



福州大学
FUZHOU UNIVERSITY



第四章

炔烃和二烯烃 (alkynes and dienes)

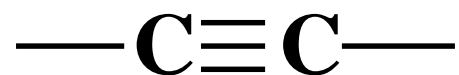
有机化学(Organic Chemistry)



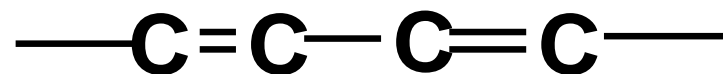
通式

官能团

炔烃



二烯烃



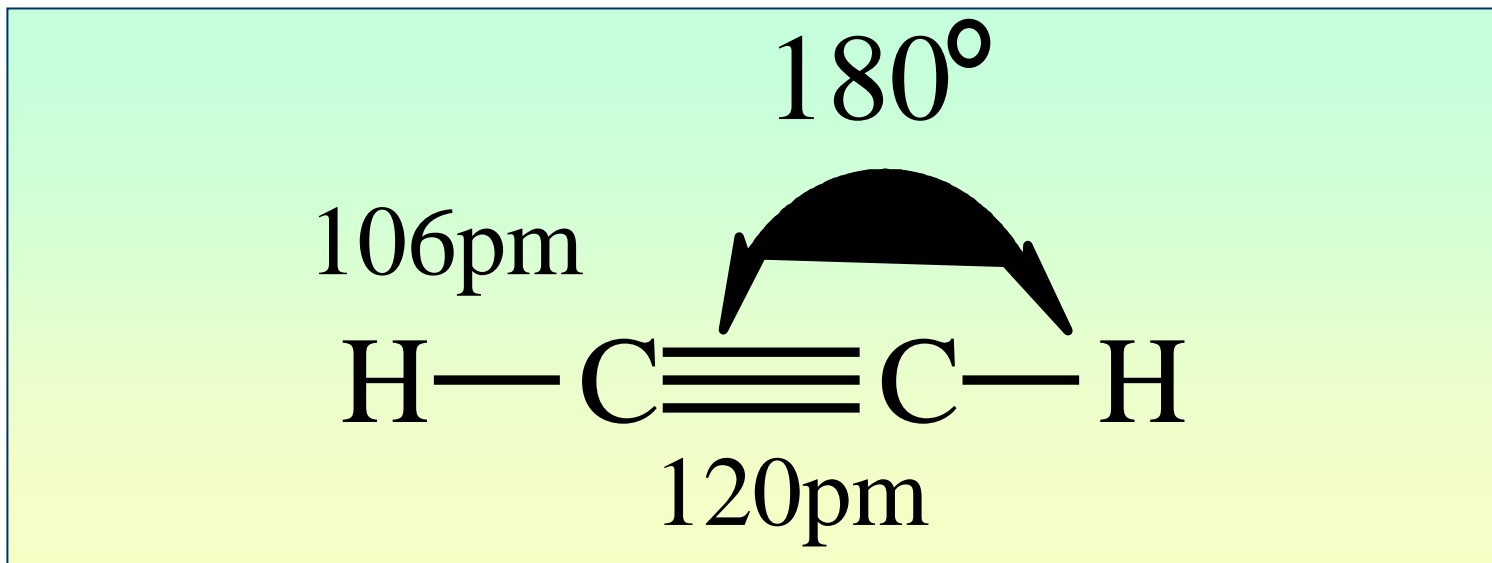


炔烃的主要内容

- 一、炔烃的结构▲
- 二、炔烃的同分异构
- 三、炔烃的命名
- 四、炔烃的物理性质
- 五、炔烃的化学性质✕
- 六、炔烃的用途

一、炔烃的结构▲

1. 实验事实

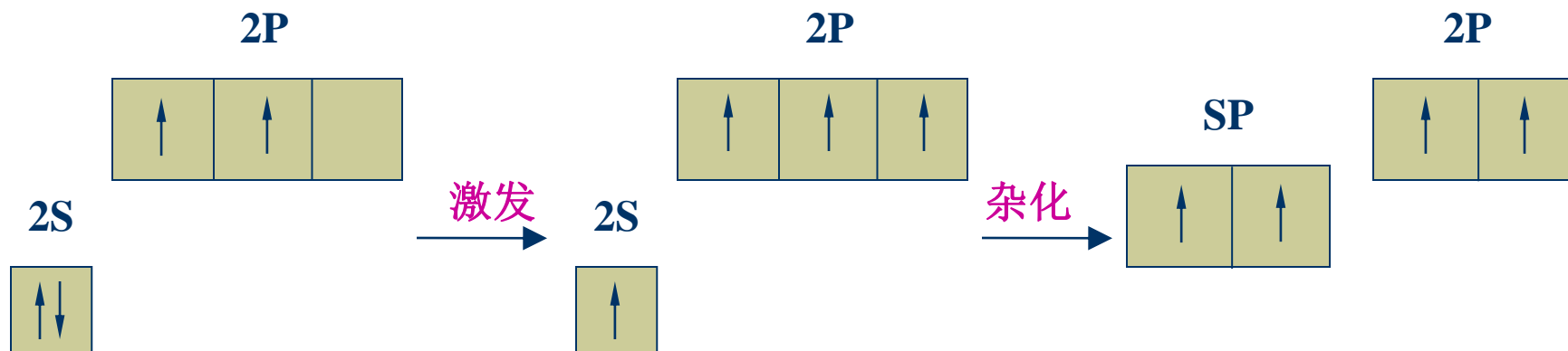


- 线形分子，四个原子在一条直线上
- 2个 π 键， π 电子云呈圆柱体
- 碳碳键长比烯键短

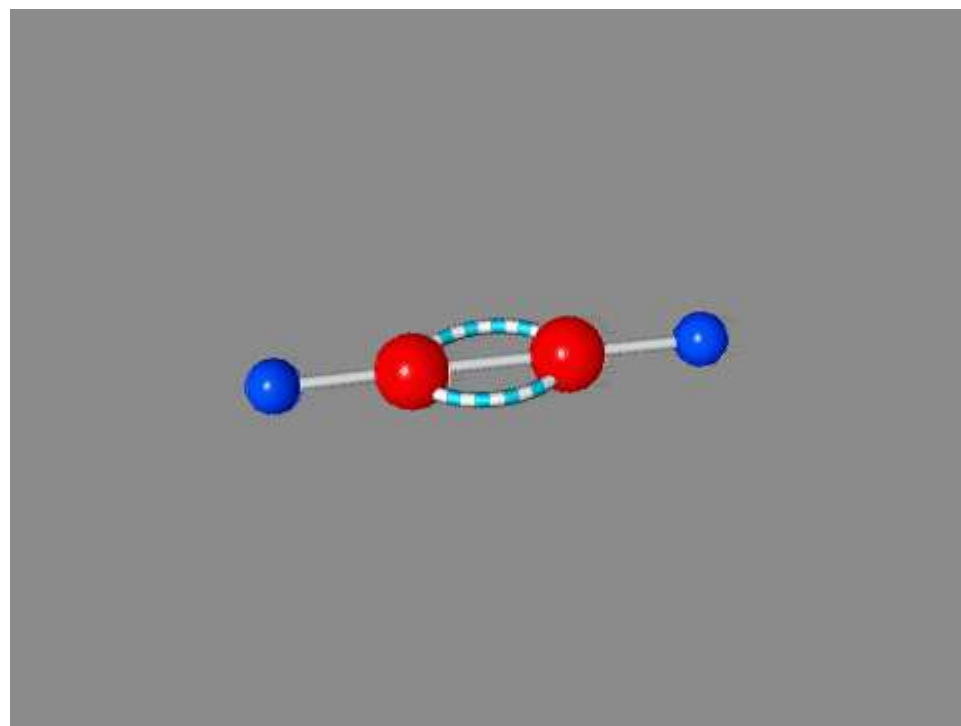
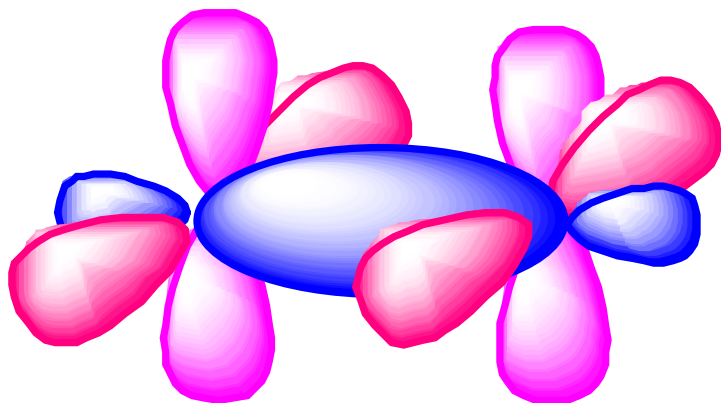
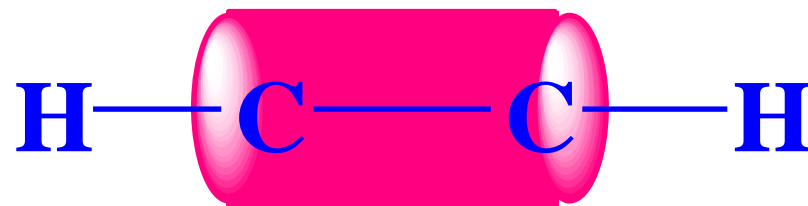
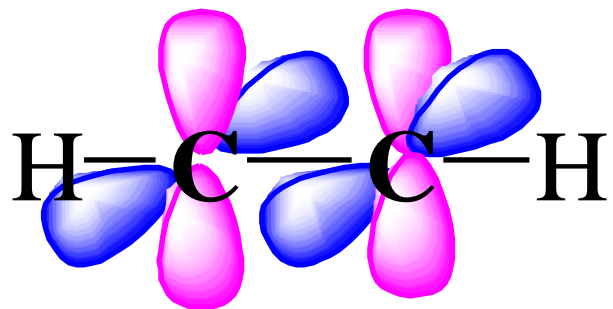


