



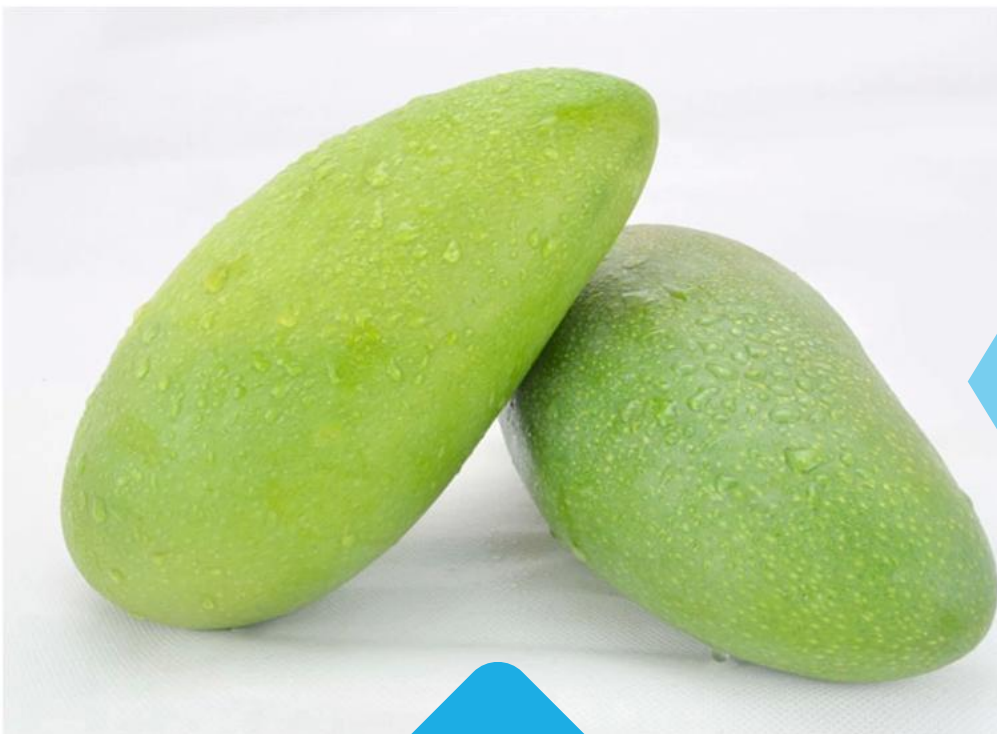
# 基础化学

## 烯烃和炔烃

潘沛玲

# 学习目标

- 1.掌握：烷烃、单烯烃、芳香烃的分类、命名和性质。
- 2.熟悉：二烯烃、炔烃、脂环烃的分类、命名和性质。
- 3.了解：二烯烃、炔烃、脂环烃的分类、命名和性质。



乙烯

## 水果催熟：

把购买回来的青芒果放在纸袋子里面，再放入两个苹果或者梨，把袋子口扎起来放在温暖的环境中，过一天左右，里面的青芒果就会变成橙黄的颜色，再过一天左右，芒果就会变软熟透，取出食用就可以，这种自然催熟法，对人体是完全无害的。

那是什么物质催熟青芒果的呢？



【烯烃的结构】



【烯烃的命名】

# 烯烃的结构

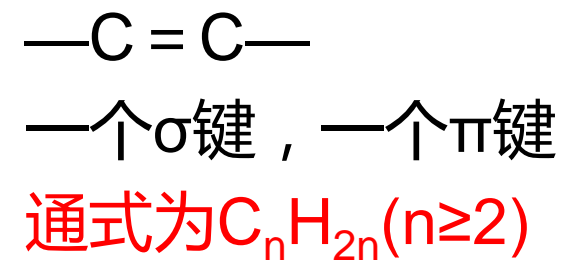
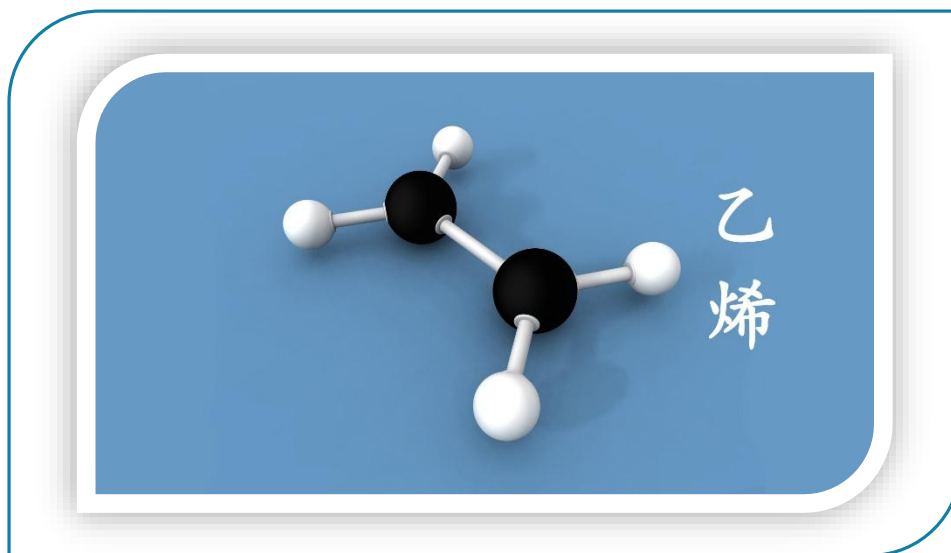


图1 乙烯分子中的 $\sigma$ 键、 $\pi$ 键

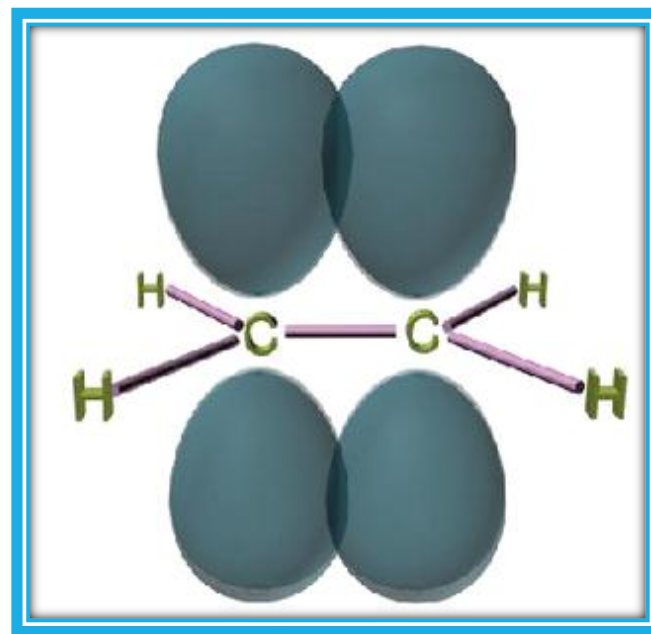
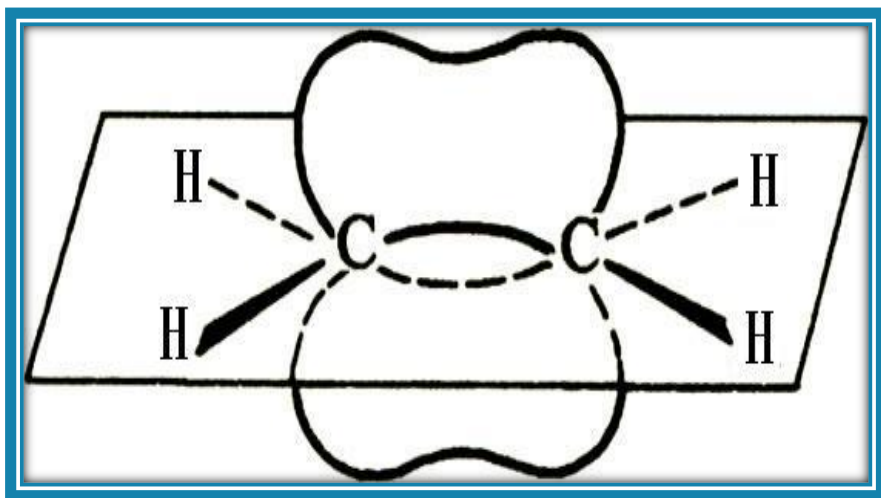
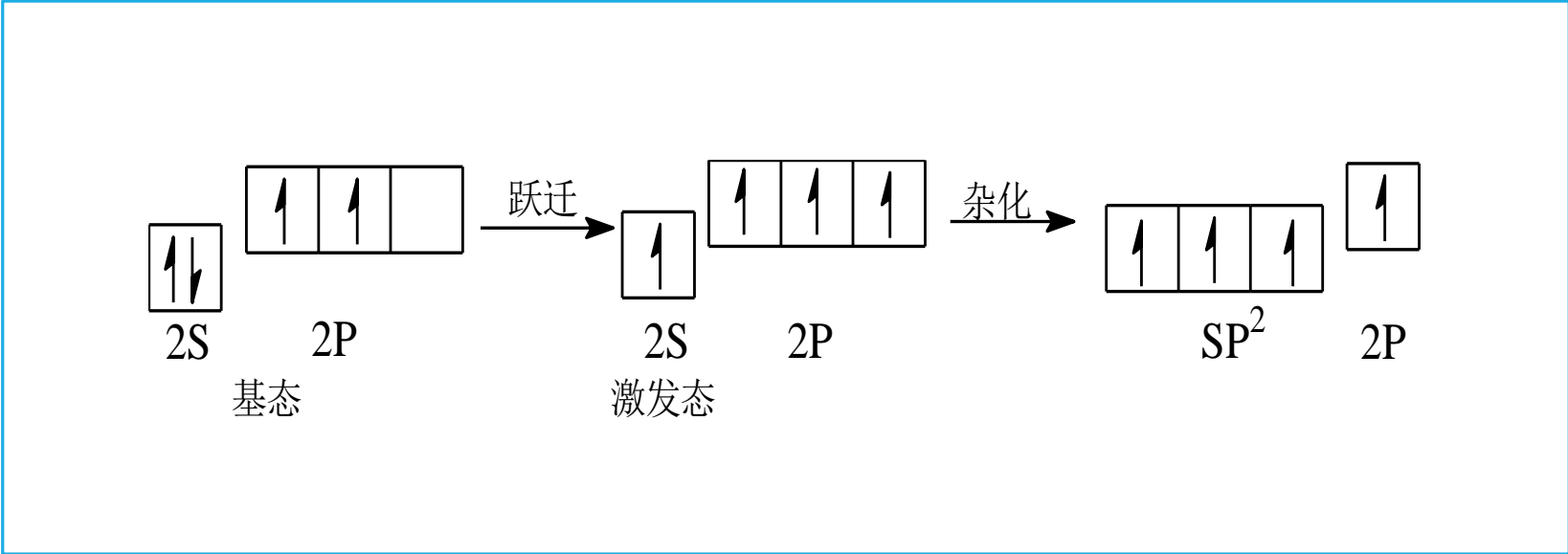
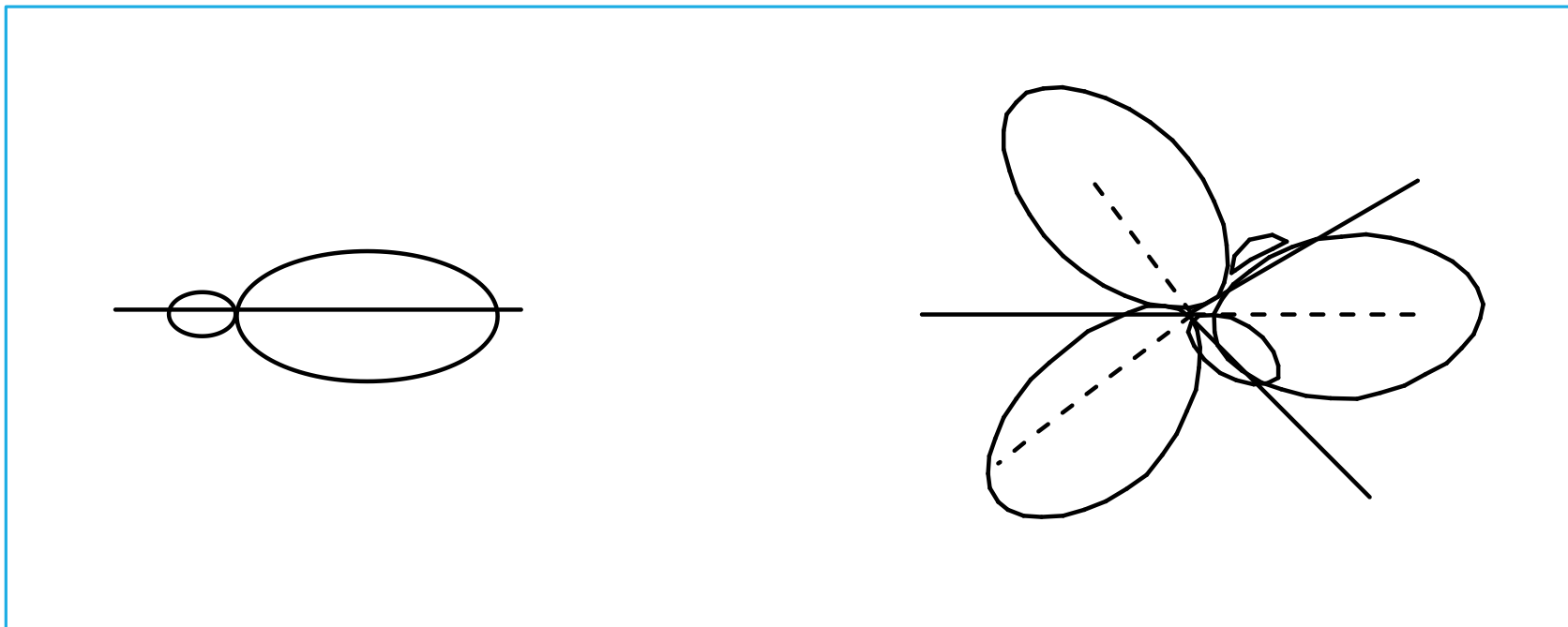


