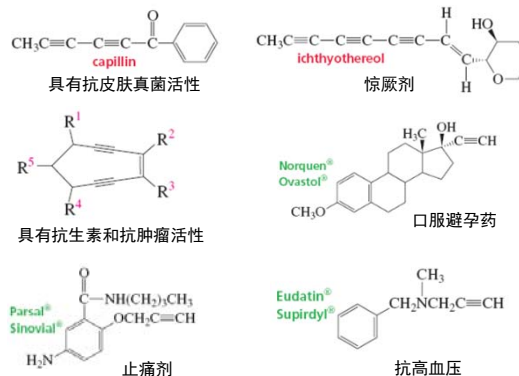


## 第5章 炔烃

### 主要内容

- 炔烃的结构、命名和物理性质
- 末端炔烃的酸性
- 炔烃的亲电加成反应(加成类型、加成取向)
- 炔烃的两种还原方法
- 炔烃的氧化反应
- 炔烃的亲核加成反应
- 炔烃的制备方法
- 波谱: IR、NMR

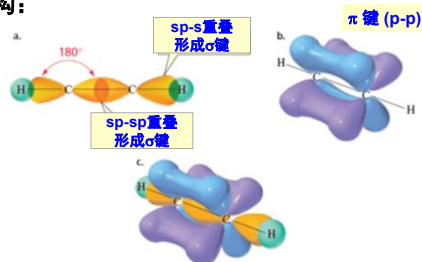
### 具有生理活性的炔类化合物



2

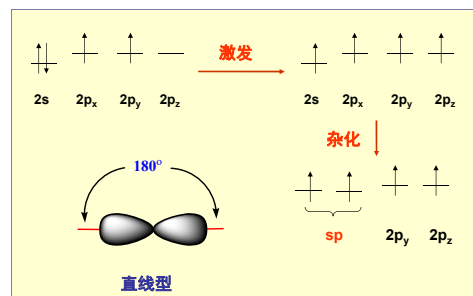
## 5.1 炔烃的结构

- 炔烃: 含C≡C的碳氢化合物
- 开链单炔烃的通式:  $C_nH_{2n-2}$  ( $U = 2$ )
- 结构:



3

### 复习: sp杂化轨道

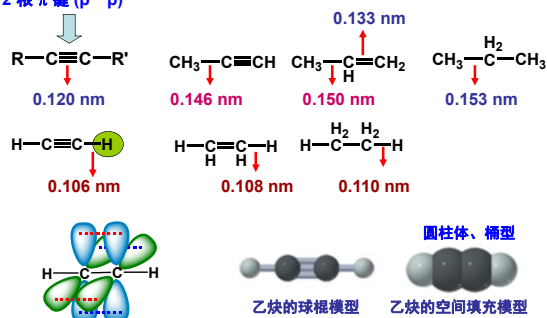


每一个sp杂化轨道均包含1/2的s成份, 1/2的p成份

4

### 炔烃的键长

- 1根σ键(sp-sp)
- 2根π键(p-p)



相连的4个原子呈直线型, 没有顺反异构, 只有碳架异构和位置异构。

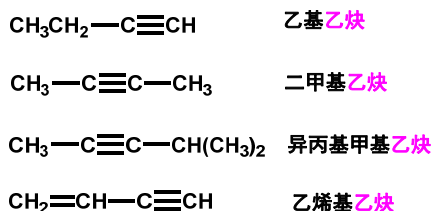
### 杂化轨道比较

杂化轨道	sp	sp <sup>2</sup>	sp <sup>3</sup>
伸展方向	直线形	平面三角形	四面体形
离核距离	近	→	远
S成分	1/2	1/3	1/4
电负性(D)	3.29	2.75	2.48

6

## 5.2 炔烃的命名和物理性质

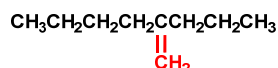
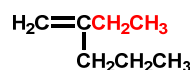
### ➤ 简单炔烃的命名——乙炔的衍生物



7

### ➤ 回顾：烯烃系统命名——2017原则

1. 选主链：优先选择最长的链为主链，其次再考虑链中所含重键的数量。

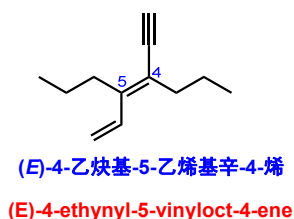


1980原则：选择包含C=C键的最长碳链为主链

8

### ➤ 复杂炔烃的命名——系统命名法

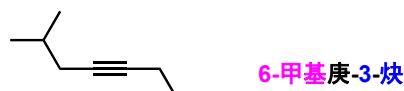
A：若含碳-碳三键的碳链不是最长碳链时，以最长碳链为母体，将炔基作为取代基。  
取代基编号原则同烷烃。



