

第五章 烯烃 (alkenes)

烯烃：分子中含有C=C双键，比相应的烷烃少两个氢原子，称为烯烃，通式 C_nH_{2n}

官能团：C=C

主要内容

- 一、烯烃的结构
- 二、烯烃的命名和同分异构现象
- 三、烯烃的物理性质
- 四、烯烃的化学性质
- 五、烯烃的制备

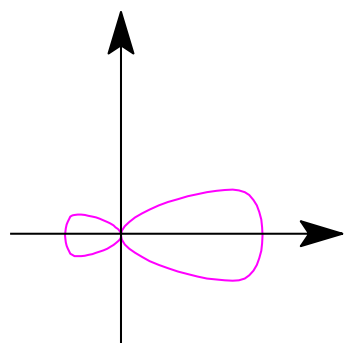
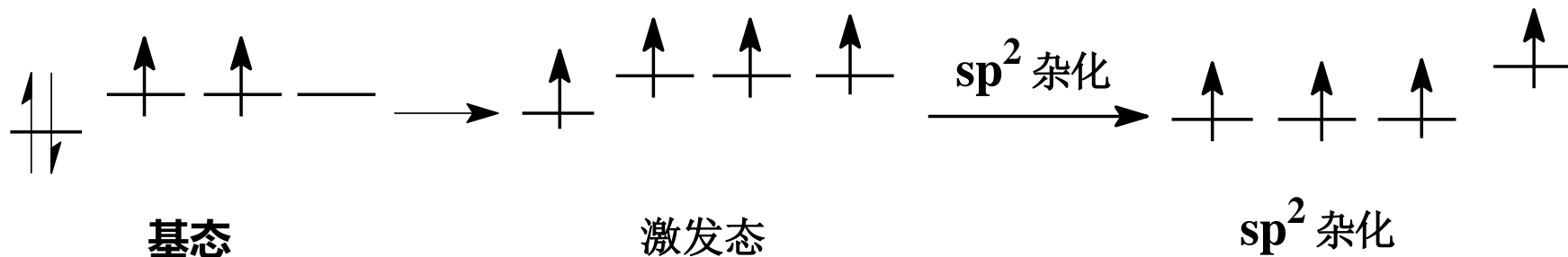
一. 烯烃的结构

1. 乙烯

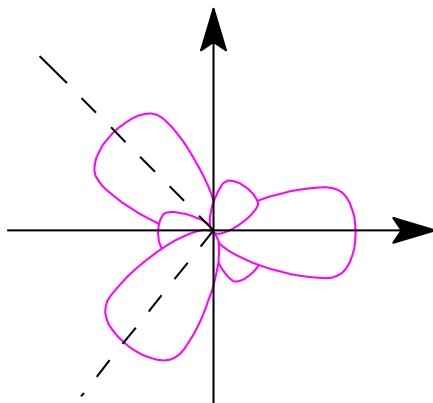
实验结果:		键长(pm)	键能(kJ/mol)
乙烯	C=C	134	610
乙烷	C-C	154	347

C=C比C-C的化学性质活泼的多，如何解释？

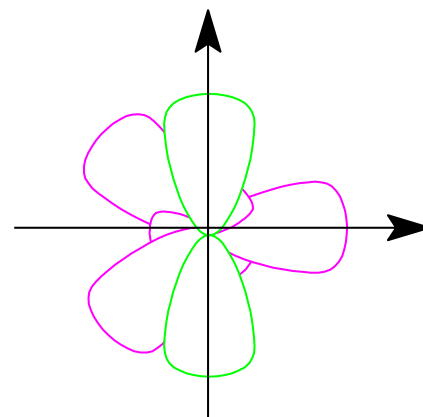
杂化轨道理论:



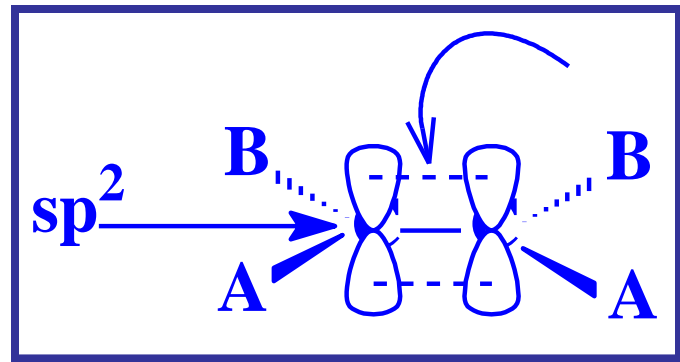
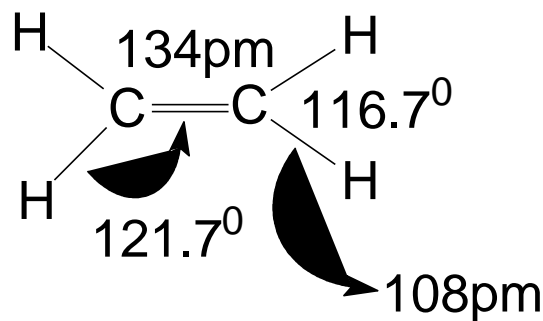
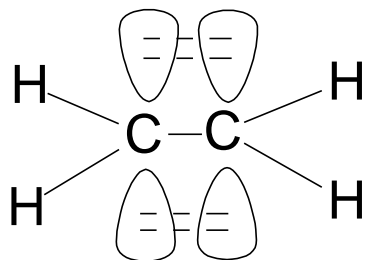
sp^2 轨道



3个 sp^2 轨道



3个 sp^2 轨道和未参加杂化的 P_z 轨道



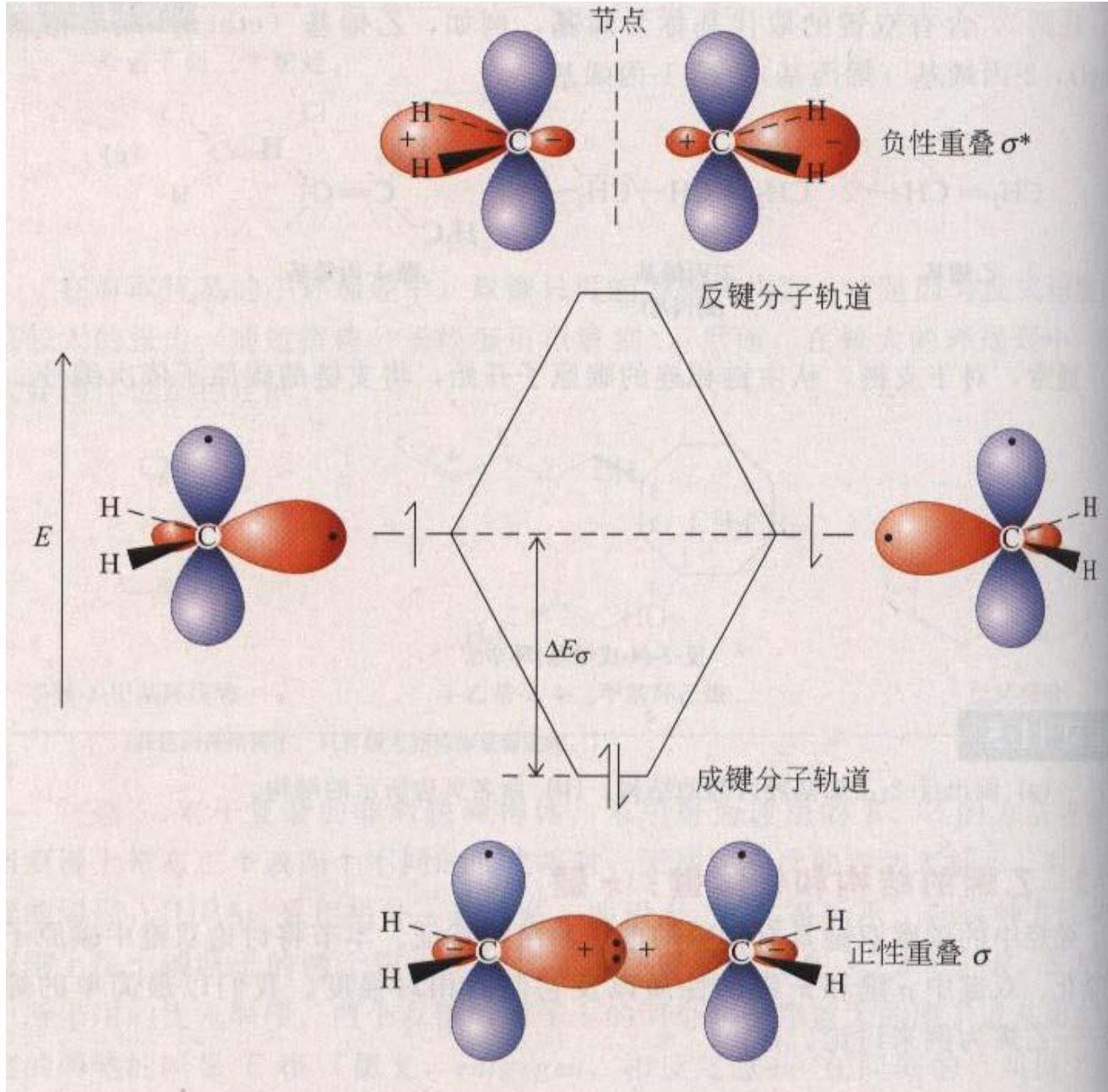
乙烯：4个C-H σ 键，1个C-C σ 键，1个C-C π 键

每个碳剩下的一个 $2P_z$ 轨道，它们的对称轴垂直于 5个 σ 键所在的平面，且互相平行，它们可进行肩并肩的重叠，这样形成新的 C-C 键叫 π 键， π 键垂直于 σ 键所在平面， π 键电子云对称的分布在这个平面的上下。

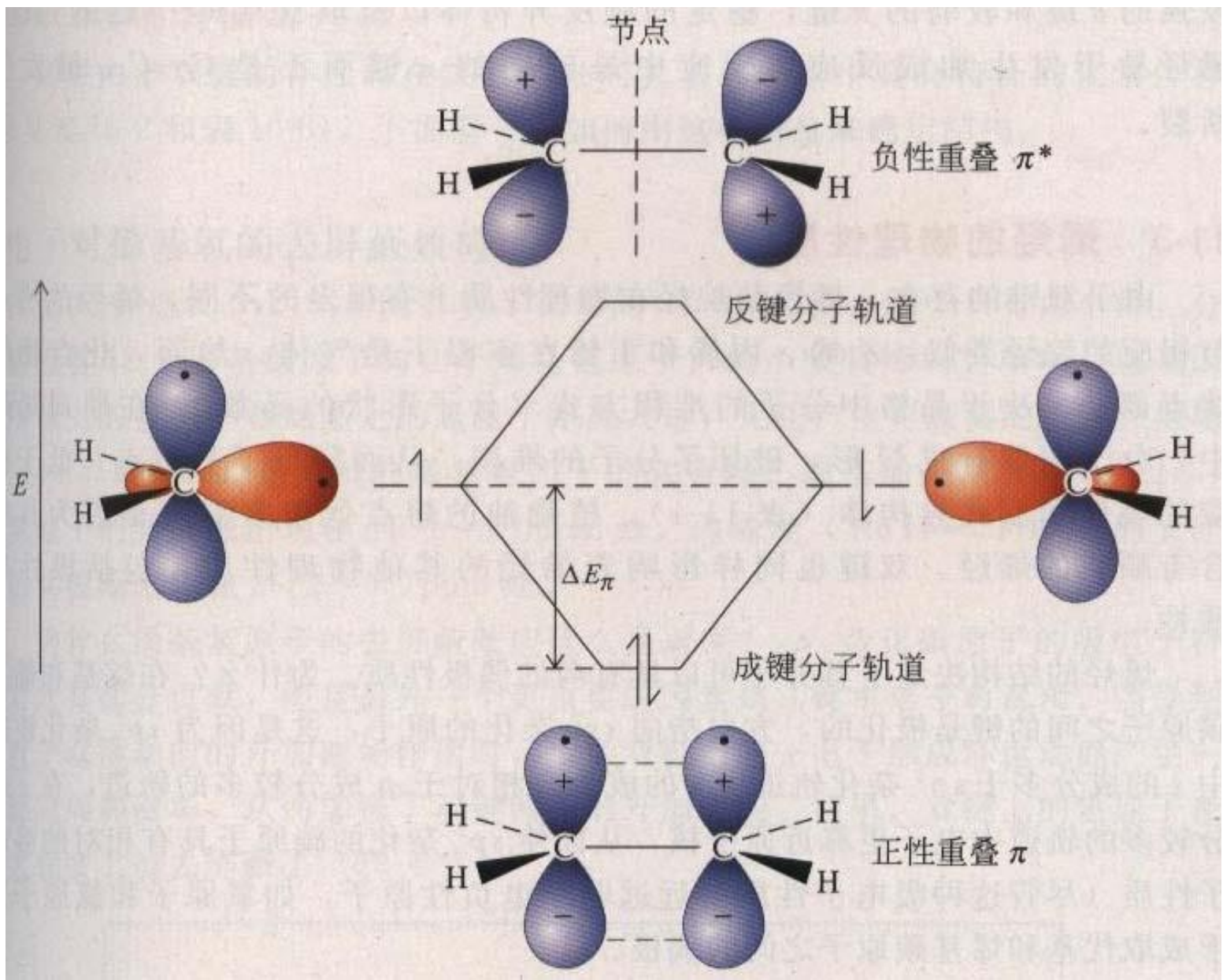
乙烯 C-H 键长108 pm 键能 434.7 kJ.mol⁻¹

乙烷 C-H 键长110 pm 键能 409.6 kJ.mol⁻¹

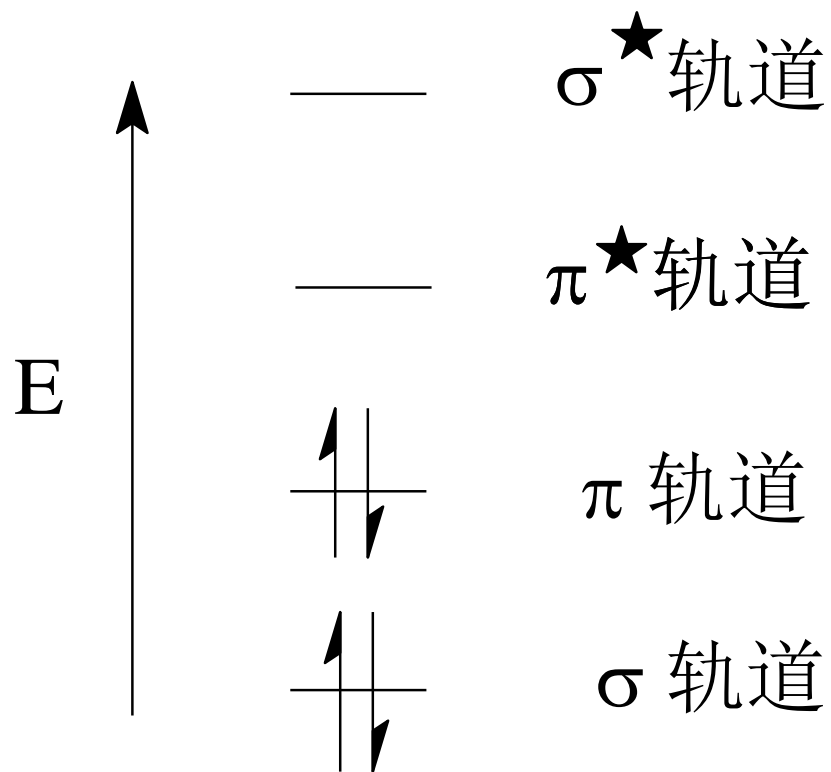




乙烯分子两个碳的 sp^2 杂化轨道相互重叠形成 σ 键的轨道能级图



乙烯分子两个碳的p轨道相互重叠形成 π 键的轨道能级图

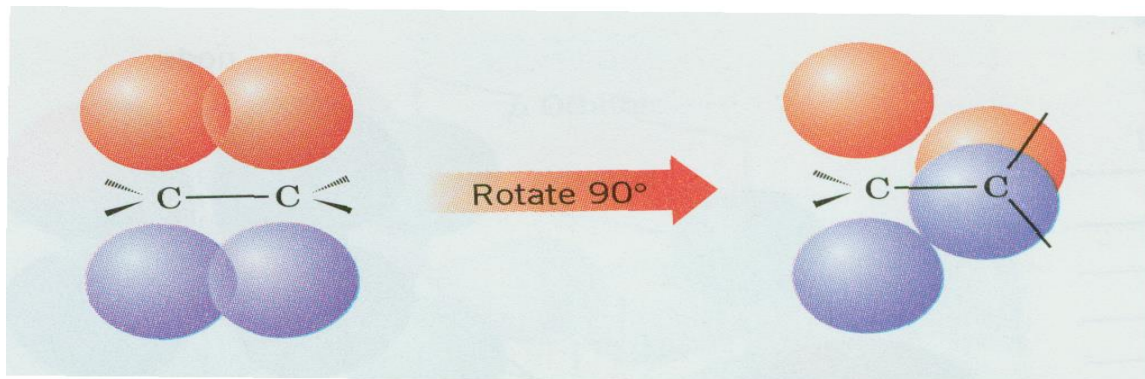


轨道能级图

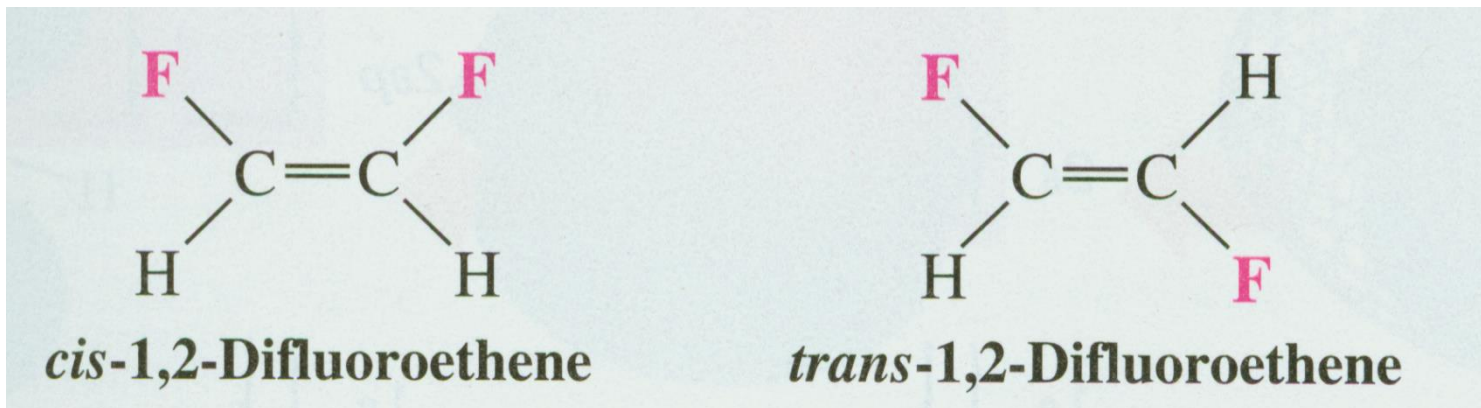
由于 π 键的重叠不如 σ 键的重叠有效，因此 π 成键轨道减低的能量较低，即 π 键弱于 σ 键。

区别： π 键和 σ 键

1) π 键没有对称轴，只有当两个 p 轨道彼此平行时，彼此的侧面重叠才能最大，否则就会使 π 键削弱以至破坏，因此，C=C 之间不能自由旋转（破坏 π 键需要 263 kJ/mol，室温下分子热运动只有 83.6 kJ/mol 的能量）所以烯烃具有顺反异构体。



碳碳双键不能自由旋转



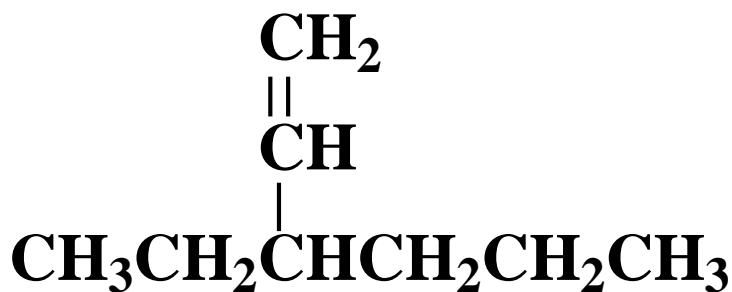
2) π 键是两个轨道侧面重叠而成，重叠程度比较小，故 π 键没有 σ 键稳定。同时由于 π 键电子云分散在 σ 键面的上下两方，故原子核对 π 电子的束缚能力较小，故 π 电子具有较大的流动性，易受外界电场的影响而极化，所以烯烃具有比烷烃大的反应活泼性。

3) 两个碳之间由于增加了一个 π 键，两对电子对核的束缚力比一对电子大，因而使C-C之间靠得更近，C=C双键的键长（134pm）比C-C单键（154pm）短，因为核对 π 电子的束缚力不如 σ 键的强，故C=C键长不是C-C键长的1/2。

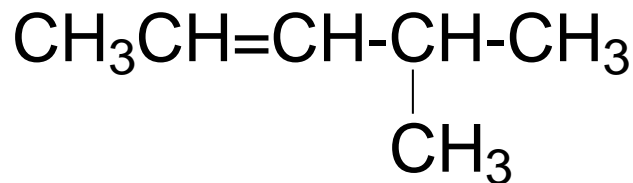
二. 命名和同分异构现象

1. IUPAC命名法

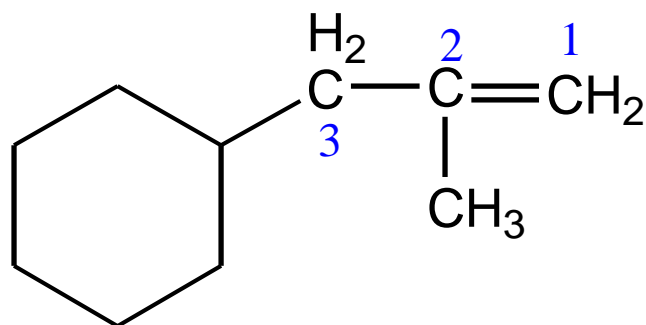
- 1) 选择含双键的最长碳链为主链，按主链所含碳数目称为某烯；
- 2) 近双键端开始编号，使双键编号最小；
- 3) 将双键位号写在母体名称之前，取代基编号写在取代基之前。



3-乙基-己-1-烯



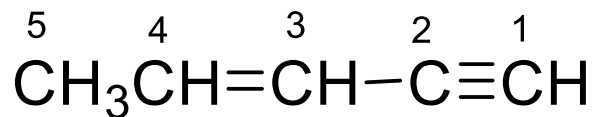
4-甲基-戊-2-烯



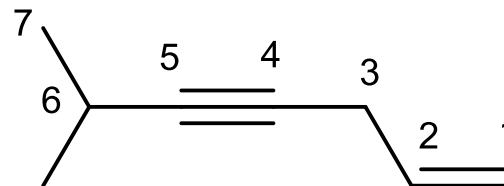
3-环己基-2-甲基-丙-1-烯

3-cyclohexyl-2-methyl-1-propene

双键在环上，以环为母体，
双键在链上，链为母体，环为取代基。

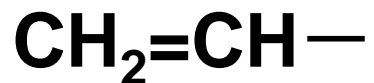


新： 戊-3-烯-1-炔
pent-3-en-1-yne



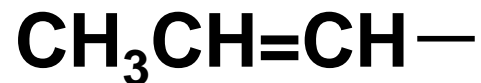
6-甲基庚-1-烯-4-炔
6-methylhept-1-en-4-yne

烯基



乙烯基

Vinyl



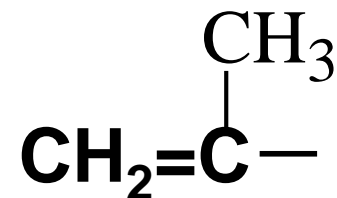
丙烯基

propenyl



烯丙基

allyl



异丙烯基

isopropenyl

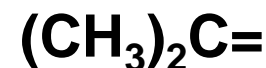
亚基：有两个自由价的基称为亚基。



亚甲基



亚乙基



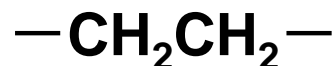
亚异丙基

Methyldiene



亚甲基

ethylidene



1,2-亚乙基

isopropylidene



1,3-亚丙基

Methylene

ethylene (dimethylene)

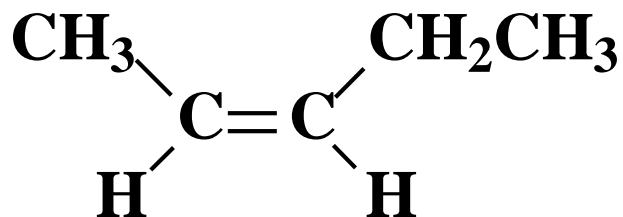
trimethylene

两种亚基：中文名称通过前面的编号来区别，
英文名称通过词尾来区别

2. 顺反异构体的命名和 Z、E 标记法

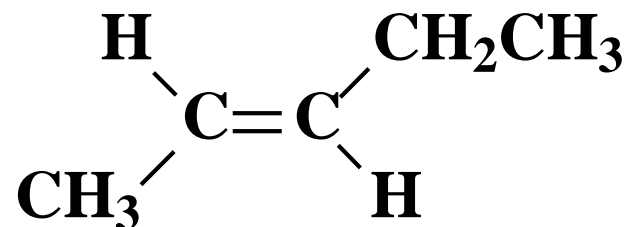
顺式：双键碳原子上两个相同的原子或基团处于双键同侧。

反式：双键碳原子上两个相同的原子或基团处于双键反侧。



顺-2-戊烯

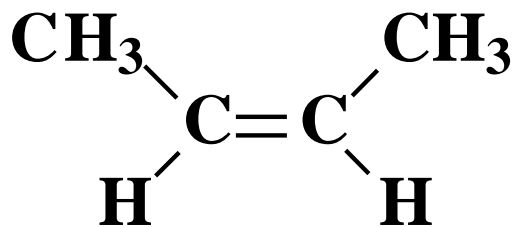
(新：顺-戊-2-烯)



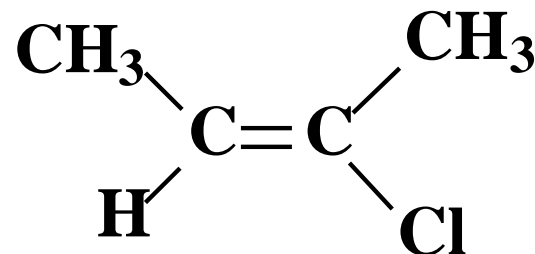
反-2-戊烯

(新：反-戊-2-烯)

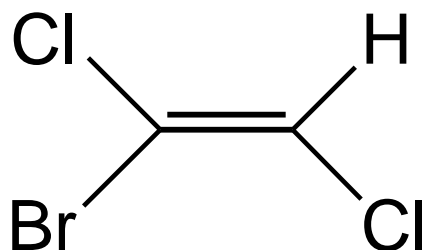
注意：顺和反，**Z**和**E**是两种不同的表示烯烃构型的方法。一般在**二取代乙烯**中**Z-顺**或**E-反**是一致的，在许多情况下则不同。



顺-Z



顺-E



(Z)-1-溴-1,2-二氯乙烯

(Z)-1-bromo-1,2-dichloroethylene

1. 化合物 $\text{CH}_3\text{CH}_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{C}}}=\text{CCH}_2\text{CH}_3$ 有无顺反异构?

