



药品



第三章 不饱和烃

作者姓名：胡兴兰

作者单位：天津职业大学



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE



目录



第一节 烯烃



第二节 二烯烃



第三节 炔烃



学习目标

- ☑ **掌握** 烯烃、炔烃、二烯烃等不饱和烃类物质的通式、结构与异构、命名、主要物理性质与化学性质。
- ☑ **熟悉** 烯烃与炔烃的鉴别方法、结构推断、马氏加成规则、诱导效应。
- ☑ **了解** 顺反异构体的命名、二烯烃的性质、重要的烯烃和炔烃的用途。



第一节

烯烃



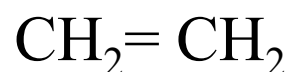


一、烯烃的通式、结构和同分异构

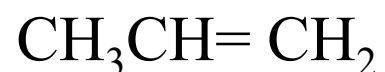
1.通式

分子中含有 $\text{C}=\text{C}$ 双键的不饱和烃称为烯烃。烯烃比烷烃分子少了2个氢，故烯烃的通式为 C_nH_{2n} 。同系物的系列差也是 CH_2 。

例如：



乙烯



丙烯



1-丁烯

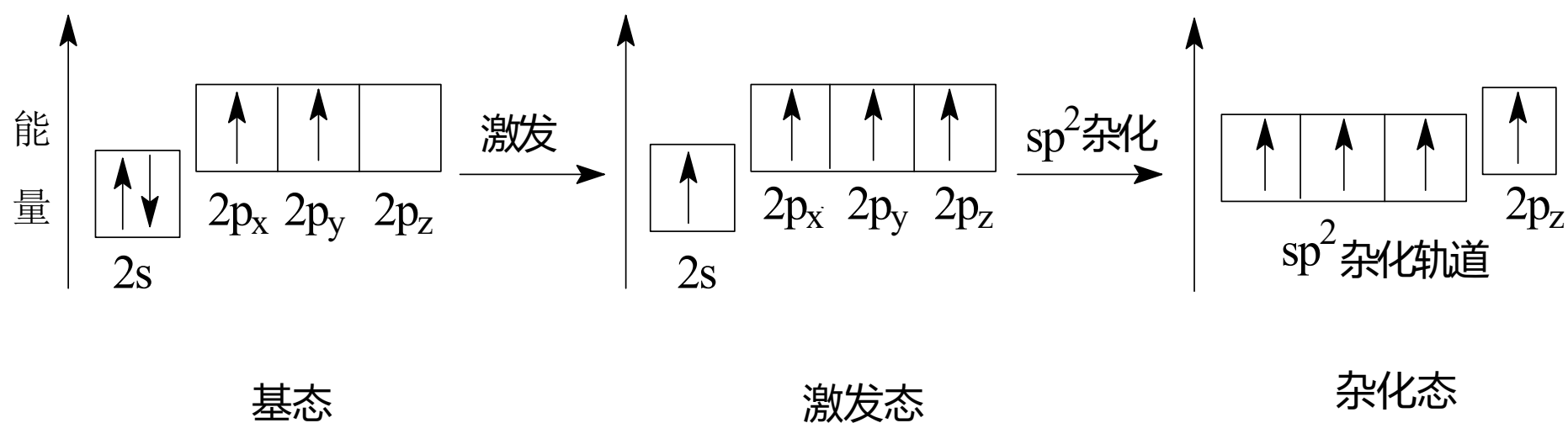




一、烯烃的通式、结构和同分异构

2. 烯烃的结构

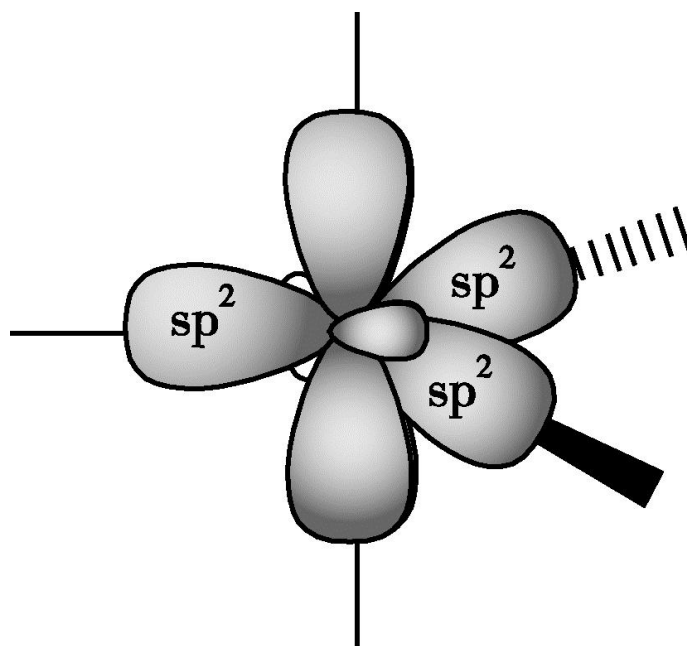
(1) sp^2 杂化





一、烯烃的通式、结构和同分异构

2. 烯烃的结构



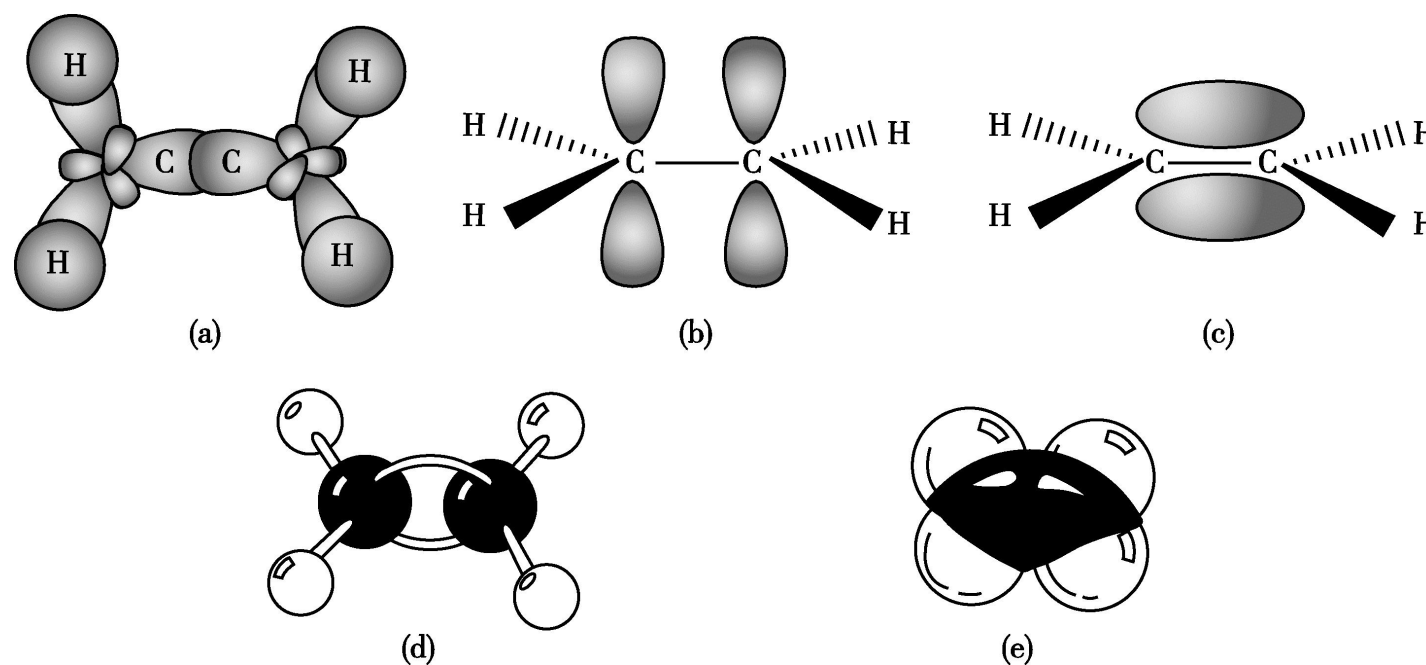
sp^2 杂化碳原子轨道和未杂化的2p轨道





一、烯烃的通式、结构和同分异构

2. 烯烃的结构



乙烯分子中的 σ 键、 π 键和分子模型

(a) 乙烯的 σ 键 (b) p轨道重叠 (c) π 电子云 (d) 球棍模型 (e) 比例模型





一、烯烃的通式、结构和同分异构

3.双键的特点

(1) σ 键是由两个杂化轨道沿对称轴正面交盖而成的，受原子核的吸引力大，键能高，不易断裂。

(2) π 键是两个 p 轨道侧面交盖形成的，处于分子平面的上下方，交盖较小，离核较远，键能低，在外电场作用下易变形、断裂。





一、烯烃的通式、结构和同分异构

4. 烯烃的异构

烯烃由于含有官能团 $>\text{C}=\text{C}<$ ，因此异构现象比烷烃复杂。

3种异构：

碳链异构

官能团位置异构

顺反异构





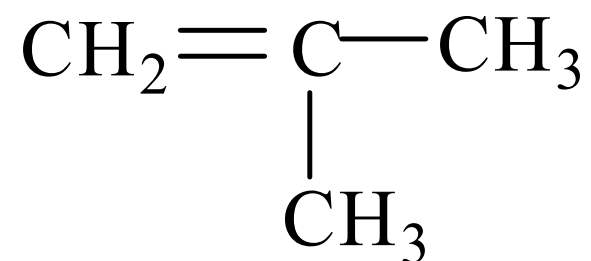
一、烯烃的通式、结构和同分异构

4. 烯烃的异构

(1) 碳链异构



1-丁烯

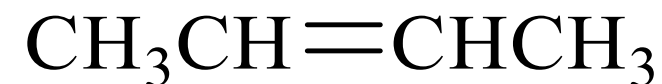


2-甲基丙烯

(2) 官能团位置异构



