

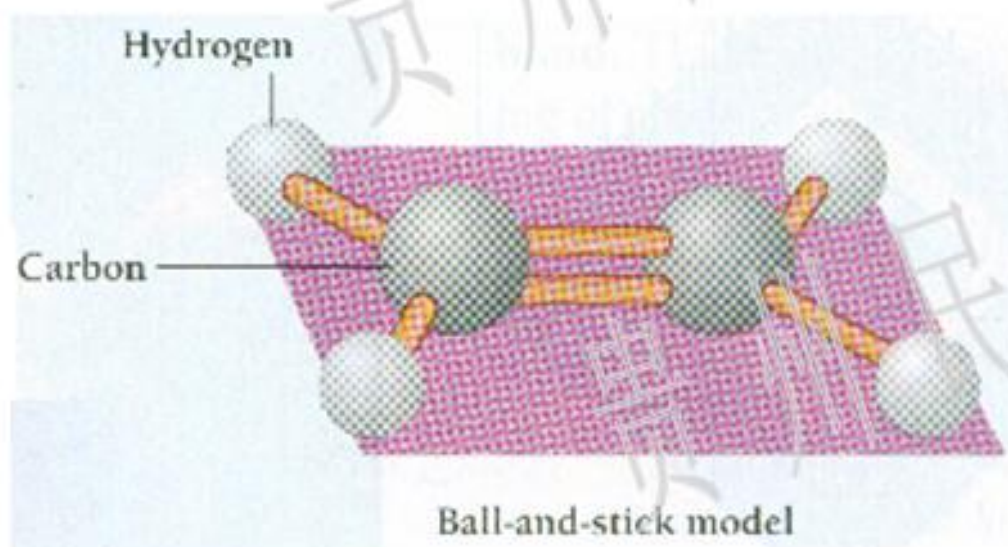
## 第三章：烯烃 亲电加成反应

烯烃：分子中含有 $>C=C<$ 双键的不饱和烃。含一个不饱和键的通式为： $C_nH_{2n}$ 。

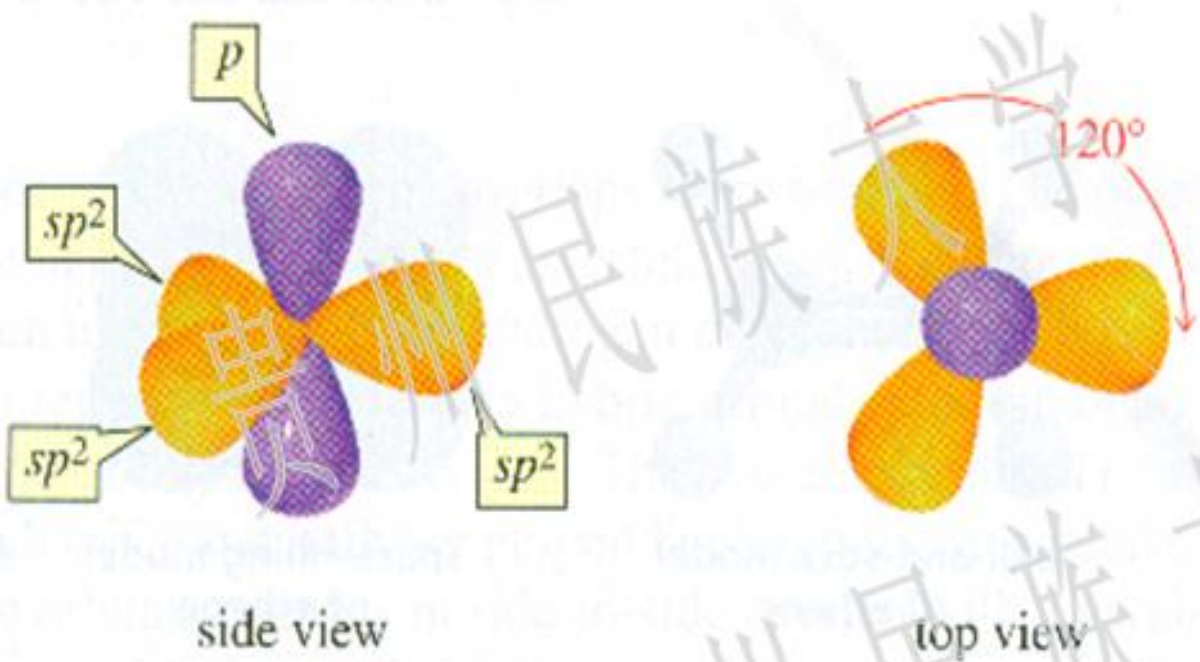
- 3.1 烯烃的结构 2
- 3.2 烯烃的同分异构 7
- 3.3 烯烃的命名 10
- 3.4 烯烃的性质 16
- 3.5 烯烃的来源和制备 35

## § 3.1 烯烃的结构

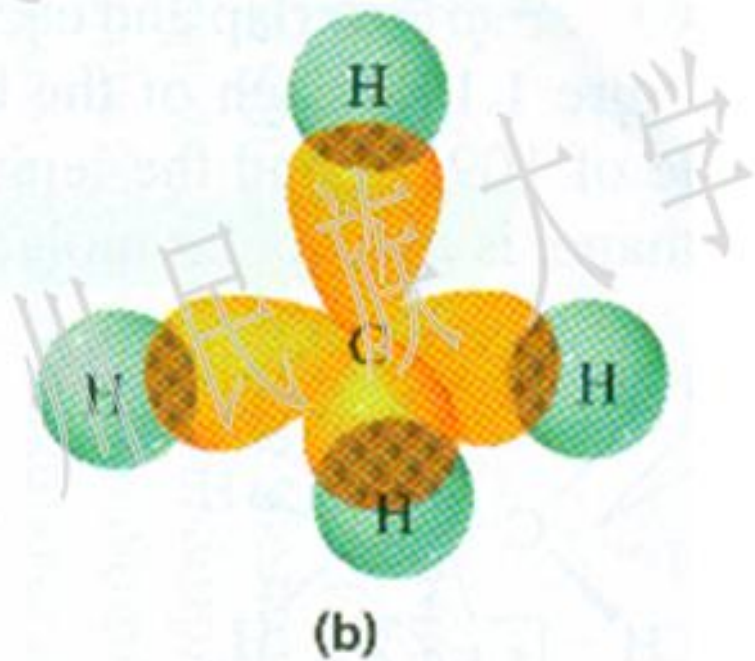
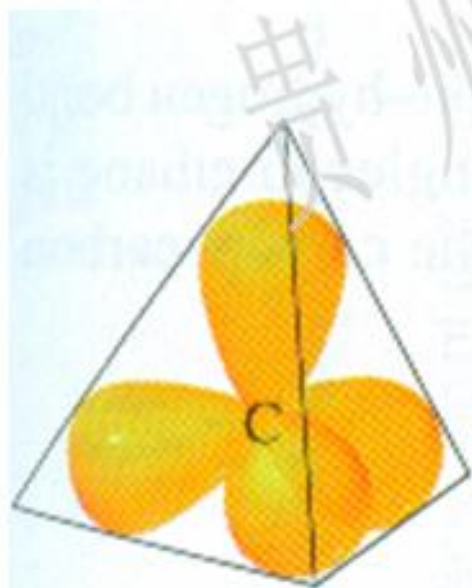
原子轨道理论认为：碳原子形成双键时，用S轨道和2个P轨道进行杂化，重新组合形成3个能量均等的 $sp^2$ 杂化轨道，未杂化的剩余P轨道保持原来的性状，其对称轴垂直于3个 $sp^2$ 杂化轨道所在的平面。



乙烯分子中各原子  
存在同一平面上



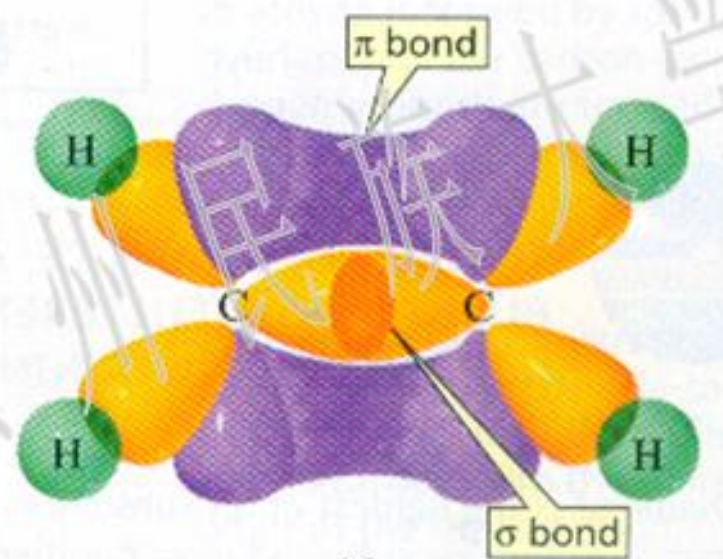
◀ **Figure 1.11**  
 An  $sp^2$  hybridized carbon. The three degenerate  $sp^2$  orbitals lie in a plane. The unhybridized  $p$  orbital is perpendicular to the plane. (The smaller lobes of the  $sp^2$  orbitals are not shown.)





## 一、 $\pi$ 键和 $\sigma$ 键的区别:

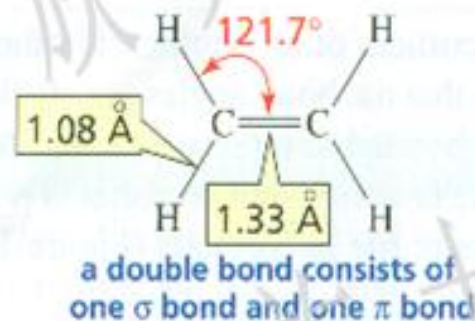
1.  $\pi$  键是由两个P轨道侧面重叠形成的,  $\pi$  键键能约为 251.5KJ/mol.
2.  $\pi$  键电子云分散在原子所在平面的上、下方, 所受束缚力较小, 具有较大的流动性和可极化性。
3. 两个原子间只能有一个  $\sigma$  键, 但可以有一个或两个  $\pi$  键。
4.  $\pi$  键不能自由旋转。



## 二、 $sp^2$ 杂化与 $sp^3$ 杂化的差别

$sp^2$ 杂化轨道中P轨道的性质少而S轨道的性质多，当杂化轨道增加S性质时，轨道的有效大小就减少，与第二个原子结合时的键长也减小。

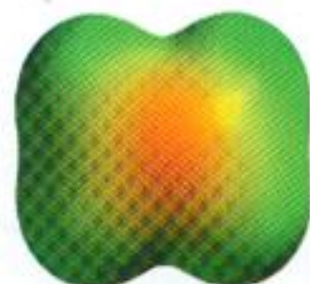
如：乙烯中C—H  
键长为 $1.103\text{\AA}$ ；  
乙烷中为 $1.112\text{\AA}$ ；  
丙烯中C—C键长  
为 $0.150\text{\AA}$ ；  
乙烷中为 $0.153\text{\AA}$ 。



ball-and-stick model  
of ethene

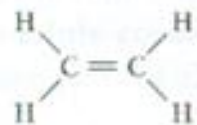
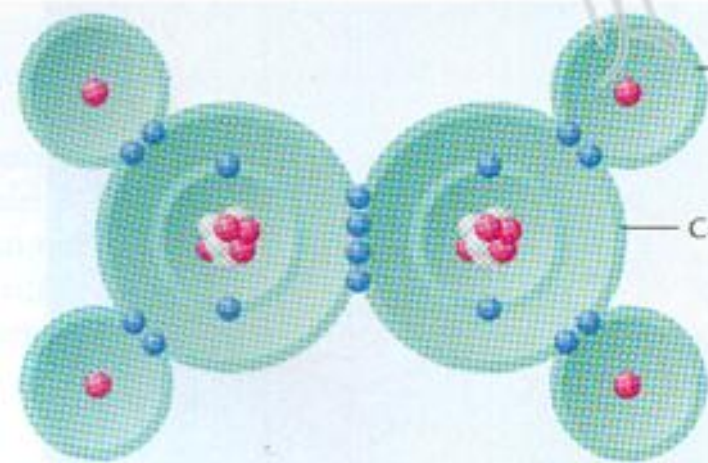
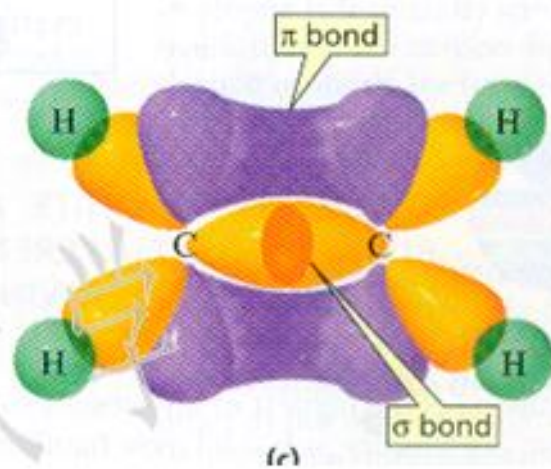
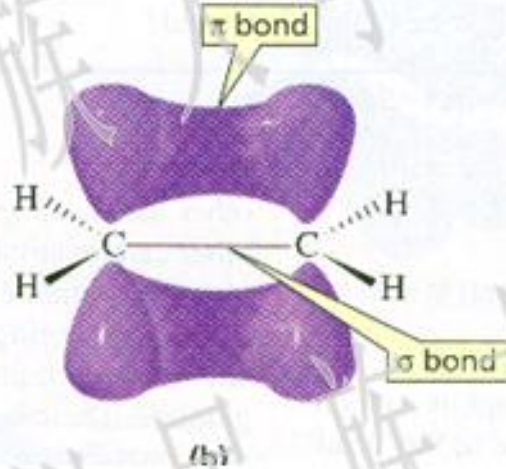
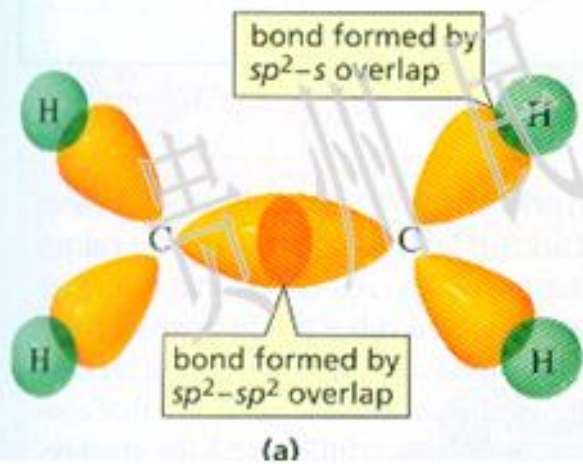


space-filling model  
of ethene



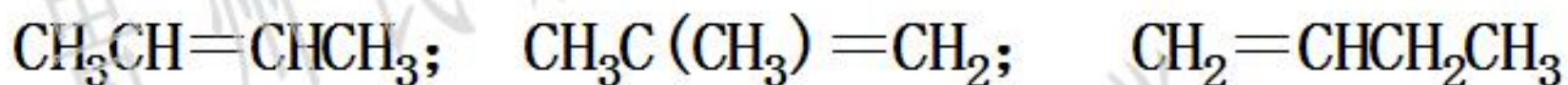
electrostatic potential map  
for ethene





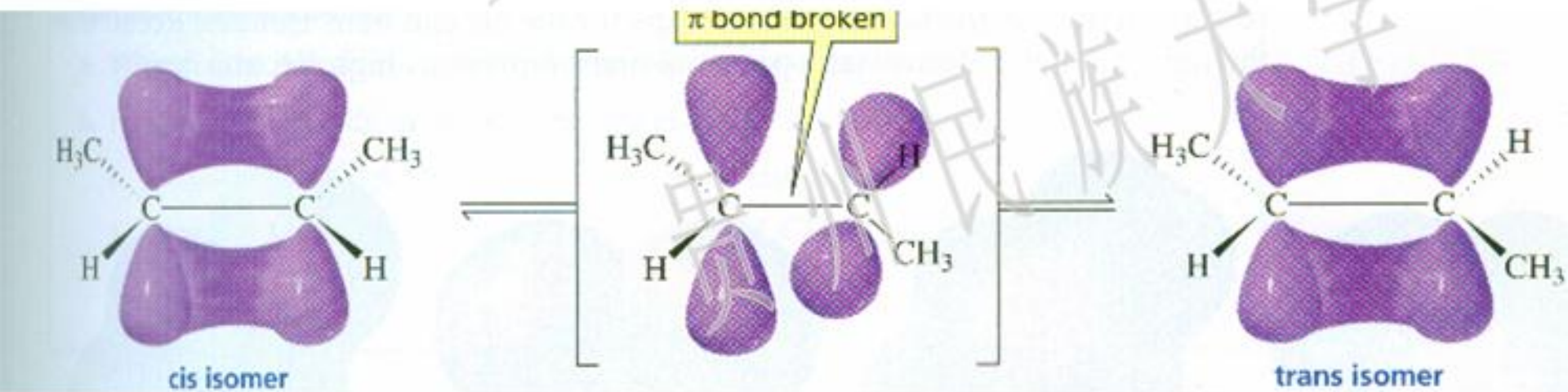
## § 3.2 烯烃的同分异构

一、构造异构：包括碳链异构和位置异构。

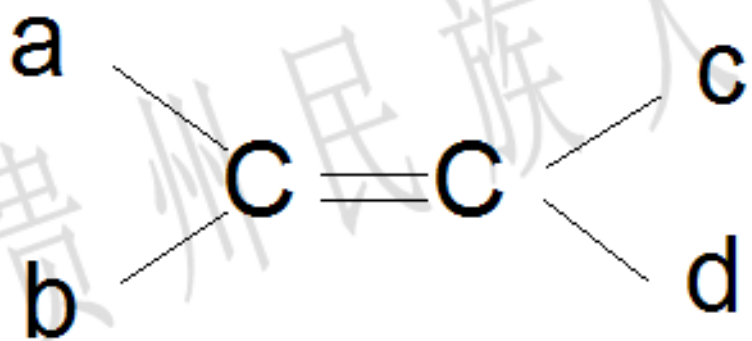


二、顺反异构：分子中各原子的连接方式和次序（构造）相同，而分子中原子的空间排列方式（构型）不同。

产生的本质： $\pi$  键不能自由旋转



- 三、产生顺反异构的条件：a 分子中有限制旋转的因素；  
b 双键所连的两个碳原子各连有不同的原子或基团。如图只有当  $a \neq b$ ,  $c \neq d$  时，就会出现构型不同的化合物。





