





第三章

烯烃

(Alkenes)

有机化学(Organic Chemistry)

本章内容



- 一、烯烃的结构※△
- 二、烯烃的同分异构
- 三、烯烃的命名※
- 四、烯烃的物理性质
- 五、烯烃的化学性质**
- 六、烯烃的来源和制法





"稀少"

不饱和

通式

 $C_n H_{2n}$

官能团 C=C

烷烃(alkanes)

"完整"

饱和

通式

 $C_n H_{2n+2}$

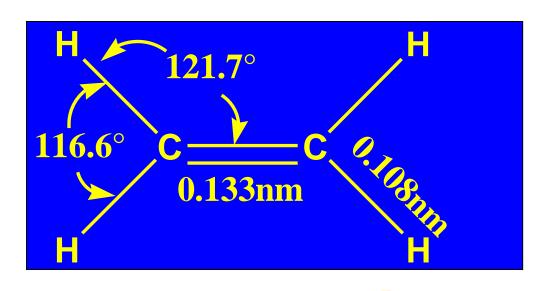


烯烃的结构^{※△}



(一) 乙烯的结构

1.实验事实





 $\mathbf{C} - \mathbf{C}$

键长 0.154 nm

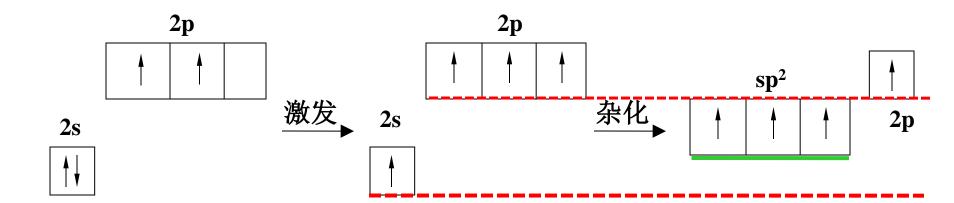
键能 347 kJ/mol

C=C 0.133 n 611 kJ/mol

数据表明:碳碳双键不是由两个σ加和而成的。

2. 理论解释

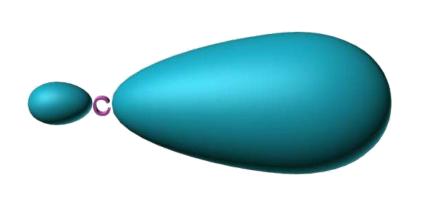


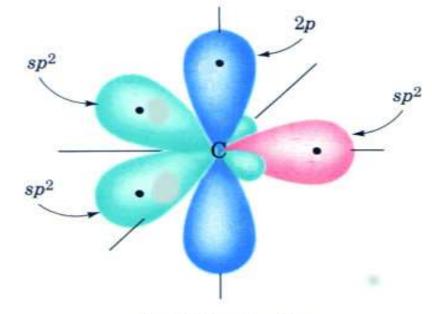


碳原子轨道的sp²杂化

1个 sp^2 杂化轨道 = 1/3 s + 2/3 p







1个sp²杂化轨道

sp2-hybridized carbon

三个sp²杂化轨道 在平面上的 分布

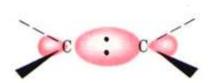
余下一个未参与杂化的p轨道,垂直与三个 杂化轨道对称轴所在的平面。



σ键:



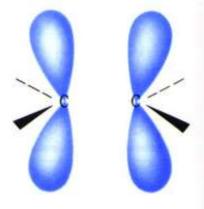
 σ^* Antibonding orbital



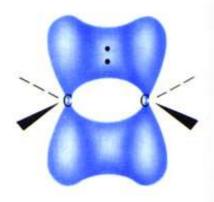
 σ Bonding orbital

*sp*²轨道 (头碰头)

π键:

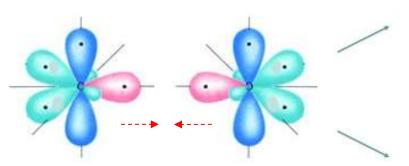


 π^* Antibonding orbital



 π Bonding orbital

*p*轨道 (肩并肩)

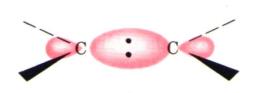


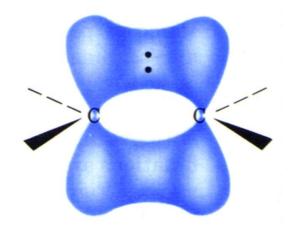
碳碳双键的组成:

