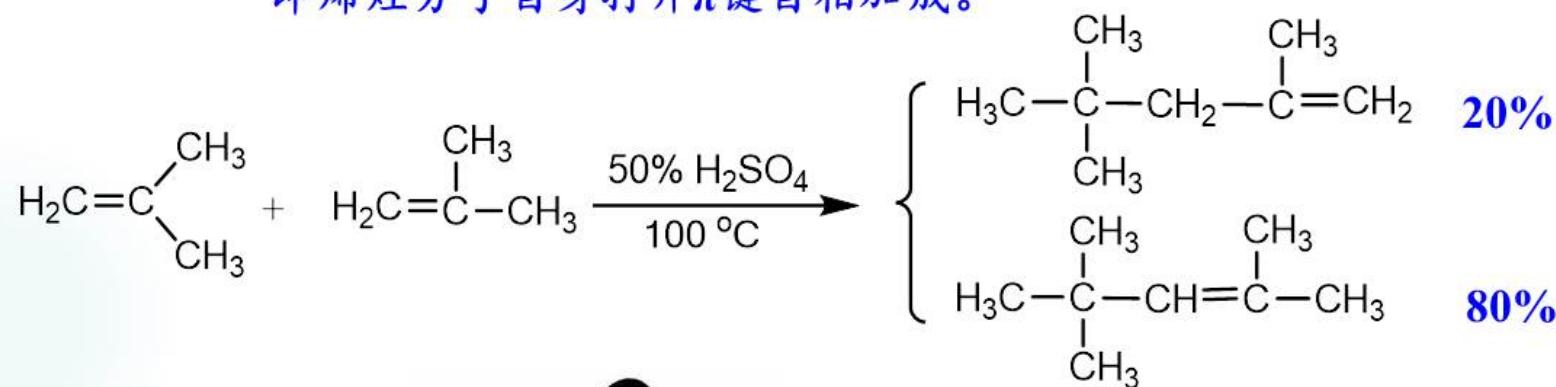


4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.4 聚合反应

(1) **加聚反应：**烯烃在适当条件下可以通过分子间的反复加成而聚合起来的反应，即烯烃分子自身打开 π 键自相加成。



烯烃二聚体



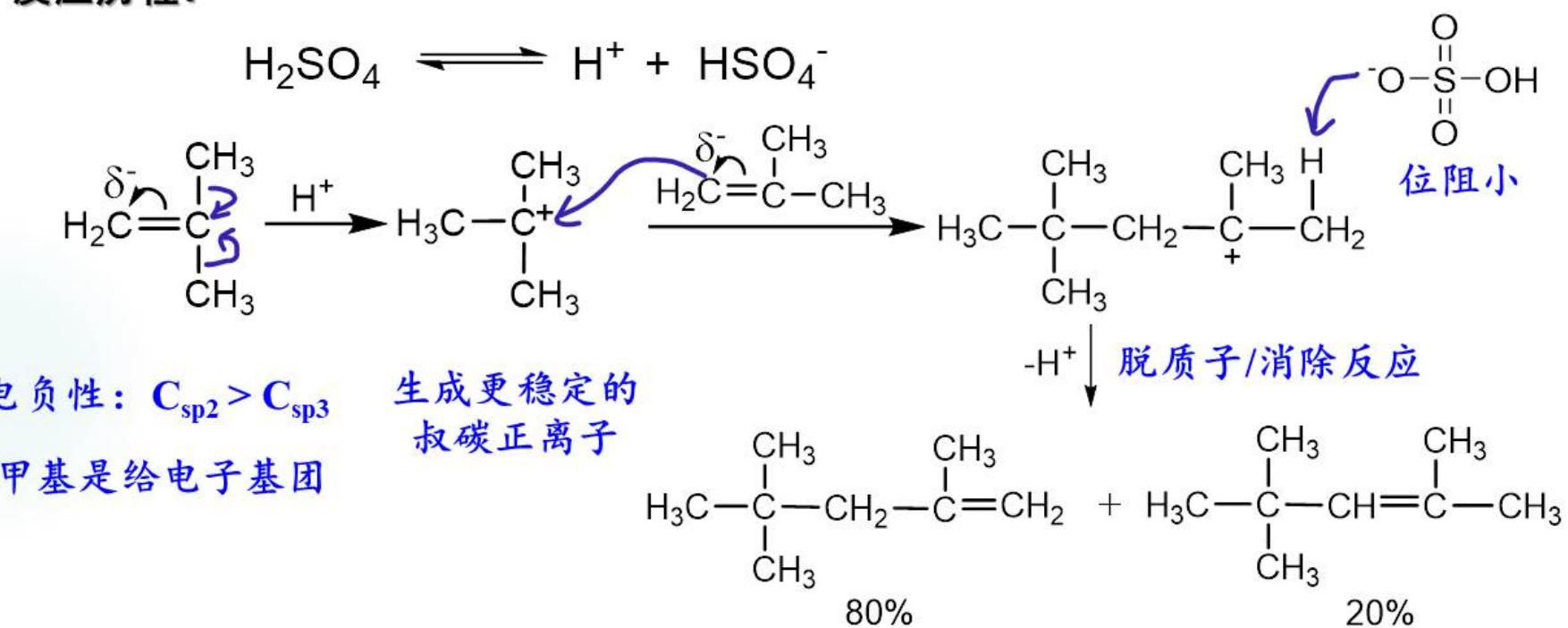
解题思路：C=C键如何打开 π 键

——亲电加成反应，如与 H_2SO_4 的反应

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

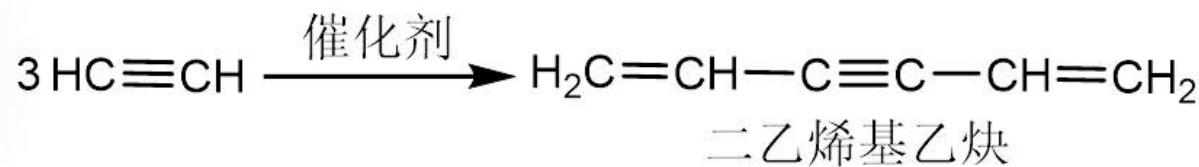
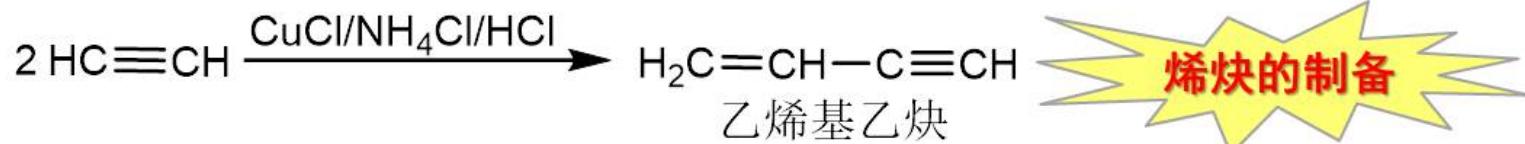
反应历程：



