



有机化学

Organic Chemistry



第三章

烯 炔



第三章 烯 烃

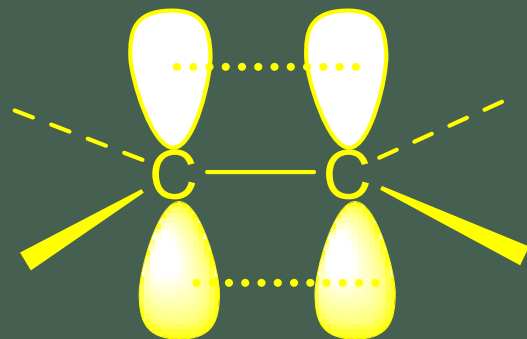
一. 烯烃的异构和命名

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



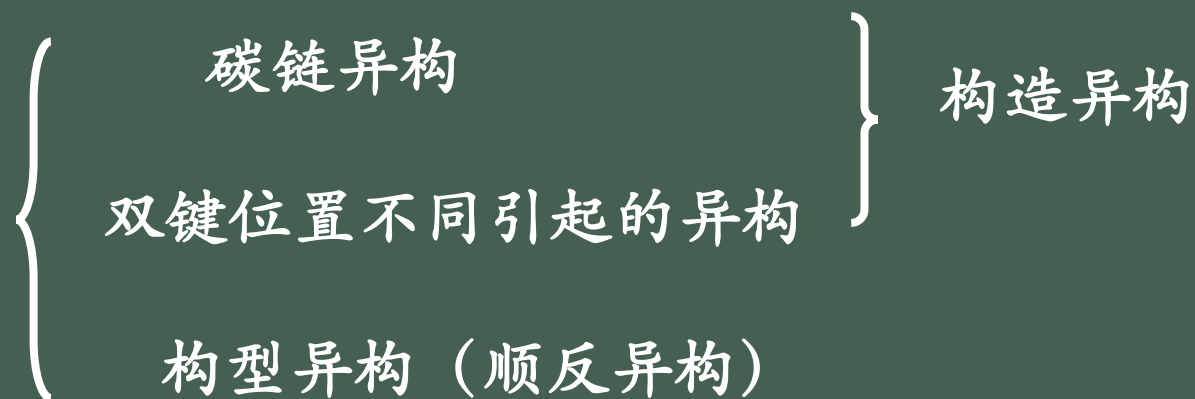
官能团：碳碳双键
一个 σ 键一个 π 键。

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。

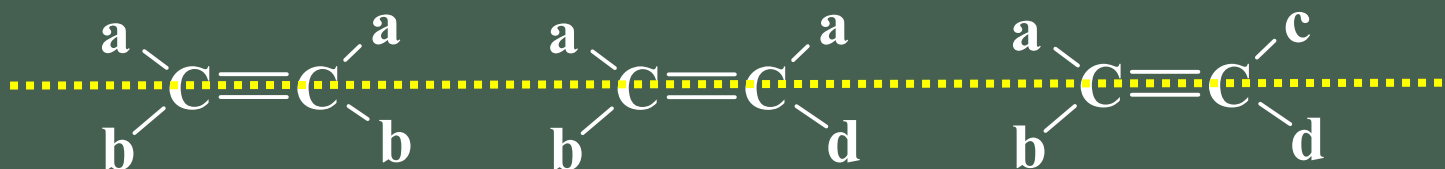
与双键碳相连的基团或原子在空间有固定的排列。

2. 异构

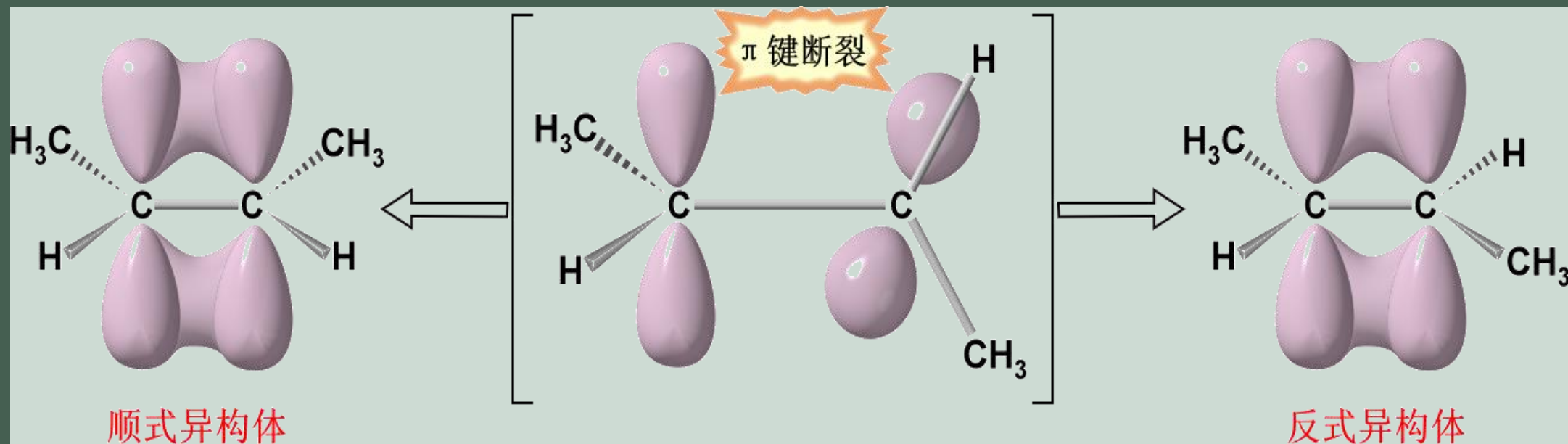
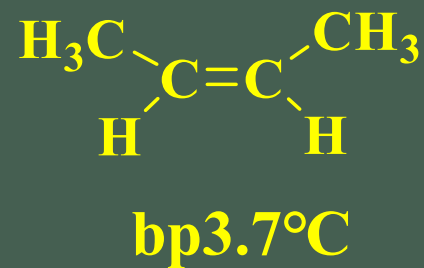
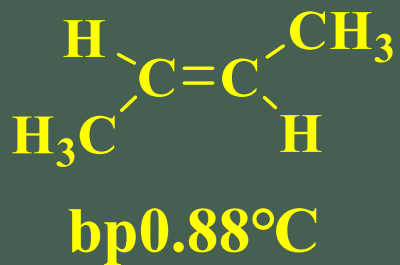
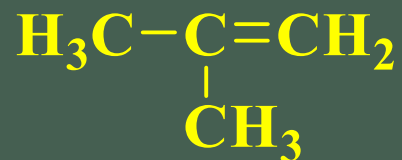


