



# 第四章

## 炔烃 二烯烃

# 第四章 炔烃和二烯烃

- 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： $C_nH_{2n-2}$

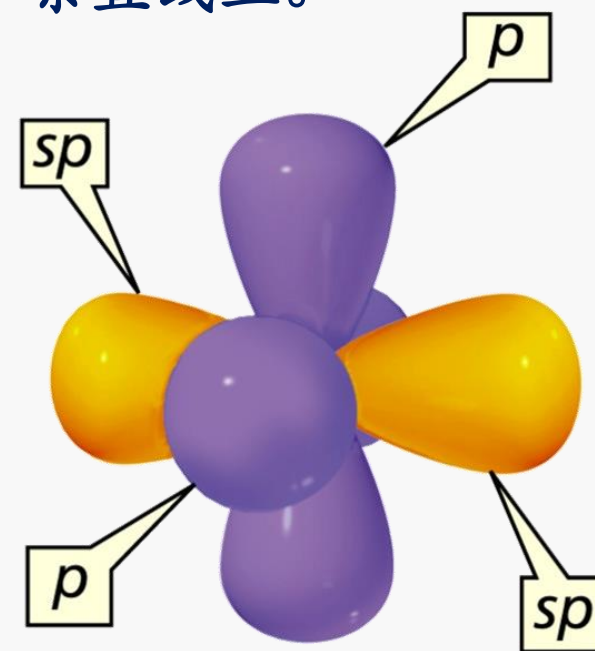
## 一. 炔烃的结构、异构和命名

### (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。

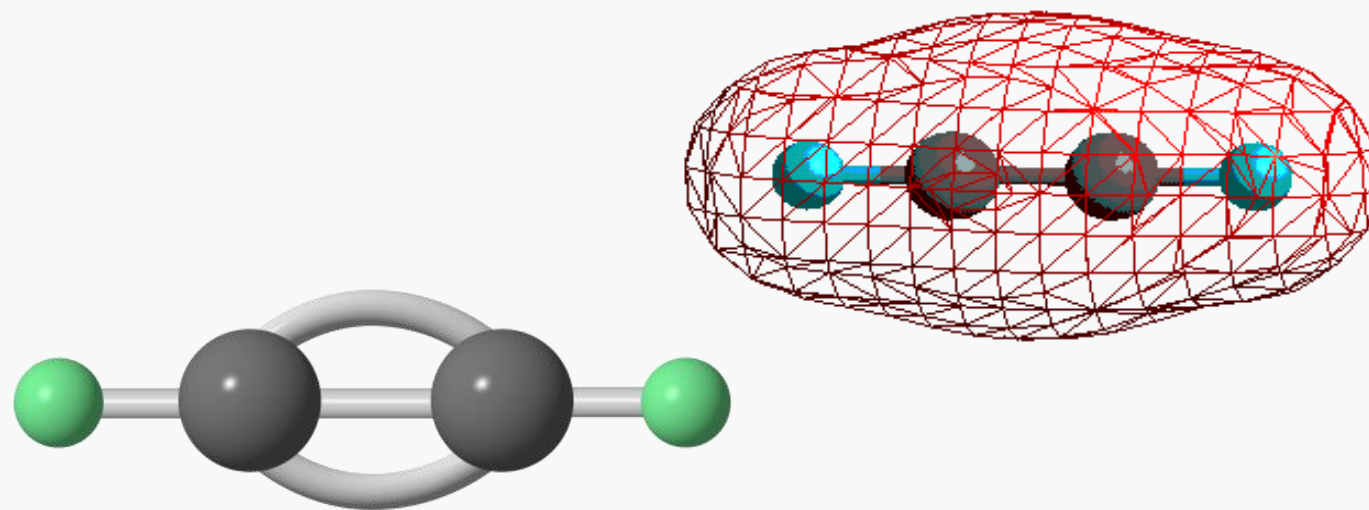
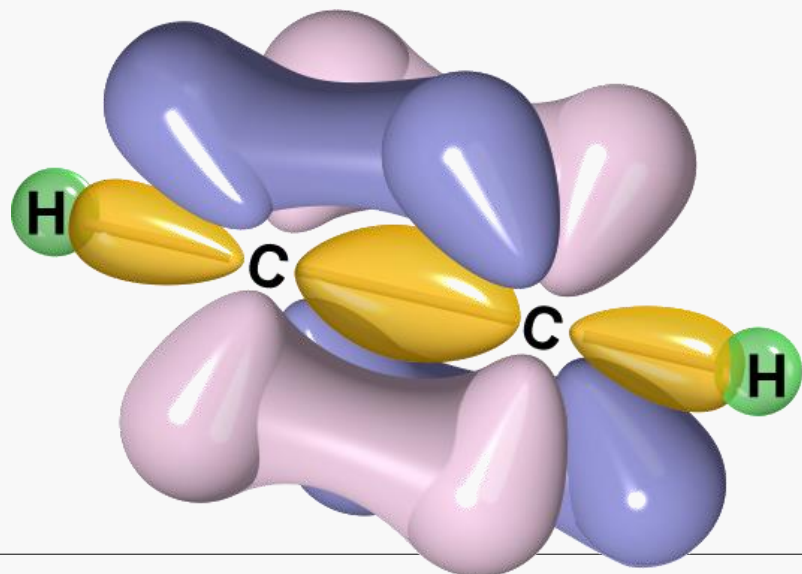
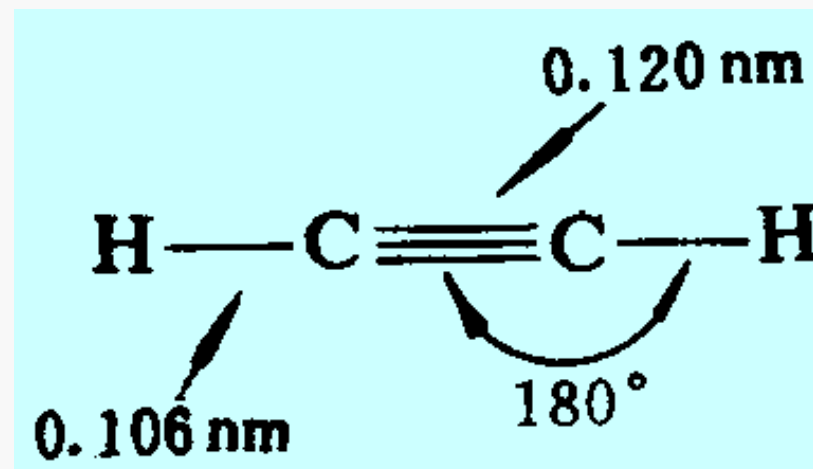
乙炔的两个碳原子共用了三对电子。

- 烷烃碳： $sp^3$ 杂化
- 烯烃碳： $sp^2$ 杂化
- 炔烃碳： $sp$ 杂化



## 炔烃结构特点：

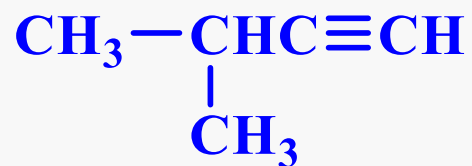
- ① 碳为SP杂化。
- ② 线型分子。
- ③ 两个 $\pi$ 轨道互相垂直， $\pi$ 电子云是以C—C键为轴对称分布的。