2.理论解释

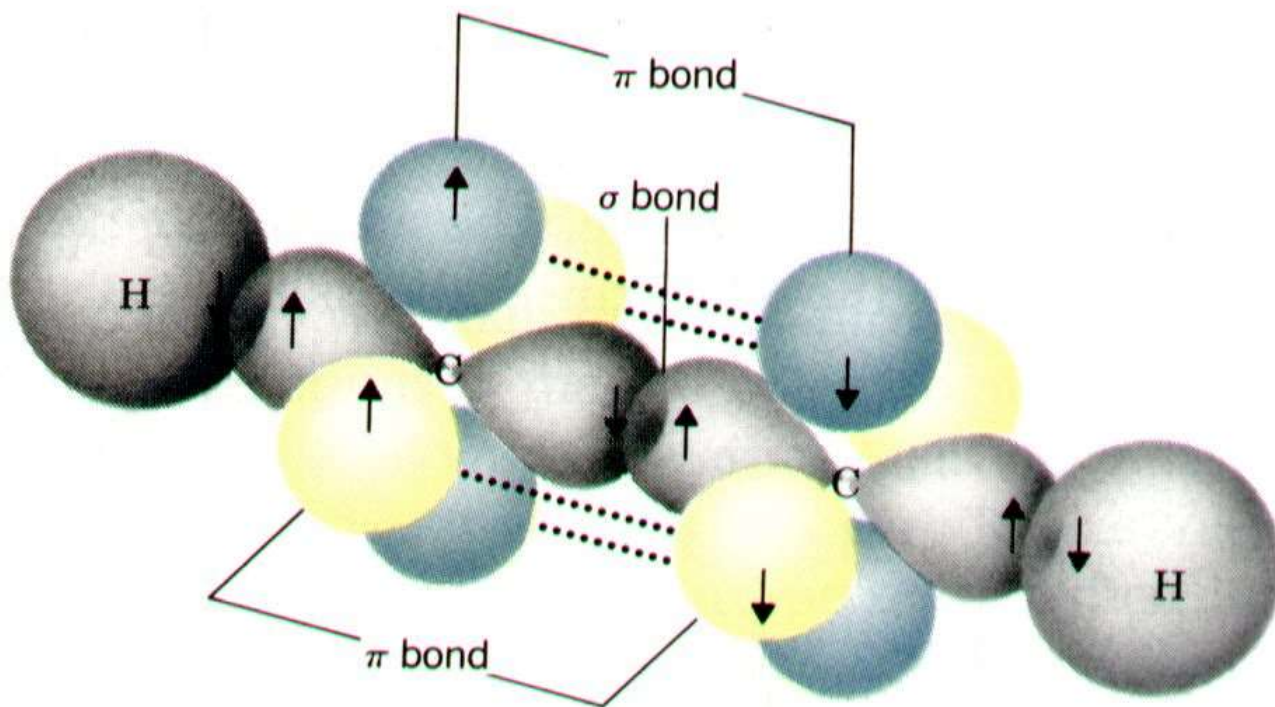
1) 碳原子轨道的 sp 杂化



未参与杂化的两个p轨道的对称轴互相垂直且都垂直于sp杂化轨道对称轴所在直线。



2) 碳碳三键的组成



乙炔分子中的碳碳三键

键长、键能比较



	C—C	C=C	C≡C	
键长	0.154	0133	0.120	nm
键能	347.3	610.9	836.8	kJ / mol

碳原子的电负性随杂化时S成分的增加而增大

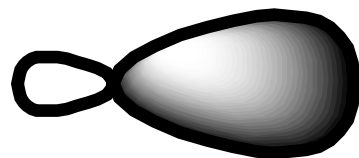
$$sp^3 < sp^2 < sp$$

C≡C—H 有一定酸性 $pK_a \sim 25$



3) sp^3, sp^2, sp 杂化的异同

相同点：杂化轨道的形状类似，一头大，一头小



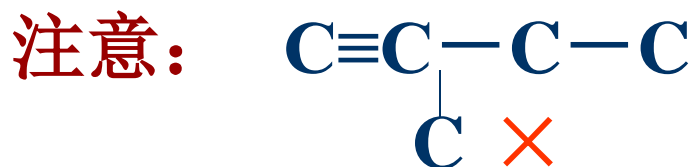
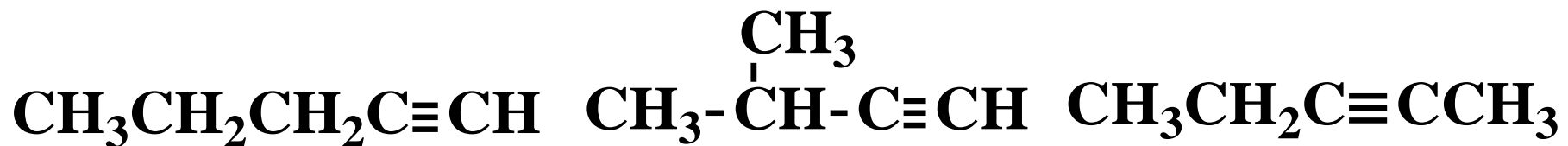
不同点：杂化轨道的空间结构不同

		C-H键长 (nm)
sp^3 杂化，四面体	乙烷	0.110
sp^2 杂化，平面形	乙烯	0.108
sp 杂化，直线形	乙炔	0.106



二、炔烃的同分异构

含有四个或四个以上碳原子的炔烃不仅存在碳链异构还存在官能团位置异构，与烯烃相似。

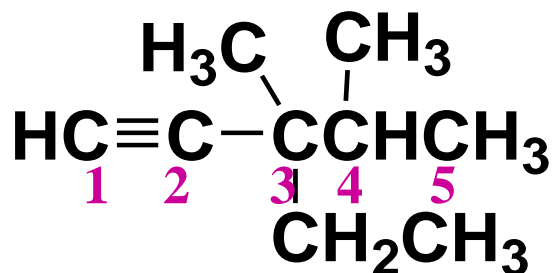


∴ 叁键不能有支链， ∴ 无顺反异构体，因此炔烃的异构体数目比烯烃少，比烯烃简单

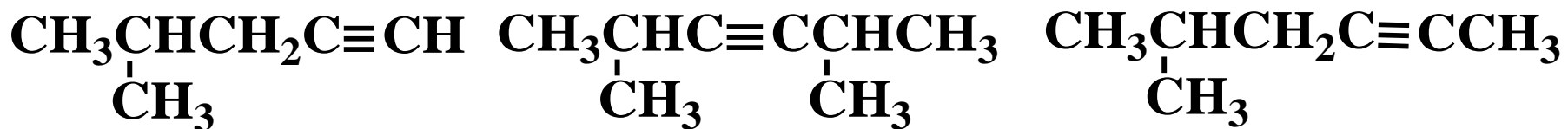


三、炔烃的命名

1. 与烯烃相似，选择含有C≡C为主链，使其编号最小



3,4-二甲基-3-乙基-1-戊炔



4-甲基-1-戊炔 2,5-二甲基-3-己炔 5-甲基-2-己炔



2. 分子中同时含有 $C=C$ 和 $C\equiv C$

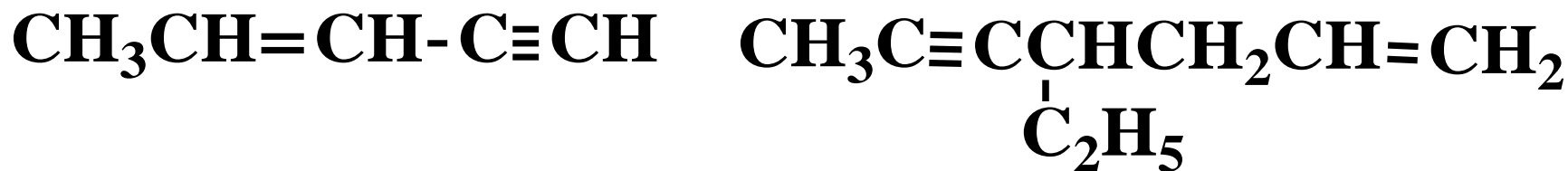
1) 主链选择：含 $C=C$ 和 $C\equiv C$ 在内的最长碳链

2) 编号：烯加快的编号和最小；

若双键和三键处于相同的位次供选择时，
优先给双键最低编号。

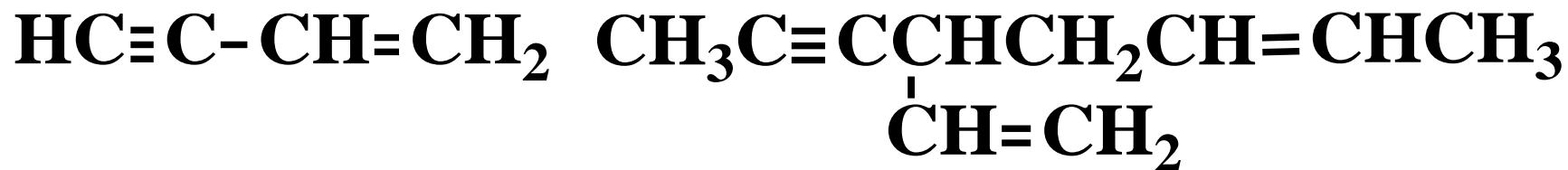
3) 命名：先烯后炔，C数写在烯之前

() — 某烯 — () — 炔



3-戊烯 - 1-炔

4- 乙基 -1-庚烯 -5-炔



1-丁烯 -3- 炔

5- 乙烯基 -2- 辛烯 -6- 炔



四、炔烃的物理性质 (P₆₇)

◆ **mp, bp, d** 一般比同碳原子数的
烷烃和烯烃高

分子短小细长



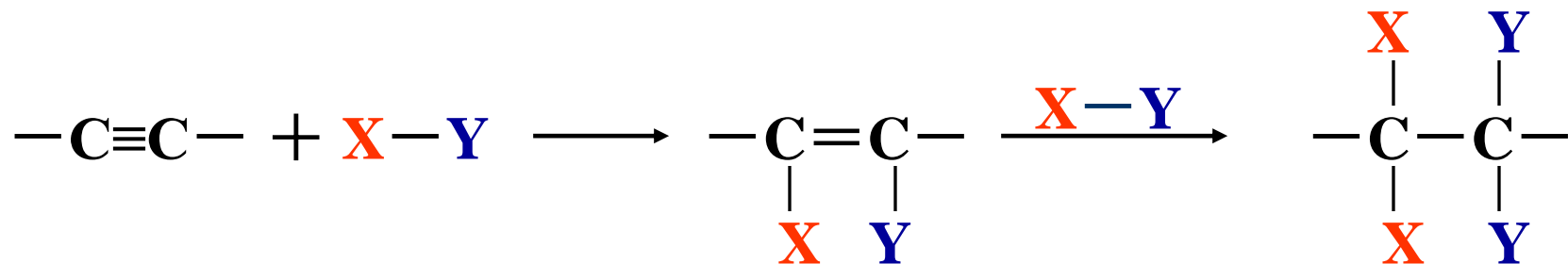
分子间距小



范德华作用力强



五、※炔烃的化学性质





(一) 炔烃的活泼氢反应

1. 炔氢的酸性

■ 末端炔烃酸性比水、醇弱，但比氨强

CH_3CH_3	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	NH_3	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	EtOH	H_2O
pK _a 50	40	35	25	16	15.7

碳原子的杂化状态

SP

SP²

SP³

s成分(%)

50

33

25

电负性

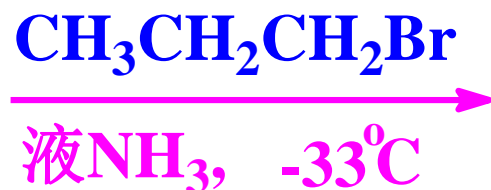
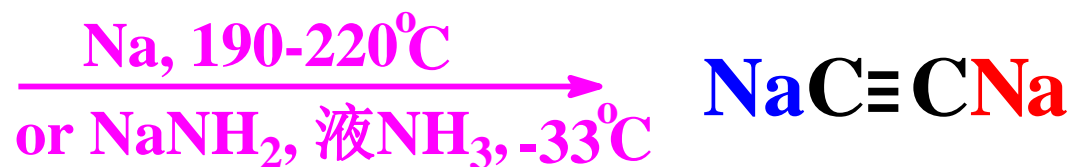
3.29