1-丁烯



2-丁烯



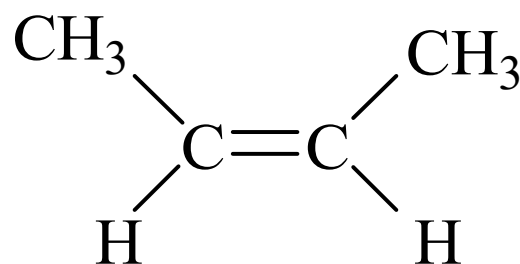


一、烯烃的通式、结构和同分异构

4. 烯烃的异构

(3) 顺反异构

双键不能自由旋转，当双键碳原子上各连有两个不同的基团时，它们的空间排列有不同。

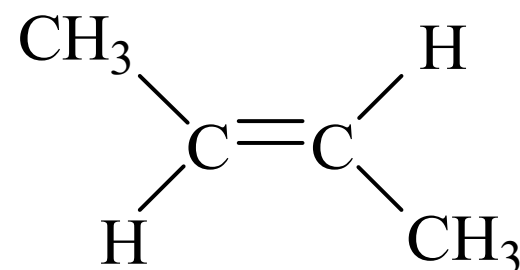


顺-2-丁烯

熔点：-139.4℃

沸点：4℃

相对密度：0.621



反-2-丁烯

熔点：-105.4℃

沸点：1℃

相对密度：0.604





一、烯烃的通式、结构和同分异构

4. 烯烃的异构

(3) 顺反异构

产生顺反异构的条件有两个：

①分子中有不可旋转因素： $>C=C<$ 。

②双键上的每个碳原子必须连有两个不同的基团。两个双键碳原子中有一个连有两个相同的原子或基团，就不会产生顺反异构体。



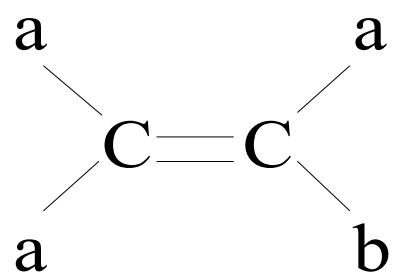


一、烯烃的通式、结构和同分异构

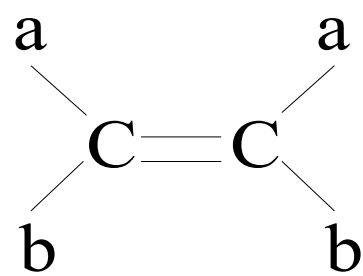
4. 烯烃的异构

(3) 顺反异构

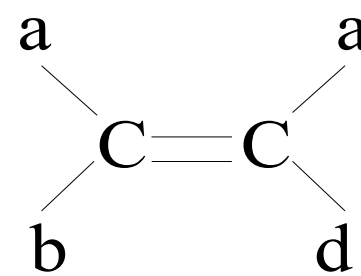
课堂活动：下列几种类型的化合物中哪个有顺反异构体？



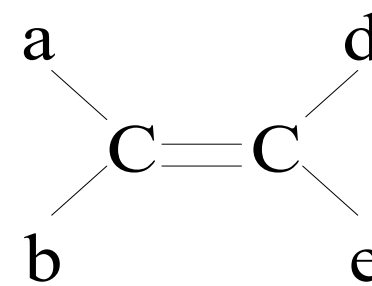
(1)



(2)



(3)



(4)





二、烯烃的命名

1. 系统命名法

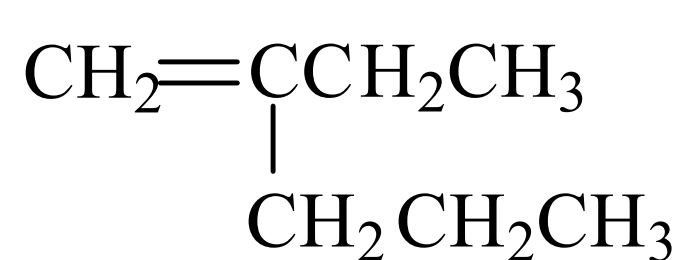
- (1) **选主链**：选择含双键的最长碳链为主链，侧链视为取代基，按主链的碳原子数目命名为“某烯”，作为母体名称，多于10个碳的烯烃用中文数字加“碳烯”。
- (2) **编号**：从最靠近双键的一端开始，给主链碳原子依次编号，双键的位次以两个双键碳原子中编号较小的一个表示，写在烯烃名称的前面，并用半字线隔开。若双键正好在中间，则主链编号从靠近取代基一端开始。
- (3) **命名**：取代基的名称和位次写在母体名称前面，表示方式与烷烃相同。



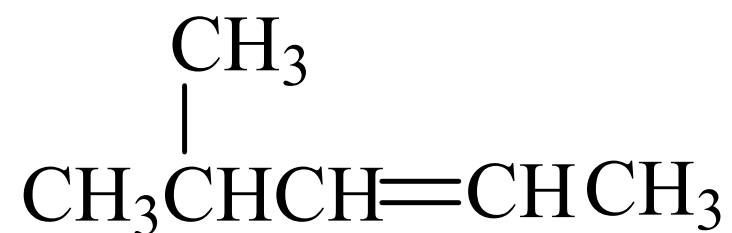


二、烯烃的命名

1. 系统命名法



2-乙基-1-戊烯



4-甲基-2-戊烯



2,5-二甲基-2-己烯



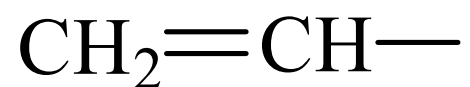


二、烯烃的命名

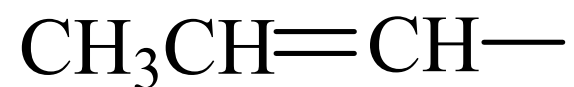
1. 系统命名法

烯基的命名

烯烃分子去掉1个氢原子的剩余部分称为烯基。例如：



乙烯基



丙烯基 (1-丙烯基)



烯丙基 (2-丙烯基)



