

第五章 烯 烃

Alkenes

顾 琼

guqiong@mail.sysu.edu.cn

中山大学 药学院

重点难点

掌握

烯烃顺反异构及 *Z/E* 命名

烯烃的化学性质：亲电加成反应，烯烃的氧化、还原反应

碳正离子的结构及稳定性

区域选择性概念

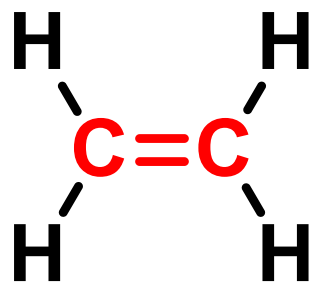
过氧化物效应

烯丙基自由基的稳定性

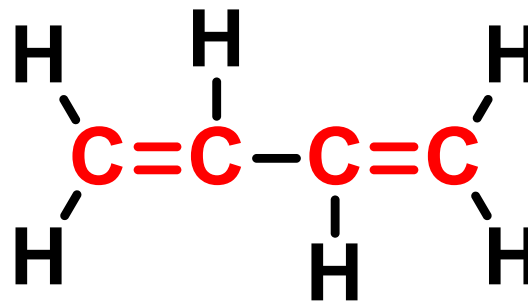
熟悉

烯烃物理性质

- **烯烃** (alkene) 是一类含有碳碳双键 $C=C$ 的化合物，属于不饱和烃。
- 烯烃比烷烃少两个氢原子，单烯烃通式为 C_nH_{2n}
- 含一个双键的称为单烯烃，含两个双键称二烯烃，含多个双键称多烯烃。
- $C=C$ 是烯烃的官能团。

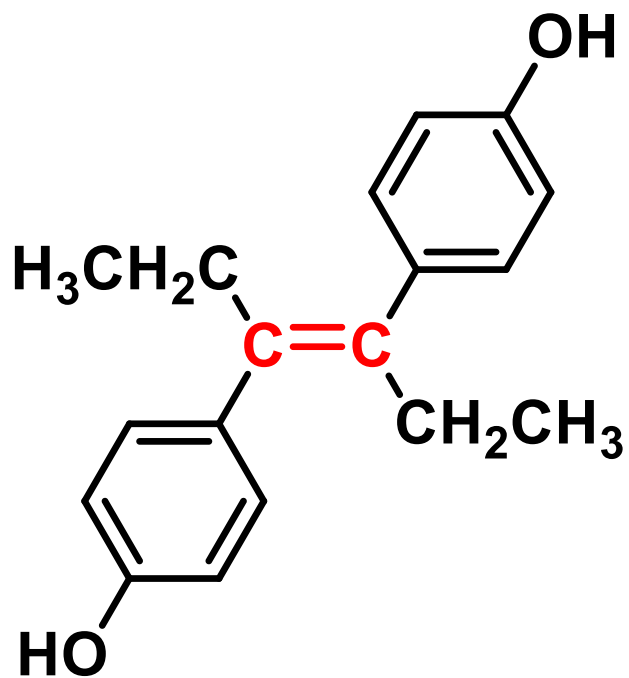


单烯烃

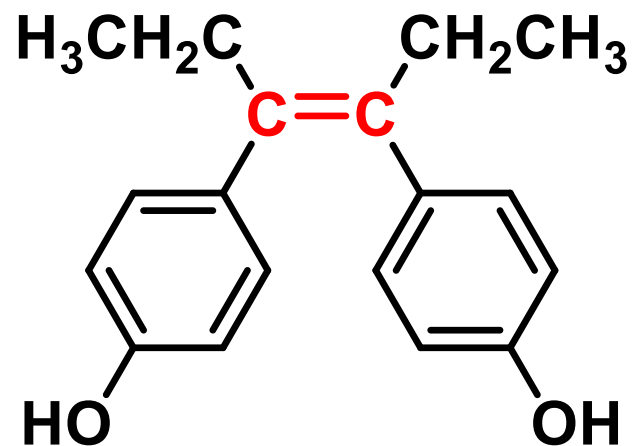


二烯烃

己烯雌酚



反 式
有 效



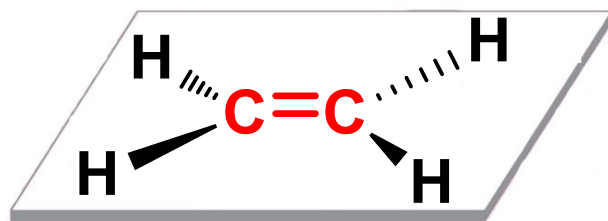
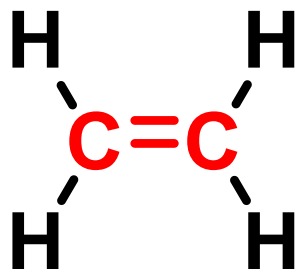
顺 式
无 效

第一节

结构、同分异构和命名

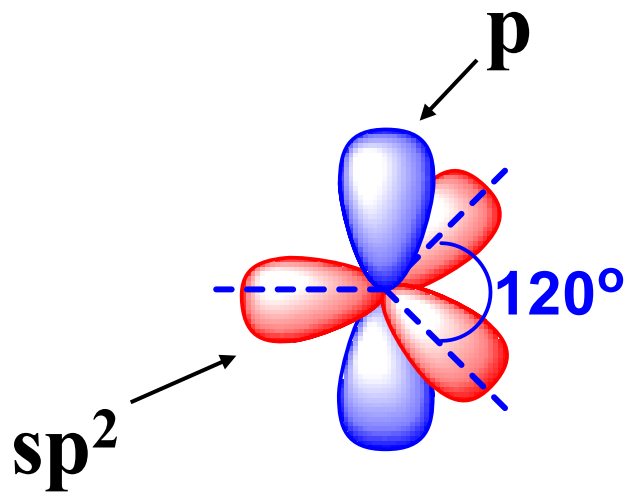
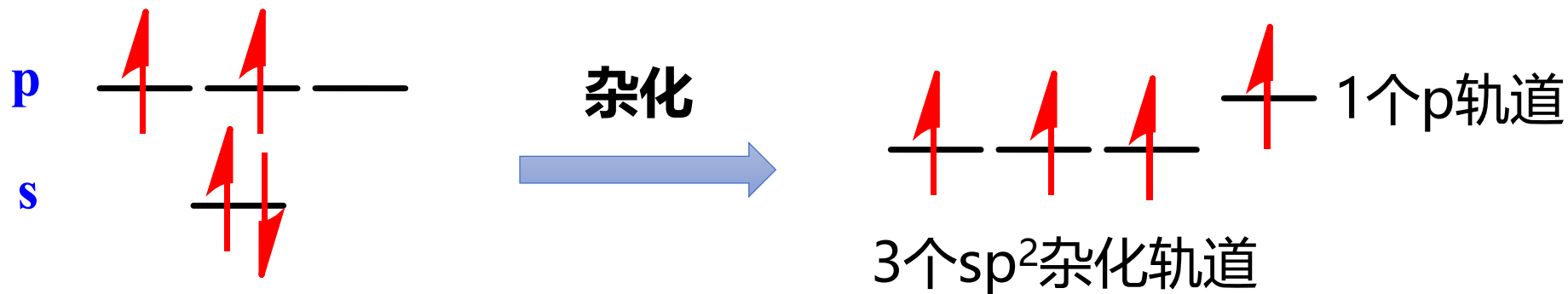
一、结构

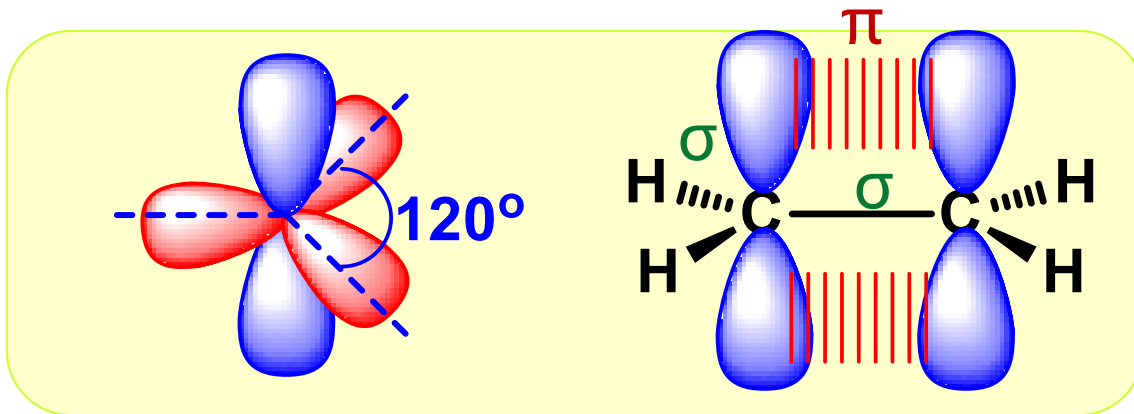
- 乙烯 (**ethylene**) 分子式: **C₂H₄**



平面型分子

C 原子的核外电子排布:



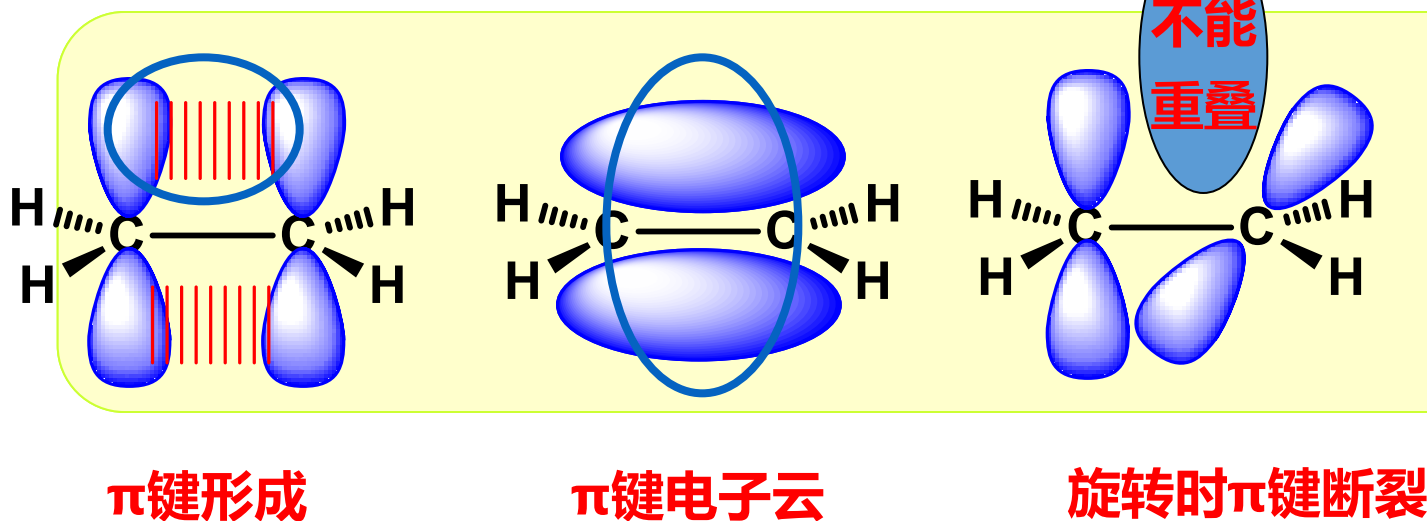


- 两个碳原子各以2个 sp^2 杂化轨道与氢原子的1s轨道重叠形成2个碳氢 σ 键；
- 其各自剩下的1个 sp^2 轨道轴向重叠，形成碳碳 σ 键；
- 碳原子上未参与杂化的p轨道肩并肩侧面重叠，形成 π 键。

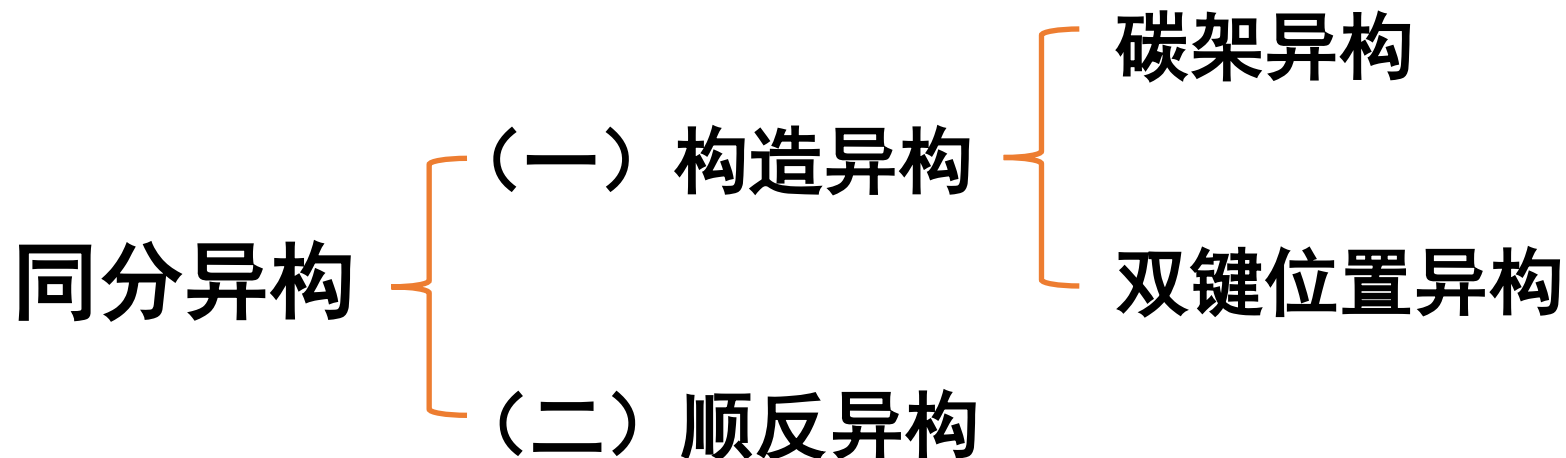


π 键的特点:

1. π 键不牢固，因为侧面重叠程度较小；
(键能: 249 kJ/mol; σ 键键能: 361 kJ/mol)
2. 电子云分布在C-C键的上下方，更多的暴露给环境，从而使得其更容易发生化学反应。
3. 双键不能自由旋转，存在顺反异构。



二、同分异构



(一) 构造异构

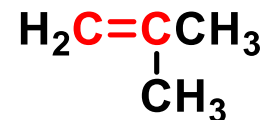
位置异构



1-丁烯



2-丁烯

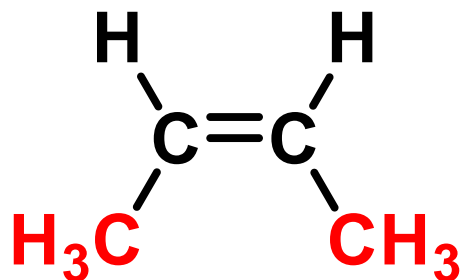


2-甲基丙烯 (异丁烯)

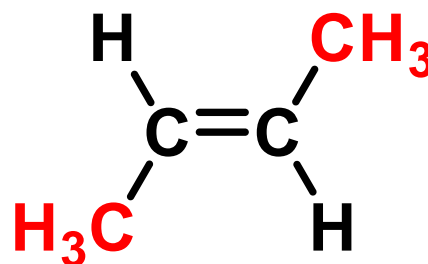
碳架异构

(二) 顺反异构 (几何异构)

顺反异构体是不同的化合物，在室温条件下不能相互转化。



顺-丁-2-烯

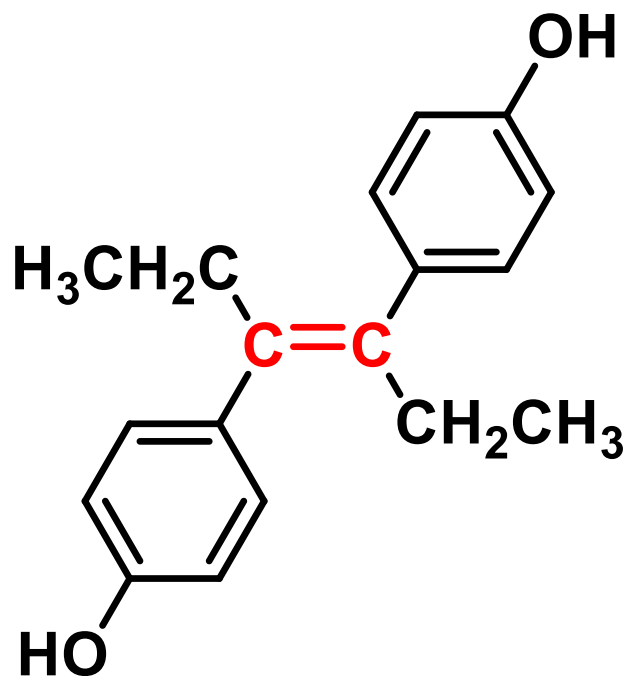


反-丁-2-烯

沸点°C	3.5
熔点°C	-139
偶极矩C.m	1.1×10^{-30}

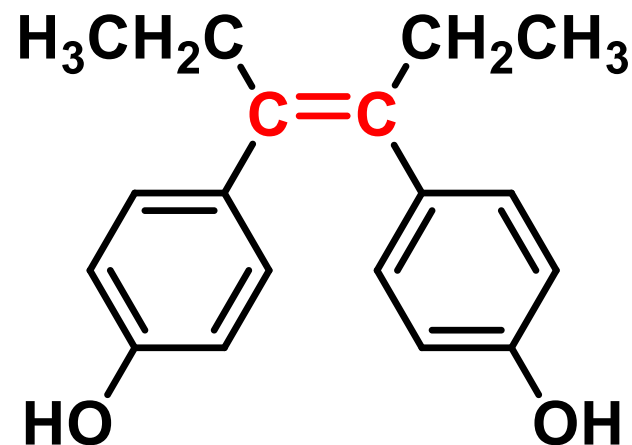
0.9
-106
0

己烯雌酚



反 式

有 效



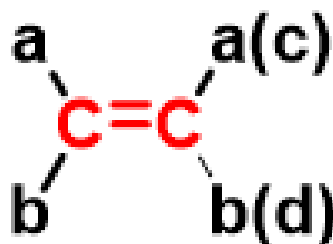
顺 式

无 效

存在顺反异构必须满足的条件：

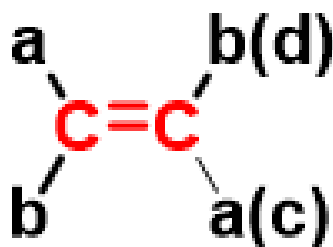
双键每个碳原子连接不同的原子或基团。

两个烯碳原子上连有相同的原子或基团。



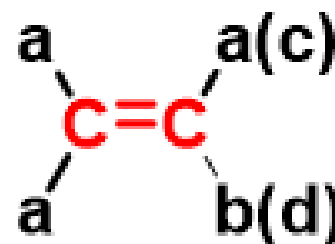
(1)

