

第三章 烯 烃 (1)

主要内容

- 烯烃的类型、结构和命名
- 烯烃构型的表示方式（顺式和反式，E型和Z型）
- 一些常用的不饱和基团（烯基）

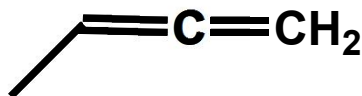
1. 烯烃的类型、结构和命名

烯 烃：含 $C=C$ 的碳氢化合物

● 类型：

➤ 单烯：通式： C_nH_{2n}

➤ 二烯：



累积二烯烃



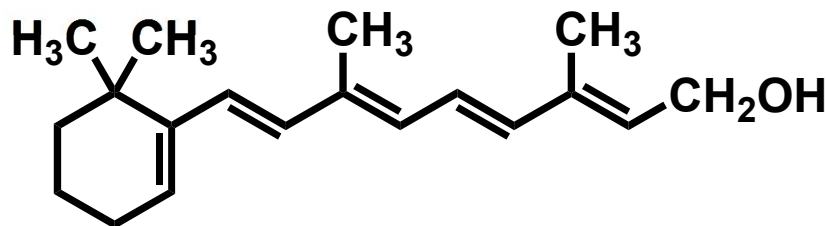
共轭二烯烃



孤立二烯烃

$n \geq 1$

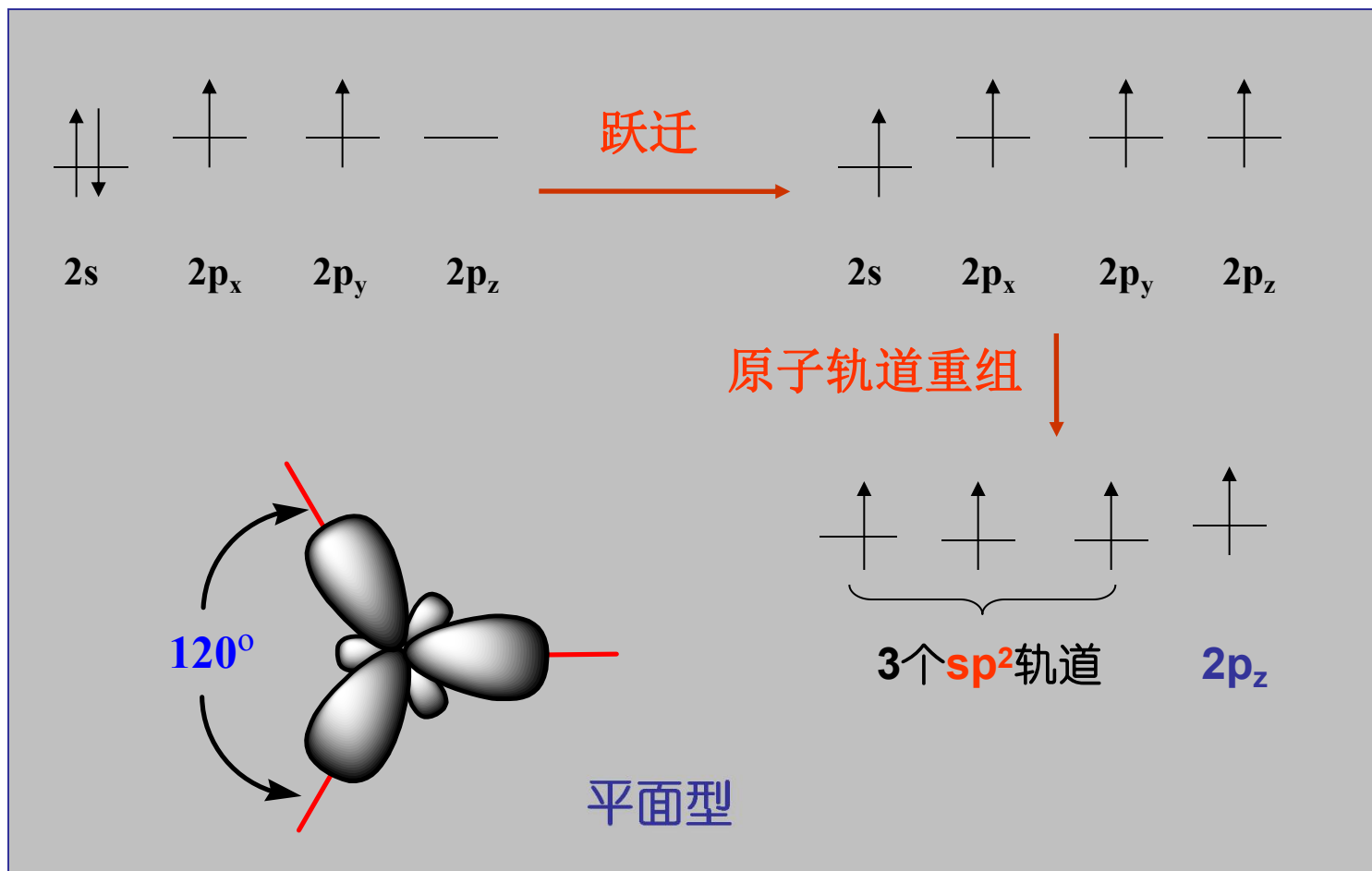
➤ 多烯：



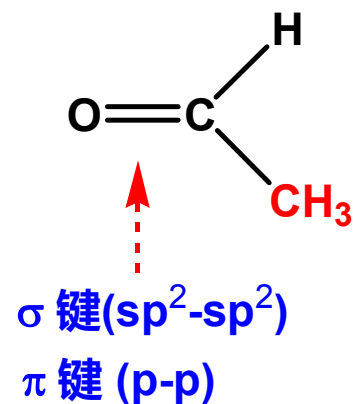
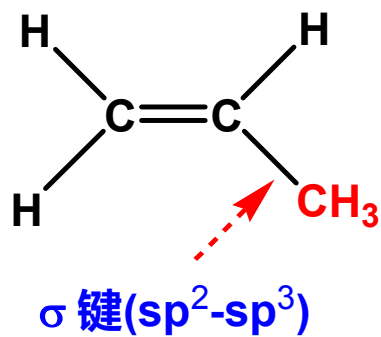
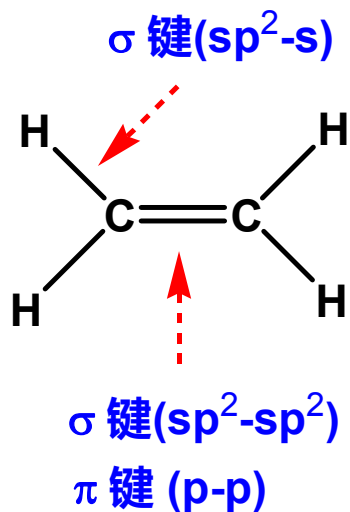
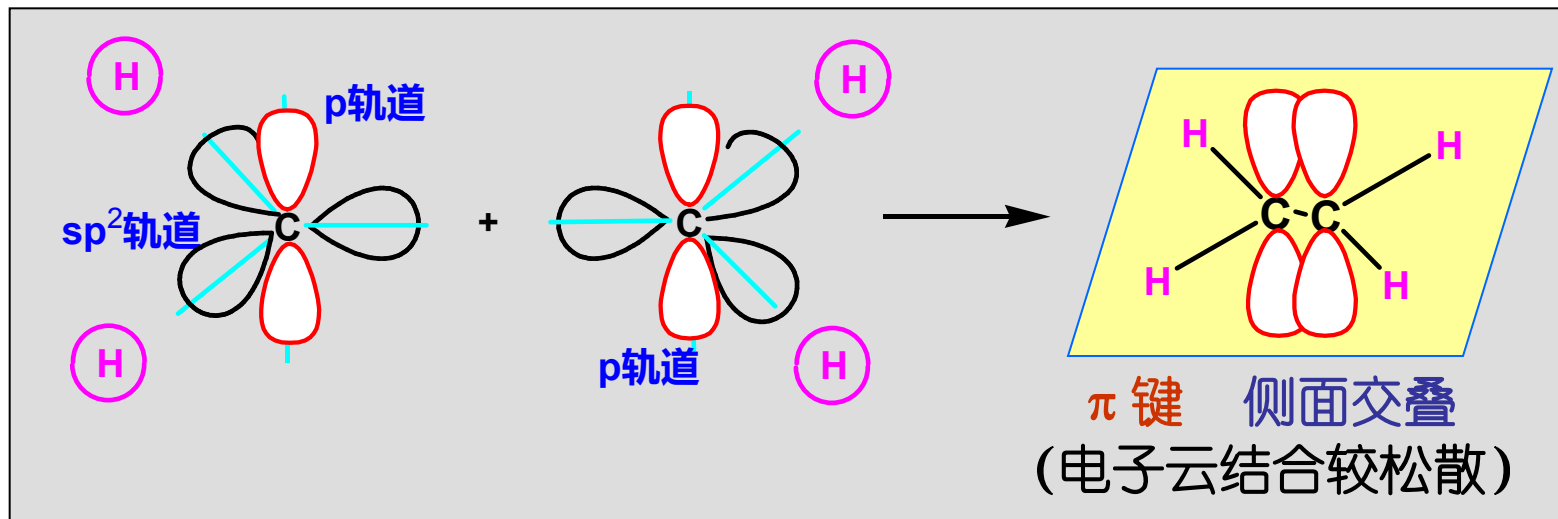
维生素A

- 结构

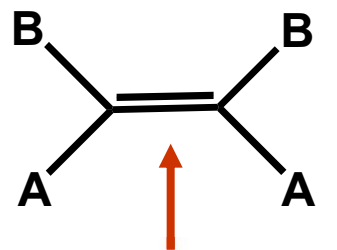
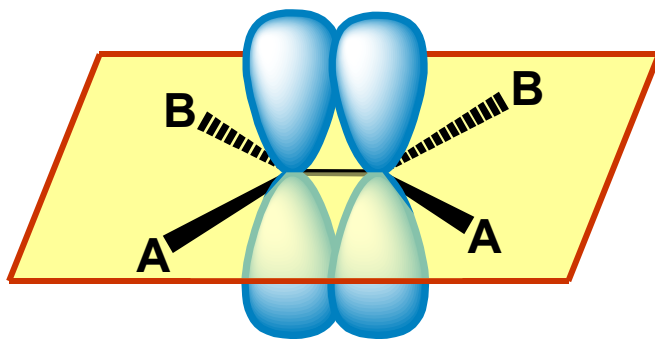
(1) sp^2 杂化



(2) 乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)的成键示意



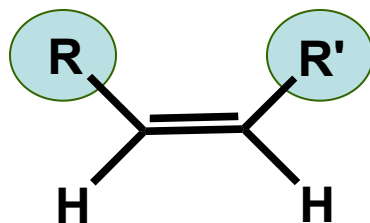
➤ 与双键相连的原子在同一平面上



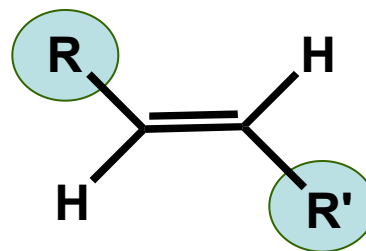
σ 键 (sp^2-sp^2)

π 键 ($p-p$)

