

第四章

炔烃 二烯烃

上页「下页」节首「节尾

- 一. 炔烃的结构、异构和命名
- 二. 炔烃的化学性质
- 三. 共轭二烯烃的结构、共轭效应
- 四. 超共轭效应
- 五. 共轭二烯烃的性质



炔烃: 分子中含有碳碳叁键的烃。

二烯烃:分子中含有两个碳碳双键的烃。

炔烃与二烯烃的通式都为: C_nH_{2n-2}

一. 炔烃的结构、异构和命名

(1) 乙炔的结构

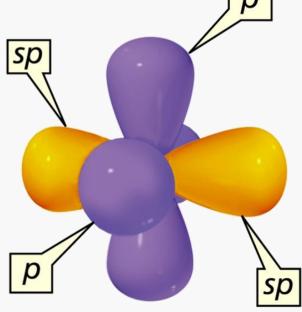
乙炔分子是一个线形分子,四个原子都排布在同一条直线上。

乙炔的两个碳原子共用了三对电子。

•烷烃碳: sp3杂化

•烯烃碳: sp²杂化

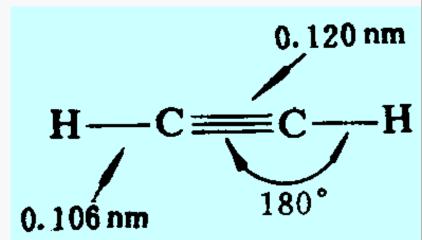
·炔烃碳: sp杂化

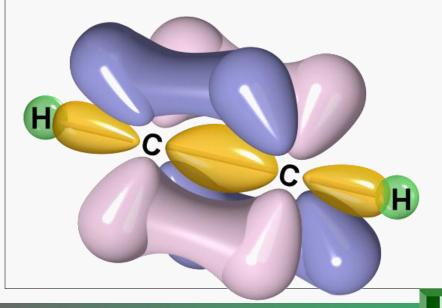


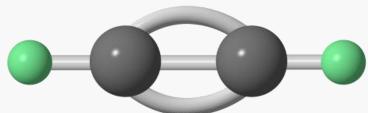


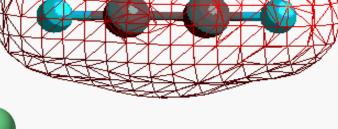
炔烃结构特点:

- ① 碳为SP杂化。
- ② 线型分子。
- ③ 两个π轨道互相垂直, π电子云是 以C—C键为轴对称分布的。









- 碳碳叁键是由一个σ键和两个π键组成.
- 键能—乙炔的碳碳叁键的键能是: 837 kJ/mol;

乙烯的碳碳双键键能是: 611 kJ/mol;

乙烷的碳碳单键键能是: 347 kJ/mol.

- C-H键长—和p轨道比较, s轨道上的电子云更接近原子核, 一个杂化轨道的s成分越多,则在此杂化轨道上的电子也越接近原子核。由sp杂化轨道参加组成σ共价键,所以乙炔的C-H键的键长(0.106 nm)比乙烯(0.108 nm)和乙烷(0.110nm)的C-H键的键长要短。
- 碳碳叁键的键长—最短(0.120 nm),这是除了有两个 π 键,还由于 sp 杂 化轨道参与碳碳σ键的组成。

异构: 只有构造异构, 无顺反异构。

命名:系统命名(IUPAC)

$$CH_3$$
— $CHC \equiv CH$
 CH_3

3-甲基丁-1-炔

5-甲基庚-3-炔

$$(CH_3)_2CH$$
 $C=C$
 H
 $CH_2C\equiv CH$

(E)-6-甲基庚-4-烯-1-炔

二. 炔烃的反应

$$-C \equiv C - H$$

加成反应

氧化反应

有微弱的酸性

- 1. 端基炔氢的酸性
- 1). 碳氢酸的酸性

$$R_3C-H$$
 $R_3C^- + H^+$ $pK_a = -lgK_a$

为了与无机酸区别, 叫碳氢酸。

Na + 2HC
$$\equiv$$
CH $\xrightarrow{110^{\circ}\text{C}}$ 2HC \equiv CNa + H₂
NaNH₂ + HC \equiv CH \longrightarrow HC \equiv CNa + NH₃

