

第三章

烯烃和炔烃

▼ 前导知识: 学习本章之前需要复习以下知识点

有机分子构造的表示方法 (1.3 节)
杂化轨道理论 (1.4.1 节)
键的断裂方式与有机反应类型 (1.4.3 节)

▼ 本章导读: 学习本章内容需要掌握以下知识点

双键、三键官能团中原子的杂化形式与结构特点
双键与三键主要发生加成反应, 反应条件及试剂不同, 加成反应可经历不同的途径
双键与三键在 Ni, Pd 等金属的催化下, 可发生催化加氢反应
双键与三键与卤化氢及硫酸发生亲电加成反应, 加成反应符合马氏规则
双键遇 HX 及 H_2SO_4 等强酸可生成碳正离子, 超共轭效应是碳正离子稳定因素之一
碳正离子遇 Lewis 碱可结合成键, 遇双键可发生加成反应, 还可发生重排和 β -断裂反应
碳正离子的重排反应为 1,2-氢负迁移或碳负迁移过程
双键与三键与卤素及次卤酸发生亲电加成反应, 且为反式加成
双键与溴化氢加成时, 存在过氧化物效应, 是自由基加成反应
双键的 α -位可发生自由基取代或氧化反应, 与双键的自由加成反应属竞争反应
双键、三键还可发生协同反应及亲核加成反应
双键与三键可发生氧化反应, 氧化试剂不同, 产物不同

▼ 后续相关: 与本章相关的后续知识点

Friedel-Crafts 反应 [5.4.1 节 (d)]
单分子亲核取代反应机理 (7.6.2 节)
醇的化学性质 (9.5.2 节, 9.5.4 节)
分子内亲核取代反应 邻基效应 (7.6.3 节)
环氧化合物的开环反应 (3.5.3 节)
频哪醇重排 [9.5.5 节 (3)]
周环反应 (4.5.3 节)

分子中含有一个碳碳双键的烃称为烯烃, 碳碳双键 ($C=C$) 是烯烃的官能团; 分子中含有一个碳碳三键的烃称为炔烃, 碳碳三键 ($C\equiv C$) 是炔烃的官能团; 分子中同时含有碳碳双键和碳碳三键的烃称为烯炔。它们都属于不饱和烃。

烯烃包括链状烯烃 (通称烯烃) 和环状烯烃 (称环烯烃), 它们分别比相应的烷烃和环烷烃少两个氢原子, 通式分别为 C_nH_{2n} 和 C_nH_{2n-2} ; 炔烃包括链状炔烃 (通称炔烃) 和环状炔烃 (称环炔烃), 它们分别比相应的烷烃和环烷烃少四个氢原子, 通式分别为 C_nH_{2n-2} 和 C_nH_{2n-4} 。因为八个碳原子以下的环炔烃有很大角张力, 不稳定, 因而环炔烃比较少见。

在烯烃中, 最简单的链状烯烃是乙烯, 最简单的环烯烃是环丙烯。在炔烃中, 最简单的链状炔烃是乙炔, 能稳定存在的最简单的环炔烃是环辛炔。



3.1 烯烃和炔烃的结构

烯烃和炔烃的结构重点是碳碳双键和碳碳三键的结构。

碳碳双键由两对共用电子构成, 通常用两条短线表示: $C=C$ 。碳碳三键由三对共用电子对构成, 通常用三条短线表示: $C\equiv C$ 。乙烷、乙烯和乙炔的键能、键长数据如下:

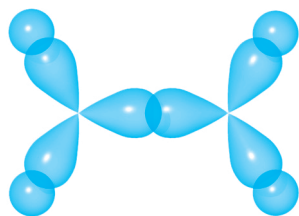
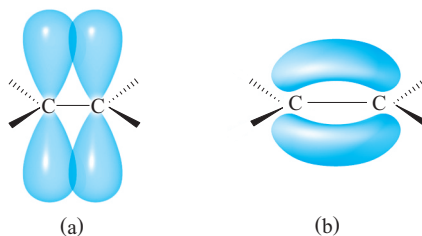
	H_3C-CH_3	$H_2C=CH_2$	$HC\equiv CH$
键能/($kJ\cdot mol^{-1}$)	377	728	954
键长/nm	0.154	0.134	0.120

上述数据说明碳碳双键和碳碳三键, 除包含一个 σ 键外, 还包含比较弱的键。现以乙烯和乙炔为例进行讨论。

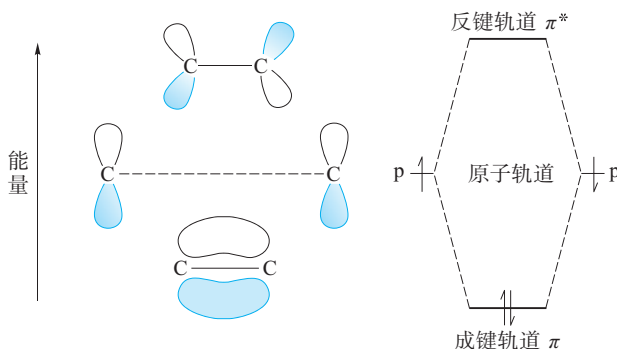
3.1.1 碳碳双键的组成

在乙烯分子中, 碳原子的杂化状态是 sp^2 杂化, 每个碳原子有三个价电子分别处于三个 sp^2 杂化轨道, 另一个价电子仍处于未参与杂化的 p 轨道。两个成键碳原子各以一个 sp^2 杂化轨道彼此重叠形成一个碳碳 σ 键, 并各以两个 sp^2 杂化轨道分别与两个氢原子的 1s 轨道 (各含有一个电子) 形成两个碳氢 σ 键, 这样形成的五个 σ 键的轨道对称轴都在同一平面内, 如图 3-1 所示。在形成的 σ 键轨道中, 各有一对自旋相反的电子。而每个碳原子上剩下的 p 轨道的对称轴垂直于五个 σ 键所处的平面, 且彼此平行, 这样两个 p 轨道侧面相互重叠形成新的分子轨道, 称为 π 轨道, 也称 π 键。 π 轨道中有一对自旋相反的电子称为 π 电子, π 电子云分布在分子所在平面两个碳原子的上方和下方, 如图 3-2 所示。

值得注意, 两个碳原子剩下的 p 轨道的对称轴垂直于同一平面且彼此平行, 相位相同是形成 π 键的必要条件。

图 3-1 乙烯分子中的 σ 键图 3-2 乙烯分子中的 π 键

π 键的形成,若根据分子轨道理论的近似处理,结果也一样。两个碳原子的 p 轨道通过原子轨道的线性组合形成两个分子轨道,一个是比原来原子轨道能量低的成键轨道(π),另一个是比原来原子轨道能量高的反键轨道(π^*),见图 3-3。

图 3-3 π 键的成键和反键轨道

反键轨道比成键轨道多一个在两个碳原子之间的节面,能量较高。基态时,乙烯分子的两个 π 电子处于成键轨道上,反键轨道是空的。

3.1.2 碳碳三键的组成

在乙炔分子中,碳原子采取 sp 杂化,每个碳原子有两个价电子分别处于两个 sp 杂化轨道,另两个价电子仍处于两个未参与杂化的 p 轨道。两个成键碳原子各以一个 sp 杂化轨道彼此重叠形成一个碳碳 σ 键,并各以另外一个 sp 杂化轨道与两个氢原子的 $1s$ 轨道形成碳氢 σ 键,乙炔分子中的三个 σ 键,其轨道对称轴在同一条直线上,见图 3-4。

图 3-4 乙炔分子中的 σ 键

另外,在两个三键碳原子上各余下两个相互垂直的 p 轨道,其对称轴两两平行,从侧面相互重叠形成两个互相垂直的 π 键,如图 3-5(a) 所示。

与乙烯分子一样,乙炔分子中的每一个成键轨道中,也均有一对自旋相反的电子,其中 π 轨道中的电子亦称 π 电子,但乙炔中两个 π 键中的电子云围绕两个碳原子核连线的上、

下、左、右,对称分布在碳碳 σ 键周围呈圆筒状,如图3-5(b)所示。

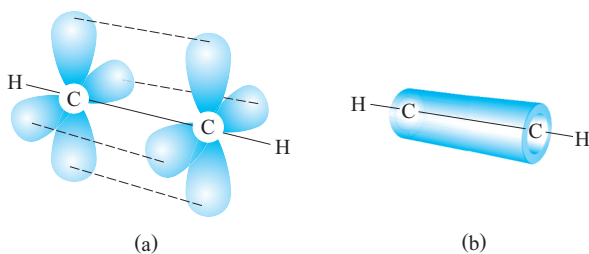


图 3-5 乙炔分子中的 π 键

通过以上讨论可知,碳碳双键是由一个 σ 键和一个 π 键组成的,碳碳三键是由一个 σ 键和两个 π 键组成的,但通常分别用两条和三条相同的单线表示。

乙烯和乙炔分子也可用球棒模型和比例模型表示,如图3-6所示。

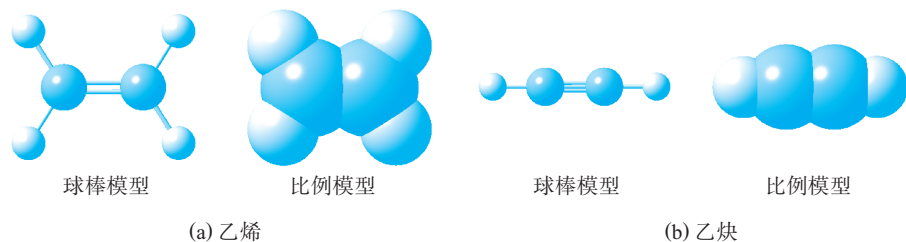


图 3-6 乙烯和乙炔的分子模型图

3.1.3 π 键的特性

π 键是由两个p轨道从侧面平行重叠而成的,轨道重叠程度比 σ 键要小,所以, π 键的键能比 σ 键的键能要低,不稳定而容易断裂。

π 键与 σ 键不同, π 键不能单独存在,只能与 σ 键共存于双键和三键中; π 键是由p轨道侧面平行重叠而形成的,因此只有当p轨道的对称轴平行时重叠程度才最大。若碳碳之间相对旋转则平行关系被破坏,这时 π 键必将减弱甚至断裂,所以碳碳双键与单键不同,不能自由旋转。以乙烯为例,其碳碳之间的相对旋转如图3-7所示。

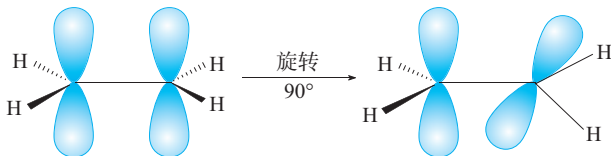
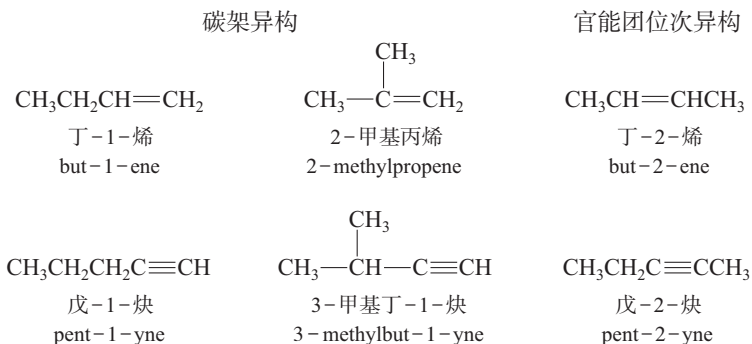


图 3-7 乙烯中碳碳之间的相对旋转示意图

另外, π 键的电子云不像 σ 键的电子云那样集中于两个成键原子核之间,而是在成键原子周围分散成上下两层,这样原子核对 π 电子的束缚力小,所以 π 电子云具有较大的流动性,易受外界电场影响而发生极化,与 σ 键比较, π 键表现出较大的化学活性。

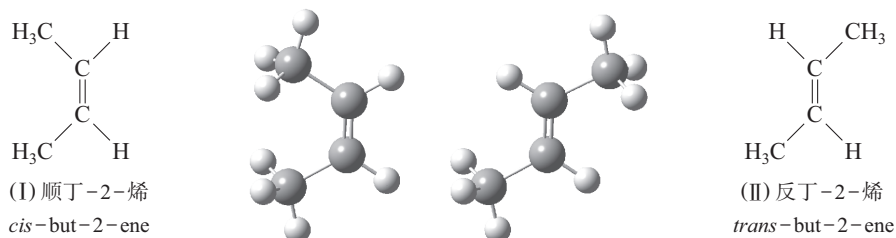
3.2 烯烃和炔烃的同分异构

与烷烃相似, 烯烃和炔烃也有同系物, CH_2 是它们的系差。含有四个和四个以上碳原子的烯烃和炔烃都有异构现象, 但烯烃和炔烃不仅存在碳架异构, 还存在官能团(不饱和键)位次异构。例如:



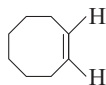
无论碳架异构还是官能团位次异构, 都是由原子在分子中的排列和结合顺序不同, 即成键顺序不同引起的, 都属于构造异构。因此, 碳原子数相同的烯烃和炔烃的构造异构一般比烷烃的复杂。

与烷烃不同, 乙烯(其他烯烃可看成乙烯的衍生物)是平面形的, 两个碳原子和四个氢原子处于同一平面内; 碳碳双键不能绕键轴自由旋转。因此, 当两个双键碳原子各连有两个不同的原子或基团时, 可产生两种不同的空间排列方式, 如丁-2-烯:

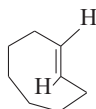


(I) 和 (II) 的分子式相同, 构造亦相同, 但分子中的原子在空间排列不同且在通常条件下不能相互转化。因此, (I) 和 (II) 是由于构型不同而产生的异构体, 称为构型异构体。表示分子构型的式子, 即分子的构型表达式, 称为构型式(结构式的一种)。构型异构体具有不同的物理性质, 它们是立体异构体中的一种类型, 像 (I) 和 (II) 这种构型异构体通常用顺、反来区别, 称为顺反异构体, 这种现象称为顺反异构。与烯烃不同, 由于乙炔是线形结构, 因此炔烃不存在顺反异构现象。

对于环烯烃, 碳原子数少于七个时, 由于组成环的碳原子跨越双键具有很大张力, 因而反式异构体不稳定(反环庚烯只是瞬间存在的活性中间体)。目前, 已知相对稳定性最小的反式环烯烃是反环辛烯, 但是其标准摩尔生成焓仍比顺环辛烯高 $42.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$:



顺环辛烯 ($\Delta_f H_m^\ominus = -22.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
cis-cyclooctene



反环辛烯 ($\Delta_f H_m^\ominus = 20.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
trans-cyclooctene

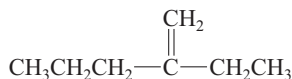
练习 3.1 写出含有六个碳原子的脂肪族烯烃和炔烃的构造异构体的构造式。其中含有六个碳原子的烯烃, 哪些有顺反异构体? 写出其顺反异构体的构型式。

3.3 烯烃和炔烃的命名

3.3.1 烯烃和炔烃的系统命名

烯烃和炔烃的命名主要采用系统命名法, 要点如下:

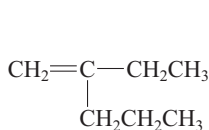
(a) 选择分子内最长碳链作为主链, 多种可能时, 优先选取包含重键的主链, 支链作为取代基。如主链含有重键, 根据主链所含碳原子数称为“某烯”或“某炔”。英文名称可将烷烃名称的后缀 *-ane* 改为 *-ene* (烯) 或 *-yne* (炔)。乙炔的规范拼写应为 *ethyne*, 但常使用它的俗名 *acetylene*。例如:



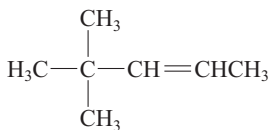
化合物的母体为己烷, 而非戊烯。

(b) 将主链上的碳原子按最低位次组原则编号。如主链含重键, 则应给予重键最小编号。重键的位次用两个碳原子中编号小的位次表示, 写在“某烯”或“某炔”的“烯”或“炔”之前, 前后用半字线相连。

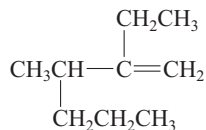
(c) 取代基的位次、数目、名称写在母体名称之前, 其原则和书写格式与烷烃的命名原则相同。例如:



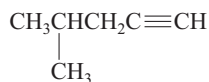
3-甲基己烯
 3-methylidenehexane



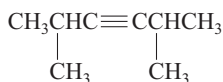
4,4-二甲基戊-2-烯
 4,4-dimethylpent-2-ene



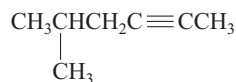
4-甲基-3-甲亚基庚烯
 4-methyl-3-methylideneheptane



4-甲基戊-1-炔
 4-methylpent-1-yne

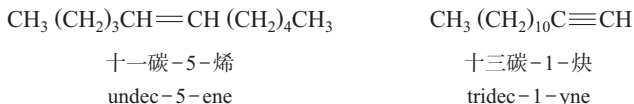


2,5-二甲基己-3-炔
 2,5-dimethylhex-3-yne



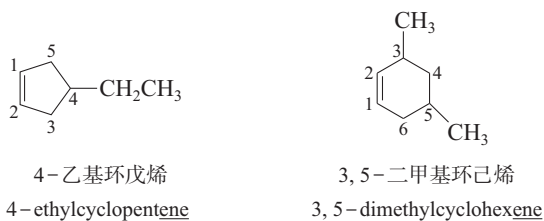
5-甲基己-2-炔
 5-methylhex-2-yne

与烷烃不同, 烯烃和炔烃主链的碳原子数多于十个时, 命名时中文数字与烯或炔字之间应加一个“碳”字, 称为“某碳烯”或“某碳炔”。(烷烃不加“碳”字。) 例如:

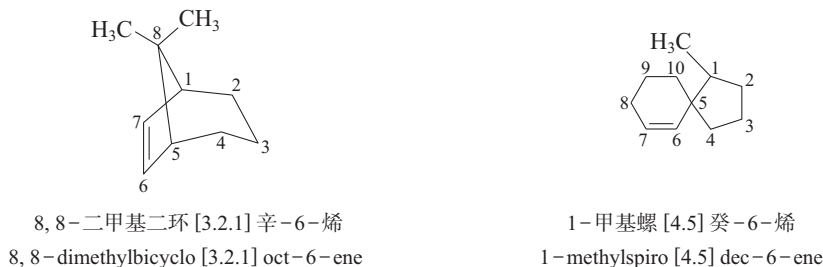


通常将碳碳双键处于端位(双键在 C1 和 C2 之间)的烯烃, 称为 α -烯烃, 如戊-1-烯等。这一术语在石油化学工业中使用较多。碳碳三键处于端位的炔烃, 一般称为端炔烃。

环烯烃的命名是以环烯为母体, 成环碳原子编号时, 把 1, 2 位次留给双键碳原子, 但命名时位次号“1”通常省略。取代基放在母体名称之前(与烯烃相同)。例如:

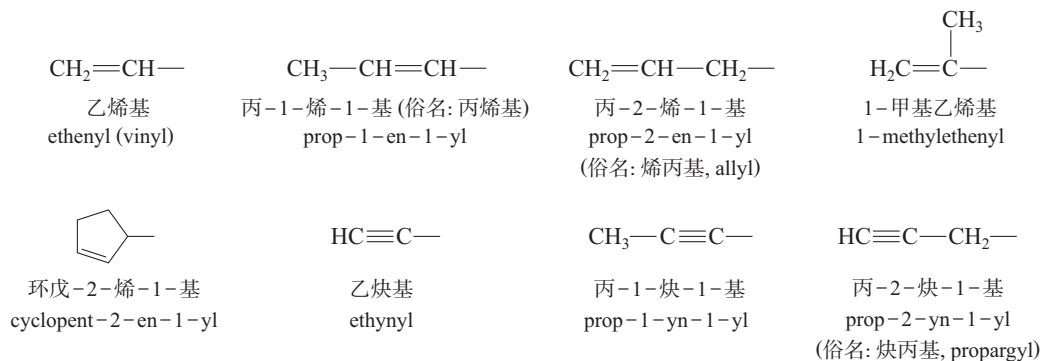


对于桥环或螺环烯烃, 首先应遵循桥环或螺环的编号规则, 然后再考虑给予双键尽可能小的编号。例如:



3.3.2 烯基和炔基

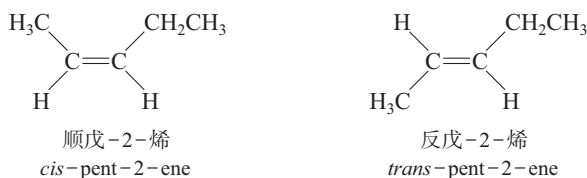
烯烃和炔烃分子从形式上去掉一个氢原子后剩下的基团, 分别称为烯基和炔基, 必要时加以定位, 定位数放在基(-yl)之前。最常见的一价烯基和炔基有



3.3.3 烯烃顺反异构体的命名

烯烃顺反异构体的命名可采用两种方法——顺,反标记法和 *Z, E*-标记法。

(1) 顺,反标记法 两个双键碳原子上连接的两个相同原子或基团处于双键同一侧的,称为顺式,反之称为反式。书写时分别冠以顺、反,并与构造名相连。例如:



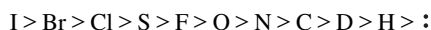
但当两个双键碳原子所连接的四个原子或基团都不相同时,则难用顺,反标记法命名。例如:



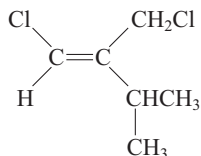
由此可以看出,顺,反标记法虽然比较简便,但有局限性。而 *Z, E*-标记法适用于所有烯烃的顺反异构体,故在烯烃的系统命名法中采用 *Z, E*-标记法。

(2) 次序规则 在讨论 *Z, E*-标记法(亦称 *Z, E*-命名法)之前,首先介绍“次序规则”。为了表示分子的某些立体构型,需要确定有关原子或基团的排列次序,这种方法称为次序规则,其要点如下:

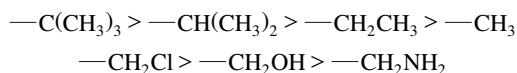
(a) 从取代基中具有游离价的原子开始,原子按原子序数大小排列,大者为“较优”基团;若为同位素,则质量高者定为“较优”基团;未共用电子对(\cdot)被规定为最小(原子序数定为0)。例如,一些原子的优先次序为(式中“ $>$ ”表示优先于)



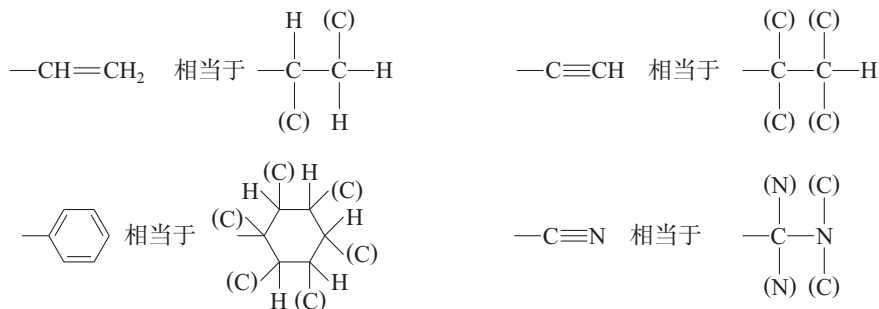
(b) 如果游离价所在原子的原子序数相同,则需要依次比较与该原子相连的其他原子的原子序数大小;如仍相同,再依次逐轮外推,直至比较出较优的基团为止。如下例中,与右侧 sp^2 杂化碳原子相连的分别为氯甲基(ClCH_2-)和异丙基 $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}-]$ 。两者相比,具有游离价键的原子均为碳原子,则需要再比较碳原子上相连的原子。两者分别为 $\text{C}(\text{Cl}, \text{H}, \text{H})$ 和 $\text{C}(\text{C}, \text{C}, \text{H})$, 比较时,两组取代的原子中原子序数最大的分别为 Cl 和 C , Cl 优于 C , 故氯甲基优于异丙基。



依此规则,一些基团的优先次序为



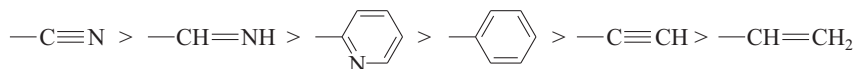
(c) 当基团含有双键或三键时, 可以认为双键和三键原子连接着两个或三个相同的原子, 其中, 括号内的原子是虚拟存在的原子。例如:



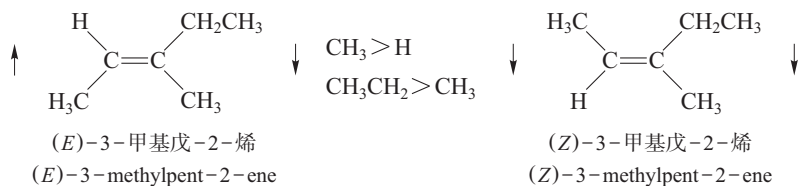
值得注意, 为避免有些基团因书写方式不同造成不统一, 而采用一些人为规定。例如, α -吡啶基:



因此, α -吡啶基中与母体相连碳原子所连的三个原子, 既不按 C(N, C, (C)) 也不按 C(N, (N), C) 计算原子序数, 而是人为规定: 两者除各按一个 C 和一个 N 计算原子序数外, 另一个原子既不按 C 也不按 N 计算原子序数, 而是按 $(Z_C + Z_N)/2 = (6 + 7)/2 = 6.5$ 计算原子序数, 即 C(N, 6.5, C)。由此可以推得下列几个基团的优先次序应为



(3) *Z, E*-标记法 采用 *Z, E*-标记法时, 首先根据次序规则比较每个双键碳原子上所连接的两个原子或基团的优先次序。当两个双键碳原子上的“较优”原子或基团处于双键的同侧时, 称为 *Z* 式 (*Z* 是德文 *zusammen* 的字首, 在一起之意); 如果两个双键碳原子上的“较优”原子或基团处于双键两侧, 则称为 *E* 式 (*E* 是德文 *entgegen* 的字首, 相反之意)。然后将 *Z* 或 *E* 加括号放在烯烃名称的最前面, 用半字线与烯烃的构造名称相连, 即得全称。有时为了清楚和方便, 也可用箭头表示双键碳原子上的两个原子或基团按优先次序从大到小的方向, 当两个箭头的方向一致时是 *Z* 式, 反之是 *E* 式。例如:



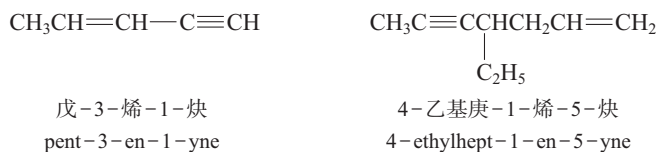
值得注意, 顺, 反标记法和 *Z, E*-标记法概念不同, 顺和 *Z*、反和 *E* 没有对应关系, 顺可以是 *Z*, 也可以是 *E*, 反之亦然。



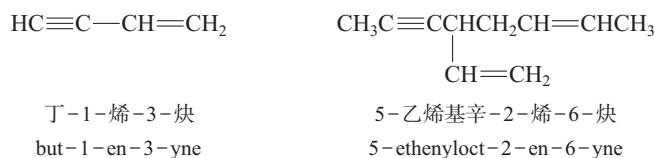
拓展:
常见基团的
优先次序

3.3.4 烯炔的命名

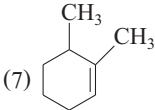
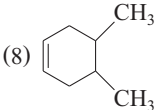
不饱和链烃分子中同时含有碳碳双键和碳碳三键的化合物称为烯炔。在系统命名法中,选择分子内最长碳链为主链。如含有双键和三键在内的最长碳链作为主链,一般称为“某烯炔”(“烯”在前,“炔”在后),给碳链编号时,应遵循最低位次组原则使双键、三键具有尽可能低的位次号,其他与烯烃和炔烃命名法相似。例如:



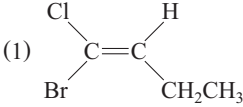
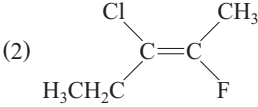
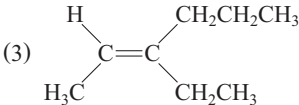
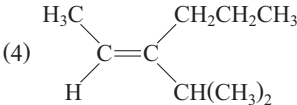
但主链中若双键和三键处于对称的位置供选择时,优先给双键以较小编号。例如:



练习 3.2 用系统命名法命名下列各化合物:

- (1) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$
- (2) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$
- (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}\equiv\text{CH}$
- (5) $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$
- (6) $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}_2$
- (7) 
- (8) 

练习 3.3 用 Z, E-标记法命名下列各化合物:

- (1) 
- (2) 
- (3) 
- (4) 

3.4 烯烃和炔烃的物理性质

烯烃和炔烃的物理性质与烷烃相似,它们一般是无色的,其沸点也随着相对分子质量的增加而递增。在常温常压下, $C_2 \sim C_4$ 的烯烃和炔烃是气体,从 C_5 开始为液体,高级烯烃和炔烃是固体。它们的相对密度都小于 1,难溶于水,而易溶于非极性或弱极性的有机溶剂,如石油醚、乙醚、四氯化碳和苯等。一些烯烃和炔烃的物理常数见表 3-1。

表 3-1 一些烯烃和炔烃的物理常数

化合物名称	结构式	熔点/ $^{\circ}C$	沸点/ $^{\circ}C$	相对密度 (d_4^{20})	
乙烯	$CH_2=CH_2$	-169.5	-103.7	0.570 (沸点时)	
丙烯	$CH_3CH=CH_2$	-185.2	-47.7	0.610 (沸点时)	
丁-1-烯	$CH_3CH_2CH=CH_2$	-130	-6.4	0.625 (沸点时)	
顺丁-2-烯	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C=C \\ & / & \backslash \\ H_3C & & CH_3 \end{array}$	-139.3	3.5	0.621	
反丁-2-烯	$\begin{array}{c} H & & CH_3 \\ & \backslash & / \\ & C=C \\ & / & \backslash \\ H_3C & & H \end{array}$	-105.5	0.9	0.604	
烯烃	2-甲基丙烯	$(CH_3)_2C=CH_2$	-140.8	-6.9	0.631 (-10 $^{\circ}C$)
	戊-1-烯	$CH_3(CH_2)_2CH=CH_2$	-166.2	30.1	0.641
	2-甲基丁-1-烯	$\begin{array}{c} CH_3CH_2C=CH_2 \\ \\ CH_3 \end{array}$	-137.6	31.2	0.650
	3-甲基丁-1-烯	$(CH_3)_2CHCH=CH_2$	-168.5	20.1	0.633 (15 $^{\circ}C$)
	己-1-烯	$CH_3(CH_2)_3CH=CH_2$	-139	63.5	0.673
	十八碳-1-烯	$CH_3(CH_2)_{15}CH=CH_2$	17.5	314.9	0.791
炔烃	乙炔	$HC\equiv CH$	-81.8 (加压)	-83.4 (升华)	0.618 (升华时)
	丙炔	$CH_3C\equiv CH$	-101.5	-23.3	0.671 (沸点时)
	丁-1-炔	$CH_3CH_2C\equiv CH$	-122.5	8.5	0.668 (沸点时)
	戊-1-炔	$CH_3(CH_2)_2C\equiv CH$	-98	39.7	0.695
	戊-2-炔	$CH_3CH_2C\equiv CCH_3$	-101	55.5	0.713 (17.2 $^{\circ}C$)
	3-甲基丁-1-炔	$(CH_3)_2CHC\equiv CH$	-90.1	28.4	0.667 (0 $^{\circ}C$)
	己-1-炔	$CH_3(CH_2)_3C\equiv CH$	-124	71.4	0.719
	十八碳-1-炔	$CH_3(CH_2)_{15}C\equiv CH$	22.5	180 (2 kPa)	0.870 (0 $^{\circ}C$)

与烷烃碳原子为 sp^3 杂化不同, 烯烃分子中的双键碳原子为 sp^2 杂化, 炔烃分子中的三键碳原子为 sp 杂化。由于 $2s$ 轨道比 $2p$ 轨道更靠近碳原子的原子核, 因此在杂化轨道中 s 轨道成分越多, 价电子受原子核的束缚力就越大, 即碳原子的电负性越大。由此可知, 不同碳原子的电负性顺序是三键碳原子 > 双键碳原子 > 饱和碳原子。在烯烃和炔烃分子中, 饱和碳原子和不饱和碳原子的电负性不同, 可以使分子具有偶极矩。但烯烃和炔烃分子通常只有较弱的极性, 其中末端炔烃分子的极性比末端烯烃的略强。例如:



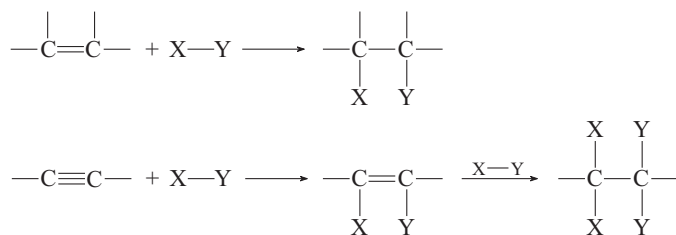
而非末端的反式烯烃和炔烃的偶极矩通常很小, 具有对称中心的低级烯烃和炔烃偶极矩等于零。

由表 3-1 可以看出, 烯烃的顺反异构体中, 顺式异构体的沸点比反式异构体的略高, 而熔点则是反式异构体的比顺式异构体的略高。这是由于顺式异构体具有弱极性, 分子间偶极-偶极相互作用力增加, 故沸点略高。反式异构体因分子的对称性好, 它在晶格中的排列比顺式异构体的紧密, 故熔点较高。

与烷烃相似, 折射率也可用于液态烯烃和炔烃的鉴定和纯度的检验。在分子体系中, 电子越容易极化, 折射率越高, 因此, 烯烃和炔烃的折射率一般比烷烃的大。

3.5 烯烃和炔烃的化学性质

在烯烃和炔烃分子中, 碳碳双键和碳碳三键中的 π 键容易断裂, 分别与试剂的两部分结合, 形成两个较强的 σ 键, 生成加成产物。



这种反应称为加成反应, 是烯烃和炔烃最主要的反应。

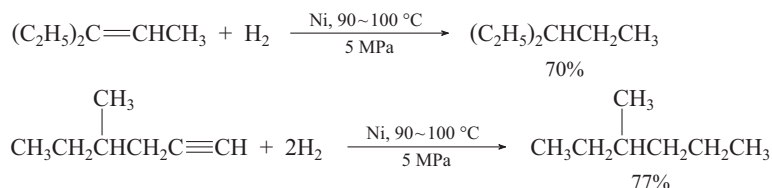
受碳碳双键官能团的影响, 与其直接相连的碳原子上的氢原子也表现出一定的活泼性。像这种与官能团直接相连的碳原子, 称为 α -碳原子, α -碳原子上的氢原子称为 α -氢原子。烯烃的 α -氢原子比较活泼而较易发生反应。

与烯烃不同, 由于炔烃三键碳原子的电负性较大, 使得与之直接相连的氢原子 (亦称炔氢) 表现出较强的酸性, 因而也较容易发生反应。

综上所述, 烯烃和炔烃均可发生 π 键的加成反应; 有 α -氢原子的烯烃可发生 α -氢原子被取代的反应及氧化反应等; 乙炔和其他端炔烃还可以发生炔氢的反应。

3.5.1 催化氢化反应

(1) 催化氢化反应及机理 在适当的催化剂存在下, 烯烃和炔烃与氢气进行加成反应, 生成相应的烷烃。例如:



催化氢化亦称催化加氢, 它是还原反应的一种形式, 常用铂、钯和 Raney 镍等金属催化剂。催化剂的作用是降低反应的活化能, 加速反应的进行。

催化氢化反应的机理, 一般认为是通过催化剂表面吸附, 氢分子发生键的断裂生成活泼的氢原子, 烯烃或炔烃的 π 键也被吸附而松弛, 活化的烯烃或炔烃与氢原子进行加成, 最终生成相应的烷烃, 然后脱离催化剂表面。现以乙烯为例, 其催化氢化反应的大致机理如图 3-8 所示 (式中楔形虚线表示在纸面后, 楔形实线表示在纸面前, 细实线表示在纸面上)。

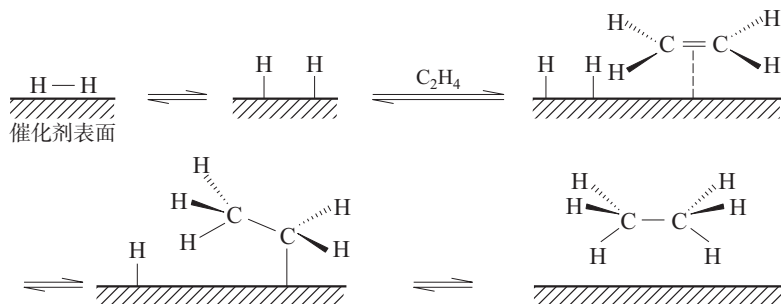
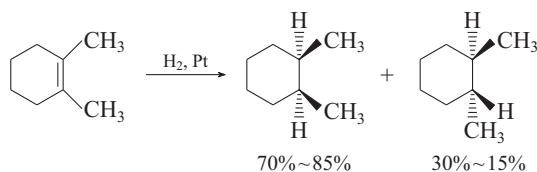


图 3-8 乙烯催化氢化反应机理的示意图

烯烃或炔烃的空间位阻越小, 越容易在催化剂表面上吸附, 催化氢化反应越容易进行。烯烃的相对活性(相对氢化速率)顺序大致是乙烯 > 一取代乙烯 > 二取代乙烯 > 三取代乙烯 > 四取代乙烯(很难反应); 炔烃的相对活性顺序是乙炔 > 一取代乙炔 > 二取代乙炔。

