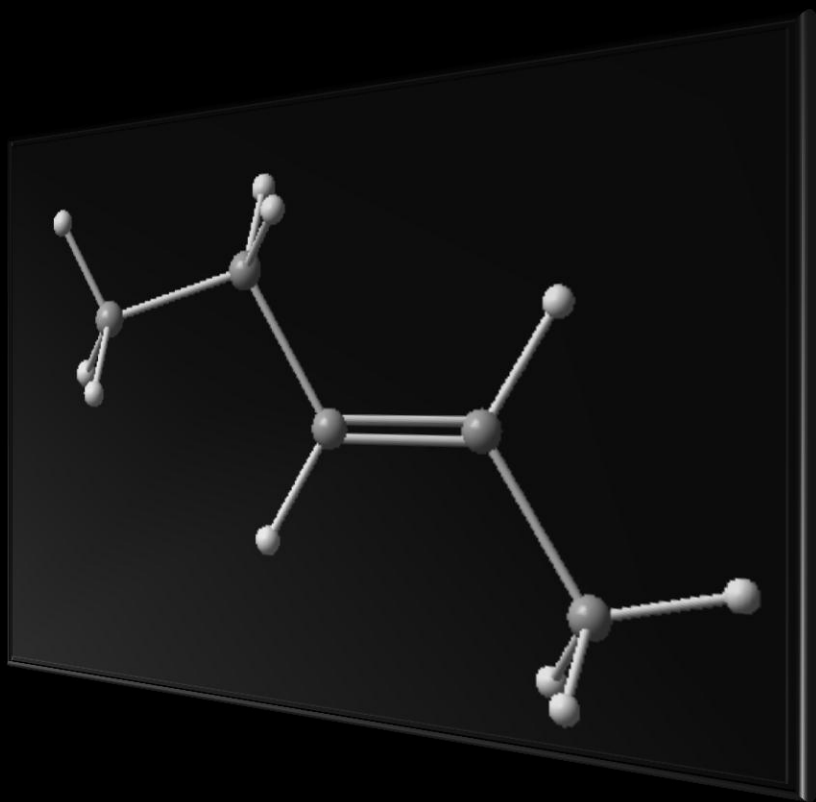


# 有机化学



蓝宇 (Dr. Prof.)  
重庆大学化学化工学院  
联系电话: 186 8080 5840  
电子邮件: LanYu@cqu.edu.cn

# 烯烃



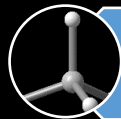
烯烃的结构和命名



烯烃的物理和化学性质



烯烃的亲电加成反应



烯烃的自由基加成反应



烯烃的氧化还原反应



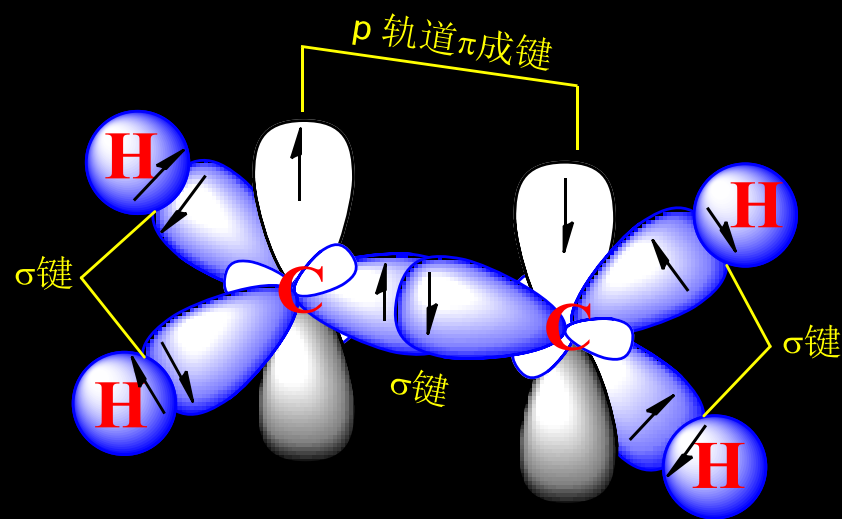
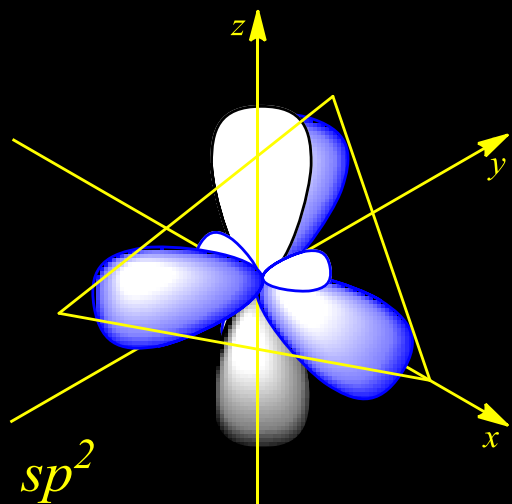
烯烃的 $\alpha$ -卤代和与卡宾反应



烯烃的来源及制备

# 烯烃

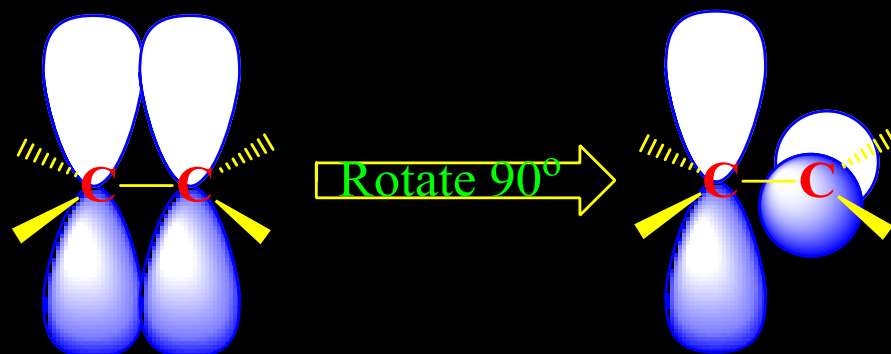
## 烯烃的结构



烯烃( $C_2H_4$ )中的杂化与成键方式

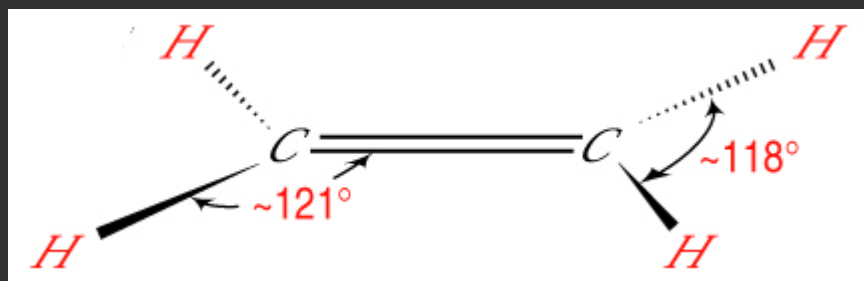
# 烯烃

## 烯烃的结构



一般很难翻转

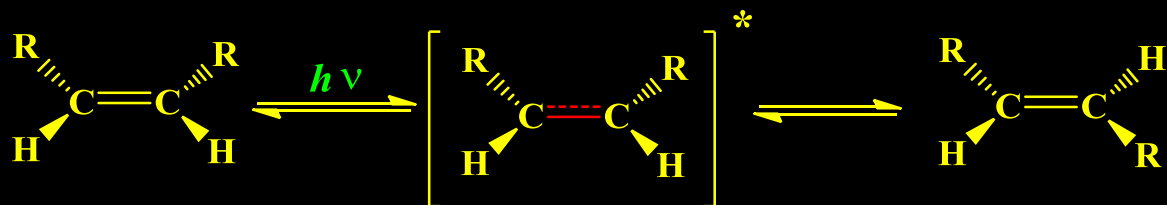
半扭曲型过渡态



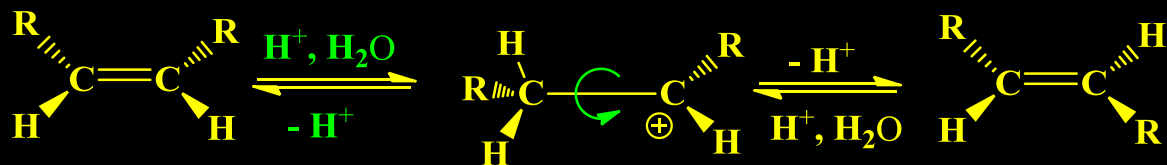
# 烯烃

## 烯烃的结构

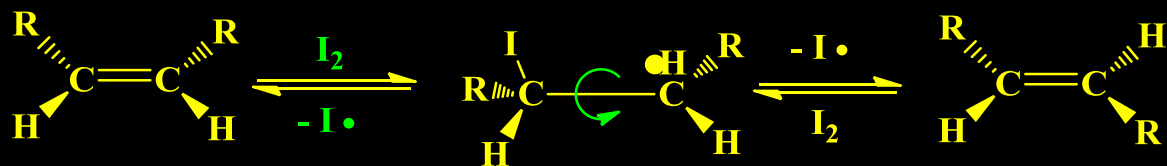
### □ 光引发



### □ 酸作用



### □ 自由基引发

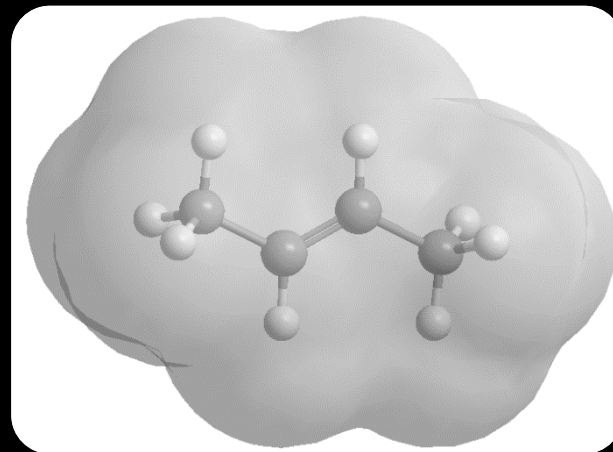
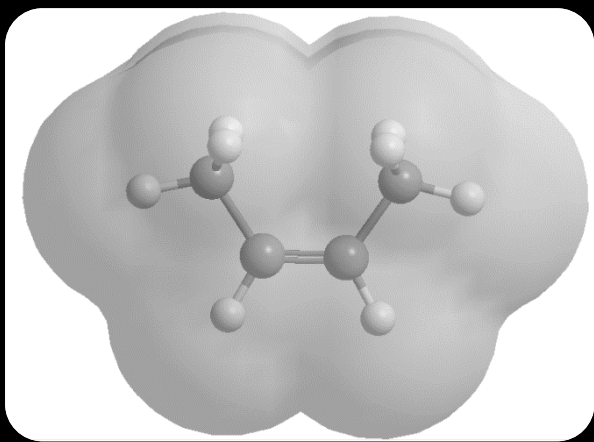
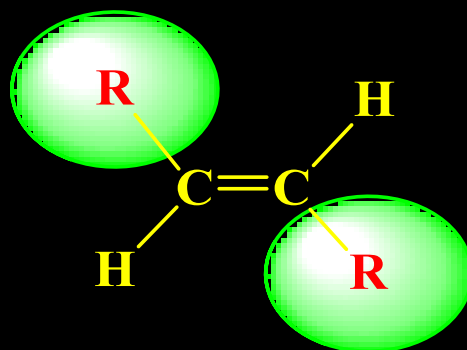
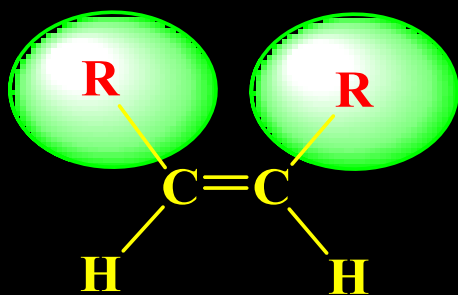


