

# 有机化学

## *Organic Chemistry*

### 第三章 烯烃和炔烃

主讲人：姜兵

E-mail: [jbin@mail.ustc.edu.cn](mailto:jbin@mail.ustc.edu.cn)

班 级：应用化学181班

# 不饱和烃的分类

## 不饱和烃

不饱和链烃

烯烃

单烯烃

二烯烃

多烯烃

炔烃

单炔烃

多炔烃

不饱和环烃：环烯烃

安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵

# 本章提纲

## 3.1 烯烃和炔烃的结构

### 3.1.1 碳碳双键的组成

### 3.1.2 碳碳三键的组成

### 3.1.3 $\pi$ 键的特性

## 3.2 烯烃和炔烃的同分异构

## 3.3 烯烃和炔烃的命名

### 3.3.1 烯基与炔基

### 3.3.2 烯烃和炔烃的命名

#### (1) 衍生命名法

#### (2) 系统命名法

### 3.3.3 烯烃顺反异构体的命名

#### (1) 顺,反-标记法

#### (2) Z,E-标记法

### 3.3.4 烯炔的命名

## 3.4 烯烃和炔烃的物理性质

## 3.5 烯烃和炔烃的化学性质

### 3.5.1 加氢

### 3.5.2 亲电加成

#### (1) 与卤素的加成

#### (2) 与卤化氢加成Markovnikov规则

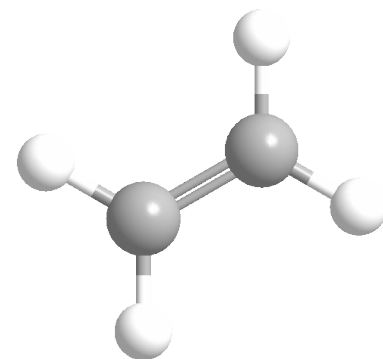
#### (3) 与硫酸加成

#### (4) 与次卤酸加成

#### (5) 与水加成

#### (6) 硼氢化反应

#### (7) 羟汞化-脱汞反应



# 本章提纲

## 3.5.3 亲核加成

## 3.5.4 氧化反应

### (1) 环氧化反应

### (2) 高锰酸钾氧化

### (3) 臭氧化

### (4) 催化氧化

## 3.5.5 聚合反应

## 3.5.6 $\alpha$ -氢原子的反应

### 卤化反应

### 氧化反应

## 3.5.7 炔烃的活泼氢反应

### (1) 炔氢的酸性

### (2) 金属炔化物的生成及其应用

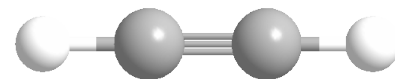
## (3) 炔烃的鉴定

## 3.6 烯烃和炔烃的工业来源和制法

### 3.6.1 低级烯烃的工业来源

### 3.6.2 乙炔的工业生产

#### (1) 电石法



#### (2) 部分氧化法

### 3.6.3 烯烃的制法

#### (1) 醇脱水

#### (2) 卤代烷脱卤化氢

### 3.6.4 炔烃的制法

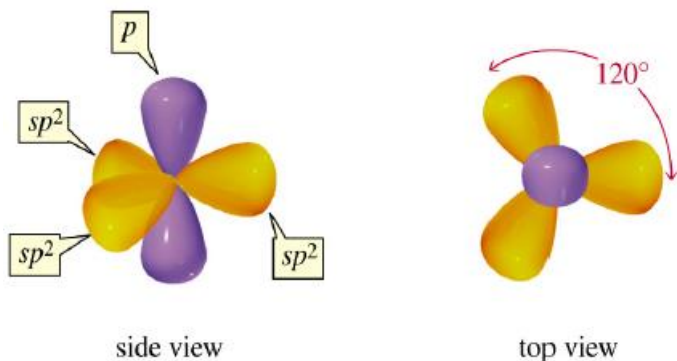
#### (1) 二卤代烷脱卤化氢

#### (2) 端位炔烃的烷基化

安徽科技学院化学与材料工程学院物理化学教研室姜兵

# 第一节 烯烃和炔烃的结构

特点1: 双键碳是 $sp^2$ 杂化。



代表物:  $H_2C=CH_2$  乙烯

碳碳单键 键能  $347.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

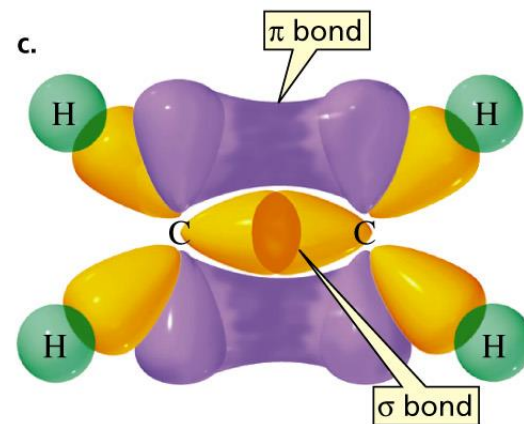
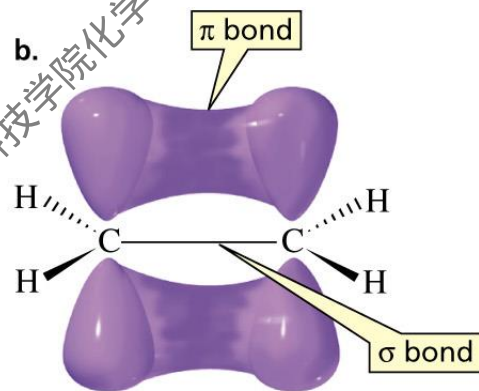
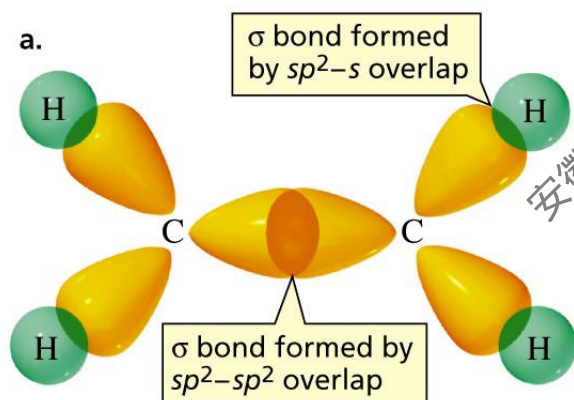
碳碳双键 键能  $610.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  ( $C=C \neq 2 C-C$ )

形状: 梨形

成分:  $1/3s+2/3p$

夹角:  $120^\circ$

碳原子构型: 平面三角形



未杂化的p轨道轴垂直三个 $sp^2$ 杂化轨道所在平面

# 烯烃的结构

特点2:  $\pi$ 键是由p轨道侧面重叠形成。

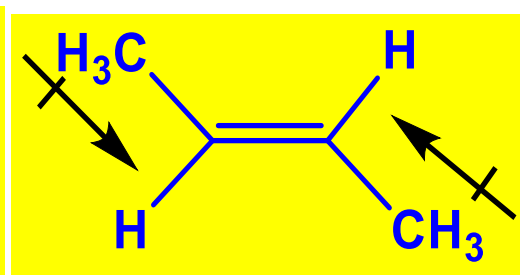
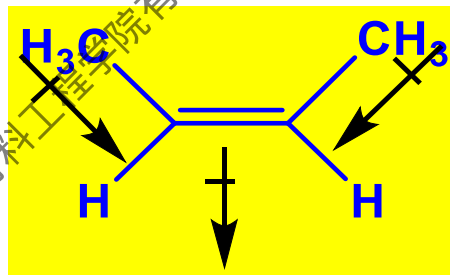
C=C键特点:

- ☆ 键长比 $\sigma$ 键短: C-C 0.154 nm  
C=C 0.134 nm
- ☆ 键能比 $\sigma$ 键小: C-C 347.3 kJ.mol<sup>-1</sup>  
C=C 263.6 kJ.mol<sup>-1</sup>
- ☆ 不牢固, 不能绕轴旋转

特点3: 由于室温下双键不能自由旋转, 所以有Z, E异构体。

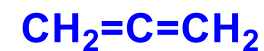
官能团:

- ☆ C=C( $\pi$ 键+ $\sigma$ 键); =C(sp<sup>2</sup>);
- ☆ 五个 $\sigma$ 键在同一个平面上;
- ☆  $\pi$ 电子云分布在平面的上下方。



C=C	1.346 Å	1.347 Å
$\angle C=C$	126.4°	123.8°
d(CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub> )	3 Å (Z不稳定)	4 Å (E稳定)
b. p. (m. p.)	4 °C (-138.9 °C)	1 °C (-105.6 °C)
$\mu$	0.33 $\mu/10^{-30}$ c.m	0 $\mu/10^{-30}$ c.m

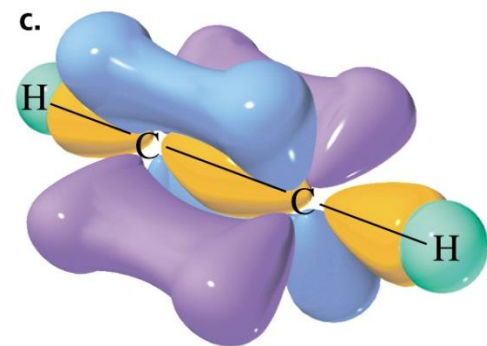
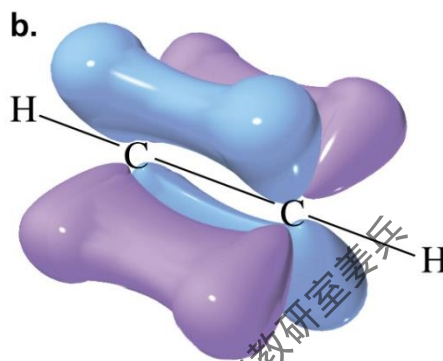
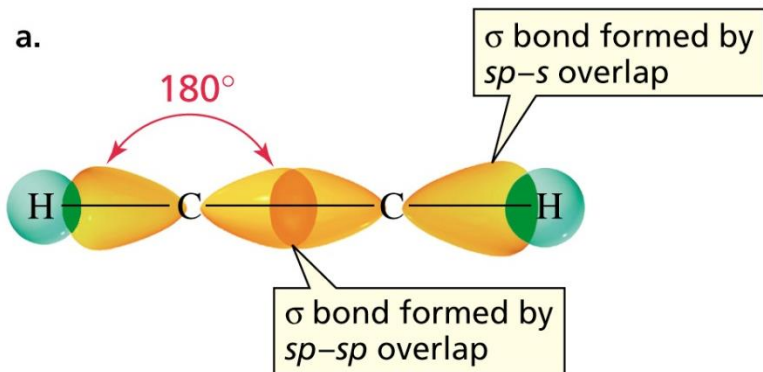
指出下列各化合物中碳原子的杂化方式：



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

# 炔烃的结构



成分:  $1/2 s + 1/2 p$

夹角: 两个sp杂化轨道成 $180^\circ$ 夹角

碳原子构型: 直线型

未杂化的二个p轨道互相垂直, 都垂直杂化轨道的轴。

三键由一个 $\sigma$ 键, 两个 $\pi$ 键组成

杂化方式:

键角:

碳碳键长:

轨道形状:

碳的电负性:

pKa:

乙烷

$sp^3$

$109^\circ 28'$

**153.4 pm**

( $Csp^3-Csp^3$ )

狭长逐渐变成宽圆

随s成份的增大, 逐渐增大。

~50

乙烯

$sp^2$

~ $120^\circ$

**133.7 pm**

( $Csp^2-Csp^2$ )

乙炔

$sp$

$180^\circ$

**120.7 pm**

( $Csp-Csp$ )

~25



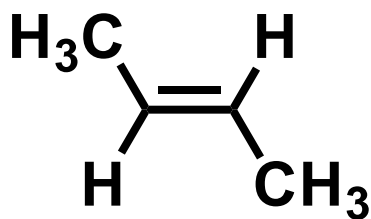
## 第二节 烯烃和炔烃的同分异构

异构

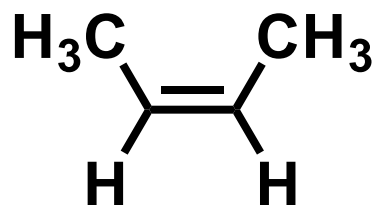
碳链异构

位置异构：由双键的位置不同而引起的异构。C-C=C-C，  
C=C-C-C

顺反异构：由于双键两端C上的原子或原子团（不同的）  
在空间的不同排列方式而引起的异构。

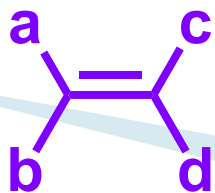


反-2-丁烯



顺-2-丁烯

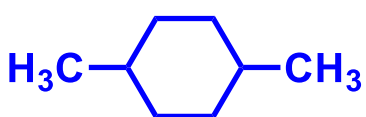
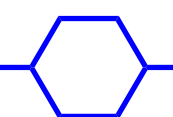
产生顺反异构体的必要条件：构成双键的任何一个碳原子上所连的两个基团要不同。



$$a \neq b \quad c \neq d$$

此题未设答案

下列化合物无顺反异构的是：

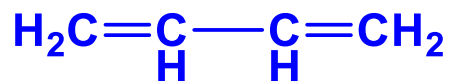
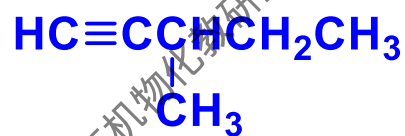
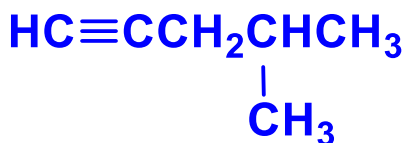
- A  $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
- B   $\text{H}_3\text{C}$ —— $\text{CH}_3$
- C  $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{CH—CH}_3$

安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵

提交

# 炔烃的同分异构

炔烃为直线型分子，无顺反异构，故炔烃的异构比烯烃简单。



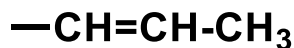
安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵

## 第三节 烯烃和炔烃的命名

烯烃或炔烃分子中去掉一个H原子，剩下的基团称为“某烯基”或“某炔基”。必要时加以定位，定位数放在基名之前，定位时碳原子的编号以与主链相连的碳原子编号为1。



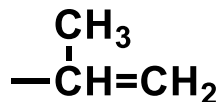
乙烯基



丙烯基  
(1-丙烯基)



烯丙基  
(2-丙烯基)



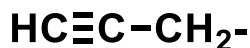
异丙烯基  
(1-甲基乙烯基)



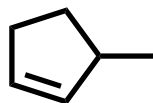
乙炔基



丙炔基  
(1-丙炔基)



炔丙基  
(2-丙炔基)



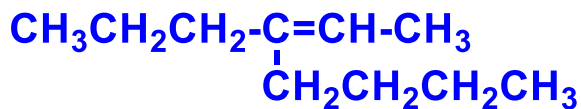
2-环戊烯基

安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵

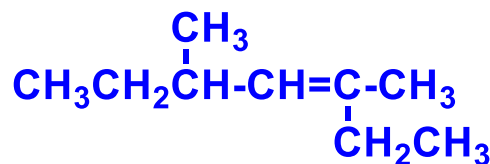
# 烯烃的系统命名法

## 烯烃系统命名法规则：

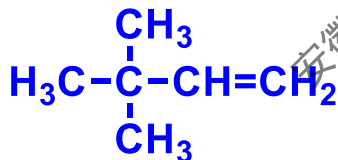
- ① **确定母体**：选择含碳碳双键的最长碳链为主链，称为某烯。
- ② **编号**：从最靠近双键的一端开始给主链碳原子依次编号。将双键的位置标明在烯名称的前面（只写出双键碳原子中位次较小的一个）。
- ③ **书写**：其它同烷烃的命名。



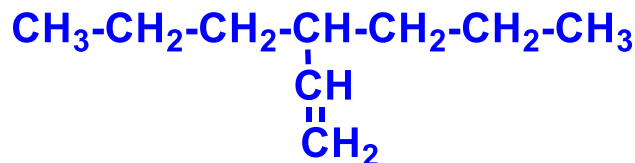
3-丙基-2-庚烯



3,5-二甲基-3-庚烯



3,3-二甲基-1-丁烯

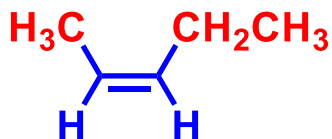


3-丙基-1-己烯

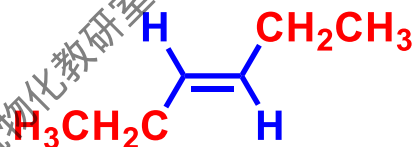
# 顺反异构体的命名和 Z、E 标记法

**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。



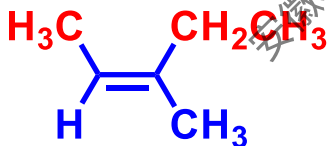
顺-2-丁烯



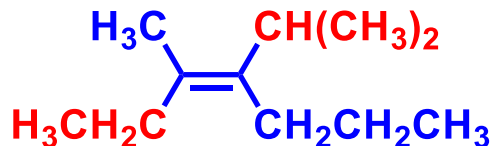
反-3-己烯

**Z式：**双键碳原子上两个较优基团或原子处于双键同侧。

**E式：**双键碳原子上两个较优基团或原子处于双键异侧。



(Z)-3-甲基-2-戊烯



(E)-3-甲基-4-异丙基-3-庚烯

# 次序规则

各种原子或取代基按先后次序排列的规则称为顺序规则。

## 第一条规则

将各种取代基的连接原子，按**原子序数**的大小排列，**原子序数大**的顺序在前。若为**同位素**，则**质量数高**的顺序在前。

**I > Br > Cl > F > O > N > C > D > H**

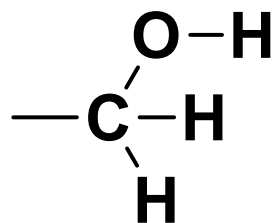
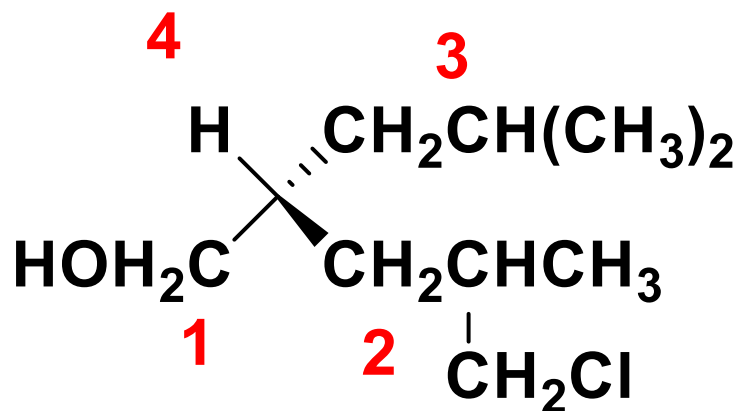
不同原子按原子序数排列

同位素按质量数由高到低的顺序排列

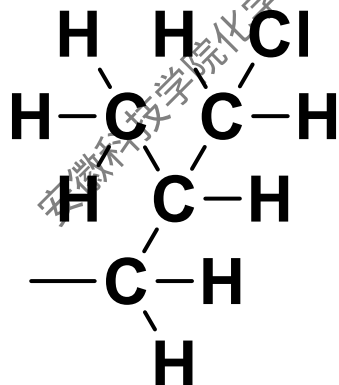
# 次序规则

## 第二条规则

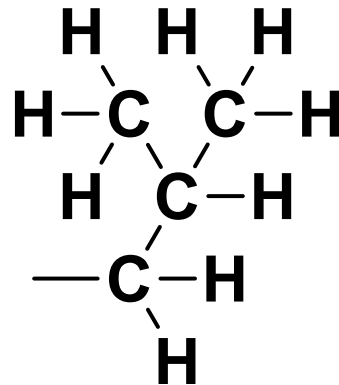
若多原子基团的第一个连接原子相同，则比较与它相连的其它原子，先比原子序数最大的原子，再比第二大的，依次类推。若第二层次的原子仍相同，则沿取代链依次相比，直比出大小为至。



