



## 第三章 烯烃和炔烃

本章作业（P96-101）：

（一）（1-6） （三）；（四）；

（六）；（十）；（十二）：双数

（十五）：（2, 3）（十六）；（十八）；

（二十一）；（二十五）。



# 第三章 烯烃和炔烃

## 烯 烃 (Alkene)

- 烯烃的结构
- 烯烃的同分异构
- 烯烃炔烃的命名
- 烯烃的物理性质
- 烯烃的化学性质

## 炔 烃 (Alkyne)

- 炔烃的结构
- 炔烃的物理性质
- 炔烃的化学性质
- 烯烃和炔烃的制法

重点：烯烃、炔烃的结构；烯烃的顺反异构；烯烃、炔烃的命名；  
烯烃和炔烃的化学性质。

难点：烯烃和炔烃的结构、命名和化学性质。



## 第三章 烯烃和炔烃

分子中含有一个碳碳双键的烃称为烯烃，碳碳双键 ( $\text{C}=\text{C}$ ) 是烯烃的官能团。链状烯烃通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ ，环状烯烃通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。

分子中含有一个碳碳三键的烃称为炔烃，碳碳三键 ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) 是炔烃的官能团。链状炔烃通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ，环状炔烃通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}$ 。

含有碳碳重建（碳碳双键/碳碳叁键）的烃统称为不饱和烃。



# 第三章 烯烃和炔烃

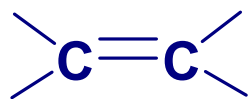
## 烯 烃 (Alkene)

- ➡ ■ 烯烃的结构
- 烯烃的同分异构
- 烯烃和炔烃的命名
- 烯烃的物理性质
- 烯烃的化学性质

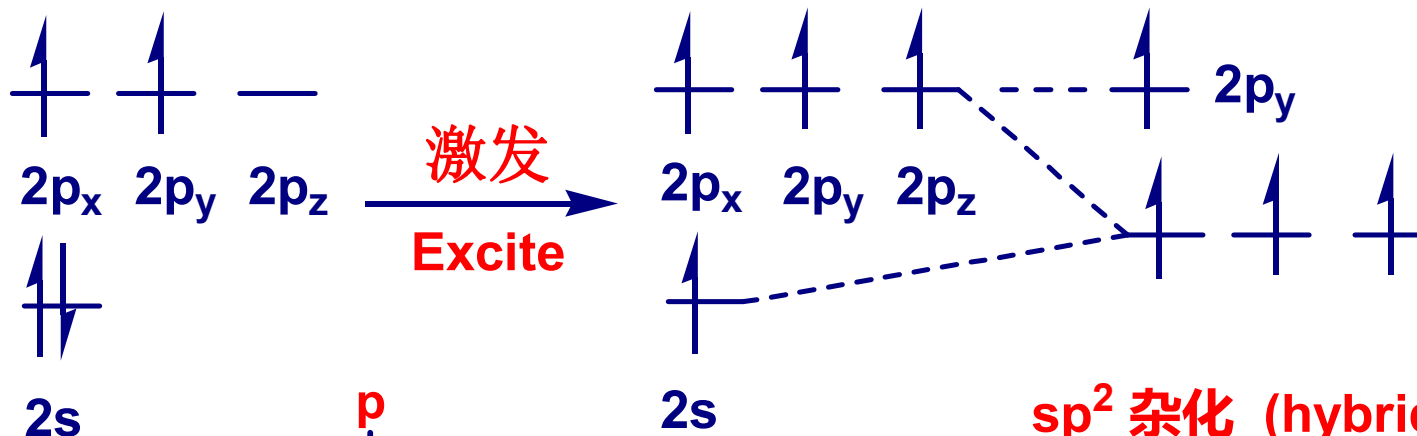


# 一、烯烃的结构

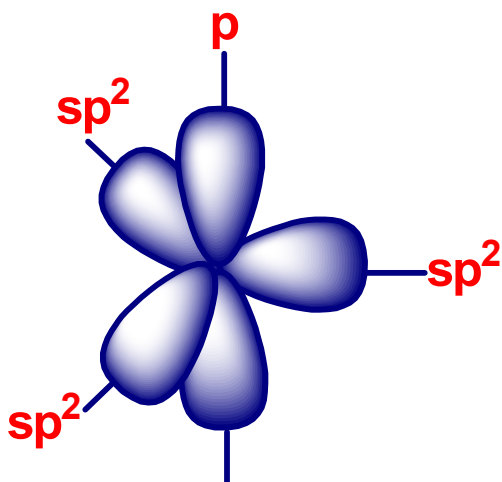
## 1. 碳碳双键的组成



每个双键碳原子采用  $\text{sp}^2$  杂化



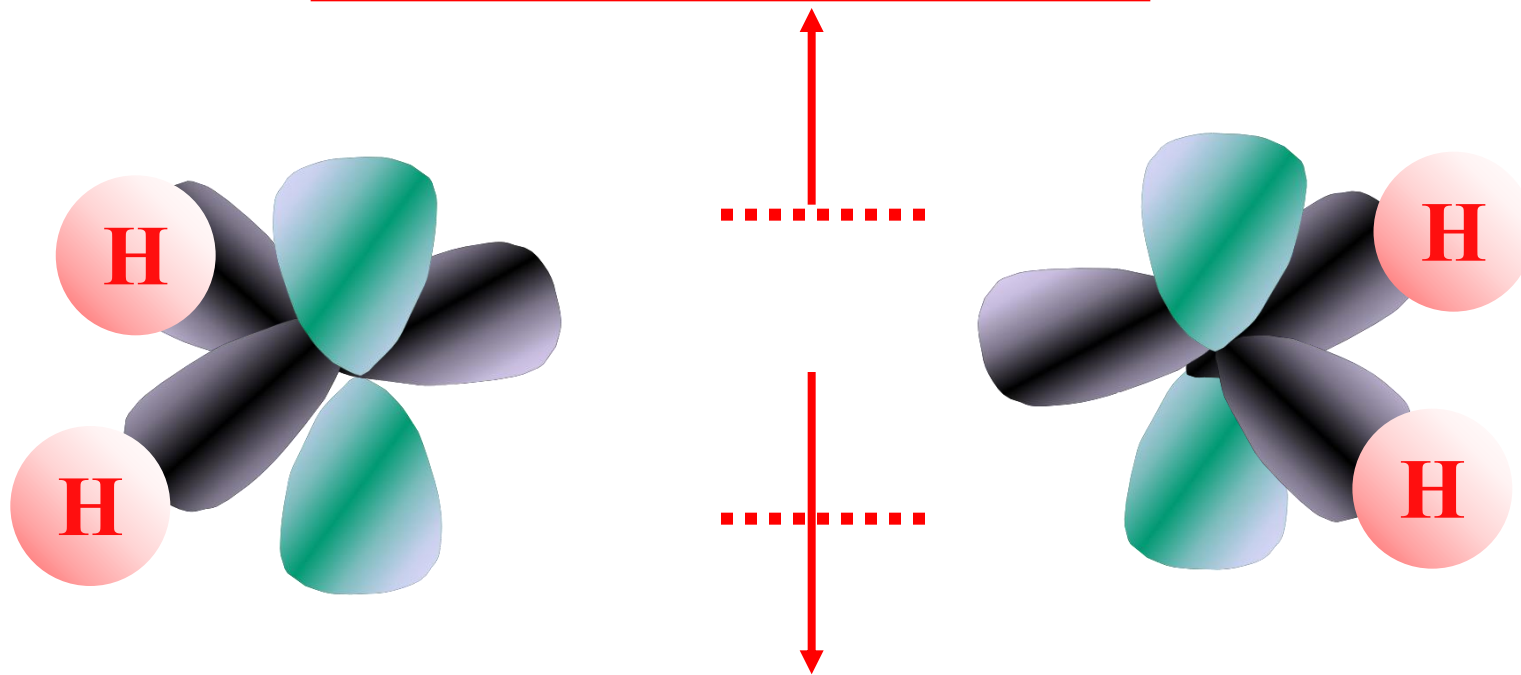
$\text{sp}^2$  杂化 (hybridization)





# 一、烯烃的结构

$p$  轨道侧面重叠形成  $\pi$  键

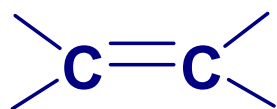
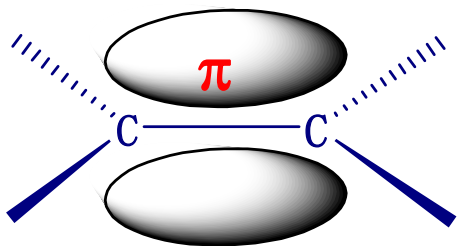


头碰头形成 C-C  $\sigma$  键



# 一、烯烃的结构

## 2. $\pi$ 键的特性



一个  $\sigma$ -bond

一个  $\pi$ -bond

存在形式:	可以单独存在	不单独存在 (和 $\sigma$ -bond共存)
形成方式:	重叠大 (沿键轴方向)	重叠小 (沿成键方向肩并肩)
性质:	电子云呈圆柱形	块状电子云
	可以自由旋转 (沿键轴方向)	不能自由旋转 (要断 $\pi$ -bond)
	极化度小	极化度大



## 第三章 烯烃和炔烃

### 烯 烃 (Alkene)

- ➡ ■ 烯烃的结构
- ➡ ■ 烯烃的同分异构
- 烯烃和炔烃的命名
- 烯烃的物理性质
- 烯烃的化学性质



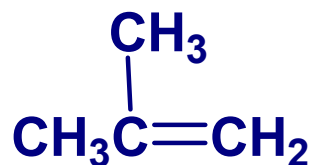


## 二、烯烃的同分异构

烯烃的同分异构 { 构造异构 (constitutional isomer)  
构型异构 (configuration isomer)

### 1. 构造异构

原子在分子中的排列和结合的顺序不同



碳架异构



官能团异构

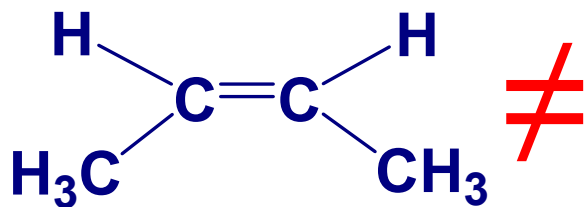


## 二、烯烃的同分异构

### 2. 构型异构

分子中原子在空间的排列方式不同

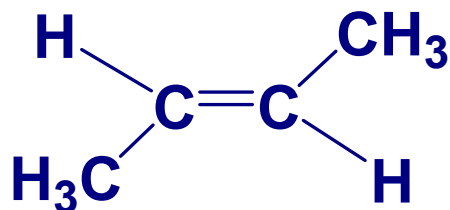
( I )



3.5°C

-139.5 °C

( II )



0.9 °C

-105.5 °C

b.p.

m.p.

构型异构体是立体异构体中的一种。像 ( I ) 和 ( II ) 这种异构体通常称为**顺反异构体**。

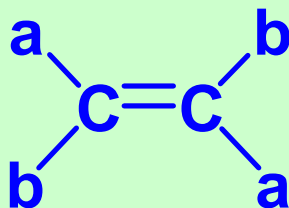


## 二、烯烃的同分异构

### 顺反异构(也称几何异构)

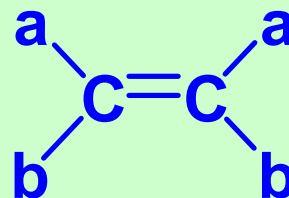
由于双键不能旋转以及 $sp^2$ 杂化轨道的同一平面性所引起

#### 反式



两个相同基团位于双键的不同侧

#### 顺式



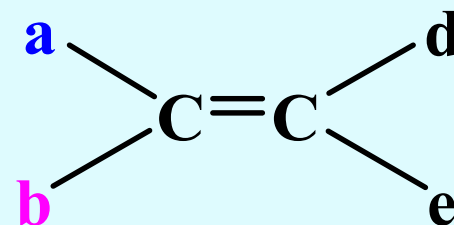
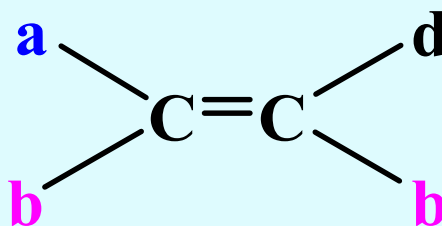
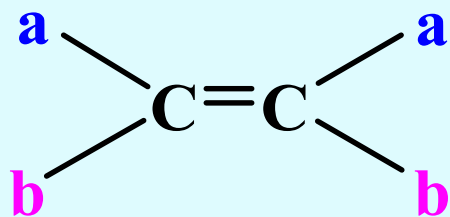
两个相同基团位于双键的同侧

产生顺反异构必须具备两个条件:

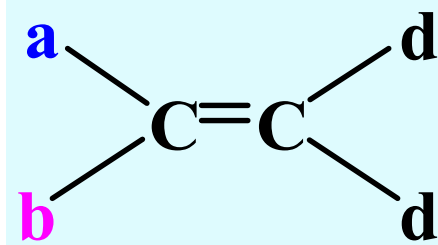
- 分子中必须有限制旋转的因素, 如碳碳双键。
- 每一个双键碳原子必须和两个不同的原子或原子团直接相连接。



## 二、烯烃的同分异构



存在顺反异构



不存在顺反异构



## 第三章 烯烃和炔烃

### 第一部分 烯 烃 (Alkene)

- ➡ ■ 烯烃的结构
- ➡ ■ 烯烃的同分异构
- ➡ ■ 烯烃和炔烃的命名
- 烯烃的物理性质
- 烯烃的化学性质



### 三、烯烃和炔烃的命名

#### 1. 烯基和炔基

连接基的碳原子编号为**1**, 同时标记出不饱和键的位置。



**1**

丙-1-烯基

Prop-1-en-1-yl

俗名：丙烯基



**2 1**

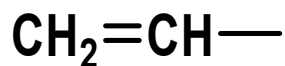
丙-2-烯基

Prop-2-en-1-yl

俗名：**烯丙基(Allyl)**



### 三、烯烃和炔烃的命名



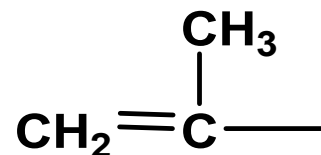
乙烯基

Ethenyl(Vinyl)



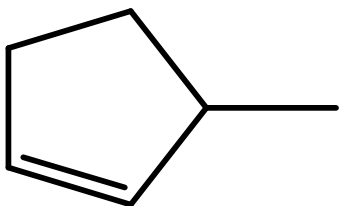
乙炔基

Ethynyl



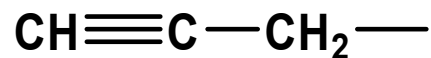
1-甲基乙烯基

1-Methylethenyl



环戊-2-烯基

Cyclopent-2-en-1-yl



丙-2-炔基

Prop-2-yn-1-yl

俗名：炔丙基，Propargyl

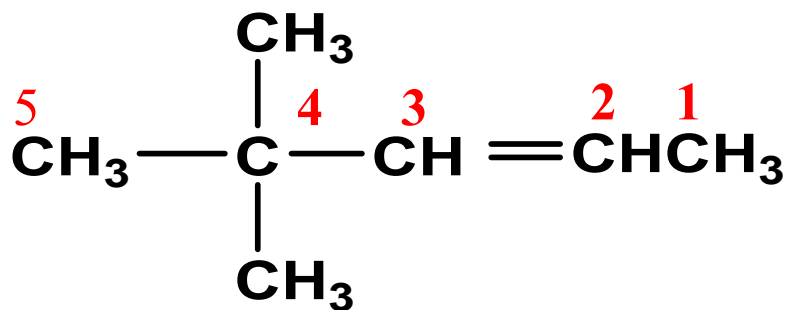


### 三、烯烃和炔烃的命名

#### 2. 烯烃和炔烃的命名 (系统命名法)

a. 选择分子内**最长碳链为主链**；支链作为取代基。如主链含有重键，根据主链所含有碳原子数称为“某烯”或“某炔”，英文将**-ane**(烷)改为**-ene**(烯)或**-yne**(炔)。

b. 将主链上的碳原子**编号**。如主链含有双键，从**靠近重键**的一端开始，取代基位次最小原则服从于**重键位次最小原则**；必须指出**重键的位次**(用双键碳原子中编号小的位次表示；重键的位次写在“某烯”或“某炔”的“烯”或“炔”之前，前后用半字线连接；



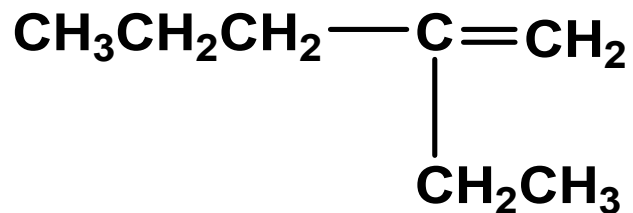
**4,4-二甲基戊-2-烯**





### 三、烯烃和炔烃的命名

- c. 取代基的位次、数目、名称写在母体名称之前，其原则和书写格式与烷烃的命名原则相同。

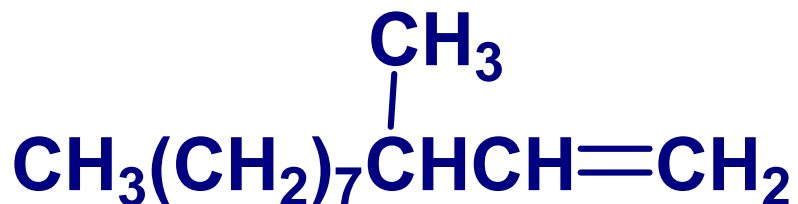


3-甲亚基己烷

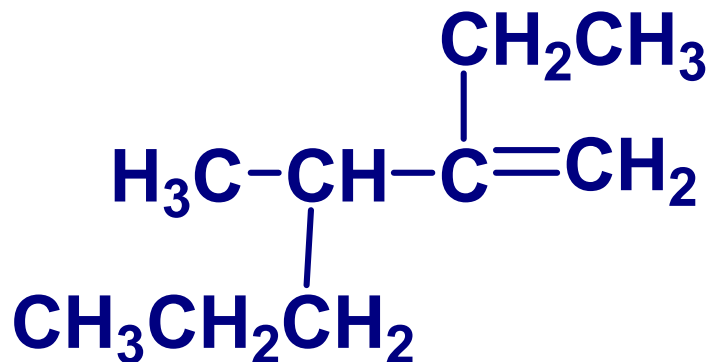


### 三、烯烃和炔烃的命名

d. 10以上的烯烃或炔烃，命名时在烯之前加上个“碳”字，称为“某碳烯”或“某碳炔”。



3-甲基十一碳-1-烯



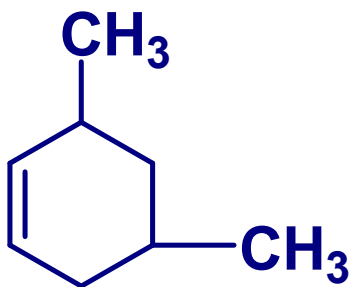
4-甲基-3-甲亚基庚烷

4-Methyl-3-methyldeneheptane

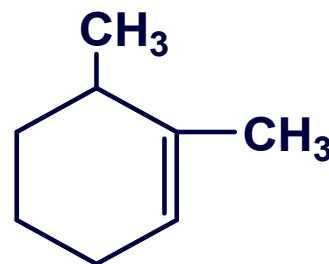


### 三、烯烃和炔烃的命名

环烯烃命名时以**环为母体**，编号时把**1,2 位次留给不饱和键**，取代基放在母体之前，**取代基位次最小**原则服从于**双键位次最小**原则。



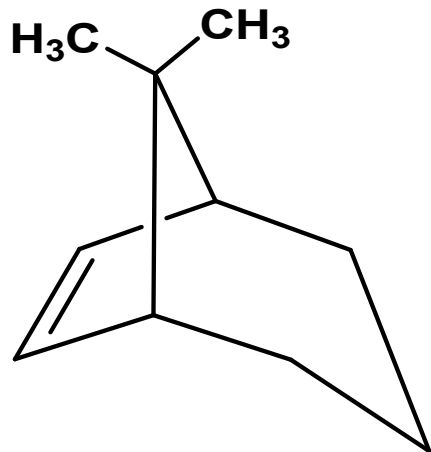
**3, 5-二甲基环己烯**



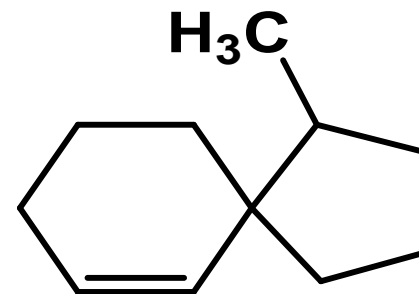
**1,6-二甲基环己烯**



### 三、烯烃和炔烃的命名



8,8-二甲基二环〔3.2.1〕辛-6-烯



1-甲基螺〔4.5〕癸-6-烯

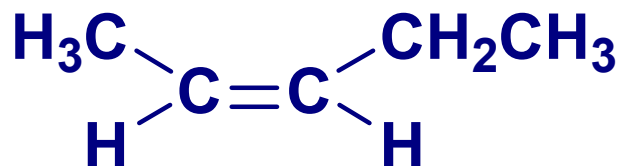


### 三、烯烃和炔烃的命名

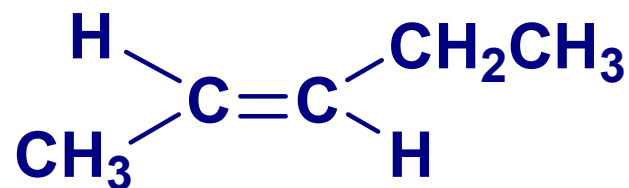
#### \*3. 烯烃顺反异构体的命名

##### (1) 顺，反-标记法

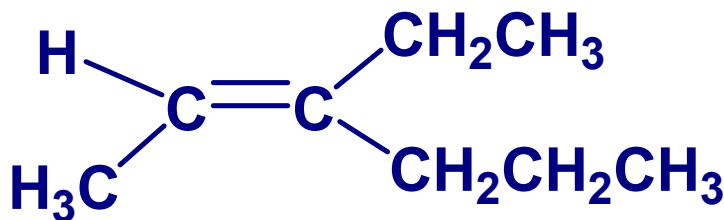
相同原子或基团处于双键**同一侧**，称为**顺式**，反之称为**反式**。



顺戊-2-烯



反戊-2-烯



?



### 三、烯烃和炔烃的命名

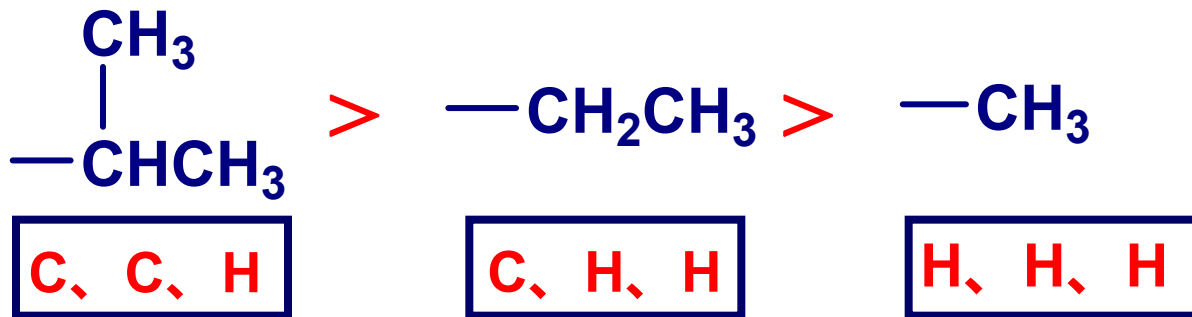
#### (2) Z, E标记法

※ a. 次序规则：比较双键碳原子上所连原子或基团的排列次序。

取代基的先后顺序，首先取决于和双键直接相连原子的原子序数；原子序数大者为较优基团；



取代基团中，如果和双键碳原子相连的第一原子相同，则必须比较其后相连原子的原子序数，直至比较出较优基团为止；



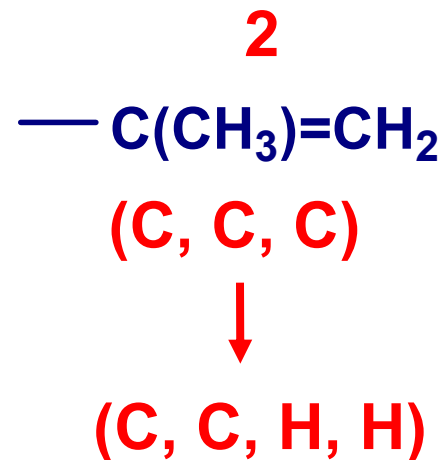
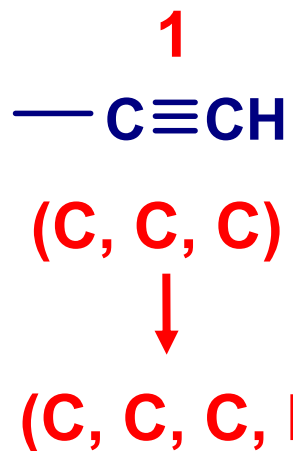
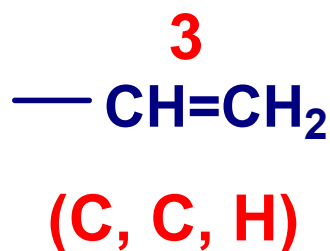
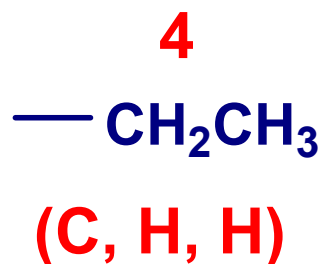


### 三、烯烃和炔烃的命名

当基团含有双键或三键时，双键和三键原子相当于连接着两个或三个相同的原子。



练习：比较下列取代基的排列顺序



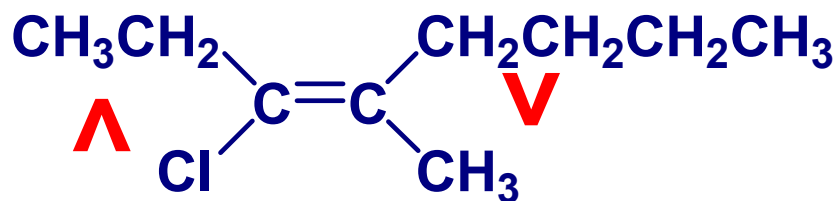


### 三、烯烃和炔烃的命名

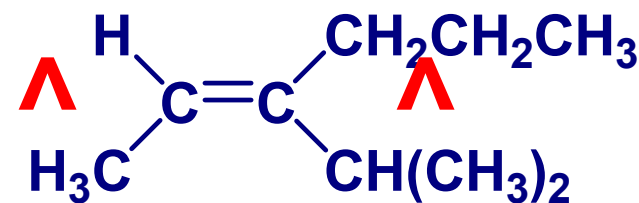
#### b. Z, E - 标记法

优先基团在双键**同侧**-----**Z**（德文**Zusammen**）

优先基团在双键**异侧**-----**E**（德文**Entgegen**）



(E)-3-氯-4-甲基辛-3-烯



(Z)-3-(1-甲基乙基)己-2-烯

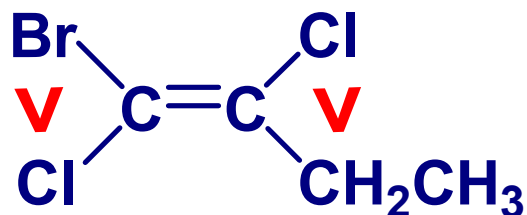
氯: **C**hloro    甲基: **M**ethyl





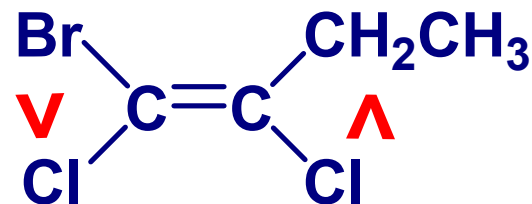
## 课堂讨论与反思

注意：顺式不一定是Z式，反式不一定是E式



反-1-溴-1,2-二氯丁-1-烯

(Z)-1-溴-1,2-二氯丁-1-烯



顺-1-溴-1,2-二氯丁-1-烯

(E)-1-溴-1,2-二氯丁-1-烯

氯：CChloro，溴Bromo。



### 三、烯烃和炔烃的命名

#### 2. 烯炔的命名

分子中同时含有碳碳双键和碳碳叁键的化合物称为**烯炔**

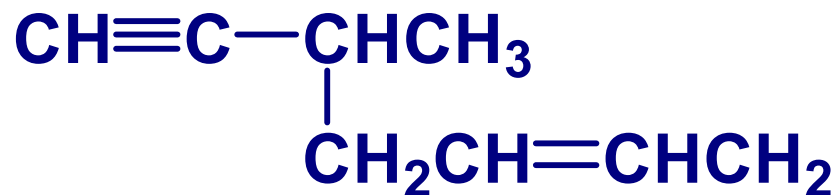
##### 命名原则

- a. 选择分子内最长碳链为主链。如含有**双键**和**叁键**在内的最长链做为主链，称为“**某烯炔**”；“**烯**”在前，“**炔**”在后；
- b. 碳链编号应使双键与叁键具有尽可能低的位次号，再遵循次序规则；
- c. 双键和叁键位于相同的位次，选择时，**优先给双键以较小编号**。

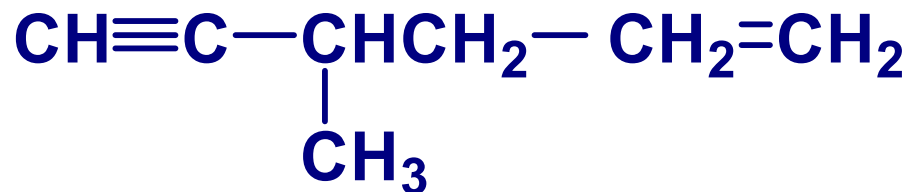




### 三、烯炔和炔烯的命名



3-甲基庚-5-烯-1-炔

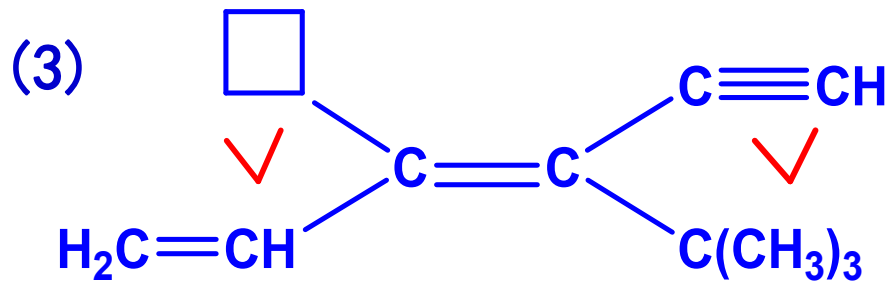


4-甲基己-1-烯-5-炔



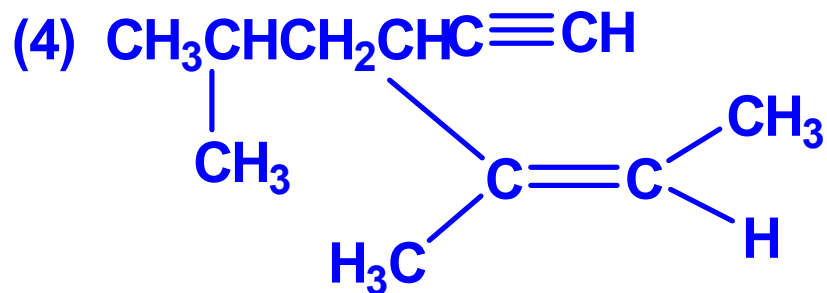


## 课堂讨论与反思



(Z)-4-叔丁基-3-环丁基己-1,3-二烯-5-炔

(Z)-4-*tert*-Butyl-3-cyclobutylhex-1,3-dien-5-yne



反-4-乙炔基-3,6-二甲基庚-2-烯

(Z)-4-乙炔基-3,6-二甲基庚-2-烯

(Z)-4-ethynyl-3,6-dimethylhept-2-ene



## 第三章 烯烃和炔烃

### 烯 烃 (Alkene)

- ➡ ■ 烯烃的结构
- ➡ ■ 烯烃的同分异构
- ➡ ■ 烯烃和炔烃的命名
- ➡ ■ 烯烃的物理性质
- 烯烃的化学性质



## 四、烯烃的物理性质

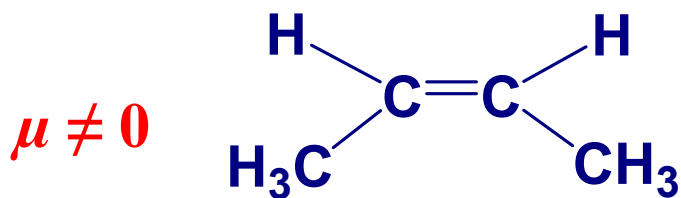
1. 烯烃有很弱的极性， $\mu \neq 0$ ，为什么？



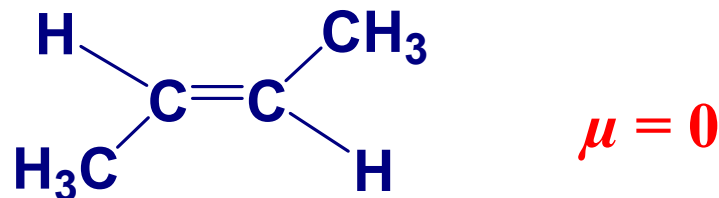
P65

不同碳原子的电负性：三键碳原子 > 双键碳原子 > 饱和碳原子

2. 烯烃的顺反异构体中，顺式异构体的沸点比反式异构体的高，而熔点则是反式异构体比顺式异构体略高，为什么？



b.p. =  $3.5^\circ\text{C}$ , m.p. =  $-139.3^\circ\text{C}$



b.p. =  $0.9^\circ\text{C}$ , m.p. =  $-105.5^\circ\text{C}$

判断分子的极性首先要清楚有机分子的立体结构



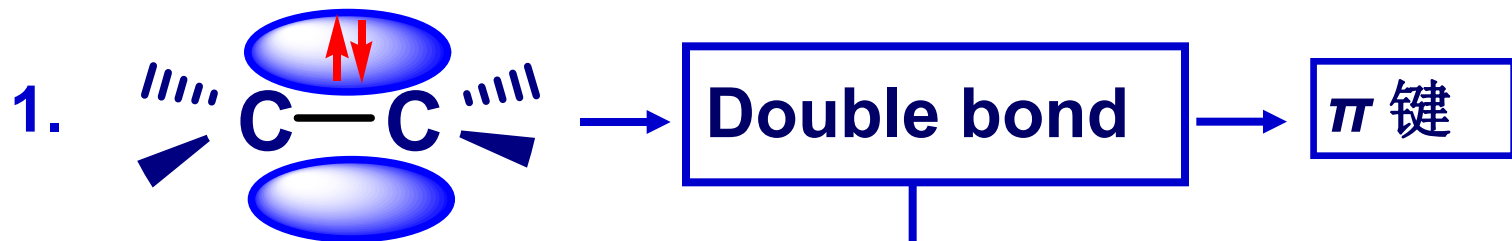
## 第三章 烯烃和炔烃

### 烯 烃 (Alkene)

- ➡ ■ 烯烃的结构
- ➡ ■ 烯烃的同分异构
- ➡ ■ 烯烃和炔烃的命名
- ➡ ■ 烯烃的物理性质
- ➡ ■ 烯烃的化学性质



## 五、烯烃的化学性质

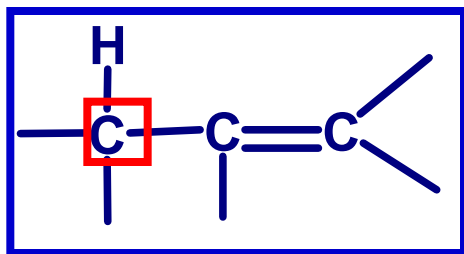


电子云裸露，易极化，活性高

加成，生成饱和化合物

氧化反应

2.