9

### B. 碳-碳三键在主链上时：

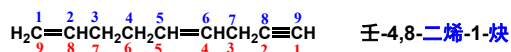
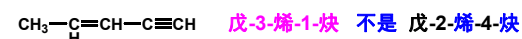
- 主链上只含碳-碳叁键时，使叁键的编号最小。
- 将三键位号写在母体之前。
- 如果有侧链基团，作为取代基。



10

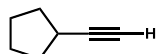
- 同时有叁键和双键，从靠近多重键的一端开始编号。
- 在双键和三键编号相同时，则使双键的编号最小。

#### 先烯后炔



- 有时也将烯基或炔基作为取代基命名

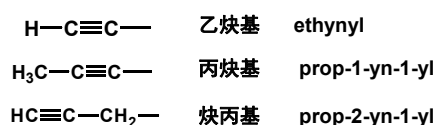
乙炔基环戊烷



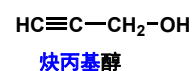
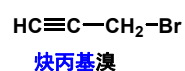
11

去掉炔烃三键碳上的氢，即得炔基。

#### 一些常用的不饱和基团（炔基）



例：



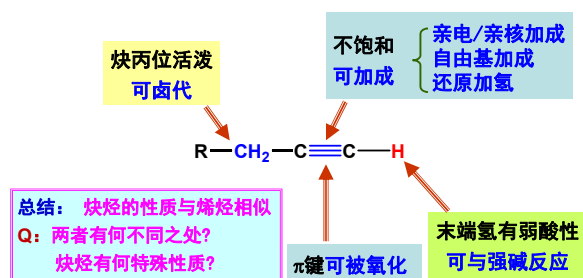
12

## 炔烃的物理性质

- 物态：常温常压下，气体 ( $C_2 \sim C_4$ )、液体 (2-丁炔及  $\geq C_5$ )。
- 简单炔烃的沸点(b.p.)和熔点(m.p.)和相对密度(d)比同碳数的烷烃、烯烃略高一些。分子间的范德华作用力强
- 直链比支链高，叁键在碳链中间的比端炔高。
- 溶解度：相似相溶，易溶于在非极性溶剂。  
乙炔在水中的溶解度：1:1 (体积比)  
乙炔在丙酮中的溶解度：1:29.6 (常温常压，体积比)
- 电负性：炔烃的极性比烯烃略强，易极化成为有偶极矩的分子。
- 稳定性：叁键在碳链中间的炔烃比端炔的稳定性高。

思考题：比较1-戊炔、2-戊炔、1-丁炔、1-戊烯、正戊烷的沸点。

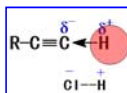
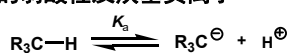
## 5.3 炔烃的化学性质分析



14

## 5.4 端基炔烃的酸性

叁键氢的弱酸性及炔基负离子

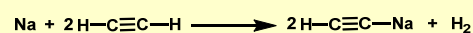


一些化合物的酸性比较

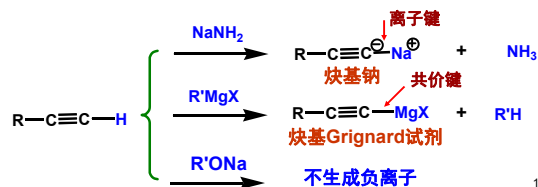
化合物	$pK_a$	共轭碱	化合物	$pK_a$	共轭碱
$(CH_3)_3C-H$	71	$(CH_3)_3C^-$	$HC \equiv C-H$	26	$HC \equiv C^-$
$CH_3CH_2-H$	62	$CH_3CH_2^-$	$(CH_3)_3C \equiv C-H$	25.5	$(CH_3)_3C \equiv C^-$
$CH_3-H$	60	$CH_3^-$	$CH_3CH_2O-H$	16	$CH_3CH_2O^-$
$H_2N-H$	36	$H_2N^-$	$HO-H$	15.7	$HO^-$

端基炔烃具有一定的酸性，是烃类化合物中酸性最强的一类

例：



反应类似酸或水与钠的反应，但乙炔的酸性很小，不能使石蕊试纸变红，也没有酸味，只有很小的失去氢离子的倾向。



16

乙炔钠



较强的碱      较强的酸      较弱的酸      较弱的碱

端基炔烃具有酸性的原因：

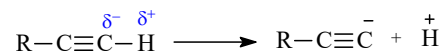
3种杂化碳原子的电负性顺序： $sp > sp^2 > sp^3$

离解后共轭碱的强弱顺序：

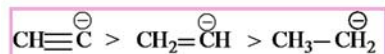


17

碳负离子的稳定性

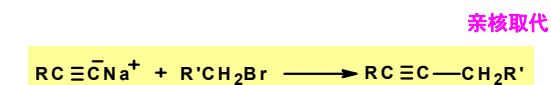


碳负离子越容易生成也就越稳定；杂化碳原子的电负性越大，与之相连的氢原子容易离去，生成的碳负离子也越稳定。



18

### 炔基负离子的反应及在合成上的应用 (重要)

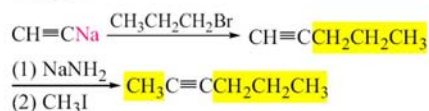


炔基负离子 亲核试剂

生成一个新的炔

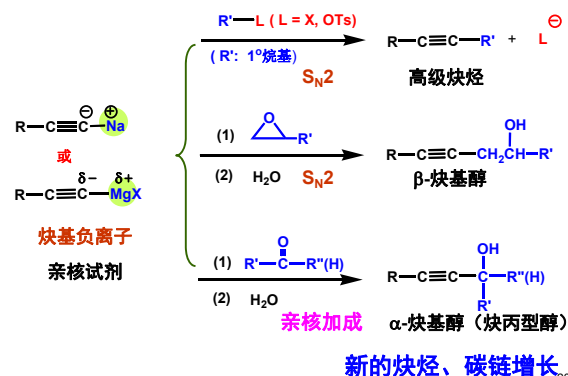
应用

合成



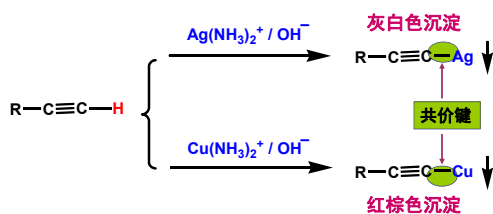
19

### 炔基负离子的更多应用举例:



20

### 末端炔烃的特征反应



#### 该反应的应用:

鉴定分子中是否含有末端炔烃  
从炔烃混合物中分离纯化1-炔烃

两者干燥下有爆炸性,  
湿润状态下,可用无机  
酸或氰化钠分解

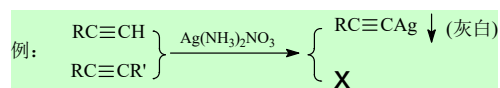
21

### 思考题

#### 1. $\text{RC}\equiv\text{CR}'$ 能否与重金属盐反应?

答案: 不能。因为无炔氢。

#### 2. 如何利用重金属炔化物的生成反应检验末端炔氢?



22

## 5.5 炔烃的亲电加成反应

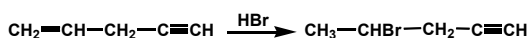
Q:

- 亲电加成比烯烃难还是易?
- 末端叁键上的加成方向如何?

实验事实:



2. 卤化氢首先与烯炔化合物中的烯烃发生加成反应



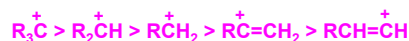
炔烃的亲电加成比烯烃的活性差

23

### 加成活性分析

1. 底物的电负性:  $\text{Csp} > \text{Csp}^2$ , 所以电子与 sp 碳原子结合更紧密, 尽管叁键比双键多一对电子, 但也不容易与亲电试剂结合。

2. 中间体碳正离子的稳定性。

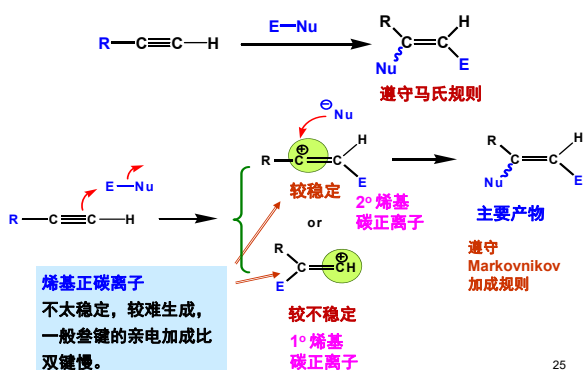


苄基和烯丙基碳正离子的相对稳定性:

	$3^\circ$	$\text{PhCH}_2^+$	$2^\circ$	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2^+$	$1^\circ$	$\text{CH}_3^+$
$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	970	1000	1040	1071	1130	1316

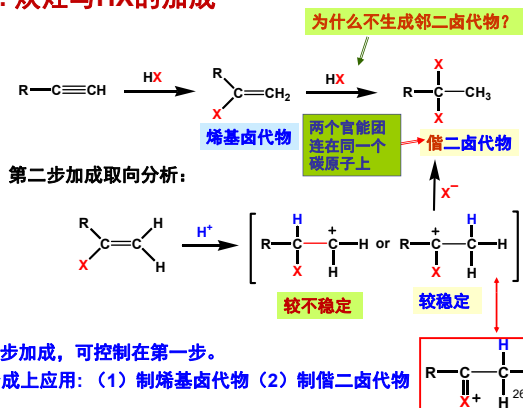
24

## 末端叁键上的加成取向分析

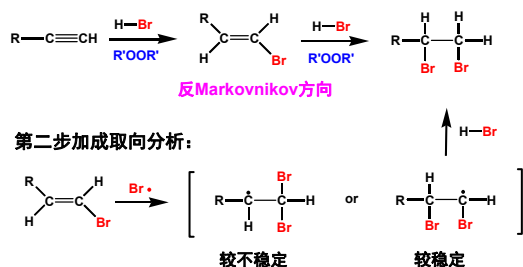


25

## 1. 炔烃与HX的加成

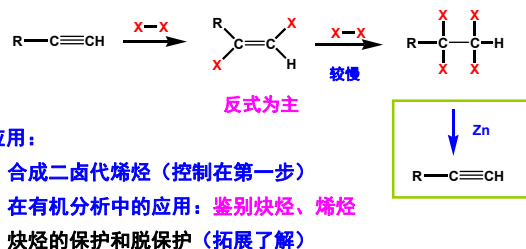


## 与 HBr 的加成反应有过氧化效应



27

## 2. 炔烃与卤素的加成

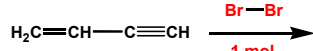


机理同烯烃 (环正离子机理)

反应活性  $\text{F}_2$  最强 (难控制),  $\text{I}_2$  最弱 (反应困难)

加成后烯碳上有卤素吸电子, 反应可停留在烯炔阶段

28

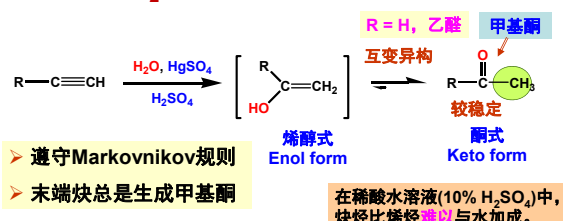
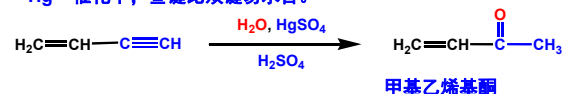


炔烃比烯烃难加成——

原因:  $\text{sp}$  杂化 C 原子的电负性大于  $\text{sp}^2$ , 原子核对电子的束缚力强, 不容易给出电子与亲电试剂结合。

反应慢, 需光照或 Lewis 酸 ( $\text{FeCl}_3$  or  $\text{SnCl}_4$ ) 催化对碳-碳三键的加成

29

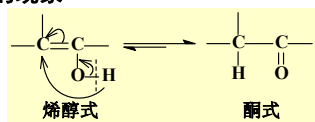
3. 炔烃与  $\text{H}_2\text{O}$  的加成 (炔烃的羟汞化-水合) $\text{Hg}^{2+}$  催化下, 叁键比双键易水合。

回顾: 烯烃的水合反应使用什么催化剂?

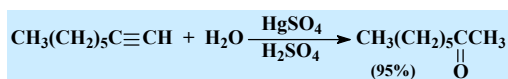
30

**互变异构**

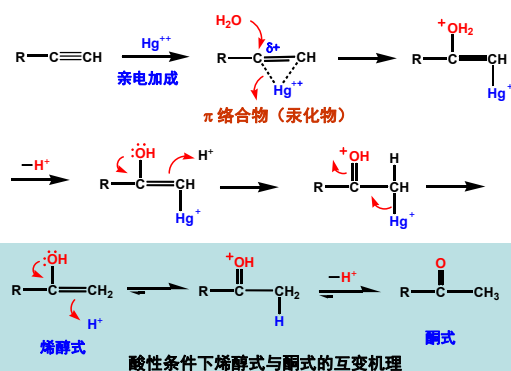
由分子内活泼氢引起的官能团的迅速互变而达到平衡的现象



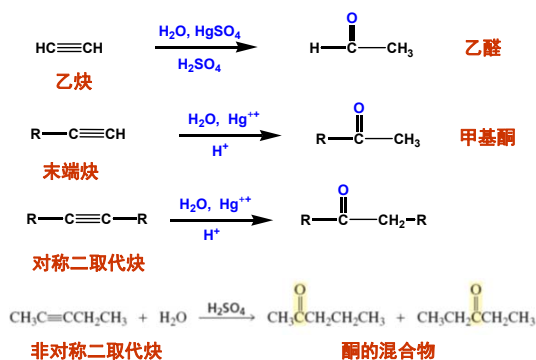
烯醇一般不稳定，易发生异构化，形成稳定的羰基化合物。



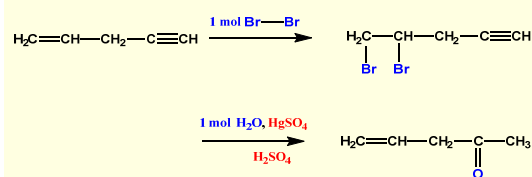
31

**炔烃的水合机理**

32

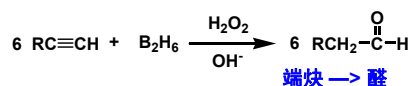
**炔烃水合反应在合成上的应用**

33

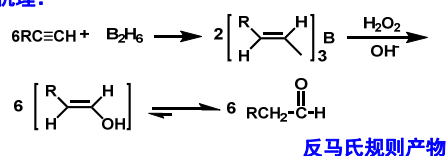
**炔烃与烯烃加成的竞争**

- 一般情况下，双键反应活性强于叁键
- 有催化剂存在下使叁键活性增强

34

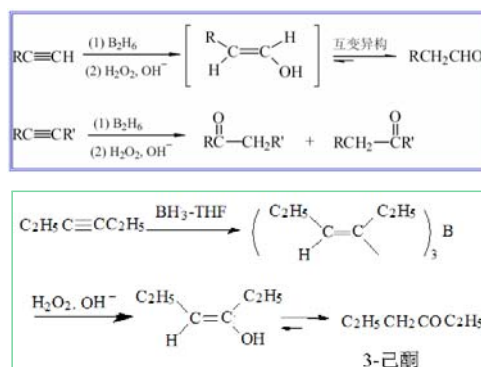
**4. 炔烃与乙硼烷的加成（炔烃的硼氢化反应）****碱性条件下——醛或酮**

机理：



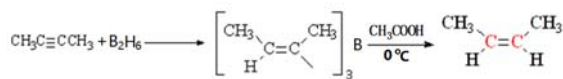
回顾：炔烃的硼氢化反应产物是什么规则？

35

**端炔与非端炔的硼氢化反应对比：**

36

- 烯基硼烷和醋酸反应，生成顺式烯烃，反应条件温和（了解）。

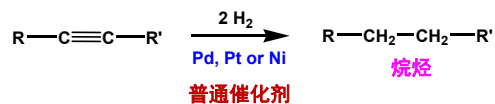


炔烃的硼氢化还原反应

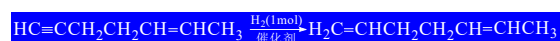
37

## 5.6 炔烃的还原反应

### 1. 催化氢化

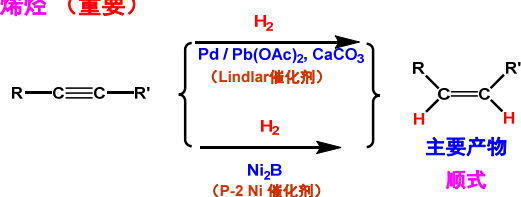


炔烃比烯烃易于加氢

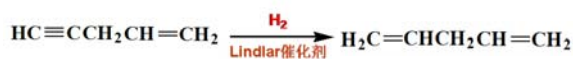


38

- 使用特殊催化剂（经钝化处理）还原炔烃至顺式烯烃（重要）

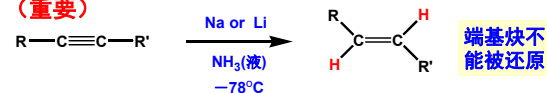


Lindlar催化剂: Pd-CaCO<sub>3</sub>/Pb(OAc)<sub>2</sub>-喹啉  
Rosenmund催化剂: Pd-BaSO<sub>4</sub>  
P-2催化剂: 由醋酸镍用硼氢化钠还原制得。

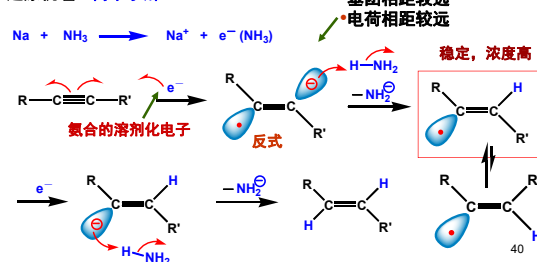


39

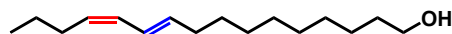
### 2. 碱金属/液氨及负氢离子为还原剂—反式烯烃（重要）



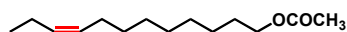
还原机理（简单了解）



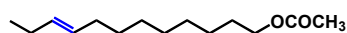
自然界中立体构型专一的化合物：



10E, 12Z-十六碳二烯-1-醇——雌蚕蛾的性信息素



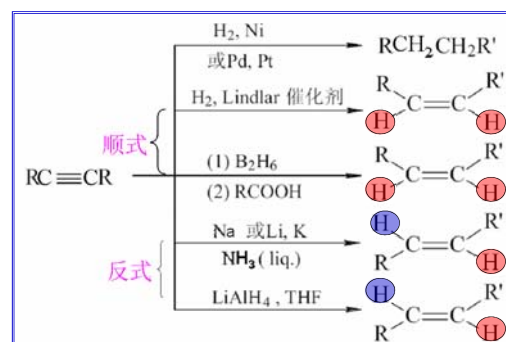
乙酸9Z-十二碳烯酯——雌性葡萄蛾的性信息素



乙酸9E-十二碳烯酯——欧洲松苗蛾的性信息素

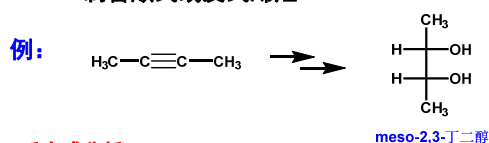
41

### 炔烃加氢反应的小结

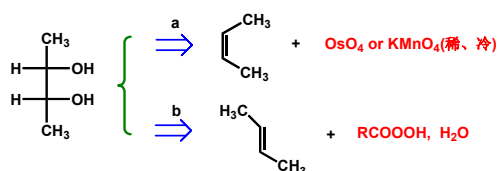


42

► 炔烃的选择性还原反应在合成上的应用  
—— 制备顺式或反式烯烃



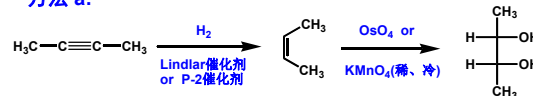
反合成分析:



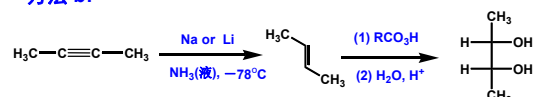
43

合成路线

方法 a:



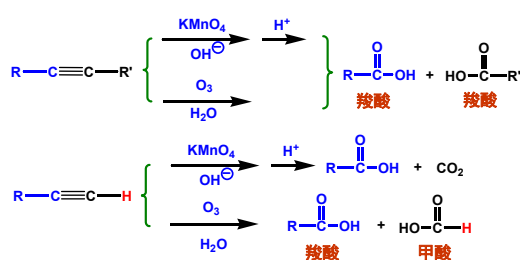
方法 b:



思考题: 如果以乙炔为起始原料呢?

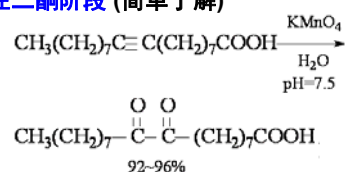
44

## 5.7 炔烃的氧化反应

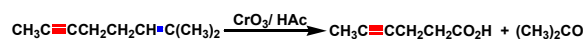


45

► 在较缓和的氧化条件下, 二取代炔烃的氧化可停止在二酮阶段 (简单了解)



► 叁键的氧化速度不如双键, 可选择性氧化

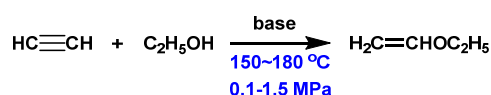


46

## 5.8 炔烃的亲核加成反应

乙炔及其一元取代物可与带有下列“活泼氢”的有机物, 如:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{SH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{CO}_2\text{H}$  发生加成反应, 生成含有双键(乙烯基)的产物。

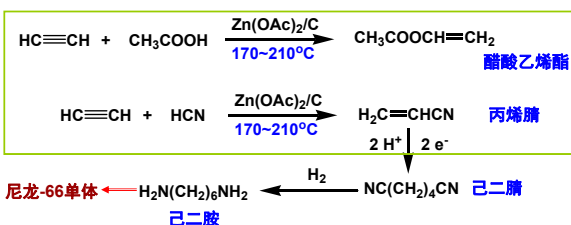
—— 乙烯基化(vinylation)反应



原料不同, 反应条件也不同。

炔烃的亲核加成产物是合成高分子化合物的原料。

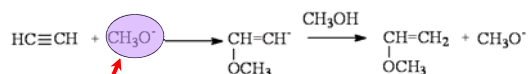
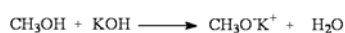
47



48



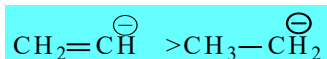
### 加成机理



这些负离子能供给电子，因而有**亲近正电荷的倾向**。或者说它具有**亲核的倾向**，所以它是一种**亲核试剂**。

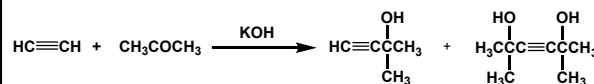
由亲核试剂进攻而引起的加成反应叫做**亲核加成反应**。

乙炔比乙烯易于亲核加成，**Why?**



49

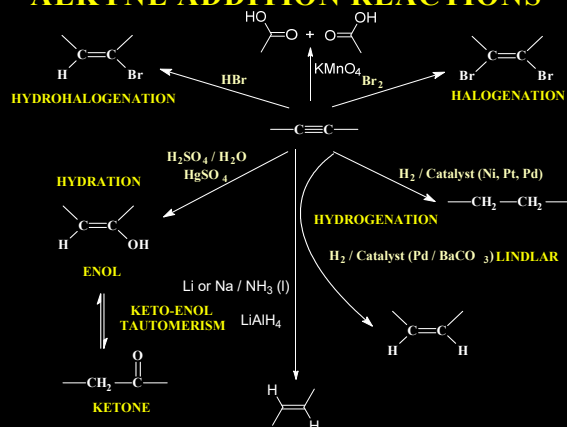
### 炔碳负离子对羰基的加成 (重要)



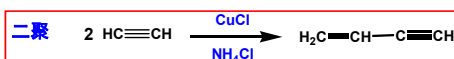
上述产物因同时具有三键和羟基，可用作多种合成的原料

50

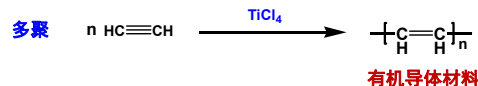
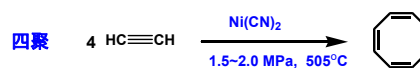
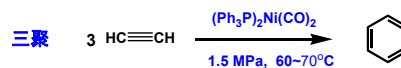
## ALKYNE ADDITION REACTIONS



### 7.9 炔烃的聚合反应 (了解)



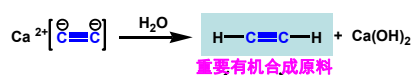
合成**丁二烯**



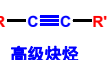
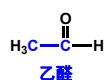
52

## 5.10 炔烃的制备

### 1. 乙炔的制备 (复习和了解)



重要有机合成原料



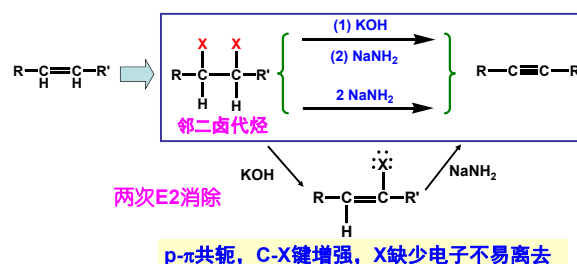
- 特点:
- 原料易得
  - 耗电量高
  - 生产成本高

53

### 2. 由卤代烃制备炔烃

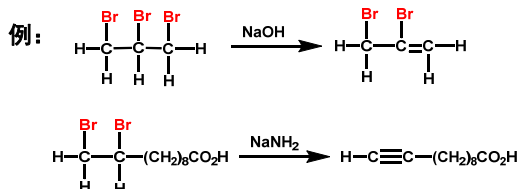
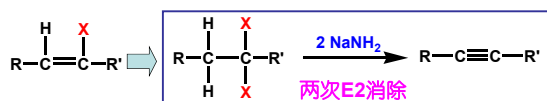
#### 由邻二卤代烃制备

卤化-双脱卤化氢反应



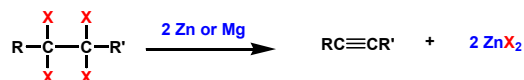
54

### 由偕二卤代烃制备

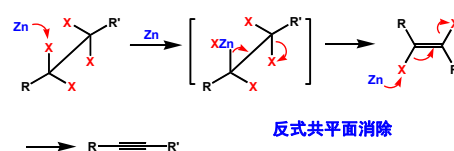


55

### 由四卤代烃制备

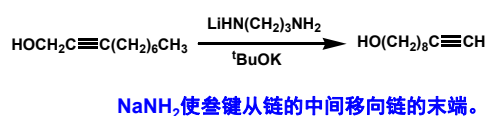
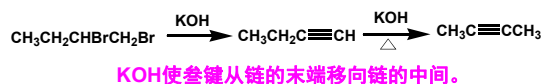


#### 机理 (了解)



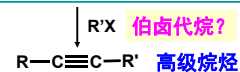
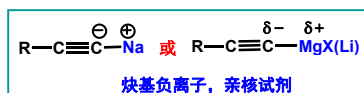
56

### 碱性试剂可使炔烃的官能团叁键发生位移

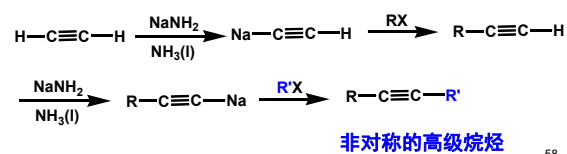


57

### 3. 由炔烃的烷基化制备

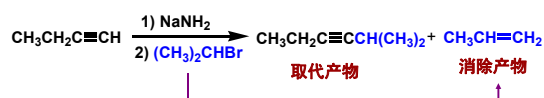


#### 例:

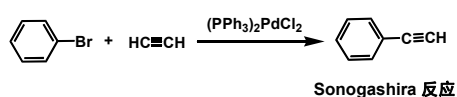


58

### 如果使用仲或叔卤代物



#### 知识拓展: 偶联反应



59

## 5.11 有机合成化学(I): 反合成分析

#### 反合成分析理论:

- 使有机合成方案系统化并符合逻辑
- 化学合成步骤可用计算机来设计和控制

The Nobel Prize in Chemistry 1990

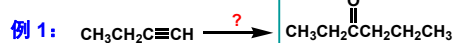
"for his development of the theory and methodology of organic synthesis"



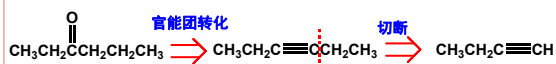
Elias J. Corey

60

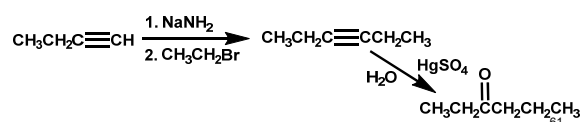
### 合成上应用举例



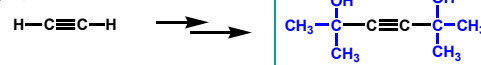
#### 反合成分析



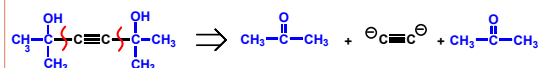
#### 合成路线



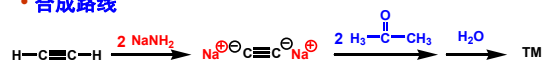
### 例 2:



#### 反合成分析

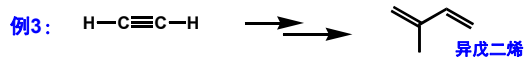


#### 合成路线

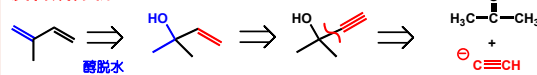


提示: 注意与 Na / NH<sub>3</sub> 还原体系区别

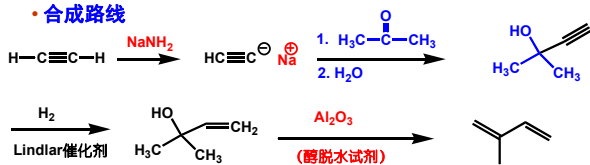
62



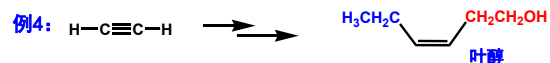
#### 反合成分析



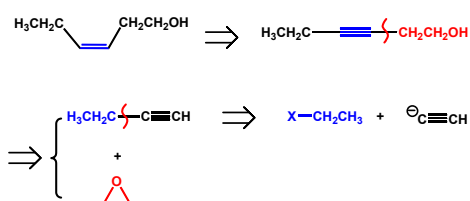
#### 合成路线



63



#### 反合成分析



64