顺反异构：双键两侧的基团在空间的位置不同引起的异构

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





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。



庚烯
heptene



十一碳烯
undecene



丙烯
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。

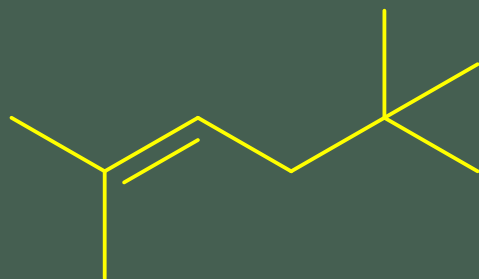
d. 写法

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。



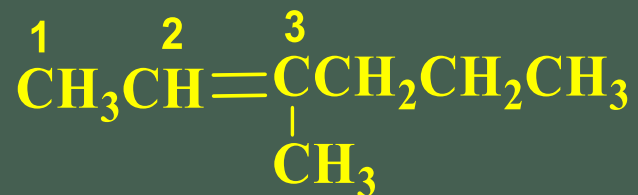
2,4-二甲基己-2-烯



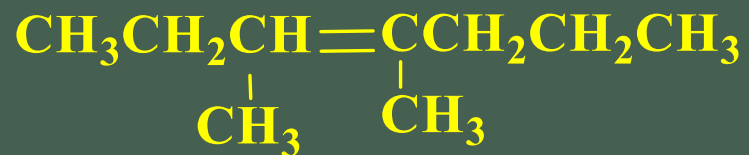
2,5,5-三甲基己-2-烯



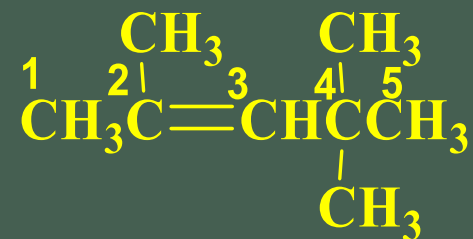
十五碳-1-烯



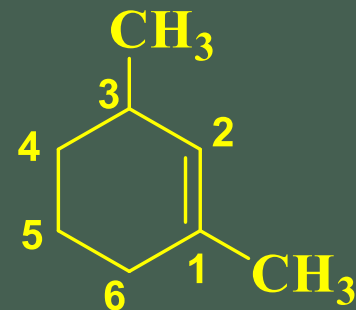
3-甲基己-2-烯



3,4-二甲基庚-3-烯



2,4,4-三甲基戊-2-烯



1,3-二甲基环己烯



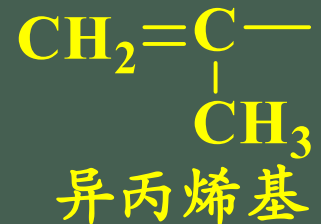
□ 烯基命名 (IUPAC允许沿用的俗名)



乙烯基



丙烯基

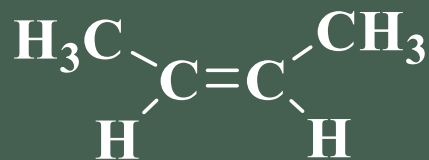


异丙烯基



烯丙基

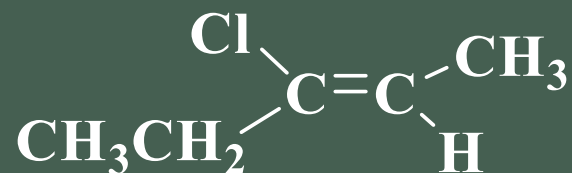
□ 顺反异构命名 (构型-取代基-母体)



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

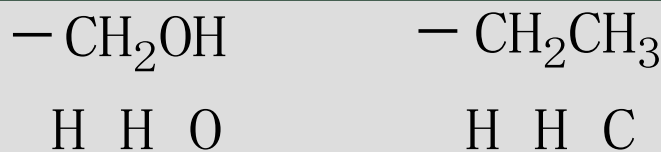
- ✓ 游离价所在原子，按原子序数排列，原子序数大为较优基团，同位素原子按原子量排列，原子量大为较优基团。