4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

炔烃在一定条件下，也可以打开π键自相加成而发生聚合反应。例如，将乙炔通入氯化亚铜—氯化铵的强酸性溶液中，则发生双分子聚合，生成乙烯基乙炔。

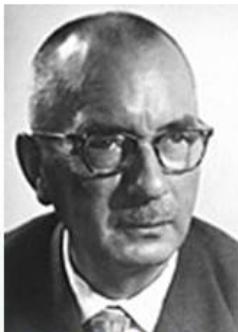


4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

(2) 聚合反应(polymerization reaction): 由小分子单体合成聚合物的反应。

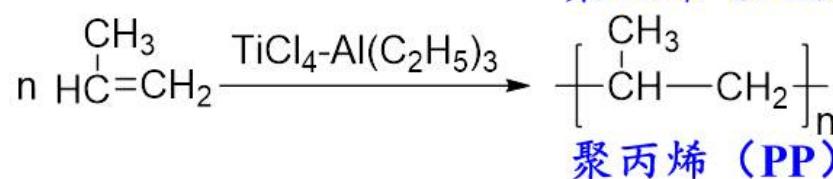
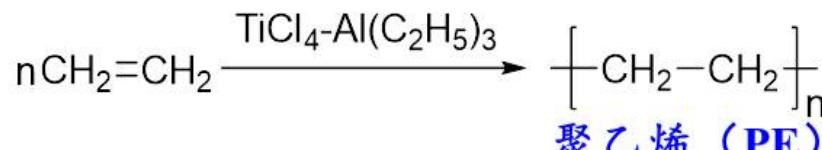
例如：在烷基铝-四氯化钛络合催化剂（齐格勒-纳塔，Ziegler-Natta 催化剂）



Karl Ziegler
(1898-1973)



Giulio Natta
(1903-1979)



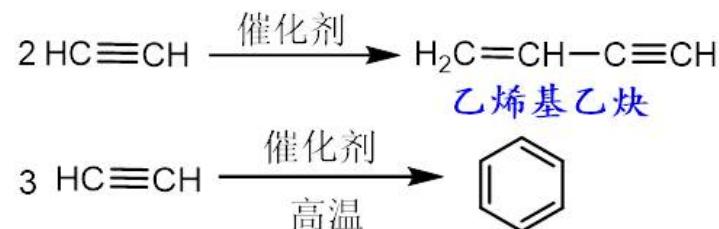
1963年因在聚合反应催化剂的发现、工业应用及理论研究方面的重要贡献被同时授予诺贝尔化学奖。



4. 烯烃和炔烃

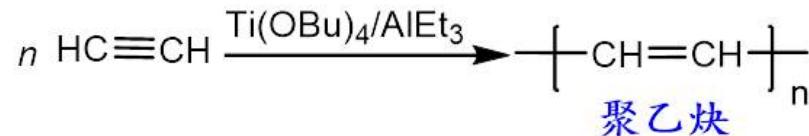
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

炔烃经催化可以打开 π 键自相加成而发生低聚合反应。



Hideki Shirakawa
(1938-)

乙炔在改性的齐格勒-纳塔催化剂作用下聚合成聚乙炔。



白川英树（**Hideki Shirakawa**），日本化学家，上世纪60年代使用改性的齐格勒-纳塔催化剂首次合成了膜状聚乙炔，2000年与两位美国教授艾伦·黑格、艾伦·马克迪尔米德分享诺贝尔化学奖，以表彰他们在导电聚合物领域的开创性贡献。

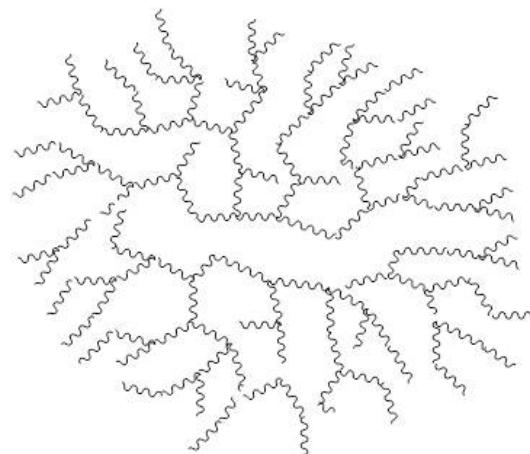
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质



唐勇院士
(1964-)

高支化度的聚乙烯的自主开发

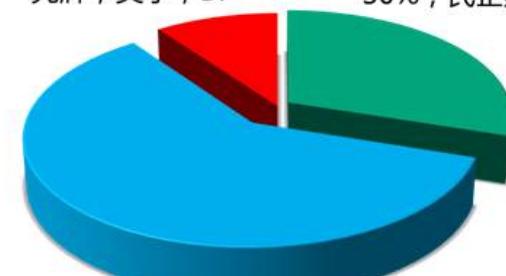


现状：2016年中国是全球第一大润滑油市场，消费超过600万吨。

问题：高品质基础油的市场缺口会进一步扩大，进口依赖严重。

摩擦损耗世界能源的1/3-1/2

高档润滑油，10%
壳牌，美孚，BP
低端润滑油，
30%，民企集团



“长城”、“昆仑”为核心
品牌的中端润滑油，60%，中石油中石化

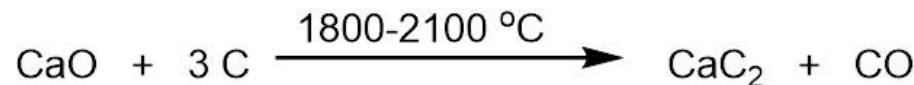
4. 烯烃和炔烃

4.6 烯烃和炔烃的主要来源和制法

4.6.1 烯烃和炔烃的来源

大量的烯烃主要来源于石油裂解。原料不同或裂解条件不同，得到各种烯烃的比例也不同。天然气高温裂化也可获得乙烯、丙烯。

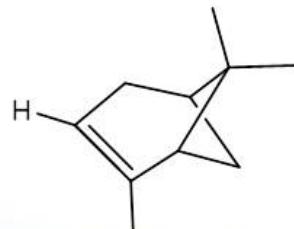
工业上可用煤、石油或天然气作为原料生产乙炔。电石法是最古老但迄今为止仍在工业上普遍使用的乙炔合成方法：



