成C-C σ 键
另2个与H形成 σ 键



还剩1个垂直于分子平面的P轨道
2个C上的P轨道平行
侧面交叠成 π 键

π键的特点：

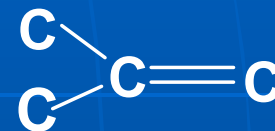
- 电子云非轴对称，不能自由旋转
- P轨道侧面相交，重叠程度比σ键小，易破裂，不如C-C σ键稳定（ $610.3 - 346.9 = 263.4 \text{ kJ/mol}$ ）
- 电子云分上、下两瓣，不象σ键集中于两核之间，核对π电子云的束缚力较小，电子云的流动性较大易极化而发生反应。
- C=C键长（134pm）比C-C(154pm)短

§ 烯烃的异构现象和命名

一、烯烃的同分异构现象：

比烷烃复杂，以丁烯为例：

除烷烃具有的碳干异构

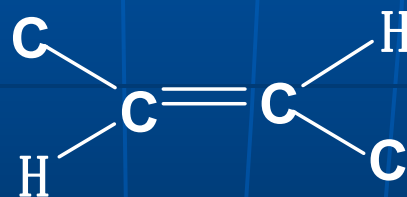


还有双键位置不同的异构

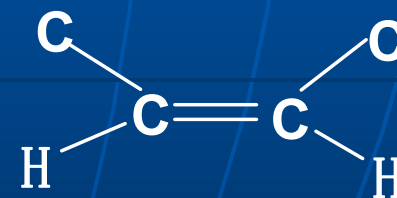


原子或基团在空间
取向不同引起的异构

称为顺反异构
亦称几何异构



反式(trans-)



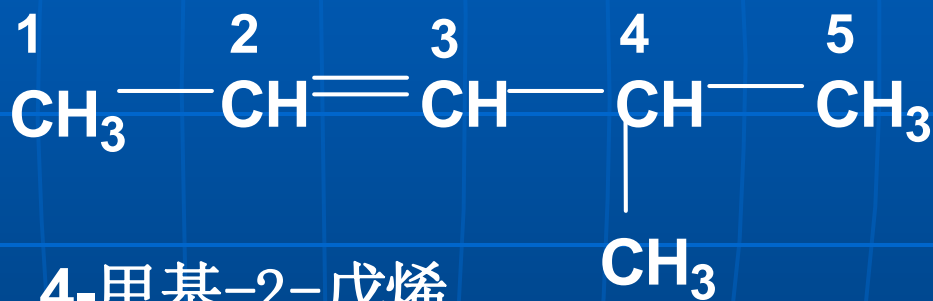
顺式(cis-)

二、烯烃的命名

与烷烃相似，要点如下：

- 选取含双键的最长碳链为主链，根据主链的碳原子数称为“某烯”；
- 从靠近双键的一端开始，将主链的碳原子编号；
- （取代基位次最小原则服从于双键位次最小原则）；

例



4-甲基-2-戊烯

- 双键的位次（取位次较小的碳原子的位次）用阿拉伯数字标明在烯烃名称前面；
- 顺、反异构体的“顺、反”字样写在全名的最前面。对于双键两端取代基不同或多取代的烯烃，用顺反异构体命名法有困难。

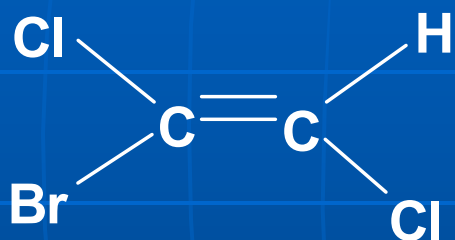
IUPAC统一用Z、E命名法：

优先基团在双键同侧-----Z（德文Zusammen）

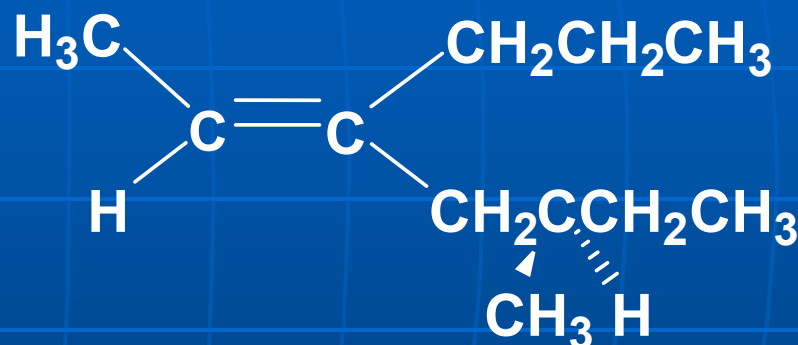
优先基团在双键异侧-----E（德文Entgegen）

原子或基团的优先顺序与烷烃中的规定同

例



Z-1,2-二氯-1-溴乙烯
(反-1,2-二氯-1-溴乙烯)



