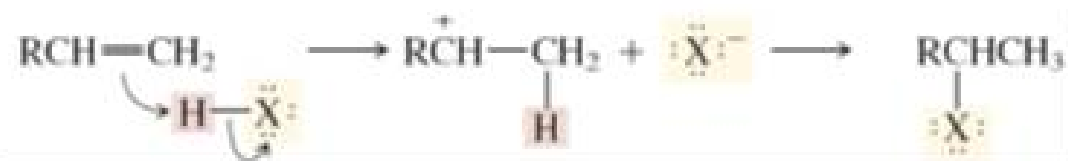


4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

小结:

不对称烯烃的亲电加成反应，一般遵循马氏规则。



亲电试剂：缺电子的物种，如 H^+ 。

马氏规则的本质：在不对称烯烃的亲电加成反应过程中，总是生成较稳定的 C^+ 中间体。

解释：（1）碳正离子的稳定性——越稳定的碳正离子越易生成；

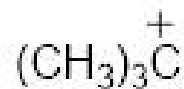
（2） $\text{C}=\text{C}$ 双键的电荷分布——诱导效应和共轭效应的影响。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

碳正离子的稳定性:

烯丙基碳正离子 > 叔碳正离子 > 仲碳正离子 > 伯碳正离子 > 甲基碳正离子



单选题 2分

将下列各组碳正离子稳定性的大小排列成序，正确的是（ ）



A C > B > A

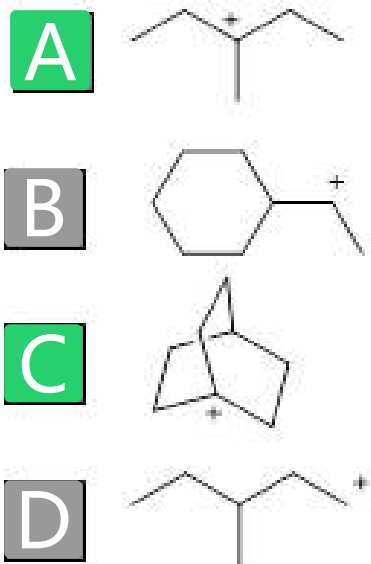
B A > C > B

C B > C > A

D A > B > C

多选题 3分

下列碳正离子中，最稳定的是（ ），最不稳定的是（ ）。



多选题 3分

下列化合物与HCl发生亲电加成反应，反应活性最高的是()，反应活性最低的是()。

- ☐ A $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
- ☐ B $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$
- ☒ C $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$
- ☒ D $\text{HC}\equiv\text{CH}$

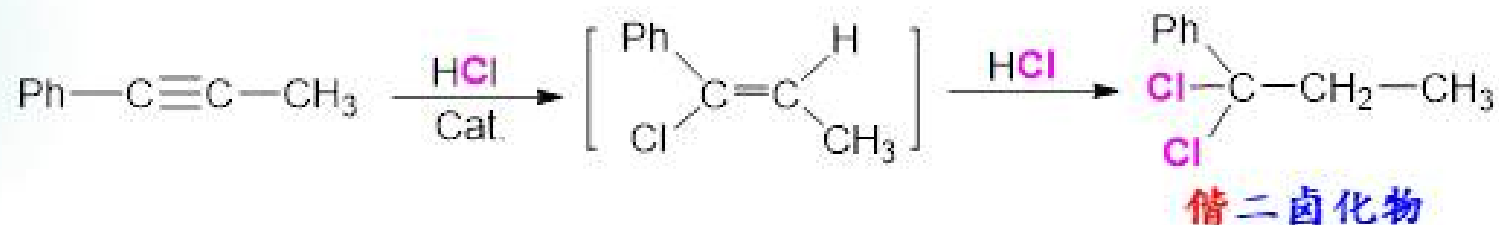
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

炔烃与卤化氢的加成也比烯烃困难，一般需要汞盐等催化下才能发生。



1835年美国V.勒尼奥就发现用日光照射氯乙烯时生成一种白色固体，即聚氯乙烯(PVC)，上世纪三十年代初实现工业化。PVC曾是世界上产量最大的通用塑料。



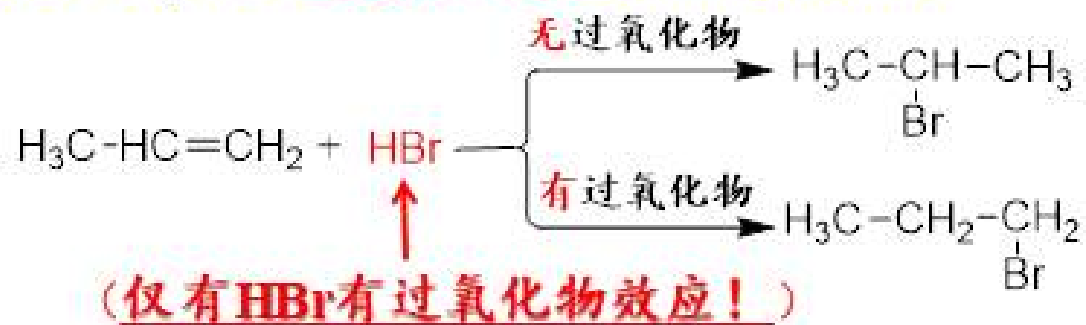
氯代烯烃若继续与氯化氢作用，服从马氏规则，氢加到双键中含氢较多的碳原子上，生成同碳二氯代物，也称偕二卤化物。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

2. 过氧化物效应

不对称烯烃与溴化氢的加成反应在光照或有过氧化物 (ROOR) 存在时, 加成方向是反马氏规则的, 称为过氧化物效应或Kharasch效应。



当有过氧化物存在时, 溴化氢与炔烃的加成反应也同样是按自由基加成反应历程进行的, 因此也是遵循反马氏规则的。

单选题 2分

下列反应中，属于不同反应类型的是()

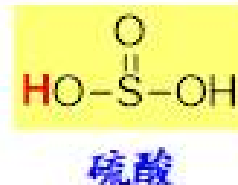
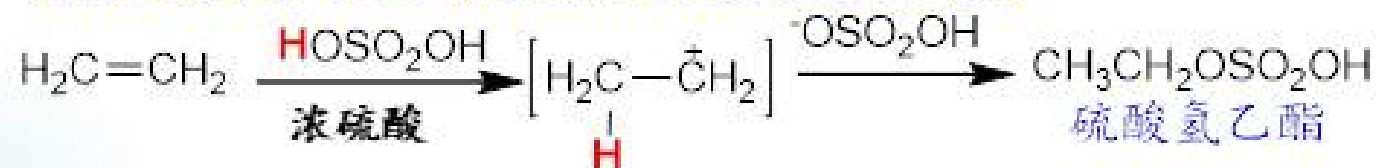
- A 1-丁烯与HBr的反应
- B 2-丁烯与 Br_2/CCl_4 的反应**
- C 丙炔与HBr的反应
- D 2-己烯与HBr/ H_2O_2 的反应

4. 烯烃和炔烃

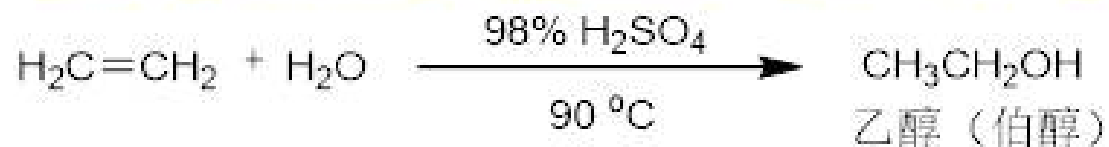
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.2.3 与硫酸加成

将乙烯通入冷的浓硫酸时，发生离子型的亲电加成反应。与卤化氢的加成相似，质子首先加到双键一端的碳原子上，形成碳正离子活性中间体，然后硫酸氢根负离子与碳正离子结合得到烷基硫酸氢酯。



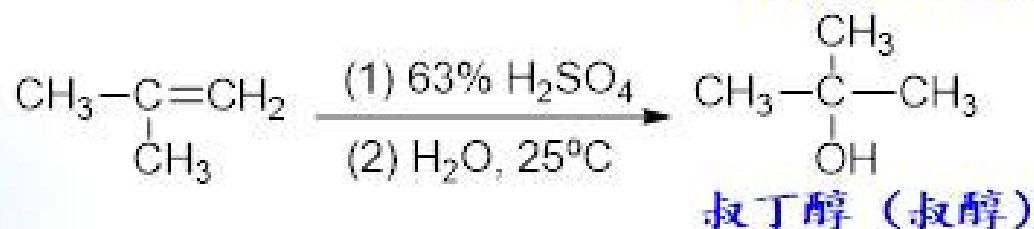
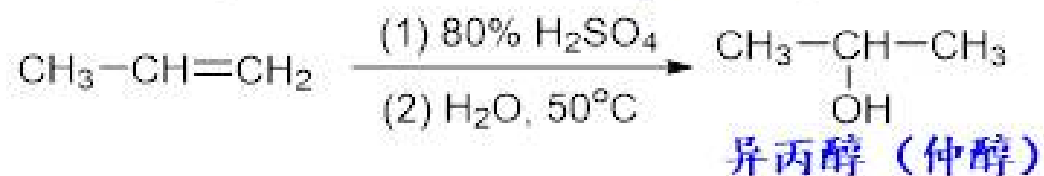
烯烃加硫酸、然后水解的总结果是烯烃的双键上加上了一分子的水，得到醇：



4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

这是工业上生产低级醇的方法之一，称为烯烃间接水合法。



存在问题：
产生大量的废酸！

显然，不对称烯烃与硫酸的加成反应，也符合马氏规则。

不同烯烃的反应活性顺序（与其它亲电试剂的反应情况也类似）如下：



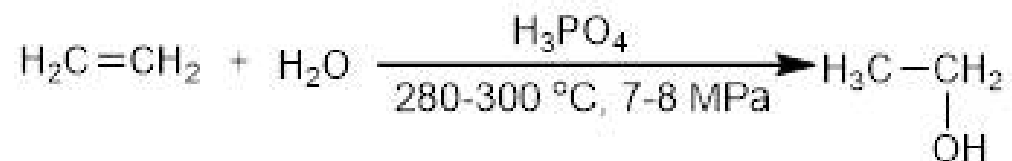
“C=C键上取代基较多，反应活性较高”

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.2.4 与水的加成——烯烃直接水合法

烯烃也可以在**酸催化**下与水直接加成，而生成醇。



不对称烯烃与水的加成也符合马氏规则。

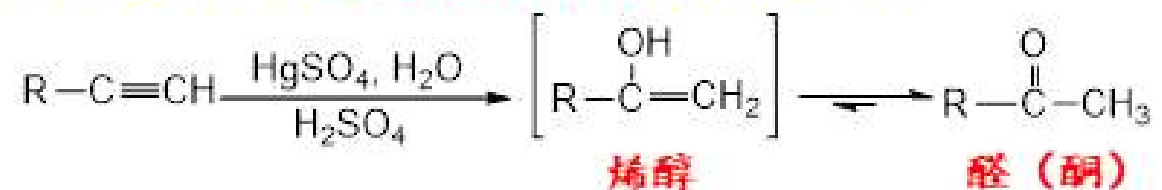


这是工业上生产乙醇和异丙醇最重要的方法之一，即**烯烃直接水合法**。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

炔烃在酸催化下直接水合一般是困难的。在硫酸汞的硫酸溶液催化下，乙炔可以比较顺利地与水进行加成反应，反应结果生成乙醛。这个反应称为**库切洛夫**（Kucherov）反应，也是**工业上生产乙醛**的方法之一。



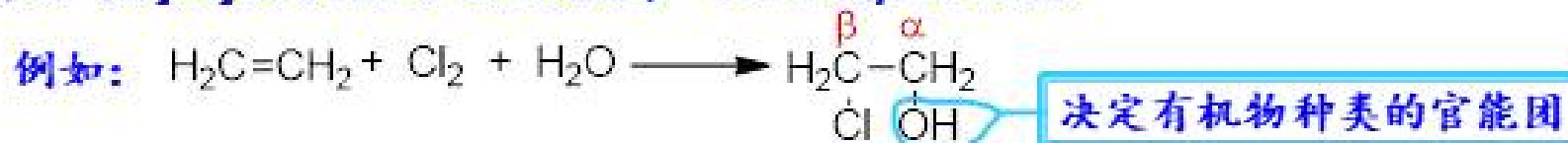
炔烃与水的加成，碳碳三键上遵循马氏规则加一分子水后先生成一种不稳定的化合物——**烯醇**。烯醇分子中的羟基直接连在双键上，很不稳定，容易发生分子重排，羟基上的氢原子作为质子转移到另一个双键碳原子上，而碳氧之间形成双键，即变为相应的**酮式**，这种重排称为**烯醇式—醛（酮）式互变异构**（keto-enol tautomerism）。

4. 烯烃和炔烃

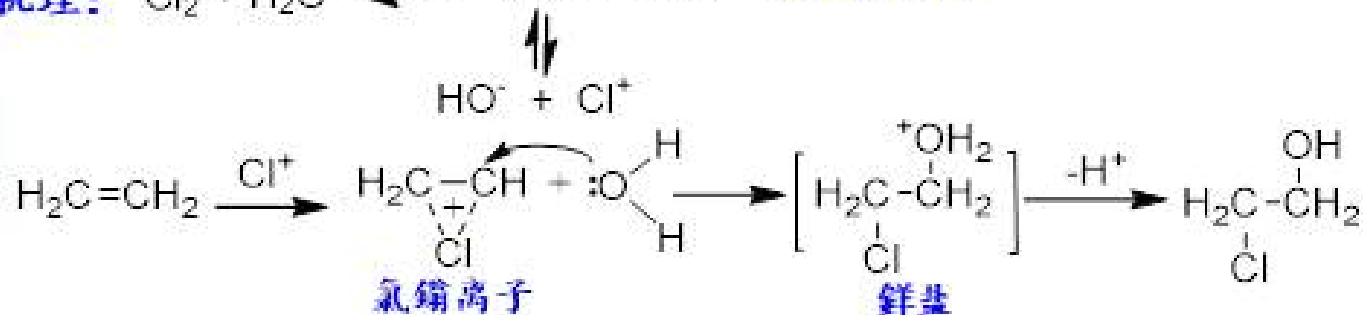
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.2.5 与次卤酸加成

烯烃与 X_2/H_2O 或碱性水溶液反应，可以生成 β -卤代醇。



反应机理： $Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HClO + HCl$ β -氯代乙醇

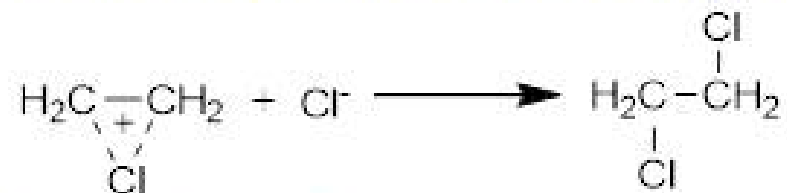


这个反应也经历了一个**卤鎓离子**中间体。第二步是水分子从卤鎓离子的背面进攻，形成**鎓盐**（羟基结合质子形成的盐），再脱去质子生成卤代醇。

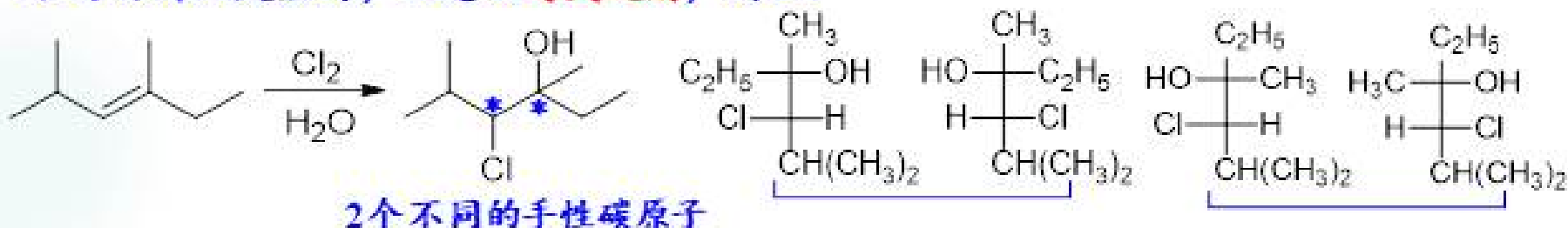
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

环状活性中间体也可能被溶液中的氯负离子进攻而产生副产物1,2-二氯乙烷:



不对称烯烃反应时, 也遵从**马氏规则**, 例如:

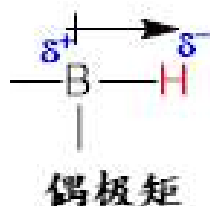
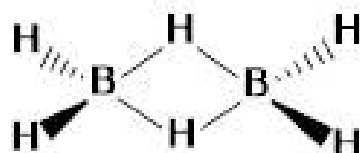


- (1) 亲电试剂氯正离子加到双键中含氢较多的碳原子上;
- (2) 羟基则加到双键中含氢较少的碳原子上。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

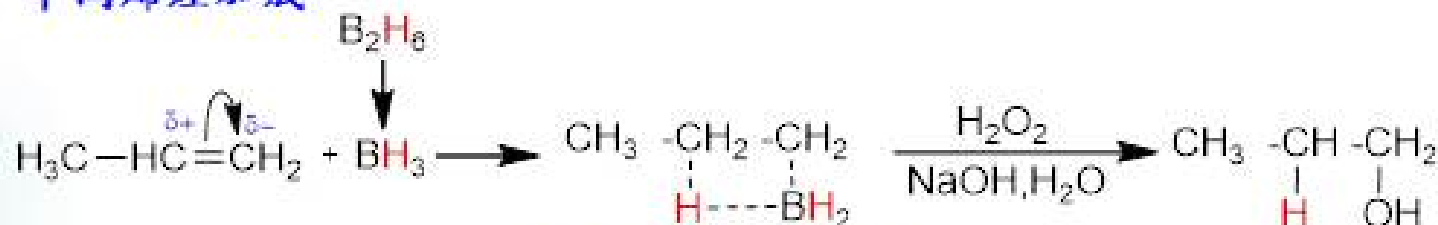
4.5.2.6 硼氢化-氧化反应



硼的电负性是2.0，
比氢的电负性 (2.2) 略小



(1) 中间烯烃加成



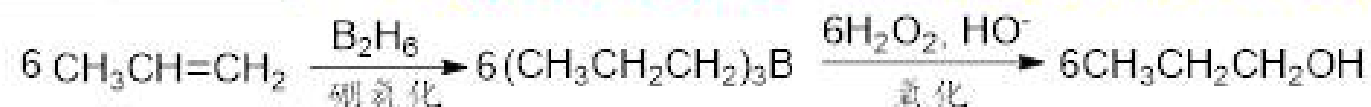
烷基硼烷(顺式加成)

反应由两步组成：(1) 烯烃发生硼氢化反应、生成烷基硼烷；
(2) 烷基硼烷在碱性条件下的氧化水解生成醇。

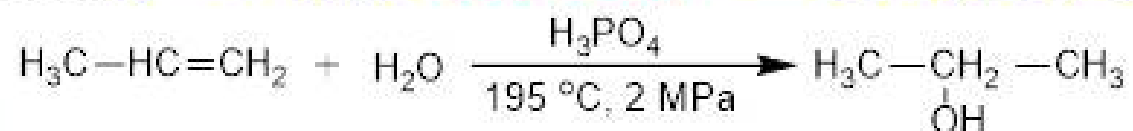
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

硼氢化-氧化反应：“生成反马氏规则的醇”——氢加到含氢较少的碳原子上



直接水合反应：“生成符合马氏规则的醇”——氢加到含氢较多的碳原子上



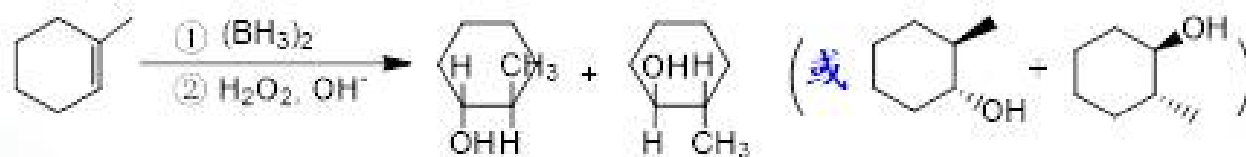
烯烃硼氢化-氧化反应制备醇的方法是直接水合反应的重要补充，前者得到反马氏规则醇，后者产物符合马氏规则，两者所得醇的区域选择性正好相反。

4. 烯烃和炔烃

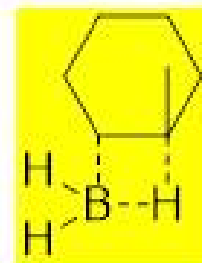
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

(2) 中间烯烃加成

对于两边取代基差别明显、一侧有位阻的环烯烃，反应有区域和立体选择性。



反-2-甲基环己醇 (唯一产物, 87%)



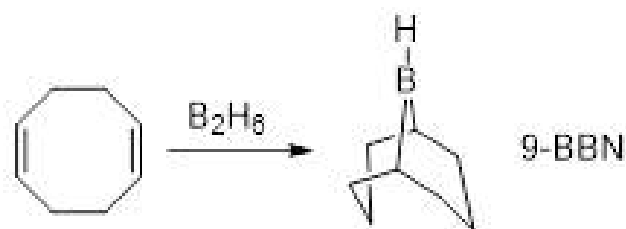
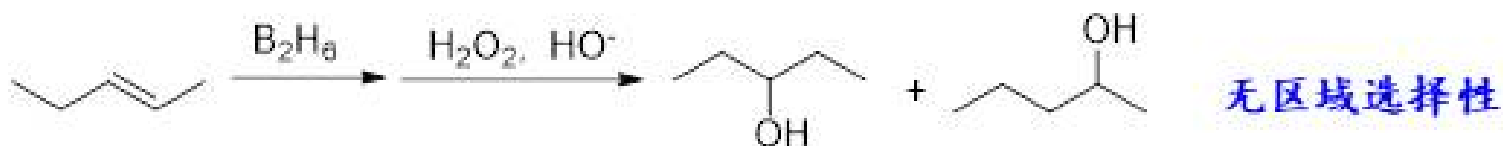
B-H从甲基反面进攻
B-H 顺式加成



4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

两边取代基相近时，加成位置无选择性，可以得到大约等量的两个异构体。



9-BBN分子空间位阻大，只有一个B-H键可与烯烃反应，有较高的选择性，可选择性进攻C=C双键中空间位阻较小的一侧。

多选题 3分

通过端烯烃的亲电加成反应可以制备醇。下列反应中，哪一个可以生成符合马氏规则的醇（如异丙醇）（ ）？哪一个反应可以生成反马氏规则的醇（如丙醇）（ ）？

- A** 酸催化下，烯烃与水的加成反应
- B** 烯烃与次氯酸的反应
- C** 在过氧化氢的存在下，烯烃与水的加成反应
- D** 烯烃的硼氢化-氧化反应

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

烷基硼和羧酸(RCOOH)作用生成烷烃，该反应称为**烷基硼的还原反应**。



H. C. Brown
(1912-2004)

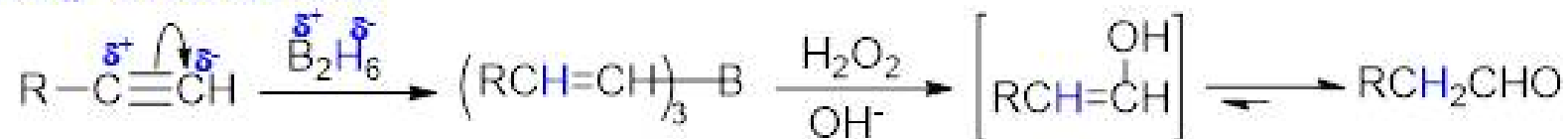


赫伯特·查尔斯·布朗 (Herbert Charles Brown)，美国有机化学家，一直从事硼化合物的研究工作。例如，1941年用简单方法合成了乙硼烷B₂H₆，以及硼氢化钠NaBH₄；1953年发现了用乙硼烷同不饱和的有机物反应可定量地转变成有机硼化合物，等等。目前，有机硼烷已经成为有机合成中用途最广泛的试剂之一。1979年因将硼和磷及其化合物用于有机合成中而与德国有机化学家格奥尔·维蒂希分享诺贝尔化学奖。

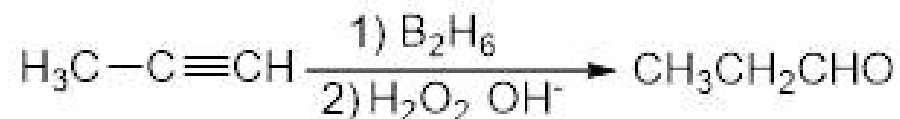
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

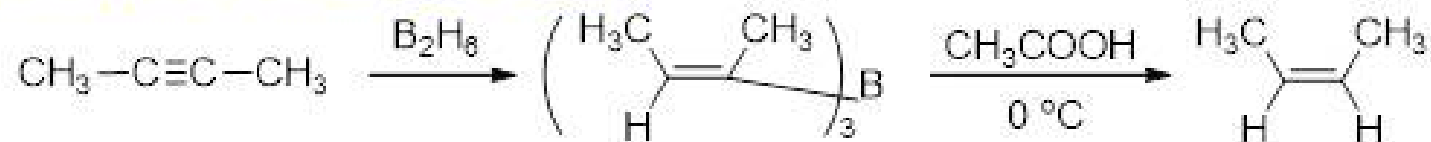
炔烃与硼烷也反应，按照马氏规则首先生成烯基硼，再经过烯醇中间体，最后生成产物醛或酮。



由于硼氢化反应在形式上是反马氏规则的，因此同汞盐存在下的直接水合不同。



炔烃与乙硼烷反应首先生成烯基硼，烯基硼再与羧酸反应生成Z型烯烃，该反应称为炔烃的硼氢化-还原反应。

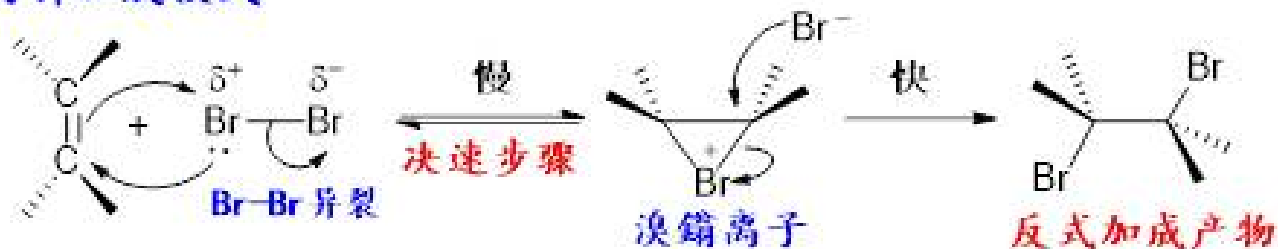


4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

小结：亲电加成反应

(1) 两种加成模式



碳正离子的稳定性：

烯丙基 > 叔 > 仲 > 伯 > 甲基

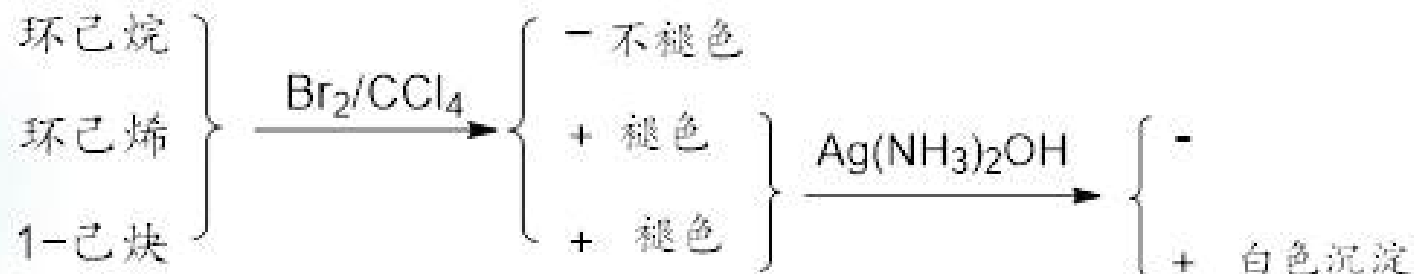
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

(2) 反应活性：烯烃 > 炔烃

“C=C键上取代基较多，反应活性较高”

练习——用化学方法区别下列各化合物：环己烷，环己烯和1-己炔



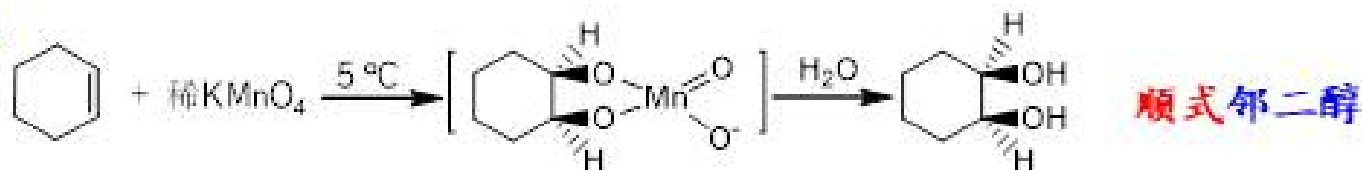
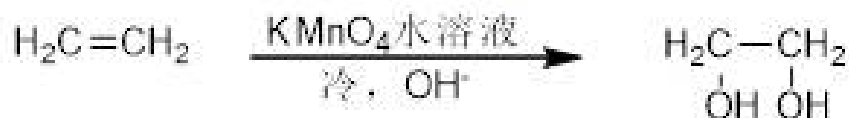
注意：鉴别题按照此格式写，否则重写哦！

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

碱性条件：碱性的、稀的、冷的 KMnO_4 水溶液可将烯烃氧化成邻二醇。

↓
减弱氧化性
C-C键保留



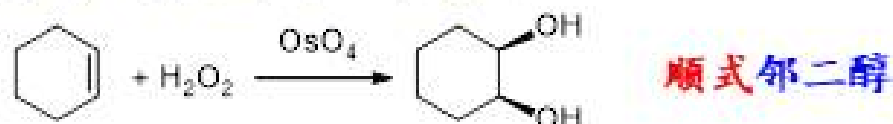
顺式四元环中间体

此反应可用于顺式-1,2-环己二醇的生成，因为环的存在限制了C-C σ 键的旋转。
此外，通过颜色的变化（高锰酸钾的紫色溶液褪去，生成的褐色二氧化锰沉淀），
也可以检验烯烃和其它含碳碳不饱和键的化合物。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

用四氧化锇 (OsO_4) 在乙醚、四氢呋喃等溶剂中也能将烯烃氧化成顺式邻二醇，产率比用稀、冷的高锰酸钾水溶液氧化时高。但四氧化锇价格昂贵，而且有毒，一般只用于难以制得的烯烃的氧化。



炔烃经高锰酸钾氧化，会发生 $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键的断裂，生成两个羧酸。若是端炔烃，则还会生成二氧化碳和水。



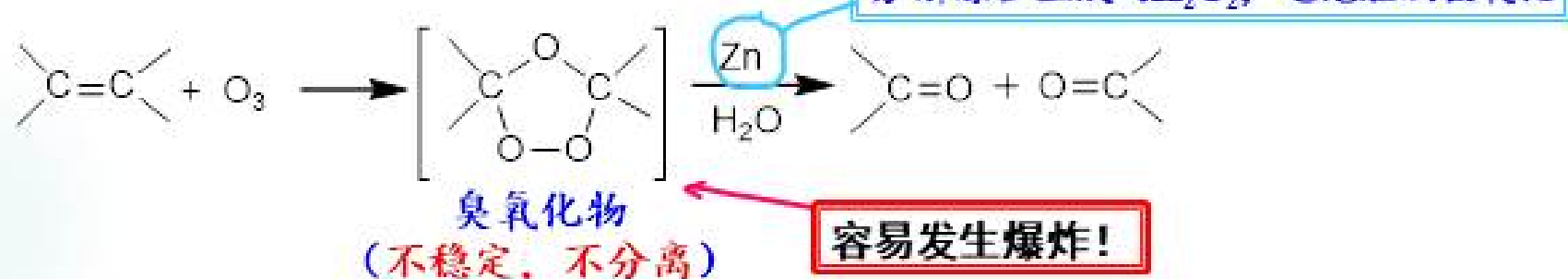
通常 $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键在氧化反应上也比双键活性差，如在同一化合物中既有叁键又有双键，在氧化时双键氧化而叁键仍可保留。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.3.2 臭氧化反应

将含有6-8%臭氧的氧气在低温下通入液体烯烃或烯烃的非水溶液（一般以四氯化碳或石油醚作溶剂），臭氧迅速而定量地与烯烃作用，生成糊状的臭氧化物（ozonide），称为臭氧化反应。



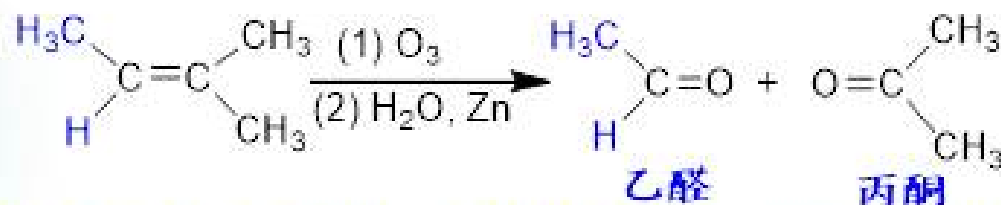
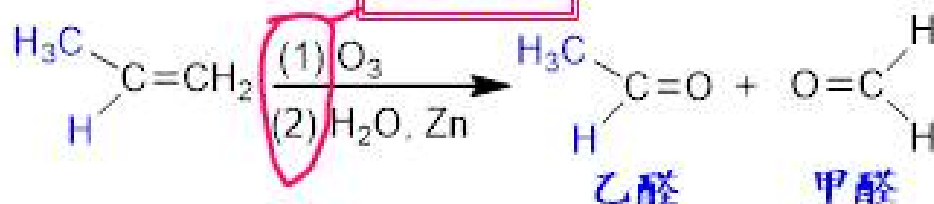
臭氧化物在游离状态下不稳定，容易发生爆炸，一般不必从反应溶液中分离，可以直接加入还原剂（锌粉或二甲硫醚 CH_3SCH_3 ），进行水解，得两分子羰基化合物。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

不同的烯烃经臭氧化，再水解或还原，可以得到不同的醛或酮。

分步反应



应用：

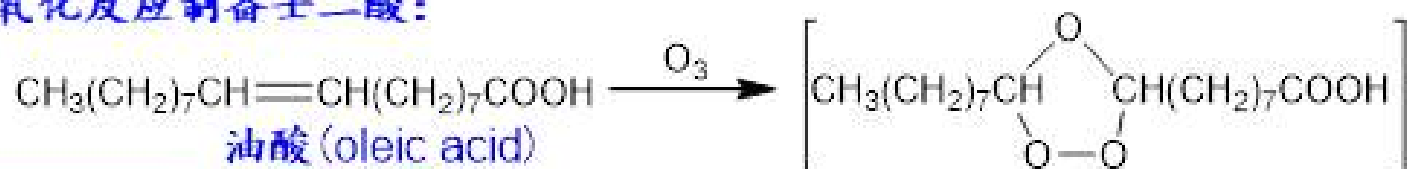
测定反应生成产物的结构，
推断原来烯烃的结构。

烯烃分子中，有 $\text{CH}_2=$ 基时生成甲醛；有 R-CH= 基时生成醛；而有 $\text{R}^1\text{R}^2\text{CH=}$ 基时得到是酮。由于烯烃经臭氧化—水解反应所得的羰基化合物保持了原来烯烃的部分碳架结构，因此，通过测定反应生成产物的结构，就可反推出原来烯烃的结构。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

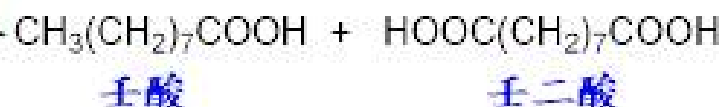
烯烃的臭氧化反应主要用于合成醛、酮，有时也用于合成羧酸。例如，利用油酸臭氧化反应制备壬二酸：



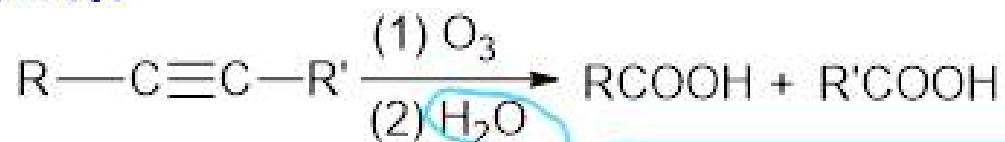
没加Zn，原位生成的
 H_2O_2 将醛氧化为羧酸

乙酸锰

50-70 °C



炔烃也能发生臭氧化反应，产物为羧酸，通过臭氧化而后水解也可以用于推断炔烃的结构。



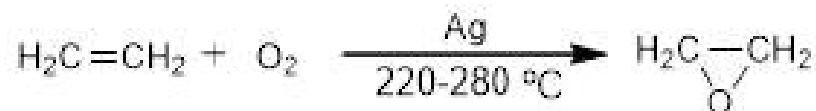
没加Zn，原位生成的 H_2O_2
将分解产物氧化为羧酸

4. 烯烃和炔烃

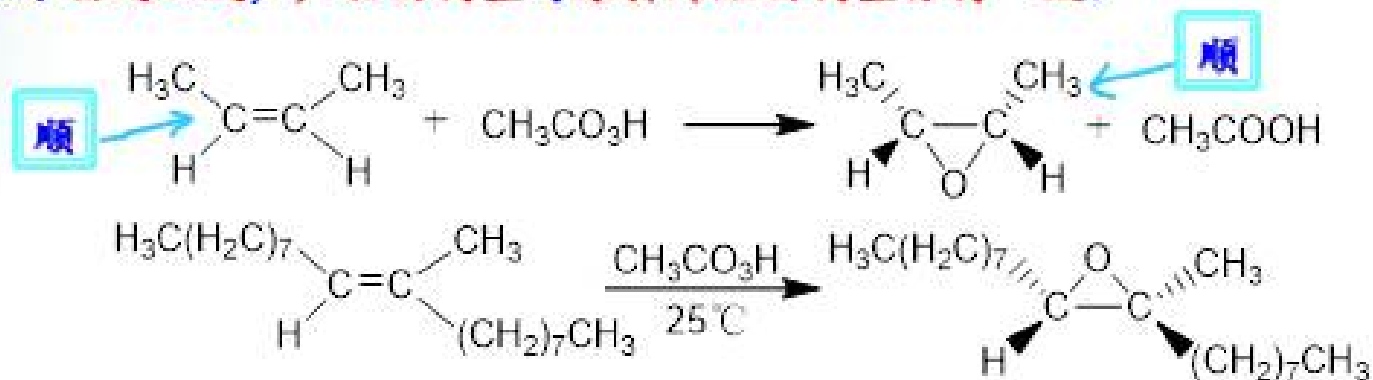
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.3.3 环氧化反应

在烯烃的双键上引入一个氧原子而形成环氧化物的反应，称为环氧化反应 (epoxidation)。



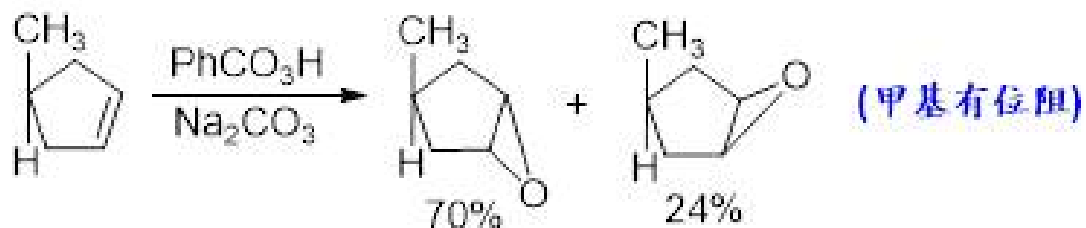
用有机过氧酸[过氧乙酸 ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$)]进行氧化，也得到环氧化物。该反应为顺式加成，产物的构型与原料烯烃的构型保持一致。



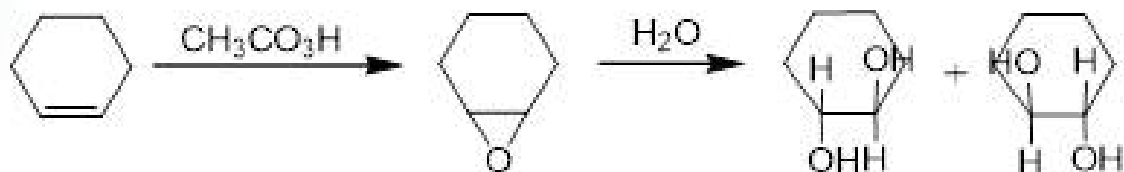
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

当平面两侧的空间位阻不同时。位阻小的一侧反应快。例如：



生成的环氧化物可水解生成反式邻二醇。例如：

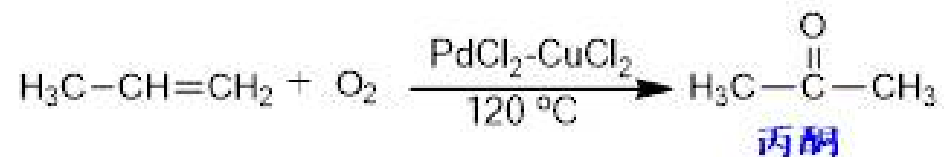
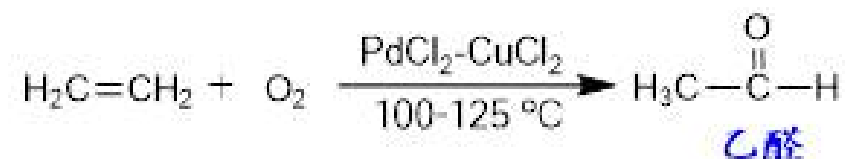


4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.3.4 催化氧化

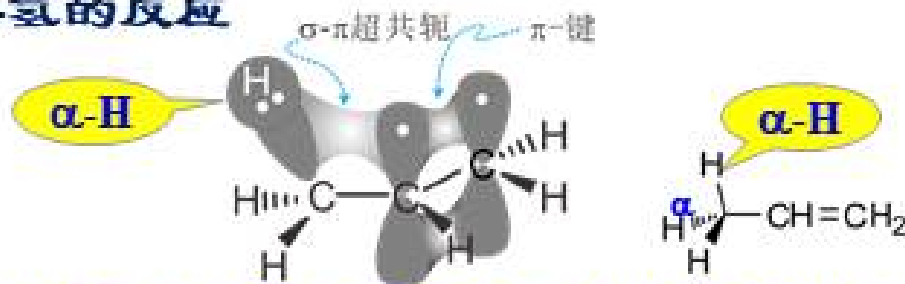
乙烯和丙烯在氯化钯等催化剂的作用下，也可以直接氧化而生成乙醛和丙酮。



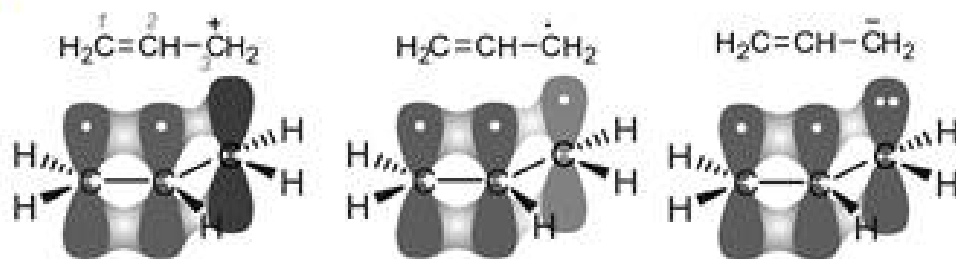
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.5 烯烃 α -氢的反应



受双键的影响，烯烃的 α -氢原子表现特殊的活泼性，容易发生自由基取代反应和氧化反应。

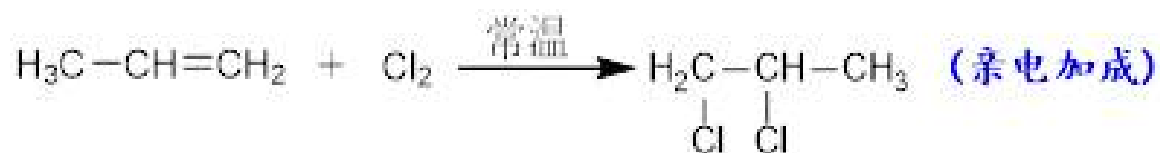


原因：烯烃 $C\alpha-H$ 键断裂，生成的碳正离子、碳自由基或碳负离子都可与相邻 $C=C$ 双键发生 $p-\pi$ 共轭作用，更趋中性而稳定。因此，烯丙基氢具有特殊反应活性。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.5.1 烯烃 α -氢的卤代反应



1,2-二氯丙烷



3-氯-1-丙烯

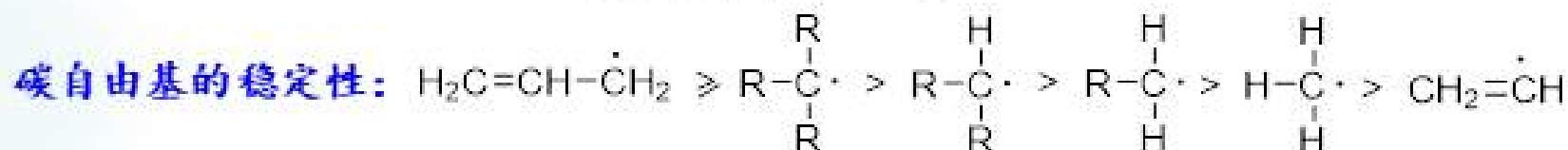
有机化学学习重点：
反应条件 \leftrightarrow 反应机理
 \downarrow
反应产物

在常温下丙烯与氯主要发生双键的加成反应，生成1,2-二氯丙烷。但在高温时或者光照时，则主要发生 α -氢原子被氯取代，而生成3-氯-1-丙烯。

4. 烯烃和炔烃

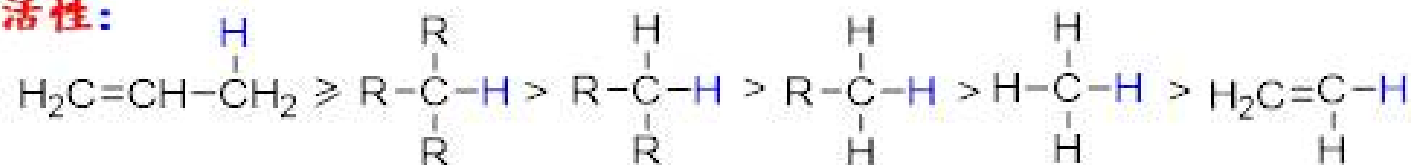
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

烯烃 α -氢的卤代反应主要历程如下:



烯丙基自由基 \geq 叔自由基 $>$ 仲自由基 $>$ 伯自由基 $>$ 甲基自由基 $>$ 乙烯基自由基

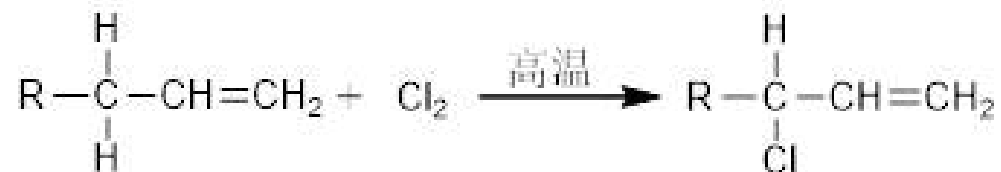
C-H键的反应活性:



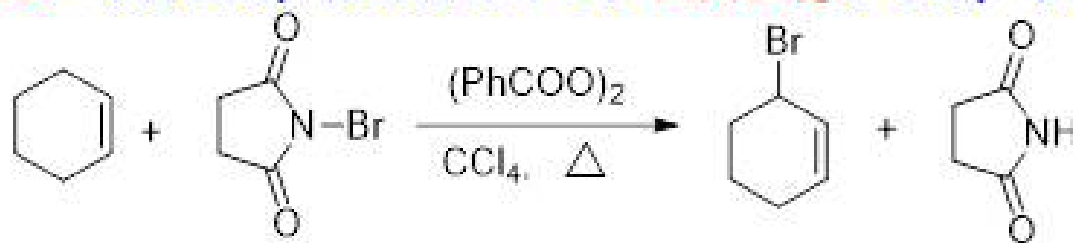
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

高温下，具有 α -氢原子的烯烃卤代反应也是主要发生在 α -位上：



烯烃 α -氢原子的反应活性比较高，可在过氧化物存在在，用N-溴代丁二酰亚胺（简称**NBS**）为溴化剂，使 α -溴代可以在**较低温度**下进行，常用于实验室制备：



N-溴代丁二酰亚胺
(NBS)

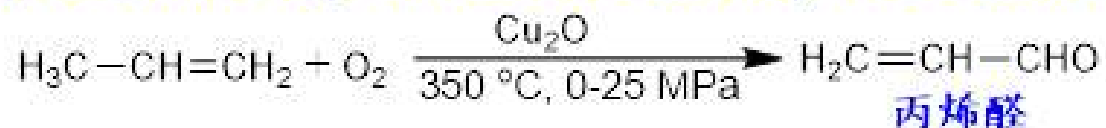
使烯烃的 α -氢的溴代可以在**较低温度**下完成

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.5.2 烯烃 α -氢的氧化反应

烯烃中 α -氢的活泼性，不仅表现为容易卤化，也较容易发生氧化反应。



丙烯腈是合成纤维（如腈纶）、合成橡胶（如丁腈橡胶）和合成树脂（如ABS）的重要单体，还可进一步转化为丙烯酰胺、乙二胺、丙烯酸及其酯类等重要化工原料。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.6 炔氢的酸性和特性反应



由于sp杂化碳原子的电负性较大，使 $\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ 中C-H键的成键电子明显偏向C_{sp}，相应的炔氢原子带部分正电荷，容易以质子的形式离去，具有一定酸性（比水弱）。

CH_3CH_3	$<$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$<$	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$<$	H_2O
Ethane		Ethylene		Acetylene		Water
$K_a \approx 10^{-62}$		$\approx 10^{-45}$		$= 10^{-26}$		1.8×10^{-16}
$\text{p}K_a \approx 62$		≈ 45		$= 26$		15.7

弱酸性，不能使
石蕊试纸变红

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.6.1 金属炔化物的生成

碱金属锂、氨基钠或丁基锂等强碱能与炔氢作用，生成金属炔化合物，也叫金属炔化物。



金属炔化物不稳定，遇水、醇等含活泼质子的试剂会分解。



4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

活泼的炔氢还可以被一些重金属取代而生成金属衍生物。



这些反应非常灵敏而且现象明显，因此常用于鉴别 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 和 $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$ 型炔烃。

安全性：

这些重金属炔化物潮湿时比较稳定，而干燥时极不稳定，遇撞击或受热容易发生爆炸。因此，鉴定完成后应该马上用酸分解这些金属炔化物。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

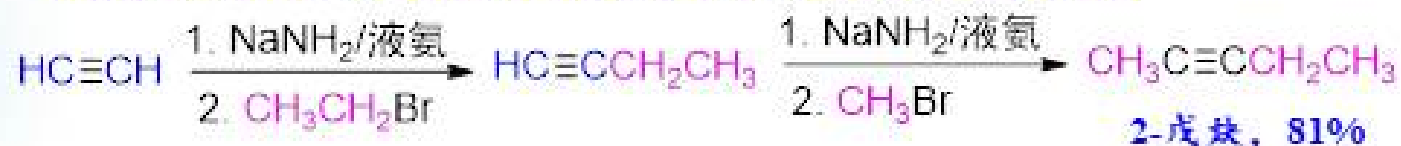
4.5.6.2 金属炔化物的应用

炔钠或者炔锂与卤代烷（一般为伯卤代烷）反应，可以在炔烃中引入烷基而得到一系列炔烃的同系物。这是构建C-C键的一个重要方法。

“异性相吸”



乙炔的两个炔氢可以分步反应，合成不对称中间炔烃。



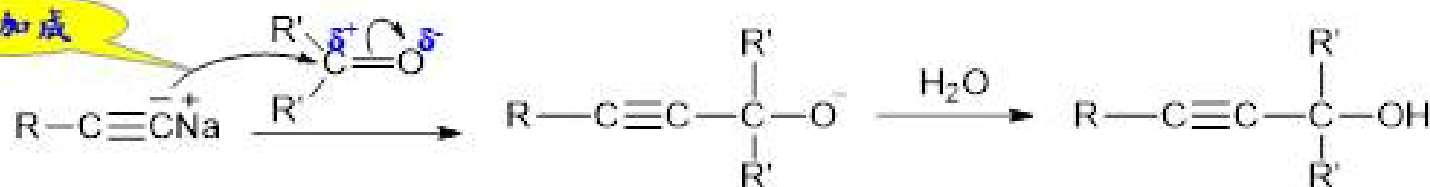
局限性：仅适用于伯卤代烃（如 RCH_2Br 和 RCH_2I ），仲、叔卤代烃易发生消除反应而生成烯烃，因为炔钠是一个强碱（见“卤代烃”一章）。

4. 烯炔和炔炔

4.5 烯炔和炔炔的化学性质

炔钠是一种炔基碳负离子活性中间体，作为亲核试剂还可与醛（酮）进行亲核加成，而生成炔醇。

亲核加成



练习:

