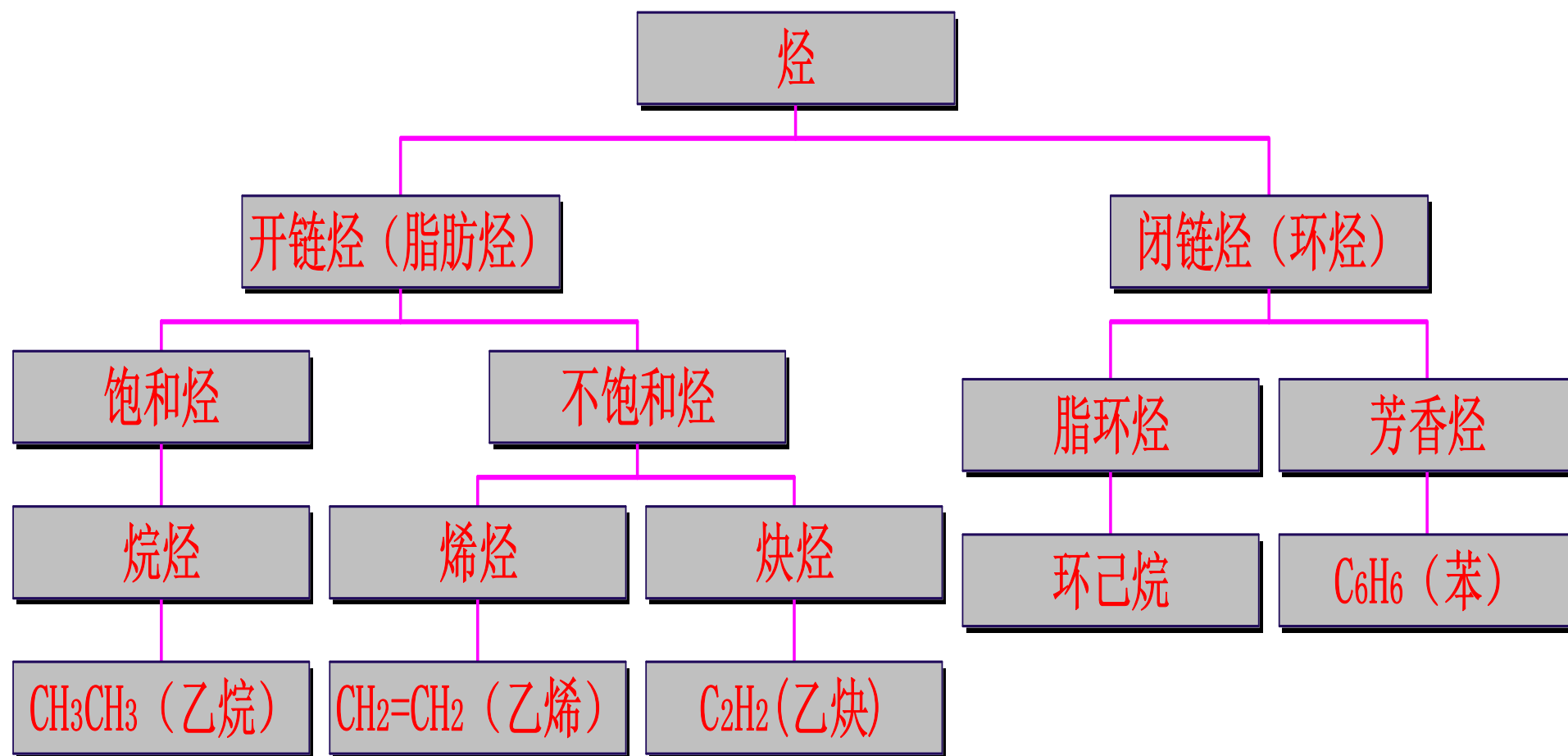
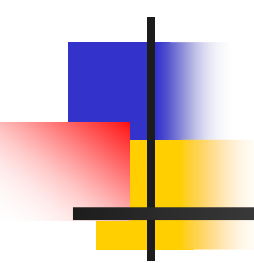


烃的分类



第三章 烯烃



烯烃是我们接触到的第一类有官能团的烃类有机物，从这时开始，命名开始有其独特的地方，有机物也开始有其独特的化学性质。

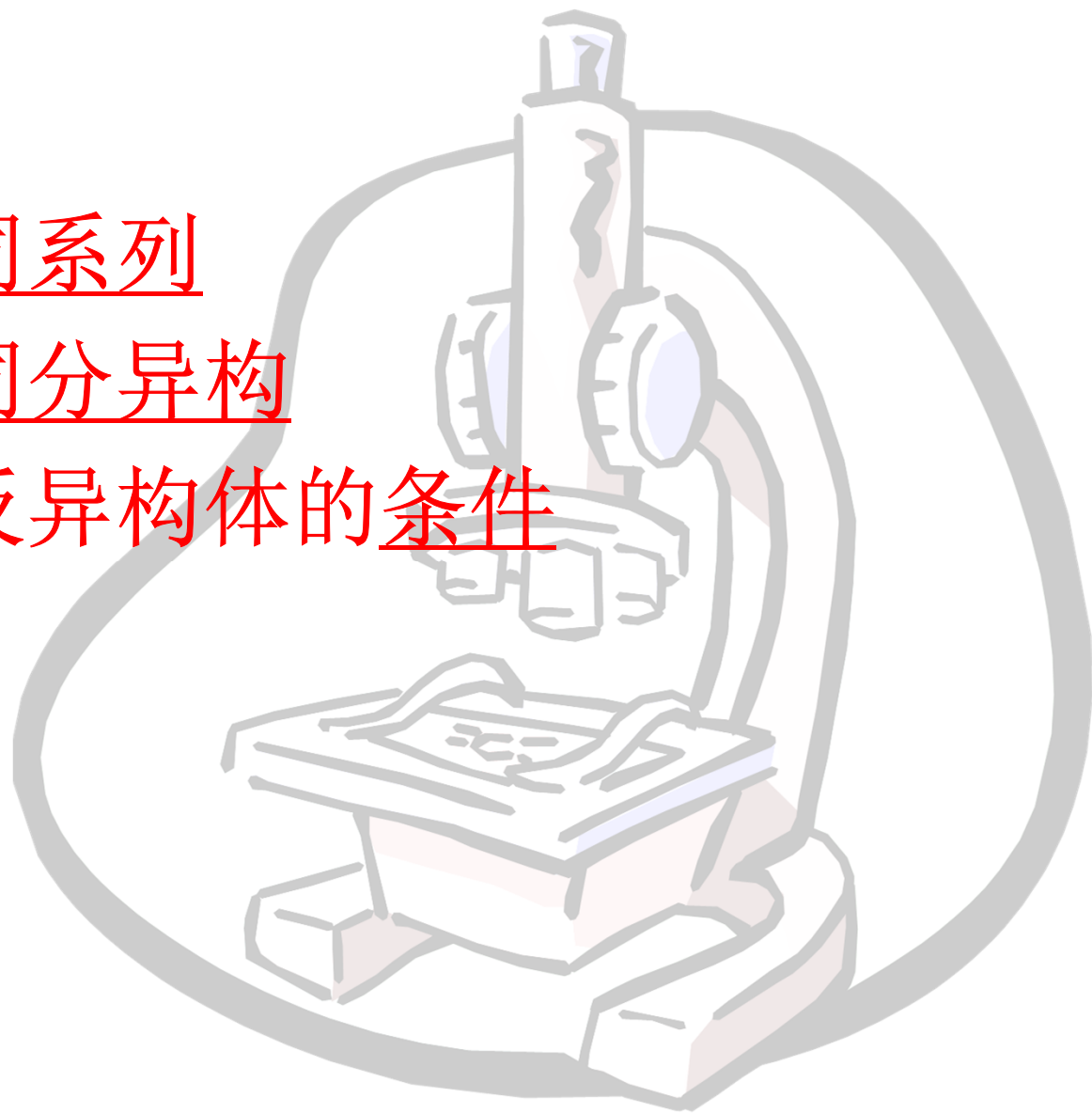
§ 3-1 烯烃的结构

- 一、烯烃的定义
- 二、双键的结构
 - 1. 乙烯的结构和C的 sp^2 杂化
 - 2. 共价键的分类和比较
 - (σ 键与 π 键的比较)



§ 3-2 烯烃的同分异构

- 一、通式和同系列
- 二、烯烃的同分异构
- 三、产生顺反异构体的条件



§ 3-3 烯烃的命名

- 一、衍生物命名法
- 二、系统命名法
- 三、烯烃顺反异构体的命名
 - 1. 顺反命名法
 - 2. Z/E 命名法



§ 3-4 烯烃的制法

- 一、工业制法
 - 石油裂解
- 二、实验室制法
 - 1. 醇脱水
 - 2. 卤代烷脱卤化氢





§ 3-5 烯烃的物理性质

- **C4**以下烯烃为气体，**C5~C18**为液体，**C19**以上为固体。
- 其沸点随分子量增加而升高，仅比相应烷烃的沸点稍高。
- 烯烃难溶于水，易溶于有机溶剂。
- 相对密度小于**1**。
- 部分烯烃的物理性质常数见书

§ 3-5 烯烃的化学性质

■ 一、加成反应

- (一)、催化加氢
- (二)、亲电加成反应

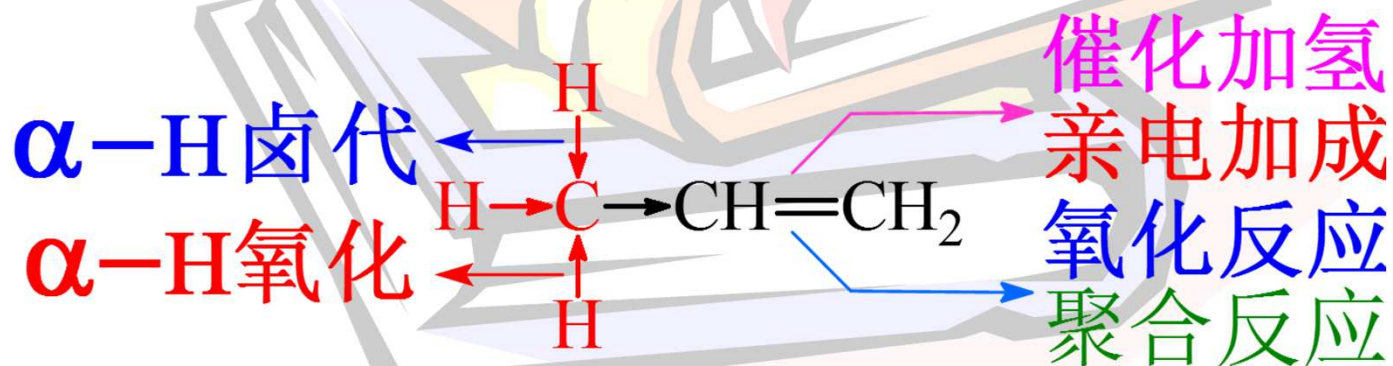
■ 二、氧化反应

- 1. 催化氧化
- 2. 高锰酸钾氧化
- 3. **O₃**氧化

■ 三、α-H反应

- 1. α-H的取代反应
- 2. α-H的氧化反应

■ 四、聚合反应



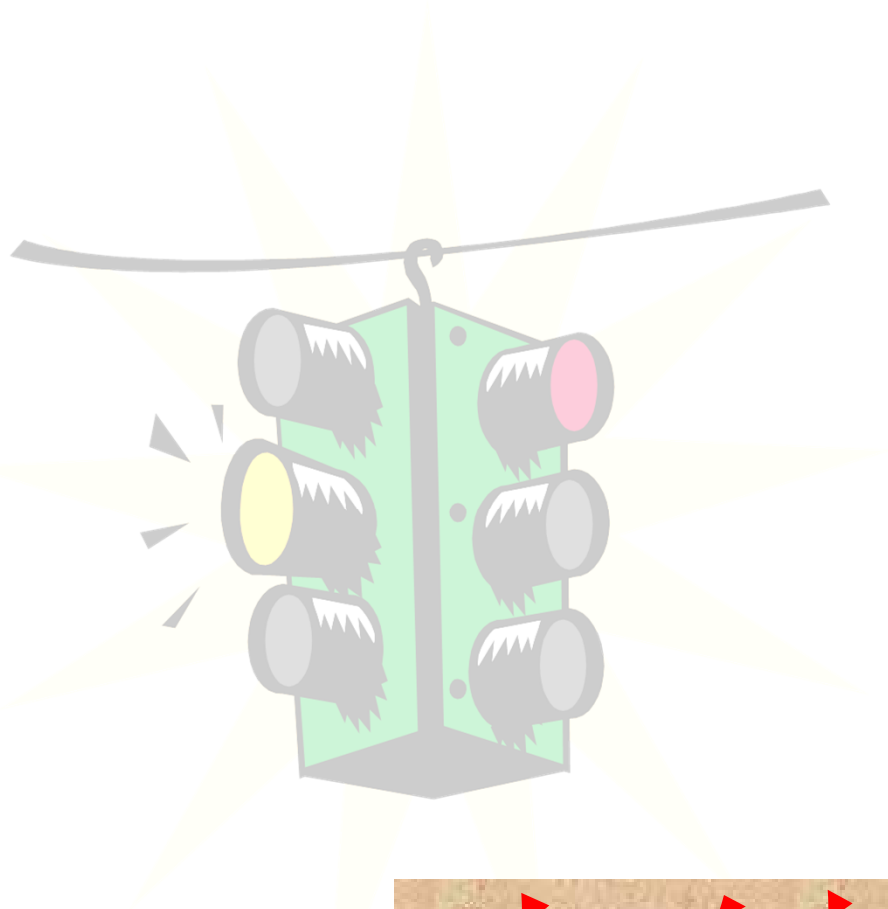
§ 3-5 重要的烯烃

■ “三烯”

■ 乙烯

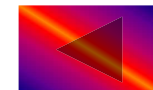
■ 丙烯

■ **1-丁烯**



小结

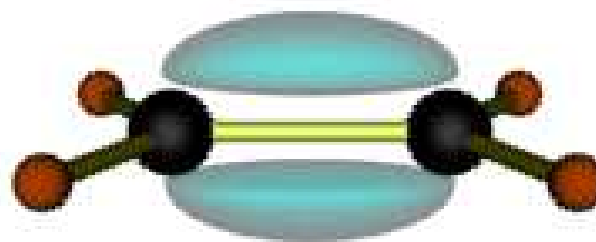
一、烯烃的定义



- 分子中含有碳碳 (**C=C**) 双键的烃, 称为烯烃。
- “**C=C**”是烯烃的官能团, 书写结构时必须写出。
- 如丙烯结构:
- **CH₃CH=CH₂** ✓
- **CH₃CHCH₂** ×

二、双键的结构

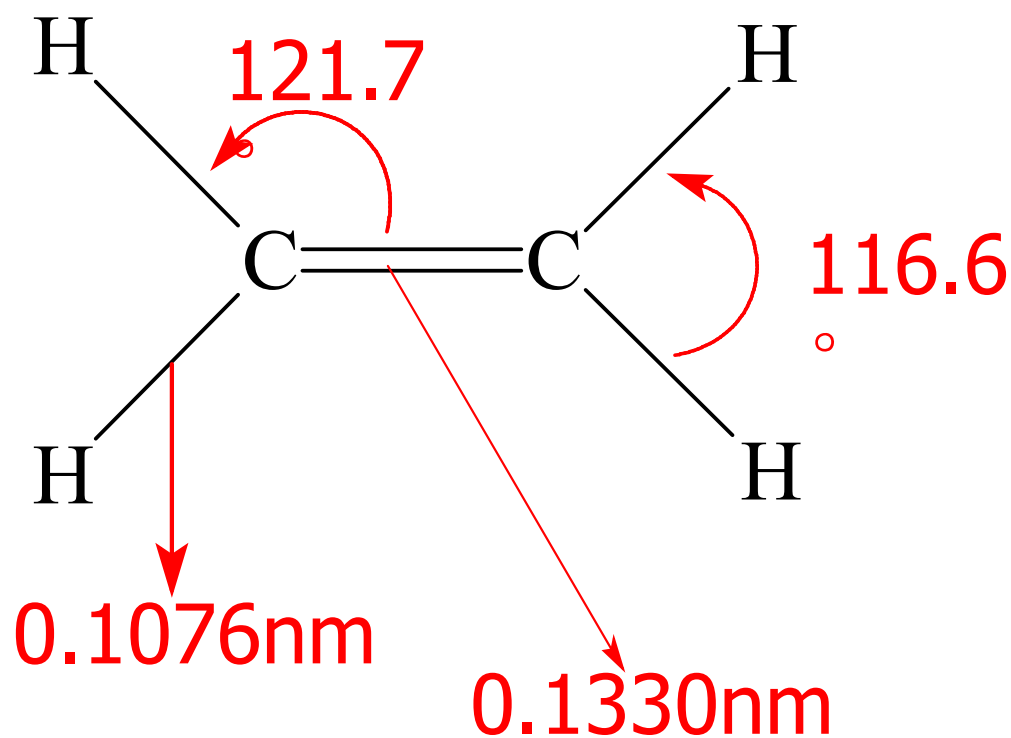
- 在烯烃中，不与双键直接相连的碳原子采用 **sp³** 杂化方式。烯烃与烷烃的区别仅在于与双键直接相连的碳原子采用的是 **sp²** 杂化方式。



乙烯结构示意图

1. 乙烯的结构

- 乙烯分子中的 “ **C=C** ”不是两个完全相同的 σ 键，现代物理方法测定表明，乙烯分子中，双键的**C-H**、**C-C**键比烷烃中相应的**C-H**、**C-C** σ 键的键长要短。

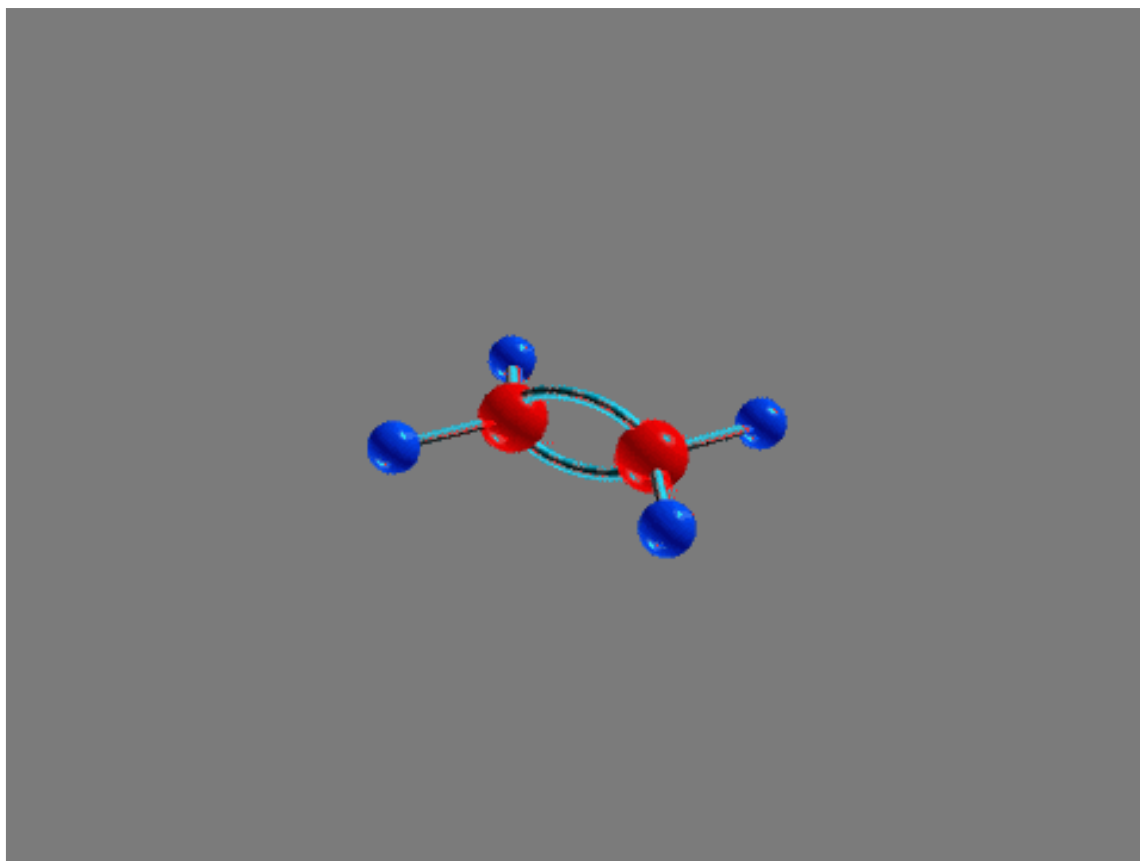
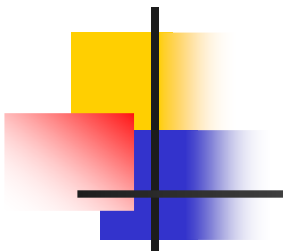




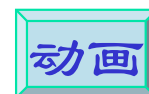
a. 乙烷与乙烯的比较

	C — C 键长	C — H 键长
乙烷	0.154nm	0.110nm
乙烯	0.133nm	0.1076nm

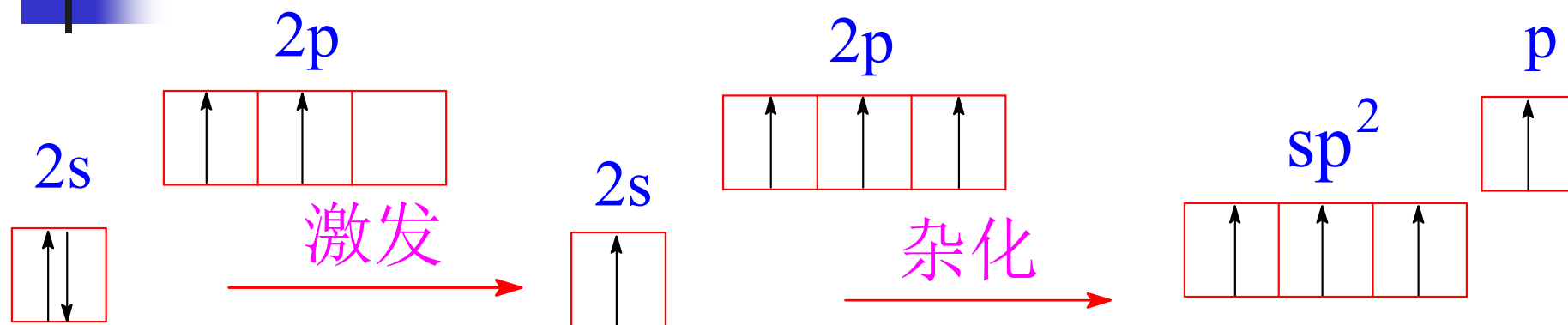
- 键长短，键能高，键越稳定。但为什么烯烃反而比烷烃的性质更活泼呢？



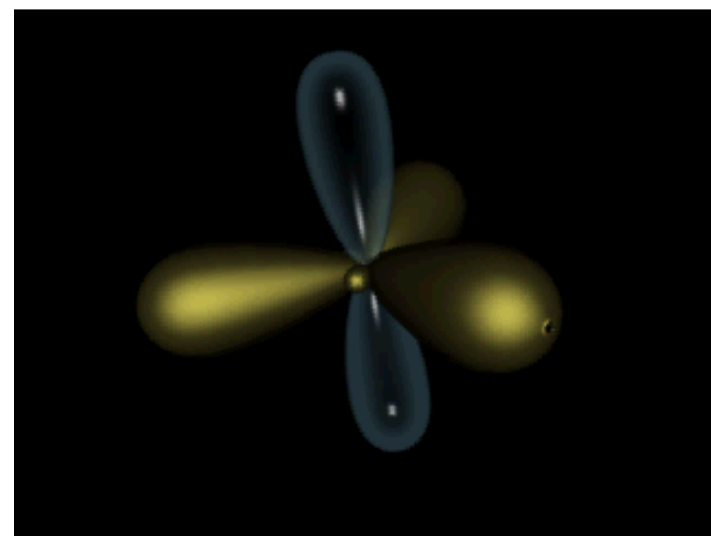
乙烯的结构



b. C 的 sp^2 杂化

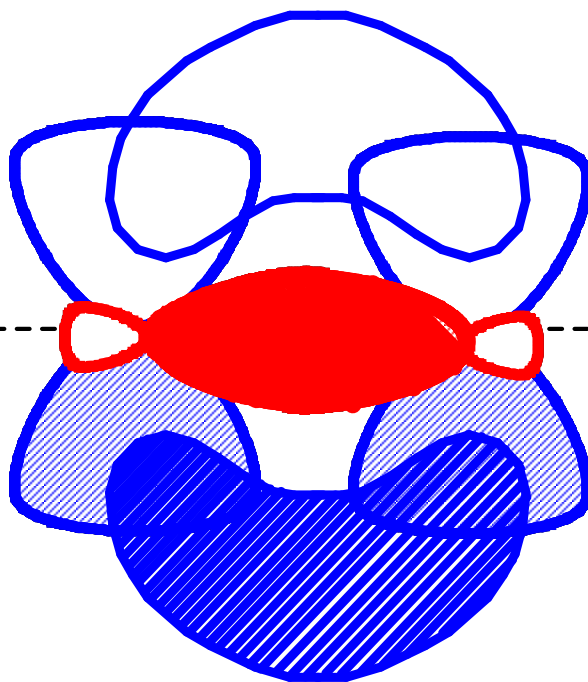


- 乙烯中的 C 在杂化时，有一个 **P 轨道未参与杂化**，只是 C 的 $2s$ 与两个 $2p$ 轨道发生杂化，形成三个相同的 sp^2 杂化轨道，三个 sp^2 杂化轨道分别指向平面三角形的三个顶点。**未杂化 p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道所在平面**。杂化轨道间夹角为 **120°** 。



sp^2 杂化轨道示意图

π 键 形成图示



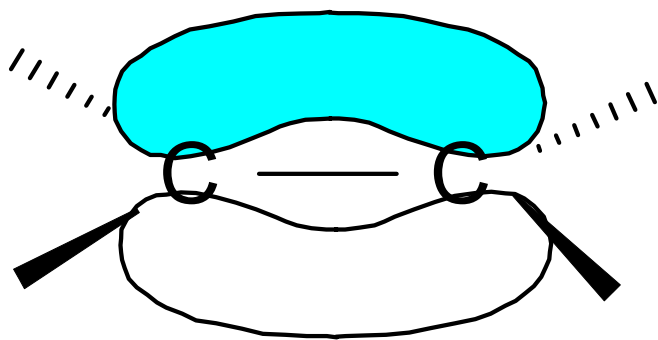


π 键的形成

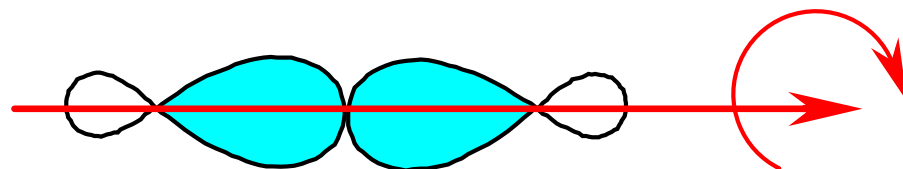
- 两个碳原子在形成双键时，两个 sp^2 杂化轨道形成一个（ $\text{sp}^2 - \text{sp}^2$ ） σ 键。
- 其余 sp^2 杂化轨道则与H原子成键。
- 每个碳原子上各剩有一个垂直 sp^2 杂化轨道面的未使用的p轨道，这两个p轨道从侧面重叠（好象两人“肩并肩”），这样就形成一种新的化学键，我们称之为 π 键。