图2 乙烯分子电子云分布图

# 双键碳原子的 $sp^2$ 杂化

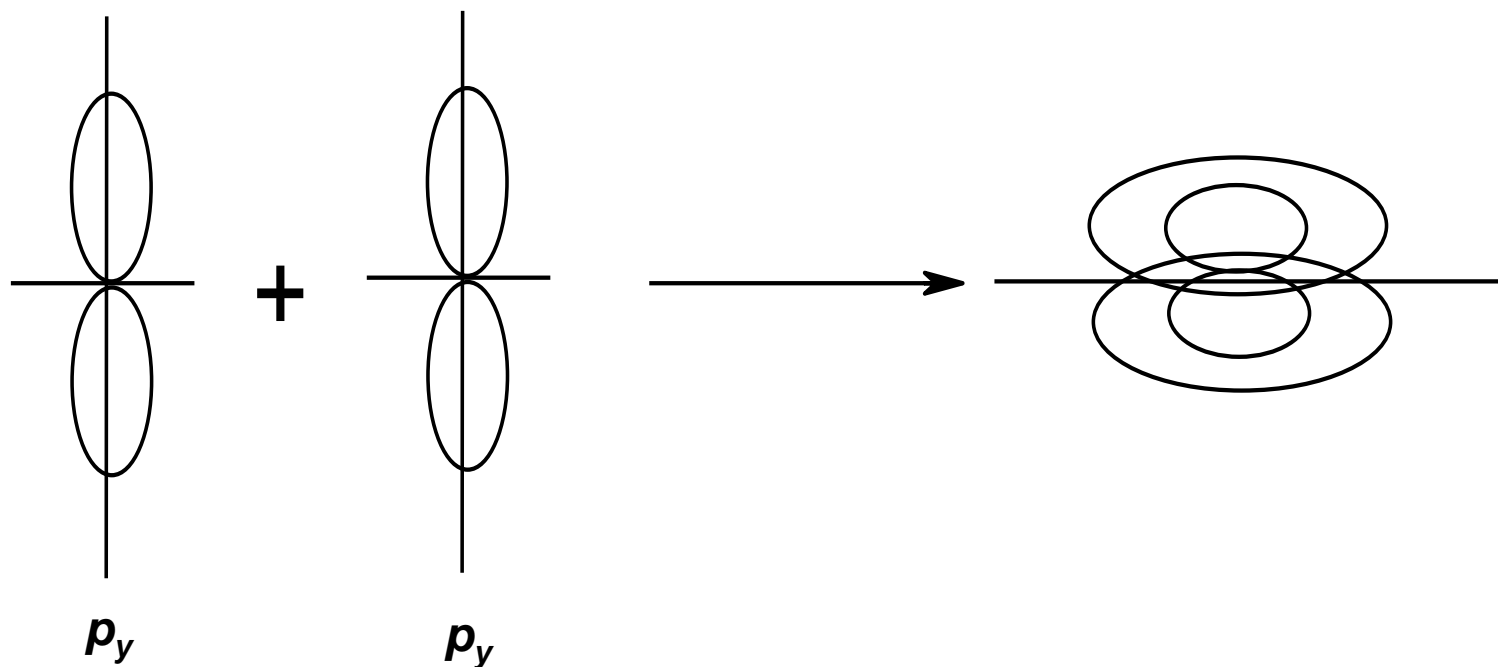


## sp<sup>2</sup>杂化轨道形状及其空间分布





# $\pi$ 键的形成

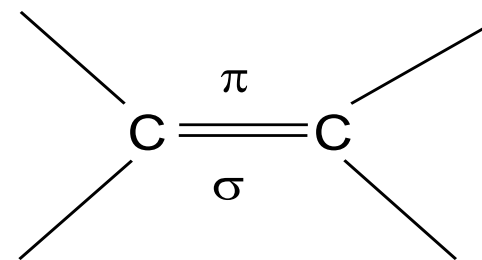


## π键的特性

π键不能单独存在，不能自由旋转

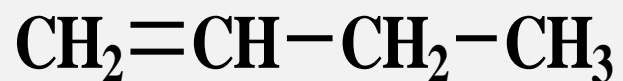
π键键能小，不如σ键牢固，碳碳双键键能为610 kJ/mol，碳碳单键键能为345 kJ/mol。因此，π键键能为610-345=265 kJ/mol

π键电子云流动性大，受核束缚小，易极化因此，π键易断裂，容易发生化学反应

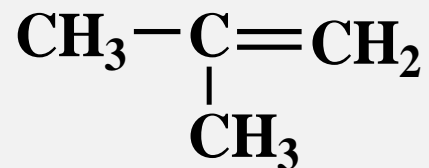


# 烯烃的同分异构现象

碳链异构 碳链的骨架不同而引起

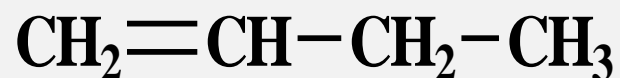


1-丁烯

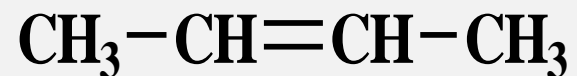


2-甲基丙烯

位置异构 双键在碳链上位置不同



1-丁烯



2-丁烯

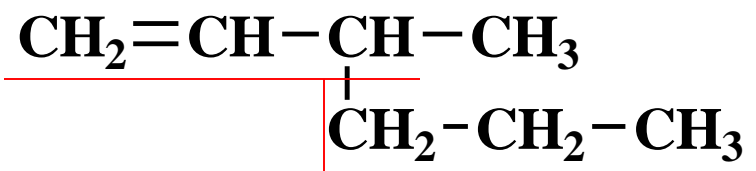
# 烯烃的命名

## 1. 选主链 选含双键最长碳链

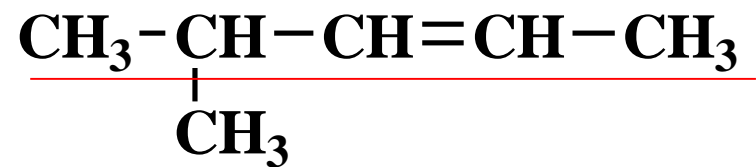
按主链碳原子数目命名为“某烯”，多于10个碳的烯烃用中文小写数字加“碳烯”。

2. 标位次 从靠近双键的一端开始，双键位于中间，则从靠近取代基的一端开始。

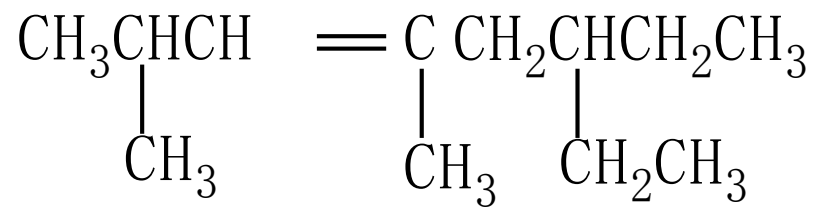
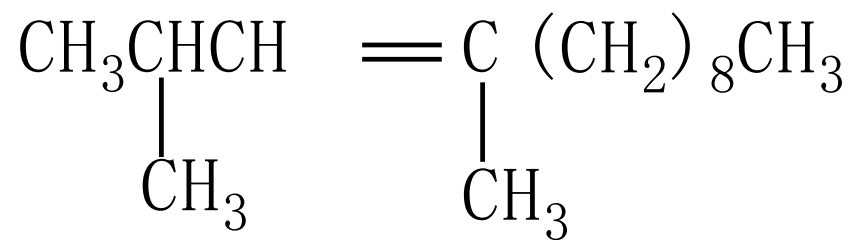
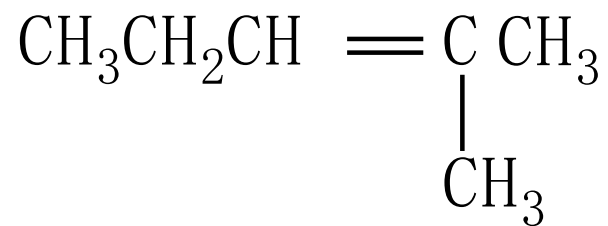
3. 定名称 按取代基位次、取代基名称、双键位次、母体名称的顺序。



**3-甲基-1-己烯**



**4-甲基-2-戊烯**





2-甲基-2-戊烯



2,4-二甲基-3-十三碳烯



2,4-二甲基-6-乙基-3-辛烯



地膜

食品袋





【烯烃的物理性质】



【烯烃的化学性质】

# 烯烃的物理性质

名称	结构	沸点/°C	熔点/°C	密度/g·L <sup>-1</sup>
乙烯	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	-104	-160.1	0.00126 (0°C)
丙烯	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>3</sub>	-48.2	-185	0.609 (-47°C)
1-丁烯	CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	-6.3	-185.4	0.594
1-戊烯	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	29.2	-138	0.644
1-己烯	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	64	-68.5	0.673 (20°C)
1-庚烯	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	95	-119	0.703 (19°C)
1-辛烯	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	121.3	-101.7	0.714 (20°C)
1-壬烯	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> CH <sub>3</sub>	146	-81.7	0.731 (20°C)
1-癸烯	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH <sub>3</sub>	170.3	-66.3	0.740 (20°C)
1-十一碳烯	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> CH <sub>3</sub>	189	-49.2	0.763 (20°C)
1-十二碳烯	CH <sub>2</sub> =CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> CH <sub>3</sub>	213.4	-35.2	0.758 (20°C)
1-二十四碳烯	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>2</sub> ) <sub>21</sub> CH <sub>3</sub>	390	45	0.804 (20°C)
2-甲基丙烯	CH <sub>2</sub> =C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-6.6	-140.4	0.594 (20°C)
2-甲基-1-戊烯	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	61.5	-135.7	0.681 (20°C)
顺-2-丁烯	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	3.7	-138.9	0.621 (20°C)
反-2-丁烯	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	0.9	-105.6	0.640 (20°C)

