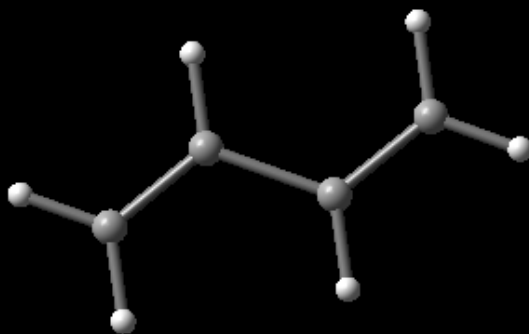
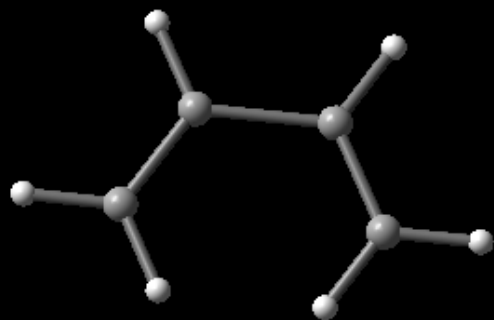


有机化学



蓝 宇 (Dr. Prof.)
重庆大学化学化工学院
联系电话: 186 8080 5840
电子邮件: LanYu@cqu.edu.cn

炔烃和二烯烃



炔烃的结构和命名



炔烃的物理性质



炔烃的化学性质和相关反应



炔烃的来源和制备



二烯烃的分类和异构



共轭效应



共振论



共轭二烯的结构和构象



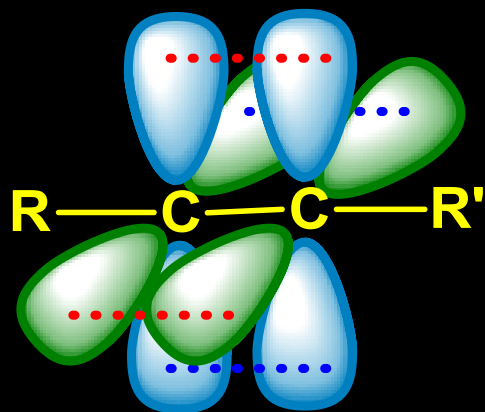
共轭二烯的化学性质和相关反应

炔烃的通式、结构

炔烃：含 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的碳氢化合物

单炔烃的通式： $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

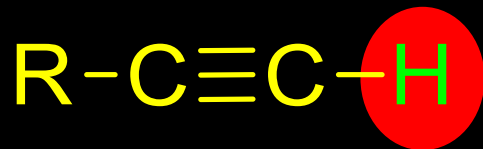
结构：直线型分子



相连的4个原子呈直线型

1根 σ 键 ($\text{sp}-\text{sp}$)

2根 π 键 ($\text{p}-\text{p}$)



末端炔

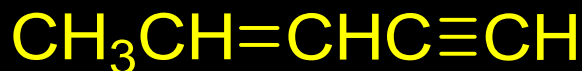
炔烃的命名

既含双键，又含三键的结构

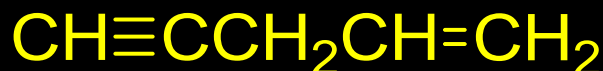
选主链：含有双键和三键的最长链

编号：使双键、三键具有最低的编号（如果位号有选择，则优先照顾双键）

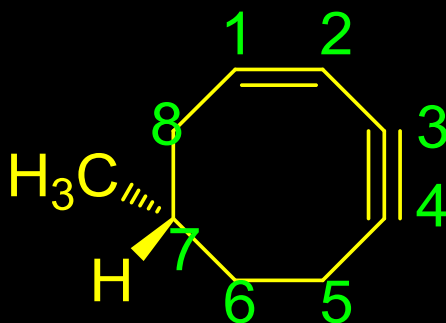
书写：先烯后炔



3-戊烯-1-炔
3-penten-1-yne



1-戊烯-4-炔
4-penten-1-yne



(S)-7-甲基环辛烯-3-炔
(S)-7-methylcycloocten-3-yne



1,4-壬二烯-7-炔
1,4-nonadien-7-yne

炔烃的物理性质

炔烃分子短小、细长，在液态及固态中彼此很靠近，分子间作用力强。

熔点、沸点和密度较大

短小	键长:	C-C	1.54 Å
		C=C	1.33 Å
		C≡C	1.21 Å
细长	C≡C	直线型	

炔烃的物理性质

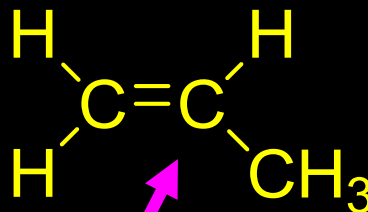
炔烃分子极性比烯烃略强

尽管电子云偏移大，但键长较短



\nearrow
 sp

\nearrow
 sp^3



\nearrow
 sp^2

\nearrow
 sp^3

炔烃的物理性质

谱学性质

$^1\text{H-NMR}$	$\equiv\text{C}-\text{H}$	1.7 ppm
------------------	---------------------------	---------

$^{13}\text{C-NMR}$	$\equiv\text{C}-\text{H}$	100-70 ppm
---------------------	---------------------------	------------

IR	$\equiv\text{C}-\text{H}$ stretching	3310-3300 cm^{-1}
	$\text{C}\equiv\text{C}$ stretching	2260-2100 cm^{-1}
	$\equiv\text{C}-\text{H}$ bending	700-600 cm^{-1}

炔烃的化学性质

炔烃的性质分析

炔丙位活泼
可卤代

不饱和，可加成

亲电加成
自由基加成
还原加氢



π 键可被氧化

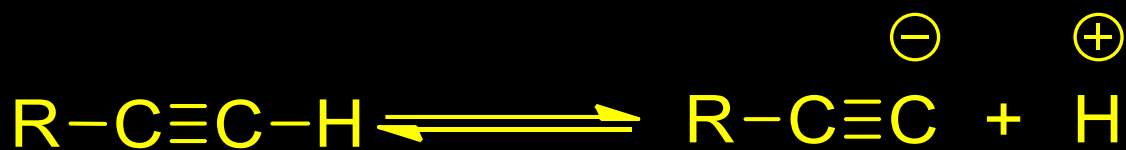
末端氢有弱酸性
可与强碱反应

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？

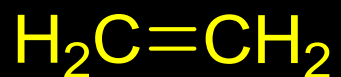
炔烃的化学性质

酸性



含碳酸

共轭碱
炔化物

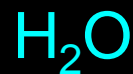
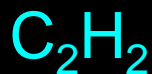
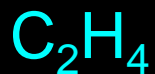
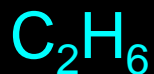


pKa

25

44

50



pKa

50

44

34

25

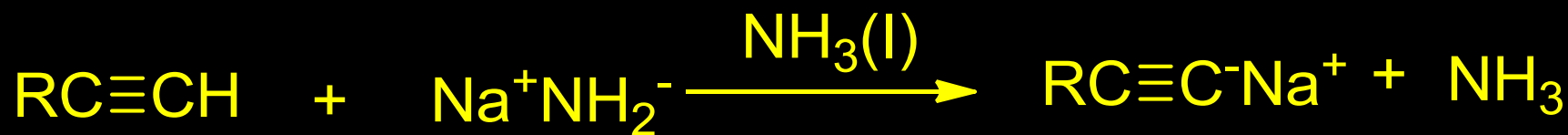
15.9

15.74

炔烃的化学性质

炔化物的生成

动力之一：生成更弱的酸



格氏试剂
烷基锂

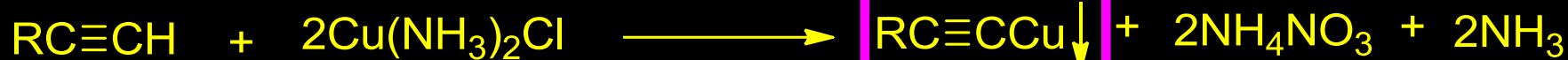
用途：作为亲核试剂



炔烃的化学性质

炔化物的生成

动力之二：生成沉淀



处理：



鉴定

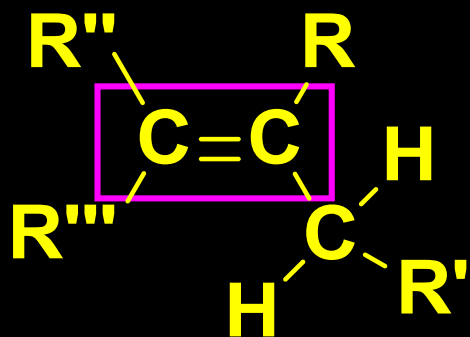
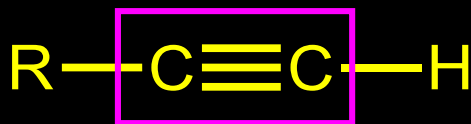
白

红

干燥时，受热及撞击
易发生爆炸，生成金
属和碳

炔烃的化学性质

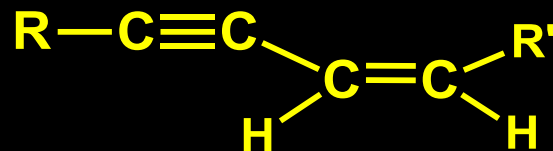
亲电加成反应



□ 可以发生

□ 哪个反应快？

烯烃！



□ 为什么？ 电负性： $\text{Csp} > \text{Csp}^2$

□ 反应有时需要催化剂

□ 反应分步进行

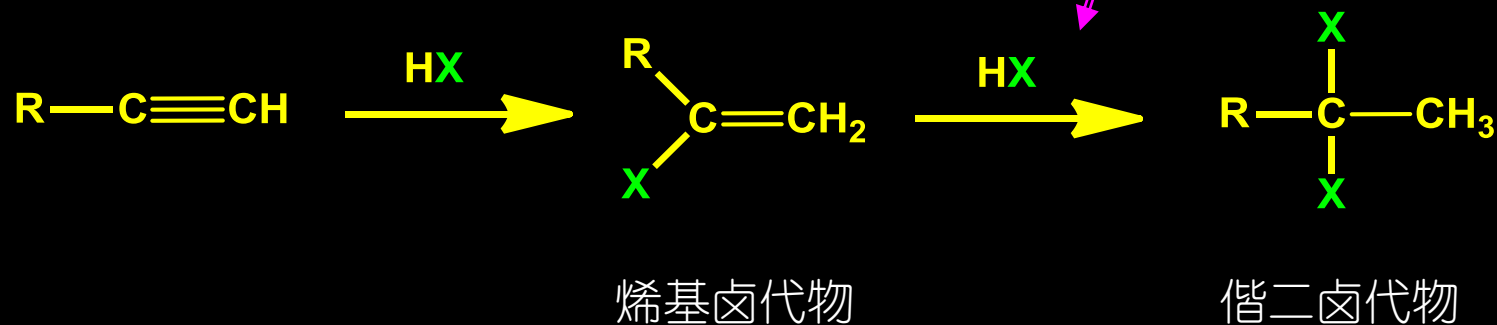
□ 立体选择性：反式

□ 区域选择性：马氏规则

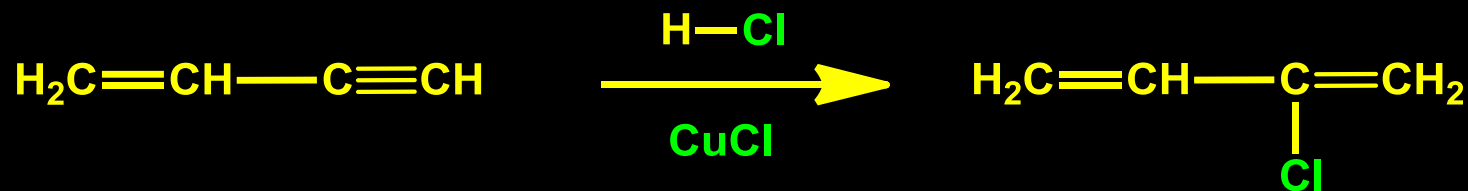
(生成更稳定的中间体)

炔烃的化学性质

与卤化氢的加成

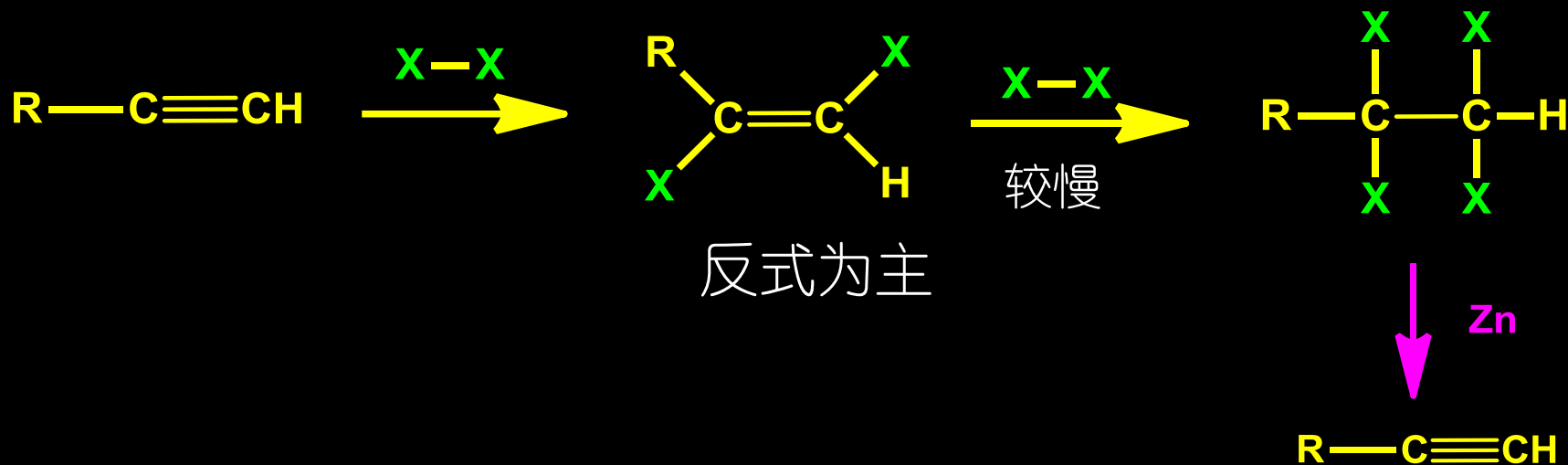


催化剂（Hg盐或Cu盐）存在时，叁键比双键易加成

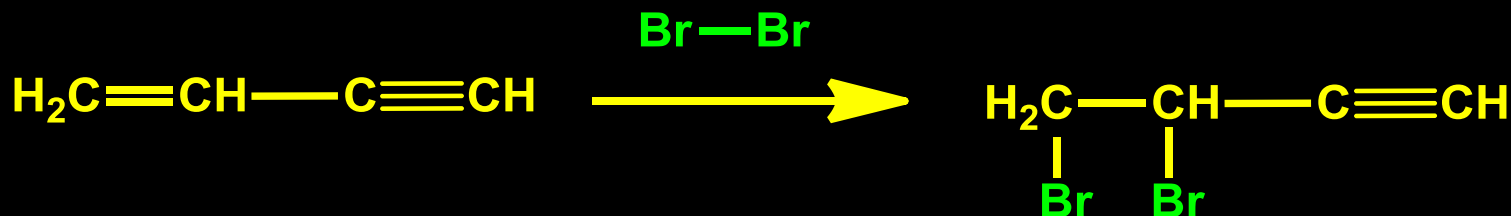


炔烃的化学性质

与卤素的加成

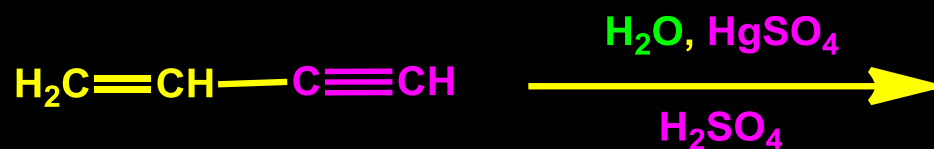


叁键的加成比双键难

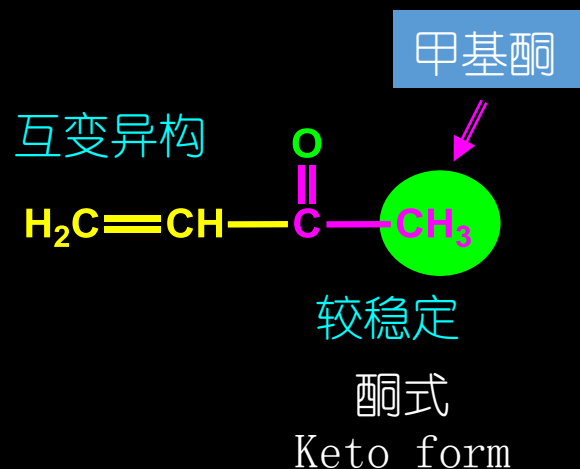


炔烃的化学性质

与H₂O的加成（炔烃的水合反应）

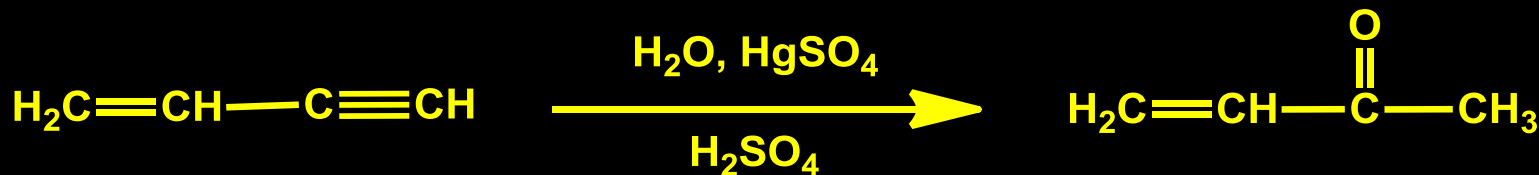


烯醇式
Enol form



- 遵守Markovnikov规则
- 末端炔总是生成甲基酮

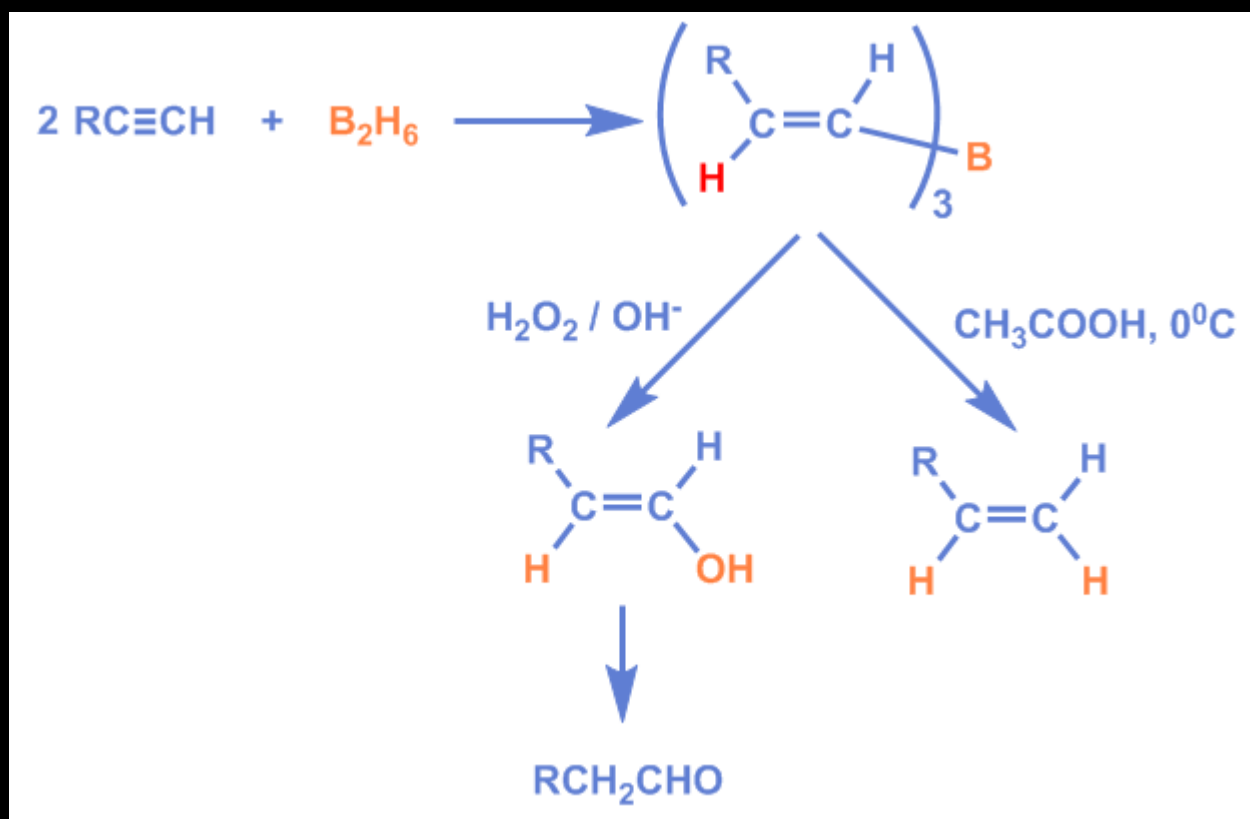
Hg²⁺催化下，叁键比双键易水合。机理？



甲基乙烯基酮

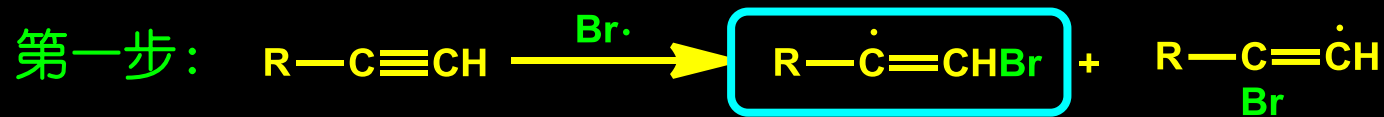
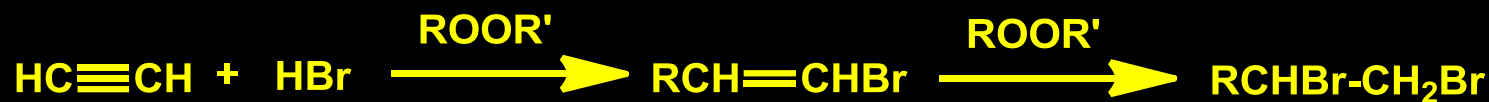
炔烃的化学性质

与 B_2H_6 的加成 (硼氢化)

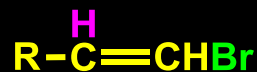


炔烃的化学性质

自由基加成反应



HBr



HBr



炔烃的化学性质

亲核加成反应



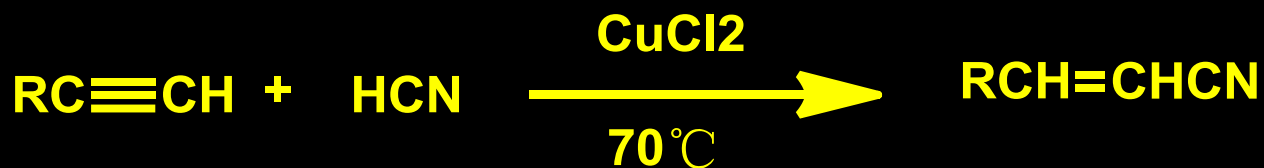
- 具有酸性
- 被亲核进攻

Nu: $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{COOH}$ / 碱
 CN^-

反应对象：乙炔及端炔

炔烃的化学性质

亲核加成反应

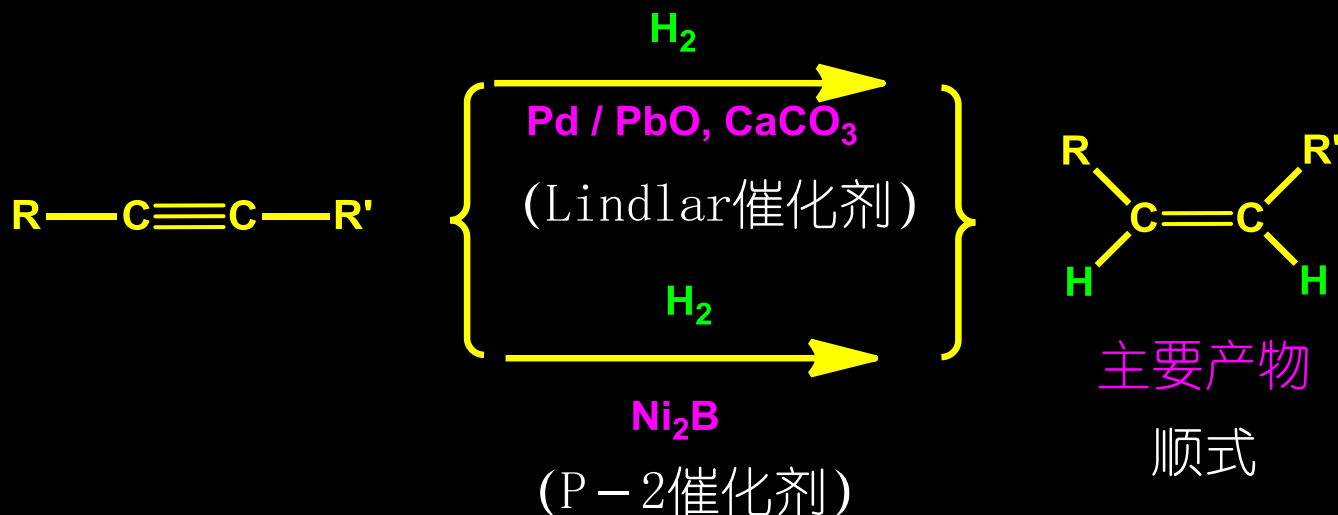


炔烃的化学性质

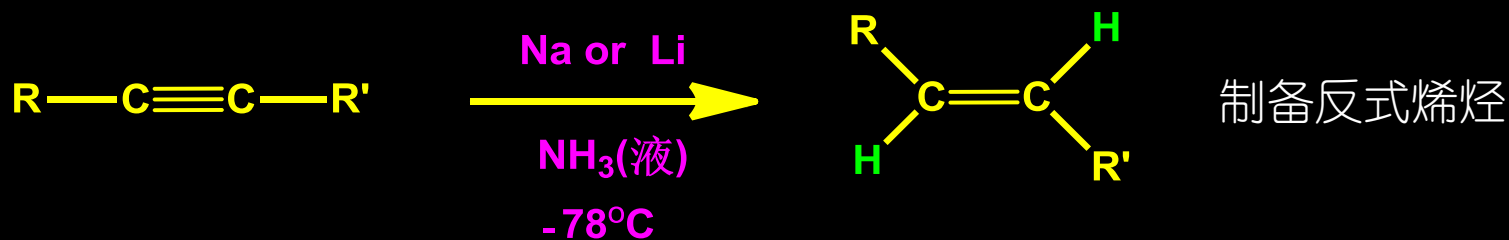
氧化还原反应

(1) 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



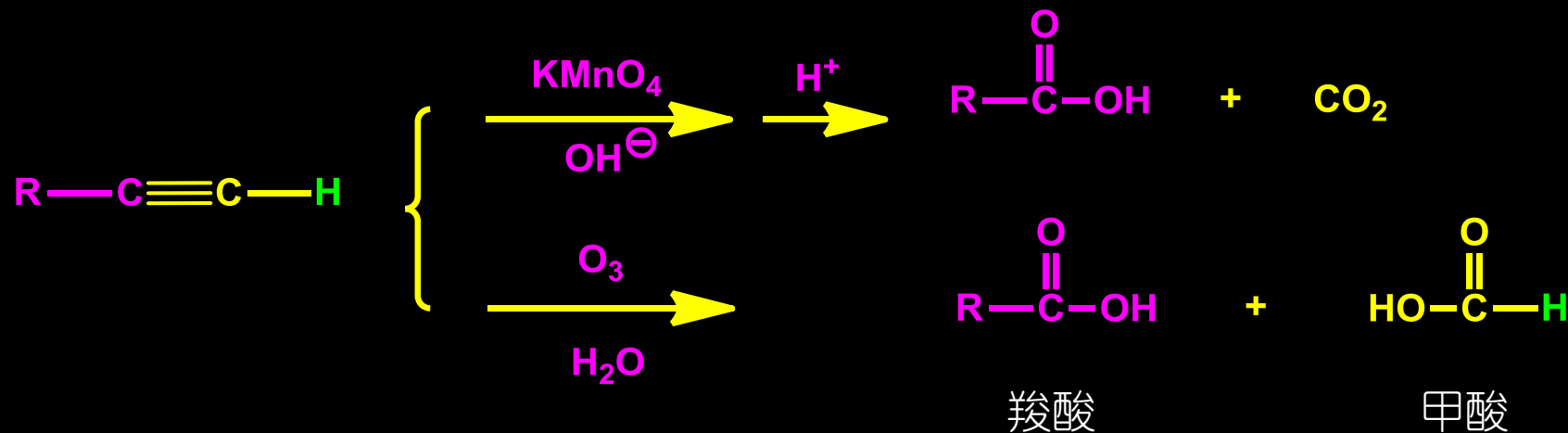
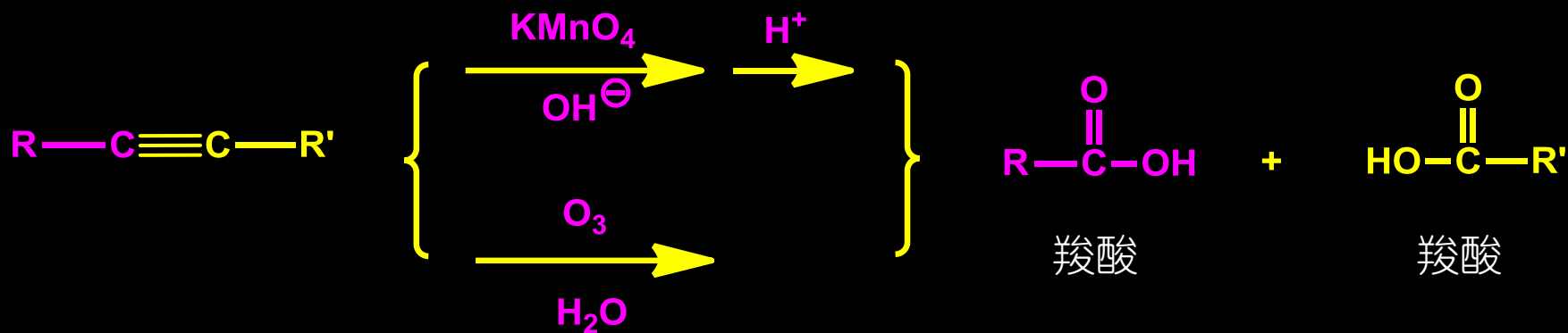
(2) 碱金属还原（还原剂 Na or Li / 液氨体系）



炔烃的化学性质

氧化还原反应

(3) 炔烃的氧化反应

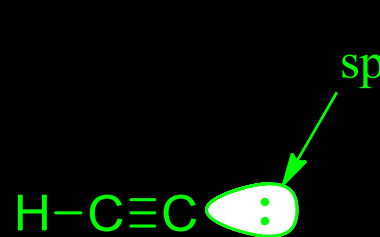
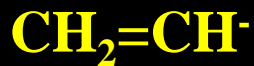
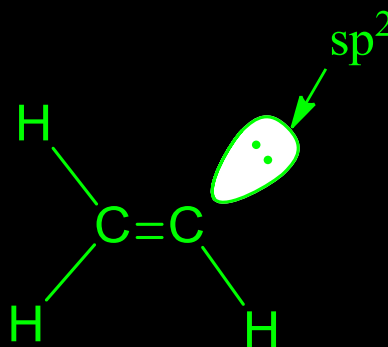
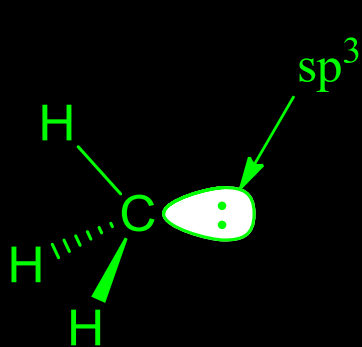


炔烃的化学性质

末端炔烃的特殊性质

➤ 叁键氢的弱酸性

甲基、乙烯基和乙炔基负离子的碱性和稳定性



稳定性

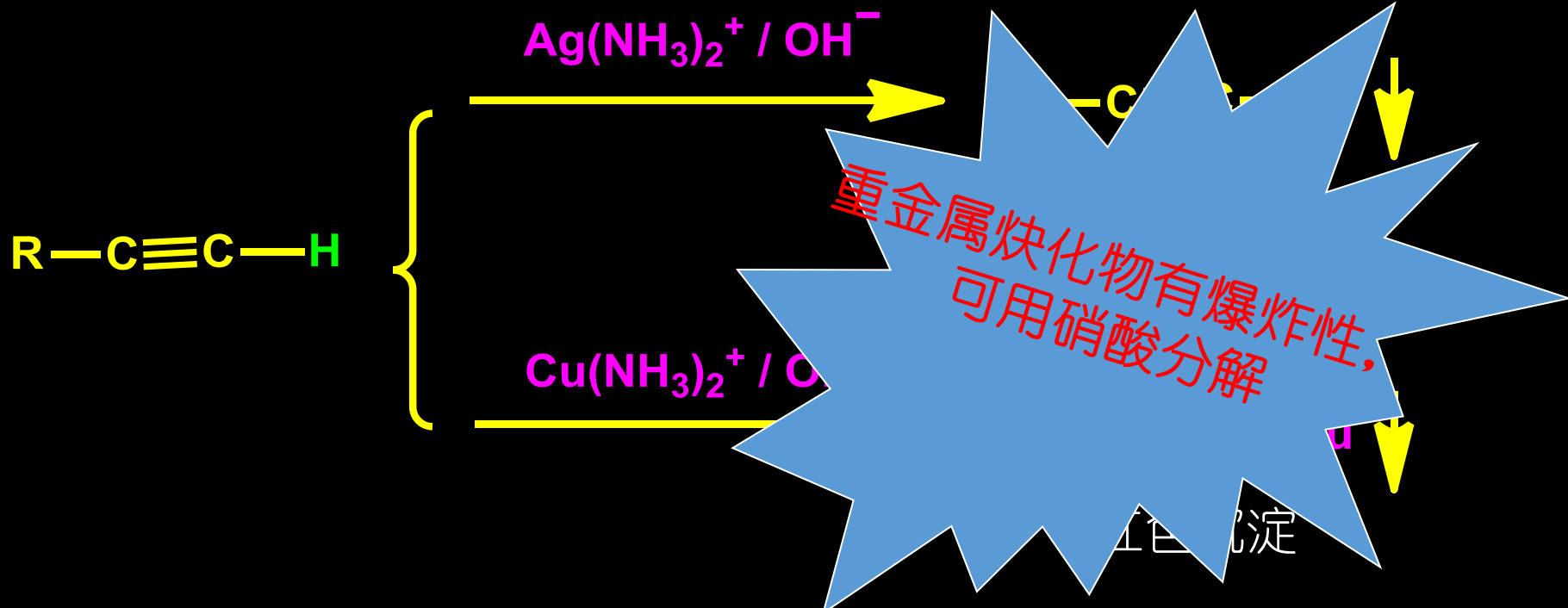
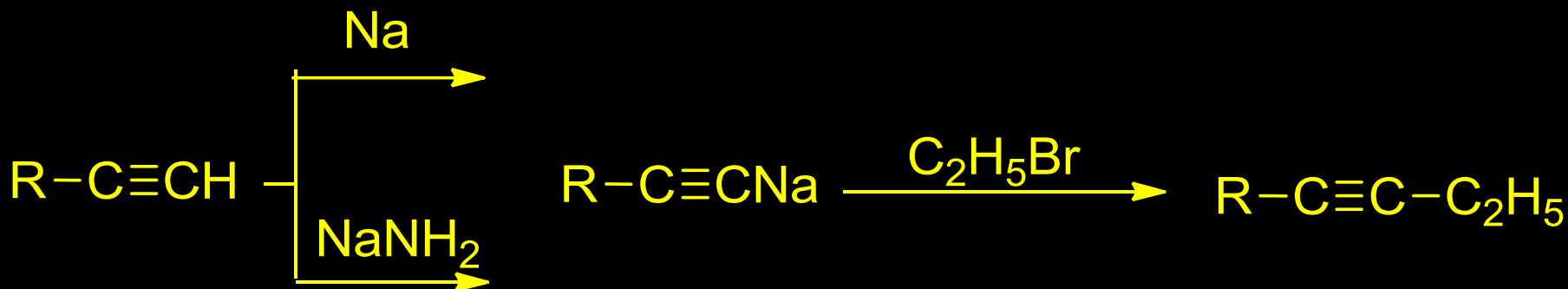


碱性



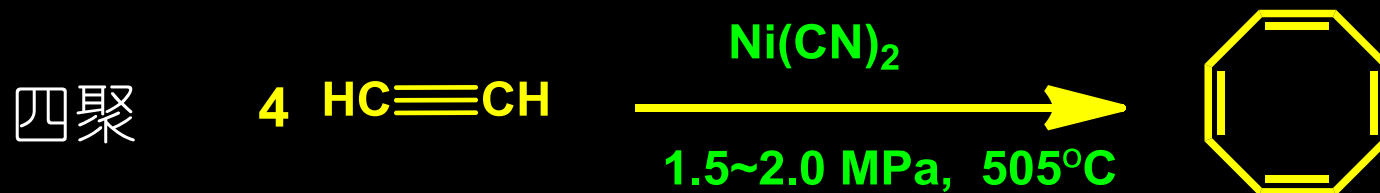
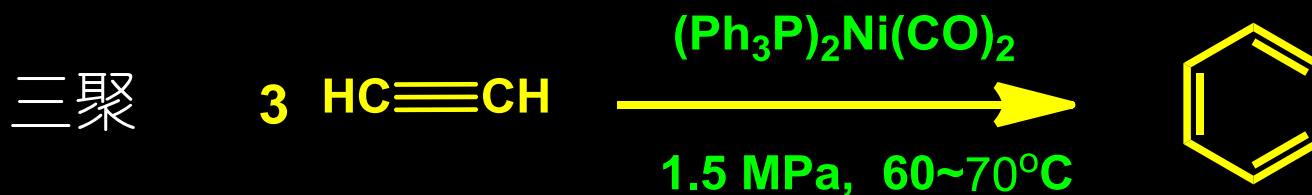
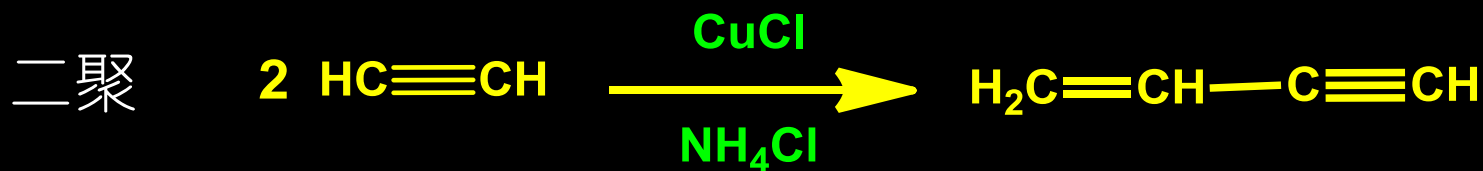
炔烃的化学性质

➤ 末端炔烃的特征反应



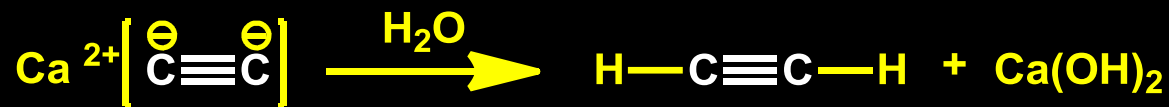
炔烃的化学性质

乙炔的聚合



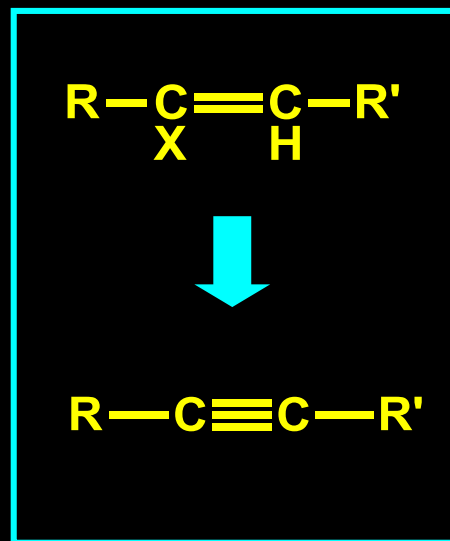
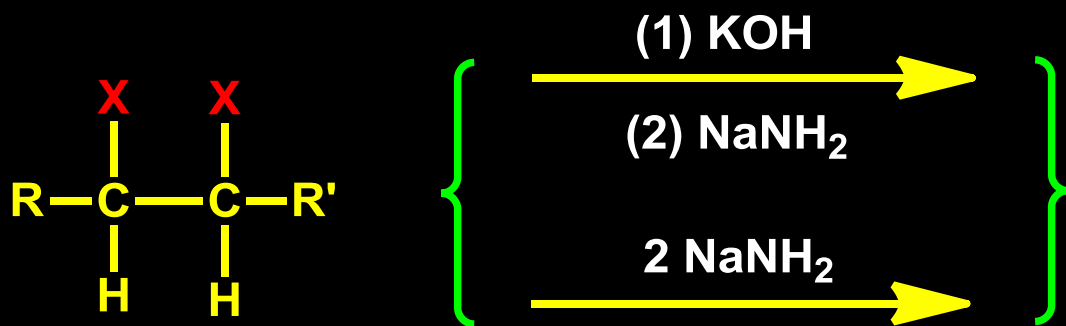
炔烃的来源和制备

➤ 乙炔——重要有机合成原料



➤ 乙卤代烃制备炔烃

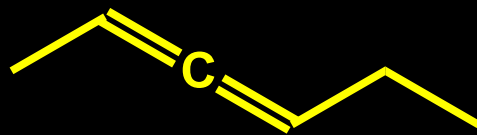
● 由邻二卤代烃制备



二烯烃的分类



孤立二烯烃



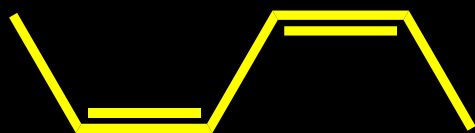
累积二烯烃



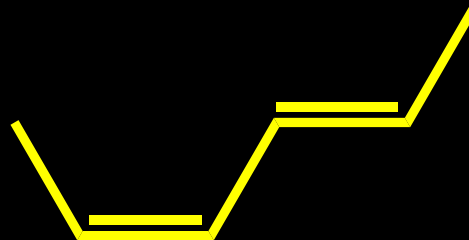
共轭二烯烃

二烯烃的异构

构型异构

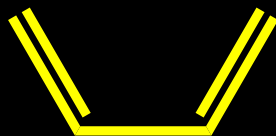


Z, Z-

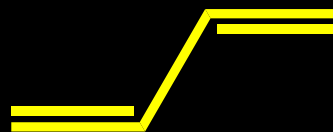


Z, E-

构象异构



s-顺, s-(Z)



s-反, s-(E)

共轭效应

□ 立体效应

□ 电子效应

◆ 诱导效应

◆ 超共轭效应

◆ 共轭效应

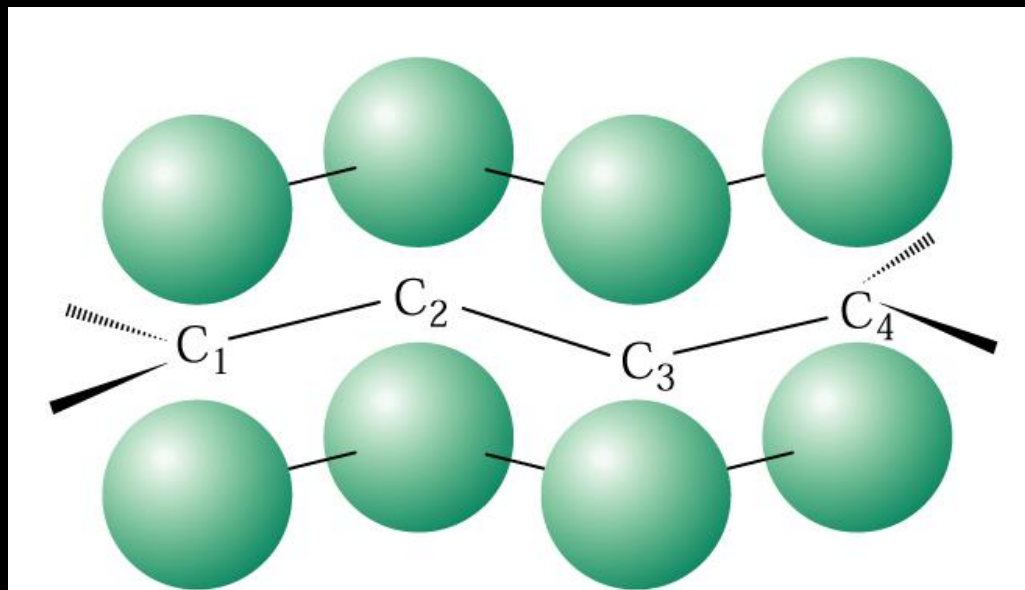
◆

共轭效应

A、含义：

分子体系的一种特殊的非成键重叠（部分重叠）方式，从而使分子更稳定、内能更小、键长趋于平均化的效应（共轭效应）。

电子离域



共轭效应

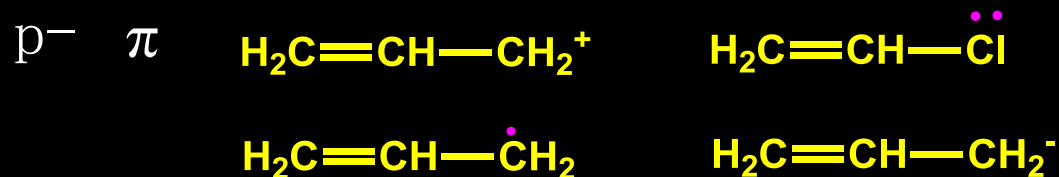
B、分类：

1、按非成键重叠电子云的类型：

$\pi - \pi$



$p - \pi$

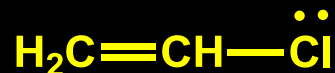


2、按共轭体系所含电子情况：

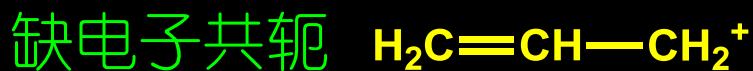
等电子共轭



多电子共轭



缺电子共轭



C、传递

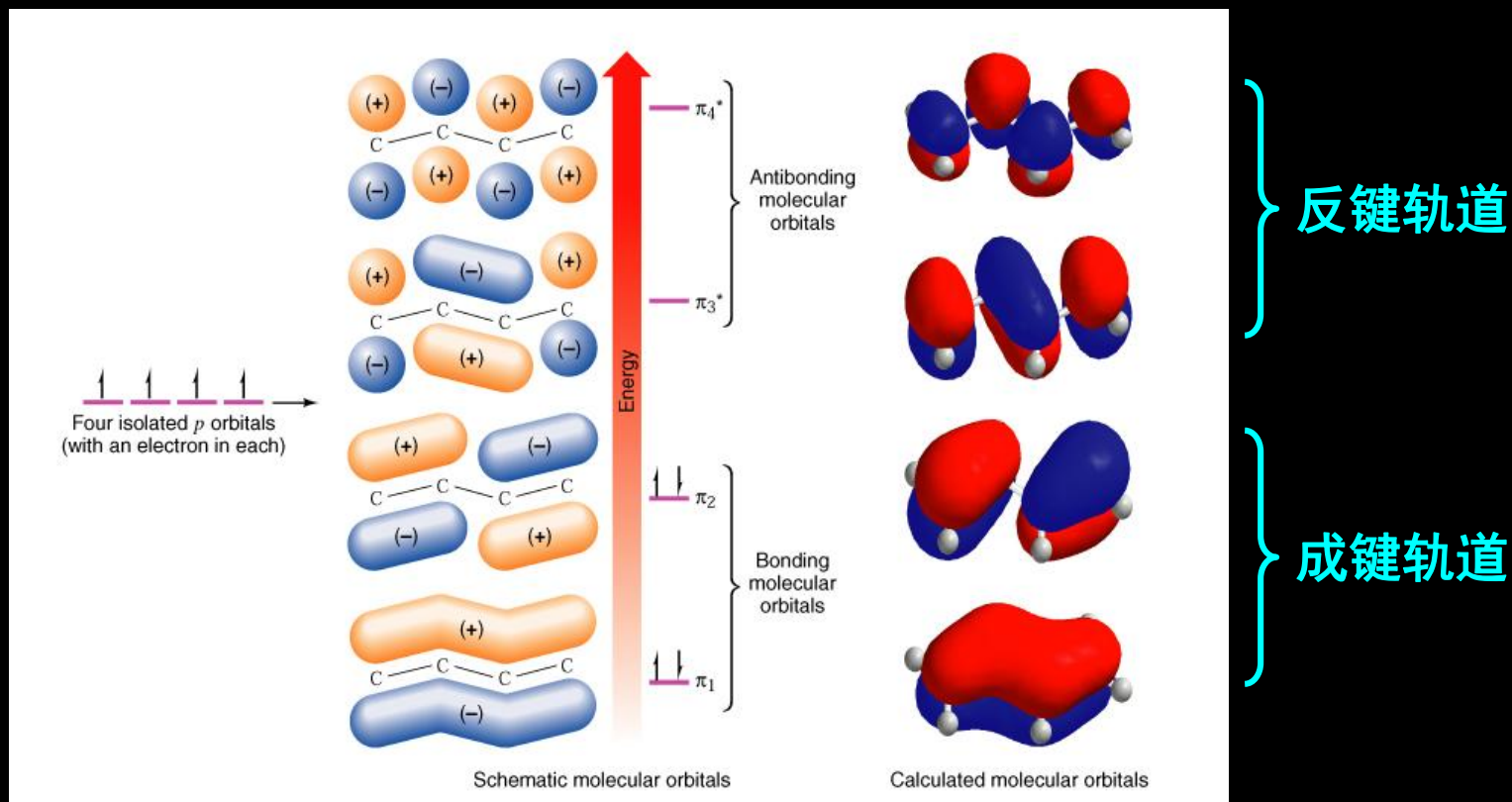
沿共轭链

减弱程度小

共轭效应

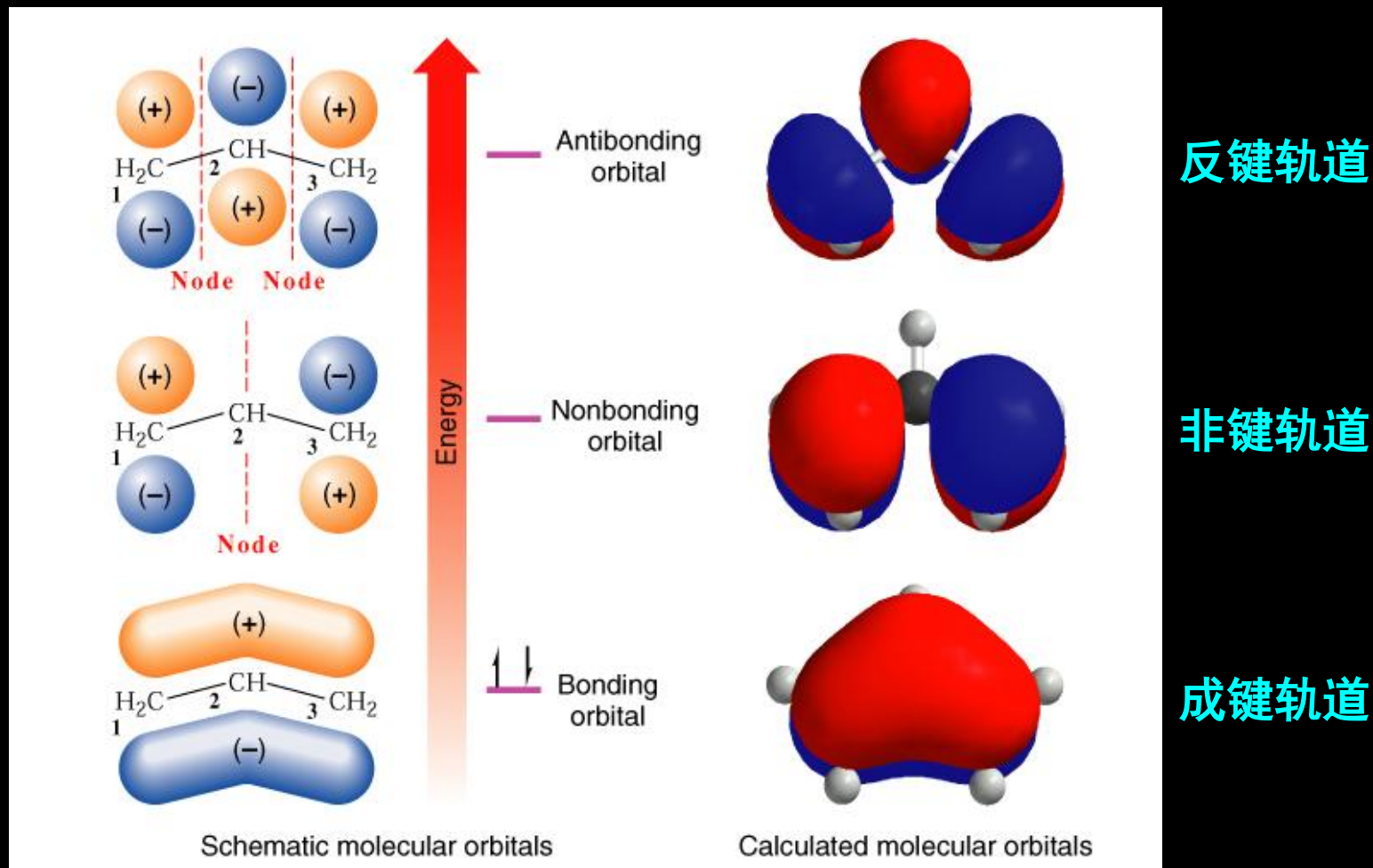
D、共轭体系分子轨道形状

由四个碳原子组成的共轭体系



共轭效应

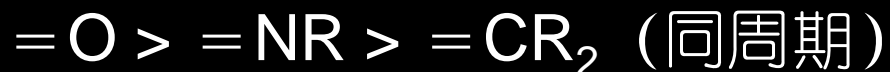
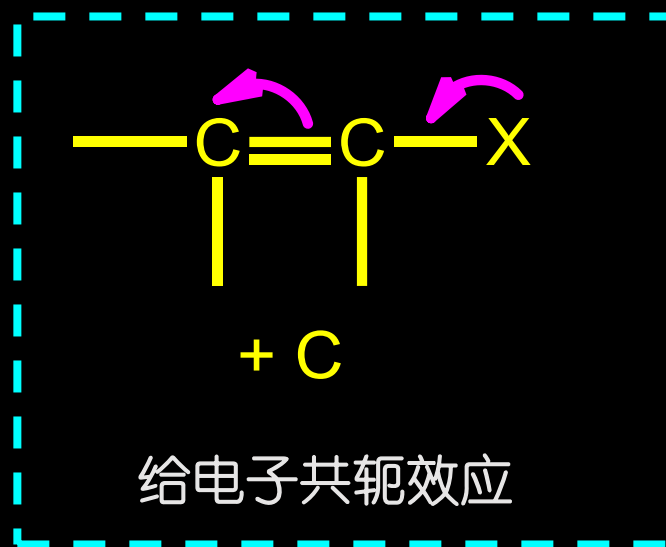
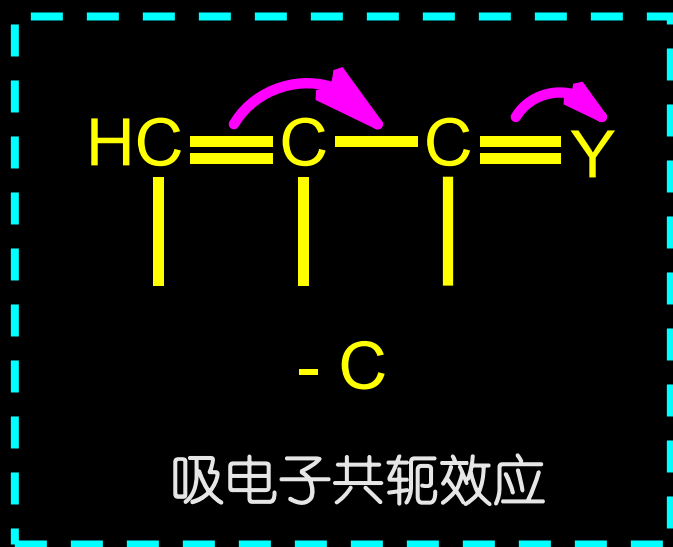
由三个碳原子组成的共轭体系



共轭效应

E、共轭效应的强度

同一周期：电负性
同一族：主量子数



共轭效应

F、共轭体系的特性

1、几何特性：

共平面性（参与共轭的原子处于同一平面）

键长的平均化

2、电子特性：

影响分子偶极矩

极化度高

3、能量特性：体系能量减低

4、化学特性

共轭效应

G、超共轭效应

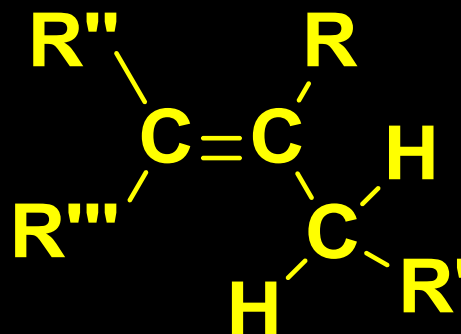
- 含义：一种特殊的共轭 ($\sigma-\pi$ 、 $\sigma-p$)
- 原因：H原子体积小，C—H键电子云的形状及大小与碳原子的p轨道相差不大，且近似平行，易与邻位的 π 或p电子发生相互作用，形成 $\sigma-\pi$ 、 $\sigma-p$ 共轭体系。
- 方向：给电子
- 强度：由邻位C—H键的数目所决定。
- 可解释以下稳定性顺序：
碳正离子、碳负离子、自由基、不同取代的烯烃

共振论

表示分子结构及讨论反应的一种方法

化学结构的经典表示方法：

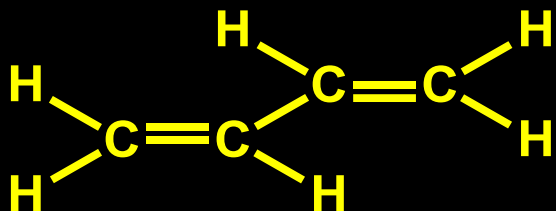
对客观结构的人为描述 基于约定（人为的规定）



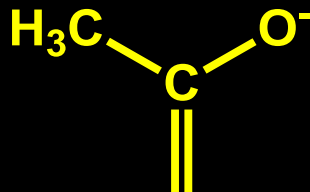
共振论

(A) 经典式的缺点：

1、无法正确反映一些真实结构：



2、一些化合物无法用单一式子准确地描述

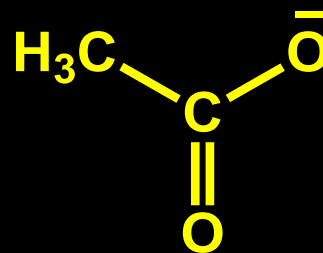
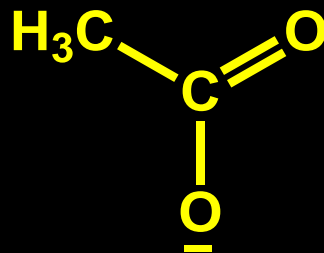


共振论

(B) 基本思想：

1931—1933 L. Pauling “共振论”

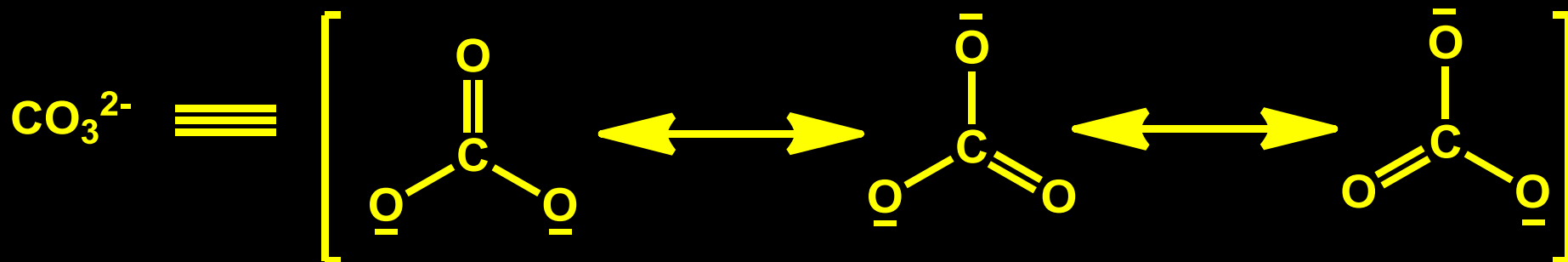
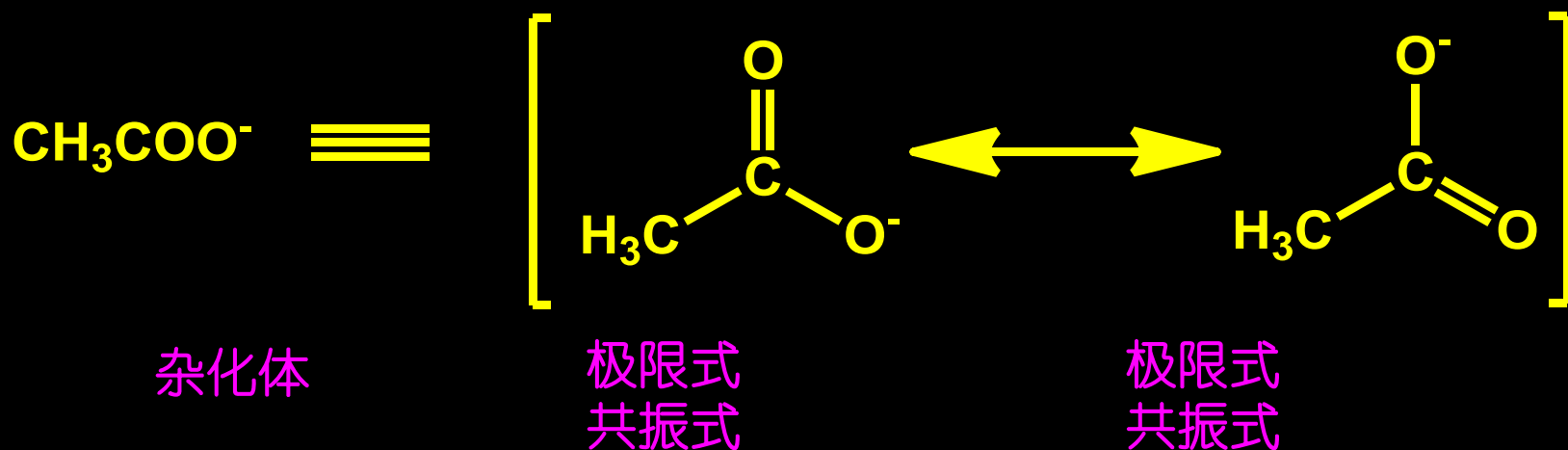
- 当一个分子、离子或自由基按价键规则可以写出一个以上只有电子分布不同的经典结构式时，它们的真实结构就是由这些可能的经典式叠加而成的。



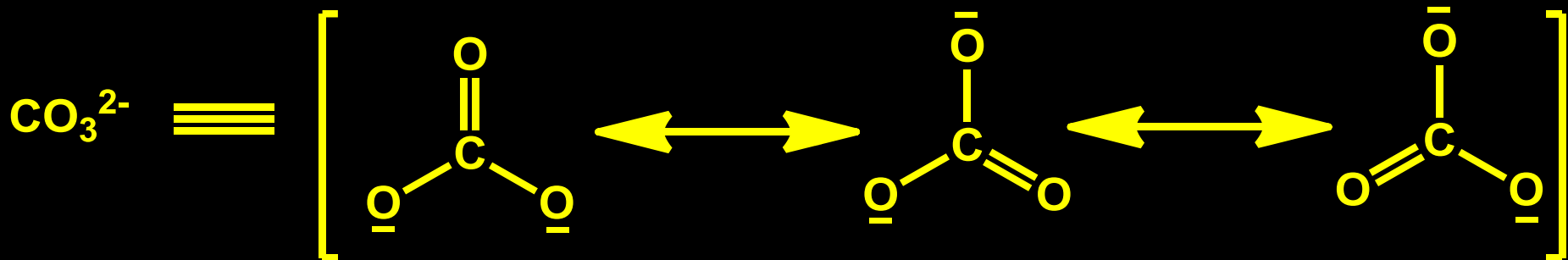
- 这样的经典结构式称为 “共振式” 或 “极限式”

共振论

□ 真实的分子、离子或自由基可认为是这些极限式“杂化”而产生的“杂化体”



共振论



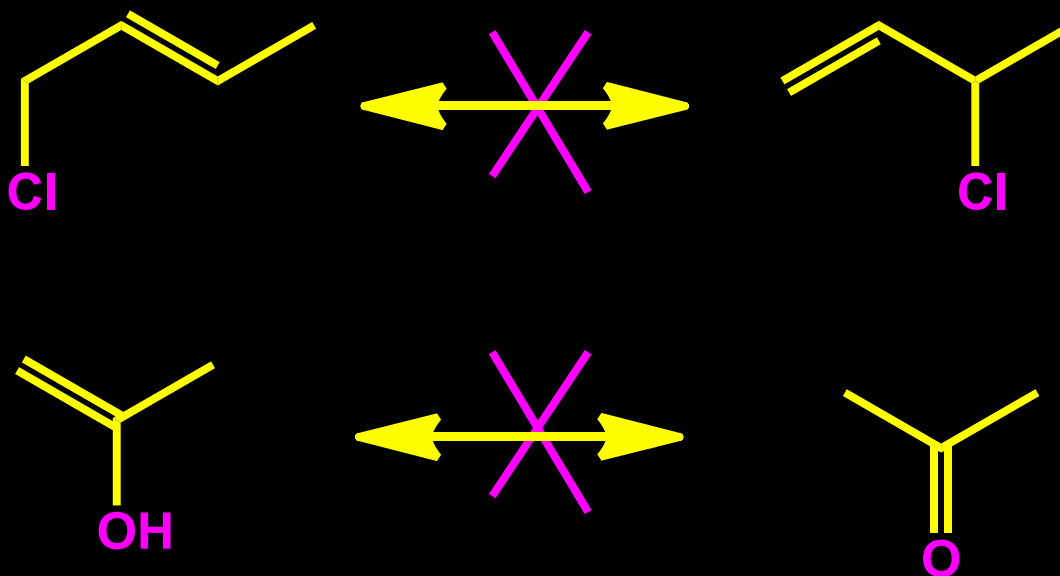
错误概念：混合物
互变异构

- ◆ “杂化体”是一个有确定结构的单一体，它不能用任何一个极限结构来代替。
- ◆ 实际上，极限结构是不存在的，只是目前尚未找到一个合适的方式来表示真实结构，只好用一些我们熟知的表示方式来理解。

共振论

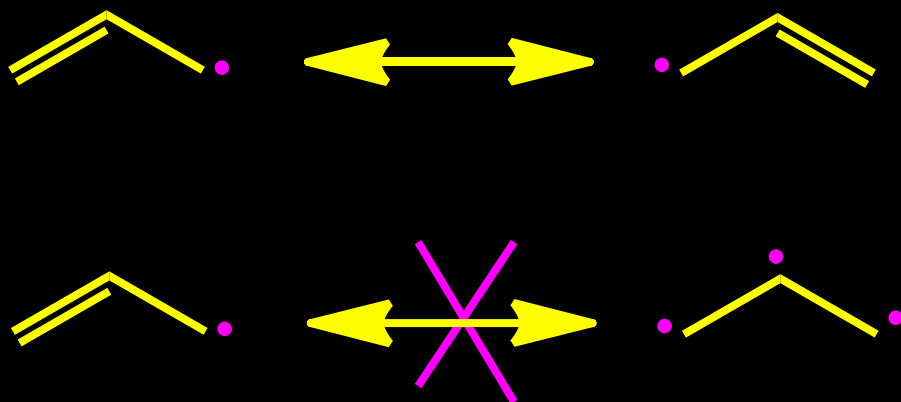
(C) 书写原则：

1、各极限式结构中原子在空间的位置应相同，它们之间的差别仅在于电子的排列不同。



共振论

2、所有极限式中，配对的或未配对的电子数应相同（已配对电子应成对地移动）。



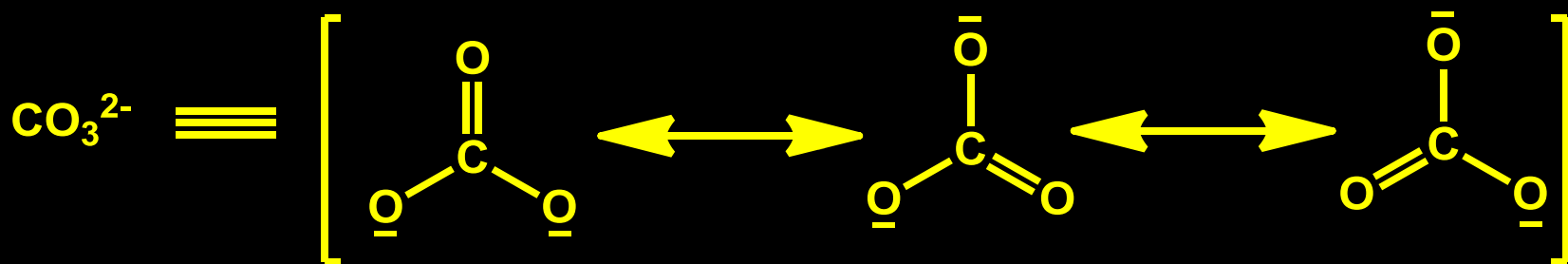
书写方法：

用弯箭头表示电子转移的方向，在固定的分子骨架上改变电子分布（保证未成对电子的数目），可以从一个极限式推导出另一个。

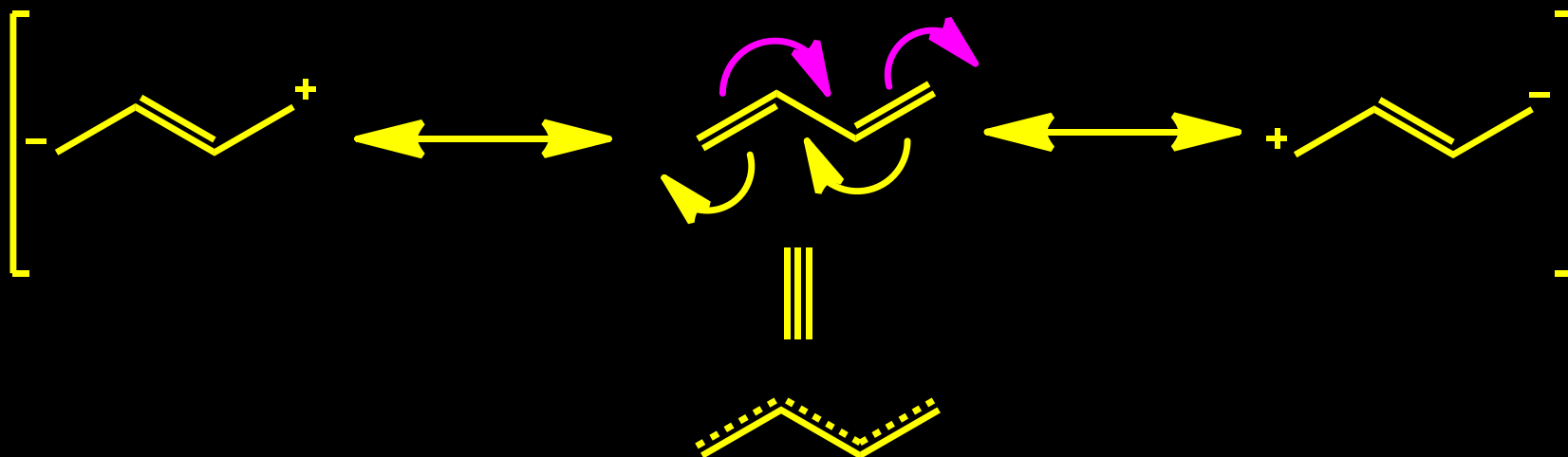
共振论

(D) 极限式的贡献:

1、 等价的极限式贡献相同。



2、越稳定的极限式对杂化体的贡献越大

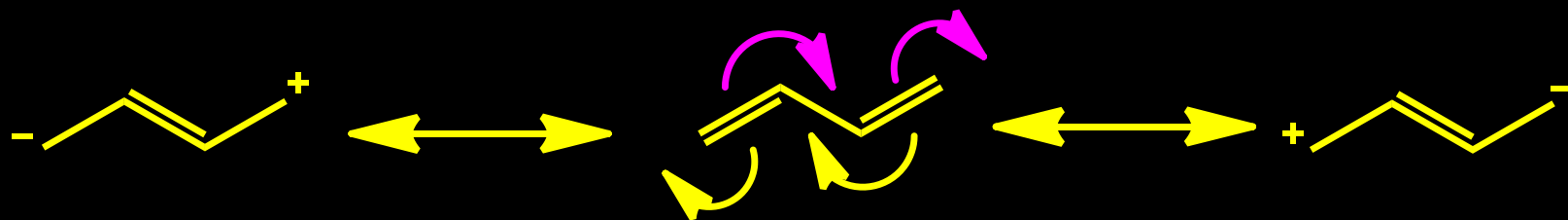


共振论

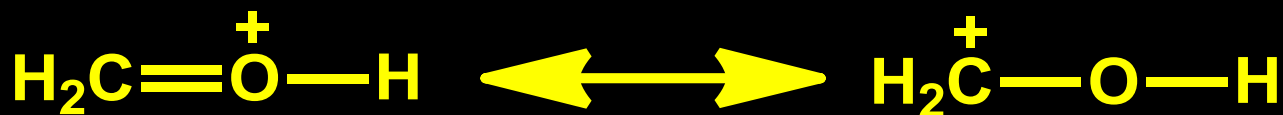
极限式的稳定性：

- 1) 不带电荷的较稳定（共价键越多的越稳定）
- 2) 碳原子具有完整价电子层的较稳定
- 3) 若带有电荷，则：负电荷处于电负性较大的原子上，或正电荷处于电负性较小的原子上时较稳定
- 4) 电荷分布（电荷于同种原子上）：异号电荷相距离越近越稳定，同号电荷相距越远越稳定。

共振论

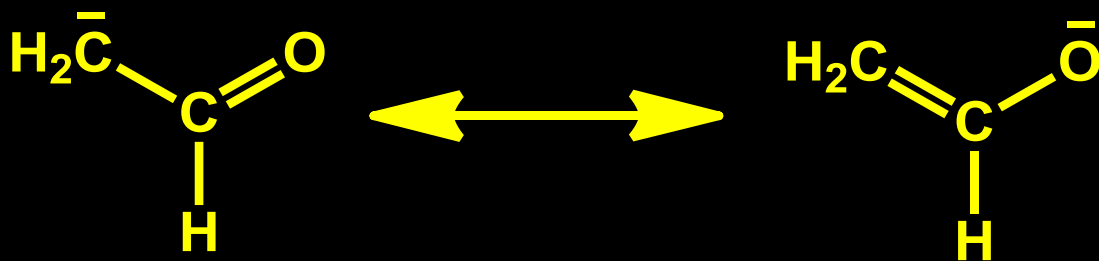


更稳定 (不带电荷)



更稳定

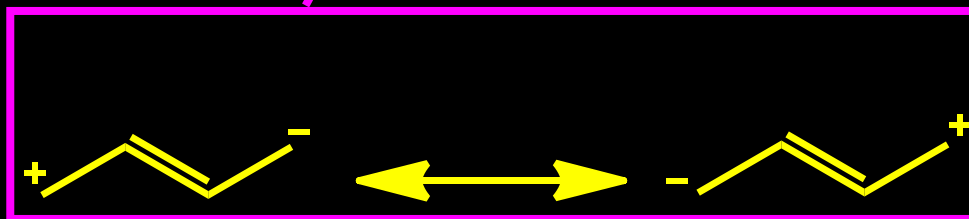
(碳没有完整的价电子层)



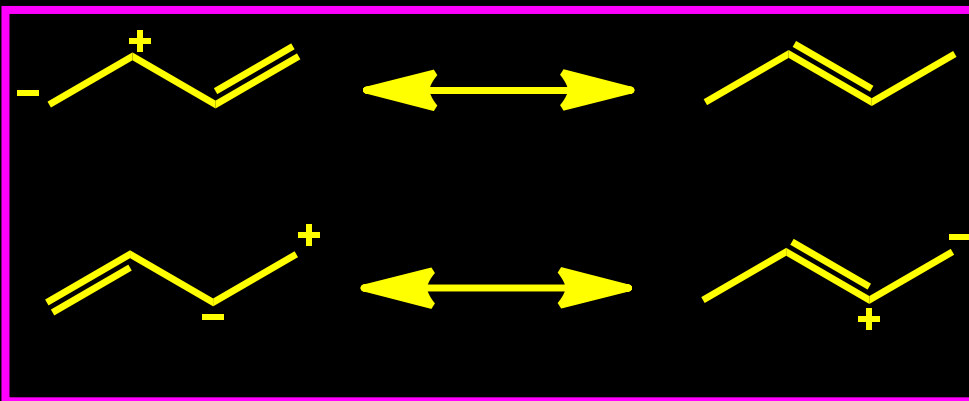
更稳定

(负电荷在电负性较大的氧上)

共振论



异号电荷距离较远，
不稳定，
贡献最小

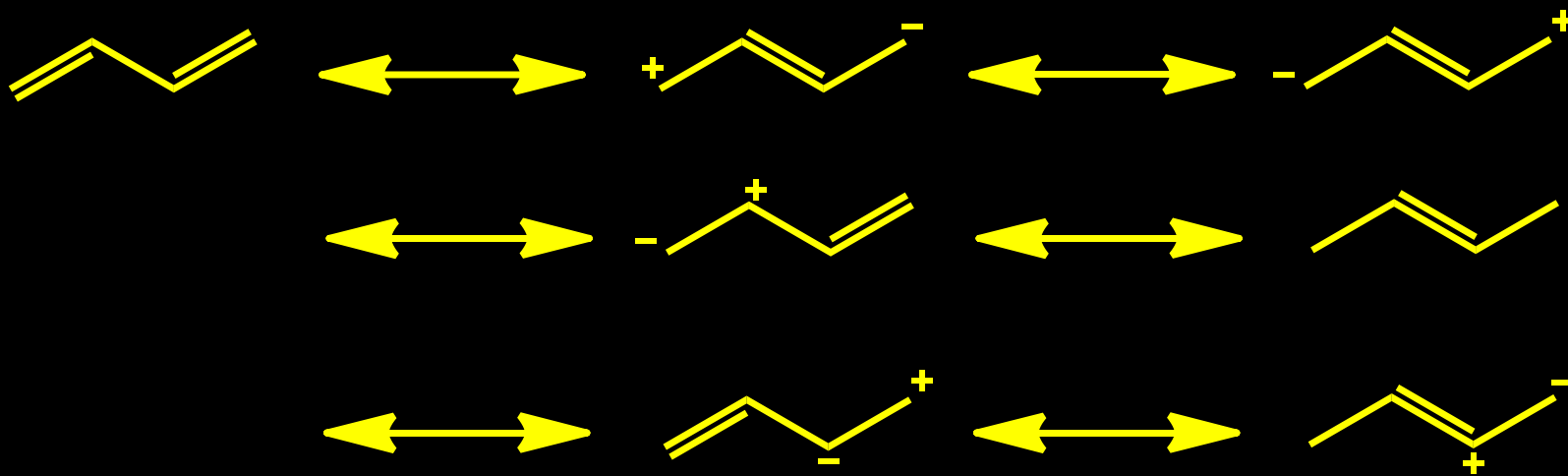


异号电荷距离较近，
较稳定，
贡献其次

共振论

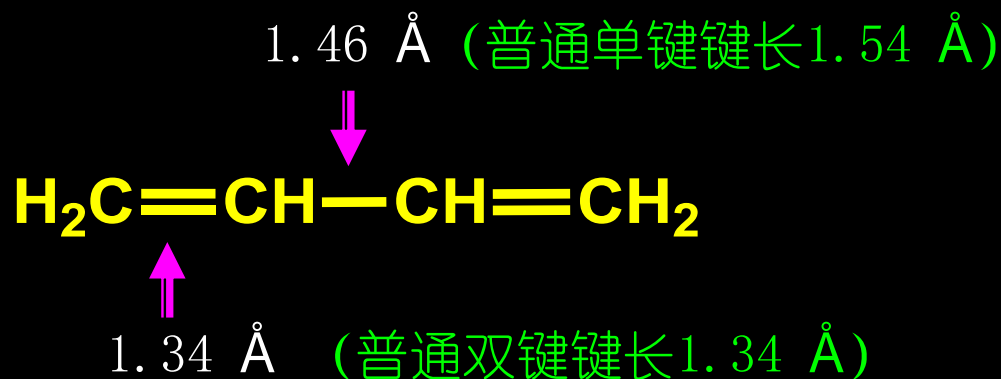
杂化体的稳定性：

- 1、参加共振的极限结构数目越多，杂化体越稳定。
- 2、极限结构中稳定的结构越多，杂化体越稳定。

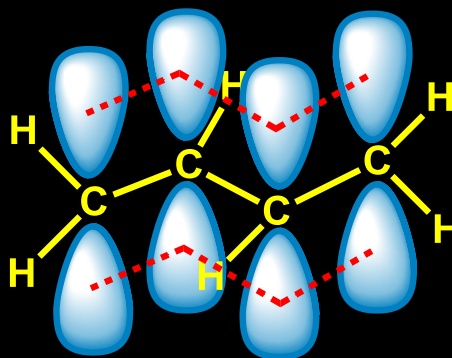


共轭双烯（共轭二烯）

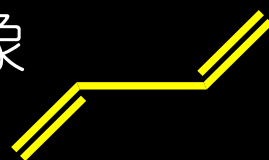
➤ 共轭二烯的结构特点



➤ 共轭二烯的轨道图形



➤ 共轭二烯的两种平面构象



s-trans



s-cis

➤ 共轭二烯较稳定（氢化热比较）

氢化热（kcal/mol） 平均每个双键

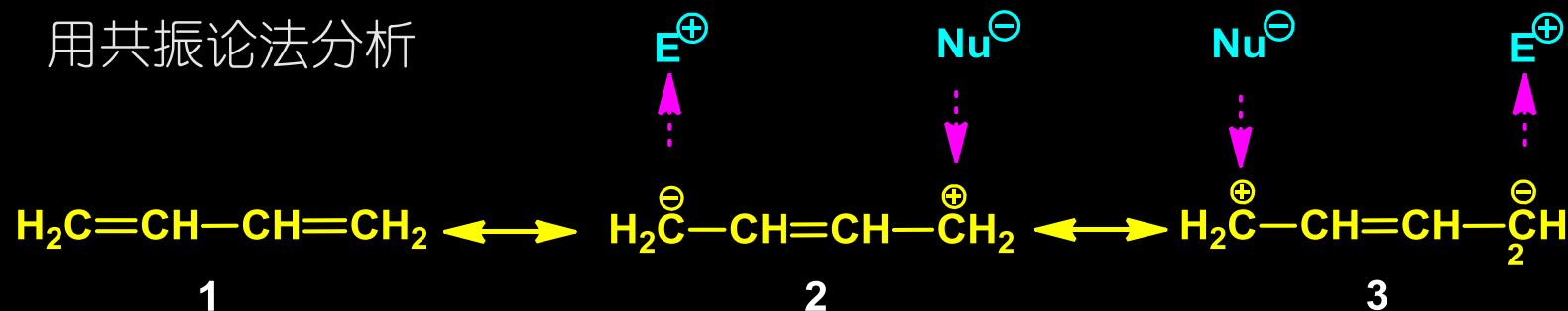
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	57.2	28.6	} 较稳定
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	54.2	27.1	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$		30.0	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		30.3	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	60.8	30.4	

额外的稳定性：共振能

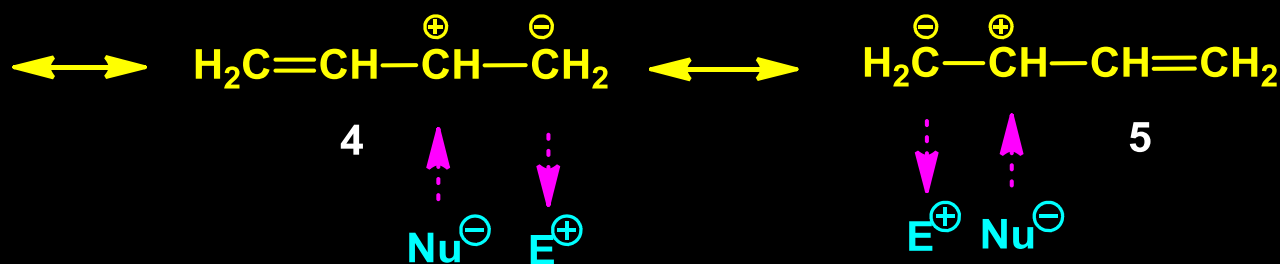
共轭加成（1，4-加成）

共轭加成——共轭二烯的化学特性

用共振论法分析



1, 4-加成

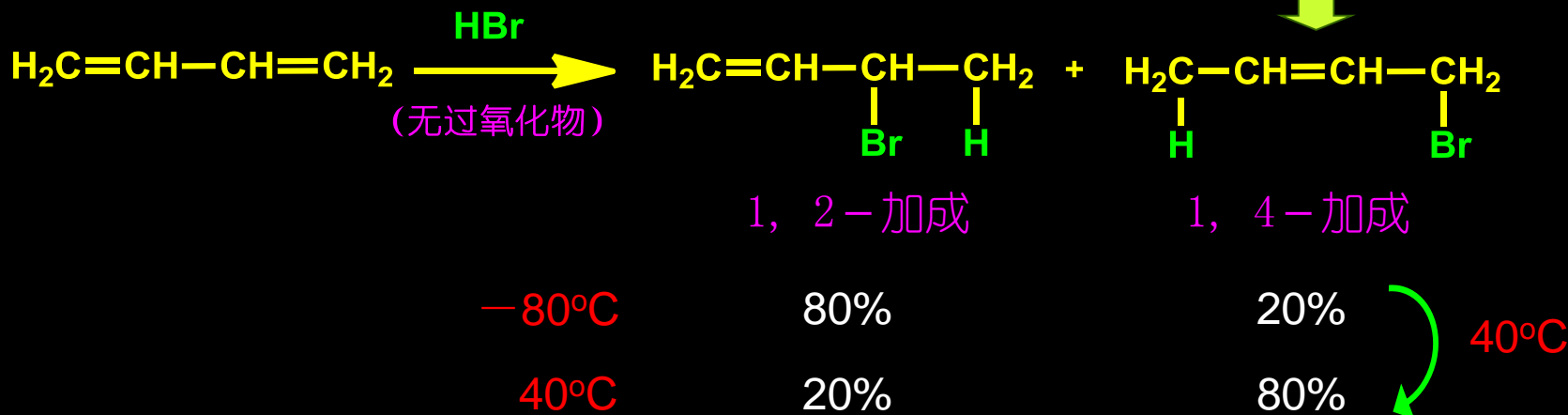


1, 2-加成

结论：共轭二烯与亲电试剂反应有两种可能的加成方式

实验结果

注意：双键位置有变化



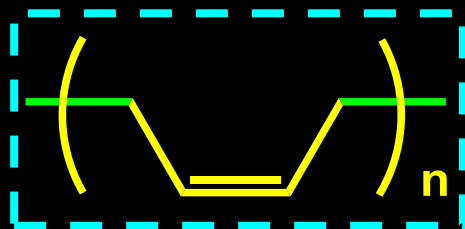
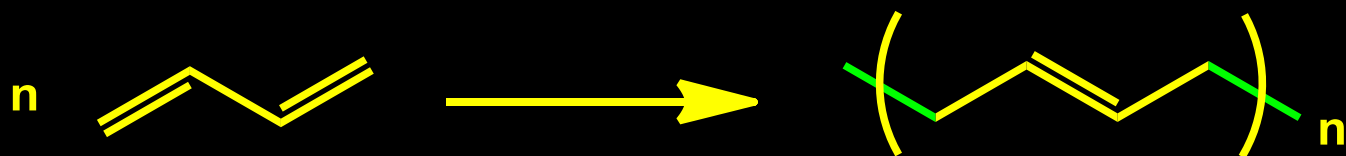
➤ 实验结果提示的信息

低温时： 1, 2-加成产物易生成（活化能较低），是由反应速度决定的产物（动力学控制）。 1, 4-加成不易进行（活化能较高）。

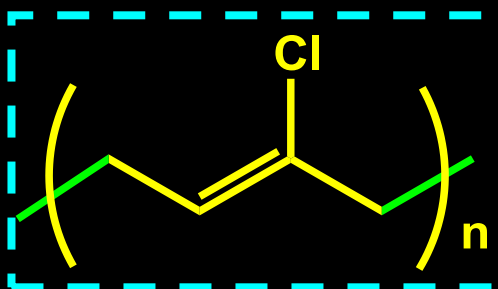
加热时： 1, 4-加成为主要产物（达到平衡时比例高），说明较为稳定。是由稳定性决定的产物（热力学控制）

低温产物比例加热后变化： 1, 4-加成产物较稳定，反应可逆。

共轭二烯的聚合



天然橡胶



氯丁橡胶



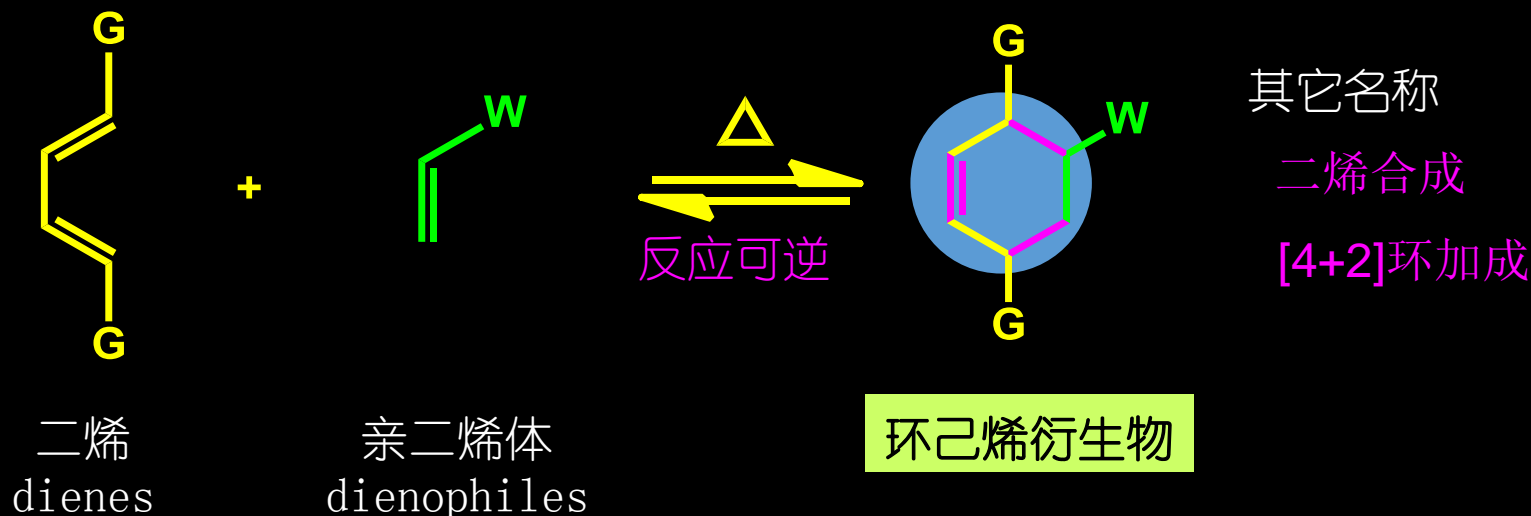
固塔波胶



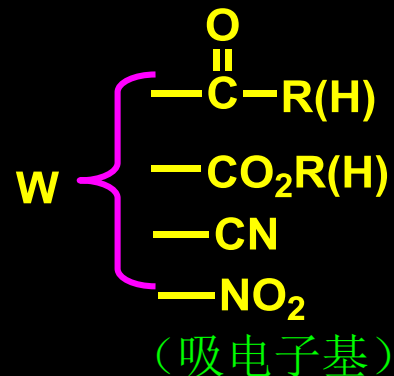
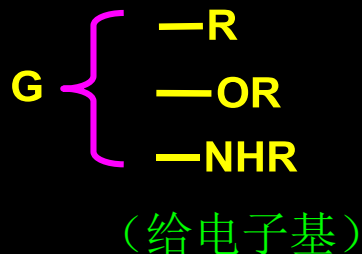
丁苯橡胶

Diels-Alder反应及其在合成中的应用

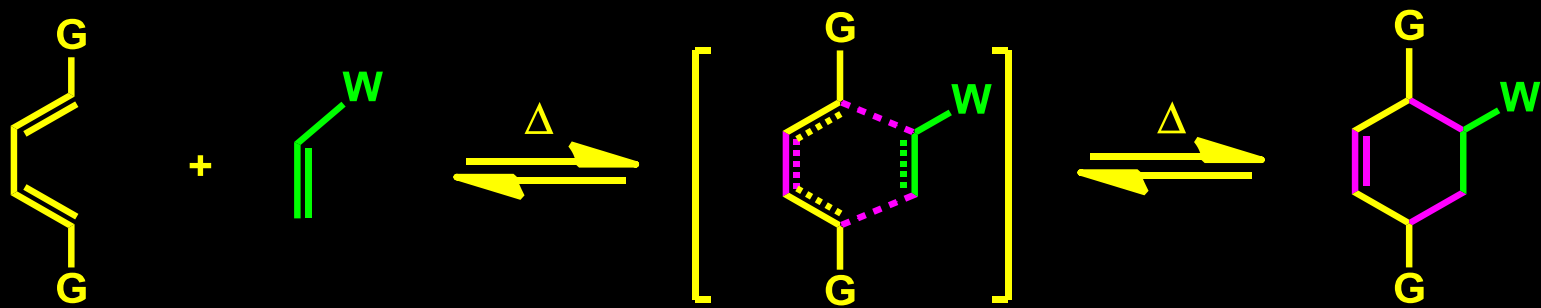
Diels-Alder反应



有利因素:

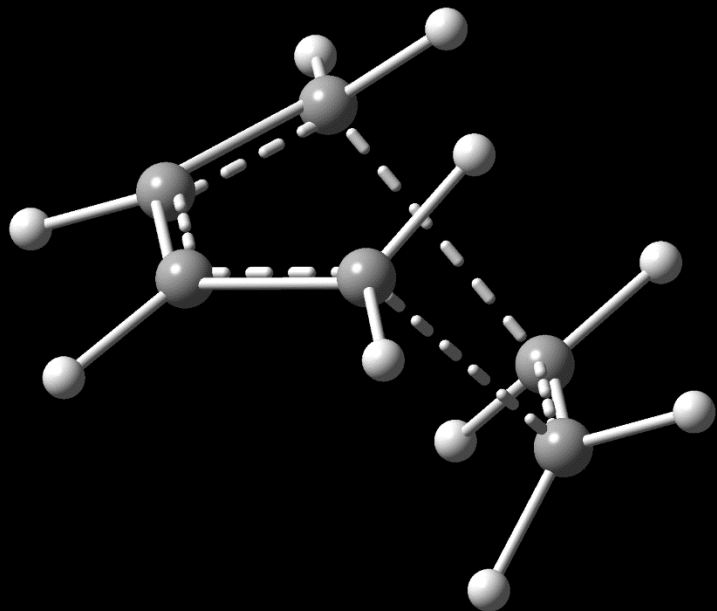


Diels-Alder反应机理



六元环过渡态

协同机理

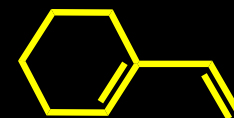
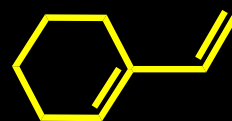
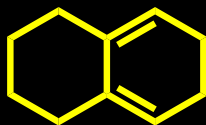


Diels-Alder反应

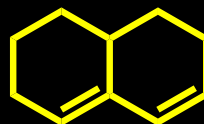
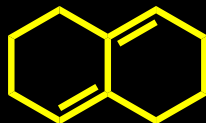
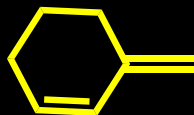
对反应物的要求

1、二烯体为s-cis构象

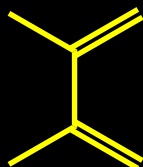
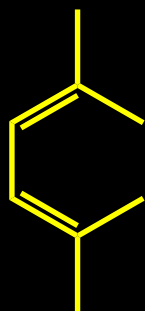
s-cis 构象
(可反应)



s-trans 构象
(不能反应)



2、二烯体的1,4-位取代基位阻较小

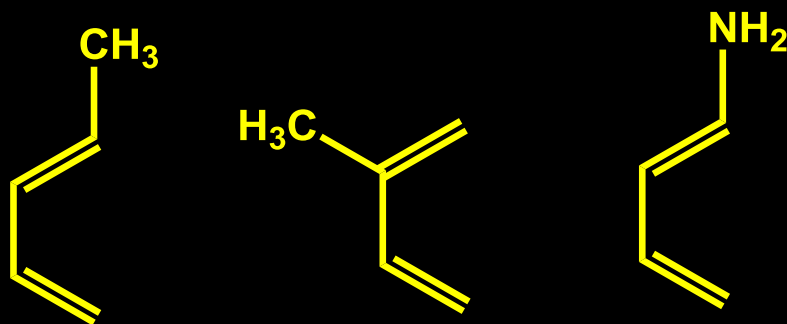


Diels-Alder反应

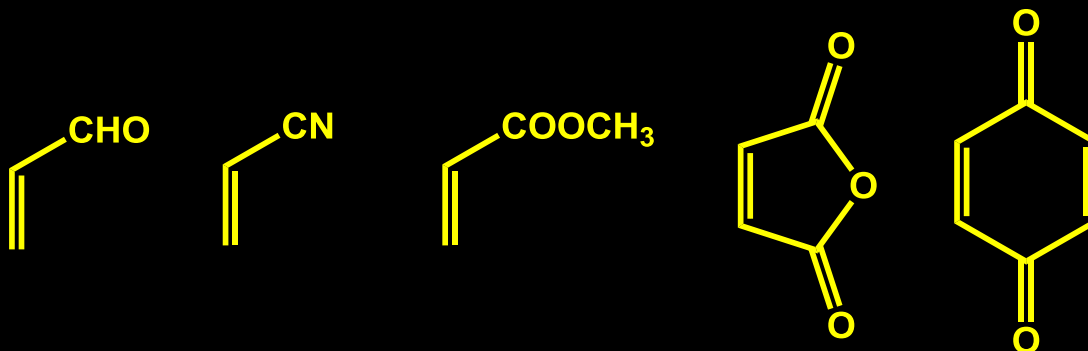
对反应物的要求

- 3、二烯体上带有给电子取代基
亲二烯体上带有吸电子取代基 \Rightarrow 有利于反应

常见二烯体：



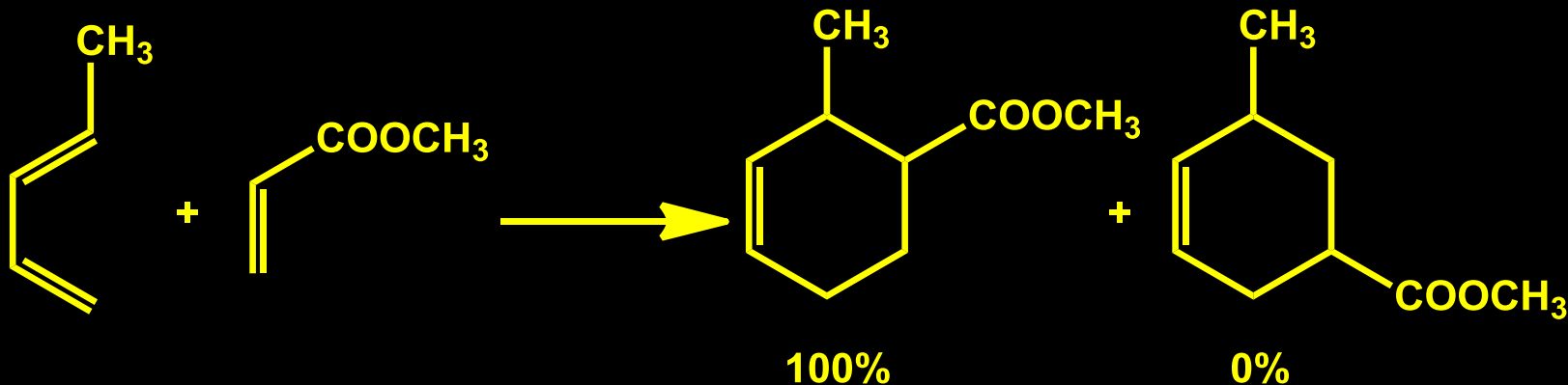
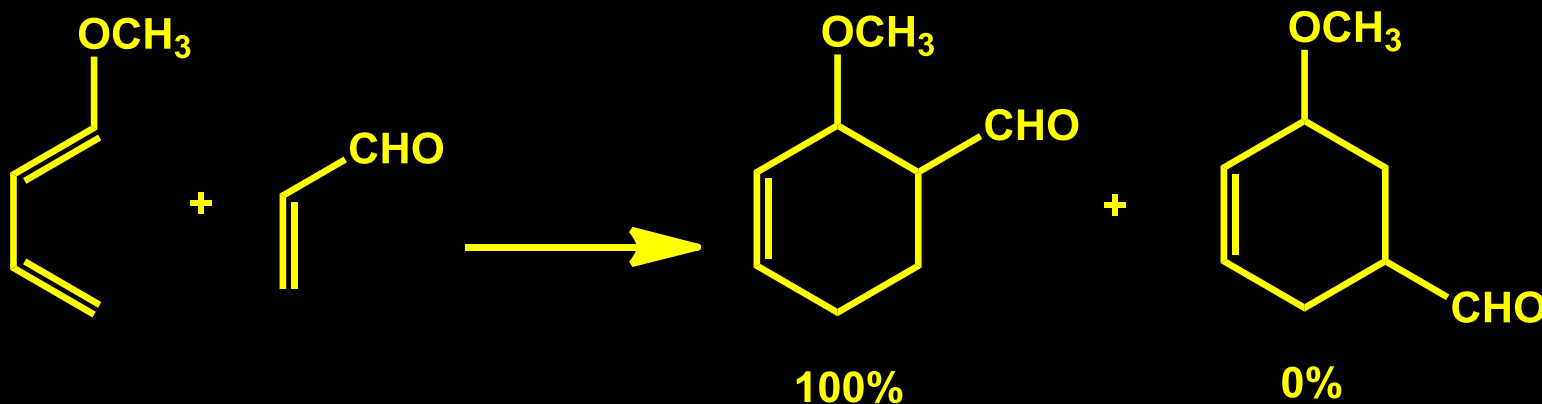
常见亲二烯体：



Diels-Alder反应

区域选择性和立体专一性

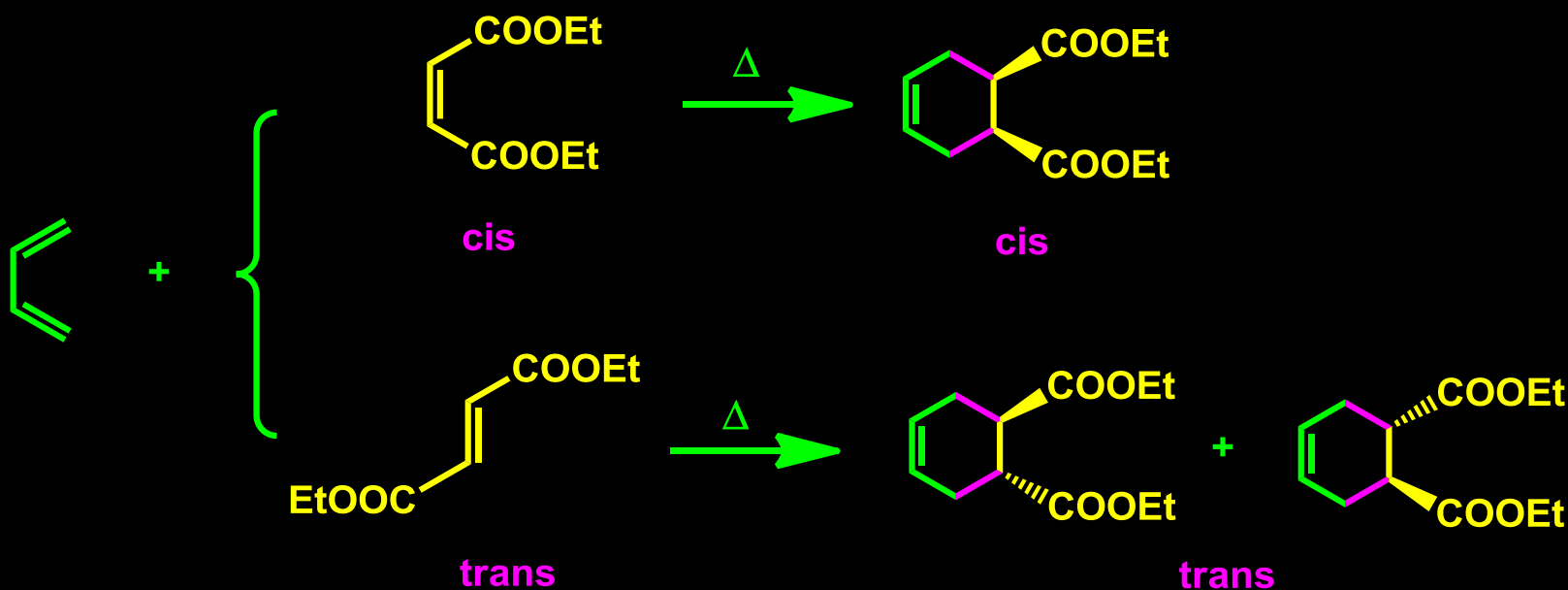
1) 区域选择性：两个取代基处于邻位或对位的产物占优势



Diels-Alder反应

2) 立体选择性:

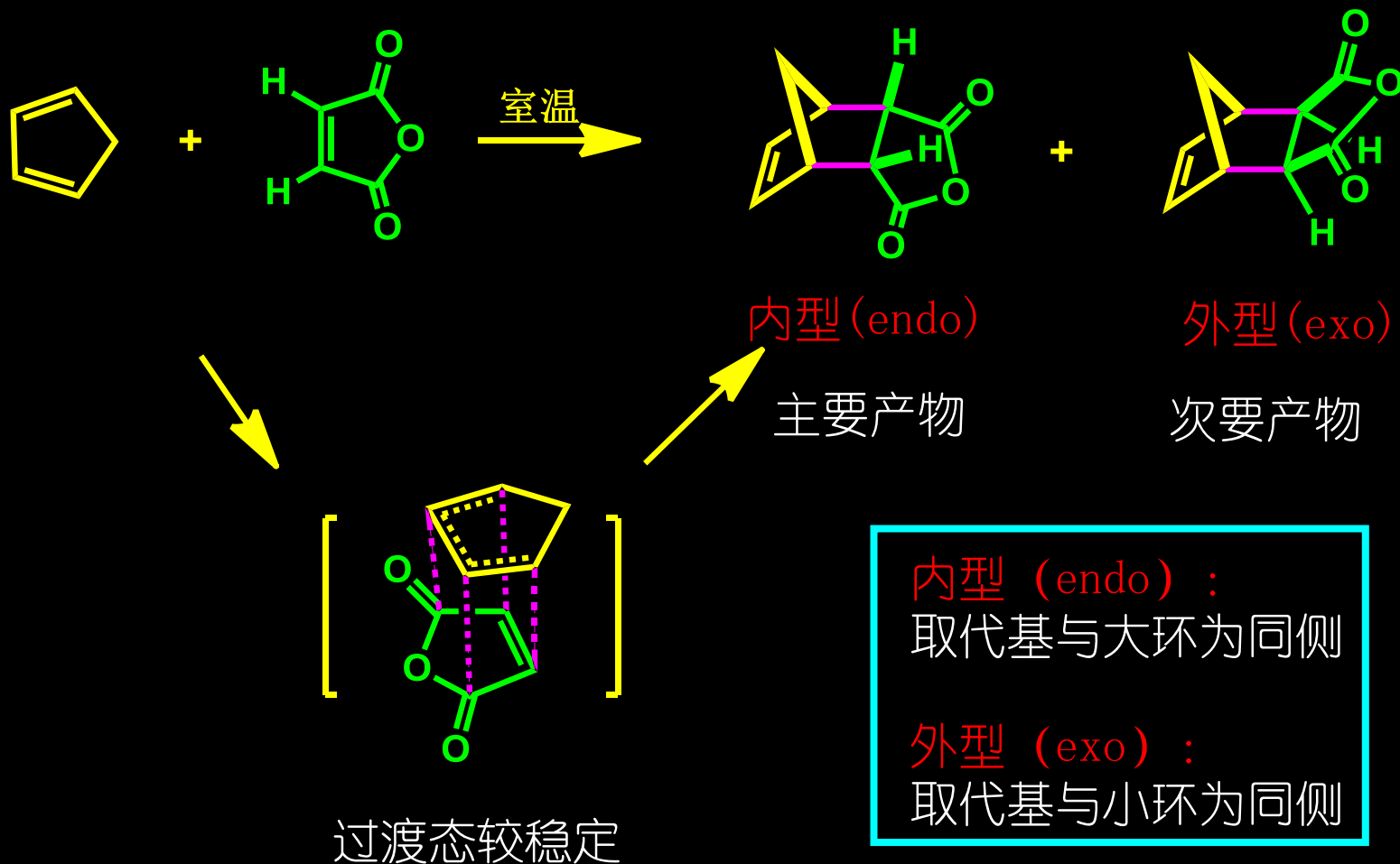
参与反应的亲二烯体在反应过程中顺反关系不变



Diels-Alder反应是立体专一性反应（相对于亲二烯体）

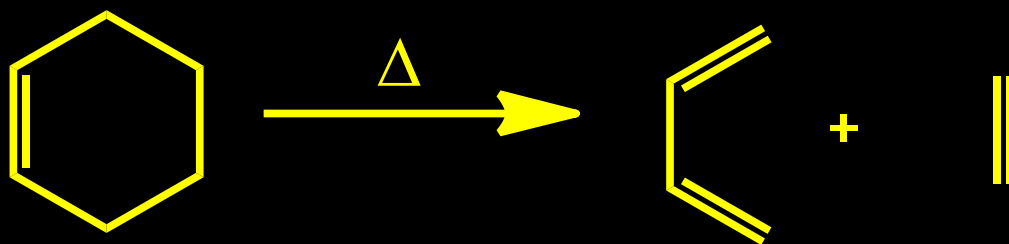
Diels-Alder反应

产物为桥环时，一般优先生成内型(endo)产物



Diels-Alder反应

反应是可逆的



在较高温度下可逆转