$\alpha$ -H 被双键活化

$\alpha$ -取代

$\alpha$ -氧化





# 1. 催化氢化反应

## (1) 催化氢化及机理 (hydrogenation or reduction reaction)



烯烃的加氢反应是定量进行的

催化剂

降低反应的活化能  
加速反应的进行。

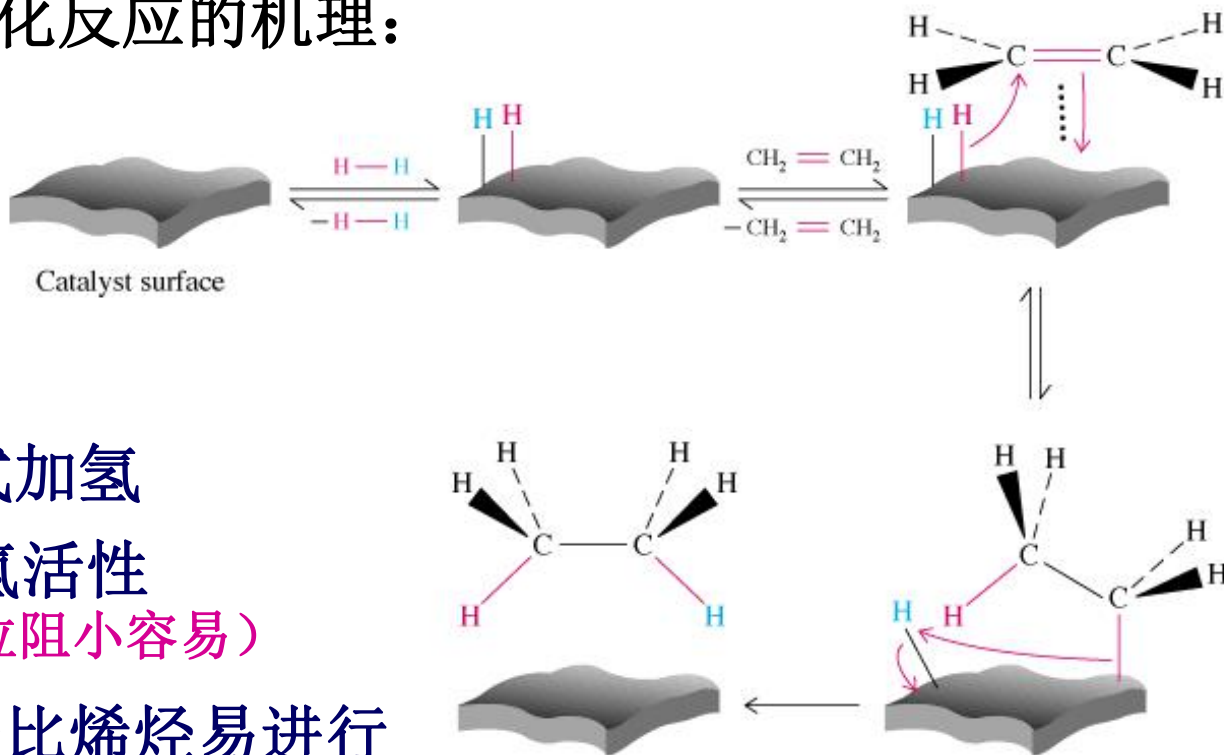
Pt、Pd、**or** Raney Ni

**Ni(Al) + NaOH**



# 1. 催化氢化反应

催化氢化反应的机理：



特点：

a. 顺式加氢

b. 加氢活性  
(空间位阻小容易)

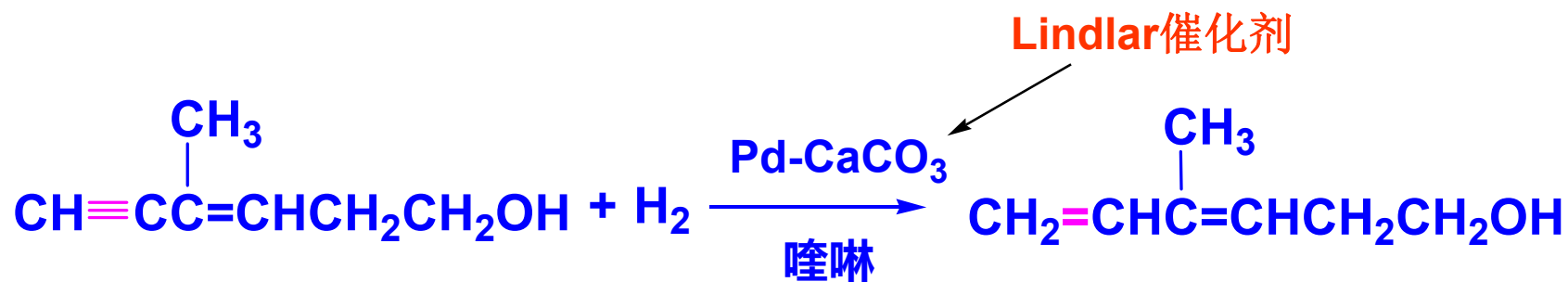
c. 炔烃比烯烃易进行  
(炔烃在催化剂表面具有较强的吸附能力)

乙烯 > 一取代乙烯 > 二取代乙烯 > 三取代乙烯 > 四取代乙烯

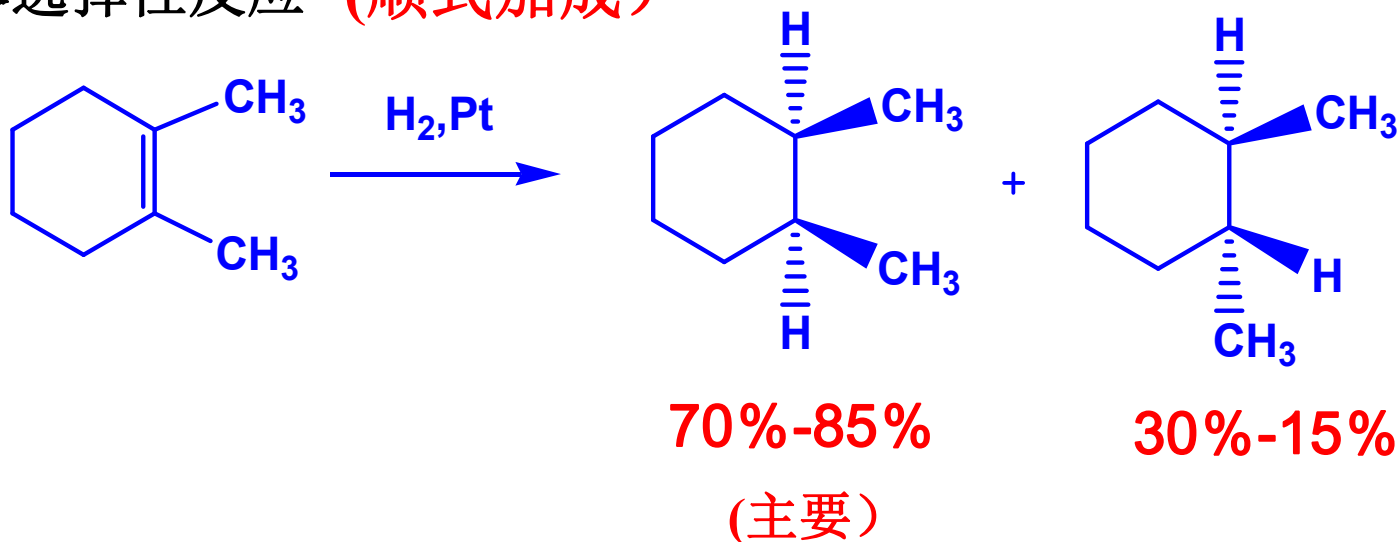


# 1. 催化氢化反应

炔烃比烯烃容易进行催化加氢，分子内同时含有三键和双键，催化加氢首先发生在三键。



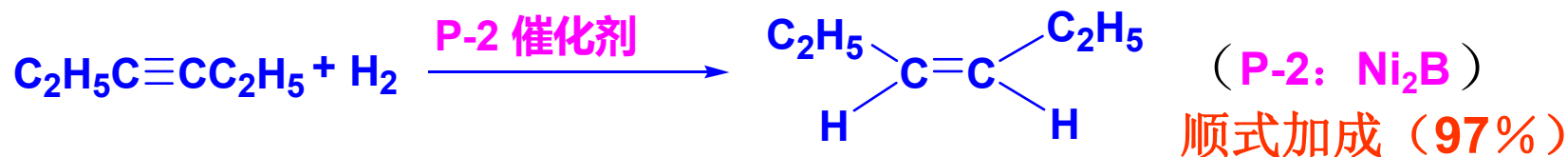
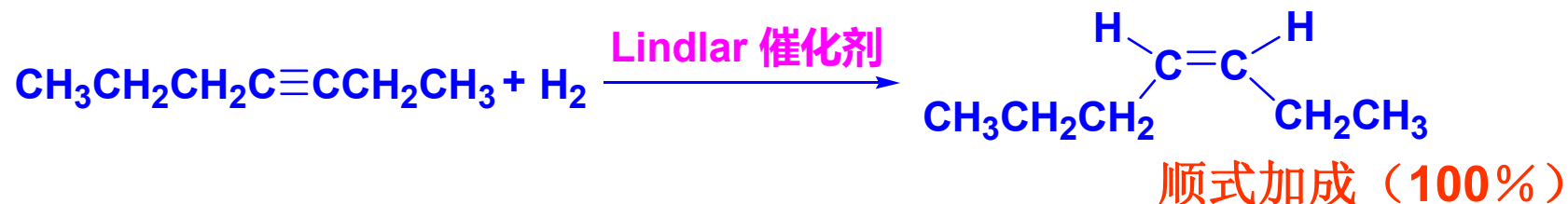
立体选择性反应 (顺式加成)



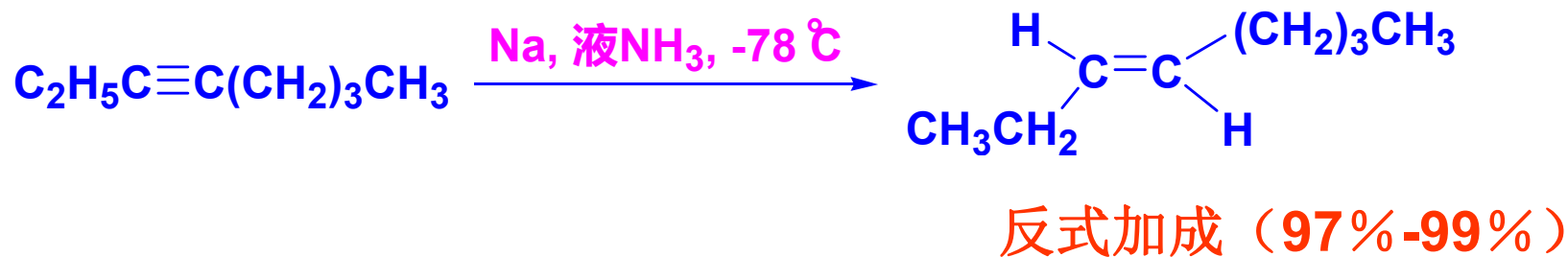


# 1. 催化氢化反应

※非端位炔烃进行部分氢化，是合成顺式烯烃的重要方法



※非端位炔烃在液氨中用钠或锂还原时，主要得反式烯烃



## (2) 氢化热与烯烃和炔烃的稳定性

1 mol不饱和烃氢化时所放出的热量称为**氢化热**。（见书P78）

Substitution 取代	Alkene	Heat of hydrogenation (kJ/mol)
	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	<b>-137</b>
<b>Mono</b> substituted (单取代)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	<b>-126</b>
<b>Di</b> substituted (双取代)	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	<b>-120</b>
	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	<b>-115</b>
	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	<b>-119</b>
<b>Tri</b> substituted	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	<b>-113</b>
<b>Tetra</b> substituted	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	<b>-111</b>



# 1. 催化氢化反应

烯烃的稳定性:

四取代烯烃 > 三取代烯烃 > 二取代烯烃 > 单取代烯烃



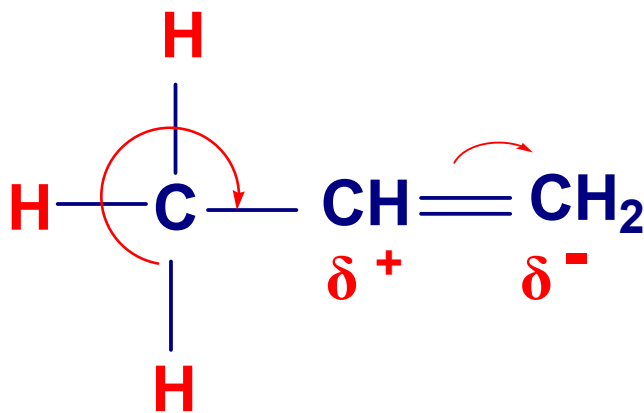
顺式异构体的稳定性比反式异构体小

催化氢化在工业上的应用

- a. 石油加工中得到的粗汽油，常含有少量的烯烃，易发生氧化反应，为了提高油品质量，进行氢化处理——加氢汽油。
- b. 油脂工业：将含不饱和键的液态油脂进行部分氢化，转化为固体脂肪，改变油脂的性质和用途

### (3) 超共轭效应

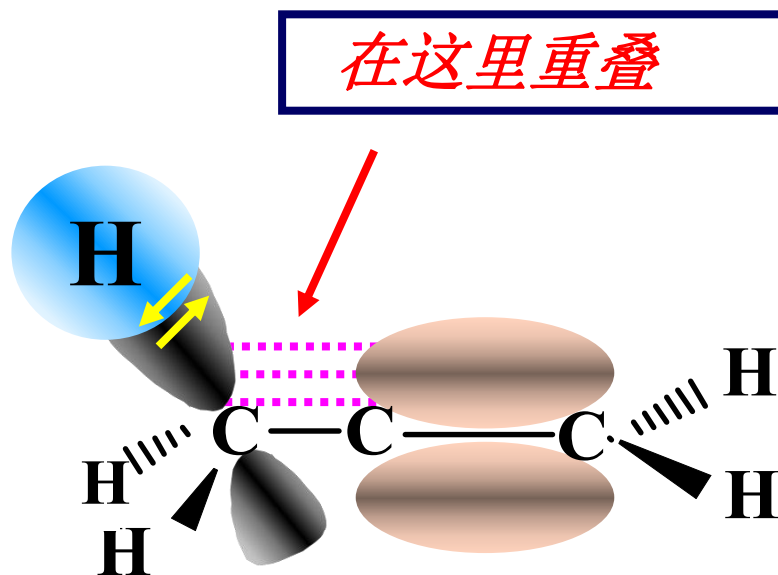
在丙烯分子中，甲基上的C-H $\sigma$ 轨道与相邻的P轨道发生一定程度的交盖，使 $\sigma$ 电子偏向 $\pi$ 轨道，这种 $\sigma$ 电子偏离原来轨道的现象属于电子离域。但交盖程度较小，是一种弱的轨道相互作用。把C-H $\sigma$ 轨道与相邻 $\pi$ 键或P轨道的弱相互交盖作用称为超共轭效应， $\sigma$ 轨道与 $\pi$ 键的超共轭效应称 $\sigma, \pi$ 超共轭效应。



(弯箭头代表电子转移的趋向)

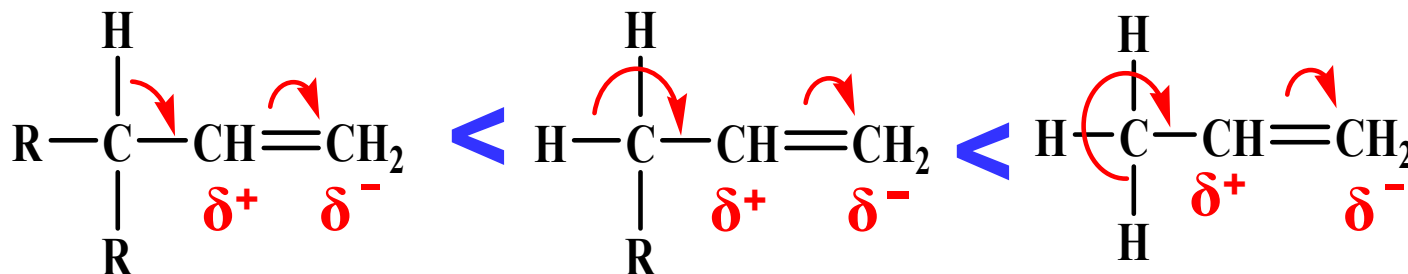
丙烯C—C = 0.150 nm

而一般烷烃的C—C = 0.154 nm



### (3) 超共轭效应

在超共轭体系中，参与超共轭的**C-H $\sigma$ 键**越多，超共轭效应越强。



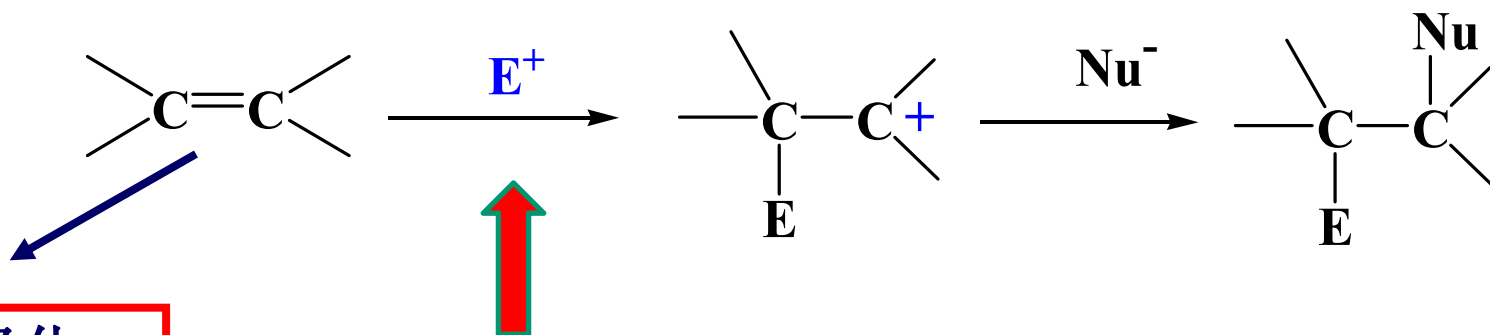
注意：只有 **$\alpha$ 位的C-H $\sigma$ 键**才与 **$\pi$ 键**发生超共轭。

**$\sigma$ 电子**离域降低了分子的热力学能，使氢化热减小；而且由于 **$\sigma$ 电子向 $\pi$ 键**的离域，使得离域 **$\pi$ 键**上的电子云密度升高， **$\alpha$ 位的C-H $\sigma$ 键**的电子云密度降低，从而使烯烃容易发生 **$\pi$ 键的亲电加成**和 **$\alpha$ -氢原子的取代反应**。（P68）





## 2. 离子型加成反应



易极化,  
给出电子

速控步为亲电过程, 所以是“亲电加成”

$E^+$  需要电子的试剂  $\Rightarrow$  亲电试剂

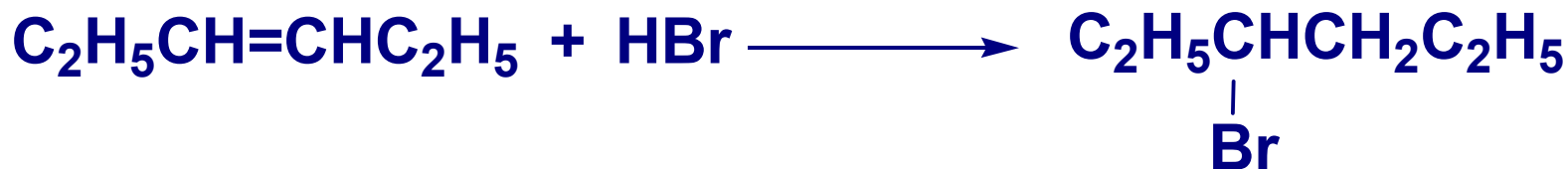
**亲电加成反应:** 亲电加成的一步决定整个反应的速率控制步骤。



## 2. 离子型加成反应

(1) 经由碳正离子历程的**亲电加成**

在极性溶剂中，烯烃容易与HX发生加成反应：



**反应活性：**

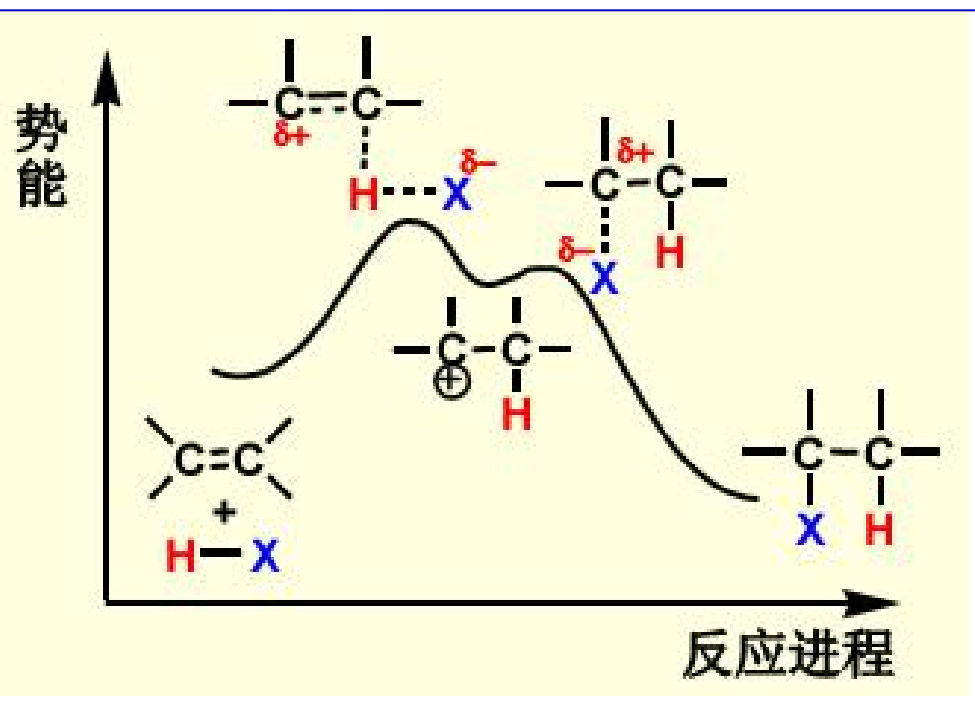
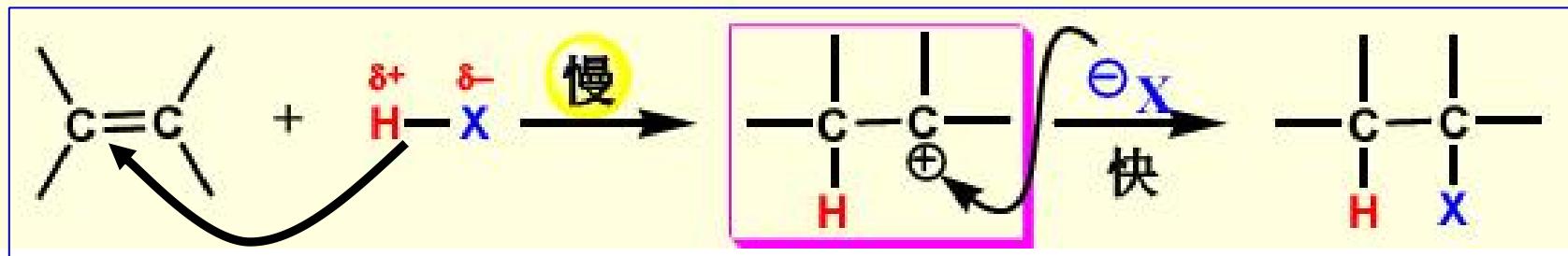
**a. 卤化氢加成活性顺序：HI > HBr > HCl**

**b. 双键碳原子上连接供电子基时，反应速度加快；连接吸电子基时，反应速度减慢。**



## 2. 离子型加成反应

### (a) 反应机理 (亲电加成)



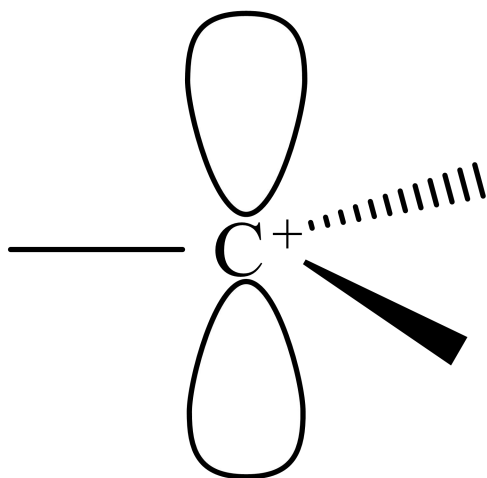
①反应的中间体：  
**碳正离子 (carbocation)**

② **碳正离子形成的一步是决定反应速率的一步。**



## 2. 离子型加成反应

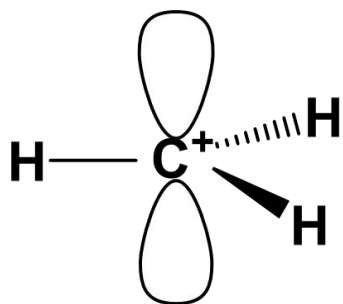
### (b) 碳正离子的结构与稳定性



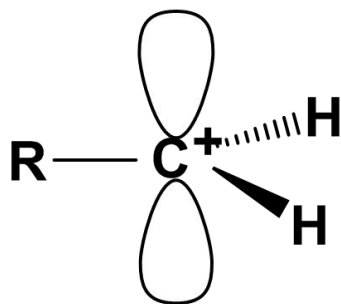
- 碳正离子带正电的碳为 $sp^2$ 杂化；
- 其他原子或基团相连的三个 $\sigma$ 键处于同一个平面；
- 不含电子的空p轨道则垂直于这个平面。



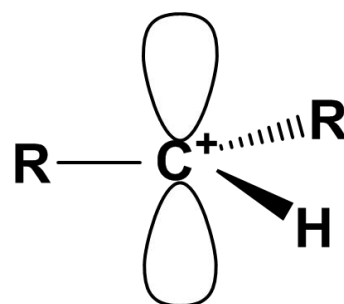
## 2. 离子型加成反应



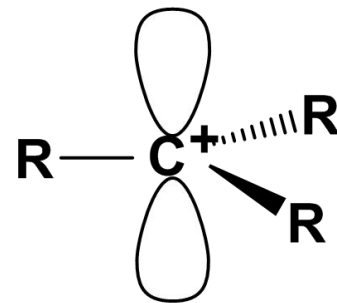
甲基碳正离子



1° 碳正离子



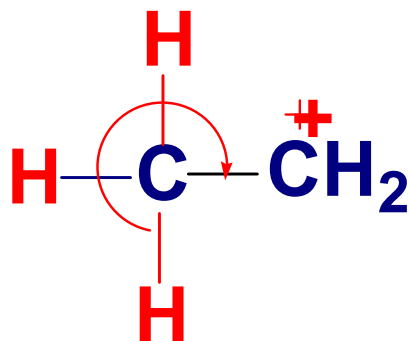
2° 碳正离子



3° 碳正离子

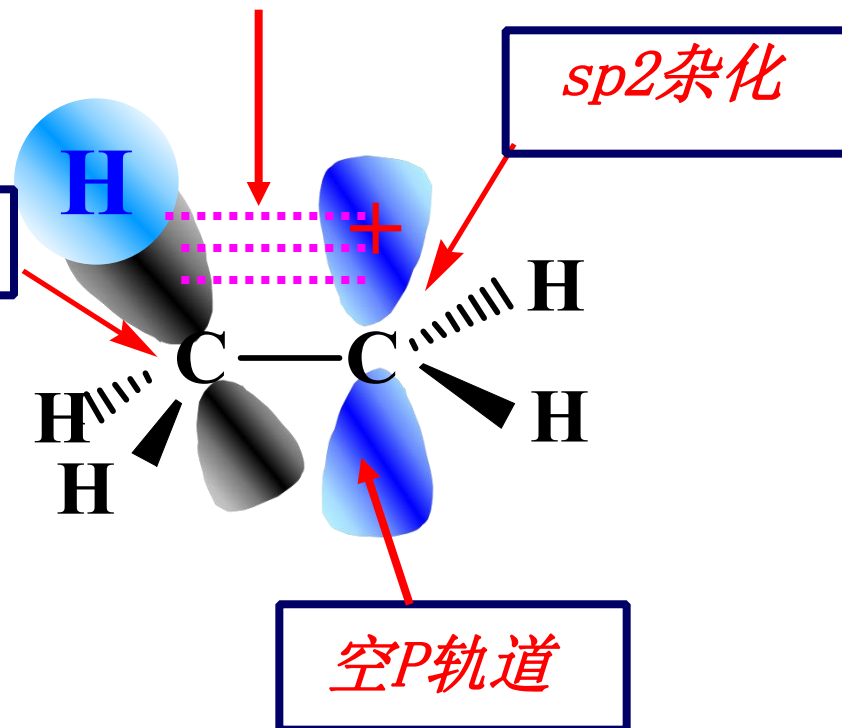


## 2. 离子型加成反应



$sp^3$  杂化

C-H $\sigma$ 键的电子云与邻近碳上空p轨道在一定程度上相互交盖， $\sigma$ 电子离域并扩展到空P轨道上形成 $\sigma, P$ -超共轭。比 $\pi, \pi$ 共轭效应弱得多。