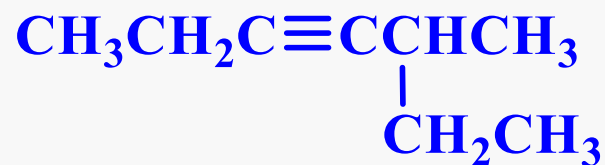
- 碳碳叁键是由一个 $\sigma$ 键和两个 $\pi$ 键组成。
- 键能——乙炔的碳碳叁键的键能是：837 kJ/mol;  
    乙烯的碳碳双键键能是：611 kJ/mol;  
    乙烷的碳碳单键键能是：347 kJ/mol.
- C-H键长——和p轨道比较，s轨道上的电子云更接近原子核，一个杂化轨道的s成分越多，则在此杂化轨道上的电子也越接近原子核。由sp杂化轨道参加组成 $\sigma$ 共价键，所以乙炔的C-H键的键长(0.106 nm)比乙烯(0.108 nm)和乙烷(0.110nm)的C-H键的键长要短。
- 碳碳叁键的键长——最短(0.120 nm)，这是除了有两个 $\pi$ 键,还由于 sp 杂化轨道参与碳碳 $\sigma$ 键的组成。

异构： 只有构造异构，无顺反异构。

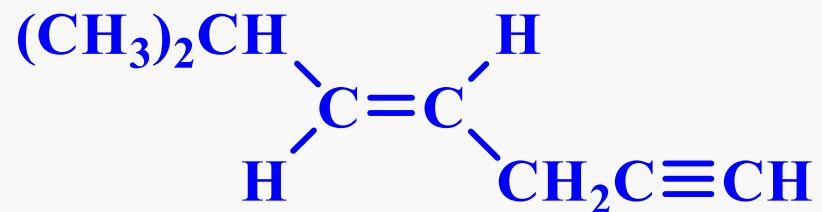
命名： 系统命名(IUPAC)



3-甲基丁-1-炔



5-甲基庚-3-炔



(E)-6-甲基庚-4-烯-1-炔

## 二. 炔烃的反应



加成反应

氧化反应

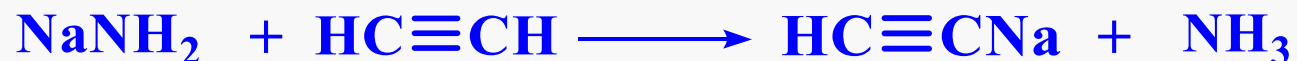
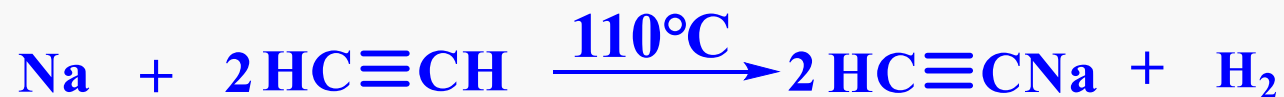
有微弱的酸性

### 1. 端基炔氢的酸性

#### 1). 碳氢酸的酸性



为了与无机酸区别，叫碳氢酸。



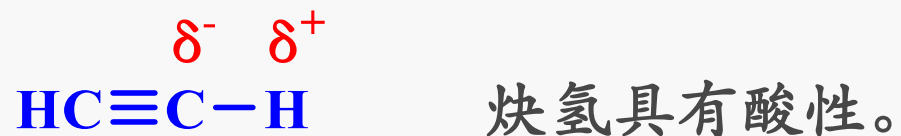
反应类似于酸、水与碱金属和碱的反应，所以乙炔具有酸性。

	HOH	HC≡CH	HCH=CH <sub>2</sub>	HCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
pK <sub>a</sub>	15.7	25	44	50

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：

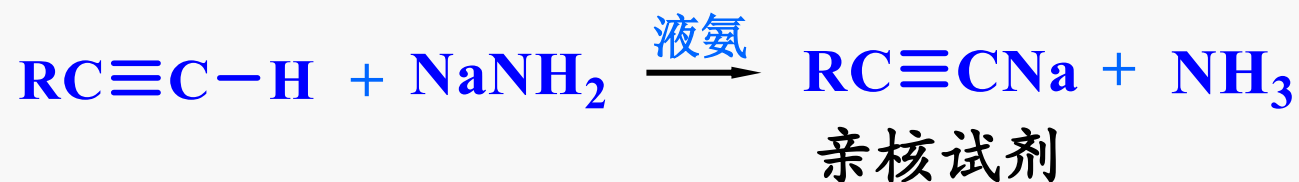
乙炔中的碳为SP杂化，轨道中S成分较大，核对电子的束缚能力强，电子云靠近碳原子，使乙炔分子中的C—H键极性增加：





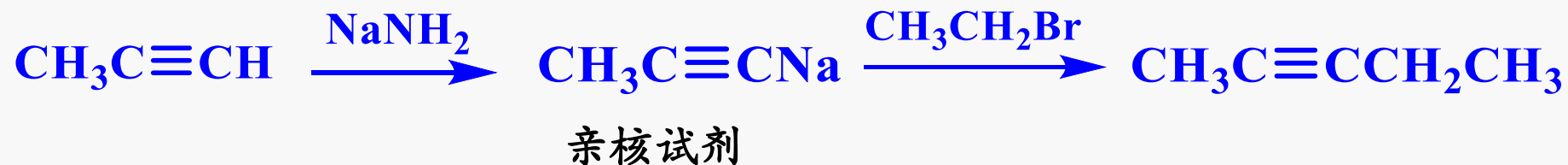
## 2). 炔化物的生成

①. 乙炔或  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{H}$  可和  $\text{Na}$ 、 $\text{NaNH}_2$  等反应



在合成上可将炔基引入产物中。

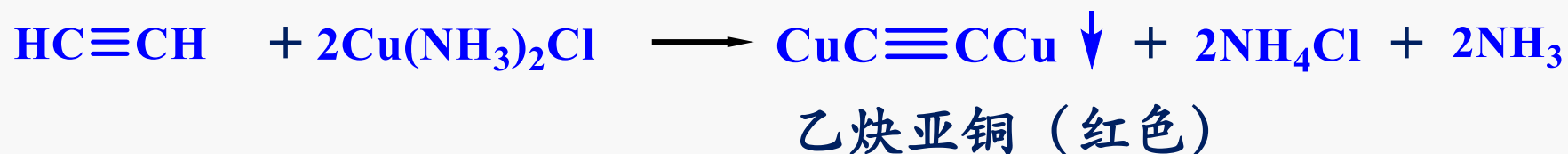
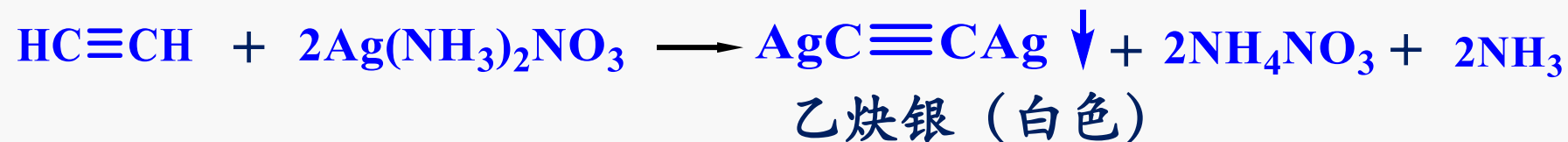
炔基的烷基化