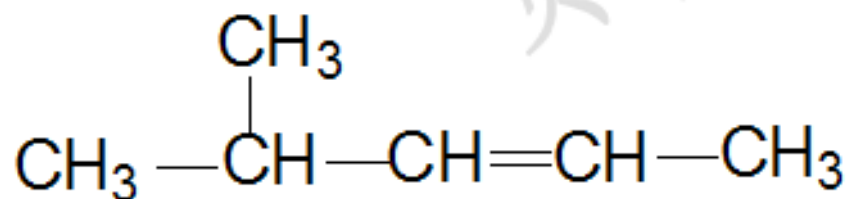
立体异构:由于构型不同而引起的异构现象。

顺反异构是立体异构的一种。属于顺反异构的两种物质,相互间不能转化。具有不同的沸点等物理性质。

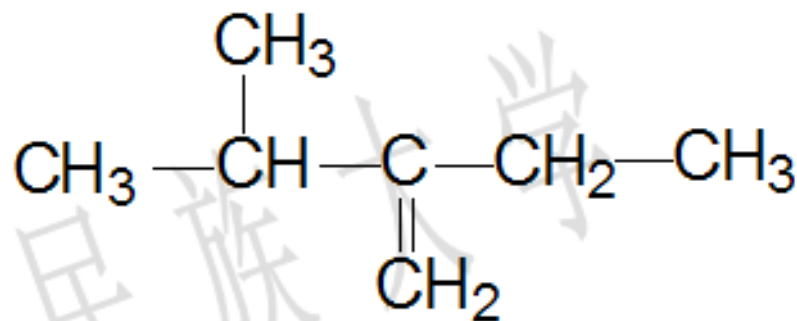
### § 3.3 烯烃的命名

#### 一、命名原则:

1. 选择含有双键的最长碳链为主链，称为某烯。当烯烃主链碳原子多于10个时，烯字前加“碳”字。编号时以双键位次最低优先，再考虑取代基的位置。

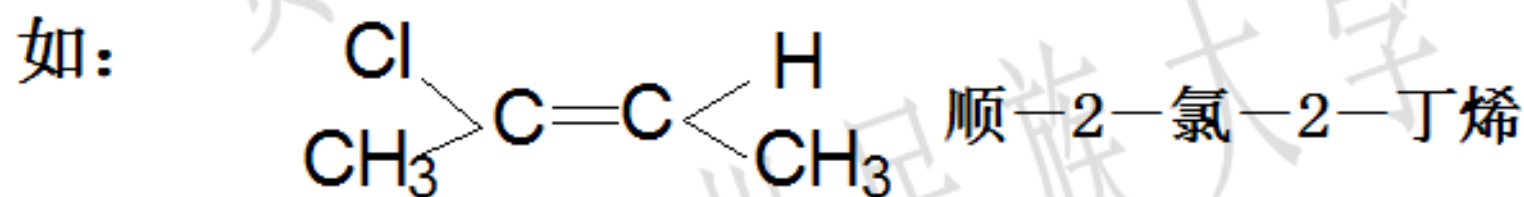


4-甲基-2-戊烯



3-甲基-2-乙基-1-丁烯

2. 在双键两个碳原子上有多个取代基时，习惯上将相同取代基在双键同侧的冠以“顺”相同取代基在异侧的为“反”。

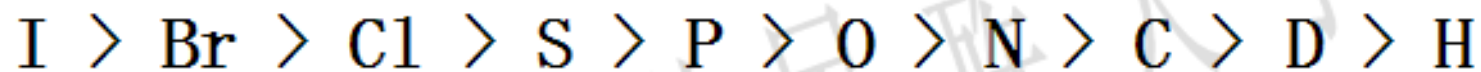


在系统命名中，采用字母“Z”和“E”表示构型，“Z”表示在C=C双键上的优先基团在双键同侧，“E”表示优先基团在双键相反的两侧。

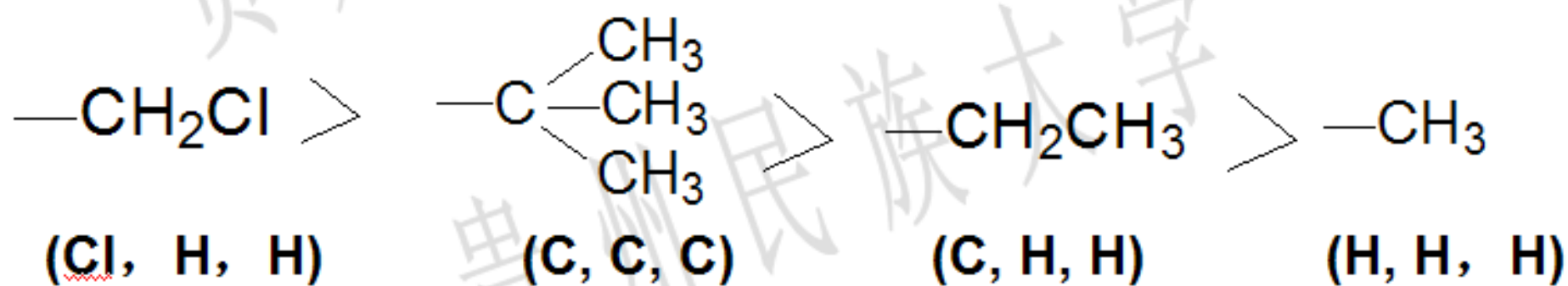


## 二、基团的优先次序规定

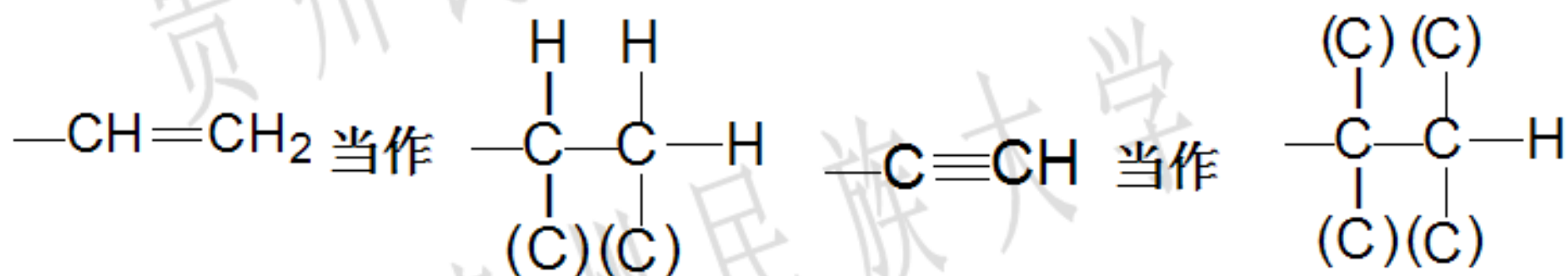
1. 如果与双键中某一碳相连的原子是不相同的，原子序数大的原子优先。同位素，则质量大的优先。



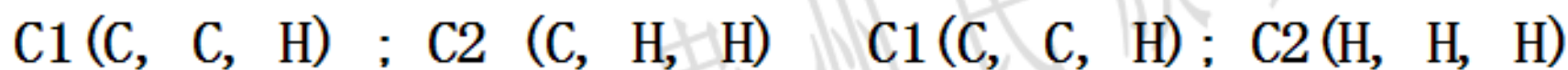
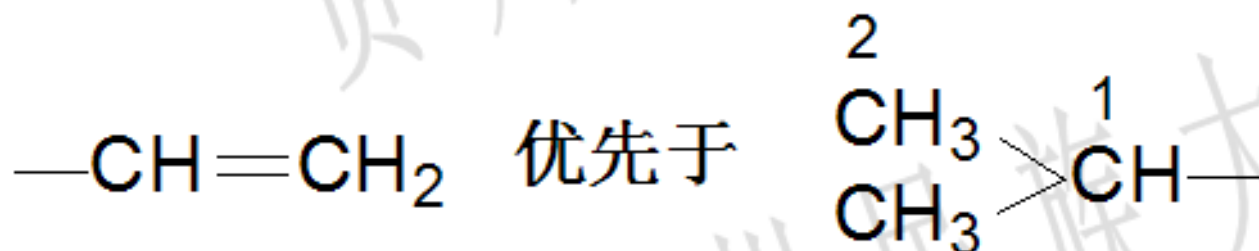
2. 如果相连的两个基团的第一个原子相同，则把与第一个原子相连的其他原子序数逐个比较，直至有差别为止。



3. 对含有双键和三键的原子团，当作两个或三个单键看待，仅有构型差别的烯“Z” > “E”。即：

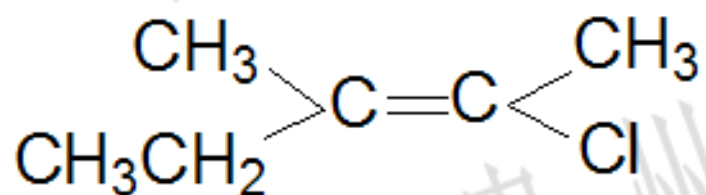


所以：

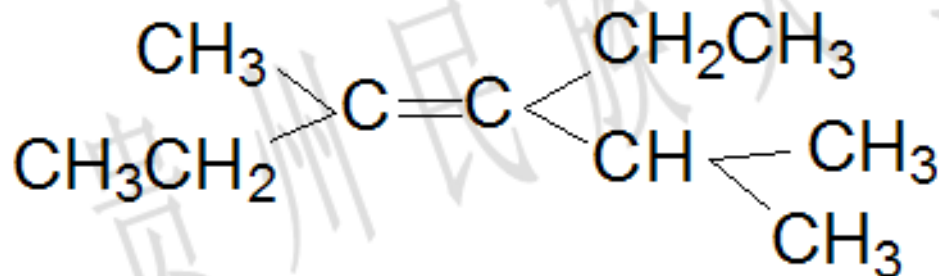




“Z—” “E—” 和 “顺—” “反—” 是两种不同的表示烯烃构型的方法，两者没有必然的联系。

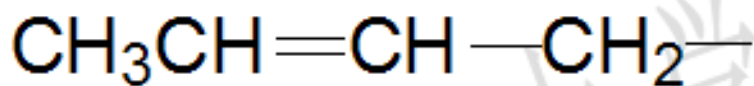


Z(或顺)-3-甲基-2-氯-2-戊烯

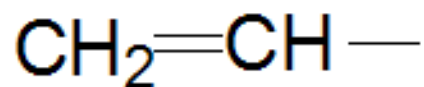


Z(或反)-2,4-二甲基-3-乙基-3-己烯

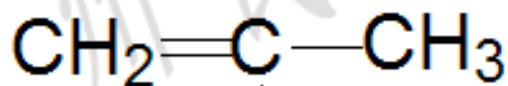
和烷烃相似，烯烃失去一个H剩下的原子团为烯基，烯基的编号从含有游离价的碳原子开始，常用习惯名称：



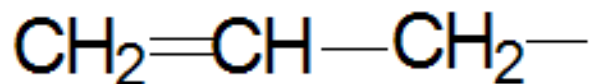
2-丁烯基



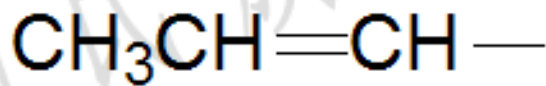
乙烯基



异丙烯基(1-甲基乙烯基)

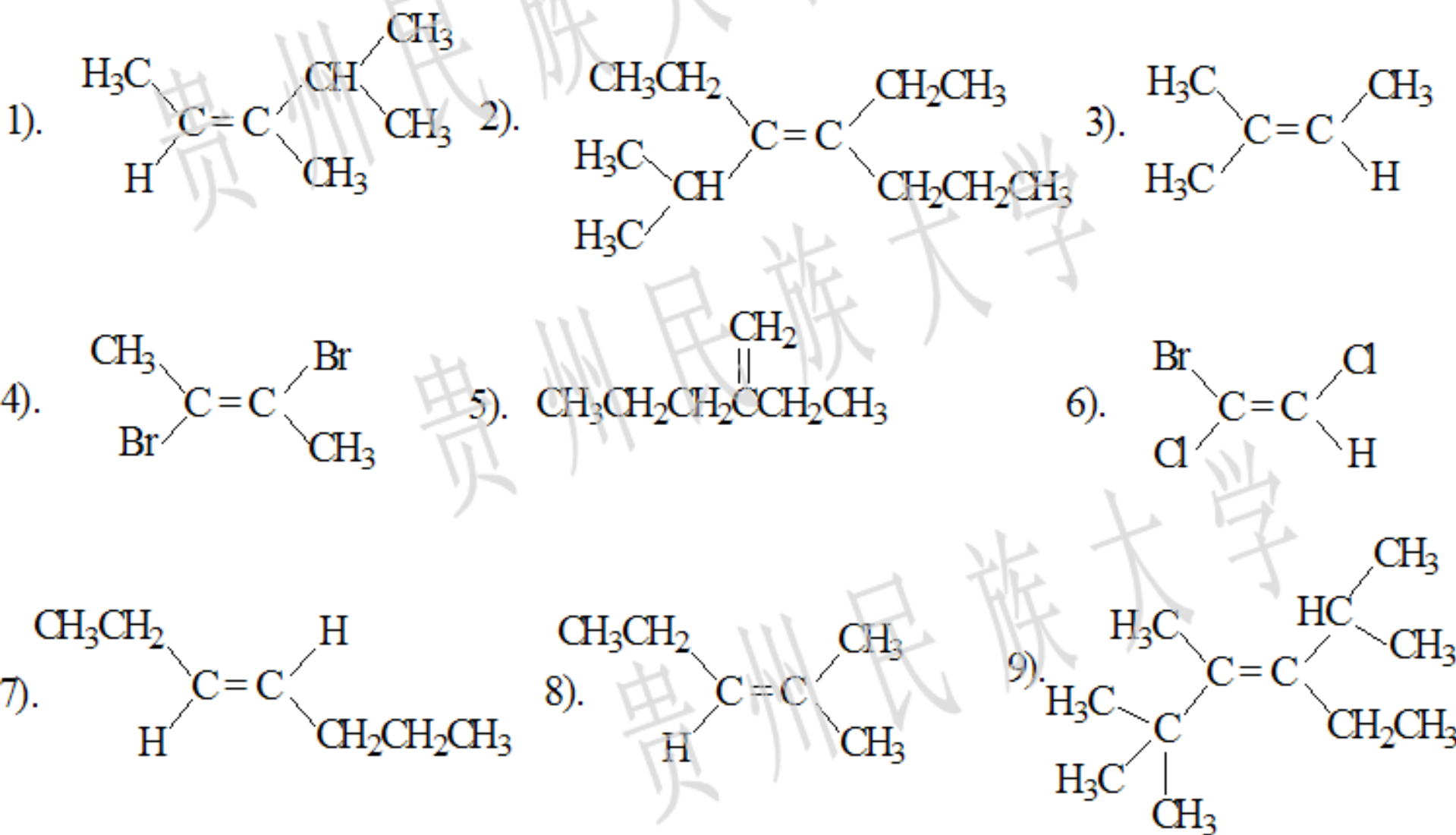


2-丙烯基(烯丙基)



丙烯基(1-丙烯基)

# 例1: 命名系列化合物





例2: 写出下列化合物的构型式

1). 2,3-二甲基-2-丁烯

2). 顺-2-甲基-3-庚烯

3). 2,3,4-三甲基-1-戊烯

4). (Z)-2-己烯

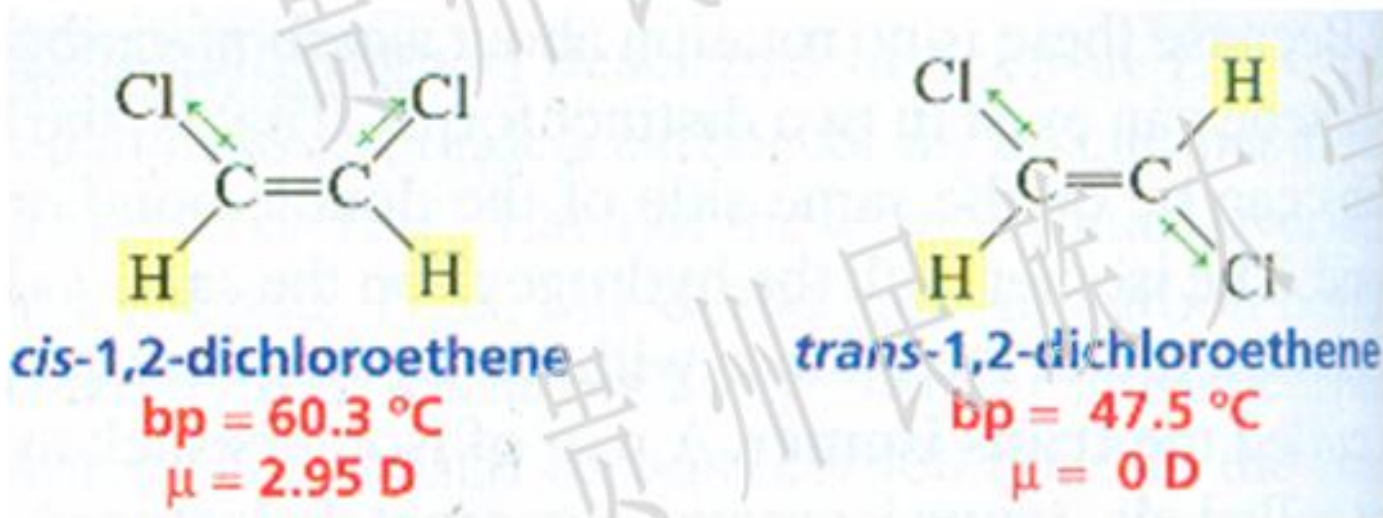
## § 3.4 烯烃的性质

### 一、物理性质

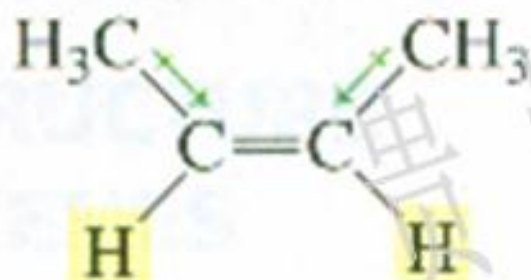
- a. 烯烃的比重小于1，但比相应的烷烃略高。
- b. 由于  $\pi$  电子的存在，烯烃极性比烷烃大。
- c. 烯烃中含有电负性同碳原子相差较大的元素时，其极性比不含这种元素的大。因而熔沸点相应增高。

d. 在构型异构体中，一般“Z”或“顺”式异构体的极性较大（偶极矩较大）相互作用力强，故沸点比“E”或“反”式的高。

但“Z”或“顺”式异构体的对称性差，晶格中分子间距离较大，故熔点比“E”或“反”式的低



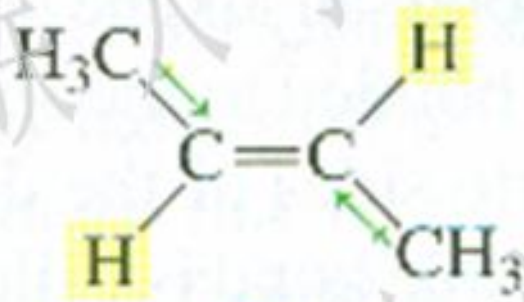
e. 因原子团排斥作用较大，“Z”或“顺”式异构体比“E”或“反”式具有更高的能量。



*cis*-2-butene

bp = 3.7 °C

$\mu = 0.33$  D



*trans*-2-butene

bp = 0.9 °C

$\mu = 0$  D



## 二、烯烃的化学性质:

**加成反应:** 反应中  $\pi$  键被打开, 形成两个  $\sigma$  键, 不饱和烯变为饱和的取代烷烃。含有  $\pi$  键的化合物的主要反应。

**亲电反应:** 反应中  $\pi$  键作为电子来源, 为缺电子试剂(亲电试剂, 包括酸中的质子, 极化的带正电的原子或原子团)提供电子的反应。

A. 亲电加成反应 21

B. 催化氢化 70

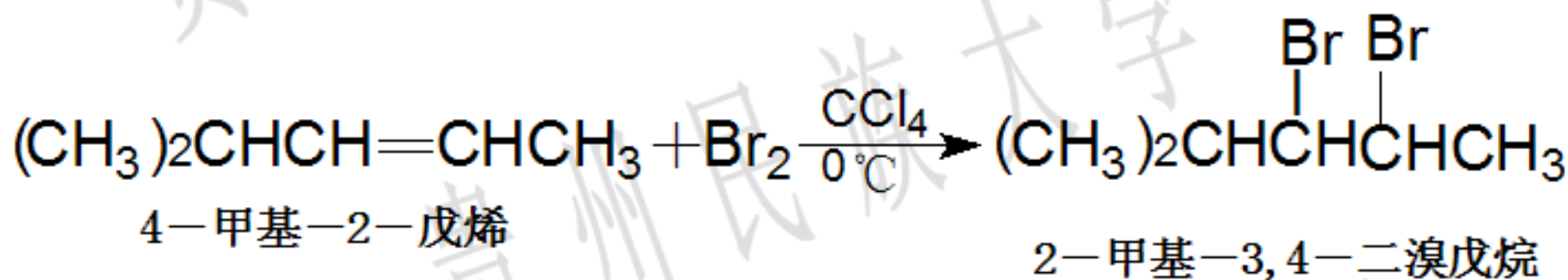
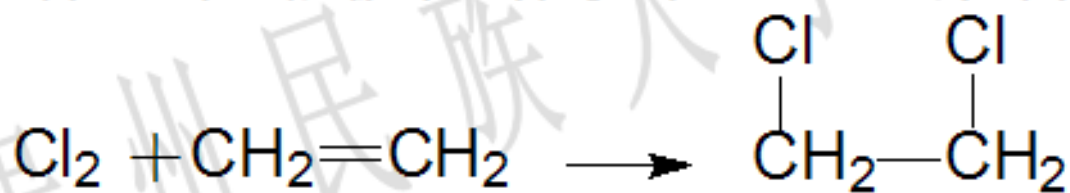
C. 烯烃的氧化 72