有



(2)

有



(3)

无

三、命名 (Nomenclature)

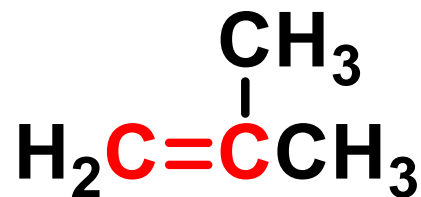
- 烯烃很少用普通名称:



乙烯
ethylene

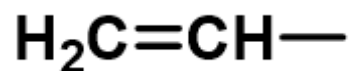


丙烯
propylene



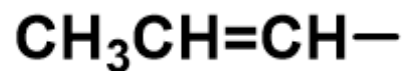
异丁烯
isobutylene

- 重要的烯基：



乙烯基

vinyl



丙烯基

propenyl



烯丙基

allyl

系统命名法：基本原则与烷烃相同

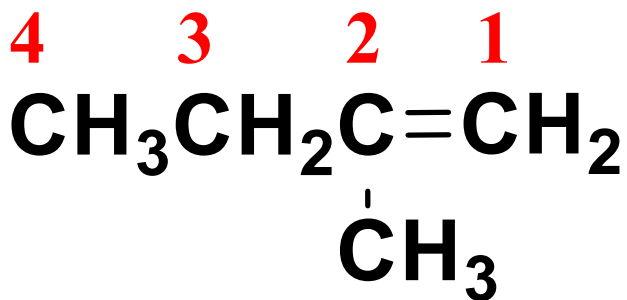
主链：选择最长的连续碳链作为主链，当C=C作为主链的一部分时，按其主链碳原子数称为“**某烯**”，超过十个碳原子数则称为“**某碳烯**”。

编号：从靠近双键一端编起，使表示双键位置的数字尽可能最小

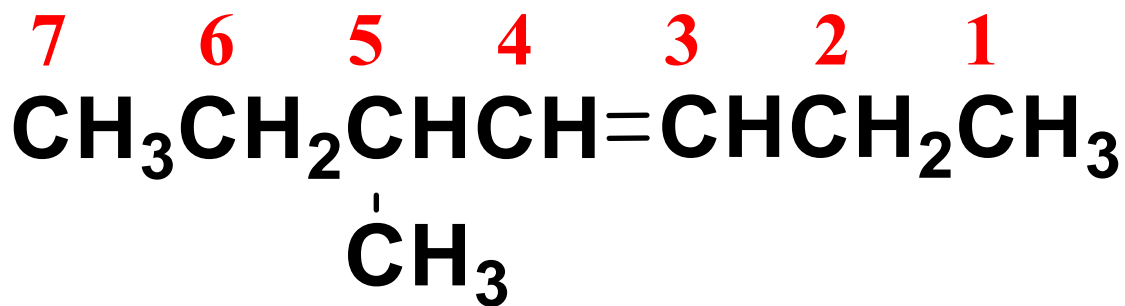
书写：双键中编号较小那个碳原子的序号写在“烯”前面，表示双键在碳链中位置。**取代基名称和位置等的表示方法与烷烃类似。**



戊-1-烯
pent-1-ene

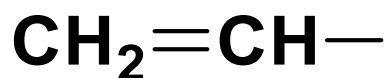


2-甲基丁-1-烯
2-methylbut-1-ene



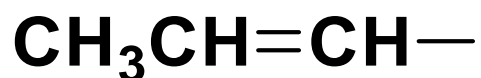
5-甲基庚-3-烯
5-methylhept-3-ene

◆ 如果最长碳链不包含C=C，则以烷烃为母体，把烯烃部分作为取代基。烯烃分子中去掉一个氢原子的基团称烯基，常见烯基如下：



乙烯基

vinyl



丙烯基（丙-1-烯基）

propenyl



烯丙基（丙-2-烯基）

allyl



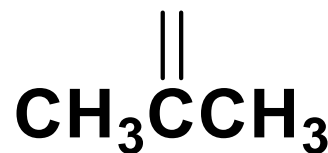
甲亚基

methylidene



乙亚基

ethylidene

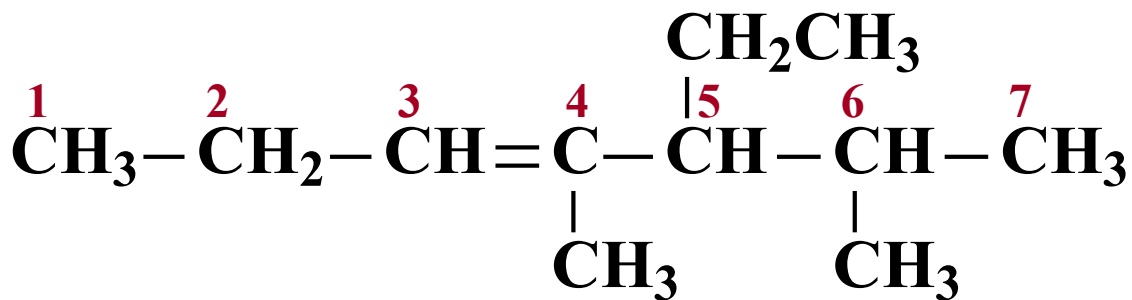


异丙亚基

isopropylidene

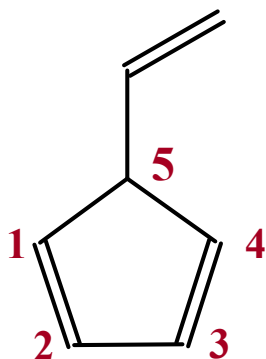


如何命名?



5 - 乙基 - 4 , 6 - 二甲基庚 - 3 - 烯

5 - ethyl - 4 , 6 - dimethylhept-3-ene

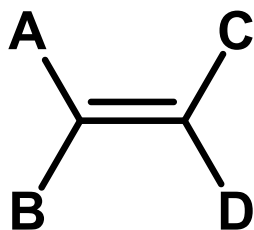


5 - 乙烯基环戊 - 1 , 3 - 二烯

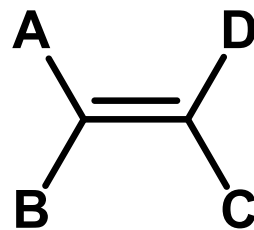
5-vinylcyclopenta-1,3-diene

顺反异构体的标记

- 用字母 **Z** (德文 *Zusammen*) 和 **E** (*Entgegen*) 表示顺反异构体的构型。按次序规则：两个碳上的优先基团在双键同侧，称 **Z** 型，在异侧为 **E** 型。并且命名时在名称前标出。
- 若优先次序：**A > B**、**C > D**



Z



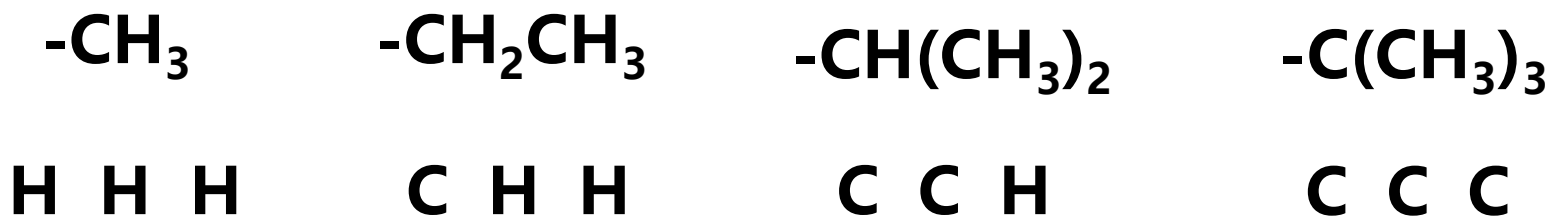
E

次序规则

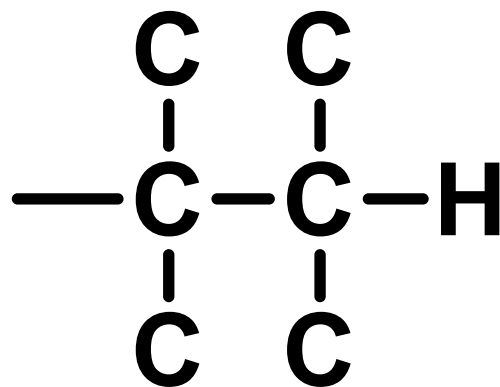
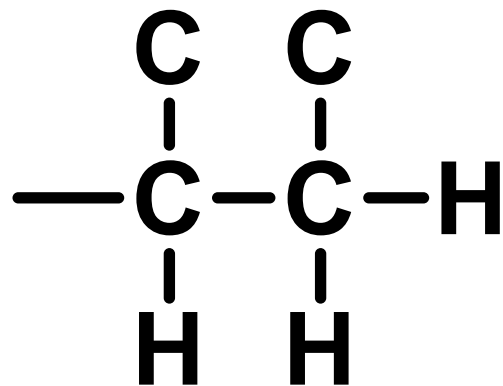
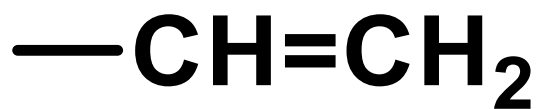
- ① 以原子序数大小为序排列，大的优先，小的在后。
同位素原子以质量较高者优先。

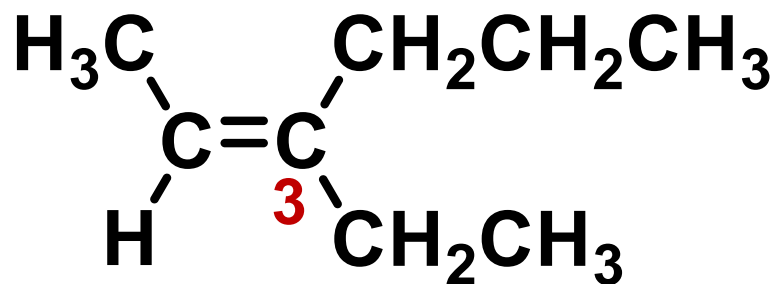


- ② 若与双键相连的两个原子相同时，可比较连在这两个原子上的其他原子，原子序数较大者优先。

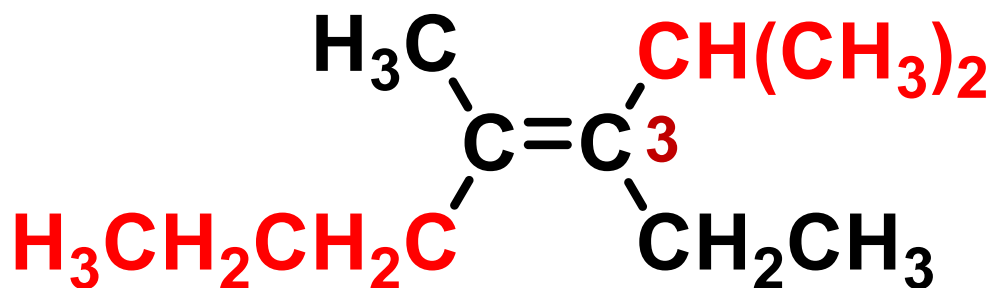


- ③ 具有双键或叁键时，可将其看作是连接两个或三个相同的原子。



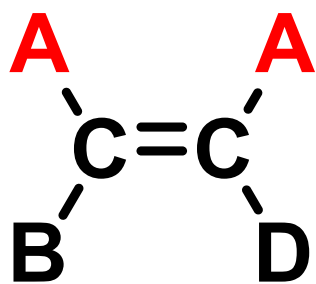


(*Z*)-3-乙基-己-2-烯
 (*Z*)-3-ethylhex-2-ene

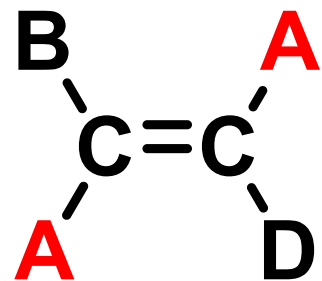


(*E*)-3-乙基-2,4-二甲基庚-3-烯
 (*E*)-3-ethyl-2,4-dimethylhept-3-ene

- 两个双键碳原子上有相同的原子或基团时，可用词头“顺 (*cis*)”和“反 (*trans*)”表示构型。

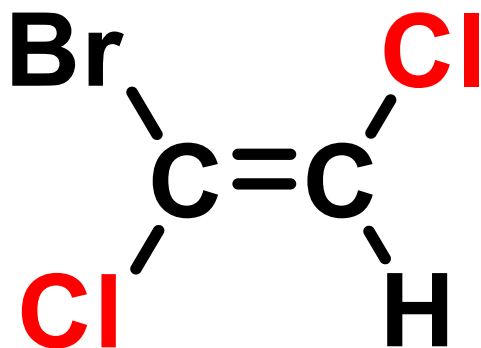


顺 (*cis*)



反 (*trans*)

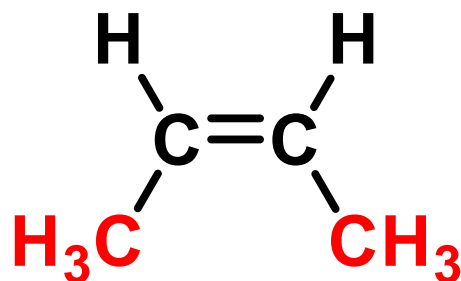
- *Z/E* 法可表示所有具顺反异构的烯烃的顺反异构，顺/反法只能用于双键两个碳上连有相同基团时。



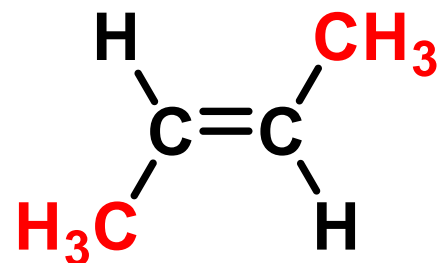
反 (**trans**) -1,2-二氯-1-溴乙烯
或 **Z**-1,2-二氯-1-溴乙烯

第二节 物理性质

(Physical Property)



顺-2-丁烯



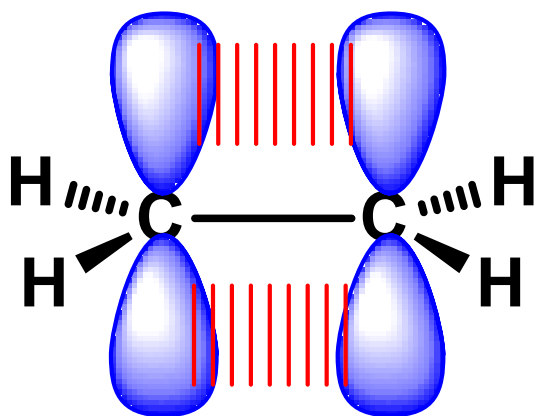
反-2-丁烯

bp (°C)	3.5	0.9
mp (°C)	-139	-106
偶极矩 C.m	1.1×10^{-30}	0

- 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与烷烃类似。
- 烯烃沸点比烷烃略高。
- 顺反异构体中，反式异构体有更高的对称性，故熔点更高，但其偶极矩更小，故一般反式沸点低于顺式。

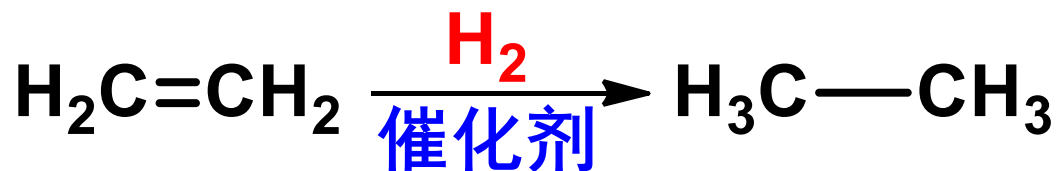
第三节 化学性质

(Chemical Property)