π 键的特点

- ▶ π 键只有对称面没有对称轴。所以，双键碳原子之间不能以两碳核间连线为轴自由旋转。



π 键

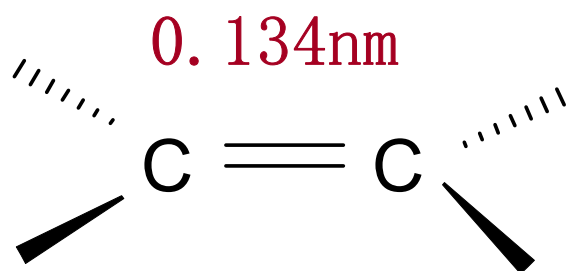


σ 键可绕键轴自由旋转

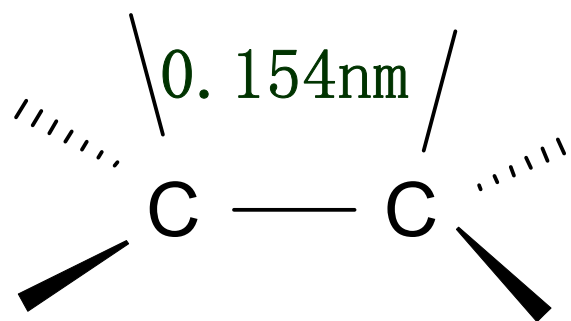
σ 键

π 键的特点

- 由两个p轨道侧面重叠而成的 π 键，重叠程度比 σ 键小的多。所以 π 键不如 σ 键稳定，比较容易破裂。双键键长比碳碳单键的键长短。



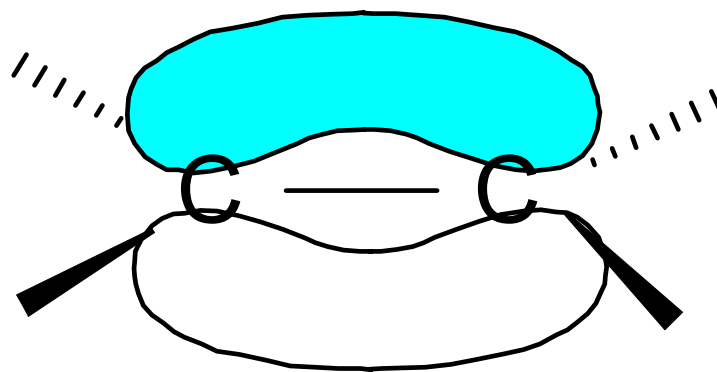
键能为：
610.9-347.3
=263.6KJ/mol



键能为：
347.3 KJ/mol

π 键的特点

- ▶ π 键电子云比较分散，有较大的流动性，容易极化变形，化学反应性较强。





π 键的特点

- 同 sp^3 杂化轨道相似的是， sp^2 杂化轨道也是一头大，一头小，利于成键。
- p 轨道虽然有两叶，但却只有一个电子在其中运动，形成的 π 键虽然是上下两块，却只是一个共价键。
- 由于 σ 键的形成，使得 p 轨道不能再以“头碰头”形式重叠形成 σ 键，而只能采取“肩并肩”的形式重叠成 π 键。 π 键电子云对称地分布在键平面的上方和下方。

π 键的特点

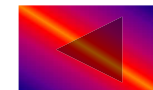
- 一个 π 键由于分成了两块，相对 σ 键来说结构较为松散，易流动。重叠小，结合力也较弱。离核远，受到核的引力也小，容易受到其它基团的影响而极化，较容易发生化学反应（这就是为什么双键较单键短，却更活泼的原因）。
- π 键是侧面重叠而成，原子在旋转时， π 键会被破坏，双键中有一个 σ 键和 π 键，因 π 键不能旋转，所以双键不能够自由转动（烯烃中顺反异构体的成因）。



2. σ 键和 π 键比较 (1)

	σ 键	π 键
存在方式	可单独存在于任何共价键中	不能单独存在，只能与 σ 键共存
形成方式	成键电子云“头碰头”重叠 重叠程度大	成键电子云“肩并肩”重叠 重叠程度小

σ 键和 π 键比较 (2)



	σ 键	π 键
性质	<ul style="list-style-type: none">①键能大，较稳定②电子云受核约束大，电子云不易极化③成键两原子可绕键轴自由旋转④两个原子间只能有一个σ键	<ul style="list-style-type: none">①键能小，较不稳定②电子云受核约束小，电子云易极化③成键两原子不能自由旋转④两个原子间可以有一个或两个π键



一、烯烃的通式和同系列

- 烯烃与烷烃相比，只是在双键的两个碳上各少了一个H原子，而烷烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ，
- 烯烃的通式为： C_nH_{2n}
- 凡是符合该通式，且性质相似（区别烷烃）的化合物组成烯烃的同系列，其系差为 CH_2 。
- 如：乙烯、丙烯、丁烯
- 丁烯和丁二烯不是同分异构体。

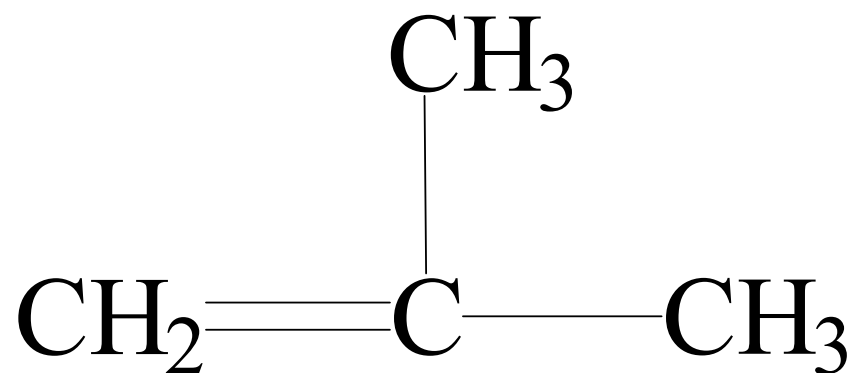
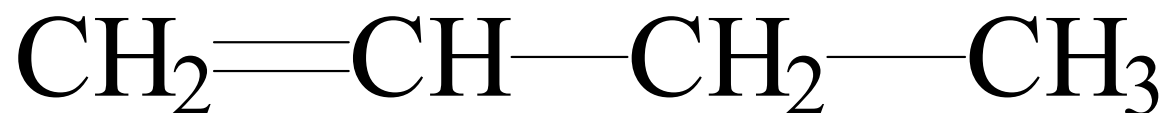


二、烯烃的同分异构

- $C > 4$ 的烯烃开始出现异构体，由于烯烃含有不能自由旋转的“ **$C=C$** ”官能团，所以烯烃的同分异构现象比烷烃更为复杂，异构体数目也较烷烃多。
- 如丁烷有 2 个异构体，丁烯则有 4 个。
- 烯烃的同分异构种类主要有以下三种：
 - 1. 碳链异构
 - 2. 官能团位置异构
 - 3. 顺反异构

1.碳链异构

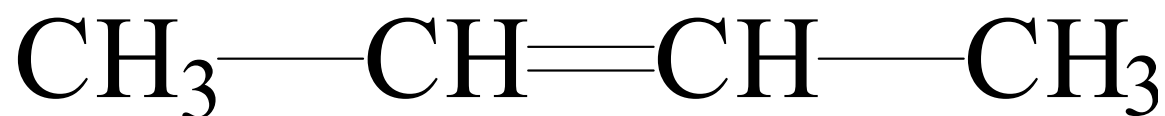
- 由碳链连接次序的方式不同引起的异构现象。如：
1-丁烯和**2-甲基丙烯**





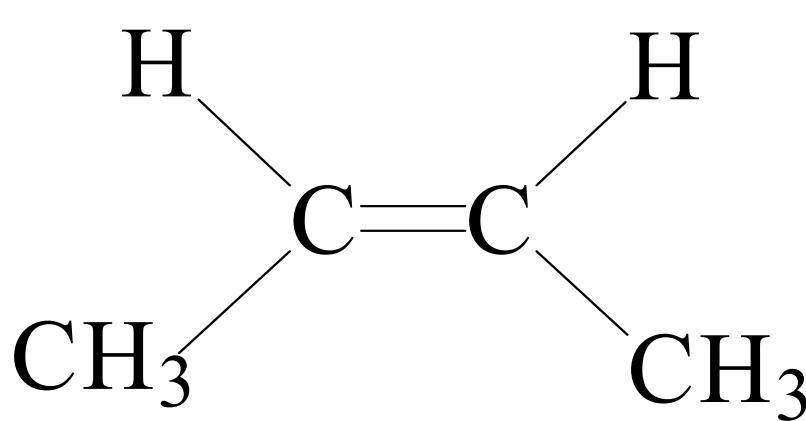
2. 位置异构

- 由烯烃官能团“双键”在碳链上位置的不同而引起的异构现象。如：
- **1-丁烯** 和 **2-丁烯**

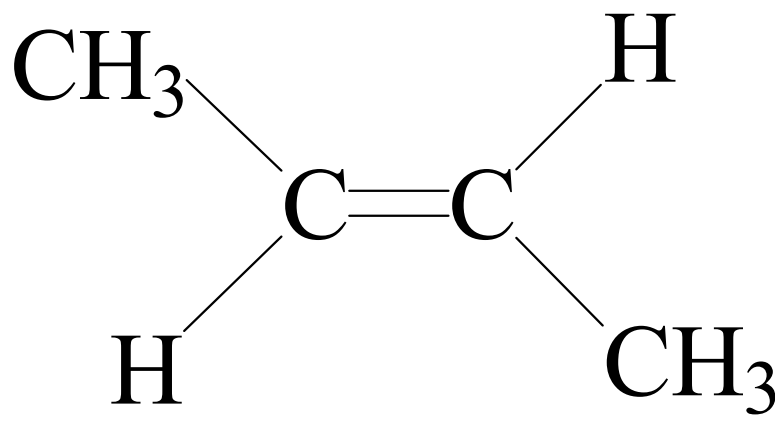


3. 顺反异构

- 由于双键不能旋转，导致分子中原子或原子团在空间排布不同引起的同分异构现象。如：在**2-丁烯**中存在以下两种异构体。



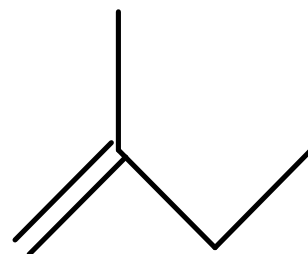
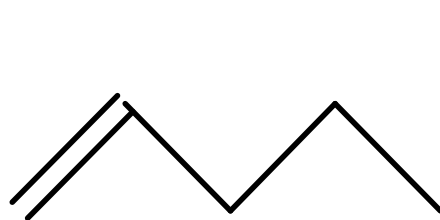
b.p. = 3.5 °C



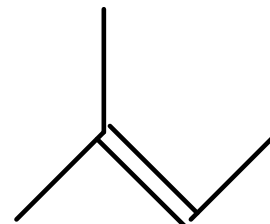
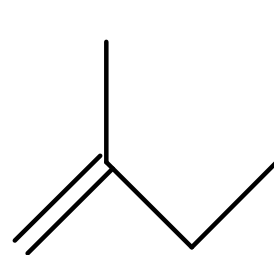
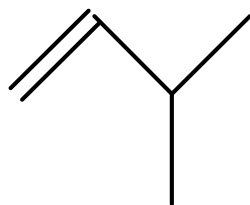
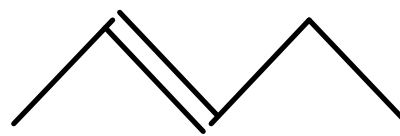
b.p. = 0.9 °C

练习：C₅H₁₀的同分异构体

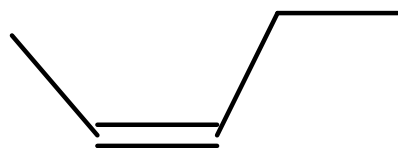
■ 碳链异构



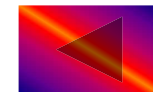
位置异构



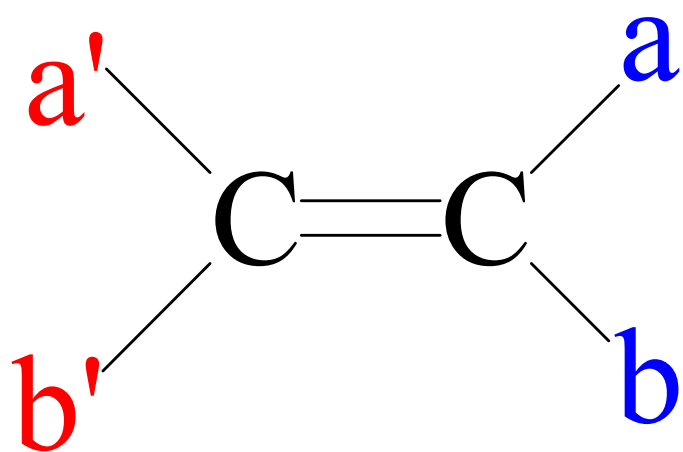
顺反异构



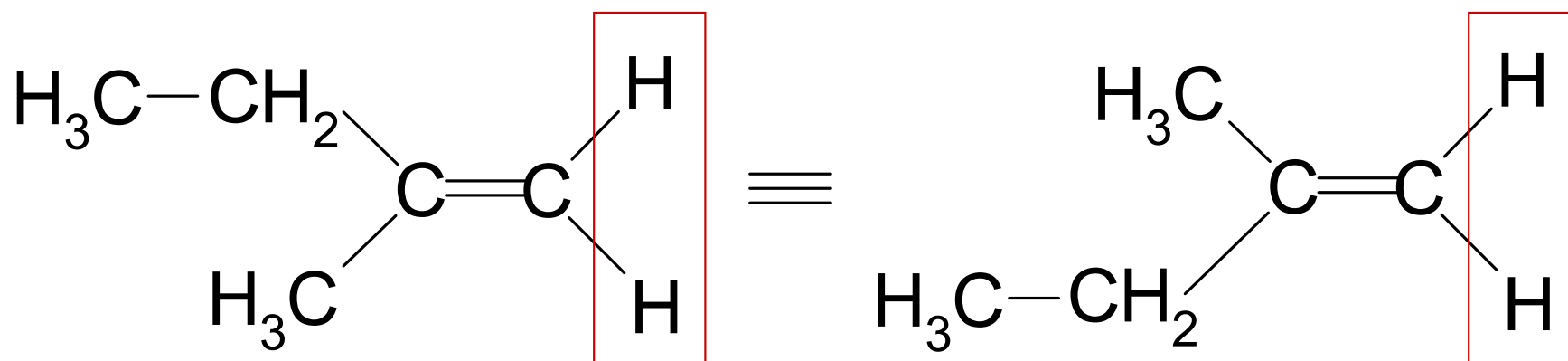
三、产生顺反异构体的条件



- 从上面例子中可以发现并不是所有的烯烃都有顺反异构体，只有符合一定条件的烯烃才会产生顺反异构体。

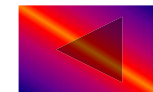


双键两端的同一个碳原子上不能连有相同基团，只有这样才会产生顺反异构体。即 $a' \neq b'$, $a \neq b$ ，但 $a = a'$, $b = b'$ 是可以的。

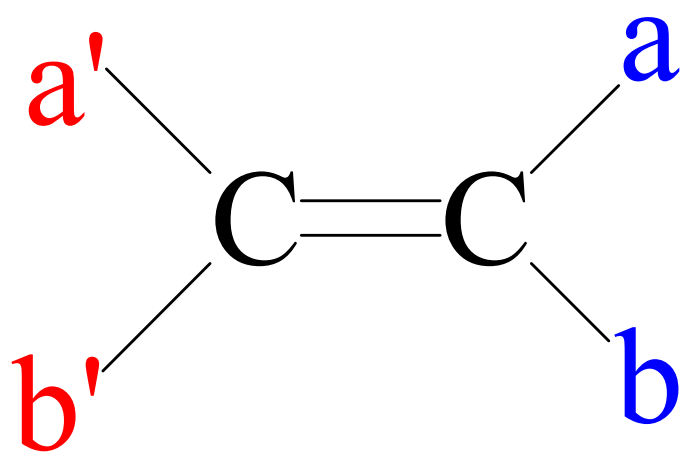


如果有一个双键碳上连有两个相同的基团，则无顺反异构体

三、产生顺反异构体的条件



- 从上面例子中可以发现并不是所有的烯烃都有顺反异构体，只有符合一定条件的烯烃才会产生顺反异构体。



双键两端的同一个碳原子上不能连有相同基团，只有这样才会产生顺反异构体。即 $a' \neq b'$, $a \neq b$ ，但 $a = a'$, $b = b'$ 是可以的。

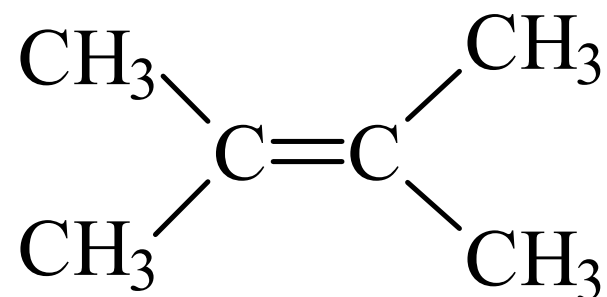
一、衍生物命名法 (1)

- 烯烃采用这种方法是以**乙烯为母体**，其他烯烃都看作是乙烯的衍生物。

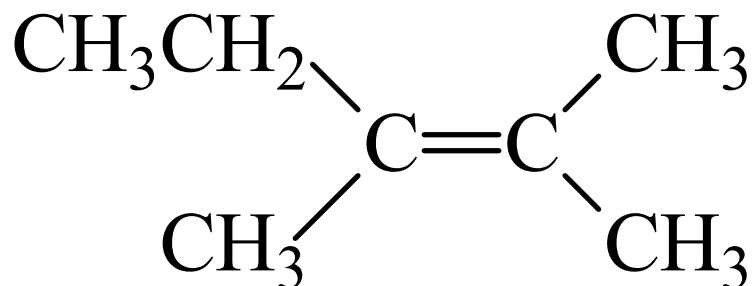


乙烯

甲基乙烯

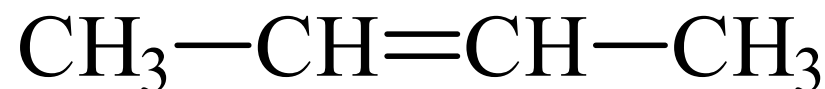
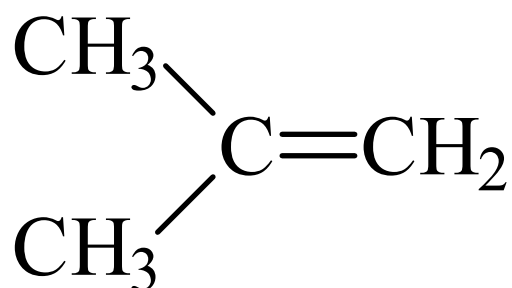


四甲基乙烯



三甲基乙基乙烯

衍生物命名法 (2)



不对称二甲基乙烯

对称二甲基乙烯

- 但象这样的烯烃同分异构体又如何命名呢？

处于双键两端的结构较对称，称为“**对称XX**”

处于双键一端的结构不对称，称为“**不对称XX**”

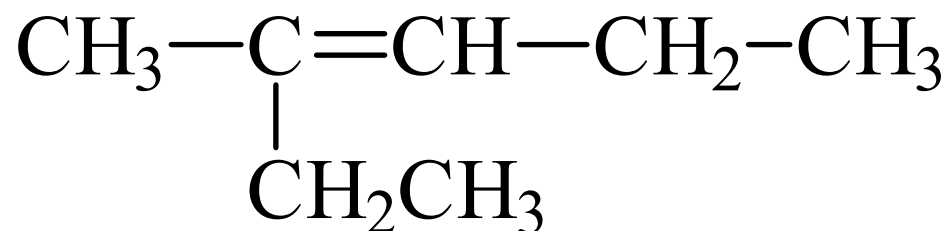


二、系统命名法

- 烯烃的衍生物命名法同样由于规则较简单，使得这种命名法对结构复杂的烯烃无法命名。
- 这样我们就需要用到系统命名法。
- 烯烃的系统命名法的命名步骤与烷烃的命名步骤相同，只是烯烃有双键官能团，所以在命名规则上稍有不同。

1.选主链

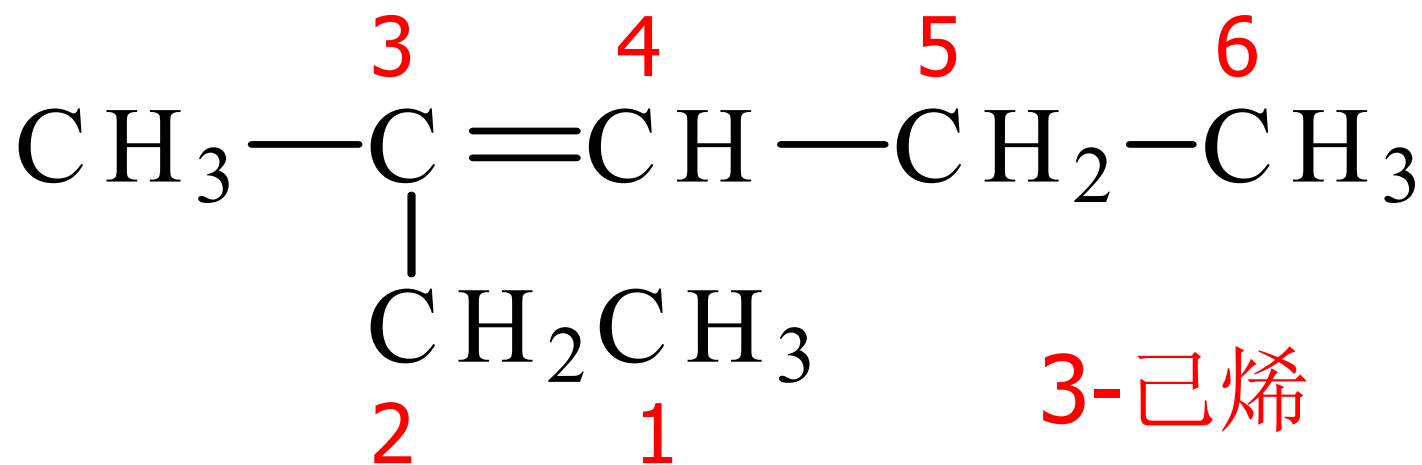
- 选含有“**C=C**”的最长碳链为主链，并按主链碳数称“**X**烯”。



最长的主链有**6**个碳原子，这一烯烃的母体就叫“己烯”

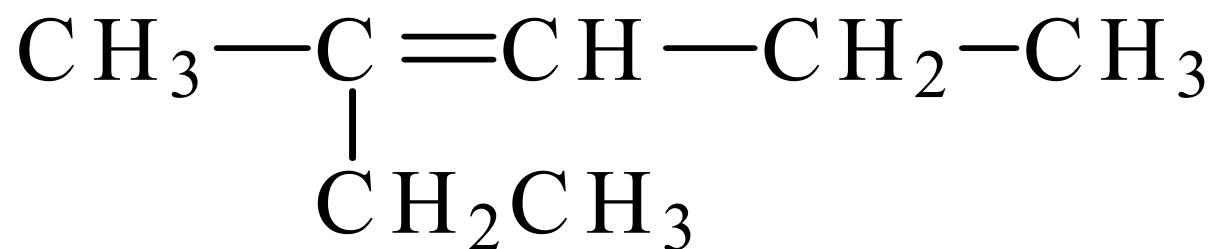
2. 主链编号

- 从最靠近双键的一端开始给主链编号。
- 将最先遇到的双键碳的编号作为双键的位置，并用阿拉伯数字写在母体名前，中间加短线隔开。



3. 书写名称

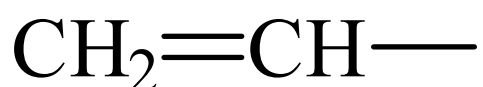
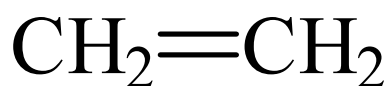
- 将取代基的数量、名称按由小到大的次序依次写在主链全名前。



3-甲基-3-己烯

4. 多个双键

- 有多个双键时，选主链要尽量将所有双键都包含进去。母体按双键个数称“**X二烯**”或“**X三烯**”
- 支链中含有双键时称为“**X烯基**”。例：



乙烯基



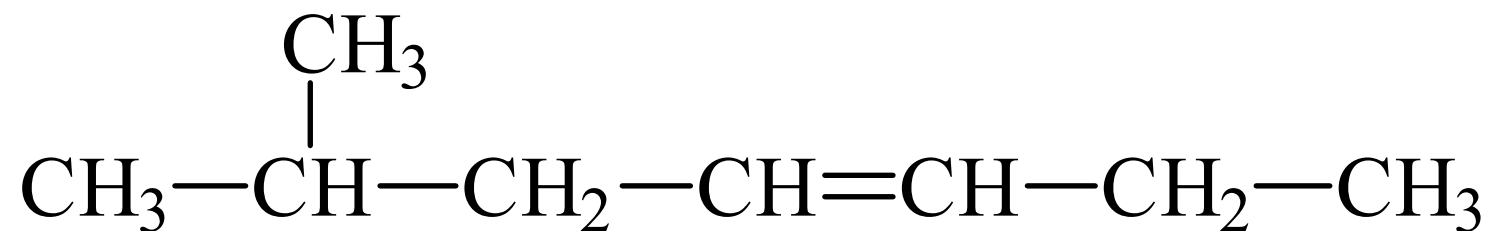
丙烯基



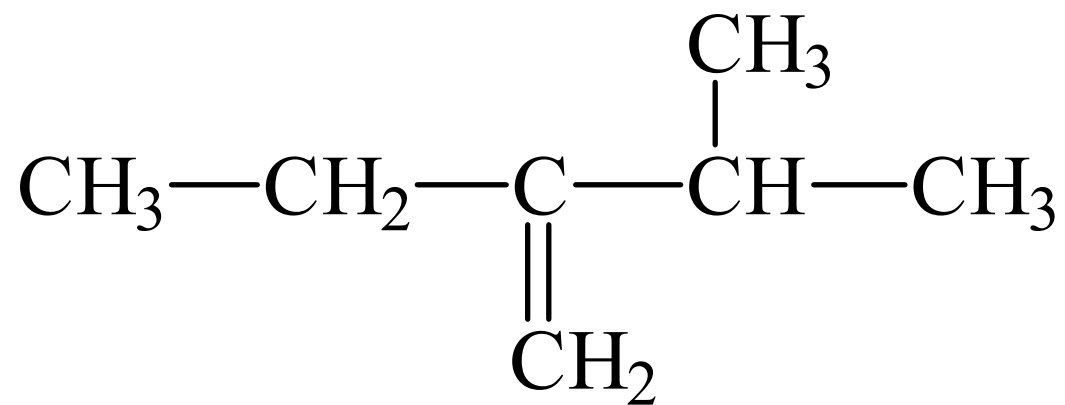
烯丙基



例1:

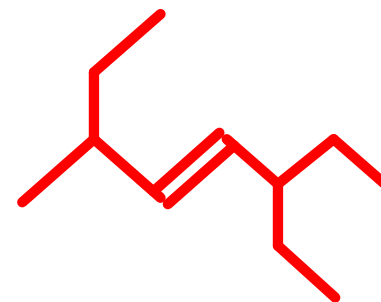
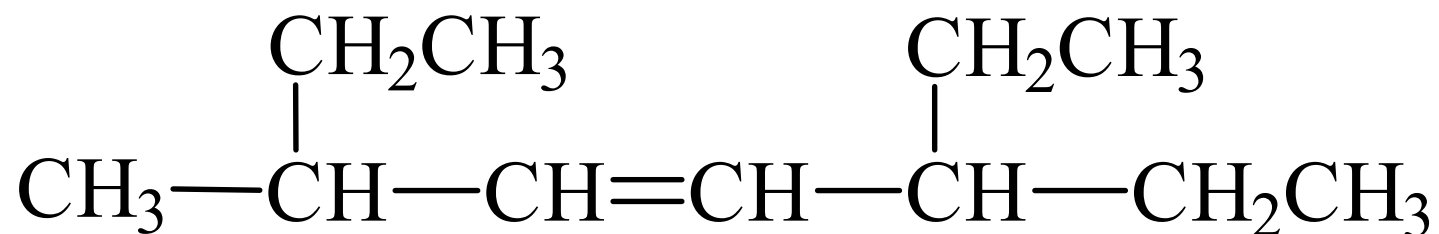


■ **6-甲基-3-庚烯**

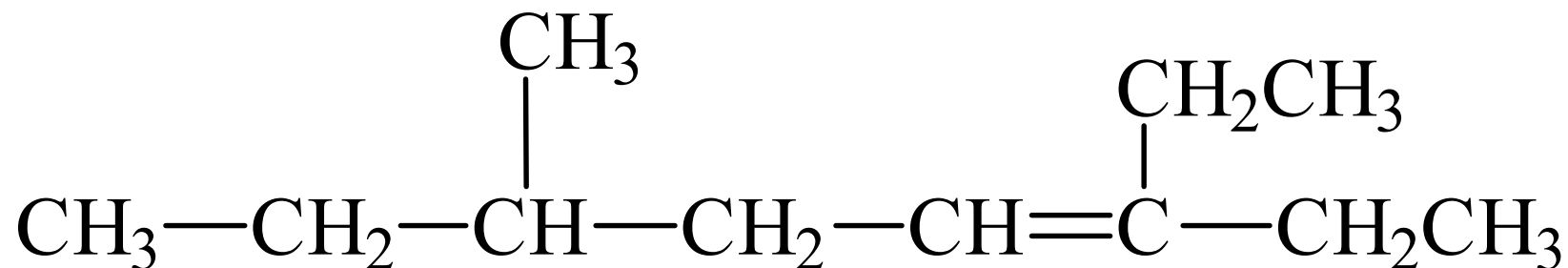


■ **3-甲基-2-乙基-1-丁烯**

例2:

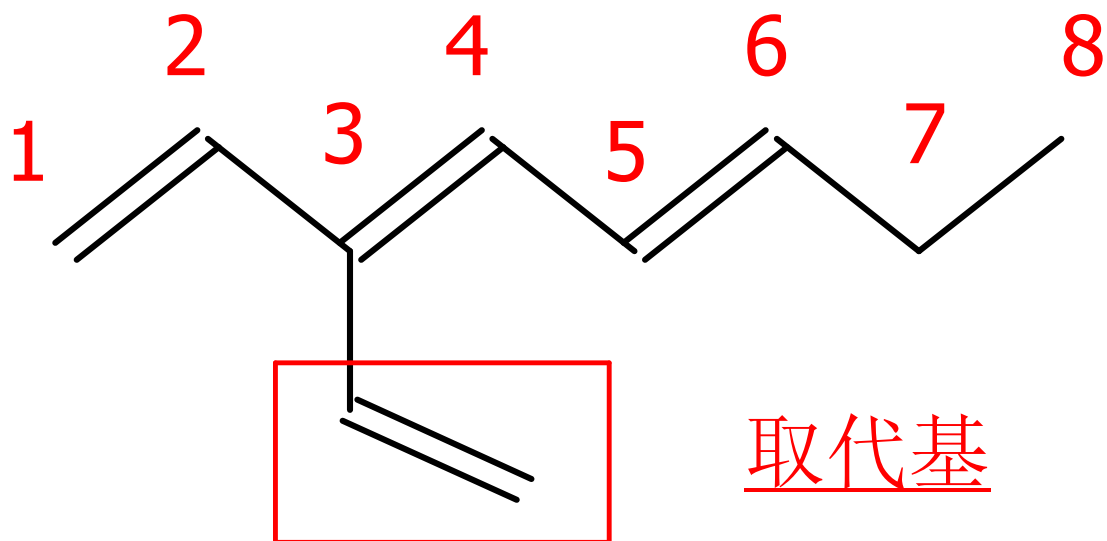


■ 3-甲基-6-乙基-4-辛烯



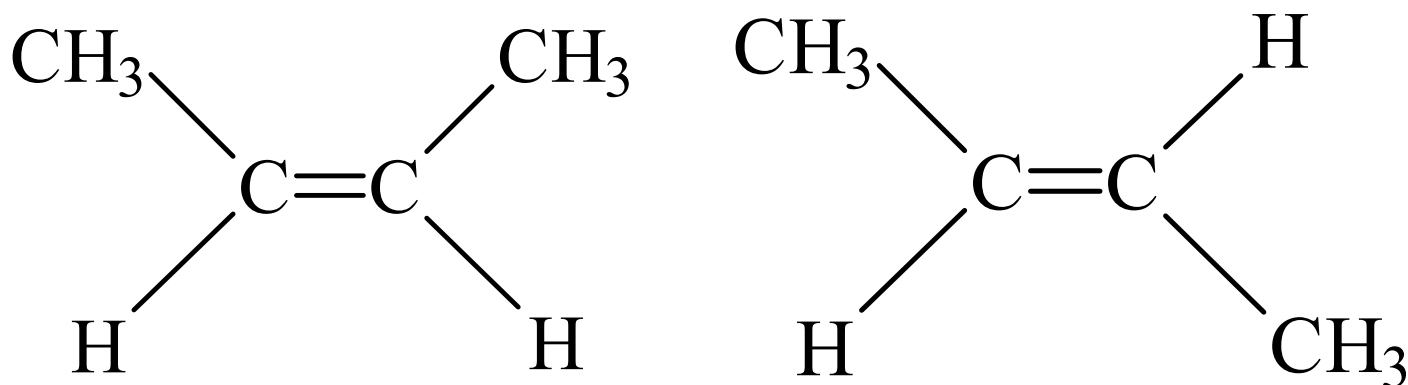
■ 6-甲基-3-乙基-3-辛烯

例3:



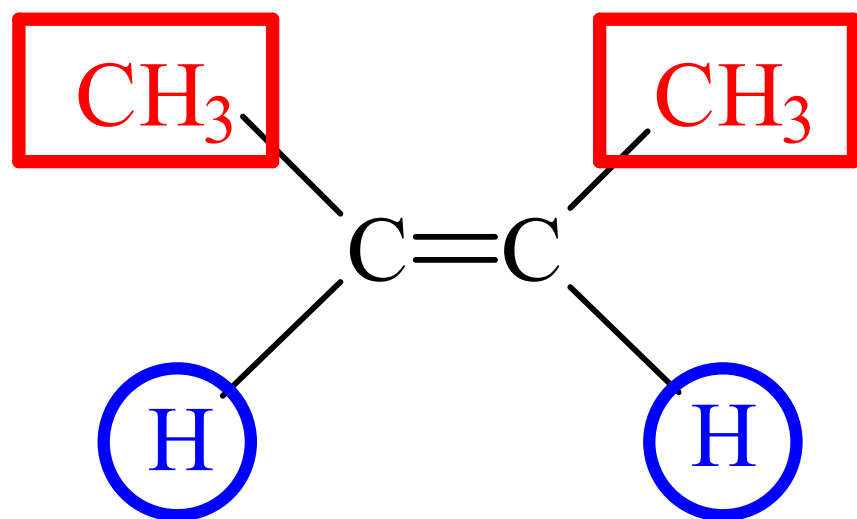
- **3-乙烯基-1, 3, 5-辛三烯**

三、烯烃顺反异构体的命名

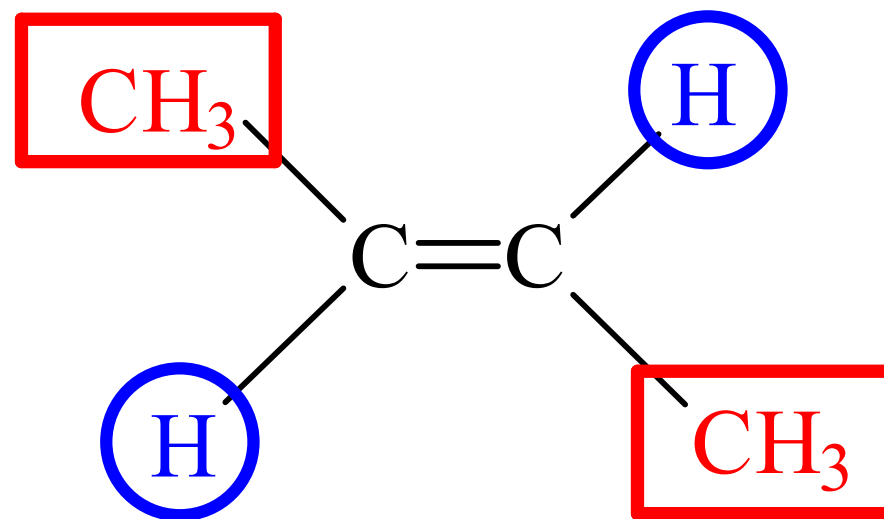


- 对于象这样的烯烃顺反异构体，又有什么方法可以表示它们不同的结构呢？
- **顺反命名法**和**Z/E命名法**就是专门解决这个问题的。

1. 顺反命名法



顺-2-丁烯

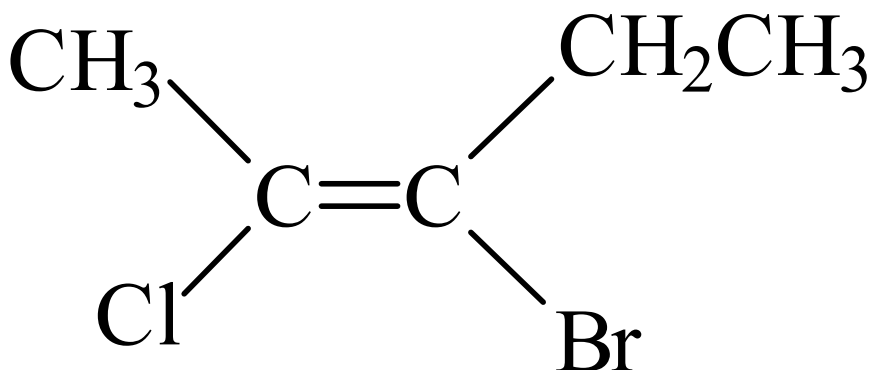
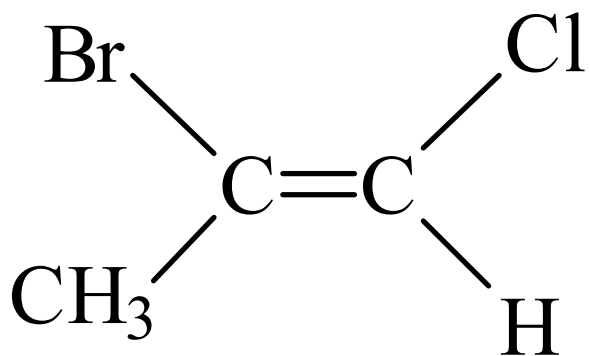


反-2-丁烯

- 若在双键两端连有相同基团，则以此基团为准，在双键同侧为顺式，异侧为反式，并分别在其系统命名前加“顺-”或“反-”。

缺点:

- 双键两端若没有相同基团则不能用此法命名。
如以下两种有机物又该如何命名呢？



对于上述不能用“顺反法”命名的，**IUPAC**规定了

用 **Z/E** 法来命名。

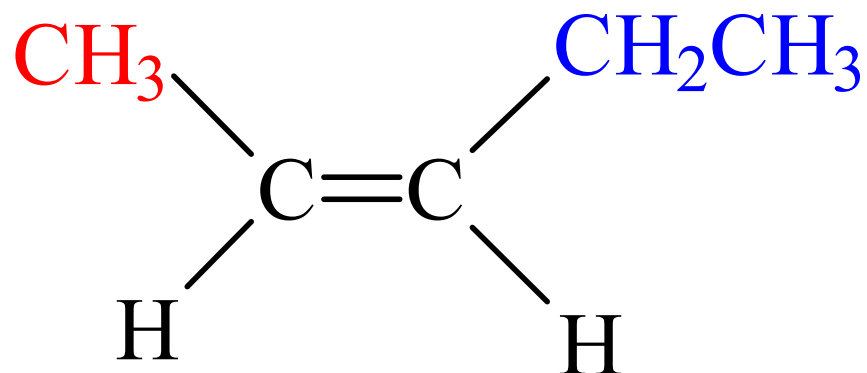


2. Z/E 命名法

- 用 “**Z**”（德语，**Zusammen**，共同）表示同侧。
- 用 “**E**”（德语，**Entgegen**，相反）表示异侧。
- **Z/E**命名法是用固定的“次序规则”来规定顺反异构体名称的。

1.Z/E命名法基本原则

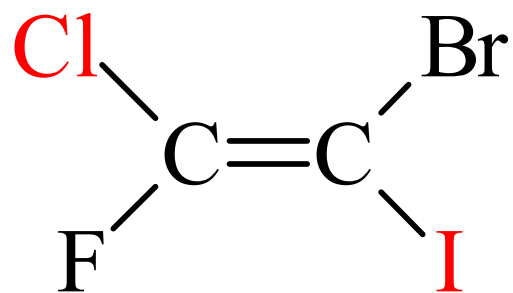
- 次序大的基团在双键同侧时，则为“**Z**”式。
- 次序大的基团在双键异侧时，则为“**E**”式。



(Z) -2-戊烯

2. 次序规则 (1)

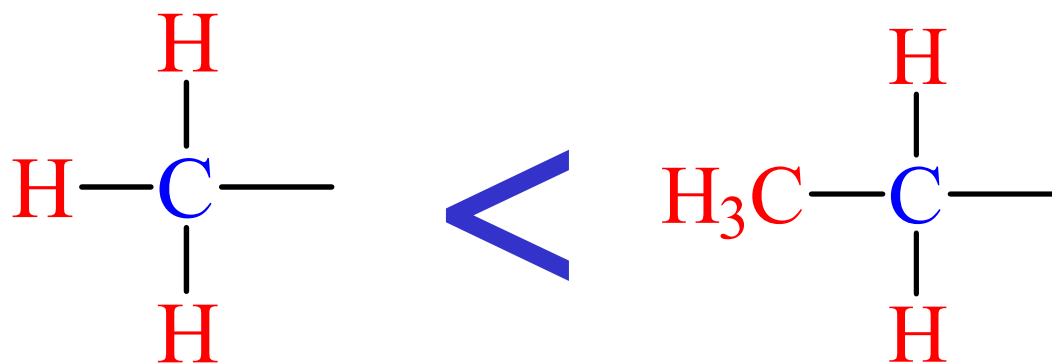
- 规定各种取代基的优先次序，有以下三点：
- ①. 与双键直接相连的原子，按原子序数大小排序，大的次序在前优先，小的在后。
- 原子序 $\mathbf{I > Br > Cl > S > P > F > O > N > C > D(氘) > H}$
- 相应的 $\mathbf{-I > -Br > -Cl > -F > -OH > -NH_2 > -CH_3 > -H}$



(E)-1-氟-1-氯-2-溴-2-碘乙烯

次序规则 (2)

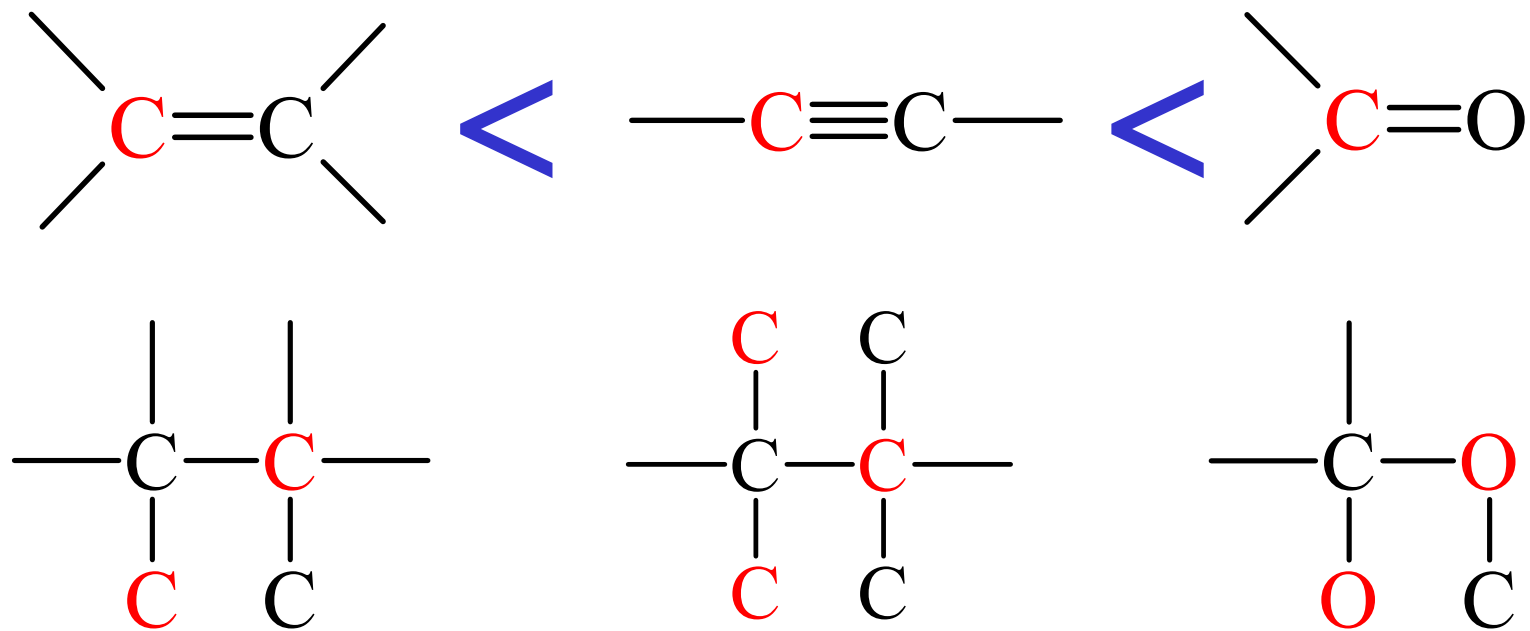
- ②. 如两基团的次序不能由① 决定出来, 即第一原子相同, 则用① 中方法再比较连在第一原子上的第二原子, 仍相同则比较第三原子.....直到比出大小为止。