烯烃和炔烃的催化氢化反应, 由于在催化剂表面进行, 氢原子将主要从碳碳重键的同侧依次加到两个不饱和碳原子上, 因此是立体选择性反应——主要是顺式加成。例如:

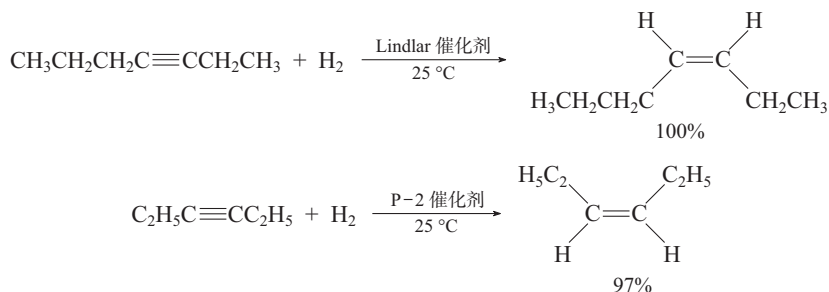


当烯烃和炔烃的混合物进行催化加氢时, 由于炔烃在催化剂表面具有较强的吸附能力, 而将烯烃排斥在催化剂表面之外, 因此炔烃比烯烃更容易进行催化氢化。若分子内同时含有三键和双键, 催化氢化一般首先发生在三键上。由于炔烃比烯烃更容易催化氢化,

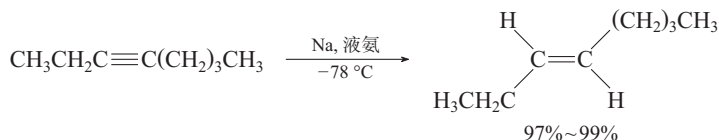
因此,控制反应条件和氢气的用量,可以使炔烃的氢化停留在烯烃阶段。例如:



利用催化氢化反应,使内炔烃进行部分氢化,是合成顺式烯烃的重要方法。用喹啉或醋酸铅部分毒化的 Pd-CaCO₃ (一般称为 Lindlar 催化剂) 或由醋酸镍在乙醇溶液中用硼氢化钠还原而得的 Ni₂B (一般称为 P-2 催化剂) 作催化剂,部分氢化炔烃主要得到顺式烯烃。例如:



内炔烃在液氨溶液中用钠或锂还原时,经溶解金属还原反应,主要得到反式烯烃。例如:



催化氢化在工业上具有重要用途。例如,石油加工得到的粗汽油,常含有少量的烯烃,后者易发生氧化、聚合而影响油品质量,而且烯烃在燃烧时容易燃烧不充分而产生黑烟,污染环境。若进行催化氢化反应,可将少量烯烃还原为烷烃,从而提高油品的质量,这种加氢处理后的汽油称为加氢汽油。在油脂工业中,常将含不饱和键的液态油脂进行部分氢化,使之转化为固态脂肪,以改变油脂的性质和用途。在石油裂解制取乙烯等低级烯烃时,常会有少量乙炔等杂质,可采取选择性氢化法使乙炔转变为乙烯,以提高乙烯的纯度。

(2) 氢化热与烯烃和炔烃的稳定性 在不饱和烃的氢化反应中,通常断裂 H—H 键和 π 键所消耗的能量比形成两个 C—H σ 键所放出的能量少,因此,多数氢化反应是放热反应。1 mol 不饱和烃氢化时所放出的热量称为氢化热。不饱和烃的氢化热越高,说明原来不饱和烃分子的内能越高,该不饱和烃的相对稳定性越低。因此,利用氢化热可以获得不饱和烃相对稳定性的信息。现以烯烃为例,一些烯烃的氢化热如表 3-2 所示。

由表 3-2 可以看出: ① 顺丁-2-烯的氢化热比反丁-2-烯的高,顺戊-2-烯的氢化热也比反戊-2-烯的高。在烯烃的顺反异构体中,一般是顺式异构体的氢化热较高,即内能较高,故稳定性较低。因为在顺式异构体中,两个较大的烷基处于双键的同侧,在空间上比较拥挤, van der Waals 排斥力较大。② 乙烯和取代乙烯的氢化热表明,双键碳原子连接的烷基(一般指空间体积不太大的烷基)数目越多,其氢化热越低。烯烃氢化热大小的一

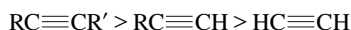
表 3-2 一些烯烃的氢化热

烯烃	氢化热/(kJ·mol ⁻¹)	烯烃	氢化热/(kJ·mol ⁻¹)
CH ₂ =CH ₂	137.2	(CH ₃) ₂ C=CH ₂	118.8
CH ₃ CH=CH ₂	125.9	顺-CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₃	119.7
CH ₃ CH ₂ CH=CH ₂	126.8	反-CH ₃ CH ₂ CH=CHCH ₃	115.5
CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	125.9	CH ₃ CH ₂ C(CH ₃)=CH ₂	119.2
(CH ₃) ₂ CHCH=CH ₂	126.8	(CH ₃) ₂ CHC(CH ₃)=CH ₂	117.2
(CH ₃) ₃ CCH=CH ₂	126.8	(CH ₃) ₂ C=CHCH ₃	112.5
顺-CH ₃ CH=CHCH ₃	119.7	(CH ₃) ₂ C=C(CH ₃) ₂	111.3
反-CH ₃ CH=CHCH ₃	115.5		

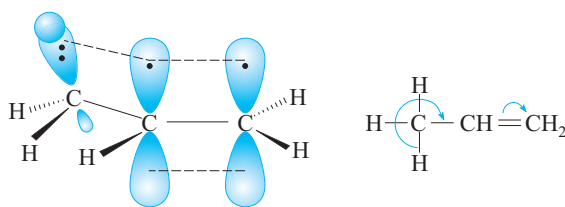
般次序是



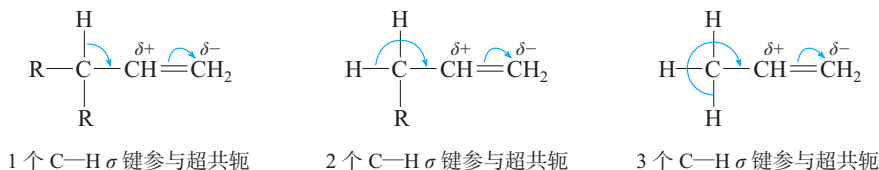
其稳定性次序恰好相反。与烯烃相似,炔烃的稳定性次序是



(3) 超共轭效应 在丙烯分子中,双键碳原子上构成 π 键的两个p轨道各有一个电子,而甲基上的C—H σ 轨道中却有两个电子,此C—H σ 轨道与相邻的p轨道可以发生一定程度的侧面重叠,这种重叠作用使 σ 电子偏向 π 轨道,这种 σ 电子偏离原来轨道的现象属于电子离域。 σ 电子的离域降低了丙烯的内能,使氢化热减小。但是,该C—H σ 轨道与构成 π 键的两个p轨道并不平行,而是向外偏离约 19.5° ,因而重叠程度较小,是一种弱的轨道相互作用。把这种C—H σ 轨道与相邻 π 键或p轨道的弱相互重叠作用而引起的 σ 电子离域称为超共轭效应,具体地讲,烯烃中的 σ 轨道与 π 键的相互重叠称为 σ, π -超共轭效应。丙烯分子中的 σ, π -超共轭效应如图3-9所示。

图 3-9 丙烯分子中的 σ, π -超共轭效应

在丙烯分子中,由于C—C单键的转动,甲基中的三个C—H σ 轨道都有可能与 π 轨道在侧面重叠,参与超共轭。在超共轭体系中,参与超共轭的C—H σ 键越多,超共轭效应越强。例如:

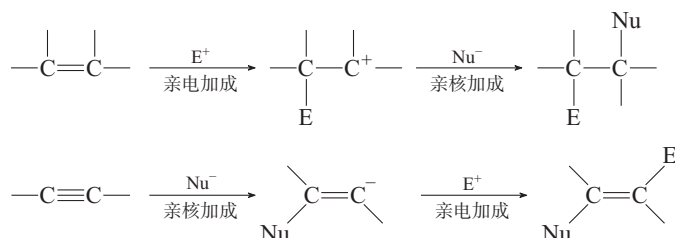


上式中的弯箭头表示电子转移的趋向。注意,只有 α 位的C—H σ 键才与 π 键发生超共轭。 σ, π -超共轭效应不仅使得甲基取代多的烯烃比甲基取代少的烯烃内能降低(见表3-2),而且由于 σ 电子向 π 键的离域,使得 π 键上电子云密度升高, α 位C—H σ 键的电子云密度降低,从而使烯烃容易发生 π 键的亲电加成和 α -氢原子的取代反应。

3.5.2 离子型加成反应

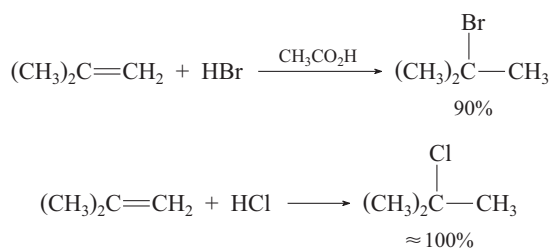
多数试剂可以看成 Lewis 酸碱络合物(ENu),由能接受电子对的 Lewis 酸(称为亲电试剂, electrophile, 用 E 来表示)和给出电子对的 Lewis 碱(称为亲核试剂, nucleophile, 用 Nu 来表示)两部分组成。

烯烃和炔烃分子中都含有容易发生极化的 π 键,易与亲电试剂或亲核试剂进行离子型加成:

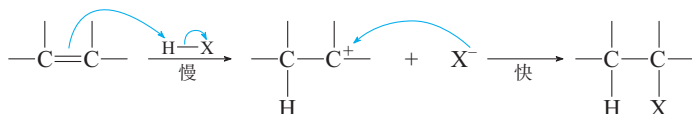


因为反应过程中发生了共价键的异裂,所以这类加成反应都属于离子型加成反应。烯烃或炔烃的离子型加成反应都包括亲电试剂加成的一步(称为亲电加成)和亲核试剂加成的一步(称为亲核加成)两个基元步骤。如果亲电加成的一步是决定整个反应速率的控制步骤,即速控步,则该离子型加成反应属于亲电加成;反之,如果亲核加成是整个反应的速控步,则该反应属于亲核加成。

(1) 经由碳正离子机理的亲电加成 在极性溶剂(如乙酸、卤代烃等)中,烯烃容易与HX(X=Cl, Br, I)发生加成反应。例如:



(a) 反应机理。烯烃与HX的加成是经由碳正离子机理的亲电加成反应,其反应机理如下:



质子首先从HX转移到烯烃(Lewis 碱)上,进行亲电加成,产生碳正离子(Lewis 酸)中间体,后者很快与卤负离子(Lewis 碱)结合,生成卤代烷。其中,碳正离子中间体生成一步是反

应的速控步,决定整个反应的速率。因此,该加成反应称为亲电加成。

(b) 烷基碳正离子的结构与稳定性。碳正离子是上述亲电加成反应的关键中间体,了解其结构与稳定性对于判断反应的难易及反应的取向至关重要。在通常情况下,碳正离子中带正电荷的碳原子(中心碳原子)采取 sp^2 杂化,三个 sp^2 杂化轨道相互呈 120° 夹角,可以分别与3个其他原子形成3个 σ 键,中心碳原子与三个 σ 键构成一个平面,未参与杂化的、空的 $2p$ 轨道垂直于该平面。例如,叔丁基正离子具有如图 3-10(a) 所示的结构:

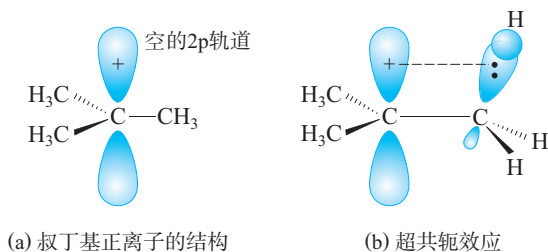


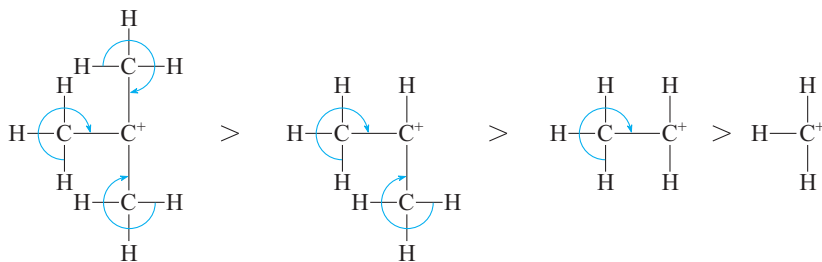
图 3-10 叔丁基正离子的结构与超共轭效应示意图

其他叔碳正离子、仲碳正离子和甲基正离子也采取类似的结构。碳正离子采取这种 sp^2 杂化结构,原因是 ① 空的 $2p$ 轨道距离带正电荷的碳原子核较远; ② 成键的 σ 电子对之间的距离最大,偶极排斥最小; ③ 中心碳原子上三个取代基距离最大,非键张力最小。

在叔丁基正离子中,三个甲基碳原子都是 sp^3 杂化,而 sp^3 杂化碳原子的电负性比 sp^2 杂化的中心碳原子的电负性小,以氢原子为标准,甲基是给电子基团,具有给电子的诱导效应(+I 效应)。三个甲基的 +I 效应,降低了中心碳原子的正电荷密度,因而,叔丁基正离子是比较稳定的碳正离子。其他烷基也具有 +I 效应,有利于碳正离子稳定。

此外,与丙烯类似,叔丁基正离子的 α 位有 9 个 C—H σ 键可以与其空的 p 轨道发生 σ, p -超共轭[见图 3-10(b)],超共轭效应对叔丁基正离子的稳定性起着关键作用。

参与超共轭的 C—H σ 键越多,则正电荷的分散程度越大,碳正离子越稳定。碳正离子的稳定性由大到小的顺序是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > CH_3^+$ 。



越来越多的证据表明,一些伯碳正离子最稳定结构不是平面形的。例如,乙基正离子具有类似硼烷的三中心二电子键结构,或者像质子加到乙烯平面的上方或下方,见图 3-11(b) 或图 3-11(c),这也可以理解为乙基正离子超共轭效应的一种极端形式——“超”得很公平、也很稳定[图 3-11(b) 比图 3-11(a) 所示结构的能量约低 $27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]。



拓展:
碳正离子

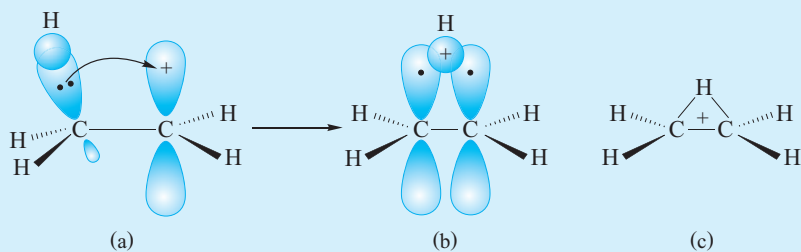
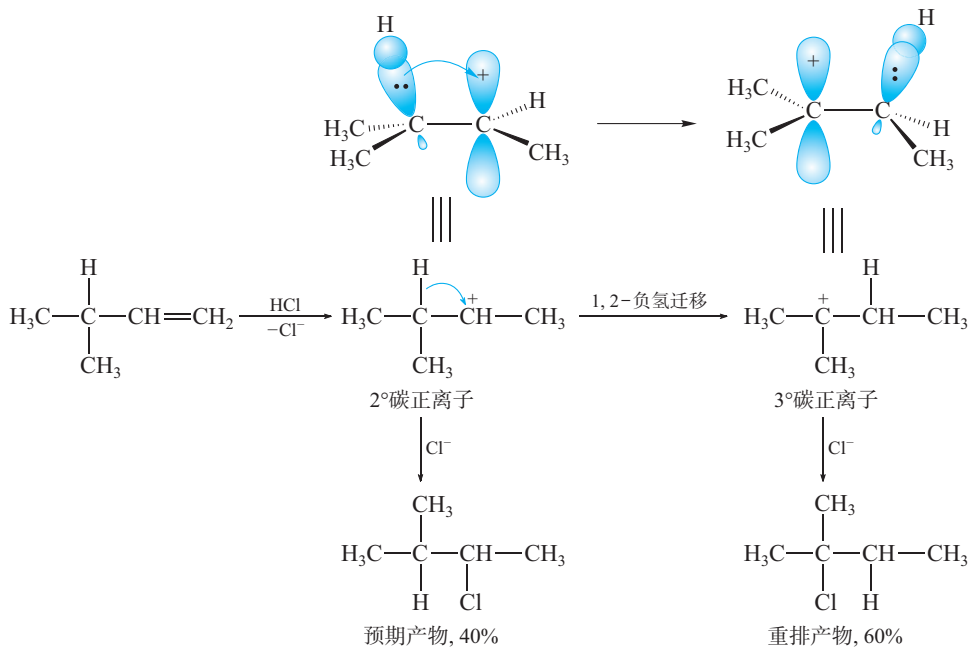


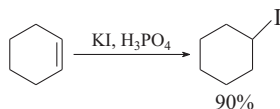
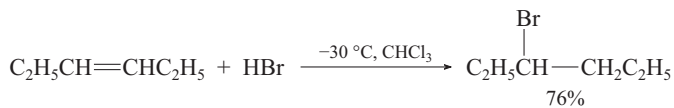
图 3-11 乙基正离子的结构

碳正离子很容易通过氢原子或烃基带着一对键合电子(相当于负氢或烃基负离子)迁移重排为更稳定的碳正离子,导致某些烯烃进行涉及碳正离子中间体的反应时,常有重排产物生成(有时甚至是主要产物)。例如:

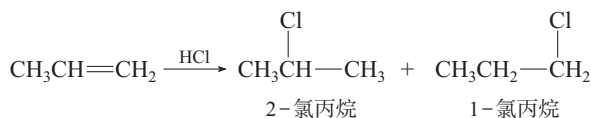


(c) 亲电加成反应的方向与 Markovnikov 规则。超共轭效应和诱导效应都是分子或离子内原子间相互作用产生的电子效应,利用它们可以解释有机化学中的许多问题,如不对称烯烃与极性试剂的亲电加成方向。

对称烯烃与卤化氢发生亲电加成反应,生成相应的卤代物,产物是单一的。例如:



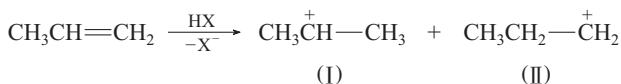
丙烯等不对称烯烃与卤化氢加成,可能生成两种产物:



实验证明,丙烯与氯化氢加成的主要产物是2-氯丙烷。根据许多实验结果,Markovnikov总结出:不对称烯烃与卤化氢进行加成反应时,氢原子倾向于加到含氢较多的双键碳原子上,卤原子则倾向于加到含氢较少的或不含氢的双键碳原子上。这是一条经验规则,称为Markovnikov规则,简称马氏规则。利用此规则可以预测很多加成反应的主要产物。

