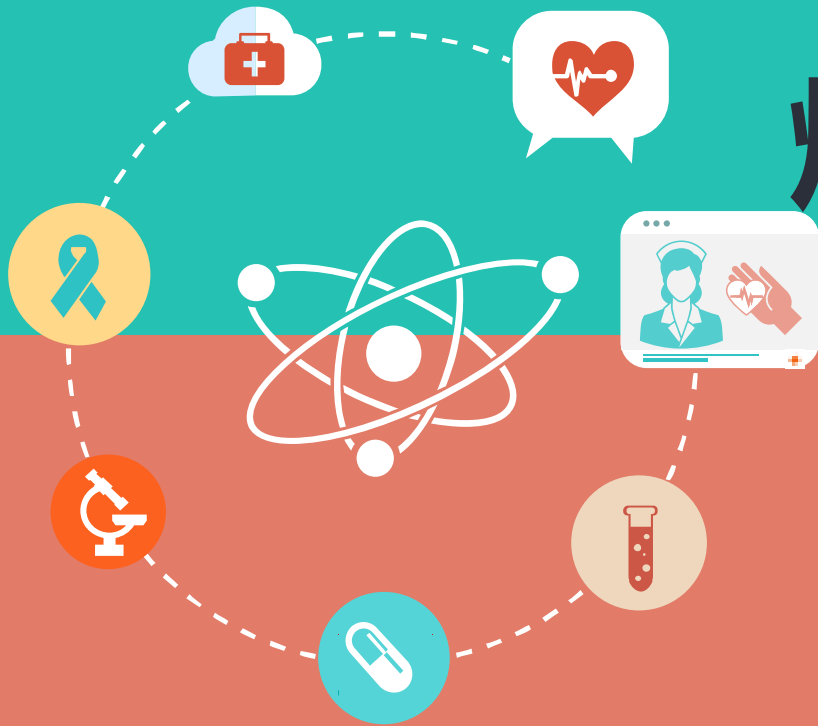


第四章

烯烃、炔烃、二烯烃

主讲人：张玉军



目录



第一节 烯烃



第二节 炔烃



第三节 二烯烃

学习目标

掌握

烯烃、炔烃和二烯烃的结构、命名；共轭效应；烯烃、炔烃和二烯烃重要的化学性质，如烯烃的亲电加成反应，氧化反应、 α -氢的卤代反应，自由基加成；末端炔烃的酸性、炔烃的加成反应；共轭二烯烃的加成反应。

熟悉

碳正离子的相对稳定性顺序和反应活性；亲电加成反应的反应机理，马氏规则；炔烃的氧化；二烯烃的分类；二烯烃的1,2-加成和1,4-加成的反应机理。

了解

烯烃的物理性质及催化加氢、自由基加成、 α -氢的卤代反应的机理。

第一节 烯烃



一、结构



二、异构现象



三、命名



四、物理性质



五、化学性质



一、结构

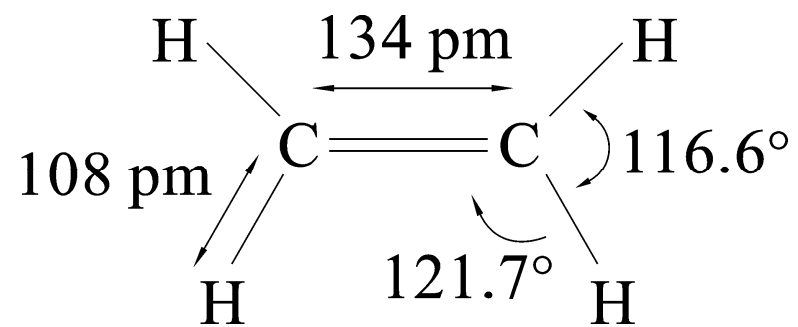
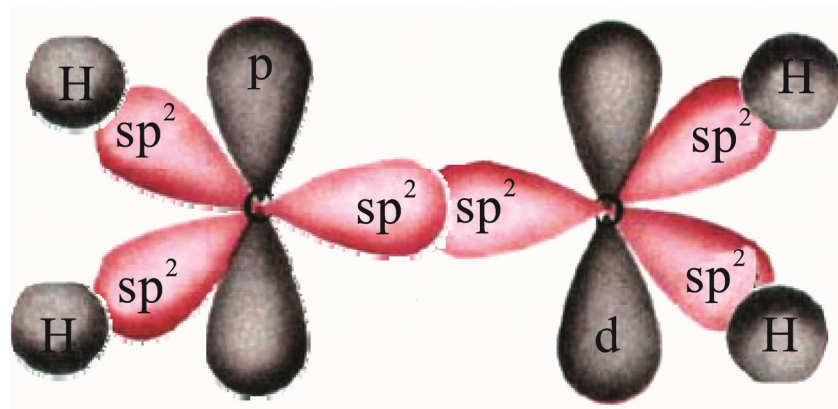
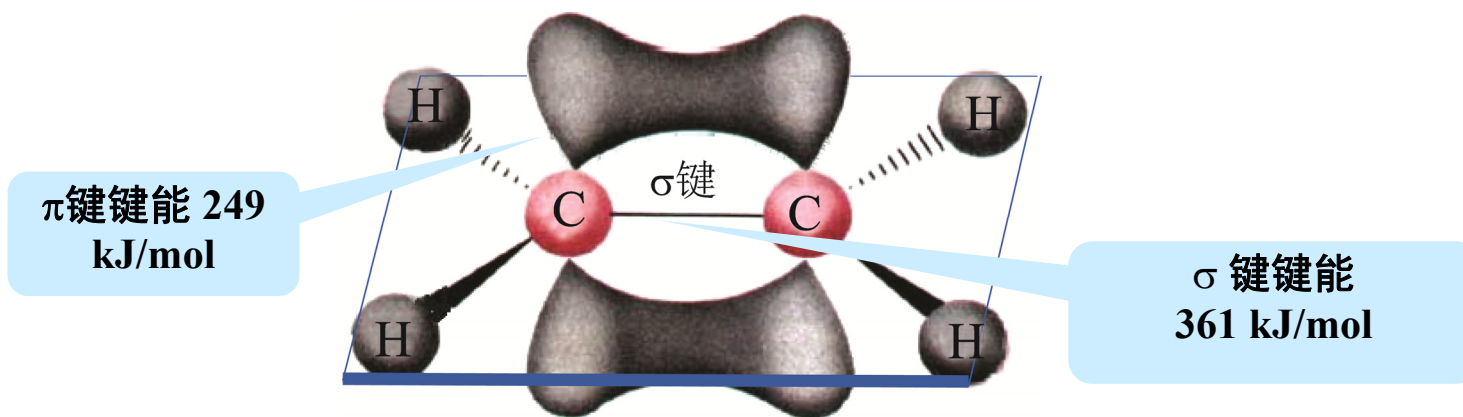


图4-1 乙烯的键长和键角

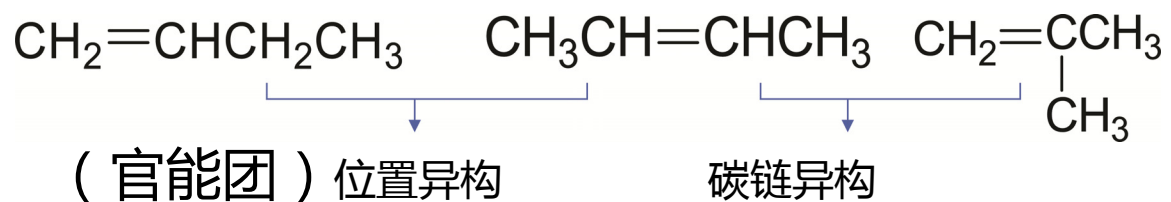


头碰头重叠形成C—C σ 键

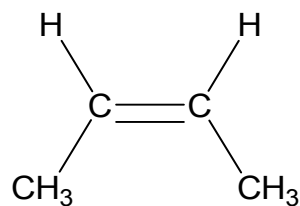


二、异构现象

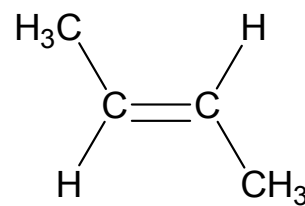
(一) 构造异构



(二) 顺反异构

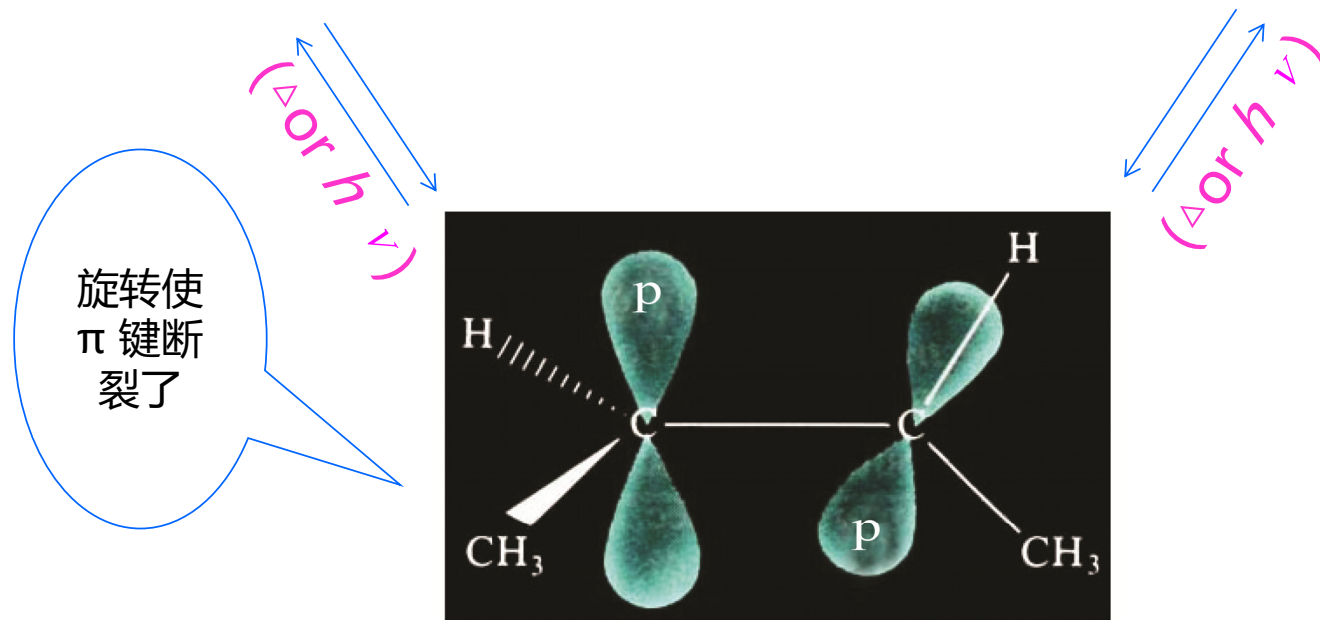
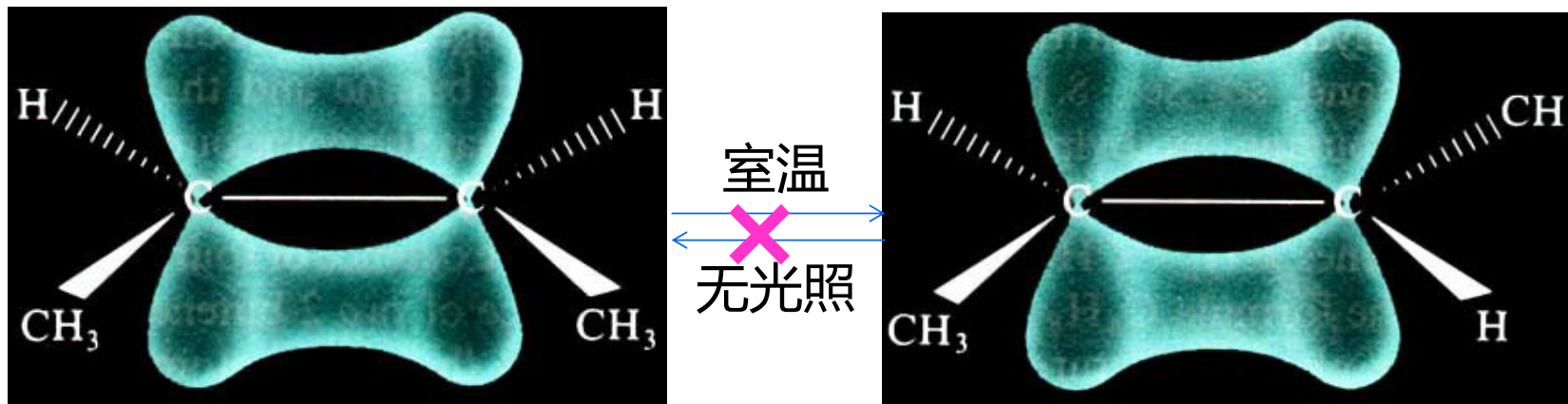


