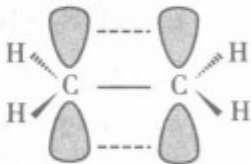
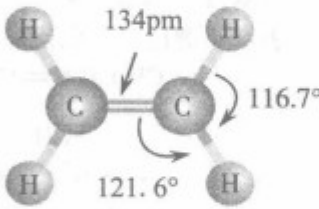






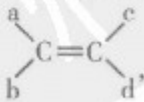


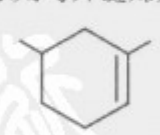
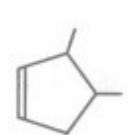
## 一、烯烃的定义、结构特点和同分异构

定义		含碳碳双键的碳氢化合物称为烯烃。烯烃属于不饱和烃	
通式		链状单烯烃的通式为: $C_nH_{2n}$	
结构特点		(1) 双键碳原子为 $sp^2$ 杂化, 碳碳双键由一个 $\sigma$ 键和一个 $\pi$ 键组成 (2) 双键碳原子和与其分别相连的四个原子共平面	
		乙烯分子的结构: <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;">   </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <p><math>\pi</math>键的形成</p> <p>乙烯分子的凯库勒模型</p> </div>	
同分异构	构造异构	碳架异构	 2-丁烯  甲基丙烯
		位置异构	 1-丁烯  2-丁烯
		官能团异构	 2-丁烯  环丁烷
	顺反异构	产生顺反异构(几何异构)的原因: (1) $C=C$ 不能旋转 (2) 每个双键碳原子上连有不同的原子或基团 <div style="text-align: center;">  <p><math>a \neq b</math> 且 <math>c \neq d</math></p> </div>	

续表

同分异构	顺反异构	例如:
		<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}</math> <p>顺式</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}</math> <p>反式</p> </div> </div> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start; margin-top: 10px;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}</math> <p>顺式</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_3 \end{array}</math> <p>反式</p> </div> </div>

## 二、烯烃的命名

构造异构体	普通命名法	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 乙烯                  丙烯                  异丁烯 ethylene                  propene                  isobutene	适用于简单烯烃
	系统命名法	<p>命名原则: 选择含碳碳双键的最长碳链为主链, 按其碳原子数称某烯; 从靠近双键一端给主链编号, 使双键位次尽可能低; 以双键中较小的碳原子序号表示双键位置; 取代基名称及位次处理方法与烷烃类似。例如:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}</math> <p>2-乙基-1-戊烯 2-ethyl-1-pentene</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\   \quad \quad    \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_2 \end{array}</math> <p>4-甲基-2-丙基-1-戊烯 4-methyl-2-propyl-1-pentene</p> </div> </div> <p>环烯烃的命名原则与开链烯烃类似。例如:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>1,5-二甲基环己烯 1,5-dimethylcyclohexene</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>3,4-二甲基环戊烯 3,4-dimethylcyclopentene</p> </div> </div> <p>常见的烯基:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math>\text{CH}_2=\text{CH}-</math> 乙烯基         </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-</math> 丙烯基         </div> <div style="text-align: center;"> <math>\text{CH}_2=\text{CHCH}_2-</math> 烯丙基         </div> </div>	
	顺、反法	<p>命名原则: 相同基团位于同侧为顺式构型; 相同基团位于异侧为反式构型。例如:</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}</math> <p>顺-2-戊烯</p> </div> <div style="text-align: center;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}</math> <p>反-2-戊烯</p> </div> </div>	适用于两个双键碳上连有相同原子或基团的分子

续表

顺反异构体	Z、E 法	命名原则：首先将双键碳原子上的取代基分别按次序规则排列，较优基团位于同侧为 <i>Z</i> 型；较优基团位于异侧为 <i>E</i> 型。 例如： $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ (Z)-3-乙基-2-己烯      (E)-2,4-二甲基-3-乙基-3-庚烯	适用于所有顺反异构体。两个双键碳上没有相同原子或基团的分子只能用此方法
	顺、反和 <i>Z</i> 、 <i>E</i> 是两种不同的表示方法，不存在必然的内在联系。例如： $\begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Cl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \text{H} \end{array}$ 反-1,2-二氯-1-溴乙烯 (Z)-1,2-二氯-1-溴乙烯 $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 顺-3-甲基-2-戊烯 (E)-3-甲基-2-戊烯		