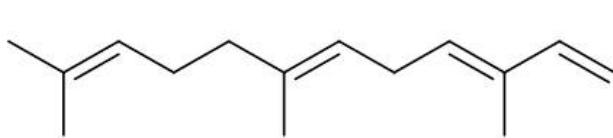
4. 烯烃和炔烃

4.6 烯烃和炔烃的主要来源和制法

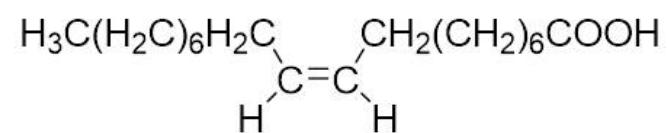
大量的天然产物中含有C=C双键和C≡C叁键，具有重要的生理活性和应用，例如：



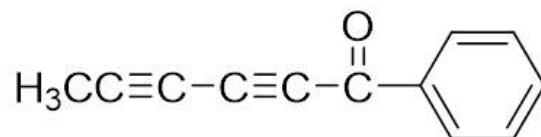
α -蒎烯：松节油



金合欢烯：甜橙、玫瑰等精油



油酸：动植物的油脂



毛蒿素：菊科植物，植物源杀菌剂



4. 烯烃和炔烃

4.6 烯烃和炔烃的主要来源和制法

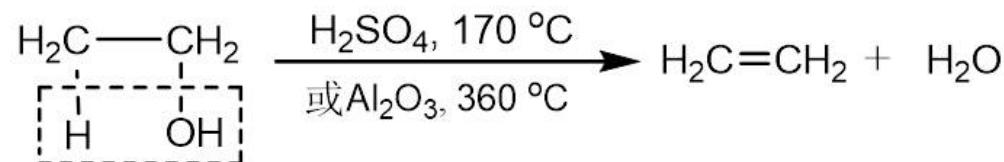
4.6.2 烯烃的制备

引入双键的两个办法：

- ✓ 在已有的分子骨架上构筑C=C双键；
- ✓ 在构筑C=C双键的同时，构建整个分子骨架

4.6.2.1 醇脱水

醇和酸（如硫酸、磷酸、草酸）一起加热，脱去一分子水而生成烯烃。

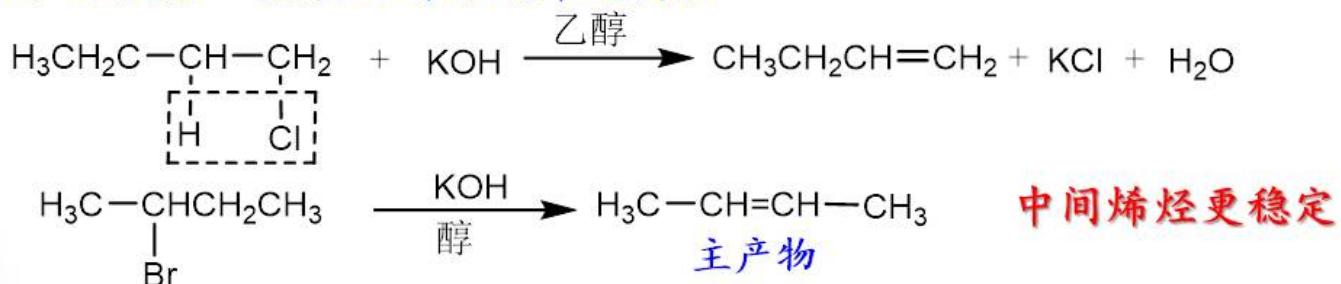


4. 烯烃和炔烃

4.6 烯烃和炔烃的主要来源和制法

4.6.2.2 卤代烷脱卤化氢

在强碱（常用氢氧化钾和氢氧化钠）存在下，卤代烷脱去一分子卤化氢而得烯烃。此反应一般在乙醇溶液中进行。



4.6.2.3 邻二卤化物脱卤反应

邻二卤代物在金属Zn, Mg等作用下，失去两个卤原子可生成烯烃，这个方法叫做还原消除反应。可用于双键的保护-脱保护反应。

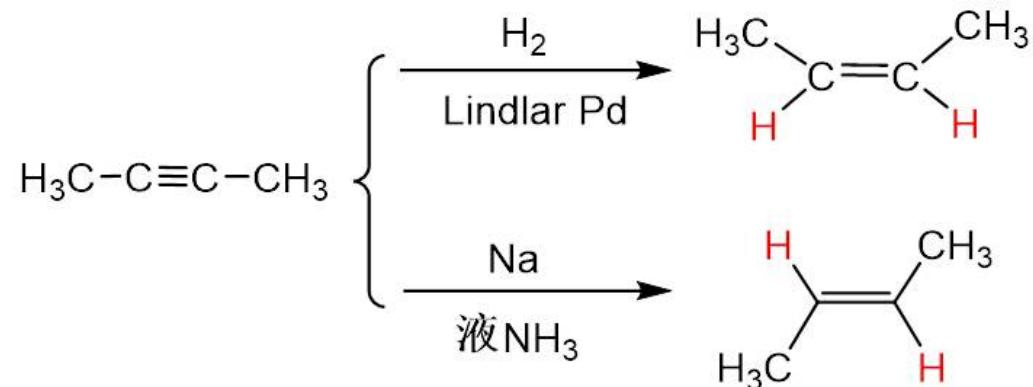


4. 烯烃和炔烃

4.6 烯烃和炔烃的主要来源和制法

4.6.2.4 炔烃的还原反应

炔烃在Lindlar催化剂的作用下可部分氢化，优先生成顺式烯烃；或者在液氨中用金属钠还原炔烃时，则主要生成反式烯烃。



4. 烯烃和炔烃

4.6 烯烃和炔烃的主要来源和制法

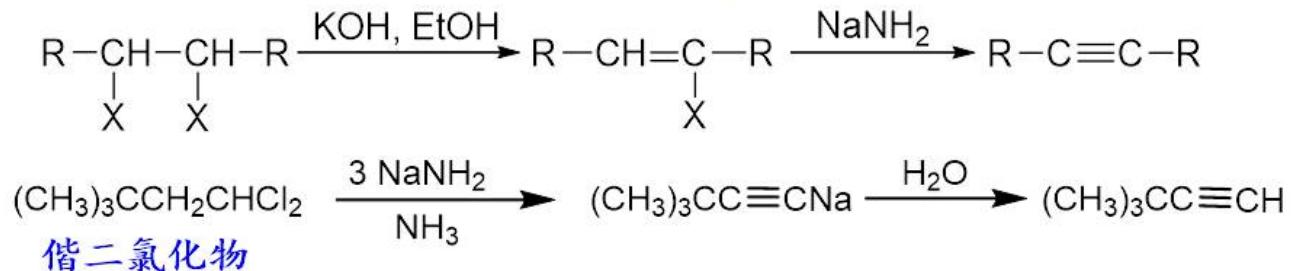
4.6.3 炔烃的制备

炔烃的实验室制法主要也是两个途径：

- ✓ 在已有的分子骨架上构筑C≡C叁键；
- ✓ 由乙炔和末端炔烃的金属炔化物制备炔的同系物。

4.6.3.1 由烯烃或二卤代烃制备

在碱性条件下，邻二卤代烷或偕二卤代烷首先失去一分子卤化氢生成乙烯基卤代烃，然后在强碱、高温等更加剧烈的条件下，再失去一分子卤化氢生成炔烃。

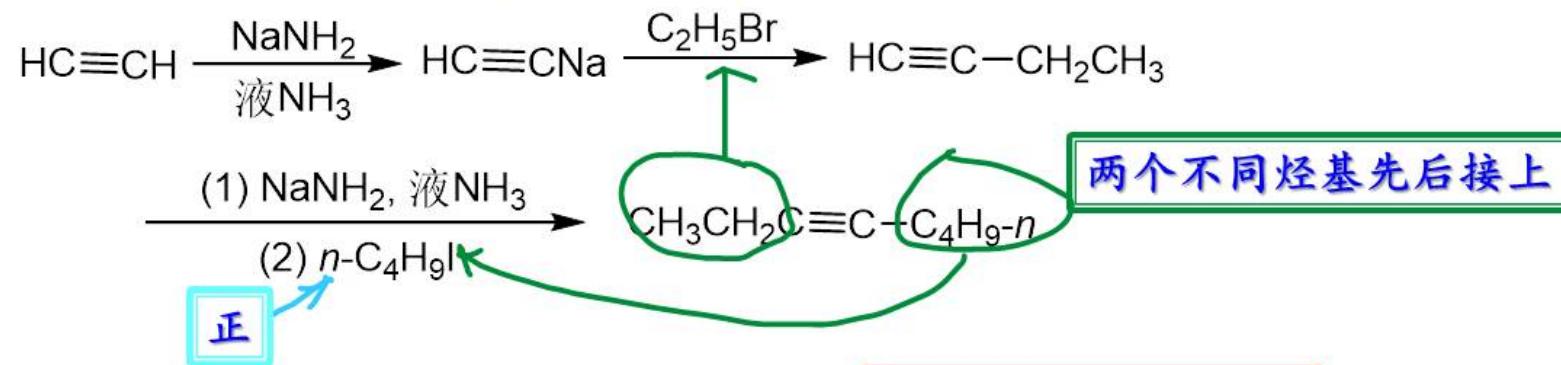


4. 烯烃和炔烃

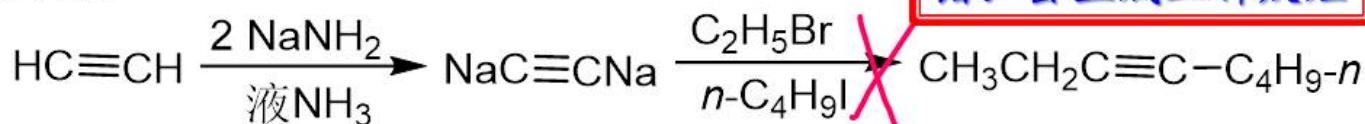
4.6 烯烃和炔烃的主要来源和制法

4.6.3.2 由金属炔化物制备炔烃

炔烃的烷基化反应: 乙炔或末端炔烃可以与金属钠或氨基钠作用得到炔钠，炔钠是很好的碳负离子供给源，作为强亲核试剂可以与伯卤代烷发生取代反应得到碳链增长的炔烃。这是制备炔烃的重要方法之一。



