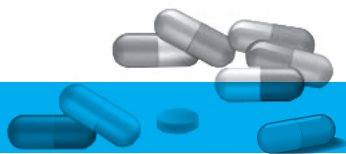


## 第三章

# 不饱和烃

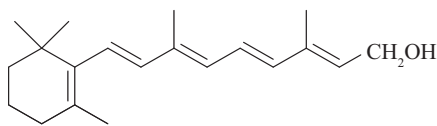


### 学习目标

- 掌握 烯烃和炔烃的定义、通式和命名方法；烯烃和炔烃的重要化学性质。
- 熟悉 烯烃同分异构现象；二烯烃的定义、分类和命名方法；共轭二烯烃的化学性质。
- 了解 常见的烯烃、炔烃。

### 课前导读

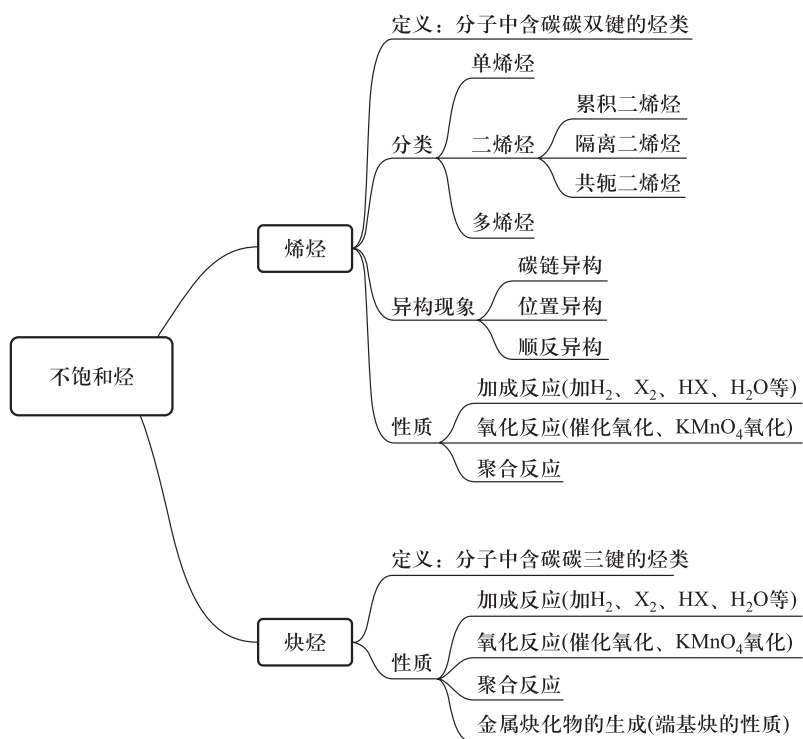
不饱和烃及其衍生物是一类非常重要的有机化合物,有些还是生命活动不可或缺的物质。例如,维生素 A、 $\beta$ -胡萝卜素等。维生素 A 又称视黄醇或抗干眼病因子,是具有脂环的不饱和一元醇,如果人体缺少维生素 A,将会引起干眼症、夜盲症、白内障等。儿童缺乏维生素 A,还将引起生长发育迟缓、血细胞生成障碍等,重度维生素 A 缺乏甚至可导致夜盲症。植物来源的  $\beta$ -胡萝卜素及其他胡萝卜素可在人体内合成维生素 A, $\beta$ -胡萝卜素转化率最高,这一特征也使得  $\beta$ -胡萝卜素成为人体维生素 A 的来源。本章将主要介绍不饱和烃类物质的结构特点、命名及主要性质。



维生素 A



### 思维导图





分子中含有碳碳双键或三键的烃类称为不饱和烃。烯烃和炔烃的化学性质比烷烃活泼得多,并且这两类化合物的性质比较相似,主要的化学反应都发生在不饱和键上,因此,碳碳双键和碳碳三键分别为烯烃和炔烃的官能团,这两类化合物在化学工业、药学、生命科学领域都占据非常重要的地位。

## 第一节 烯 烃



烯烃是含有碳碳双键的碳氢化合物。碳碳双键是烯烃的官能团,又称为烯键。根据分子中碳碳双键的数目,烯烃又可分为单烯烃(含一个双键)、二烯烃(含两个双键)和多烯烃(含多个双键)。通常所说的烯烃,是指单烯烃。

### 一、烯烃的结构

烯烃的结构特征是分子中含有碳碳双键(C=C)官能团。双键上的两个碳原子采用 $sp^2$ 杂化,每个碳原子各以一个 $sp^2$ 杂化轨道头碰头重叠形成一个C—C $\sigma$ 键,另外两个 $sp^2$ 杂化轨道分别与其他碳原子的杂化轨道或氢原子的1s轨道头碰头重叠,形成两个(C—C或C—H) $\sigma$ 键,双键碳原子形成的五个 $\sigma$ 键都在同一平面上,每个双键碳原子未参与杂化的2p轨道都垂直于该平面,相互平行,肩并肩侧面重叠形成 $\pi$ 键。 $\pi$ 键的键能比 $\sigma$ 键小,比较容易断裂。 $\pi$ 键的存在使得双键不能自由旋转。含一个碳碳双键的开链单烯烃的通式是 $C_nH_{2n}$ 。最简单的烯烃是乙烯( $H_2C=CH_2$ )。乙烯分子的成键过程如图3-1所示。



$sp^2$  杂化

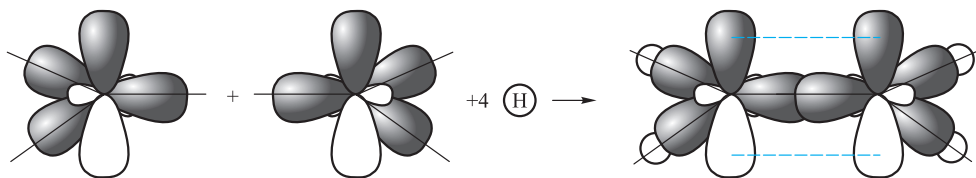


图 3-1 乙烯分子成键示意图

#### 课堂活动

利用粉笔或球棍模型拼接乙烯的结构,体会碳碳双键为什么不能任意旋转。并试着比较 $\sigma$ 键和 $\pi$ 键的特征。



## 二、烯烃的异构现象

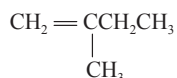
烯烃的异构现象主要有三种。

### (一) 碳链异构

烯烃的碳链异构与烷烃相似,是由于碳原子的连接次序不同而引起的异构现象。例如:



1- 戊烯



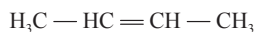
2- 甲基 -1- 丁烯

### (二) 位置异构

烯烃的位置异构是指由于双键在碳链上位置不同而引起的异构现象。例如:



1- 丁烯

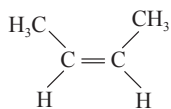


2- 丁烯

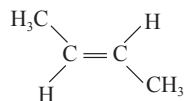
碳链异构和位置异构都属于结构异构(构造异构)。

### (三) 顺反异构

由于以双键相连的两个碳原子不能围绕  $\sigma$  键轴自由旋转,所以当两个碳原子上各连有两个不同的原子或基团时(如 2- 丁烯),双键碳原子上的四个原子或基团在空间可以有两种不同的排列方式,即两种构型。这种异构现象称为顺反异构。



