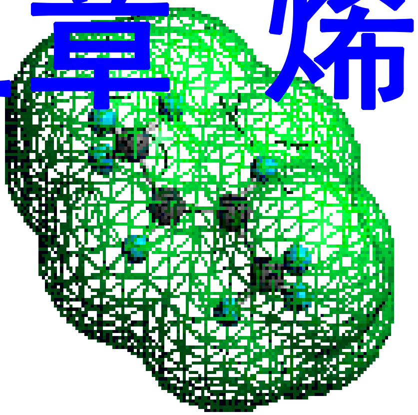
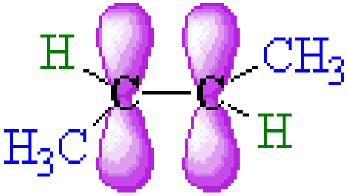
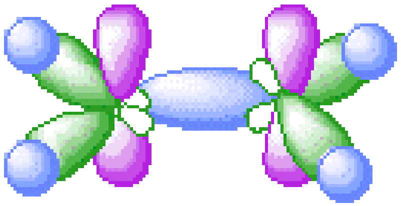
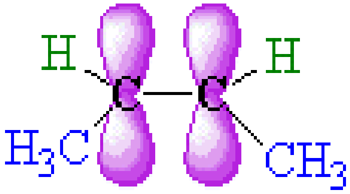
第三章 烯 烃



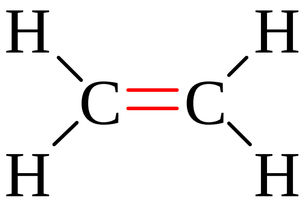




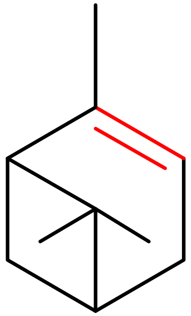


Chapter 3

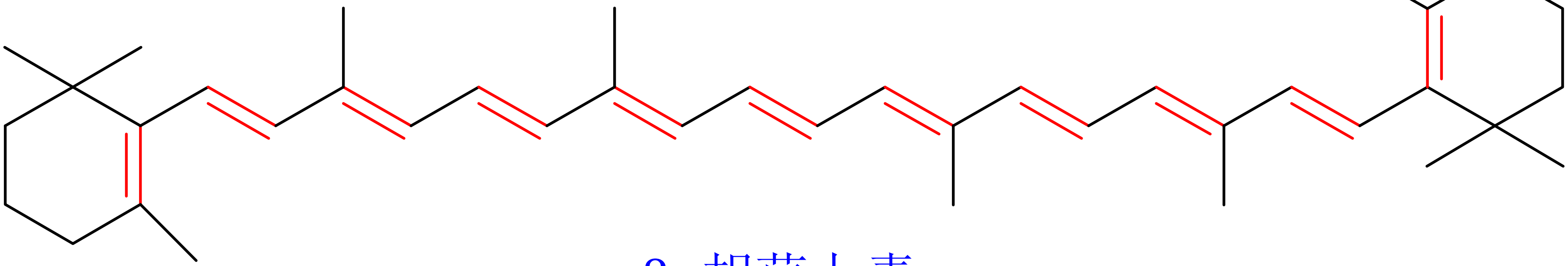
- 分子中含有碳碳双键(C=C)的不饱和烃称为**烯烃**
- 烯烃的通式为：C_nH_{2n} 比相应的烷烃少两个氢原子



乙烯

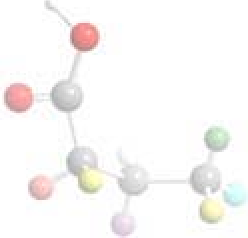


α–蒎烯



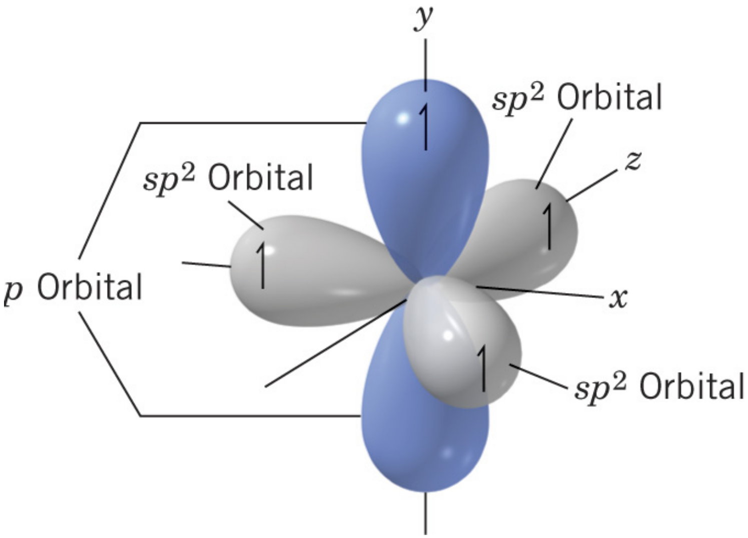
β–胡萝卜素

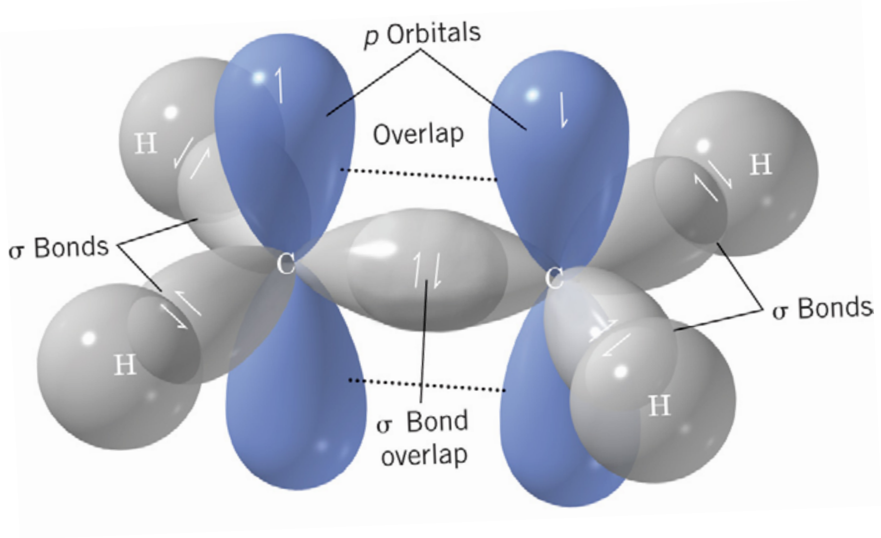
3.1 烯烃的结构

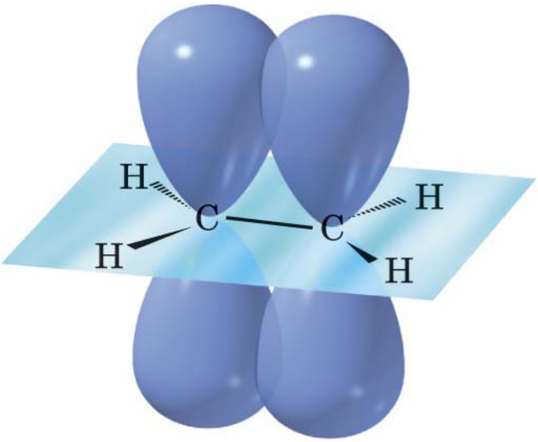


烯烃的结构特征

- sp^2杂化
- π-键
- C=C键长比C－C键短
- 存在顺反异构现象


y
sp^2 Orbital
z
sp^2 Orbital
p Orbital
x
sp^2 Orbital

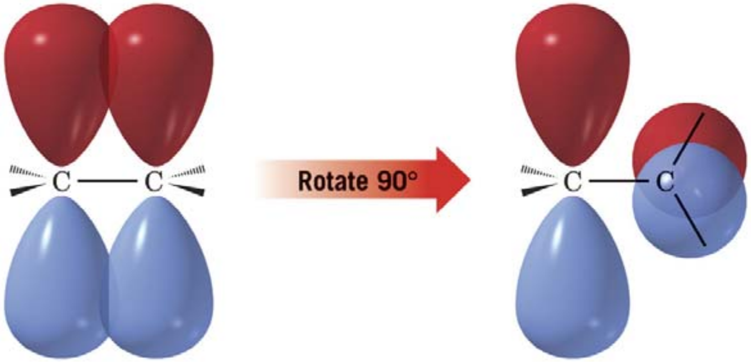

p Orbitals
H
Overlap
H
σ Bonds
C
C
σ Bonds
H
H
σ Bond
overlap


H
C
C
H
H
H

π Bond

(a)

π−键的键能



键能： C＝C 610.9 kJ / mol

C－C 347.3 kJ / mol

π–键 263.6 kJ / mol

(乙烷单键旋转所需能量为12.1 kJ/mol)

一般情况下双键不能自由旋转

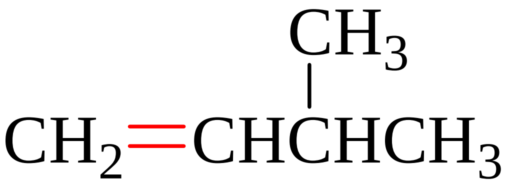
3.2 烯烃的同分异构和命名

一、烯烃的同分异构

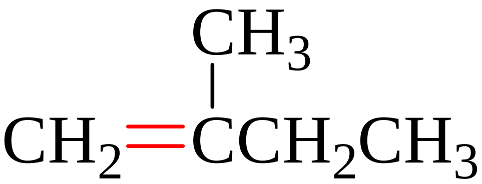
1. 构造异构——包括碳架异构和位置异构

$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH_3$

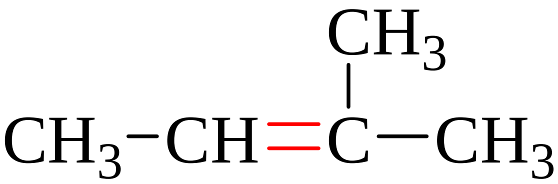
$CH_3{-}CH{=}CHCH_2CH_3$



$CH_2{=}CH\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}HCH_3$



$CH_2{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}CH_2CH_3$

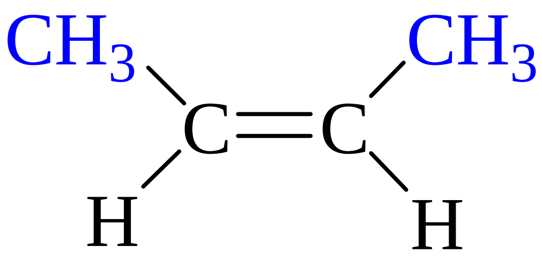


$CH_3{-}CH{=}\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}{-}CH_3$

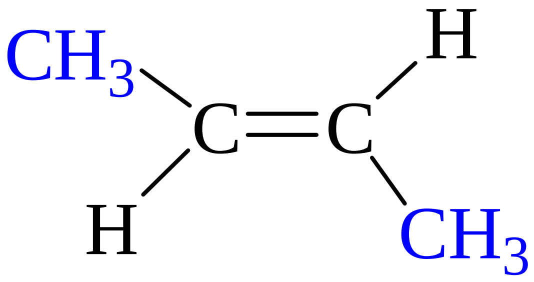
一、烯烃的同分异构

2. 顺反异构——

相同基团在双键同侧为顺式，不同侧为反式



顺式(*cis*)