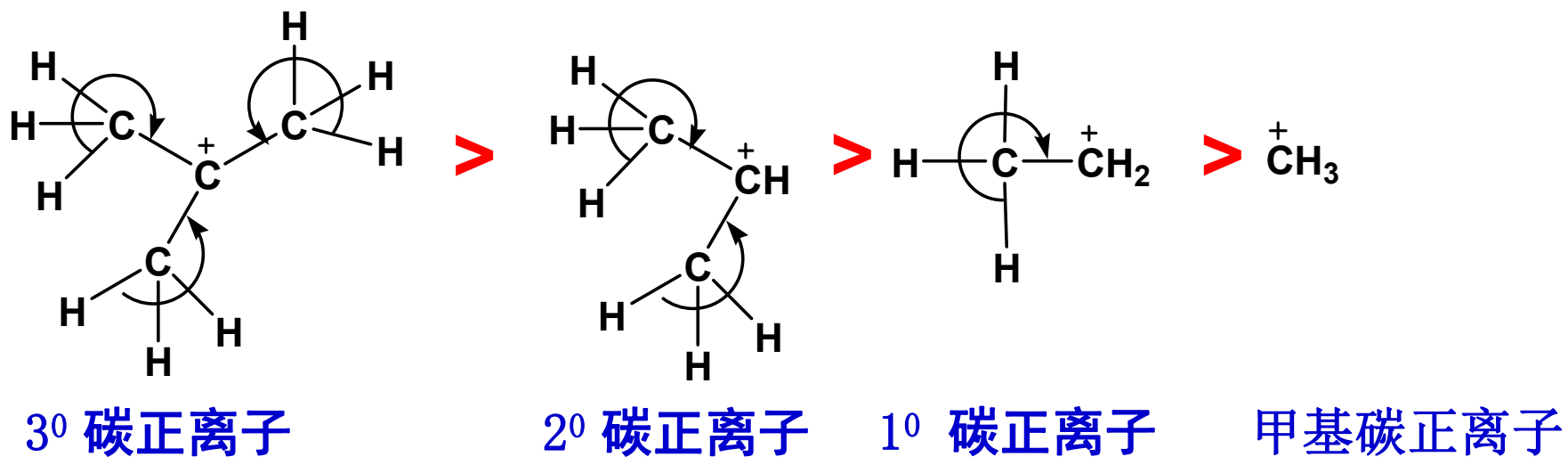


超共轭的数目越多，正电荷的分散程度越大，碳正离子越稳定



# 问题反思

通过超共轭效应比较不同碳正离子的稳定性？

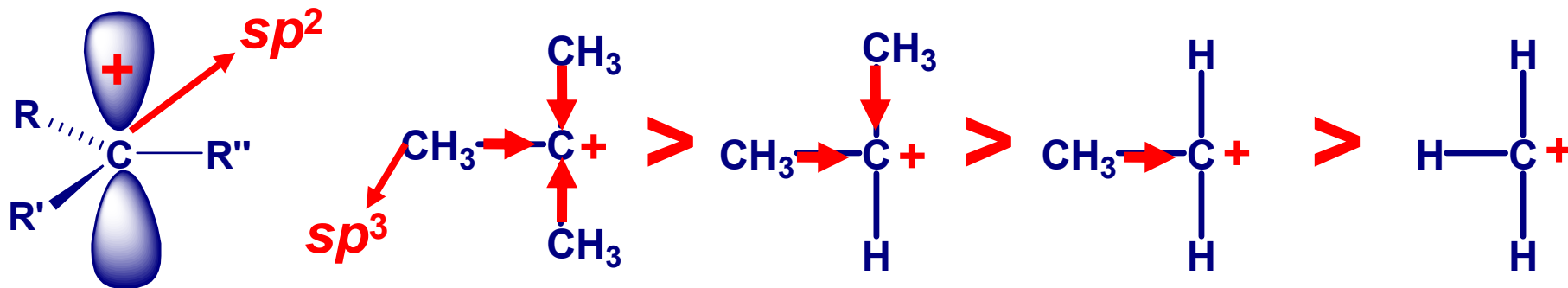


稳定性：3° 碳正离子 > 2° 碳正离子 > 1° 碳正离子



## 问题反思

通过诱导效应比较碳正离子的稳定性:



甲基是给电子基，具有给电子的诱导效应，即**+I效应**，降低了中心碳原子的正电荷密度，因而，叔丁基正离子是比较稳定的烷基正离子。**其它烷基也具有+I效应，有利于碳正离子稳定。**

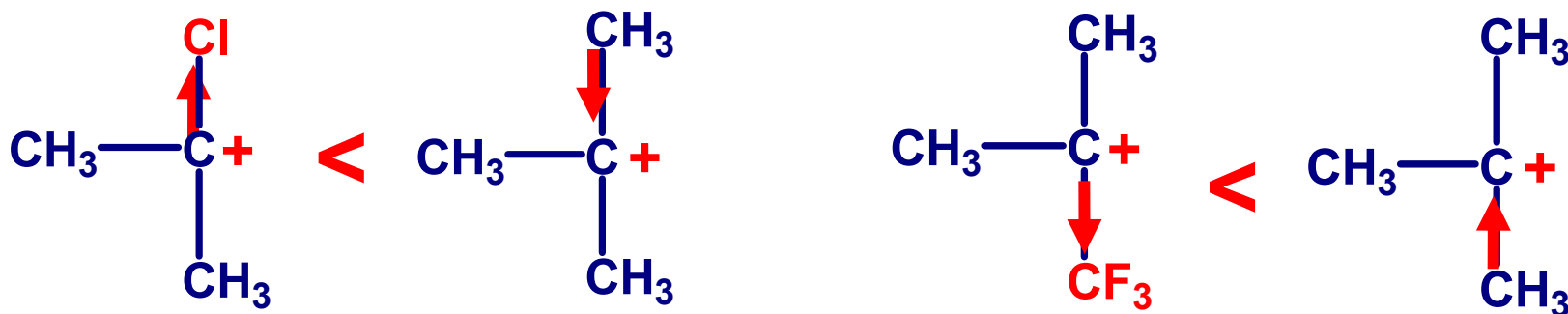
**供电子基，稳定碳正离子：  $3^\circ \text{C}^+ > 2^\circ \text{C}^+ > 1^\circ \text{C}^+ > \text{H}_3\text{C}^+$**





## 问题反思

通过诱导效应比较下列碳正离子的稳定性:

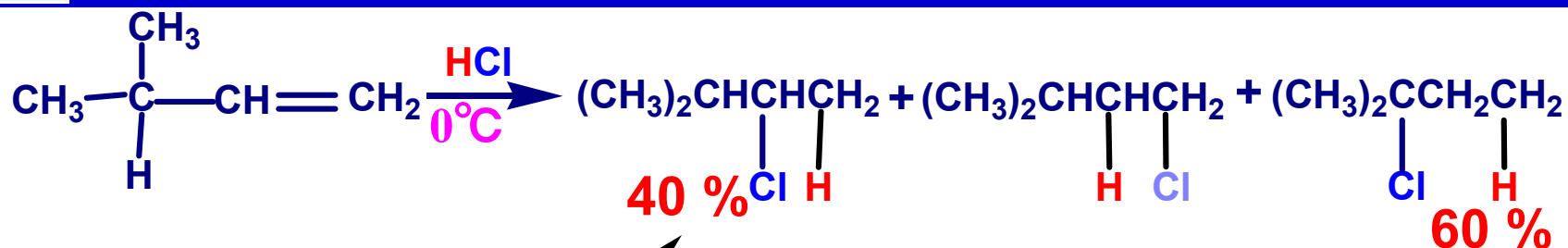


吸电子基，使碳正离子不稳定

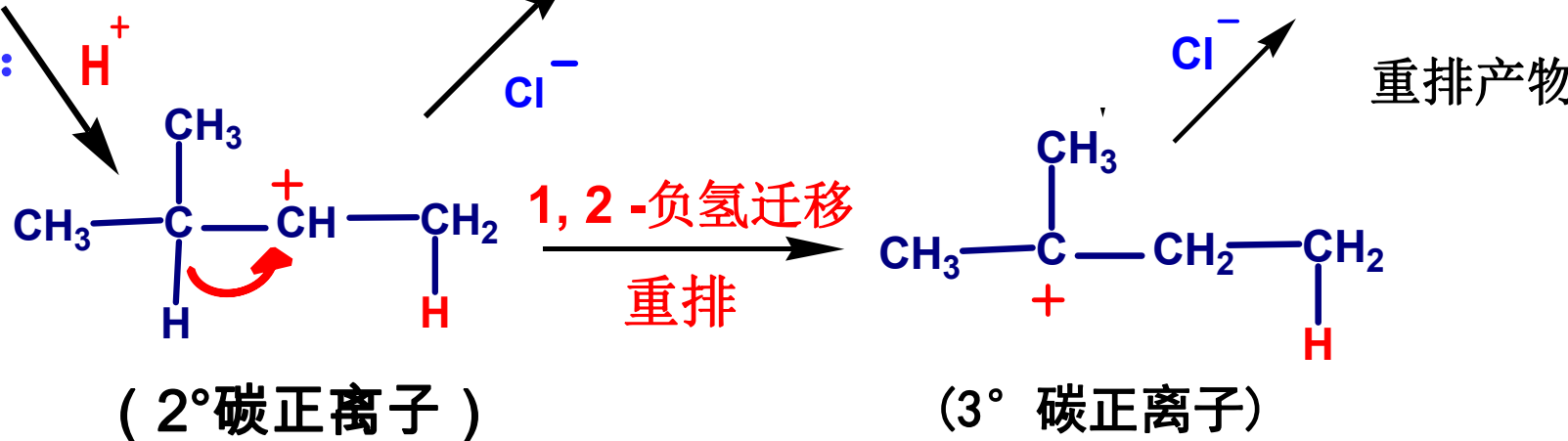
超共轭效应、诱导效应是分子或离子内原子间相互作用产生的电子效应，可以用来解释许多有机化学中的问题。



## 2. 离子型加成反应



用机理解释:

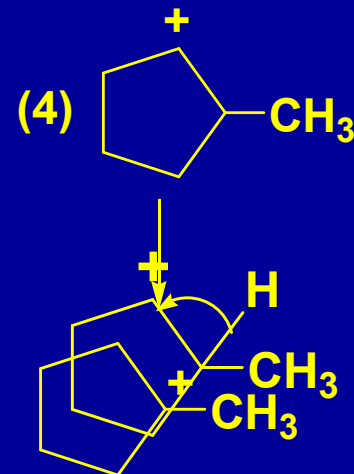
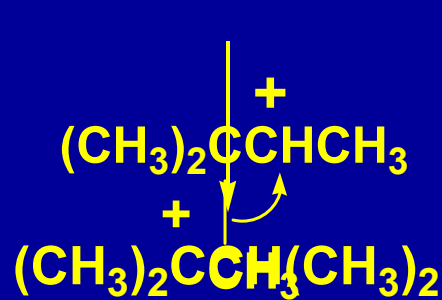
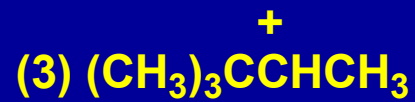
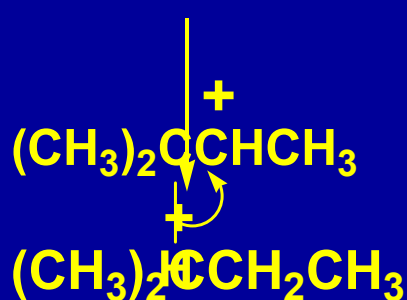
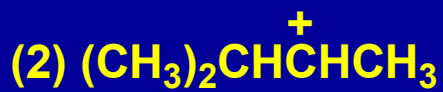
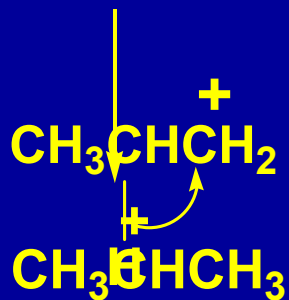
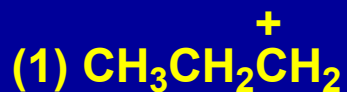


**碳正离子重排 (rearrangements) : 生成稳定的碳正离子**



## 课堂讨论与反思

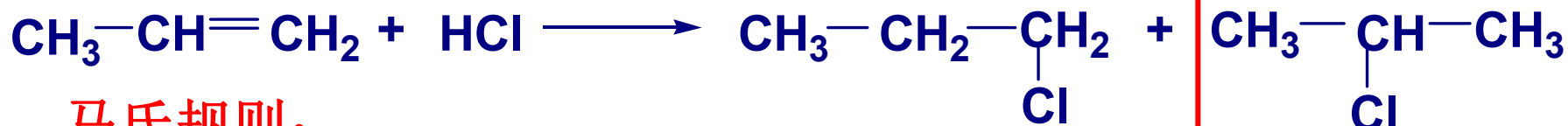
重排: 生成稳定的碳正离子





## 2. 离子型加成反应

(C) 亲电加成反应的方向与**Markovnikov (马氏)** 规则



马氏规则:

在不对称烯烃的亲电加成反应中， $\text{H}^+$  加成到含氢较多的双键碳原子上，而  $\text{X}^-$  加在含氢原子较少或不含氢的双键的碳原子上。

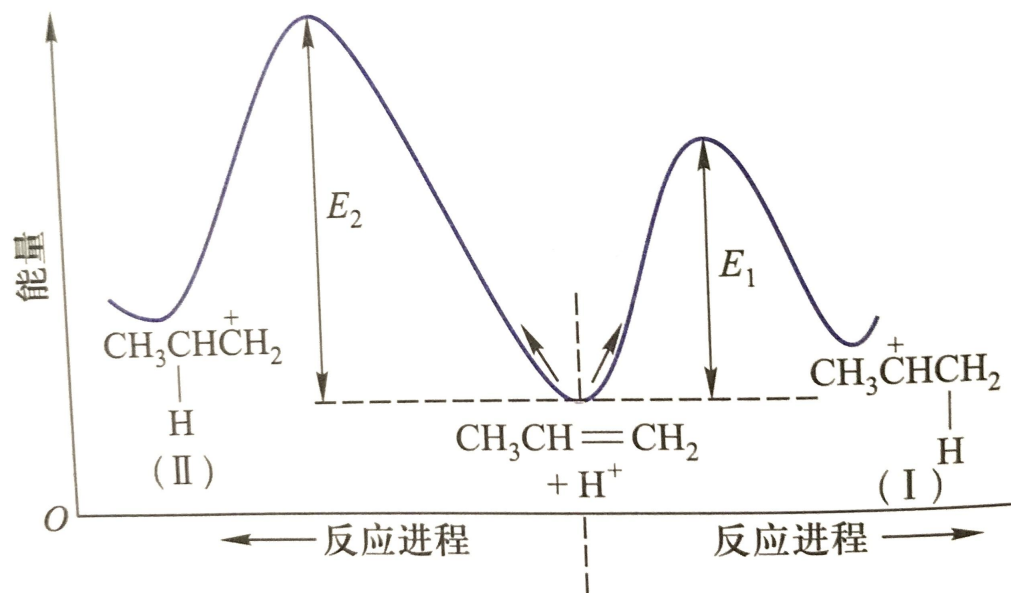
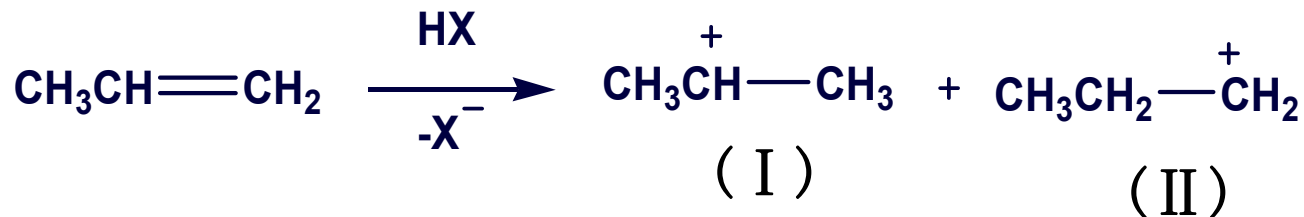


俄国化学家Markovnikov于1869发现的



## 2. 离子型加成反应

马氏规则的理论解释：

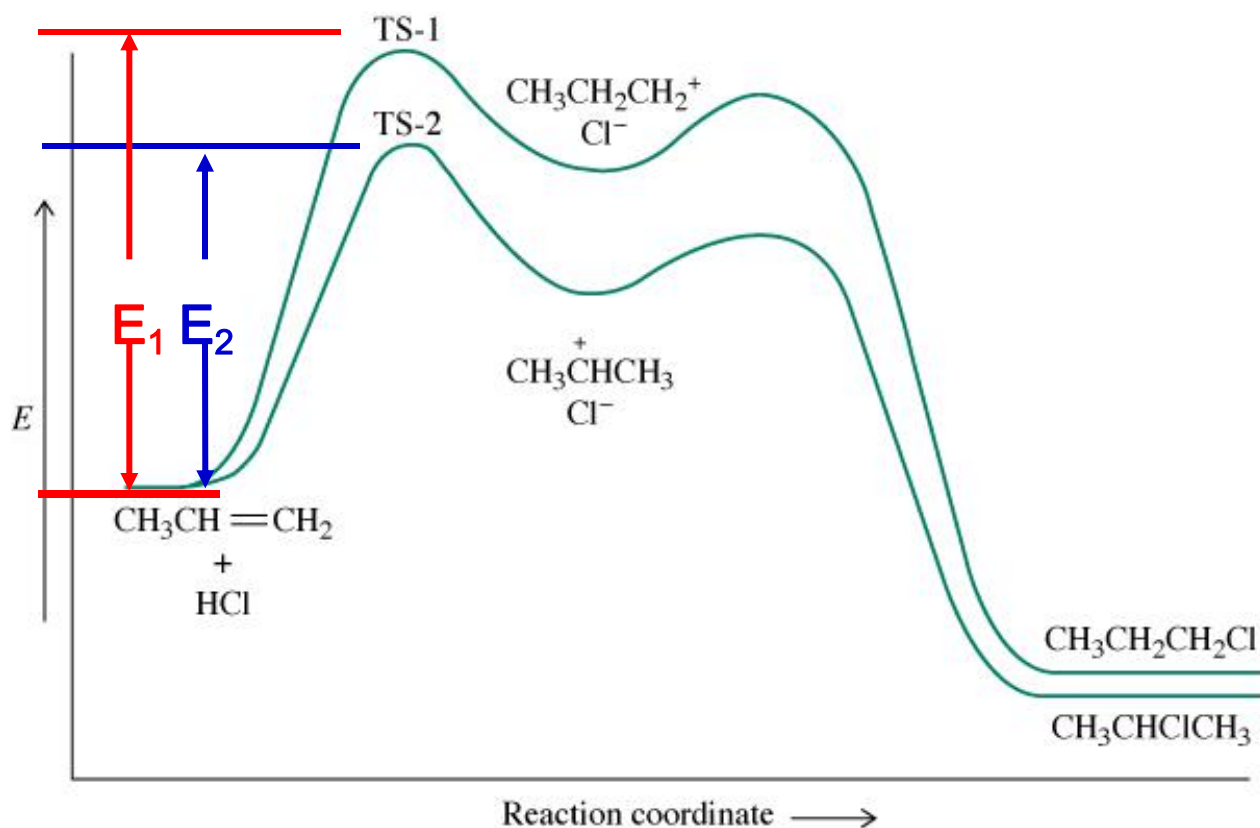
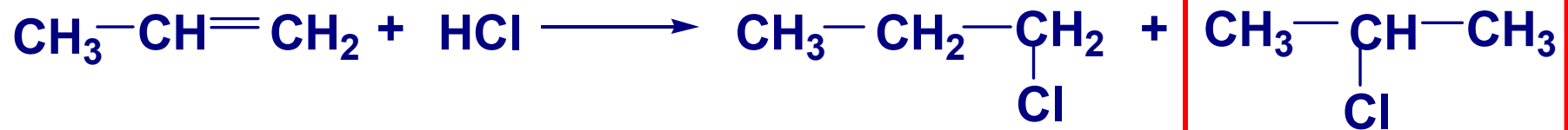


碳正离子中间体的稳定性  
决定加成的取向！

活性中间体的相对稳定性与反应取向



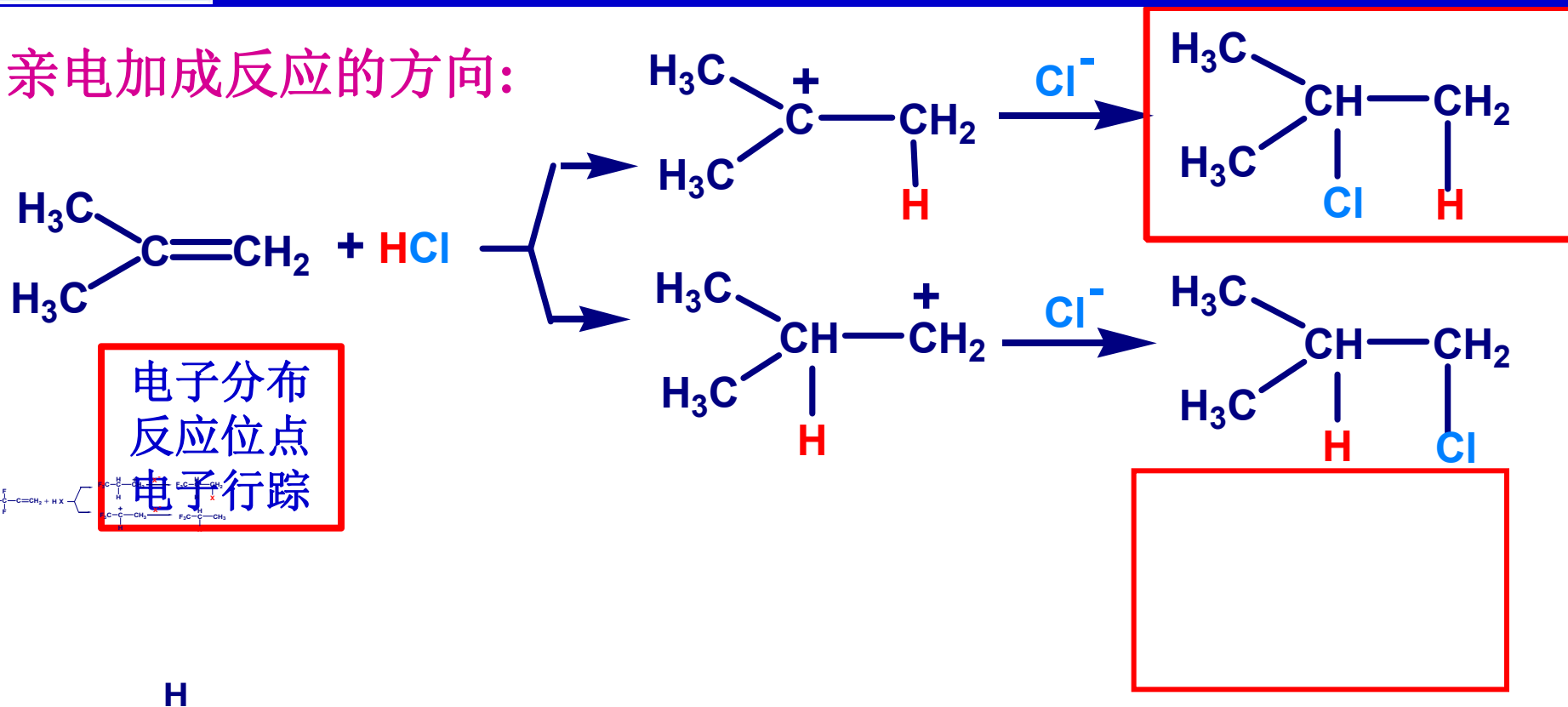
## 2. 离子型加成反应





## 2. 离子型加成反应

亲电加成反应的方向:

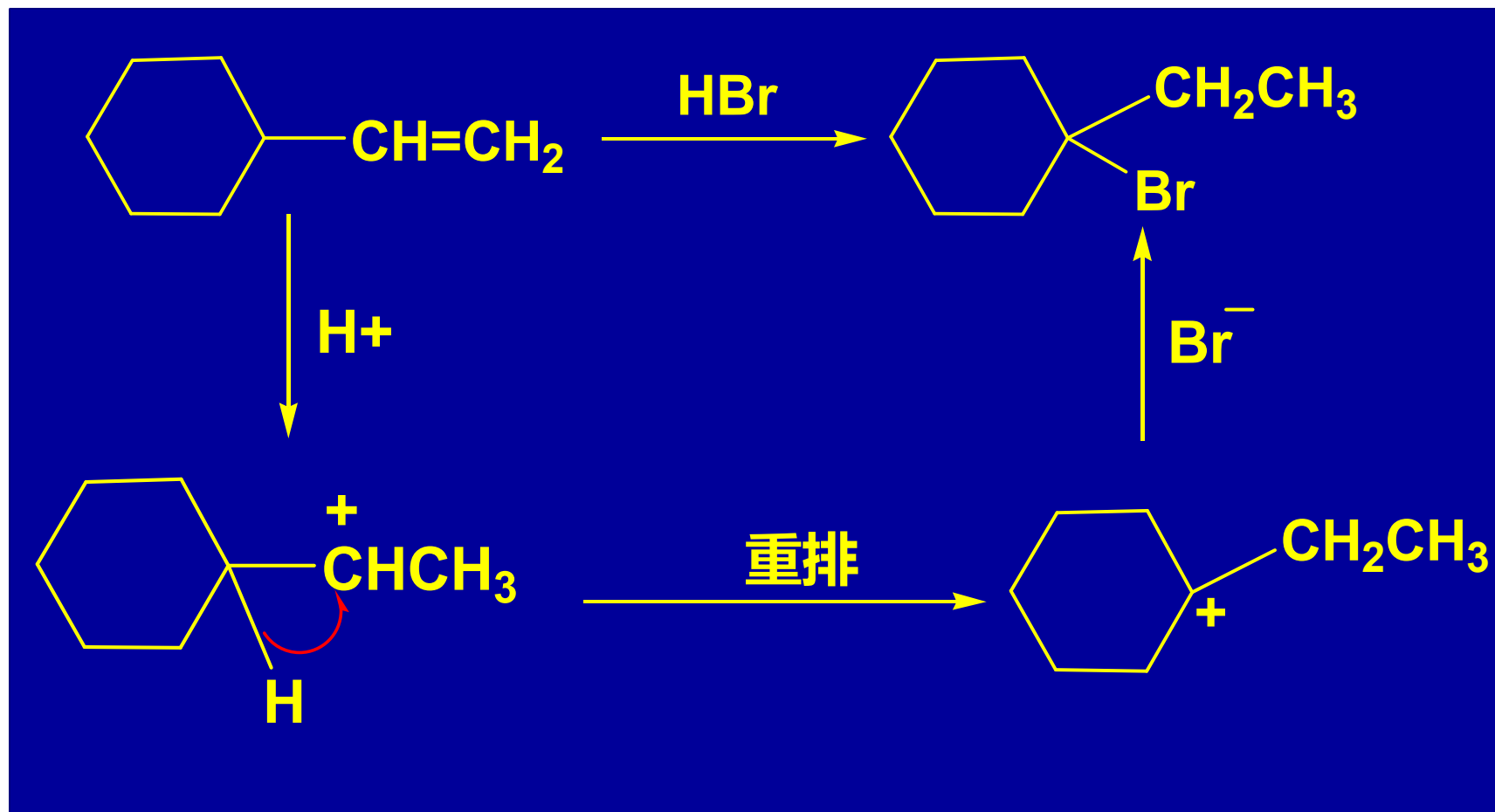


马氏规则的实质：优先生成比较稳定的碳正离子中间体



## 课堂讨论与反思

完成反应机理：



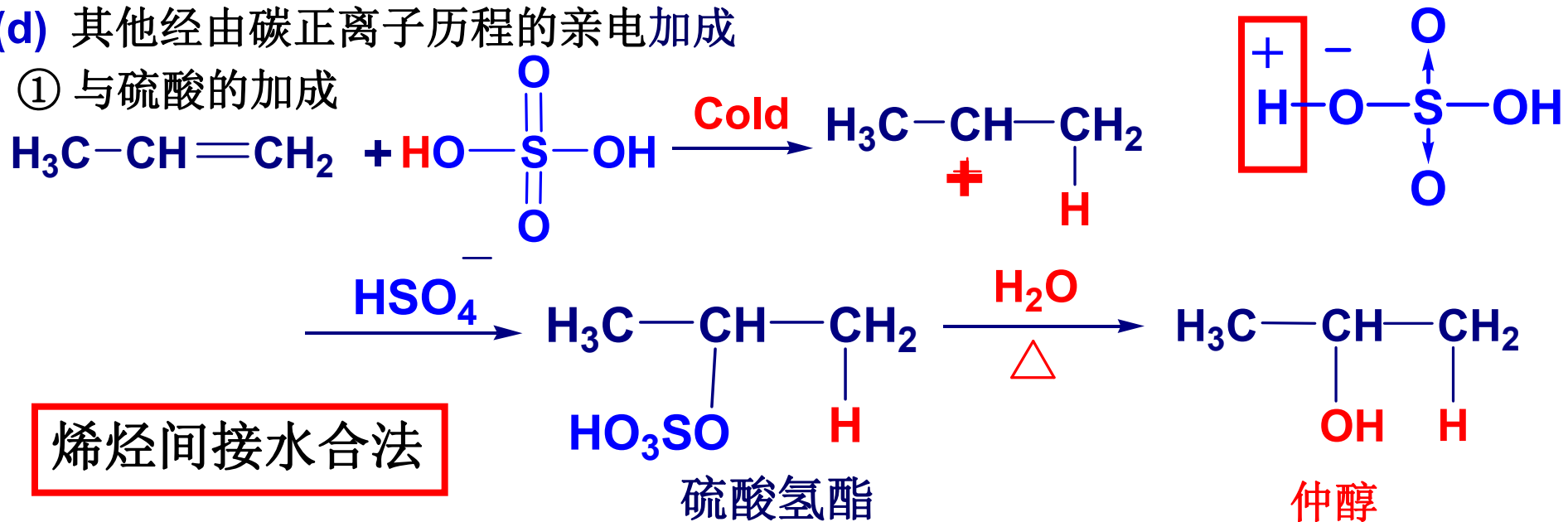




## 2. 离子型加成反应

(d) 其他经由碳正离子历程的亲电加成

① 与硫酸的加成



用途:

a. 工业上制备醇; b. 除去烯烃, 提纯化合物

环己烷中混有少量  
环己烯, 如何除去?