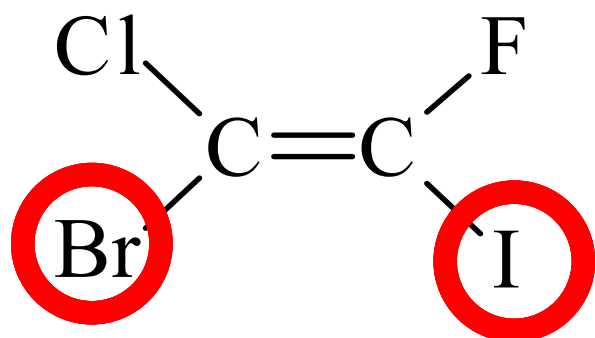
第一原子 C 上各连有三个原子: $H=H$, $H<C$

次序规则 (3)

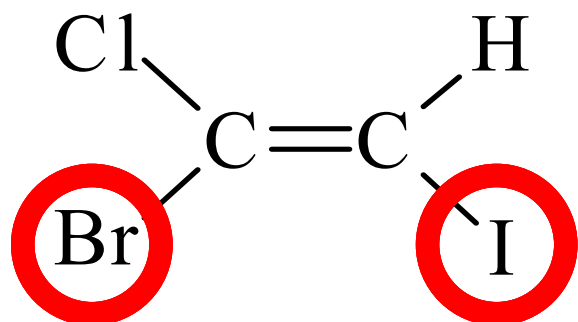
- ③. 含有不饱和键时，则视为连有与不饱和键数目相同的同种原子。



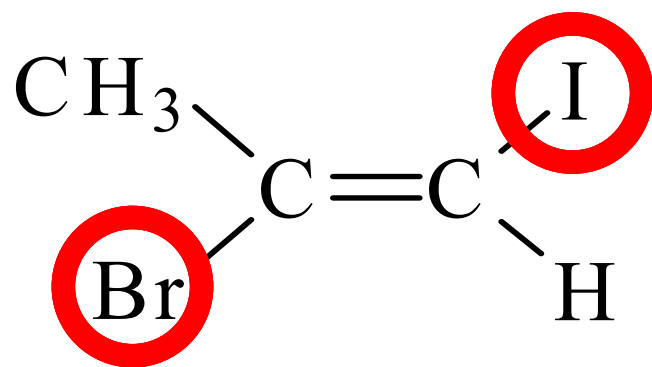
例1:



(Z)-1-氟-2-氯-2-溴-1-碘乙烯



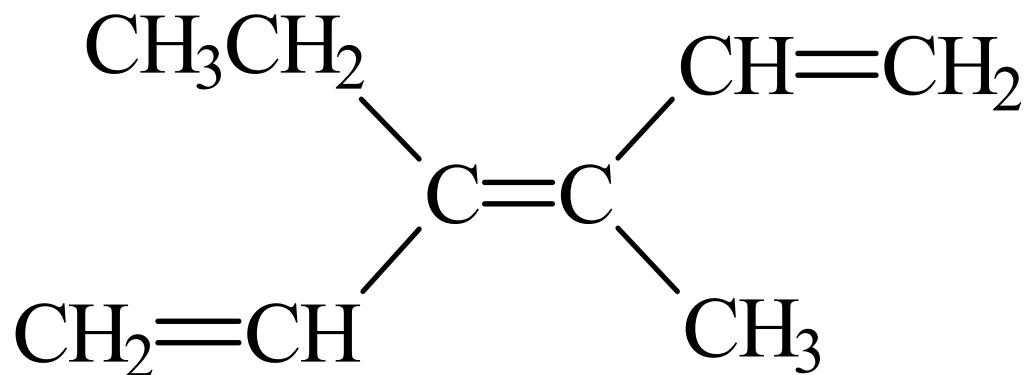
(Z)-1-氯-1-溴-2-碘乙烯



(E)- 2-溴-1-碘丙烯

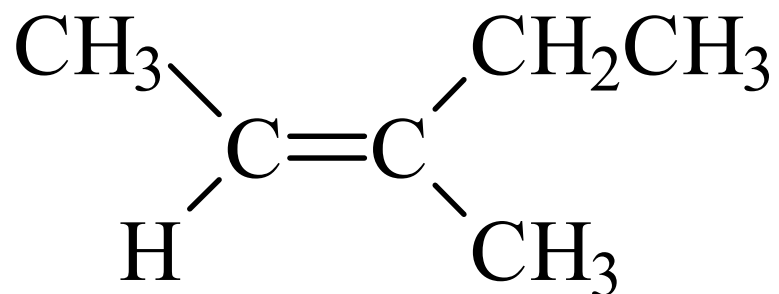


例2:



(E)-3-甲基-4-乙基-1,3,5-己三烯

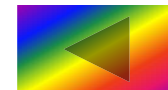
反-3-甲基-4-乙基-1,3,5-己三烯



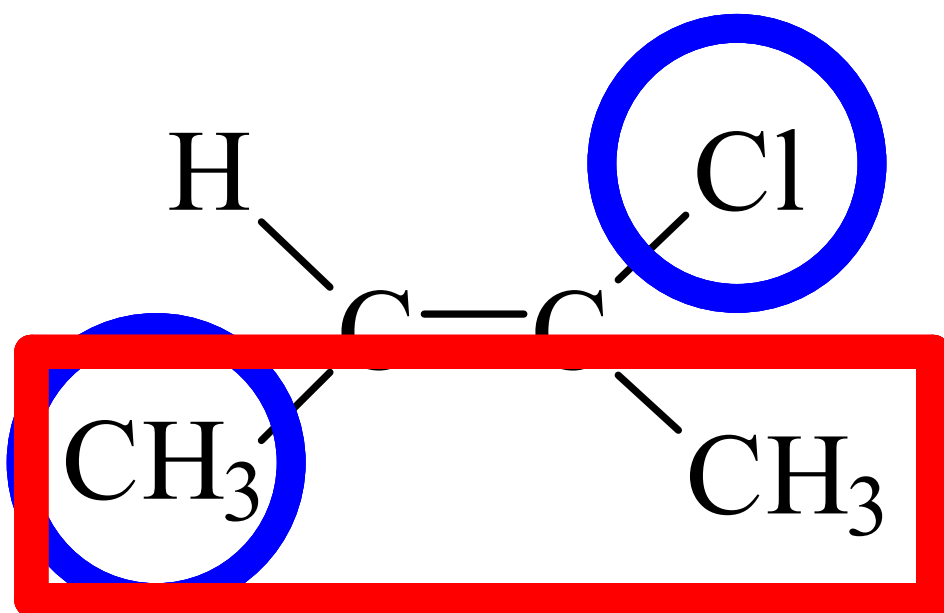
(Z)-3-甲基-2-戊烯

反-3-甲基-2-戊烯

注意



- 并不是所有 “ 顺式 ” 的结构都是 “ **Z**式 ” 的；
- 同样 “ 反式 ” 的结构也不都是 “ **E**式 ” 的。

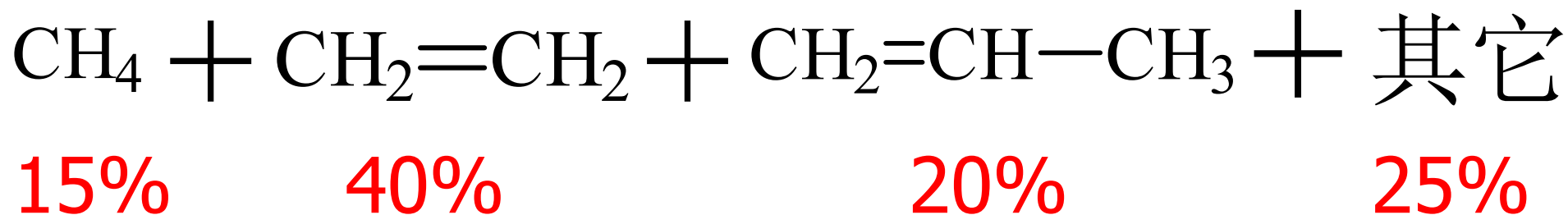
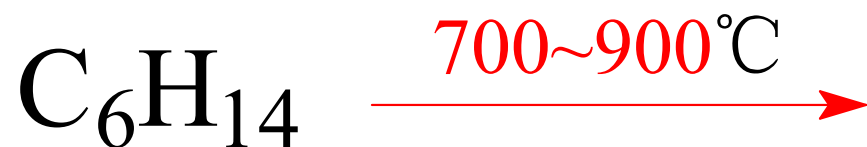


顺-**2**-氯-**2**-丁烯

(E)- 2-氯-2-丁烯

一、烯烃的工业制法

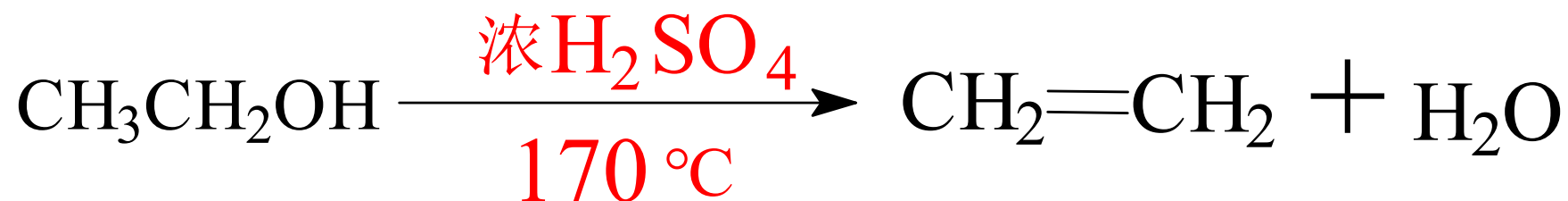
- 原油中一般不含或仅含少量烯烃。工业上采用裂解的方法制取大量的烯烃，裂解比裂化的温度更高，条件也更严格。产物多为小分子烯烃。



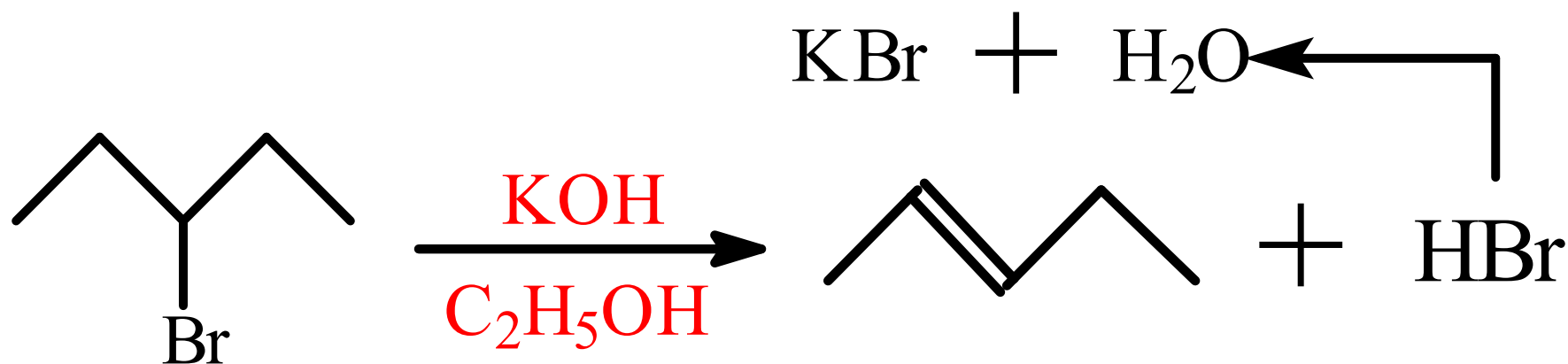


■ 1. 醇脱水

- 醇在浓 H_2SO_4 或 Al_2O_3 催化下可以脱水生成烯烃



■ 2. 卤代烷脱卤化氢(反应需强碱性条件)

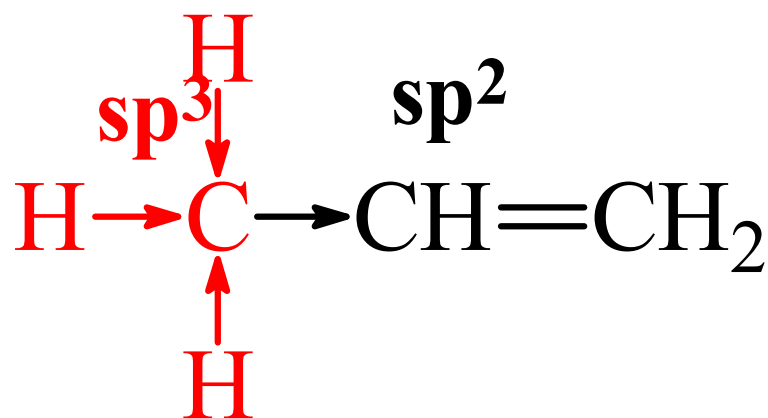


3.6

烯烃的化学性质

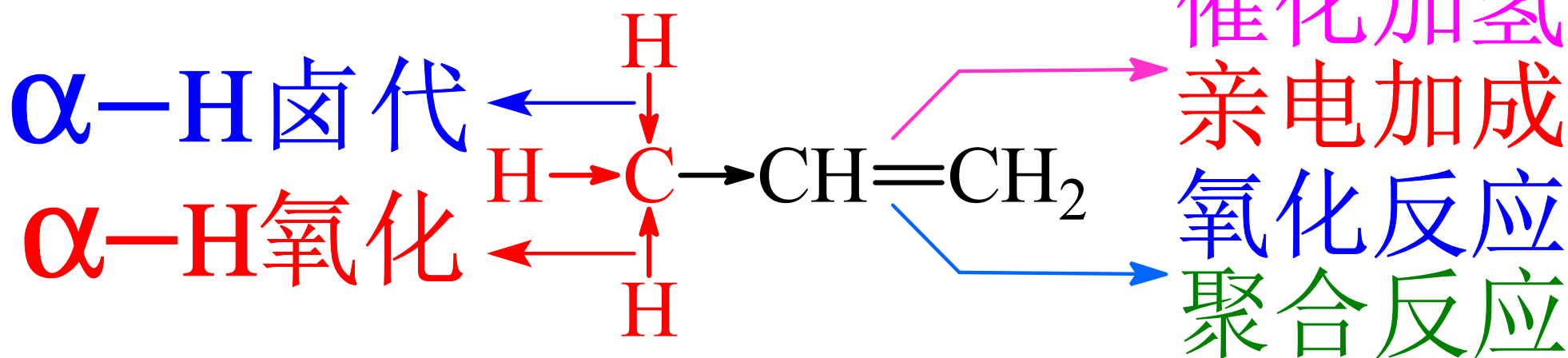


- 烯烃的“双键”官能团中的 π 键比 σ 键易极化、断裂，性质较活泼，容易发生化学反应。
- 在 sp^n 杂化轨道中， n 数值越小， s 成份则越大。
- s 轨道靠近原子核，受核的引力大，所以在 sp^n 杂化轨道中， n 数值越小，轨道越靠近核，电子越不易失去，电负性相对较大。即：
- 电负性： $S > sp > sp^2 > sp^3 > p$



双键上可发生的反应

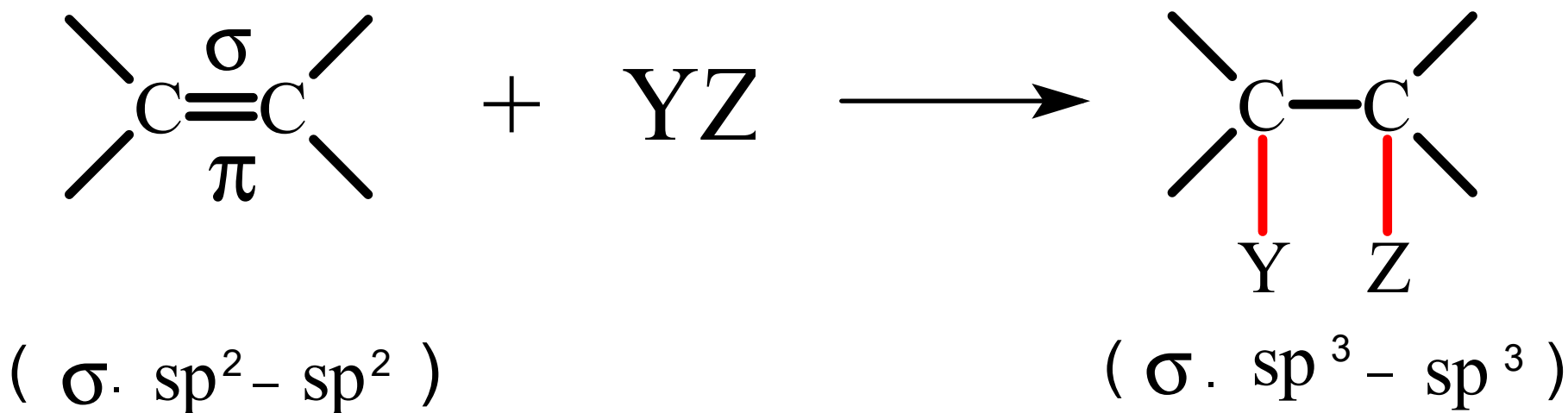
- π 键电子云突出在外，结构松散，易受到亲电试剂的进攻而发生反应——**亲电加成反应**。
- 受双键 **Csp²** 影响，连在它上面的饱和 **Csp³** 的性质也发生变化，其上的 **α -H** 较活泼，可以发生 **α -H 断裂的一些反应**。
- π 键键能较小（**127kJ/mol**），易发生**氧化反应**。
- 烯烃最具代表性的反应是亲电加成反应。



一、加成反应

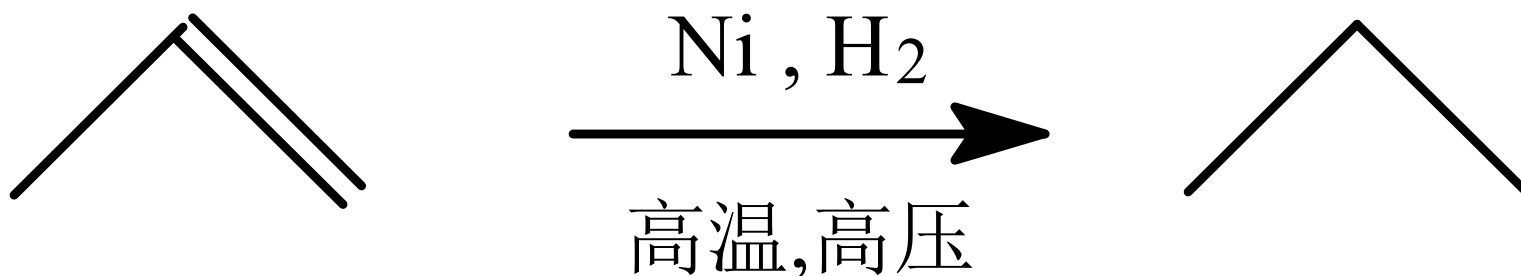


- 烯烃中的双键中的 π 键断开，在双键的两个碳原子上各加入一个原子或原子团，形成两个新的 σ 键，并放出大量的热，足以弥补断开 π 键时吸收的能量。



(一)、催化加氢

- 在催化剂的存在下，烯烃和氢发生加成反应生成烷烃，这一过程称为催化加氢。
- 催化加氢常用的催化剂：**Pt**、**Pd**、**Ni**等。





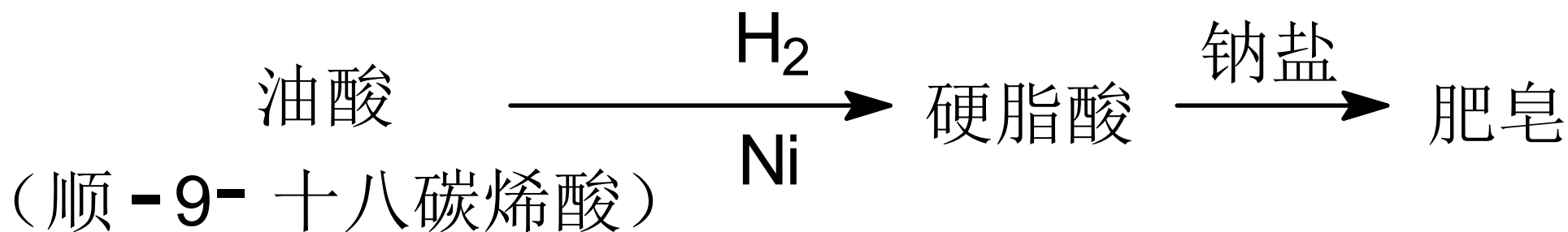
催化加氢应用

- 该反应可用于精制汽油，提高汽油品质。汽油中常含少量烯烃，易被氧化成酸，腐蚀汽缸，经催化加氢后品质提高；
- 含丰富不饱和脂肪酸的植物油，存放时易氧化变质，都可在**200°C**，**0.1~0.3MPa**压力下，用**Ni**催化加氢，可转化为饱和程度较高的半固态或固态的脂肪——氢化油、硬化油。

催化加氢应用



- 氢化程度低的可作食用油（少），氢化程度高的常作为制造肥皂和高级脂肪酸的原料。



- 由于烯烃的催化加氢是定量的，也可据消耗 H_2 的量来计算双键的数目。

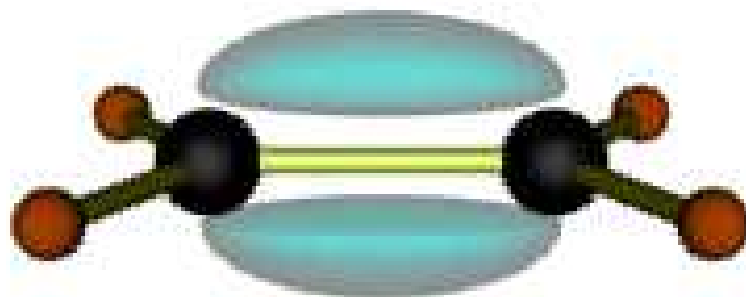


(二)、亲电加成反应

- 烯烃中双键的 π 键电子云是块状分布的，位置也较突出，电子云在双键附近的密度较大，又易极化，烯烃这种结构使双键具有易与亲电试剂反应的特点。
- 凡是具有亲电性的正离子或缺电子物种都叫亲电试剂。如： H^+ 、 Br^+ 、 Cl^+ 、 BH_3 等等。
- 由亲电试剂进攻引起的加成反应叫亲电加成反应。

双键的结构

- 在烯烃中，不与双键直接相连的碳原子采用 **sp³** 杂化方式。烯烃与烷烃的区别仅在于与双键直接相连的碳原子采用的是 **sp²** 杂化方式。



乙烯结构示意图

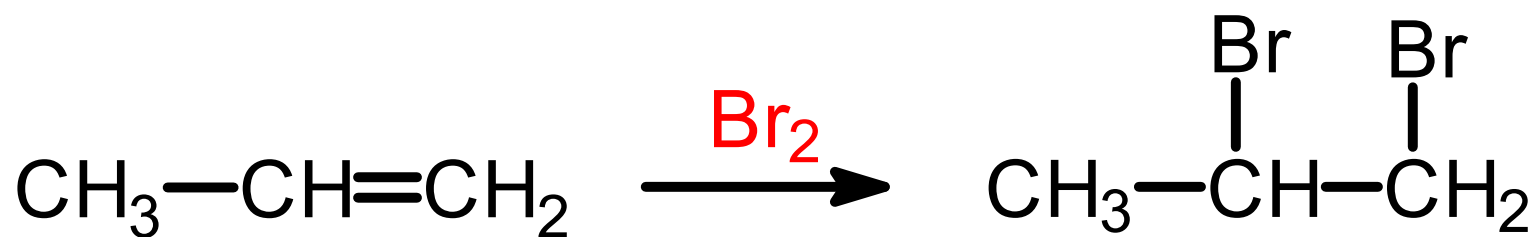


亲电反应

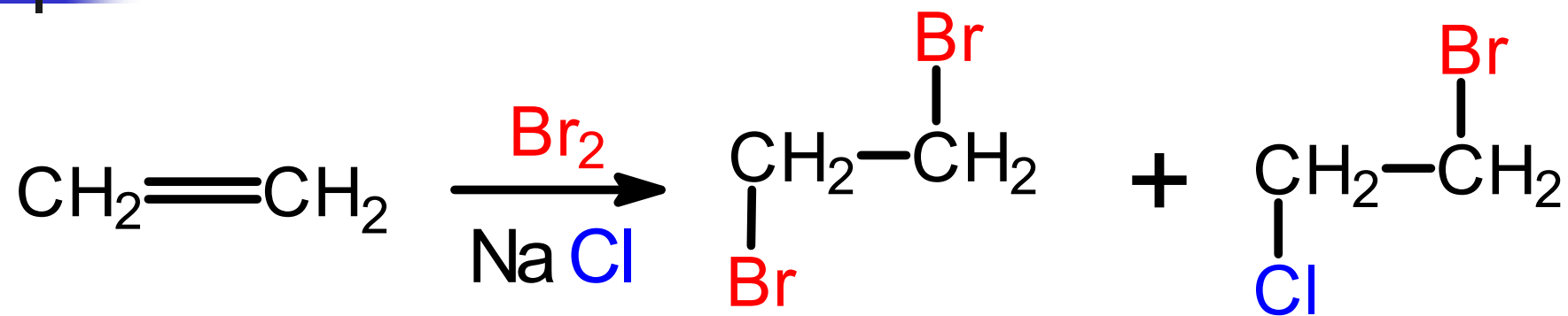
- 亲电试剂是指进攻试剂而言，而进攻试剂一般是指反应后，被加到反应物（底物）上的小分子试剂，对于一个反应是亲电反应还是亲核反应，是由进攻试剂的性质决定的：
- 进攻试剂是亲电的，反应就是亲电的。
- 反之，进攻试剂是亲核的，反应就是亲核的。
- 烯烃的加成反应是亲电加成反应。常见亲电试剂有： **Br_2 、 Cl_2 、 HBr 、 HCl 、 HOBr 、 HOCl 、 H_2SO_4 、 HCN 、 H_2O** 等。