2.73

2.48

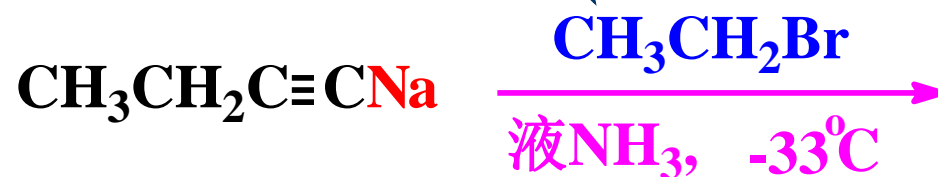


2. 金属炔化物的生成及其应用





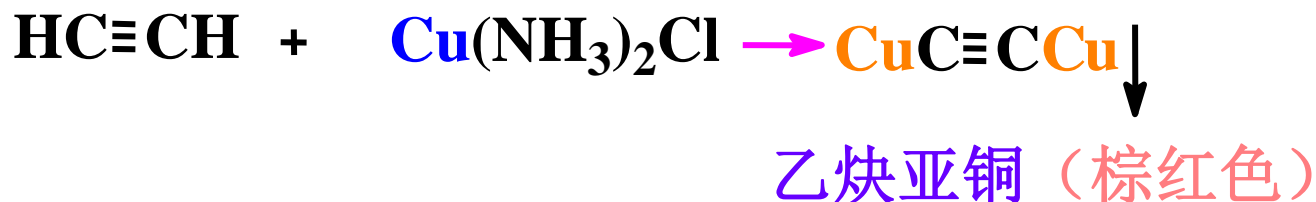
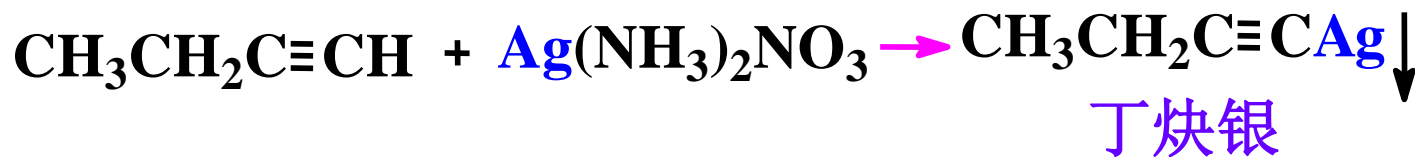
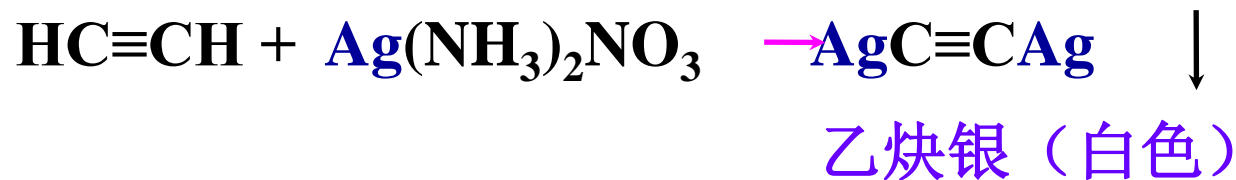
卤代烃不能用叔卤代烃



变为烯，烷或卤代烃，合成上的应用



3. 炔烃的鉴定

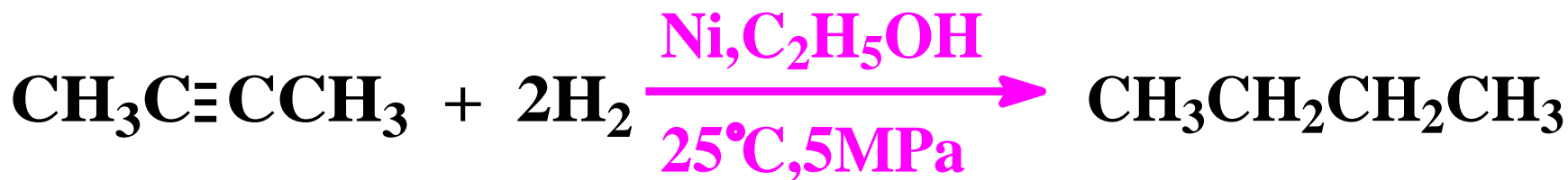
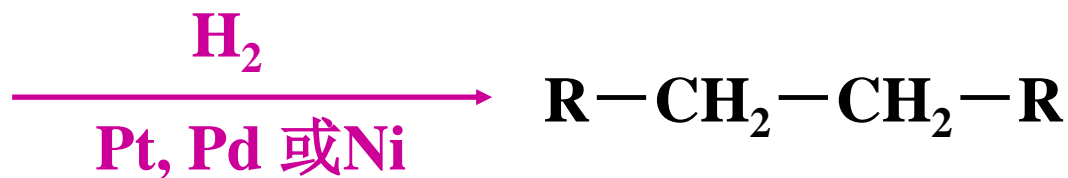


用于定性鉴定含有一 $\text{C}\equiv\text{CH}$ 基团的有机物



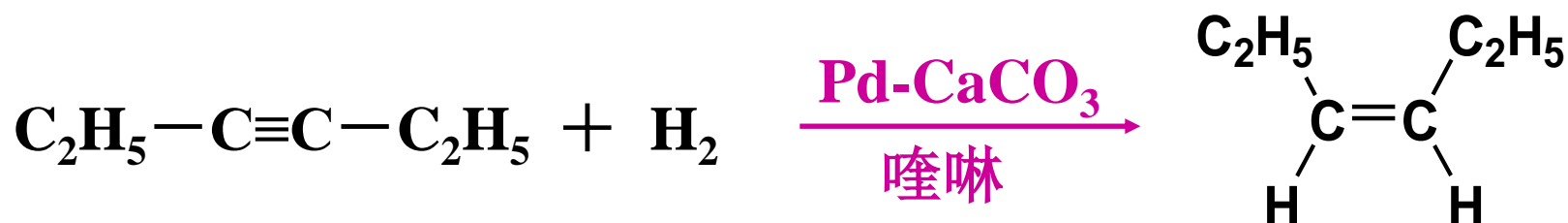
(二) 催化氢化

与烯烃相似，但有两个 π 键，不仅可以与一分子氢，也可以与两分子氢生成相应的烯烃或烷烃

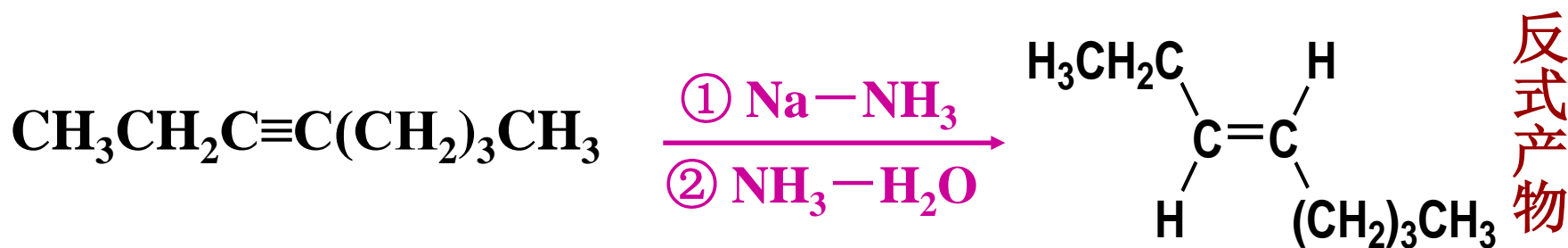




用喹啉或醋酸铅部分毒化的Pd-CaCO₃, 一般称为Lindlar催化剂, 或用金属还原.



顺式产物



反式产物

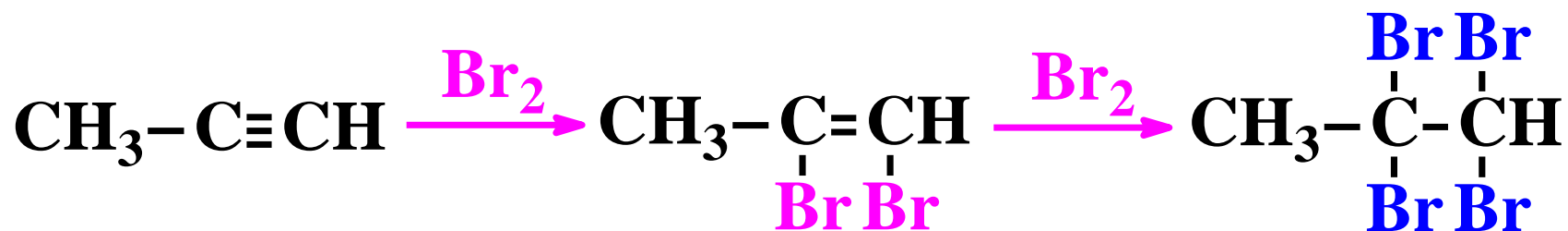
Lindlar 催化剂:

Pd / BaSO₄-喹啉或 Pd / CaCO₃, PbO



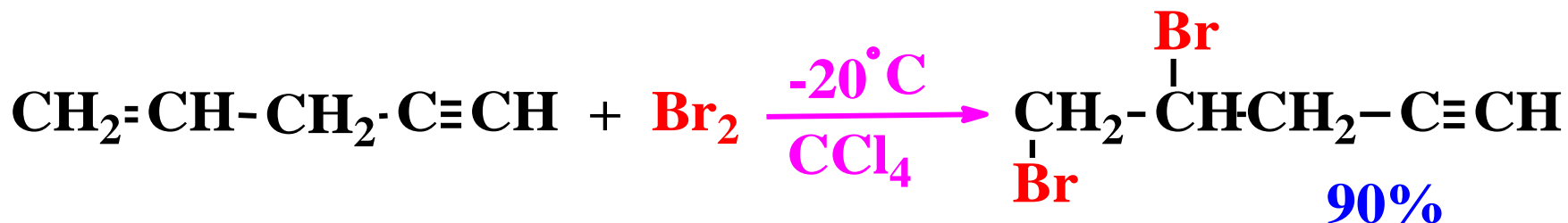
(三) 亲电加成

1. 与卤素加成



现象是溴的**红棕色**消失,用于检验不饱和烃

双键、叁键同时存在, 双键先加成

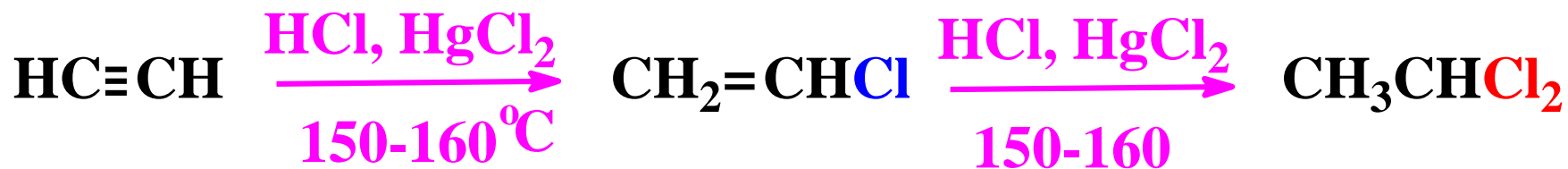


卤素加成的活性顺序: **氟** > **氯** > **溴** > **碘**



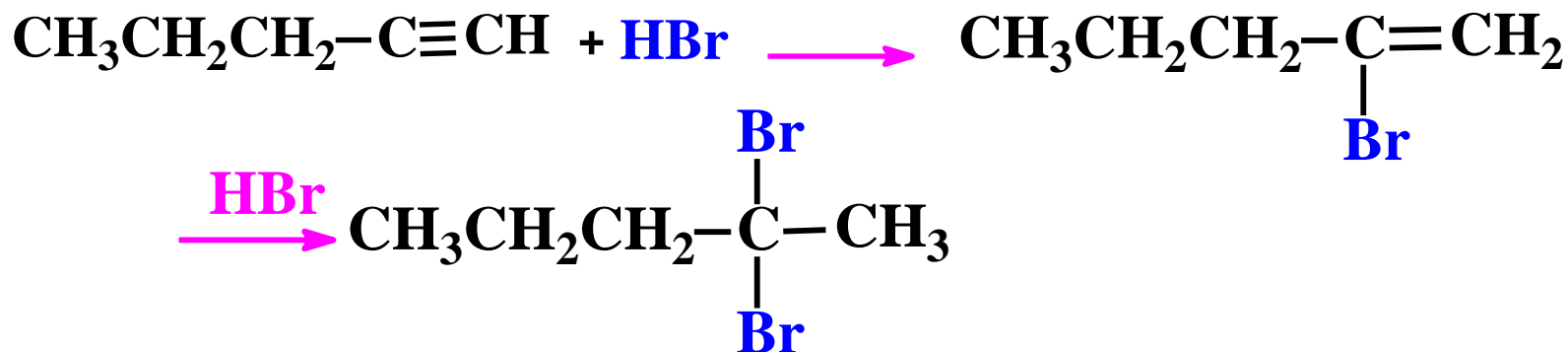
2. 与卤化氢加成

炔烃与卤化氢的加成比烯烃困难，需用催化剂。

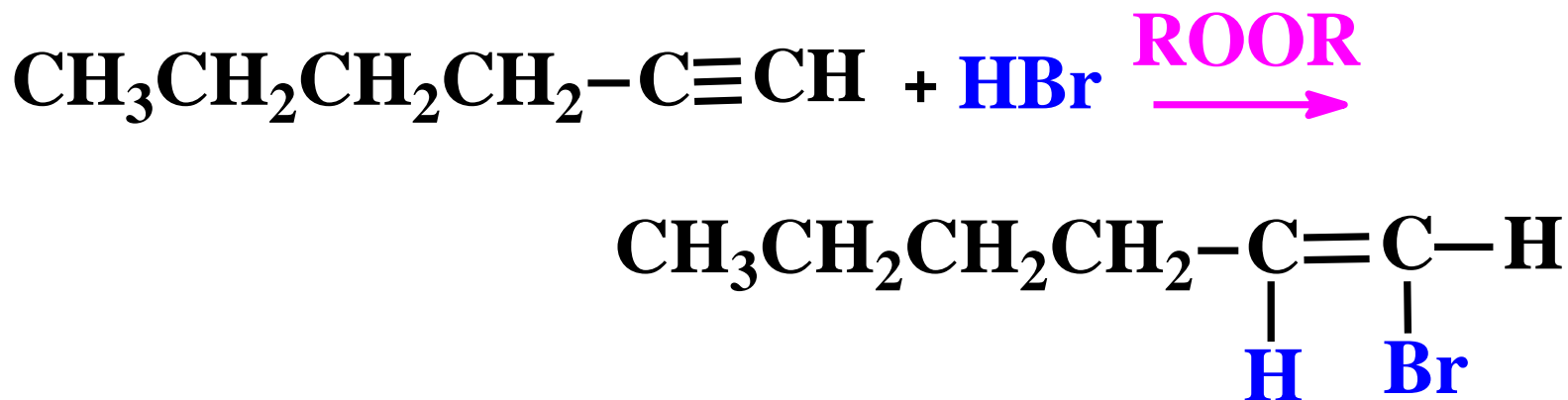


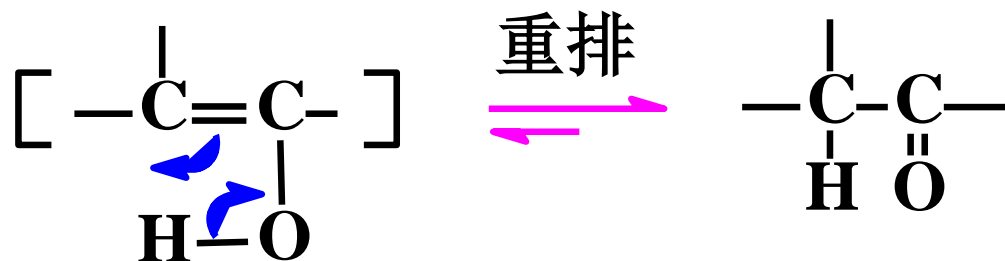
卤化氢的活性次序： $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$

不对称炔烃和卤化氢的加成，符合Markovnikov规则。

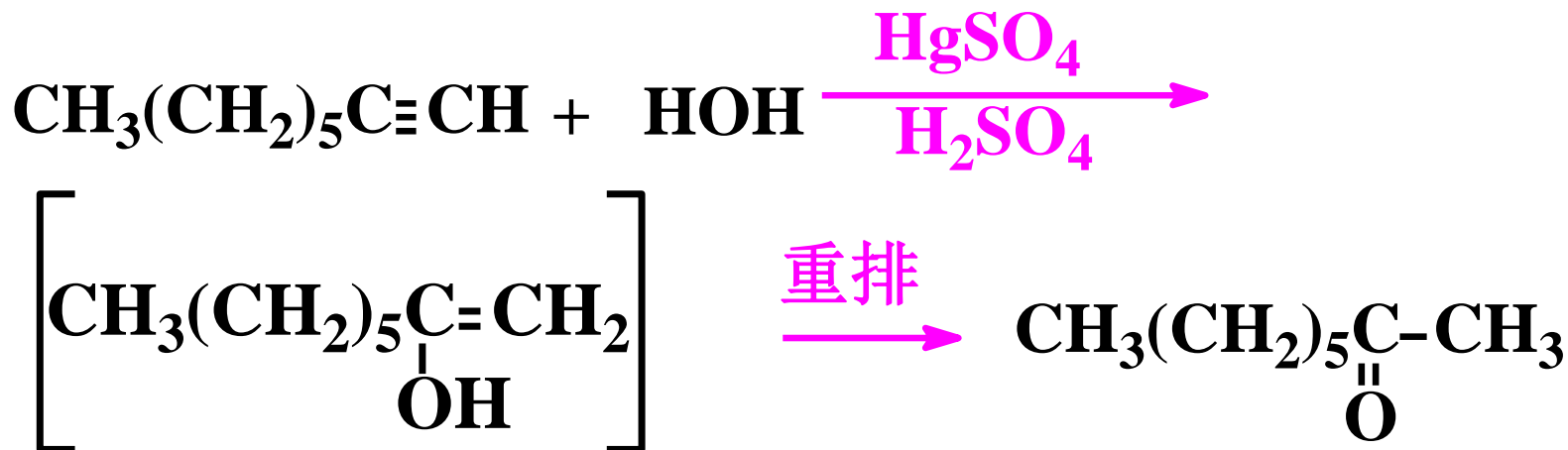


炔烃加 HBr 也有过氧化物效应:



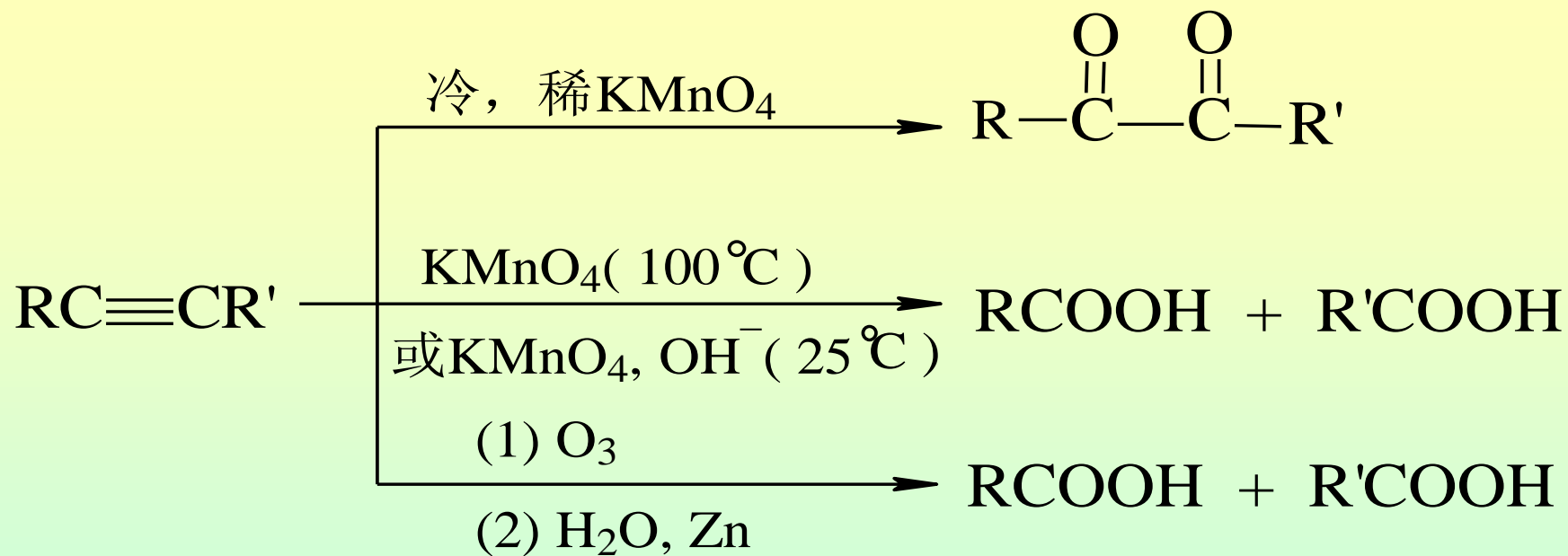


酮式(稳定)