可以这样写：

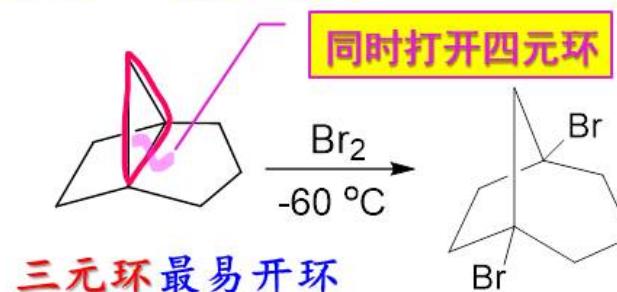
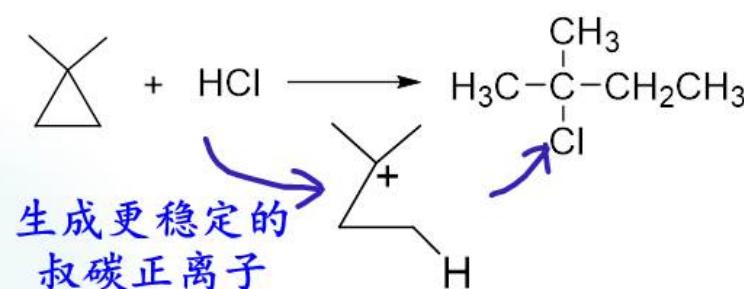


前期回顾和作业点评

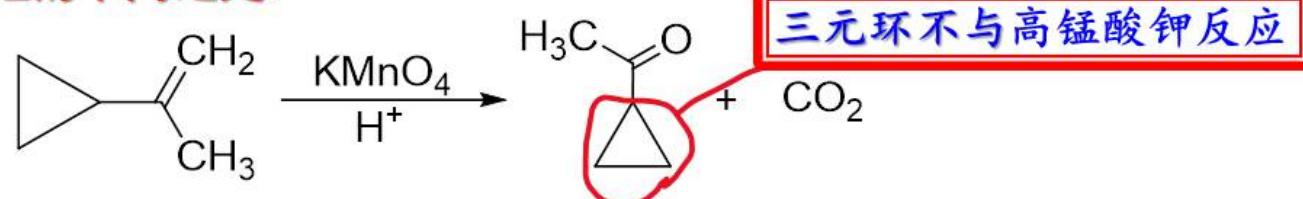
烷烃和环烷烃

1、环烷烃的反应性质

三元环、四元环——类似烯烃
五元环、六元环——类似烷烃



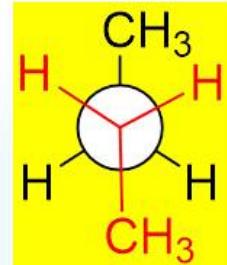
三元环和烯烃的不同之处：



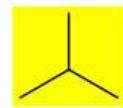
前期回顾和作业点评

2、烷烃的构象——纽曼投影式

3、环己烷的构象——椅式构象是最稳定的构象



丁烷交叉式构象
的纽曼投影式

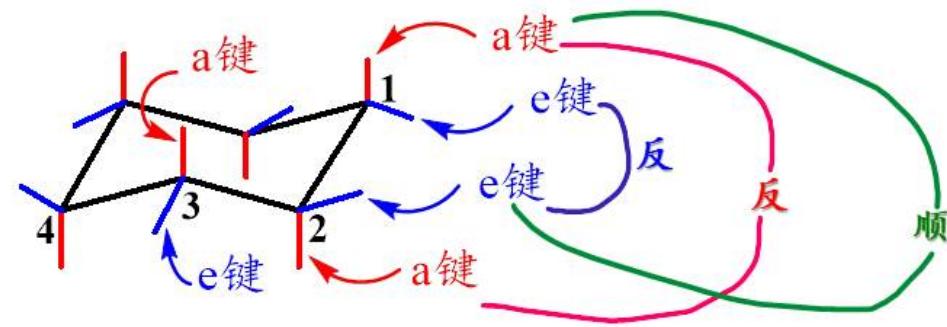


前面一个碳原子
及其所连的原子



后面一个碳原子
及其所连的原子

环己烷的椅式构象中的“顺/反”：

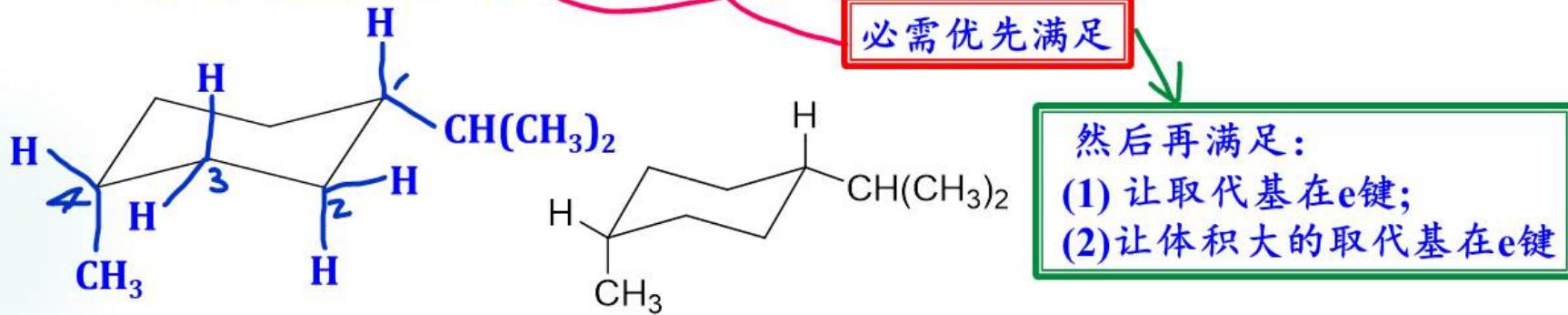


前期回顾和作业点评

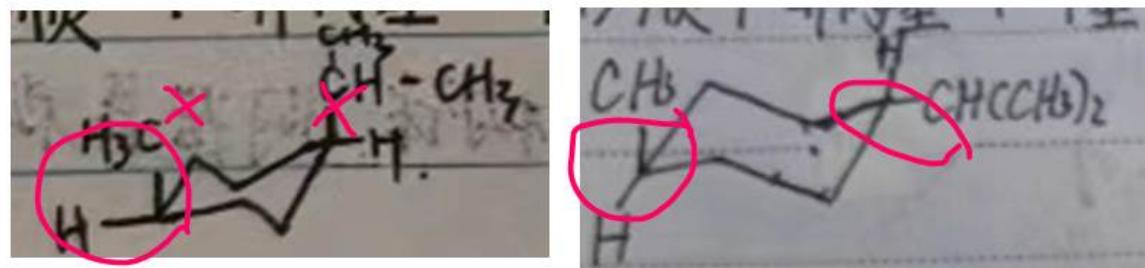
写出下列化合物的最稳定构象：顺-1-异丙基-4-甲基-环己烷

分析：（1）画出环己烷的椅式构象；（2）依次画出环上的 α 键和 ϵ 键，编号定位；

（3）依次画出环上满足顺反要求的取代基；



典型错误：



前期回顾和作业点评

对映异构

如何判断一个化合物是否有手性？

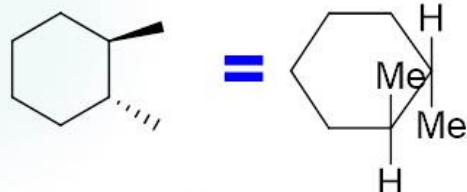
“如有n个不同*C，则有 2^n 个对映异构体”

