



第四章 烯烃和炔烃



孙宏枚

苏州大学 材料与化学化工学部





4.1 烯烃和炔烃的结构

4.2 烯烃和炔烃的同分异构

4.3 烯烃和炔烃的命名

4.4 烯烃和炔烃的物理性质

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.6 烯烃和炔烃的主要来源及制法

4.7 重要的不饱和烃

本章有三个微课录像：

(1) 烯烃的亲电加成反应

(2) 马氏规则

(3) 亲电加成反应的立体化学

4. 烯烃和炔烃

4.1 烯烃和炔烃的结构

不饱和碳氢化合物是指分子中含有C=C双键或C≡C三键的碳氢化合物。主要可以分为烯烃、炔烃和芳香烃。本章主要讨论烯烃和炔烃。

4.1.1 烯烃的结构

开链单烯烃的分子通式： C_nH_{2n}

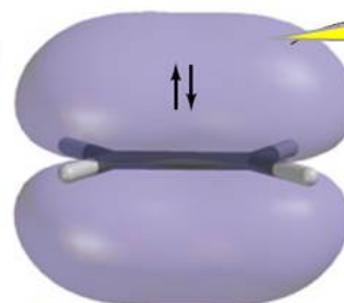
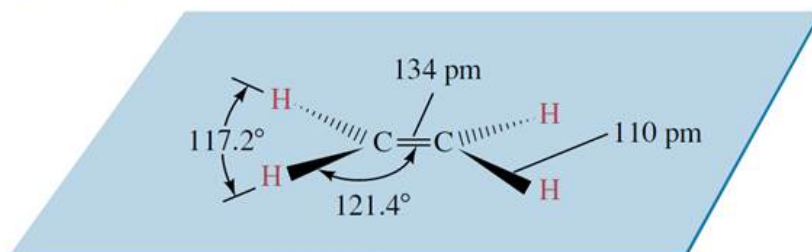
官能团：C=C双键，它不是两个C-C单键的简单叠加。

	C-C	C=C
键能	347 kJ·mol ⁻¹	611 kJ·mol ⁻¹
键长	0.154 nm	0.134 nm

4. 烯烃和炔烃

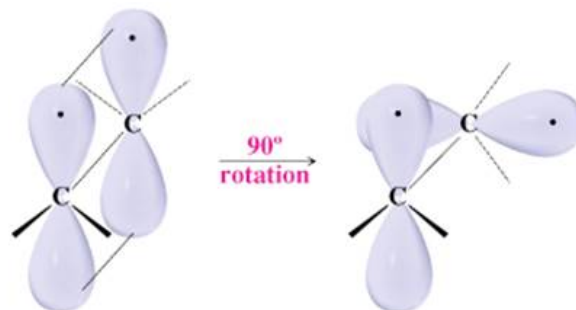
4.1 烯烃和炔烃的结构

乙烯的平面结构：



π 键：垂直与C-C单键所在平面

C=C双键的两个C及其所连接原子在一个平面上

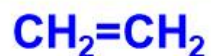
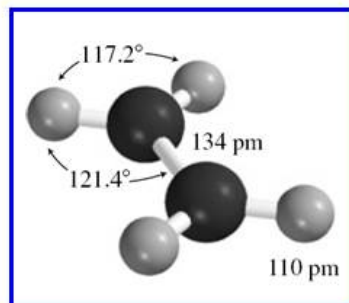


π -键不能自由旋转，也就是C=C双键不能旋转，否则就断裂了！

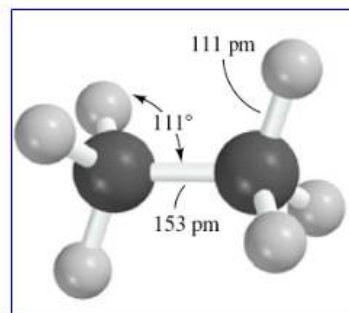
4. 烯烃和炔烃

4.1 烯烃和炔烃的结构

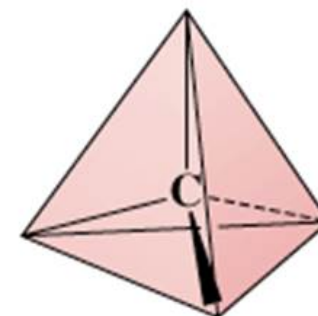
结构比较：烯烃/烷烃



sp^2 杂化C的三个 σ -键呈平面型



sp^3 杂化C的四个 σ -键呈四面体型



π 键比 σ 键弱，容易发生 π 键打开的反应。因此，烯烃既能发生烷烃的一些反应（如 $\text{sp}^3\text{C-H}$ 键的卤代/氧化），还能发生 π 键打开的反应，反应性要比烷烃的丰富得多！