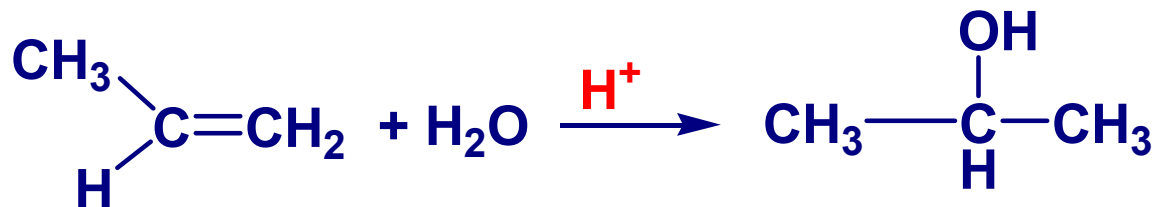
+ 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$

环己烯溶于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  进入水层  
环己烷不溶于  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (油层)



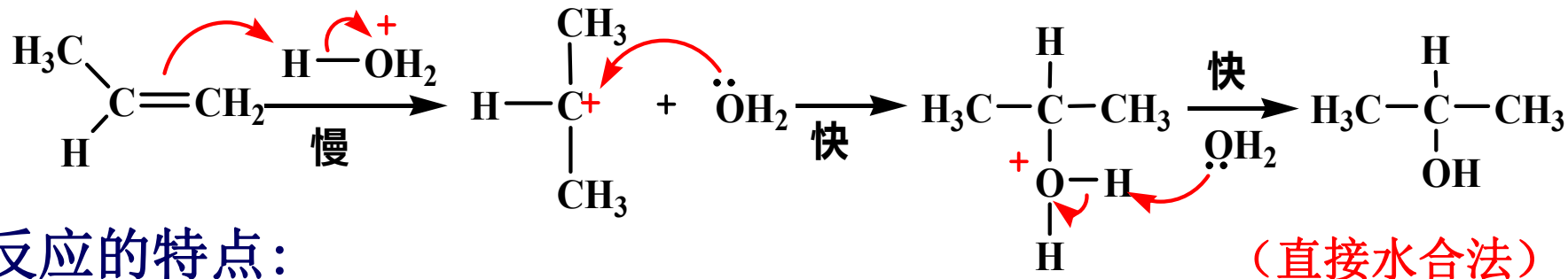
## 2. 离子型加成反应

②与水的加成



常用的酸:  $\text{H}_3\text{PO}_4$

其反应机理如下:



反应的特点:

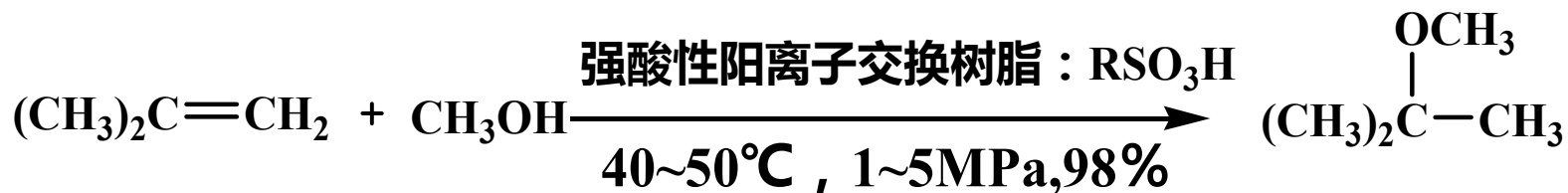
**a.** 反应遵循 **Markovnikov** 规则 **b.** 工业上制备醇的常用方法

除乙烯外, 其他烯烃均不生成伯醇

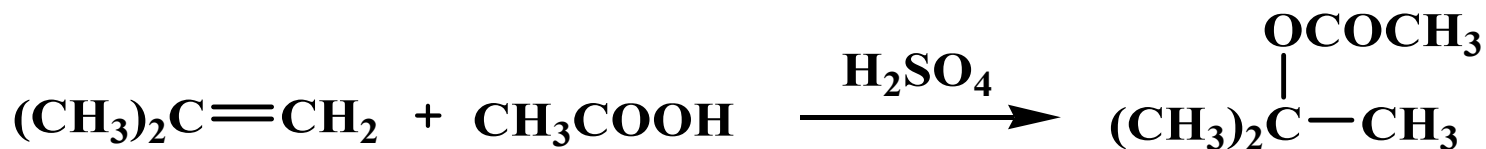


## 2. 离子型加成反应

### ③与醇、羧酸的加成



叔丁基甲基醚（汽油添加剂）



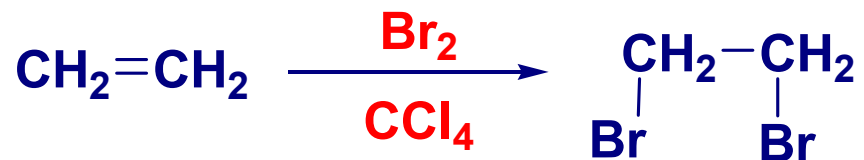
（反应遵循 **Markovnikov** 规则）



## 2. 离子型加成反应

(2) 经由三元环状正离子（鎗离子）的亲电加成

(a) 与溴和氯加成



检验碳碳不饱和键是否存在的一个特征反应

(环丙烷也能使溴的颜色褪去)



## 2. 离子型加成反应

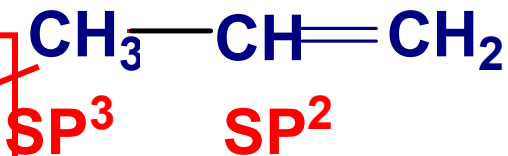
### 反应活性

对卤素:  $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$

对烯烃: 双键上电子云密度越大, 活性越高。

烯烃结构	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$
相对反应速率	2.01	1	0.04

烷基推电子  
 $\sigma, \pi$ 超共轭效应



卤原子吸电子

双键连接的烷基多, 亲电加成反应速度快。



## 课堂讨论与反思

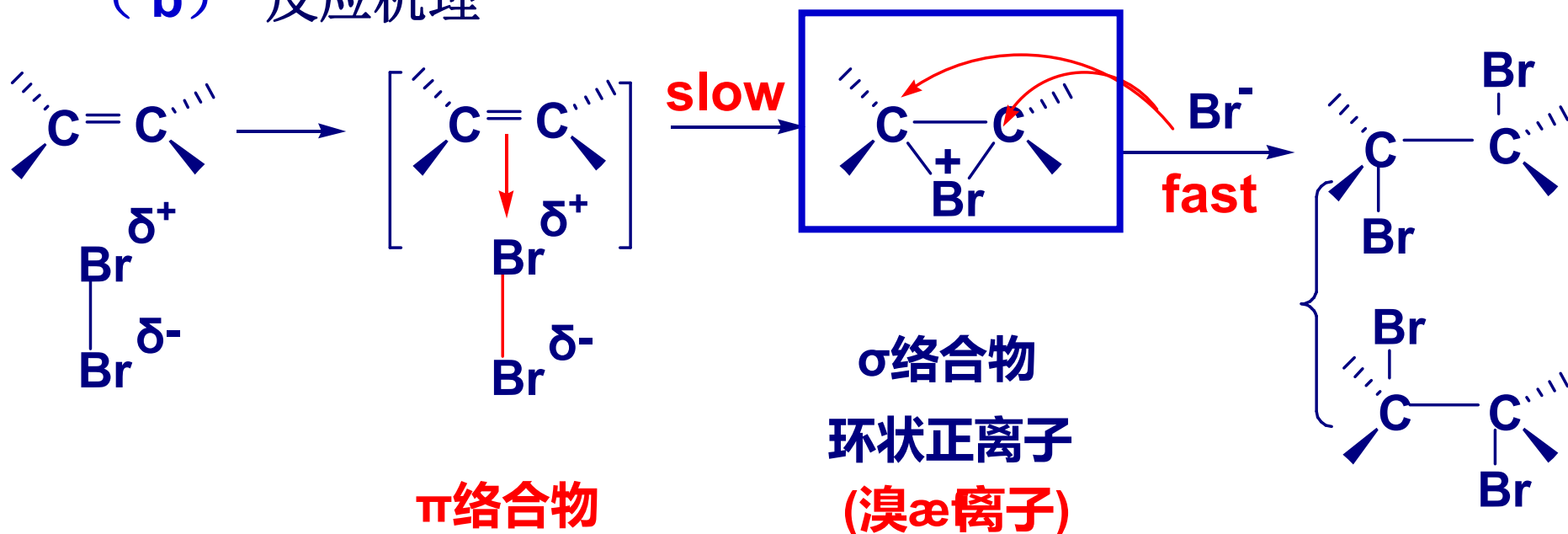
与溴加成，哪一个反应快？





## 2. 离子型加成反应

### (b) 反应机理

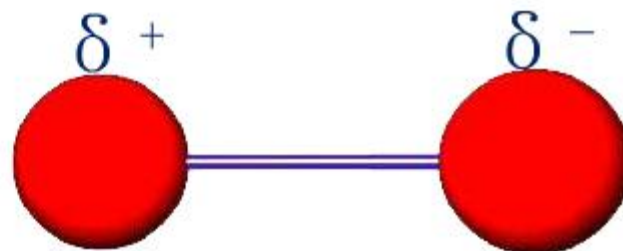
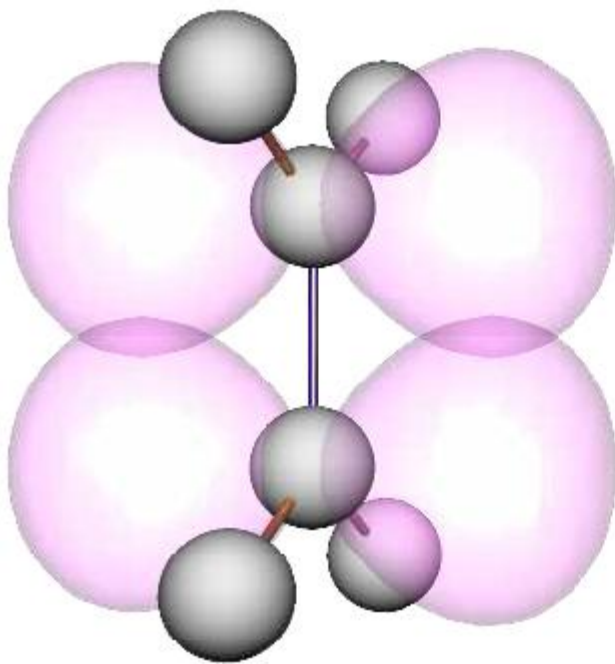


溴与烯烃的加成是通过三元环状正离子（鎗离子）的亲电加成，反应分两步进行。生成环状溴正离子中间体的一步是速控步骤； $\text{Br}^+$ 和 $\text{Br}^-$ 由碳碳双键的两侧分别加到两个双键碳原子上，这种加成方式称为反式加成。



## 2. 离子型加成反应

Step 1.

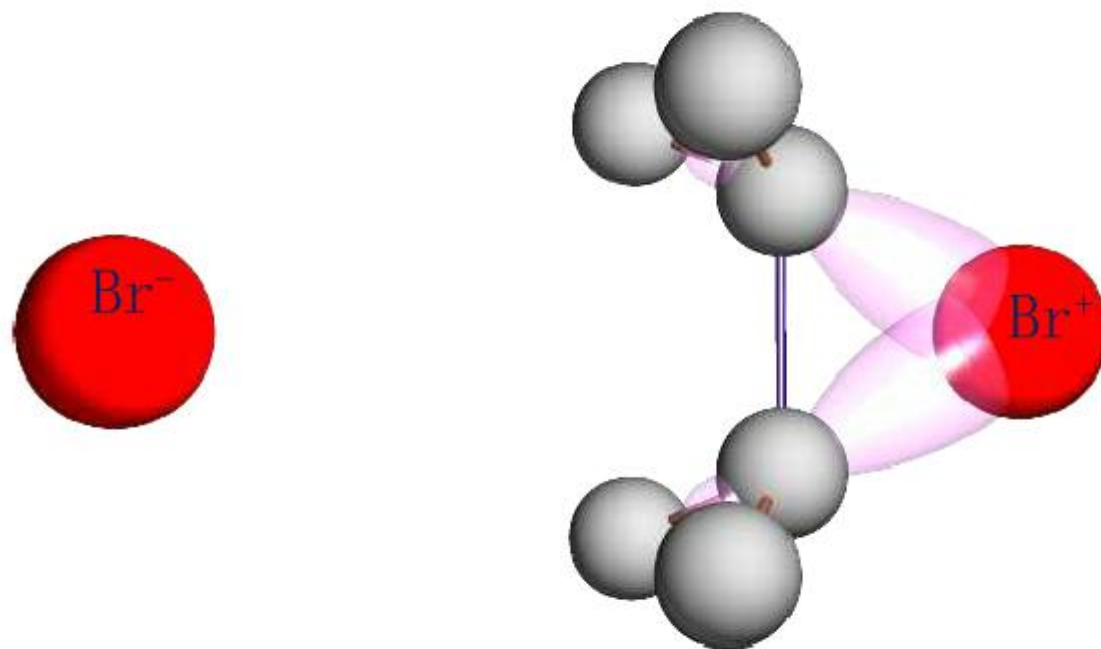






## 2. 离子型加成反应

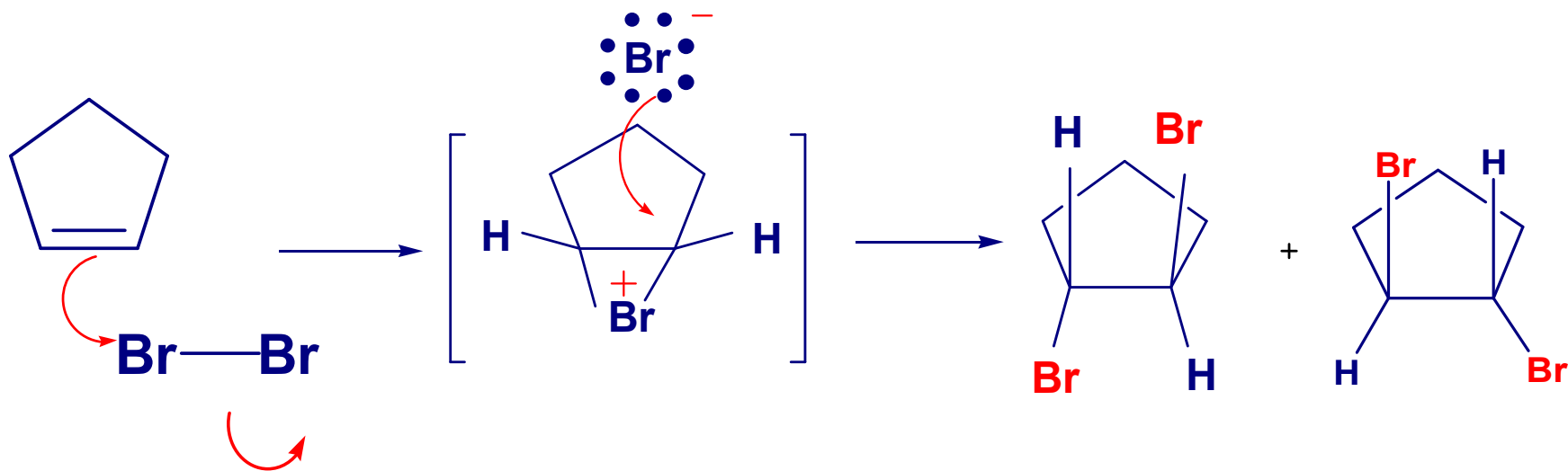
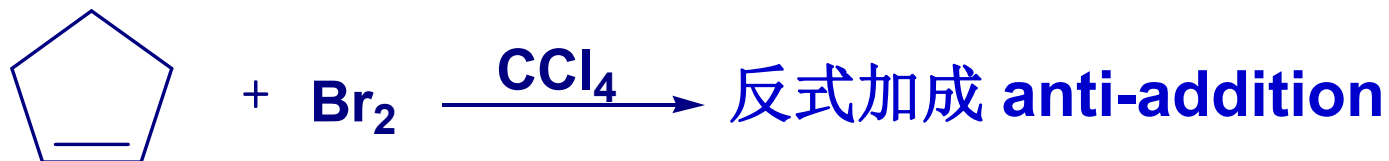
Step 2.





## 2. 课堂练习

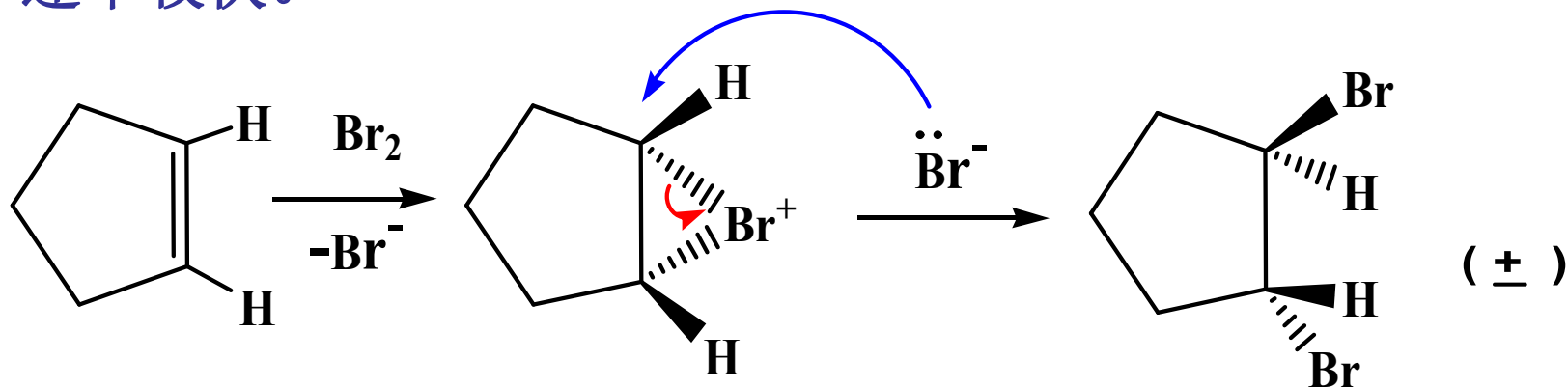
完成反应并写出反应的机理





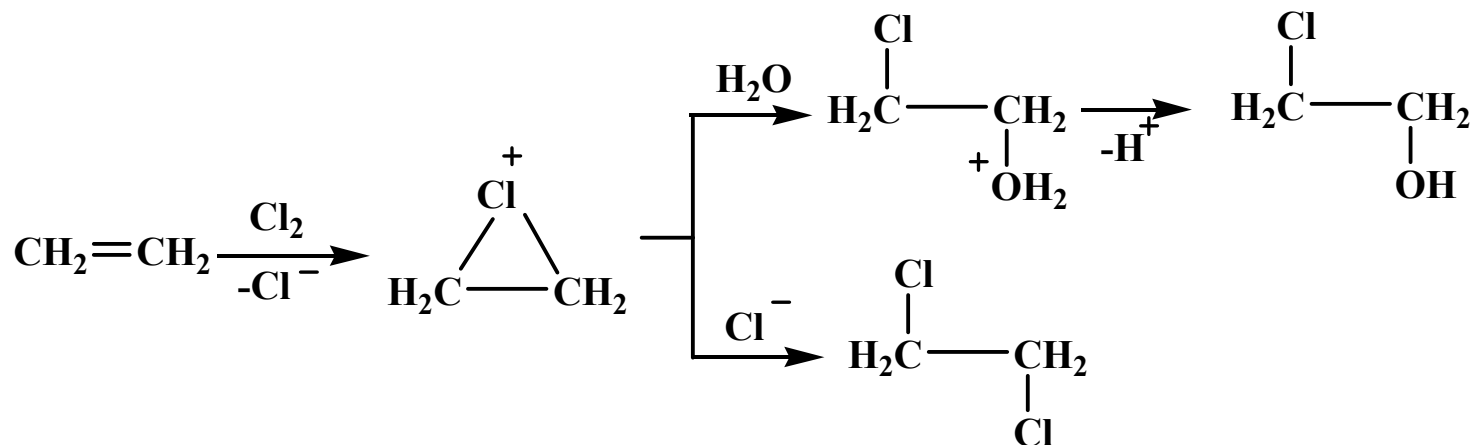
## 2. 离子型加成反应

溴与烯烃的加成反应是通过三元环状正离子（鎗离子）的亲电加成，反应分两步，第一步是慢的一步，决定反应速率的一步（速控的一步）；第二步是溴负离子从背面进攻，即反式加成，速率较快。

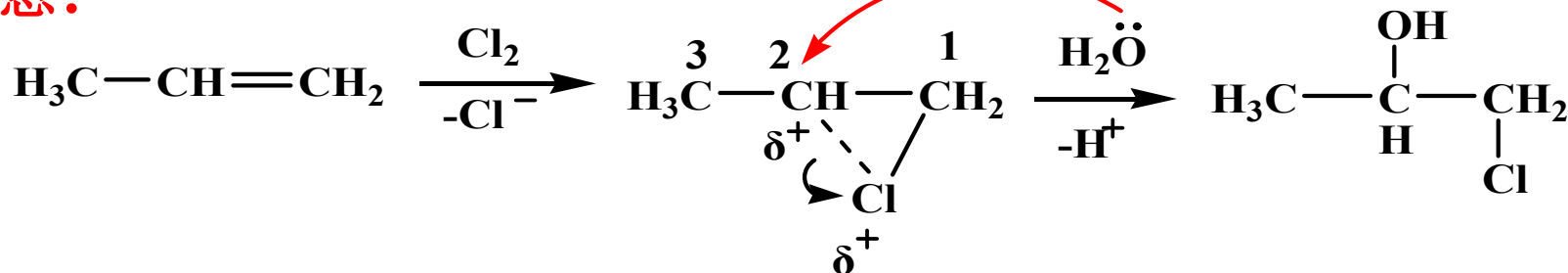




**(C) 其他经由三元环状正离子（鎗离子）的亲电加成**  
烯烃与氯、溴在水溶液中的加成，主要生成 $\beta$ -卤代醇

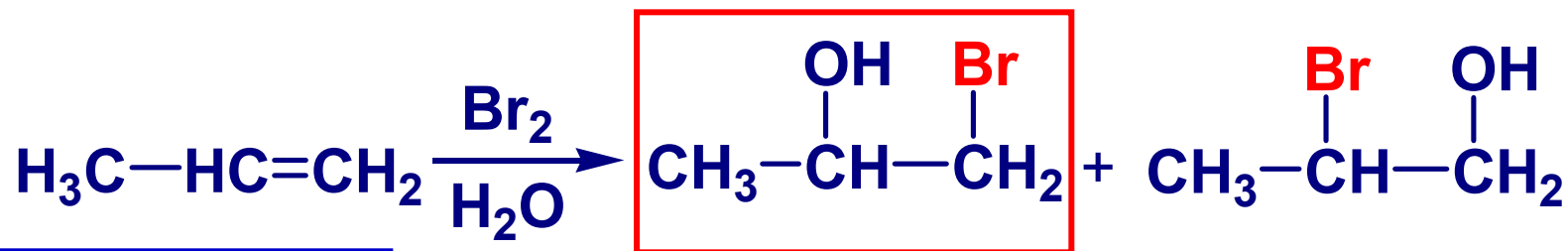


**注意：**





## 2. 离子型加成反应



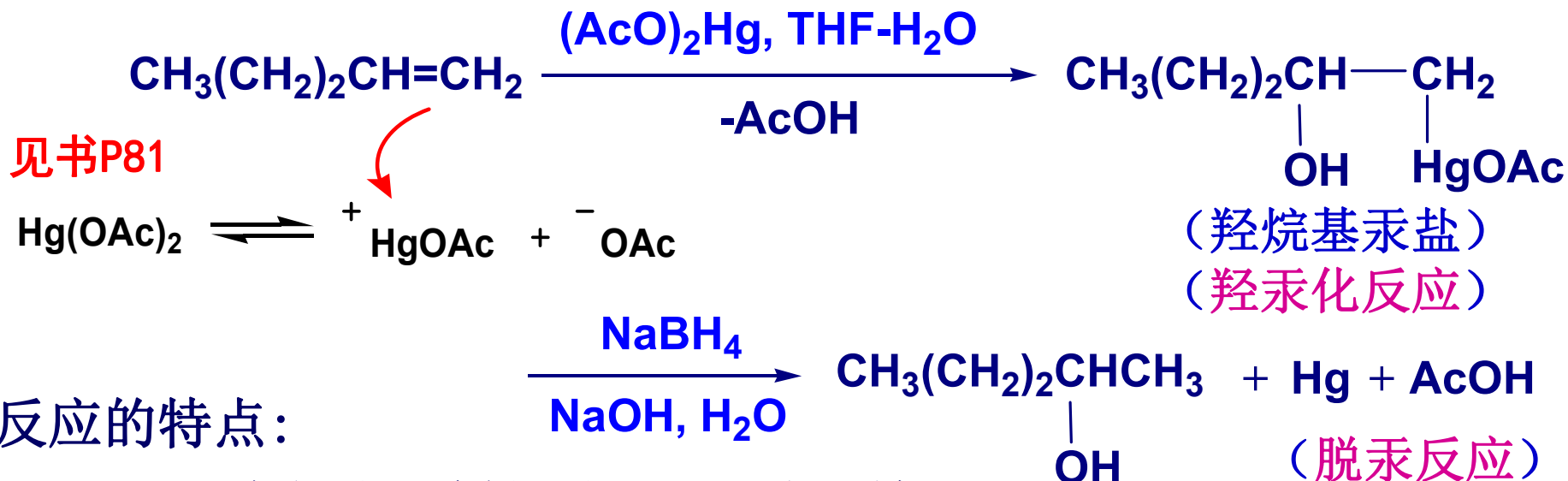
反应的特点：

- a. 卤原子加在含氢多的碳原子上，羟基加在含氢少的碳原子上；
- b. 反式加成
- c. 双键化合物同时引入卤原子和羟基的普遍方法



## 2. 离子型加成反应

### (3) 经由三元环状正离子（鎗离子）的亲核加成 羟汞化-脱汞反应



a. 反应相当于烯烃分子**马氏**规则加  $1\text{mol H}_2\text{O}$ ;

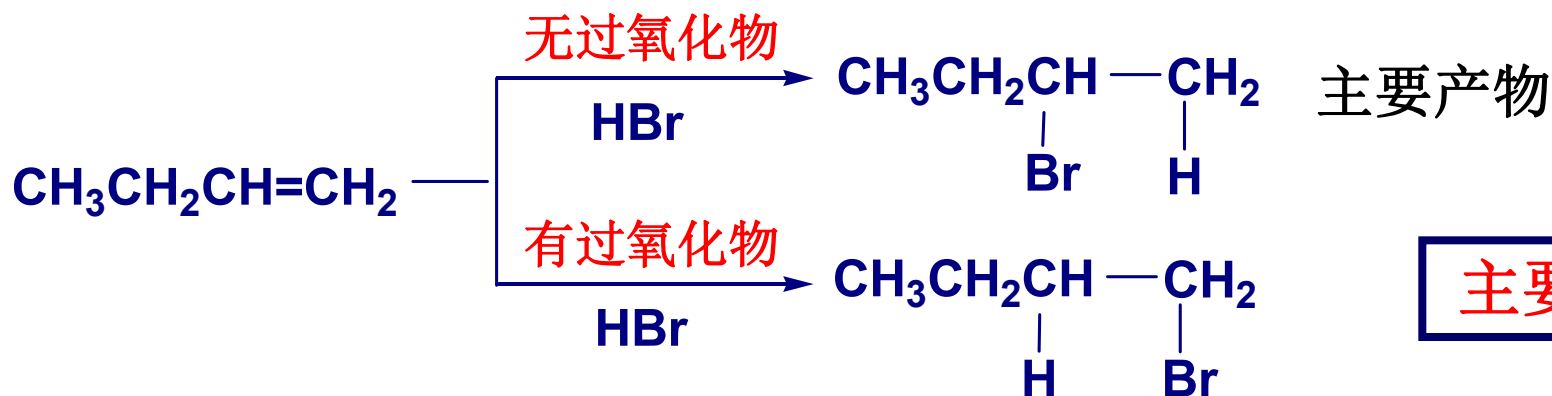
b. 反应速率快、反应条件温和、无重排反应、产率高。

(由于汞及其盐均有毒，因此羟汞化—脱汞反应的应用受到限制)



### 3. 自由基加成反应

过氧化物效应 peroxide effect  $\text{R-O-O-R}$  (有机过氧化物)



由于有机过氧化物的存在而引起HBr与烯烃加成取向的改变，称为过氧化物效应。

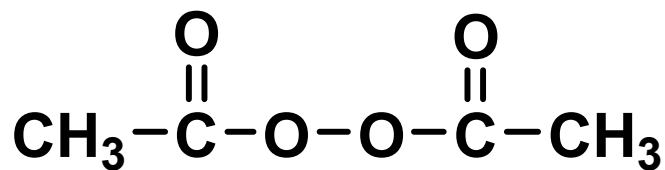
仅限于溴化氢

(见书P83)

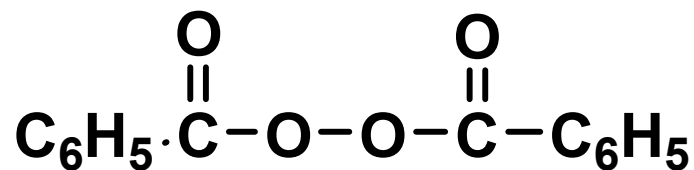


### 3. 自由基加成反应

常见的引发剂:



过氧化乙醚



过氧化苯甲酰



1-溴-3-氯丙烷  
(药物中间体)

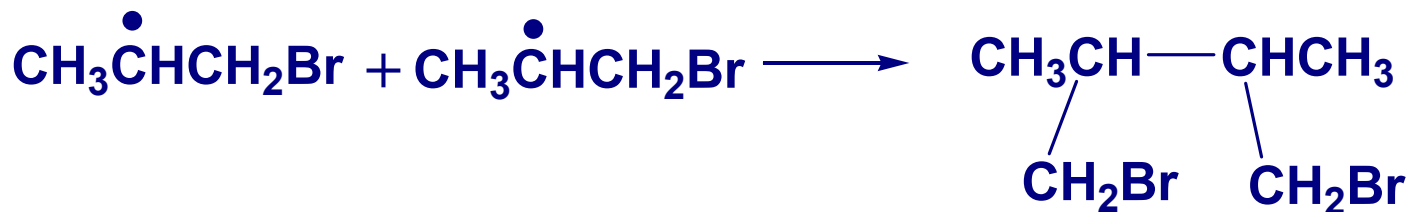
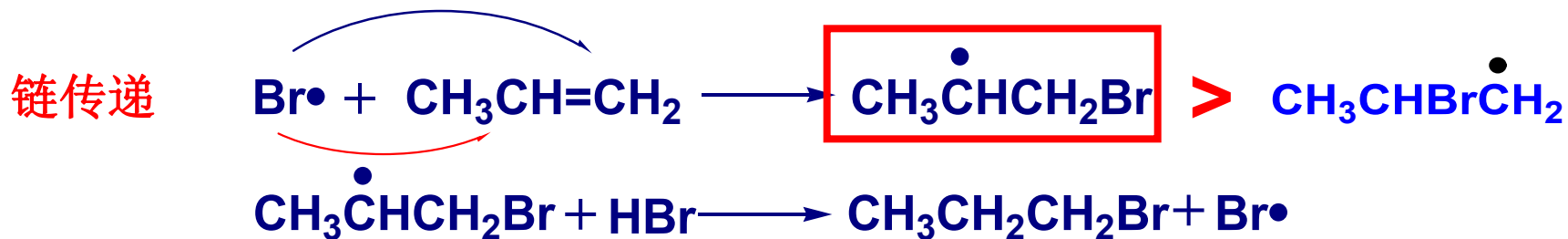
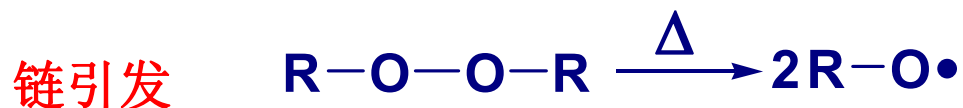
利用过氧化物效应，由 $\alpha$ -烯烃与溴化氢反应是制备1-溴代烷的重要方法之一。





### 3. 自由基加成反应

机理: 自由基加成 (free-radical addition)

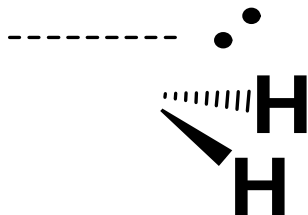




### 3. 自由基加成反应

比较不同碳自由基的稳定性：可用超共轭效应解释

**C-H $\sigma$** 键与自由基中心碳上有未成对电子的**P**轨道发生超共轭效应，使自由基变得稳定。



自由基的稳定性是：



乙基自由基的结构  
与超共轭效应示意图



# 烯烃的加成

		历程	立体化学	产物取向
$\begin{array}{c} \text{R}-\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{H} \end{array} +$	$\text{H}_2$	催化剂表面上的加成反应	顺式加成	
	$\text{HX}$ (其它酸)	亲电加成 碳正离子中间体	不定	马氏规则
	$\text{X}_2$	亲电加成 三元环状正离子 (鎓离子)	反式加成	
	$\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ( $\text{HOX}$ )	亲电加成 三元环状正离子 (鎓离子)	反式加成	马氏规则
	$\text{HBr}$ (过氧化物)	自由基历程		反马氏规则