➤ 双键不能旋转——有顺反异构



cis



trans

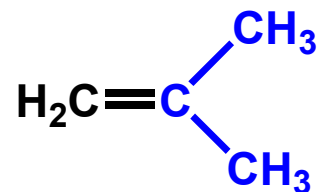
- 命名

- 普通命名



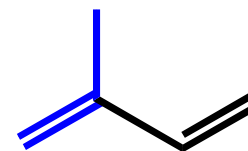
乙烯

ethylene



异丁烯

isobutene

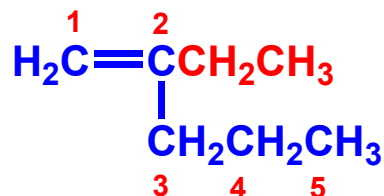


异戊二烯

isoprene

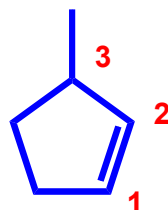
- 系统命名

选取含双键的最长链为主链，给双键以最小编号



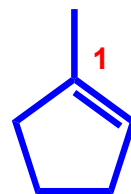
2-乙基-1-戊烯

2-ethyl-1-pentene

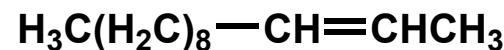


3-甲基环戊烯

3-methylcyclopent-1-ene



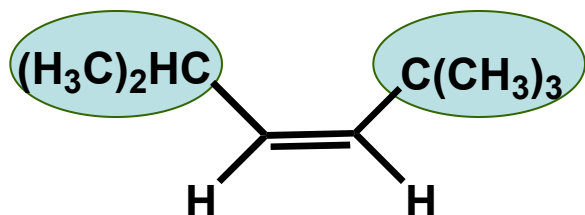
1-甲基环戊烯



2-十二碳烯

dodec-2-ene

- 双取代烯烃异构体用“顺”、“反”标记



顺-2, 2, 5-三甲基-3-己烯

cis-2, 2, 5-trimethyl-3-hexene

取代基在双键的同侧

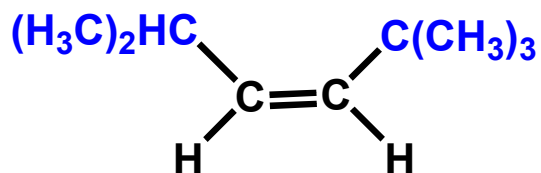
- 多取代烯烃，用 Z 或 E 型标记

Z 型：两个双键碳上的较优基团（或原子）在同一侧。

E 型：两个双键碳上的较优基团（或原子）不在同一侧。

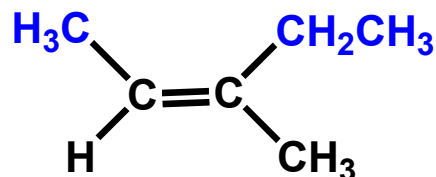
请复习： p40基团的优先顺序排列规则

例：



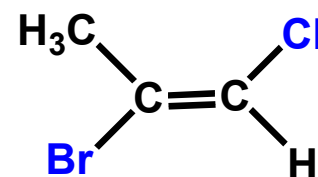
顺-2, 2, 5-三甲基-3-己烯

(Z)-2, 2, 5-三甲基-3-己烯



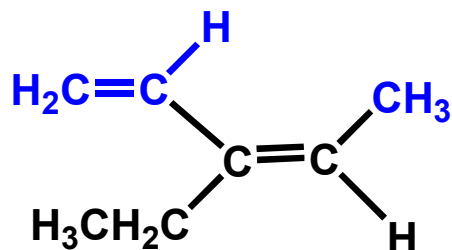
(Z)-3-甲基-2-戊烯

(Z)-3-methylpent-2-ene



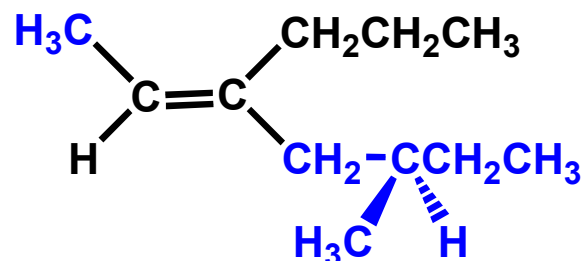
(E)-1-氯-2-溴丙烯

(E)-2-bromo-1-chloroprop-1-ene



(Z)-3-乙基-1,3-戊二烯

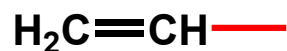
(Z)-3-ethylpenta-1,3-diene



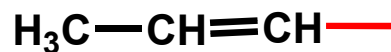
(5R, 2E)-5-甲基-3-丙基-2-庚烯

(5R, 2E)-5-methyl-3-propyl-2-heptene

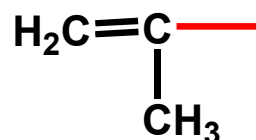
➤ 一些常用的不饱和基团 (烯基)



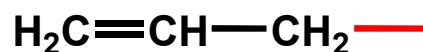
乙烯基, vinyl



丙烯基, propenyl, 1-propenyl



异丙烯基, isopropenyl, 2-propenyl



烯丙基, allyl, 3-propenyl

例



甲基乙烯基醚



乙烯基氯



烯丙基胺

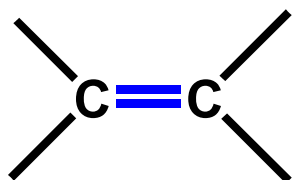
第三章 烯 烃 (2)

主要内容

- 烯烃的亲电加成反应
- 亲电加成的一般机理（碳正离子机理）
- **Markovnikov**加成规则及解释
- 卤素与烯烃的加成机理（环正离子机理）及反应对立体选择性的解释
- 烯烃的硼氢化反应

烯烃的化学性质 (I)

1. 双键的结构与性质分析

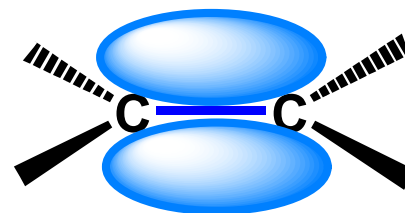


键能:

σ 键 $\sim 347 \text{ kJ/mol}$

π 键 $\sim 263 \text{ kJ/mol}$

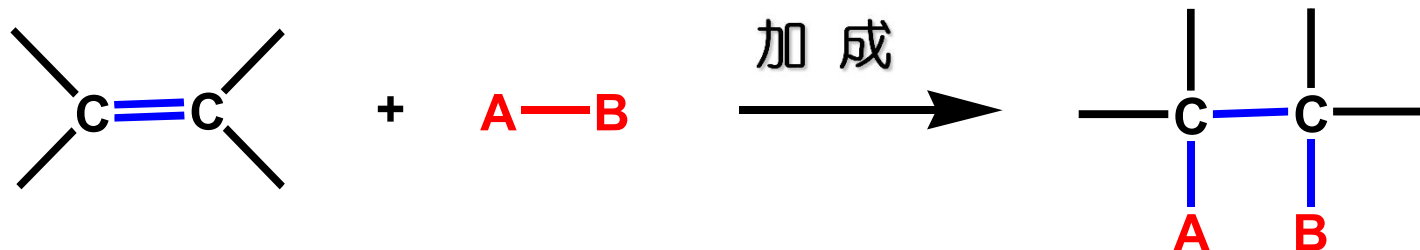
- π 键活性比 σ 键大
- 不饱和, 可加成至饱和



π 电子云分布在键轴的上、下两侧, 受原子核的束缚作用较小, 容易受到亲电试剂的进攻; 是电子供体, 有亲核性。

- 与亲电试剂结合
- 与氧化剂反应

2. 烯烃加成的三种主要类型



重点

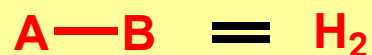
➤ 亲电加成



➤ 自由基加成

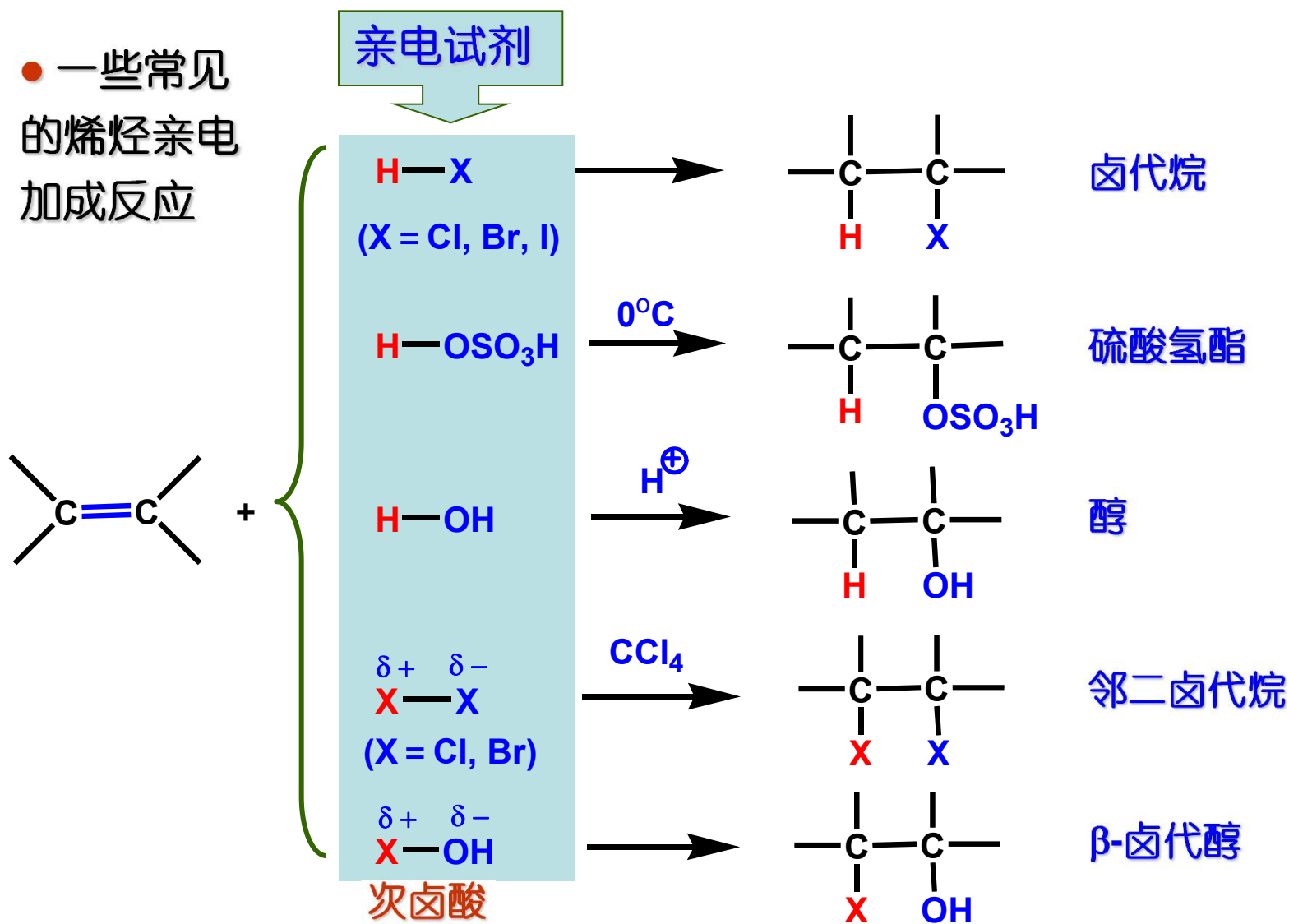


➤ 催化加氢

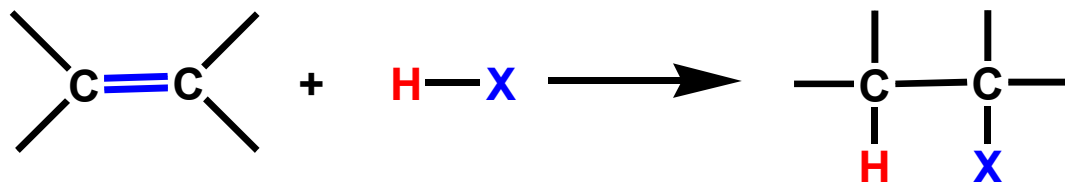


3. 烯烃的亲电加成反应 (*Electrophilic addition*)