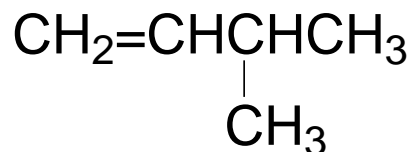
2. 命名化合物: 1) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{H} \quad \quad \text{Br} \end{array}$

2) $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \backslash \quad / \\ \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_3 \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$

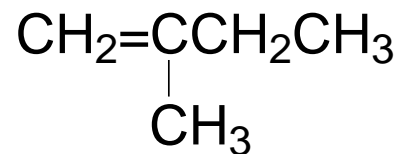
4. 同分异构现象



1-戊烯



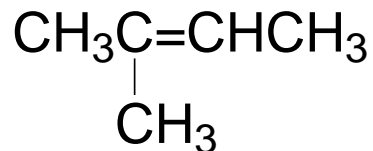
3-甲基-1-丁烯



2-甲基-1-丁烯



2-戊烯



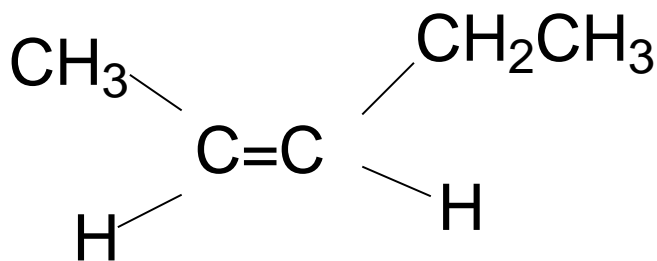
2-甲基-2-丁烯

碳架异构
(构造异构)

位置异构

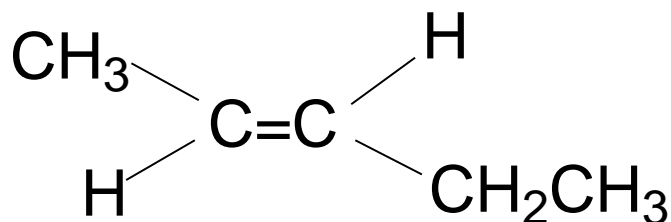
碳架异构
(构造异构)

碳架或双键位置不同均可引起异构！



顺-戊-2-烯(新)

顺-2-戊烯



反-2-戊烯

反-戊-2-烯(新)

顺反异构

化合物产生顺反异构，必须在结构上具备**两个条件**：

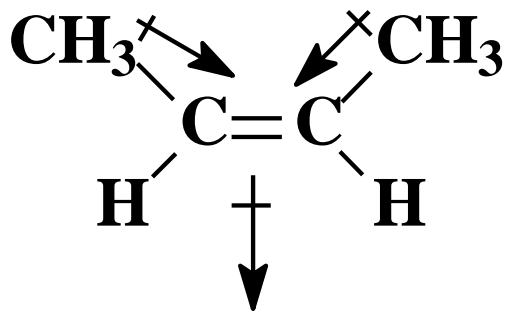
(1)原子之间有限制自由旋转的因素(如双键或环)的存在；

(2)每个双键或环上原子必须和两个不同的原子或基团相连；

三. 物理性质

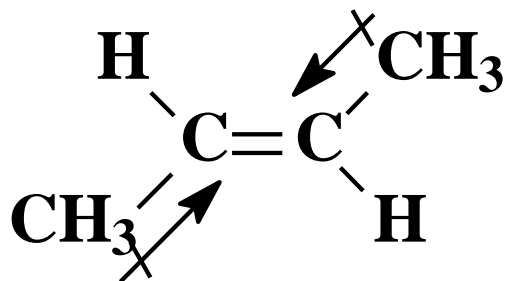
烯烃的物理性质与烷烃相似，但也有不同。

顺反异构体，因几何形状(结构)不同，物理性质不同。



$\mu=0.33\text{D}$ (bp 3.7°C)

(mp -138.9°C)



$\mu=0$ (bp 0.9°C)

(mp -105.5°C)

碳的电负性: $sp > sp^2 > sp^3$

含有s成分较多的轨道，电子离核更近，从而使相应的碳原子具有相对较强的吸电子能力。

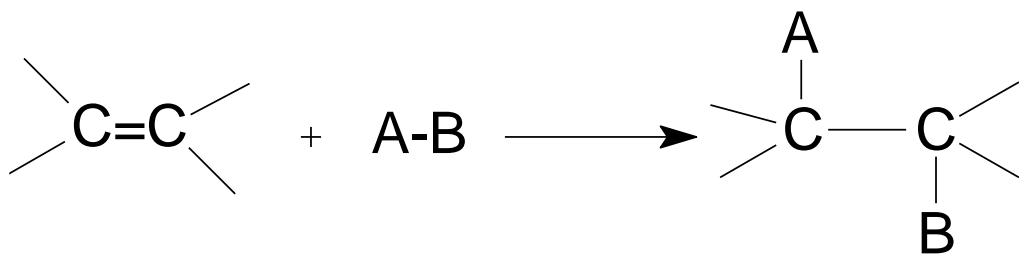
四. 化学反应



C=C双键的加成反应

α -H的取代反应

1. 加成反应



加成

催化氢化

亲电加成

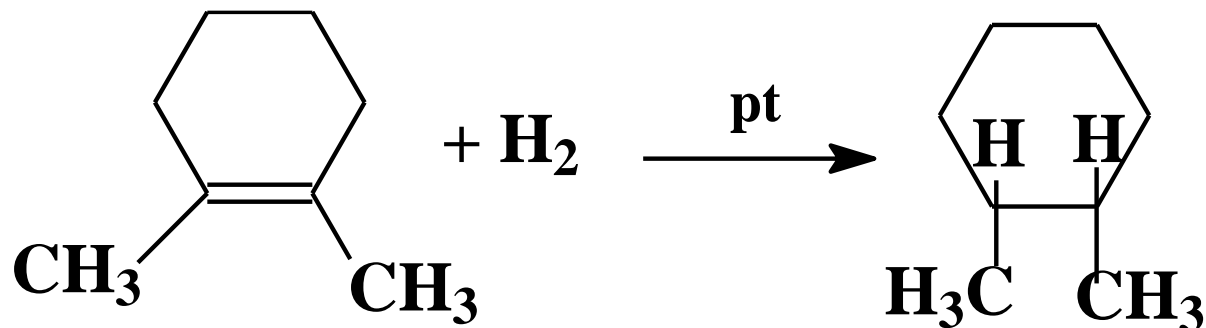
自由基加成

聚合反应

氧化反应

1) 催化加氢

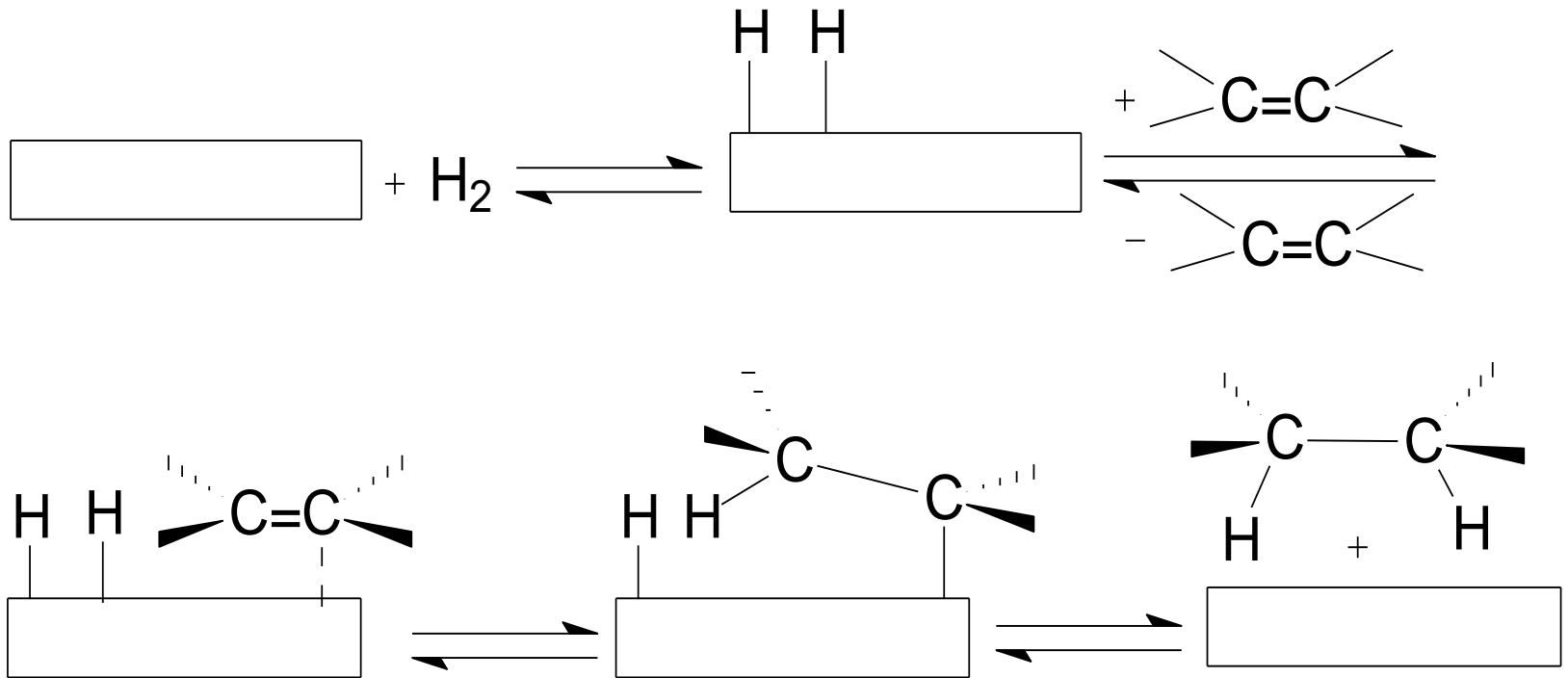
镍、铂或钯等过渡金属在反应过程中并没有消耗掉，也没有改变反应的平衡，只是降低了反应的活化能，加速了反应的进行，这种物质称为**催化剂**。



顺式加成，定量完成。

两个氢从双键的同侧加上，叫**顺式加成**。

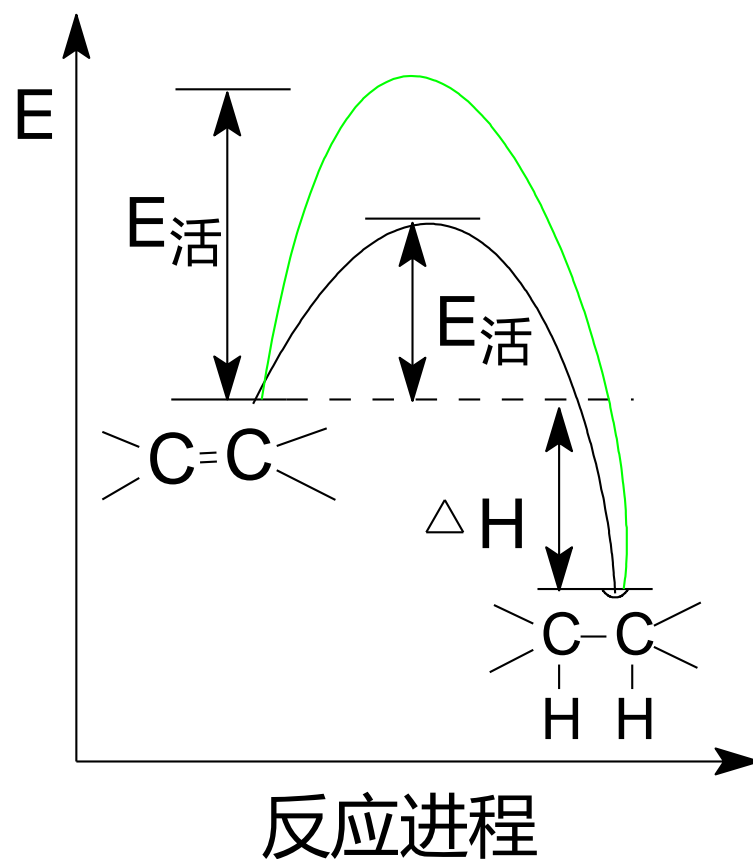
催化加氢的历程:



氢化反应是一个放热反应，因为形成两个C-H σ 键所放出的能量比断裂一个H-H σ 键和一个C=C π 键所吸收的能量大。

ΔH 是氢化热，即1mol不饱和化合物氢化时所放出的热量。

加氢是放热反应，可以通过氢化热的测定来判断烯烃的稳定性。



氢化热数据:

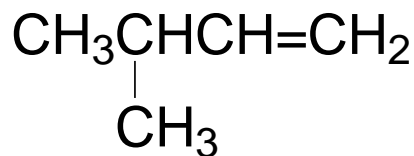


126kJ/mol

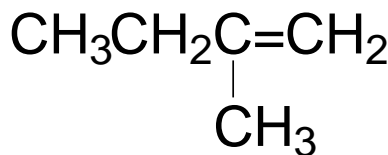


顺式 120kJ/mol

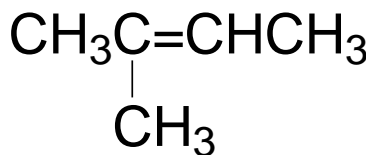
反式 115kJ/mol



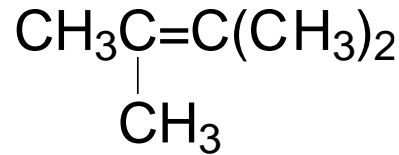
127kJ/mol



119kJ/mol



113kJ/mol



111kJ/mol

假定生成的烷烃结构对氢化热影响不大，则烯烃的稳定性顺序大致为：

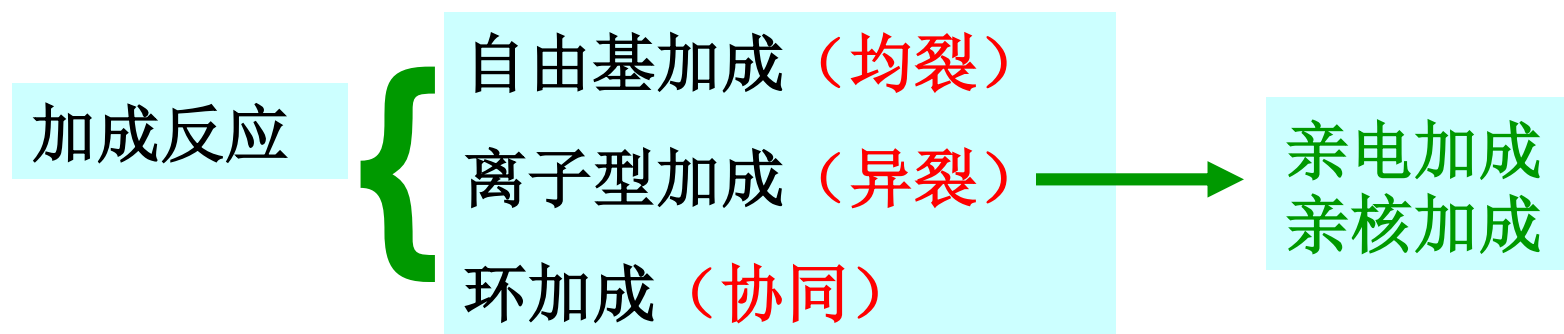


双键碳上烷基越多的烯烃越稳定。

2) 亲电加成

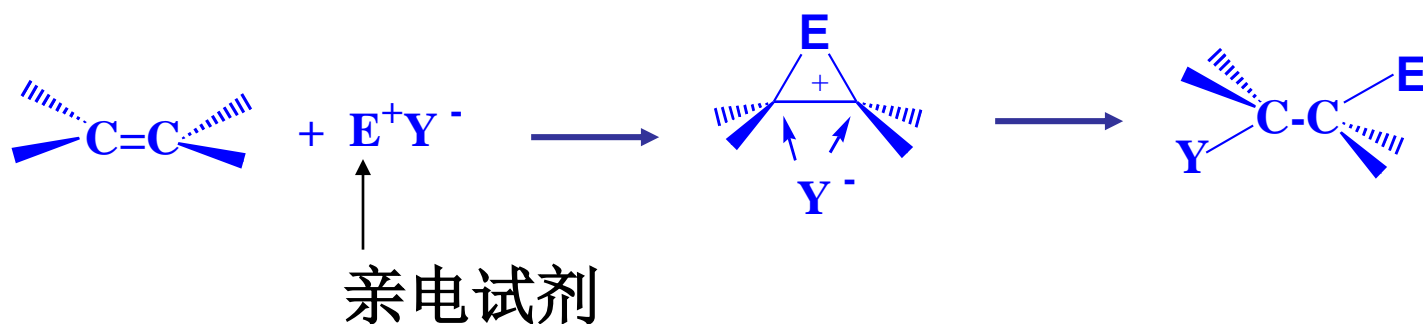
加成反应：两个或多个分子相互作用，生成一个加成产物的反应称为加成反应。

加成反应分类：根据反应时化学键变化的特征分类
(或根据反应机理分)

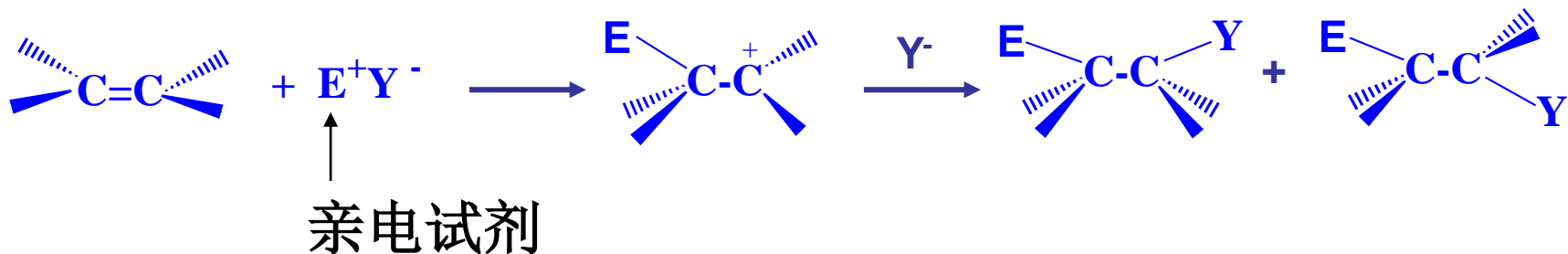


亲电加成反应机理

A、环正离子中间体（反式加成）



B、碳正离子中间体（顺式加成+反式加成）



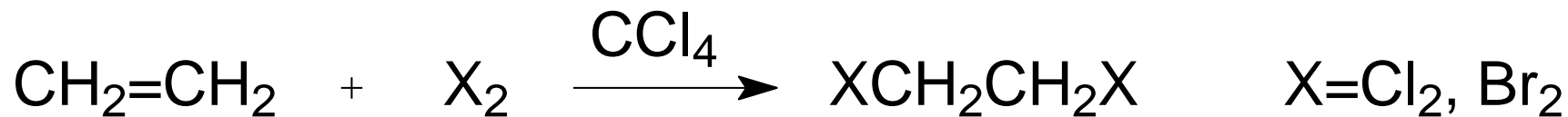
亲电试剂：本身缺少一对电子，又有能力从反应中得到电子形成共价键的试剂。 例： H^+ 、 Br^+ 、Lewis酸等。

反应分两步进行：

1. 亲电试剂对双键进攻形成碳正离子（或环正离子）。
2. 亲核试剂与碳（环）正离子中间体结合，形成加成产物。

控制整个反应速率的第一步反应（慢），由亲电试剂进攻而引起，故此反应称**亲电加成反应**。

A. 与卤素加成

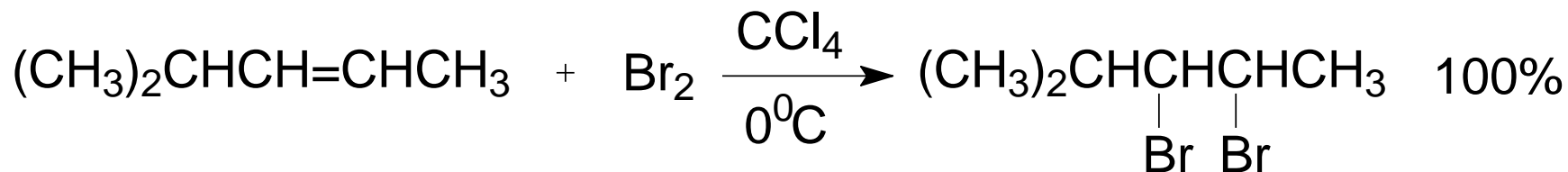


氯和溴很容易与烯烃加成，在常温溶剂中就可以进行；

氟与烯烃反应太激烈，得到的大部分是分解物；碘一般不反应。

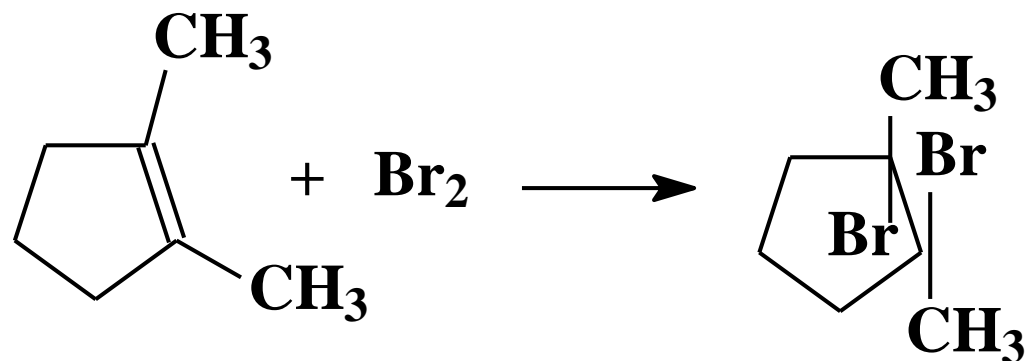
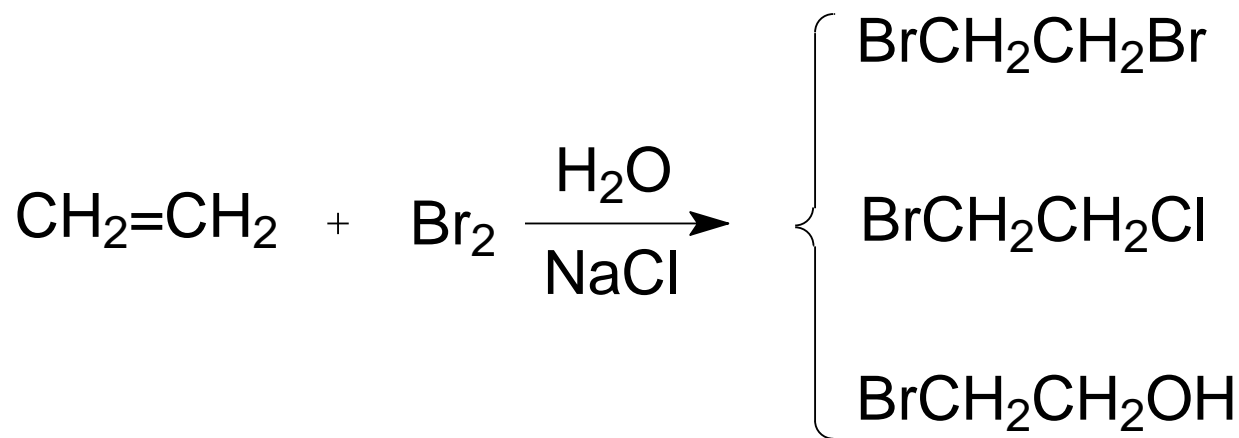
卤素与烯烃加成活性顺序为： **$\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$**

溴与烯烃加成后，溴的红棕色消失，很易识别，故常用溴的四氯化碳溶液来鉴别双键的存在，区别烯烃与烷烃。



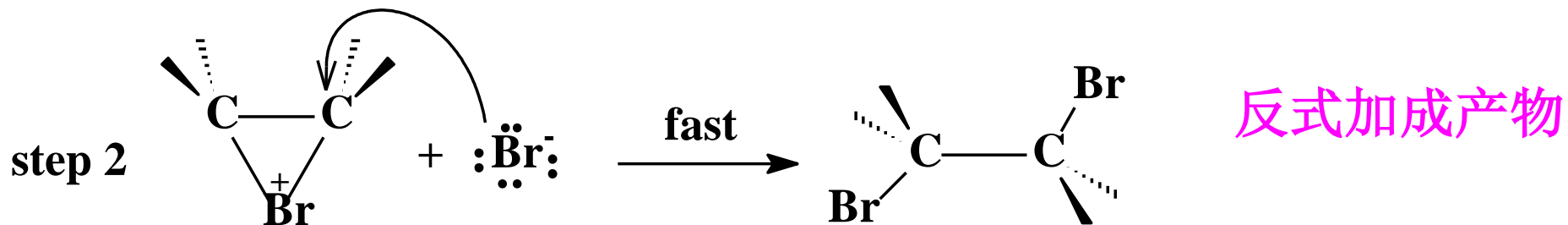
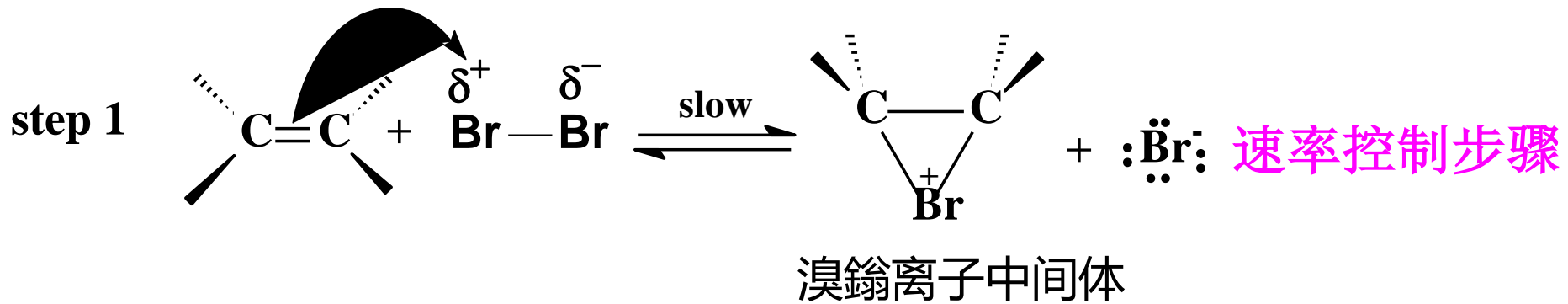
卤素与烯烃的加成，形成二卤代物，这两个卤原子是同时加上去的，还是分两步加上去的呢？