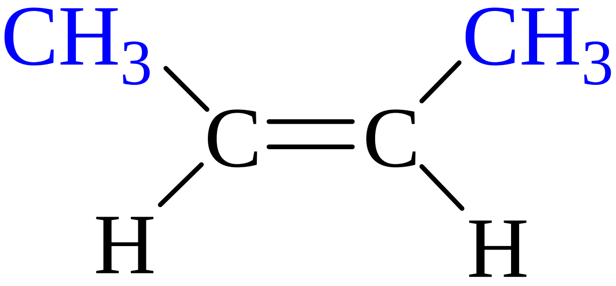
反式(*trans*)

一、烯烃的同分异构

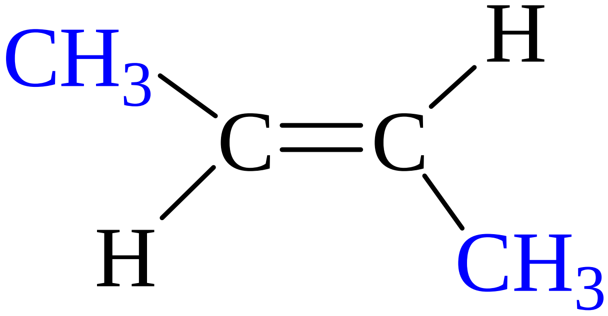
3. *Z*, *E*异构——根据次序规则，

较大基团在双键同侧为***Z***–型

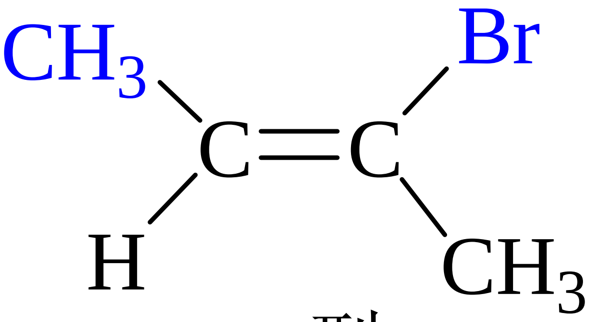
较大基团在双键不同侧为***E***–型



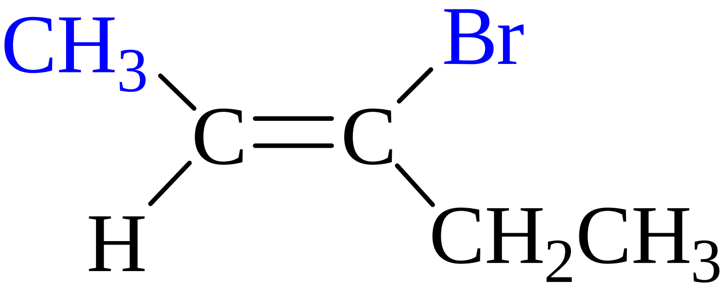
Z–型



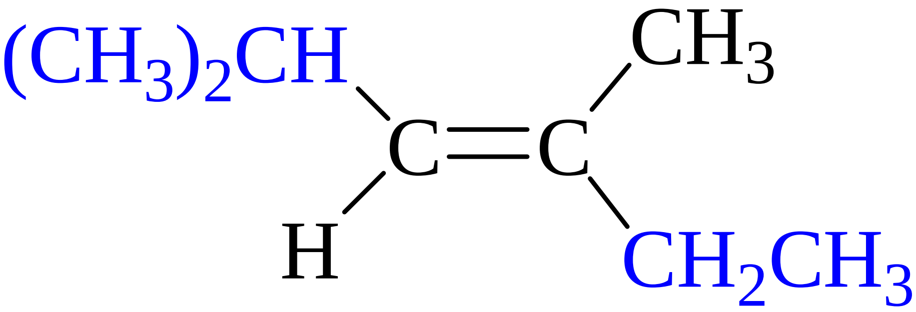
E–型


CH3
Br
C
C
H
CH3

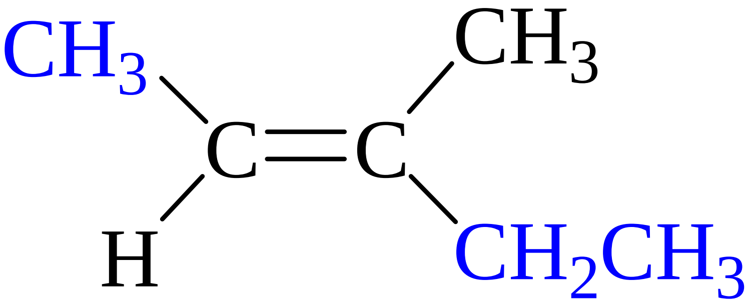
Z–型


CH3
Br
C
C
H
CH2CH3

Z–型


(CH3)2CH
CH3
C
C
H
CH2CH3

E–型

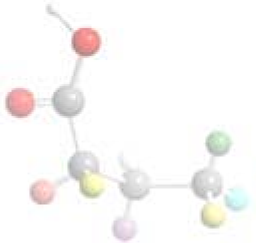

CH3
CH3
C
C
H
CH2CH3

E–型

二、烯烃的命名

烯烃系统命名要点

- 主链应含双键
- 主官能团的位号尽可能小
- 烯烃存在位置异构，母体名称前要加官能团位号
- $> C_{10}$称“某碳烯”

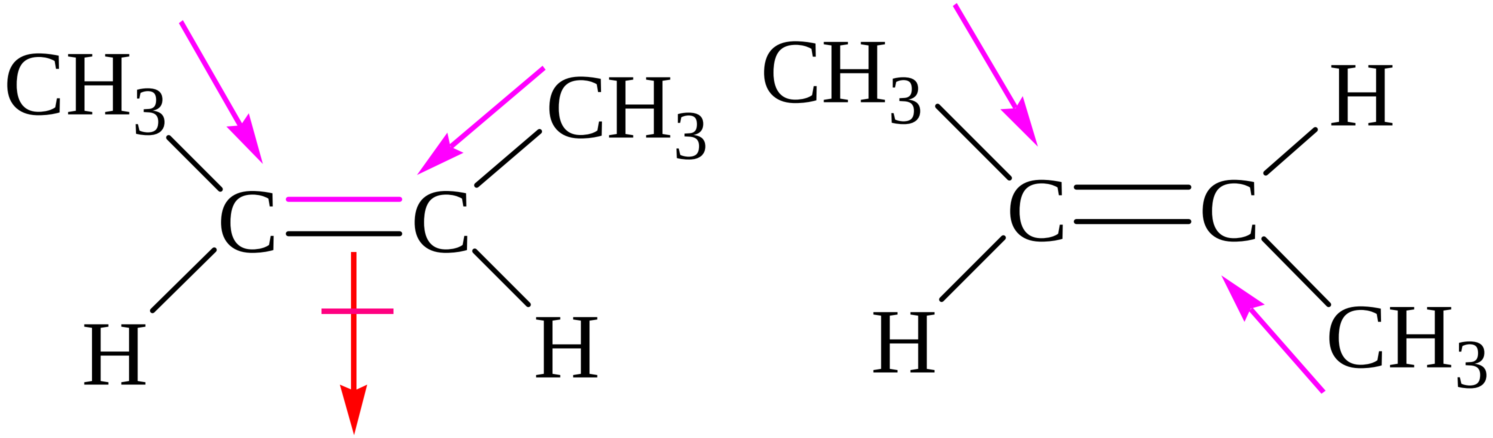


烯　基

$\mathrm{CH_2{=}CH{-}}$	乙烯基
$\mathrm{CH_3CH{=}CH{-}}$	1-丙烯基 (丙烯基)
$\mathrm{CH_2{=}CHCH_2{-}}$	2-丙烯基 (烯丙基)
$\mathrm{CH_2{=}}$	亚甲基
$\mathrm{CH_3CH{=}}$	亚乙基

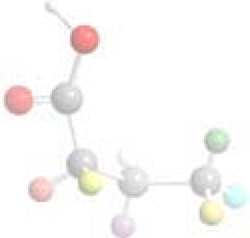
3.3 烯烃的物理性质

烯烃分子的极性



μ	**0.33 D**	**0 D**
b.p.	**3.7**℃	**0.9**℃
m.p.	－**138.9**℃	－**105.5**℃

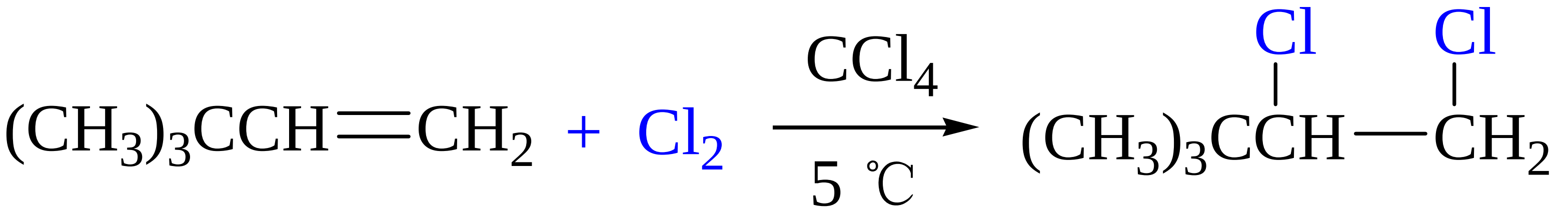
3.4 烯烃的化学性质



3.4.1 亲电加成反应

- 两个或两个以上分子彼此结合生成单一分子的反应，称为加成反应。
- 由亲电试剂进攻所引发的加成反应称为亲电加成反应。

1. 与卤素的加成



$$(\mathrm{CH_3})_3\mathrm{CCH{=}CH_2} + \mathrm{Cl_2} \xrightarrow[5\ ℃]{\mathrm{CCl_4}} (\mathrm{CH_3})_3\mathrm{C}\overset{\mathrm{Cl}}{\overset{|}{\mathrm{C}}}\mathrm{H}-\overset{\mathrm{Cl}}{\overset{|}{\mathrm{C}}}\mathrm{H_2}$$

$$\mathrm{CH_2{=}CH_2} + \mathrm{Br_2} \xrightarrow{\mathrm{CCl_4}} \mathrm{BrCH_2{-}CH_2Br}$$

