

第三章 不饱和烃 (6 学时)	有机化学 A	姜 兵	动物医学、生物制药、食品科学与工程		
授课章节	第三章 不饱和烃				
授课学时	6	讲授方法	重难点讲授、归纳启发式	教学条件	多媒体教室、球棍模型
<p>教学目标：</p> <ol style="list-style-type: none"> 了解一些重要不饱和烃（如乙烯、乙炔等）的相关内容； 理解： <ol style="list-style-type: none"> 烯烃亲电加成反应的反应历程 诱导效应、共轭体系、共轭效应的概念及对马氏规律、碳正离子稳定性的理论解释； 掌握： <ol style="list-style-type: none"> 不饱和烃（烯烃、炔烃、二烯烃）的结构、异构（含顺反异构）和命名； 不饱和烃的化学性质。 					
<p>教学重点与难点：</p> <ol style="list-style-type: none"> 重点： 不饱和烃的化学性质；亲电加成反应及其历程；马氏规律的应用；诱导效应及共轭体系、共轭效应； 难点： 马氏规律的理论解释；诱导效应和共轭体系、共轭效应。 					
<p>教学要点：</p> <p>第一节 烯烃</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 烯烃的结构 ● 烯烃的异构现象和命名 ● 烯烃的物理性质 ● 烯烃的化学性质 ● 重要的烯烃代表物—乙烯 <p>第二节 炔烃</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 炔烃的结构 ● 炔烃的异构现象和命名 ● 炔烃的物理性质 ● 炔烃的化学性质 ● 重要的炔烃代表物—乙炔 <p>第三节 二烯烃</p> <ul style="list-style-type: none"> ● 1,3-丁二烯的结构和共轭效应 ● 共轭二烯烃的化学性质 					
<p>作业： 第三章课后习题1 (1) (3) (5) (7)；习题2 (1) (3)；习题3 (1) (3) (5) (7)；习题4 (1) (2) (3) (4) (5)；习题7；习题9</p>					
<p>教学小结：</p> <p>本章主要学习了两个重要规则：优先次序规则、烯烃的马氏加成规则；一些重要概念：烯烃的顺/反异构和Z/E异构，离域键与共轭效应；一些重要反应：烯烃和炔烃的加成反应、烯烃的氧化反应、端基炔的成盐反应、丁二烯型化合物的1,4-加成以及双烯合成。另外就是最基本的不饱和烃结构的书写及命名。</p>					

第三章 烯烃和炔烃

第一节 单烯烃

一、烯烃的结构

烯烃分子中，组成双键的碳原子为 sp^2 杂化，分别用一个 sp^2 轨道相互重叠形成一个 C—C σ 键；由于双键两端碳原子上还有一个未参与杂化的 ($2p_z$) 轨道，其对称轴垂直于这五个 σ 键所在的平面，且相互平行，侧面 (肩并肩) 重叠，形成 π 键 (图 3-2)。

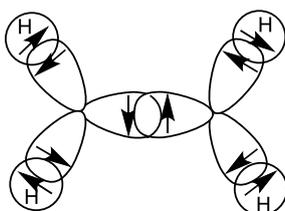


图 3-1 乙烯分子中的 σ 键

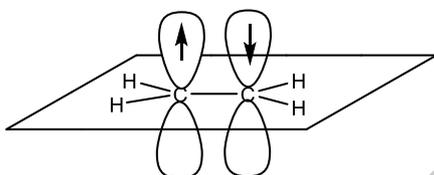


图 3-2 乙烯分子中的 σ 键和 π 键

C=C 的键长 0.134 nm (乙烷分子中的 C-C 键长 0.154 nm)。

C=C 键能 611 KJ / mol

C-C 347 KJ / mol

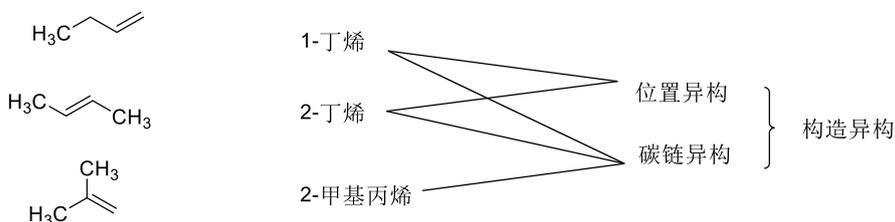
π 键 264 KJ / mol

π 键的特点：不如 σ 键牢固；不能自由旋转；电子云沿键轴上下分布，不集中，易极化；不能独立存在。

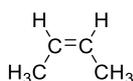
二、烯烃的异构现象和命名

1、异构现象

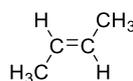
(1) 构造异构



(2) 顺反异构



顺-2-丁烯 (沸点 3.5 °C)