实验证据：



说明加成是分两步进行的，并且是反式加成，与催化加氢不同。

反应机理：环正离子中间体



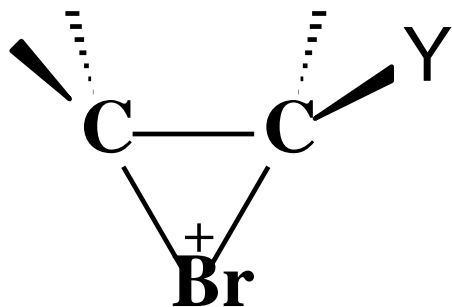
加成反应首先是亲电试剂的进攻引起的，所以叫做亲电加成反应。

- 加成分步进行，第一步(亲电加成)决定反应速率。
- 反应经历溴鎓离子、反式加成。

例：烯烃与Br₂加成的相对速度如下：



双键上电子云密度越大，反应就越容易进行，速率就更快。



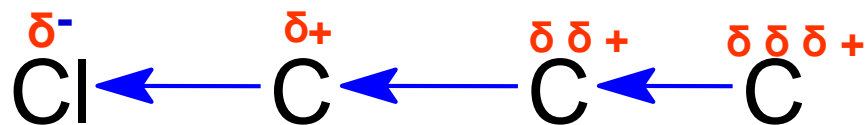
由于中间体溴鎓离子的生成是决速步骤，**给电子基团**使其稳定，即**加速**亲电加成的速率；**吸电子基团**使中间体不稳定，**减慢**亲电加成的速率。

诱导效应：由于分子中电负性不同的原子或基团的影响而引起分子中电子云沿着原子链向某一方向移动的效应。以I表示 (inductive effect)

诱导效应分为**正诱导**和**负诱导**，将取代基与H相比，具有给电子性质的为+I，具有吸电子性质的为-I。

诱导效应特征:

- 诱导效应是一种静电作用，一种永久性的效应；
- 共用电子对并不完全转移到另一原子上，只是电子云密度分布发生变化，即键的极性发生变化；
- 诱导效应的大小和取代基的电负性大小有关，并随着取代基的距离不断增加而减弱很快(相隔三个碳以上则几乎消失)。



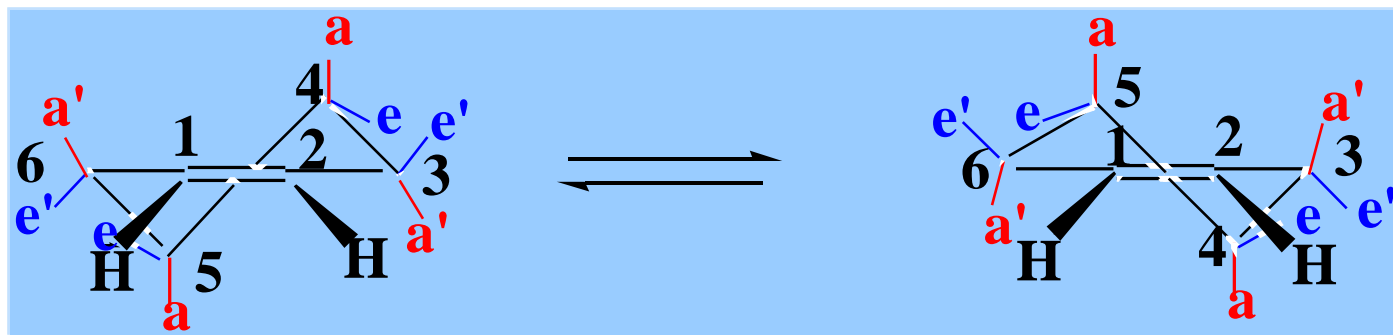
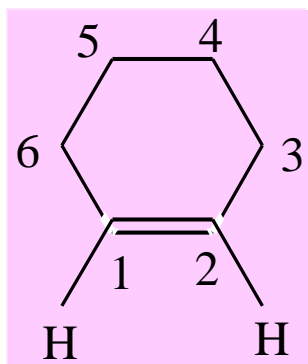
实验数据说明， CH_3 与H比较，具有给电子性能， $+\text{I}$ ；

COOH 与H比较，具有吸电子性能， $-\text{I}$ 。

环己烯衍生物加溴时注意的问题

1* 环己烯画成半椅式构象。

环己烯的构象

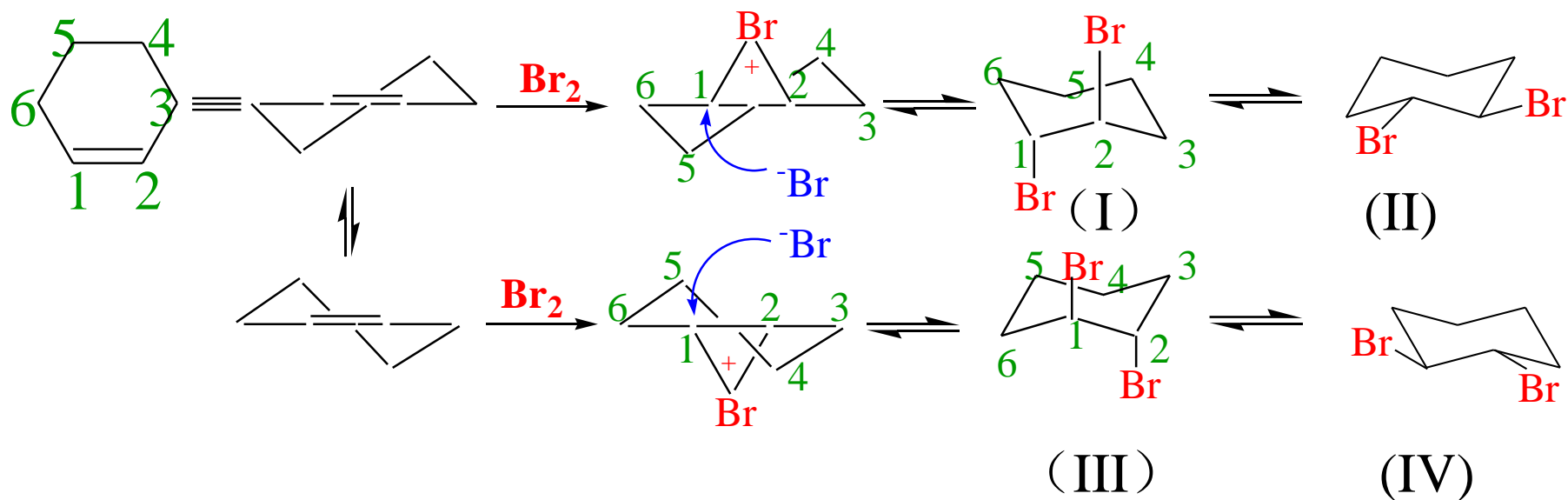


a直键 **a'假直键** **e平键** **e'假平键**

环己烯加溴反应

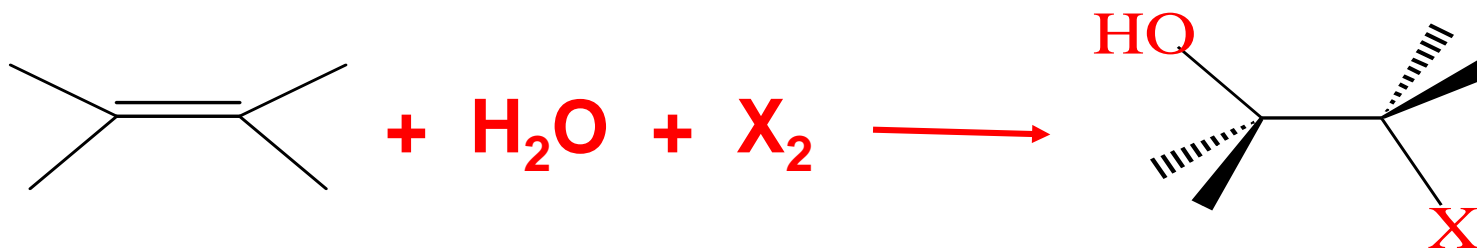
2* 加成时，溴取两个直立键，要符合**构象最小改变原理**。

(当反应发生时，要使碳架的构象改变最小，此时所需能量最小)

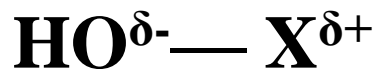


(I)与(II) 平衡, (III)与(IV) 平衡, 反应得到一对外消旋体

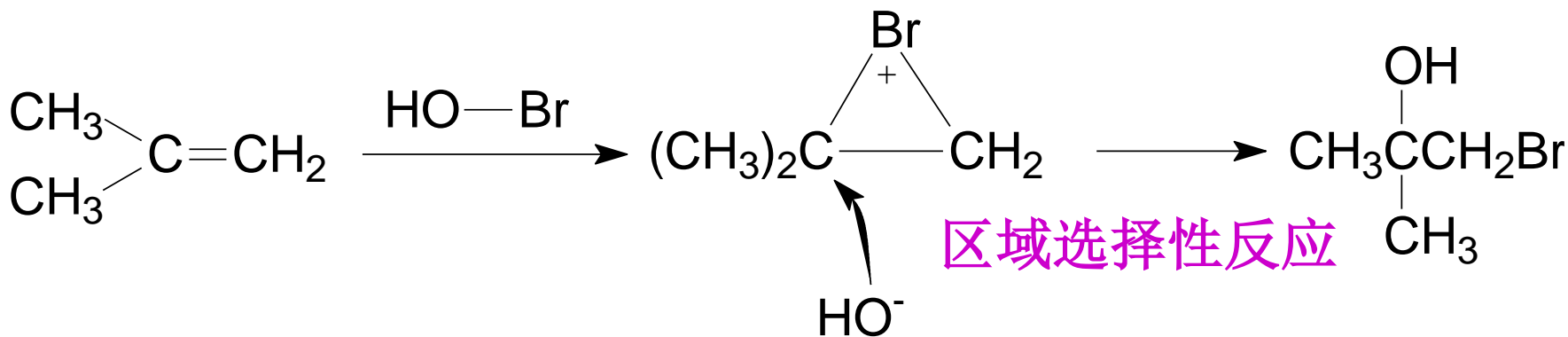
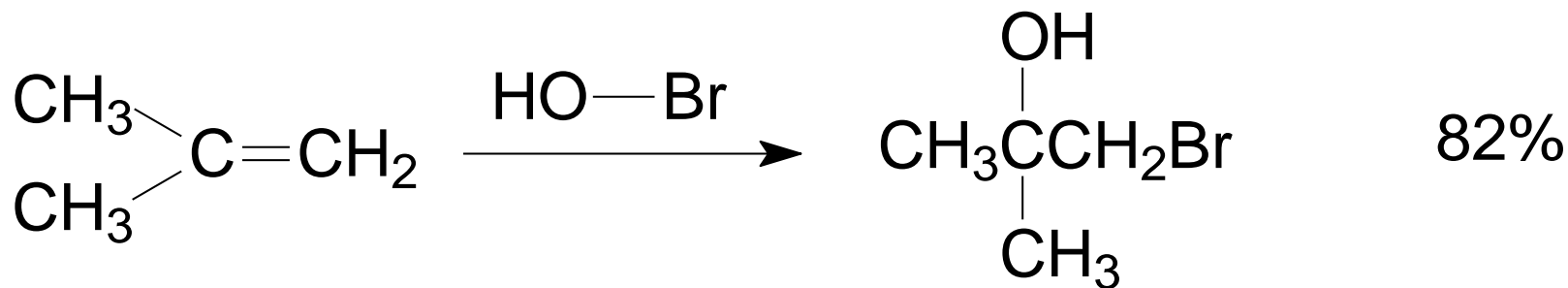
B. 与次卤酸加成 (环正离子中间体机理)



特点：反式加成

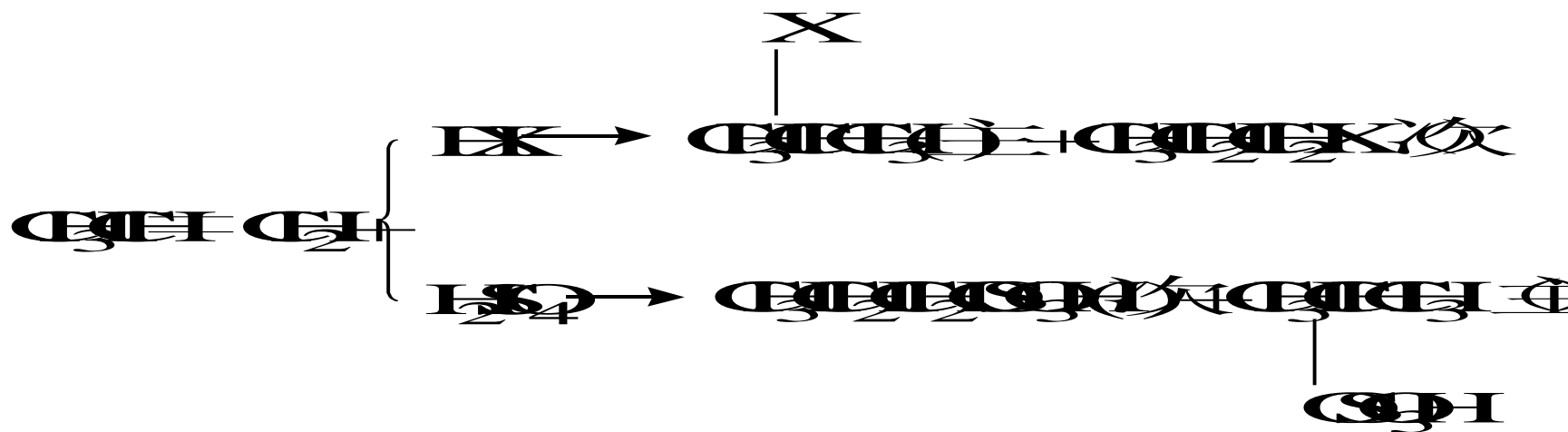


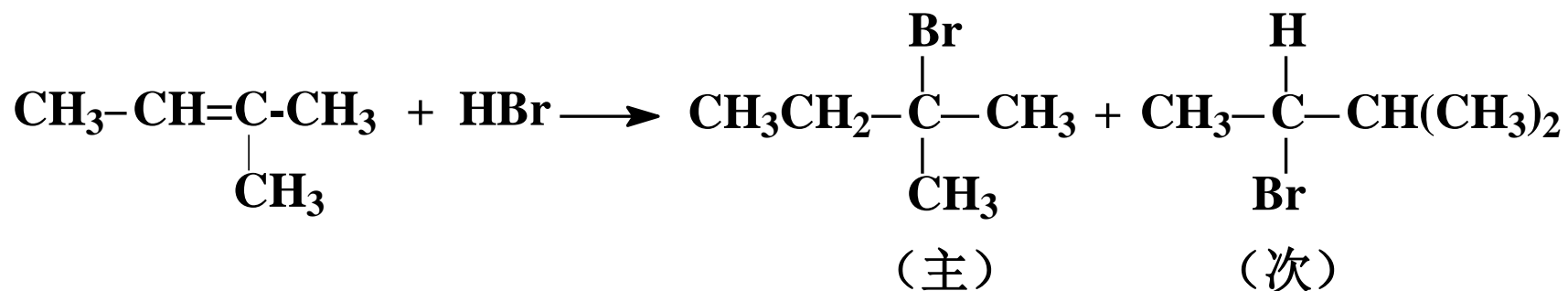
带正电性部分的卤素加到含氢较多的双键碳原子上，形成较稳定的碳正离子。



不对称烯烃亲电加成，亲核试剂进攻取代基较多的碳。

C. 与卤化氢和硫酸的加成（碳正离子机理）





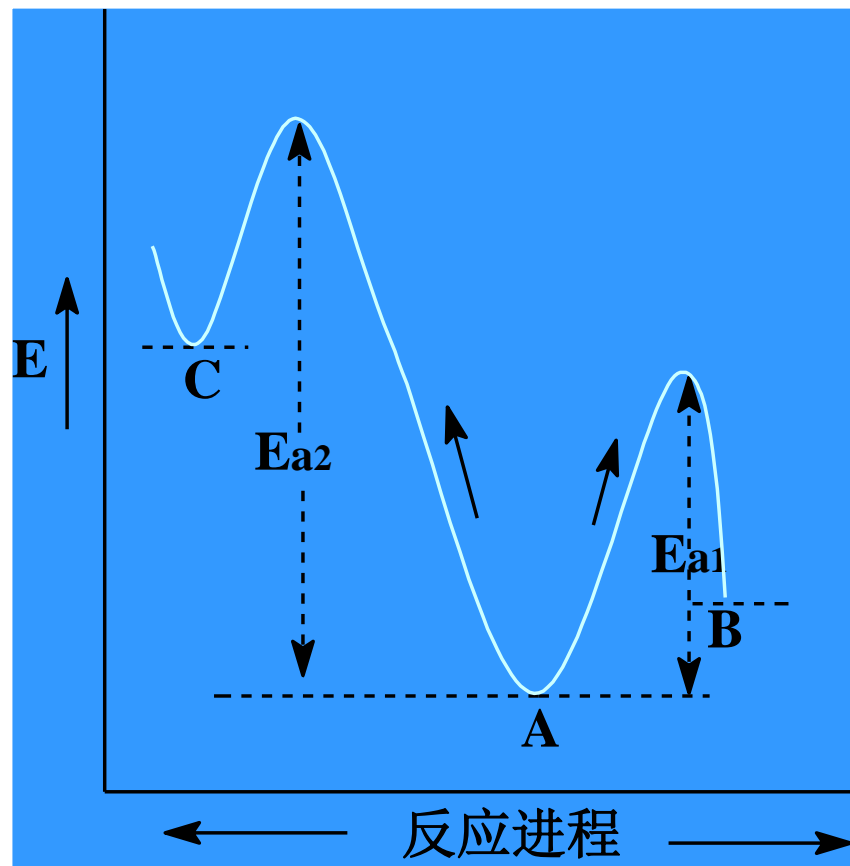
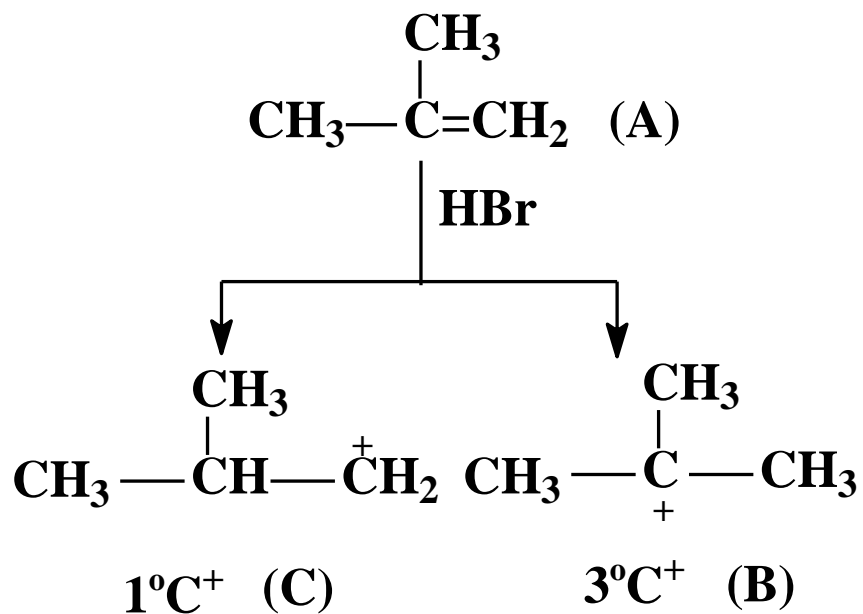
总的顺序为： $3^\circ\text{C}^+ > 2^\circ\text{C}^+ > 1^\circ\text{C}^+$

加成取向——马尔柯尼柯夫规则（马氏规则）：

在不对称烯烃的加成中，氢总是加到含氢较多的双键碳原子上。

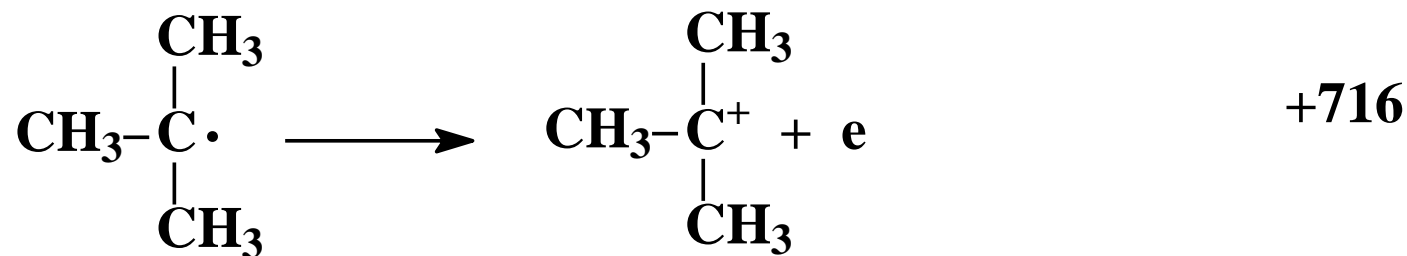
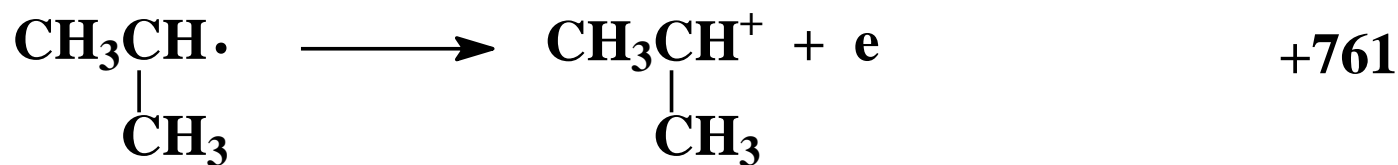
加成取向与中间体碳正离子稳定性有关。

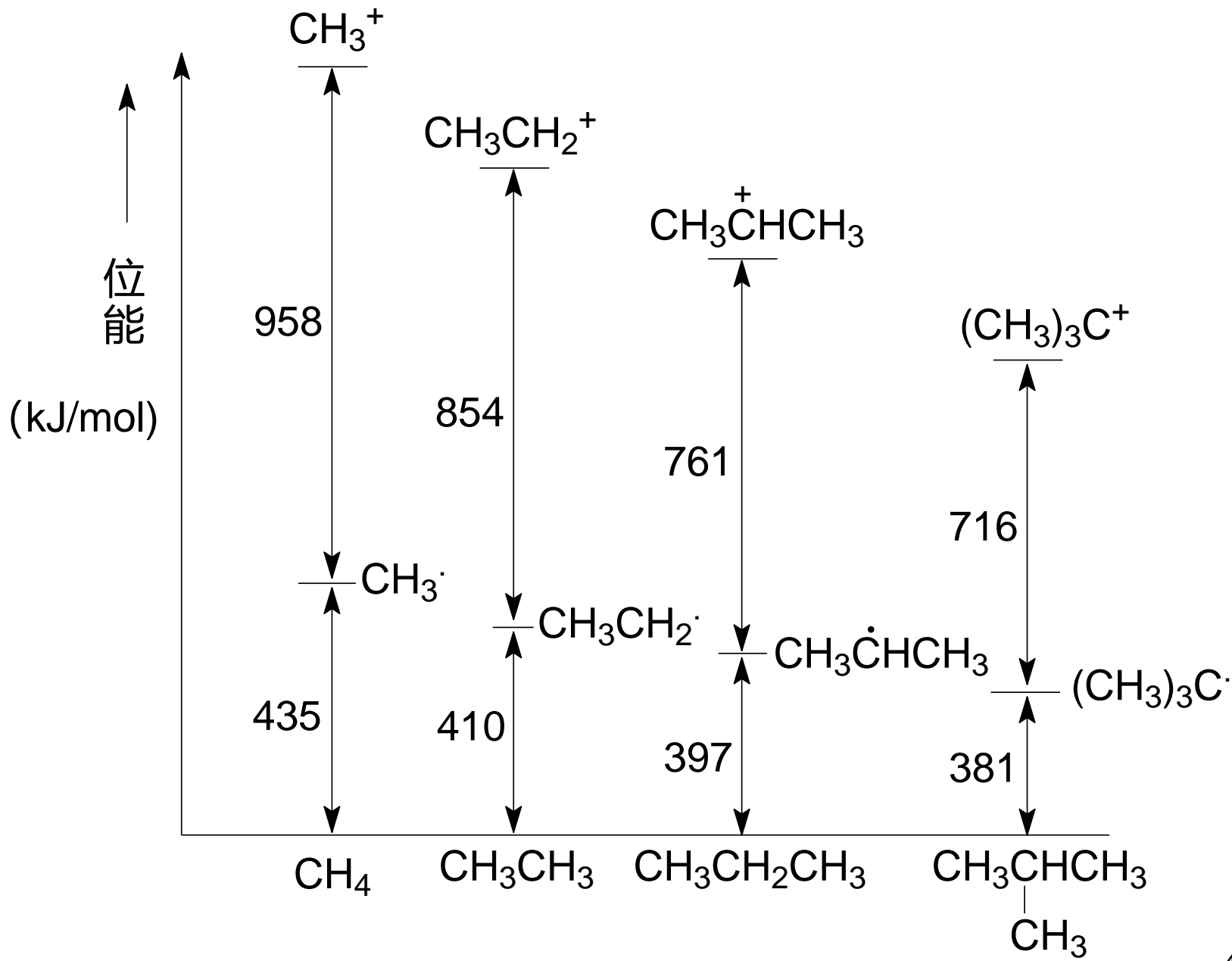
反应第一步形成碳正离子:



自由基除去一个电子形成一个碳正离子所需要的能量称为**电离势**。

$\Delta H = \text{电离势 (kJ/mol)}$



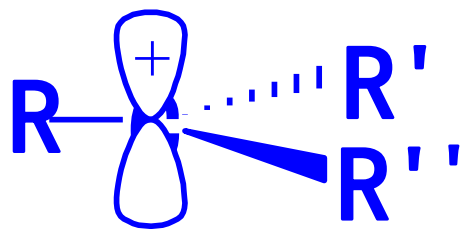


碳氢键离解能(kJ/mol)为:



CH_3^+	CH_3CH_2^+	$\text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{HCH}_3$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\overset{+}{\text{C}}\text{CH}_3 \end{array}$
1393	1255	1159	1142	1100

碳正离子稳定性: $3^\circ > \text{烯丙基} > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3^+$



碳正离子

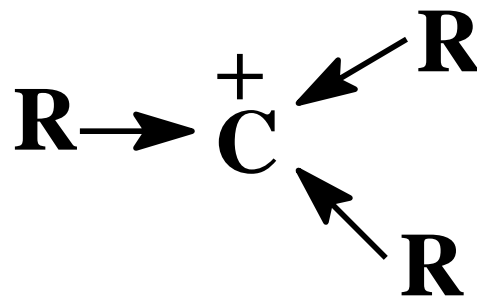
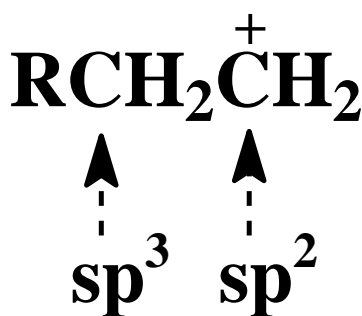
- 含六个电子、带正电荷的碳氢基团。
- 带正电荷的碳 sp^2 杂化；
- 平面型结构；键角 120° 。

碳正离子稳定性次序： $3^\circ C^+ > 2^\circ C^+ > 1^\circ C^+ > CH_3^+$

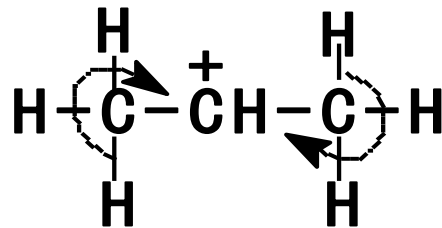
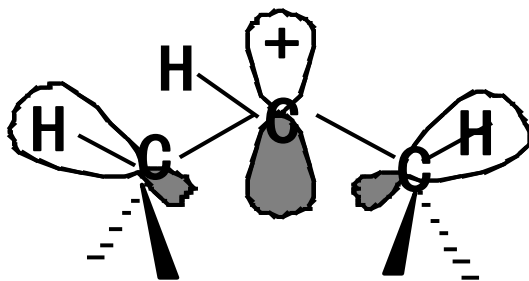
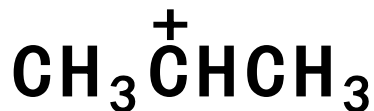


电子效应：诱导效应和共轭效应

诱导效应：烷基碳 sp^3 杂化，给电子诱导效应，烷基越多越稳定



共轭效应：C-H σ 电子的离域对碳正离子稳定性的影响



σ -p 超共轭

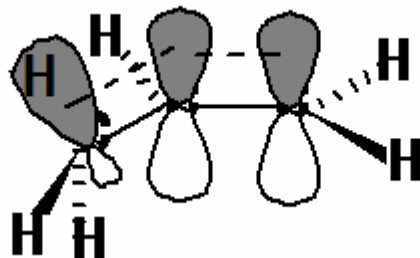
六个C-H键参与
 σ -p 超共轭

结果：正电荷分散，体系稳定。

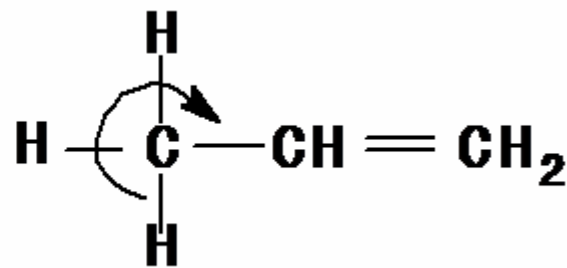
超共轭
(σ 键与 π
键或p轨道
部分重叠)

σ -p 超共轭：C-H σ 键与相邻原子上的P轨道之间的电子离域。

σ - π 超共轭：C-H σ 键与相邻 π 轨道之间的电子离域。



$\sigma - \pi$ 超共轭



3个C-H σ 键参与
 $\sigma - \pi$ 超共轭

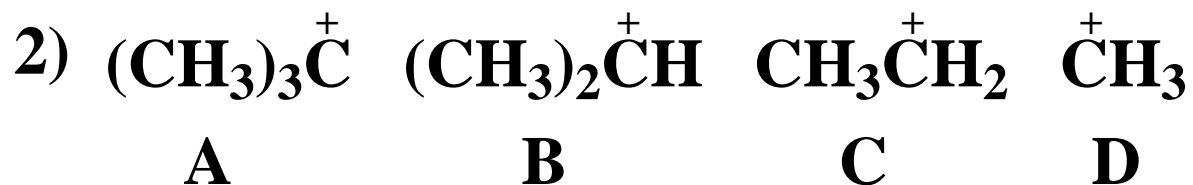
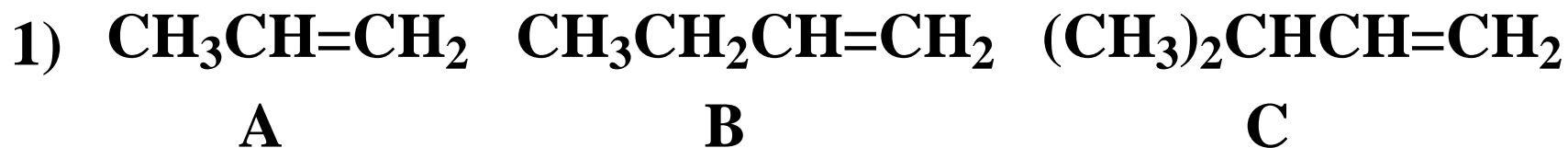
用  表示双电子的转移。

超共轭效应大小，与P轨道或 π 轨道相邻的C-H键多少有关。

α -C-H键数目愈多，超共轭效应愈大。

超共轭效应比共轭效应弱得多。

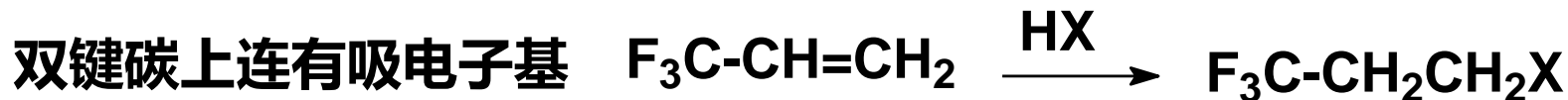
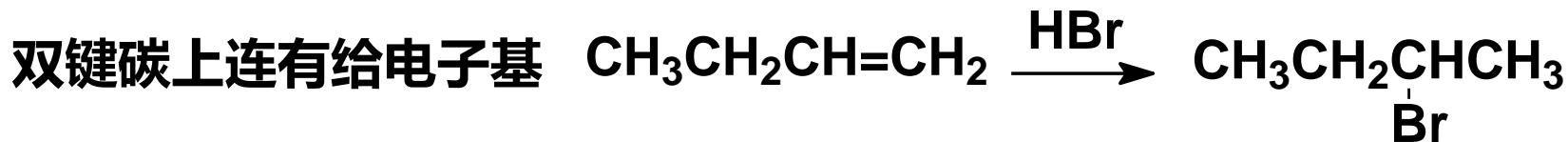
[讨论] (1) 试比较下列分子或离子的超共轭效应大小。



(2) 试静态分析烯烃双键碳原子上电子云密度的大小。



- 电子云密度大的双键碳，是亲电加成的位点。



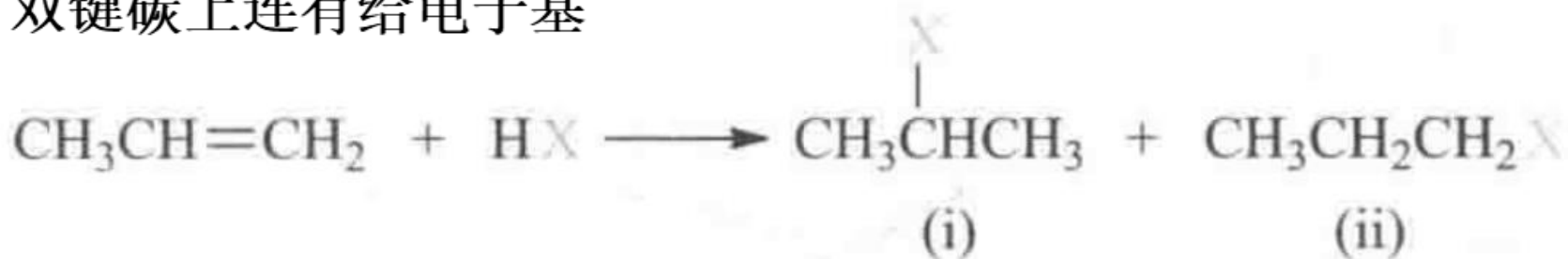
思考题

上述三种情况，在加成反应方向与加成速率与乙烯有何不同？请给予理论上的解释。

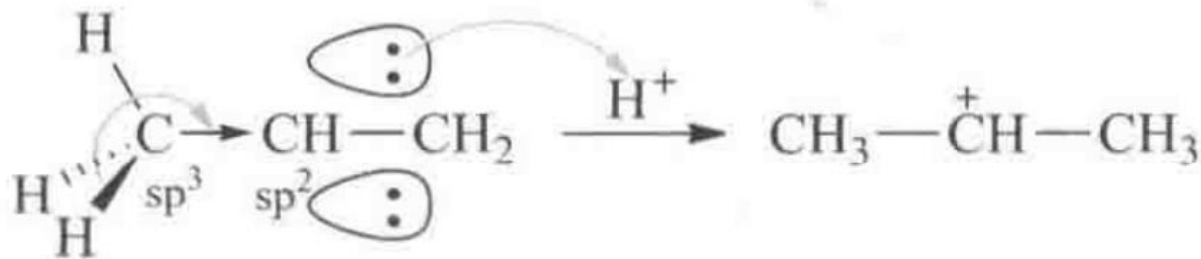
反应速率：综合电子效应决定（诱导、共轭）

加成方向：共轭效应决定。

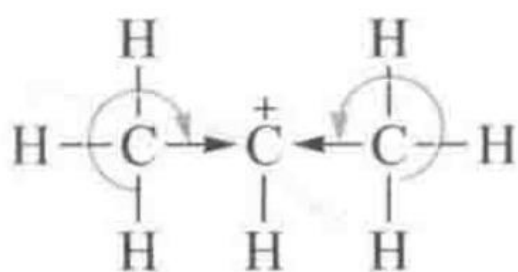
双键碳上连有给电子基



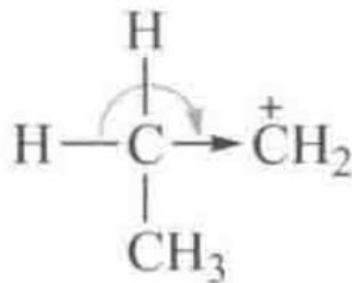
电子效应(决定反应速率): **+C, +I** 速率比乙烯快



中间体稳定性（决定加成方向）：

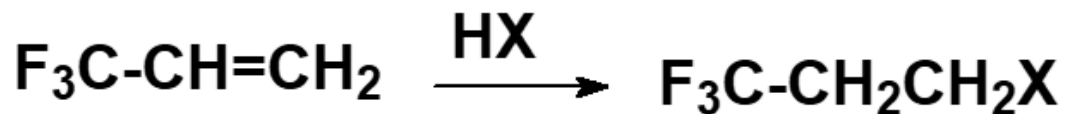


(iii) (更稳定)

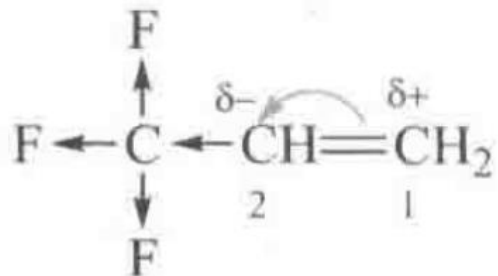


(iv)

双键碳上连有吸电子基



电子效应(决定反应速率): -I 速率比乙烯慢

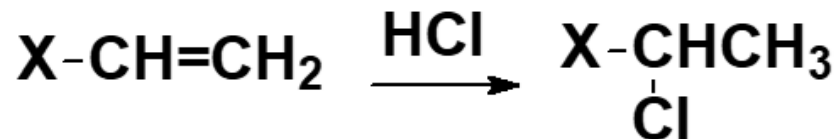


中间体稳定性 (决定加成方向):

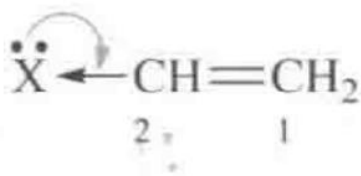


(更稳定)

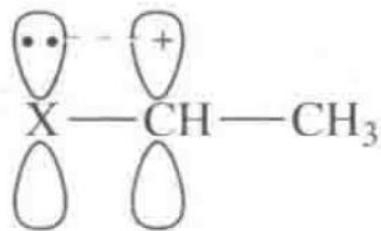
双键碳上连有孤电子对的原子或基团



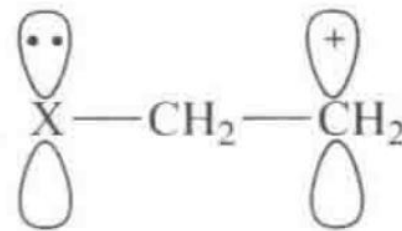
电子效应(决定反应速率): $-I > +C$ 速率比乙烯慢



(v)



(vi)



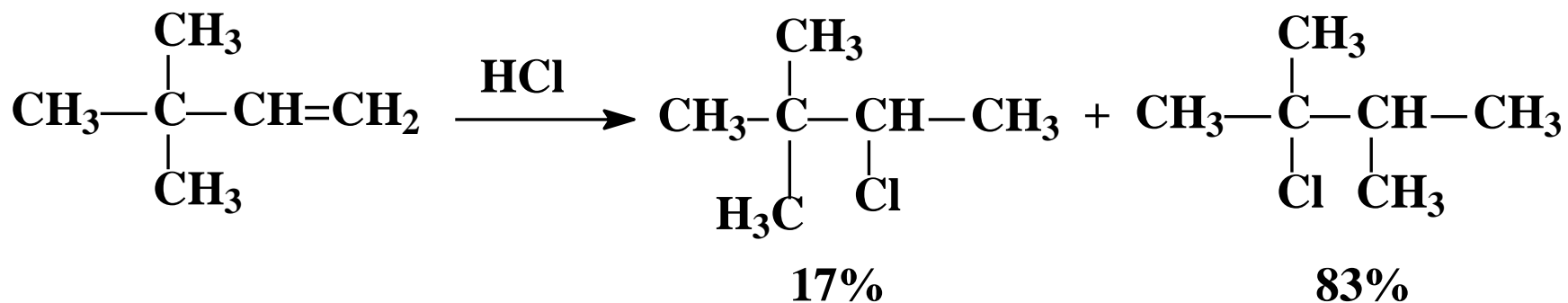
(vii)

p-p共轲
更稳定

中间体稳定性 (决定加成方向)

- 重排反应:分子中原子的排列发生变化。

发生在碳正离子上的重排,称**碳正离子重排**。

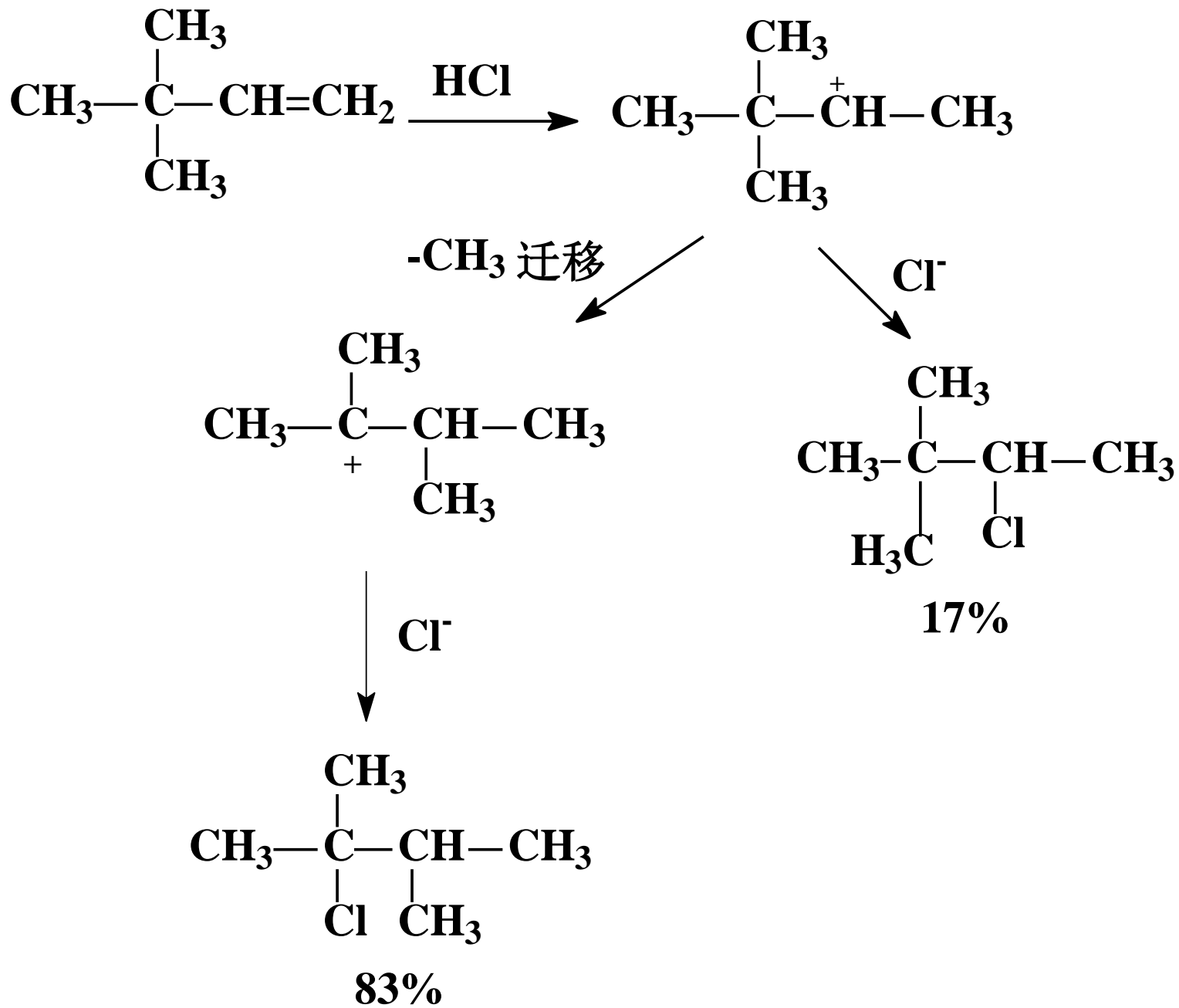


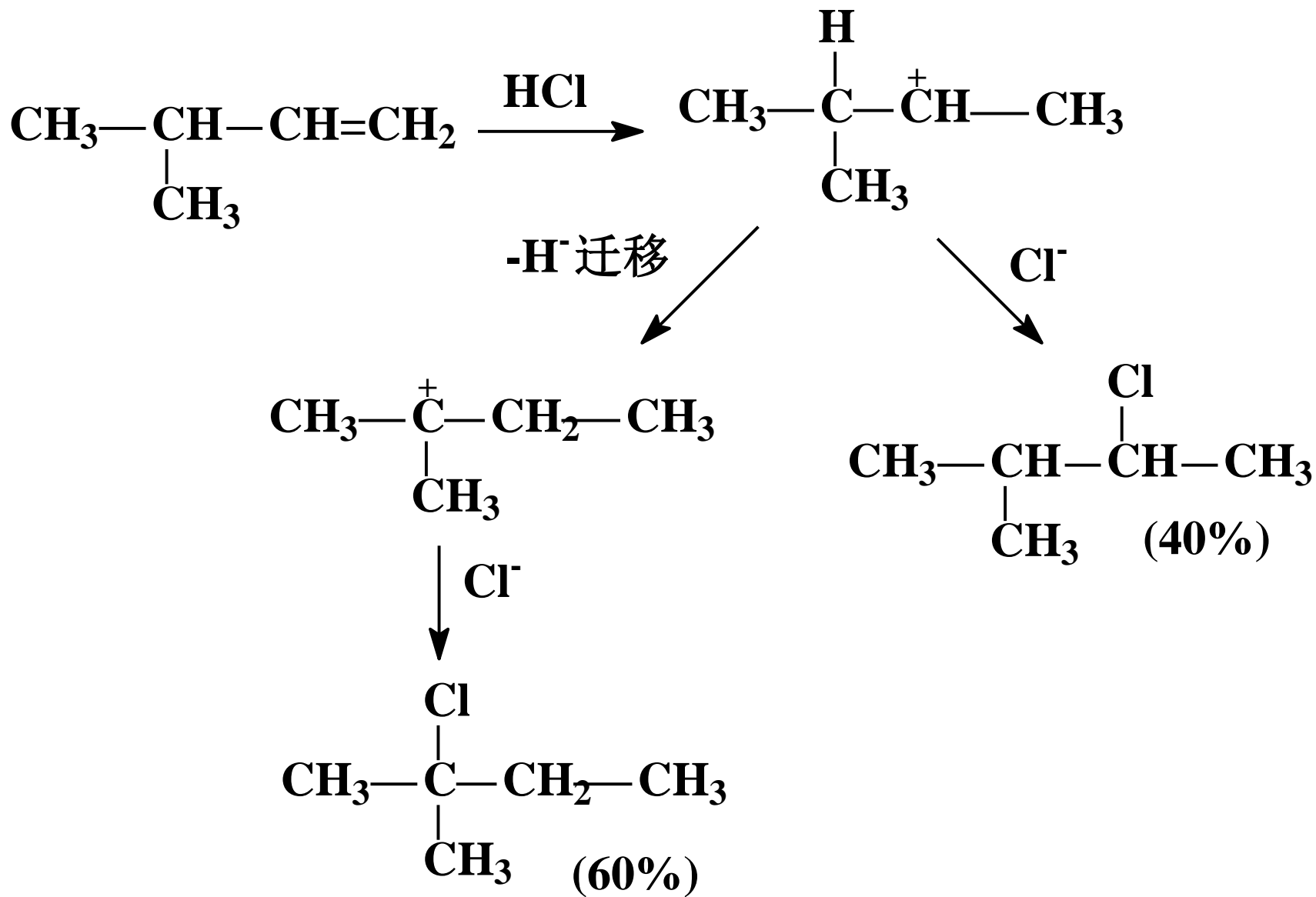
反应经历碳正离子中间体。

1, 2-甲基迁移、1, 2-负氢迁移。重排为更稳定的碳正离子。

重排的内在动力来自于不同碳正离子的稳定性差异:

$$3^\circ \text{C}^+ > 2^\circ \text{C}^+ > 1^\circ \text{C}^+ > \text{CH}_3^+$$

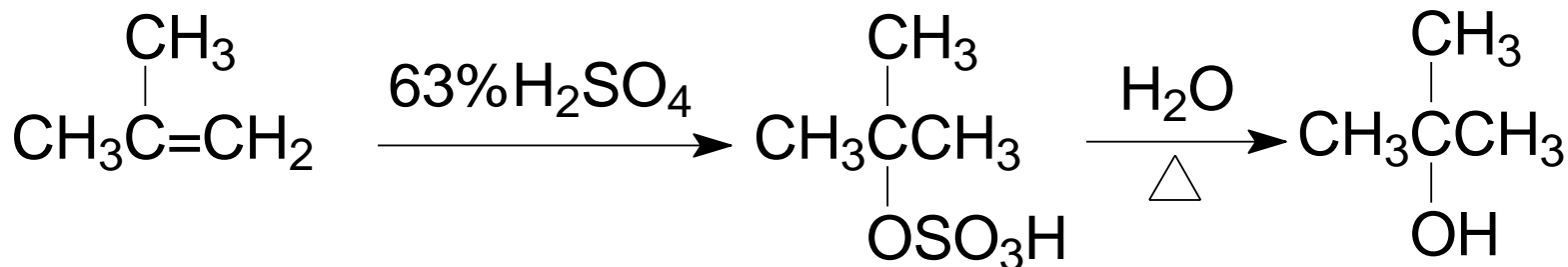
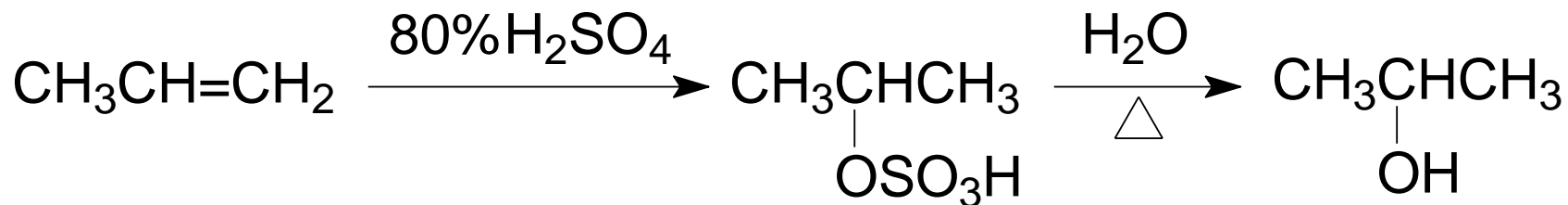
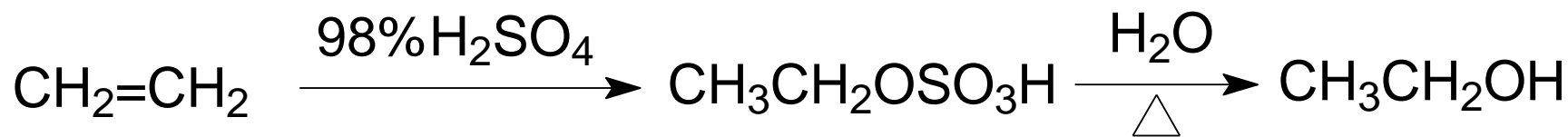




