

不饱和脂肪烃

不饱和脂肪烃的命名

简单烯/炔的命名

环状烯炔的命名

烯炔的几何异构

优先级的定义

烯炔/炔炔的结构

烯炔的结构

结构决定功能

炔炔的结构

结构决定功能

烯炔/炔炔的物化性质

物理性质

化学性质

烯炔的亲电加成

环正离子机理

碳正离子机理

☆ 马氏加成规则

原因

☆ 碳正离子的稳定性

烯炔的亲电反应活性

反马加成

烯炔的氧化

☆ 碱性 $KMnO_4$ 氧化

☆ 酸性 $KMnO_4$ 氧化

☆ 臭氧氧化

催化氧化

烯炔加氢

烯炔聚合

异丁烯的二聚反应

烯炔的卤代

炔炔

炔炔的化学性质

亲电加成

加氢/其他加成

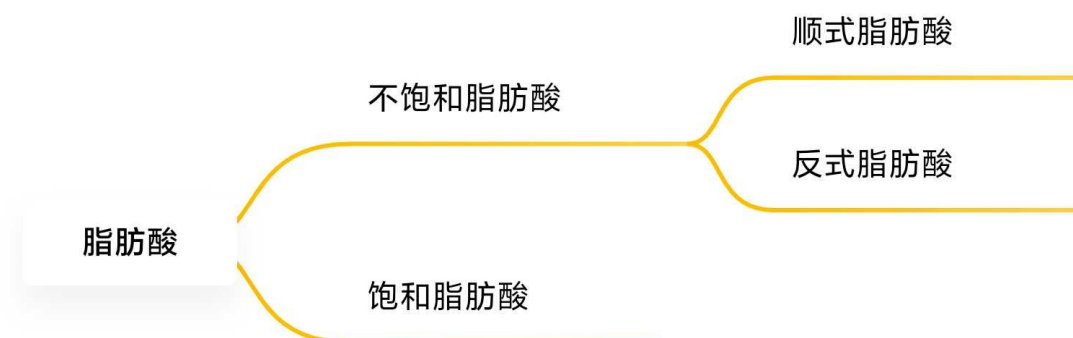
末端炔的酸性

共轭二烯炔

二烯炔分类

共轭二烯炔结构

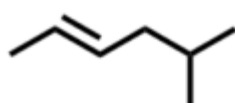
不饱和脂肪烃



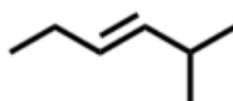
不饱和脂肪烃的命名

简单烯/炔的命名

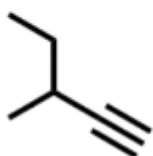
- 含C=C键的最长碳链
- "最低系列": 让双键或叁键编号尽可能小 写出名字 "某烯"或"某炔"



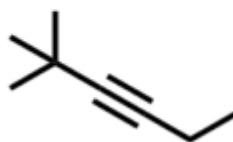
5-甲基-2-己烯



2-甲基-3-己烯



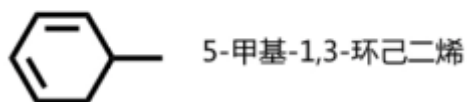
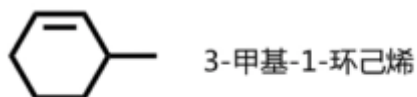
3-甲基-1-戊炔



2,2-二甲基-3-己炔

环状烯烃的命名

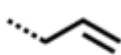
以环某烯为母体,双键位次最低,取代基要编号. 有两个或两个以上的双键, 双键的位置不能省



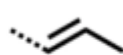
当结构比较复杂时,烯基也可以看作取代基,常见的烯基取代基命名如下:



乙烯基



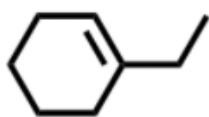
烯丙基



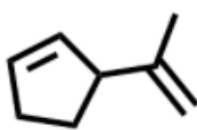
丙烯基



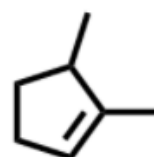
异丙烯基



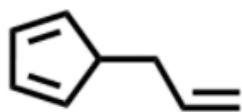
1-乙基环己烯



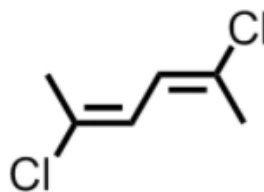
3-异丙烯基环戊烯



1, 5-二甲基-1-环戊烯



5-烯丙基-1,3-环戊二烯



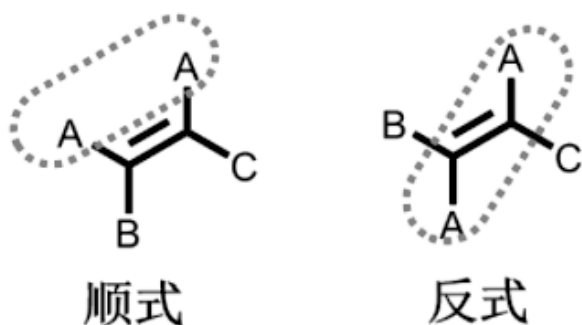
(2E,4E) -2,5-二氯-2,4-己二烯

烯烃的几何异构

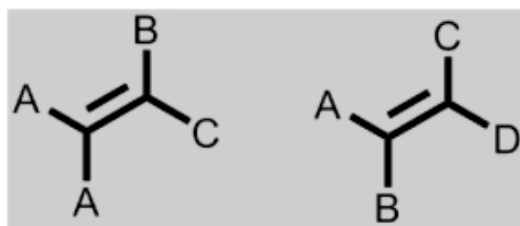
满足两个条件

- C=C的两个碳上有相同的取代
- 同一个碳上的取代不同

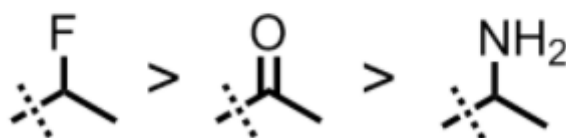
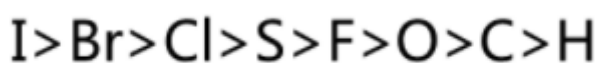
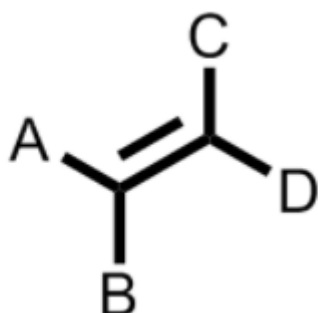
存在顺反异构



不存在顺反异构



人为地将ABCD判定优先级(原子序数). 优先基团在双键同侧定为**Z式**; 不在同一边的定为**E式**

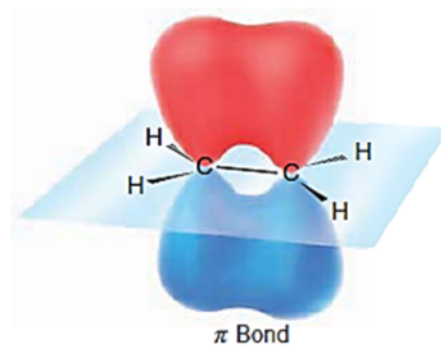
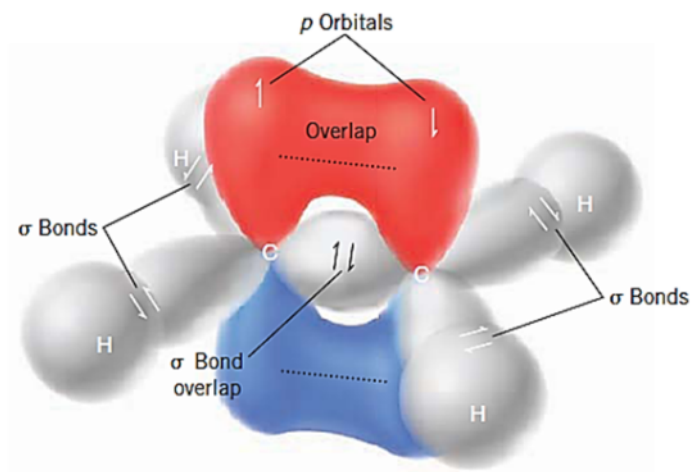


优先级的定义

- 原子序数大的有限
- 如果相同,则比较下一层次
- 双键视为两个单键
- 没有加和性

烯烃/炔烃的结构

烯烃的结构

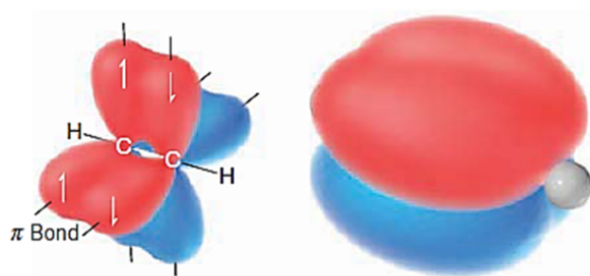
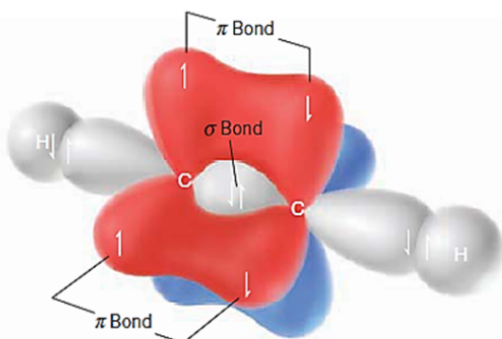