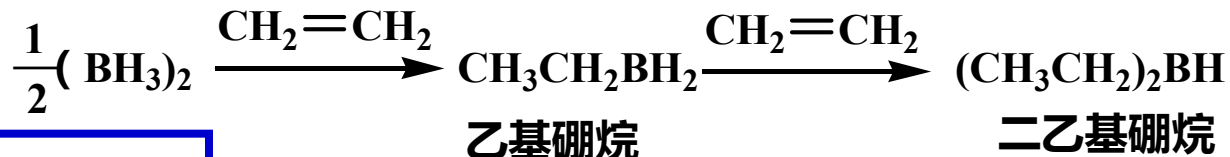


## 4. 协同加成反应

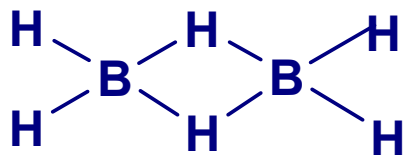
烯烃或炔烃不经过活性中间体，而是一步完成的，此类反应称为协同加成反应

### (1) 硼氢化-氧化反应 hydroboration-oxidation

#### a. 硼氢化反应

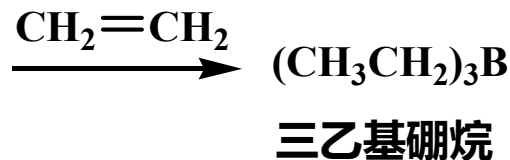


$\text{BH}_3$

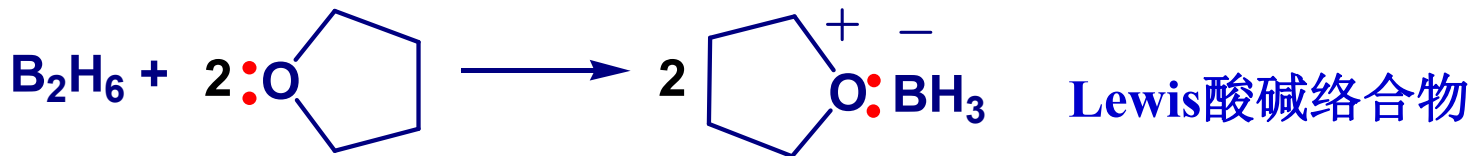


甲硼烷

乙硼烷  $\text{B}_2\text{H}_6$



溶剂:  $\text{Et}_2\text{O}$  (乙醚), THF (四氢呋喃), 二甘醇二甲醚 ( $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )



(见书P84下)

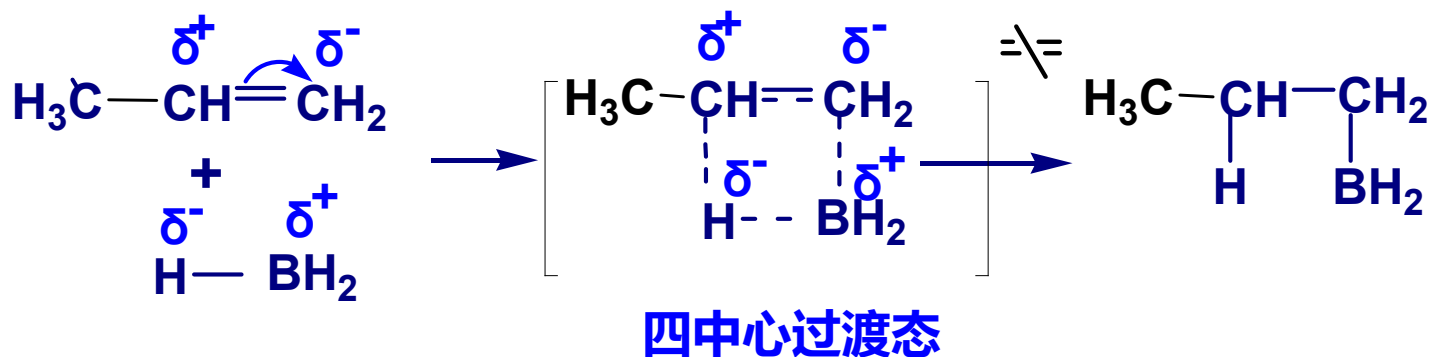
硼烷是缺电子的Lewis酸



## 4. 协同加成反应

### b. 反应机理

电负性:  
B(2.0)  
H(2.1)



### Organoboranes

②环状四中心过渡态，亲电的协同加成（**顺式**）。（有机硼烷）

①B的电负性是2.0，略小于H(2.1)，B-H键是弱极性，由于**硼原子**体积较大，硼原子加到**氢原子较多**（空间阻碍较小）的双键碳原子上，**氢**加成到**含氢较少**的双键碳原子上。

（电子效应和空间效应两者的影响导致相同的加成取向）



## 4. 协同加成反应



**Herbert Charles Brown**  
(美国化学家)

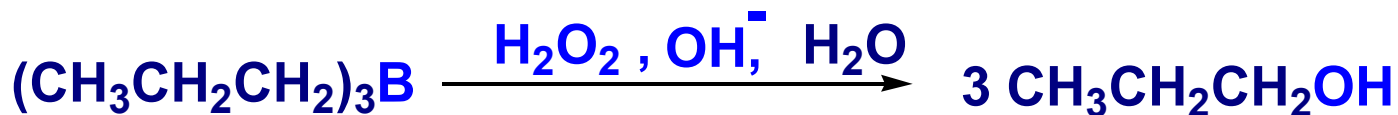
**1941**年用简单方法合成了乙硼烷( $\text{B}_2\text{H}_6$ ), **1953**年发现了用乙硼烷同不饱和的有机物反应可定量地转变成有机硼化合物(硼氢化反应), 有机硼化合物在有机合成中有广泛用途, 成为有机化学中应用最广泛的试剂之一。

**1979**年获诺贝尔化学奖



## 4. 协同加成反应

### c. 氧化反应

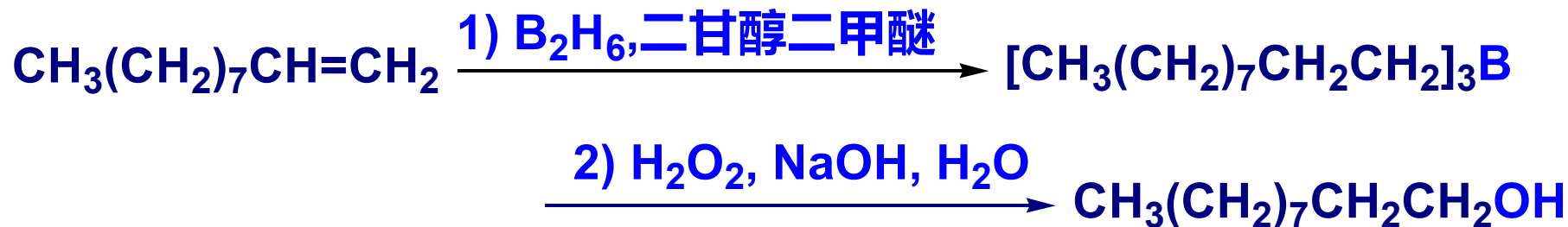


(烯烃间接水合制备醇的方法之一)

↓  
**C-B键氧化成醇**

### d. 硼氢化-氧化反应

(机理见第四版书P96)



主要应用:

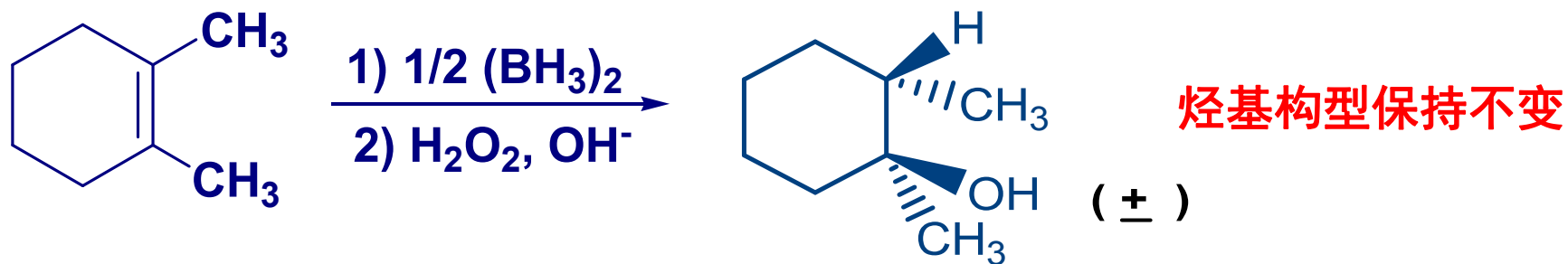
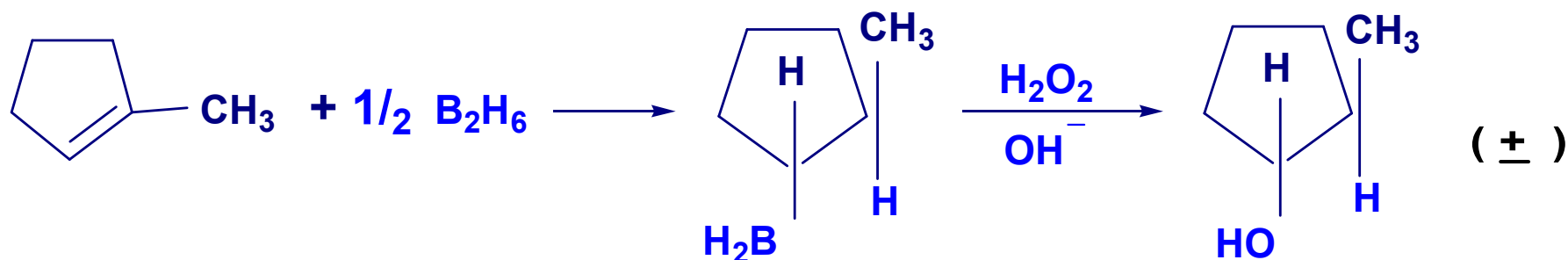
**凡是  $\alpha$ -烯烃经硼氢化-氧化反应均得伯醇**



## 4. 协同加成反应

硼氢化-氧化反应的特点：

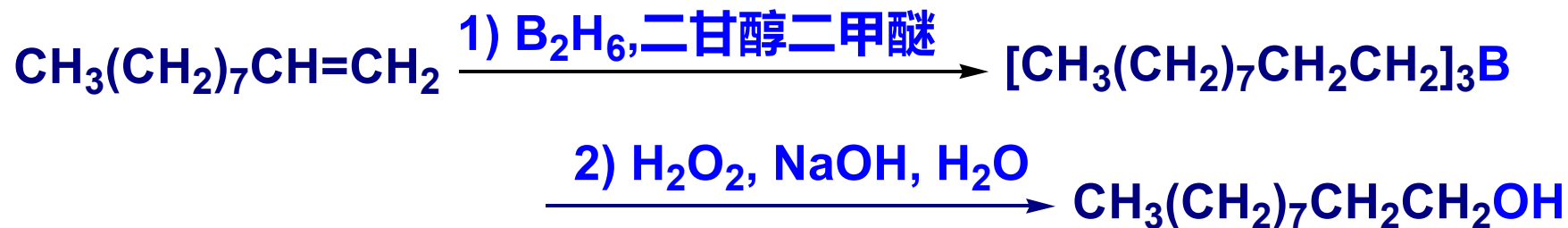
- a) 顺式加成；
- b) 反应相当于烯烃分子反马氏规则加  $1\text{mol H}_2\text{O}$ ；
- c) 无重排反应发生。



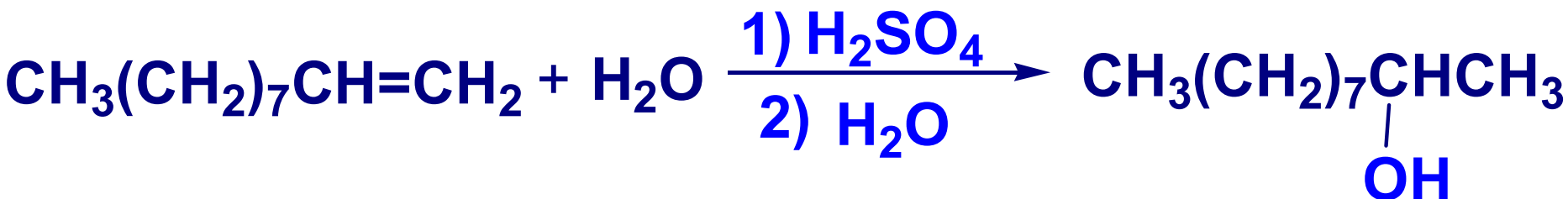




## 4. 协同加成反应



相当于烯烃分子**反马氏规则**加1mol H<sub>2</sub>O



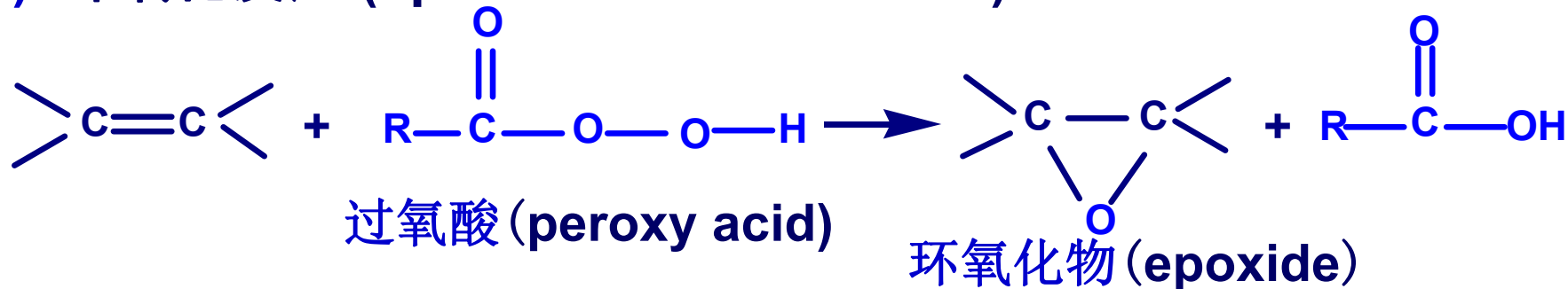
相当于烯烃分子遵**马氏规则**加1mol H<sub>2</sub>O

两种**互补**的由烯烃合成醇的方法

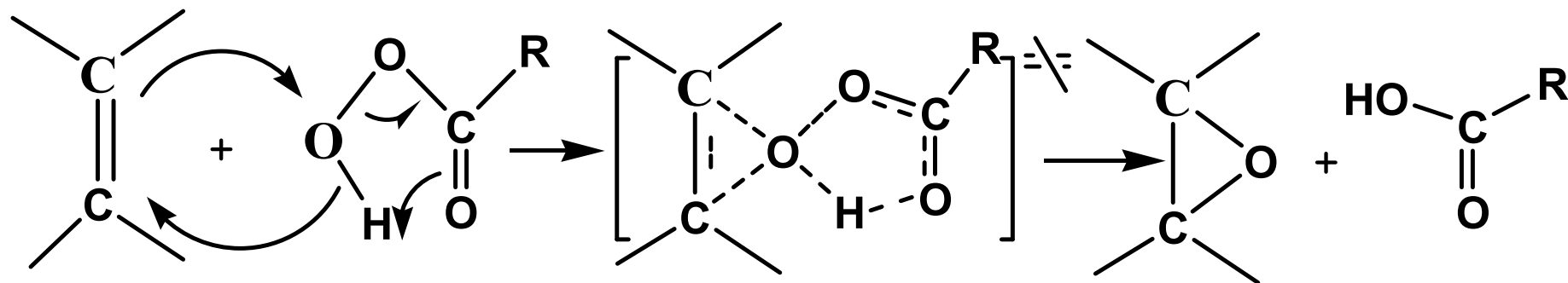


## 4. 协同加成反应

### (2) 环氧化反应 (epoxidation of alkenes)



反应机理：（环氧化合物活泼，酸碱催化下易开环，在非质子溶剂中进行）



- 反应的特点：
1. 顺式亲电协同加成（双键上连有给电子基越多反应越易）
  2. 反应条件温和，产物容易分离和提纯，产率较高。

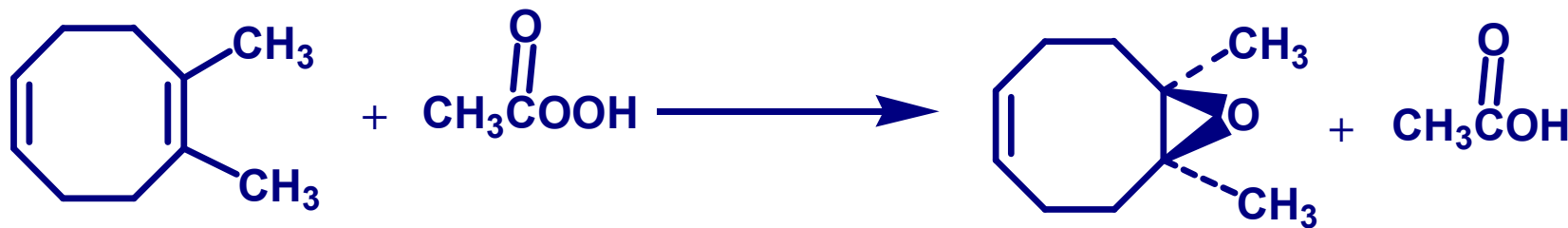
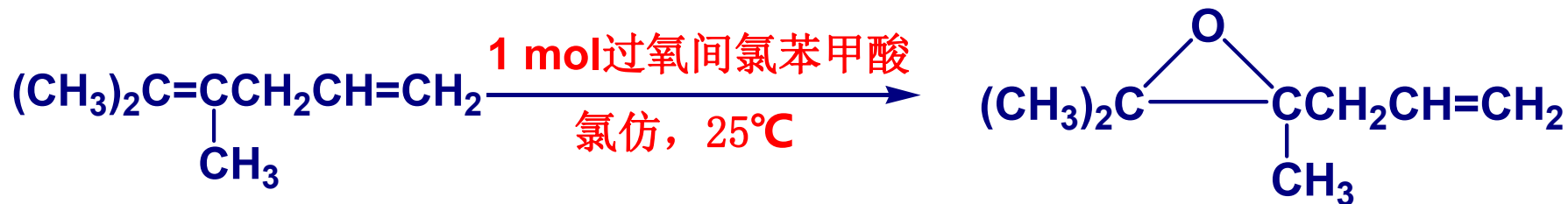
应用：

由烯烃合成环氧化合物的好方法。



## 4. 协同加成反应

烯烃进行环氧化的相对活性次序：



常用的过氧酸：过氧甲酸、过氧乙酸、过氧苯甲酸、过氧间氯苯甲酸、过氧三氟乙酸。

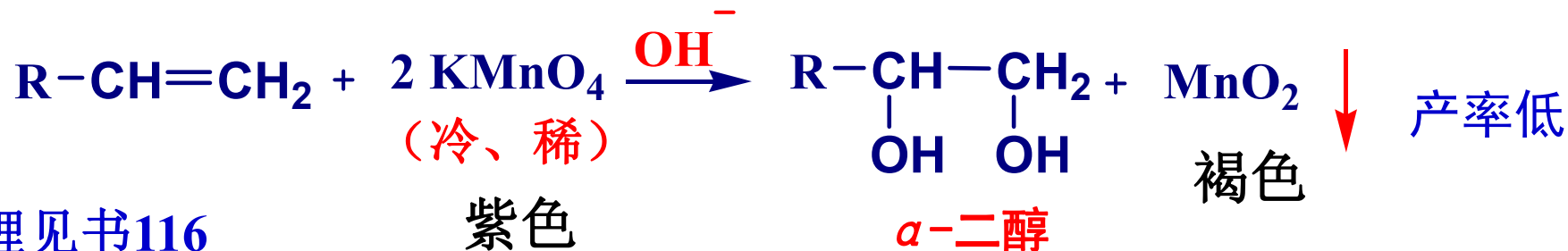
其中： $\text{F}_3\text{CC}(=\text{O})\text{OOH}$  最有效。



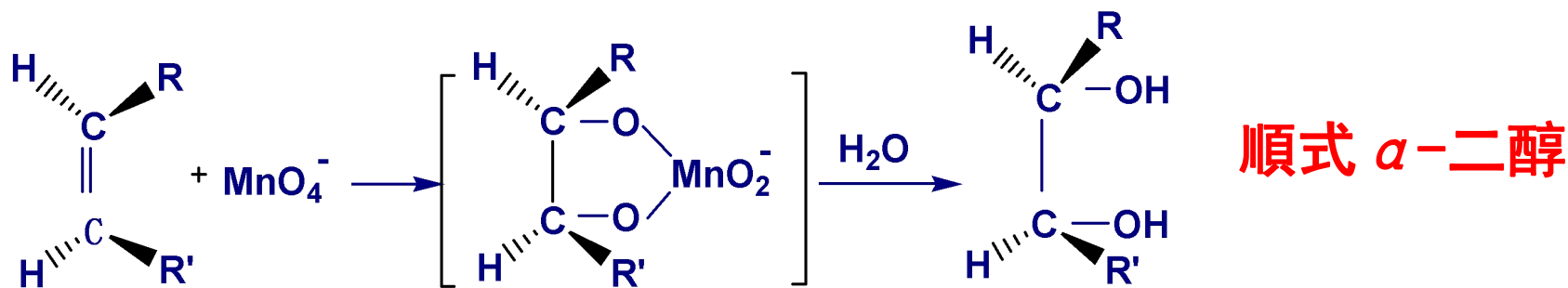
## 4. 协同加成反应

### (3) 高锰酸钾氧化

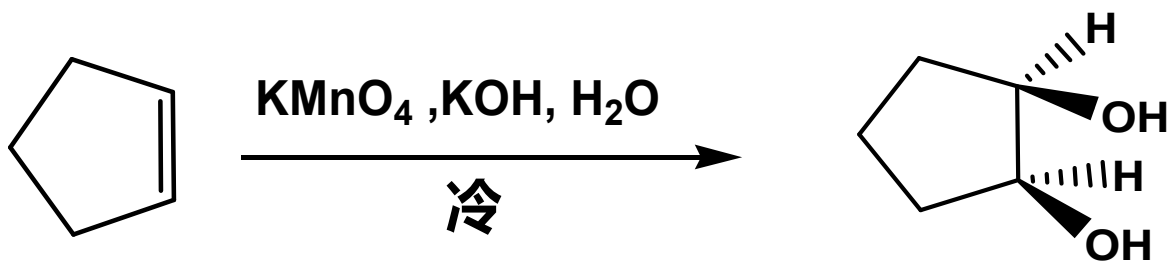
a) 烯烃在碱性或中性，冷的高锰酸钾稀溶液中反应



机理见书116



反应特点：a. 顺式加成；b. 鉴别烯烃。



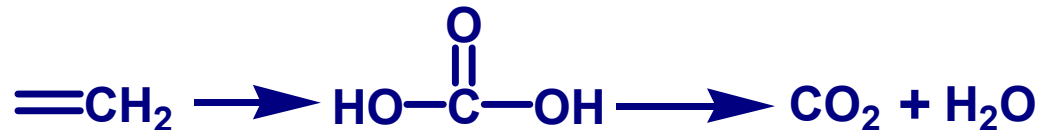
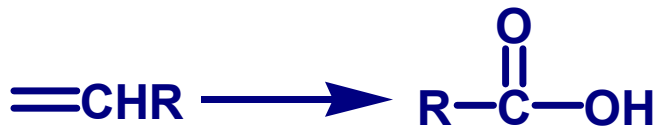
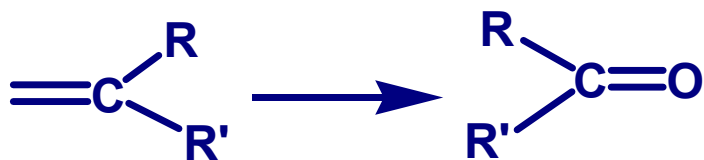


## 4. 协同加成反应

b) 烯烃在加热或高锰酸钾溶液过量同时加热，或在酸性条件下

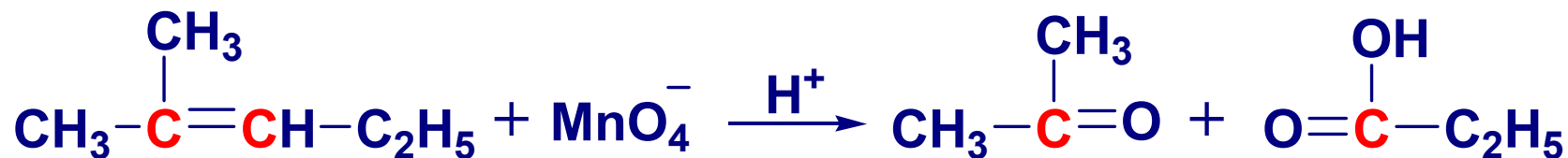
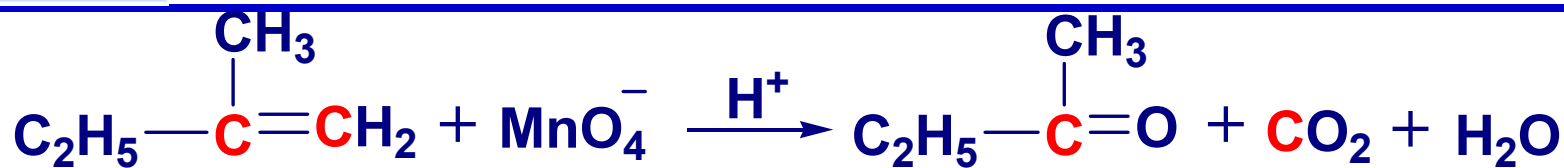
a. 碳碳双键完全破裂

b. 双键碳原子的C-H键也被氧化生成含氧化合物

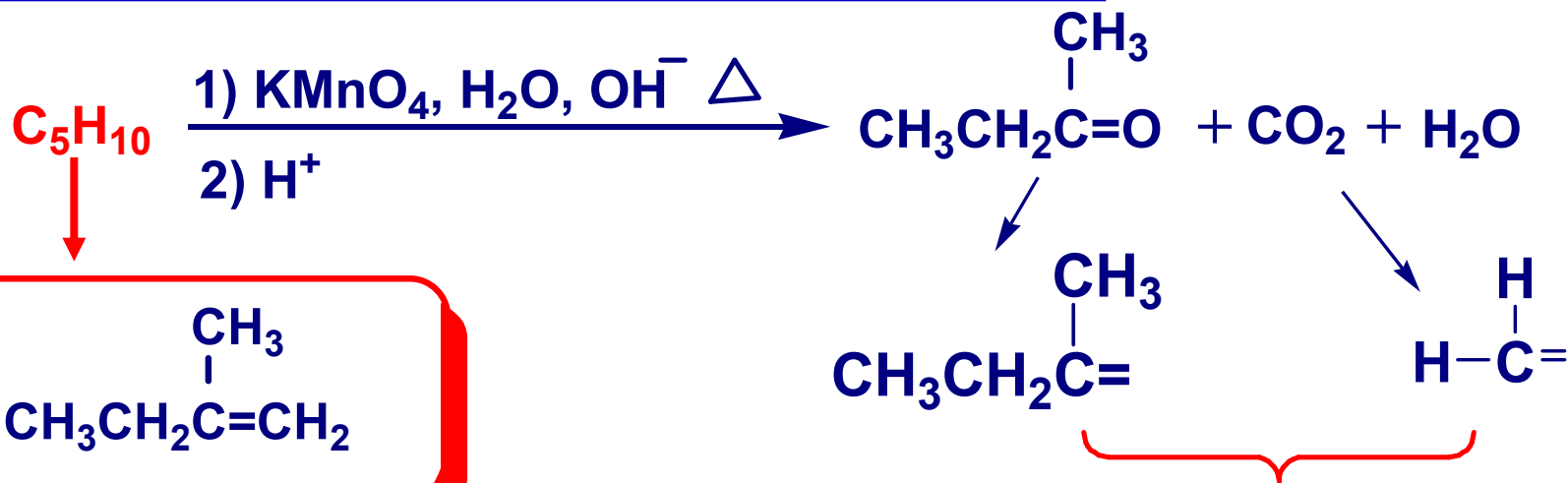




## 4. 协同加成反应



此反应可用来推测烯烃的结构及合成。

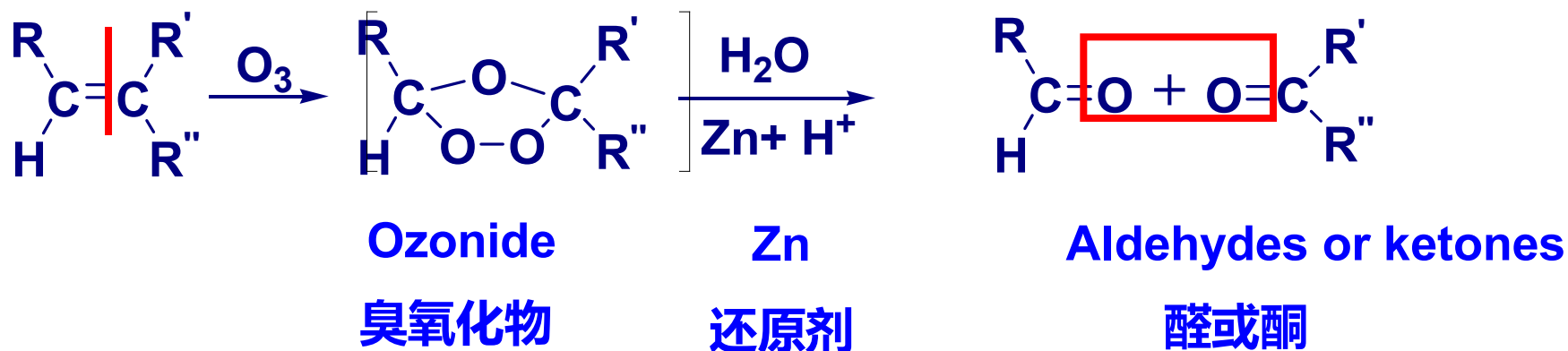




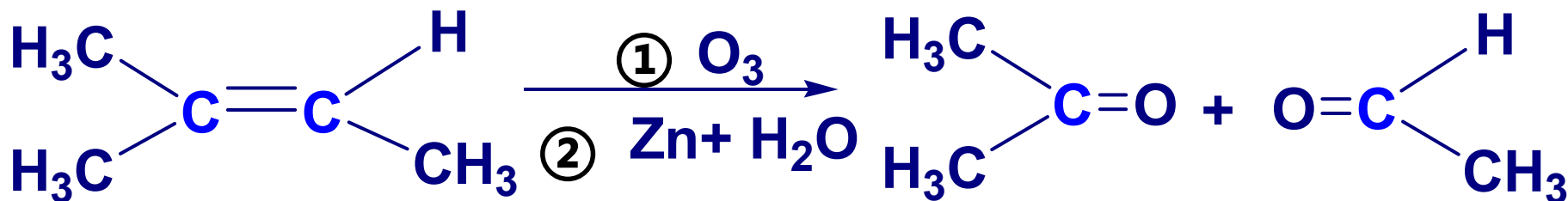
## 4. 协同加成反应

### (4) 臭氧化反应 (ozonolysis)

臭氧化—还原水解（可制备醛）



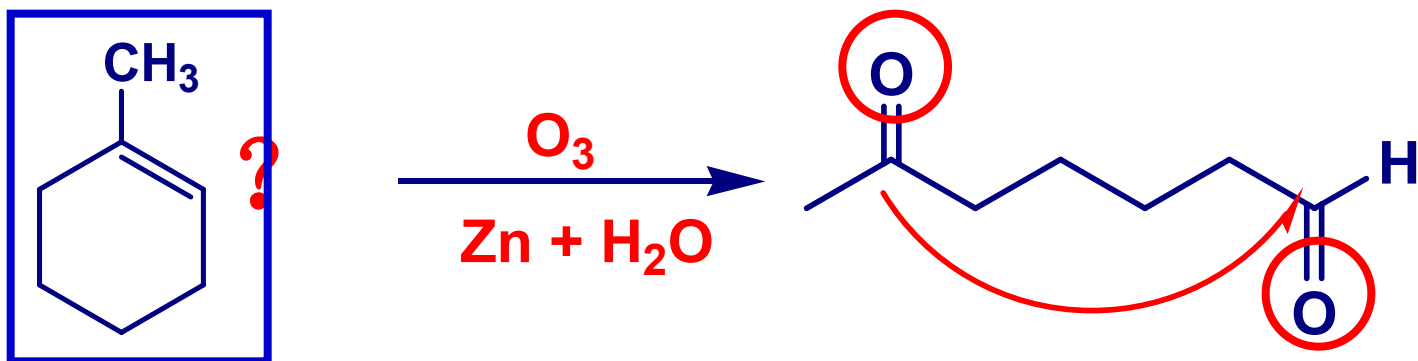
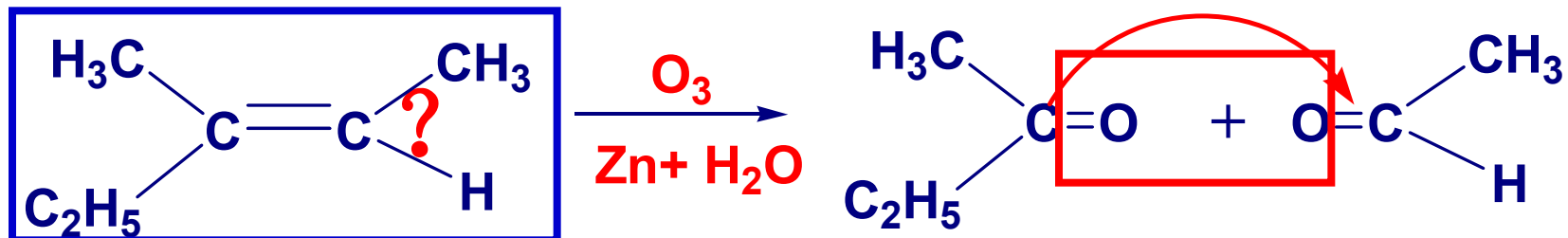
（臭氧化物不稳定、易爆炸，不需分离直接进行下一步反应）