反-2-丁烯 (沸点 0.9 °C)

产生顺反异构的必要条件：构成双键的两个碳原子各连有不同的原子或基团，否则就不存在顺反异构现象。

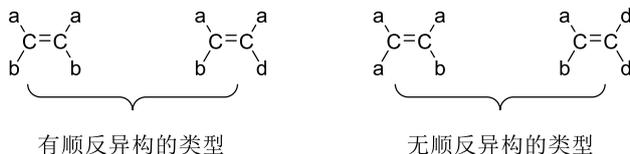
不饱和烃是指分子中含有碳碳双键或叁键的烃类化合物，包括单烯烃、二烯烃、环烯烃和炔烃。

分子中含有一个碳碳双键的不饱和开链烃，称为单烯烃，简称烯烃，通式为 C_nH_{2n} 。

碳碳双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成。

由于碳碳双键的存在，烯烃异构现象中除碳链异构外，还有位置异构 (因双键位置不同引起的) 以及顺反异构 (由于双键两侧的基团在空间的排列不同引起的)。

由于碳碳双键不能自由旋转，而双键碳上所连接的四个原子或原子团是处在同一平面的，当双键的两个碳原子各连接两个不同的原子或原子团时，就能产生顺反异构体。



当分子中含有两个或多个双键，且有符合产生顺反异构的条件时，其顺反异构体数目等于或小于 2^n 个 (n 为双键数)。

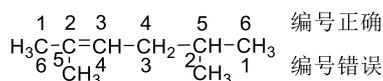
2、命名

(1) 烯烃系统命名法

烯烃系统命名法，基本和烷烃的相似。其要点是：

① 选择含碳碳双键在内的最长碳链为主链，根据主链上碳原子数目称为“某烯”。

② 从靠近双键的一端进行编号，以较小数字表示双键的位次，写在名称之前。



2,5-二甲基-2-己烯

③ 其它原则同烷烃的命名。

(2) 几个重要的烯基

烯基：当烯烃当烯烃分子中去掉一个氢原子后剩下的基团。

$\text{CH}_2=\text{CH}-$ 乙烯基

$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$ 丙烯基 (1-丙烯基)

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 烯丙基 (2-丙烯基)

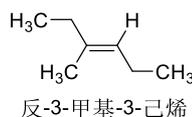
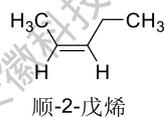
$\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-$ 异丙烯基

(3) 顺反异构体的命名

A、顺反命名法：

在系统名称前加一“顺”或“反”字。(双键两端碳原子上如相同基团在同侧为“顺”，相同基团在异侧为“反”。

例如：



B、Z、E 命名法：

当两个双键碳上连接了四个不同的原子或基团时，IUPAC 规定，用 Z、E 命名法来标记顺反异构体的构型。

一个化合物的构型是 Z 型还是 E 型，要由“顺序规则”来决定。两个优先原子或基团在双键同侧的为 Z 型，异侧的为 E 型。

顺序规则的要点：

① 按原子序数的大小排列，原子序数大的为优先基团，排在序列的前面，孤电子对位于最后。

例如： $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{S} > \text{P} > \text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{C} > \text{D} > \text{H} >$ 孤电子对

② 如果直接相连的第一个原子相同时，再按原子序数由大到小逐个比较其次相连的原子，并依次类推。

顺反命名法有局限性，在两个双键碳原子上所连接的两个基团彼此应有一个是相同的，彼此无相同基团时，则无法命名其顺反。

Z 是德文 Zusammen 的字头，是同一侧的意思；E 是德文 Entgegen 的字头，是相反的意思。

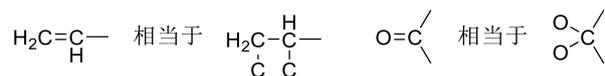
例如: $(\text{CH}_3)_3\text{C}- > \text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}- > (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$