发生重排，是因为重排后生成更稳定的碳正离子。

硫酸与烯烃反应生成硫酸烷基酯，可溶于硫酸，此反应可用于除去烷基中混入的少量的烯烃。

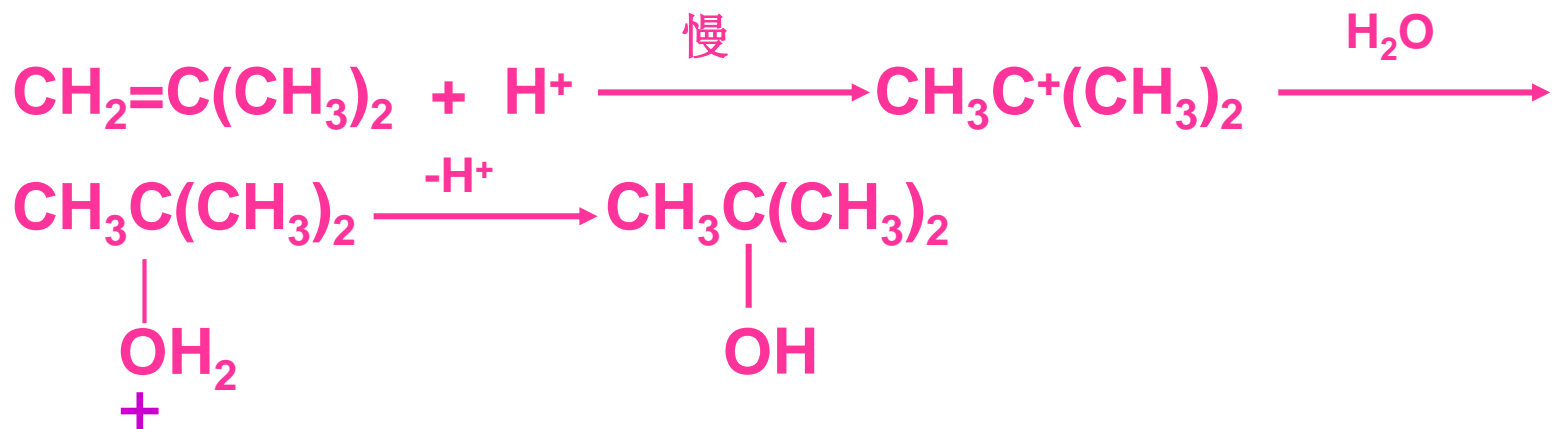
实验事实：



D、烯烃与水、有机酸、醇、酚的反应（碳正离子机理）

1) 条件：与水、弱有机酸、醇、酚的反应要用**强酸作催化剂**。

2) 机理与烯烃加HX相似（多出H⁺催化和脱H⁺的步骤）。

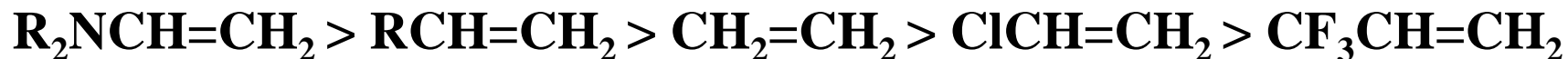


3) 反应符合马氏规则。

4) 合成中的应用：**加水制醇**，**加醇、酚制醚**，**加酸制酯**。

结论:

1) 取代烯烃的反应性顺序:



2、对于相同的烯烃，亲电试剂的酸性越强，反应活性越高，故卤化氢的活性顺序为:

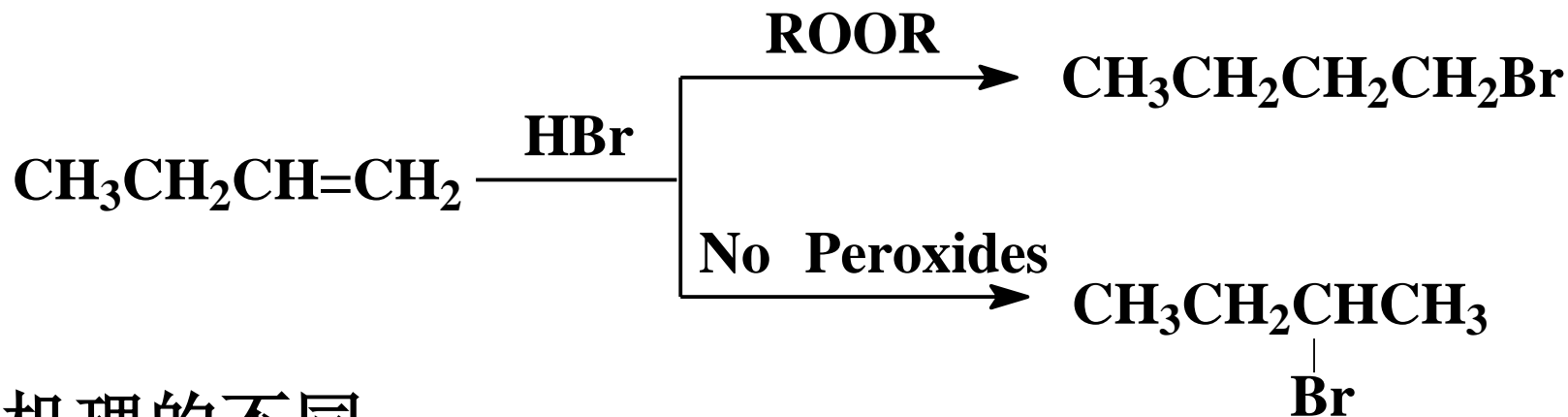


3、加成方向

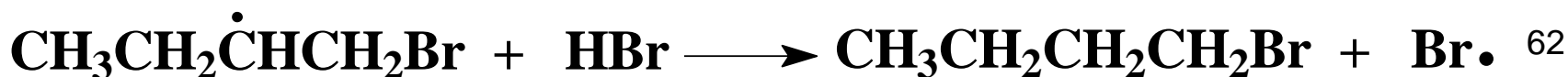
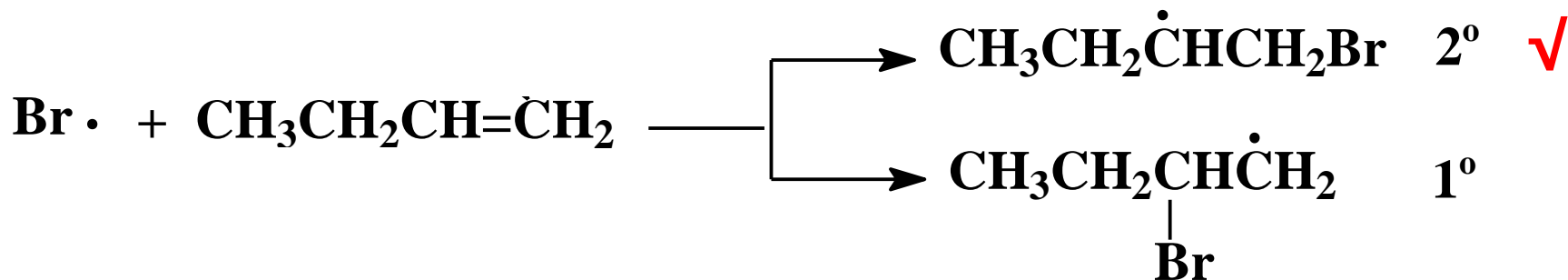
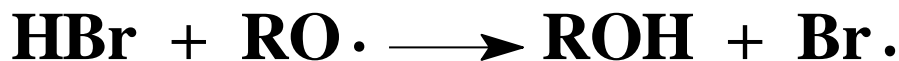
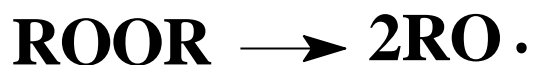
马氏规则的本质：不对称烯烃的亲电加成，总是生成更稳定的碳正离子。

3) 自由基加成反应 (过氧化物效应)

过氧化物存在下, 溴化氢与烯烃的自由基历程加成。



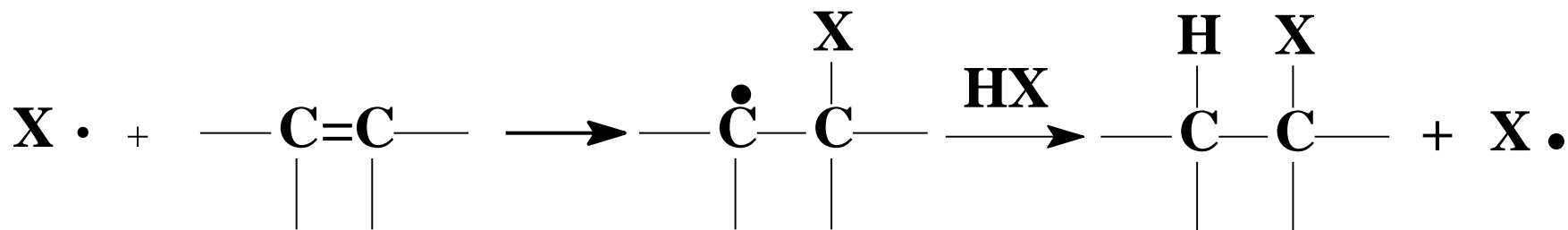
机理的不同:



过氧化物引发自由基反应, O_2 抑制, 但是少量 O_2 也是自由基引发剂, 即少量 O_2 的存在也发生反马氏加成.

只有HBr存在过氧化物效应, HF, HCl, HI无过氧化物效应。

在反应中, 只有当以下两步反应都放热时, 自由基反应才能进行.

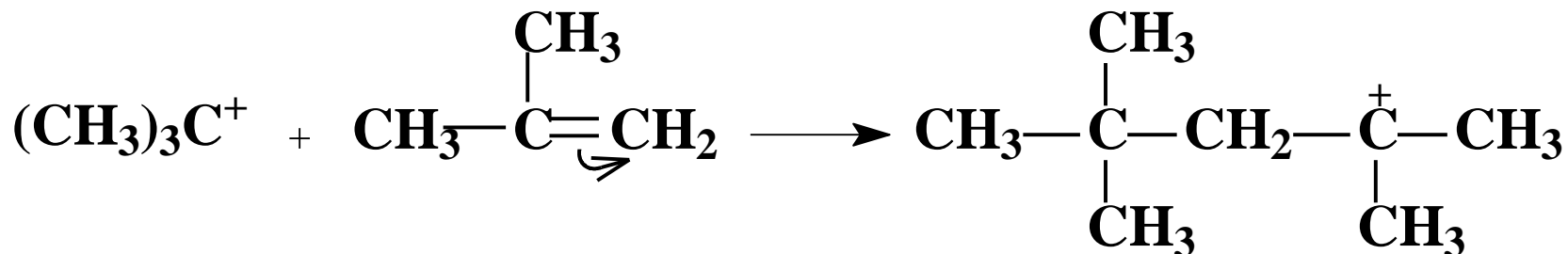
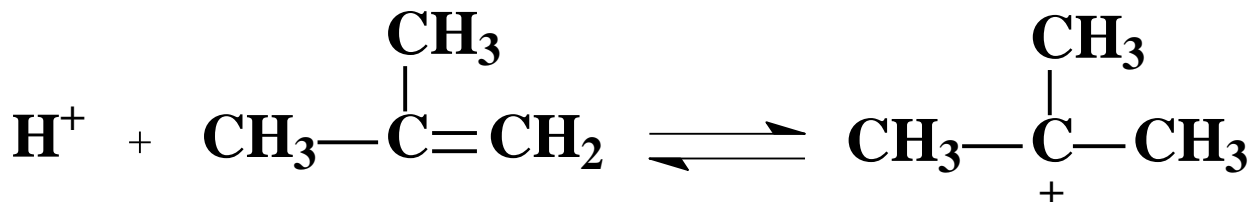


	第一步 (kJ/mol)	第二步 (kJ/mol)	总和 (kJ/mol)
HF	-221.5	+150.5	-71.0
HCl	-75.2	+16.7	-58.5
HBr	-20.9	-50.16	-71.1
HI	+50.2	-117.0	-66.8

4) 聚合反应:由许多小分子连结在一起聚合成大分子的过程。

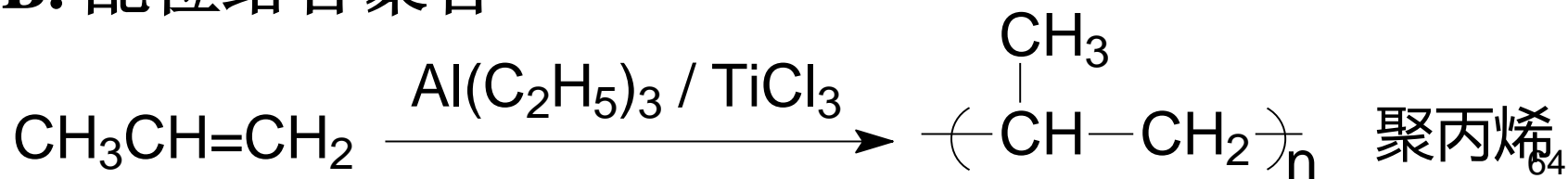
小分子称为单体; 聚合得到的大分子称为聚合物。

A. 正离子聚合

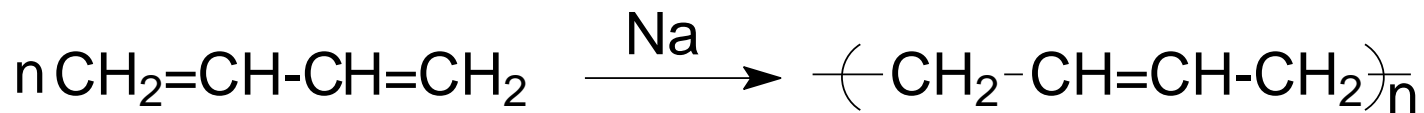
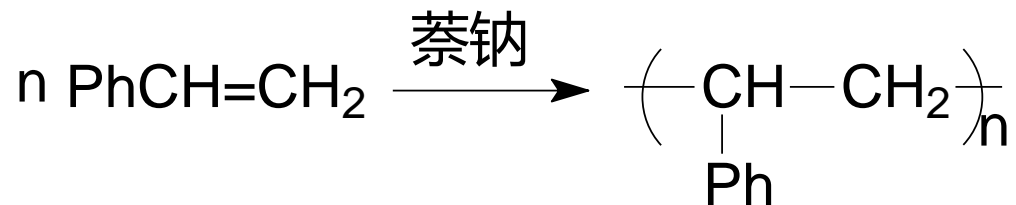


→ → …… → 聚异丁烯

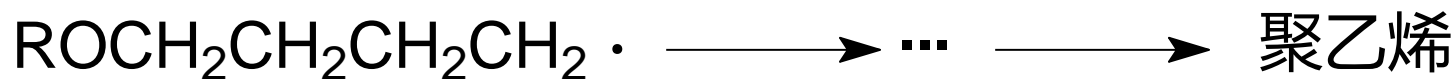
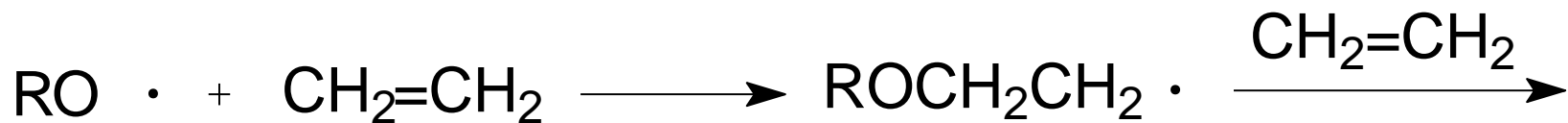
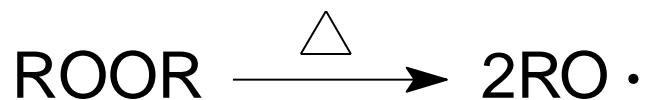
B. 配位络合聚合



C. 负离子聚合



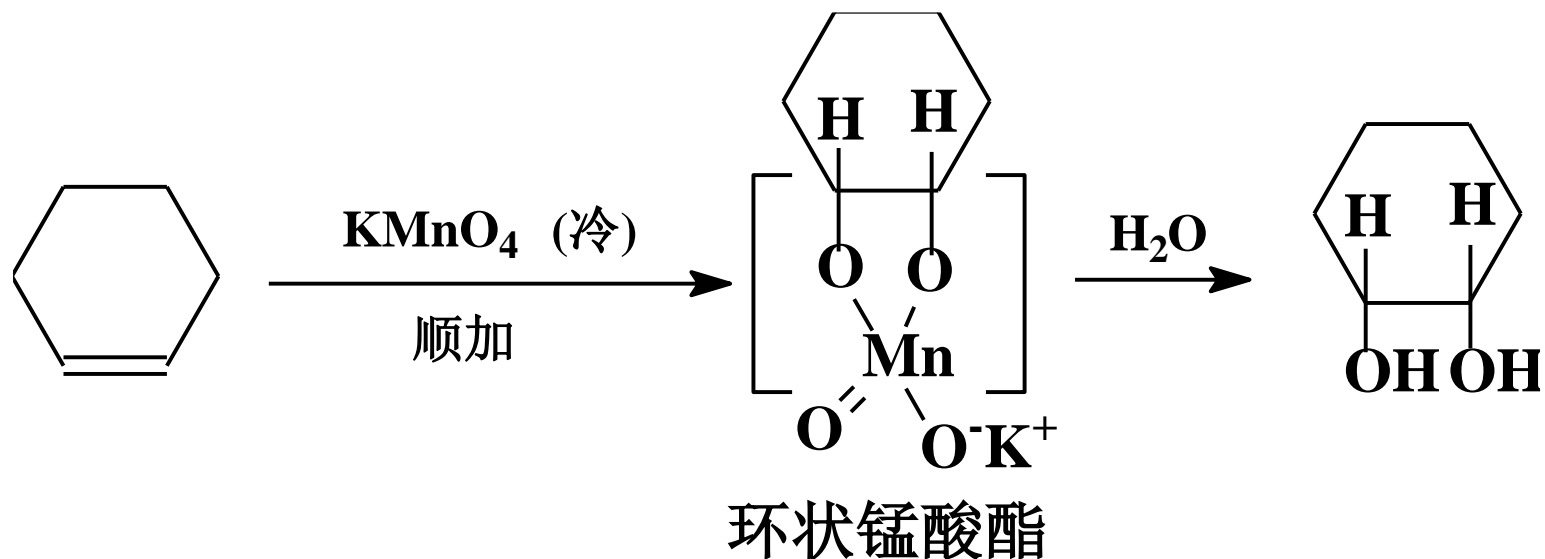
D. 自由基聚合



5) 氧化反应

A. 高锰酸钾, OsO_4 氧化

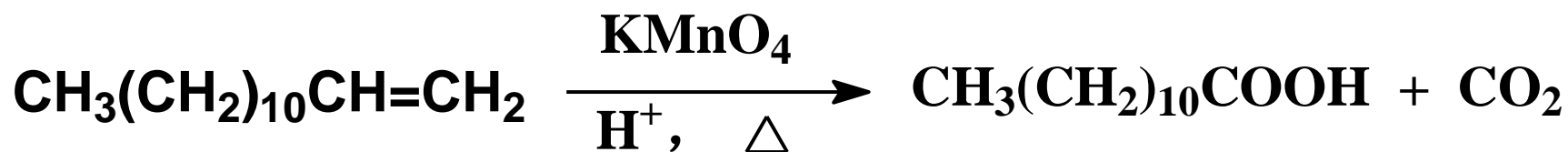
低温, 中性, 稀溶液条件下, 产物: 顺式邻二醇



加热、酸性或碱性条件下, $\text{C}=\text{C}$ 双键断裂, 生成羧酸或酮。



末端双键可被氧化成CO₂



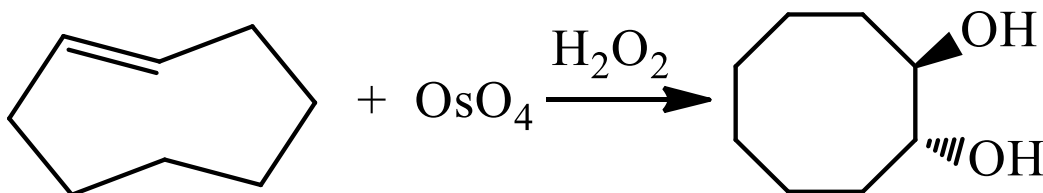
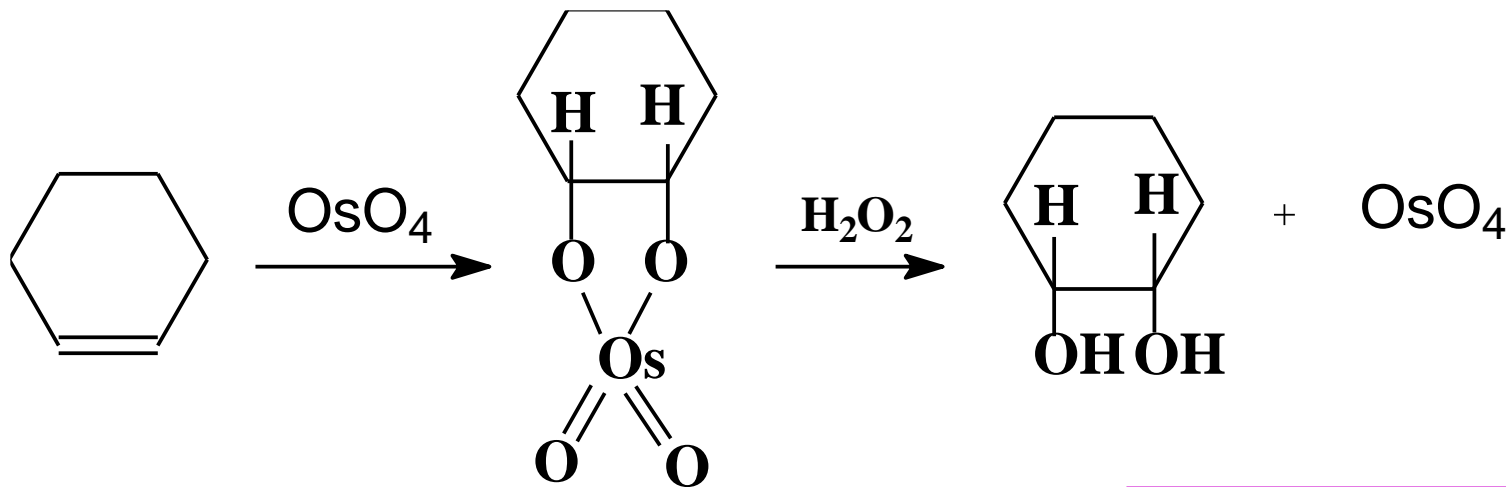
高锰酸钾氧化反应现象明显，紫色消褪，生成棕色沉淀（MnO₂），可用来**鉴定烯烃**。

因为氧化产物由双键处断裂生成，故分析氧化产物的结构，可**推知原来烯烃的结构和双键的位置**。

高锰酸钾的强氧化性使得其它官能团也可同时被氧化，故它**缺乏选择性**。

OsO_4 也有同样作用，可提高收率，但 OsO_4 贵且有毒。

较经济的方法： $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{OsO}_4$ (催化量)



(环内有反型双键，顺式加成后得到反式邻二醇)

应用：

1 制邻二醇

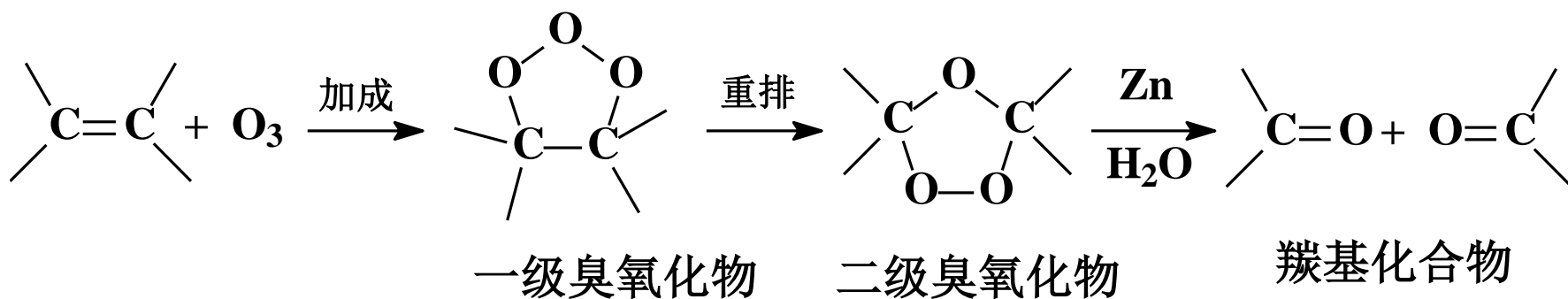
2 鉴别双键

3 测双键的位置

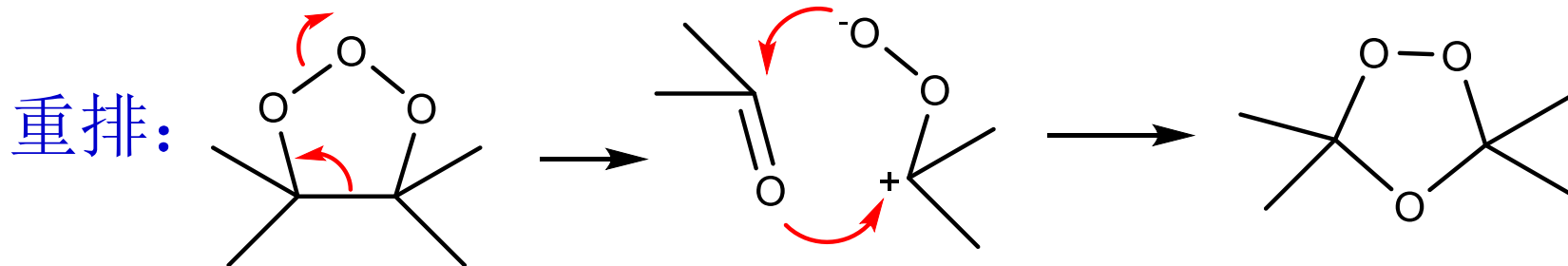
B. 臭氧化

含6-8%臭氧的氧气和烯烃作用，生成臭氧化合物的反应称为臭氧化反应。

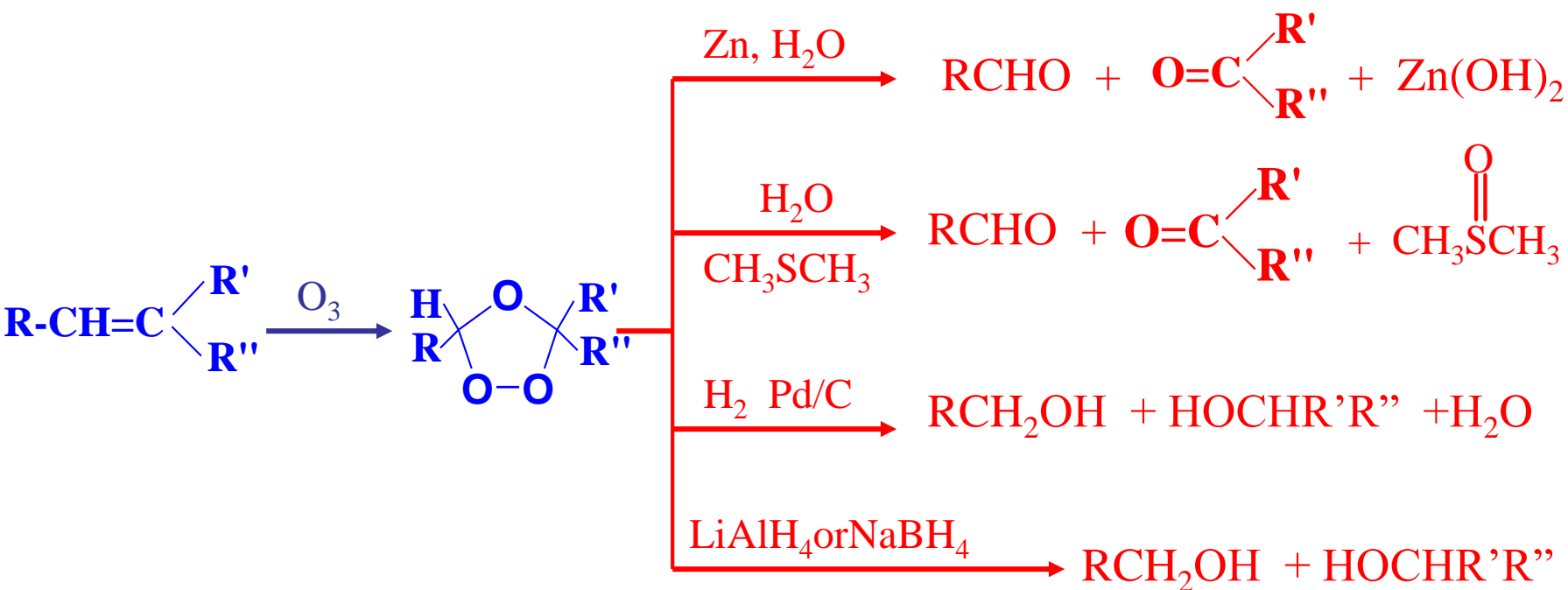
1, 3-偶极分子 $\text{O}=\overset{+}{\text{O}}-\overset{-}{\text{O}} \longleftrightarrow \overset{+}{\text{O}}-\text{O}-\overset{-}{\text{O}}$ 与烯烃加成