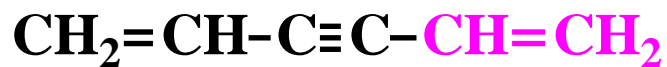
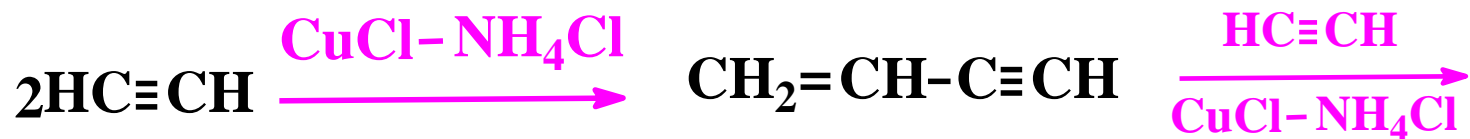




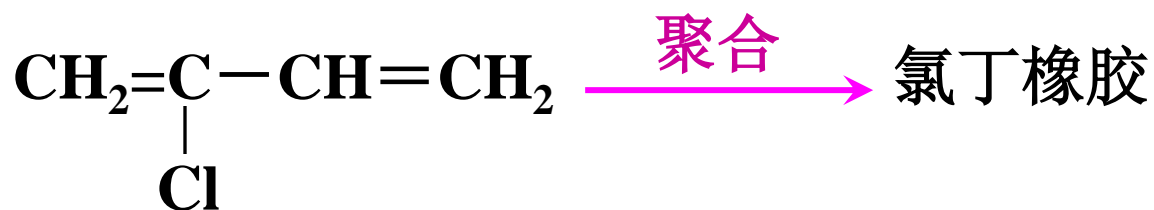
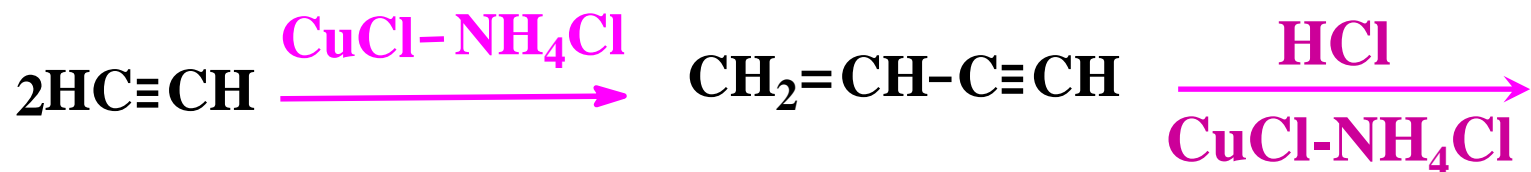
(四) 氧化反应



(五) 聚合反应



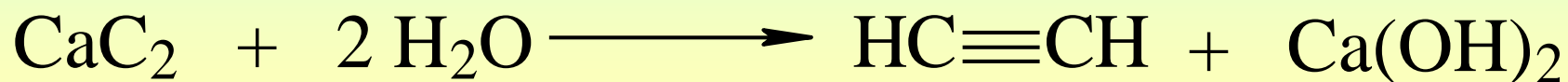
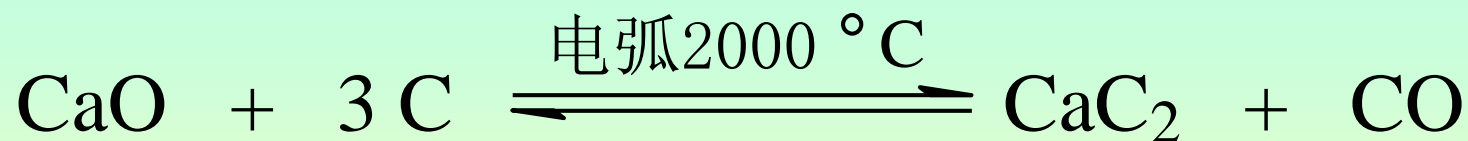
二乙烯基乙炔





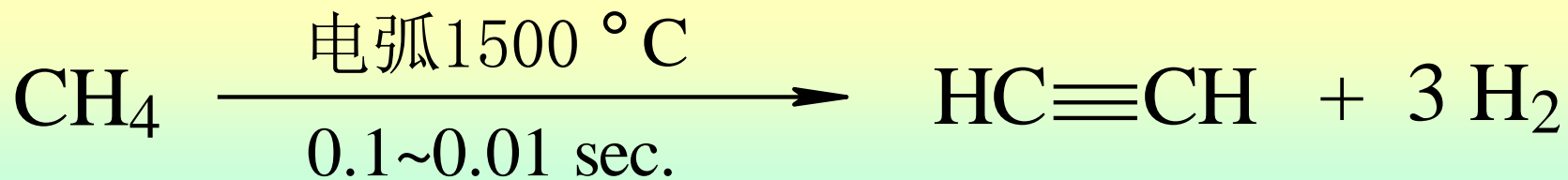
六、炔烃的生产与制备 (P₇₄)

1. 电石法



能耗大，生产成本低

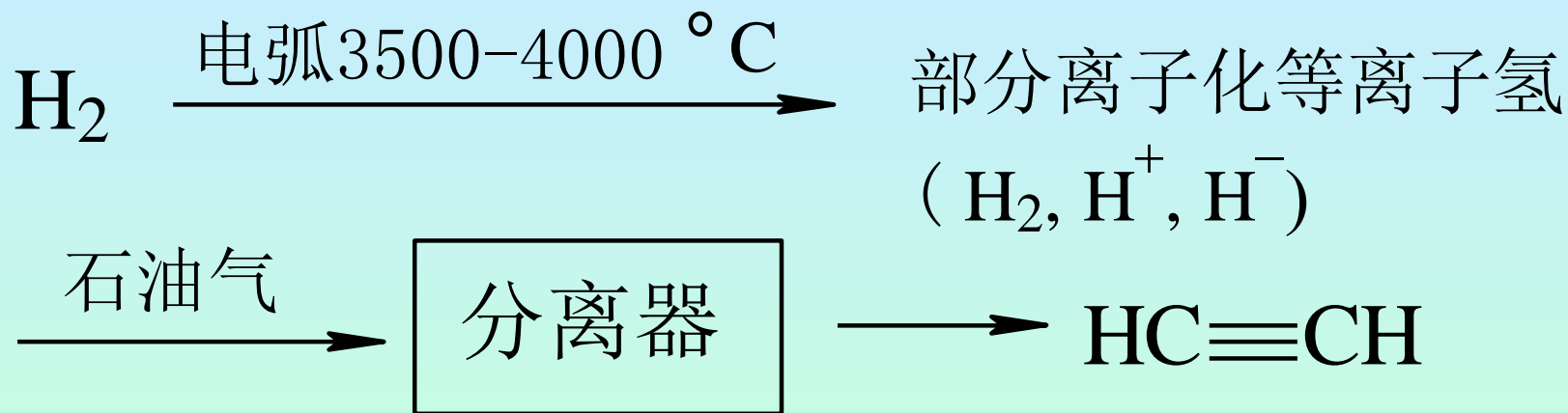
2. 甲烷电弧法



产率低

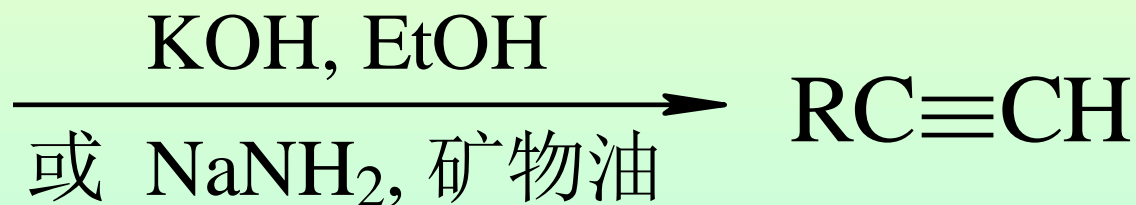
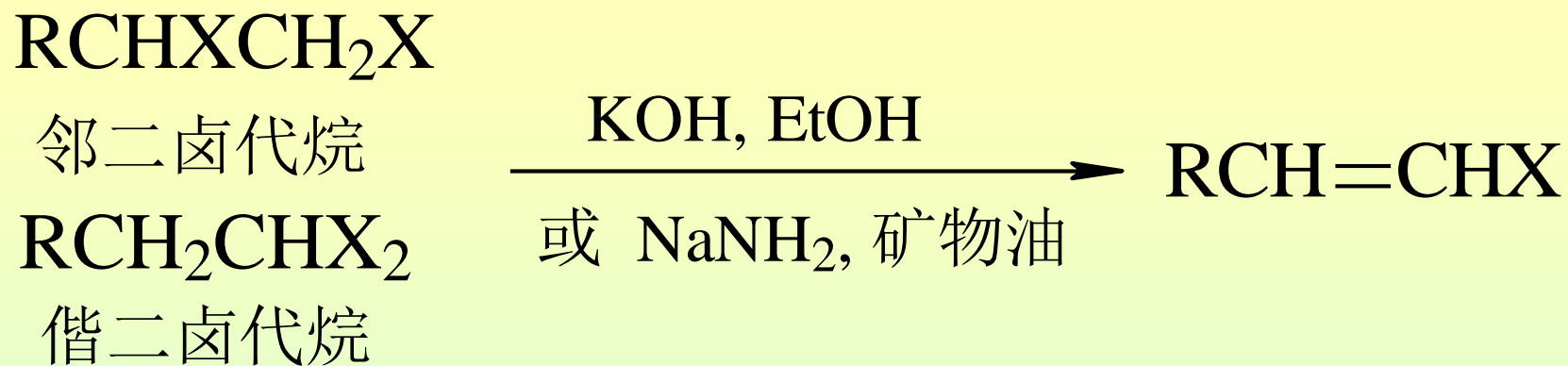