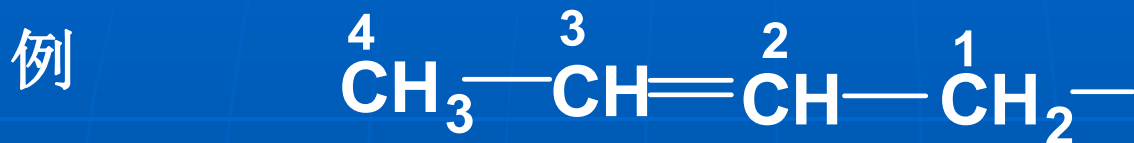
(5R, 2E) - 5-甲基-3-丙基-2-庚烯

立体构型-----取代基-----重键位置-----母体名称

烯烃去掉一个氢原子-----烯基

烯基的命名：

从含有自由键的碳原子开始编号



2-丁烯基

常用俗名的烯基：



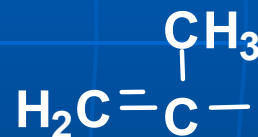
乙烯基



丙烯基



烯丙基



异丙烯基

带有两个自由键的基称为亚基，如：



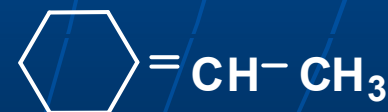
亚甲基



亚乙基



亚异丙基



亚乙基环己烷

§ 3、烯烃的物理性质

abC=Cab 型烯烃中

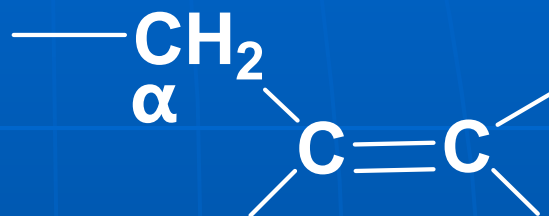
{	顺式	$\mu \neq 0$, 沸点高
	反式	$\mu = 0$

可通过测 μ 、bp 来推断顺反异构体

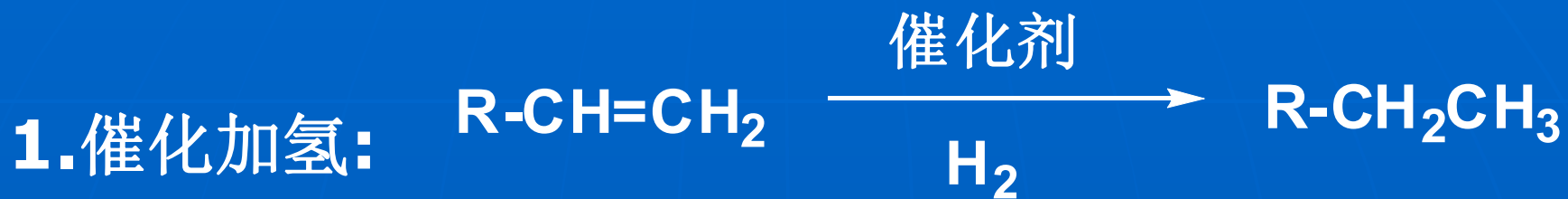
其余（略）

§ 4、烯烃的化学性质

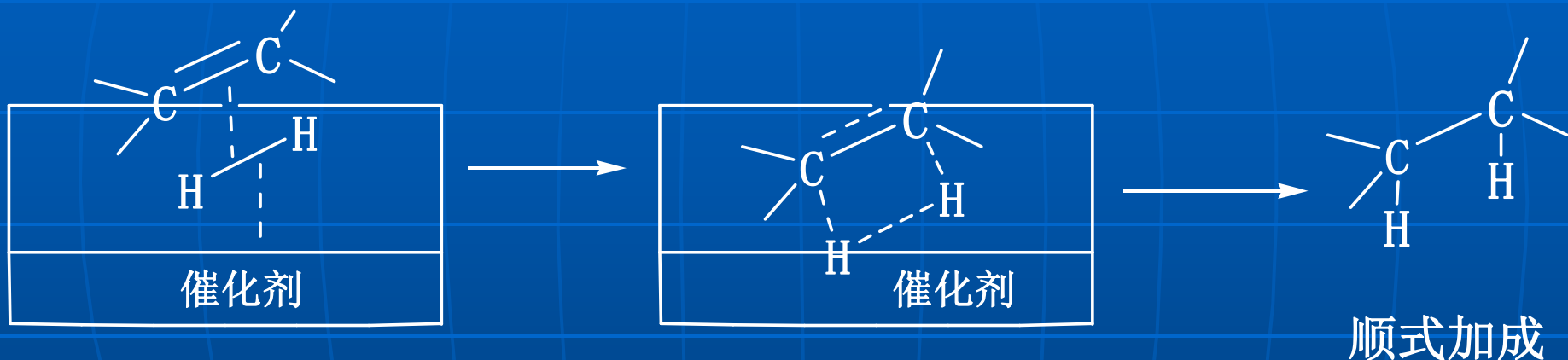
结构特点和反应性



一、烯烃的加成反应



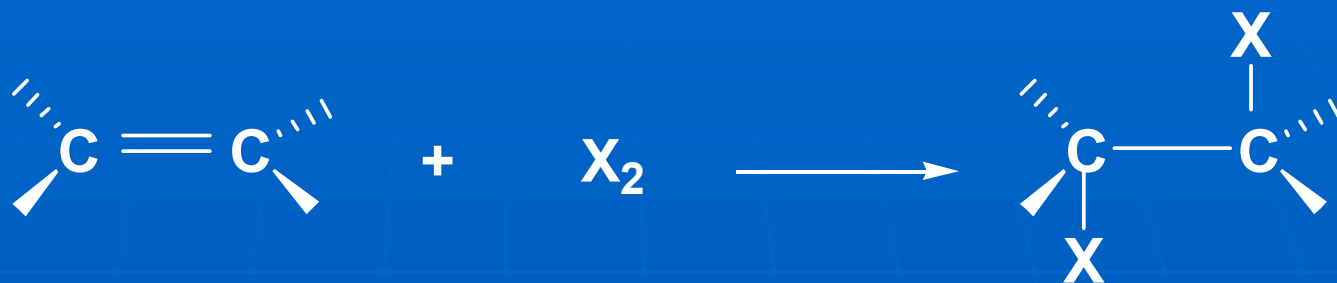
催化剂：Pt, Pd, Ni (Raney)



催化加氢的活性：取代基增加，活性降低，因为取代基增加将妨碍烯烃在催化剂表面上的吸附。-----用于选择性加氢

- 用途：(1). 精细化工产品合成 (2). 石油加工，提高油品
(3). 油脂-----硬脂酸（制皂）
(4). 不饱和键的定量分析

2.加卤素

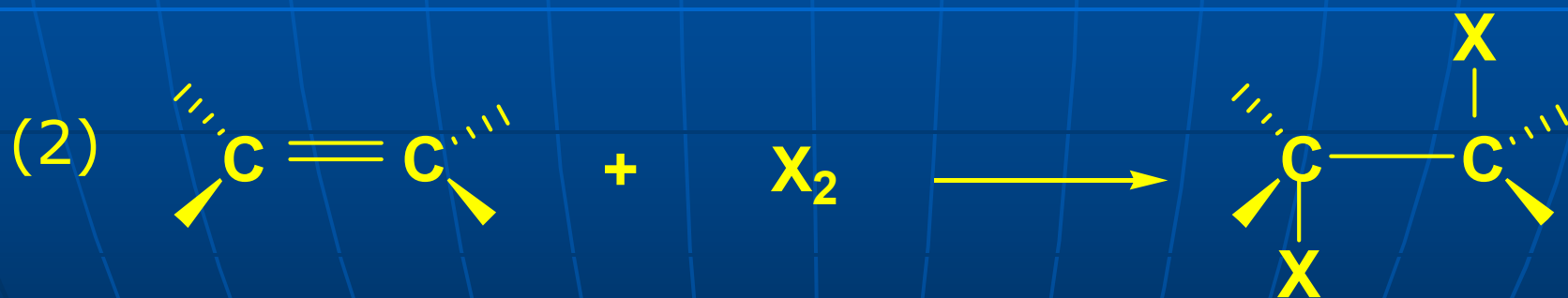


反应历程：

事实：

反式加成

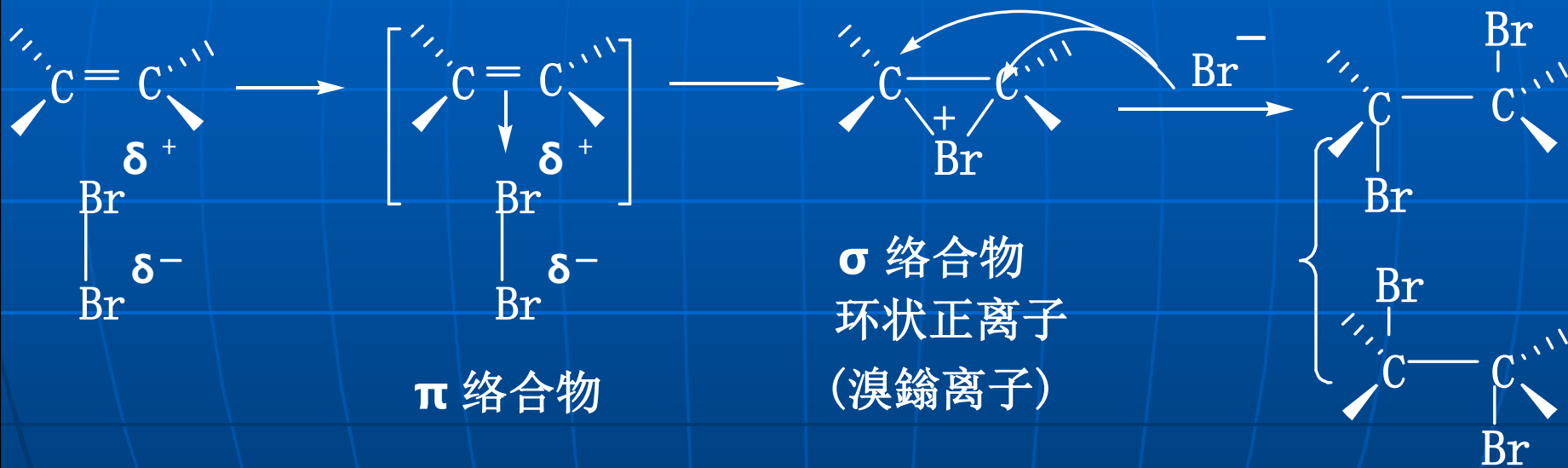
(1)不需光、热和催化剂----非游离基反应



反式加成

Br⁺先进攻-----亲电加成

历程:



反应活性：

对卤素： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ （主要是加 Cl_2 或 Br_2 ）

对烯烃：双键上电子云密度越大，活性越高

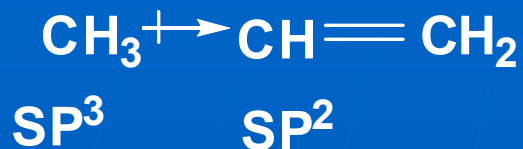


双键上 { 给电子取代基多---活性高
吸电子取代基多---活性低

烯烃结构	相对反应速率	烯烃结构	相对反应速率
$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	14.00	$CH_3CH=CH_2$	2.01
$(CH_3)_2C=CH(CH_3)$	10.04	$CH_2=CH_2$	1
$(CH_3)_2C=CH_2$	5.53	$CH_2=CHBr$	0.04