因直接相连的第一个原子均为 C, 故必须比较其次相连的原子其次相连原子: (C、C、C); (C、C、H); (C、H、H); (C、H、H)。

接着比较 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2-$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的再次原子, 再次原子: (C、C、H); (C、H、H)

③ 当基团中有双键或三键时, 每一双键或三键当作连着两个或三个相同的基团。

例如:



注: 顺反命名和 Z、E 命名是不能一一对应的, 例如:



三、烯烃的物理性质 (自学)

四、烯烃的化学性质

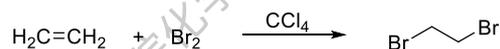
1、加成反应

亲电加成反应: 由亲电试剂进攻而引起的加成反应。亲电试剂: 具有亲电性质的试剂。

(1) 与卤素加成

烯烃容易与氯、溴发生加成反应。碘一般不与烯烃反应。氟与烯烃反应太剧烈, 往往得到碳链断裂的各种产物, 无实用意义。

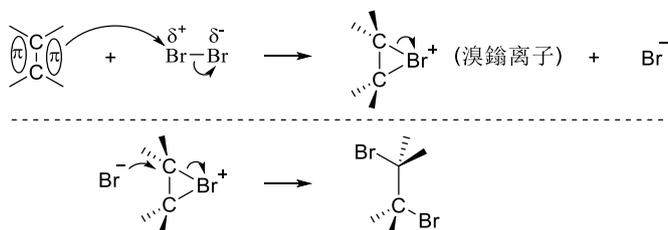
检验碳碳双键是否存在的一个特征反应: 将乙烯通入溴的 CCl_4 溶液中, 溴的红棕色迅速褪去, 生成 1,2-二溴乙烷。



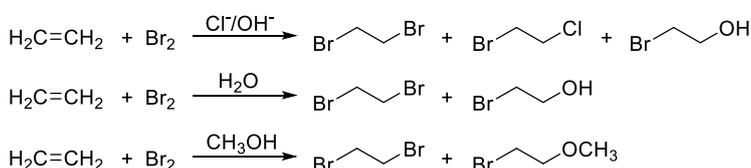
烯烃与溴的加成反应历程: (两步)

① 当溴与烯烃分子接近时, 在烯烃 π 电子的影响下, 溴分子发生极化, 并与烯烃作用生成溴鎓离子和溴负离子, 这一步反应活化能高, 反应较慢, 决定整个反应的速度。

② 溴鎓离子与溴负离子反应, 生成 1,2-二溴化物。



说明:



实验证明: 当乙烯与溴的加成反应在氯化钠水溶液中进行时, 得到的产物为混合物, 说明加成反应历程分两步进行, 第一步生成溴鎓离子, 第二步是溴负离子和氯负离子竞争与溴鎓离子发生反应。

(2) 与卤化氢的加成

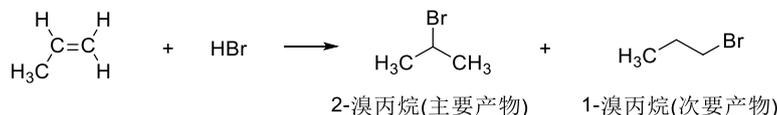


a、HX 的反应活性: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ 。

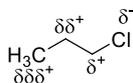
b、不对称烯烃的加成产物遵守马氏规则。

Markovnikov 规则: 不对称烯烃与卤化氢加成时, 进攻试剂中带正电性的部分进攻双键电子云较大的那个碳原子, 而带负电性的部分进攻双键电子云较小的那个碳原子。

例如:



① 诱导效应: 有机化合物中, 由于电负性不同的原子或基团的影响, 使分子中成键的电子云向某一方向发生偏移的效应 (常用符号 I 表示)。

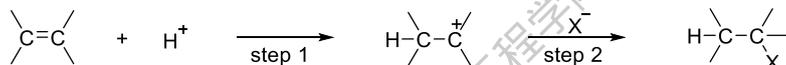


吸电子诱导效应 (-I) 顺序: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{CH}_3\text{O}^- > \text{HO}^- > \text{Ph}^- > \text{H}$

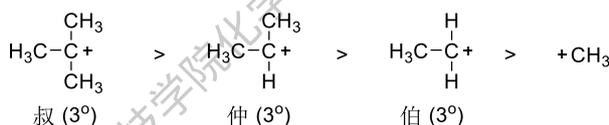
斥电子诱导效应 (+I) 顺序: $(\text{CH}_3)_3\text{C}^- > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^- > \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2^- > -\text{CH}_3 > \text{H}$