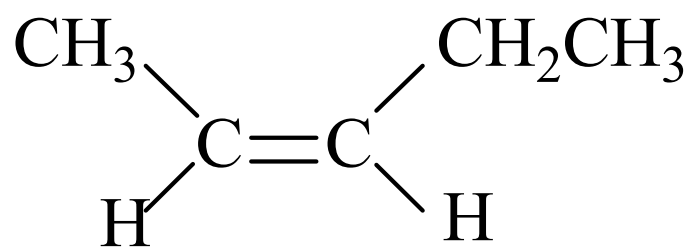


二、烯烃的命名

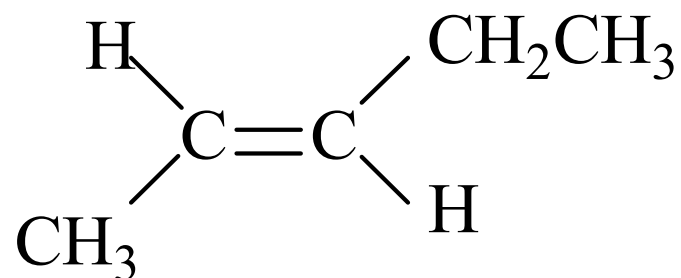
2. 顺反异构体的命名

(1) 顺、反命名法

如果双键的2个碳原子上连接有相同的原子或原子团，可用词头“顺”或“反”表示其构型。当2个相同的原子或原子团处于双键同侧时，称为顺式；处于双键异侧时，称为反式。例如：



顺-2-戊烯



反-2-戊烯

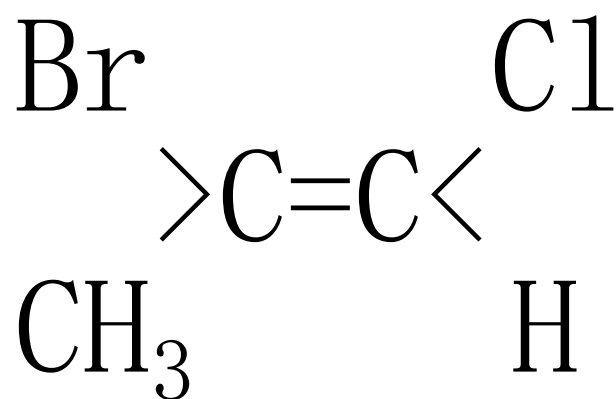




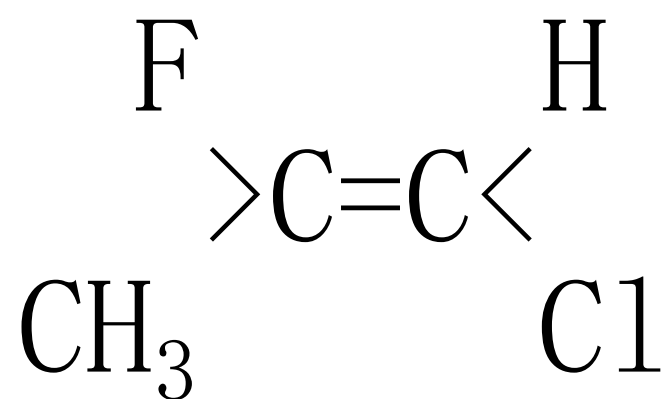
二、烯烃的命名

2. 顺反异构体的命名

(2) *Z/E* 命名法



(*Z*)-1-氯-2-溴丙烯



(*E*)-2-氟-1-氯丙烯

根据取代基的次序规则来确定它们的构型。在次序规则中的两个原子序数大的基团在同侧为 *Z* 型，在异侧为 *E* 型。





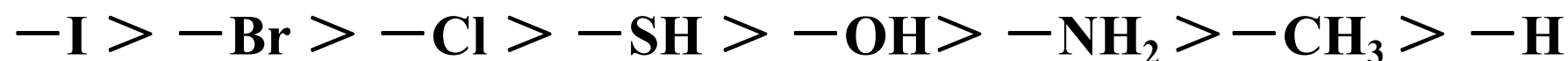
二、烯烃的命名

2. 顺反异构体的命名

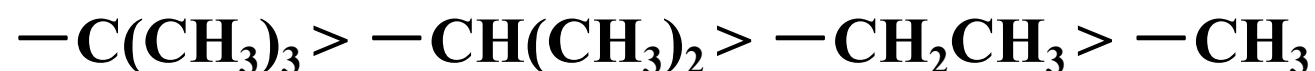
(2) *Z/E* 命名法

取代基的次序规则

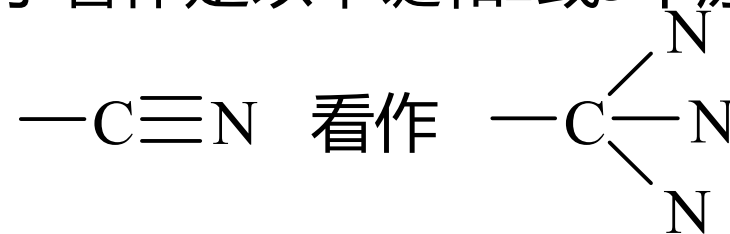
①将与双键碳直接相连的2个原子按原子序数由大到小排出次序，原子序数大者较优。



②若基团中与双键碳原子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，如仍相同，继续延伸，直到比出大小为止。



③若基团中含有不饱和键时，将双键或三键原子看作是以单键和2或3个原子相连接。



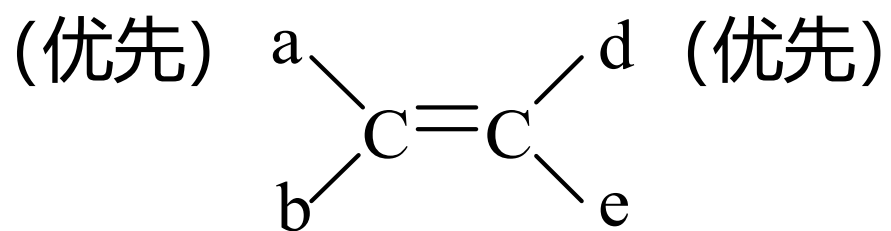


二、烯烃的命名

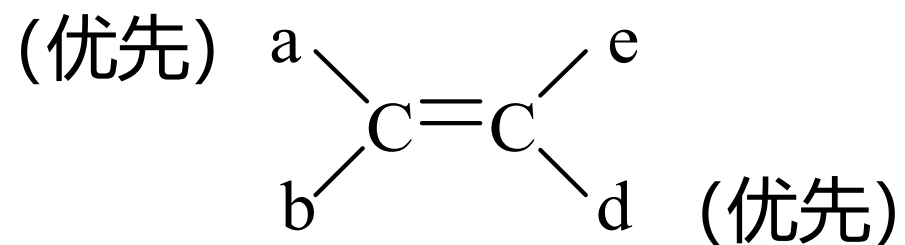
2. 顺反异构体的命名

(2) *Z/E* 命名法

用*Z*、*E*来表示顺反异构体两种不同的构型。首先应按“次序规则”，确定每一个双键碳原子所连的2个原子或原子团的优先次序。当2个“优先”基团位于**双键同侧**时，用*Z*标记其构型；位于**双键异侧**时，用*E*标记其构型。书写时，将*Z*或*E*写在化合物名称前面，并用半字线相隔。例如当a优先于b，d优先于e时：