例：

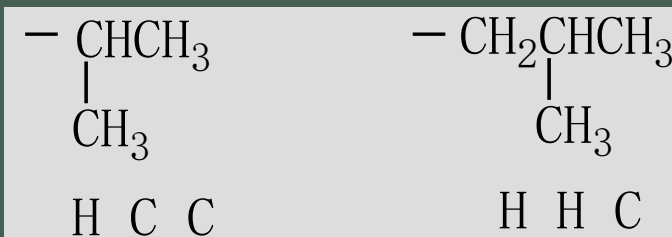


- ✓ 若游离价所连的原子比较不出来，次序无法确定则要外推。

例：

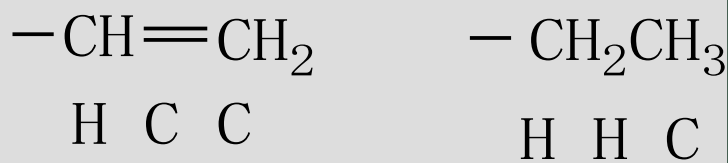


较优基团

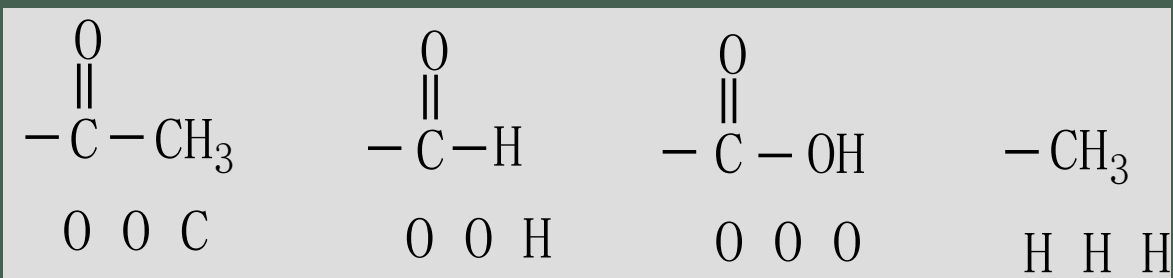


较优基团

- ✓ 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。



较优基团



第二较优

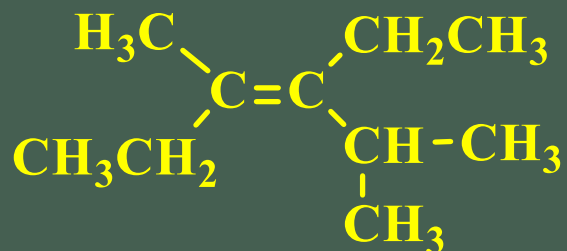
第三较优

第一较优

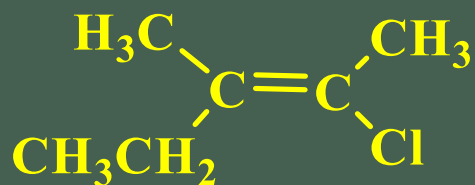


常见基团的的次序(p46):

$-I > -Br > -Cl > -SO_3H > -F > -OCOR > -OR > -OH > -NO_2 > -NR_2$
 $> -NRH > -CCl_3 > -COCl > CH_2Cl > -COOR > -COOH > -CONH_2 >$
 $-COR > -CHO > -CR_2OH > -CROH \dots\dots$



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

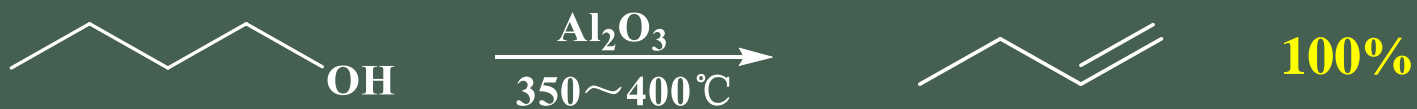


(Z) -2-氯-3-甲基戊-2-烯
顺-2-氯-3-甲基戊-2-烯

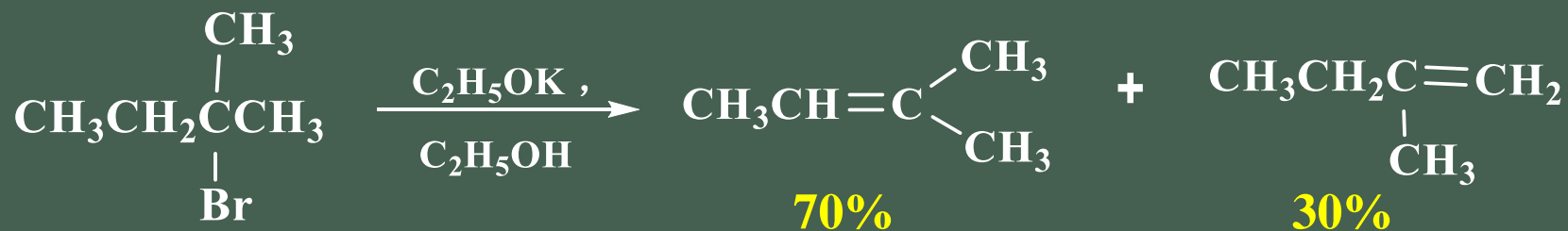


二. 烯烃的来源和制法

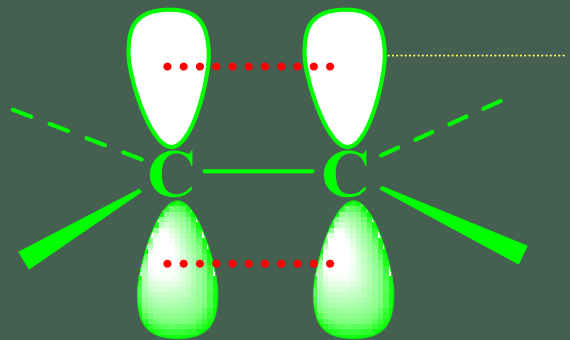
1. 醇脱水



2. 卤代烷脱HX



三. 烯烃的化学反应



结构特点:

双键包含一个 σ 键一个 π 键;

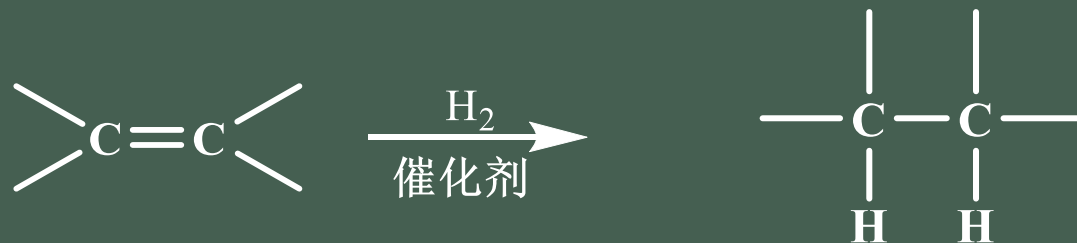
π 键较弱, 易被打开, 加两个原子或原子团转变为 σ 键。

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。

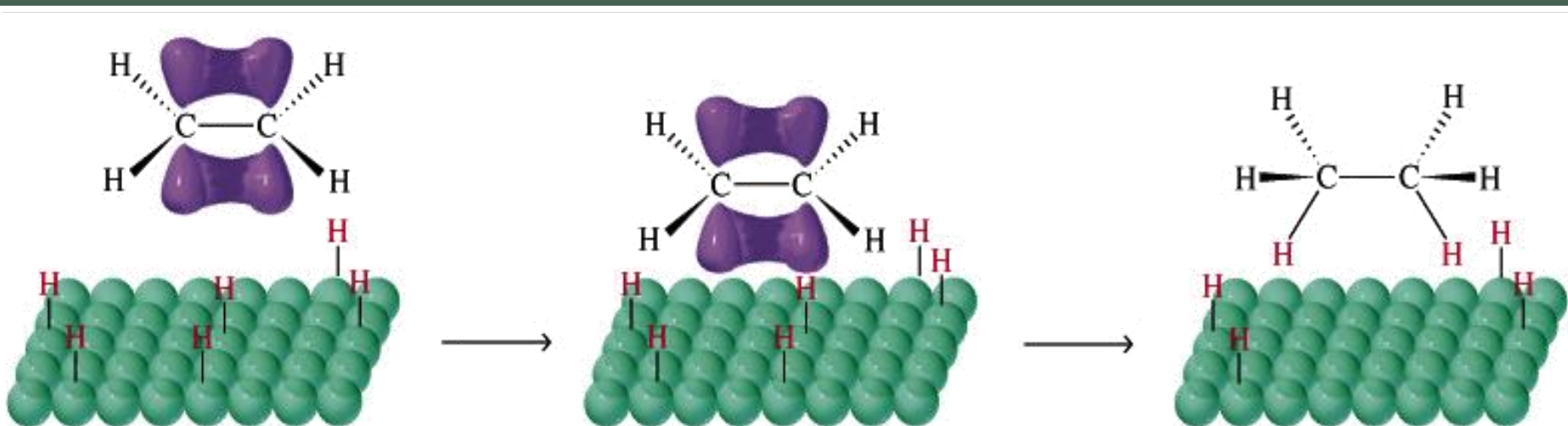
生成两个 σ 键放出的热量大于 π 键断裂吸收的能量,
加成反应大多是放热反应。

1. 催化加氢



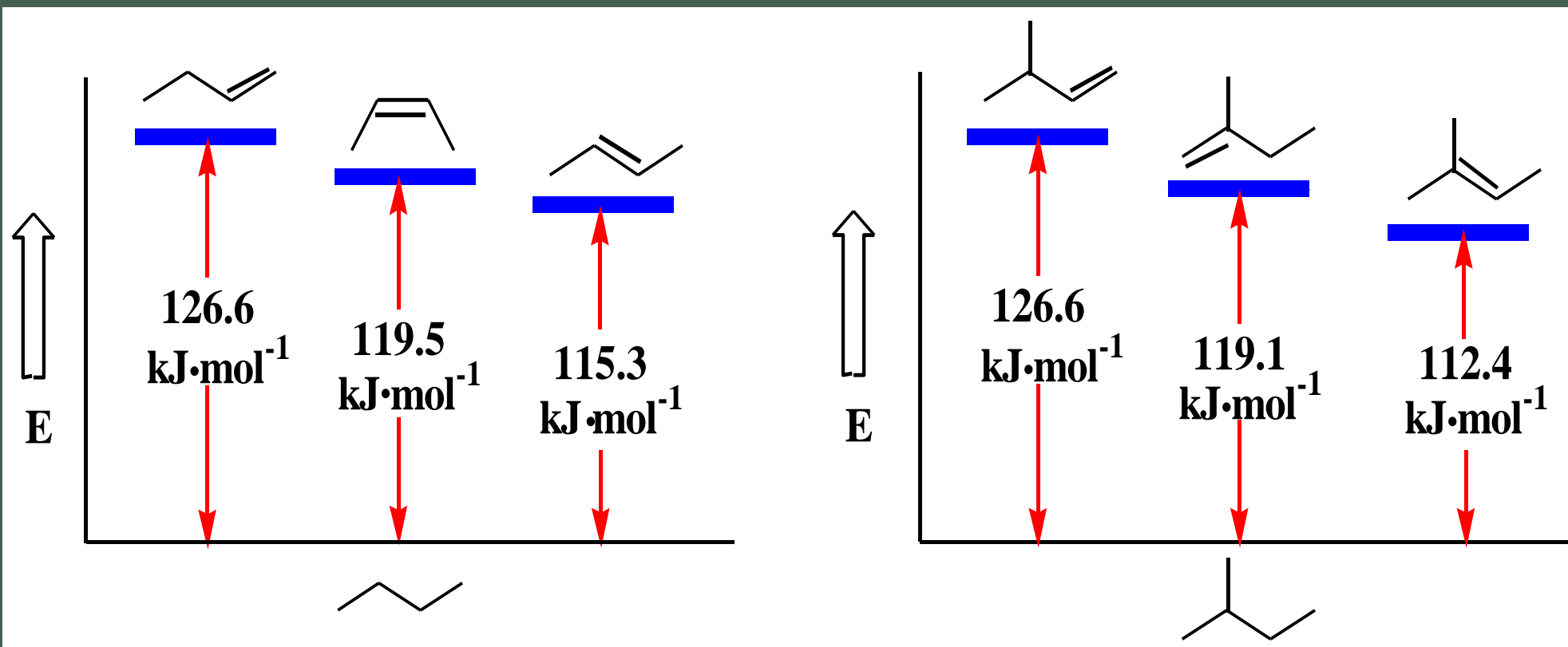
■ 常用催化剂：Pt Pd Ni (Raney Ni)

■ 立体化学：顺式加成 (新生成的 σ 键都形成于双键的同侧)



氢化热与烯烃的稳定性:

不饱和烃的氢化热 \uparrow ，说明原不饱和烃分子的内能 \uparrow ，该不饱和烃的相对稳定性 \downarrow 。



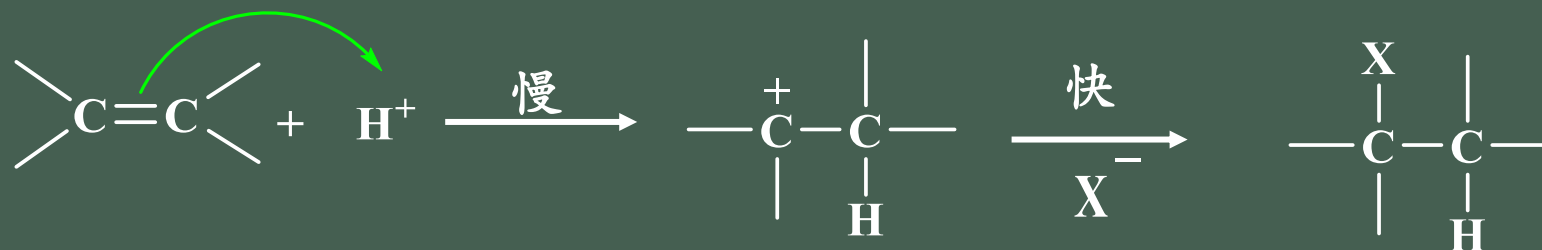


2. 亲电加成

(1) 与HX加成



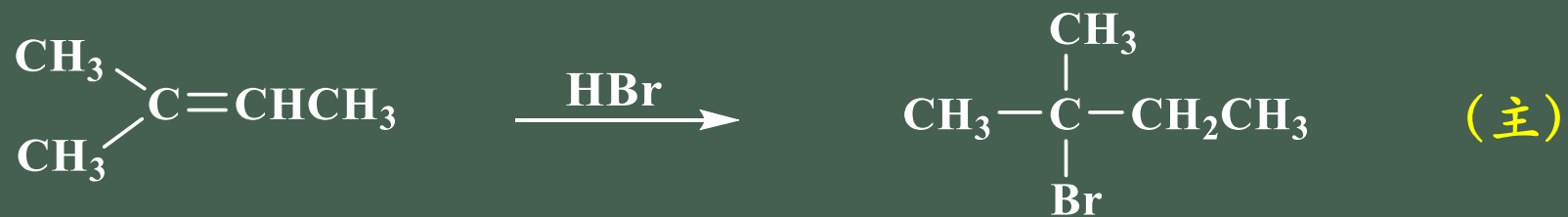
➤ 机理



碳正离子

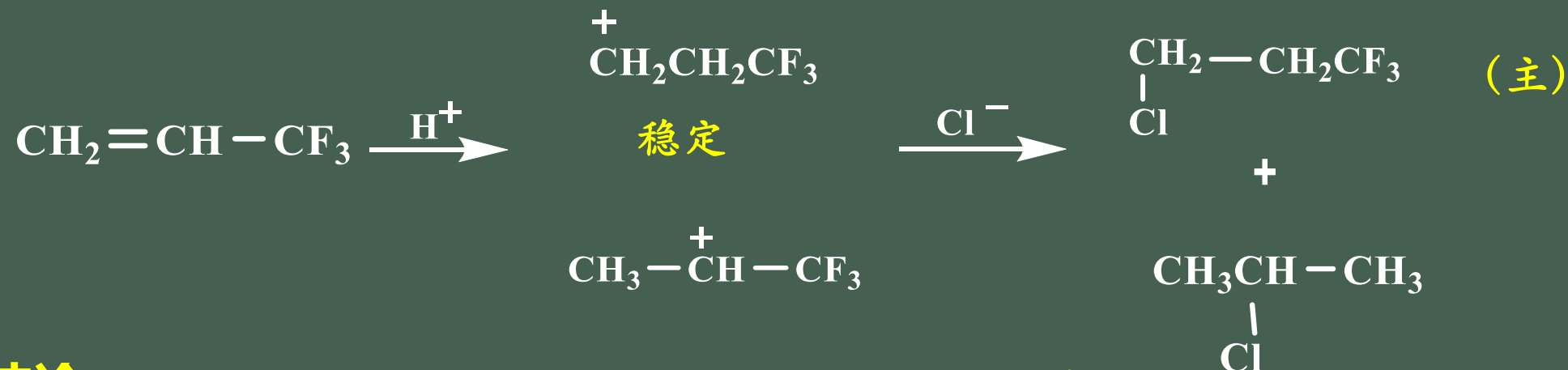
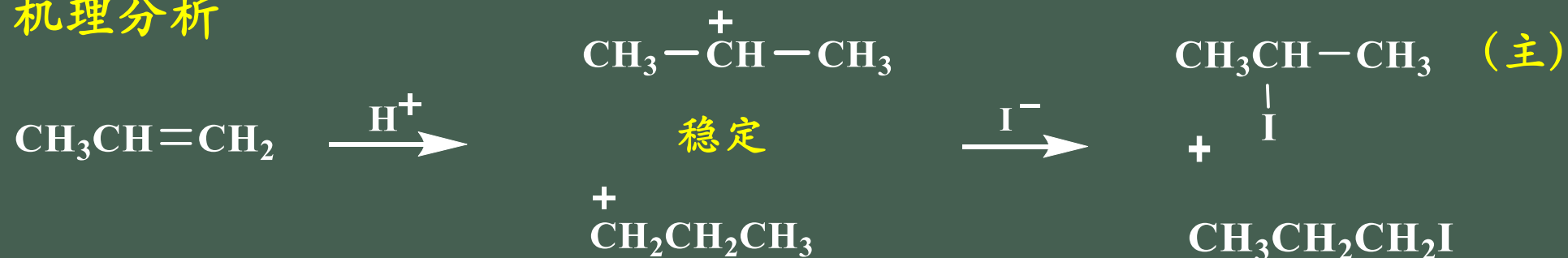