② 碳正离子中间体的相对稳定性解释: 烯烃与卤化氢的亲电加成反应历程分两步进行的:

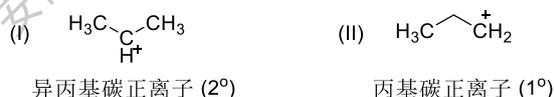
第一步是形成带正电的中间体碳正离子; 第二步是和带负电荷的基团结合。



烷基具有 +I 效应, 带正电荷的中心碳上所连烷基越多, 正电荷的分散程度越大, 体系就越稳定。不同类型碳正离子的相对稳定性顺序如下:



当丙烯与 HBr 加成时, 可生成两种碳正离子:



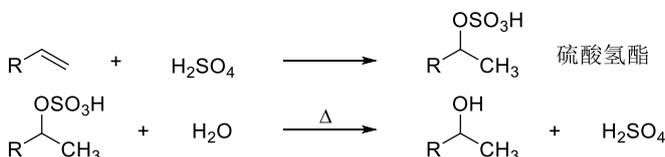
碳正离子(I)比(II)稳定, 所以主要产物为 2-溴丙烷, 符合马氏规则。

如:



(3) 与硫酸的加成

烯烃与冷、浓 H_2SO_4 反应, 生成硫酸氢酯, 加成取向遵循马氏规则, 硫酸氢酯水解得到醇。



马氏规则是由实验总结出来的经验规则, 可从两方面对其进行理论解释: 诱导效应; 碳正离子中间体的相对稳定性。

如: 由于氯原子的电负性强, C-Cl 极化, C1 带上部分正电荷, 吸电子的诱导效应沿着 σ 键传递, 使 C2、C3 也带上少量、更少量的正电荷, 诱导效应逐渐减弱。

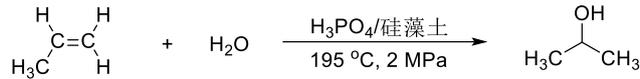
根据诱导效应, 丙烯与 HBr 加成时, 甲基的 +I 效应, 使双键上 π 电子云发生极化, 含氢较多的双键碳上 π 电子云密度较大, 有利于亲电试剂的进攻, 氢原子主要加到这一碳上。

其中生成碳正离子的一步, 涉及 π 键的断裂, 反应较慢, 是决定整个反应速度的一步。此步生成的碳正离子越稳定, 反应越容易进行。

注: 当有过氧化物 (如 H_2O_2 、 $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ 等) 存在时, 丙烯或其他不对称烯烃与 HBr 加成时, 其产物是反马氏规则的。而过氧化物存在, 对 HCl、HI 的反应无影响。

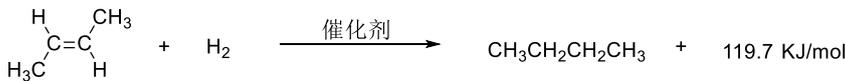
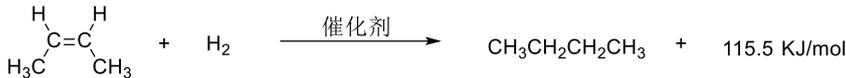
(4) 与水的加成

在酸的催化下, 与水进行加成反应, 直接生成醇, 加成取向也遵循马氏规则。



(5) 催化加氢

烯烃在催化剂作用下, 低温低压即可与氢加成生成烷烃。

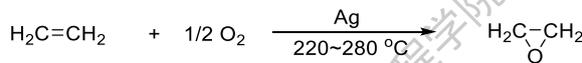
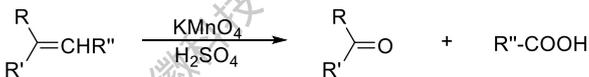
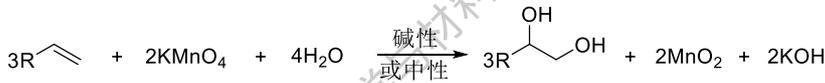


顺-2-丁烯和反-2-丁烯氢化后的产物都是丁烷, 反式比顺式少放出 4.2 KJ/mol 的能量, 意味着反式的内能比顺式低 4.2 KJ/mol, 也就是说反-2-丁烯比顺-2-丁烯稳定。