从反应取向的观点来看,不对称烯烃与卤化氢的加成反应,虽然可能生成几种构造异构体,但主要生成一种产物,这种反应称为区域选择性反应(regioselective reaction)。在有机合成中,反应的区域选择性越高,越有利于获得高产率和高纯度的产品。

Markovnikov规则可以根据反应过程中生成的活性中间体的稳定性进行解释。加成反应的速率和方向往往取决于活化能的高低。活性中间体越稳定,相应的过渡态所需要的活化能越低,则越容易生成。例如,丙烯和卤化氢加成,第一步反应产生的碳正离子中间体有两种可能:



由于碳正离子中间体(I)比(II)稳定,所需的活化能相对较低,因此(I)比(II)更容易生成,反应速率也相应较大,如图3-12所示。

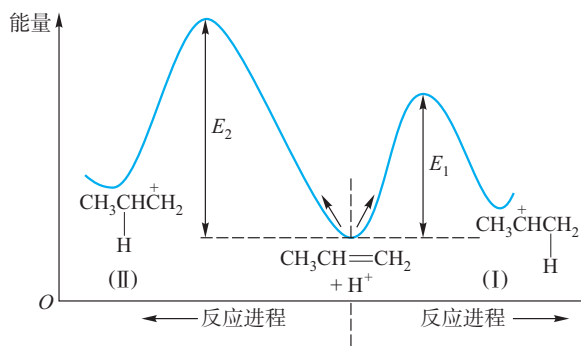
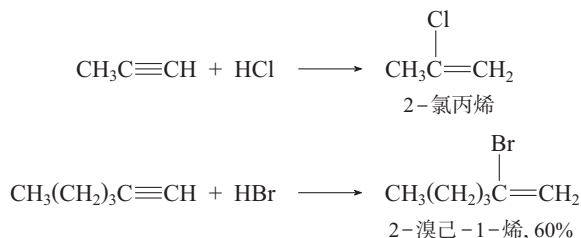


图 3-12 活性中间体的相对稳定性与反应的取向

因此,Markovnikov规则的实质是优先生成比较稳定的碳正离子中间体的选择性反应。

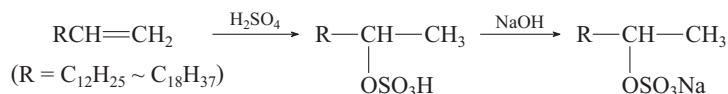
尽管炔烃与卤化氢的加成机理要复杂得多,但是不对称炔烃与卤化氢等极性试剂的加成反应,也服从Markovnikov规则。例如:



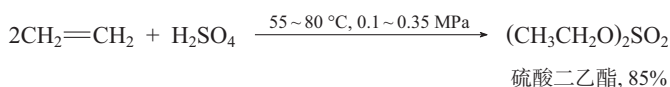
人物:
Markovnikov

硫酸与烯烃的加成反应符合 Markovnikov 规则, 难以用此法制备乙醇以外的其他伯醇。另外, 由于硫酸氢烷基酯能溶于硫酸中, 因此可用来提纯饱和烃及其卤代物。例如, 烷烃不与浓硫酸反应, 也不溶于硫酸, 用浓硫酸洗涤烷烃和烯烃的混合物, 可以除去烷烃中的烯烃。

若将含 $C_{12} \sim C_{18}$ 的直链末端烯烃与硫酸反应, 再将生成的酸性硫酸酯用碱中和, 则得到一种硫酸酯盐型阴离子表面活性剂, 是一种液体洗涤剂的活性成分, 也可用作纺织助剂。

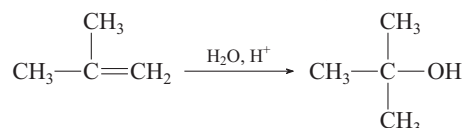
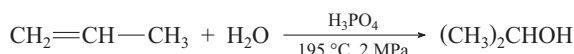
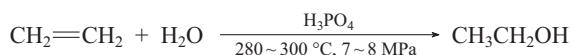


硫酸是二元酸, 可与两分子乙烯进行加成, 生成硫酸二乙酯(中性硫酸酯)。这是工业上生产硫酸二乙酯的方法之一。

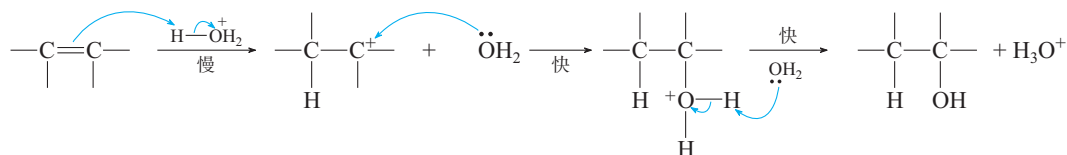


硫酸二乙酯是一种乙基化试剂(即能在一些化合物分子中引入乙基的试剂), 剧毒, 使用时应注意防护。

(e) 烯烃与水、醇加成。在酸的催化下, 活泼的烯烃可以与水加成生成醇。这种加成反应遵循 Markovnikov 规则。例如:

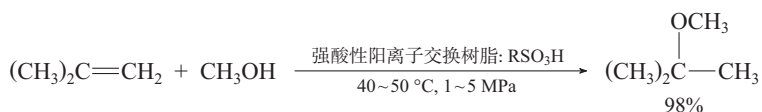


反应机理如下所示:



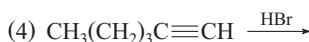
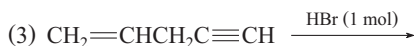
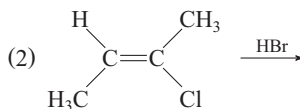
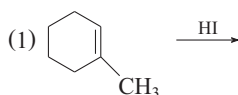
以上反应是工业上生产乙醇、丙-2-醇等低级醇的一种方法, 称为直接水合法。

在酸催化下, 烯烃与醇加成得到醚、与羧酸加成得到酯, 这些加成反应一般都通过碳正离子机理, 故也遵循 Markovnikov 规则。例如:

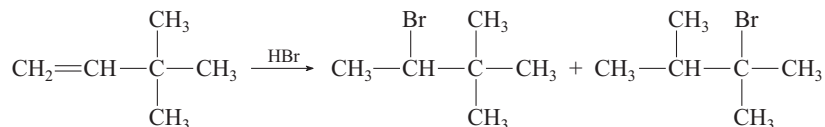


上述第一个反应是工业上生产叔丁基甲基醚的方法。叔丁基甲基醚是生产高辛烷值汽油的调和组分,代替四乙基铅作为汽油添加剂。

练习 3.4 完成下列反应式:

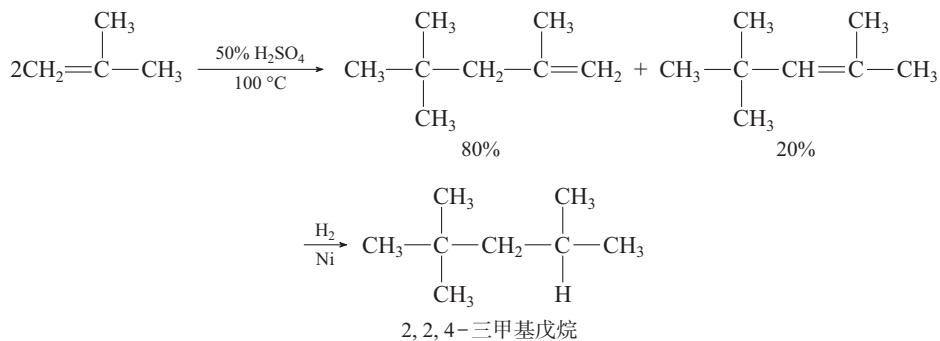


练习 3.5 写出下列反应的机理。



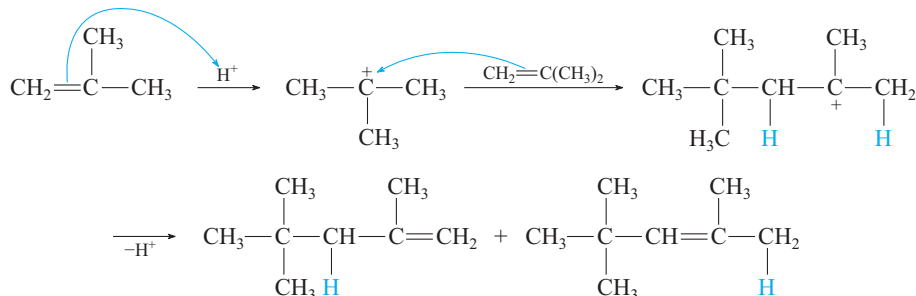
练习 3.6 烯烃加 H_2SO_4 的反应机理与烯烃加 HX 的反应机理相似。试写出丙烯与 H_2SO_4 加成的反应机理。

(f) 烯烃的二聚反应。在适当的条件下,2-甲基丙烯可在硫酸或磷酸催化下二聚转化为分子式为 C_8H_{16} 的两种烯烃的混合物。混合物经催化加氢后,均可得 2,2,4-三甲基戊烷,俗称异辛烷。



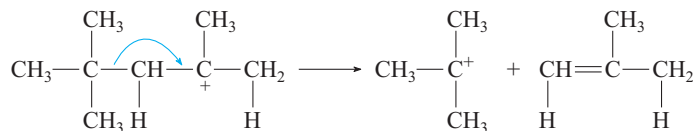
在所生成的烯烃中,碳和氢原子的数目恰为原料 2-甲基丙烯的两倍,故称之为 2-甲基丙烯的二聚物,该反应则称为二聚反应。

在酸催化下,2-甲基丙烯二聚实质上是经历碳正离子的亲电加成-消除反应,第一步亲电试剂是质子,第二步亲电试剂是叔丁基正离子,第三步是失去质子。其反应机理如下:



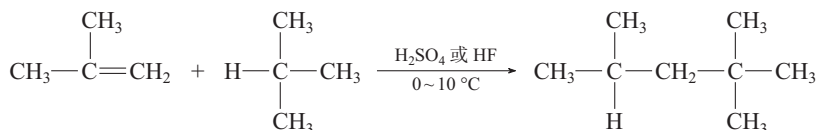
由于叔丁基与甲基在双键同侧时有很大的空间排斥,第二种产物较不稳定,是次要产物。

由上述反应机理可见,烯烃可与质子结合形成碳正离子。逆向反应时,碳正离子可失去质子,得到烯烃。碳正离子的性质与质子相似,可与烯烃反应,形成更大的碳正离子;也可分解成小分子的碳正离子和烯烃。例如:

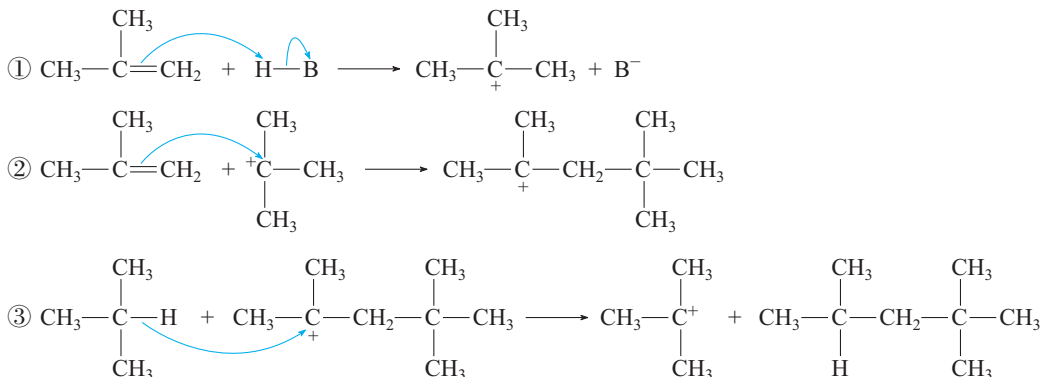


在炼油生产中,催化裂化被认为是经历碳正离子的过程。长链烷烃转变成小分子烯烃的过程,与上述碳正离子的分解过程相似。

(g) 烷烃的加成。在酸性催化剂存在下,2-甲基丙烯和2-甲基丙烷反应,能直接生成2,2,4-三甲基戊烷,即异辛烷。这个反应的实质是烷烃对烯烃的加成反应,

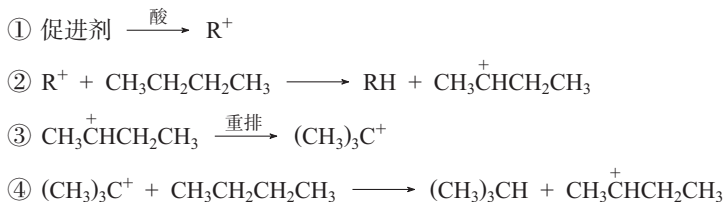


它是目前用于制造高级汽油的工业方法。此反应机理为



重复进行②、③两步,不断生成产物。这样的过程被认为经历碳正离子的链反应。①是链引发,②、③则是链增长。在③中,碳正离子从烷烃中夺取一个带一对电子的质子(实际上就是氢负离子),生成新的烷烃和新的碳正离子。

酸催化的烷烃异构化反应的机理也被认为是碳正离子链反应。例如,正丁烷异构化的碳正离子链反应机理如下:

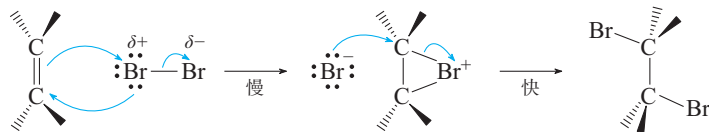


①、②为链引发,③、④为链增长。促进剂可以是烯烃,也可以是超强酸。通常,烷烃

的电负性比碳原子的大, 卤原子吸引电子使得双键碳原子上的电子云密度降低, 不利于再与卤素进行亲电加成反应。因此, 卤素与炔烃的加成反应, 可控制在只加一分子卤素这一步。

(b) 反应机理。许多实验结果表明, 溴与烯烃或炔烃的加成反应是通过三元环状正离子的亲电加成, 反应分两步进行。现以溴和烯烃的加成为例说明如下。

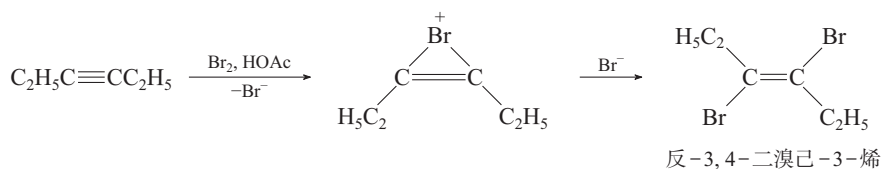
第一步, 当溴分子与烯烃接近时, 受烯烃 π 电子的影响, 溴分子中的 σ 键发生极化, 靠近 π 键的溴原子带有部分正电荷, 而离 π 键较远的溴原子带有部分负电荷。随后 π 键异裂与带正电荷的溴原子形成 $C-Br$ σ 键, 同时, 该溴原子用一对未共用电子与双键的另一个碳原子结合, 生成一个环状溴正离子中间体和—个溴负离子。这一步反应是慢反应, 是决定反应速率的一步。特别需要指出的是, 溴正离子比其相应的开链的碳正离子稳定, 因为在溴正离子中, 两个碳原子和溴原子价电子数都是 8 个(满足八隅体规则)。第二步, 溴负离子从背面进攻溴正离子的两个碳原子之一, 生成邻二溴化物。这一步反应是离子反应, 速率较快。两步反应的总结果是 Br^+ 和 Br^- 由碳碳双键的两侧分别加到两个双键碳原子上, 这种加成方式称为反式加成。如下所示:



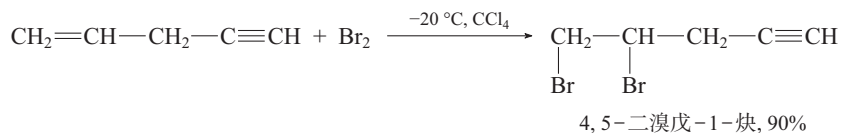
由于烯烃与溴的加成反应生成了三元环状正离子中间体, 所以是共价键异裂的离子型反应。反应的速控步涉及缺电子的溴对 π 键的进攻, 因而也是亲电加成反应。

氯与烯烃的加成反应与溴一样, 经历三元环状正离子中间体的形成与断裂两步反应, 得到反式加成产物。但是氯原子半径较小, 电负性较大, 因此, 氯正离子比其开链碳正离子稳定的程度低于相应溴正离子的。

炔烃与卤素加成的反应机理, 与烯烃类似:



但炔烃与卤素反应的速率较烯烃的慢。如果分子中既有双键又有三键, 在较低温度下与溴、氯反应时, 首先是双键进行加成反应。例如:

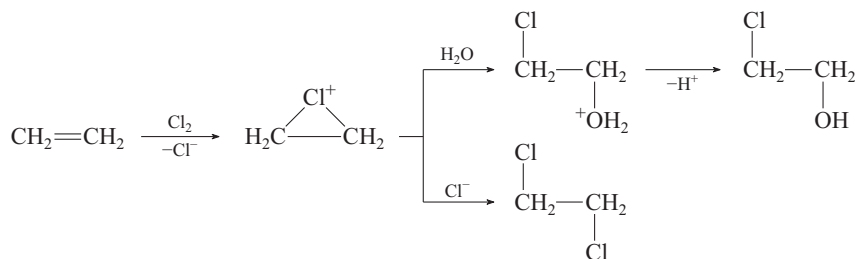


(c) 其他经由三元环状正离子的亲电加成。烯烃与氯或溴在水溶液中进行加成, 主要生成 β -卤代醇, 相当于烯烃与次卤酸(由于次卤酸不稳定, 常用卤素和水代替)发生了加成。例如, 将乙烯和氯气直接通入水中可以制备 β -氯乙醇。反应的第一步是烯烃与氯气

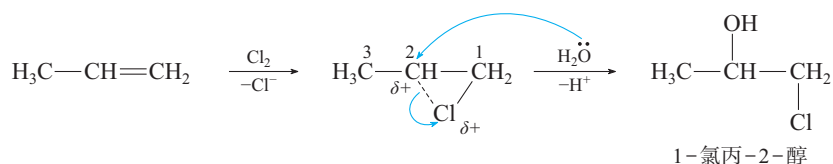


拓展
三元环状正
离子的补充
说明

进行反应,生成环状氯正离子中间体。在第二步反应中,由于大量水的存在,主要由水进攻氯正离子生成 β -氯乙醇。但溶液中还有氯负离子存在,它也可进攻氯正离子,故有副产物1,2-二氯乙烷生成。

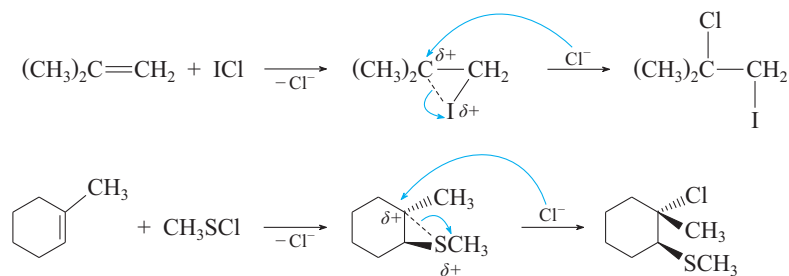


不对称烯烃与氯或溴在水溶液中进行加成,一般也遵循 Markovnikov 规则,亲电的卤正离子加到含氢较多的双键碳原子上,水加到含氢较少的双键碳原子上。例如,丙烯和氯在水中反应时,首先生成氯正离子,由于C2是仲碳,能够承载较多正电荷,因此该氯正离子是不对称的,一部分正电荷转移到C2上,因而,接下来水主要进攻带正电荷较多的C2。



氯乙醇和1-氯丙-2-醇曾经分别是制备环氧乙烷和环氧丙烷的重要化工原料。

其他一些亲电试剂如 ICl, RSCl 等与卤素相似,都可与烯烃经过三元环状正离子进行亲电加成。例如:

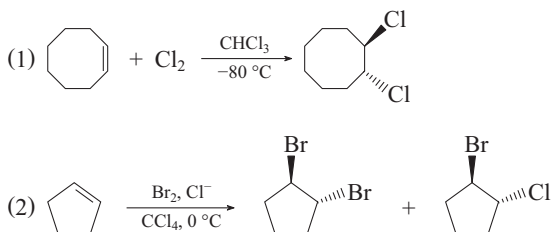


经过碳正离子和三元环状正离子的加成反应,亲电试剂加成到双键或三键的一步为速控步,因此它们都属于亲电加成。从酸碱概念来看,容易给出电子的烯烃和炔烃是 Lewis 碱,而缺电子的亲电试剂是 Lewis 酸。因此,烯烃和炔烃的亲电加成也可看成 Lewis 酸碱的加合。

练习 3.7 下列各组化合物分别与溴进行加成反应。指出每组中哪一个反应较快。为什么?