1个σ键和1个π键

π-键的键能







C-Cσ键

C-C π键

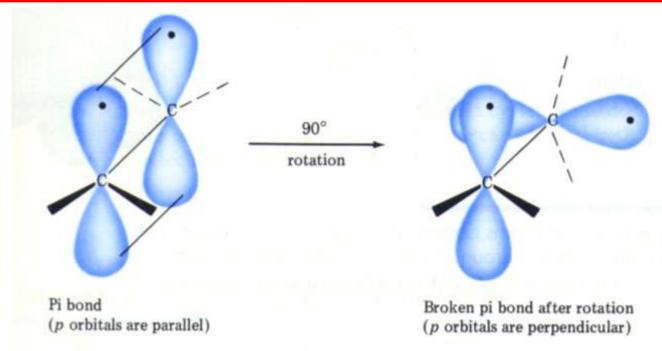
键能: C=C 611 kJ/mol

C-C 347 kJ/mol

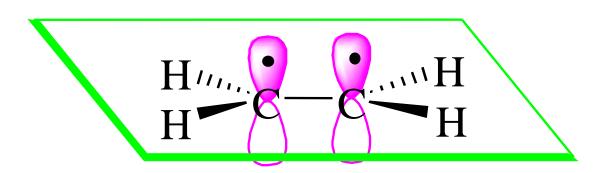
π-键 264 kJ/mol

π键能 < σ键能

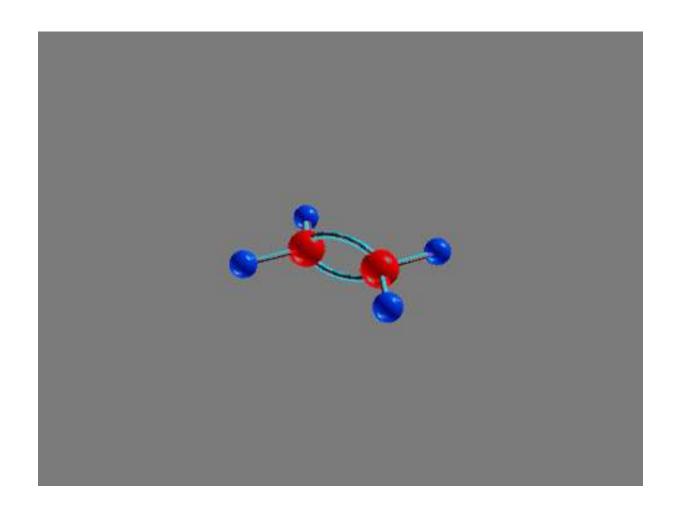




双键不能自由旋转







回忆内容



- 有机化学反应机理(反应历程)的有关概念
- 烷烃卤化反应机理(自由基链反应机理)
- 自由基的产生(链的引发)
- 自由基的转移(链的增长)
- 自由基的消失(链的终止)
- 卤代反应取代的位置与自由基的稳定性: 烷基自由基的稳定性顺序是: 3°>2°>1°>甲基
- ■烯烃的结构
- 双键不能自由旋转

(二) σ键和π键的比较



σ键



存在: 任何共价键

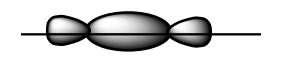
电子云重叠: 程度大,电子云

集中在两原子之间

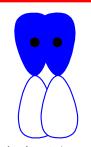
键的性质: 键能大(347kJ/mol)