熔点、沸点和密度都随着碳原子数目的增加而升高，相对密度都小于1，都是无色物质，不溶于水，易溶于有机溶剂。

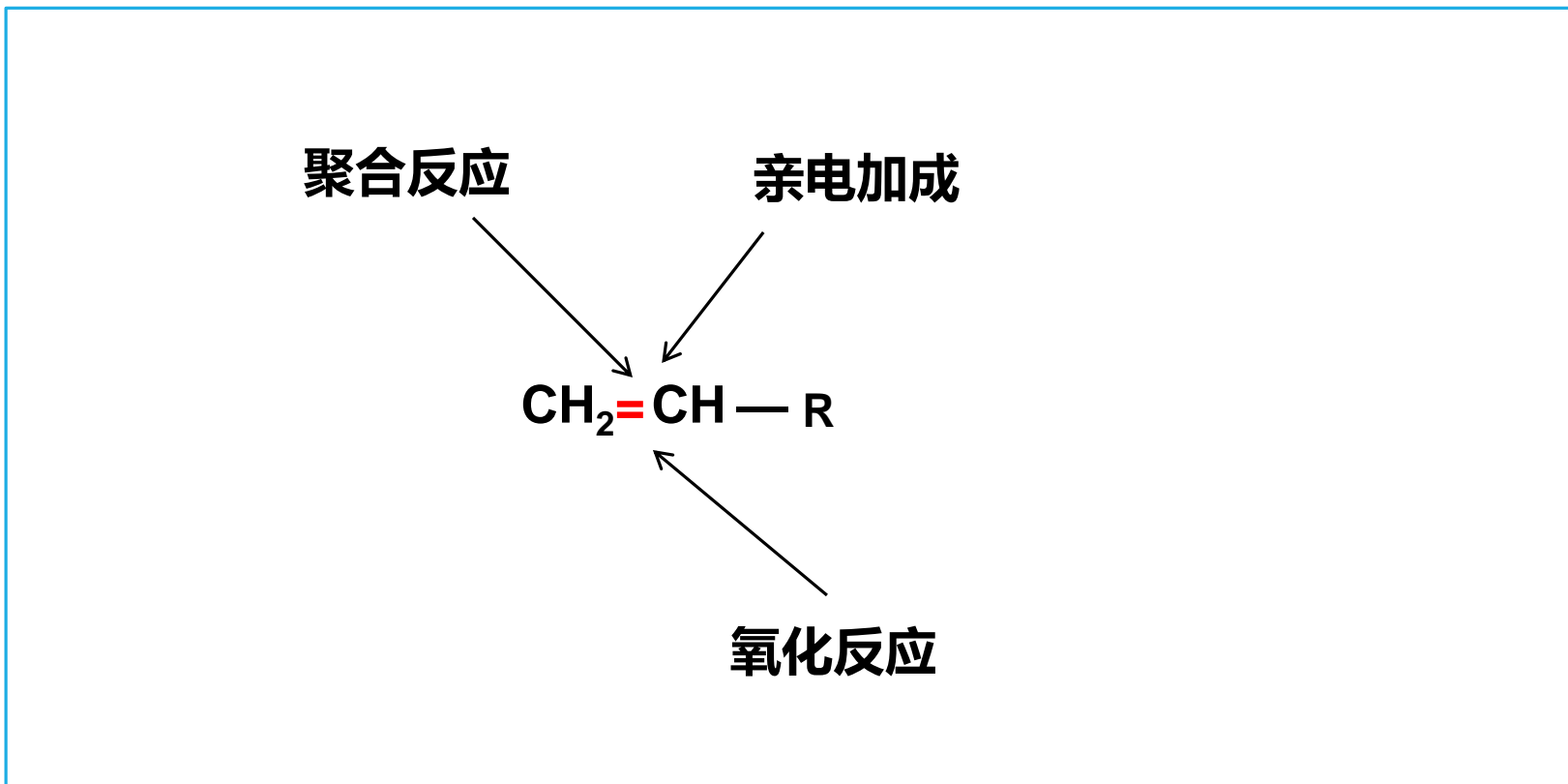
# 烯烃的化学性质

聚合反应

亲电加成



氧化反应



## 亲电加成反应

**$\pi$ 键断裂，双键两个碳原子上各加一个原子或原子团，形成两个 $\sigma$ 键，生成饱和化合物**

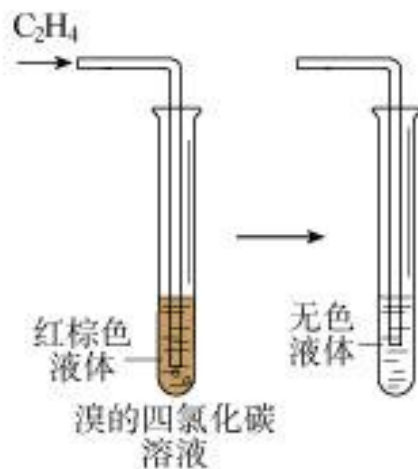
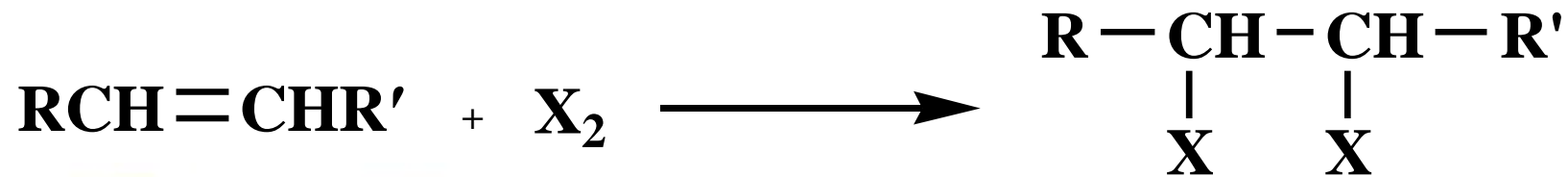
**1.与卤素加成**

**2.与卤化氢加成**

**3.与硫酸加成**

**4.与水加成**

## 加卤素（与溴加成）



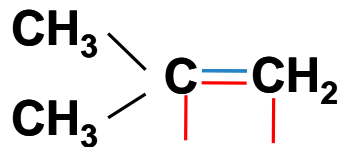
反应现象为**溴四氯化碳溶液的红棕色褪去**。因此，常用该反应鉴别烯烃。

## 加卤化氢 (与HCl、HBr加成)



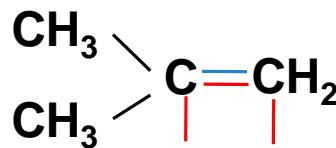
# 不对称烯烃与卤化氢的加成

(I)



HCl

(II)



HCl

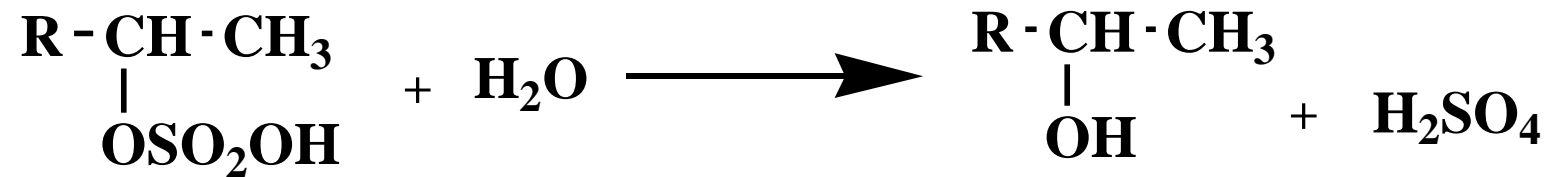
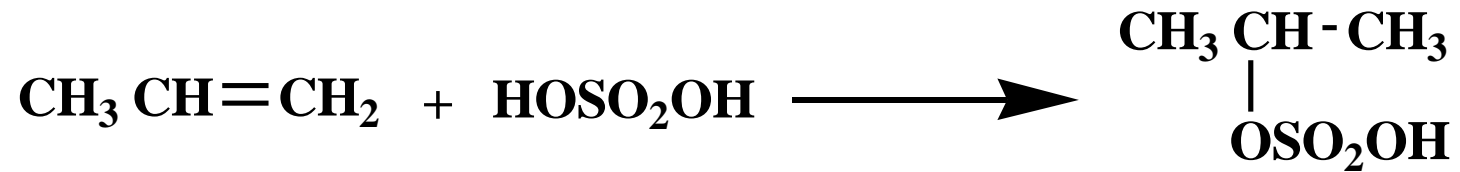
## 马氏规则

**当不对称烯烃与不对称试剂（如HX、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等）发生加成反应时，不对称试剂中带正电荷部分，总是加到含氢较多的双键碳原子上，而带负电荷部分则加到含氢较小或不含氢的双键碳原子上。**

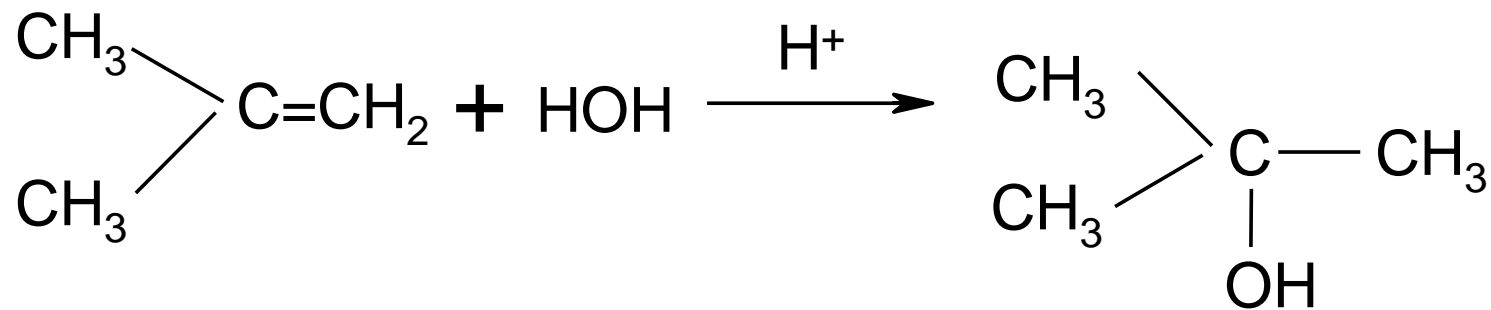
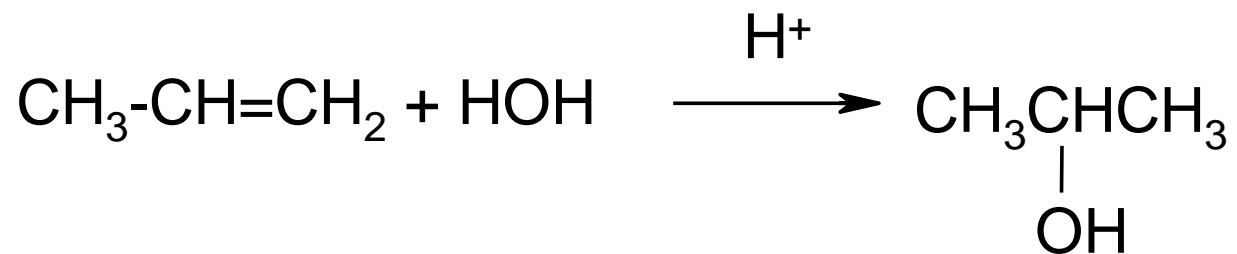
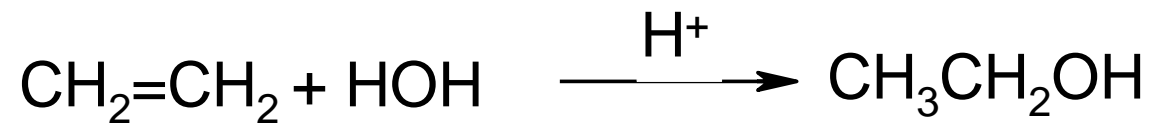


