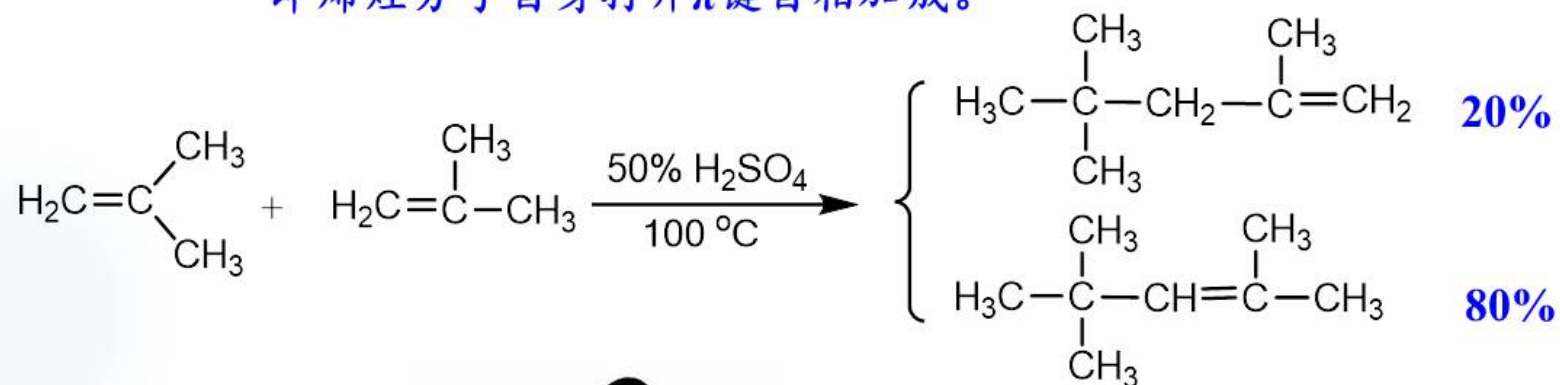


## 4. 烯烃和炔烃

## 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 $\pi$ 键自相加成。



烯烃二聚体

咋反应的？



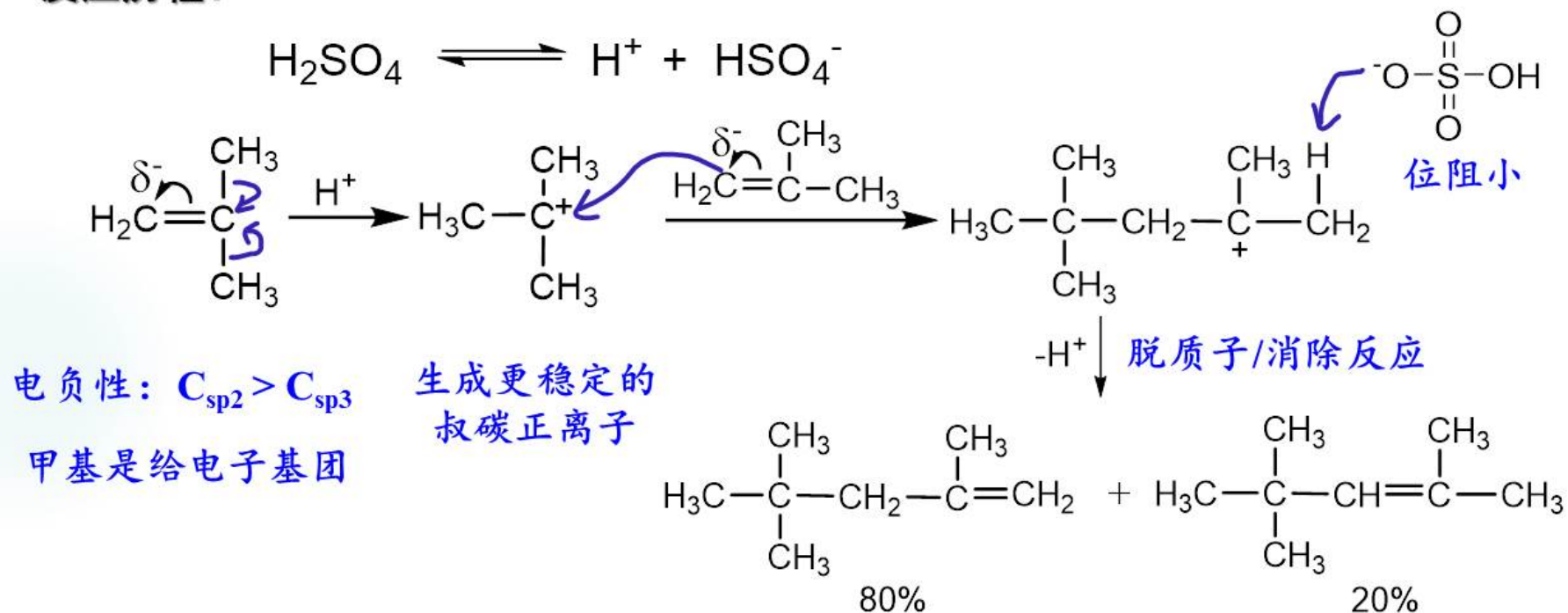
解题思路：**C=C**键如何打开 $\pi$ 键

——亲电加成反应，如与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的反应

## 4. 烯烃和炔烃

## 4.5 烯烃和炔烃的化学性质

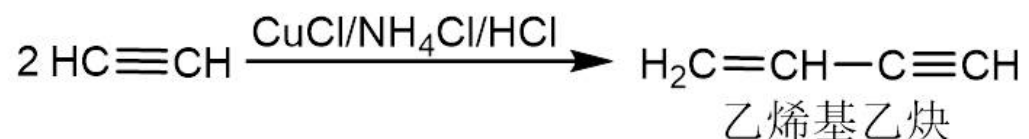
反应历程：



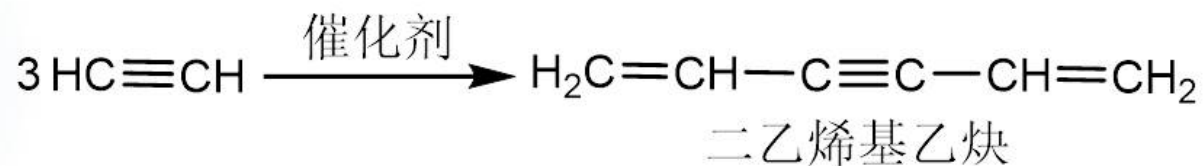
## 4. 烯烃和炔烃

### 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 $\pi$ 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。



**烯炔的制备**

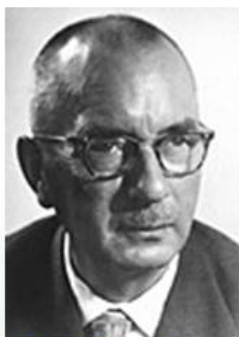


## 4. 烯烃和炔烃

## 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。

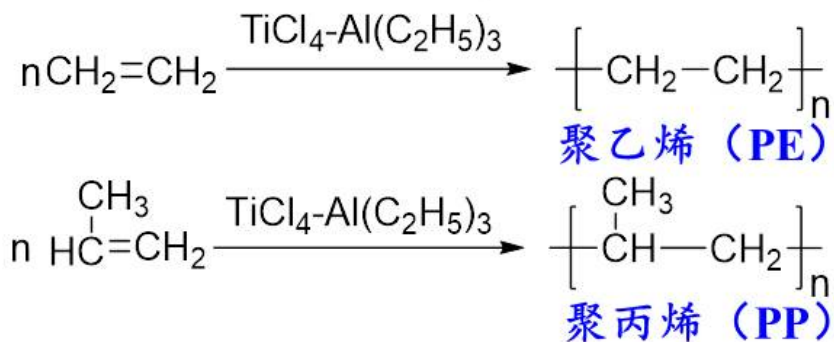
例如: 在烷基铝-四氯化钛络合催化剂(齐格勒-纳塔, Ziegler-Natta催化剂)