与Br_2加成的相对反应速率：

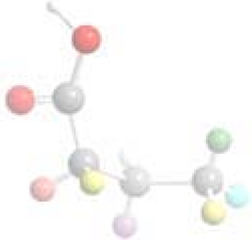
	V相对
$CH_2{=}CH_2$	1
$CH_3CH{=}CH_2$	2
$(CH_3)_2C{=}CH_2$	10.4
$(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$	14
$PhCH{=}CH_2$	3.4
$CH_2{=}CHCO_2H$	< 0.04
$BrCH{=}CH_2$	< 0.03

亲电加成反应机理

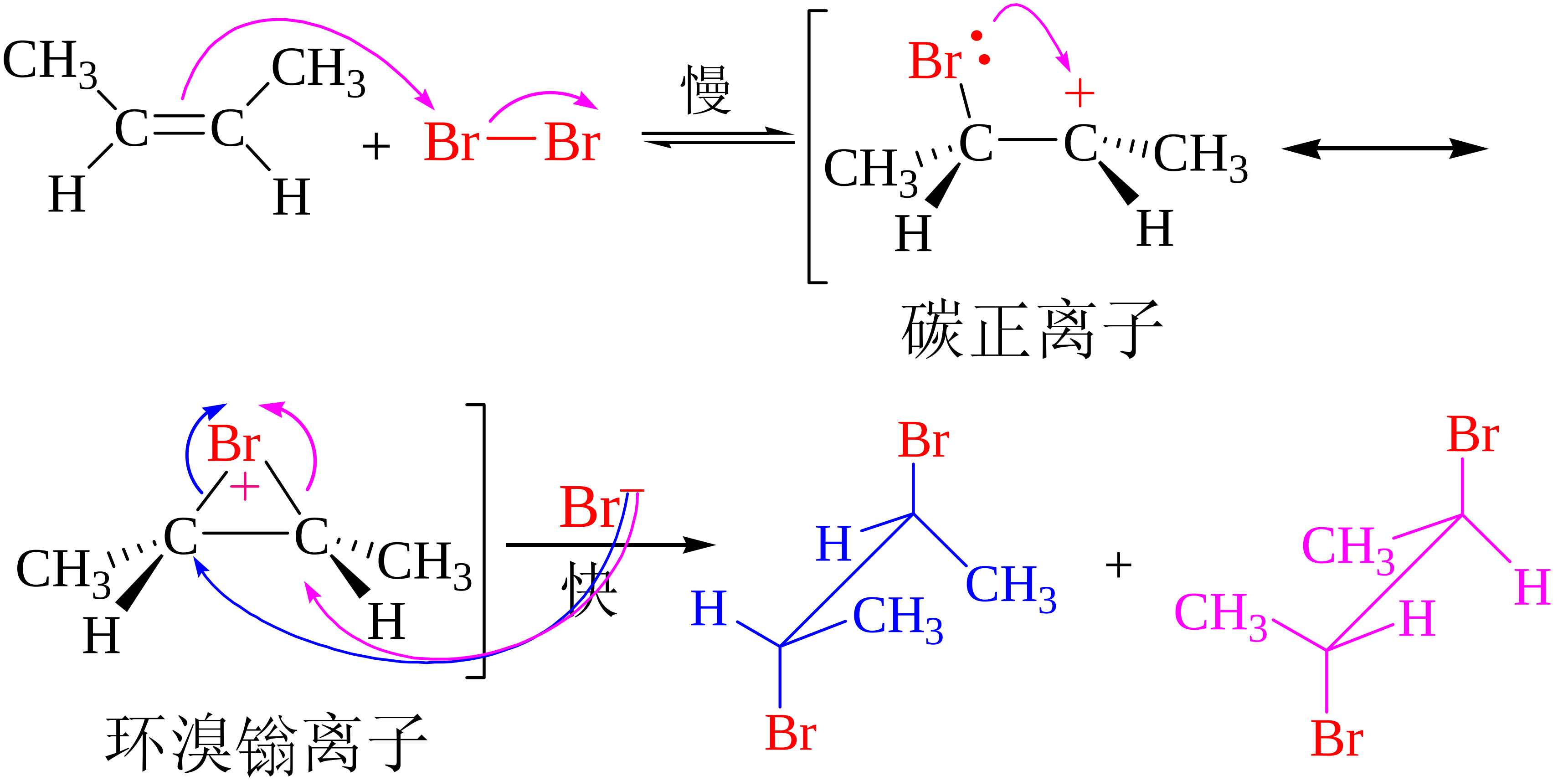
$$CH_2{=}CH_2 + NaCl \xrightarrow{H_2O} \text{不反应}$$

$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow[H_2O]{NaCl} \left\{ \begin{array}{l} BrCH_2CH_2Br \\ BrCH_2CH_2Cl \\ BrCH_2CH_2OH \end{array} \right.$$

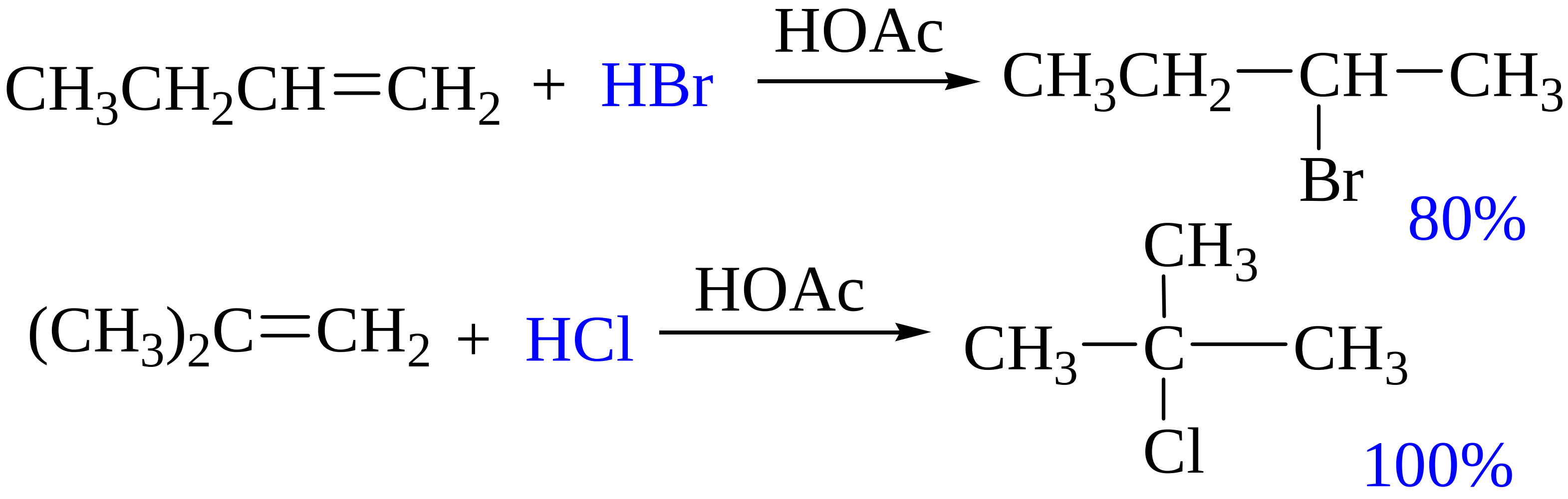
$$CH_2{=}CH_2 + Br_2 \xrightarrow{H_2O} BrCH_2CH_2OH$$



反应机理


CH3
C=C
CH3
H
H
+
Br—Br
慢
Br
+
C—C
CH3
CH3
H
H
碳正离子
Br
+
C—C
CH3
CH3
H
H
环溴鎓离子
Br−
快
Br
H
CH3
H
CH3
Br
+
Br
CH3
H
CH3
H
Br

2. 与卤化氢加成



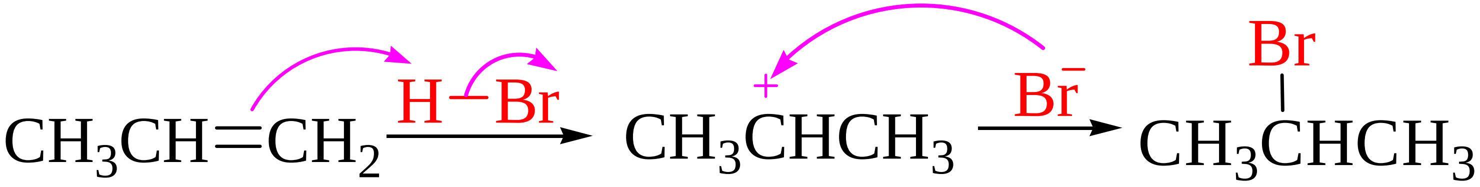
$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow{HOAc} CH_3CH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}{-}CH_3 \quad 80\%$$

$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + HCl \xrightarrow{HOAc} CH_3{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle Cl}{\underset{|}{C}}}}{-}CH_3 \quad 100\%$$

反应活性：**HI > HBr > HCl**

Markovnikov规则：卤化氢与不对称烯烃加成时，氢原子总是加在含氢较多的双键碳原子上，卤原子总是加在含氢较少的双键碳原子上。

反应机理



$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow{H-Br} CH_3\overset{+}{C}HCH_3 \xrightarrow{Br^-} CH_3\overset{Br}{\overset{|}{C}}HCH_3$$

较稳定

$$\left[\ CH_3CH_2\overset{+}{C}H_2\ \right]$$

较不稳定

碳正离子的相对稳定性:

$$(CH_3)_3\overset{+}{C} > (CH_3)_2\overset{+}{C}H,\ CH_2{=}CH-\overset{+}{C}H_2 > CH_3\overset{+}{C}H_2 > \overset{+}{C}H_3$$