# 加硫酸

## 烯烃间接水合法制醇

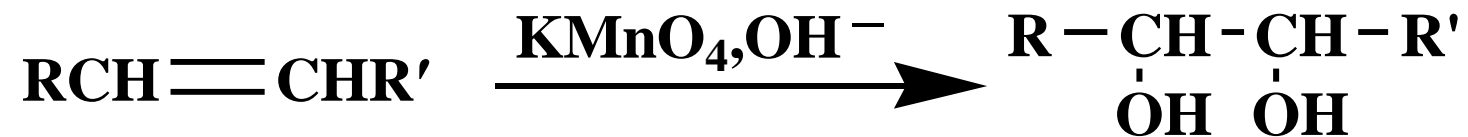


## 加水 — 需要酸的催化



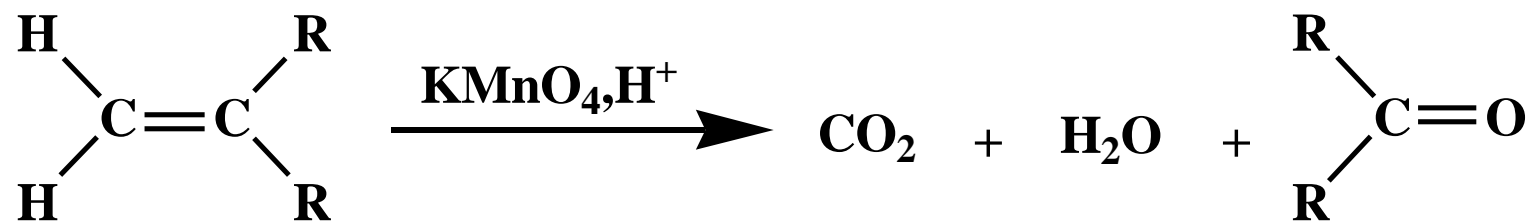
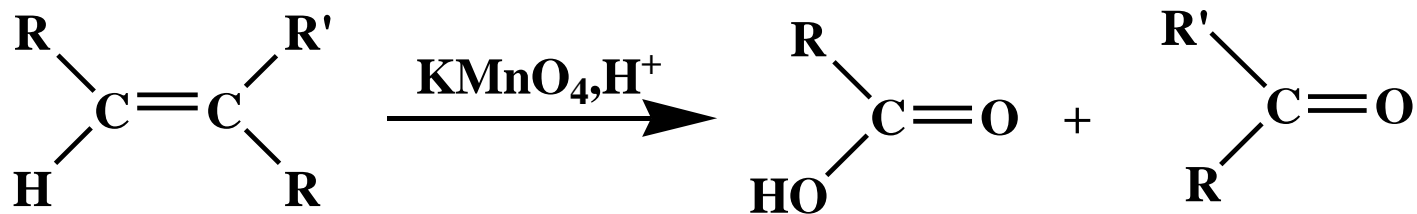
# 氧化反应

1. 烯烃与碱性（或中性）高锰酸钾的稀溶液反应，生成邻二醇



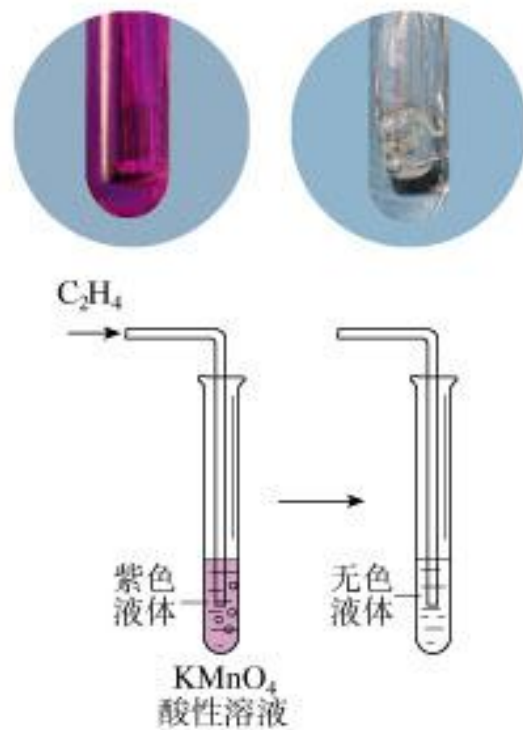
该反应可鉴别不饱和烃。

2 . 用酸性高锰酸钾溶液氧化，则烯烃的碳碳双键发生断裂，最终反应产物为二氧化碳、羧酸、酮或它们的混合物，氧化产物取决于烯烃的结构。



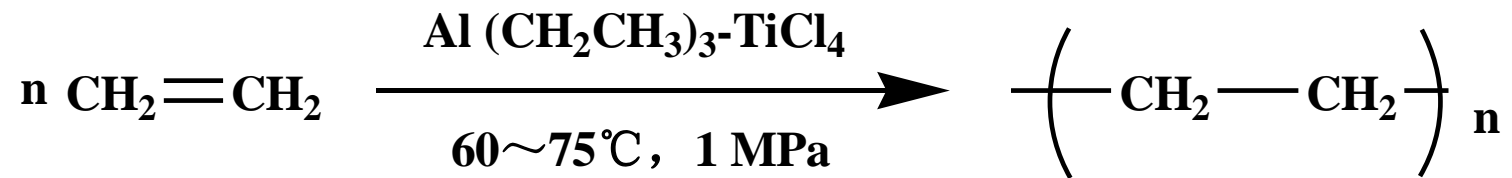
用酸性高锰酸钾溶液氧化——鉴别不饱和烃。

现象—— $\text{KMnO}_4$ 的紫红色很快褪去。



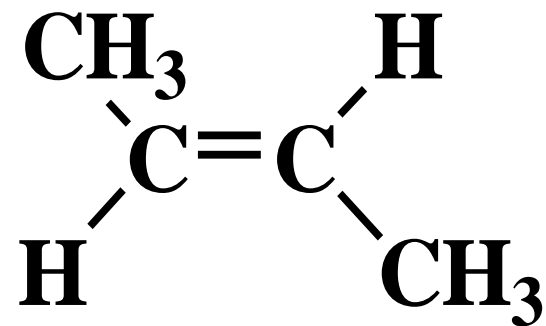
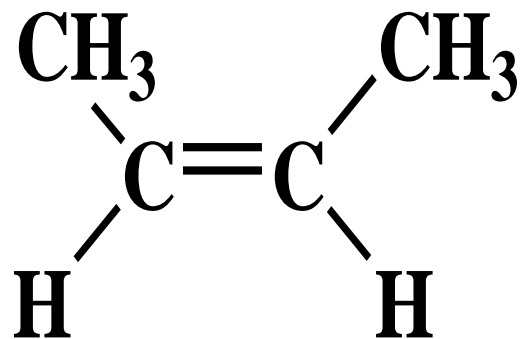
# 聚合反应

烯烃在催化剂和引发剂的作用下， $\pi$ 键断开，相当数量的分子间自身加成，形成大分子，这种由低分子结合成大分子的过程称为聚合反应。烯烃的聚合反应称为加成聚合反应，简称加聚反应。

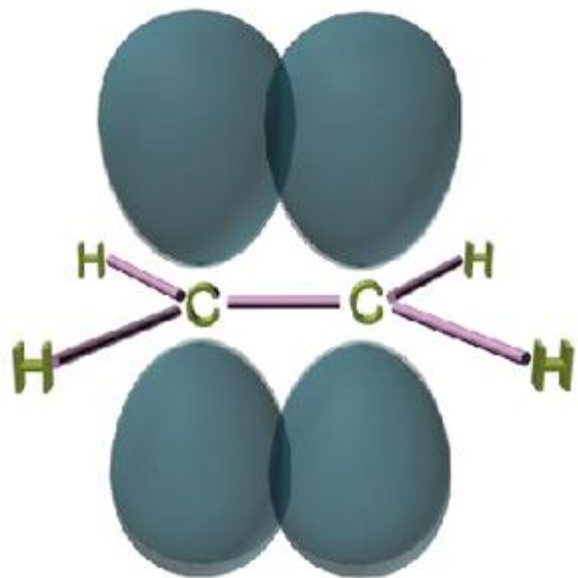


聚乙烯





**这两种化合物都叫2-丁烯吗？它们是同一种物质吗？**



烯烃分子中由于 $\pi$ 键的存在限制了碳碳双键的自由旋转，因而，烯烃中还有一类同分异构现象——**顺反异构**。



## 顺反异构

**碳碳双键上的两个碳原子分别连接不同的原子或原子团时，这些原子或原子团在空间排列方式不同引起的异构现象。**

**为什么2-丁烯具有顺反异构？是否所有的烯烃都具有呢？**



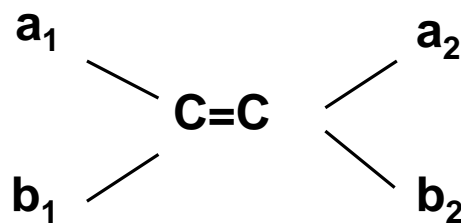
【顺反异构形成的条件】



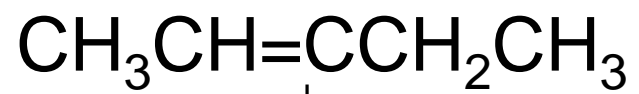
【顺反异构的命名】

## 形成顺反异构的条件

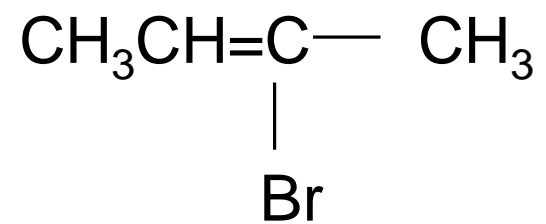
- (1) 必要条件：有限制旋转的因素（双键或脂环）
- (2) 充分条件：两个不能自由旋转的碳原子必须连有不同的原子或基团



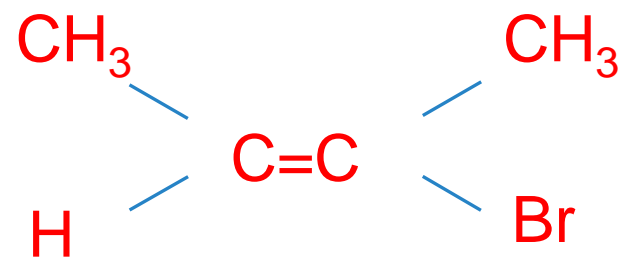
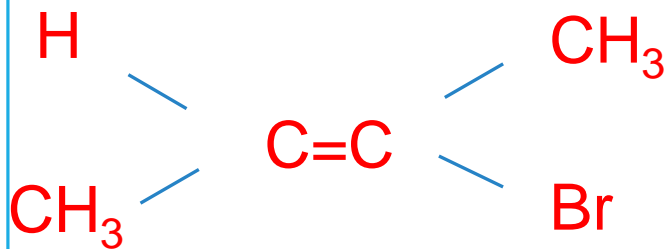
$$a_1 \neq b_1, a_2 \neq b_2$$



无

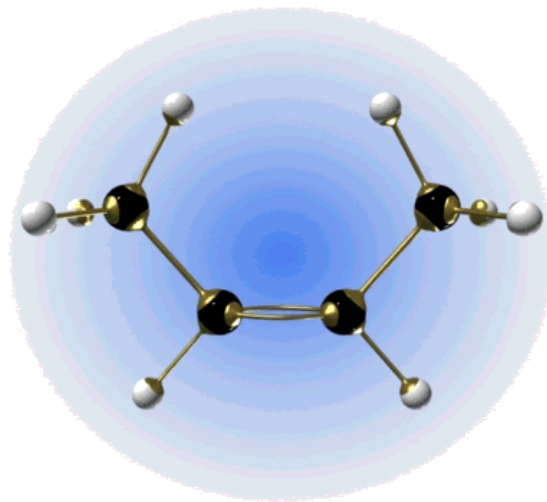
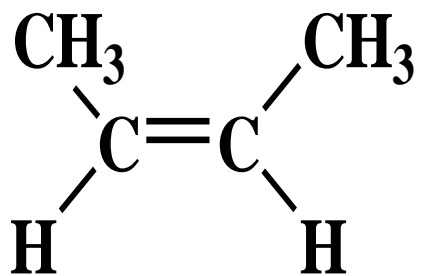


