

## 第四章 炔烃和共轭双烯 (1)

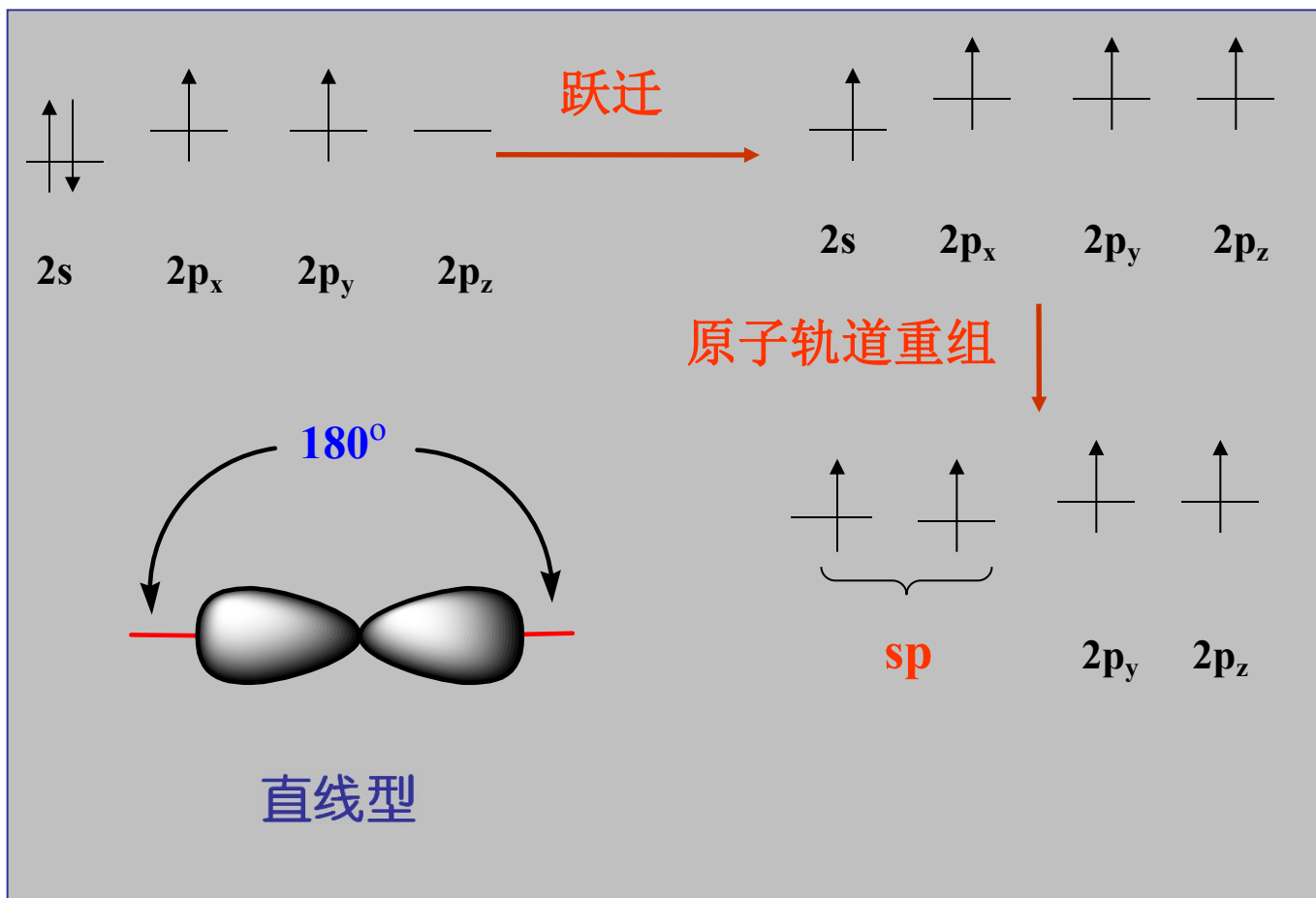
### 主要内容

- 炔烃的几种制备方法
- 炔烃的亲电加成和亲核加成（加成类型，加成取向），在合成中的应用
- 炔烃的两种还原方法及在合成中的应用（顺、反烯烃的制备）
- 末端炔烃的特殊性质及在合成中的应用

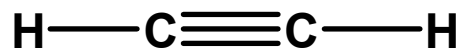
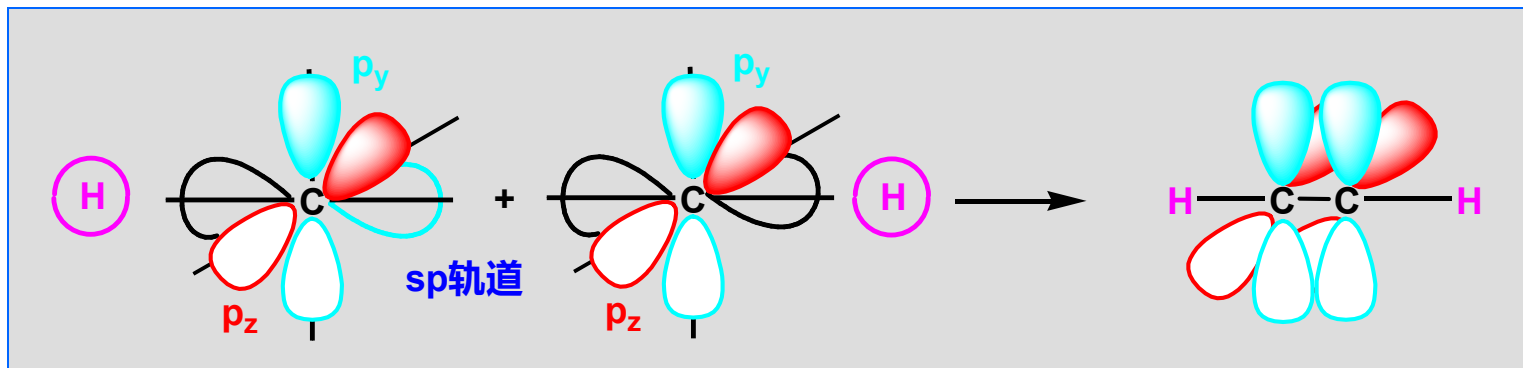
# 第一部分 炔烃

## 一. 炔烃的通式、结构和命名

### sp杂化

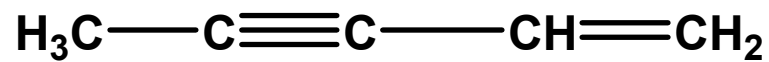


● 乙炔( $\text{CH}\equiv\text{CH}$ )的成键示意:



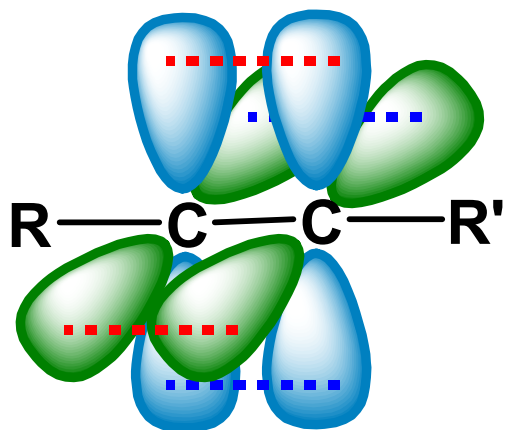
$\sigma$  键(sp-sp)  
2  $\pi$  键 (p-p)

$\sigma$  键(sp-s)



$\sigma$  键 (sp-sp<sup>2</sup>)

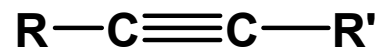
- 炔烃：含  $\text{C}\equiv\text{C}$  的碳氢化合物
- 单炔烃的通式：  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
- 结构：直线型分子



相连的4个原子呈直线型

1根  $\sigma$  键 ( $sp-sp$ )

2根  $\pi$  键 ( $p-p$ )



端炔烃

## 乙烷，乙烯和乙炔的性质对照

	乙烷	乙烯	乙炔
杂化方式：	$SP^3$	$SP^2$	$SP$
键角：	$109^\circ 28'$	$\sim 120^\circ$	$180^\circ$
碳碳键长	153.4pm	133.7pm	120.7pm
	( $Csp^3-Csp^3$ )	( $Csp^2-Csp^2$ )	( $Csp-Csp$ )
C-H:	110.2pm	108.6pm	105.9pm
	( $Csp^3-Hs$ )	( $Csp^2-Hs$ )	( $Csp-Hs$ )
轨道形状：	狭长逐渐变成宽圆		
碳的电负性：	随S成份的增大，电负性逐渐增大。		
pka:	$\sim 50$	$\sim 40$	$\sim 25$

## 炔烃的系统命名法

- 选含叁键的最长链为主链
- 使叁键的编号最小
- 按编号规则进行编号
- 同时有叁键和双键，并可以选择时，使双键的编号最小  
(烯炔的命名参考课本P43页)