有对称轴,可旋转

稳定性: 稳定



π键



只能和σ键共存

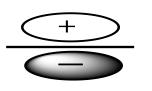
程度少,电子云

较分散

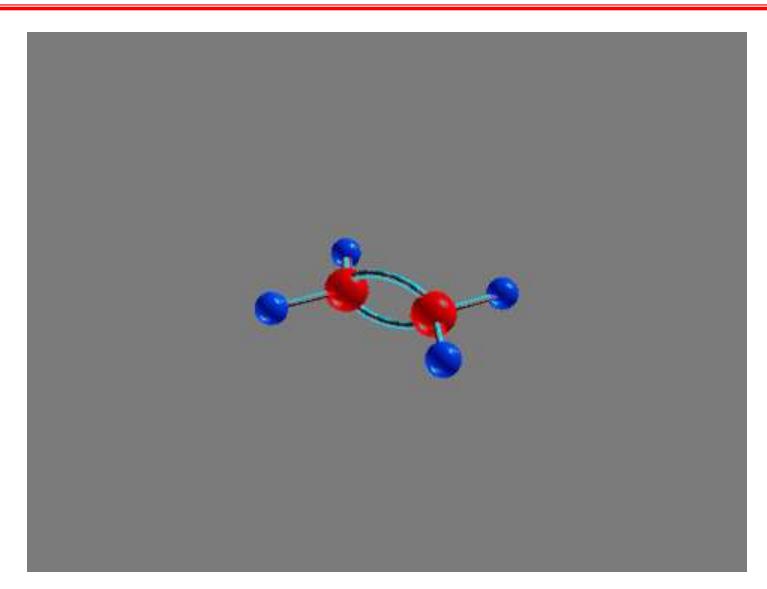
键能小(264kJ/mol)

无对称轴,不能旋转

不稳定,易断裂

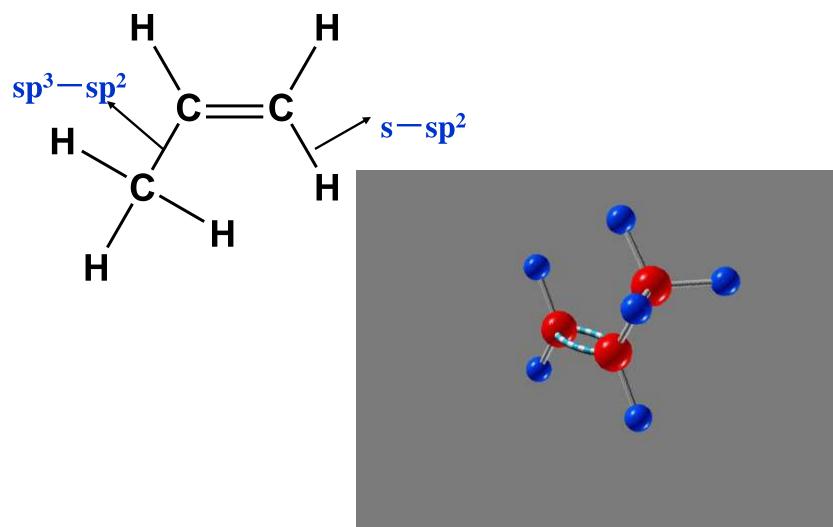






(三) 其它烯烃的结构





二、烯烃的同分异构



(一) 构造异构

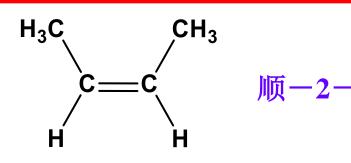
$$\mathbf{1. 碳链异构} \left\{ \begin{array}{c} \mathbf{CH_2 = CH - CH_2 - CH_3} \\ \mathbf{CH_3} \\ \mathbf{CH_2 = C - CH_3} \end{array} \right.$$

2.官能团位置异构 CH₃-CH=CH-CH₃

(二)顺反异构

1.定义:由于双键旋转受阻产生的原子在分子中空间 排列方式不同所引起的异构





- b.p. (°C) m.p. (°C) d
 - 3.7 -138.9 0.6213

$$C = C$$
 $D = C$ $D = C$ $D = C$ $D = C$ $D = C$

0.9 -106.5 0.6042

- 2.产生的条件: 1)分子内存在阻碍自由旋转的键
 - 2) 双键两端的C原子都连有不同的原子或原子团

$$c = c < d$$

$$a > c = c < d$$

$$b$$
 $c = c < d$

三、 ※烯烃的命名(CCS系统命名法)



(一) 烯基的命名

$$CH_2 = CH_2$$

$$-CH=CH_2$$

乙烯基

$$CH_2 = CH - CH_3$$

$$-CH=CH-CH_3$$

丙烯基

$$CH_2 = C - CH_3$$

异丙烯基

$$CH_2 = CH - CH_2 -$$

烯丙基

(二) 烯烃的命名

原则:

- 1) 选择含有C=C双键在内最长碳链为主链
- 2) 使C=C双键的编号最小
- 3) 碳数超过十个,则在烯前加"碳"



$$H_3CH_2C - C = CH_2$$
 $CH_2CH_2CH_3$
 3
 4
 5

$$H_{3}CH_{2}C - CH_{3}$$
 \parallel
 $CH_{2}CH_{2}CH_{3}$
 $CH_{2}CH_{3}$

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_3\text{CHC} - \text{C} = \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \\ 4 & 5 & 6 \end{array}$$

2一十九碳烯

(三)顺反异构体的命名



1.顺反标记法:相同基团在同边的为顺(cis-)

相同基团在<mark>异边</mark>的为反(trans-)

但当两个双键碳原子所连接的四个原子或基团



都不相同时,则难用顺反命名法命名。

$$CH_{2}CH_{3}$$
 $CH_{3}CH_{2}$ $CH_{2}CH_{3}$ $CH_{2}CH_{2}CH_{3}$ $CH_{3}CH_{2}CH_{2}CH_{3}$ $CH_{2}CH_{2}CH_{3}$

2. Z/E标记法

1)命名原则, Z构型: 两个优先基团在双键同侧称为Z

E构型:两个优先基团的在双键异侧称为E

原子序数的大小用"次序规则"来判定

2) *次序规则:



对所连的基团进行排列的规则

(a) 与双键碳原子直接相连的原子按原子序数大小排列, 大者为大, 也称为"较优基团"。

$$I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > D > H > :$$
 $-OH > -CH_2Cl$

(b) 如与双键碳原子直接相连的原子的原子序数相同,则需再比较由该原子外推至相邻的第二个原子的原子序数,如仍相同,继续外推,直到比较出"较优"基团为止。

$$-CH_2OH > -C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_2OH$$

 $C(O,H,H)$ $C(C,C,C)$ $C(C,C,H)$ $C(C,H,H)$



(c) 当基团含有双键和三键时,可以认为双键和三键原子连接着两个或三个相同的原子。

练习:按次序规则排列下列各组基团的优先次序

1.
$$-CN$$
 $-COOCH_3$ $-COCCH_3$

2.
$$-OCH_2CH_2Br$$
 $-OCH_3$ $-OH$ $-CH=CH_2$

3.
$$-N(CH_3)_2$$
 $-CONH_2$ $-NO_2$ $-CN$



$$H_3C$$
 C_3
 C_3
 C_4
 C_3
 C_4
 C_4

顺-3-甲基-4-乙基-3-庚烯 E-3-甲基-4-乙基-3-庚烯

顺和Z、反和E没有对应关系!·

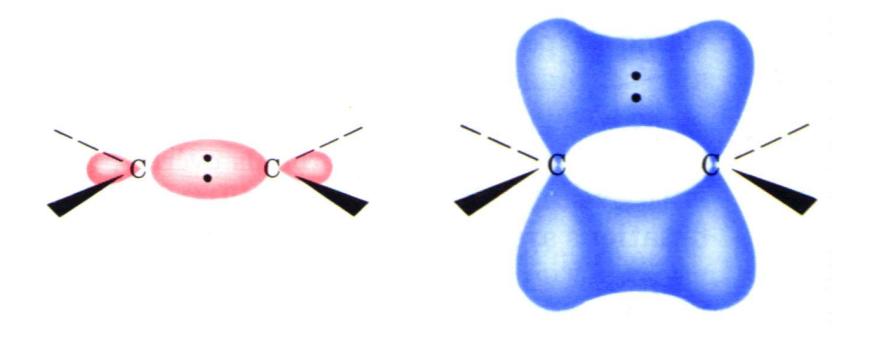
四、烯烃的物理性质 (P_{47})