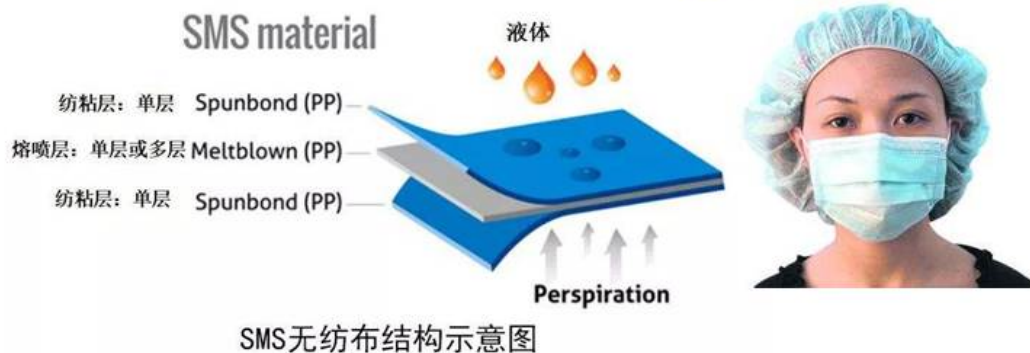
Karl Ziegler  
(1898-1973)



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。

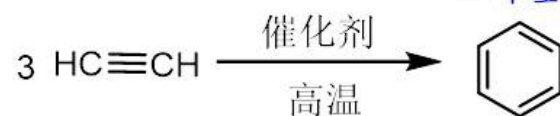
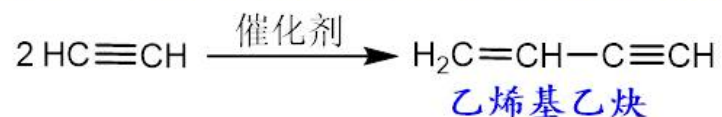




## 4. 烯烃和炔烃

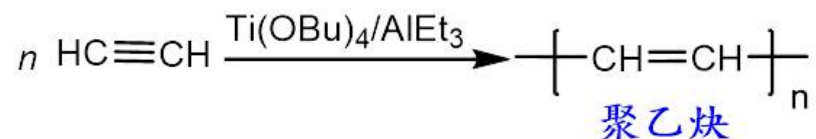
### 4.5 烯烃和炔烃的化学性质

炔烃经催化可以打开 $\pi$ 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。

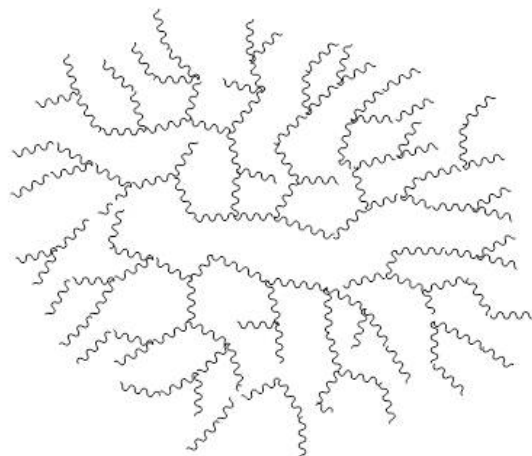
## 4. 烯烃和炔烃

### 4.5 烯烃和炔烃的化学性质

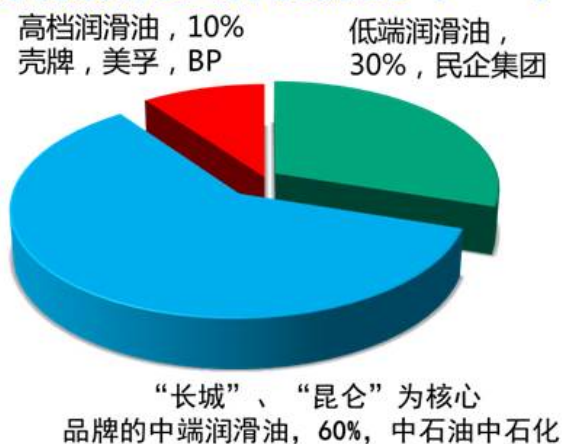


唐勇院士  
(1964-)

#### 高支化度的聚乙烯的自主开发



#### 摩擦损耗世界能源的1/3-1/2



**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。



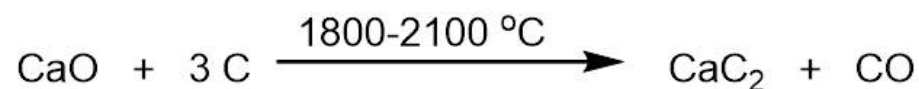
## 4. 烯烃和炔烃

### 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。

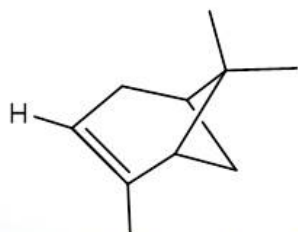
工业上可用煤、石油或天然气作为原料生产乙炔。电石法是最古老但迄今为止仍在工业上普遍使用的乙炔合成方法：