顺-2-丁烯

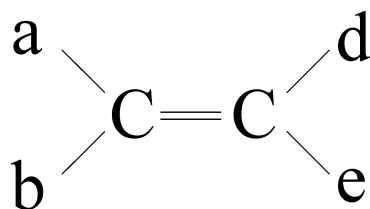


反-2-丁烯

π 键不能自由旋转



产生顺反异构的条件

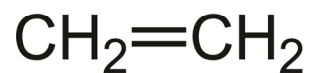


- (1) 分子中存在着限制碳原子自由旋转的因素，如双键或环（如脂环）。
- (2) 不能自由旋转的原子上连接2个不相同的原子或基团。

只有 $a \neq b$ 和 $d \neq e$ 时，才有顺反异构。任何一个双键碳上若连接两个相同的原子或基团，则只有一种结构。

三、命名

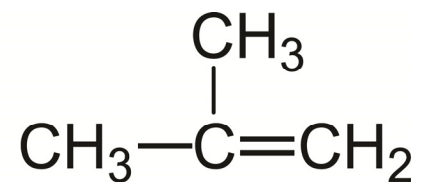
(一) 普通命名法



乙烯
ethylene



丙烯
propylene

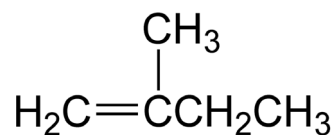


异丁烯
isobutylene

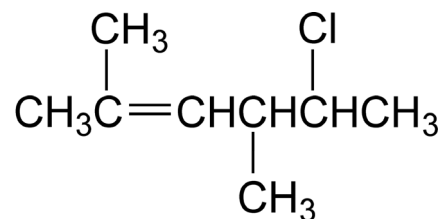
(二) 系统命名法

1. 命名规则

- (1) 选择含碳碳双键的最长碳链作为主链，称为“某烯”；
- (2) 从最靠近双键的一端开始，将主链碳原子依次编号，以双键碳原子中位次较小的编号标明双键的位置，写在烯烃名称的前面，用“-”隔开；
- (3) 将取代基的位次、数目及名称写在双键位次之前。



2-甲基-1-丁烯



2, 4-二甲基-5-氯-2-己烯

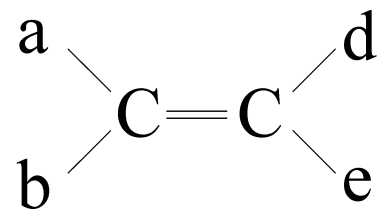
烯基：是烯烃分子中去掉一个H后所剩余的基团。

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ 乙烯基

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-$ 丙烯基

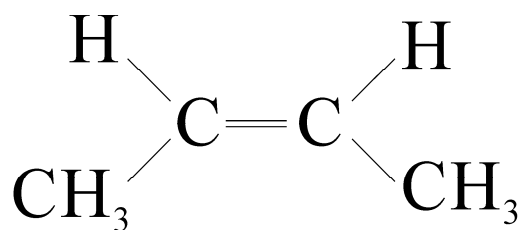
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 烯丙基

2. 顺反异构的命名方法

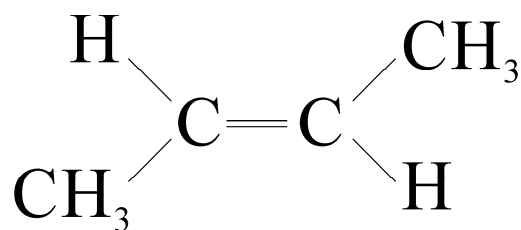


(1) 顺/反构型标记法适用于 $a=d$ 或 $b=e$

凡是相同的原子或原子团在双键的同一侧称为顺式；反之，称为反式。



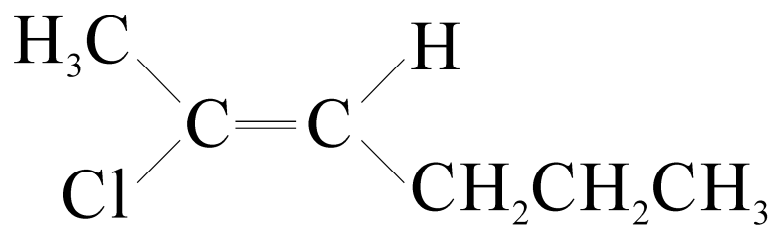
顺-2-丁烯



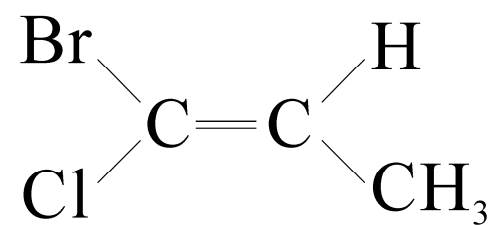
反-2-丁烯

(2) *Z/E* 构型命名法

Z/E 命名法的步骤: 先定出每个双键碳上所连的两个原子或基团的大小次序, 若两个大基团处在双键的同侧, 称为 *Z* 型, 反侧称为 *E* 型。



(*Z*)-1-氯-2-己烯



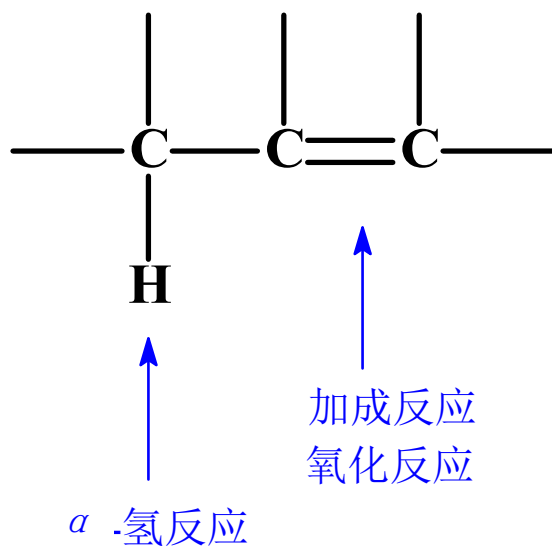
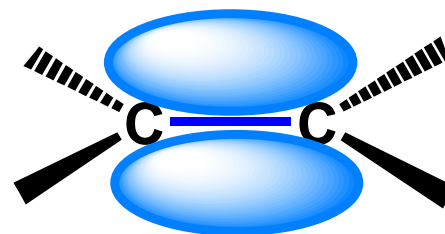
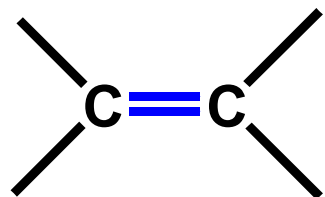
(*E*)-1-氯-1-溴丙烯

四、物理性质

- (1) 与烷烃相似, 常温下4个碳原子以下的烯烃是气体, 5~18个碳的烯烃是液体, 高级烯烃是固体。
- (2) 直链烯烃比带有支链的同系物沸点高。
- (3) 顺式异构体的沸点比反式异构体略高。
- (4) 反式异构体的熔点比顺式异构体高。
- (5) 烯烃不溶于水, 而溶于有机溶剂。

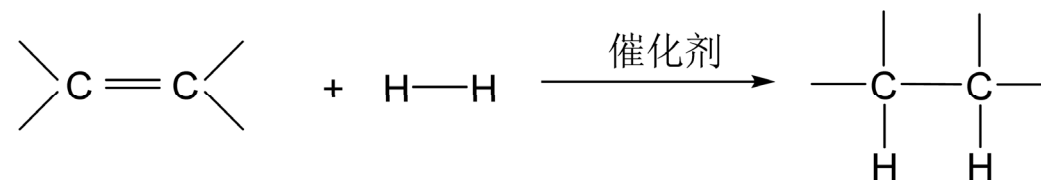
五、化学性质

烯键是反映烯烃化学性质特征的官能团。烯烃能发生加成、氧化、聚合等反应。



(一) 催化氢化

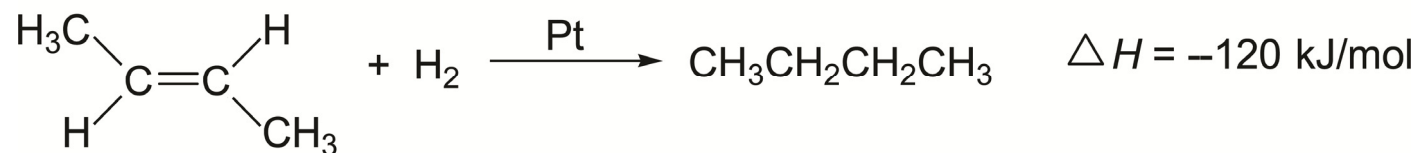
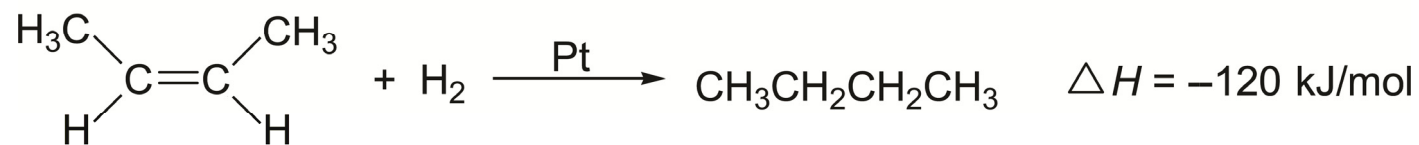
在金属催化剂催化下，如铂（Pt）、钯（Pd）、镍（Ni），两个氢原子加到烯烃双键上生成烷烃，称为催化氢化（catalytic hydrogenation）。



每摩尔不饱和化合物氢化时所放出的热量称为氢化热（heat of hydrogenation），用 ΔH 表示。

(1) 烯烃随着双键碳原子上取代基的增多而更加稳定；

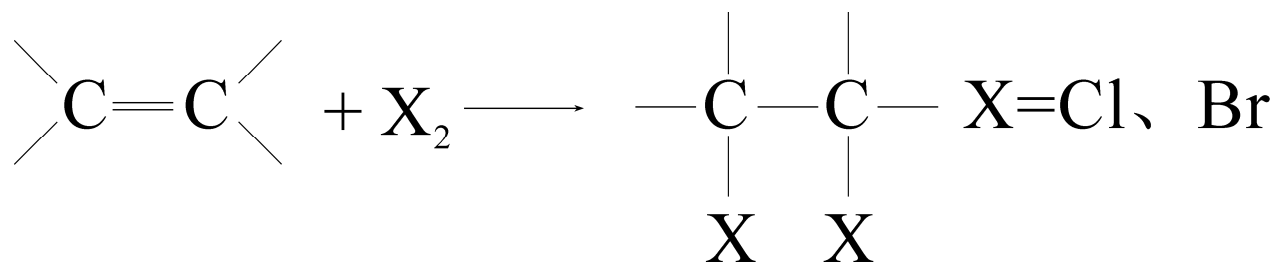
(2) 反式烯烃比顺式烯烃稳定。



(二) 亲电加成反应

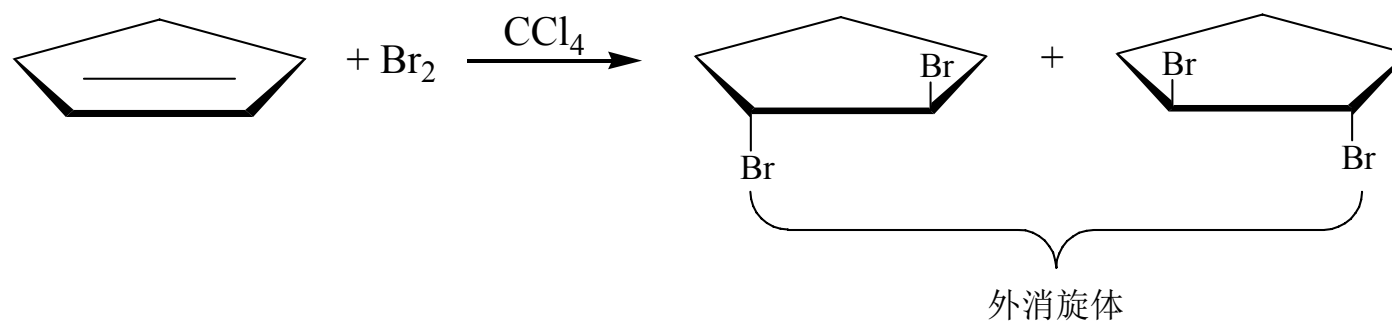
1. 与卤素的加成

卤素分子与烯烃在四氯化碳等溶剂中发生加成反应，生成邻二卤代烷。



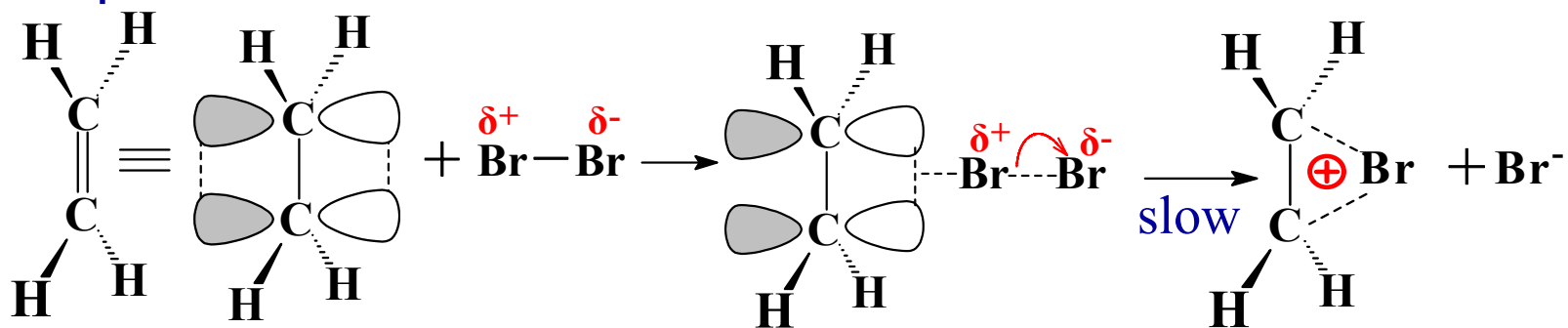
(1) 卤素的反应活性顺序： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ 。

(2) 氯、溴与烯烃发生加成反应，其为反式加成。



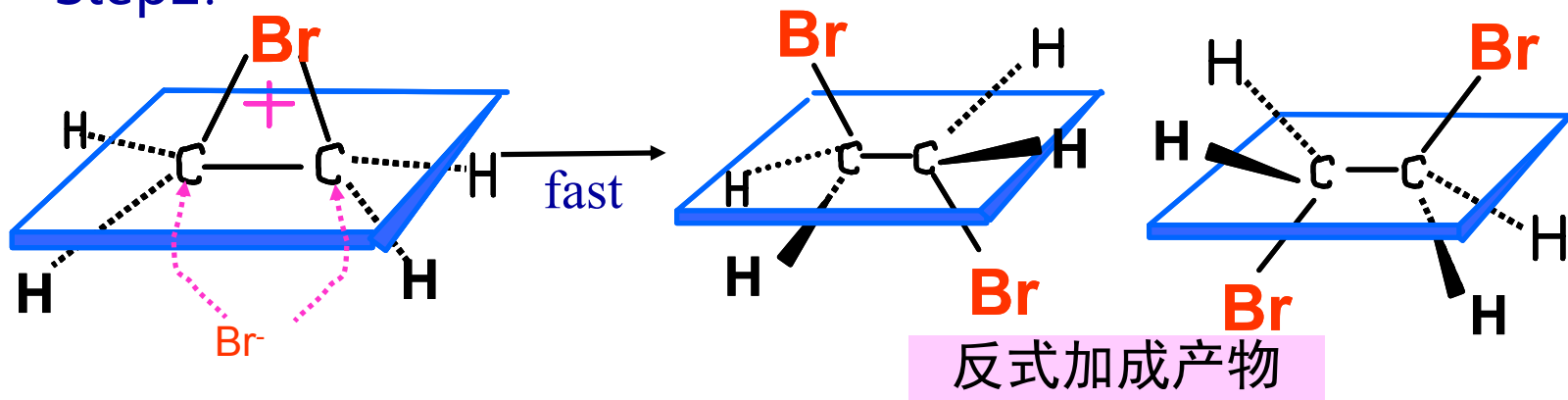
反应机制：

Step1:



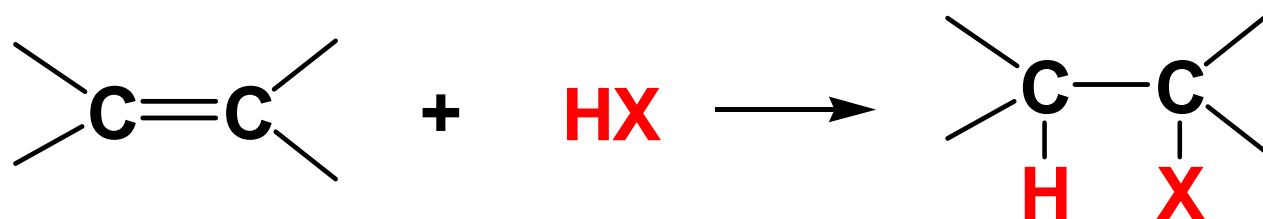
溴鎓离子

Step2:



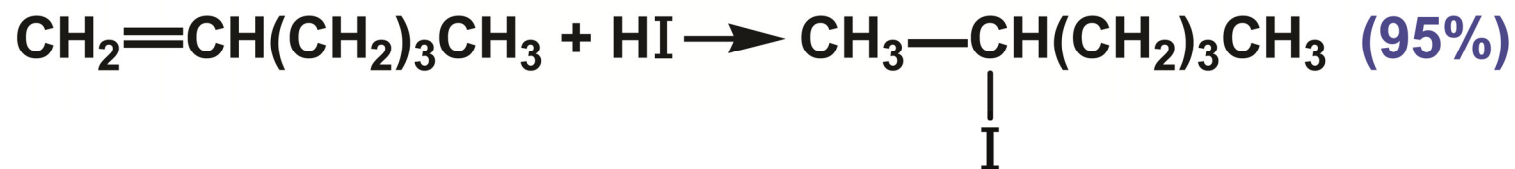
2. 与卤化氢的加成

烯烃与卤化氢发生亲电加成反应生成一卤代烃。

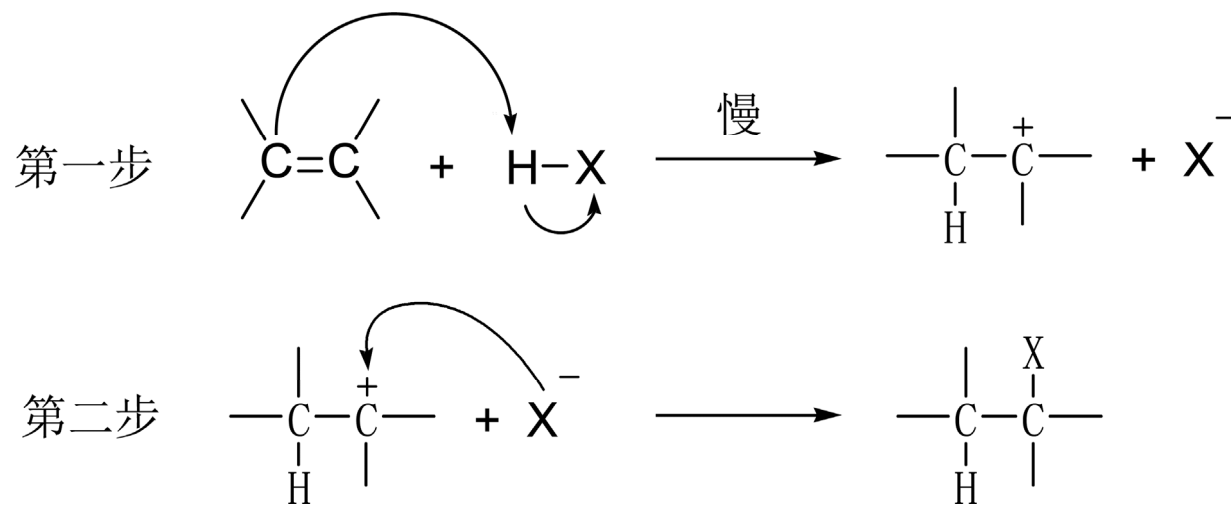


烯烃与HX加成活性序: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$,与卤化氢的酸性顺序相一致。

马氏规则：不对称烯烃与不对称试剂的加成，氢主要加到含氢较多的双键碳原子上。

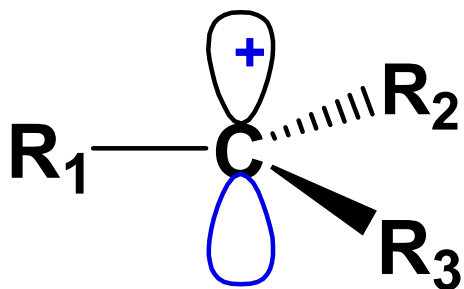


烯烃与HX亲电加成机制：

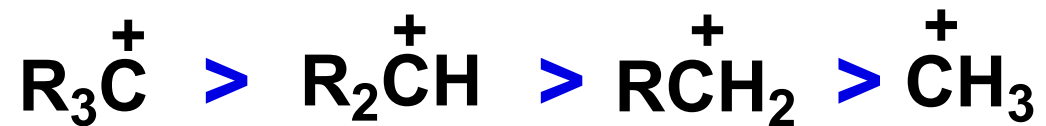


正碳离子的稳定性

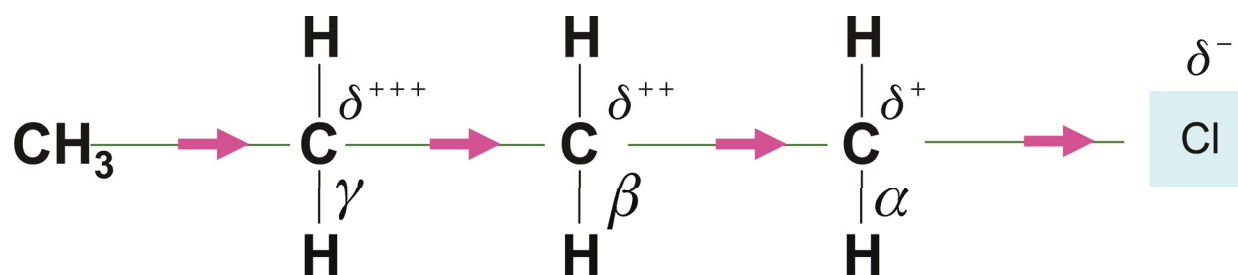
烷基碳正离子为 sp^2 杂化，其构型与烷基自由基的构型相似，也为平面结构：



碳正离子的稳定性次序为

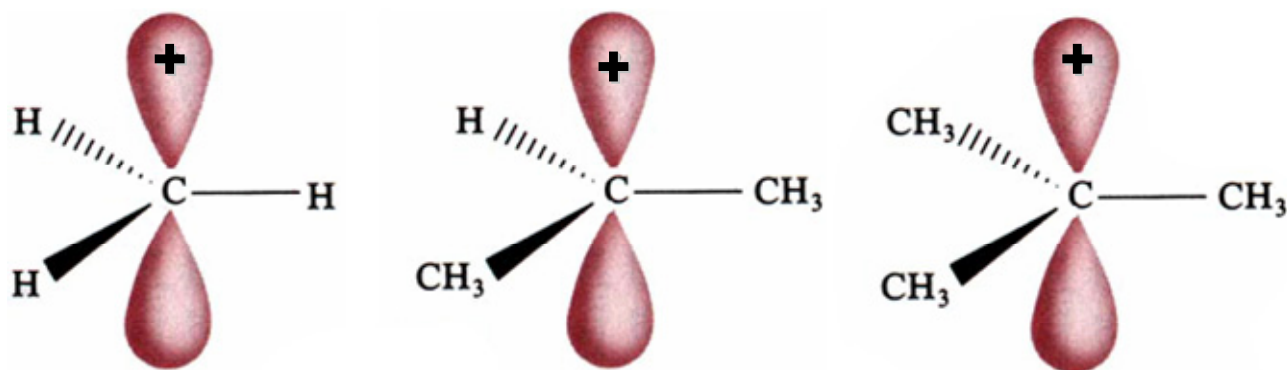


诱导效应——由于分子中电负性不同的原子或基团的影响使整个分子中成键的电子云沿碳链(共价键)向一个方向偏移，使分子发生极化的现象。

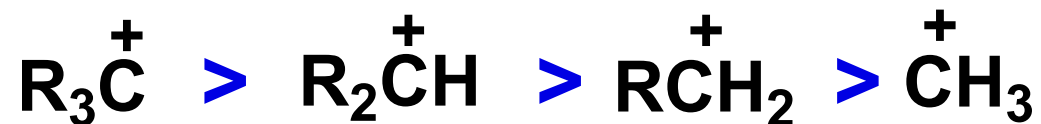


诱导效应 { 吸电子诱导效应(-I)
斥电子诱导效应(+I)

正电荷的分散程度与碳正离子上所连接的供电子基多少有关。

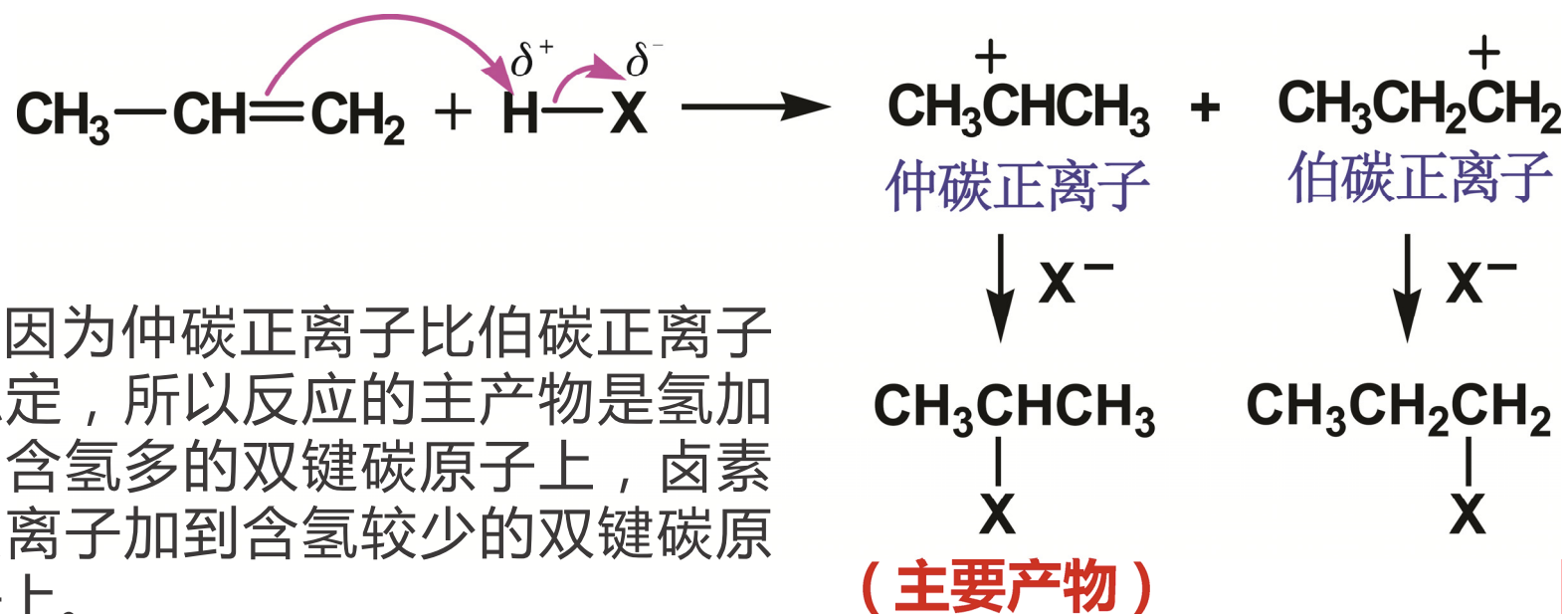


叔碳正离子的正电荷可以分散到三个烷基上去；仲碳正离子的正电荷只能分散到两个烷基上去；而伯碳正离子的正电荷仅能分散到一个烷基上；甲基碳正离子上没有烷基，正电荷不能得到分散。因此，碳正离子的稳定性次序为



马氏规则的解释

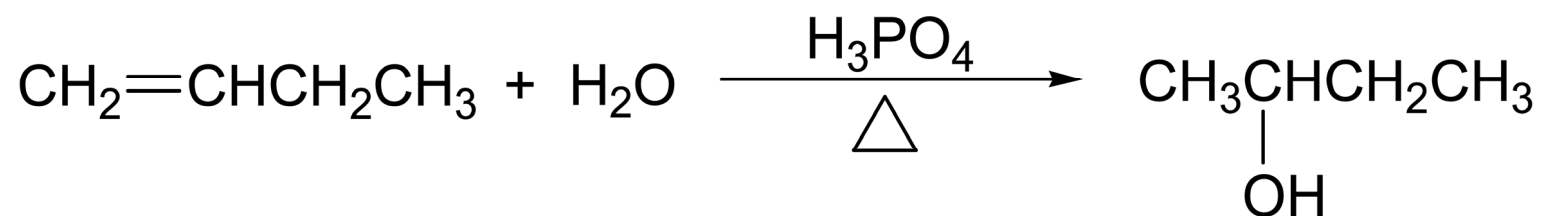
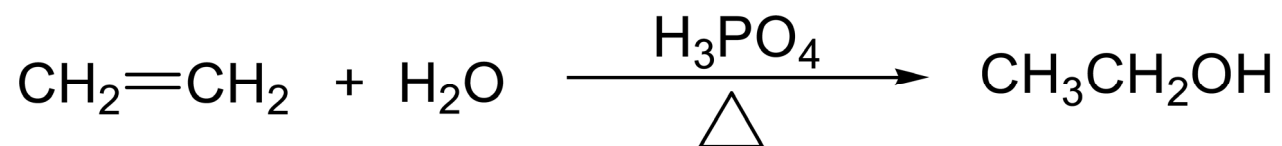
可以从碳正离子中间体的稳定性进行解释。以丙烯和卤化氢的加成为例。



因为仲碳正离子比伯碳正离子稳定，所以反应的主产物是氢加到含氢多的双键碳原子上，卤素负离子加到含氢较少的双键碳原子上。

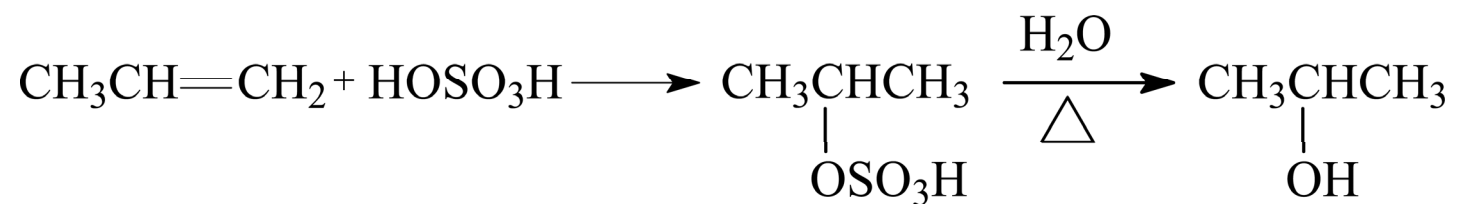
3. 与水的加成

烯烃在磷酸、硫酸催化下，直接与水反应生成醇，称为烯烃的直接水合法。此反应遵循马氏规则。



4. 与硫酸加成

通常烯烃不易与水直接反应，但在硫酸等强酸存在下，烯烃可与水加成生成醇。加成时遵循马氏规则。

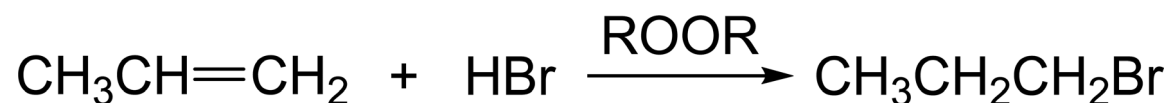


产物: 除乙醇外，均为仲醇和叔醇。



(三) 自由基加成反应

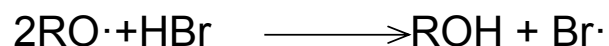
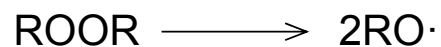
当不对称烯烃与HBr加成时, 如存在少量过氧化物(R—O—O—R), 将主要得到反马氏规则产物。



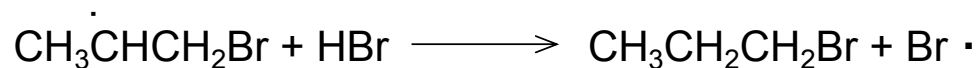
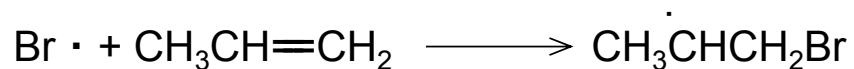
自由基加成 (radical addition) 反应是指不对称烯烃与溴化氢在过氧化物 (R—O—O—R) 存在下进行的加成反应。反应由过氧化物引起, 又称为过氧化物效应 (peroxide effect) 。



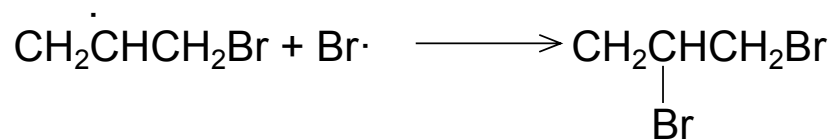
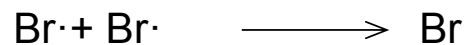
其反应机制如下： 链的引发