Z-构型



E-构型

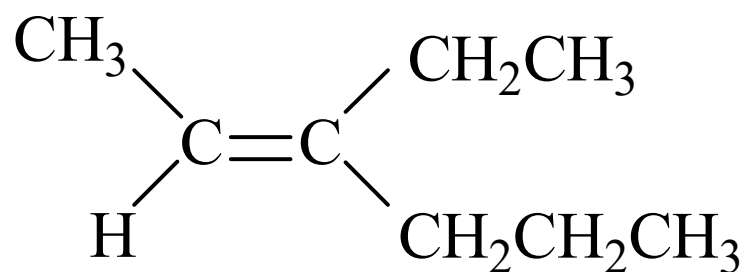




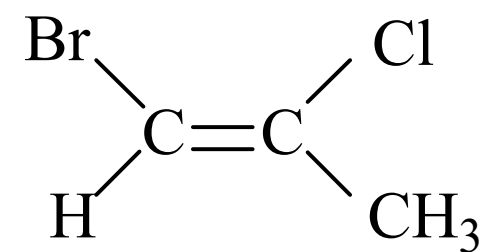
二、烯烃的命名

2. 顺反异构体的命名

(2) *Z/E* 命名法



(*E*)-3-乙基-2-己烯



(*Z*)-2-氯-1-溴丙烯





三、烯烃的性质

1. 加成反应

烯烃分子中的 π 键断裂，两个原子或原子团加到双键碳原子上生成饱和产物的反应称为加成反应。

(1)加氢

(2)加卤素

(3)加卤化氢

(4)加硫酸

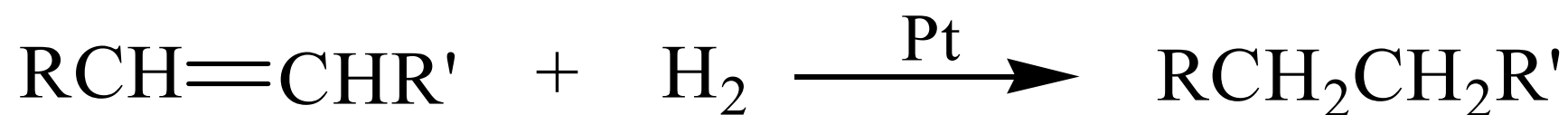




三、烯烃的性质

1. 加成反应

(1) 催化加氢



常用的催化剂为Ni、Pd、Pt。在石油工业中用于提高汽油质量。

烯烃的催化加氢是放热反应，每个双键约放出125kJ/mol的热量，可通过氢化热测定比较烯烃的稳定性。



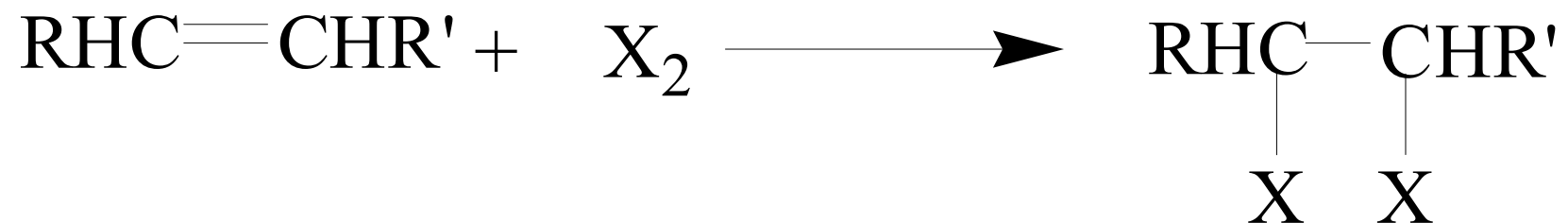


三、烯烃的性质

1. 加成反应

(2) 加卤素

一般加溴和氯，碘反应困难，氟反应太猛烈。



该反应可合成邻二卤代烃。由于溴的红棕色消失褪色，是鉴定烯烃的常用方法。

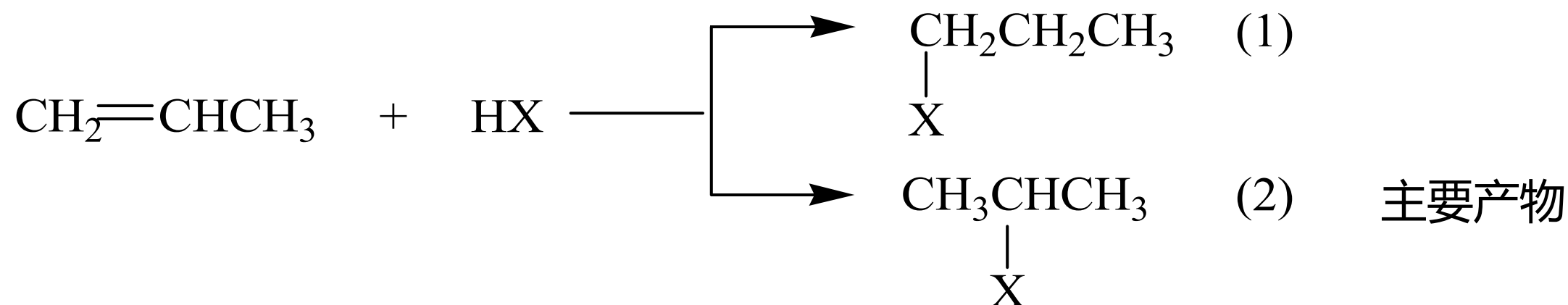




三、烯烃的性质

1. 加成反应

(3) 加卤化氢



马尔科夫尼科夫规则（简称马氏加成）：不对称烯烃与卤化氢加成时，氢原子总是加到含氢较多的碳原子上。

当反应条件改变时，如有过氧化物存在时，会产生反马氏加成产物。

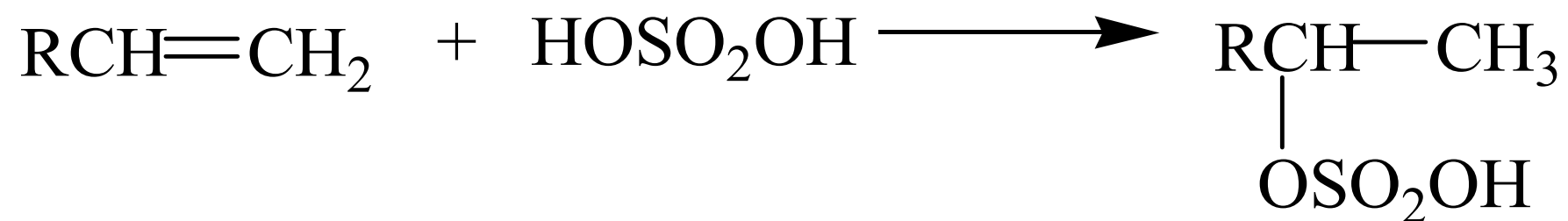




三、烯烃的性质

1. 加成反应

(4) 加硫酸



生成的烷基硫酸氢酯可以水解生成醇。工业上利用这种方法合成醇，称为烯烃的间接水合法。



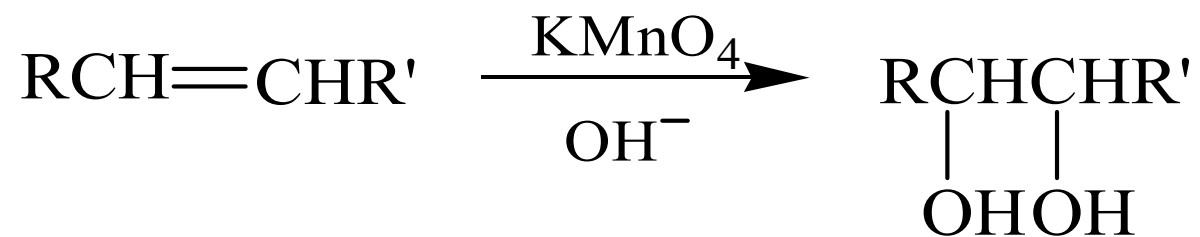


三、烯烃的性质

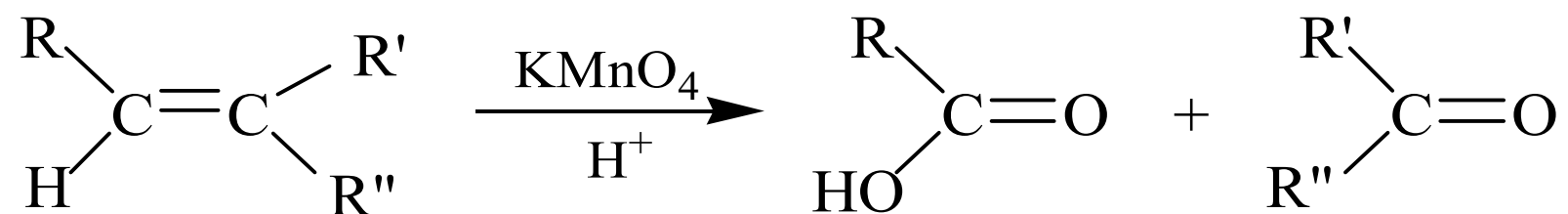