有

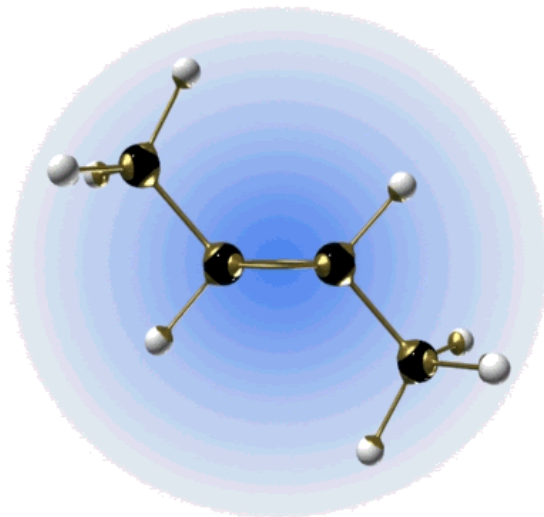
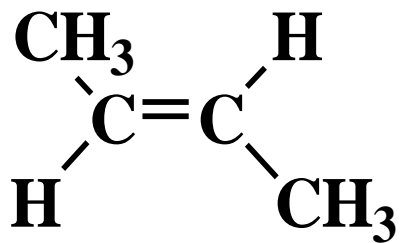


## 顺反异构的命名

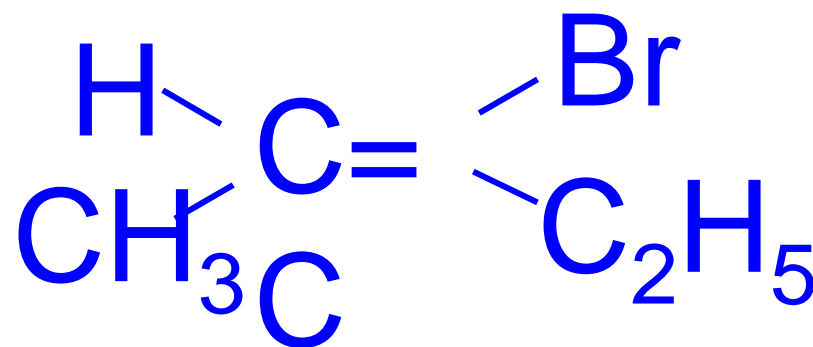
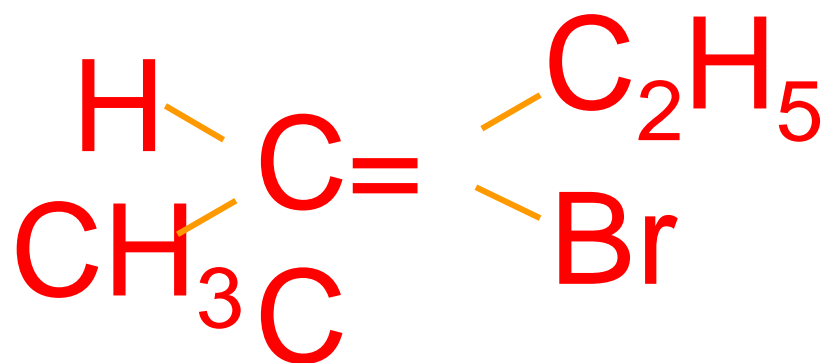
顺反异构的标记方法有**顺/反命名法**和**Z/E命名法**，Z/E命名法是普遍适用的，而顺/反命名法只适合两个双键碳原子上有相同原子或原子团的烯烃的构型标记。如2-丁烯( $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$ )



**顺-2-丁烯**



**反-2-丁烯**



顺？ 反？



## Z/E命名法

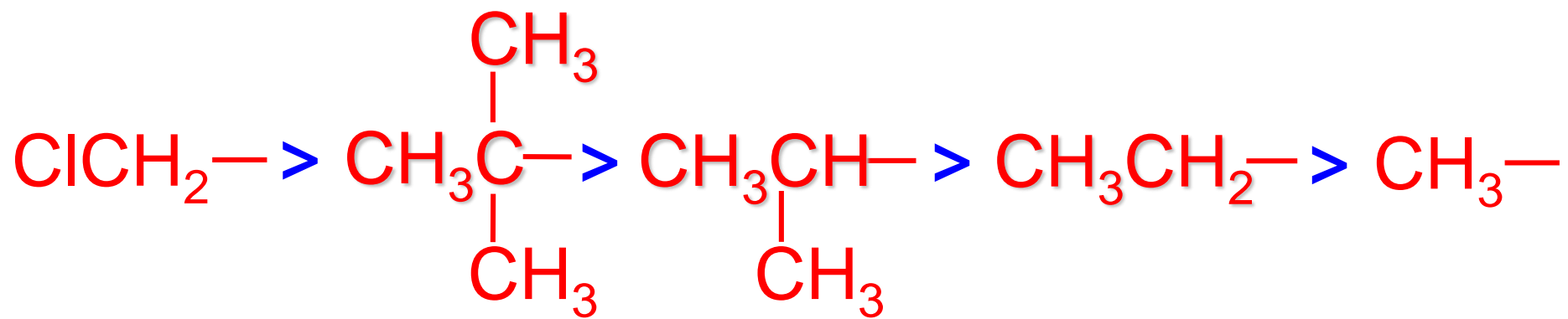
**按“次序规则”，确定每一个双键碳原子所连的原子或基团的优先次序，当两个“优先”基团位于双键同侧时，用Z标记其构型；位于异侧时，用E标记其构型。**

## 次序规则

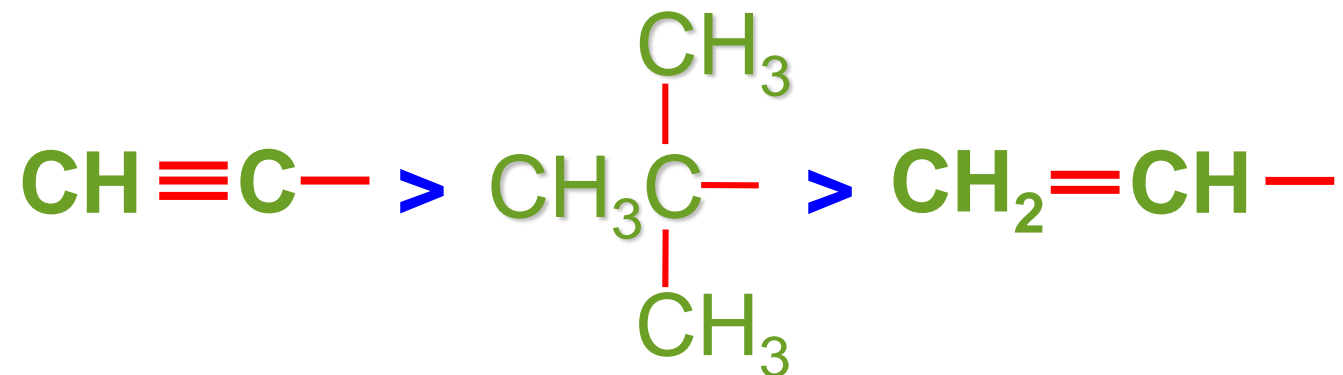
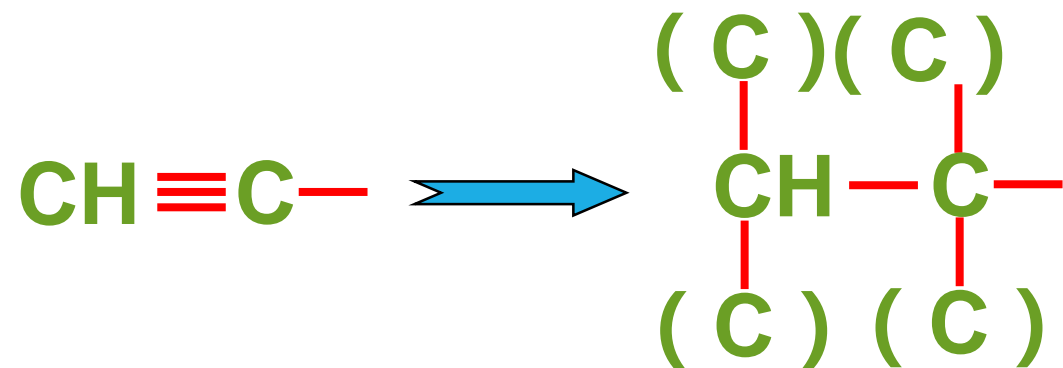
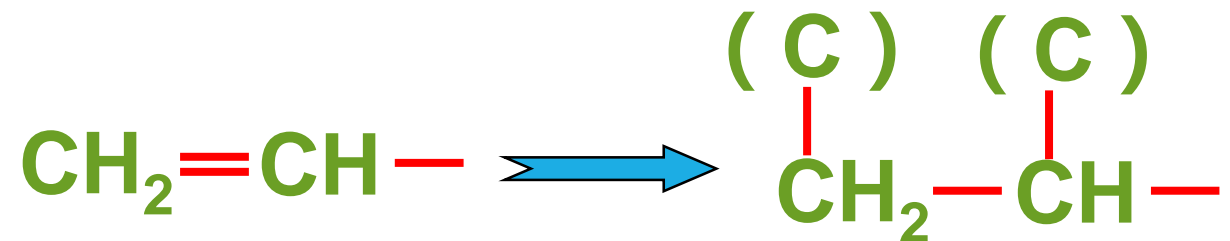
(1) 原子序数较大者为优先基团；同位素质量大的优先。

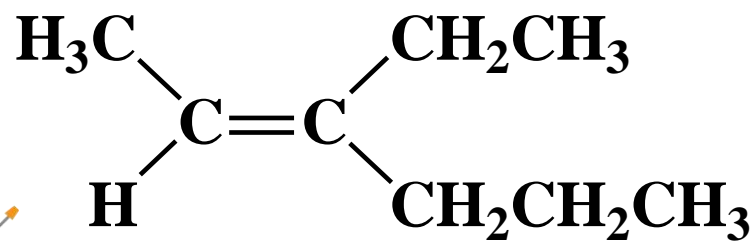


(2) 若直接相连的原子相同时，则比较与该原子相连的其他原子的原子序数，直到比出大小为止。

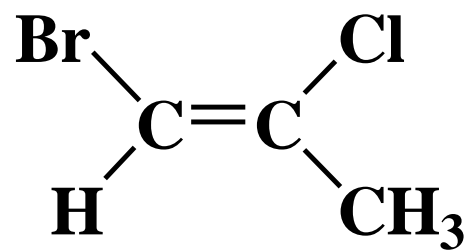


(3) 将双键或叁键看作是与2个或3个相同原子相连接。



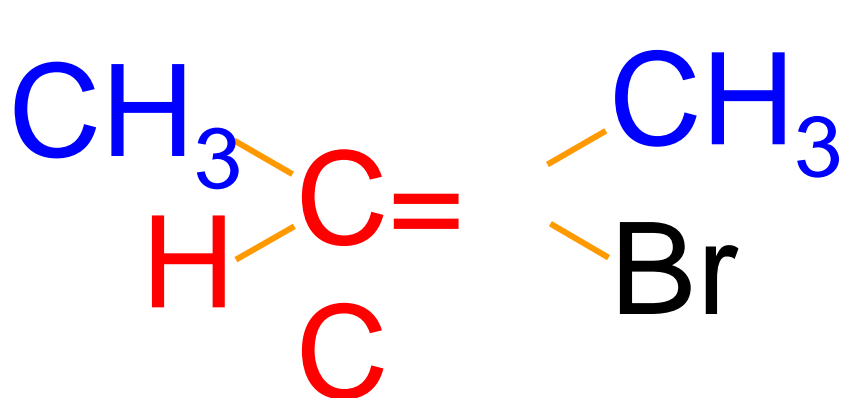


**(E)-3-乙基-2-己烯**

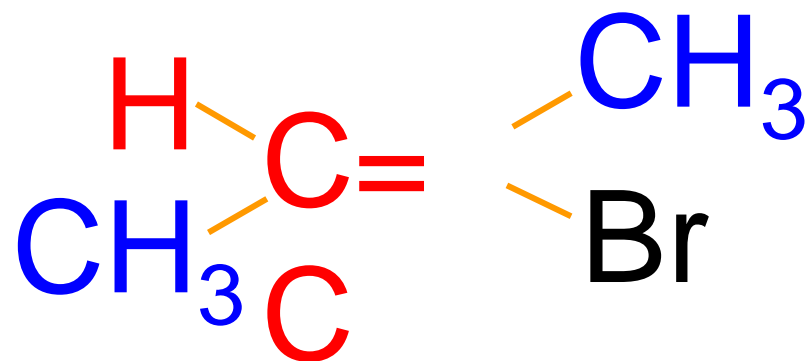


**(Z)-2-氯-1-溴丙烯**

注意： Z/E命名法和顺/反命名法是两个不同的体系，  
两者之间没有必然的联系。



顺-2-溴-2-丁烯  
或 (E)-2-溴-2-丁烯



反-2-溴-2-丁烯  
或 (Z)-2-溴-2-丁烯

分子中含有2个或2个以上碳碳双键的不饱和烃称为多烯烃，其中最重要的是二烯烃。

二烯烃分子内含有2个碳碳双键，通式为 $C_nH_{2n-2}$  ( $n \geq 3$ )