3. 与硫酸的加成

- 烯烃与硫酸在较低温度下形成硫酸氢酯，硫酸氢酯在水存在下加热水解生成醇 —— 间接水合法。

$$CH_2{=}CH_2 + H_2SO_4(98\%) \longrightarrow CH_3CH_2OSO_3H$$

硫酸氢酯

$$\xrightarrow[\Delta]{H_2O} CH_3CH_2OH + H_2SO_4$$

$$CH_3CH{=}CH_2 + H_2SO_4(80\%) \longrightarrow (CH_3)_2CHOSO_3H$$

硫酸氢酯

$$\xrightarrow[\Delta]{H_2O} (CH_3)_2CHOH + H_2SO_4$$

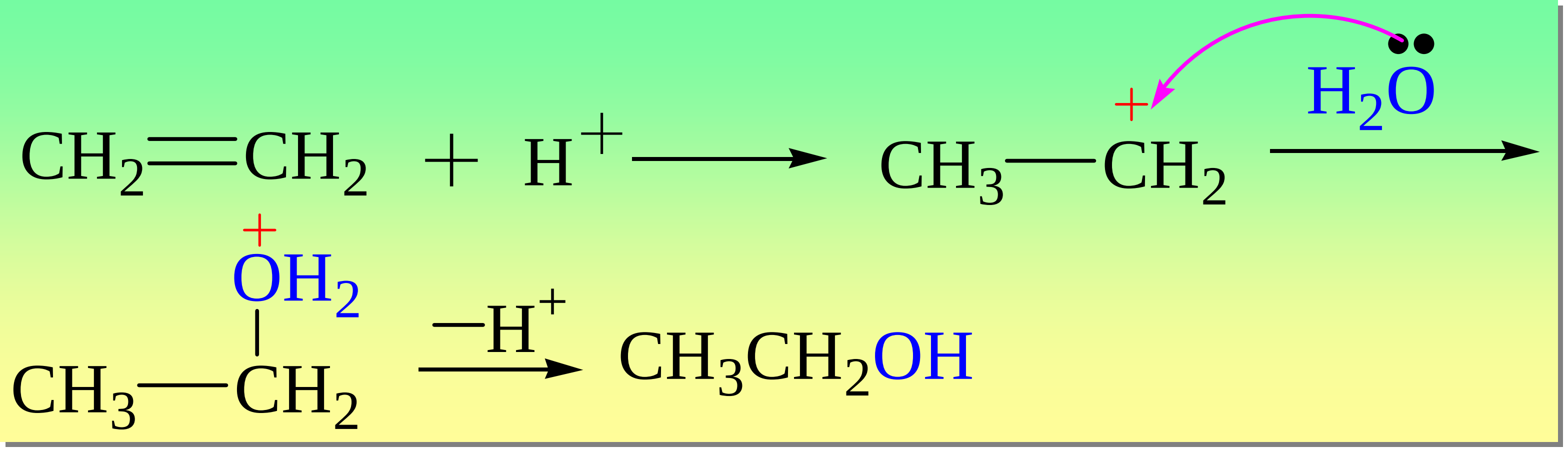
$$(CH_3)_2C{=}CH_2 + H_2SO_4(50\%) \longrightarrow (CH_3)_3COSO_3H$$

硫酸氢酯

$$\xrightarrow[\Delta]{H_2O} (CH_3)_3COH + H_2SO_4$$

4. 与水加成

- 必须在酸催化下进行



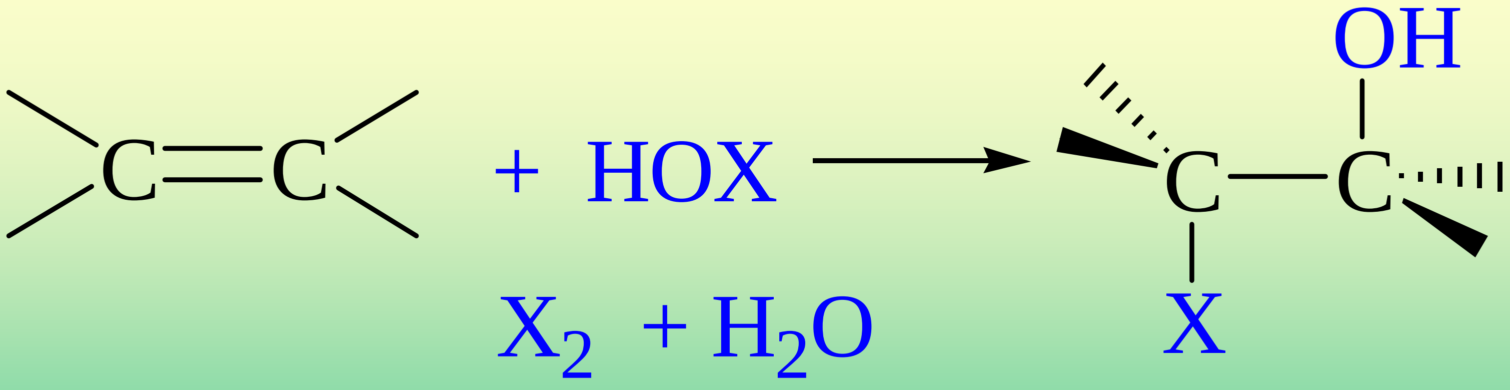
$$CH_2{=}CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_3-\overset{+}{C}H_2 \xrightarrow{H_2\ddot{O}}$$

$$CH_3-\overset{\overset{+}{O}H_2}{\overset{|}{C}}H_2 \xrightarrow{-H^+} CH_3CH_2OH$$

—— 直接水合法

$$CH_2{=}CH_2 + H_2O \xrightarrow[\text{300℃, 70 atm}]{H_3PO_4\text{ /硅藻土}} CH_3CH_2OH$$

5. 与次卤酸加成



$$\mathrm{C{=}C} + \mathrm{HOX} \longrightarrow$$

$X_2 + H_2O$

反式加成为主

3.4.2 自由基加成反应

$$CH_3CH{=}CH_2 + HBr \xrightarrow[\text{或 } h\nu]{\text{过氧化物(peroxides)}} CH_3CH_2CH_2Br$$

过氧化物效应

- 反**Markovnokov**规则加成
- 只有溴化氢能发生反应

3.4.3 硼氢化－氧化反应

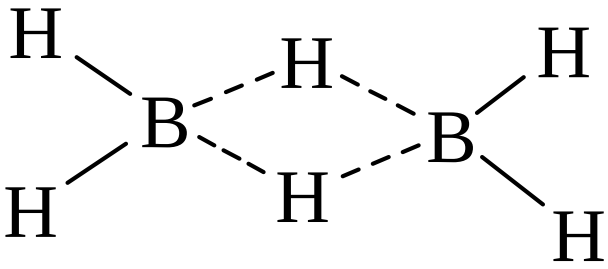
$$3RCH{=}CH_2 + B_2H_6 \longrightarrow (RCH_2CH_2)_3B$$

$$(RCH_2CH_2)_3B \xrightarrow[OH^-]{H_2O_2} 3RCH_2CH_2OH + B(OH)_3$$

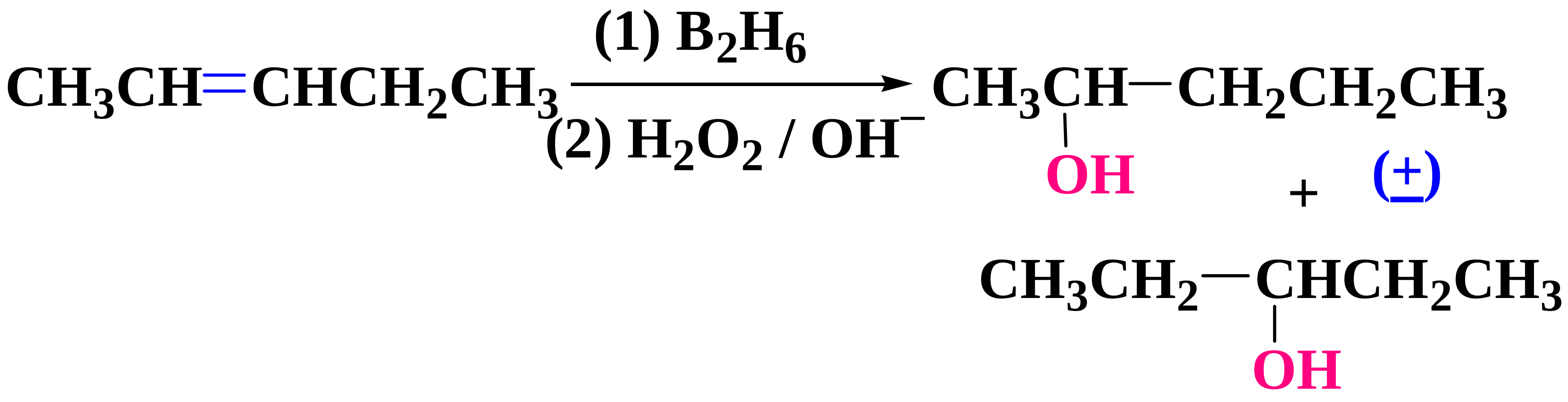
硼氢化－氧化反应

$$2BH_3 \longrightarrow B_2H_6$$

甲硼烷　　乙硼烷

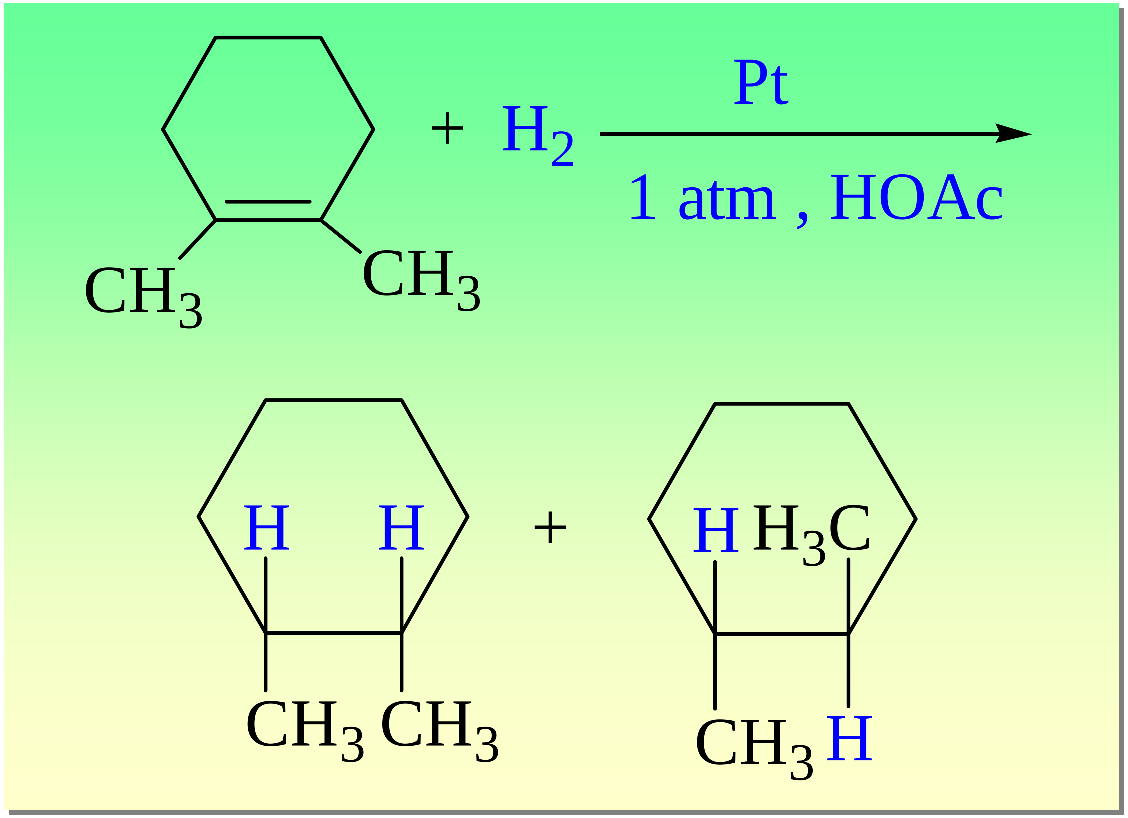


$$CH_3CH{=}CH_2 \xrightarrow[(2)\ H_2O_2\ /\ OH^-]{(1)\ B_2H_6} CH_3CH_2CH_2OH$$



$$CH_3CH{=}CHCH_2CH_3 \xrightarrow[(2)\ H_2O_2\ /\ OH^-]{(1)\ B_2H_6} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}-CH_2CH_2CH_3 + (\pm)\ CH_3CH_2-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}H}CH_2CH_3$$