D.  $\alpha$ -卤代反应 80

## A、烯烃的亲电加成反应主要有：

- a. 加卤素 27
- b. 加卤化氢，加成取向和重排 36
- c. 加浓硫酸，烯烃对酸的反应活性 52
- d. 加水反应 57
- e. 硼氢化—氧化反应 59
- f. 烯烃的聚合反应—自身加成 62

a. 加卤素（在非极性溶液中），一般得邻二卤代物



卤素与烯烃加成的活性顺序为：**F > Cl > Br >> I**。

F的加成反应热  $\Delta H = -552 \text{ KJ/mol}$ ，超过C—C的键能347 KJ/mol。I一般不起反应。

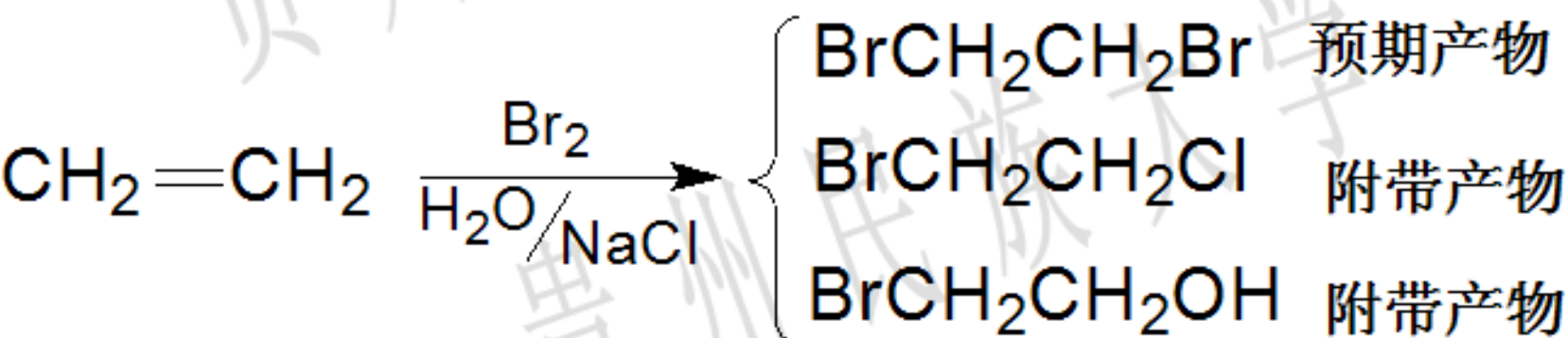


烯烃亲电加成反应实验现象及历程推导：

实验1. 烯烃和溴在干燥的 $\text{CCl}_4$ 中反应慢，若置于涂有石蜡的玻璃器皿中更难反应。但在溶液中加入少量极性分子，如水，反应迅速进行。

⇒ 反应需要极性条件

实验2. 将乙烯通入含有NaCl的溴水溶液中，所得产物



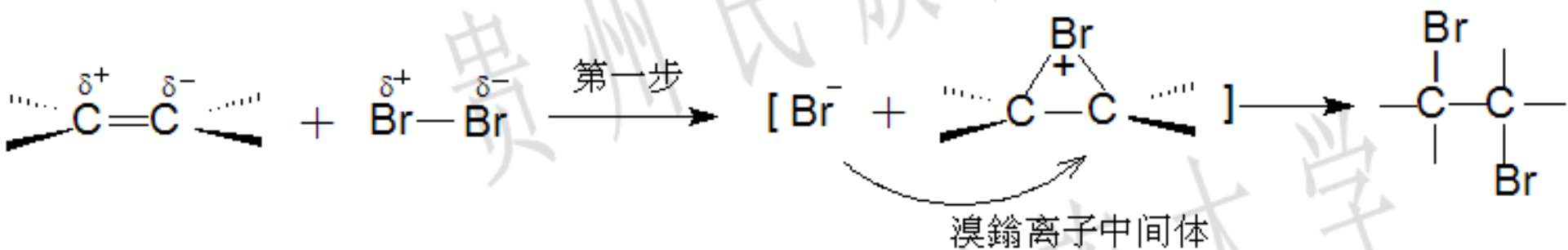
⇒ 反应是分步进行的

?

从上述两个实验推导出亲电加成的历程为：

在极性环境中， $\pi$  电子易极化形成： $\text{>C}^{\delta-}=\text{C}^{\delta+}<$

当 $\text{Br}_2$ 接近  $\pi$  键时，受到诱导也极化： $\text{Br}^{\delta+}-\text{Br}^{\delta-}$



极化的溴分子中的正电性部分与  $\pi$  电子结合形成不稳定的中间体，后者受到溴负离子的背面进攻形成二溴代物。

卤素与烯烃的亲电加成是两步历程：

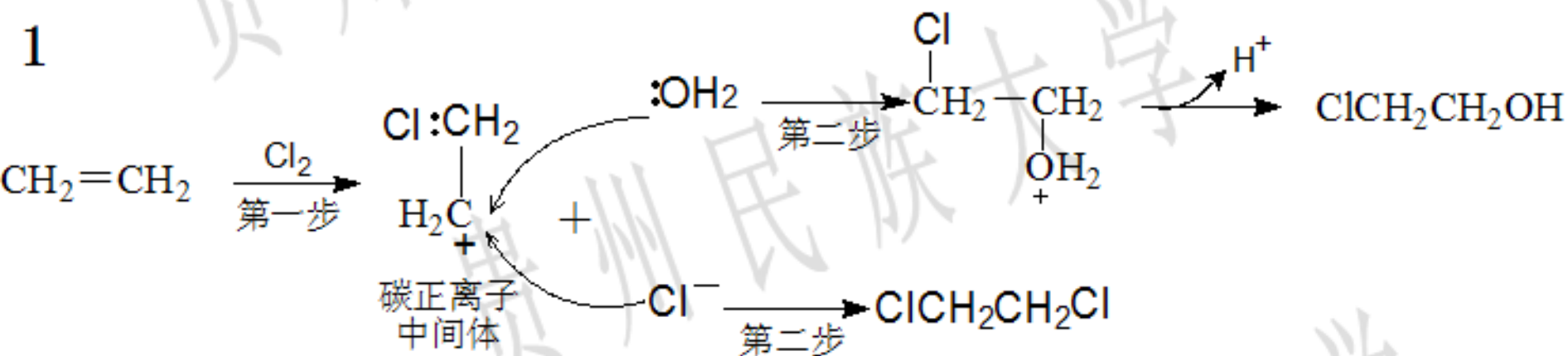
- 1、双键加上一个正电性部分，得到碳正离子中间体；
- 2、碳正离子中间体加上负电性部分得到产物。

第一步较难，是决定反应速度的速控步骤。

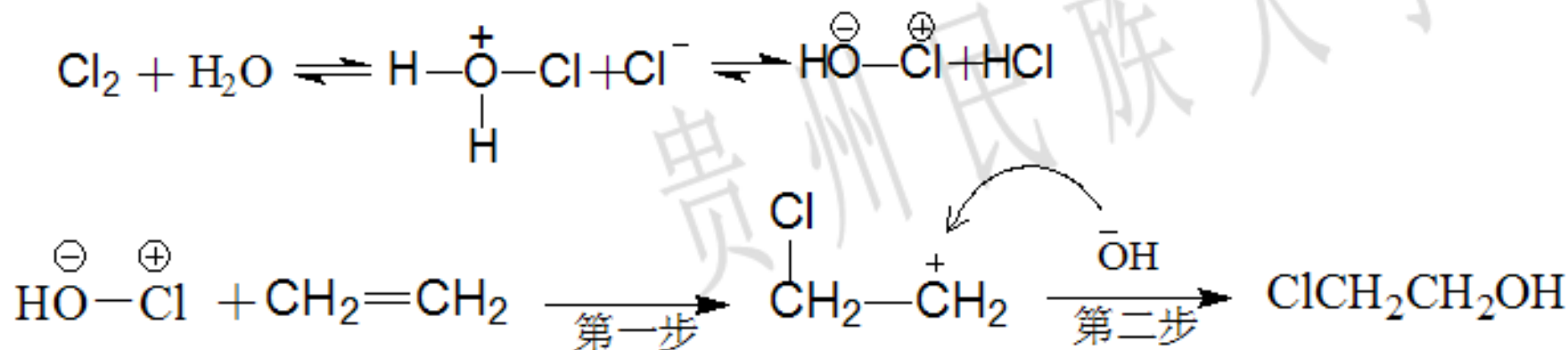


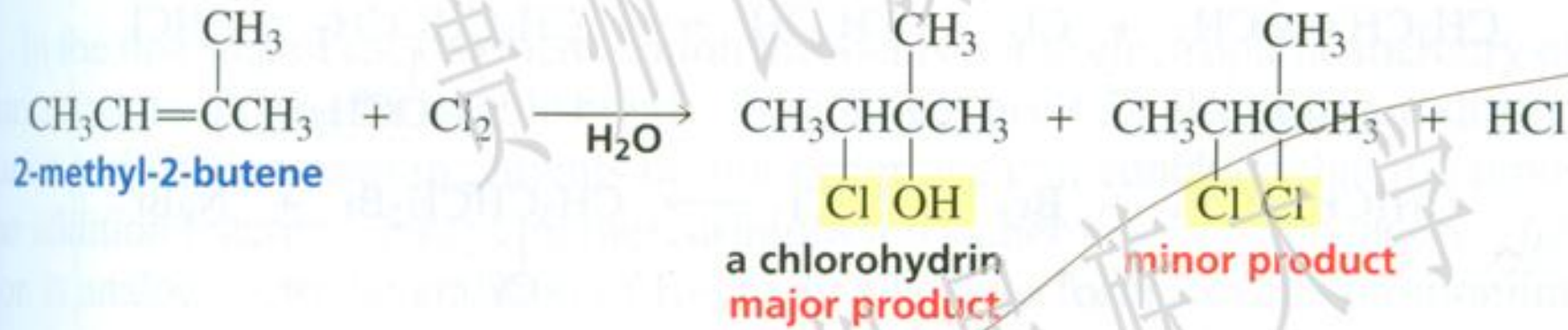
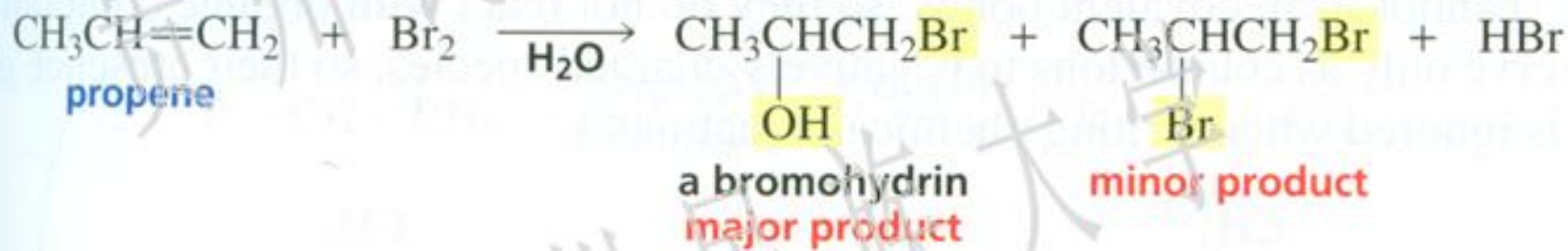
加卤素（在极性溶剂中，如H<sub>2</sub>O、ROH），又叫次卤酸加成，生成卤代醇和二卤代烷的混合物。

提出的历程包括：



2

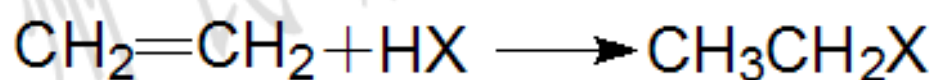




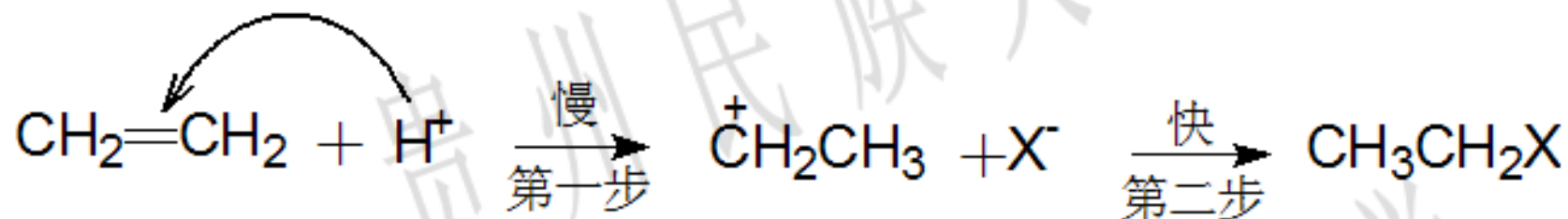
例1 在甲醇 $\text{CH}_3\text{OH}$ 溶液中，溴与乙烯加成不仅产生1,2-二溴乙烷，还产生1-甲氧基-2-溴乙烷 ( $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ )。解释反应结果，写出反应历程

## b. 加卤化氢

### 1 烯烃与卤化氢加成为一卤代烷:

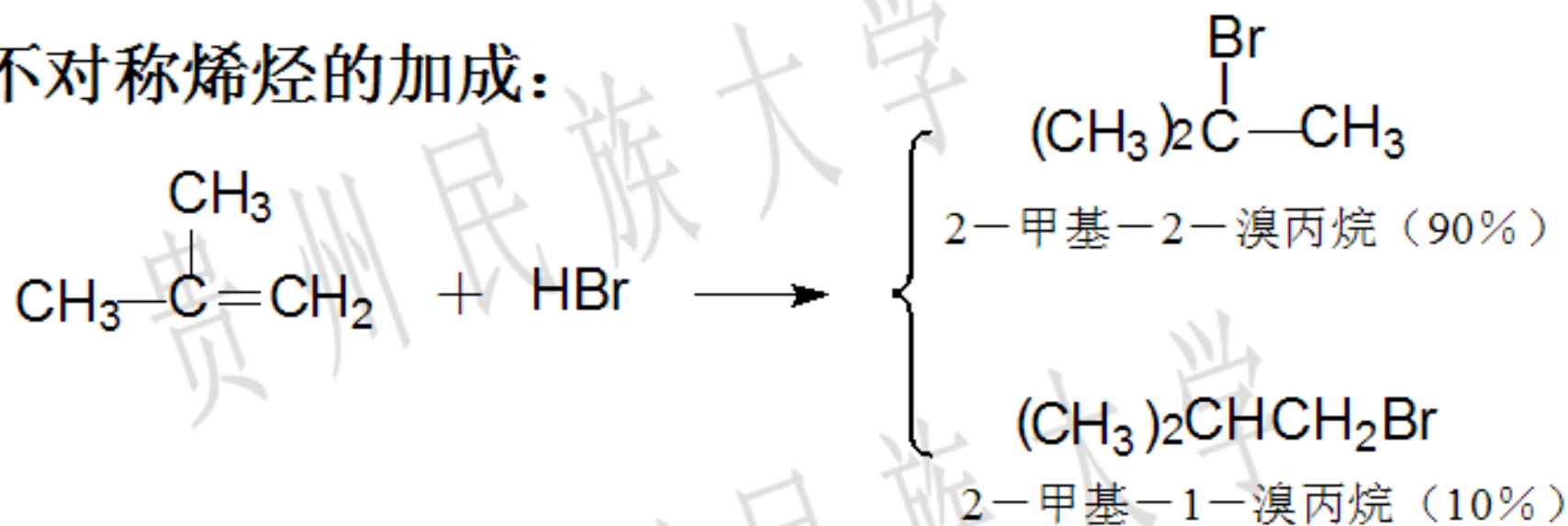


反应历程为: 第一步是 $\text{H}^+$ 进攻 $\pi$ 电子, 形成碳正离子



卤化氢的反应活性顺序为:  $\text{HI}$  (298.6 KJ/mol) >  $\text{HBr}$  >  $\text{HCl}$  (430.5 KJ/mol), 以其酸性顺序一致

不对称烯烃的加成：

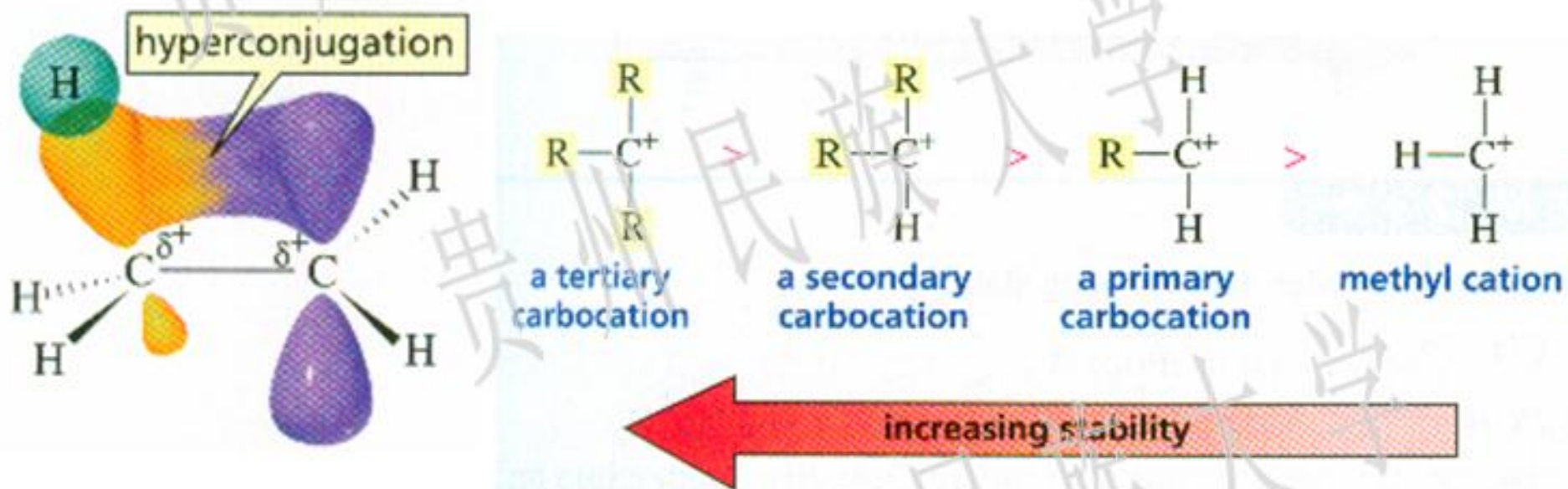


马氏规则：不对称烯烃与卤化氢的加成中，氢总是加在含氢较多的碳原子上。

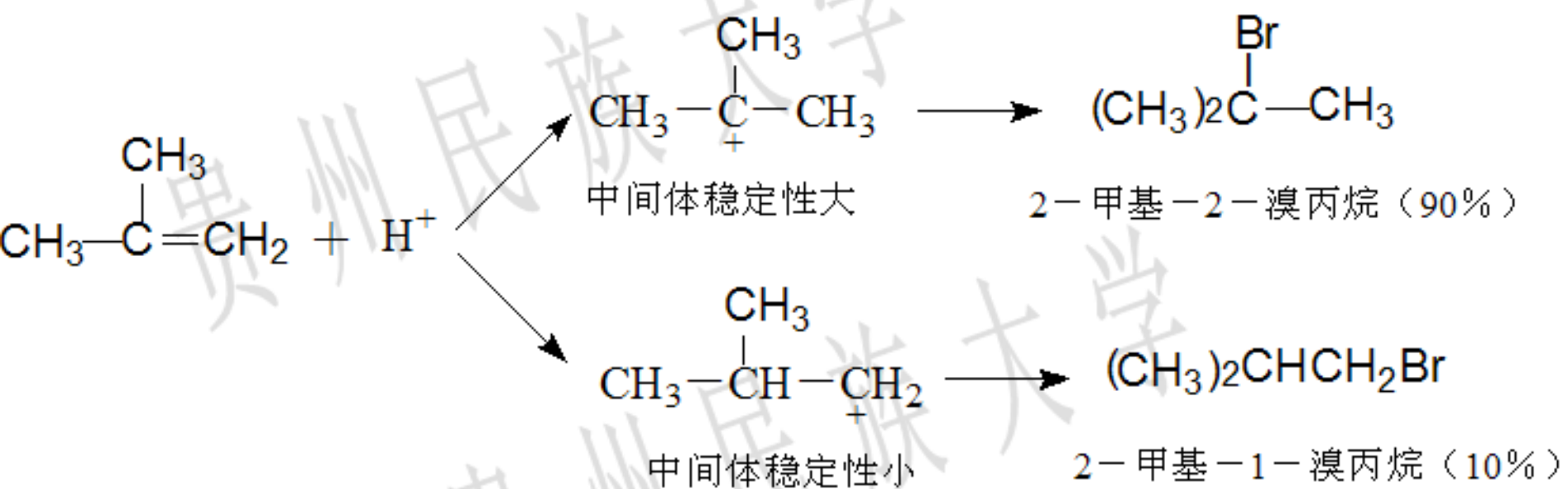
不对称烯烃的加成是一种区域选择性反应，即生成的产物主要是几种可能的结构异构体中的一种异构体。