1



2



3



4



# 次序规则

## 第三条规则

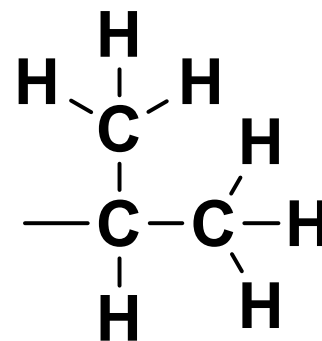
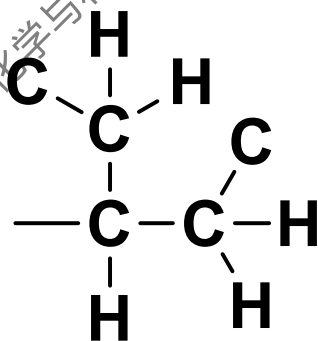
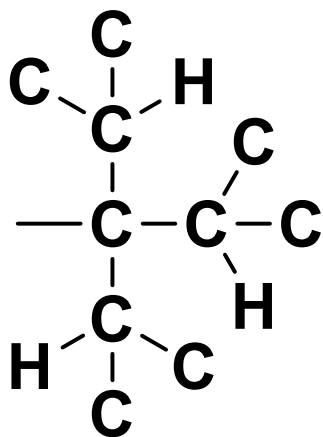
含不饱和键时排列顺序大小的规则：连有双键或叁键的原子可以认为连有两个或三个相同的原子。



>

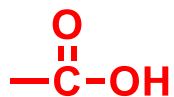
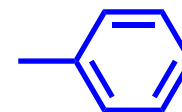
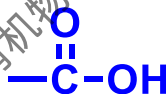
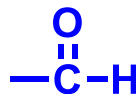
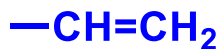


>



安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室

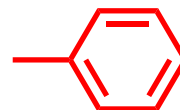
请判断下列基团的优先次序：



>



>



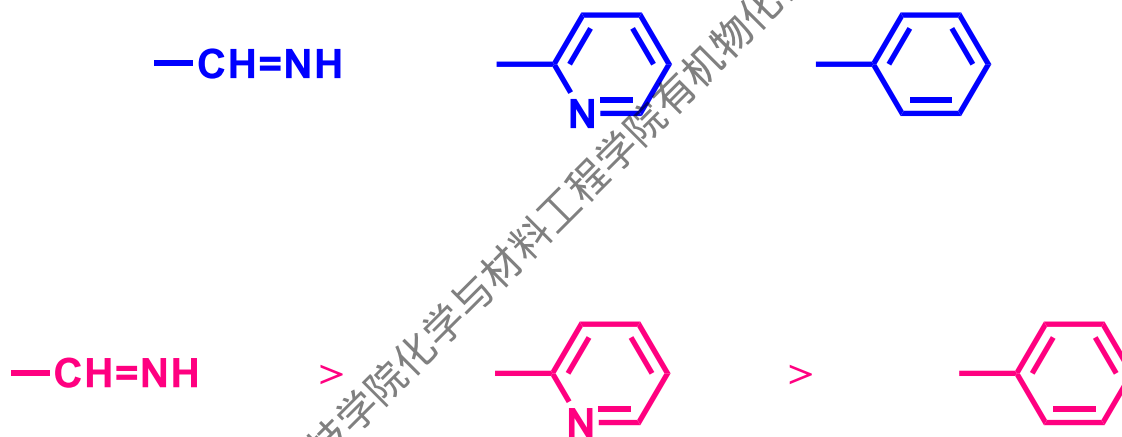
>



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

**思考：请判断下列基团的优先次序：**



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

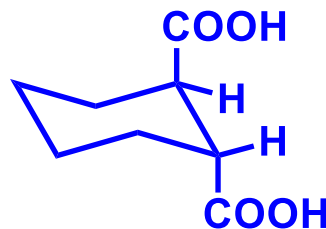
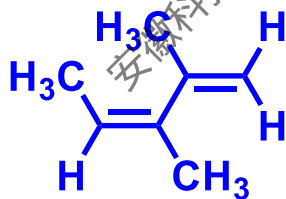
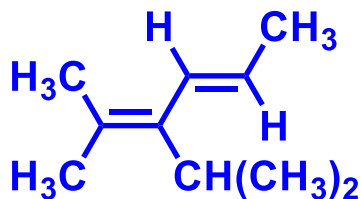
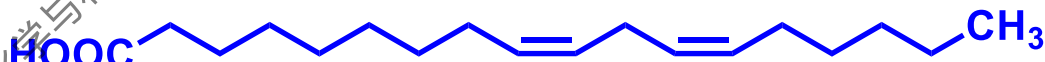
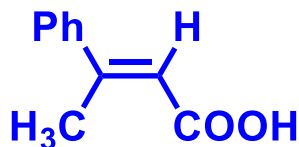
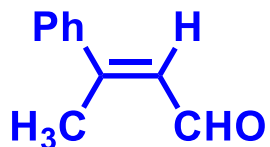
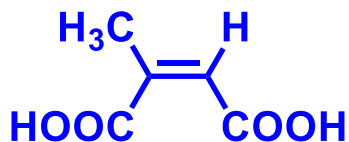
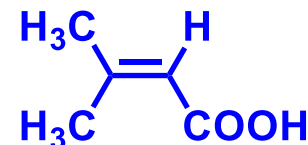
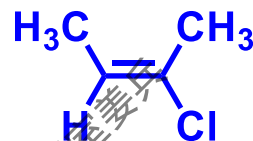
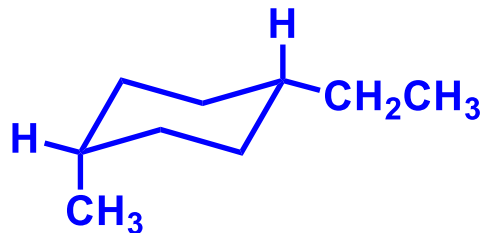
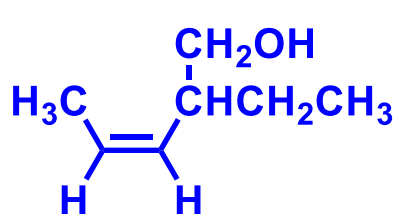
此题未设答案

下列基团按次序规则排列正确的是：

- A  $-\text{Ph} > -\text{C}\equiv\text{CH} > -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{C}\equiv\text{N}$
- B  $-\text{C}\equiv\text{N} > -\text{Ph} > -\text{CH}=\text{CH}_2 > -\text{C}\equiv\text{CH}$
- C  $-\text{C}\equiv\text{N} > -\text{Ph} > -\text{C}\equiv\text{CH} > -\text{CH}=\text{CH}_2$
- D  $-\text{C}\equiv\text{N} > -\text{C}\equiv\text{CH} > -\text{Ph} > -\text{CH}=\text{CH}_2$

提交

用顺/反法或Z/E标记下列化合物的构型：

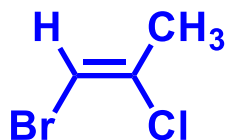


*E,Z*-2-氯-2,4-己二烯

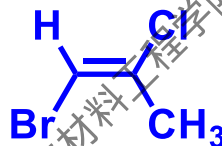
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

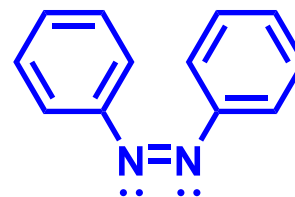
请判断下列化合物的Z/E构型：



Z-式



E-式

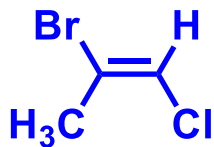


Z-式

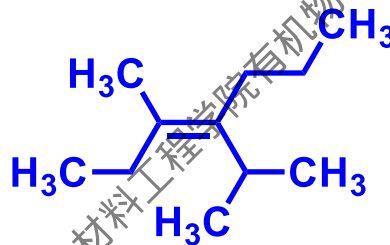
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

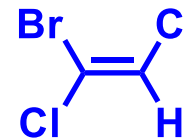
请给下列化合物命名：



(E)- 1-氯-2-溴丙烯



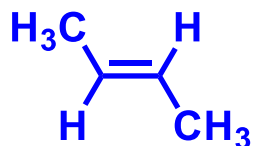
(Z)- 3-甲基-4-异丙基-3-庚烯



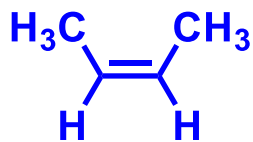
(Z)- 1,2-二氯-1-溴乙烯

# 讨论

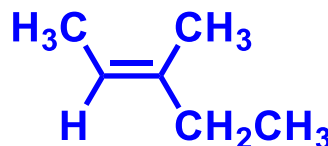
① 顺与Z，反与E有时一致，有时不一致。



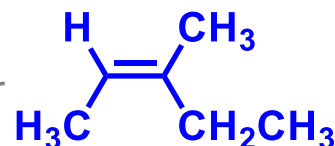
顺/Z



反/E

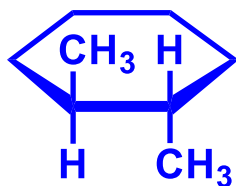


顺/E



反/Z

② 环状顺反异构，用“顺、反”，不用“Z、E”命名。



反-1,2-二甲基环己烷

③ 母体碳原子数超过10个，必须在碳原子数后加“碳”字。



反-9-十八碳烯

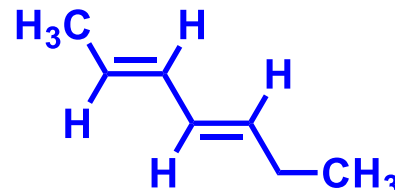
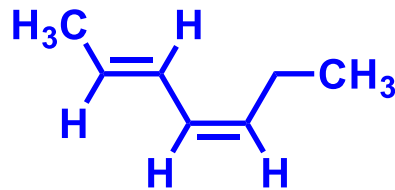
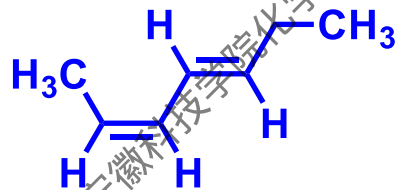
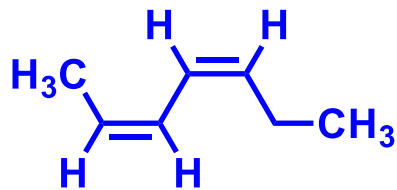


# 讨论

④ 环烯烃从**环双键**开始编号。在此基础上照顾取代基，双键的位置可省略不标。



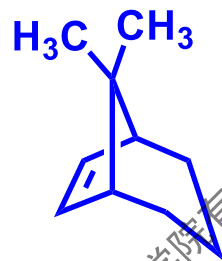
⑤ 如果分子中有两个以上双键时，并且双键的每一个碳上均有不同的两个原子或基团，这种情况在命名时，**每一个双键都要进行顺反或Z、E命名**。



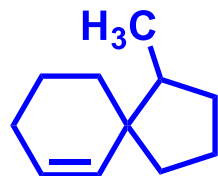
(顺, 顺)-2,4-庚二烯    (顺, 反)-2,4-庚二烯    (反, 顺)-2,4-庚二烯    (反, 反)-2,4-庚二烯

# 讨论

⑥ 对于桥环或螺环烯烃的命名，首先应遵循桥环或螺环的编号规则，在此基础上照顾双键的编号。



8,8-二甲基二环[3.2.1]-6-辛烯



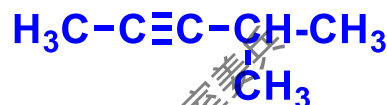
1-甲基螺[4.5]-6-癸烯

# 炔烃的命名

选择含碳碳叁键最长的C链为主链，编号使位置最小，其他同烯烃。



1-丁炔

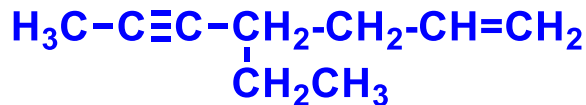


4-甲基-2-戊炔

烯、炔同时存在时，选择同时含有双键和叁键的最长C链为主链，称为“烯炔”。碳链的编号遵循“最低系列”原则，使双键、三键具有尽可能低的位次号，其他与烯烃和炔烃命名相似。

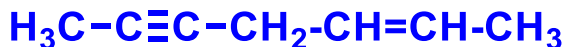


3-戊烯-1-炔

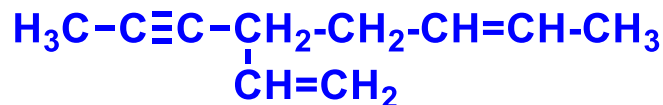


4-乙基-1-庚烯-5-炔

主链编号若双键、三键处于相同的位次供选择时，优先给双键以较小编号。



2-庚烯-5-炔



5-乙烯基-2-辛烯-6-炔

## 第四节 烯烃和炔烃的物理性质

结论一： $C_2-C_4$  (g)； $C_5-C_{18}$  (l)； $C_{19}$ 以上 (s)；

结论二：m. p. 和b. p. 随碳原子数增多而升高；

结论三：m. p. 和b. p. 随双键向中间移动而升高；

结论四： $d < 1$ ，弱（非）极性可溶；

结论五：顺反异构体的m. p. 和b. p.：

顺式b. p. > 反式 b. p. （偶极矩↑ 极性 ↑ 范德华力↑）

反式m. p. > 顺式m. p. （对称性）

结论一： $C_2-C_4$  (g)；

结论二：b. p. 同数碳原子 炔 > 烯；

结论三： $d < 1$ ，弱（非）极性可溶；

结论四：难溶于水，易溶于烷烃、四氯化碳、乙醚等有机溶剂

# 第五节 烯烃和炔烃的化学性质

## 加成反应分类

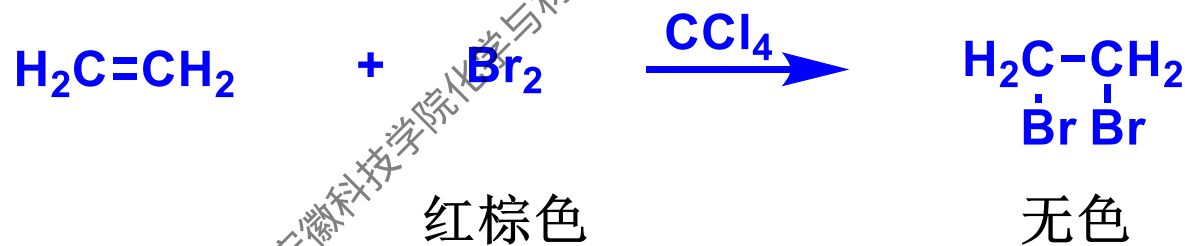
自由基加成 (均裂)  
离子型加成 (异裂)  
环加成 (协同)

亲电加成  
亲核加成



## 1、亲电加成反应

### (1) 与卤素的加成



- 反应活性:  $F_2 > Cl_2 > Br_2$ , 烯 > 炔;
- 所加试剂: 溴的 $\text{CCl}_4$ 溶液;
- 反应温度: 常温;
- 反应现象: 溴的棕红色褪去;
- 反应用途: 常用于双(叁)键的鉴别, 即饱和烃与不饱和烃的区别。