反应类似于酸、水与碱金属和碱的反应,所以乙炔具有酸性。

乙炔的酸性比水还弱, 只是和有机物相比, 它有酸性。

乙炔的酸性:

乙炔中的碳为SP杂化,轨道中S成分较大,核对电子的束缚能力强,电子云靠近碳原子,使乙炔分子中的C-H键极性增加:

- 2). 炔化物的生成
- ①.乙炔或RC≡C-H 可和Na、NaNH2等反应

$$HC \equiv C - H \xrightarrow{Na} HC \equiv CNa \xrightarrow{Na} NaC \equiv CNa$$

在合成上可将炔基引入产物中。

炔基的烷基化

$$CH_3C\equiv CH$$
 $\xrightarrow{NaNH_2}$ $CH_3C\equiv CNa$ $\xrightarrow{CH_3CH_2Br}$ $CH_3C\equiv CCH_2CH_3$

亲核试剂

□ 一般用伯卤代烷

②.乙炔或 RC≡C-H可和硝酸银的氨溶液、氯化亚铜的氨溶液反应

应用:鉴别乙炔或 RC≡CH

注意: 炔化银或炔化亚铜在干燥状态下, 受热或震动容易爆炸, 实验完毕后加稀硝酸使其分解。

2. 催化加氢

炔烃可以通过催化加氢或化学试剂还原的方法转变为烯烃或烷烃。

催化剂: Pt Pd Ni

R-C=C-R'
$$\xrightarrow{\text{Pt/Pd/Ni}}$$
 R-HC= CH-R' $\xrightarrow{\text{Pt/Pd/Ni}}$ R-H₂C-CH₂-R

Lindlar (林德拉) 催化剂 Pd/CaCO₃ Pd/BaSO₄

$$CH_3CH_2C \equiv CCH_2CH_3$$

$$H_2$$

$$CH_3CH_2$$

$$CH_3CH_2$$

$$CH_2CH_3$$

$$H$$

$$H$$

$$H$$

$$90\%$$

特点: 使反应停留在烯烃阶段。

3. 亲电加成反应

1). 加HX

$$HC \equiv CR + HX \longrightarrow H C = C \setminus X \xrightarrow{HX} H - C - C - R \\ H X$$

符合马氏加成,

$$CH_{3}C \equiv CH \xrightarrow{HCl} CH_{3}C = CH_{2} \xrightarrow{HCl} CH_{3}C - CH_{3}$$

2). 加卤素

$$R-C \equiv C-R \qquad \xrightarrow{Br_2} \qquad R-C=C-R \qquad \xrightarrow{Br_2} \qquad R-C-C-R$$

$$\downarrow \qquad \downarrow \qquad \qquad CCl_4 \qquad \qquad Br \quad Br \qquad Br \quad Br$$

可以控制条件使反应停留在第一步.

Br Br

3). 加水

HC≡CH +
$$H_2O$$
 $\xrightarrow{HgSO_4,H_2SO_4}$ $\begin{bmatrix} CH_2=CH\\ OH \end{bmatrix}$ $\xrightarrow{\beta}$ $\xrightarrow{\beta}$ CH_3-C-H CH_3 CH_3 CH_3 CH_4 CH_5 CH_6 CH_6

注意:

- □催化剂: HgSO₄,H₂SO₄
- □符合马氏加成
- □ 重排过程:

$$CH_3C \equiv CH \xrightarrow{HgSO_4, H_2SO_4} \begin{bmatrix} CH_3 - C = CH_2 \\ 0H \end{bmatrix} \xrightarrow{figso} CH_3 - C - CH_3$$