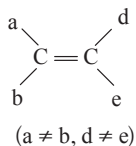
顺 -2- 丁烯



反 -2- 丁烯

顺 -2- 丁烯分子中结合在双键两个碳原子上的两个氢原子在同一侧,两个甲基则在另一侧,这种结构称为顺式。在反 -2- 丁烯中,两个氢原子处在相反的异侧,两个甲基也处在相反的异侧,故称为反式。

烯烃的每个双键碳原子必须都连接有两个不相同的原子或基团时才能产生顺反异构现象,即



碳原子  $sp^2$  杂化和烯烃的结构



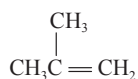
顺反异构体是两种不同的化合物,一般情况下,顺式比反式的热力学能高,较不稳定。顺反异构体不仅在理化性质上不同,它们的生理活性往往也有差异。例如,具有降血脂作用的亚油酸,它的两个双键都是顺式结构,若改变其构型,将导致其生理活性降低。

### 三、烯烃的命名

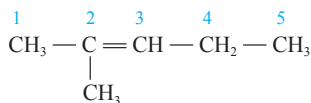
#### (一) 烯烃的系统命名法

烯烃的系统命名法及其原则与烷烃相似,但由于烯烃分子中含有碳碳双键,比烷烃的命名复杂。其命名原则如下:

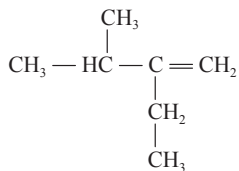
- (1) 选择含有碳碳双键的最长碳链作为主链,按照主链碳原子数目称为“某烯”。
- (2) 从靠近双键的一端开始编号,若双键距两端相同,则从靠近取代基的一端开始编号。
- (3) 在烯烃名称“某烯”之前标明双键的位置,以双键碳原子中编号较小的数字表示。
- (4) 按“次序规则”,将主链上取代基的位置、数目及名称写在“某烯”之前。例如:



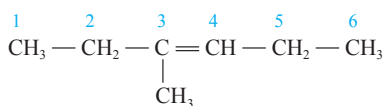
2-甲基丙烯



2-甲基-2-戊烯

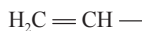


3-甲基-2-乙基-1-丁烯

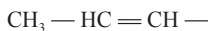


3-甲基-3-己烯

当烯烃去掉一个氢原子后剩下的基团称为烯基,烯基的确定和命名与烷基类似。常见的烯基有:



乙烯基



1-丙烯基



2-丙烯基(或称“烯丙基”)

烯丙基和丙烯基是 IUPAC 允许沿用的俗名。

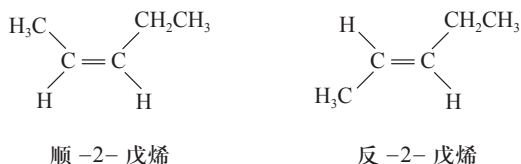
#### (二) 顺反异构体的命名

顺反异构体的命名方法有两种,即顺/反命名法和 *Z/E* 命名法。



### 1. 顺/反命名法

对于简单的顺反异构体,当两个相同原子或基团处于双键同侧时,称为顺式;处于双键异侧时,称为反式。例如:



### 2. Z/E命名法

顺/反命名法主要用于命名形成碳碳双键的两个碳原子上连接有相同的原子或基团的顺反异构体。但对于双键碳原子连有四个互不相同的原子或基团,以及结构较复杂的顺反异构体,则难以用“顺式”或“反式”确定其构型并命名,此时,需采用以“次序规则”为基础的Z/E命名法。

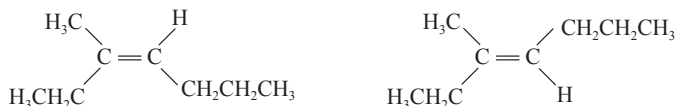
(1) 次序规则 有机化合物中常见原子和基团按照优先次序进行排列的规则,称为“次序规则”,其主要的原则为:

① 原子或基团优先次序大小取决于所连原子的原子序数大小,原子序数较大的次序优先(又称为较优基团),原子序数相同的同位素,原子量较大的次序优先。常见的与双键碳原子直接相连的几种原子的优先次序为: $I > Br > Cl > S > P > O > N > C > D > H$ 。例如,1-氟-1-氯-2-溴乙烯就有Z、E两种构型的异构体:

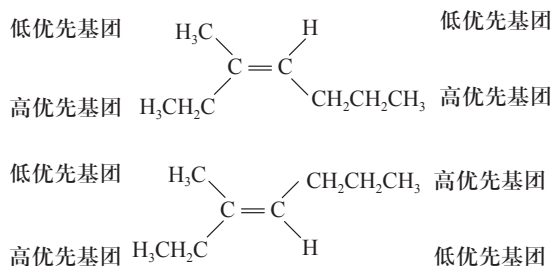


因为Cl的原子序数比F大;Br的原子序数比H大,因此上述实施例中,Cl和Br为高优先基团,F和H为低优先基团。

② 如果基团中与双键碳原子直接相连的原子相同,则比较与该第一个原子相连第二个原子,仍按原子序数排序。若第二个原子也相同,则比较第三个原子。以此类推,直到比出大小为止。例如,3-甲基-3-庚烯有两种异构体:

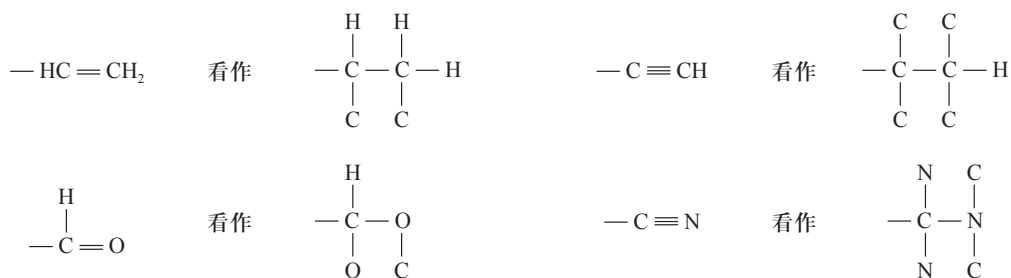


在上述两种异构体中,双键右侧C上连有一H和 $-CH_2CH_2CH_3$ ,根据次序规则①,两者的优先次序是 $-CH_2CH_2CH_3$ 较 $-H$ 优先;双键左侧的C上连有一 $-CH_3$ 和 $-CH_2CH_3$ ,两者与双键C直接相连的第一个原子都是C,按照次序规则②,则需要进一步比较第一个碳原子上所连原子原子序数大小。在 $-CH_3$ 中,和碳原子相连的三个原子是三个H;但是在 $-CH_2CH_3$ 中,和第一个碳原子相连的是一个C和两个H,C的原子序数大于H,所以 $-CH_2CH_3$ 与 $-CH_3$ 相比, $-CH_2CH_3$ 为较优基团。

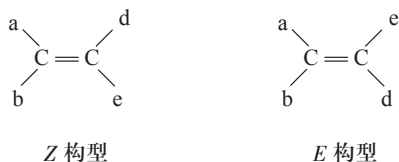


同理, 几种常见烃基的顺序为:  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3$ 。

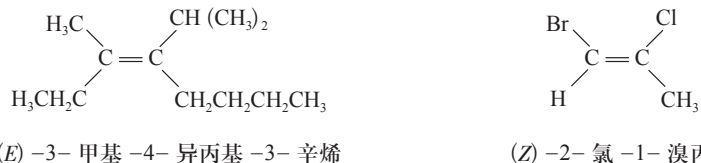
另外, 对于双键和三键的取代基, 可以将双键或三键原子看作是以单键与两个或三个原子相连接。例如:



(2) *Z/E* 命名 首先确定双键上每一个碳原子所连接的两个原子或基团的优先次序。当两个“优先”基团位于双键同侧时, 用 *Z* (德文 *Zusammen* 的首字母, 意为“共同”, 指同侧) 标记其构型; 位于异侧时, 用 *E* (德文 *Entgegen* 的首字母, 意为“相反”, 指不同侧) 标记其构型。*Z/E* 命名法的适用范围比顺反构型命名法更广泛, 还可用于确定双键碳原子连有四个互不相同的原子或基团的顺反异构体的构型。例如 (当 a 优于 b, d 优于 e):



利用 *Z/E* 命名法可命名所有的顺反异构体。例如:



需要注意的是: 顺式不一定是 *Z* 型, 反式也不一定是 *E* 型, 它们之间不是一一对应的关系。



### 课堂活动

试判断下列化合物有无顺反异构体,如有,请写出其构型和名称:

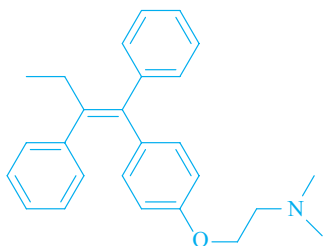
异丁烯,4-甲基-3-庚烯,2-己烯

### 化学与药学

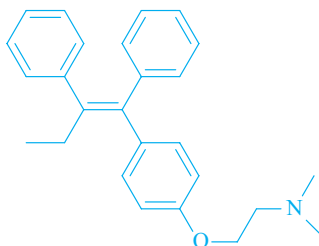


烯烃的命名

顺反异构体具有相同的官能团,理化性质却不尽相同,尤其是在生理活性方面,则体现出较大差异。例如,非甾体抗雌激素类药物他莫昔芬的2种构型具有完全相反的药理作用,其*Z*型异构体具有抗雌激素的作用,*E*型异构体则为雌激素兴奋剂。



(*Z*)-他莫昔芬



(*E*)-他莫昔芬

又如,氯哌噻吨的*E*型异构体可用作安定剂;而*Z*型异构体具有抗菌作用,对中枢神经疾病则无效。

## 四、烯烃的性质

### (一) 物理性质

烯烃的物理性质与相应的烷烃相似。在常温常压下, $C_2 \sim C_4$ 的烯烃为气体, $C_5 \sim C_{18}$ 的烯烃为液体,19个碳原子以上的烯烃则为固体。它们的熔点、沸点和相对密度都随分子量的增加而升高。通常,直链烯烃比支链烯烃沸点高,顺式异构体比反式异构体沸点高,但是顺式异构体比反式异构体的熔点低。表3-1列出了一些烯烃的物理常数。

表 3-1 一些烯烃的物理常数

名称	结构简式	熔点 / $^{\circ}C$	沸点 / $^{\circ}C$	相对密度
乙烯	$CH_2 = CH_2$	-169.1	-102.4	0.610
丙烯	$CH_2 = CH - CH_3$	-185.2	-47.4	0.610
1-丁烯	$CH_2 = CHCH_2CH_3$	-185.4	-6.3	0.626



续表

名称	结构简式	熔点 / °C	沸点 / °C	相对密度
异丁烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{C}=\text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-141.0	-6.6	0.627
1-戊烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-165.2	30.1	0.650
1-己烯	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-139.8	63.4	0.673

## (二) 化学性质

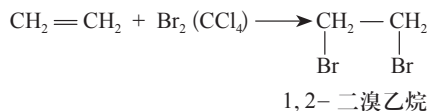
双键是反映烯烃化学性质的官能团。烯烃的化学性质与烷烃不同,它很活泼,可以和很多试剂作用。主要原因是烯烃分子中有碳碳双键,能起加成、氧化、聚合等反应。

### 1. 加成反应

加成反应是烯烃的典型反应,在反应中, $\pi$ 键断开,碳碳双键上的两个碳原子和其他原子或基团结合,形成两个新的 $\sigma$ 键,这种反应称为加成反应。在加成反应的过程中,双键两端的碳原子由 $\text{sp}^2$ 杂化转变为 $\text{sp}^3$ 杂化。

与烯烃发生加成反应的试剂,常见的有:氢气( $\text{H}_2$ )、卤素( $\text{Br}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ )、无机酸( $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HBr}$ 、 $\text{HI}$ )及有机酸等。

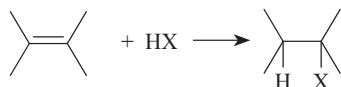
(1) 与卤素的加成 烯烃能与卤素发生加成反应,生成相邻两个碳原子上各带一个卤原子的邻二卤代烃。如在常温下将乙烯气体通入溴的四氯化碳溶液或溴水中,溴的红棕色立即褪去,生成无色的1,2-二溴乙烷。



实验室中常用此法鉴别烯烃。卤素中碘不活泼,难以与烯烃发生加成反应;氟太活泼,与烯烃反应太剧烈,难以控制,产物复杂。

卤素的反应活性顺序为: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ 。

(2) 与卤化氢的加成 烯烃与卤化氢发生加成反应,生成卤代烷。通常是将干燥的卤化氢气体通入烯烃中反应(避免水与烯烃双键的加成),有时也使用中等极性的无水溶剂。

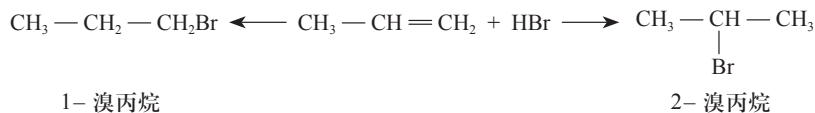


烯烃与卤化氢加成的活性顺序为: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ , $\text{HI}$ 和 $\text{HBr}$ 很容易与烯烃加成, $\text{HCl}$ 与烯烃反应速率较慢, $\text{HF}$ 一般不能直接与烯烃加成。

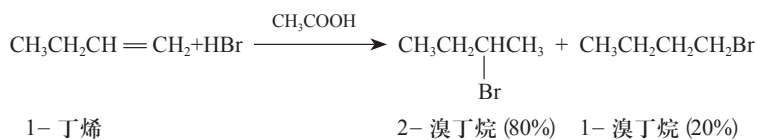
乙烯是对称分子,不论卤离子或氢离子加到哪一个碳原子上,都生成一卤代乙



烷。但对于结构不对称的烯烃如丙烯,与卤化氢反应时就有两种加成产物。



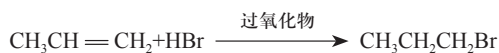
实验证明,丙烯与溴化氢加成得到的产物主要是 2- 溴丙烷。1870 年,俄国化学家马尔可夫尼可夫(Markovnikov V V, 1838—1904 年)总结出了不对称烯烃加卤化氢的规律:HX 与不对称烯烃加成,HX 中的 H<sup>+</sup> 总是加到双键中含氢原子较多的碳原子上,带负电荷的 X<sup>-</sup> 加成到双键中含氢原子较少的碳原子上,这一规则称为马尔可夫尼可夫规则,简称马氏规则。例如:



### 课堂活动

分子式为 C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> 的某烯烃,与 HBr 加成生成 2- 甲基 -2- 溴丁烷,写出此烯烃可能的结构式。

