

# 有机化学 Organic

Chemistry

上页「下页」节首「节尾















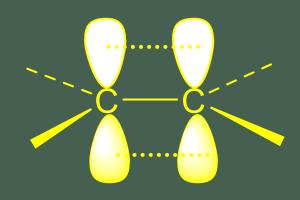
## 第三章 烯 烃

- 一. 烯烃的异构和命名
- 二. 烯烃的来源和制法
- 三. 烯烃的化学性质



#### 一. 烯烃的结构, 异构和命名

#### 1. 结构



C = C

官能团: 碳碳双键

 $- \wedge \sigma$ 键一个 $\pi$ 键。

π键极化度大, 具有较大的流动性、反应活性。

π键: 使C-C键旋转受阻。

与双键碳相连的基团或原子在空间有固定的排列。



#### 2. 异构

破链异构 构造异构 双键位置不同引起的异构 构型异构 (顺反异构)

顺反异构: 双键两侧的基团在空间的位置不同引起的异构 双键碳原子上连有不同取代基时,可能出现顺反异构。



例: 丁烯

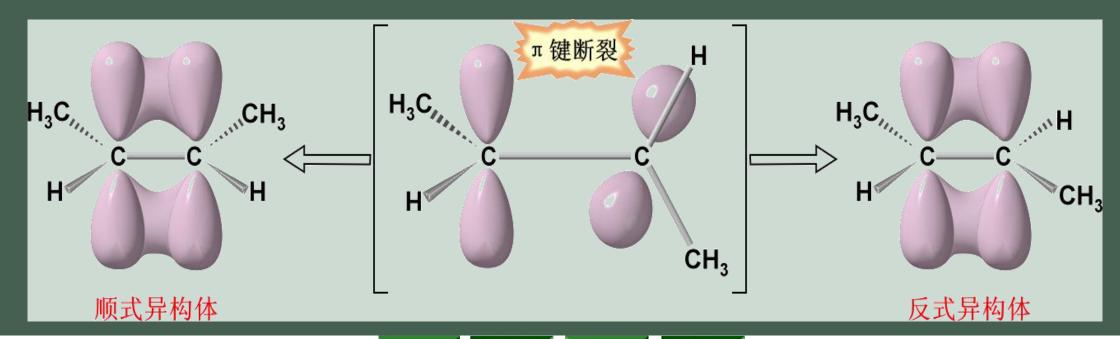
CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>

$$H_3C-C=CH_2$$
 $CH_3$ 

$$H_{3}C=C$$
 $H_{3}C$ 
 $H$ 

bp0.88°C

$$H_3C$$
  $C=C$   $H$   $H$   $Dp3.7°C$ 



上页下页节

节首

节尾

3. 烯烃的命名(IUPAC)

a. 选主链: 选择含双键的最长碳链作主链, 称某烯。

 $H_2C = CHCH_2CH_2CH_2CH_3$   $H_2C = CH(CH_2)_8CH_3$ 

H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

庚烯

十一碳烯

丙烯

heptene

undecene

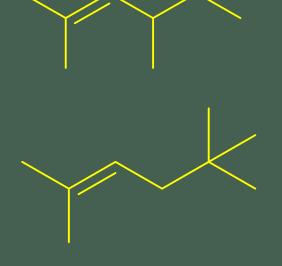
propylene

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

#### 注意:

2017版有机化合物命名原则规定双键位次写在相应的烯前。



2,4-二甲基己-2-烯

2,5,5-三甲基己-2-烯

十五碳-1-烯



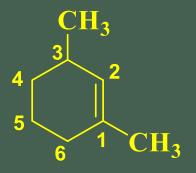
$$\begin{array}{c}
1 & 2 & 3 \\
CH_3CH = \begin{array}{c}
CCH_2CH_2CH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

3-甲基己-2-烯

3,4-二甲基庚-3-烯

$$\begin{array}{ccc}
CH_3 & CH_3 \\
1 & 2 & 3 & 4 & 5 \\
CH_3C = CHCCH_3 \\
CH_3
\end{array}$$