【二烯烃的分类、命名】



【二烯烃的结构和共轭效应】

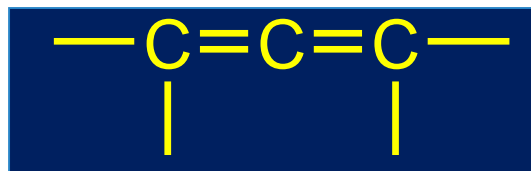


【二烯烃的性质】

## 二烯烃的分类

分子中含有两个双键的烯烃，叫二烯烃，通式 $C_nH_{2n-2}$   
根据两个双键排列方式不同，分为三类：

### 1. 累积二烯烃





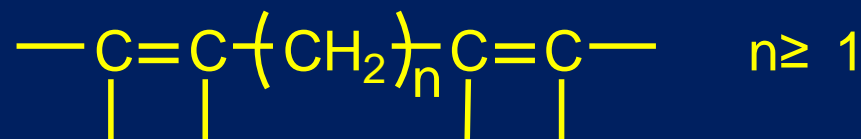
这是我们将要  
讨论的重点

2.共轭二烯烃



← 单双键交替排列

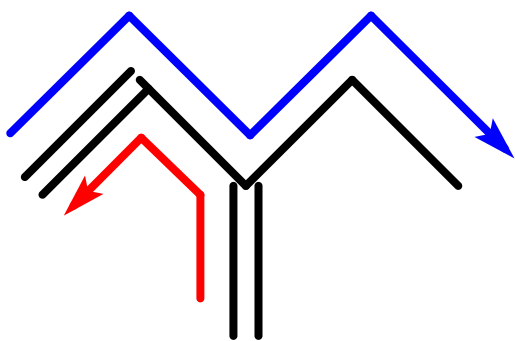
3.孤立二烯烃



↑  
性质同单烯烃

## 选主链

选含2个双键的最长碳链为主链，叫“某二烯”

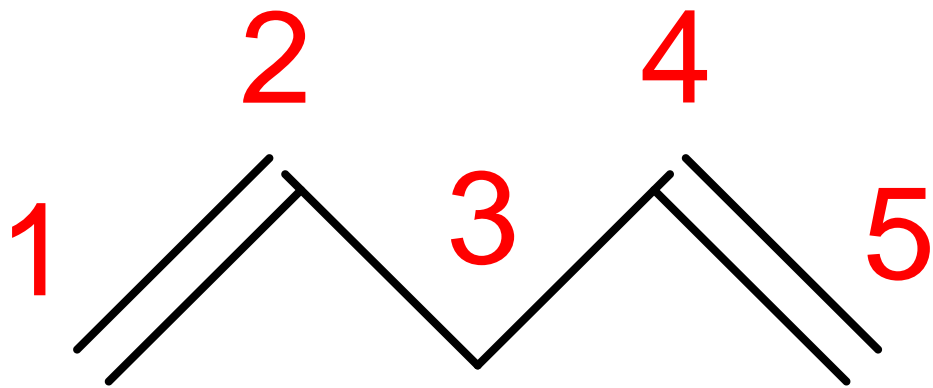


在此烯烃中，最长碳链有5个碳，但因选主链要求2个双键所以只能选含两个双键的4个碳的碳链为主链。

**2-乙基-1,3-丁二烯**

## 标位次

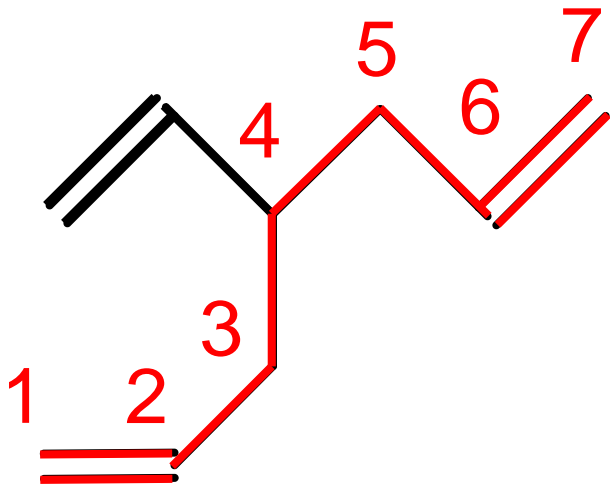
从最靠近双键的一端编号，双键的位置用阿拉伯数字表示，写在母体名前，数字间用逗号隔开。