14

总结:
$$HC\equiv CH$$
 $\xrightarrow{HgSO_4,H_2SO_4}$ 乙醛 $RC\equiv CH$ $\xrightarrow{HgSO_4,H_2SO_4}$ 酮 $RC\equiv CR$ $HgSO_4,H_2SO_4$ 酮

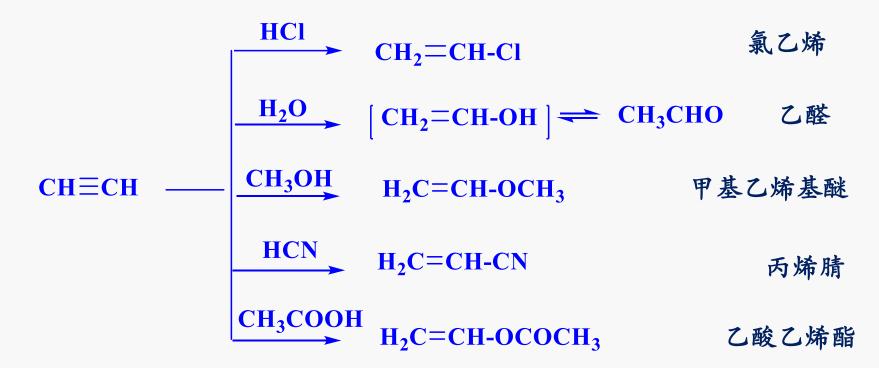
RC
$$\equiv$$
CR' $\xrightarrow{1. \text{KMnO}_4}$ RCOOH + R'COOH

HC \equiv CH $\xrightarrow{1. \text{KMnO}_4}$ CO₂ + H₂O

 H_2O

应用: 推测结构

工业上乙炔的反应



- □ 乙烯基化反应—反应的结果可看成是这些试剂的氢原子被乙烯基(H₂C=CH-)取代,又叫做乙烯基化反应。
- □ 聚合物大多数是合成树脂,塑料,合成纤维及合成橡胶的原料。

上页「下页」节首「节尾

三. 二烯烃

$$CH_2 = CH - CH = CH_2$$

$$-C = C + CH_2 + C = C - n \ge 2$$

≥2 性质同单烯烃

$$-C = C = C -$$

$$CH_2 = C = CH_2$$

- 1. 共轭二烯烃的结构和共轭效应
- 1).共轭二烯烃的结构

戊-1-烯 CH₃CH₂CH₂CH=CH₂

戊-1,4-二烯 CH₂=CH-CH₂-CH=CH₂

氢化热:

-125.9 kJ/mol

预计: -125.9×2= -251.8 kJ/mol

-254.4 kJ/mol

为什么共轭烯烃稳定?

丁-1-烯 CH₃CH₂CH=CH₂

丁-1,3-二烯 CH₂=CH-CH=CH₂

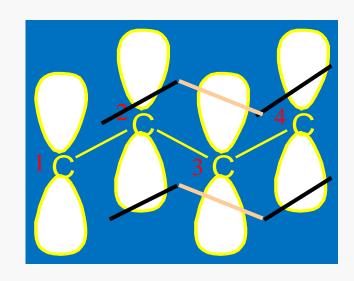
-126.8 kJ/mol

预计: -126.8×2=-253.6 kJ/mol

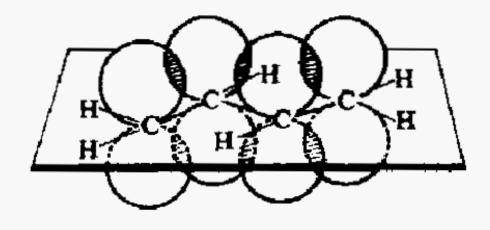
实测: -238.9 kJ/mol

结论:

- > 预计与实测数值相差不大,说明孤立烯烃与单烯烃的稳定性相似大。
- > 实测值较小,说明共轭二烯的内能较低,比一般烯烃稳定。



四个碳原子均为SP²杂化 所有原子处于一个平面



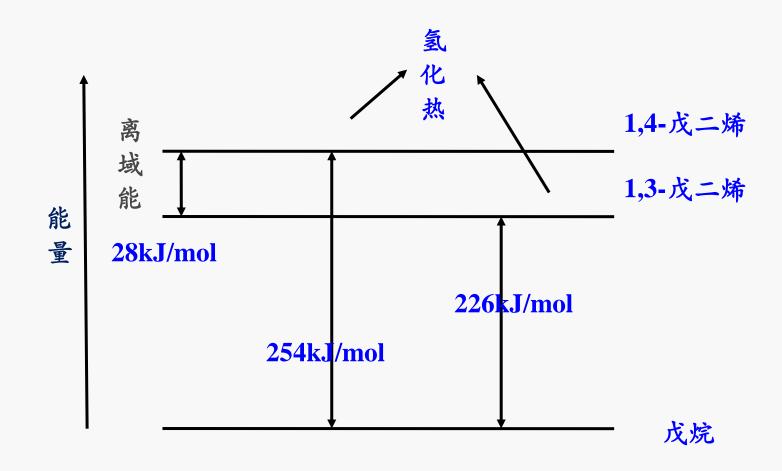
C(1)-C(2) 134pm (133pm)

C(2)-C(3) 148pm (154pm)

不但 C_1 - C_2 , C_3 - C_4 的P轨道交盖,而且 C_2 - C_3 的P轨道也交盖,电子发生了离域,结果使键长平均化,体系能量降低,这种效应叫共轭效应。

共轭效应的本质: 电子离开原来轨道发生离域。

离域能: 共轭分子体系中由于键的离域而导致分子更稳定的能量 (共轭能, 共振能)。



2).共轭体系分类

① π-π共轭

π轨道与π轨道组成

$$CH_2 = CH - CH = CH_2 \qquad \Pi_4^4$$

四个电子分布在四个碳原子上

② p-π共轭

π轨道与p轨道组成

$$CH_2 = CH - CI$$

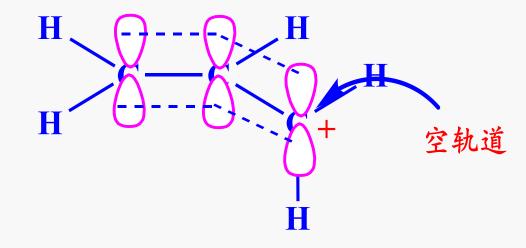
 Π_3^4

四个电子分布在三个原子上

 $p-\pi$ 共轭,使C-Cl具有双键性质,所以Cl不易被取代。

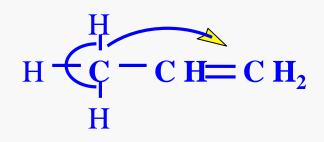


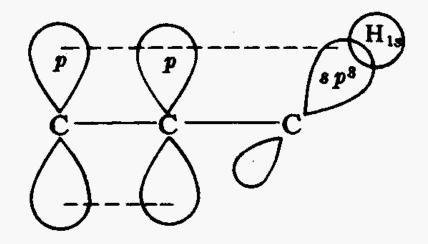
烯丙基碳正离子



$$\Pi_3$$
 $\frac{\delta}{CH_2}$
 CH_2
 CH_2

③ σ-π超共轭



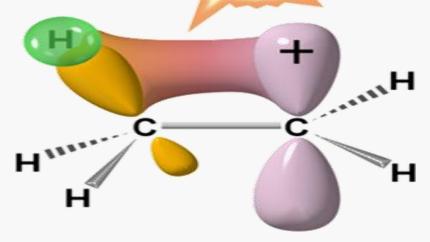


烯烃的稳定性:

$$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$$

④ σ-p超共轭

超共轭



$$H \xrightarrow{C} H > H \xrightarrow{C} CH_2 > CH_3$$

注意: 超共轭效应比共轭效应弱

2. 共轭二烯烃的反应

1). 加X₂和HX

$$CH_2$$
= CH - CH = CH_2 \xrightarrow{HX} CH_2 - CH - CH = CH_2 + CH_2 - CH = CH - CH_2 | CH_2 - CH = CH - CH_2 | CH_2 - CH - CH_2 | CH_2 - CH - CH - CH_2 | CH_2 - CH - CH - CH 2 | CH_2 - CH - CH 3 | CH_2 - CH 4 | CH_2 - CH 5 | CH_2 0 | CH_2 0

$$CH_{2}=CH-CH=CH_{2} \xrightarrow{H^{+}} CH_{3}-CH=CH=CH_{2}$$

$$CH_{3}-CH=CH=CH_{2} \xrightarrow{\delta^{+}} CH=CH=CH_{2}$$

$$H_{3}C-CH=CH=CH_{2}$$

1,2-加成

1,4-加成

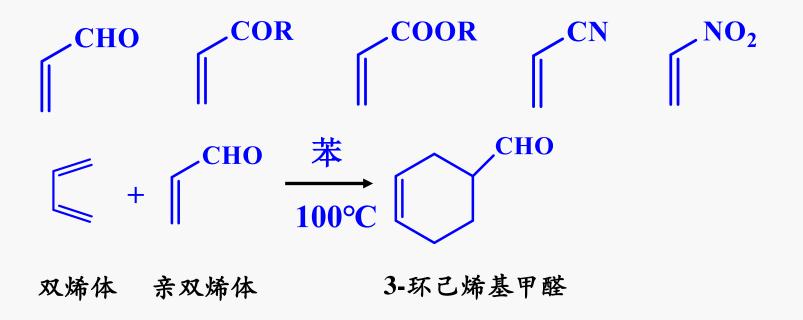
共轭二烯烃与卤素、卤化氢反应,主产物主要由反应条件决定。

$$CH_{2}=CH-CH=CH_{2} \xrightarrow{HBr} CH_{2}-CH-CH=CH_{2} + CH_{2}-CH=CH-CH_{2} \\ -80^{\circ}C & H & Br & H & Br \\ 80\%$$

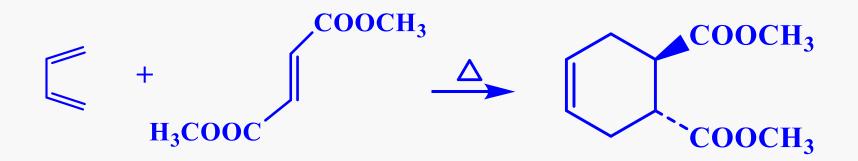
2). Diels-Alder(狄尔斯-阿尔德)反应

指共轭二烯烃与含活化烯键或炔键的化合物反应,生成含六元环的化合物。

含活化烯键或炔键的化合物:



共轭二烯是在平面的一方加上去(顺式加成),加成产物仍保持双烯体和亲双烯体原来的构型。



1928年德国化学家奥托·迪尔斯和他的学生 The Nobel Prize in Chemistry 1950 库尔特·阿尔德首次发现和记载这种新型反应,

他们也因此获得1950年的诺贝尔化学奖。

Diels-Alder反应用很少能量就可以合成六元 环,是有机化学合成反应中非常重要的碳碳键形 成的手段之一, 也是现代有机合成里常用的反应 之一。反应有丰富的立体化学呈现,兼有立体选 择性、立体专一性和区域选择性等特点。



Photo from the Nobel Foundation Otto Paul Hermann Diels



Photo from the Nobel Foundation Kurt Alder Prize share: 1/2

Prize share: 1/2

作业

```
2. (1, 2, 5)
6. (1, 3, 5)
9. (1, 3)
11. (1)
```