3.4.4 催化氢化



86%

14%

常用催化剂

Pt , Pd , Rh, Pd / C, Pd / $BaSO_4$

Raney Ni

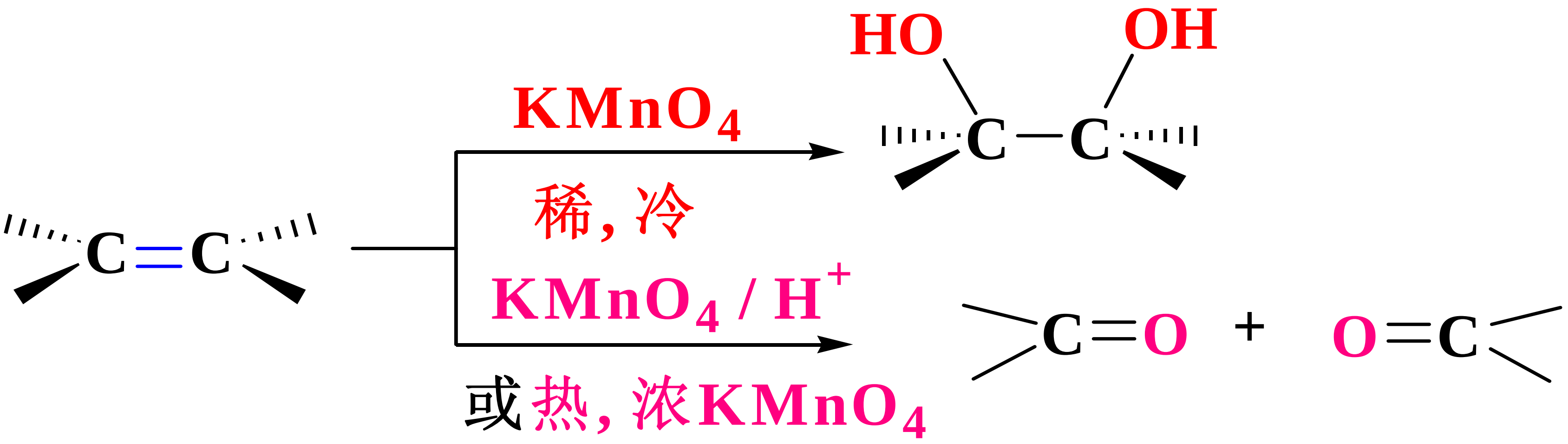
$$\mathrm{Ni{-}Al} \xrightarrow[\triangle]{\mathrm{NaOH}} \mathrm{Ni} + \mathrm{NaAlO_2} + \mathrm{H_2}$$

3.4.5 氧化反应

1. 被高锰酸钾氧化
2. 被四氧化锇氧化
3. 被过氧酸氧化（环氧化反应）
4. 臭氧解反应

3.4.5 氧化反应

1. 被高锰酸钾氧化



可做为烯烃的鉴别反应

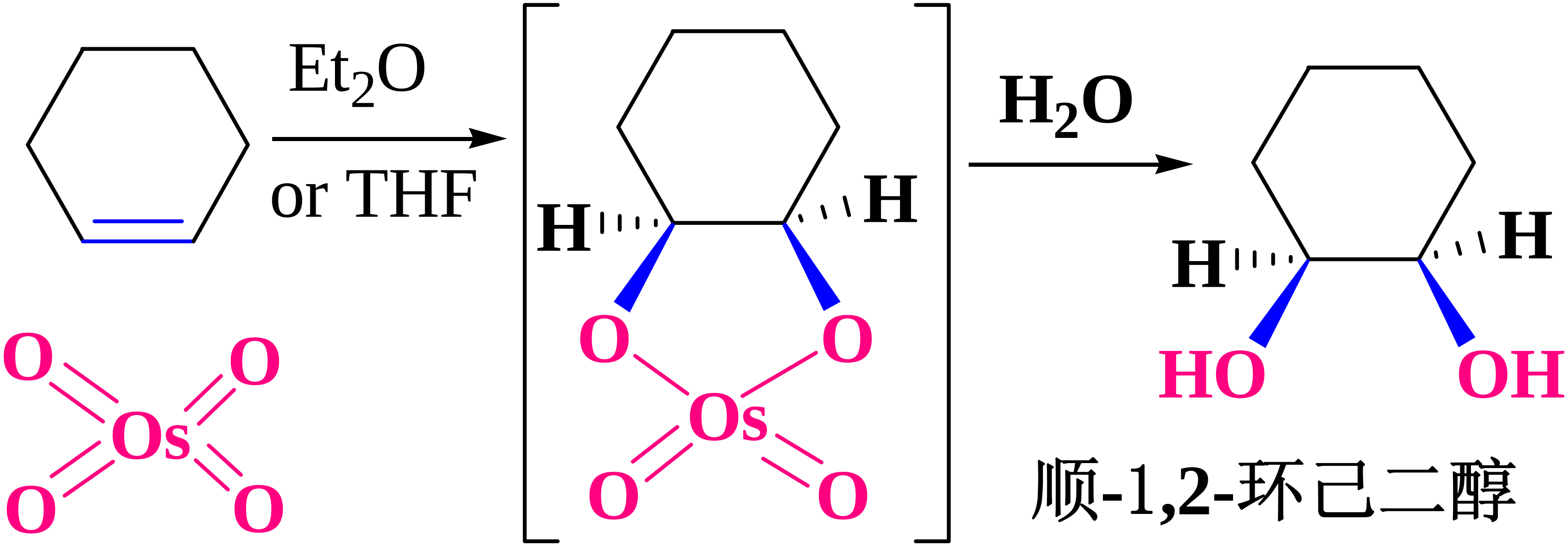
$$CH_3CH_2CH{=}CH_2 \xrightarrow[(2)\ H^+]{(1)\ KMnO_4(\text{热, 浓})}$$

$$\left\{\begin{array}{l} CH_3CH_2CHO \xrightarrow{KMnO_4} CH_3CH_2CO_2H \\ \quad + \\ CH_2O \xrightarrow{KMnO_4} H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O \end{array}\right.$$

可用于推测双键的结构

3.4.5 氧化反应

2. 被四氧化锇（OsO_4）氧化

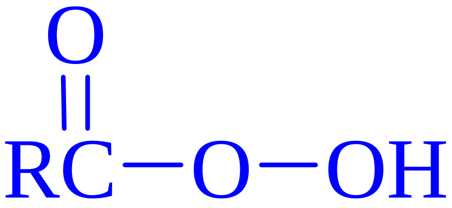


顺-1,2-环己二醇

顺式加成

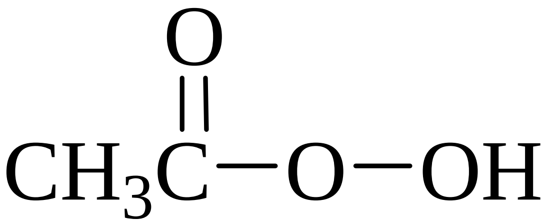
3.4.5 氧化反应

3. 被过氧酸氧化（环氧化反应）



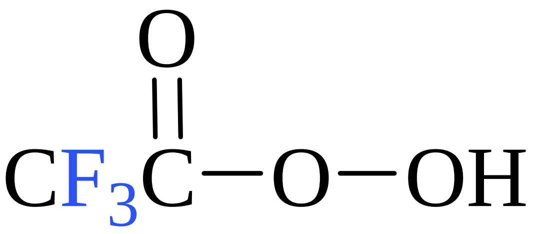
$$\mathrm{R}\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}\mathrm{-O-OH}$$

过氧酸



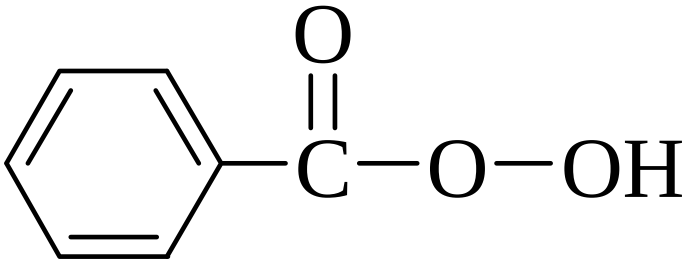
$$\mathrm{CH_3}\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}\mathrm{-O-OH}$$