注意：

- 是一种增长碳链的方法
- 一般用伯卤代烷

②.乙炔或  $\text{RC}\equiv\text{C}-\text{H}$  可和硝酸银的氨溶液、氯化亚铜的氨溶液反应



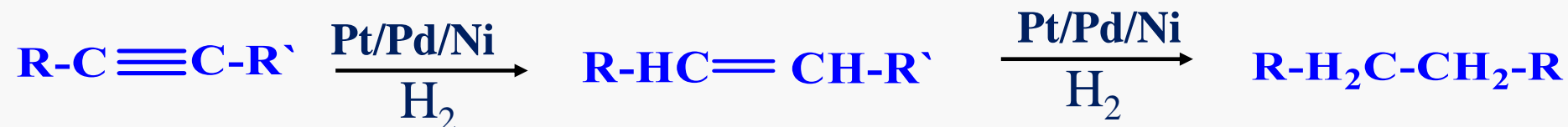
应用：鉴别乙炔或  $\text{RC}\equiv\text{CH}$

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。

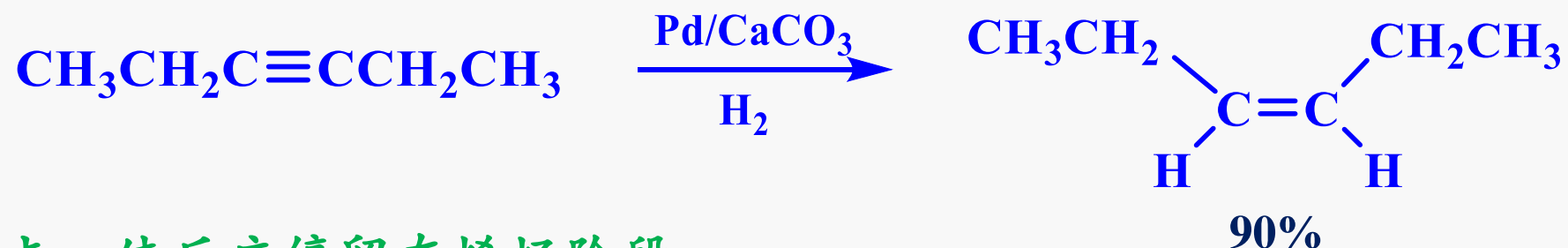
## 2. 催化加氢

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



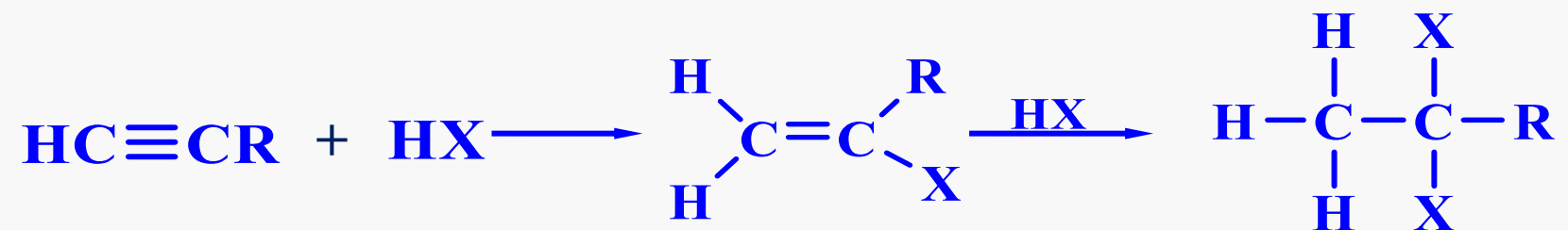
Lindlar (林德拉) 催化剂 Pd/CaCO<sub>3</sub> Pd/BaSO<sub>4</sub>