1. 烯烃与卤素的加成反应

- 烯烃易与**Cl₂**或**Br₂**发生加成反应，生成邻二卤代烷。如将乙烯或丙烯通入**Br₂/CCl₄**溶液中，反应可以很快完成。
- 在该反应中，**Br₂/CCl₄**溶液是棕红色的，反应产物是无色的，现象极是明显，故该反应可用于烯烃的鉴别。

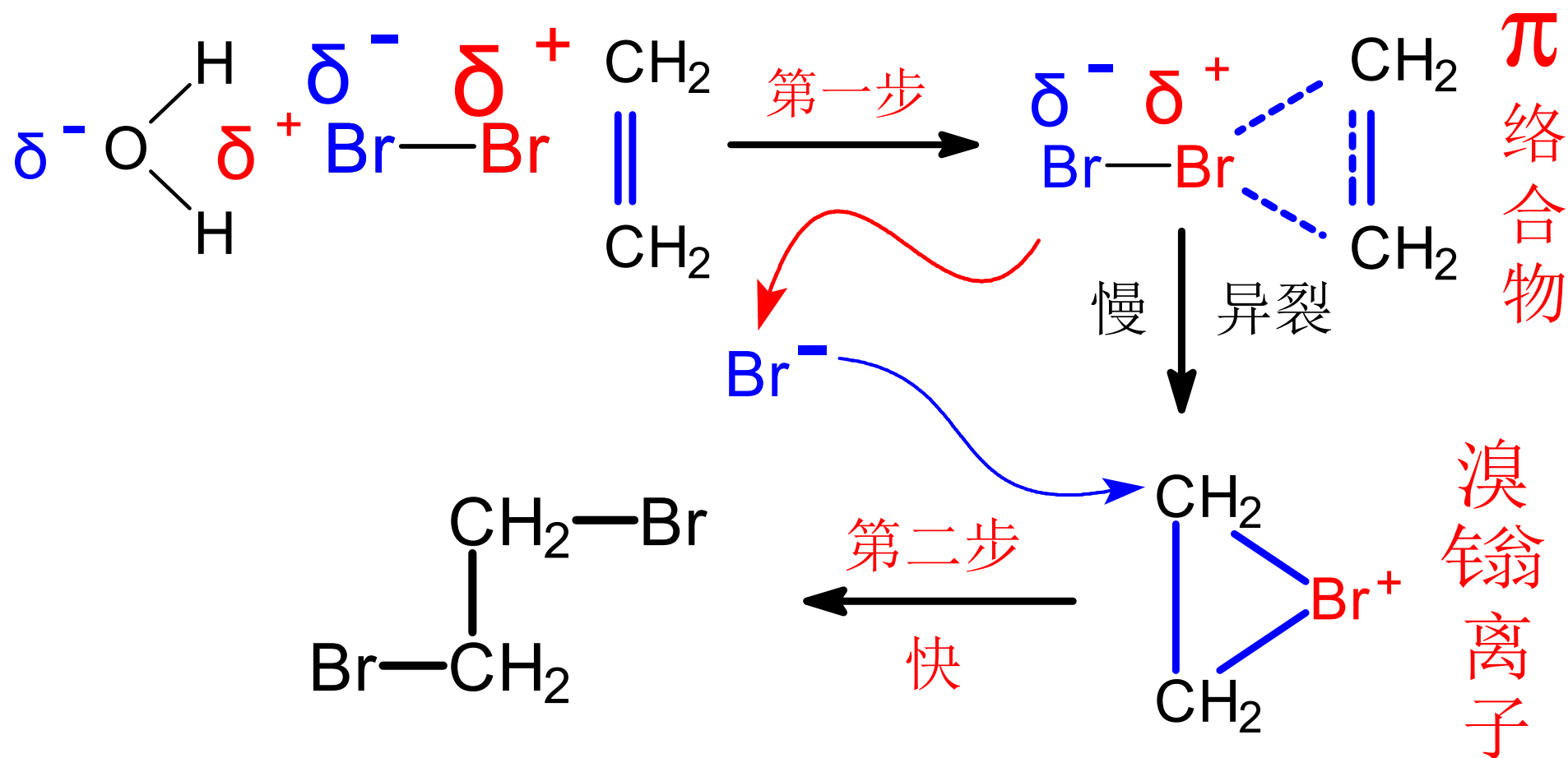


A. 加卤素



- 若在 **NaCl** 的中性溶液中反应，除预期的 **BrCH₂CH₂Br** 产物外，还有 **BrCH₂CH₂Cl**。这表明该反应是分步的，也就是说，**Br₂**不是同时加到双键上去的。

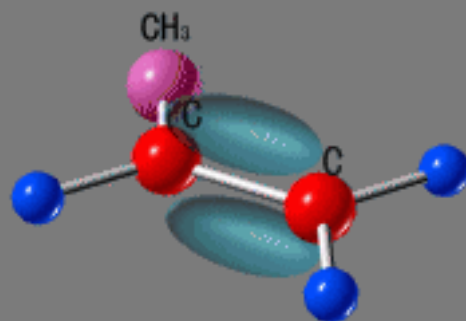
亲电加成反应机理示意



B. 亲电加成反应机理

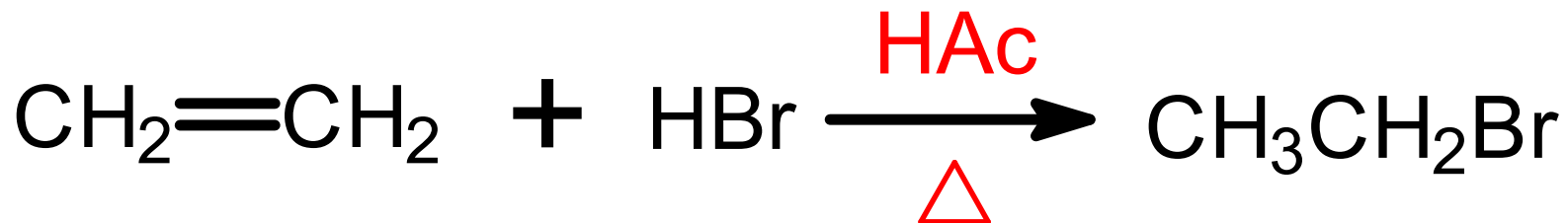
- 首先， Br_2 在极性分子的影响下发生极化，并受烯烃 π 键电子的影响而进一步极化，并与烯烃结合成 π -络合物。然后 π -络合物中的 $\text{Br}-\text{Br}$ 键断裂产生溴~~正~~离子和 Br^- 。
- 最后， Br^- 进攻溴~~正~~离子，生成产物。
- 由于 Br 是分步加到双键上的，当有其它负离子(Cl^-)时，应有竞争反应发生，生成氯代产物。故在 NaCl 溶液中反应也有氯代产物出现。
- 反应是由 Br^+ 进攻引起，故是亲电加成反应。

烯烃与卤素的亲电加成反应



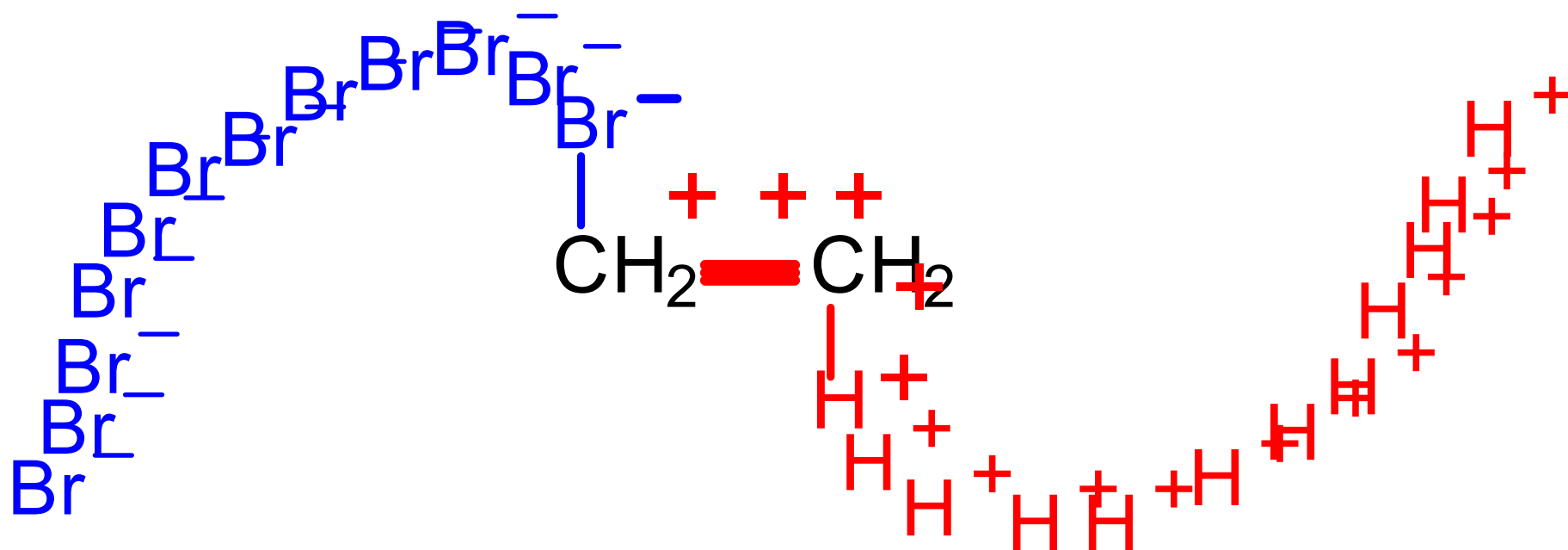
2. 加HX及 *Markovnikov* 规则

A. 加HX



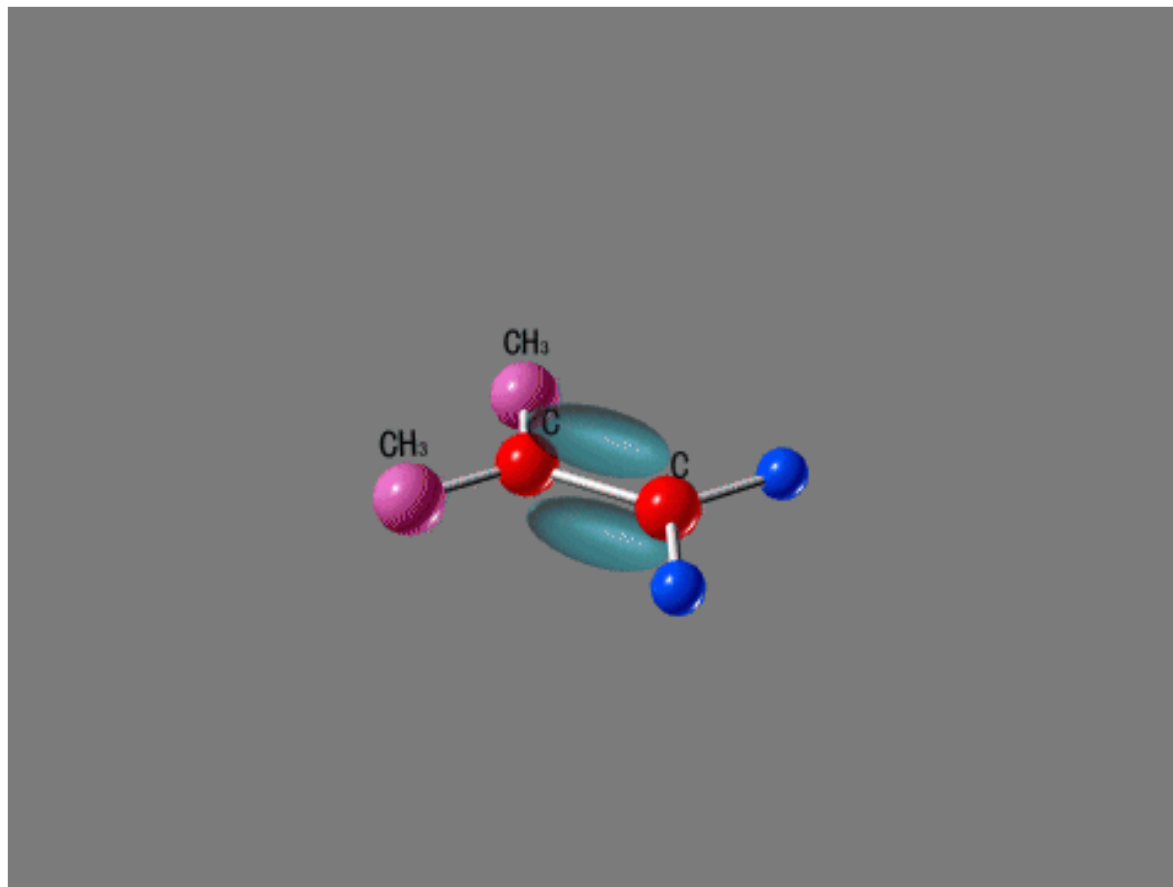
- 在此反应中，首先**HBr**电离成**H⁺**和**Br⁻**，然后**H⁺**进攻双键并加到其中一个碳原子上，形成正碳离子，最后是**Br⁻**加到正碳离子上形成卤代烷。

反应示意



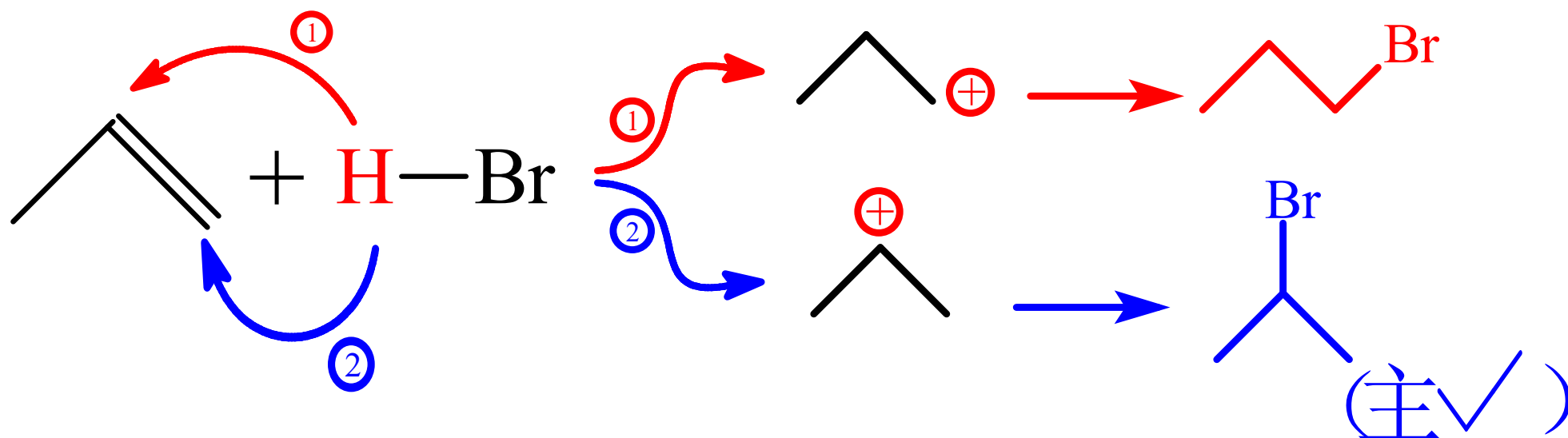
- 因 H^+ 体积比较小，不易形成环状的 ~~全~~ 翁离子，就以碳正离子的形式出现，

烯烃与卤化氢的亲电加成反应



B. Markovnikov 规则

- 乙烯分子是对称的，与**HX**加成，**H⁺**加到哪一个碳上结果都是一样，但如果是不对称的烯烃（如丙烯），加成结果则可能产生不同的产物。



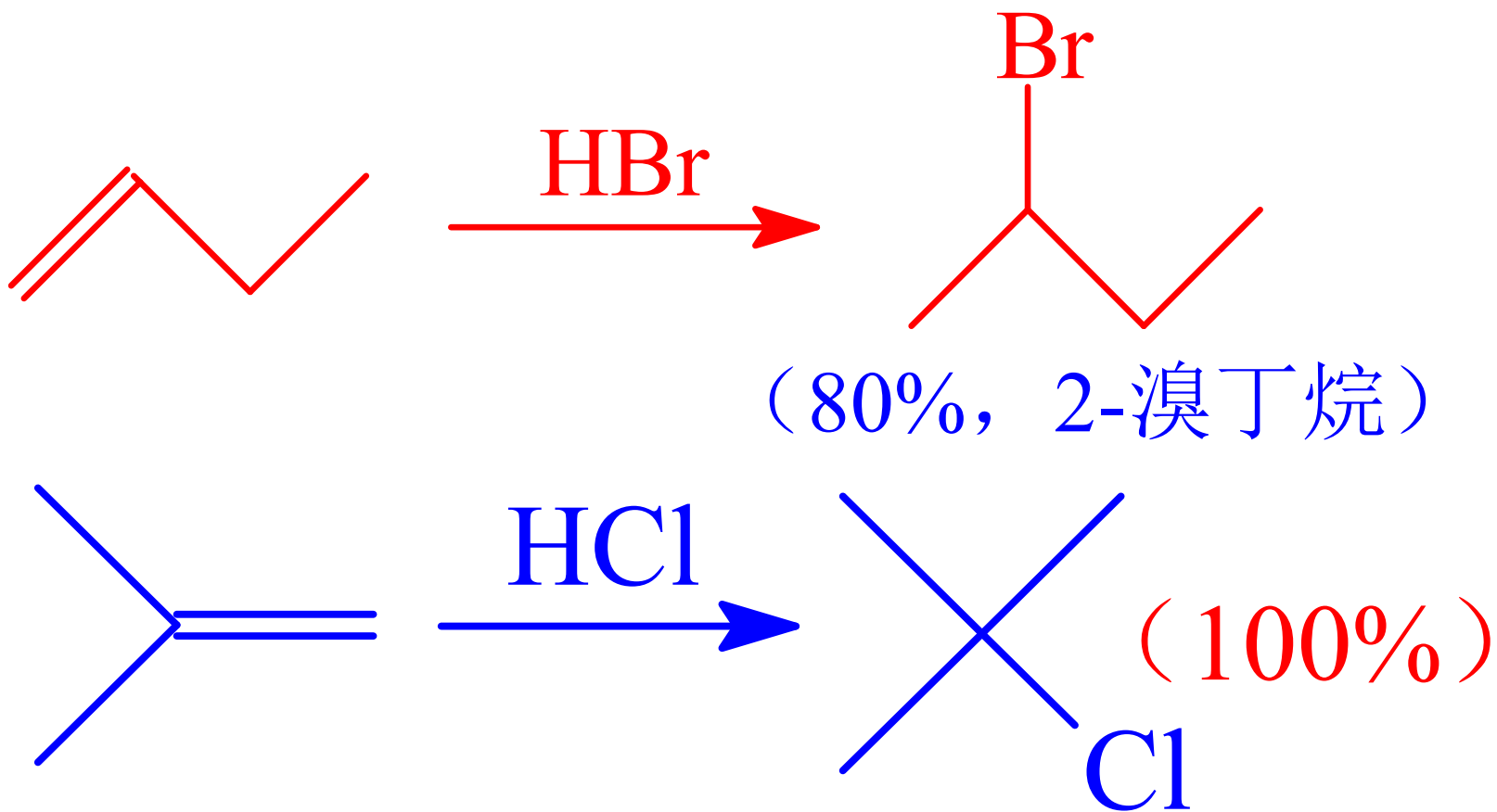


Markovnikov 规则

- 实验表明，丙烯与**HBr**按路线②加成得到的**2-溴丙烷**是主要产物，其它不对称烯烃加**HX**时也有相似的结果。
- 马尔可夫尼可夫 (**Markovnikov**) 于**1869**年发现这一经验规律，总结成马氏规则：
- 不对称烯烃和不对称试剂加成时，试剂的负性部分总是加到含氢较少的双键碳上，正性部分总是加到含氢较多的双键碳上。这一经验规律称为**Markovnikov 规则**，简称马氏规则。

Markovnikov 规则应用

- 符合马氏规则的加成，称为马氏加成，应用马氏规则，可以预见不对称烯烃的加成产物。



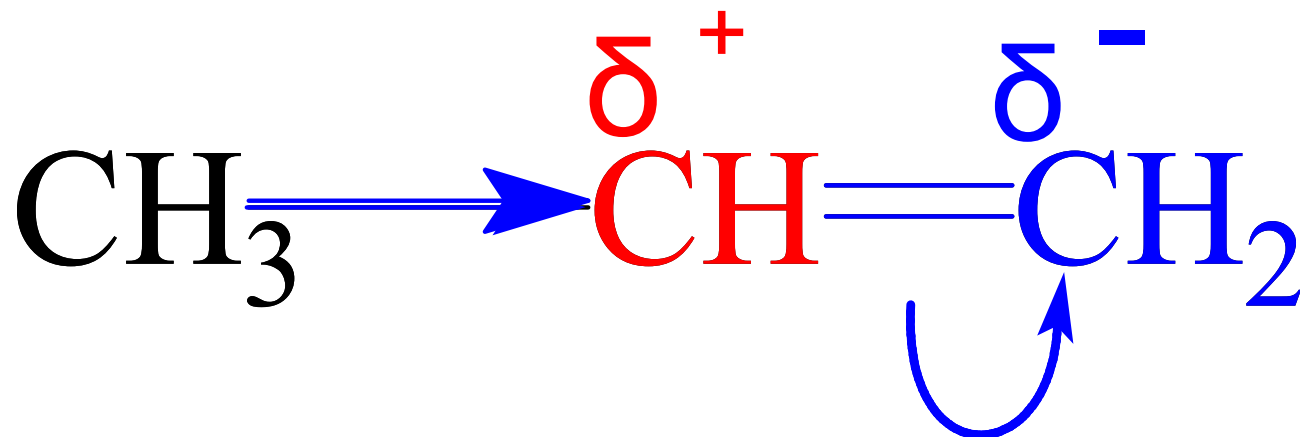
C.马氏规则的解释1——诱导效应

- 诱导效应 (*Induction effects*)
- 由电负性不同的原子或基团间相互作用而引起的分子极化效应，是分子效应的一种。
- $-\text{CH}_3$ 与H相比是一个供电子基团。在 sp^n 杂化方式中， n 越小，则电负性越大。在丙烯中，3号碳是 sp^3 杂化，2号碳是 sp^2 杂化，由于 sp^2 杂化轨道电负性大于 sp^3 ，则在 C_2-C_3 键间的 σ 键共用电子对偏向 C_2 ，这可以认为 $-\text{CH}_3$ 具有推电子作用。
- 甲基有排斥电子的作用，称为供电子诱导效应（记作 $+I$ ）。

