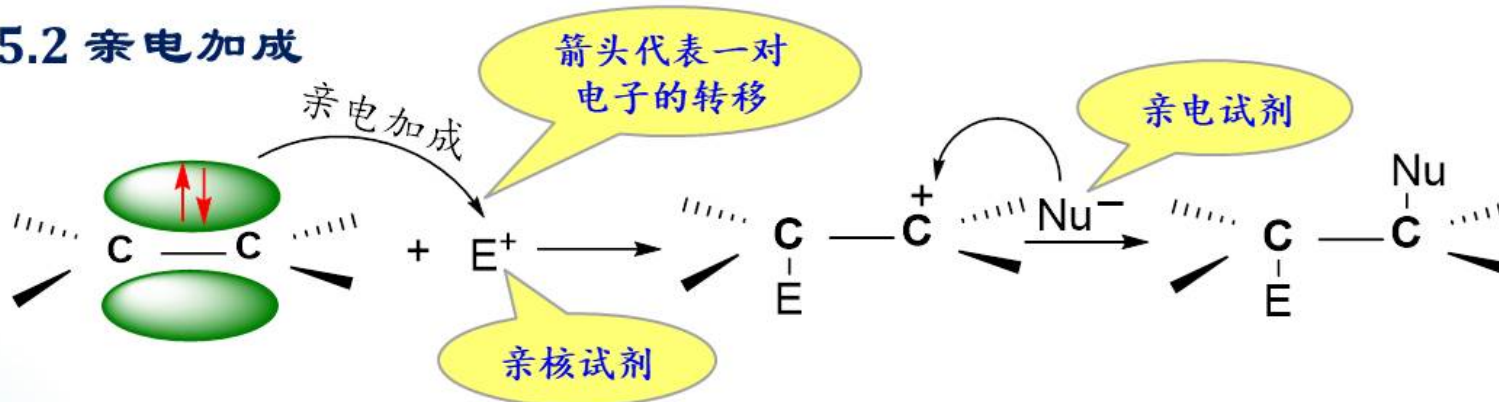


4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.2 亲电加成



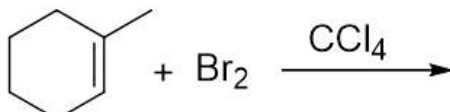
- (1) $C=C$ 双键易发生加成反应，即破坏一个弱的 π 键、形成两个强的 σ 键。
- (2) $C=C$ 双键易发生亲电加成反应（ π 键电子云受原子核束缚较小，易极化而给出电子，因此，烯烃易被带正电荷或缺电子的亲电试剂进攻而发生亲电反应）。
- (3) $C\equiv C$ 叁键与烯烃相似，也可以发生一系列亲电加成反应，但反应活性比 $C=C$ 双键的低。

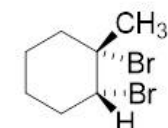
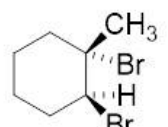
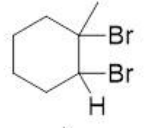
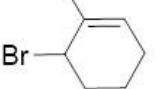
多选题 3分

在室温下，下列哪些试剂可以与C=C双键发生亲电加成反应（）？

- ☒ A Br_2 的四氯化碳溶液
- ☐ B HBr的醋酸溶液
- ☒ C Cl_2 /加热
- ☐ D $\text{Br}_2/h\nu$

单选题 2分

指出反应的主要产物是： CC1=CCCCC1.BrBr>>CC1(Br)C(Br)CCCC1

- ☐ A 
- ☒ B 
- ☐ C 
- ☐ D 

多选题 3分

完成下列反应，写出主要产物：



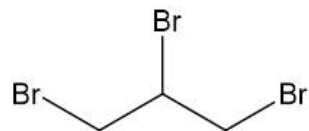
A



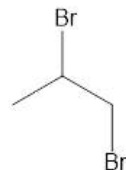
B



C



D

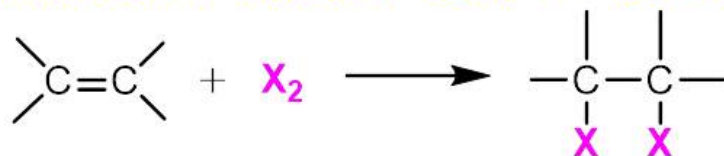


4. 烯烃和炔烃

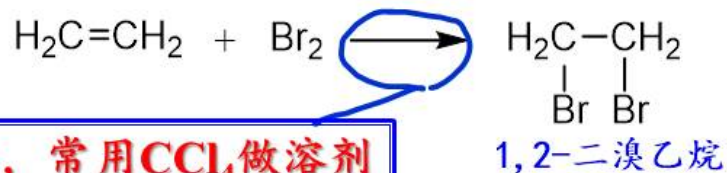
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.2.1 与 X_2 的亲电加成

烯烃容易与卤素进行加成反应，生成邻二卤化物：



$\text{C}=\text{C}$ 键与卤素的反应不需要光照或其它催化剂，而且也没有卤化氢生成，属于加成反应，通常在室温即可顺利进行。卤素是亲电试剂。



不需要光照或加热，常用 CCl_4 做溶剂



卤素的相对反应活性： F_2 (太剧烈) $>$ Cl_2 $>$ Br_2 $>$ I_2 (很难反应)。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

一般来说，若双键碳原子连有供电子基越多时，越有利于亲电试剂进攻，反应活性增加，反应加速；若连有吸电子基时，则相反，使反应速度减慢；当连有更多的强吸电子基时（如 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ）甚至不发生亲电加成！

烯烃加溴的相对反应速率

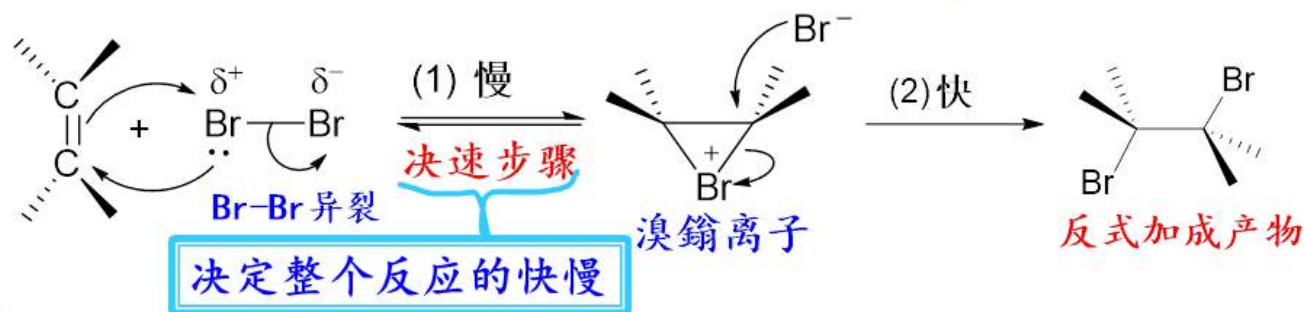
烯烃及其衍生物	相对速度
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	14
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3$	10.4
$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	5.53
$\text{CH}_3\text{HC}=\text{CH}_2$	2.03
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1.00
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$	0.04

反应活性降低

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

反应机理——通常认为是共价键异裂的离子型加成，分两步完成：



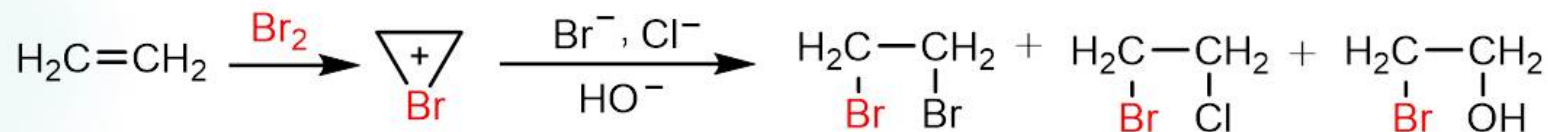
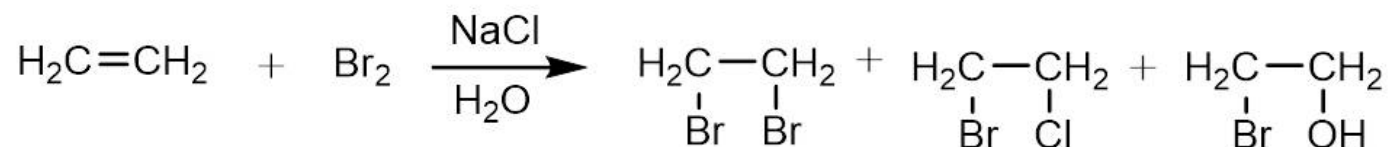
- (1) 烯烃分子中的 π 电子诱使溴分子 (Br_2) 发生极化，两个溴原子分别带部分正电荷和部分负电荷。受极化的溴分子以 $\text{Br}^{\delta+}$ 与烯烃的 π 电子结合，生成一个环正离子，称为**溴鎓离子** (bromonium ion)，同时生成溴负离子。这一步反应是整个反应的**决速步骤**。
- (2) 溴鎓离子不稳定，受溴负离子从环正离子的背面进攻（即反式加成，anti-addition），形成反式加成产物。第二步反应速率较快。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

实验验证：（1）烯烃与 Br_2 的加成是分两步反应的

例如，将乙烯通入含氯化钠的溴水中，发现生成了以下产物：

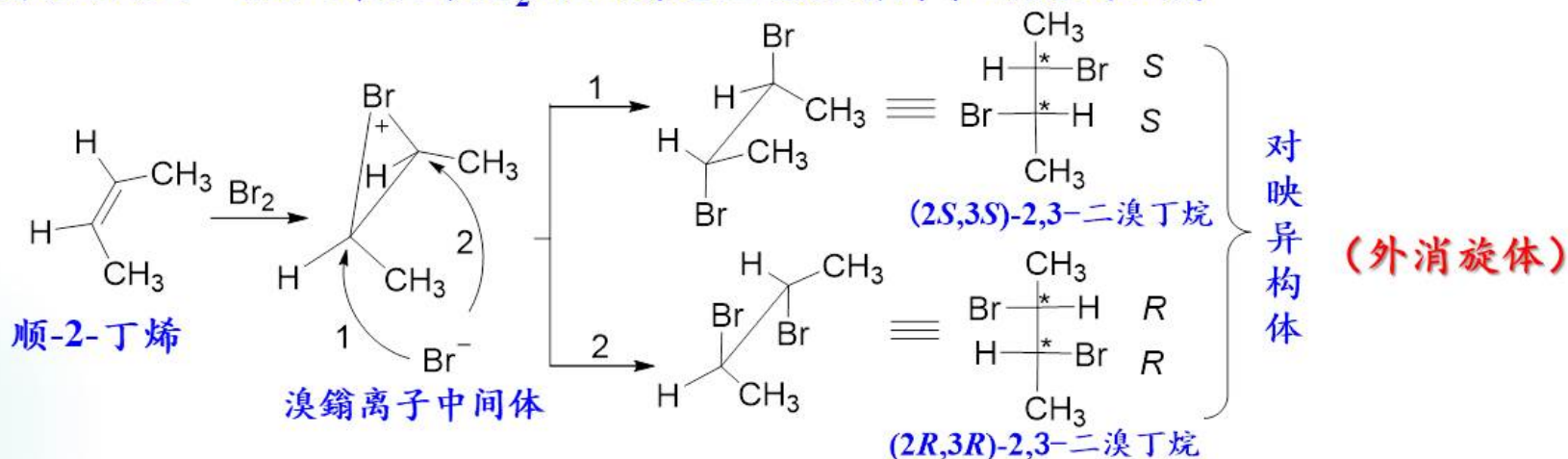


同时，产物中**没有1,2-二氯乙烷**；若没有 Br_2 存在，氯化钠水溶液并不与乙烯反应。这说明反应不但是分步进行的，而且先加到双键上的是溴正离子。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

实验验证：(2) 烯烃与 Br_2 的加成是经过溴鎓离子的反式加成

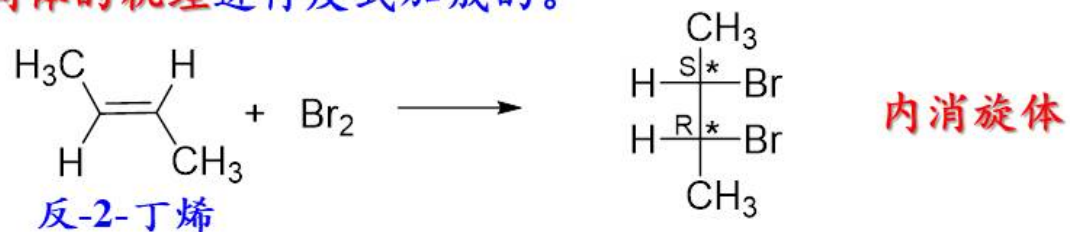


对顺-2-丁烯来说，因为形成了**溴鎓离子中间体**，既阻止了环绕碳碳单键的自由旋转，同时也限制了 Br^- 只能从三元环的反面进攻。由于 Br^- 进攻两个碳原子的机会均等，因此得到的是外消旋体。

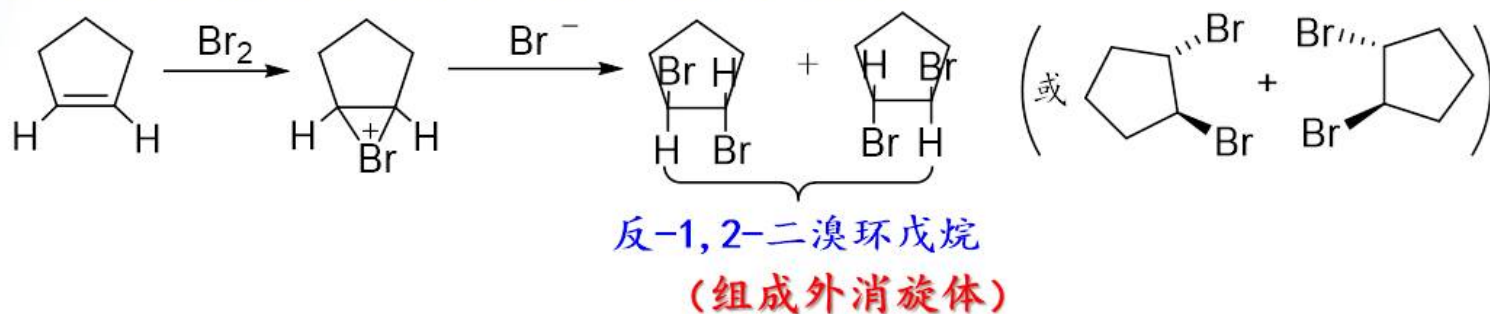
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

如果是反-2-丁烯与溴加成，其实验结果则生成了内消旋体，也同样说明它们是按生成环状中间体的机理进行反式加成的。



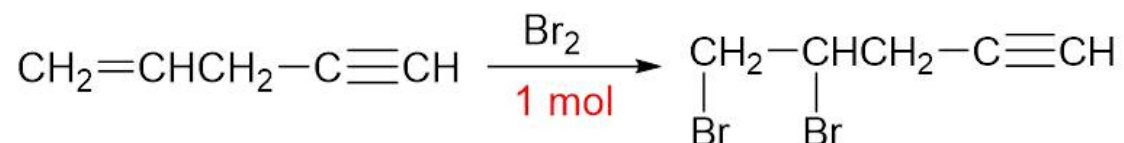
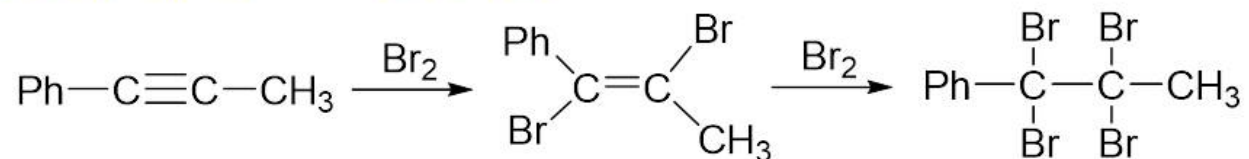
再如，环戊烯与溴加成，主要产物构型为反式的一对对映体，也只能是形成环状溴鎓离子、然后溴负离子从背面进攻的结果。



4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

炔烃可与 Br_2 发生亲电加成反应，一般既要加催化剂。反应可以加一分子溴，在 Br_2 过量情况下可以加两分子溴。



炔烃的亲电加成反应比烯烃慢，较烯烃的难进行。原因：

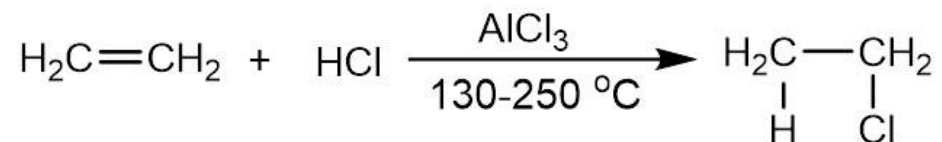
- ✓ $\text{C}\equiv\text{C}$ 键比 $\text{C}=\text{C}$ 键的键长短， $\text{C}\equiv\text{C}$ 键中的 π 键比烯烃的强，较难打开进行加成；
- ✓ C_{sp} 的电负性比 C_{sp^2} 的大，对 π 电子的束缚更为紧密。

4. 烯烃和炔烃

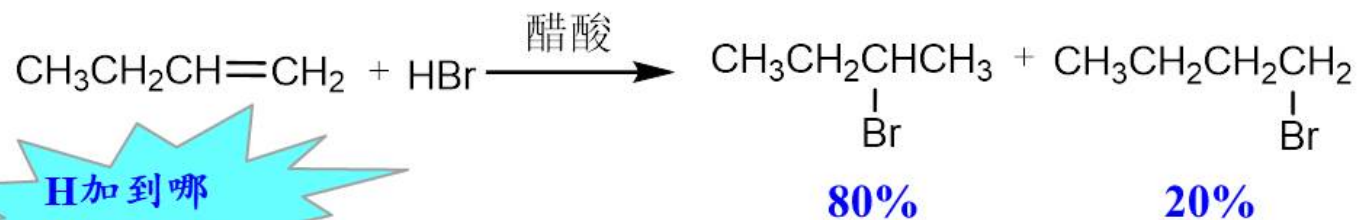
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.2.2 与HX的亲电加成（区域选择性加成规则）

乙烯是对称分子，发生亲电加成时只生成一种产物，例如：



丙烯是不对称分子，发生亲电加成时：

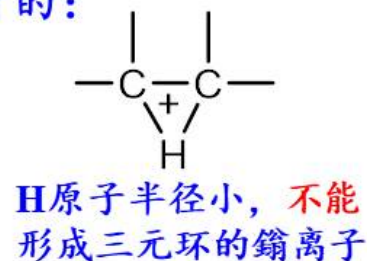
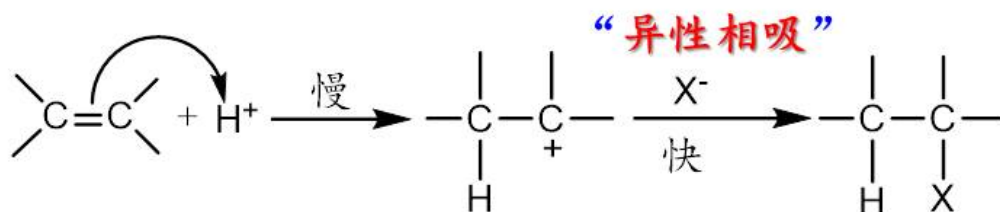


H加到哪个碳原子？

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

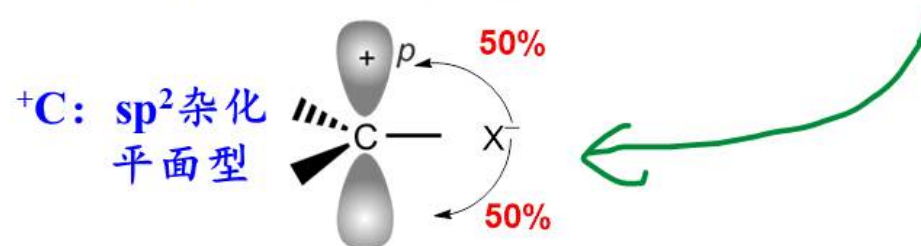
反应机理——通常认为烯烃与卤化氢的反应是分两步进行的：



(1) HX解离出的 H^+ ，与烯烃的 π 键发生亲电加成，生成碳正离子中间体

(注意：不形成环状鎗离子)。第一步是整个反应的决速步骤。

(2) X^- 与生成的碳正离子结合生成加成产物 (注意：不一定要反式加成)

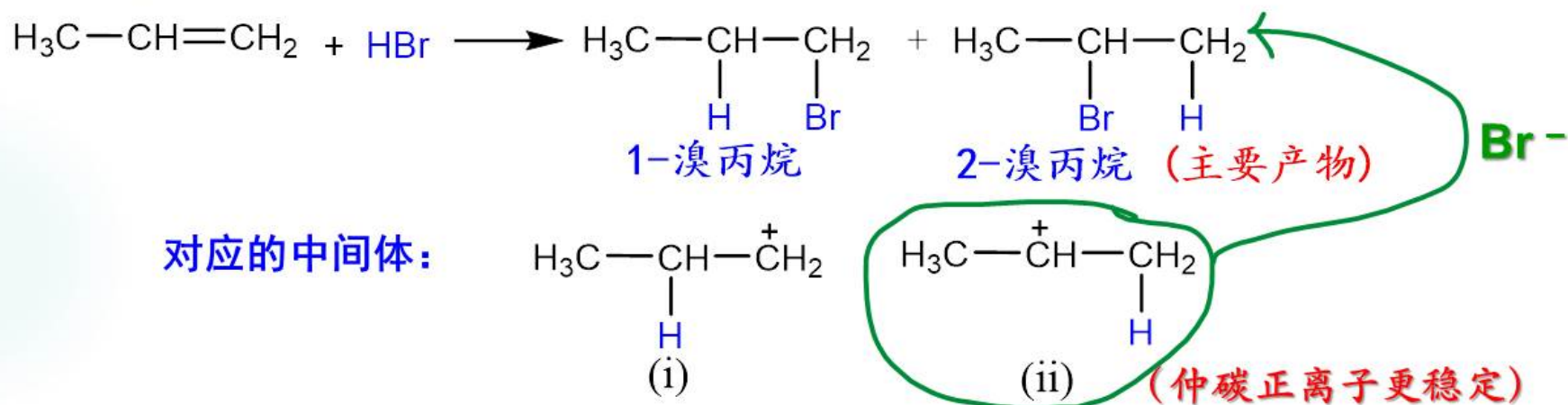


4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

C=C双键不对称性: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}^+$ 选择进攻哪个C?

以丙烯与HBr加成为例:



一般地, 反应的活性中间体越稳定, 则达到相应的过渡态所需要的活化能越低, 越容易生成, 对应的产物就是主要产物。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

不对称烯烃的亲电加成反应：

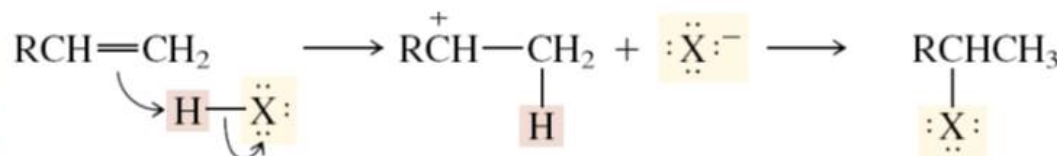


1838-1904

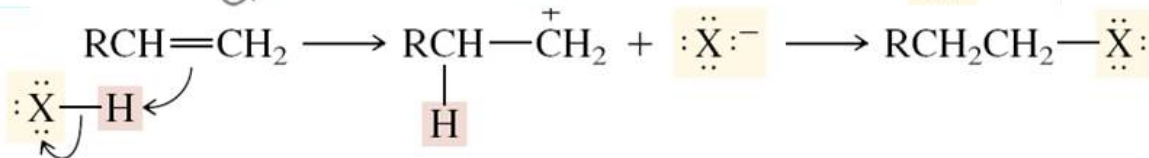
Markovnikov's Rule (马尔可夫尼可夫规则), 简称**马氏规则**：

当不对称烯烃与**HX**等极性试剂进行加成反应时，氢总是加到含氢较多的双键碳原子上，而卤原子（或其他原子）则加到含氢较少或不含氢的双键碳原子上。

(1) 马氏加成：



(2) 反马氏加成：



马氏规则是从实验结果总结出来的一个经验规则，是历史上发现的**第一个区域选择性规则**，可以用来预测许多反应的主要产物。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

为什么不对称烯烃与HX发生亲电加成时，产物的选择性会有马氏规则？

从两个角度来解释

烯烃的结构—— $C=C$ 双键中，哪个C更容易与 H^+ 结合？

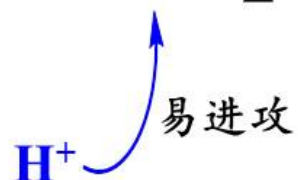
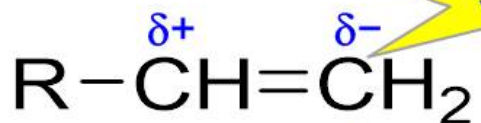
活泼中间体 C^+ 的稳定性——越稳定的越容易生成

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

(1) 烯烃的结构的影响

发生亲电加成时， H^+ 易进攻 $\text{C}=\text{C}$ 双键中含氢原子较多的碳原子，因为这个碳原子的电子云密度较大。



为啥这个C带部分负电性？

诱导效应



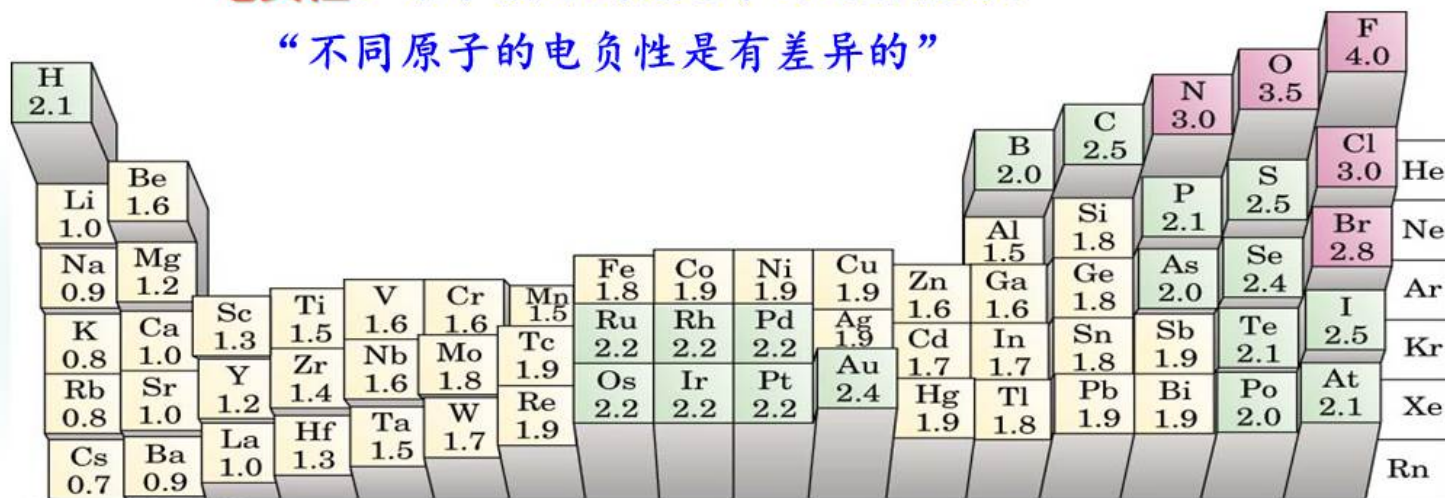
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

常见的电子效应：诱导效应、共轭效应和超共轭效应。

电负性：原子核对成键电子的吸引能力。

“不同原子的电负性是有差异的”



© Thomson - Brooks Cole

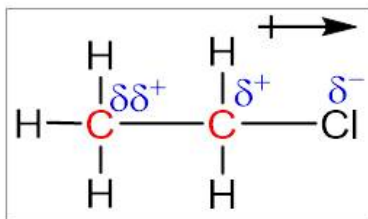
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

回顾：诱导效应

在多原子分子中，由于组成共价键的两个原子的电负性不同，以及原子杂化状态不同，而造成成键电子（如 σ 电子对）偏向其中一个原子的极化现象叫做**诱导效应**（induction effect）。

电负性：Cl > C

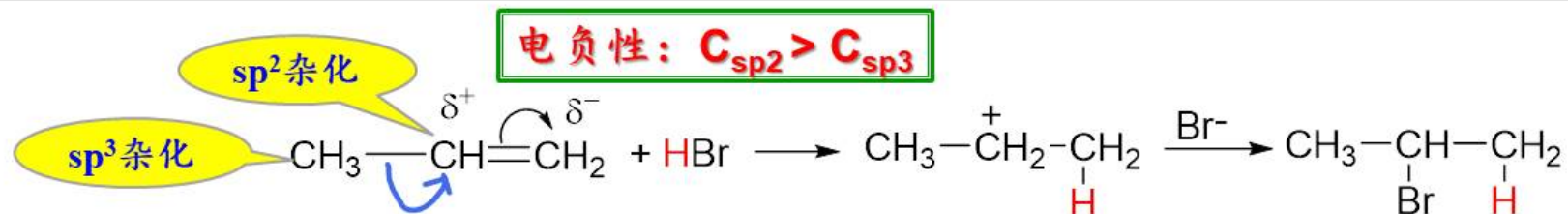


氯乙烷分子中的极化现象

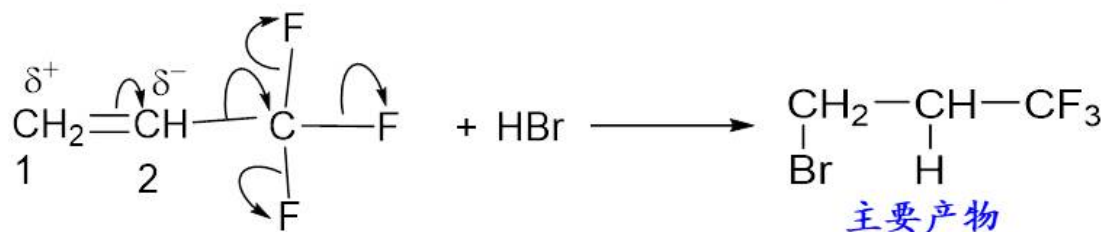
诱导效应的特点：随着距离的增大而迅速下降，经过三个原子影响就极弱了。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质



甲基供电的结果就迫使双键上 π 电子云向双键的另一端偏移, 双键发生极化。这样, 离甲基较远的双键碳原子上具有较高的电子云密度, 带有部分负电荷。



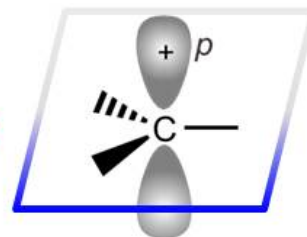
CF_3 的吸引电子作用, 使电子向 CF_3 方向移动, 同时双键上的 π 电子也向C-2方向移动, 使得C-2带部分负电荷, 而C-1则带部分正电荷。在与HBr加成时, H^+ 先与C-2结合, Br再与C-1结合, 生成了反马氏产物。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

(2) 碳正离子的稳定性

碳正离子的结构特点： sp^2 杂化，平面型结构



碳正离子的平面结构

根据静电学：一个带电体系的电荷越分散，体系越稳定。



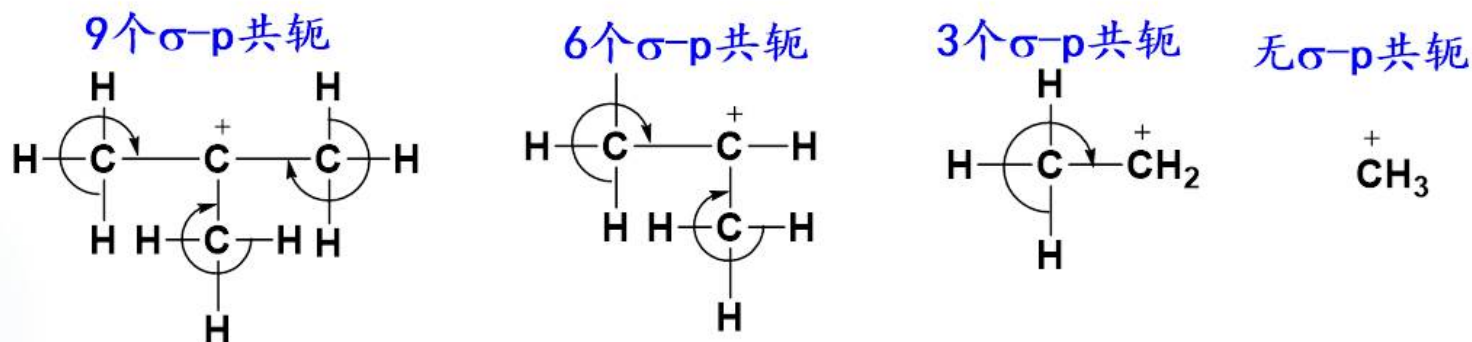
“越趋于中性的物种，越稳定，越易生成”

“ C^+ 的如果能够得到电子，将趋于中性，会更稳定”

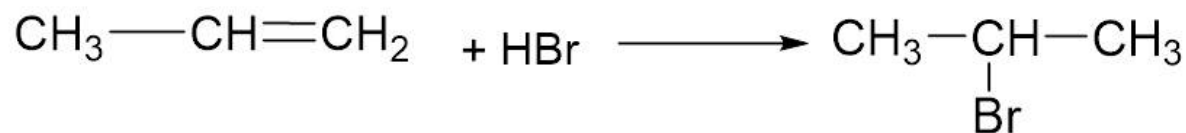
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

烷基C-H σ 键电子可离域到相邻空的p轨道，通过 σ -p共轭效应使正电荷得到分散。显然，所连的烷基越多，正电荷分散程度越高，相应碳正离子越稳定。



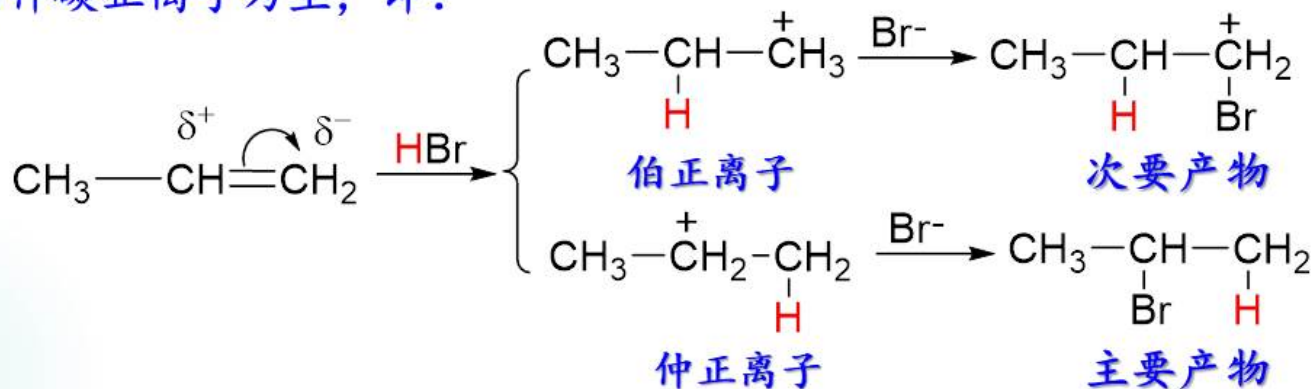
碳正离子的稳定性: $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ > \text{CH}_3\text{CH}_2^+ > \text{CH}_3^+$



4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

因此，丙烯与HBr反应，理论上可以生成两种碳正离子，实际上选择生成更稳定的仲碳正离子为主，即：

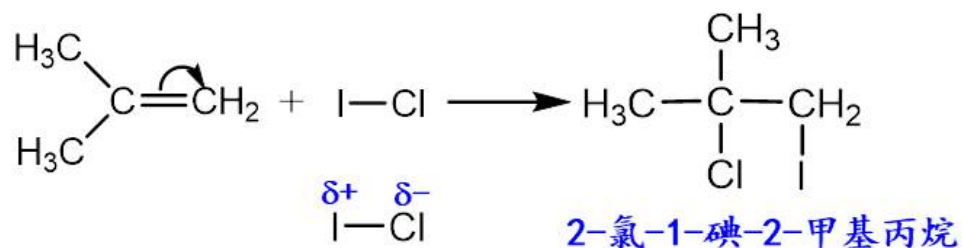
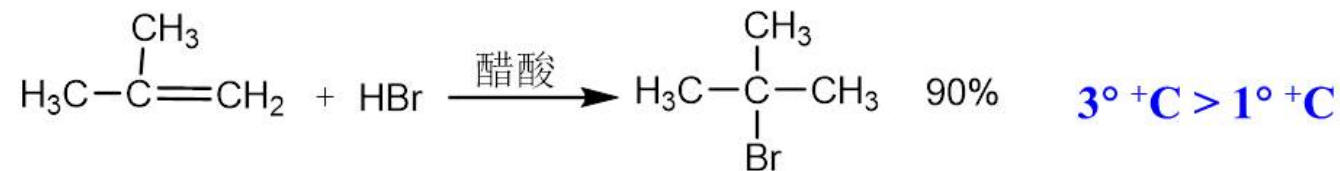


马氏规则的本质——生成相对更稳定的碳正离子中间体

4. 烯烃和炔烃

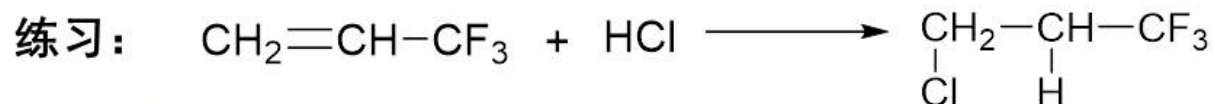
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

若可能生成两种碳正离子中间体，它们的稳定性差异越大，反应的位置（区域）选择性就越高。



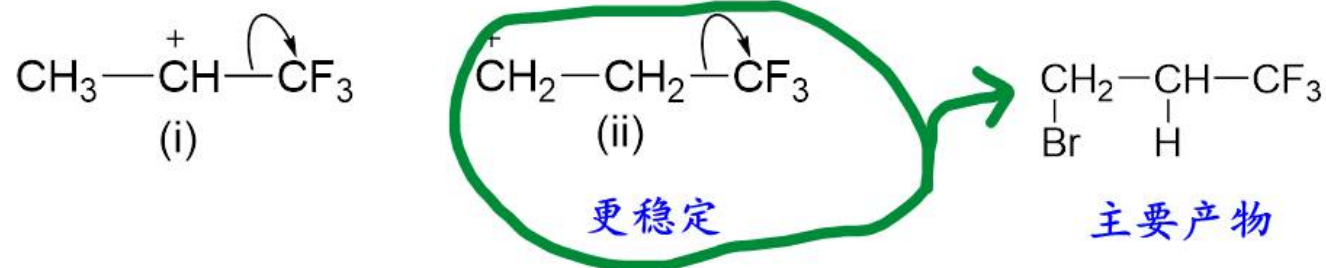
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质



解题思路:

(1) 写出可能生成的碳正离子; (2) 比较哪个更稳定? (3) 越稳定越易生成



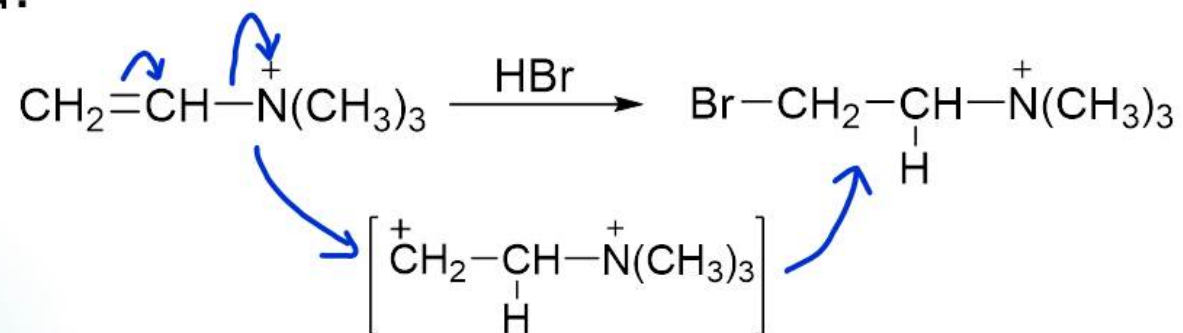
由于 CF_3 的强吸电子作用, 使碳正离子(ii)的稳定性比(i)高, 即吸电子基离带正电荷的碳越远越稳定 (诱导效应是会较快衰减的!)。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

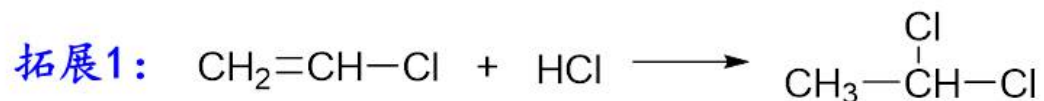
具有类似吸电子效应的取代基： $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 以及带正电性的 $-\text{NR}_4^+$ 等。

例如：

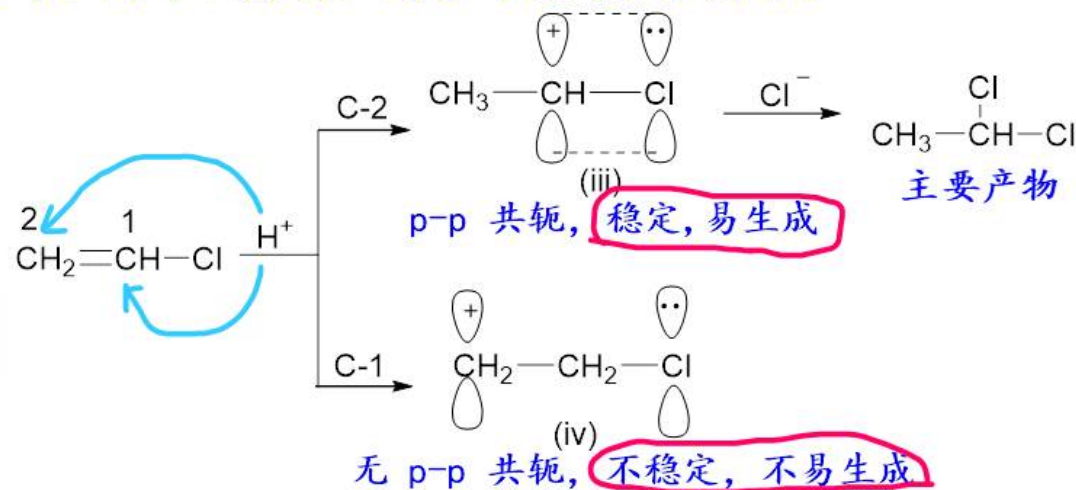


4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质



反应的取向可以用碳正离子的稳定性来解释:



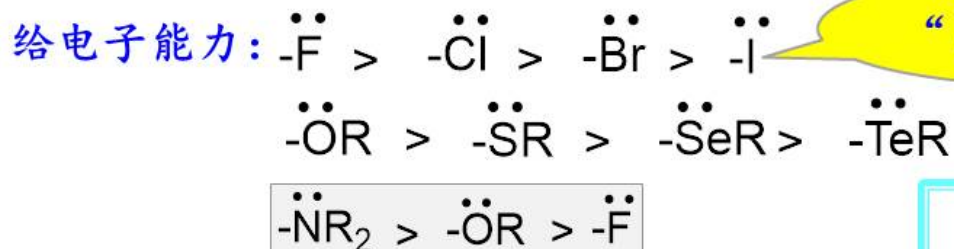
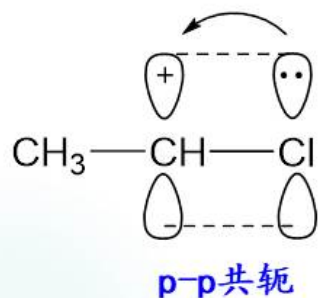
Cl: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$
3p 轨道有孤对电子

碳正离子中带正电荷的p轨道（空的p轨道）与氯原子中带孤电子的p轨道相邻，它们可以从侧面交盖形成p-p共轭，使碳正离子中的正电荷得到分散而稳定。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

像氯原子的核外2p轨道上的孤对电子，它们的运动范围可扩展到相邻原子的缺电子p轨道，这种电子的离域称为p-p共轭。

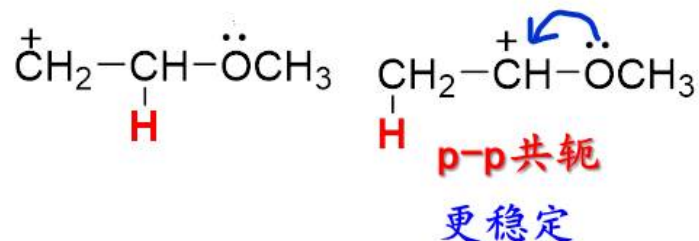


“门当户对”

原子半径越接近、
越有利于轨道重叠成键



活性中间体：



“越趋中性的越稳定；
越稳定的越易生成”

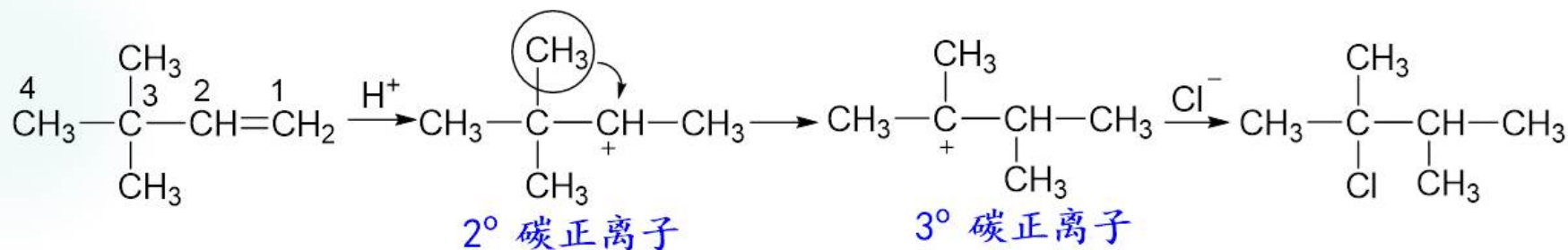
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

拓展:



原理：发生了碳正离子的重排，由仲碳正离子($2^\circ +\text{C}$)重排成叔碳正离子($3^\circ +\text{C}$)。



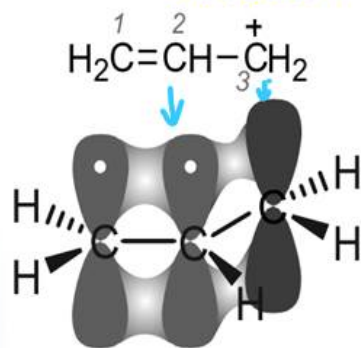
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

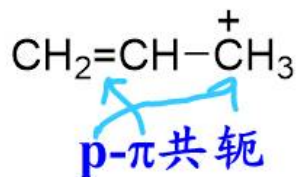
拓展

碳正离子的稳定性：

烯丙基 > 叔 > 仲 > 伯 > 甲基



原因：p- π 共轭效应 >> σ -p共轭效应



碳正离子的稳定性： $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+ > (\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ > \text{CH}_3\text{CH}_2^+ > \text{CH}_3^+$