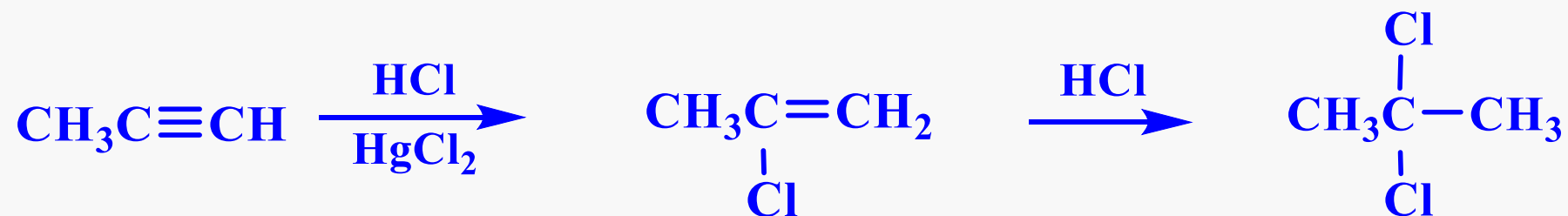
特点: 使反应停留在烯烃阶段。

### 3. 亲电加成反应

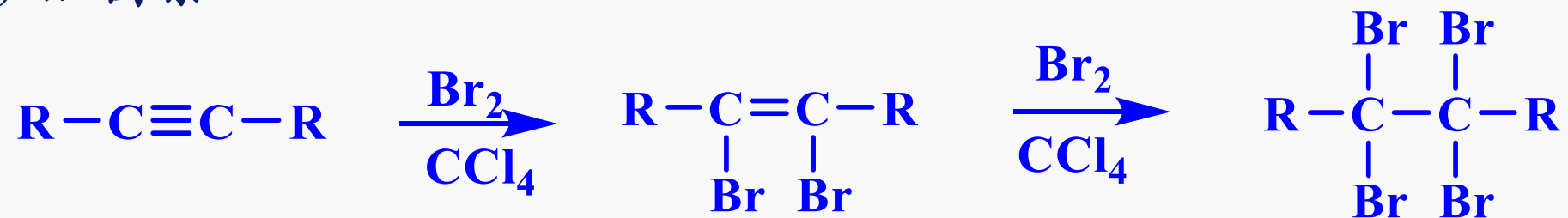
#### 1). 加HX



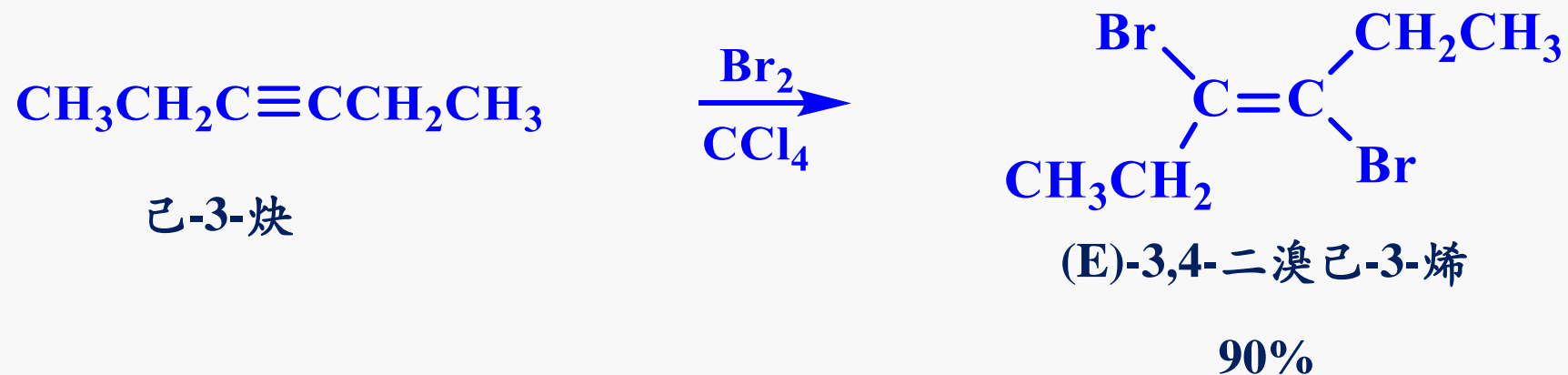
符合马氏加成,



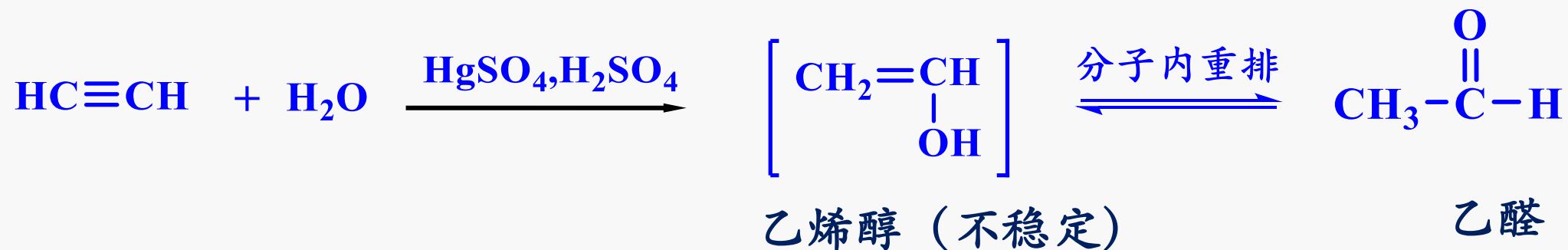
## 2). 加卤素



可以控制条件使反应停留在第一步.



### 3). 加水

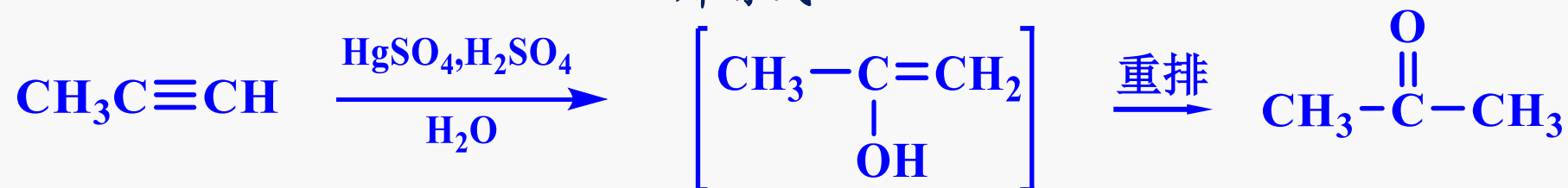
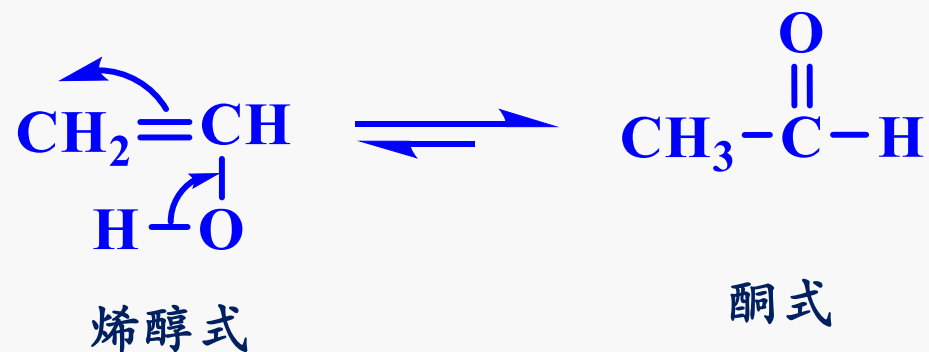


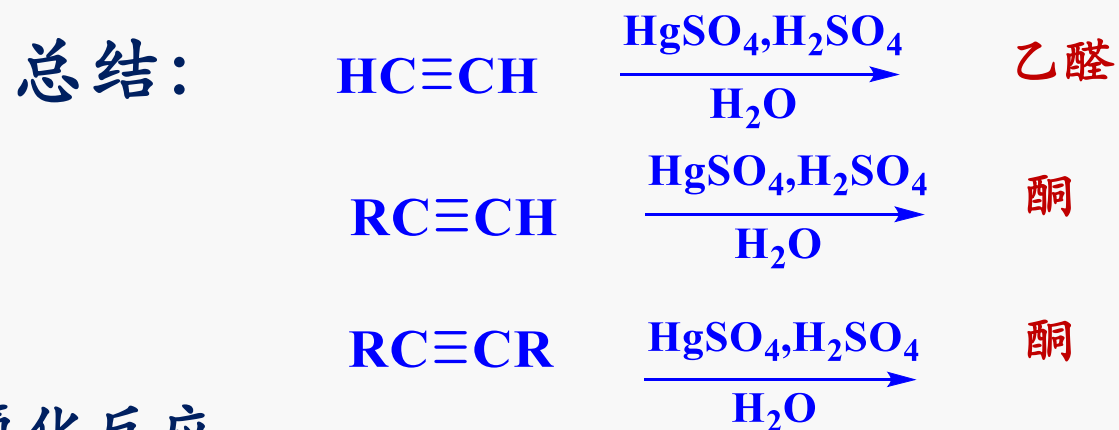
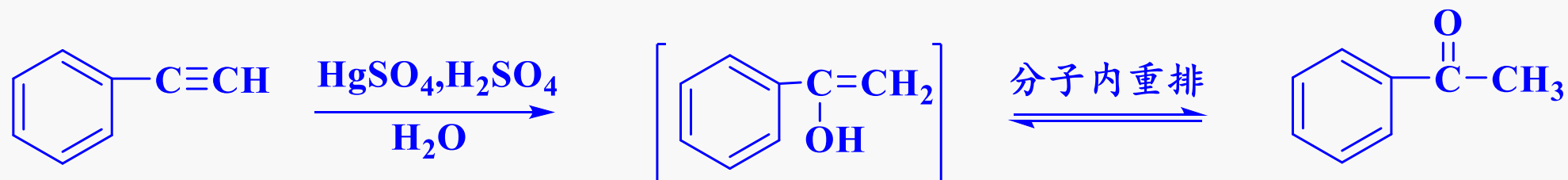
注意:

□ 催化剂:  $\text{HgSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4$

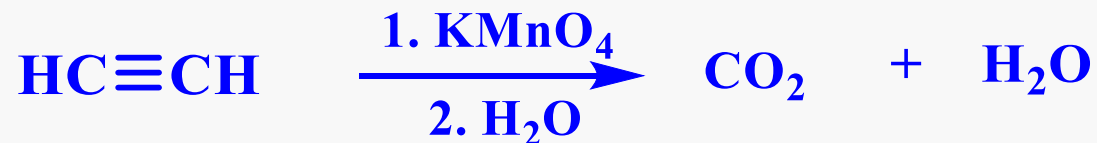
□ 符合马氏加成

□ 重排过程:



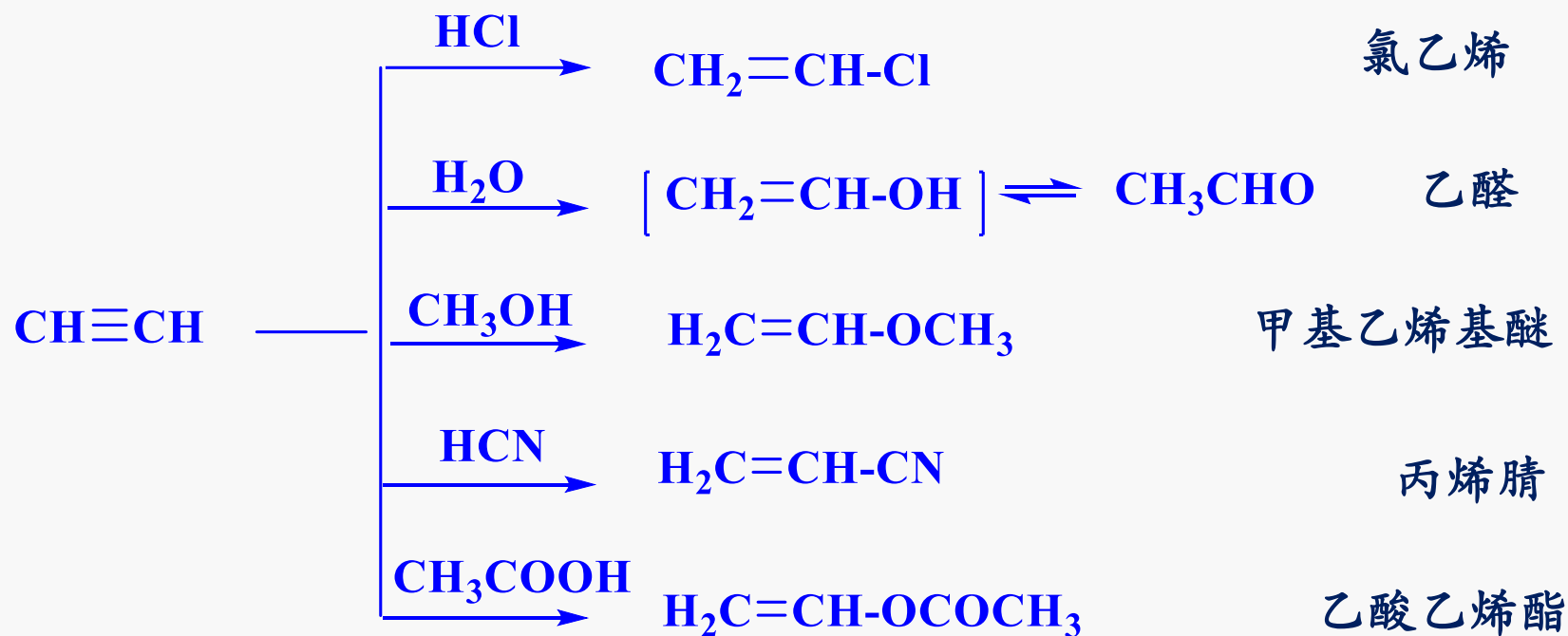


#### 4. 氧化反应



应用：推测结构

## 工业上乙炔的反应

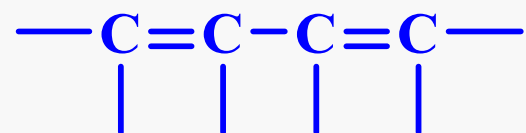


- 乙烯基化反应—反应的结果可看成是这些试剂的氢原子被乙烯基( $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ )取代, 又叫做乙烯基化反应。
- 聚合物大多数是合成树脂, 塑料, 合成纤维及合成橡胶的原料。



### 三. 二烯烃

共轭二烯烃

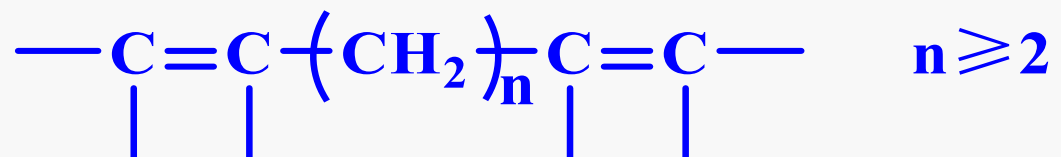


单双键交替排列

例:

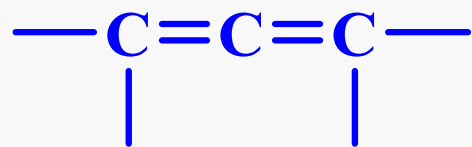


孤立二烯烃



性质同单烯烃

累积二烯烃



例:



丙二烯

# 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  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

氢化热:

**-125.9 kJ/mol**

戊-1,4-二烯  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

预计:  **$-125.9 \times 2 = -251.8$  kJ/mol**

**-254.4 kJ/mol**

为什么共轭烯烃稳定?

丁-1-烯  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$

**-126.8 kJ/mol**

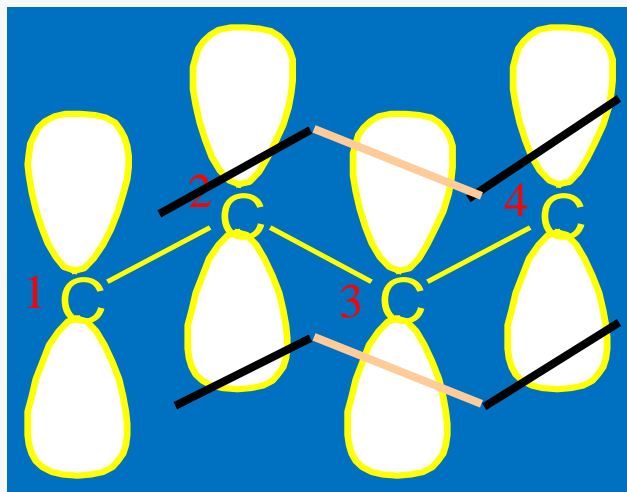
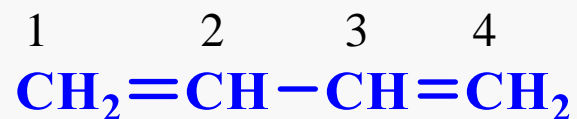
丁-1,3-二烯  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$

预计:  **$-126.8 \times 2 = -253.6$  kJ/mol**

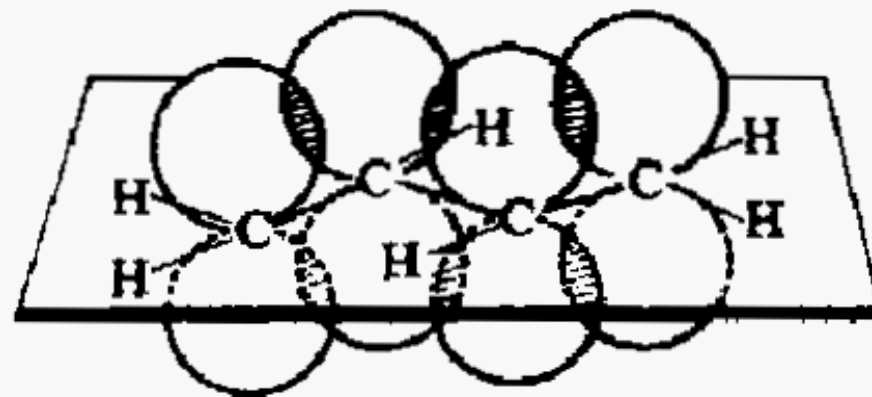
实测: **-238.9 kJ/mol**

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 $\text{SP}^2$ 杂化  
所有原子处于一个平面



