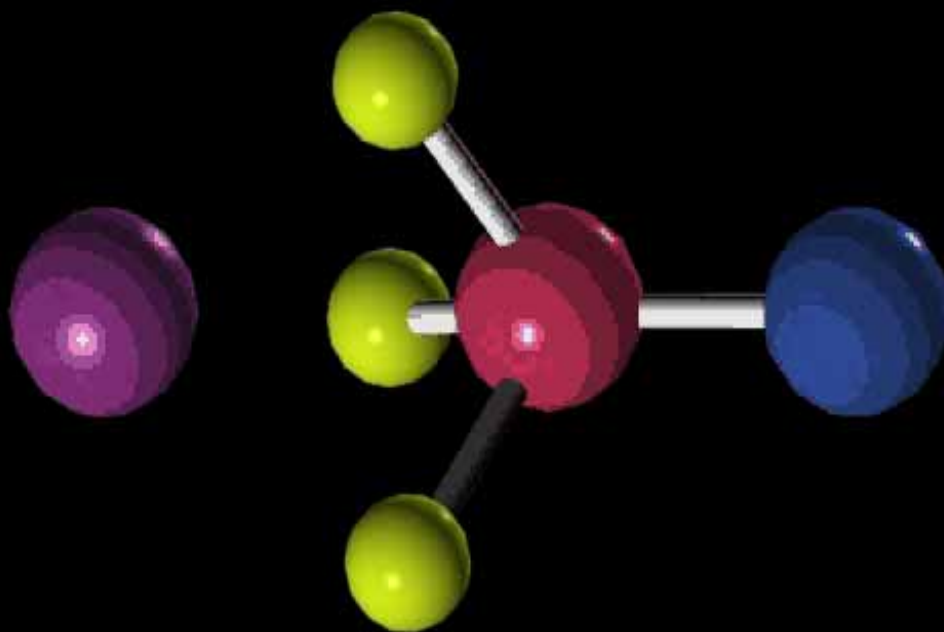
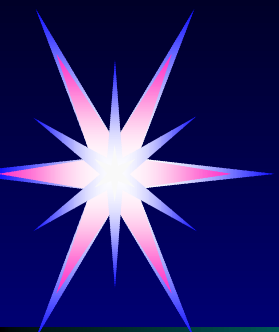


有机化学

(Organic Chemistry)

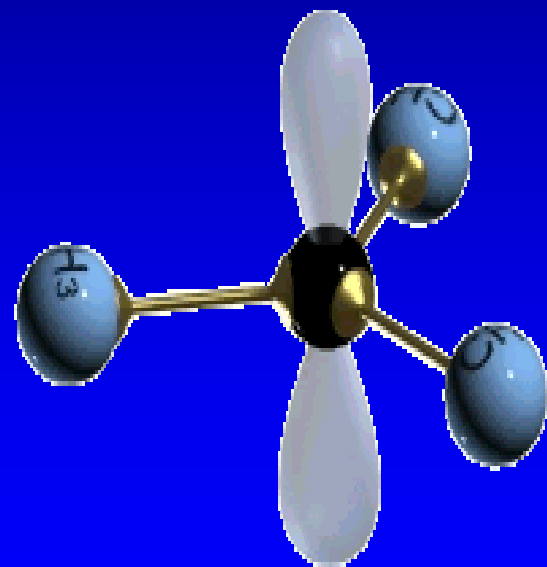


制作：付蕾 朱凤岗

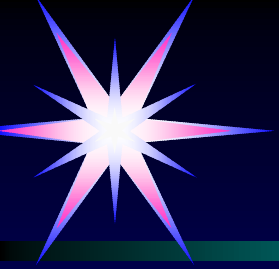


有机化学

(Organic Chemistry)



制作：付蕾 朱凤岗



第三章 不饱和烃

(Unsaturated Hydrocarbons)

第一节 烯烃和炔烃

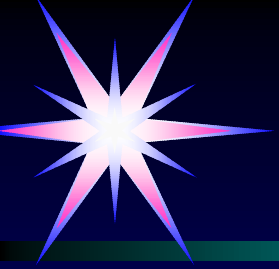
(Alkenes and Alkynes)

第二节 二烯烃

(Dienes)

第三节 萜类化合物

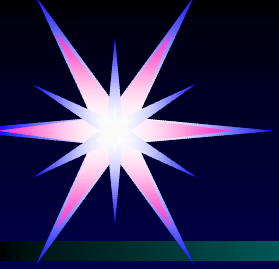
(Terpenoids)



第一节 烯烃和炔烃

(Alkenes and Alkynes)

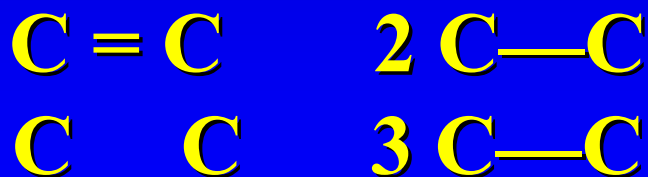
- 一、烯烃和炔烃的分子结构
- 二、烯烃和炔烃的异构现象和命名
- 三、烯烃和炔烃的化学性质

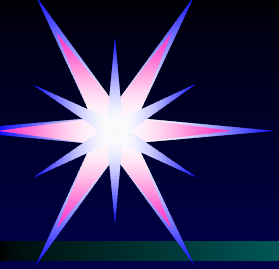


一、烯烃和炔烃的分子结构

代表物： $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ 乙烯
 $\text{H}-\text{C} \quad \text{C}-\text{H}$ 乙炔

C - C	键能	$347.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$263.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C = C	键能	$610.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$225.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
C C	键能	$836.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	

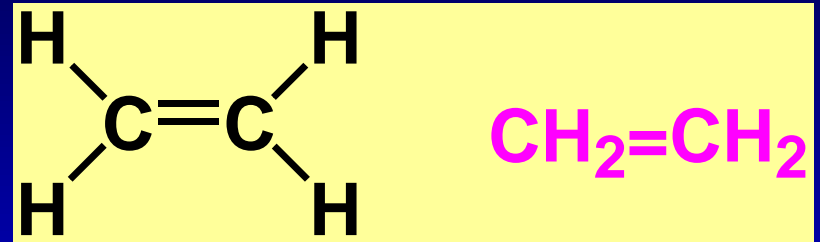




1. 乙炔(ethene)的分子结构

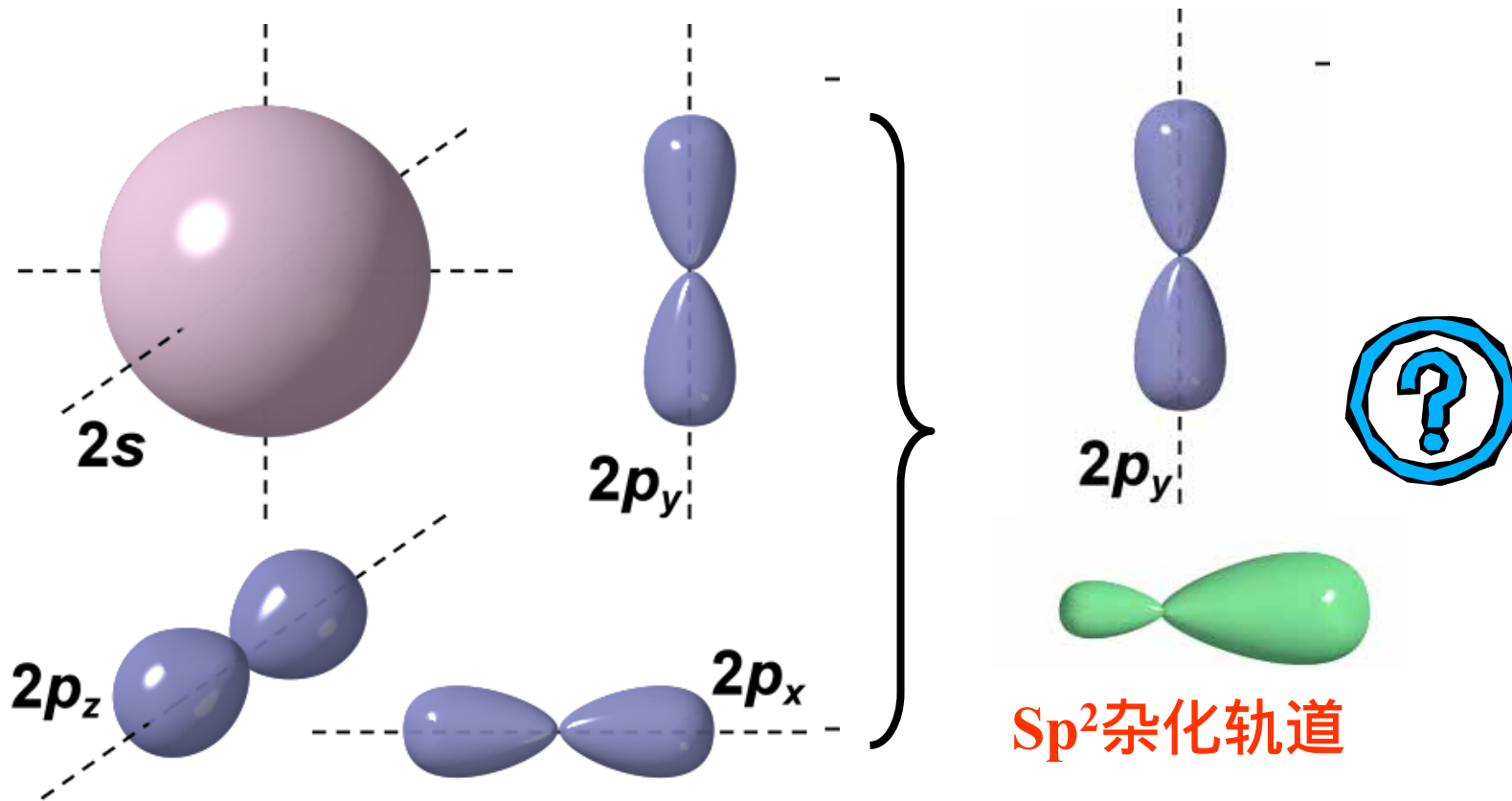
(1) sp^2 杂化

『Hybridization』



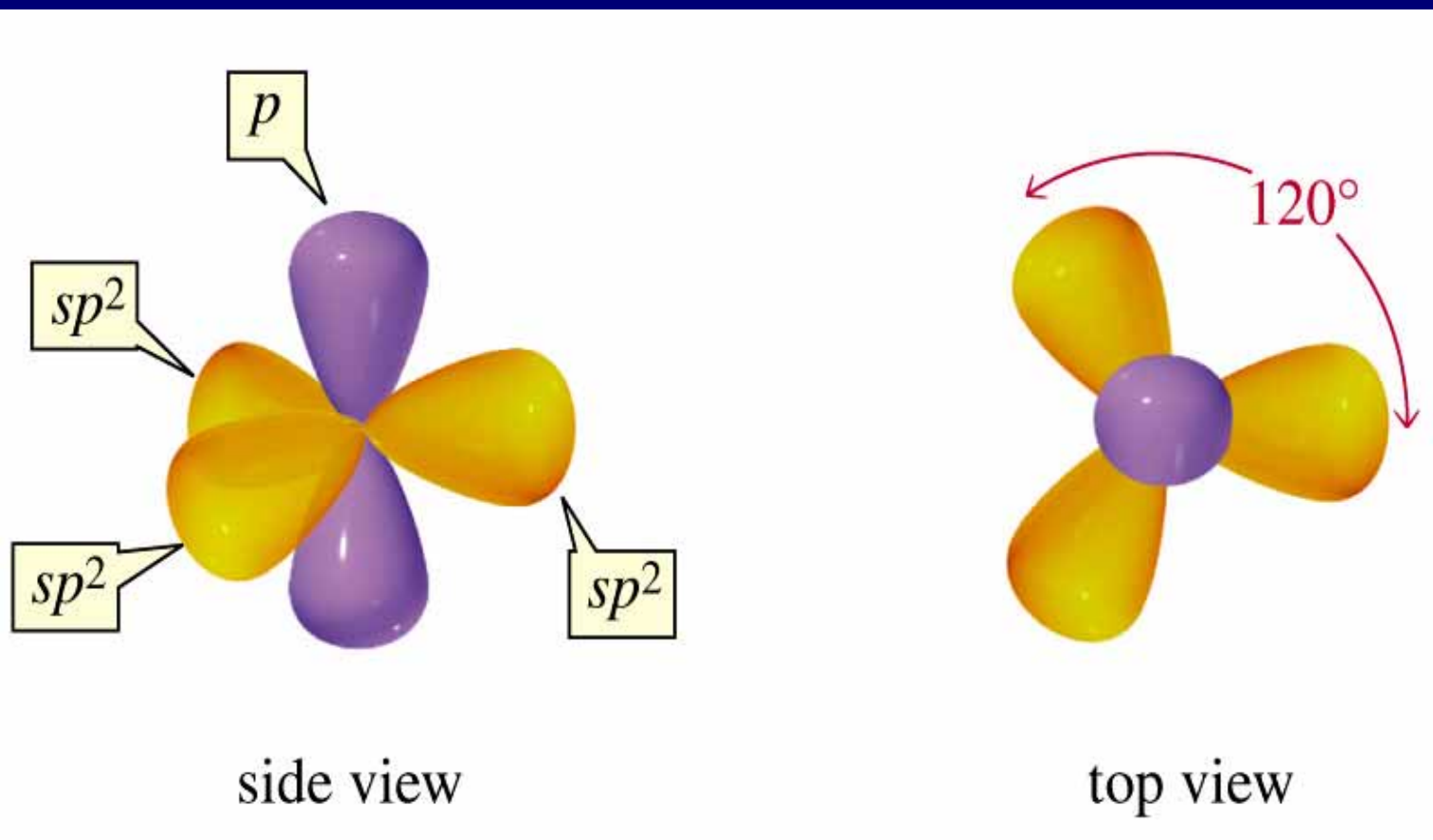
each orbital has one electron

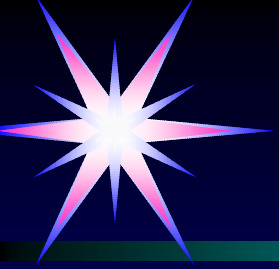
sp² Hybridization



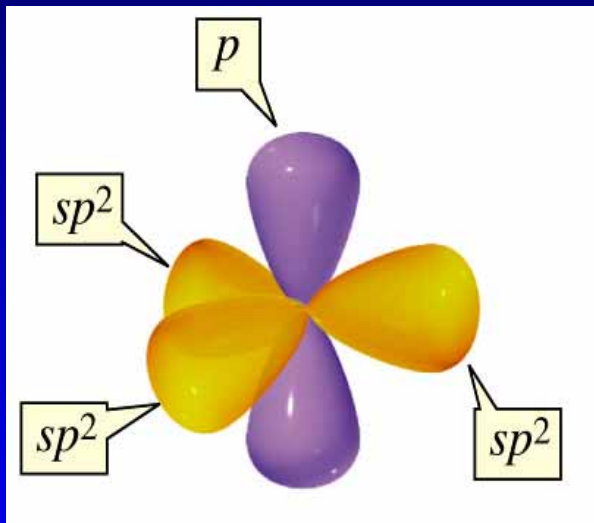
sp^2 Hybridization

To form a planer carbon





sp² Hybridization



形状 — 梨形，

成分 — $\frac{1}{3}s + \frac{2}{3}p$

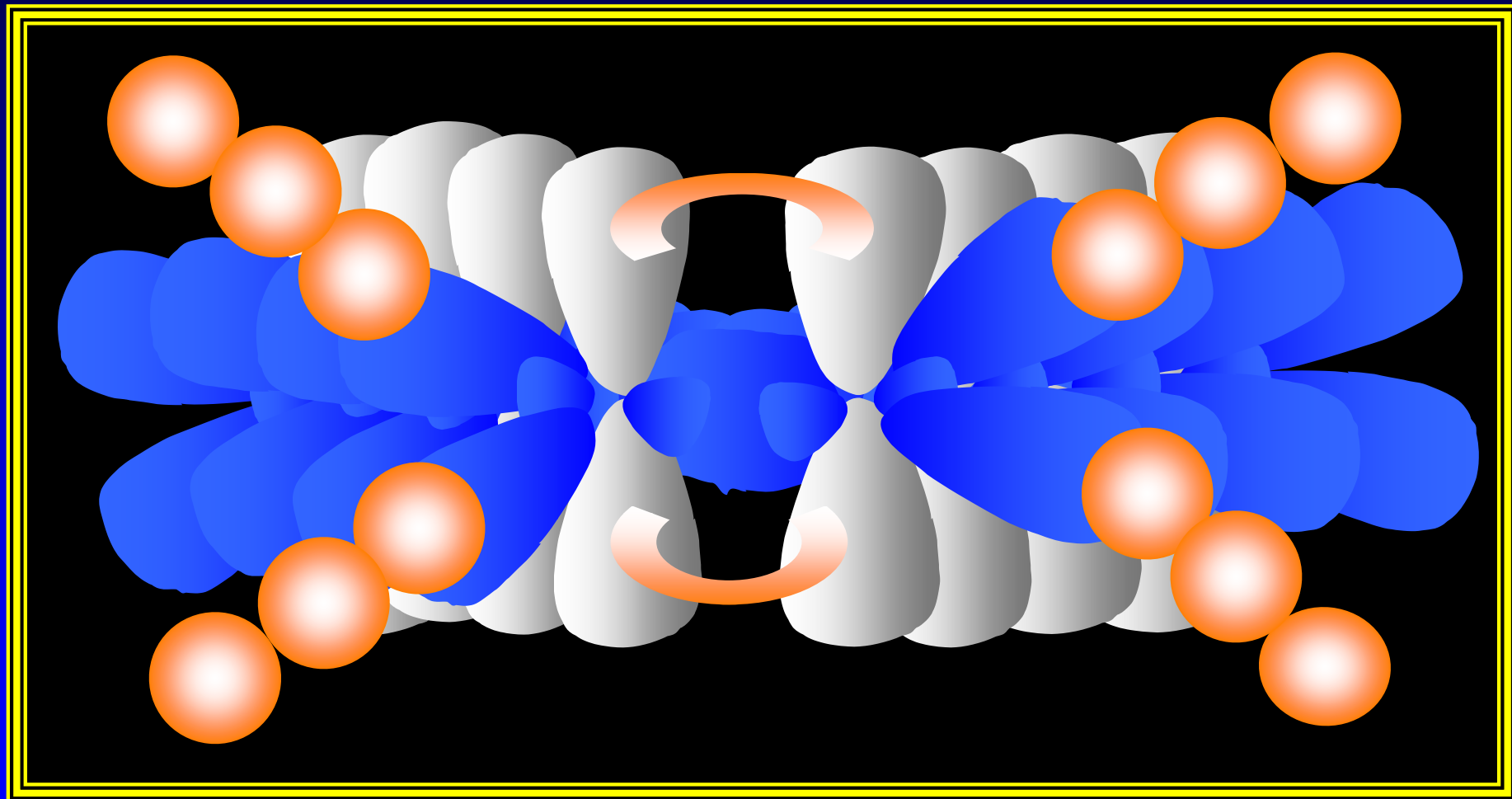
夹角 — 120°

碳原子构型 — 平面三角形

未杂化的p轨道轴

三个sp²杂化轨道所在平面。

(2) 乙炔的结构





(3) 键

两个p 轨道侧面重叠所形成的共价键叫 键。

特点

键长比 键短： C—C 0.154 nm

$\text{C}=\text{C}$ 0.134 nm

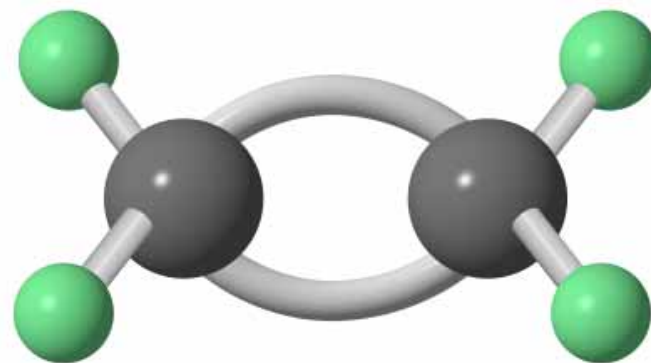
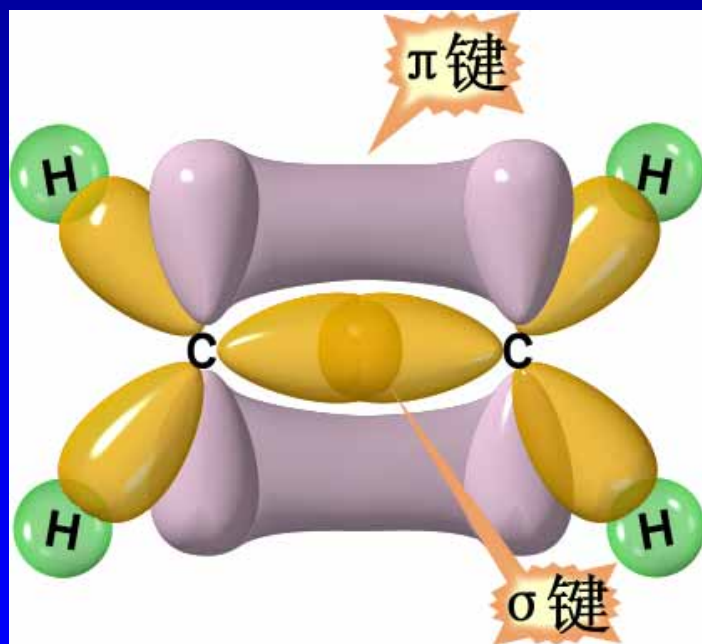
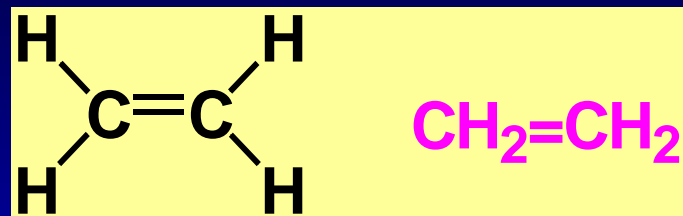
键能比 键小： C—C 347.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

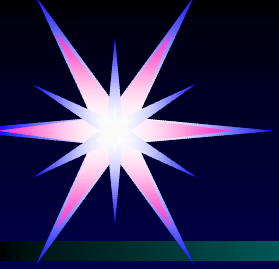
C—C 263.6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