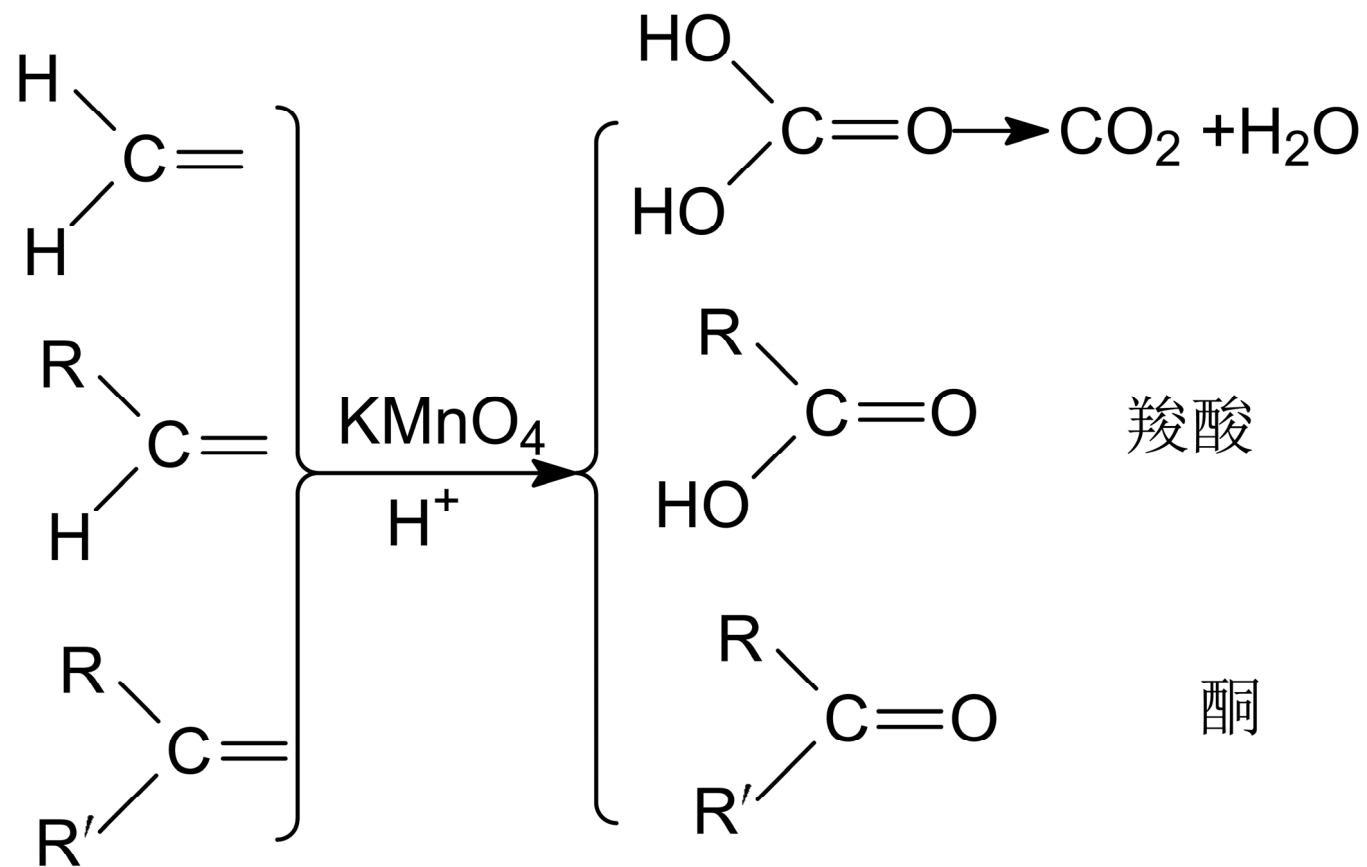
链的增长



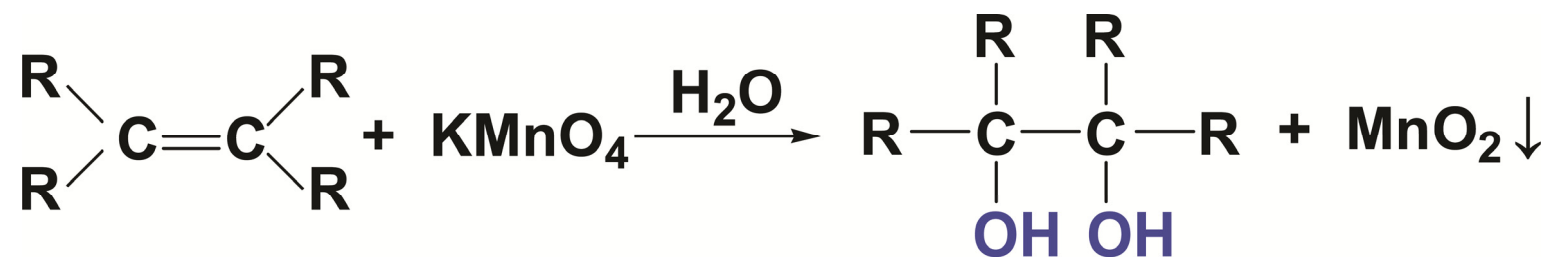
链的终止



烯烃与酸性KMnO₄反应生成产物的情况：



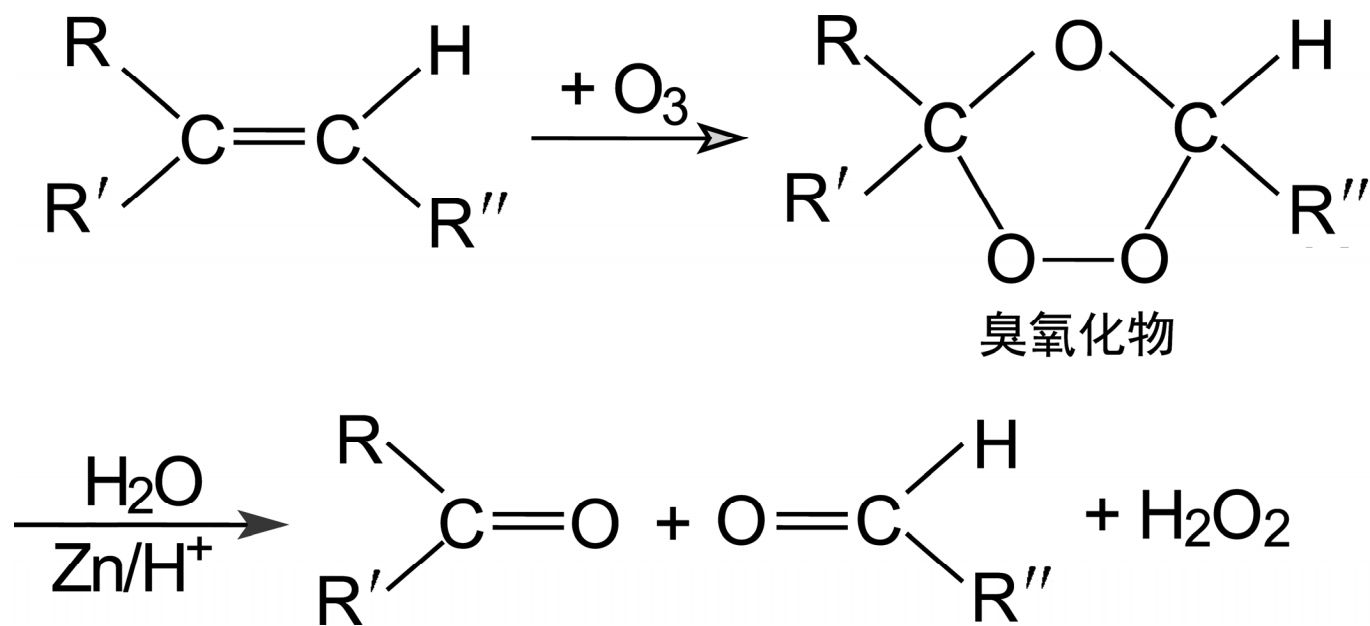
烯烃与中性（或碱性）高锰酸钾的冷溶液反应，双键处被氧化，生成邻二醇，KMnO₄的紫红色褪去，生成褐色的MnO₂沉淀。