● 一些常见的
烯烃亲电
加成反应



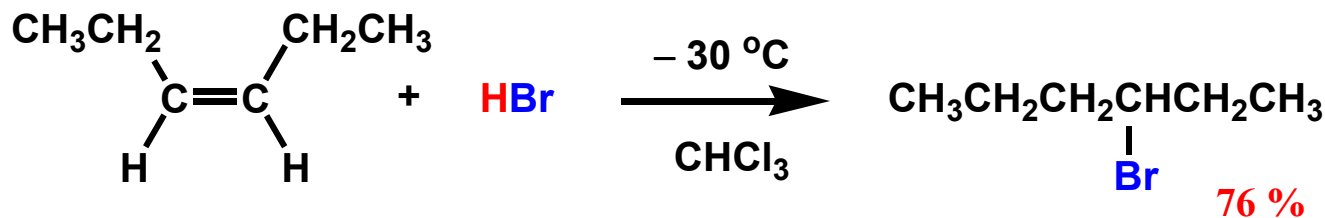
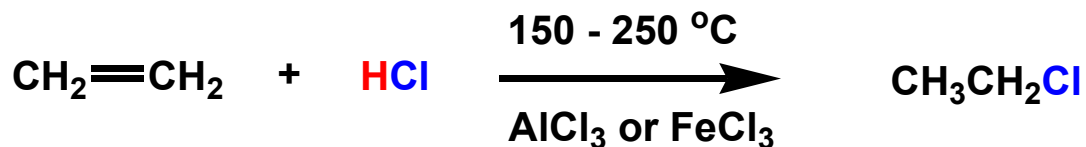
■ 烯烃与 H-X 的加成



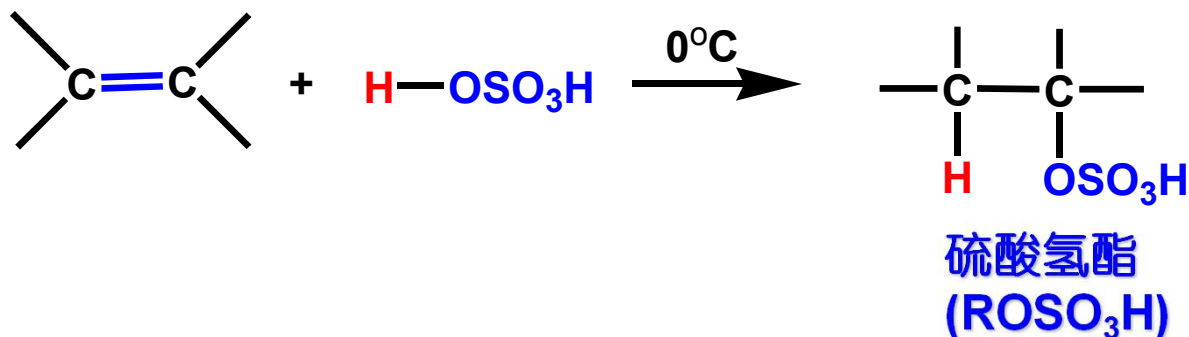
卤代烃消除
的逆反应

($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; 活性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$)

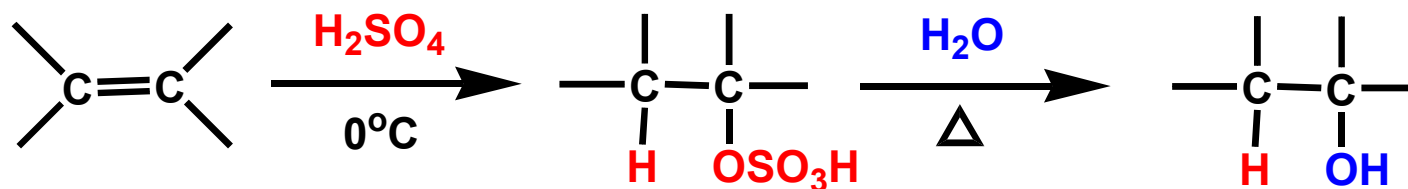
例:



■ 烯烃与 $\text{H-OSO}_3\text{H}$ (硫酸) 的加成



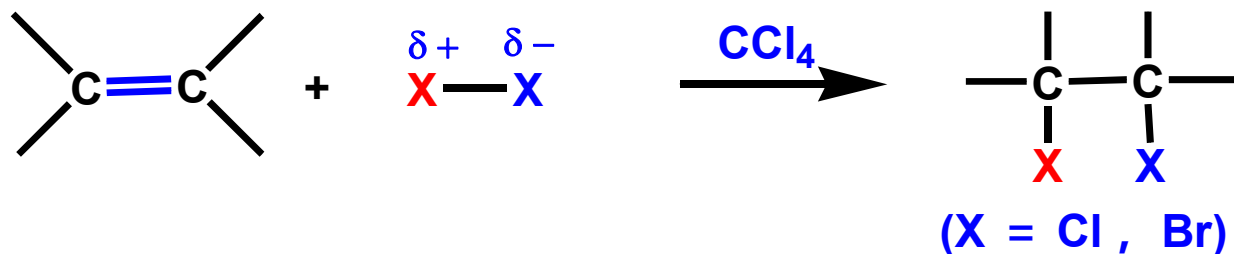
➤ 合成上应用——水解制备醇 (间接水合法)



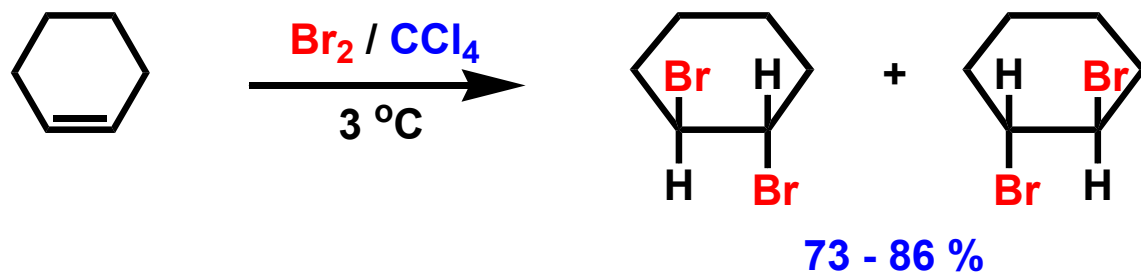
(乙醇和异丙醇的工业制法)

➤ 通过与硫酸反应可除去烷烃, 卤代烃中的少量烯烃杂质.
(烷基硫酸氢酯可溶于硫酸)

■ 烯烃与 X_2 的加成



➤ 加 X_2 的立体化学：反式加成为主

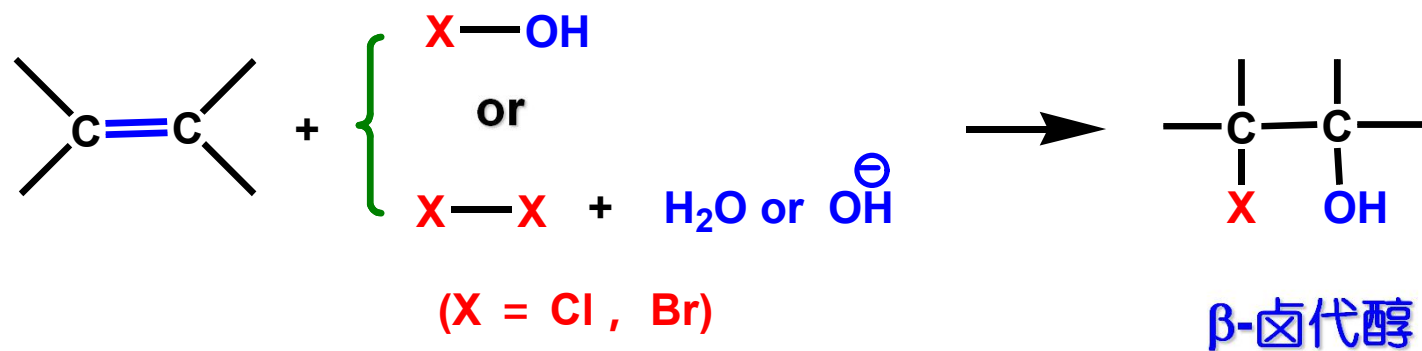


立体有择反应，立体选择性： $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2$

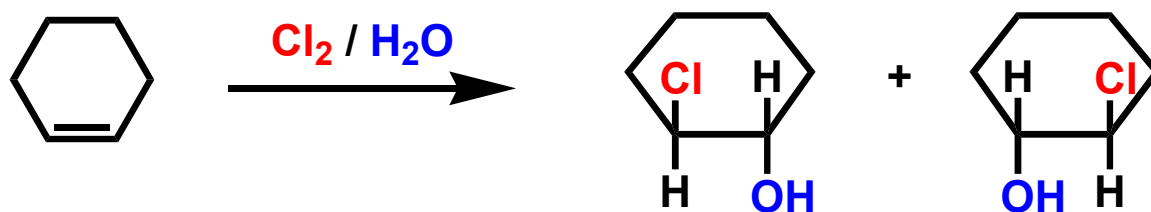
➤ 在有机分析中的应用：鉴别烯烃

例：烯烃 + 5% 溴的 CCl_4 溶液 \rightarrow 红棕色褪去

■ 烯烃与 XOH (或 $\text{X}_2 / \text{H}_2\text{O}$ or OH^\ominus) 的反应



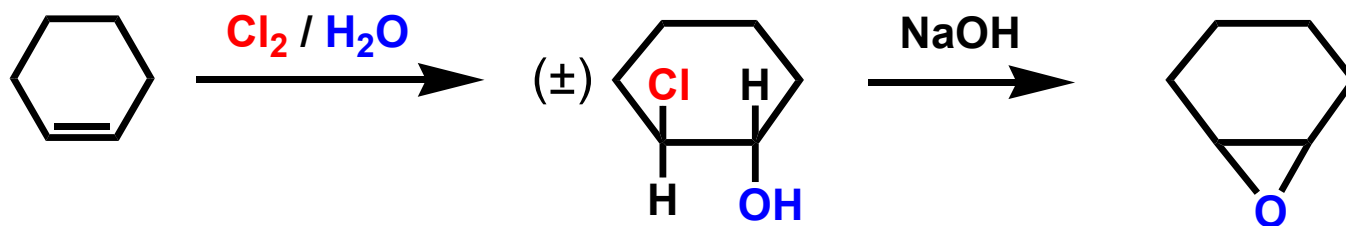
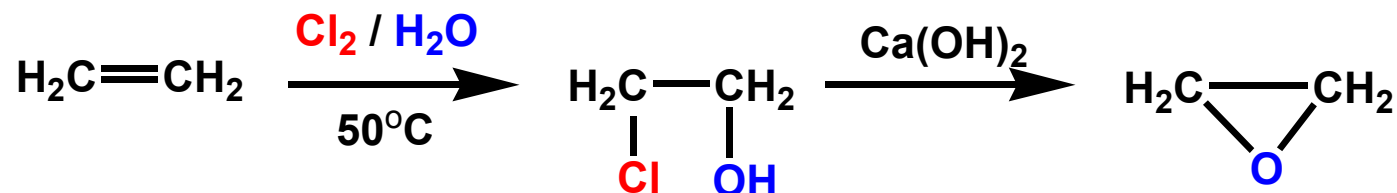
➤ 加 X_2 的立体化学：反式加成为主