需要注意的是,当有过氧化物(如 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, R—O—O—R 等)存在时,HBr 与丙烯或其他不对称烯烃起加成反应时,反应取向是反马氏规则,例如:



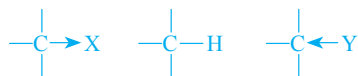
### 知识拓展



#### 不对称烯烃与极性试剂的马氏加成解释

不对称烯烃与极性试剂的加成遵循马氏规则,可以从以下两方面解释:

(1) 诱导效应 诱导效应是有机化学中电子效应的一种,用 I 表示。由于组成共价键的两个原子电负性不同,形成共价键的一对电子总是偏向电负性大的原子一边,使电负性较大的原子带部分负电荷,而电负性较小的原子带部分正电荷。为了比较不同原子和基团诱导效应的大小,通常以有机化合物中最多的碳氢键作为标准比较:



X 电负性大于 H,取代 H 后使 C—X 键的电子云偏向 X,称 X 为吸电子基团,具有吸电子性;相反,Y 的电负性小于 H,取代 H 后使 C—Y 键的电子云偏向 C,称 Y 为斥电子基



团,具有斥电子性。有机化合物中常见的一些吸电子基团和斥电子基团及其作用效应的相对大小次序为:

吸电子基团 ( $-I$ ):  $-\text{NO}_2 > -\text{CN} > -\text{COOH} > -\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I} > -\text{OH} > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{CH}=\text{CH}_2 > (-\text{H})$

斥电子基团 ( $+I$ ):  $-\text{O}^- > -\text{COO}^- > -\text{C}(\text{CH}_3)_3 > -\text{CH}(\text{CH}_3)_2 > -\text{CH}_2\text{CH}_3 > -\text{CH}_3 > (-\text{H})$

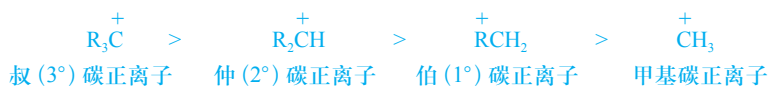
例如:



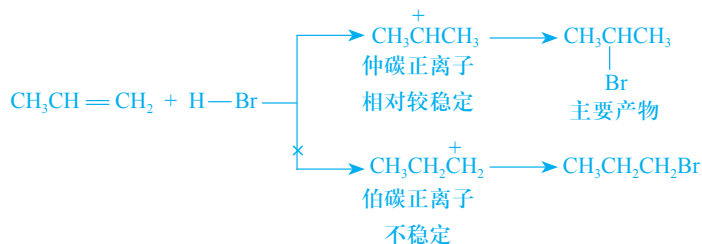
因为溴原子的电负性大于 C,使溴原子带部分负电荷,  $\text{C}_1$  上带部分正电荷,从而使  $\text{C}_1-\text{C}_2$  共价键上的一对电子也偏向  $\text{C}_1$ ,使  $\text{C}_2$  带有比  $\text{C}_1$  更少的正电荷,依次下去,  $\text{C}_3$  又带有比  $\text{C}_2$  更少的正电荷。这种由溴原子的吸电子作用而影响到碳链其他碳原子电子云密度分布是靠静电诱导作用产生的,称为诱导效应。吸电子基团引起的诱导效应称为吸电子诱导效应 ( $-I$  效应);斥电子基团引起的诱导效应称为斥电子诱导效应 ( $+I$  效应)。

以丙烯与卤化氢加成为例,由于丙烯中甲基是斥电子基,其斥电子作用使碳碳双键的  $\pi$  电子云发生偏移,导致碳碳双键含氢原子较多的碳原子上带部分负电荷,含氢原子少的碳原子带部分正电荷。当卤化氢与丙烯进行亲电加成时,  $\text{HX}$  中带正电荷的  $\text{H}^+$  首先加成到带部分负电荷的双键碳原子上,形成碳正离子中间体,然后卤素负离子很快与带正电荷的碳原子结合。

(2) 碳正离子的稳定性 一个带电荷体系的稳定性,取决于所带电荷的分散情况,电荷越分散,体系越稳定。烃基为斥电子基,带正电荷的碳原子上取代基越多,正电荷越分散,体系也就越稳定。所以,伯、仲、叔碳正离子和甲基碳正离子稳定性顺序为:

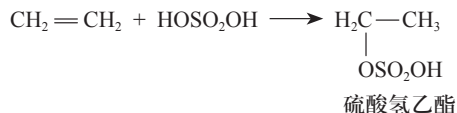


产生的碳正离子越稳定,反应越容易进行。当丙烯与  $\text{HX}$  发生加成反应时,  $\text{H}^+$  加到两个不同的双键碳原子上,将生成两种碳正离子:即伯碳正离子和仲碳正离子,由于仲碳正离子比伯碳正离子稳定,所以反应的主要产物是 2- 卤丙烷。





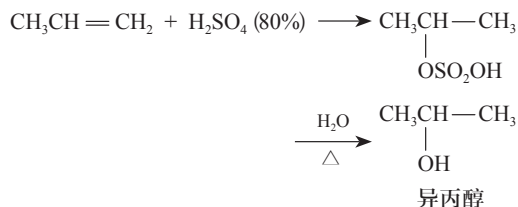
(3) 与硫酸的加成 烯烃与浓硫酸反应,生成硫酸氢乙酯,并溶于硫酸中。因此利用此反应可以除去混在烷烃中的少量烯烃。



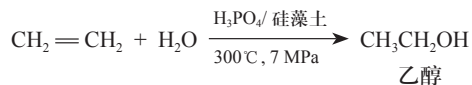
硫酸氢乙酯与水一起加热可以水解得到相应的醇。



这是制备醇的方法之一,称为间接水合法。烷基硫酸氢酯水解是工业上制备醇的一种方法。由于生成的烷基硫酸氢酯溶于硫酸,实验室中还可以用此方法除去烷烃化合物中少量的烯烃杂质。烯烃的双键上连有烷基时,由于烷基的斥电子作用使 $\pi$ 键电子云密度增加,与硫酸的加成反应变得更加容易,在较稀的硫酸存在下即可进行加成反应,烯烃双键上所连的烷基越多,加成反应越容易进行。不对称烯烃与硫酸的加成反应,遵循马氏规则,即硫酸的负离子( $\text{HSO}_4^-$ )主要加到含氢原子较少的双键碳原子上,例如:



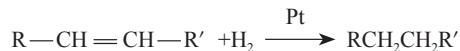
(4) 与水的加成 在酸催化作用下(如硫酸、磷酸),烯烃也可以直接与水加成生成醇,工业上称这种方法为烯烃直接水合法。例如:



在酸催化作用下,烯烃与水的加成也属于亲电加成。不对称烯烃与水的加成同样符合马氏规则。除乙烯外,其他烯烃的水合产物均为仲醇和叔醇。

## 2. 催化加氢

烯烃与氢在无催化剂的情况下通常不会发生反应,加入催化剂可使反应容易进行,常用的催化剂有金属 Pt、Pd、Ni 等。烯烃在这些催化剂作用下能与氢加成,每个双键碳原子上各加一个氢原子,生成相应的烷烃。例如:



金属催化加氢是一个定量反应,在鉴定化学结构上常用微量氢化法来测定双键的数目。

## 3. 氧化反应

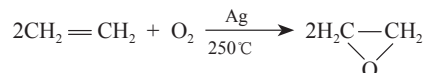
在有机化学反应中,氧化反应通常是指有机化合物分子中加氧或去氢的反应。



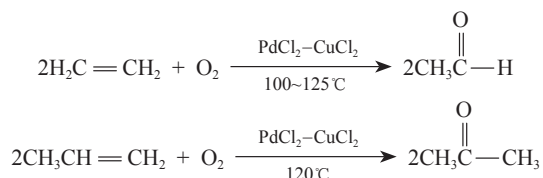
烯烃的双键极易被许多氧化剂氧化。常见的氧化剂有高锰酸钾、过氧化物、臭氧等，空气中的氧气也可使烯烃氧化。

烯烃中的双键很容易被氧化。反应时碳碳双键中的  $\pi$  键首先断裂，某些条件下， $\sigma$  键也可断裂。不同的氧化剂、不同的反应条件，烯烃的氧化产物也不同。

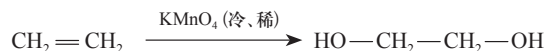
(1) 催化氧化 烯烃在银(掺杂少量的  $\text{CaO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$  以提高活性)的催化下，能被空气中的氧气直接氧化，生成环氧乙烷。工业上常用此方法生产环氧乙烷。环氧乙烷是有机合成中非常重要的化合物。



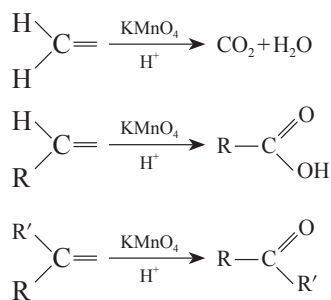
随着石油工业的发展，近年又发现乙烯和丙烯在氯化钯和氯化铜催化下能被氧气所氧化，生成乙醛和丙酮，它们都是重要的化工原料：



(2) 高锰酸钾氧化 烯烃可被高锰酸钾氧化，反应条件不同，氧化产物也不同。烯烃在冷、稀的碱性高锰酸钾水溶液中反应，生成邻二醇。



当用酸性高锰酸钾溶液氧化烯烃时，碳链在碳碳双键处断裂，有两个氢原子的双键碳原子( $\text{H}_2\text{C}=\text{}$ )被氧化成二氧化碳，有一个氢原子的双键碳( $-\text{HC}=\text{}$ )被氧化成羧基 $-\text{COOH}$ ，没有氢原子的双键碳原子( $\text{>C}=\text{}$ )被氧化成酮羰基( $-\text{CO}-$ )：



例如：



利用以上反应，不仅可以鉴别烯烃，而且通过分析氧化产物的结构，可以推断原来烯烃的结构。



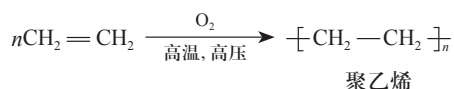
### 课堂活动

下面是单烯烃被高锰酸钾氧化所得的产物,试根据这些产物写出烯烃的结构。

- (1)  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$  和  $\text{CO}_2$                       (2)  $\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$   
 (3)  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  和  $\text{CH}_3\text{COOH}$

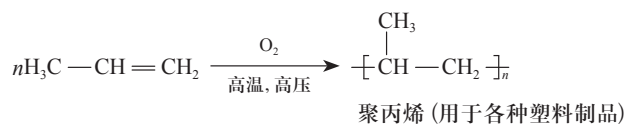
### 4. 聚合反应

烯烃在一定的条件下  $\pi$  键断裂,分子间一个接一个地相互加和,成为分子量巨大的高分子化合物,这种由低分子化合物结合成高分子化合物或者高聚物的过程称为聚合反应。例如:



聚乙烯是一种电绝缘性很好、用途广泛的塑料。

通常把能聚合成高分子化合物的低分子化合物称为单体,如乙烯是聚乙烯的单体。丙烯用  $\text{TiCl}_4 - \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  作催化剂可得到聚丙烯。



### 相关链接



### 常见的烯烃——乙烯和丙烯

#### 1. 乙烯

乙烯常温常压下为无色气体。在空气中容易燃烧,呈明亮的火焰。与空气能形成爆炸性混合物,其爆炸范围是 3%~29% (体积分数)。由于双键活泼,可以和许多物质起反应生成各种化合物,可以合成各种各样的有机产品。

目前,乙烯用量最大的是制聚乙烯,其次是制环氧乙烷、苯乙烯、乙醛、乙醇等。

乙烯是不饱和烃中最重要的品种,自从第二次世界大战后,乙烯的产量一直是直线上升。目前其系列产品,在国际上占全部石油化工产品产值的一半左右,因此往往以乙烯的生产水平来衡量石油化工的发展水平。

乙烯和生长激素、赤霉素一样,都是植物的内源激素,不少植物器官都含有微量乙烯。在未成熟的果实里,乙烯含量很低,而在成熟的果实里乙烯含量则较高。因此,利用人工方法提高未成熟的果实中乙烯的含量,可以加速果实的成熟。所以,乙烯可作果实的催熟剂。工业上,乙烯可作为生产乙醇、乙醛、氯乙烯、醋酸、环氧乙烷、乙二醇等有机化工产品的



原料。

## 2. 丙烯

丙烯为无色气体,燃烧时火焰明亮。丙烯和乙烯一样,由于分子中有活泼的双键,可以和许多化合物发生化学反应,生成许多有用的有机产品。丙烯广泛用于有机合成,是工业上制备异丙醇、丙酮和丙烯醛等化工产品的原料。



新技术:甲醇  
制烯烃

## 第二节 二 烯 烃



二烯烃是指含有两个碳碳双键的不饱和烃,开链二烯烃的通式为  $C_nH_{2n-2} (n \geq 3)$ 。

### 一、二烯烃的分类和命名

#### (一) 分类

根据二烯烃中两个碳碳双键的相对位置不同,可将其分为以下三类:

##### 1. 累积二烯烃

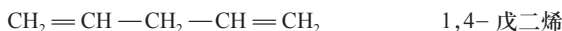
累积二烯烃指两个双键连在同一个碳原子上的烯烃,又称聚集二烯烃。例如:



中间的碳原子为  $sp$  杂化,两端的碳原子为  $sp^2$  杂化,由于两个  $sp^2$  杂化轨道是互相垂直的,因此两个  $\pi$  键也相互垂直,这类化合物在自然界存在较少。

##### 2. 隔离二烯烃

隔离二烯烃指两个双键被两个或两个以上单键隔开的烯烃,将这样的双键称为孤立双键,故此类二烯烃又称孤立二烯烃。例如:



在隔离二烯烃中,由于两个碳碳双键相隔较远,碳碳双键之间相互影响很小,其性质与单烯烃相似。

##### 3. 共轭二烯烃

共轭二烯烃指两个双键中间被一个单键隔开的烯烃,像这样的两个双键称为共轭双键。例如:

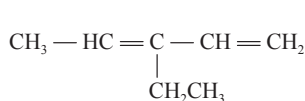


共轭二烯烃除了具有单烯烃的性质外,还具有一些特殊的性质,本节重点讨论共轭二烯烃的结构特点和特殊性质。

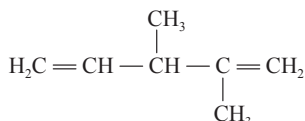


## (二) 命名

二烯烃的命名要选择含有两个双键的最长碳链作主链,只是需要分别注明两个双键的位次,并把母体的名称命名为“某二烯”。例如:

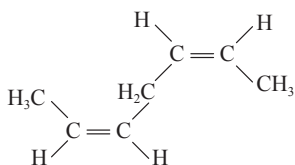


3-乙基-1,3-戊二烯

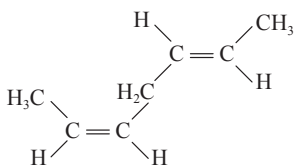


2,3-二甲基-1,4-戊二烯

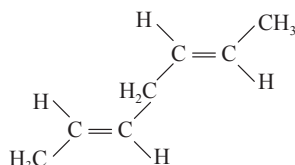
随着双键数目的增加,顺反异构体的数目也增加。例如,2,5-庚二烯有3种顺反异构体:



顺,顺-2,5-庚二烯



顺,反-2,5-庚二烯



反,反-2,5-庚二烯

## 知识拓展



### 共轭 $\pi$ 键与共轭效应

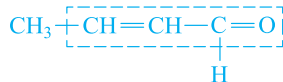
在不饱和的化合物中,三个或三个以上互相平行且处于同一平面的 p 轨道形成的大  $\pi$  键体系称为共轭体系。共轭体系产生的共轭效应,是原子间相互影响导致分子中电子云密度分布变化的又一种形式。共轭效应体现为共轭体系中的  $\pi$  电子能围绕更多的原子核运动,电荷分散,参与共轭的原子之间键长平均化,分子能量降低,趋于稳定等现象。共轭体系包括  $\pi$ - $\pi$  共轭和 p- $\pi$  共轭。

#### 1. $\pi$ - $\pi$ 共轭体系

在有机分子中,单键、双键交替排列的结构都属于  $\pi$ - $\pi$  共轭体系。例如,1,3-丁二烯是最典型的例子。又如:



2,4-庚二烯



2-丁烯醛



苯

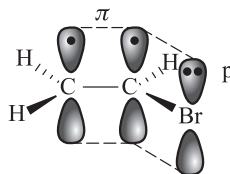


环戊二烯



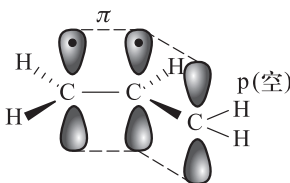
## 2. p- $\pi$ 共轭体系

与双键碳原子相连的原子,由于共平面,其 p 轨道与双键的  $\pi$  轨道平行并发生侧面重叠,形成 p- $\pi$  共轭。p- $\pi$  共轭有三种类型。



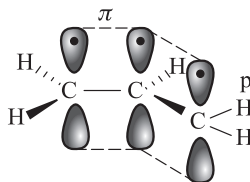
溴乙烯

(三个原子核吸引四个  $\pi$  电子,是多电子共轭体系)



烯丙基碳正离子

(三个原子核吸引两个  $\pi$  电子,是缺电子共轭体系)



烯丙基自由基

(三个原子核吸引三个  $\pi$  电子,是等电子共轭体系)

通过以上例子,不难看出一个典型的共轭体系有以下特点:

- ① 形成共轭体系的原子都在一个平面上。
- ② 必须有可以实现平行重叠的 p 轨道,还要有一定数量的供成键用的 p 电子。
- ③ 在外界电场存在时,会产生正、负电荷交替极化。

共轭效应与诱导效应都是影响分子内电子云密度分布的一种电子效应,但二者又有明显的差异。诱导效应是由于原子或基团的电负性不同引起的,这种影响沿着  $\sigma$  键传递,是短程效应;共轭效应是由于共轭体系的存在而引起的,这种影响通过  $\pi$  电子的运动迅速传递到整个共轭体系,是远程效应。

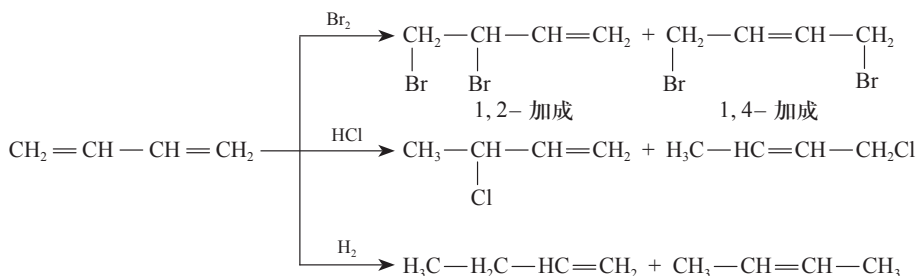
## 二、共轭二烯烃的化学性质

共轭二烯烃具有一般单烯烃的所有化学性质,如能发生加成反应、氧化反应、聚合反应等。除此之外,共轭二烯烃还能发生一些特殊的反应。



### 1. 1,2- 加成与 1,4- 加成

共轭二烯烃如 1,3- 丁二烯可以和卤素、卤化氢等亲电试剂进行加成反应,也可以催化加氢。例如:

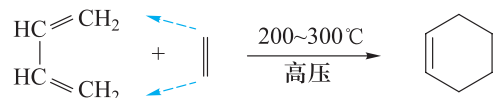


对共轭二烯烃来说,加成反应有两种可能,试剂不仅可以加到一个双键上,而且还可以加到共轭体系的两端的碳原子上,前者称为 1,2- 加成,产物在原来的位置上保留一个双键;后者称为 1,4- 加成,原来的两个双键消失了,而在 2,3- 两个碳原子间生成一个新的双键。

1,2- 加成和 1,4- 加成是同时发生的,两者的比例取决于反应条件。由于 1,4- 加成产物比 1,2- 加成产物在热力学上要稳定,一般情况下,共轭二烯烃在低温及非极性溶剂中发生的加成反应以 1,2- 加成为主,而在高温及极性溶剂中反应则以 1,4- 加成为主。

### 2. 双烯合成

共轭二烯烃与具有不饱和键的化合物发生 1,4- 加成,生成环状化合物的反应称为双烯合成或称狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应,这个反应是共轭二烯烃特有的反应。例如,丁二烯与乙烯在高温高压下生成环己烯:



进行双烯合成的反应物有两种,一种是双烯体,如 1,3- 丁二烯(即共轭二烯类化合物),另一种是亲双烯体,是指含有一个活泼双键的烯烃或活泼三键的炔烃及它们的衍生物。当亲双烯体上连有吸电子基(如—CHO、—CN、—NO<sub>2</sub>等)时,双烯合成反应更容易进行。例如,丁二烯与乙烯在 200~300℃、高压下生成环己烯,产率为 18%。而丁二烯与顺丁烯二酸酐在苯中于 100℃反应时,收率可达到 90%。

狄尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应是将链状化合物变为六元环状化合物的一种方法,双烯合成是可逆的反应,加成产物又会分解为原来的共轭二烯烃。所以,可以利用与共轭二烯烃的双烯合成反应来检验或提纯共轭二烯烃。由于双烯合成产量高、应用范围广,是有机合成的重要方法之一,在理论和生产上都占有重要地位。



共轭二烯烃  
的特征反应



## 第三节 炔 烃



炔烃是含有碳碳三键( $\text{—C}\equiv\text{C—}$ )的不饱和烃,通式与二烯烃相同,为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  ( $n\geq 2$ )。其中碳碳三键可位于碳链中的任意位置,碳碳三键位于碳链一端的炔烃称之为末端炔烃。