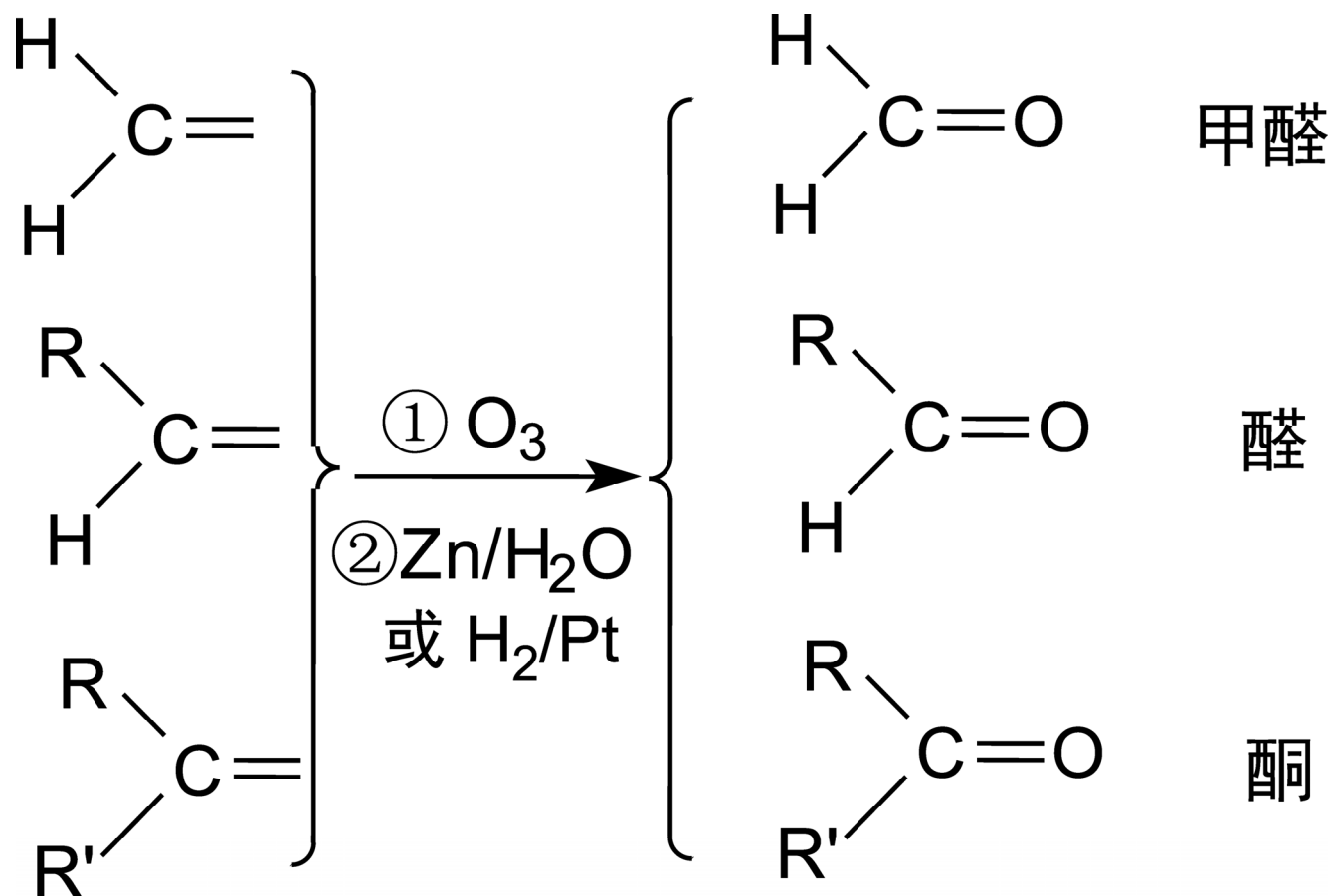
利用 KMnO₄ 溶液的颜色变化，可鉴别分子中是否存在不饱和键。



2. 臭氧氧化

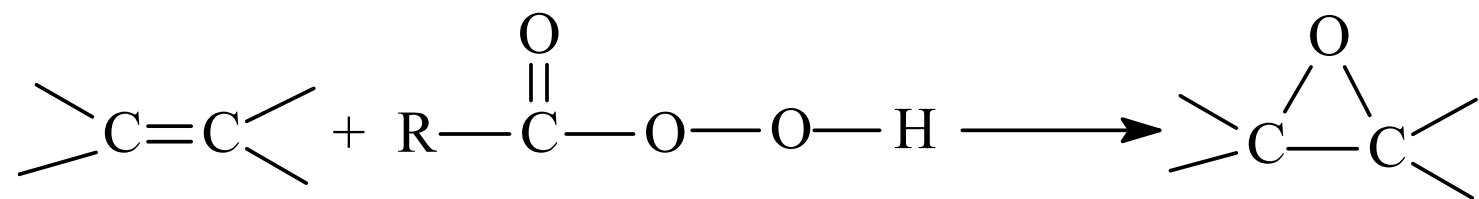


臭氧氧化不同烯烃生成产物的情况：



3. 过氧酸氧化

烯烃与过氧酸反应生成环氧化物称为环氧化反应 (epoxidation reaction)。



第二节 炔烃



一、结构



二、异构现象和命名



三、物理性质



四、化学性质



第二节 炔烃

炔烃是含有碳碳三键的不饱和烃，炔烃的通式与二烯烃的通式相同，是 C_nH_{2n-2} ($n \geq 2$)。



乙炔

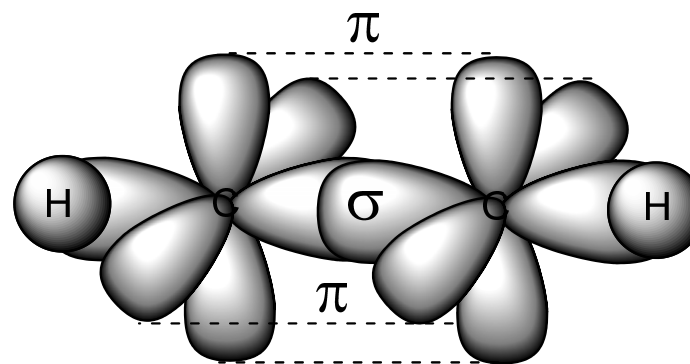
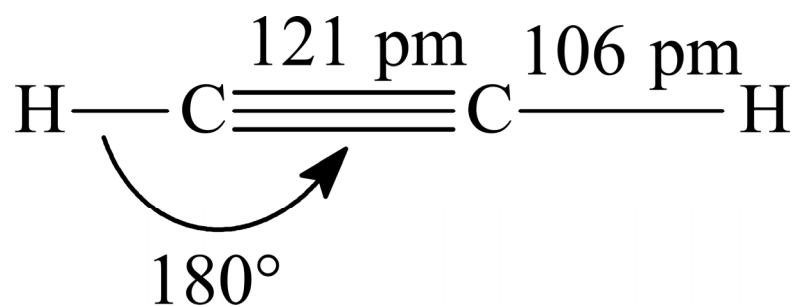


丙炔



2-丁炔

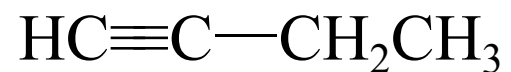
一、结构



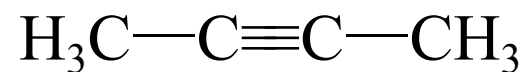
乙炔分子中的 σ 和 π 键

二、异构现象和命名

同分异构：位置异构；官能团异构（与二烯烃）



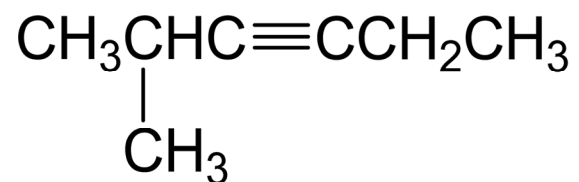
1-丁炔



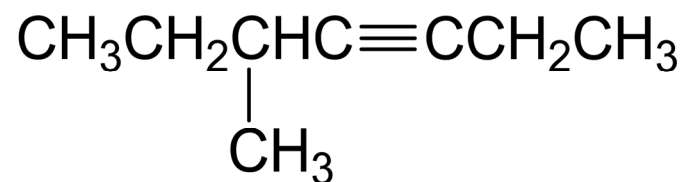
2-丁炔

命名

与烯烃类似，只需将“烯”改为“炔”，英文名称以“yne”作词尾。



2-甲基-3-己炔
(2-methyl-3-hexyne)



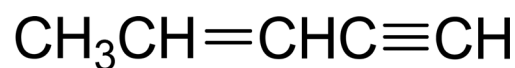
5-甲基-3-庚炔
(5-methyl-3-heptyne)

若分子中同时含有双键和三键，主链的编号应从最先遇到双键或三键的一端开始。



1-戊烯-3-炔

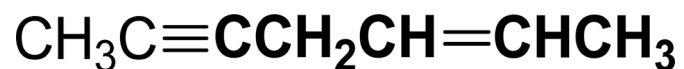
(1-penten-3-yne)



3-戊烯-1-炔

(3-penten-1-yne)

若在主链两端等距离处同时遇到双键和三键，则要从靠近双键的一端开始编号。



2-庚烯-5-炔

(2-hepten-5-yne)

三、物理性质

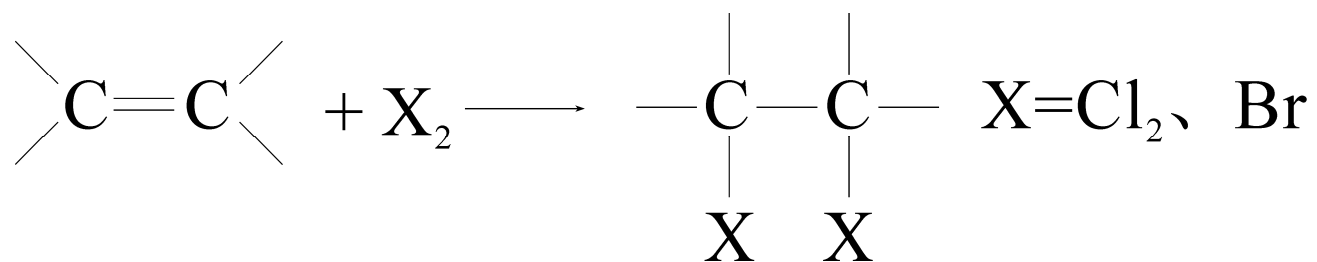
(1) 常温下，2C~4C的炔烃是气体，5C~15C的炔烃是液体，16C以上的炔烃是固体。

(2) 炔烃的沸点、熔点、相对密度比相应的烯烃和烷烃略高。

(3) 炔烃不溶于水，易溶于烷烃、四氯化碳、苯等非极性有机溶剂。

与卤素的加成

卤素分子与烯烃在四氯化碳等溶剂中发生加成反应，生成邻二卤代烷。

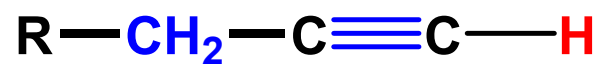


四、化学性质

炔丙位活泼
可卤代

不饱和，可加成

亲电加成
还原加氢



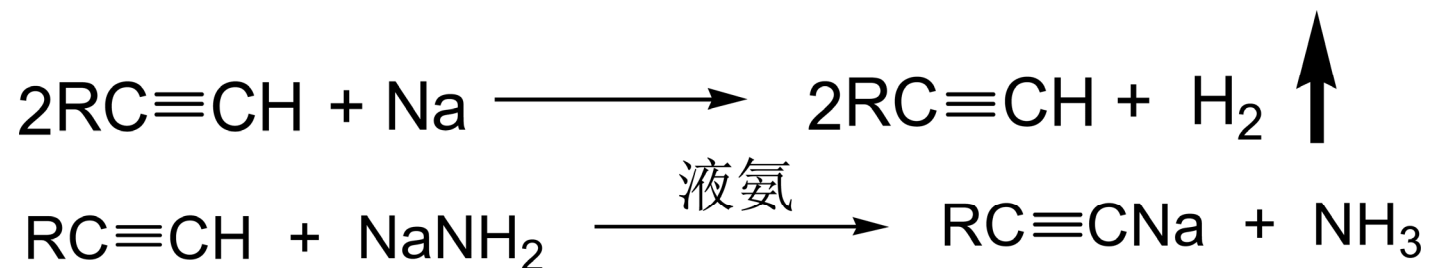
π 键可被氧化

末端氢有弱酸性
可与强碱反应

总结：

- 炔烃的性质与烯烃相似
- 问题：两者有何不同之处？
炔烃有何特殊性质？

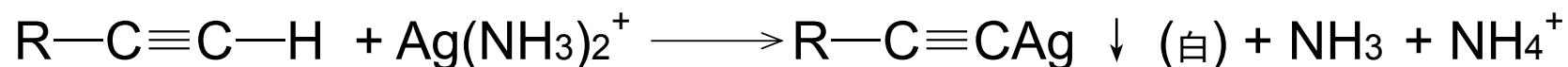
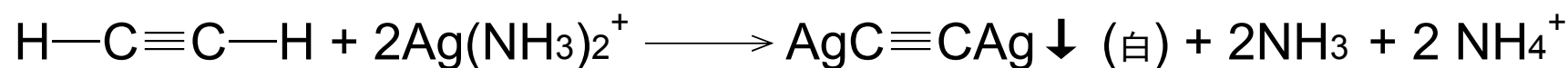
(一) 酸性



乙炔的酸性很弱，它的酸性比水和醇弱，但比乙烯、乙烷强。

酸性:	H ₂ O	>	CH ₃ CH ₂ OH	>	CH≡CH	>	CH ₂ =CH ₂	>	CH ₃ CH ₃
pK _a :	15.7		~16		~25		~45		~50

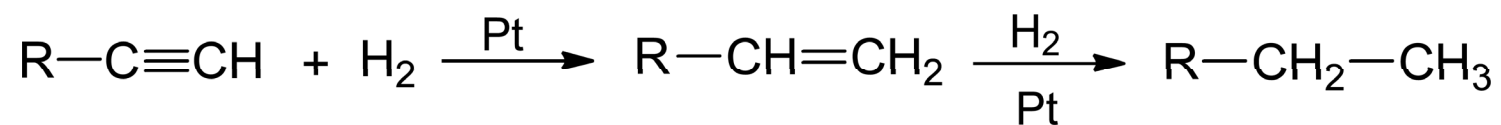
炔氢还可与 Ag^+ 及 Cu^+ 等重金属形成有颜色的不溶盐，可作为**端基炔烃的鉴别反应**。



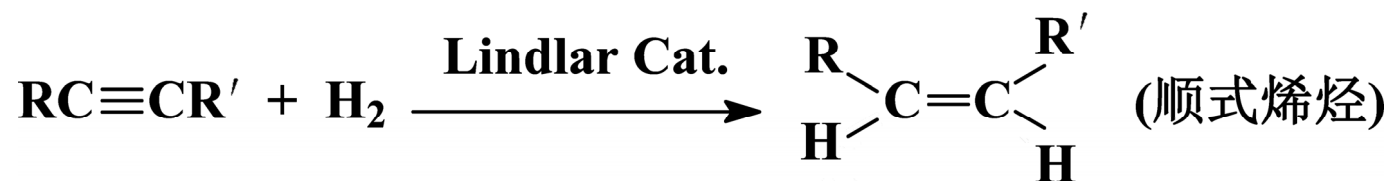
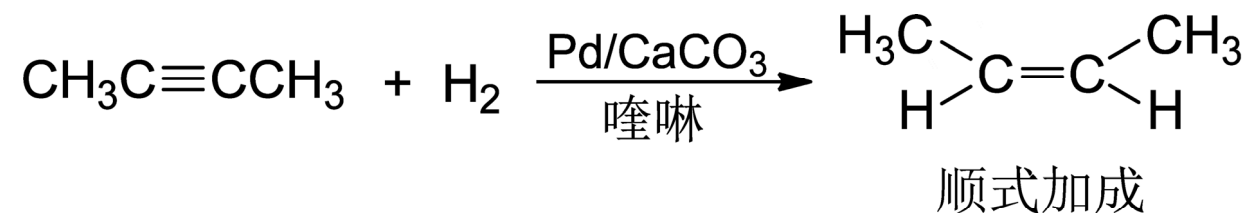
(二) 加成反应