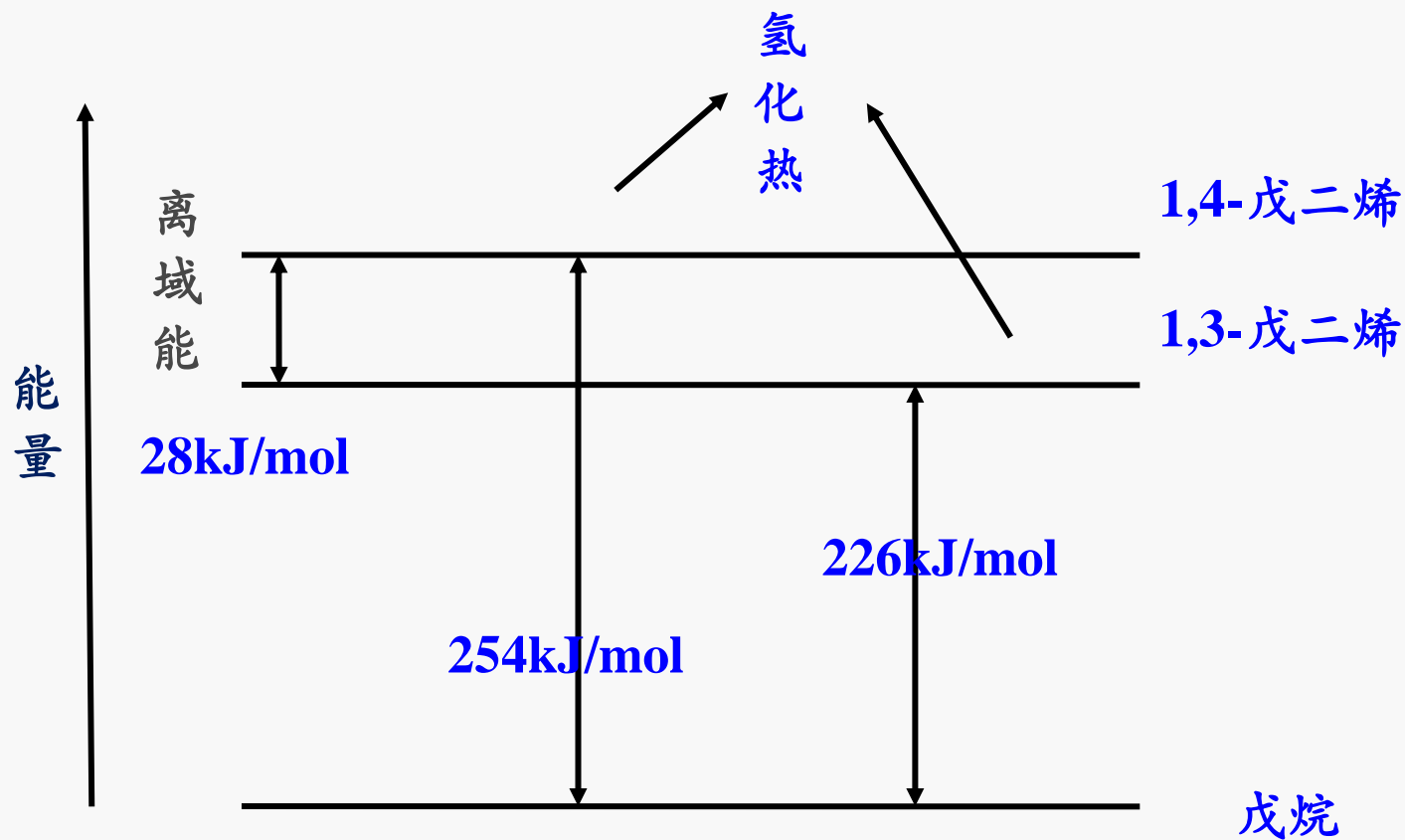
$\text{C}(1)-\text{C}(2)$  134pm (133pm)

$\text{C}(2)-\text{C}(3)$  148pm (154pm)

不但 $\text{C}_1-\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3-\text{C}_4$ 的P轨道交盖, 而且 $\text{C}_2-\text{C}_3$ 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 $\pi$ - $\pi$ 共轭



$\pi$ 轨道与 $\pi$ 轨道组成

四个电子分布在四个碳原子上

### ② $p$ - $\pi$ 共轭



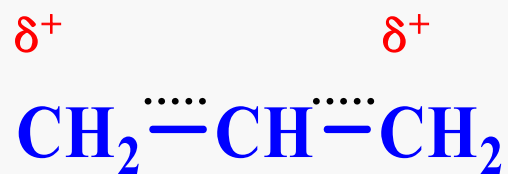
$\pi$ 轨道与 $p$ 轨道组成

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

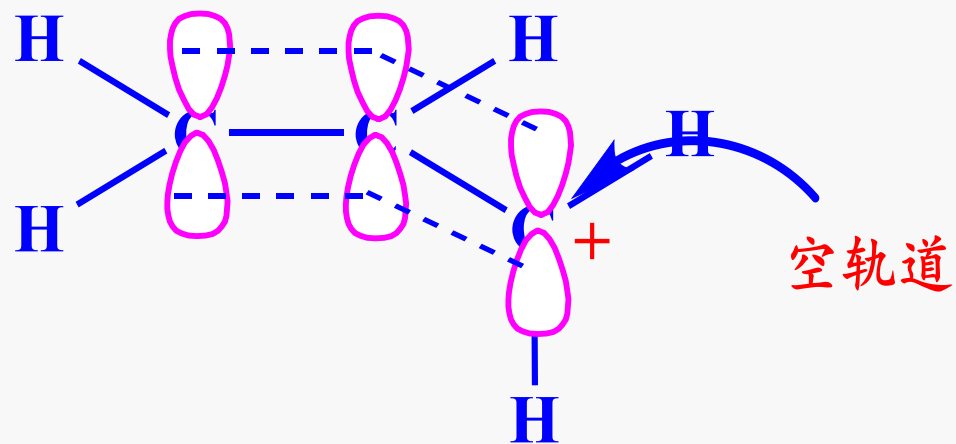


烯丙基自由基

$\Pi_3^2$

$\pi$ 轨道与p轨道组成

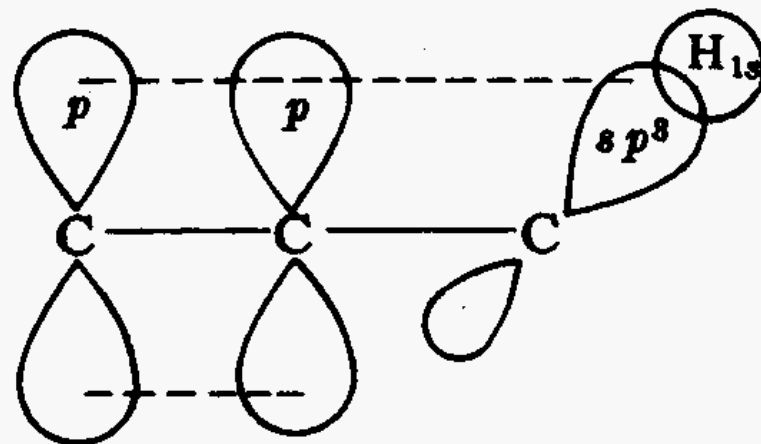
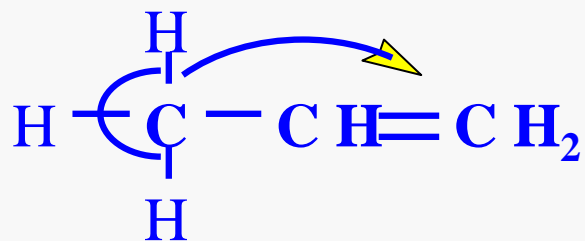
两个电子分布在三个碳原子上