灰色： sp^2 杂化

结构决定功能

- 富电子,易于发生供电子反应
- 可以稳定自由基/拉电子的取代基
- 顺反存在异构,生化活性区别较大

炔烃的结构



结构决定功能

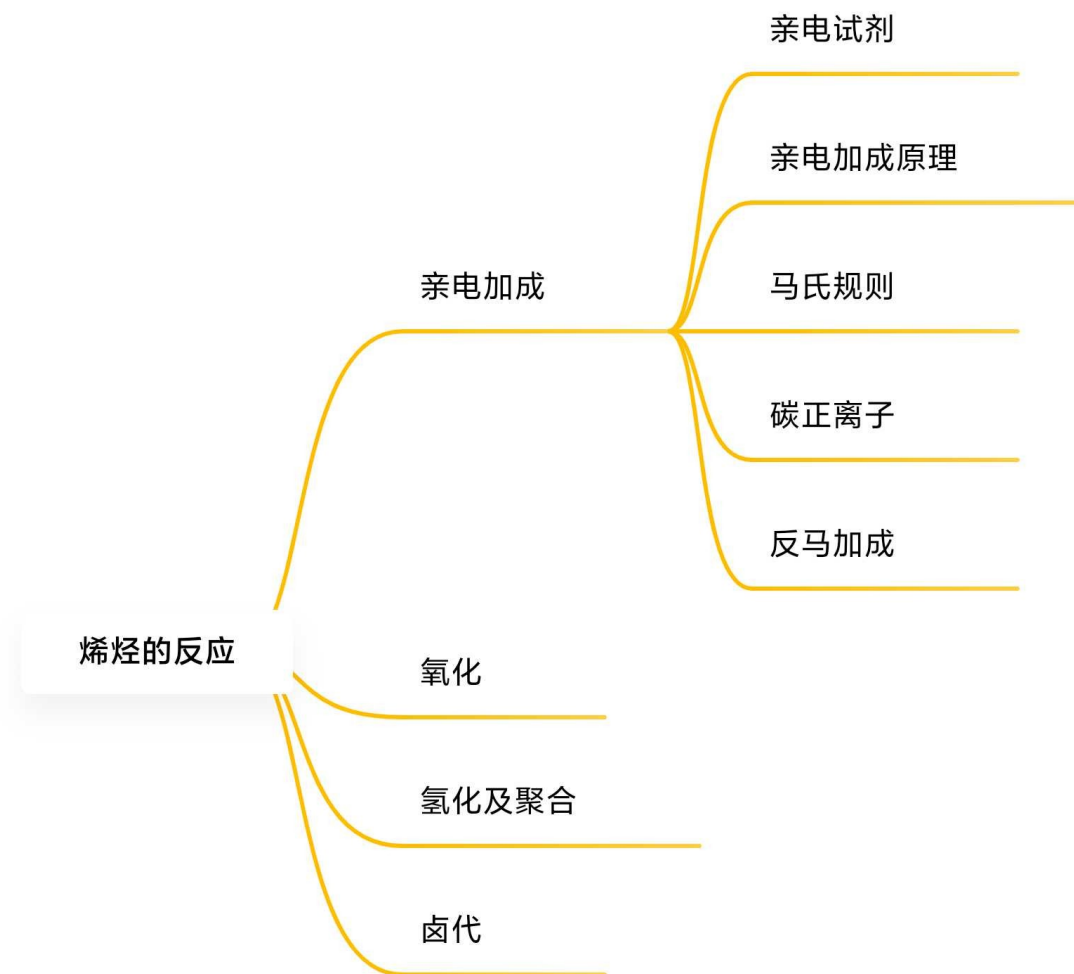
- 富电子,易于发生供电子反应
- 叁键末端氢具备一定酸性
- 两个 π 键的结果使 π 键变强,因此相对于烯,炔的亲电反应较难,反而可以发生亲核反应
- 刚性结构

