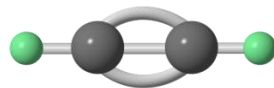
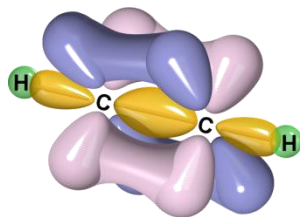




第五章

炔烃和二烯烃

Alkyne and diene

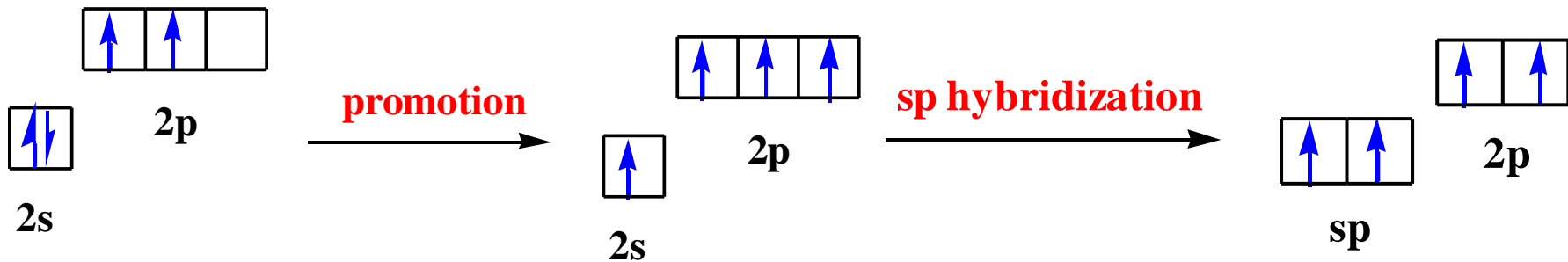


第一节 炔 烃

官能团(碳碳叁键) $\text{C}\equiv\text{C}$; 通式: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

一、炔烃的结构

1. 碳原子的 sp 杂化

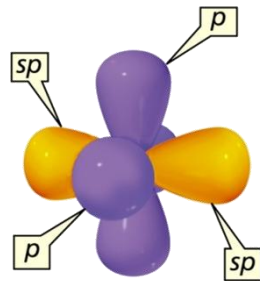




单个 sp 杂化轨道

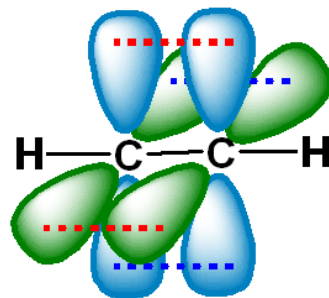
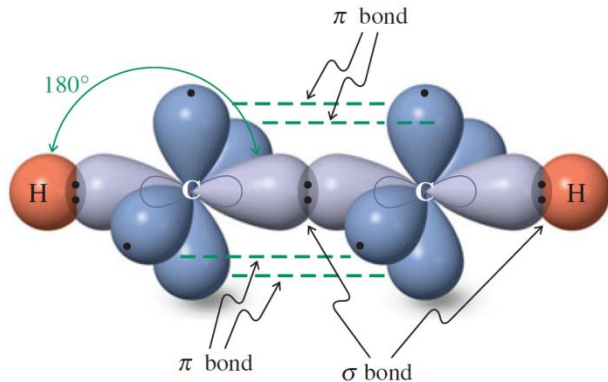