过氧乙酸

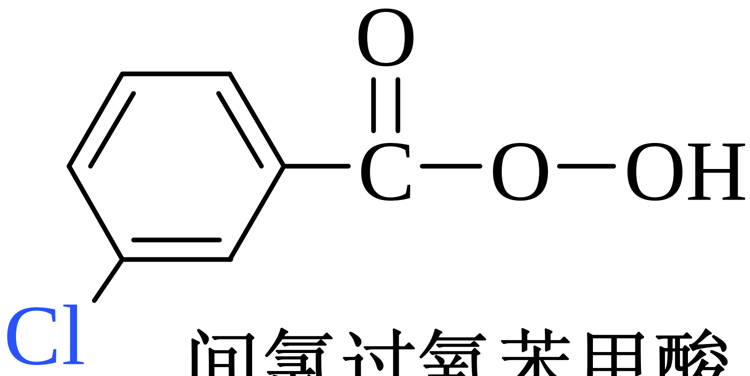


$$\mathrm{CF_3}\overset{\mathrm{O}}{\overset{\|}{\mathrm{C}}}\mathrm{-O-OH}$$

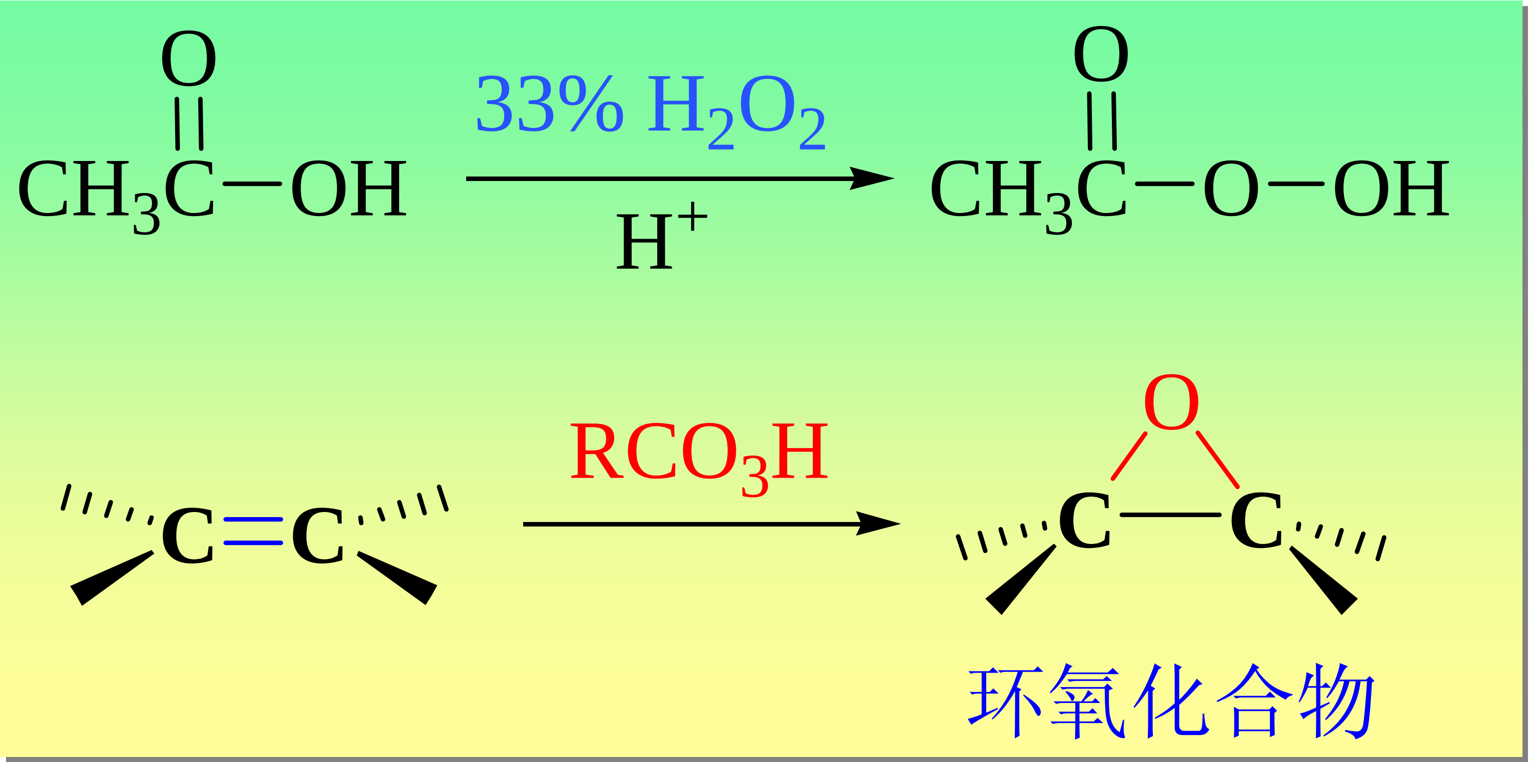
三氟过氧乙酸



过氧苯甲酸

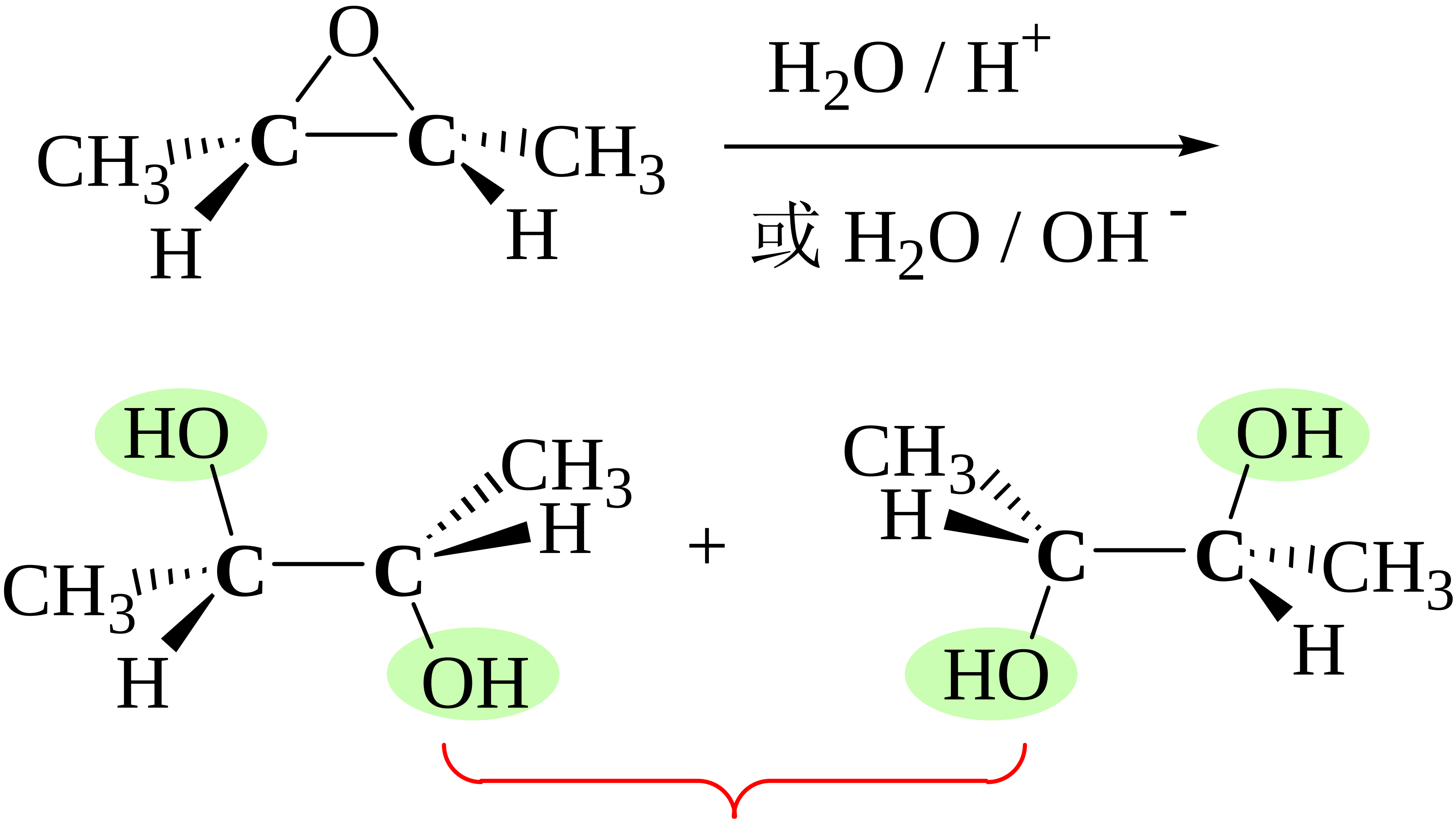


间氯过氧苯甲酸



$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow[H^+]{33\%\ H_2O_2} CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-OH$$

环氧化合物

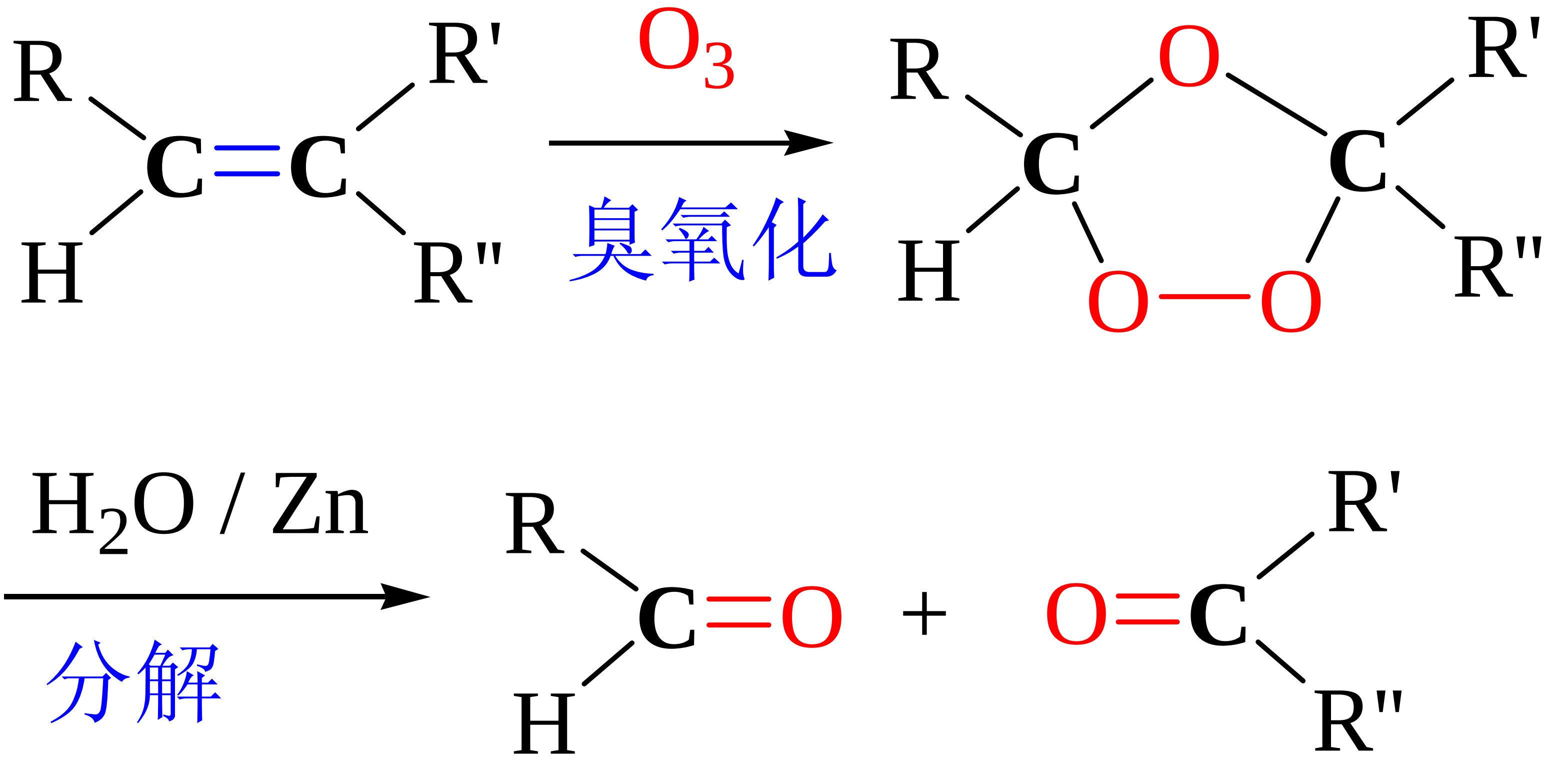


(±)