4. 烯烃和炔烃

4.1 烯烃和炔烃的结构

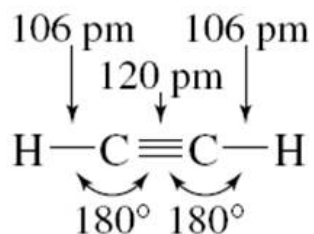
4.1.2 炔烃的结构

开链单炔烃的分子通式： C_nH_{2n-2} 官能团： $C\equiv C$ 叁键

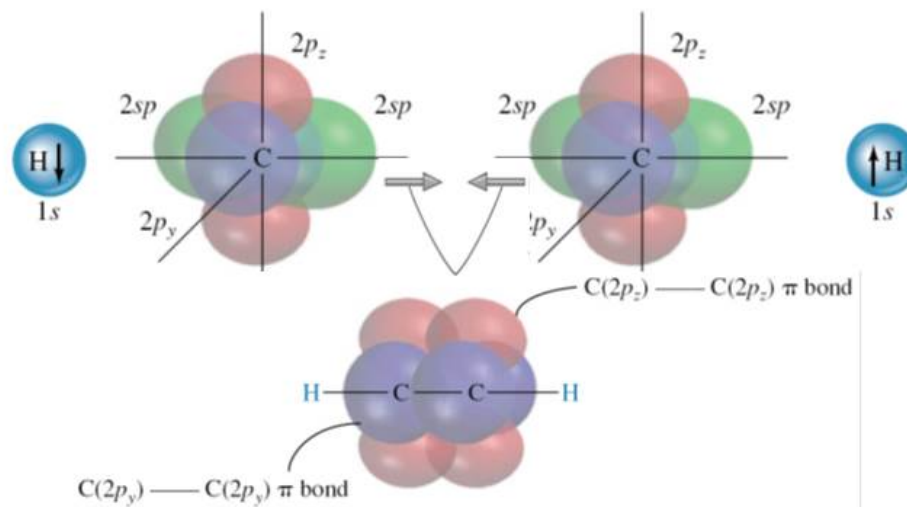
C: sp 杂化成键，一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道杂化形成2个等价的 sp 杂化轨道。

例如：乙炔的分子结构

特点：直线型



sp 杂化C的两个 σ -键呈直线型

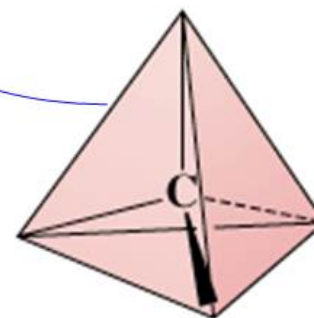
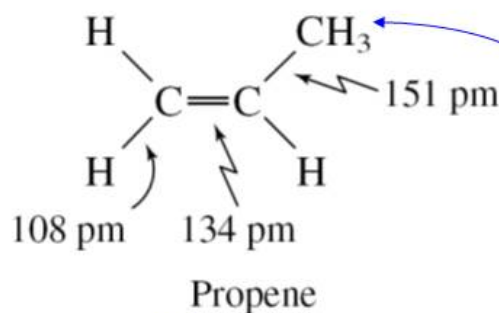
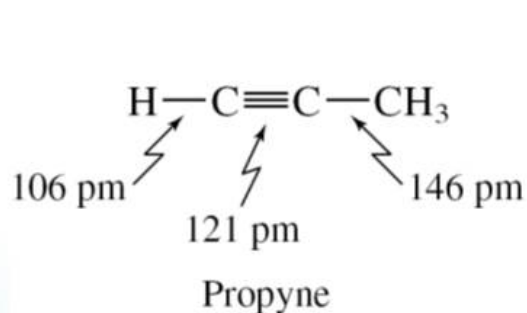


4. 烯烃和炔烃

4.1 烯烃和炔烃的结构

结构比较：炔烃/烯烃/烷烃

“C是四价的，成键具有饱和性和方向性”



“ $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ” 呈直线型

“ $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}$ ” 呈平面型

“ CH_4 ” 呈四面体型

相比较， $\text{C}\equiv\text{C}$ 键是最短的，因此要比 $\text{C}=\text{C}$ 双键和 $\text{C}-\text{C}$ 单键都强。但是，因为 π 键比 σ 键弱，因此，炔烃由于 π 的易打开也将具有比较丰富的反应活性。



4. 烯烃和炔烃

4.1 烯烃和炔烃的结构

4.1.3 π 键的特性

- ✓ π 键必须与 σ 键共存，即仅存在于双键和叁键中。
- ✓ 双键不能自由旋转。如果旋转，组成 π 键的两个p轨道不能有效重叠， π 键即被打破。
- ✓ π 键是因p轨道的侧面交盖而重叠形成，键的强度比一般 σ 键弱得多，因而 π 键不如 σ 键稳定，比较容易断裂，故带有碳碳重键的不饱和分子比饱和烃活泼。
- ✓ π 键电子云分散在平面上下两方，故原子核对 π 电子的束缚力较小， π 电子具有较大的流动性，容易受外界电场的影响发生极化，因而表现出活泼的化学反应性。