2、氧化反应

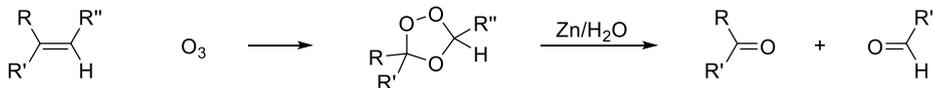
(1) 催化氧化

工业上生产环氧乙烷的方法是在银的催化下, 在空气中的氧直接和乙烯反应。

(2) KMnO₄ 氧化

(3) 臭氧化反应

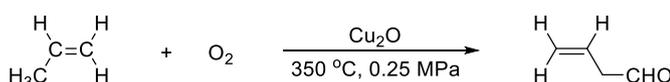
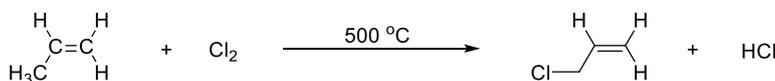
将含有臭氧 (6~8%) 的氧气通入液态烯烃或烯烃的四氯化碳溶液, 臭氧迅速而定量地与烯烃作用, 生成臭氧化物的反应, 称为臭氧化反应。



臭氧化物, 粘糊状, 易爆炸, 不必分离, 可直接在溶液中水解。

3、α-氢的反应

在有机分子中, 与官能团直接相连的碳原子通常称为 α-碳, α-碳上所连的氢原子则称为 α-氢。烯烃分子中的 α-氢受到双键的影响, 表现出特别的活泼性, 易发生卤代、氧化等反应。



这种制备醇的方法称做直接水合法, 设备要求高。

氢被吸附在催化剂表面上, 烯烃与催化剂结合, 氢分子在催化剂上发生键的断裂, 形成活泼的氢原子, 氢原子与双键的碳原子结合还原成烷烃, 脱离催化剂表面。

此反应是放热反应, 1 摩尔烯烃氢化时放出的热量称为氢化热。不同烯烃的氢化热不同, 可根据此数据分析不同烯烃的相对稳定性。

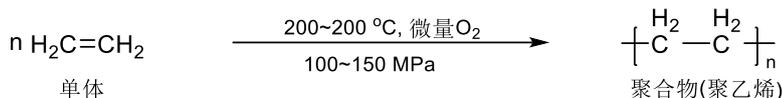
环氧乙烷性质活泼, 是有机合成的重要原料。

用冷的稀 KMnO₄ 碱性或中性溶液与烯烃作用, 可将烯烃氧化成邻二醇。反应中 KMnO₄ 褪色, 且有 MnO₂ 沉淀生成, 故此反应可用来鉴定不饱和烃。

用酸性 KMnO₄ 氧化, 得到碳链断裂的氧化产物 (低级酮或羧酸) 推测原烯烃的结构。

4、聚合反应

烯烃分子在催化剂、引发剂或光照下, π 键断裂, 进行自身相互加成, 生成分子量较大的化合物。发生聚合反应的低分子物质称为单体, 聚合产物称为聚合物。

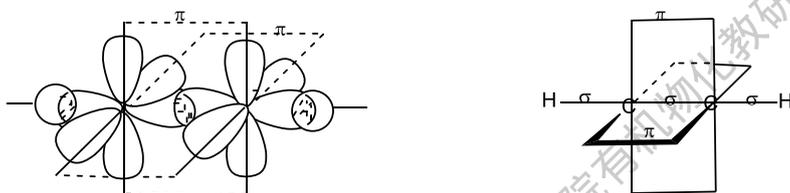


上面反应是在 100~150 MPa 下进行的, 工业上称为高压聚乙烯。

第二节 炔烃

一、炔烃的结构

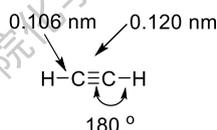
炔烃分子中, 组成叁键的碳原子为 sp 杂化, 两个碳原子各以一个 sp 杂化轨道相互重叠形成 C-C σ 键, 每个碳原子中未参与杂化的 2 个 p 轨道, 分别两两重叠形成 2 个 π 键。(如图 3-3)



乙烯分子的成键情况

图 3-3 乙炔分子的成键情况

现代物理方法证明, 乙炔分子中所有原子都在一条直线上; $\text{C}\equiv\text{C}$ 的键长为 0.120 nm ($\text{C}-\text{C}$ 0.134 nm); $\text{C}\equiv\text{C}$ 的键能为 837 KJ/mol