烯烃/炔烃的物化性质

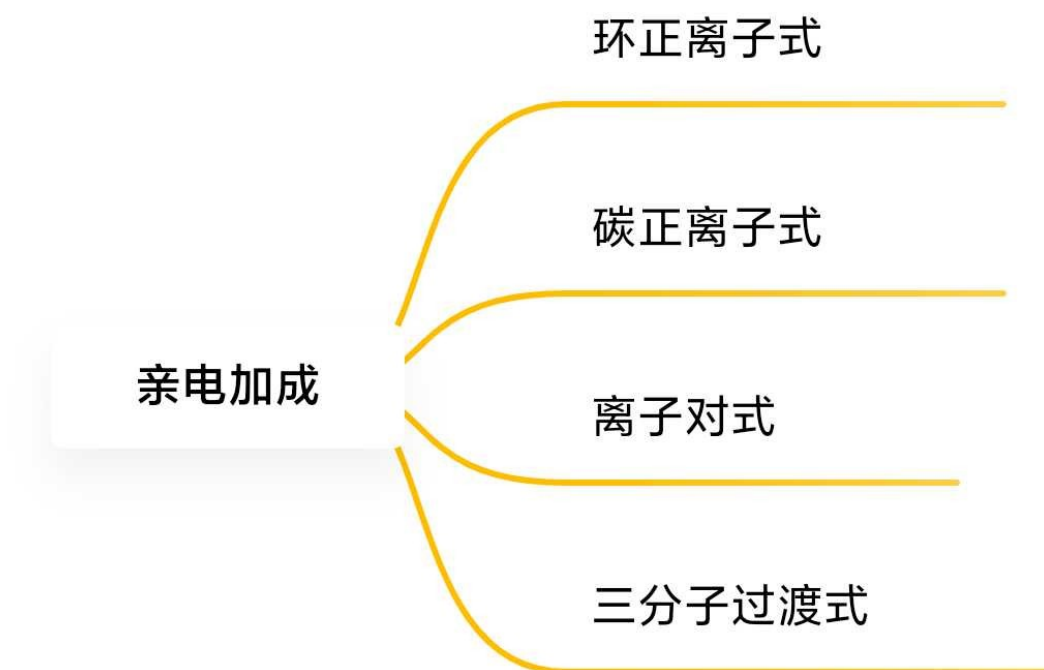
物理性质

- 与烷烃类似
- 炔烃沸点稍高
- 熔沸点和几何异构有关
- 均难溶于水
- 4碳一下为气体

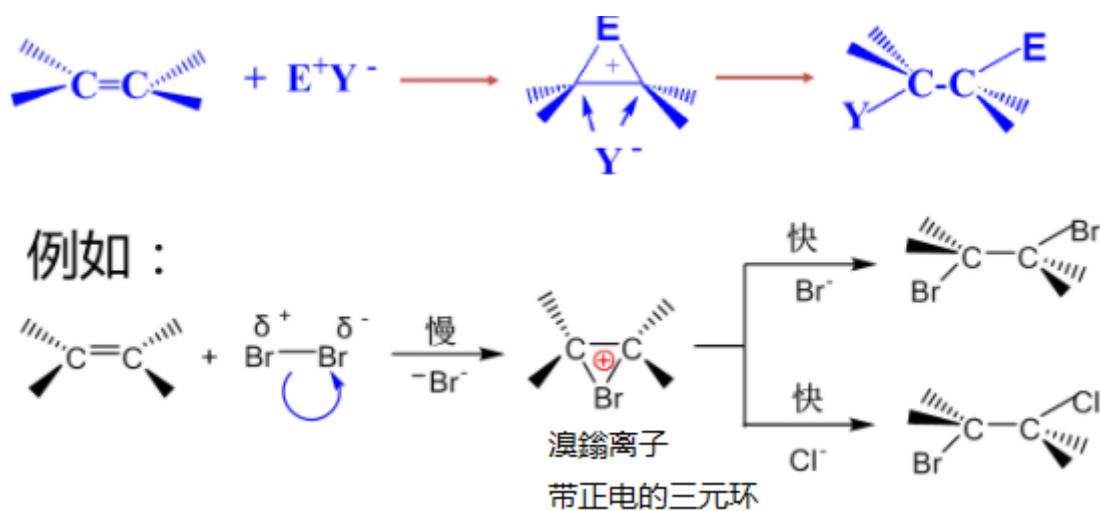
化学性质



烯烃的亲电加成

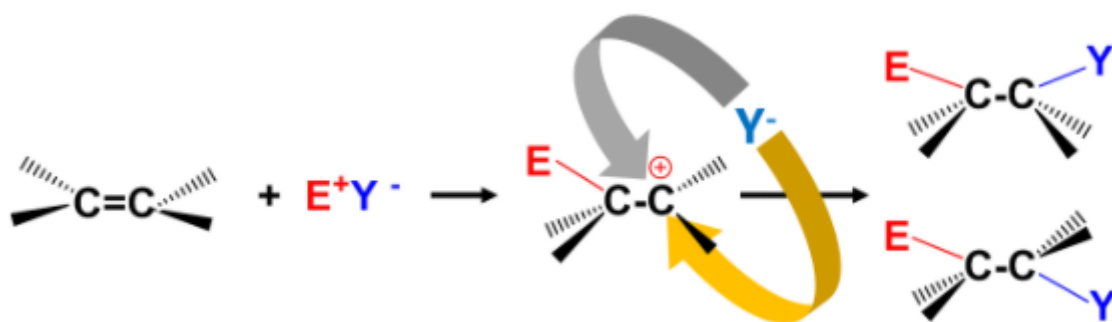


环正离子机理



反面进攻正电中心,反式加成 Y^-

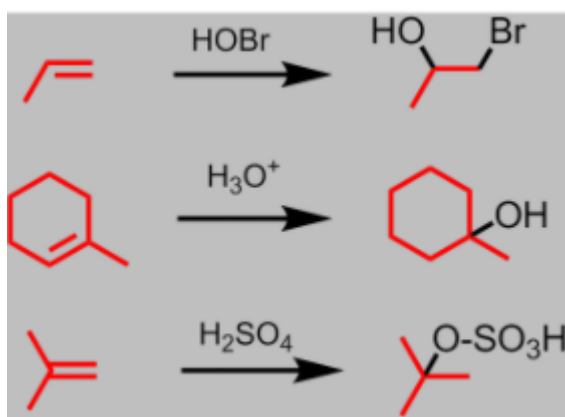
碳正离子机理



Y^- 从正反两面进攻正电中心,既有顺式加成也有反式加成

☆马氏加成规则

亲电加成中,亲电试剂带正电部分加到双键中 H 较多的碳原子上



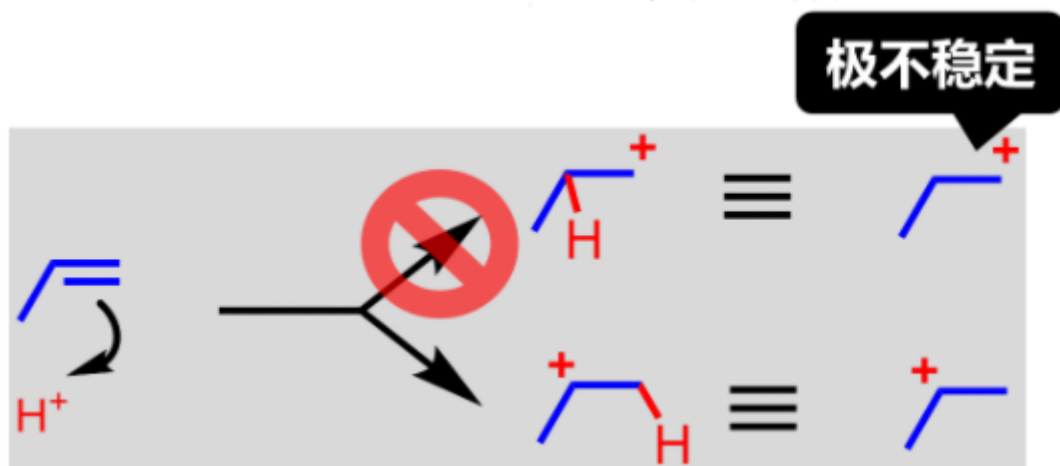
① ☆ $HOBr$ (次溴酸)正电部分: Br

② 酸性条件下与水加成

③ 与硫酸加成

原因

马氏加成的关键是碳正离子,反应倾向生成较稳定的碳正离子