3. 氢气电弧法





4. 实验室炔烃的制备





二烯烃的内容

- 一、二烯烃的分类
- 二、二烯烃的命名
- 三、二烯烃的结构
- 四、共轭二烯烃的化学性质*
- 五、共轭效应▲



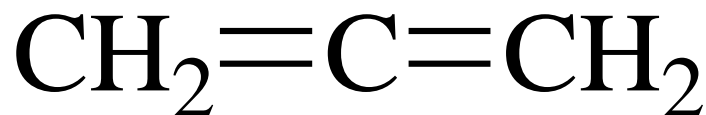
一、二烯烃的分类

根据两个双键相对位置的不同分为三类：

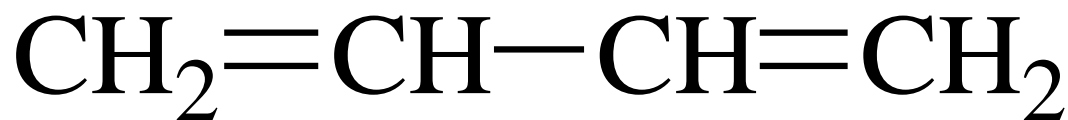
■ 孤立二烯



■ 累积二烯



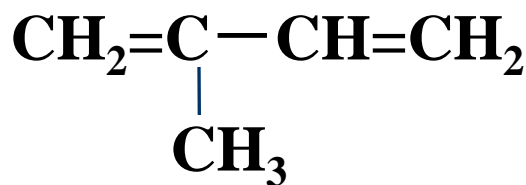
■ 共轭二烯





二、二烯烃的命名

命名：选取含双键最多的、最长的碳链为主链，从靠近双键 的一端开始编号（注意顺反异构）

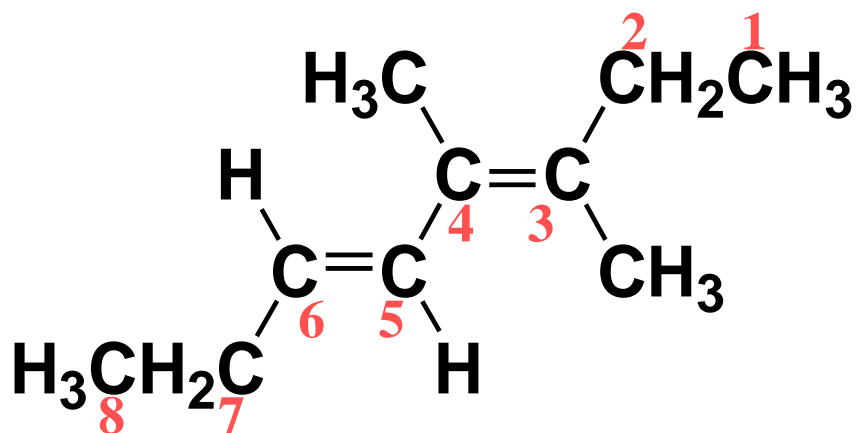


2-甲基-1, 3-丁二烯

最长碳链

双键位置

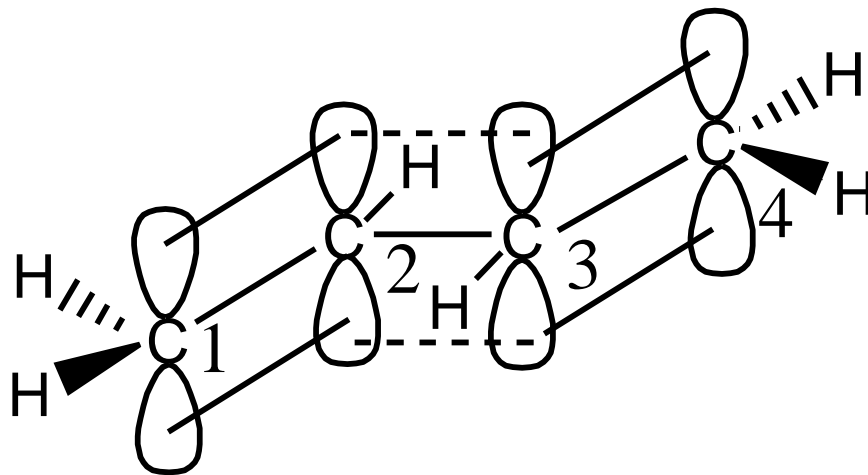
双键的数目



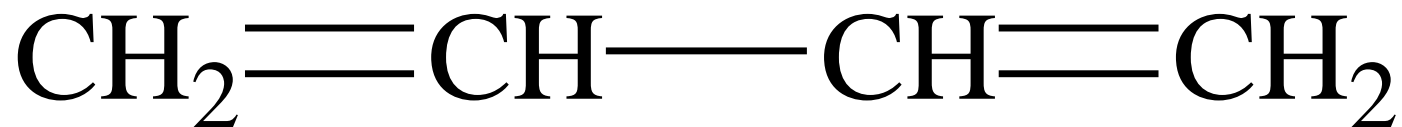
(3E,5E)-3,4-二甲基-3,5-辛二烯



三、共轭二烯烃的结构

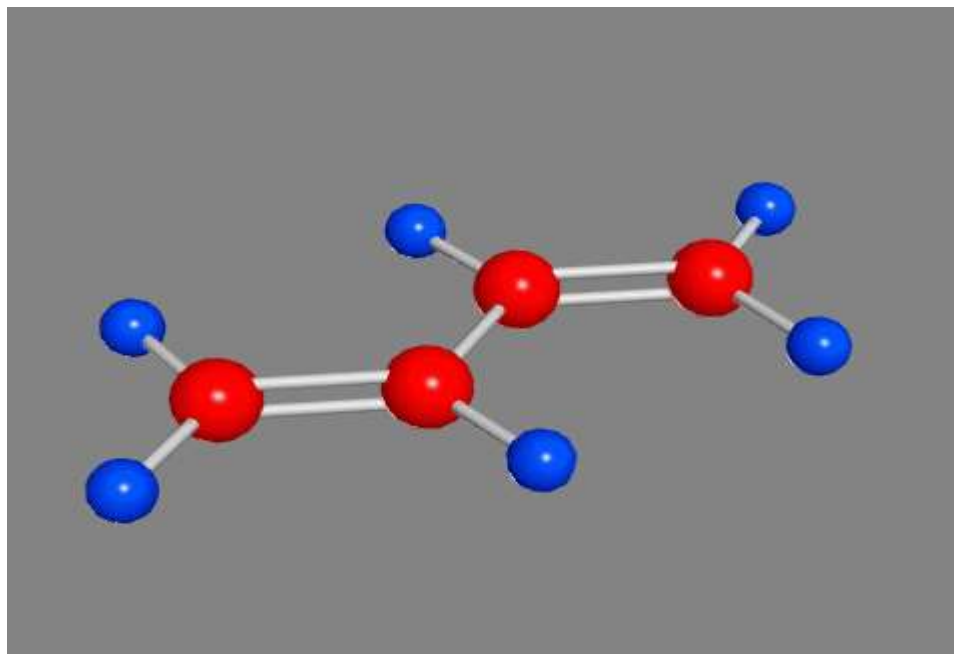


0.134nm 0.148nm



C—C C=C

键长(nm) 0.154 0.133



P电子不是集中在C1—C2和C3—C4
之间，而是在C1—C2—C3—C4之间

—————→ 大 π 键 π_4^4 （离域键）

产生 —————→ 共轭效应

- { 键长部分平均化
- { 分子内能低，稳定性高

双键的氢化热(P₇₈)



氢化热: 126.8 kJ / mol

238.9 kJ / mol

每个双键
的氢化热: 126.8 kJ / mol

119.5 kJ / mol

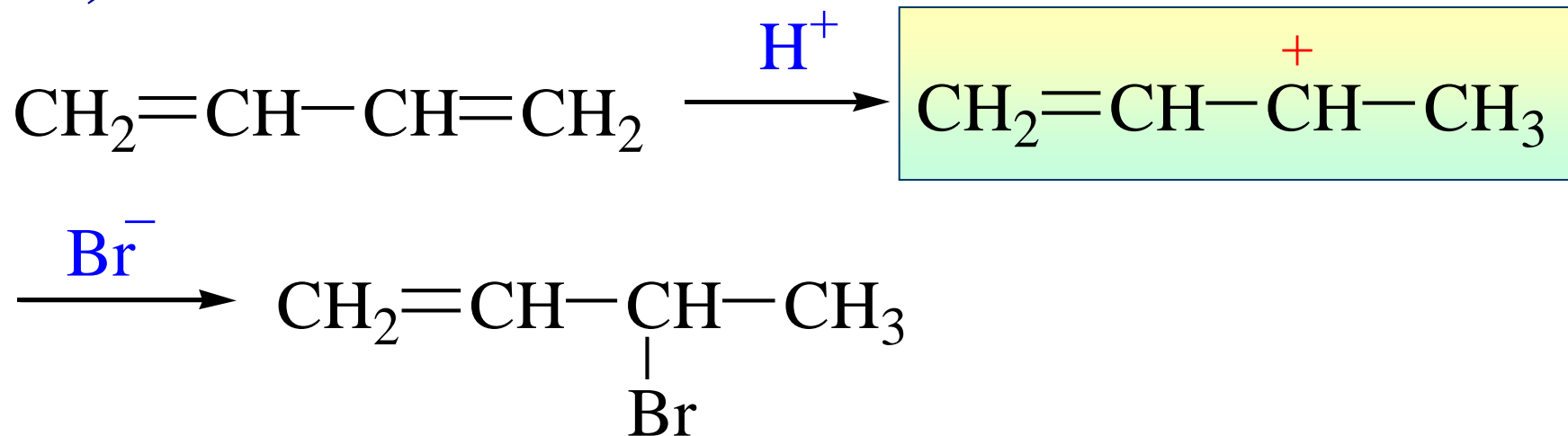
共轭烯烃较稳定



四、共轭二烯烃的化学性质

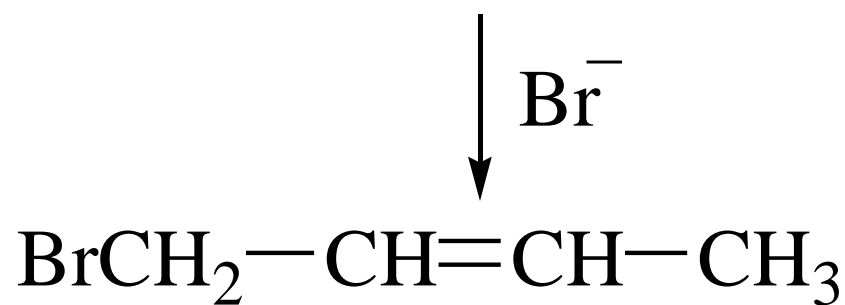
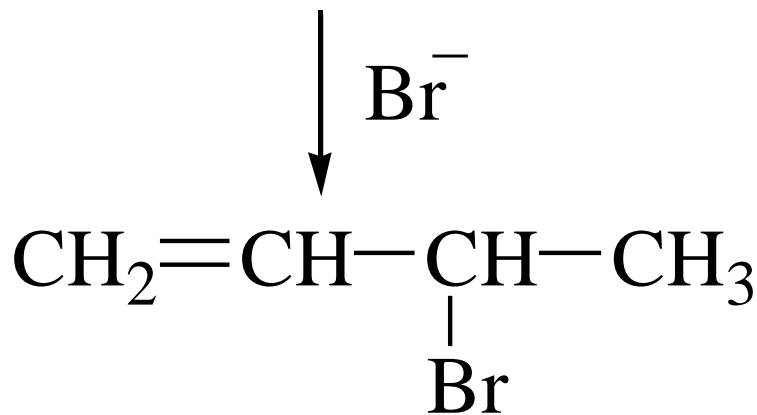
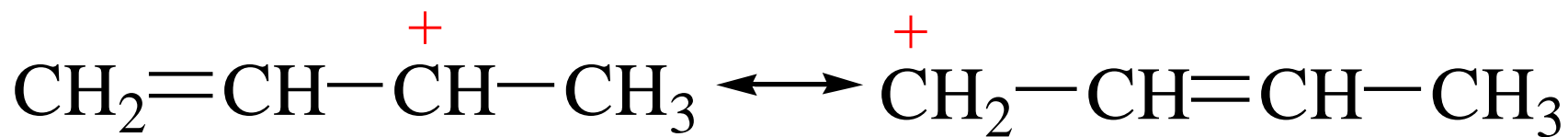
(一)、加成反应：1,2-, 1,4-加成