二、炔烃的异构现象和命名

炔烃的系统命名法和烯烃相似, 将“烯”字改为“炔”字, 但不存在顺反异构现象。

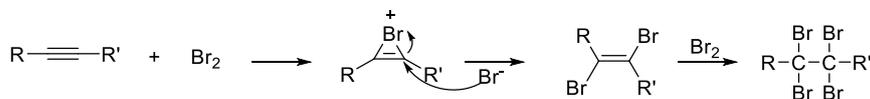
选含有叁键和双键在内的最长碳链为主链; 从离不饱和键较近的一端开始编号; 当主链两端离不饱和键距离相同时, 应使双键的位次较小, 命名时先烯后炔。

三、炔烃的物理性质 (自学)

四、炔烃的化学性质

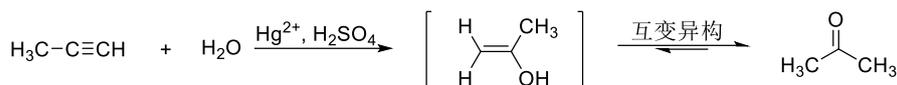
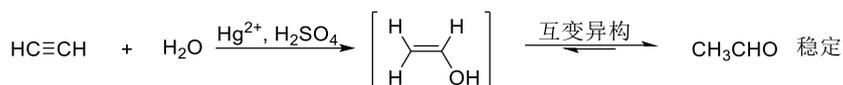
1、加成反应

(1) 与卤素和卤化氢的加成



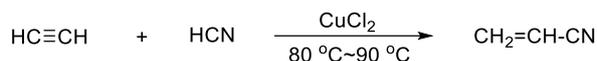
(2) 水合反应

炔烃是不饱和烃, 通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$, 分子中含有 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 。



(3) 与氢氰酸加成: (亲核加成)

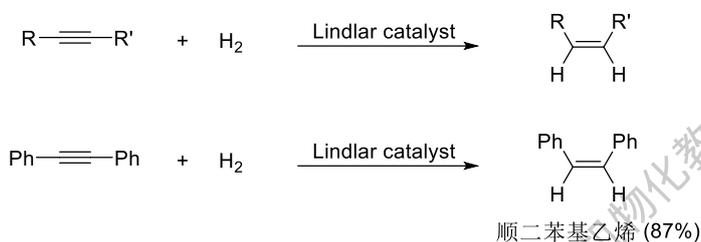
在催化剂的存在下, 氢氰酸可与炔烃进行加成反应。



(4) 催化氢化

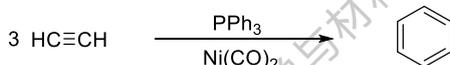
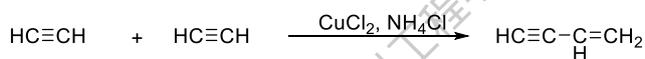
用适当的催化剂 (如: Lindlar 催化剂), 可使炔烃只加一分子氢气而停留在烯烃阶段。

① Pd-BaSO₄ (吡啶或喹啉); ② Pd 附着于少量氧化铅上。



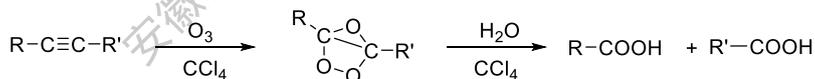
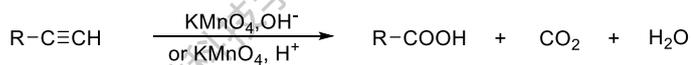
2、聚合反应

只生成几个分子的聚合物, 不能聚合成高分子化合物。



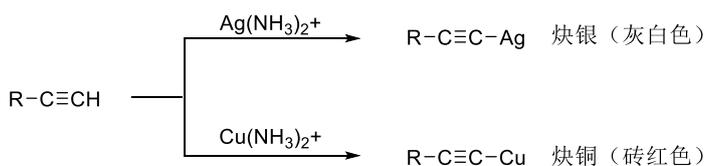
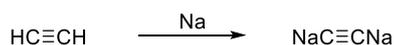
3、氧化反应

根据产物的结构可推断原炔烃的结构。



4、炔化物的生成

三键碳上的氢原子具有微弱酸性 (pK_a = 25), 可被金属取代, 生成炔化物。



炔氢较活泼的原因是因为 sp 杂化的碳原子电负性较大, C-H 键显极性, 使氢原子带部分正电荷, 具有微弱的酸性。