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 ZI 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。

己烯雌酚

第一节 结构、同分异构和命名

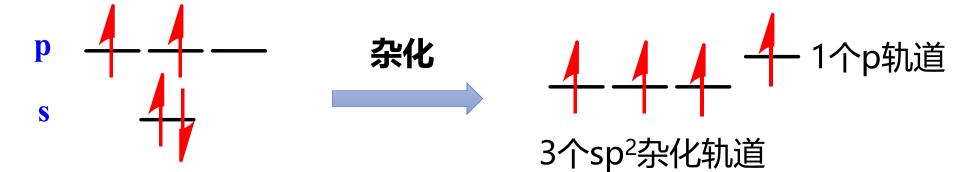
一、结构

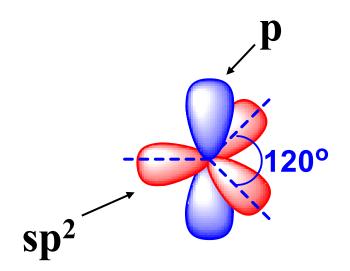
・ 乙烯 (ethylene) 分子式: C₂H₄

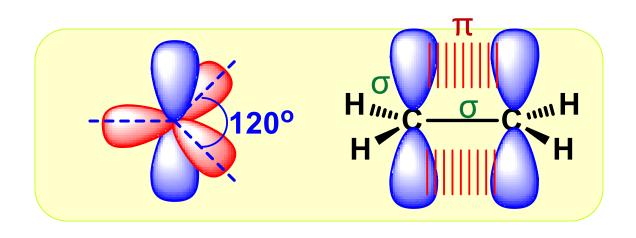
$$H$$
 $C=C$
 $H_2C=CH_2$
 H

C 原子的核外电子排布:

1s² 2s² 2p²







- 两个碳原子各以2个sp²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sp²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。

C=C 键:
$$1\sigma C_{sp2-sp2} + 1\pi C_{p-p}$$

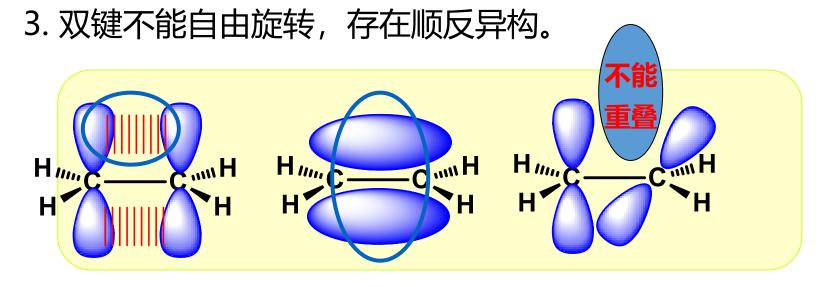
C-H 键: σ H_{1s}-C_{sp2}

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。



π键形成

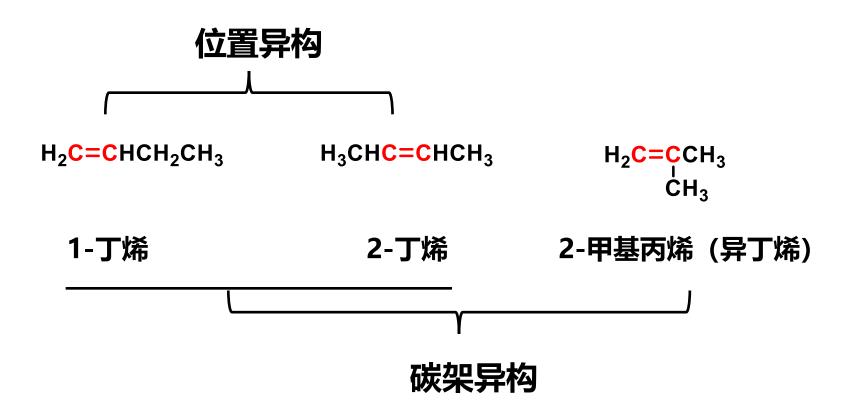
π键电子云

旋转时π键断裂

二、同分异构



(一) 构造异构



(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。

己烯雌酚

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。

三、命名 (Nomenclature)

· 烯烃很少用普通名称:

$$H_2C=CH_2$$

$$CH_3$$
 $H_2C=CCH_3$

・ 重要的烯基:

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

4 3 2 1 CH₃CH₂C=CH₂ CH₃

2-甲基丁-1-烯 2-methylbut-1-ene

7 6 5 4 3 2 1 CH₃CH₂CHCH=CHCH₂CH₃ CH₃

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.

CH2=CH-CH3CH=CH-CH2=CHCH2-乙烯基丙烯基(丙-1-烯基)烯丙基(丙-2-烯基)vinylpropenylallyl

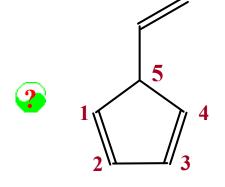
 $H_2C=$ $CH_3CH=$ CH_3CCH_3
甲亚基 乙亚基 异丙亚基
methylidene ethylidene isopropylidene



如何命名?

5-乙基-4,6-二甲基庚-3-烯

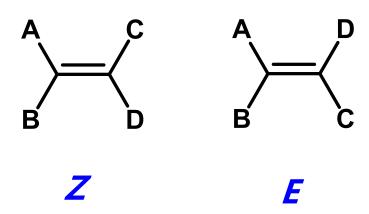
5 - ethyl - 4, 6 - dimethylhept-3-ene



5 - 乙烯基环戊-1 , 3-二烯 5-vinyl<mark>cyclo</mark>pent<mark>a</mark>-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



次序规则

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。

$$-CH_3 < -CH_2CH_3 < -CH(CH_3)_2 < -C(CH_3)_3$$

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。

$$-CH = CH_{2}$$

$$-C = CH$$

$$H_3C$$
 $CH_2CH_2CH_3$ $C=C$ CH_2CH_3

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

$$H_3C$$
 $CH(CH_3)_2$ $C=C_3$ CH_2CH_2C CH_2CH_3

(*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。

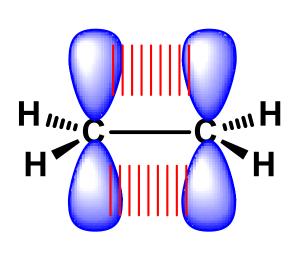
• Z/E 法可表示所有具顺反异构的烯烃的顺反异构,顺/反法 只能用于双键两个碳上连有相同基团时。

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)

- 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)

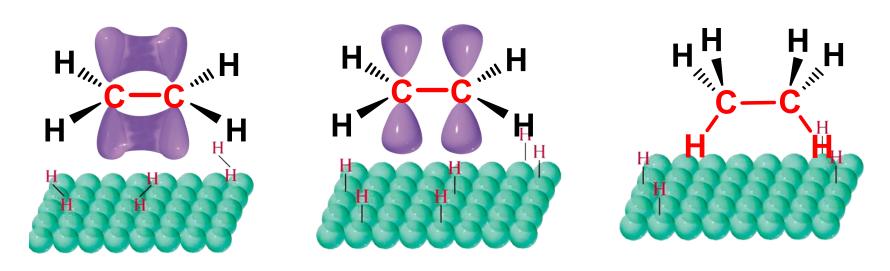


- 1. 催化加氢反应
- 2. 亲电加成反应
- 3. 自由基加成反应
- 4. 硼氢化反应
- 5. 氧化反应
- 6. α -氢的卤代反应

一、催化加氢(催化氢化,Hydrogenation)

$$H_2C=CH_2$$
 $\frac{H_2}{催化剂}$ H_3C-CH_3

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

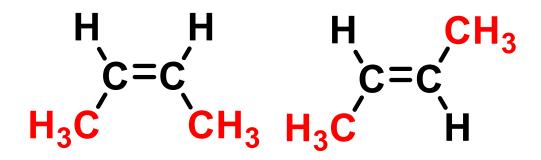


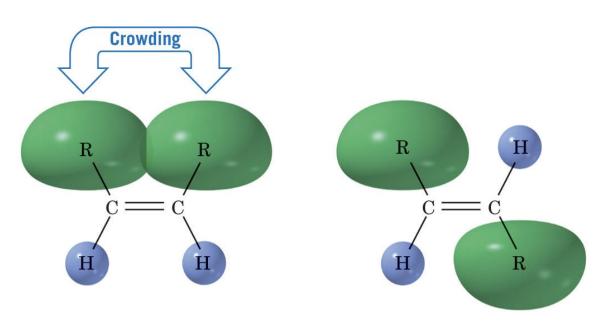
顺式加成

- 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AICI₃)等; 含有空轨道的金属离子 (如Hg²⁺等)。

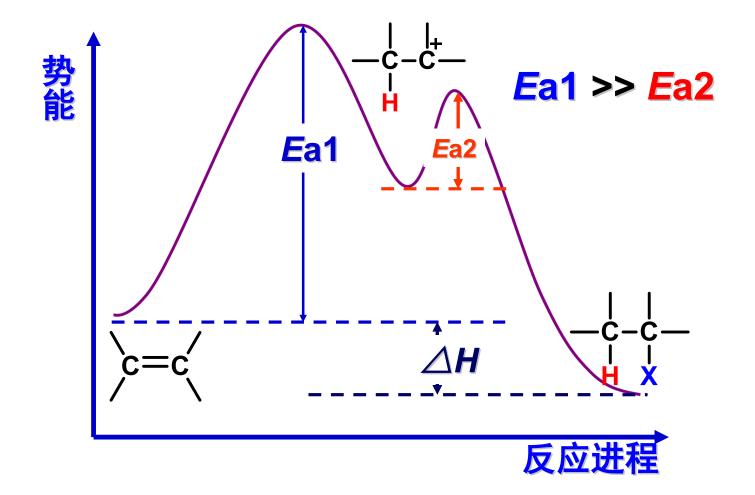
(一) 与 HX 加成

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

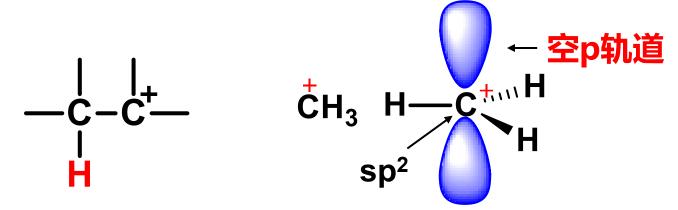
$$X = CI, Br, I$$

1. 反应机理 (Mechanism)

第一步决定整个反应速度

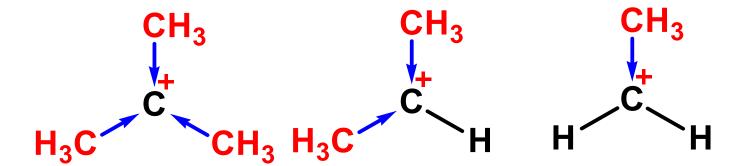


2. 碳正离子的结构及稳定性



● 碳正离子的稳定性: 3° > 2° > 1°

$$(CH_3)_3\overset{+}{C} > (CH_3)_2\overset{+}{C}H > CH_3\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$$



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

$$H_2$$
C=CHCH₃ $\xrightarrow{\text{HCI}}$ H_2 C-CHCH₃ $+$ H_2 C-CHCH₃ $\overset{!}{\text{H}}$ $\overset{!}{\text{CI}}$ $\overset{!}{\text{CI}}$ $\overset{!}{\text{CI}}$ $\overset{!}{\text{A}}$ $\overset{!}{\text{E}}$ $\overset{!$

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:

$$H_2$$
C=CHCH $_3$ $\stackrel{\text{H}^+}{\text{slow}}$ H_2 C- $\stackrel{\text{C}}{\text{H}}$ CHCH $_3$ $\stackrel{\text{H}^+}{\text{H}}$ $\stackrel{\text{H}^-}{\text{H}}$ $\stackrel{\text{H}^-}{\text{H}}$ $\stackrel{\text{H}^-}{\text{H}}$ $\stackrel{\text{H}^-}{\text{H}}$ $\stackrel{\text{H}^-}{\text{H}}$ $\stackrel{\text{H}^-}{\text{H}}$ $\stackrel{\text{H}^-}{\text{H}}$ $\stackrel{\text{H}^-}{\text{C}}$ $\stackrel{\text{H}^-}{\text{C$

碳碳双键的取代基对反应活性的影响

活性:

$$(H_3C)_2C=CH_2 > H_3CH_2CHC=CH_2 > H_2C=CH_2 > H_2C=CHCI$$

碳正离子稳定性:

$$H_3C - \overset{+}{C} - CH_3$$
 > $H_3C - \overset{+}{C} - CH_3$ > $H_3C - \overset{+}{C} -$

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)

H₃C−C−CH=CH₂
$$\xrightarrow{\text{HCI}}$$
 $\xrightarrow{\text{HCI}}$ $\xrightarrow{\text{H}_3}$ C−C−CH₂CH₃

H₃C−C−CH=CH₂ $\xrightarrow{\text{H}^+}$ $\xrightarrow{\text{H}_3}$ C−C−CHCH₃

H

CH₃

H₃C−C−CH=CH₂ $\xrightarrow{\text{H}^+}$ $\xrightarrow{\text{H}_3}$ C−C−CHCH₃
 $\xrightarrow{\text{KEBF}}$
 $\xrightarrow{\text{KEBF}}$

CH₃

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:

$$\bigcirc -CH = CH_2 \xrightarrow{HCI} \bigcirc -CH_3$$

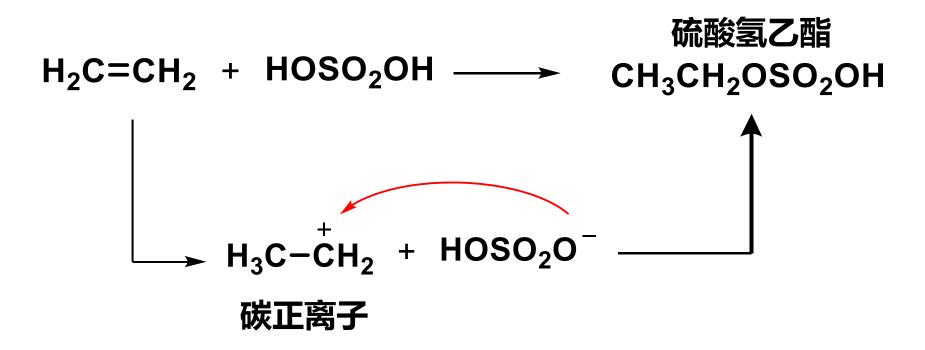
烯烃的其他亲电加成反应

(二) 加 H₂SO₄

$$C = C \xrightarrow{98\% H_2 SO_4} \xrightarrow{H_2O} \xrightarrow{C} -C -C -C$$

● 用于制备醇,也称作酸催化的水合 (Hydration)。

机理:

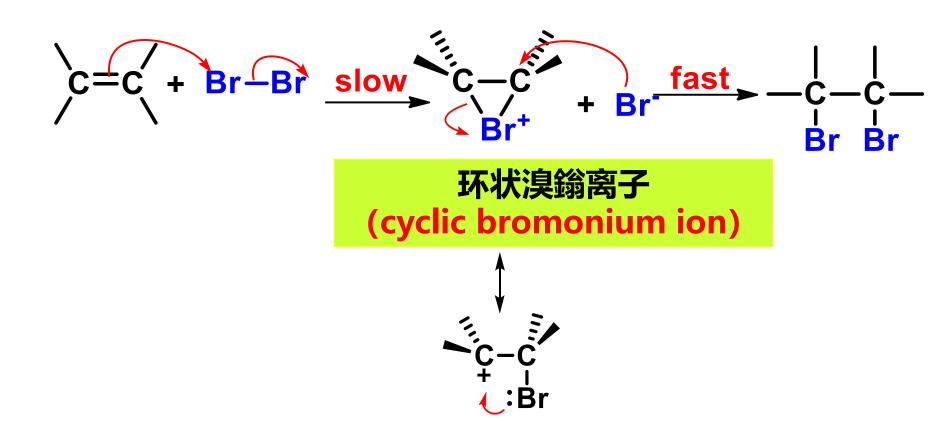


- 反应遵守马氏规则;
- 可发生碳正离子重排;

(三) 加卤素 (X₂)

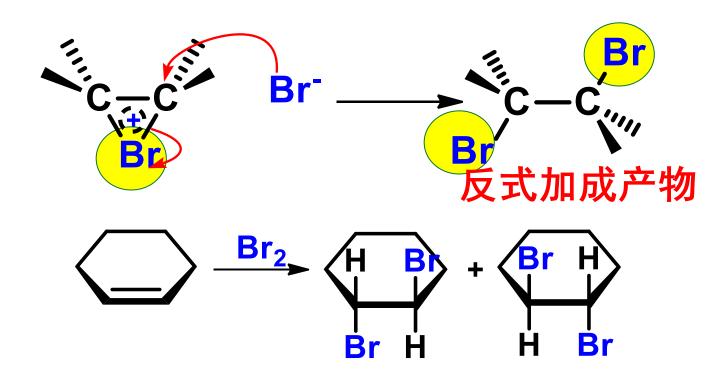
- 卤素的反应活性顺序: F₂ > Cl₂ > Br₂ > l₂;
- 反应只适用于 Cl₂和 Br₂;
- 和Br₂(红棕色)的反应可用于烯烃的鉴别。

① 与单质溴的反应机理 (mechanism)



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)

$$H_{2}C = CH_{2} \xrightarrow{HOCI} H_{2}C \xrightarrow{CH_{2}} CH_{2}$$

$$C = CH_{2} \xrightarrow{Br_{2}} H_{3}C \xrightarrow{CH_{3}} CH_{2}$$

$$H_{3}C \xrightarrow{CH_{2}} H_{2}C \xrightarrow{CH_{2}} CH_{2}$$

$$H_{3}C \xrightarrow{CH_{2}} H_{2}C \xrightarrow{CH_{2}} CH_{2}$$

$$HOX$$
 或 $X_2 + H_2O$, $X = CI$ 、 Br

机理

$$C = C$$

$$H_2O$$

$$H_2O$$

$$H_2O$$

$$H_2O$$

$$H_2O$$

$$H_2O$$

$$H_3O$$

或

$$C = C \xrightarrow{Cl_2} Cl_2 \xrightarrow{Cl_2} -C \xrightarrow{Cl} \xrightarrow{H_2O} -C \xrightarrow{Cl} \xrightarrow{-H^+} -C \xrightarrow{Cl} \xrightarrow{-H^+} -C \xrightarrow{Cl} \xrightarrow{-H^+} OH$$

(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:

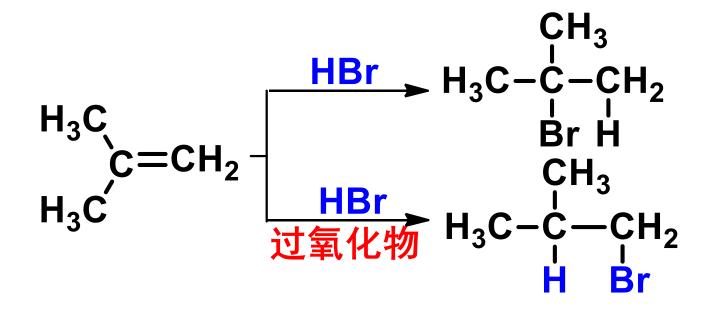
$$Hg(OAc)_2 \longrightarrow Hg(OAc) + OAc$$

• 立体化学

$$CH_3CH_2$$
 CH_3CH_2 CH_3CH_3 CH_3CH_4 CH_3CH_3 CH_3CH_4 CH_3CH_4 CH_3CH_4 CH_3CH_5 CH_5 CH_5

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

链的引发:

RO-OR
$$\longrightarrow$$
 2RO·
RO· + H-Br \longrightarrow ROH + Br·

链的增长:

$$H_3^3 \stackrel{?}{=} 1 \\ H_3^3 CHC = CH_2 + Br \cdot \longrightarrow \begin{cases} CH_3 \dot{C}HCH_2Br \\ 2^{\circ} \\ CH_3 CH \dot{C}H_2 \\ \dot{B}r \end{cases} \stackrel{\triangle H}{=} -38 \text{ kJ/mol}$$

CH₃CHCH₂Br + H-Br
$$\longrightarrow$$
 CH₃CHCH₂Br + Br $\triangle H$ = -29 kJ/mol \dot{H}

链的终止

$$Br \cdot + Br \cdot \longrightarrow Br_2$$

- 此效应只适合烯烃与 HBr 的加成。
- HCI 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

$$\begin{array}{c}
\mathbf{2} \, \mathbf{B} \mathbf{H}_3 & \longrightarrow \mathbf{B}_2 \mathbf{H}_6 \\
\mathbf{H} - \mathbf{B}
\end{array}$$

产物需要准确表达顺式加成后氢与羟基在环平面的同侧,(土)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。

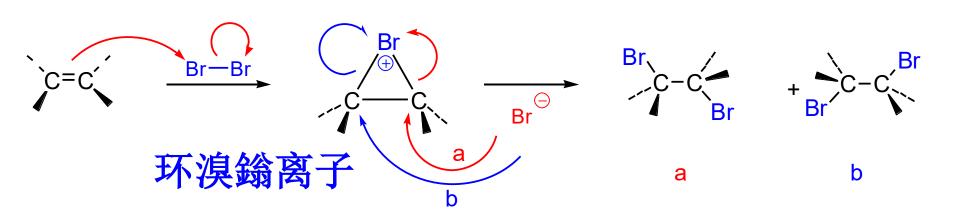
注意反应条件的书写方式

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

$$C=C \left(\begin{array}{cc} H_2O, H_2SO_4 \\ \hline H_2SO_4 & \triangle \end{array}\right) \quad C-C \left(\begin{array}{cc} \\ \\ \\ \\ \end{array}\right)$$

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

$$C=C \left(\begin{array}{c} (1)Hg(OAc)_2 \\ \hline (2)NaBH_4 \end{array}\right) - C-C-$$

马氏加成、反式加成、无重排产物生成

五、氧化反应 (Oxidation)

(1) KMnO₄氧化

$$C=C$$
 $KMnO_4$
 $C-C$
 $冷$, 稀, OH OH

• 低温,碱性条件下得到邻二醇,两个OH 在**顺式位置**

$$C = C \left(\frac{KMnO_4}{\cancel{R}, \cancel{R}, OH} \right) \left(\frac{C - C}{O} \right)$$

$$MnO_0 O O O$$

• 如果在酸性、加热条件下,则双键断裂生成酮,酸或二氧化碳。

- ✓ R₂C= 氧化为 R₂C=O
- ✓ RCH= 氧化为 RCOOH
- ✓ CH₂= 氧化为 CO₂

$$R' \stackrel{!}{\leftarrow} R'' \stackrel{\mathsf{KMnO}_{4}}{\leftarrow} R' = 0 + [R"CHO]$$

$$R' \stackrel{!}{\leftarrow} H^{+}, \stackrel{\triangle}{\rightarrow} R' = 0 + [R"CHO]$$

$$R' \stackrel{\mathsf{R}''}{\leftarrow} H^{+}, \stackrel{\triangle}{\rightarrow} R' = 0 + [R"CHO]$$

$$H_{3}CH_{2}C \stackrel{\mathsf{KMnO}_{4}}{\leftarrow} C = 0 + [CO_{2}]$$

(2) 臭氧化反应 (Ozonolysis)

$$C = C \left(\frac{O_3}{O_3} - \frac{H_2O, Zn}{O_3} \right) C = O + O = C \left(\frac{O_3}{O_3} - \frac{O_3}{O_3} - \frac{O_3}{O_3} \right) C = O + O = C \left(\frac{O_3}{O_3} - \frac{O_3}{O_3} - \frac{O_3}{O_3} - \frac{O_3}{O_3} \right) C = O + O = C \left(\frac{O_3}{O_3} - \frac{$$

产物结构取决于取代方式:

- ✓ R₂C= 氧化为 R₂C=O 酮
- ✓ RCH=氧化为 RCH=O 醛
- ✓ CH₂= 氧化为 CH₂=O 醛

$$H_3C$$
 $C = C'$
 H_3CH_2C'
 H_3C'
 H_3C

(3) 环氧化: 与过氧酸反应

$$H_2C=CH_2$$
 RCO_2H
 H_2C-CH_2

$$C_{6}H_{5}$$
 $C_{6}H_{5}$ $C_{6}H_{5}$ $C_{6}H_{5}$ $C_{6}H_{5}$ $C_{6}H_{5}$

顺式加成反应

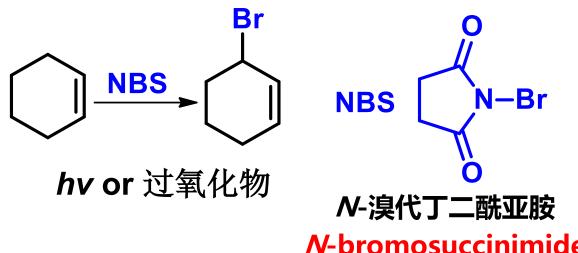
1. 高温法或光照法

$$H_2C=CHCH_3$$
 Cl_2
 El_2
 El_2

$$H_2C=CHCH_3 + Cl \longrightarrow H_2C=CHCH_2 + HCl$$
 $H_2C=CHCH_2 + Cl_2 \longrightarrow H_2C=CHCH_2 + Cl$

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。



N-bromosuccinimide

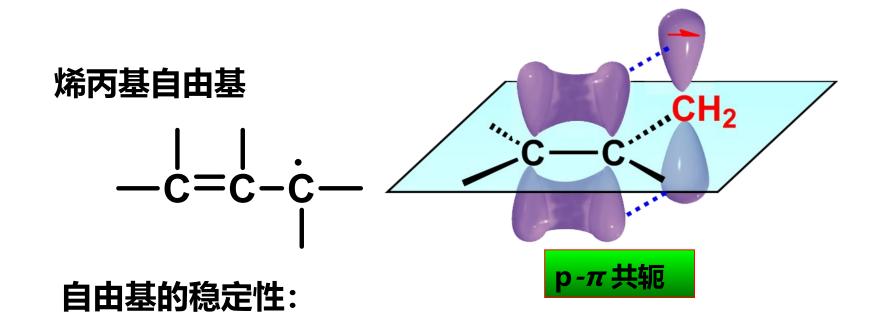
+
$$O$$
NBr $CG_{4, \Delta}$
NBS

反应机理

链引发
$$(C_6H_5COO)_2 \xrightarrow{\blacktriangle} 2C_6H_5COO \cdot \xrightarrow{\textstyle fh} C_6H_5 \cdot + CO_2$$
 $C_6H_5 \cdot + Br_2 \xrightarrow{} C_6H_5Br + Br \cdot$

NBr + HBr
$$\longrightarrow$$
 NH + Br₂

N-溴代丁二酰亚胺



烯丙型 > 3° > 2° > 1° > •CH₃

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

$$CH_3CH_2CHCH_3 \xrightarrow{\text{\not{k}H}_2SO_4$} CH_3CH=CHCH_3$$

(3) 卤代烷脱HX

$$CH_3CH_2CHCH_3$$
 NaOH $CH_3CH=CHCH_3$ 醇, \triangle

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