2. 氧化反应

烯烃的碳碳双键很容易被氧化， π 键首先断开，当反应条件剧烈时 σ 键也可断裂。

随烯烃的结构、反应条件、氧化剂和催化剂的不同而得到不同的产物。



由于该反应容易进行，高锰酸钾的紫红色很快褪去，生成褐色的二氧化锰沉淀，现象明显，易于观察，可鉴别不饱和烃。



如果在加热下或用酸性高锰酸钾水溶液氧化，则双键完全断裂，可以通过对氧化反应生成物的分析，推断原来烯烃的结构。

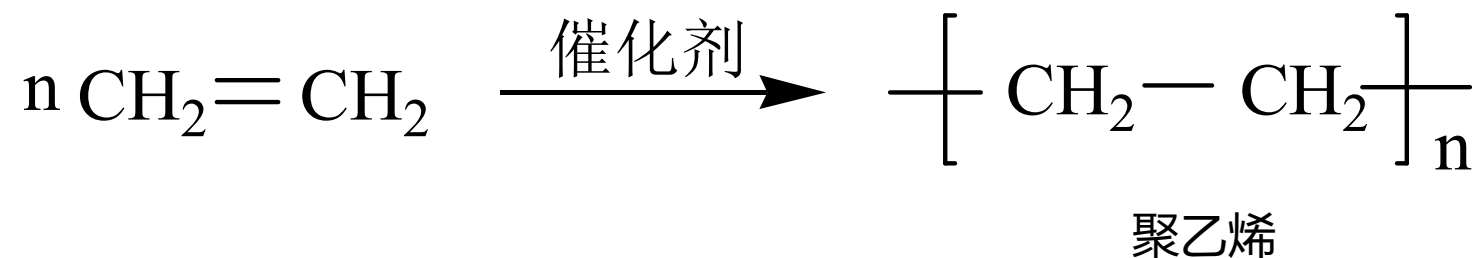


三、烯烃的性质

3. 聚合反应

烯烃在催化剂或引发剂的作用下 π 键断开，相当数量的分子间自身加成，形成大分子，称为聚合物。这种由低分子结合成大分子的过程称为聚合反应，发生聚合反应的烯烃分子称为单体。

许多烯烃如乙烯、丙烯、异丁烯、苯乙烯、氯乙烯都可以发生聚合反应。





第二节

二烯烃





一、二烯烃的分类和命名

分子中含有2个或2个以上碳碳双键的不饱和烃为多烯烃，多烯烃中最重要的是二烯烃。二烯烃分子中含有2个碳碳双键，通式是 C_nH_{2n-2} ($n \geq 3$)。

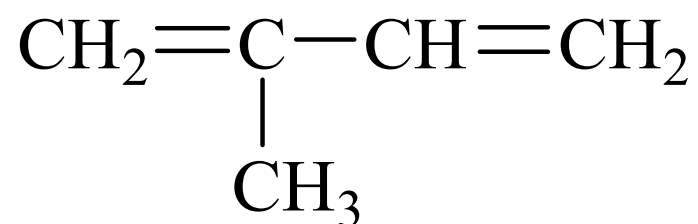
1. 聚集二烯烃 (又称累积二烯烃)
2. 隔离二烯烃 (又称孤立二烯烃)
3. 共轭二烯烃



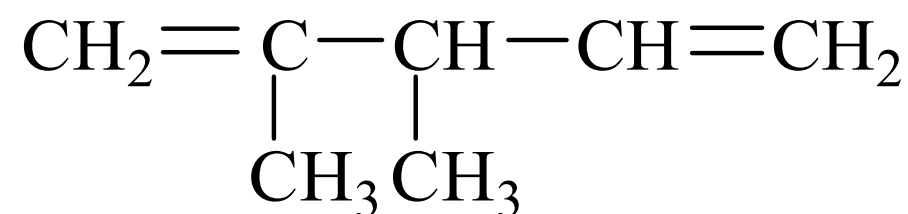


一、二烯烃的分类和命名

二烯烃的命名与单烯烃相似，首先选择含2个双键的最长碳链作为主链，称为“某二烯”，从距离双键最近的一端开始给主链上的碳原子编号，将2个双键的位次标于主链名称之前，并用逗号隔开。取代基的名称及位次写在母体名称前面。



2-甲基-1,3-丁二烯



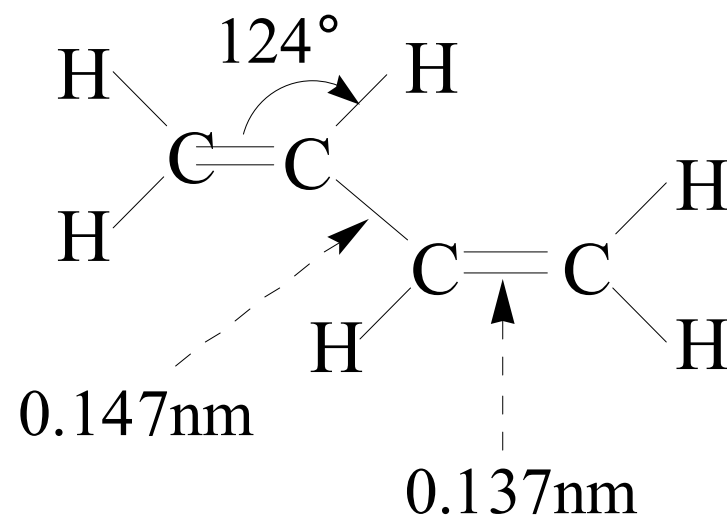
2,3-二甲基-1,4-戊二烯





一、二烯烃的分类和命名

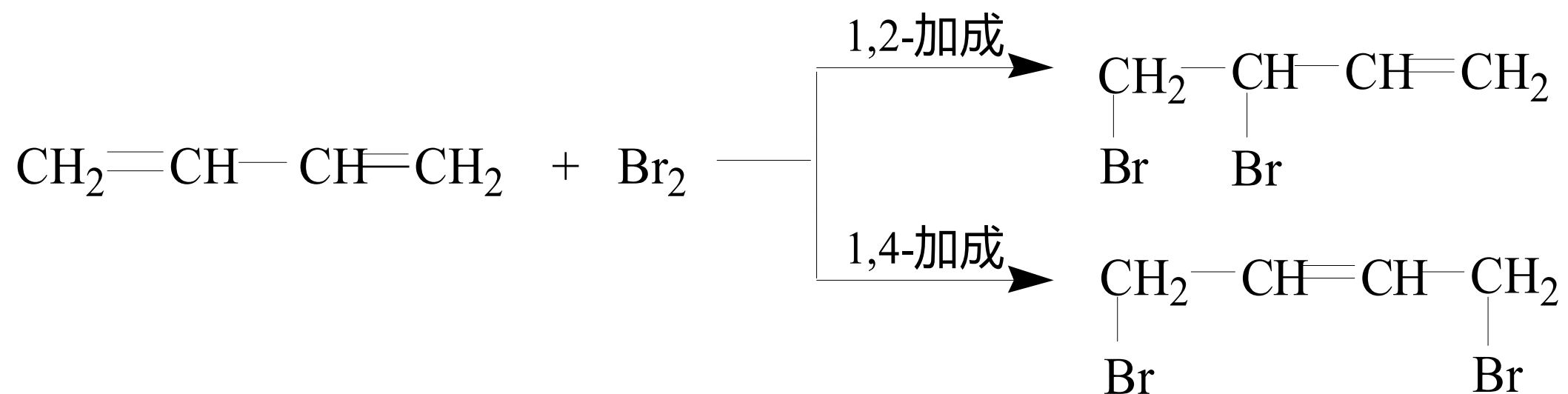
最简单的共轭二烯烃是1,3-丁二烯，为平面型分子，单键与双键键长有平均化的趋势。