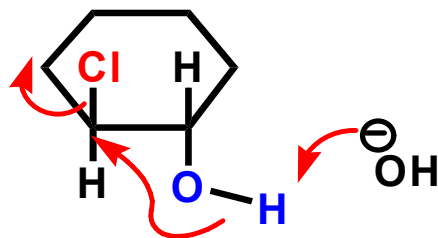
立体有择反应

主要产物

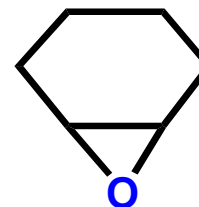
➤ β-卤代醇的应用——制备环氧乙烷衍生物（了解）



➤ 机理：



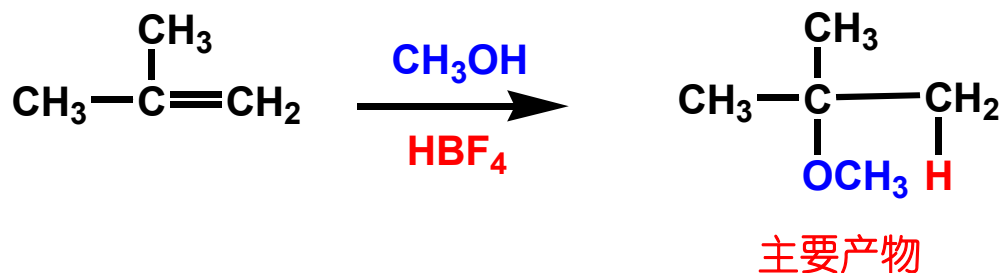
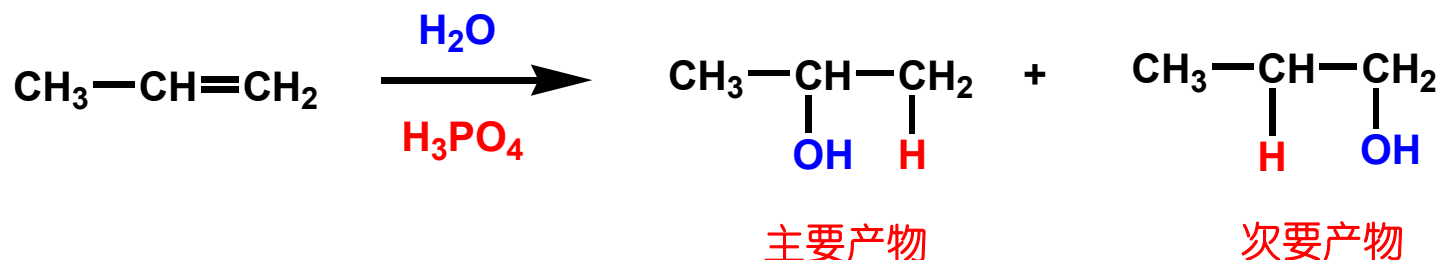
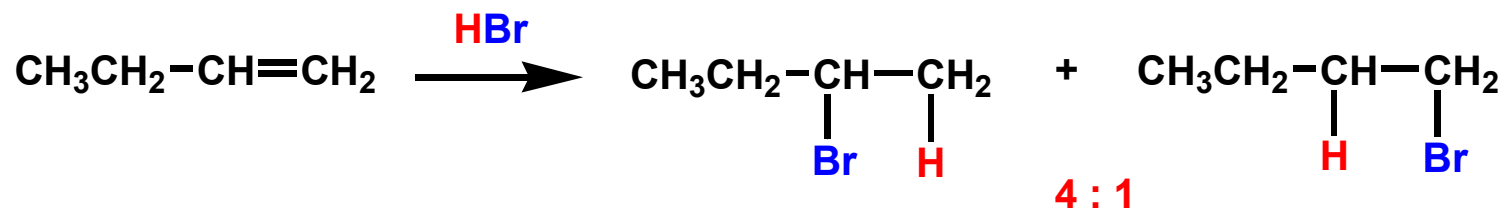
分子内 $\text{S}_{\text{N}}2$



OH在Cl邻位，反应较容易

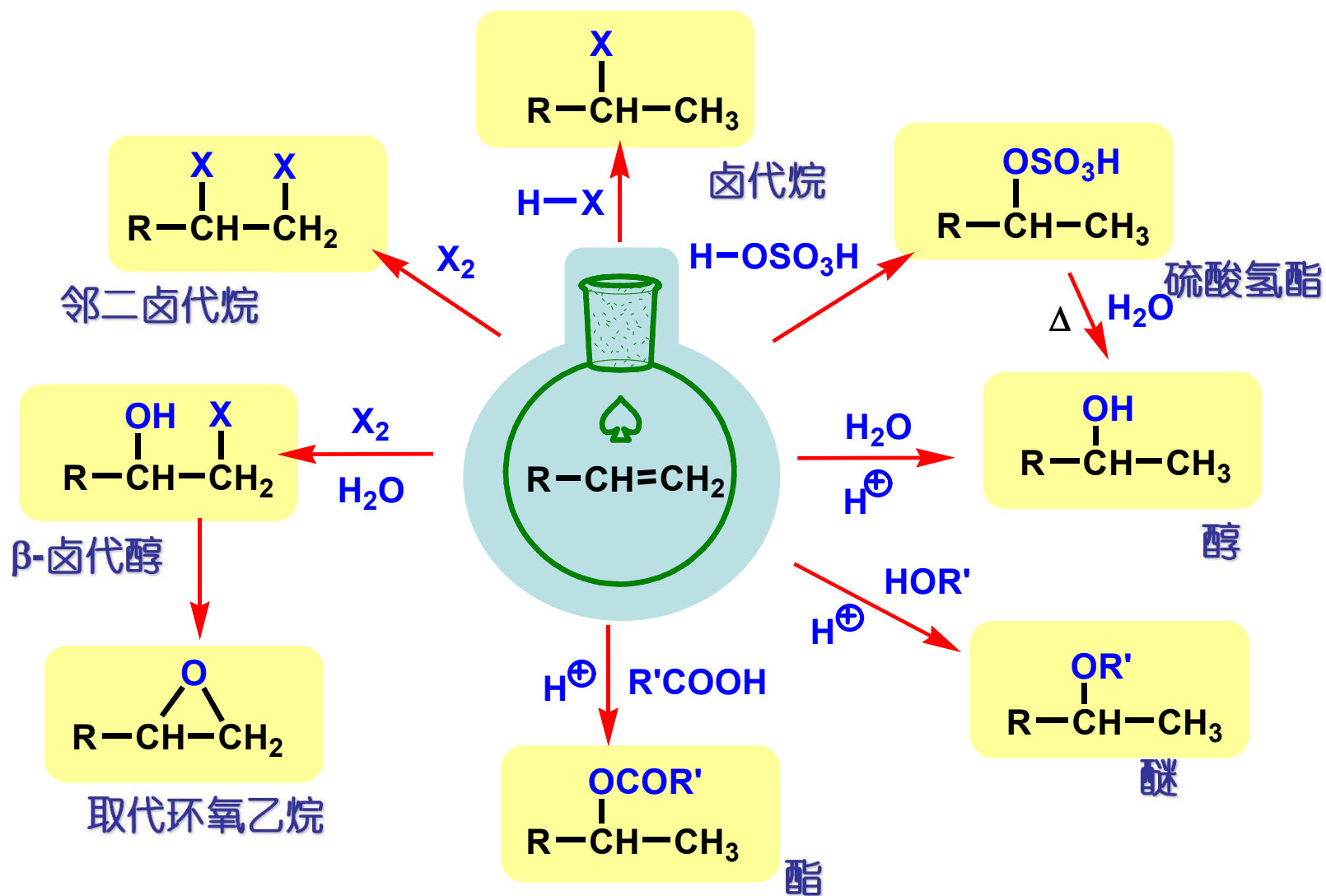
4. 烯烃亲电加成取向（反应的区域选择性）

—— Markovnikov规则（马氏规则）



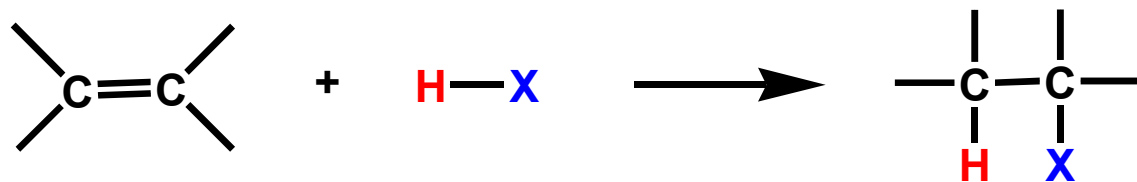
Markovnikov规则：氢原子总是加在含氢较多的碳上

■ 烯烃亲电加成反应小结



5. 亲电加成反应机理 (I)—— 经碳正离子的加成机理

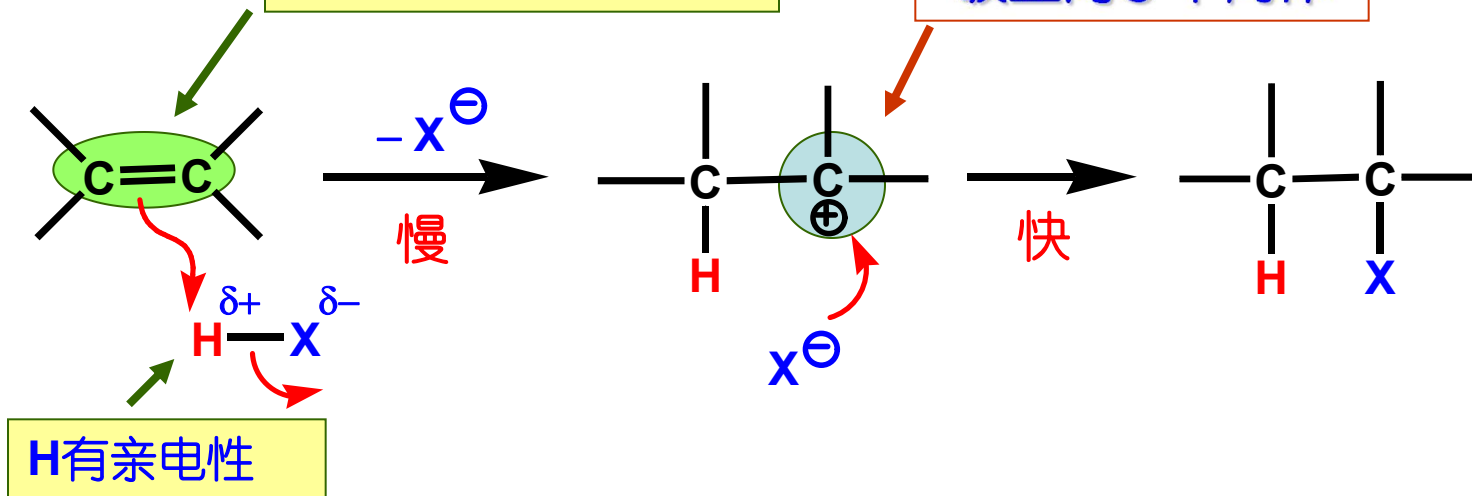
① 与HX的加成机理



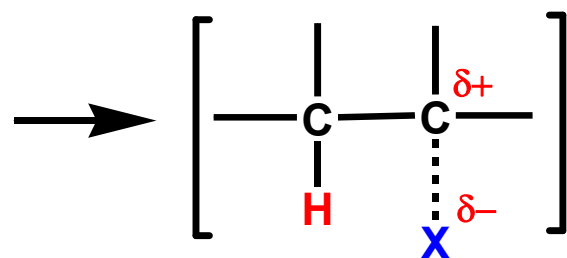
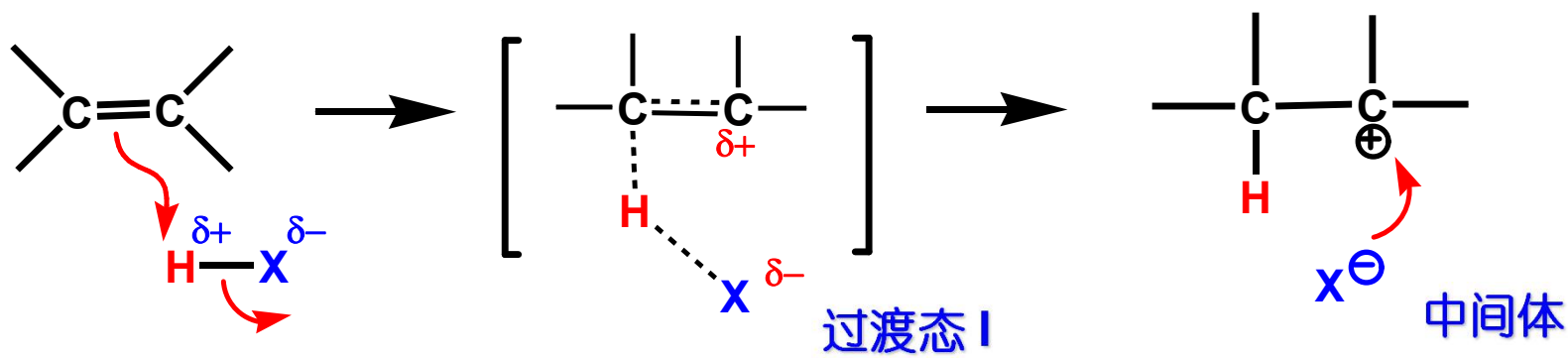
机理:

双键为电子供体
(有亲核性或碱性)

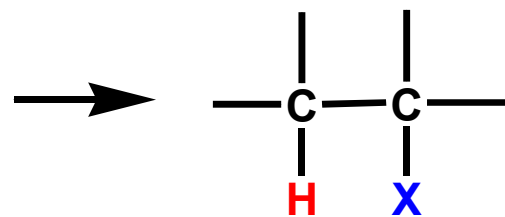
碳正离子中间体



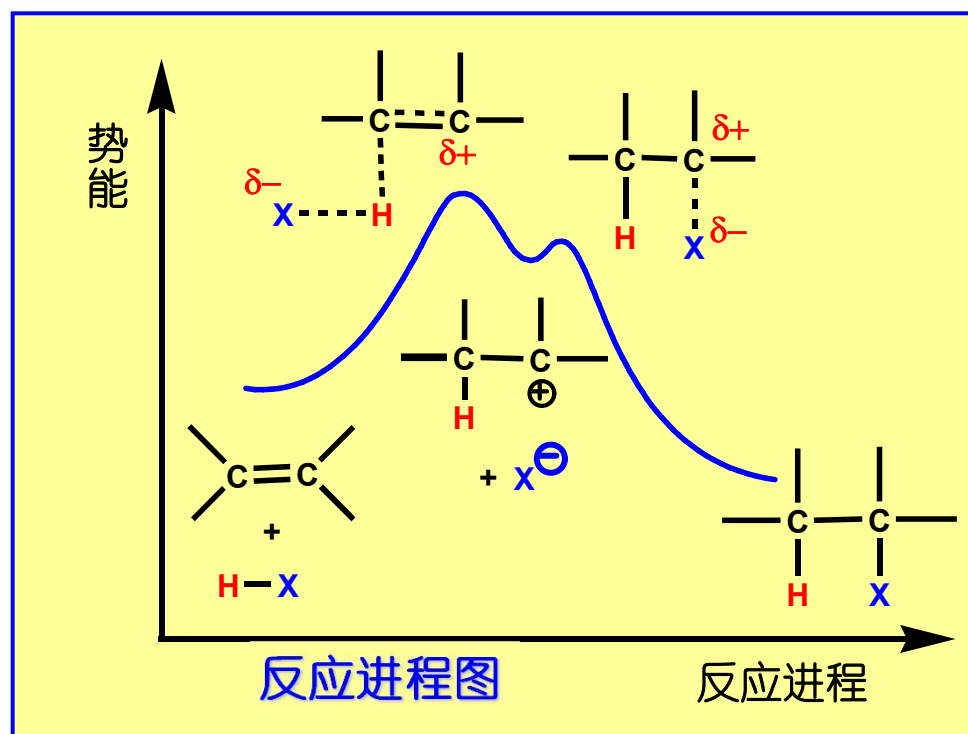
➤ 反应进程分析



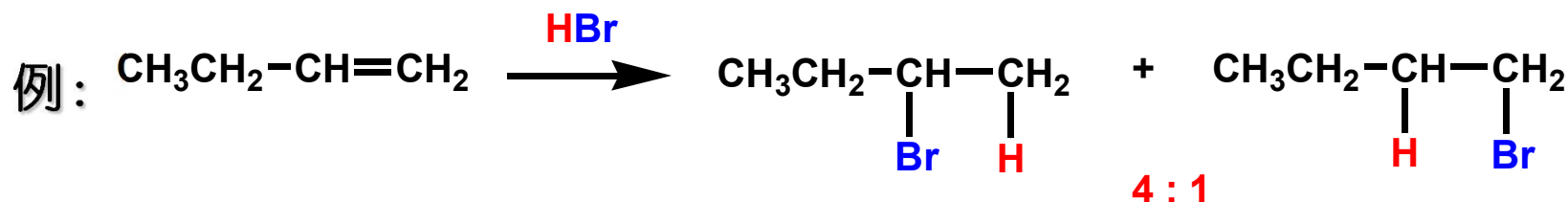
过渡态 II



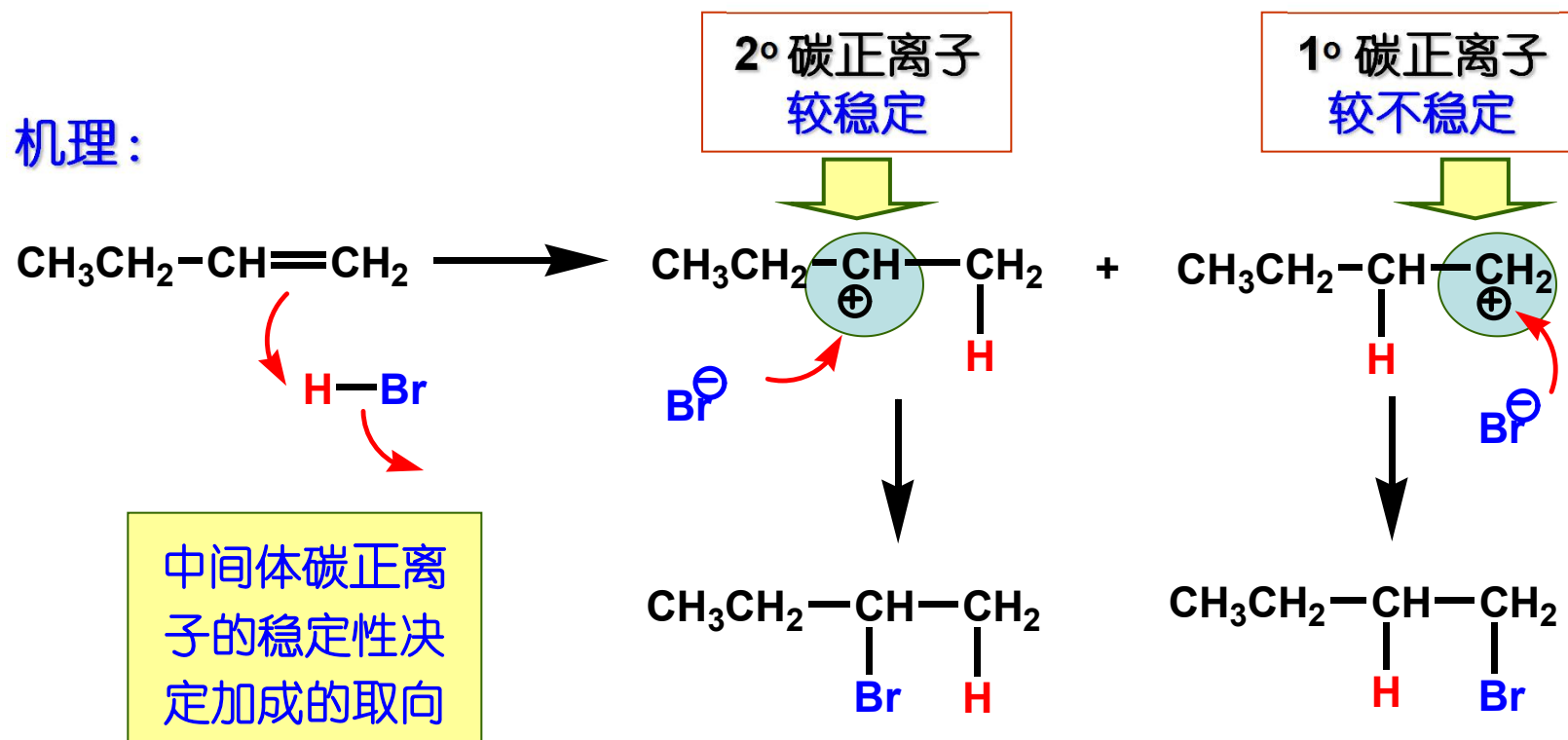
产物



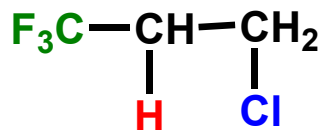
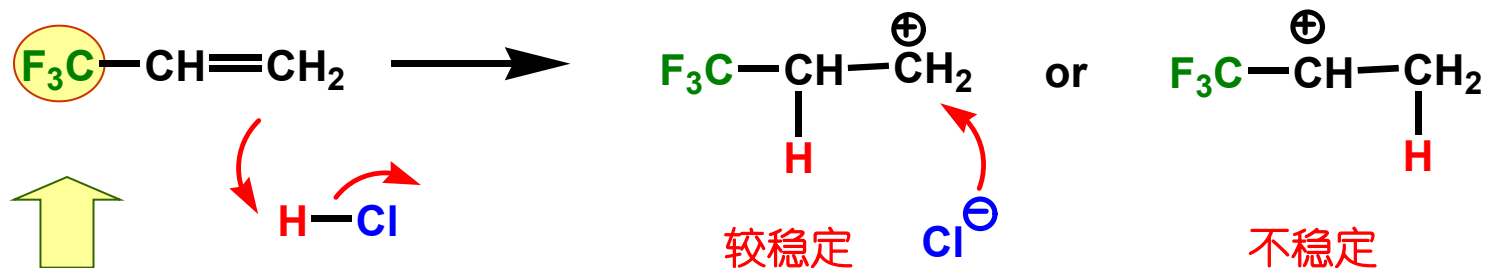
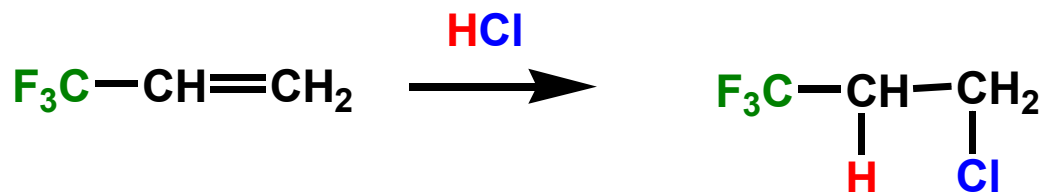
■ 加成机理对Markovnikov规则的解释



机理：

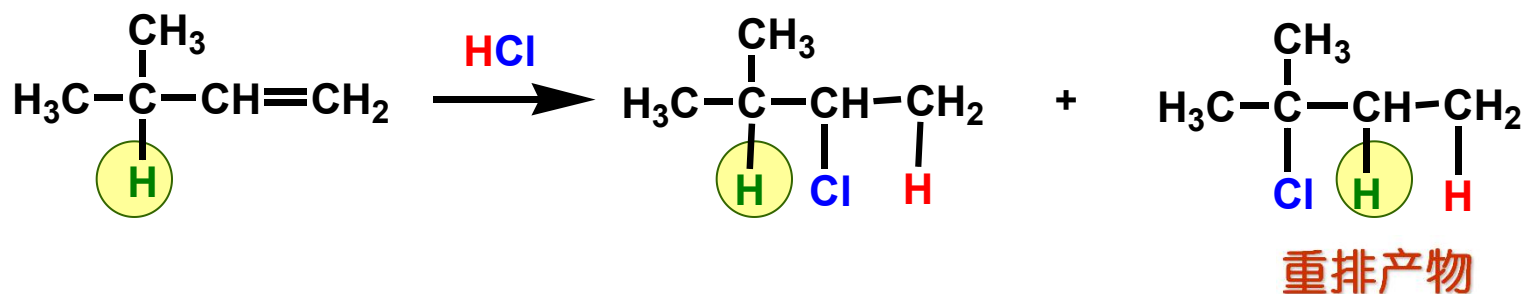


➤ 例：下列加成不遵守Markovnikov规则，请给出合理的解释

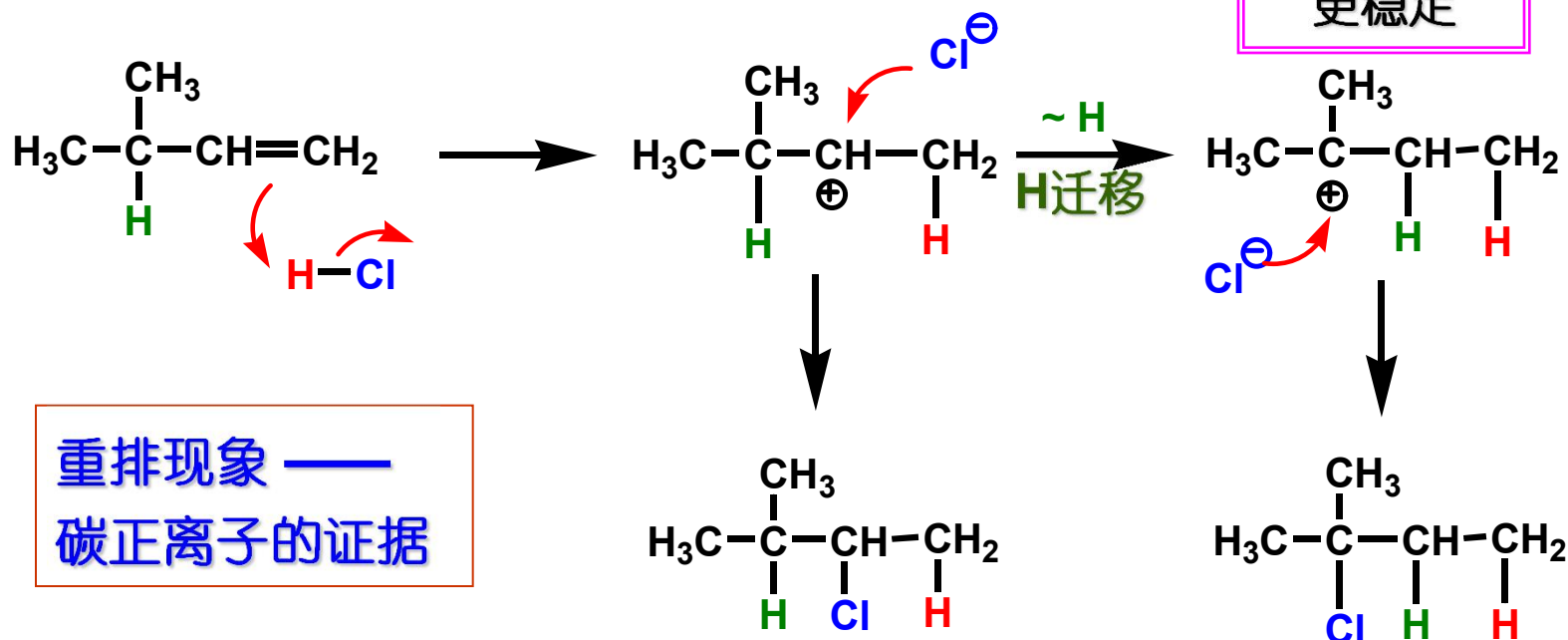


↑
强吸电子基团

■ 亲电加成中的重排现象及解释



机理

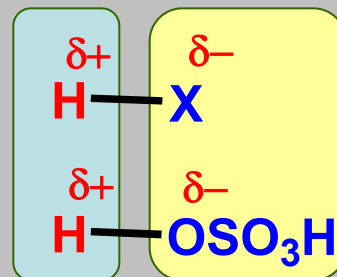


■ 亲电加成机理小结

➤ 亲电试剂

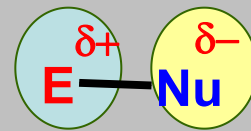
试剂的亲电部分起关键作用

亲电部分：
与双键 π 电子
结合



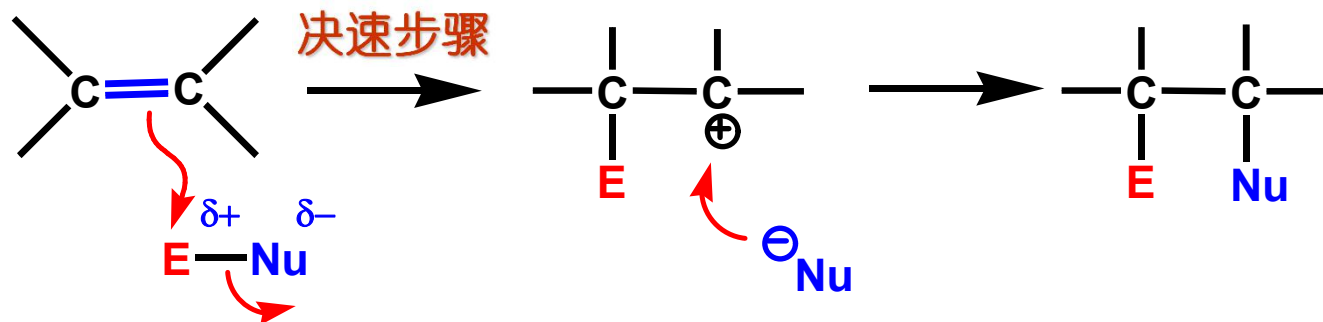
亲核部分：
与碳正离子
结合

Electrophiles
(亲电试剂)



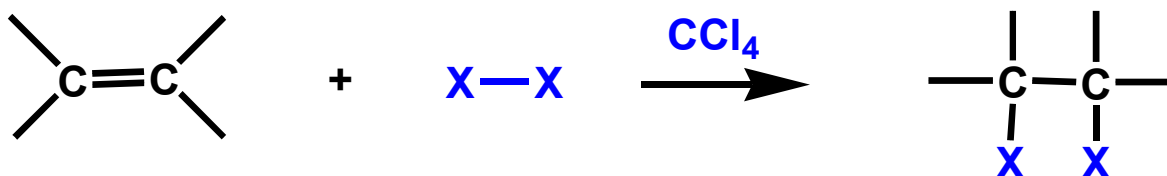
Nucleophiles
(亲核试剂)

➤ 亲电加成的一般形式

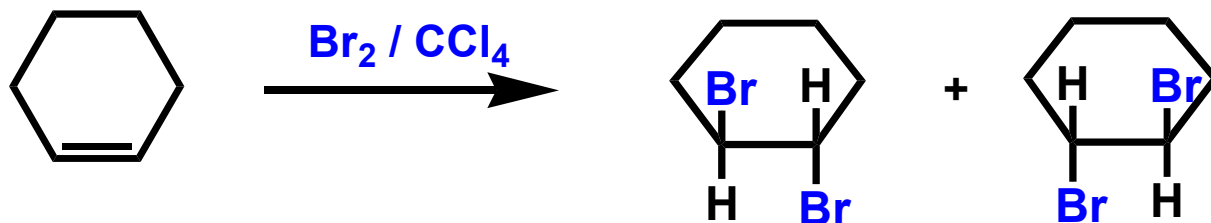


亲电型反应（亲电加成，亲电取代）：由亲电试剂参与的反应。
亲电试剂：缺电子试剂，如 H^+ , Cl^+ , Br^+ , BF_3 , AlCl_3 (路易斯酸) 等。

6. 亲电加成反应机理 (II)—— 烯烃与 X_2 的加成机理



例



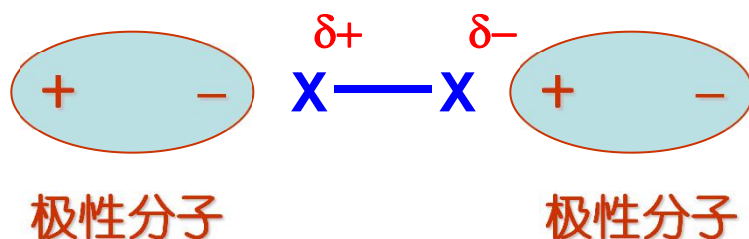
立体化学：反式加成

■ 几个问题

- 烯烃加 X_2 是否为亲电加成机理？
- 亲电试剂是 X^+ ？ $X_2 \rightarrow X^+ + X^-$ （异裂）？
- 如何解释加成的立体化学？
- 为什么加 Br_2 的立体选择性比加 Cl_2 好？

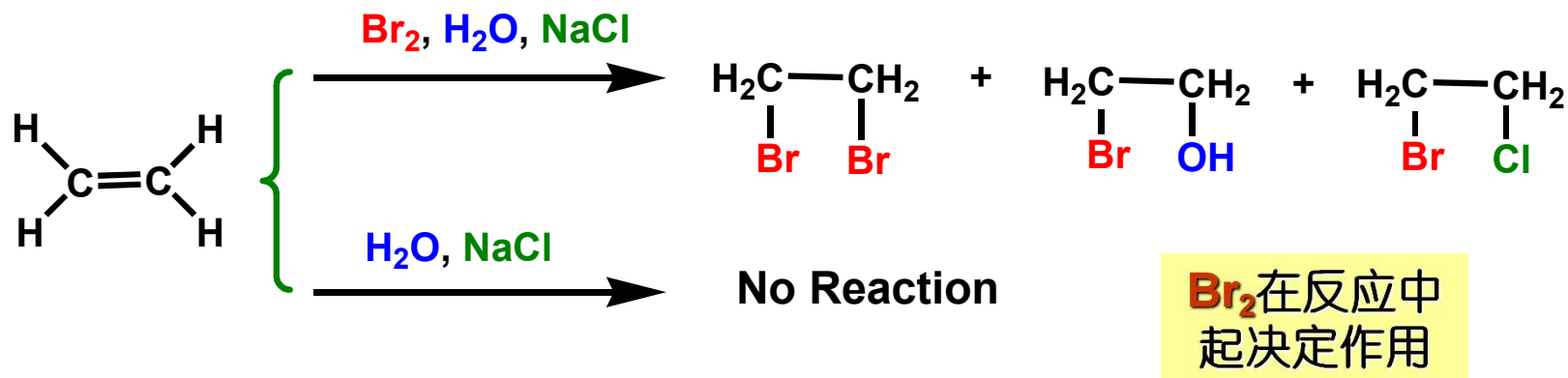
■ 一些支持亲电加成机理实验现象

- 反应在干燥体系中进行较慢，加极性试剂（如 H_2O 或 $FeCl_3$ ）后速度加快

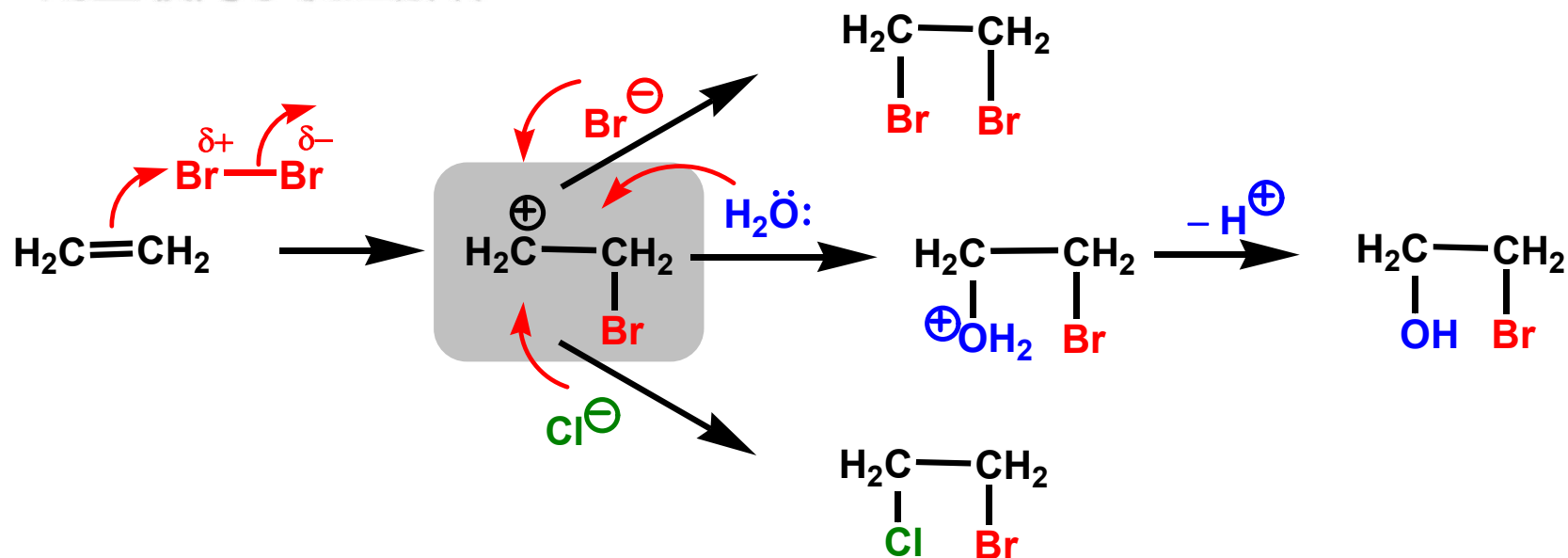


说明极性分子对 X_2 可能有极化诱导作用

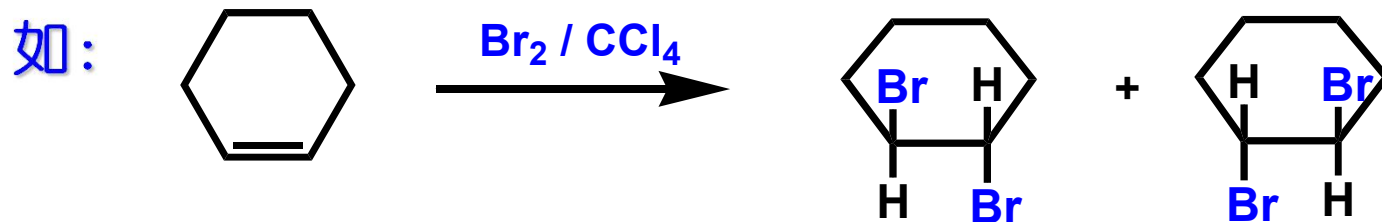
➤ 比较下列两个反应



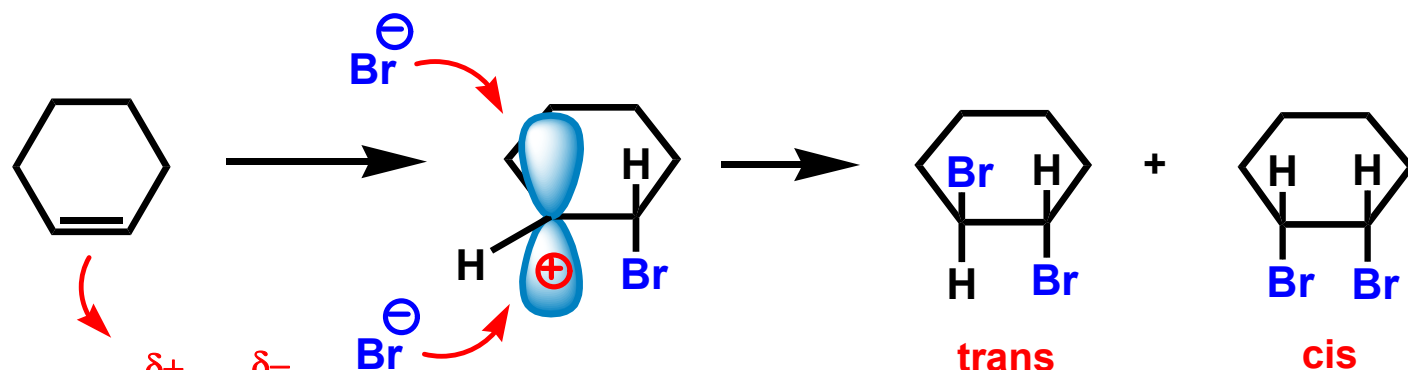
用正碳离子机理解释



■ 碳正离子机理不能完满解释反应的立体选择性



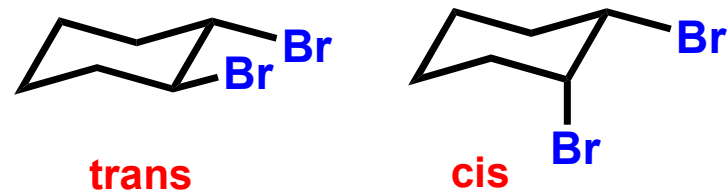
➤ 若通过一般亲电加成机理



差别不大

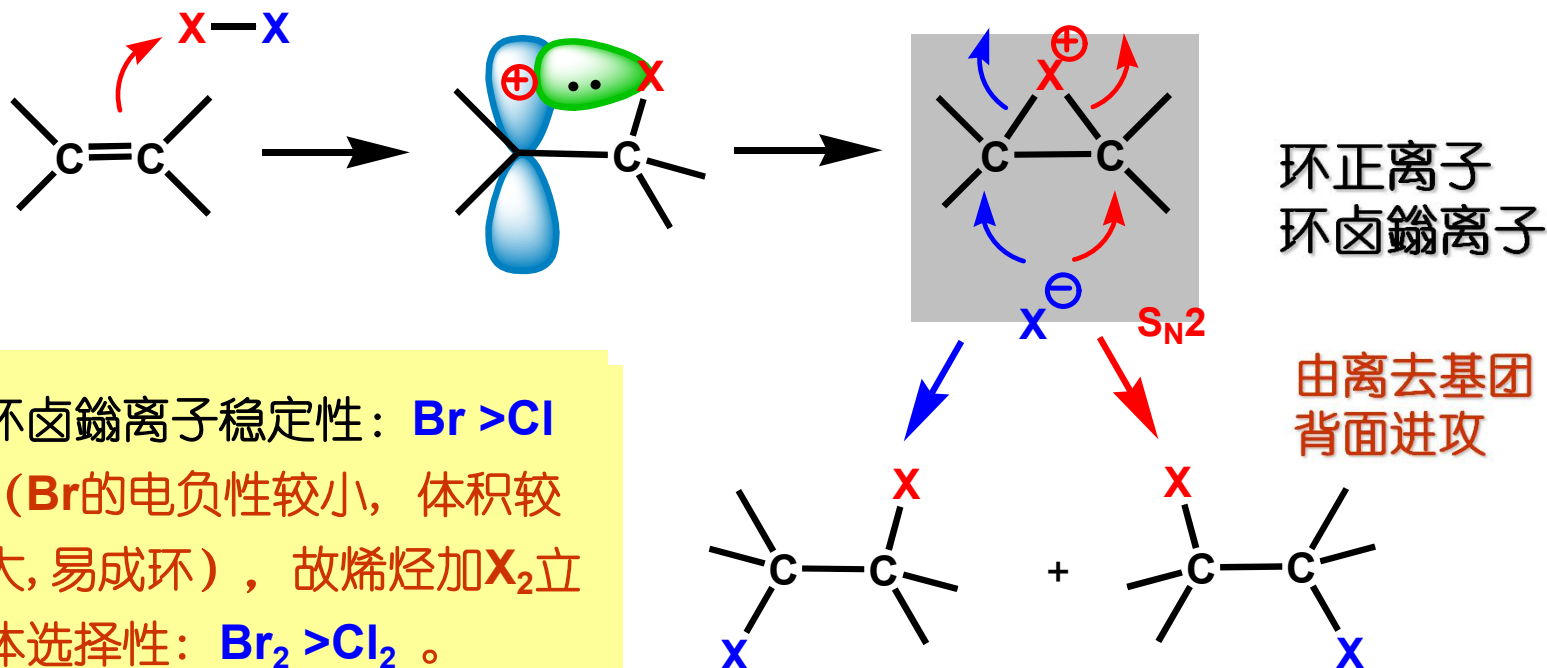
结论：
加成可能通过其它机理

构象分析



有差别，但不很大

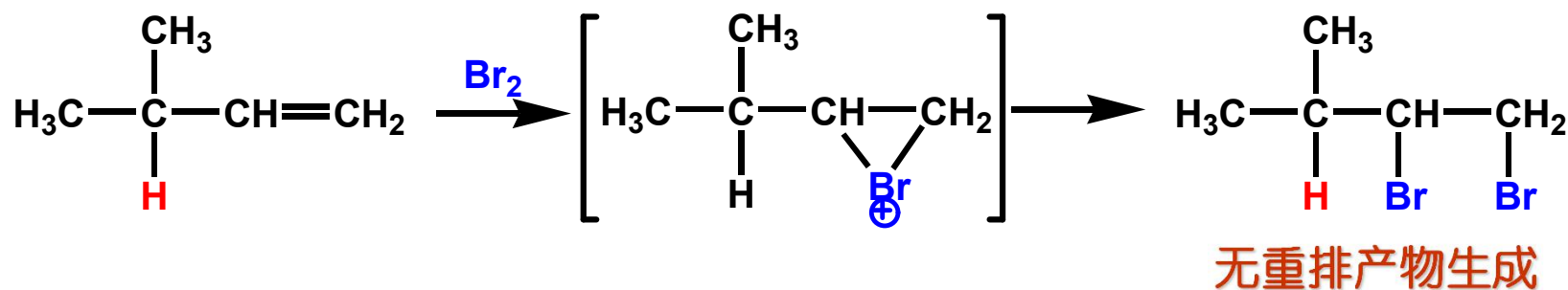
■ 烯烃与卤素加成的环正离子机理



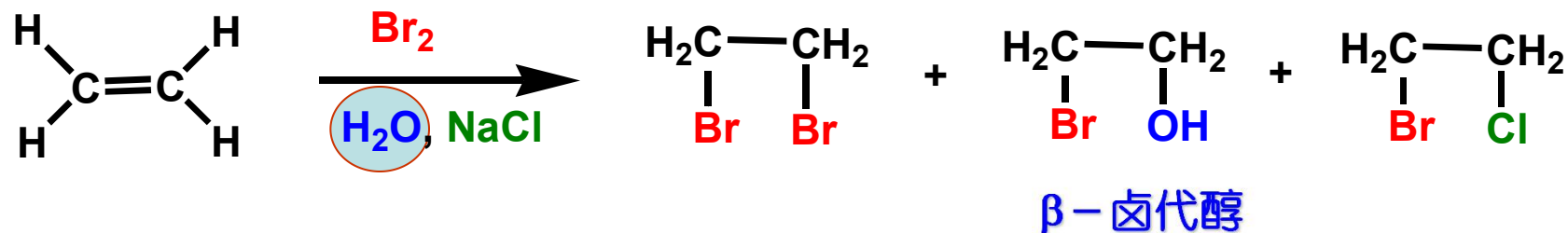
环卤鎓离子稳定性： $\text{Br} > \text{Cl}$

(Br 的电负性较小，体积较大，易成环)，故烯烃加 X_2 立体选择性： $\text{Br}_2 > \text{Cl}_2$ 。

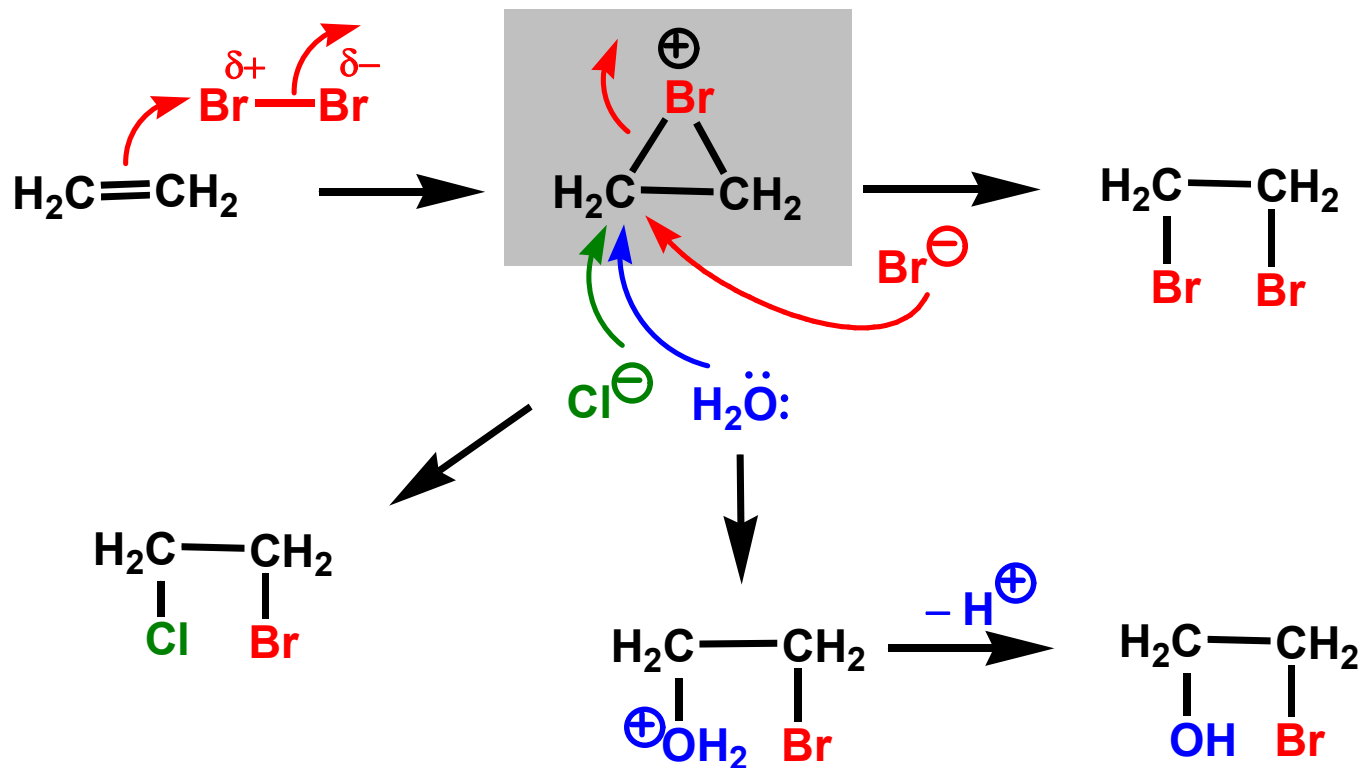
环正离子的实验依据



例：用环正离子机理解释下列结果

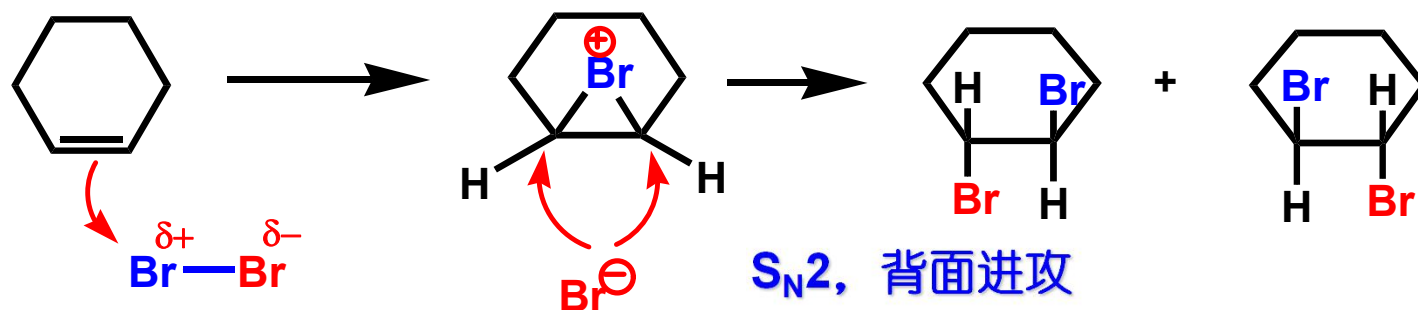


机理

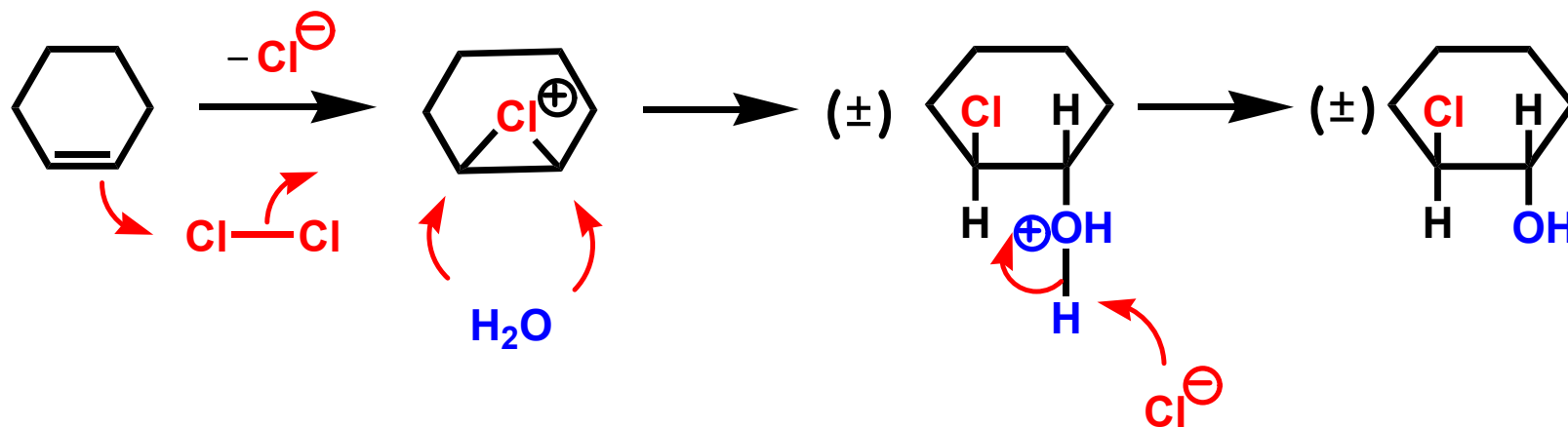


■ 用环正离子机理解释反应的立体选择性

➤ 环己烯加溴的立体化学

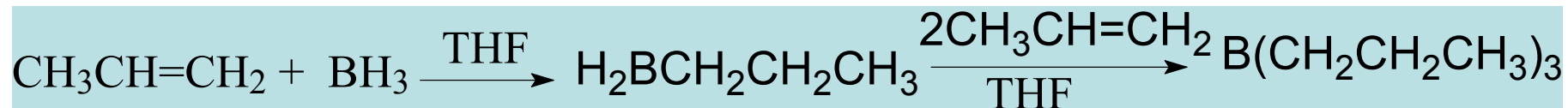


➤ 烯烃与 $\text{X}_2 / \text{H}_2\text{O}$ 或 X_2 / HO^- 反应的立体化学

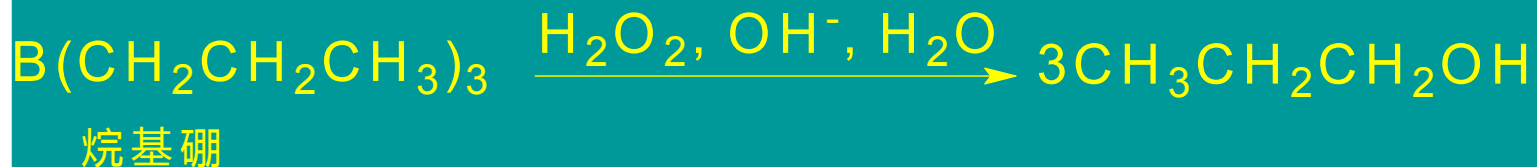


7. 硼氢化反应—烯烃的间接水合反应

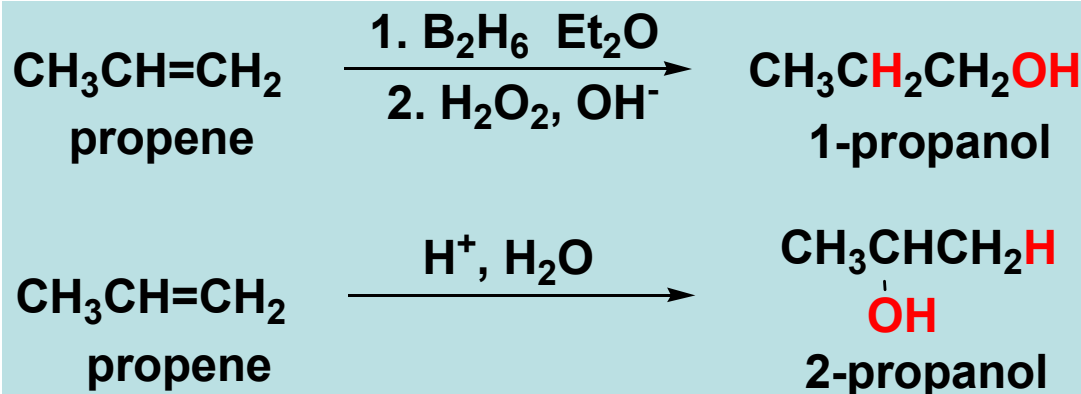
硼氢化反应：烯烃与硼氢化物进行的加成反应.



烷基硼的氧化反应：烷基硼在碱性条件下与过氧化氢作用，生成醇的反应。

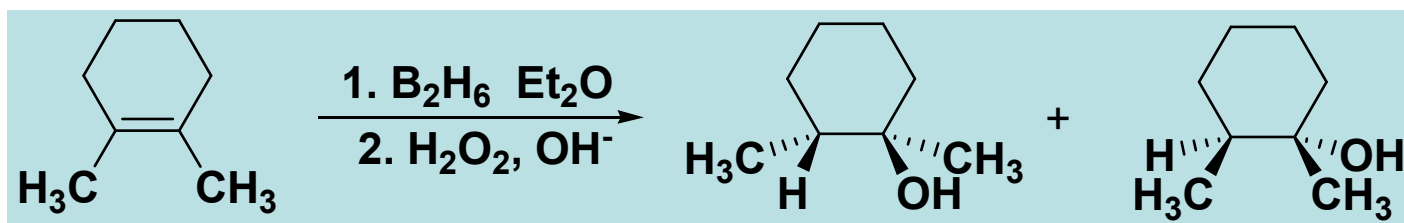


比较两种烯烃间接
水合反应的异同



硼氢化反应的**区域选择性**:反马氏规则 (电子因素和立体因素)

硼氢化反应的**立体选择性**:顺式加成



硼氢化反应因为是一步反应，反应只经过一个环状过渡态，所以不会有重排产物产生。

小 结

烯烃构型的表示方式（顺式和反式，E型和Z型）

烯烃的亲电加成反应，常见的反应类型

通过碳正离子的亲电加成机理

Markovnikov加成规则及解释

卤素与烯烃的加成机理（环正离子机理）及反应对立体选择性的解释

烯烃的硼氢化反应