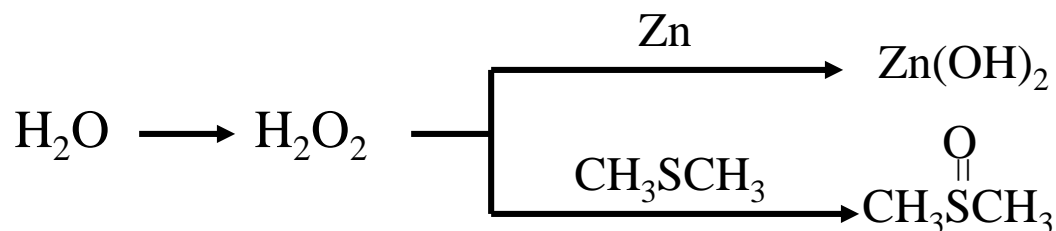
(-80°C可存在)



臭氧化合物被水分解成醛和酮的反应称为臭氧化合物分解反应

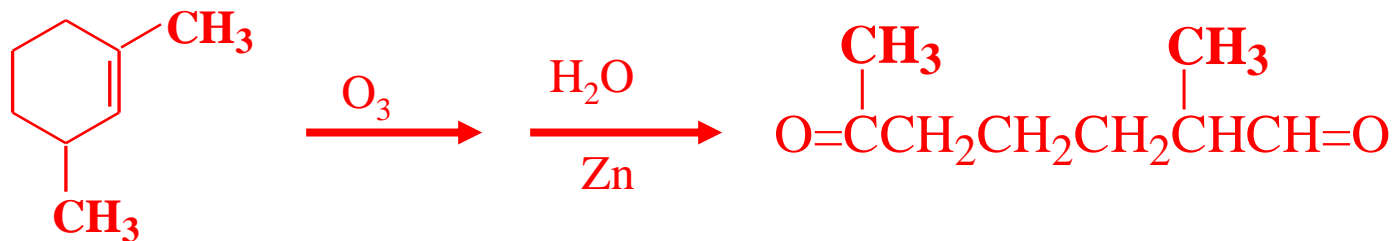
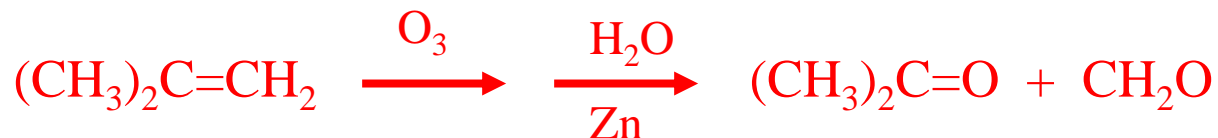


臭氧化物水解得到醛或酮以及 H_2O_2 ，如产物中有醛， H_2O_2 可将醛进一步氧化成酸，为防止氧化，加入**锌粉或 CH_3SCH_3**



烯烃的臭氧化反应的应用

(1) 测定烯烃的结构



(2) 由烯烃制备醛、酮、醇。

C. 过氧酸氧化反应

过氧酸：具有 $-\text{CO}_3\text{H}$ 基团的化合物称为过酸。

常用过氧酸： $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ 、 PhCO_3H 、间氯过苯甲酸， $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$

过氧酸氧化，产物1, 2-环氧化合物，

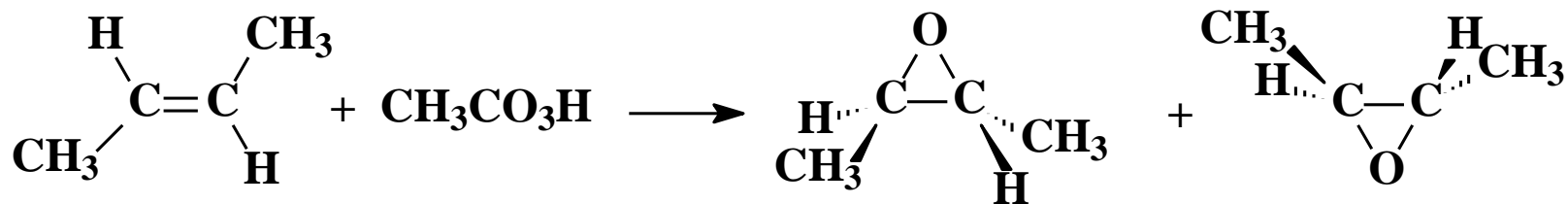
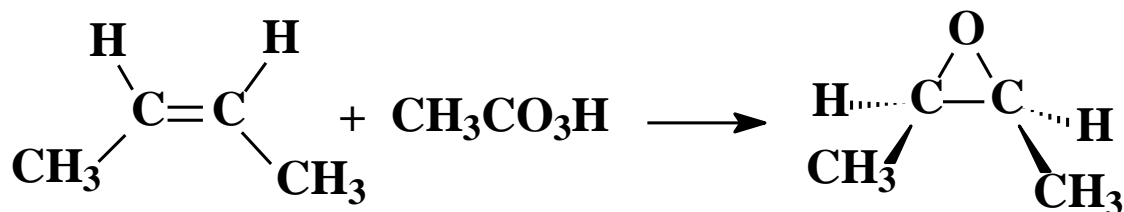
环氧化反应：烯烃在试剂的作用下，生成环氧化合物的反应。

反应特点：

1、顺式加成。

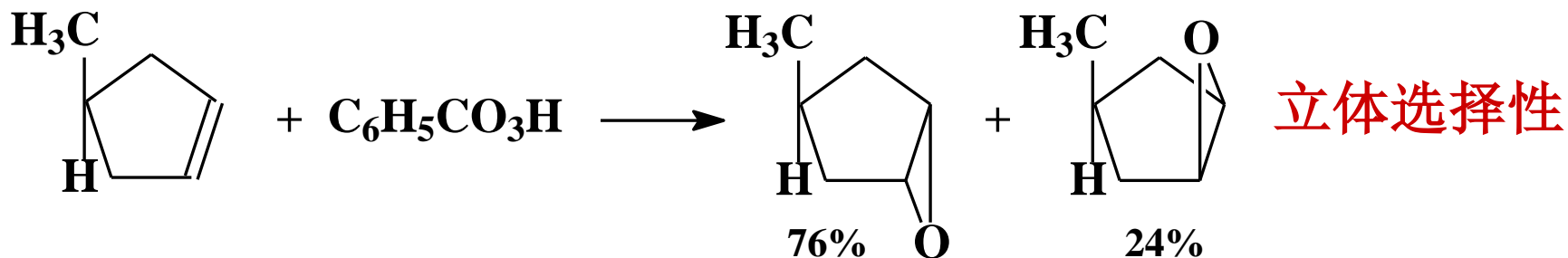
2、反应具有**立体专一性**、**立体选择性**、**区域选择性**。

立体专一性(stereospecificity): 互为立体异构体的反应物分别生成立体特征不同的产物。



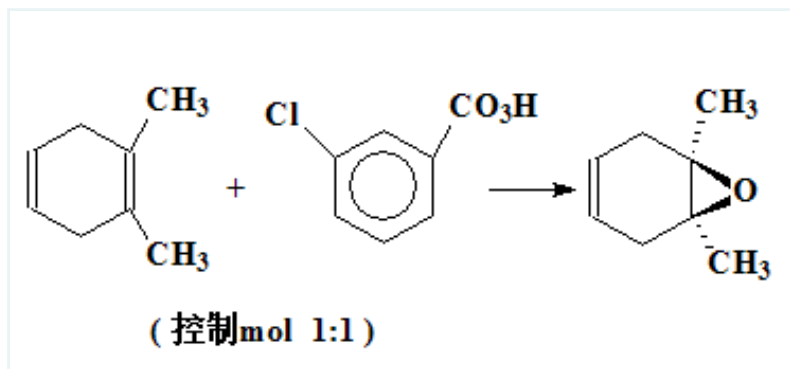
立体专一性

立体选择性(stereoselectivity): 指反应允许生成两种产物, 但实际上只有一个为主要产物。



(当双键两侧空阻不同时, 环氧化反应从空阻小的一侧进攻)

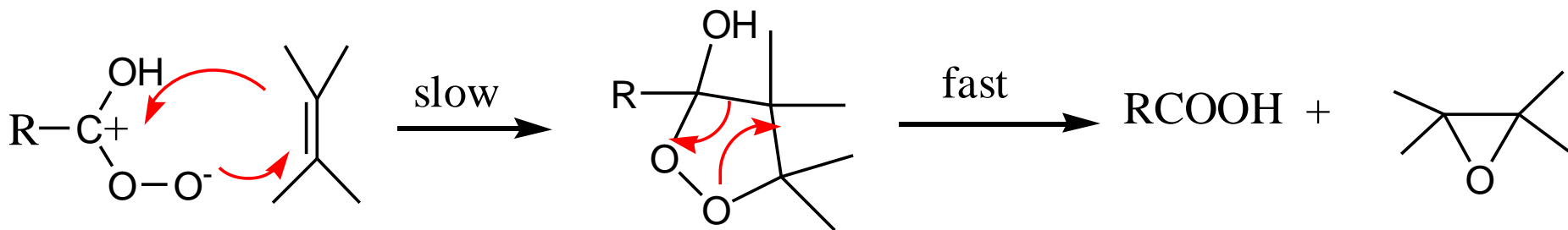
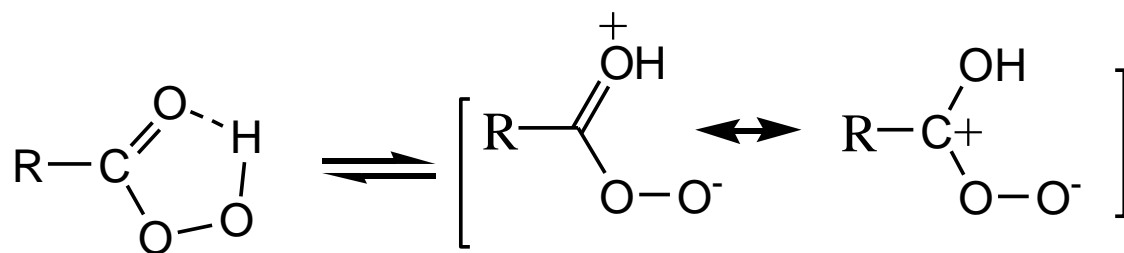
区域选择性(regioselectivity): 在一定反应条件下, 优先选择与分子内不同位置的某一相同官能团发生化学反应。



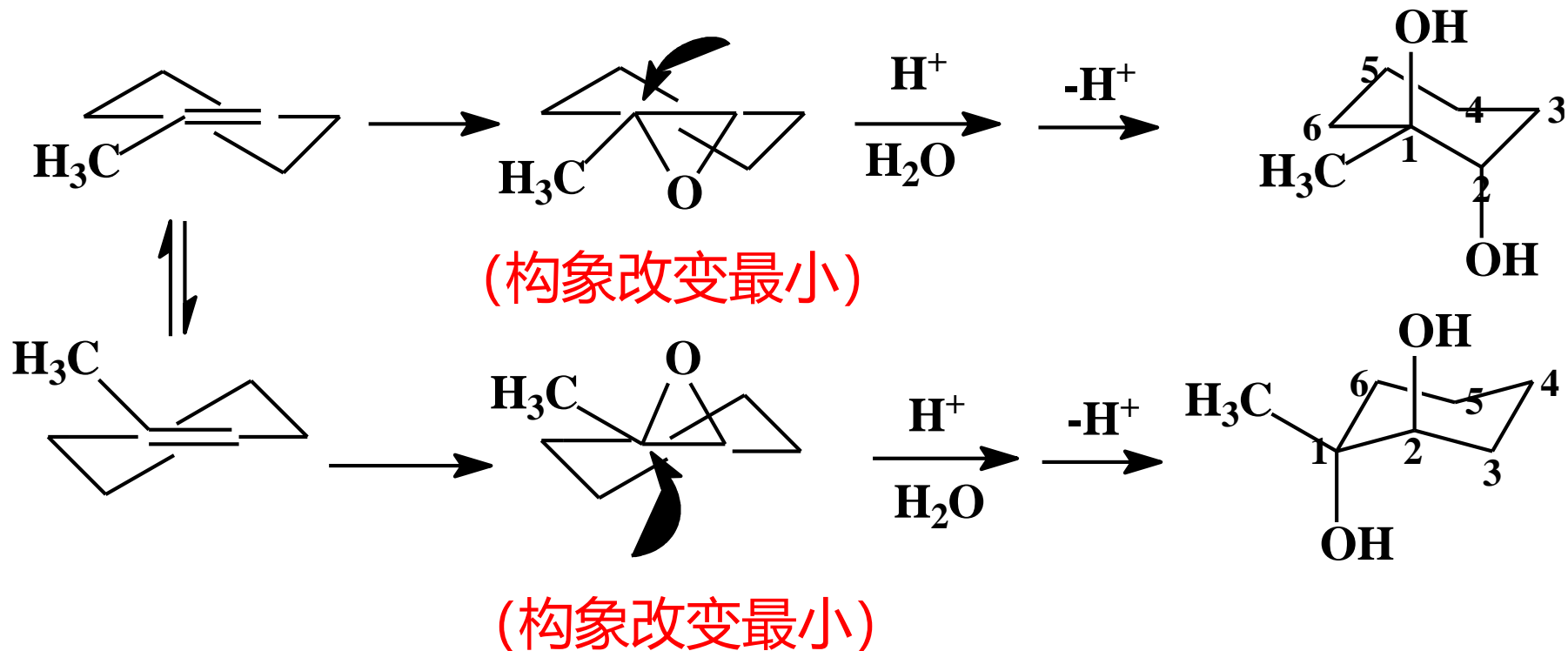
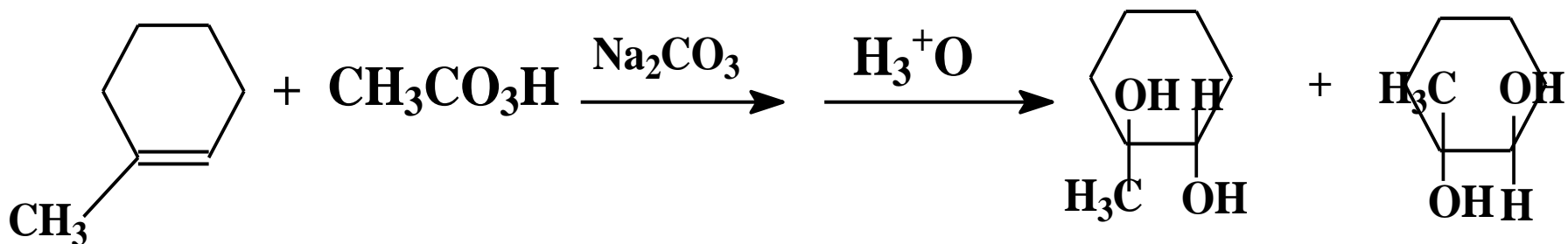
区域选择性

(双键电子云密度高的优先反应)

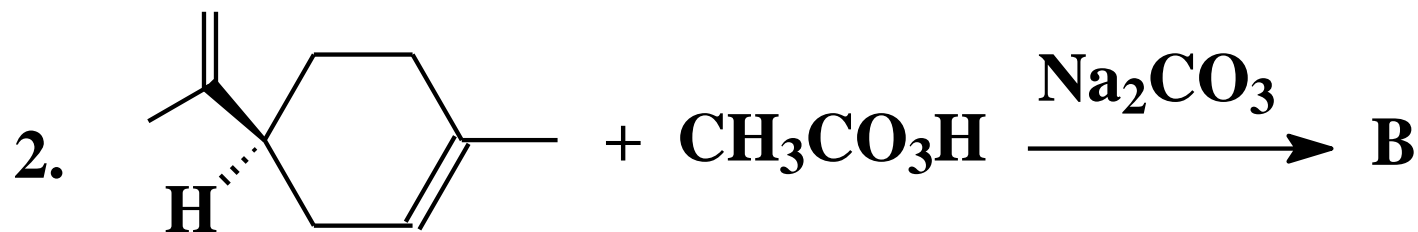
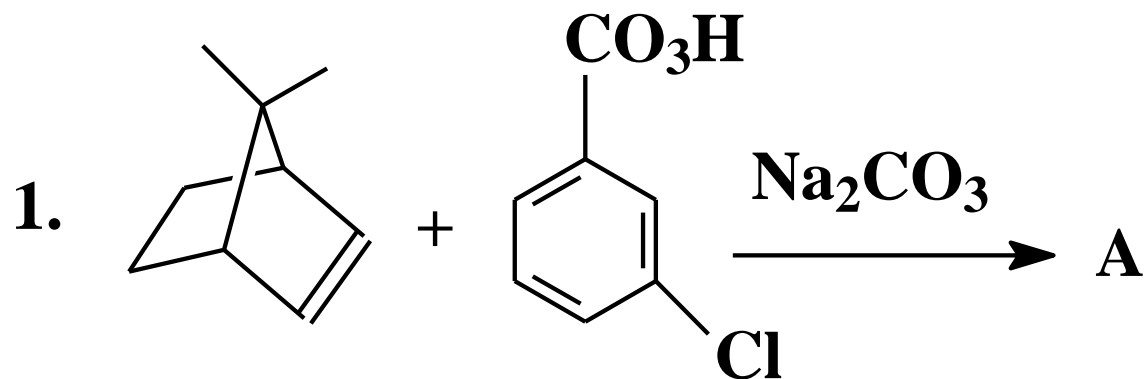
可能反应机理:



• 环氧化物不稳定，易开环，稀酸开环得反式邻二醇

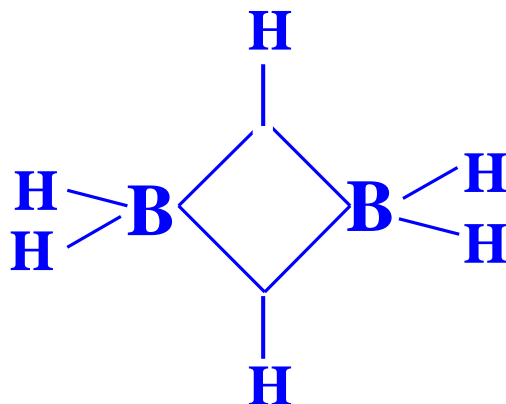
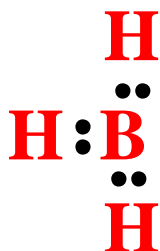


完成下列反应，写出主要产物 (反应物摩尔比为 1:1)。



* 注意上述各反应中的立体化学。

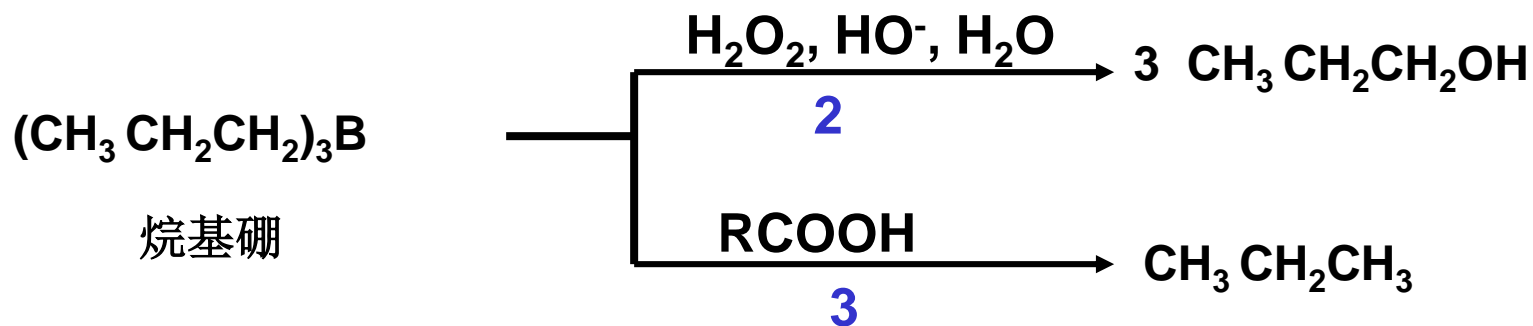
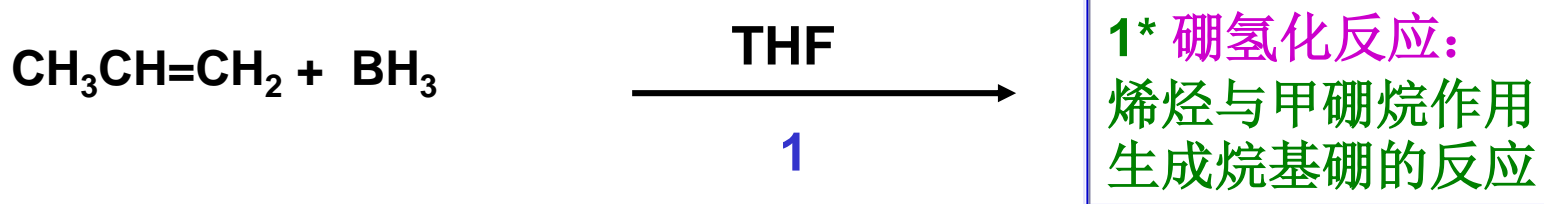
D. 硼氢化氧化反应



