

第六章 炔烃和二烯烃

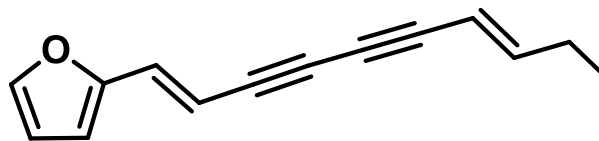
Alkynes and Dienes

第六章 炔烃和二烯烃

- 炔烃的结构 (掌握)
- 炔烃的同分异构和命名 (掌握)
- 炔烃的物理性质
- 炔烃的化学性质 (掌握)
- 二烯烃的分类和命名 (掌握)
- 共轭二烯烃的结构和反应 (掌握)

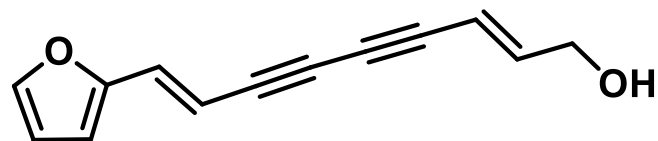


苍术



atractylodin

苍术素



atractylodinol

苍术素醇

第一节 炔烃的结构、命名和同分异构

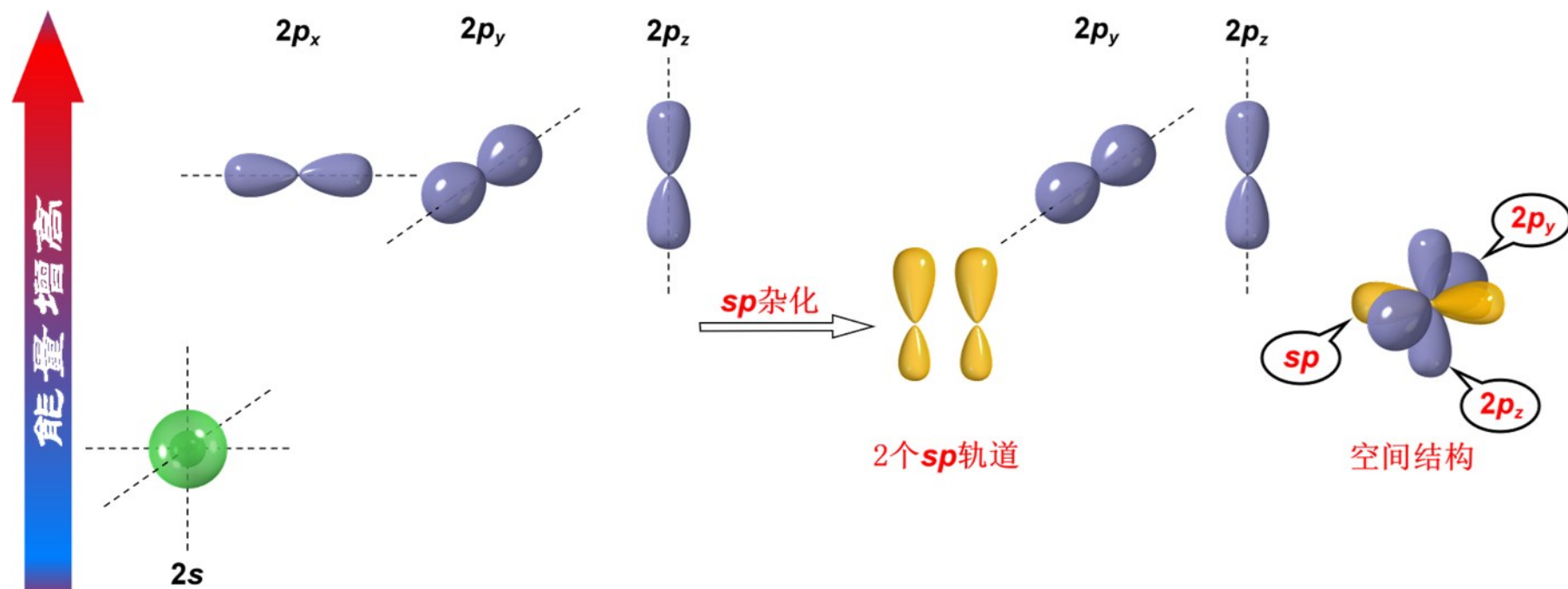
- ◆ 结构
- ◆ 命名
- ◆ 同分异构

官能团: $\text{C}\equiv\text{C}$

开链单炔烃通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

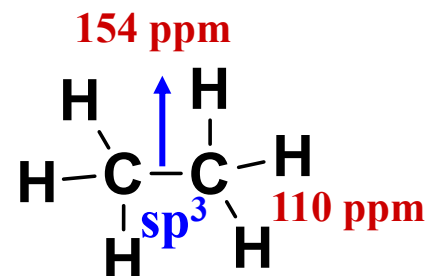
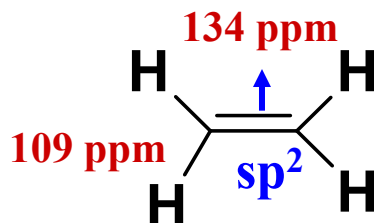
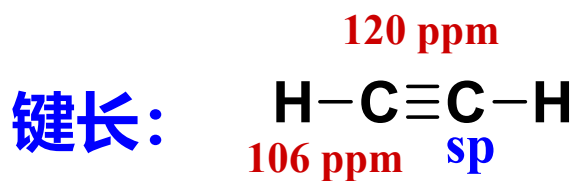
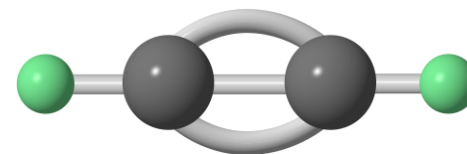
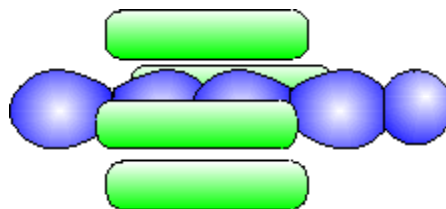
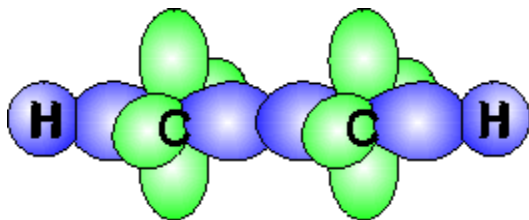
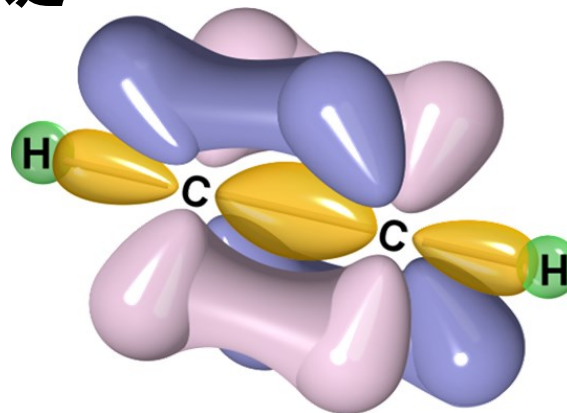
一、炔烃的结构

C的杂化类型: **sp杂化**



一、炔烃的结构

碳碳三键的形成：一个 σ 键，2个 π 键



二、炔烃的命名

炔烃的英文名称 词尾 *-yne* 丙炔 **propyne**

炔烃的系统命名法与烯烃类似，只是将烯改为炔

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$ 戊-1-炔 **pent-1-yne**

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 庚-3-炔 **hept-3-yne**

$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHC}\equiv\text{CH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 3-甲基戊炔 **3-methylpentyne**

二、炔烃的命名

当化合物同时含有双键和叁键时应如何命名？

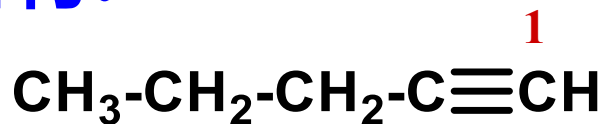
$\text{H}_3\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{C} \equiv \text{CH}$ 戊-3-烯-1-炔 pent-3-en-1-yne

$\text{HC} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ 戊-1-烯-4-炔 pent-1-en-4-yne

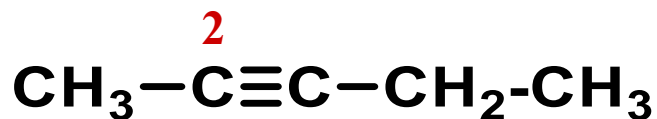
- 选择含有两个功能基团的最长碳链作为主链；编号时使得烯、炔两个位置的数值和最小，位次相等时，优先考虑烯，书写主链名称先烯后炔。

三、炔烃的同分异构

官能团位置异构：

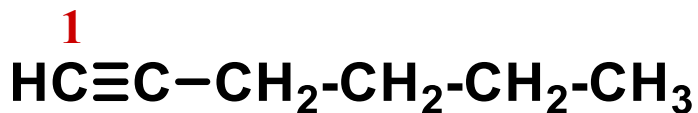


戊-1-炔 pent-1-yne

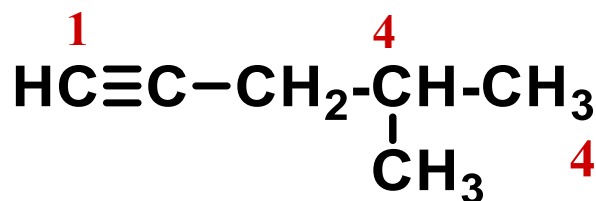


戊-2-炔 pent-2-yne

碳架异构：己炔

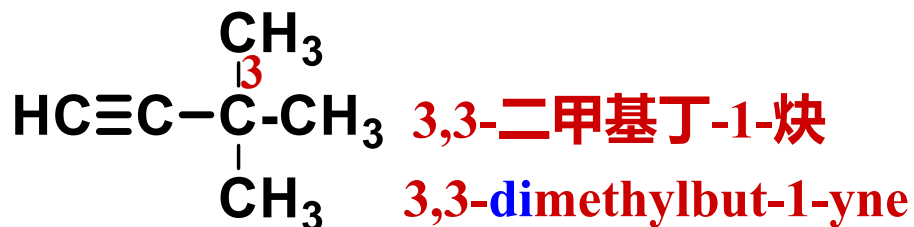


己-1-炔 hex-1-yne



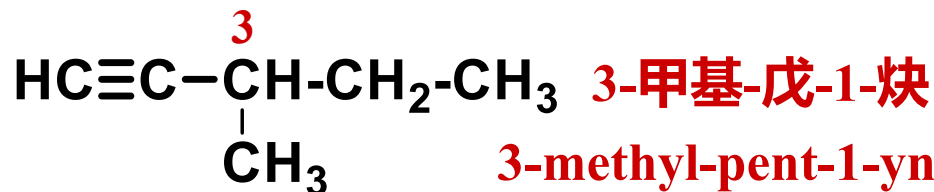
4-甲基戊-1-炔

4-methylpent-1-yne



3,3-二甲基丁-1-炔

3,3-dimethylbut-1-yne



3-甲基戊-1-炔

3-methyl-pent-1-yne

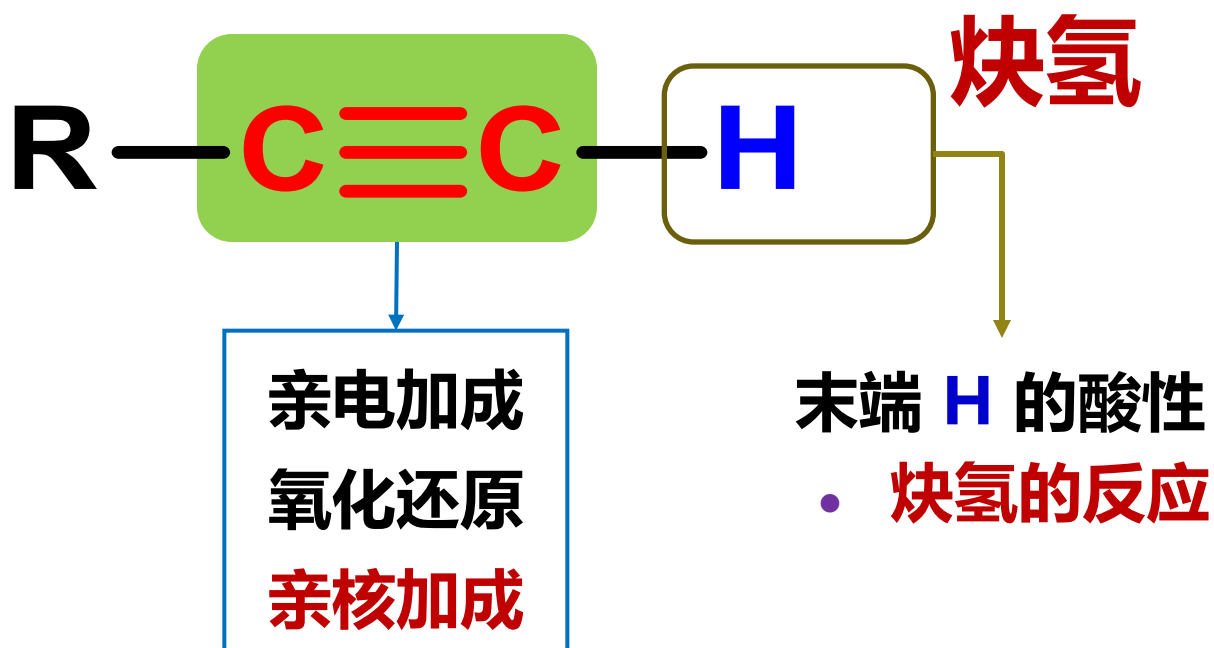
第二节 物理性质

- 单炔烃的沸点、熔点以及密度比碳原子数相同的烷烃和烯烃高一些。叁键在中间比在末端稍高。

	bp/ °C
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	3.01
$\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	39.7
$\text{H}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_3$	55.5

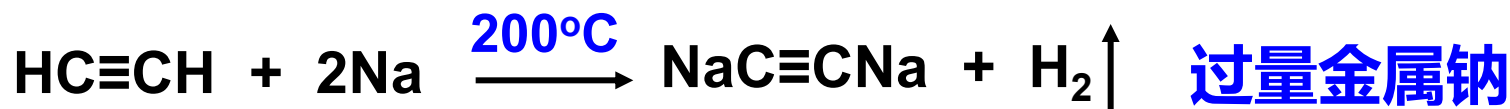
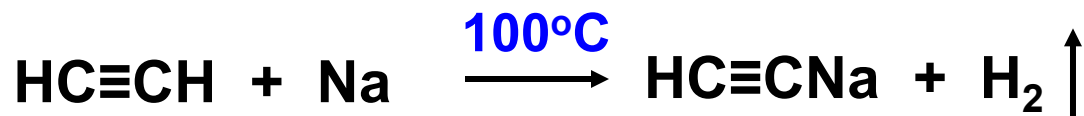
第三节 化学性质

- 碳碳三键的反应



一、炔氢的反应

1. 被碱金属置换



H_2O	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	NH_3	$\text{HC}=\text{CH}$	CH_3CH_3
pKa: 15.7	25	35	45	50

酸性: $\text{H}_2\text{O} > \text{HC}\equiv\text{CH} > \text{NH}_3 > \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 > \text{CH}_3\text{CH}_3$

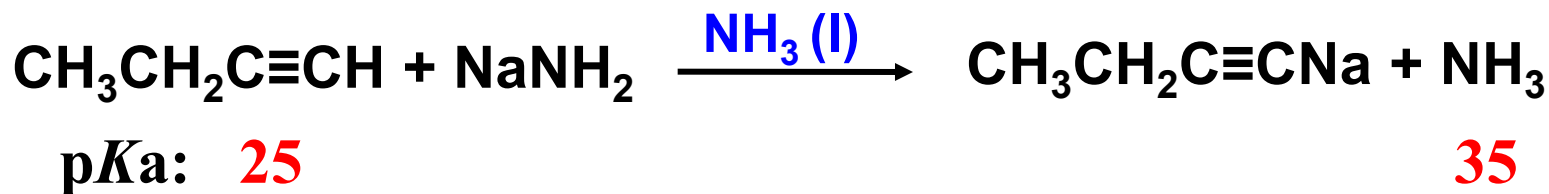
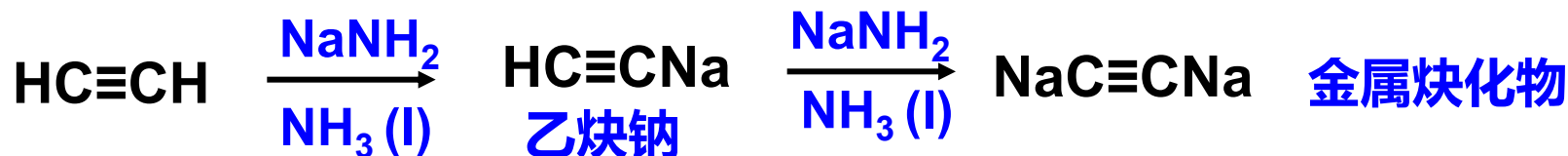
轨道杂化类型: sp sp^2 sp^3