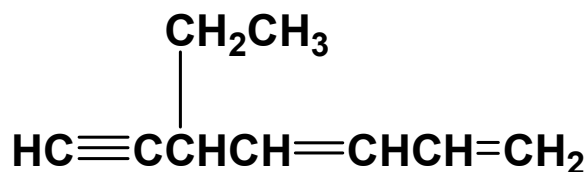
1-戊炔

1-pentyne



1-戊烯-4-炔

1-penten-4-yne

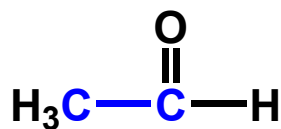
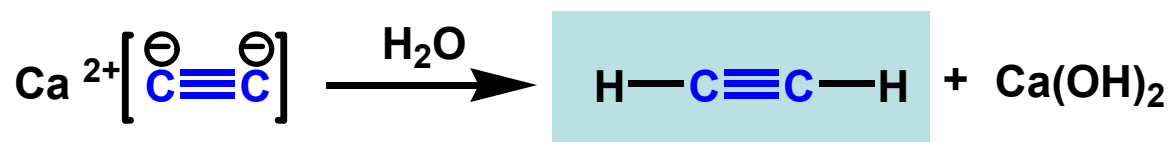


5-乙基-1, 3-庚二烯-6-炔

## 二. 炔烃的来源和制备

### 1. 乙炔

➤ 重要有机合成原料



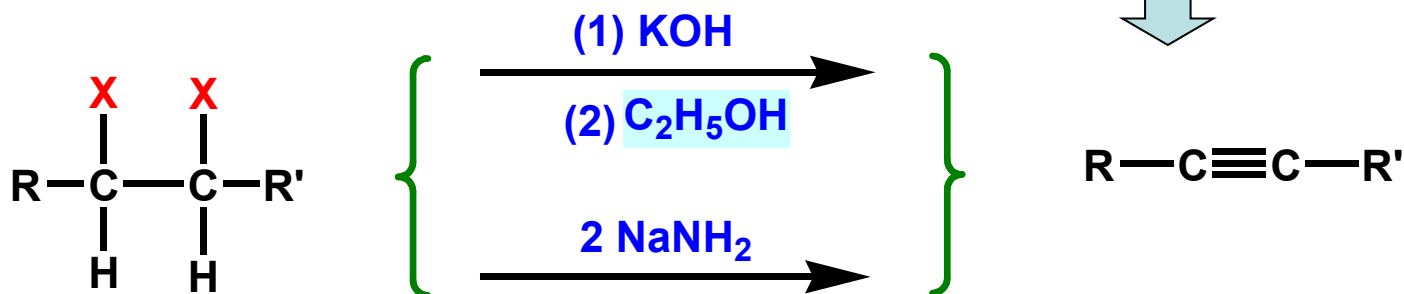
乙醛



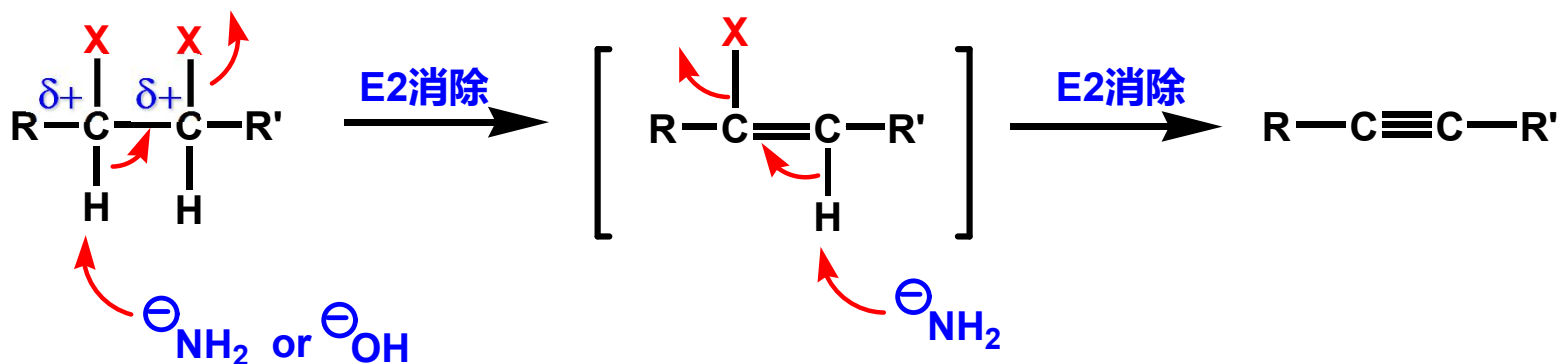
高级炔烃

## 2. 由卤代烃制备炔烃

### ➤ 由邻二卤代烃制备

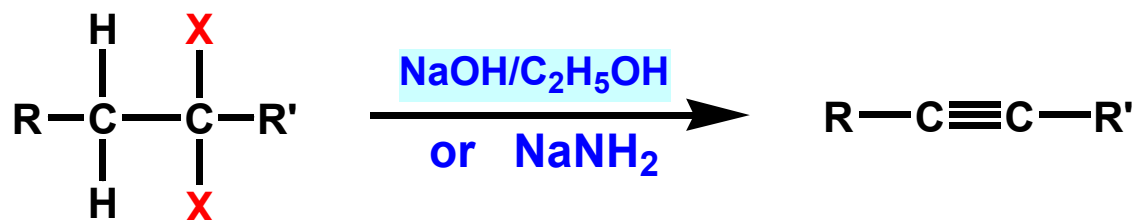


机理：两次E2消除（了解）

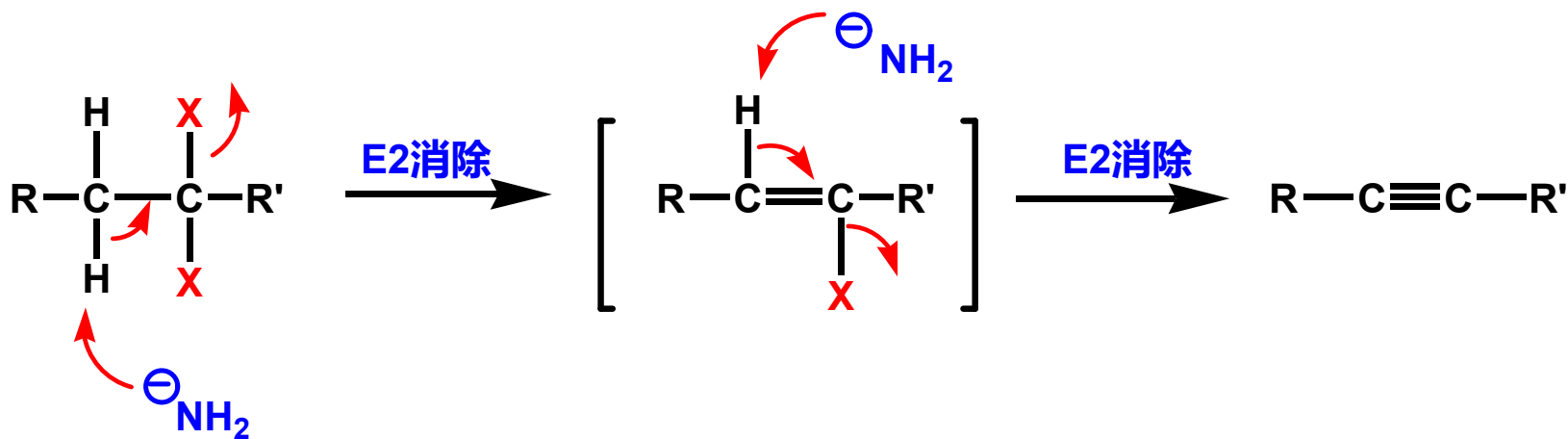




➤ 由偕二卤代烃制备



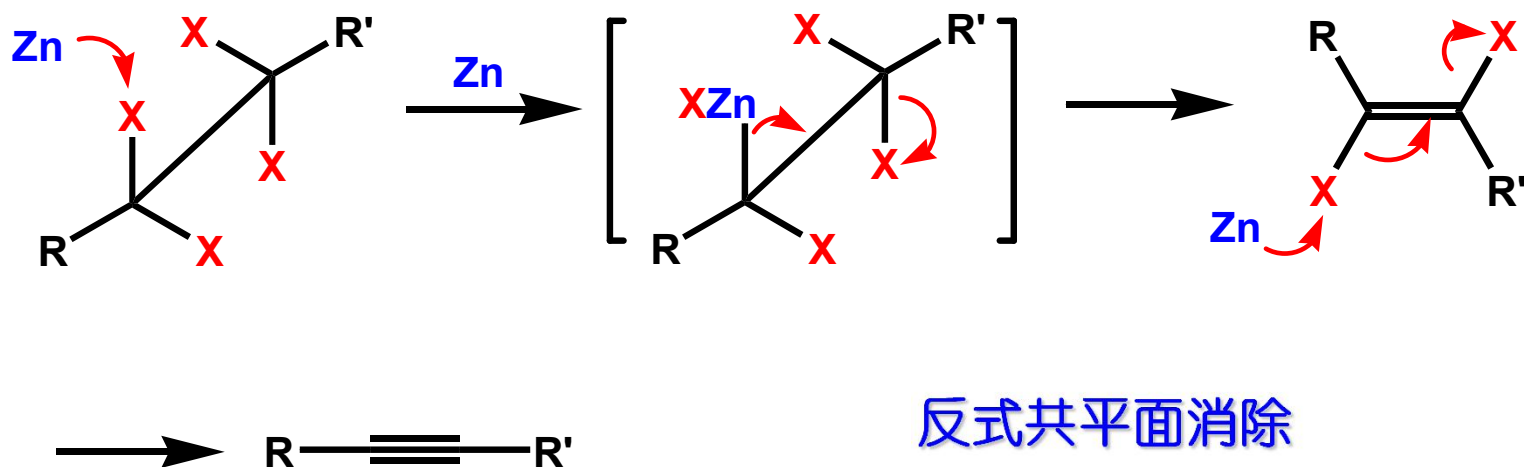
机理：两次E2消除（了解）



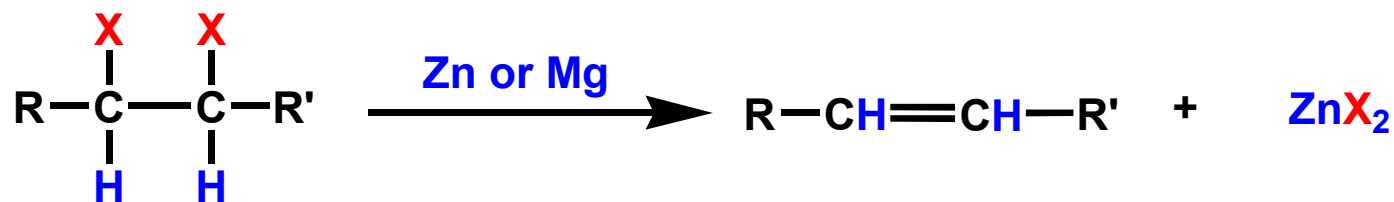
➤ 由四卤代烃制备 (了解)