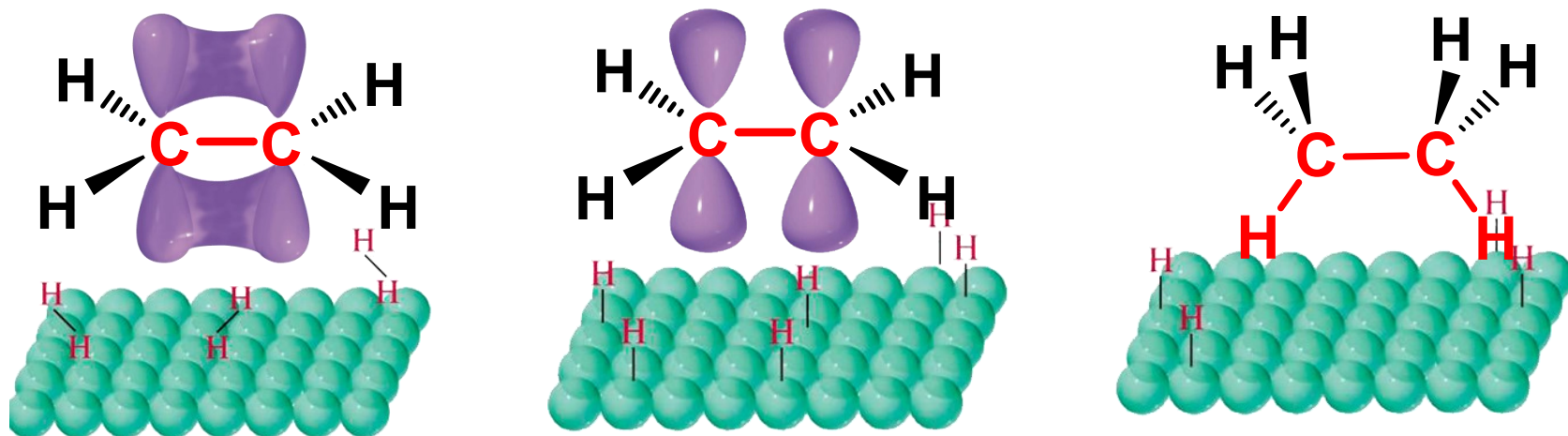


1. 催化加氢反应
2. 亲电加成反应
3. 自由基加成反应
4. 硼氢化反应
5. 氧化反应
6. α -氢的卤代反应

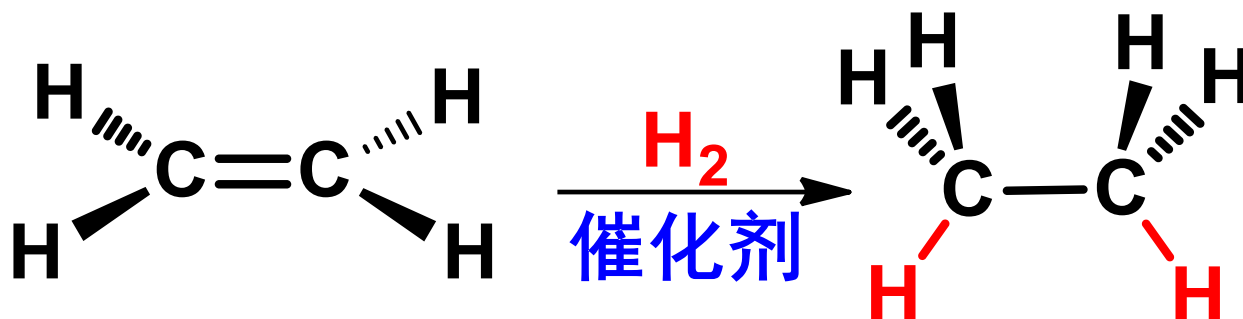
一、催化加氢 (催化氢化, Hydrogenation)



- 有机化学中, 我们将加氢反应称为 “还原反应”
- 催化剂: 镍 (Ni)、Pd (钯)、铂 (Pt) 等



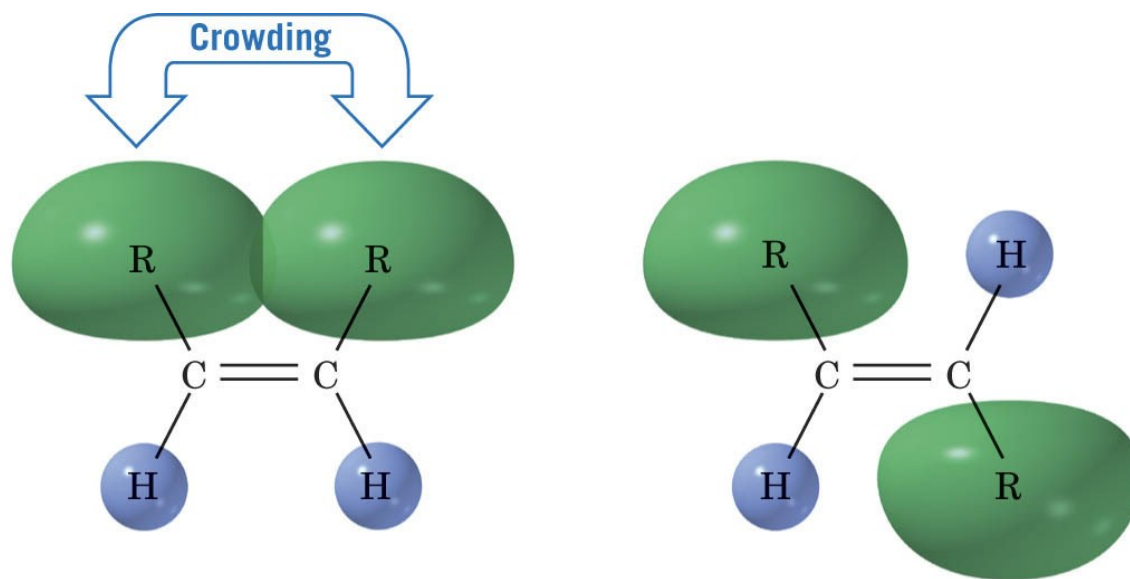
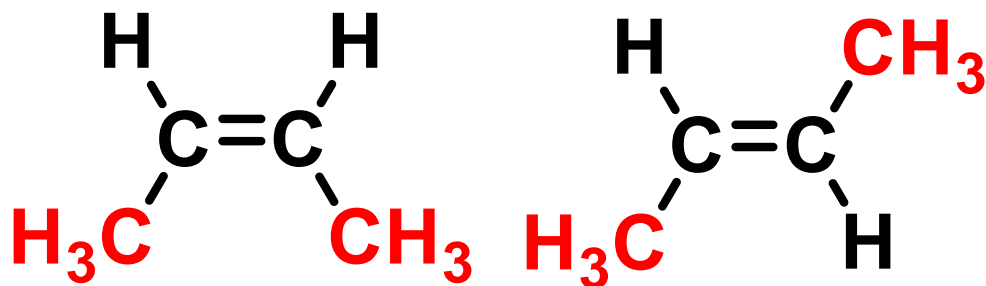
顺式加成



- 放热反应，每 **mol** 烯烃加氢所放出的热量称该烯烃的氢化热。单位：**kJ/mol**。
- 氢化热可以用来判断烯烃的稳定性。**氢化热越低烯烃越稳定。**

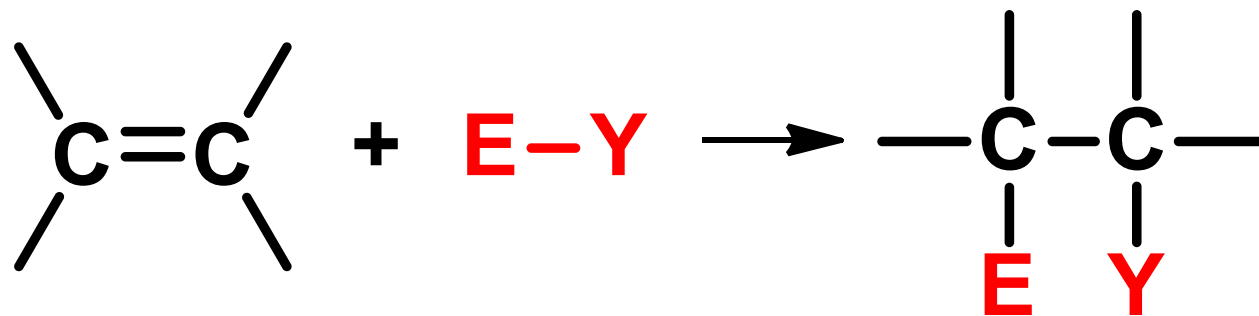
烯烃稳定性规律:

- 同类烯烃中，双键碳上取代越多越稳定
- 顺反异构体中，反式比顺式稳定。



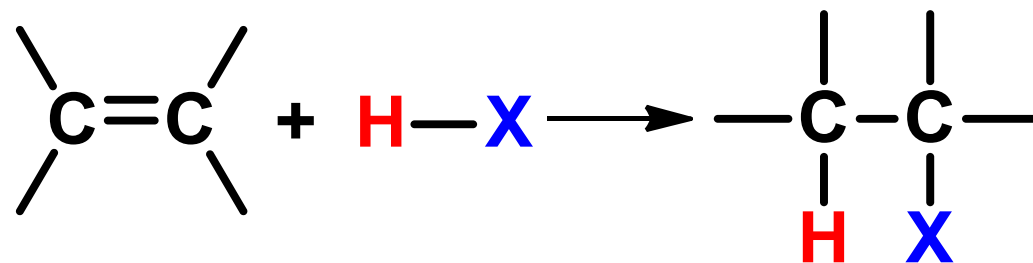
二、亲电加成反应 (Electrophilic addition reaction)

二、亲电加成反应 (Electrophilic addition reaction)

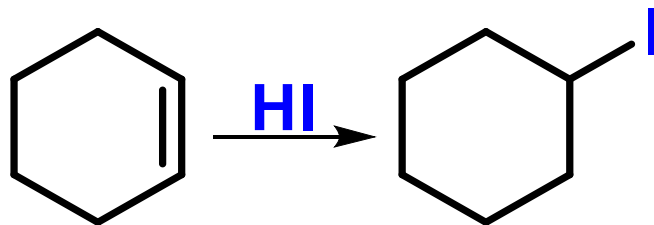
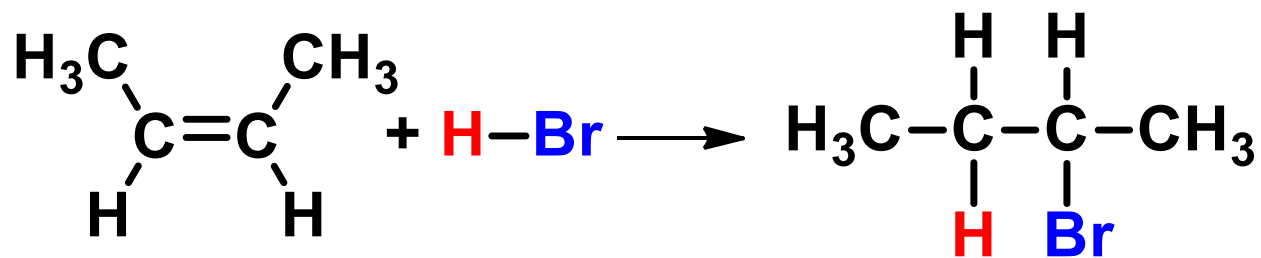


- E-Y: 亲电试剂 (electrophiles)
- 亲电试剂 (E): 质子、电中性试剂 (如溴) 和路易斯酸 (如 AlCl_3) 等; 含有空轨道的金属离子 (如 Hg^{2+} 等) 。

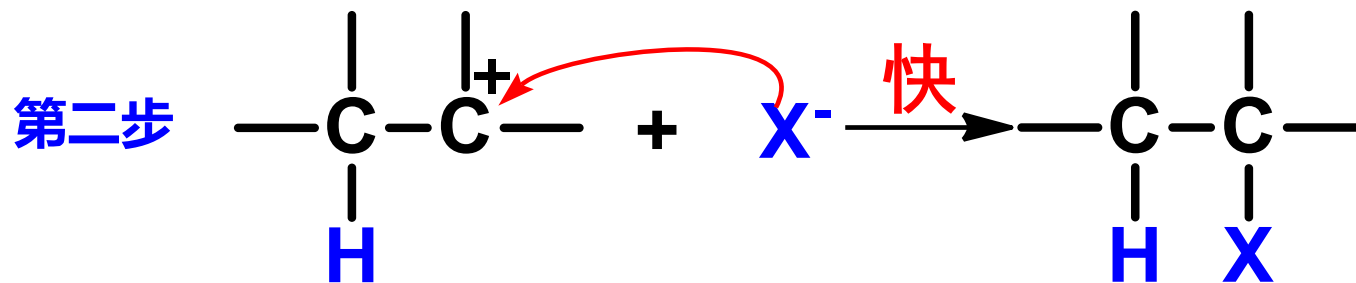
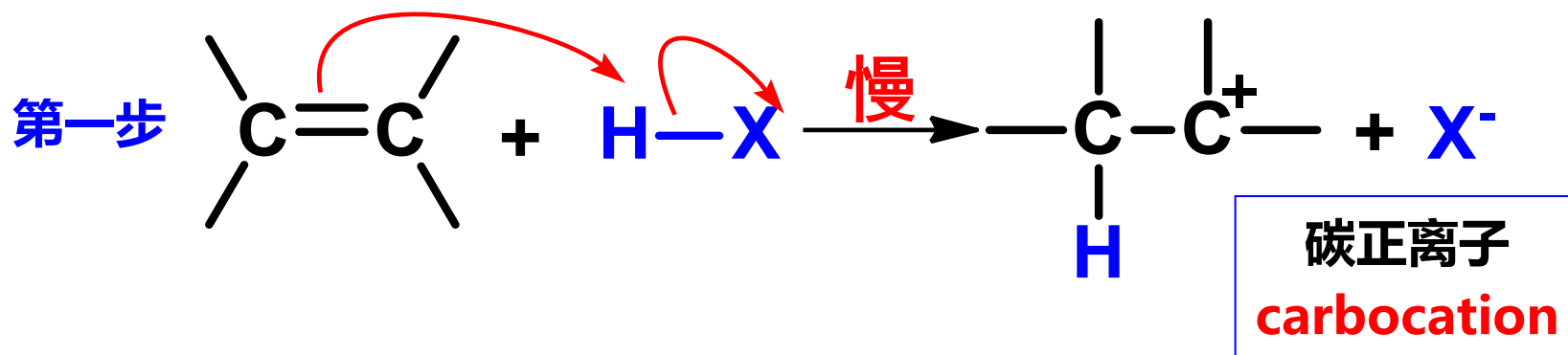
(一) 与 **HX** 加成



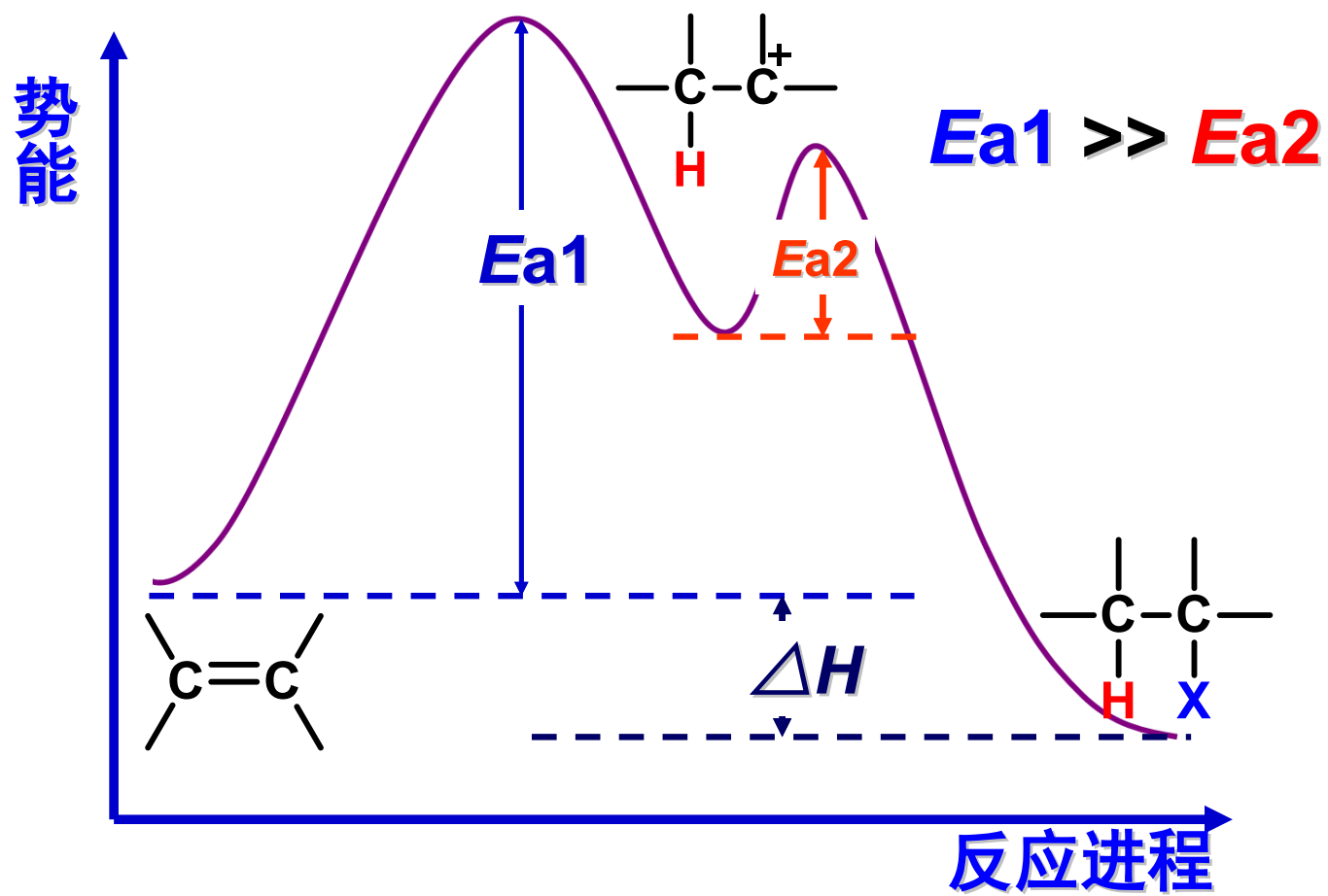
$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$



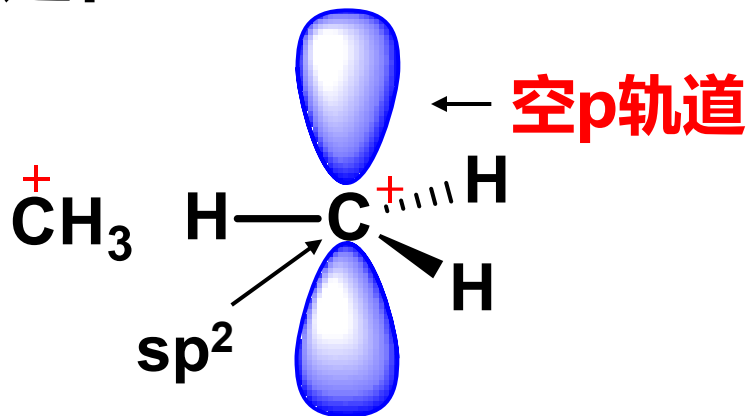
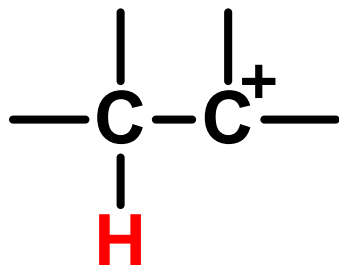
1. 反应机理 (Mechanism)



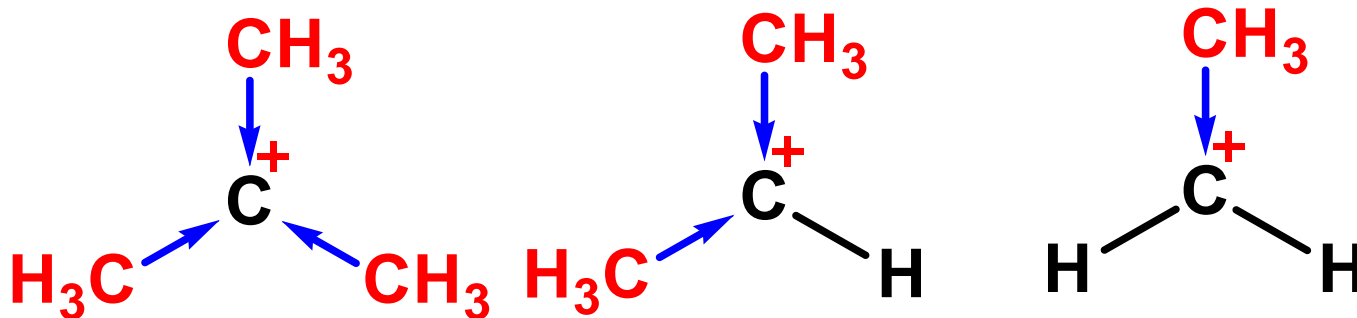
第一步决定整个反应速度



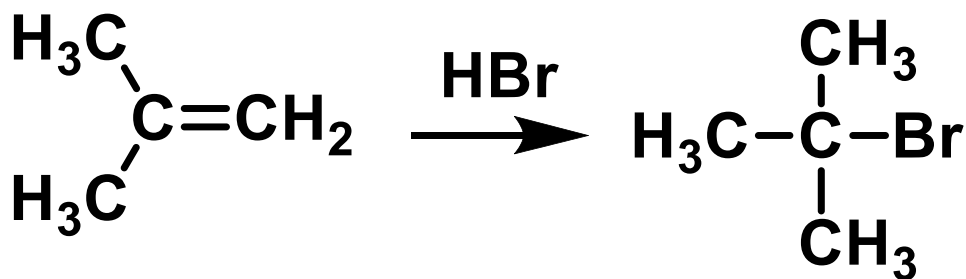
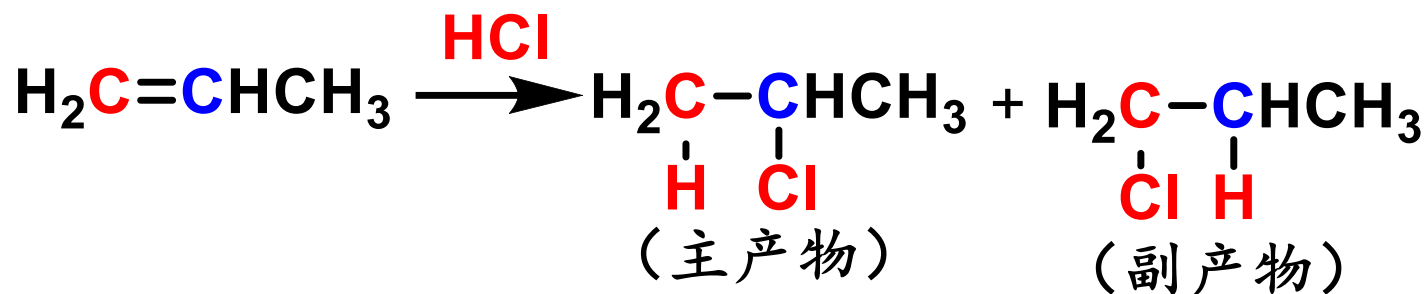
2. 碳正离子的结构及稳定性



- 碳正离子的稳定性: $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

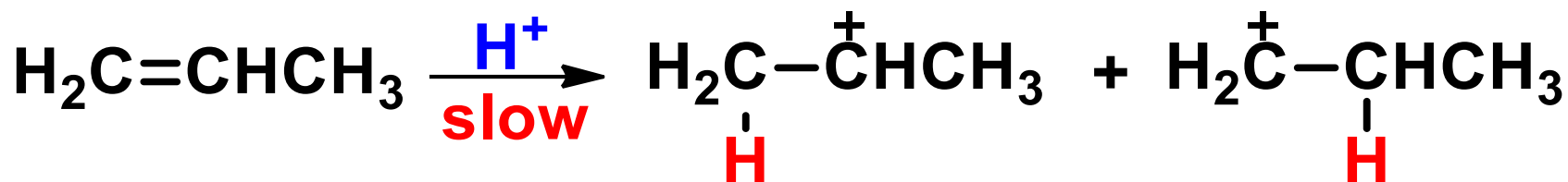


3. 反应的区域选择性 (Regioselectivity, 马氏规则) 和反应活性



马氏规则：不对称烯烃与亲电试剂发生加成反应时，亲电试剂的**正离子部分**会加在**含氢较多**的碳上，而负离子部分会加成到含氢较少，或者是取代基更多的碳上。

马氏规则的解释：



马氏规则：优先生成更稳定的碳正离子

2°

>

1°

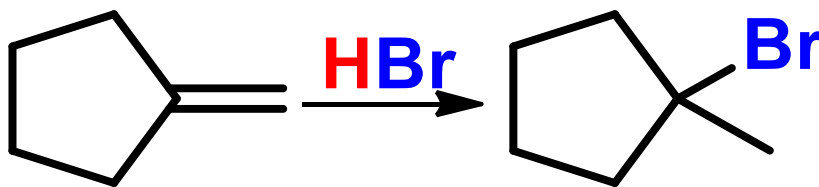
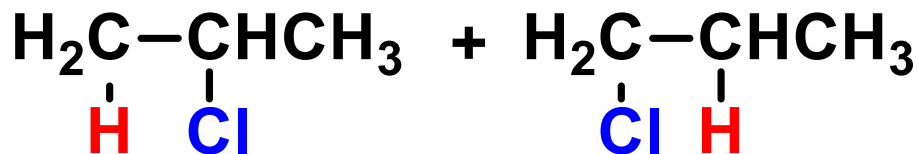


Cl⁻

fast

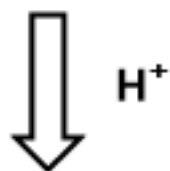
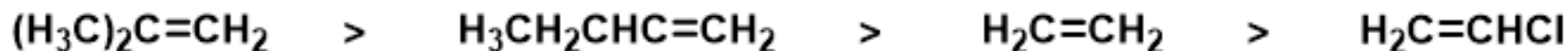


Cl⁻

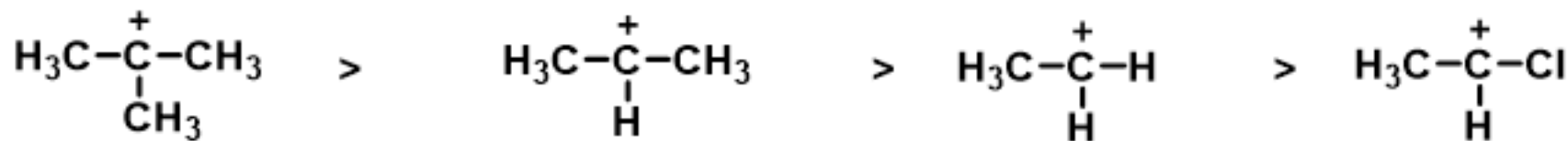


碳碳双键的取代基对反应活性的影响

活性：

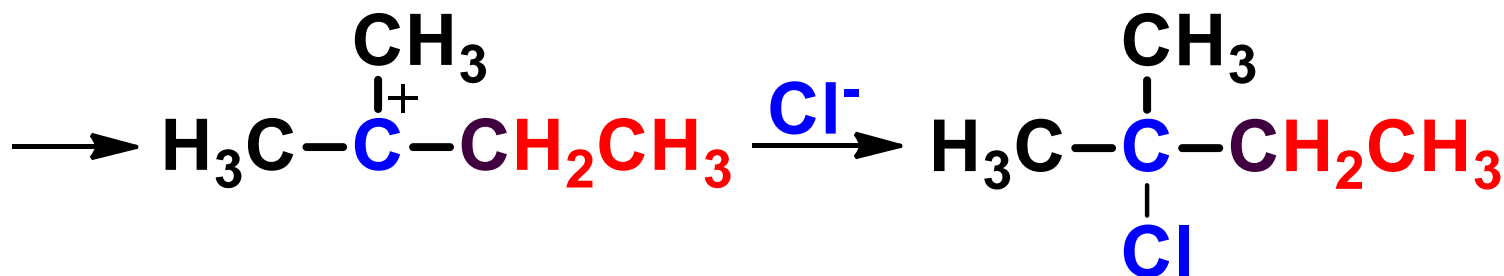
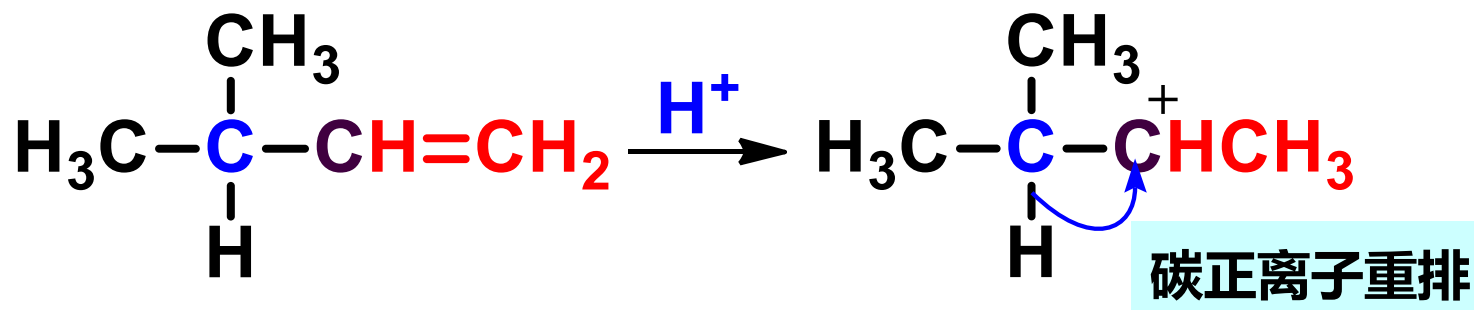
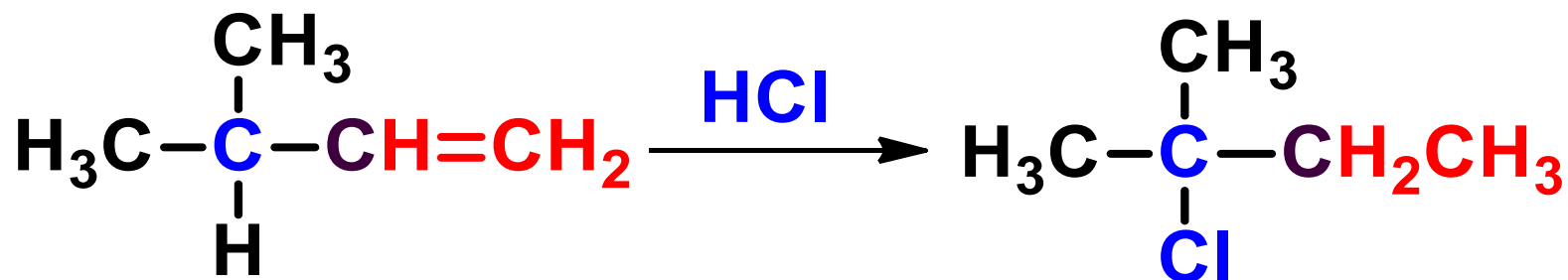


碳正离子稳定性：



碳正离子的稳定性越大，则反应越快，活性越高。

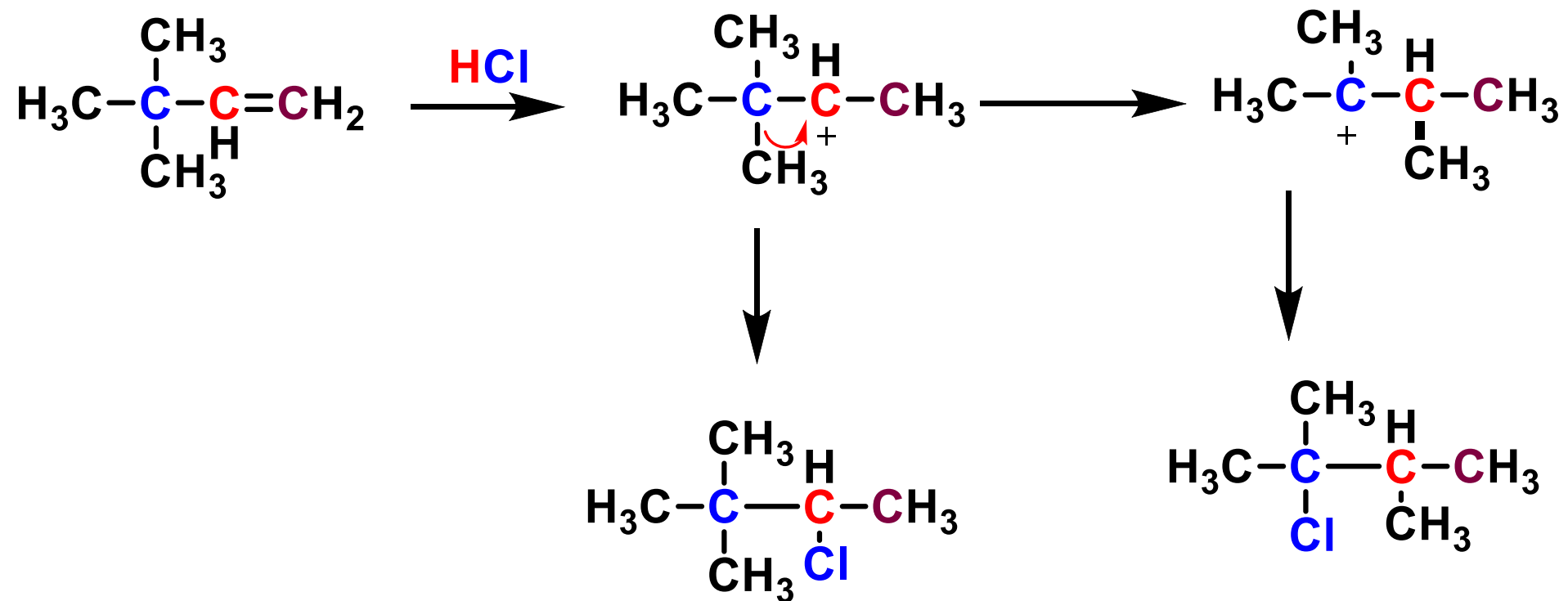
4. 碳正离子的重排 (Rearrangement)



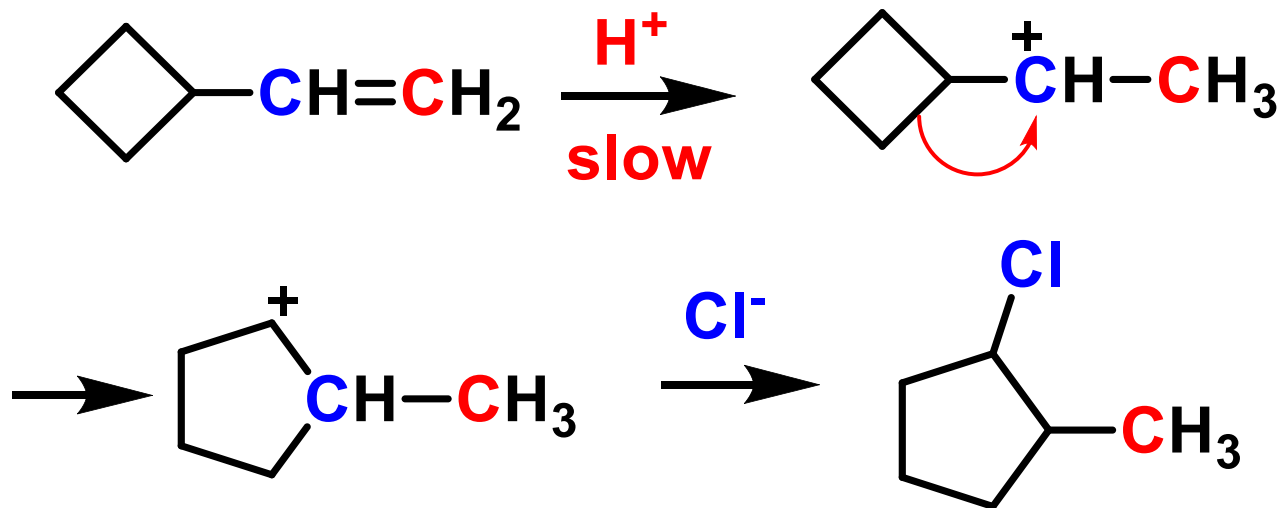
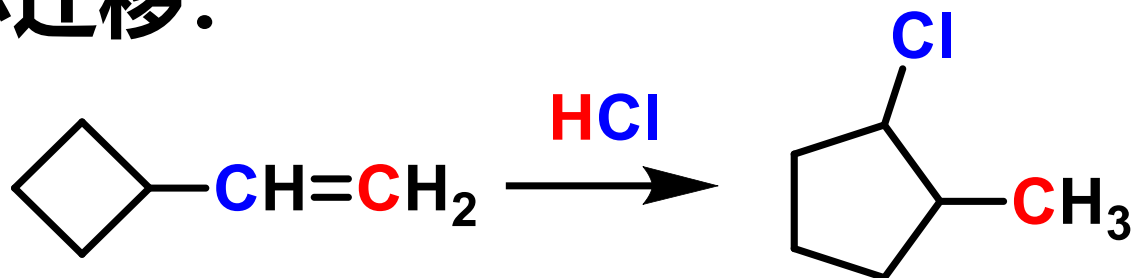
注意事项

- A. 主要是H、CH₃、扩环重排;
- B. 一般只在相邻碳间进行;
- C. 只有生成更稳定的碳正离子或更稳定的环时重排才会发生。

甲基迁移:

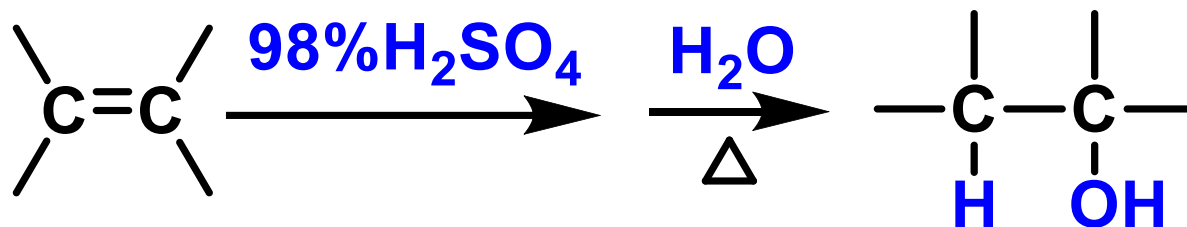


扩环迁移:



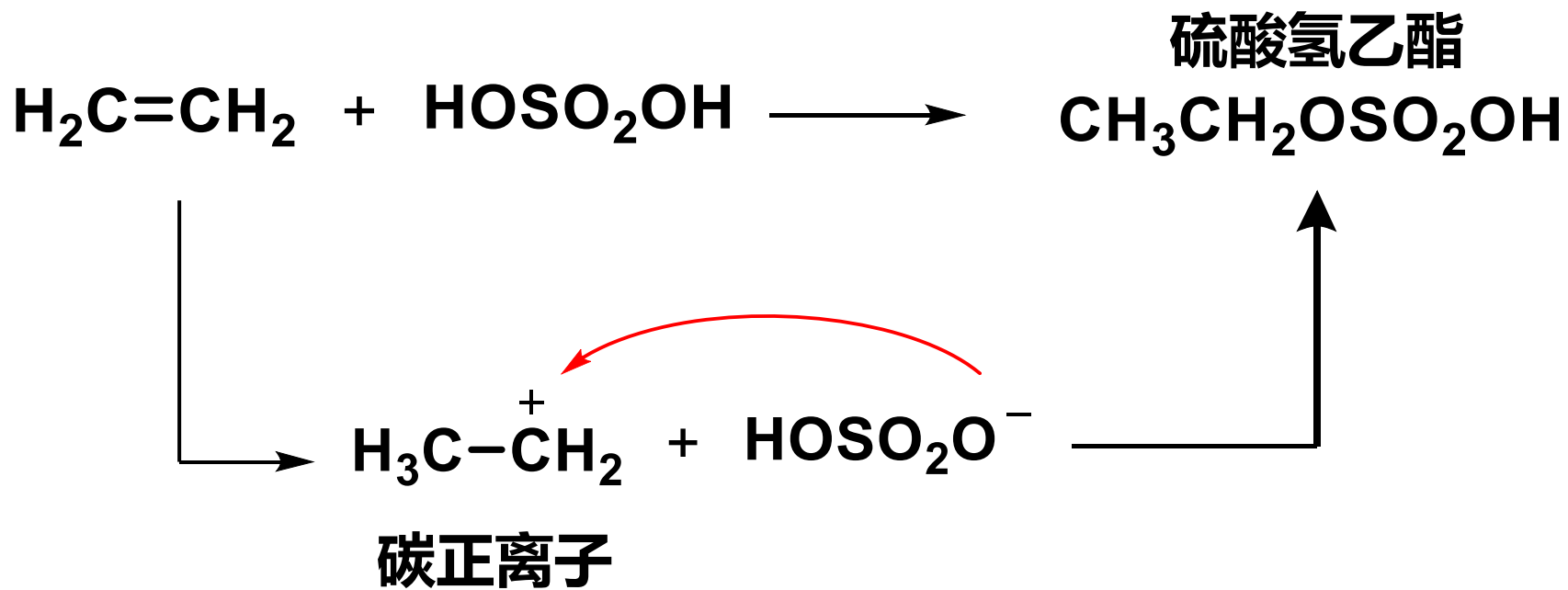
烯烃的其他亲电加成反应

(二) 加 H_2SO_4

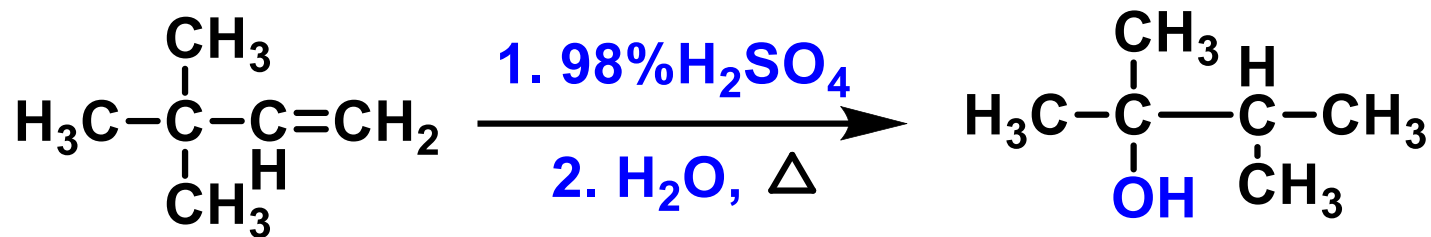


- 用于制备醇，也称作酸催化的水合 (Hydration)。

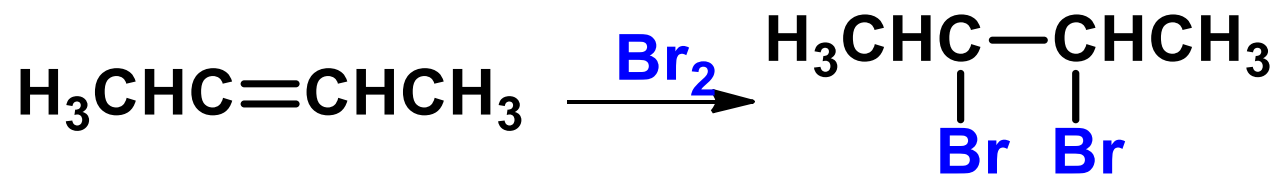
机理:



- 反应遵守马氏规则;
- 可发生碳正离子重排;

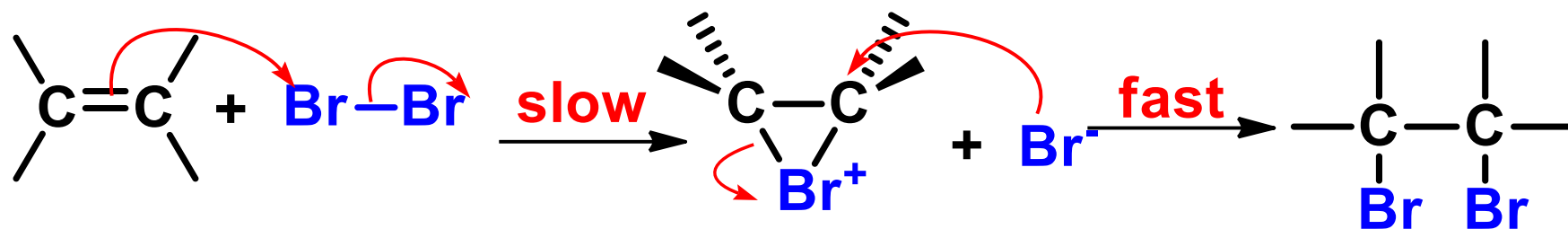


(三) 加卤素 (X_2)

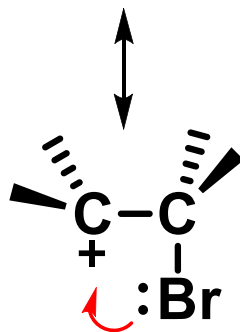


- 卤素的反应活性顺序: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$;
- 反应只适用于 Cl_2 和 Br_2 ;
- 和 Br_2 (红棕色) 的反应可用于烯烃的鉴别。

① 与单质溴的反应机理 (mechanism)

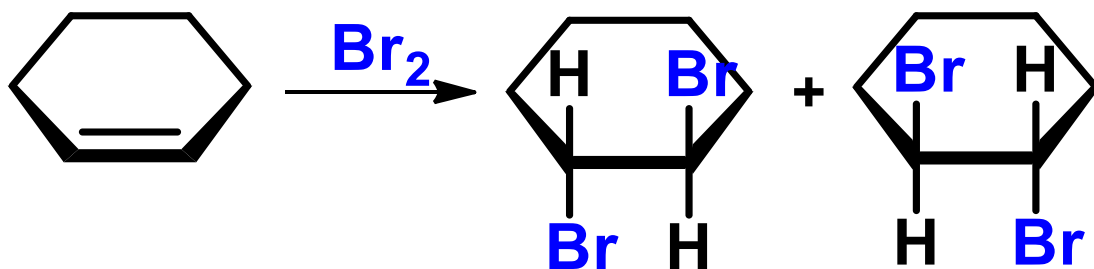
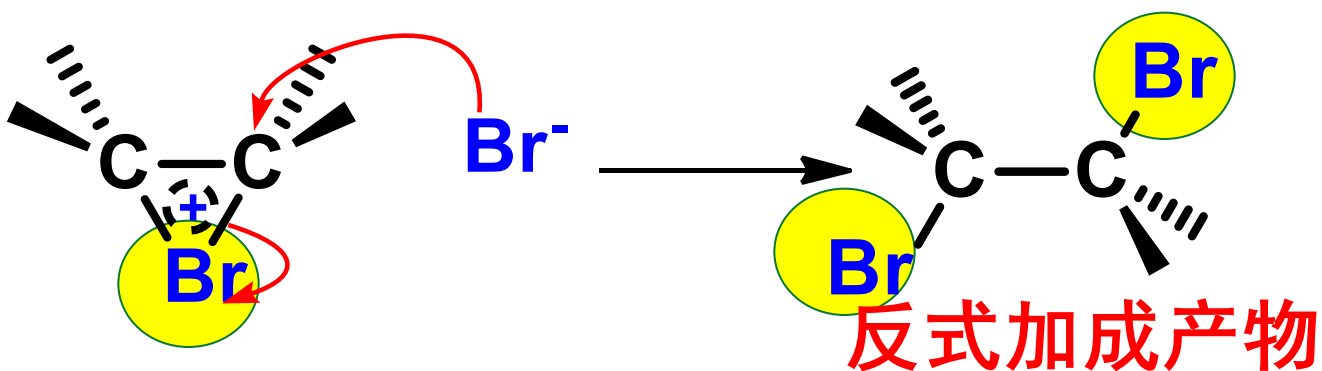


环状溴鎓离子
(cyclic bromonium ion)

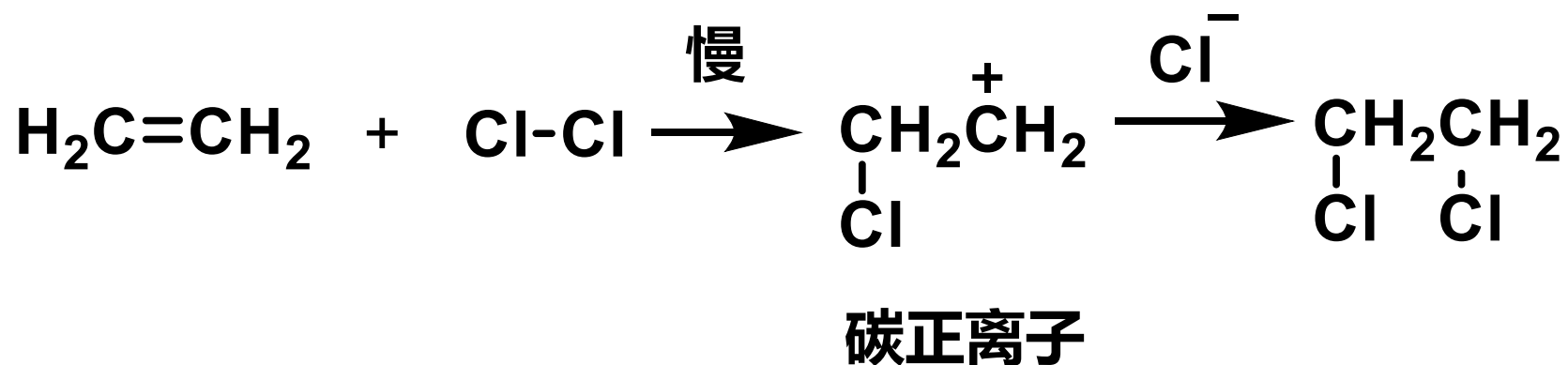


② 反应的立体选择性 (Stereoselective reaction)

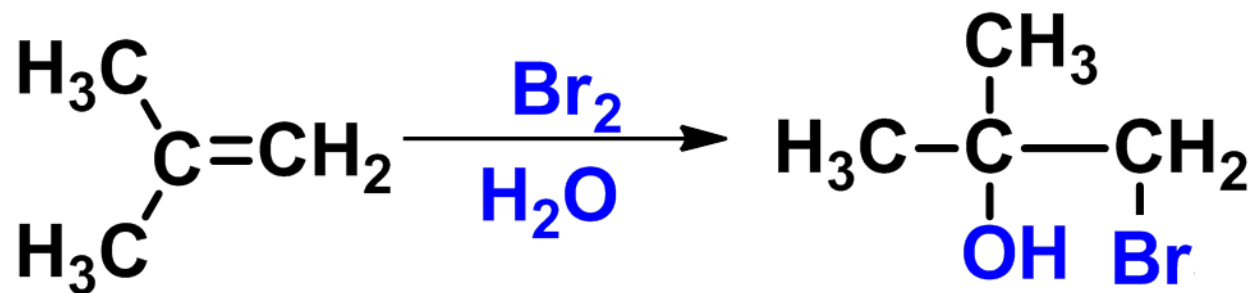
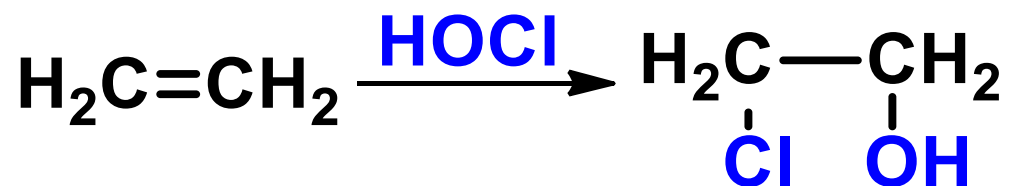
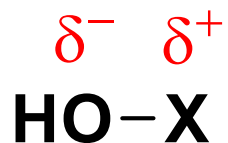
Br-背面进攻，反式加成



氯无法形成稳定的环状卤鎓离子，反应机理仍然是经典的亲电加成过程。

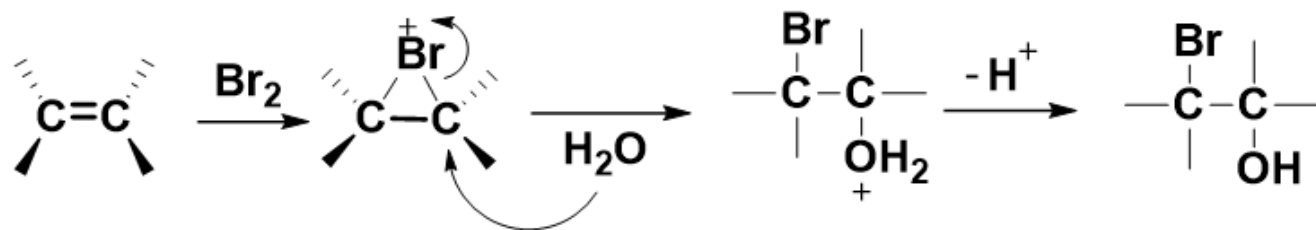


(四) 加次卤酸 (HOX)

