

# 第四章

## 烯 炔

(Alkene)

# 本章要点

一. 烯烃的结构、异构和命名

二. 烯烃的相对稳定性

三. 烯烃的反应

四. 诱导效应

五. 烯烃亲电加成反应历程

六. 烯烃的制备

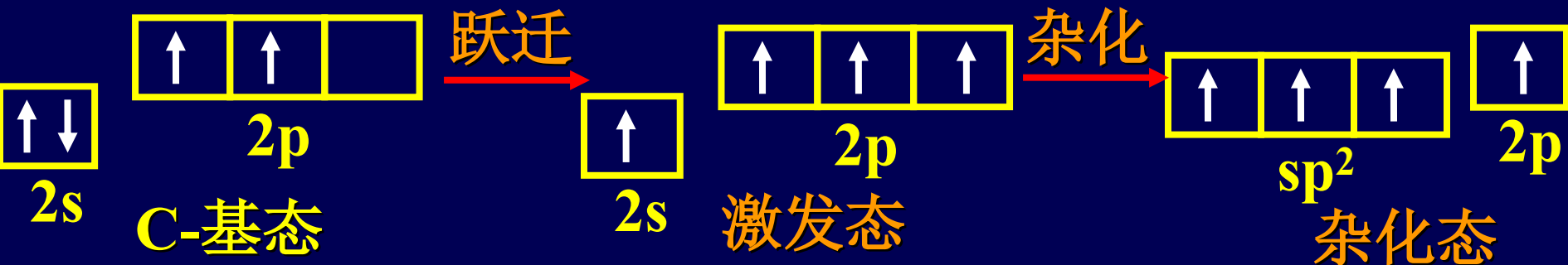
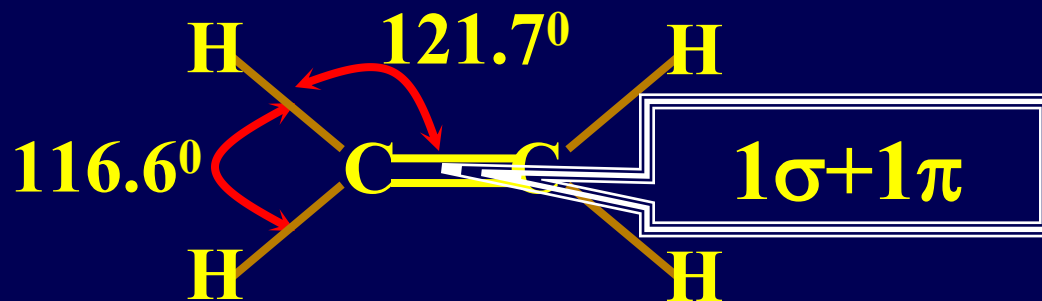
# 一. 烯烃的结构、异构和命名

## 1. 烯烃的结构

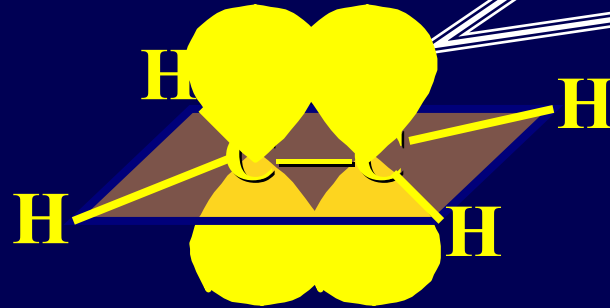
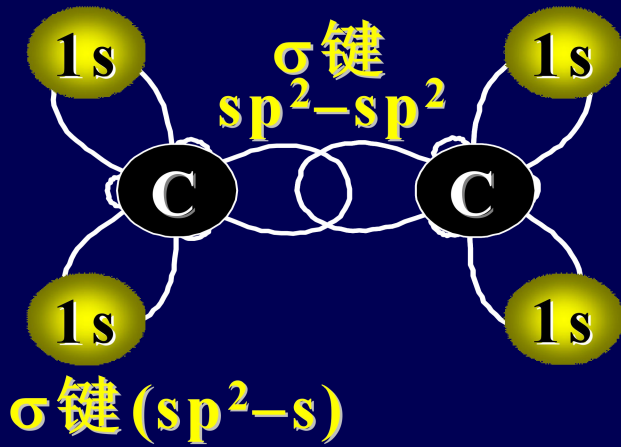
实验测定：平面分子

杂化轨道理论：

$sp^2$ 杂化——C=C双键



# π键和σ键的空间关系

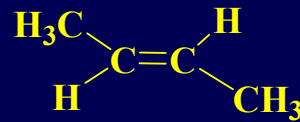
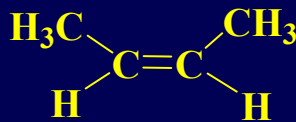
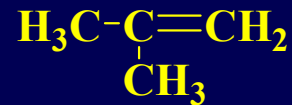


π键特点——  
肩并肩式交叠，  
重叠小、不牢固、  
不能沿键轴旋转。

π键的极化度大，具有较大的流动性及反应活性。

## 2. 烯烃的异构

例：丁烯



碳链异构

双键位置不同引起的异构

立体异构（顺、反异构）

构造异构

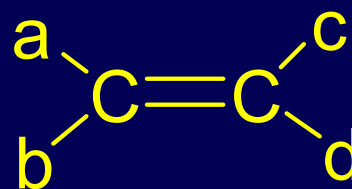
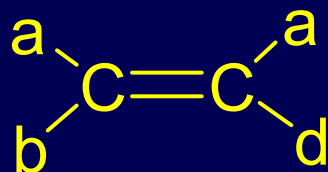
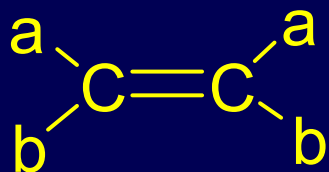
构型异构

## 产生顺反异构的必要条件

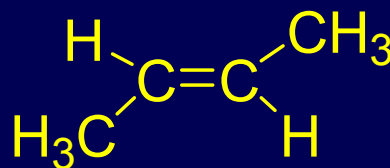
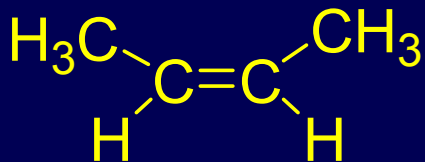
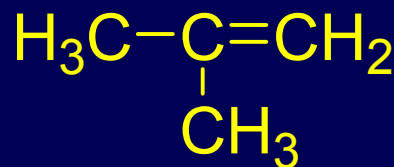
①分子中存在限制旋转的因素，如：双键

②每个双键C，分别连两个不同的基团

例：



例：丁烯



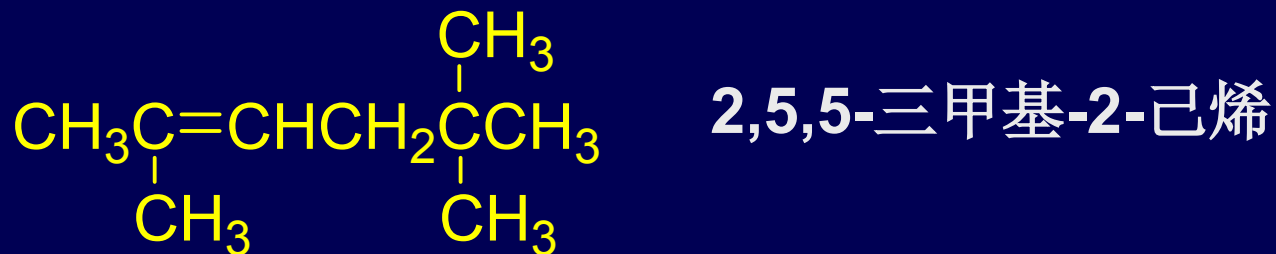
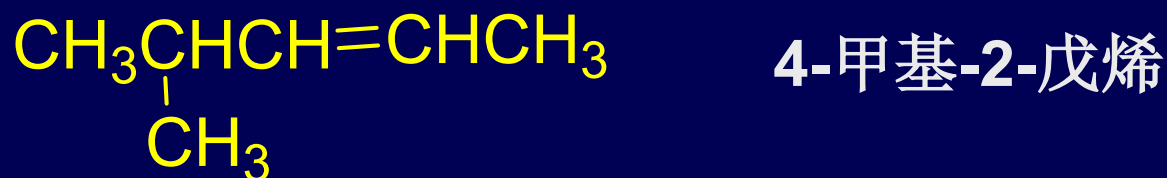
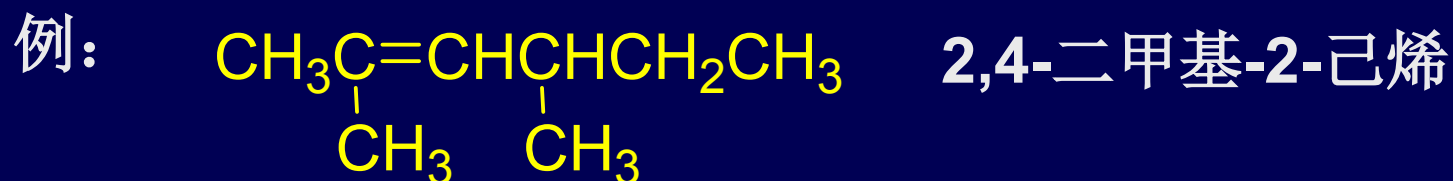
## 3. 烯烃的命名 (IUPAC)

规则：a. 选主链：选择含双键的最长碳链作主链，称某烯。

b. 编号：从靠近双键的一端开始编号。

c. 确定取代基、双键的位置。

d. 写法





1-十五碳烯

### a. 烯基命名



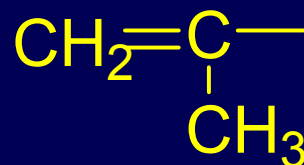
乙烯基



烯丙基



丙烯基



异丙烯基



1-丁烯基

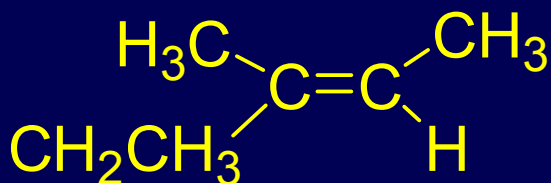
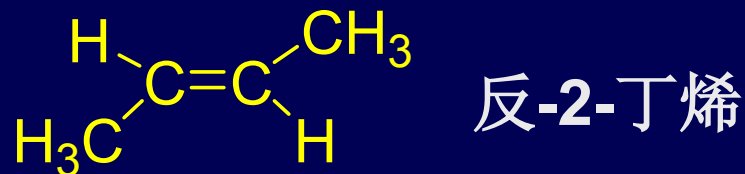
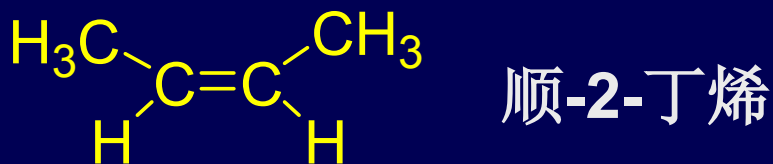