不牢固，
不能绕轴旋转

Bonding in Ethene

C=C 键：
1 σ 键 + 1 π 键

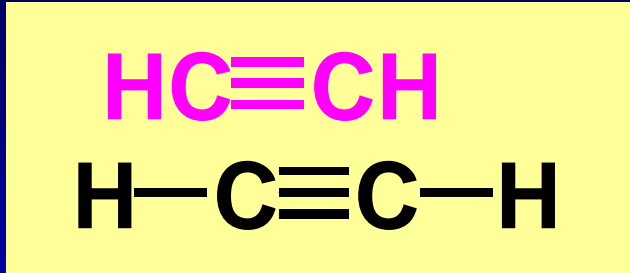




2. 乙炔(etylene)的分子结构

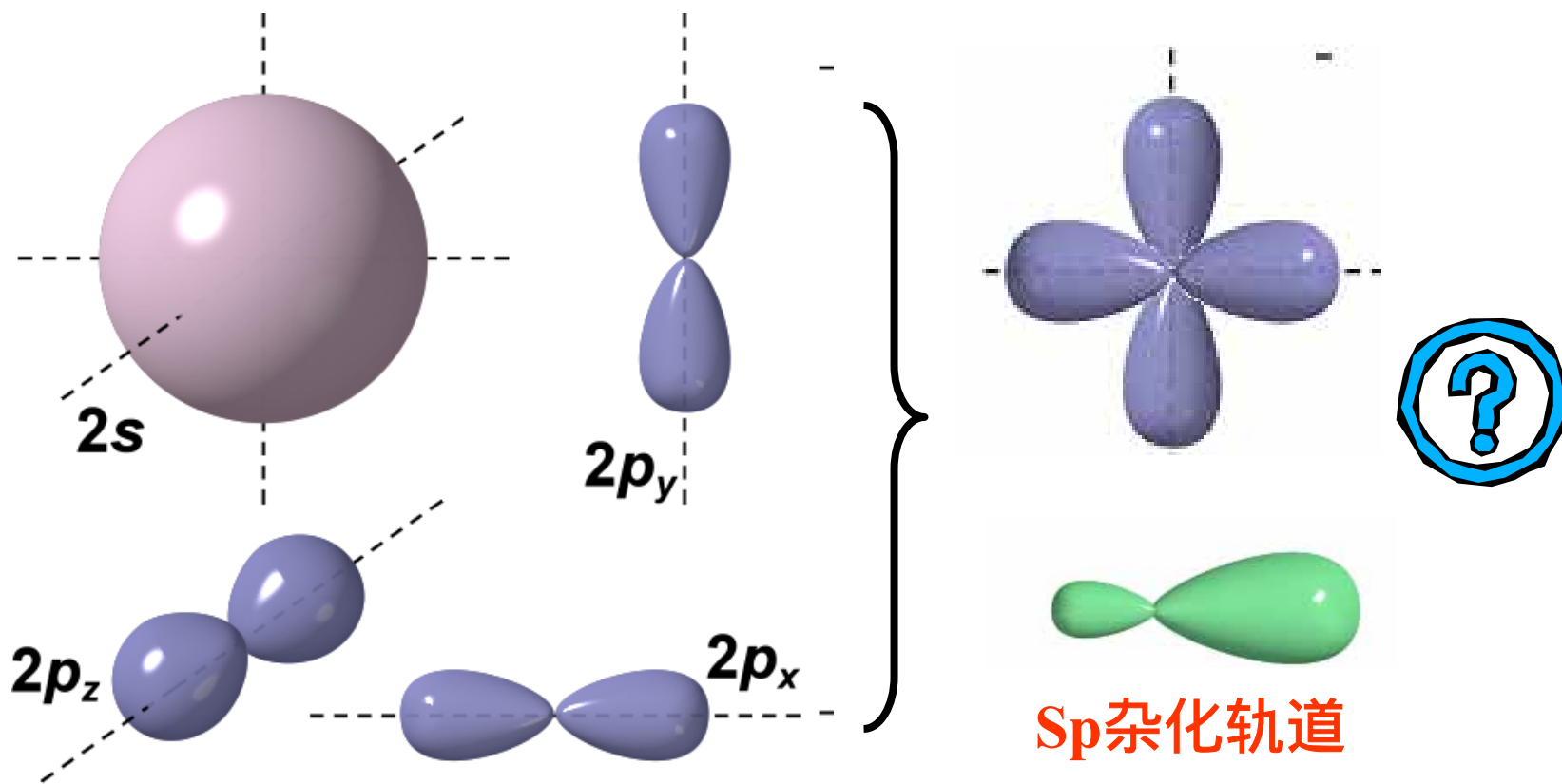
(1) sp 杂化

『Hybridization』



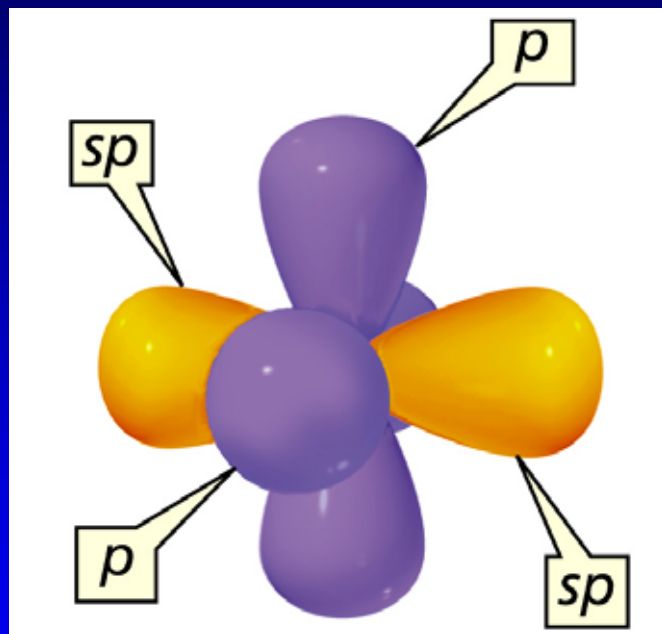
each orbital has one electron

sp Hybridization



sp Hybridization

To form a linear carbon



形状 — 梨形，

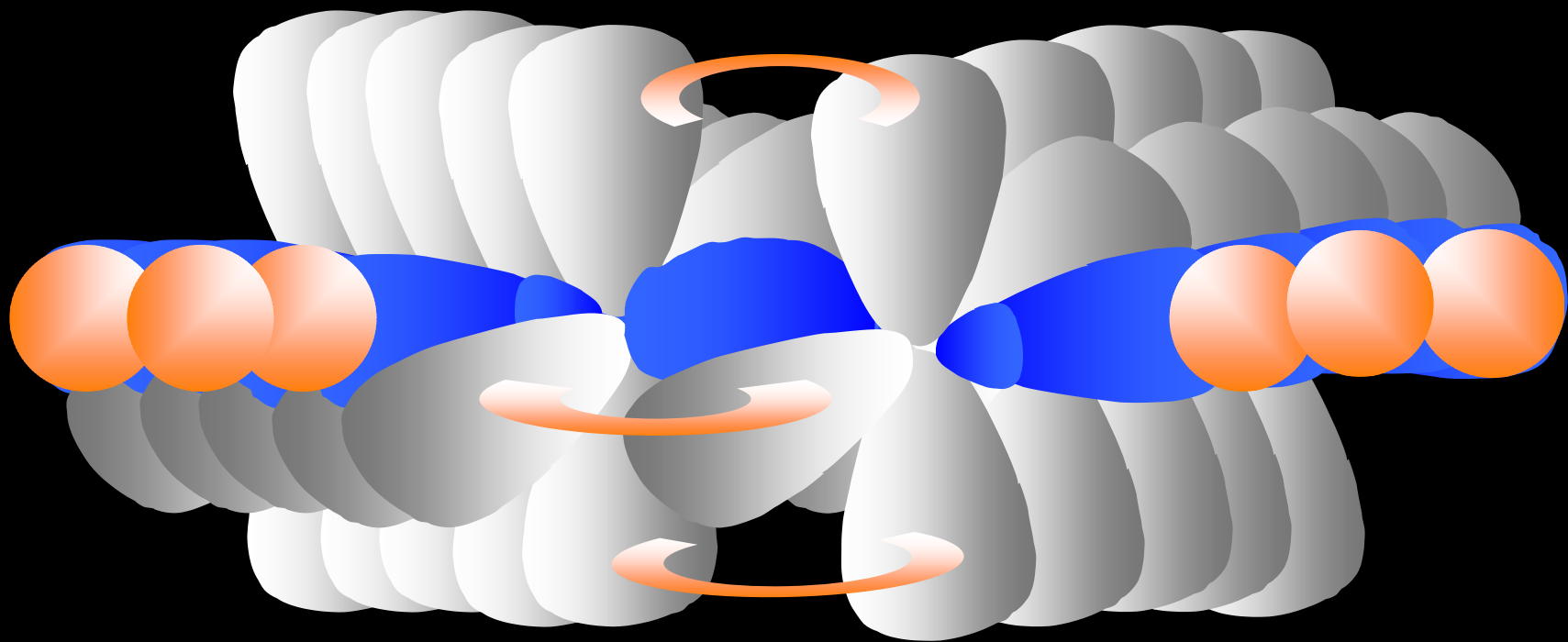
成分 — $\frac{1}{2} s + \frac{1}{2} p$

夹角 — 180°

碳原子构型 — 直线型

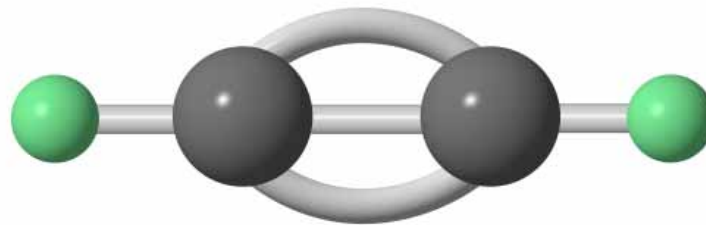
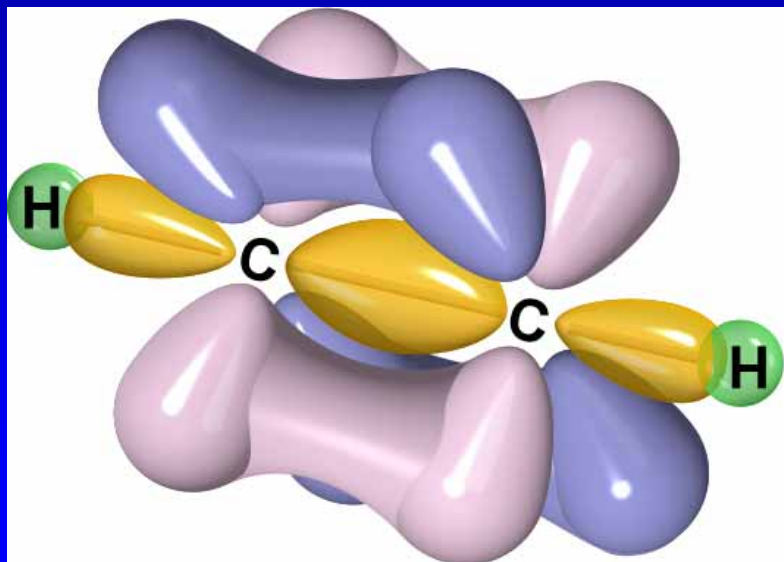
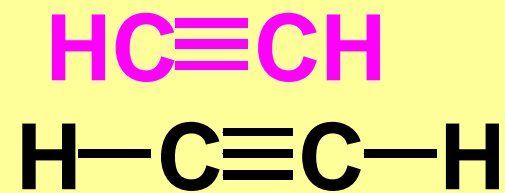
未杂化的二个p 轨道互相
都 杂化轨道的轴。

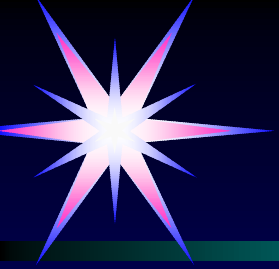
(2) 乙炔的结构



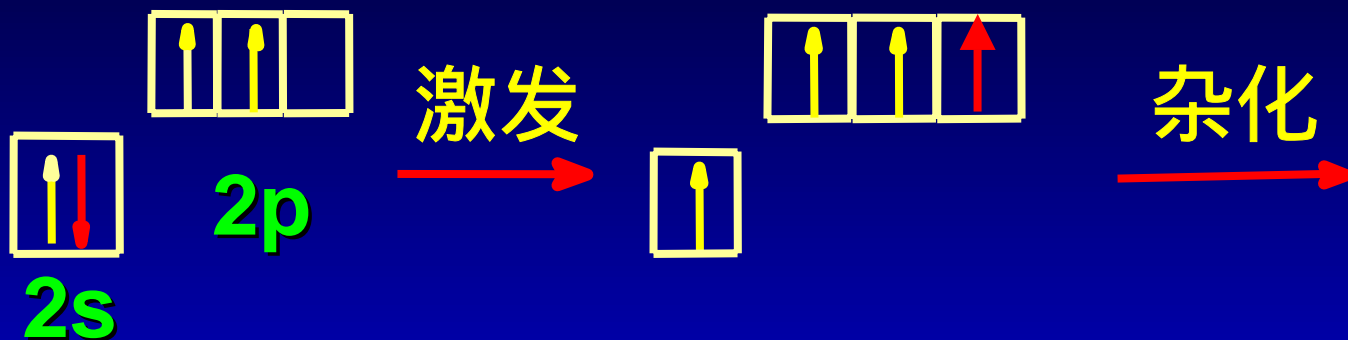
Bonding in Ethyne

$C\equiv C$ 键：
1 σ 键 + 2 π 键





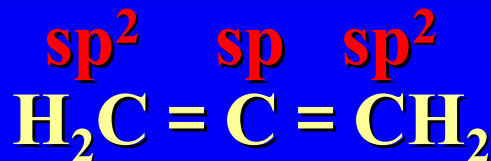
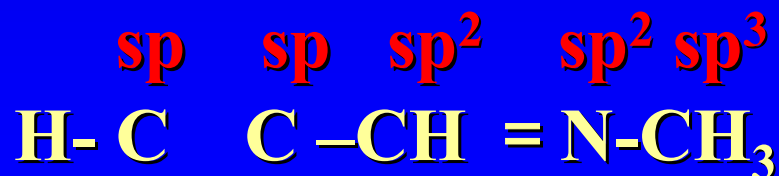
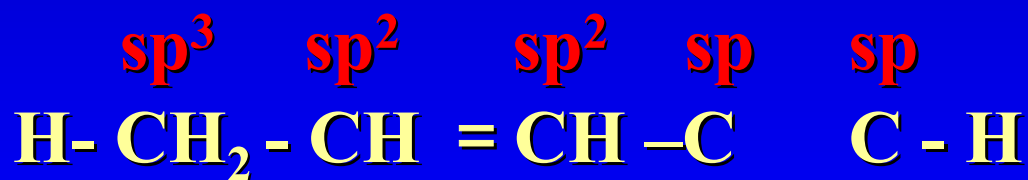
小结：1. 碳原子的杂化方式



	轨道数	形状	夹角	C构型	实例
sp^3 杂化	4	梨形	109.5	正四面体	甲烷
sp^2 杂化	3(1p)	梨形	120	正三角形	乙烯
sp 杂化	2(2p)	梨形	180	直线形	乙炔

2. 键与 键的区别

	键	键
轨道重叠方式	头碰头	肩并肩
存在稳定性	单独存在 大	与 键共存 小

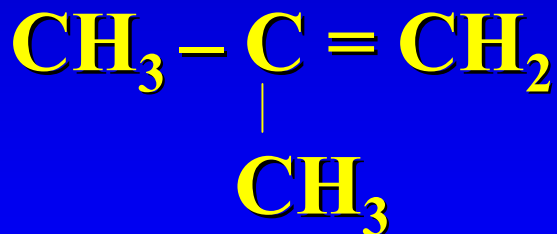
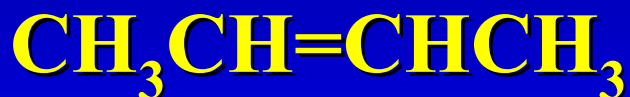


制作：付蕾 朱凤岗

二、烯烃和炔烃的异构现象和命名

1. 异构现象

丁烯



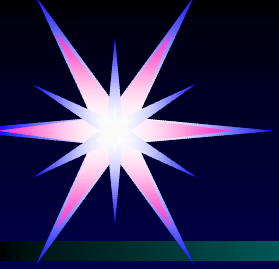
位置异构

碳链异构

构造异构

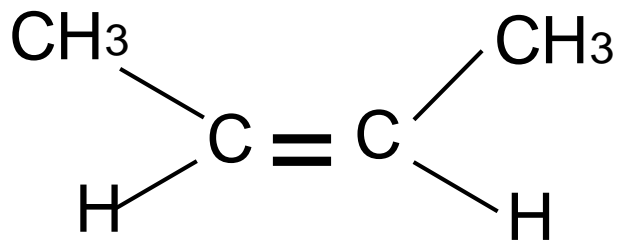
因碳链不同而产生的异构体

由于官能团在碳链或碳环上的位置不同而产生的异构体

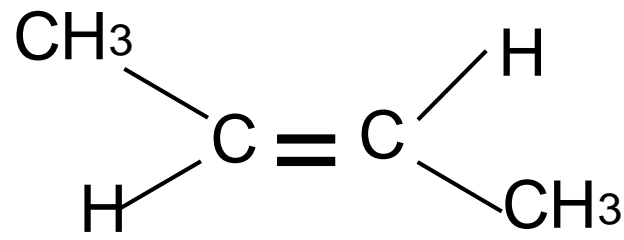


顺反异构体

(Cis-trans stereoisomers)

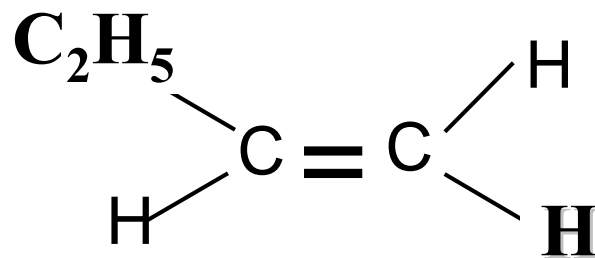
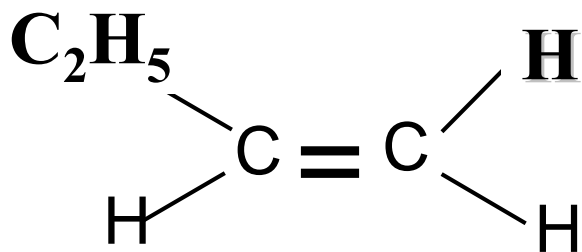


cis - 2 -butene



trans - 2 -butene

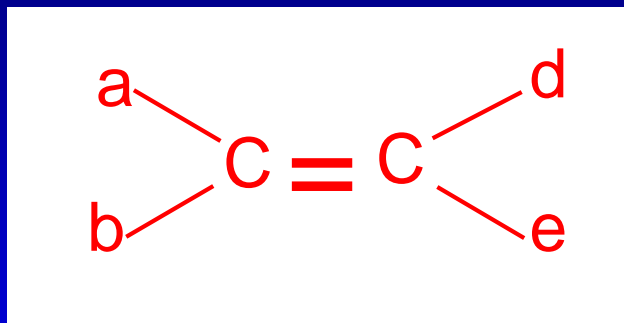
1- butene





条件：

分子中含有限制旋转的因素（双键或环）
每个双键碳上所连的原子或原子团不同。



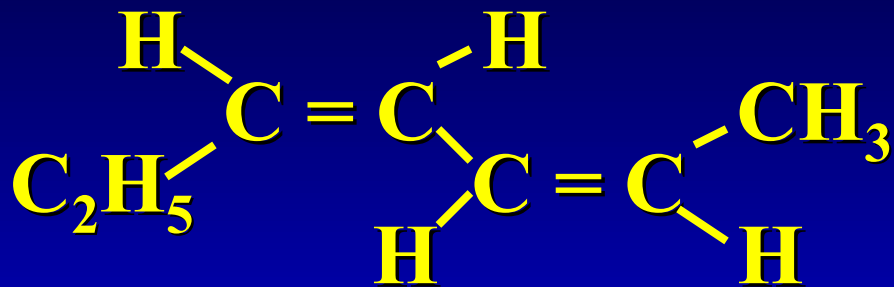
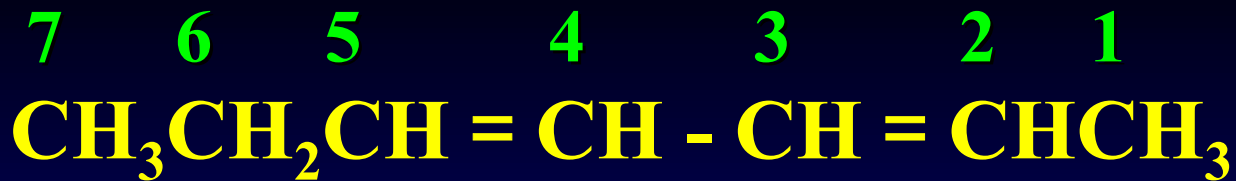
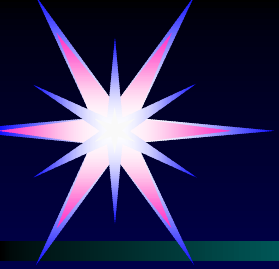
若a ≠ b且d ≠ e 有

若a = b 或 d = e 无

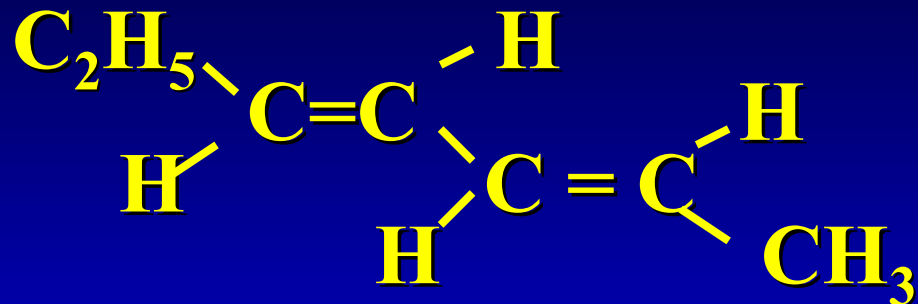
数目： $N = 2^n$ （双键数目）

含1个双键（n=1） $N=2$

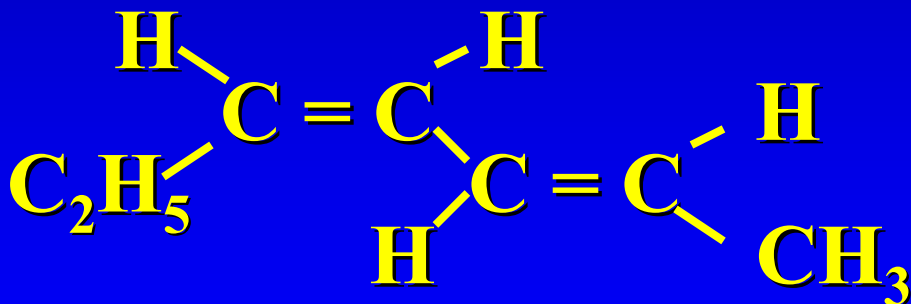
含2个双键（n=2） $N=4$



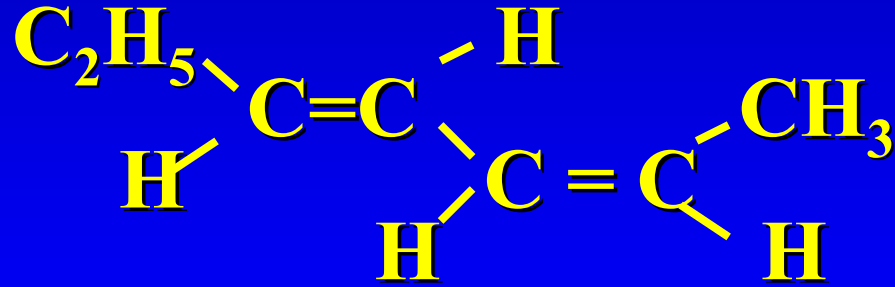
顺, 顺 -



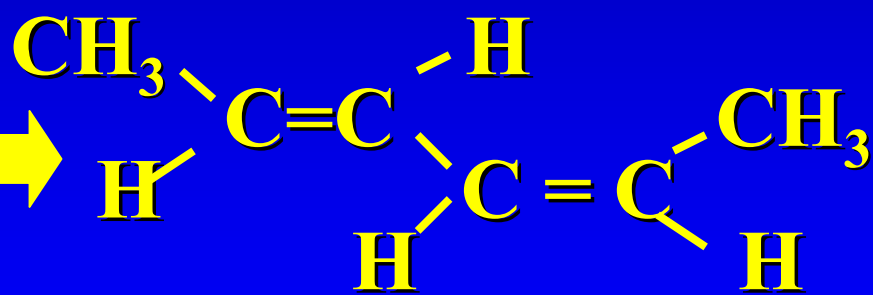
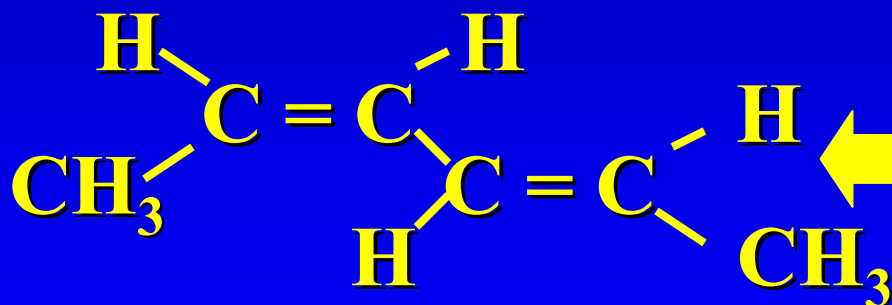
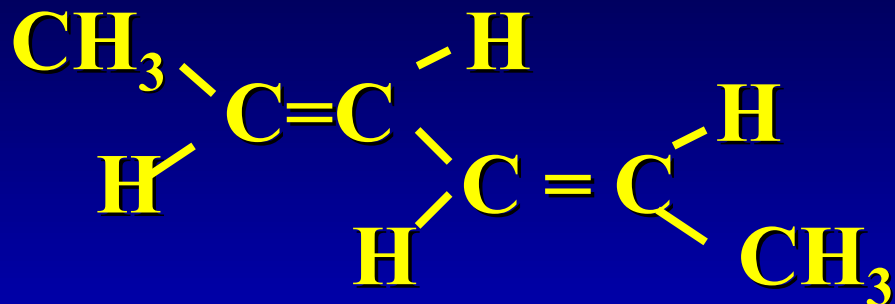
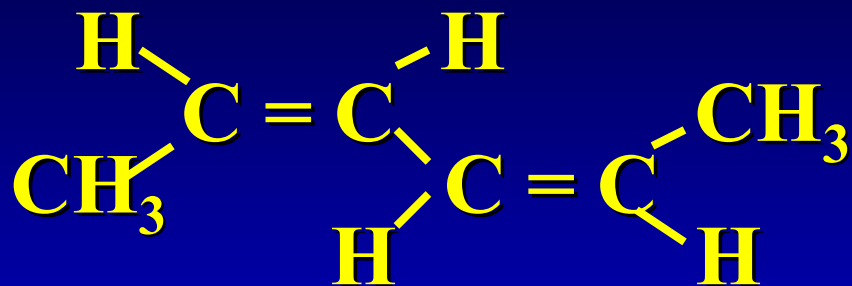
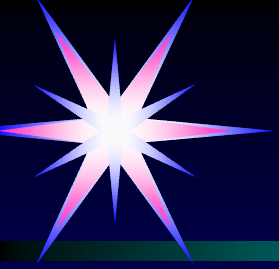
反, 反 -