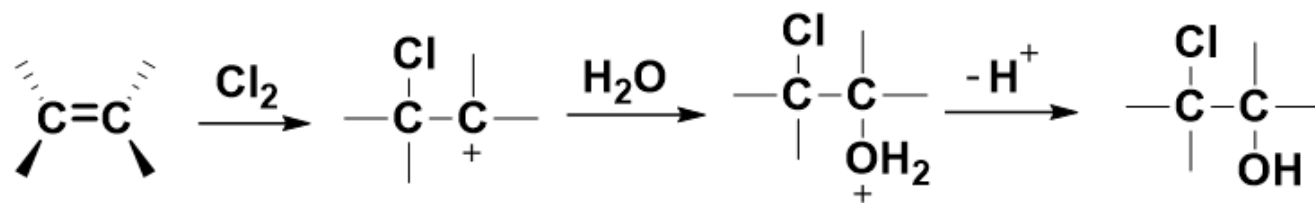


HOX 或 $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$

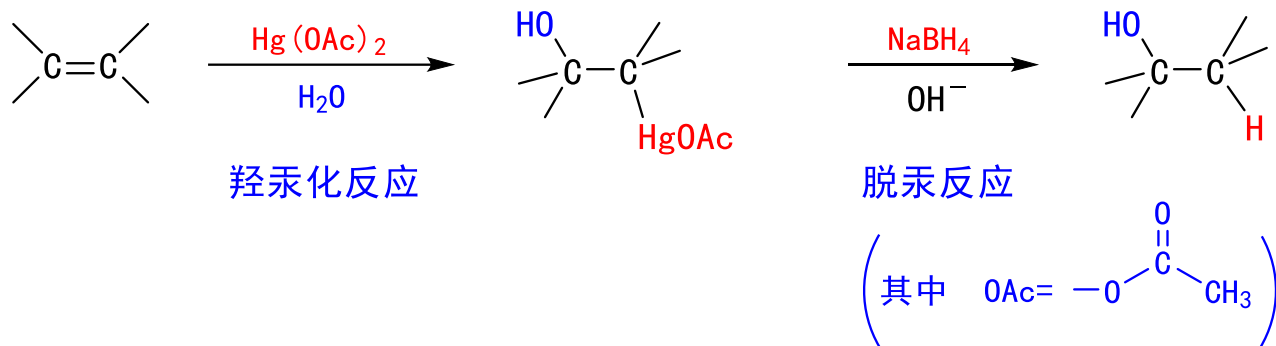
机理



或



(五) 羟汞化-脱汞反应



◆ 得到醇的另一种方法

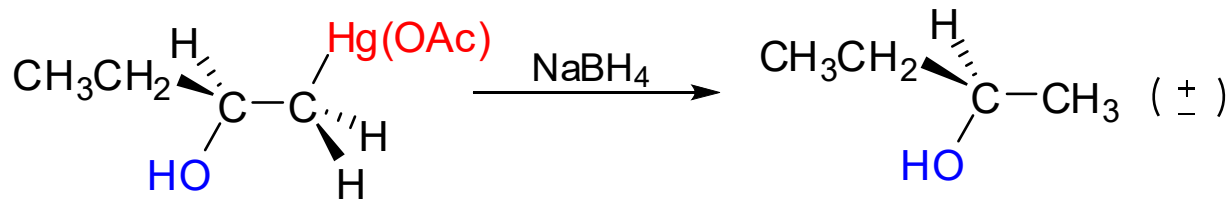
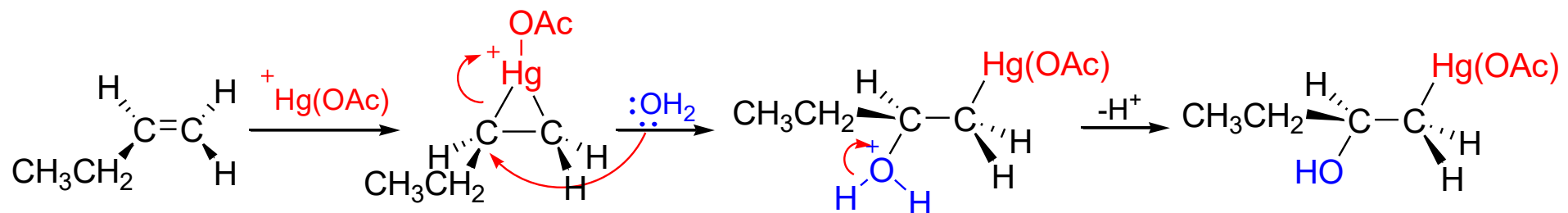
区域选择性：符合马氏规则

立体选择性：反式加成

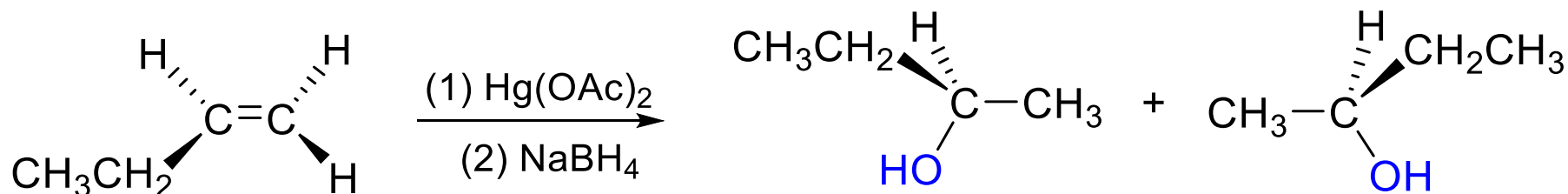
没有重排产物

说明不经过碳正离子历程

- 脱汞反应的机理尚不清楚。一般认为羟汞化反应机理如下：

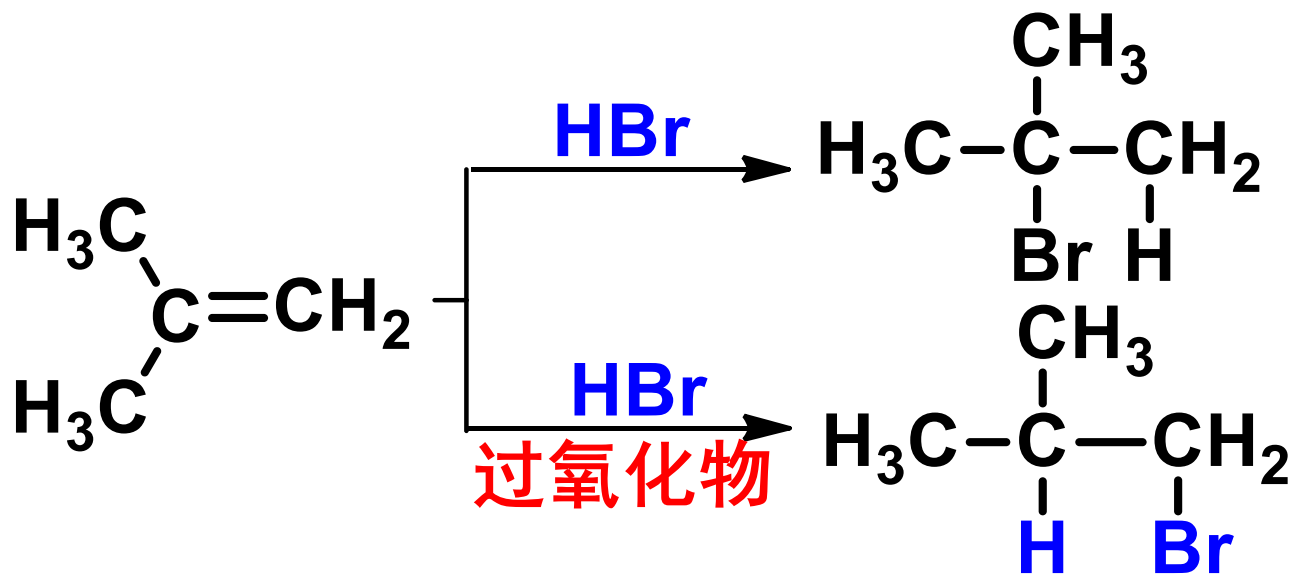


● 立体化学



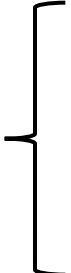
由于亲电试剂⁺Hg(OAc)可以从双键平面的上下两方进行加成，因此，实际得到的加成产物是一对对映异构体。

三、自由基加成反应

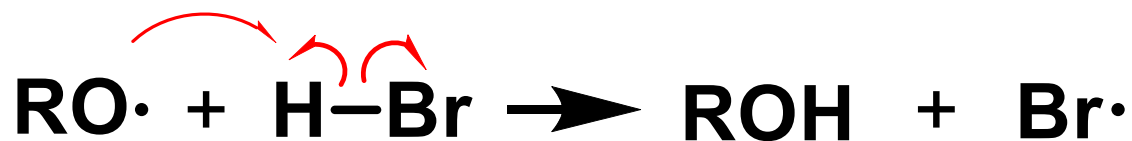
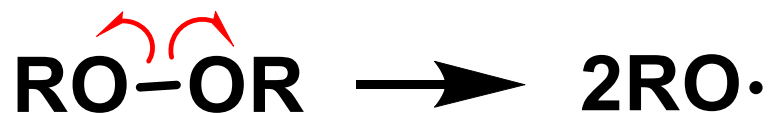


- 烯烃与HBr在过氧化物存在条件下的加成反应是反马氏规则的，称作过氧化物效应。
- 反应经历自由基历程。

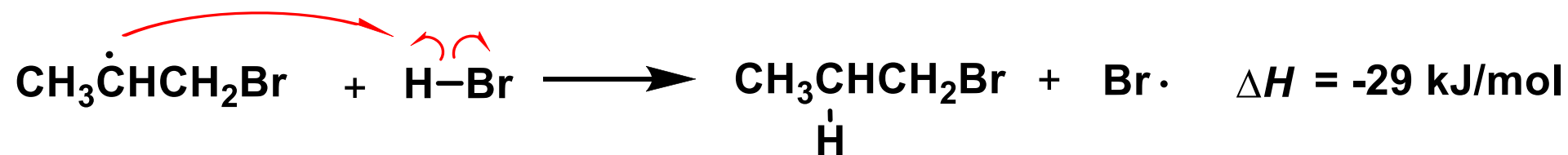
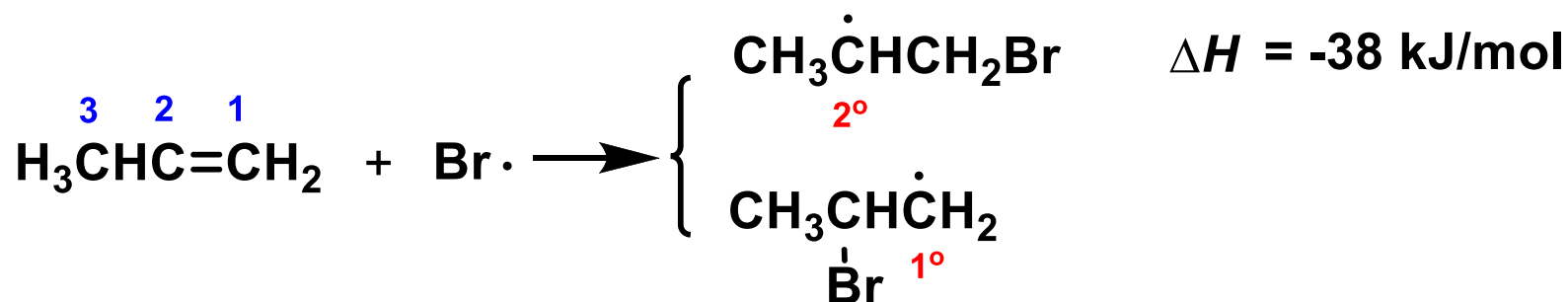
三、自由基加成反应

- 自由基加成 
 - 链的引发
 - 链的增长
 - 链的中止

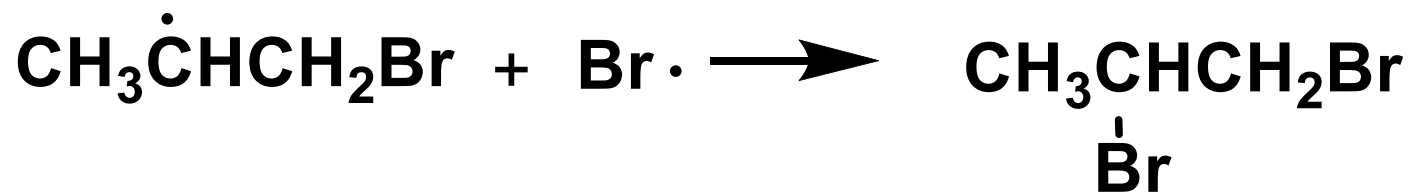
链的引发:



链的增长:



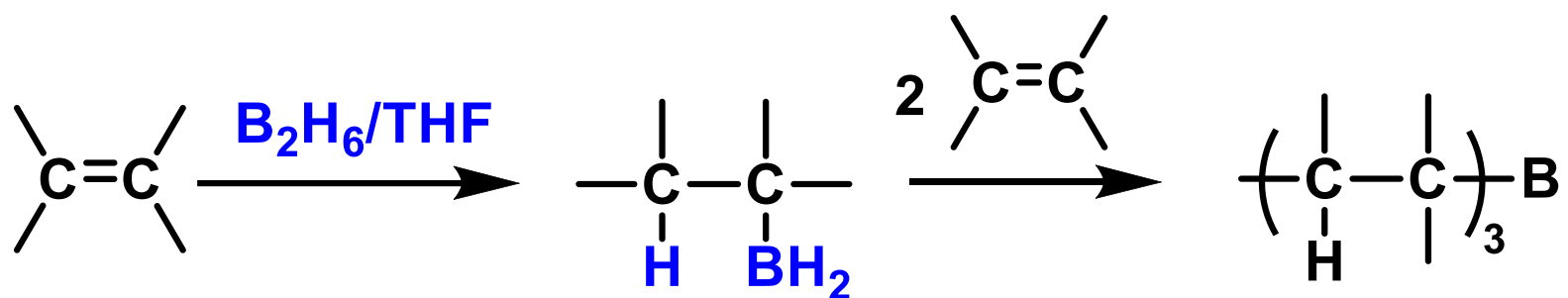
链的终止



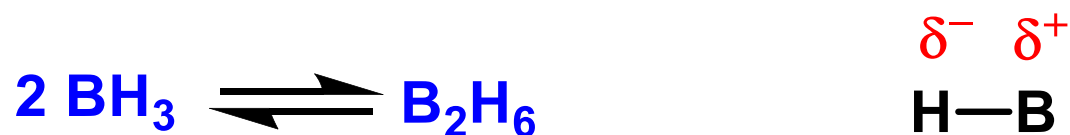
- 此效应只适合烯烃与 HBr 的加成。
- HCl 和 HI 无此效应，仍遵循马氏规则。

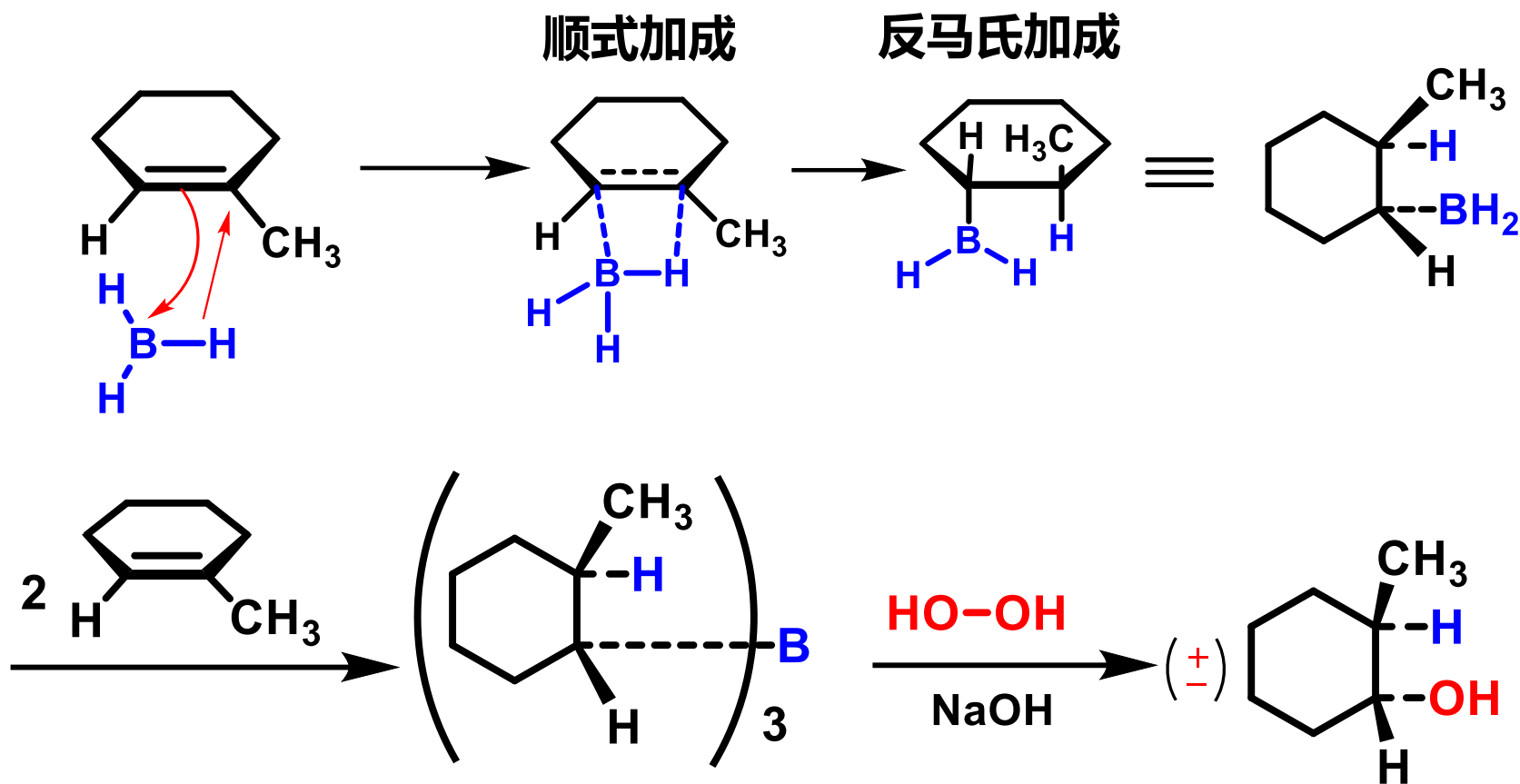
四、硼氢化反应

反应式



三烷基硼烷

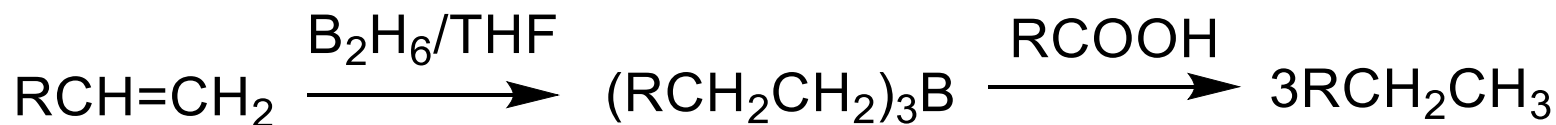




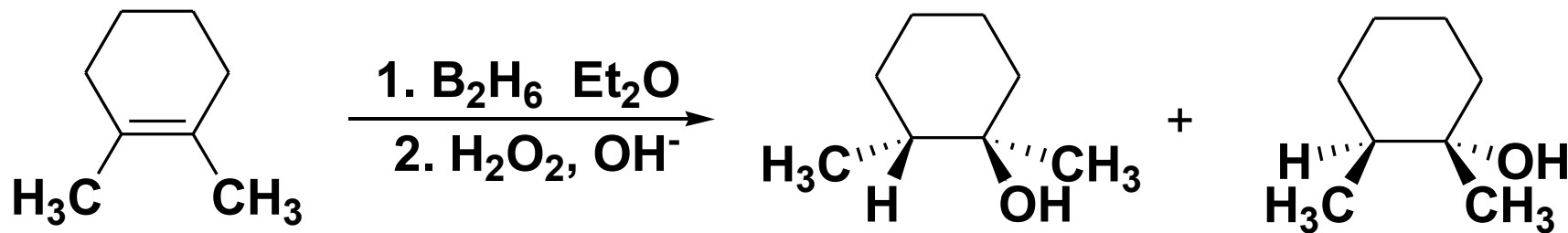
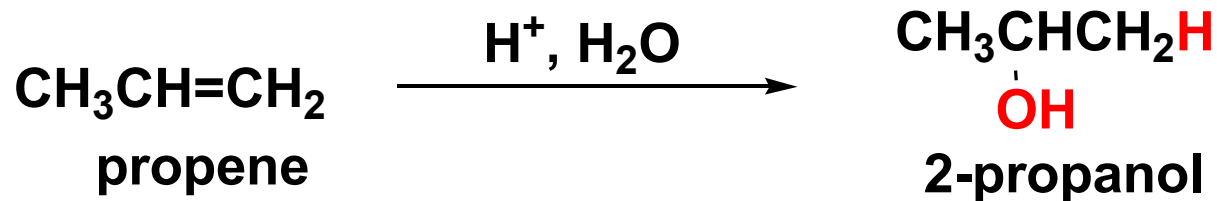
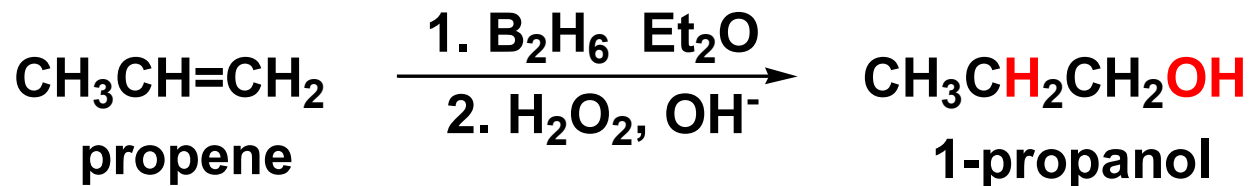
产物需要准确表达顺式加成后氢与羟基在环平面的同侧，
 (\pm) 符号表示产物是一对对映异构体。

该反应条件温和，操作简便，产率高，无重排产物，可
 以用于制备醇类化合物。

烷基硼烷，还可以和羧酸反应生成烷烃，此反应称为**烷基硼烷的还原反应**。可将烯烃还原成烷烃。



注意反应条件的书写方式

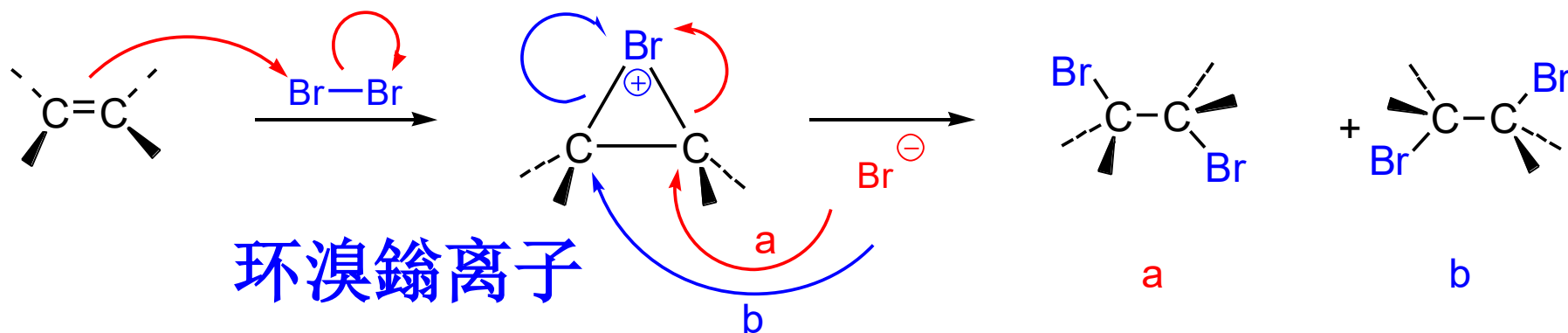
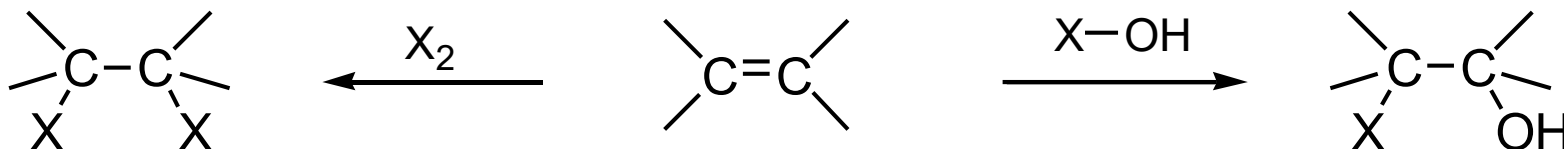


四、硼氢化反应

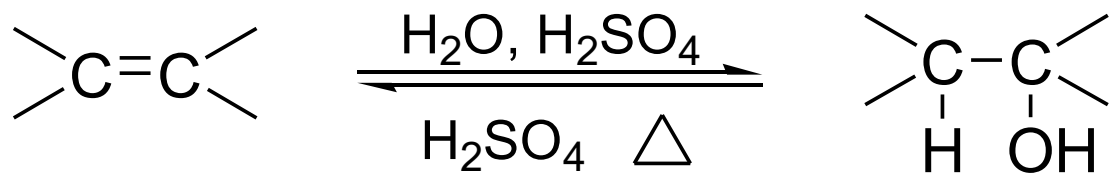
与一般亲电加成反应的区别：

- 反马氏规则
- 顺式加成

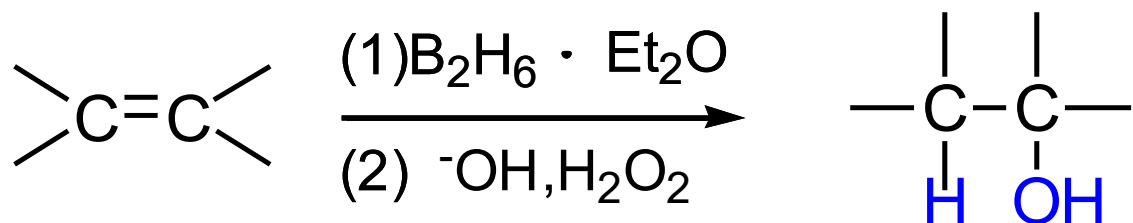
烯烃加成反应小结



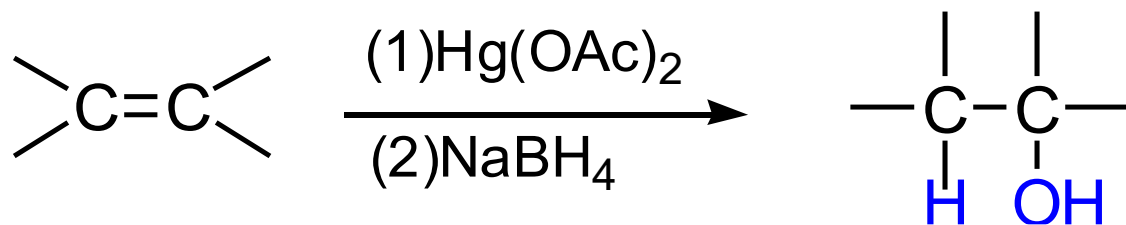
立体化学特征——反式加成



马氏加成、有重排产物生成



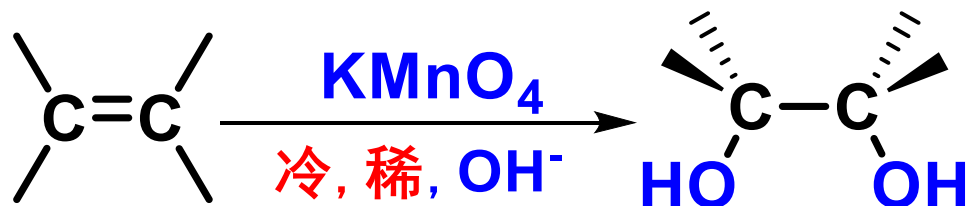
反马加成、顺式加成、无重排产物生成



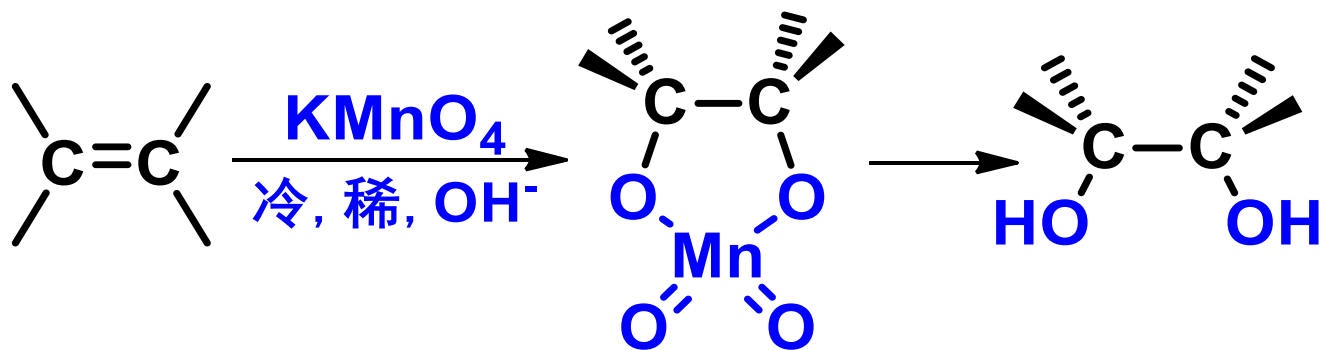
马氏加成、反式加成、无重排产物生成

五、氧化反应 (Oxidation)

(1) KMnO_4 氧化

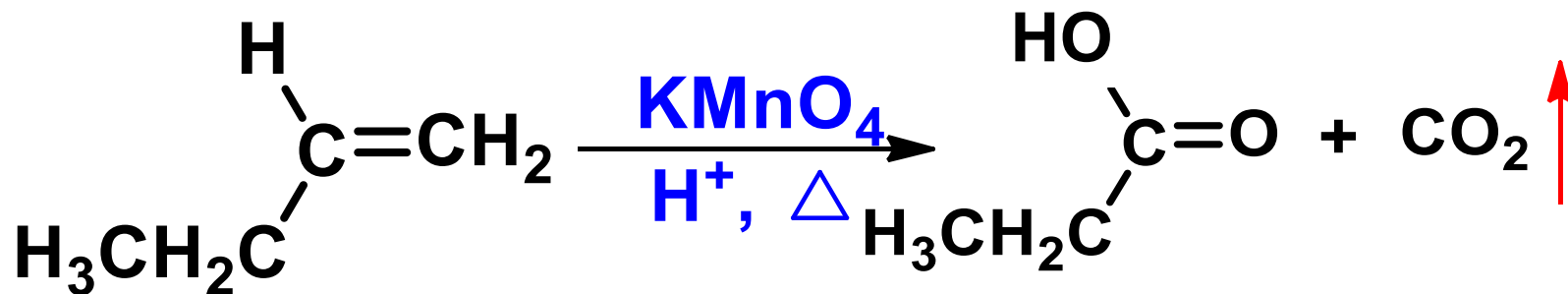
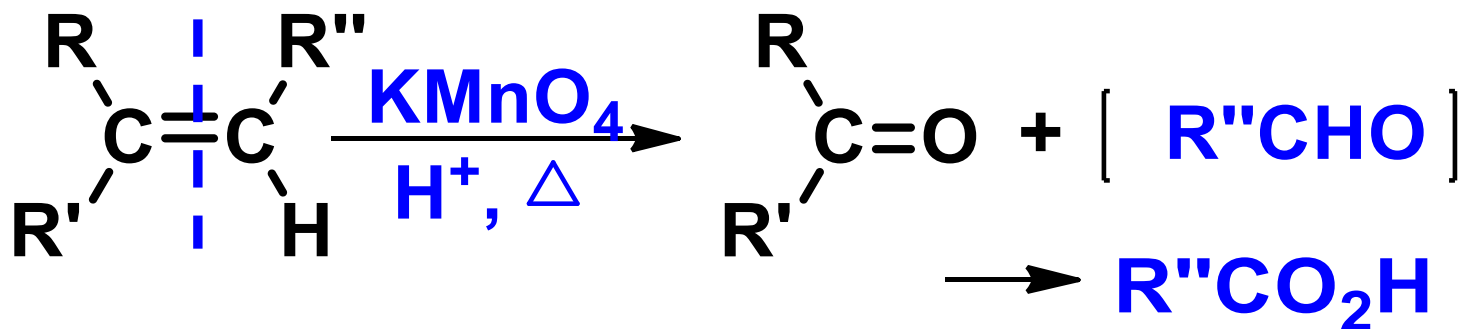


- 低温，碱性条件下得到邻二醇，两个OH 在**顺式位置**

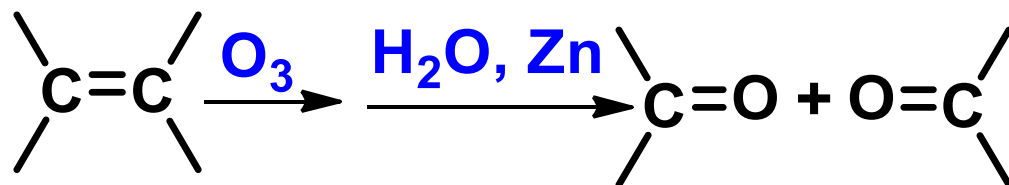


• 如果在**酸性、加热**条件下，则双键断裂生成**酮，酸或二氧化碳**。

- ✓ $R_2C=$ 氧化为 $R_2C=O$
- ✓ $RCH=$ 氧化为 $RCOOH$
- ✓ $CH_2=$ 氧化为 CO_2

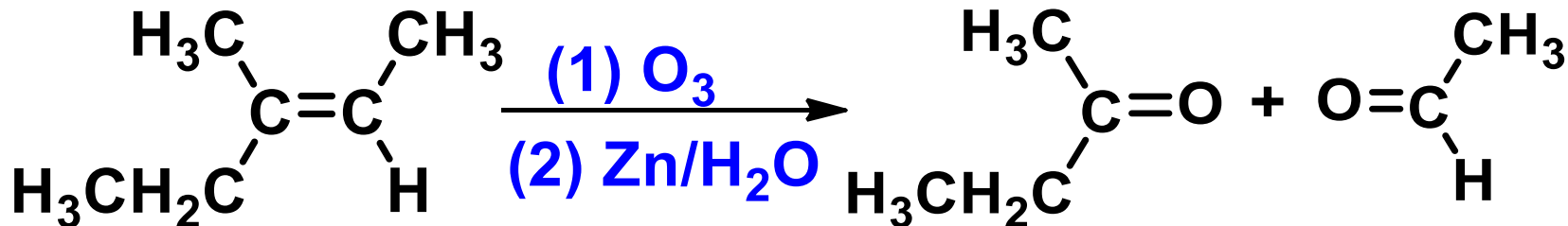


(2) 臭氧化反应 (Ozonolysis)

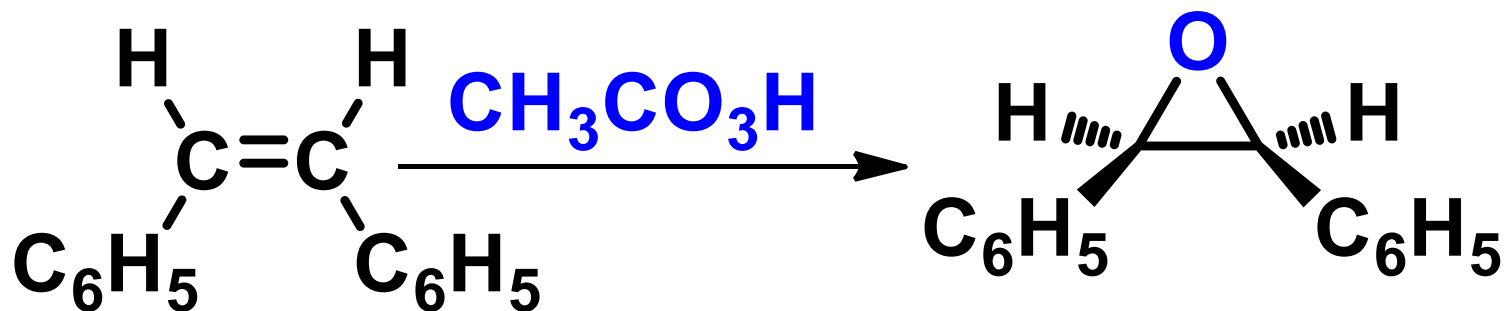
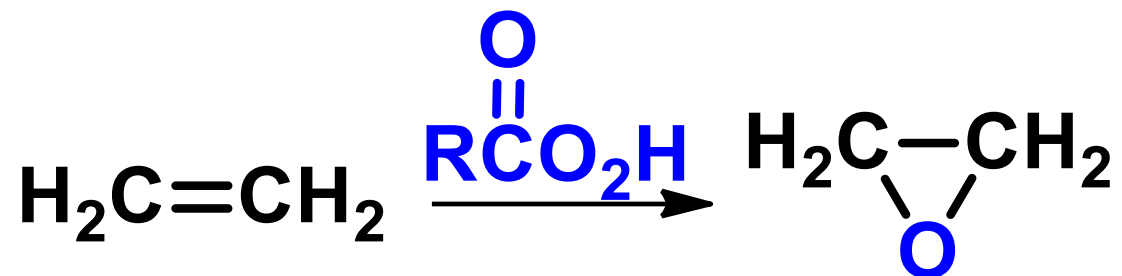


产物结构取决于取代方式:

- ✓ $\text{R}_2\text{C}=$ 氧化为 $\text{R}_2\text{C}=\text{O}$ 酮
- ✓ $\text{RCH}=$ 氧化为 $\text{RCH}=\text{O}$ 醛
- ✓ $\text{CH}_2=$ 氧化为 $\text{CH}_2=\text{O}$ 醛



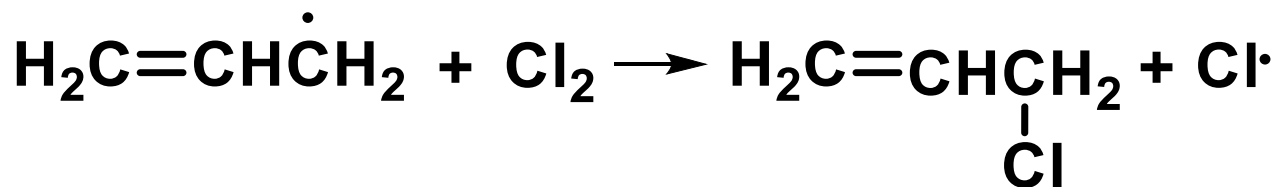
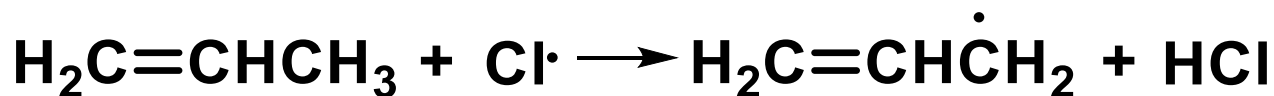
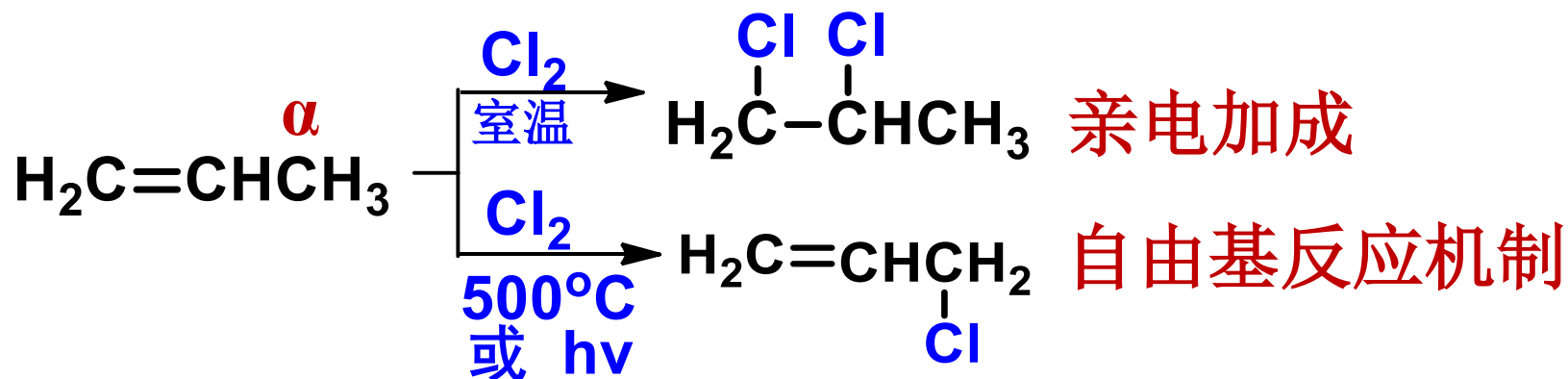
(3) 环氧化：与过氧酸反应



顺式加成反应

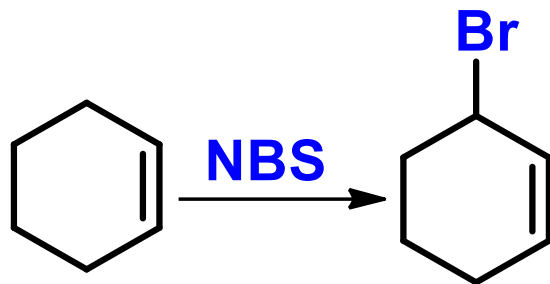
六、 α -氢的卤代反应

1. 高温法或光照法

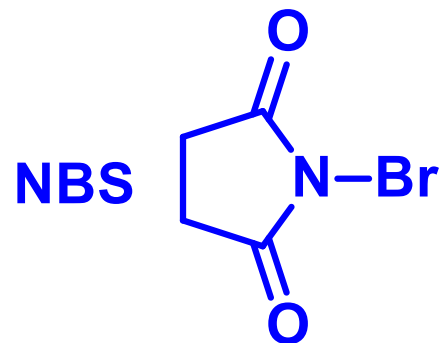


2. NBS法 (烯丙位的溴化)

α -氢原子的溴代可用单质溴，也常用**NBS**，在光照或过氧化物存在下低温时与烯烃反应。

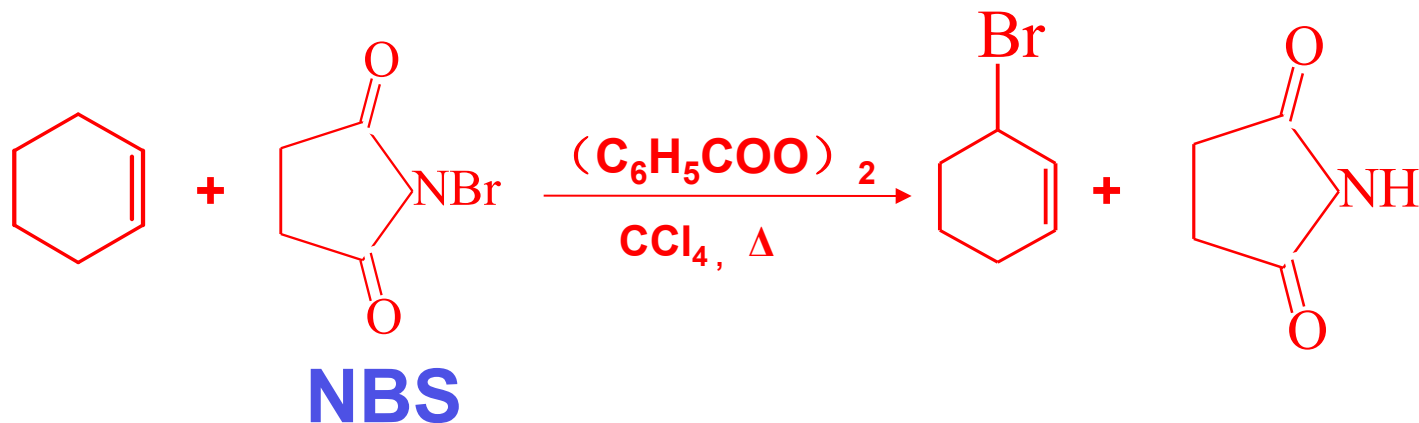


$h\nu$ or 过氧化物

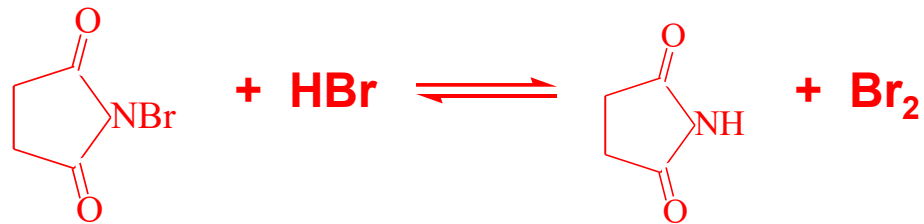
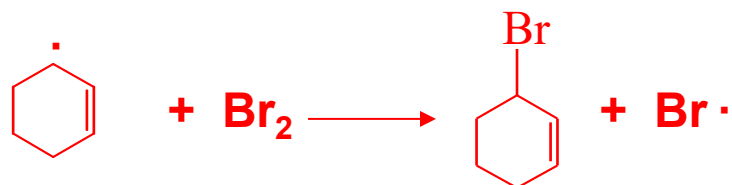
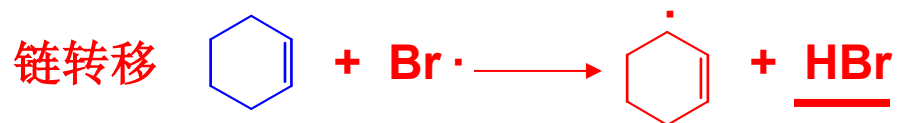
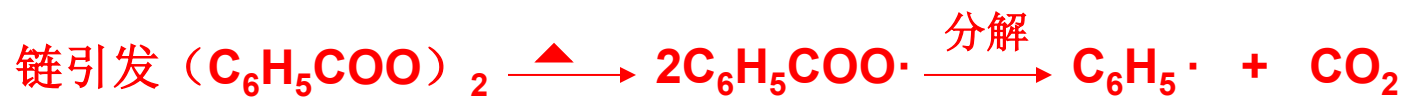


N-溴代丁二酰亚胺

***N*-bromosuccinimide**

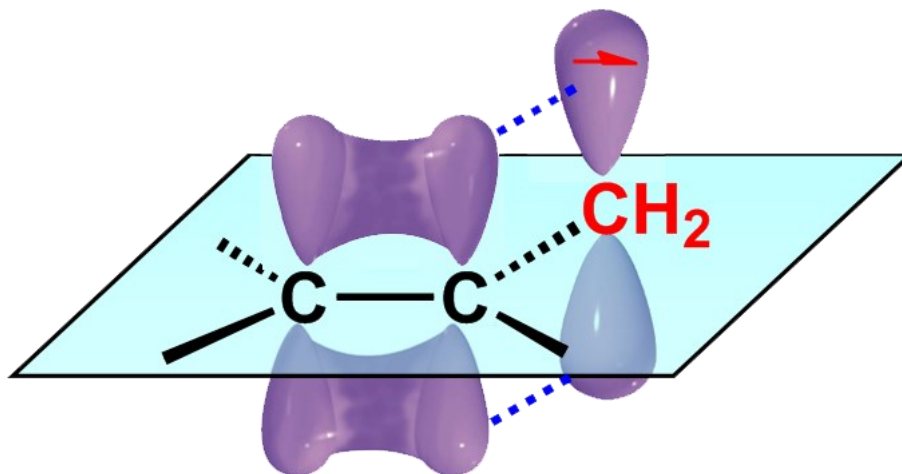
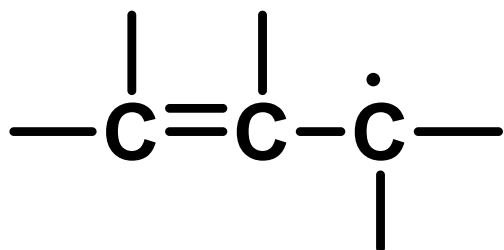


反应机理



N-溴代丁二酰亚胺

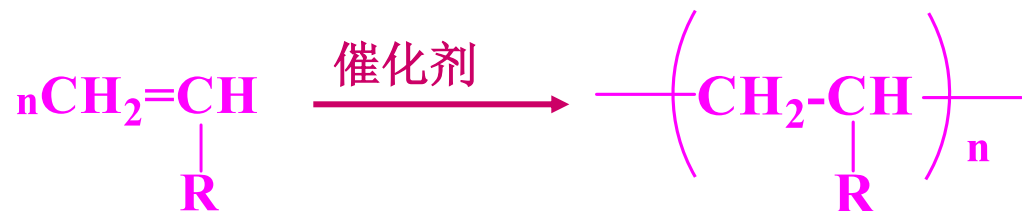
烯丙基自由基



自由基的稳定性:



七、聚合反应

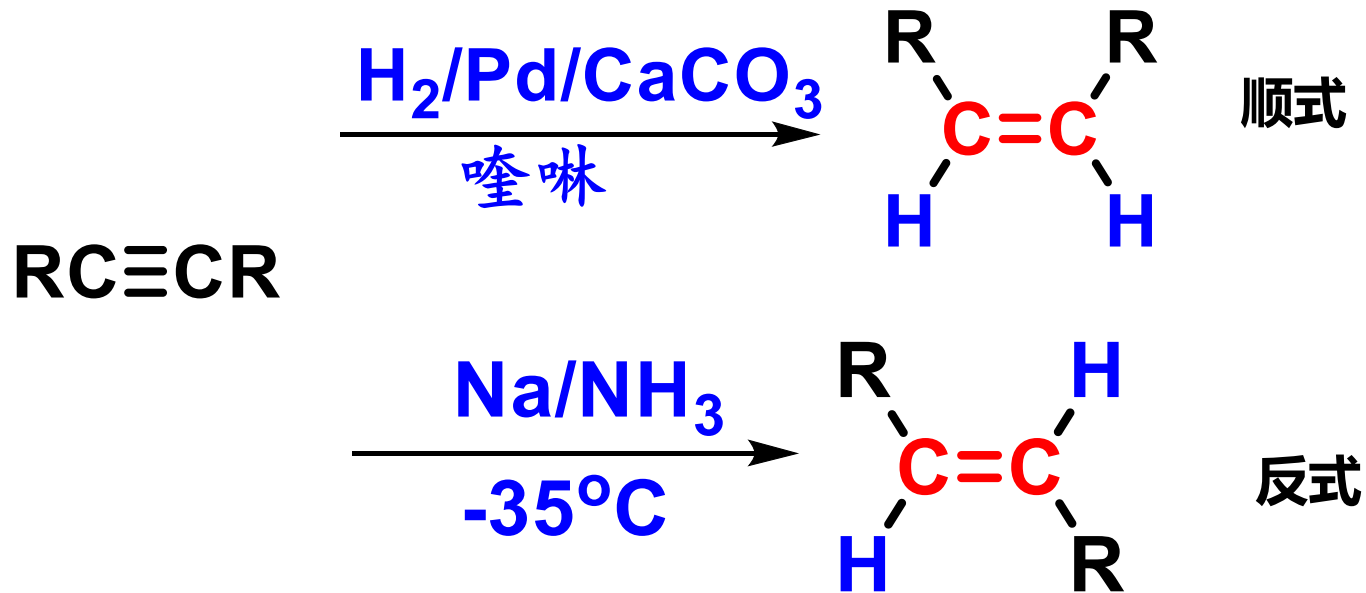


含有**双键或叁键**的化合物以及含有双官能团或多官能团的化合物在合适的条件下（aa催化剂、引发剂、温度等）发生加成或缩合等反应，使两个分子、叁个分子或多个分子结合成一个分子的反应称为聚合反应。

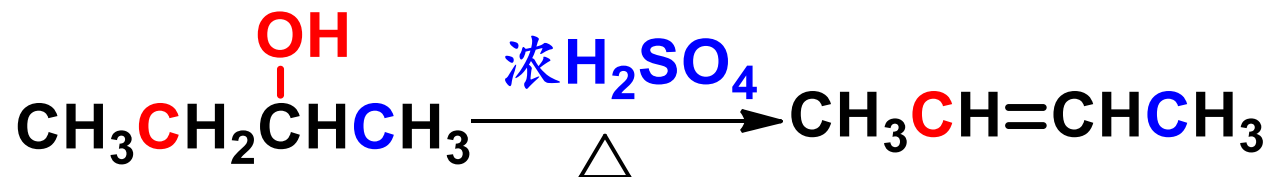
第四节 烯烃的制备

(Preparation)

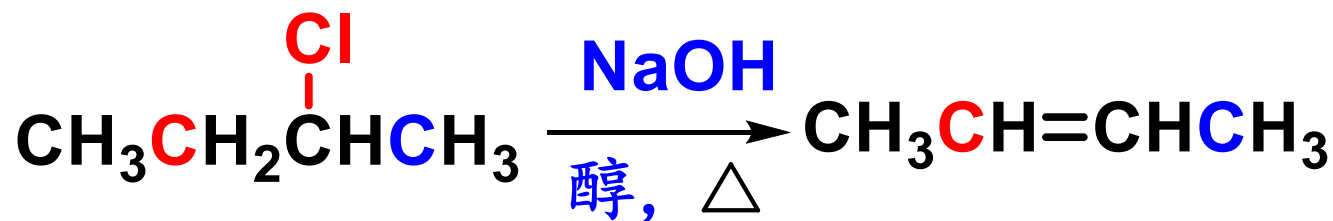
(1) 炔烃的还原



(2) 醇脱水



(3) 卤代烷脱HX



第五章小结

- 结构、同分异构和命名
- 物理性质
- 化学性质

- 催化加氢

- 亲电加成反应

- 自由基加成反应

- 硼氢化反应

- 氧化反应

- α -H的反应

- 制备

本章作业

P81-82 习题6、12

要求：3月28日前上传到课堂派