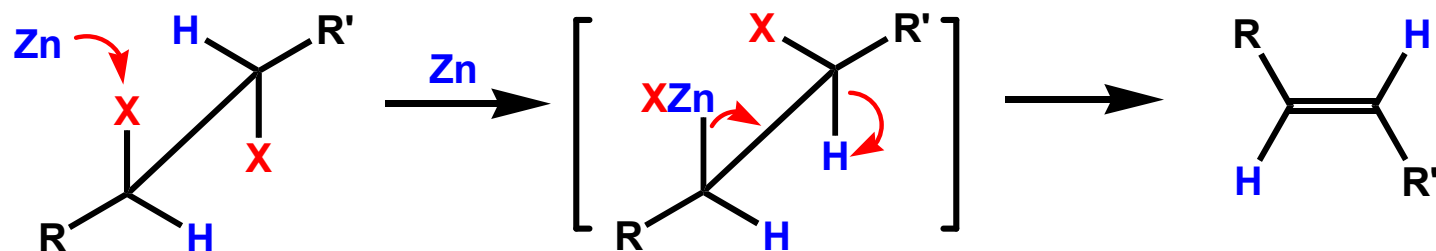
机理



➤ 补充：通过邻二卤代烃制备烯烃（了解）



立体化学：立体专一反应



邻二卤代烷的消除反应

### 三. 炔烃的化学性质

#### ● 炔烃的性质分析

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？



不饱和，可加成

亲电加成  
亲核加成  
自由基加成  
还原加氢

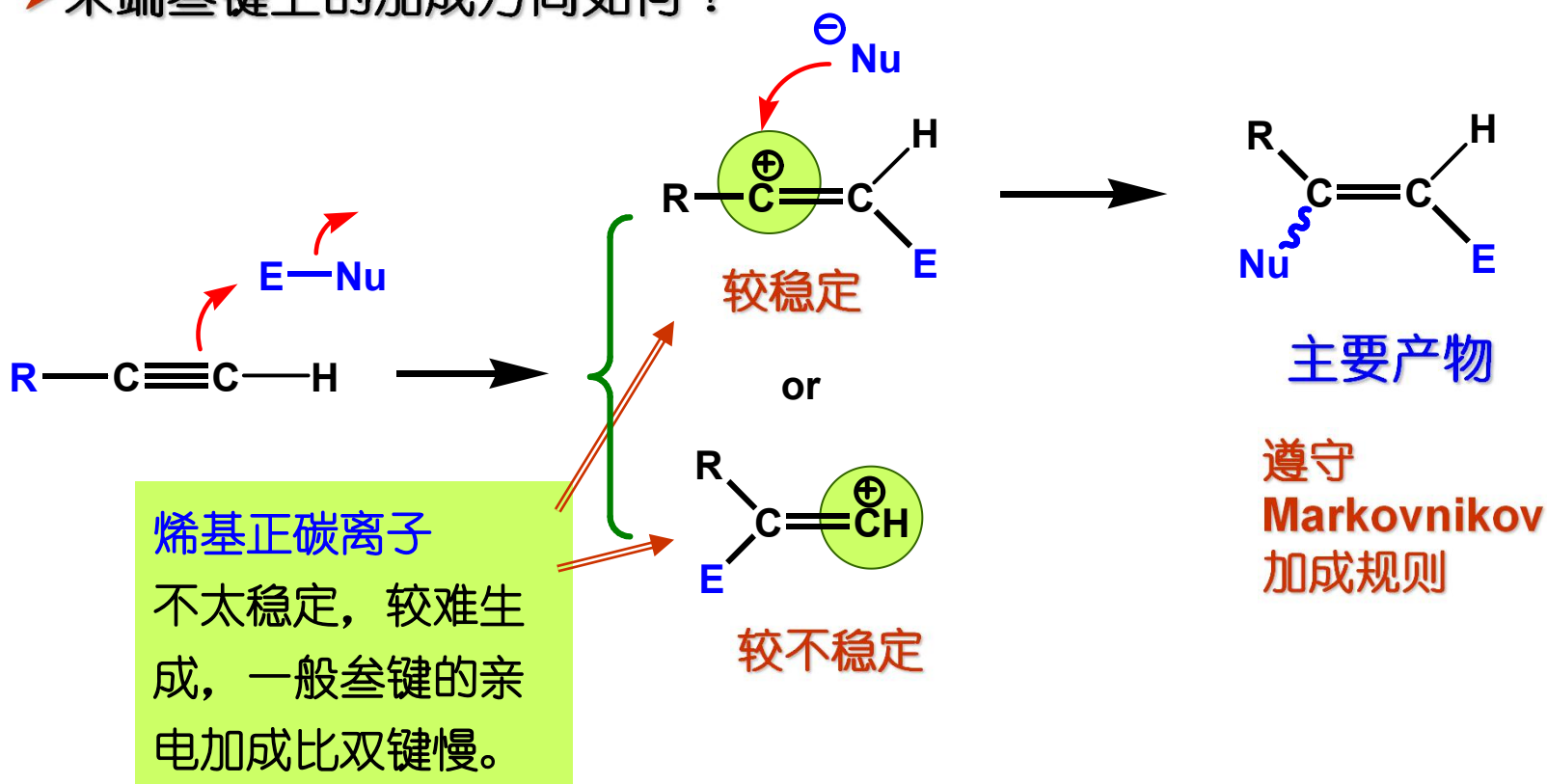
$\pi$ 键可被氧化

末端氢有弱酸性  
可与强碱反应

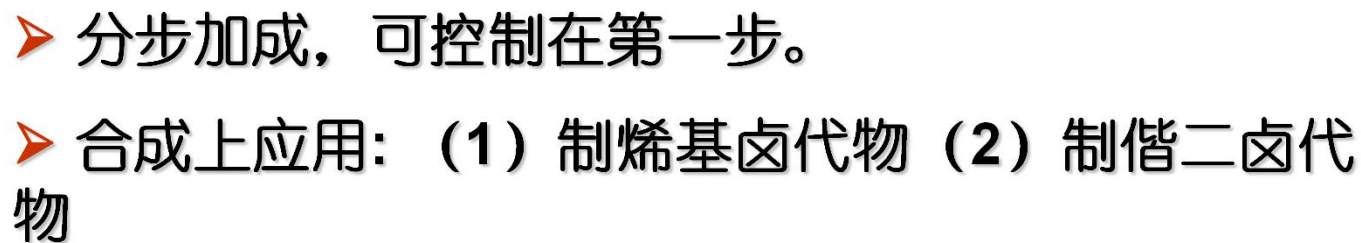
## 1 叁键上的亲电加成反应

需要了解的问题：

- 亲电加成比烯烃难还是易？
- 末端叁键上的加成方向如何？

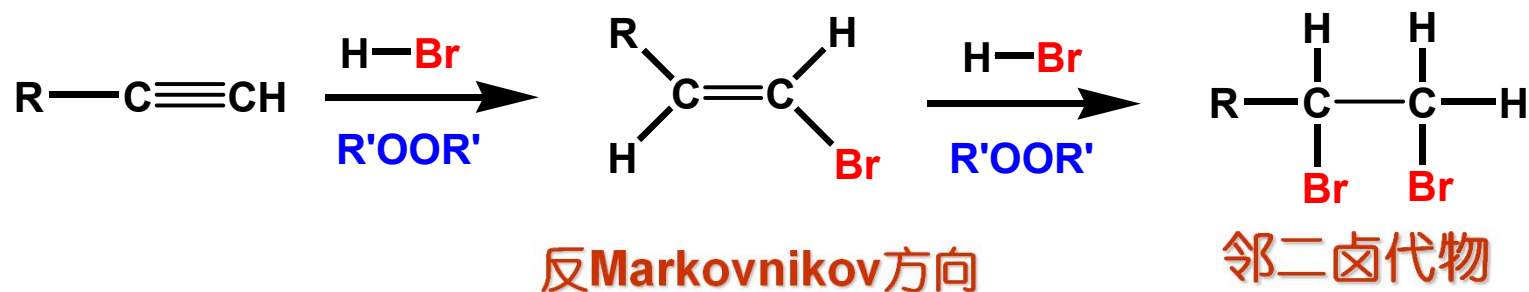


为什么主要产物不是邻二卤代物？

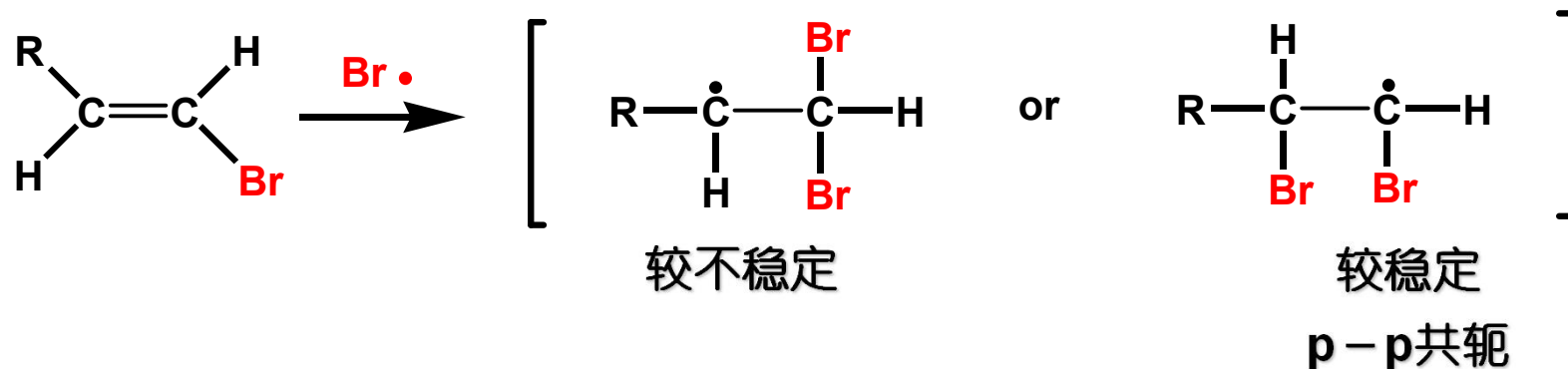


一般情况下，炔烃的亲电加成较烯烃困难，要有催化剂存在才能顺利进行。Why?