烯烃加成第一步（生成碳正离子）是反应的速控步骤。因此，碳正离子的稳定性决定烯烃加成的取向。

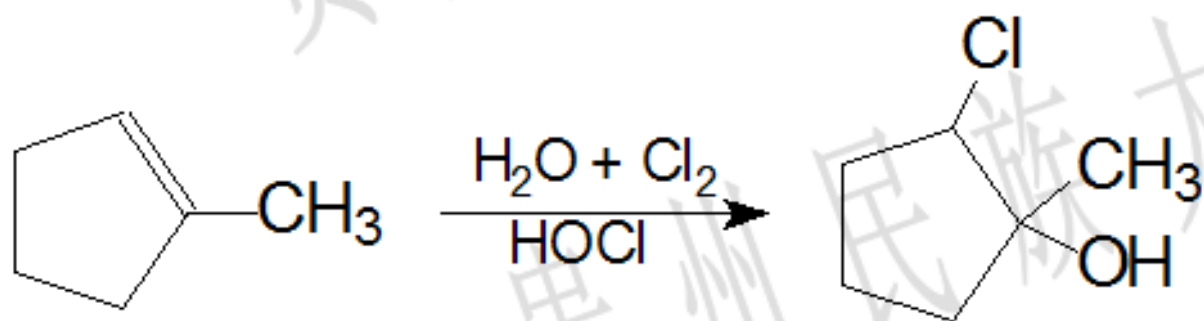
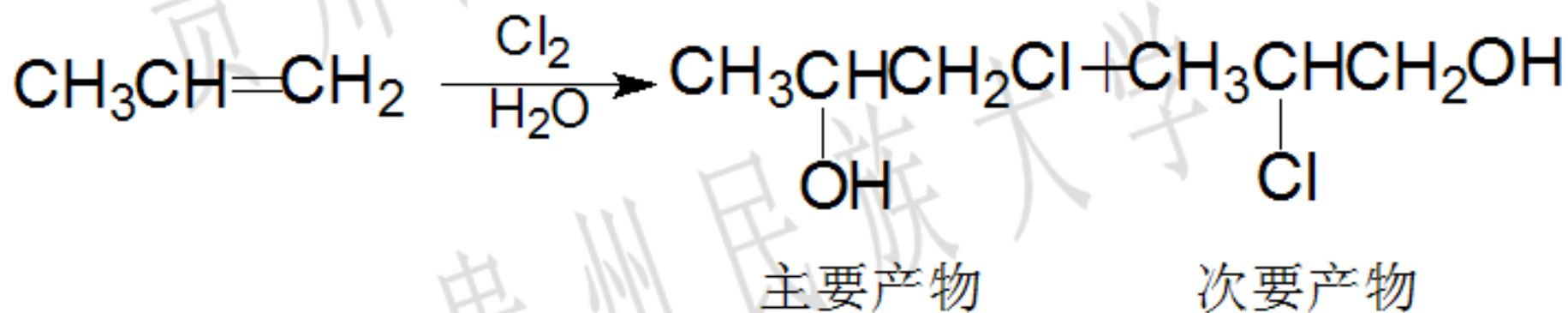


决定碳正离子稳定性的因素，其本质是凡能使正电荷分散的因素，均可使其稳定性增大。

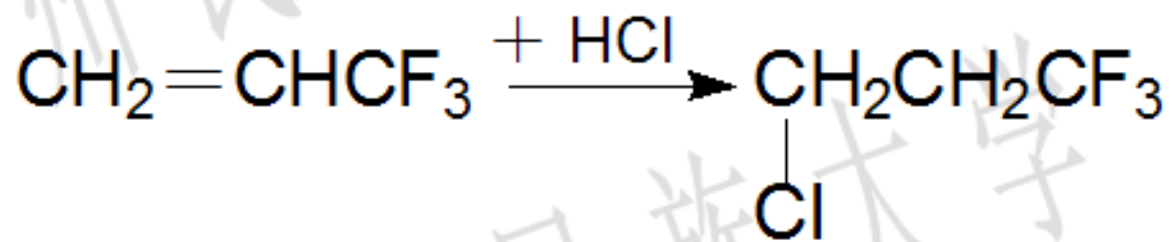


马氏规则本质是：不对称烯烃的亲电加成，生成较稳定的碳正离子中间体决定反应的取向。

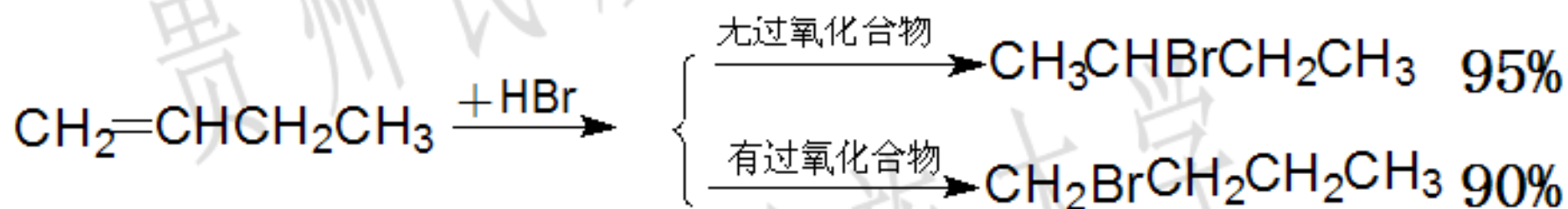
不对称烯烃同卤素水溶液加成，符合马氏规则，即较正的卤素加在含H较多的双键碳原子上。



例1 解释下列反应。



## 2 自由基加成:

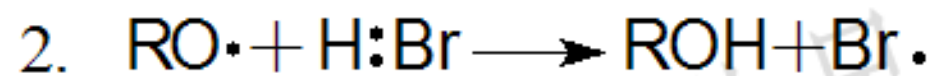
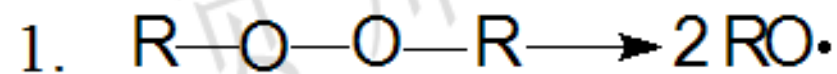


这种因为过氧化物存在引起的HBr加成反应的反马取向叫过氧化物效应

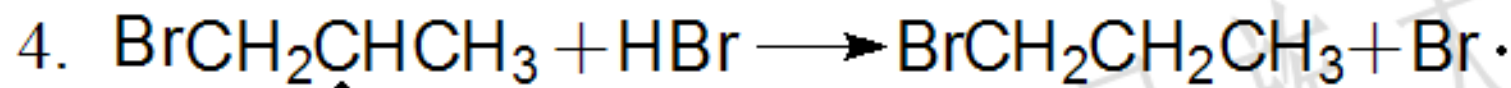
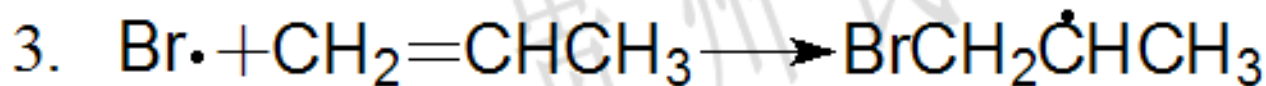


过氧键不稳定，易均裂为自由基，引发自由基反应。

反应历程为：



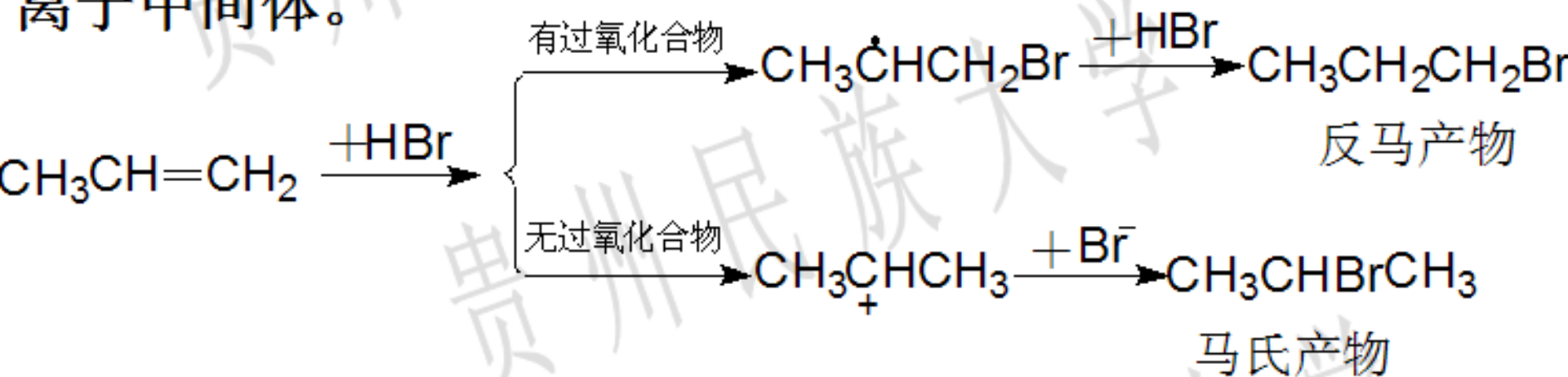
} 链引发



} 链增殖



不对称烯烃与HBr进行自由基加成时，反应主要生成稳定的自由基中间体，而进行亲电加成时主要生成稳定的碳正离子中间体。

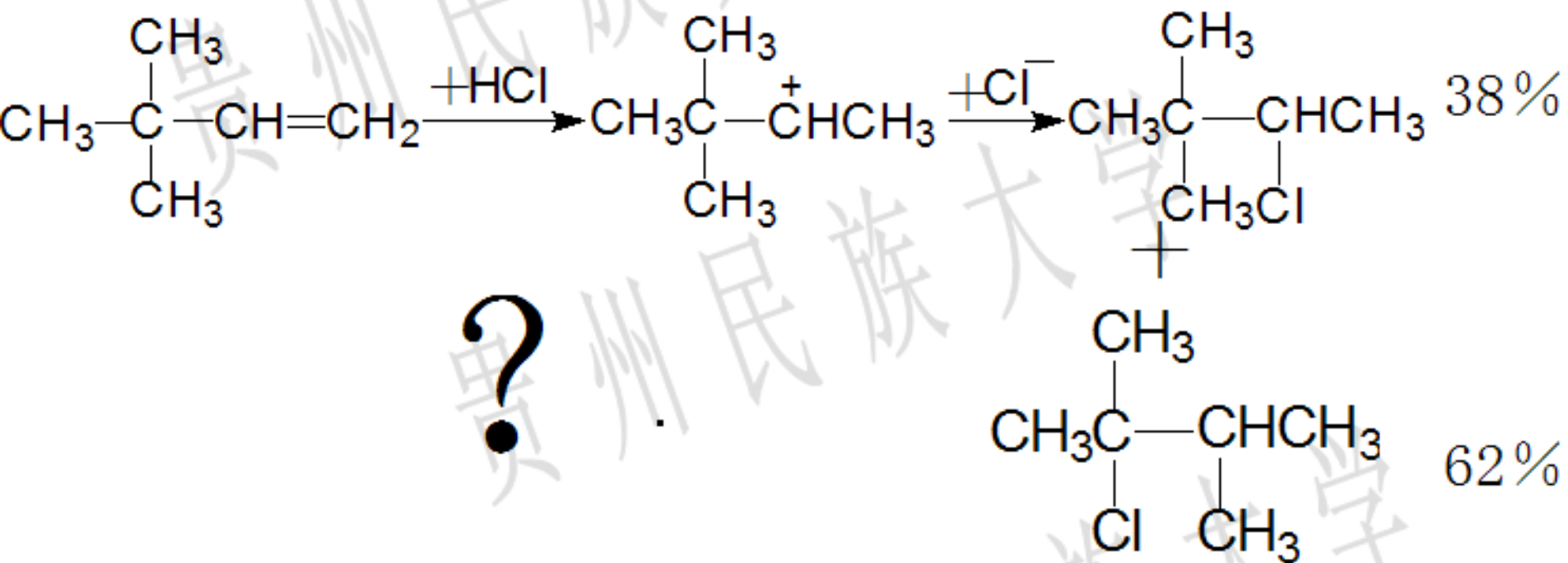


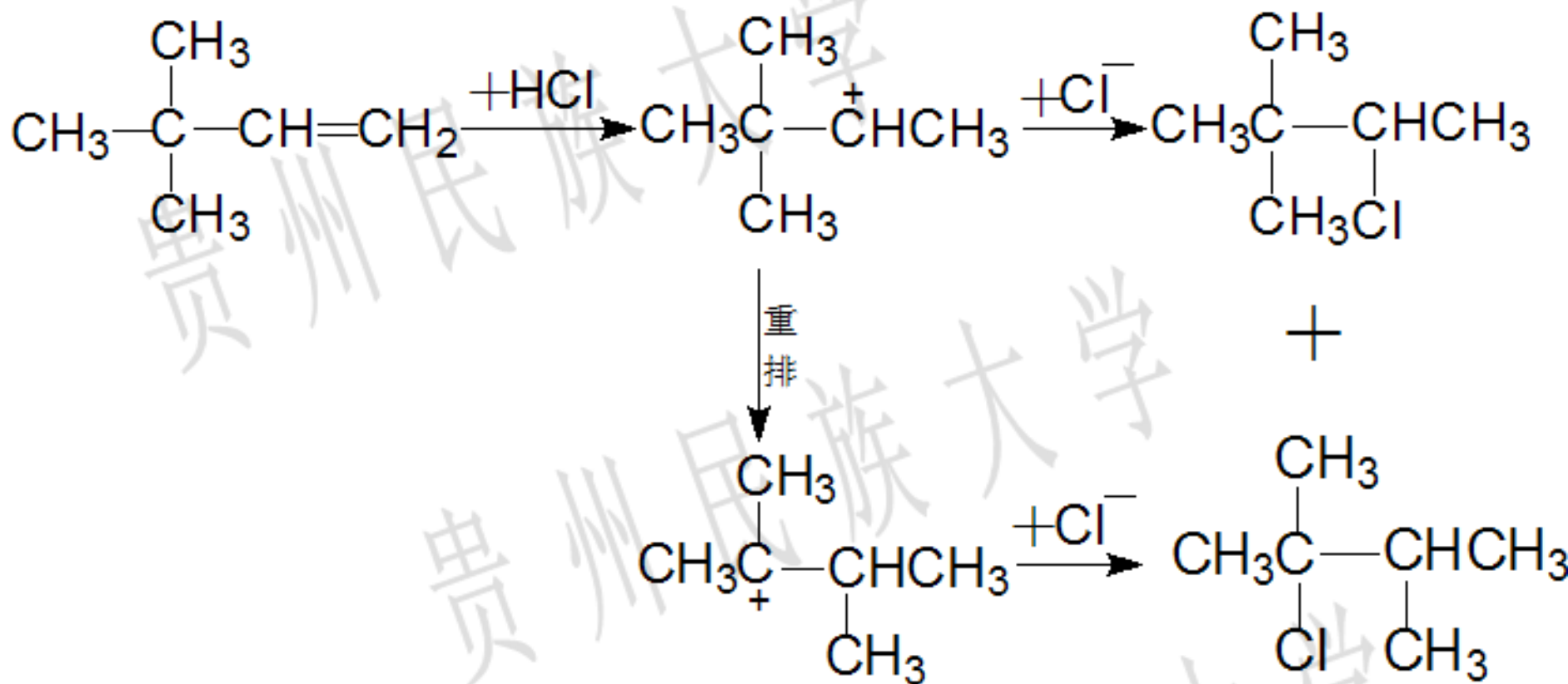
自由基是缺电子体，有得到电子的倾向，凡能满足该条件的因素存在，都能使自由基的稳定性增加。

HCl、HI无过氧化物效应，因为H—Cl键牢固，自由基不能夺取H而引发自由基反应。H—I键弱，易均裂产生I·，但I·活性低，不能进行链的传递。

不同级别自由基间的能量差别小，故在自由基反应中，一般不发生烷基迁移的重排。

### 3 碳正离子重排





重排反应是碳正离子最具特色的反应，其动力是形成更加稳定的碳正离子。

重排的迁移能力： $-\text{H} > -\text{Ar} > -\text{R}$ （芳香基团容纳电子能力强，易于携带电子迁移）



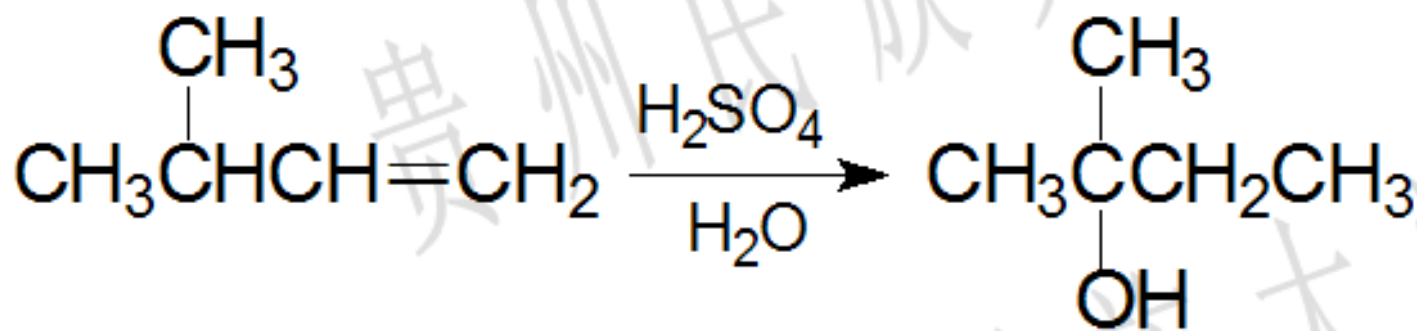
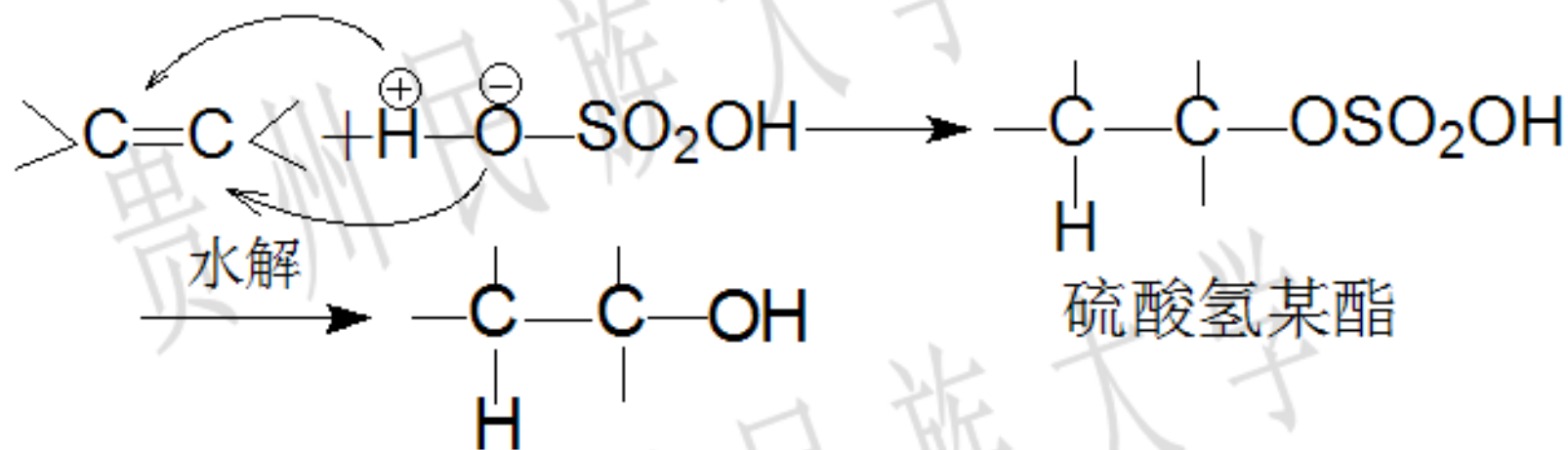
例1 HCl和3-甲基-1-丁烯的加成生成两种氯代烷的混合物，它们可能是什么？写出反应历程。