轨道中s成分: $1/2$ $1/3$ $1/4$

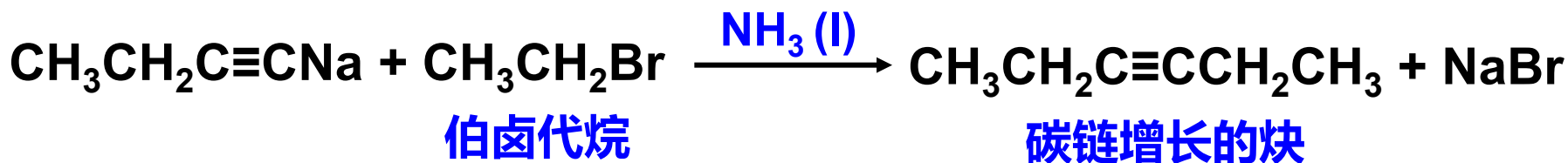
与H相连的碳轨道中s成分越多，酸性越强

一、炔氢的反应

乙炔或末端炔烃在液氨（-33℃）溶剂中，能与氨基钠发生反应

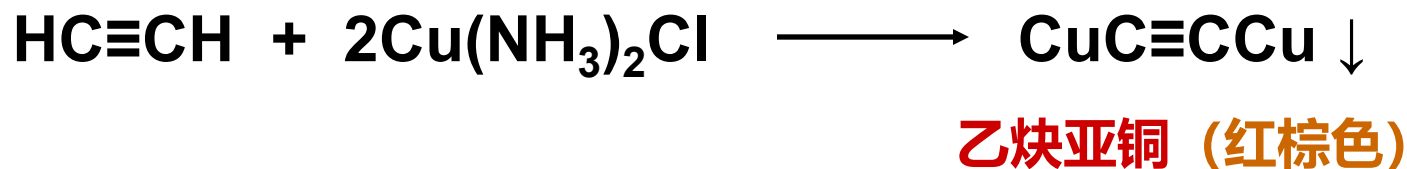
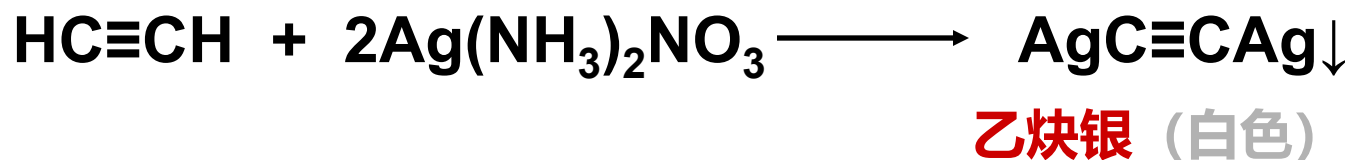


炔化钠：弱酸强碱盐，炔基负离子是强的亲核试剂



一、炔氢的反应

2. 被重金属置换

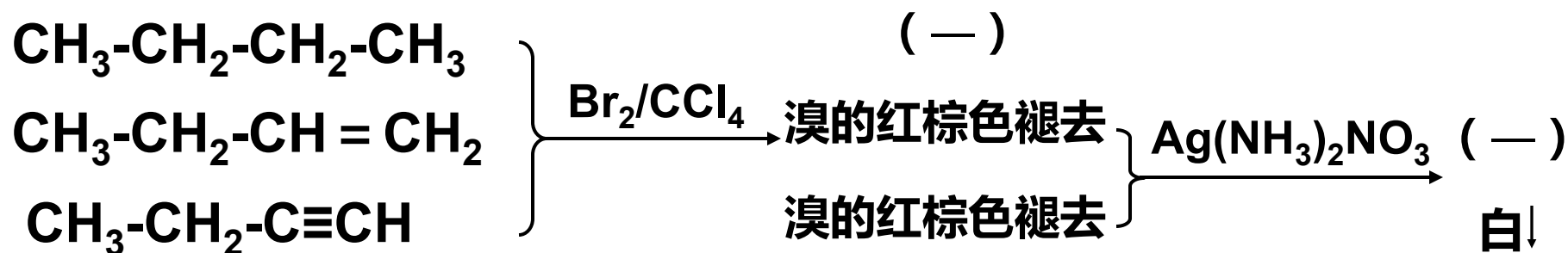


反应灵敏，现象明显

常用于末端炔 $(\text{H})\text{RC}\equiv\text{CH}$ 的鉴别



用化学方法鉴别下列化合物

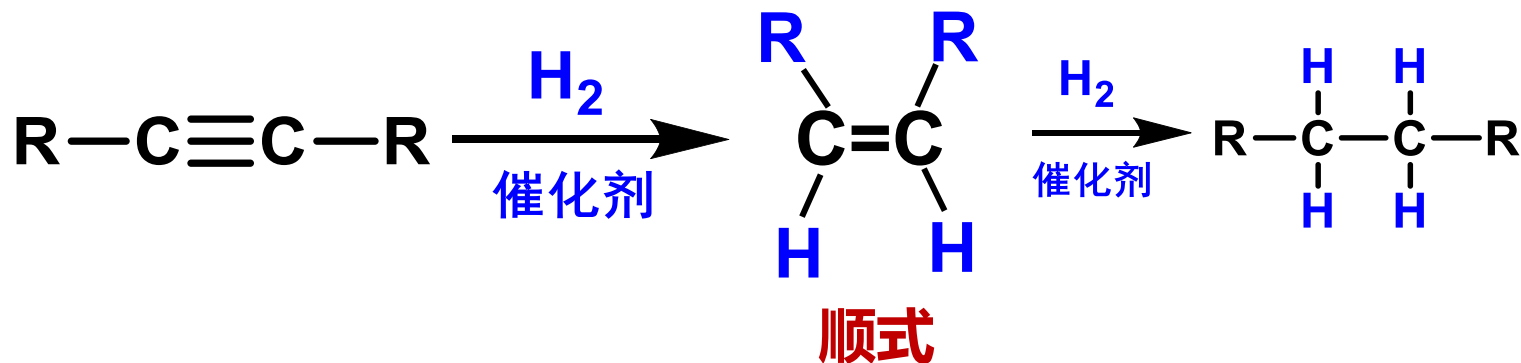
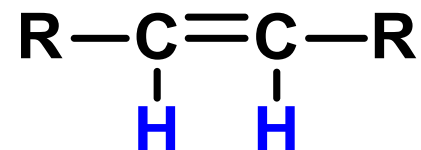


➤ **溴的四氯化碳溶液鉴定不饱和性：** 烯烃的反应活性大于炔烃，
烯烃褪色迅速，而炔烃褪色较慢。

二、碳碳叁键的反应

(一) 还原反应 (Reduction)

① 催化加氢 (Hydrogenation)



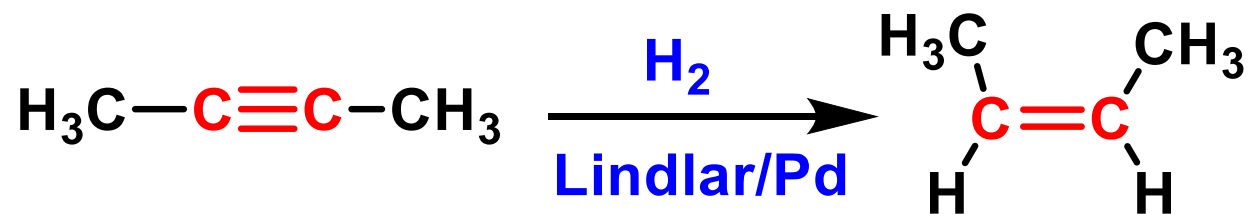
- 催化剂：Ni、Pd、Pt 等
- 反应迅速，一般催化剂很难停留在生成烯烃的阶段。

二、碳碳叁键的反应

(一) 还原反应 (Reduction)

② Lindlar催化剂 (得顺式烯烃)

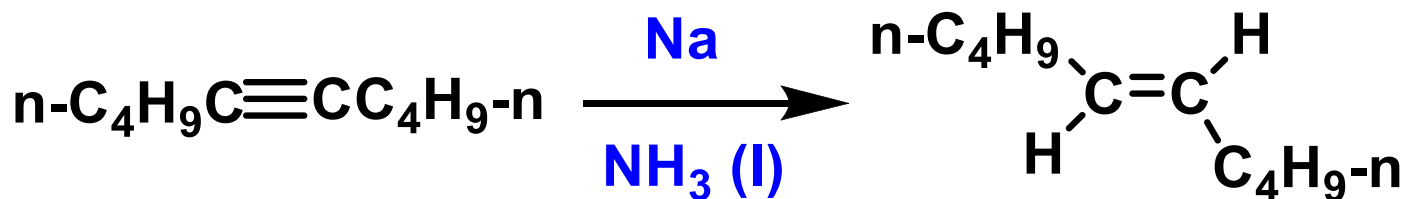
- 林德拉 (Lindlar) 催化剂: $\text{Pd}-\text{CaCO}_3$ 喹啉或 $\text{Pd}-\text{BaSO}_4$ 喹啉, 生成顺式产物。



二、碳碳叁键的反应

(一) 还原反应 (Reduction)

③ Na/NH₃(l) 或Li/NH₃(l) 还原: 得到反式烯烃



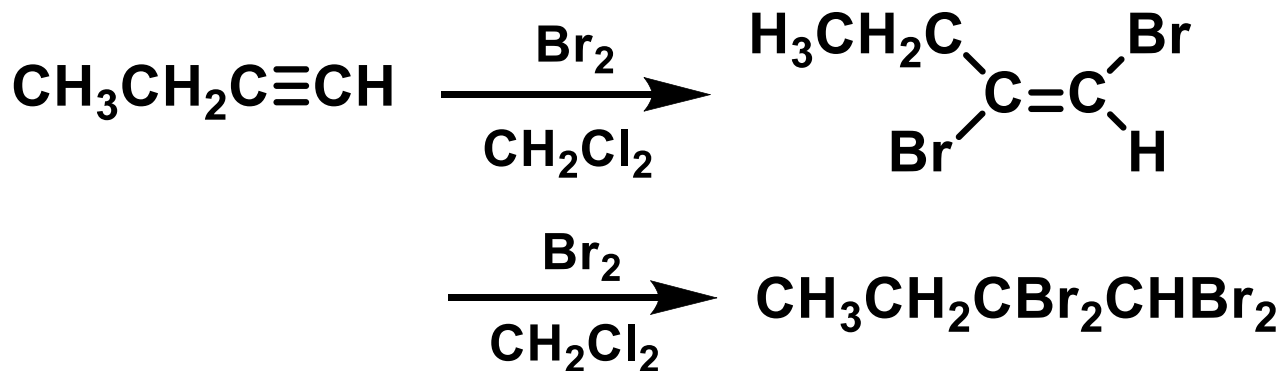
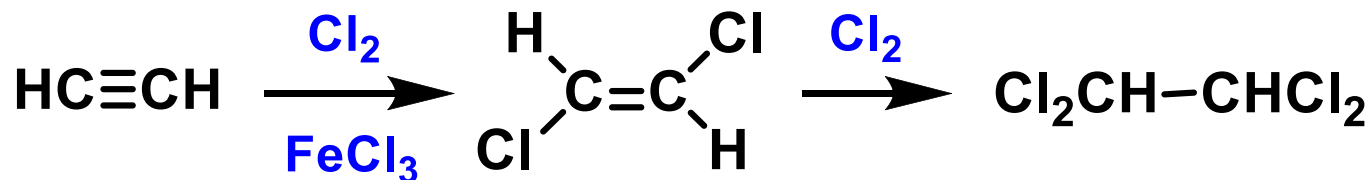
- 该还原反应, 通过从金属钠获得两个电子和从氨分子中获得两个质子完成的 (p89) 。是连续单电子还原。

二、碳碳叁键的反应

(二) 亲电加成反应

1. 加卤素X₂ (Addition of halogen)

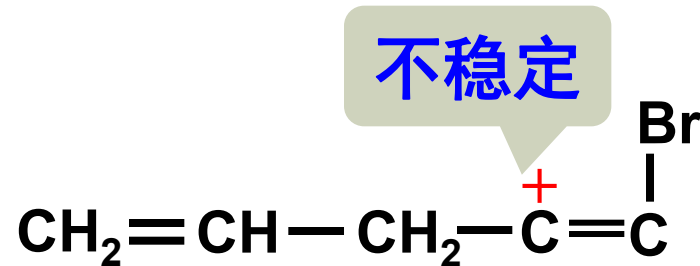
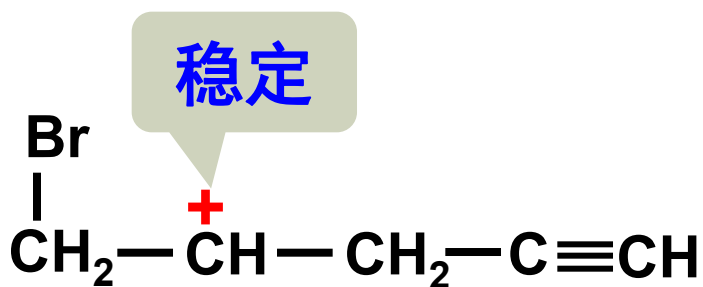
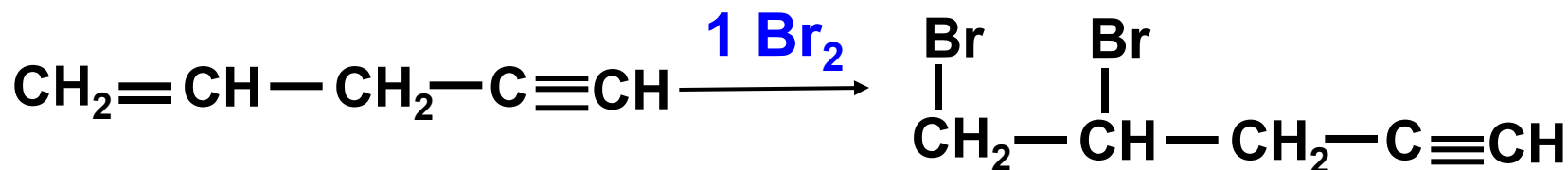
- 较难进行，需在光照或 FeCl₃, SnCl₂ 催化下进行
- 仍为反式加成。