# 烯烃

## 烯烃的结构

反式比顺式稳定

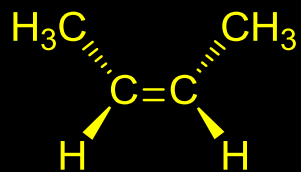
解释：空间位阻



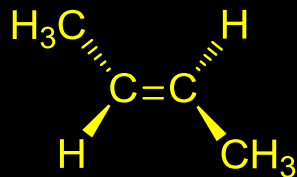
# 烯烃

## 烯烃的命名

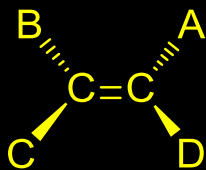
选取含双键的最长链为主链，双键以最小编号



顺  
*cis-*



反  
*trans-*



$A > D$ , 且  $B > C$

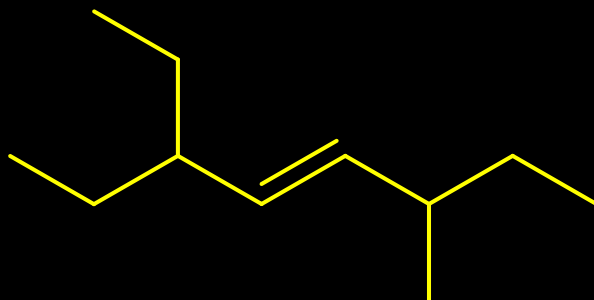
Z 型

$A > D$ , 且  $C > B$

E 型

# 烯烃

## 烯烃的命名



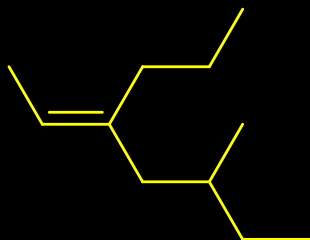
(*E*)-3-甲基-6-乙基-4-辛烯

(*E*)-3-ethyl-6-methyloct-4-ene



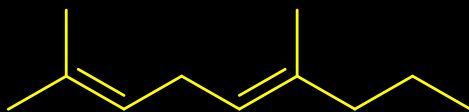
# 烯烃

## 烯烃的命名



(*E*)-3-甲基-5-亚乙基辛烷

(*E*)-5-ethylidene-3-methyloctane

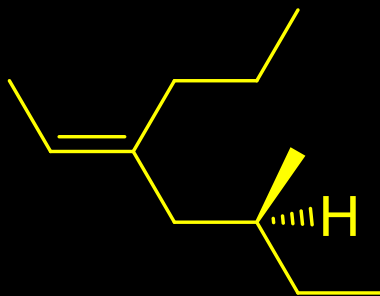


(*E*)-2,6-二甲基-2,5-壬二烯

(*E*)-2,6-dimethylnona-2,5-diene

# 烯烃

## 烯烃的命名



(*5S,2E*)-5-甲基-3-丙基庚烯

(*5S,2E*)-5-methyl-3-propylheptene

# 烯烃

## 烯烃的物理性质

### 熔沸点

$<C_5(g)$ ,  $\geq C_5(l)$

直链烯烃沸点高

Z式异构体沸点高，熔点低

末端烯烃沸点低

### 溶解度

难溶于水，易溶于非极性活弱极性有机溶剂

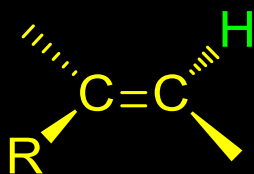
### 相对密度

相对密度小于1

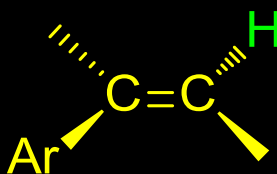
# 烯烃

## 烯烃的谱学性质

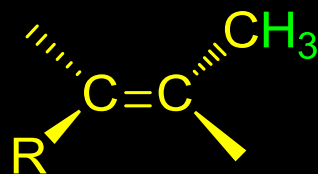
### $^1\text{H}$ -NMR



$\delta \approx 5.2$



$\delta \approx 4.5-6.5$



$\delta \approx 1.7$

### $^{13}\text{C}$ -NMR

$=\text{C} \quad \delta \approx 120$

# 烯烃

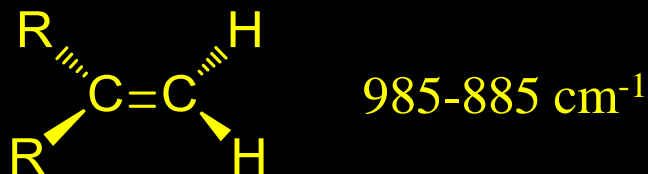
## 烯烃的谱学性质

### IR

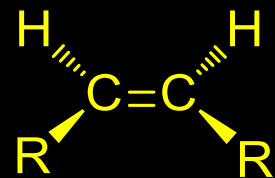
C=C 键伸缩	1680-1620 $\text{cm}^{-1}$
C-H 键伸缩	3100-3010 $\text{cm}^{-1}$

- 共轭体系：C=C伸缩振动移向低波数

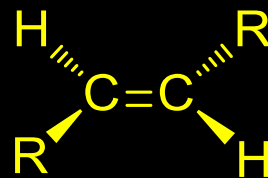
- 端烯：



- 顺/反：



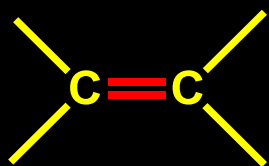
980-965  $\text{cm}^{-1}$



730-650  $\text{cm}^{-1}$

# 烯烃

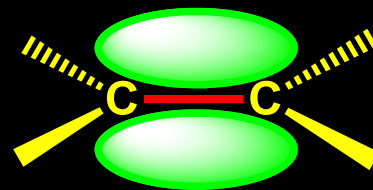
## 烯烃的化学性质



键能:

$\sigma$  键  $\approx 347 \text{ kJ/mol}$

$\pi$  键  $\approx 263 \text{ kJ/mol}$



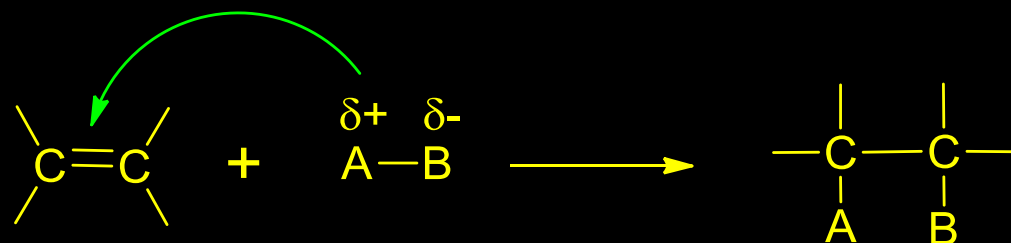
$\pi$  电子结合较松散，易参与反应。是电子供体，有亲核性。

- $\pi$  键活性比  $\sigma$  键大
- 不饱和，可发生加成反应

- 与亲电试剂结合
- 与氧化剂反应

# 烯烃

## 亲电加成反应 (Electrophilic Addition)



**A-B**    卤素:  $X_2$

无机酸:  $HX$ ,  $HOX$ ,  $H_2SO_4$

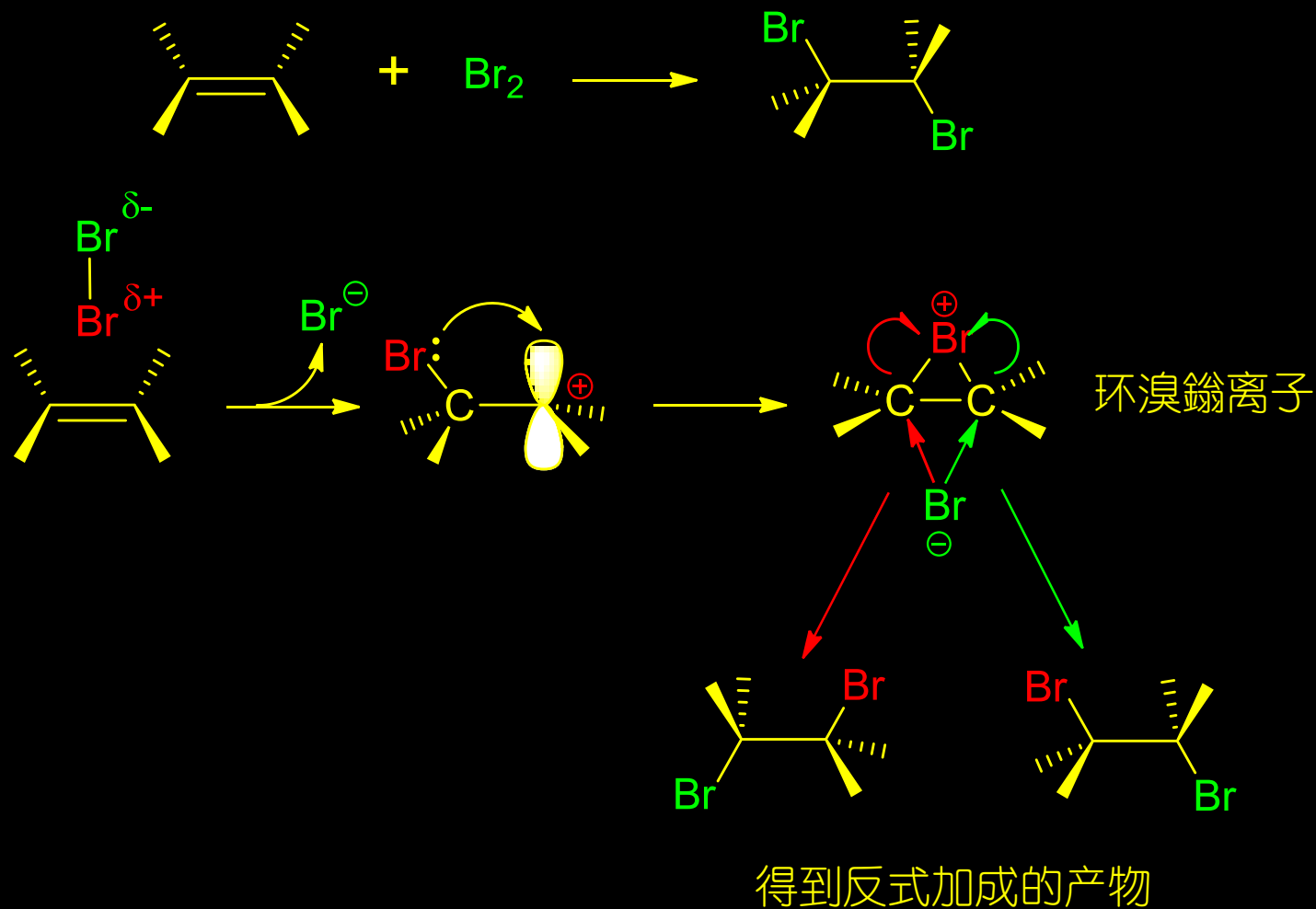
有机酸

缺电子试剂:  $H_6B_2$

“亲电”，因为决速步为亲电过程

# 烯烃

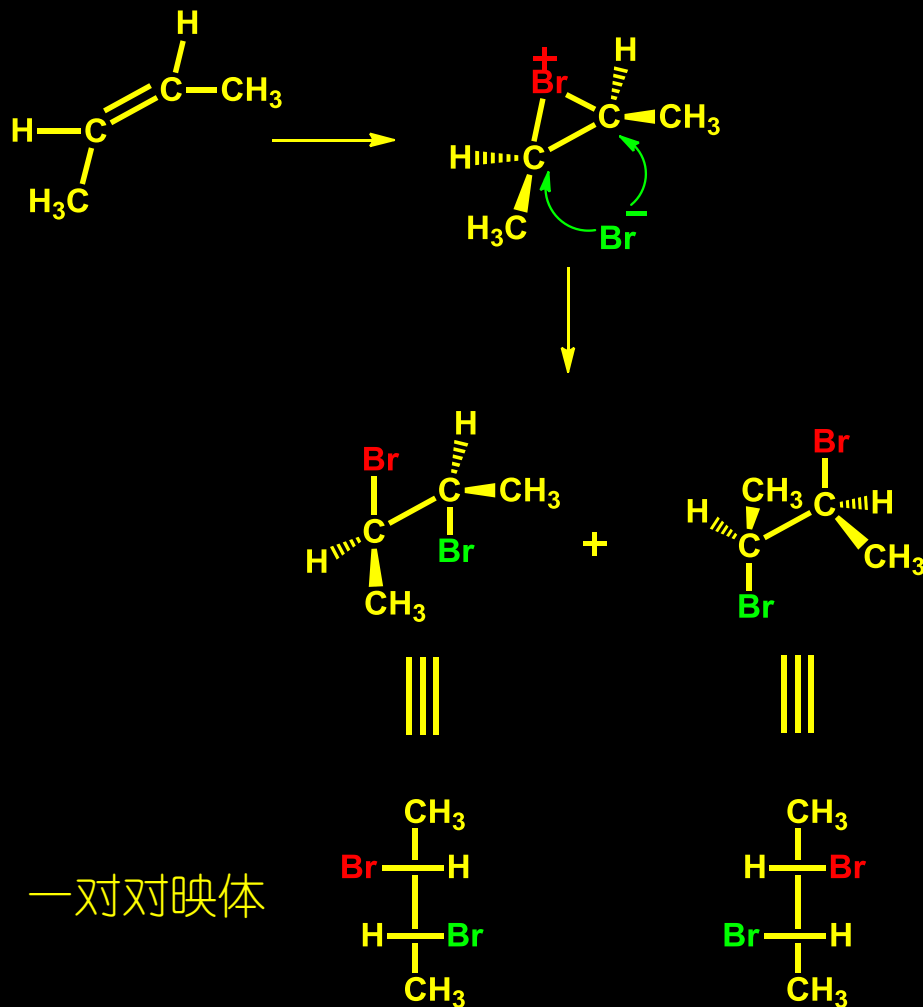
## 卤素 ( $X_2$ ) 的加成反应





# 烯烃

## 卤素 (X<sub>2</sub>) 的加成反应



# 烯烃

## HA 的加成反应



HA: HX

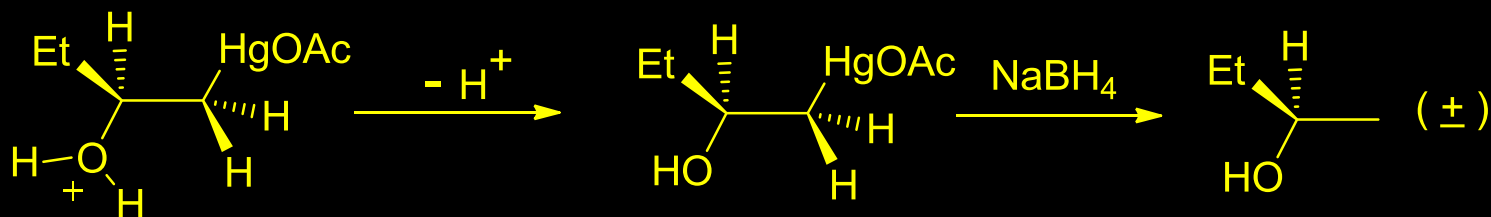
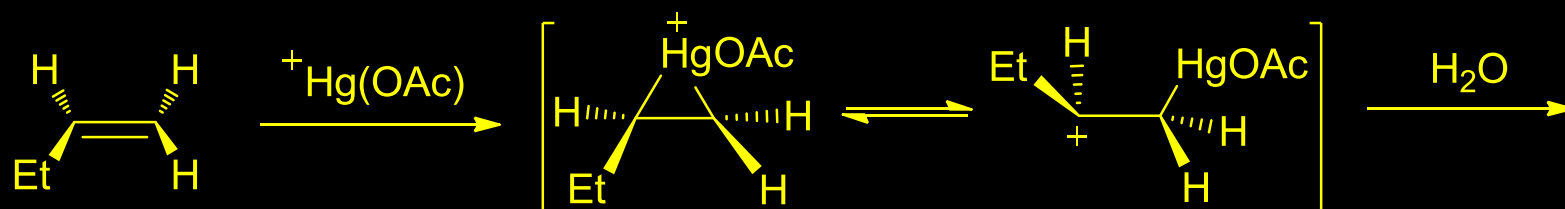
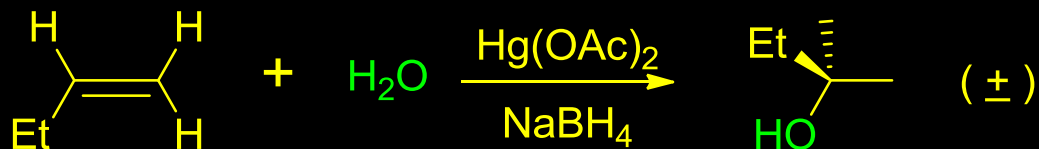
H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O / H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