反, 顺 -



顺, 反 -



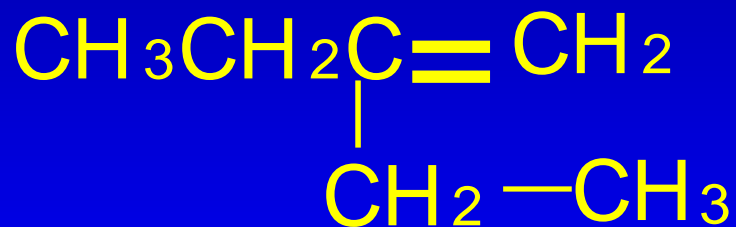


2. 命名

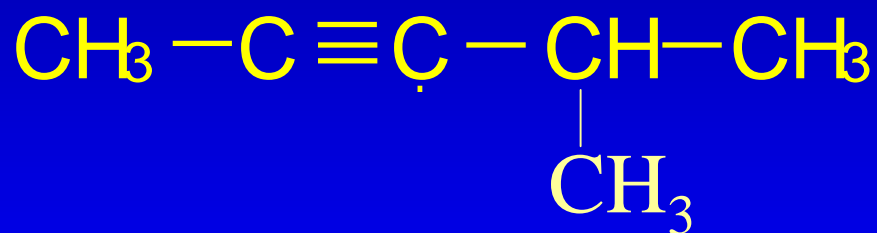
(1) 系统命名法

选主链：含重键，最长最多。

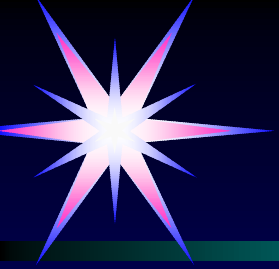
编号：近重键端，以小号碳标重键位。



2-乙基-1-丁烯
2-ethyl-1-butene



4-甲基-2-戊炔
4-methyl-2-pentyne



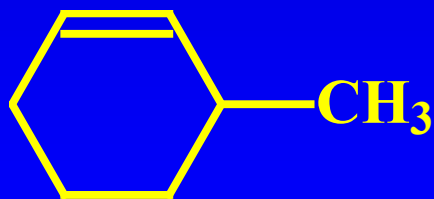
说明

1.母体碳原子数超过10个，必须在原子数后加“碳”字。



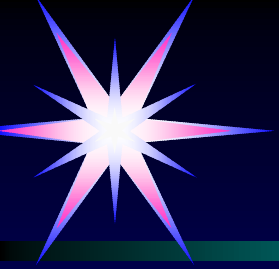
反-9-十八碳烯

2.环烯烃从双键开始编号



3-甲基环己烯

3-methylcyclohexene



说明

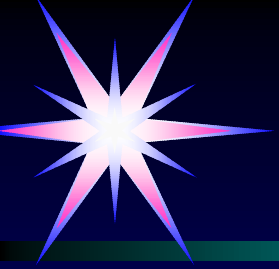
3. 同时有双、叁键者，母体称“某烯炔”
编号：谁近谁优先，相同烯优先。



3-戊烯-1-炔 (3-penten-1-yne)

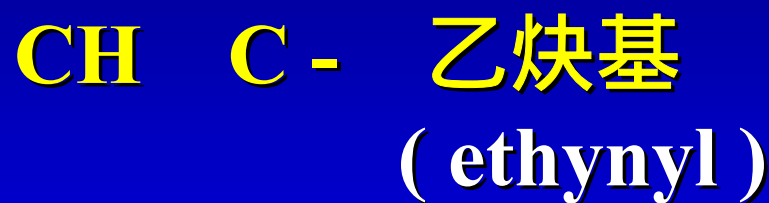


2-庚烯-5-炔 (2-hepten-5-yne)

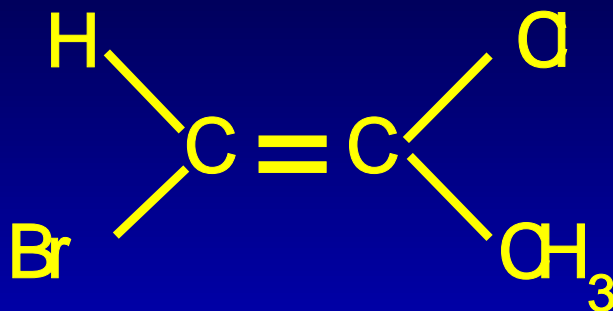


烯（炔）基

烯（炔）烃分子中去掉一个H原子，剩下的基团称“某烯（炔）基”



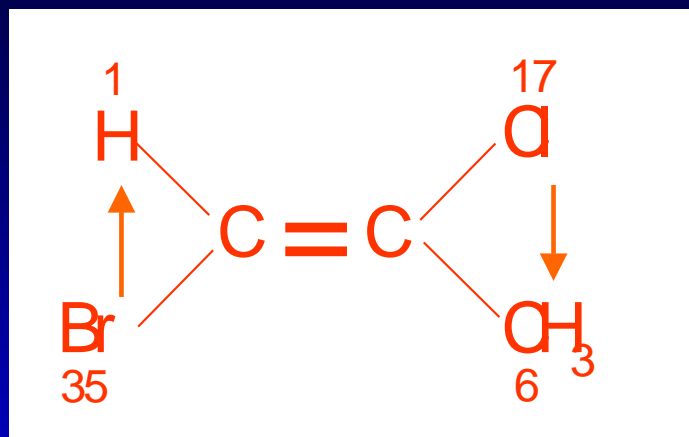
(2) 顺反异构体的Z、E命名法



Z型：两个优先的原子或基团在双键(或环)的同侧

E型：两个优先的原子或基团在双键(或环)的异侧

优先次序规则：

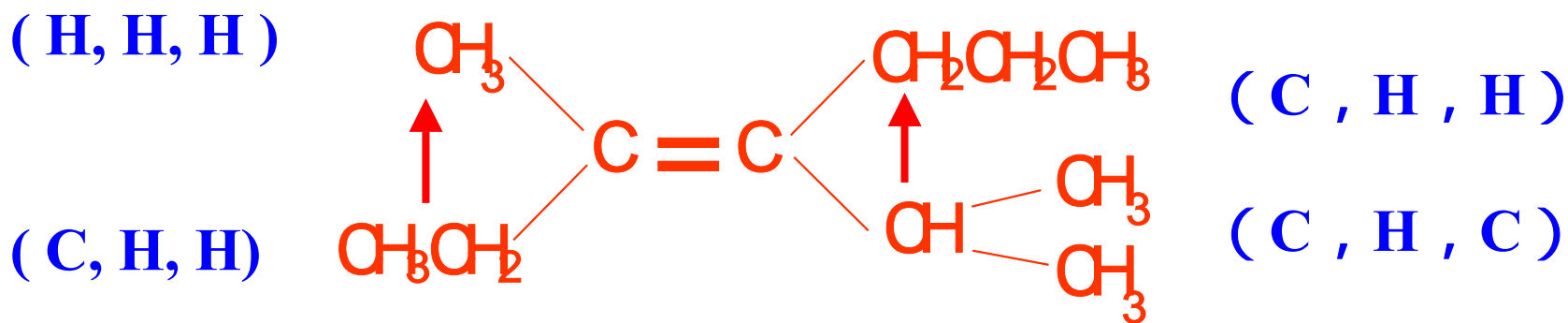


(E 型)

按原子序数的大小排列，大者优先，孤对电子最后。

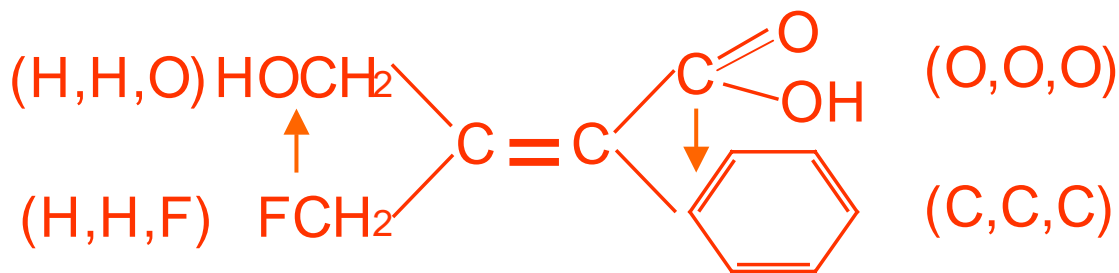
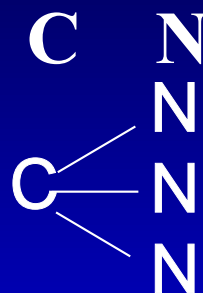
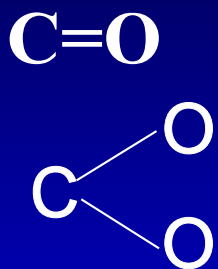
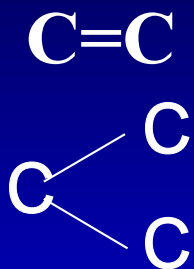
I > Br > Cl > S > F > O > N > C > H > 孤对电子
53 35 17 16 9 8 7 6 1

如果直接相连的第一个原子的序数相同时，再比较其次相连原子的序数，依次类推。



Z-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

当基团中有重键时，将双键或三键看作是以单键和多个原子连接。

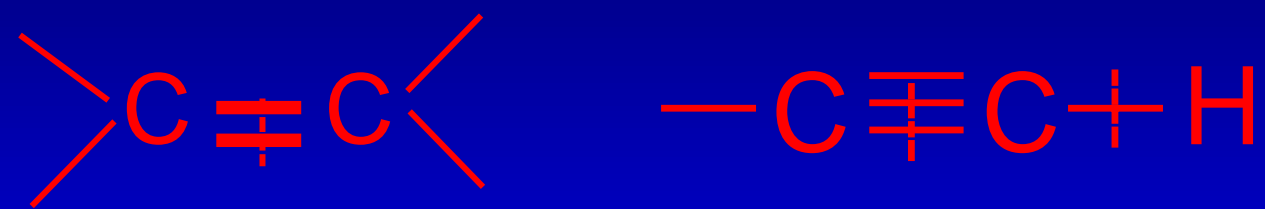


E型



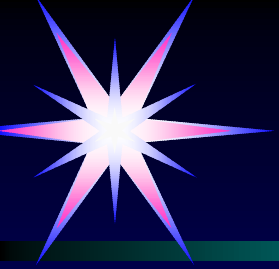
三、烯烃和炔烃的化学性质

结构分析：



键：加成, 氧化, 聚合 炔化物

Remember it!



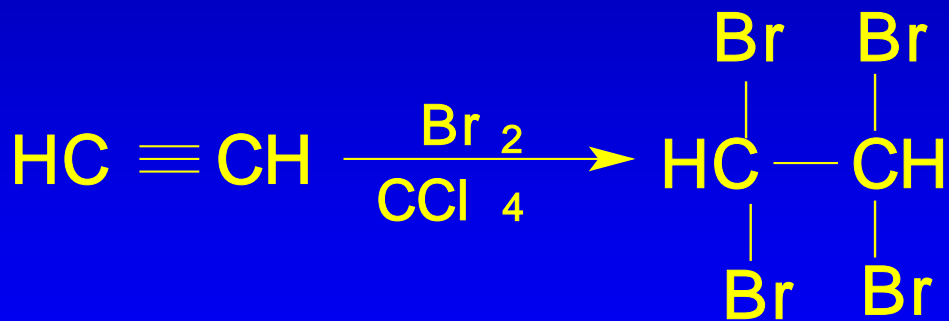
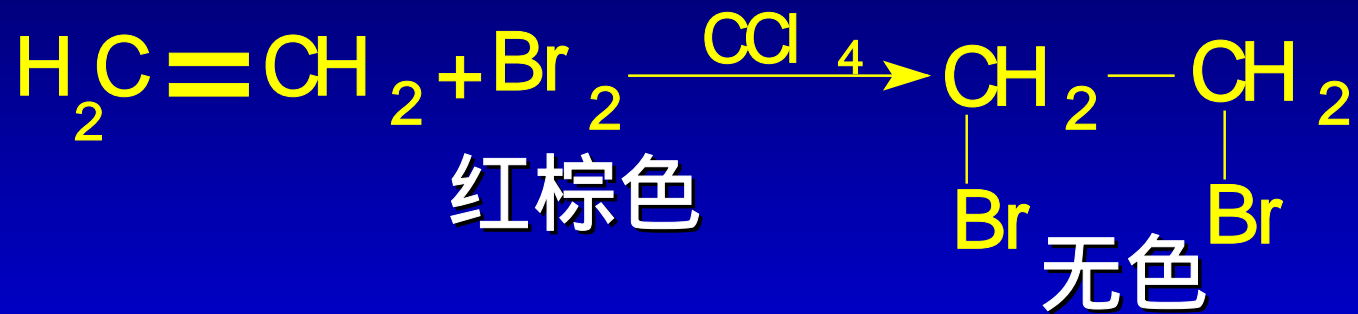
1. 亲电加成反应

含有不饱和键的化合物与试剂作用时， π 键断裂，试剂中的两个原子或原子团分别加到两个不饱和碳原子上，形成两个新的 σ 键，这种反应称**加成反应**。



(1) 加 X_2 :

活泼性： $F_2 > \underline{Cl_2} > Br_2 > I_2$



用途：用于不饱和键的鉴别。

实验事实(一):



非极性分子

玻璃容器

涂石蜡

难, 几乎不反应

玻璃容器

反应

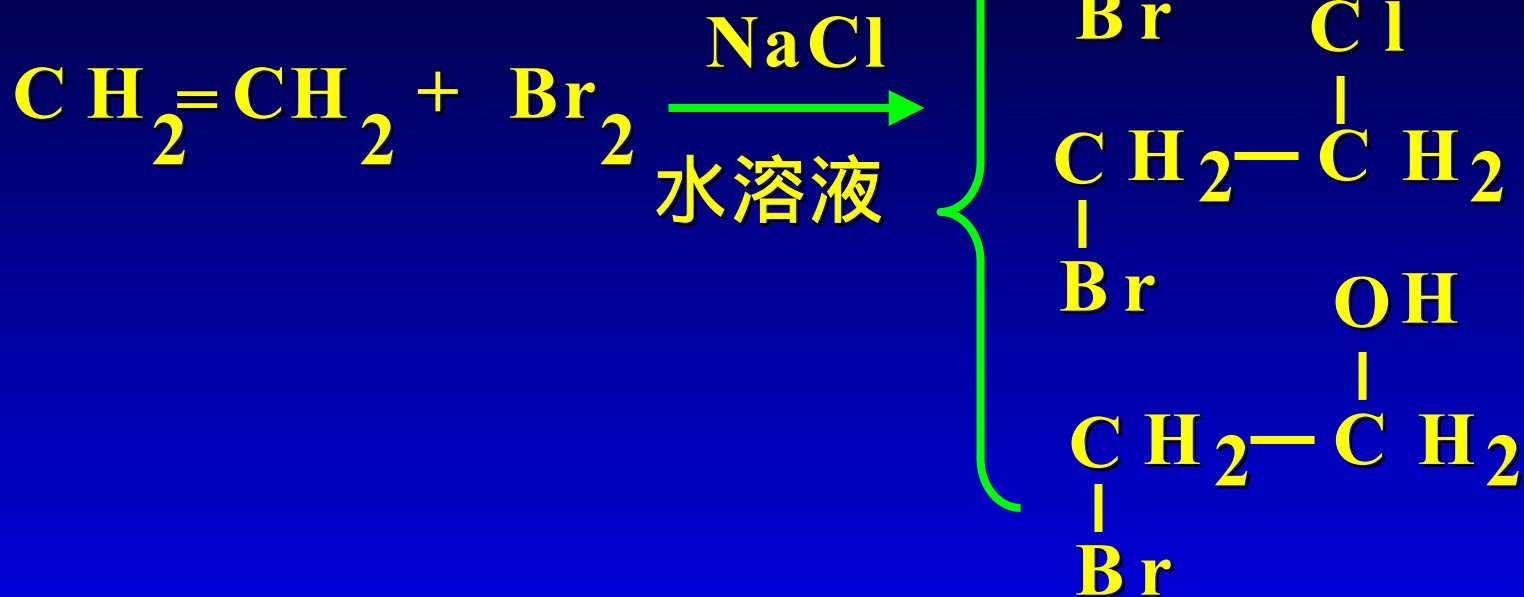
一滴 H_2O

立即反应

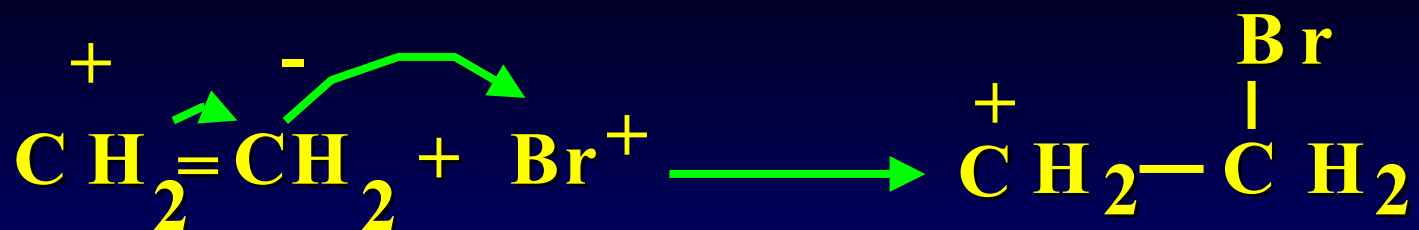
说明: 极性分子的存在可以加速反应的进行。

解释: 乙烯的 $\text{C}=\text{C}$ 键流动性大, 易受外加试剂的影响而极化。

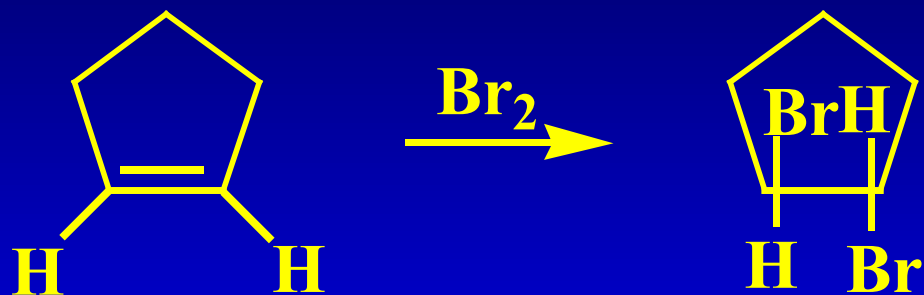
实验事实 (二)



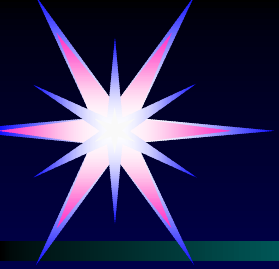
说明：反应是分步进行的。



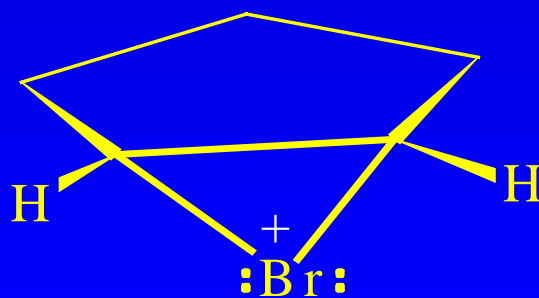
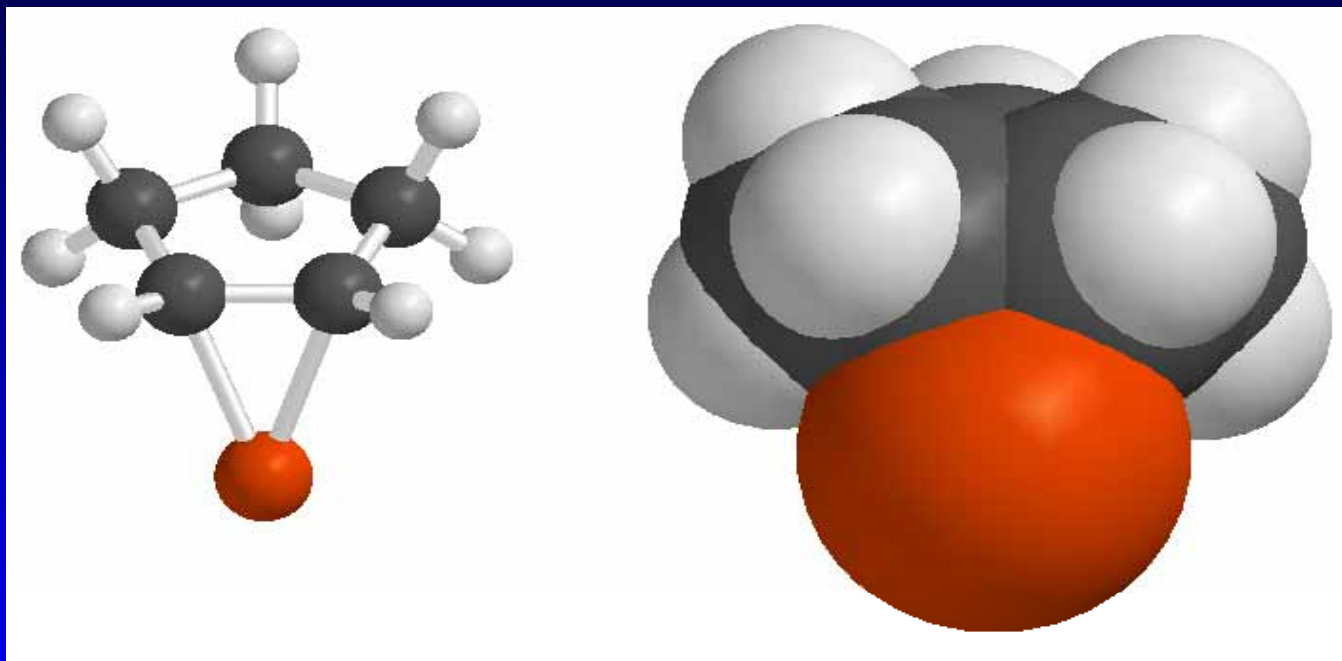
实验事实 (三):