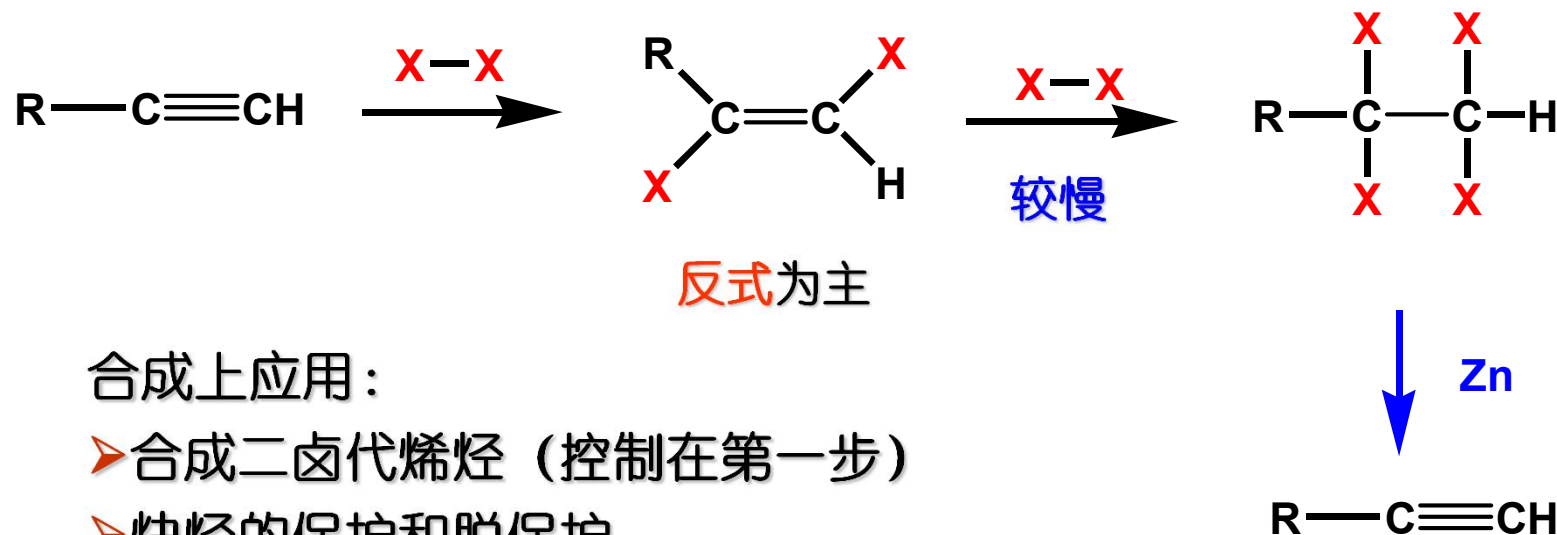
➤ 加HBr仍有过氧化效应



第二步加成取向分析：



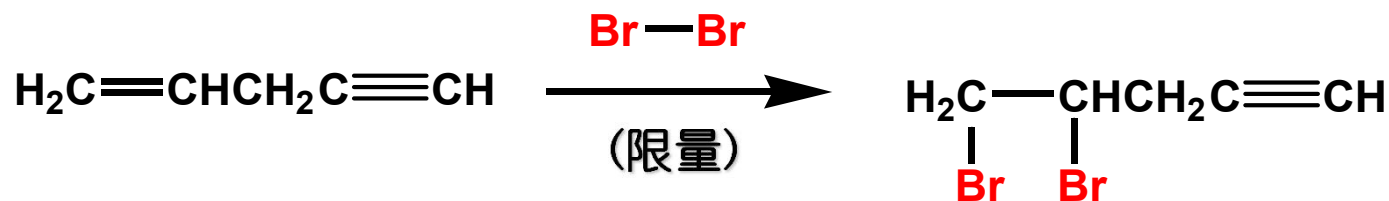
## ■ 炔烃与卤素的加成



合成上应用：

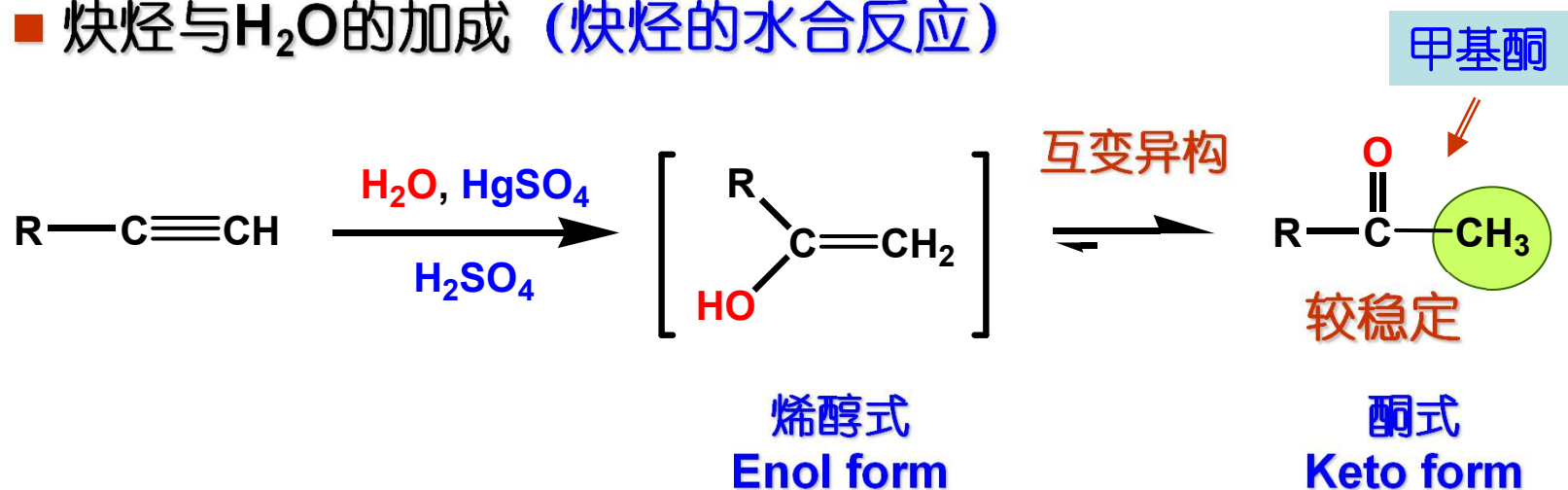
- 合成二卤代烯烃（控制在第一步）
- 炔烃的保护和脱保护

叁键的亲电加成比双键难，双键优先反应。





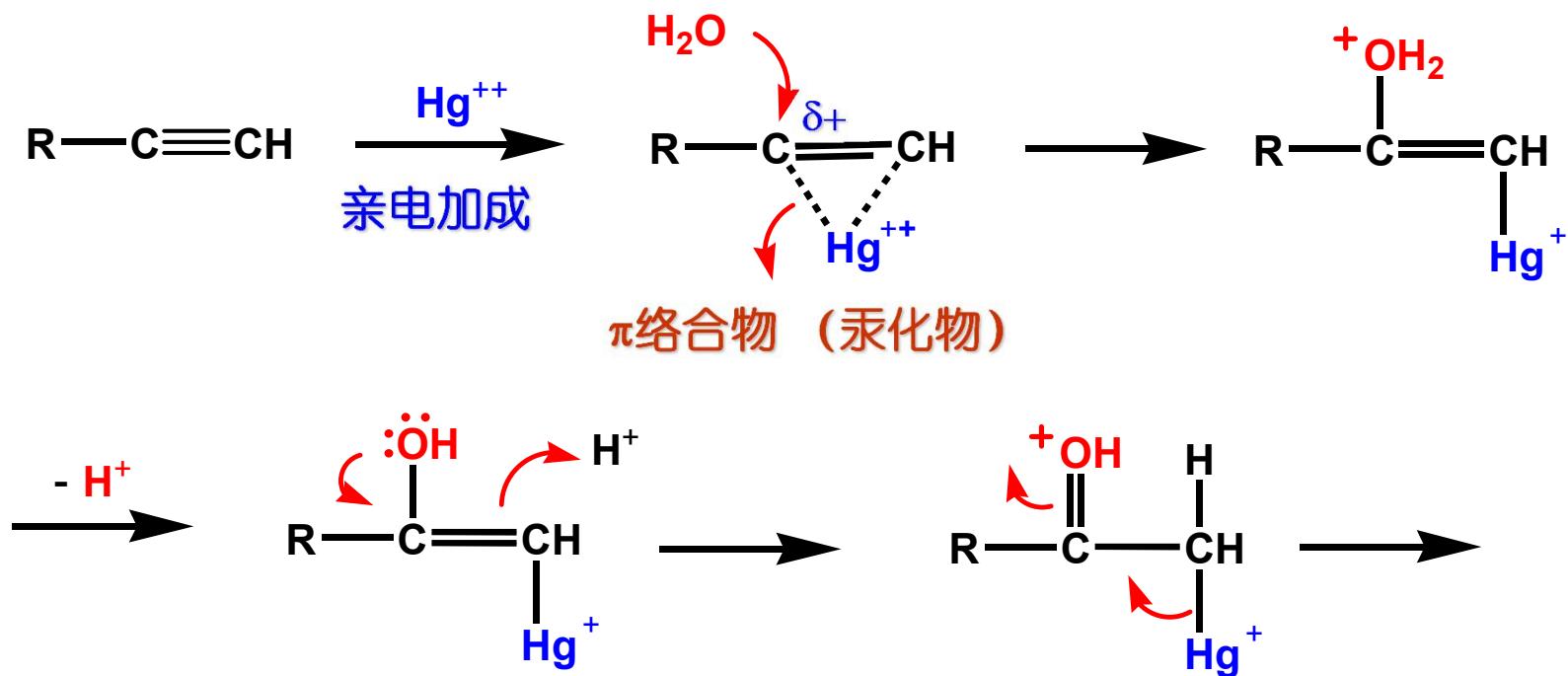
■ 炔烃与H<sub>2</sub>O的加成（炔烃的水合反应）