有机酸、醇、酚、H<sup>+</sup>

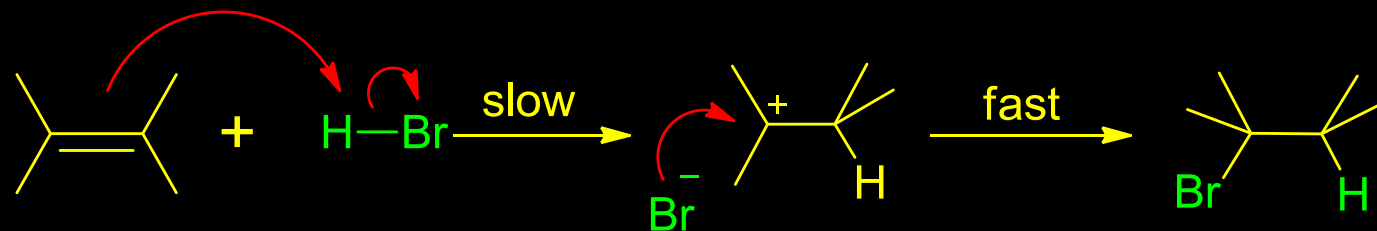
# 烯烃

## 烯烃水合反应

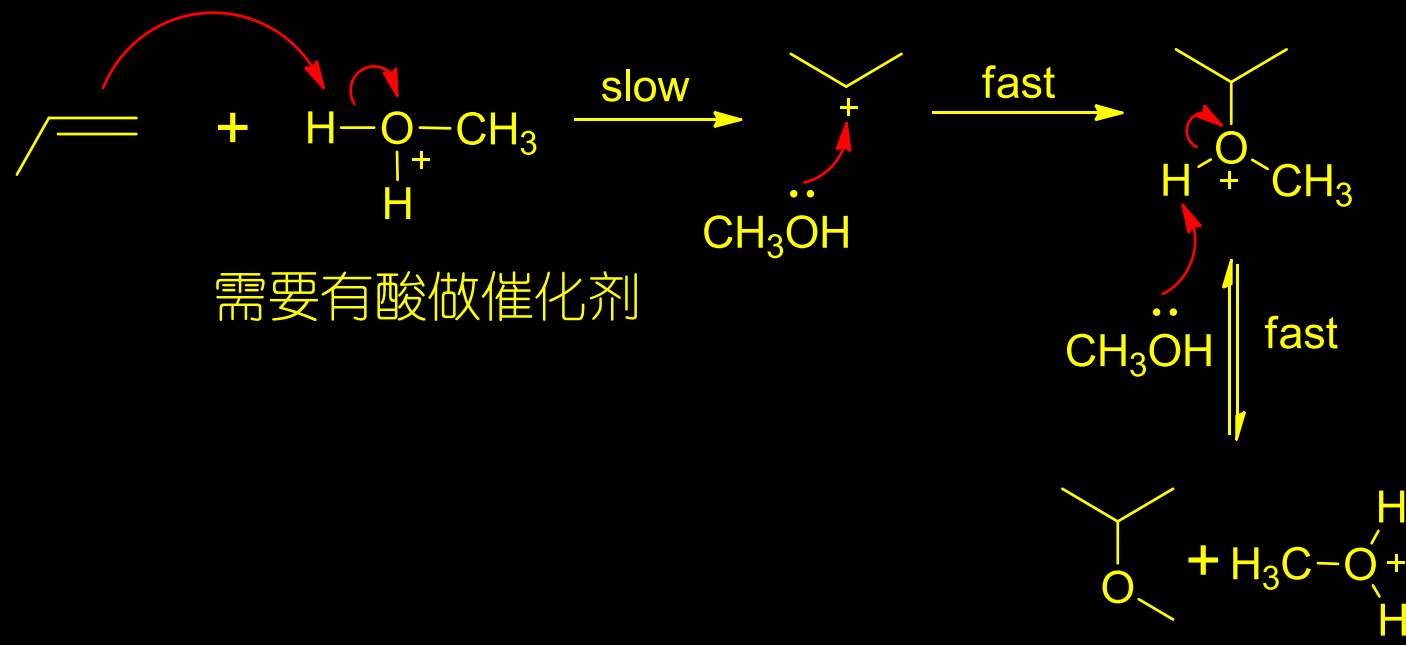


# 烯烃

## 与HBr的反应

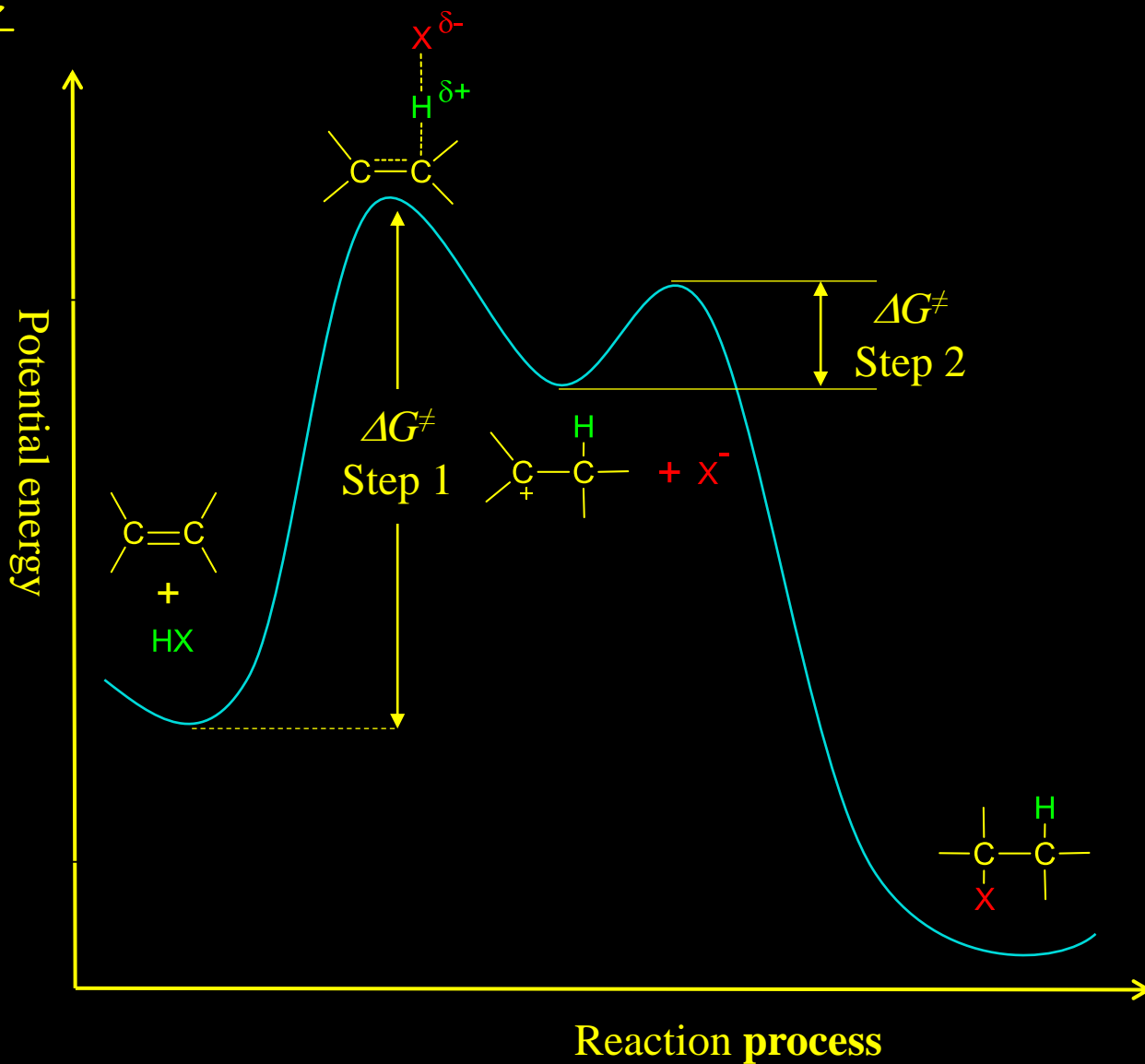


## 酸催化下与醇的反应



# 烯烃

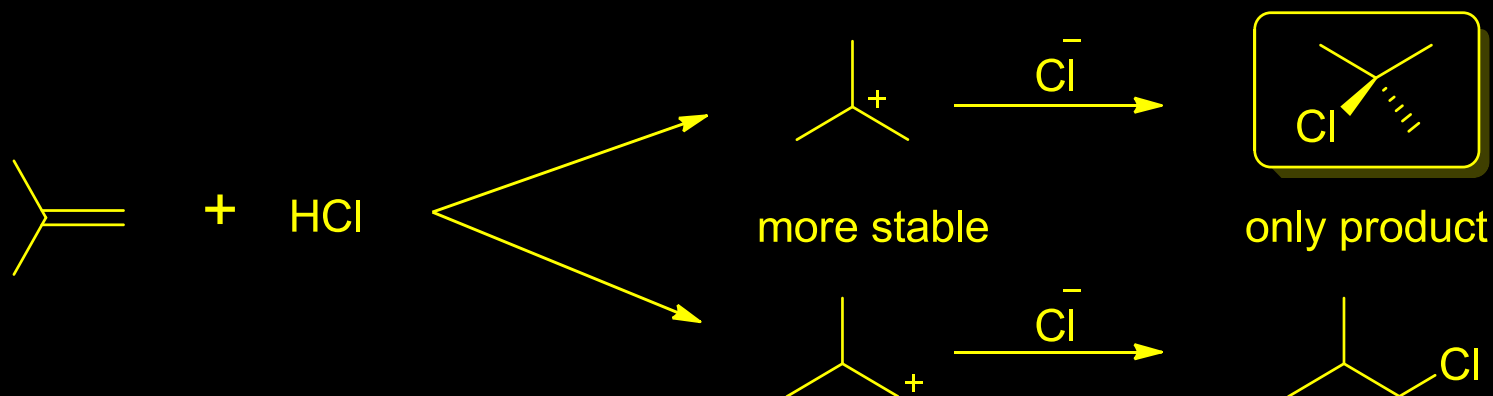
## 碳正离子



# 烯烃

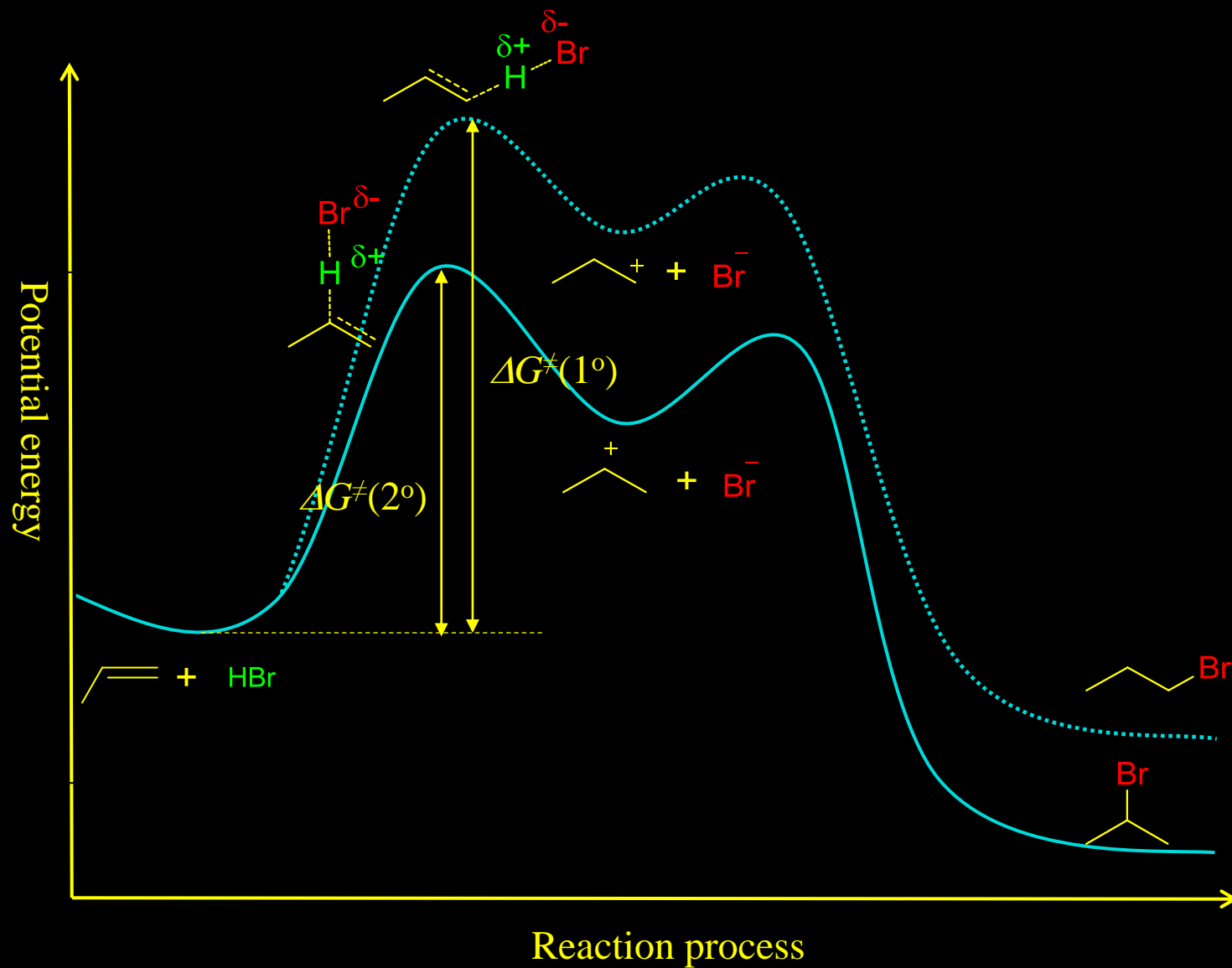
## 马氏规则 (Markovnikov's rule)

卤化氢等极性试剂与不对称烯烃的离子型加成反应中，试剂的氢原子加在含氢较多的双键碳上，卤素或其它原子及基团加在含氢较少的双键碳原子上。



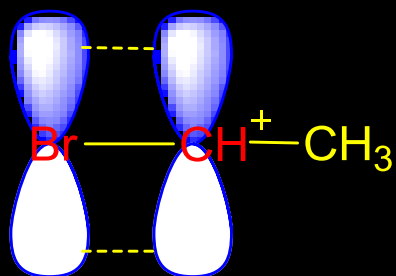
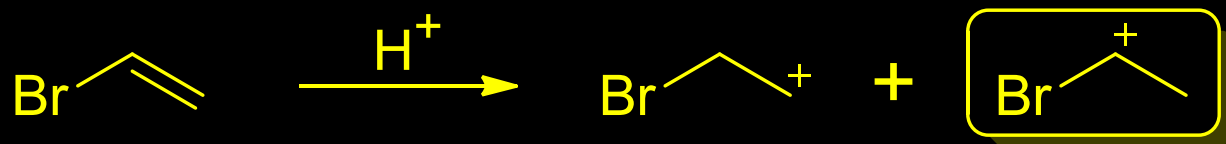
马氏规则的关键：生成稳定的碳正离子！