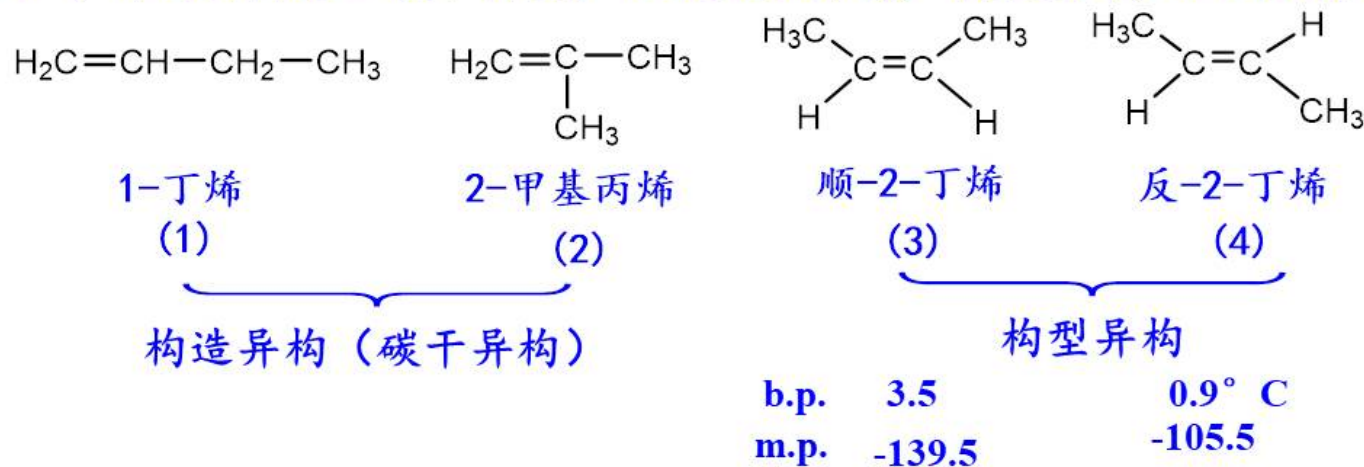
4. 烯烃和炔烃

4.2 烯烃和炔烃的同分异构

烯烃和炔烃的系列差： CH_2

烯烃和炔烃不仅存在构造异构（碳架异构和官能团位置的异构），还有构型异构。

例如：丁烯的异构体：碳干异构，双键位置异构，顺/反异构以及Z/E异构



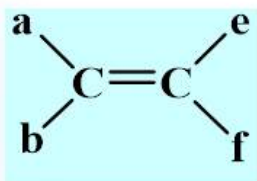
4. 烯烃和炔烃

4.2 烯烃和炔烃的同分异构

构型异构 (configuration isomerism)：分子式相同，分子的构造式也相同，但是原子或基团在空间的排布不同所形成的异构现象。

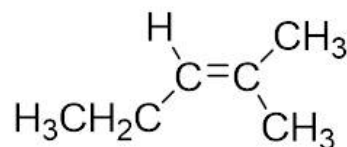
顺/反异构的成因：由 π 键的特性所决定的，即 $C=C$ 双键不能自由旋转。

顺/反异构的生成条件：双键两端碳原子上各自连有不同的原子或基团。



$a \neq b$ 且 $e \neq f$ 时 **有** 顺反异构现象。

$a = b$ 或 $e = f$ 时 **没有** 顺反异构现象。



没有 顺反异构体

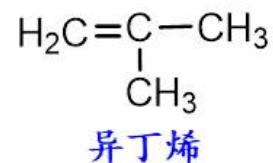
炔烃的同分异构只有碳干异构和碳碳叁键的位置异构，没有顺/反异构。

4. 烯烃和炔烃

4.3 烯烃和炔烃的命名

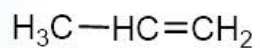
4.3.1 烯烃的命名

少数简单烯烃的习惯命名，如：

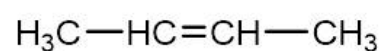


4.3.1.1 衍生物命名法 只适用于比较简单的烯烃

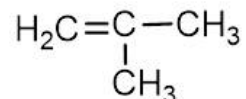
以乙烯为母体，把其它烯烃看作乙烯的烷基衍生物来命名。



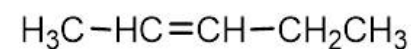
甲基乙烯



对称二甲基乙烯



不对称二甲基乙烯



对称甲基乙基乙烯

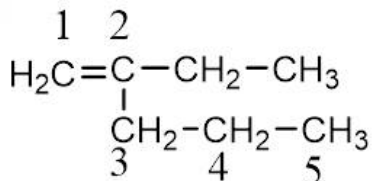
4. 烯烃和炔烃

4.3 烯烃和炔烃的命名

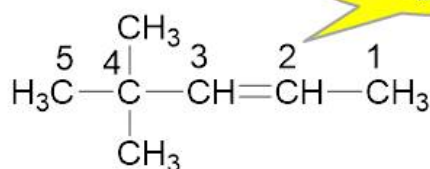
4.3.1.2 系统命名法

烯烃一般采用IUPAC系统命名法，具体命名原则参照烷烃的命名，如下所示：

- (1) 选取包含**碳碳双键在内的**最长碳链为主链，根据主链上的碳原子数目称为某烯，英文名只需将相应烷烃的词尾“ane”改为“ene”。
- (2) 编号时一般从**靠近双键的一端**开始。
- (3) 双键的位次以双键碳原子中编号较小的数字标明，写在烯烃名称之前，以短线连接。