## 4. 协同加成反应

推测烯烃的结构

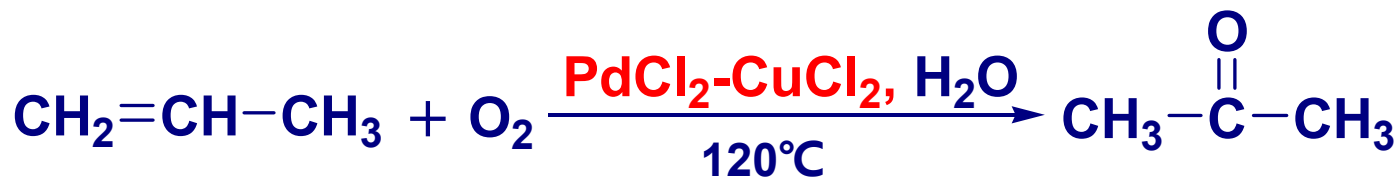
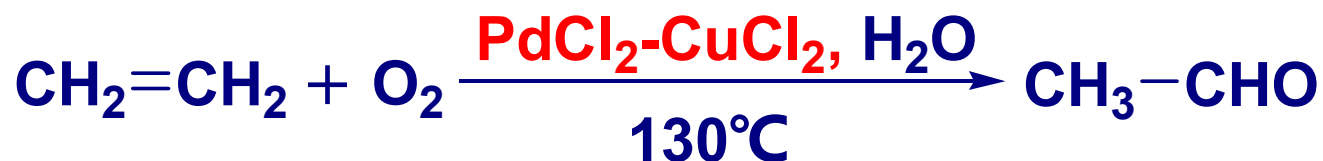
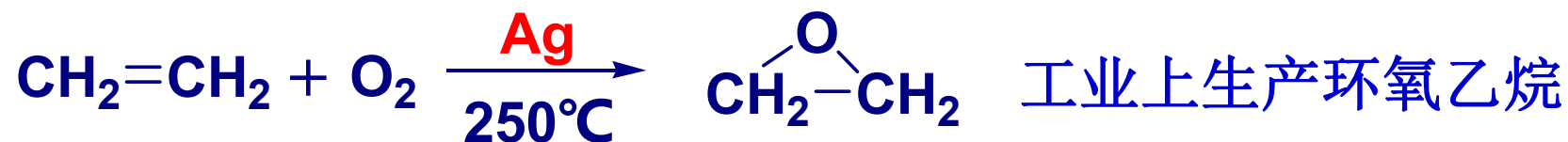






## 5. 催化氧化反应

### 催化氧化 (catalyzed oxidation)

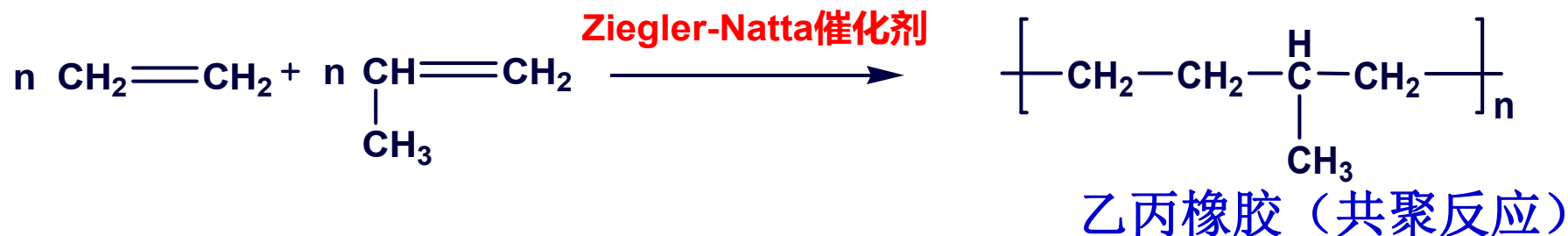
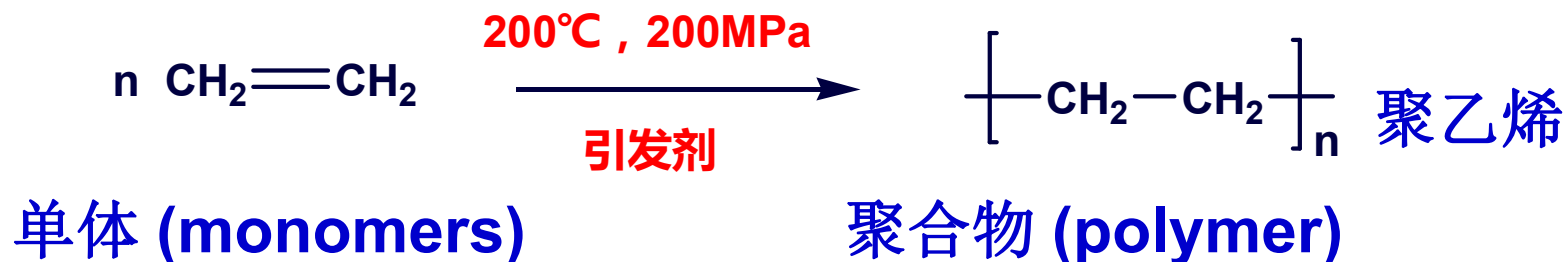


原料价格低廉，生产过程中没有污染物排放，  
是环境友好型反应。



## 6. 聚合反应

在适当条件下，烯烃分子中的 $\pi$ 键打开，通过加成自身结合在一起，这种反应称为聚合反应，生成的产物称为聚合物。由一种小分子单体进行的聚合反应称为**均聚**，所形成的聚合物称为**均聚物**。





## 6. 聚合反应



**Karl Ziegler**  
(德国)



**Giulio Natta**  
(意大利)

1954年研究**Ziegler- Natta**  
催化剂，**1963**年获**Nobel**化  
学奖。

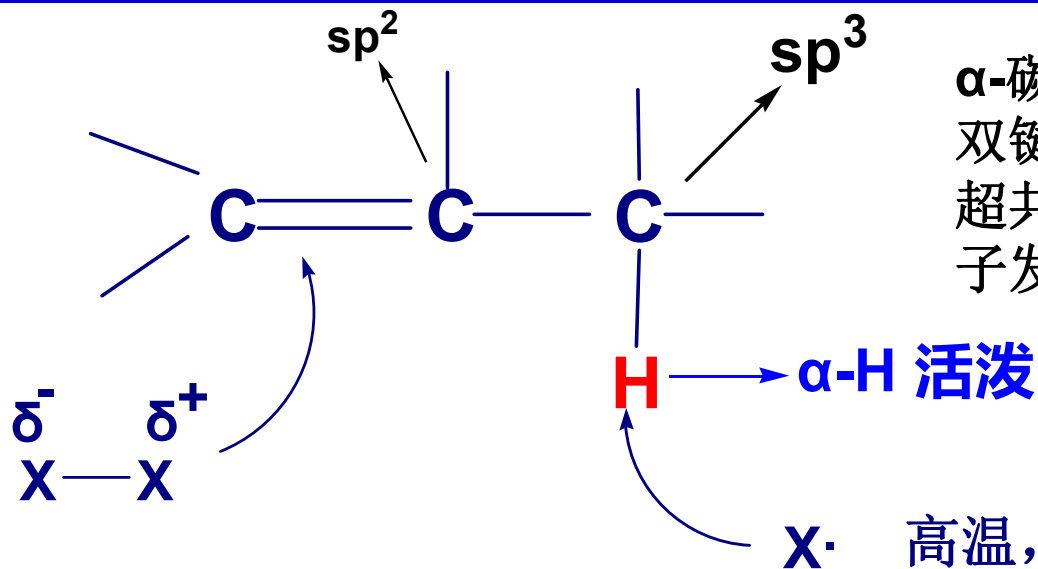


必须在高温高压才可行的反应，在常温常压下便可反应成功。  
为高分子工业的开发奠定基础，**商业价值每年百亿美金。**



## 7. $\alpha$ -氢原子的反应

### (1) 卤化反应

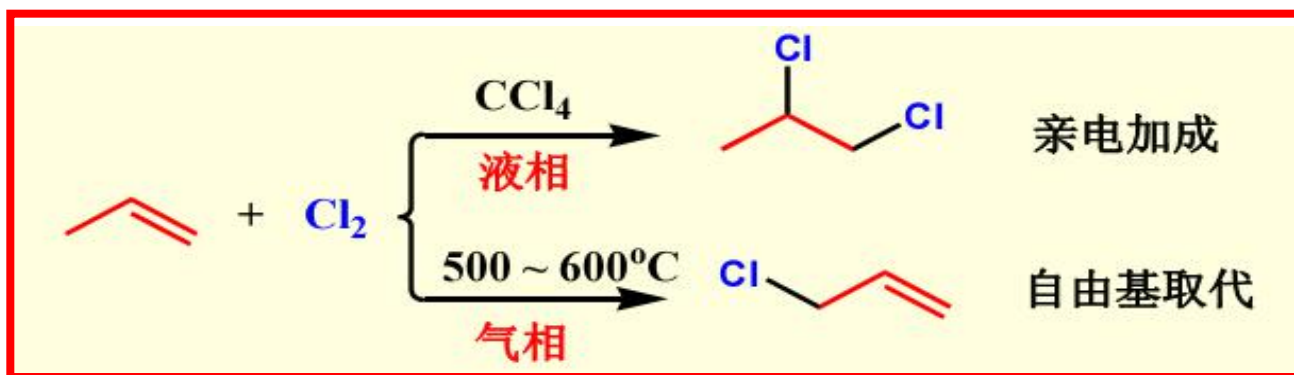


$\alpha$ -碳氢  $\sigma$  键与  $C=C$  双键之间的  $\sigma$ ,  $\pi$  超共轭效应使  $\sigma$  电子发生离域

低温，离子型进攻  
亲电加成反应

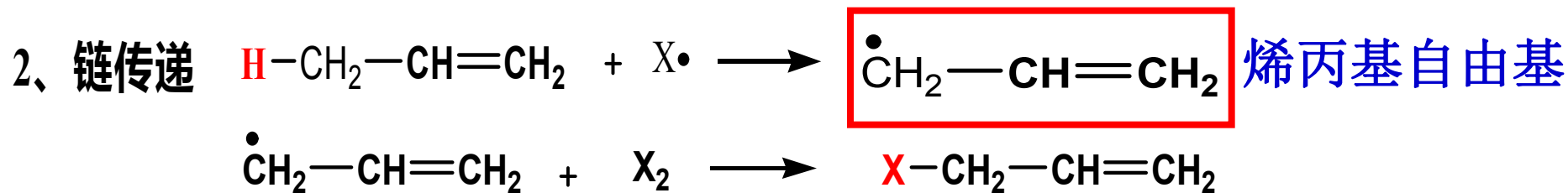
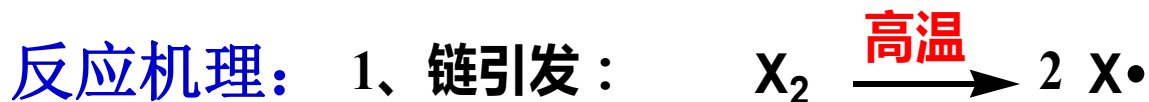
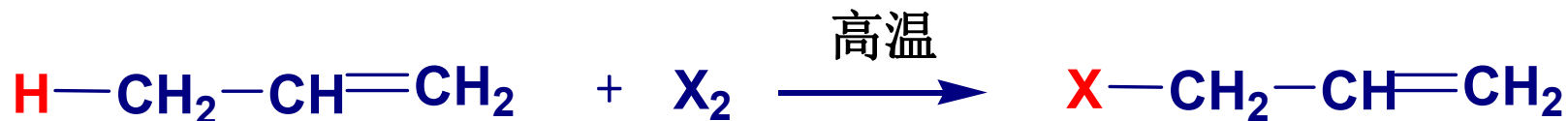
高温，游离基型进攻

$\alpha$ -氢被取代反应





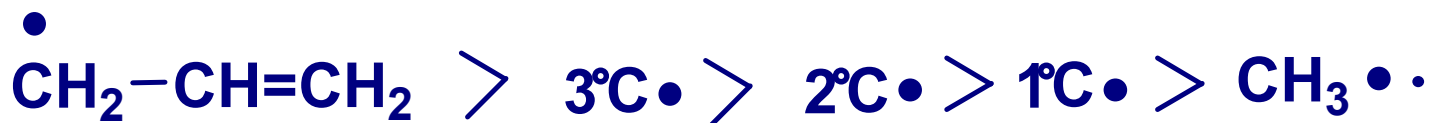
## 7. $\alpha$ -氢原子的反应



.....

(烯丙基自由基的稳定性见书P106-107)

自由基的相对稳定性:

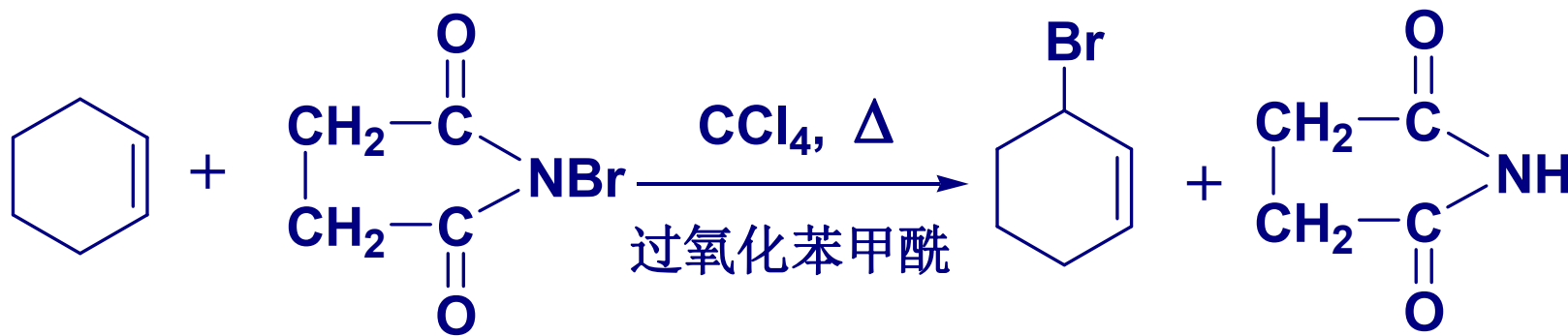


自由基取代反应中H 的反应活性:





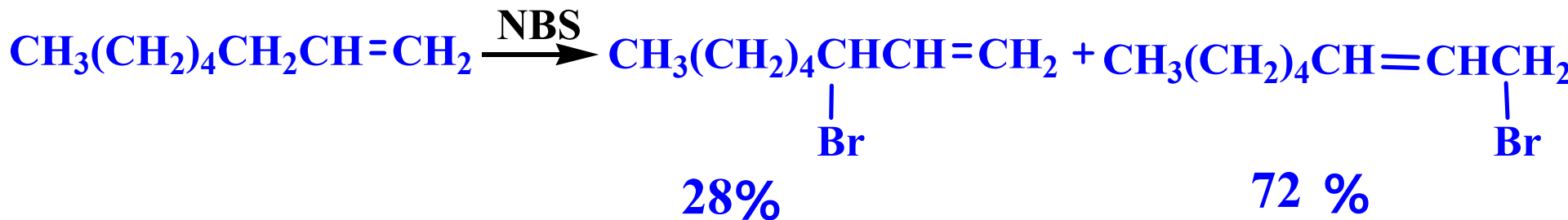
## 7. $\alpha$ -氢原子的反应



N-溴代丁二酰亚胺

(N-bromosuccinimide, 简称**NBS**)是一种溴化试剂

当  $\alpha$ -烯烃的烷基不止一个碳时, 卤化结果通常得到重排产物。



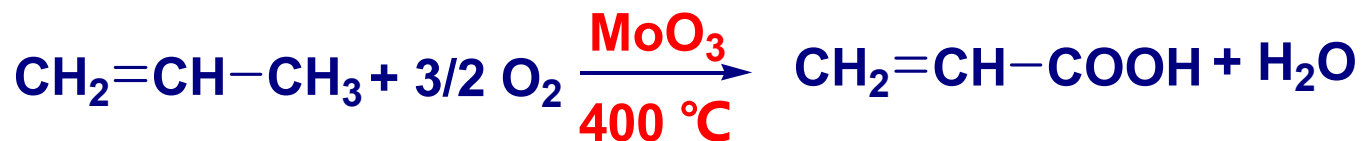
烯丙基重排

(解释见书P110)



## 7. $\alpha$ -氢原子的反应

### (2) 氧化反应



氨氧化反应

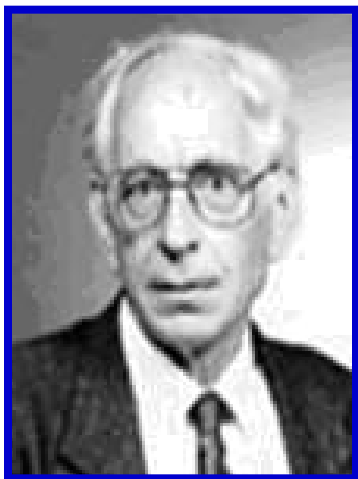
工业上生产丙烯腈的方法

丙烯腈是合成纤维、树脂和橡胶等的重要原料。



## 知识拓展——烯烃复分解反应

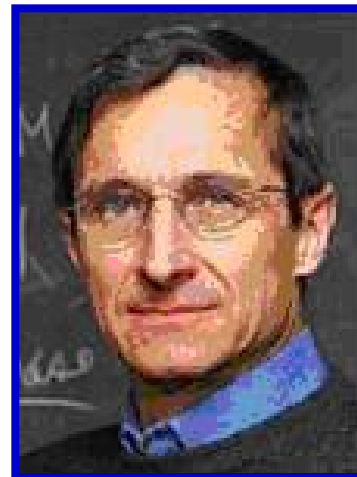
2005年诺贝尔化学奖——→烯烃复分解反应研究和应用



伊夫·肖万(法国)



罗伯特·格拉布(美国)



理查德·施罗克(美国)





# 烯烃复分解反应



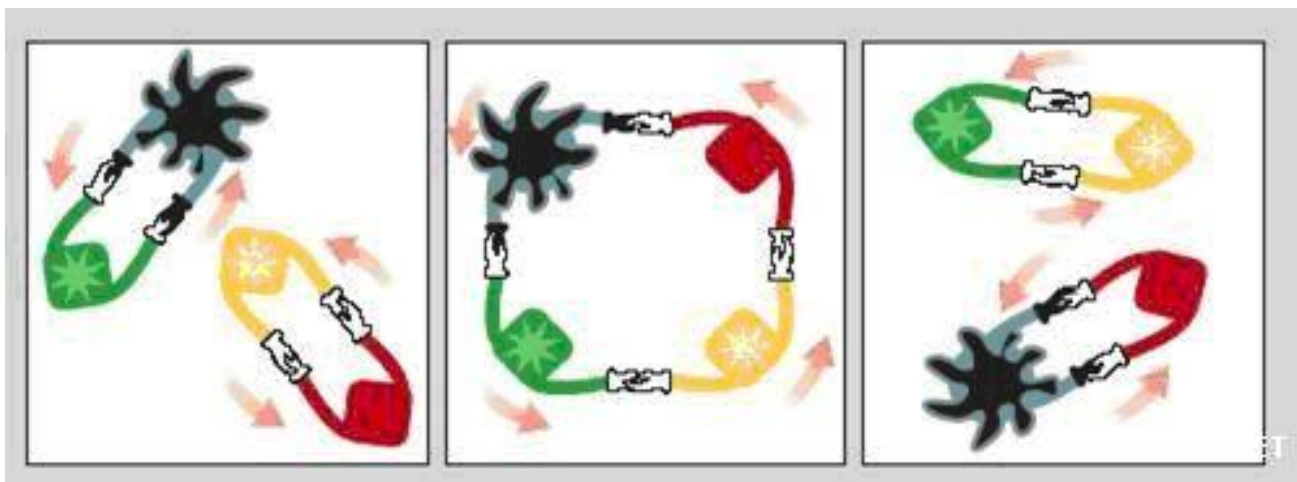
两个丙烯分子进行烯烃换位

英文单词: metathesis

极大地拓展了人们在构建化合物骨架时的想象空间



# 烯烃复分解反应



肖万提出的烯烃复分解反应形象图

1. 历史地位：有机合成领域上的再一次突破；
2. 使化学走向“绿色”：操作简单, 常温常压力下完成, 环境的污染程度大大降低；
3. 应用前景：为化学工业制造出更多新的化学分子提供千载难逢的机会。



# 第三章 烯烃和炔烃

## 炔 烃 (Alkyne)

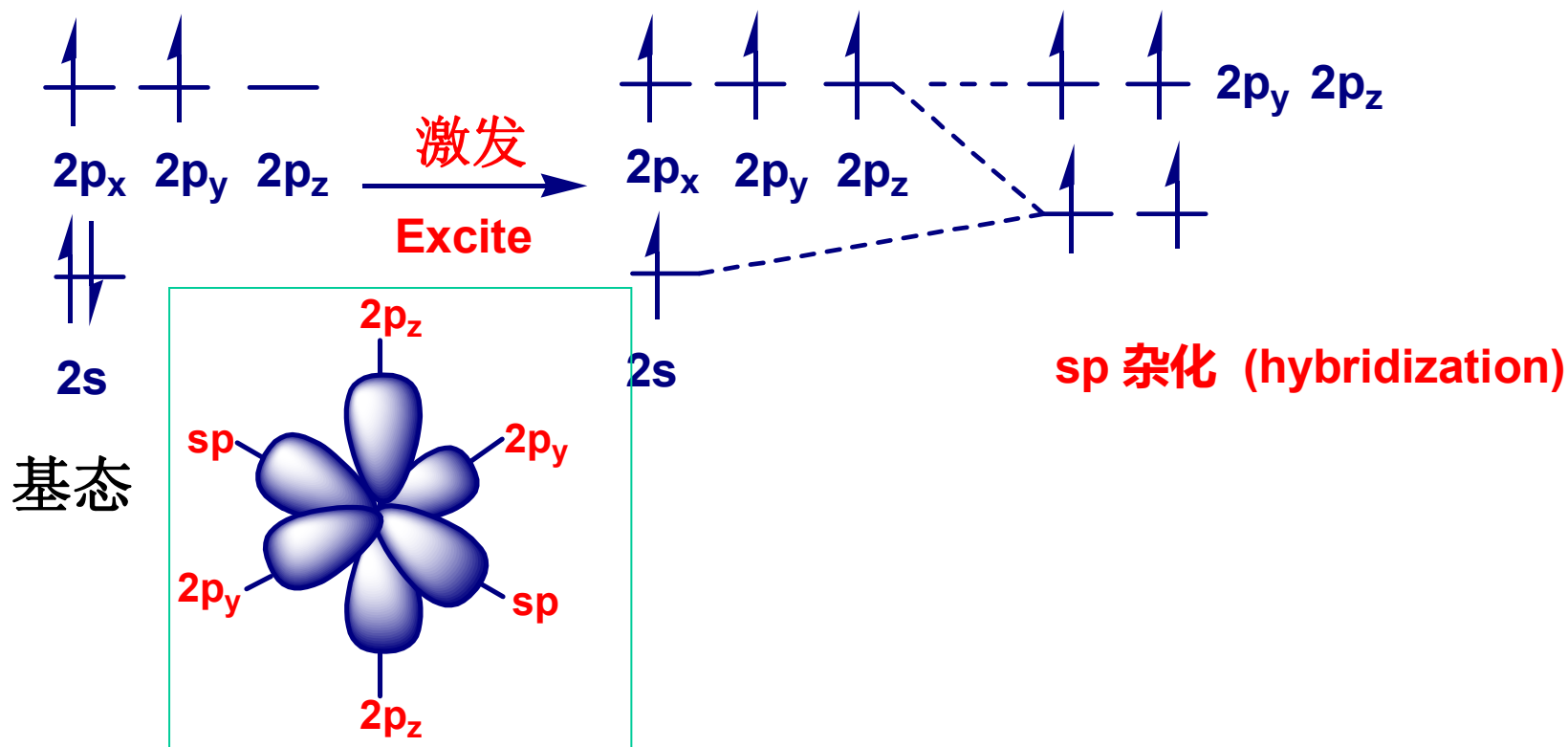
- ➡ ■ 炔烃的结构
- ➡ ■ 炔烃的物理性质
- ➡ ■ 炔烃的化学性质
- ➡ ■ 烯烃和炔烃的制法



# 一、炔烃的结构

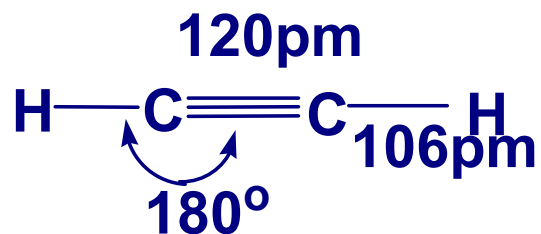
碳碳叁键的组成

$\text{—C}\equiv\text{C—}$  每个叁键碳原子采用 **sp** 杂化

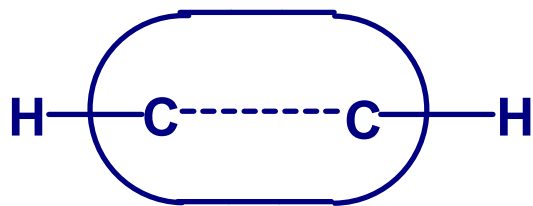
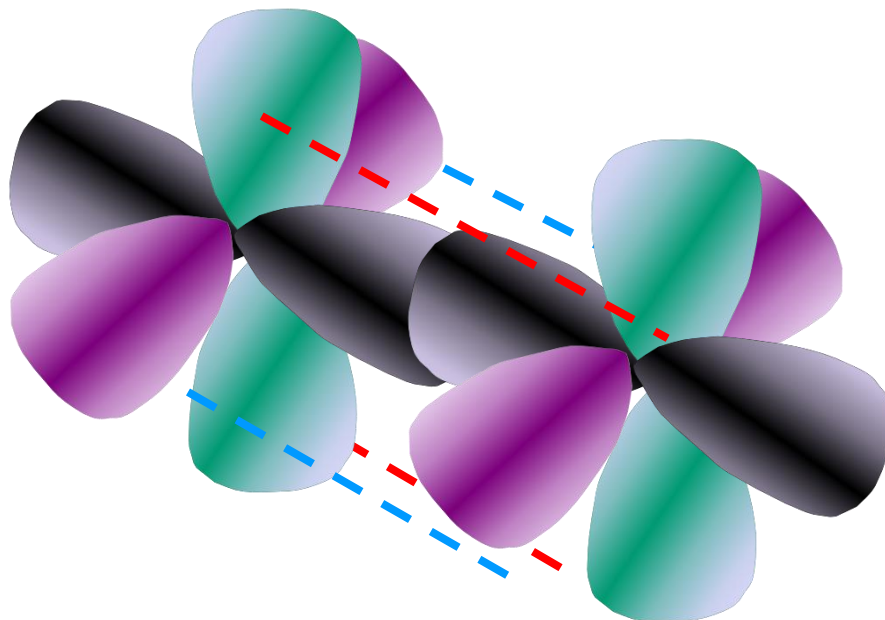




# 一、炔烃的结构



一个  $\sigma$  键  
两个  $\pi$  键



两个互相平行的P轨道侧面交盖，形成两个  $\pi$  键。 $\pi$  电子云呈圆筒形分布在碳碳  $\sigma$  键周围。



# 第三章 烯烃和炔烃

## 炔 烃 (Alkyne)

- ➡ ■ 炔烃的结构
- ➡ ■ 炔烃的物理性质
- ➡ ■ 炔烃的化学性质
- ➡ ■ 烯烃和炔烃的制法

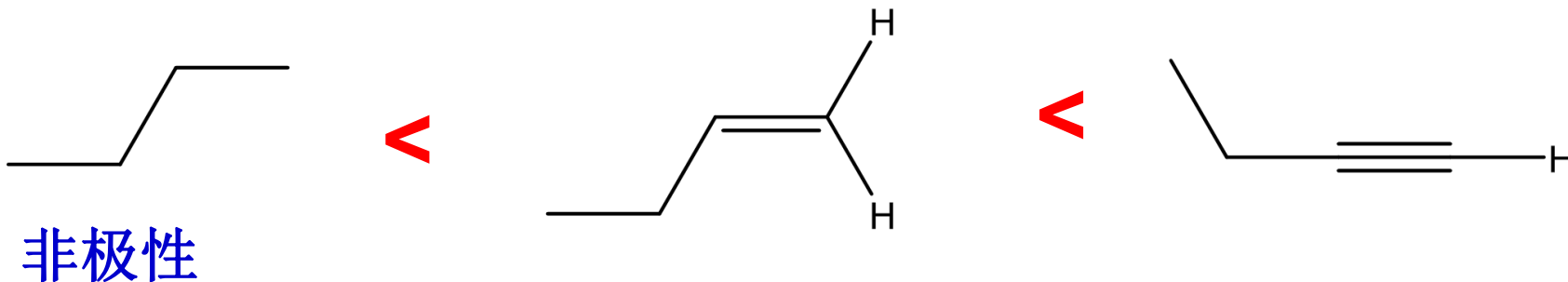


## 二、炔烃的物理性质

- a. 炔烃的物理性质和烷烃、烯烃基本相似。沸点比相同碳原子数的烯烃略高。

炔烃是线性分子，互相靠得近，范德华力较同碳烯烃强

偶极矩比较：



- b. 炔烃不溶于水，易溶于极性小的有机溶剂，如石油醚、苯、乙醚、四氯化碳等。



## 第三章 烯烃和炔烃

### 炔 烃 (Alkyne)

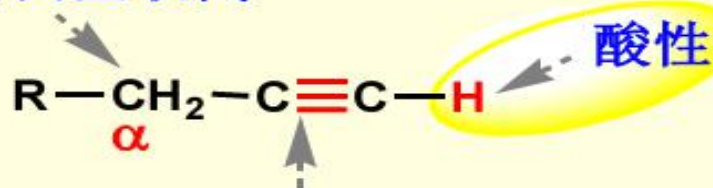
- ➡ ■ 炔烃的结构
- ➡ ■ 炔烃的物理性质
- ➡ ■ 炔烃的化学性质
- ➡ ■ 烯烃和炔烃的制备