烷基是推电子基

卤原子是吸电子基



杂化轨道中S成分越多，电子云越靠近核，电负性越大

故有：电负性 $SP > SP^2 > SP^3$

诱导效应 (inductive effect)：由于原子或基团

相对于C原子的电负性不同

取代基 { 有的是给电子的 \longrightarrow +I 效应
 { 有的是吸电子的 \longrightarrow -I 效应

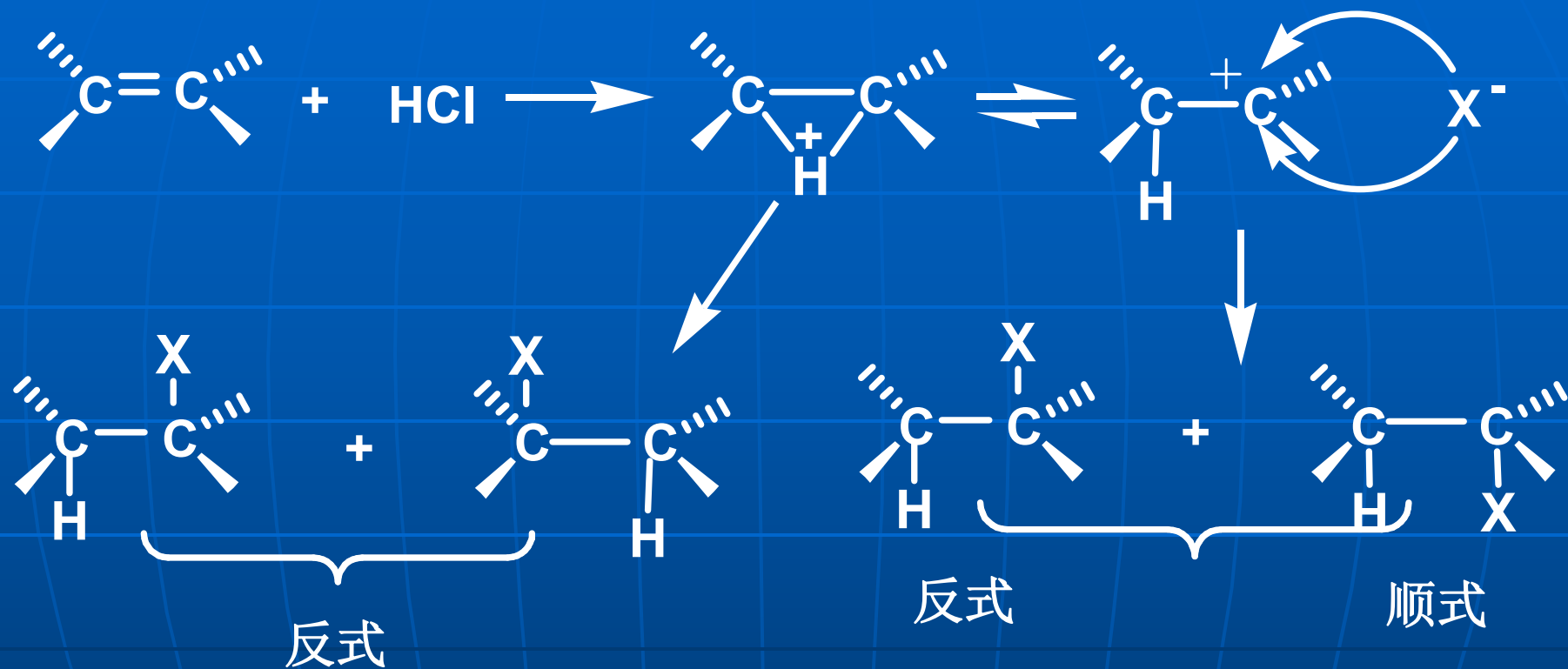
诱导效应是通过单键传递的，随间隔单键的增加而迅速减小

(经2至3个单键 \longrightarrow 0)



3. 烯烃加酸（以HX为例）

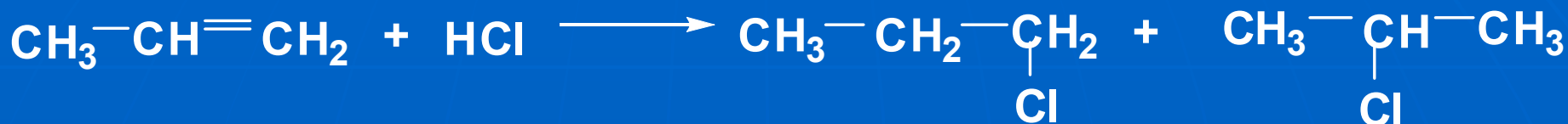
(1) 机理：



按哪种机理进行，尚无定论。

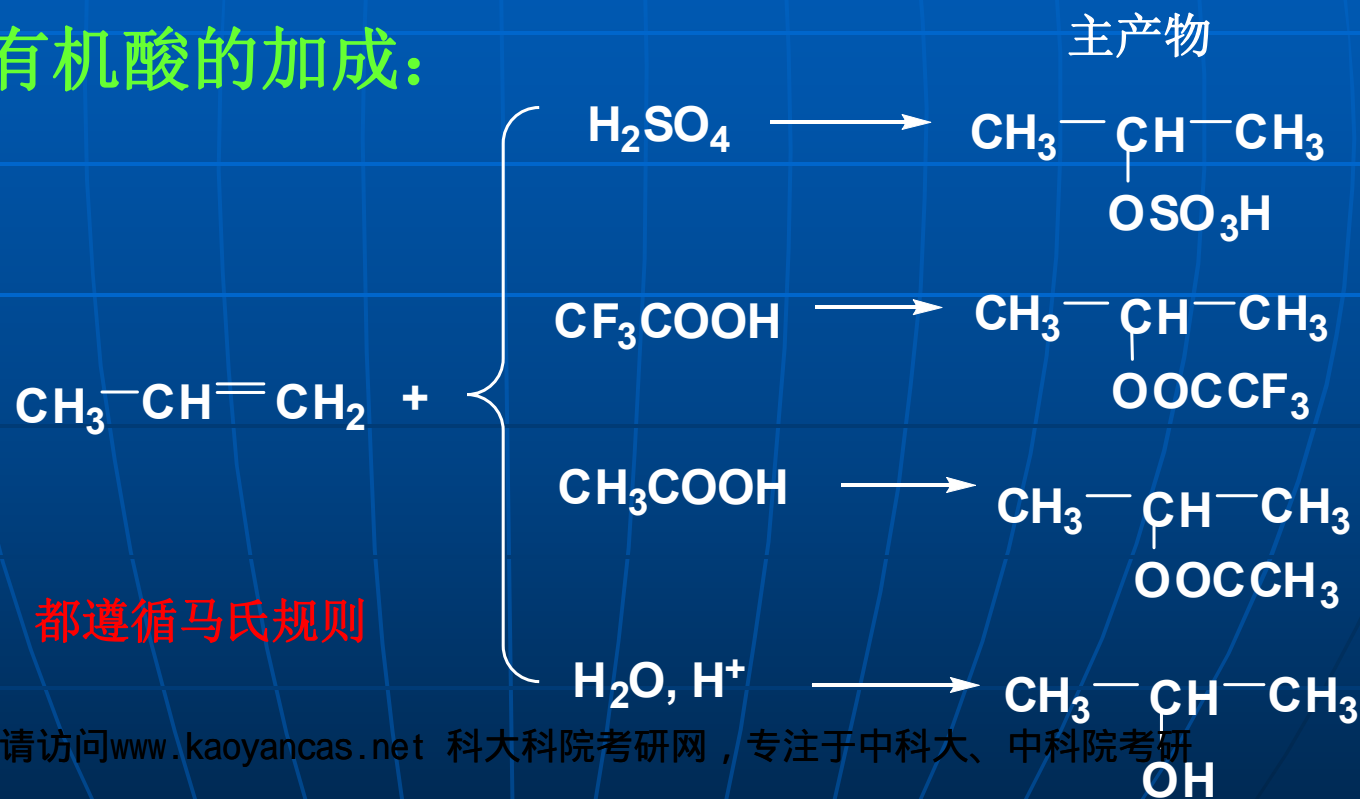
但产物以反式为主(反式 > 70%)

(2) 不对称烯烃 + HX 的取向：



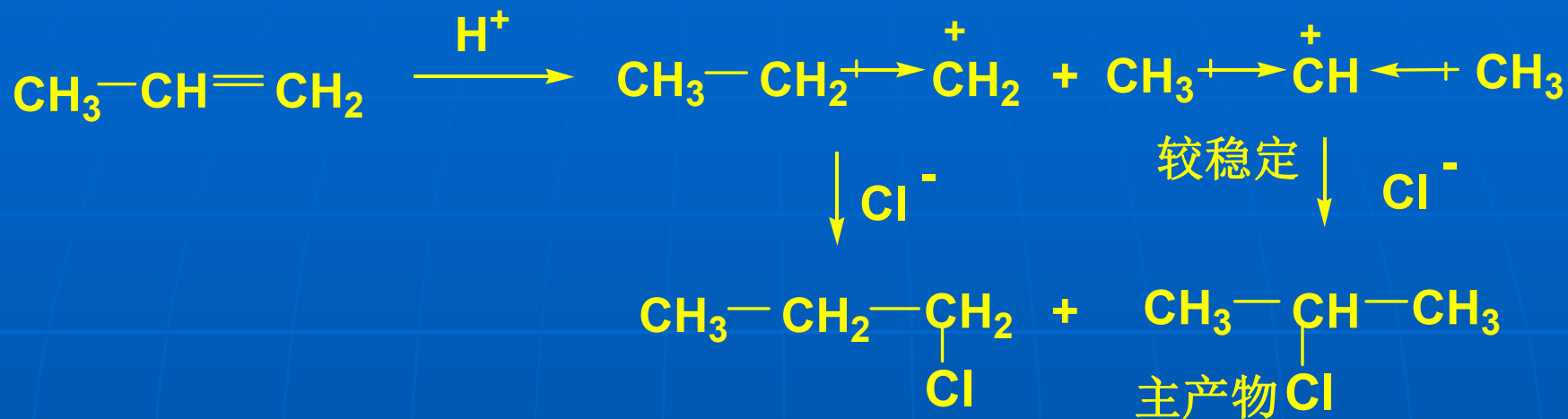
马氏规则 { H 加到双键含 H 较多的碳原子上 主产物
 X加到双键含 H 较少的碳原子上