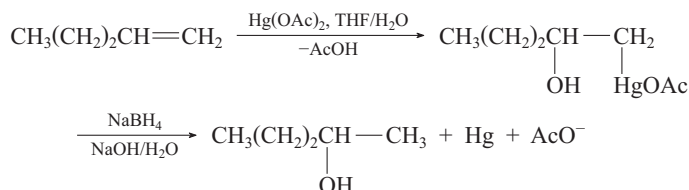
- (1) $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$
- (2) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}=\text{CH}_2$
- (3) $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$
- (4) $\text{ClCH}=\text{CHCl}$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$

练习 3.8 分别为下列反应提出合理的反应机理:



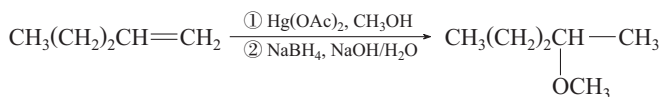
(3) 经由三元环状正离子的亲核加成

(a) 羟汞化-脱汞反应。烯烃与醋酸汞 $[\text{Hg}(\text{OCOCH}_3)_2$ 或写成 $\text{Hg}(\text{OAc})_2$] 在四氢呋喃水溶液中反应, 首先生成羟烷基汞盐 (这一步称为羟汞化反应), 然后用硼氢化钠还原脱汞生成醇 (这一步称为脱汞反应), 这类反应称为羟汞化-脱汞反应。例如:



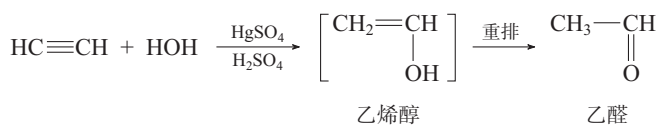
羟汞化反应相当于 $^- \text{OH}$ 和 $^+ \text{HgOAc}$ 与碳碳双键加成, 脱汞反应相当于 HgOAc 被 H 取代, 总反应相当于烯烃与水按 Markovnikov 规则进行的加成反应, 反应具有高度区域选择性。羟汞化-脱汞反应具有反应速率快、反应条件温和、几乎无重排和产率高等特点, 是实验室制备醇的一种简便方法, 除乙烯得到伯醇 (乙醇) 外, 其他烯烃只能得到仲醇或叔醇。

在羟汞化反应这一步, 若用其他亲核的溶剂 (ROH , RNH_2 , RCO_2H) 代替水进行反应 (称为溶剂汞化), 然后再用硼氢化钠还原, 则分别得到醚、胺和酯等。例如:



由于汞及其盐均有毒, 因此羟汞化 (溶剂汞化)-脱汞反应的应用受到了限制。

(b) 炔烃水合反应。在酸催化下, 炔烃经由碳正离子机理直接水合是困难的, 但在硫酸汞的硫酸溶液催化下, 炔烃则较易经由汞正离子机理与水发生亲核加成反应最终生成醛或酮, 该反应称为 Kucherov 反应。例如, 乙炔在硫酸汞催化下与水加成生成乙醛, 曾是工业上生产乙醛的主要方法。

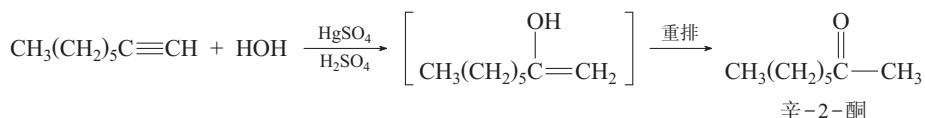


此反应首先生成的是羟基与双键碳原子直接相连的加成产物, 称为烯醇。烯醇通常不稳定, 易发生重排, 由烯醇式转变为酮式。由乙炔产生的烯醇重排为乙醛, 其他炔烃产生的烯醇重排为酮。这种现象又称为烯醇式和酮式的互变异构, 它是构造异构的一种特殊形式。

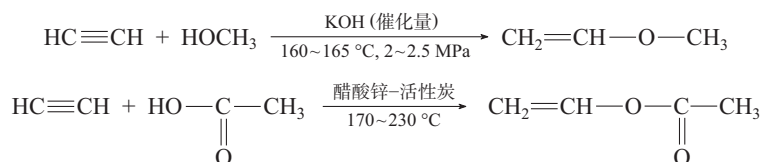


拓展:
羟汞化反
应的机理

不对称炔烃与水的加成反应,也遵循 Markovnikov 规则。例如:

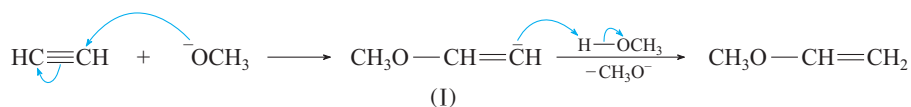


(4) 经由碳负离子机理的亲核加成 与烯烃相比,炔烃不易进行亲电加成反应,但在碱催化下容易与 ROH, RCOOH 等进行亲核加成反应。例如:



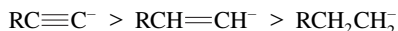
利用上述反应可分别制备乙烯基醚和乙酸乙烯酯。由于石油化学工业的发展,乙酸乙烯酯的生产在国外已被其他方法所代替。从上述反应的结果看,这类反应是在醇或羧酸等分子中引入了一个乙烯基,可称乙烯基化反应。乙炔是重要的乙烯基化试剂。

在碱的催化下,甲醇首先生成甲氧基负离子,后者进攻三键碳原子生成乙烯基型碳负离子中间体 (I),然后再夺取甲醇中的质子生成产物,其反应机理如下:

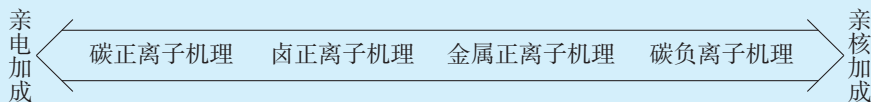


这种由负离子(或带有未共用电子对的中性分子,即 Lewis 碱)的进攻而进行的加成反应,称为亲核加成反应,这种进攻试剂称为亲核试剂。

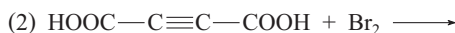
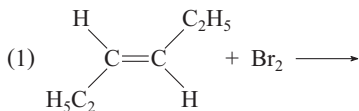
亲核加成的难易取决于碳负离子的稳定性。碳负离子的稳定性次序与碳正离子正好相反,常见碳负离子的稳定性次序为

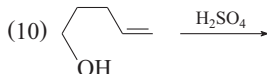
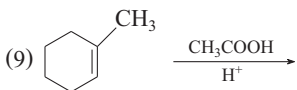
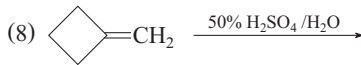
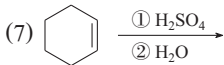
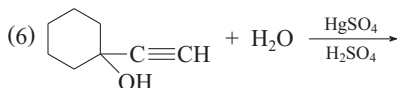
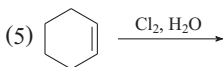
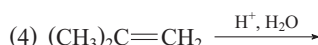
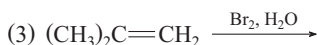


总之,经由碳正离子的亲电加成和经由碳负离子的亲核加成是离子型加成反应的两种极端情况,而三元环状正离子机理介于它们之间,而且不是一成不变的。随着底物结构、亲核试剂亲核性的变化,反应的速控步可能会发生变化。当亲核试剂亲核性很弱时,经由较稳定的溴正离子的反应可能是亲核加成;当亲核试剂亲核性很强时,经由一些不太稳定的金属正离子的反应也可能是亲电加成。



练习 3.9 完成下列反应式:



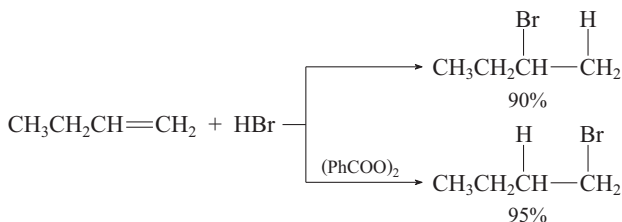


练习 3.10 写出乙炔与亲核试剂 (CN^-/HCN) 加成生成 $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ 的反应机理。

练习 3.11 在 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 的催化下, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 与 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 反应, 产物是 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{OC}_2\text{H}_5$ 而不是 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHOC}_2\text{H}_5$, 为什么?

3.5.3 自由基加成反应

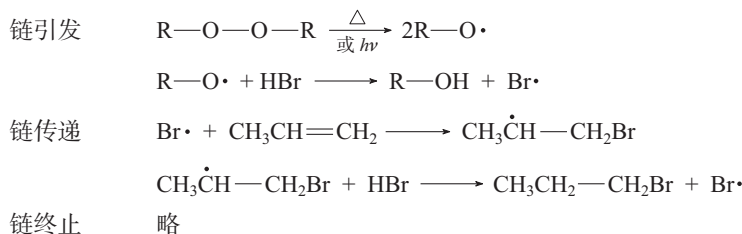
在通常条件下, 溴化氢与不对称烯烃的加成一般服从 Markovnikov 规则, 但在过氧化物存在下, 溴化氢与不对称烯烃的加成方向相反, 是反 Markovnikov 规则的。例如:



此处的过氧化物一般是指有机过氧化物, 即过氧化氢中的一个或两个氢原子被烃基取代的化合物, 其通式为 $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ 或 $\text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R}$ 。例如:



这种由于有机过氧化物的存在而引起溴化氢与烯烃加成取向的改变, 称为过氧化物效应。在通常情况下, 溴化氢与烯烃的加成反应, 是按碳正离子机理进行的亲电加成。而当有过氧化物存在时, 由于过氧化物存在较弱的一O—O—键, 它受热容易发生均裂, 并引发试剂生成自由基, 然后与烯烃进行自由基加成反应。在反应中, 过氧化物实际用量很少, 只要能引发反应按自由基加成机理进行即可。例如, 溴化氢与丙烯的自由基加成机理如下:



在反应机理中,溴原子(自由基)与丙烯双键可生成仲碳自由基 I ($\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}$) 和伯碳自由基 II ($\text{CH}_3\text{CHBr}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$), I 比 II 稳定,更容易生成。

自由基的稳定性可用超共轭效应解释: I 中有 5 个 C—H σ 键与单电子所在 p 轨道超共轭,而 II 中只有 1 个 C—H σ 键参与超共轭。参与的 C—H σ 键越多,自由基越稳定,所以自由基的稳定性顺序与碳正离子类似,同样是 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{CH}_3\cdot$ 。在自由基中,由于单电子与成键电子的排斥作用,自由基的结构不是平面形的,但是比较接近平面,见图 3-13。自由基中心碳原子的 2p 轨道已经有一个电子,而且该 2p 轨道又向外偏离一些,因此,超共轭效应对自由基稳定性的贡献要明显小于其对缺电子的碳正离子稳定性的贡献。

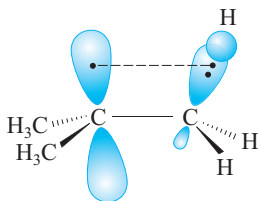
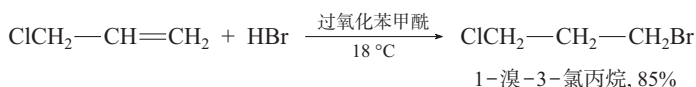


图 3-13 叔丁基自由基的结构与超共轭效应示意图

对卤化氢而言,过氧化物效应仅限于溴化氢。由于氯化氢的键较强而难生成氯原子(自由基),碘化氢的键虽较弱容易生成碘原子(自由基),但碘原子难与烯烃双键进行自由基加成,因此氯化氢和碘化氢与烯烃的加成不存在过氧化物效应。利用过氧化物效应,由 α -烯烃与溴化氢反应是制备 1-溴代烷的方法之一。例如,抗精神失常药物氟奋乃静和三氟拉嗪的中间体 1-溴-3-氯丙烷就是利用这种方法合成的。



在过氧化物存在下,溴化氢与炔烃的加成也是反 Markovnikov 规则的。例如:



此反应按自由基加成机理进行。

练习 3.12 在酸催化下,下列化合物与溴化氢进行加成反应的主要产物是什么?如果反应在过氧化物作用下进行,其主要产物有何不同?为什么?

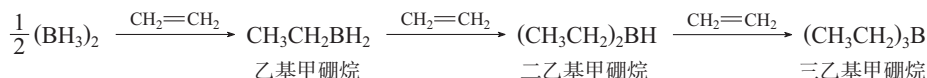
- (1) 2-甲基丁-1-烯 (2) 2,4-二甲基戊-2-烯 (3) 丁-2-烯

3.5.4 协同加成反应

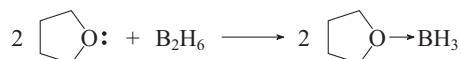
与前述的加成反应不同,烯烃和炔烃的另外一些加成反应不经过活性中间体(正离子、自由基、负离子),而是一步完成的,此类反应称为协同加成反应。例如,硼氢化反应、环氧化反应、臭氧化反应和高锰酸钾氧化反应,后三者都使重键碳原子的氧化数升高,因此,有时也归类为氧化反应。



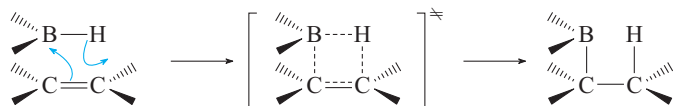
(1) 硼氢化反应 烯烃 π 键能与硼氢化合物(简称硼烷)发生加成反应,称为硼氢化反应。例如,在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,乙硼烷与乙烯可发生加成反应,当乙烯过量时,能与三分子乙烯加成,最后生成三乙基甲硼烷。



硼原子外层只有 3 个价电子,只能进行 sp^2 杂化,分别与三个碳原子或氢原子成键形成甲硼烷类,硼原子上还有一个 2p 轨道是空的。硼烷是平面形的,也是缺电子的 Lewis 酸。甲硼烷以二聚体形式存在,写成 $(\text{BH}_3)_2$; 在醚类溶剂中,二聚体分解,与醚分子中的氧形成酸碱络合物。两种形式的硼烷均可与烯烃和炔烃发生加成反应。例如:

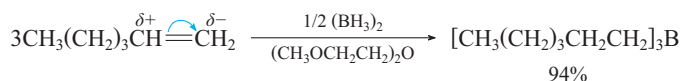


硼原子的电负性(2.0)略小于氢原子的电负性(2.1),表明 $\text{B}-\text{H}$ 键是弱极性的,无法异裂产生正负离子,因此硼烷与烯烃的加成不是离子型加成,而是亲电的协同加成,其反应机理表示如下:

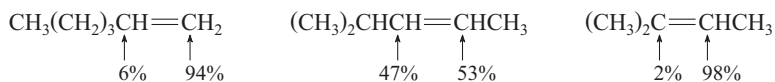


协同加成反应不经过任何中间体,在 π 电子向硼原子空的 2p 轨道转移时,电负性较大的氢原子带着一对键合电子向双键的另一个碳原子转移,产生一个环状四中心过渡态。在该过渡态中, $\text{B}-\text{H}$ 键和 π 键处于将断未断状态, $\text{C}-\text{B}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键处于将形成尚未完全形成状态,此时体系能量是最高的。

硼烷与不对称烯烃进行加成时,电负性较小的缺电子硼原子倾向于加到带有部分负电荷的烯键碳原子上。例如:

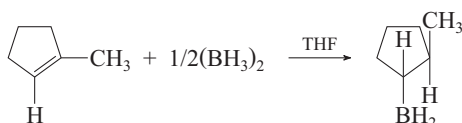


除电子效应影响外,空间效应(空间阻碍作用)也有利于硼原子进攻取代较少(含氢原子较多)的双键碳原子(空间拥挤程度小)。例如,下列烯烃与乙硼烷的反应,其硼原子加成的取向如箭头所示:

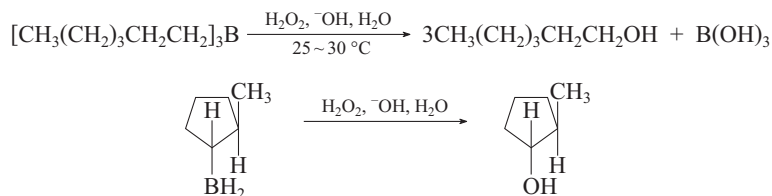


上述结果表明,电子效应和空间效应两者的影响导致相同的加成取向。

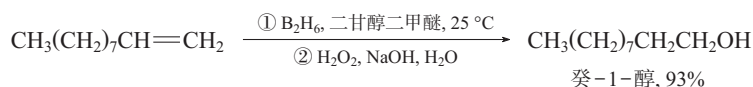
与烯烃和卤素的反式加成不同,烯烃与硼烷的加成, B 和 H 从碳碳双键的同侧加到两个双键碳原子上,是顺式加成。例如:



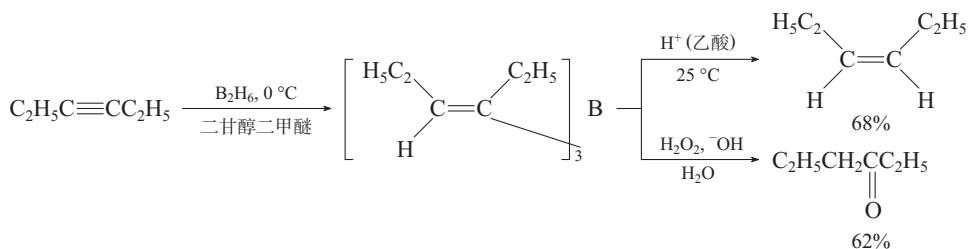
烯烃经硼氢化反应生成的烷基硼,通常不经分离,用过氧化氢的氢氧化钠水溶液处理,经氧化生成醇,在此反应中,烃基构型保持不变。例如:



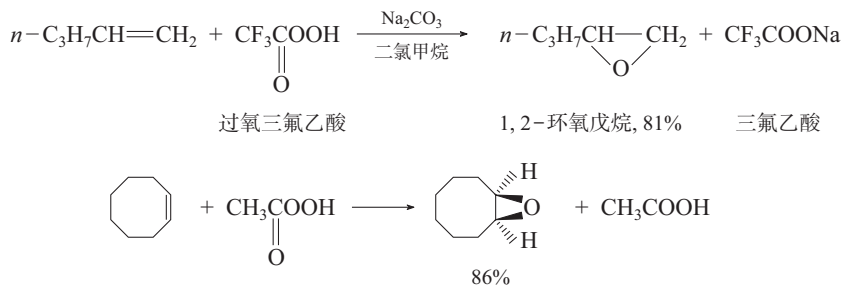
以上两步反应联合起来称为硼氢化-氧化反应,它是烯烃间接水合制备醇的方法之一。与烯烃通过硫酸间接水合制备醇不同,末端烯烃经硼氢化-氧化反应得到伯醇,两步的总反应结果是烯烃的反 Markovnikov 规则水合,这是硼氢化-氧化反应的主要用途之一。例如:



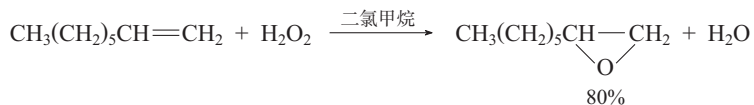
与烯烃相似,炔烃也可进行硼氢化反应。炔烃经硼氢化得到烯基硼烷,由于烯键碳原子电负性较大,相应的 C—B 键极性较强,因而可以直接酸化得到顺式加氢产物——顺式烯烃;如果得到烯基硼烷后氧化水解则得到间接水合产物,乙炔和端炔烃得到醛,其他炔烃得到酮。例如:



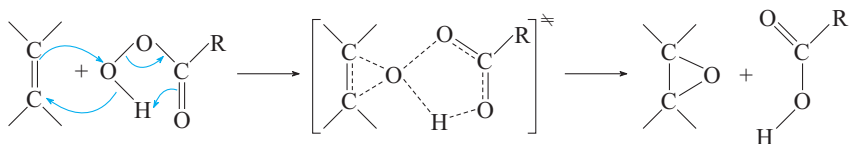
(2) 环氧化反应 烯烃与过氧酸[简称过酸, $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{OH}$, 可以看成过氧化氢的酰基 ($\text{R}-\text{CO}-$) 衍生物] 反应生成 1,2-环氧化物(简称环氧化物),这种反应称为环氧化反应。例如:



常用的过氧酸有过氧甲酸、过氧乙酸、过氧苯甲酸、过氧间氯苯甲酸、过氧三氟乙酸等,其中以过氧三氟乙酸最有效。有时某些过氧酸(如过氧甲酸和过氧乙酸等)也可用羧酸(如甲酸和乙酸)与过氧化氢的混合物甚至直接用过氧化氢代替。例如:



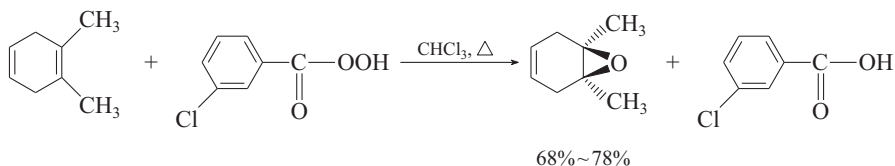
烯烃与过氧酸的反应机理可表示如下:



双键碳原子连有的给电子基团(如烷基)越多,烯烃与过氧酸的反应越容易进行。烯烃进行环氧化的相对活性次序是

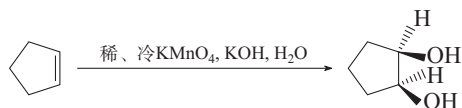


例如:



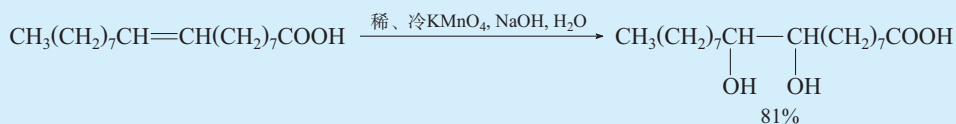
环氧化合物在酸或碱的催化下容易发生开环反应(见第十章 10.5.3 节)。环氧化反应一般在非质子溶剂中进行,是制备环氧化物的一种很好的方法。

(3) 高锰酸钾氧化反应 烯烃与稀的碱性高锰酸钾水溶液在较低温度下反应,则 π 键被打开生成邻(连)二醇,总的结果相当于顺式加成。例如:

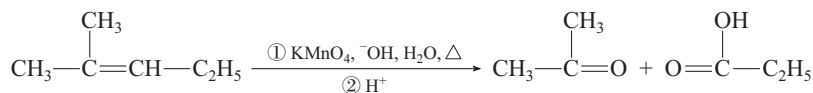
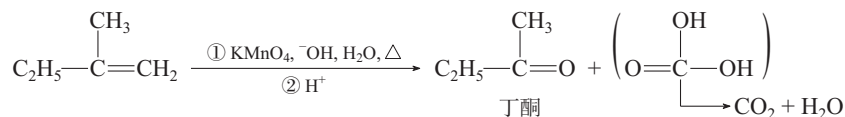


由于烯烃等不溶或难溶于碱性水溶液,不易发生反应,产物邻二醇又容易被进一步氧化,故产率一般很低。但此反应具有明显的现象——高锰酸钾的紫色消失,同时产生褐色二氧化锰沉淀,故可用来鉴别含有碳碳双键的化合物——Baeyer 试验。

上述反应也可用来制备某些邻二醇衍生物,尤其对于能溶于碱溶液的不饱和酸,利用上述反应可获得较高产率的邻二羟基化合物。例如:

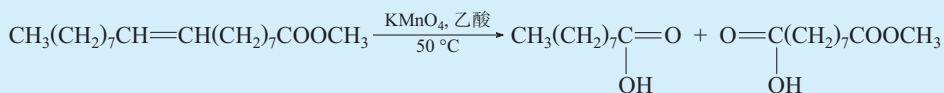


在较强烈的条件下(如加热或高锰酸钾过量同时加热,或在酸性条件下),碳碳双键完全断裂,同时双键碳原子上的 C—H 键也被氧化而断裂生成含氧化合物。例如:

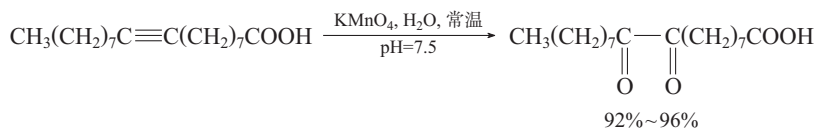


由于烯烃结构不同,氧化产物不同,此反应可用于推测原烯烃的结构。

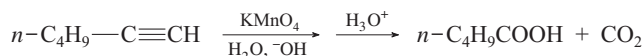
上述反应既可用于推测双键的位置,也可用于合成某些羧酸。例如,油酸甲酯在乙酸中用高锰酸钾氧化可获得羧酸及其衍生物,同时根据产物的结构确定油酸中的碳碳双键在 9, 10 位。



与烯烃相似,炔烃也可以被高锰酸钾溶液氧化。在较温和条件下氧化时,内炔烃生成 α -二酮(两个羰基碳原子直接相连)。例如:

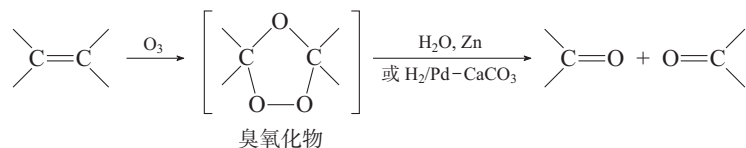


在强烈条件下氧化时,内炔烃生成两分子羧酸(盐)。端炔烃用高锰酸钾氧化生成羧酸(盐)和二氧化碳。例如:

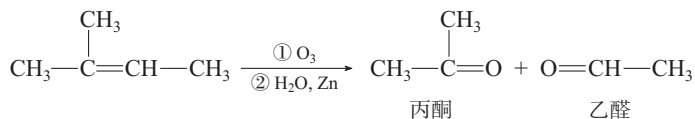


炔烃用高锰酸钾氧化,同样既可用于炔烃的定性分析,也可用于推测三键的位置。

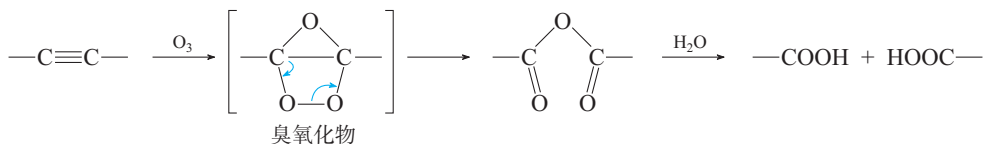
(4) 臭氧化反应 将含有 6%~8% 臭氧的氧气通入烯烃的非水溶液中,烯烃被氧化成臭氧化物,称为臭氧化反应。臭氧化物不稳定、易爆炸,故不经分离而直接用水分解,生成醛和/或酮,同时生成过氧化氢。为防止产物被过氧化氢氧化,在水解时通常加入还原剂(如锌粉或二甲硫醚);也可在催化剂(如铂或钯-碳酸钙)存在下直接加氢分解。整个反应过程称为烯烃的臭氧化-还原分解反应,可用通式表示如下:



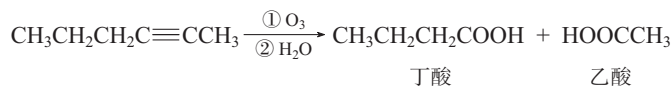
例如:



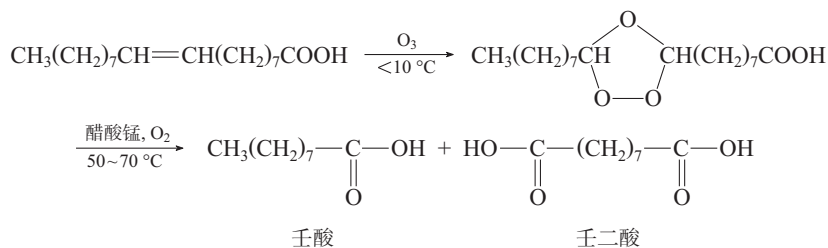
炔烃与臭氧反应比烯烃的慢,但亦生成臭氧化物,该臭氧化物很不稳定,立即重排为酸酐,后者水解则生成羧酸,整个反应过程称为炔烃的臭氧化-水解反应。



例如:

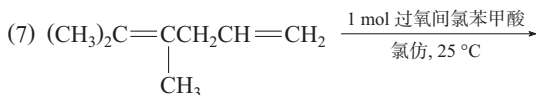
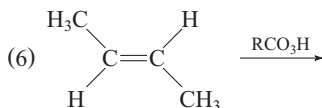
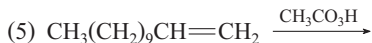
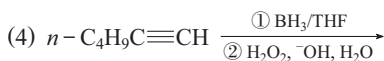
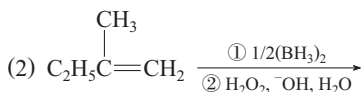
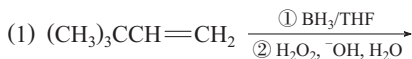


有时也可用臭氧化-氧化分解反应合成羧酸。例如,油酸的臭氧化-氧化分解用于制备壬二酸:

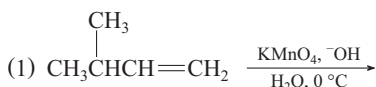


壬二酸主要用于制备壬二酸二辛酯(增塑剂)、壬二腈(尼龙-99的中间体)等。

练习 3.13 完成下列反应式:

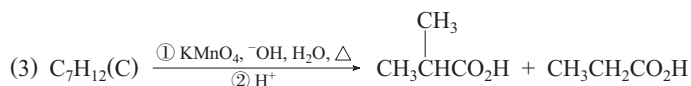
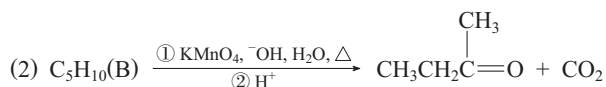
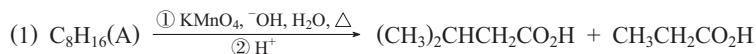


练习 3.14 完成下列反应式:



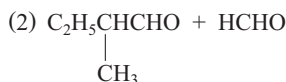


练习 3.15 写出下列反应物的构造式:



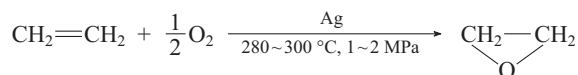
练习 3.16 某化合物分子式为 C_6H_{12} , 经臭氧化-还原分解得到一分子醛和一分子酮, 试推测该化合物有多少种可能的结构。如果已知得到的醛为乙醛, 是否可以确定化合物的结构? 写出其构造式。

练习 3.17 某些不超过六个碳原子的不饱和烃经臭氧化-还原分解分别得到下列化合物, 试推测原来不饱和烃的结构。



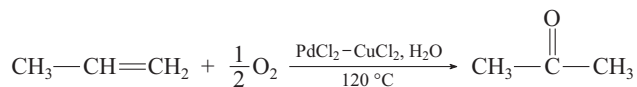
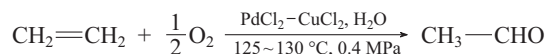
3.5.5 催化氧化反应

在催化剂作用下, 用氧气或空气作为氧化剂进行烯烃的氧化反应, 称为催化氧化, 此类反应在工业上已获得较广泛应用。随反应物和反应条件等不同, 氧化产物各异。用活性银(含有氧化钙、氧化钡和氧化镉等)作催化剂, 乙烯可被氧气或空气氧化, 生成环氧乙烷(氧化乙烯), 这是工业上生产环氧乙烷的主要方法。



除乙烯外, 其他烯烃在类似条件下不能获得相应的环氧化合物。

在氯化钯-氯化铜催化作用下, 氧气或空气可将乙烯氧化成乙醛, 将丙烯氧化成丙酮, 该反应称为 Wacker 氧化反应。例如:

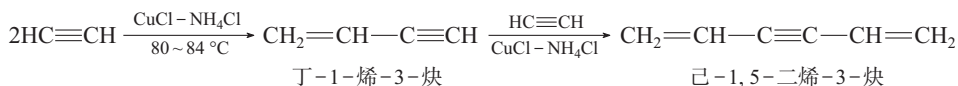


工业上利用此法由乙烯生产乙醛; 少量丙酮也是用这种方法生产的。该方法由于使用价格低廉的烯烃, 而且在生产过程中没有污染物排放, 因此, 属于环境友好型有机反应。

3.5.6 聚合反应

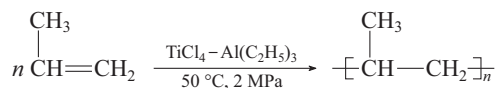
在适当条件下, 烯烃或炔烃分子中的 π 键打开, 通过加成自身结合在一起, 这种反应称为聚合反应, 亦称加(成)聚(合)反应, 生成的产物称为聚合物。根据烯烃或炔烃的构造和反应条件不同, 它们可以聚合成两类不同的聚合物。

(a) 由少数分子聚合而成的聚合物, 称为低聚物, 如 2-甲基丙烯的二聚。又如:



工业上利用乙炔二聚制备乙烯基乙炔。它是生产氯丁橡胶及丁烯酮等的原料。乙烯基乙炔有毒, 对人体有刺激和麻醉作用, 使用时应注意防护。

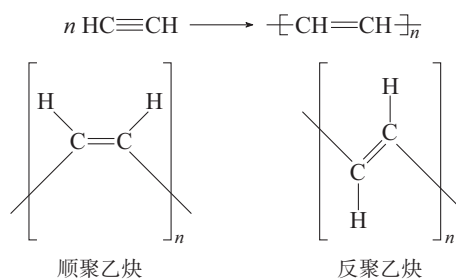
(b) 由许多分子聚合而成的相对分子质量很大的聚合物, 称为高聚物, 亦称高分子化合物。能进行聚合反应的低相对分子质量的化合物称为单体。例如, 在 Ziegler-Natta 催化剂 [如 $\text{TiCl}_4-\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 等] 的作用下, 乙烯、丙烯可以聚合为聚乙烯、聚丙烯, 它们广泛用于合成材料工业, 统称聚烯烃。



由两种或两种以上不同单体进行的聚合反应, 称为共聚反应。例如, 乙丙橡胶就是由乙烯和丙烯按一定比例共聚而成的。



在 Ziegler-Natta 催化剂作用下, 乙炔也可直接聚合成聚乙炔。它有顺和反两种异构体:



聚乙炔分子具有单、双键交替结构, 有较好的导电性, 因此, 聚乙炔薄膜可用于包装计算机元件以消除其静电。若在聚乙炔中掺杂 I_2 , Br_2 或 BF_3 等 Lewis 酸, 其电导率可提高至金属水平, 因此称为“合成金属”。高相对分子质量的线形聚乙炔是不溶、不熔的结晶性高聚物半导体, 对氧敏感。聚乙炔加工很困难, 为了加工方便, 现仍致力于合成高顺式聚乙炔, 并致力于将聚乙炔作为太阳能电池、电极和半导体材料的研究。Heeger A J, MacDiarmid A G 和 Shirakawa H 因为导电聚合物方面的研究而获得 2000 年诺贝尔化学奖。



拓展:
Ziegler-Natta
催化剂

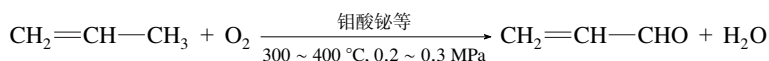
两种产物均具有烯丙基结构,只是双键位次不同,其中1-溴辛-2-烯是重排产物,这种重排称为烯丙基重排或烯丙位重排。

练习 3.18 完成下列反应式:



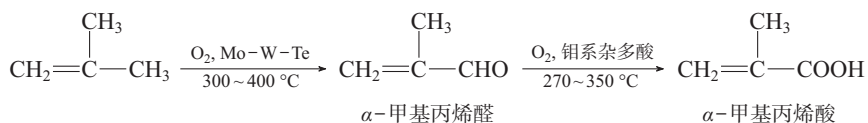
练习 3.19 1,2-二溴-3-氯丙烷可作为杀根瘤线虫的农药,请选择适当的原料合成之。

(2) 氧化反应 在特定条件下,氧化反应也发生在 α -碳原子上。例如,丙烯在空气中经催化氧化生成丙烯醛:



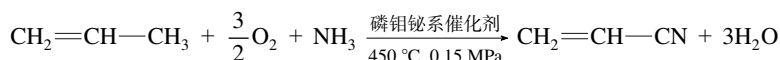
这是目前工业上生产丙烯醛的主要方法。丙烯醛是一种重要的有机合成中间体,可用于制造丙-1,3-二醇、饲料添加剂甲硫氨酸等,还可用作油田注水的杀菌剂。

与丙烯相似,在催化剂作用下,异丁烯用空气氧化生成 α -甲基丙烯醛,进一步氧化则生成 α -甲基丙烯酸。



α -甲基丙烯酸与甲醇反应生成 α -甲基丙烯酸甲酯。后者是生产有机玻璃的重要单体。由异丁烯氧化生产 α -甲基丙烯酸甲酯,是工业制法之一。

若丙烯的催化氧化反应在氨的存在下进行,则生成丙烯腈:



此反应既发生了氧化反应,也发生了氨化反应,故通常称为氨氧化反应。这是目前工业上生产丙烯腈的主要方法。它具有原料便宜易得、工艺简单、成本低廉等优点。丙烯腈是合成纤维、合成树脂和合成橡胶等的重要原料。

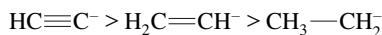
同样在氨的存在下,异丁烯被氧化成 α -甲基丙烯腈,然后依次与水、甲醇作用,也生成 α -甲基丙烯酸甲酯。

3.5.8 炔炔的活泼氢反应

(1) 炔氢的酸性 如前所述,三键碳原子、双键碳原子和烷炔的碳原子由于杂化状态不同,轨道中的s轨道成分含量不同,电负性大小也不同:

碳原子的杂化状态	sp	sp ²	sp ³
s 轨道成分含量/%	50	33	25
电负性	3.3	2.7	2.5

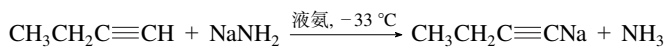
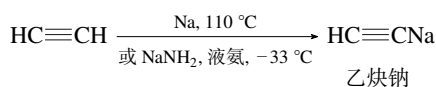
碳原子的电负性越大,与之相连的氢原子越容易离去,同时生成的碳负离子也越稳定。例如,乙炔、乙烯和乙烷形成的碳负离子的稳定性次序是



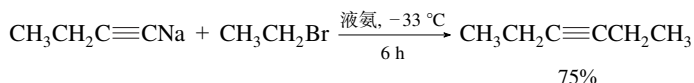
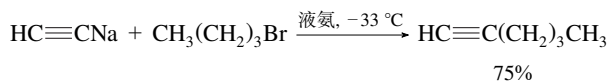
由于稳定的碳负离子容易生成,因此乙炔比乙烯和乙烷容易生成碳负离子,即乙炔的酸性比乙烯和乙烷的强。它也比氨的酸性强,但比水的酸性弱。

	H_2O	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	NH_3	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	CH_3-CH_3
$\text{p}K_{\text{a}}$	15.7	25	38	44	51

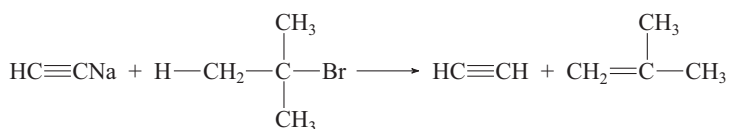
(2) 金属炔化物的生成及应用 由于炔氢的活泼性(弱酸性),乙炔和端炔烃与烯烃和烷烃不同,能与碱金属(如钠或钾)或强碱(如氨基钠)等作用,生成金属炔化物。例如:



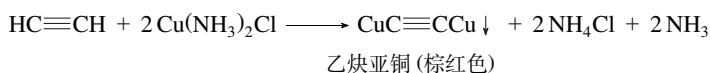
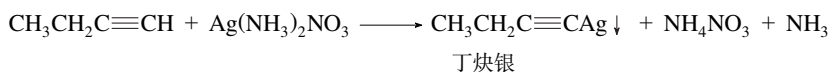
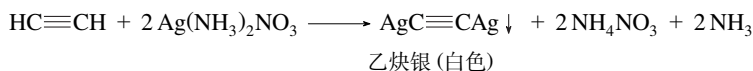
炔基负离子既是强碱,也是好的亲核试剂,它能与卤甲烷或伯卤代烷发生亲核取代反应。乙炔和端炔烃的烷基化反应,可将低级炔烃转变为较高级炔烃。例如:



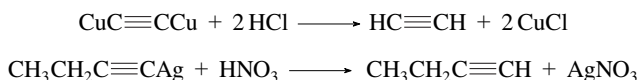
这是制备炔烃的重要方法之一。利用仲卤代烷和叔卤代烷进行上述反应时,则主要生成消除产物。例如:



(3) 炔烃的鉴定 乙炔和端炔烃分子中的炔氢,还可以被 Ag^+ 或 Cu^+ 置换,分别生成炔银和炔亚铜。例如,将乙炔或端炔烃分别加入硝酸银氨溶液或氯化亚铜氨溶液中,则生成炔银或炔亚铜沉淀。



上述反应非常灵敏,现象明显,可用于乙炔和端炔炔的鉴定。炔金属衍生物容易被盐酸、硝酸分解为原来的炔炔。例如:



可以利用此性质分离和精制乙炔和端炔炔。

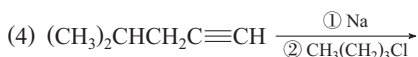
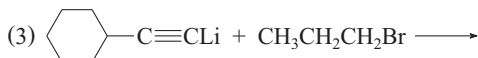
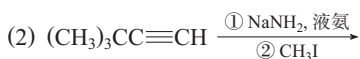
炔银和炔亚铜等重金属炔化物,潮湿时比较稳定,干燥的金属炔化物受撞击、震动或受热容易发生爆炸(至少在空气中如此)。为避免危险,实验后应立即用酸处理。

练习 3.20 由丙炔及必要的原料合成庚-2-炔。

练习 3.21 为了合成 2,2-二甲基己-3-炔,除用氨基钠和液氨外,现有以下几种原料可供选择,你认为选择什么原料和路线合成较为合理?

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ (2) $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CH}$
 (3) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$ (4) $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$

练习 3.22 完成下列反应式:



练习 3.23 试将己-1-炔和己-3-炔的混合物分离成各自的纯品。

3.6 烯炔和炔炔的工业来源和制法

3.6.1 低级烯炔的工业来源

(1) 石油裂解气 利用石油某一馏分或天然气(除主要含甲烷外,还含有较多的乙烷、丙烷等)为原料,与水蒸气混合,在 750~930 °C 经高温快速(通常不到 1 s)裂解(热裂解),然后冷却至 300~400 °C,生成低级炔的混合物(裂解气),最后经分离得到乙炔和丙炔。由乙炔、丙炔、丁炔和石脑油(从石油分离出的一种馏分)热裂解生成的产品如表 3-3 所示。目前工业上利用热裂解大规模生产乙炔和丙炔。乙炔的产量被认为是衡量一个国家石油化学工业发展水平的标志。



表 3-3 石油馏分热裂解的产品分布 (质量分数/%)

产品组成	乙烷	丙烷	丁烷	石脑油
氢	3.3	1.2	0.7	1.0
甲烷	5.1	25.3	23.3	15.0
乙炔	0.2	0.3	0.5	0.6
乙烯	47.7	36.6	31.2	31.3
乙烷	37.7	6.5	7.3	3.4
丙烯	2.1	14.1	17.8	13.1
丙烷	0.4	8.1	0.9	0.6
丁二烯	} 1.7	2.9	1.7	4.2
丁烯和丁烷			6.5	2.8
汽油	} 1.8	5.0	10.1	22.0
燃料油				6.0

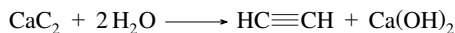
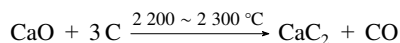
(2) 炼厂气 乙烯和丙烯还可以由炼油厂炼制石油时所得到的炼厂气分离得到。炼厂气组成的一个实例如表 3-4 所示。

表 3-4 炼厂气组成实例 (酸性气体和惰性气体已除去)

成分	体积分数/%	成分	体积分数/%
氢	12.5	丙烯	1.8
甲烷	44.8	丙烷	6.2
乙烯	9.5	> C ₄ 的烃类	2.4
乙烷	22.8		

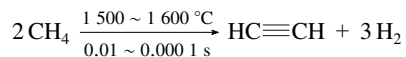
3.6.2 乙炔的工业生产

(1) 电石法 生石灰和焦炭在高温炉中加热生成碳化钙(电石),后者与水反应生成乙炔(电石气):



这是目前生产乙炔的方法之一,但生产电石能耗大,成本高,故发展受到限制。

(2) 部分氧化法 高温下,天然气(甲烷)被氧气部分氧化裂解生成乙炔。



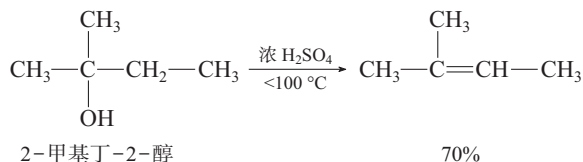
产物中除乙炔(8%~9%)外,还有未反应的甲烷(24%~25%)、H₂(54%~56%)、CO(4%~6%)、CO₂(3%~4%)、O₂(0~0.04%),因此乙炔必须用溶剂进行提取(提浓)。采用 *N*-甲基吡咯烷-2-酮(*N*-methylpyrrolid-2-one, 缩写为 NMP) 提取乙炔,效果较好。



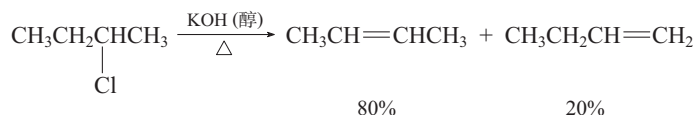
3.6.3 烯烃的制法

制备烯烃的重要方法是在分子中形成碳碳双键,常用的实验室制法如下。

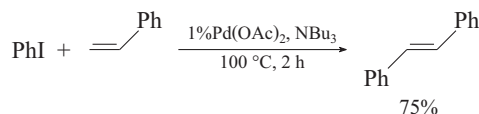
(1) 醇脱水 例如:



(2) 卤代烷脱卤化氢 例如:



(3) 过渡金属催化的交叉偶联反应 卤代烃与烯烃的偶联反应,即 Heck 反应。例如:



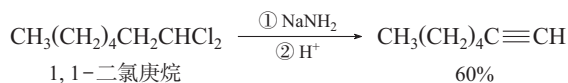
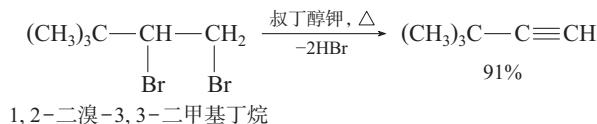
Heck 反应是有机合成中构建碳碳键的最有效方法之一,因其在碳碳键偶联方面的突出贡献,美国化学家 Heck R F 与发现构建碳碳键其他方法的两位日本化学家 Negishi E 和 Suzuki A 共同获得 2010 年诺贝尔化学奖。

除了上述介绍的几种方法外, Wittig 反应 [见第十一章 11.5.1 节(8)] 和烯烃复分解反应 (见第十六章 16.7.4 节) 也是合成烯烃的有效方法。

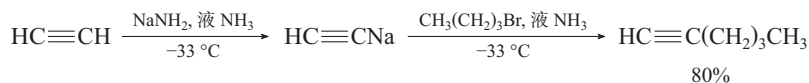
3.6.4 炔烃的制法

制备炔烃主要有两条途径:分子中无碳碳三键时,从相邻两个碳原子上各脱去两个一价的原子或基团形成碳碳三键;利用已有碳碳三键的化合物经金属炔化物的烷基化,制备需要的炔烃。

(1) 二卤代烷脱卤化氢 例如:



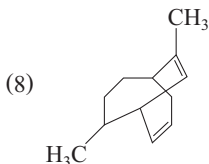
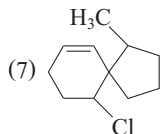
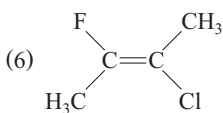
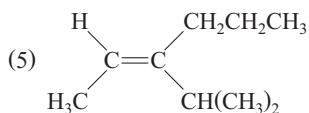
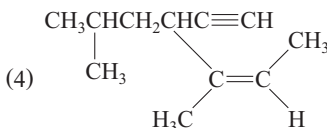
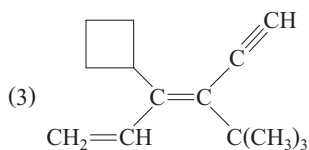
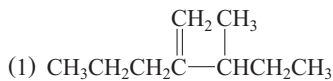
(2) 乙炔或端炔烃的烷基化 例如:



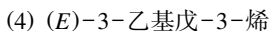
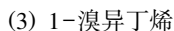
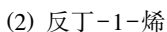
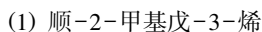
人物:
Heck R F

 习题

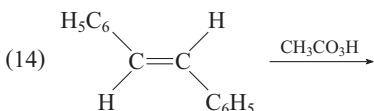
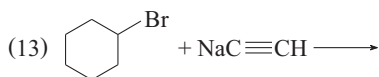
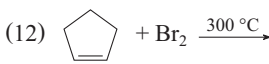
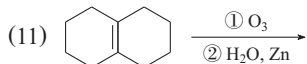
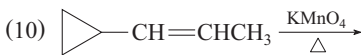
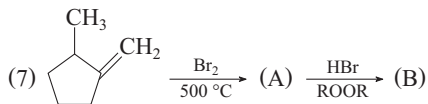
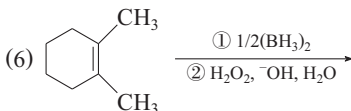
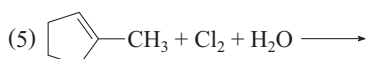
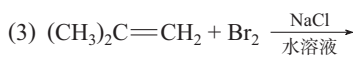
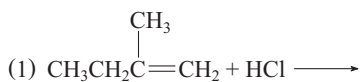
(一) 用系统命名法命名下列各化合物:



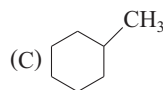
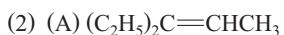
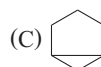
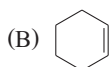
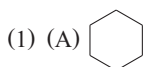
(二) 写出下列化合物的结构式, 检查其命名是否正确, 如有错误予以改正, 并写出正确的系统名称。



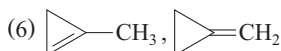
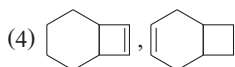
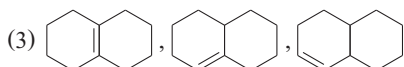
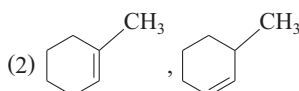
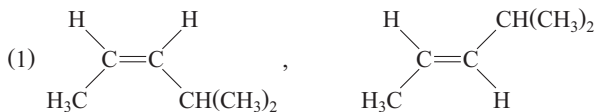
(三) 完成下列反应式:



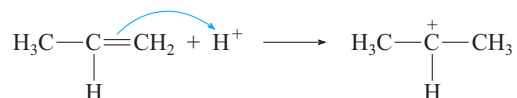
(四) 用简便的化学方法鉴别下列各组化合物:



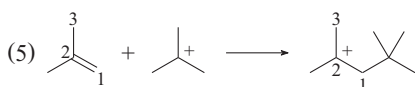
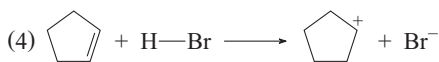
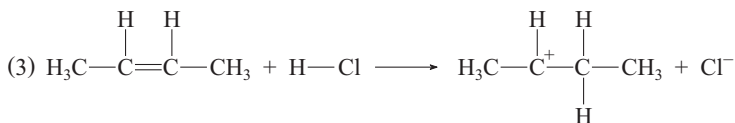
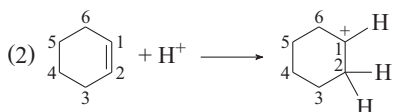
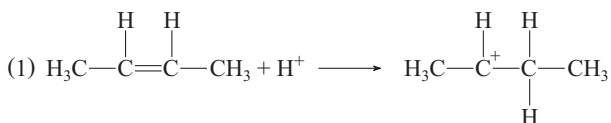
(五) 在下列各组化合物中, 哪一个比较稳定? 为什么?