二、共轭二烯烃的化学性质

1. 1,2-加成与1,4-加成



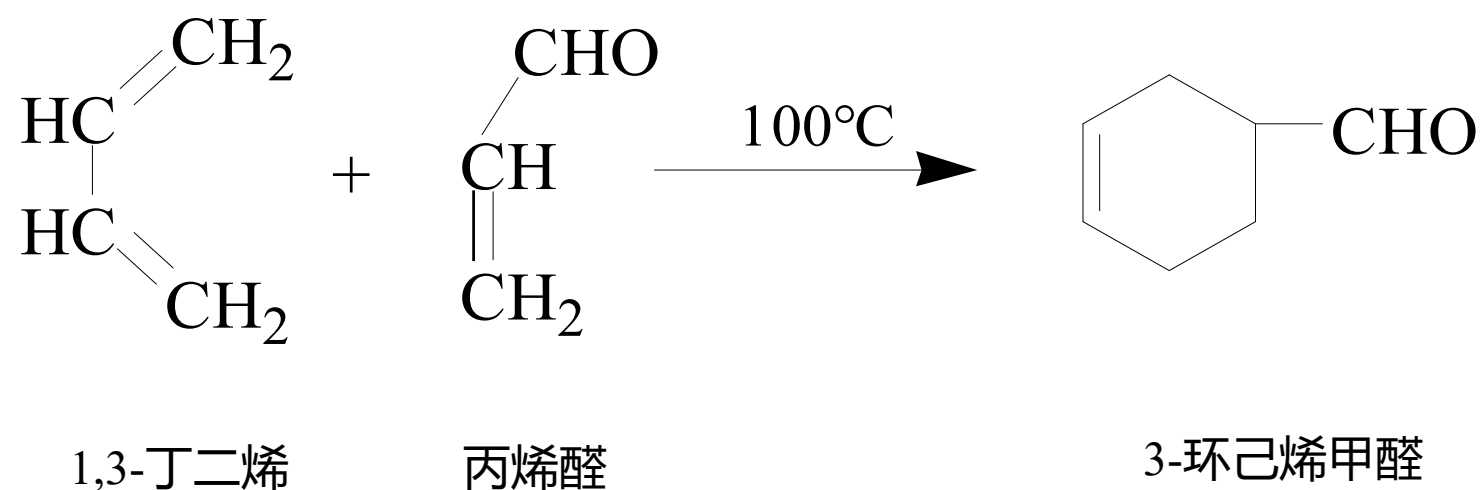
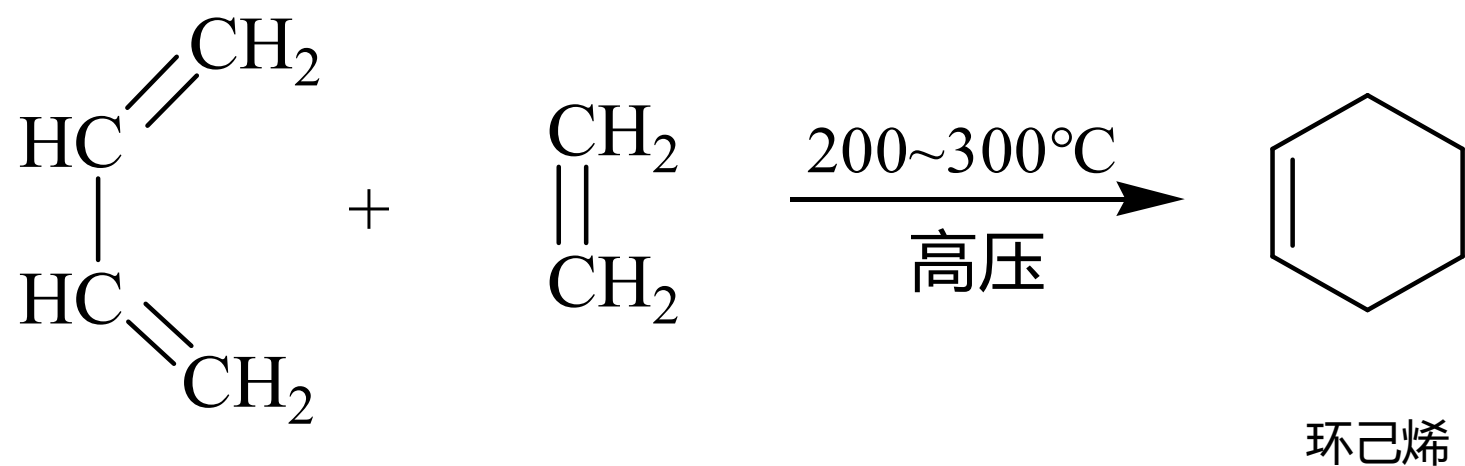
1,4-加成又称共轭加成，是共轭二烯烃的特殊反应。共轭二烯烃的1,2-加成和1,4-加成是竞争反应，哪一种加成占优势，取决于反应条件。一般在低温及非极性溶剂中以1,2-加成为主，高温及极性溶剂中以1,4-加成为主。





二、共轭二烯烃的化学性质

2. 双烯合成反应[狄尔斯 - 阿尔德 (Diels-Alder) 反应]





第三节

炔烃

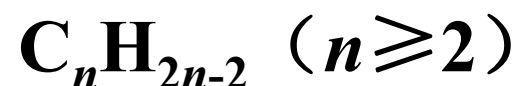




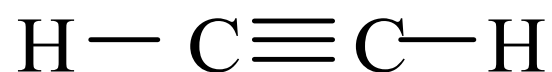
一、炔烃的通式、结构和同分异构

1. 通式

分子中含有碳碳三键的烃称为炔烃。碳碳三键是炔烃的官能团。炔烃的通式是



2. 炔烃的结构



乙炔分子中，2个碳原子各以1个 sp 杂化轨道沿对称轴重叠，形成 $\text{C}-\text{C}$ σ 键，每个碳原子的另1个 sp 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成 $\text{C}-\text{H}$ σ 键，所以分子中的4个原子处于同一直线上。每个碳原子的2个未杂化并且互相垂直的 p 轨道分别从侧面两两相互重叠，形成2个互相垂直的 π 键，对称地分布在 σ 键的周围。所以，碳碳三键是由1个 σ 键和2个 π 键组成的。





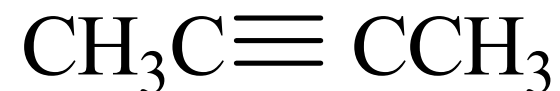
一、炔烃的通式、结构和同分异构

3. 炔烃的异构

由于三键的几何形状为直线型，所以炔烃无顺反异构体。与相同碳原子数的烯烃相比，炔烃的异构体数目较少。例如丁炔只有2个位置异构体。



1-丁炔



2-丁炔



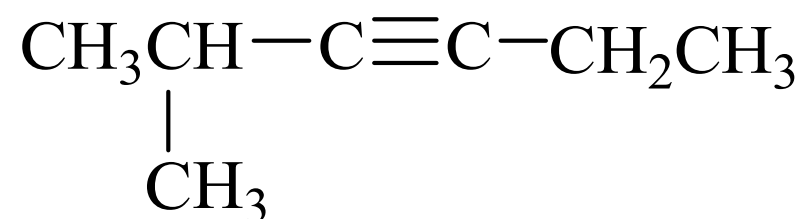


二、炔烃的命名

炔烃的系统命名与烯烃相似，只需将“烯”改作“炔”即可。例如：



1-丁炔



2-甲基-3-己炔

若炔烃分子中同时含有双、三键时，则选择含有双键和三键的最长碳链为主链称为某烯炔，编号从靠近双键或三键的一端开始，并以双键在前、三键在后的原则命名。

如果双键和三键距离碳链末端的位置相同，则从靠近双键的一端开始编号。例如：



1-戊烯-4-炔



3-戊烯-1-炔





三、炔烃的性质

炔烃的物理性质与烷烃、烯烃基本相似。乙炔、丙炔和1-丁炔在常温常压下为气体，2-丁炔及C₅以上的低级炔烃为液体，高级炔烃为固体。炔烃的熔点、沸点、相对密度随分子量增加而升高，炔烃难溶于水而易溶于有机溶剂。