- 1.性状 2~4C 气体 5~18C 液体
- 2. 沸点与熔点 无特别规律
- 3. 密度<1
- 4. 溶解度 几乎不溶于水,溶于非极性溶剂

五、※烯烃的化学性质





 $C-C\sigma$ 键 $C-C\pi$ 键

π键能 < σ键能



加成反应——烯烃最主要的反应

$$-CH=CH-CH_2 \alpha$$
-氢原子的反应

(一)催化氢化

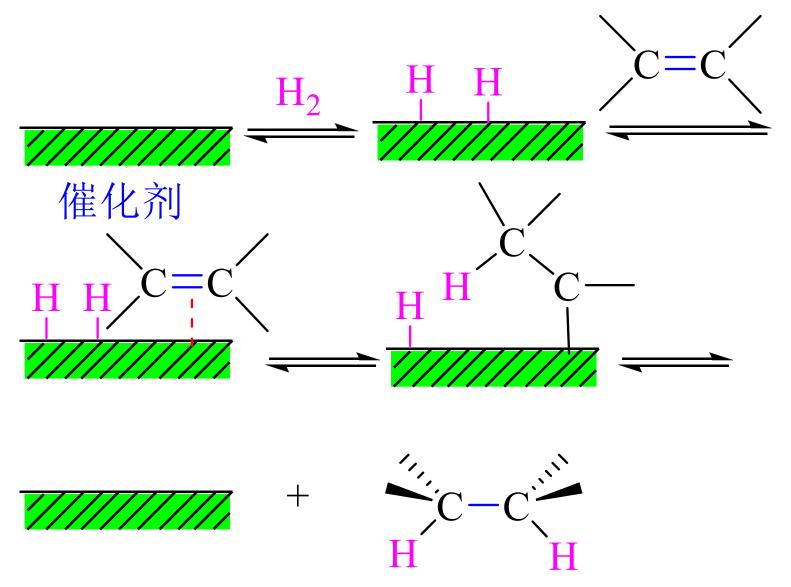


$$R-CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{\text{@k/h} (Pt, Pd \sqrt{gNi})} RCH_2CH_3$$

$$CH_3CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,C_2H_5OH} CH_3CH_2CH_3$$

催化氢化机理





(二) *亲电加成



1. 与卤素加成

1) 反应通式

$$>c=c<+X_2$$
 室温或加热 $-c-c-$ 溶剂 X

溶剂: 卤代烃类,CH₂Cl₂,CHCl₃,CCl₄等

$$CH_3$$
- CH = CH_2 + Br_2 $\xrightarrow{CCl_4}$ CH_3 - CH - CH_2 \xrightarrow{Br} \xrightarrow{Br}

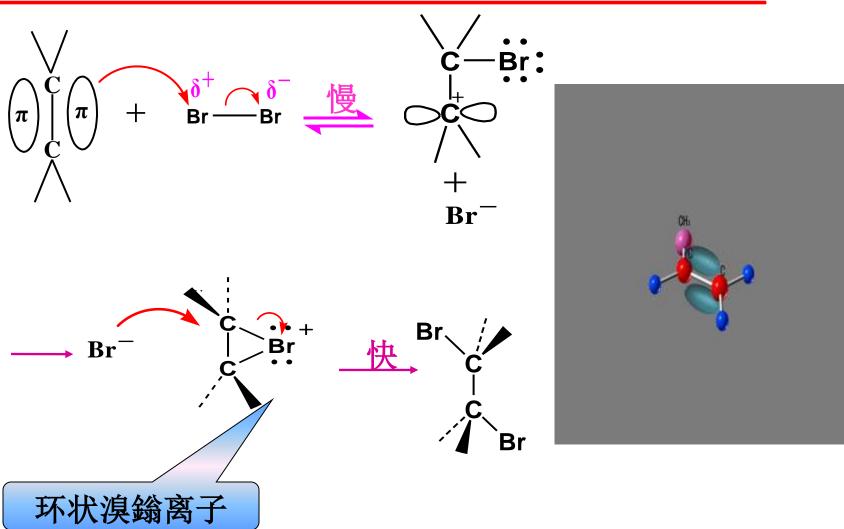
现象是溴的红棕色消失,用于检验烯烃



- 2)卤素加成的活性顺序: 氟〉氯〉溴〉碘
- 3)亲电试剂:具有亲电性能的试剂,如 X_2 ,H X_3 , H_2SO4 , B_2H_6 等
- 4) 亲电加成反应:由亲电试剂作用引起的加成反应, 造成π键的断裂,形成新的σ键,是一放热反应。

5) 亲电加成反应机理(以溴和烯烃的加成为例):





反式加成



$$CH_2$$
 $=$ CH_2 $+$ $NaCl$ $\xrightarrow{H_2O}$ 不反应 CH_2 $=$ CH_2 $+$ Br_2 \xrightarrow{NaCl} $\begin{cases} BrCH_2CH_2Br \\ BrCH_2CH_2Cl \\ BrCH_2CH_2OH \end{cases}$ CH_2 $=$ CH_2 $+$ Br_2 $\xrightarrow{H_2O}$ $BrCH_2CH_2OH$