说明：既然产物以反-1,2-二溴环戊烷为主，反应中间体就不会是实验事实(二)所提供的中间体碳正离子。

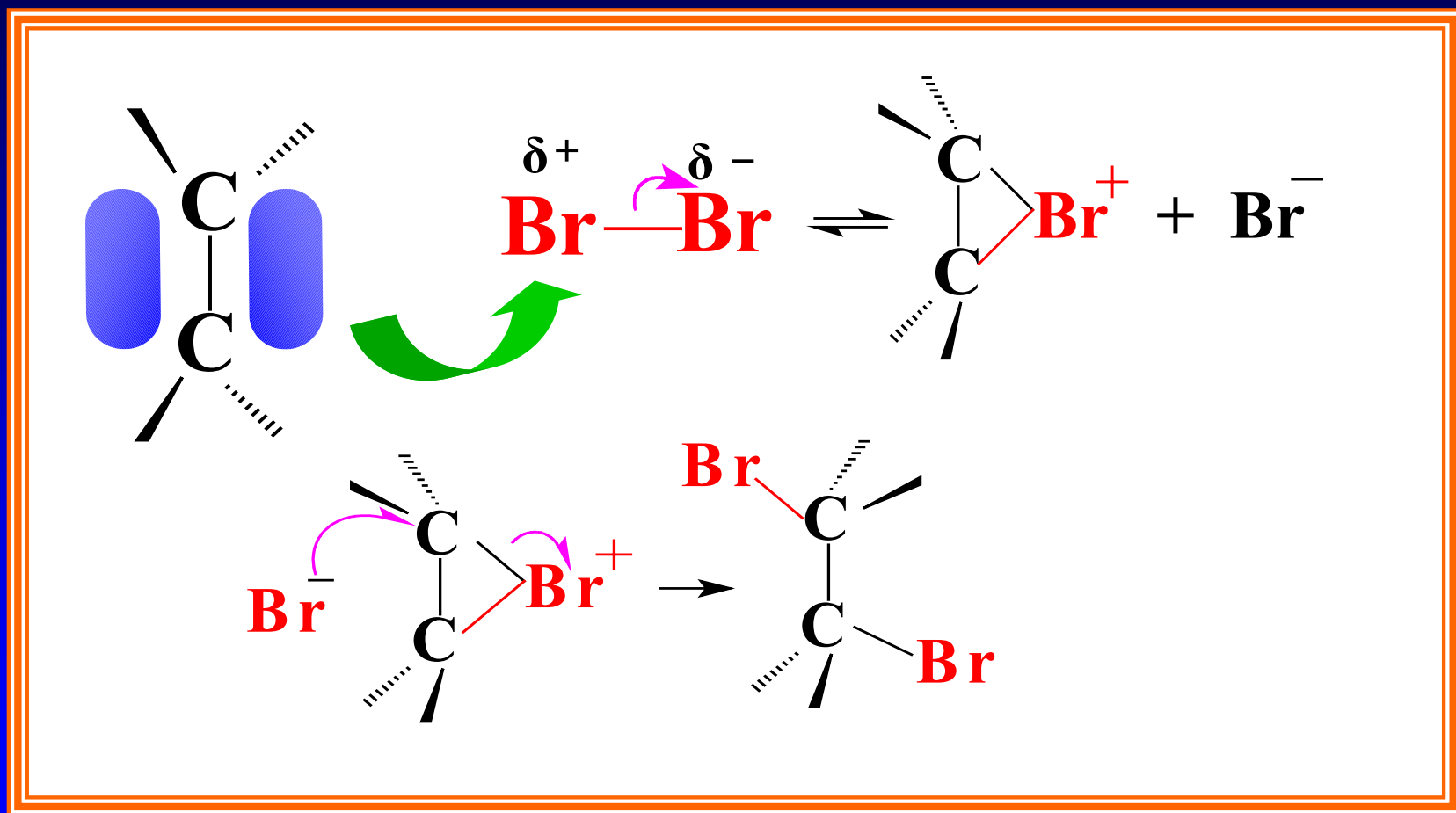


环状溴鎓离子

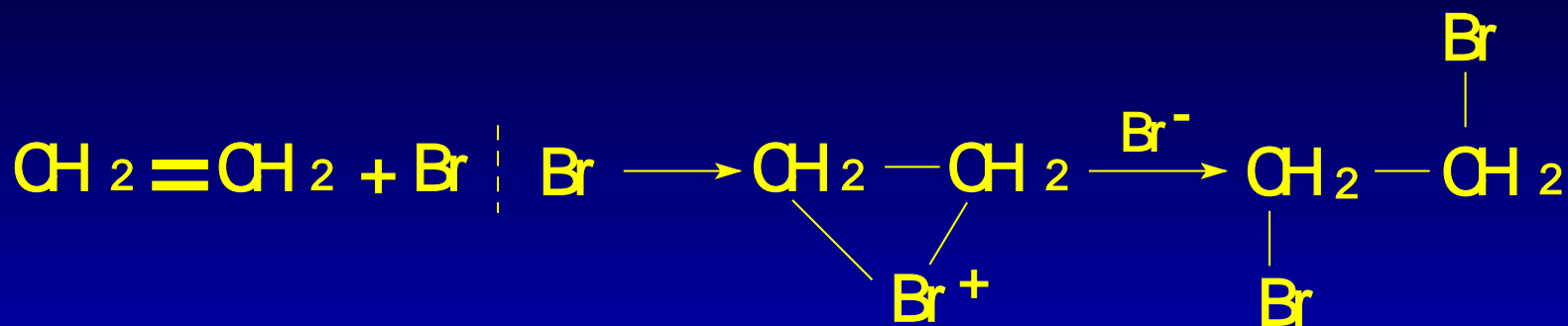


制作：付蕾 朱凤岗

反应历程-----离子型亲电加成



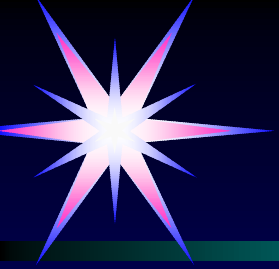
反应历程-----离子型亲电加成



溴鎓离子（中间体）

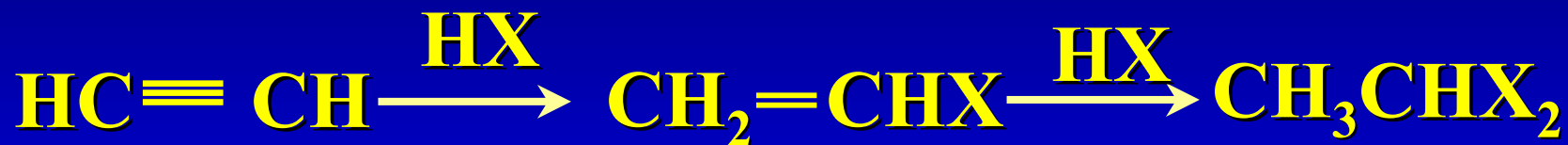
亲电试剂：具有亲电性能的试剂称亲电试剂

亲电加成反应：由亲电试剂进攻而引起的加成反应。

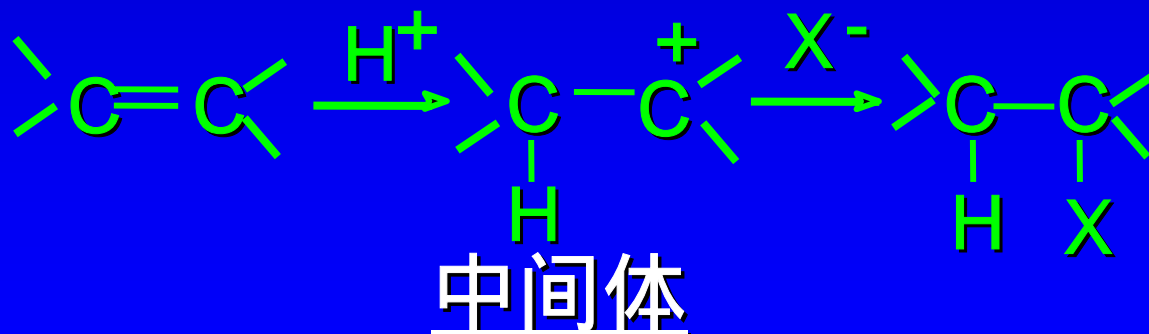


(2) 加HX

活泼性：HI > HBr > HCl

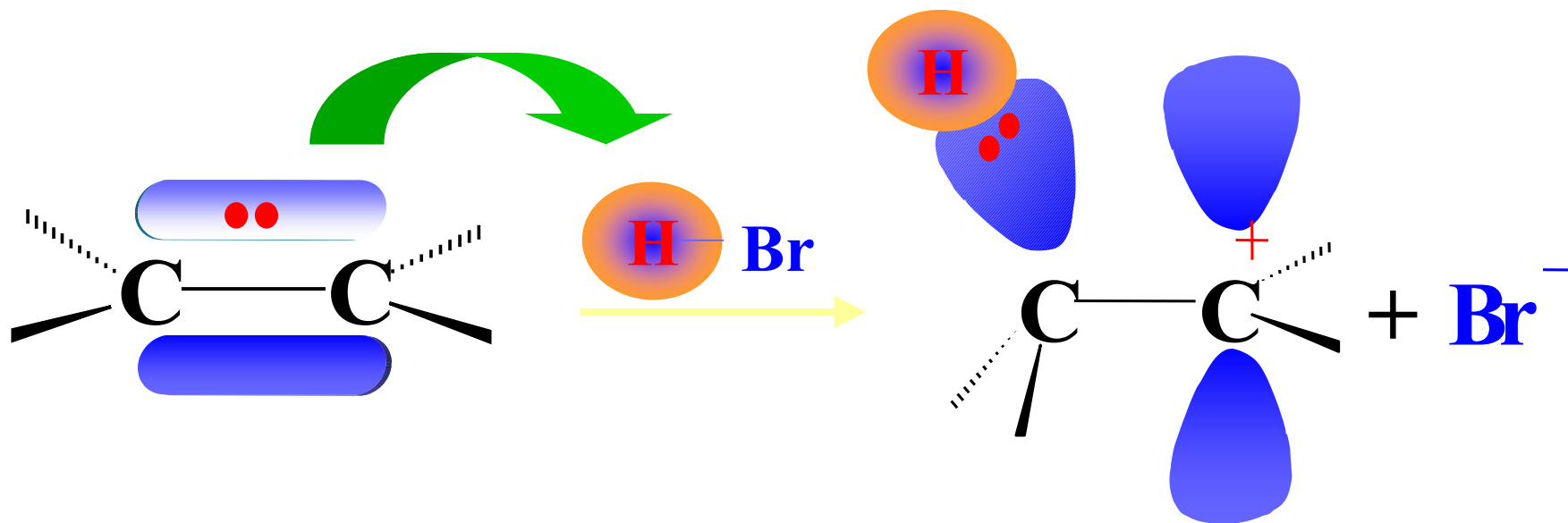


说明： 反应历程



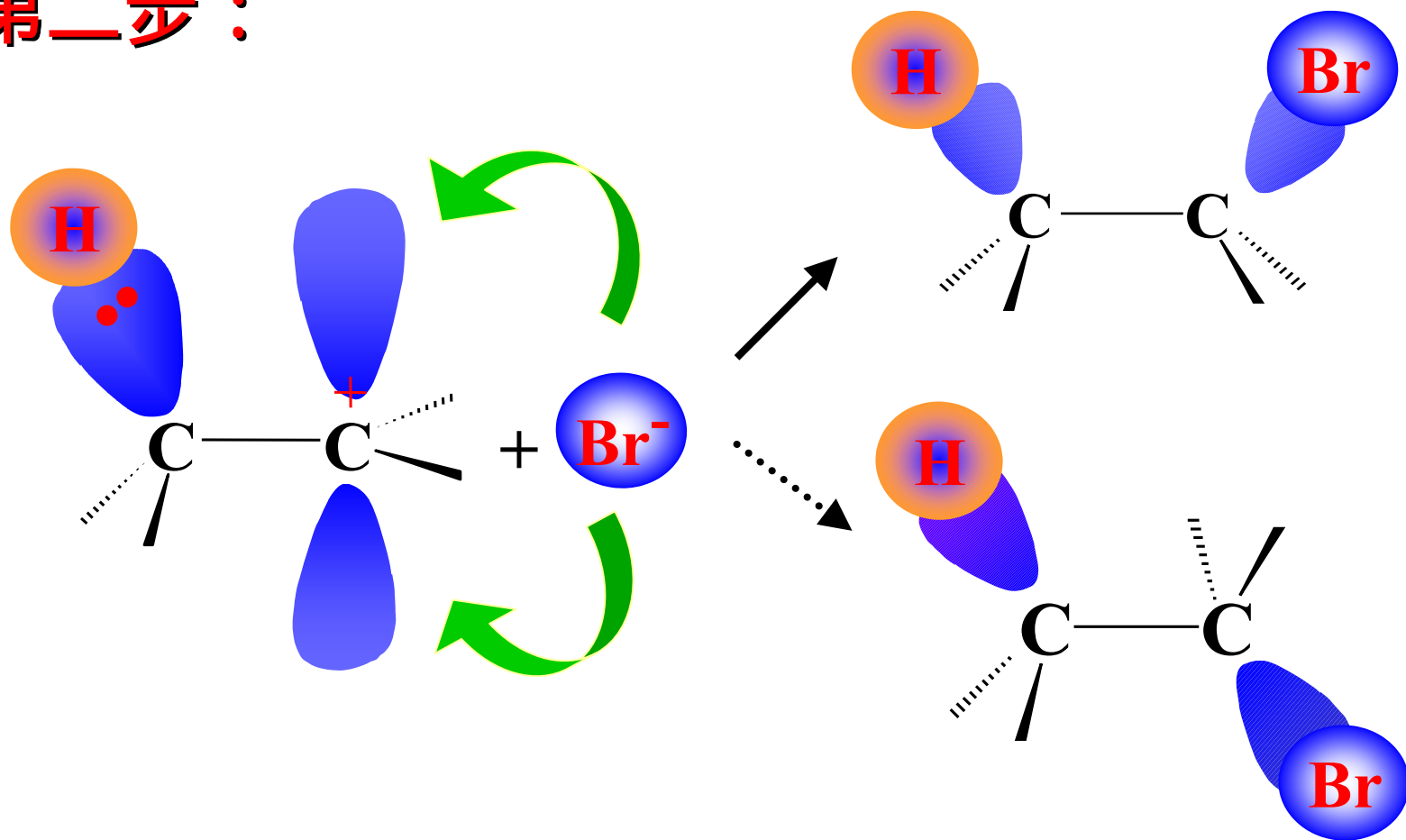
离子型亲电加成

第一步：



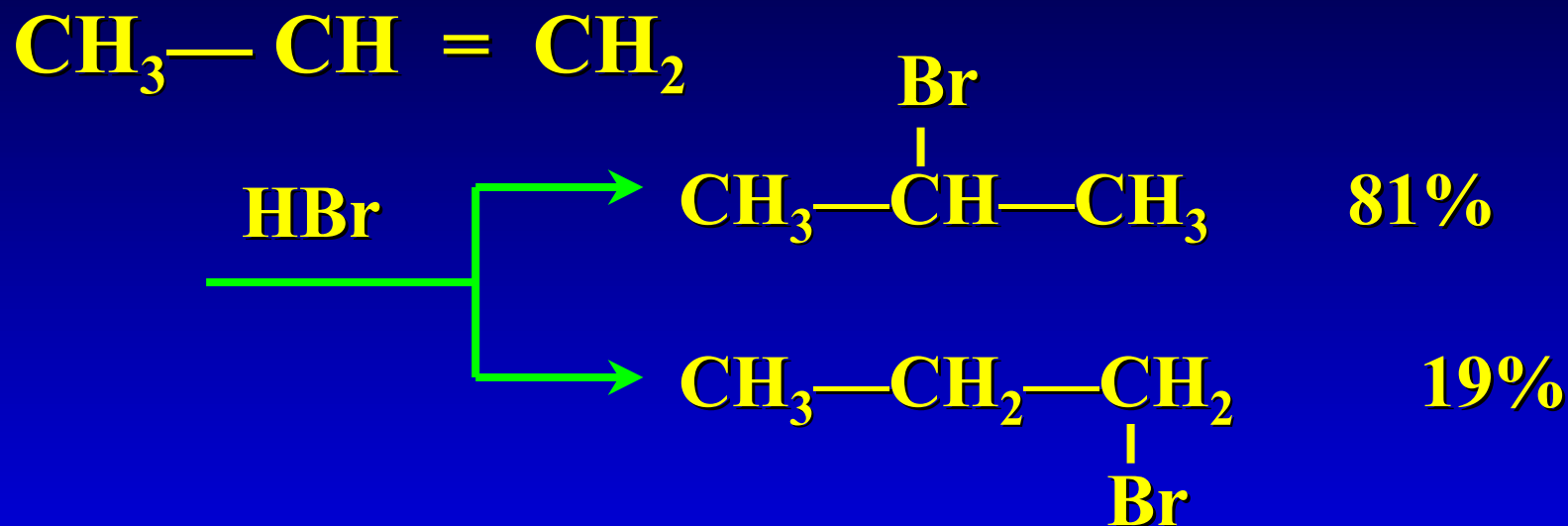
离子型亲电加成

第二步：





加成取向：

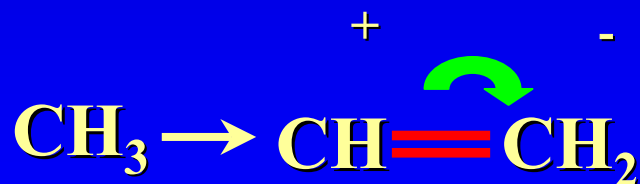
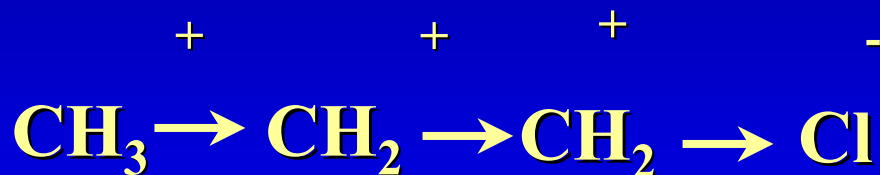


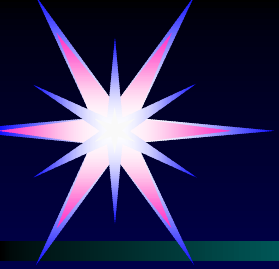
马氏规则：当不对称烯烃与卤化氢等极性试剂加成时，**氢原子**加到**含氢较多的双键碳**原子上，而**卤原子**（或其他原子或原子团）则加到**含H较少的双键碳**上。



解释：第一种

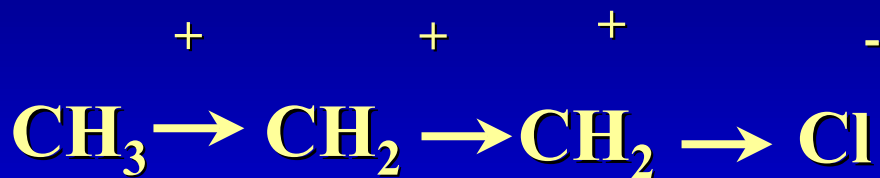
诱导效应：由于分子中电负性不同的原子或基团的影响，引起成键电子云向着一个方向偏移，而使分子发生极化的效应（Induction effect）。



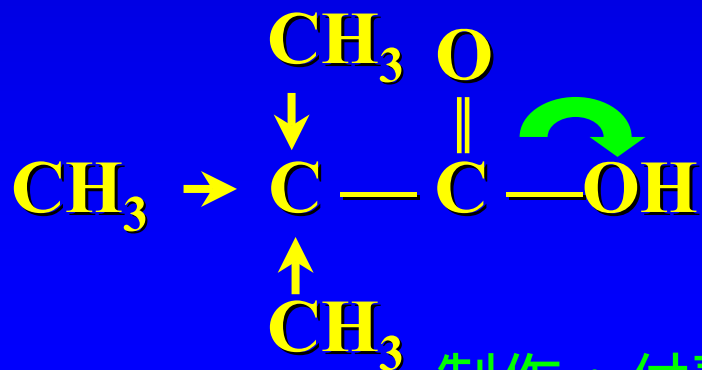
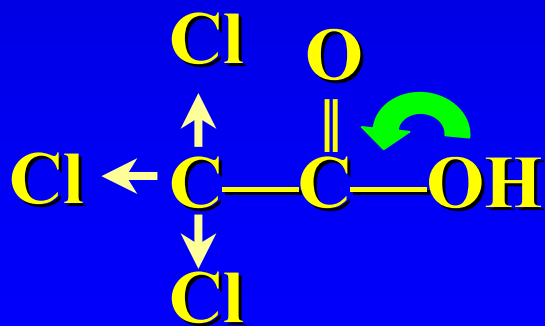


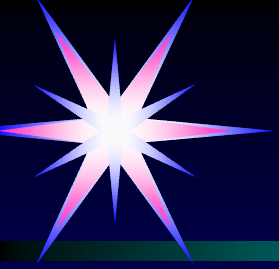
特点：

(A) 沿着碳链传递，并随着碳链的增长而迅速减弱，三个碳以后影响可忽略不计。



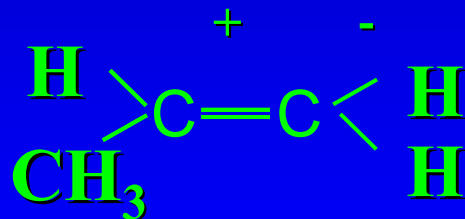
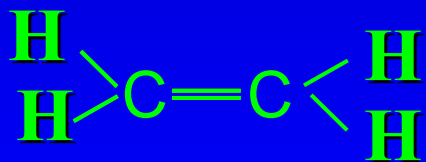
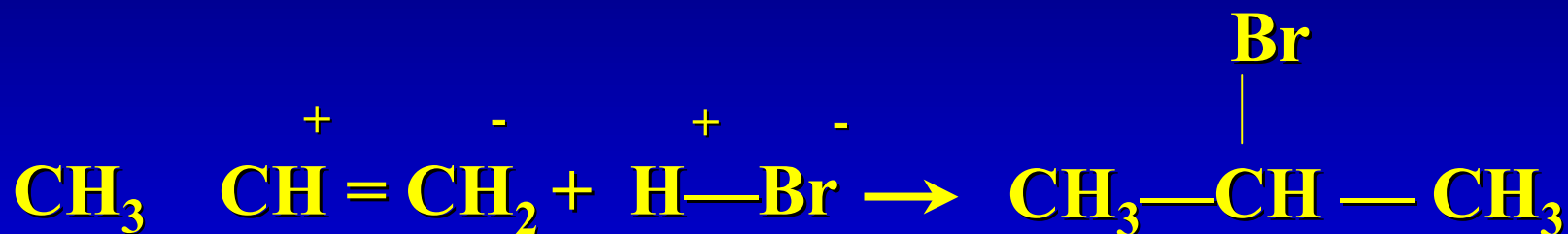
(B) 具有叠加性，方向相同相加，相反相减。





特点：

(C) 只改变键的电子云密度分布，而不改变键的本质。

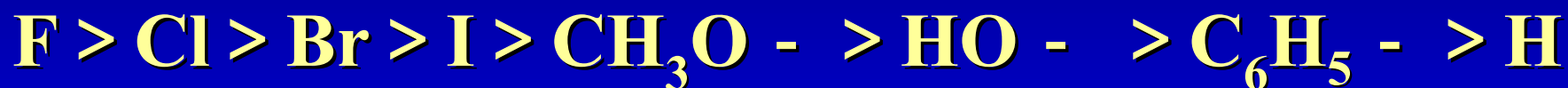




强弱

取决于原子或基团的电负性，与H原子的电负性相差越大，诱导效应就越强。

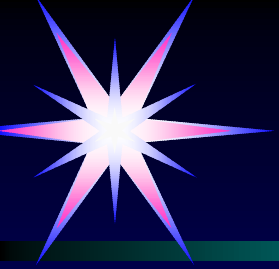
顺序：



←
吸电子能力越大



→
斥电子能力越大

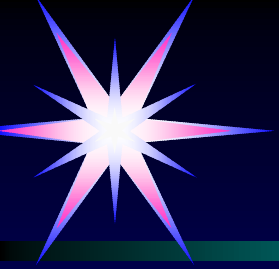


分类

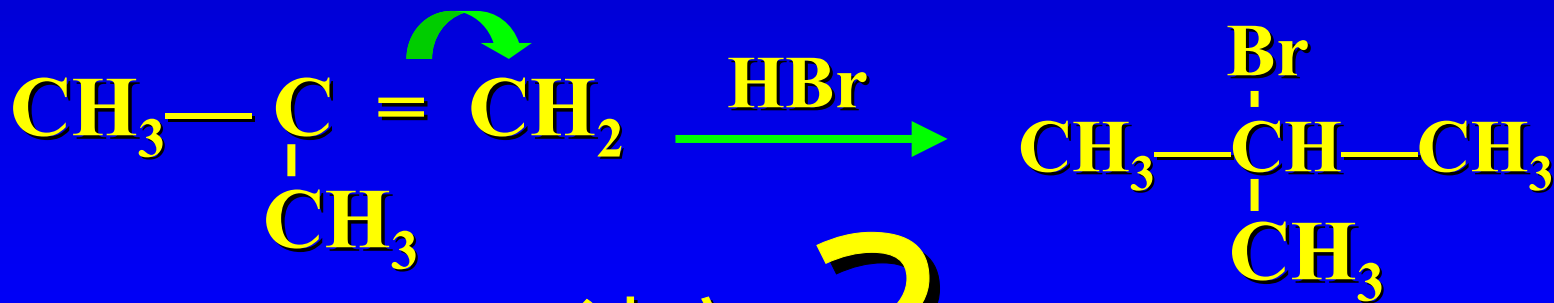
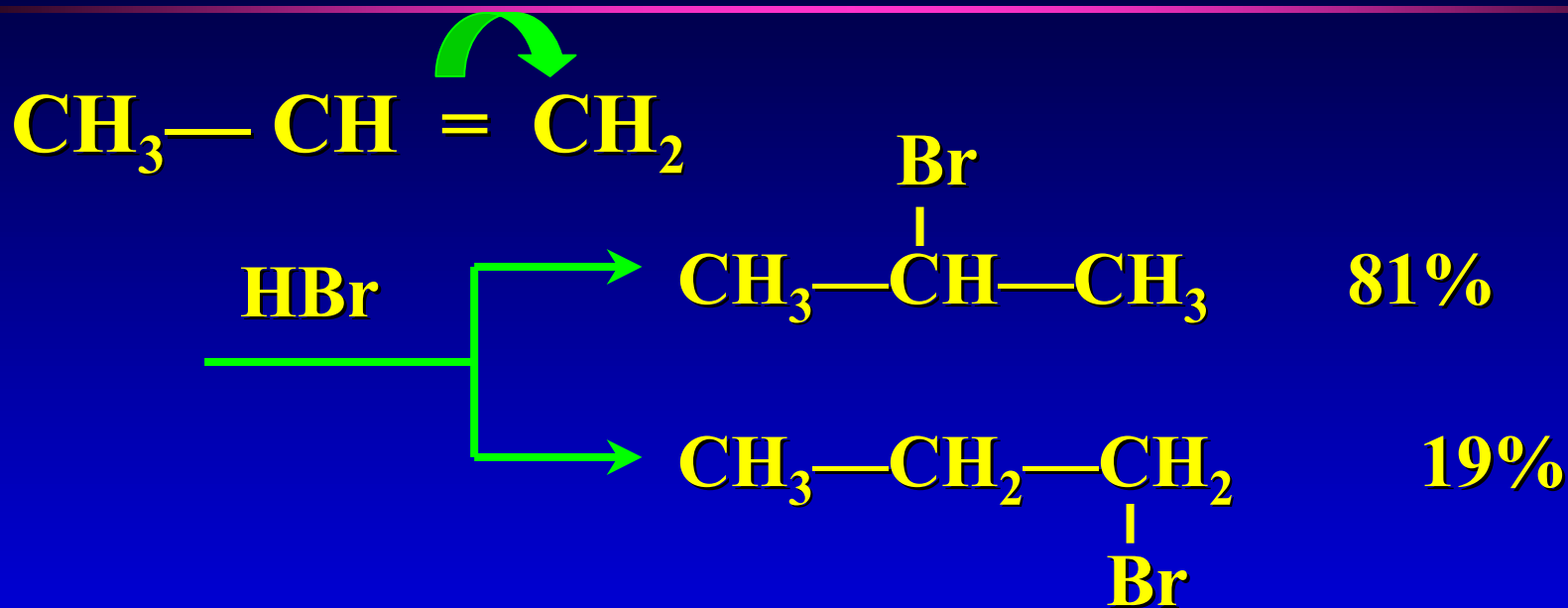
吸电子诱导效应：由吸电子基引起的诱导效应。
(- I)

斥电子诱导效应：由斥电子基引起的诱导效应。
(+ I)

马氏规则新表述：不对称烯烃与不对称试剂加成时，试剂的正性部分加到烯烃的负性部分，试剂的负性部分加到烯烃的正性部分。



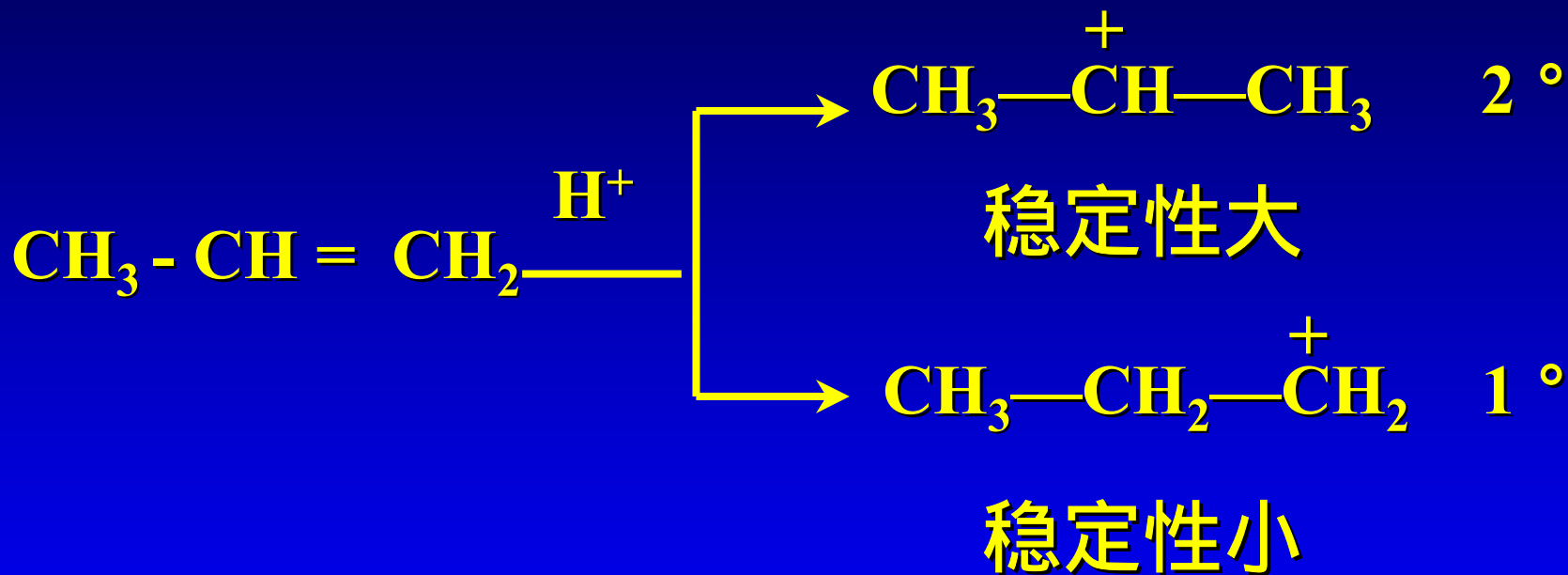
应用

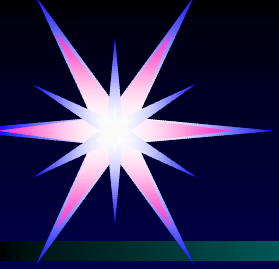


速度 ?

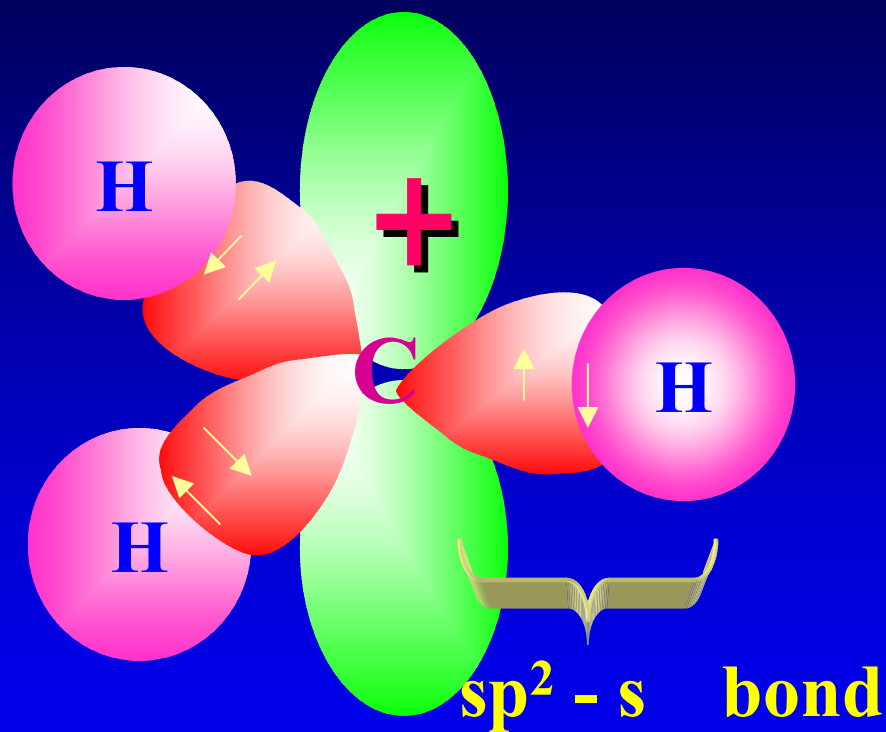


第二种：碳正离子稳定性

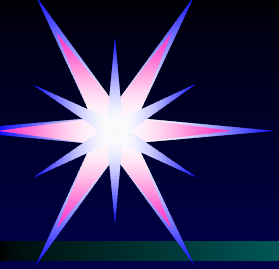




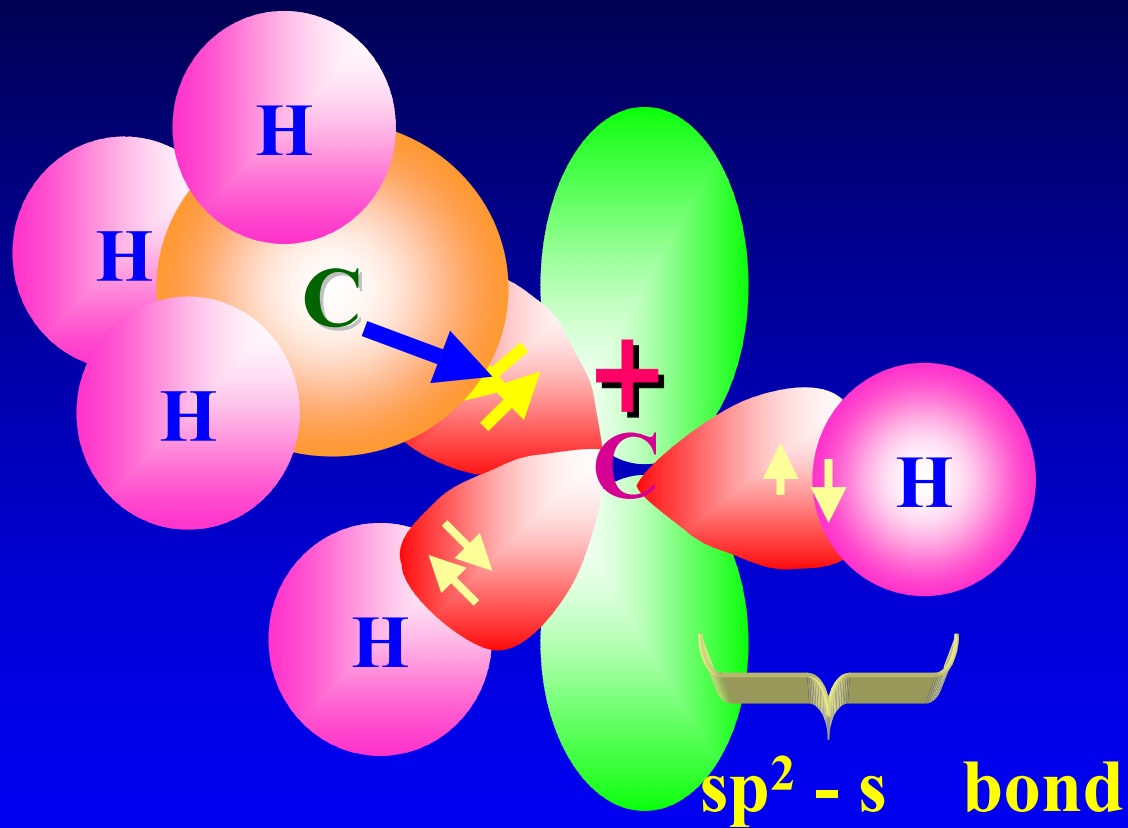
碳正离子稳定性



CH_3^+ 的轨道结构

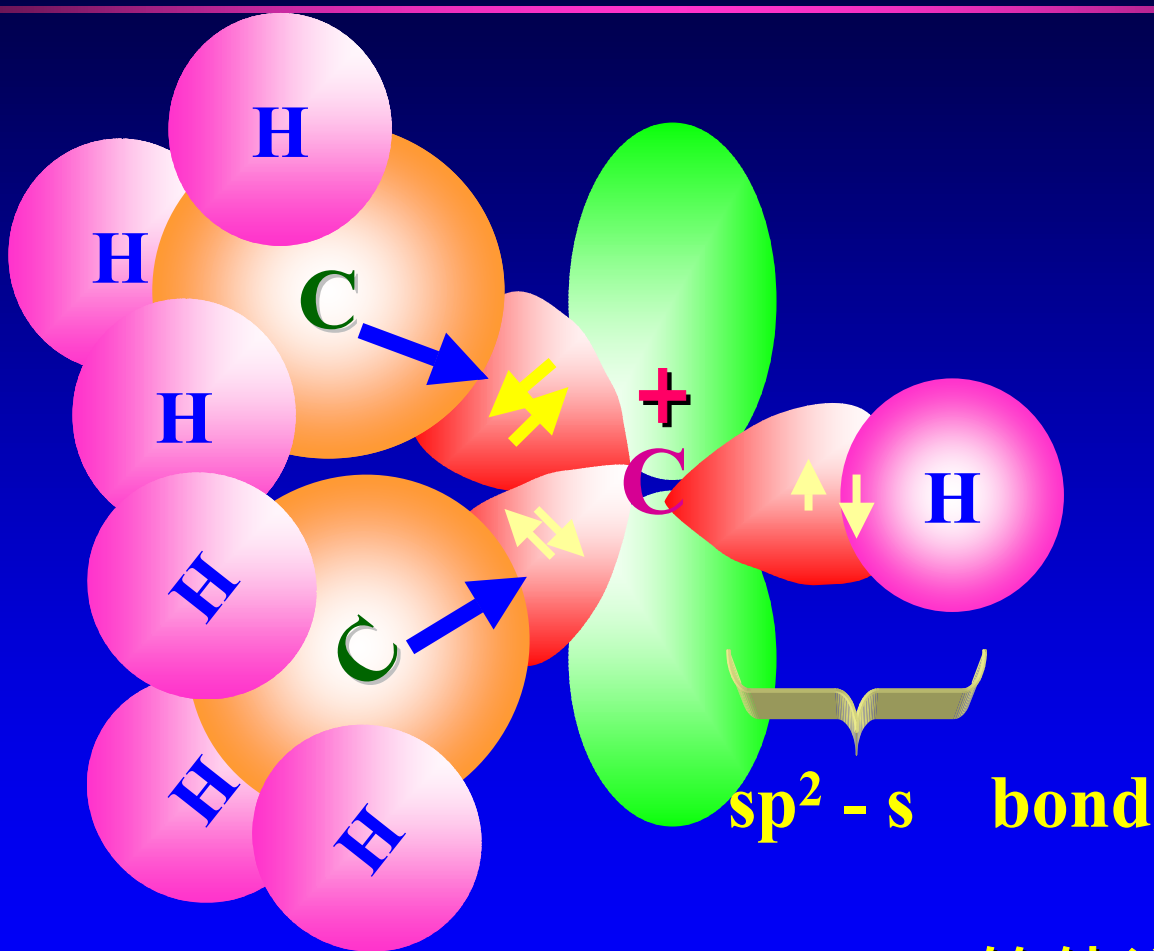


碳正离子稳定性

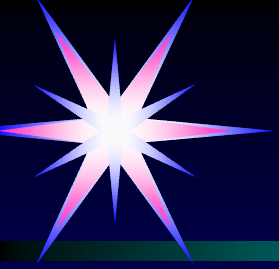


$CH_3CH_2^+$ 的轨道结构

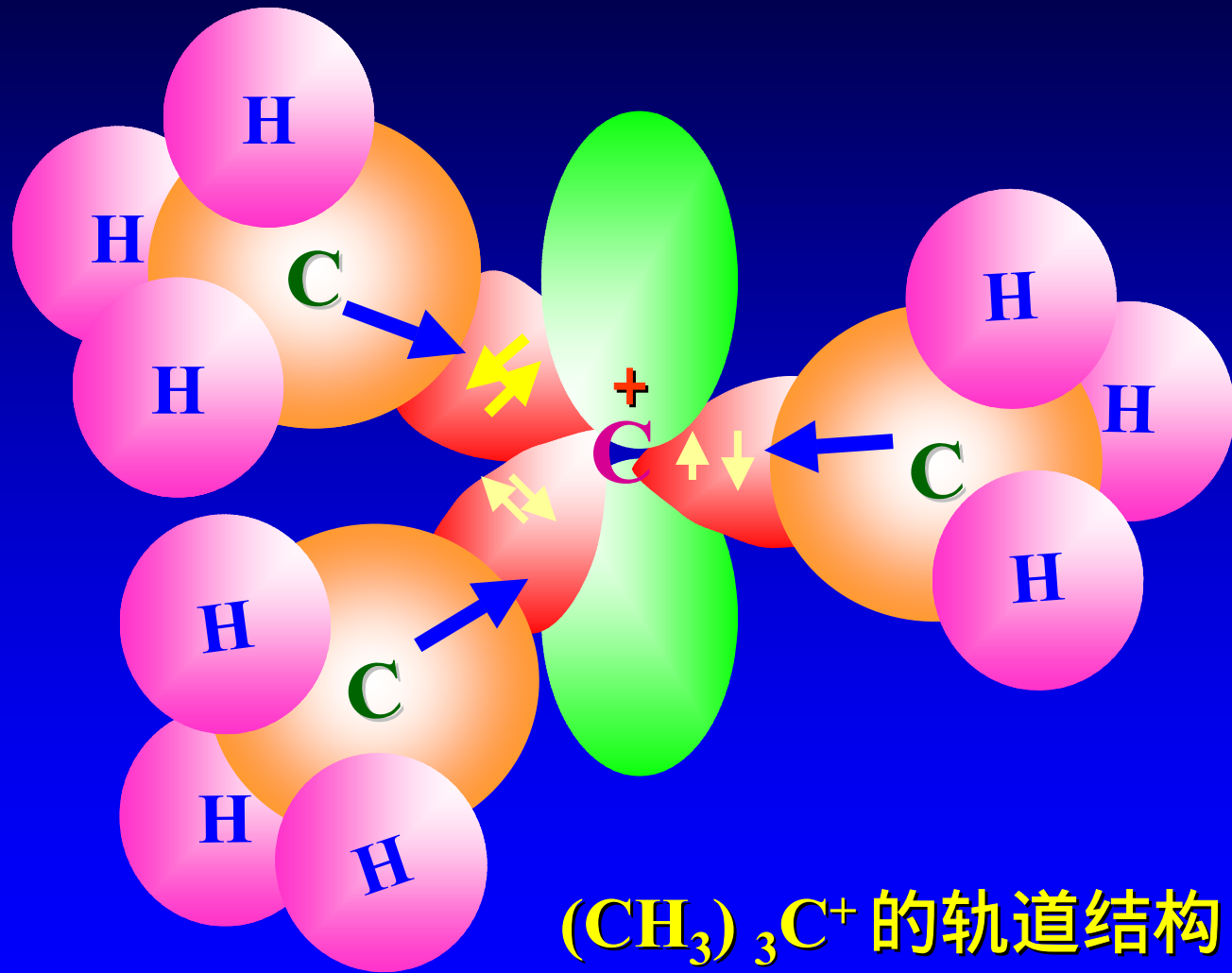
碳正离子稳定性

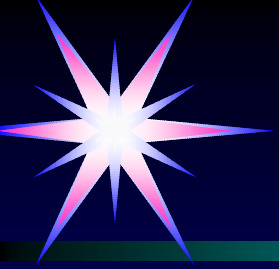


$(\text{CH}_3)_2\text{CH}^+$ 的轨道结构

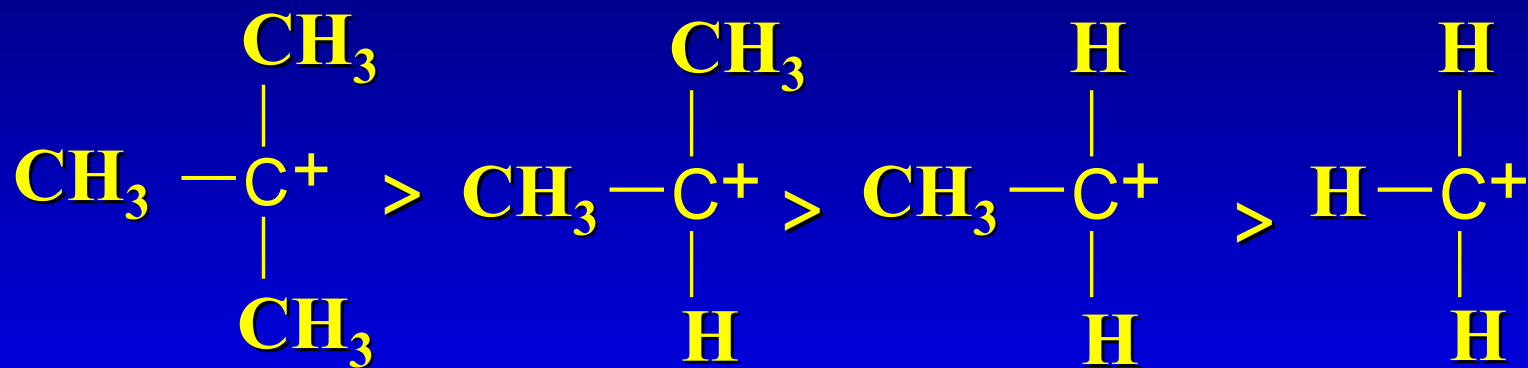


碳正离子稳定性

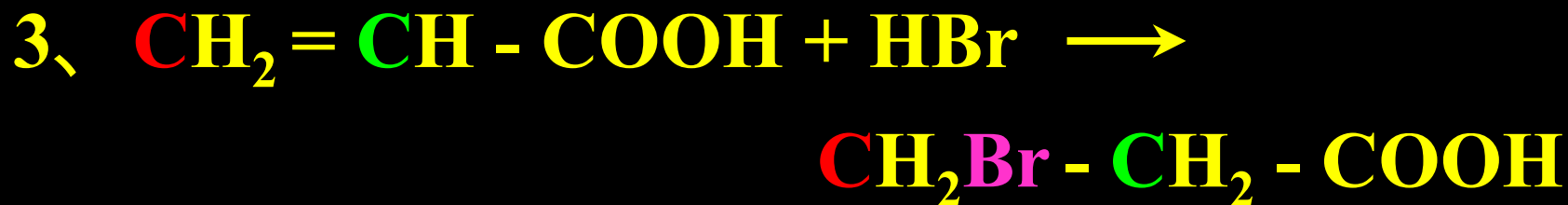
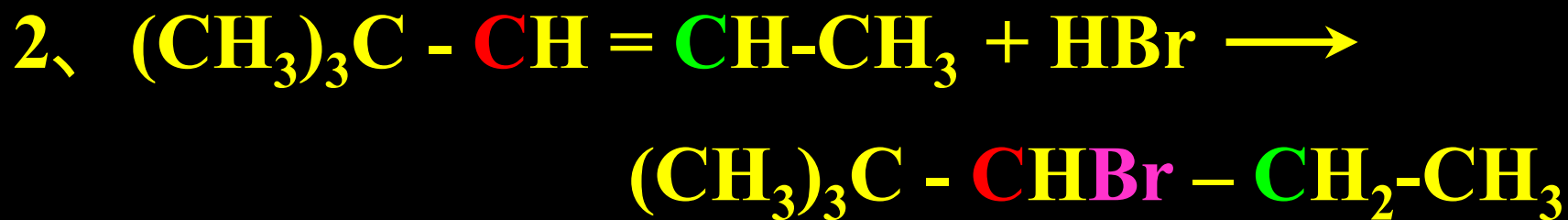




碳正离子稳定性

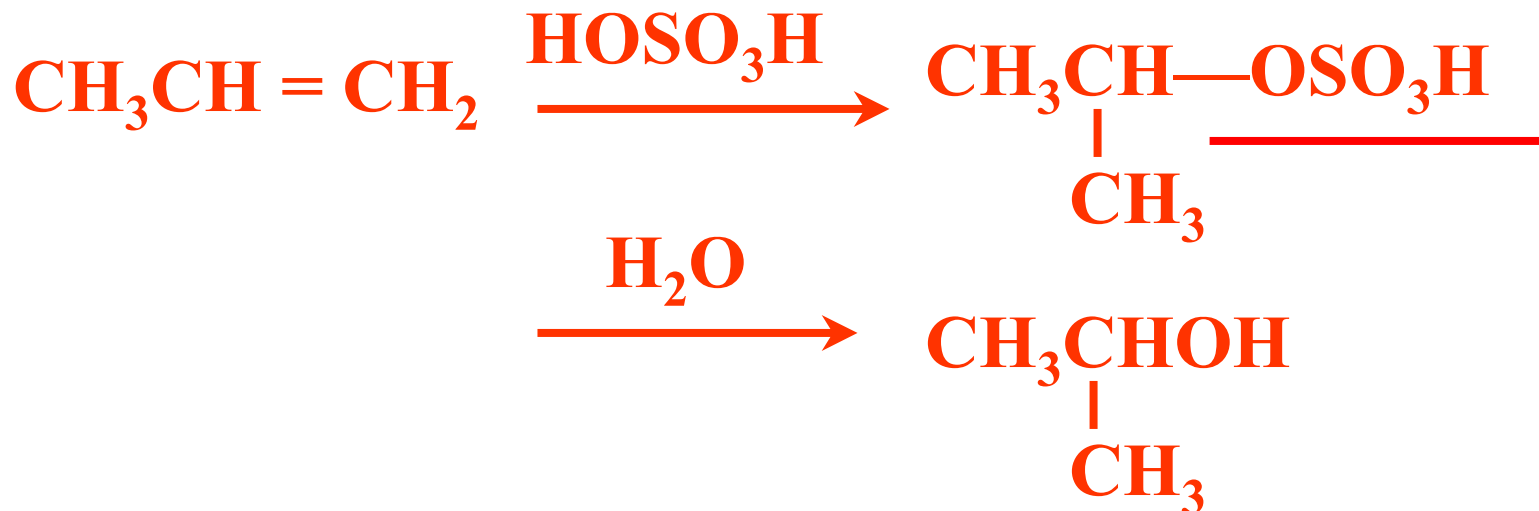
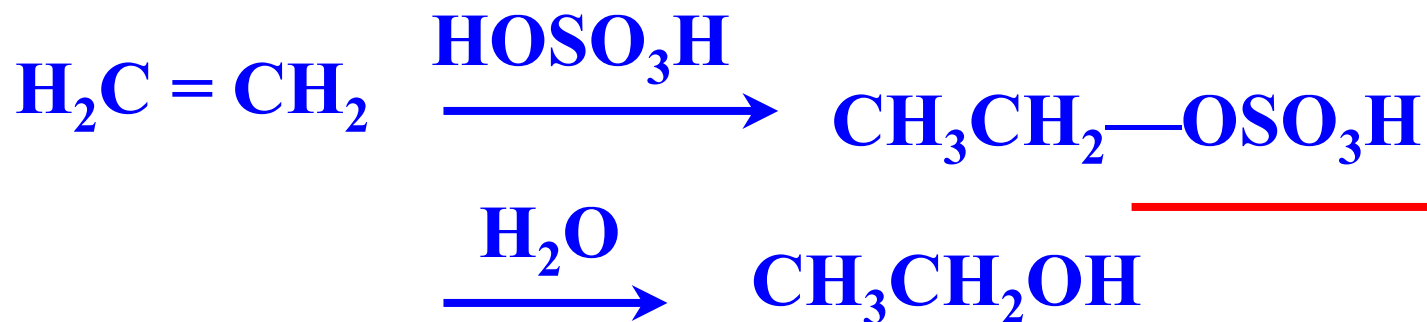


练习



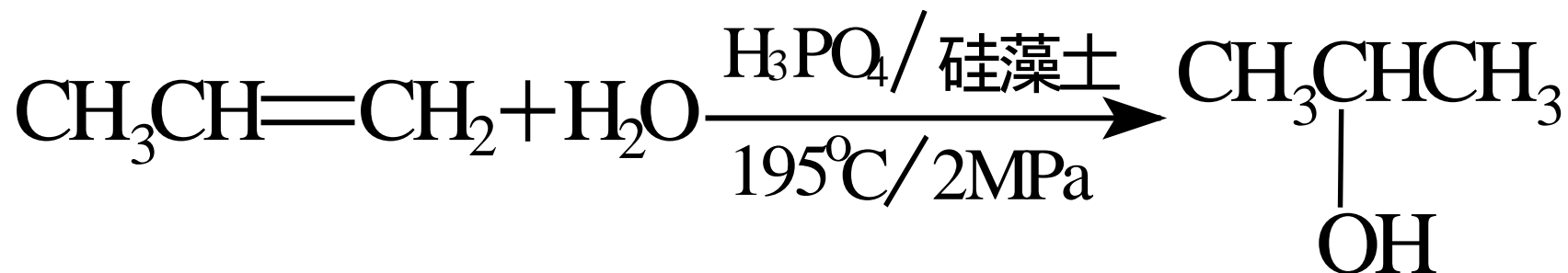


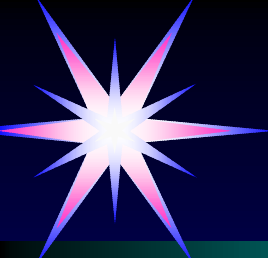
(3) 加H₂SO₄



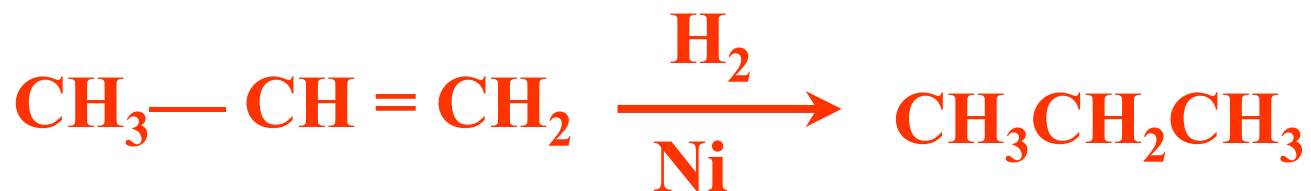


(4) 与H₂O加成



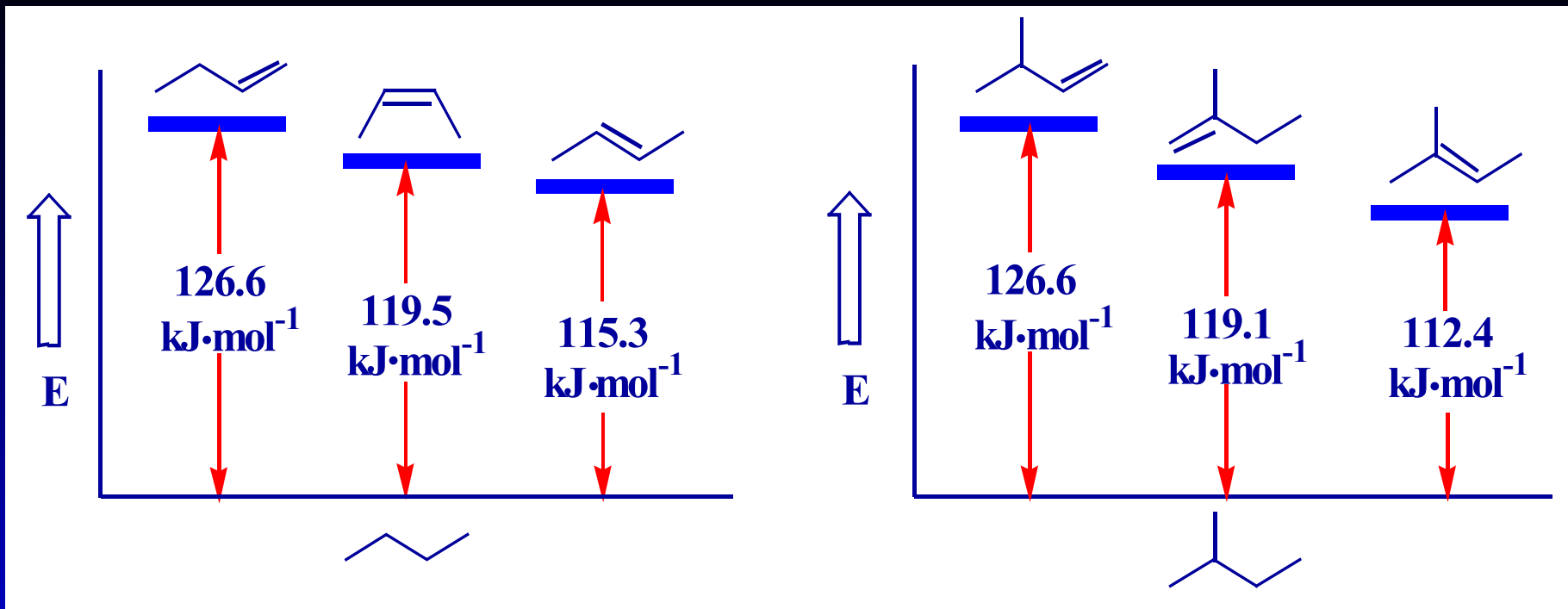


(5) 催化氢化



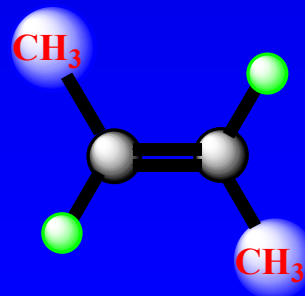
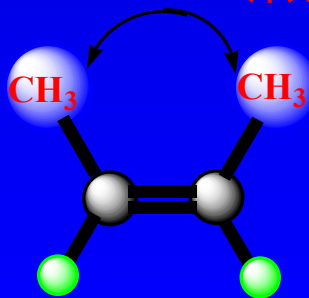
说明： 催化剂的作用是把反应物吸附在表面上，减弱 $\text{C}=\text{C}$ 键和 C—H 键，降低活化能。

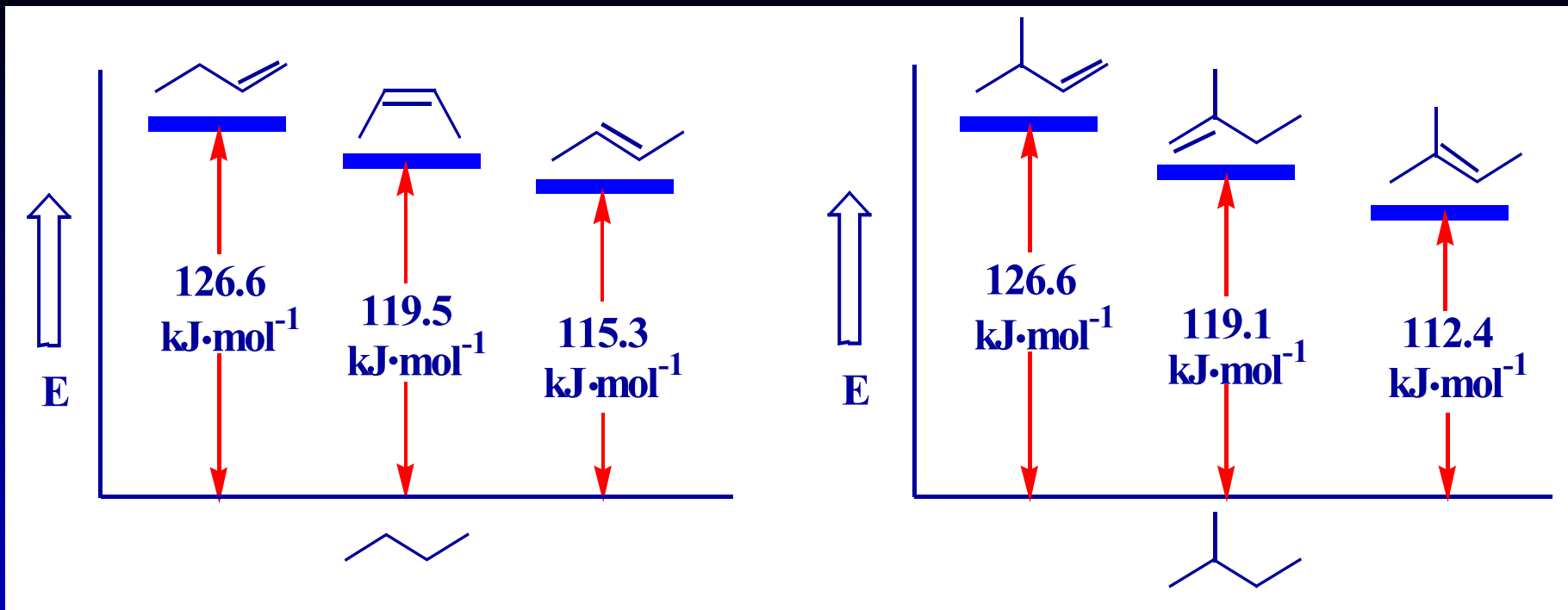
放热反应：氢化热———一摩尔烯烃氢化时，放出的热量，氢化热越小，稳定性越大。



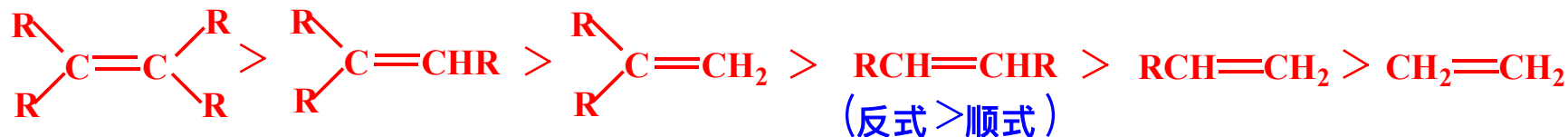
(1) 烯烃顺反异构体的稳定性是：反式 > 顺式
 (二者能差为 $4.2\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。

Van der Waals 斥力大





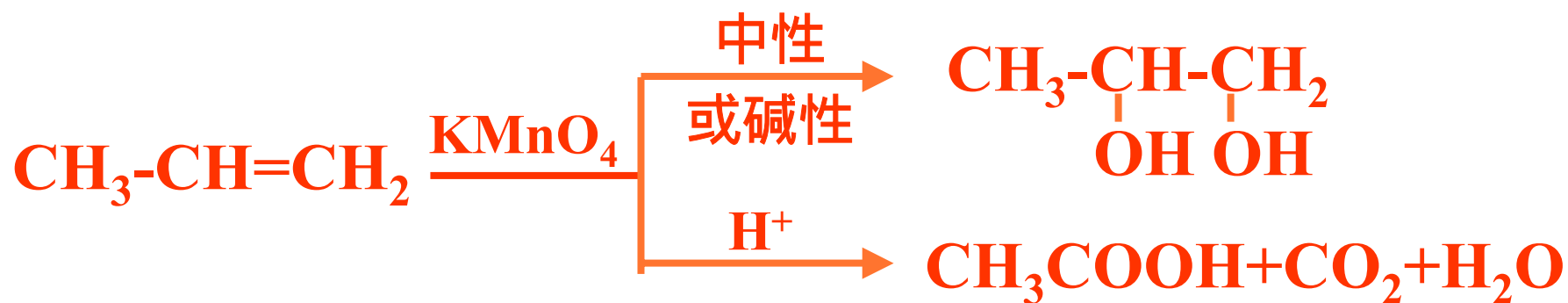
(2) 双键碳原子连有烷基数目，氢化热，稳定性。因此，烯烃的稳定性次序为：





2. 氧化反应：

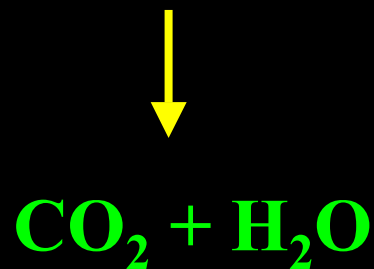
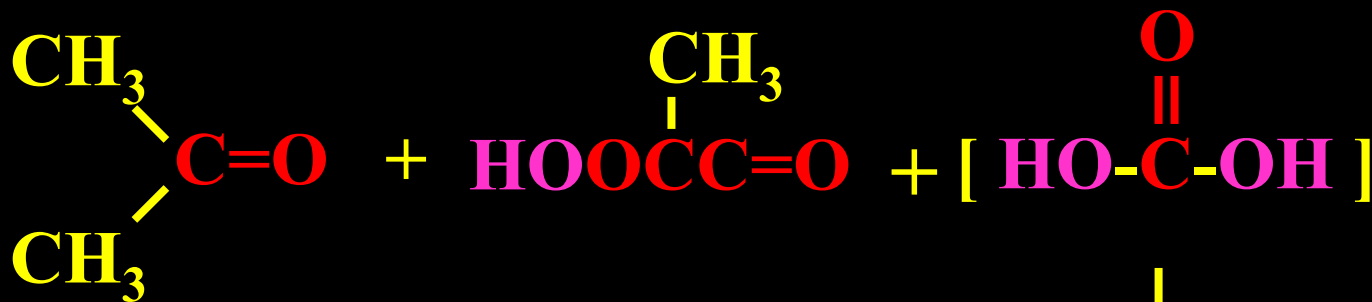
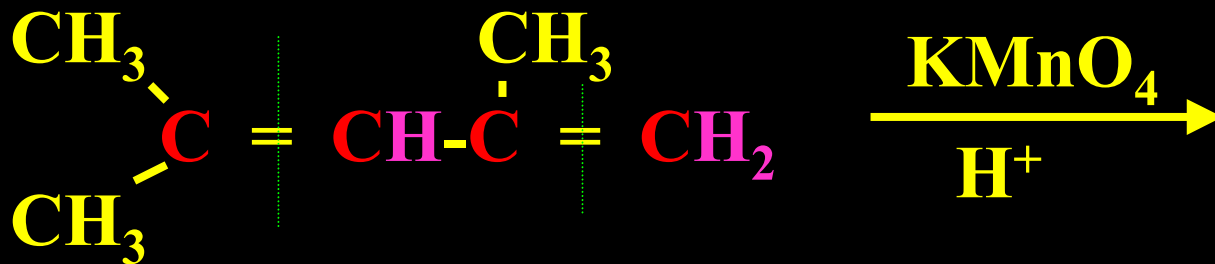
(1) KMnO_4 氧化：



说明： 氧化规律



练习：

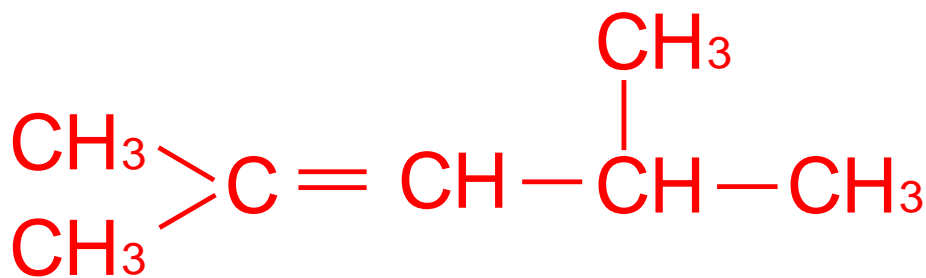


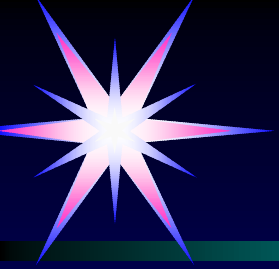


用途：

A. 根据氧化产物推原烯双键的位置。

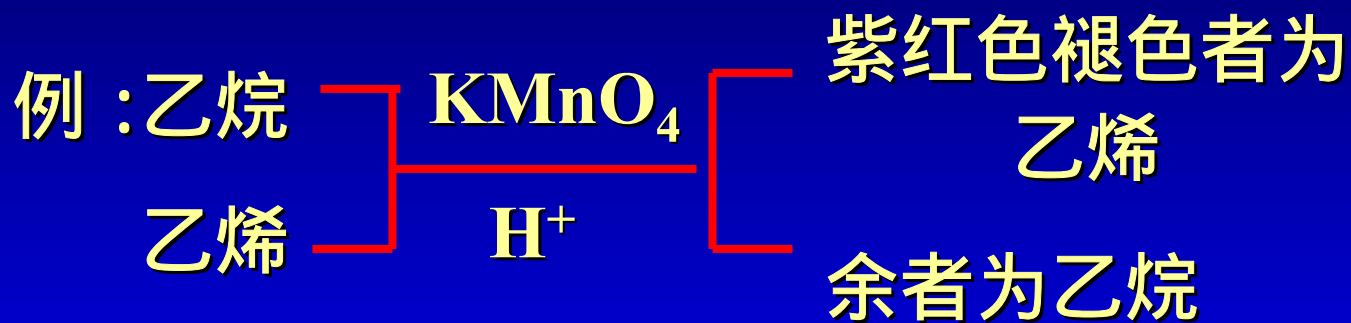
例：某烯烃氧化产物为 $\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$ ，
推测该烯构造式。

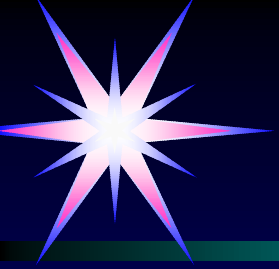




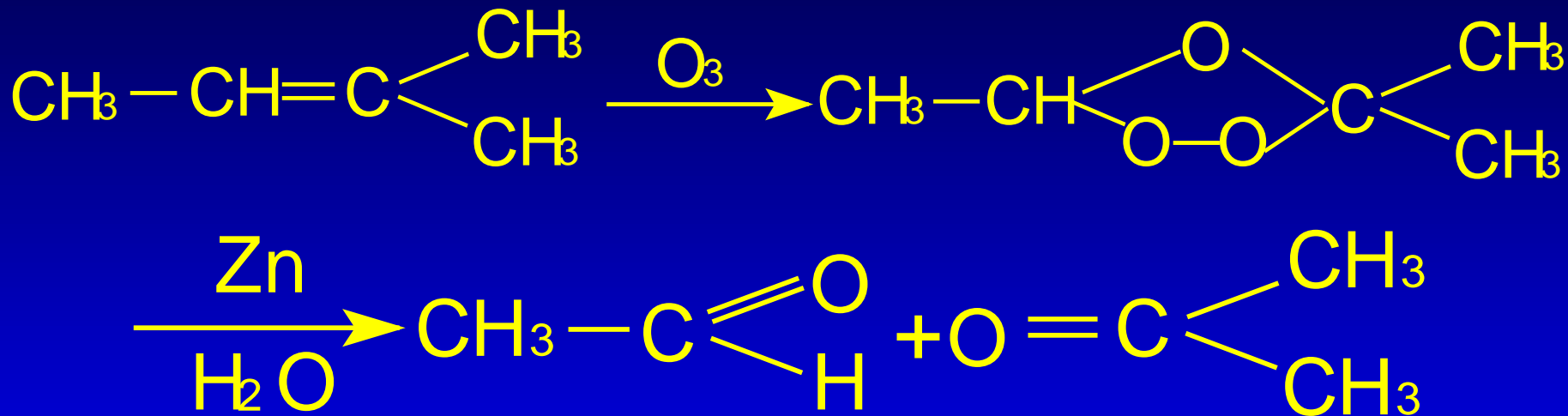
用途：

B. 鉴别：紫红色 无色。





(3) 臭氧化和臭氧解



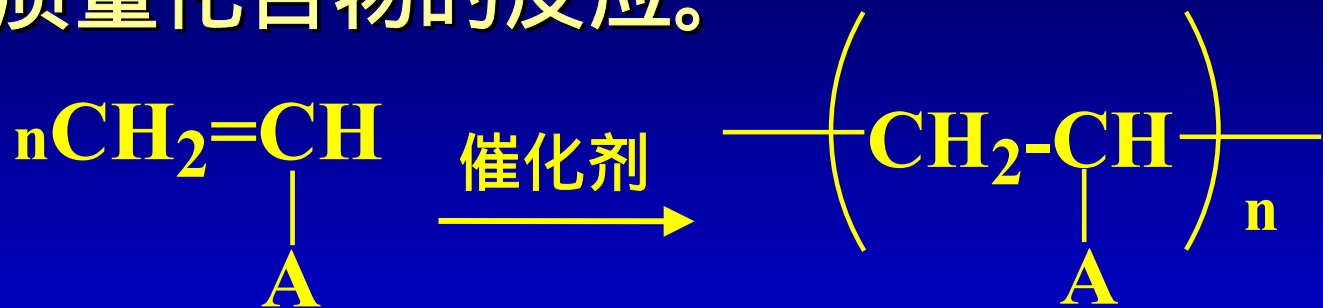
氧化规律：“羰变氢不变”

用 途：推结构



3. 聚合反应

由低相对分子质量化合物转变为高相对分子质量化合物的反应。



A= OH (维纶)

CH₃ (丙纶)

C₆H₅ (丁苯橡胶)

CN (晴纶)

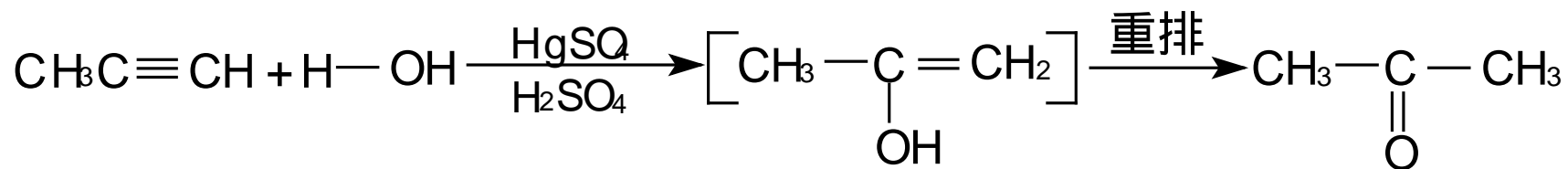
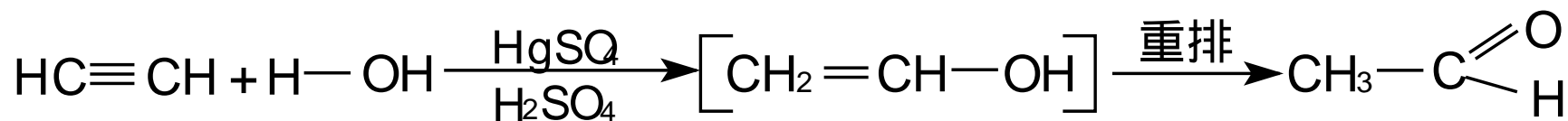
Cl (氯纶)

H (高压聚乙烯：食品袋薄膜，奶瓶等软制品)

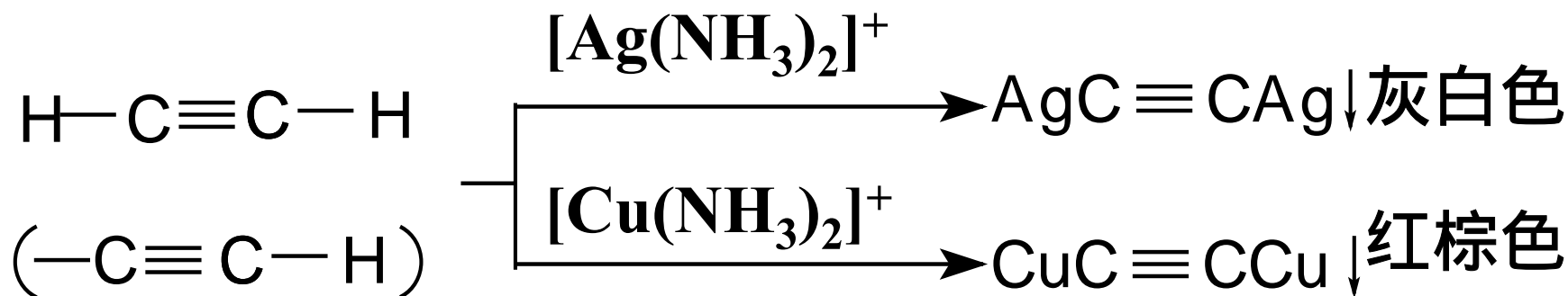
(低压聚乙烯：工程塑料部件，水桶等)

4. 炔烃的特殊反应

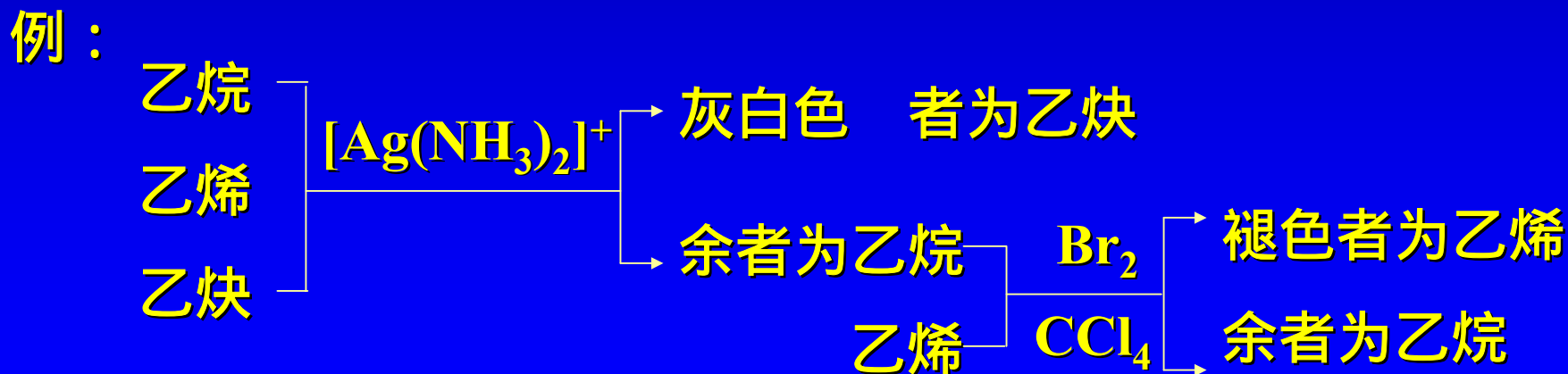
(1) 水合作用 (库切反应)

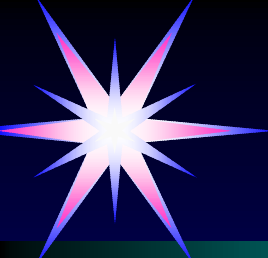


(2) 金属炔化物的形成

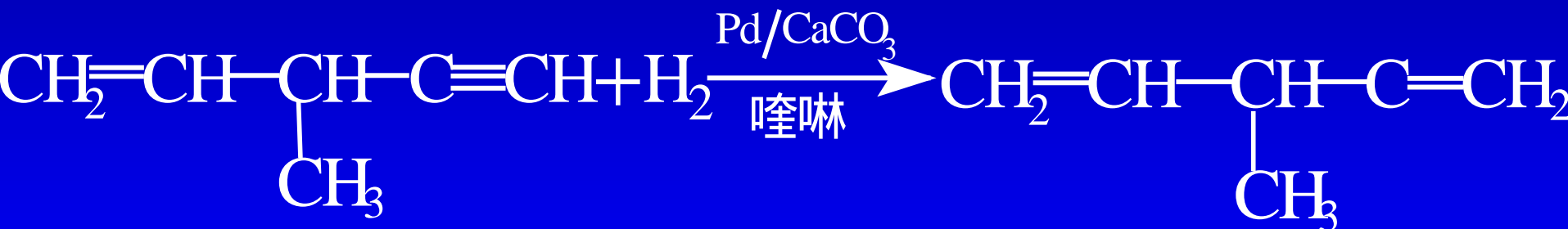
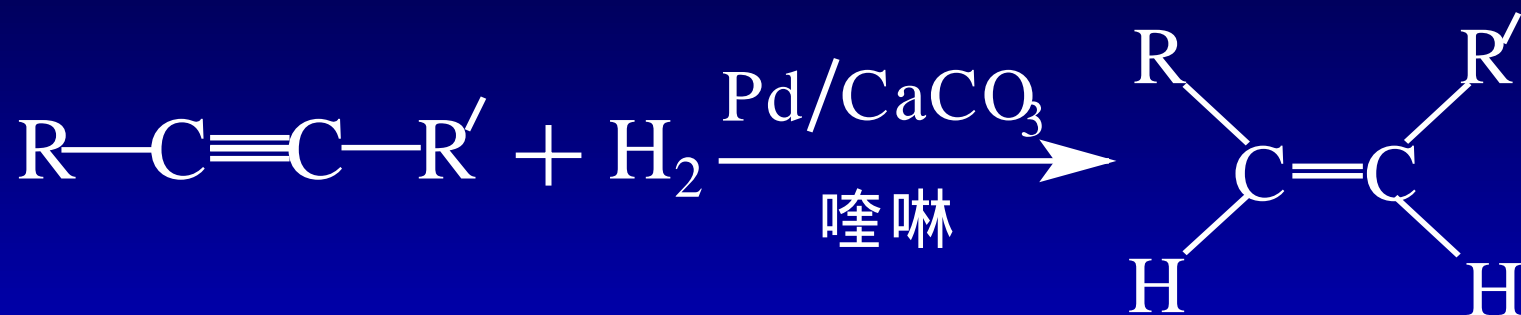


用途：鉴别

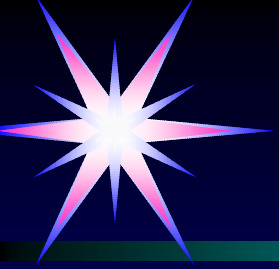




(3) 催化氢化

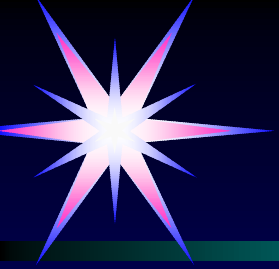


(林德拉催化剂)



第一节 重点讲解问题

1. 烯烃和炔烃的分子结构
2. 烯烃和炔烃的异构现象和命名
3. 烯烃和炔烃的化学性质



第三章 不饱和烃

(Unsaturated Hydrocarbons)

第一节 烯烃和炔烃

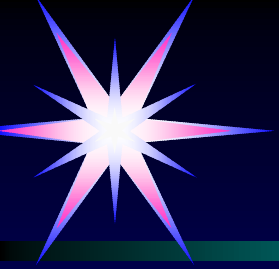
(Alkenes and Alkynes)

第二节 二烯烃

(Dienes)

第三节 萜类化合物

(Terpenoids)

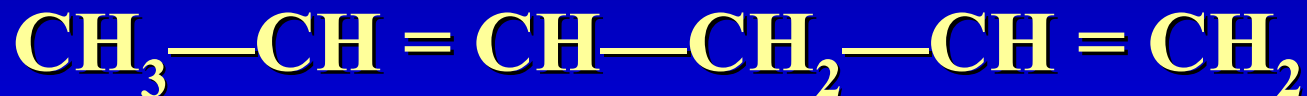


第二节 二烯烃

定义：分子中含有两个碳碳双键的开链烃称为二烯烃。

分类

隔离二烯烃 — 性质似单烯烃。



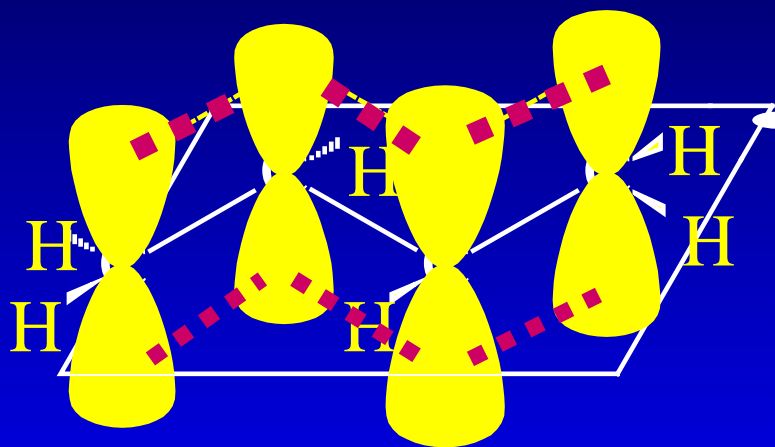
累积二烯烃 — 性质不稳定，易转炔。



共轭二烯烃 — $\text{H}_2\text{C}=\text{CH—CH}=\text{CH}_2$

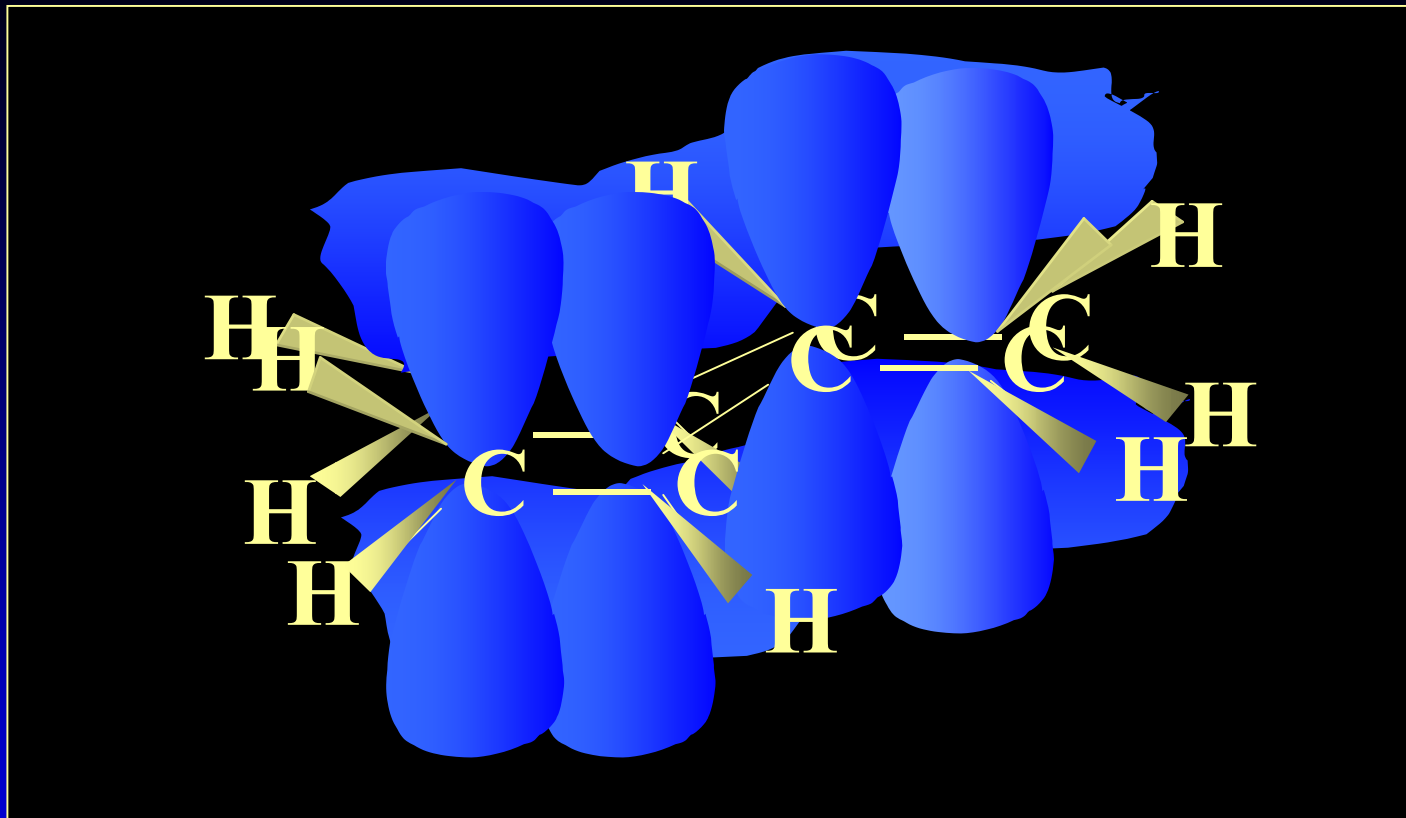
一、1, 3 - 丁二烯结构

(Structure of 1, 3 – butadiene)



σ 键所在平面

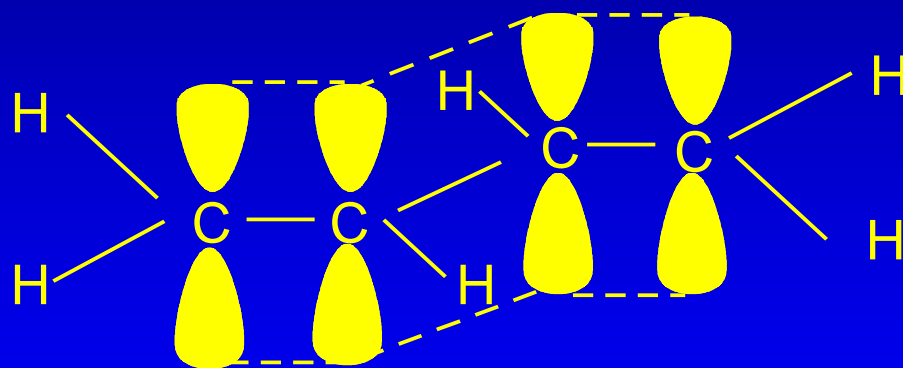
大 键：凡由三个或三个以上 p 轨道组成的 键。



电子离域：在含有大π键的体系中，电子已经不局限于两个C原子之间，而是分布于整个分子轨道之中的现象。

二 共轭体系和共轭效应

1. 共轭体系：凡能发生电子离域的结构体系
(含大 π 键的体系)

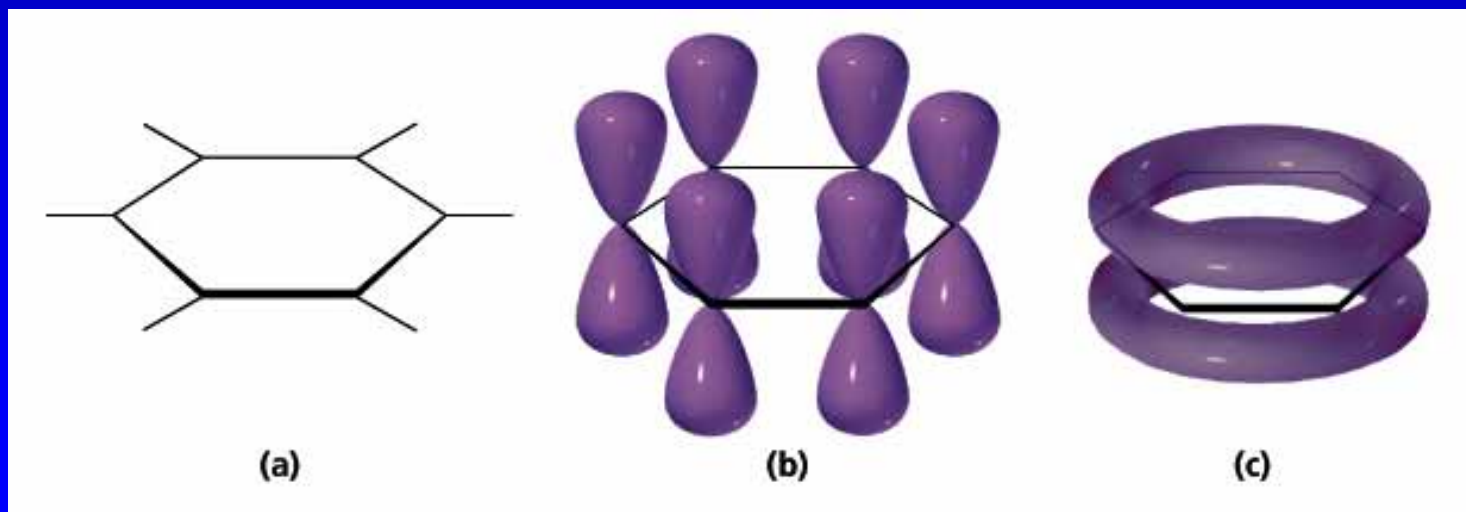


0.137nm (0.134nm) 0.148nm(0.154nm)

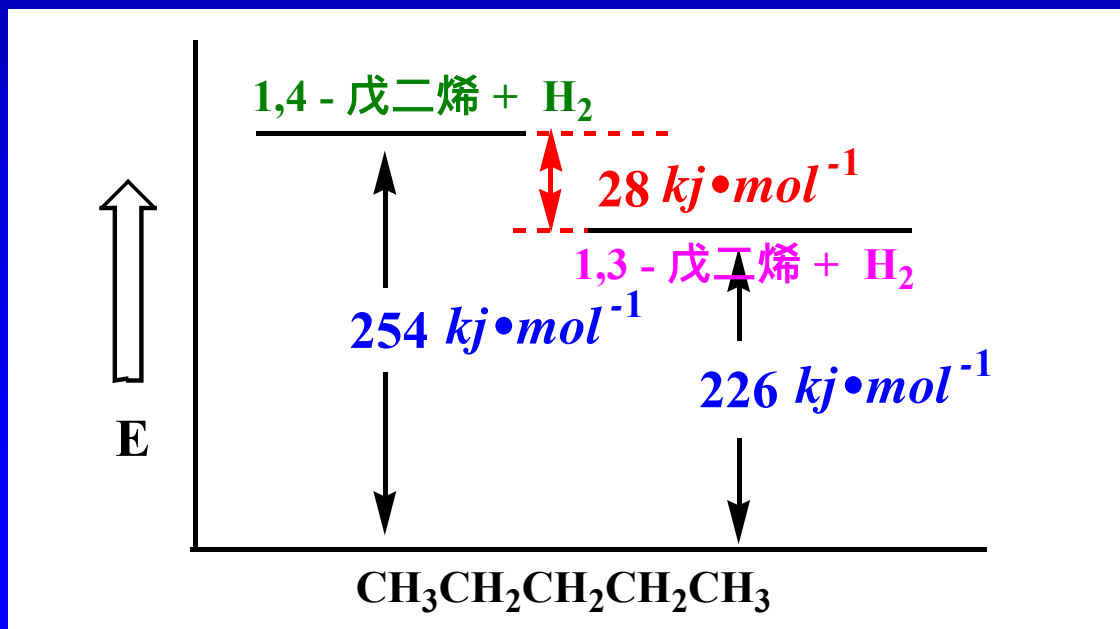
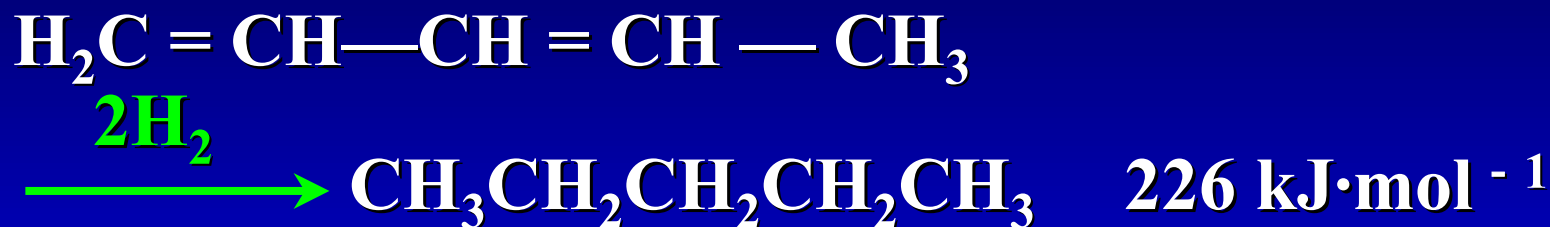
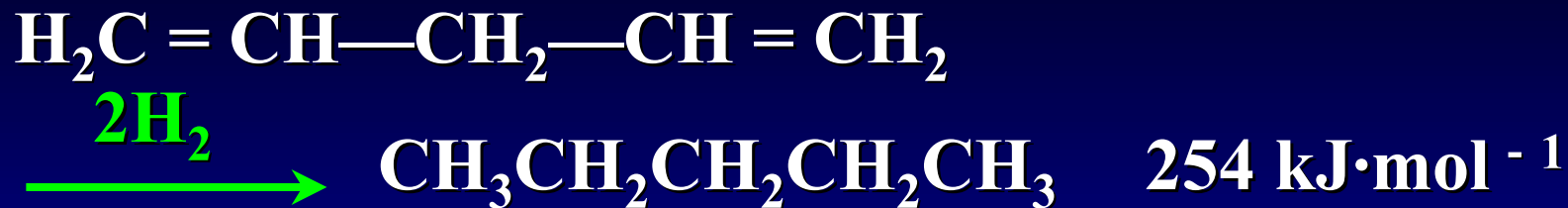
特点

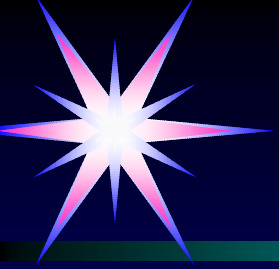
参与共轭体系的各原子都在同一平面上，其形成大键的 p 轨道均垂直于该平面。

共轭体系中单双键键长有平均化倾向，共轭链越长，平均化程度越大。



共轭体系的内能较低，比较稳定。





2. 共轭效应 (Conjugated effect)

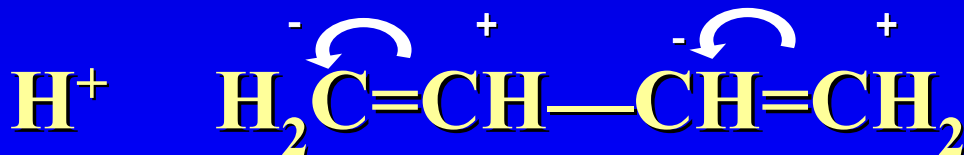
由于共轭体系中原子间的相互影响，而引起电子离域的效应。

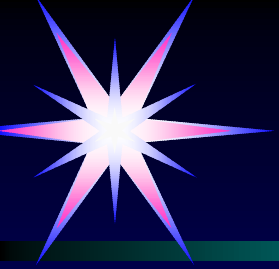
分类

静态共轭效应：



动态共轭效应：

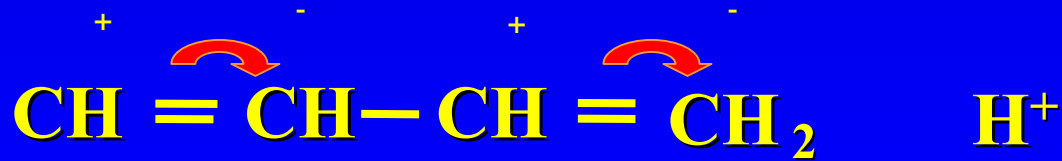
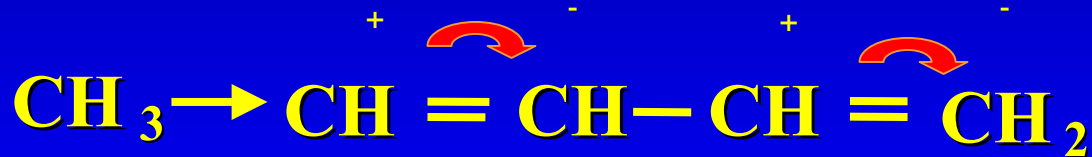


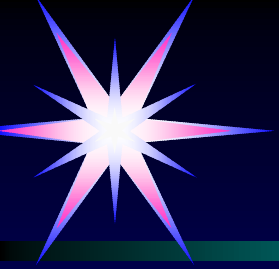


特点：

共轭效应沿共轭链传递，并不因共轭链的增长而减弱。

共轭体系中 电子云转移时，共轭链上各原子的电子云密度出现疏密交替的现象。





分类：

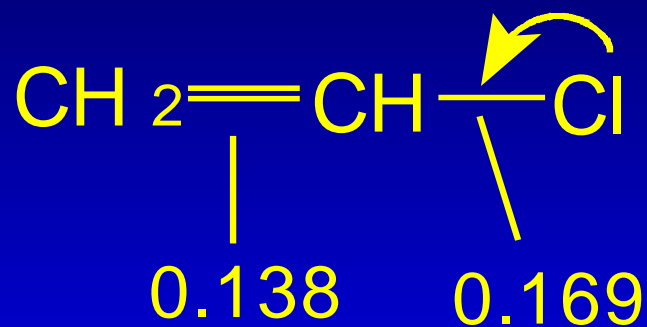
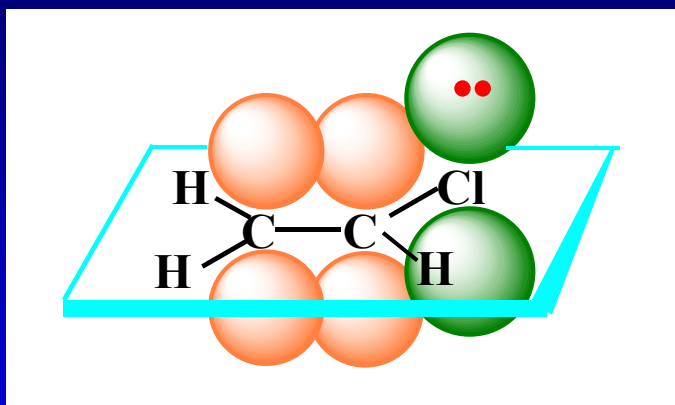
(1) - 共轭体系：由单双键交替排列的共轭体系。

组成该体系的不饱和键可以是双键，也可以是三键；组成该体系的原子也不仅限于碳原子，还可以是氧、氮等其他原子。

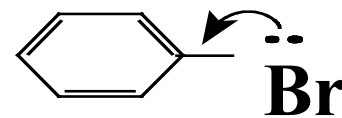
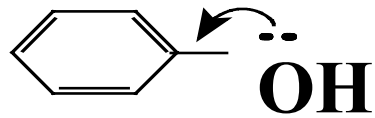
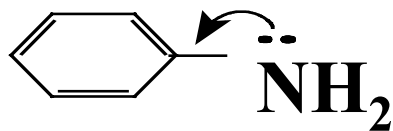


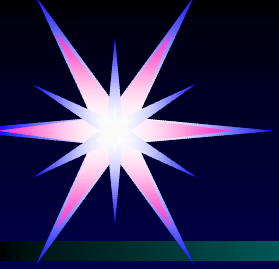
(2) p - 共轭体系：

由 p 轨道与 键重叠而形成的共轭体系。

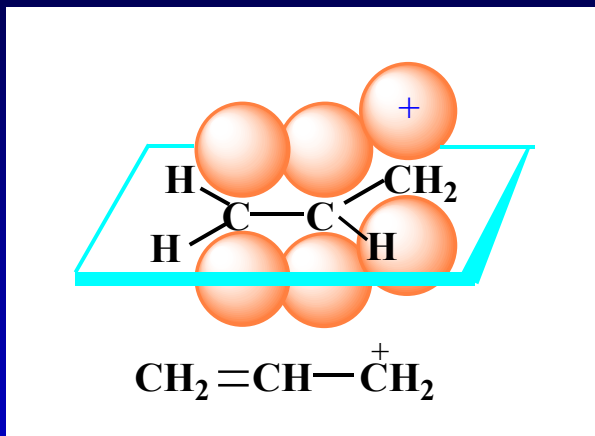


(3 轨道 4 电子的富电子共轭体系)

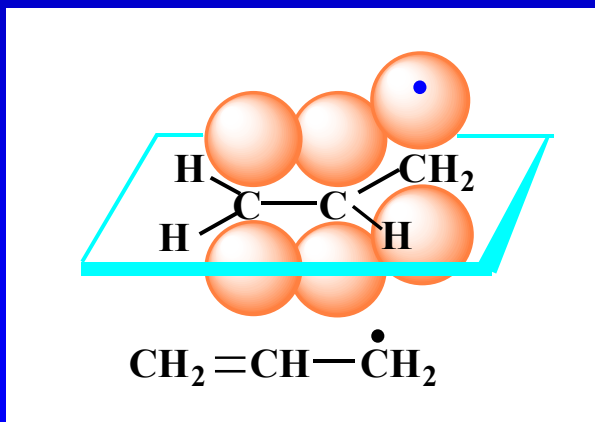




p - 共轭体系



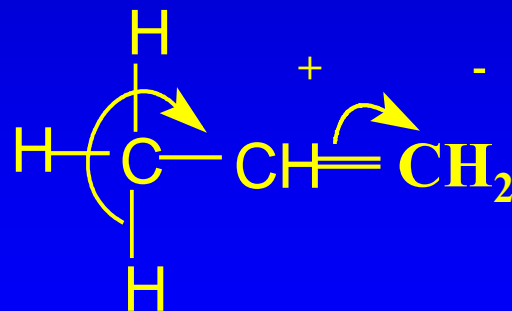
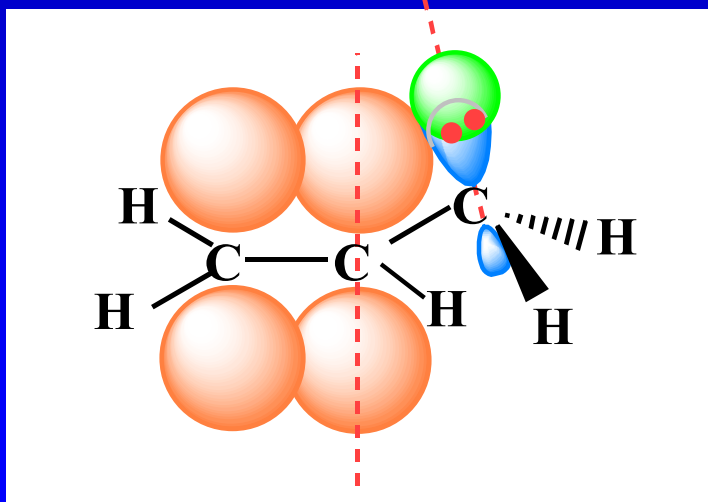
$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{+}{\text{C}}$
烯丙基正离子
(3轨道2电子的缺电子共轭体系)

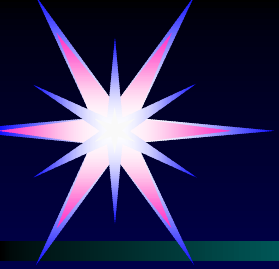


$\text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\bullet}{\text{C}}$
烯丙基自由基
(3轨道3电子的共轭体系)

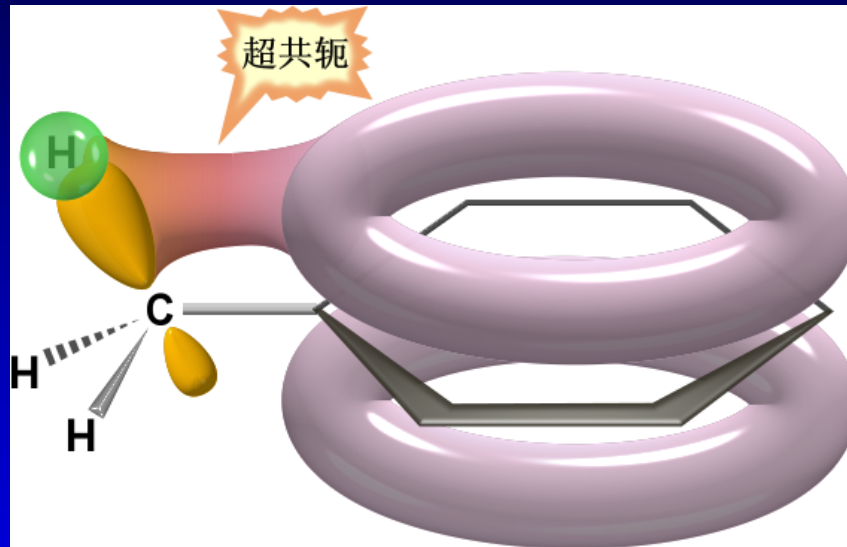
(3) - 超共轭体系：

当 $sp^3 - s$ 轨道形成的 $C - H$ 键与碳碳双键直接相连时， sp^3 - 轨道和 p - 轨道也有很小程度的重叠，使 $C - H$ 键的 sp^3 - 电子向 p - 轨道离域，使体系较稳定，出现微弱的共轭效应。



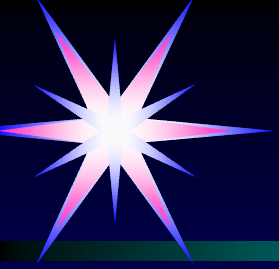


- 超共轭体系：



相对强度

， -共轭 $>$ p ， -共轭 $>$ ， -超共轭

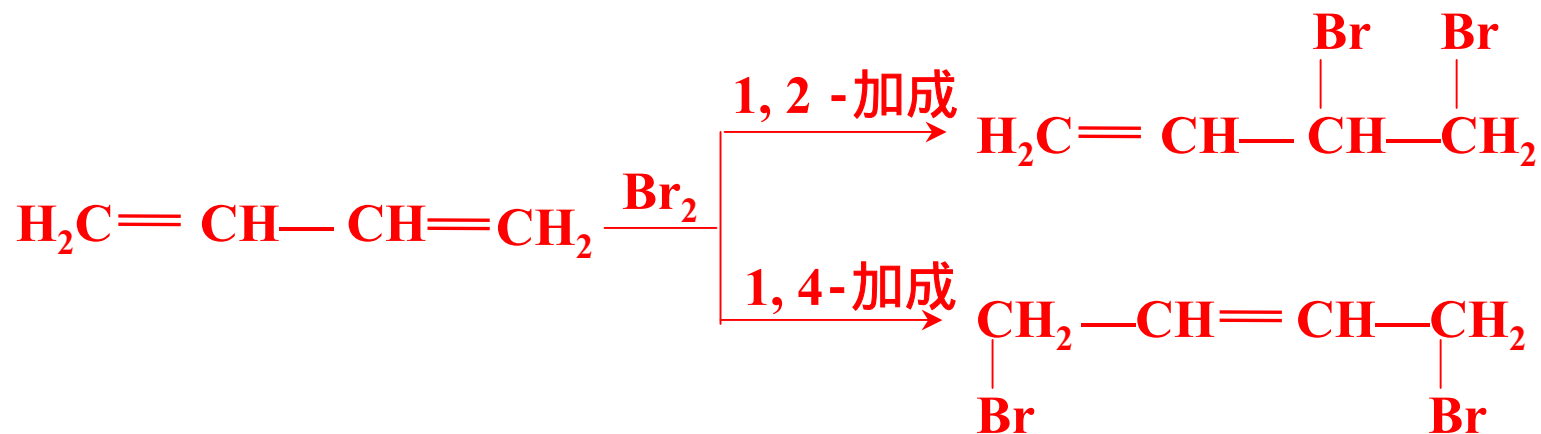


实例

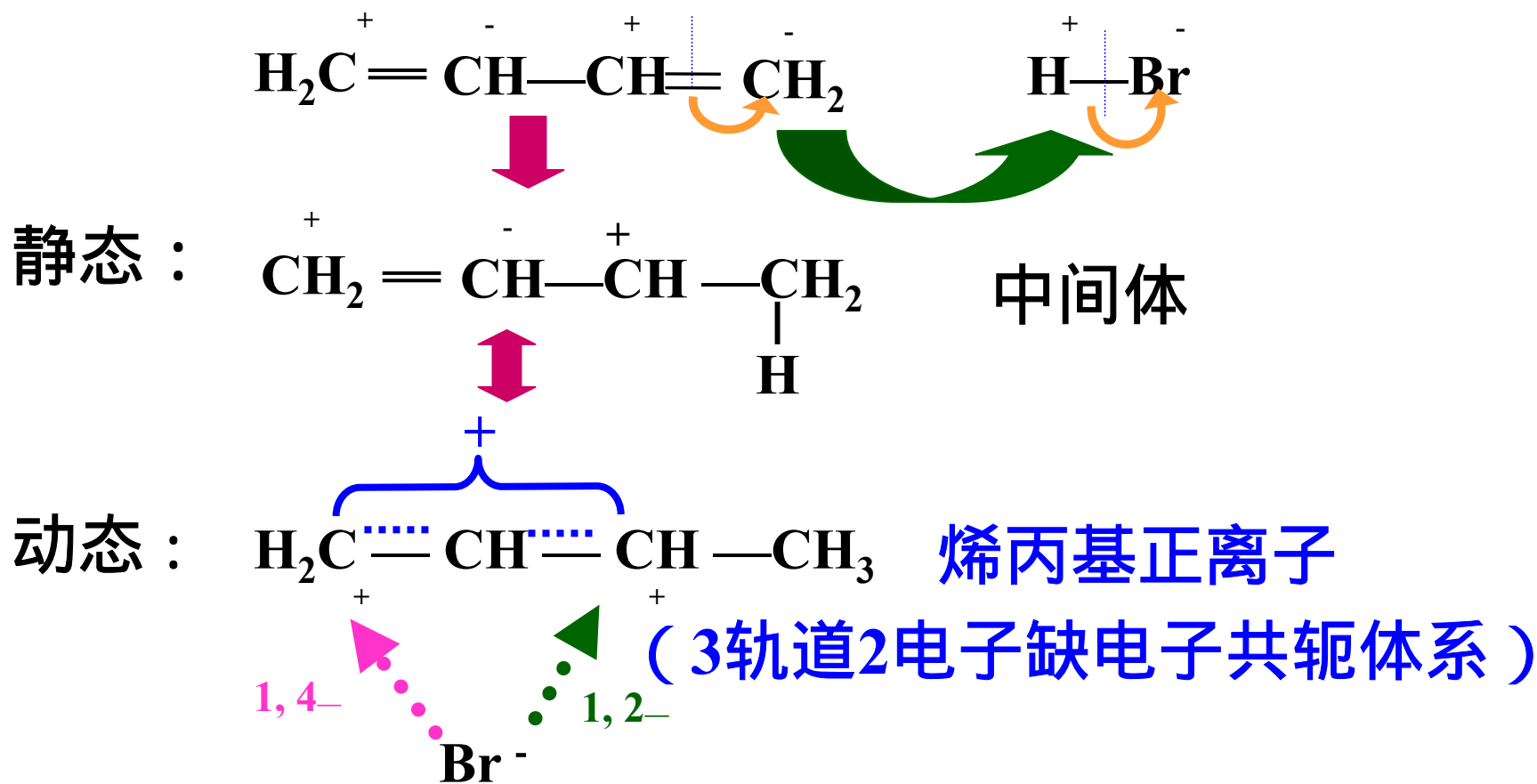
化合物	共轭数	氢化热
$\text{CH}_2 = \text{CH}_2$	0	$-137.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	2	$-126.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} = \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$	6	$-119.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array} = \begin{array}{c} \text{C} \\ \diagdown \\ \text{H} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	6	$-115.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

三、共轭二烯烃的化性

既具有普通烯烃的共性（氧化、加成、聚合……），又具有1, 4 - 加成的特性



1. 1,4 - 加成反应历程：

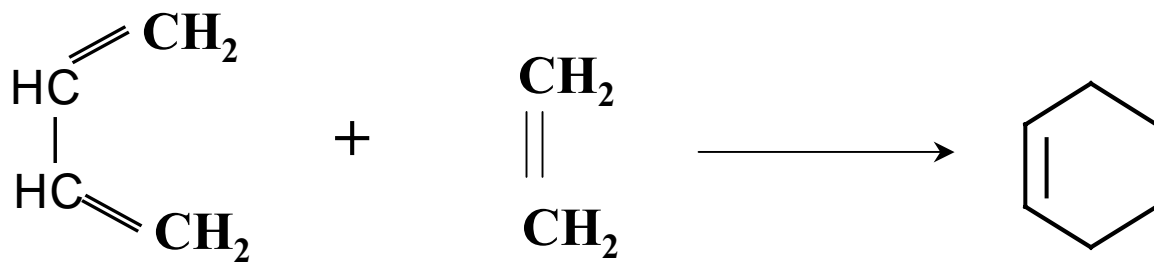


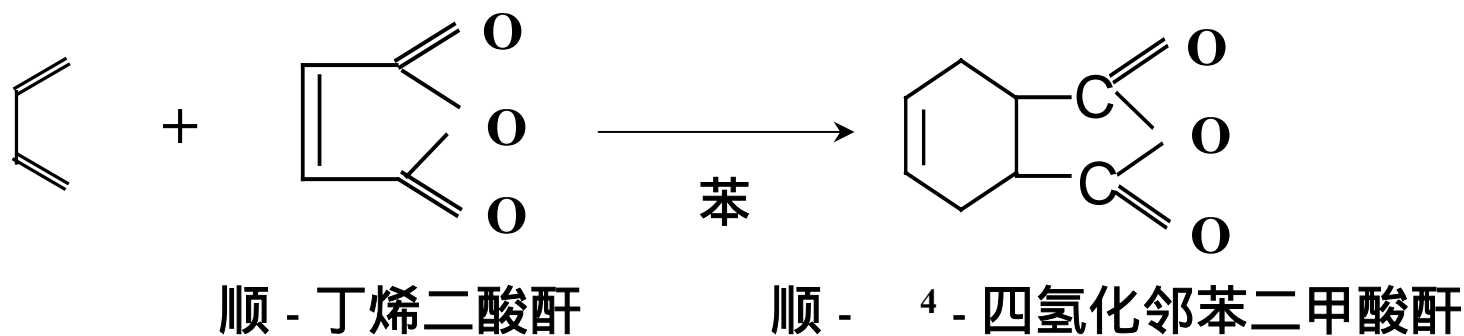
一般以1,4 - 加成为主 (极性溶剂和常温下)

2. 环化加成反应

狄尔斯 - 阿德尔 (Diels-Alder) 反应

两个不饱和化合物分子间作用形成环的反应称环化加成反应。





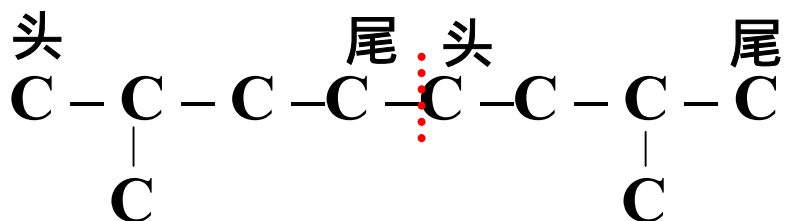
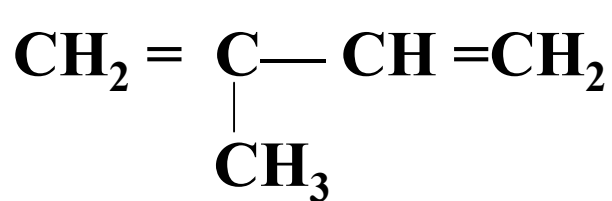
条件

双烯体：共轭二烯烃或共轭多烯烃。
 亲双烯体：不饱和物如乙烯等（连有强的吸电子基时，反应易进行）

用途：鉴别，提纯。

第三节 萜类化合物

定义：异戊二烯的聚合体及其含氧衍生物。



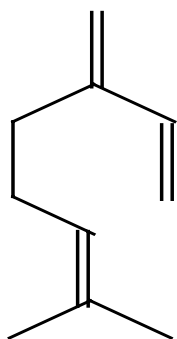
根据分子中所含异戊二烯单位的数目分

类别	单萜	倍半萜	二萜	三萜	四萜	多萜
<u>单位数</u>	2	3	4	6	8	> 8
碳原子数	10	15	20	30	40	> 40

制作：付蕾 朱凤岗

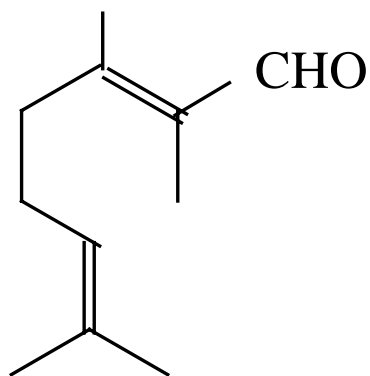
一、单萜化合物（开链、单环、双环）

香叶烯



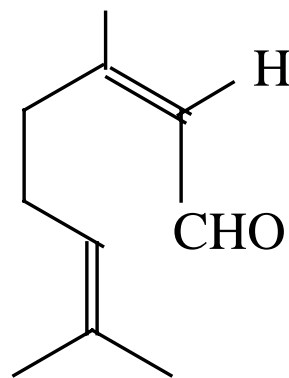
松节等油的主要成分

— 柠檬醛

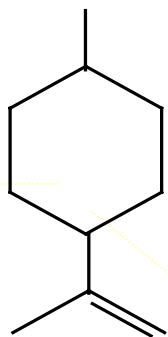


柠檬油的主要成分

— 柠檬醛

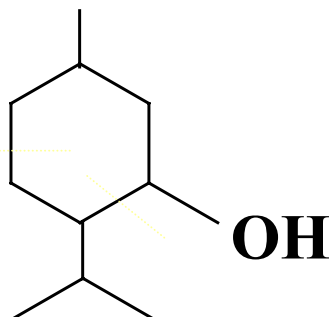


桉



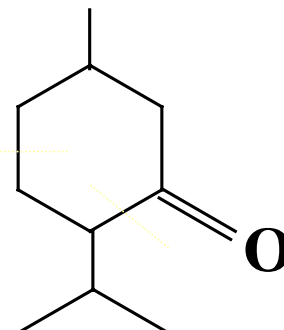
柠檬精主要成分

薄荷醇

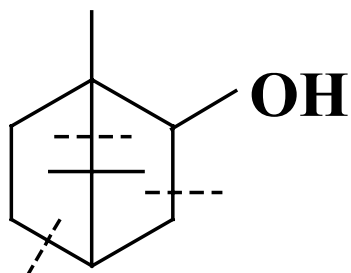


薄荷中，清凉，驱风，防腐（人丹等）

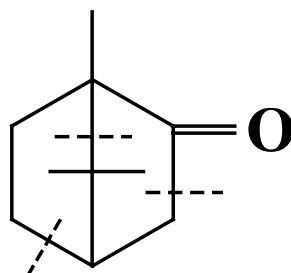
薄荷酮



莜醇（冰片）



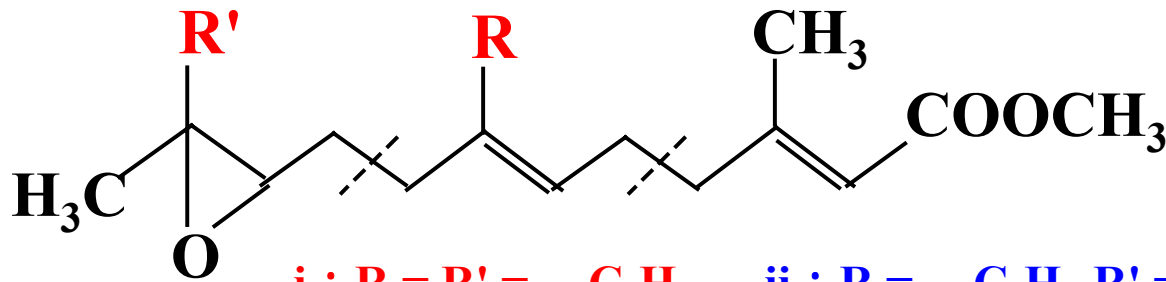
莜酮（樟脑）



发汗、镇痉、止痛、
灭菌、强心。

二、倍半萜

1. 昆虫保幼激素 (有JHi、JHii、JHiii三种)

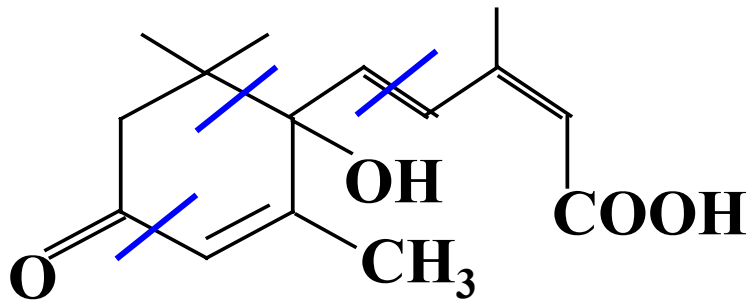


使昆虫保持
幼虫状态

i : $R = R' = -C_2H_5$ ii : $R = -C_2H_5$ $R' = -CH_3$

iii : $R = R' = -CH_3$

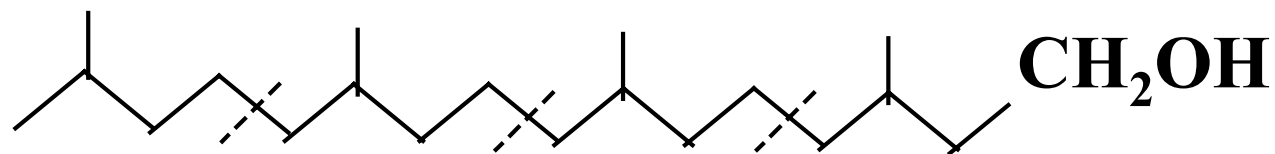
2. 脱落酸 (ABA)



促进植物
落叶, 休眠

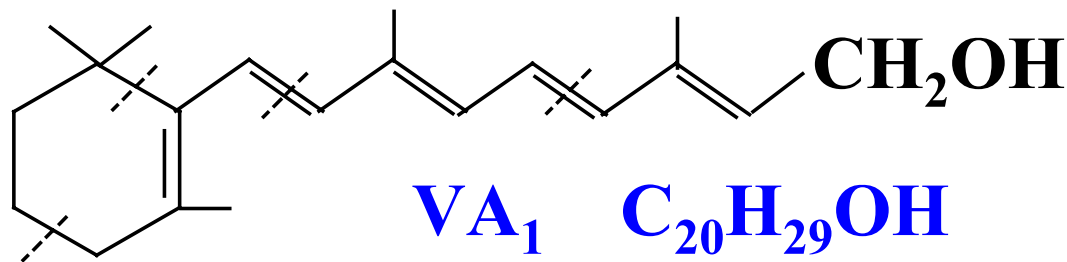
三、二萜

1、叶绿醇



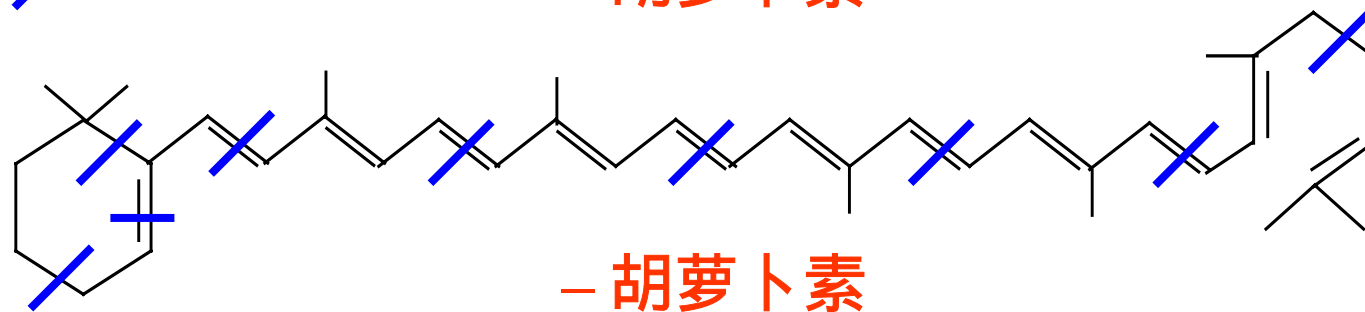
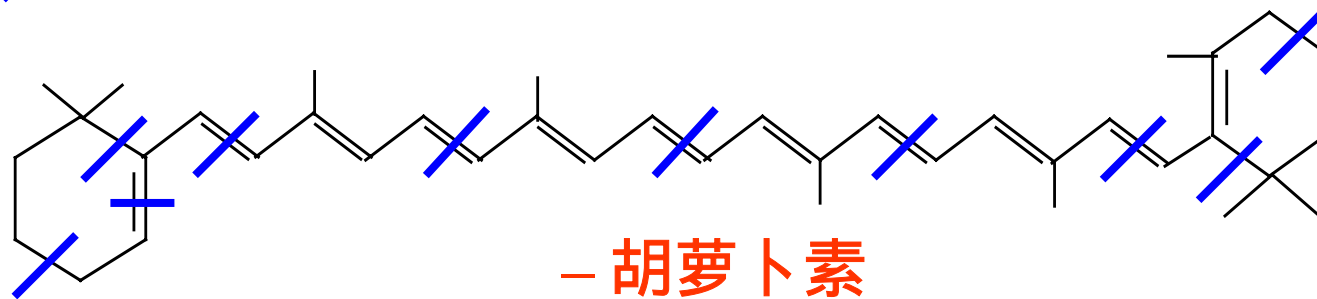
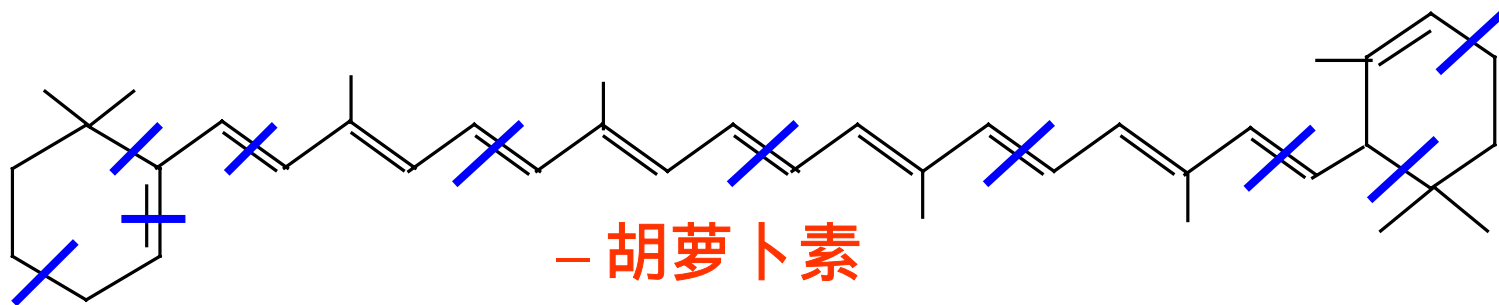
叶绿素的组成单位

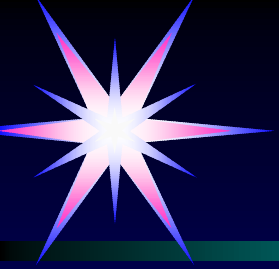
2、维生素A



缺乏：皮肤粗糙，眼角膜硬化症和夜盲症。

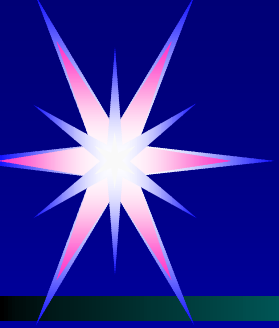
四、四萜（胡萝卜素）





第三章重点讲解问题

1. 烯烃、炔烃和共轭二烯烃的分子结构
2. 烯烃和炔烃的异构现象和命名
3. 烯烃、炔烃和共轭二烯烃的化学性质
4. 萜类化合物



再见
Good-bye