➢ 若一个分子只有一个手性碳原子，则有手性。

➢ 若一个分子有对称面，则没有手性。

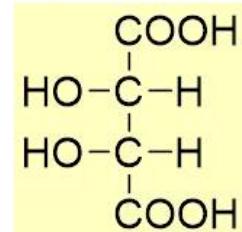
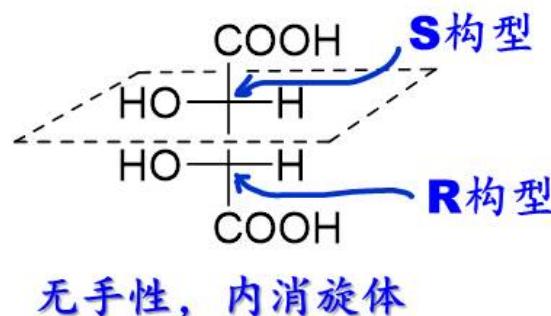
➢ 若一个分子有对称中心，则没有手性。

} 可将单碳环暂时看作是平面的！



有手性，即有对映异构体、旋光性

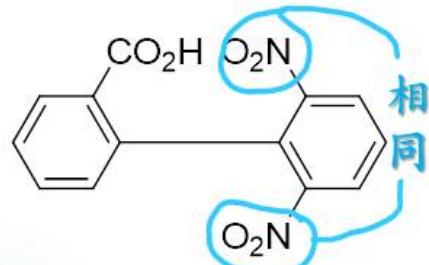
开链化合物是根据费歇尔投影式判断的



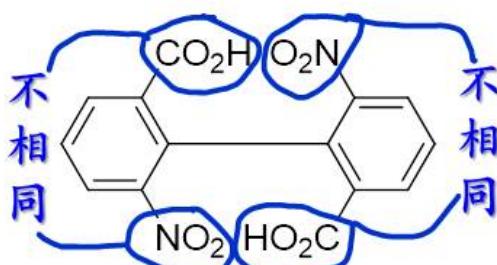
结构简式，
不能判断对称性

前期回顾和作业点评

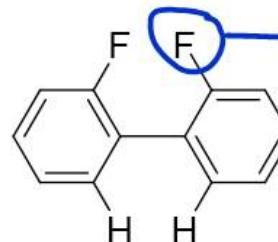
下列化合物中哪些能拆分成对映异构体？潜台词 下列化合物哪些具有手性？



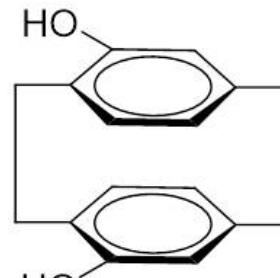
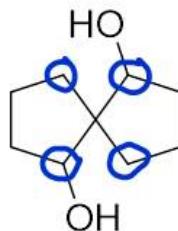
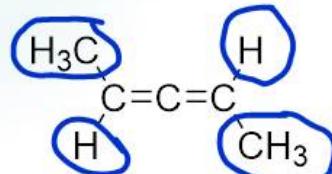
不能拆分，无手性



能拆分，有手性



不能拆分，无手性

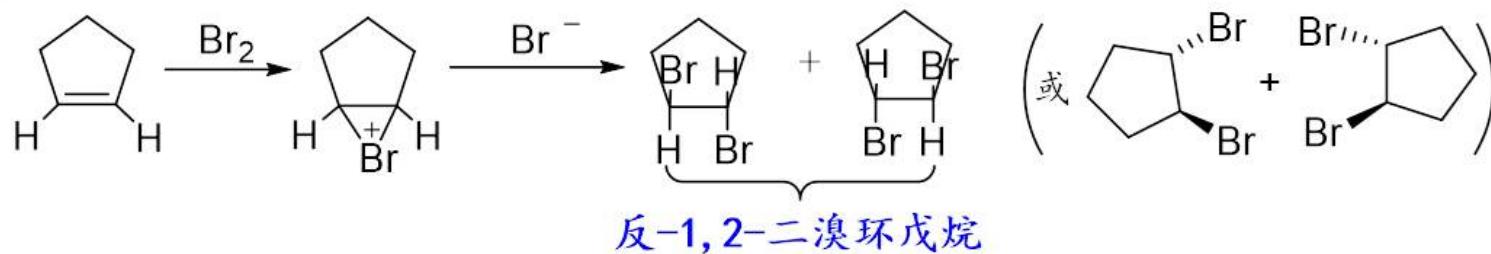
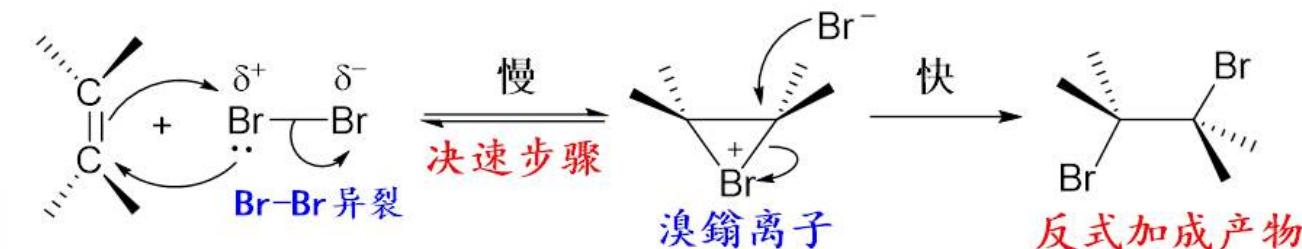