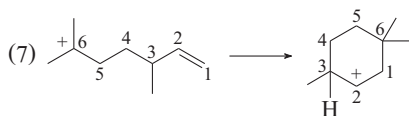
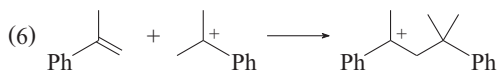


(六) 双键遇强酸中质子或碳正离子可形成碳正离子, 是一种基元反应。反应过程中, 双键提供 π 电子与质子或碳正离子结合, 并生成新的碳正离子。例如:

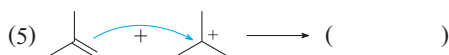
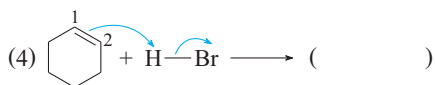
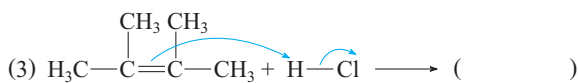
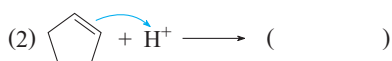
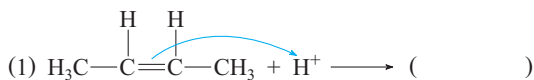


请用弯箭头表示下列反应的电子转移过程。

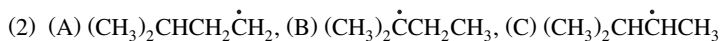
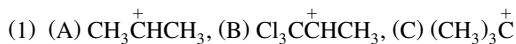




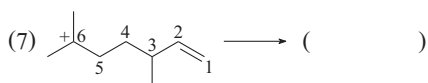
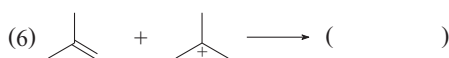
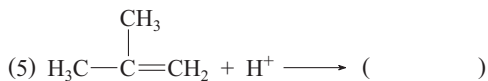
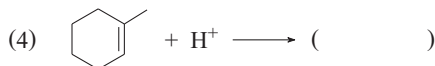
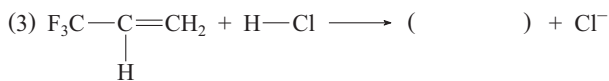
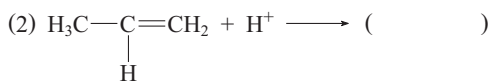
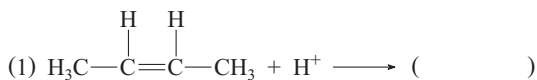
(七) 根据弯箭头所示, 写出下列基元反应所形成的碳正离子。

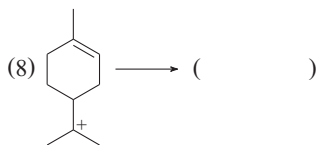


(八) 将下列各组活性中间体按稳定性由大到小排列成序:

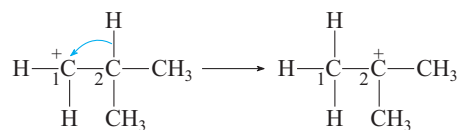


(九) 不对称双键与质子或碳正离子结合时, 通常以生成稳定的碳正离子为主。请写出下列基元反应形成的碳正离子。

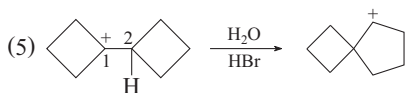
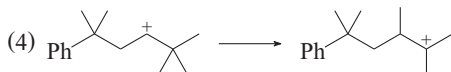
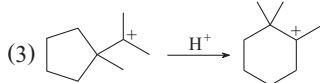
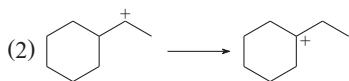
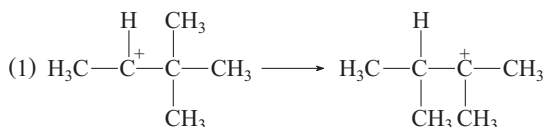




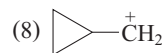
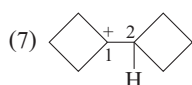
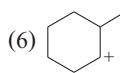
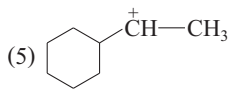
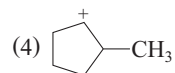
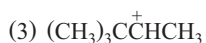
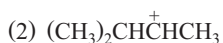
(+) 碳正离子可以发生被称为 1,2-迁移的重排反应, 重排后, C2 上的取代基迁移至 C1, 并在 C2 上形成碳正离子:



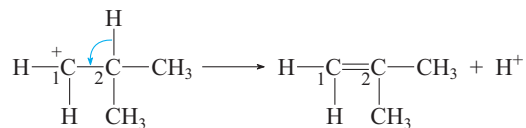
请使用弯箭头解释下述重排过程。



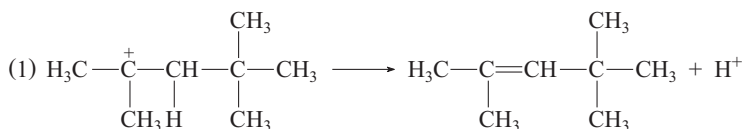
(+) 碳正离子重排过程中, 倾向于重排成更稳定的碳正离子, 试写出下列碳正离子重排后的结构。

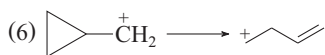
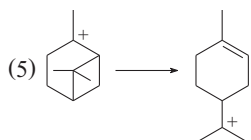
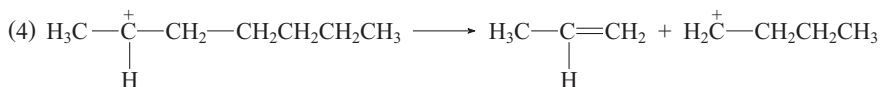
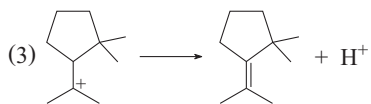
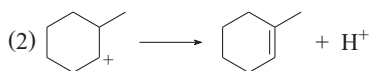


(+) 碳正离子可发生重排 (1,2-迁移), 还可发生 β 断裂, 即 C2 键的断裂, 形成质子或碳正离子离去, 同时 C1, C2 之间形成双键:

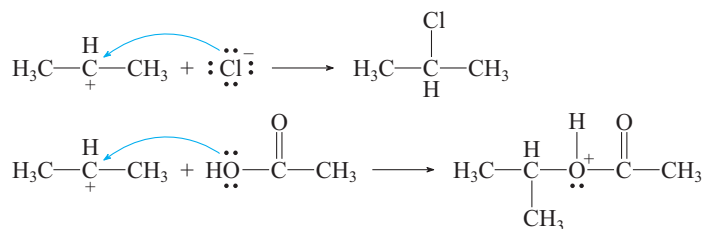


试为下列各式左侧补充弯箭头, 解释基元反应的机理。(可为键线式补充省略的氢。)

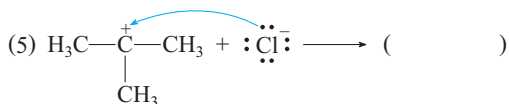
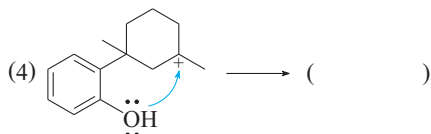
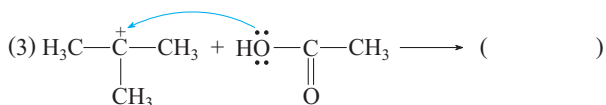
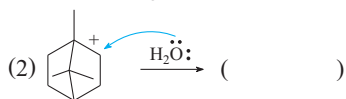
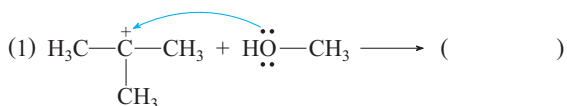




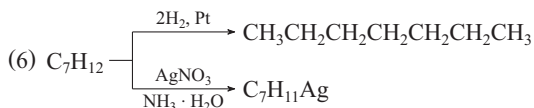
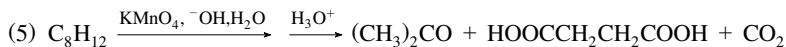
(十三) 分子或负离子中具有孤对电子的原子具有亲核性, 遇碳正离子可结合成键, 分别生成正离子或中性分子:



请根据弯箭头所示, 写出碳正离子与下述分子或负离子结合后生成的产物。



(十四) 双键遇卤素可生成三元环状的正离子。请写出下述化合物中的双键遇卤素生成的三元环状的正离子。



(二十) 根据下列反应中各化合物的酸碱性, 试判断每个反应能否发生 ($\text{p}K_{\text{a}}$ 的近似值: ROH 为 16, NH_3 为 38, $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 为 25, H_2O 为 15.7)。

- (1) $\text{RC}\equiv\text{CH} + \text{NaNH}_2 \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{CNa} + \text{NH}_3$
- (2) $\text{RC}\equiv\text{CH} + \text{RONa} \longrightarrow \text{RC}\equiv\text{CNa} + \text{ROH}$
- (3) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CNa} + \text{H}_2\text{O}$
- (4) $\text{ROH} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{RONa} + \text{H}_2\text{O}$

(二十一) 给出下列反应的试剂和反应条件:

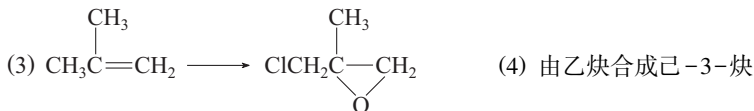
- (1) 戊-1-炔 \longrightarrow 戊烷
- (2) 己-3-炔 \longrightarrow 顺己-3-烯
- (3) 戊-2-炔 \longrightarrow 反戊-2-烯
- (4) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

(二十二) 完成下列转变 (不限一步):

- (1) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$
- (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}(\text{Br})(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$
- (3) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCHBrCH}_3 \longrightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CHBrCH}_3$
- (4) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CCl}_2\text{CH}_3$

(二十三) 由指定原料合成下列各化合物 (常用试剂任选):

- (1) 由丁-1-烯合成丁-2-醇
- (2) 由己-1-烯合成己-1-醇



- (5) 由己-1-炔合成己醛
- (6) 由乙炔和丙炔合成丙基乙烯基醚

(二十四) 解释下列事实:

- (1) 丁-1-炔、丁-1-烯、丁烷的偶极矩依次减小, 为什么?
- (2) 普通烯烃的顺式和反式异构体的内能差为 $4.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 但顺式和反式 4,4-二甲基戊-2-烯的内能差为 $15.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 为什么?
- (3) 乙炔中的 C—H 键比相应乙烯、乙烷中的 C—H 键键能增大、键长缩短, 但酸性却增强了, 为什么?
- (4) 炔烃不但可以加一分子卤素, 而且可以加两分子卤素, 但却比烯烃加卤素困难, 反应速率也小, 为什么?

(5) 与亲电试剂 Br_2 , Cl_2 , HCl 的加成反应, 烯烃比炔烃活泼。然而当炔烃用这些试剂处理时, 反应却很容易停止在烯烃阶段, 生成卤代烯烃, 需要更强烈的条件才能进行第二步加成。这是否相互矛盾, 为什么?

(6) 在硝酸钠的水溶液中, 溴对乙烯的加成, 不仅生成 1,2-二溴乙烷, 而且生成硝酸-2-溴代乙酯 ($\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{ONO}_2$) 和 2-溴乙醇, 怎样解释这样的反应结果? 试写出各步反应式。

(7) $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}=\text{CH}_2$ 在酸催化下加水, 不仅生成产物 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}_3$ (A), 而且生成 $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (B), 但不生成 $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (C)。试解释原因。

(8) 丙烯聚合反应, 无论是酸催化还是自由基引发聚合, 都是按头尾相接的方式, 生成甲基交替排列的整齐聚合物, 为什么?

(二十五) 化合物 (A) 的分子式为 C_4H_8 , 它能使溴的四氯化碳溶液褪色, 但不能使稀的高锰酸钾溶液褪色。1 mol (A) 与 1 mol HBr 作用生成 (B), (B) 也可以从 (A) 的同分异构体 (C) 与 HBr 作用得到。(C) 能使溴的四氯化碳溶液褪色, 也能使酸性高锰酸钾溶液褪色。试推测 (A)、(B) 和 (C) 的构造式。并写出各步反应式。

(二十六) 分子式为 C_4H_6 的三种异构体 (A)、(B)、(C), 可以发生如下的化学反应:

(1) 三种异构体都能与溴反应, 但在常温下对等物质的量的试样, 与 (B) 和 (C) 反应的溴的物质的量是 (A) 的 2 倍;

(2) 三者都能与 HCl 发生反应, 而 (B) 和 (C) 在 Hg^{2+} 催化下与 HCl 作用得到的是同一产物;

(3) (B) 和 (C) 能迅速地与含 HgSO_4 的硫酸溶液作用, 得到分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ 的化合物;

(4) (B) 能与硝酸银的氨溶液反应生成白色沉淀。

试写出化合物 (A)、(B) 和 (C) 的构造式, 并写出有关的反应式。

(二十七) 某化合物 (A) 的分子式为 C_7H_{14} , 经酸性高锰酸钾溶液氧化后生成两种化合物 (B) 和 (C)。(A) 经臭氧化-还原水解也得相同产物 (B) 和 (C)。试写出 (A) 的构造式。

(二十八) 卤代烃 $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$ (A) 与氢氧化钠的乙醇溶液共热, 生成分子式为 C_5H_{10} 的化合物 (B)。(B) 用高锰酸钾的酸性水溶液氧化可得到酮 (C) 和羧酸 (D)。而 (B) 与溴化氢作用得到的产物是 (A) 的异构体 (E)。试写出 (A)~(E) 的构造式及各步反应式。

(二十九) 化合物 $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{Br}$ 经强碱处理后, 得到三种烯烃 (C_7H_{14}) 的混合物 (A)、(B) 和 (C)。这三种烯烃经催化加氢后均生成 2-甲基己烷。(A) 与 B_2H_6 作用并经碱性过氧化氢处理后生成醇 (D)。(B) 和 (C) 经同样反应, 得到 (D) 和另一种异构醇 (E)。写出 (A)~(E) 的结构。

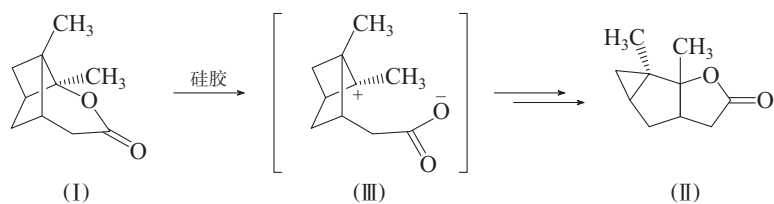
(三十) 有 (A) 和 (B) 两个化合物, 它们互为构造异构体, 都能使溴的四氯化碳溶液褪色。(A) 与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 反应生成白色沉淀, 用 KMnO_4 溶液氧化生成丙酸 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$) 和二氧化碳; (B) 不与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{NO}_3$ 反应, 而用 KMnO_4 溶液氧化只生成一种羧酸。试写出 (A) 和 (B) 的构造式及各步反应式。

(三十一) 某化合物的分子式为 C_6H_{10} 。能与两分子溴加成而不能与氯化亚铜的氨溶液发生反应。在汞盐的硫酸溶液存在下, 能与水反应得到 4-甲基戊-2-酮和 2-甲基戊-3-酮的混合物。试写出 C_6H_{10} 的构造式。

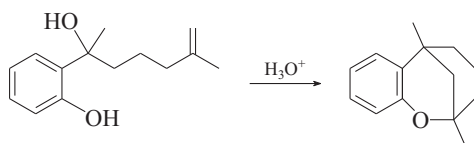
(三十二) 某化合物 (A) 的分子式为 C_5H_8 , 在液氨中与氨基钠作用后, 再与 1-溴丙烷作用, 生成分子式为 C_8H_{14} 的化合物 (B)。用高锰酸钾氧化 (B) 得到分子式为 $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ 的两种不同的羧酸 (C) 和 (D)。(A) 在硫酸汞存在下与稀硫酸作用, 可得到分子式为 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ 的酮 (E)。试写出 (A)~(E) 的构造式及各

步反应式。

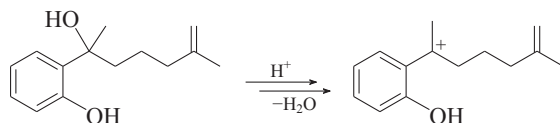
(三十三) 如下所示, 内酯类化合物 (I) 在硅胶的催化下发生重排反应, 最终生成化合物 (II), 现已知化合物 (I) 在硅胶的催化下可生成中间体 (III), 试解释由中间体 (III) 到最终产物 (II) 的反应机理。



(三十四) 下述反应用于合成产物 Heliol 的关键步骤的研究。

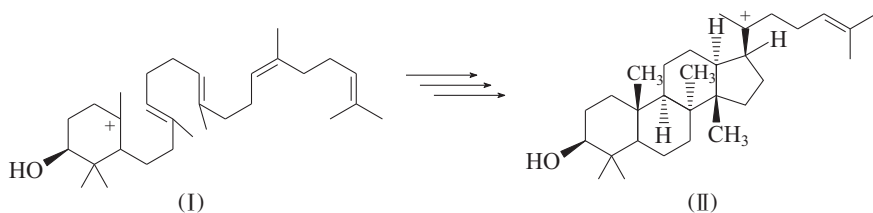


现已知原料在酸性条件下, 经质子化、脱水可形成碳正离子,

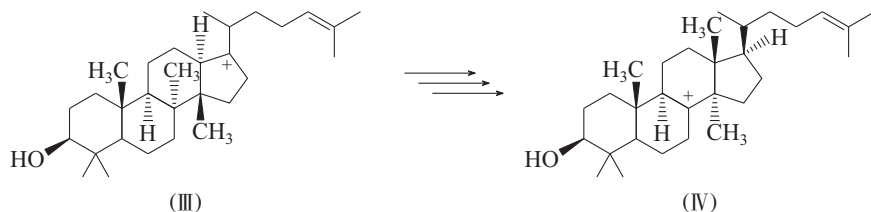


试由上述碳正离子为起点, 解释反应产物的形成。

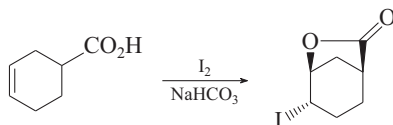
(三十五) 由角鲨烯转变为羊毛甾醇的历程中, 碳正离子 (I) 经历三次亲电加成, 形成一个碳正离子中间体 (II)。试写出该三步转化的机理 (忽略产物中的手性)。



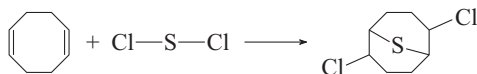
(三十六) 由角鲨烯转变为羊毛甾醇的历程中, 碳正离子 (III) 经历三次重排, 形成一个碳正离子中间体 (IV)。试写出该三步转化的机理 (忽略重排中的手性)。



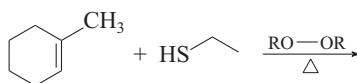
(三十七) 忽略反应产物的立体构型, 试写出下述反应的反应机理。



(三十八) 环辛-1,5-二烯与二氯化硫 (SCl_2) 可发生加成反应, 后者可进一步发生取代反应生成叠氮衍生物, 并被用于点击反应的研究。试写出该反应的反应机理。提示: 可将二氯化硫与氯化碘 (ICl) 的反应类比。

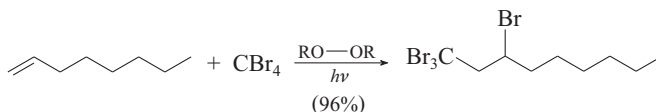


(三十九) 预测下列反应的产物, 并写出反应机理。



提示: 反应体系中, $S-H$ 键较弱, 可与自由基反应并生成烷硫基自由基。

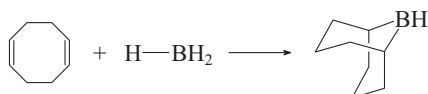
(四十) 写出下列反应的机理。



提示: 如下反应引发所生成自由基与四溴化碳发生夺溴反应。



(四十一) 9-硼杂二环 [3.3.1] 壬烷使用环辛-1,5-二烯与硼烷合成, 反应如下:



9-硼杂二环 [3.3.1] 壬烷

9-borabicyclo[3.3.1]nonane, 9-BBN

产物增加了硼烷的位阻, 提高硼氢化反应的选择性。

(1) 请使用构造式表示上述产物 9-BBN 结构, 并与原料中各原子对齐;

(2) 上述反应为硼烷与双键的连续反应, 请分步写出各步反应。

(四十二) 如下所示, 1-甲基环己烯与溴甲基磺酰溴在光照下, 生成加成产物, 后者进一步反应生成共轭二烯烃。现已知试剂中的 $S-Br$ 键较弱, 在光照下发生均裂, 生成自由基, 并引发自由基加成反应, 试写出从化合物 (I) 到化合物 (II) 的反应机理。