1,2-加成:





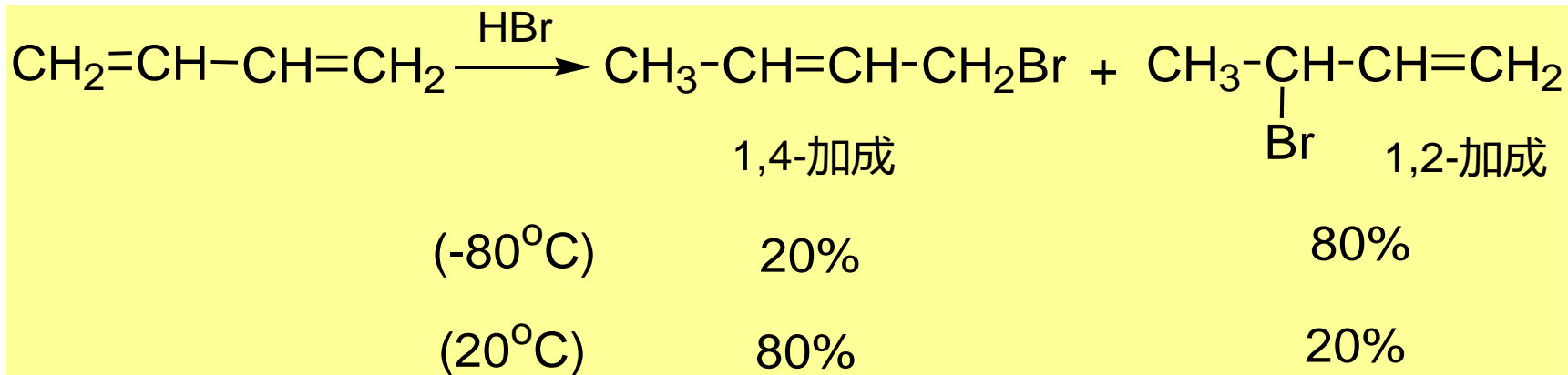
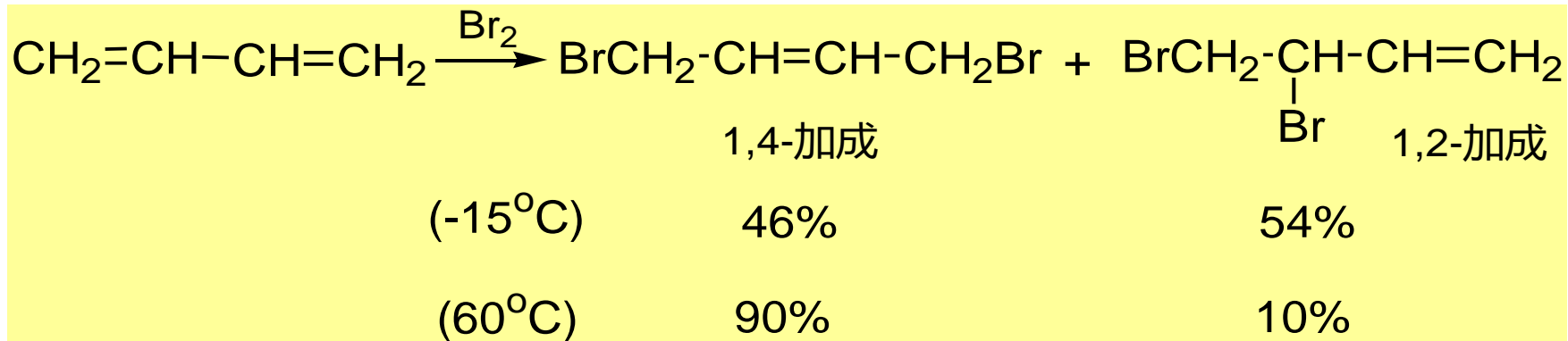
1,4-加成:





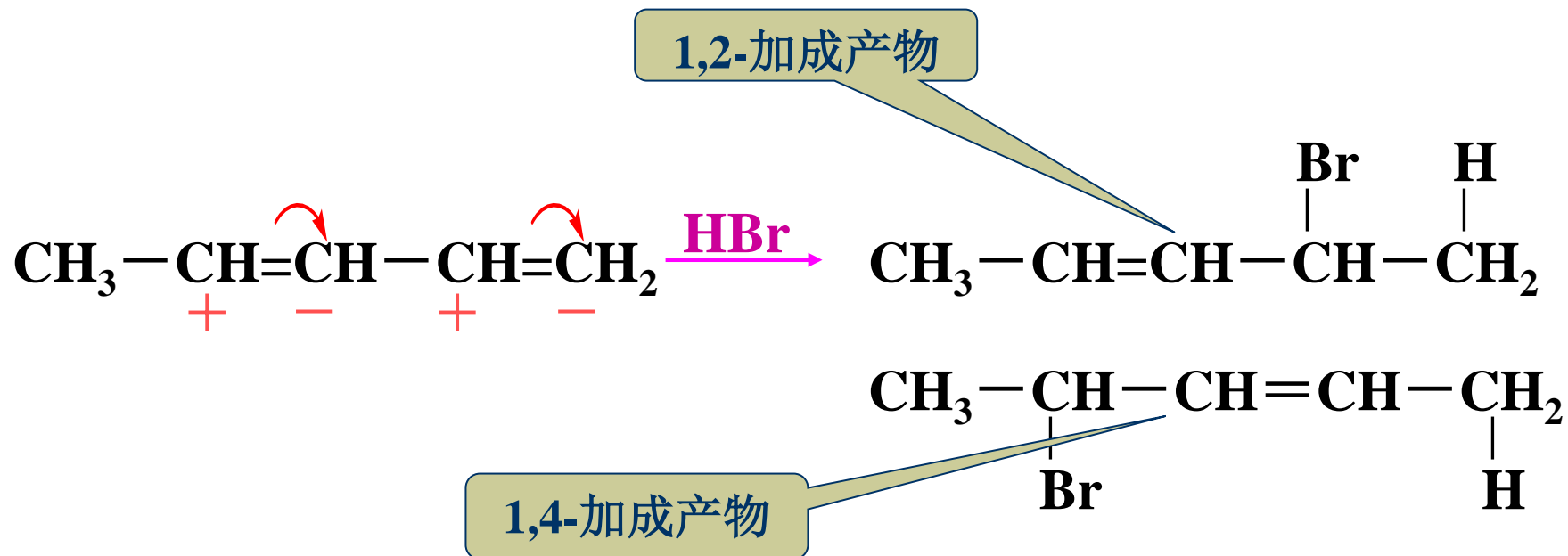
共轭加成——在加成反应中，共轭体系作为一个整体参与反应。

共轭二烯反应中的共轭加成时一种普遍现象，1,2-加成和1,4-加成的比例与反应物的结构、反应条件(温度、溶剂等)有关，且1,4-加成通常是主要的。

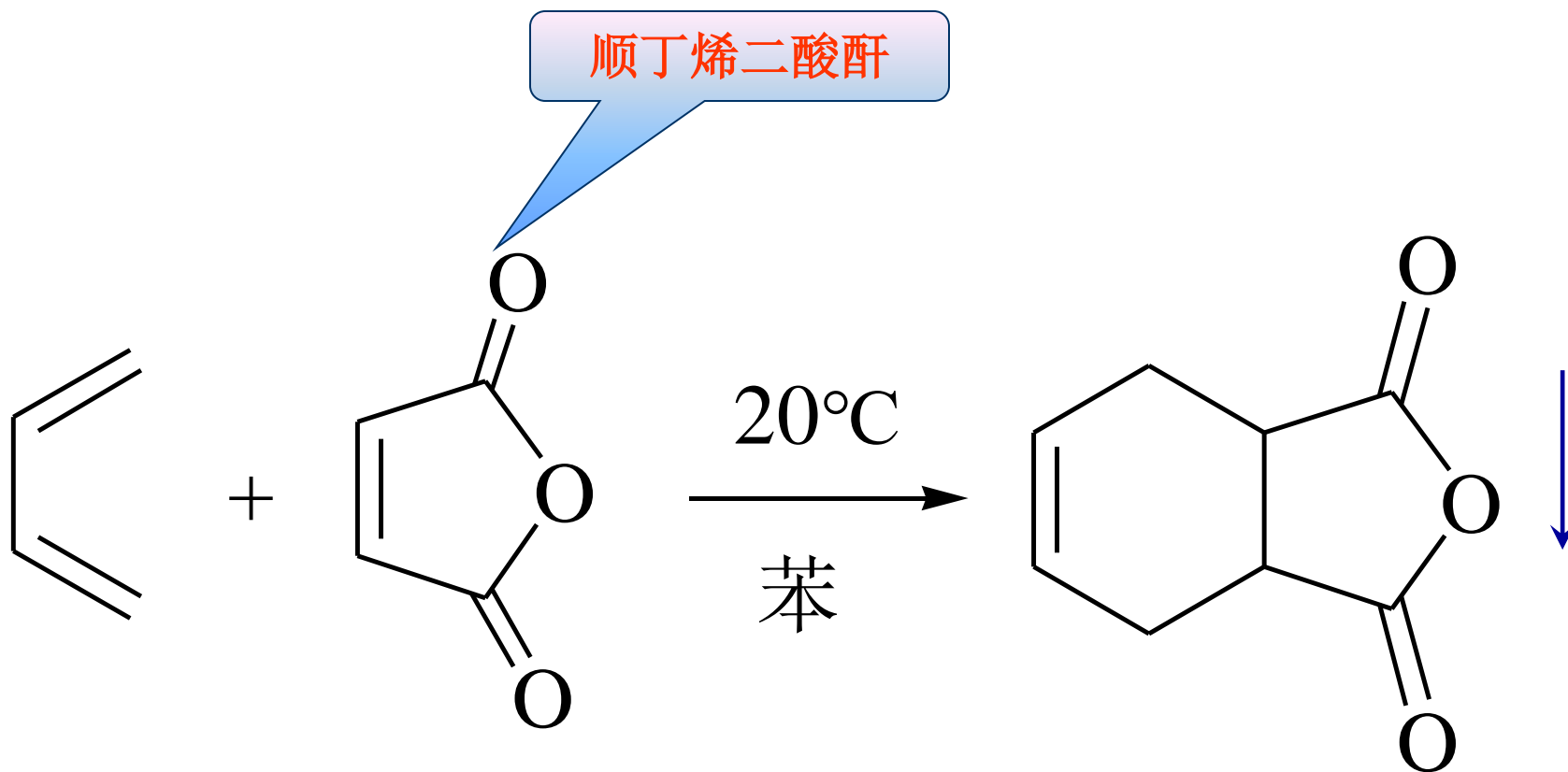




不对称共轭二烯烃的加成:



(二)、Diels-Alder反应(1,4-环加成反应, 双烯合成)