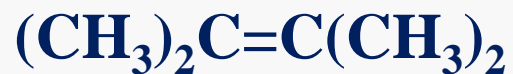
$\Pi_3^3$



### ③ $\sigma$ - $\pi$ 超共轭



烯烃的稳定性:

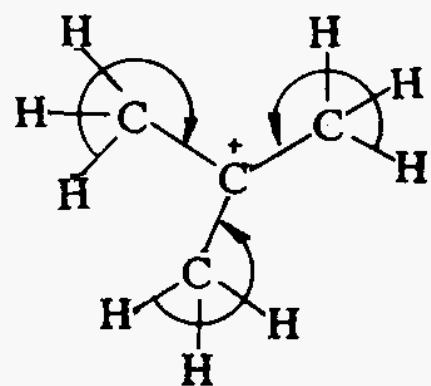
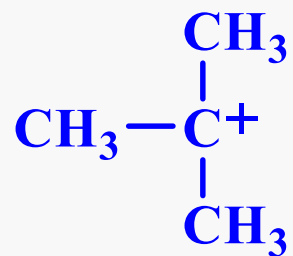


氢化热: **-112kJ/mol**

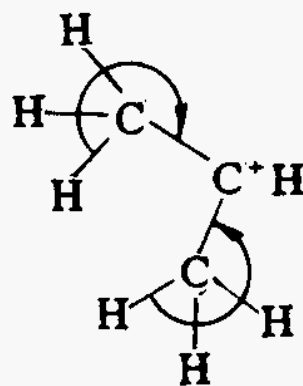


氢化热: **-126kJ/mol**

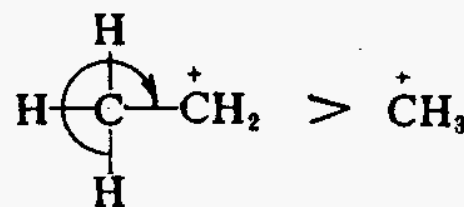
#### ④ $\sigma$ -p超共轭



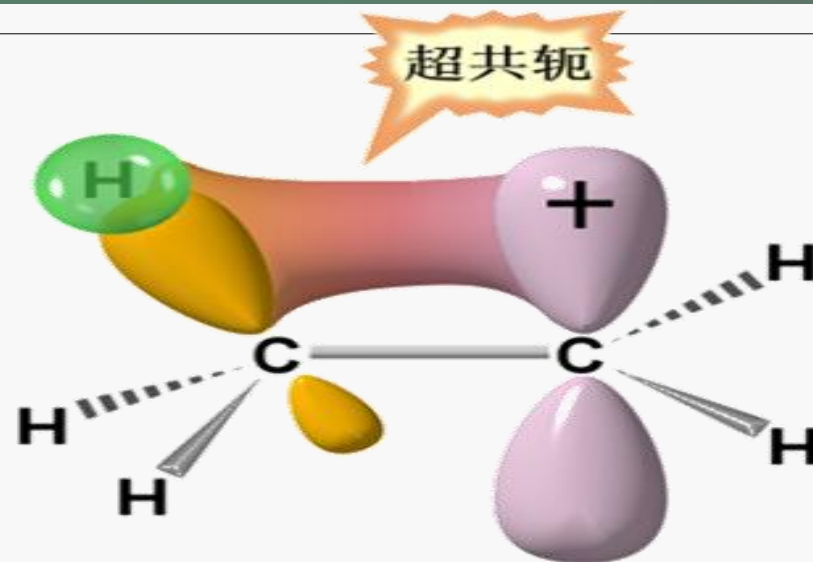
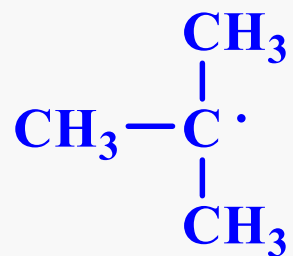
>



>



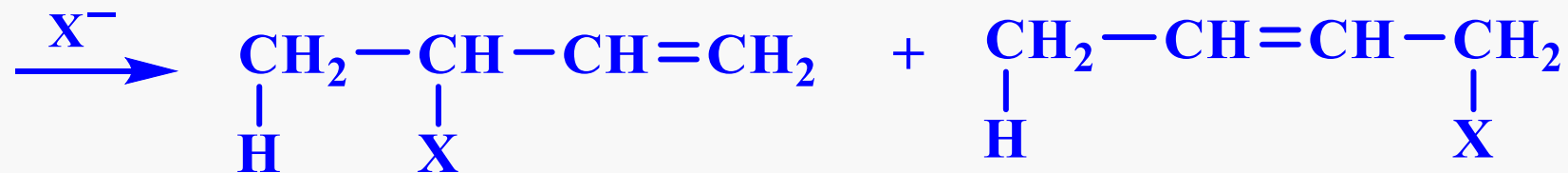
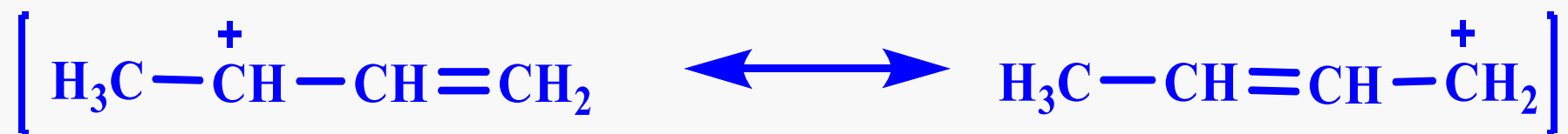
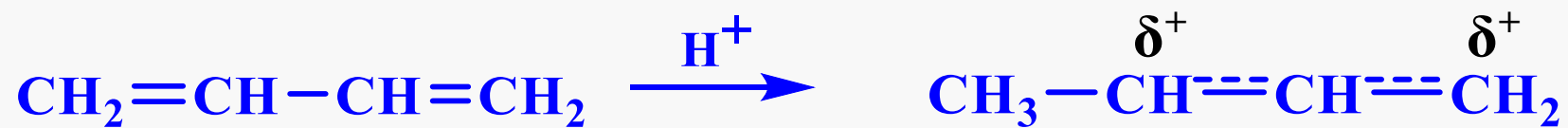
>



注意：超共轭效应比共轭效应弱



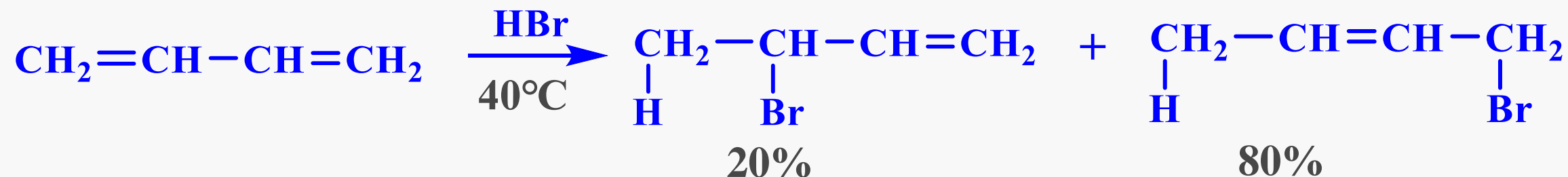
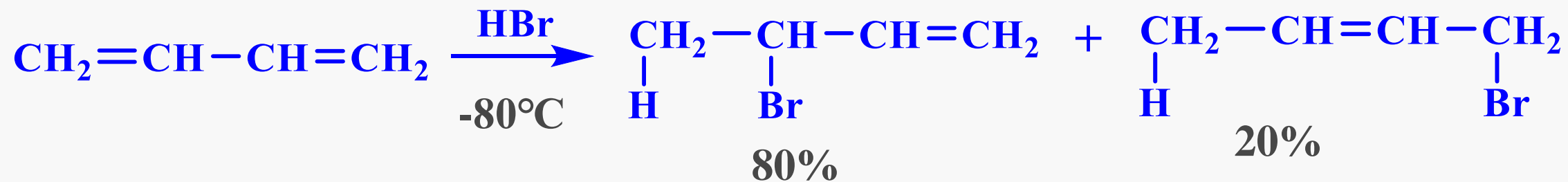