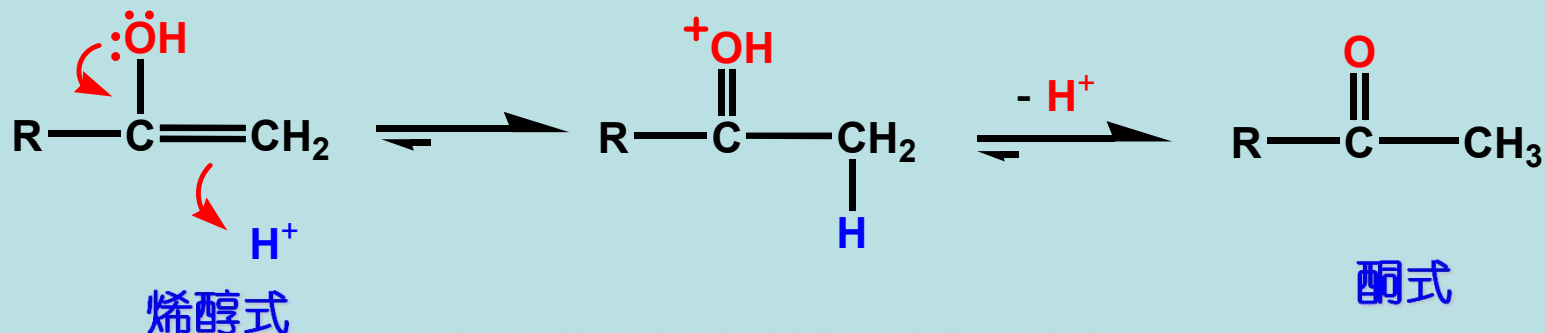
- 以汞盐做催化剂，遵守Markovnikov规则
- 由乙炔可以制备乙醛，端炔烃总是生成甲基酮

**互变异构体：**分子中因某一原子的位置转移而产生的官能团异构体。

➤ 炔烃的水合机理(了解)

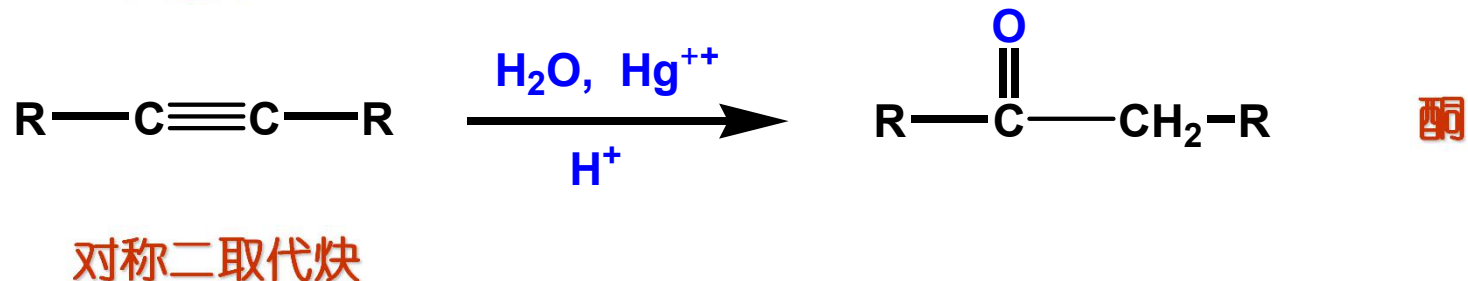
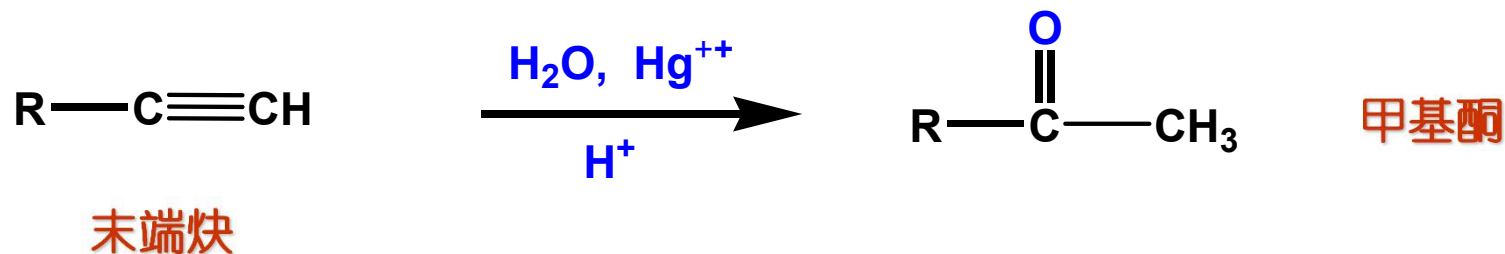
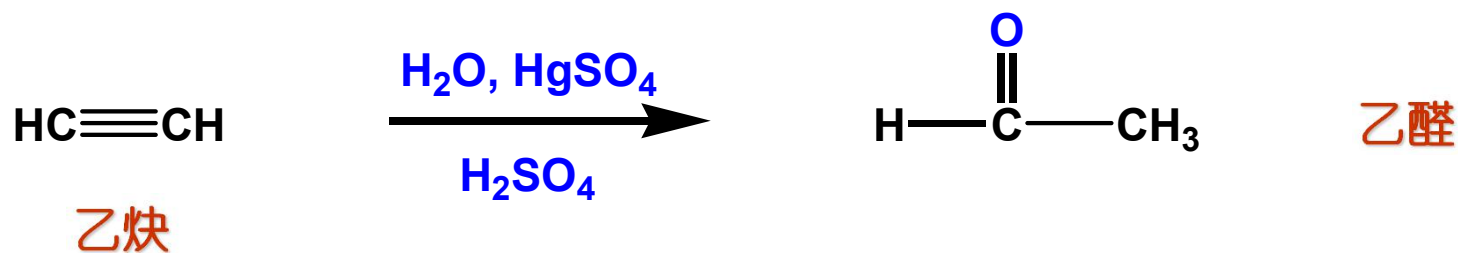


$\pi$ 络合物 (汞化物)