1. 催化氢化

炔烃在金属催化剂Ni、Pt或Pd等存在时，可与氢气发生加成反应，首先生成烯烃，继续与氢气加成生成烷烃。



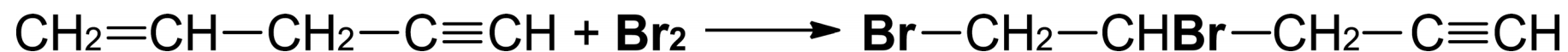
林德拉 (Lindlar) 催化剂 , 使反应停留在烯烃阶段且生成顺式烯烃。



2. 与卤素加成



反应能控制在这一步



分子中存在双键和三键时，首先进行的是双键的反应。



3. 与卤化氢加成

当不对称炔烃与不对称试剂加成时，加成产物符合马氏规则。

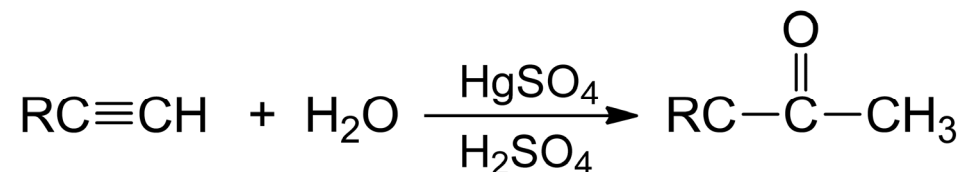
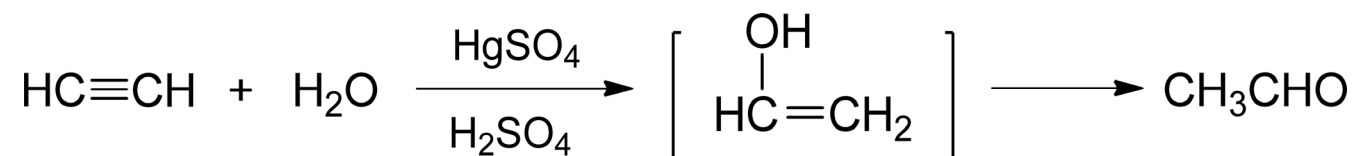


炔烃与溴化氢加成存在过氧化物效应。



4.与水加成

炔烃的水合符合马氏规则，炔烃生成相应的酮，乙炔生成乙醛。

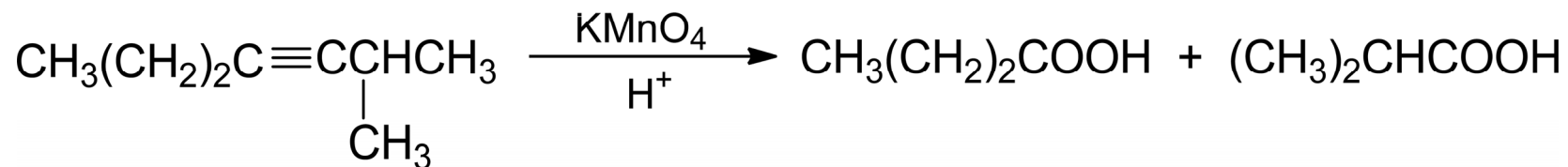
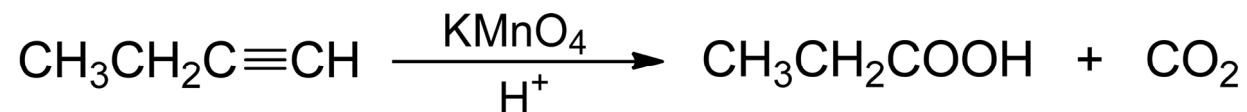


除乙炔水合生成乙醛外，末端炔烃水合得到甲基酮，其他炔烃水合得到酮。



(三) 氧化反应

炔烃在酸性高锰酸钾等氧化剂的作用下，可发生断裂，生成羧酸和二氧化碳等产物。

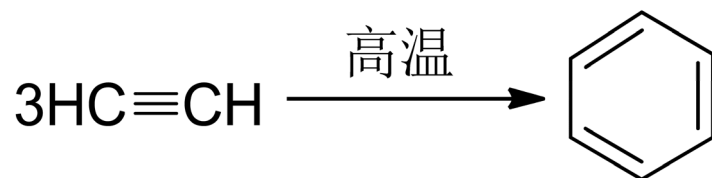
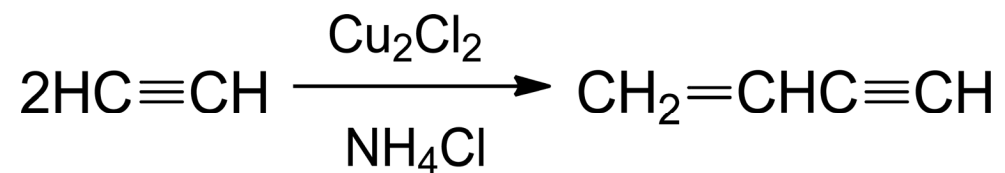


反应现象明显，常用于炔烃的鉴别。

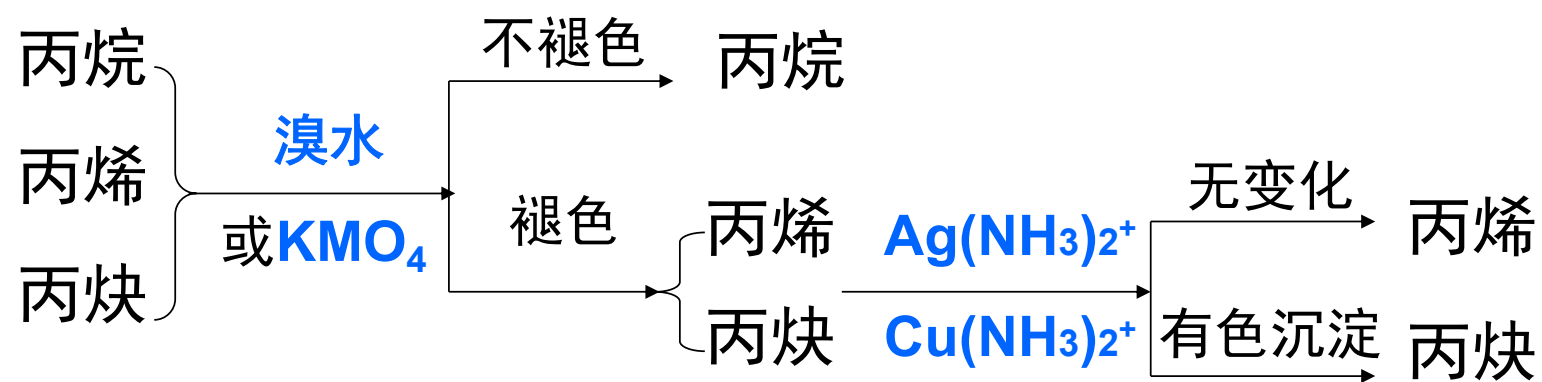


(四) 乙炔的聚合

乙炔在一定条件下聚合成二聚体或三聚体。



鉴别丙烷，丙烯和丙炔



第三节 二 烯 烃



一、分类和命名



二、共轭二烯烃的结构与共轭效应



三、共轭二烯烃的特征反应



一、分类和命名

(一) 分类

根据 2 个双键的相对位置：

(1) 聚集二烯烃 含有 “ $C=C=C$ ” 结构

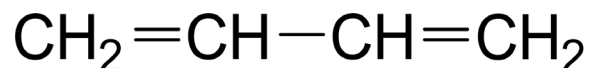
(2) 共轭二烯烃 含有 “ $C=C-C=C$ ” 结构

(3) 隔离二烯烃 含有 “ $C=C-(CH_2)_n-C=C$ ” 结构

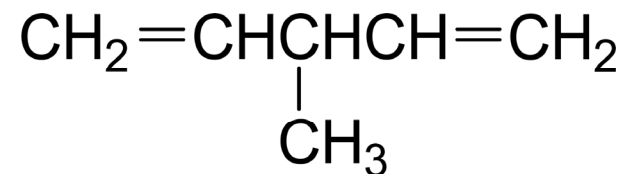


(二) 命名

二烯烃的命名原则与单烯烃相似，选含有两个碳碳双键的最长碳链作为主链，根据主链碳原子数称“某二烯”。



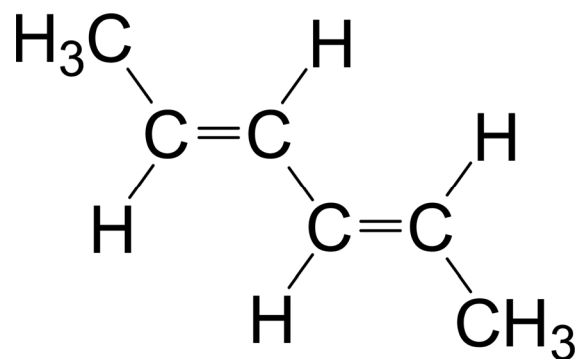
1,3-丁二烯
(1,3-butadiene)



3-甲基-1,4-戊二烯
(3-methy-1,4-pentadiene)



具有顺反异构体的二烯烃，需要标明其构型。

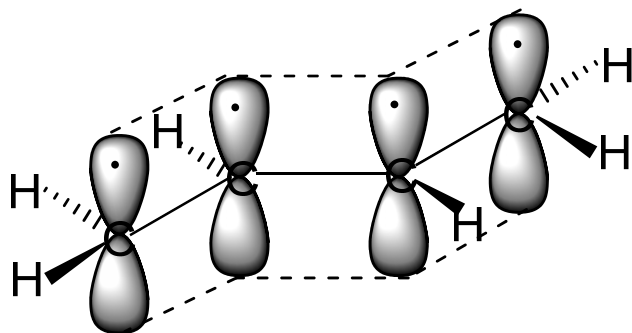
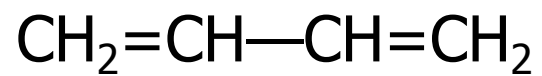