二、碳碳叁键的反应

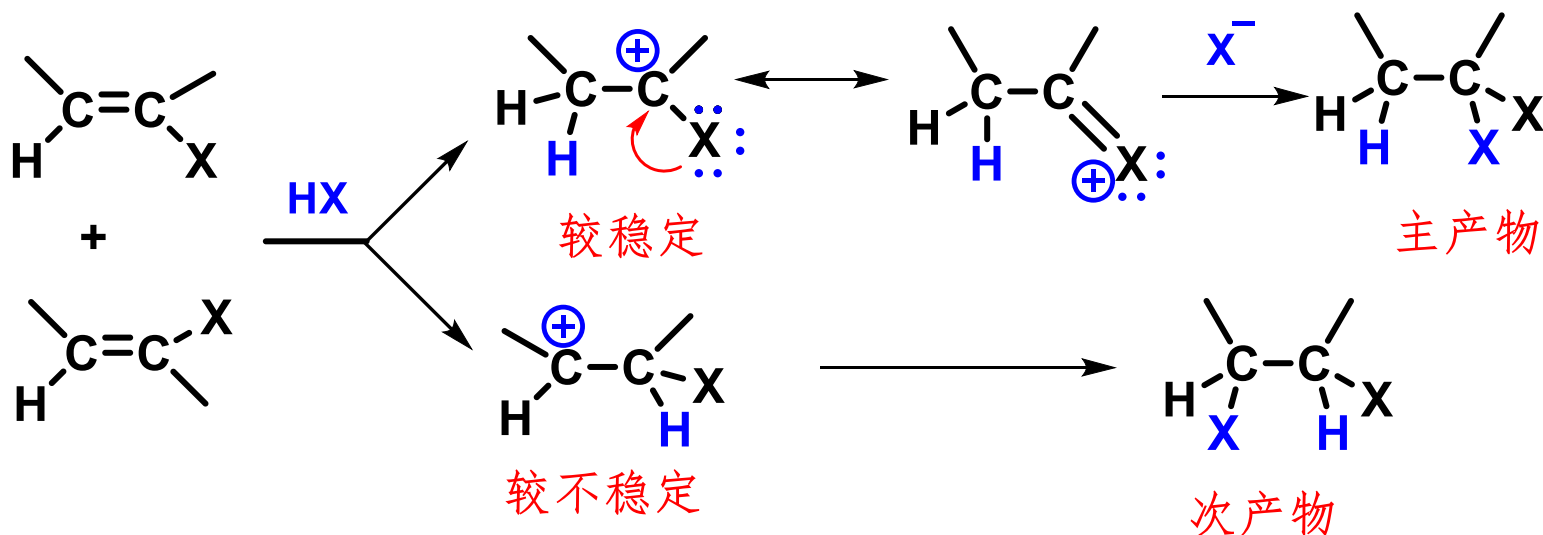
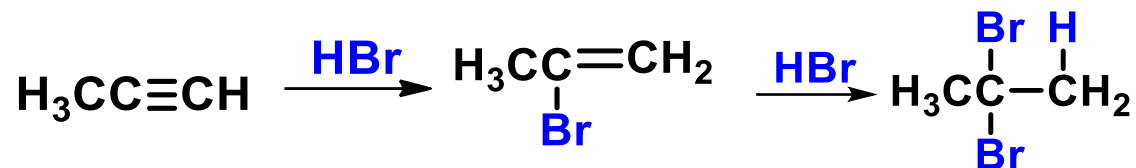
(二) 亲电加成反应

- 分子中同时存在双键和叁键时，优先和**双键**反应



(二) 亲电加成反应

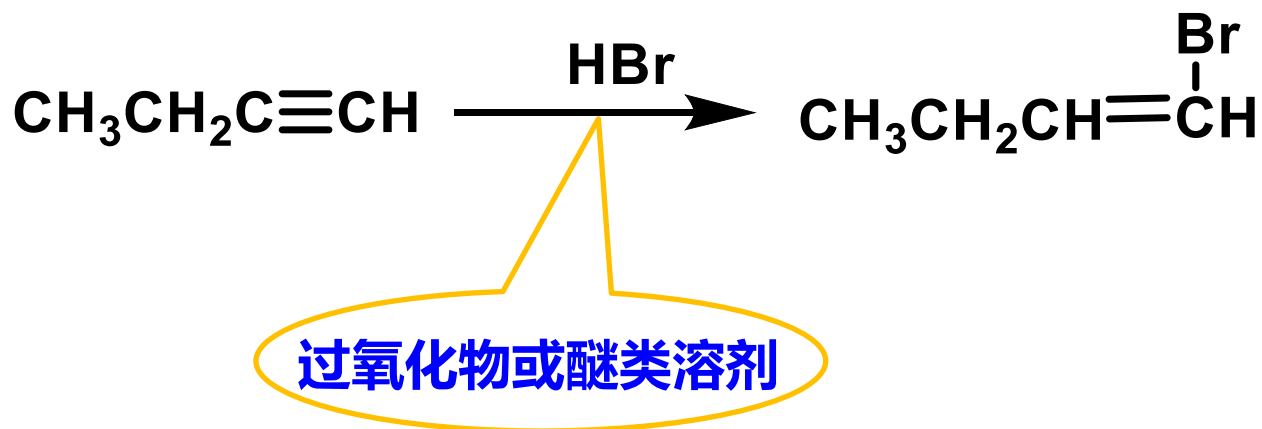
2. 加 HX (Addition of hydrohalide) : 主产物是偕二卤代物



正碳离子稳定性: $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+ > (\text{CH}_3)_2\text{CH}^+ > \text{CH}_3\text{CH}_2^+ > \text{RCH}=\text{CH}^+$

(二) 亲电加成反应

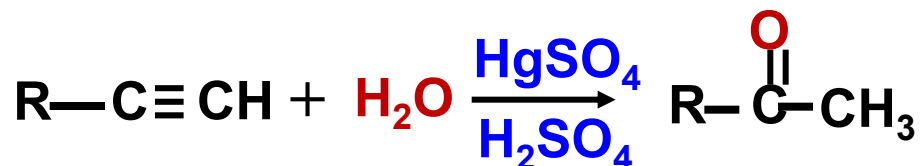
- 炔烃和HBr的加成，若有过氧化物存在，遵循反马氏规则。



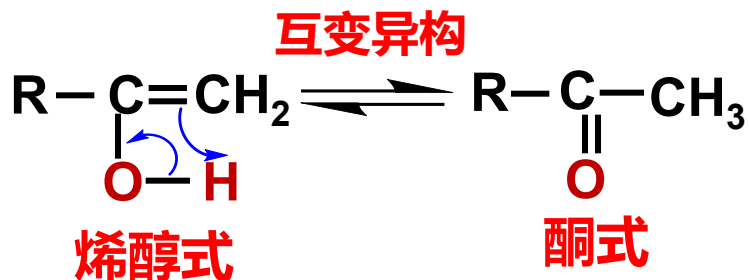
(二) 亲电加成反应

3. 加水，也叫水合反应 (Hydration) :

常用汞盐作催化剂，符合马氏规则



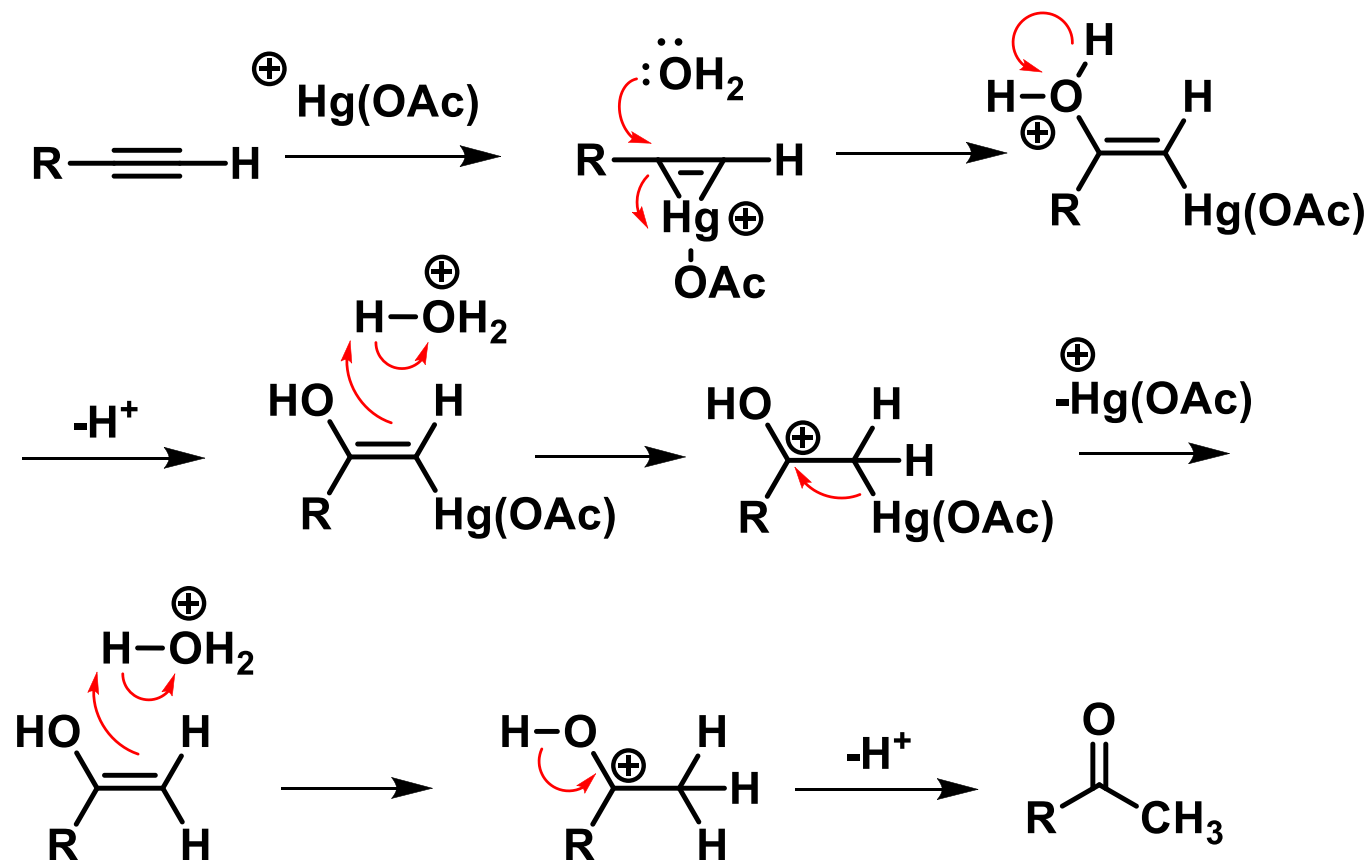
除乙炔加水生成醛外，
其他炔烃加水产物均为酮。



互变异构体 (tautomers): 烯醇式与酮式称为互变异构体，可以相互转化。

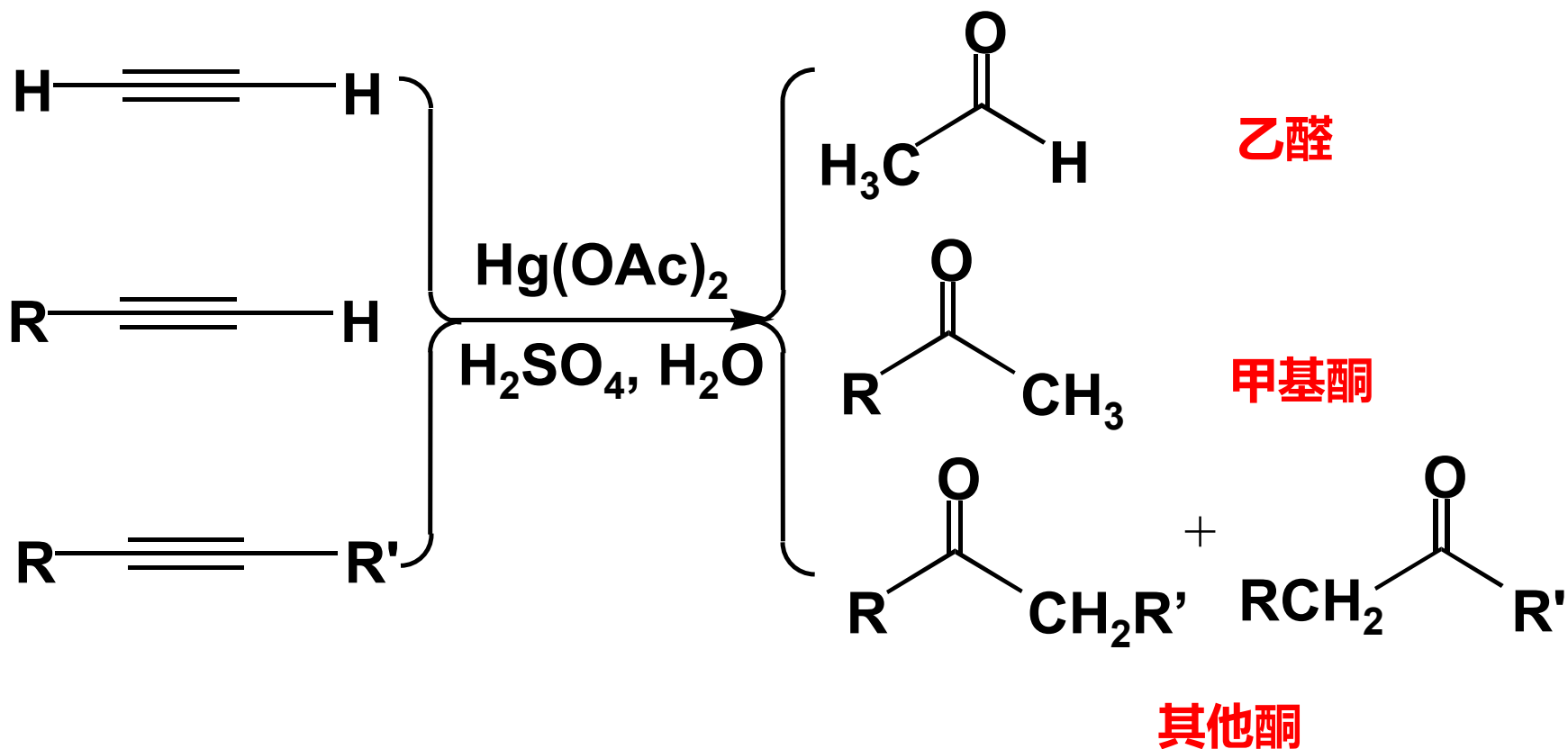
(二) 亲电加成反应

3. 水合 (Hydration) : 反应机制



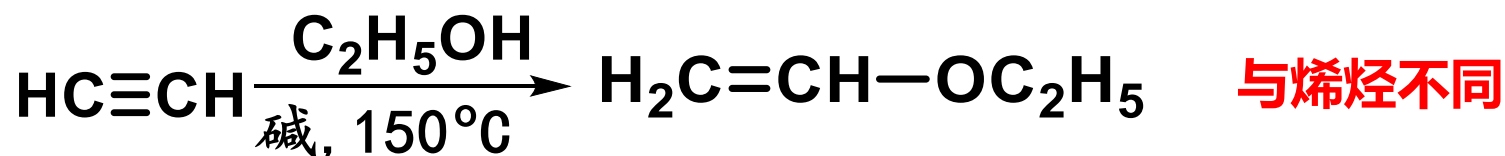
(二) 亲电加成反应

3. 水合 (**Hydration**) : 可用来合成乙醛、甲基酮以及其他酮类

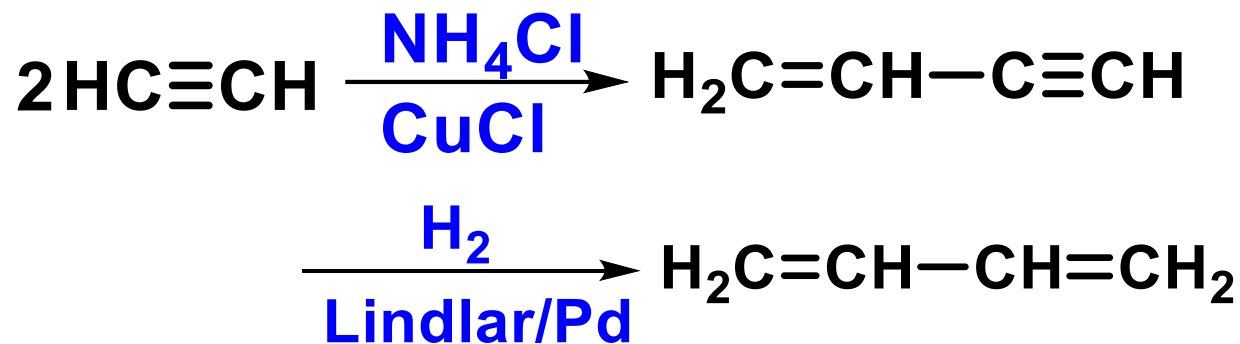


(三) 亲核加成和聚合反应

- 炔烃与醇、氢氰酸和羧酸等亲核试剂，发生亲核加成反应



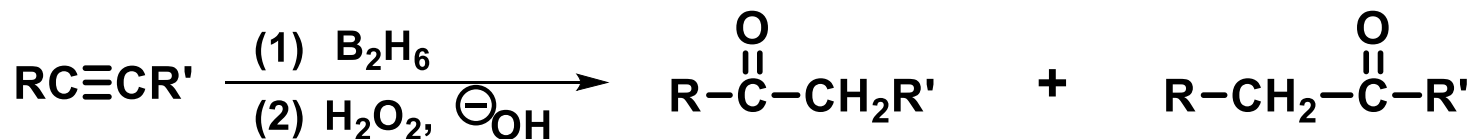
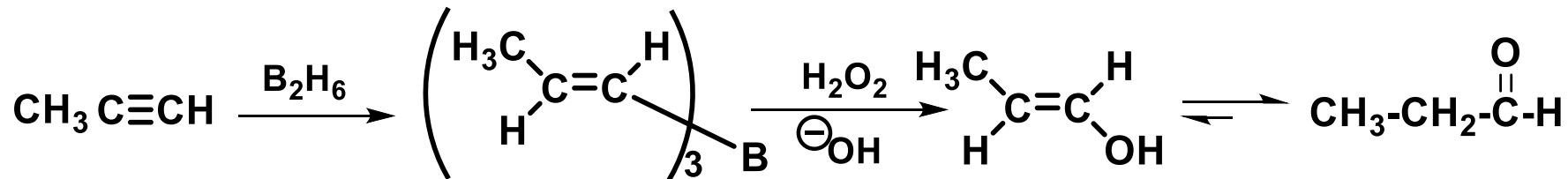
- 乙炔加入氯化亚铜- NH_4Cl 的酸性溶液，能发生聚合反应



乙炔与烯烃聚合不同，一般不会产生高聚物

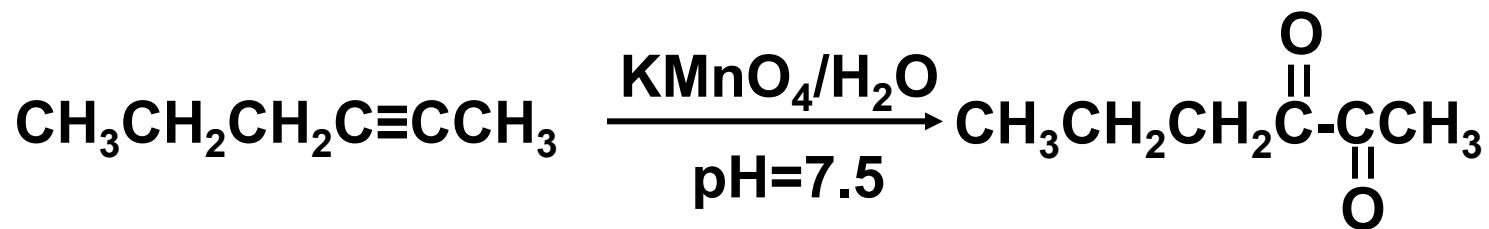
(四) 硼氢化—氧化

- 反马氏规则，可用来合成醛和酮

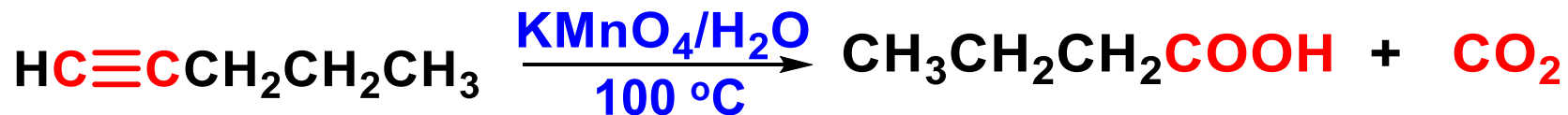


(五) 氧化反应

- 温和条件下氧化，可以得到1, 2-二酮化合物



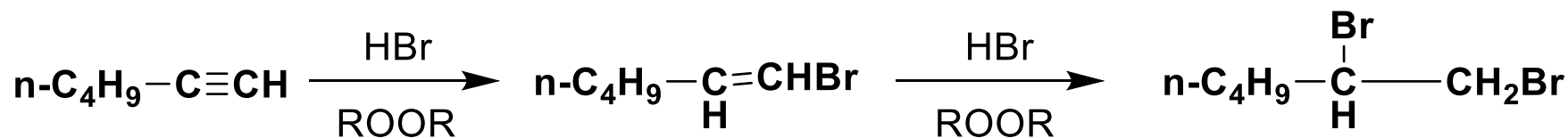
- 剧烈条件下氧化，炔键全部断裂，得到相应的羧酸或二氧化碳



根据所得产物的结构，就可以反过来推断原来炔烃的结构

(六) 自由基加成反应

- 炔烃与溴化氢的反应也存在过氧化物效应，反应机制是自由基加成，生成反马氏规则的产物。



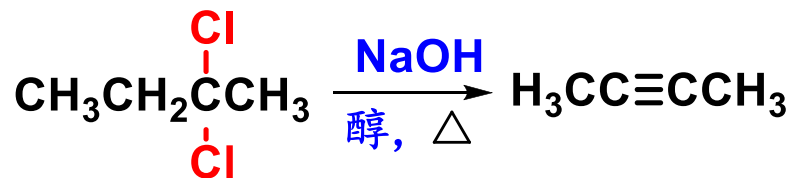
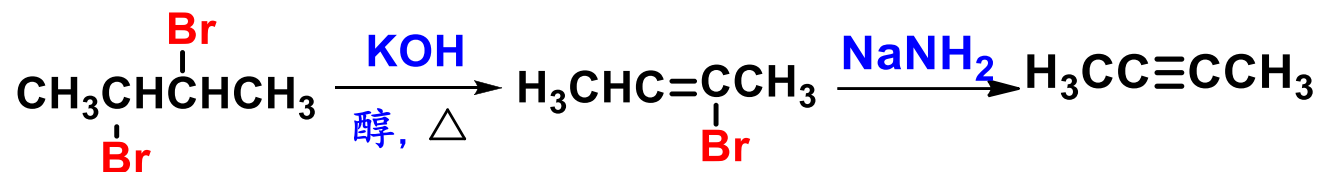
第四节 炔烃的制备

1. 乙炔的制备：电石水解法

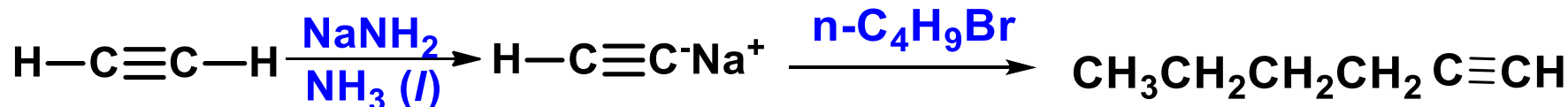


2. 其他炔烃的制备

(1) 二卤代烷脱卤化氢 常用的试剂： NaNH_2 , KOH -醇



(2) 炔烃的烷基化, 增长炔烃碳链



第五节 二烯烃

- 分类和命名
- 共轭二烯烃的结构
- 共轭二烯烃的特征反应
- 共轭效应

(一) 分类和命名

- 具有两个或更多双键的烯烃称多烯烃，含两个双键称二烯烃 (diene) 。
- 根据两个双键的位置，二烯烃可分为：

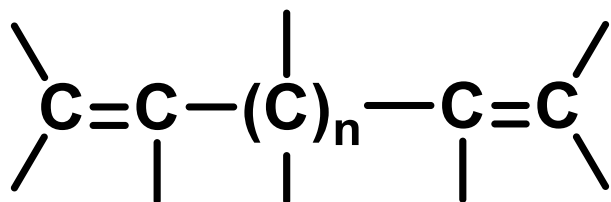
聚集二烯烃 (累积二烯烃)

共轭二烯烃

隔离二烯烃

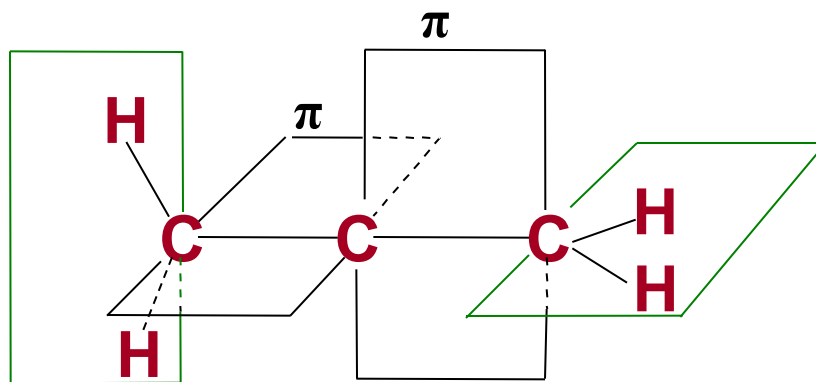
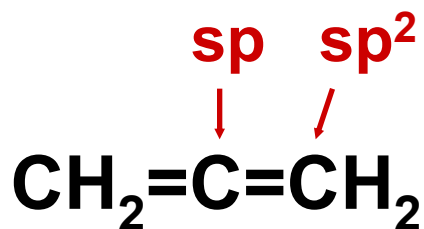
开链二烯烃通式 C_nH_{2n-2}

隔离二烯烃



(n = 1, 2, 3.....)

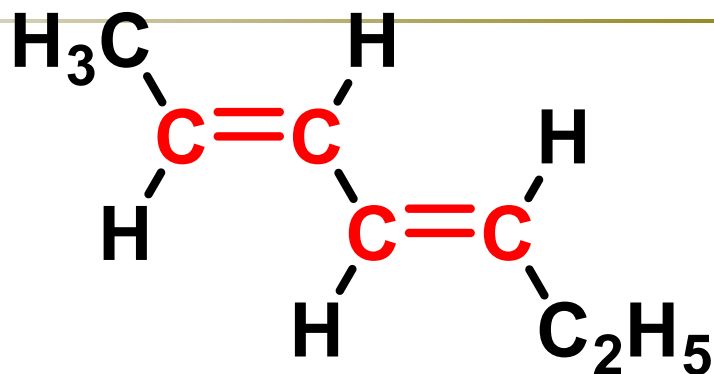
聚集二烯烃



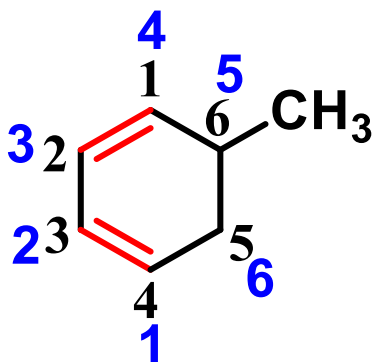
共轭二烯烃



二烯烃 (diene)



(2E,4E)-hepta-2,4-diene (2E,4E)-庚-2, 4-二烯

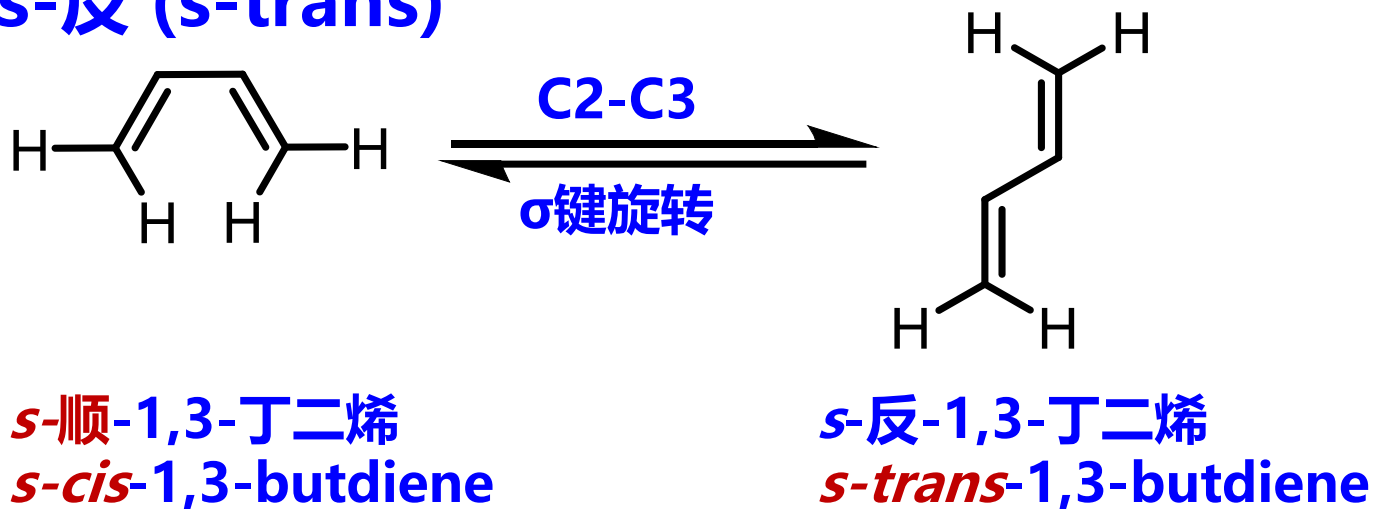


5-甲基环己-1, 3-二烯
5-methylcyclohexa-1, 3-diene

- 围绕共轭双键间的单键旋转，可产生两种构象。

---s-顺 (s-cis)

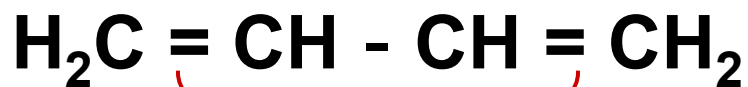
---s-反 (s-trans)



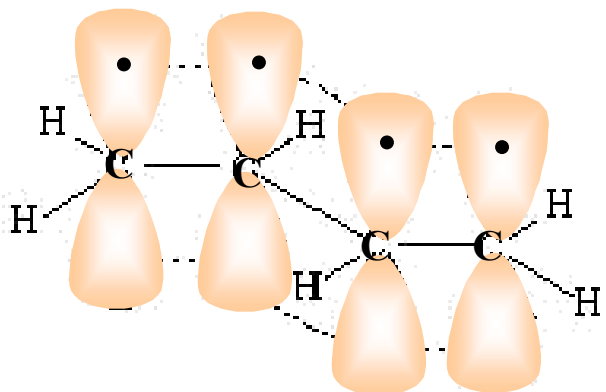
- **s** 取自单键 (single bond) ，不是烯烃的顺反异构，而是围绕单键旋转的构象异构。

(二) 共轭二烯烃的结构与共轭效应

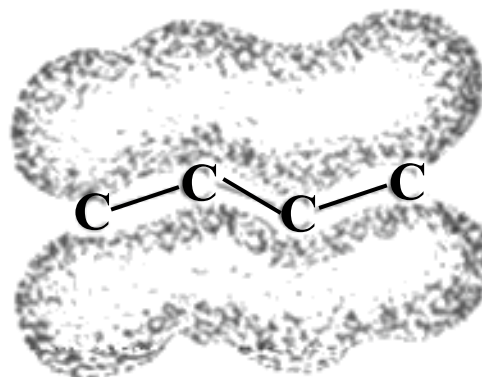
1. 1,3-丁二烯的结构



共轭双键



$\text{C} - \text{sp}^2$

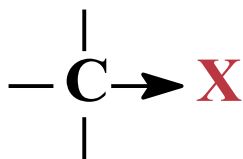


大 π 键 (共轭 π 键)

诱导效应 *inductive effect* P69页

① 什么叫诱导效应 (I) : 因分子中原子或基团的极性 (电负性) 不同而引起成键电子云沿着分子链向某一方向移动的电子效应

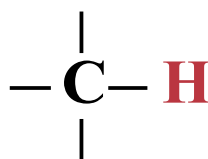
② 诱导效应的表示方法



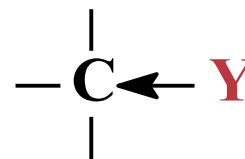
电负性 $\text{X} > \text{H}$

X—吸电子基

-I 效应



比较标准



电负性 $\text{Y} < \text{H}$

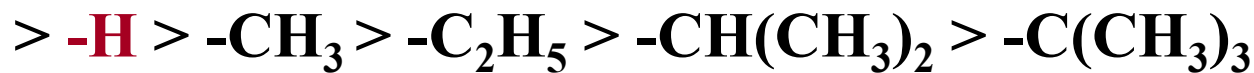
Y—斥电子基

+I 效应

③ 常见取代基的电负性次序

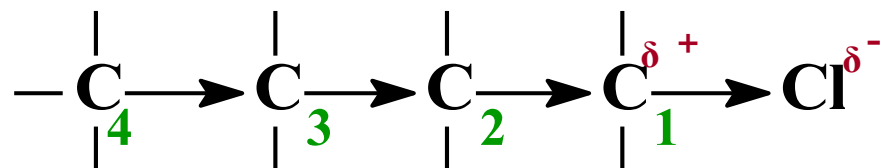


-I 大 \longrightarrow 小



+I 小 \longrightarrow 大

④ 诱导效应的特点



- 永久存在
- 由近及远沿着分子链传递
- 随着传递距离的增加而迅速减弱

重要概念

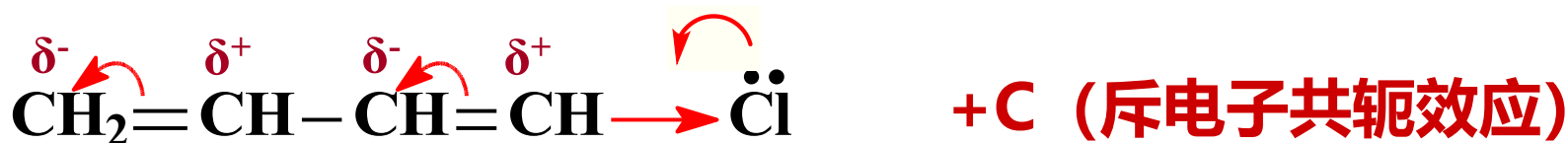
- 1,3-丁二烯分子中，四个 π 电子不是分别固定在两个双键碳原子之间，而是扩展到四个碳原子之间的这种现象，称为**电子的离域**。
- 电子的离域体现了分子内原子间相互影响的**电子效应**，这样的分子称为**共轭分子**。
- 在共轭分子中，任何一个原子受到外界的影响，由于 π 电子的离域，均会影响到分子的其余部分，这种电子通过共轭体系传递的现象，称为**共轭效应**。

2. 共轭效应 (Conjugative effect)

在共轭体系中由于原子间的相互影响而使体系内的 π 电子 (或 p 电子) 分布发生变化的电子效应称为**共轭效应** (C) , 具有**方向性**



-I、-C, 方向一致



-I、+C, 方向不一致

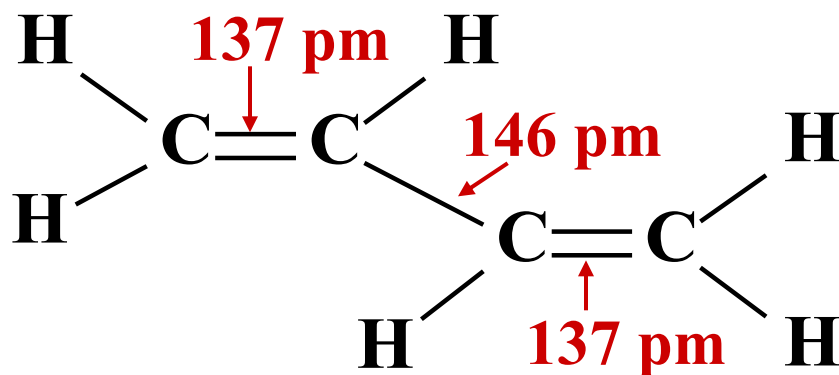
3. 共轭烯烃的特点

① 参与共轭的电子公共化，沿整个共轭体系传递，不受体系大小影响

② 键长平均化

正常C-C单键键长 154 pm

正常C=C双键键长 134 pm



π - π 共轭体系

③ 体系能量降低，共轭体系越大越稳定

④ 正、负电荷交替分布

4. 共轭体系的形成条件

- 有关的原子必须在同一平面上
- 必须有可实现平行重叠的p轨道
- 要有一定数量供成键用的p电子

5. 共轭体系种类

(1) π - π 共轭

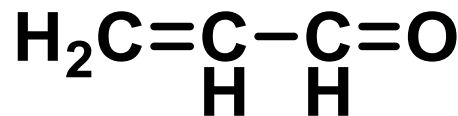
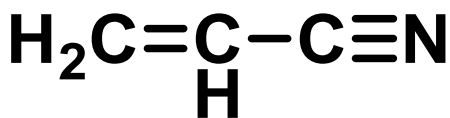
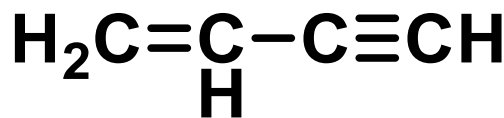


2,4-己二烯

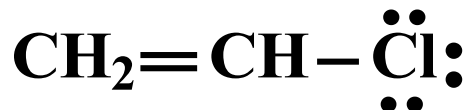
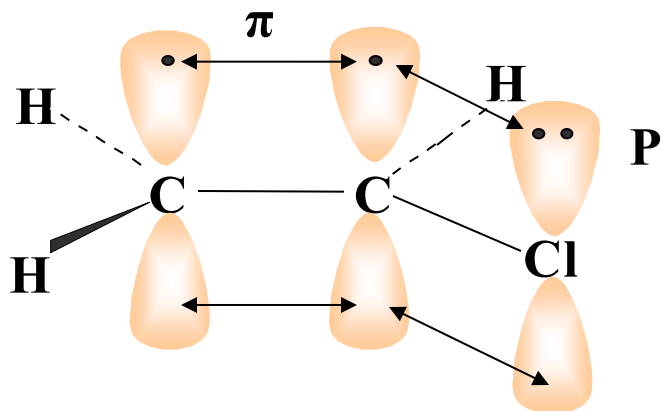


1,3,5-己三烯

- 结构特征：**双键、单键、双键交替连接。不饱和键可以是双键，也可以是叁键；组成该体系的原子也不是仅限于碳原子，还可以是氧、氮等其它原子。

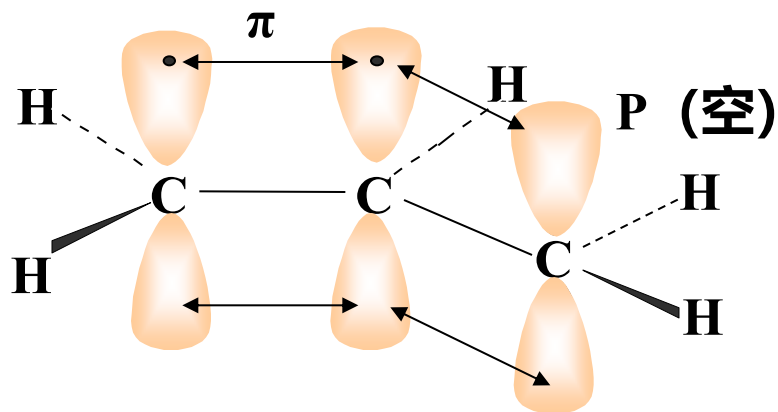


(2) p- π 共轭：与双键直接相连的原子有p轨道



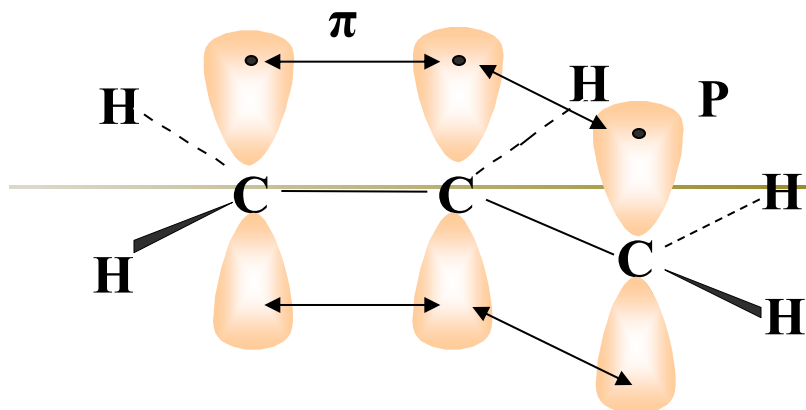
氯乙烯

(多电子共轭)



烯丙正碳离子

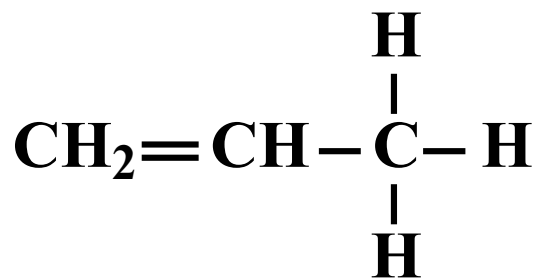
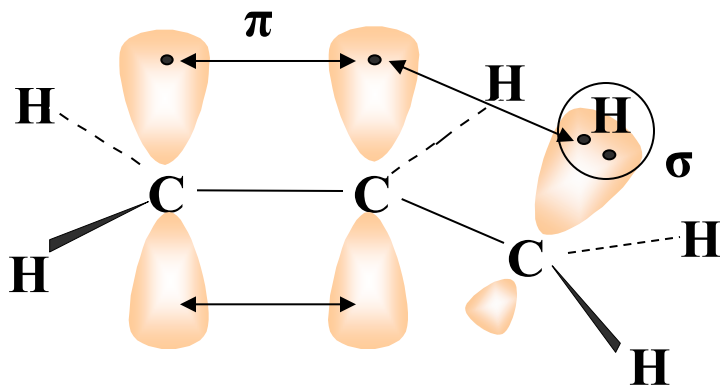
(缺电子共轭)



烯丙碳自由基

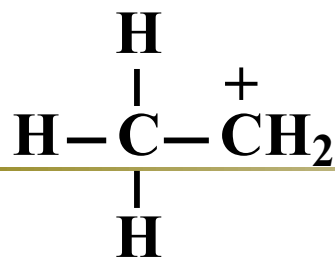
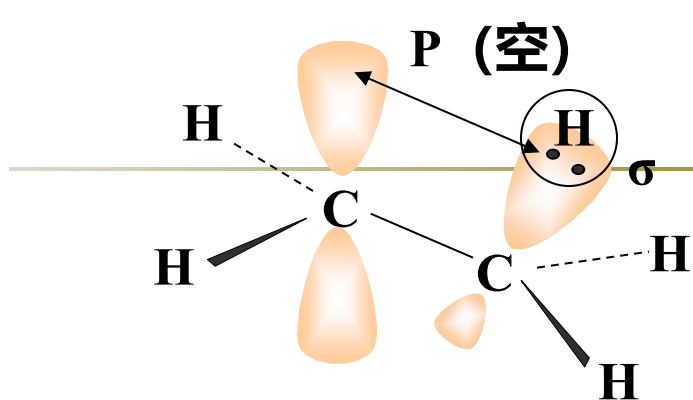
(等电子共轭)

(3) 超共轭



丙烯

σ - π 超共轭

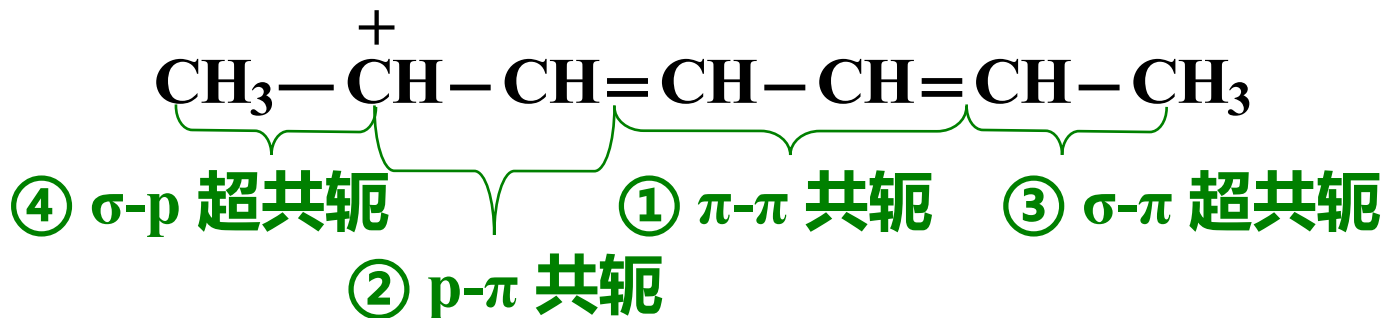


乙基正碳离子
 σ -p 超共轭



想一想

分子中存在哪几种共轭？

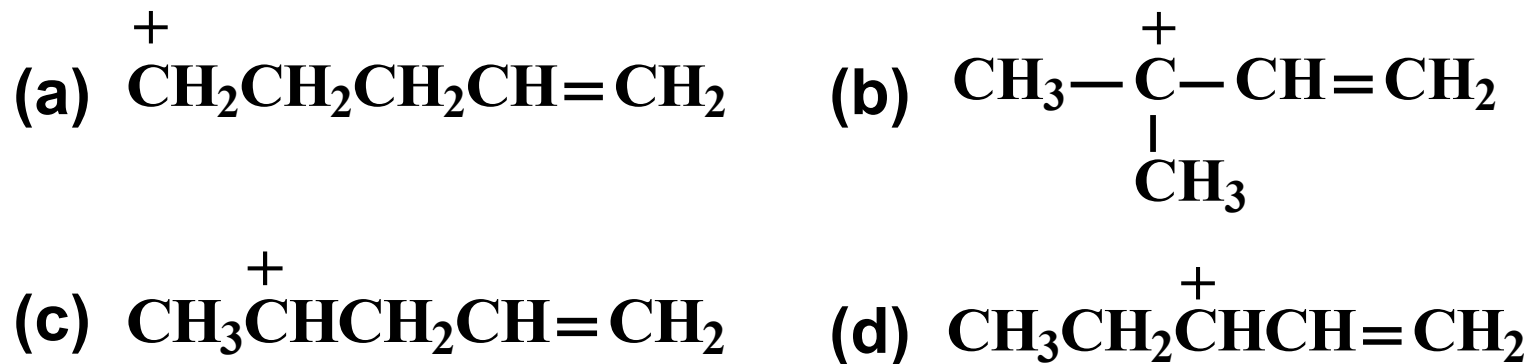


π - π 共轭 > p- π 共轭 > σ - π 超共轭 > σ -p 超共轭

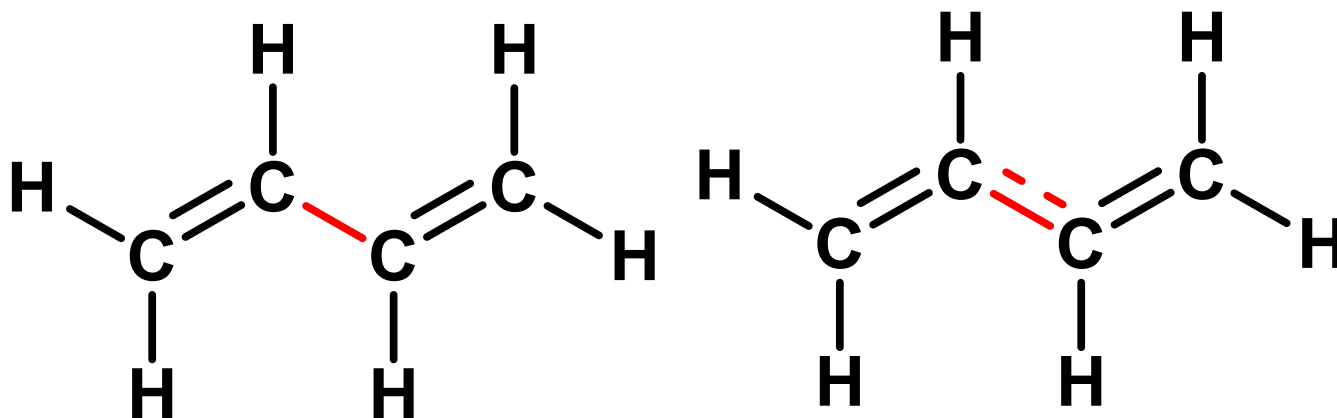


想一想

试排出下列正碳离子的稳定性

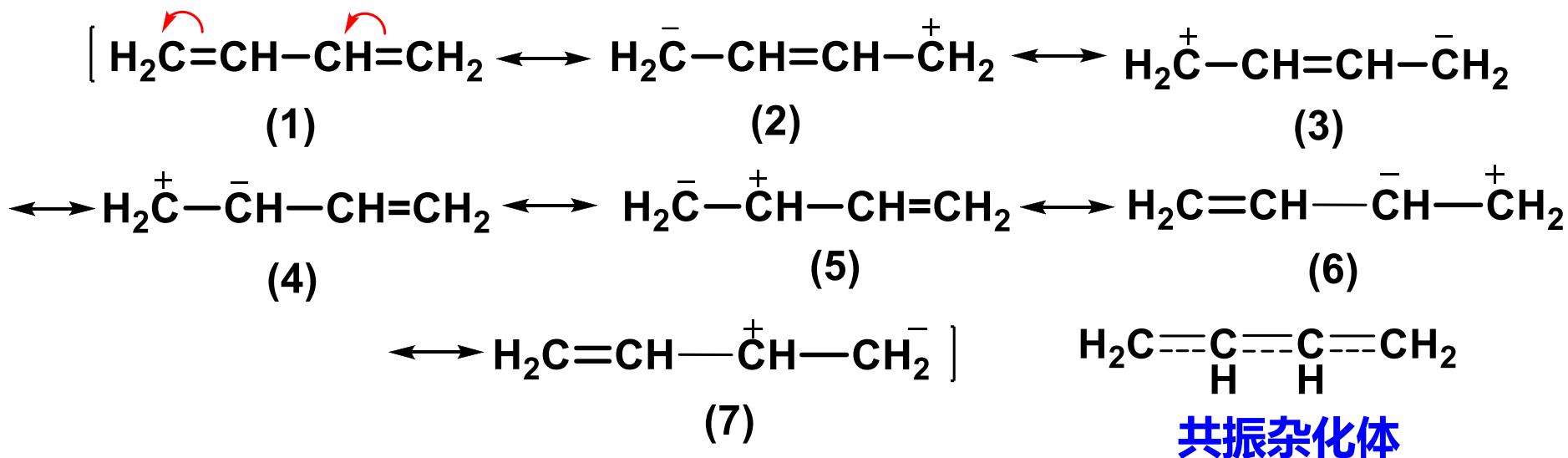


6. 共振论对共轭二烯烃结构的解释



- 在讨论共轭二烯烃的时候，经典价键理论写出的结构式，不能反映 C2-C3 之间具有部分双键的性质。
- 1933年美国化学家鲍林 (L. Pauling) 提出**共振论**，以几个经典结构式来共同表示化合物的结构。

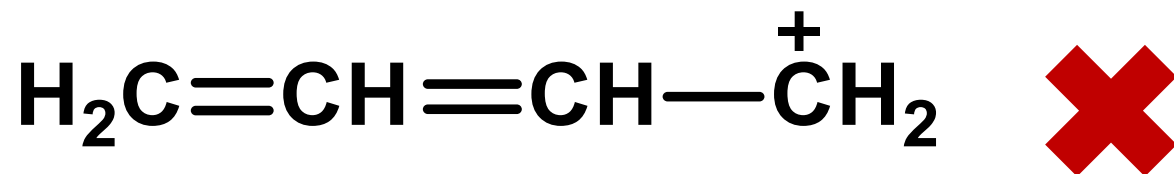
1,3-丁二烯共振极限式:



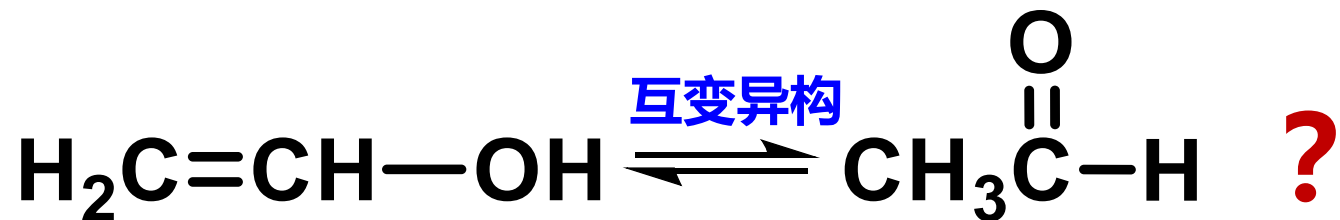
- 每一个结构称作**共振结构式**或**极限式**，分子的真实结构是这些极限式的**共振杂化体** (resonance hybrids)。

书写极限式遵循以下原则：

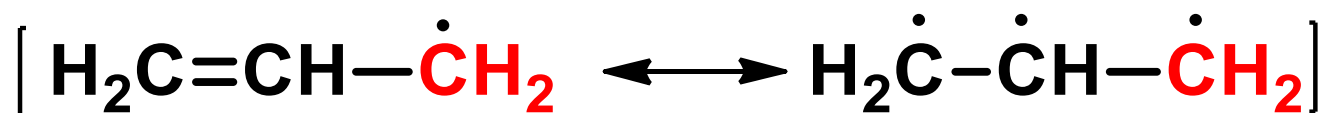
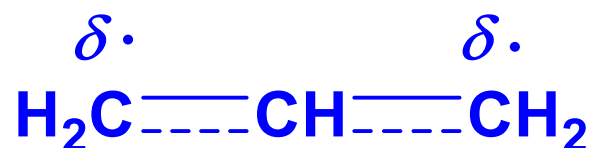
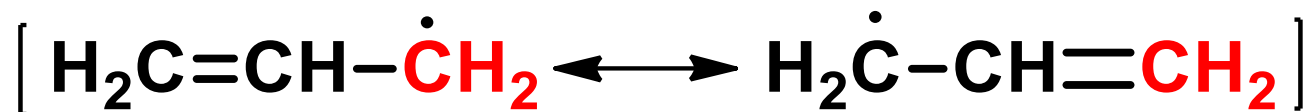
(1) 每个极限式符合路易斯结构的要求；



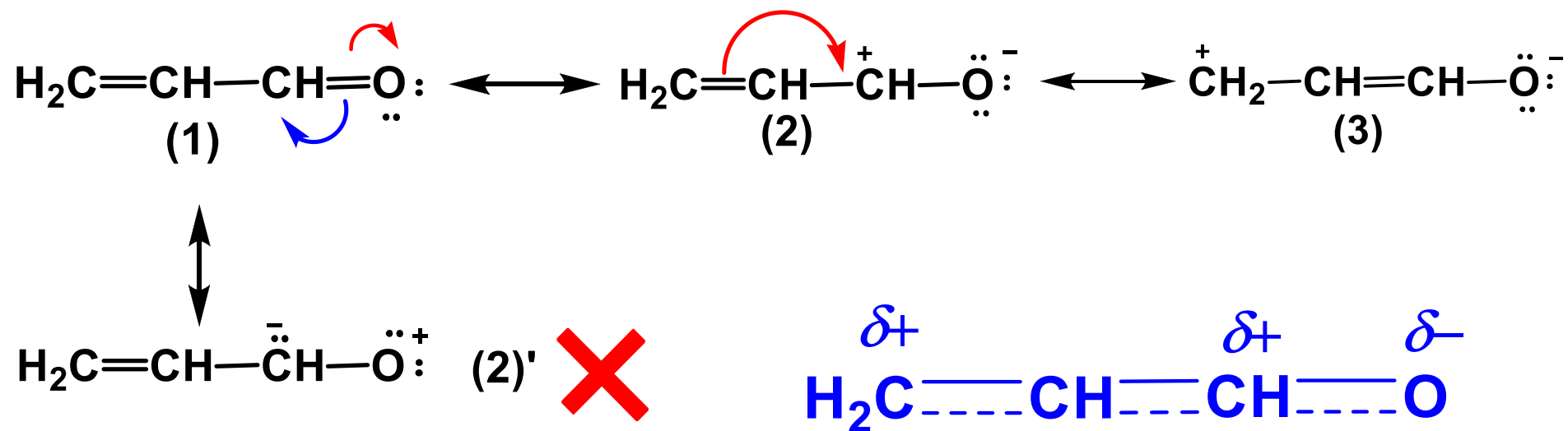
(2) 极限式只有电子排布不同，原子排列不发生变化；



(3) 各极限式中配对或未配对电子数相等;



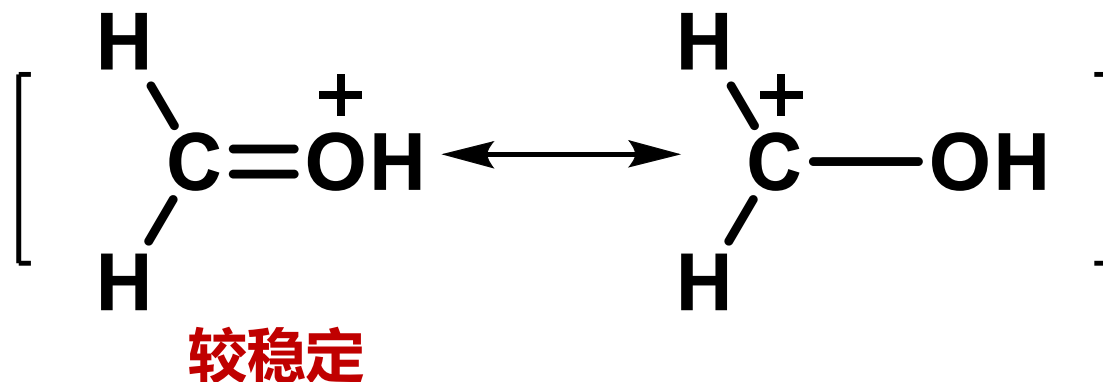
(4) 中性分子也可表示为电荷分离式，但电子的转移要与原子的电负性吻合。



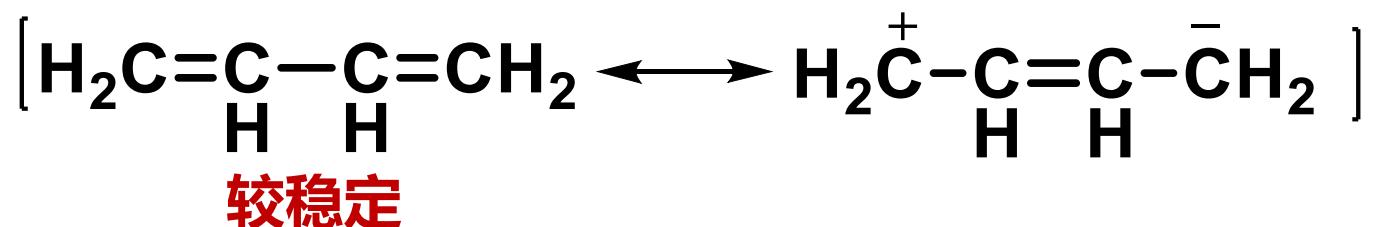
什么样的共振极限式更稳定？

- 每个极限式对分子结构都有贡献，稳定性越高，贡献越大。其结构越接近于真实结构。

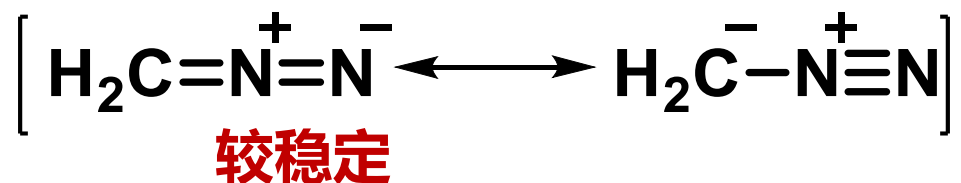
(1) 满足八隅体的极限式比未满足的更稳定



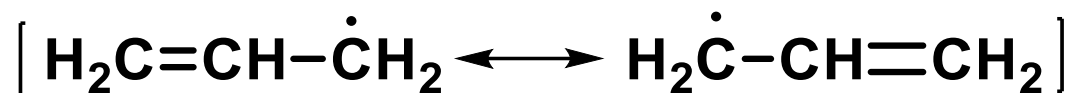
(2) 没有正负电荷分离的共振极限式更稳定 (共价键数目多的极限式稳定)



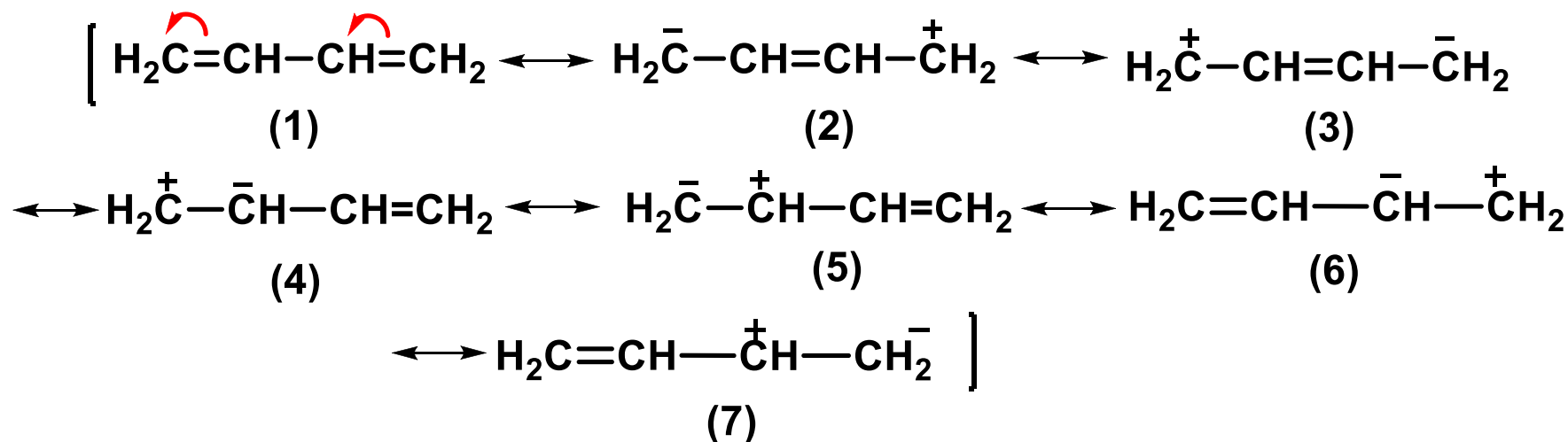
(3) 电负性大的原子带负电荷, 电负性小的带正电荷的共振极限式稳定



(4) 共振极限式具有相同能量时，杂化体非常稳定



(5) 相同符号的电荷相距远，相异符号的电荷相距近的极限式稳定

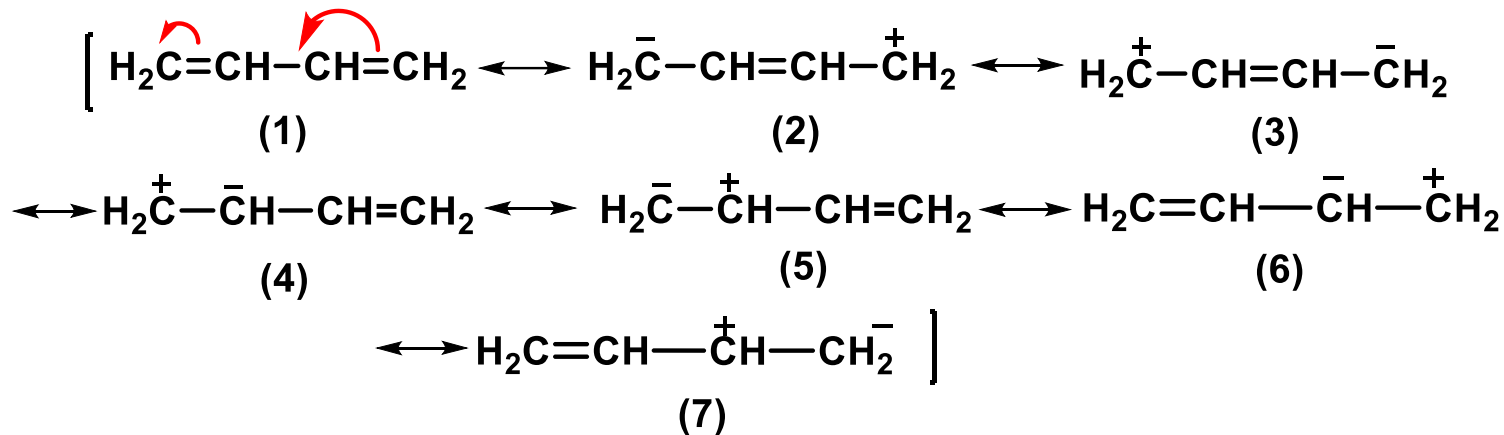


稳定性: (4), (5), (6), (7) 极限式比 (2), (3) 式稳定

(6) 极限式含有的共价键越多，则越稳定。

1,3-丁二烯中, (1) 具有11个共价键，其余各式上有10个共价键，所以 (1) 最稳定。

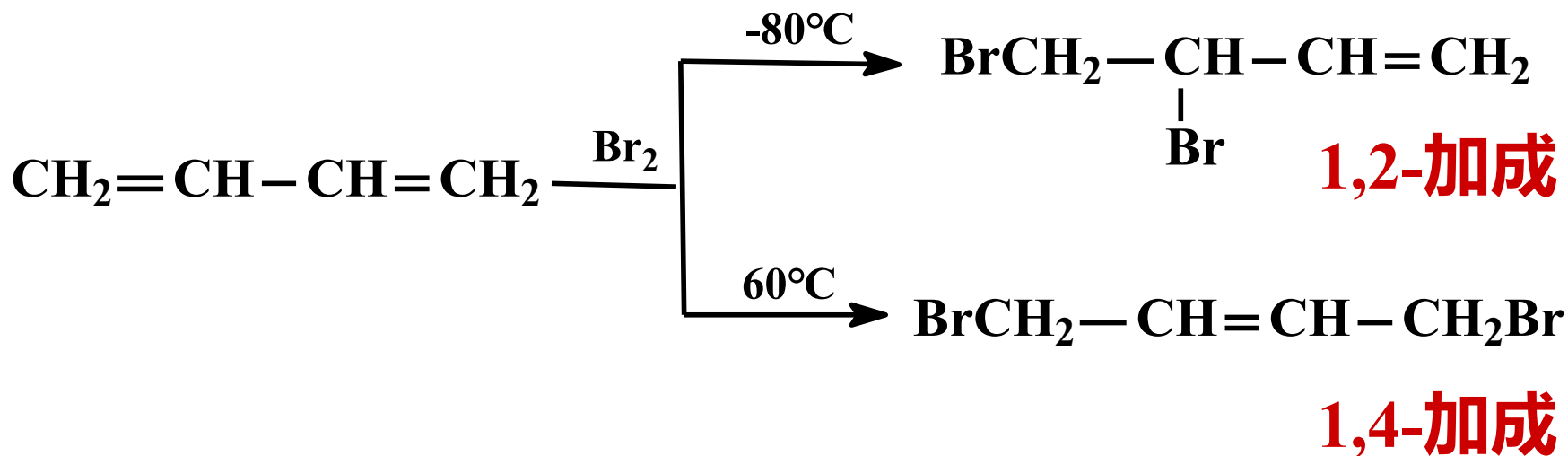
(7) 参与共振的极限式越多，共振杂化体越稳定。



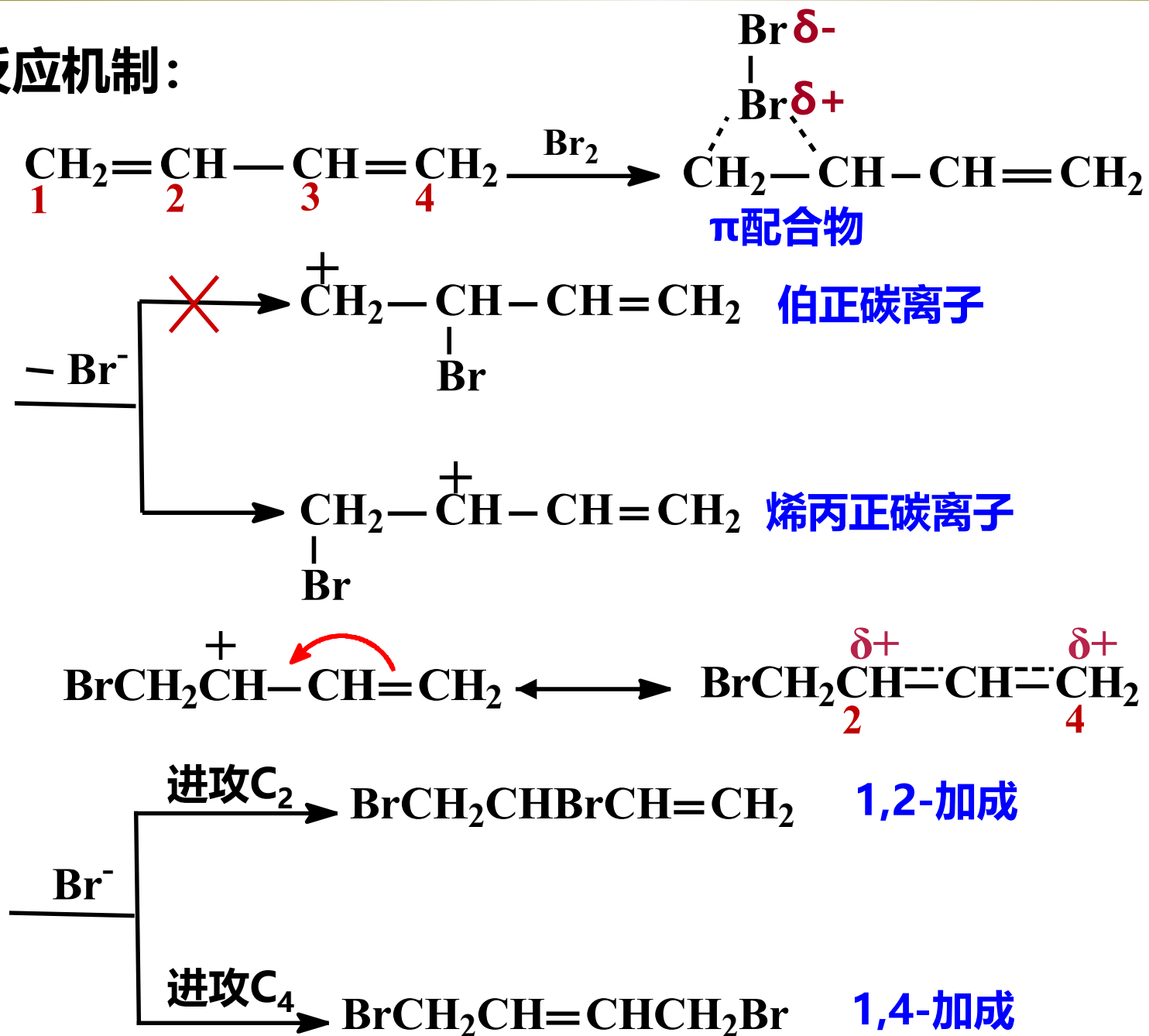
(三) 共轭二烯烃的特征反应

1. 亲电加成

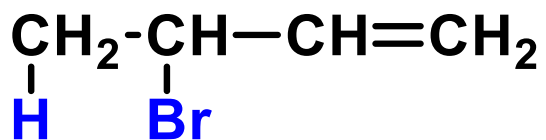
(1) 1,2-加成与1,4-加成



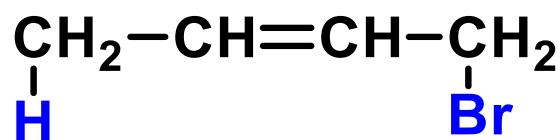
反应机制:



(2) 热力学控制和动力学控制



1,2-加成

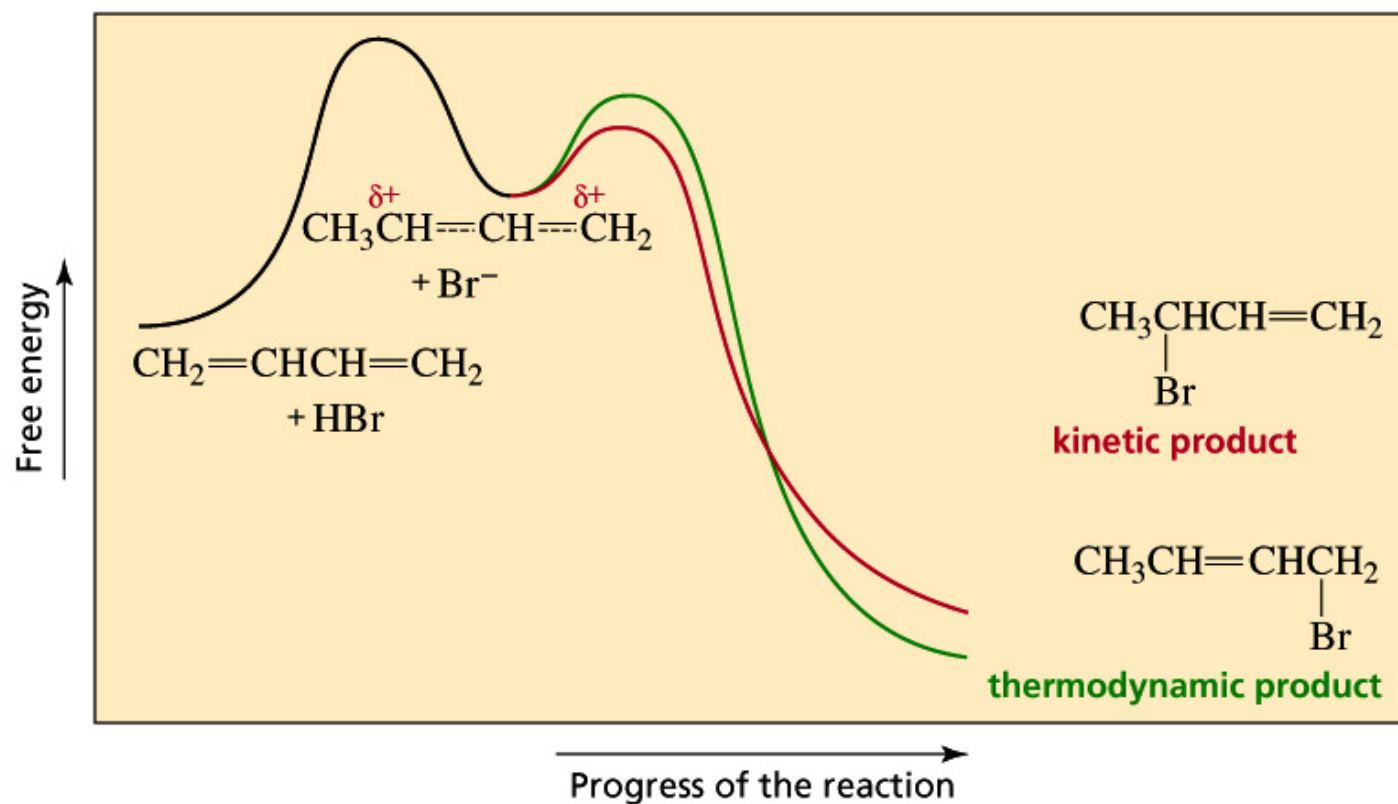


1,4-加成

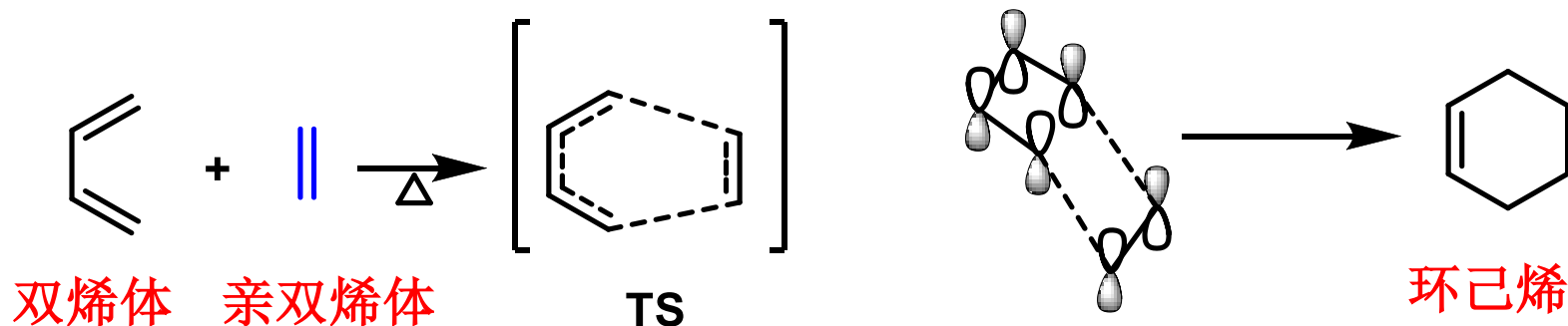
-80 °C	80%	20%
40 °C	20%	80%

- 1,4-加成也称为**热力学控制**的产物
- 1,2-加成也称为**动力学控制**的产物

解释：热力学和动力学控制两种情况



2. 狄尔斯 - 阿尔德反应 (Diels-Alder Reaction)



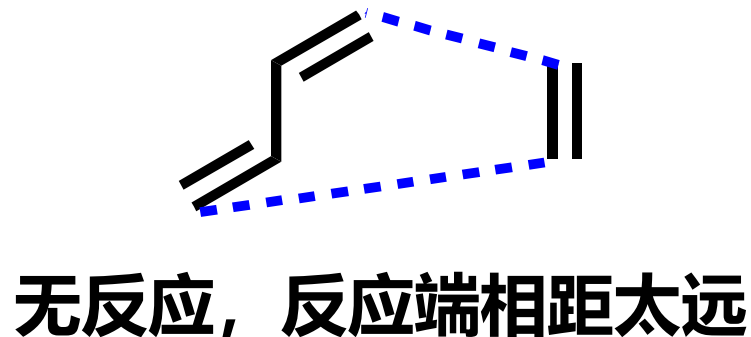
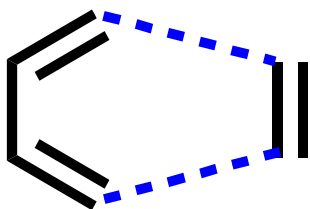
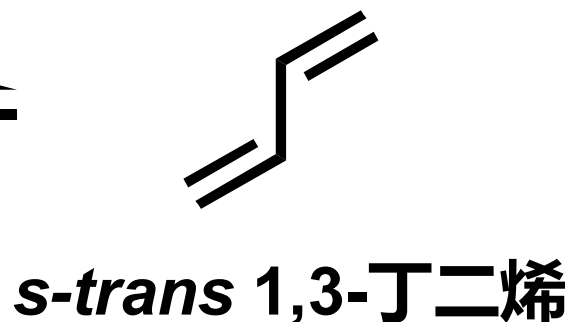
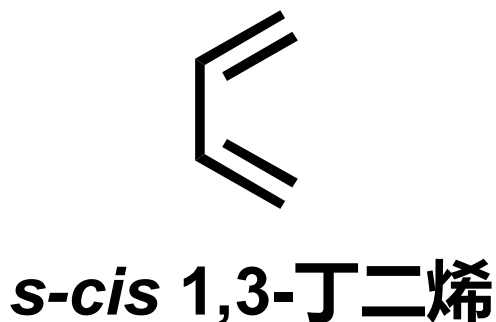
- 共轭二烯烃与含碳碳双键或三键的化合物可发生1,4-加成反应，生成六元环状化合物，称为双烯加成反应，又称为狄尔斯-阿尔德 (Diels-Alder Reaction) 反应，简称为 D-A 反应。
- 属于周环反应 (Pericyclic reactions)，是合成六元环状化合物的重要方法。
- 反应特点：旧共价键断裂和新键形成，同时进行，一步协同反应。

2. 狄尔斯 - 阿尔德反应 (Diels-Alder Reaction)

- 双烯体 (dienophile) 结构与活性

- 只有 *s*-顺式构象的共轭双烯才能反应

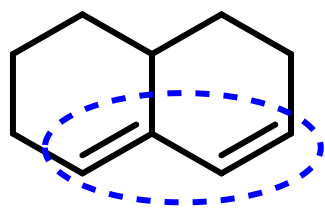
- 连有给电子基团, 反应活性更高



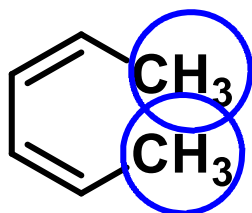
2. 狄尔斯 - 阿尔德反应 (Diels-Alder Reaction)

- 双烯体 (dienophile) 结构与活性

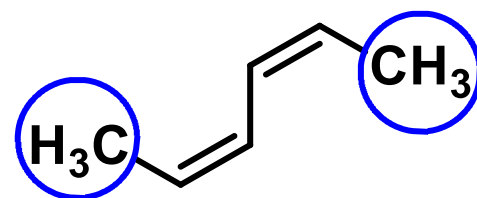
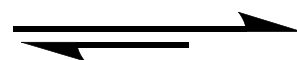
- 只有 *s*-顺式构象的共轭双烯才能反应
- 连有给电子基团，反应活性更高