炔烃分子中含有 π 键，化学性质与烯烃相似，可发生氧化、加成、聚合等反应。碳碳三键的p轨道重叠程度比碳碳双键的p轨道重叠程度大，三键 π 电子与碳原子结合得更紧密，不易被极化。所以，碳碳三键的活泼性不如碳碳双键。此外，端基炔（ $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ）还可发生一些特有的反应。

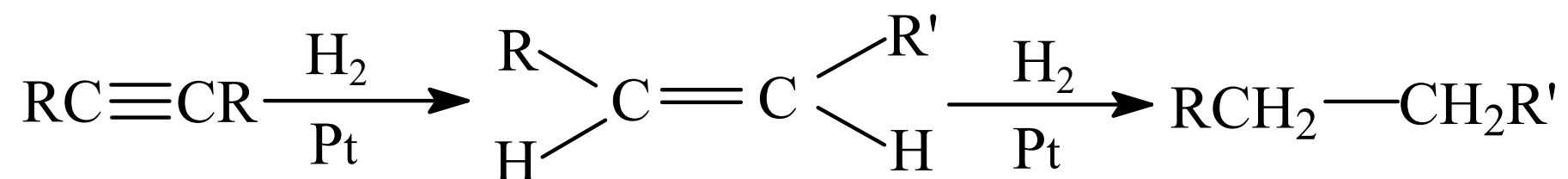




三、炔烃的性质

1. 加成反应

(1) 催化加氢



如果选用活性较低的林德拉(Lindlar)催化剂 ($\text{Pd-BaSO}_4/\text{喹啉}$) , 则可使加氢停留在生成烯烃的阶段。例如:

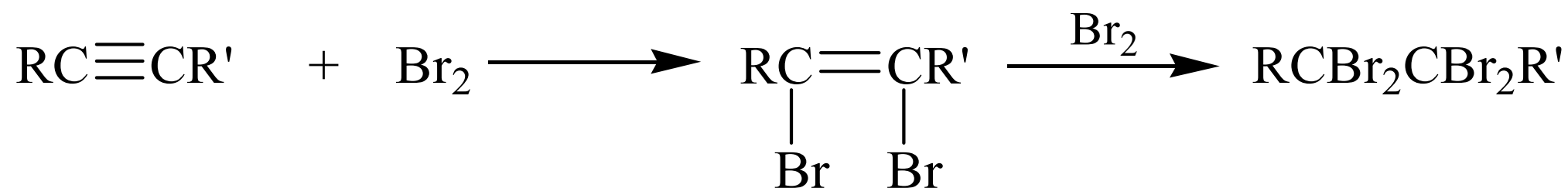




三、炔烃的性质

1. 加成反应

(2) 加卤素



炔烃与氯或溴的亲电加成反应也是分两步进行的。炔烃与溴加成，使溴的颜色褪去，由于三键的活性不如双键，所以炔烃的加成反应比烯烃慢，炔烃需要几分钟才能使溴的四氯化碳溶液褪色。

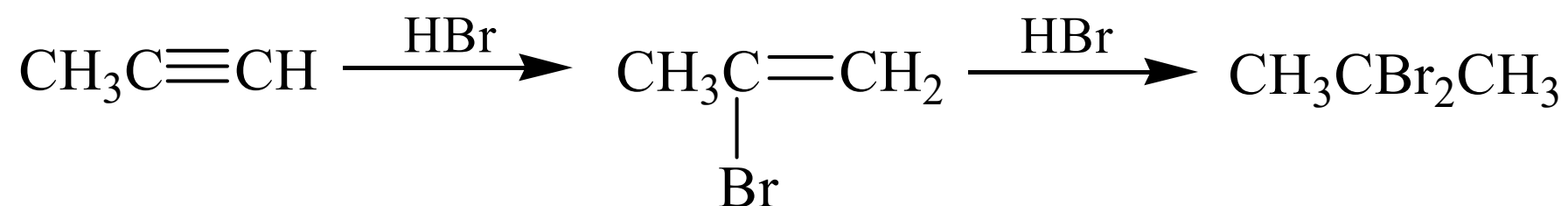




三、炔烃的性质

1. 加成反应

(3) 加卤化氢



炔烃与氯化氢的加成反应在通常条件下较为困难，因为氯化氢在卤化氢中活性较小，必须在催化剂存在下才能进行。若用溴化氢加成，则在暗处即可反应，反应也分两步进行，遵循马氏规则。但在过氧化物存在下，炔烃与溴化氢的加成则生成反马氏规则的产物。

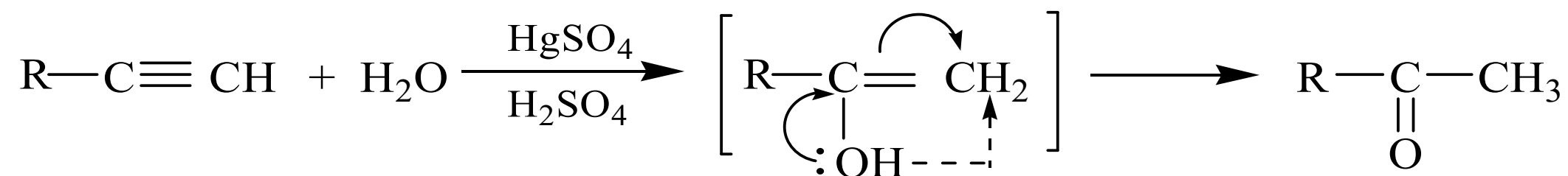




三、炔烃的性质

1. 加成反应

(4) 加水



炔烃在催化剂（硫酸汞的硫酸溶液）存在下与水加成，生成不稳定的烯醇式中间体，然后立即发生分子内重排。如果炔烃是乙炔，则最终产物是乙醛；其他炔烃的最终产物都是酮。

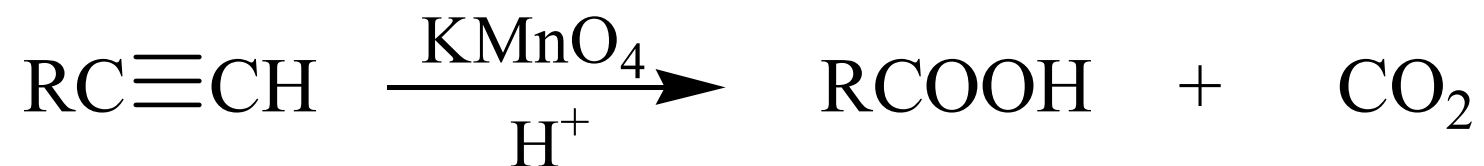




三、炔烃的性质

2. 氧化反应

在高锰酸钾等氧化剂作用下，炔烃三键断裂，生成羧酸、二氧化碳，同时高锰酸钾溶液的紫红色褪去，但高锰酸钾溶液褪色的速度比烯烃慢。



根据氧化产物的种类和结构，可推断炔烃的结构。

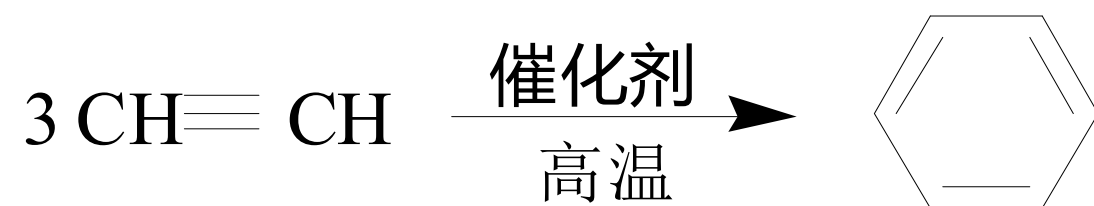
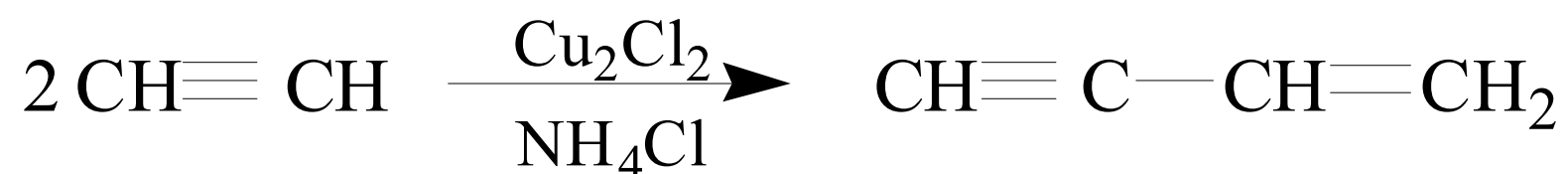