甲基/乙基：推电子基团(电子较多)

第一种反应中碳正离子周围只有一个推电子基团(乙基)

第二种反应中碳正离子周围有两个推电子基团(甲基),碳正离子更稳定

☆ 碳正离子的稳定性

- 和自由基的稳定性类似
- 连有推电子基团,可以稳定碳正离子
- 碳正离子连的烃基越多,一般越稳定



烯烃的亲电反应活性

电子云密度越高,越容易发生亲电加成

烯烃上含有推电子(+I)基团,促进亲电加成;

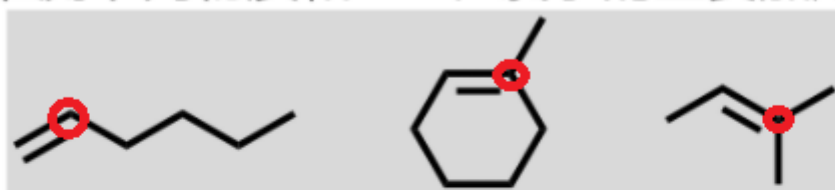
烯烃上含有吸电子(-I)基团,降低亲电活性

I : introduction, 诱导

☆ 强吸电子基团: 三氟甲基,硝基,羧基,羰基...

练习:

1. 推测下列物质和HBr、氯水的主要加成产物。



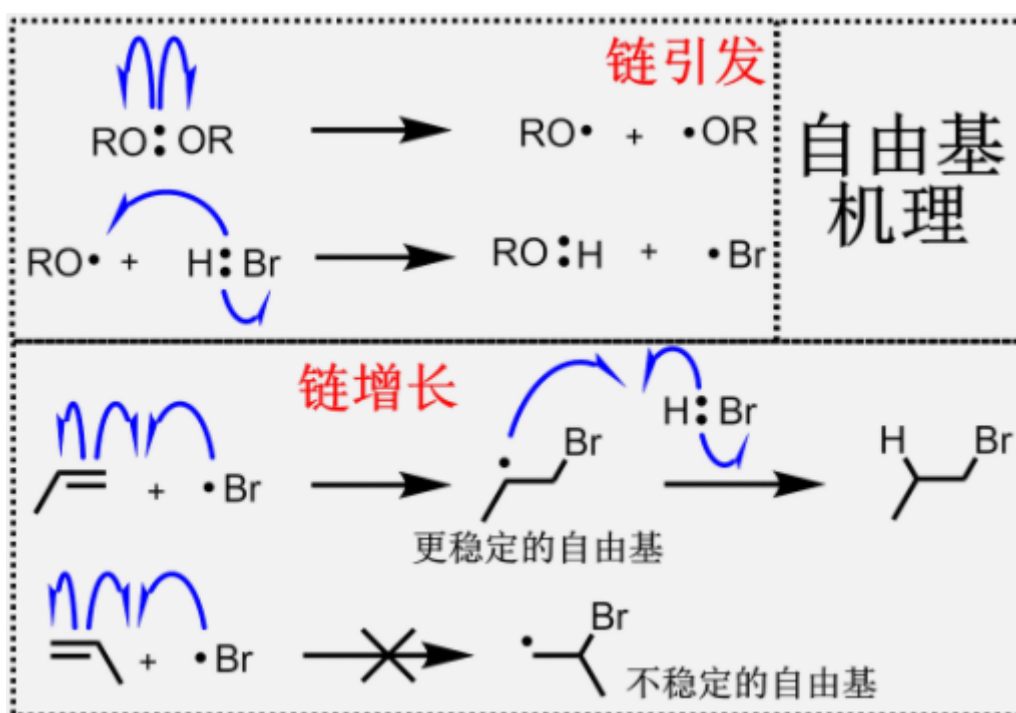
2. 小石需要用1-溴辛烷来做格氏试剂，却发现1-溴辛烷用完了，倒是找出一大瓶1-辛烯和一瓶氢溴酸。请问 he 可以把两者反应来得到1-溴辛烷吗？

