



福州大学
FUZHOU UNIVERSITY



第三章

烯 烃 (Alkenes)

有机化学(Organic Chemistry)

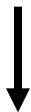


本章内容

- 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



烯烃(alkenes)

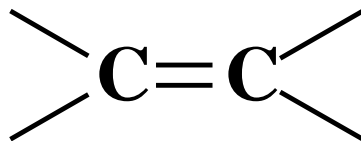


“稀少” 不饱和

通式



官能团



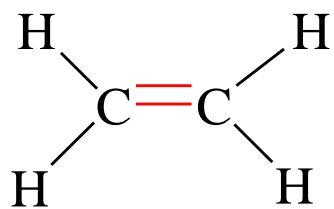
烷烃(alkanes)



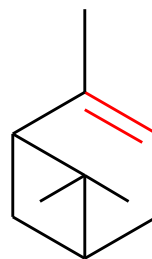
“完整” 饱和

通式

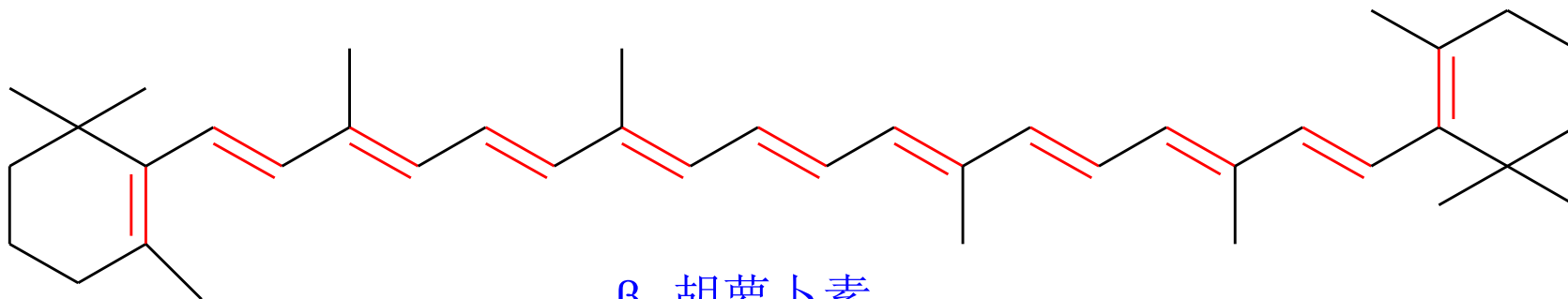




乙烯
Ethylene



α -蒎烯
 α -Pinene



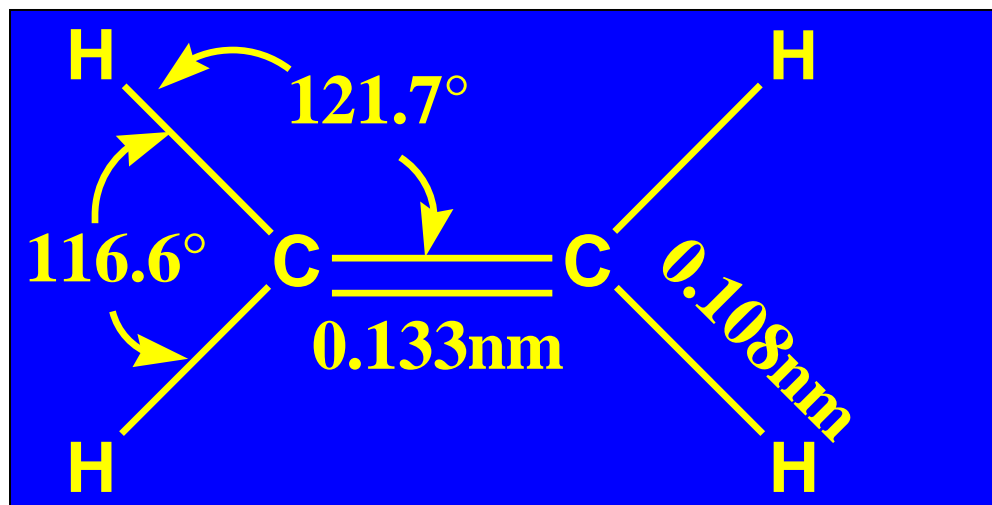
β -胡萝卜素
 β -Carotene



一、烯烃的结构※△

(一) 乙烯的结构

1. 实验事实



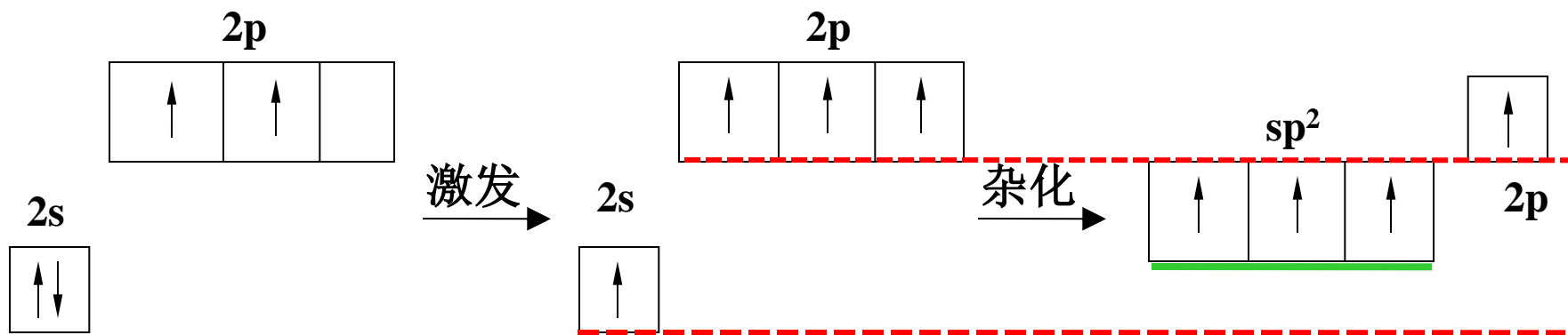
平面
结构?

	C—C	C=C
键长	0.154 nm	0.133 nm
键能	347 kJ/mol	611 kJ/mol

数据表明：碳碳双键不是由两个 σ 加和而成的。

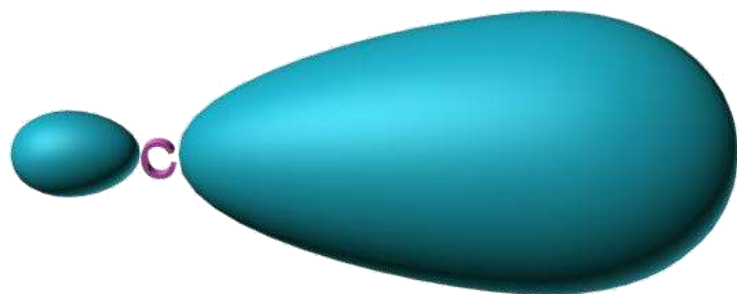


2. 理论解释

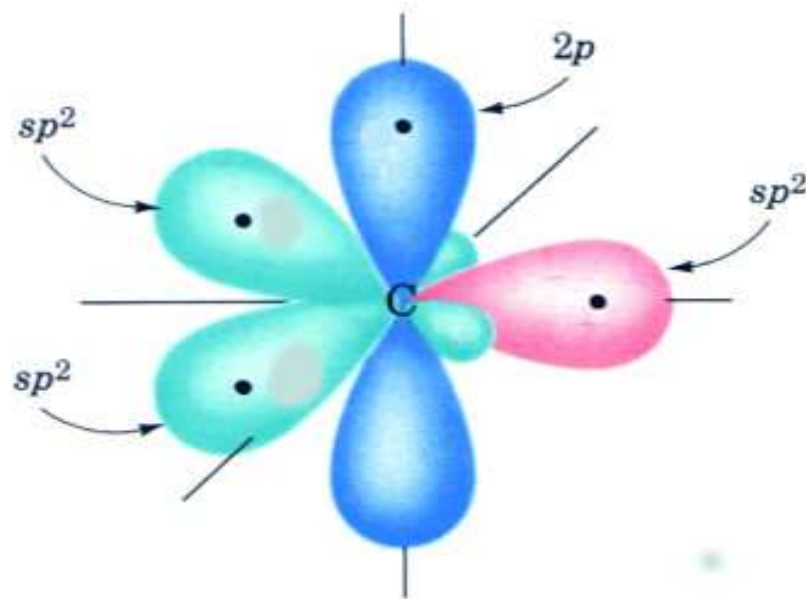


碳原子轨道的 sp^2 杂化

$$1 \text{ 个 } sp^2 \text{ 杂化轨道} = \frac{1}{3} s + \frac{2}{3} p$$



1个 sp^2 杂化轨道



sp^2 -hybridized carbon

三个 sp^2 杂化轨道

在平面上的 分布

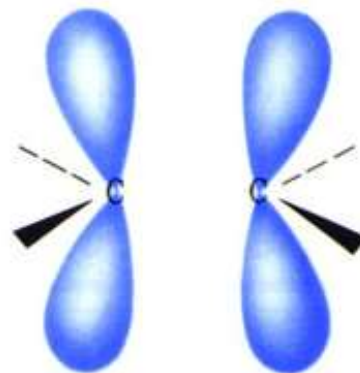
余下一个未参与杂化的p轨道，垂直与三个杂化轨道对称轴所在的平面。

σ 键:

π 键:



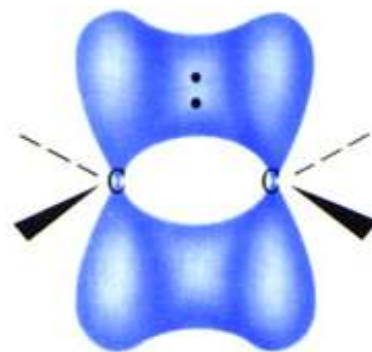
σ^* Antibonding orbital



π^* Antibonding orbital



σ Bonding orbital



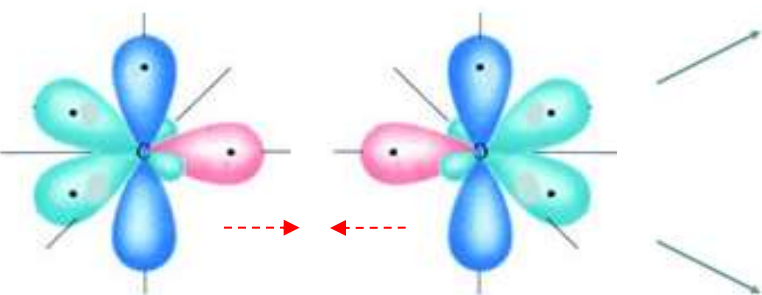
π Bonding orbital

碳碳双键的组成:

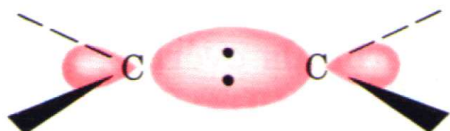
1个 σ 键和1个 π 键

sp^2 轨道
(头碰头)

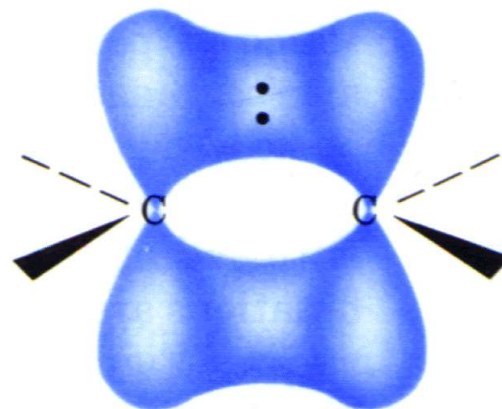
p 轨道
(肩并肩)



π -键的键能



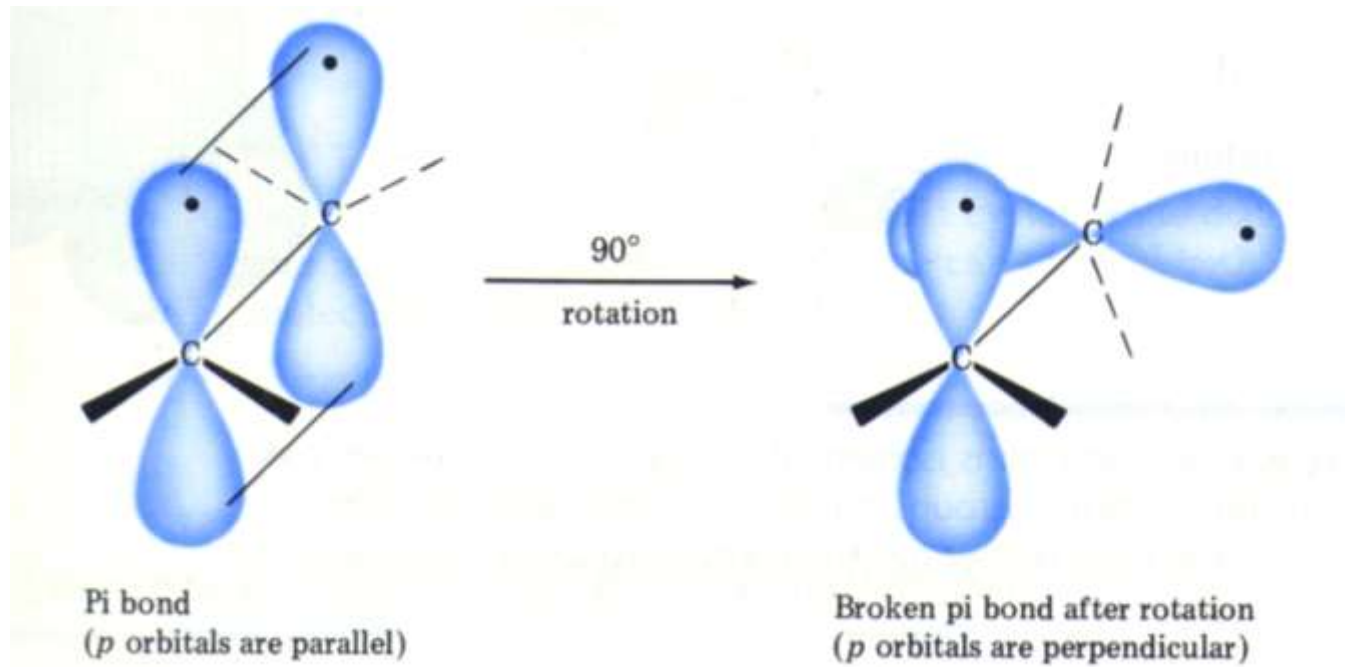
C-C σ 键



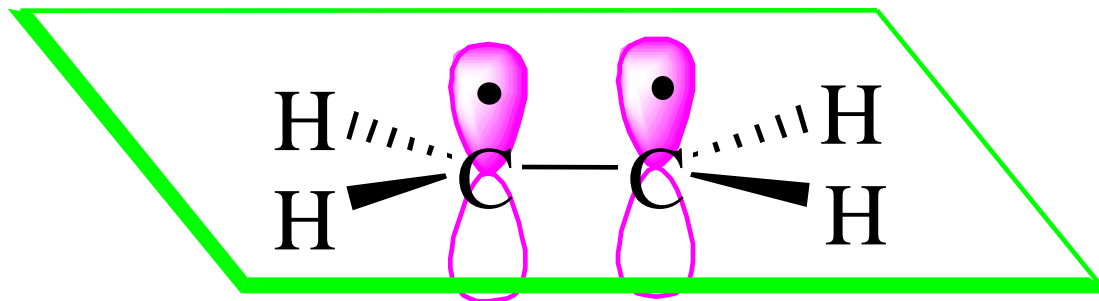
C-C π 键

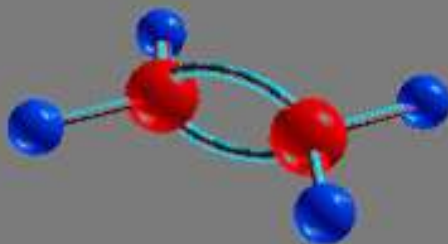
键能:	C=C	611	kJ / mol
	C—C	347	kJ / mol
<hr/>			
	π -键	264	kJ / mol

π 键能 < σ 键能



双键不能自由旋转







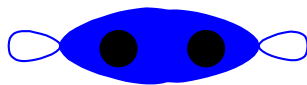
回忆内容

- 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： $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{甲基}$
- 烯烃的结构
- 双键不能自由旋转

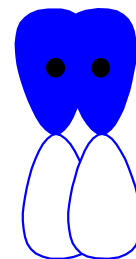


(二) σ 键和 π 键的比较

σ 键



π 键



存在： 任何共价键

只能和 σ 键共存

电子云重叠： 程度大，电子云
集中在两原子之间

程度少，电子云
较分散

键的性质： 键能大 (347kJ/mol)