气体，无色，有毒，空气中自燃，保存在乙醚或四氢呋喃溶液中。

共12e, 8e形成4个B-H键，
在一个平面上，平面上下有两个三中心两电子键

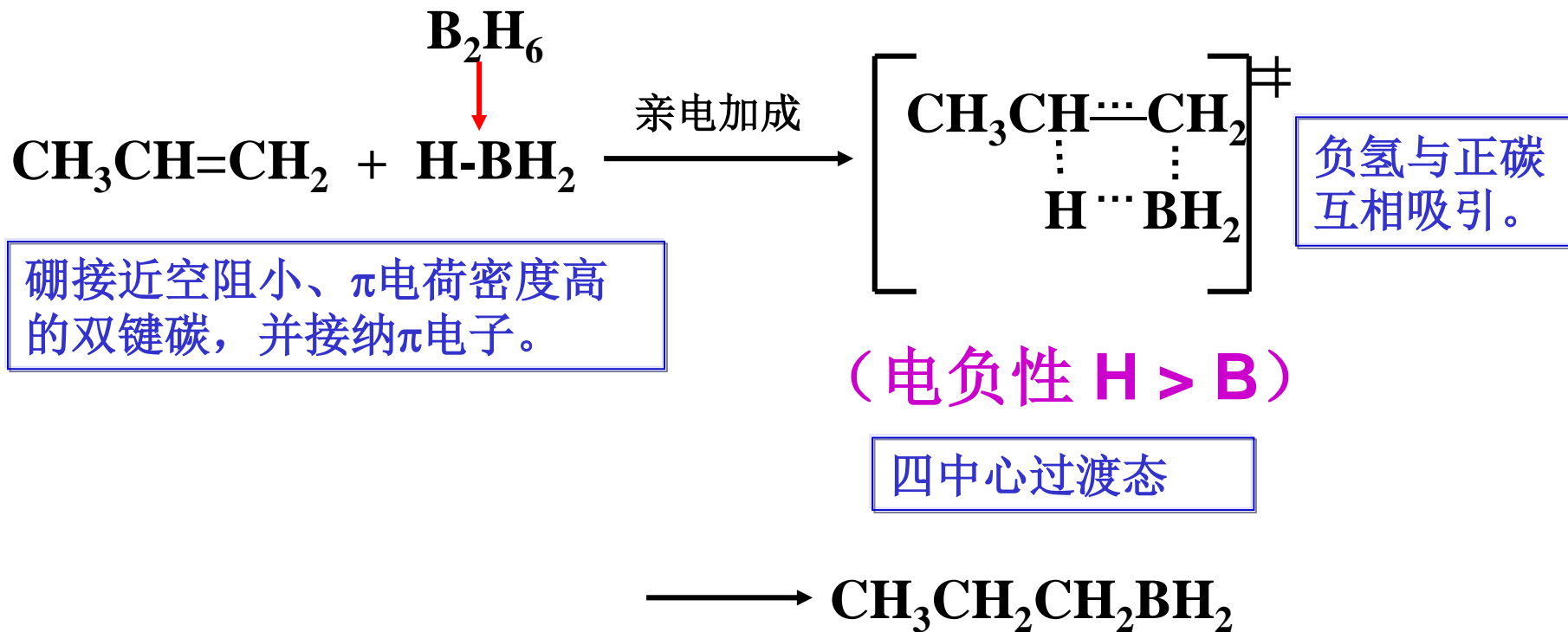
硼氢化--氧化、硼氢化--还原反应



2* 烷基硼的氧化反应：烷基硼在碱性条件下与过氧化氢作用，生成醇的反应。

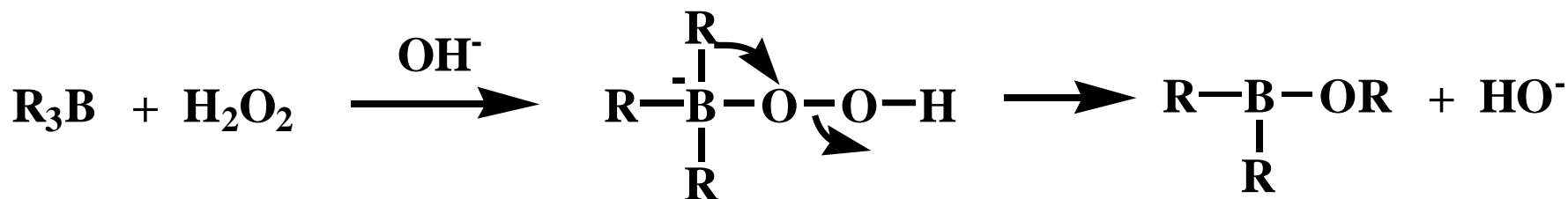
3* 烷基硼的还原反应：烷基硼和羧酸作用生成烷烃的反应。

硼氢化反应的机理

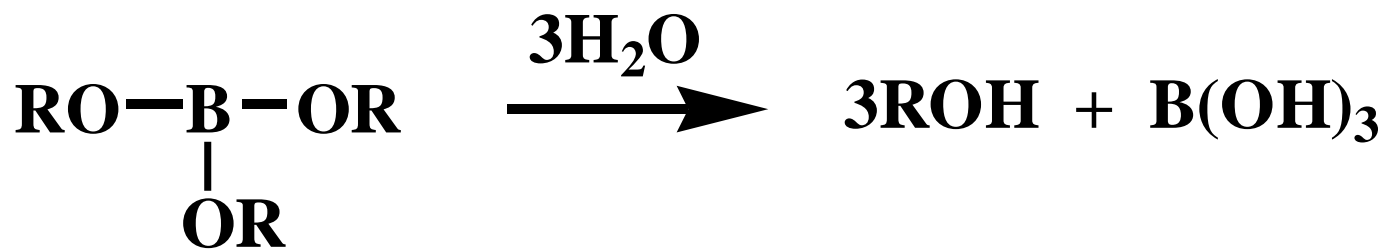


特点：立体专一的顺式加成

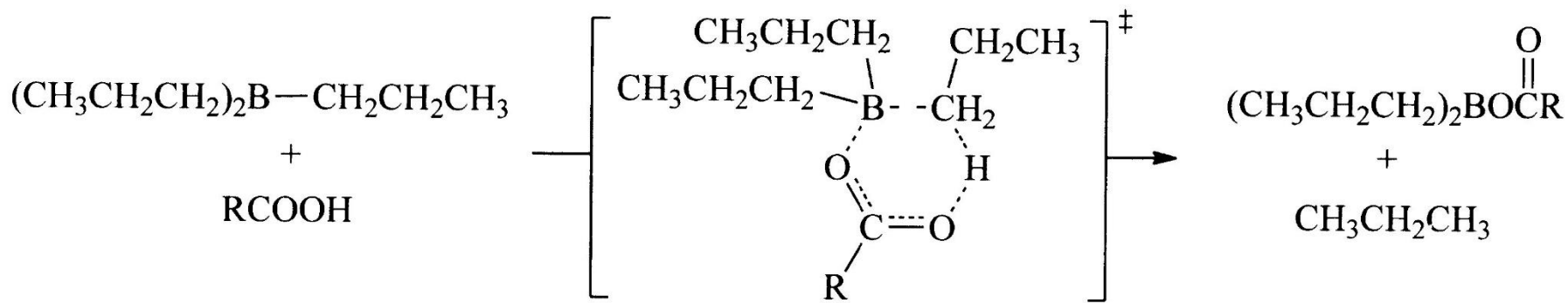
进一步氧化反应机理



重复两次，得到硼酸酯，硼酸酯水解，得到醇和硼酸

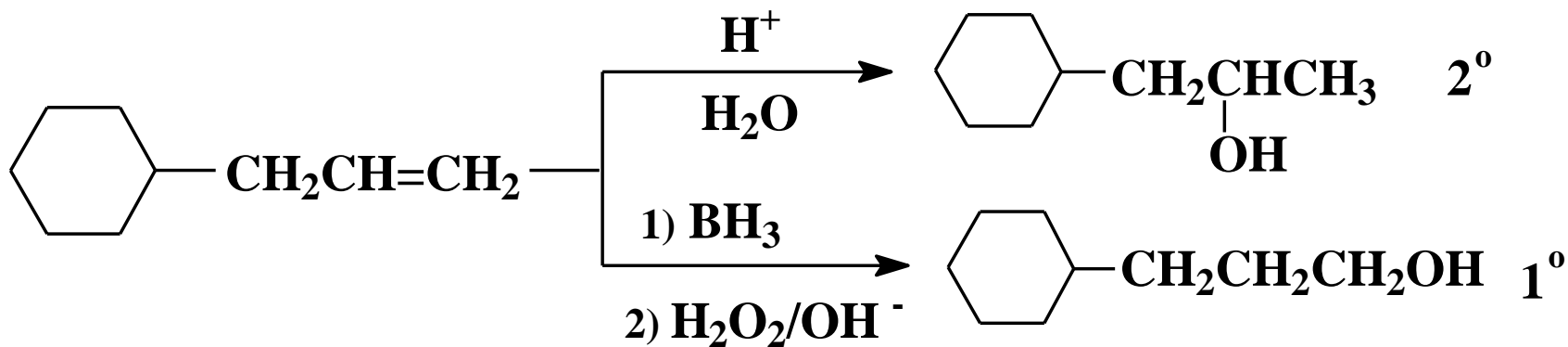


进一步还原反应机理

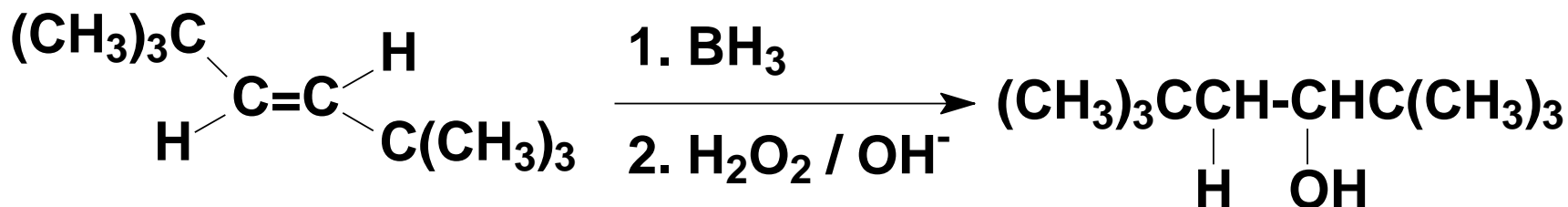


六元环过渡态

与不对称的烯烃反应时, 得到反马氏加成的产物



高度支链化的烯烃反应时也不发生重排。

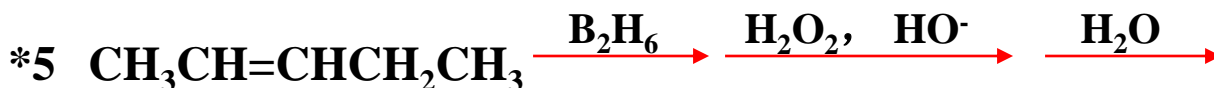
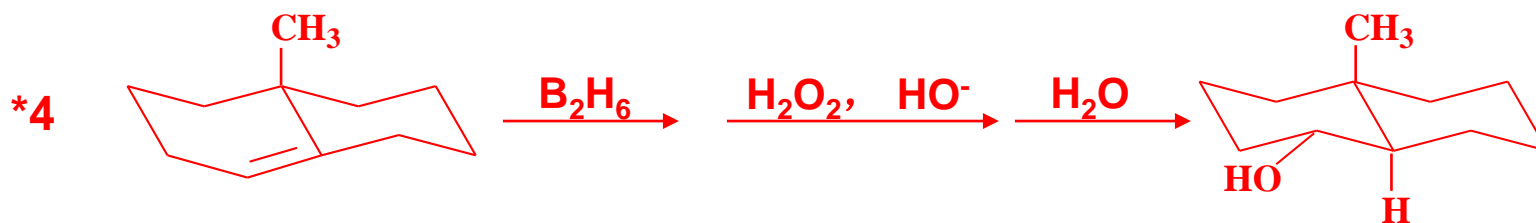
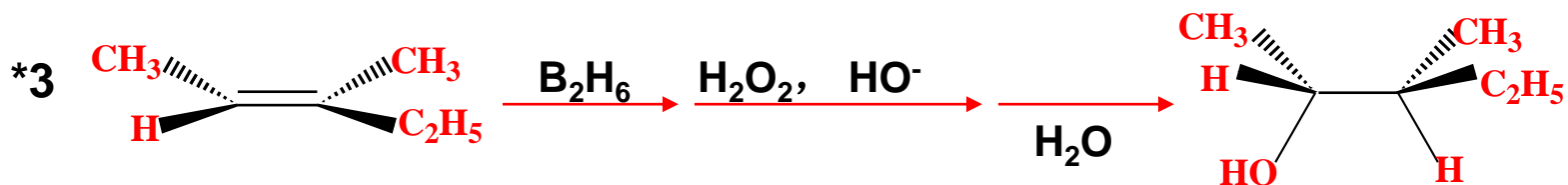
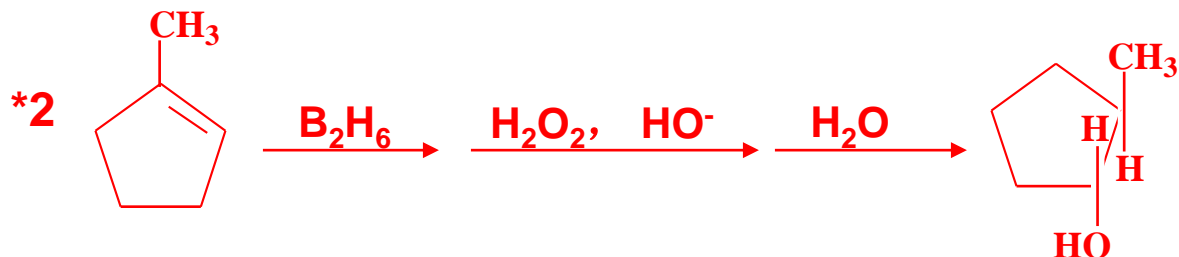
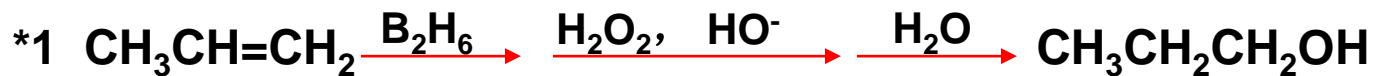


此反应用来利用末端双键制备1°醇最好的方法

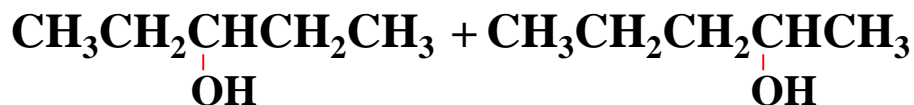
硼氢化反应的特点

- *1 立体化学：顺式加成（烯烃构型不会改变）**
- *2 区域选择性—反马氏规则。**
- *3 因为是一步反应，反应只经过一个环状过渡态，所以不会有重排产物产生。**

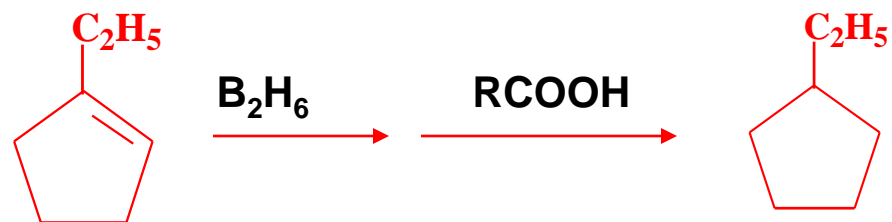
硼氢化--氧化反应的应用



(无选择性)

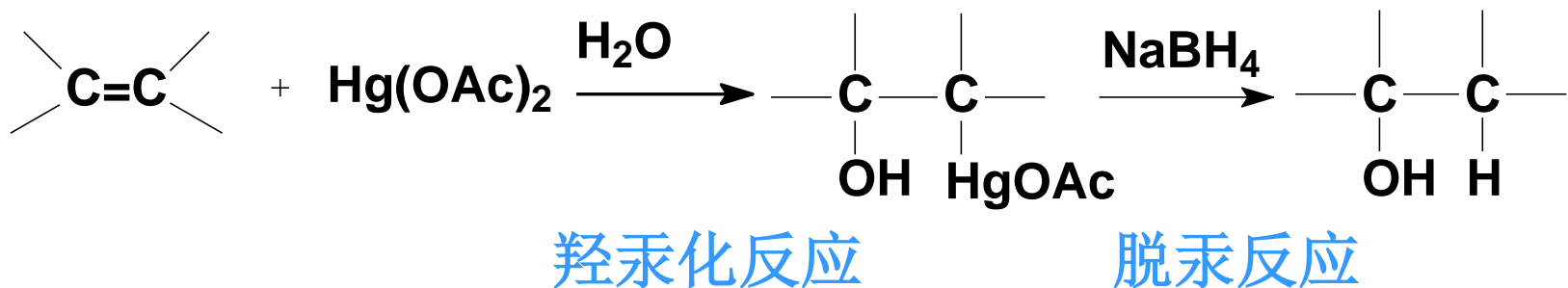


硼氢化--还原反应的应用

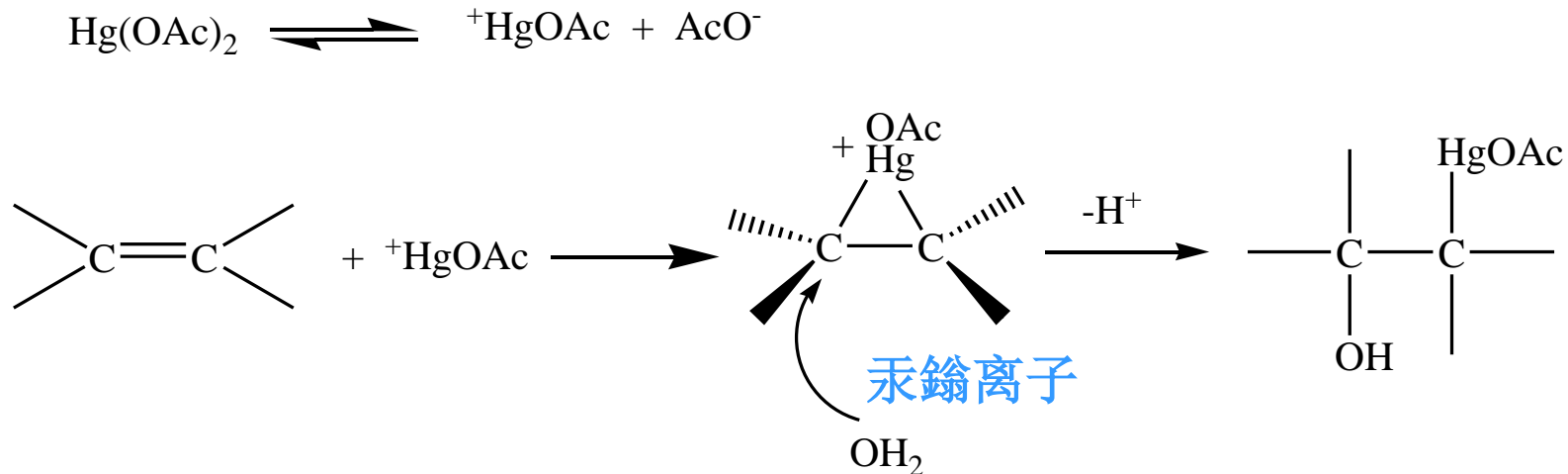


应用：将烯烃还原为烷烃的一种方法

E. 与乙酸汞的反应

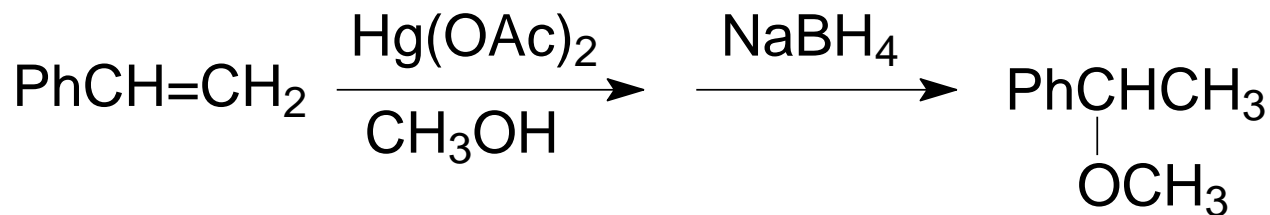
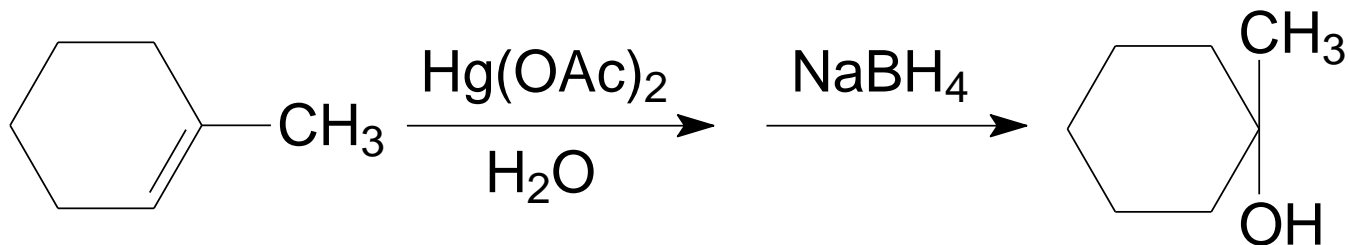
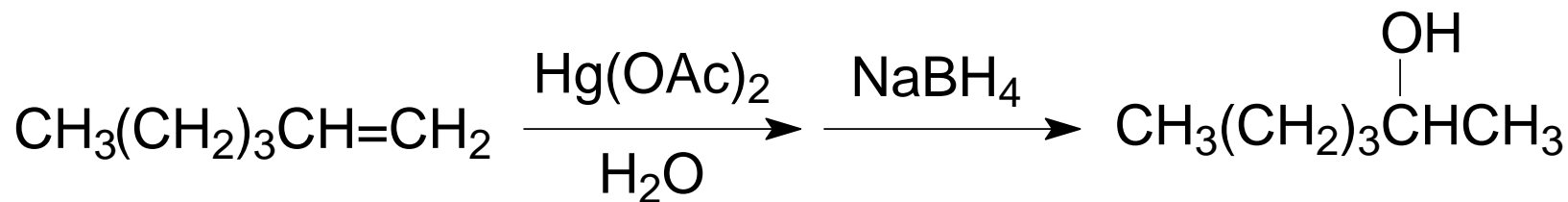


机理:



羟汞化反应具有反式立体专一和区域选择性。
脱汞反应不是立体专一的。

生成的醇相当于烯烃与水的马氏加成产物，很少重排。



不同溶剂
产物不同

F 与卡宾的反应

定义：电中性的含二价碳的化合物称为卡宾。

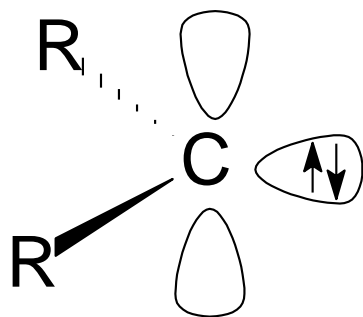
卡宾是一种能瞬间存在但不能分离得到的活性中间体，

稳定性顺序

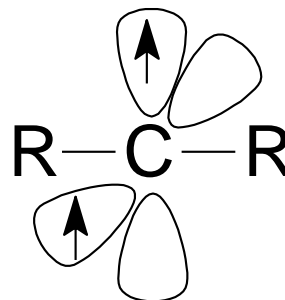
$\text{H}_2\text{C} : < \text{ROOCCH} : < \text{PhCH} : < \text{BrCH} : < \text{ClCH} : < \text{Br}_2\text{C} : < \text{Cl}_2\text{C} :$

CH_2 : 比碳正离子、自由基更不稳定。

卡宾的结构



一对电子处于 sp^2 杂化轨道，p轨道是空的

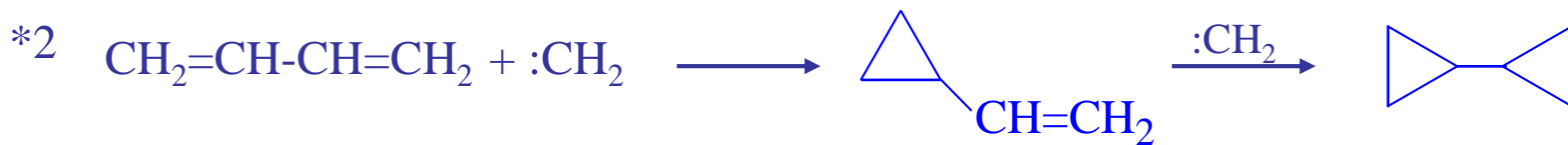
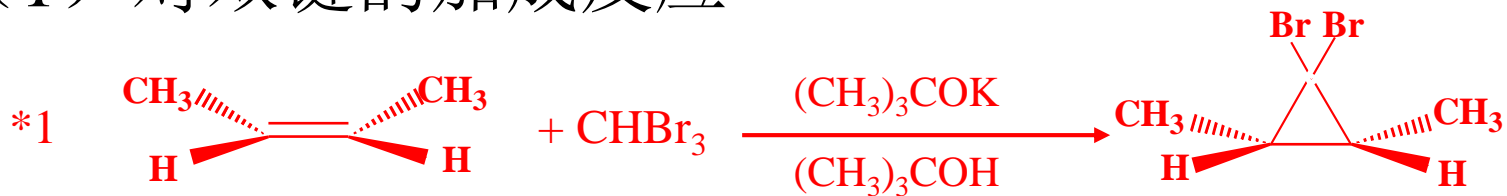


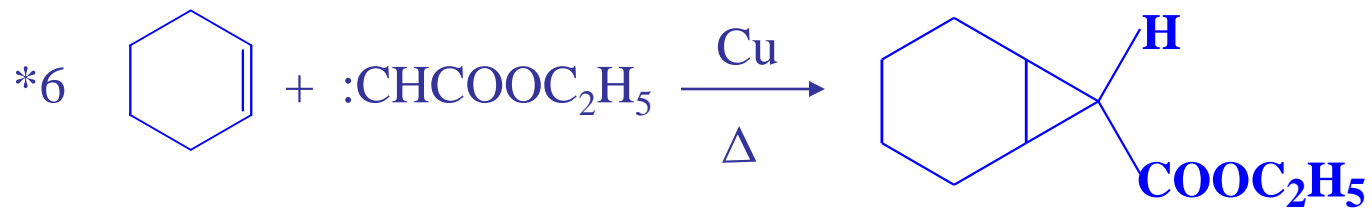
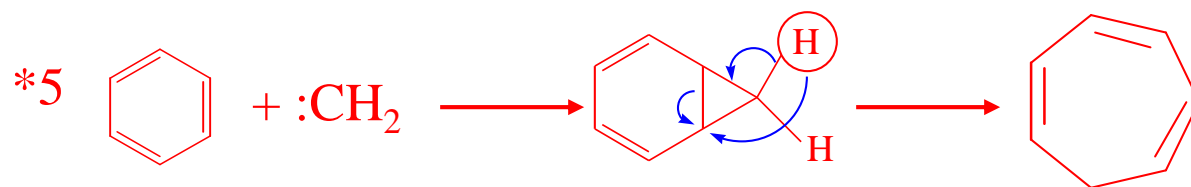
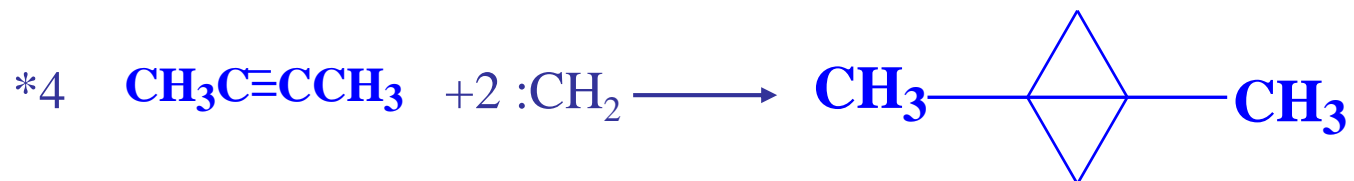
每个p轨道一个电子，两个电子自旋平行

计算：单线态H-C-H键角 103° ，三线态 136° ，单线态比三线态能量高35-38 kJ/mol

卡宾的反应

(1) 对双键的加成反应





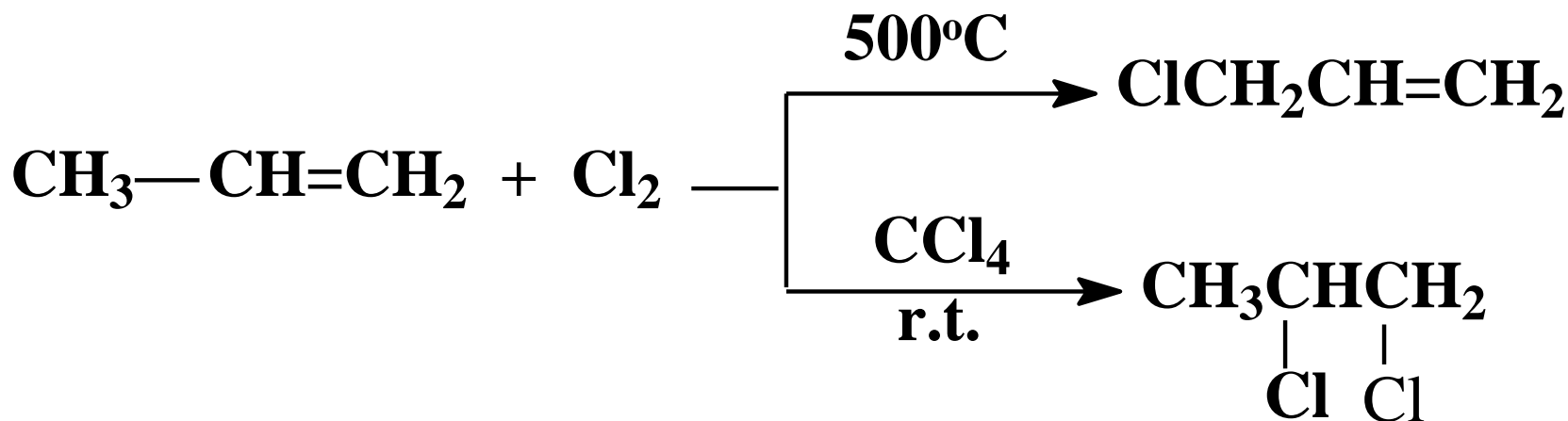
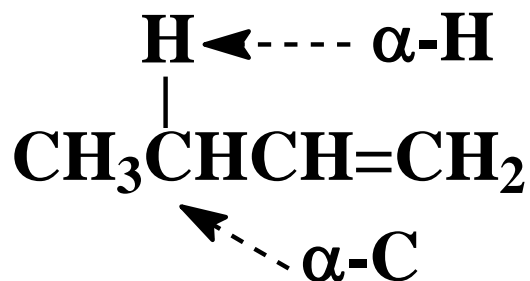
(2) 对C-H键的插入反应