1,2-加成

1,4-加成

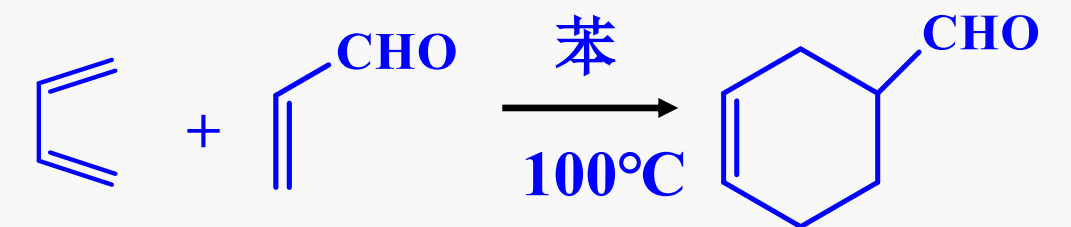
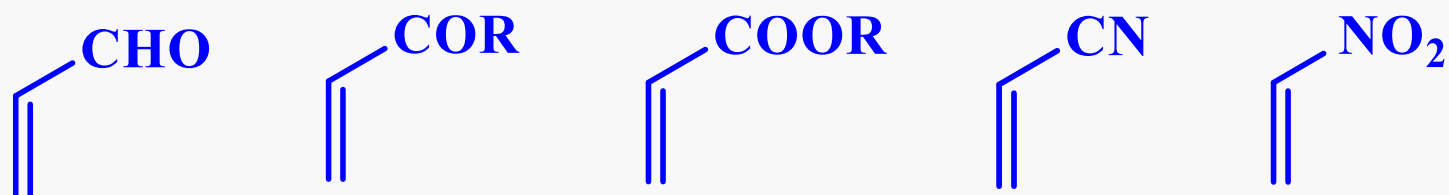
共轭二烯烃与卤素、卤化氢反应，主产物主要由反应条件决定。



## 2). Diels-Alder (狄尔斯-阿尔德) 反应

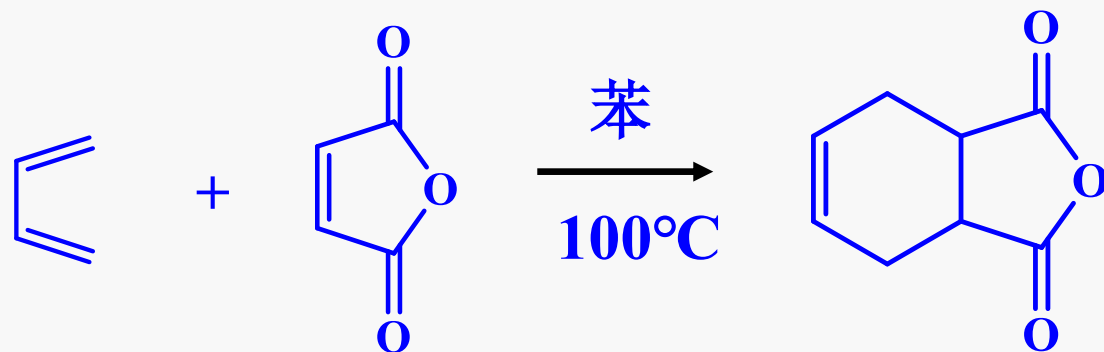
指共轭二烯烃与含活化烯键或炔键的化合物反应，生成含六元环的化合物。

含活化烯键或炔键的化合物：

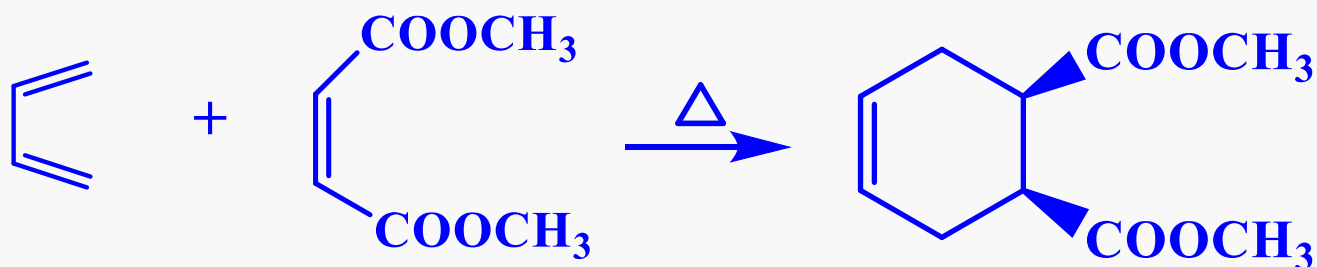


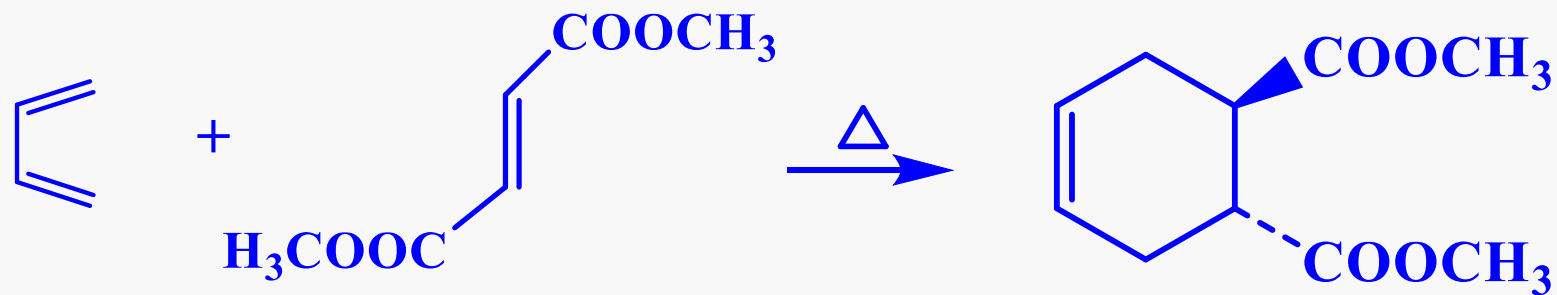
双烯体    亲双烯体

3-环己烯基甲醛



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。

## The Nobel Prize in Chemistry 1950



Photo from the Nobel Foundation archive.

Otto Paul Hermann Diels

Prize share: 1/2



Photo from the Nobel Foundation archive.

Kurt Alder

Prize share: 1/2

# 作业

2. (1、2、5)

4.

6. (1、3、5)

9. (1、3)

11. (1)