1,4-戊二烯

## 定名称

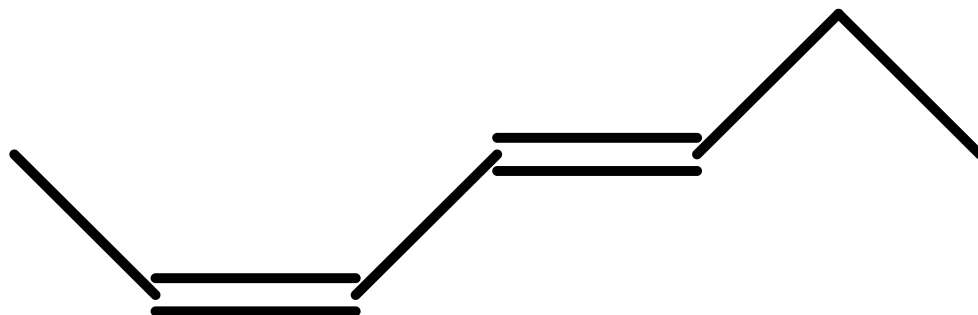
将取代基的位置、数目、名称写在母体名称之前



**4-乙烯基-1,6-庚二烯**

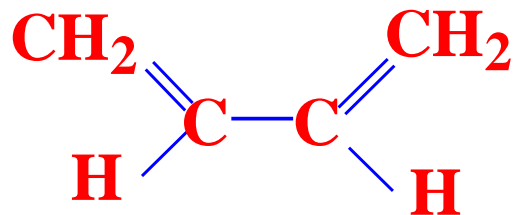
## 顺反异构体命名

若需要，则按顺反法及Z/E法标出顺反结构，并写在名称前即可。



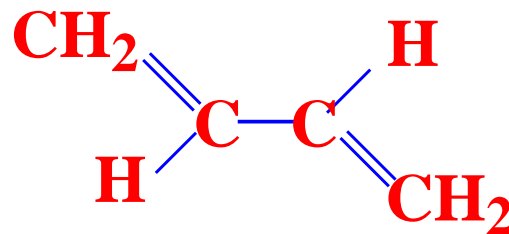
**( 2Z,4E ) -2,4-庚二烯**

**顺,反-2,4-庚二烯**



S-顺-1,3-丁二烯

S-(Z)-1,3-丁二烯

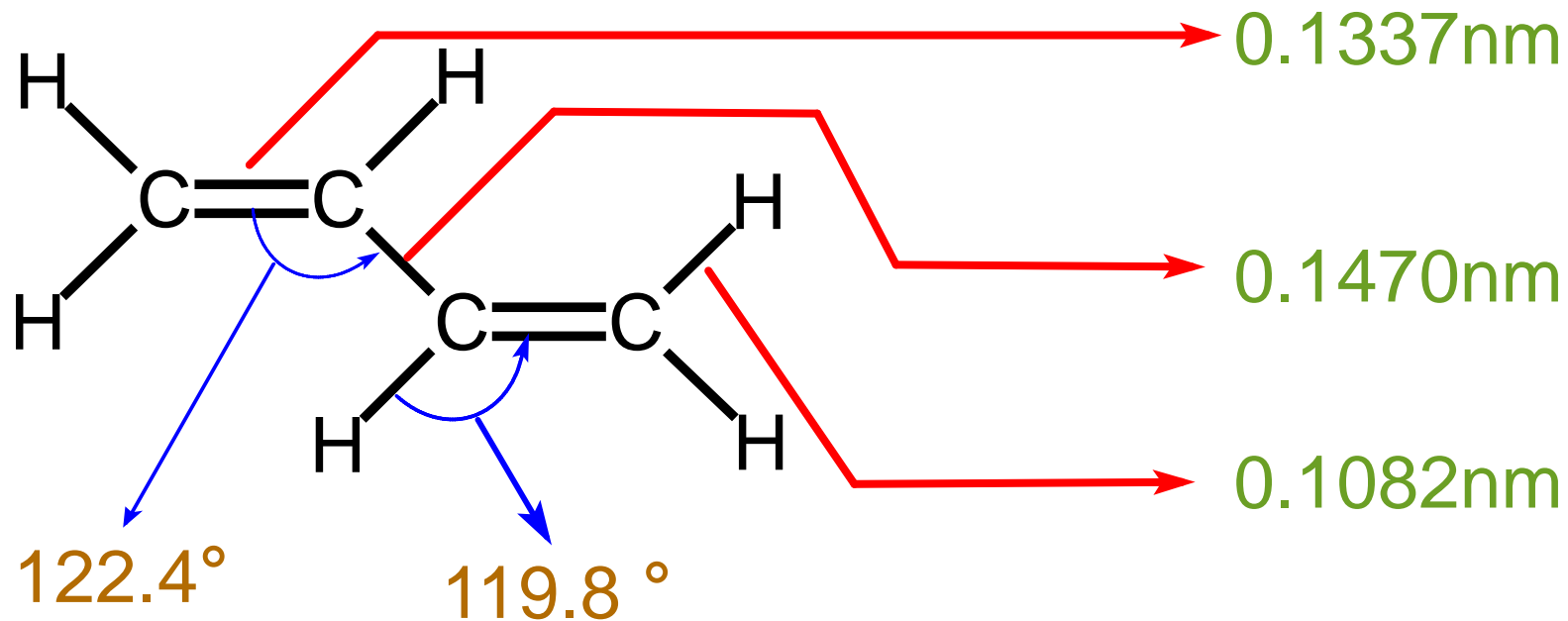


S-反-1,3-丁二烯

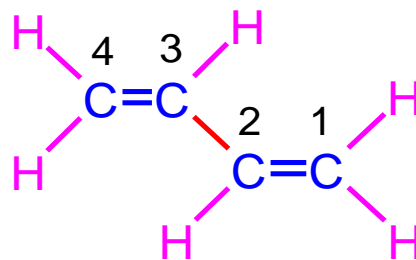
S-(E)-1,3-丁二烯

## 二烯烃的结构和共轭效应

1,3-丁二烯(简称**丁二烯**)是共轭双烯中结构最简单，但也是最具代表性的一个例子，经现代物理学方法测得1,3-丁二烯物理数据如下。



## 数据比较

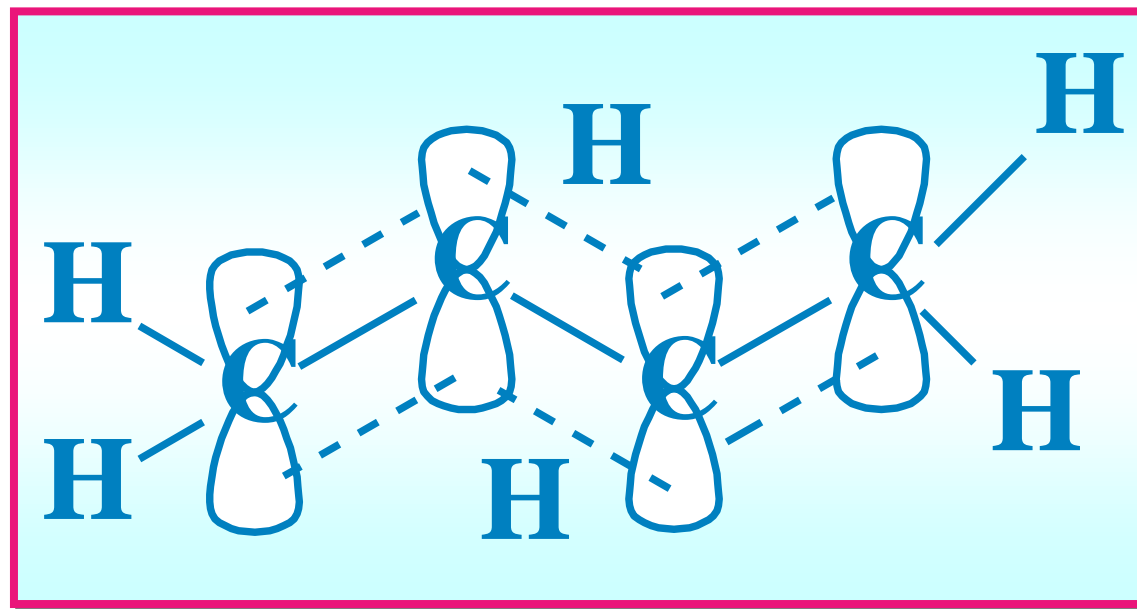


	C-C	C=C	C-H
乙烷	0.1540nm		0.110nm
乙烯		0.1330nm	0.1076nm
1,3-丁二烯	0.1470nm	0.1337nm	0.1082nm

从数据上来看，C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>间的键较烷烃中的C-C键短，而C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>间的“C=C”比单烯中“C=C”长，同时C-H键也有类似变化。即在1,3-丁二烯中，单(长)键变短，双(短)键增长，其键长发生了平均化。



## 共轭效应



1,3-丁二烯中4个 $\pi$ 电子不是局限于2个碳原子之间，而是分布于4个碳原子间，这样形成的体系称为共轭体系，使得键长平均化，体系能量降低，稳定性增加的效应称为共轭效应。

## 二烯烃的化学性质

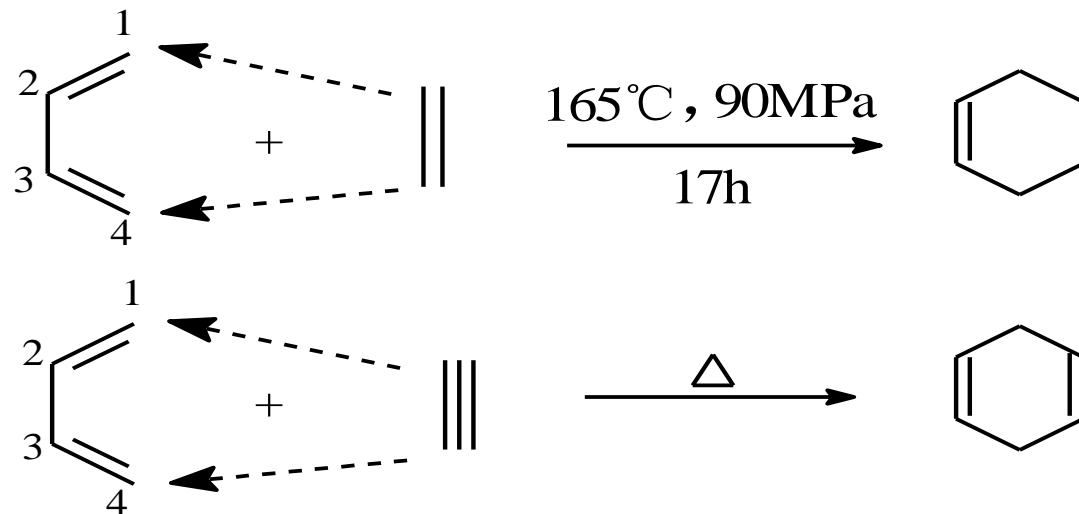
共轭双烯的物理、化学性质与单烯都很相似，单烯烃能发生的反应，共轭双烯也可以发生同样的反应（如亲电加成、氧化、聚合等），但共轭双烯由于其独特的结构还能发生一些特殊的反应。

如**1,2-加成、1,4-加成反应和双烯合成反应。**

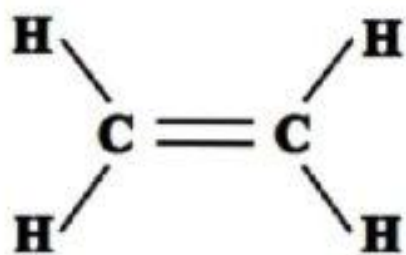


# 双烯合成反应

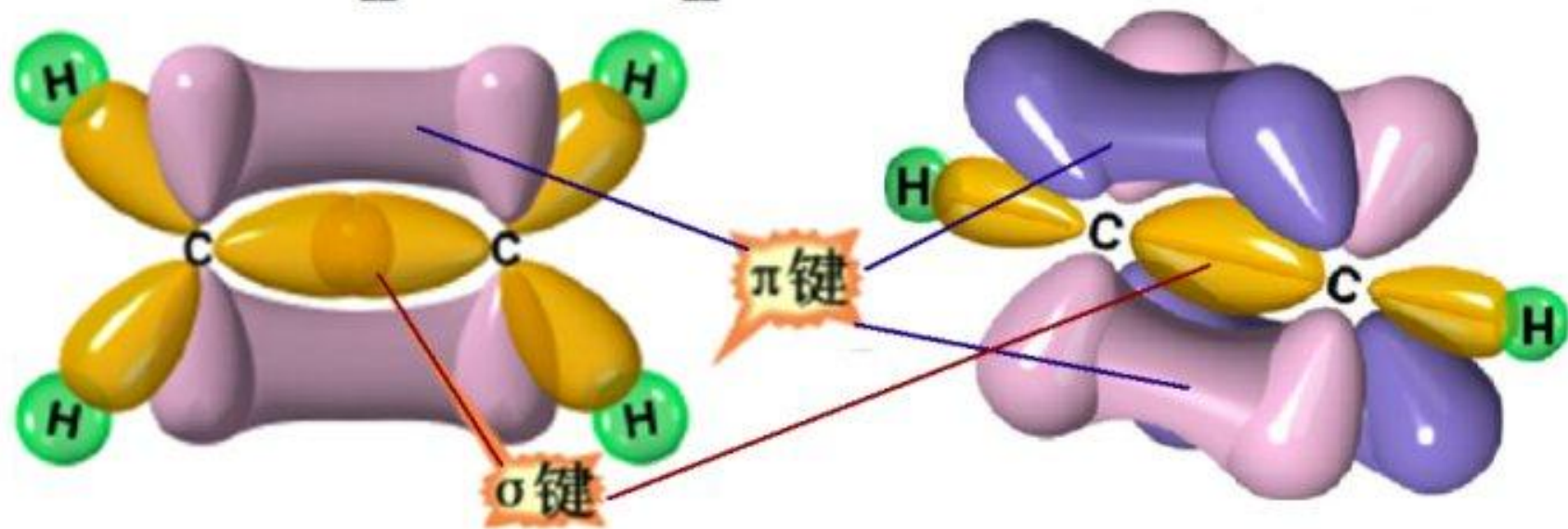
共轭二烯烃与含C=C或C≡C的不饱和化合物发生1,4-加成，生成环状化合物的反应叫做双烯合成反应，也叫做Diels-Alder反应。



乙烯中C和C之间有两条化学键，  
一条 $\sigma$ 键，  
一条 $\pi$ 键。



乙炔中C和C之间有三条化学键，  
一条 $\sigma$ 键，  
两条 $\pi$ 键。





【炔烃的结构】



【炔烃的命名】



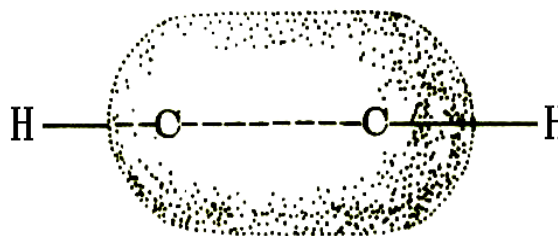
【炔烃的性质】

# 炔烃的结构

$\text{C}\equiv\text{C}$ 中一个 $\sigma$ 键和两个 $\pi$ 键，分子通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  ( $n\geq 2$ )。两个碳原子均采取 $sp$ 杂化，2个 $sp$ 杂化轨道呈直线，轨道轴间夹角为 $180^\circ$

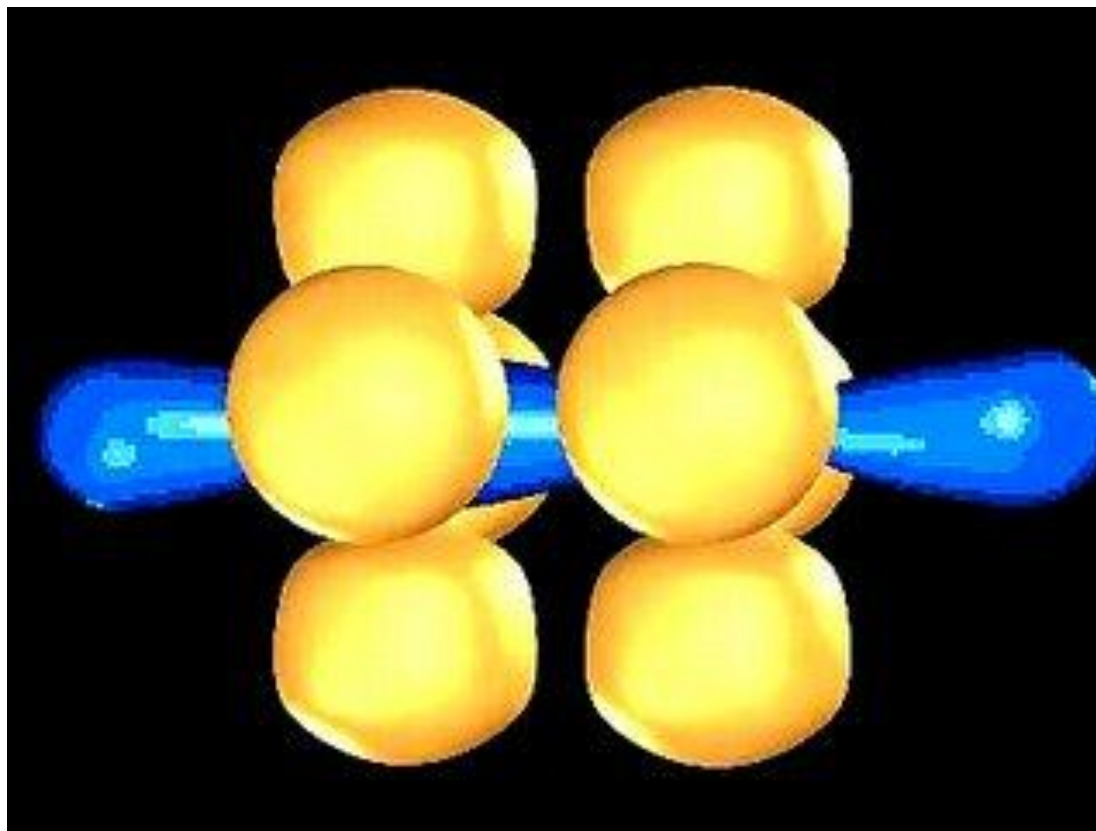


乙炔分子轨道图



乙炔分子电子云分布图

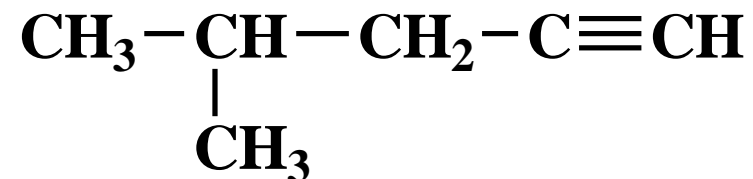
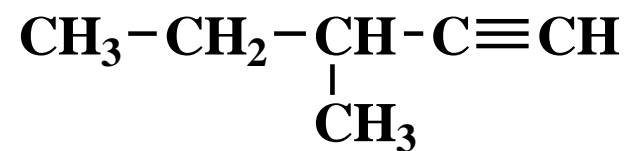
## 碳碳三键原子轨道模型