反式邻二醇

3.4.5 氧化反应

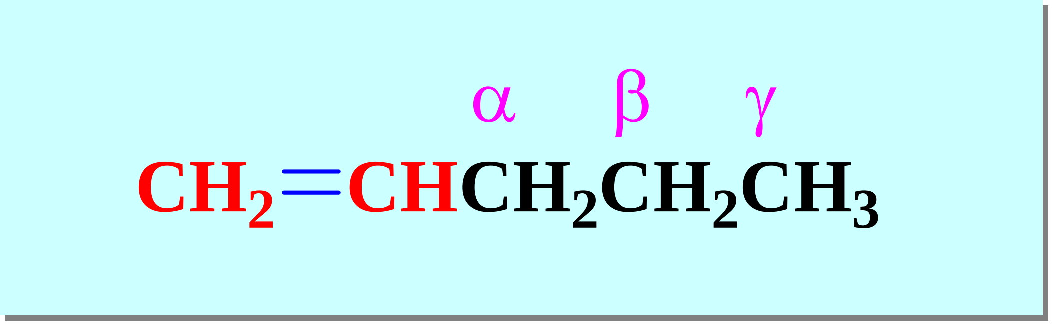
4. 臭氧解反应



臭氧解反应

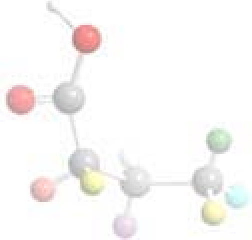
3.4.6 α–氢的卤代反应

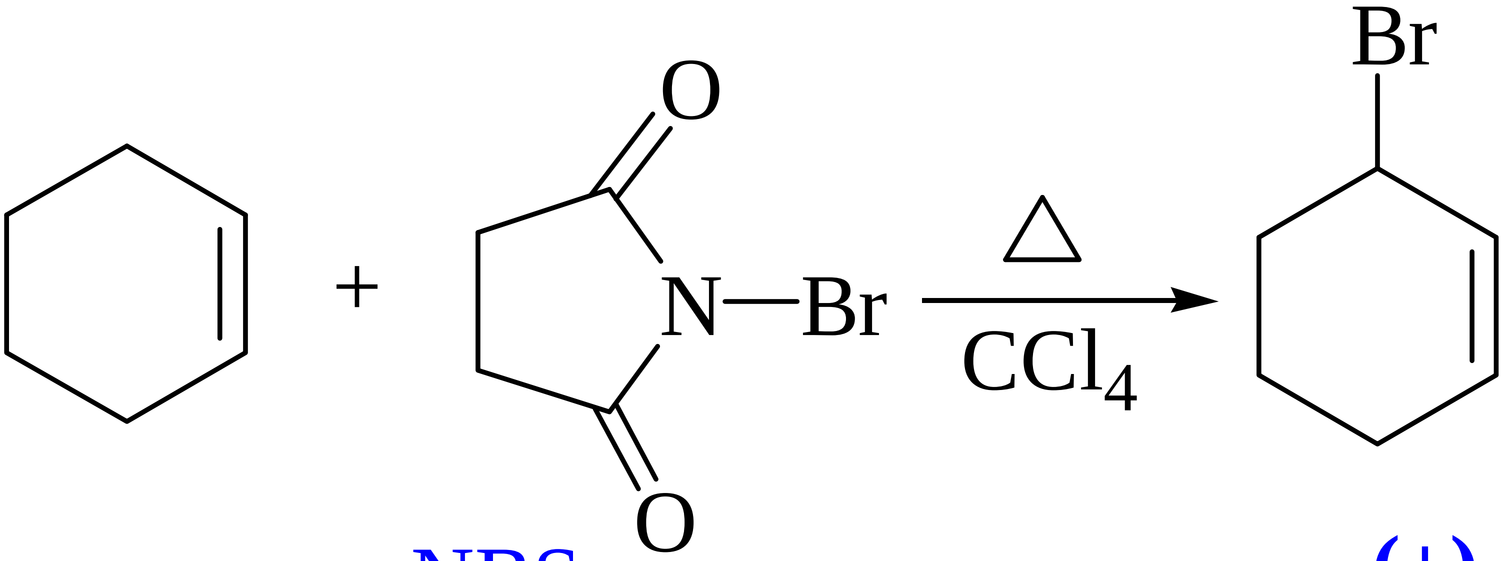
- *α*–碳原子—— 与官能团相连的碳原子



$$CH_2{=}\overset{\alpha}{CH}\overset{\beta}{CH_2}\overset{\gamma}{CH_2}CH_3$$

$$CH_2{=}CHCH_3 + Cl_2 \xrightarrow{500\sim600℃} CH_2{=}CHCH_2Cl + HCl$$





NBS

(±)

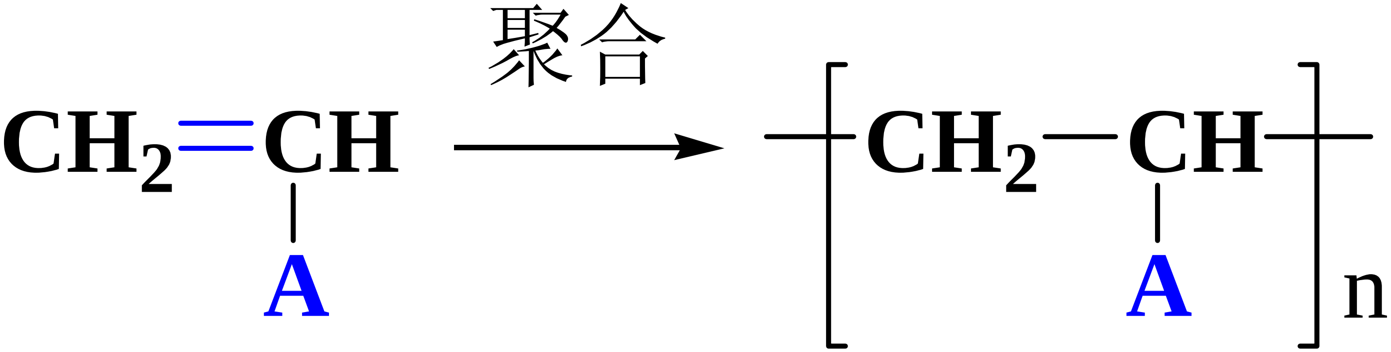
N－溴代丁二酰亚胺

3.4.7 聚合反应

- **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。

- **加聚反应**—— 通过加成反应途径完成的聚合反应。

- **缩聚反应**—— 通过缩合反应途径完成的聚合反应。



$$CH_2{=}\underset{\displaystyle A}{\underset{|}{CH}} \xrightarrow{\text{聚合}} \left[CH_2{-}\underset{\displaystyle A}{\underset{|}{CH}} \right]_n$$

A = H 聚乙烯

Cl 聚氯乙烯

Ph 聚苯乙烯

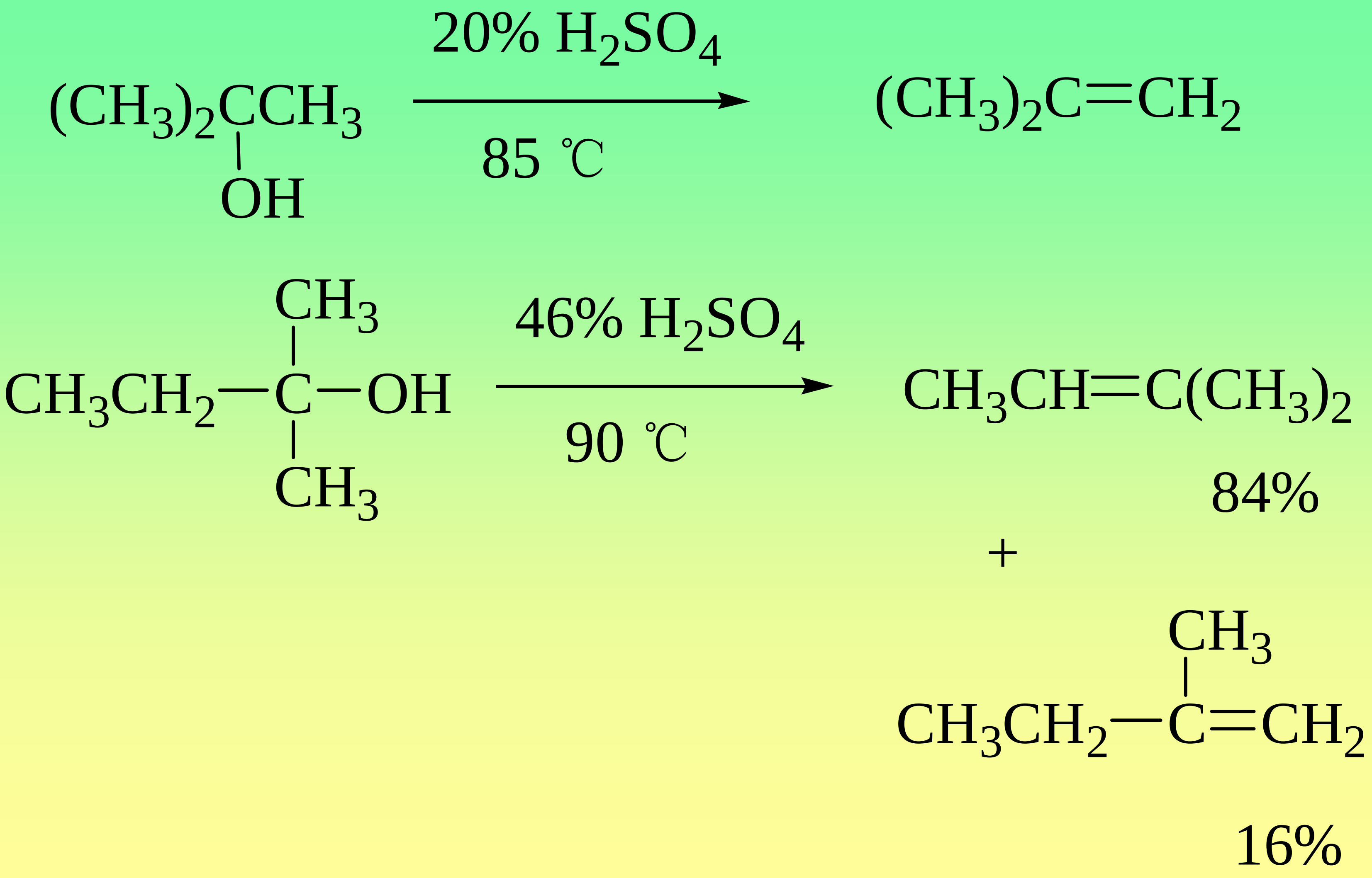
CN 腈纶，人造羊毛

CH_3 聚丙烯

OH 聚乙烯醇(维纶)