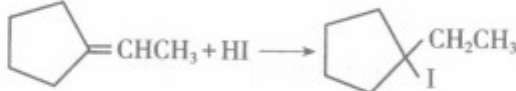
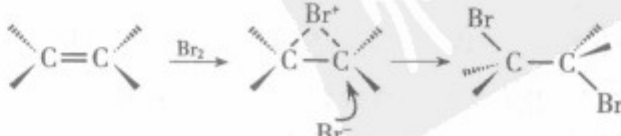
## 三、烯烃的物理性质

性状	烯烃的沸点、熔点和相对密度等物理性质随分子量的变化规律类似于烷烃。由于 $\pi$ 键的可极化度比 $\sigma$ 键大，烯烃的沸点较烷烃略高。反式异构体通常具有较好的对称性，因此熔点高于顺式异构体
波谱性质	IR: $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动 $1675 \sim 1640\text{cm}^{-1}$ ; $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ 伸缩振动 $3100 \sim 3010\text{cm}^{-1}$ , 面外弯曲振动 $1000 \sim 675\text{cm}^{-1}$ $^1\text{H-NMR}$ : 双键上的 $\pi$ 电子环电流的感应磁场使烯氢处于去屏蔽区，使烯氢在较低磁场发生共振吸收， $\delta$ 值为 $4.5 \sim 6.5$

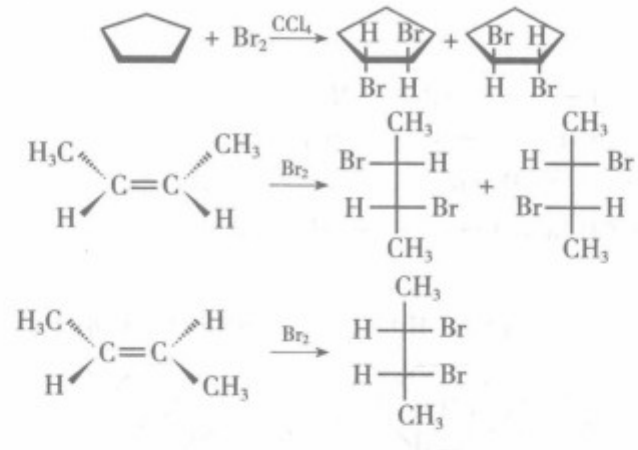
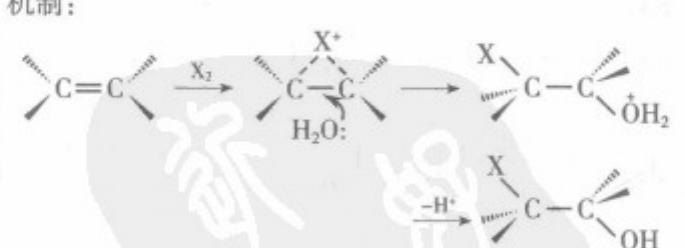
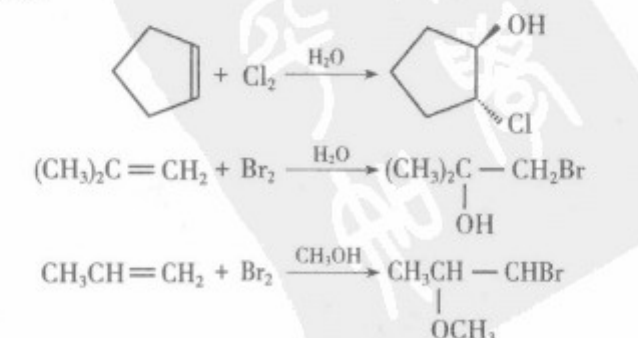
## 四、烯烃的化学性质

催化加氢	通式	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \begin{array}{c}   \quad   \\ -\text{C}-\text{C}- \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
	机制	化学吸附、顺式加成： $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}-\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$
	催化剂	异相催化剂：Pt、Pd、Ni；均相催化剂： $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$
	氢化热	1mol 烯烃氢化时所放出的热量。可用于判断烯烃的稳定性。反式烯烃比顺式烯烃稳定；双键上连有烷基较多的烯烃更稳定

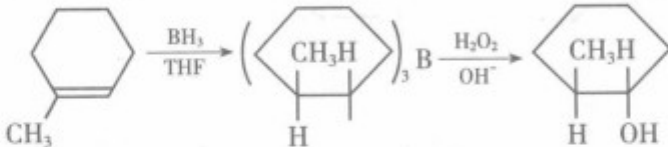
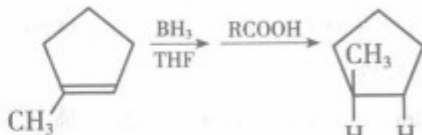
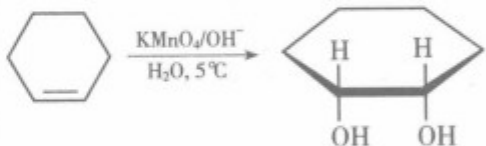

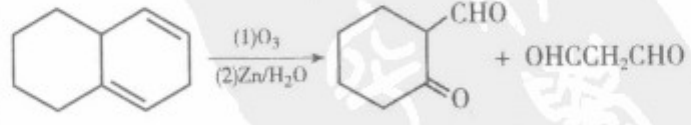

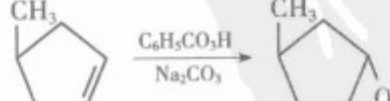
续表

亲电加成	定义	烯烃中 $\pi$ 键受缺电子试剂的进攻而发生的加成反应称亲电加成反应 (electrophilic addition)	
	加卤化氢	<p>通式: <math>\text{&gt;C=C&lt;} + \text{HX} \longrightarrow \begin{array}{c}   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{X} \end{array}</math></p> <p>机制: <math>\text{&gt;C=C&lt;} + \text{H-X} \longrightarrow \begin{array}{c}   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \cdot \end{array}</math></p> <p><math>\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \cdot \quad \text{X}^- \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \quad   \\   \quad   \\ \text{---C---C---X} \\   \quad   \end{array}</math></p> <p>区域选择性: 加成反应的主产物是经历较稳定中间体碳正离子的结果</p> <p>实例:</p> <p></p> <p><math>(\text{CH}_3)_2\text{CHCH=CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow</math></p> <p><math>\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\   \quad   \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \\ \text{重排产物} \end{array}</math></p> <p><math>\text{CF}_3\text{---CH=CH}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CF}_3\text{---CH---CH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array}</math></p>	<p>卤化氢活性: <math>\text{HI} &gt; \text{HBr} &gt; \text{HCl}</math></p> <p>容易发生碳正离子重排</p> <p>符合 Markovniko 规则, 即氢加到含氢较多的碳原子上</p> <p>碳正离子重排</p> <p>产物取决于碳正离子的稳定性</p>
	加硫酸	<p>通式: <math>\text{&gt;C=C&lt;} + \text{HOSO}_2\text{OH} \longrightarrow \begin{array}{c}   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OSO}_2\text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c}   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}</math></p> <p><math>\text{RCH=CH}_2 \xrightarrow{\text{HOSO}_2\text{OH}} \begin{array}{c} \text{RCHCH}_2 \\   \\ \text{OH} \end{array} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RCHCH}_2\text{OH}</math></p>	<p>间接水合制醇</p> <p>服从马氏规则</p> <p>乙烯反应得到伯醇, 其余则得仲醇或叔醇</p>
	加卤素	<p>通式: <math>\text{&gt;C=C&lt;} + \text{X}_2 \longrightarrow \begin{array}{c}   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{X} \quad \text{X} \end{array}</math></p> <p>溴鎓离子机制:</p> <p></p>	<p>卤素活性: <math>\text{Cl}_2 &gt; \text{Br}_2 &gt; \text{I}_2</math></p> <p>反式加成</p> <p>加溴可用来鉴别烯烃</p>

续表

亲电加成	加卤素	<p>实例:</p>  <p>既是立体选择性反应, 又是立体专一性反应</p>	
		<p>立体选择性反应 (stereoselective reaction): 当一个反应有可能产生几种立体异构体, 但实际只产生或优先产生一种立体异构体 (或一对对映体), 此类反应称作立体选择性反应</p> <p>立体专一性反应 (stereospecific reaction): 在立体化学上有区别的反应物生成立体化学上有区别的产物, 此类反应称作立体专一性反应</p>	
亲电加成	加次卤酸	<p>通式: <math>\text{&gt;C=C&lt;} + \text{X}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \begin{array}{c}   \quad   \\ \text{---C---C---} \\   \quad   \\ \text{X} \quad \text{OH} \end{array} + \text{HX}</math></p> <p>机制:</p>  <p>实例:</p> 	<p>水是溶剂, 大量存在, 因此主产物是邻卤代醇</p> <p>溴加到含氢较多的碳上</p> <p>在醇中反应</p>

续表

自由基加成	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HBr} \xrightarrow{\text{过氧化物}} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ <p>机制:</p> $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R} \longrightarrow 2\text{RO}\cdot$ $\text{RO}\cdot + \text{H}-\text{Br} \longrightarrow \text{ROH} + \text{Br}\cdot$ $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Br}\cdot \longrightarrow \text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$ $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br} + \text{H}-\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{Br}\cdot$	反应条件为过氧化物或光照 加成服从反马氏规则 除 HBr 外, 其他 HX 均不存在过氧化物效应
硼氢化反应	$\text{RCH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{BH}_3, \text{THF}} (\text{RCH}_2\text{CH}_2)_3\text{B} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}_2, \text{OH}^-} \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$  	可制备伯醇  顺式加成  烷基硼用羧酸处理得到烷烃
氧化反应	<p>高锰酸钾氧化</p> <p>冷稀、碱性 <math>\text{KMnO}_4</math>:</p>  <p>酸性 <math>\text{KMnO}_4</math>:</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{KMnO}_4/\text{H}^+} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH} + \text{CO}_2 \uparrow$ 	顺式加成, 产物为顺式邻二醇  双键断裂生成 $\text{CO}_2$ 、酮、羧酸; 可用于推测烯烃的结构
	<p>臭氧氧化</p> 	双键断裂, 生成酮、醛; 可用于推测烯烃结构
	<p>环氧化</p>  	顺式加成 常用的有机过氧酸为过氧乙酸、过氧苯甲酸等

续表

α-氢的反应	卤代	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow[500^\circ\text{C}]{h\nu} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Cl} \end{array}$ $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{CCl}_4]{\text{NBS}, h\nu} \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{Br} \end{array}$	自由基取代反应， 中间体为稳定的 烯丙基自由基。 NBS 是常用的溴 代试剂
	氧化	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow[350^\circ\text{C}, 0.25\text{MPa}]{\text{Cu}_2\text{O}} \text{CH}_2=\text{CHCHO} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3 + \text{NH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow[470^\circ\text{C}]{\text{含铈的磷酸铈}} \text{CH}_2=\text{CHCN} + \text{H}_2\text{O}$	烯烃的 α-氢易被 氧化
聚合		$n \left( \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{R} \quad \text{R}' \end{array} \text{C}=\text{C} \right) \longrightarrow \left[ \begin{array}{cc}   &   \\ \text{C} & - & \text{C} \\   &   \\ \text{R} & \text{R}' \end{array} \right]_n$	用于合成高分子 材料

(冯秀娥)