注意: 烯烃与氟加成太剧烈, 往往使反应物完全分解, 与碘则难发生加成反应。



# 亲电加成反应—与卤素的加成

## 实验事实（一）：

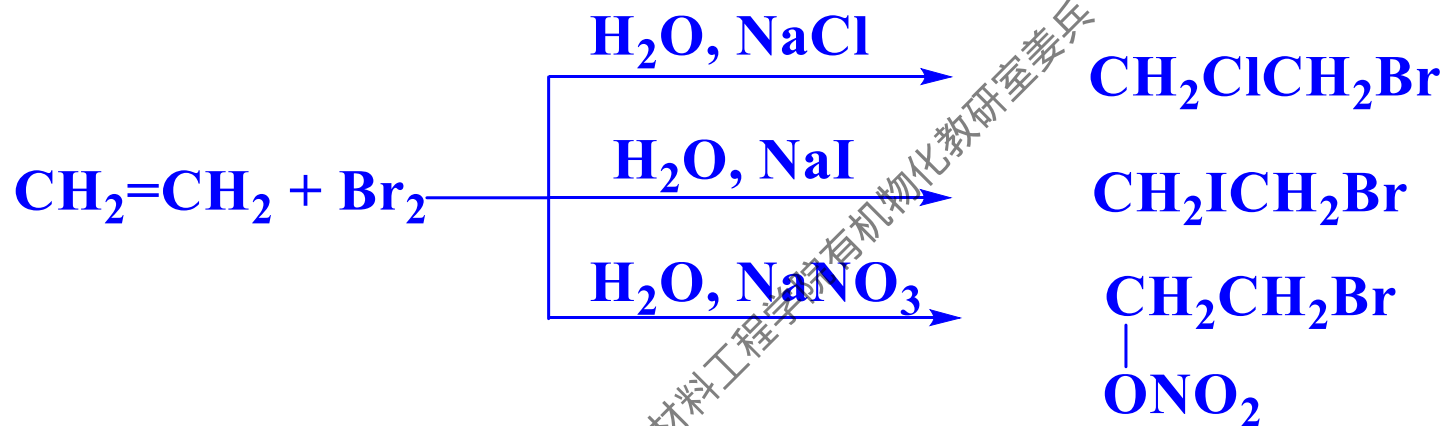


说明：极性分子的存在可以加速反应的进行。

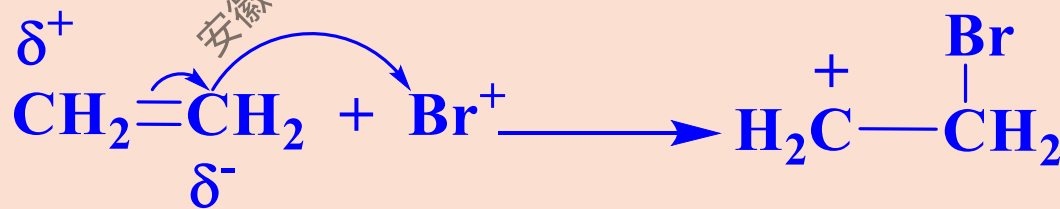
解释：乙烯的 $\pi$ 键流动性大，易受外加试剂的影响而极化。

# 亲电加成反应—与卤素的加成

实验事实（二）：

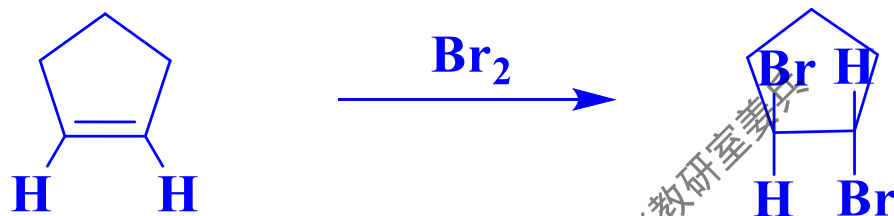


说明反应分步进行，推测为：



# 亲电加成反应—与卤素的加成

实验事实（三）：



说明：既然产物以反-1,2-二溴环戊烷为主，反应中间体不是实验事实（二）所提供的碳正离子中间体。

因此反应分两步进行：

第一步：速度控制步骤，生成环溴鎓离子中间体；

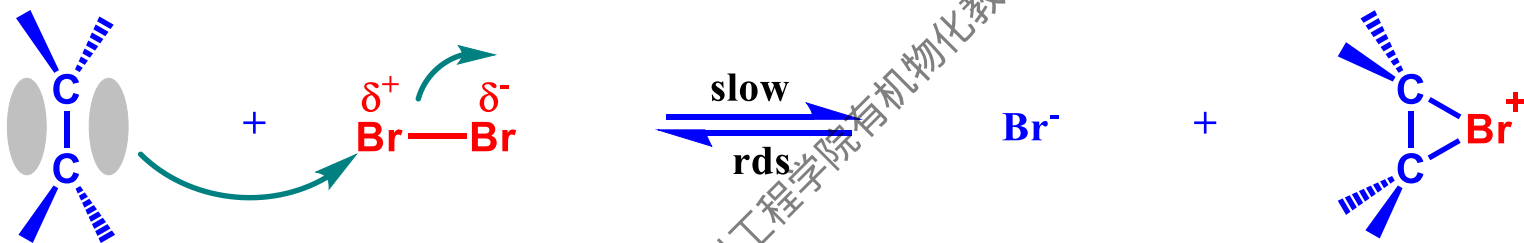
第二步：反式加成，生成产物。



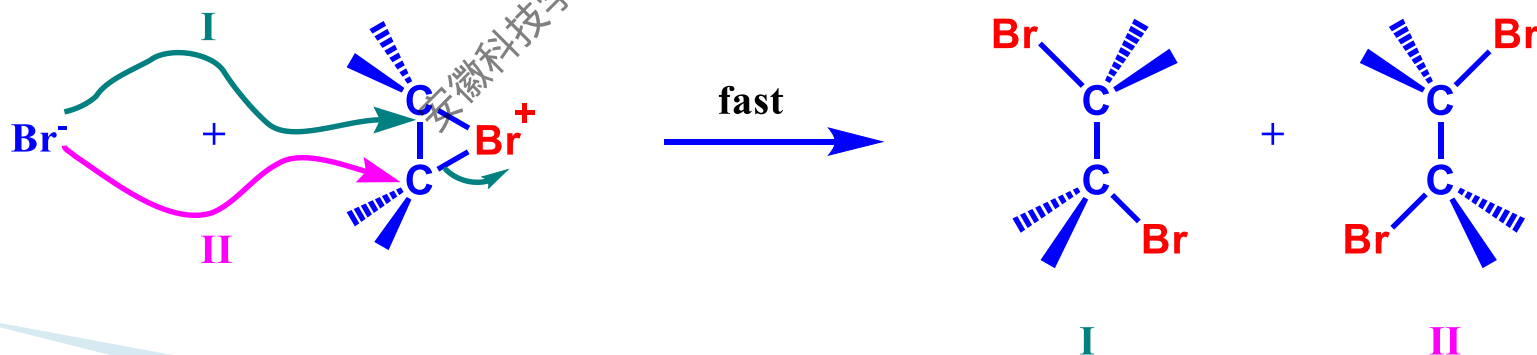
# 亲电加成反应—与卤素的加成

## 实验机理：

### 第一步



### 第二步



# 亲电加成反应—与卤化氢的加成

## (2) 与卤化氢的加成—马氏加成

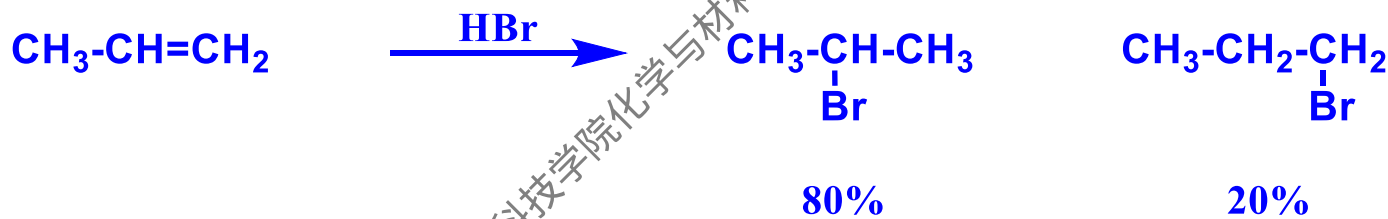


☆ 反应活性： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

☆ 所加试剂： $\text{HX}$

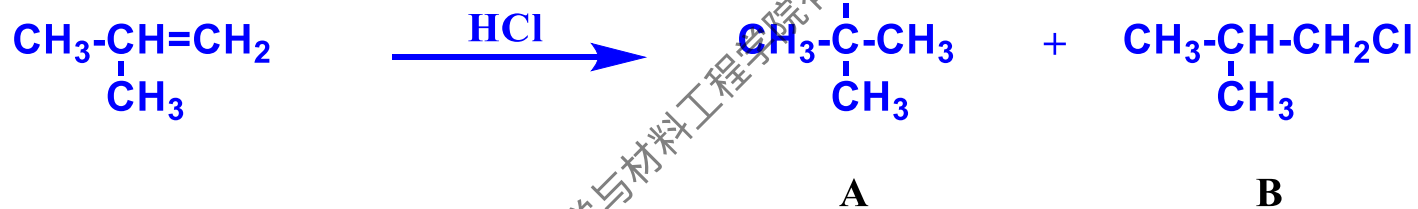
☆ 反应温度：常温

☆ 反应规律：不对称烯烃遵循“马氏规则”



**Markovnikov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）则加到含氢较少的双键碳上。

请判断主要产物：



安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵

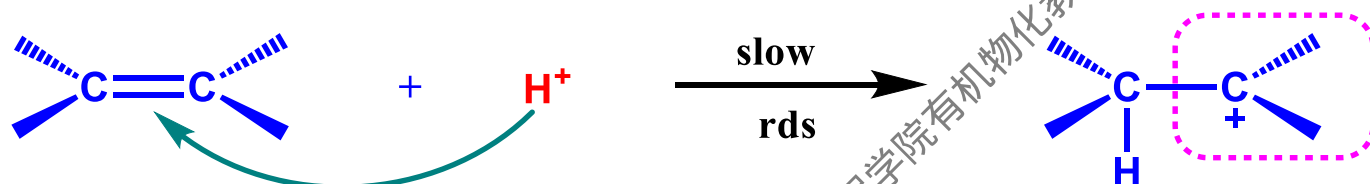
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

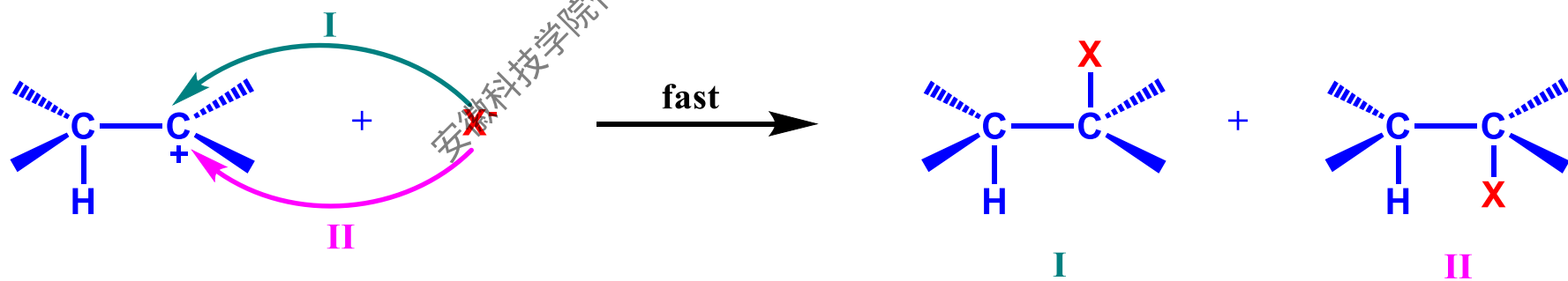
# 亲电加成反应—与卤化氢的加成

实验机理：

第一步

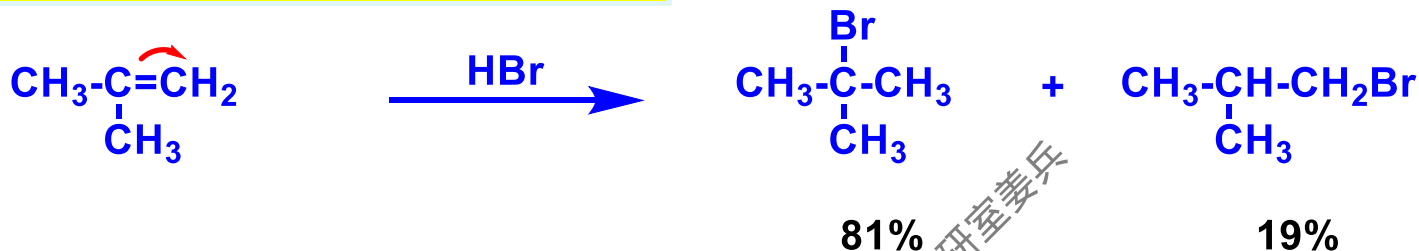


第二步



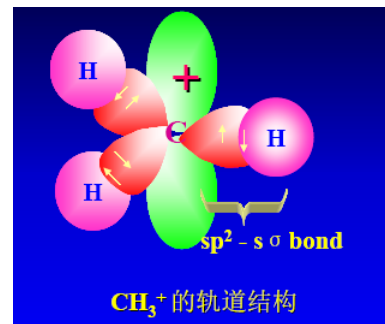
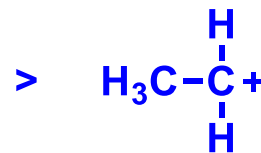
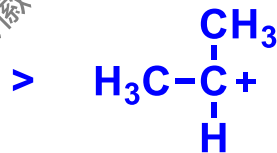
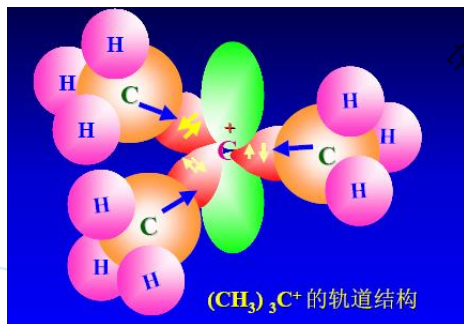
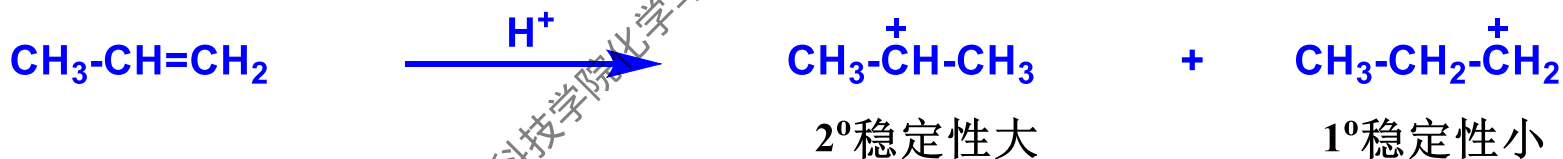
# 亲电加成反应—与卤化氢的加成

## 从诱导效应解释马氏规则



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**。

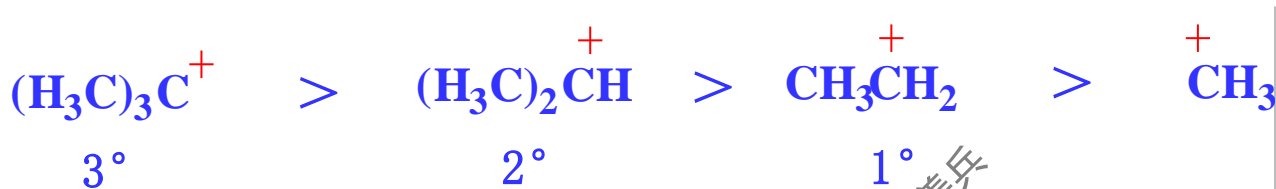
## 从碳正离子稳定性解释马氏规则



反应活性：(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub> > CH<sub>3</sub>CH=CHCH<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub>CH=CH<sub>2</sub> > CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>

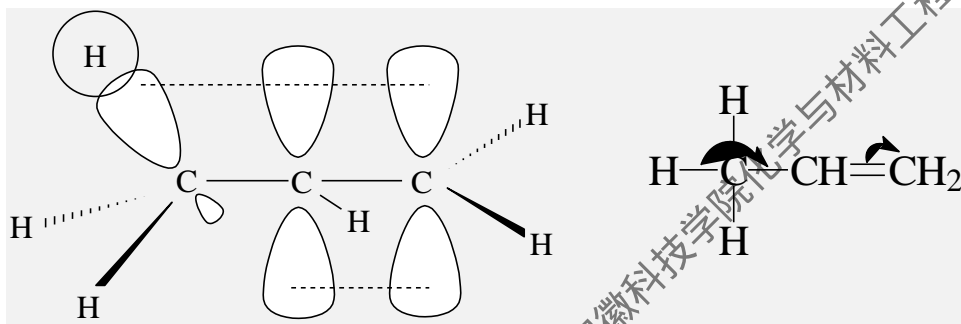
# 亲电加成反应—与卤化氢的加成

问题：为何碳正离子有如下稳定次序？

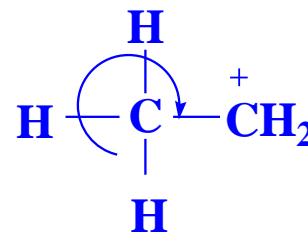
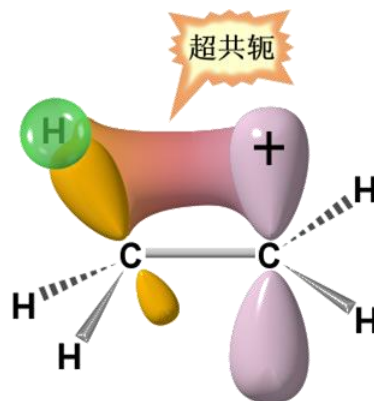


## ★ $\sigma$ - $\pi$ 超共轭体系

这种涉及到 $\sigma$ 轨道与 $\pi$ 轨道参与的电子离域作用称为超共轭效应，亦称 $\sigma$ - $\pi$ 共轭效应。



丙烯分子中的超共轭

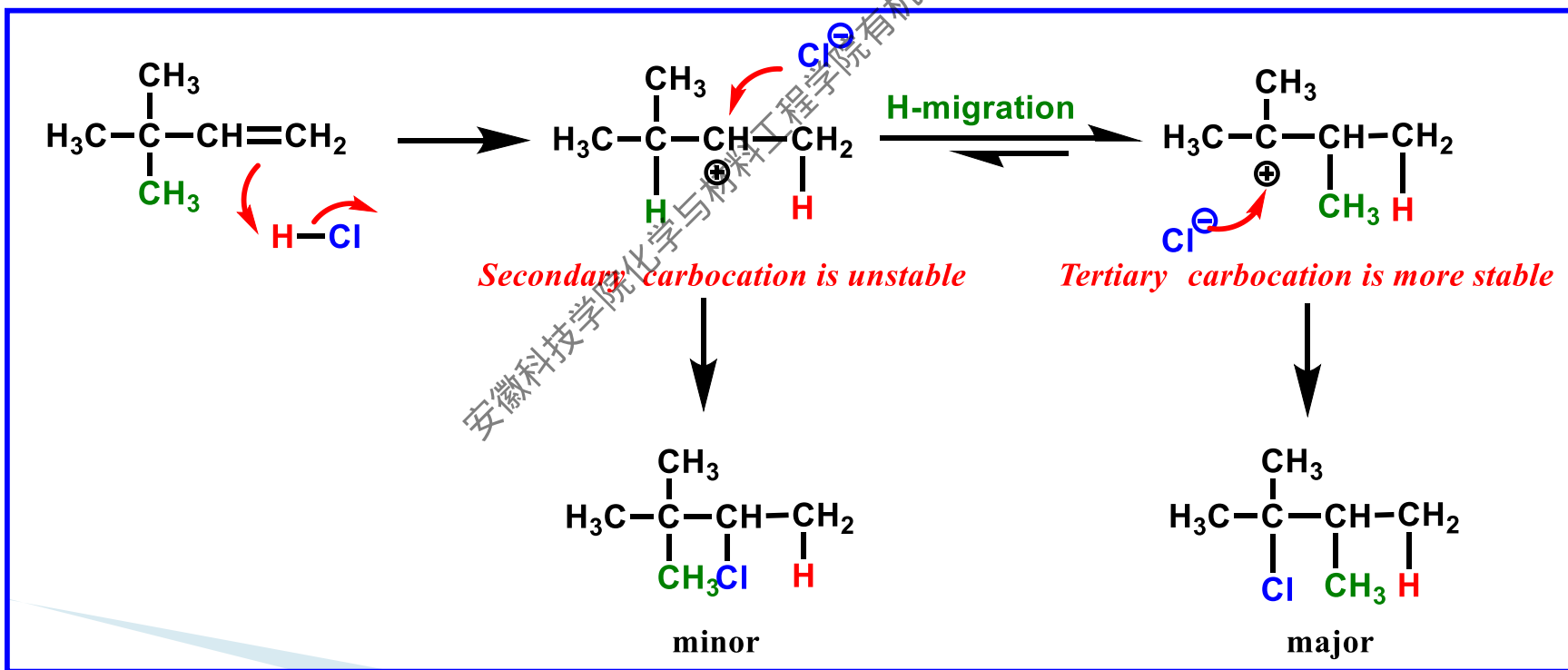
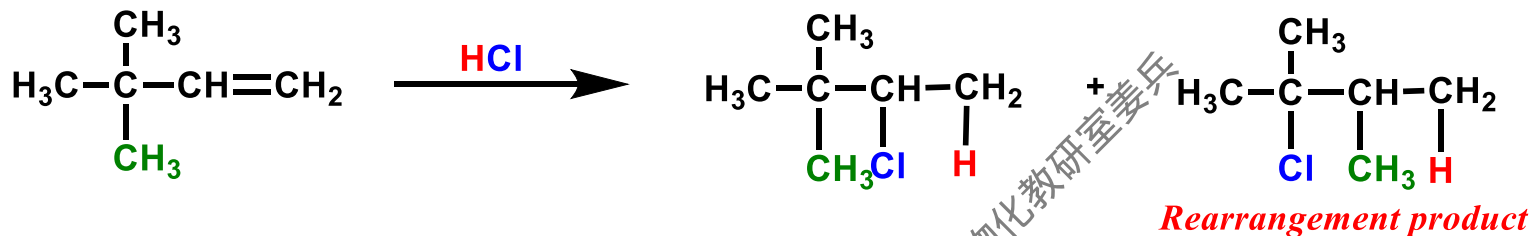