2-丁烯基

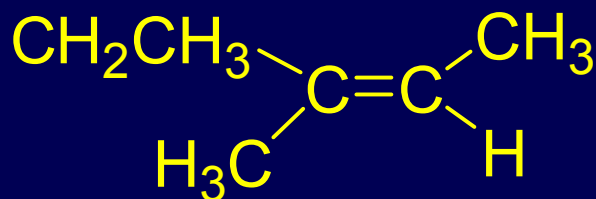
### b. 顺反异构命名

顺型：两个碳上的相同基团在双键同侧的为顺型。

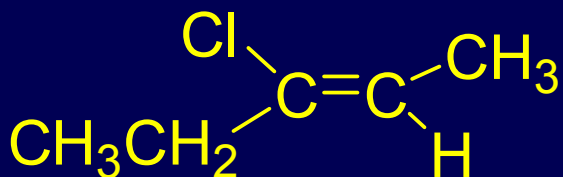
反型：两个碳上的相同基团在双键异侧的为反型。



顺-3-甲基-2-戊烯



反-3-甲基-2-戊烯



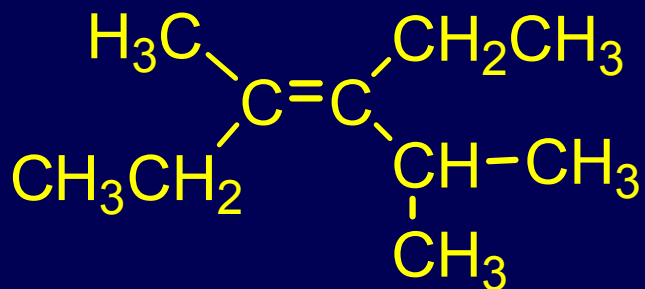
(Z)-3-氯-2-戊烯

### c. Z, E命名

**Z型**：按次序规则，两个碳上的较优基团在双键同侧的为Z型。

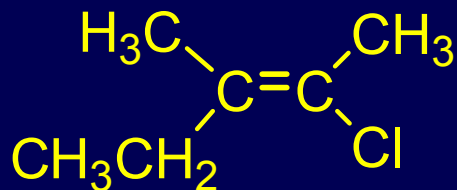
**E型**：按次序规则，两个碳上的较优基团在双键异侧的为E型。





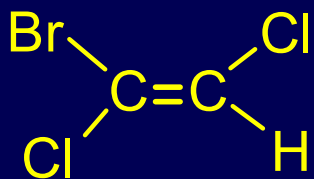
反-2,4-二甲基-3-乙基-3-己烯

(Z) -2,4-二甲基-3-乙基-3-己烯



(Z) -3-甲基-2-氯-2-戊烯

顺-3-甲基-2-氯-2-戊烯

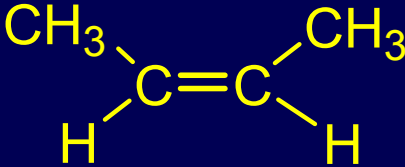


(Z) -1,2-二氯溴乙烯

## 二. 烯烃的相对稳定性

结论：① 反式异构体较顺式异构体稳定。

② 双键碳原子上取代基多的烯烃较稳定。

例：	燃烧热	氢化热
	2711	118.9
	2708	114.7

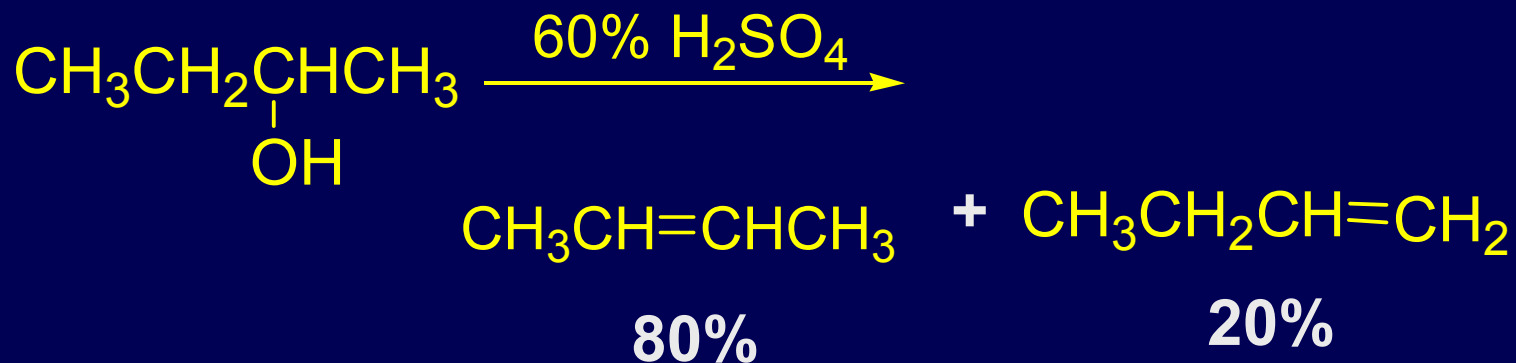
燃烧热及氢化热数值越小越稳定。



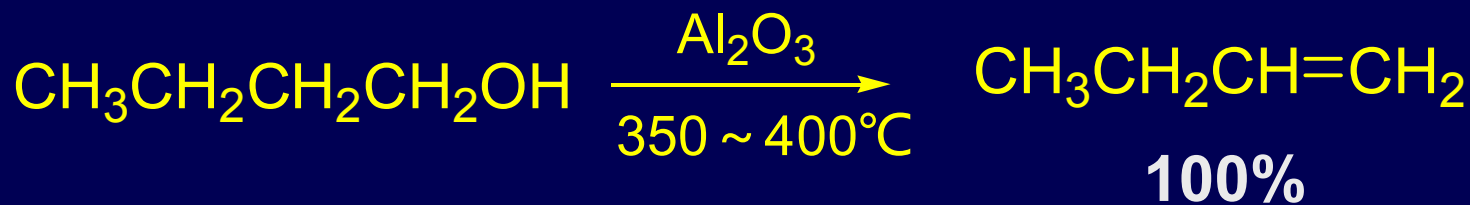
### 三. 烯烃的制备

#### 1. 醇脱水

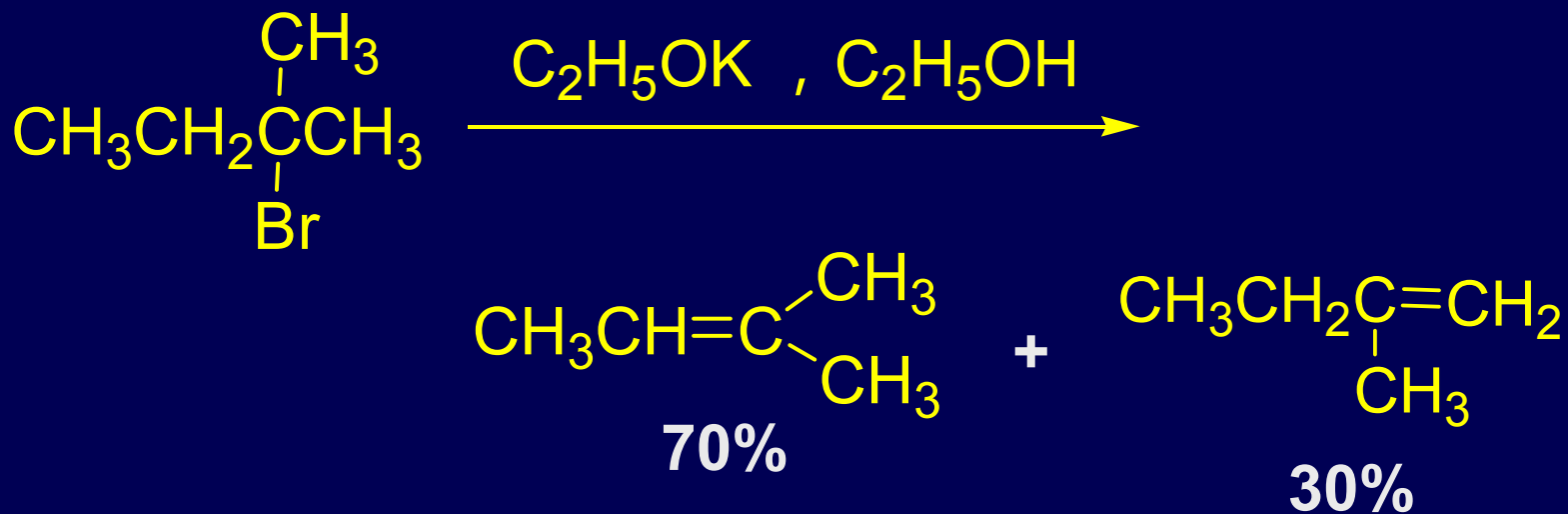
醇在酸（硫酸或磷酸）催化下，加热脱水生成烯烃。



在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化下高温气相脱水。

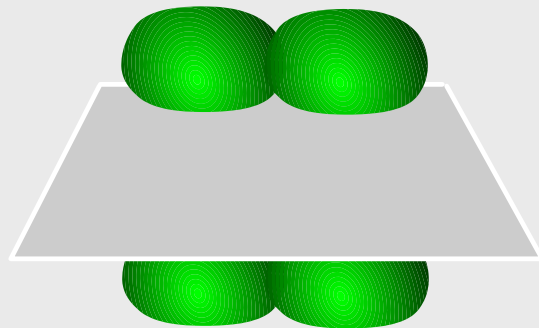
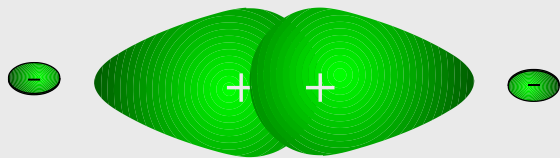


## 2. 卤代烷脱氢卤



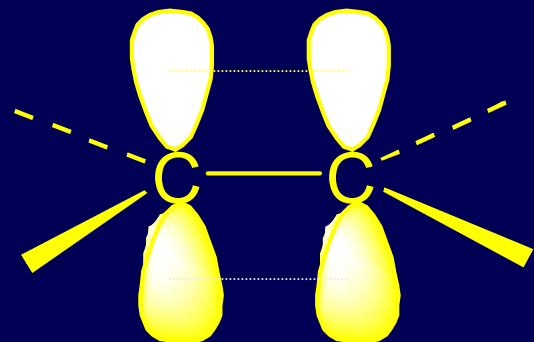
不论醇脱水还是卤代烷脱氢卤都得扎衣切夫烯烃。

# 四. 烯烃的反应



	$\sigma$ 键	$\pi$ 键
键的形成情况	a. 成键轨道沿轴向在直线上相互重叠。	a. 成键轨道对称轴平行，从侧面重叠。
电子云的分布情况	a. $\sigma$ 电子云集中于两原子核的连线上，呈圆柱形分布。 b. $\sigma$ 键有一个对称轴，轴上电子云密度最大	a. $\pi$ 电子云分布在 $\sigma$ 键所在平面的上下两方，呈块状分布。 b. 只有对称面，对称面上的电子云密度最小
键的性质	a. 键能：较大。 b. 键的可极化度：较小	a. 键能：较小。 b. 键的可极化度：较大

概述:



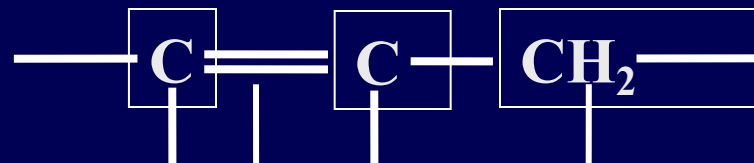
结构特点:

含有双键, 一个  $\sigma$  键一个  $\pi$  键。

$\pi$  键较弱, 易被打开, 加两个原子或原子团转变为  $\sigma$  键。

典型反应是加成反应。

由于烯键是富电子键, 所以容易与亲电试剂发生加成反应。



π键的反应

α-氢的反应

亲电加成

自由基加成

催化氢化

氧化反应

聚合反应

加HX

加卤素

加H<sub>2</sub>O

加HOX

硼氢化

高锰酸钾氧化

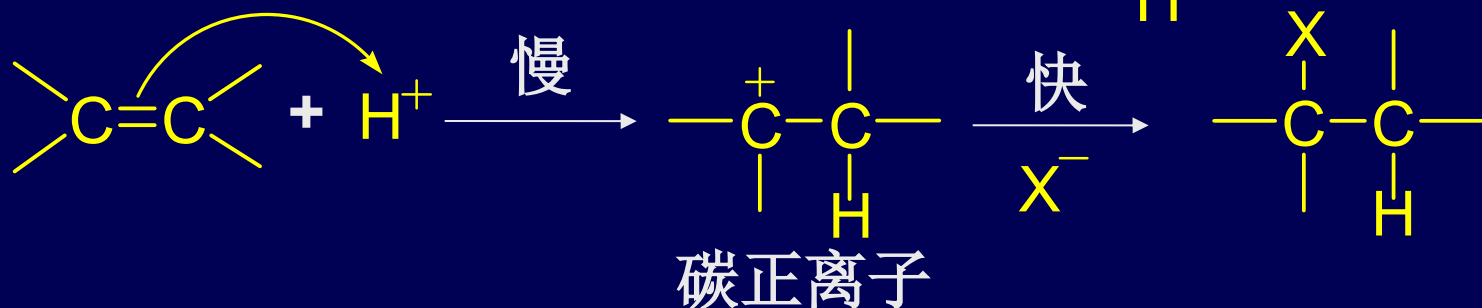
臭氧化

# (一) 亲电加成反应

## 1. 加卤化氢



### ①. 机理



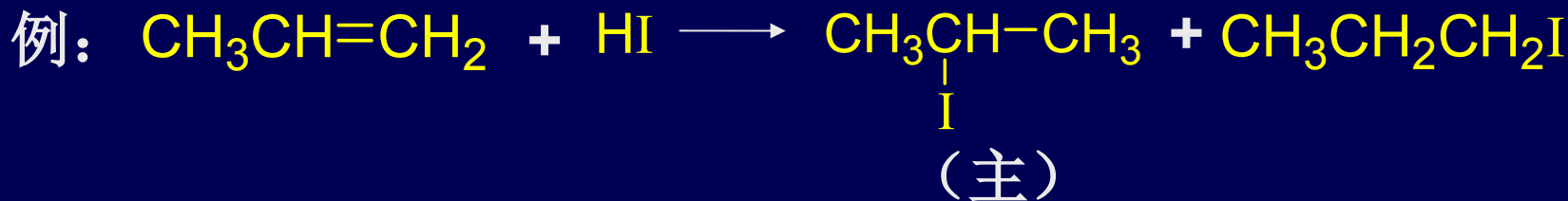
在慢步骤中发生亲电试剂进攻双键碳，所以叫亲电加成反应。

### ②. HX 的反应活性

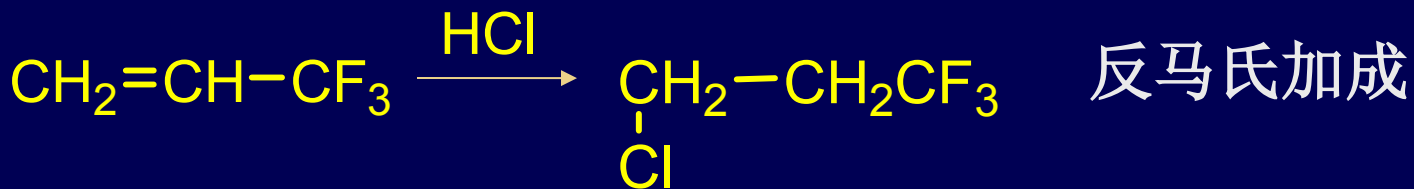
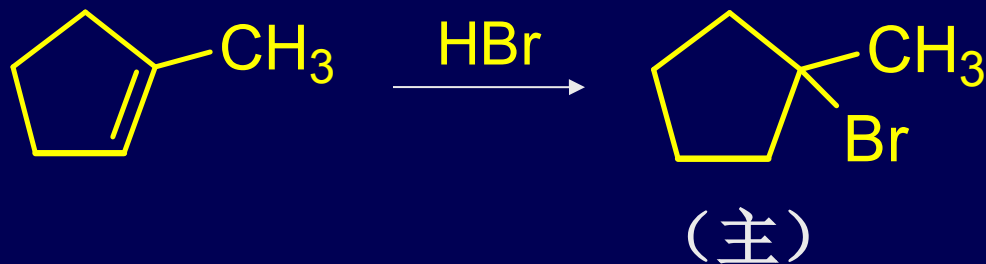
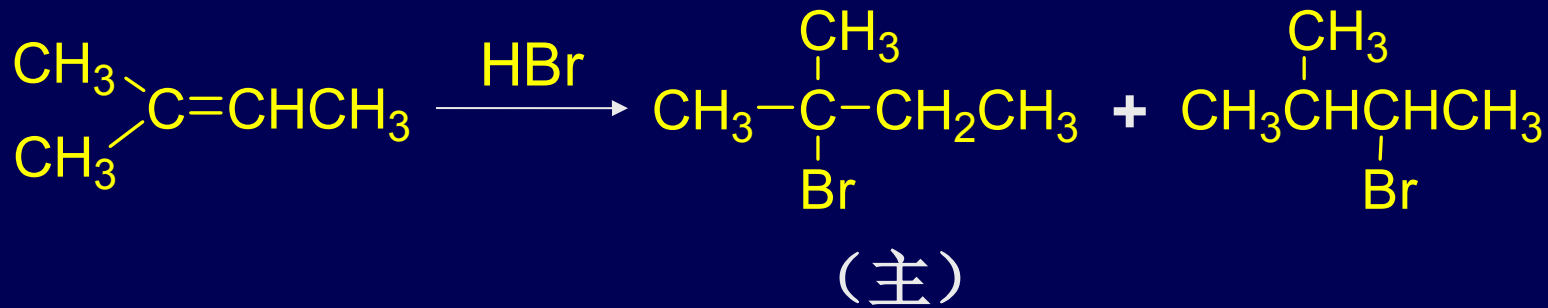