马氏规则的解释1——诱导效应

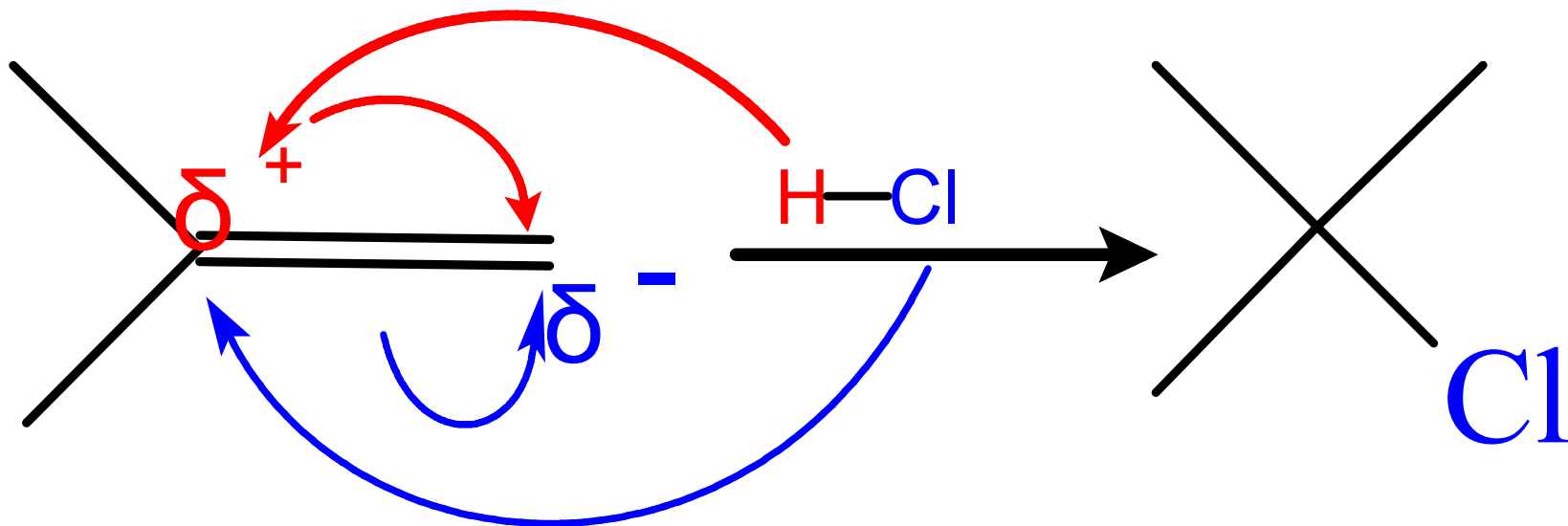
- $\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}=\text{CH}_2$ 由于 $\text{C}_2\text{-C}_3$ 间 σ 键电子偏向 C_2 ，又因为 π 键上电子云结构松散，易流动，受到偏向 C_2 的 σ 键电子云的排斥而使双键上电子云重新分布，就产生了极化。
- 这样在 **2** 号碳上，诱导效应使电荷增加，但 π 键电子极化，使电荷减少。
- 总的来讲，在 **2** 号碳上，诱导的作用小于 π 电子极化转移的作用，故 C_2 上显正电性。

马氏规则的解释1——诱导效应



- 这种电子转移产生的极性记作 δ^+ 、 δ^- （部分正、负电荷）。在加成时，亲电试剂的**正性部分**（正离子）在进攻 π 键时，由于**同性相斥，异性相吸**的静电作用，主要**进攻带 δ^- 的双键碳**（含氢多），而**亲电试剂的负性部分**则加在双键上带 δ^+ 的部分（含氢少）。

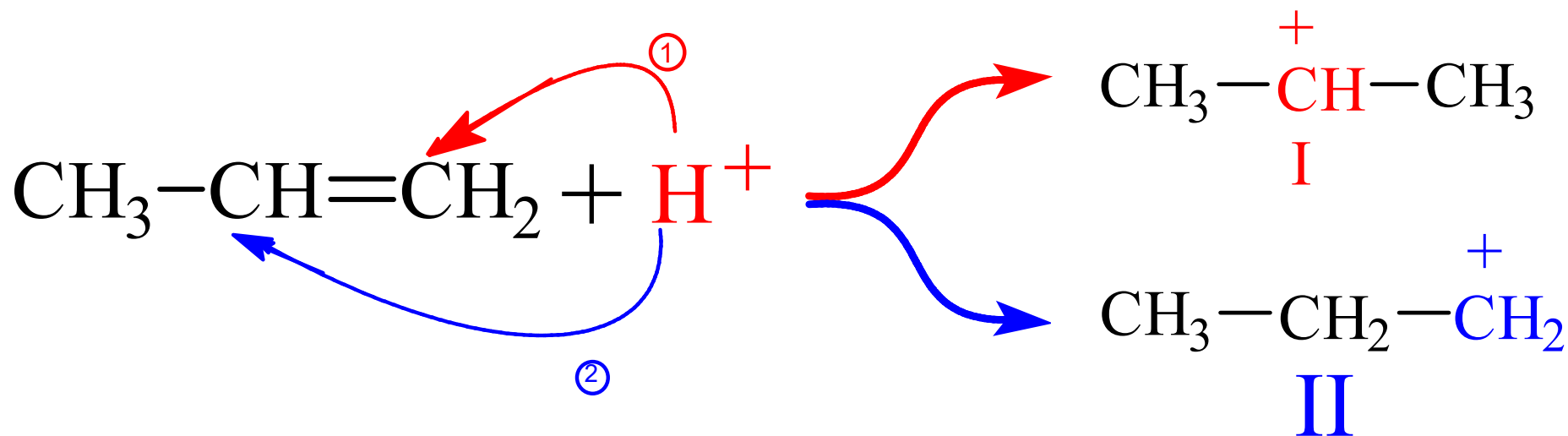
例：



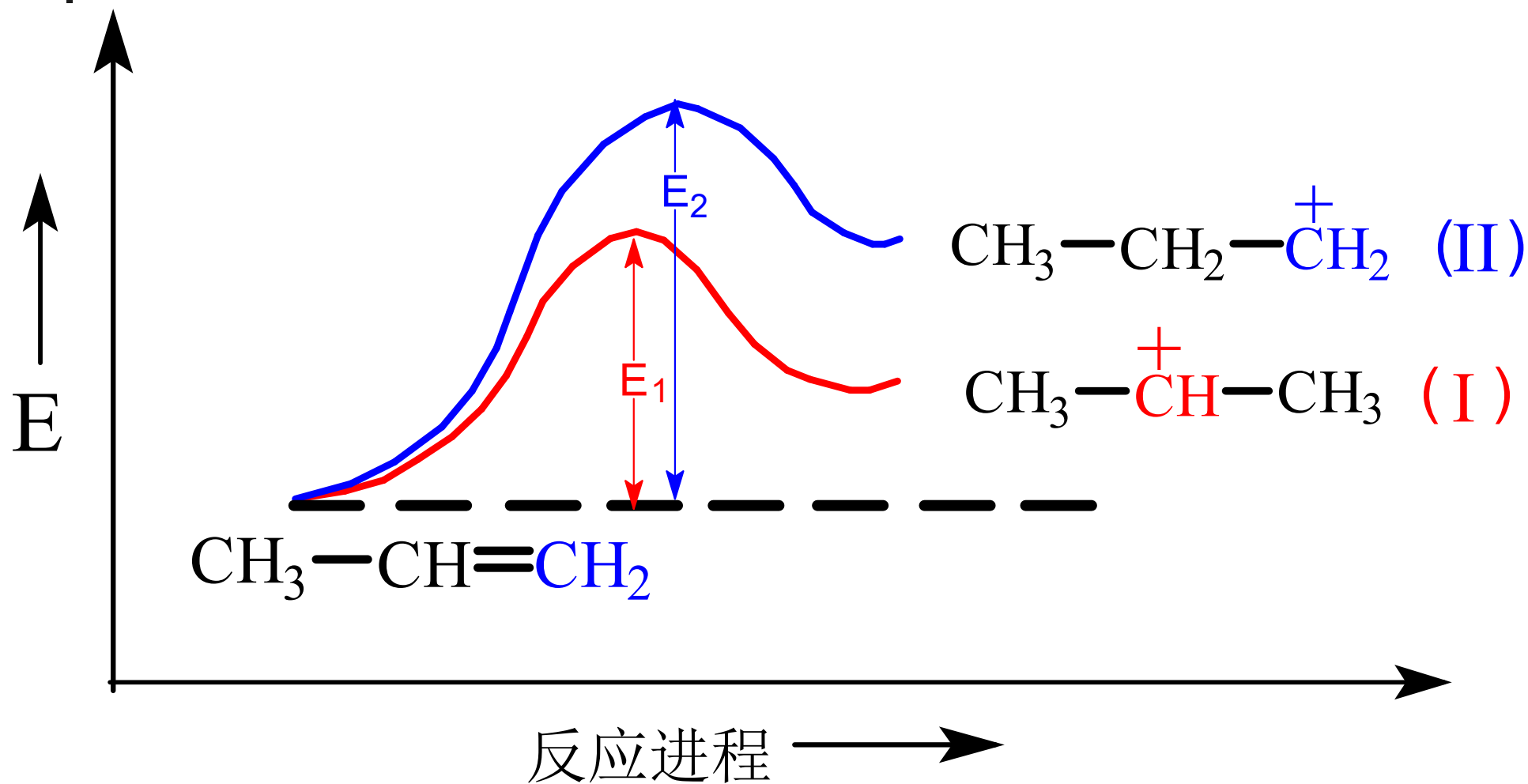
- 由于异丁烯产生这样的极化，当带正电的**H⁺**进攻时，进攻带 **δ^+** 的双键碳时会受到阻力，相反，进攻带 **δ^-** 的双键碳则较为容易，其结果是生成了马氏规则所预期的产物。

马氏规则的解释2——正碳离子稳定性

- 对于马氏加成的结果，从反应过程中生成的正碳离子稳定性的大小，可以得到同样的解释。例如丙烯与氯化氢的加成，第一步首先生成两种可能的正碳离子中间体。

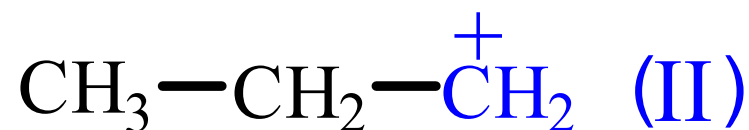
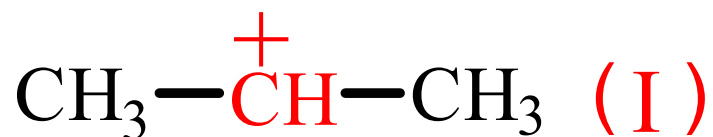


反应进程与活化能



形成不同正碳离子的势能和活化能

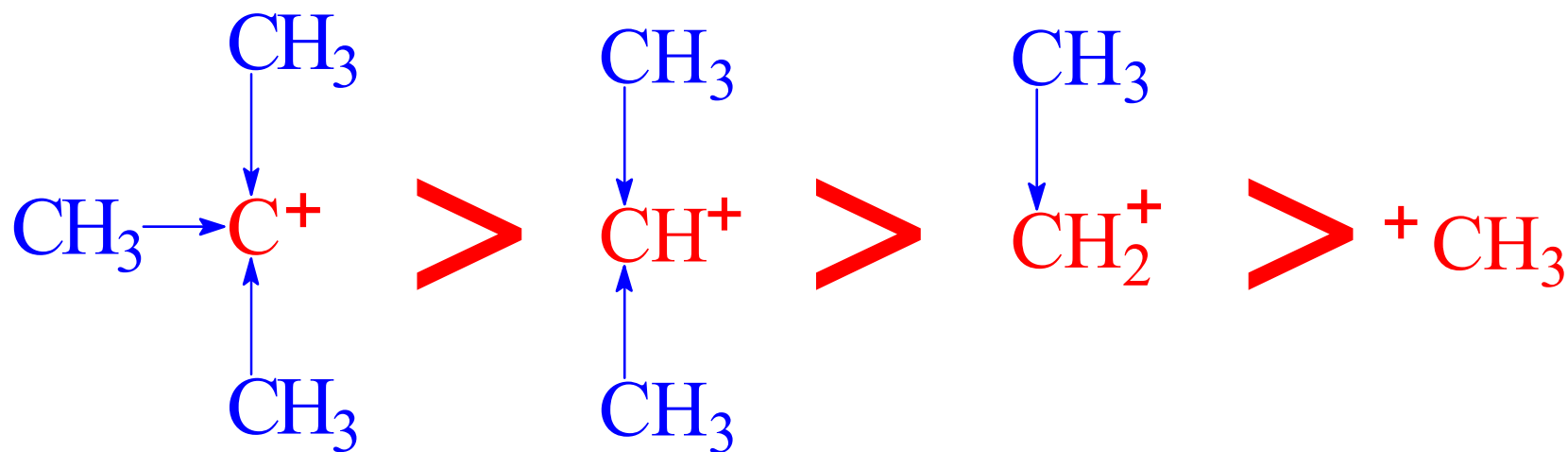
马氏规则的解释2——正碳离子稳定性



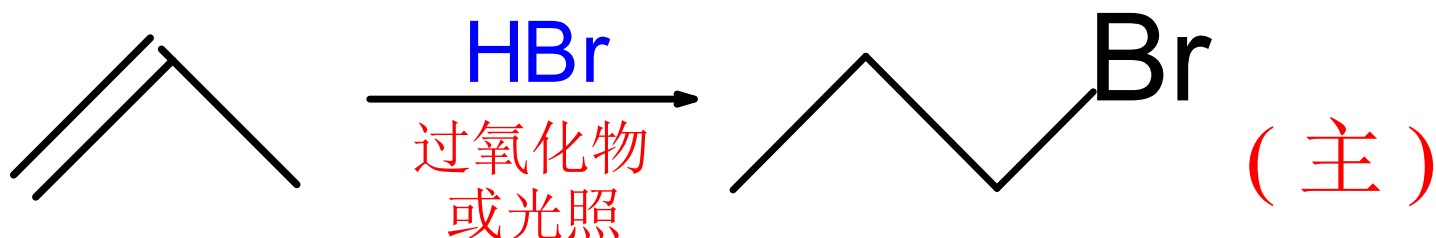
- 活性中间体(I)比(II)更稳定，生成正碳离子(I)所需的活化能 E_1 也比生成正碳离子(II)所需的活化能 E_2 要小，所需活化能少，反应速度则快。
- 生成中间体(I)的反应速率比生成中间体(II)的反应速率大。因此，丙烯与HCl加成反应的第一步主要生成中间体(I)。
- 第二步，生成的正碳离子(I)(主要)再与 Cl^- 反应，则生成2-氯丙烷。所以丙烯与HCl的加成结果就是按马氏规律进行反应的结果。

正碳离子稳定性次序

- 正碳离子的稳定性与带正电荷的碳原子上所连烷基的数目有关。
- 所连烷基越多，该正碳离子越稳定。
- 原因是烷基的供电性使正碳离子上的正电荷得到分散，从而降低了势能，就稳定。



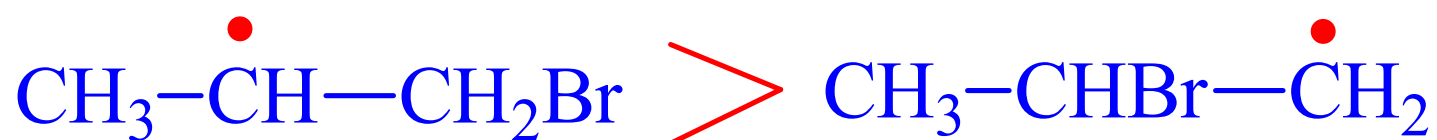
D.过氧化物效应



- 一般情况下，烯烃与卤化氢的加成符合马氏规则，但也有例外。
- 在溴化氢与烯烃的加成反应中，若在过氧化物或光照的条件下反应，其加成结果与马氏规则预期的加成结果正好相反，这种加成叫反马氏加成。
- 由于过氧化物的存在产生的这种效应就称为过氧化物效应，也称卡拉施效应。

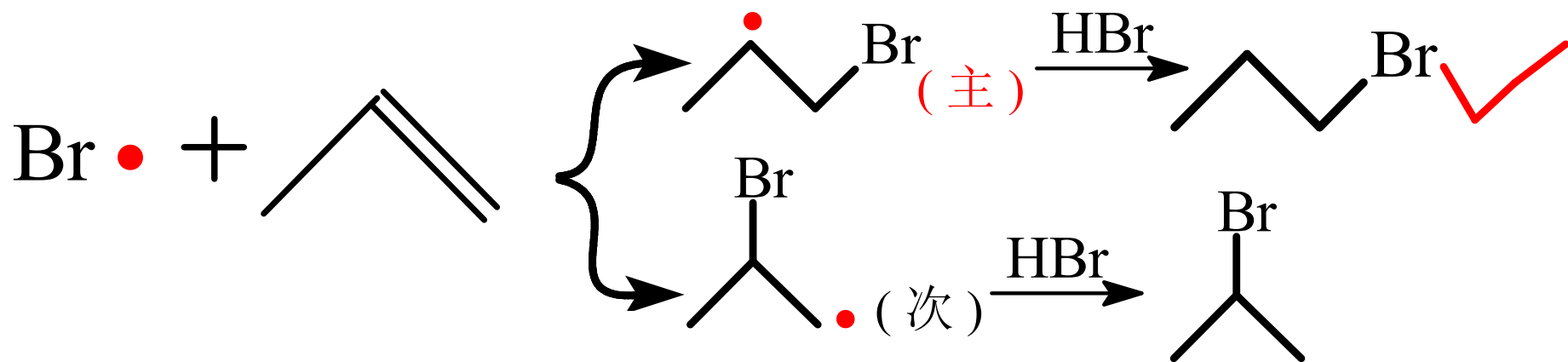
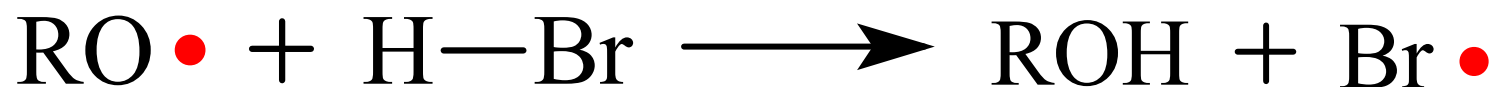
过氧化物效应解释

- 产生如此结果原因是由于反应机理的改变。原来的 **离子型加成反应机理** 变成了 **自由基加成反应机理**。
- 反应时，**HBr** 首先与过氧化物作用生成 **•Br**，**•Br** 与丙烯反应时，同样趋向生成较稳定的自由基中间体（**自由基的稳定性次序与正碳离子的稳定性次序相同**）。而



这就导致加成结果变为**反马氏加成**。

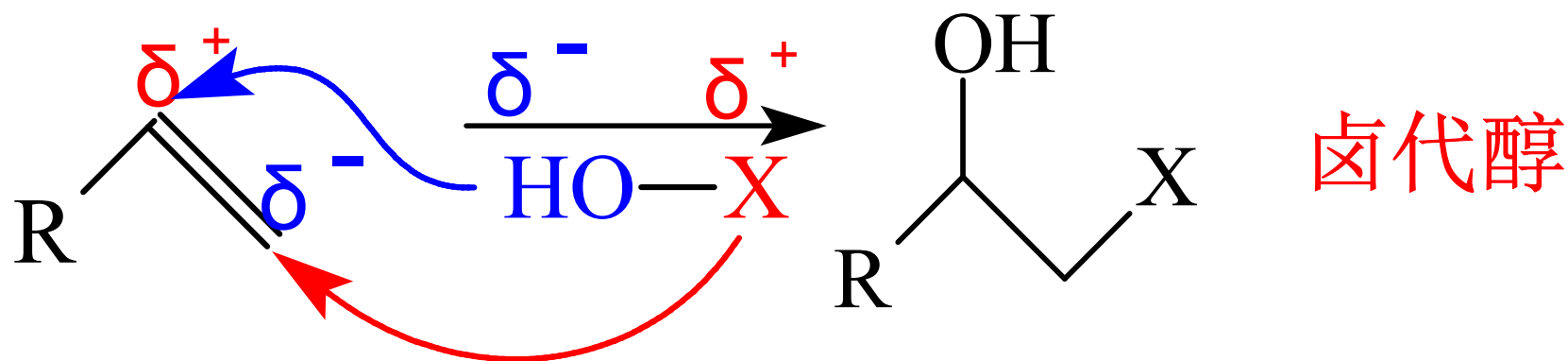
反马氏加成反应机理



反应产物正与马氏规则预期的结果相反。反应的开始源于共价键的均裂，而一些能量较高的键无法发生这样的反应。如**HCl**就不存在过氧化物效应。

3. 与次卤酸的加成

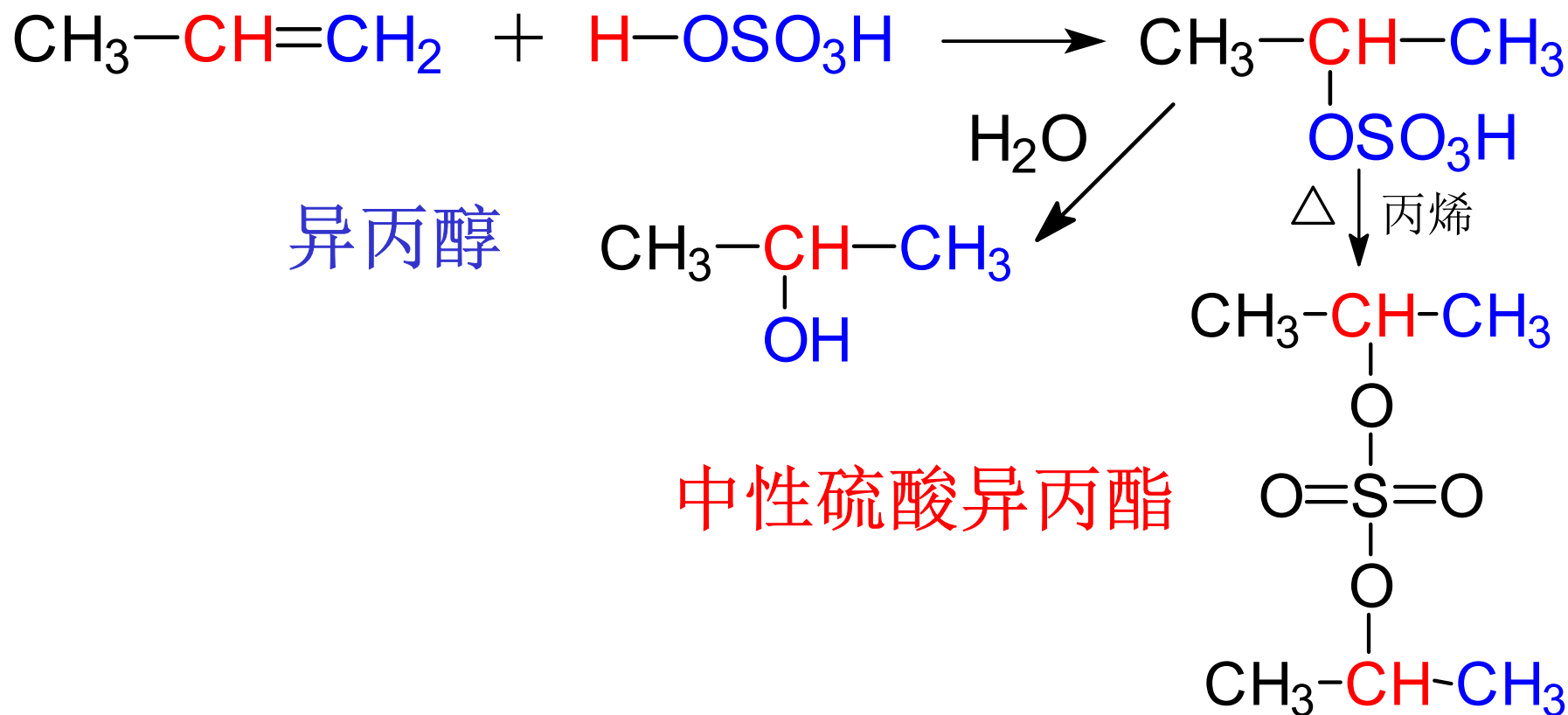
- 次卤酸易分解，所以通常使用的是次卤酸的水溶液。如加次氯酸使用氯水，加次溴酸则用溴水。
- 加成产物是卤代醇，加成符合马氏规则。



- 经研究，其反应机理并不是由卤素水解成的次卤酸对烯烃的直接加成。
- 虽然看似加次卤酸，但实际上并不是按这种方式直接加成的，进行这个反应时，通常使用的试剂是氯水。