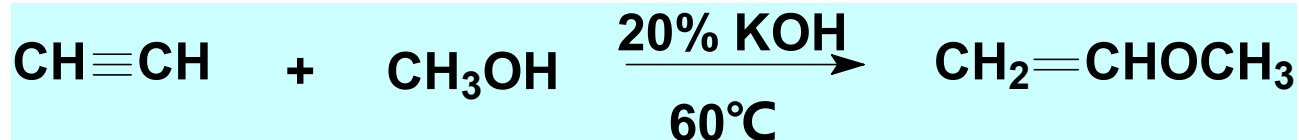
酸性条件下烯醇式与酮式的互变机理

➤ 炔烃水合反应在合成上的应用



## 2 炔烃的亲核加成

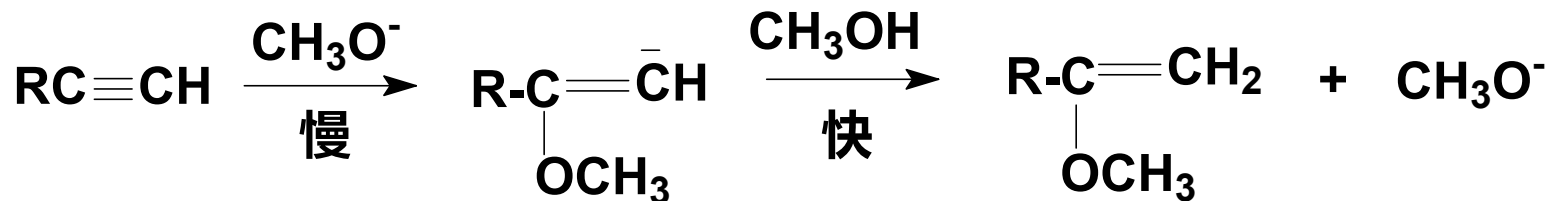
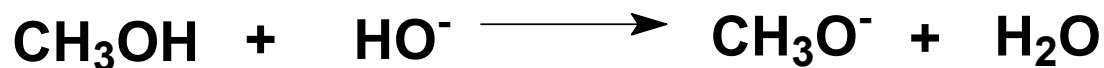
炔烃的三键能与ROH等亲核试剂发生亲核加成反应，反应容易停留在加成一分子试剂的阶段，加成结果是试剂分子中引入不饱和基。



甲基乙烯基醚

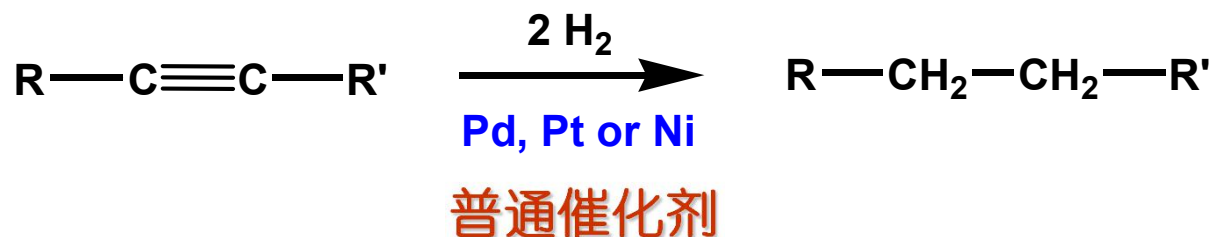
亲核加成为碳负离子机理，即生成碳负离子中间体。

反应机理

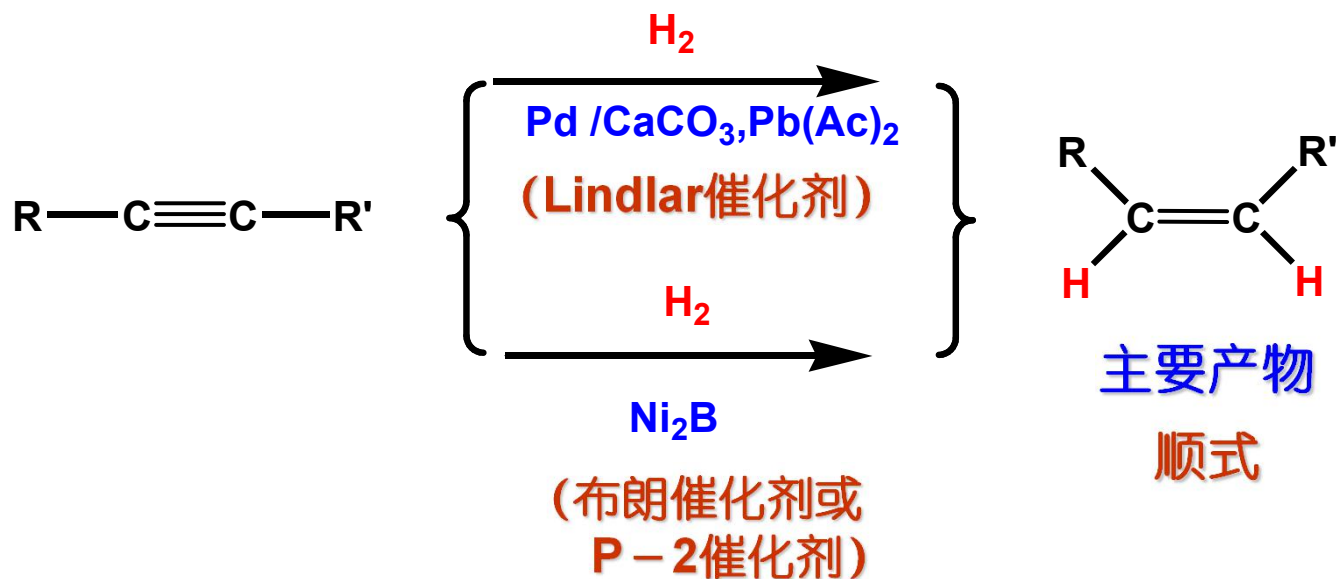


### 3 炔烃的还原

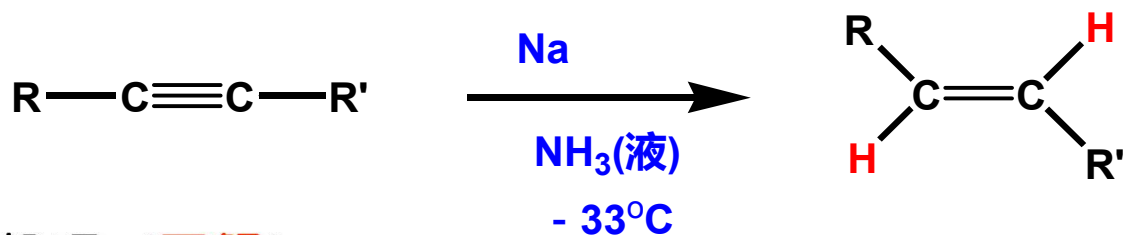
#### ■ 催化氢化



➤ 使用特殊催化剂（经钝化处理）还原炔烃至顺式烯烃



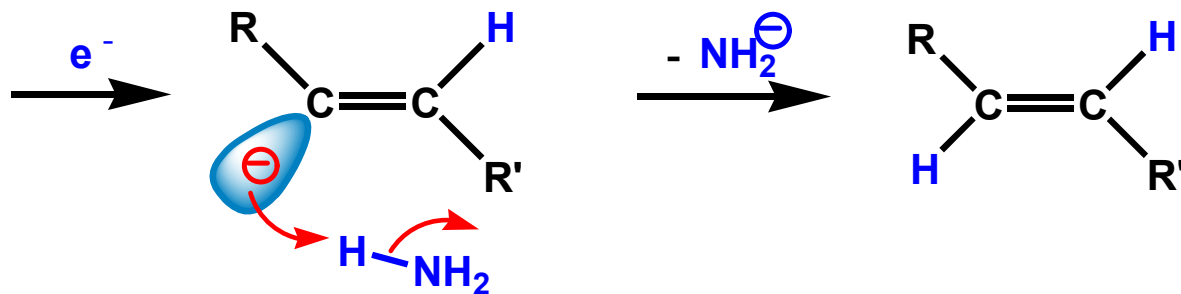
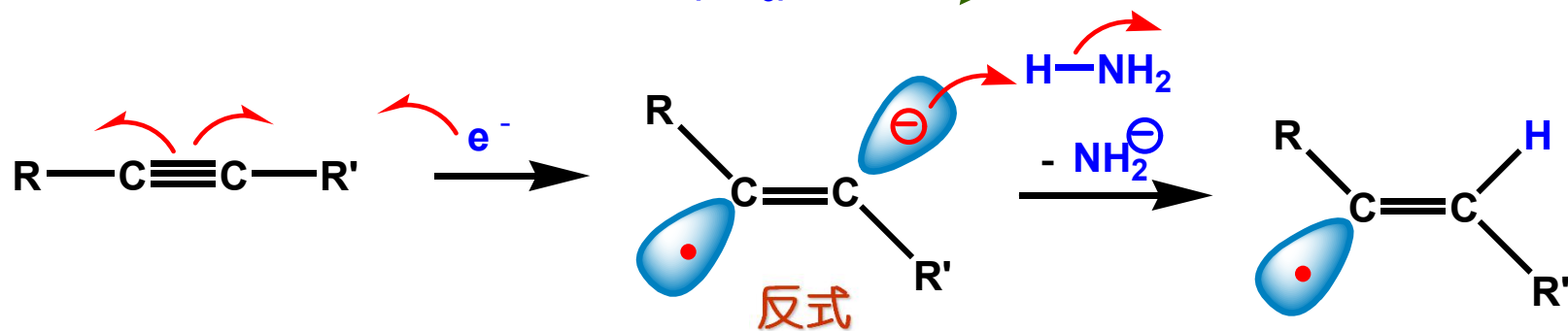
■ 碱金属还原 (还原剂 Na or Li / 液氨体系) —— 制备反式烯烃