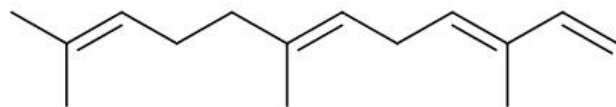
## 4. 烯烃和炔烃

### 4.6 烯烃和炔烃的主要来源和制法

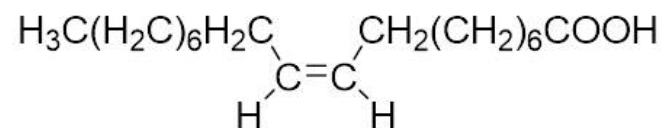
大量的天然产物中含有C=C双键和C≡C叁键，具有重要的生理活性和应用，例如：



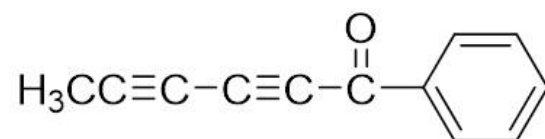
$\alpha$ -蒎烯：松节油



金合欢烯：甜橙、玫瑰等精油



油酸：动植物的油脂



毛茛素：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

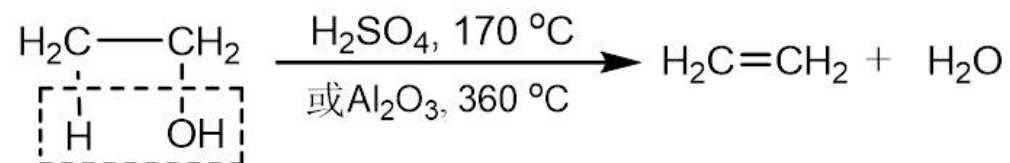
### 4.6.2 烯烃的制备

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。

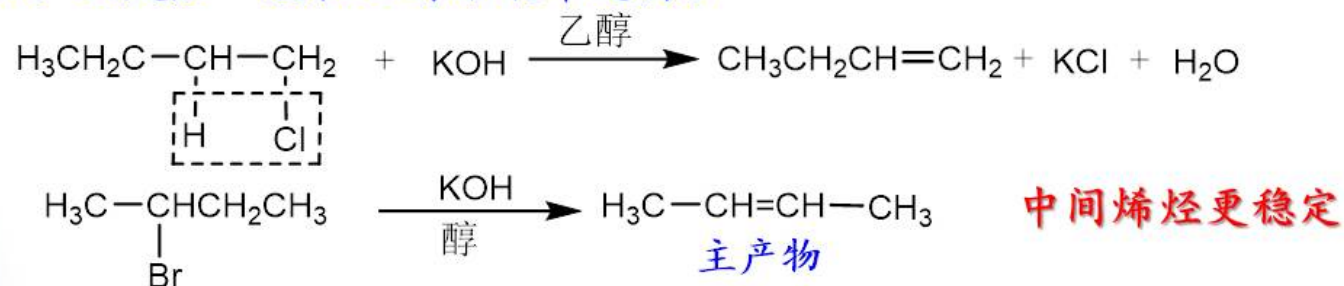


## 4. 烯烃和炔烃

## 4.6 烯烃和炔烃的主要来源和制法

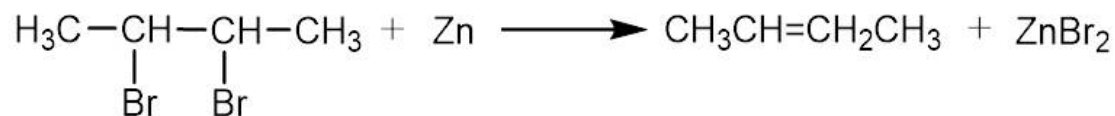
### 4.6.2.2 卤代烷脱卤化氢

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。

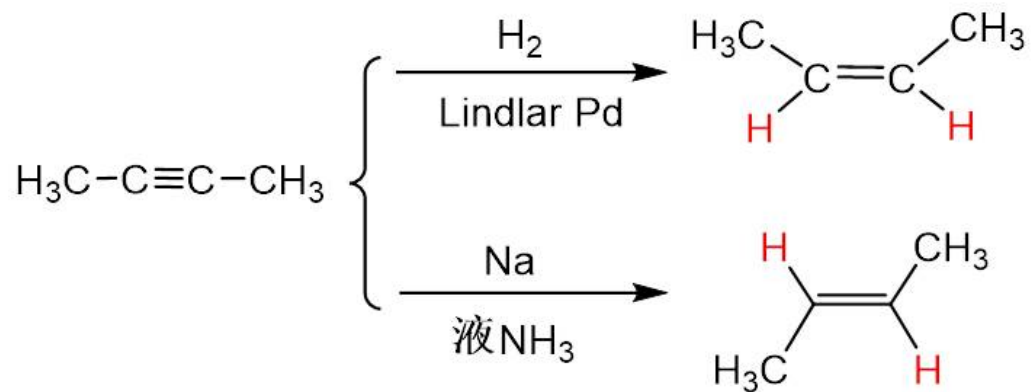


## 4. 烯烃和炔烃

## 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

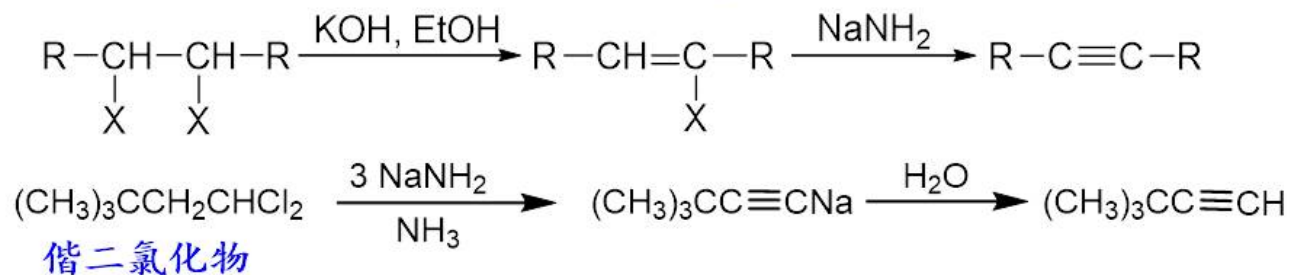
### 4.6.3 炔烃的制备

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。



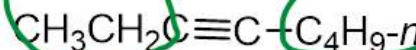
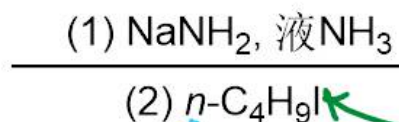
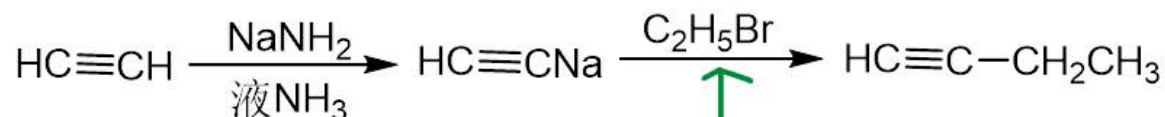


## 4. 烯烃和炔烃

## 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

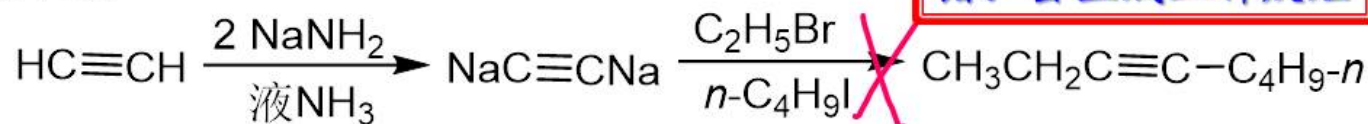
**炔烃的烷基化反应：**乙炔或末端炔烃可以与金属钠或氨基钠作用得到炔钠，炔钠是很好的碳负离子供给源，作为强亲核试剂可以与**伯卤代烷**发生取代反应得到碳链增长的炔烃。这是制备炔烃的重要方法之一。



两个不同烃基先后接上

正

可以这样写：



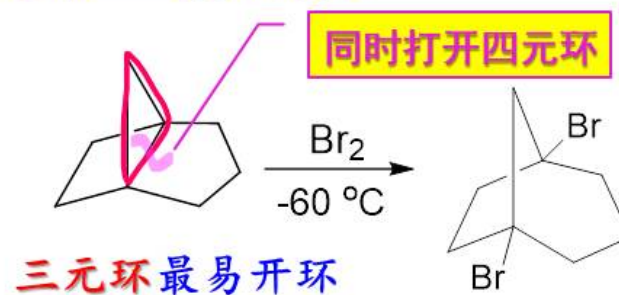
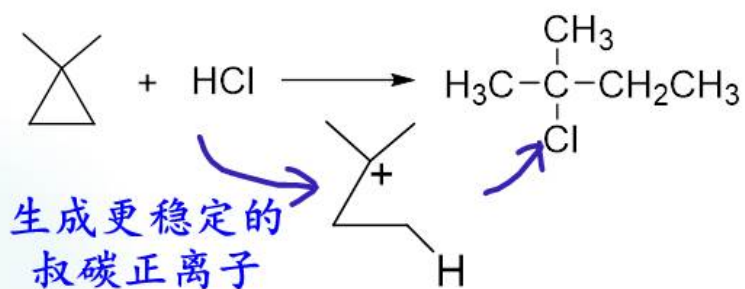
错：会生成三种炔烃

## 前期回顾和作业点评

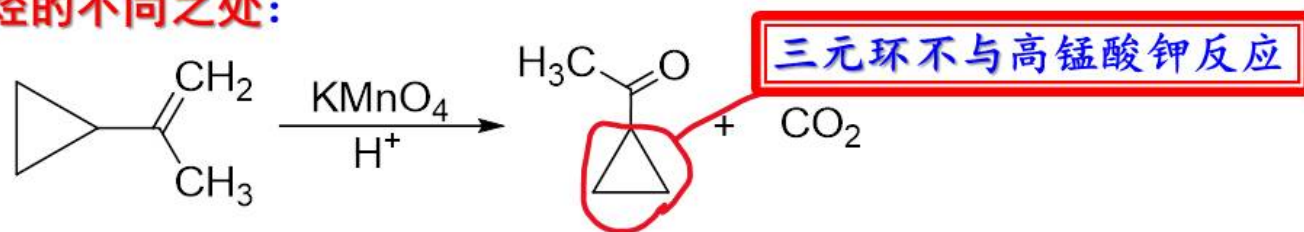
### 烷烃和环烷烃

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



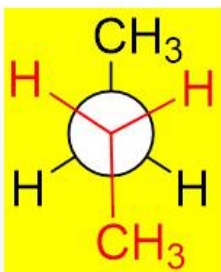
三元环和烯烃的不同之处:



## 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

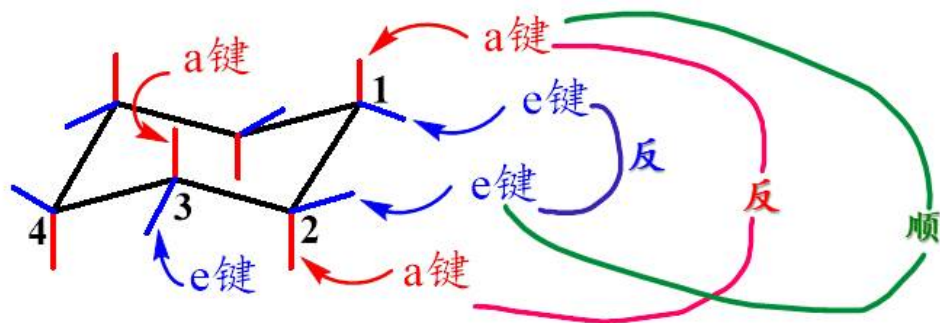


前面一个碳原子及其所连的原子



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”：

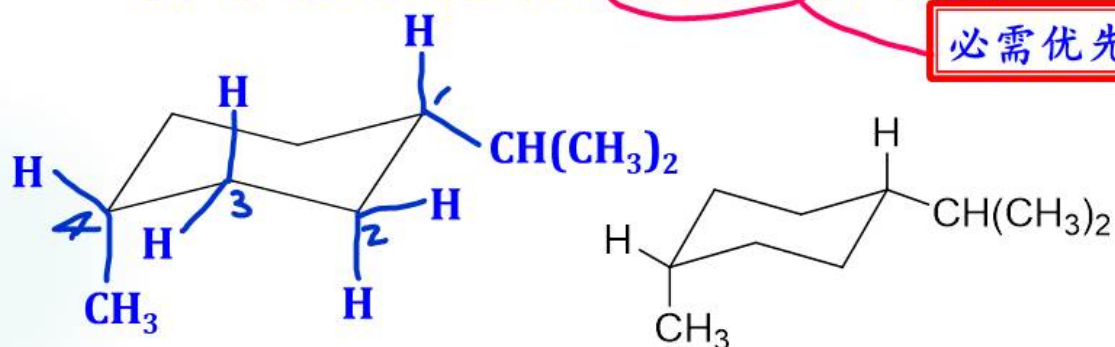


## 前期回顾和作业点评

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a键和e键，编号定位；

（3）依次画出环上满足顺反要求的取代基；

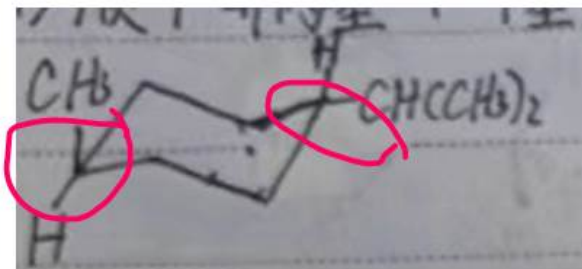
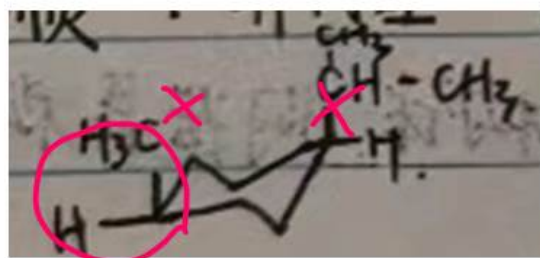


必需优先满足

然后再满足：

- (1) 让取代基在e键；
- (2) 让体积大的取代基在e键

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？

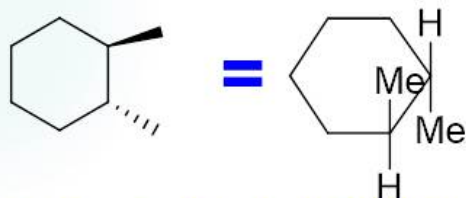
“如有 $n$ 个不同 $^*C$ ，则有 $2^n$ 个对映异构体”

➤ 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。

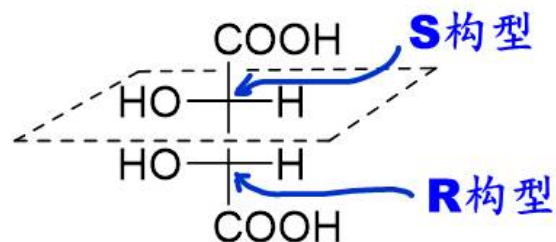
➤ 若一个分子有对称中心，则没有手性。

可将单碳环暂时看作是平面的！

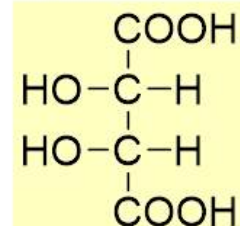


有手性，即有对映异构体、旋光性

开链化合物是根据费歇尔投影式判断的



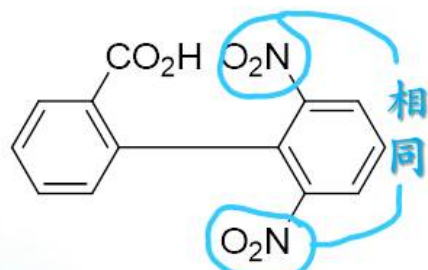
无手性，内消旋体



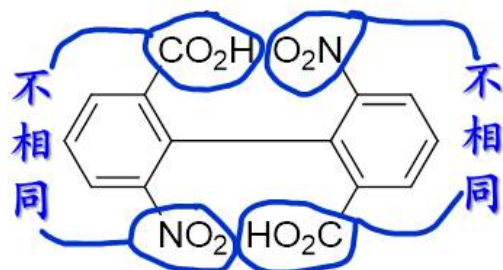
结构简式，  
不能判断对称性

## 前期回顾和作业点评

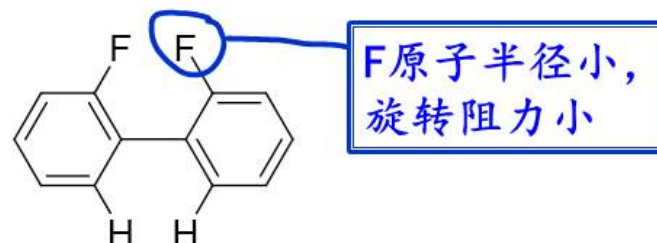
下列化合物中哪些能拆分成对映异构体？——潜台词——下列化合物哪些具有手性？



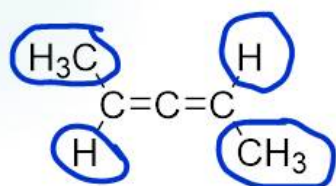
不能拆分，无手性



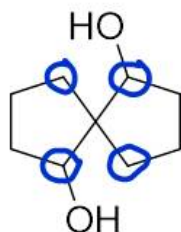
能拆分，有手性



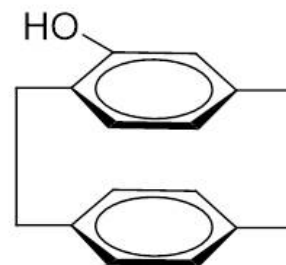
不能拆分，无手性



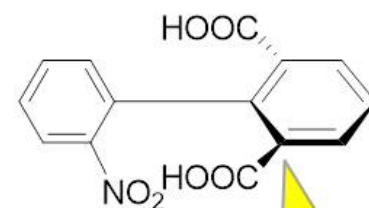
能拆分，有手性



能拆分，有手性



能拆分，有手性

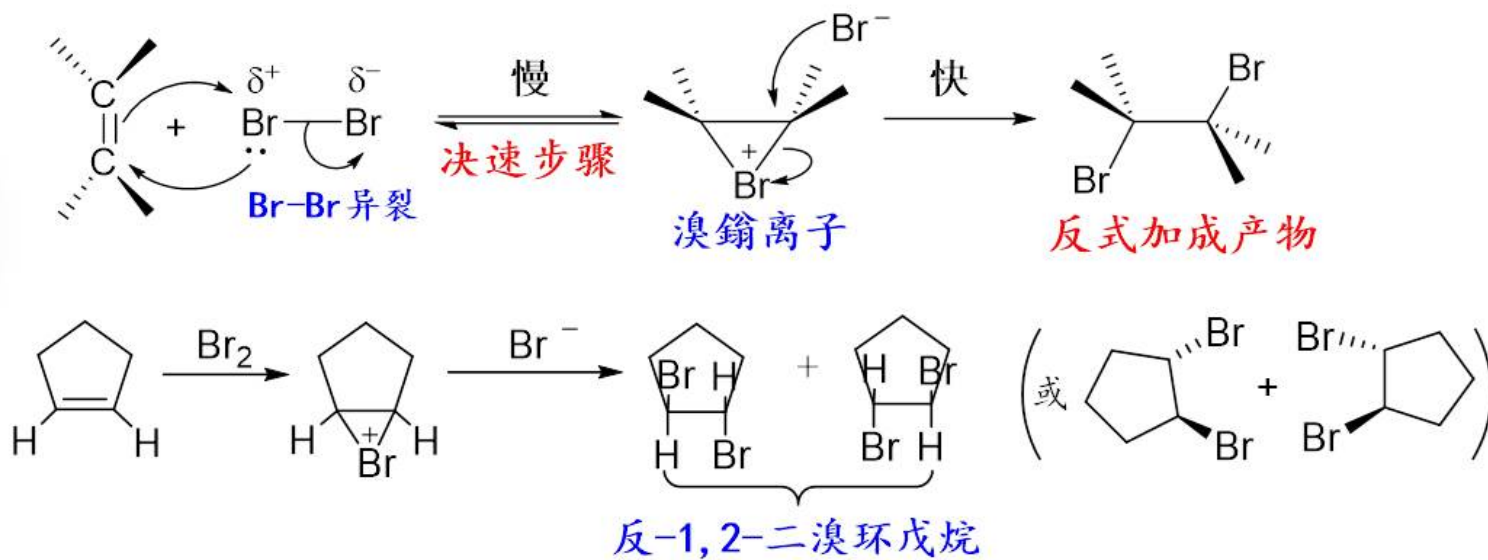


## 前期回顾和作业点评

### 烯烃和炔烃

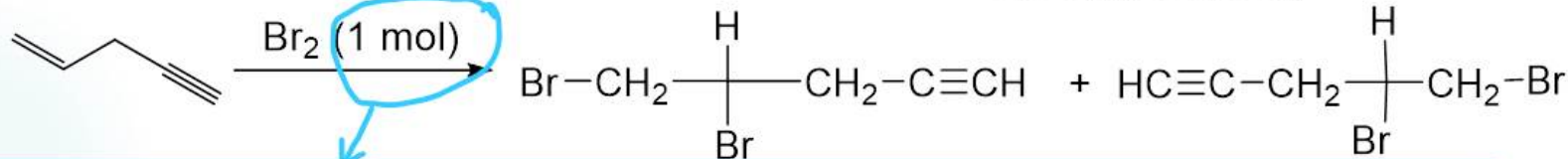
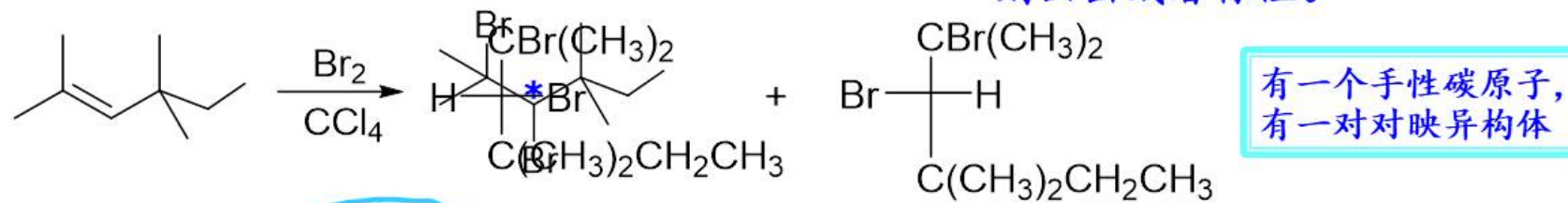
烯烃发生亲电加成的两种模式：

(1) 烯烃与 $X_2$ 的加成——分步的反式加成，经过三元环的鎓离子中间体

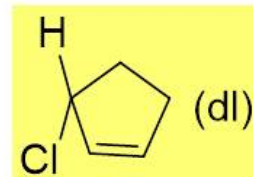
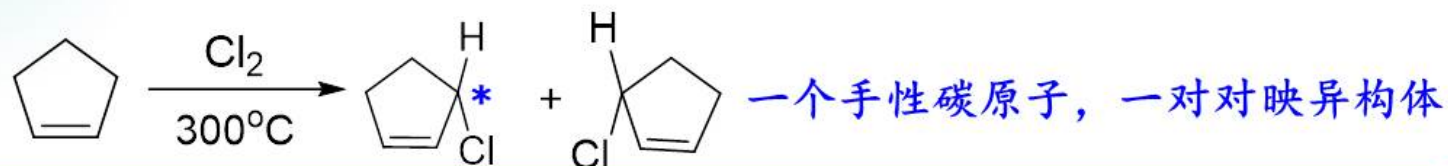


## 前期回顾和作业点评

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；**C=C**的反应活性较高；一个手性碳原子。

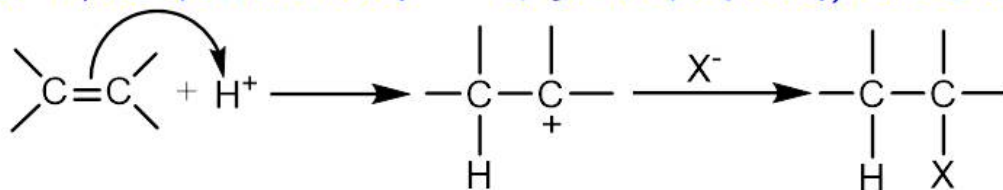


分析：(1) **X<sub>2</sub>**/加热——烷烃的自由基氯代反应；  
(2) 哪个**sp<sup>3</sup>C-H**键参与反应——反应活性高的烯丙基**C-H**键。

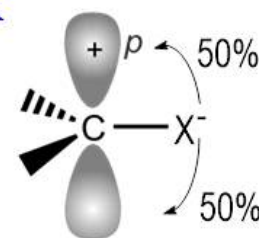


## 前期回顾和作业点评

(2) 烯烃与HX的加成——分步的马氏加成，经过碳正离子中间体

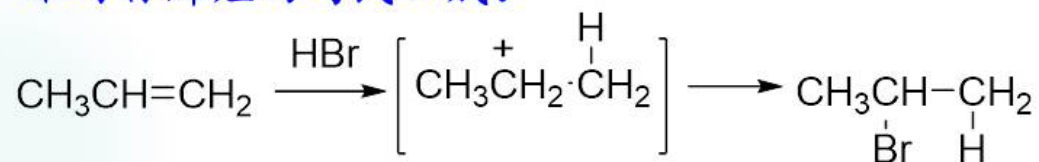


碳正离子



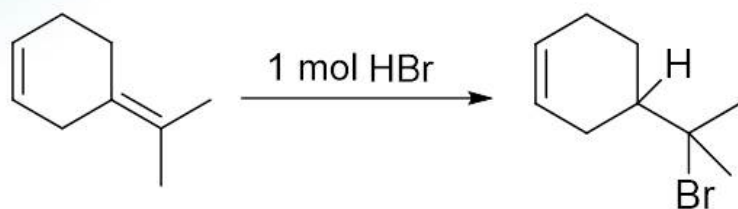
$^+\text{C}$ :  $\text{sp}^2$ 杂化, 平面型

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

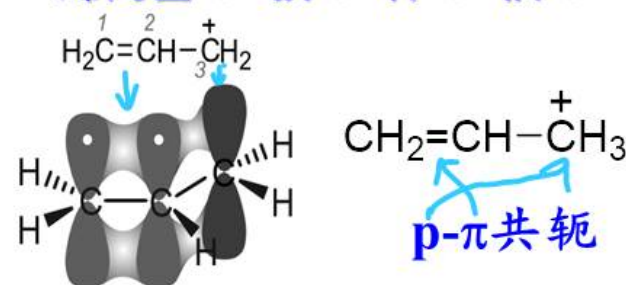
练习:



优先满足 $^+\text{C}$ 的平面要求

碳正离子的稳定性:

烯丙基 > 叔 > 仲 > 伯 > 甲基



## 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。

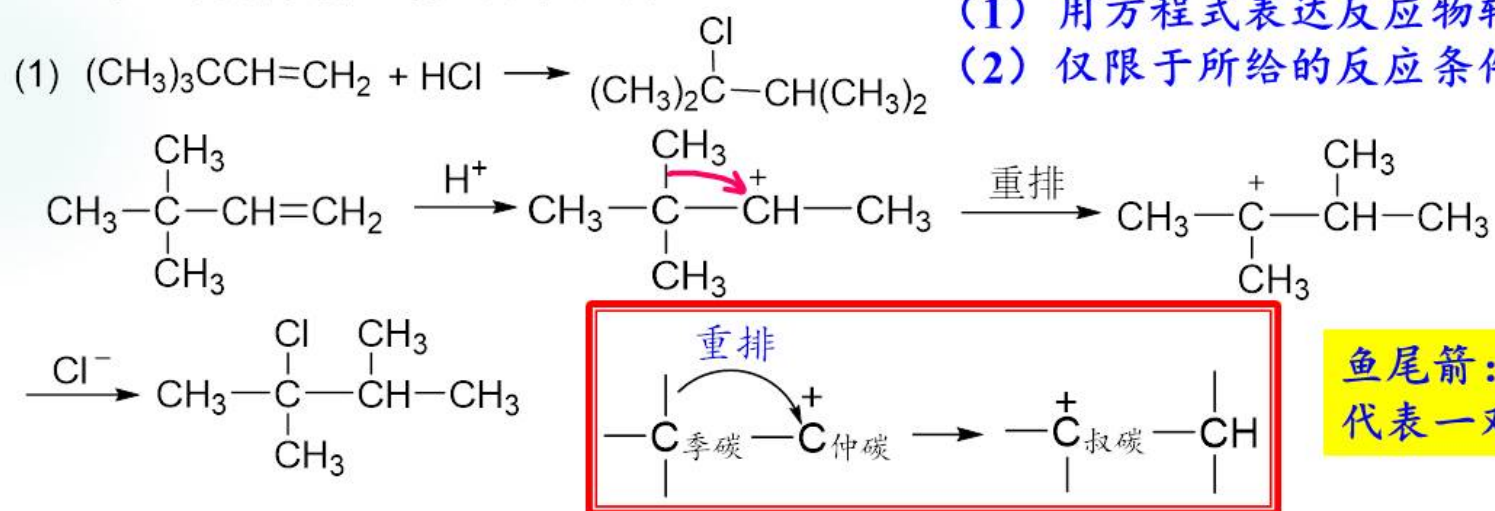
越趋于中性的物种越稳定



21. 给下列转变提出合理的机理。

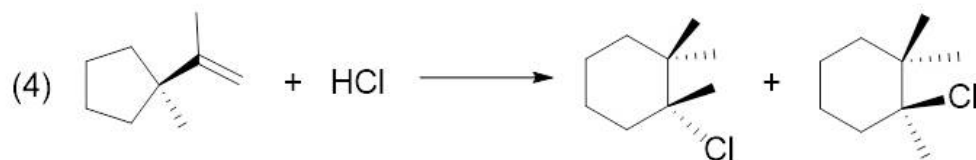
解题要点:

- (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



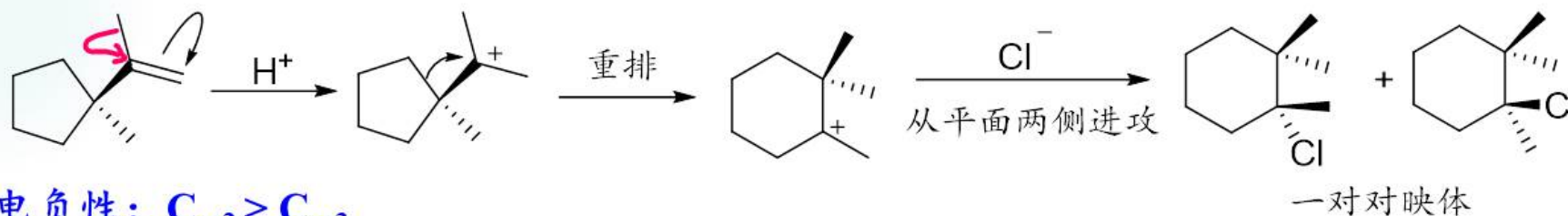
解题思路:

- (1) 烯烃的亲电加成
- (2) 环的稳定性

环 烷 烃	总张力能 / (kJ·mol <sup>-1</sup> )	每个CH <sub>2</sub> 的燃烧热 / (kJ·mol <sup>-1</sup> )
环戊烷	27	664.0
环己烷	0	658.6

更稳定

机理:

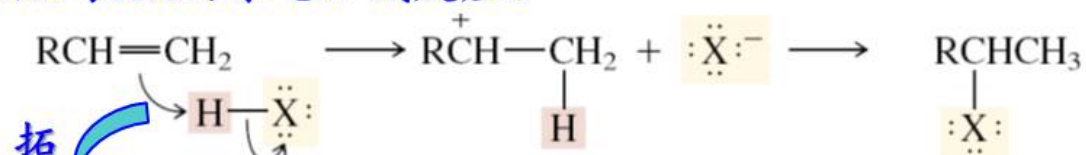


电负性:  $C_{sp^2} > C_{sp^3}$

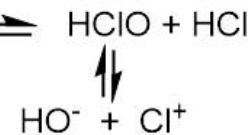
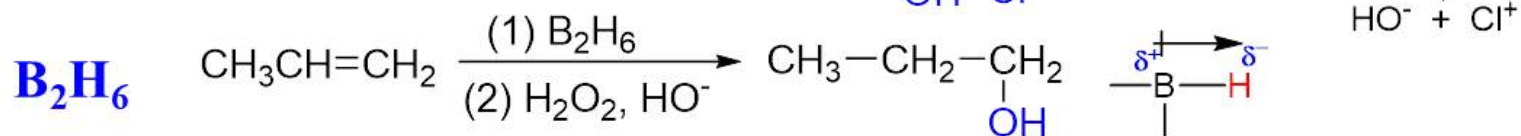
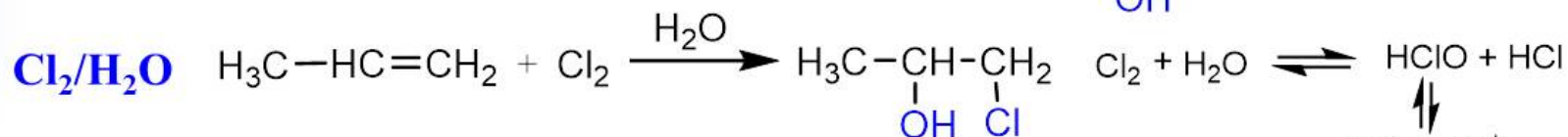
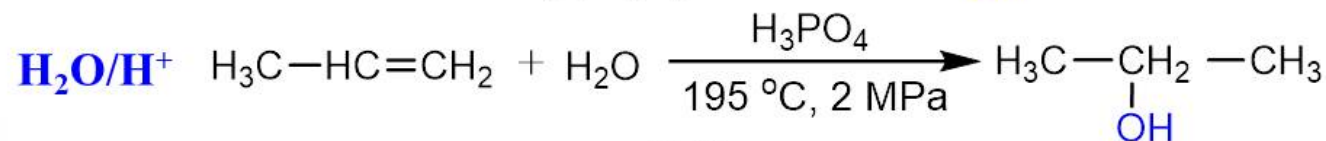
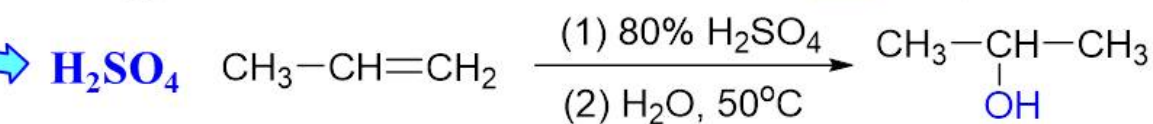
甲基是给电子基团

## 前期回顾和作业点评

烯烃与HX的亲电加成反应：



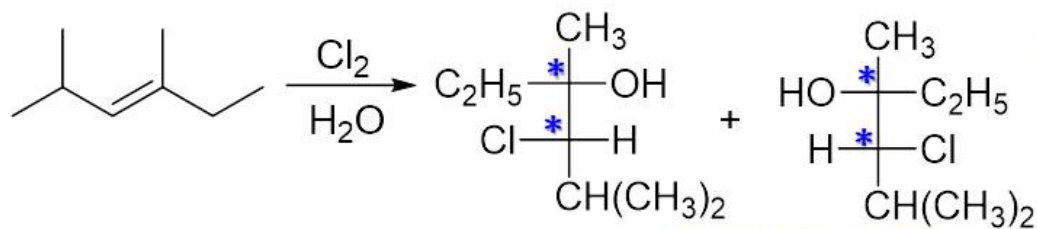
生成较稳定的C<sup>+</sup>



“万变不离其宗”——学习、掌握反应机理很重要！

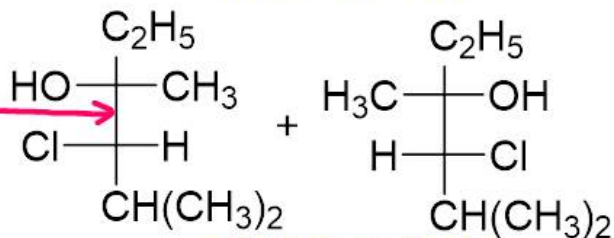


## 前期回顾和作业点评：



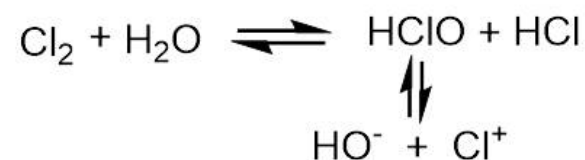
一对对映异构体

$\sigma$ 键可旋转



一对对映异构体

分析：(1) 亲电试剂是什么？



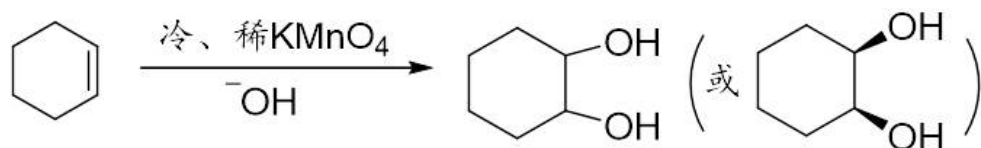
(2) 加成模式——鎗离子

(2) 有几个对映异构体？

有2个不同的手性碳原子

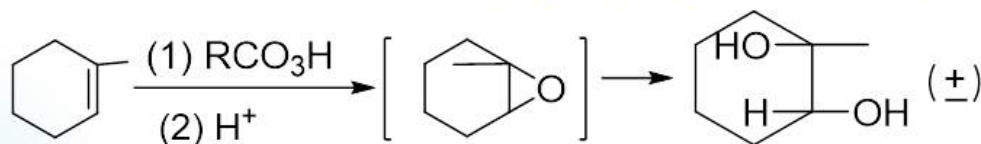
$2^2 = 4$  个对映异构体

## 前期回顾和作业点评：



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



一对对映异构体

反-1-甲基-1,2-环己二醇

标注更清楚

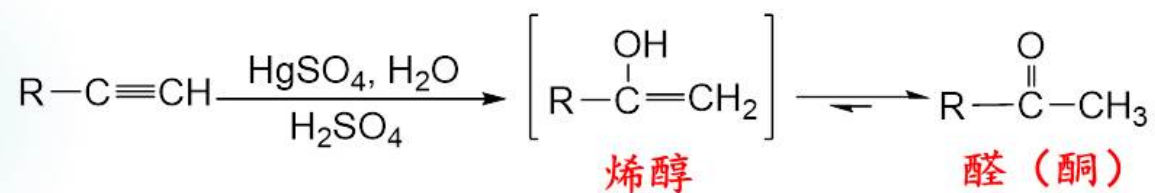
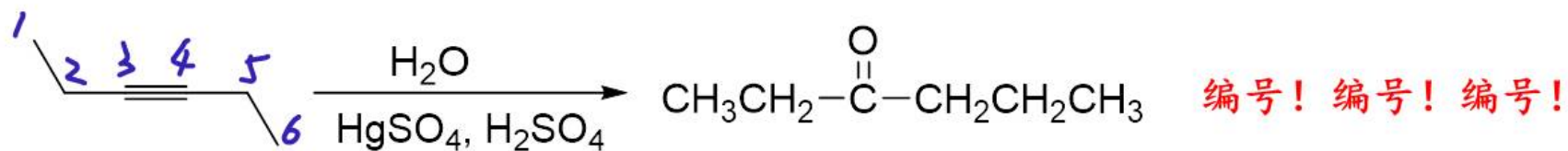


(1*S*, 2*S*)-1-甲基-1,2-环己二醇 (1*R*, 2*R*)-1-甲基-1,2-环己二醇

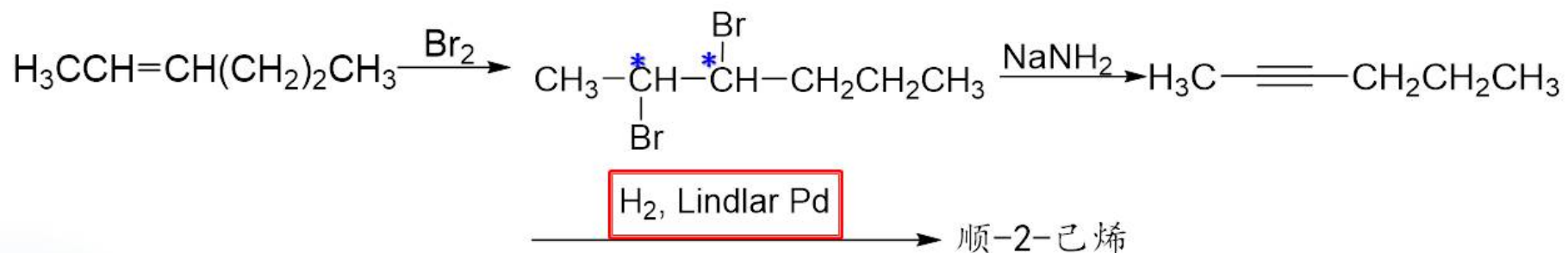
烯烃氧化可生成环氧乙烷类化合物、顺邻二醇、反邻二醇，立体化学表达

前期回顾和作业点评：

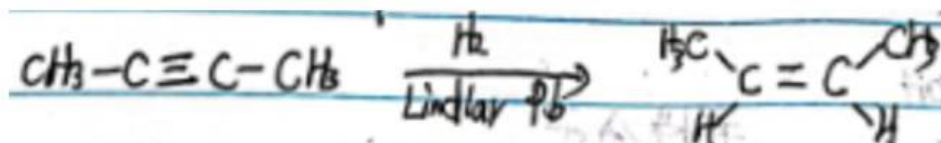
7. 完成下列炔烃的反应，有立体化学的请标注。



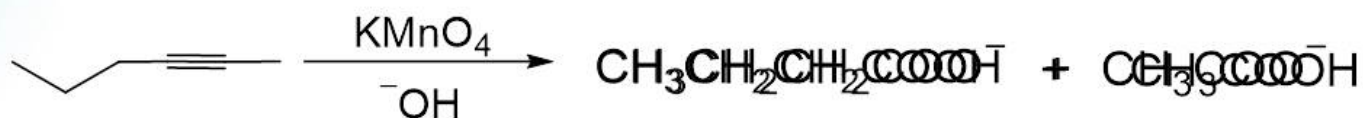
前期回顾和作业点评：



典型错误：



**Pb ≠ Pd**

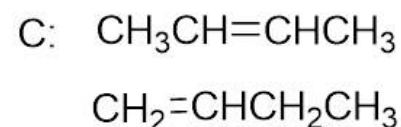
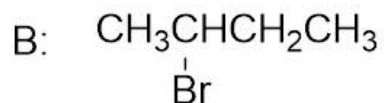


**碱性条件下反应！**



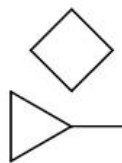
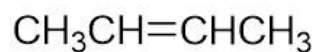
### 前期回顾和作业点评：

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！