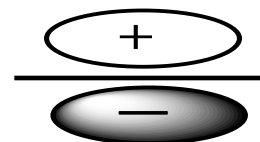
键能小 (264kJ/mol)

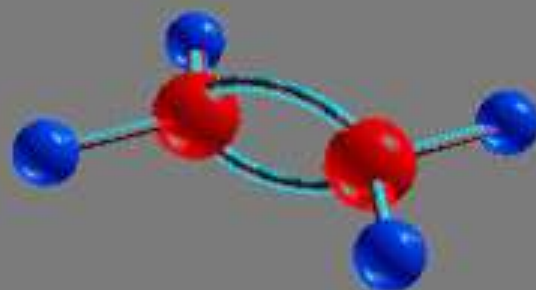
有对称轴，可旋转

无对称轴，不能旋转

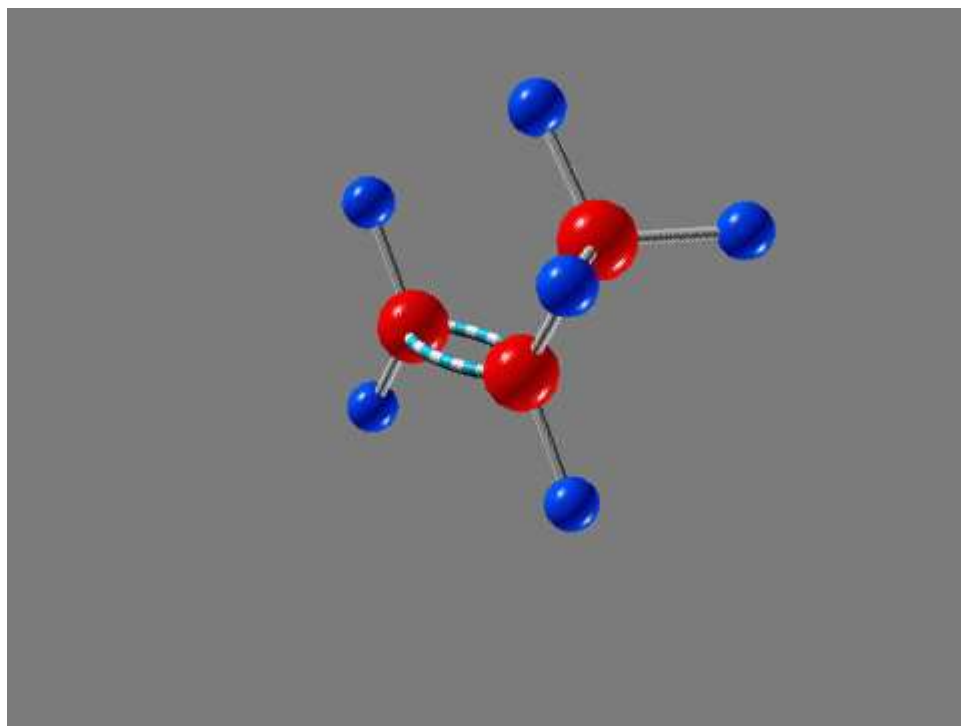
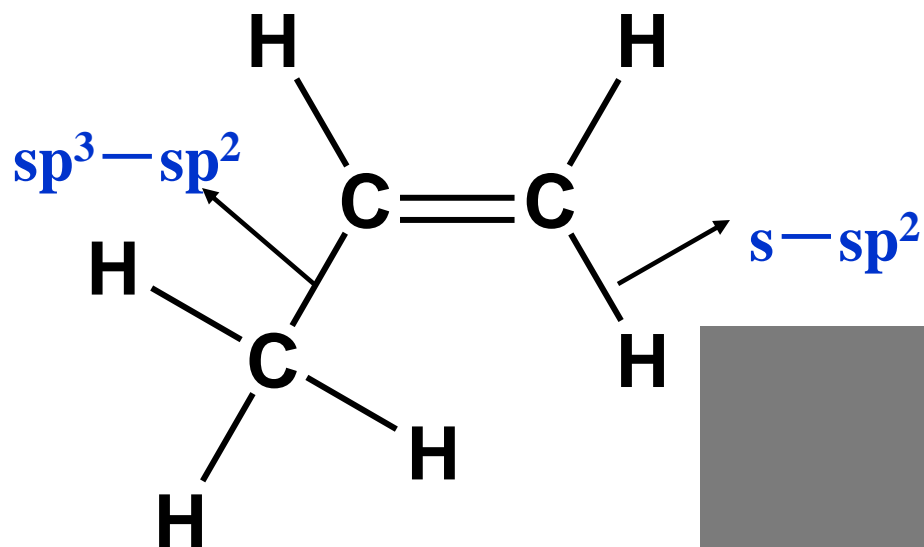
稳定性： 稳定

不稳定，易断裂





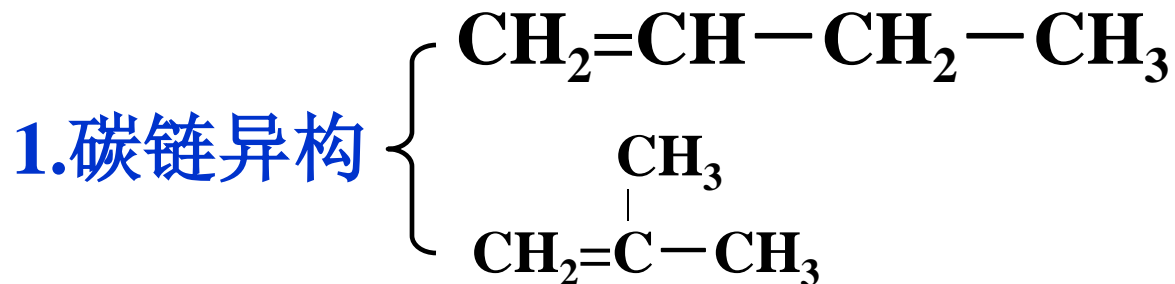
(三) 其它烯烃的结构





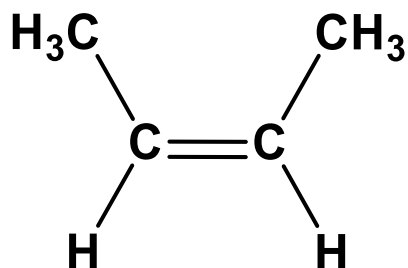
二、烯烃的同分异构

(一) 构造异构



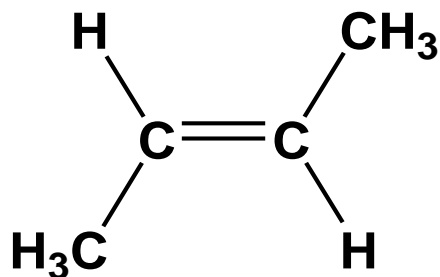
(二) 顺反异构

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



顺-2-丁烯

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

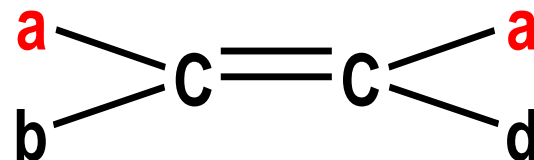
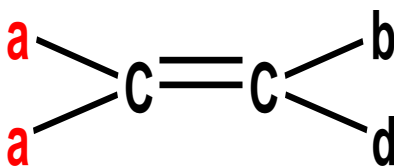
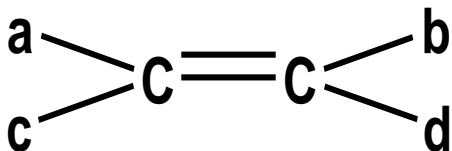


反-2-丁烯

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

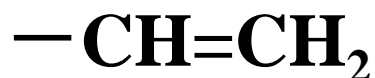
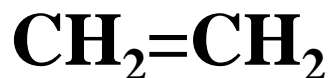
2) 双键两端的C原子都连有不同的原子或原子团





三、※烯烃的命名 (CCS系统命名法)

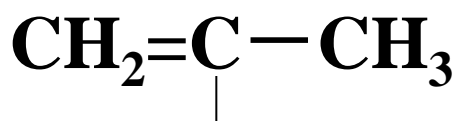
(一) 烯基的命名



乙烯基



丙烯基



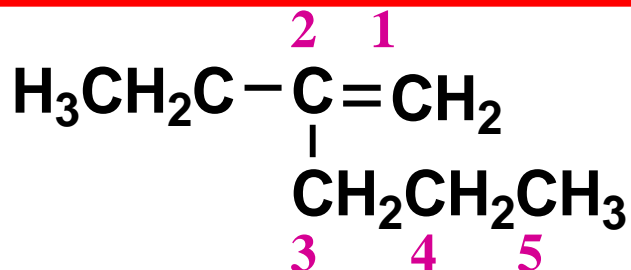
异丙烯基



烯丙基

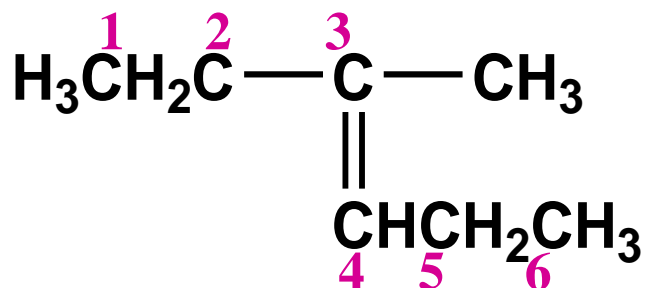
(二) 烯烃的命名

- 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”



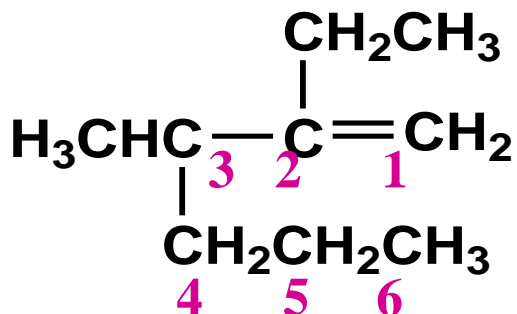
2-乙基-1-戊烯

可省略



3-甲基-3-己烯

不可省略



3-甲基-2-乙基-1-己烯



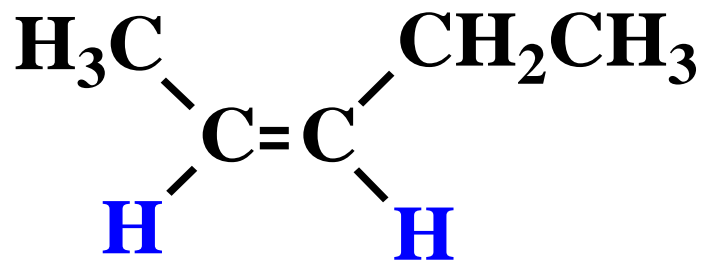
2-十九碳烯



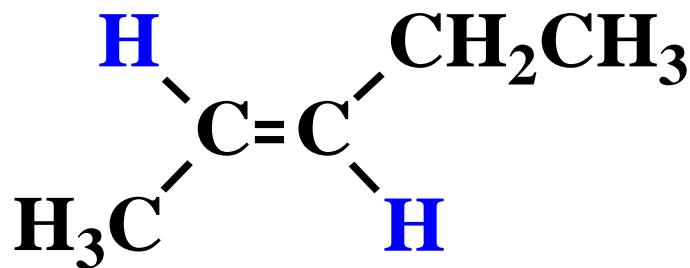
(三) 顺反异构体的命名

1. 顺反标记法：相同基团在同边的为顺 (cis-)

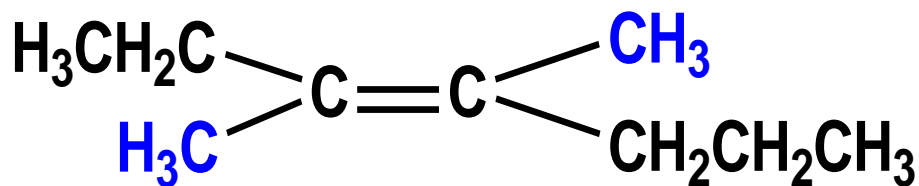
相同基团在异边的为反 (trans-)



顺 - 2 - 戊烯



反 - 2- 戊烯

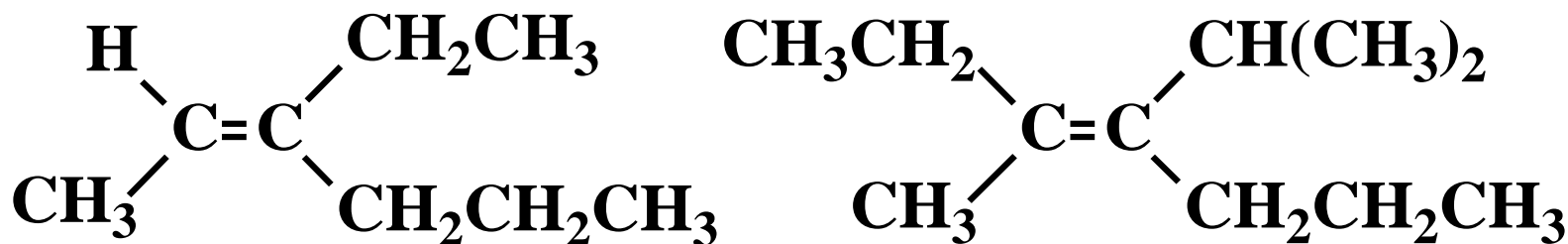


反-3,4-二甲基
-3-庚烯



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。



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**

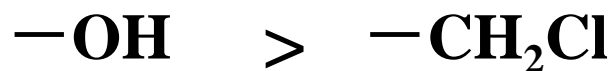
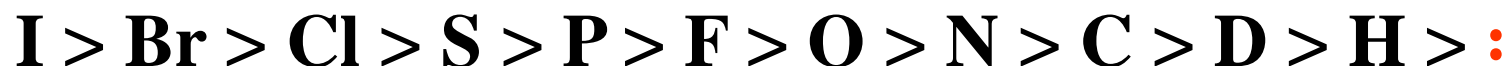
原子序数的大小用“次序规则”来判定



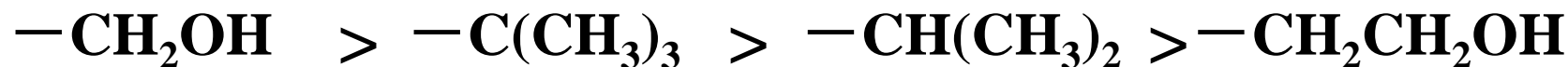
2) ※次序规则:

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”。

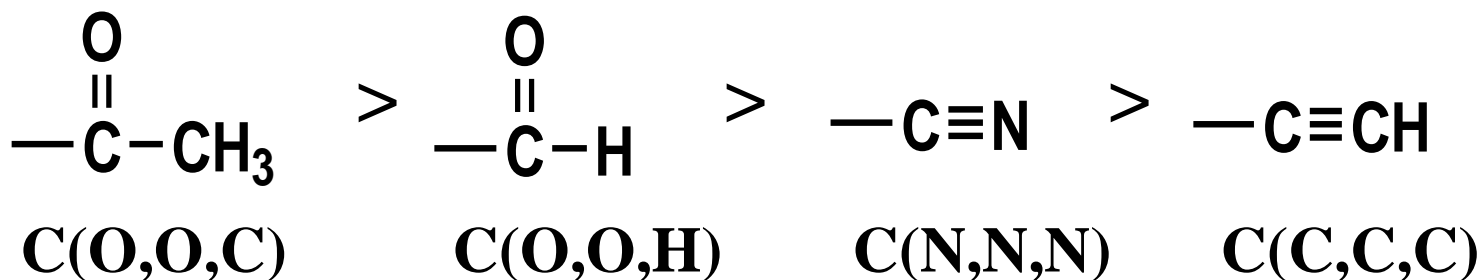


(b) 如与双键碳原子直接相连的原子的原子序数相同, 则需再比较由该原子外推至相邻的第二个原子的原子序数, 如仍相同, 继续外推, 直到比较出“较优”基团为止。



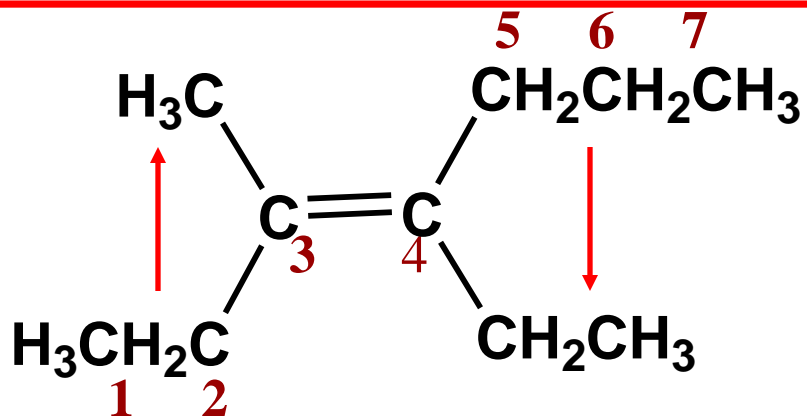


(c) 当基团含有双键和三键时, 可以认为双键和三键原子连接着两个或三个相同的原子。



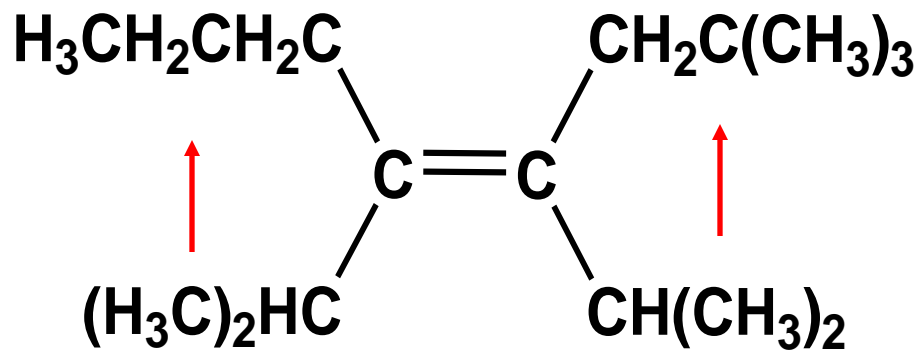
练习：按次序规则排列下列各组基团的优先次序

1. $-\text{CN}$ $-\text{COOH}$ $-\text{COOCH}_3$ $-\text{COCH}_3$
2. $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ $-\text{OCH}_3$ $-\text{OH}$ $-\text{CH}=\text{CH}_2$
3. $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ $-\text{CONH}_2$ $-\text{NO}_2$ $-\text{CN}$



顺-3-甲基-4-乙基-3-庚烯

E-3-甲基-4-乙基-3-庚烯



Z-2,2-二甲基-4,5-二
异丙基-4-辛烯

顺和Z、反和E 没有对应关系！



四、烯烃的物理性质 (P_{47})

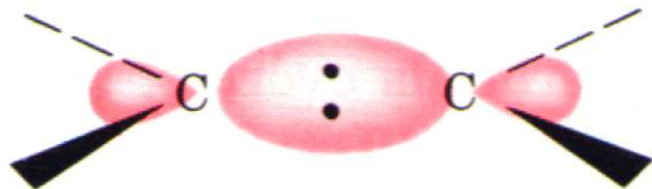
1. 性状 2~4C 气体 5~18C 液体

2. 沸点与熔点 无特别规律

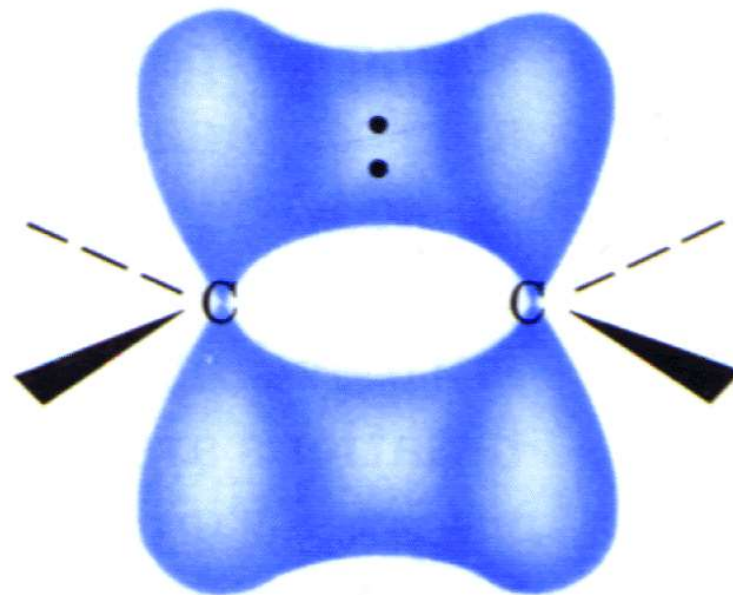
3. 密度<1

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

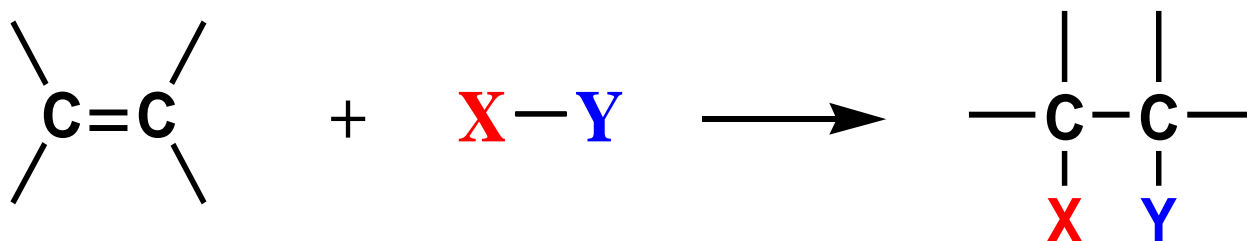


C-C σ 键



C-C π 键

π 键能 < σ 键能

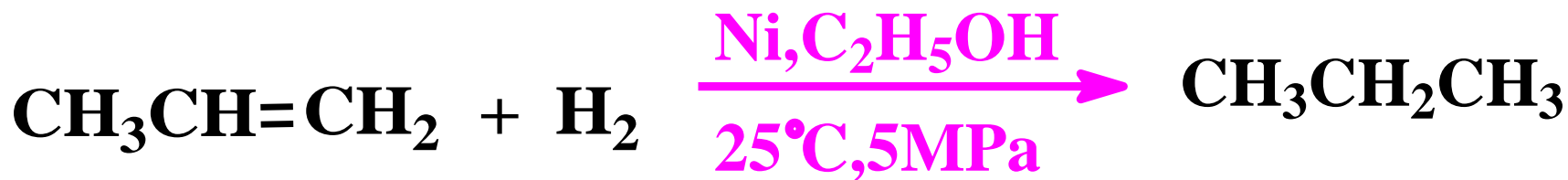


加成反应——烯烃最主要的反应

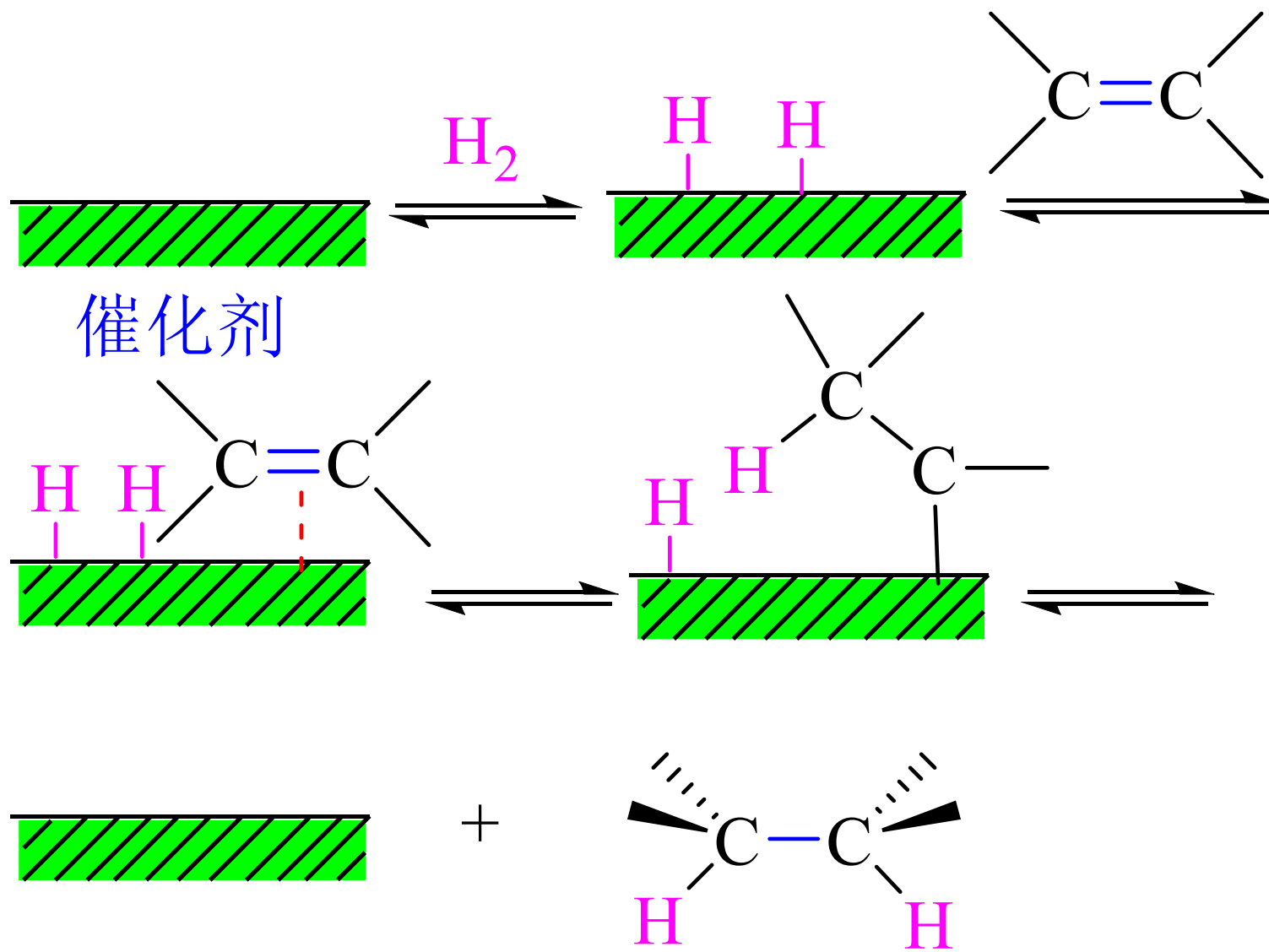




(一) 催化氢化



催化氢化机理

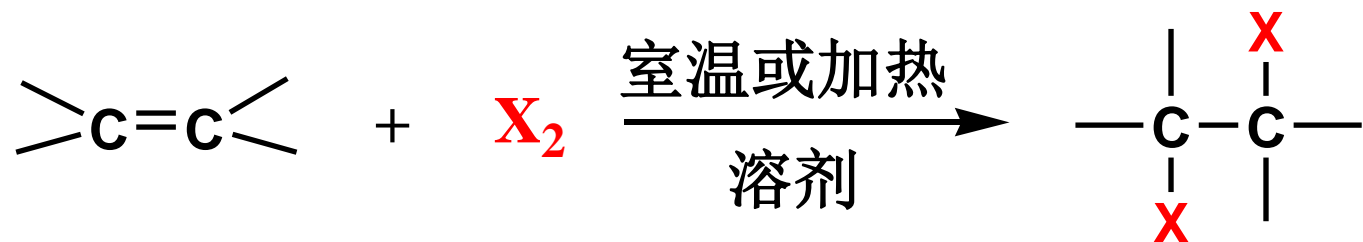




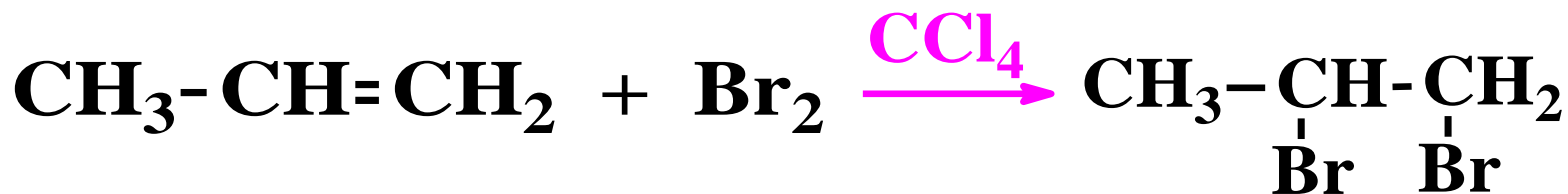
(二) ※亲电加成

1. 与卤素加成

1) 反应通式



溶剂：卤代烃类， CH_2Cl_2 ， CHCl_3 ， CCl_4 等



现象是溴的**红棕色**消失，用于检验烯烃

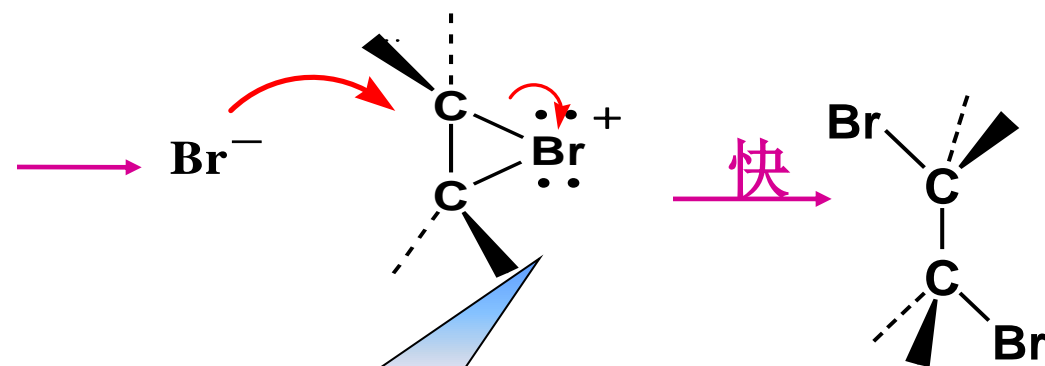
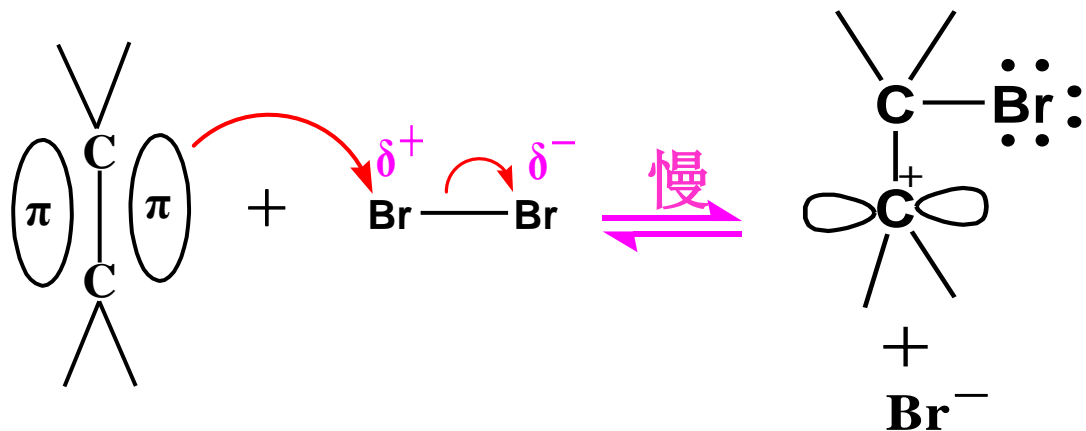


2) 卤素加成的活性顺序： 氟 > 氯 > 溴 > 碘

3) 亲电试剂： 具有亲电性能的试剂，如 X_2 ， HX ，
 H_2SO_4 ， B_2H_6 等

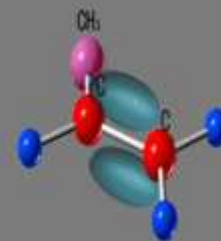
4) 亲电加成反应： 由亲电试剂作用引起的加成反应，
造成 π 键的断裂，形成新的 σ 键，是一放热反应。

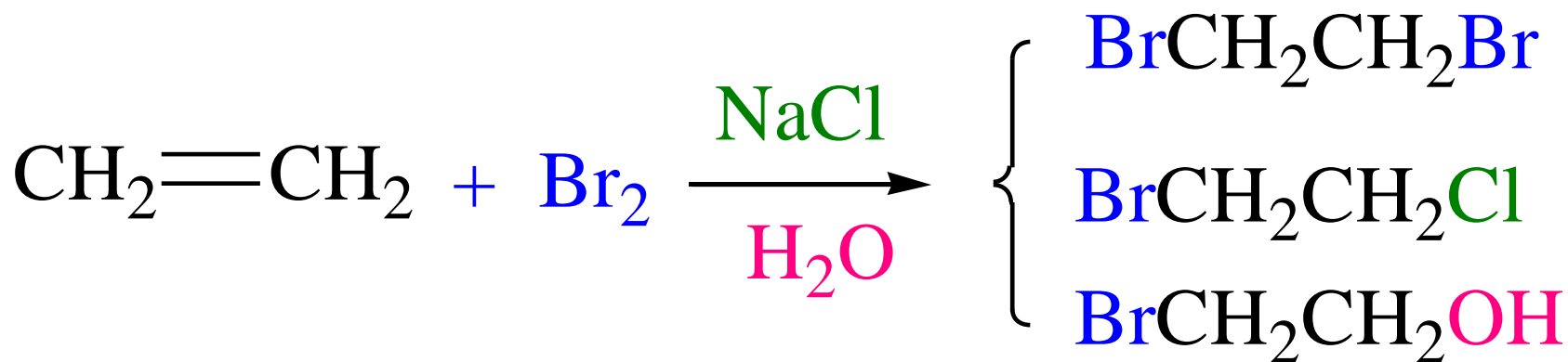
5) 亲电加成反应机理(以溴和烯烃的加成为例)：



环状溴鎓离子

反式加成







2. 与卤化氢加成 Markovnikov 规则

1) 反应通式



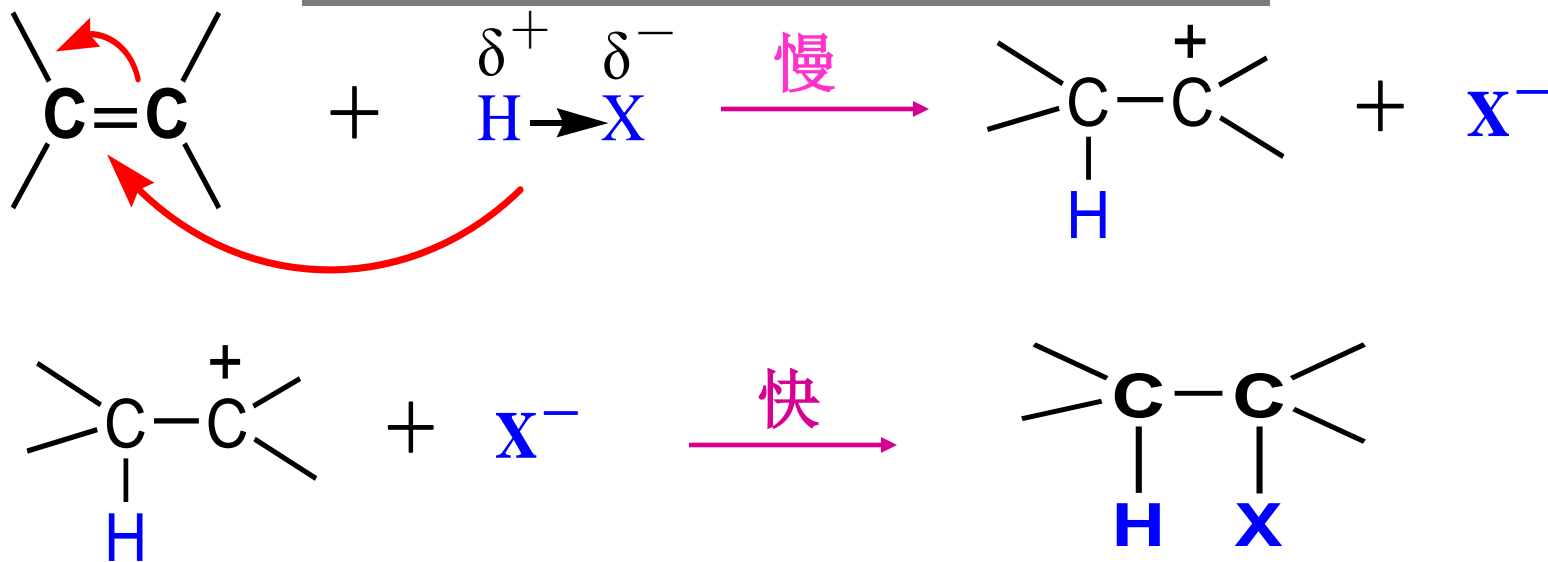
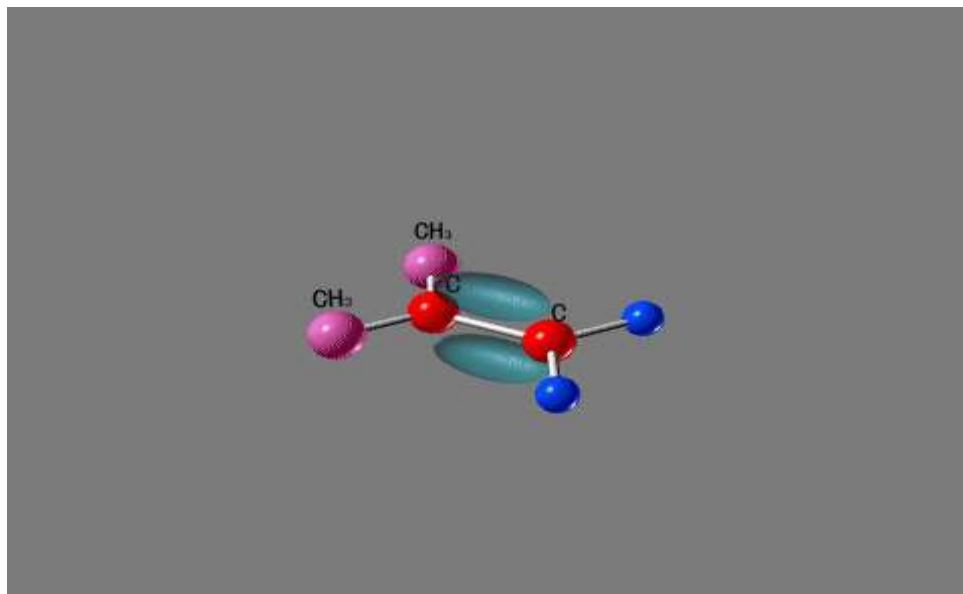
溶剂: CH_3COOH , CH_2Cl_2 , CS_2 等

催化剂: 有时需无水 AlCl_3

卤化氢的活性次序: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$



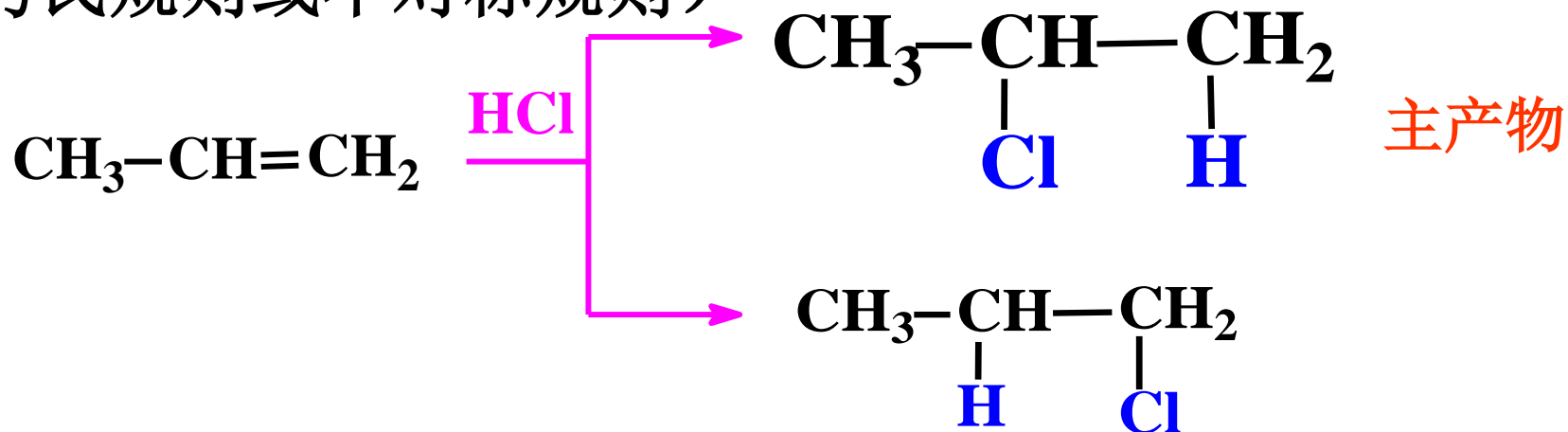
2) 反应历程



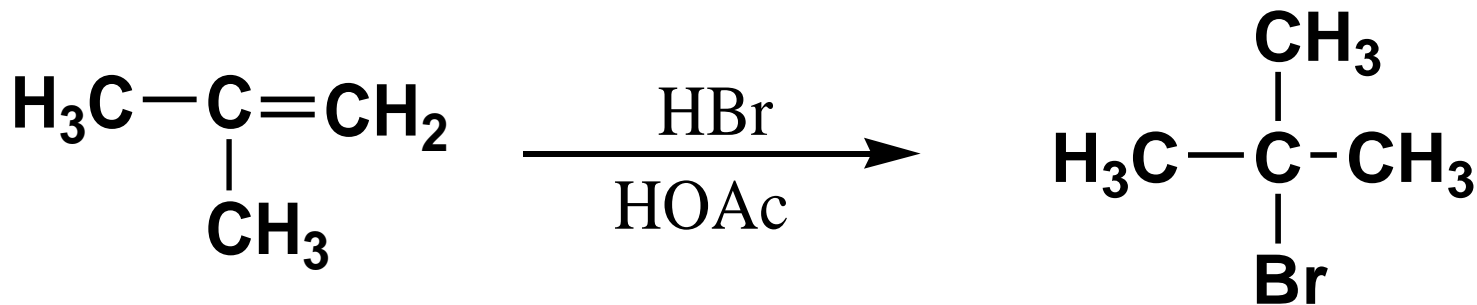


3) Markovnikov 规则

(马氏规则或不对称规则)

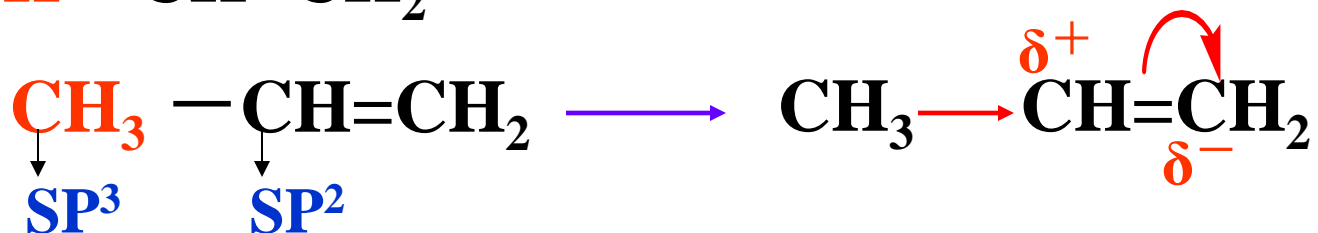


规则： 不对称烯烃与HX等极性试剂进行加成反应时，**氢**总是加到**含氢较多的双键碳原子**上，而**X**则加到**含氢较少的双键碳原子**上。（氢加氢多）

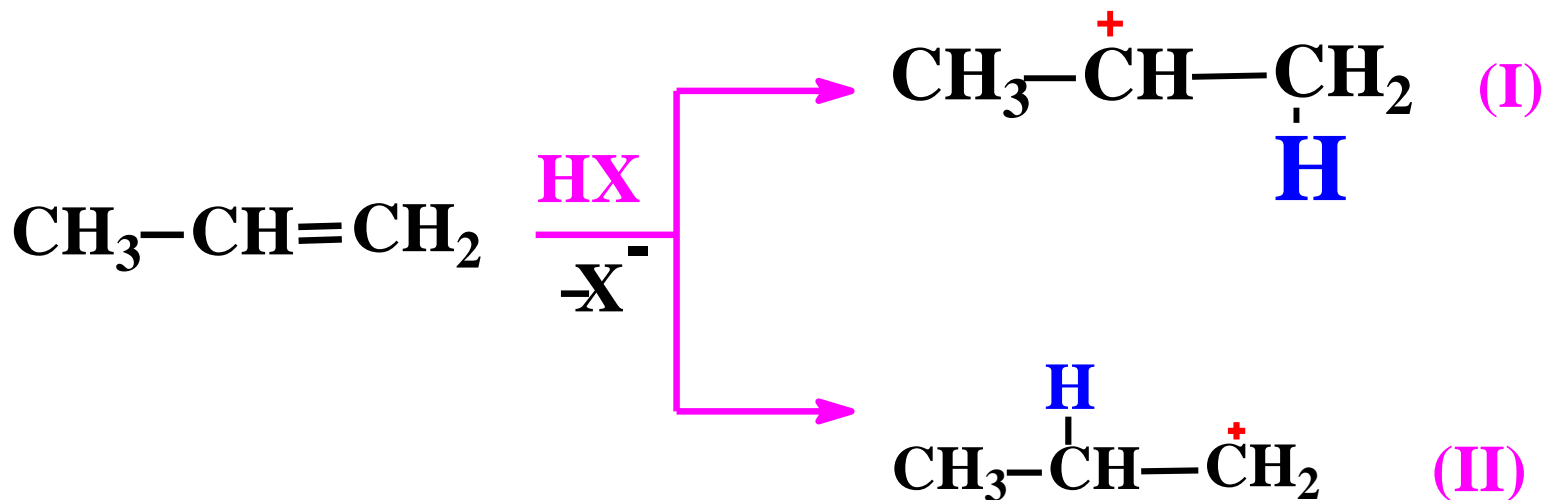




4) Markovnikov 规则的理论解释

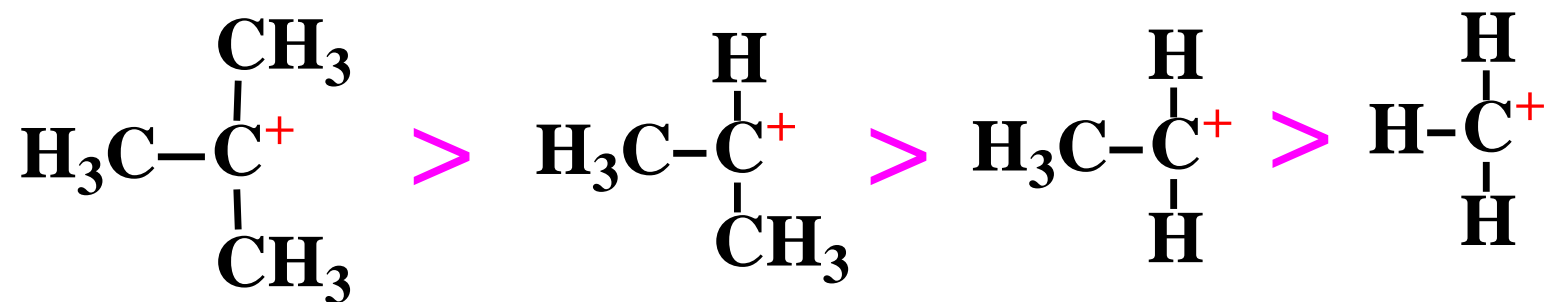


诱导效应：分子内原子间由于电负性的大小不同所产生价键的极性通过静电诱导方式，在碳链上传递，促使键的电子云在键链上向着一定方向偏移，而使整个分子发生极化的效应。

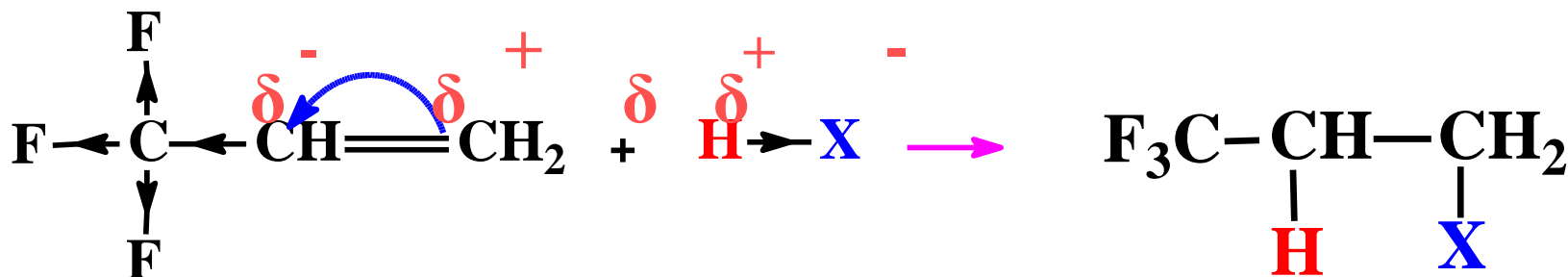
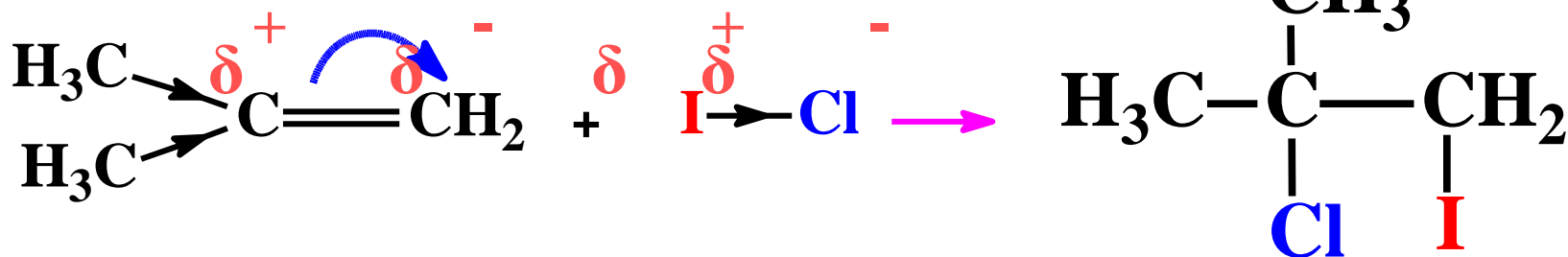




碳正离子稳定性

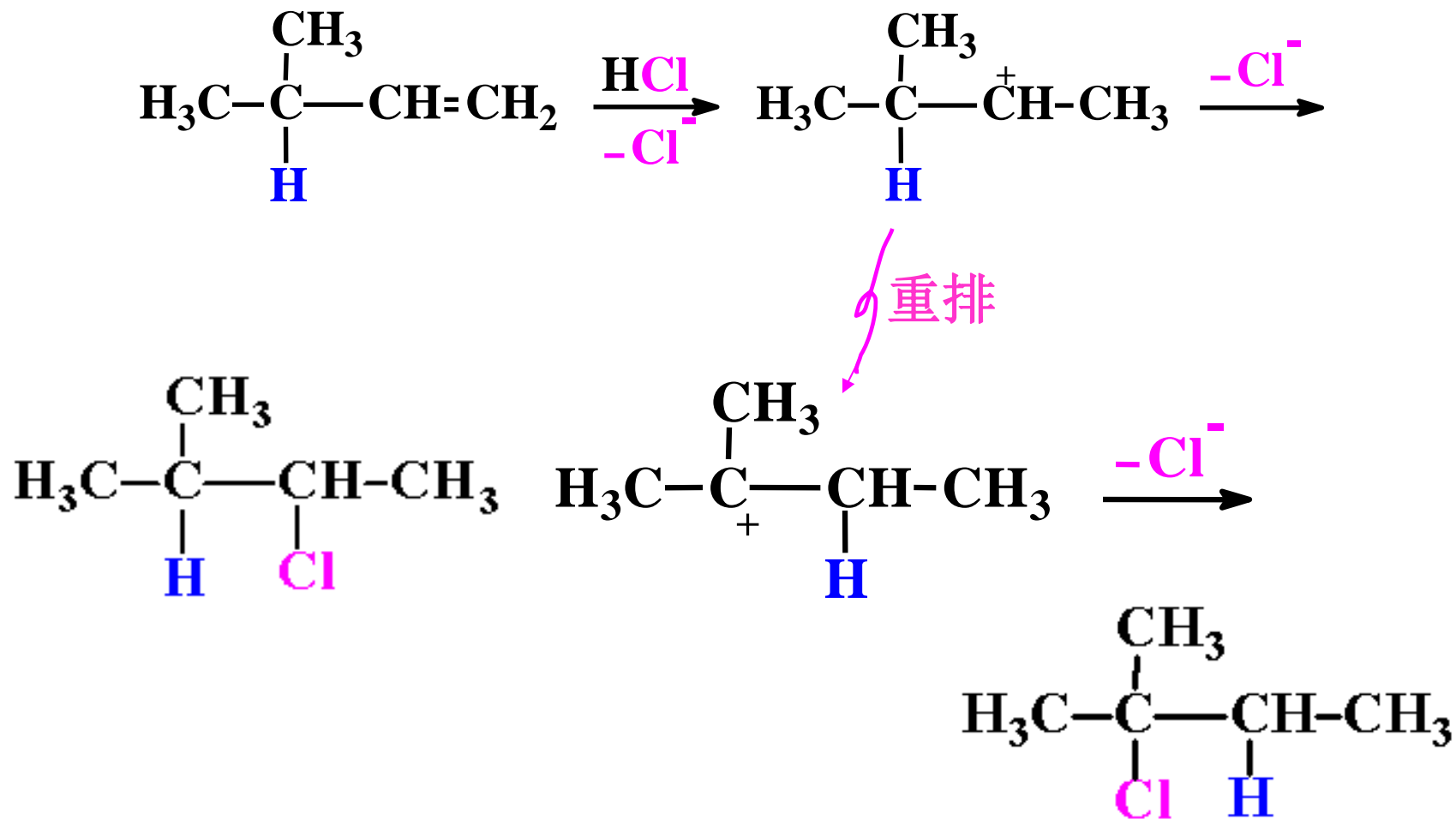


不对称规则： 不对称烯烃与极性试剂加成，试剂中的正离子加到带有部分负电荷的双键碳原子上，负离子加到带有部分正电荷的双键碳原子上。



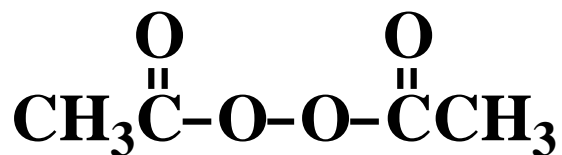
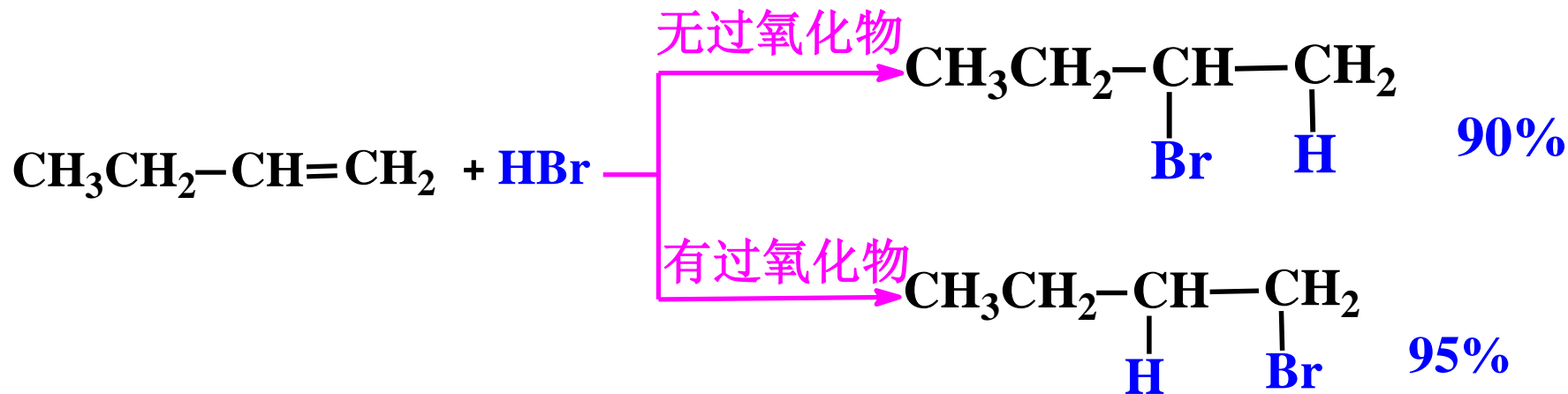


5) 碳正离子重排

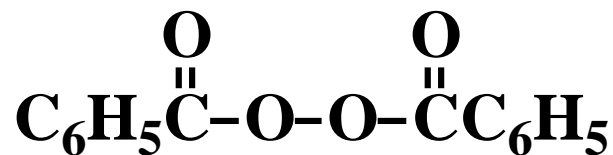




6) 加 HBr 时的过氧化物效应



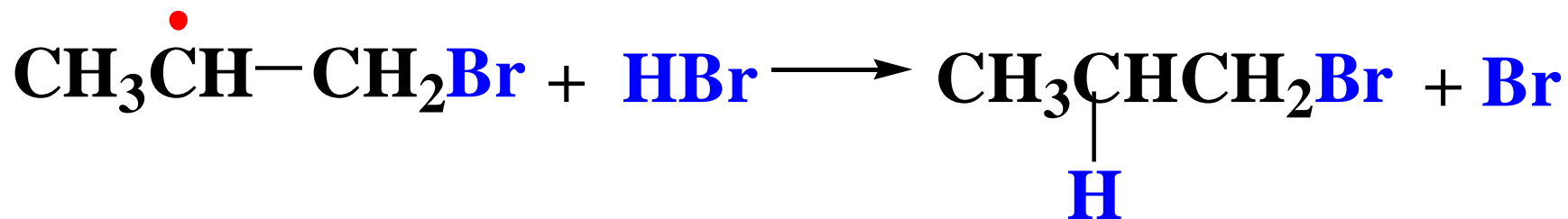
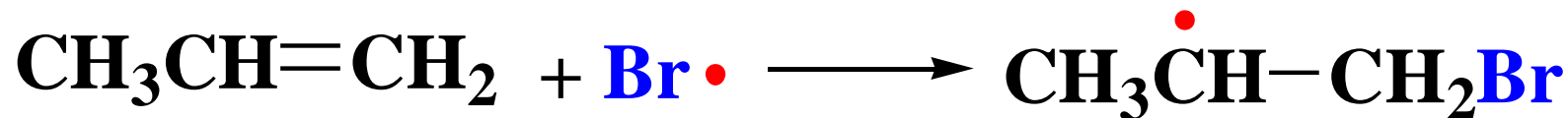
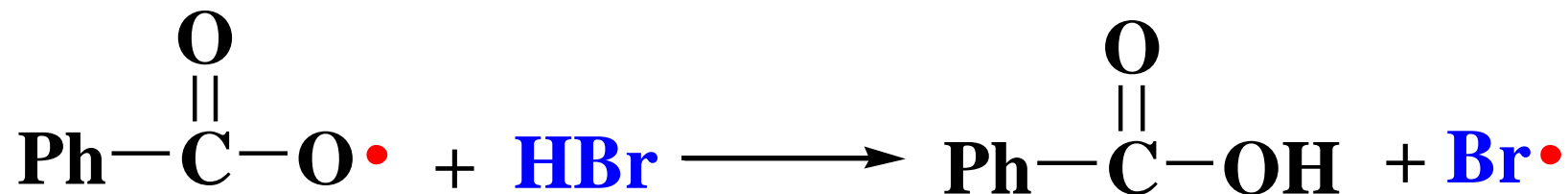
过氧化乙酰

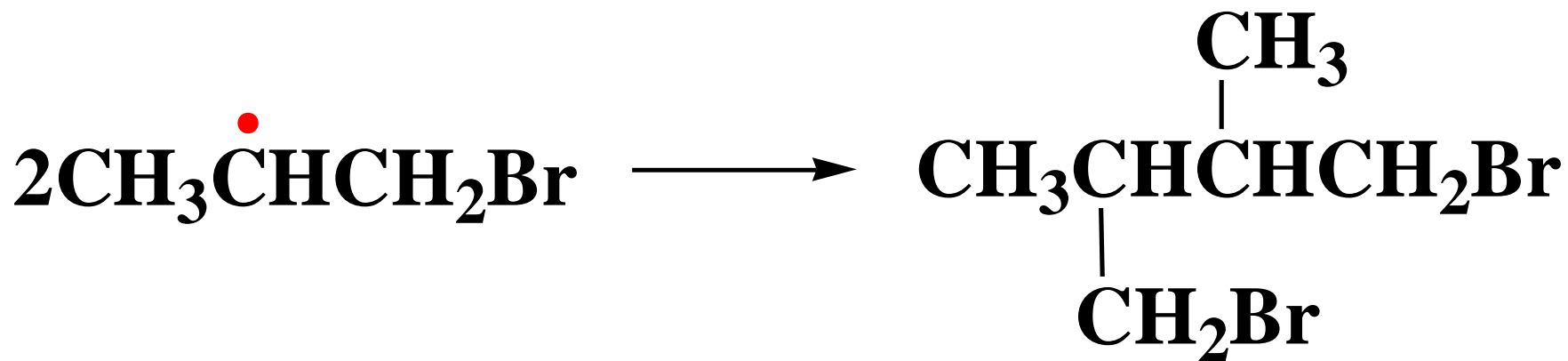
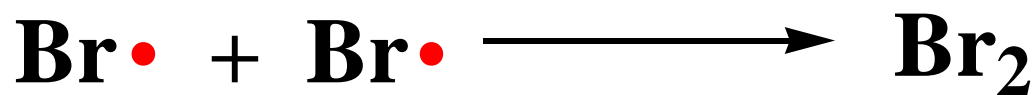
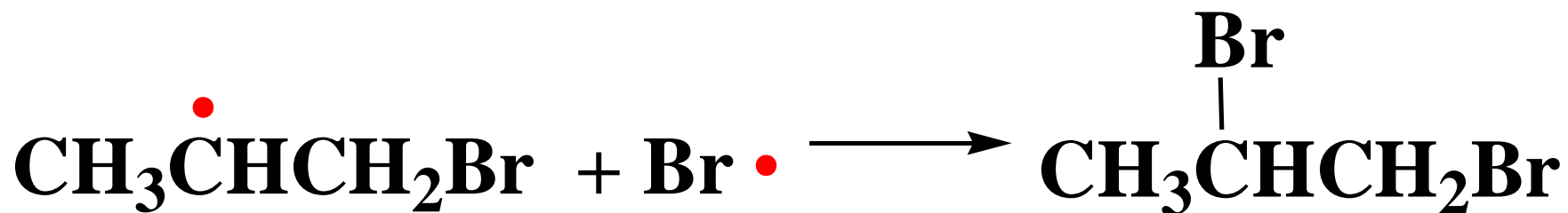


过氧化苯甲酰

只有 HBr 才有过氧化物效应

反应机理







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

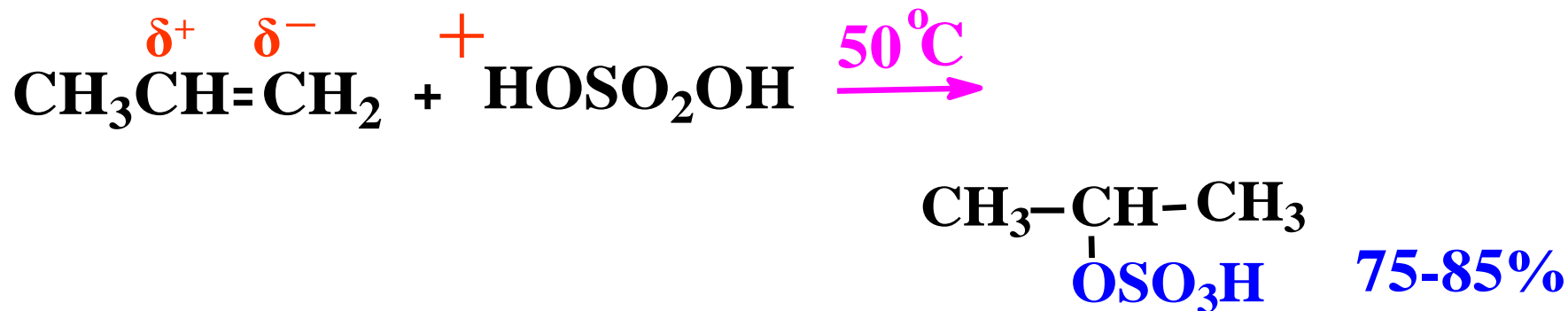
H—F H—Cl 难于均裂成自由基

I• 与双键加成的活化能较高

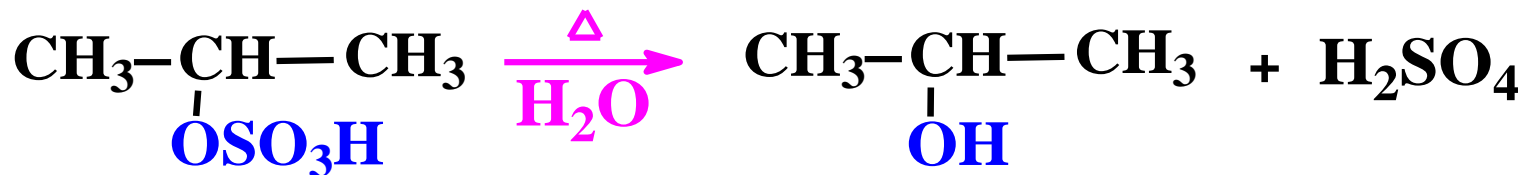
I• 易自相结合成 I₂



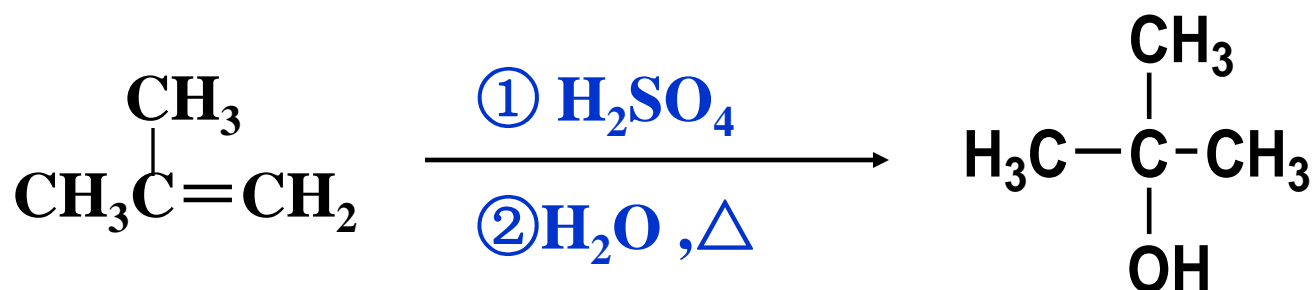
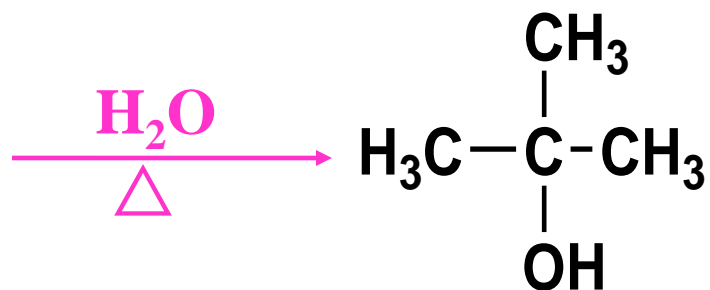
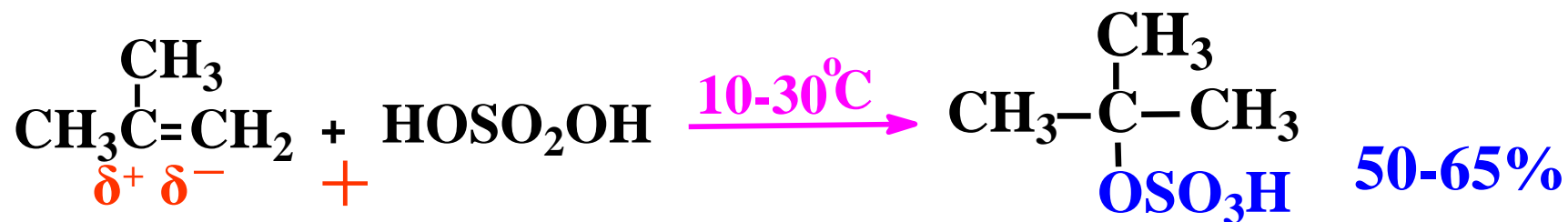
3. 与硫酸的加成(间接合成醇)



不对称稀烃加硫酸，也符合Markovnikov规则。

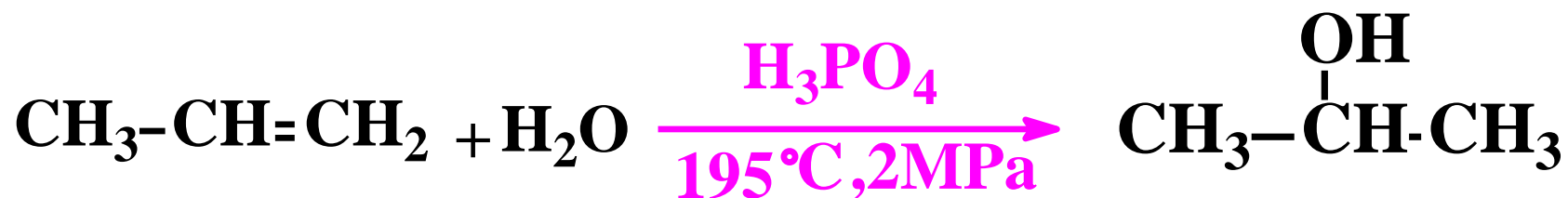


烯烃间接水合制备醇





4.与水的加成

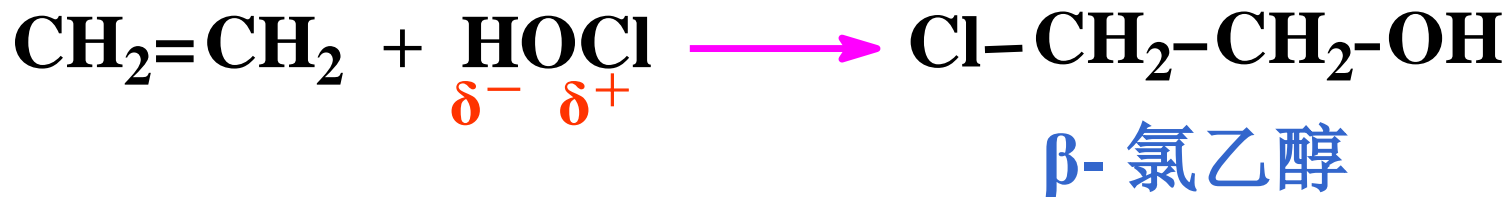


不对称稀烃加**水**，也符合Markovnikov规则。

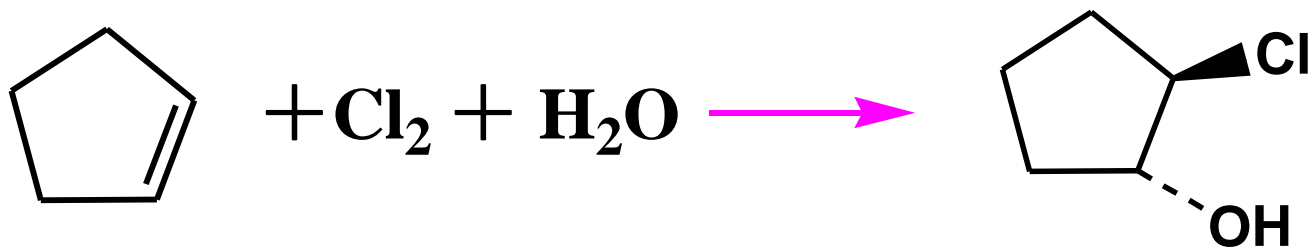
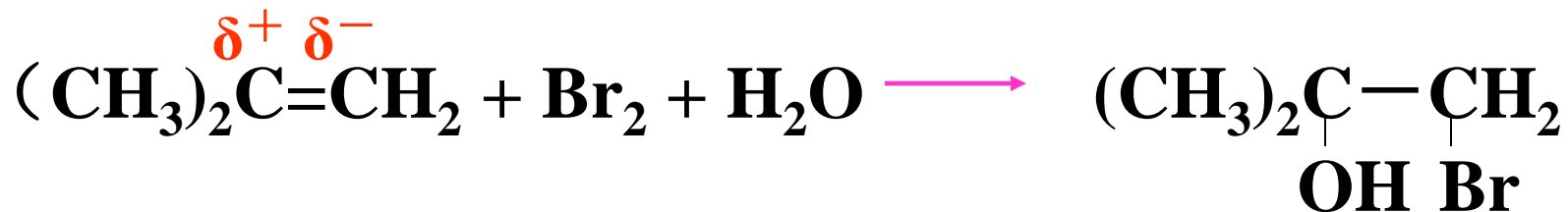
反应条件需 Δ 、**P**，而且 C^+ 会与水中的其它杂质反应，副反应较多，缺乏工业价值。



5. 与次卤酸的加成



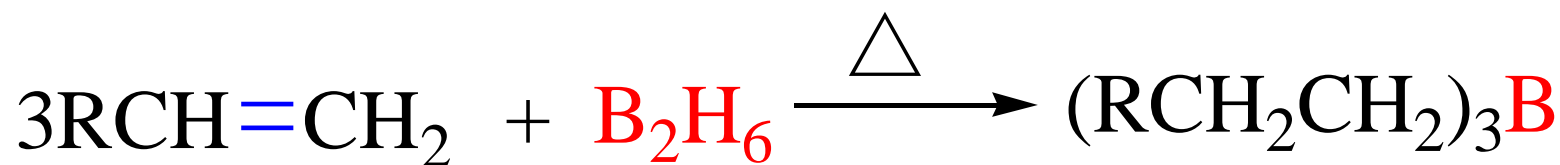
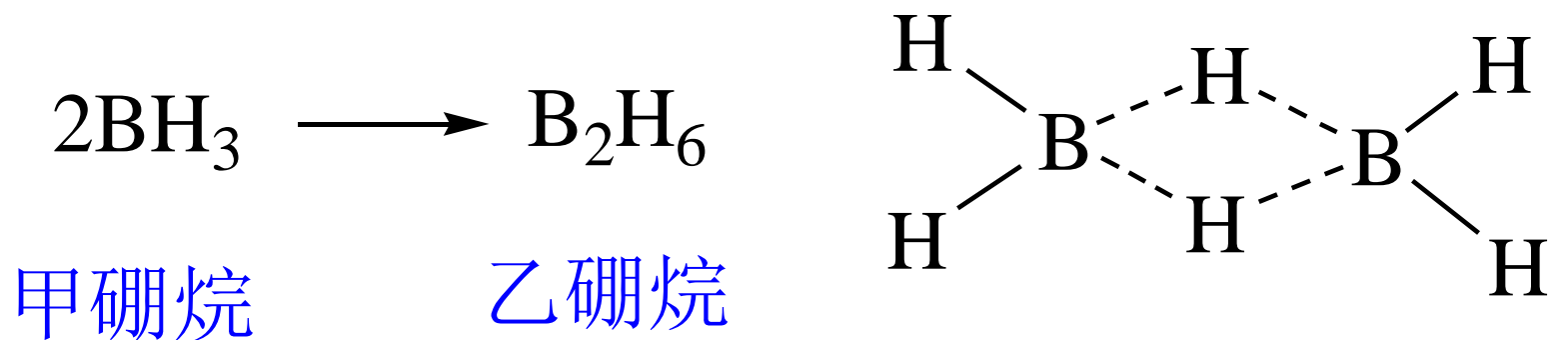
HOX不稳定，常用 $\text{X}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 来表示，X为Br，Cl

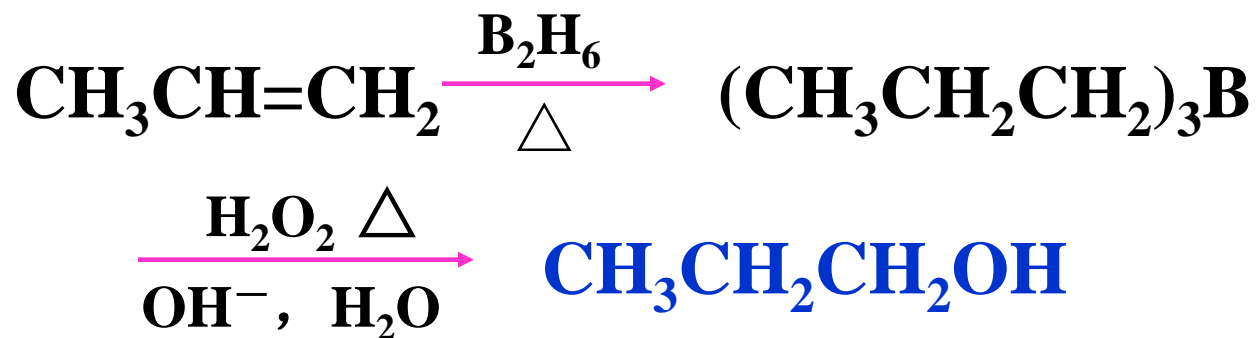


不对称烯烃和次卤酸($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$)的加成，也符合Markovnikov规则。

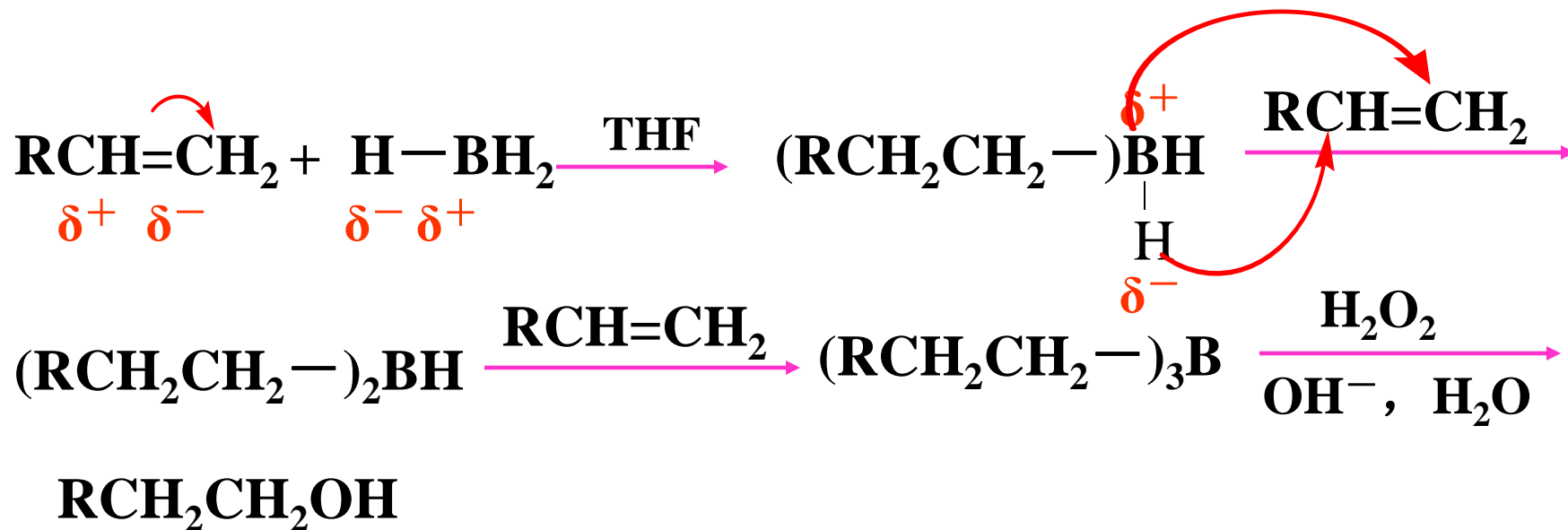


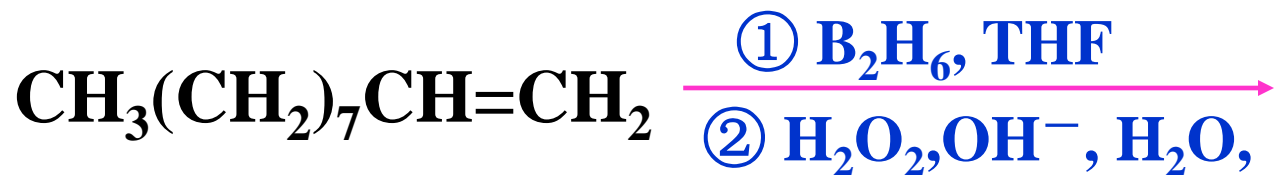
6. 硼氢化-氧化水解反应



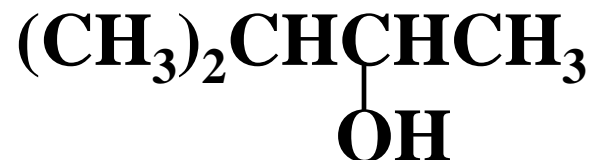
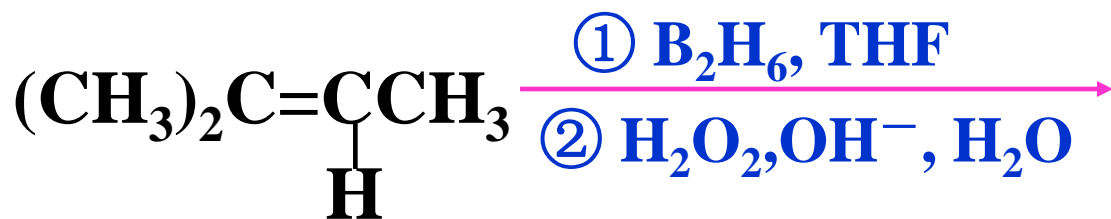


烯烃的硼氢化—氧化水解反应的总结果是双键上加上一分子水（—H和—OH），其加成反应是**反Markovnikov**规则。





1-癸醇



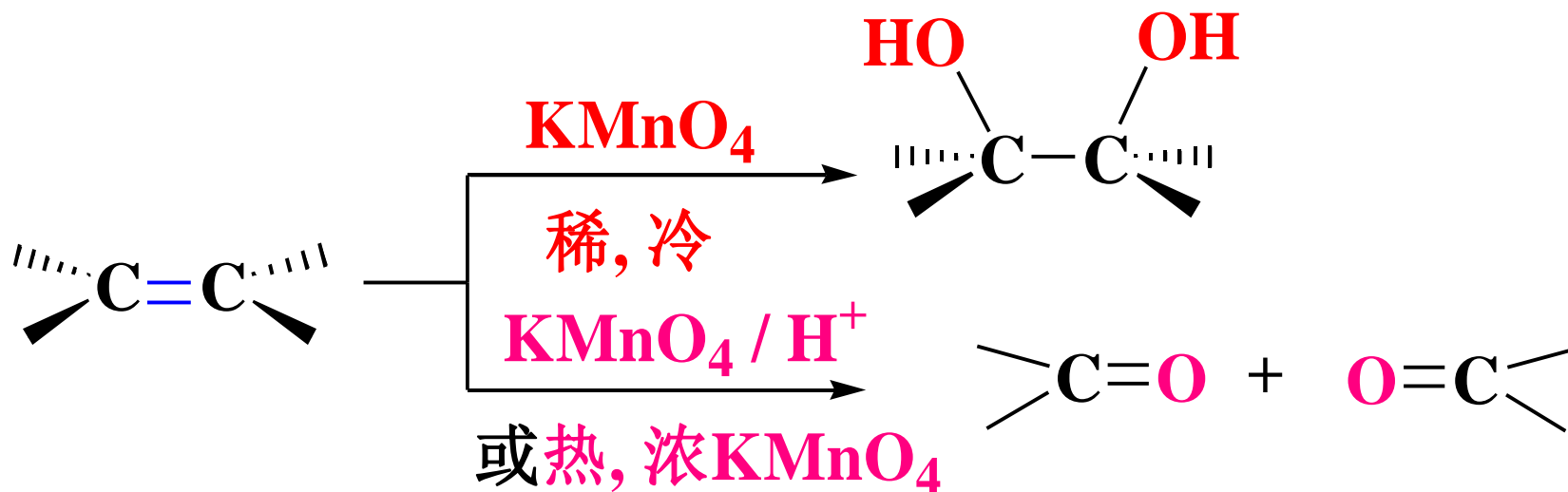
3-甲基-2-丁醇



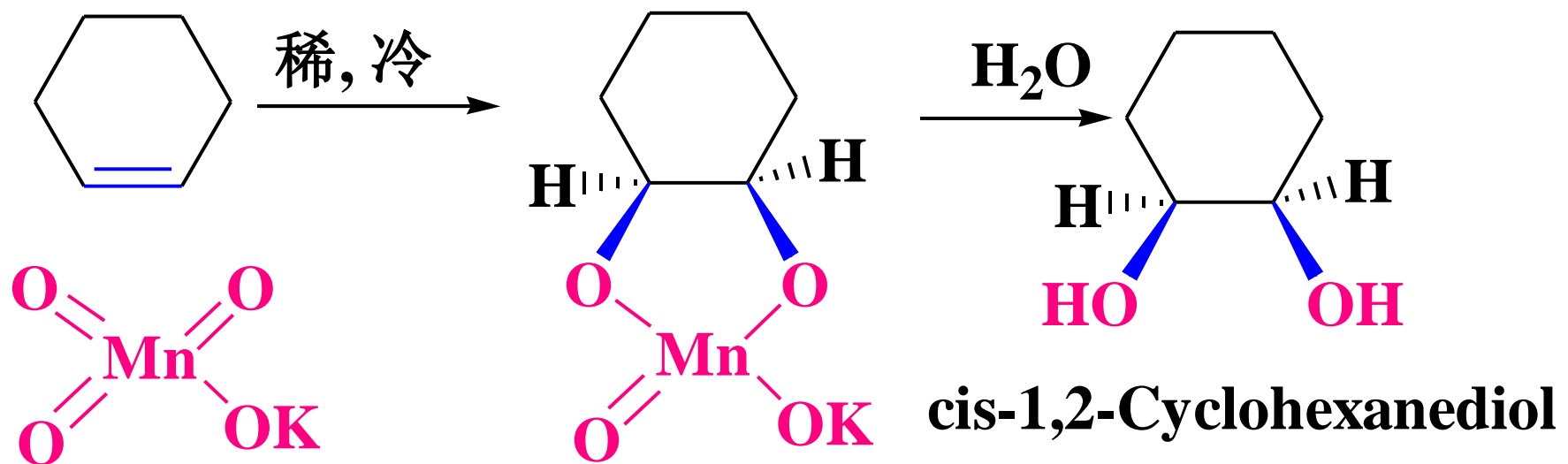
(三) 氧化反应

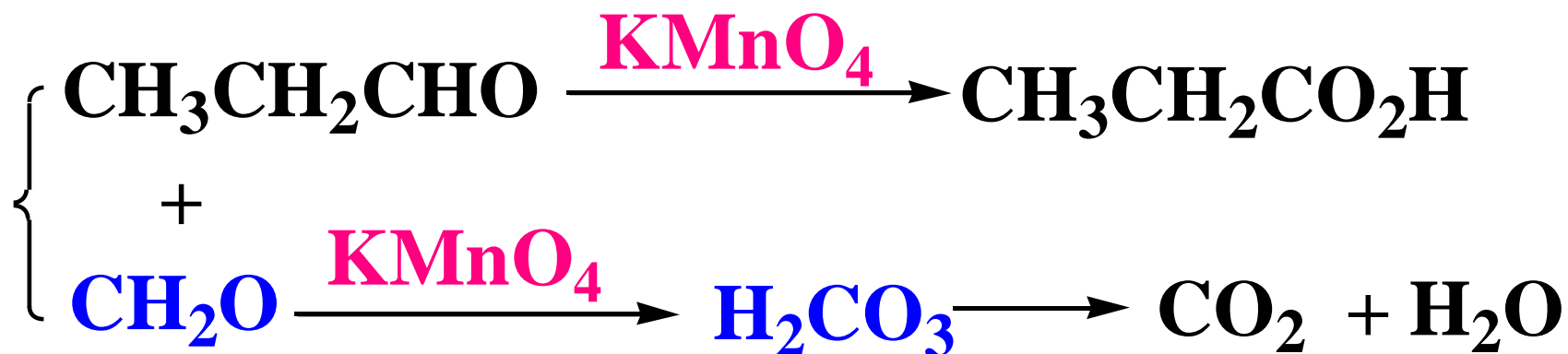
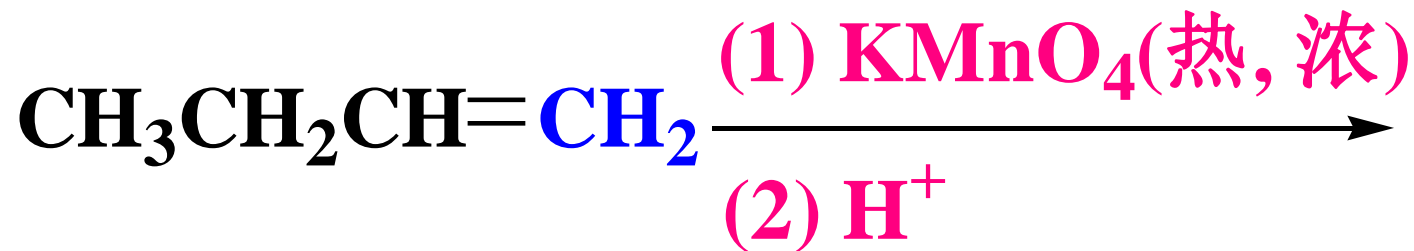
碳碳重键的活泼性也表现为容易被氧化,其氧化产物随氧化剂和氧化条件的不同而不同。

1. 高锰酸钾的氧化



可作为烯烃的鉴别反应



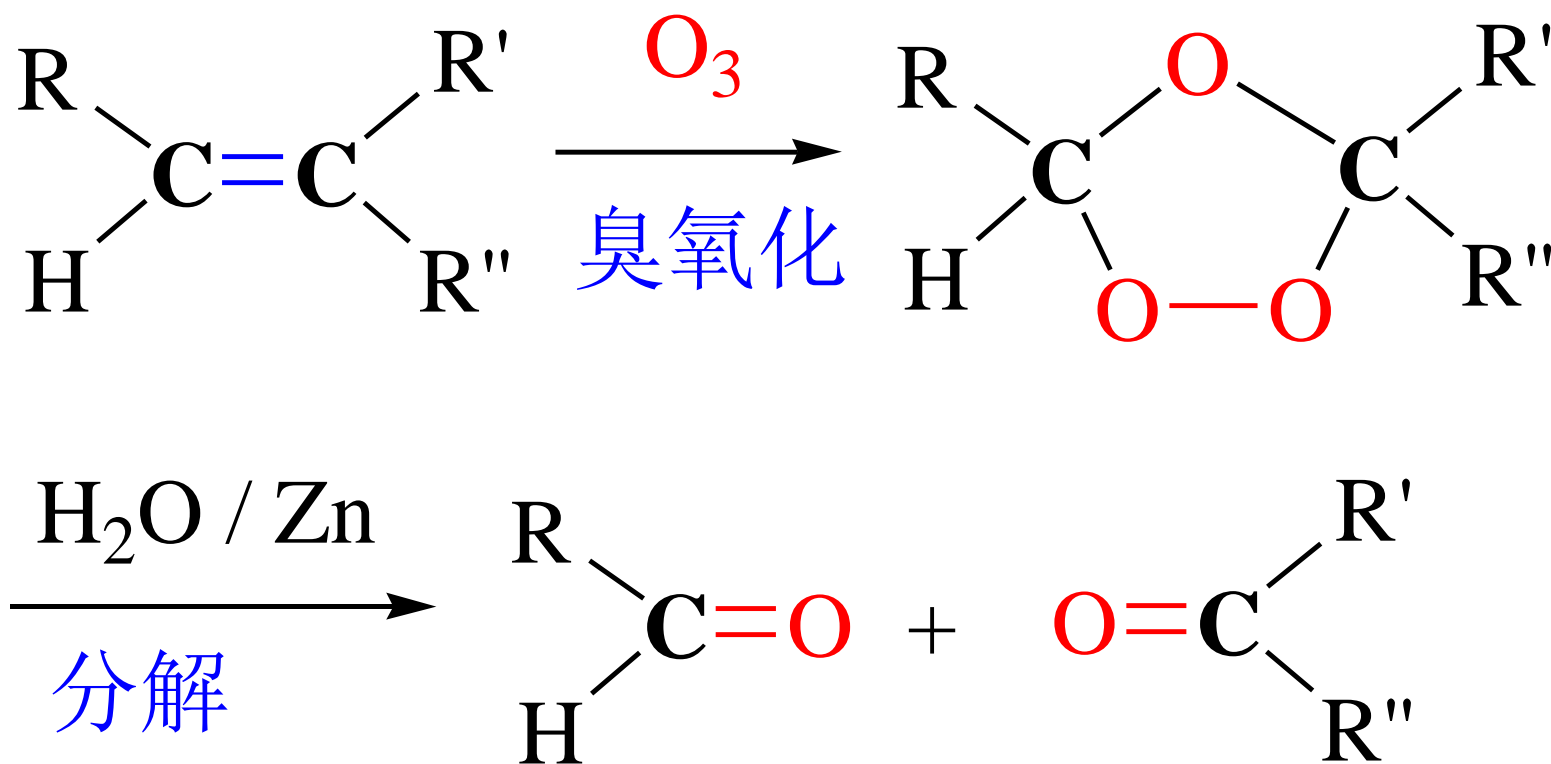


可用于推测双键的结构



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。

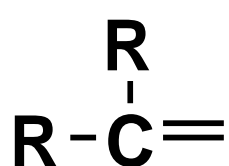




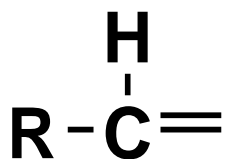
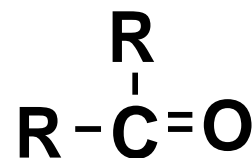
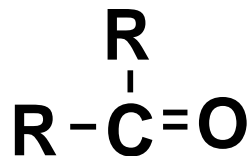
★ 烯烃结构不同，氧化产物也不同，此反应可用于推测原烯烃的结构。

KMnO₄

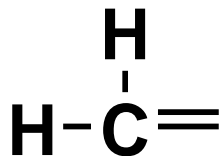
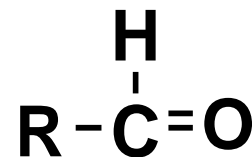
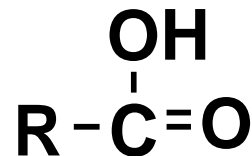
O₃—Zn, H₂O



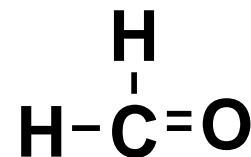
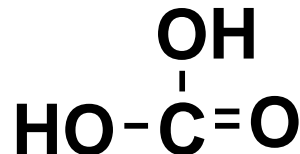
被氧化为



被氧化为



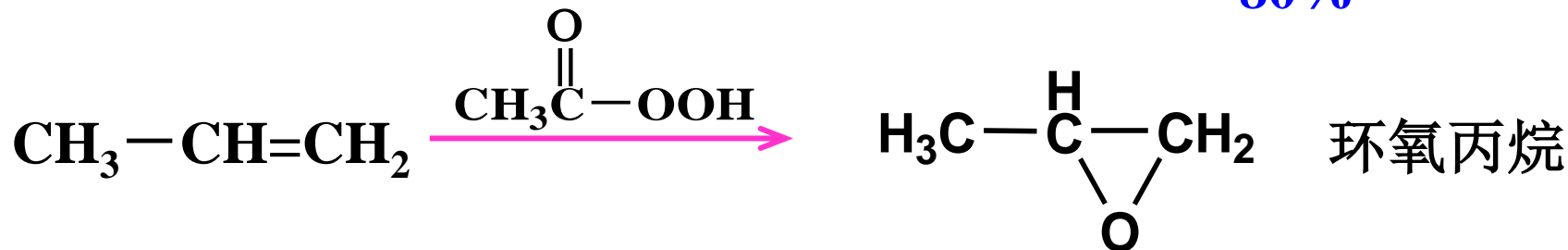
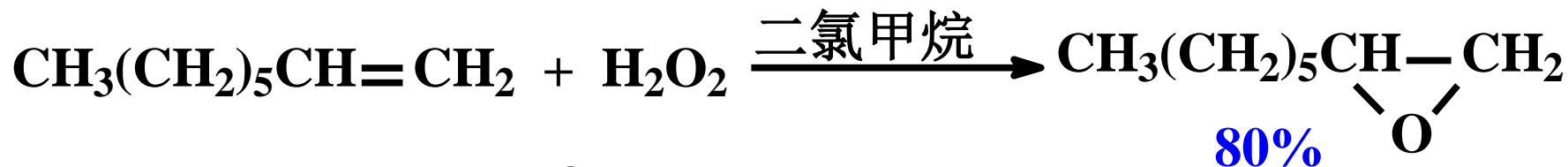
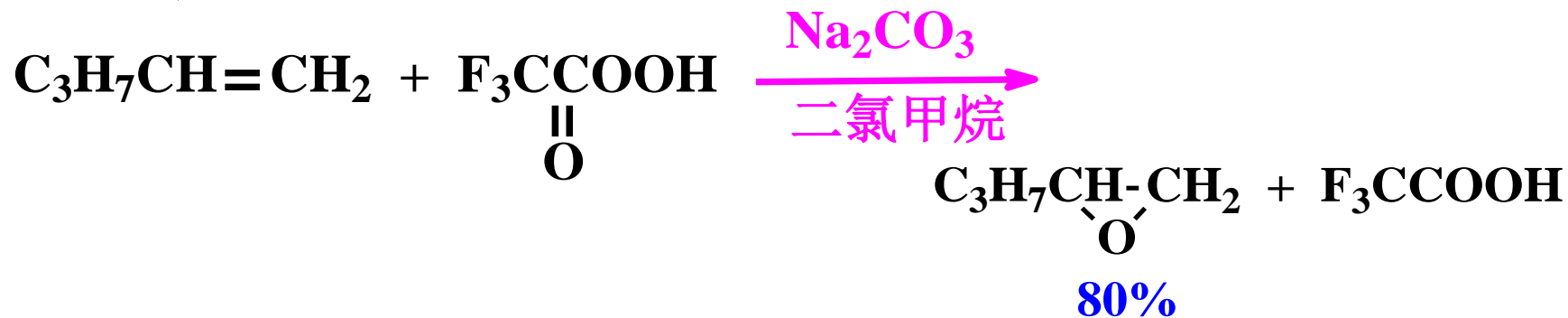
被氧化为





3.环氧化反应

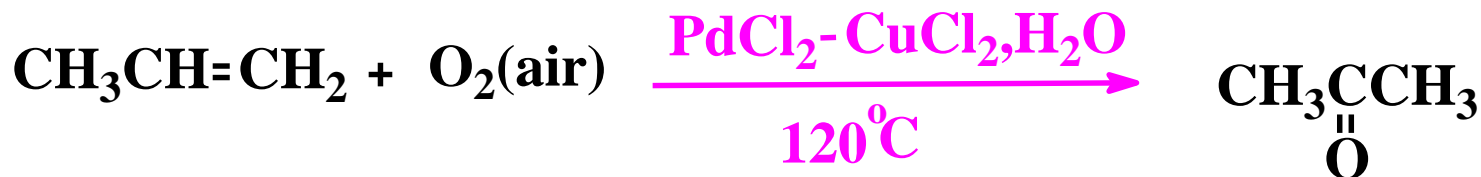
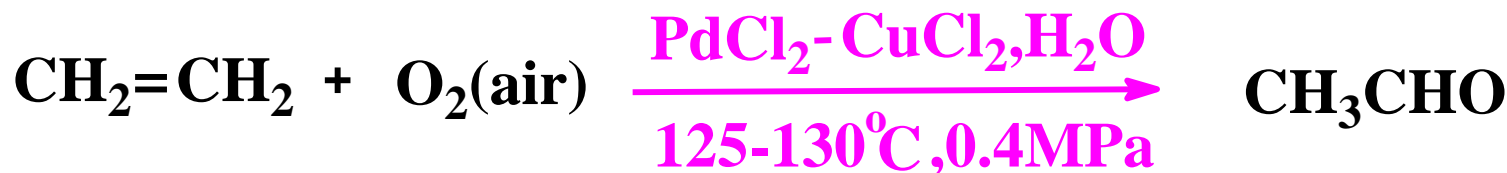
烯烃与过氧酸（简称过酸， $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ）反应生成 1,2-环氧化物，例如：



4. 催化氧化



专有工业反应，不能类推用于制备其它环氧化物！



专有工业反应，不宜类推！



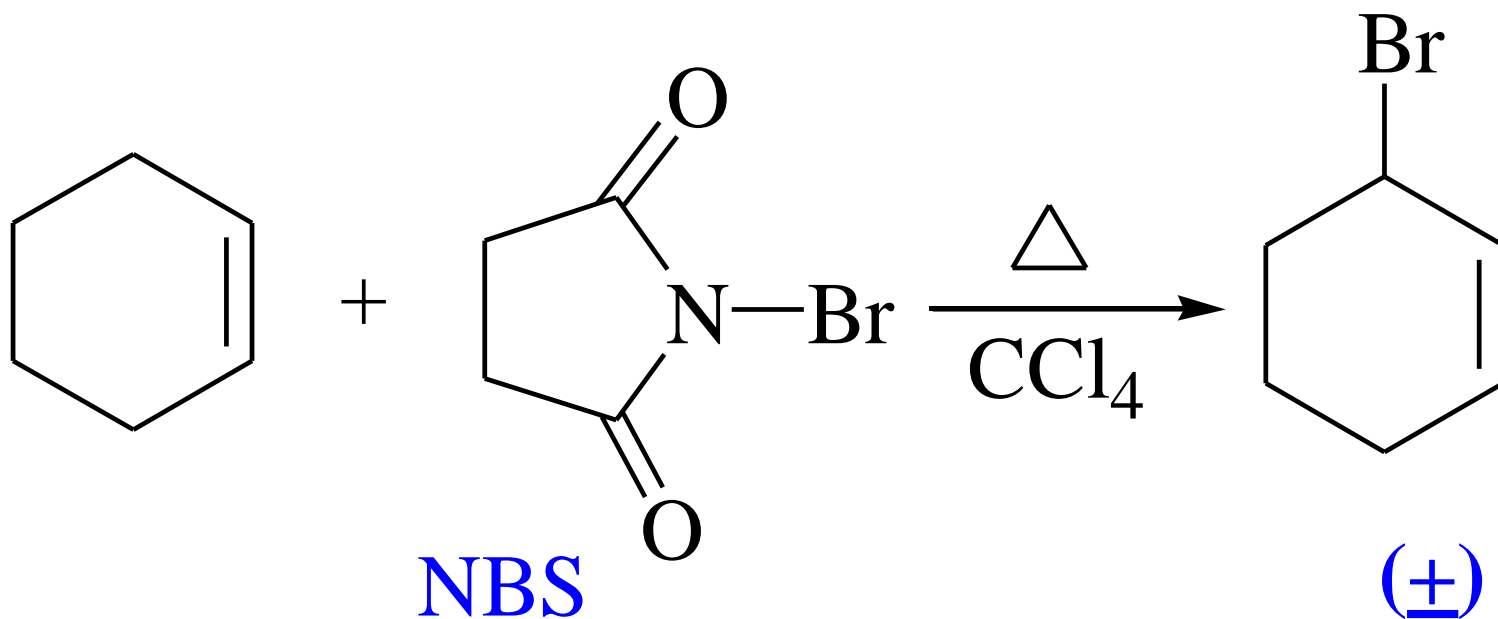
(四) α -氢原子的反应

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





卤化反应

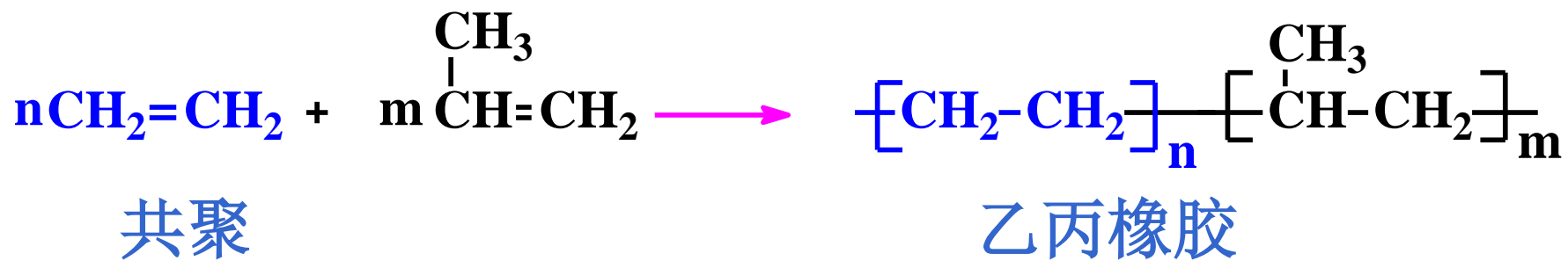
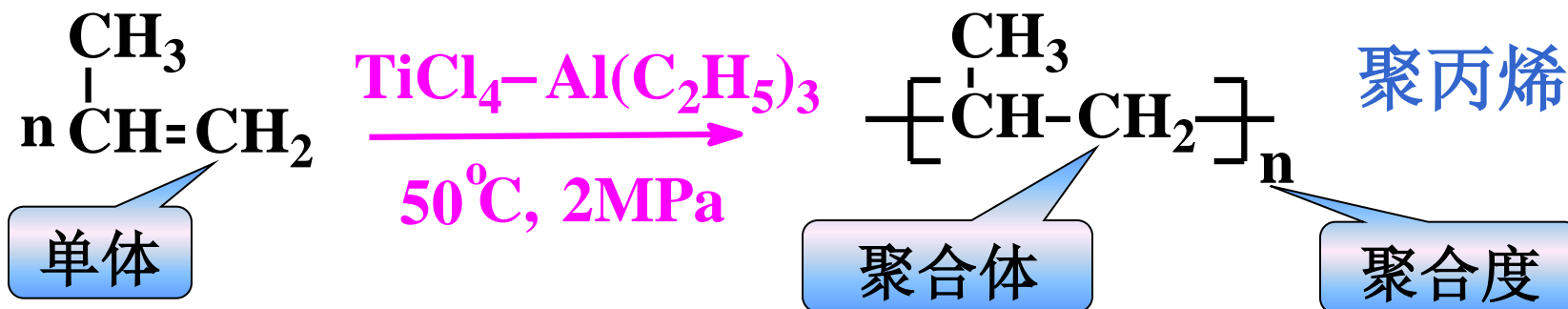


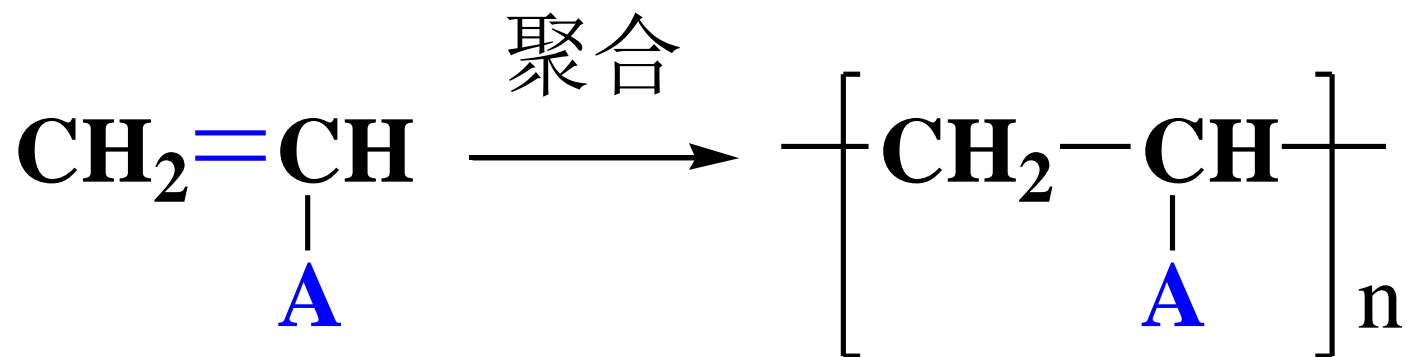
N-溴代丁二酰亚胺



(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大分子。





A = H 聚乙烯

Cl 聚氯乙烯

Ph 聚苯乙烯

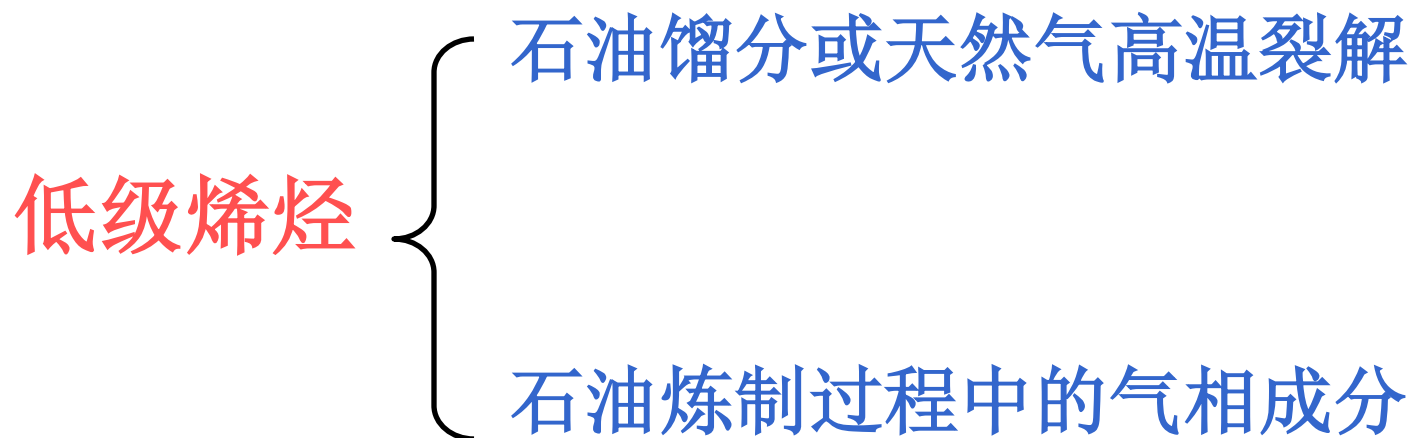
CN 腈纶, 人造羊毛

CH₃ 聚丙烯

OH 聚乙烯醇(维纶)



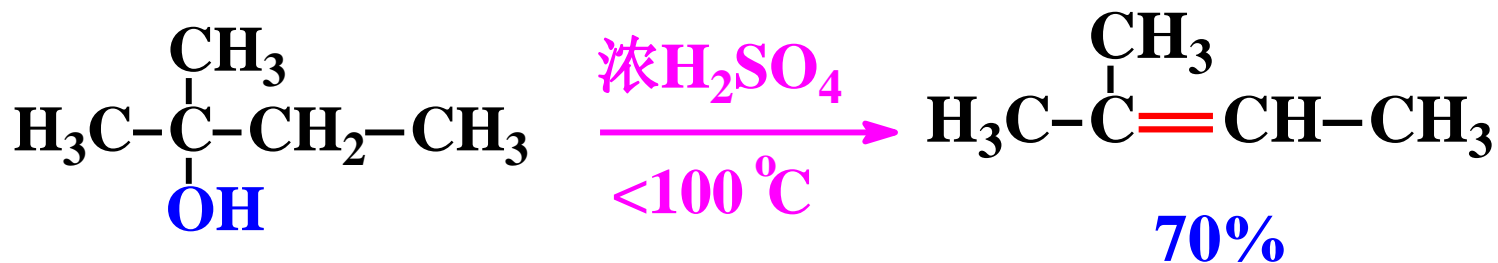
六、烯烃的来源和制法 ($P_{46 \sim 47}$)



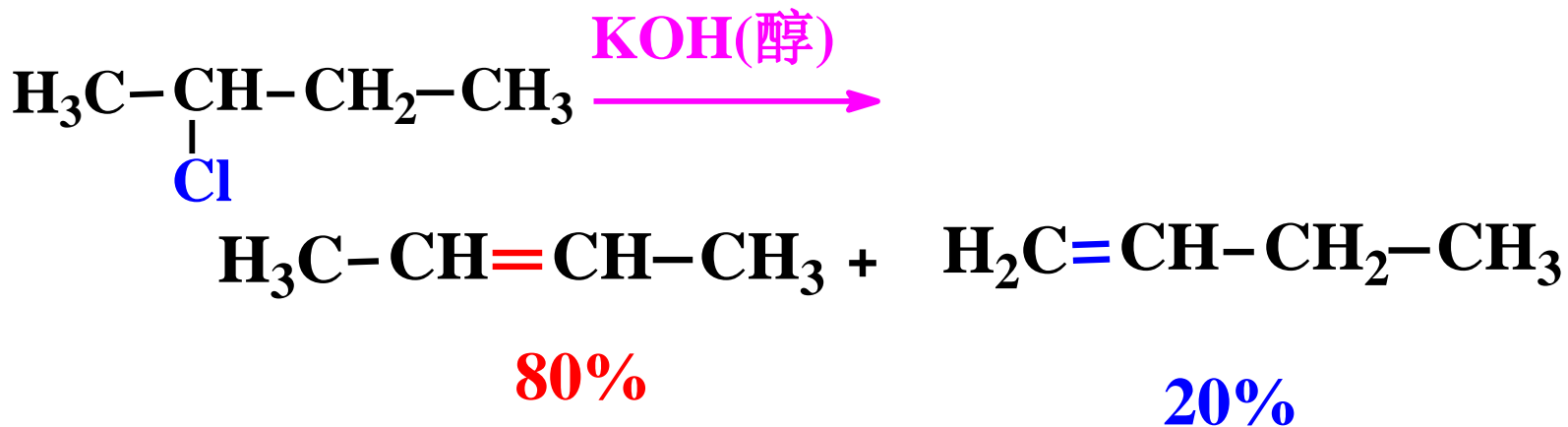


烯烃的实验室制法

1. 醇脱水



2. 卤代烷脱卤化氢





作业

P₆₃ 6; 9;

10 1) ~ 5), 7);

11; 14