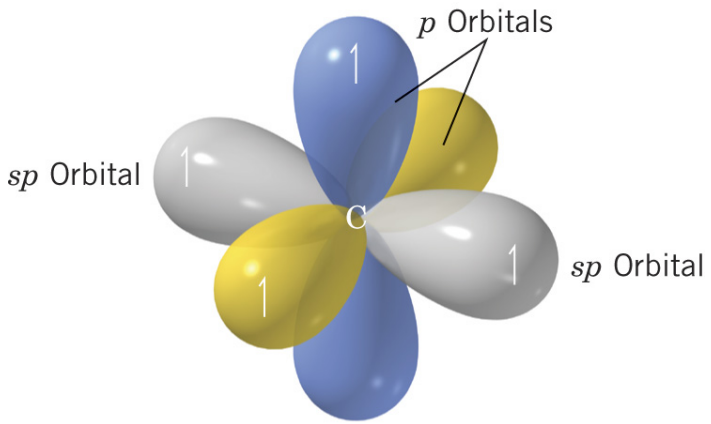
第四章 炔烃和二烯烃

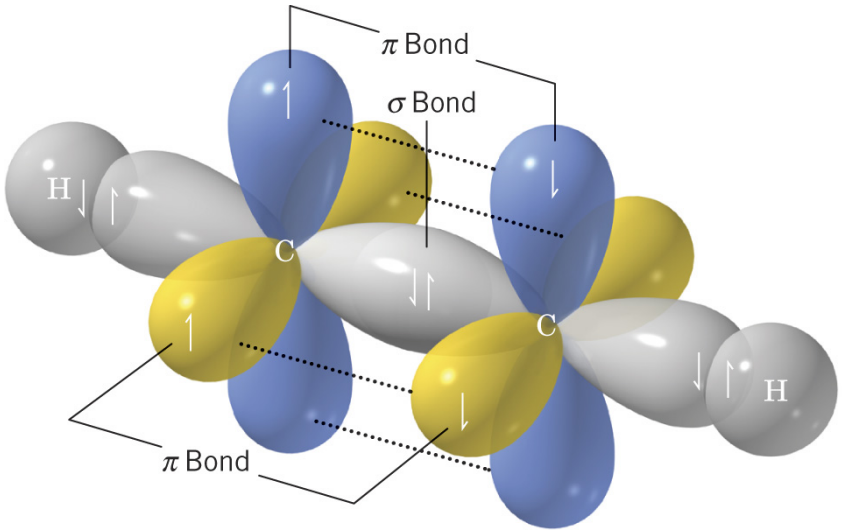
Chapter 4

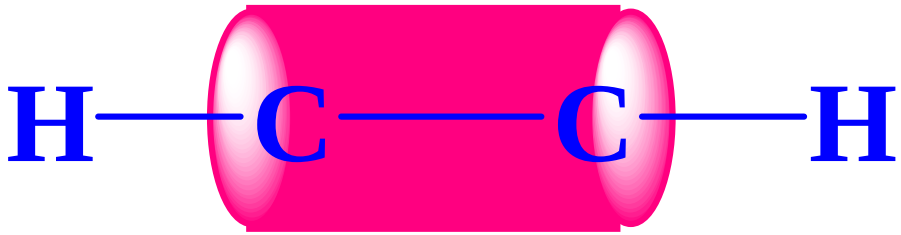
- 含碳碳叁键（－C≡C－）的烃称为炔烃
- 含2个碳碳双键的烃称为二烯烃
- 炔烃和二烯烃的通式均为：C_nH_{2n-2}
- 末端炔：RC≡CH

4.1 炔烃的结构、异构、命名和物理性质

4.1.1 炔烃的结构

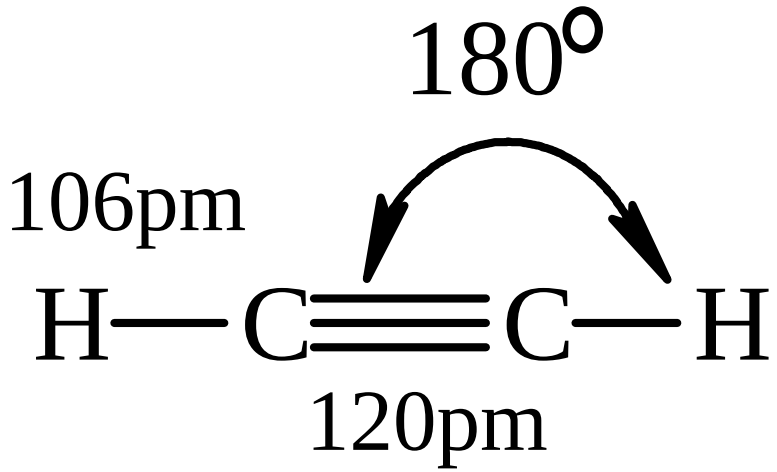

p Orbitals
sp Orbital
sp Orbital
C


π Bond
σ Bond
H
C
C
H
π Bond


H
C
C
H

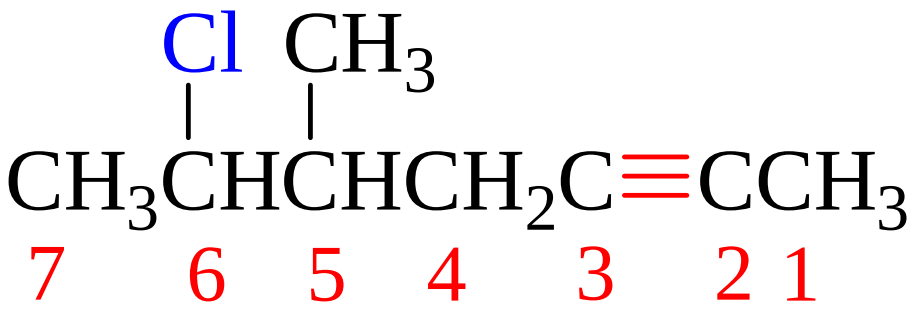
炔烃的结构特征

- *sp*杂化，键角180º，线形分子
- 2个π键， π电子云呈圆柱体
- 碳碳键长比烯键短



4.1.2 炔烃的异构和命名

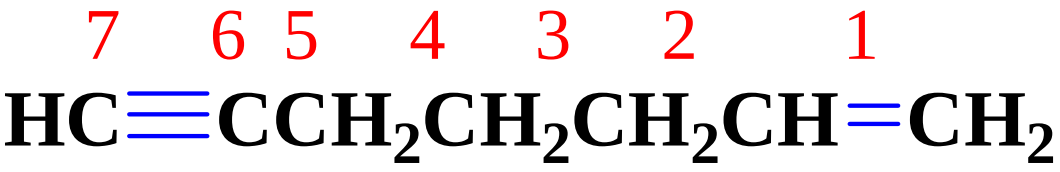
- 与烯烃的命名原则相同，改“烯”为“炔”。
- 分子中同时存在烯键和炔键时，母体名为“烯炔”。
- 编号按最低序列原则