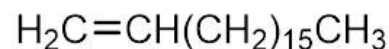


2-乙基-1-戊烯
(2-ethyl-1-pentene)



双键优先

4,4-二甲基-2-戊烯
(4,4-dimethyl-2-pentene)

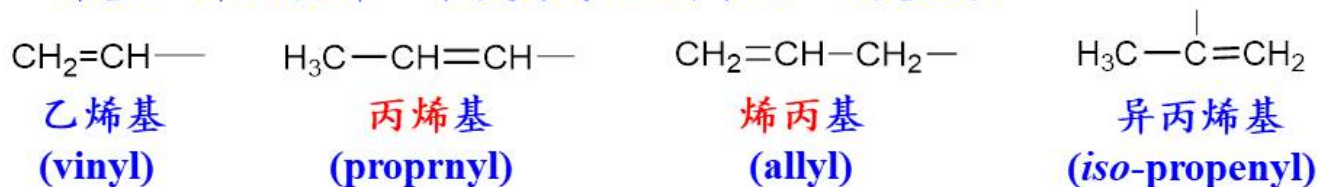


1-十八碳烯 (十八碳烯)

4. 烯烃和炔烃

4.3 烯烃和炔烃的命名

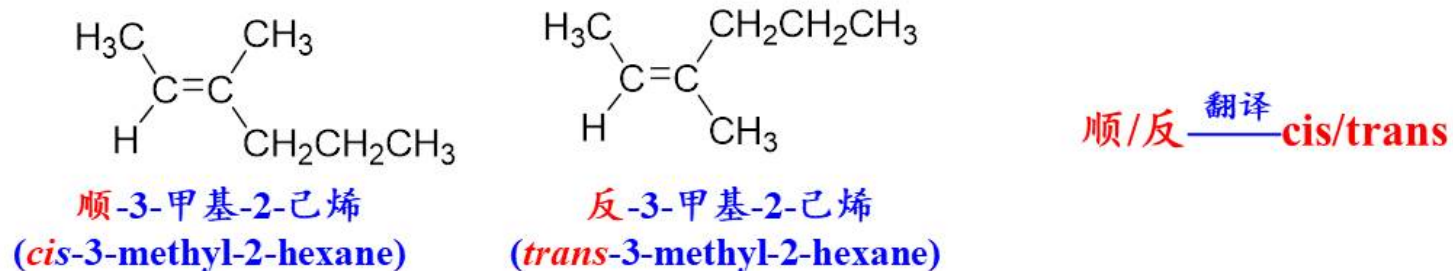
烯基：烯烃去掉一个氢原子后剩下的一价基团。



(4) 顺、反异构体的命名：存在顺反异构体的烯烃，命名时还需表明其构型。

通常有两种方法：一种是顺/反命名法，另一种是Z/E命名法。

顺/反命名法：根据烯烃分子中双键碳原子上连接的相同原子或原子团的相对位置进行命名，相同原子或原子团处于双键同一侧的，称为顺式，反之则为反式。

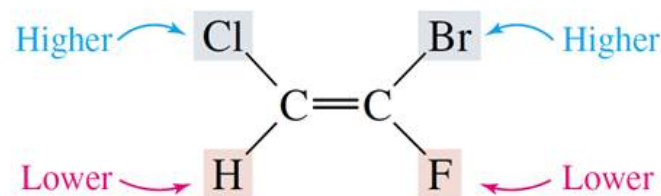


4. 烯烃和炔烃

4.3 烯烃和炔烃的命名

Z/E命名法：当双键碳原子上连有三个以上不同原子和基团时，IUPAC所采用双键立体异构体的标记法，也适用于所有顺、反异构体。主要规则如下：

- ✓ 比较双键两端碳原子所连接的原子或基团的先（higher）后（lower）次序，按“次序规则”（sequence rules）排列。
- ✓ 分别比较双键两端各自连接的两个原子或原子团，较优的原子或原子团位于双键同侧者为Z型，反之为E型。



较优原子在双键同侧

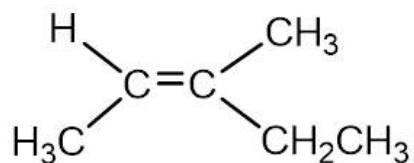
(Z)-1-溴-2-氯-1-氟-乙烯
((Z)-1-bromo-2-chloro-1-fluoroethene)

中文、英文都是 Z/E

4. 烯烃和炔烃

4.3 烯烃和炔烃的命名

*Z/E*构型标记法适用于所有顺/反异构体，且更广泛，但是这两种构型命名法没有必然的联系。例如：



反-3-甲基-2-戊烯
(*trans*-3-methyl-2-pentene)