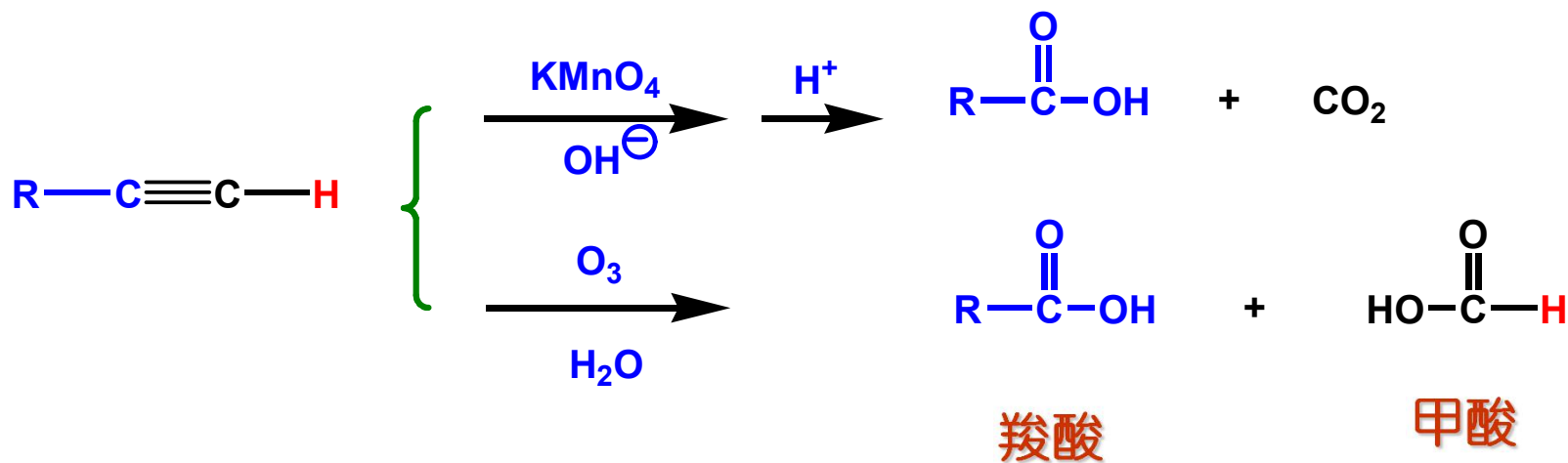
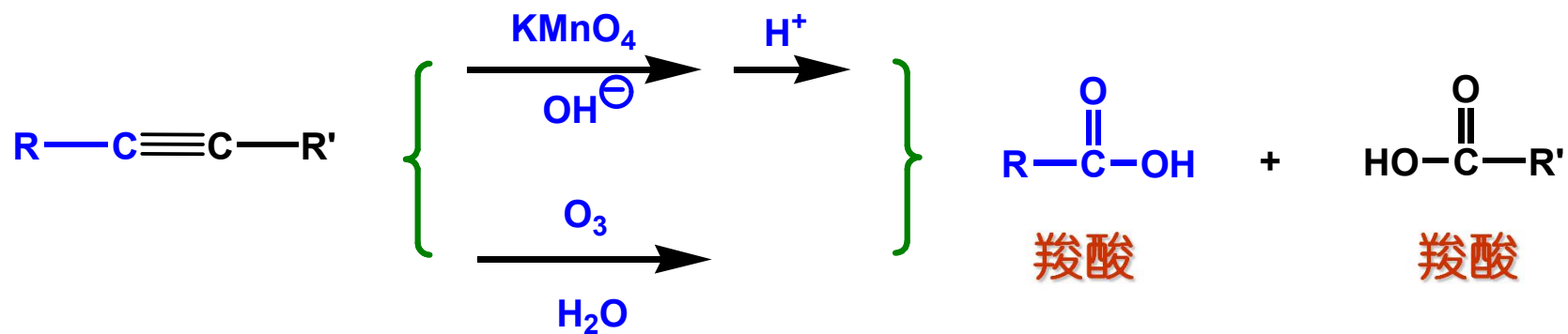
还原机理 (了解)



- 基团相距较远
- 电荷相距较远

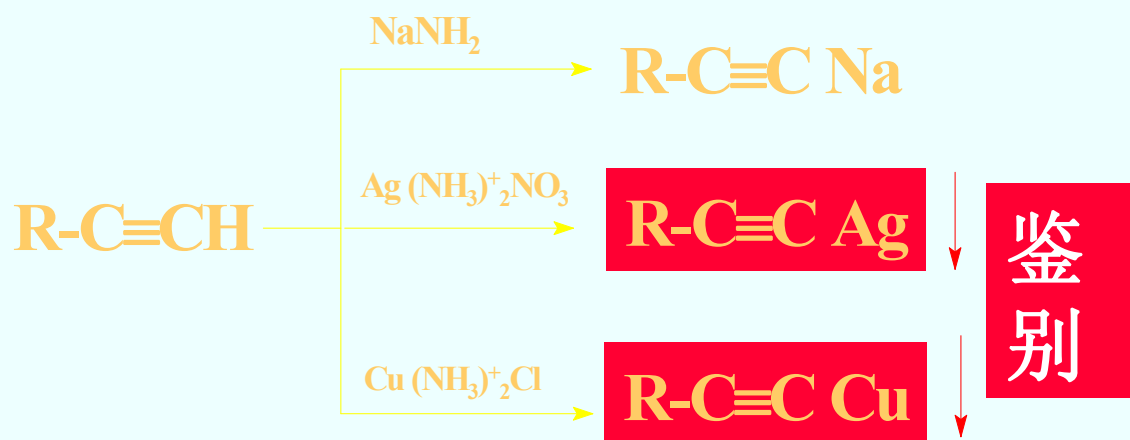


## 4 炔烃的氧化

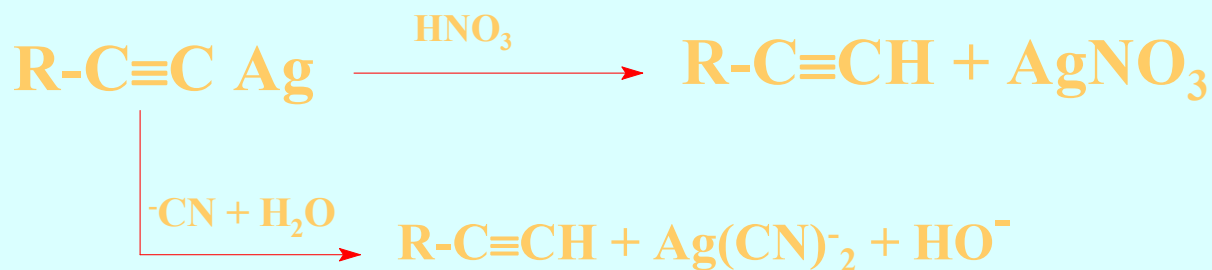


## 5 末端炔的特殊性质

过渡金属炔化物的生成  
(炔烃的鉴别反应)