例2 下列化合物与碘化氢进行加成反应时主要产物是什么？

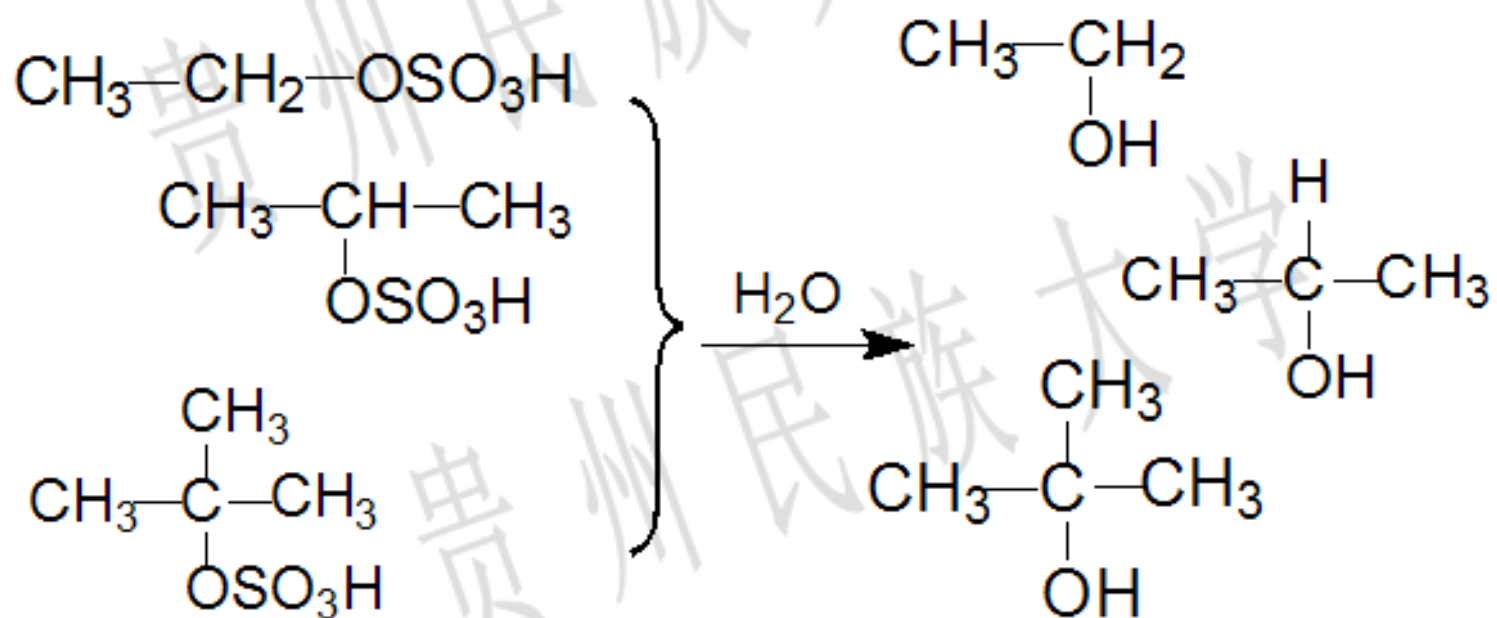
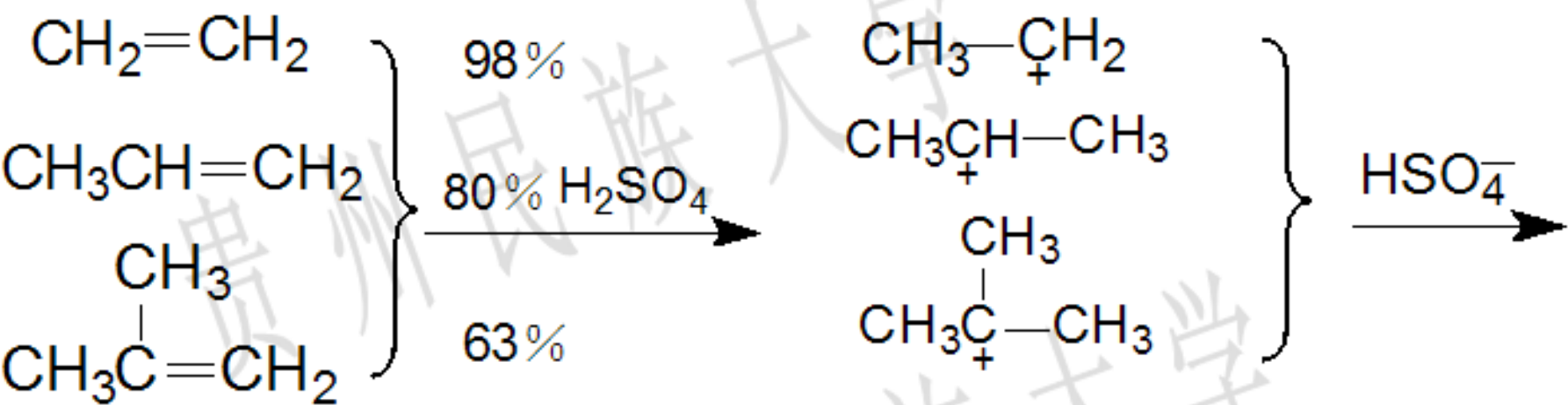
- 异丁烯
- 2,4-二甲基-2-戊烯

例3 比较并解释烯烃与HCl、HBr、HI加成反应活性的相对大小？

c. 加浓硫酸, 烯烃对酸的反应活性



反应特点及应用：反式共平面加成；产物符合马氏规则；碳正离子重排；产物硫酸氢某酯（烷基硫酸）水解得仲醇或叔醇（乙烯除外）；除去烷烃中的烯烃杂质。



与浓硫酸的加成反应活性同样决定于产生的碳正离子中间体的稳定性。因此，碳正离子的稳定性不仅决定简单烯烃的加成取向，也能决定不同烯烃与酸反应的相对活性

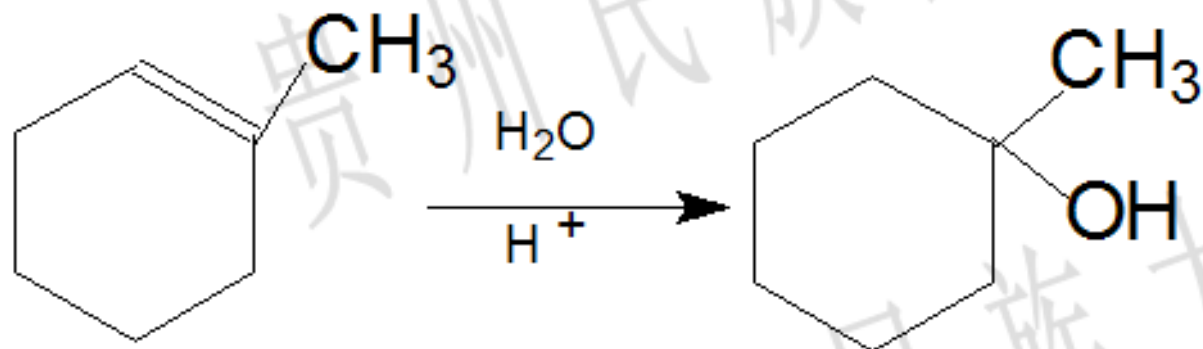
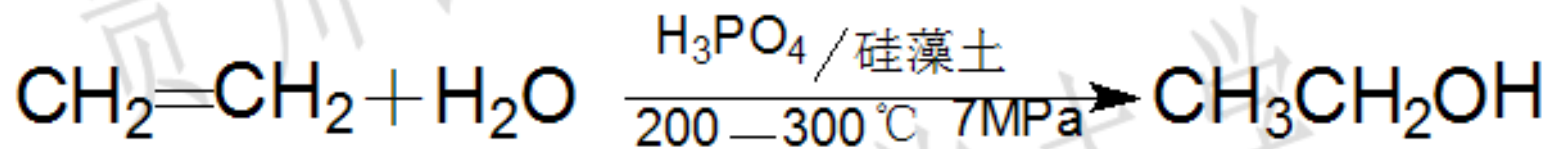
例1 预计下列各对烯烃与 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 加成的反应活性

- a. 丙烯, 2-丁烯
- b. 2-丁烯, 异丁烯
- c. 1-戊烯, 2-甲基-1-丁烯
- d. 丙烯, 3,3,3-三氯丙烯

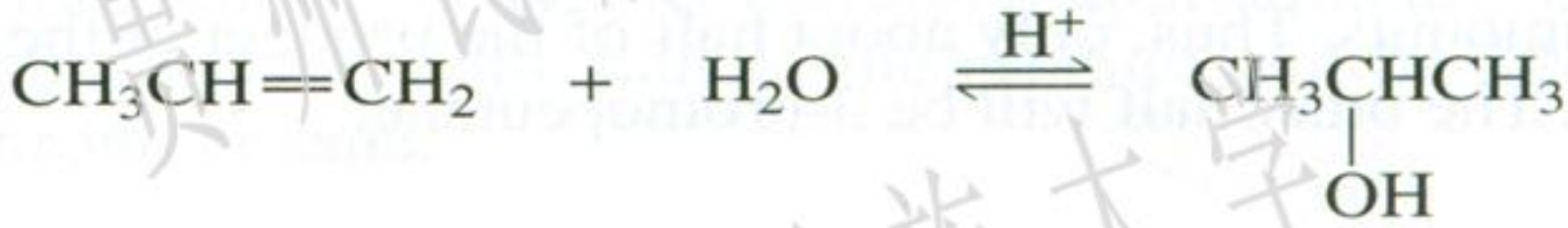
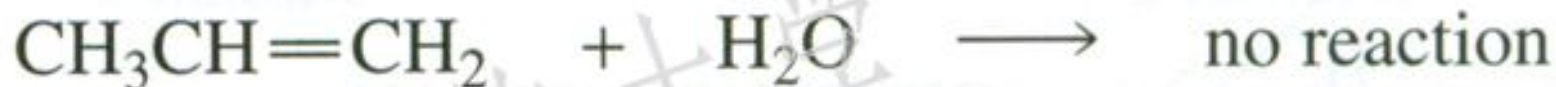


#### d. 加水

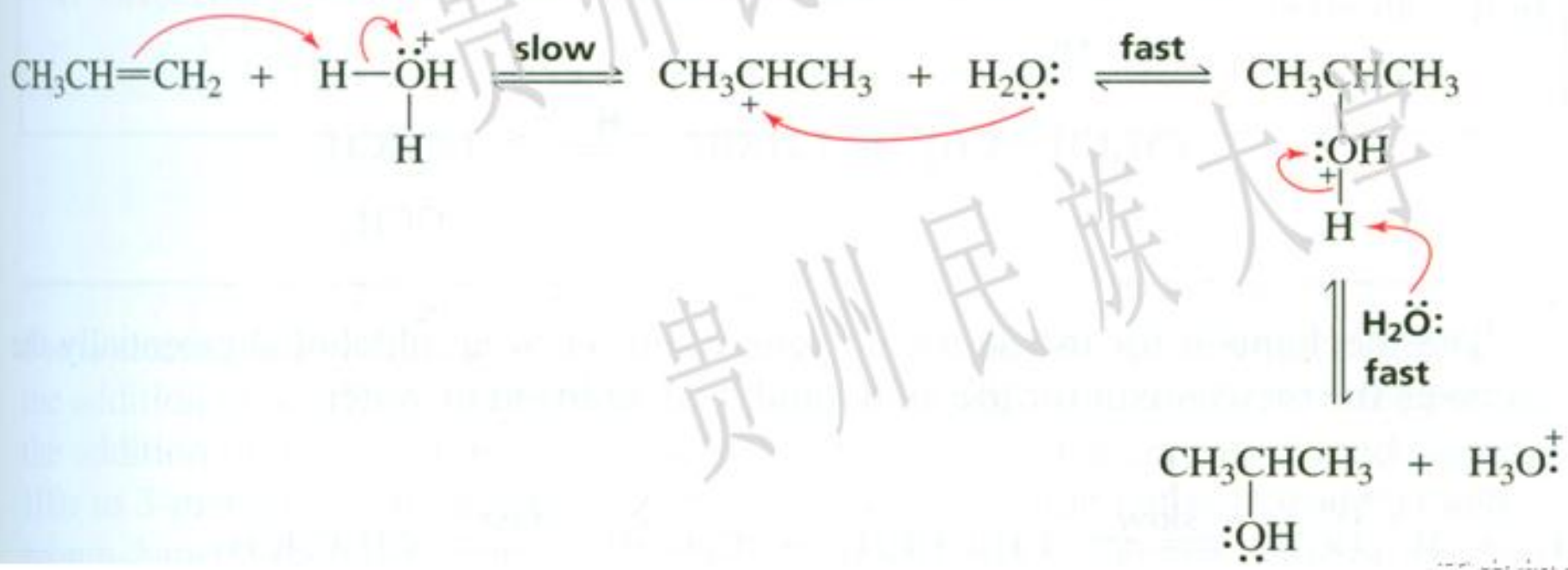
一般情况下，水中的 $H^+$ 浓度太低，不能直接加成。酸催化可提高反应速度。



反应特点及应用：反式加成；碳正离子重排；污染小，适用于工业生产

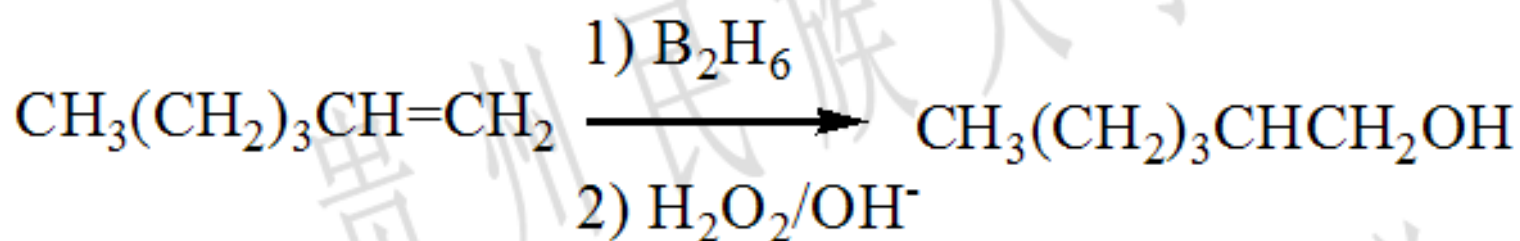


mechanism for the acid-catalyzed addition of water

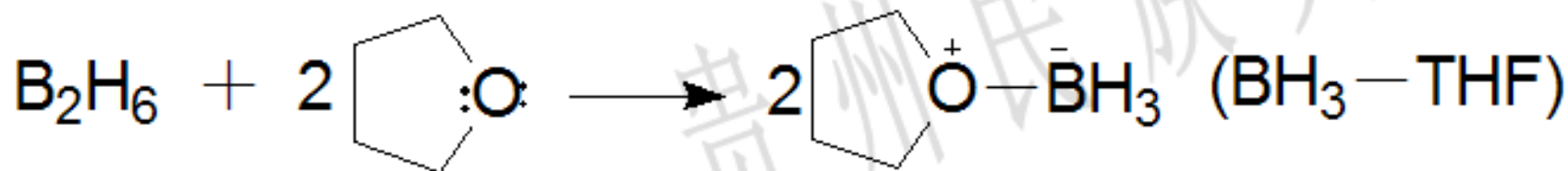


### e. 硼氢化-氧化反应

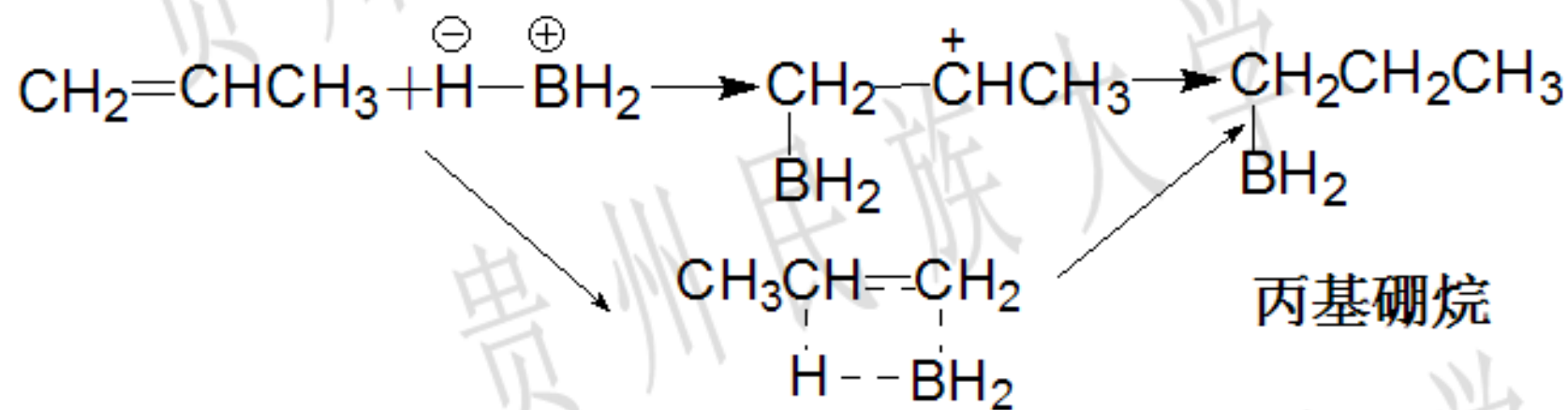
是实验室由烯烃制备醇的另一类非常重要的方法。甲硼烷 ( $\text{BH}_3$ ) 是缺电子的气体，在空气自燃一般以二聚体 ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) 的形式保存在四氢呋喃 (THF) 中。



在THF中，乙硼烷离解成甲硼烷的络合物：

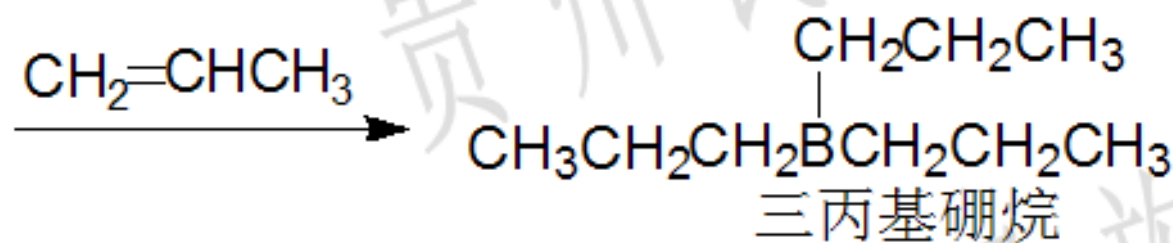
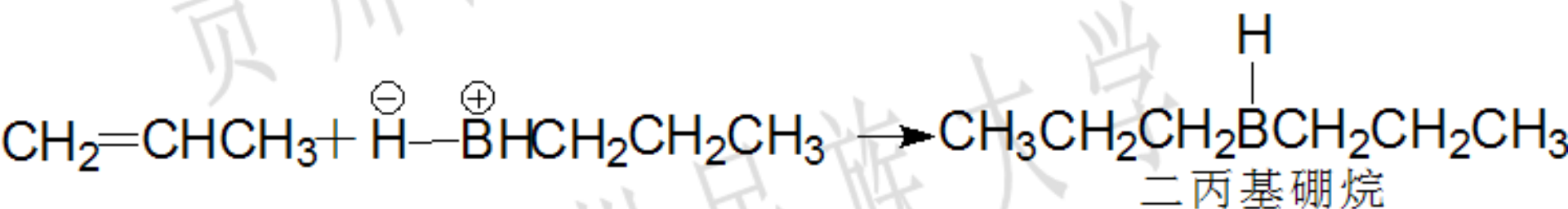


反应分两步：第一步：硼氢化反应，由B—H键的断裂对烯烃进行加成的反应。



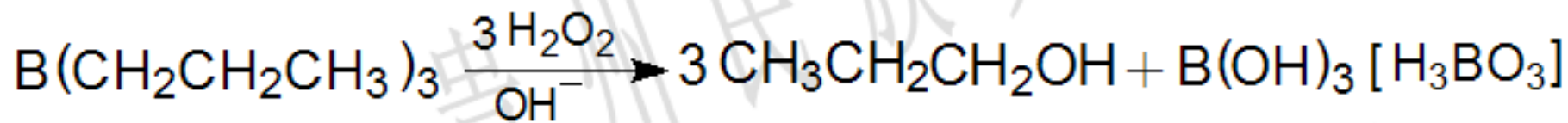
反应机理是经过四中心过渡态，因此决定了硼烷与烯烃的加成是反马、顺式加成。

一烷基硼烷中仍含有B—H键，可继续与烯烃发生亲电加成，直至生成三烷基硼烷。





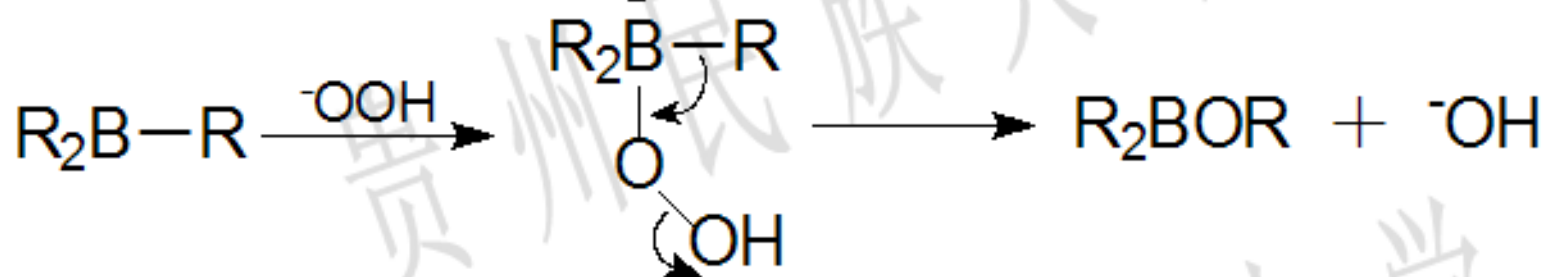
第二步：烷基硼烷在碱性溶液中用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 氧化，同时氧化得醇。1-烯烃用该方法可制得伯醇。