(2*E*,4*E*)-2,4-己二烯
(2*E*,4*E*)-2,4-hexdiene

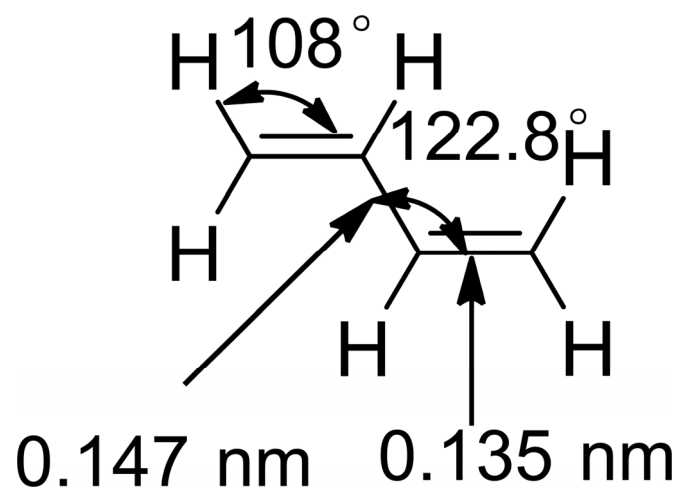


二、共轭二烯烃的结构与共轭效应

(一) π - π 共轭



(二) 键长平均化



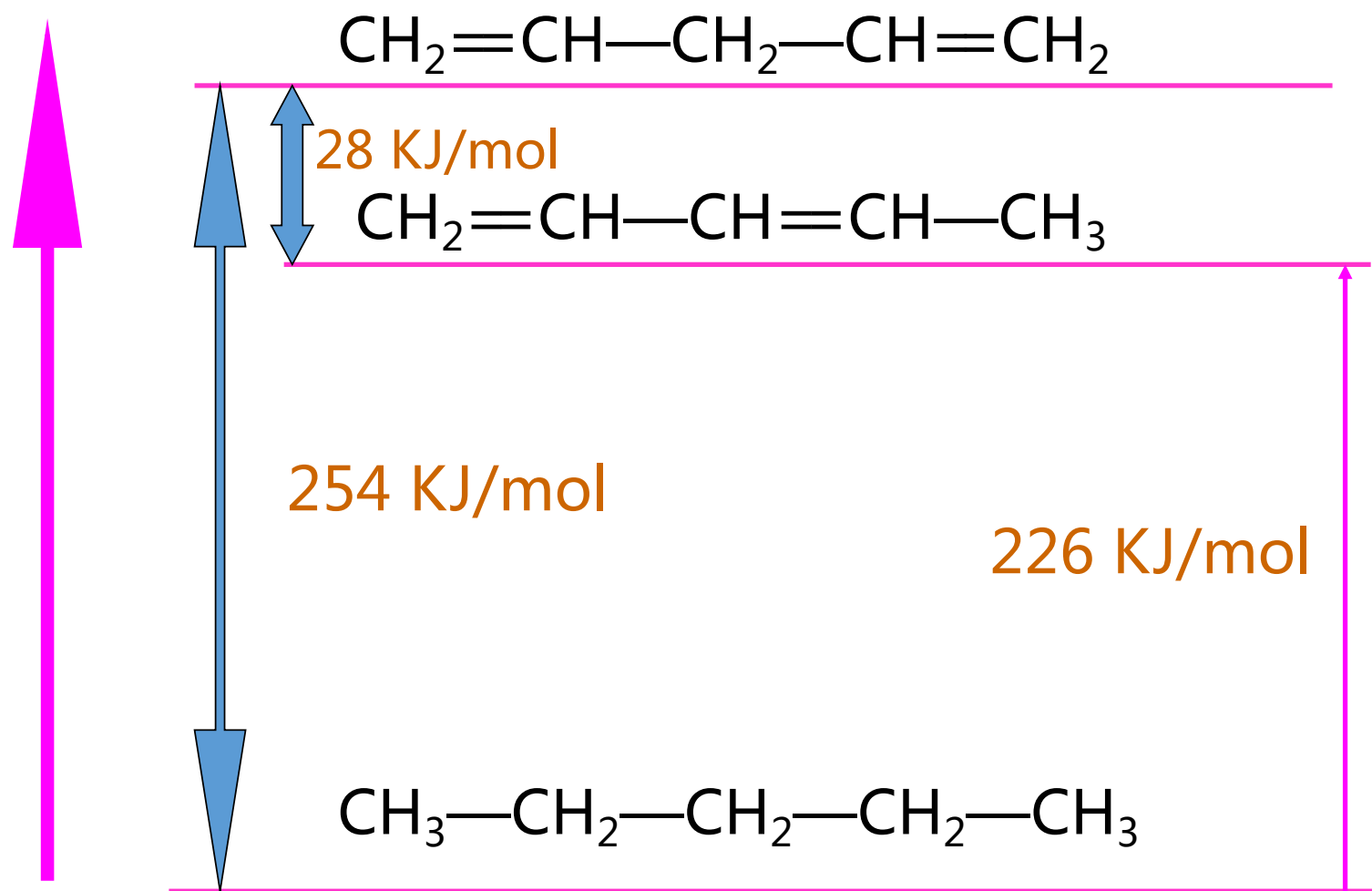
键长平均化，C2-C3有部分双键的性质



(三) 分子稳定

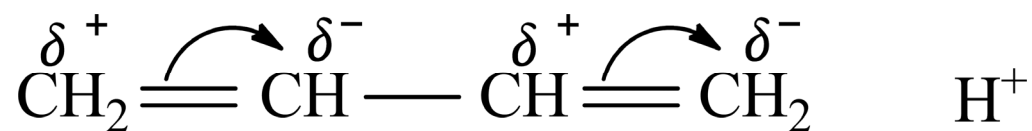
由于 π 电子的离域使得电子可以在更大的空间运动，降低了体系的内能，使共轭二烯烃比隔离二烯烃更稳定。

共轭体系能量降低可从氢化热的数值得到证明



(四) 共轭效应

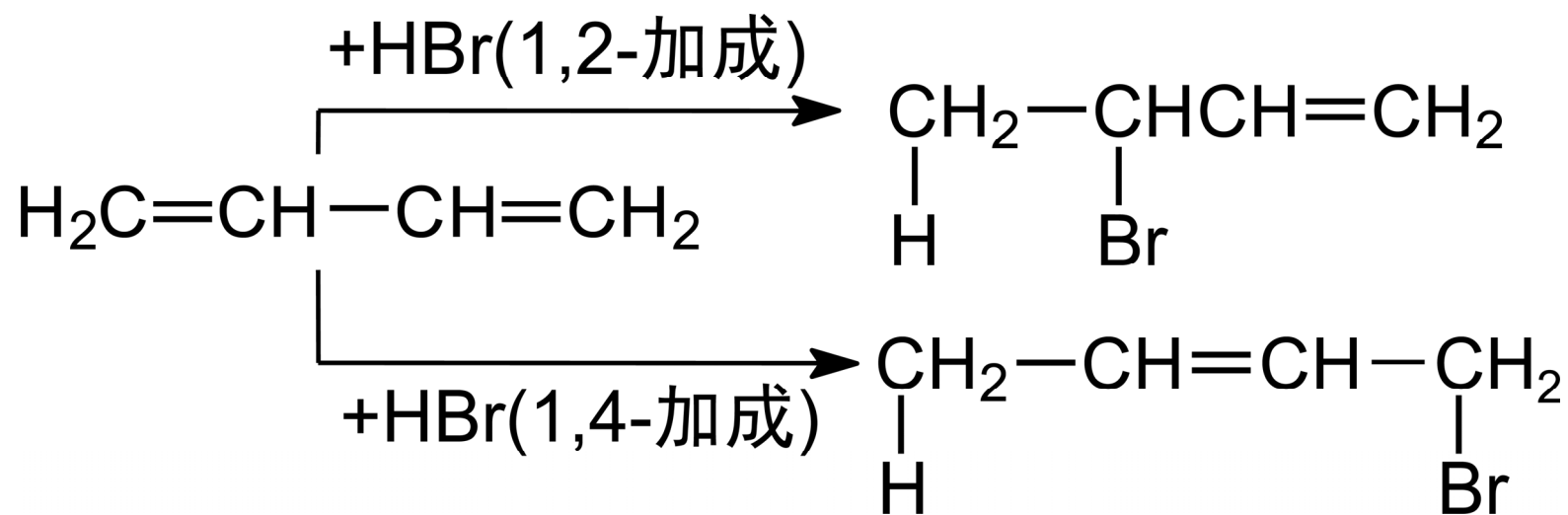
当共轭体系受到外电场的影响（或受到亲电试剂的进攻时），整个分子可以通过 π 电子的运动、沿着共轭链而产生正负交替极化的现象。



- (1) 键长平均化；
- (2) 体系能量降低，稳定性增加；
- (3) 交替极化，远程作用。

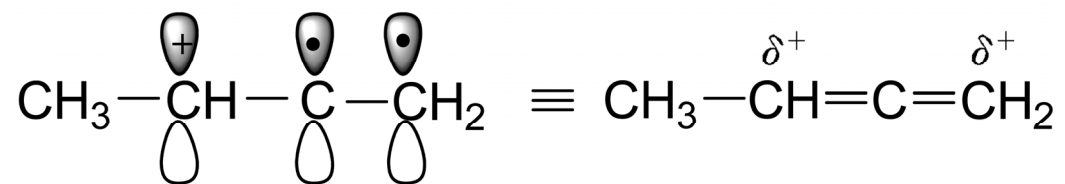
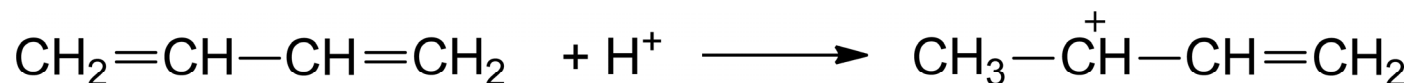
三、共轭二烯烃的特征反应

(一) 亲电加成



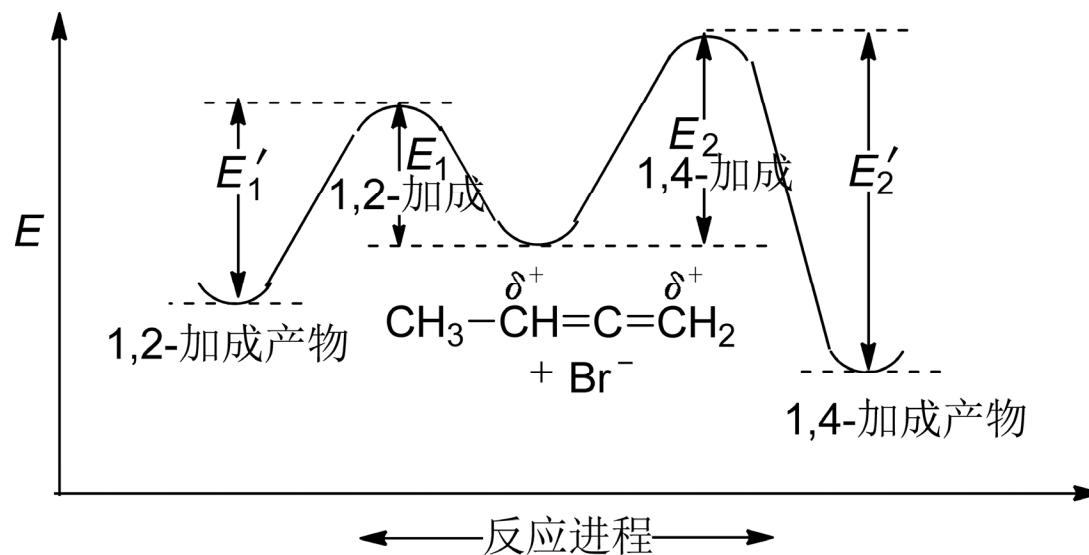
(二) 反应机理


第一步是质子加到共轭体系一端的碳原子上，形成烯丙型碳正离子，形成p-π共轭体系，使其正电荷得到分散，内能降低，较稳定。



1,2-与1,4-加成产物的比例

1,2-加成产物和1,4-加成产物的比例取决于反应物结构、溶剂极性、产物稳定性及反应温度等诸多因素。





共轭二烯烃在较低温度下，主要生成1,2-加成产物，产物的比例由反应速率决定，称为动力学控制；

在较高温度下，主要生成1,4-加成产物，产物的比例由产物的稳定性决定，称为热力学控制。

本章小结

一、结构

烯烃：共平面； SP^2 杂化； π 键不能自由旋转

炔烃：直线形； SP 杂化

二、命名

次序规则；顺反命名法和 Z/E 命名法。

三、电子效应

共轭效应；诱导效应

四、化学性质

亲电加成；氧化反应；催化氢化；炔氢的酸性