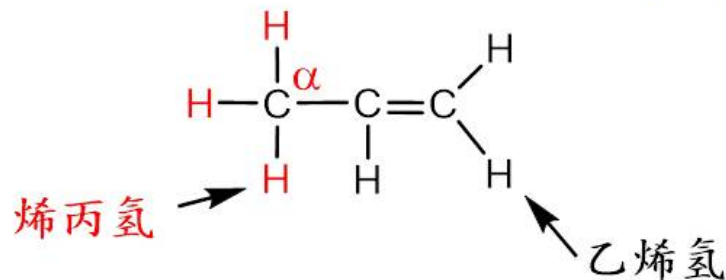
(*Z*)-3-甲基-2-戊烯
((*Z*)-3-methyl-2-pentene)

4. 烯烃和炔烃

4.3 烯烃和炔烃的命名

4.3.2 乙烯氢和烯丙氢

在烯烃中还有两种氢，一种是双键碳上的氢，称为乙烯氢（vinyl hydrogen），另一种是烯烃中 α -碳上的氢，称为烯丙氢（allyl hydrogen）。



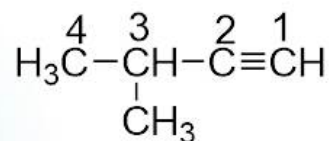
一般来说，乙烯氢很难发生反应，而烯丙氢的反应活性则比较高。

4. 烯烃和炔烃

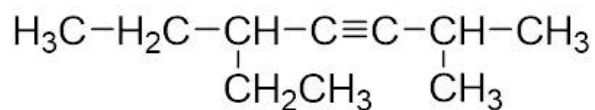
4.3 烯烃和炔烃的命名

4.3.3 炔烃的命名

炔烃一般采用IUPAC系统命名法，与烯烃相似，选择含有碳碳叁键的最长链作为主链，从**靠近叁键**一端开始编号，根据主链上的碳原子数目称为某炔，英文名只需将相应烷烃的词尾“ane”改为“yne”。



3-甲基-1-丁炔
(3-methyl-1-butyne)



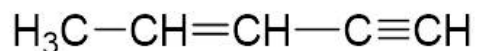
5-乙基-2-甲基-3-庚炔
(5-ethyl-2-methyl-3-heptyne)

4. 烯炔和炔烯

4.3 烯炔和炔烯的命名

烯炔: 分子中同时含有碳碳双键和碳碳叁键的不饱和烃。

根据系统命名规则, 命名时选取包含碳碳双键和叁键的最长链作为主链, 化合物名称中“炔”字放在最后, 主链碳原子数目在烯中体现出来, 编号时按“最低系列”原则, 使双键或叁键的位次最小。



3-戊烯-1-炔
(3-penten-1-yne)



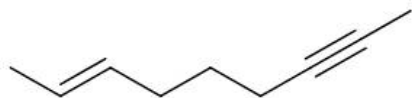
4-甲基-1-辛烯-6-炔
(4-methyl-1-octen-6-yne)

三键的表达



错!

采用不同编号方式时, 如果双键和叁键处于相同位次, 则使双键的编号最小。



反-2-壬烯-7-炔
(trans-2-nonen-7-yne)



4. 烯烃和炔烃

4.4 烯烃和炔烃的物理性质

4.4.1 烯烃的物理性质

沸点、熔点和相对密度都随着相对分子质量的增加而升高，在常温常压下，四个碳以下的烯烃是气体，含有五到十八个碳的烯烃是液体，高级烯烃为固体。相对密度都小于1，无色，不溶于水，易溶于有机溶剂。

特点：

- (1) 直链烯烃的沸点比支链烯烃的高；
- (2) 双键在碳链中间烯烃（中间烯烃）的沸点和熔点也都比1-烯烃（端烯烃）的高；
- (3) 顺式异构体的沸点一般比反式异构体的略高。但顺式异构体的熔点通常比反式异构体略低。