反应机理：弱酸性的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 在碱性条件下转变为共轭碱，



共轭碱再对缺电子的硼烷进攻。

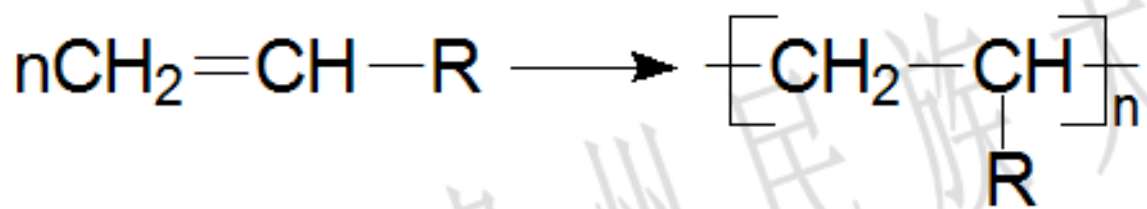


反应特点及应用：反马顺式加成；整个过程不形成碳正离子，反应不发生重排；可通过1-烯烃制备伯醇。

f. 烯烃的聚合反应—自身加成:

聚合: 由许多小分子连接在一起形成大分子的过程。形成的大分子叫聚合物, 小分子称为单体。

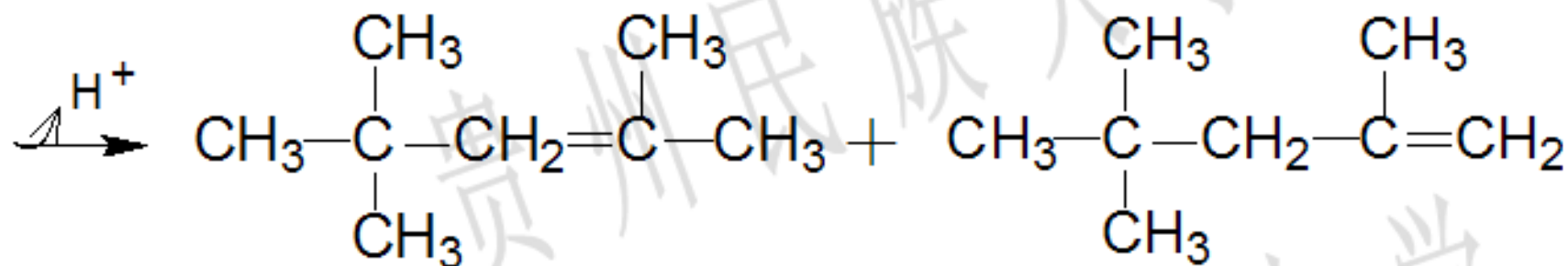
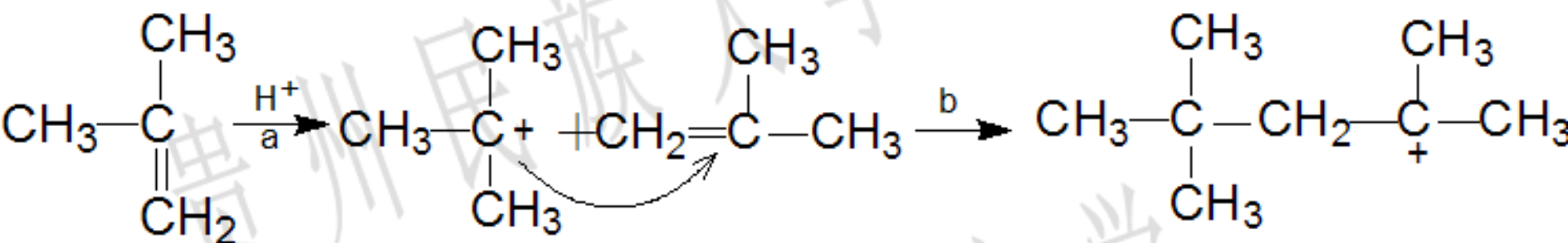
聚合反应是烯烃的一种重要反应, 在催化剂或引发剂作用下,  $\pi$  键打开, 通过自身相互加成, 生成相对分子质量较大的化合物。



烯烃单体的聚合大多属链聚合反应，根据反应过程中形成的活性中间体的种类，链反应又可分为

1、离子型聚合：聚合反应的活性中间体是碳离子（碳正离子和碳负离子）。在较低温度下生成高分子聚合物，在通常情况下，失去 $H^+$ 形成小分子量的碳烯。

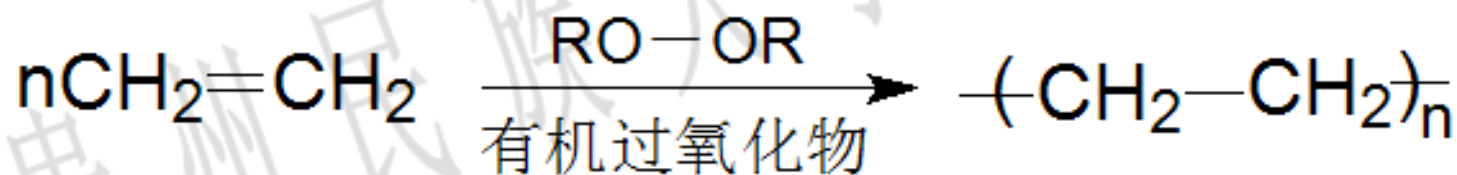
生成二聚体的反应机理:



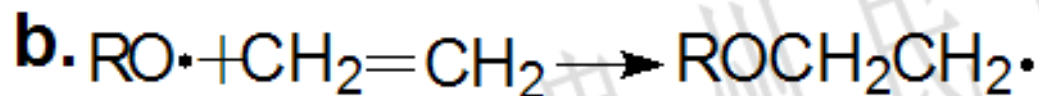
反应按亲电历程进行，接受 $\text{H}^+$ 生成的叔丁基碳正离子(a)作为亲电试剂与另一分子的异丁烯进行亲电加成(b)。



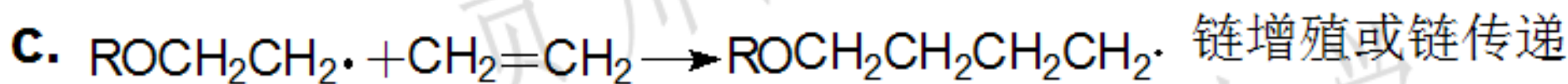
2、自由基聚合：反应的活性中间体是自由基。



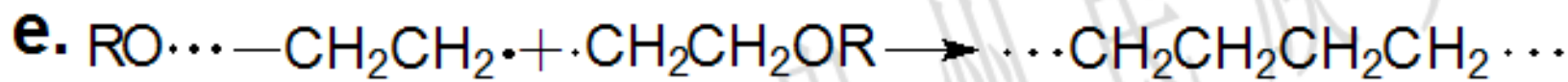
自由基聚合反应历程：



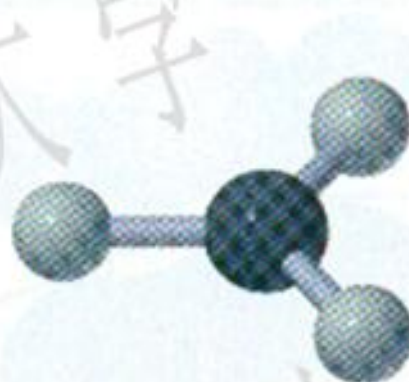
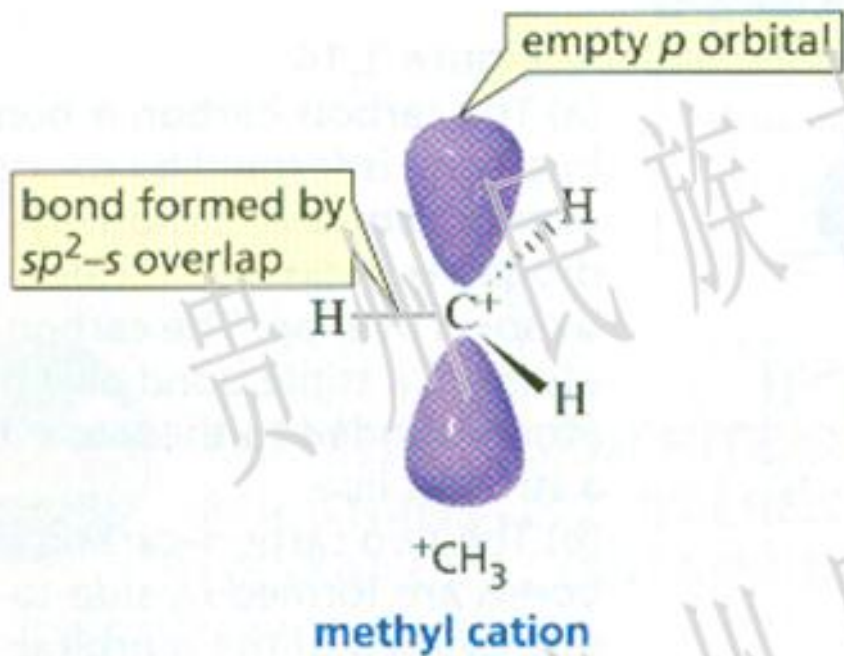
} 链引发



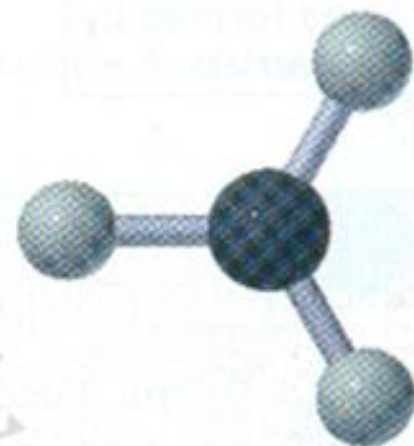
} 链终止



步骤c可反复进行，得到高分子聚合物。双键碳上可连接别的基团

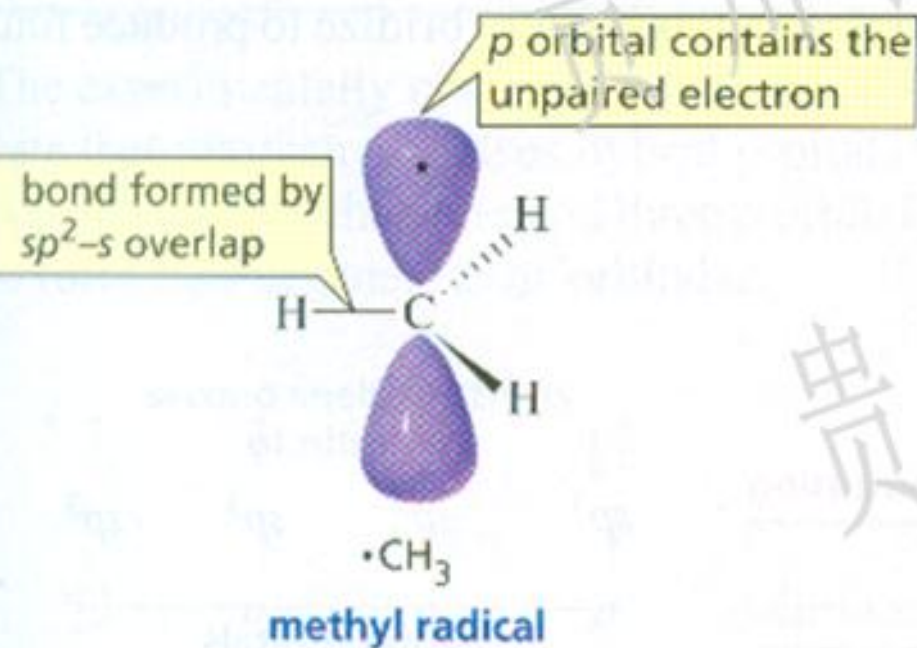


angled side view

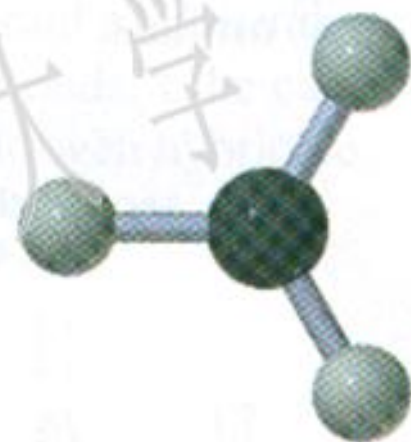


top view

ball-and-stick models of the methyl cation



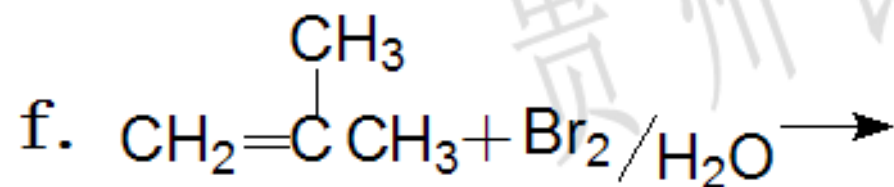
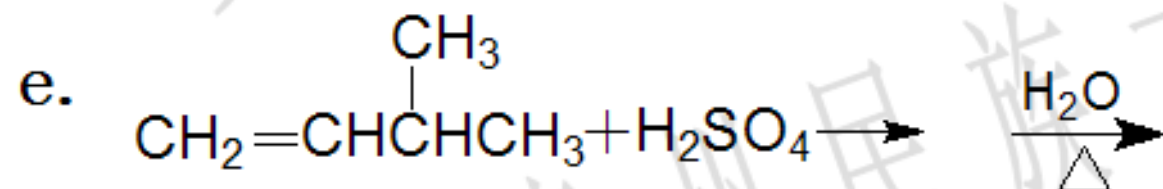
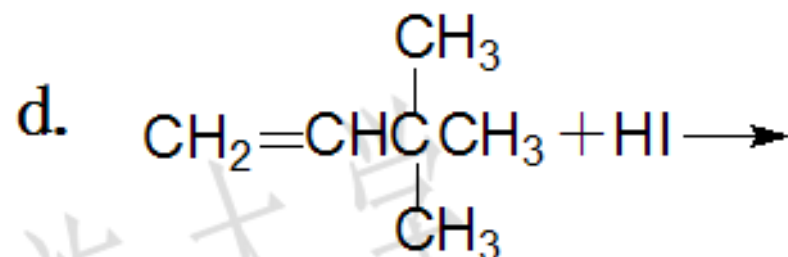
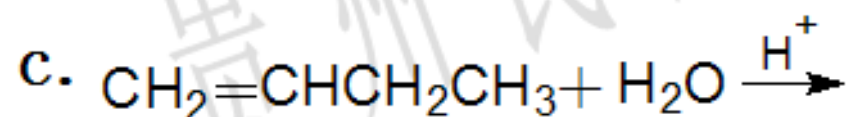
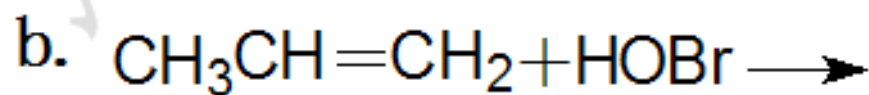
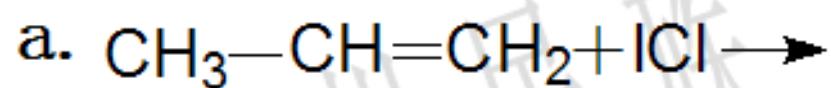
angled side view



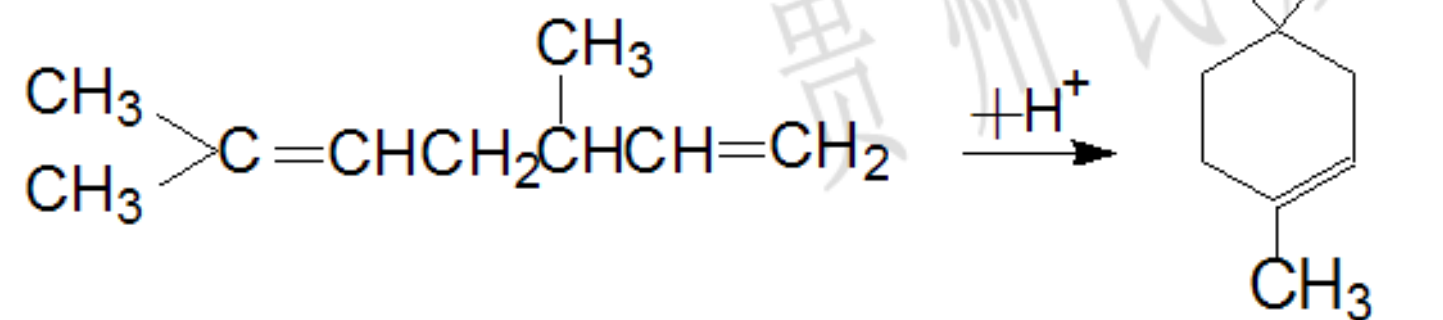
top view

ball-and-stick models of the methyl radical

例1 完成下列反应:



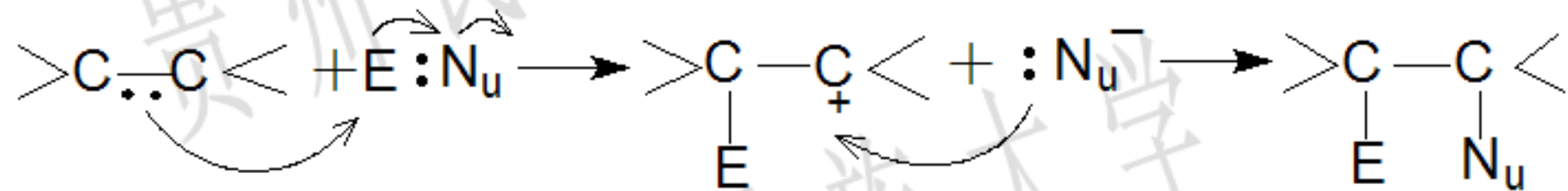
例2 写出下列反应历程:



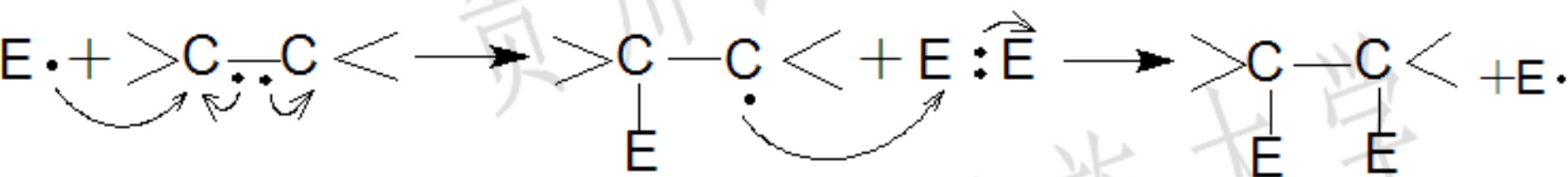
例3、 $\text{C}_1_3\text{CBr}$ 在过氧化物的作用下能生成几种自由基？哪一种自由基最易形成？为什么？