2. 与卤化氢加成 Markovnikov 规则



1) 反应通式

$$c=c$$
 + HX $\stackrel{溶剂}{\longrightarrow}$ $-c-c$

溶剂: CH₃COOH, CH₂Cl₂, CS₂等

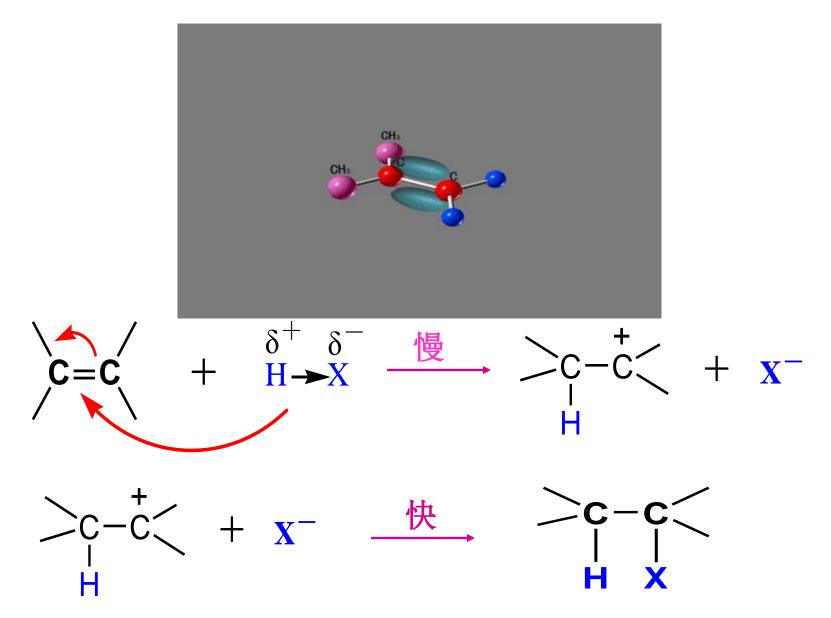
催化剂: 有时需无水AICl₃

卤化氢的活性次序: HI > HBr > HCl

$$CH_2=CH_2 + HCl \xrightarrow{AlCl_3} CH_3-CH_2Cl$$

2) 反应历程





3) Markovnikov 规则



(马氏规则或不对称规则)

规则: <u>不对称烯烃</u>与HX等极性试剂进行加成反应时, 氢总是加到含氢较多的双键碳原子上, 而X则加到含氢较少的双键碳原子上。(氢加氢多)

4) Markovnikov 规则的理论解释



H-CH=CH₂

$$CH_3 - CH = CH_2 \longrightarrow CH_3 \longrightarrow CH = CH_2$$

$$SP^3 SP^2$$

诱导效应:分子内原子间由于电负性的大小不同所产生价键的极性通过静电诱导方式,在碳链上传递,促使键的电子云在键链上向着一定方向偏移,而使整个分子发生极化的效应。

$$CH_{3}-CH=CH_{2} \xrightarrow{HX} CH_{3}-CH-CH_{2} (I)$$

$$CH_{3}-CH-CH_{2} (II)$$



$$H_{3}C-C_{+}^{CH_{3}}>H_{3}C-C_{+}^{C+}>H_{3}C-C_{+}^{C+}>H_{3}C-C_{+}^{C+}>H_{4}^{C-C_{+}^{C+}}$$

不对称规则:不对称烯烃与极性试剂加成,试剂中的正离子加到带有部分负电荷的双键碳原子上,负离子加到带有部分正电荷的双键碳原子上。



5) 碳正离子重排



6) 加 HBr 时的过氧化物效应

过氧化乙酰



过氧化苯甲酰

只有HBr才有过氧化物效应

反应机理



$$\begin{array}{c}
O \\
Ph-C-O \cdot + HBr \longrightarrow Ph-C-OH + Br \cdot \\
CH_3CH=CH_2 + Br \cdot \longrightarrow CH_3CH-CH_2Br \\
CH_3CH-CH_2Br + HBr \longrightarrow CH_3CHCH_2Br + Br
\end{array}$$



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

$$\begin{array}{c}
\text{CH}_{3} \\
\text{2CH}_{3}\text{CHCH}_{2}\text{Br} \longrightarrow \text{CH}_{3}\text{CHCHCH}_{2}\text{Br} \\
\text{CH}_{2}\text{Br}
\end{array}$$

卤化氢的键离解能



H—I 71 kcal / mol

H—Br 87 kcal/mol

H-Cl 103 kcal / mol

H—F 135 kcal / mol

H-F H-Cl 难于均裂成自由基

- I· 与双键加成的活化能较高
- I· 易自相结合成 I₂

3. 与硫酸的加成(间接合成醇)



$$CH_3CH=CH_2 + HOSO_2OH$$
 $50^{\circ}C$

不对称稀烃加硫酸,也符合Markovnikov规则。

$$CH_3$$
- CH - CH_3
 H_2O
 CH_3 - CH - CH_3 + H_2SO_4
 OSO_3H

烯烃间接水合制备醇



$$CH_{3}$$
 CH_{3}
 CH_{3}
 CH_{2}
 CH_{3}
 C

$$\begin{array}{ccc}
CH_3 & & & & CH_3 \\
CH_3C = CH_2 & & & & & & & & \\
CH_2O, \triangle & & & & & & \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{cccc}
CH_3 \\
H_3C - C - CH_3 \\
\hline
OH
\end{array}$$

4.与水的加成



$$H_2C=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3CH_2OH$$

$$CH_3-CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{H_3PO_4} CH_3-CH-CH_3$$

不对称稀烃加水,也符合Markovnikov规则。

反应条件需△、P,而且C+会与水中的其它杂质 反应,副反应较多,缺乏工业价值。

5. 与次卤酸的加成



HOX不稳定,常用X₂+H₂O来表示,X为Br,Cl

$$(CH3)2C=CH2 + Br2 + H2O \longrightarrow (CH3)2C-CH2$$
OH Br

$$+Cl_2 + H_2O \longrightarrow OH$$

不对称稀烃和<mark>次卤酸(Cl₂+H₂O)</mark>的加成,也符合 Markovnikov规则。

6. 硼氢化-氧化水解反应



$$3RCH = CH_2 + B_2H_6 \xrightarrow{\triangle} (RCH_2CH_2)_3B$$



$$CH_{3}CH=CH_{2} \xrightarrow{B_{2}H_{6}} (CH_{3}CH_{2}CH_{2})_{3}B$$

$$\xrightarrow{H_{2}O_{2} \triangle} CH_{3}CH_{2}CH_{2}OH$$

$$CH_{3}CH_{2}CH_{2}OH$$

烯烃的硼氢化一氧化水解反应的总结果是双键上加上一分子水(一H和一OH),其加成反应是反Markovnikov规则。



RCH=CH₂+ H-BH₂ THF (RCH₂CH₂-)BH RCH=CH₂

$$(RCH_2CH_2-)_2BH \xrightarrow{RCH=CH_2} (RCH_2CH_2-)_3B \xrightarrow{H_2O_2} (RCH_2CH_2OH)$$