4. 烯烃和炔烃

4.4 烯烃和炔烃的物理性质

4.4.2 炔烃的物理性质

炔烃的物理性质与烷烃、烯烃基本相似。

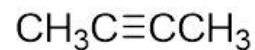
简单炔烃的熔点、沸点和密度一般比相同碳原子数的烷烃和烯烃高一些。

末端炔烃（端炔）的沸点比三键在中间的同分异构体（非端炔）低。



bp. : 8.1°C

末端炔烃



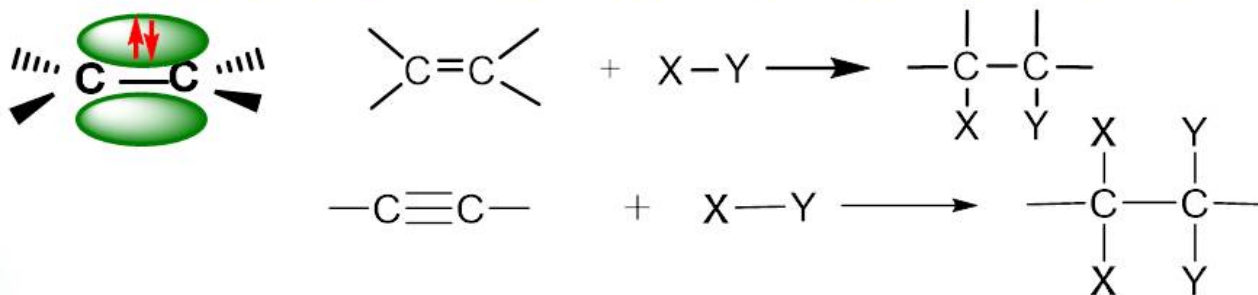
27.0 °C

中间炔烃

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

烯烃的官能团是**碳碳双键**，炔烃的官能团是**碳碳叁键**。最典型的反应是双键和三键中的 **π 键打开**，形成更强的两个 **σ 键**，生成加成产物，这样的反应叫**加成反应**。



此外，**烯烃的双键邻位 α -氢**也易发生反应，**炔烃的炔氢**也有特殊的反应。



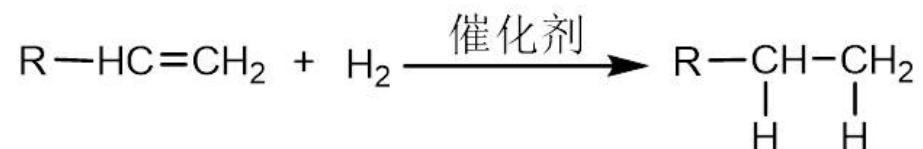
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.1 催化氢化

4.5.1.1 烯烃的催化氢化

烯烃与氢气混合，在常温常压下不发生反应，高温时反应也很慢。但在适当的催化剂的作用下，烯烃与氢加成生成相应的烷烃，所以也称为**催化氢化**，或**催化加氢 (catalytic hydrogenation)**，也是还原反应的一种形式。

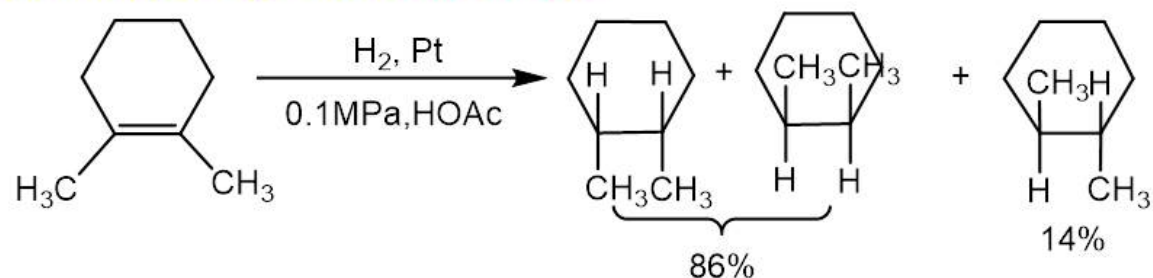


常用的催化剂为铂(Pt)、钯(Pd)、镍(Ni)等金属，工业上常用的催化剂有**雷尼镍 (Raney Ni)** 和5%或10%钯碳。

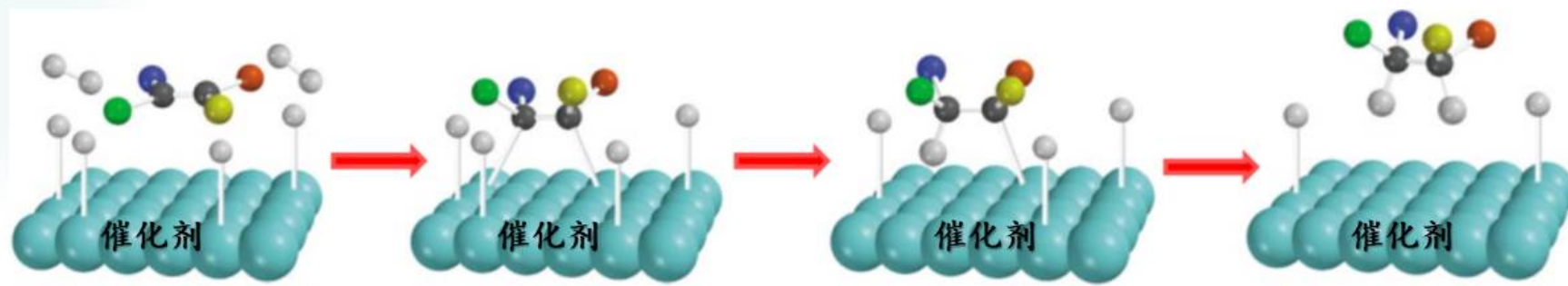
4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

催化加氢的加成方式多数是顺式加成。

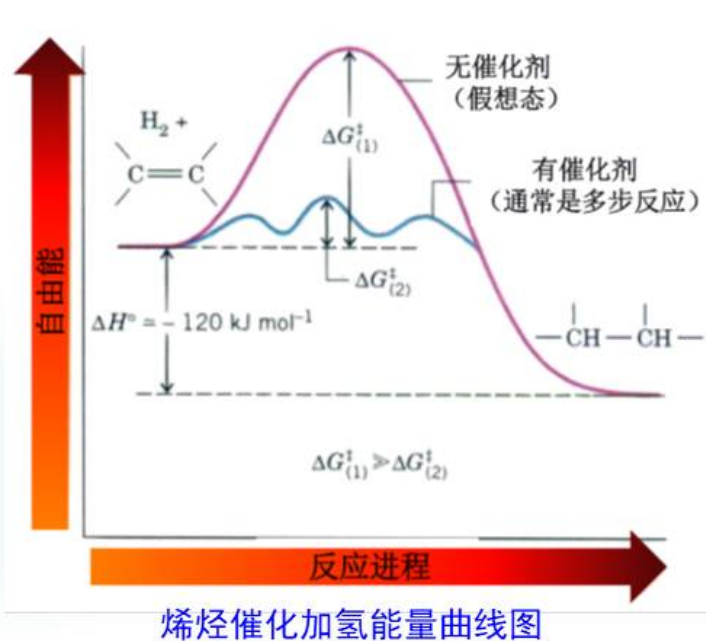


公认的催化氢化历程如下：



4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质



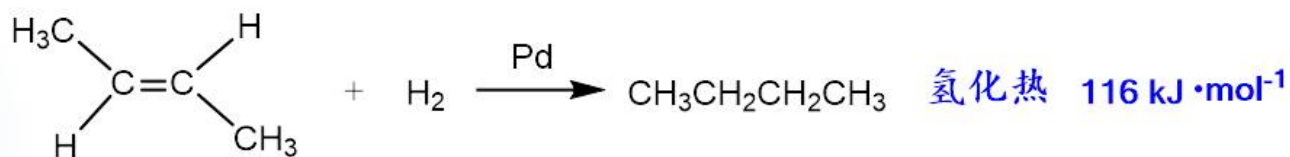
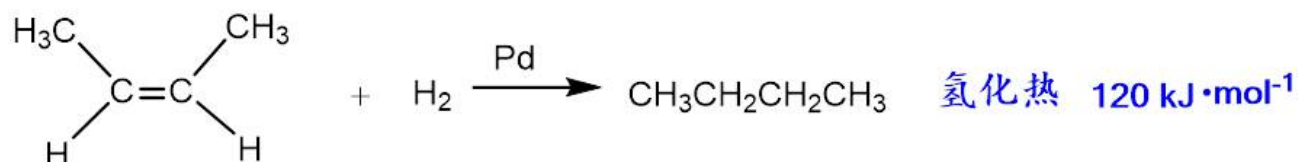
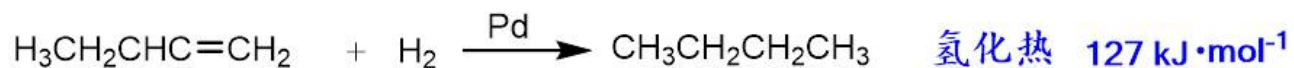
从能量上分析，催化剂的作用在于降低了反应的活化能，大大加速了反应的进行。

1 mol 烯烃打开一个 π 键加氢饱和时，大约放热 $120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右，此为氢化热 (ΔH°)。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

利用氢化热的不同，可以比较不同烯烃的相对稳定性。



氢化热越高则原烯烃的内能越大，稳定性也越差。

相对稳定性次序为： $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 > \text{R}_2\text{C}=\text{CHR} > \text{RCH}=\text{CHR} > \text{RCH}=\text{CH}_2$

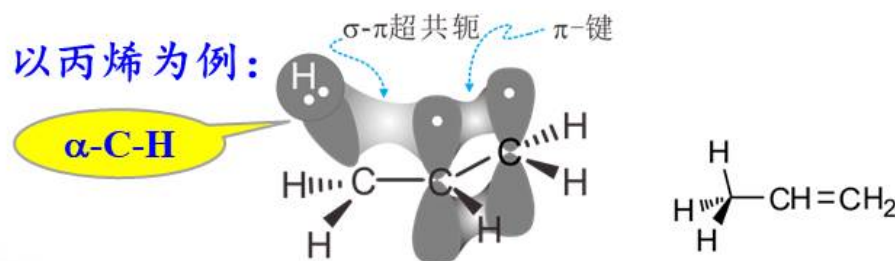
反-2-丁烯 > 顺-2-丁烯 > 1-丁烯。

4. 烯烃和炔烃

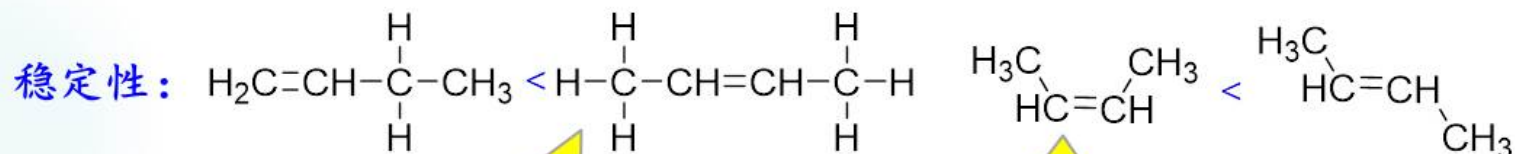
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