前期回顾和作业点评

烯烃和炔烃

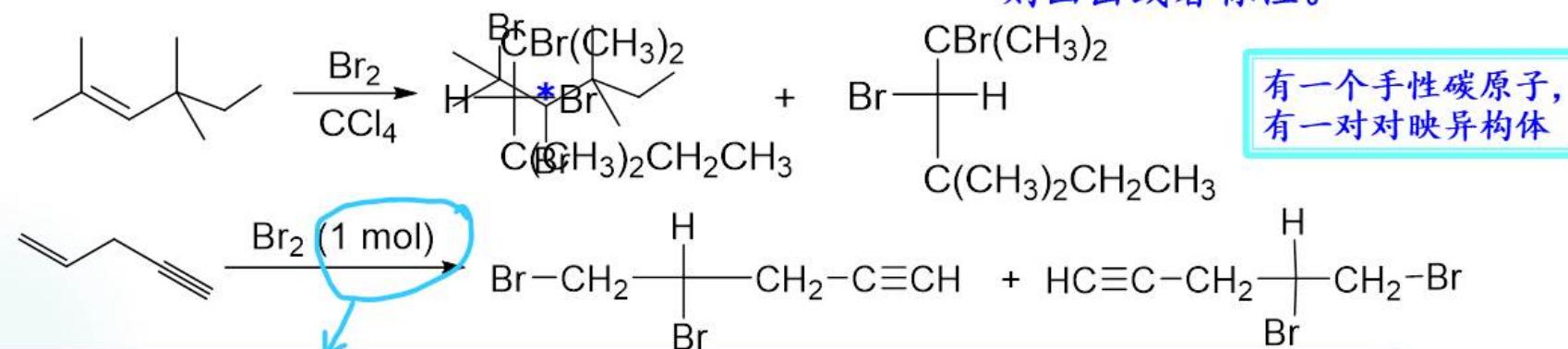
烯烃发生亲电加成的两种模式：

(1) 烯烃与X₂的加成——分步的反式加成，经过三元环的鎓离子中间体

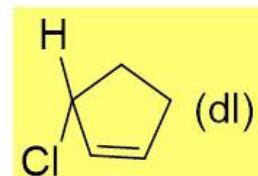
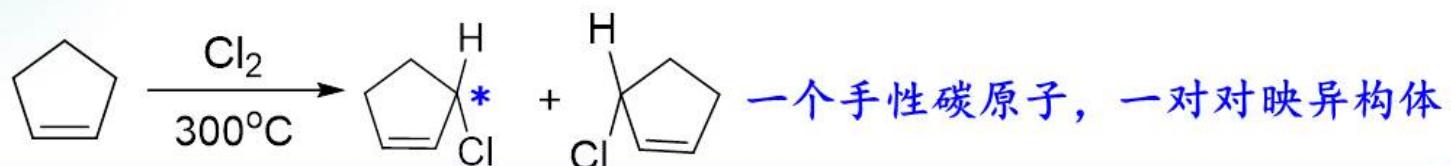


前期回顾和作业点评

完成下列烯烃的反应，有立体化学的请标注。潜台词写出主要产物，如有立体异构体则画出或者标注。



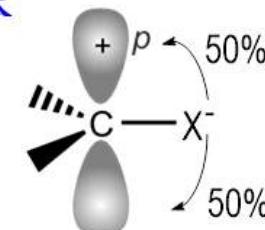
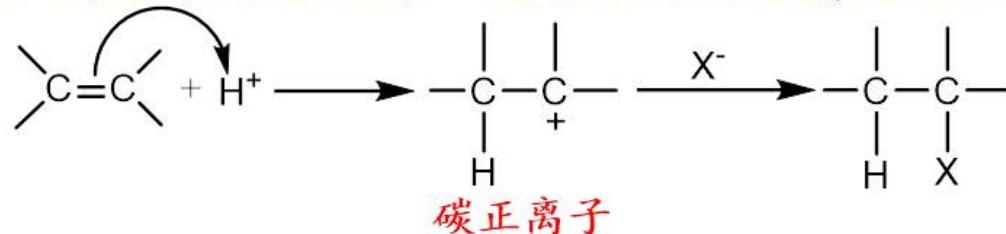
分析：选择性反应一个官能团； $\text{C}=\text{C}$ 的反应活性较高；一个手性碳原子。



分析：(1) X_2 /加热——烷烃的自由基氯代反应；
 (2) 哪个 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键参与反应——反应活性高的烯丙基 C-H 键。

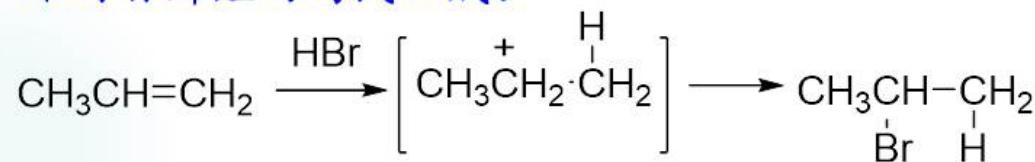
前期回顾和作业点评

(2) 烯烃与HX的加成——分步的马氏加成，经过碳正离子中间体



${}^+C$: sp^2 杂化，平面型

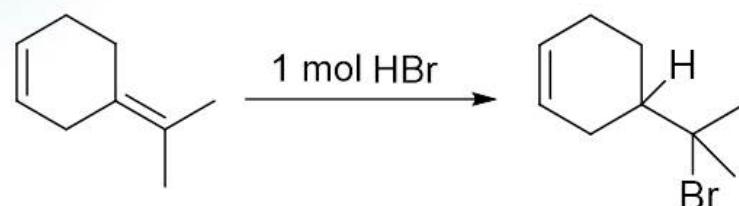
不对称烯烃的马氏加成：



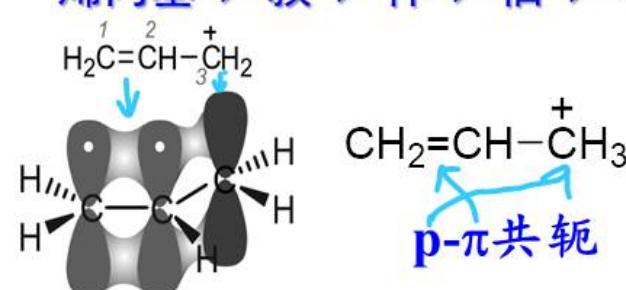
马氏规则的本质：
生成更稳定的碳正离子

碳正离子的稳定性：
烯丙基 > 叔 > 仲 > 伯 > 甲基

练习：



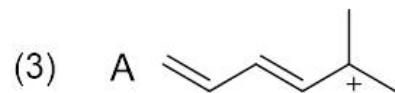
优先满足 ${}^+C$ 的平面要求



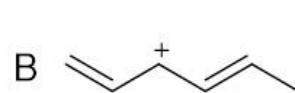
前期回顾和作业点评

10. 将下列各组碳正离子稳定性的大小排列成序。

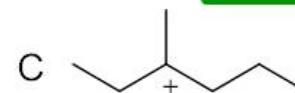
越趋于中性的物种越稳定



$p\text{-}\pi$ 共轭 + 叔碳正离子



$p\text{-}\pi$ 共轭 + 仲碳正离子



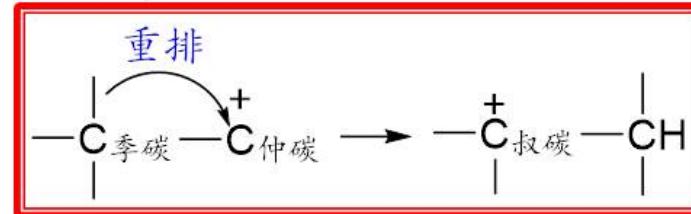
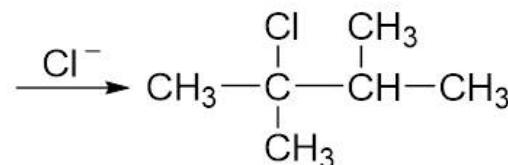
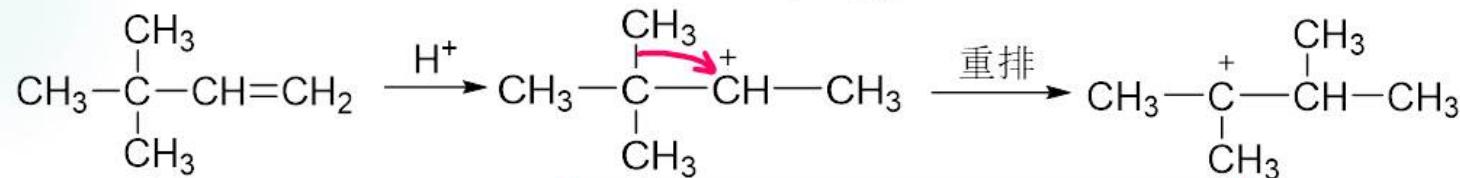
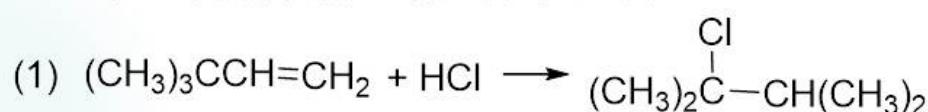
$\sigma\text{-}p$ 共轭(很弱) + 叔碳正离子