2:不可以,会生成2-溴辛烷

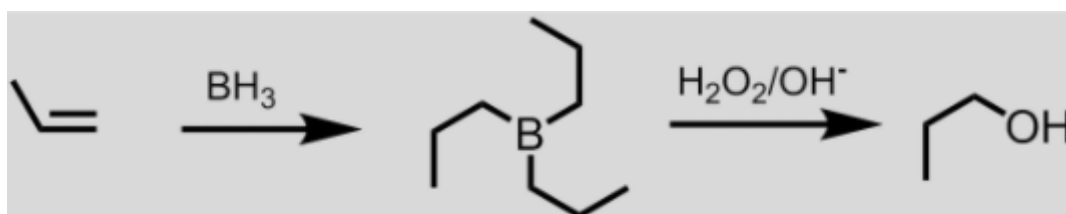
反马加成

HBr和烯烃在过氧化物条件下反应,通过自由基机理,可以得到反马加成产物

只有HBr可以发生反马加成,HI, HCl都不行



类反马加成:



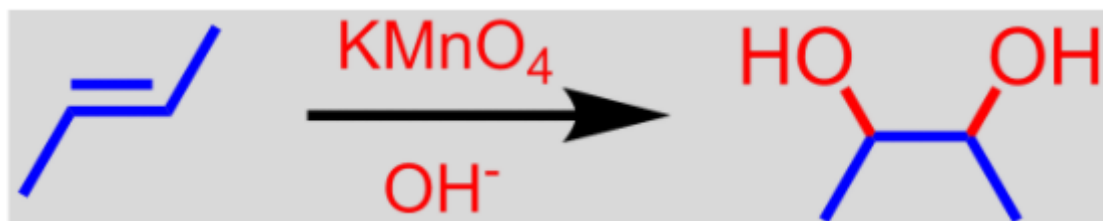
第一步丙烯与氢化硼反应遵循马氏规则,第二步是氧化还原

烯烃的氧化

☆ 碱性 $KMnO_4$ 氧化

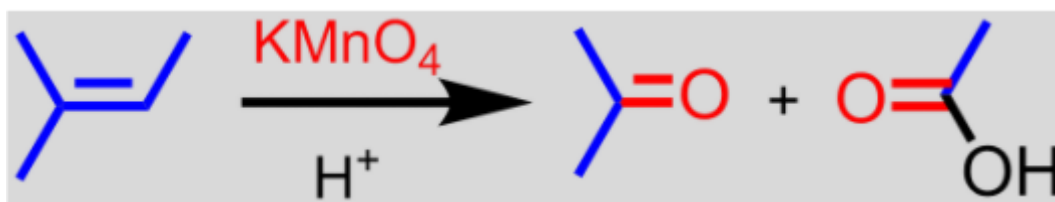
碱性 $KMnO_4$ 氧化(冷,稀)

生成邻二醇



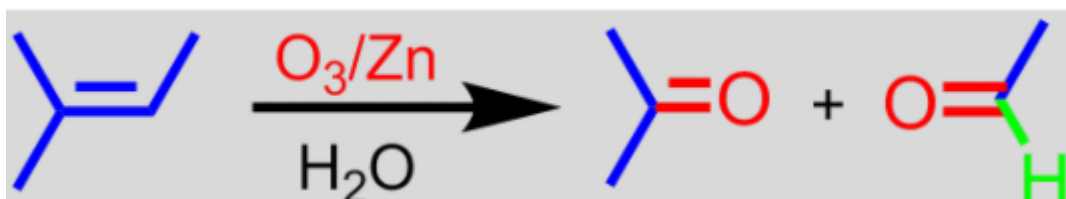
☆ 酸性 $KMnO_4$ 氧化

生成羰基或羧酸

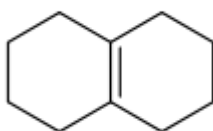
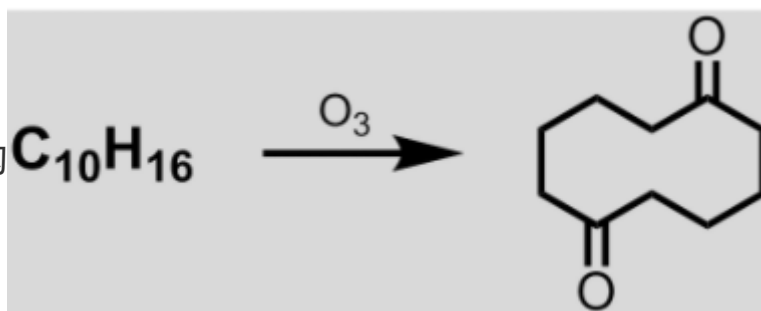