烯烃的  $\pi$  电子是一个亲核部位，与亲电试剂的反应按下列3种机理进行。

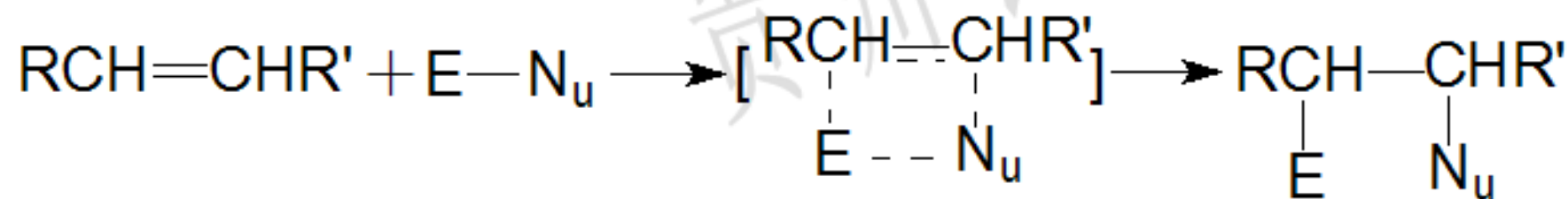
离子型：



自由基型：

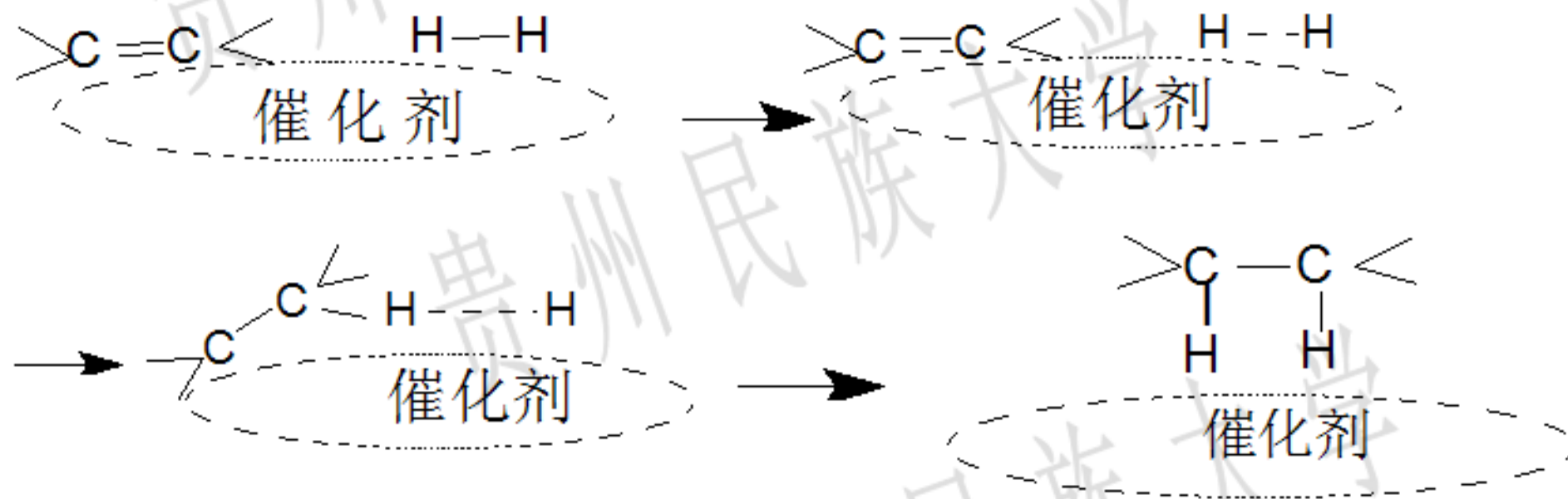
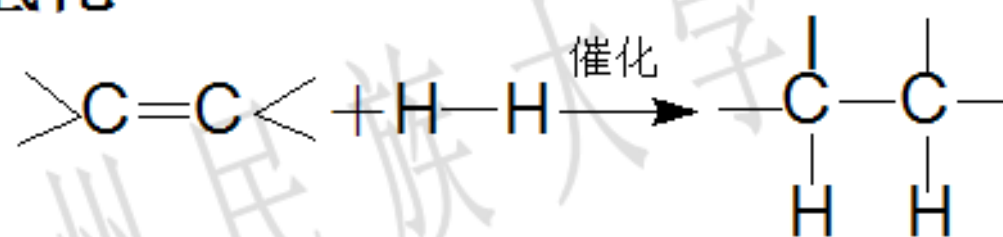


环状过渡态（反应很少）：





## B. 催化氢化



催化氢化是氢在烯被吸附的一侧加成，属于顺式加成，因此，烯烃碳上取代基越多，空间位阻越大，催化氢化反应速度越小。

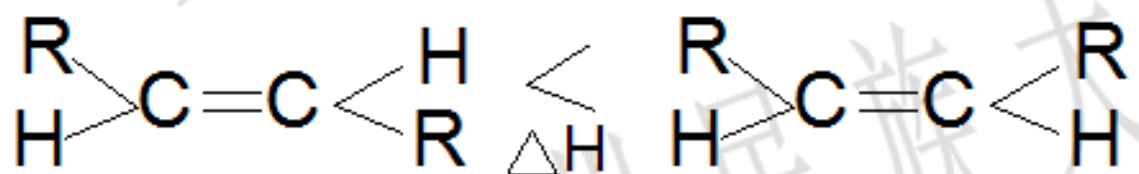
氢化热 ( $\Delta H$ ) : 1 mol 不饱和化合物氢化时所释放出的热量。

$$\Delta H = 2H_{\text{C-H}\sigma} - (1H_{\text{H-H}\sigma} + 1H_{\text{C-C}\pi}) > 0$$

在反应条件和试剂相同，产物也相同的情况下，氢化热越高，说明原化合物的能量越高，越不稳定。

在烯烃中双键碳上的甲基越多，催化氢化释放的能量就越小，该烯烃稳定性越大。是由于连接在双键碳上的C—H<sub>σ</sub>键与C=C双键上的π键发生超共轭的作用。

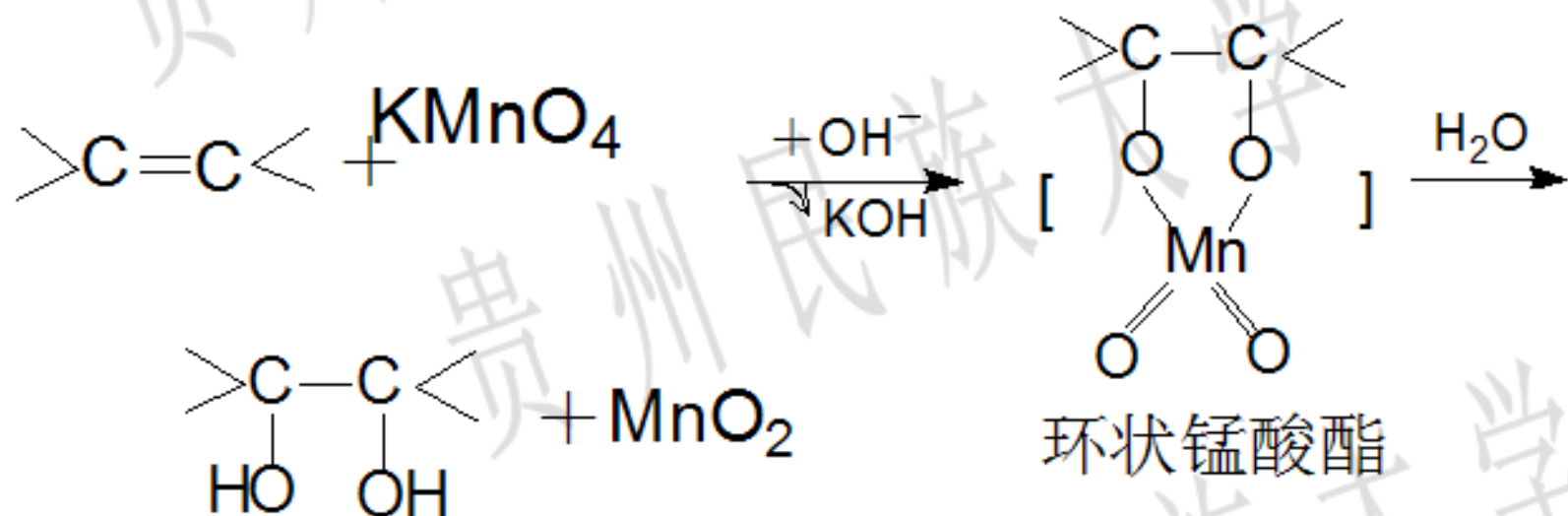
在烯烃的Z-、E-异构中，一般是Z-异构体氢化热较大，稳定性较小。是因为Z-异构体中，双键碳上两优先取代基距离较近，引起的斥力较大的缘故。



## C. 烯烃的氧化

### 1、顺式羟基化反应（弱氧化反应）

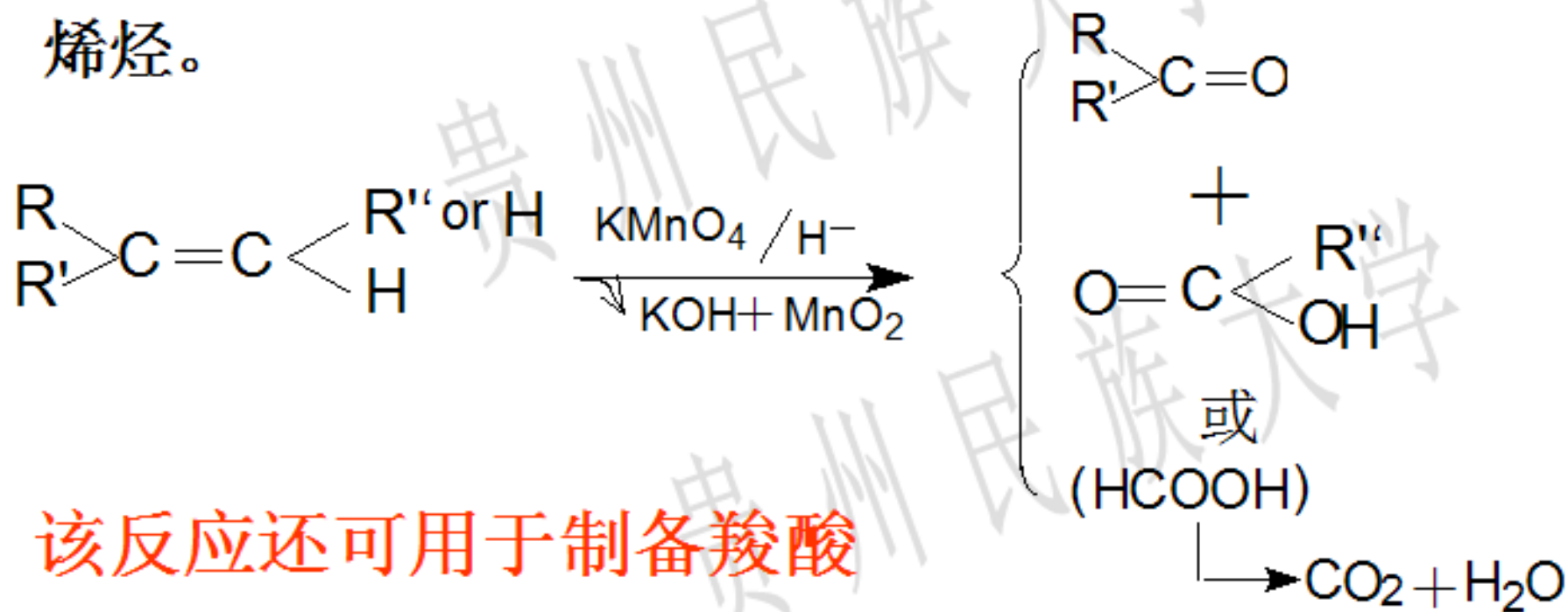
用冷、稀、碱性 $\text{KMnO}_4$ （四氧化铁 $\text{OsO}_4$ ），主要得到顺式邻二醇加成产物



反应特点及应用：顺式加成，生成顺式邻二醇；协同反应；可用于鉴别 $\text{C}=\text{C}$ 双键

## 2、烯烃的氧化裂解

烯烃与酸性、热或浓 $\text{KMnO}_4$ 溶液反应，双键断裂，所得产物与双键的结构特征有关。故可从氧化产物推断原烯烃的结构。同时紫色变为棕色，和前一反应都可用来鉴定烯烃。

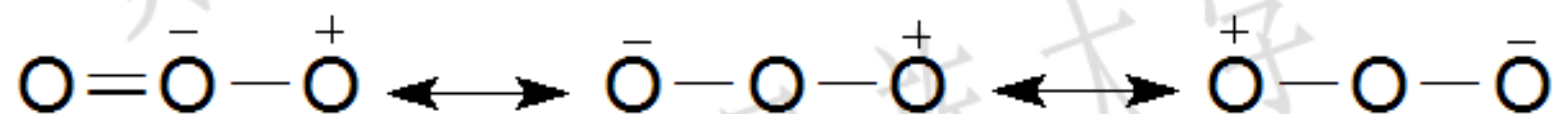


该反应还可用于制备羧酸

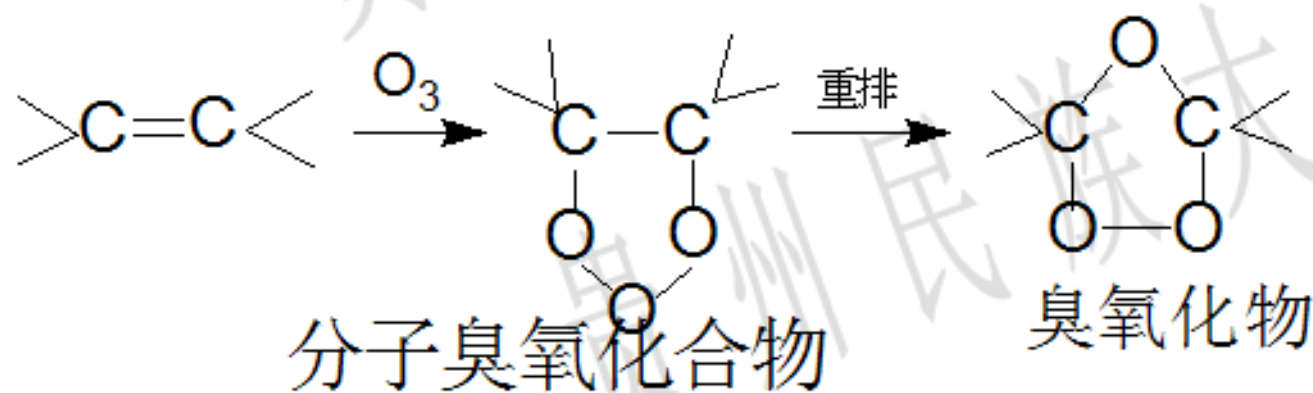


3、臭氧化反应：6%—8%的 $O_3$  通入烯烃的非极性溶液中，可定量氧化烯烃，生成臭氧化物。

臭氧的共振结构：



第一步：臭氧对烯烃的加成：



臭氧化物水解得醛、酮和 $\text{H}_2\text{O}_2$ ，为防止 $\text{H}_2\text{O}_2$ 将醛进一步氧化成酸，水解时加入锌粉。

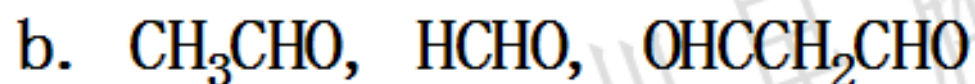
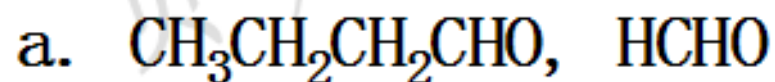


臭氧化反应总的结果是烯烃的双键被氧化断裂生成醛酮，可由反应得到的醛酮的结构，推出原料烯烃中双键的位置及碳架的结构。如：

- A. 生成两种醛，说明双键C上没有支链。
- B. 若有甲醛，说明双键在链端。
- C. 若生成一种醛或酮，说明是对称的烯烃。
- D. 有酮生成，说明双键C上有支链。

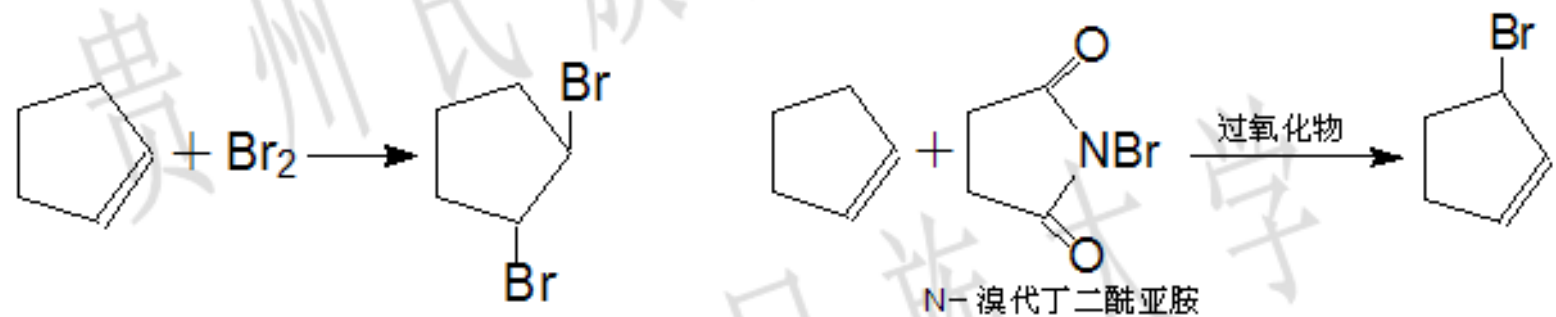
该反应还可用来制备醛酮。

例1 一些烯烃经臭氧化和还原水解后，生成下列的产物，试推测原烯烃的结构。

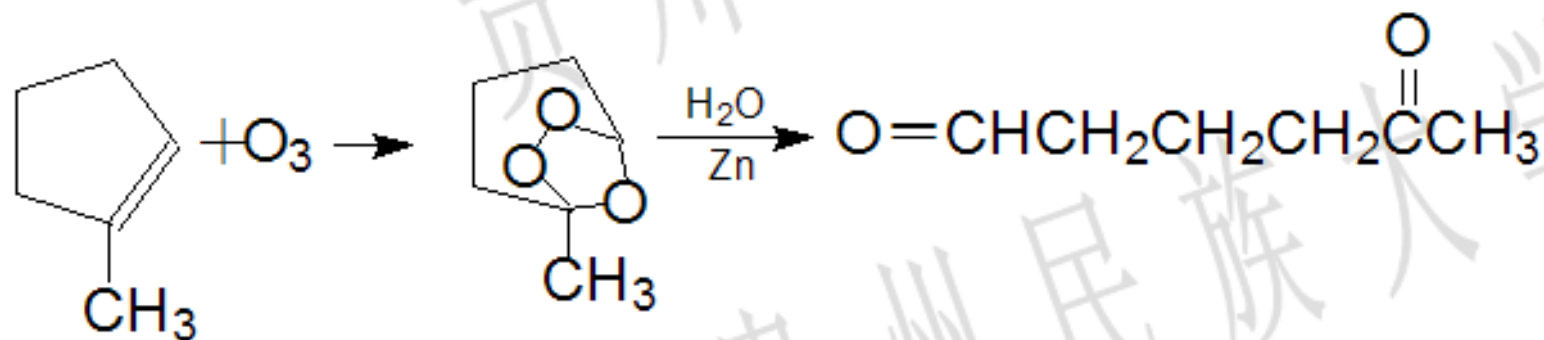


## 4、环烯烃的化学性质

环烯烃能发生与烯烃类似的加成及自由基取代反应

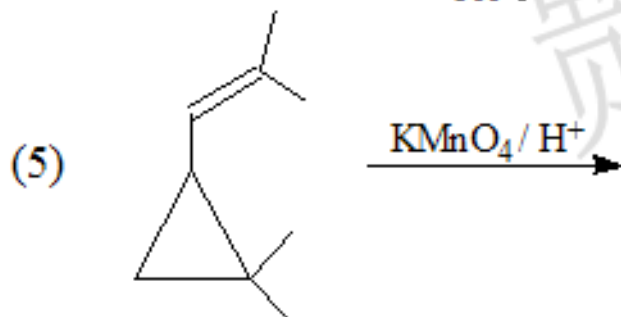
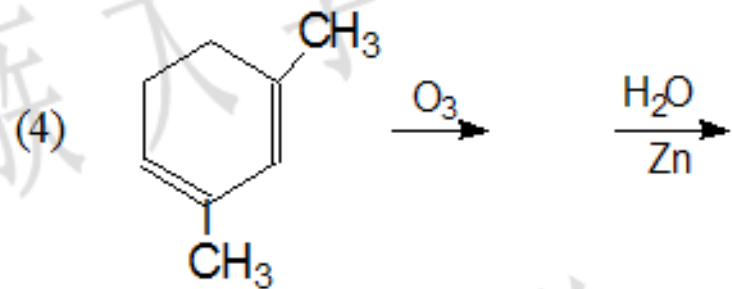
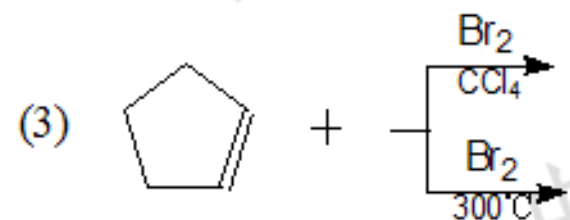
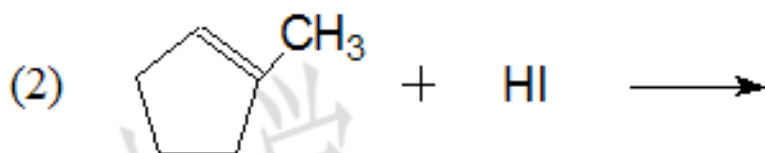
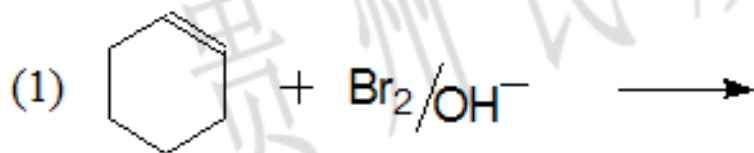