2,4,4-三甲基戊-2-烯



1,3-二甲基环己烯



□ 烯基命名 (IUPAC允许沿用的俗名)

乙烯基

丙烯基

异丙烯基

烯丙基

□ 顺反异构命名(构型-取代基-母体)

$$H_3C$$
  $C=C$   $H$ 

$$CI C = C CH_3$$

$$CH_3CH_2 C = C H_3$$

顺-丁-2-烯

反-丁-2-烯

(Z) -3-氯戊-2-烯

□ Z, E 命名法

Z型: (德文 Zusammen, 同侧)

同一个碳上的两个基团按次序规则,两个碳上的较优基团在双键同侧的为 Z 型。

E型: (德文 Entgegen, 相反)

同一个碳上的两个基团按次序规则,两个碳上的较优基团在双键异侧的为 E 型。

次序规则

次 序 规 则

✓ 游离价所在原子,按原子序数排列,原子序数大为较优基团, 同位素原子按原子量排列,原子量大为较优基团。

> $-NH_2$ 例:  $-CH_3$ — OH

✓ 若游离价所连的原子比较不出来,次序无法确定则要外推。

例:  $-CH_2CH_3$ -CH<sub>2</sub>OHН Н С H H O

- CH<sub>2</sub>CHCH<sub>3</sub> - CHCH<sub>3</sub> ĊНз  $CH_3$ H H C H C C 较优基团

较优基团

✓ 若游离价所连碳上连有双键或叁键时,将双键或叁键当作单键。

 $-CH = CH_2$ -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>H C CН Н С

 $-C-CH_3$ — Ü—Н  $-\ddot{C}-OH$  $-CH_3$  $0 \ 0 \ C$ 0 0 H 0 0 0 H H H

较优基团

第三较优

第一较优



#### 常见基团的的次序(p46):

$$H_3C$$
 $CH_2CH_3$ 
 $CH_3CH_2$ 
 $CH_3CH_3$ 

$$CH_3CH_2$$
 $CH_3CH_2$ 
 $CH_3CH_3$ 

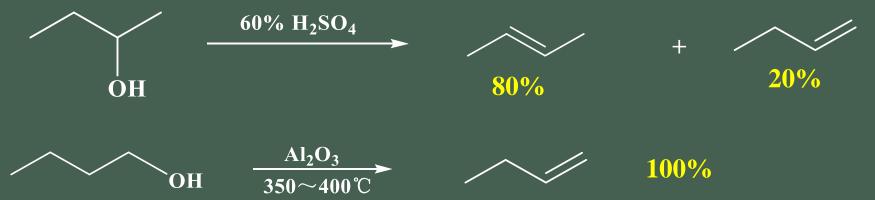
(Z) -3-乙基-2,4-二甲基己-3-烯 反-3-乙基-2,4-二甲基己-3-烯

(Z) -2-氯-3-甲基戊-2-烯 顺-2-氯-3-甲基戊-2-烯



#### 二. 烯烃的来源和制法

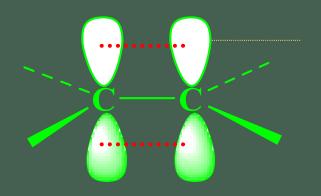
#### 1.醇脱水



#### 2. 卤代烷脱HX



#### 三. 烯烃的化学反应



结构特点:

双键包含一个 $\sigma$ 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。

烯键是富电子键,所以容易与亲电试剂发生加成反应。

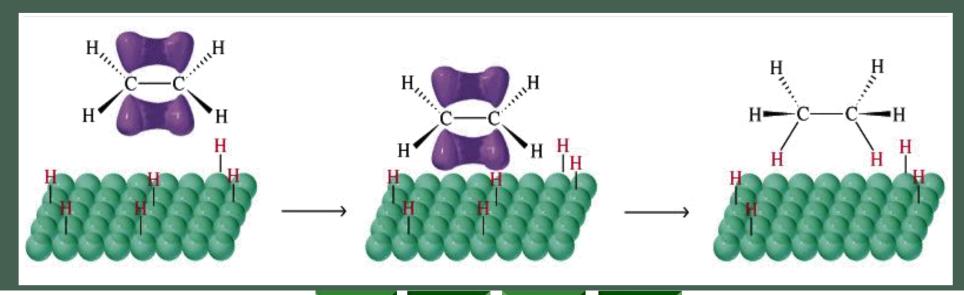
生成两个σ键放出的热量大于π键断裂吸收的能量, 加成反应大多是放热反应。



#### 1. 催化加氢

$$C = C$$
 $H_2$ 
 $C = C$ 
 $H$ 
 $H$ 
 $H$ 

- 常用催化剂: Pt Pd Ni (Raney Ni)
- 立体化学: 顺式加成 (新生成的σ键都形成于双键的同侧)



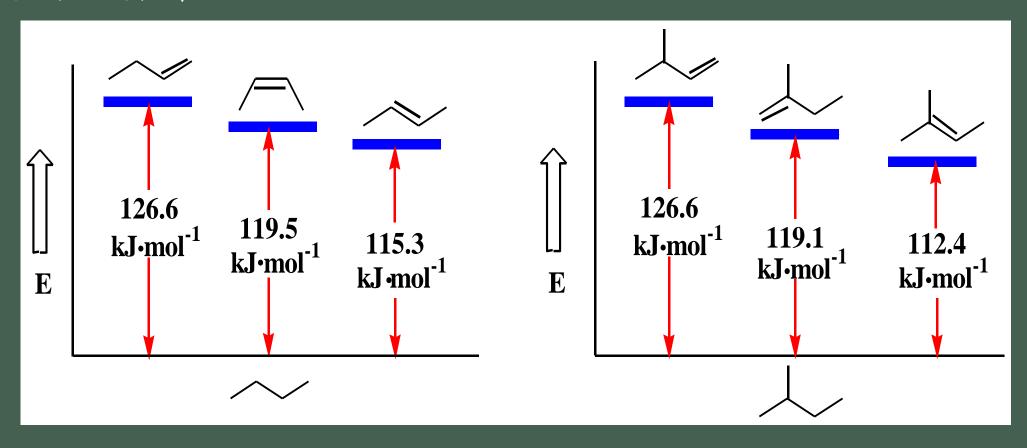
上页 下页 节

节首

节尾

#### 氢化热与烯烃的稳定性:

不饱和烃的氢化热↑,说明原不饱和烃分子的内能↑,该不饱和烃的相对稳定性↓。





#### 2. 亲电加成

#### (1) 与HX加成

$$C = C + HX \longrightarrow -C - C - C - H$$

> 机理

上页「下页」节首「节尾



### > 加成规律 马氏规律: 氢总是加在含氢较多的双键碳上。

上页「下页」节首「节尾



• 机理分析

$$CH_3CH=CH_2$$
  $\xrightarrow{H^+}$ 

结论: 反应的主要产物是由稳定的碳正离子形成的产物。

$$3^{\circ} C^{+} > 2^{\circ} C^{+} > 1^{\circ} C^{+}$$

• 从烯烃分子中双键碳上电子云偏转情况分析 ——(诱导效应)

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{C} - \text{CH} = \text{CH}_{2} \\ \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} \xrightarrow{\text{CH}_{3} - \text{C}} \begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{C} - \text{CHCH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CI} \text{ CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CI} \text{ CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_{3} \\ \text{CH}_{3} \end{array}$$



$$CH_3$$
  $CH_3$   $CH_3$ 



#### (2) 与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>的加成

(3) 烯烃与水加成

$$\begin{array}{c|c} & \xrightarrow{H^+} & -\stackrel{|}{\text{C-C}} - \\ & \stackrel{|}{\text{H}} & \text{OH} \end{array}$$

- a. 常用催化剂: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- b. 亲电加成 符合马氏加成

工业上乙烯与水直接水合—制乙醇(简单醇)

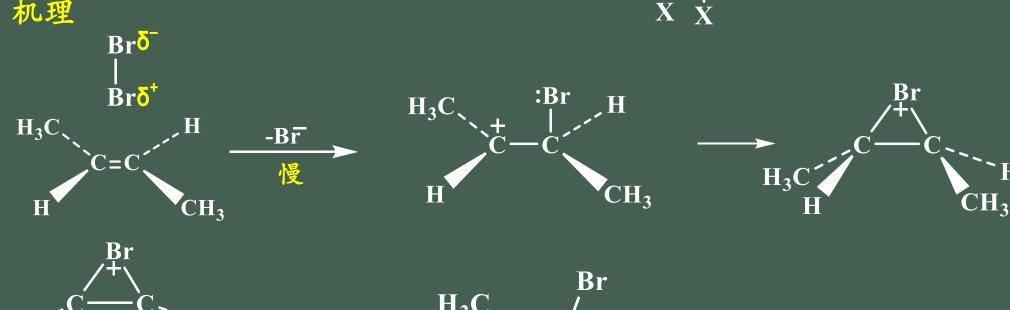


#### **(4)** 与卤素加成

环状溴鎓离子



• 机理





#### • 立体化学

反式加成:两个溴从双键的两边加上去。

(5) 加次卤酸 (卤素水溶液)

$$\longrightarrow \begin{matrix} \delta^- \delta^+ \\ + \text{HO-X} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} -\frac{1}{C} - \frac{1}{C} - \\ \text{OH X} \end{matrix}$$

$$CH_3CH=CH_2 + HOBr \longrightarrow CH_3CHCH_2Br$$

不对称烯烃,羟基加在含氢少的双键碳原子上。



#### 3. 与溴化氢的自由基加成

过氧化物效应: 过氧化物使反应速度加快, 生成 反马氏加成产物。

$$CH_3CH=CH_2 + HBr \xrightarrow{ROOR} CH_3CH_2CH_2Br$$

上页「下页」节首「节尾



#### 自由基加成机理:

ROOR 
$$\longrightarrow$$
 2RO.  
RO.+ HBr  $\longrightarrow$  ROH + Br.  
CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub> + Br.  $\longrightarrow$  CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>Br  $\stackrel{\dot{}}{Br}$  ( $\stackrel{\dot{}}{\pm}$ )  
CH<sub>3</sub>CHCH<sub>2</sub>Br + HBr  $\longrightarrow$  CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Br + Br.

#### 注意:

只有 HBr有过氧化物效应。HCl键能太高,不易引发,HI加成是吸热反应,需要很大的活化能,故HCl和HI、HCN等无过氧化物效应。



#### 4. 氧化反应

(1) 臭氧化反应 
$$CH_3CH_2CH=CH_2$$
  $\xrightarrow{1.03}$   $CH_3CH_2CHO$  +  $O=CH_2$ 

a. 从烯烃制备醛、酮。

$$CH_3CH = C(CH_3)_2 \xrightarrow{1. O_3} CH_3 - C - H + H_3C - C - CH_3$$

#### b. 由产物推测烯的结构

$$CH_{3}CH_{2}CH=CH_{2} \xrightarrow{1. O_{3}} CH_{3}CH_{2}CHO + HCHO$$

$$CH_{3}CH=CHCH_{3} \xrightarrow{2. Zn H_{2}O} CH_{3}CHO + CH_{3}CHO$$

$$CH_{3} C=CH_{2} \xrightarrow{1. O_{3}} C=O + HCHO$$

上页下页节

节首

节尾

b. 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CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>O。

$$= CH_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

$$RCH = \longrightarrow R - C - O - H$$

$$R \downarrow C = \bigcirc$$

$$R \downarrow C = O$$

$$R \downarrow C = O$$

#### 5 α-氢原子的氯代

和双键碳直接相连的碳原子叫α碳原子,α碳上的氢叫做α氢原子。α氢原子受双键影响,比较活泼。

#### 自由基型氯代反应

$$CH_2 = CHCH_3 + Cl_2$$
  $\longrightarrow$   $CH_2 = CHCH_2Cl + HCl$ 

## 作业:

3. (1. 2. 5. 7)

6.

*7.* 

10. (1. 3. 5. 7)

*11.*