端炔烃均可发生上述反应，但若炔键在中间则无上述反应，因此可用上述两个反应鉴别端炔烃及非端炔烃。



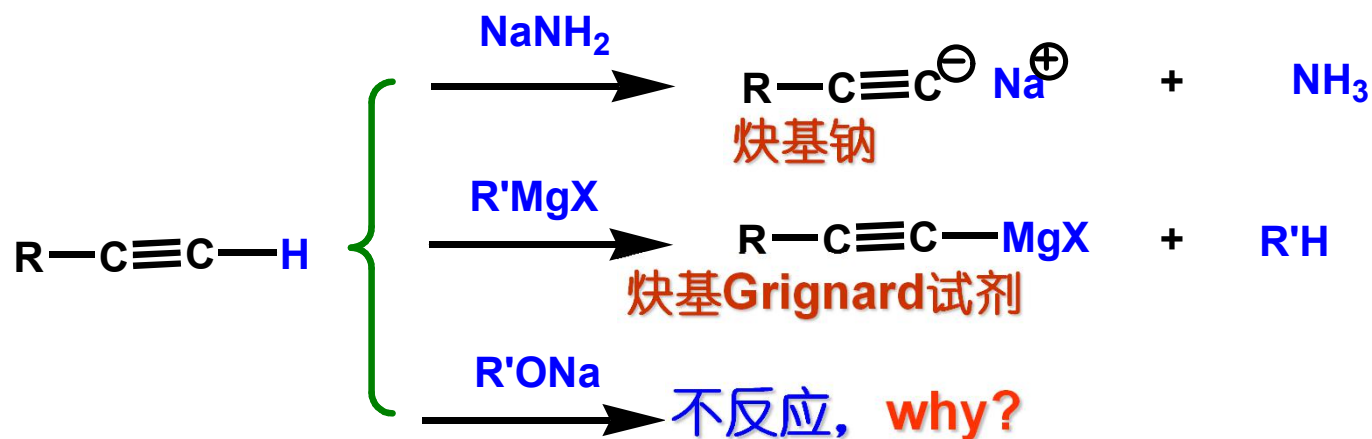
干燥的炔银，炔铜受热及震动易爆炸，试验后应加稀硝酸分解。



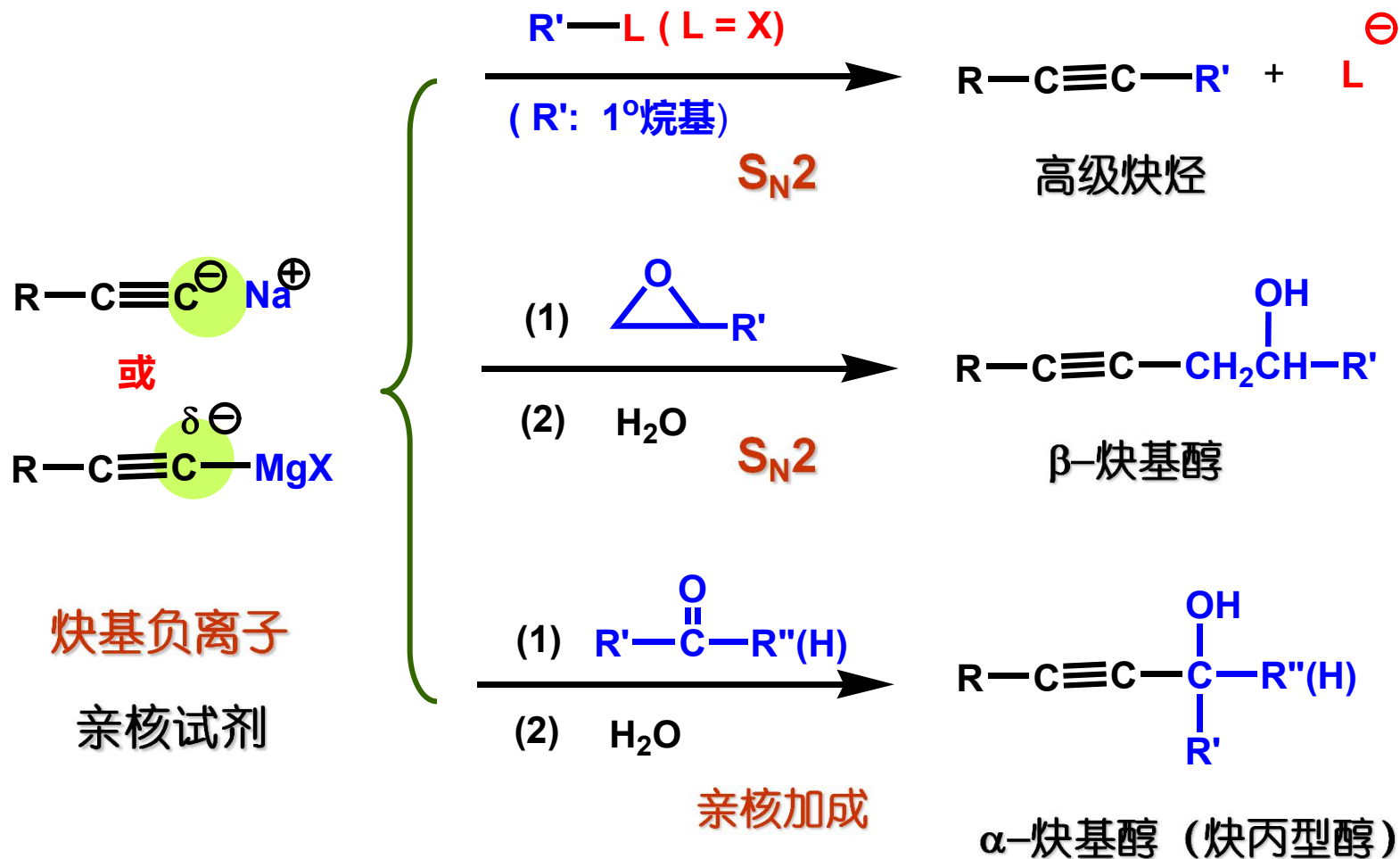
## ➤ 叁键氢的弱酸性及炔基负离子

### 一些化合物的酸性比较

化合物	<i>pK<sub>a</sub></i>	共轭碱	化合物	<i>pK<sub>a</sub></i>	共轭碱
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	71	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\ominus$	$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{H}$	26	$\text{HC}\equiv\text{C}^\ominus$
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	62	$\text{CH}_3\text{CH}_2^\ominus$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	25.5	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\equiv\text{C}^\ominus$
$\text{CH}_3-\text{H}$	60	$\text{CH}_3^\ominus$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus$
$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	36	$\text{H}_2\text{N}^\ominus$	$\text{HO}-\text{H}$	15.7	$\text{HO}^\ominus$

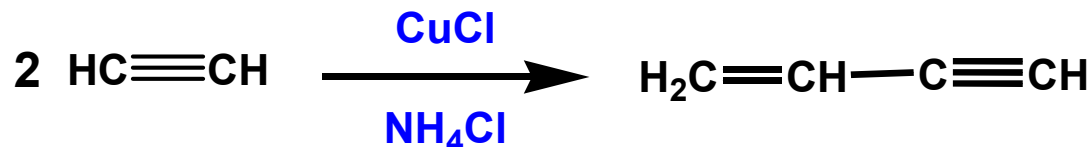


➤ 炔基负离子的反应及在合成上的应用

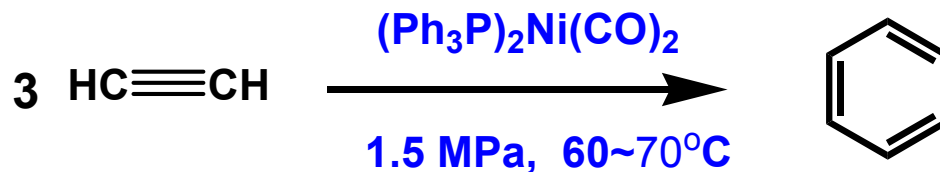


## 6 炔烃的聚合

二聚

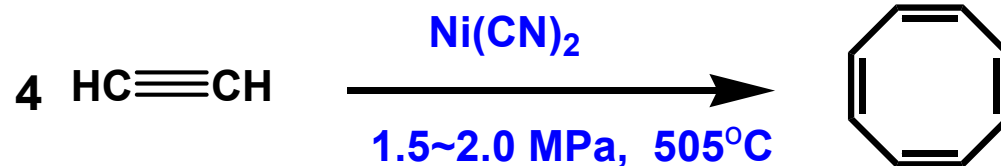


三聚

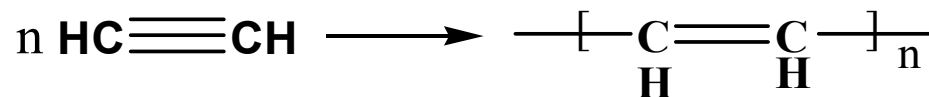


三聚也可以生成链状产物，**结构**？

四聚

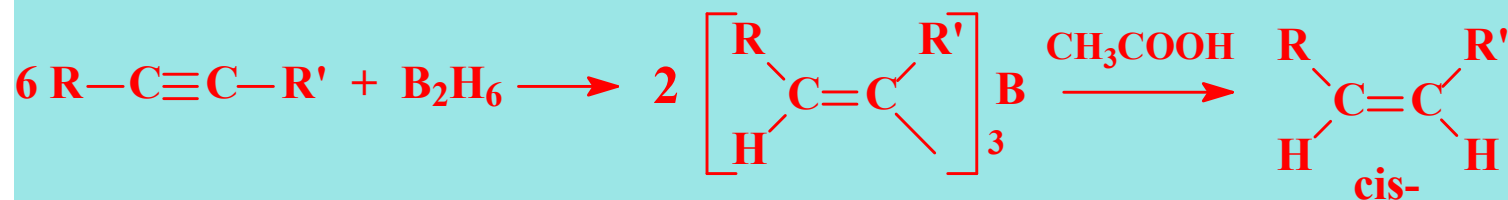


高聚



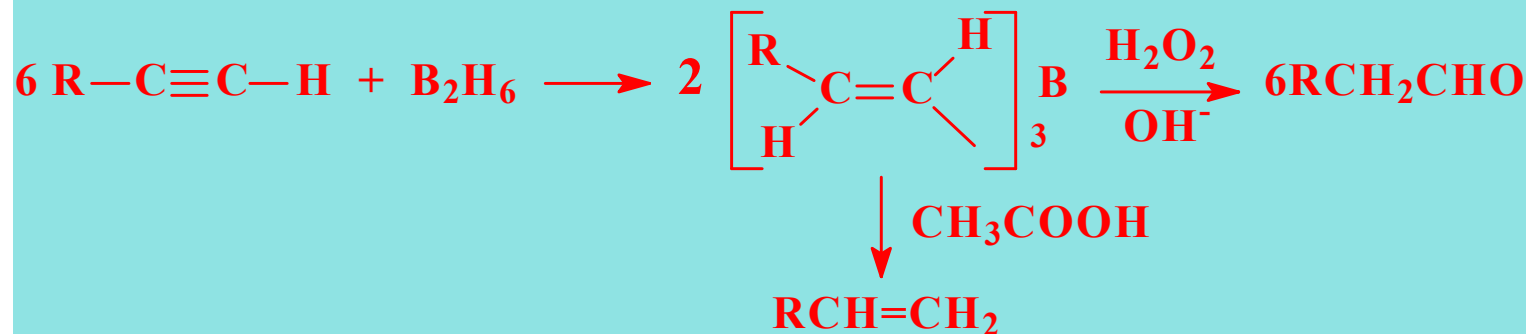
聚乙炔的结构中单，双键交替出现，电子可以流动。  
2000年聚乙炔有机导体工作获Nobel化学奖。

## 7 硼氢化反应



• 硼氢化产物用酸处理生成顺式烯烃

• 硼氢化产物氧化则生成酮或醛



## 小结：

- 炔烃的制备
- 炔烃的亲电加成和亲核加成（加成取向，产物类型）
- 炔烃的还原（顺、反烯烃的制备）
- 炔烃的氧化
- 末端炔烃的特殊性质及在合成中的应用
- 炔烃的硼氢化反应