$$CH_3(CH_2)_7CH=CH_2$$
 $(1) B_2H_6, THF$ $(2) H_2O_2, OH^-, H_2O,$

CH₃(CH₂)₇CH₂CH₂OH

1一癸醇

$$(CH_3)_2C = CCH_3 = (CH_3)_2C = CCH_3 = (CH_3)_2C = (CCH_3)_2C = (CC$$

(CH₃)₂CHCHCH₃ OH

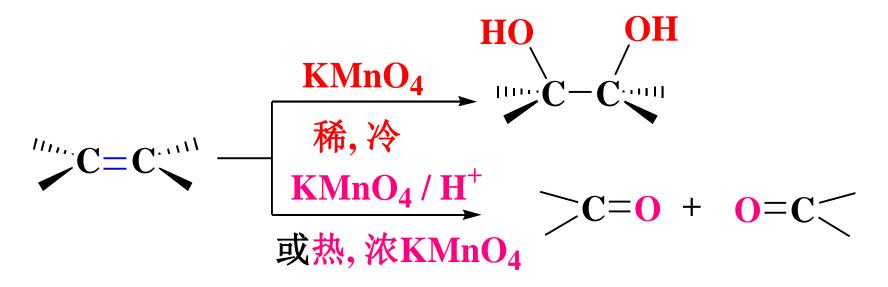
3一甲基一2一丁醇

(三)氧化反应



碳碳重键的活泼性也表现为容易被氧化,其氧化产物随氧化剂和氧化条件的不同而不同。

1.高锰酸钾的氧化



可做为烯烃的鉴别反应





$$CH_3CH_2CH=CH_2$$
 (1) $KMnO_4(热,浓)$ (2) H^+

$$\begin{cases}
CH_3CH_2CHO \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH_2CO_2H \\
+ \\
CH_2O \xrightarrow{KMnO_4} H_2CO_3 \xrightarrow{CO_2} CO_2 + H_2O
\end{cases}$$

可用于推测双键的结构

2.臭氧化反应



将含有6%~8%臭氧的氧气通入到烯烃的非水溶液中,得到臭氧化物,后者在还原剂的存在下直接用水分解,生成醛或酮。

$$\frac{H_2O/Zn}{$$
 \rightarrow $C=O+O=C$ R'



★烯烃结构不同,氧化产物也不同,此反应可用于 推测原烯烃的结构。

$$KMnO_4$$
 O_3-Zn , H_2O $R-C=$ $walker$ $R-C=0$ R

3.环氧化反应

烯烃与过氧酸(简称过酸,R-C-O-O-H)反应 生成 1,2-环氧化物,例如:

$$CH_3(CH_2)_5CH = CH_2 + H_2O_2 = \frac{ 二氯甲烷}{80\%} CH_3(CH_2)_5CH - CH_2$$

4.催化氧化



$$CH_2 = CH_2 + O_2(air)$$
 Ag $CH_2 - CH_2$ $CH_2 - CH_2$

专有工业反应,不能类推用于制备其它环氧化物!

CH₂=CH₂ + O₂(air)
$$\frac{\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2,\text{H}_2\text{O}}{125\text{-}130^{\circ}\text{C},0.4\text{MPa}}$$
 CH₃CHO

CH₃CH=CH₂ + O₂(air)
$$\xrightarrow{\text{PdCl}_2\text{-CuCl}_2,\text{H}_2\text{O}}$$
 CH₃CCH₃

专有工业反应,不宜类推!

(四) α-氢原子的反应



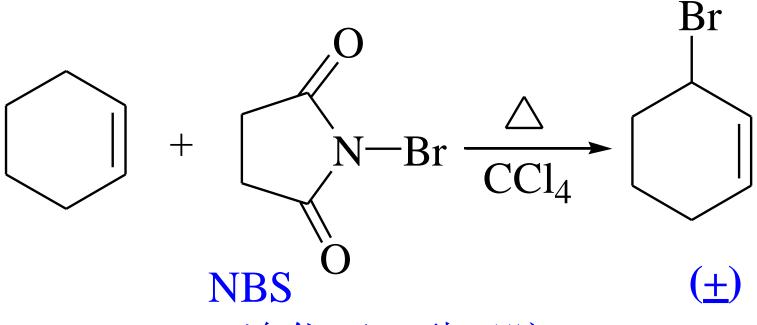
与官能团直接相连的C原子称为 α -碳原子,依次排列为 β 、 γ 、 δ ,连在 α -碳原子上的氢称为 α -氢原子

$H_2C=CHCH_2CH_2CH_3$



$$CH_2 = CHCH_3 + Cl_2 = \frac{500 \sim 600^{\circ}C}{}$$

CH₂=CHCH₂Cl



N一溴代丁二酰亚胺

(五) 聚合反应 (Polymerization)



聚合反应——在适当条件下,含双键、 叁键或者含2个及多个官能团的化合物,发生2分子、3分子或多分子的结合而形成一个分子。





A = H 聚乙烯

CI 聚氯乙烯

Ph 聚苯乙烯

CN腈纶,人造羊毛

CH₃ 聚丙烯

OH 聚乙烯醇(维纶)

六、烯烃的来源和制法 $(P_{46^{\sim}47})$



石油馏分或天然气高温裂解

低级烯烃

石油炼制过程中的气相成分

烯烃的实验室制法



1.醇脱水

2. 卤代烷脱卤化氢

$$H_3C-CH-CH_2-CH_3$$
 KOH(醇)
$$H_3C-CH=CH-CH_3 + H_2C=CH-CH_2-CH_3$$
80%
20%



作业