☆ 臭氧氧化

生成酮或醛(因为有锌粉还原)

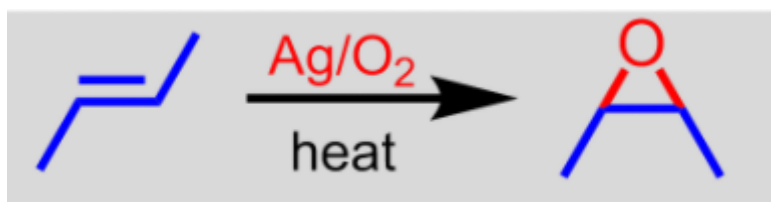


练习:推测反应物的结构



催化氧化

生成环氧化物等



烯烃加氢

在催化剂(*Ni*, *Pt*等)下加氢变成烷烃

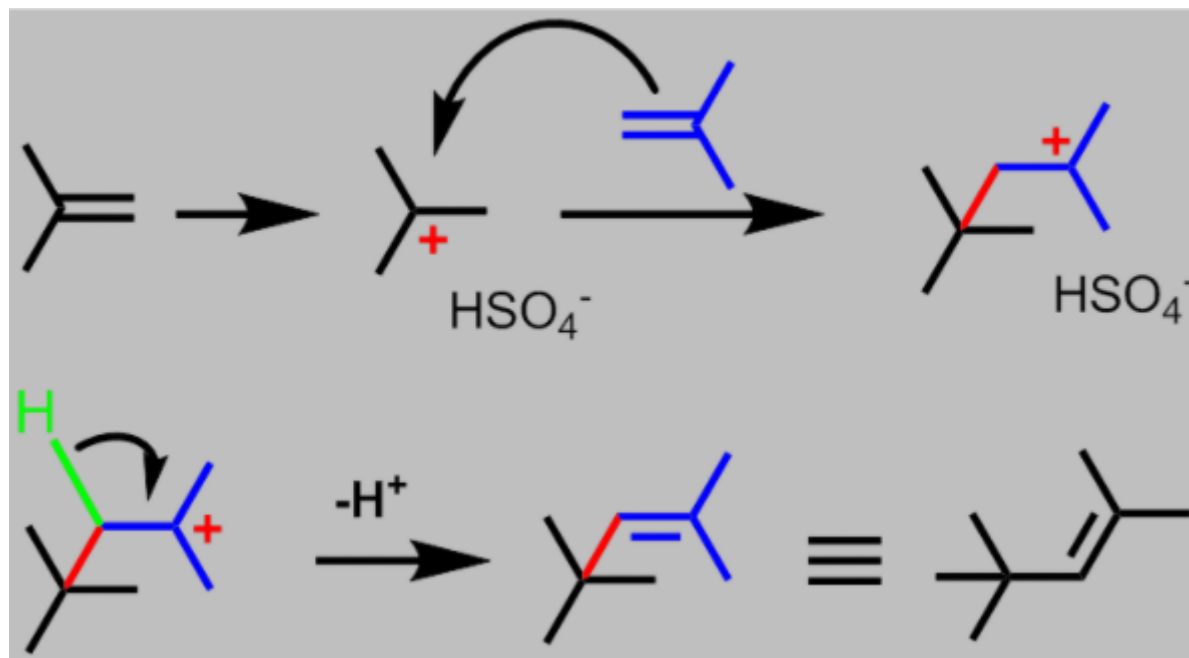
烯烃聚合

生产塑料等高分子

反应条件：烷基铝 + 四氯化钛

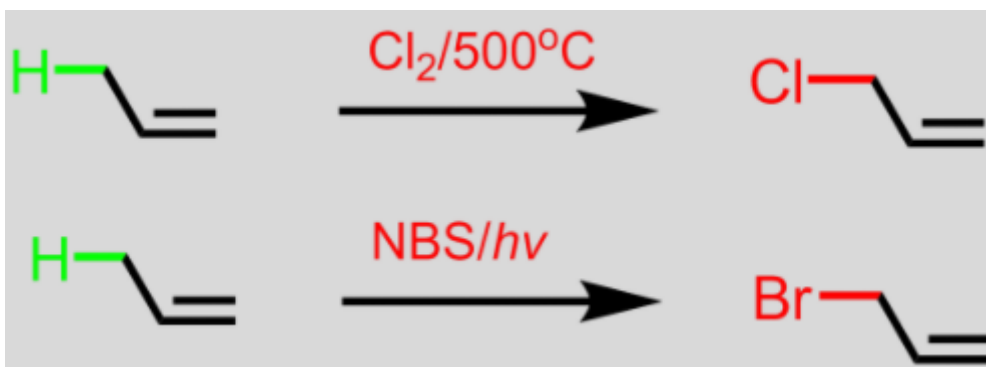
异丁烯的二聚反应

阳离子聚合反应



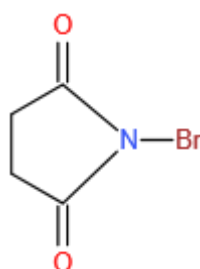
烯烃的卤代

α -氢在高温/*NBS*光照时卤化



☆ 高温下不是加成反应,而是取代

☆ *NBS*: *N*-溴代琥珀酰亚胺



炔烃

炔烃的化学性质

亲电加成

- 和烯烃类似,但是活性偏低
- 可以停留在第一步
- 符合马氏规则

加氢/其他加成

- 催化剂作用下氢化
- 和弱酸加成