# 烯烃



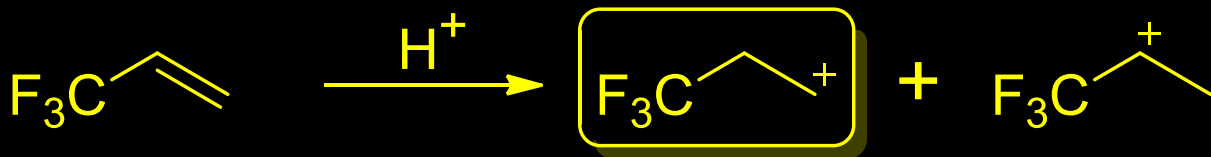
# 烯烃

## 共轭效应



p-p共轭及 $\sigma$ -p超共轭

## 电子效应

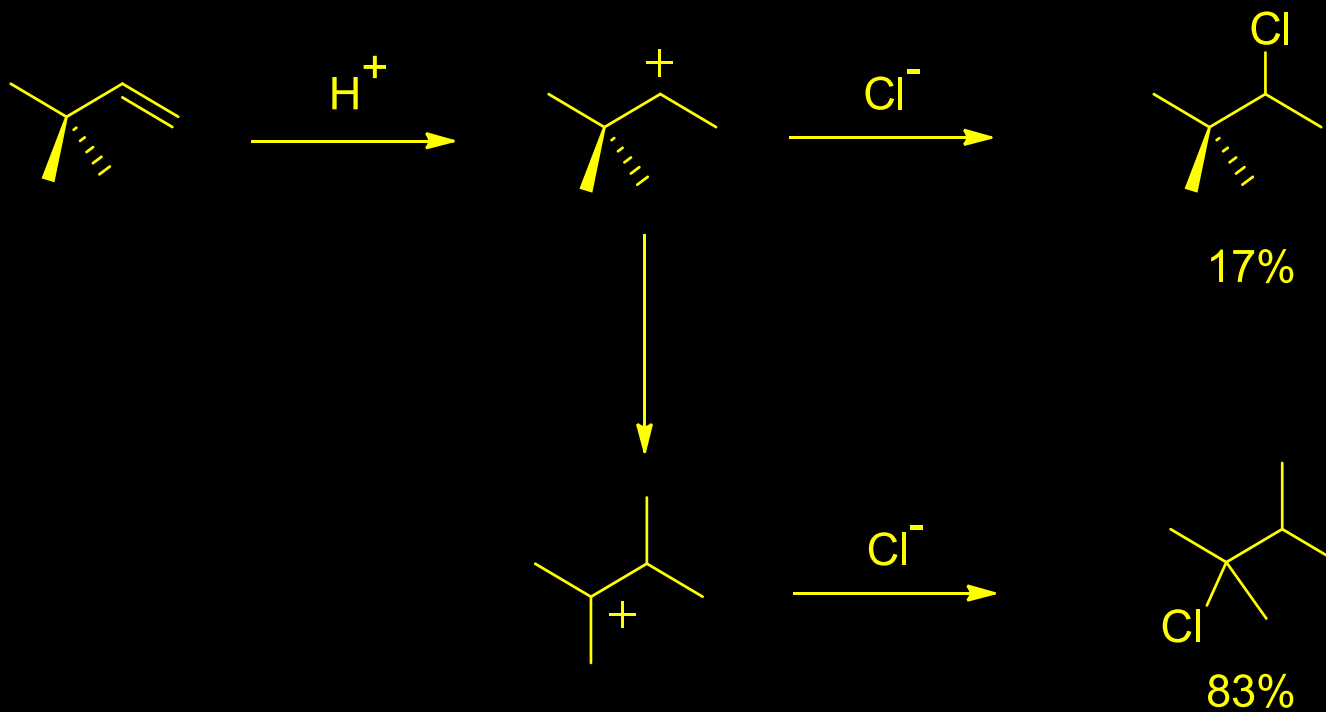


$\text{CF}_3$ 吸电子



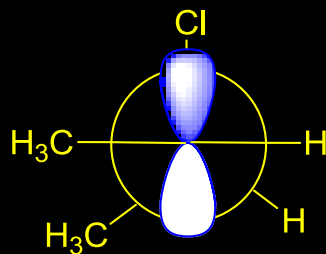
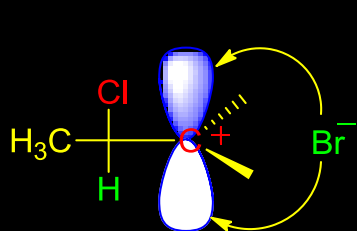
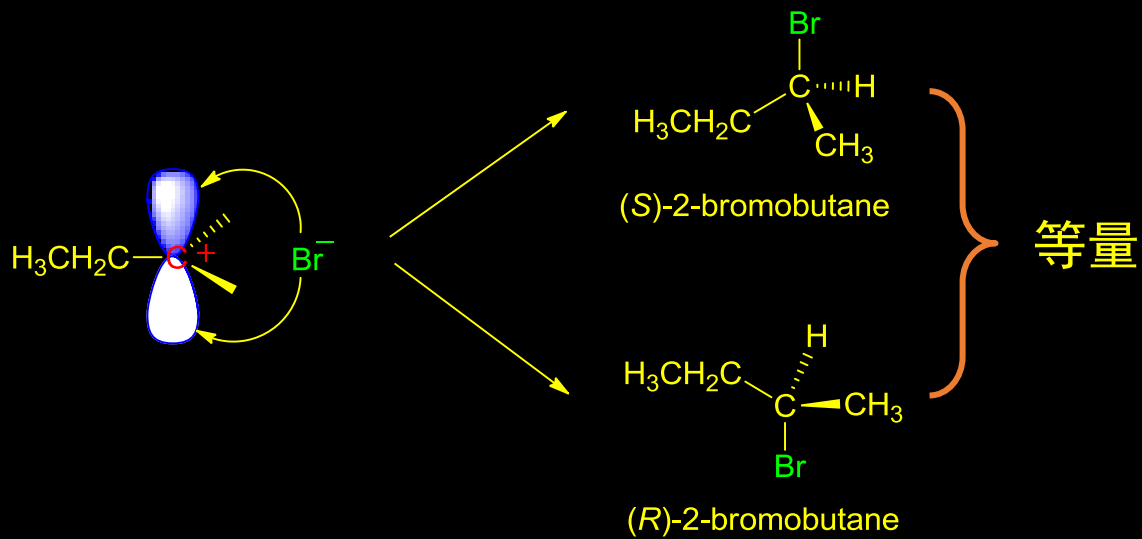
# 烯烃

## 碳正离子重排



# 烯烃

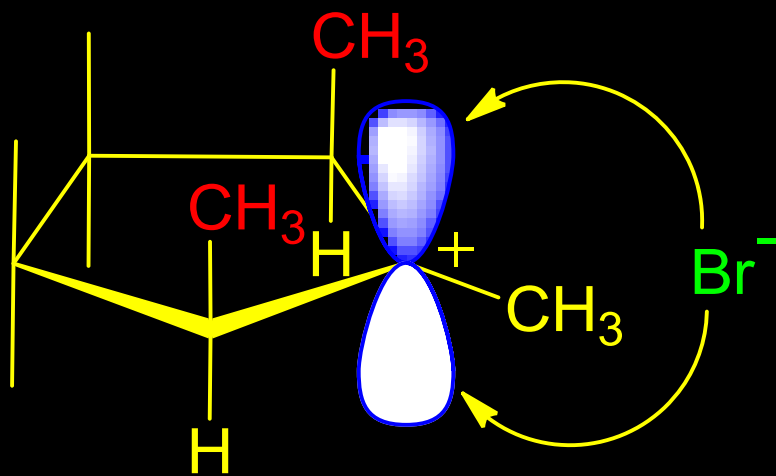
## 立体选择性



不等量

# 烯烃

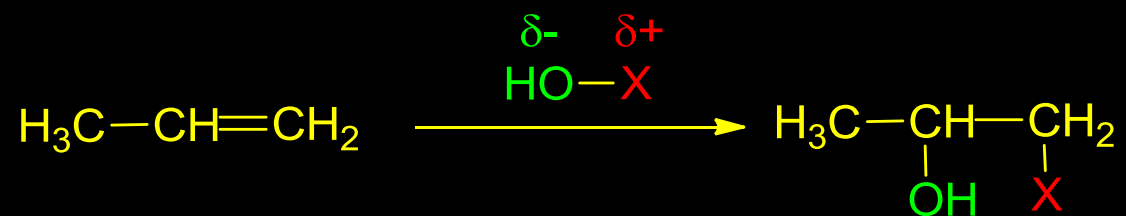
## 立体选择性



不等量

# 烯烃

## 与HOX的反应



试剂中带部分正电荷的部分加在含氢较多的双键碳原子上。

# 烯烃

## 与 $B_2H_6$ 的反应

B外层3个电子 }  
H外层1个电子 }  $B_2H_6$  共12个电子



三中心两电子键

电负性:

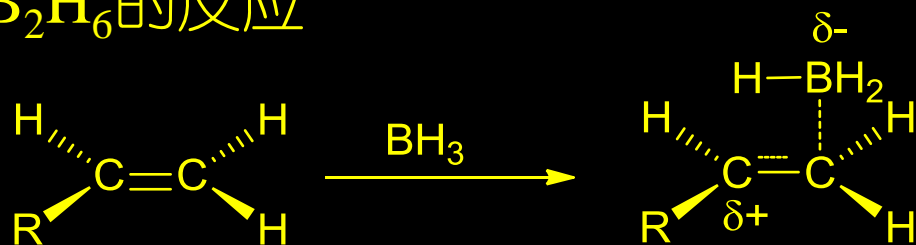
B: 2.0

H: 2.2

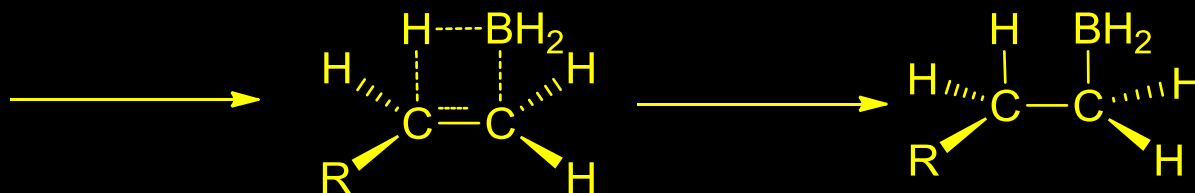
带部分正电荷  
亲电中心

# 烯烃

## 与 $B_2H_6$ 的反应



进攻空间位阻较小的碳



四中心过渡态

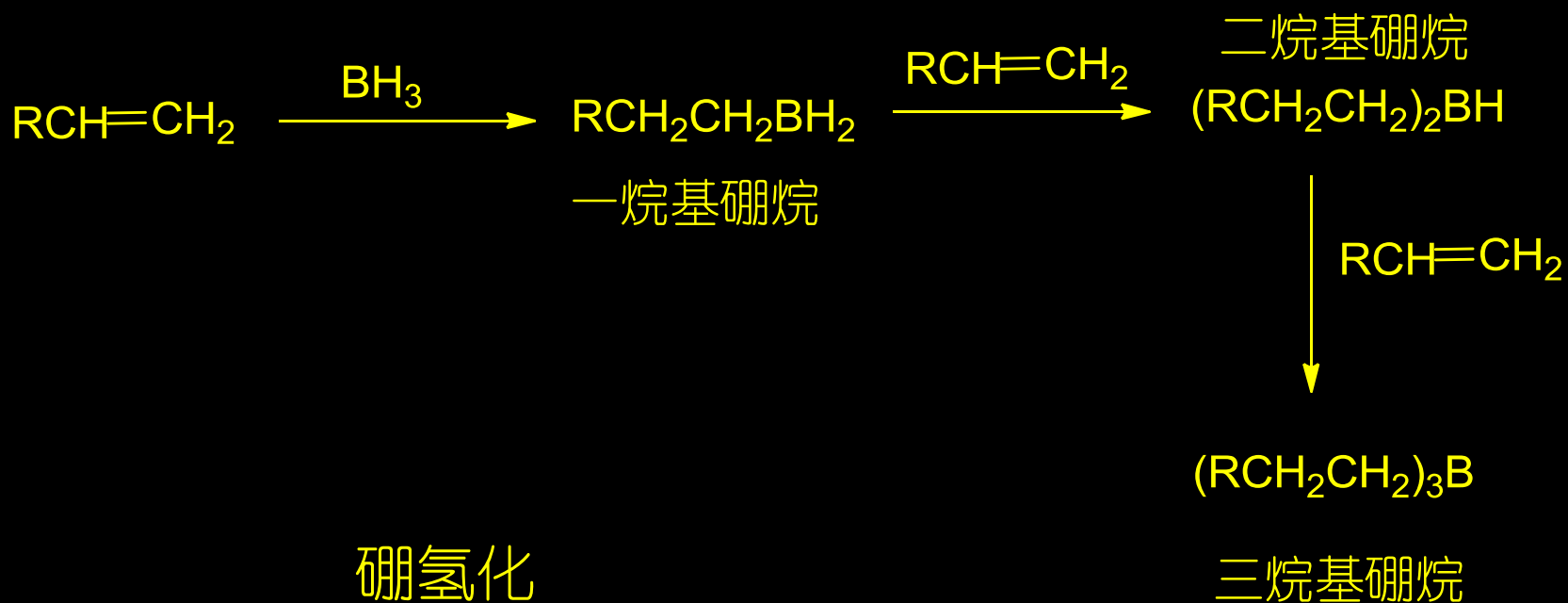
一烷基硼烷

立体选择性：顺式加成

区域选择性：B原子加在含氢较多的碳原子上（位阻较小的碳原子上）

# 烯烃

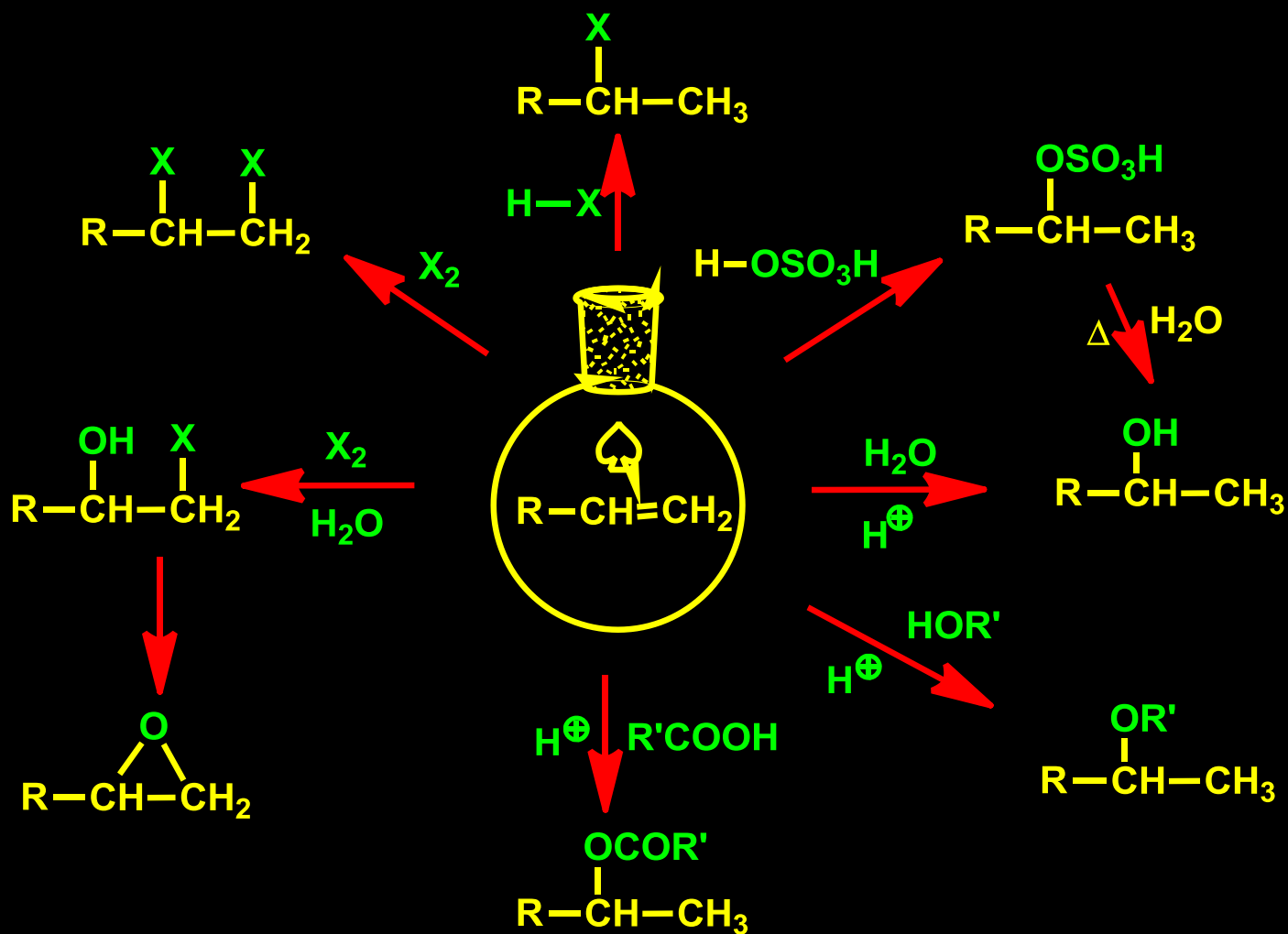
## 与 $B_2H_6$ 的反应



硼氢化

# 烯烃

## 烯烃亲电加成反应小结

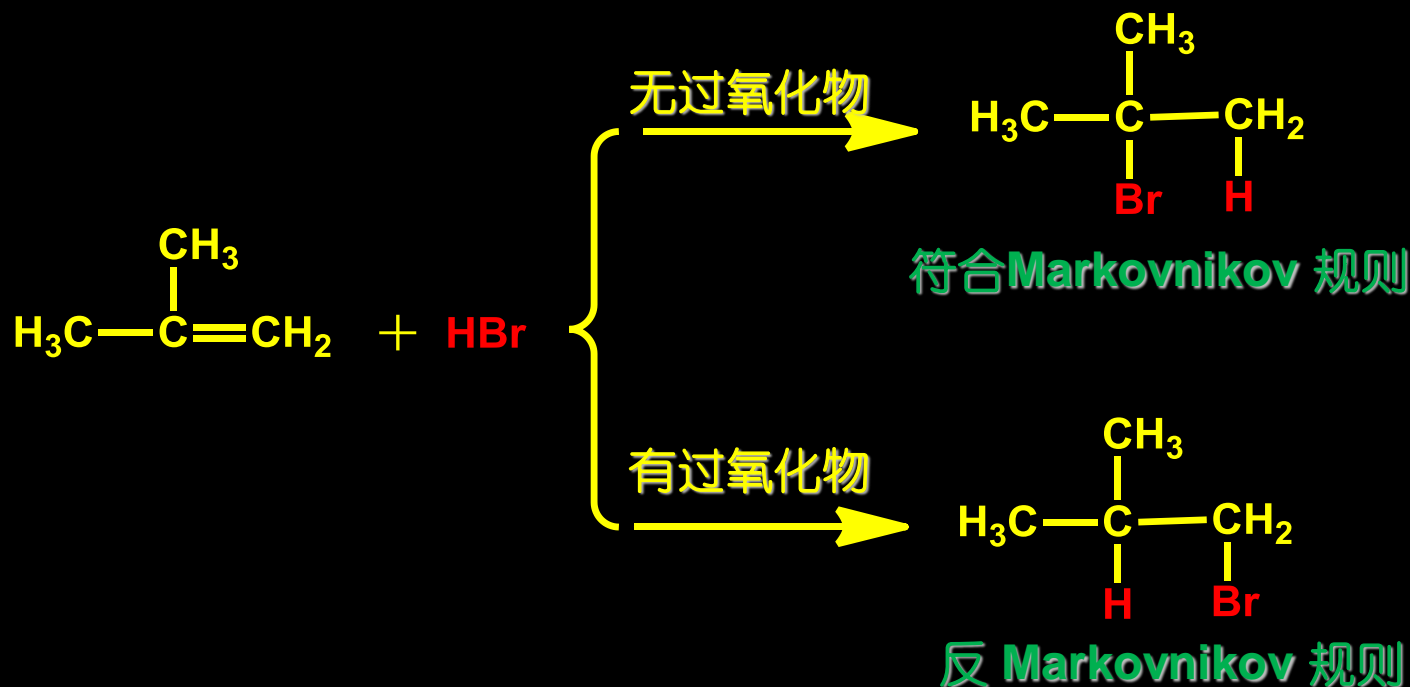




# 烯烃

## 自由基加成反应 (Free Radical Addition)

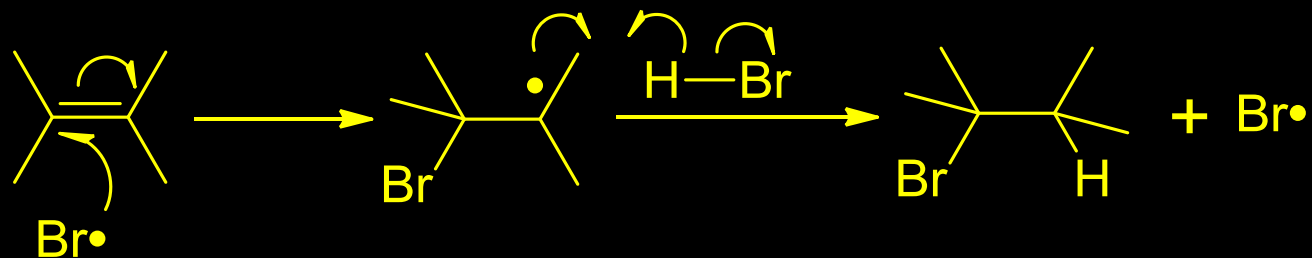
➤ Kharasch发现过氧化效应 (1933年)



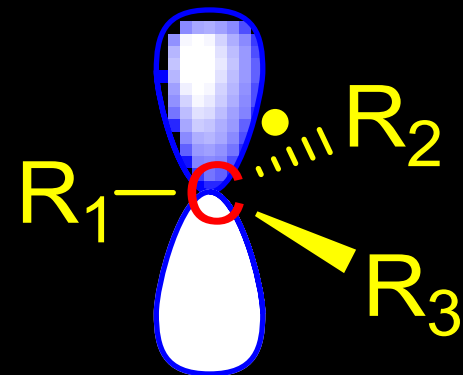
加 HCl 和 HI 无过氧化效应

# 烯烃

## 自由基加成反应 (Free Radical Addition)



选择性来源：生成较稳定的自由基



# 烯烃

## 催化氢化（还原）



Cat.: Homogenous catalyst（均相催化剂）：

eg:  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}]_3\text{RhCl}$  Wilkison Catalyst

Heterogenous catalyst（异相催化剂）：

eg: Pt, Pd /  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$

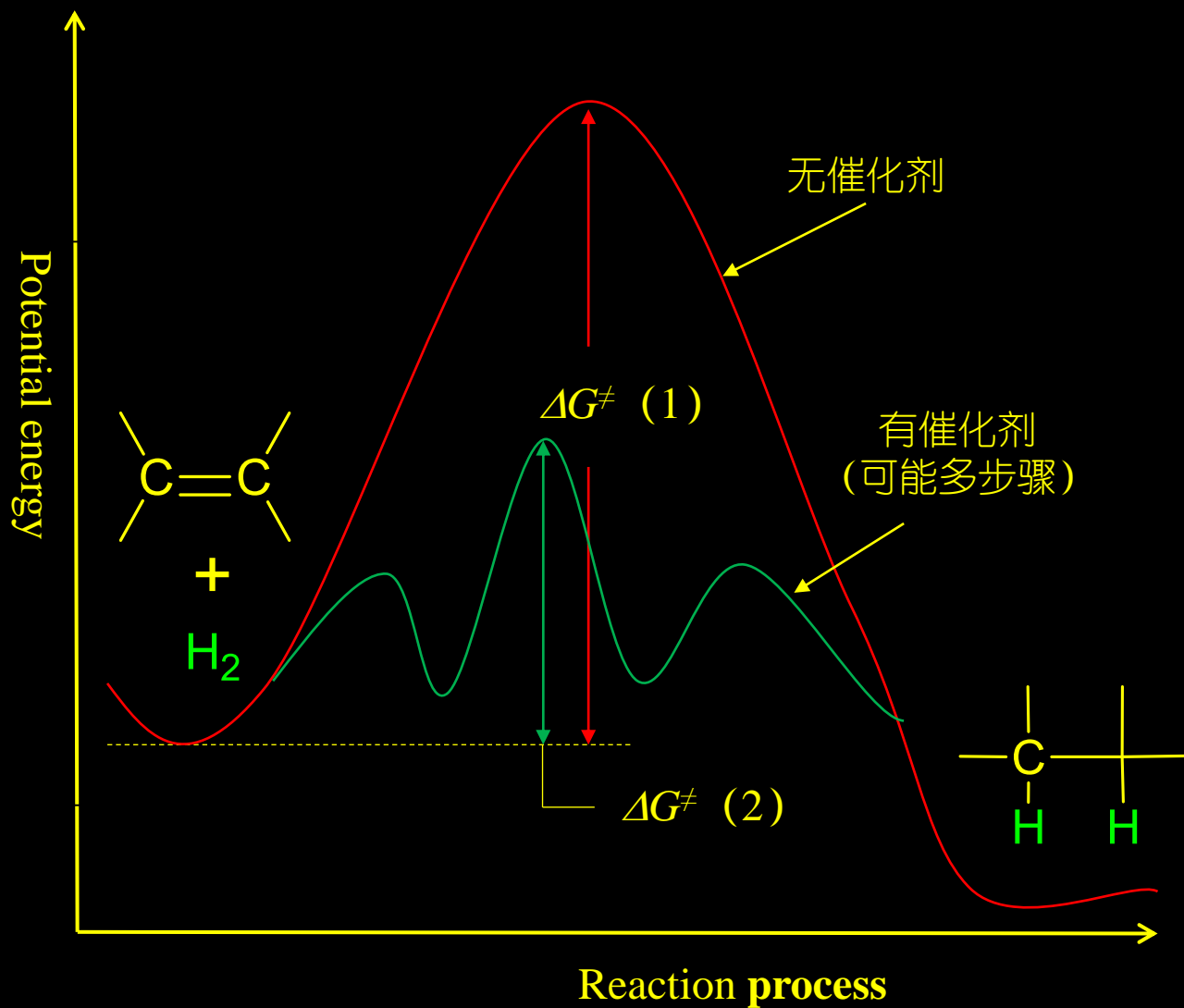
eg: Raney Ni:



主要顺式加氢

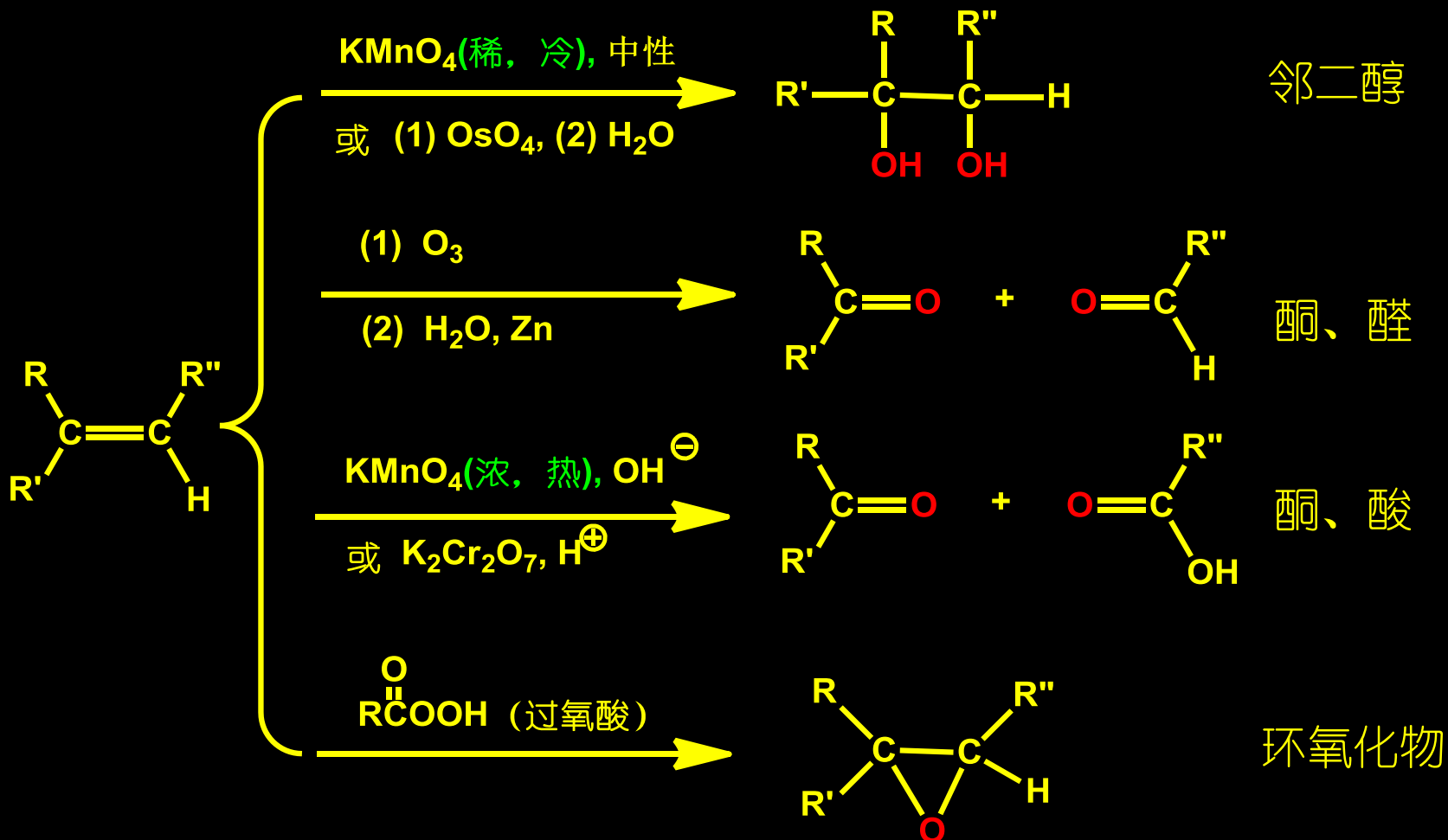
# 烯烃

## 催化氢化 (还原)



# 烯烃

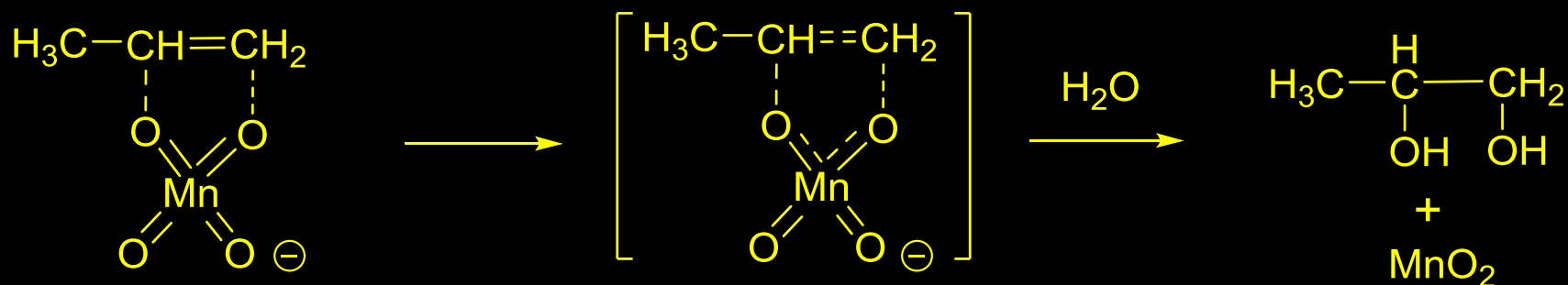
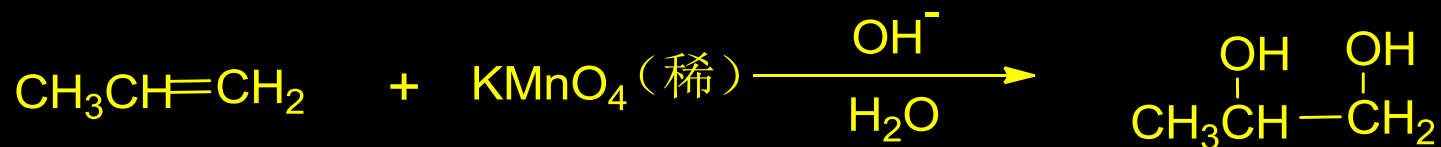
## 烯烃的氧化反应



# 烯烃

## 烯烃的氧化反应

### 碱性KMnO<sub>4</sub>氧化

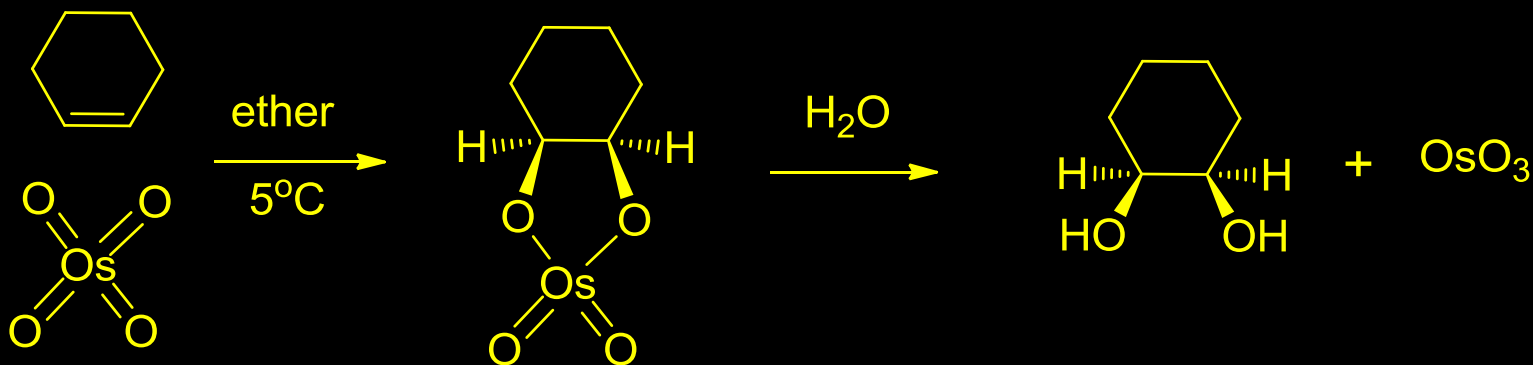


顺式加成水解得到顺式连二醇

# 烯烃

## 烯烃的氧化反应

### OsO<sub>4</sub>氧化



#### □ 与KMnO<sub>4</sub>比较

在有机溶剂中反应

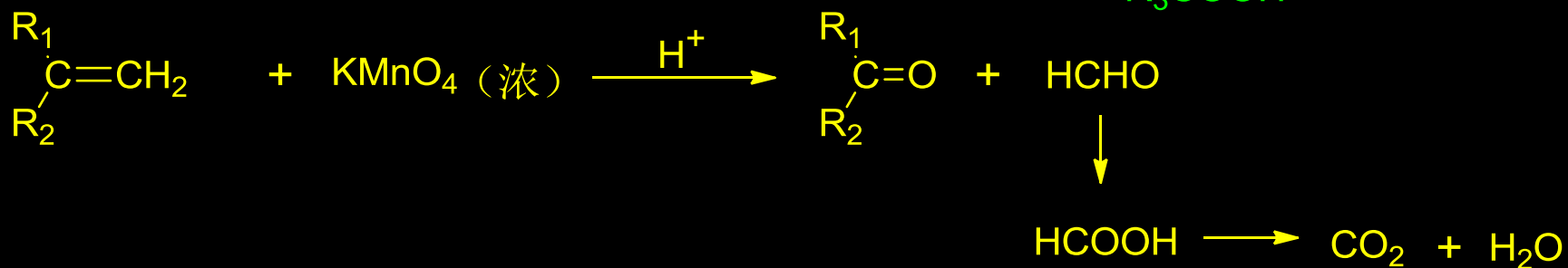
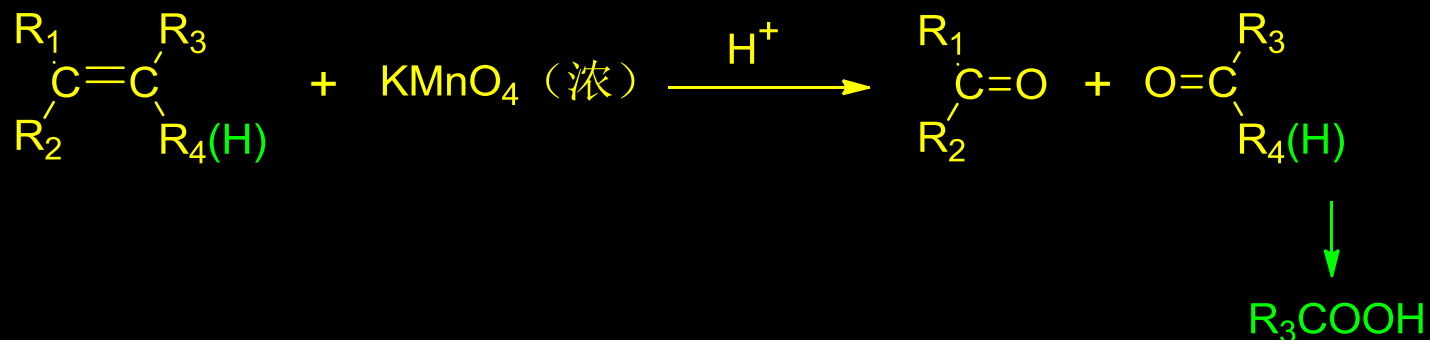
反应条件易控制

成本高

# 烯烃

## 烯烃的氧化反应

### 酸性KMnO<sub>4</sub>氧化

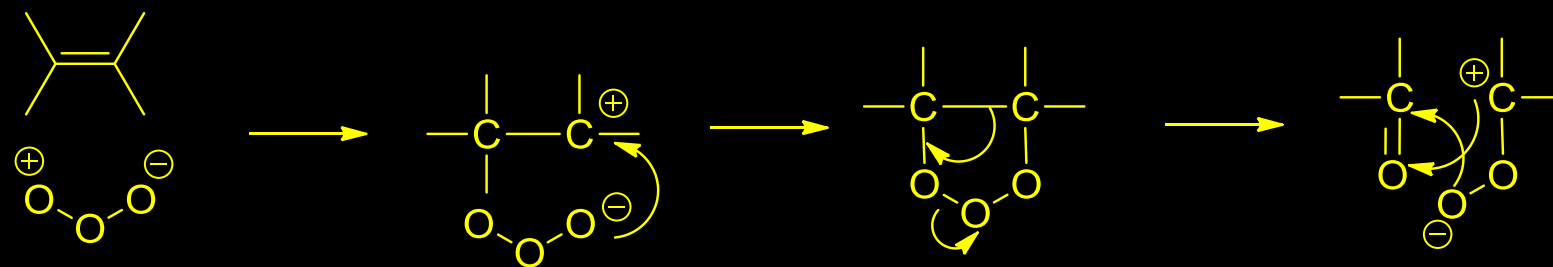
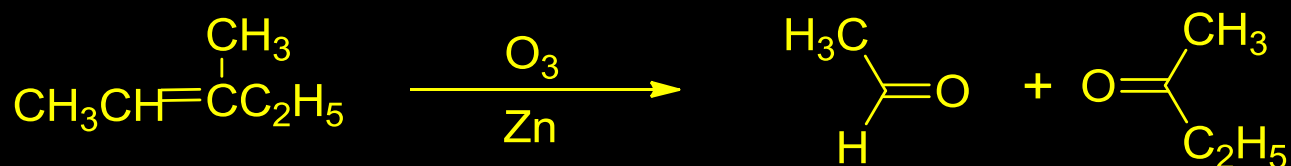




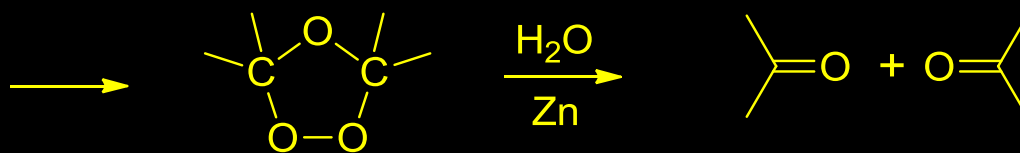
# 烯烃

## 烯烃的氧化反应

### 臭氧氧化



一级臭氧化物



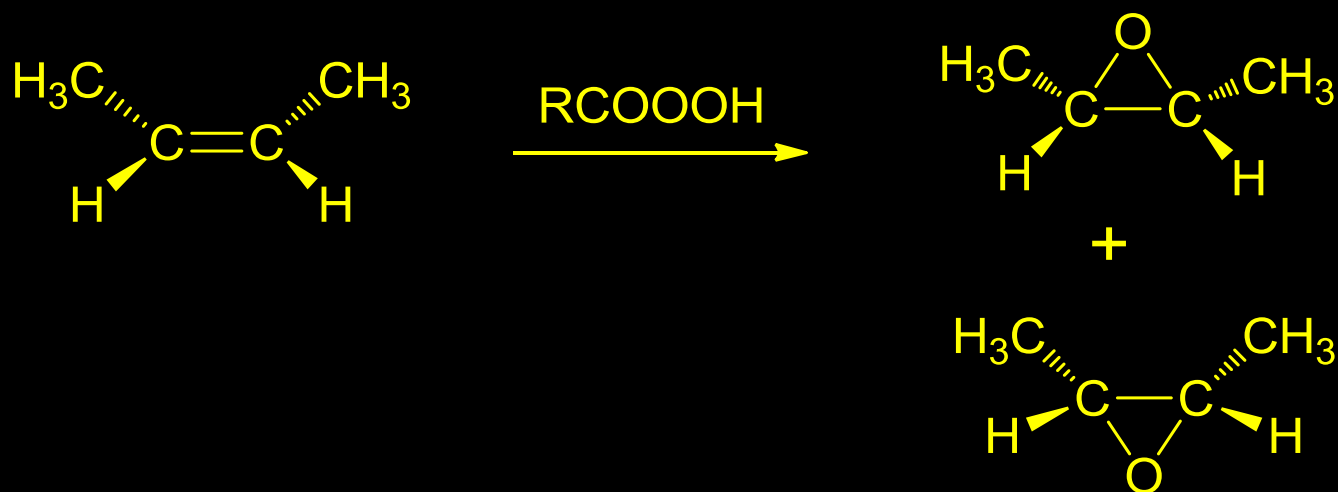
二级臭氧化物

忌干燥，易爆

# 烯烃

## 烯烃的氧化反应

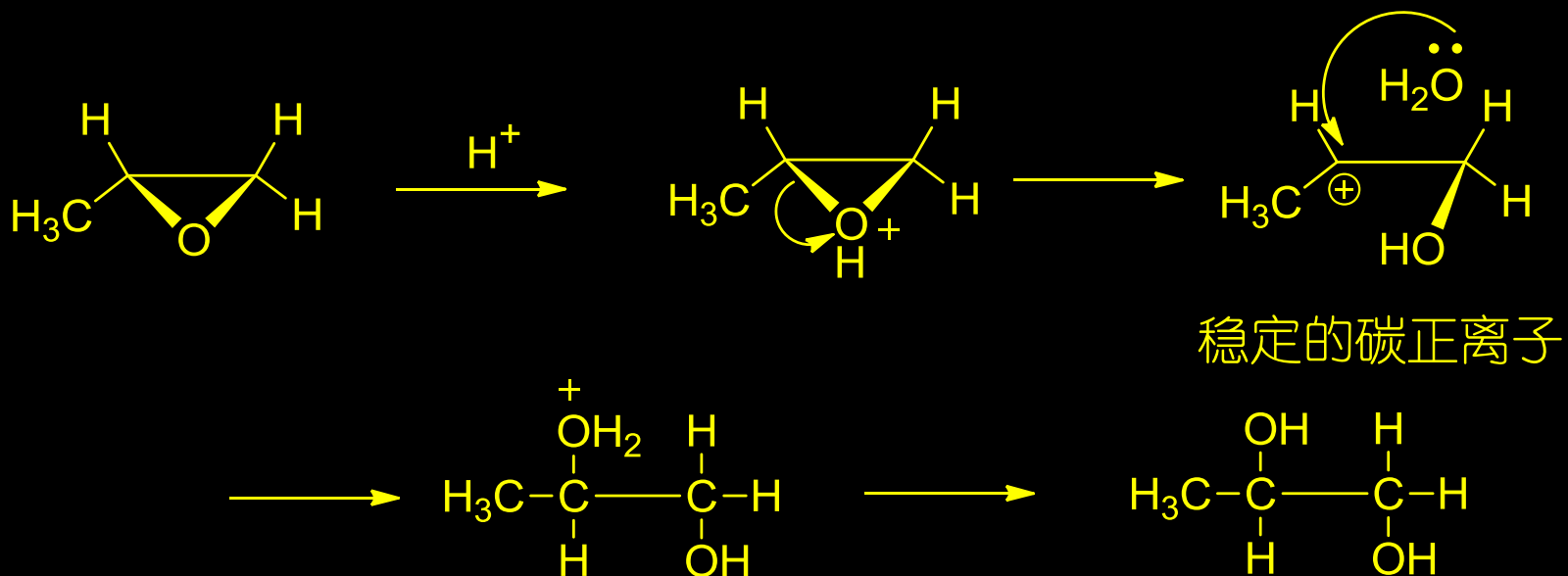
### 环氧化



顺式加成，立体专一

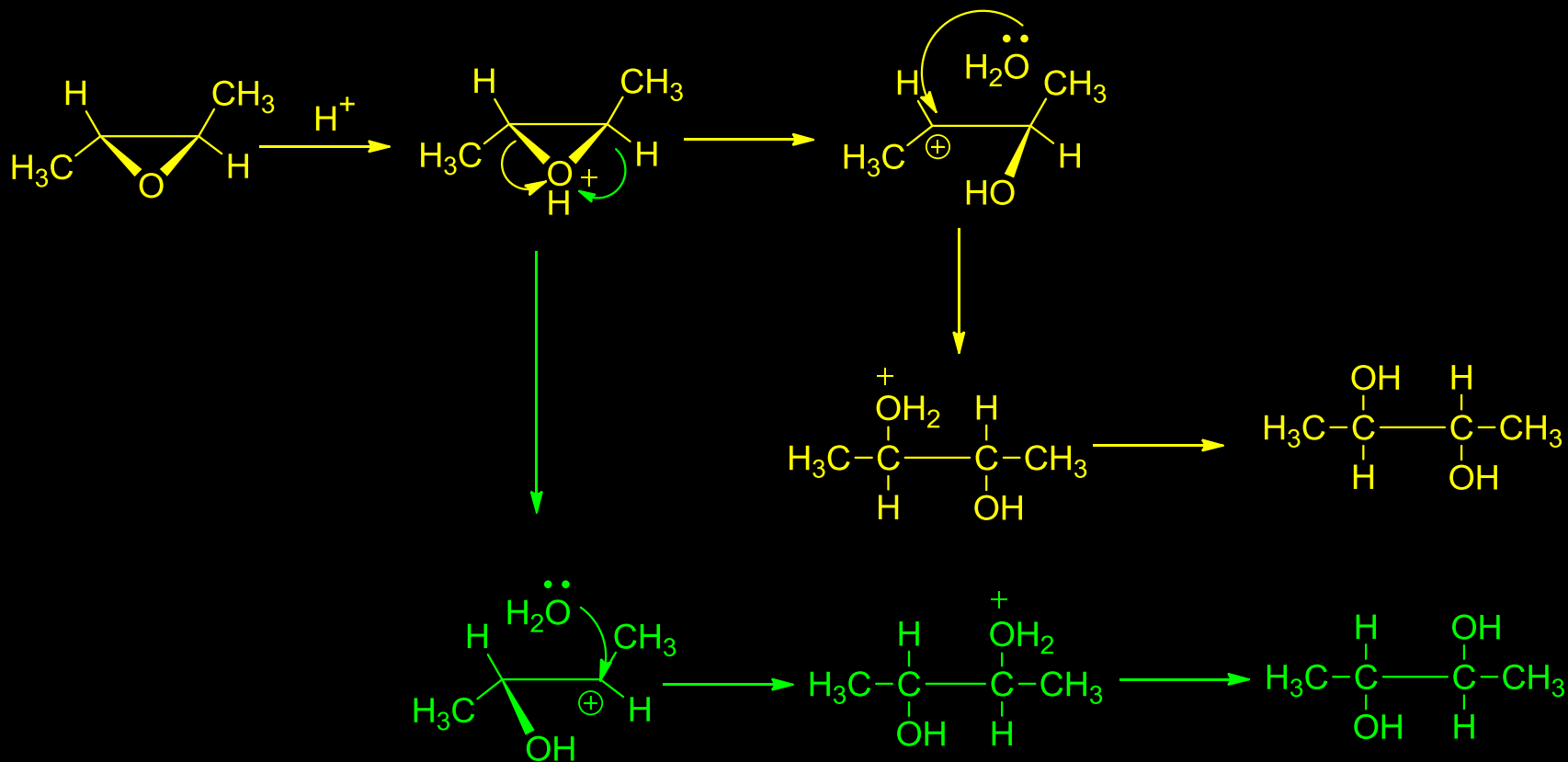
# 烯烃

## 酸性介质水解



# 烯烃

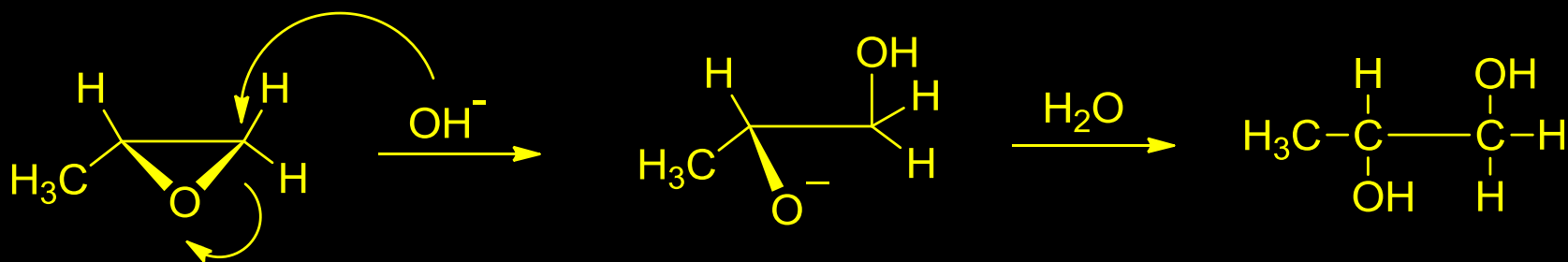
## 酸性介质水解



对映体

# 烯烃

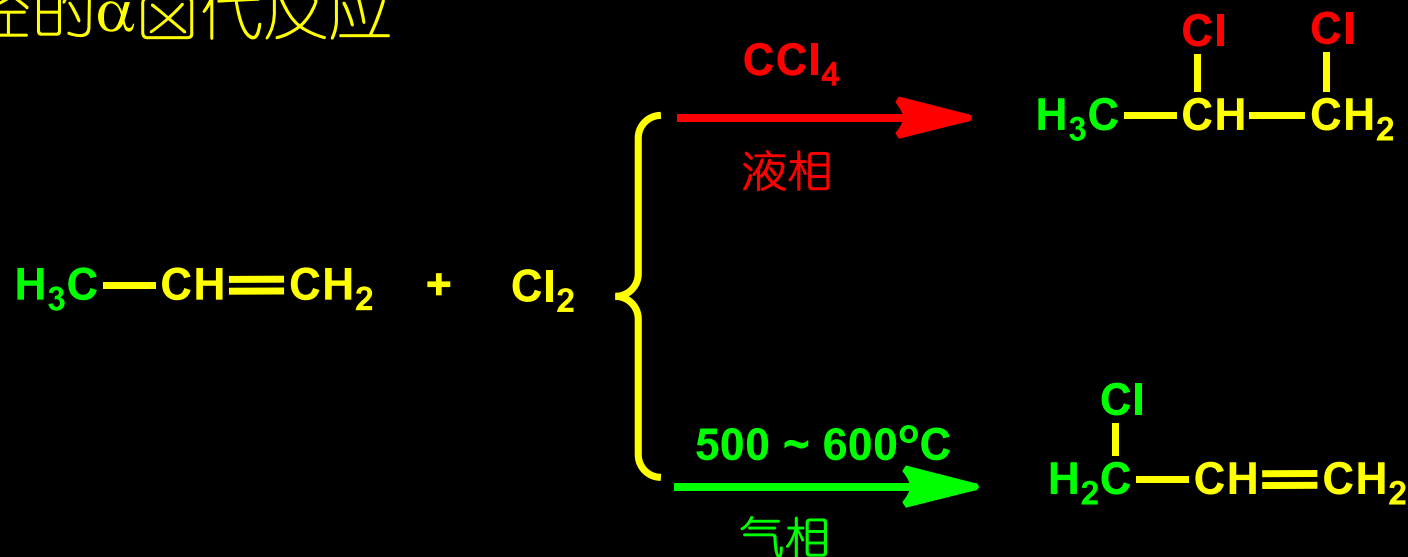
## 碱性介质水解



进攻空间位阻小的位置

# 烯烃

## 烯烃的 $\alpha$ 卤代反应



引发:  $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot$

增长:  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}\cdot \rightarrow \cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{HCl}$

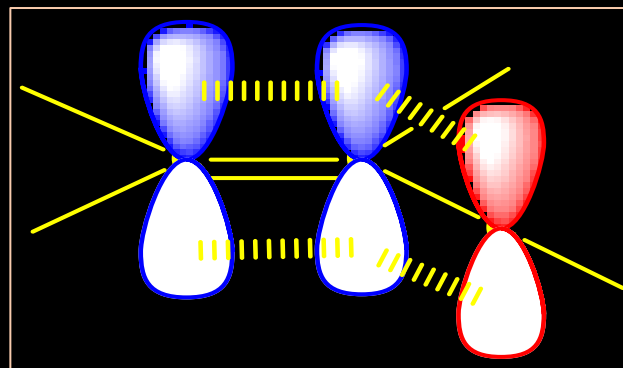
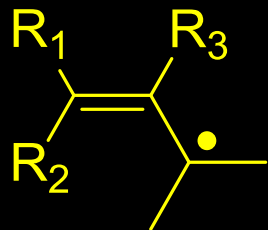
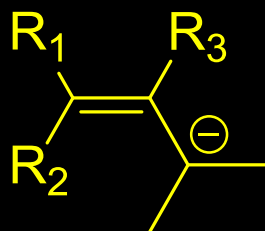
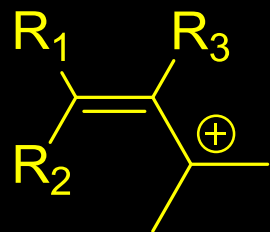
$\cdot\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{Cl}\cdot$

终止: (略)

# 烯炔

## 烯炔的 $\alpha$ 卤代反应

### p- $\pi$ 共轭



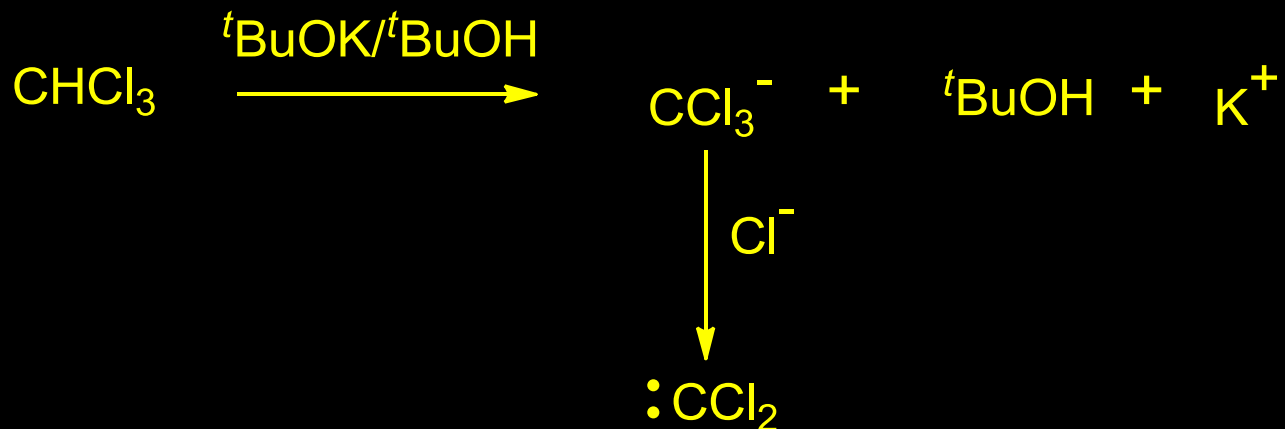
# 烯炔

## 烯炔与卡宾的反应

卡宾 (Carbene) :  $\text{:CR}_2$

碳周围只有6个电子的活性中间体

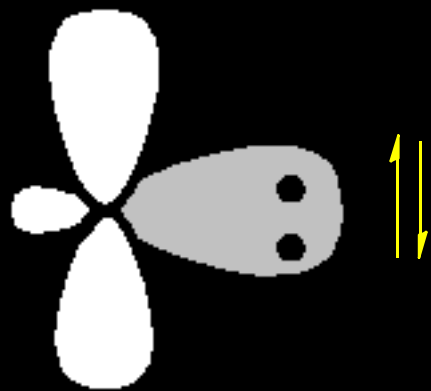
多卤代烷在碱的作用下, 消除 $\alpha$ -氢, 得到不稳定的多卤代烷负离子, 再消除一个卤原子, 得卡宾。





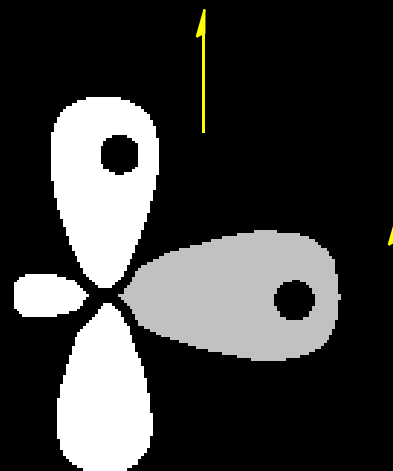
# 烯炔

## 烯炔与卡宾的反应



Singlet carbene

单线态



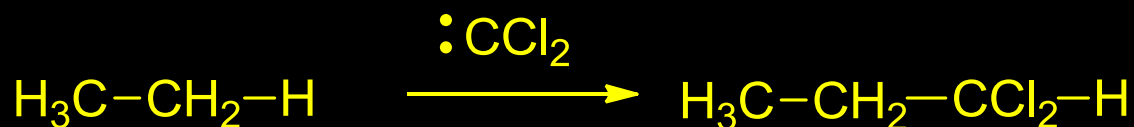
Triplet carbene

三线态

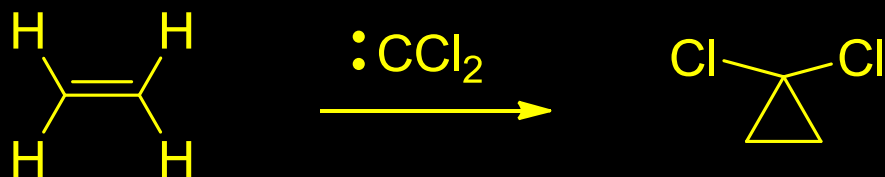
# 烯烃

## 烯烃与卡宾的反应

### □ 插入C-H键



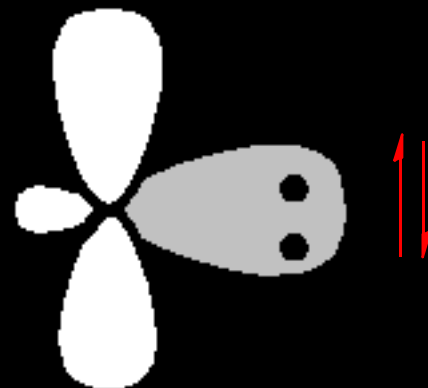
### □ 与C=C双键反应



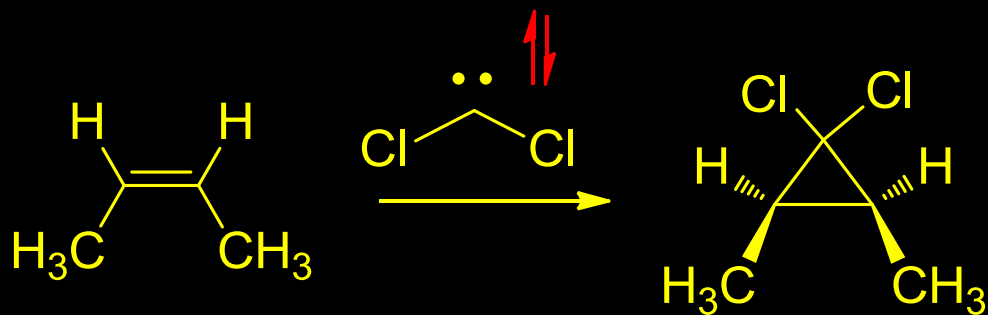
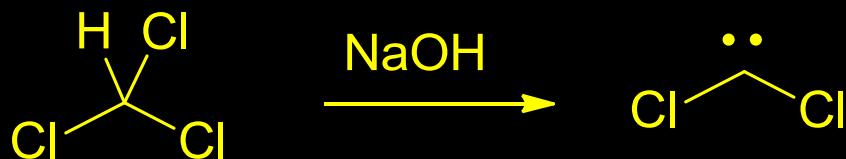
制备环丙烷衍生物

# 烯烃

## 烯烃与卡宾的反应

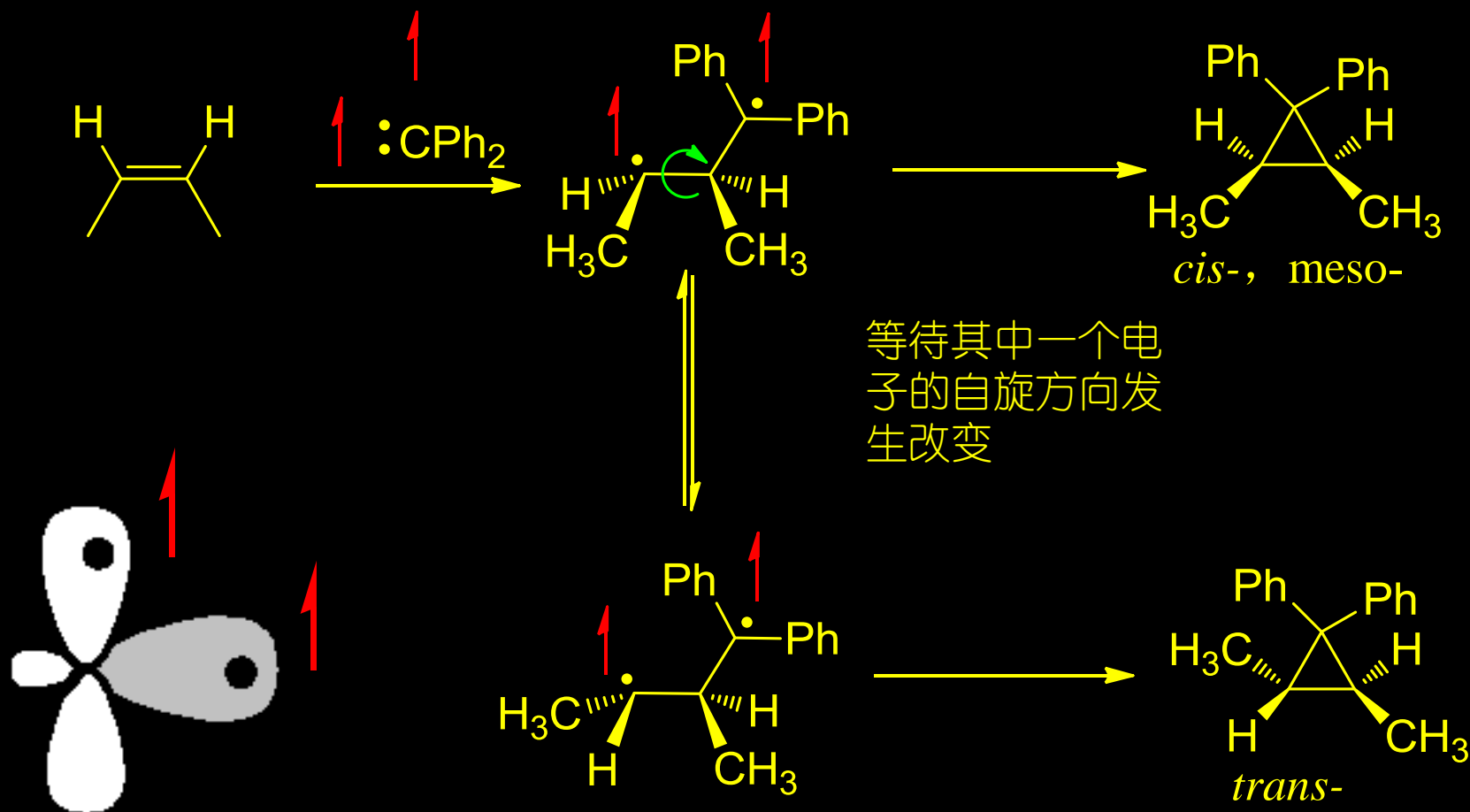


Singlet carbene



# 烯烃

## 烯烃与卡宾的反应

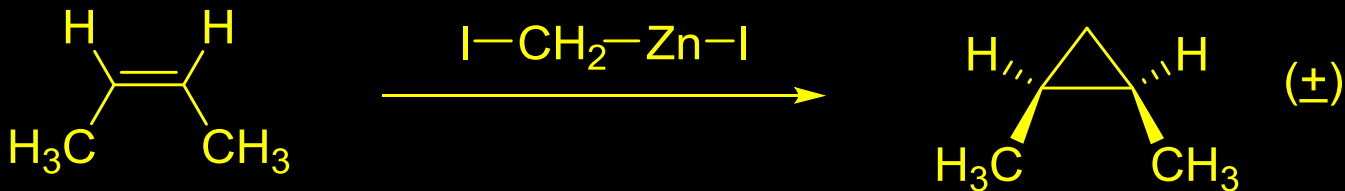
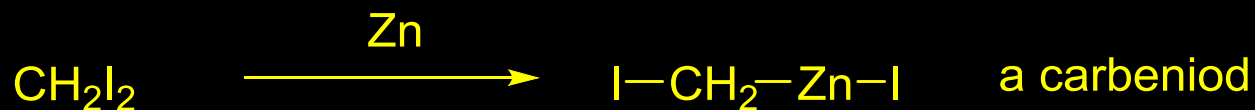


Triplet carbene

# 烯烃

## 烯烃与卡宾的反应

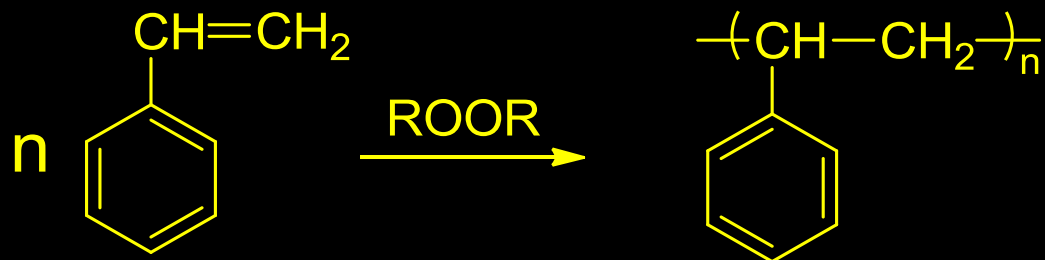
类卡宾 (Simon-Smith试剂)



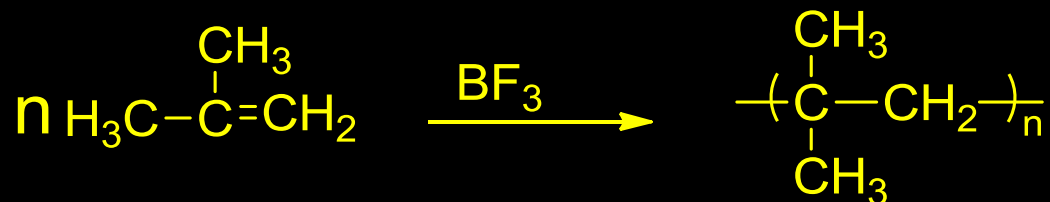
# 烯烃

## 烯烃的聚合反应

### □ 1. 自由基聚合



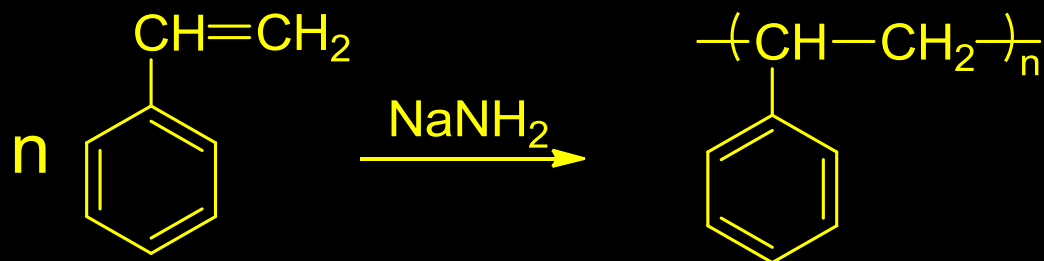
### □ 2. 阳离子聚合



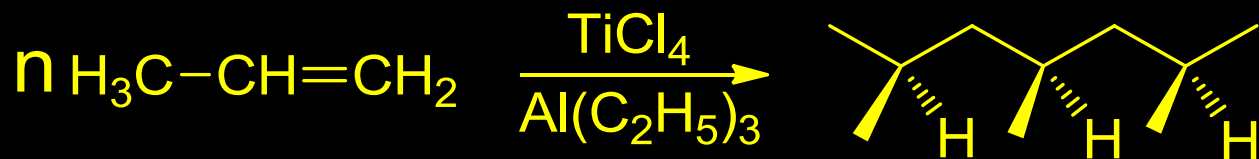
# 烯烃

## 烯烃的聚合反应

### □ 3. 阴离子聚合



### □ 4. 配位聚合



同构型

# 烯烃

## 烯烃的来源及制备

最常用的工业合成途径是石油的裂解作用

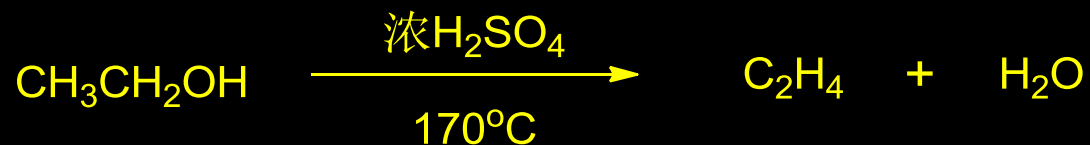




# 烯烃

## 烯烃的来源及制备

### □ 1.醇脱水



### □ 2.脱卤素