2个 sp 杂化轨道



sp 杂化的碳原子

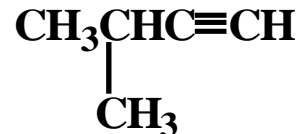
2. 碳碳叁键的形成



碳碳叁键：一根 σ 键，两根 π 键

二、炔烃的同分异构和命名

1. 同分异构



2. 命名

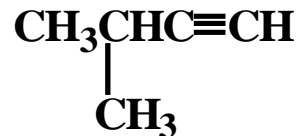
命名与烯烃相似



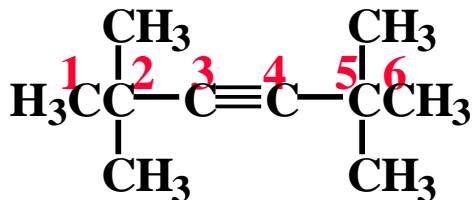
1-戊炔
1-pentyne



2-戊炔
2-pentyne



3-甲基-1-丁炔
3-methyl-1-butyne



2,2,5,5-四甲基-3-己炔

2,2,5,5-tetramethyl-3-hexyne

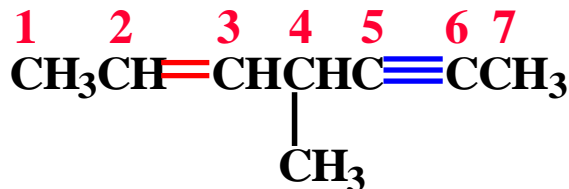
分子中既含双键又含三键(烯炔), 选择含两个功能基的最长碳链作为主链; 编号时使表示烯、炔两个位置的数值和最小, 位次相等时先考虑烯; 书写主链名称先烯后炔。



4-己烯-1-炔

4-hexen-1-yne

Not 2-己烯-5-炔

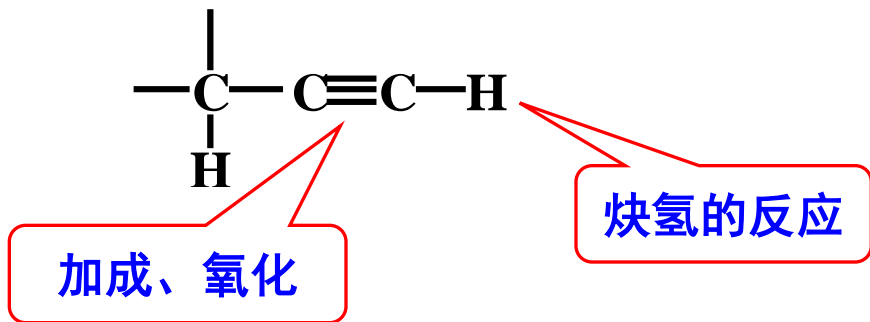


4-甲基-2-庚烯-5-炔

4-methyl-2-hepten-5-yne

三、炔烃的物理性质

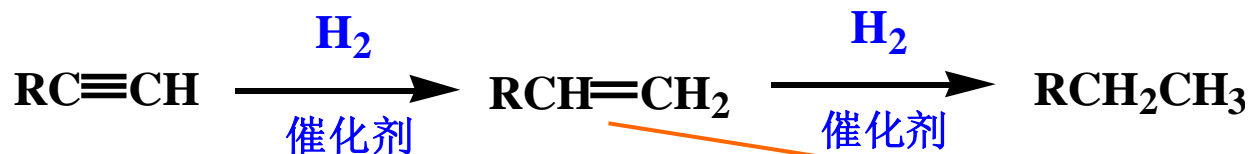
四、炔烃的化学性质



- 1) 是否可以加一分子，也可以加二分子？
- 2) 如加成产物为烯烃，且该产物有顺反异构，反应有立体选择性吗？
- 3) 反应物既存在双键又存在三键，反应优先发生在哪一个官能团上？