3.5 烯烃的制备

1. 醇脱水

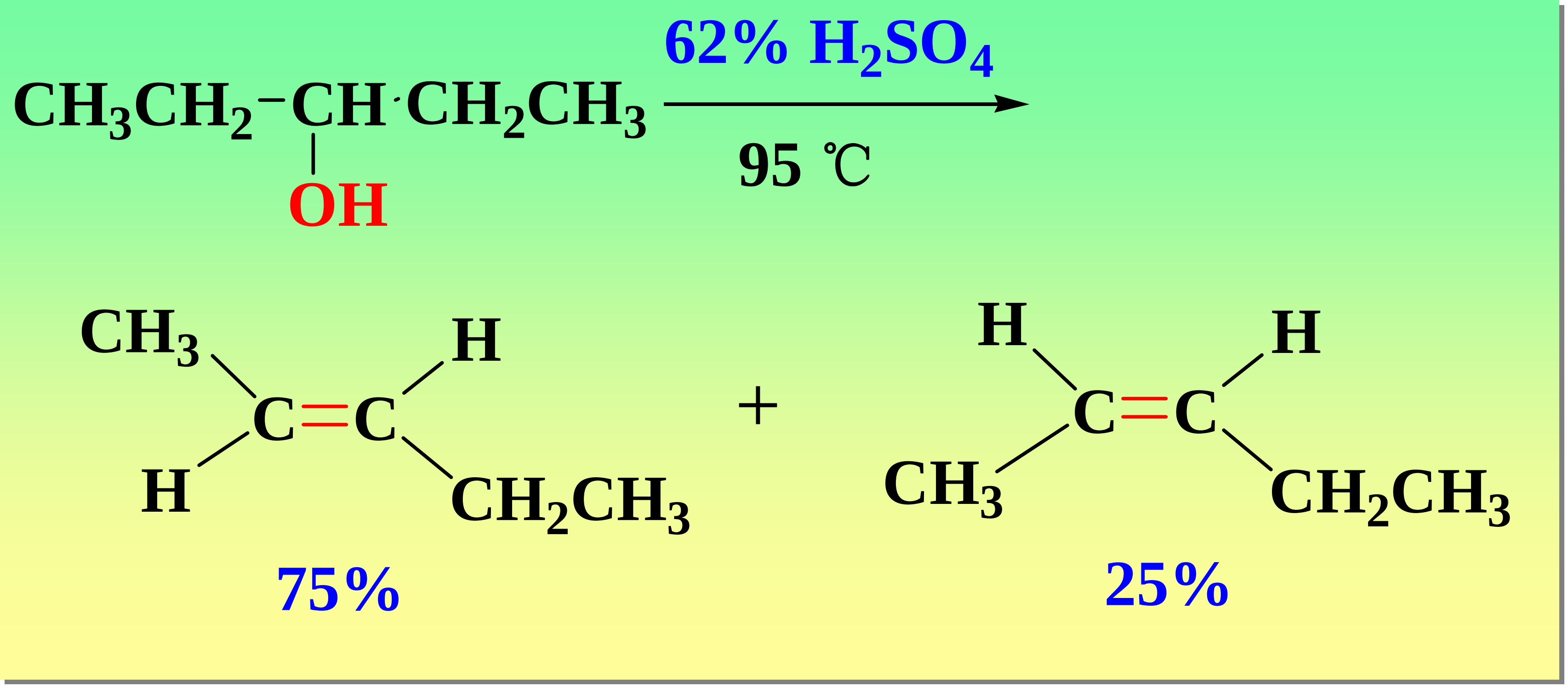


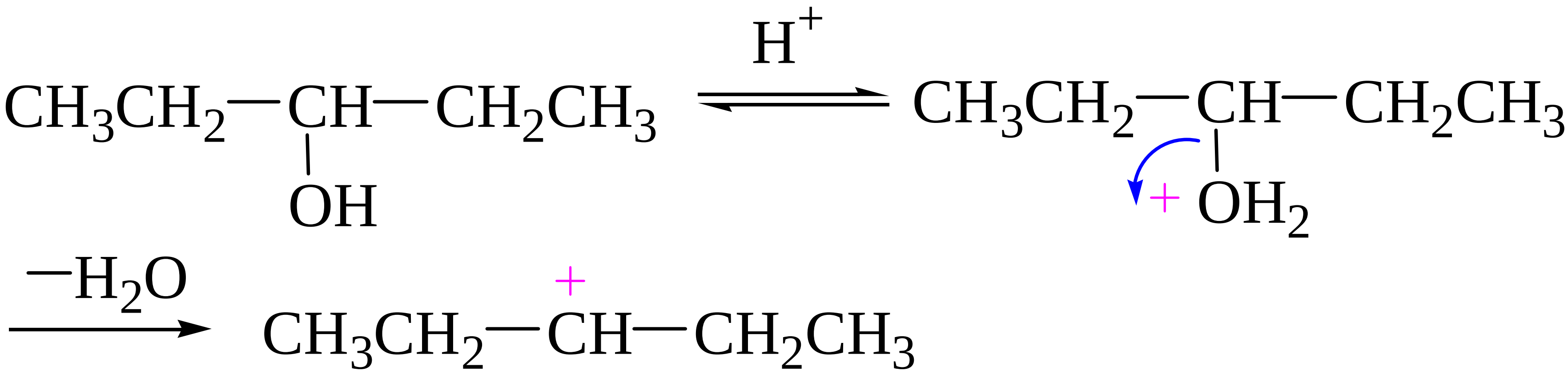
$$(\mathrm{CH_3})_2\underset{\substack{|\\ \mathrm{OH}}}{\mathrm{C}}\mathrm{CH_3} \xrightarrow[85\ ^\circ\mathrm{C}]{20\%\ \mathrm{H_2SO_4}} (\mathrm{CH_3})_2\mathrm{C{=}CH_2}$$

$$\mathrm{CH_3CH_2{-}}\overset{\substack{\mathrm{CH_3}\\ |}}{\underset{\substack{|\\ \mathrm{CH_3}}}{\mathrm{C}}}\mathrm{{-}OH} \xrightarrow[90\ ^\circ\mathrm{C}]{46\%\ \mathrm{H_2SO_4}} \underset{84\%}{\mathrm{CH_3CH{=}C(CH_3)_2}} + \underset{16\%}{\mathrm{CH_3CH_2{-}}\overset{\substack{\mathrm{CH_3}\\ |}}{\mathrm{C}}\mathrm{{=}CH_2}}$$

Zaitsev 规律

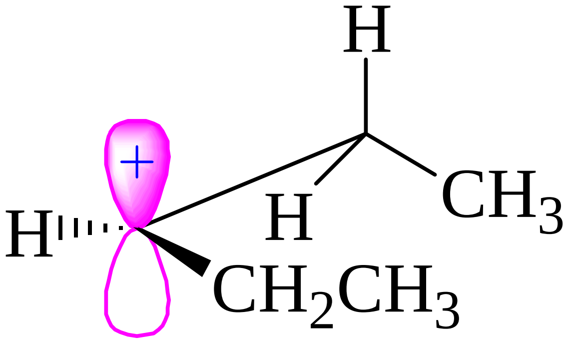
- 当一个消除反应可能生成不同的烯烃异构体时，总是倾向于生成取代基较多的烯烃为主要产物。



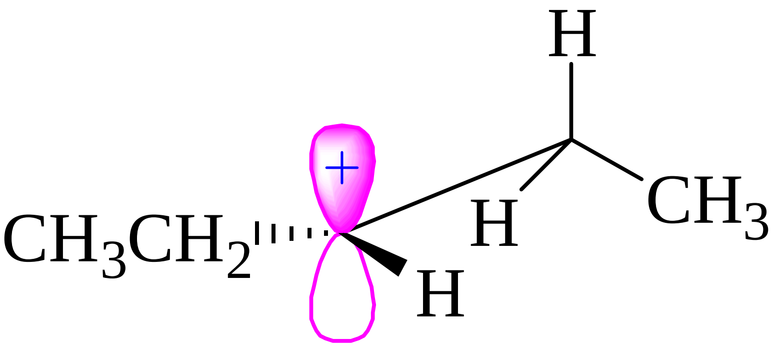


$$CH_3CH_2-\underset{\underset{\displaystyle OH}{|}}{CH}-CH_2CH_3 \xrightleftharpoons{H^+} CH_3CH_2-\underset{\underset{\displaystyle {}^{+}OH_2}{|}}{CH}-CH_2CH_3$$

$$\xrightarrow{-H_2O} CH_3CH_2-\overset{+}{C}H-CH_2CH_3$$

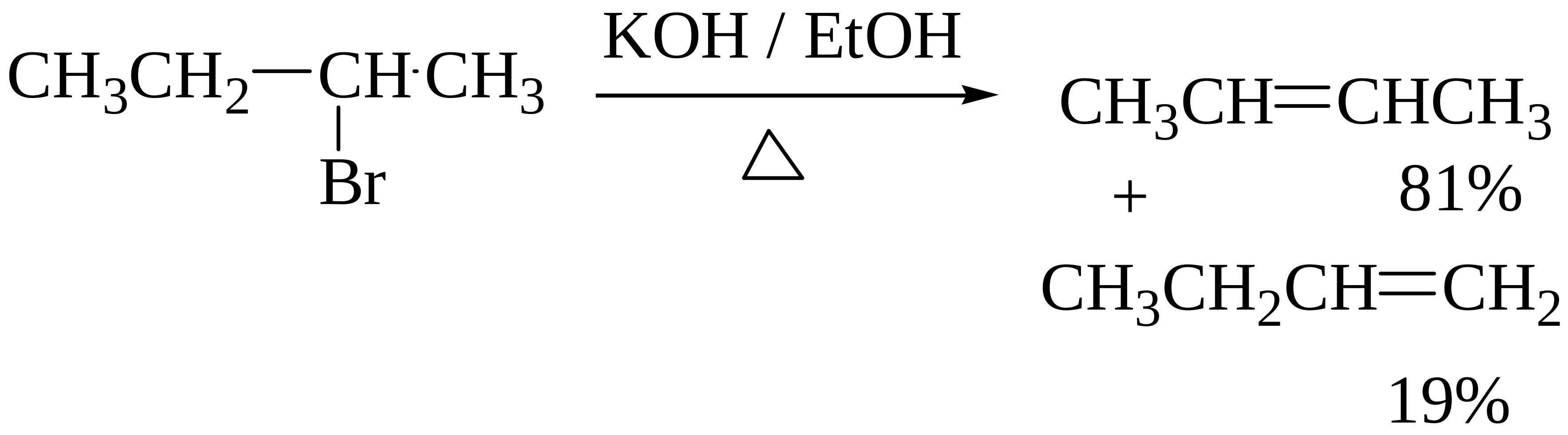


较不稳定



较稳定

2. 卤代烃脱卤化氢



$$\mathrm{CH_3CH_2{-}\underset{\underset{\displaystyle Br}{|}}{CH}\cdot CH_3} \xrightarrow[\triangle]{\mathrm{KOH\ /\ EtOH}} \mathrm{CH_3CH{=}CHCH_3}\ (81\%) + \mathrm{CH_3CH_2CH{=}CH_2}\ (19\%)$$