# 炔烃的同分异构

## 1. 碳链异构



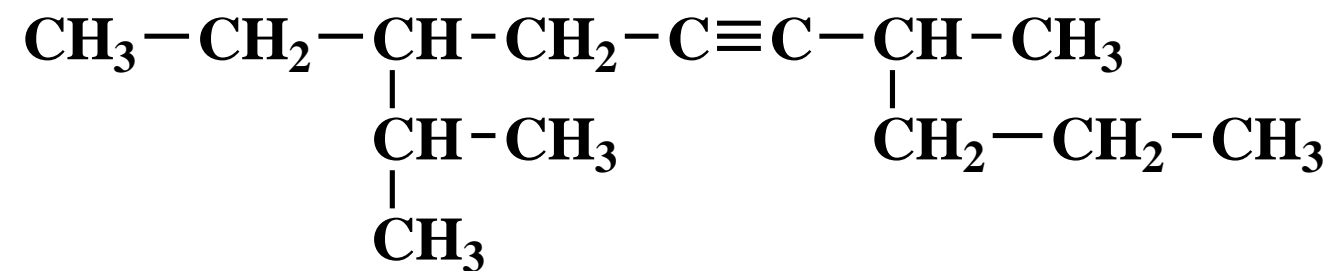
## 2. 位置异构 叁键在碳链上位置不同。



## 炔烃的命名

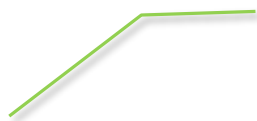
- 1. 选主链** 选含 $C\equiv C$ 且最长的碳链以主链所含的碳原子个数称为某炔，选择含取代基最多的碳链，多于10个碳的炔烃用中文小写数字加“碳炔”，如十二碳炔。
- 2. 标位次** 从靠近叁键的一端开始。
- 3. 定名称** 按取代基位号、取代基名称、叁键位号、母体名称的顺序定名称，位号和名称之间用短线隔开。

例如：



**2,7-二甲基-3-乙基-5-癸炔**

# 物理性质



常温下， $C_2 \sim C_4$ 的炔烃为气体， $C_5 \sim C_{17}$ 的炔烃为液体， $C_{18}$ 及其以上的高级炔烃为固体。熔点、沸点和相对密度都随着碳原子数目的增加而升高，相对密度都小于1。无色物质，难溶于水，易溶于有机溶剂。

名称	熔点 / °C		
乙炔	- 81.5 (118.7kPa)		
丙炔	- 102.7		
1-丁炔	- 125.8		
2-丁炔	- 32.2		
1-戊炔	- 98	39.7	0.695
2-戊炔	- 101	55.5	0.7127
3-甲基-1-丁炔	- 89.7	29.4	0.6660
1-己炔	- 132	71	0.7195
2-己炔	- 89.6	84	0.7305
3-己炔	- 105	82	0.7255
3, 3-二甲基-1-丁炔	- 81	38	0.6686
1-庚炔	- 81	99.7	0.7328
1-辛炔	- 79.3	125.2	0.747
1-壬炔	- 50.0	150.8	0.760
1-癸炔	- 36.0	174.0	0.765
1-十八碳炔	28	180 (12.7kPa)	0.8025

# 炔烃的化学性质

炔丙位活泼  
可卤代

不饱和，可加成

亲电加成  
自由基加成  
还原加氢  
亲核加成



p键可被氧化

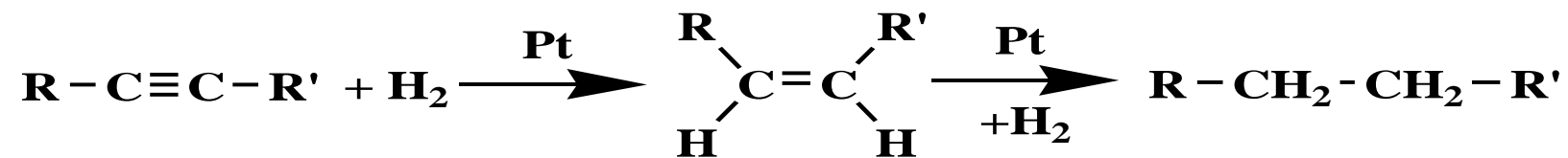
末端氢有弱酸性  
可与强碱反应

总结：

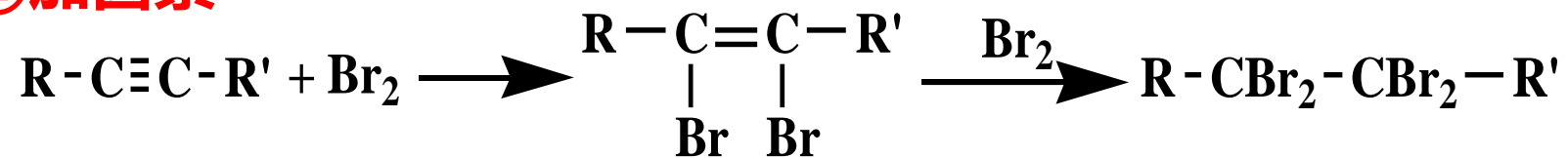
- 炔烃的性质与烯烃相似
- 问题：两者有何不同之处？  
炔烃有何特殊性质？

# 加成反应

## ①加氢

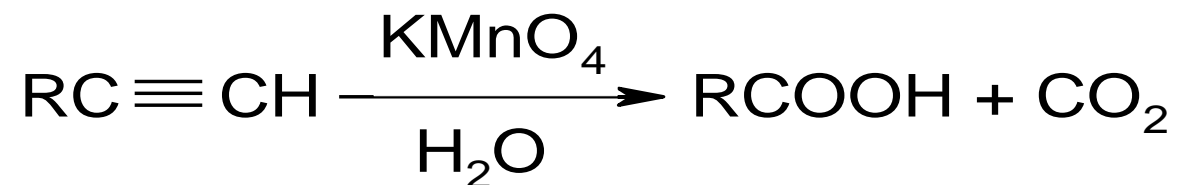
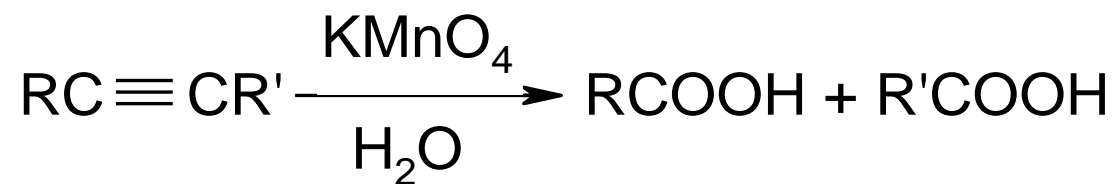


## ②加卤素





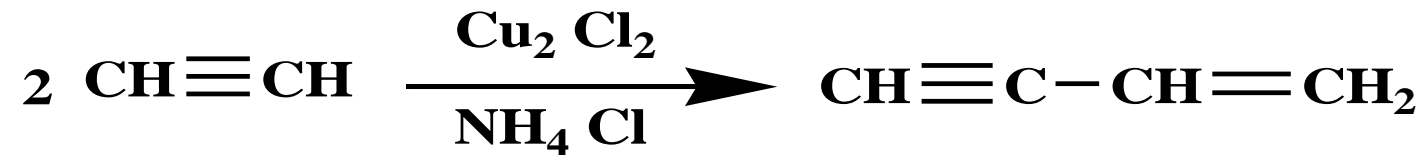
## 氧化反应



**反应中高锰酸钾溶液褪色，可用此反应鉴定炔烃。  
也可根据氧化产物推测原炔烃的结构。**

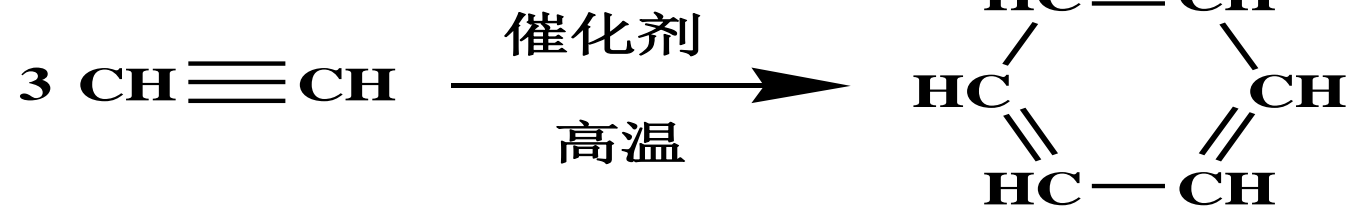


# 聚合反应



乙炔

1-丁烯-3-炔



乙炔

苯

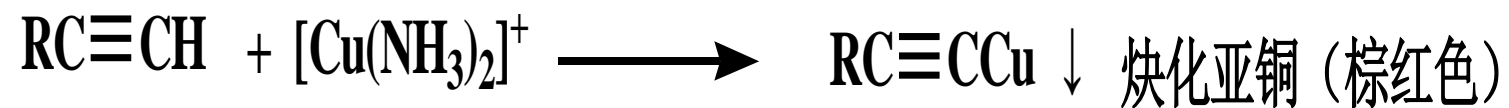
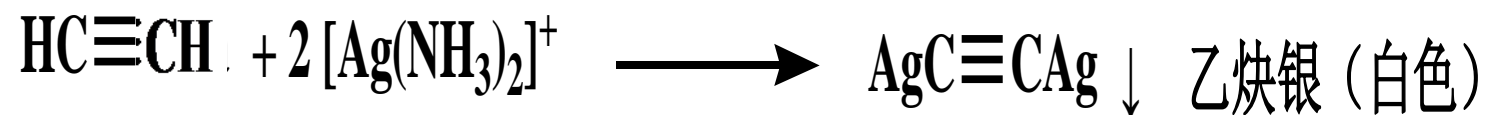
## 端基炔的特性

**端基炔具有 $RC\equiv CH$ 结构**

**三键碳原子是 $sp$ 杂化，杂化轨道中 $s$ 成分最多，电子云距离碳原子核最近，因此，三键碳原子的电负性较大，使 $C-H$ 键极性增加，氢的活性增强而显示弱酸性，能被金属取代生成金属炔化物。**

## 被金属取代

该反应常用来  
鉴定乙炔和端  
基炔烃。



谢 谢 观 看

The image features the Chinese characters '谢谢观看' (Thank you for watching) arranged horizontally. Each character is contained within a 3D rectangular block of a different color: orange for the first '谢', red for the second '谢', teal for '观', and green for '看'. The blocks are slightly offset and tilted, giving a sense of depth. Small, colorful triangles (orange, red, teal, green) are scattered around the blocks, suggesting motion or a celebratory atmosphere.