$\sigma$ -p超共轭，使正电荷分散，稳定性增加。

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

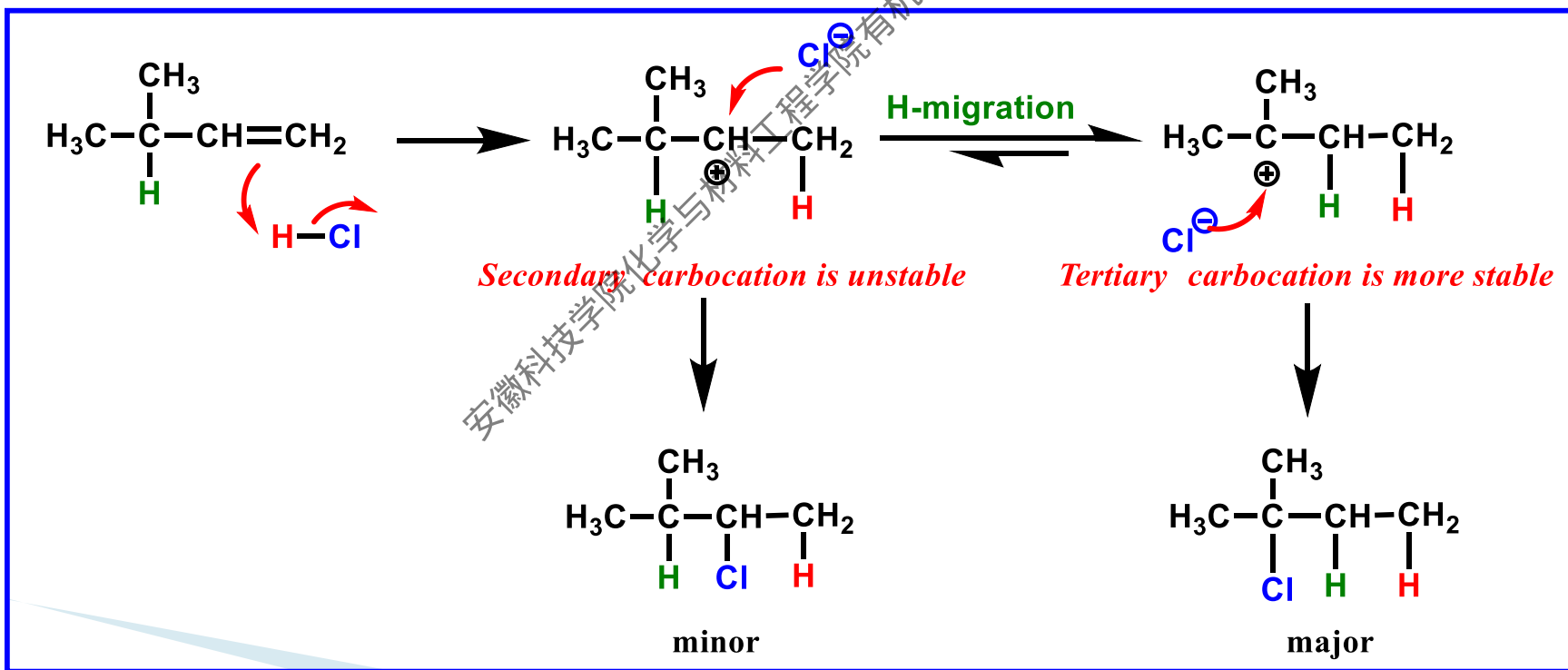
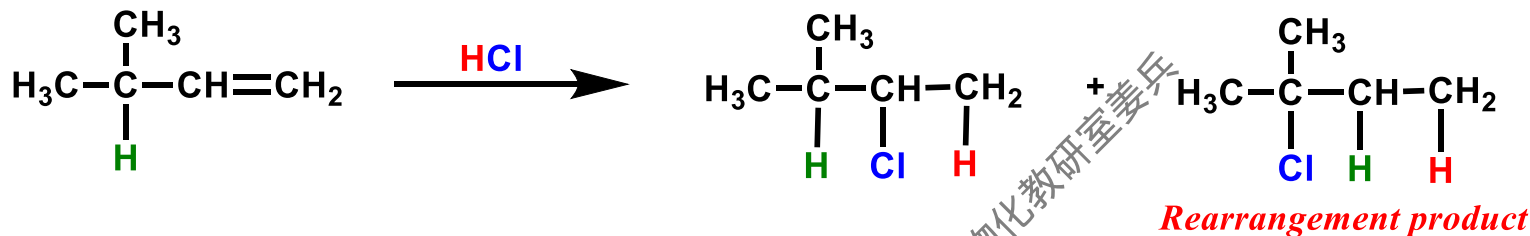
# 亲电加成反应—与卤化氢的加成

烯烃与卤化氢的加成常伴有重排反应发生



# 亲电加成反应—与卤化氢的加成

烯烃与卤化氢的加成常伴有重排反应发生





此题未设答案

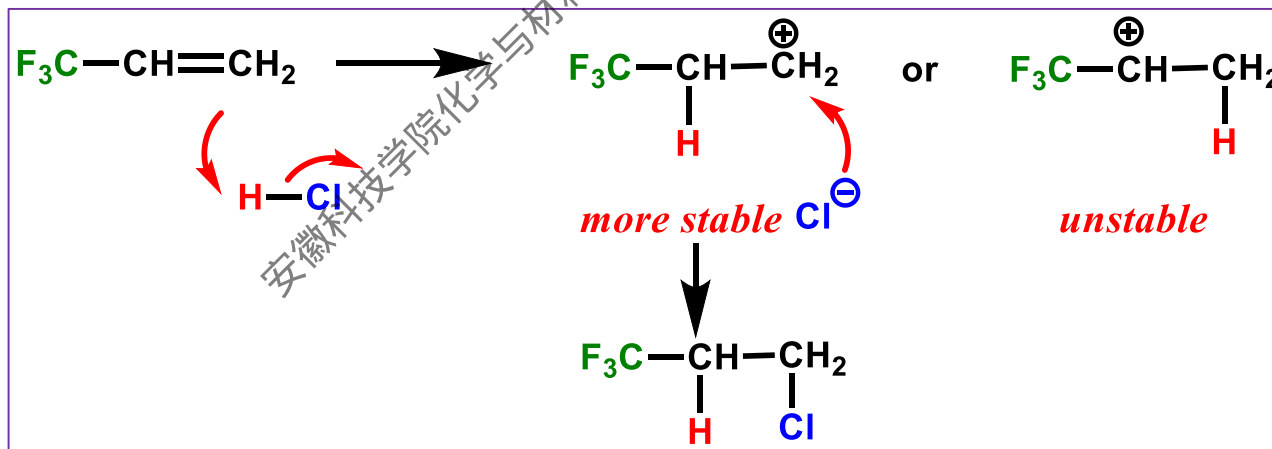
下列化合物与溴化氢反应活性最强的是：

- A 乙烯
- B 丙烯
- C 氯乙烯

安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜其

提交

写出反应的主产物:



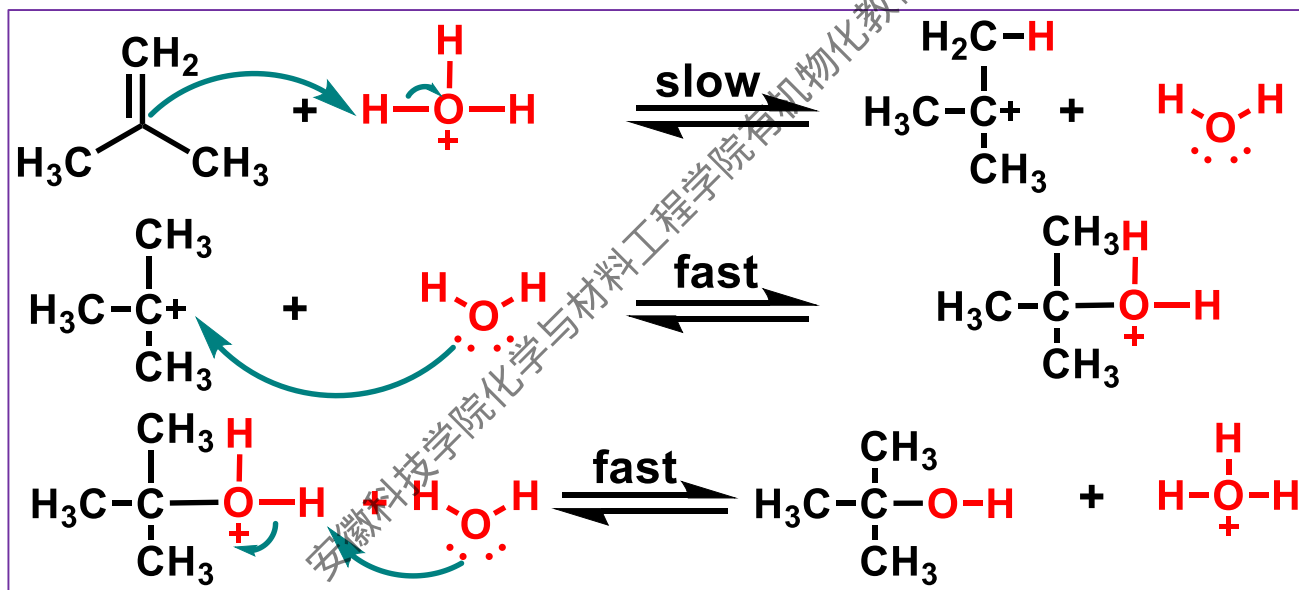
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

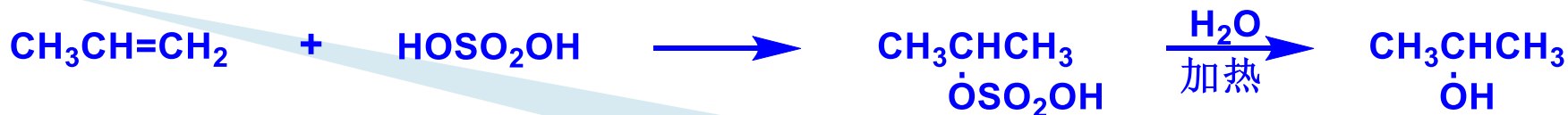
# 亲电加成反应—与水的加成

## (3) 与水的加成—马氏加成

硫酸、磷酸等催化，烯烃与水直接加成生成醇。

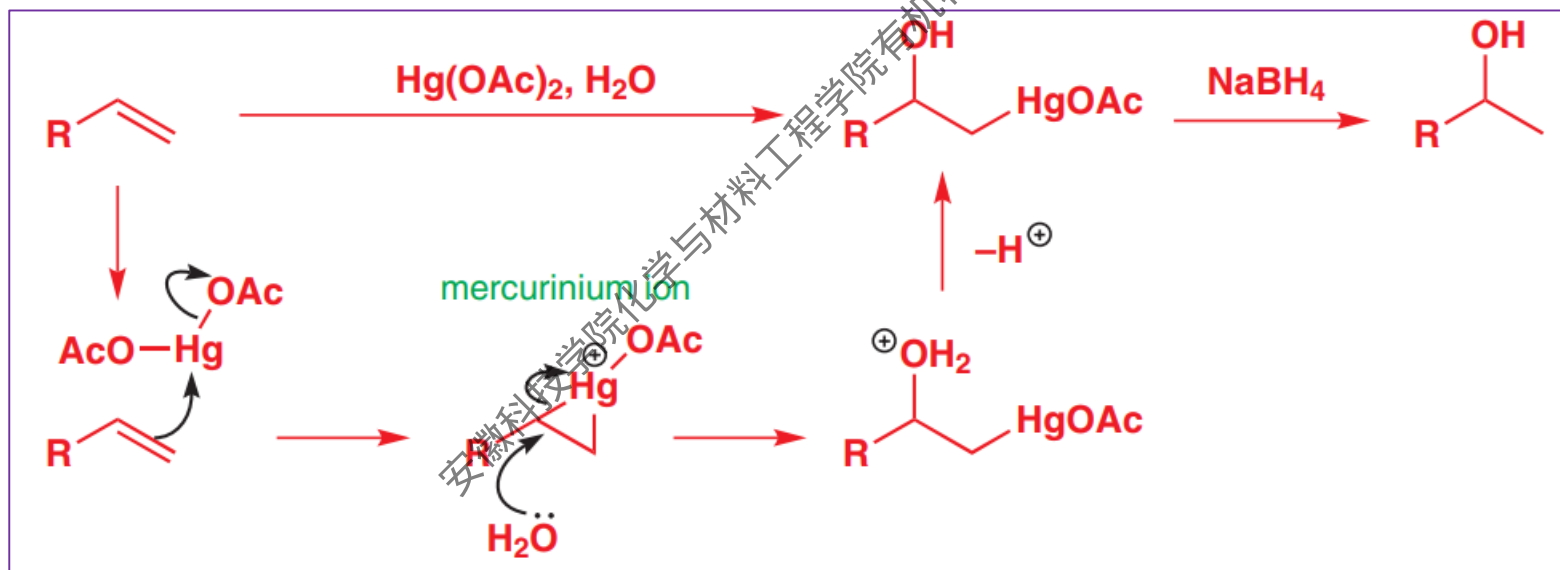
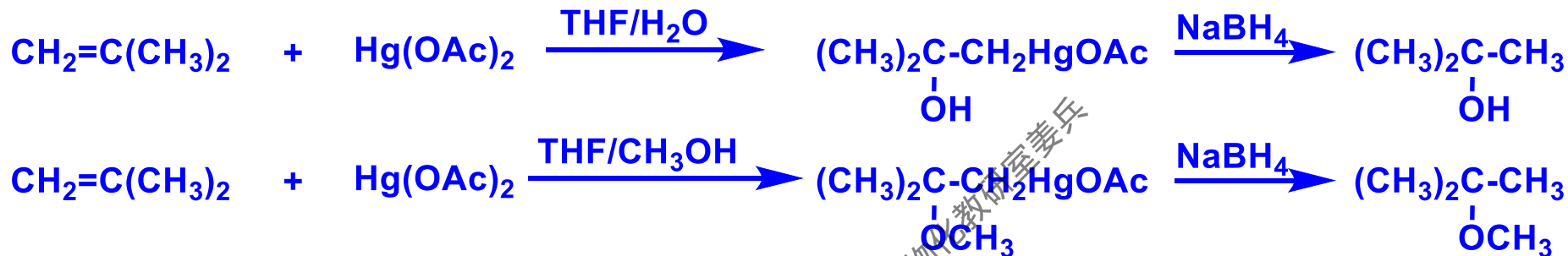


## 与硫酸加成（间接水合法制醇）



# 亲电加成反应—与水的加成

## (4) 羟汞化-脱汞反应



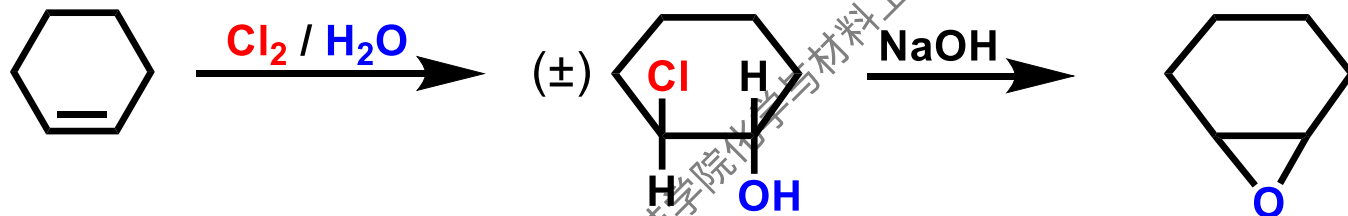
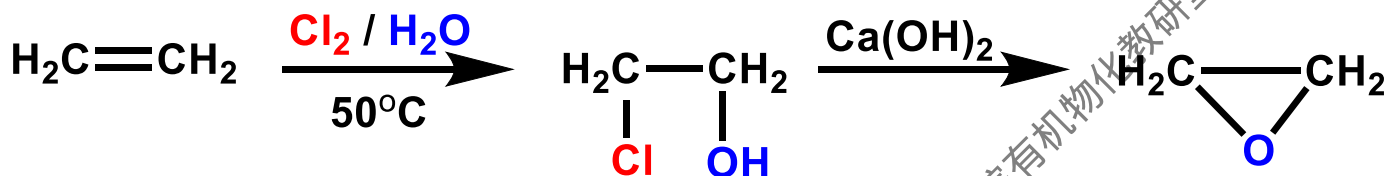
特点：反应速度快，条件温和，无重排，符合马氏规则，反式加成，产率高，适用于实验室制备醇。

# 亲电加成反应—与次卤酸的加成

## (5) 与次卤酸的加成

烯烃与溴或氯的水溶液 ( $X_2/H_2O$ ) 反应, 生成  $\beta$ -卤代醇。

应用: 同时引入卤素和羟基。



☆ 符合马氏规则

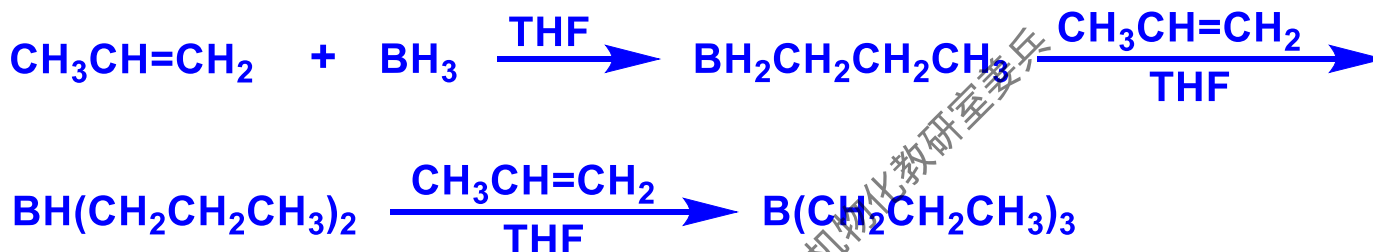
☆ 反式加成

➤ 思考:

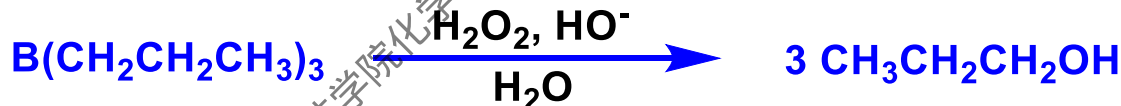


# 硼氢化反应

烯烃与硼烷加成反应生成烷基硼的反应称为烯烃的**硼氢化反应**。



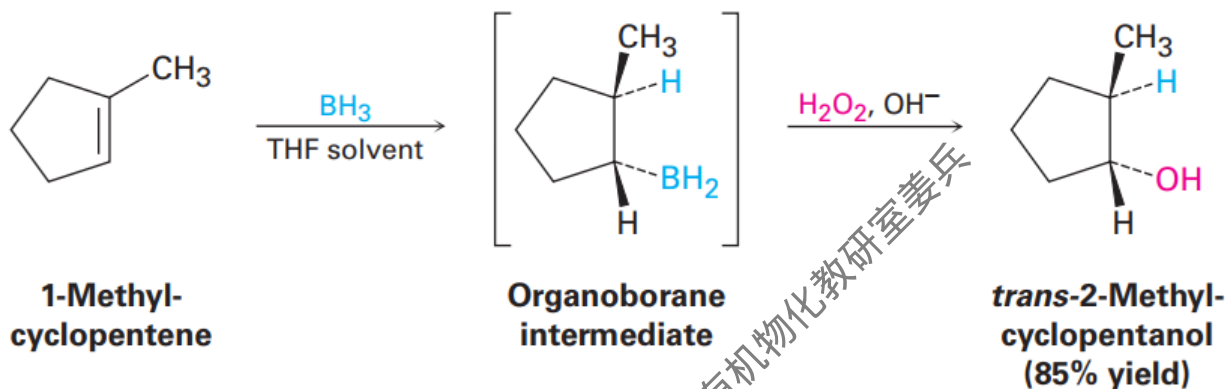
**烷基硼的氧化反应**：烷基硼在碱性条件下与过氧化氢作用，生成醇的反应。



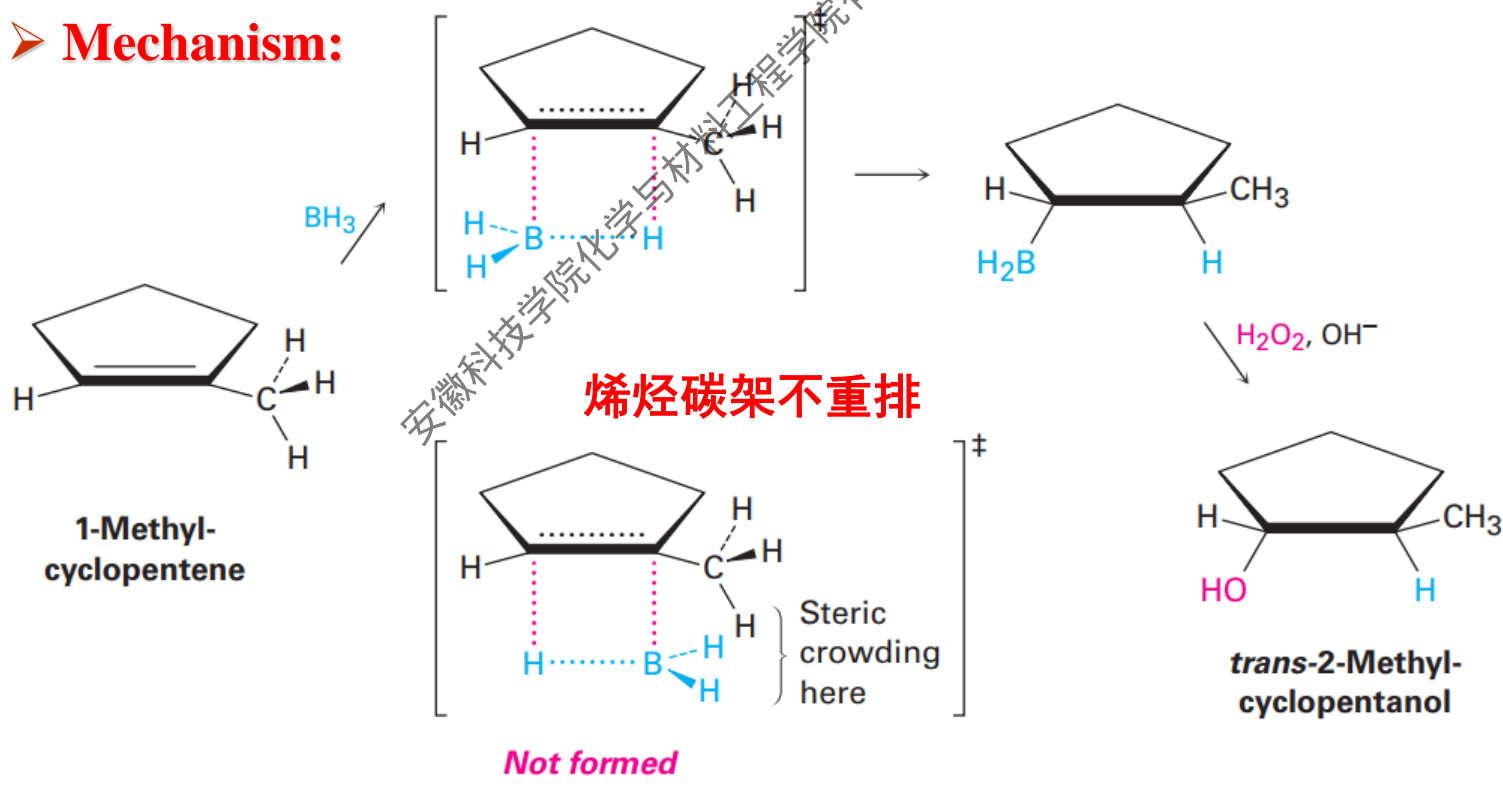
- ★ 硼的电负性2.0，氢的电负性2.1；
- ★ 硼烷体积较大，加成到烯烃含氢较多的碳原子上是合理的；
- ★ 硼是缺电子体，有空轨道，可以与烯烃形成络合物。

# 硼氢化反应

## ➤ 顺式加成 & 反马氏加成



### ➤ Mechanism:



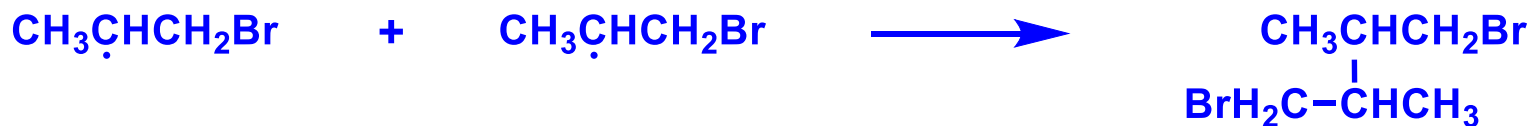
# 自由基加成反应—反马氏加成

**过氧化物效应：**在过氧化物存在时，当烯烃与HBr加成，得反马氏规则产物。



**注意：过氧化物只对HBr的加成有影响！**

## Termination Steps



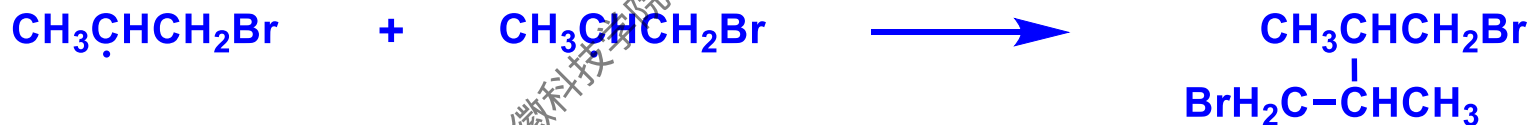
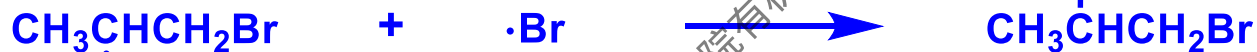


# 自由基加成反应—反马氏加成

## Propagation Steps (a repeating cycle)

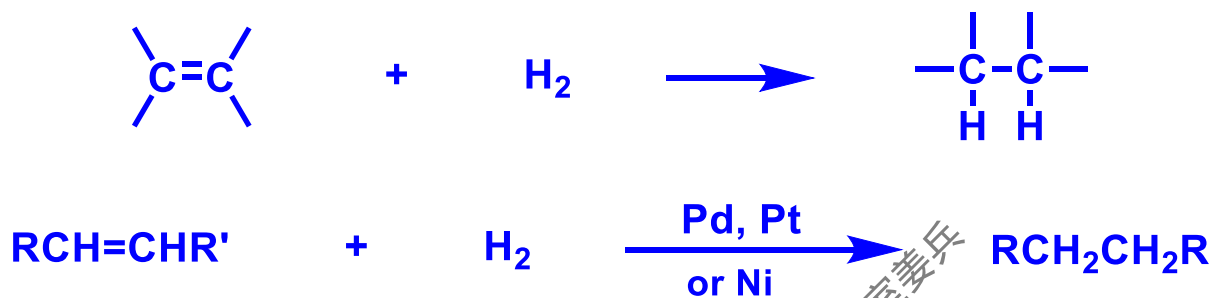


## Termination Steps

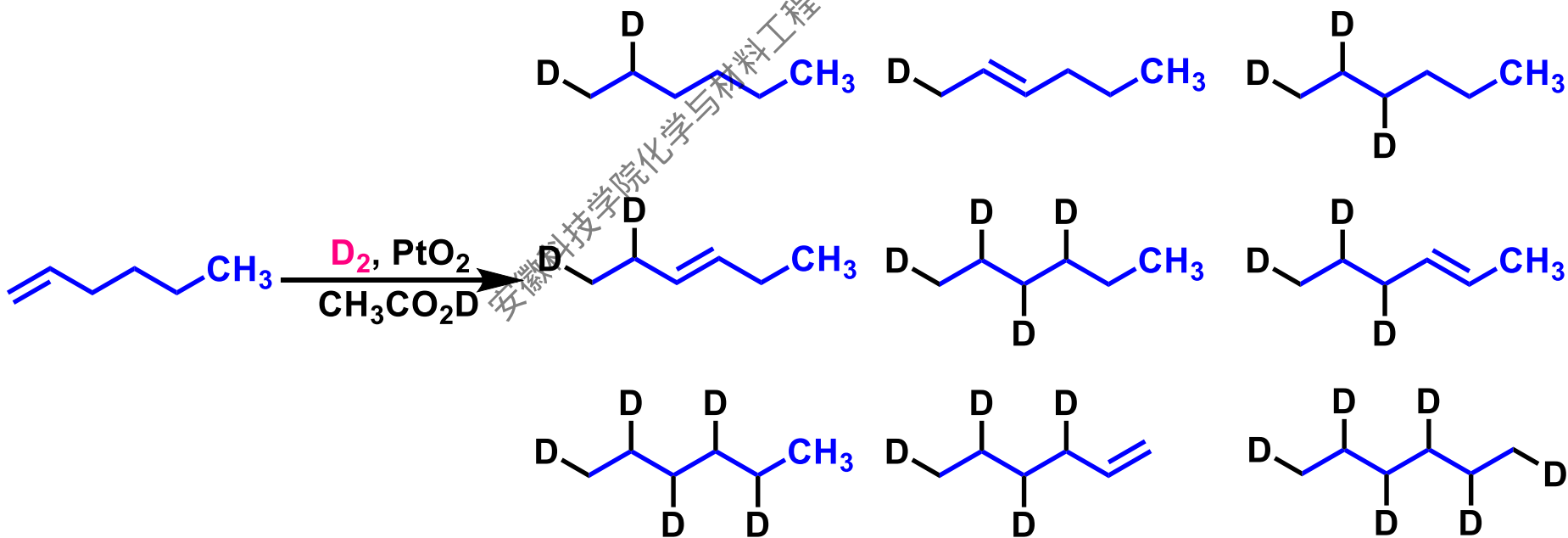


**应用：**制备伯溴代烷，通过伯溴代烷可以转化成一系列有机官能团化合物，如伯醇、醛、酸、伯胺、腈、格利雅试剂等，在有机合成中很重要。

# 催化氢化反应

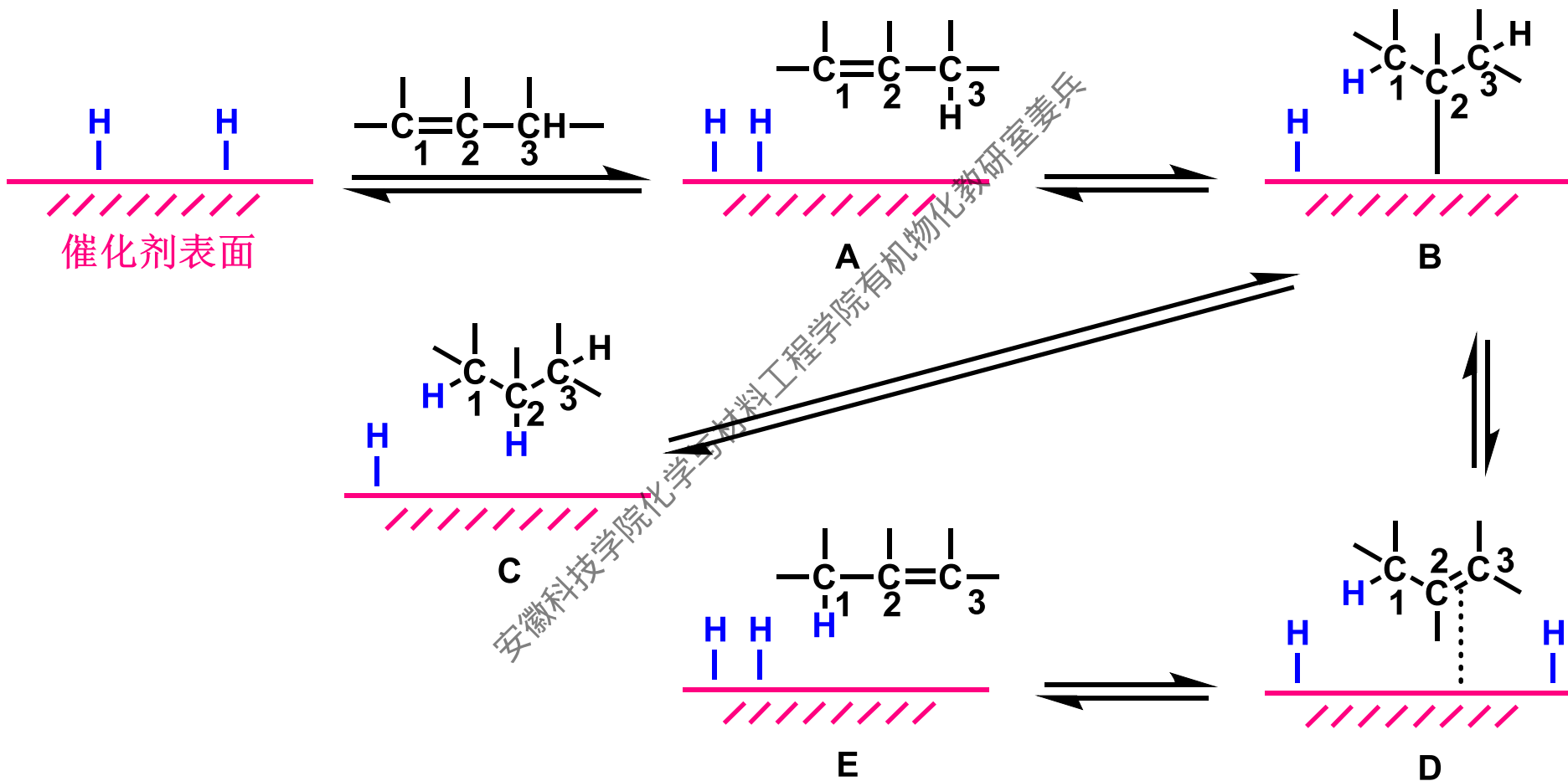


实验事实：催化氢化反应产物的分子中通常都是多于或者少于两个氘原子



# 催化氢化反应

## 催化氢化反应机理的示意图



★ 催化剂的作用是把反应物吸附在表面上，减弱 $\pi$ 键和 $\sigma$ 键，降低活化能。

# 催化氢化反应

催化加氢反应有如下**特点**：

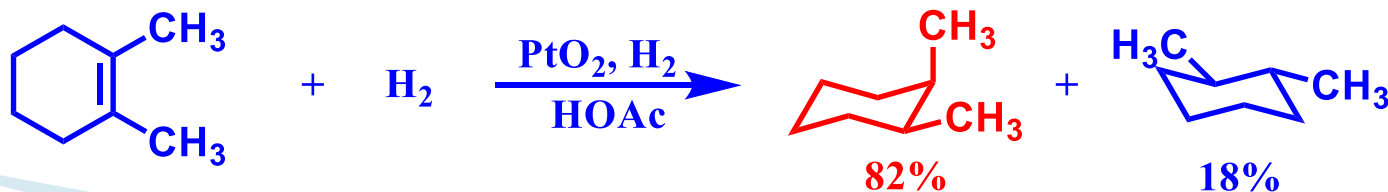
(1) **收率接近100%**，产物容易纯化（烯烃能定量吸收氢，用这个反应测定分子中双键的数目）。

(2) 加氢反应的**催化剂多数为过渡金属**，如钌、铑、铂、钯和镍，工业上常用多孔的骨架镍（又称Raney镍）为催化剂。

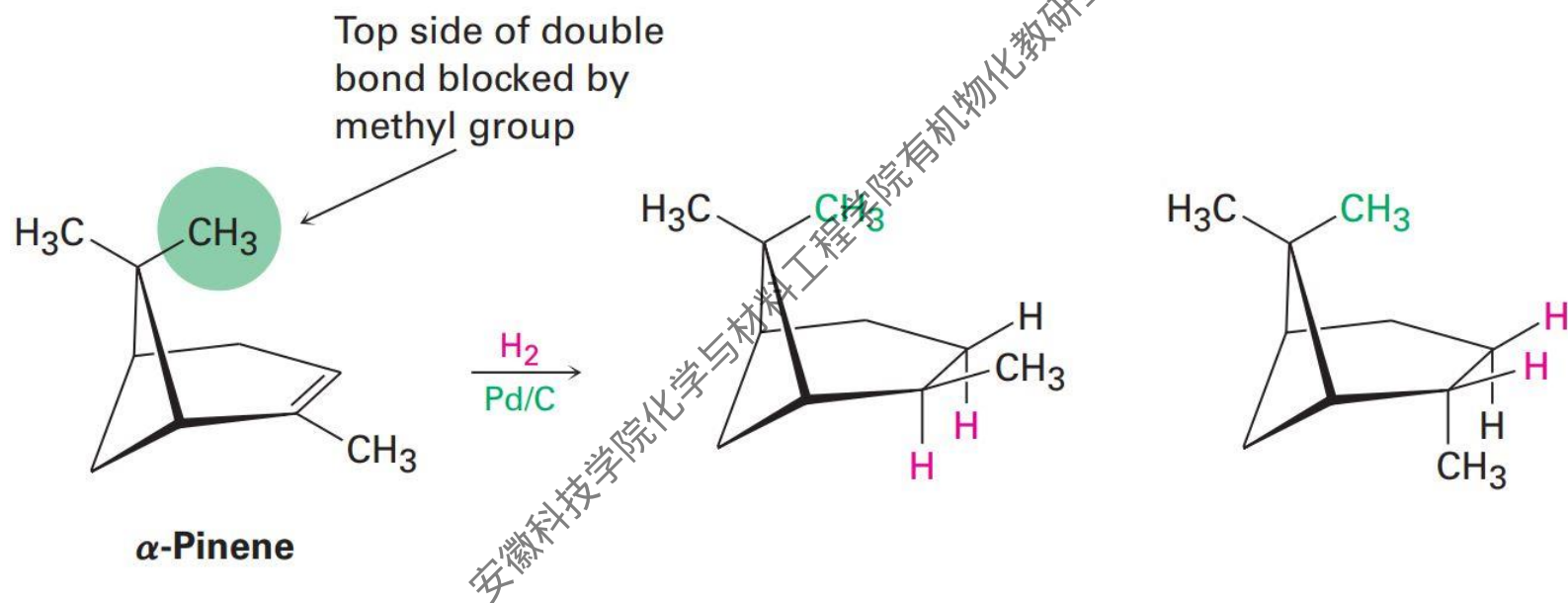
(3) 加氢反应难易与烯烃的结构有关。一般情况下，双键碳原子上**取代基越多，越不容易进行加氢反应**（**难以被催化剂吸附**）。



(4) **立体化学**：一般情况下，加氢反应产物以顺式产物为主，因此称**顺式加氢**。



思考:



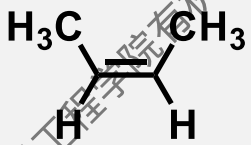
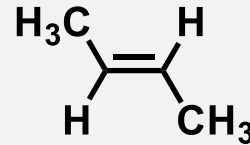
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

# 催化氢化反应

催化加氢反应有如下**特点**：

(5) 1mol 烯烃加氢反应生成烷烃是放热反应，反应放出的热称为**氢化热**。不同结构的烯烃氢化焓有差异，**氢化热越小，稳定性越大**。

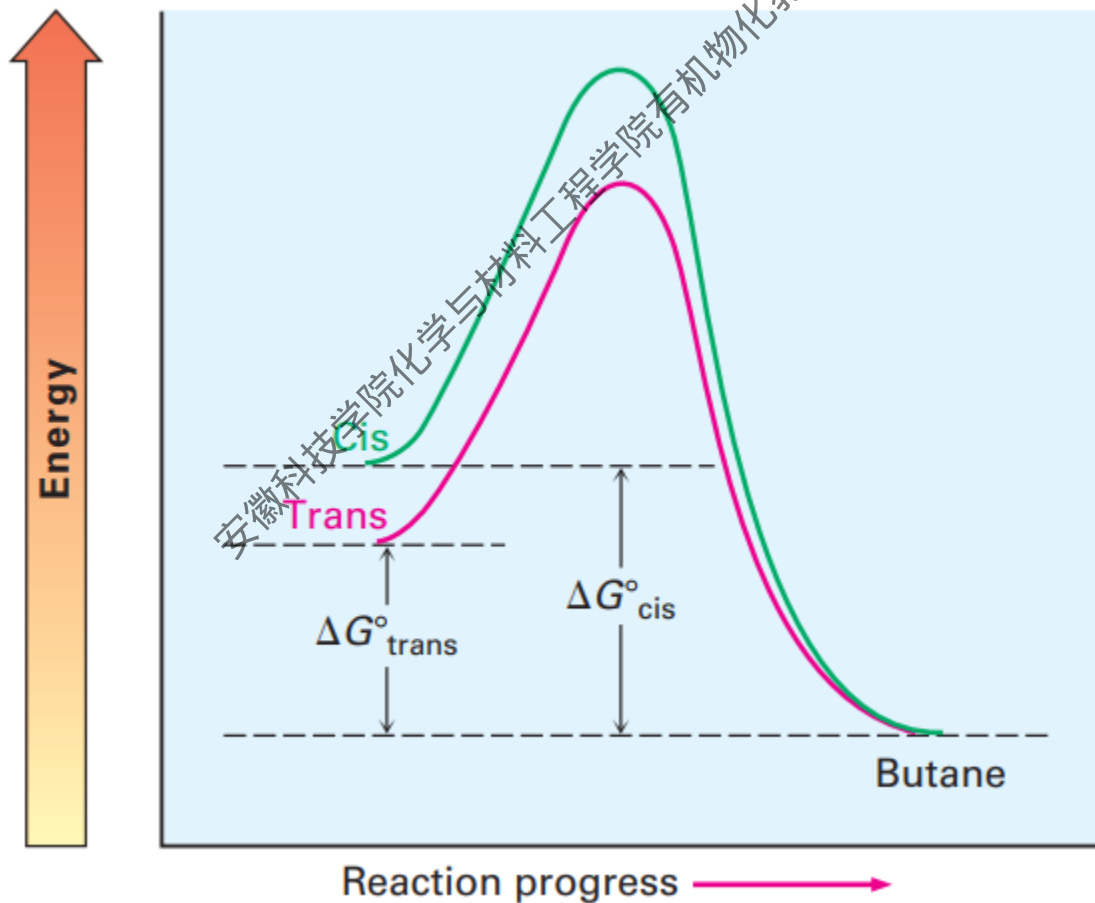
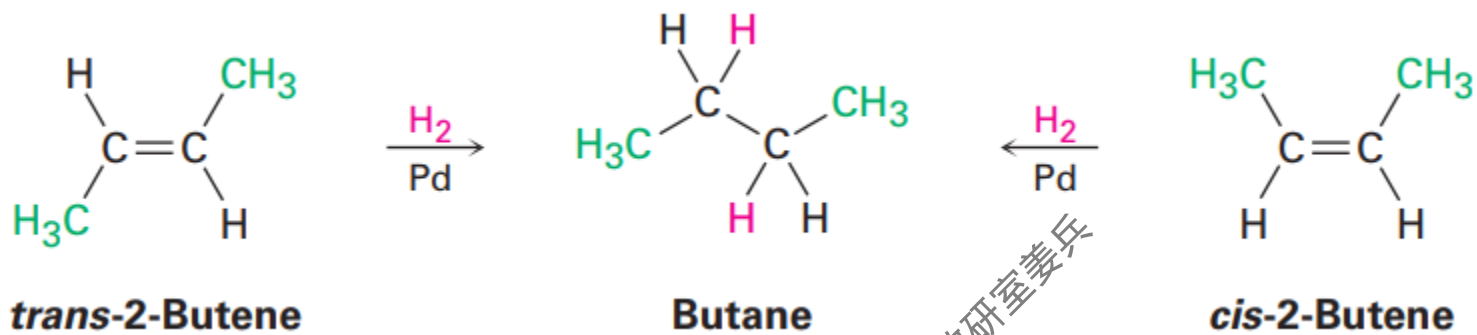
反应物	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$		
氢化热	126.6 kJ/mol	119.5 kJ/mol	115.3 kJ/mol

结论：(1) 反式异构体的稳定性较高；  
(2) 双键碳原子连接烷基数目越多，烯烃越稳定；

氢化热： $\text{CH}_2=\text{CH}_2 > \text{RCH}=\text{CH}_2 > \text{R}'\text{RC}=\text{CH}_2 > \text{RCH}=\text{CHR}'$  (顺式)  $> \text{RCH}=\text{CHR}'$  (反式)  $> \text{R}'\text{RC}=\text{CHR}'' > \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$

烯烃热力学稳定性： $\text{CH}_2=\text{CH}_2 < \text{RCH}=\text{CH}_2 < \text{R}'\text{RC}=\text{CH}_2 < \text{RCH}=\text{CHR}'$  (顺式)  $< \text{RCH}=\text{CHR}'$  (反式)  $< \text{R}'\text{RC}=\text{CHR}'' < \text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$

# 催化氢化反应

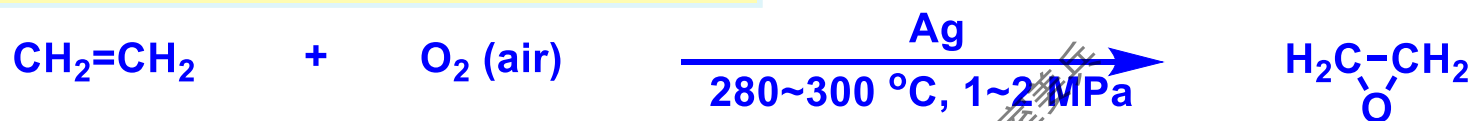


安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵

# 烯烃的化学性质—氧化反应

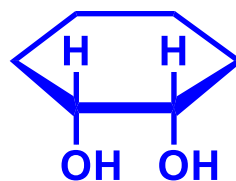
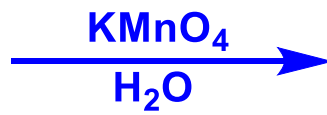
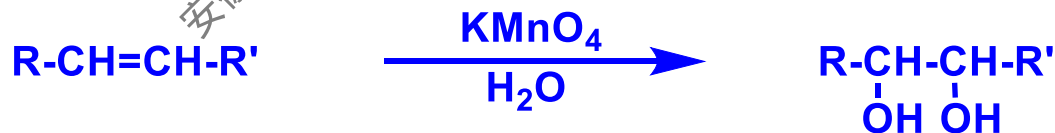
产物与反应条件、试剂种类有关。

## 1、催化氧化反应（了解）



## 2、KMnO<sub>4</sub>催化氧化反应：可用于烯烃鉴别

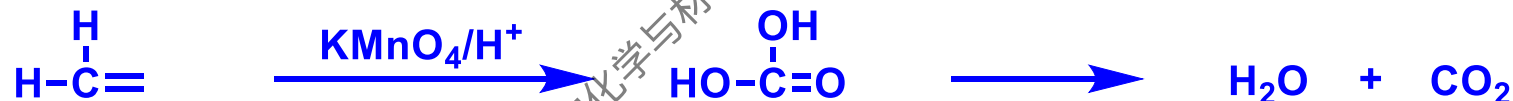
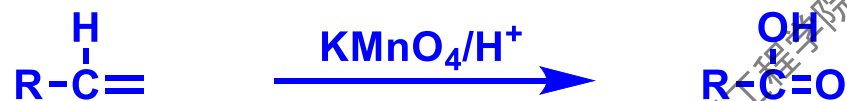
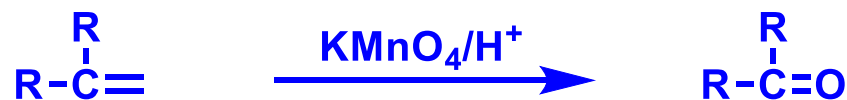
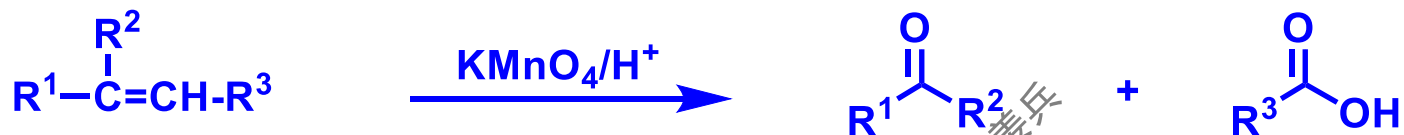
(1) 中、碱性条件下，稀、冷KMnO<sub>4</sub>溶液，生成顺式邻位二醇





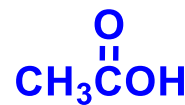
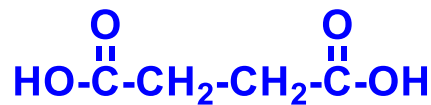
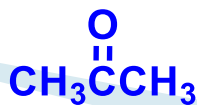
# 烯烃的化学性质—氧化反应

(2) 酸性条件下或加热， $\pi$ 、 $\sigma$ 键全部断裂产物为酸或酮



总结：烯烃结构不同，氧化产物也不同，此反应可用于推测原烯烃的结构。

例如：某烯烃经 $\text{KMnO}_4$ 氧化后得到如下产物，试推断该烯烃的结构。

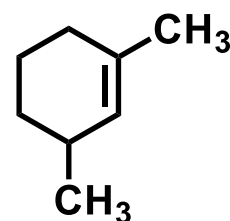
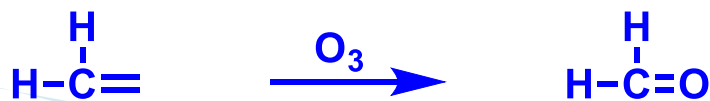
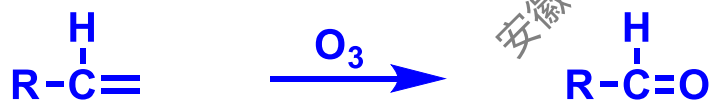
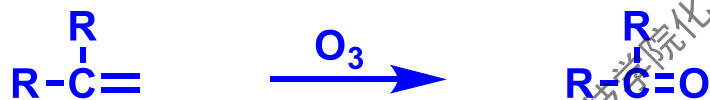
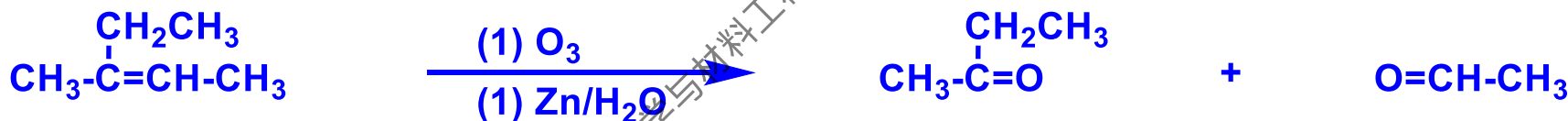
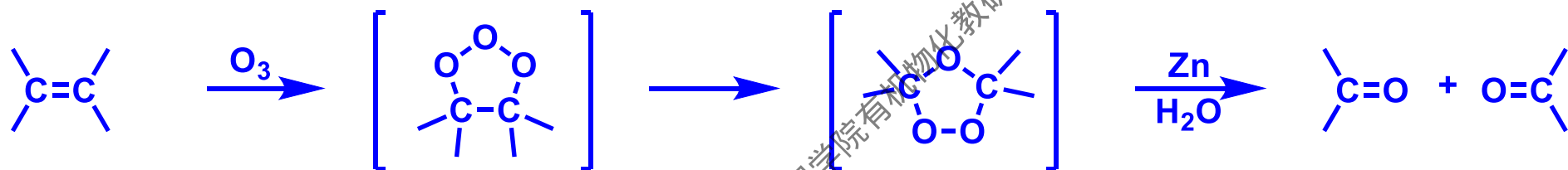


# 烯烃的化学性质—氧化反应

## 3、臭氧化和臭氧解（用Zn水解）

**臭氧化：**低温下，烯与O<sub>3</sub>反应，生成臭氧化物的反应。

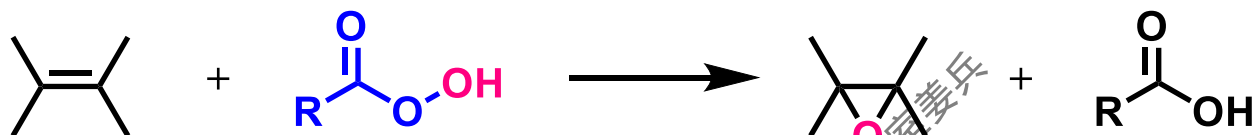
**臭氧解：**处理臭氧化物分解成醛或酮混合物的反应。



**应用：**根据生成醛和酮的结构，就可推断烯烃的结构。

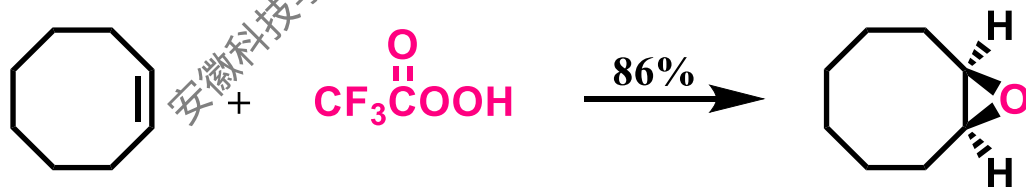
# 烯烃的化学性质—氧化反应

## 4、环氧化反应



这是制备环氧化物一种重要方法。

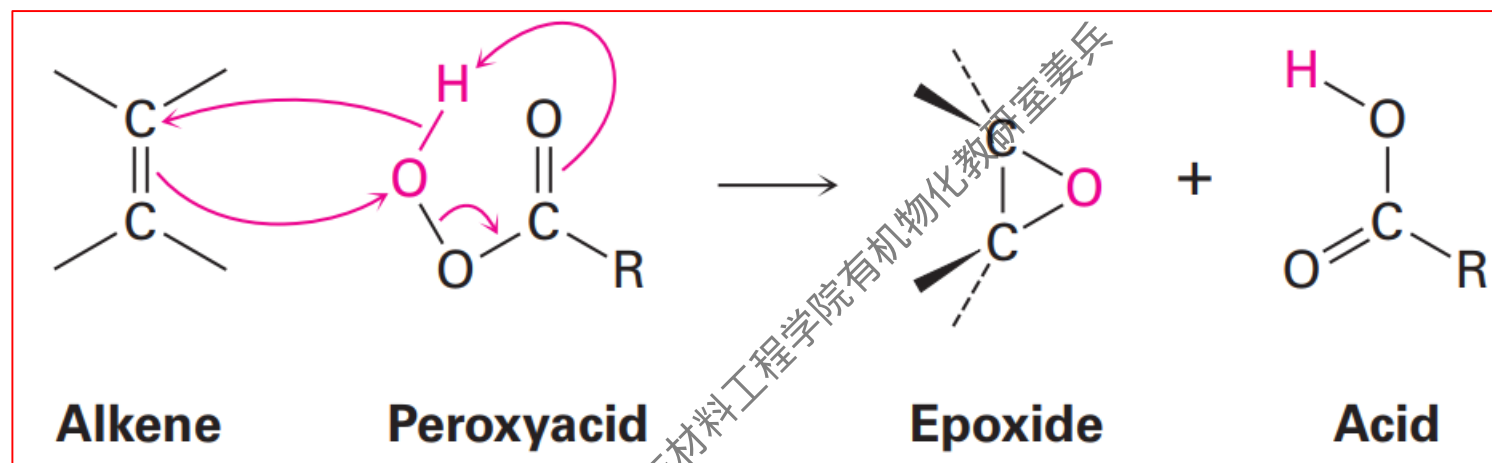
**特点：**有顺反异构体的烯烃用过氧酸氧化后，取代基的相对位置不变。



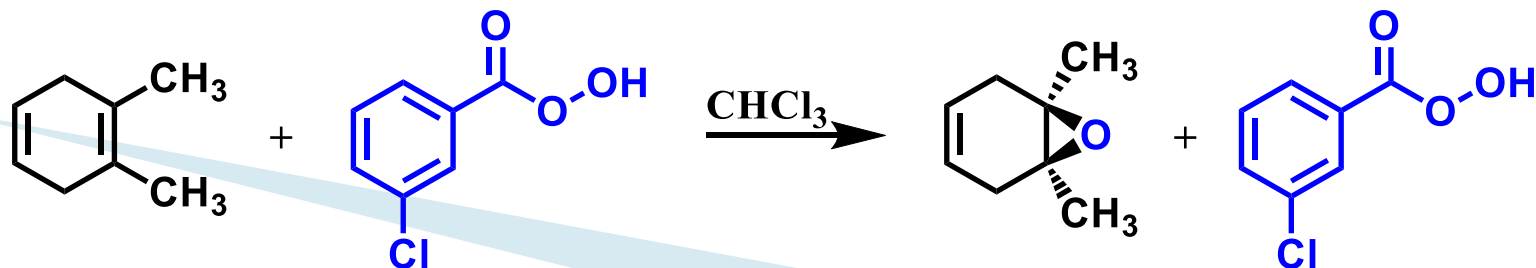
# 烯烃的化学性质—氧化反应

## 4、环氧化反应

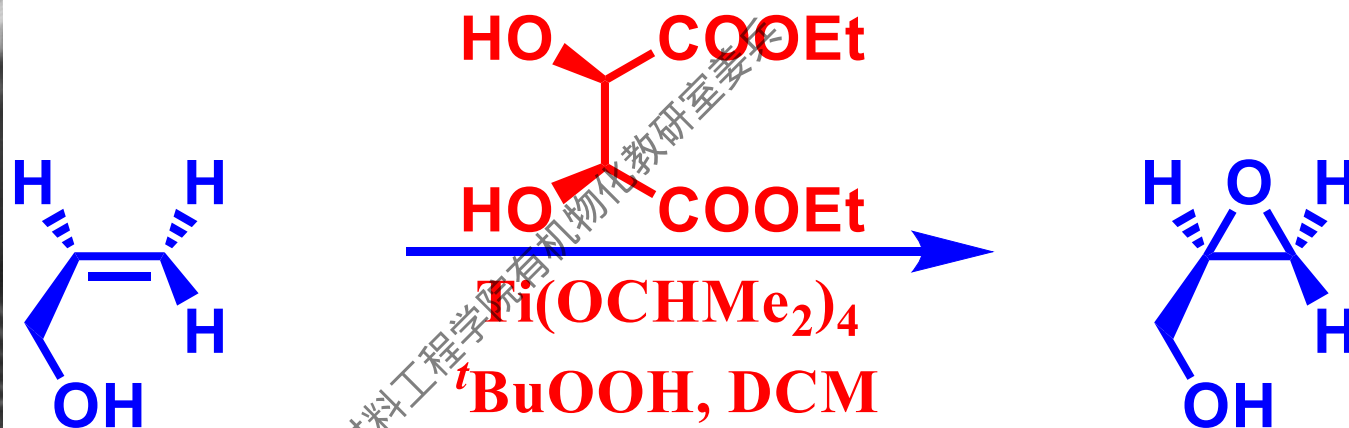
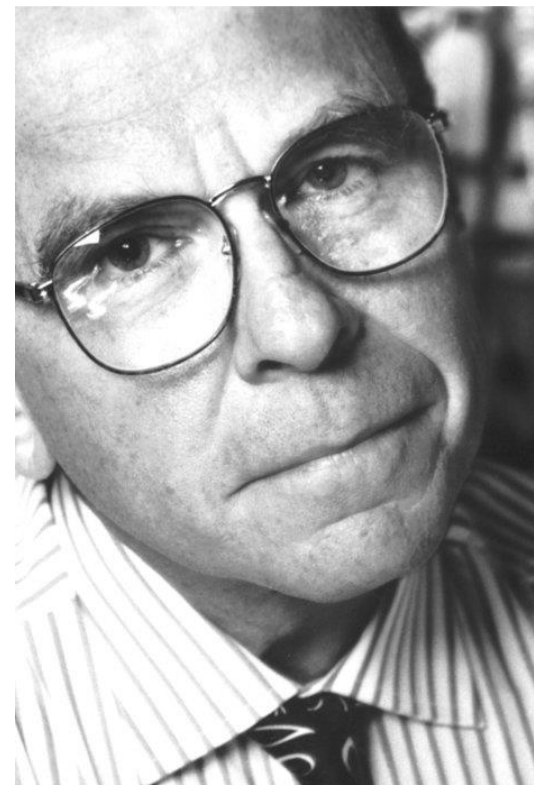
### ➤ Mechanism:



此反应是**协同顺式亲电加成**反应。双键碳原子连有**供电基**时，反应较易进行。



# 烯烃的化学性质—氧化反应



**K. Barry Sharpless**  
**The Nobel Prize in Chemistry 2001**

Sharpless, K. B 因烯烃的不对称环氧化获得 2001 诺贝尔化学奖的一半。

此题未设答案

先经臭氧化，再经 $\text{Zn}/\text{H}_2\text{O}$ 处理，生成丙酮与乙醛的烯烃为：

- A 2-戊烯
- B 2-甲基-2-丁烯
- C 2-甲基-1-丁烯
- D 3-甲基-1-丁烯

提交

例：某单烯烃的分子量为84，与酸性高锰酸钾反应得2-戊酮。

- (1) 推导该烯烃的结构式
- (2) 该烯烃在碱性高锰酸钾溶液中反应
- (3) 先与 $O_3$ 反应再与锌-盐酸溶液反应
- (4) 与溴化氢反应
- (5) 在过氧化物存在下与溴化氢反应
- (6) 与浓硫酸作用后再水解
- (7) 与溴的四氯化碳溶液反应
- (8) 以镍作催化剂与氢气反应的化学方程式。

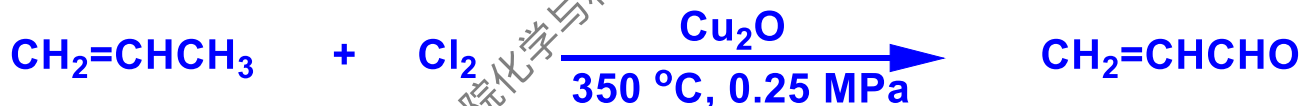
正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

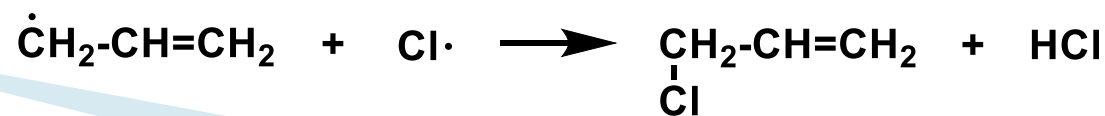
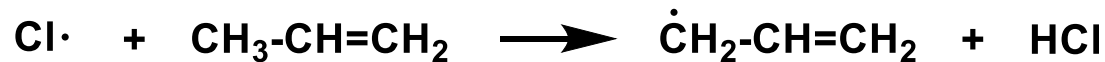
# 烯烃的化学性质

## 5、 $\alpha$ -氢的反应

与官能团直接相连的碳原子称为 $\alpha$ -碳原子， $\alpha$ -碳原子上的氢原子称为 $\alpha$ -氢原子。烯烃的 $\alpha$ -氢原子受双键影响，具特殊活泼性，易发生卤代（生成卤代烯烃）或被氧化（生成烯基醛或烯基酮）。



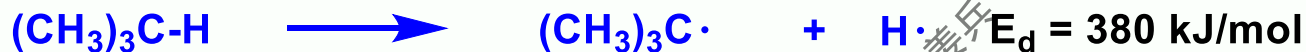
### ➤ 机理



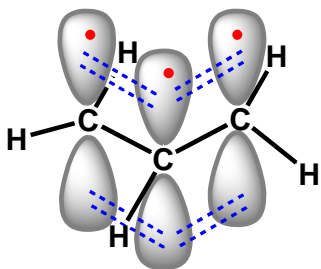
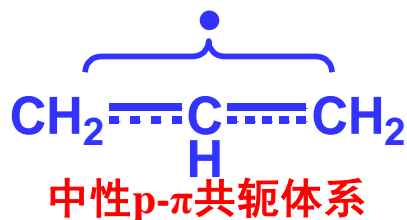


# 烯烃的化学性质

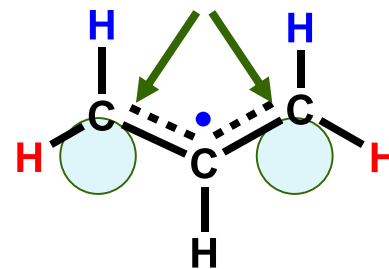
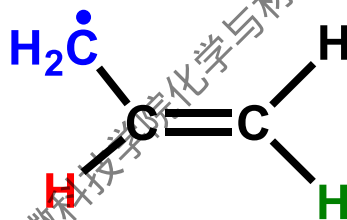
## 5、 $\alpha$ -氢的反应



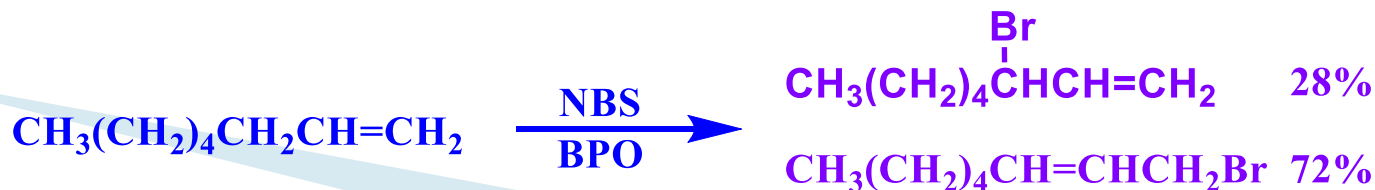
碳正离子稳定性：烯丙基、 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > +\text{CH}_3$



现代谱学方法证实烯丙基只有三种氢：



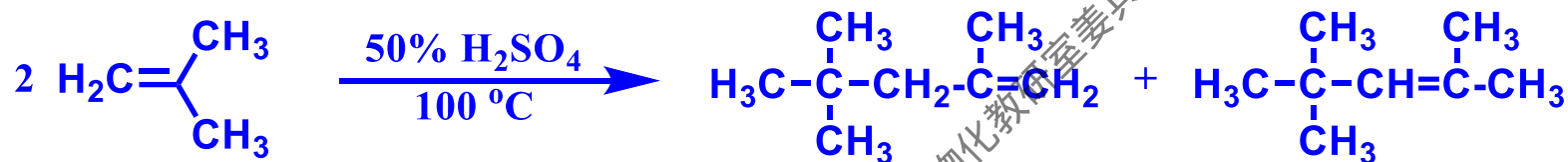
用**NBS**为溴化剂时，反应可在室温下顺利进行。



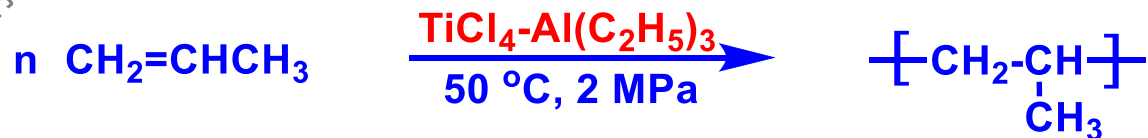
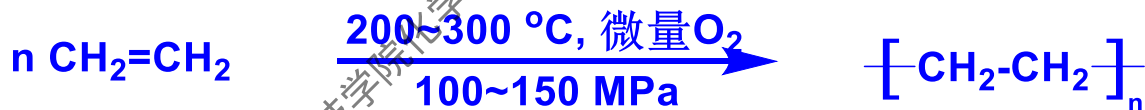
# 烯烃的化学性质

## 6、聚合反应

**低聚物：** 有少数分子聚合而成的聚合物



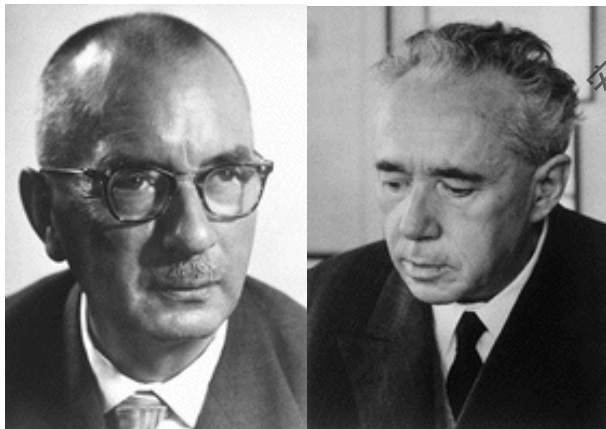
烯烃分子在催化剂、引发剂或光照下， $\pi$ 键断裂，进行自身相互加成，生成分子量较大的化合物，称为**聚合反应**。如：



Ziegler-Natta

The Nobel Prize in Chemistry 1963

*"for their discoveries in the field of the chemistry and technology of high polymers".*



# 烯烃的化学性质

## 6、聚合反应

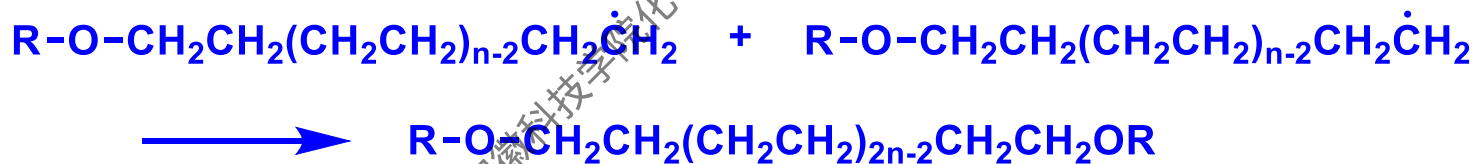
### 链引发



### 链增长



### 链终止



# 炔烃的化学性质

主要反应部位



连在电负性较强的原子上的氢易离解，具有一定的酸性。⇒炔化物

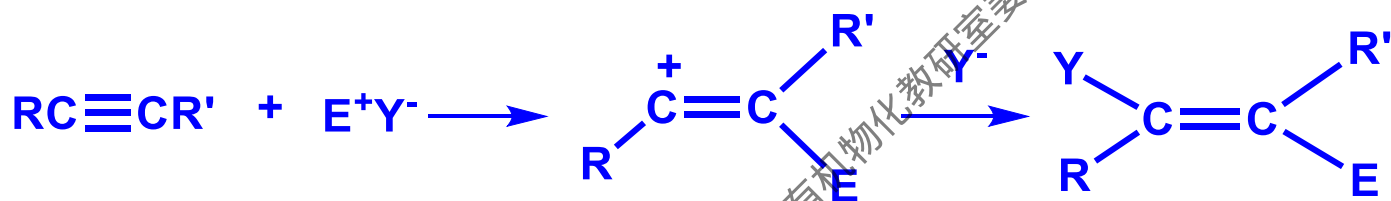
碳碳 $\pi$ 键相互垂直（电子云密度大，易发生亲电反应）  
⇒加成、氧化、聚合

# 亲电加成反应—与卤素的加成

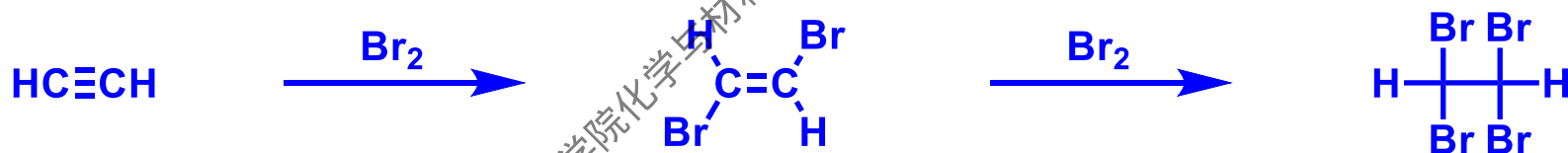
炔键的亲电加成在反应机理上与烯烃的亲电加成相似

第一步：亲电试剂与不饱和键作用生成碳正离子；

第二步：碳正离子与亲核试剂结合生成产物。



生成的烯烃可继续发生加成反应：

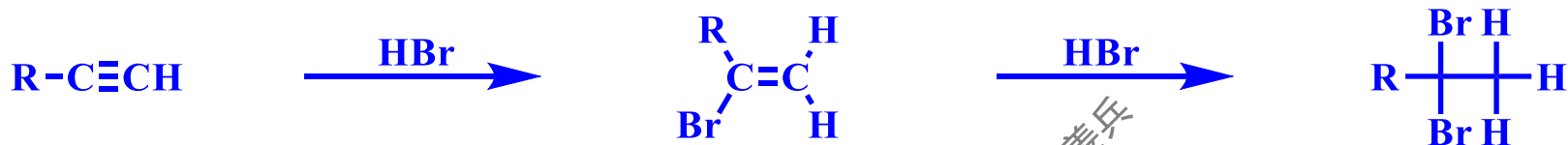


碳sp杂化轨道的电负性大于碳sp<sup>2</sup>杂化轨道的电负性，所以炔中π电子控制较牢。

反应活性：F<sub>2</sub> > Cl<sub>2</sub> > Br<sub>2</sub>；炔烃 < 烯烃

# 亲电加成反应—与卤化氢的加成

## ★ 遵从马氏规则



## ★ 反式加成



注意：加成反应可以停留在只加1 mol氢卤酸的阶段。（由于卤素具有一定的拉电子作用）

## ★ 自由基加成反应

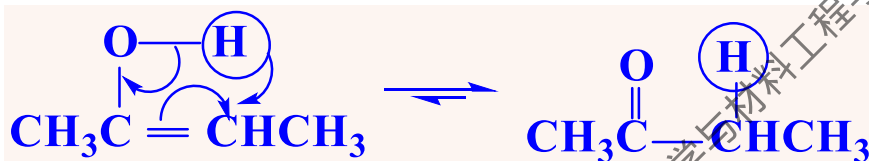


与溴化氢既能发生亲电加成，又能发生自由基加成。

思考：不同类型的炔烃与氢卤酸加成的速度大小次序？

# 亲电加成反应—与水的加成

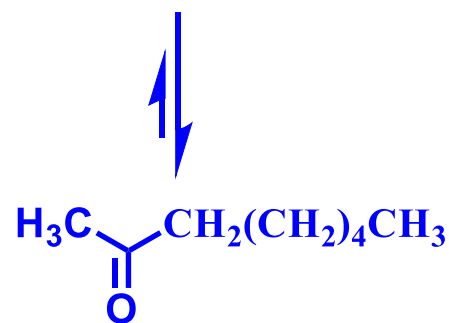
先加水，再互变异构。乙炔生成乙醛，其余的炔都生成酮。



烯醇式（不稳定）

酮式（稳定）

**互变异构体**：分子中因某一原子的位置转移而产生的官能团异构体。



反应特点：

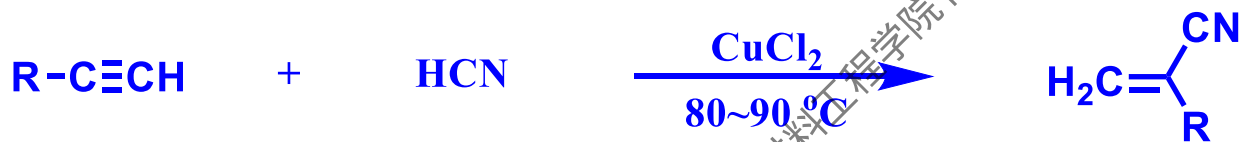
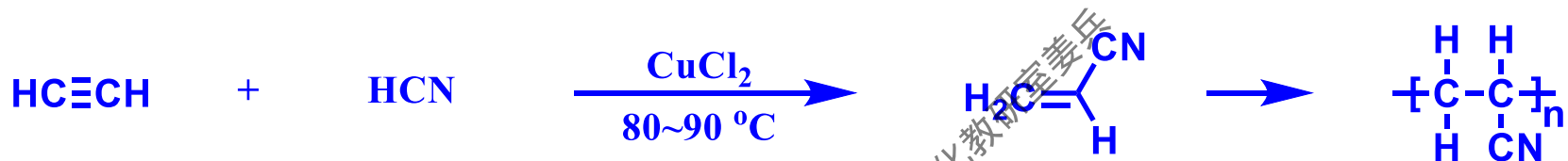
☆  $\text{Hg}^{2+}$ 催化，酸性；符合**马氏规则**。

☆ 乙炔⇒**乙醛**；末端炔烃⇒**甲基酮**；非末端炔烃⇒**两种酮的混合物**。

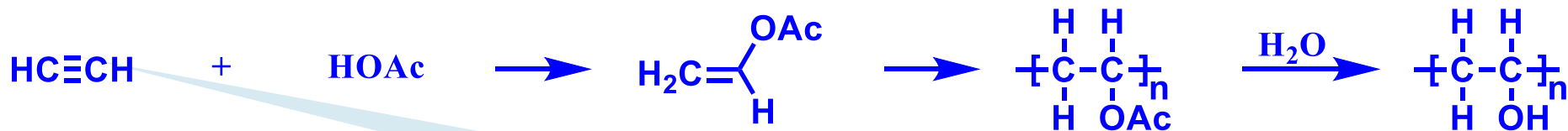
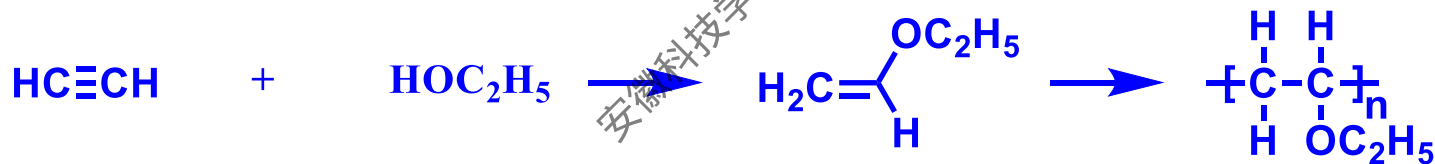
# 亲核加成反应

炔烃的亲核加成：亲核试剂进攻炔烃的不饱和键而引起的加成反应

常用的亲核试剂有：ROH (RO<sup>-</sup>)、HCN (-CN)、RCOOH (RCOO<sup>-</sup>)

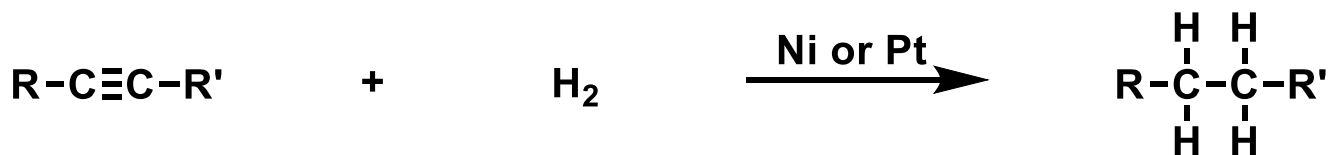


炔烃亲核加成的区域选择性：优先生成稳定的碳负离子。



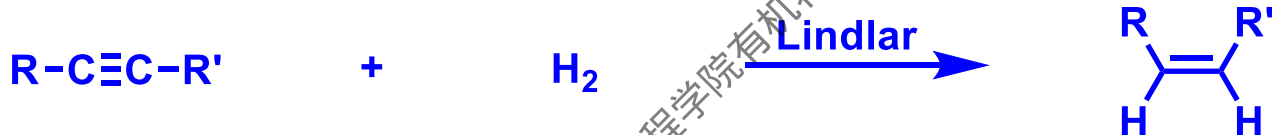


# 催化氢化反应



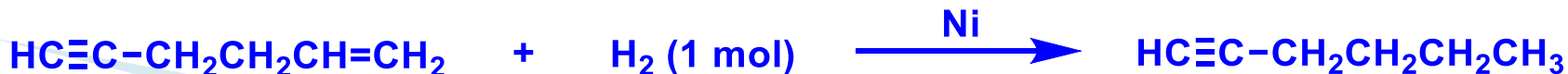
## ★ Lindlar还原：顺式加氢

用喹啉或醋酸铅部分毒化的Pd/CaCO<sub>3</sub>一般称为**Lindlar催化剂**。



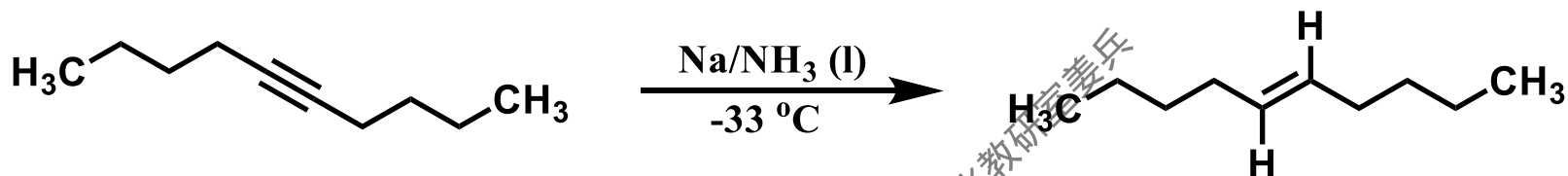
**Lindlar催化剂可以使炔停留在烯上**

## ★ 烯烃比炔烃更易氢化

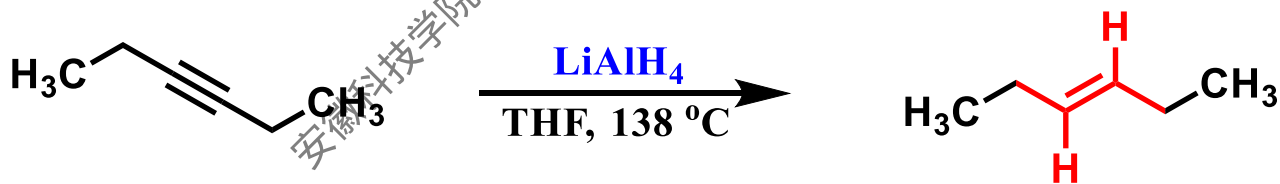


# 催化氢化反应

## ★ 碱金属-液氨还原内炔成反式烯烃

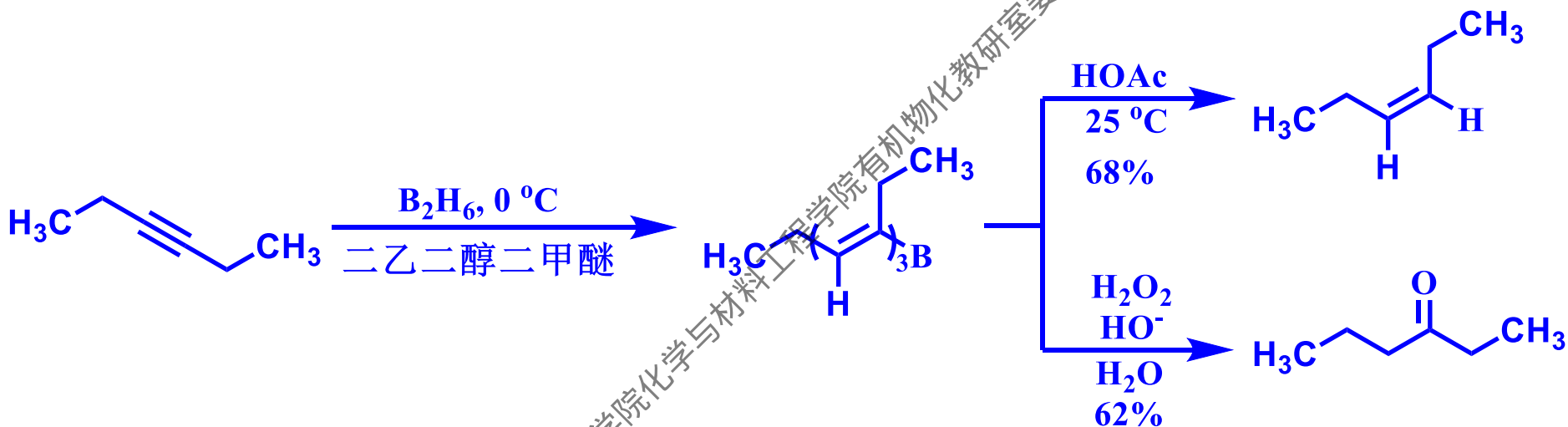


炔烃也可以用氢化铝锂还原为烯烃，三键在碳链中间的炔烃生成反式烯烃。



# 硼氢化反应

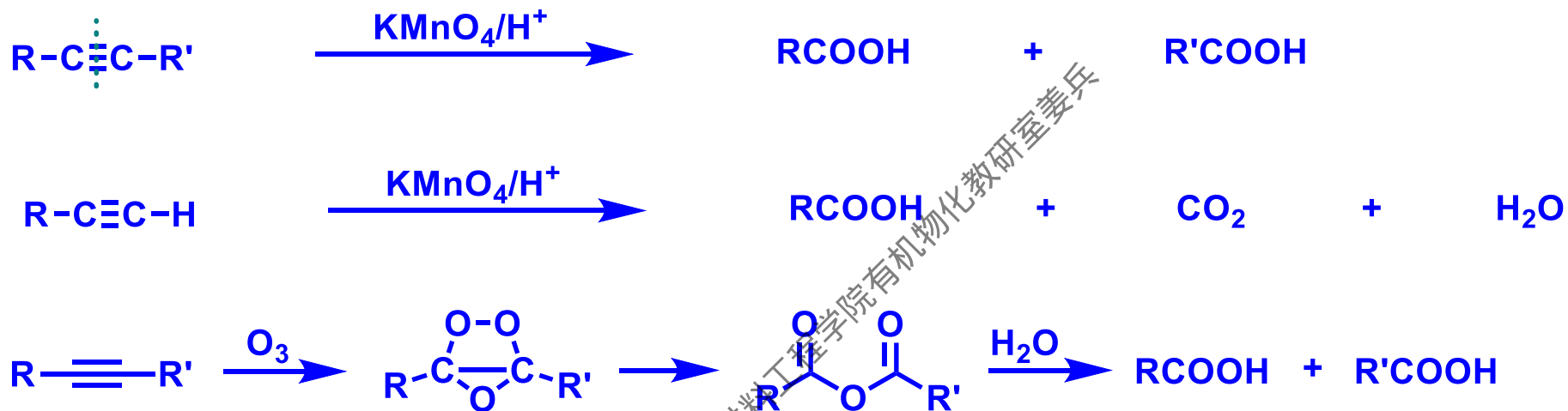
① 与烯烃相似，三键能与硼烷进行硼氢化反应，若将烯基硼用酸（乙酸）处理，得到**顺式烯烃**。



② 三烯基硼在碱性水溶液中用过氧化氢处理得到**酮和醛（末端炔）**。

# 氧化反应和聚合反应

## ★ 氧化反应



## ★ 聚合反应

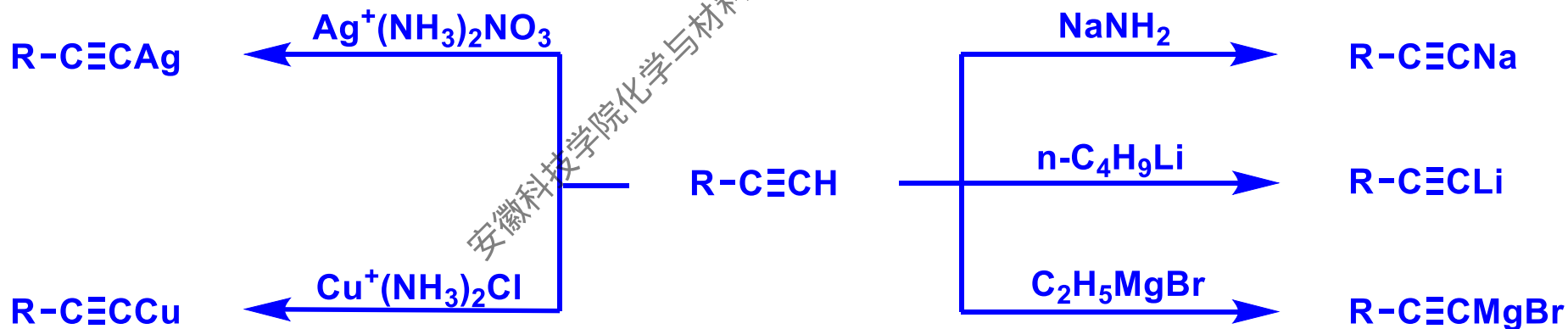


# 炔的酸性和金属炔化物

碳氢键的断裂也可以看作是一种酸性电离，所以将炔称为**含碳酸**。



	烷烃(乙烷)	烯烃(乙烯)	氨	末端炔烃(乙炔)	乙醇	水
pKa	~50	~40	35	25	16	15.7

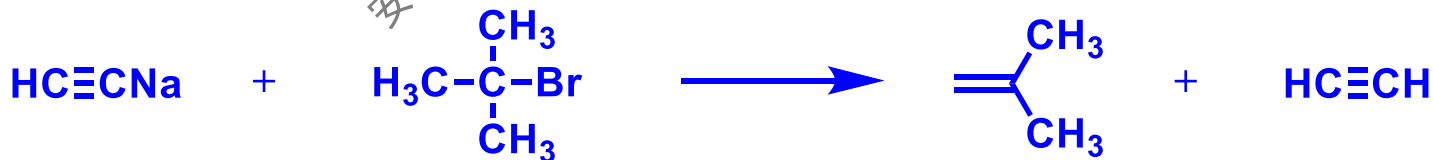
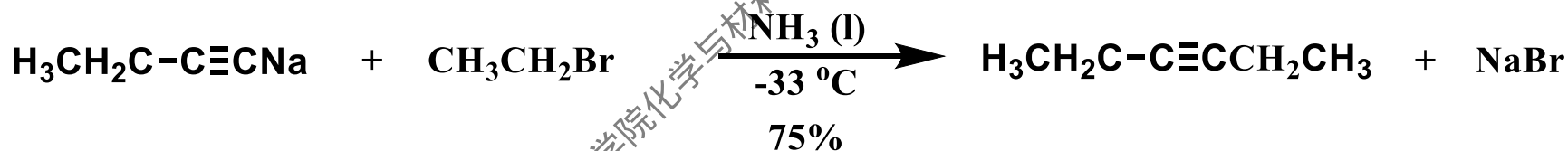
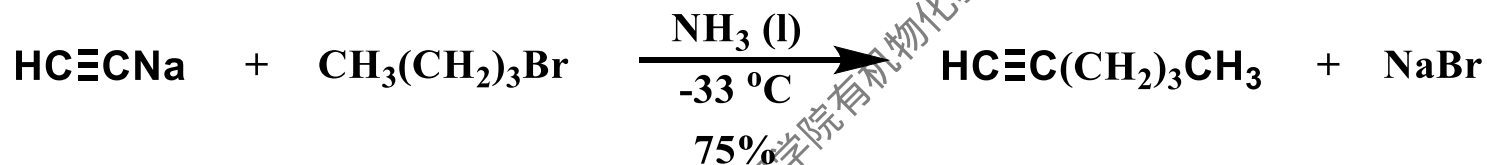


末端炔均可发生上述反应，若炔键在中间则无上述反应，因此可用上述两个反应鉴别末端炔及非末端炔。

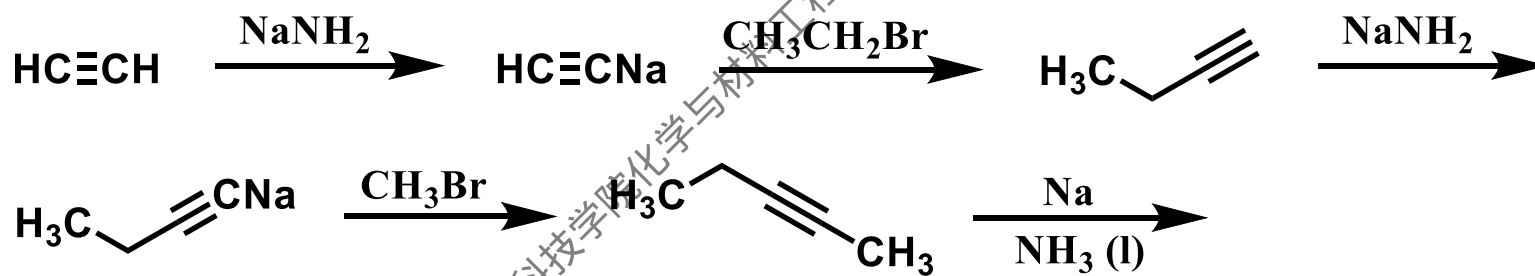
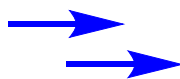
干燥的炔银、炔铜受热及震动易爆炸，试验后应加稀硝酸分解。

# 炔的酸性和金属炔化物

## 金属炔化物的亲核取代反应



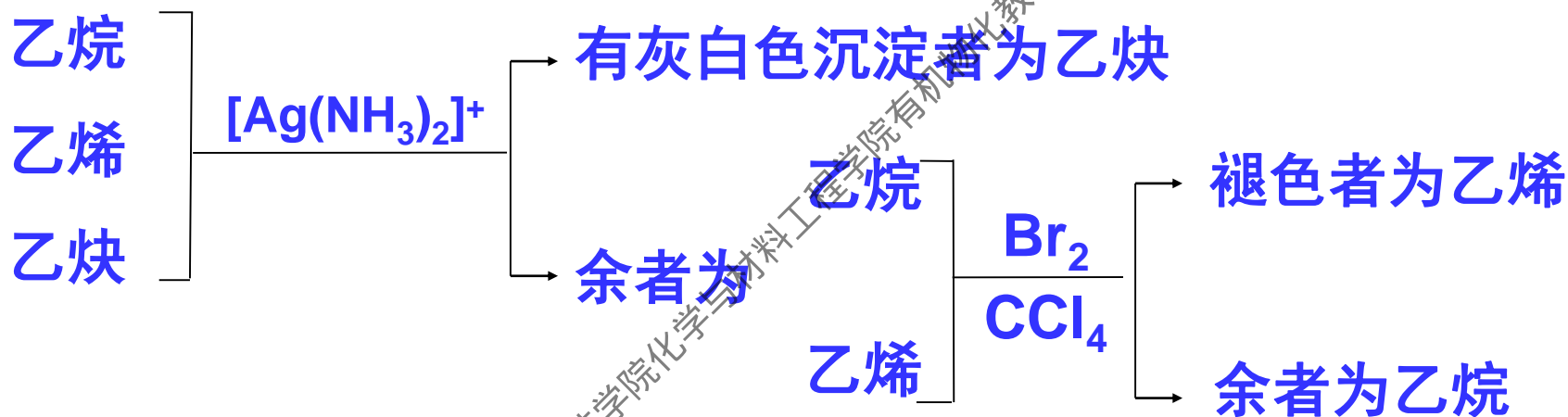
# 合成题



正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

思考题：如何用化学方法区分乙烷、乙烯和乙炔？



安徽科技学院化学与材料工程学院有机化学教研室姜兵

正常使用主观题需2.0以上版本雨课堂

作答

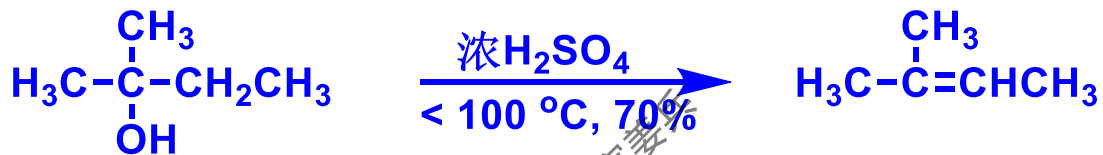


# 第六节 烯烃和炔烃的工业来源和制法

## 烯烃的制备方法

烯烃

醇脱水



卤代烃脱卤化氢



Heck反应



**Richard F. Heck**  
**The Nobel Prize in Chemistry 2010**

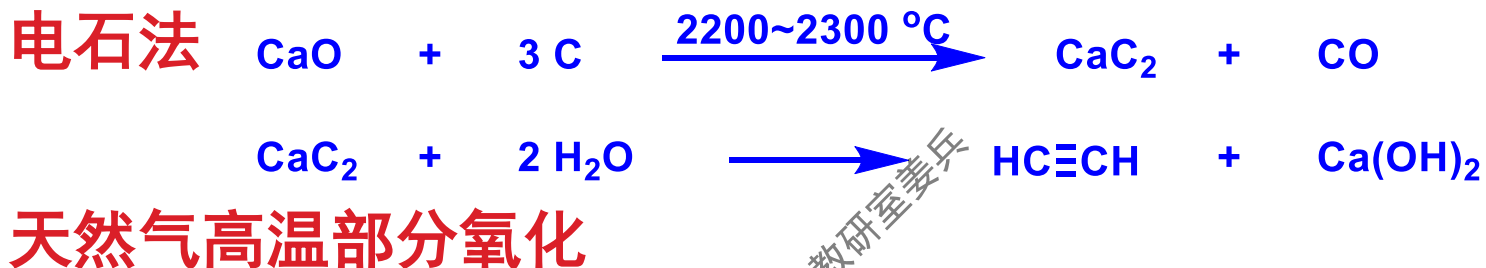
"for palladium-catalyzed cross couplings  
in organic synthesis."



# 第六节 烯烃和炔烃的工业来源和制法

## 乙炔的工业生产

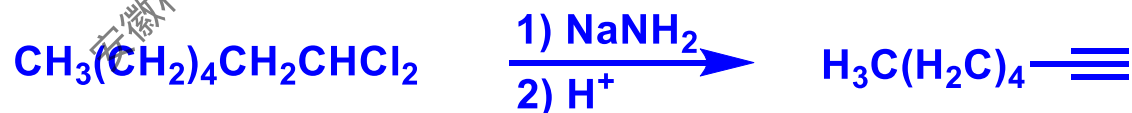
乙炔



## 炔烃的制备方法

炔烃

**二氯代烷脱卤化氢**



**末端炔的烷基化**