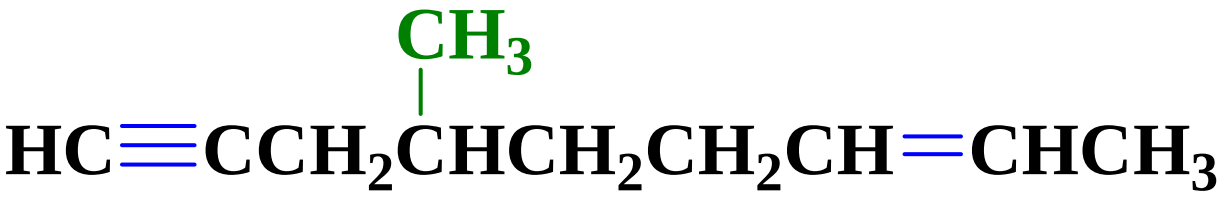
5–甲基–6–氯–2–庚炔

$CH_3(CH_2)_{15}C \equiv CH$

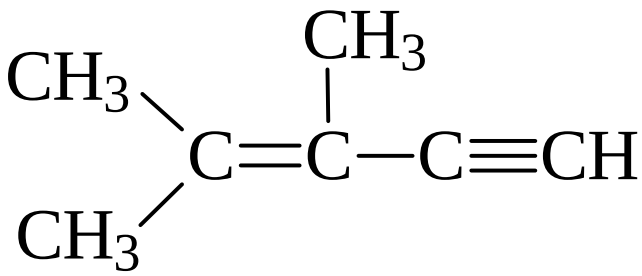
1–十八碳炔



1-庚烯-6-炔



4-甲基-7-壬烯-1-炔



3,4-二甲基-3-戊烯-1-炔

炔基

$HC{\equiv}C-$ 乙炔基

$CH_3C{\equiv}C-$ 1-丙炔基

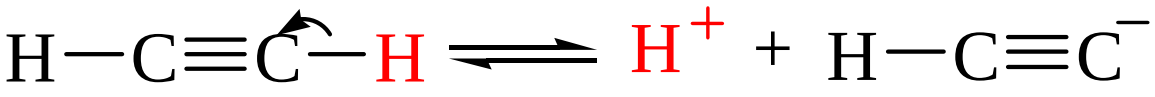
$HC{\equiv}CCH_2-$ 2-丙炔基

4.3 炔烃的物理性质(自学)

4.4 炔烃的化学性质

4.4.1.炔烃活泼氢的反应

1. 炔烃的酸性



*p*Ka ~ 25

末端炔烃酸性比水、醇弱，但比氨强

	CH_3CH_3	$CH_2=CH_2$	NH_3	$CH\equiv CH$	EtOH	H_2O
pK_a	50	40	35	25	16	15.7

$$HC\equiv CH > CH_2=CH_2 > CH_3CH_3$$

2. 金属炔化物的生成

$$CH{\equiv}CH + NaNH_2 \xrightarrow[-33℃]{NH_3(l)} CH{\equiv}CNa$$

$$CH{\equiv}CNa \xrightarrow{NaNH_2} NaC{\equiv}CNa$$

3. 在合成中的应用

$$CH{\equiv}CNa \xrightarrow{CH_3CH_2CH_2Br} CH{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$$

$$\xrightarrow[(2)\ CH_3I]{(1)\ NaNH_2} CH_3C{\equiv}CCH_2CH_2CH_3$$

4. 鉴别末端炔烃

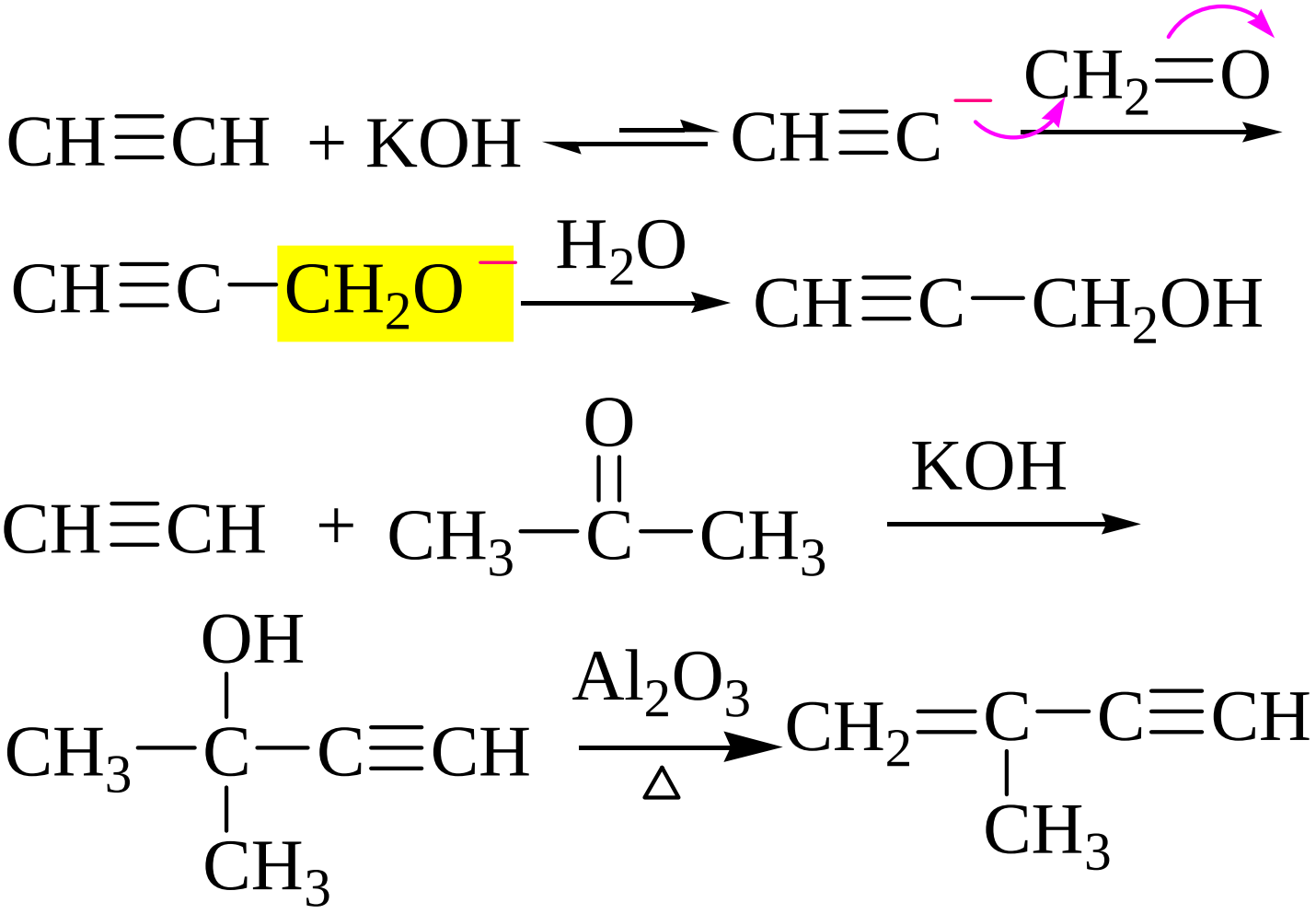
$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} AgC{\equiv}CAg\downarrow 白$$

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2^+} CuC{\equiv}CCu\downarrow 红$$

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{Ag(NH_3)_2^+} RC{\equiv}CAg\downarrow 白$$

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{Cu(NH_3)_2^+} RC{\equiv}CCu\downarrow 红$$

5. 末端炔烃与醛酮的加成



4.4.2 炔烃的亲电加成

1.加卤素

$$CH_2{=}CHCH_2C{\equiv}CH \;+\; Br_2(1\ mol) \longrightarrow$$

$$BrCH_2{-}\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{C}}HCH_2C{\equiv}CH$$

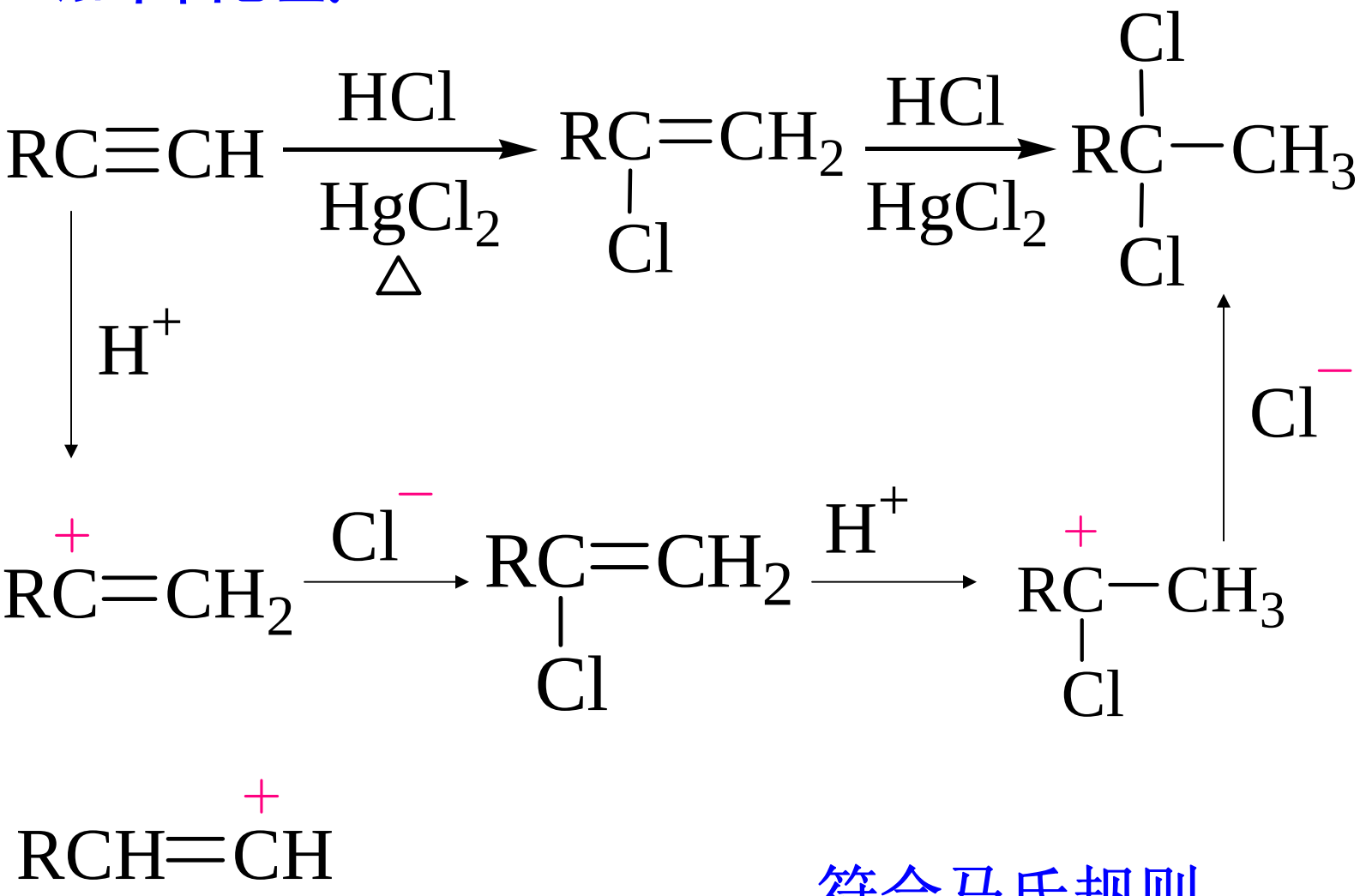
烯键比炔键容易加成

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[FeCl_3\ 或\ SnCl_2]{Cl_2} \begin{matrix} H & & Cl \\ & C{=}C & \\ Cl & & H \end{matrix} \xrightarrow[\triangle]{Cl_2}$$

反式加成

$$Cl_2CH{-}CHCl_2$$

2. 加卤化氢

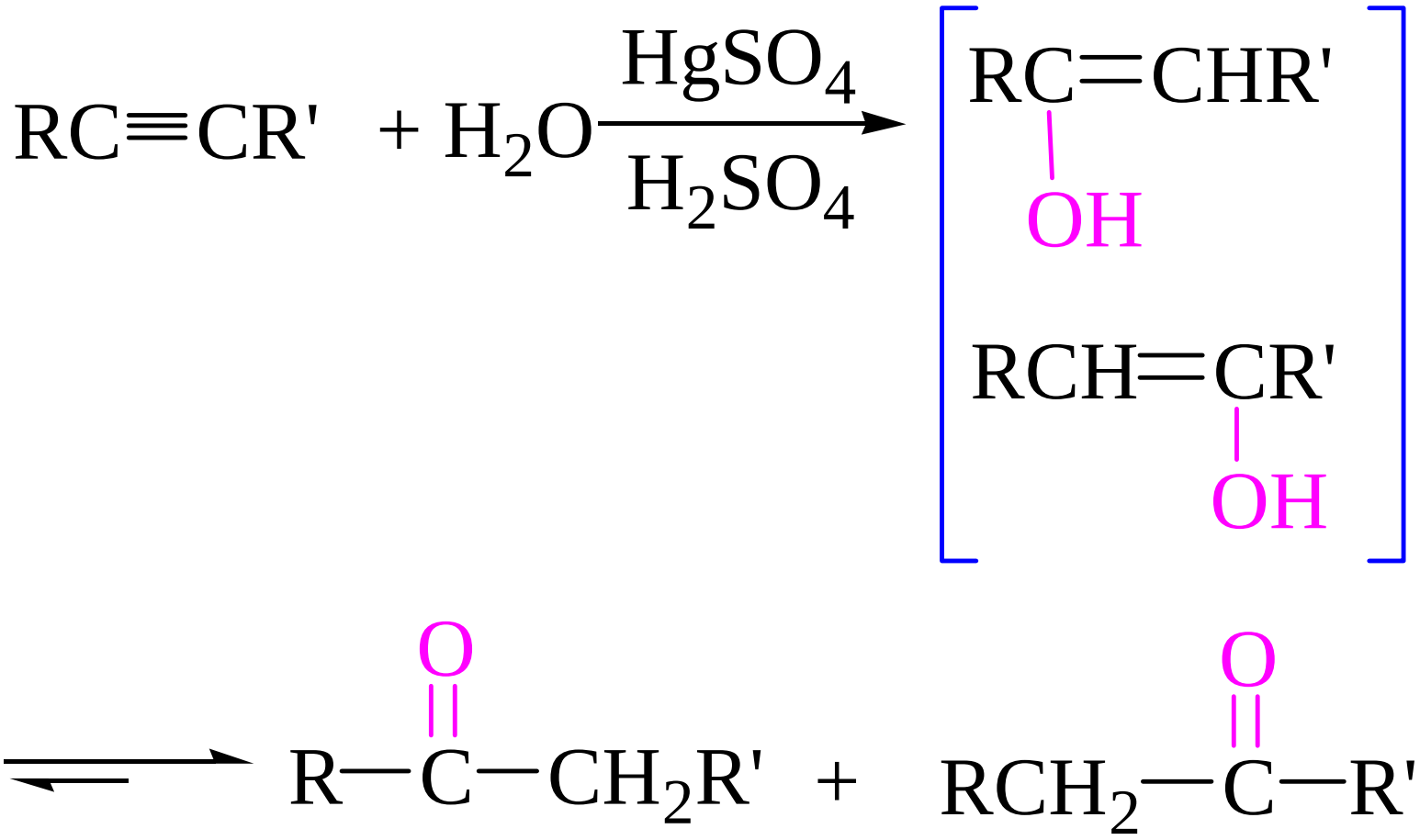


符合马氏规则

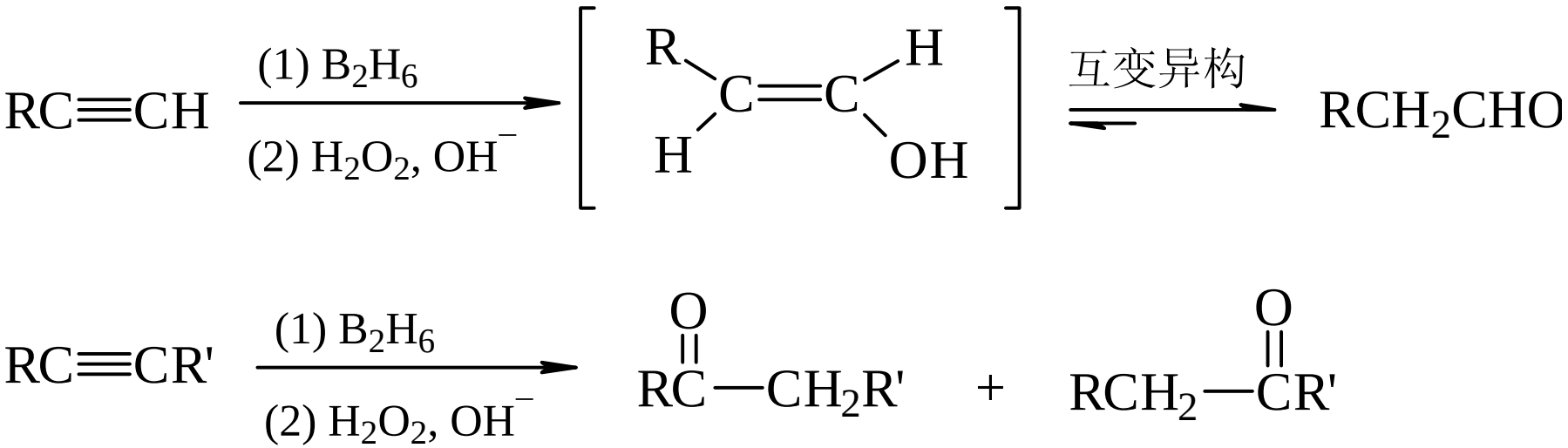
3. 加水

$$CH{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} \left[CH{=}CH_2 \;(OH) \right] \rightleftharpoons CH_3{-}C(=O){-}H$$

$$RC{\equiv}CH + H_2O \xrightarrow[H_2SO_4]{HgSO_4} \left[RC{=}CH_2 \;(OH) \right] \rightleftharpoons R{-}C(=O){-}CH_3$$

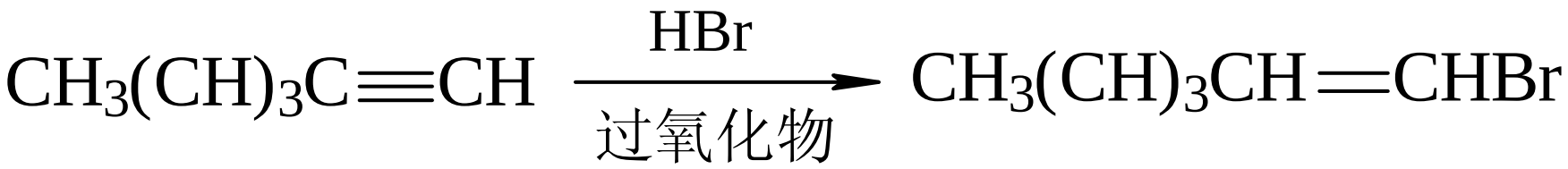

RC≡CR' + H2O
HgSO4
H2SO4
RC=CHR'
OH
RCH=CR'
OH
O
R—C—CH2R' +
O
RCH2—C—R'

4.4.3 炔烃的硼氢化—氧化反应

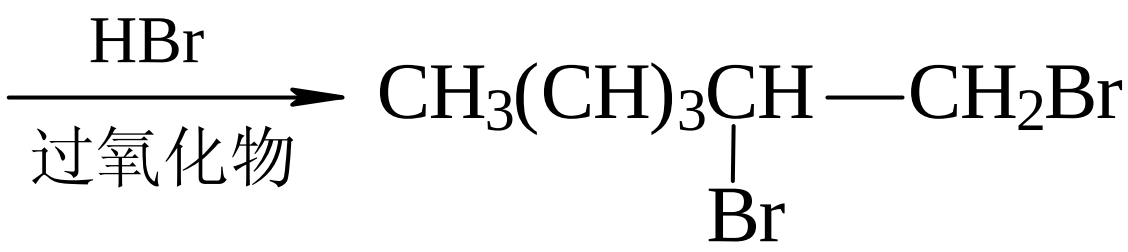


末端炔烃经硼氢化—氧化反应生成醛，
其它炔烃则生成酮。

4.4.4 炔烃的自由基加成



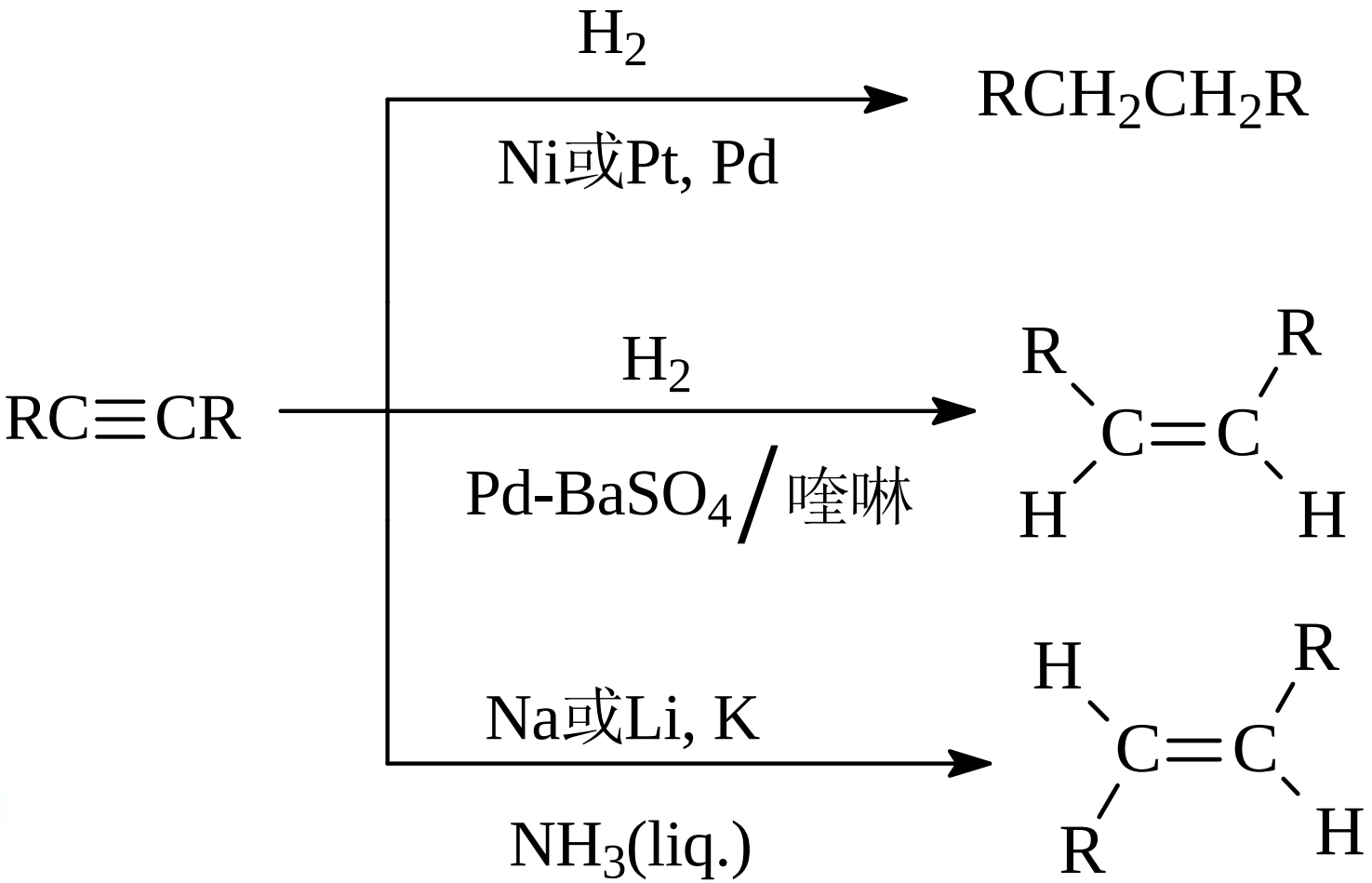
反马氏加成



原因

n - $C_4H_9\dot{C}HBrCHBr$ > n - $C_4H_9\dot{C}HCHBr_2$

4.4.5 炔烃的加氢和还原



Lindlar催化剂：$Pd\text{-}BaSO_4$／喹啉

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[Pt]{2H_2} CH_3CH_2CH_2CH_3$$

$$CH_3C{\equiv}CCH_3 + H_2 \xrightarrow{Pd\text{-}BaSO_4／喹啉} \underset{H}{\overset{CH_3}{}}C{=}C\underset{H}{\overset{CH_3}{}}$$

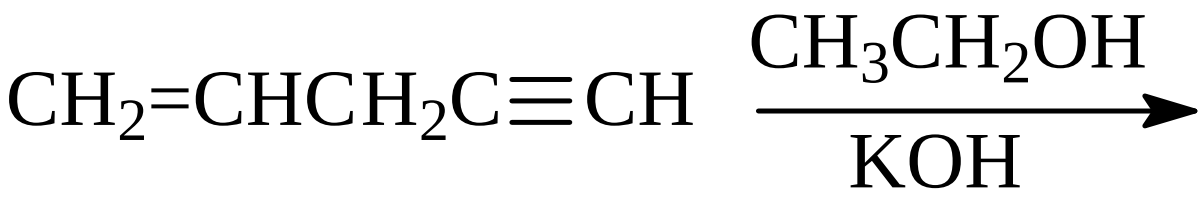
$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CCH_3 \xrightarrow[NH_3(liq.)]{Na} \underset{CH_3CH_2CH_2}{\overset{H}{}}C{=}C\underset{H}{\overset{CH_3}{}}$$

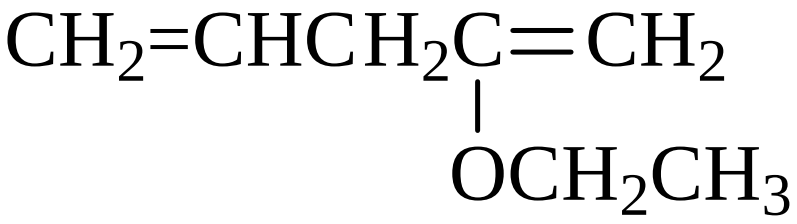
4.4.6 炔烃的亲核加成

$$CH{\equiv}CH + HCN \xrightarrow[80 \sim 90\ ℃]{NH_4Cl,\ Cu_2Cl_2} CH_2{=}CH{-}CN$$

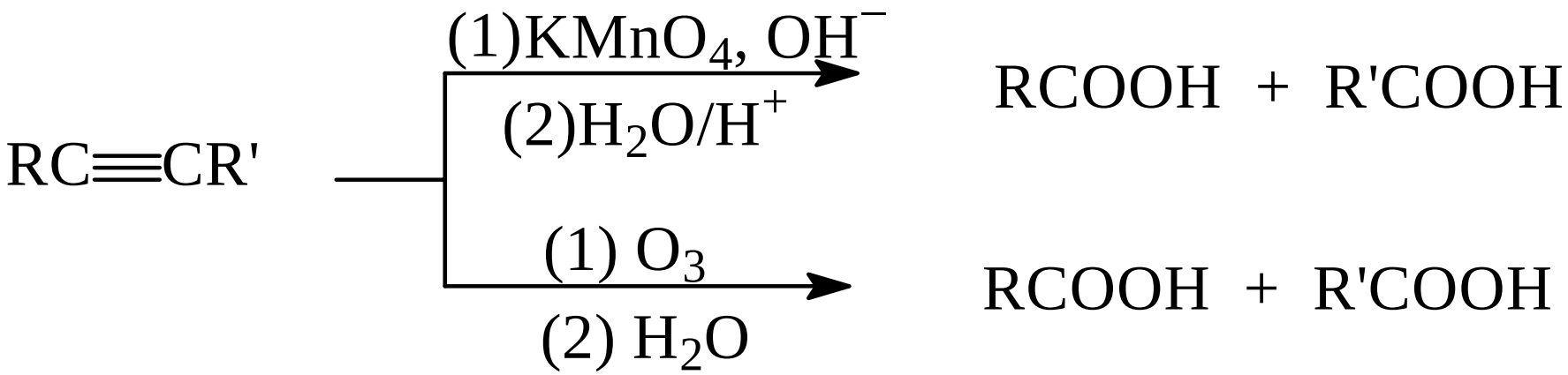
$$CH{\equiv}CH + C_2H_5OH \xrightarrow[\substack{0.1 \sim 1.52\ MPa \\ 150 \sim 180℃}]{碱} CH_2{=}\underset{\displaystyle OC_2H_5}{\underset{|}{CH}}$$

$$CH_3CH_2CH_2C{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl,\ Cu_2Cl_2]{HCN} CH_3CH_2CH_2\overset{\displaystyle CN}{\overset{|}{C}}{=}CH_2$$


CH2=CHCH2C≡CH
CH3CH2OH
KOH


CH2=CHCH2C=CH2
OCH2CH3

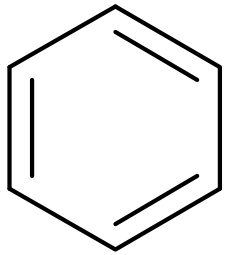
4.4.7 炔烃的氧化



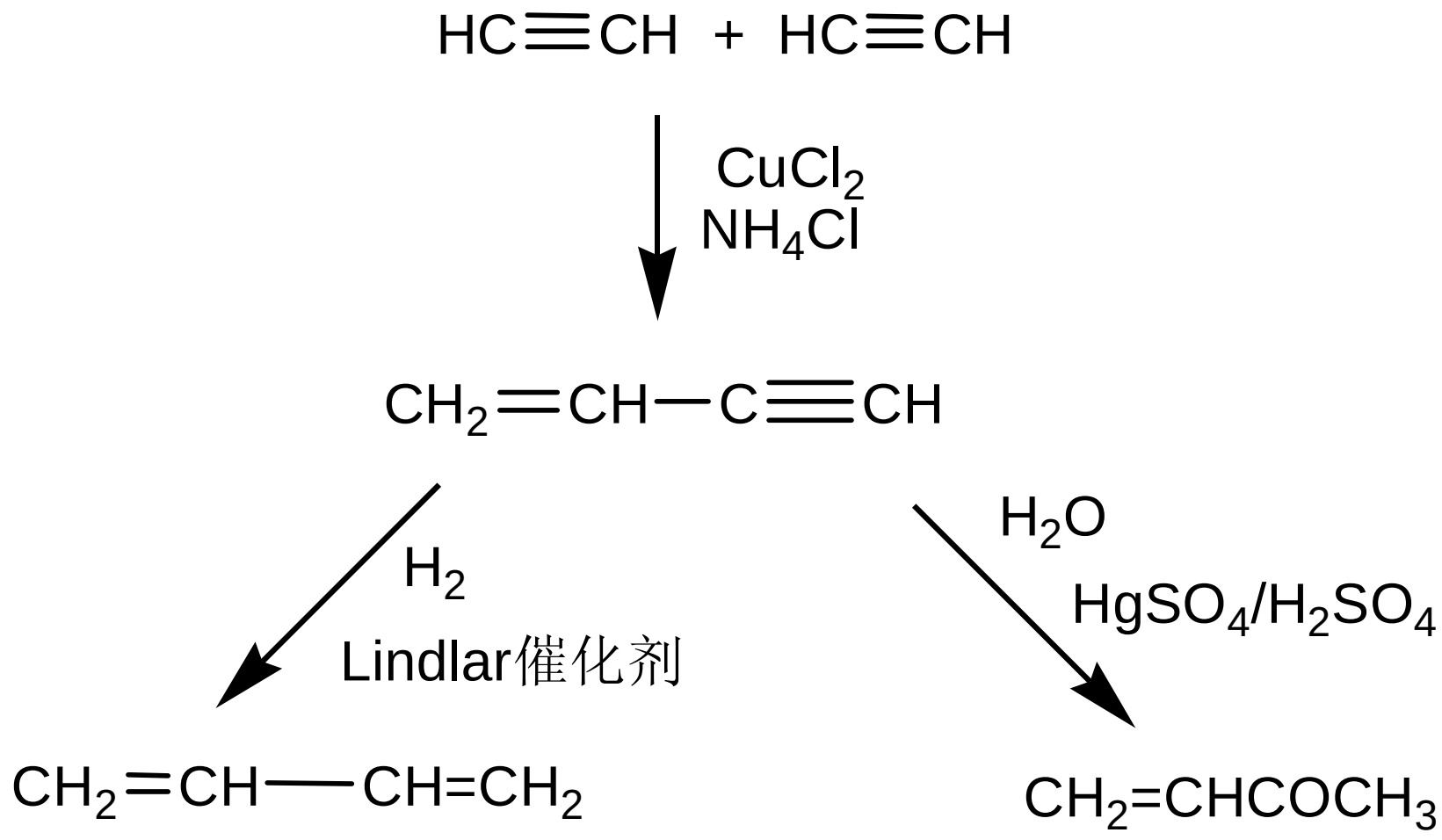
4.4.8 乙炔的聚合

$$2\ HC{\equiv}CH \xrightarrow[HCl]{CuCl,\ NH_4Cl} CH_2{=}CH{-}C{\equiv}CH$$

乙烯基乙炔

$$3\ CH{\equiv}CH \xrightarrow{500℃}$$ 

无制备价值

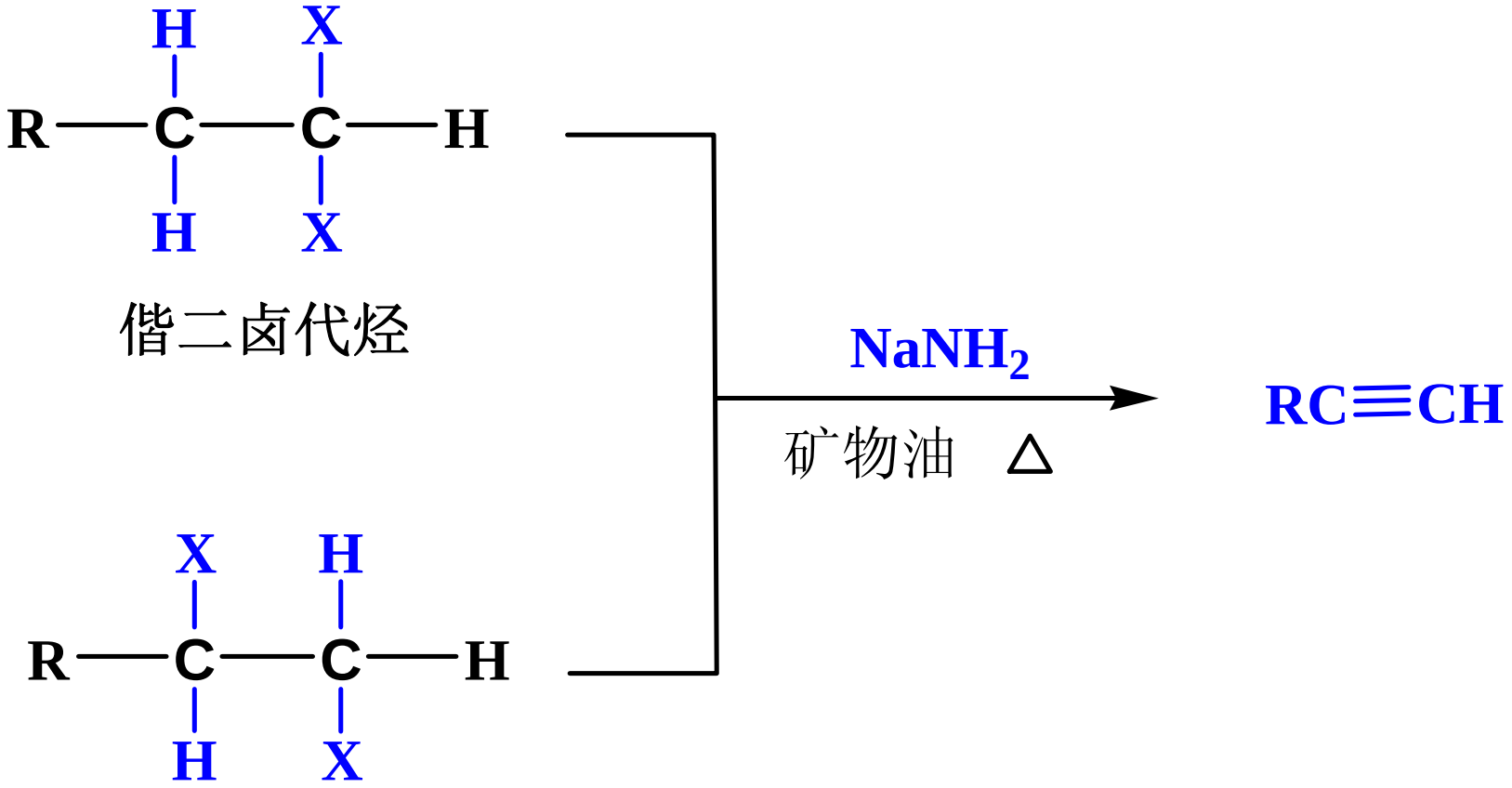

HC≡CH + HC≡CH
CuCl2
NH4Cl
CH2=CH—C≡CH
H2
Lindlar催化剂
H2O
HgSO4/H2SO4
CH2=CH—CH=CH2
CH2=CHCOCH3

4.5 炔烃的制备

4.5.1 炔化物的烃化

$$RC{\equiv}CH \xrightarrow{NaNH_2} RC{\equiv}CNa \xrightarrow{R'X} RC{\equiv}CR'$$

4.5.2 二卤代烷去卤化氢



4.6 共轭二烯

4.6.1 二烯烃的分类

- 孤立二烯　　$CH_2=CHCH_2CH_2CH=CH_2$
- 累积二烯　　$CH_2=C=CH_2$
- 共轭二烯　　$CH_2=CH-CH=CH_2$

4.6.2 共轭二烯的特性

- 结构特性——键长平均化
- 物理特性——紫外吸收向长波方向移动；折射率增高；趋于稳定
- 化学特性——共轭加成

键长平均化

136.0 pm　146.3 pm

$CH_2{=}CH{-}{-}CH{=}CH_2$

	C−C	C=C
键长	154	134

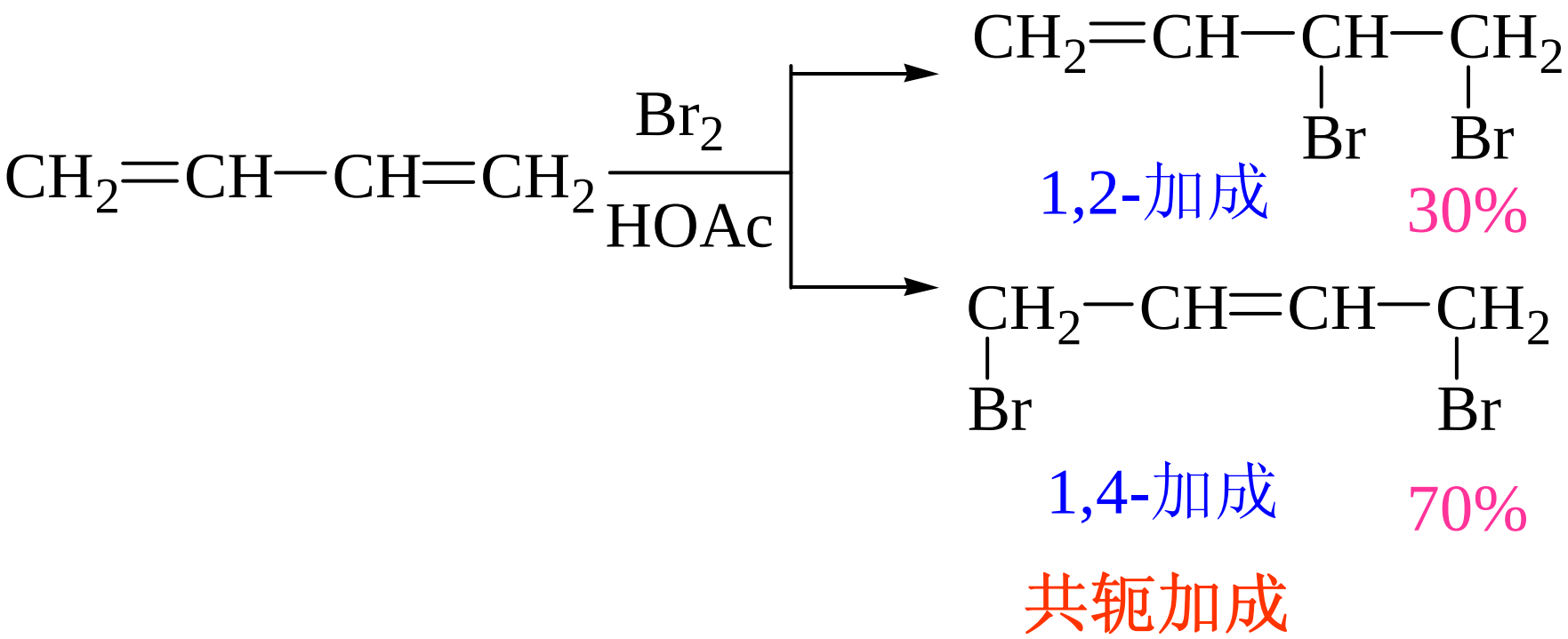
紫外吸收波长

$CH_2{=}CH_2$　185 nm

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$　217 nm

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$　258 nm

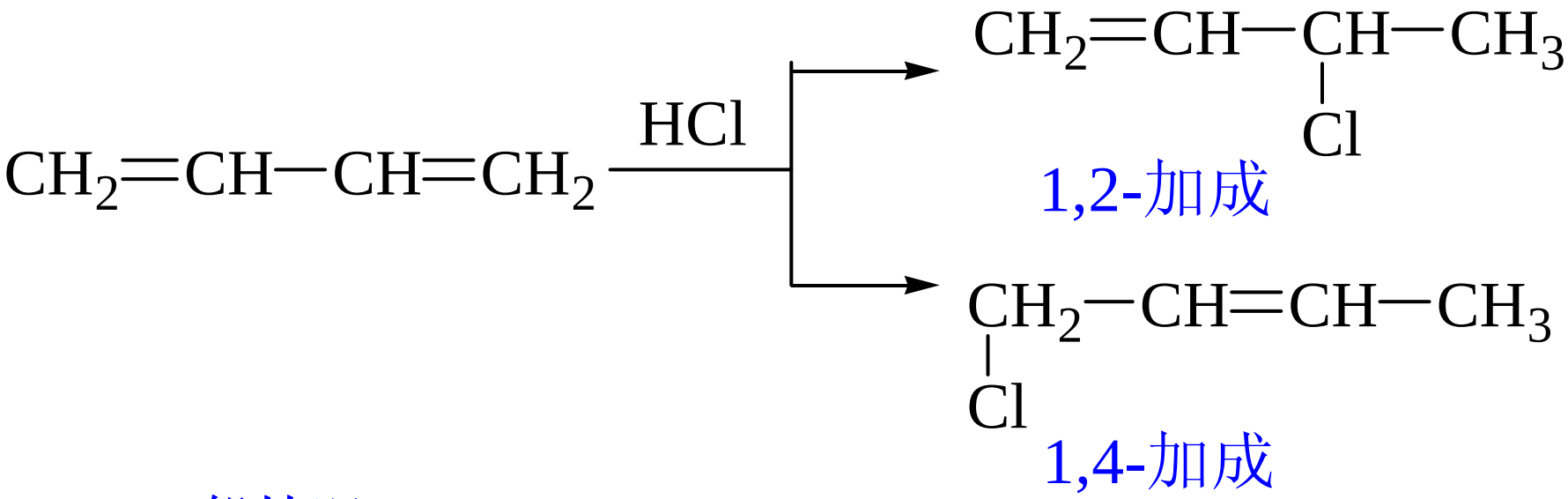
共轭加成



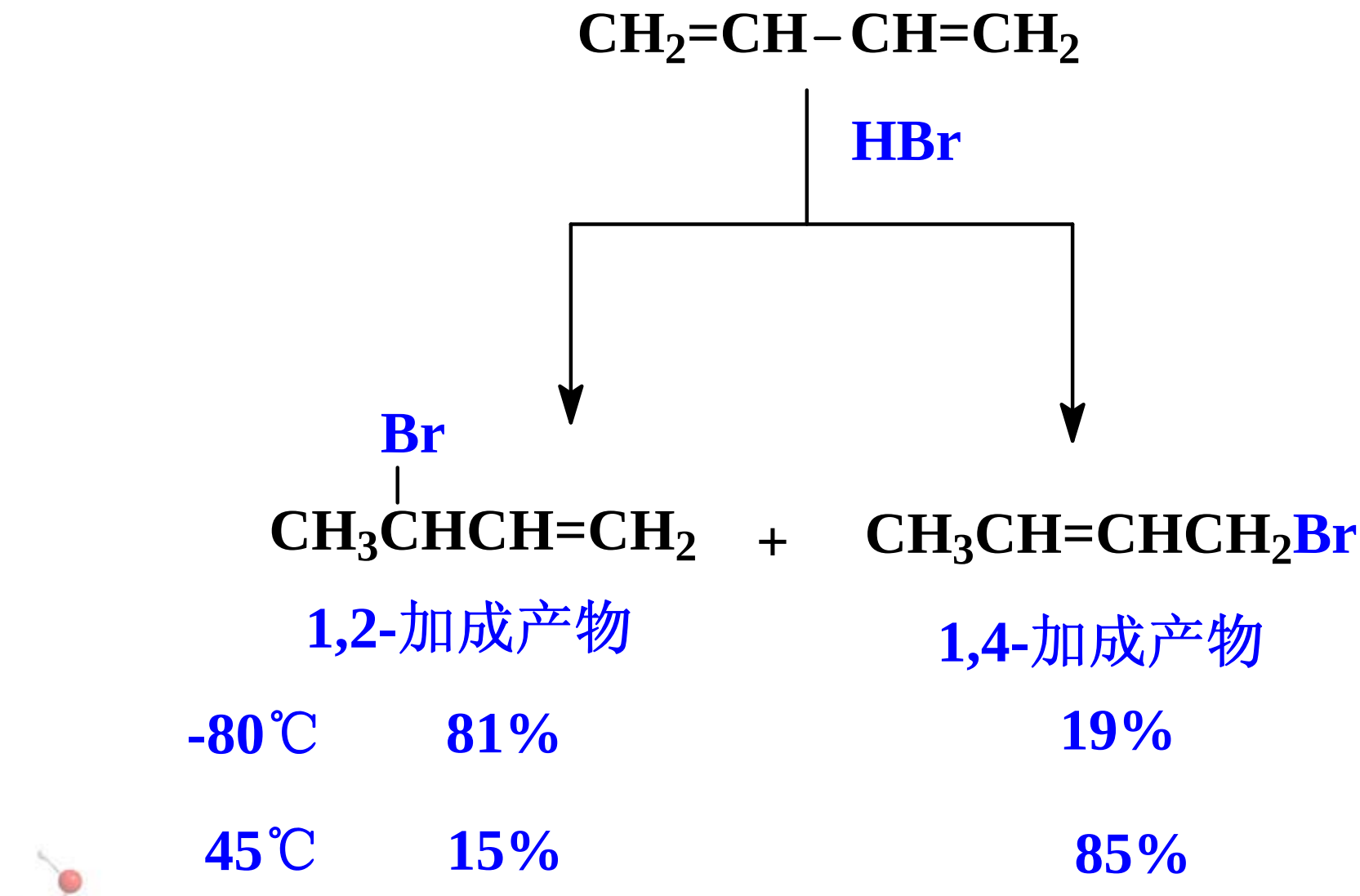
共轭加成 —— 在加成反应中，共轭体系作为一个整体参与反应。

4.6.3共轭二烯的化学性质

1.亲电加成反应

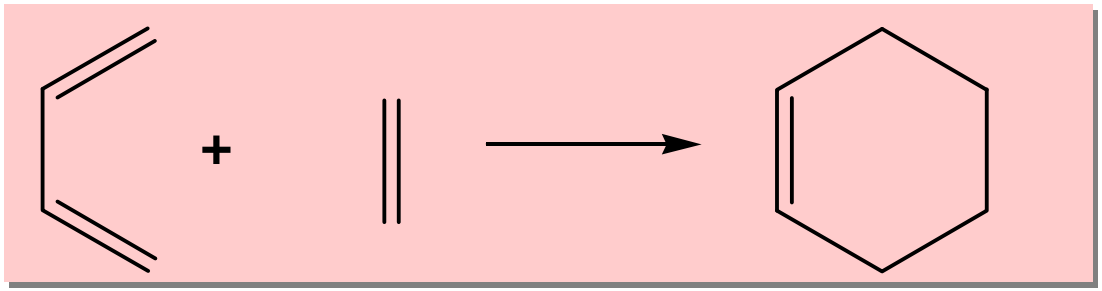


- 一般情况：
- 低温有利1,2-加成
- 温度升高有利1,4-加成

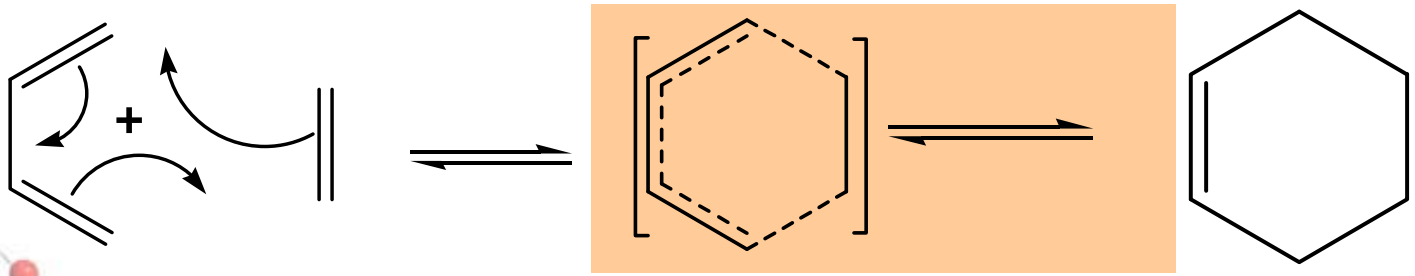

CH2=CH–CH=CH2
HBr
Br
CH3CHCH=CH2
+
CH3CH=CHCH2Br
1,2-加成产物
1,4-加成产物
-80℃
81%
19%
45℃
15%
85%

2. 双烯合成反应——Diels-Alder反应

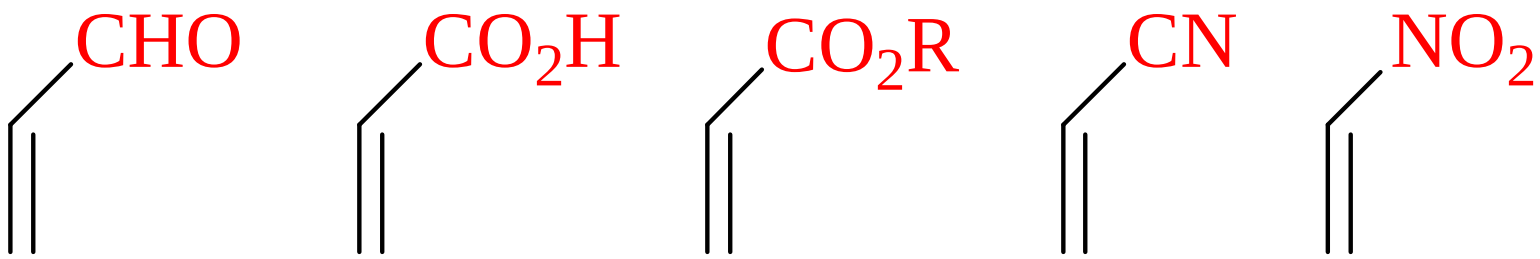
共轭二烯烃及其衍生物与含有碳碳双键、叁键等化合物进行1,4加成反应生成含六元环状的化合物



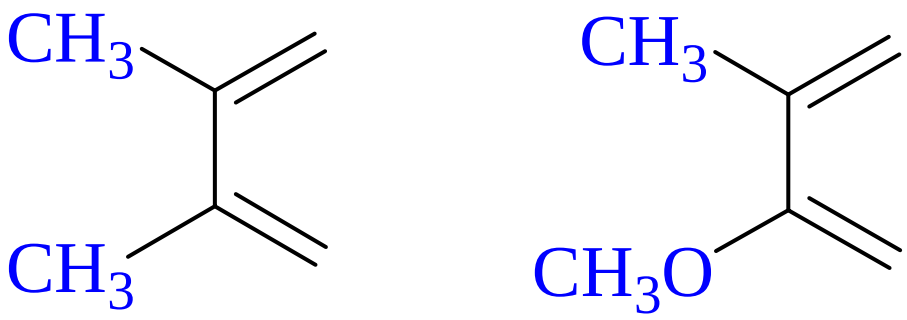
双烯体　亲双烯体

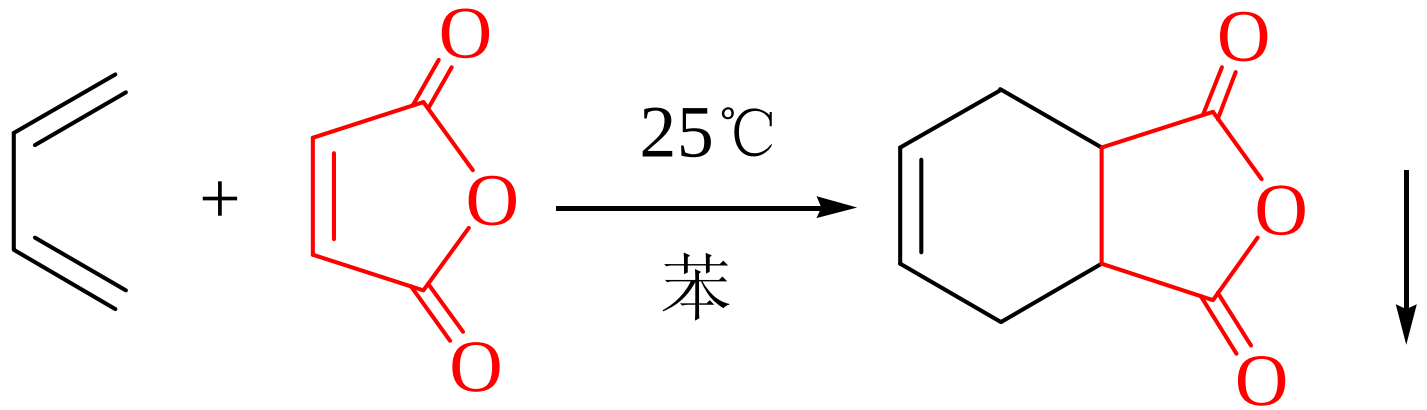


含有吸电子基团的亲双烯体有利于**Diels-Alder**反应



含有给电子基团的双烯体有利于**Diels-Alder**反应





顺丁烯二酸酐

检验共轭烯烃