### 一、乙炔的结构

炔烃分子的结构特征是含有碳碳三键( $\text{—C}\equiv\text{C—}$ )官能团。碳碳三键的碳原子均为 $\text{sp}$ 杂化,每个碳原子各用一条 $\text{sp}$ 杂化轨道沿键轴方向头碰头重叠,形成一个 $\text{C—C}$   $\sigma$ 键,各用一条 $\text{sp}$ 杂化轨道分别与其他碳原子的杂化轨道或氢原子的 $1\text{s}$ 轨道头碰头重叠,形成两个 $\sigma$ 键。两个三键碳原子形成的三个 $\sigma$ 键在一条直线上。每个三键碳原子都有两个未参与杂化的 $\text{p}$ 轨道,它们彼此垂直。两个碳原子的 $\text{p}$ 轨道两两平行,进行肩并肩重叠,形成两个彼此垂直的 $\pi$ 键。乙炔是最简单的炔烃,乙炔分子的成键过程如图3-2所示。



sp 杂化



碳原子 sp 杂化和炔烃的结构

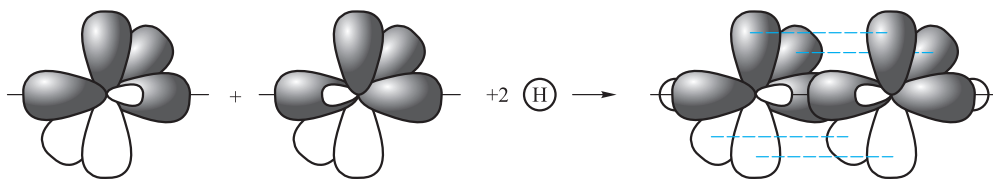
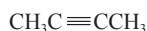


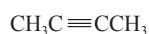
图 3-2 乙炔分子成键示意图

### 二、炔烃的异构现象和命名

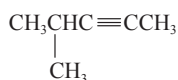
炔烃的同分异构现象与烯烃相似,既有碳链异构又有碳碳三键的位置异构,但无顺反异构,其异构体的数目比同碳原子数的烯烃少(其中,乙炔和丙炔没有异构现象,从丁炔开始,存在碳碳三键的位置异构,从戊炔开始还有碳链异构)。例如,丁炔只有两个位置异构体。



炔烃的命名法与烯烃相似,只需将“烯”改成“炔”,例如:



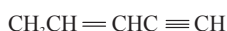
2-丁炔



4-甲基-2-戊炔



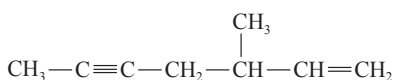
若分子中同时含有  $C=C$  和  $C\equiv C$  时,则首先选出同时含有  $C=C$  和  $C\equiv C$  的最长碳链作为主链,称为“烯炔”。碳链编号应从靠近  $C=C$  或  $C\equiv C$  的一端开始;若在两端等距离处遇到  $C=C$  和  $C\equiv C$  时,编号要从靠近  $C=C$  的一端开始。二者都以双键在前、三键在后原则命名。例如:



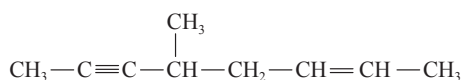
3-戊烯-1-炔



1-戊烯-4-炔



3-甲基-1-庚烯-5-炔



5-甲基-2-辛烯-6-炔

### 三、炔烃的物理性质

炔烃的物理性质与烷烃、烯烃基本相似。常温下,乙炔、丙炔和丁炔是气体,戊炔以上的低级炔烃是液体,高级炔烃是固体。炔烃的熔点和沸点随着分子量增加而升高,通常简单炔烃的沸点比碳原子数相同的烷烃和烯烃高,密度也比相应的烯烃大。炔烃极性较弱,难溶于水,易溶于乙醚、苯、丙酮、四氯化碳和石油醚等有机溶剂。表 3-2 为几种常见炔烃的物理常数。

表 3-2 几种常见炔烃的物理常数

名称	结构简式	沸点 / $^{\circ}C$	熔点 / $^{\circ}C$	相对密度
乙炔	$CH\equiv CH$	-75.0	-82.0	0.618
丙炔	$CH_3-C\equiv CH$	-23.3	-101.5	0.671
1-丁炔	$HC\equiv CCH_2CH_3$	8.5	-122.5	0.668
2-丁炔	$CH_3C\equiv CCH_3$	27.2	-35.5	0.694
1-戊炔	$CH\equiv CCH_2CH_2CH_3$	39.7	-98.0	0.695
2-戊炔	$CH_3C\equiv CCH_2CH_3$	55.5	-101	0.713

### 四、炔烃的化学性质

炔烃与烯烃都是不饱和烃,分子中都含有  $\pi$  键,所以具有相似的化学性质,炔烃也能发生氧化、加成、聚合等反应。但是炔烃的三键碳原子是  $sp$  杂化,使其化学性质与烯烃有一些区别,炔烃能发生一些烯烃不能发生的反应。

#### (一) 炔烃的酸性

由于三键碳原子是  $sp$  杂化,s 成分所占的比例大于  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化中 s 成分所占



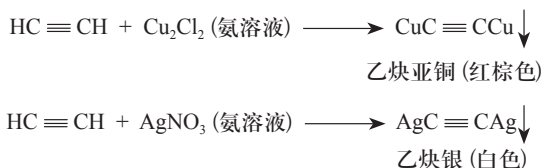
的比例,在形成共价键时,s成分比例大的杂化轨道使电子更靠近碳原子,意味着碳原子的电负性更大。因此,与三键碳原子相连的氢原子具有弱酸性,可以被一些金属离子取代。乙炔、乙烯和乙烷的  $pK_a$  如下:



炔烃三键碳原子上氢原子的酸性可通过一些化学反应表现出来。例如,乙炔及末端炔烃( $\text{RC} \equiv \text{CH}$ )类型的炔烃在液氨溶液中与氨基钠反应,生成相应的炔化钠:



乙炔及  $\text{RC} \equiv \text{CH}$  类型的炔烃与硝酸银或氯化亚铜的氨溶液反应,可生成白色的炔化银沉淀及红棕色的炔化亚铜沉淀:



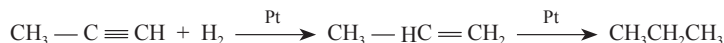
上述反应很灵敏,常用于乙炔及  $\text{RC} \equiv \text{CH}$  类型炔烃的鉴别。干燥的金属炔化物受热或受震动时容易发生爆炸,因此,实验结束后应及时加入稀硝酸将其分解。

## (二) 加成反应

炔烃与烯烃一样,可进行催化加氢及亲电加成反应。

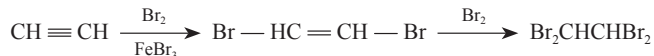
### 1. 催化加氢

炔烃在钯、铂、镍等金属催化剂作用下,可与氢气发生加氢反应,通常反应不能停留在烯烃的一步,而是直接生成烷烃。例如:



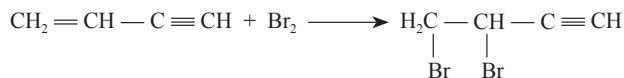
### 2. 与卤素的加成

炔烃与烯烃一样,可以和卤素( $\text{Cl}_2$  或  $\text{Br}_2$ )发生加成反应,但炔烃的加成反应速率比烯烃略慢,只要有足够量的卤素,可以打开两个  $\pi$  键,得到四卤代烷。第一步的加成较难,需要在光照、氯化铁或溴化铁等催化剂作用下进行。例如:



炔烃与溴加成现象明显,可使溴的红棕色褪去,因而可以利用此反应鉴别不饱和烃。

由于炔烃的加成反应比烯烃的加成反应要慢,如烯烃可使溴的四氯化碳溶液很快褪色,而炔烃却需要 1~2 min 才能使之褪色。因此,当分子中既有双键又有三键时,卤素首先加到双键上。例如:



### 课堂活动

试用化学方法鉴别戊烷、1-戊烯、1-戊炔。

### 3. 与卤化氢的加成

炔烃能与卤化氢发生加成反应,遵循马氏规则。炔烃与一分子卤化氢加成,生成单卤代烯烃,进一步加成形成偕二卤化物(偕表示两个卤原子连接在一个碳原子上),所以可通过控制反应物的量使反应只进行至第一步。例如:



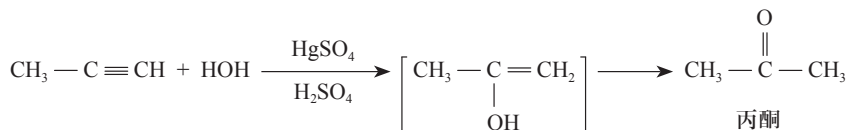
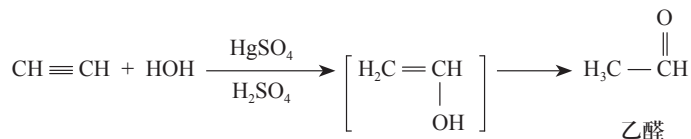
与烯烃相比,炔烃与卤化氢加成较为困难,一般需要在催化剂存在下进行,常用的催化剂为汞盐。

同样,在过氧化物作用下,也可生成反马氏规则的产物,即存在过氧化物效应。



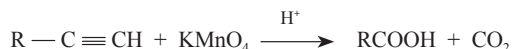
### 4. 与水的加成

炔烃在硫酸及汞盐的催化下,能与水加成,首先生成烯醇(羟基直接和双键碳原子相连)式中间体,烯醇是极不稳定的,会立即发生分子内重排。乙炔与水加成,最终产物是乙醛,其他炔烃的最终产物都是酮。



## (三) 氧化反应

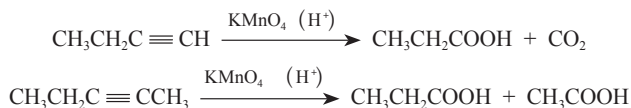
在酸性高锰酸钾等氧化剂作用下,炔烃的  $\text{C}\equiv\text{C}$  键断裂,得到羧酸或二氧化碳,同时高锰酸钾溶液中的紫红色褪去。



其他炔烃的氧化,因炔烃的结构不同而得到不同的产物。若炔烃的碳碳三键在碳链的一端,即三键碳原子上连有氢原子,则三键断裂生成羧酸和二氧化碳。若三键



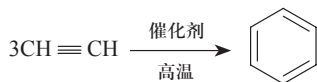
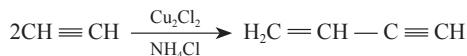
处于碳链的中间,三键的碳原子上无氢原子,则三键断裂后,炔烃被氧化生成两分子羧酸。例如:



由于炔烃的结构不同时,被高锰酸钾氧化的产物不同,所以可以通过对氧化产物结构的分析来推测原炔烃的结构和三键的位置。

#### (四) 聚合反应

乙炔也可发生聚合反应。与烯烃不同的是,乙炔在不同催化剂作用下,可有选择地发生二聚或三聚反应,聚合成链状或环状化合物,而一般不聚合成高分子化合物。例如:



炔烃的性质  
和端基炔的  
特性

#### 相关链接



#### 常见的炔烃——乙炔

乙炔是最简单和最重要的炔烃。俗称风煤和电石气,主要作工业用途,特别是烧焊金属方面。乙炔在室温下是一种无色、极易燃的气体。纯乙炔是无臭的,但工业用乙炔由于含有硫化氢、磷化氢等杂质,而有一股大蒜的气味。

乙炔易燃易爆,燃烧时产生明亮的火焰,空气中含乙炔 3%~65% 时,组成爆炸性混合物,遇火则爆炸。乙炔在氧气中燃烧所产生的火焰,温度高达 3 000℃ 以上,俗称氧炔焰。常利用氧炔焰焊接和切割金属。

乙炔在丙酮中很稳定,为保证运输安全,常在钢瓶中装入用丙酮浸透的多孔物质(如硅藻土、石棉、木炭等),再在 1.2~2.0 MPa 下将乙炔压入,受震也不会爆炸。为了与其他气体区别,乙炔钢瓶的颜色一般为乳白色,橡胶气管一般为黑色,乙炔管道的螺纹一般为左旋螺纹(螺母上有径向的间断沟)。

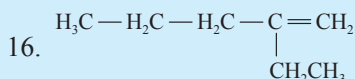
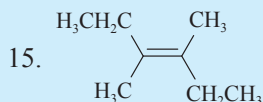
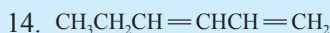
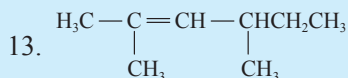
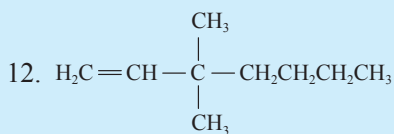
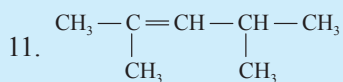
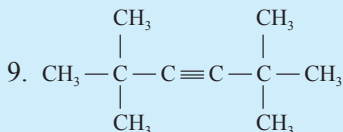
乙炔也是有机合成的重要基本原料,可合成多种化工产品。



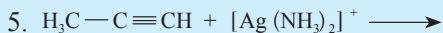
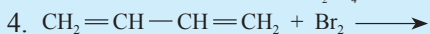
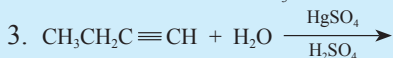
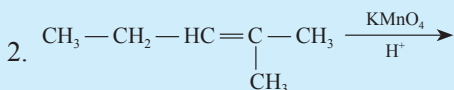
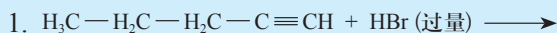
## 自 测 题

## 一、命名或写出下列化合物的结构简式

- 2,2-二甲基-3-己烯
- 3-甲基-2-乙基-1-丁烯
- 3-甲基-3-庚烯
- 3-乙基-1-己烯
- 2-甲基-1-戊烯-3-炔
- 2,4-庚二烯
- (E)-3-甲基-2-己烯
- 4-甲基-2-己炔



## 二、完成下列反应式



## 三、用化学方法鉴别下列各组化合物

- 乙烷、乙烯、乙炔
- 1-丁炔、2-丁炔

## 四、推断题

1. 某有机化合物,其分子式为  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ ,当它加  $\text{H}_2$  后可生成 2-甲基戊烷,它与硝酸银溶液作用生成白色沉淀,试分析推断其结构式,并解释理由。

2. 具有相同分子式的 2 种化合物 A 和 B,氢化后均可生成 2-甲基丁烷。它们都能与 2 mol 的溴加成。但 A 可以与硝酸银的氨溶液作用生成白色沉淀,而 B 则不能。试推出 A 和 B 的结构,并写出相应的反应式。



在线测试

(张稳稳 牛亚慧)