### 三、炔烃的化学性质

自由基取代



亲电加成:  $\text{HX}, \text{H}_2\text{O}, \text{X}_2$   
催化氢化  
氧化

炔烃与烯烃化学性质  
既相似，又有不同：

相同点：都能打开  $\pi$  键，发  
生亲电加成、催化  
加氢、氧化反应。

结构差异：叁键碳原子是 **SP** 杂化 炔烃圆柱形  $\pi$  电子云较  
稳定，反应活性不如烯烃。

不同点：

炔氢有酸性，发生亲核加成反应；

双键碳原子 **SP<sup>2</sup>** 杂化，无酸性，一般不能进行亲核加成反应。

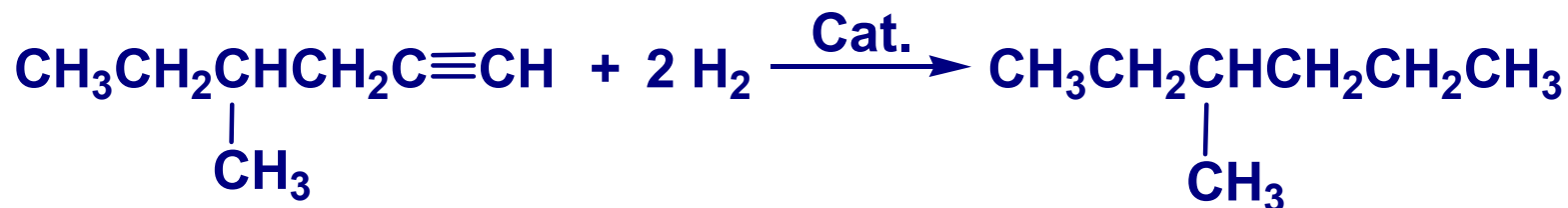
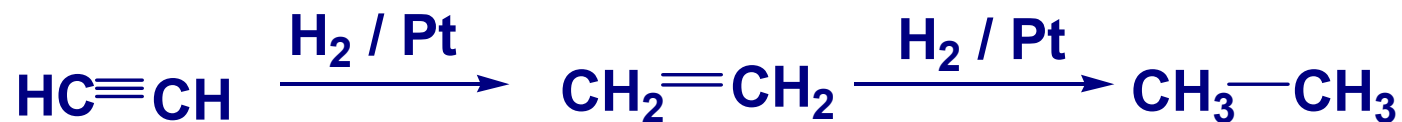


# 1. 加 氢

与烯烃相同的反应:

催化加氢

活性: 炔烃 > 烯烃





# 1. 加 氢

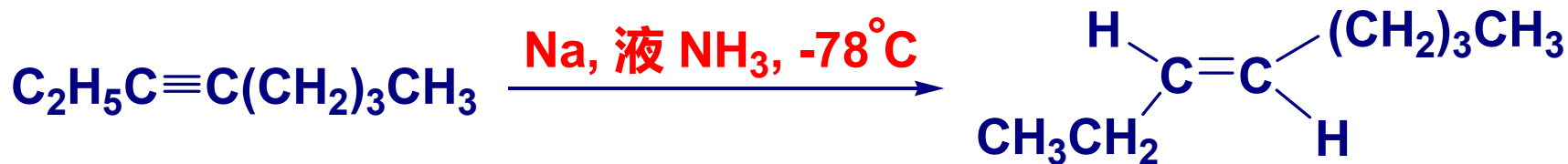
控制加氢，只加1 mol H<sub>2</sub>

顺式加成，合成 **cis**-烯烃



Lindlar catalyst: **Pd/ CaCO<sub>3</sub>**, 用**Pb(Ac)<sub>2</sub>**, 或**quinoline** (喹啉) 毒化

反式加成，合成 **trans**-烯烃

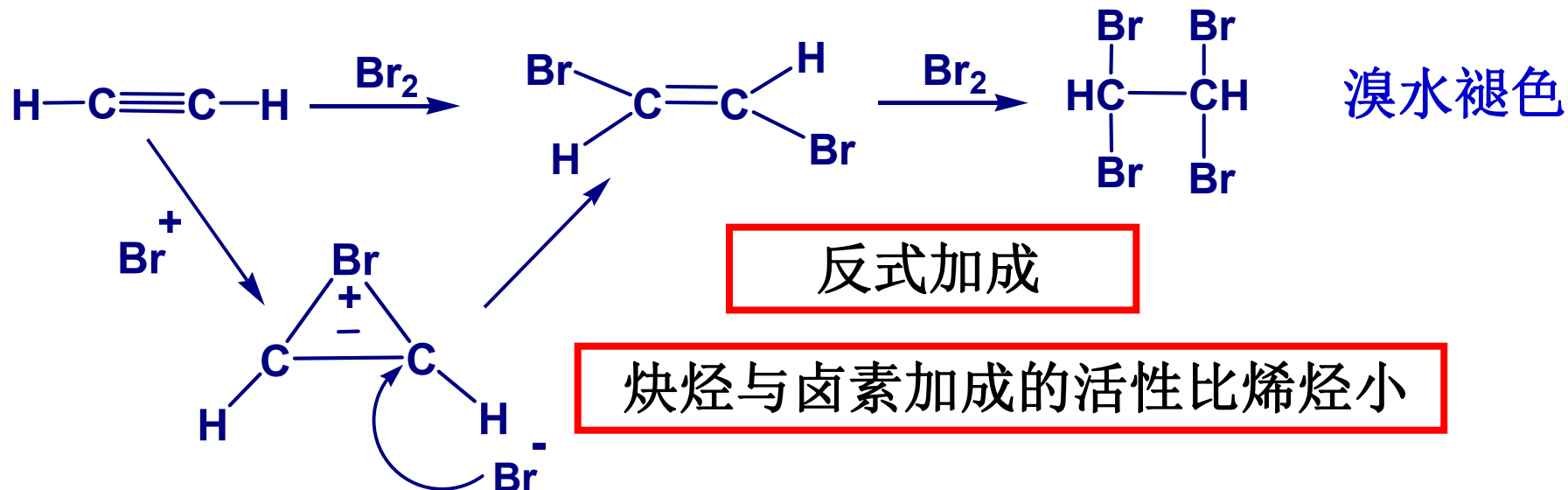




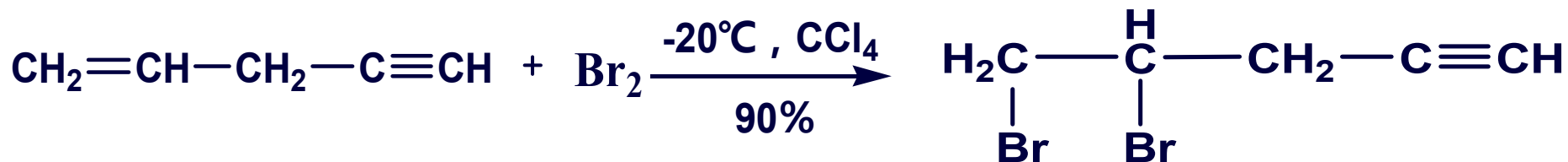
## 2. 离子型加成反应

(1) 经由三元环状正离子（鎗离子）的亲电加成

a. 与溴和氯加成



炔烃与卤素加成的活性比烯烃小



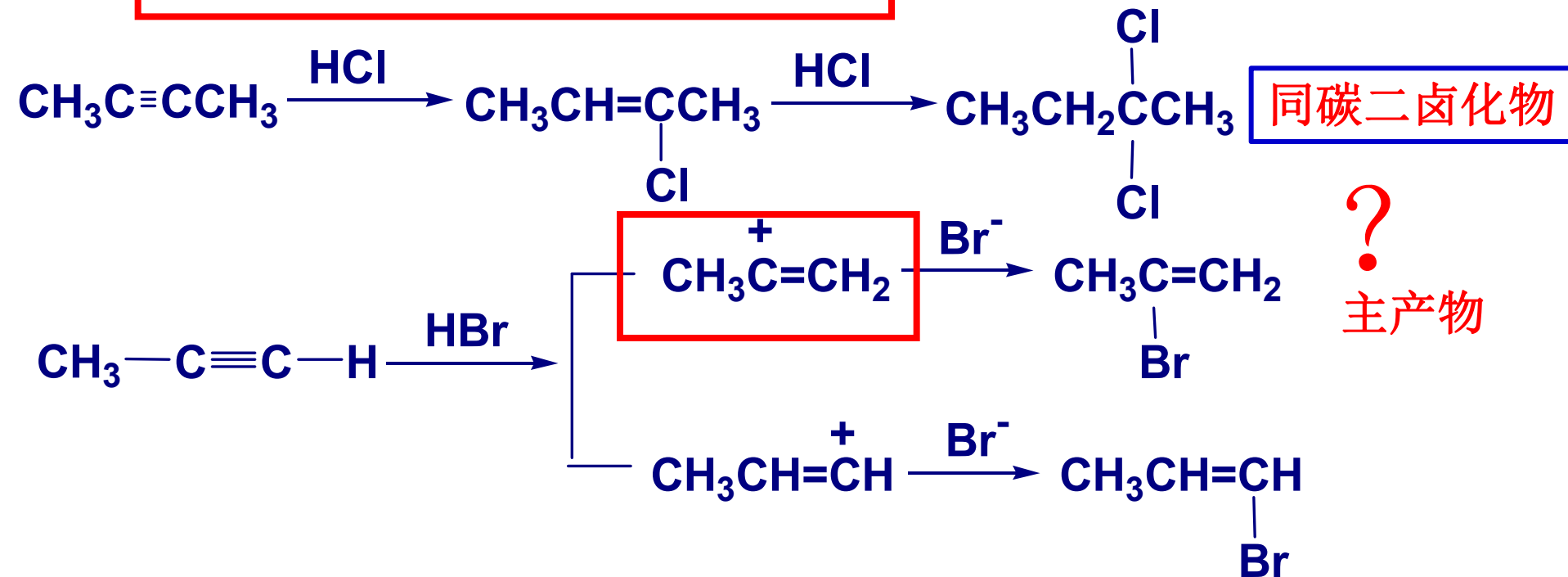
4, 5—二溴戊—1—炔



## 2. 离子型加成反应

### (2) 经由碳正离子机理的亲电加成 (加HX)

炔烃与卤化氢的加成比烯烃慢



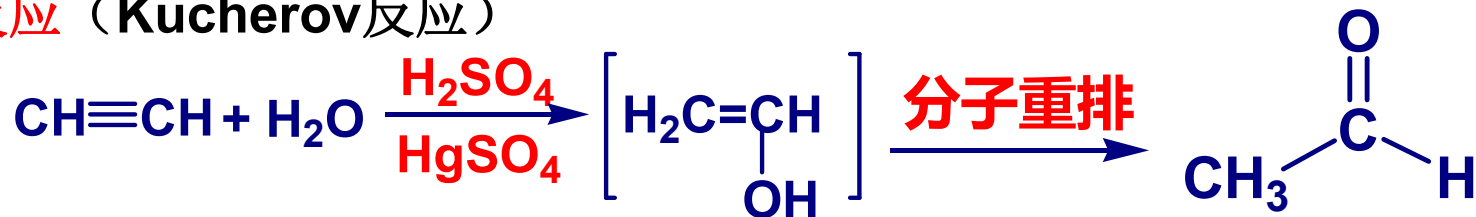
特点：不对称炔烃与卤化氢的加成符合马氏规则



## 2. 离子型加成反应

### (3) 经由三元环状正离子（鎓离子）的亲核加成

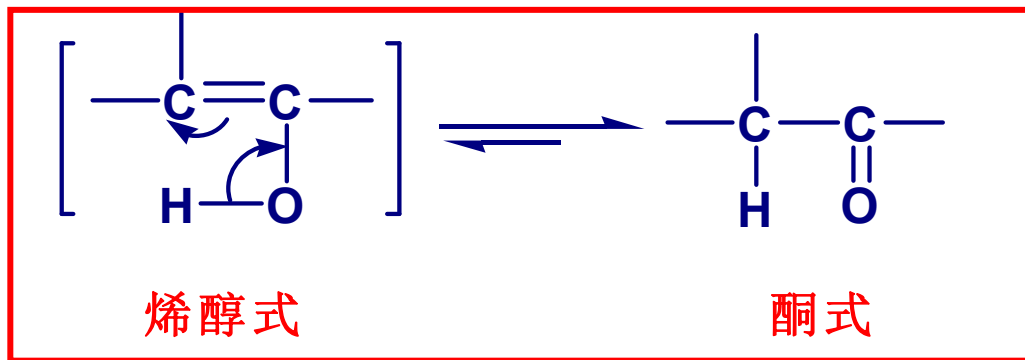
炔烃水合反应（Kucherov反应）



经由汞正离子机理与水发生亲核加成反应（P81）

烯醇式化合物

乙醛



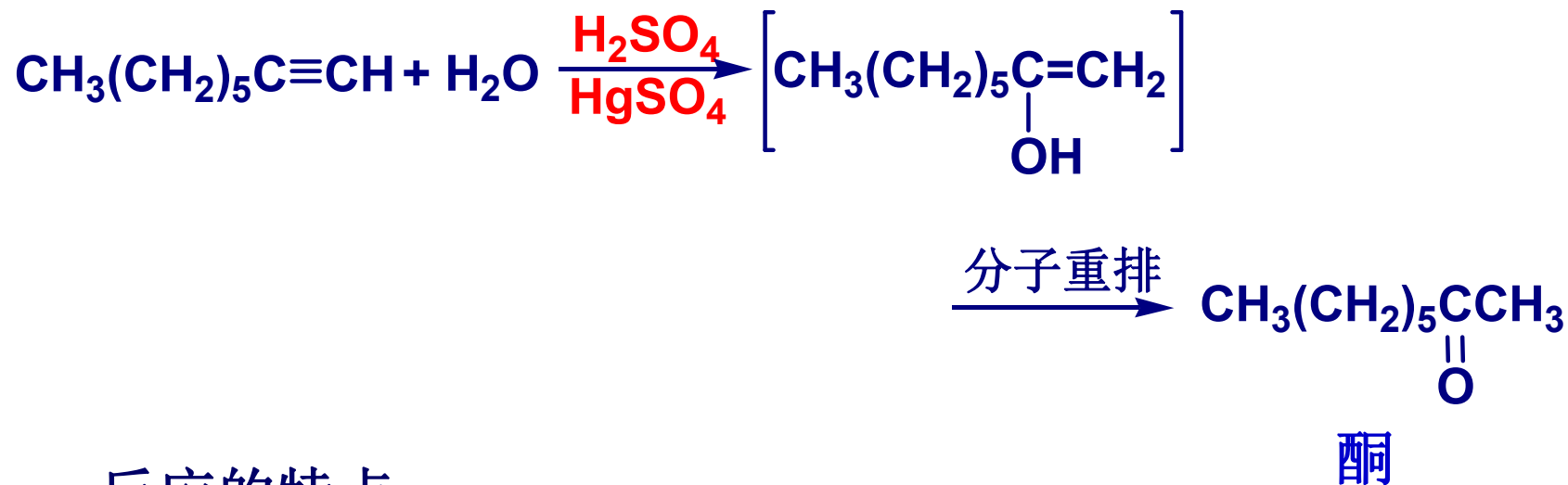
酮式—烯醇式互变异构是构造异构的一种特殊形式。

互变异构：两个构造异构体可以迅速地相互转变的现象，叫互变异构现象，涉及的异构体叫互变异构体。



## 2. 离子型加成反应

不对称炔烃与水的加成反应:



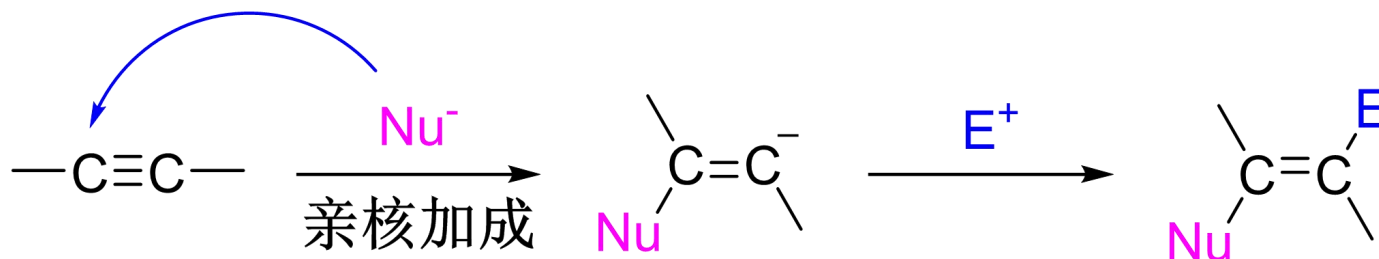
反应的特点:

- a. 不对称炔烃与水的加成符合Markovnikov规则
- b. 酮式—烯醇式互变异构

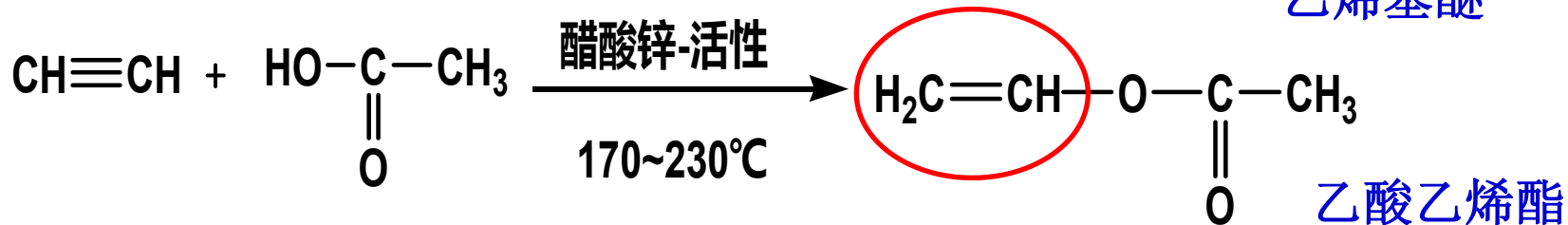
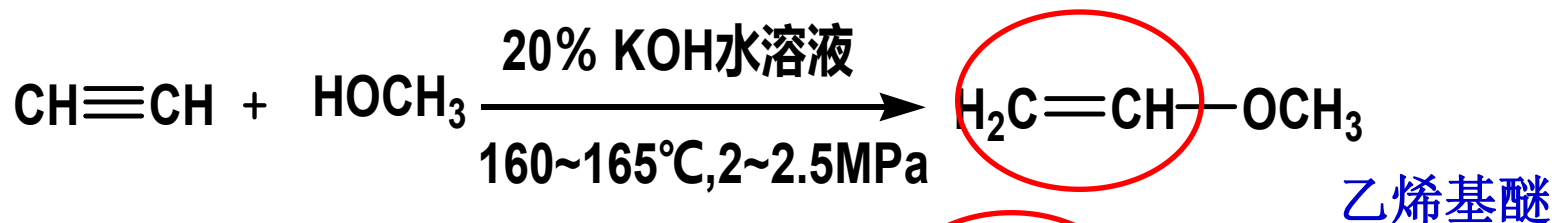


## 2. 离子型加成反应

### (4) 经由碳负离子机理的亲核加成



碳负离子中间体



乙炔是重要的乙烯基化试剂

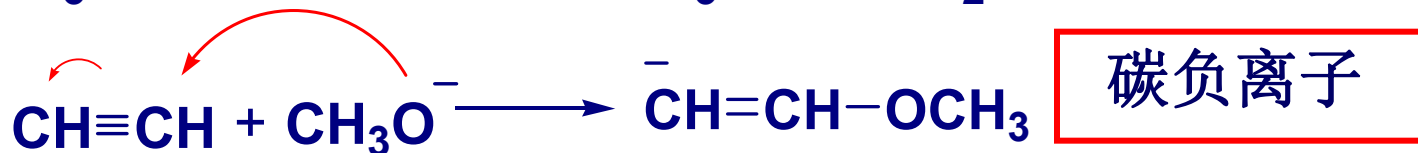
乙烯基化反应





## 2. 离子型加成反应

亲核加成反应：由负离子（或带有未共用电子对的中性分子）的进攻而进行的加成反应。



亲核试剂

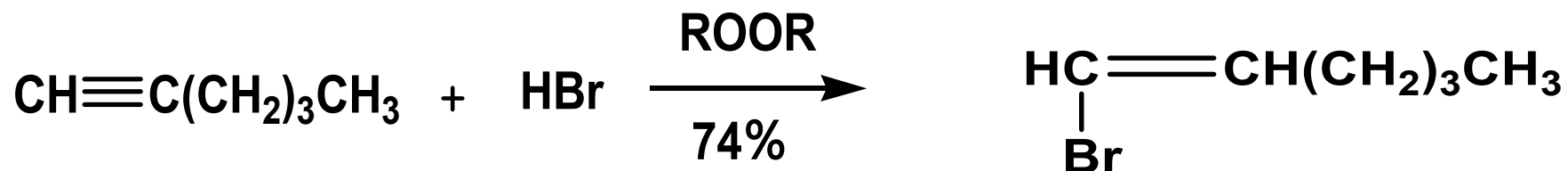


炔烃与烯烃的不同：简单的烯烃不发生亲核加成反应。



### 3. 自由基加成反应

在过氧化物存在下，HBr与炔烃的加成也是反Markovnikov规则的



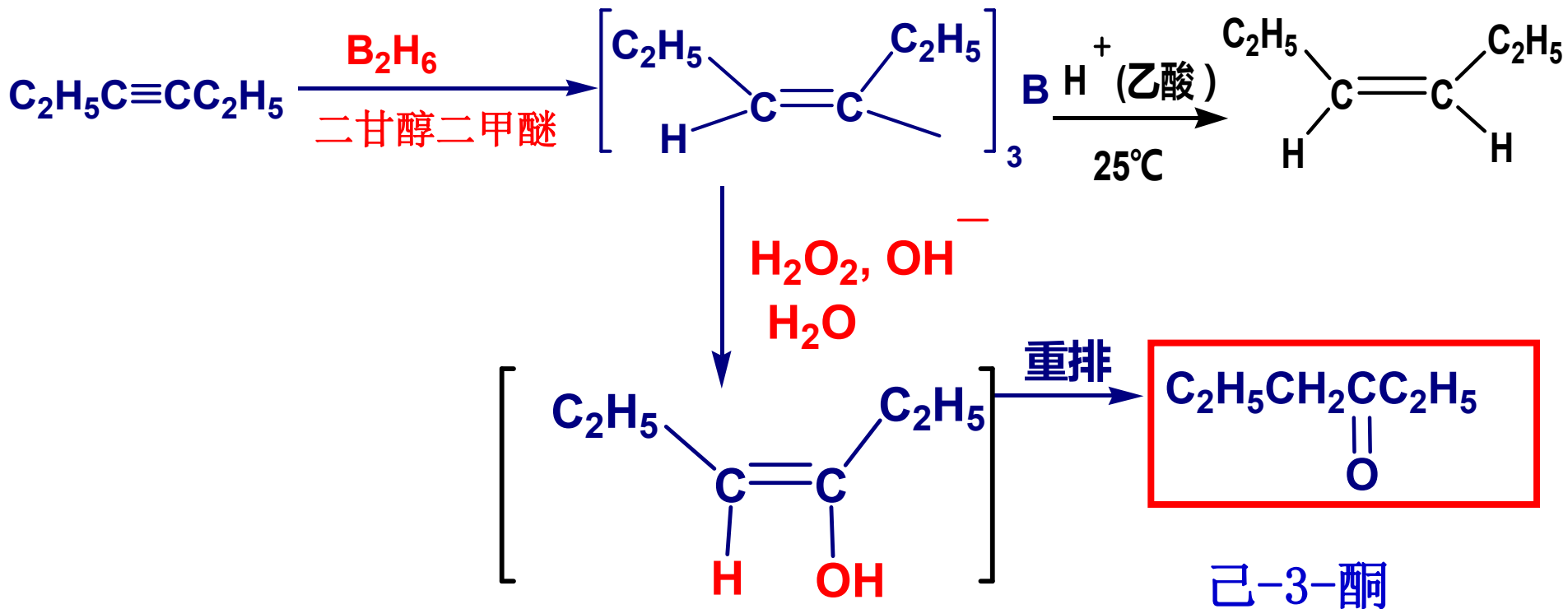
(自由基加成机理)



## 4. 协同加成反应

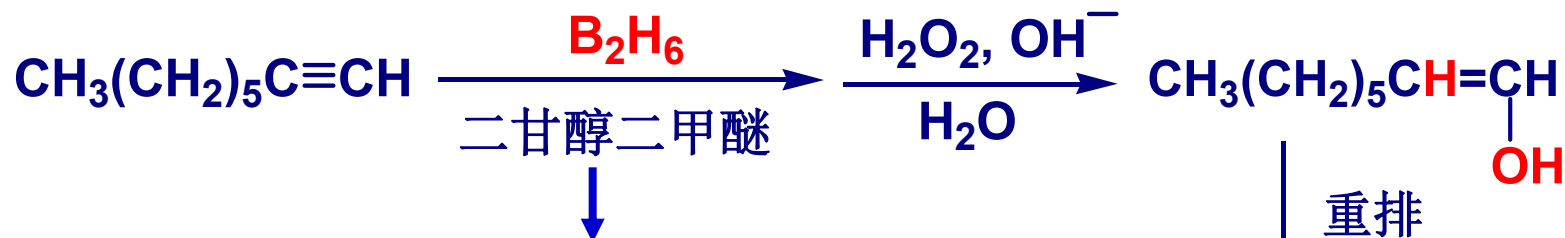
### 硼氢化-氧化反应

与烯烃类似，相当于炔烃**反马氏规则**，**顺式**加1mol H<sub>2</sub>O





## 4. 协同加成反应

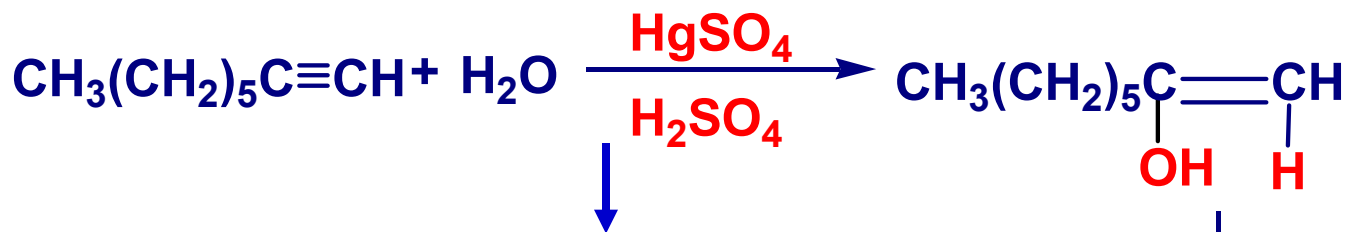


反马氏加成，末端炔烃生成醛

重排

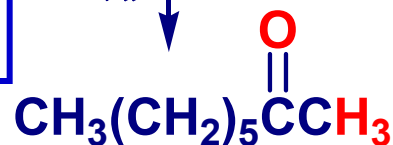


辛醛



马氏加成，末端炔烃生成酮(乙炔除外)

重排

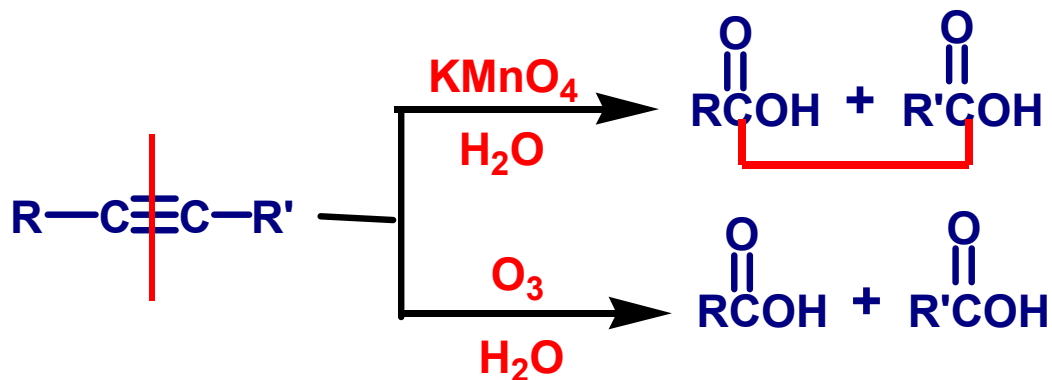


辛-2-酮

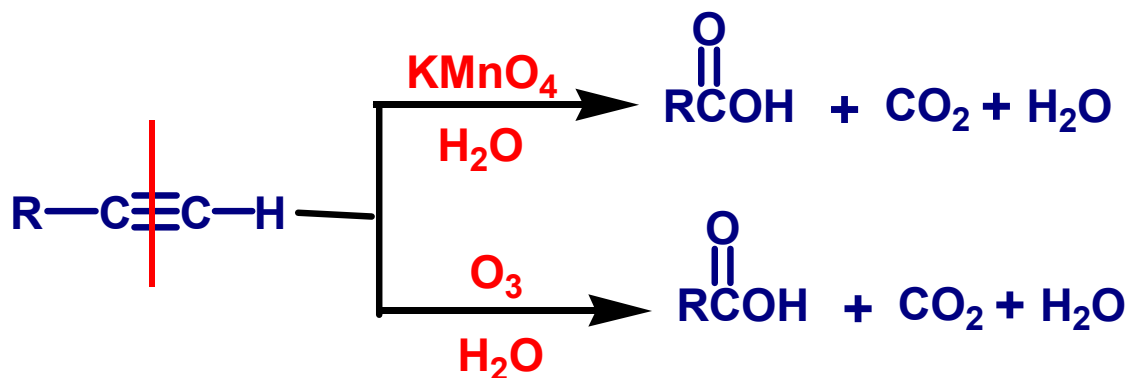


## 5. 氧化反应

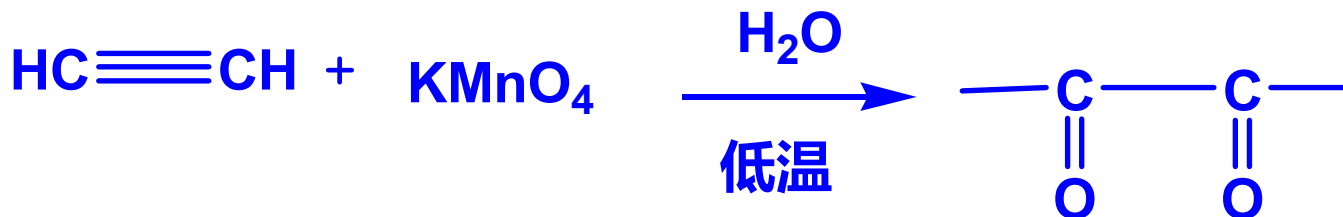
碳碳双键比碳碳三键容易氧化



颜色变化，鉴别三键。



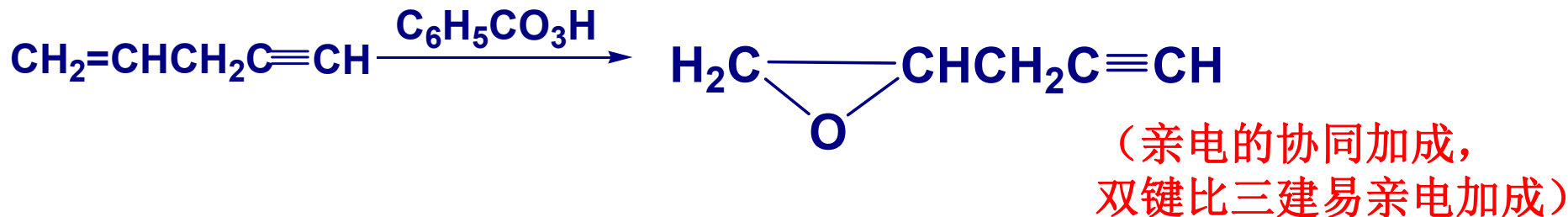
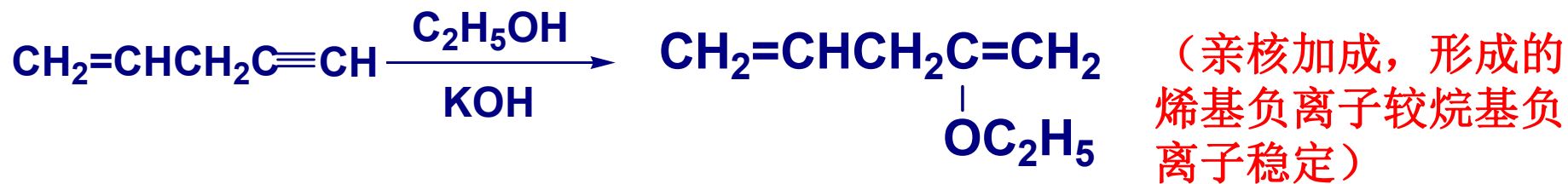
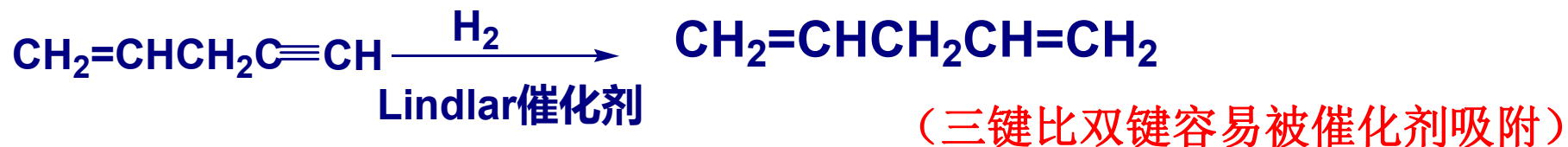
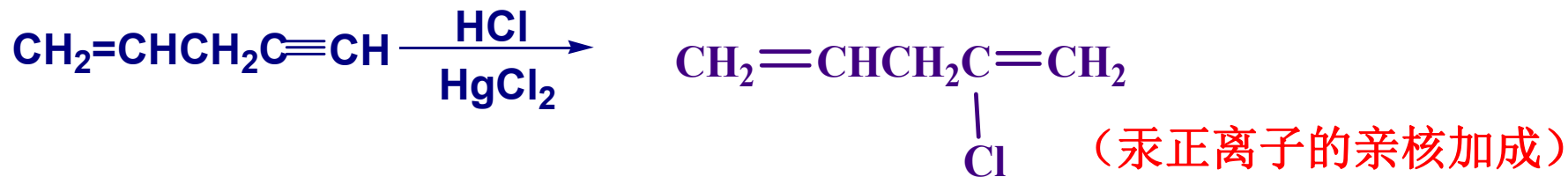
- a. 推测三键位置
- b. 合成羧酸