环烯氧化生成双官能团的化合物



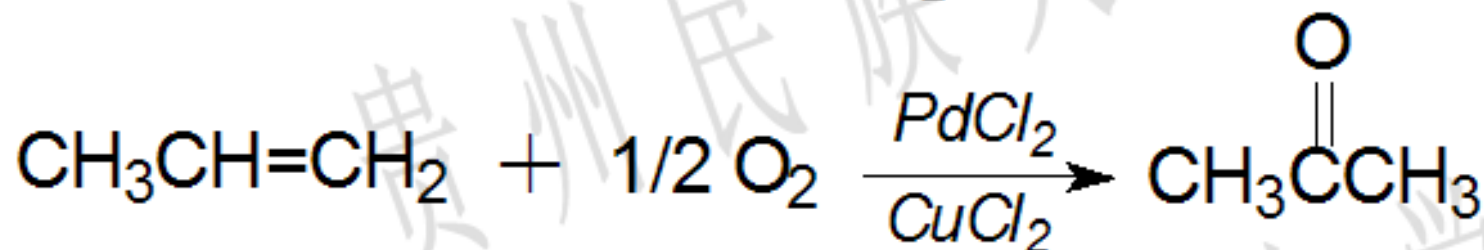
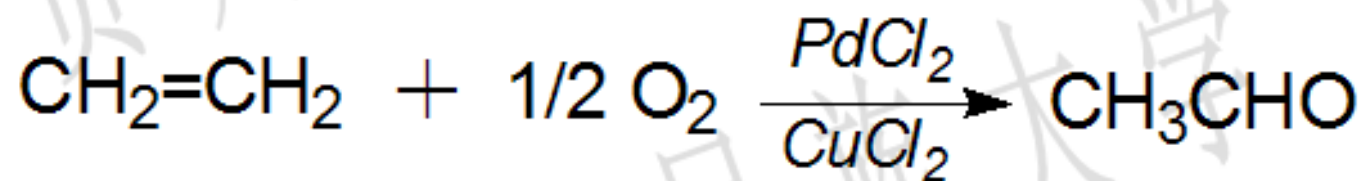


例1、完成下列反应：



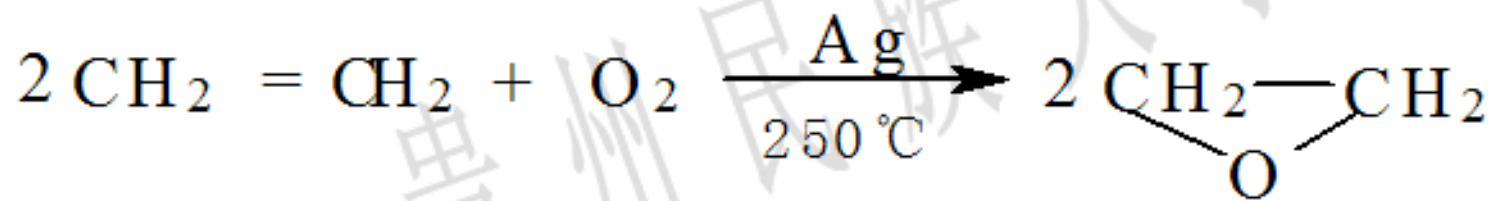
#### 4、催化氧化

在氯化钯或氯化铜的催化下，烯烃可被空气中的氧氧化。



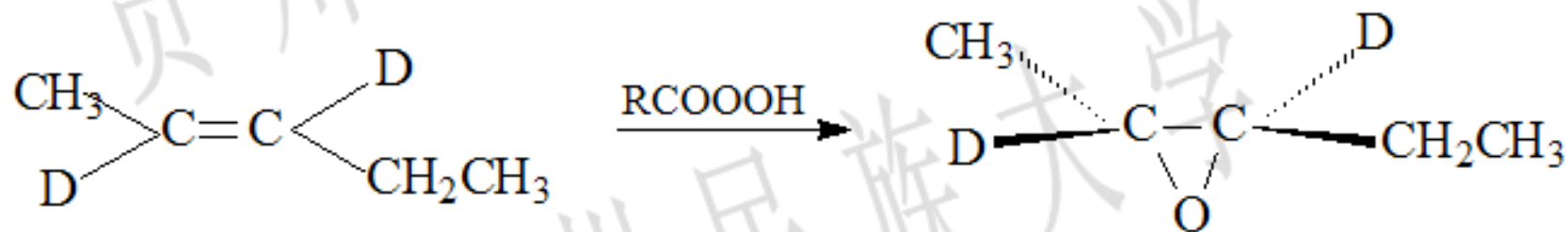
除乙烯氧化成醛外，其它烯烃均被氧化成酮

催化氧化 将乙烯与空气或氧气混合，在银催化下，乙烯被氧化生成环氧乙烷，这是工业上生产环氧乙烷的主要方法。



环氧烷烃及同系物是生成涤纶的重要原料。

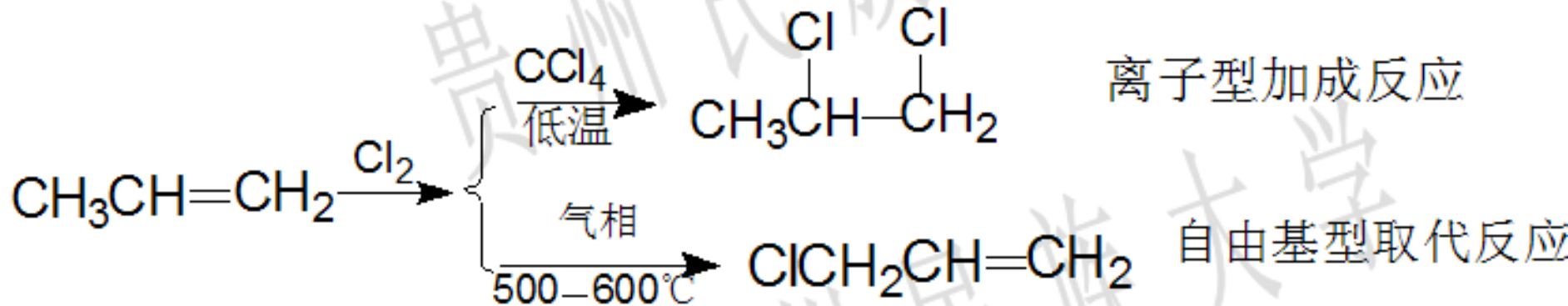
烯烃也可被过氧酸氧化生成环氧化合物。



反应是顺势加成反应

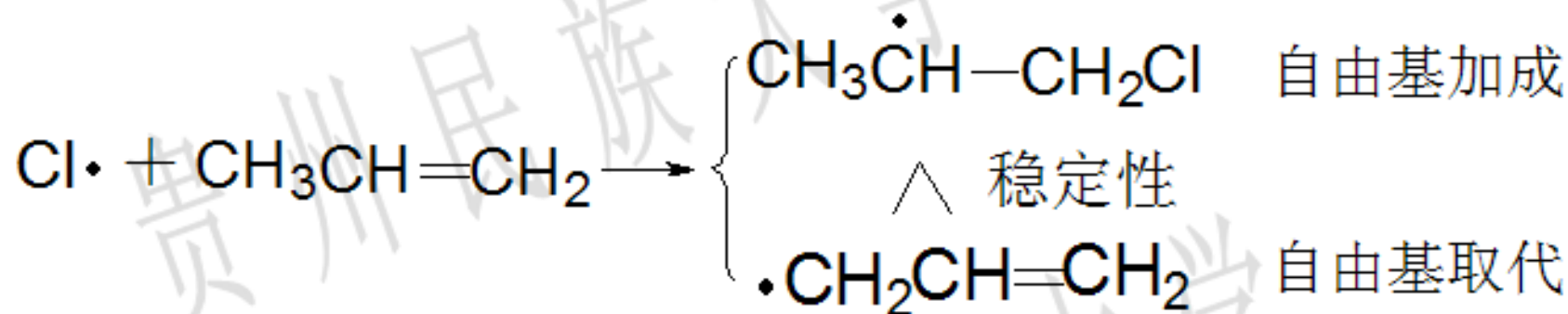
## D $\alpha$ -卤代反应

烯烃与卤素在室温下可发生双键的亲电加成反应，但在高温(500 ~ 600 °C)时，则主要发生 $\alpha$ -氢原子被卤原子取代的反应。这是自由基取代反应。





烯烃自由基取代反应取向由中间体自由基的稳定性决定

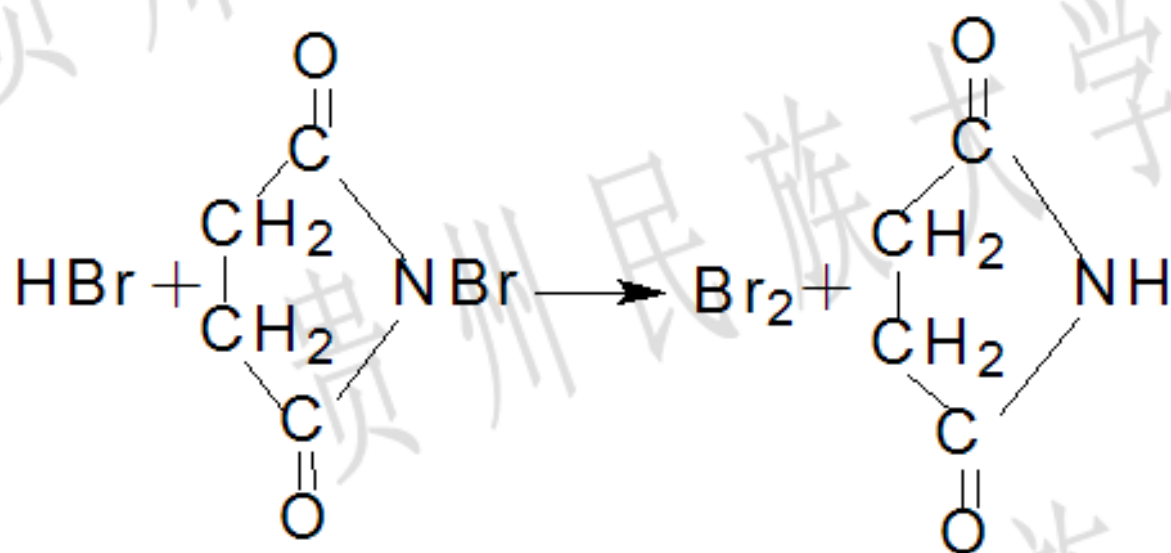


烯丙基自由基的稳定性由未杂化的P轨道与 $\pi$ 键的较大重叠的P- $\pi$ 共轭形成的。而异丙基自由基的稳定性P- $\sigma$ 超共轭。

故自由基稳定性:

烯丙基自由基 > 叔自由基 > 仲自由基 > 伯自由基 > 甲基自由基

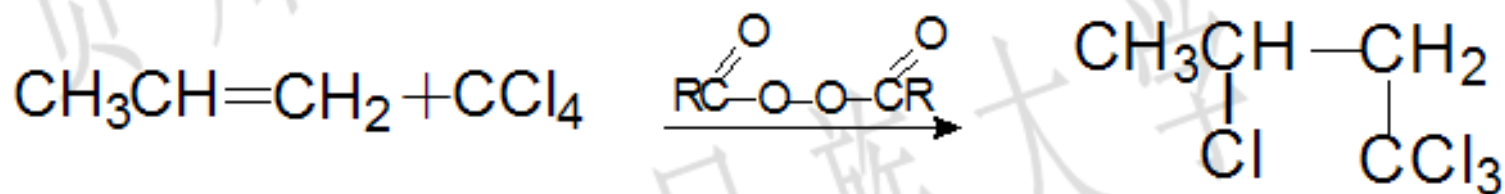
烯丙位上的溴代常采用下列反应来提供恒定的低浓度的溴，达到降低反应温度，提供产率的目的。



N-溴代丁二酰亚胺

丁二酰亚胺

例1: 丙烯与 $\text{CCl}_4$ 在过氧化物存在下进行自由基加成反应, 试写出该反应的历程



例2 写出6-甲基-2-庚烯的结构式, 标出各组氢原子以说明它们对氯原子的相对反应活性, 简述原因。

## § 3.5 烯烃的来源和制备

1、工业来源：低级烯烃（少于5个碳）可由石油裂化得到裂解气经深冷分离法（低温加压后根据各组分相对挥发度的差异将它们分离）

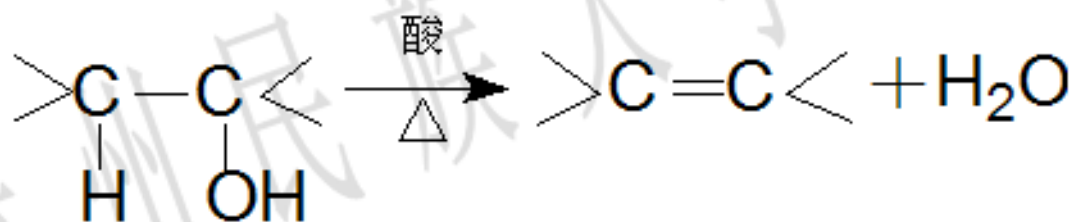
2、实验室制法：

1,2-消除反应（ $\beta$ -消除法）：在只含有单键的分子中引入C=C，必须在两个相邻的碳上消除原子或原子团的反应。

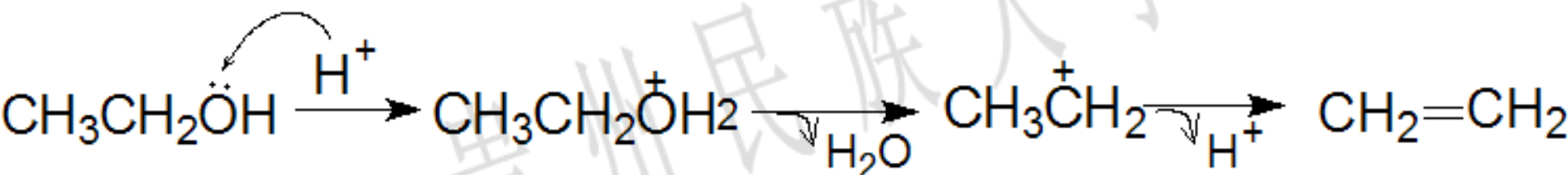




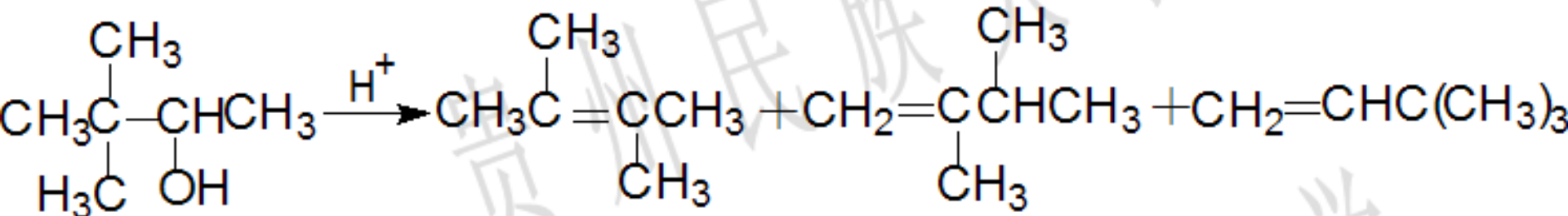
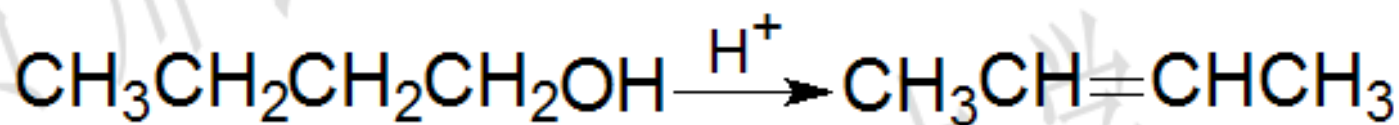
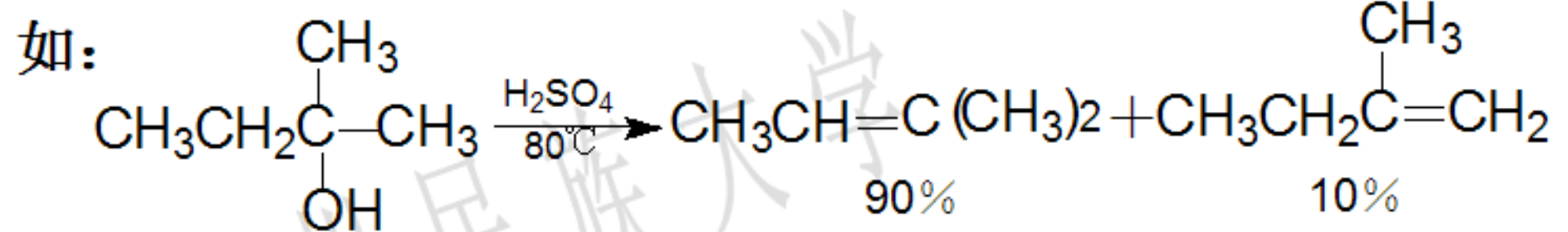
b. 醇脱水:



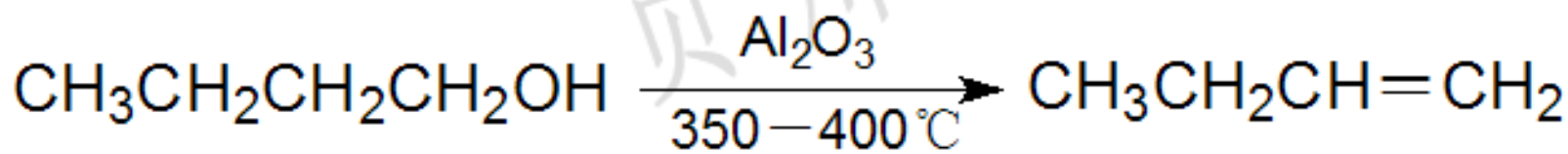
反应历程为:



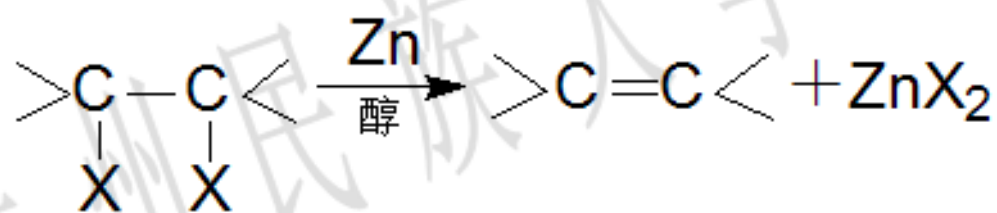
醇消除有重排发生, 脱氢也符合Saytzeff规则, 去H的优先顺序也是:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$



工业上常采用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作为催化剂，在气相条件下催化醇脱水，制备烯烃。反应无重排现象。

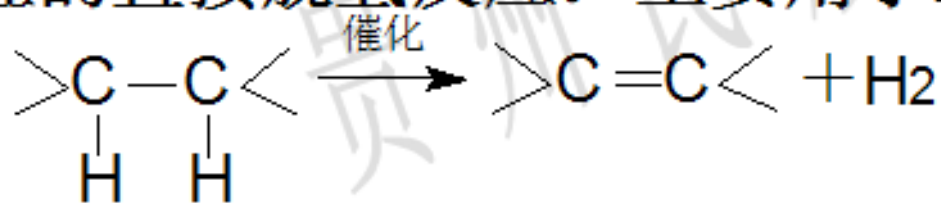


c. 邻二卤代物脱卤:

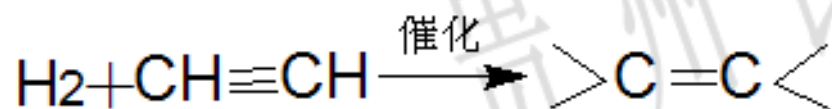


该反应主要用于对双键进行保护

d. 烷烃的直接脱氢反应: 主要用于工业生产



e. 炔烃的部分还原:



例1、以环己醇为原料合成：