A > B > C

21. 给下列转变提出合理的机理。

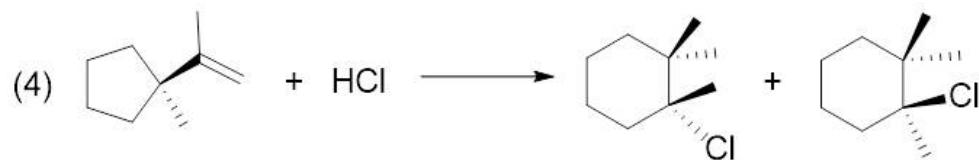
解题要点:

- (1) 用方程式表达反应物转变为产物
- (2) 仅限于所给的反应条件



鱼尾箭: 代表一对电子的转移

前期回顾和作业点评



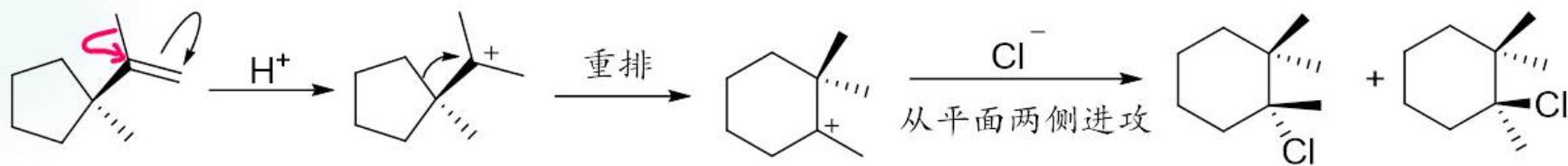
解题思路：

- (1) 烯烃的亲电加成
- (2) 环的稳定性

环烷烃	总张力能 / (kJ·mol ⁻¹)	每个CH ₂ 的燃烧热 / (kJ·mol ⁻¹)
环戊烷	27	664.0
环己烷	0	658.6

更稳定

机理：

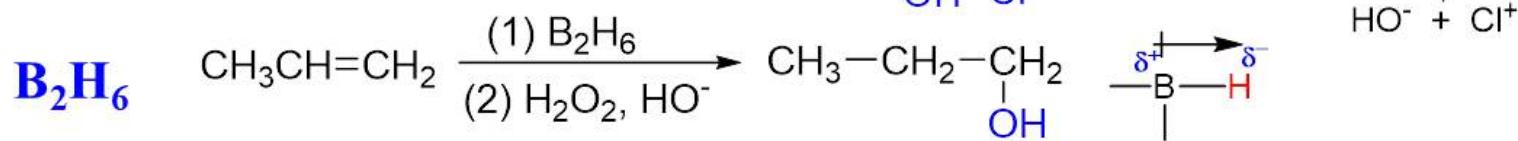
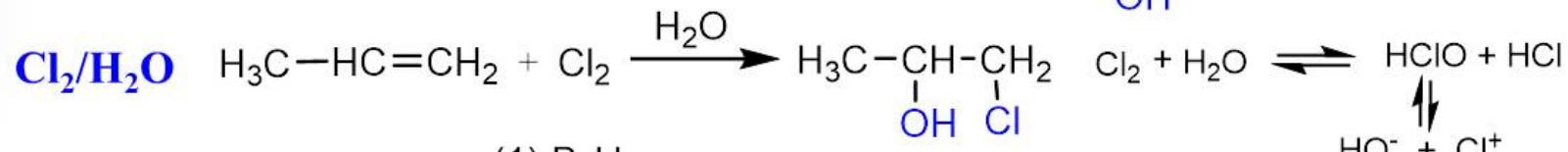
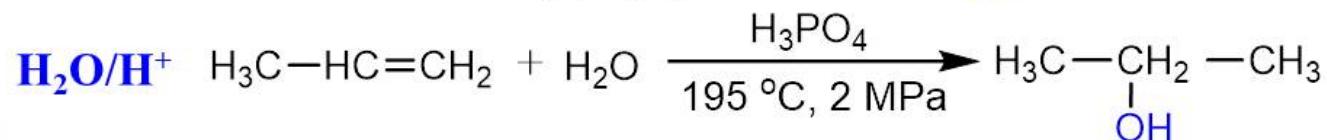
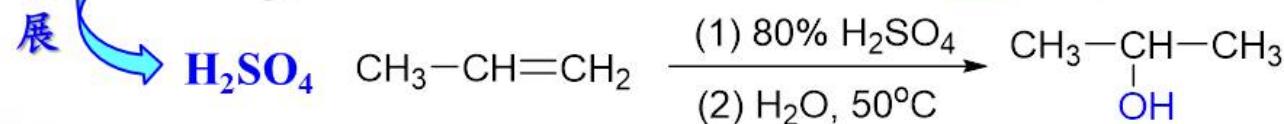
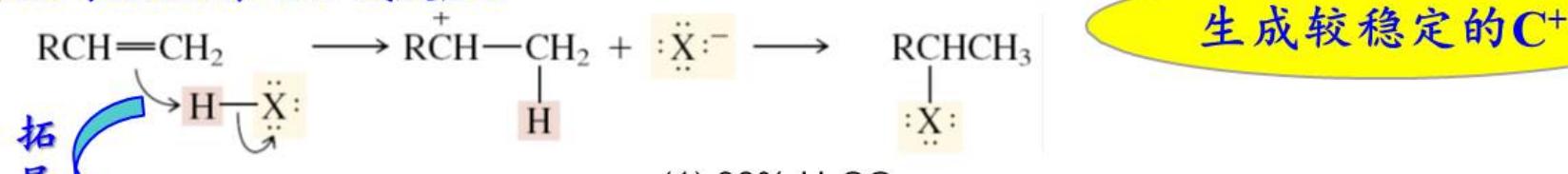


电负性： $C_{sp^2} > C_{sp^3}$

甲基是给电子基团

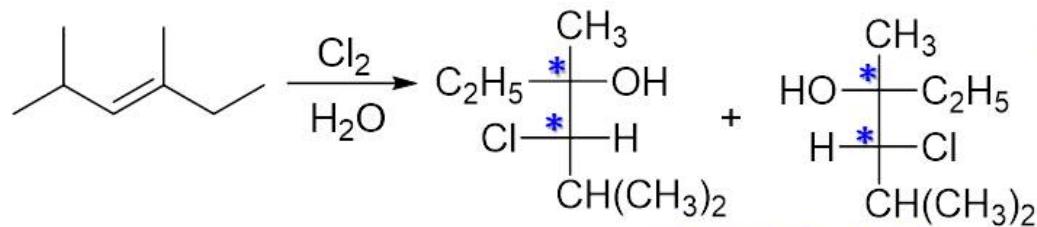
前期回顾和作业点评

烯烃与HX的亲电加成反应：



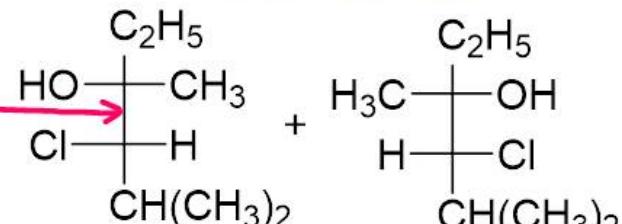
“万变不离其宗”——学习、掌握反应机理很重要！

前期回顾和作业点评：



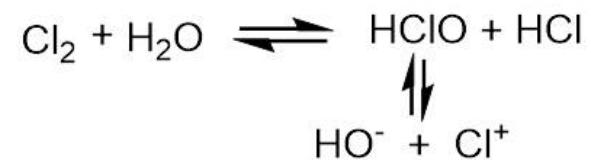
一对对映异构体

σ 键可旋转



一对对映异构体

分析：（1）亲电试剂是什么？



（2）加成模式——鎓离子

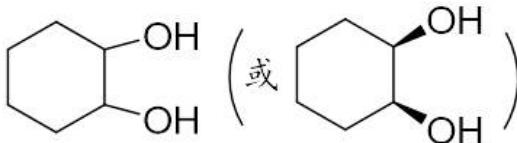
（2）有几个对映异构体？
有2个不同的手性碳原子

$2^2 = 4$ 个对映异构体

前期回顾和作业点评：

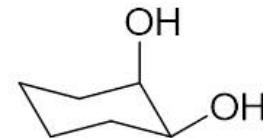


冷、稀KMnO₄
-OH

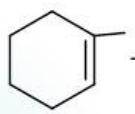


顺-1, 2-环己二醇

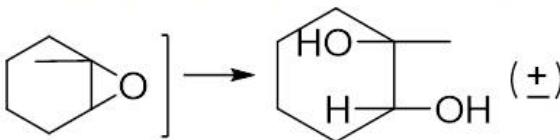
(1*R*, 2*S*)-1, 2-环己二醇 内消旋体



顺-1, 2-环己二醇的椅式构像



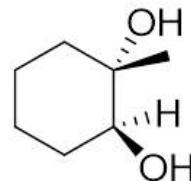
(1) RCO₃H
(2) H⁺



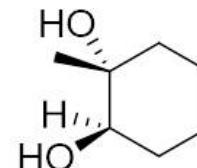
(±) 一对对映异构体

反-1-甲基-1, 2-环己二醇

标注更清楚



+

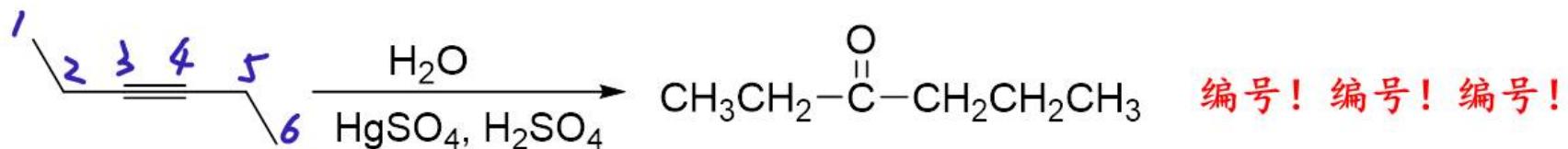


(1*S*, 2*S*)-1-甲基-1, 2-环己二醇 (1*R*, 2*R*)-1-甲基-1, 2-环己二醇

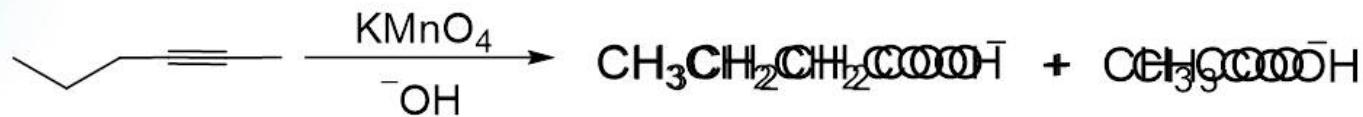
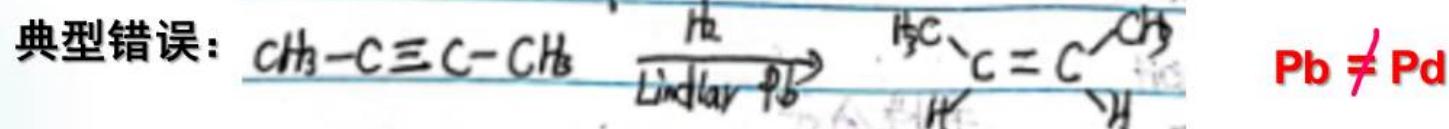
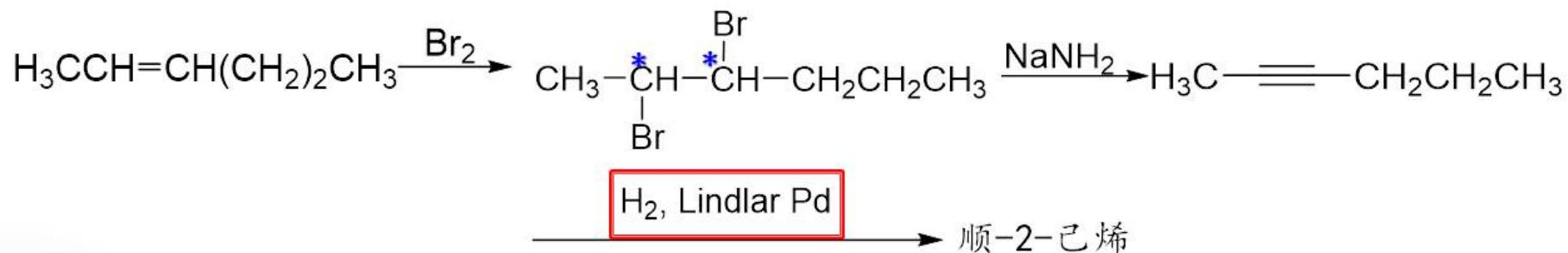
烯烃氧化可生成环氧乙烷类化合物、顺邻二醇、反邻二醇，立体化学表达

前期回顾和作业点评：

7. 完成下列炔烃的反应，有立体化学的请标注。



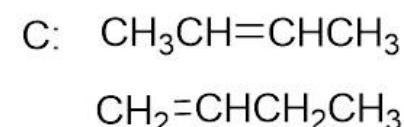
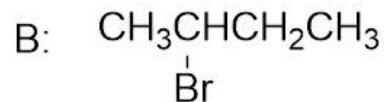
前期回顾和作业点评：



碱性条件下反应!

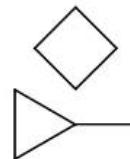
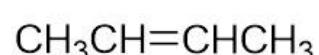
前期回顾和作业点评：

化合物A分子式为 C_4H_8 , 它能使溴溶液褪色, 但不能使稀的高锰酸钾溶液褪色。
1 mol A与1 mol HBr作用生成B, B也可以从A的同分异构体C与HBr作用得到。化合物C分子式也是 C_4H_8 , 能使溴溶液褪色, 也能使稀的酸性高锰酸钾溶液褪色。试推测化合物A、B、C的构造式。



解题关键点: 同分异构体

分子式为 C_4H_8 (C_nH_{2n}) 的同分异构体: 烯烃和环烷烃



结构推测题要综合考虑所给的条件!