其它无机、有机酸的加成：



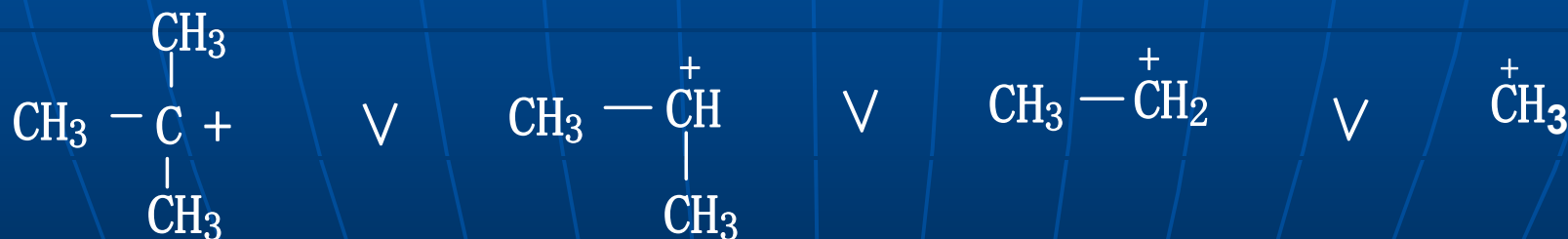
都遵循马氏规则

(3) 马氏规则的理论解释：



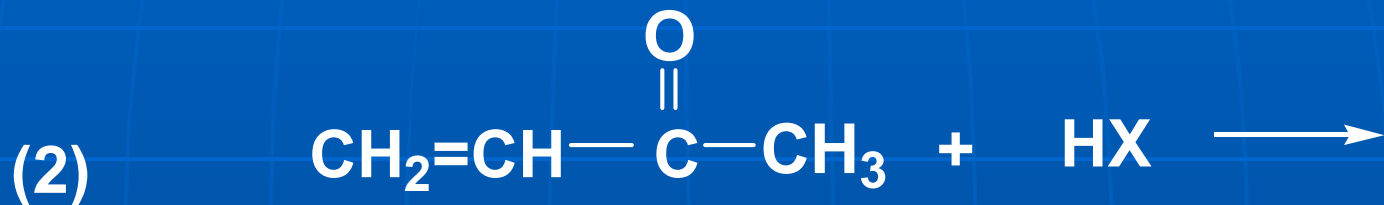
烷基的推电子作用，使连有较多烷基的正碳离子的电荷得到分散，故该正碳离子较稳定，生成该正碳离子的过渡态也较稳定----**EA**低----反应快----主产物

正碳离子的稳定性顺序：

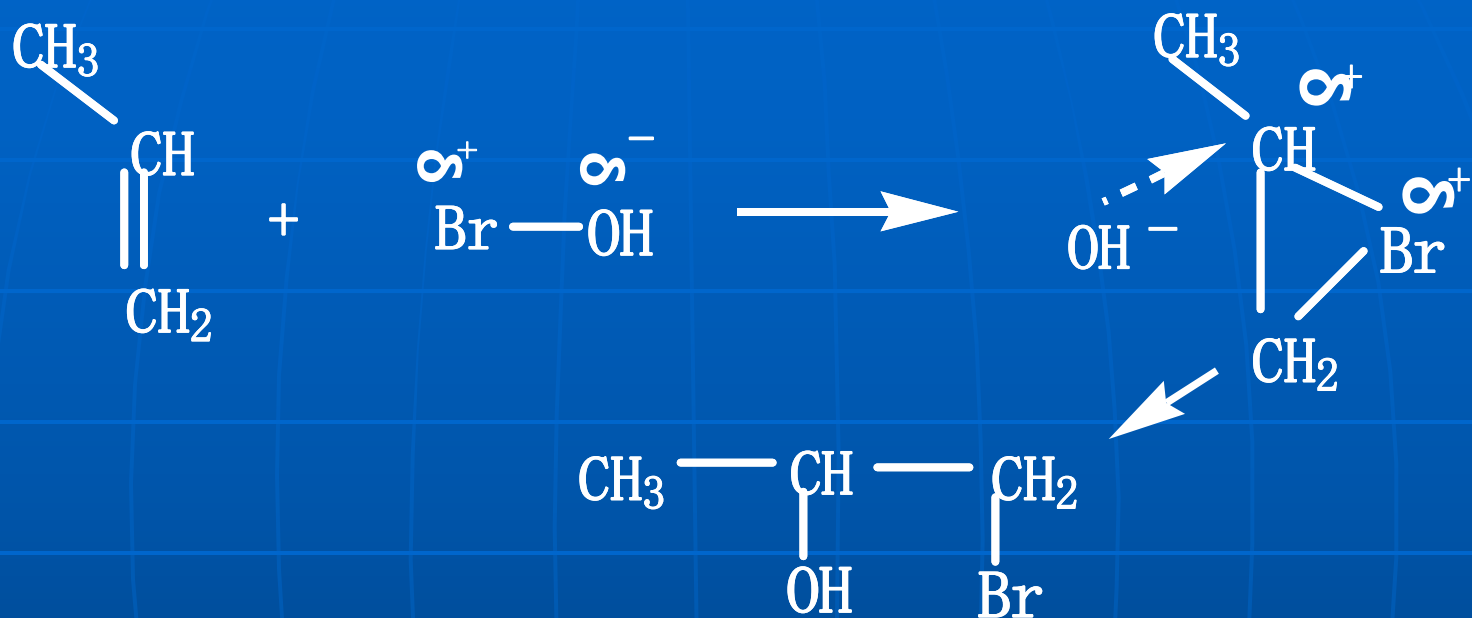


马氏规则的本质：正碳离子中间体的稳定性决定加成的取向

问题：判断下列烯烃加成反应的主产物



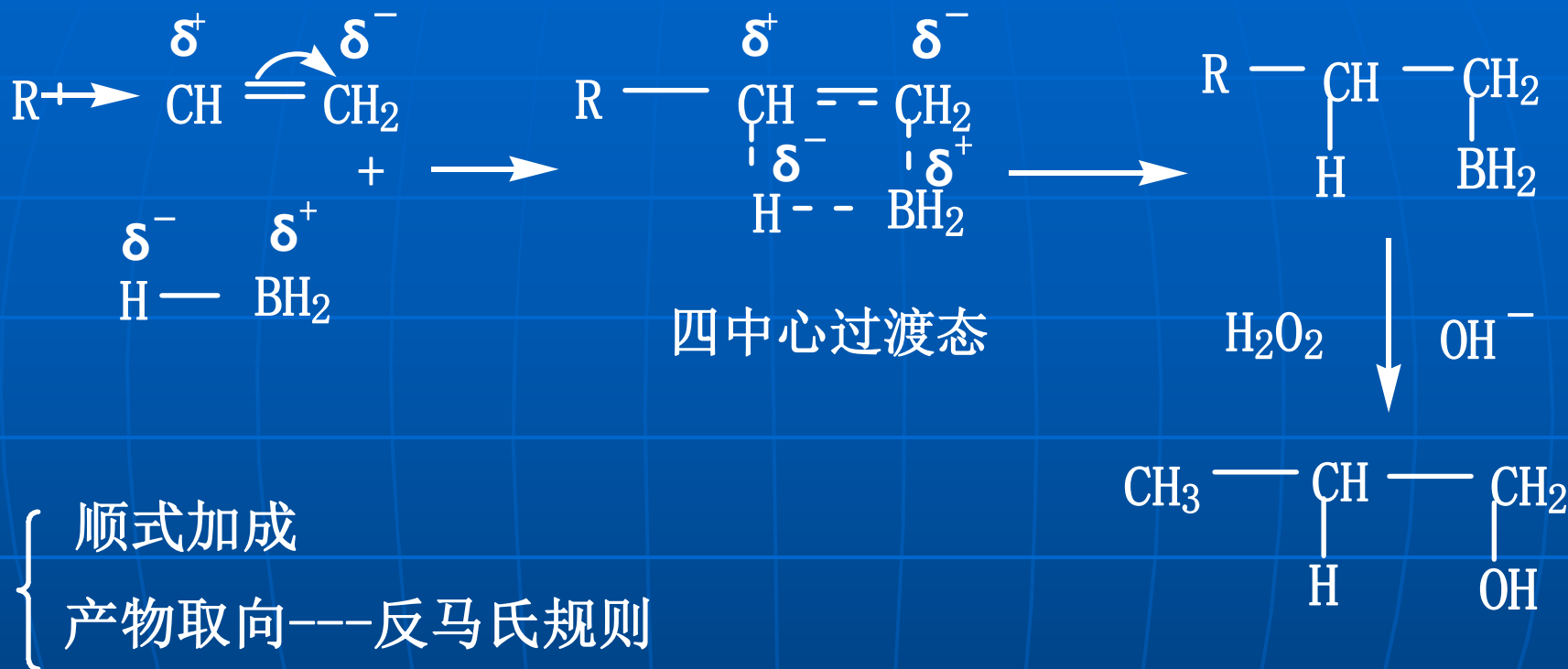
4、烯烃加次卤酸



反式加成
产物取向——符合马氏规则

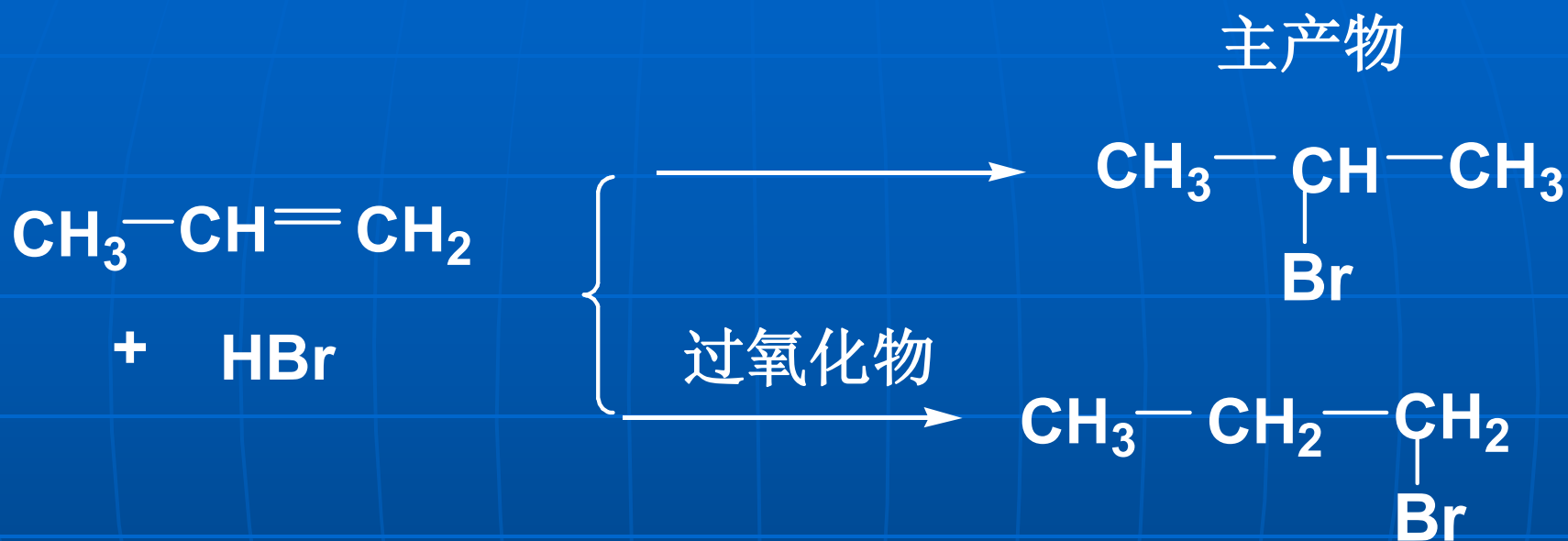
Br 加到含 H 多的碳原子上
OH 加到含 H 少的碳原子上

5、硼氢化-----氧化反应

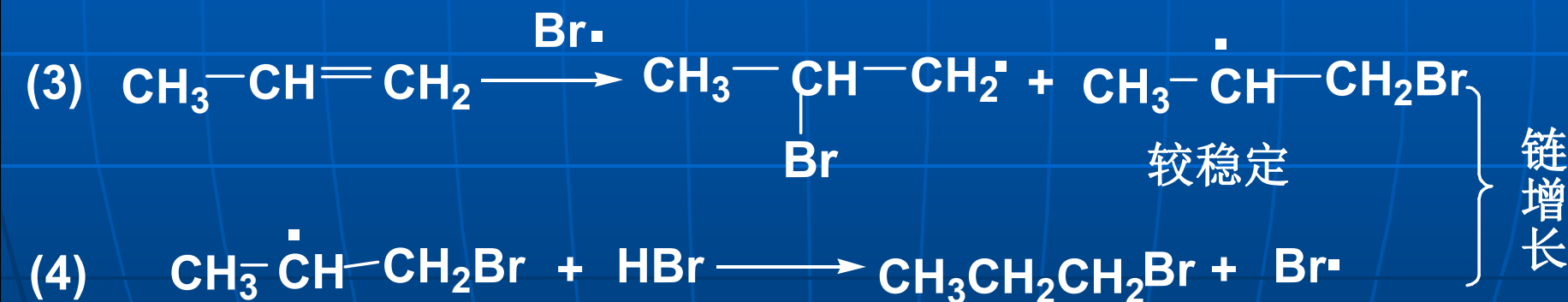
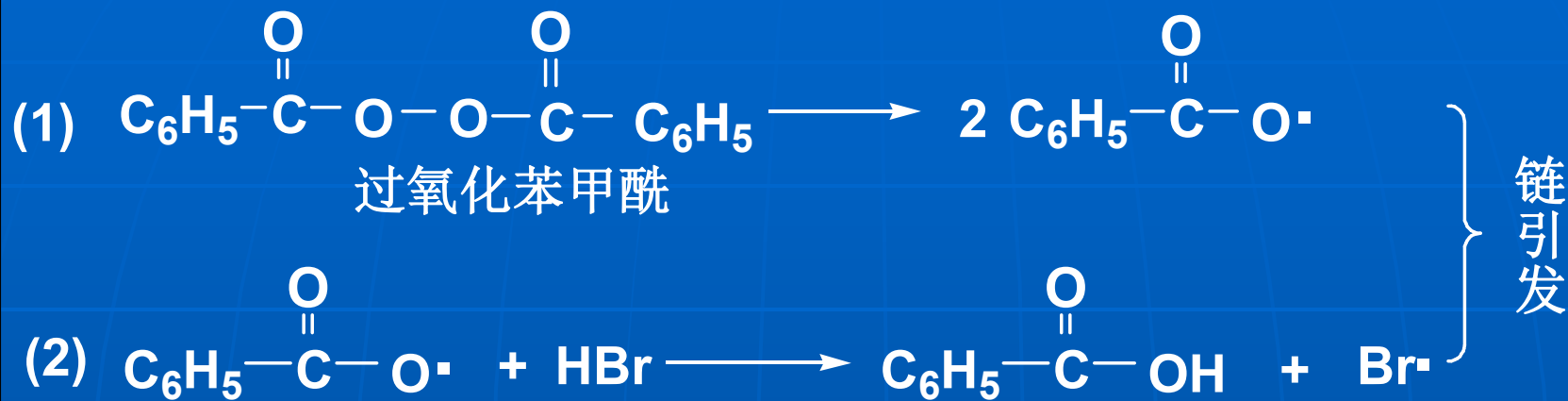


合成上非常有用：可合成其他方法得不到的醇
 简便、反应迅速、副产物少

6、烯烃的游离基加成反应



反应机理：



然后重复 (3)、(4)

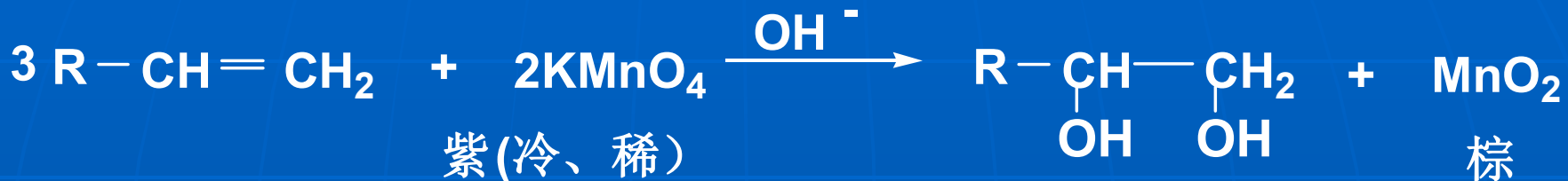
注意：只有HBr有过氧化物效应，其他HX都不能进行游离基加成

烯烃加成反应小结：

	历程	立体化学	产物取向
$\text{R-CH=CH}_2 +$	H_2 催化剂表面上的 游离基反应	顺式加成	
	X_2 环状正离子 中间体	反式加成	
	HX (其他酸) 正碳离子 中间体	反式为主	符合马氏规则
	HBr (过氧化物) 游离基历程		反马氏规则
	HOX 环状正离子 中间体	反式加成	符合马氏规则
	BH_3 (OH ⁻ /H ₂ O ₂) 四中心 过渡态	顺式加成	反马氏规则

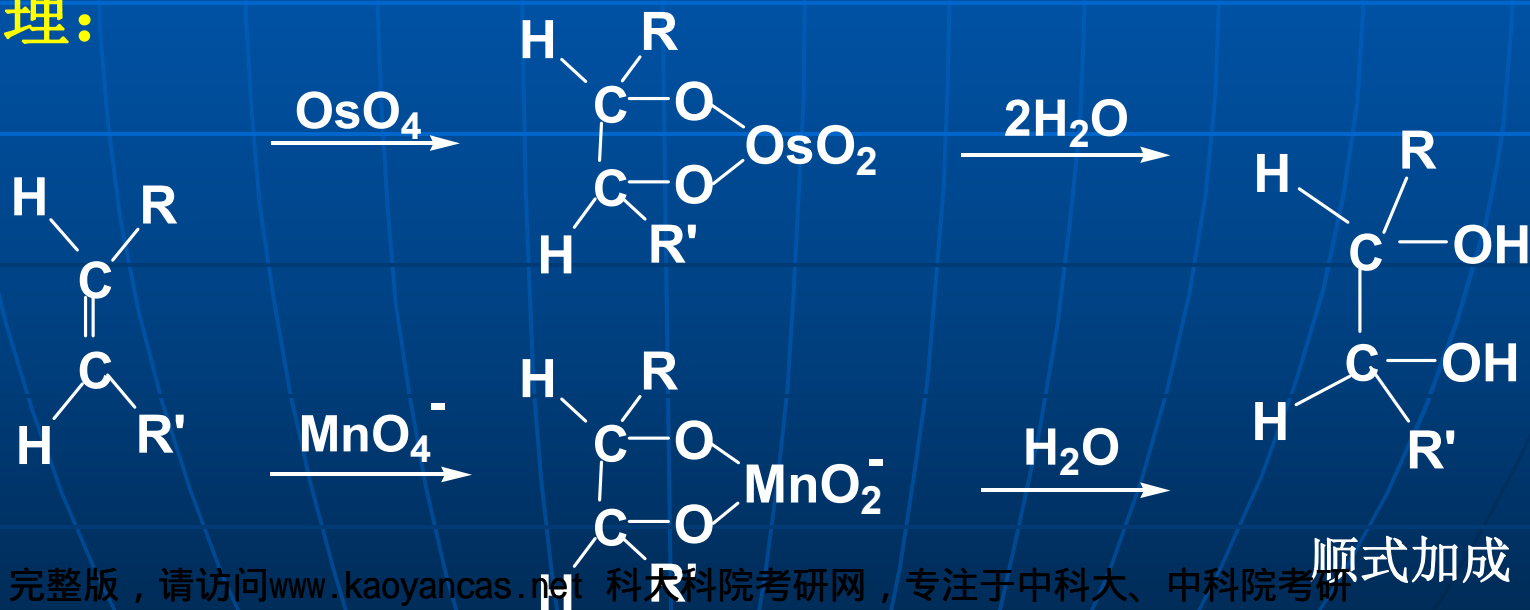
二、烯烃的氧化反应

1. 用高锰酸钾氧化

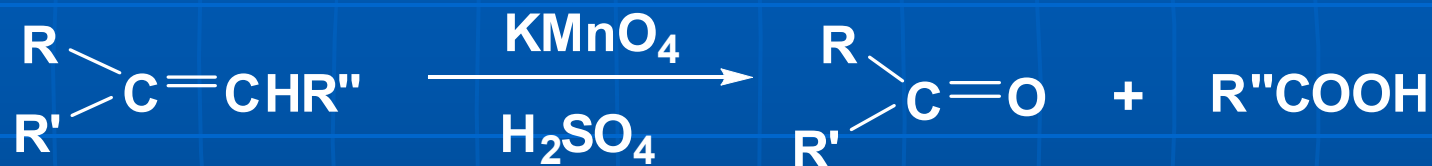


用于鉴定不饱和烃

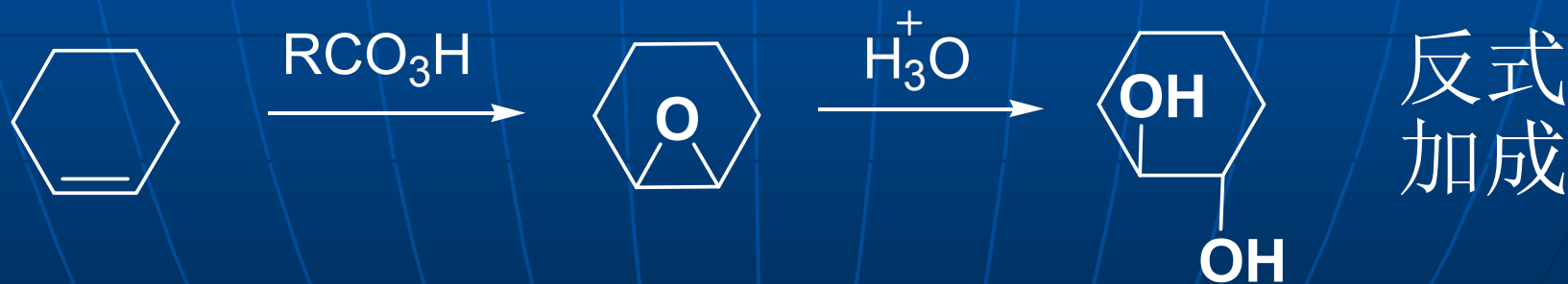
四氧化锇也有相似的反应，产率更高，但毒性大、试剂贵
反应机理：



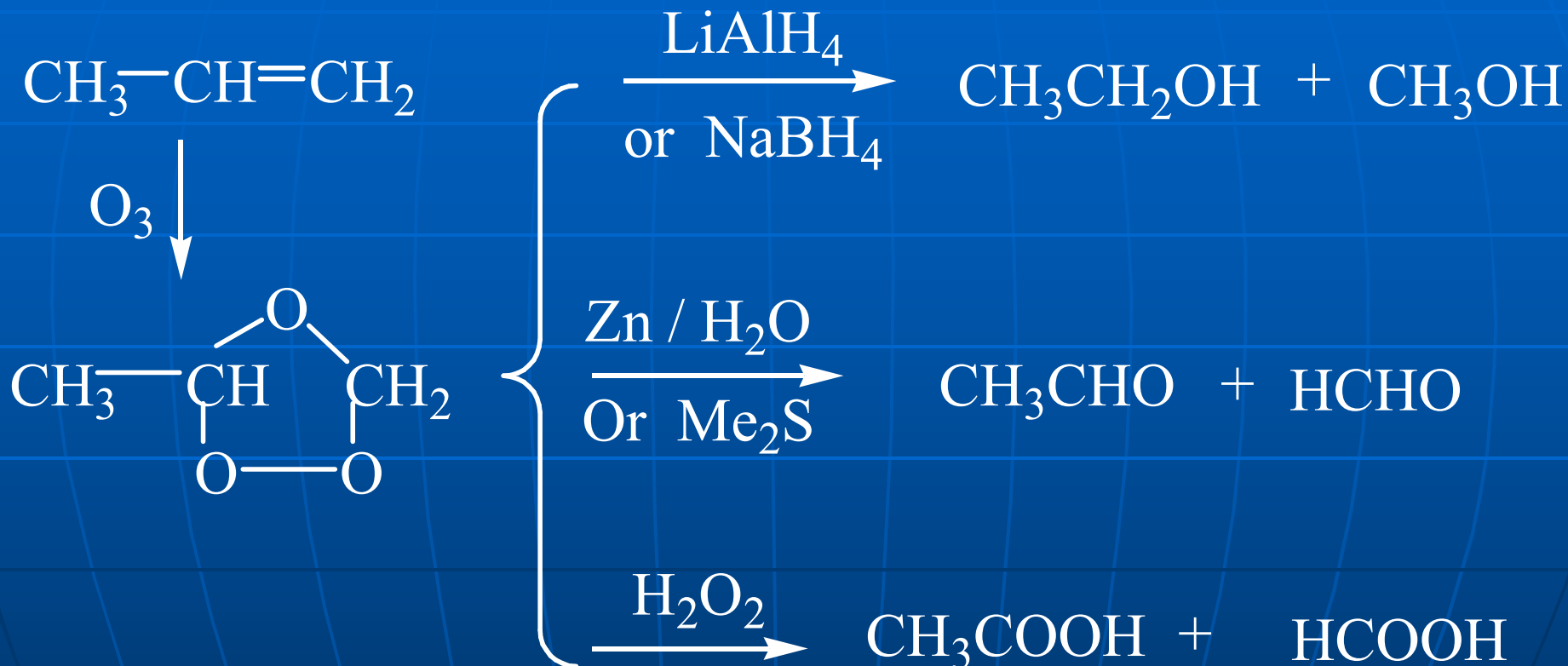
KMnO₄在酸性或加热条件下，可进一步氧化成C=C断裂的氧化产物



2. 过氧酸氧化



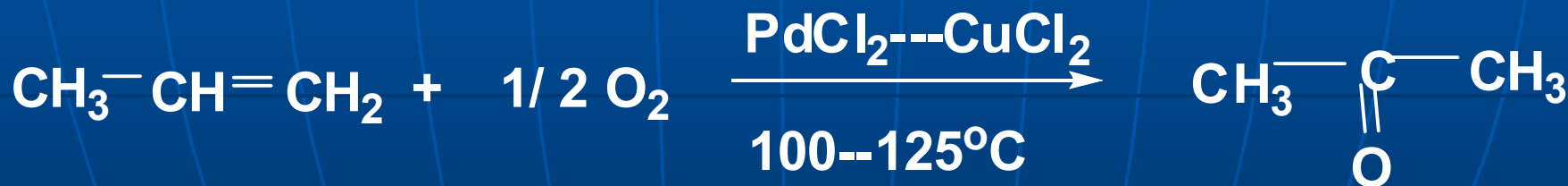
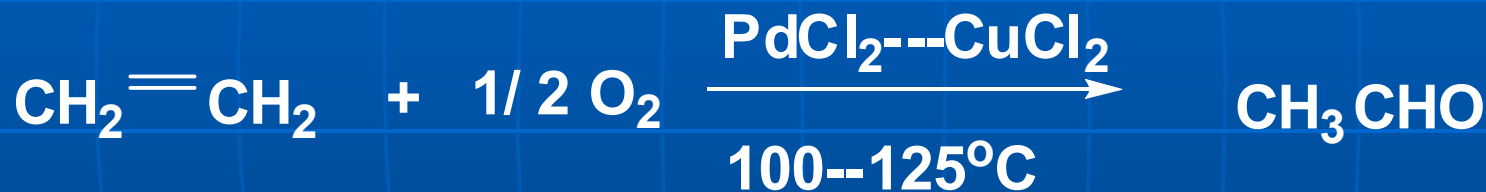
3. 臭氧化反应



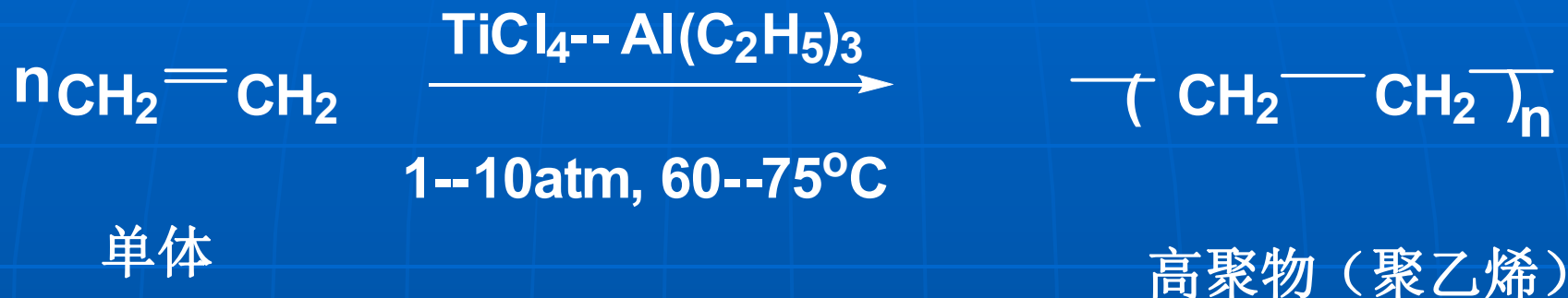
4. 控制氧化



环氧乙烷



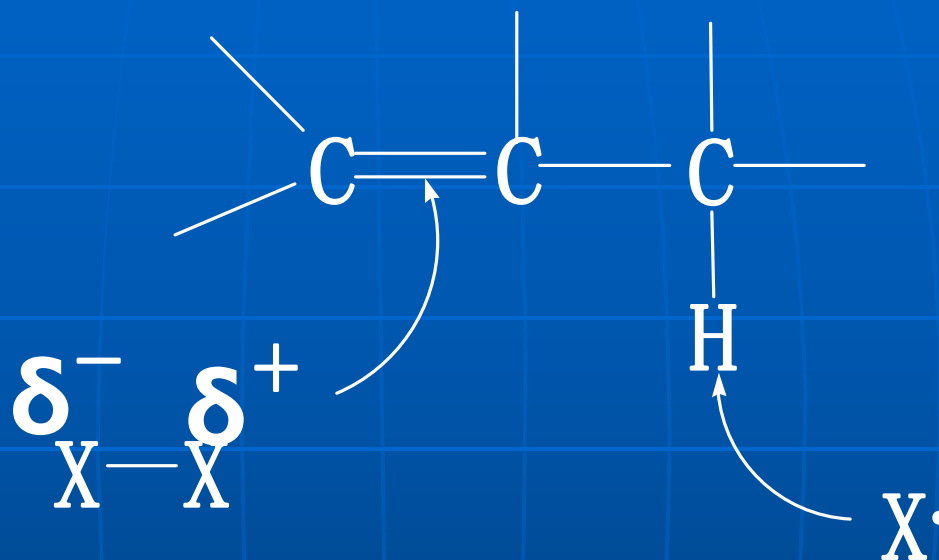
三、聚合反应（自身加成）



催化剂(K. Ziegler and G. Natta)

四、 α -活性氢的反应：

1. 卤代



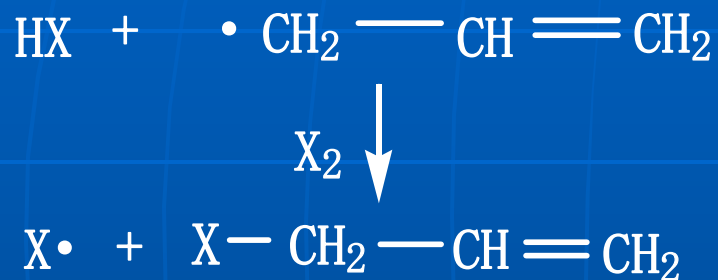
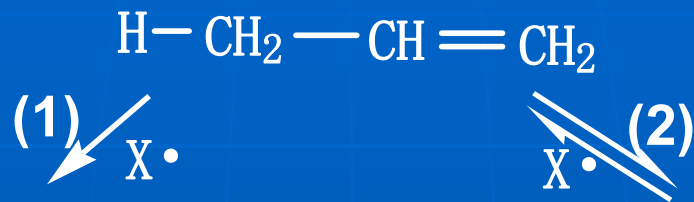
低温，离子型进攻