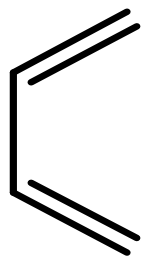


共轭二烯烃的定性检验方法

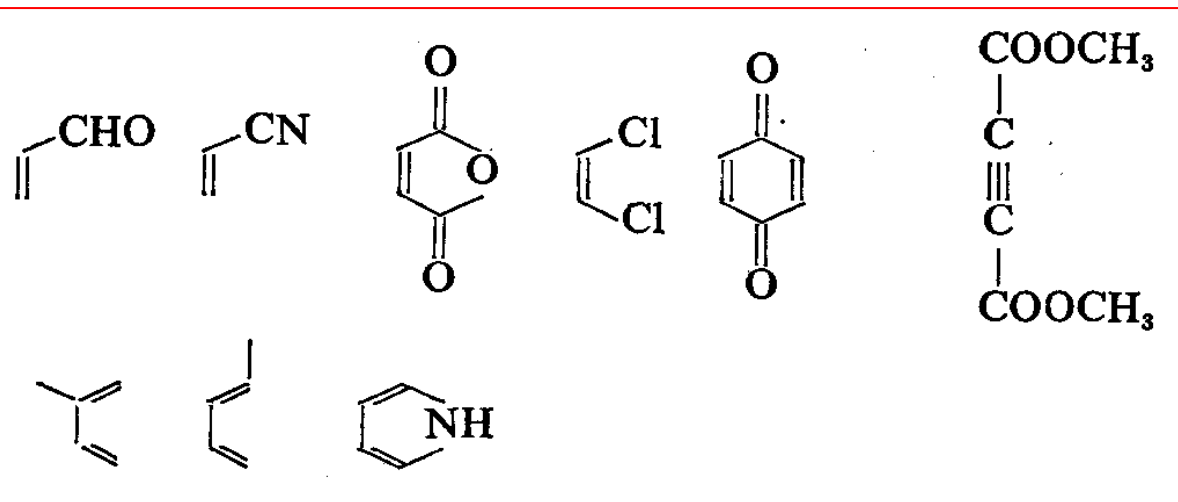


通式： 共轭二烯烃与某些具有不饱和键的化合物

进行1,4-加成反应，生成环状化合物

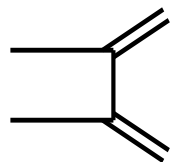


+

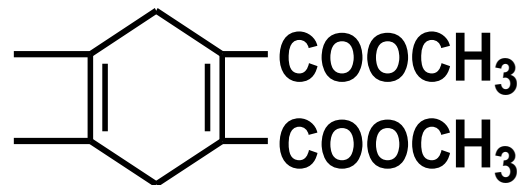
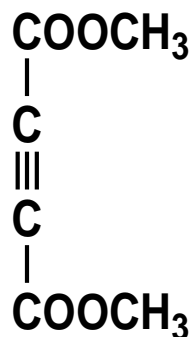


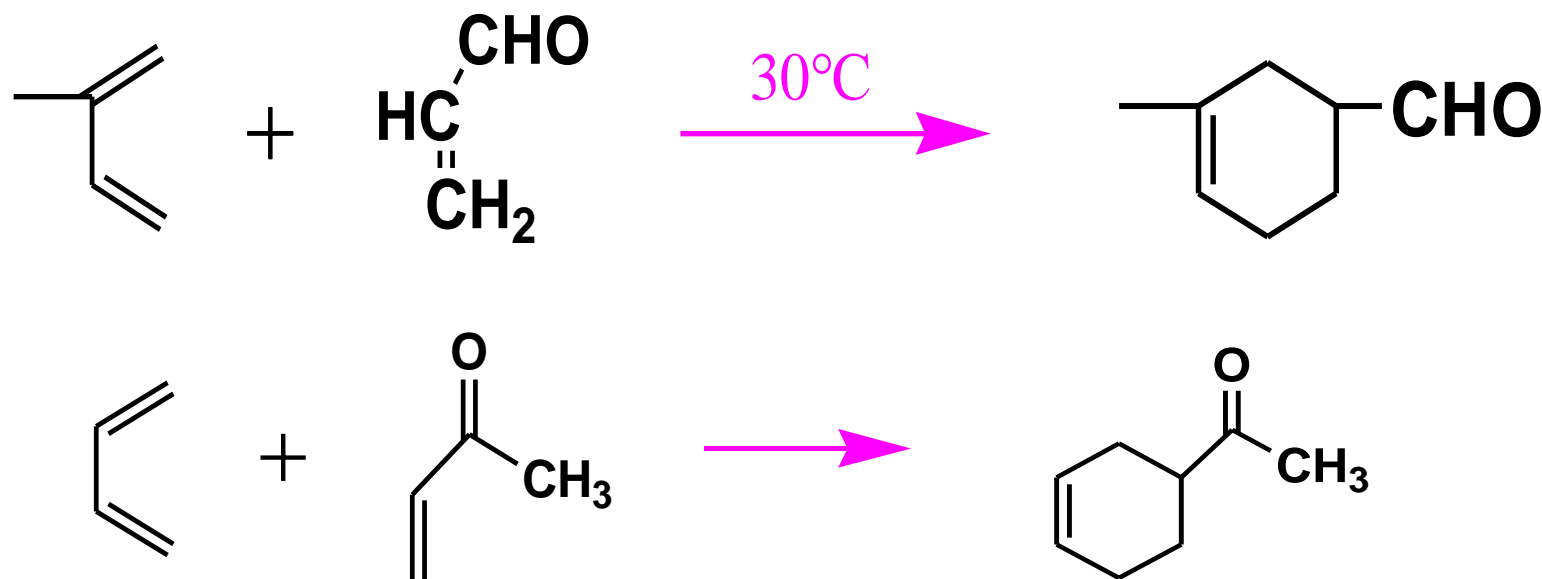
双烯烃

亲双烯体



+





(三)、聚合反应和合成橡胶 ($P_{84\sim 86}$)

共轭二烯烃聚合是合成橡胶的基本反应，可以是1,2—，也可以是1,4—，可顺，可反，可自身聚合，也可与其它化合物共聚



五、▲共轭效应 (Conjugative Effects)

1、电子离域与共轭效应

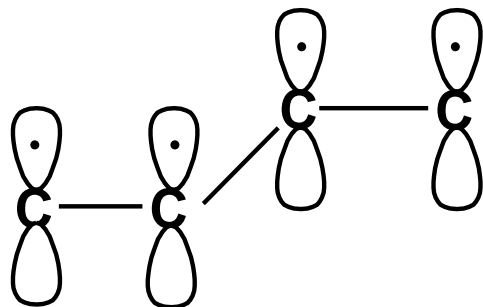
成键电子不仅受到成键原子的原子核的作用，而且受分子中其它原子核的作用，这种现象称为电子的离域(delocalization)，这种键称为离域键。

包含离域键的体系称为共轭体系，共轭体系中原子之间相互影响的电子效应称为共轭效应，由于共轭体系而引起的电子转移，使体系出现正负交替的现象。



2、共轭体系的种类

1) **π - π 共轭体系**：单双（叁）键交替排列组成的共轭体系是由 π 轨道与 π 轨道电子离域的体系。

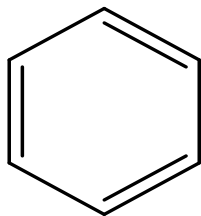


π_4^4

电子数

轨道数

电子数=轨道数



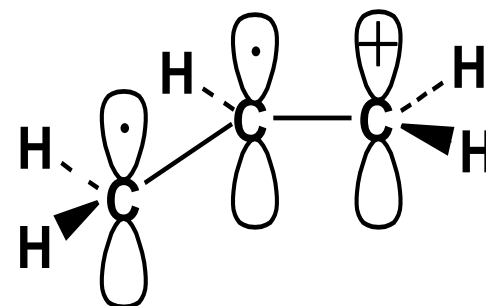
π_6^6



2) p- π 共轭体系:

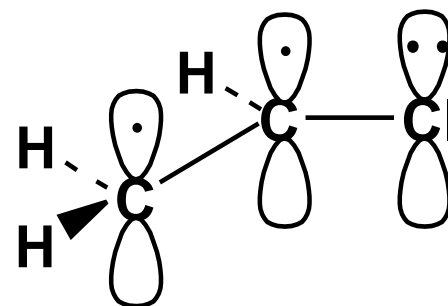
a. π 键与P空轨道共轭

烯丙基碳正离子 $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{CH}}_2$



π_3^2 电子数少于轨道数

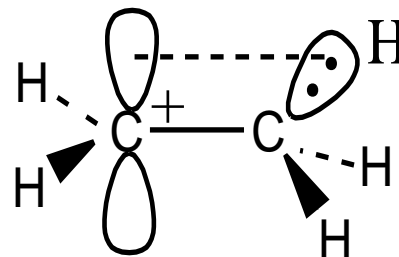
b. π 键与P电子对共轭



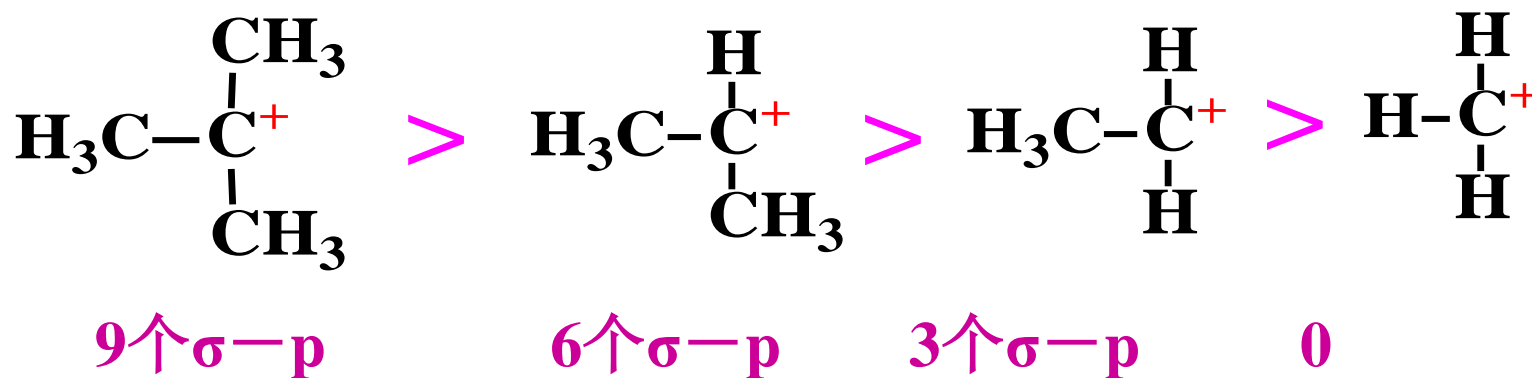
π_3^4 电子数多于轨道数



b. σ -p(空)超共轭



解释碳正离子稳定性





作 业

**P_{94} 2（用系统命名），4，7，8
9，11，15**