4. 与H₂SO₄的加成——间接水合

- 将烯烃通入浓硫酸中，就发生硫酸加成到双键上的反应，属离子型亲电加成反应，同样遵守马氏规则。



硫酸氢异丙酯

烯烃与硫酸的反应活性

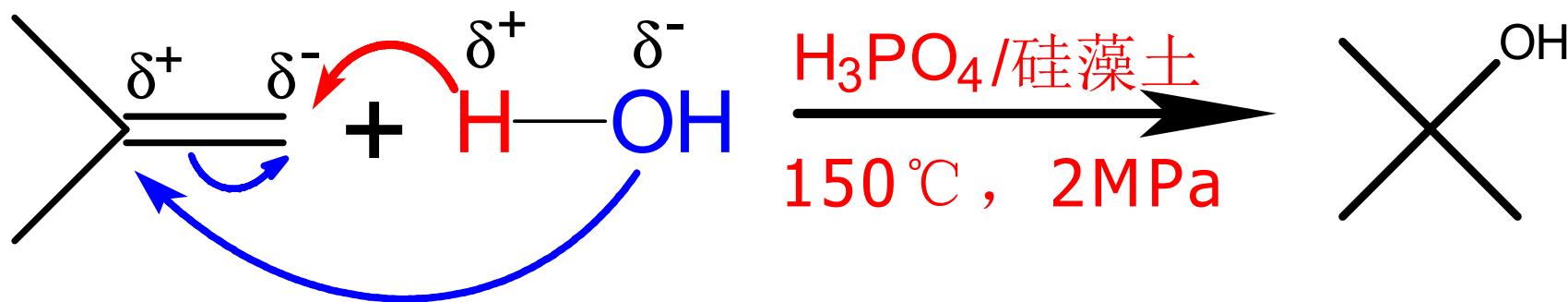
- 此反应可用于工业制备不同的醇，多为仲醇或叔醇，**只有乙烯才能得到伯醇**。
- 烯烃双键上连有的**烷基越多，反应越容易，反应所需温度也越低**。
- 在此反应过程中，**硫酸仅起催化作用**，其总结结果是每个烯烃分子中加入一分子的水，所以，此反应称为**烯烃的间接水合反应**。

	硫酸浓度	反应温度
乙烯	98%	0~15 °C
丙烯	80%	50°C
异丁烯	63%	10~25°C

5. 与H₂O的反应——直接水合



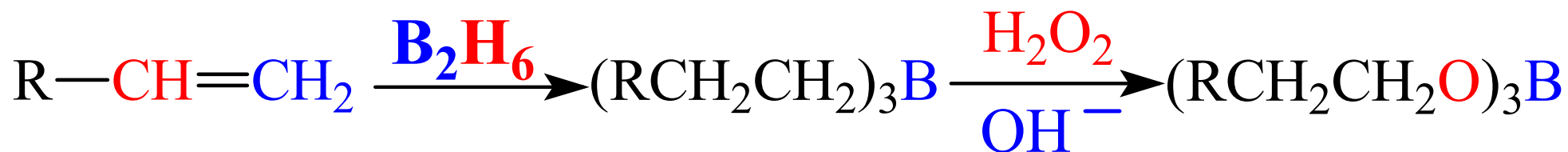
- 烯烃在一般情况下不与水直接反应，但在催化剂催化下，高温反应可将水加到双键上，生成醇，反应符合马氏规则。



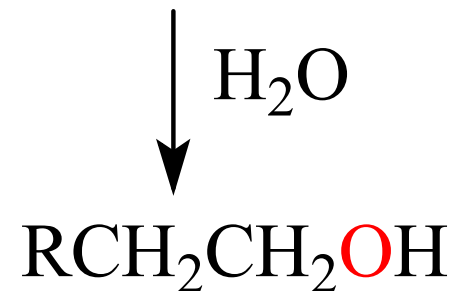
- 两种水合方法各有优缺点，直接加水制醇，避免了使用高腐蚀性的硫酸的回收过程，但要求烯烃的纯度应在**97%**以上。直接水合用于工业生产，而间接水合则可用于石化工业的尾气处理和吸收。

6. 硼氢化-氧化反应

- 烯烃的硼氢化氧化反应是另一个可以由烯烃制备伯醇的反应。从其加成的结果看是反马氏加成，但其实质上却是符合马氏规则的反应。



- 此反应中使用的乙硼烷有毒，并且易发生自燃，一般不直接使用。



伯醇

- 之所以此反应在实质上符合马氏规则，是因为在乙硼烷中的氢与卤化氢中的氢不同，它是带负电荷的氢。

记忆要点:



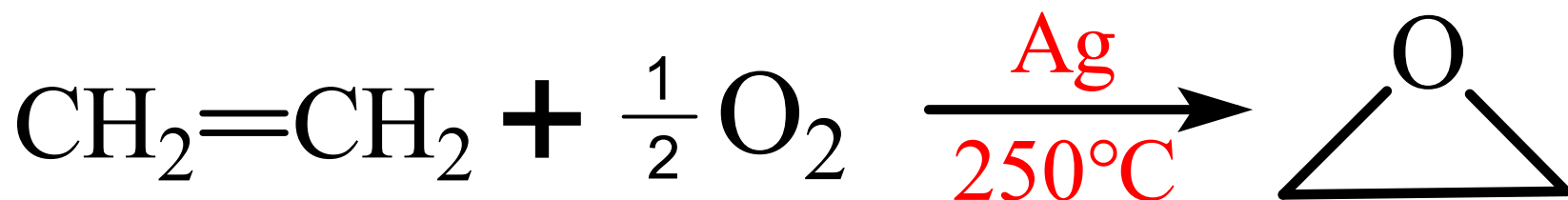
- 上面这些反应，虽然亲电试剂各不相同，但它们之间有一个**共同点，就是：**
- **加成时都遵守马氏规则，加成产物都是马氏规则预期的产物。**
- 记这些反应时，只要记住是**亲电加成反应和马氏规则**就可以了，不用死记每个反应的加成结果。
但要
- **注意：**在加**HBr**时有一个唯一的例外是反马氏加成的。

二、氧化反应

- 烯烃的活泼性，除了表现为易加成外，还表现在双键易被氧化。在氧化剂的作用下，双键中的 π 键首先断开，若反应的条件剧烈， σ 键亦会被破坏，因此选用不同的氧化剂、催化剂和反应条件，则可得到不同的氧化产物。
- 氧化反应就其本质而言，是碳碳双键与氧或含氧基团的加成反应。
- 烯烃常见的氧化反应有：
 - 催化氧化
 - KMnO_4 氧化
 - O_3 氧化

1.催化氧化1

- 乙烯在活性银的催化下，被空气中的氧氧化，断开 π 键，生成环氧乙烷。



- 此反应是工业上生产环氧乙烷的重要方法，但需严格控制反应条件，当温度 $<220^\circ\text{C}$ ，反应速度慢；若温度 $>300^\circ\text{C}$ ，则 σ 键亦被破坏并断裂，生成 CO_2 和 H_2O 。

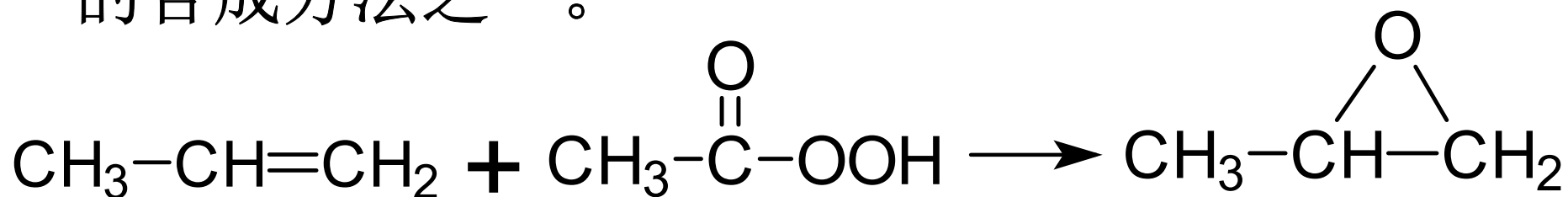
催化氧化₂

- 烯烃和有机过氧酸反应，也能得到环氧化合物。

- 常用的过氧酸有：

过氧苯甲酸、过氧三氯乙酸、过氧乙酸等。

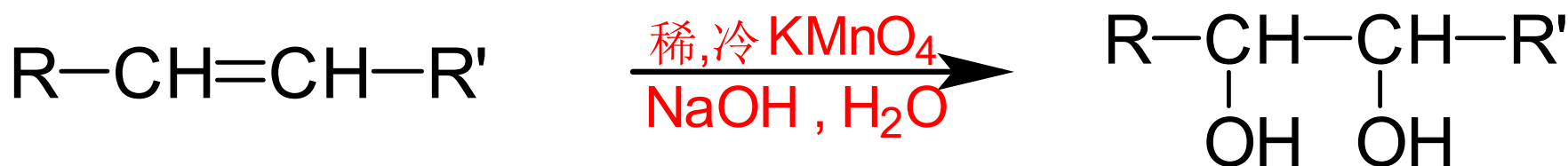
- 丙烯和过氧乙酸反应生成环氧丙烷，是工业上重要的合成方法之一。



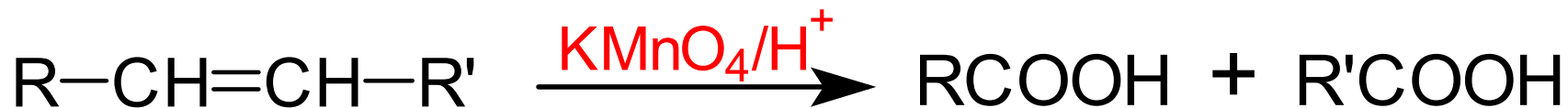
- 有机过氧酸与烯烃的反应条件温和，产率高，在有机合成中有广泛的应用。

2. KMnO_4 氧化

- 在常温下，将烯烃通入稀、冷 KMnO_4 溶液或 $\text{KMnO}_4 / \text{NaOH}$ 中，则烯烃被氧化成邻二醇，同时高锰酸钾紫色褪去。此反应因现象明显故可用于烯烃的鉴别。

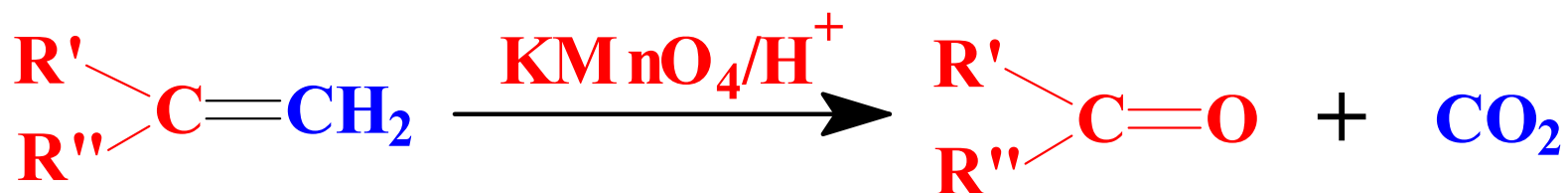


- 此反应必须严格控制反应条件，① 反应温度不能高；② KMnO_4 浓度不能大；③ 不能在酸性条件中反应，否则得不到邻二醇，只能得到羧酸或酮。



KMnO₄氧化反应的应用

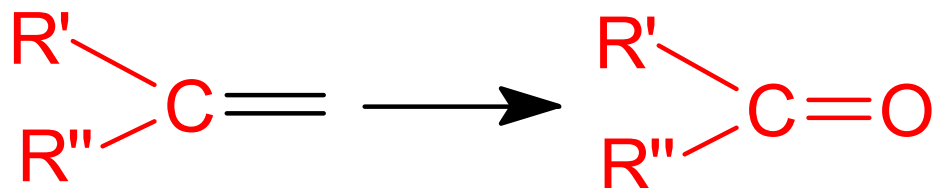
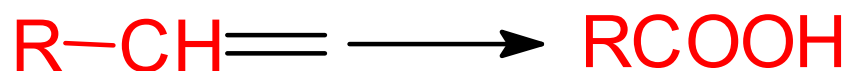
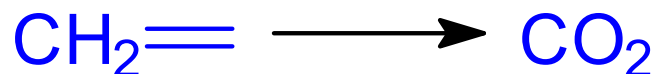
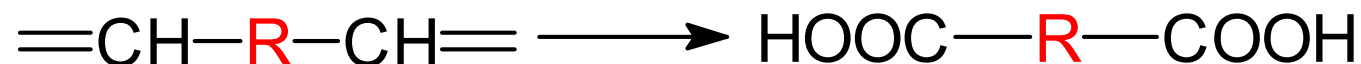
- KMnO₄/H⁺氧化烯烃的反应有三个用途：
- ① 利用反应颜色的变化来鉴别烯烃；
- ② 利用不同结构烯烃的氧化来制备有机羧酸和酮；
- ③ 根据烯烃氧化产物推测原来烯烃的结构。



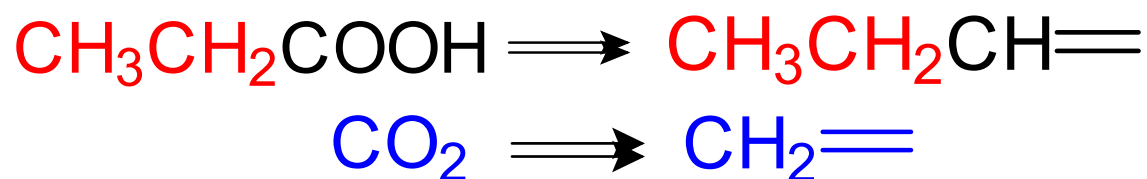
- 因为烯烃氧化是从双键处断开的，只要将氧化产物中的氧原子去掉后，再从断处将两个碎片接起来，就是氧化前烯烃的结构。

例:

- 不同结构的烯烃的氧化产物有如下规律:



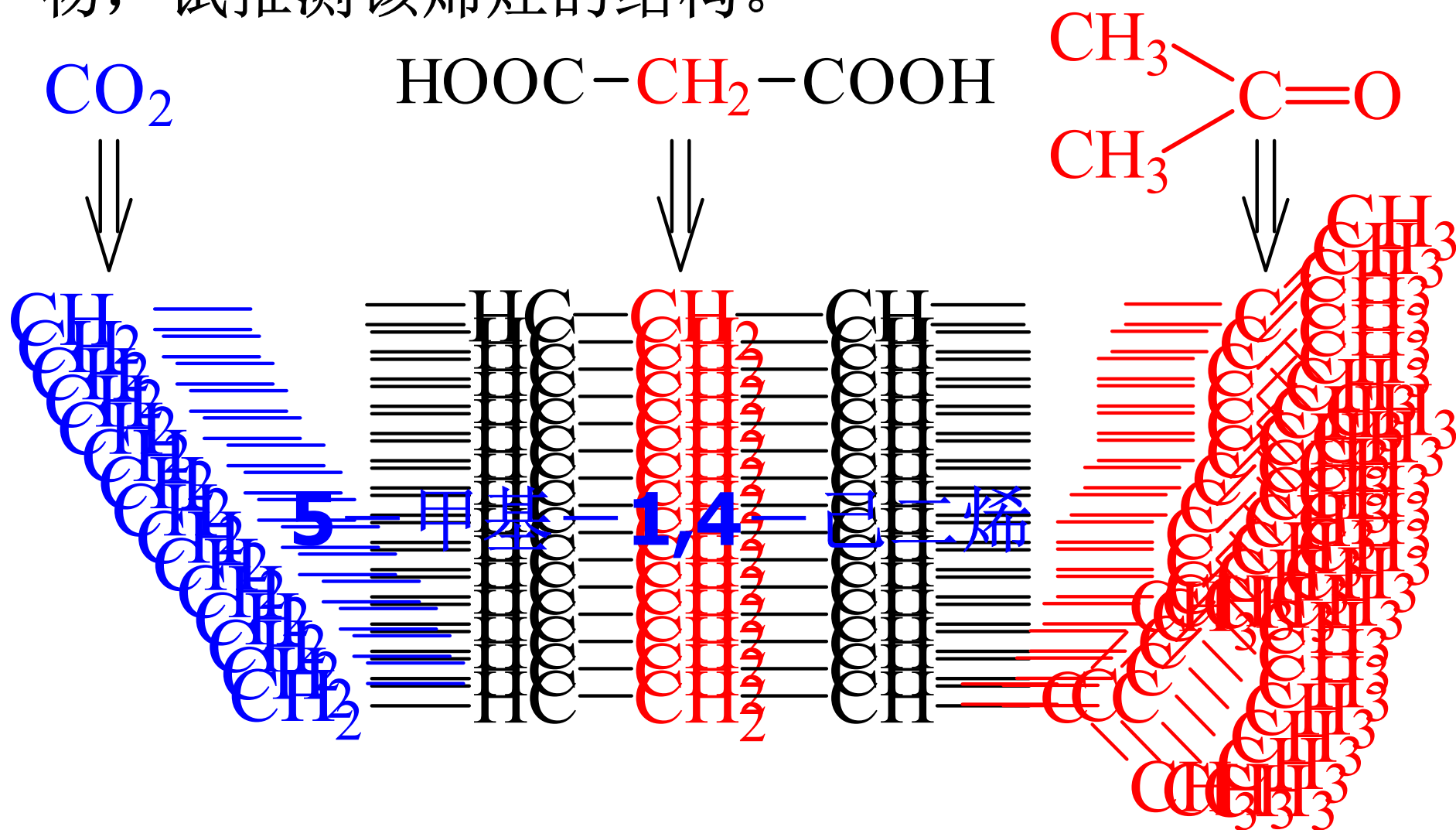
例: 烯烃经氧化后得
到丙酸 和 CO_2



则原烯烃结构为: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

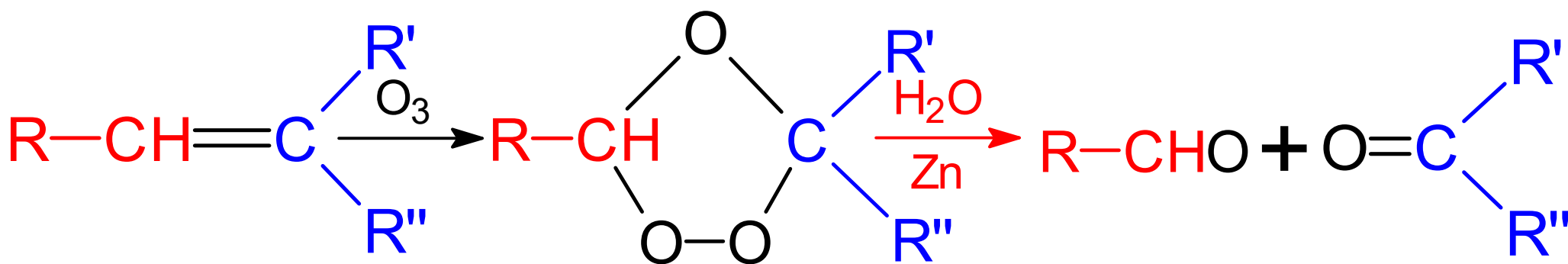
练习

- 烯烃 C_7H_{12} 用 $KMnO_4$ 氧化后，得到以下三个化合物，试推测该烯烃的结构。



3. 臭氧 (O₃) 氧化

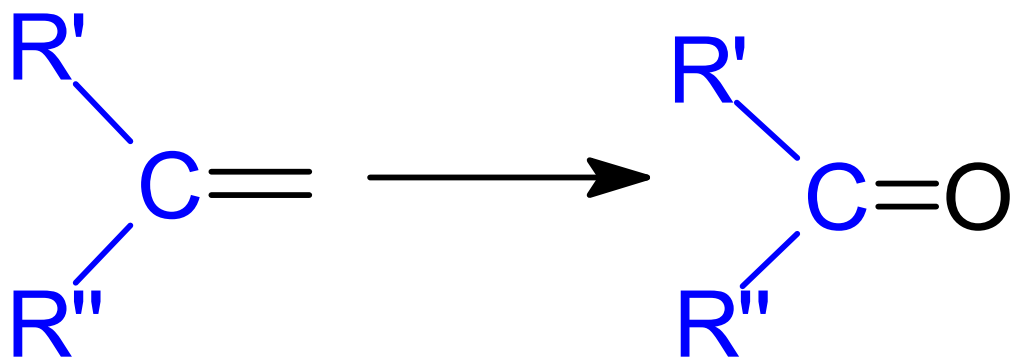
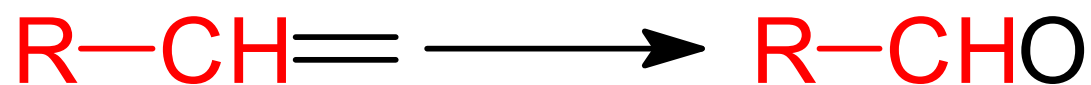
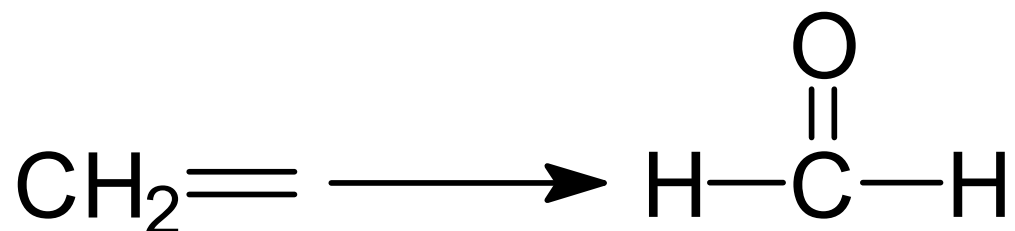
- 将含臭氧的气体（含**6~8%**臭氧的氧气）通入烯烃的溶液（有机溶剂）中，烯烃和臭氧可以定量反应，生成不稳定的臭氧化合物，遇水则分解为**双氧水**及醛或酮，醛则被双氧水氧化成羧酸。



- 如在水解的同时**加入适量的锌粉**，还原生成的双氧水，则生成的醛不会继续氧化成羧酸，**水解停留在醛及酮**，水解产物则较单纯。

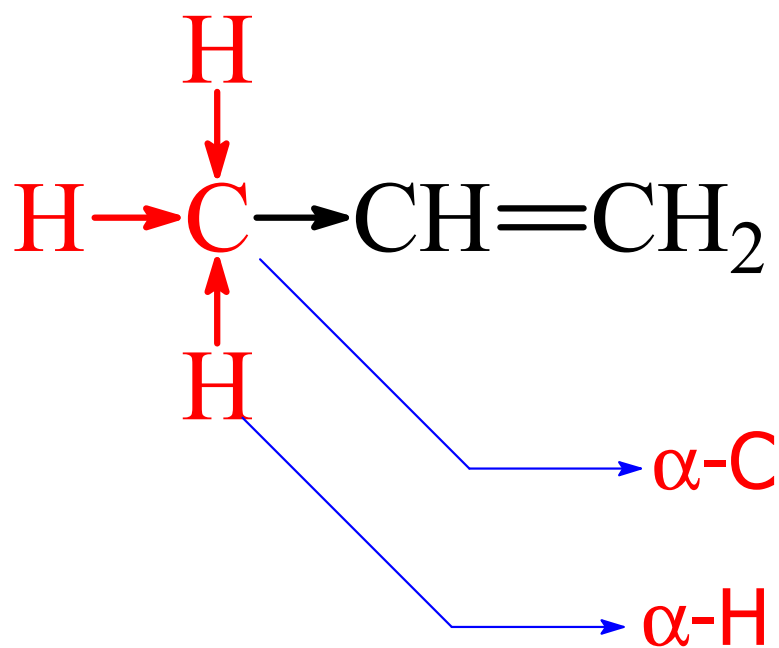


- 分析臭氧氧化产物，同样可以推测烯烃的结构。



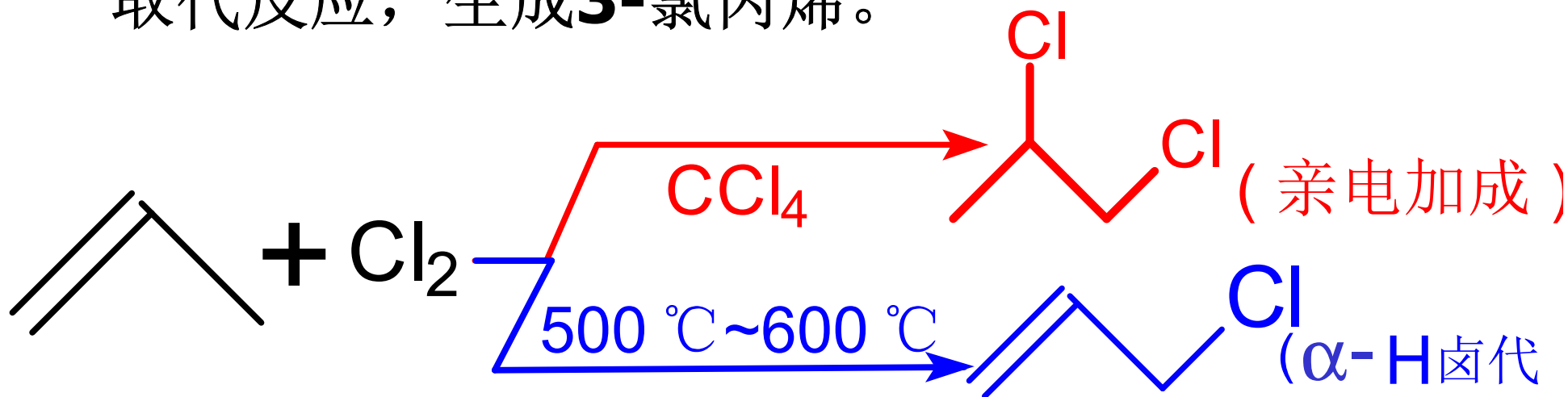
三、 α -H的反应

- 烯烃中，与双键碳直接相连的碳原子称为 α -C原子， α -C原子上的氢称为 α -H。 α -H由于受到双键(sp^2 杂化碳)的影响，具有相对活泼的性质，可以被取代或氧化。