# 课堂练习

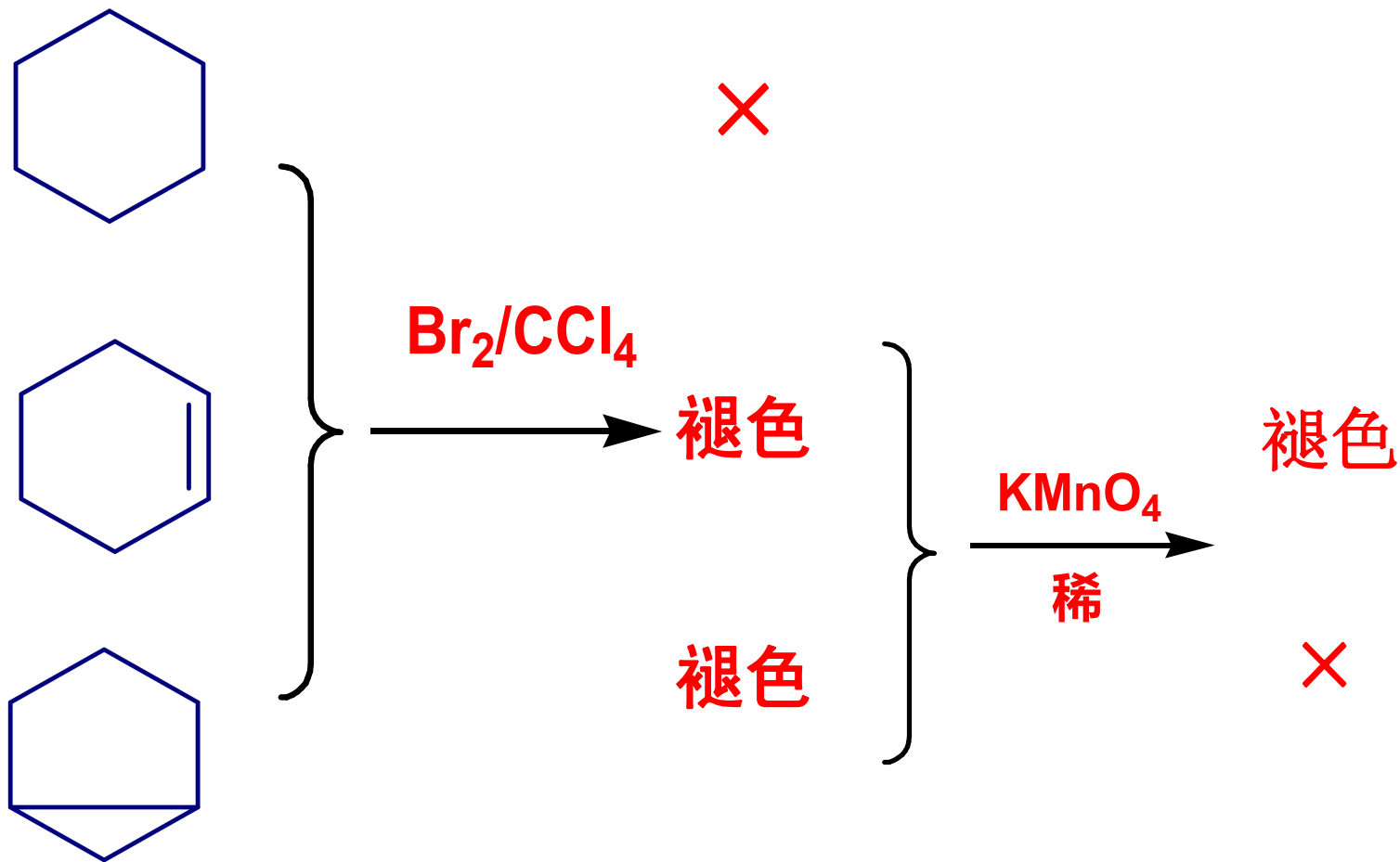
完成下列反应:





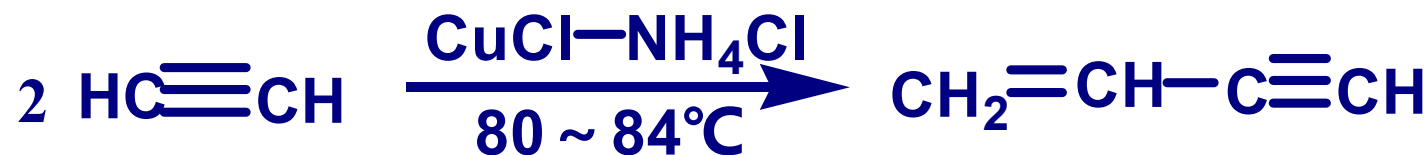
## 课堂讨论与反思

用简便的化学方法鉴别下列化合物

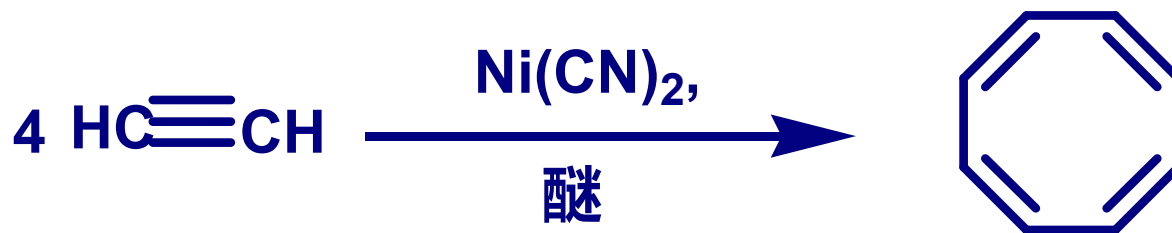




## 6. 聚合反应



乙烯基乙炔



环辛四烯

由少数分子聚合而成的聚合物称低聚物





## 7. 炔烃的活泼氢反应

### (1) 炔氢的酸性

$\text{RC}\equiv\text{CH}$  末端炔烃 terminal alkynes

$\text{R}'\text{C}\equiv\text{CR}$  内炔 internal alkynes

	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{NH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
$\text{pK}_a$	15.7	25	34	36.5	42

酸性:  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H} > \text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{H} > \text{H}_3\text{C}-\text{H}$

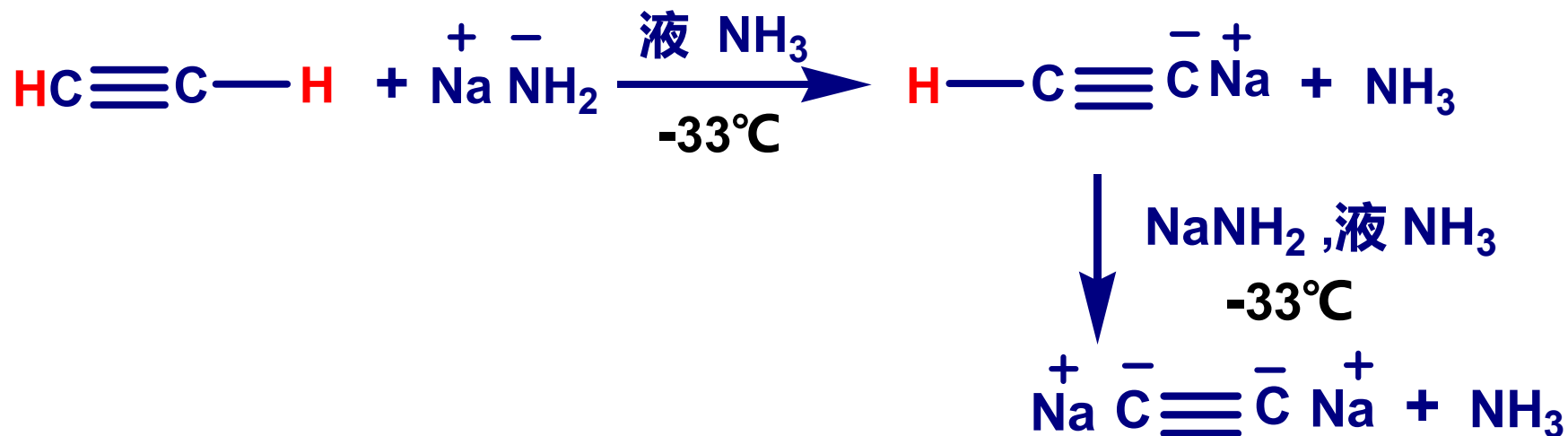
负离子的稳定性:  $\text{HC}\equiv\text{C}^- > \text{H}_2\text{C}=\text{CH}^- > \text{H}_3\text{C}^-$

碱性:  $\text{HC}\equiv\text{C}^- < \text{H}_2\text{C}=\text{CH}^- < \text{H}_3\text{C}^-$



## 7. 炔烃的活泼氢反应

### (2) 金属炔化物的生成及其应用 ✖

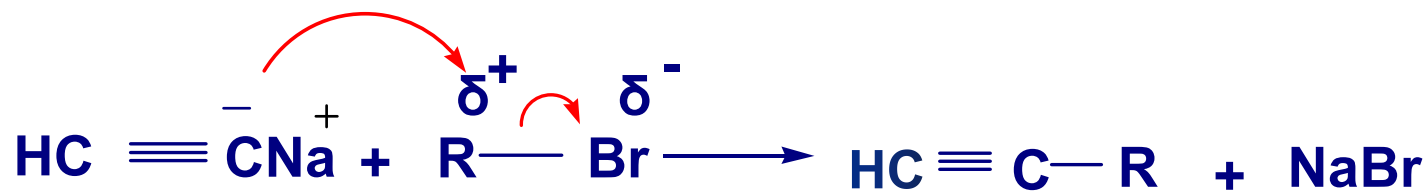




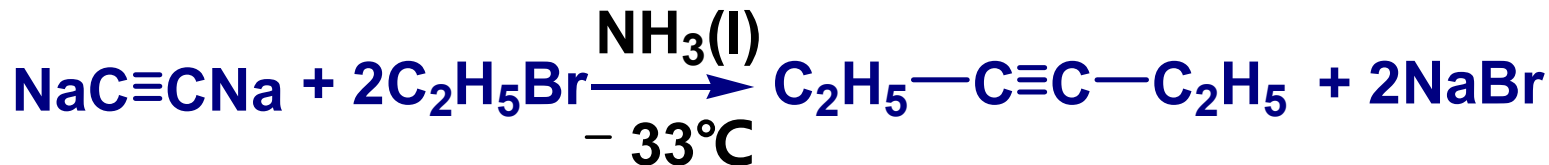
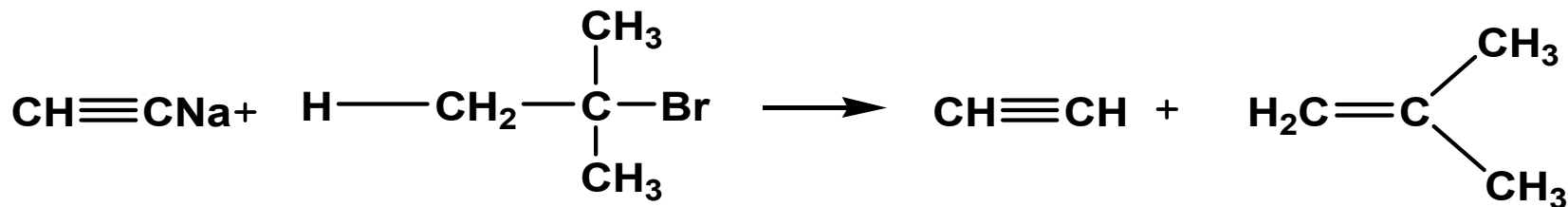
## 7. 炔烃的活泼氢反应

炔化物的用途:

✖a. 制备长链炔烃



**RBr为伯卤代烷，仲卤代烷、叔卤代烷易发生消除反应。**

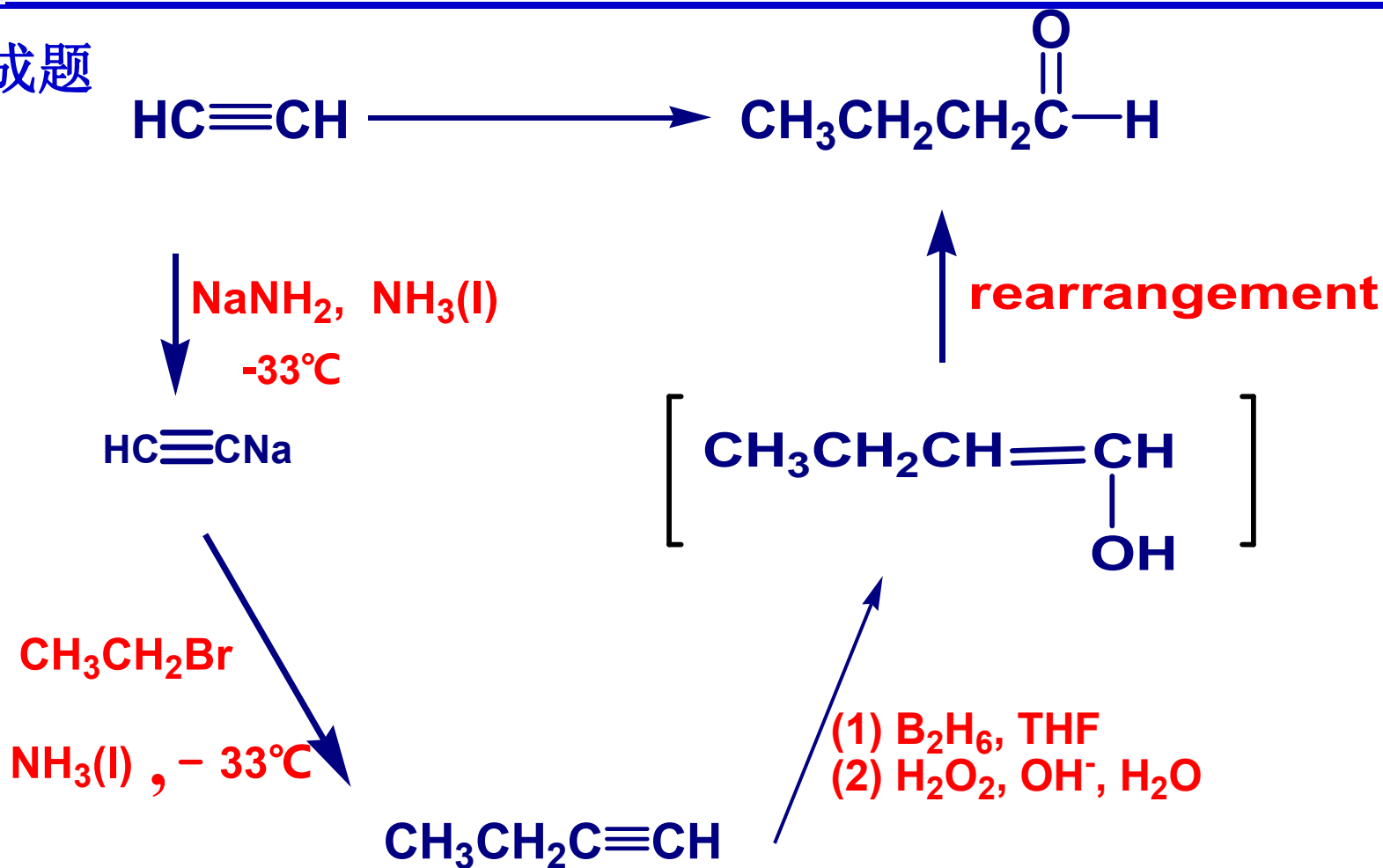


**碳链增长的反应**



# 课堂讨论与反思

合成题





## 7. 炔烃的活泼氢反应

### b. 鉴定乙炔和端位炔烃



干燥时震动易发生爆炸，实验后应立即用硝酸或盐酸处理。



利用此性质可分离精制乙炔和端位炔烃



## 课堂讨论与反思



### 几种化合物的化学鉴别法

	$\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$	$\text{KMnO}_4$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^\oplus$ or $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^\oplus$
$\text{R}-\text{H}$	—	—	—
$>\text{C}=\text{C}<$	+	+	—
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	+	+	+
$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}'$	+	+	—
Cyclopropane	+	—	—



# 第三章 烯烃和炔烃

## 炔 烃 (Alkyne)

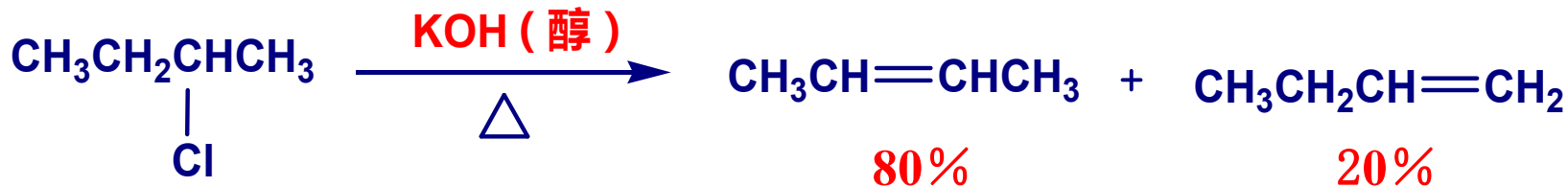
- ➡ ■ 炔烃的结构
- ➡ ■ 炔烃的物理性质
- ➡ ■ 炔烃的化学性质
- ➡ ■ 烯烃和炔烃的制法



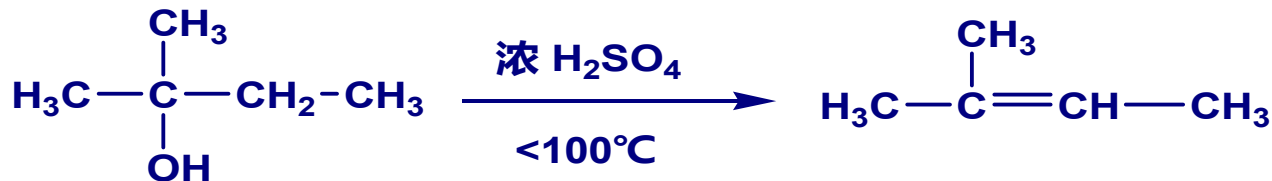
## 四、烯烃、炔烃的制法

### 1. 烯烃的制备

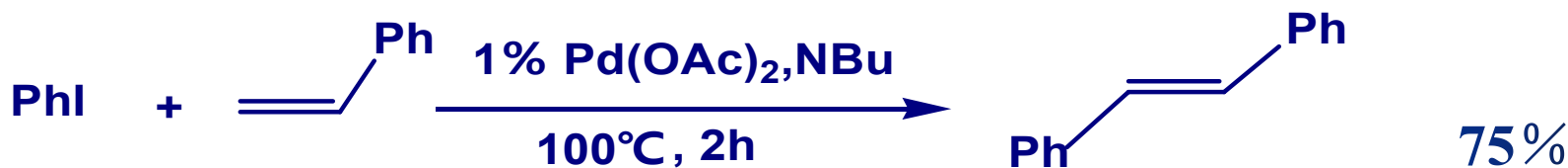
#### a. 卤代烷脱卤化氢



#### b. 醇脱水



#### c. 过渡金属催化的交叉偶联反应



(E)-1,2-二苯基乙烯

卤代烃与烯烃的偶联反应称为**Heck反应**，是有机合成中构建碳碳键的最有效方法之一。

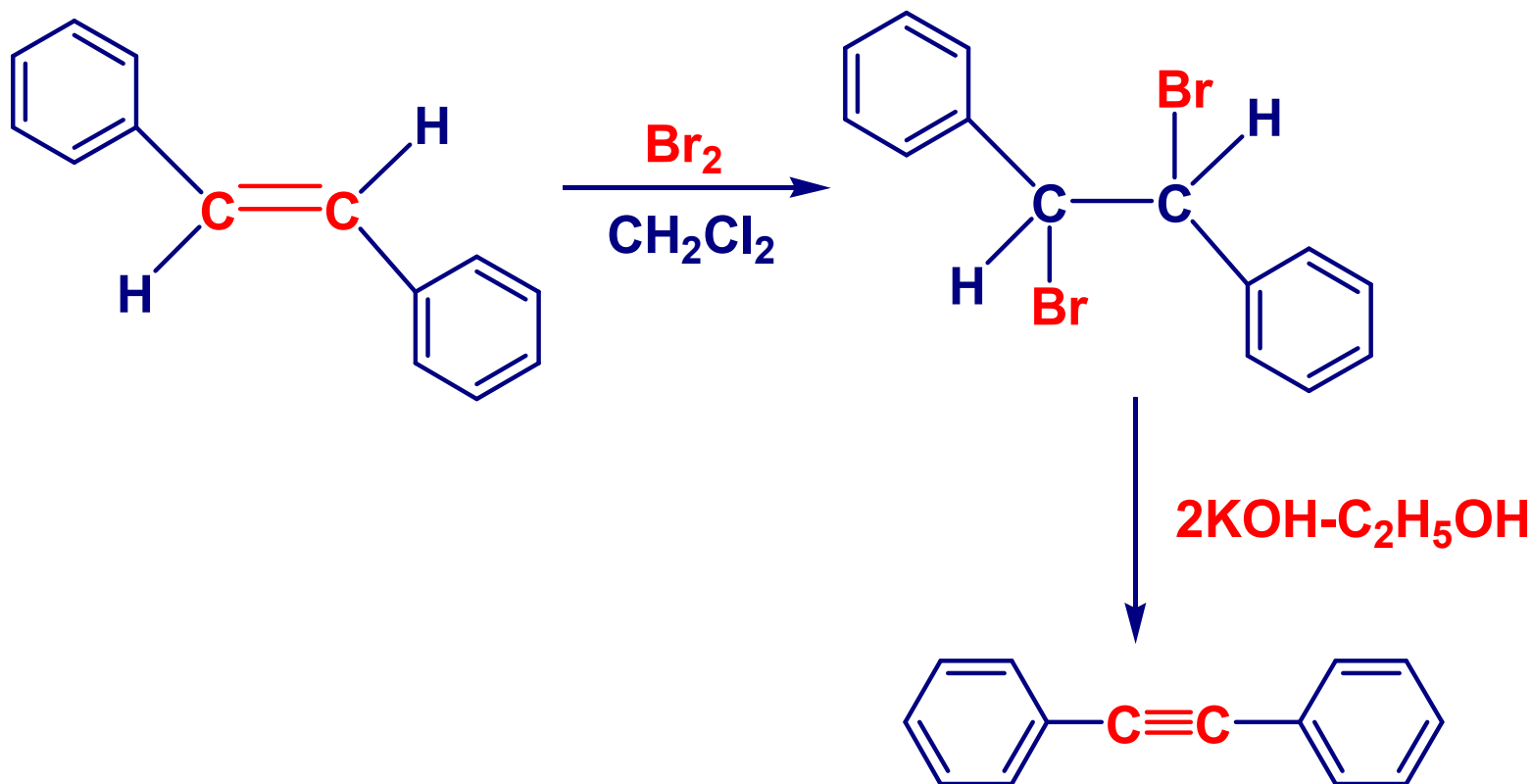




# 烯烃，炔烃的合成方法

## 2. 炔烃的制备

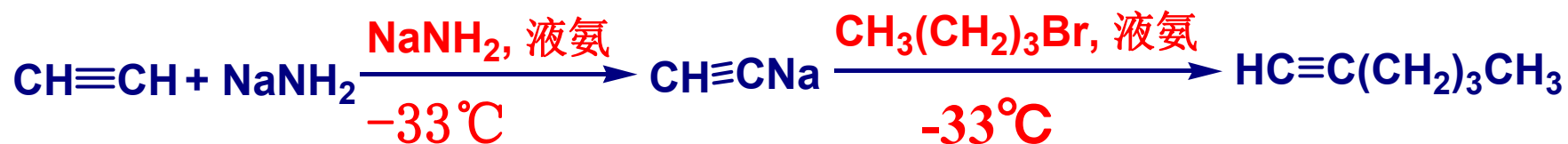
### a. 邻二卤烷脱卤化氢





# 烯烃，炔烃的合成方法

## b. 金属炔化物的烷基化





# 本章小结

1. 烯烃和炔烃的结构及命名（烯烃的顺反异构，Z，E-标记法，烯炔的命名）

2. 烯烃和炔烃的化学性质

1) 加氢（烯烃顺式加氢的难易，炔烃的顺或反式加氢）

2) 离子型加成反应

a、经由三元环状正离子（鎓离子）机理的亲电加成

b、经由碳正离子机理的亲电加成（**Markovnikov规则**）

c、经由三元环状正离子（鎓离子）机理的亲核加成

3) 自由基加成

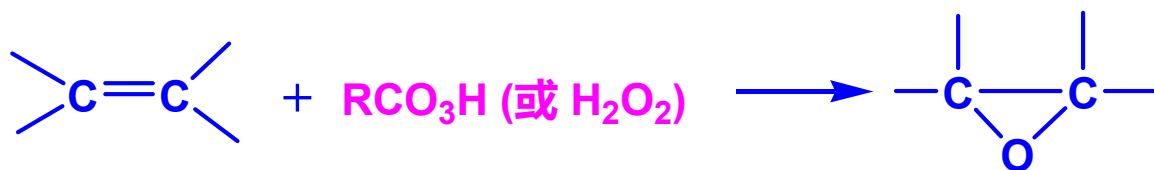
烯烃或炔烃在**ROOR**存在下与**HBr**的加成，称过氧化物效应。



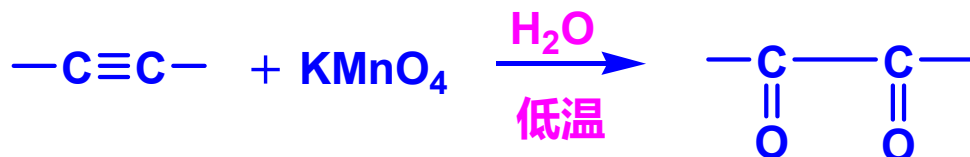
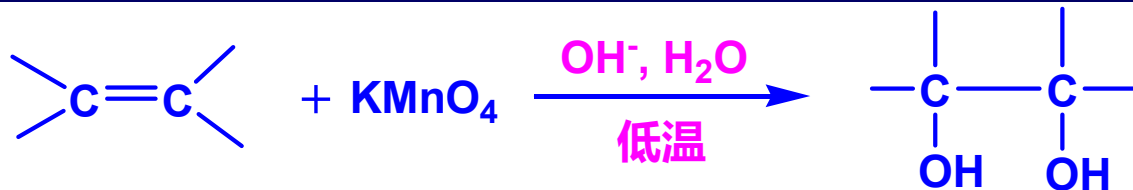
# 本章小结

## 4) 协同加成

### a. 环氧化反应 (顺式亲电加成)



### b. 高锰酸钾氧化

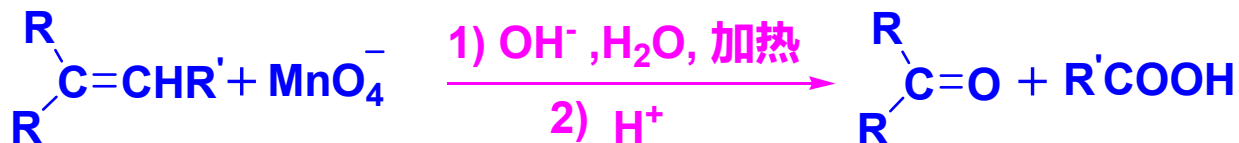
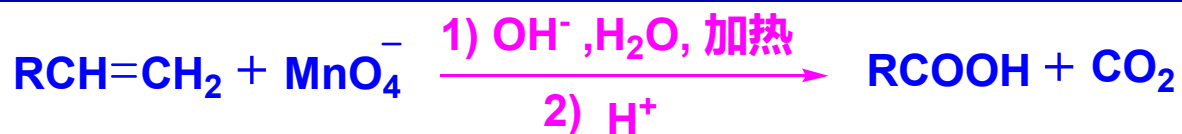


顺式产物

用来鉴别烯、炔

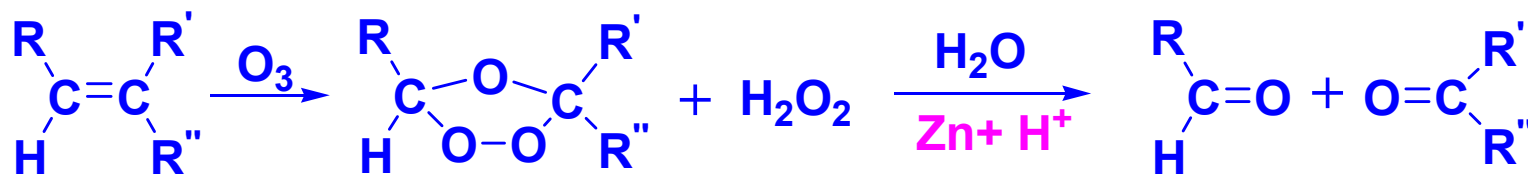


# 本章小结

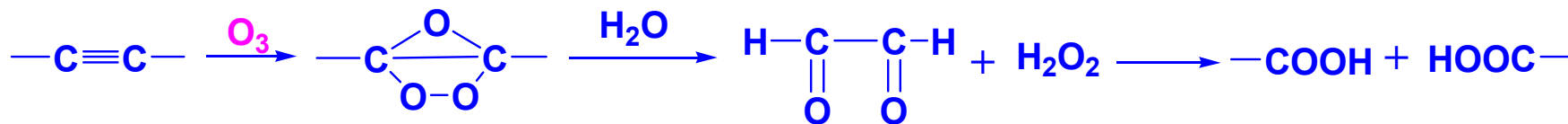


推测烯烃结构，  
及合成。

## C. 臭氧化



臭氧化物



臭氧化物

确定结构



# 本章小结

5) 催化氧化反应

6) 聚合反应

Ziegler-Natta Catalyst:  $[\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]$

7) 烯烃的  $\alpha$ -氢原子的反应

a. 卤代(自由基取代)      b. 氧化反应

8) 炔烃的活泼氢反应

a. 炔氢的酸性

b. 金属炔化物的生成及其应用

c. 炔烃的鉴定

3. 烯烃和炔烃的制法