最活泼的卡宾： CH_2 易发生插入反应

2. α -氢的卤代

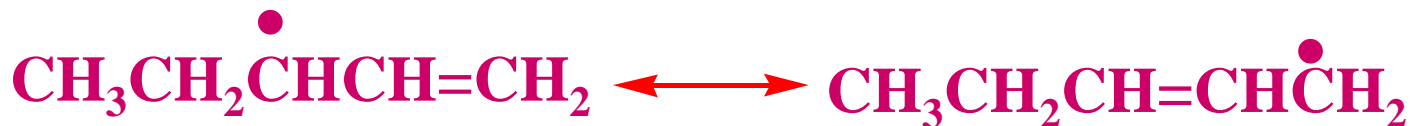
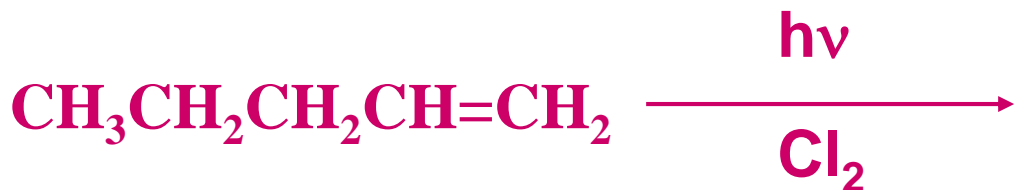
1) 光照或高温。 **自由基取代反应。**



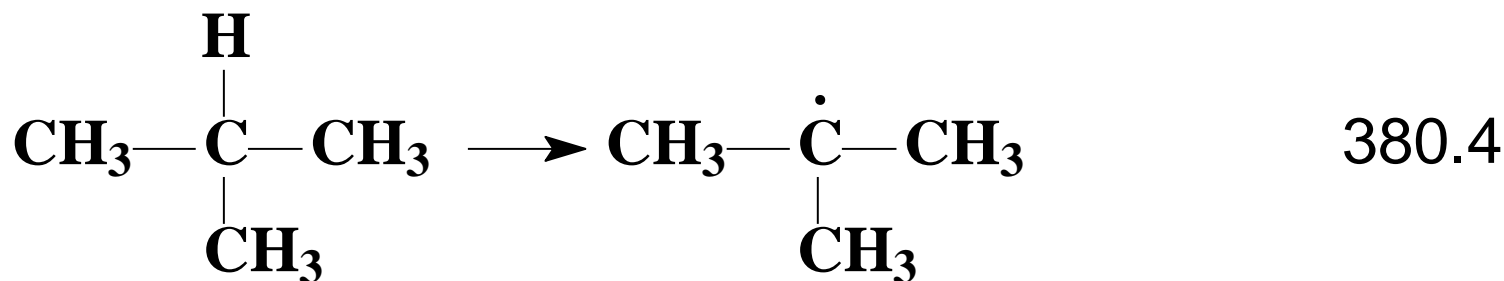
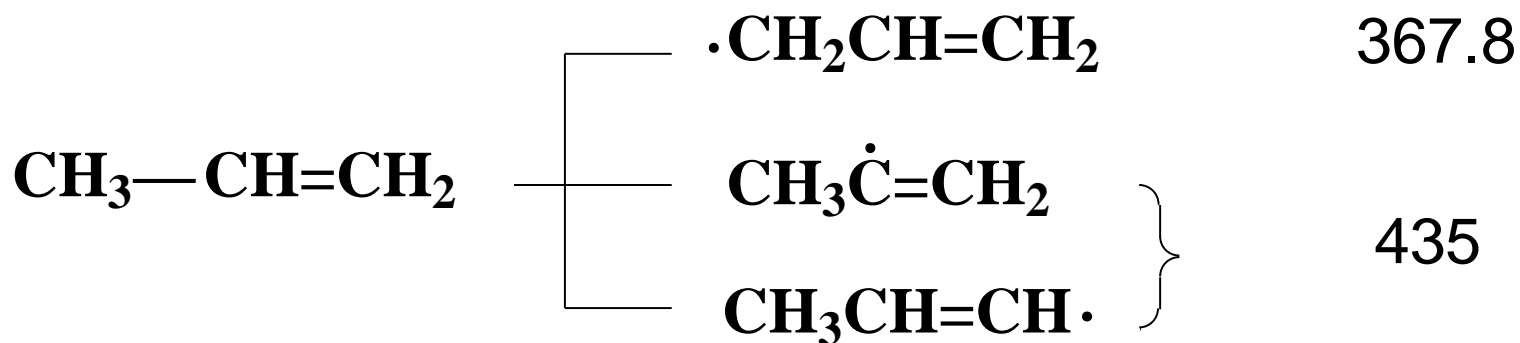
问 题

- 1* 为什么低温、液相发生加成而高温或光照、气相发生取代？
- 2* 为什么不发生自由基加成而发生自由基取代？
- 3* 为什么有些不对称烯烃反应时，经常得到混合物？

反应机理

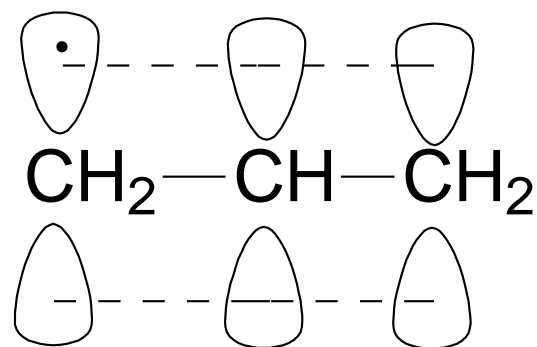


离解能(kJ/mol)



烯丙基自由基比烯基自由基稳定的多，它甚至比叔丁基自由基还稳定；烯基自由基的稳定性较差，近乎甲基的自由基。故自由基稳定性顺序扩大为：

烯丙型 > 3⁰ > 2⁰ > 1⁰ > CH₃· ~ 乙烯型

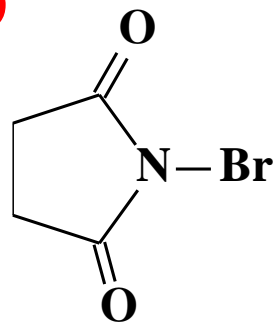


烯丙位自由基的 p 轨道与 π 键平行，轨道之间有较大重叠， π 电子离域，使单电子分散在三个碳上，有较大的稳定作用；

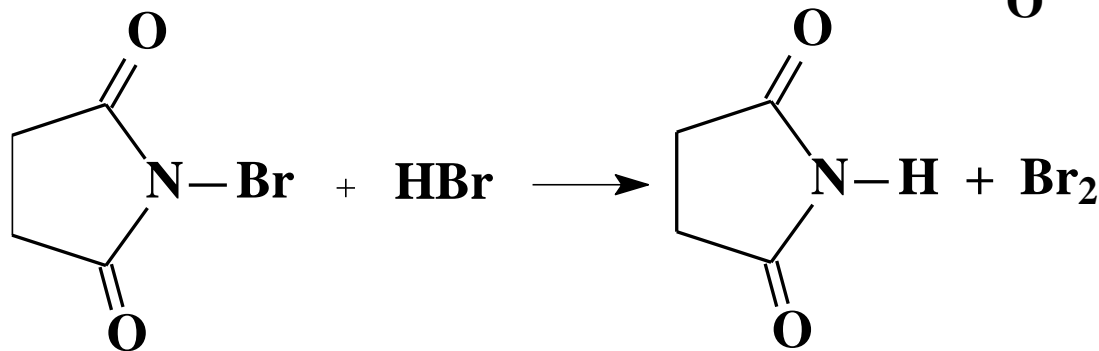
这种电子离域称为 **p- π 共轭**，一般 **共轭作用比超共轭作用影响大**。

2) NBS法（烯丙位的溴化）

NBS N-溴代丁二酰亚胺

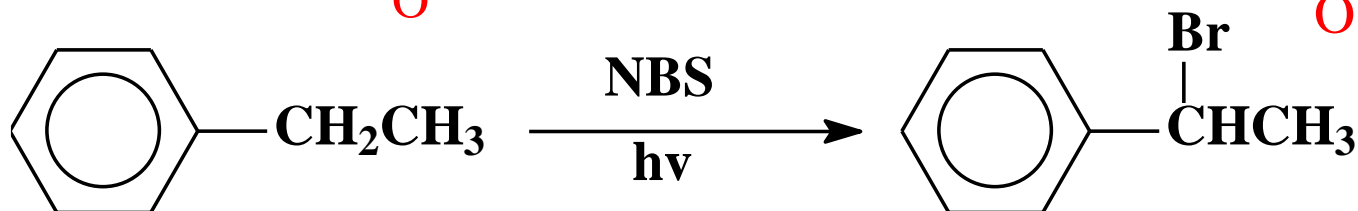
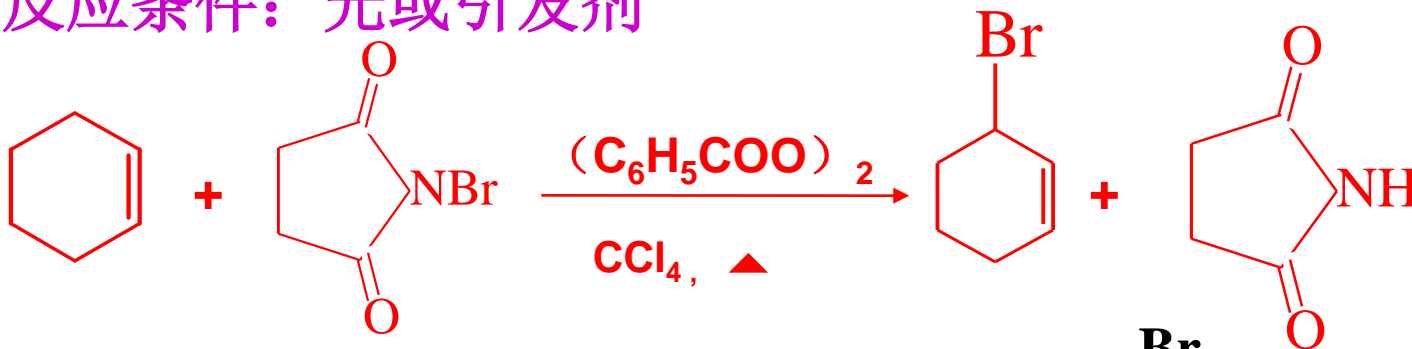


烯丙位上常用的
溴代试剂

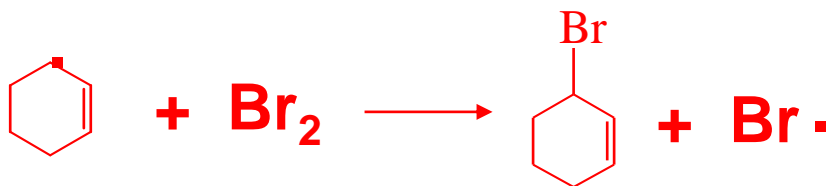
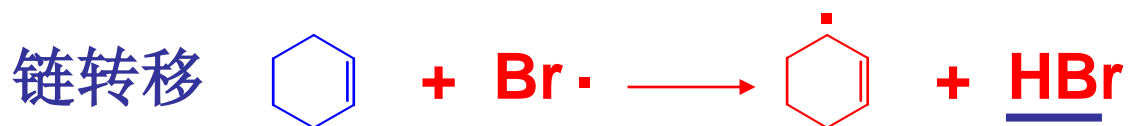
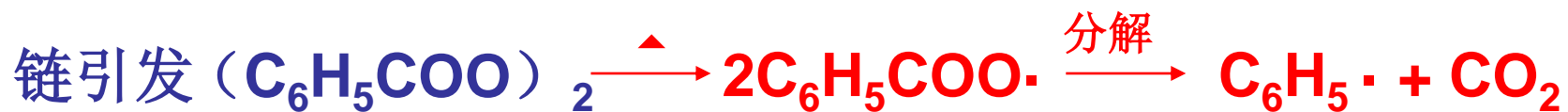


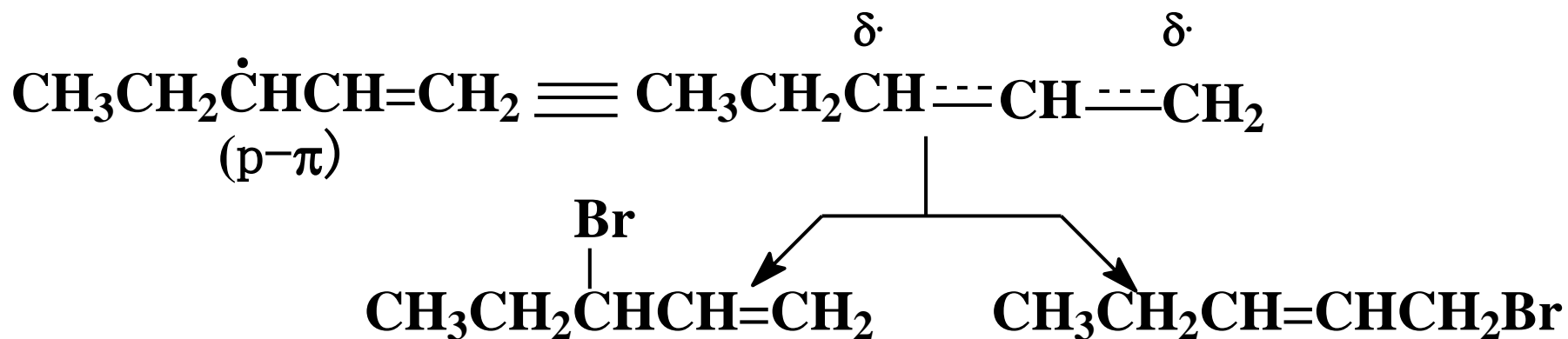
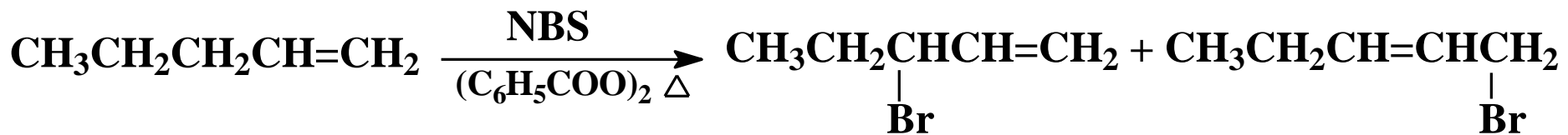
提供恒定的
低浓度的溴

反应条件：光或引发剂

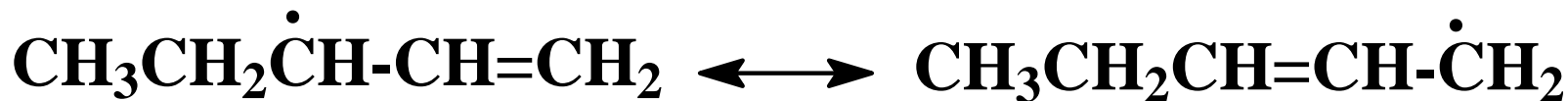


反应机理





共振式



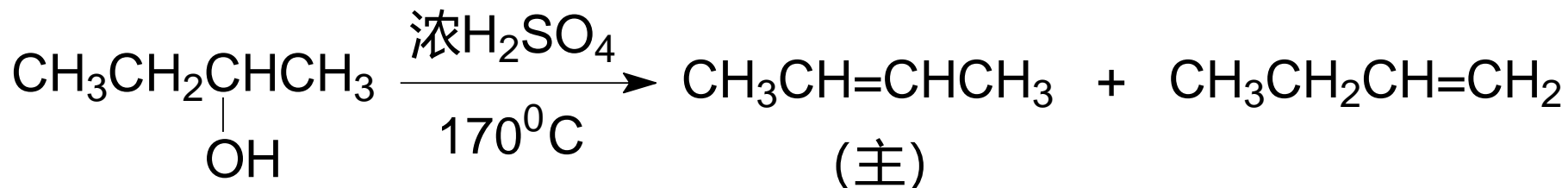
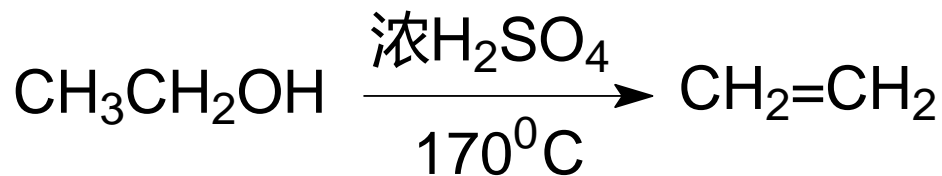
五、烯烃的制备

实验室制备烯烃主要用以下三个方法：

1、醇脱水

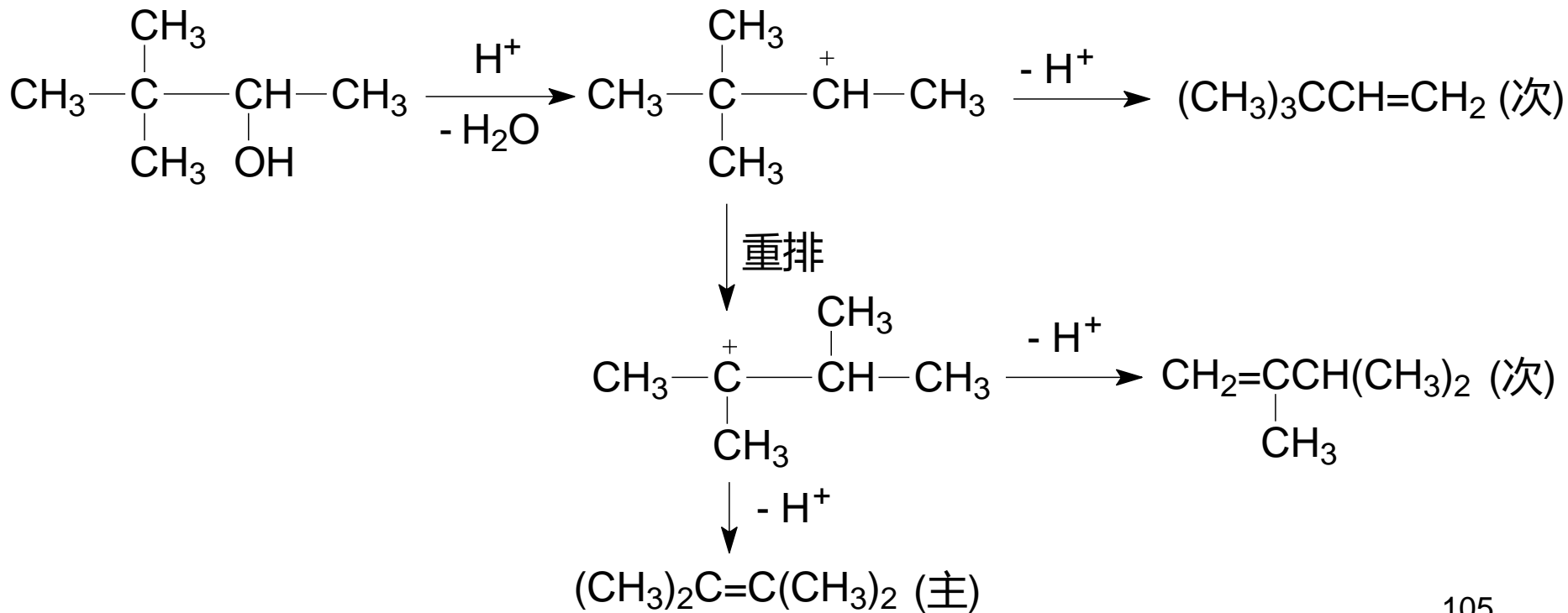
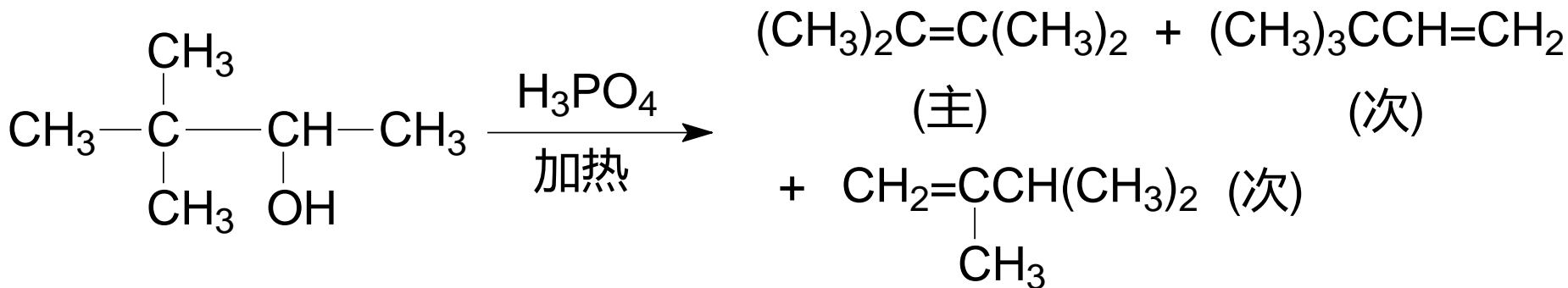
醇的失水反应总是在酸性条件下进行的。

常用的酸性催化剂是： H_2SO_4 ， KHSO_4 ， H_3PO_4 ， P_2O_5 。

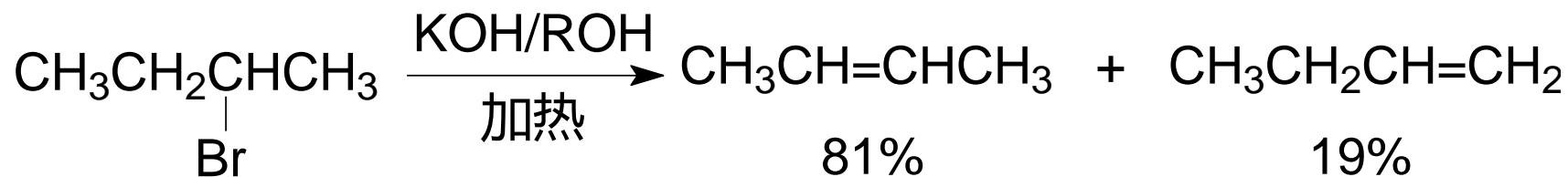


萨伊切夫规则：不对称的醇脱水或卤代烃脱HX时，生成较稳定的烯烃

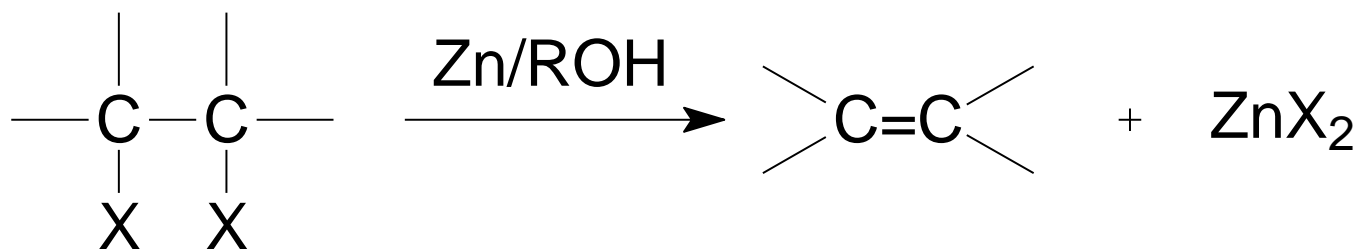
醇脱水有重排现象。



2. 卤代烃脱HX

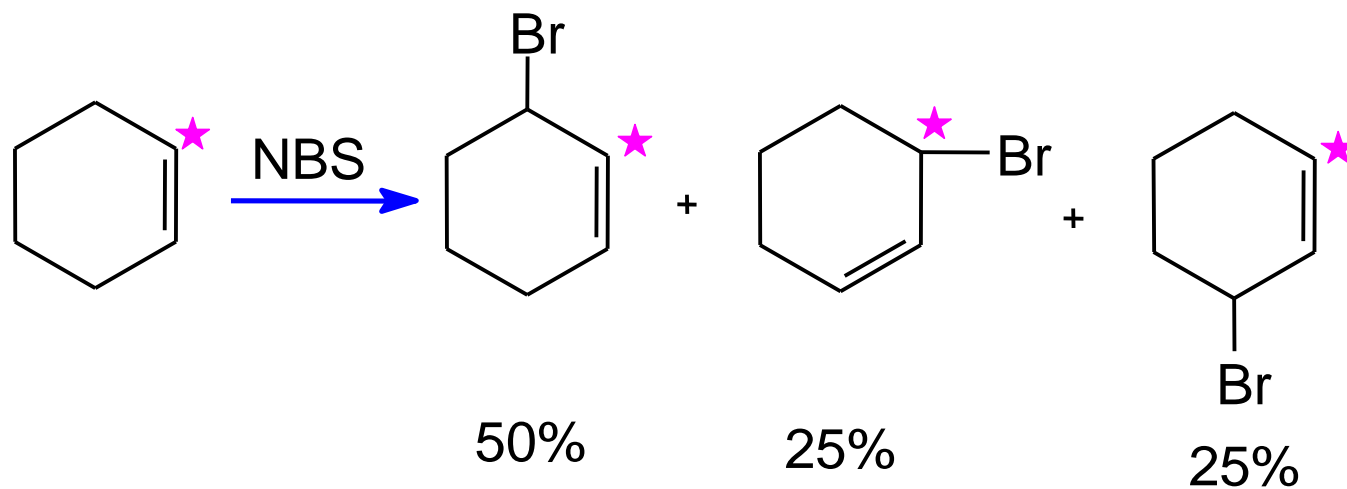


3. 邻二卤代物脱卤



应用：保护双键；分离沸点相近的烷烃与烯烃；

思考：解释下列反应现象。



• 写出HI与下列化合物发生亲电加成反应的主要产物：