➤ 加成规律 马氏规律：氢总是加在含氢较多的双键碳上。





• 机理分析



结论: 反应的主要产物是由稳定的碳正离子形成的产物。

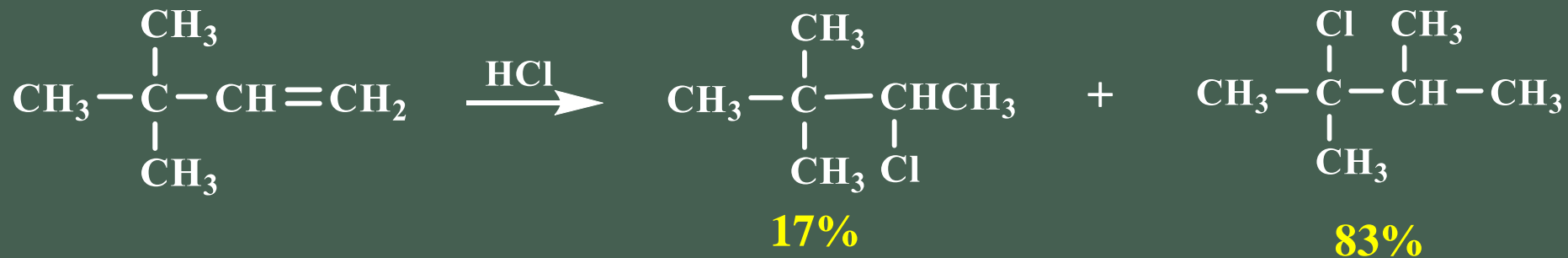


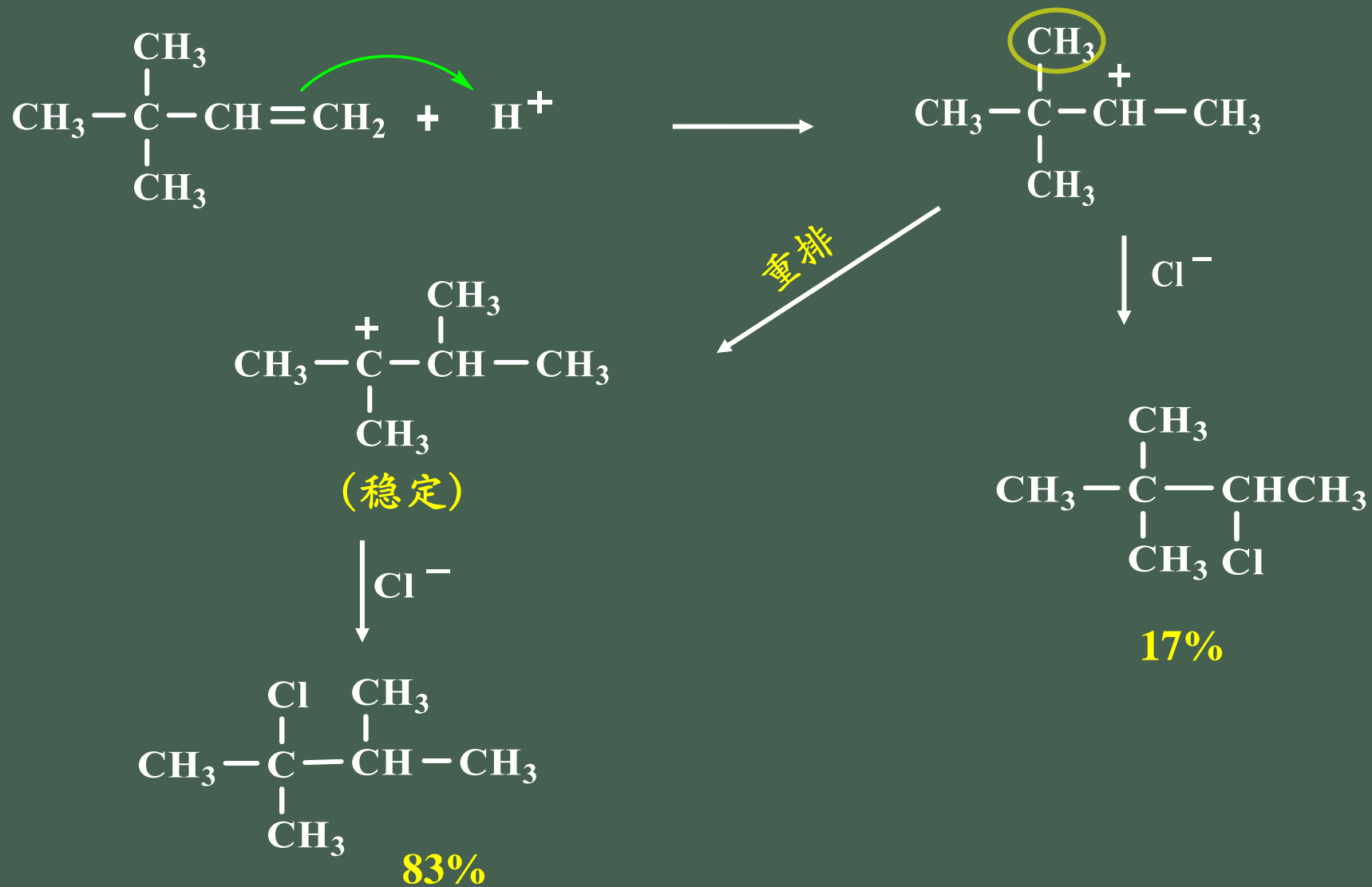


• 从烯烃分子中双键碳上电子云偏转情况分析 ——(诱导效应)



例:







(2) 与 H_2SO_4 的加成



(3) 烯烃与水加成



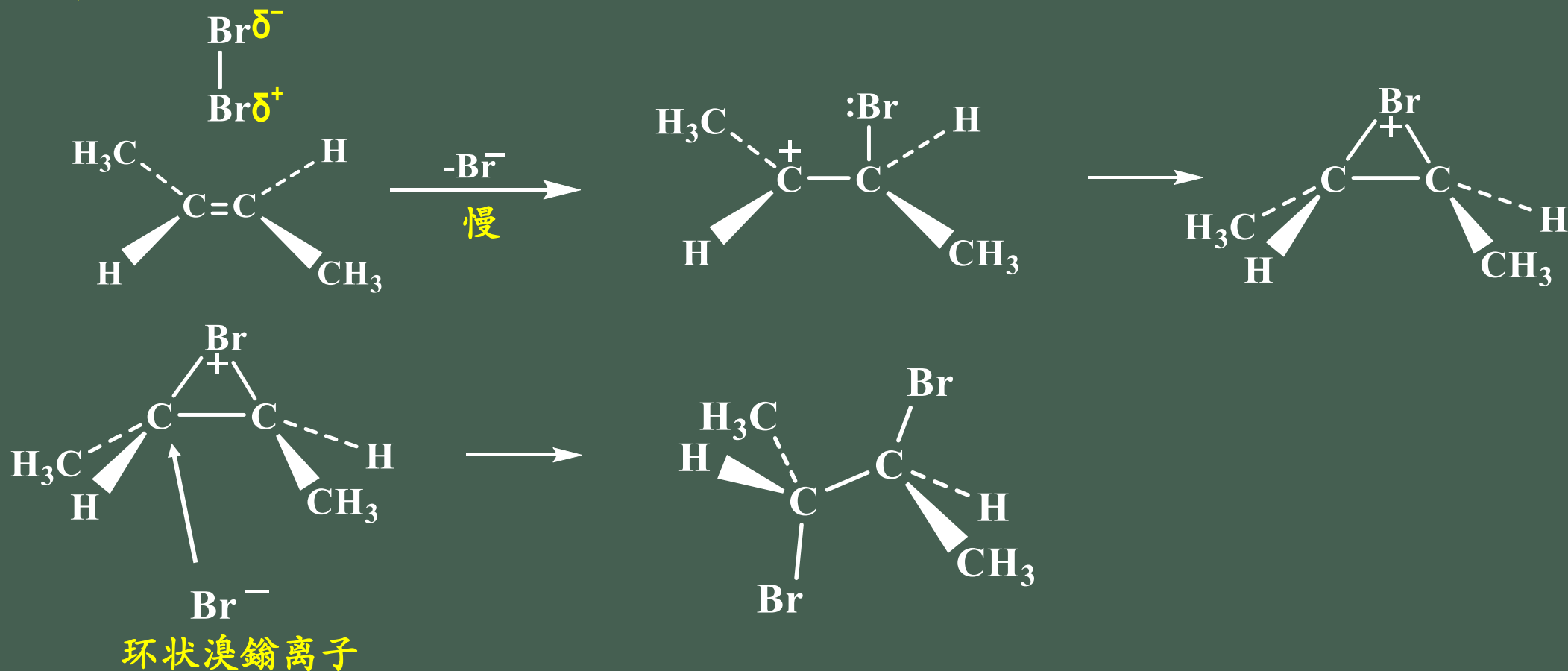
a. 常用催化剂: H_2SO_4 、 H_3PO_4

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)