三、炔烃的性质

3. 聚合反应

乙炔也可发生聚合反应，与烯烃不同的是，炔烃一般不聚合成高分子化合物，而是发生二聚或三聚反应。在不同的催化剂作用下，乙炔可以分别聚合成链状或环状化合物。





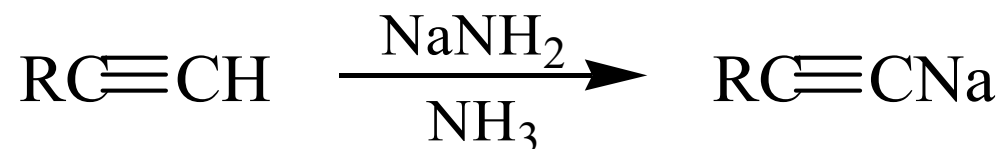
三、炔烃的性质

4. 端基炔的特性

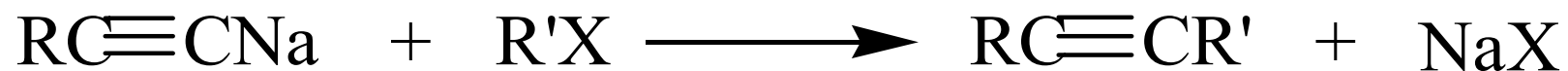
乙炔和具有 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ （端基炔烃）结构特征的炔烃含有直接与三键碳原子相连的氢原子。三键碳原子是 sp 杂化，杂化轨道中的 s 成分越多，电子云越靠近碳原子核，所以三键碳原子的电负性较大，使 $\text{C}-\text{H}$ 键的极性增加，氢的活性增强而显示弱酸性，能被金属取代生成金属炔化物。

(1) 被碱金属取代

乙炔和 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 结构的炔烃与强碱氨基钠反应生成炔化钠。



在有机合成中，炔化钠是非常有用的中间体，可与卤代烷反应来合成高级炔烃。



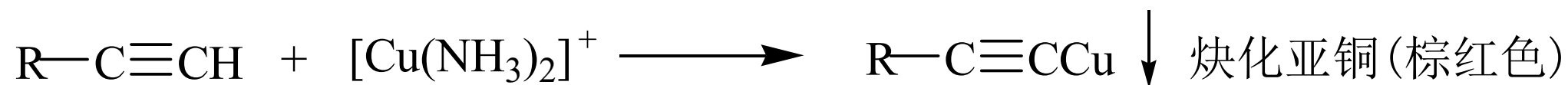
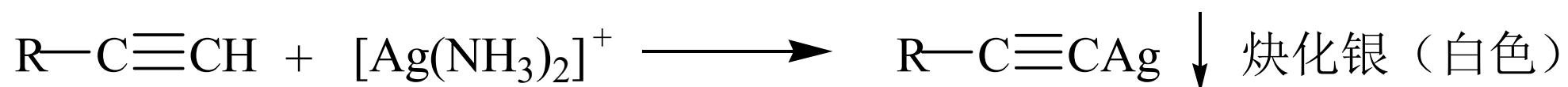


三、炔烃的性质

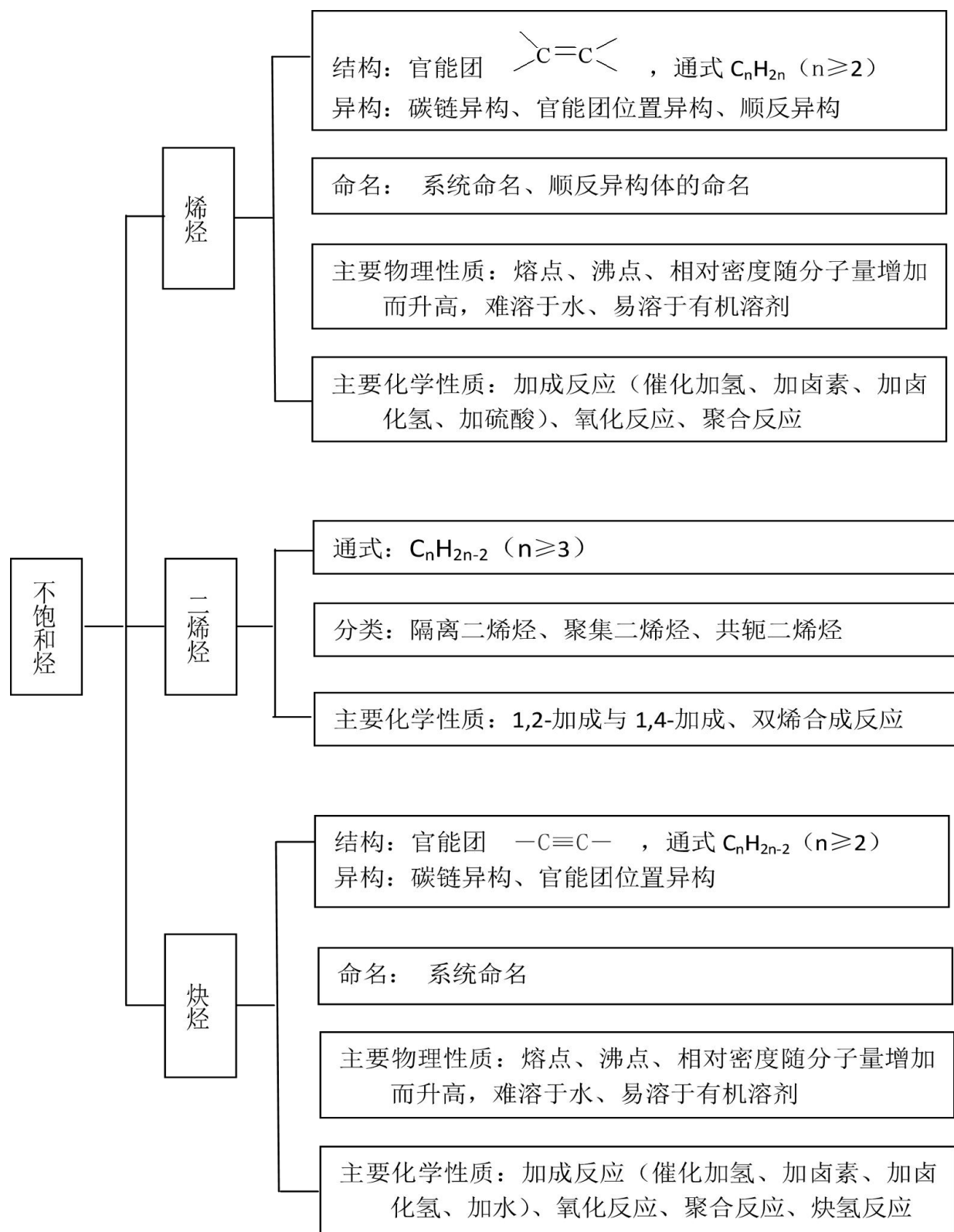
4. 端基炔的特性

(2) 被重金属取代

乙炔或端基炔烃与硝酸银的氨溶液或氯化亚铜的氨溶液反应，则分别生成白色的炔化银或棕红色的炔化亚铜沉淀，常用来鉴定乙炔和端基炔烃。



小结





药品

第三章 不饱和烃

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE