

第四章 炔烃和二烯烃

内容提要

炔烃

- 1、炔烃的结构
- 2、炔烃的命名
- 3、炔烃的物理性质
- 4、炔烃的化学性质

二烯烃

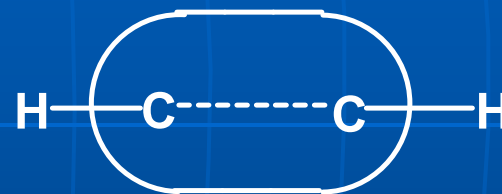
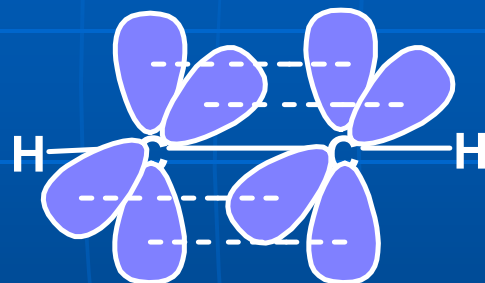
- 1、二烯烃的分类和命名
- 2、共轭二烯烃的结构特点
- 3、共轭效应及共轭体系的类型
- 4、共轭二烯的反应

§ 1、炔烃

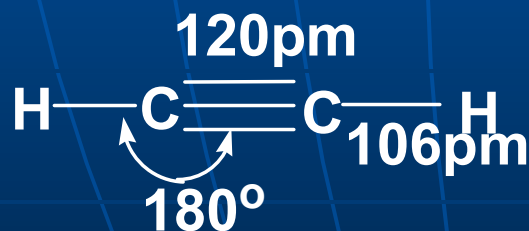
炔烃和二烯烃都是不饱和链烃，通式都是 C_nH_{2n-2} ，但却是结构和性质都不相同的两类化合物。

一、炔烃的结构

以乙炔为例：



乙炔 π 键的分子轨道及电子云分布



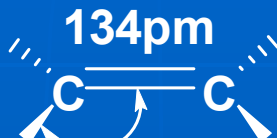
两个互相垂直的 π 键
电子云连成一个圆柱形
电子云结合较好

叁键键能 $836 \text{ kJ/mol} < 3 \times 346 \text{ kJ/mol}$ (3个C-C σ 键)



$109^{\circ}28'$

sp^3



120°

sp^2



180°

sp

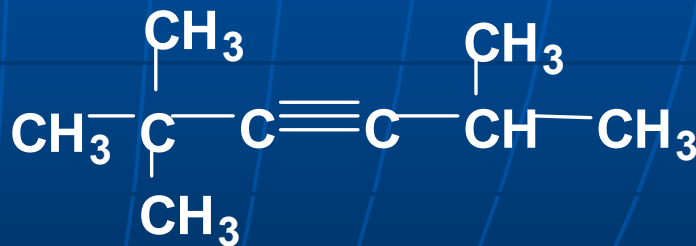
二、炔烃的命名

与烯烃的命名相似，只需将“烯”字改为“炔”字

例如



3-甲基-1-丁炔



2, 2, 5-三甲基-3-己炔

当分子中同时含有双键和叁键时：

选取含有双键和叁键的碳链为主链；

碳链编号要使烯、炔的位次之和最小；

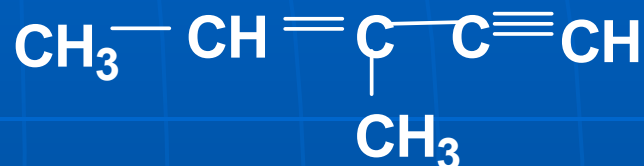
当有选择时，优先使双键的位次最小。

书写时先列出烯，后列出炔。

例如



1-丁烯-3-炔



3-甲基-3-戊烯-1-炔

炔基的命名：

例



乙炔基



丙炔基



炔丙基

三、乙炔的制备

1. 电石法（纯，但耗电）



2. 甲烷法



液炔加热或撞击易爆炸，常溶于丙酮，吸附于多孔物质，装入加压钢瓶储存。

四、炔烃的物理性质

mp、bp、d 都比同碳的烷或烯高
线性分子短小细长，互相靠得近，范德华力较强
弱极性，但比烷、烯强（ sp — sp^3 电负性不同）

五、炔烃的化学性质

与烯既相似，又有不同：

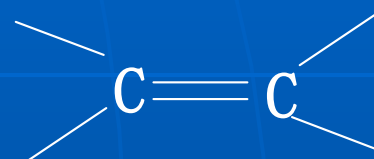
相同点： 都能打开一个 π 键，发生亲电加成反应

差异： 圆柱形 π 电子云较稳定，反应活性不如烯

打开一个 π
键的电离能



11.4ev



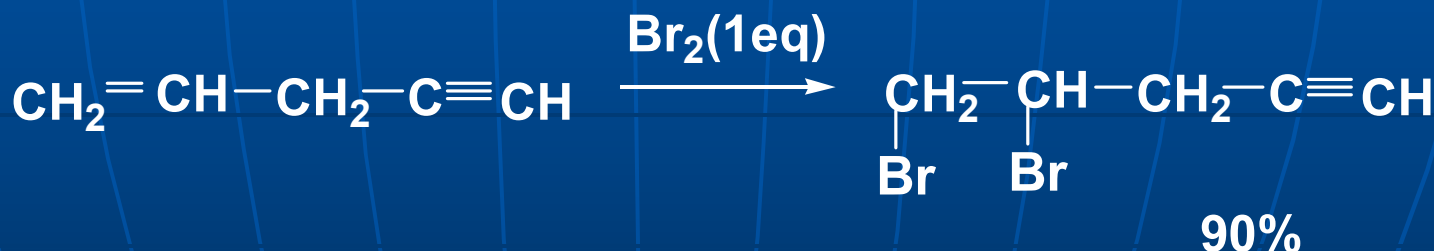
10.5ev

+ Br₂

几分钟退色

立即退色

例



不同点： SP杂化，炔氢酸性

SP²杂化，无酸性

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研

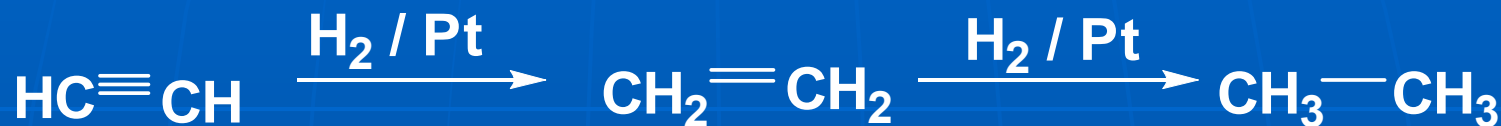
亲核加成

无亲核加成

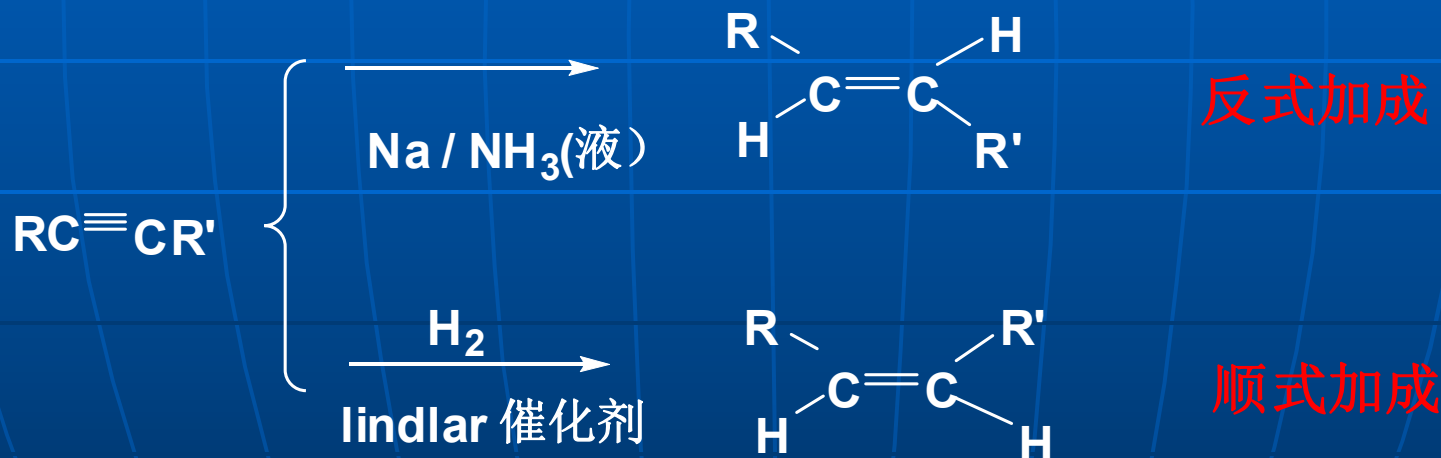
(一)、与烯相似的反应

1. 加成反应

(1) .加H₂



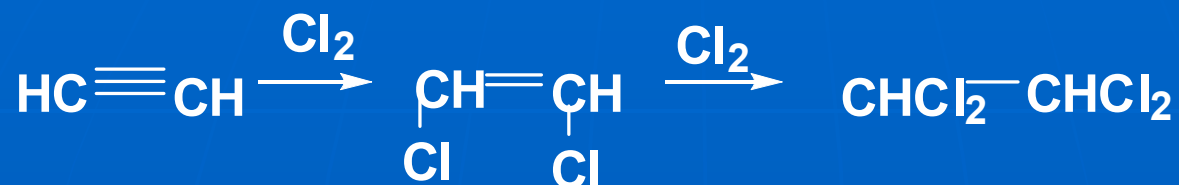
控制加氢，只加一分子H₂



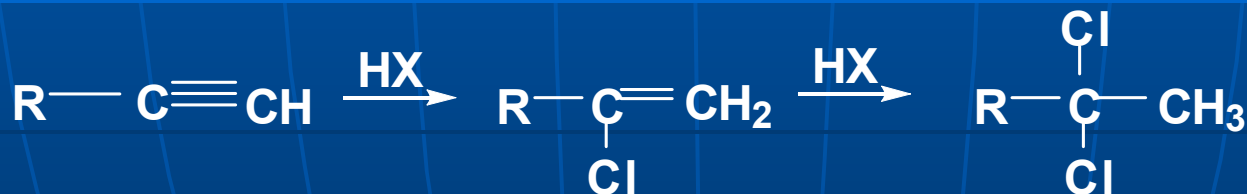
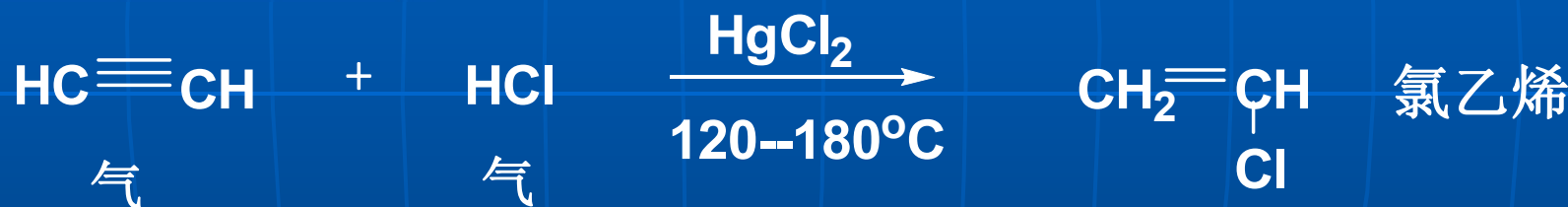
lindlar 催化剂 = Pd/BaSO₄ + 喹啉

或 Pd/CaCO₃ + PbO

(2). 加卤素



(3). 加卤化氢



不对称炔

马氏加成



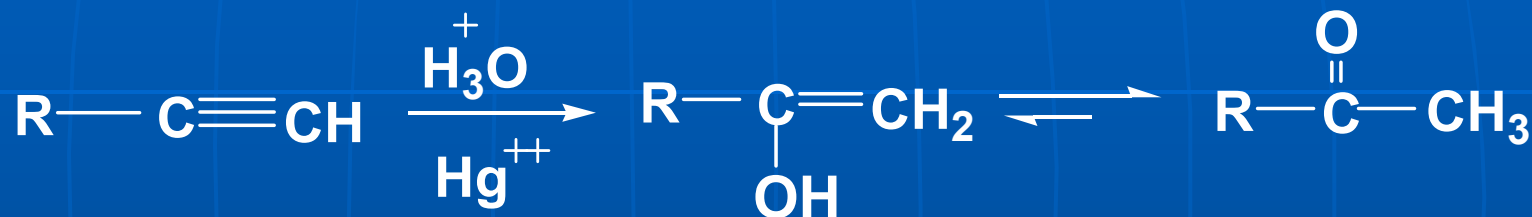
反马氏加成

(4) .加水

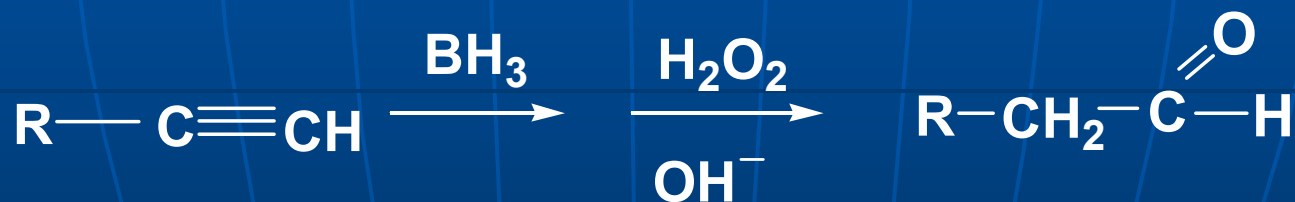


烯醇式

酮式

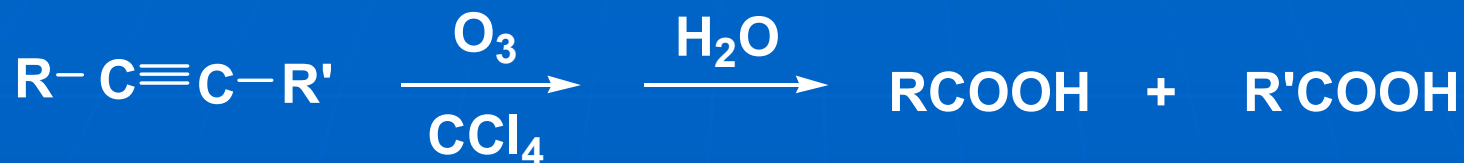


马氏加成

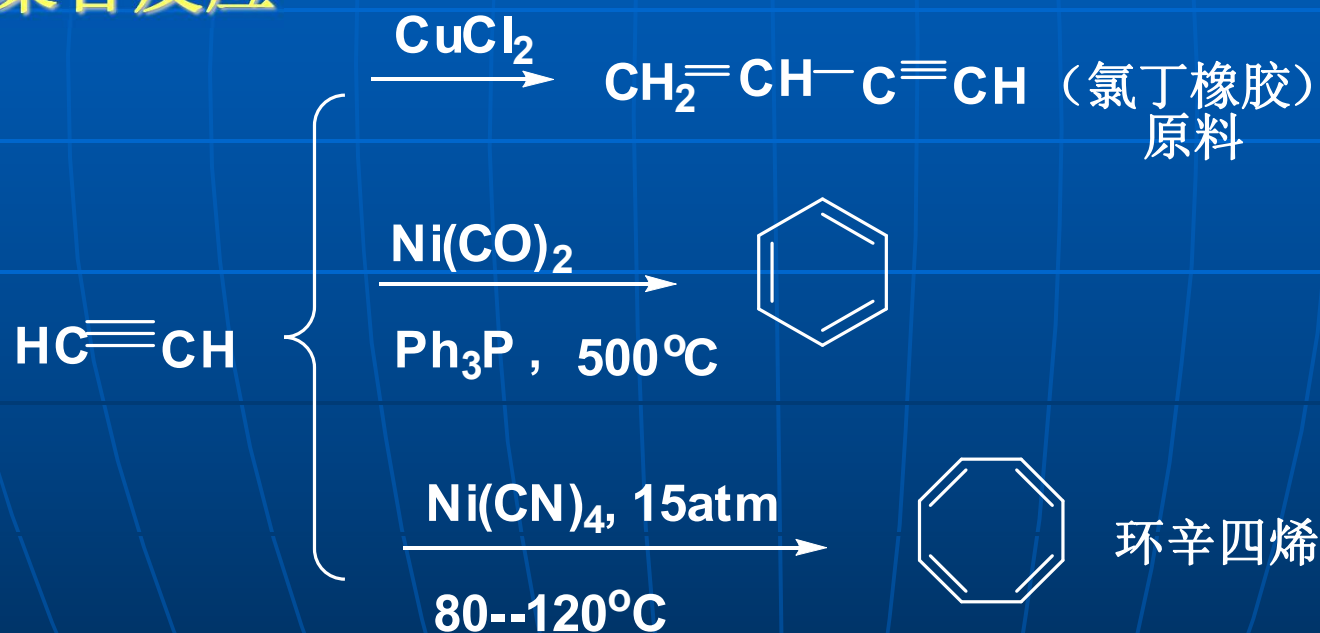


反马氏加成

2. 氧化反应



3. 聚合反应



与烯烃不同的反应：

1. 亲核加成

(1) .加HCN



碱加快该反应

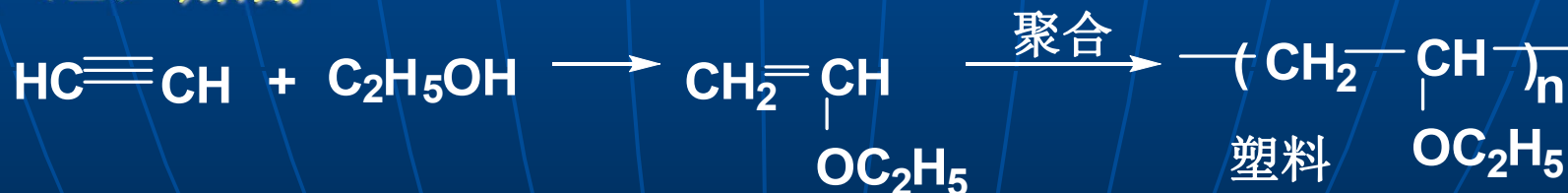
酸抑制该反应

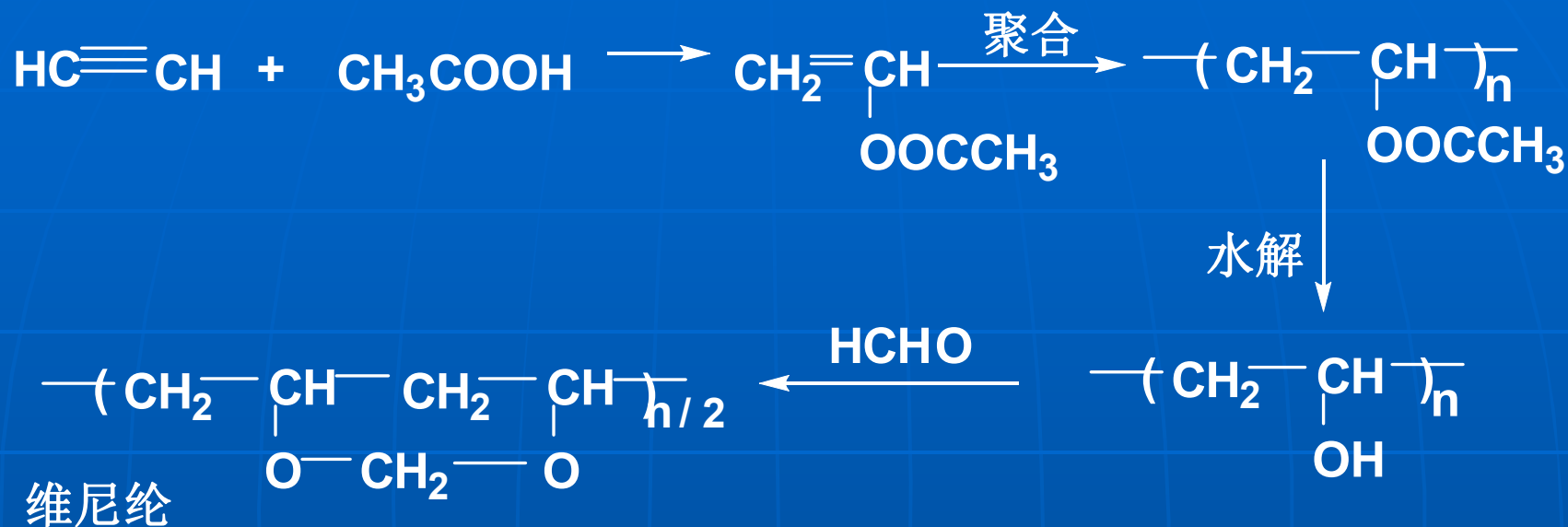
证明是亲核加成



类似的反应还有：

(2) 加醇





2. 炔氢的酸性反应

一般讲酸性---相对于 H_2O ，炔氢的酸性---相对于烯、烷

(1) 酸碱理论

A、Lowry---Brønsted 酸碱定义
能释放出 H^+ 的分子或离子----酸
能结合 H^+ 的分子或离子-----碱

例如：



一些代表性化合物的PKa值：

化合物	PKa值	化合物	PKa值
H ₂ CO ₃	6.5	NH ₃	34
Ph-OH	9.6	CH ₃ -CH ₃	42
CH ₃ CH ₂ OH	17	H ₂ O	15.6
CH ₃ COCH ₃	20		

B、Lewis酸碱理论（含义更广）

凡能接受外来电子对的（分子、离子或基团）----酸

凡能提供电子对的（分子、离子或基团）-----碱

Lewis酸

含质子的酸:: H_2SO_4 、 HCl 、 CH_3COOH 等

阳离子: Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{+2} 、 Fe^{+3} 等

具有能接受
电子对的空轨道: BF_3 、 AlCl_3 、 SnCl_4 、
 ZnCl_2 、 FeCl_3 等

Lewis 碱

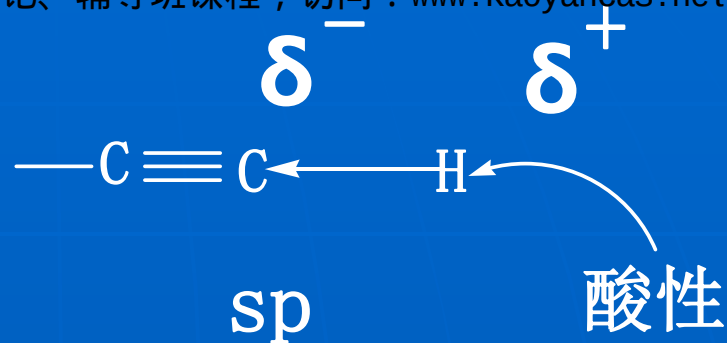
阴离子: OH^- 、 CH_3O^- 、 Cl^- 等

含未共用电子对
的中性分子: H_2O 、 ROH 、 R_2O 、 RNH_2 等

具有 π 电子的
不饱和烃:



(2) .炔氢的酸性:



能被碱金属置换



酸性的强弱次序

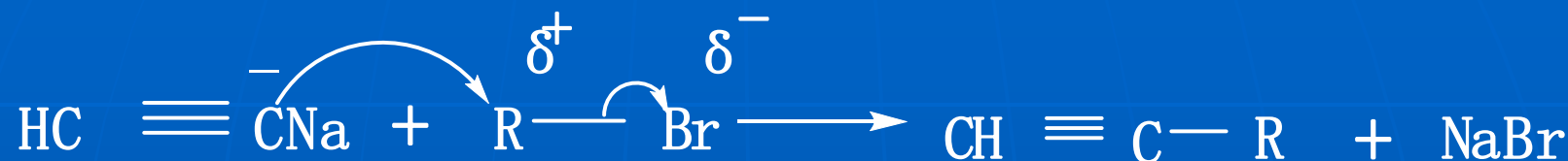


PKa	15.6	25	34	36	42
-----	------	----	----	----	----



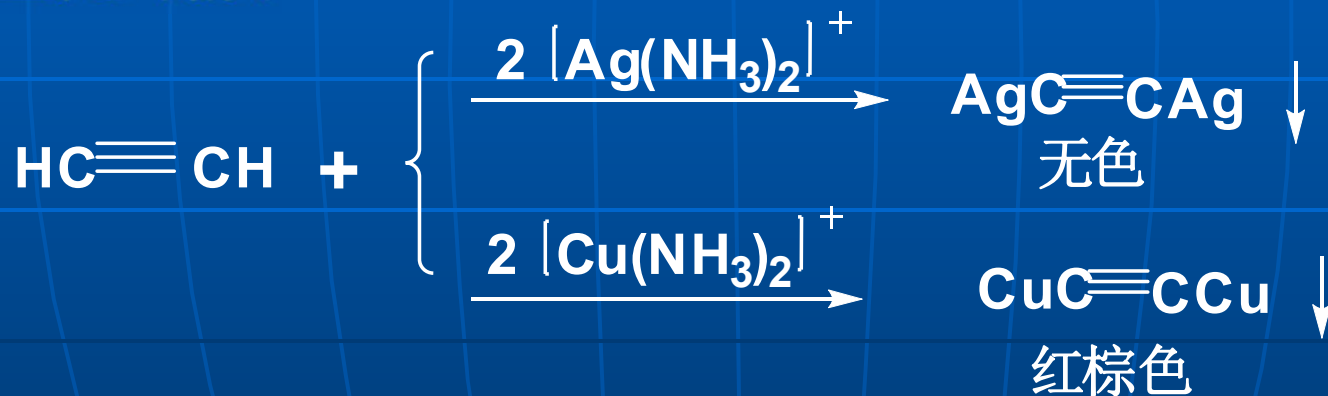
炔化物的用途：

A、制备长链炔烃



R 为1° 才行，2°, 3°会消除

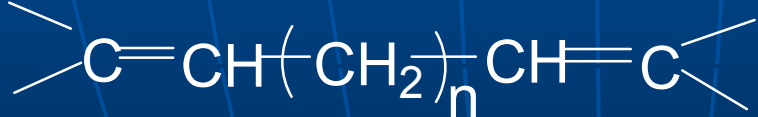
B、鉴定端炔



§ 2、二烯烃

一、分类和命名

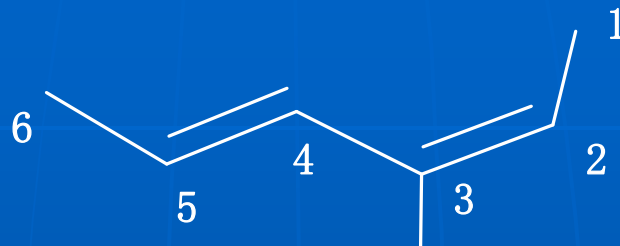
1、分类

	结构单元	实例
累积二烯		$\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ 数量少，用途不多
共轭二烯		$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 最重要
隔离二烯	 $n \geq 1$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 性质与单烯相似

2、命名

系统命名法与烯烃相似，双键的几何异构用Z、E表示

例



(2Z,4E)-3-甲基-2,4-己二烯

共轭二烯两个双键相对于中间单键的取向常用“S-反”或“S-顺”表示

例

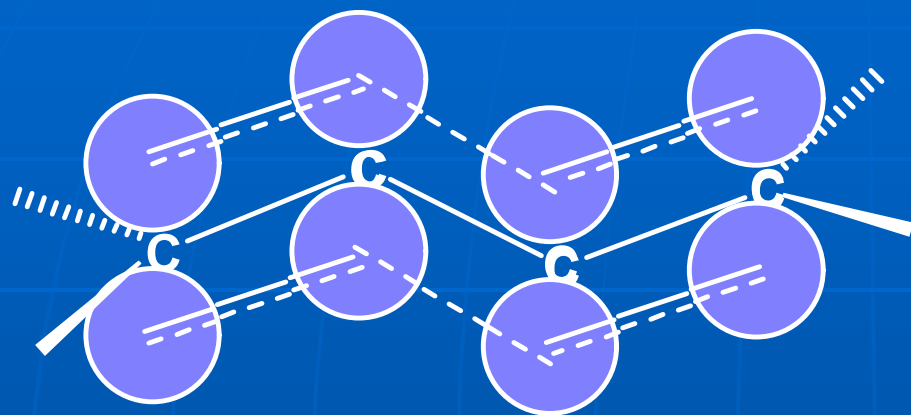


S-反-1,3-丁二烯

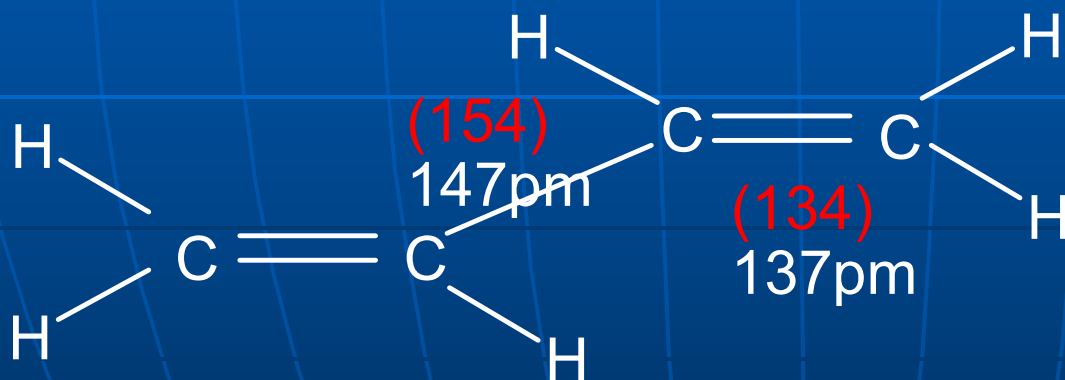


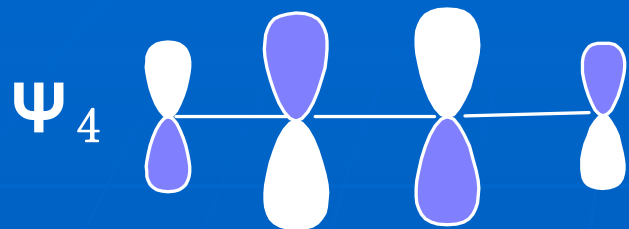
S-顺-1,3-丁二烯

二、共轭二烯的结构特点（以丁二烯为例）

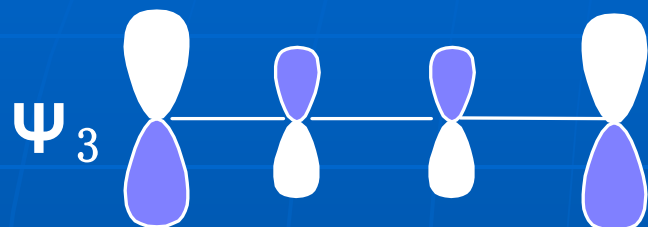


4C, 6H 共10个原子共平面
每个C原子上各剩一个P轨道
垂直于分子平面，互相平行
侧面交叠成一个大 π 键

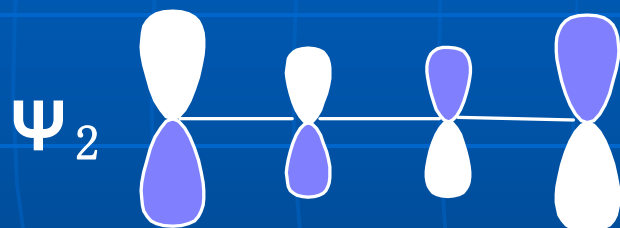




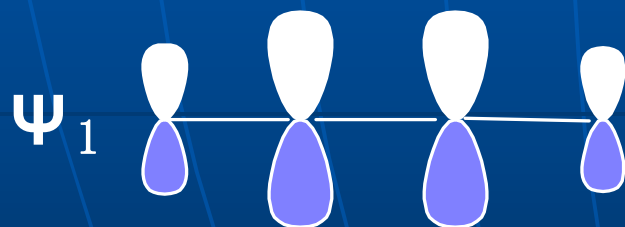
—— $E_4 = \alpha - 1.618\beta$



—— $E_3 = \alpha - 0.618\beta$



$\uparrow\downarrow$ $E_2 = \alpha + 0.618\beta$



$\uparrow\downarrow$ $E_1 = \alpha + 1.618\beta$

1, 3-丁二烯的分子轨道图和分子轨道能级

4个P电子填满 Ψ_1 和 Ψ_2 两个成键轨道，电子云的分布情况是 Ψ_1 和 Ψ_2 两个成键轨道的叠加结果，即C₁与C₂；C₃与C₄之间稍弱于标准双键，而C₂与C₃之间则有部分双键性质，键长平均化。P电子可以在4个C原子的范围内运动，电子的离域使体系能量降低。

1, 3-丁二烯中4个P电子的总能量:

$$= 2(\alpha + 1.618\beta) + 2(\alpha + 0.618\beta)$$

$$= 4\alpha + 4.472\beta$$

2个孤立二烯中4个P电子的总能量 = $4\alpha + 4\beta$,

因此，共轭二烯的稳定化能为 0.472β

(β 为键积分，负值)

氢化热数据证明共轭二烯比孤立二烯稳定：

氢化热



126.8 kJ/mol



229.4 kJ/mol

∧

2 x 126.8 kJ/mol

三、共轭效应

由于生成大 π 键，电子云密度重新分配，键长平均化，分子内能降低，稳定性增加的效应一称为共轭效应

特点：

1、共平面性

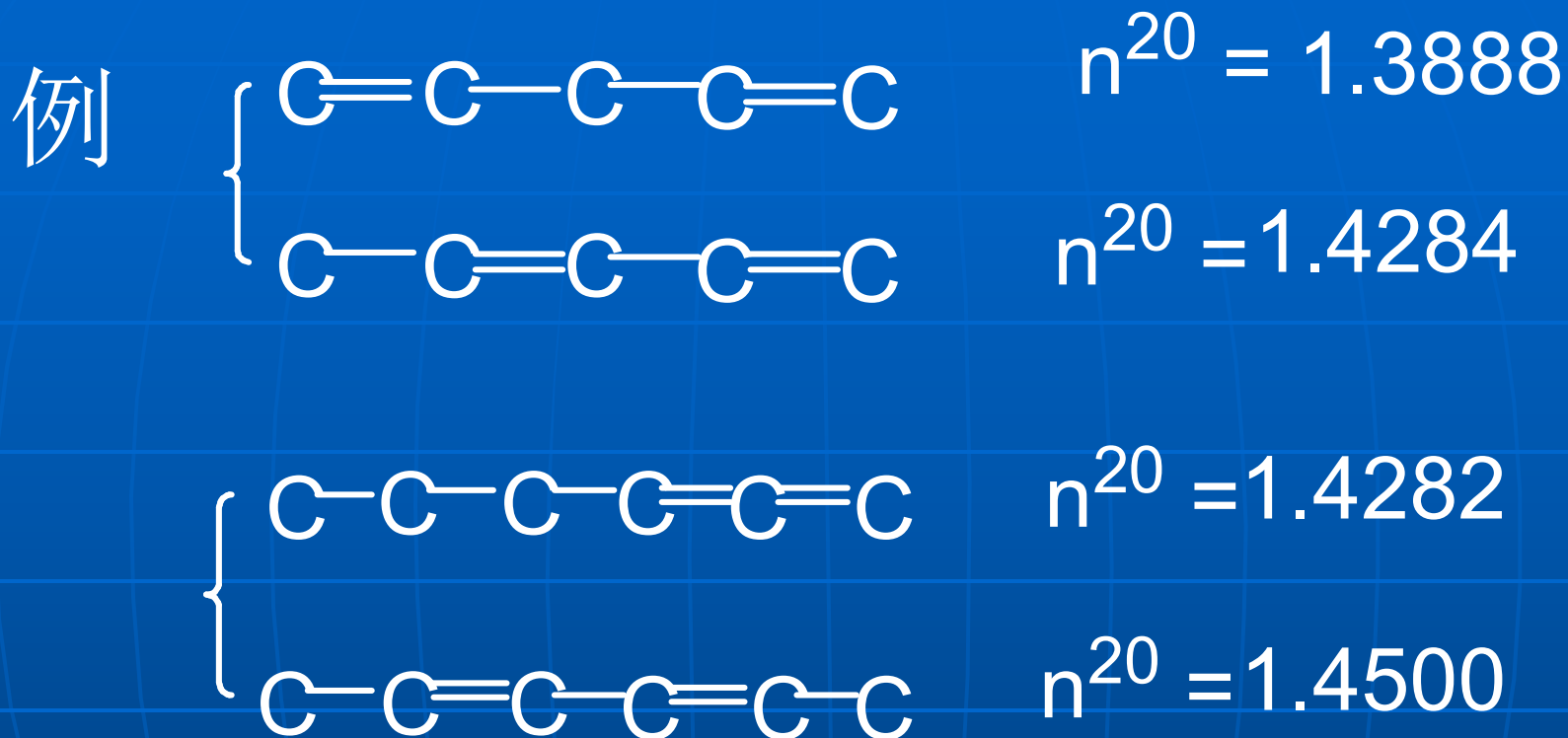
分子共平面，垂直于分子平面的P轨道才能平行而有效交叠。

2、键长平均化

共轭链越长，单双键的键长越接近；环状共轭体系（如苯），键长完全平均化（等长）。

3、折射率较高

电子云连成片，流动性大，更易极化。



4、体系能量低（略）

四、共轭体系的类型

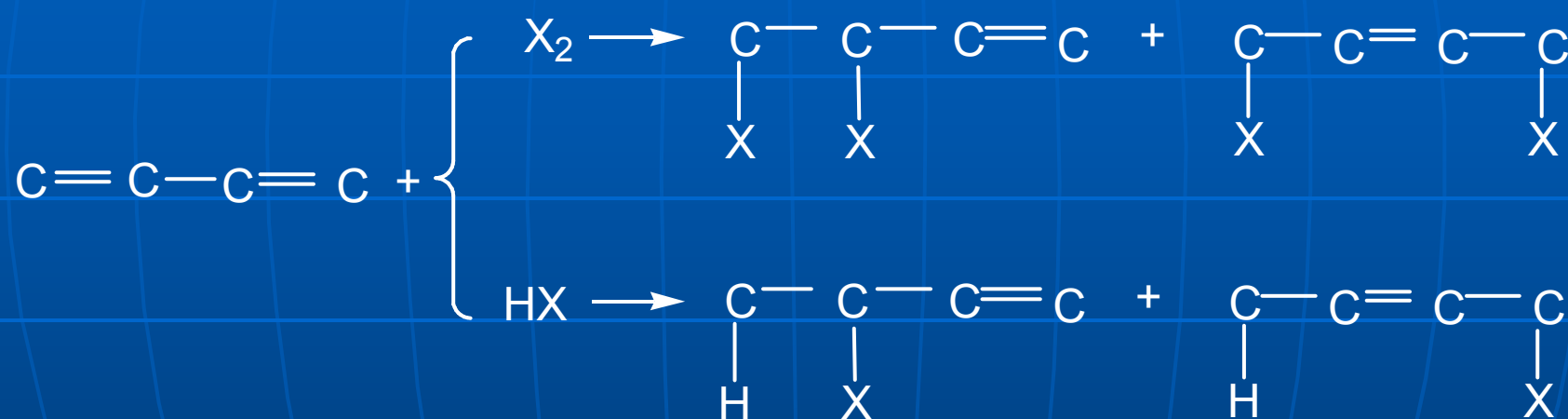
类型	实例	表示式
1、 $\pi-\pi$ 共轭	$C \equiv C - C \equiv C$	π_4^4
2、 $p-\pi$ 共轭		
(1) 缺电子型	$\overset{+}{C} - C \equiv C$	π_3^2
(2) 等电子型	$\bullet C - C \equiv C$	π_3^3
(3) 多电子型	$RO - C \equiv C$ (X)	π_3^4

五、共轭二烯的反应

1、亲电加成反应

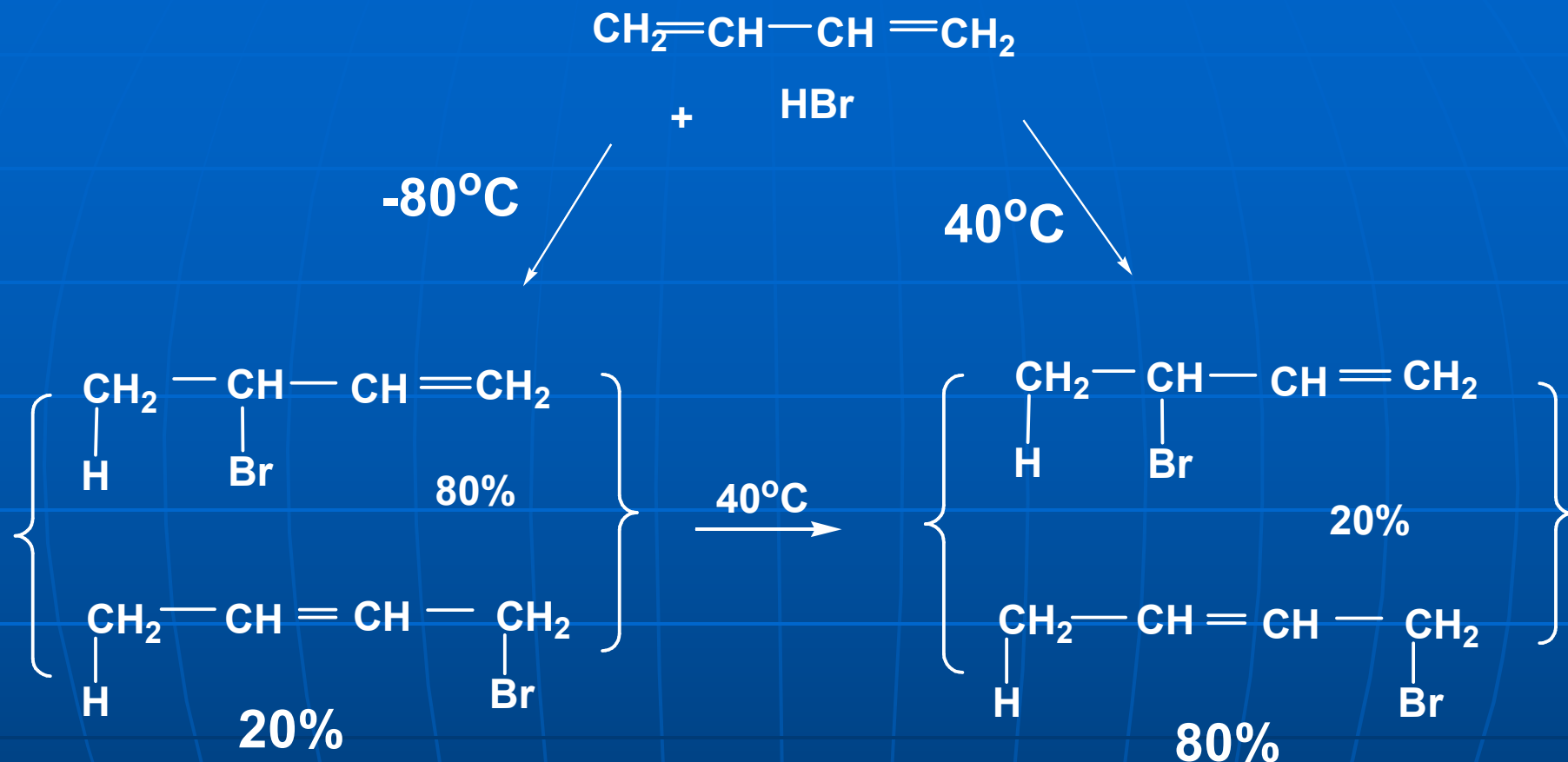
1,2--加成

1,4--加成



产物的比例取决于反应条件

(1)、温度的影响:



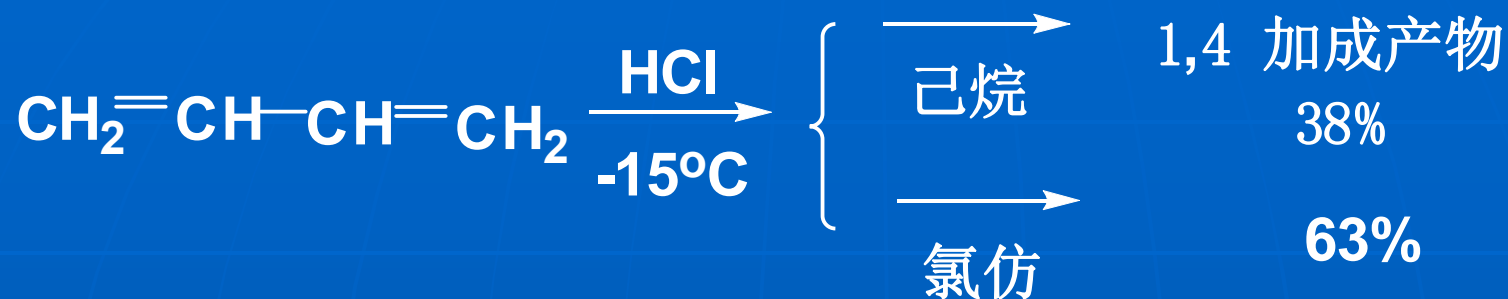
低温下1,2 加成速率较快

1,2 加成产物占优

1,4 加成产物 较稳定，故

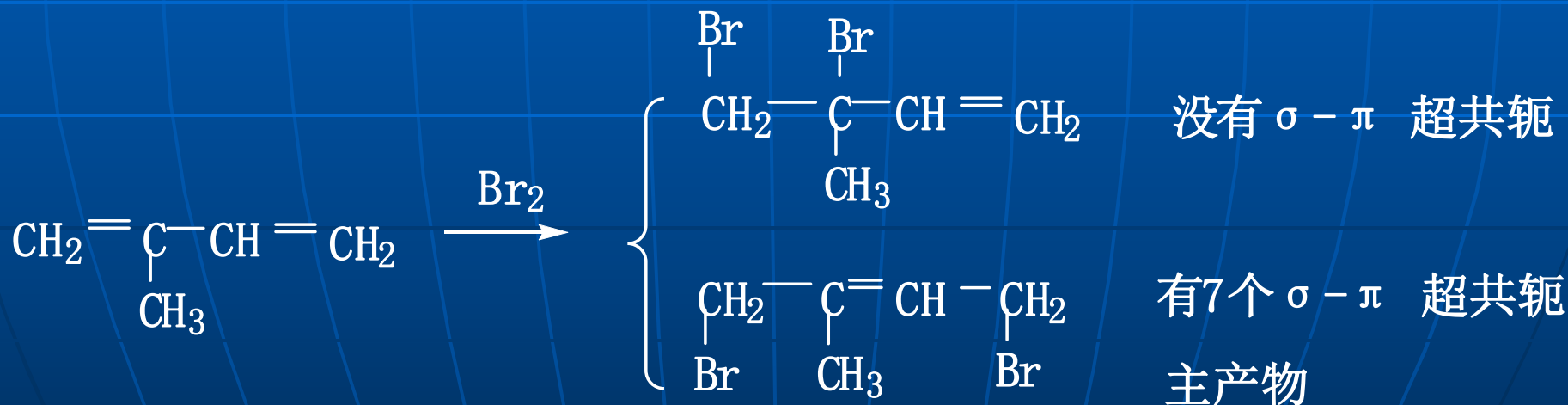
升温时1,4 加成产物占优

(2) 溶剂的影响



极性**强**，有利于生成1,4 加成产物

(3)、底物结构的影响



2、Diels—Alder 反应



1928 发现 D-A 反应

1950 获诺贝尔化学奖

环状过渡态

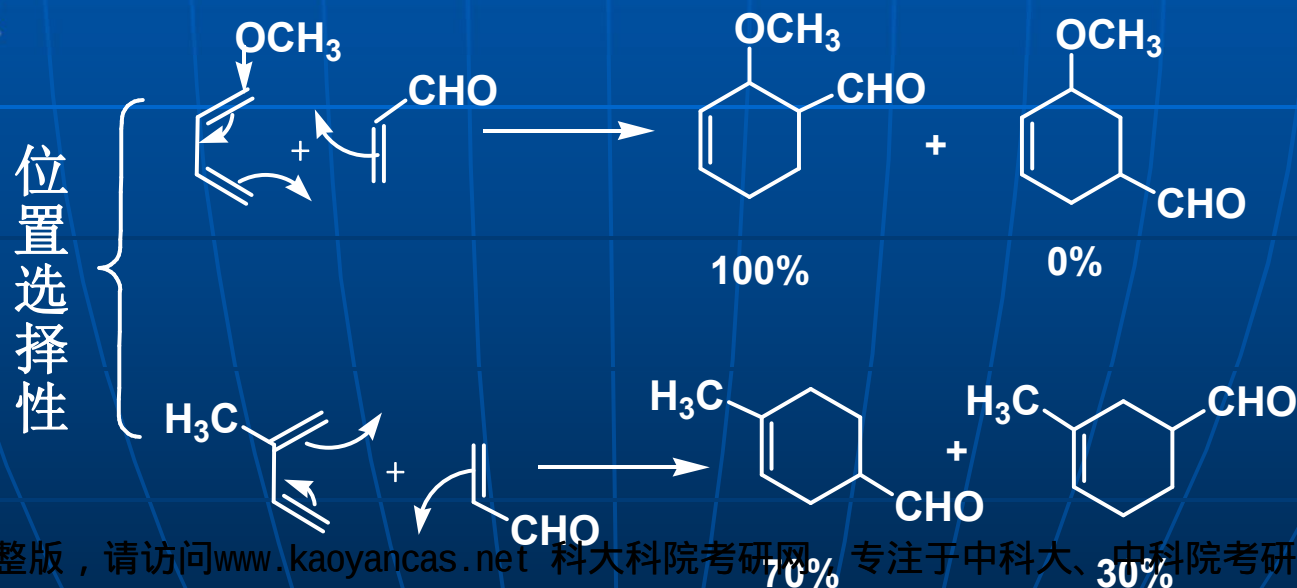
协同反应

1965 Woodward-Hoffmann

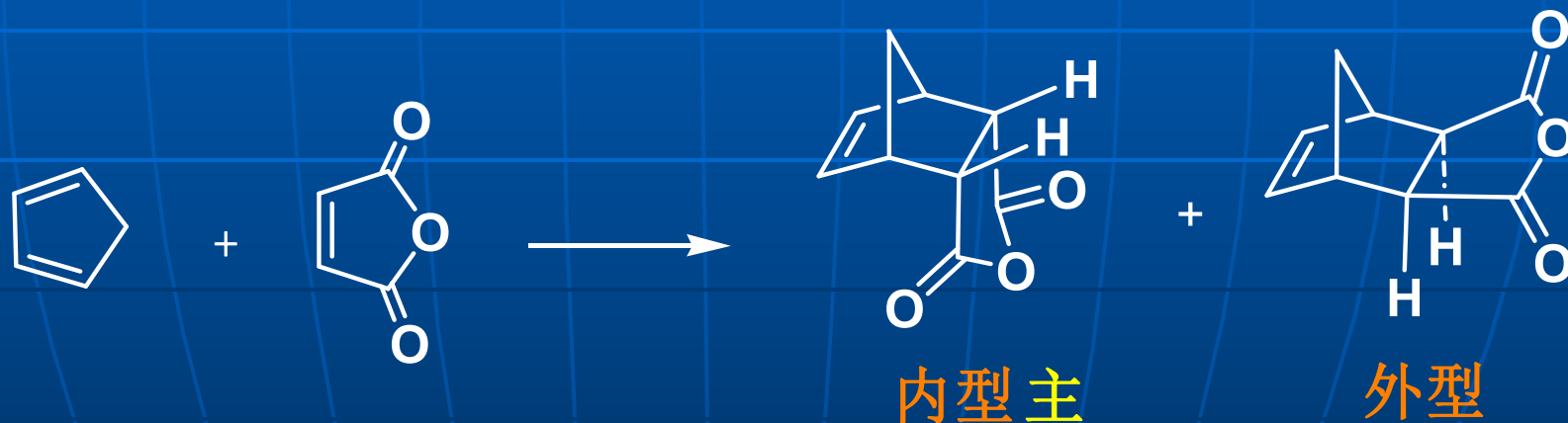
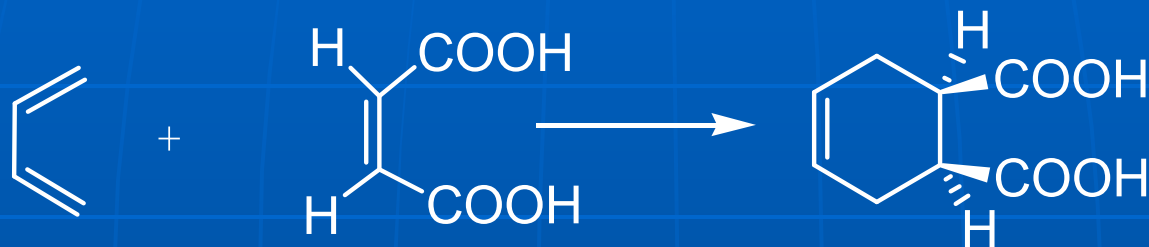
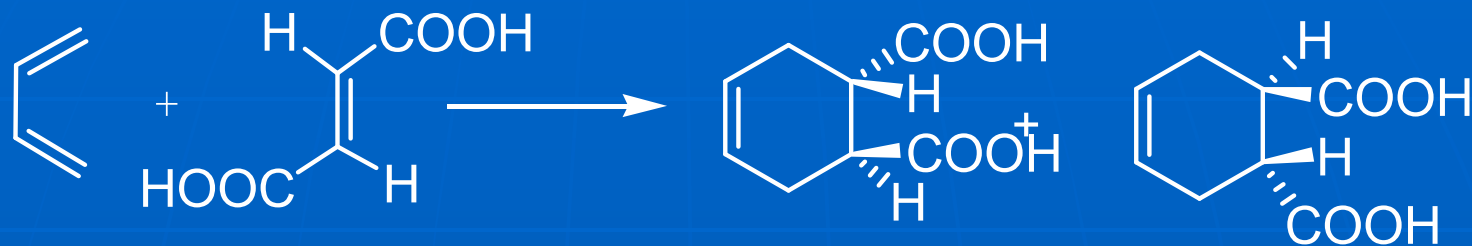
阐明机理

S-顺 共轭二烯才能反应

双烯双键上有给电子基、亲双烯体双键上有吸电子基---
加速反应



立体选择性--顺式加成：



合成环状化合物非常有用

The End

Thanks for Your Attentions