末端炔的酸性

- 和钠/氨基钠反应
- ☆ ☆ 和硝酸银氨/亚铜盐氨(一价银盐/一价铜盐)反应,生成**白色**的炔银或**红棕色**的炔铜沉淀
- 常用于鉴别端炔

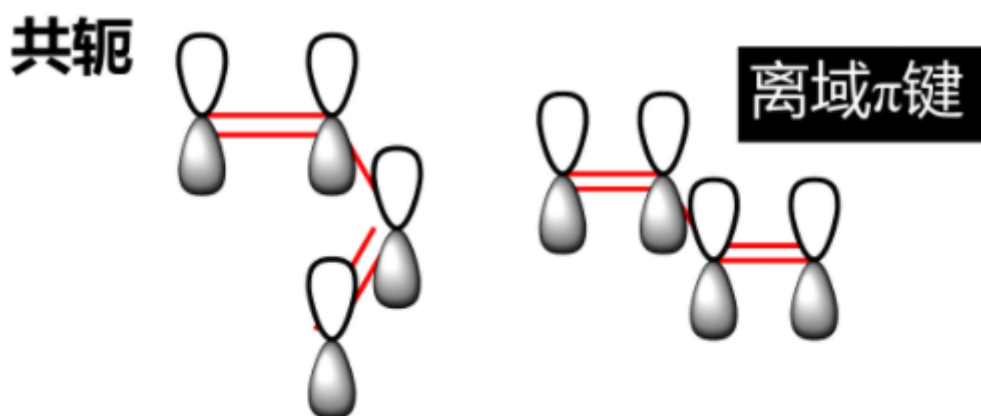
当碳碳叁键在端位上时，炔烃能与氯化亚铜的氨溶液作用生成砖红色沉淀

共轭二烯烃

二烯烃分类



共轭二烯烃结构

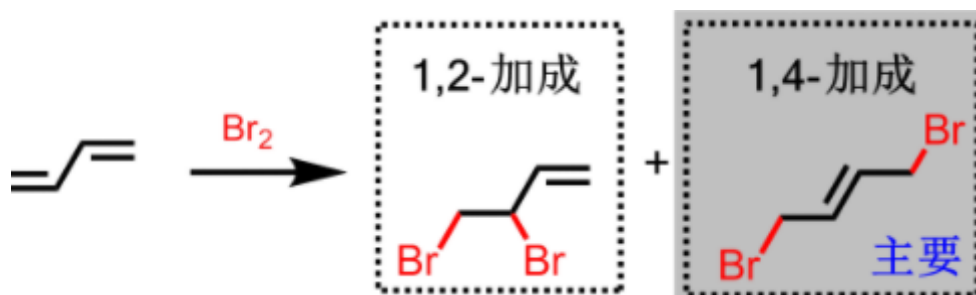


π - π 共轭； p - π 共轭； σ - π 超共轭
+C效应；-C效应

☆☆☆ p - π 共轭：①异丙基自由基 ②烯丙基碳正离子 ③烯丙基氯

丁二烯的反应

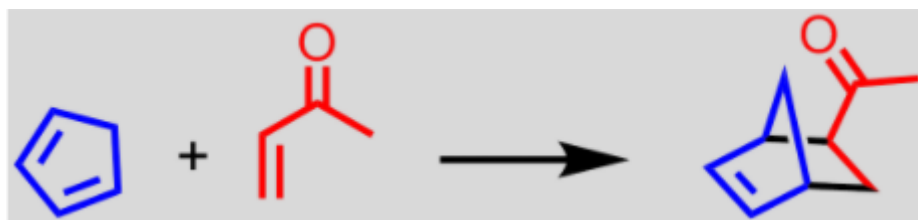
1,3-丁二烯的加成以1,4-加成为主,同时符合马氏规则



☆ $D - A$ 反应

顺式丁二烯和单烯在光或热下反应,生成一个六元环

双烯反应,旧键的消失与新建的生成几乎同时发生



Tree