σ - π 共轭效应： π 轨道与 α -C-H键的 σ 轨道之间的相互作用。

以丙烯为例：



这种作用使原来基本定域于两个双键原子周围的 π 电子云和 α -C-H键的 σ 电子云发生离域，使体系电荷分散，降低了分子的能量，增加了分子的稳定性。



原因：

参与 σ - π 共轭效应
 α -C-H键多

两个甲基在双键同
侧，空间位阻较大

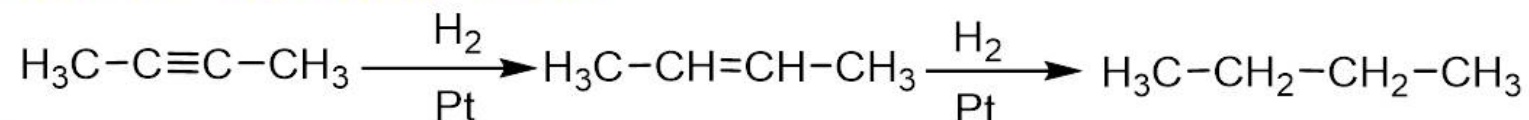
C-H单键可以自由旋转，
造成一定的空间位阻

4. 烯烃和炔烃

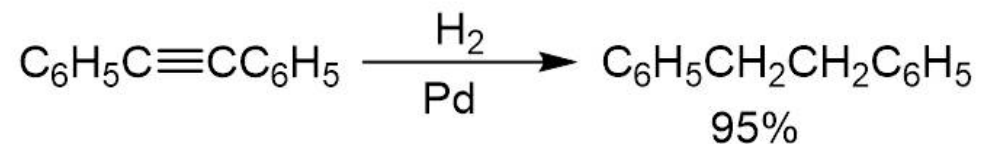
4.5 烯烃和炔烃的化学性质

4.5.1.2 炔烃的还原反应

由于碳碳叁键含有两个 π 键，因此既可以与一分子氢加成得烯烃，也可以与两分子氢加成生成相应的烷烃。



因为炔烃在催化剂表面吸附作用较快，它的吸附阻止了烯烃在催化剂表面的吸附，而催化氢化主要是靠催化剂表面的吸附作用，所以炔烃更容易进行催化氢化，即炔烃比烯烃具有更高的反应活性。

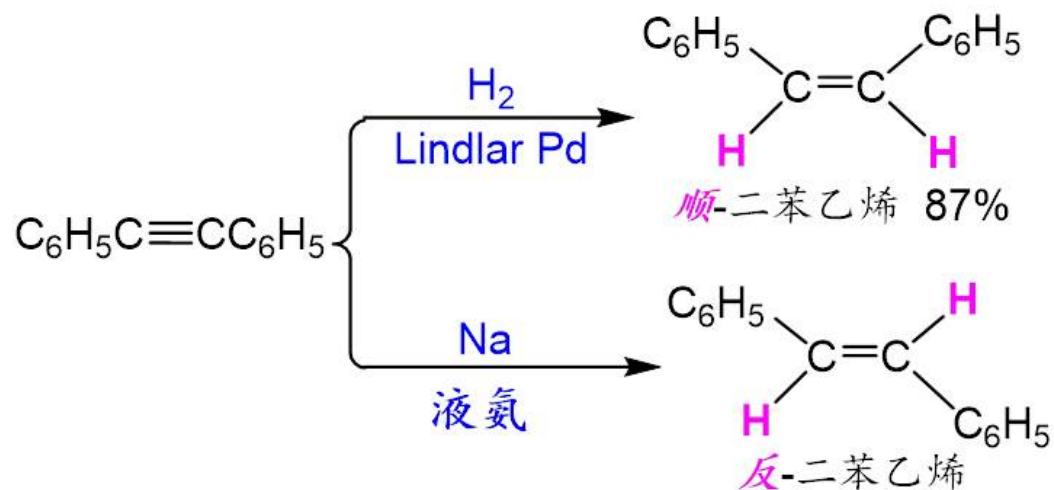


因此，如用强的催化剂，则炔烃氢化直接得到烷烃，而难于停留在烯烃阶段。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

如何选择性地让反应停留在生成烯烃？



林德拉催化剂(Lindlar Pd)是部分毒化的钯催化剂，活性比未毒化的钯催化剂低。

4. 烯烃和炔烃

4.5 烯烃和炔烃的化学性质

小结——烯烃和炔烃的催化氢化

(1) 相对反应活性：炔烃 > 烯烃

(2) 炔烃催化氢化的选择性控制：