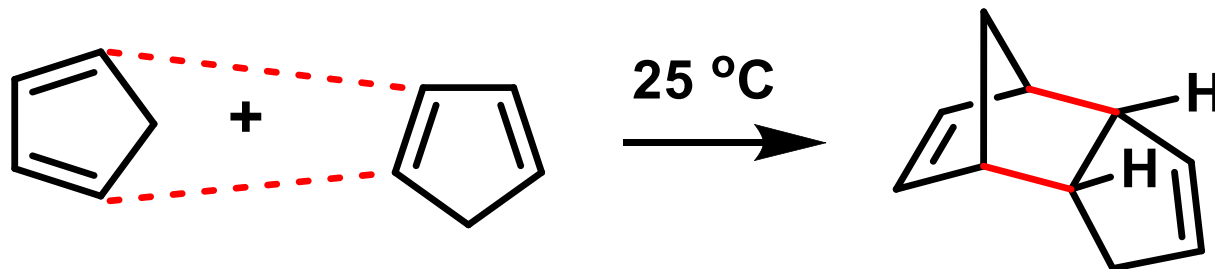
s-trans



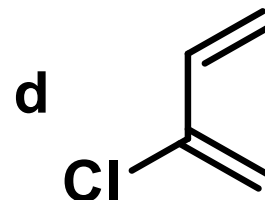
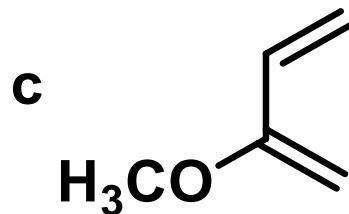
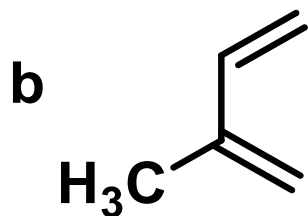
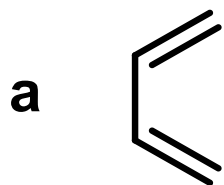
s-cis 构象
空间位阻大



(2Z,4Z)-己二烯
s-trans, 较稳定



将下列双烯体与顺丁烯二酸酐反应活性大小排序：



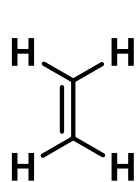
c > b > a > d

2. 狄尔斯 - 阿尔德反应 (Diels-Alder Reaction)

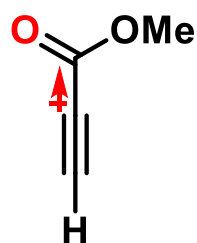
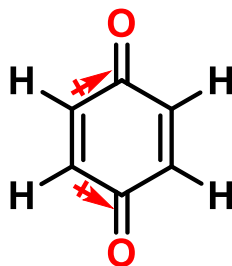
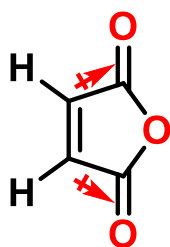
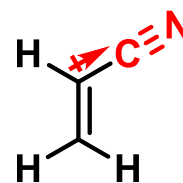
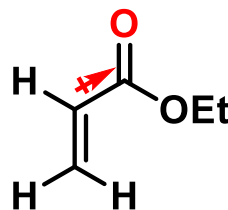
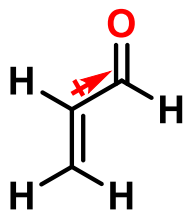
- 亲双烯体 (dienophile) 结构与活性

- 含吸电子基团，活性增大。

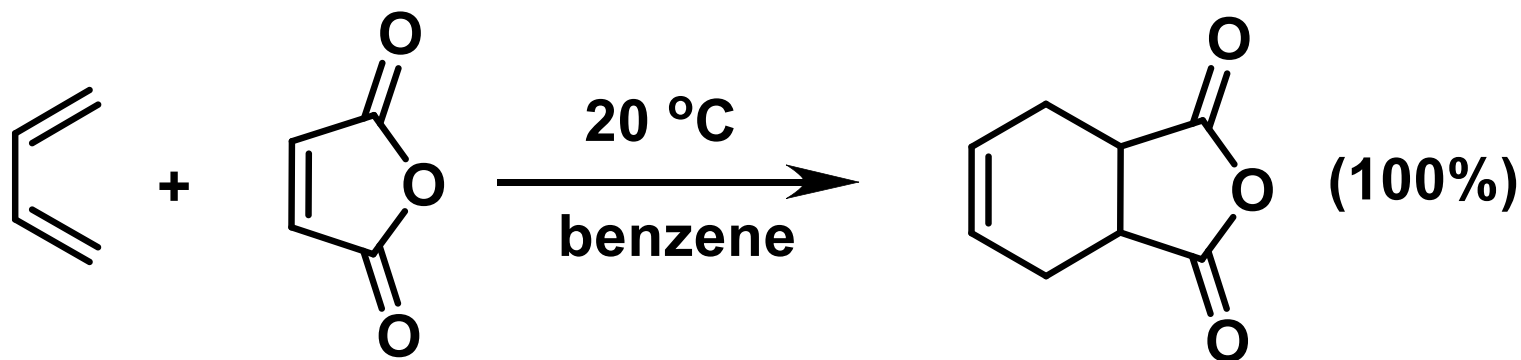
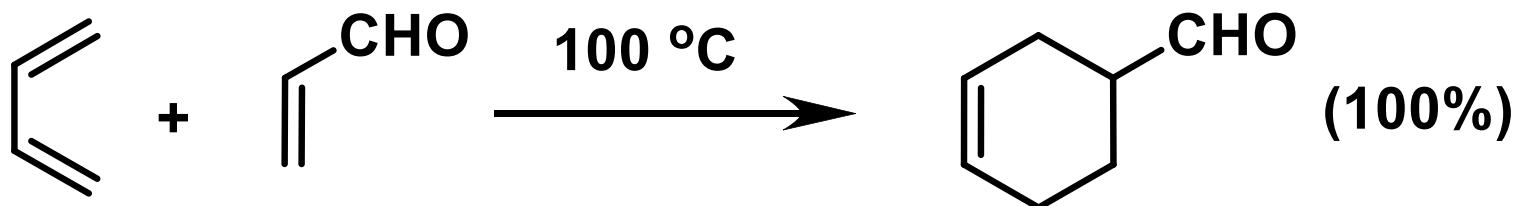
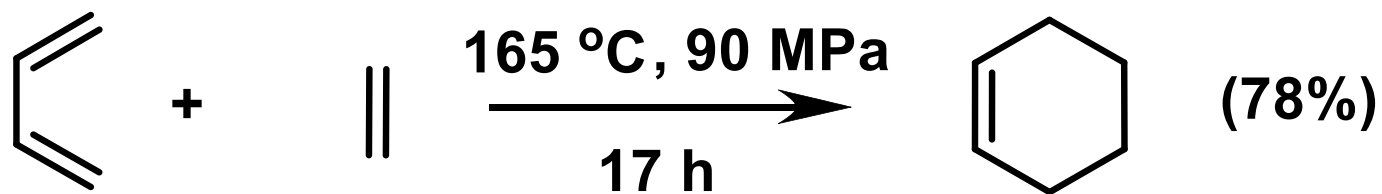
- 炔烃也可以作为亲双烯体。



不活泼

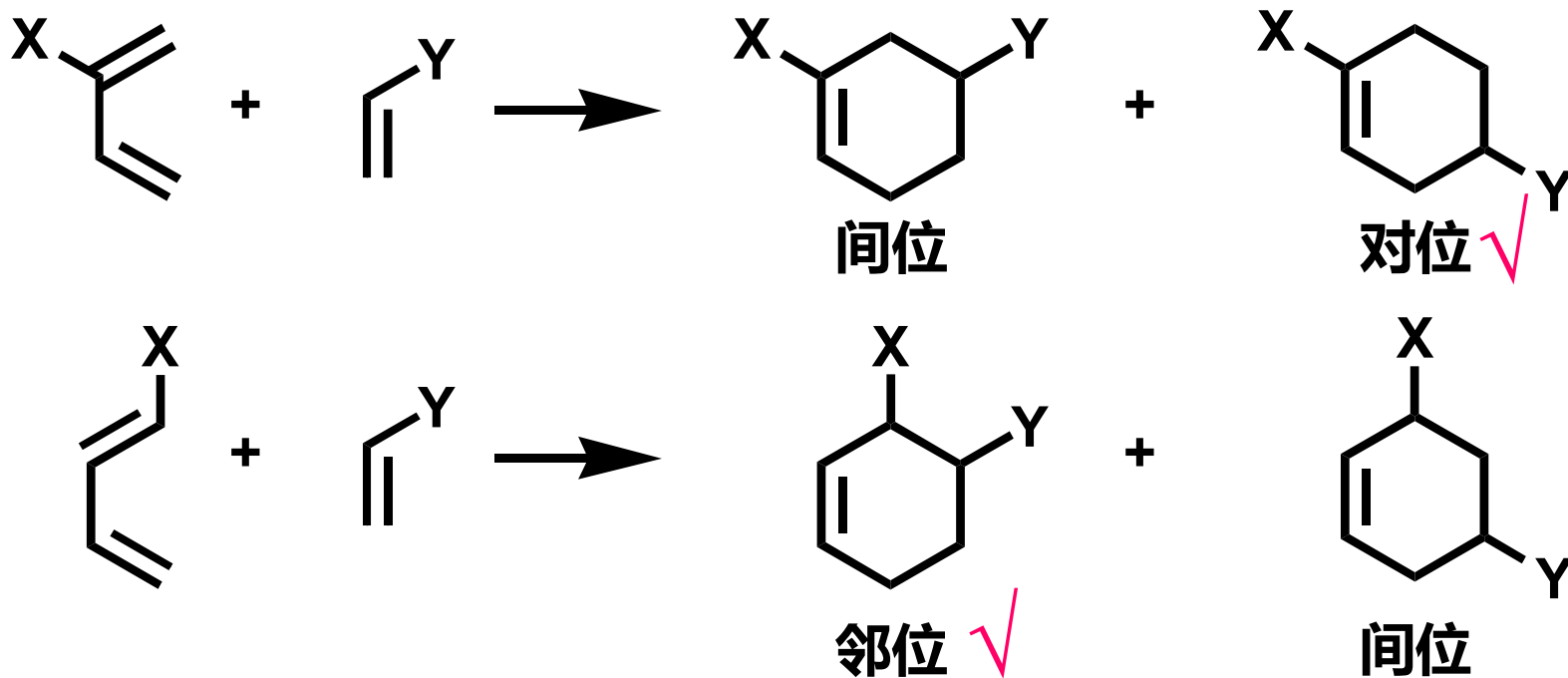


2. 狄尔斯 - 阿尔德反应 (Diels-Alder Reaction)



2. 狄尔斯 - 阿尔德反应 (Diels-Alder Reaction)

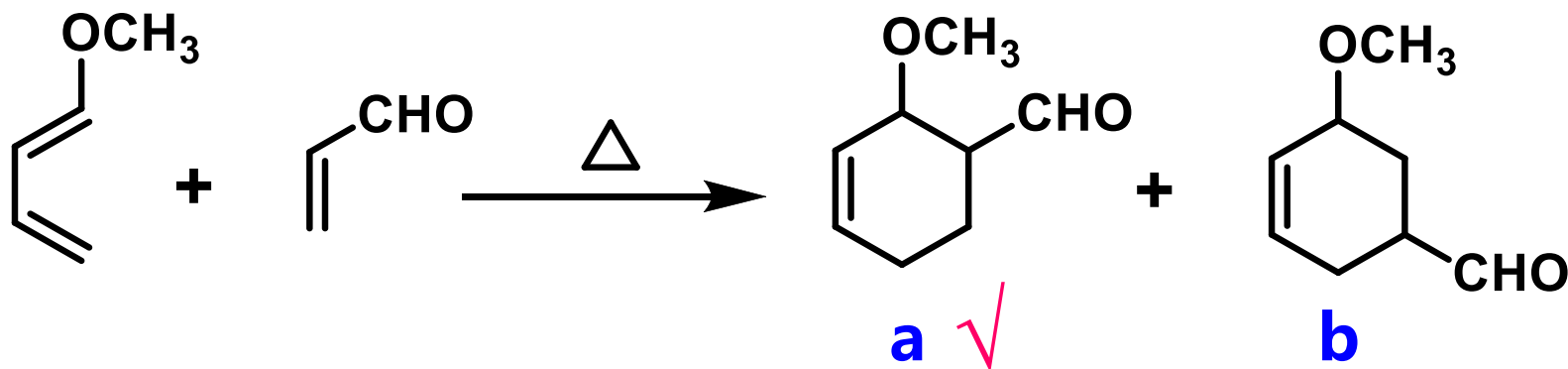
- 区域选择性



邻位或对位产物为主要产物

2. 狄尔斯 - 阿尔德反应 (Diels-Alder Reaction)

- 区域选择性

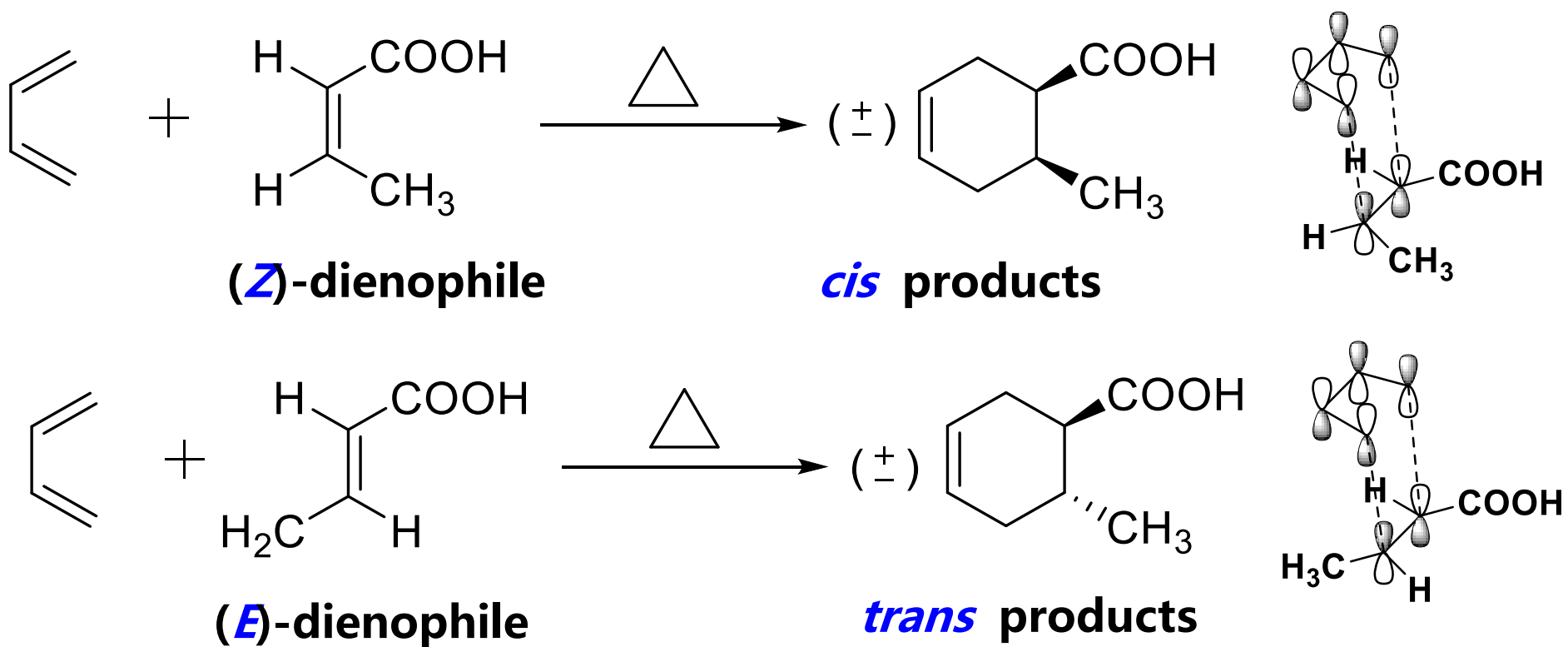


试指出上述反应的主要产物, a or b?

2. 狄尔斯 - 阿尔德反应 (Diels-Alder Reaction)

- 立体选择性: 立体专一的顺式加成反应

Diels-Alder 反应的立体专一性 (stereospecific)



第六章小结

- 炔烃的结构：sp 杂化
- 炔烃的同分异构和命名
- 炔的化学性质与烯类似，亲电加成活性较烯弱
- 末端炔氢有弱酸性
- 诱导效应、共轭效应、共振论
- 共轭二烯除可进行1,2-加成外，还可以进行1,4-加成

本章作业

- **P104-104 习题4、7、10、11、12、13、14**
- **要求：4月8前发到信箱yjhx2024@163.com**