1. α -H的取代

- 氯与丙烯在高温或光照的条件下可以发生 α -H的取代反应，生成**3**-氯丙烯。

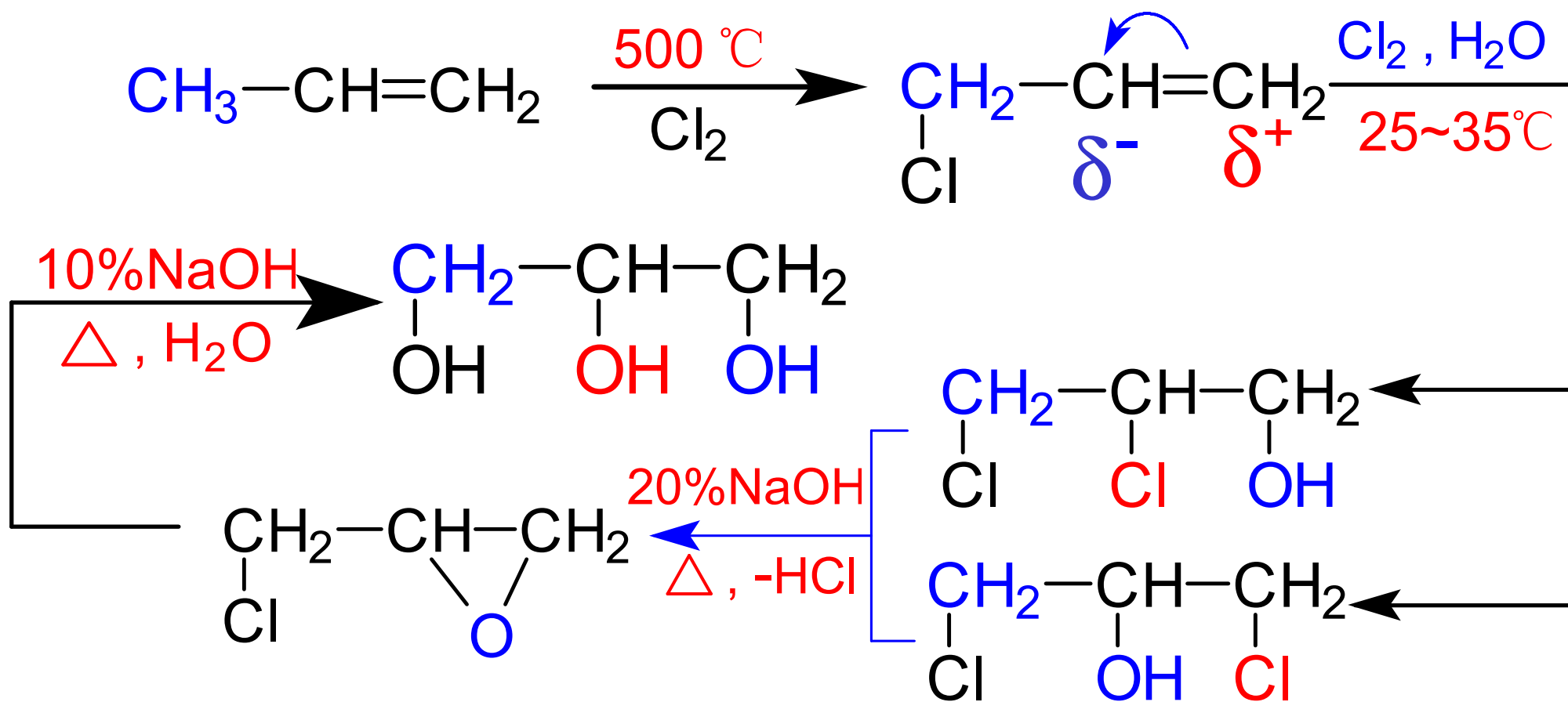


- 这个 α -H卤代反应与烷烃卤代反应机理相同，也是自由基取代反应机理。
- 一般在 **$T < 25^\circ\text{C}$** ，以加成反应为主；
- $T > 350\text{ }^\circ\text{C}$** 或光照($h\nu$)以 α -H卤代为主。

α -H 卤代反应的应用

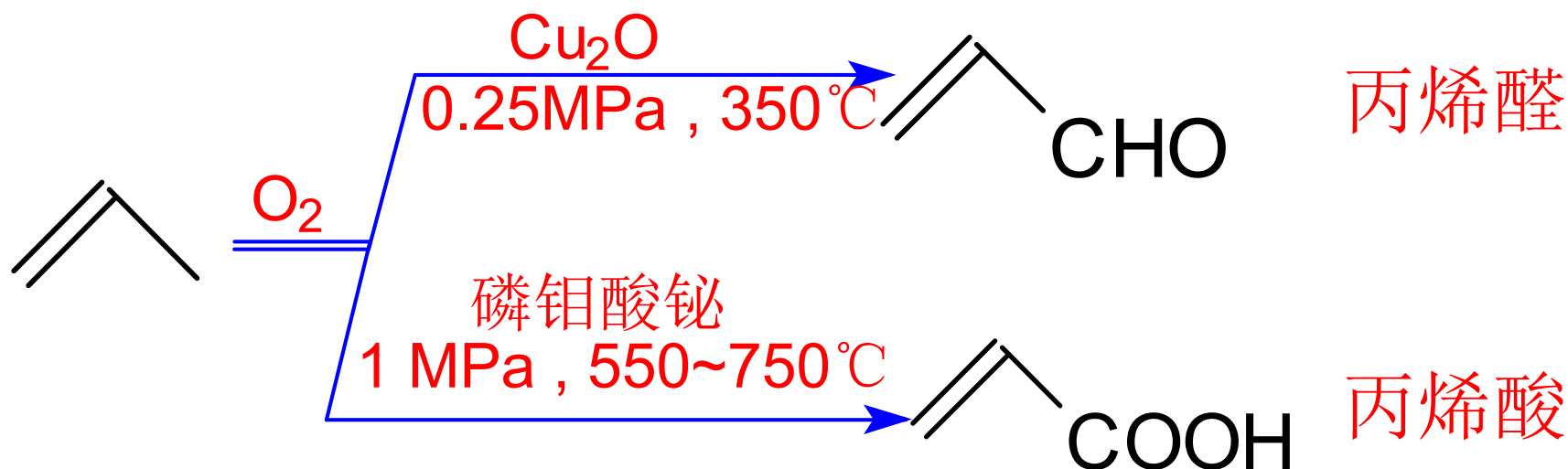


- 此反应是工业上合成甘油的第一步，得到的 α -氯丙烯与**HOCI**加成后，在碱性条件下水解即可得到甘油。



2. α -H的氧化

- α -H不仅易被取代，也可被氧化。在不同催化剂、反应温度的作用下，可得到不同产物。



- 丙烯另一个特殊的氧化反应是氨氧化反应。

氨氧化反应



- 在氨存在下，用氧化铝，氧化铋或磷钼酸铋作催化剂氧化，可得到重要的化工原料——丙烯腈。



- 以上三个 α -H氧化反应，分别得到丙烯醛、丙烯酸和丙烯腈。
- 原料分子中的碳碳双键均得以保留，因此，在适当的条件下，还可聚合成具有不同应用价值的高聚物。是基础化工工业的重要反应。

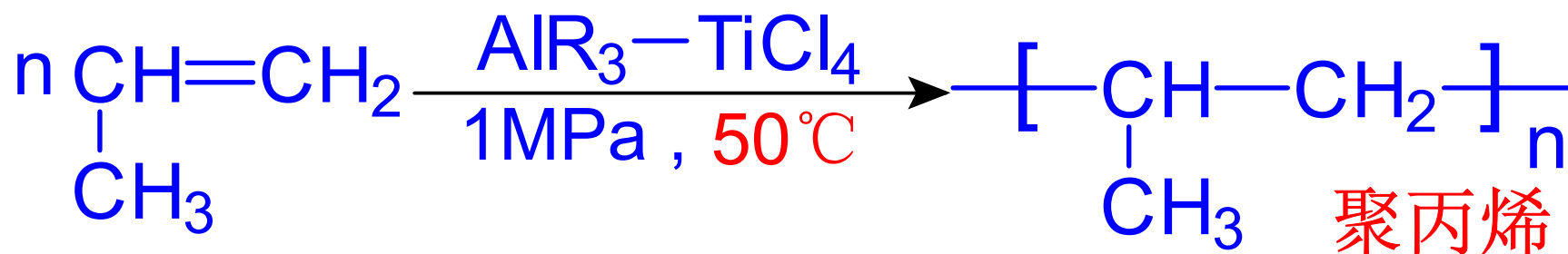
四、聚合反应 (*polymerization*)

- 分子量较小的烯烃及其衍生物（如：丙烯、氯乙烯、丙烯腈等），在一定条件下，断开 π 键，分子间相互以 σ 键连接，形成高分子聚合物，这种反应就称聚合反应。实际上是一种特殊的加成反应。
- 参加聚合的低分子量化合物称单体 (*monomers*)。



- 聚乙烯，无毒，化学性质稳定，易于加工，常用于制食品袋、饮料用塑料瓶、塑料桶等日用品，但聚乙烯的耐热性很差，遇热会变软、变形。

- 该反应也可在 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{Al-TiCl}_4$ 催化下，于较低温度 ($60\sim 75^\circ\text{C}$) 下反应，此催化剂极大地提高了高聚物性能，对聚合物的立体控制达到了前所未有的程度。此催化剂是由德国人 **Ziegler** 和意大利人 **Natta** 发现的，被称为 **Ziegler-Natta** 催化剂，为此，二人分享了 **1963** 年的诺贝尔化学奖。

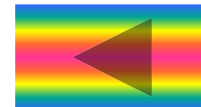


- 聚丙烯的耐热性双聚乙烯要好得多。两者的年产量之和已占全世界合成树脂产量的 **1/3**。

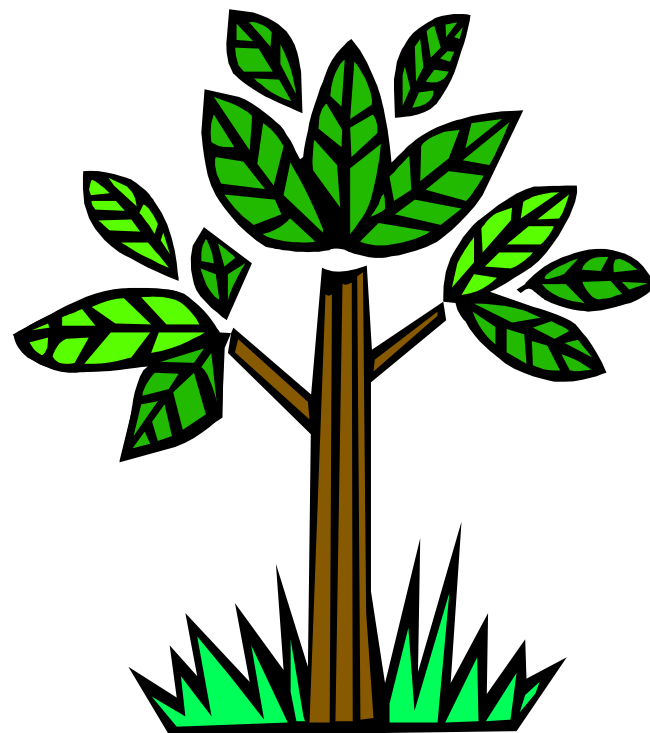


重要的烯烃——“三烯”

- 乙烯、丙烯、**1**-丁烯简称“三烯”，三者均是重要的化工原料，乙烯是最简单但也是最重要的一种。
- 乙烯是稍有甜味的气体，爆炸极限**3~75%**，爆炸极限范围很宽，爆炸的危险性也较大，沸点低，蒸汽的密度接近于空气。
- 目前，乙烯系列产品产量占石油产品的一半，因此国外往往以乙烯的生产水平和产量来衡量一个国家石化工业的发展水平。



- 乙烯与生长素、赤霉素一样，是植物的内源激素，不少植物器官中都含有少量乙烯，尤其是在成熟的果实中，有较多的乙烯，利用人工方法，提高未成熟青果中的乙烯含量，可促使果实成熟，是水果的催熟剂。





- 一、烯烃的命名
 - 1. 系统命名法*****
 - 2. **Z/E**命名法*****
- 二、烯烃的制法
 - 1. 醇脱水***
 - 2. 卤代烷脱卤化氢***

小结

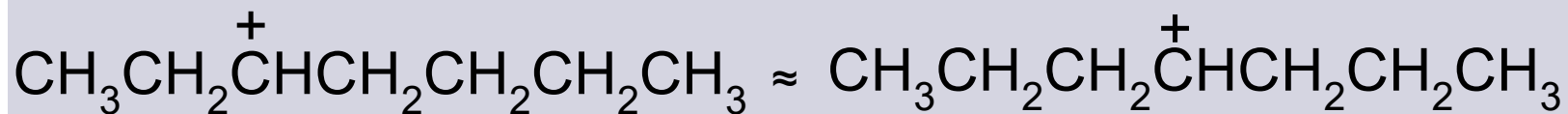
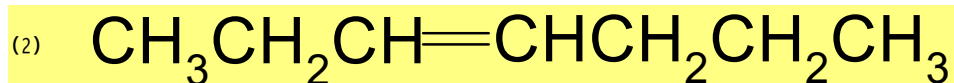
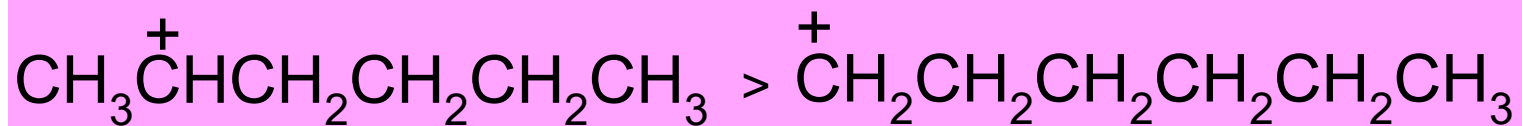
- 三、烯烃的化学性质*****
- 1. 亲电加成反应及马氏规则应用*****
 - 1. X_2 及马氏规则 2. HX 及反马氏加成
 - 3. H_2SO_4 4. H_2O 5. $HO-X$
- 2. $KMnO_4$ 、 O_3 氧化及烯烃结构的推测*****
- 3. 烯烃 $\alpha-H$ 的卤代反应*****
- 4. 甘油的工业制法*****





练习:

写出下列烯烃结合一个质子后可能生成的两种碳正离子的结构式，并指出哪一种较为稳定？



推导结构

某化合物A (C_5H_6)，能使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ 溶液褪色，它与 1mol HCl 加成后的产物经臭氧化和还原水解得到2-氯戊二醛，试写出A可能的构造式。

推导结构

某化合物A (C_5H_6)，能使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ 溶液褪色，它与 1mol HCl 加成后的产物经臭氧化和还原水解得到2-氯戊二醛，试写出A可能的构造式。

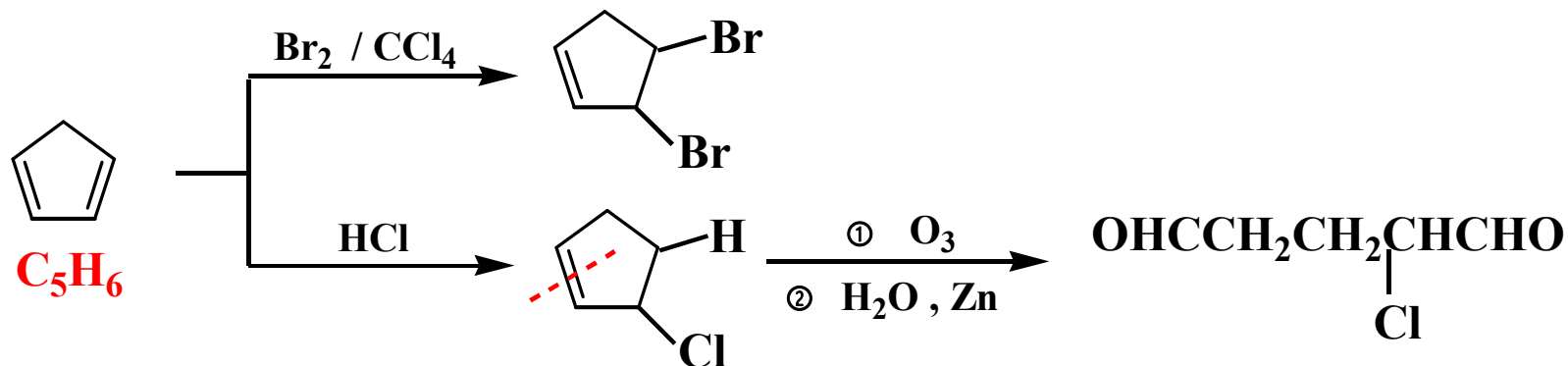
分析：从分子式看——A为不饱和烃；

能使 $\text{Br}_2 / \text{CCl}_4$ 溶液褪色——说明有双键或三键存在。

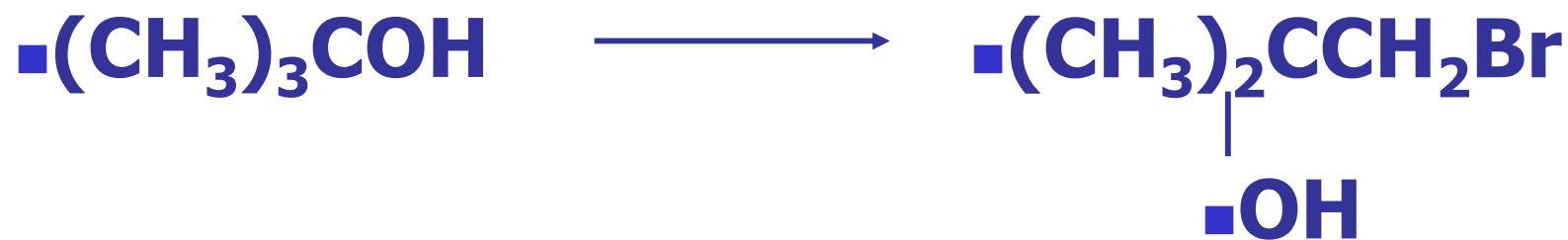
从加成、臭氧解的产物看——只生成一种产物，且碳原子数不变，证明化合物A为环状不饱和烃。

结论：化合物A为 

检验：

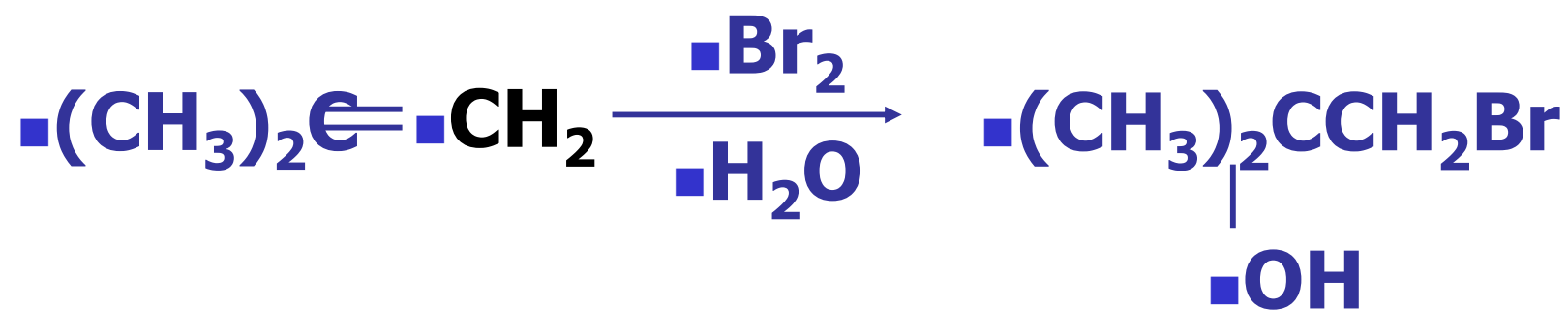


■由叔丁醇合成 **2-甲基-1-溴-2-丙醇**



“从任何原料开始，一步合成目标化合物？”
目标化合物是邻溴醇。如何合成邻溴醇？

■由叔丁醇合成 **2-甲基-1-溴-2-丙醇**

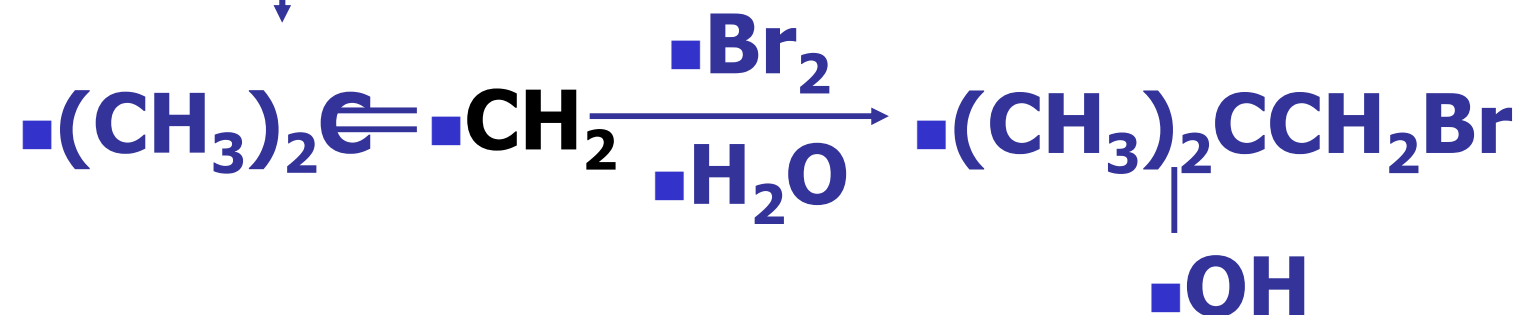


邻溴醇可以由烯烃与溴水加成得到。
如何合成目标烯烃？

■以特丁醇为原料合成**2-甲基-1-溴-2-丙醇**



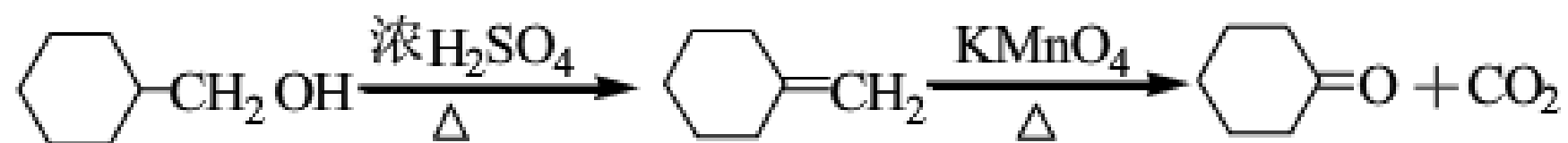
■加热



特丁醇在酸催化脱水生成 **2-甲基丙烯**, 然后与溴水发生亲电加成即得



由 C1CCCCC1CO 为原料合成: O=C1CCCCC1





以 2-溴丙烷为原料合成丙醇。