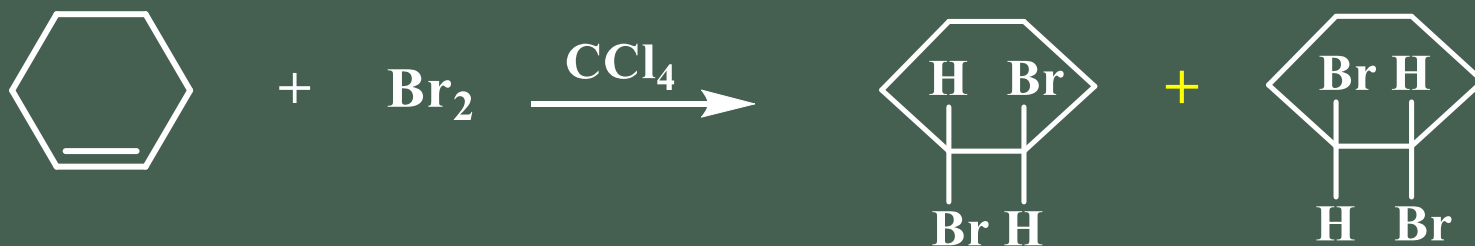
(4) 与卤素加成

● 机理



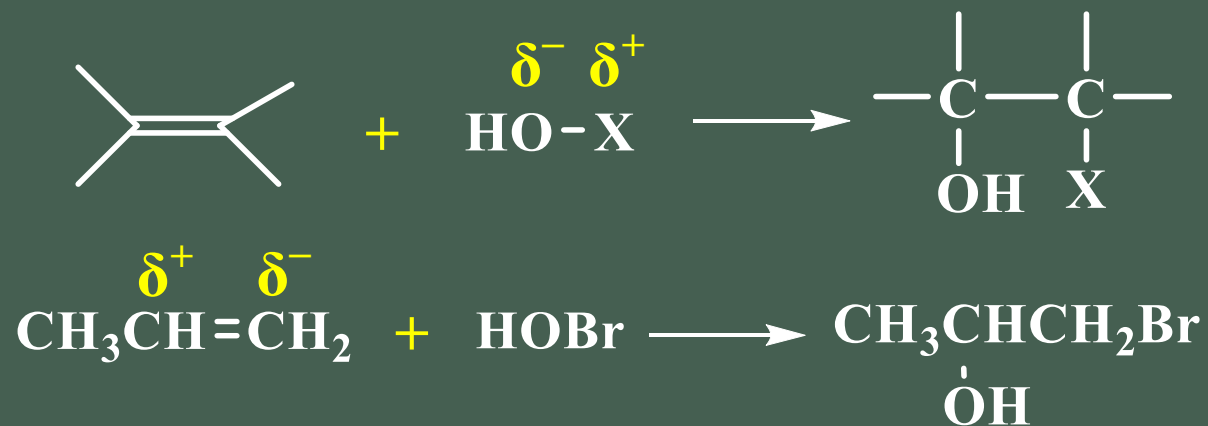
● 立体化学

反式加成：两个溴从双键的两边加上去。



主产物

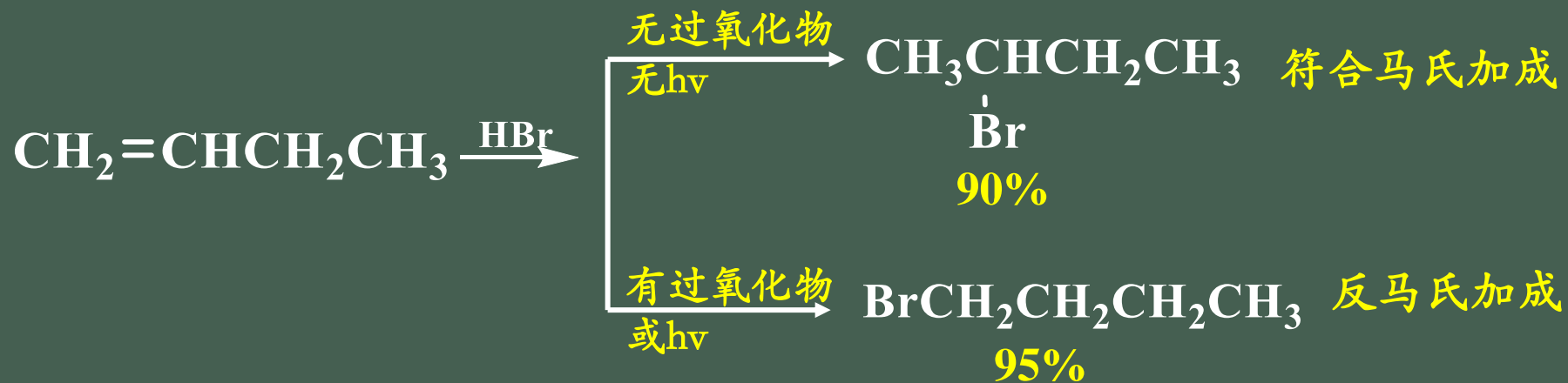
(5) 加次卤酸 (卤素水溶液)



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。





自由基加成机理:



.....

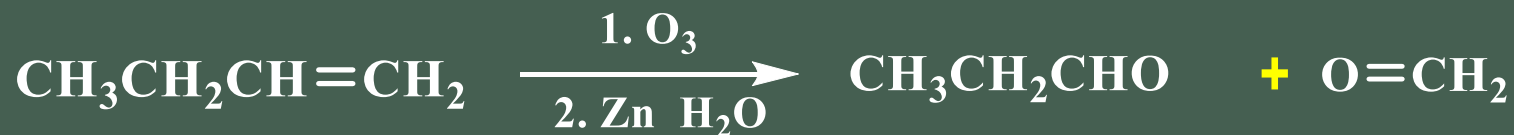
注意:

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

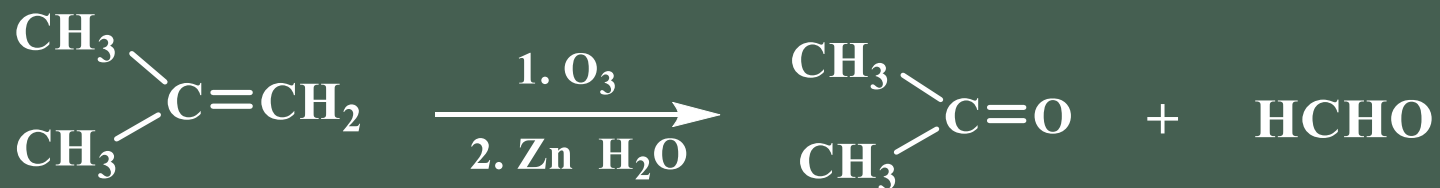
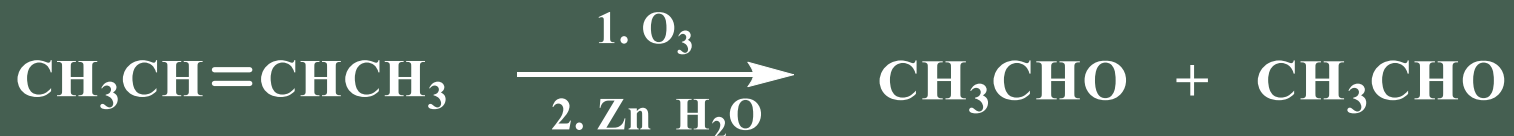
(1) 臭氧化反应



a. 从烯烃制备醛、酮。



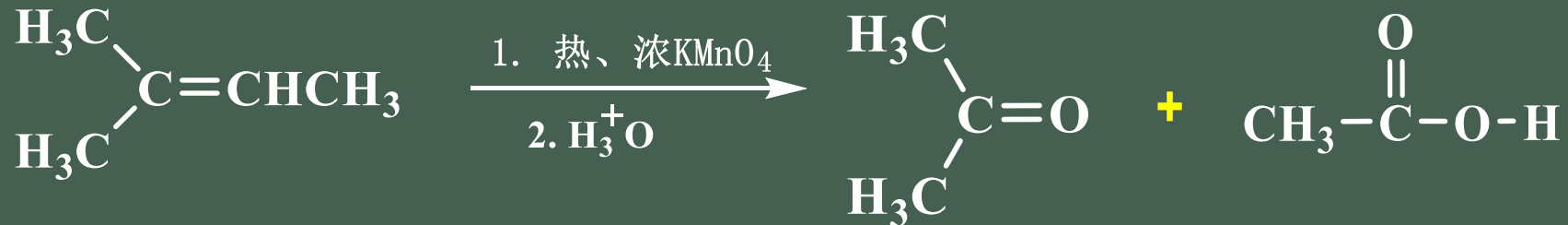
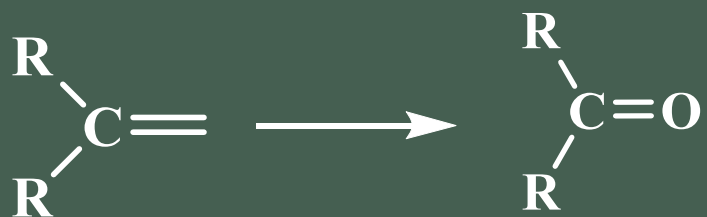
b. 由产物推测烯的结构





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_2 和 H_2O 。

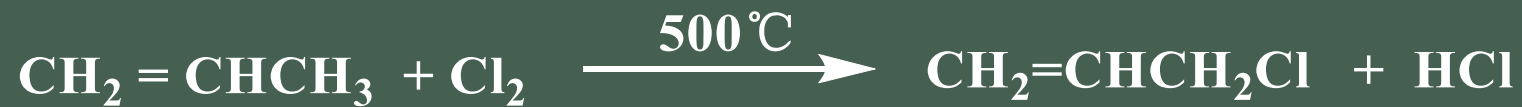




5 α -氢原子的氯代

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





作业:

3. (1、 2、 5、 7)

6.

7.

10. (1、 3、 5、 7)

11.