### ③. 加成取向

符合马氏规则：氢总是加在含氢较多的双键碳上。

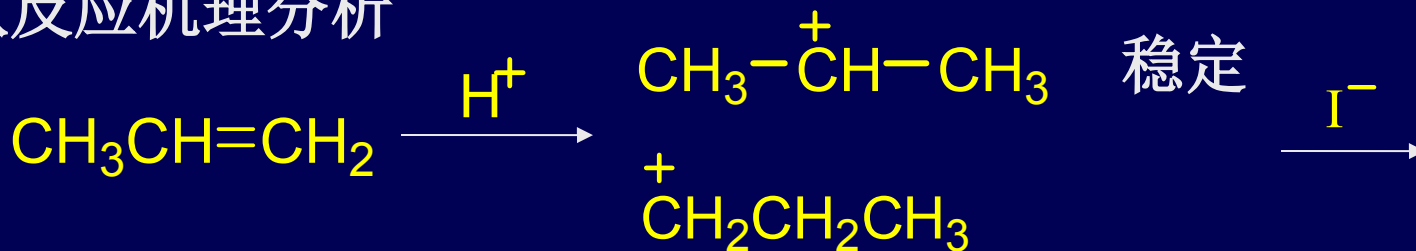


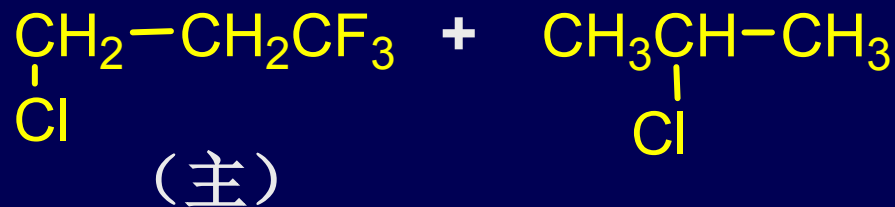
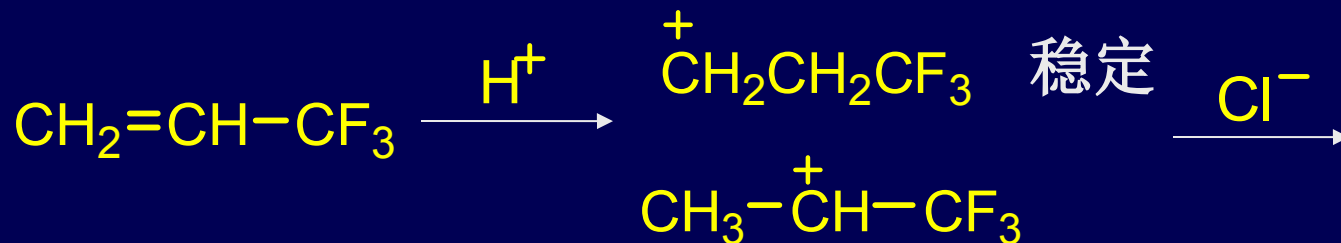
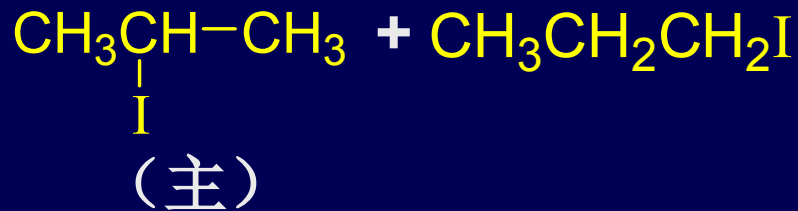




什么情况是马氏加成？什么情况是反马氏加成？

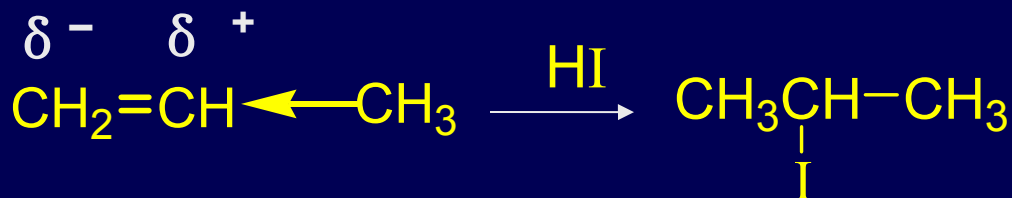
a. 从反应机理分析

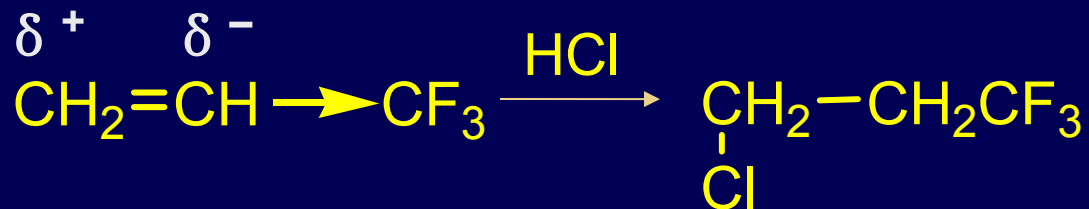




结论：反应的主要产物是稳定的碳正离子形成的产物。

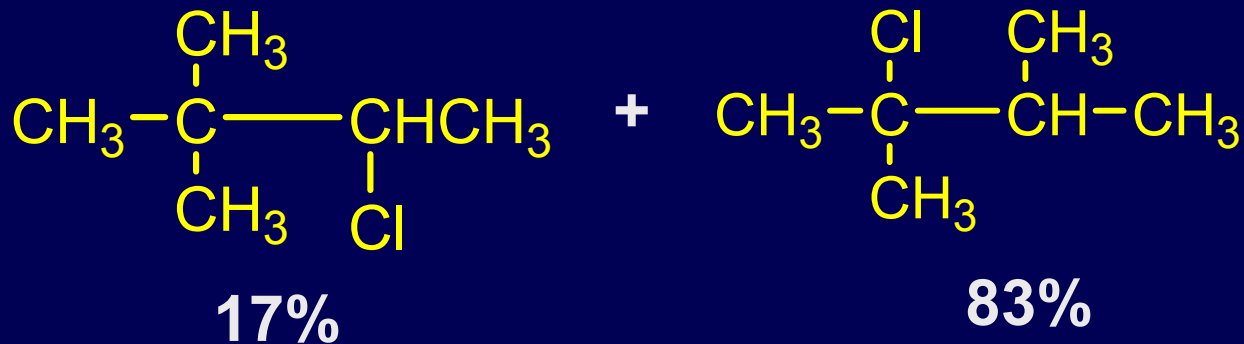
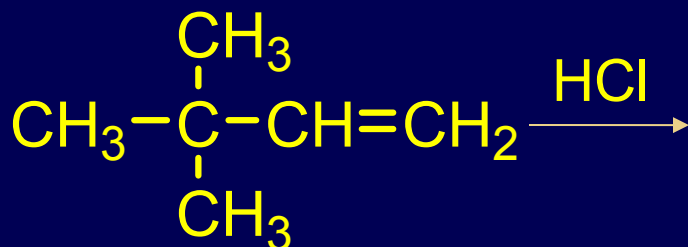
b. 从烯烃分子中双键碳上电子云偏转情况分析

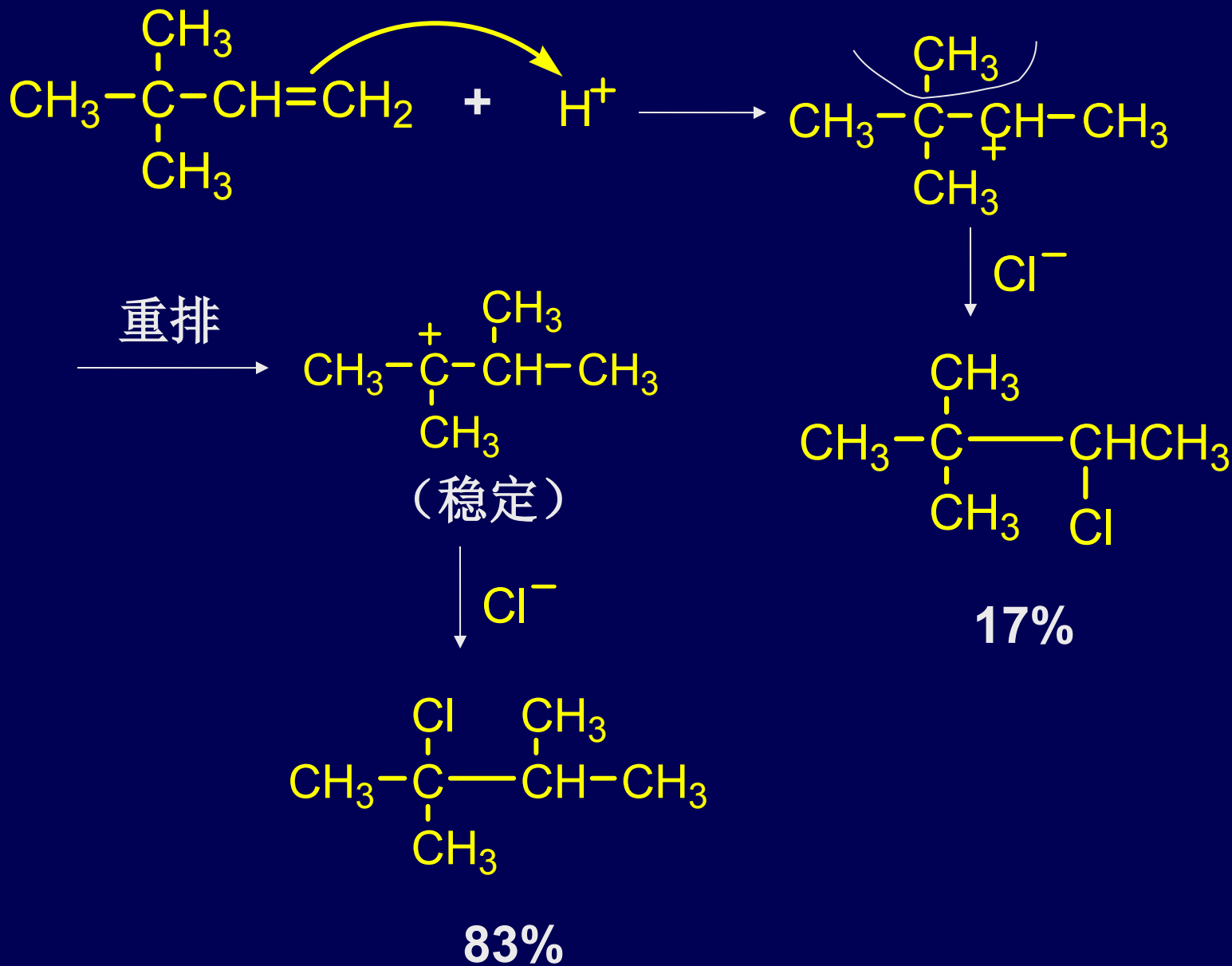




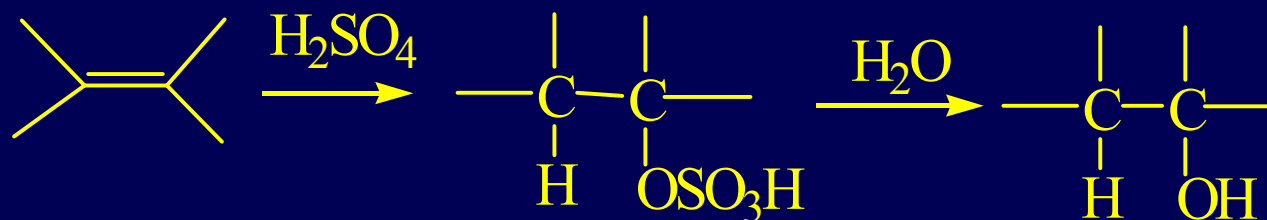
注意：烯烃加卤化氢，反应中间体是碳正离子，由于稳定性不同，反应变的复杂。

例：



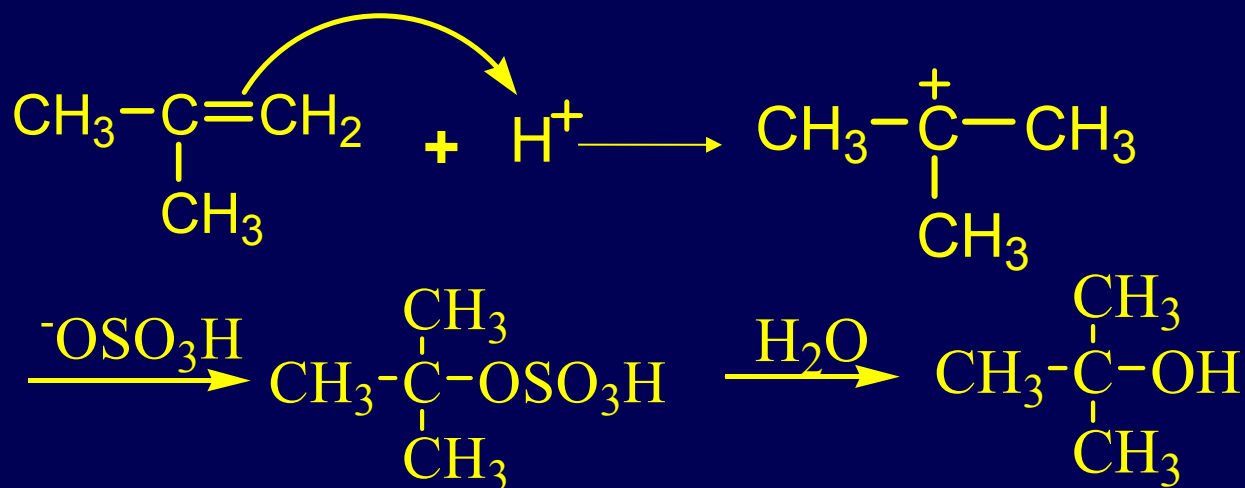


## 2. 硫酸的加成 —— 间接水合制醇

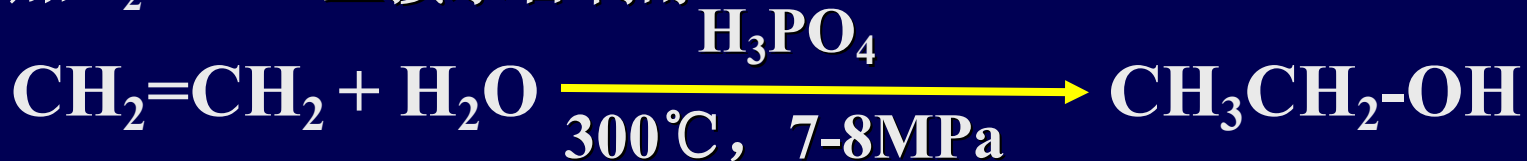


a. 常用催化剂:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ . 符合马氏加成

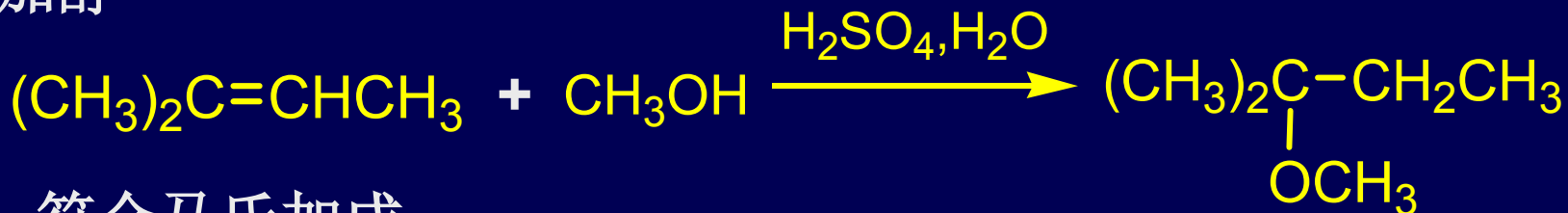
c. 机理 亲电加成



加 $\text{H}_2\text{O}$ ——直接水合制醇

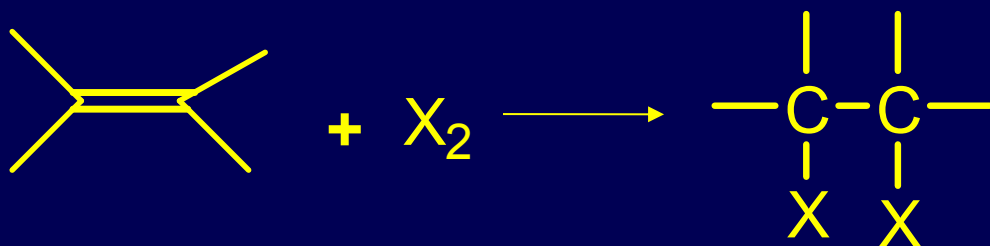


### 3. 加醇



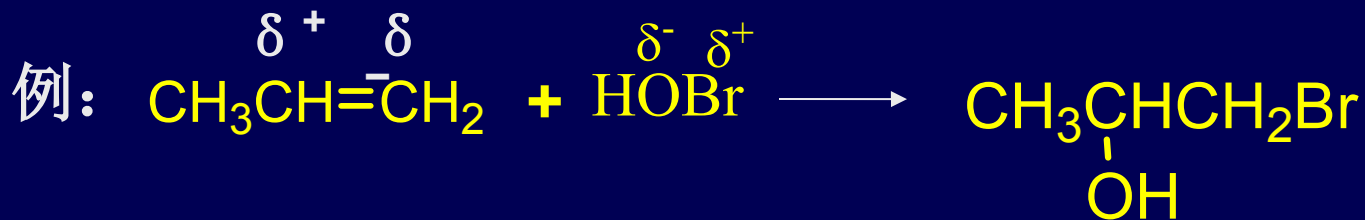
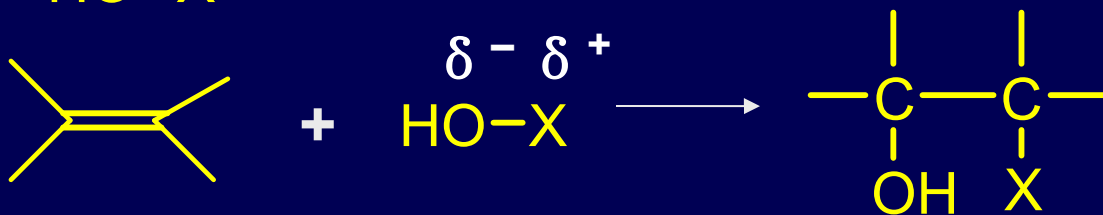
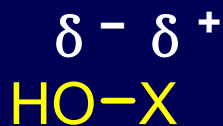
符合马氏加成

### 4. 加卤素



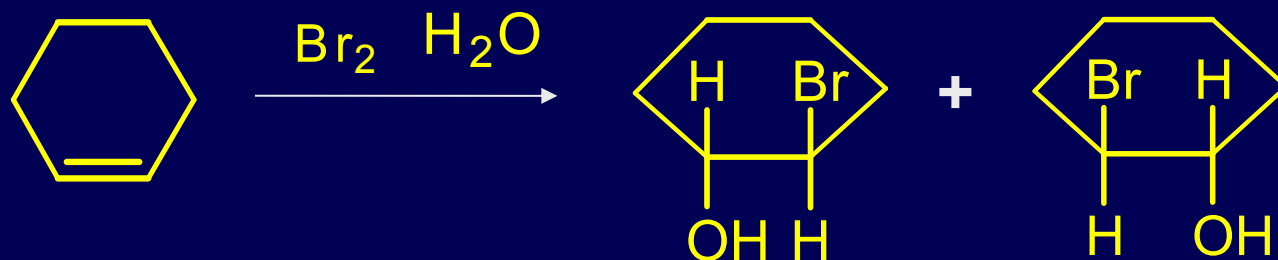
a. 反应活性  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$  (通常指  $\text{Cl}_2$ 、 $\text{Br}_2$ )

## 5. 加次卤酸（卤素水溶液）



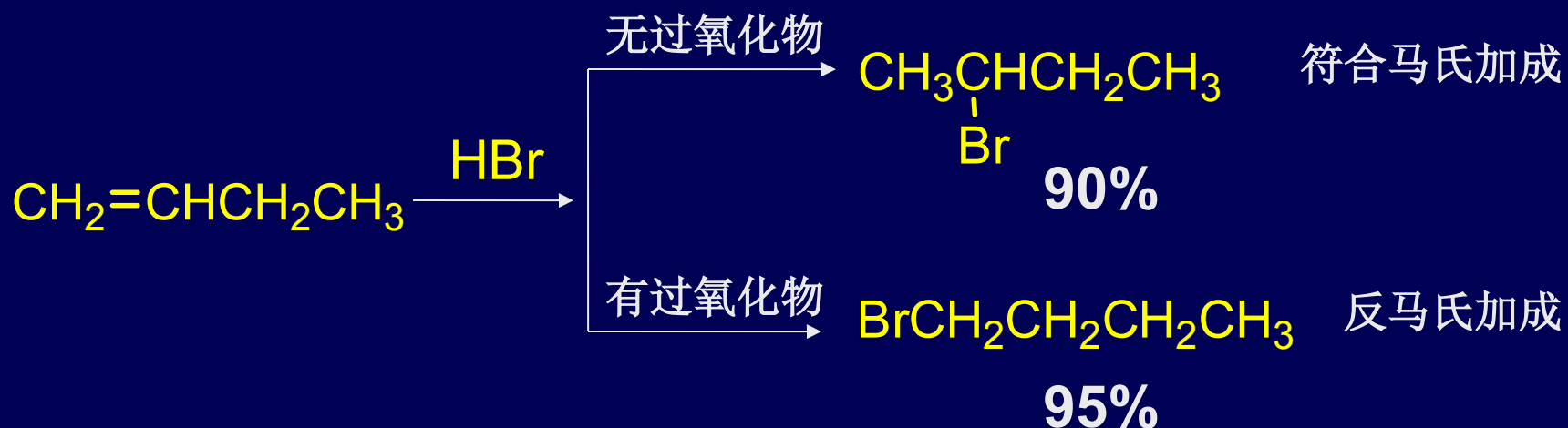
机理：亲电加成

立体化学：反式加成



## 6. 与溴化氢的自由基加成

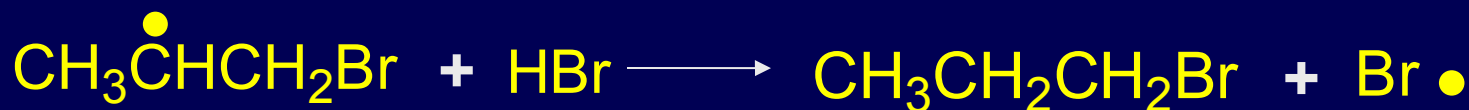
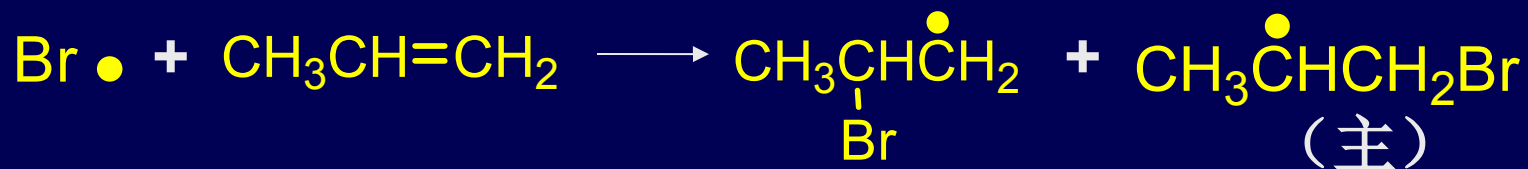
烯烃与溴化氢加成，条件不同得到的产物不同。



过氧化物效应：由于过氧化物存在，使反应速度加快，生成反马氏加成产物。





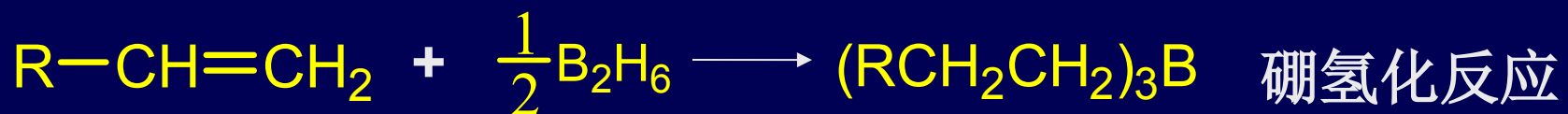


.....

注意: 只有 HBr 有过氧化物效应。



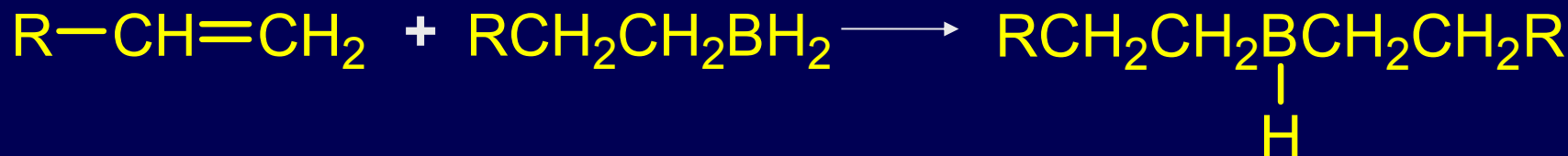
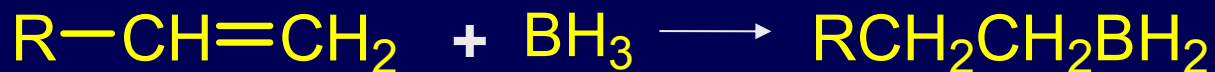
## 7. 硼氢化-氧化反应



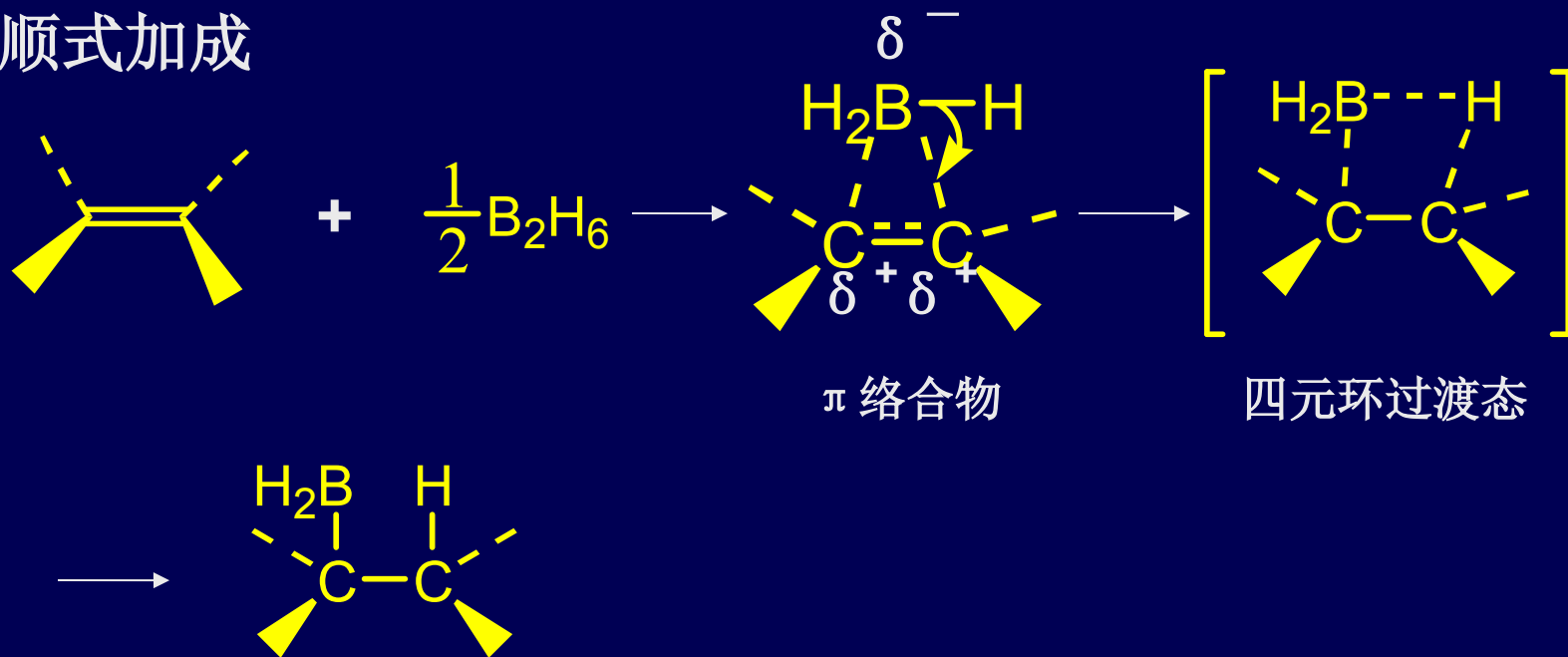
最终相当于双键上加了一分子水。

①硼烷试剂:  $\text{BH}_3$  甲硼烷  $\text{BH}_3\cdot\text{THF}$   $\text{B}_2\text{H}_6$  乙硼烷

②反应过程:

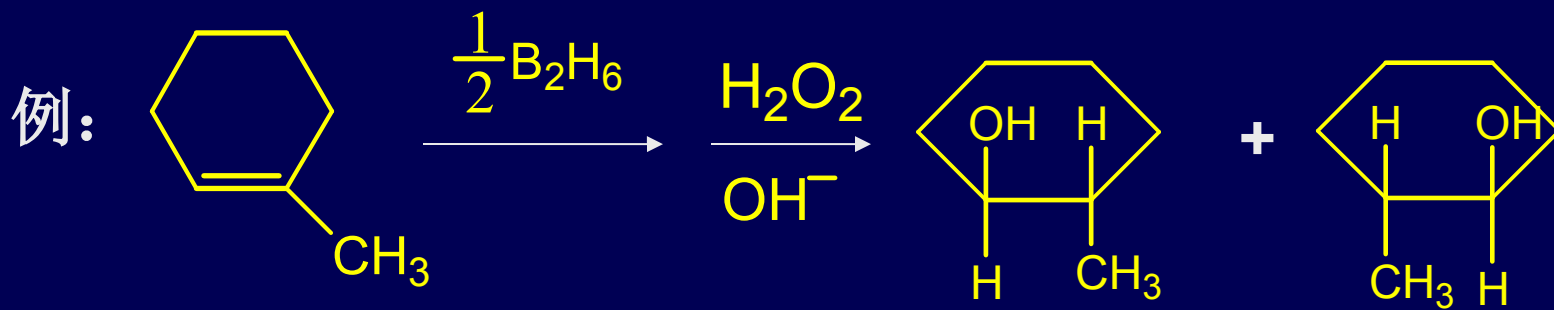


### ③ 顺式加成



不经过碳正离子而是经过环状过渡态，一步完成，不重排。

最终水分子中H和OH在双键的同一侧加上。



#### ④反应特点

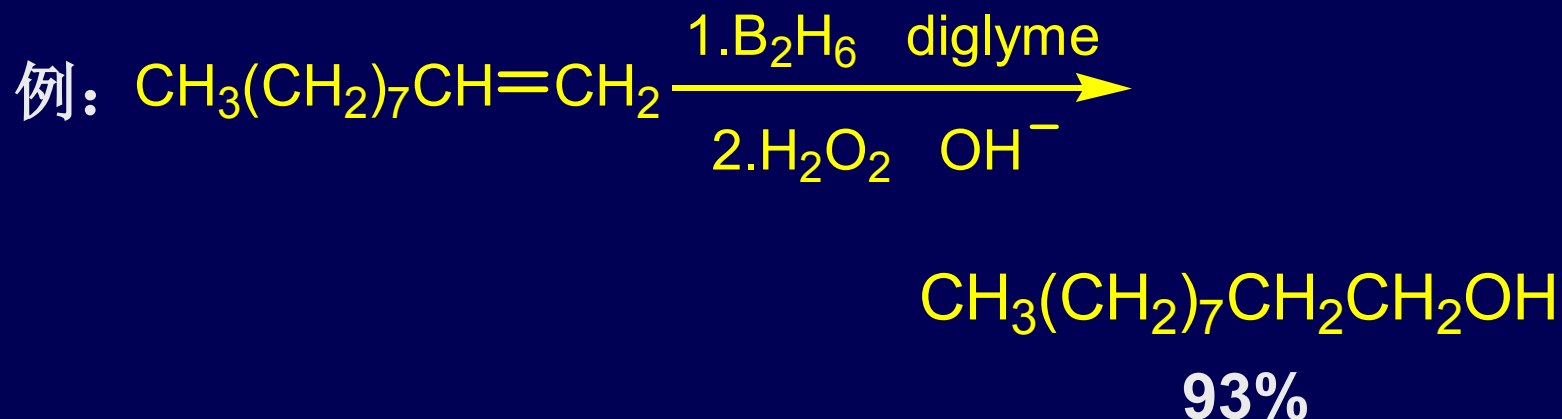
顺式、相当于反马氏加水

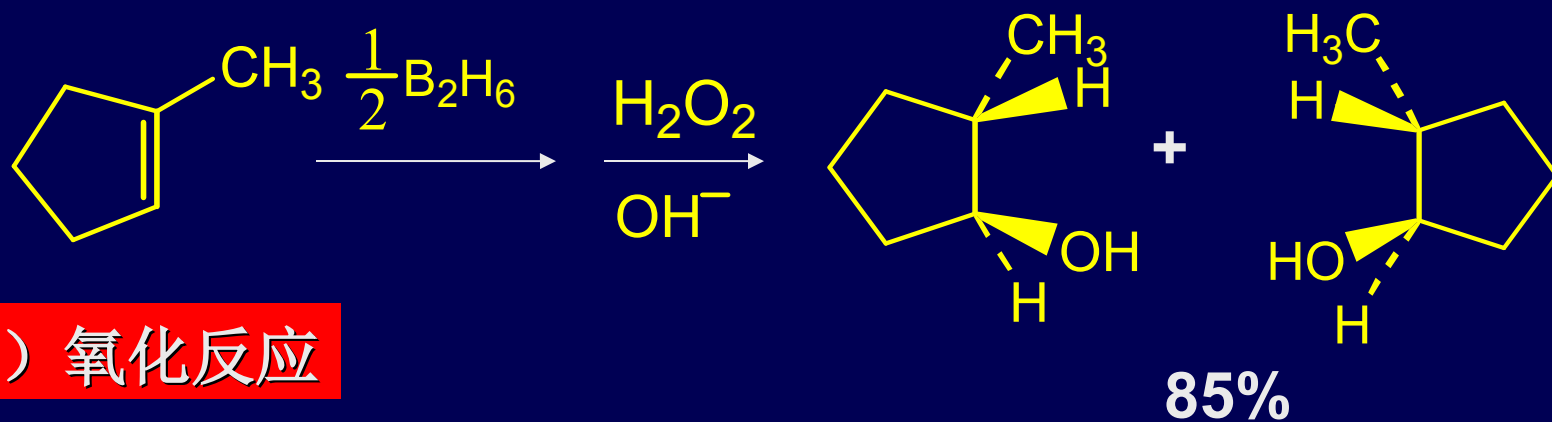
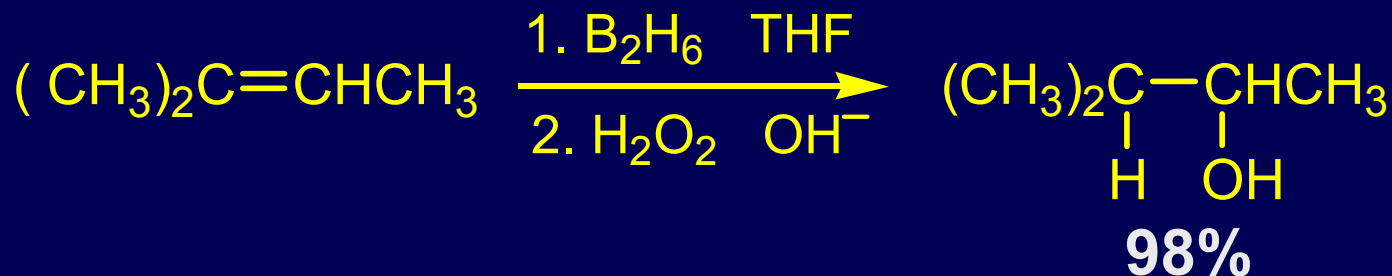
不重排，一般生成的中间产物三烷基硼不用分离

#### ⑤应用

用来制备伯醇或仲醇，产率较高。

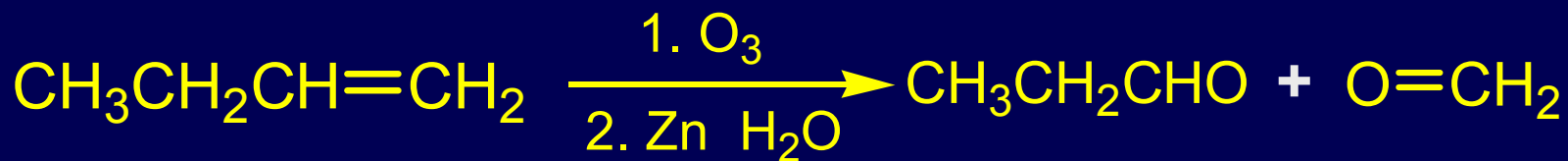
而烯烃酸催化水合得仲醇或叔醇。



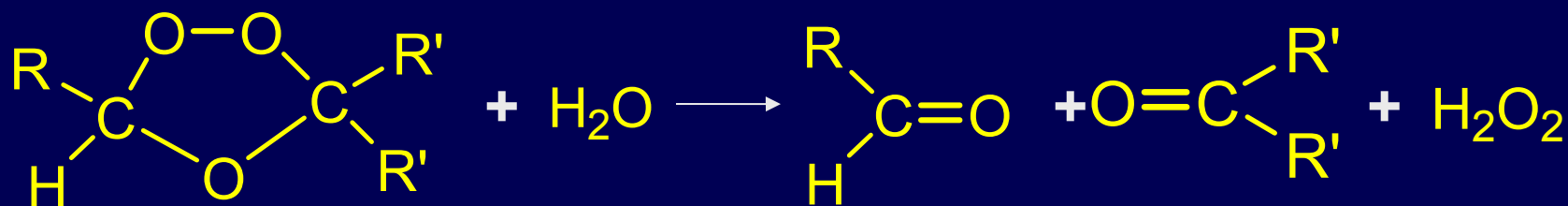


## (二) 氧化反应

### 1. 臭氧化反应

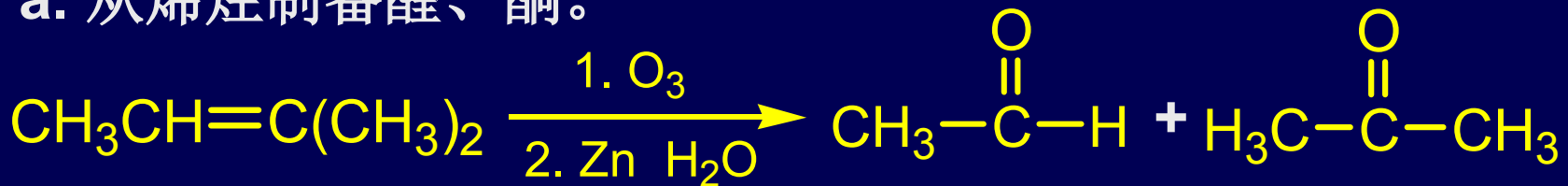


## ①反应过程

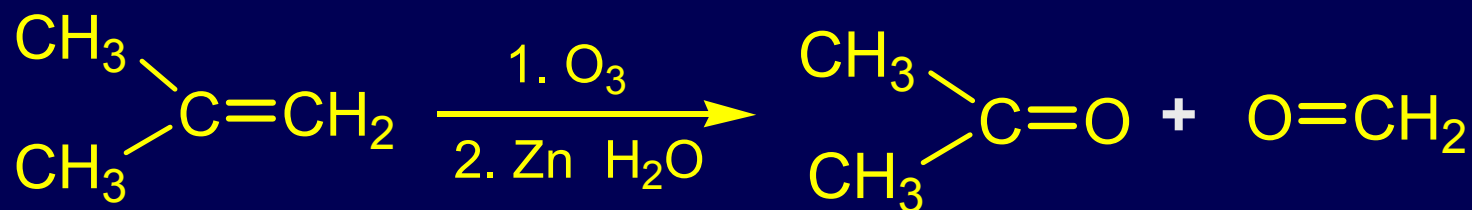
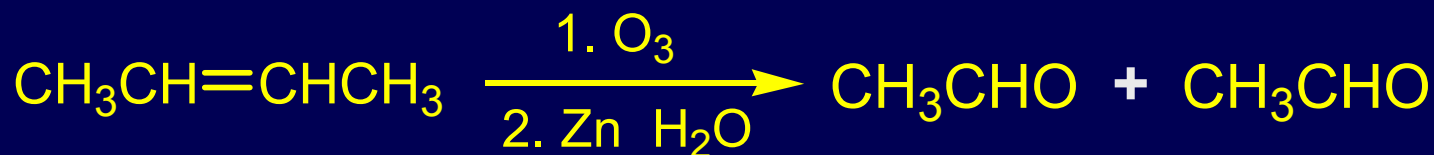
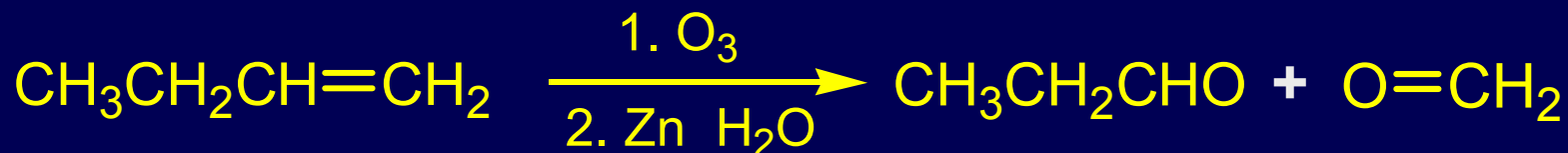


## ②应用

a. 从烯烃制备醛、酮。



## b. 由产物推测烯的结构



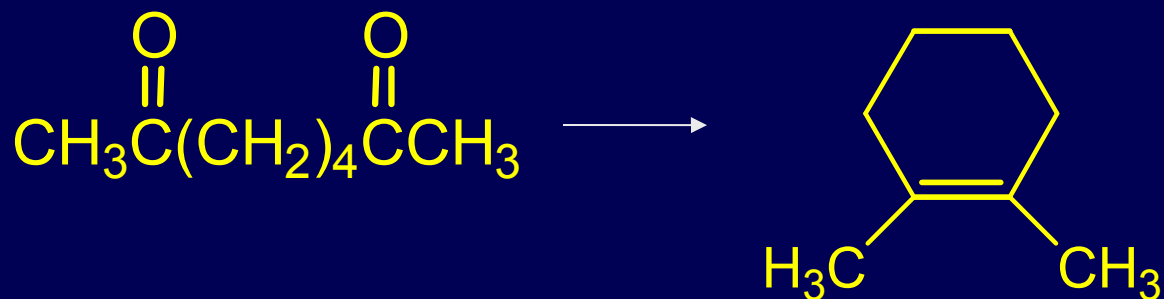
规律：双键碳上有两个氢为甲醛。

双键碳上有一个氢为醛。

双键碳上无氢为酮。

## 例：推结构

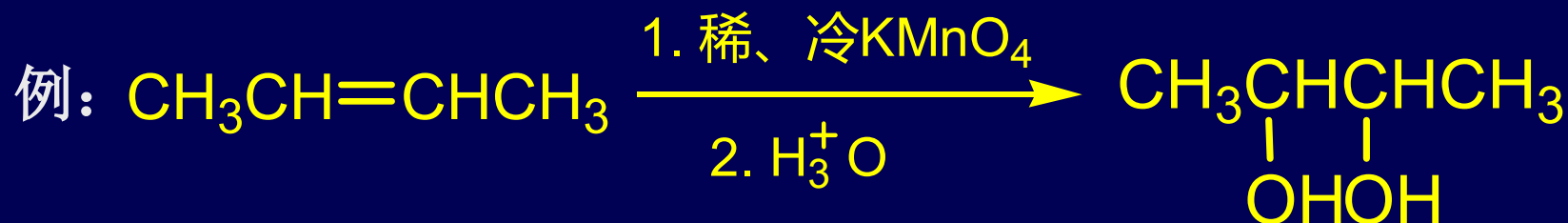
烯烃经臭氧化还原水解后得下列产物，推测原来烯的结构。



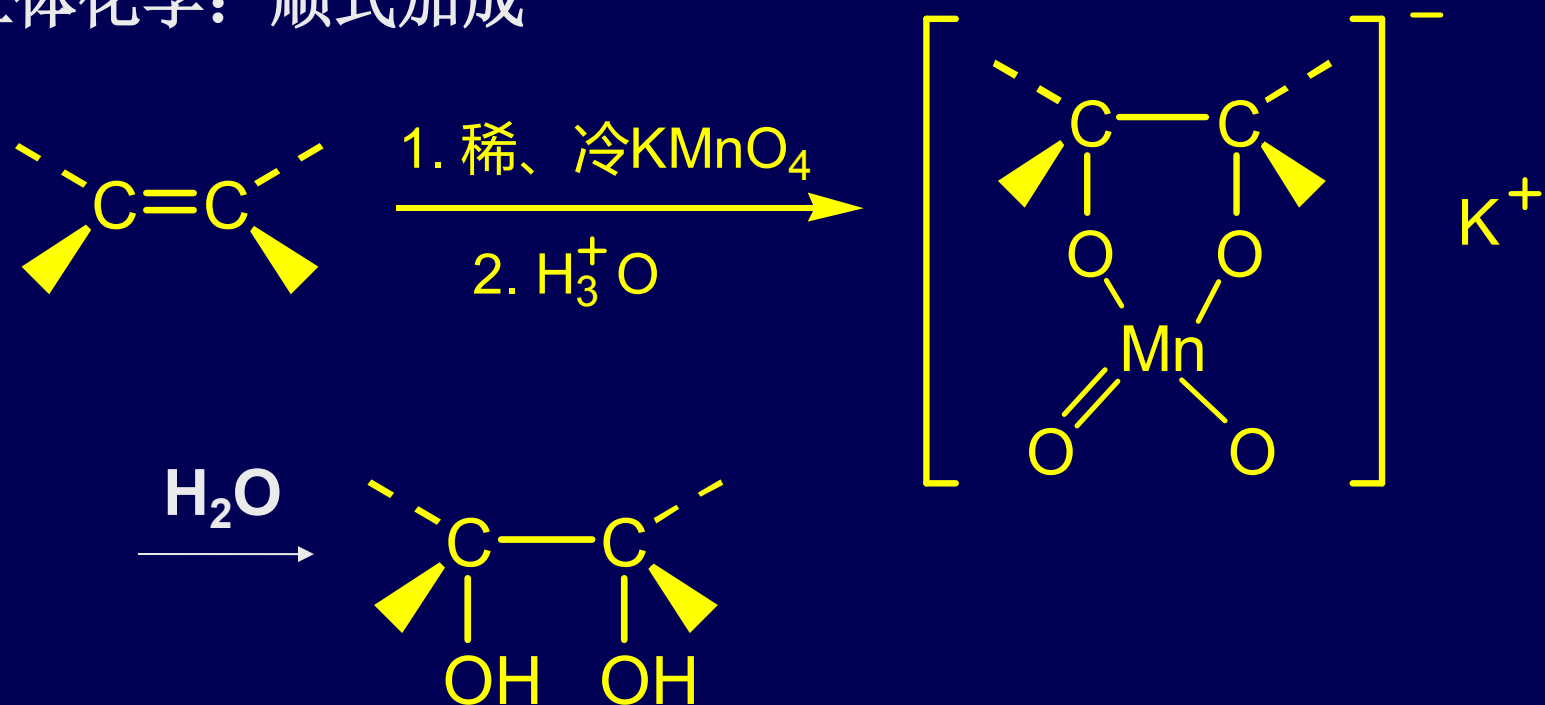


## 2. 高锰酸钾氧化

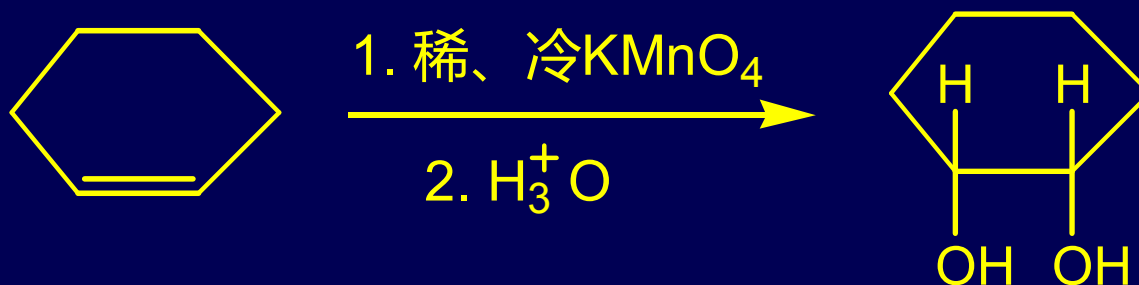
1). 烯烃被冷的、稀的高锰酸钾溶液氧化，生成邻二醇。



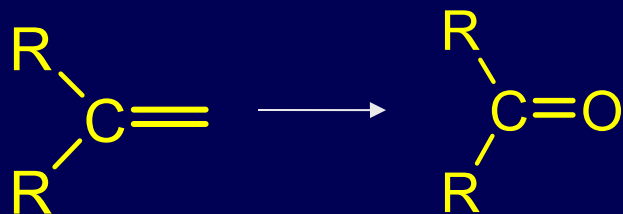
立体化学: 顺式加成

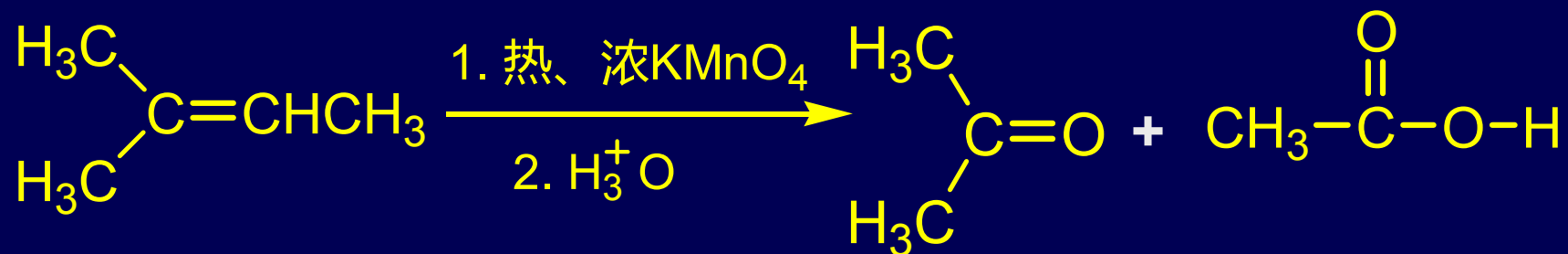


例:

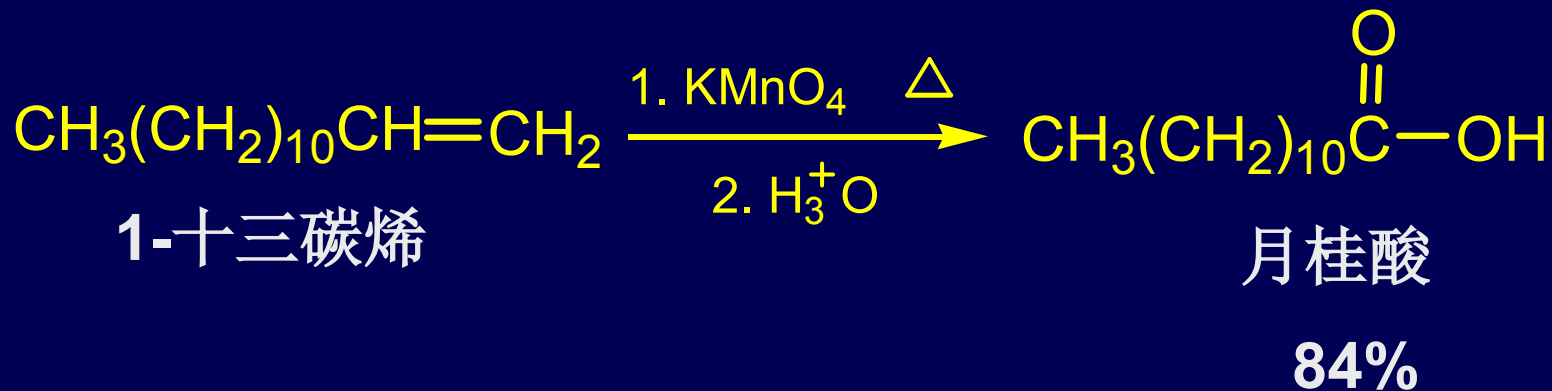


2). 烯烃被热的、浓的高锰酸钾溶液氧化，  
生成低级的酮或羧酸，端烯生成 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。





应用：用于合成。



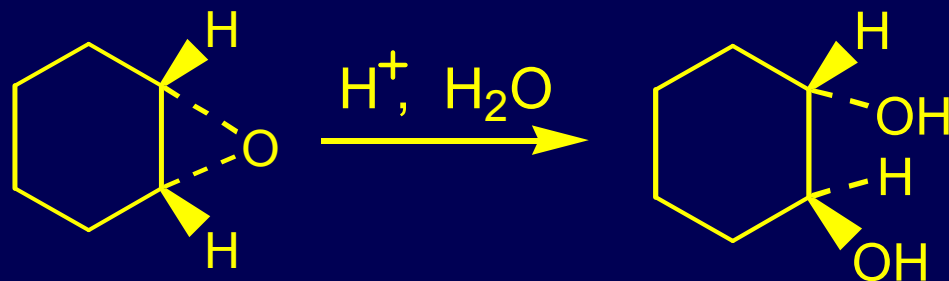
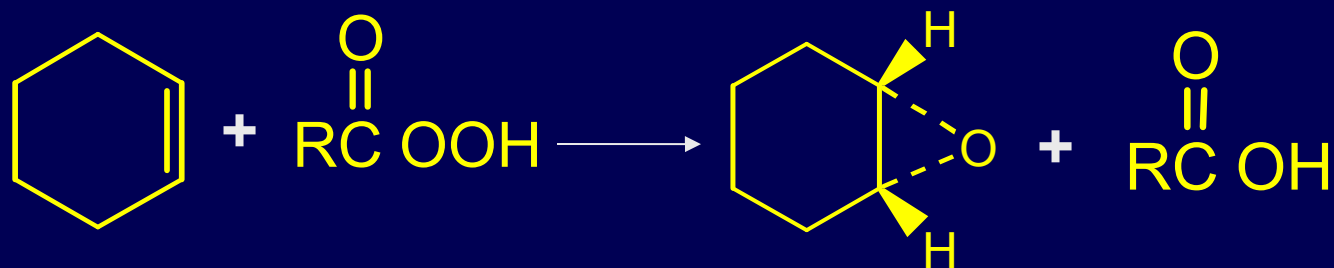
也可用于推测结构。

### 3. 过氧酸氧化

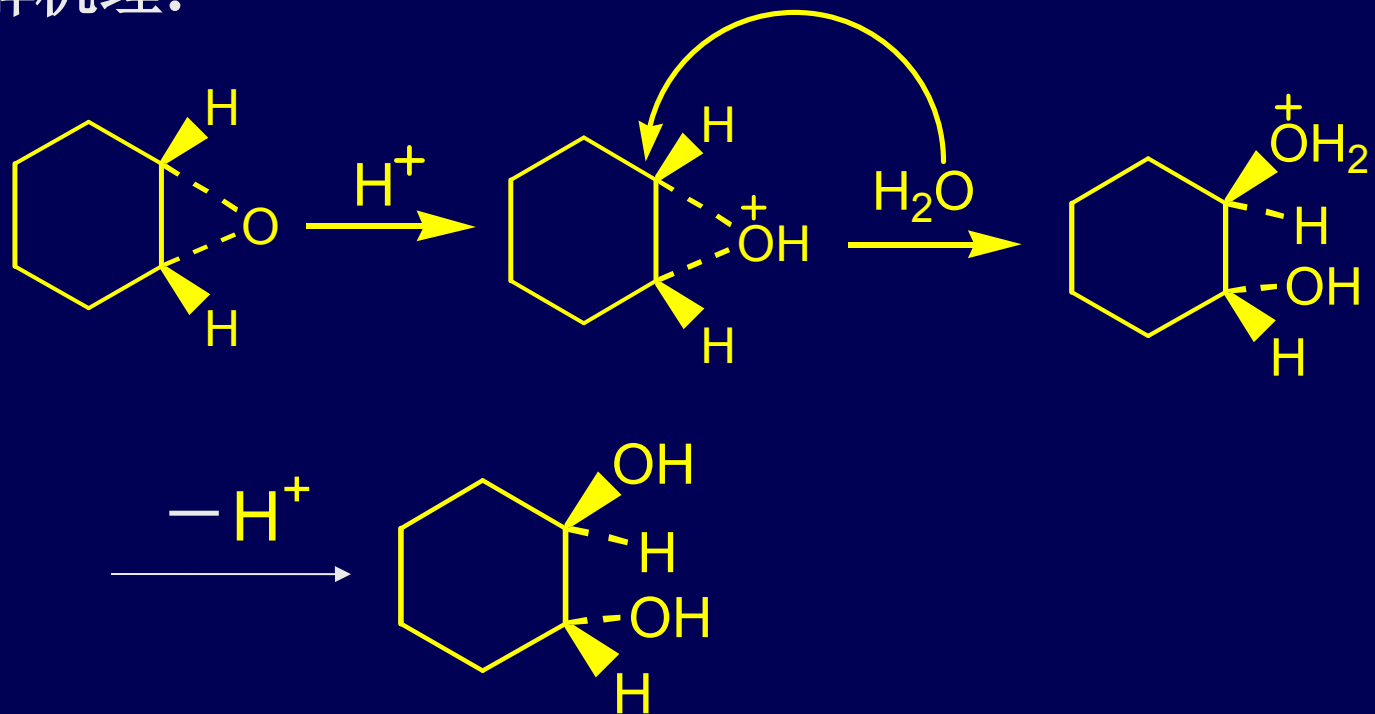
烯烃被过氧酸氧化生成环氧乙烷及同系物。

酸性水解得反式加成产物。

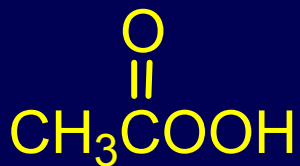
例:



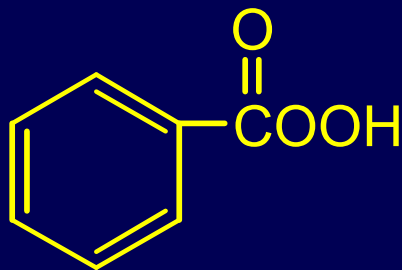
水解机理:



常用的过酸:



过氧乙酸



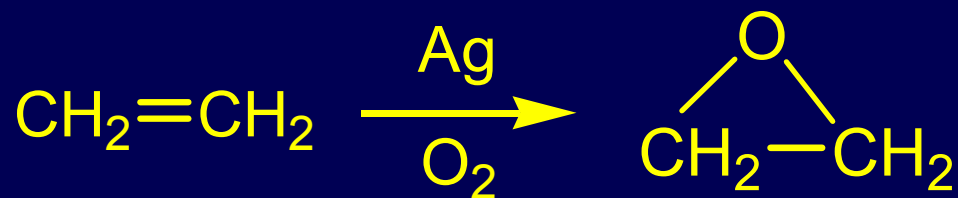
过氧苯甲酸



间氯过氧苯甲酸



环氧乙烷是生产涤纶的重要原料，工业制备方法：



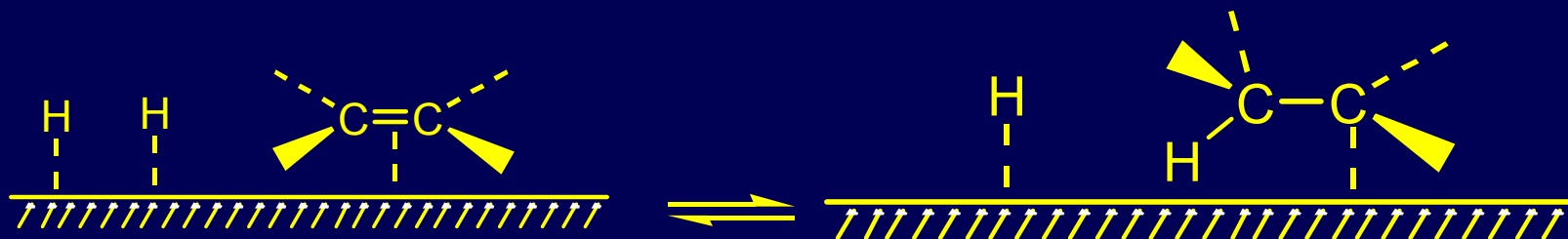
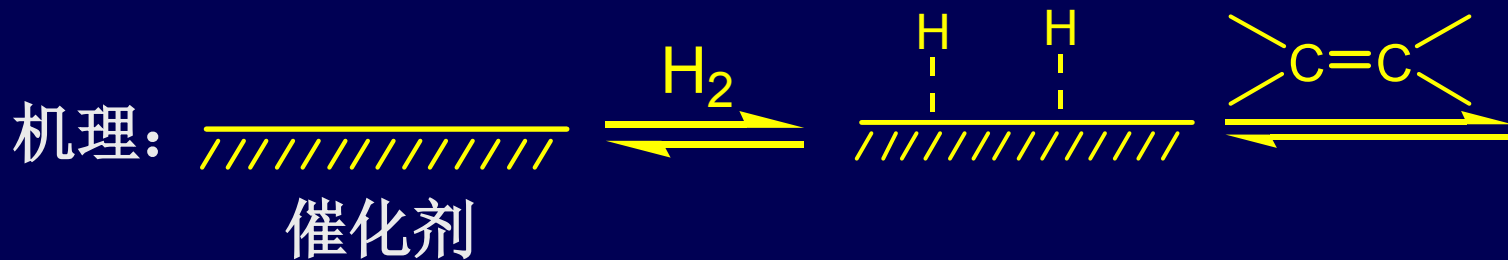
应用：用于合成反式二醇。

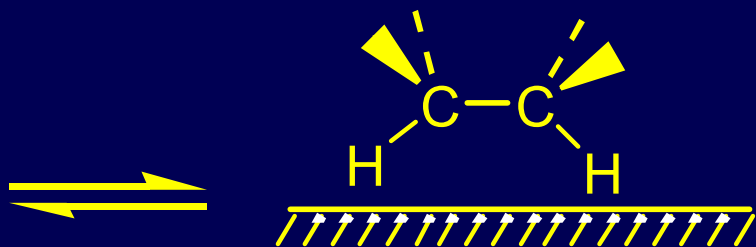
### (三) . 催化加氢



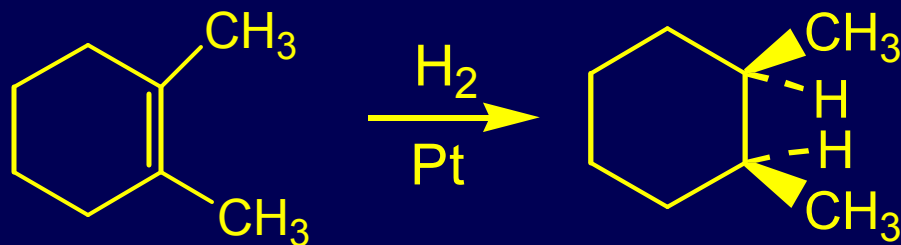
常用催化剂: Pt Pd Ni Raney Ni

立体化学: 顺式加成

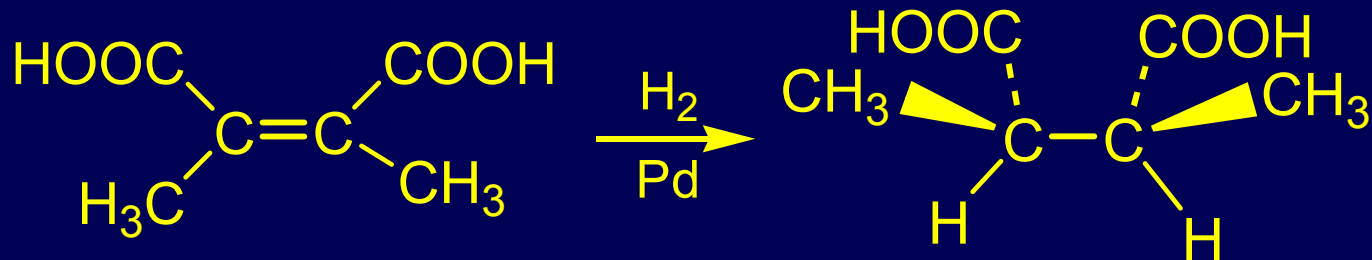




例:



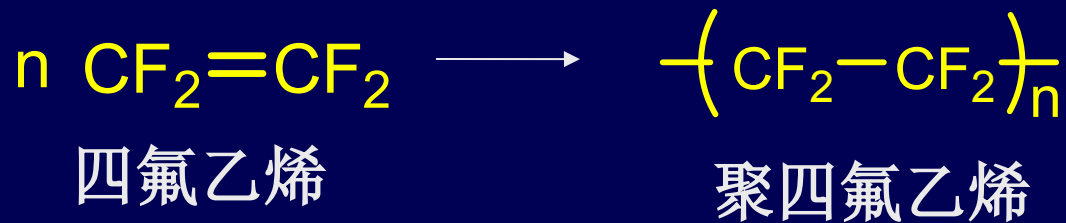
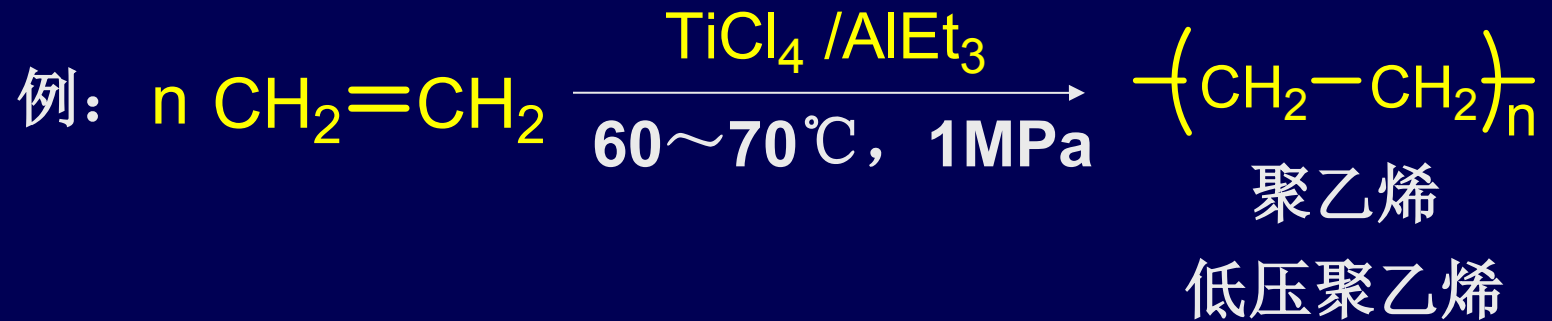
例:





## (四) . 聚合反应

聚合：由许多分子连接在一起聚合成大分子的过程。

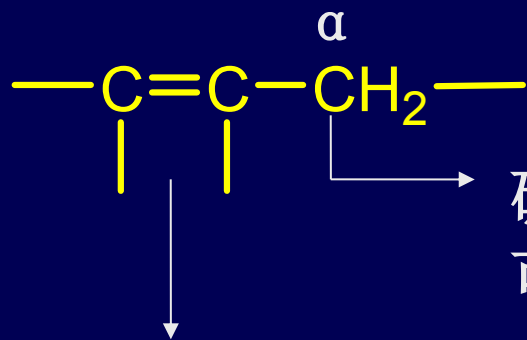


机理：自由基链反应

催化剂： 齐格勒—纳塔催化剂：  $\text{TiCl}_4 / \text{AlEt}_3$

**K.Ziegler G.Natta**

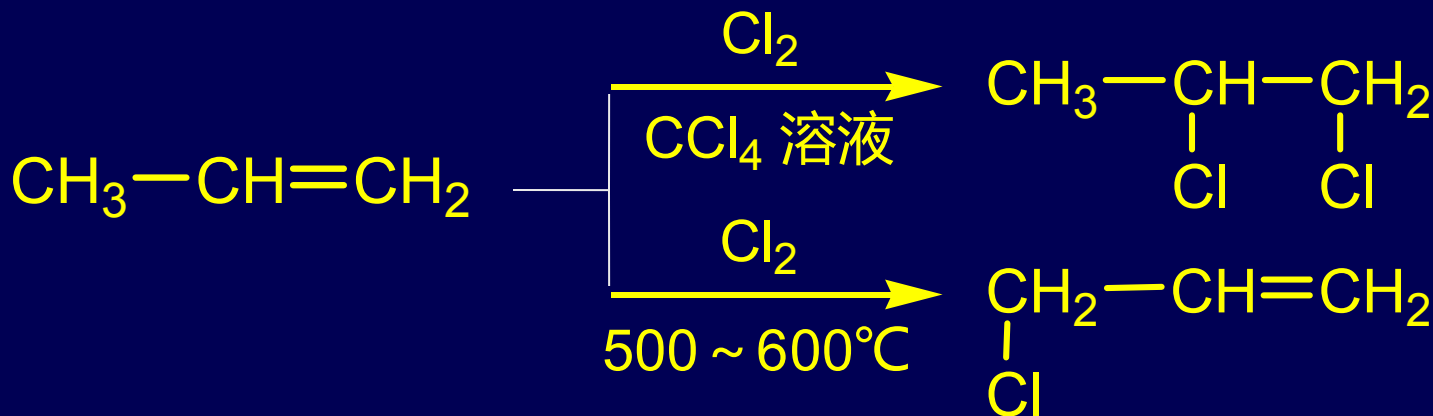
## (五) $\alpha$ -H的反应



碳为 $\text{SP}^3$ 杂化，有烷的性质，  
可发生自由基卤代反应。

烯烃官能团：可以发生烯烃的一些反应。

例：



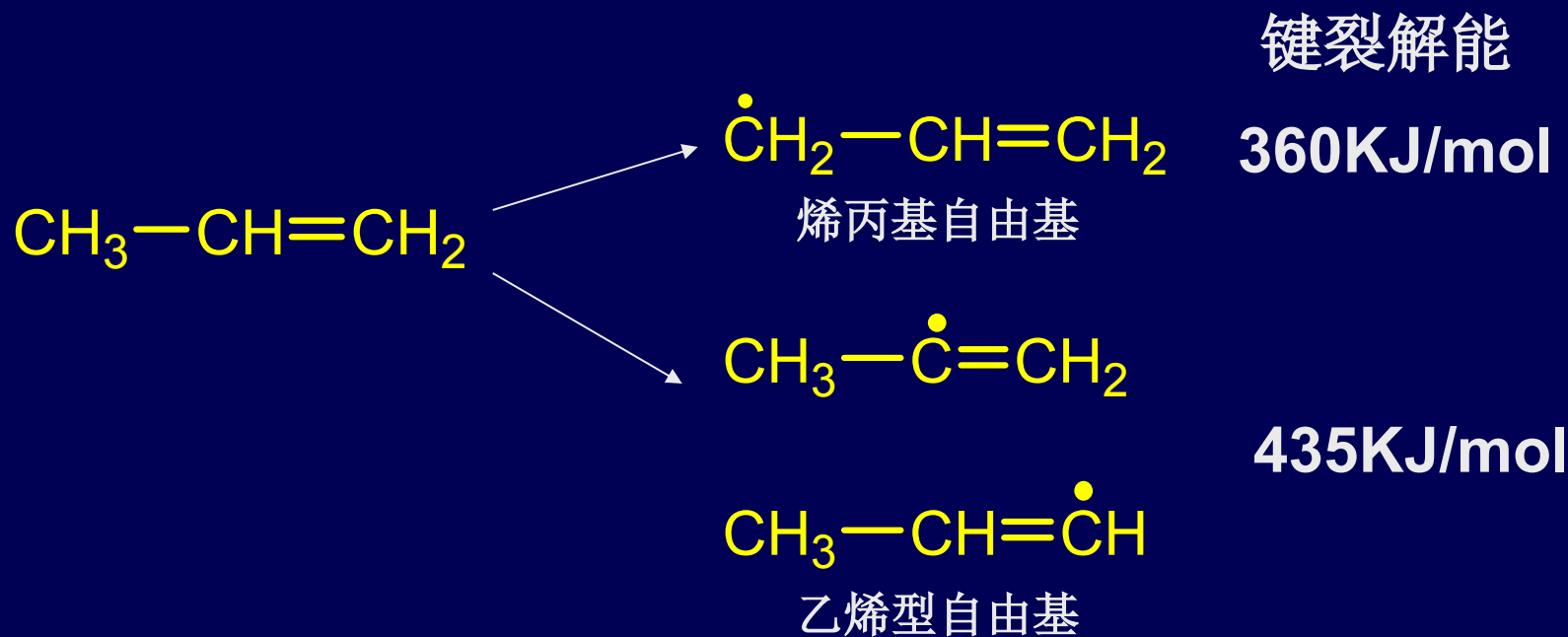
反应条件不同，产物不同。

$\alpha$  -H的自由基取代反应:

为什么  $\alpha$  -H易发生取代反应?

①.  $\sigma$  -  $\pi$  超共轭效应,  $\sigma$  键电子离域到  $\pi$  轨道中, 使  $\alpha$  -C上的活性增大。

②. 由键裂解能看:

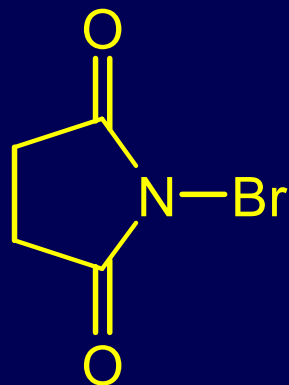


稳定性：烯丙基自由基 > 乙烯型自由基

烯丙基自由基 > 叔自由基 > 仲自由基 > 伯自由基 >

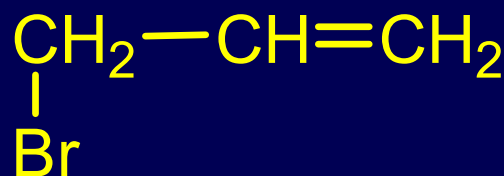
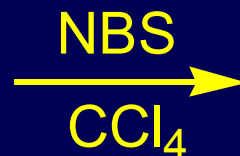
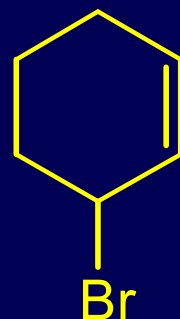
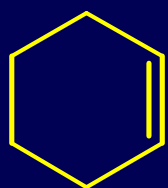
乙烯型自由基

$\alpha$ -H溴代试剂：



N-溴代丁二酰亚胺，简称NBS

例：

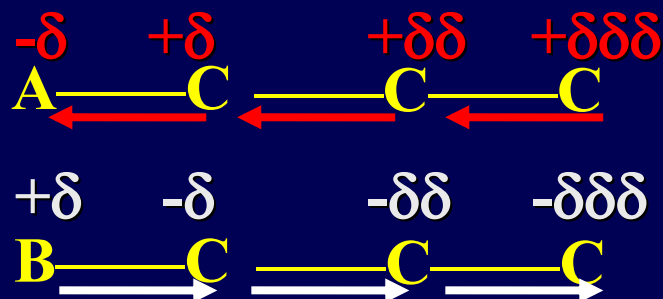


# 五、诱导效应

—由于极性共价键而造成的电子偏移

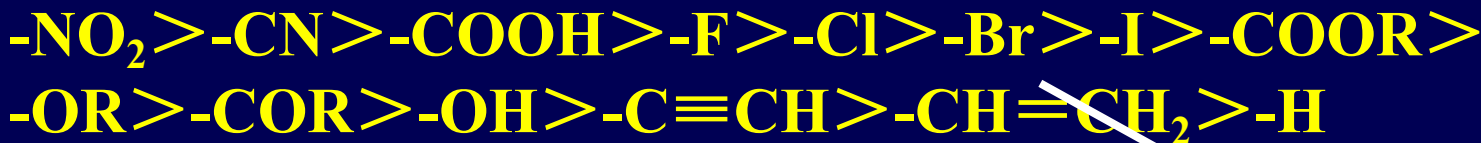
假设，电负性大小排序：

$A > C > B$



诱导效应沿C链传递，影响迅速减弱，3-4个C后不计。

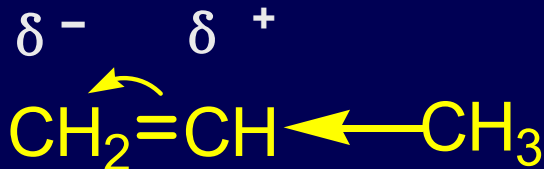
具有吸电诱导效应的基团(-I)



具有供电诱导效应的基团(+I)

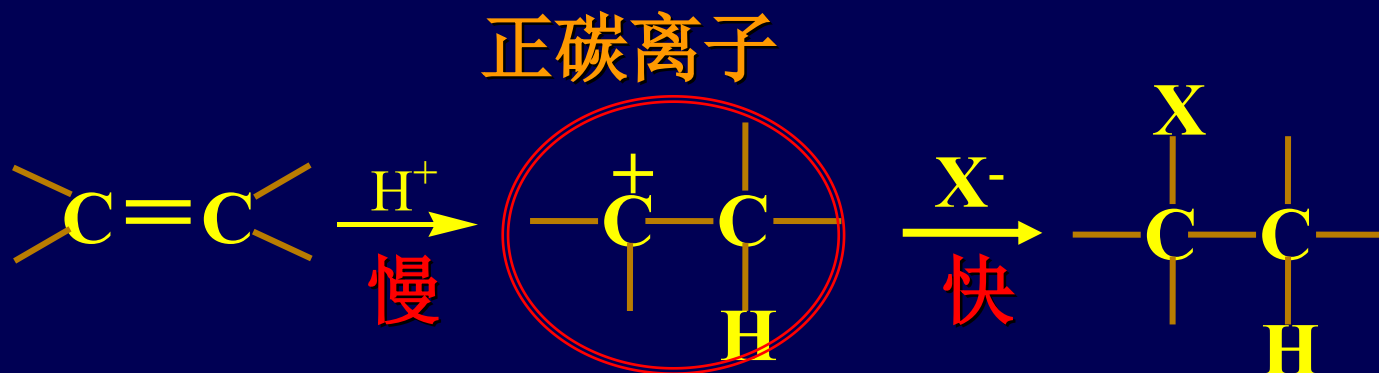


以-H为标准



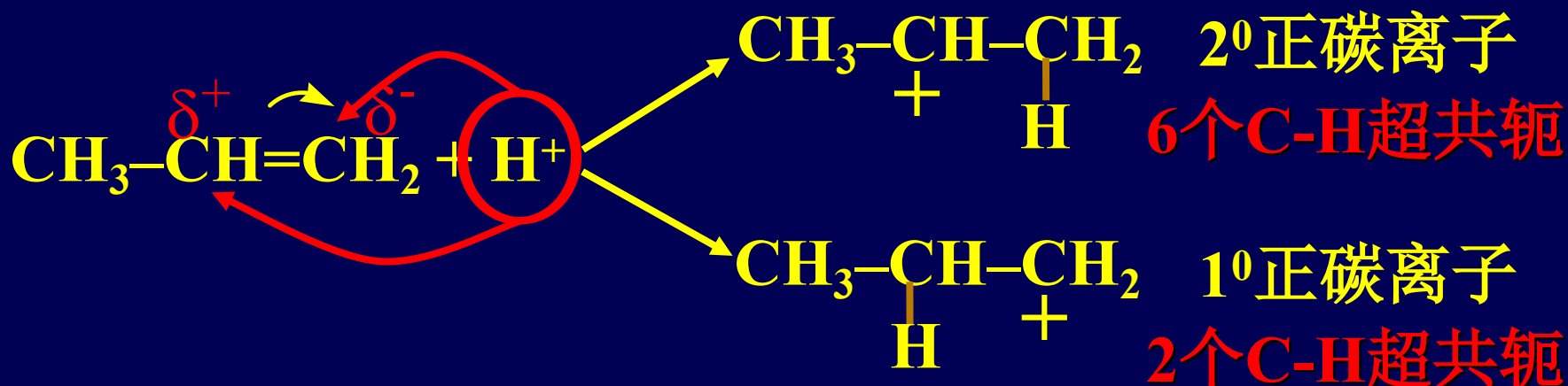
# 六、亲电加成反应历程

## 1. 烯烃与酸加成历程 (HX, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, ROH)

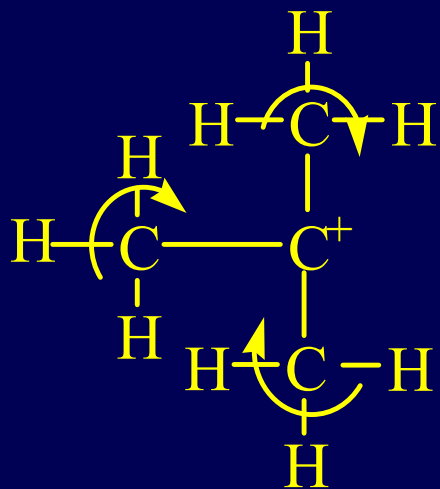
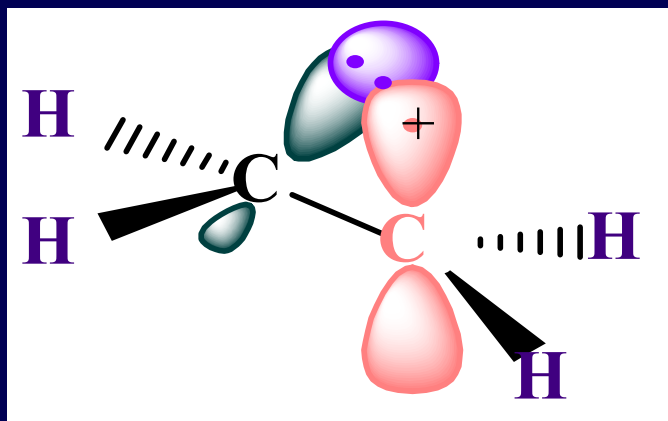


正碳离子越稳定，反应越容易发生。

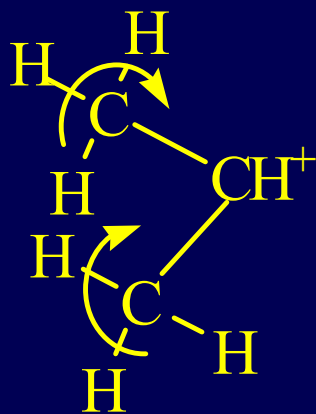
从诱导效应和反应活泼中间体(正碳离子)稳定性解释



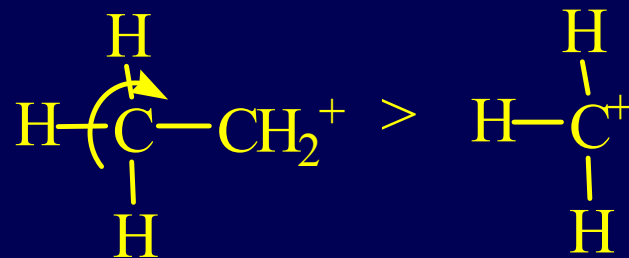
$\sigma$ , p-超共轭效应的大小与参与共轭的C—H键数目有关。



9个d键与P共轭

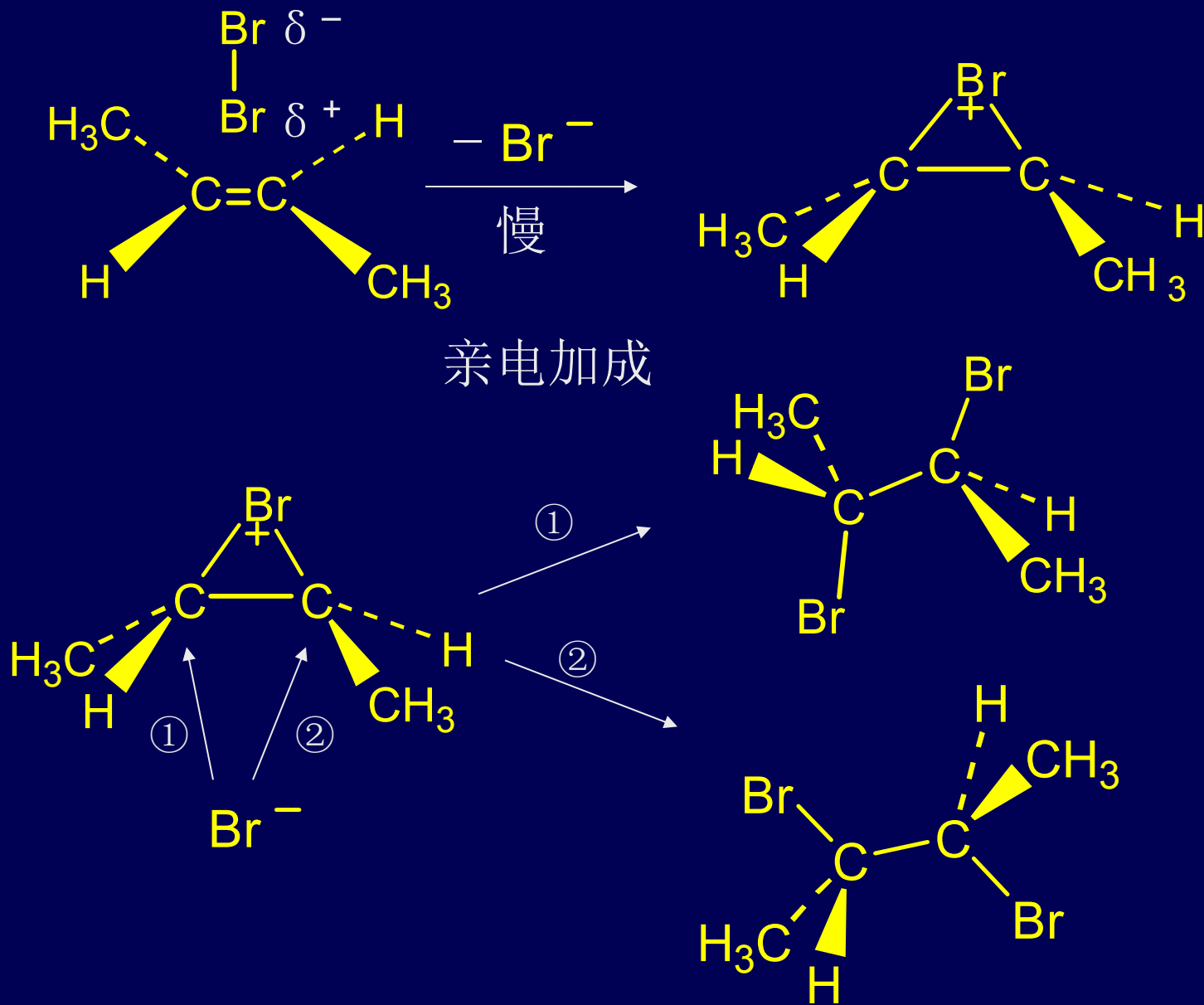


6个d键与P共轭



3个d键与P共轭

## 2. 烯烃与卤素加成历程

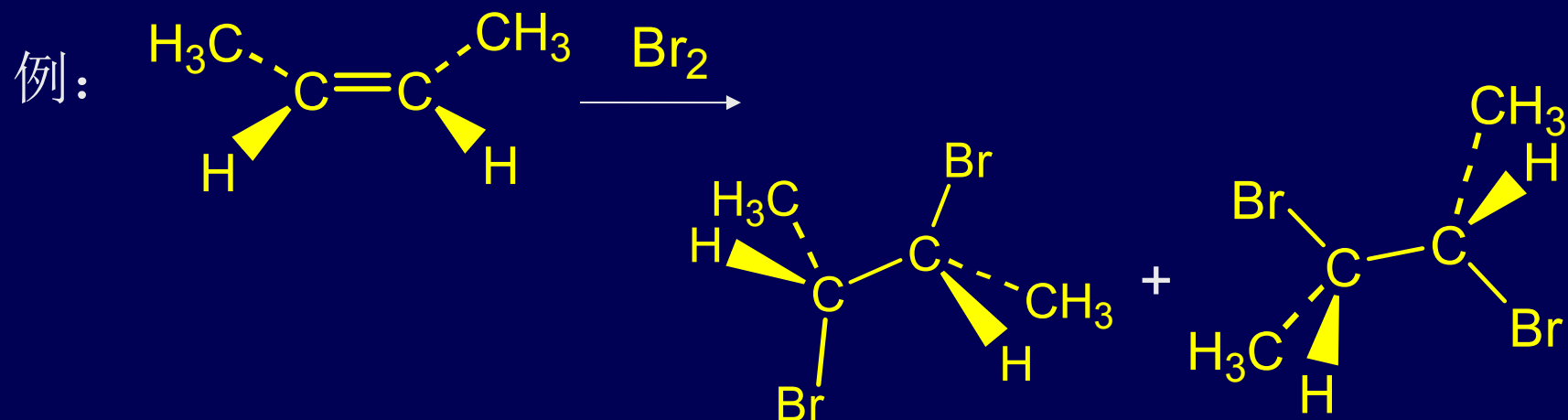
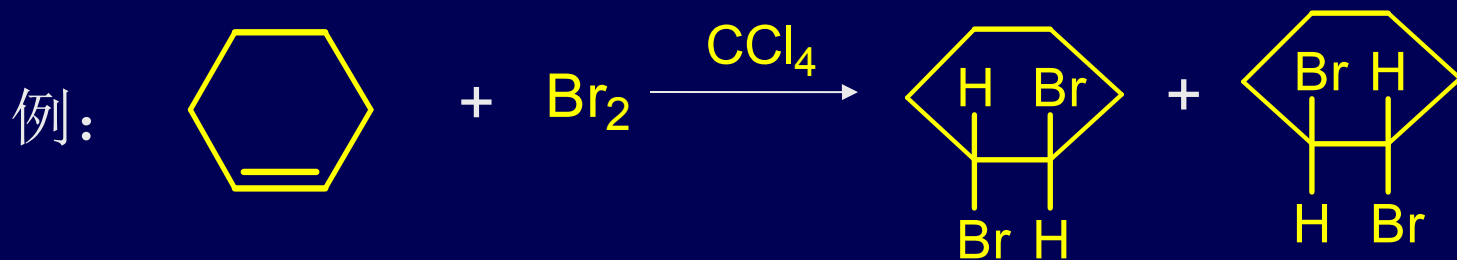




## c. 立体化学

反式加成：两个溴从双键的两边加上去。

中间体是weng正离子，则是反式加成。



# 作 业

P96 1. (1) (2)(3)

4. (1)(3)(5)