高温，游离基型进攻

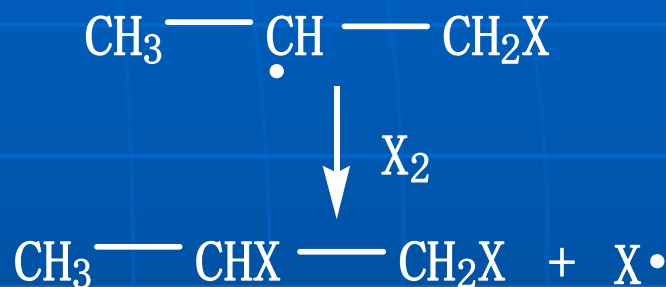
加成反应

α -取代反应

高温下， $X_2 \longrightarrow 2X\cdot$ 可与丙烯按两种途径反应：



α -卤代产物



双键加成产物

按途径**(1)**：生成的
稀丙基游离基极稳定，
一旦生成便最终生成
 α -卤代丙烯

按途径**(2)**：生成的
 2° 游离基高温下不稳定，
分解而重新回到
丙烯。

游离基稳定性：烯丙游离基 $>$ 3°



故高温下主要生成 α - 卤代烯烃

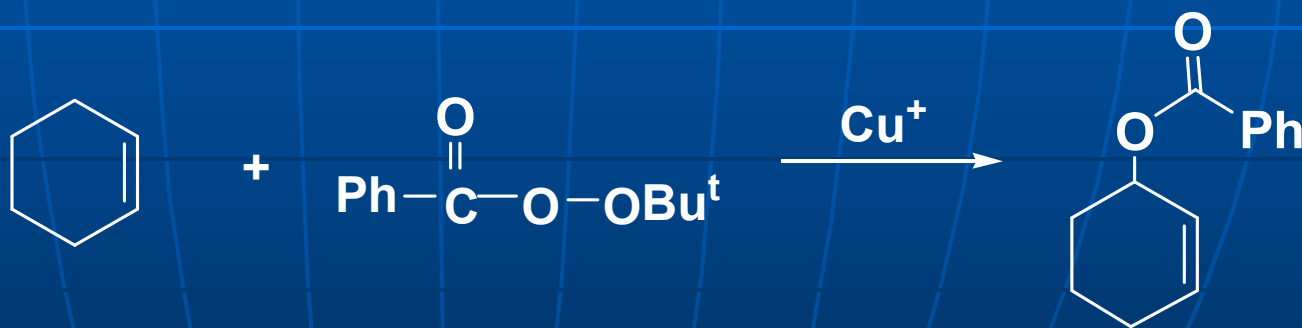
使用N-溴代丁二酰亚胺（NBS）为溴化剂，常温下也可制备 α -溴代烯烃：



NBS与取代中生成的溴化氢反应，
提供恒定的低浓度溴：



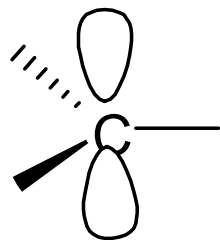
2. α -氧化



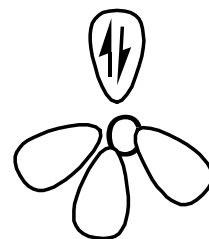
Kharasch--Sosnovosky 反应

3. 共轭效应和超共轭效应

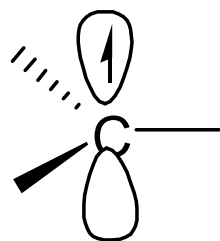
(1). 游离基的电子结构



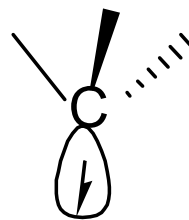
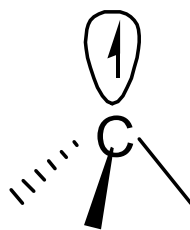
正碳离子



负碳离子



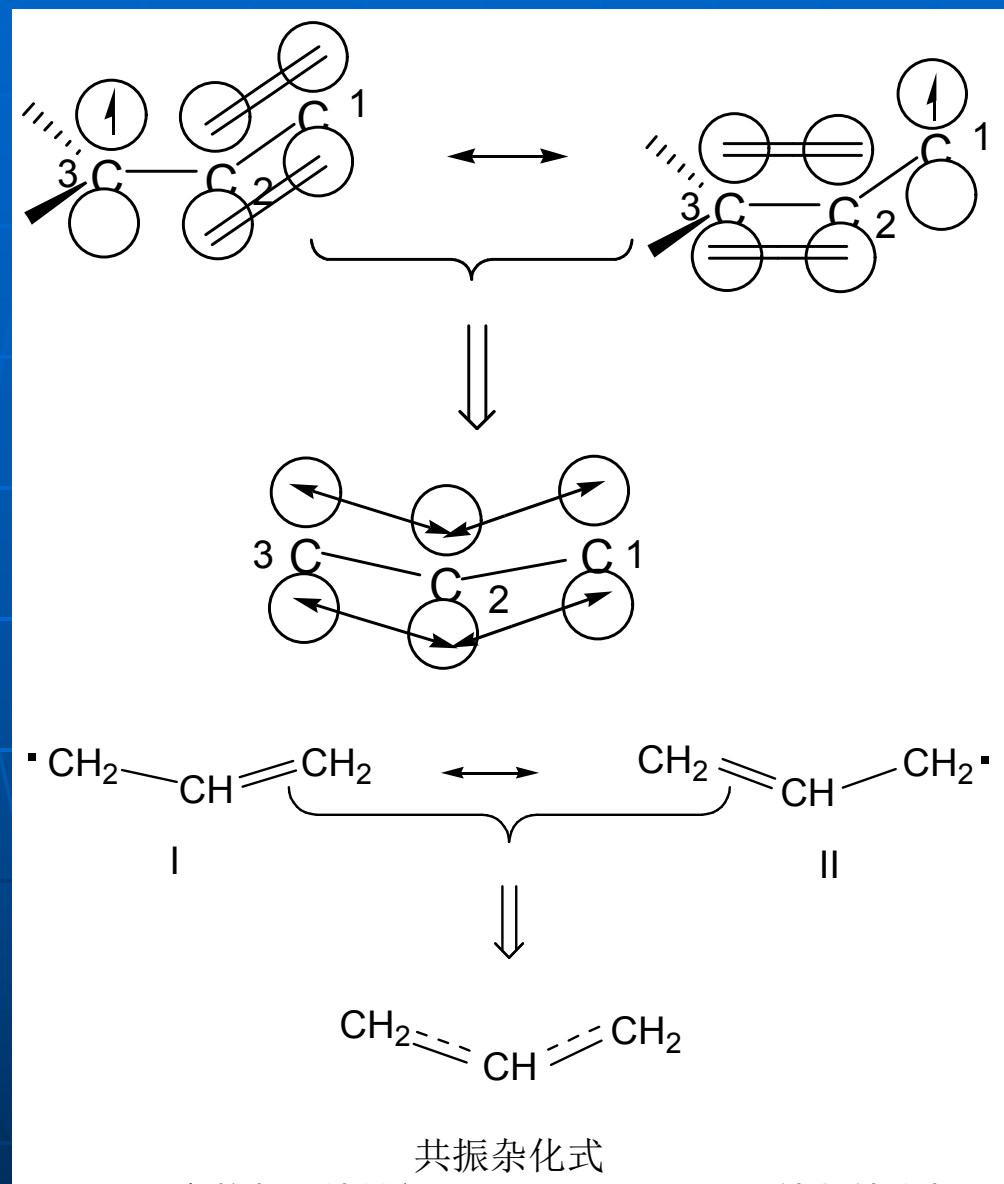
烷基、稀丙基



桥头碳(桥环化合物)



(2). 烯丙游离基的特别稳定性-----共轭效应 (P— π 共轭)

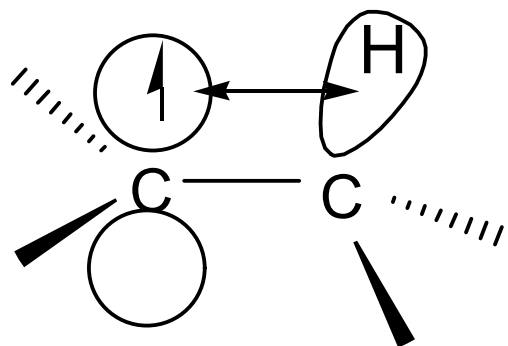


C2的P轨道等同地与C1和C3的P轨道交叠，生成两个连续的 π 电子云，电子可在三个核的范围内运动，由于电子的离域而使体系能量降低，故烯丙基游离基特别稳定。

这种由于电子的离域而使体系稳定化的作用称为共轭效应

(3). 游离基的稳定顺序-----超共轭效应

以乙基游离基为例：

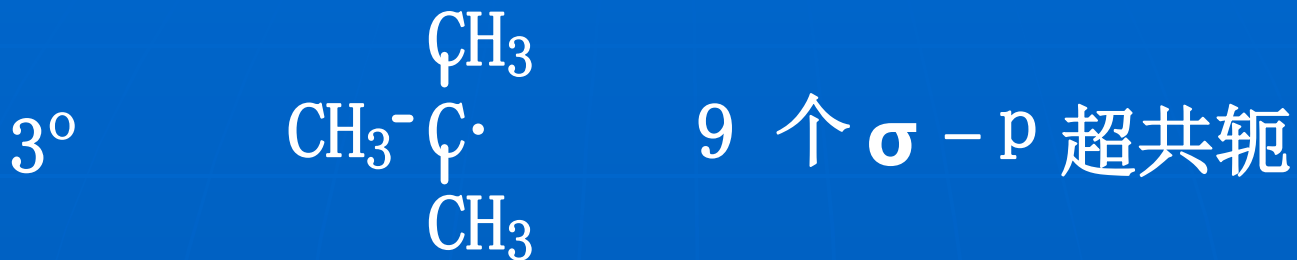


乙基游离基C原子上带单电子的P轨道
与邻位碳上的C-H σ 轨道部分交叠
电子可在2个C、1个H 核之间运动
这种电子的离域也能使体系稳定化

这种涉及 σ 键的离域作用称为超共轭

σ -P 轨道不平行，交叠较小，

故其稳定化作用不如P- π 共轭重要



故游离基的稳定顺序是：



六、烯烃的来源

主要来自石油裂解
也可用下列方法制备：

1、醇脱水



2、卤代烷脱HX



3、连二卤代烷脱X₂



The End

Thanks for Your Attentions