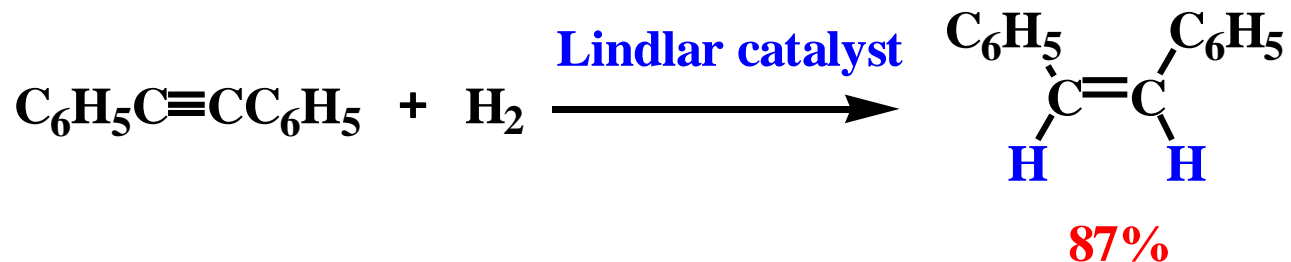
(一) 加成反应 (addition reactions)

1. 还原

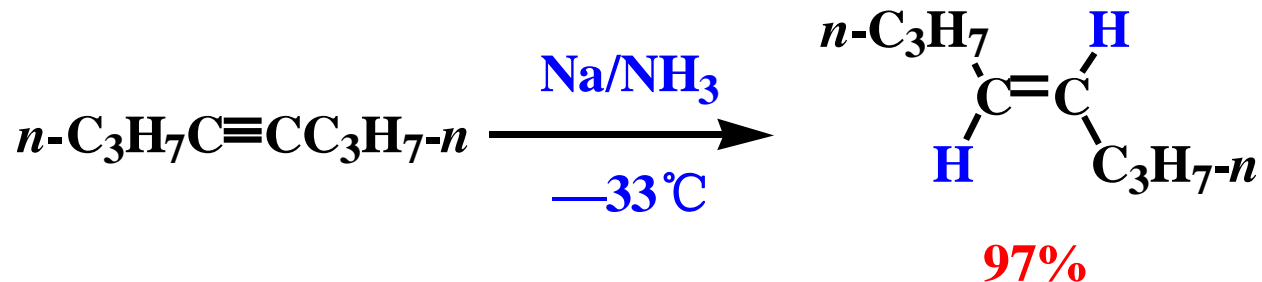


为使加氢控制在烯烃阶段，使用中毒了的催化剂：Pd-CaCO₃/醋酸铅或Pd-BaSO₄/喹啉，简称 **林德拉 (Lindlar) 催化剂**。

该催化剂能控制炔烃加氢产物的构型为顺式

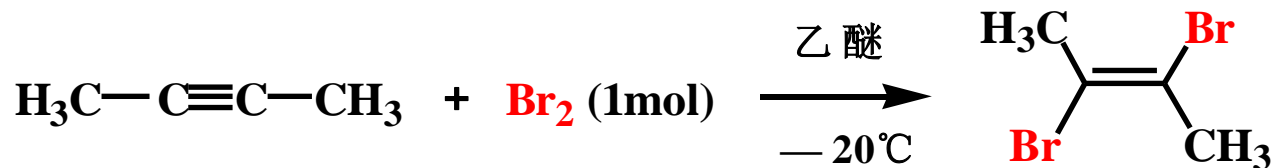
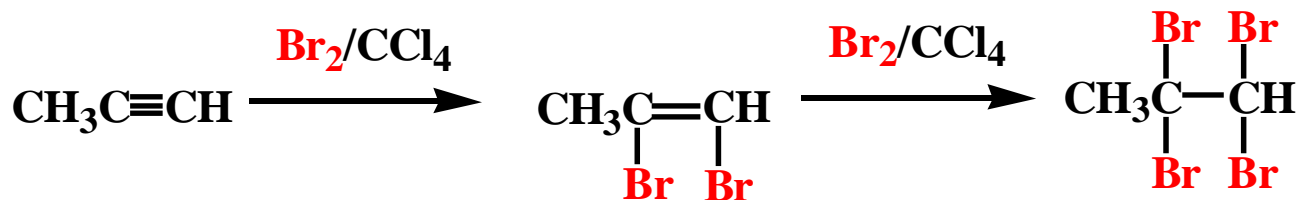


Na/NH₃(l)还原 或Li/NH₃(l)还原:



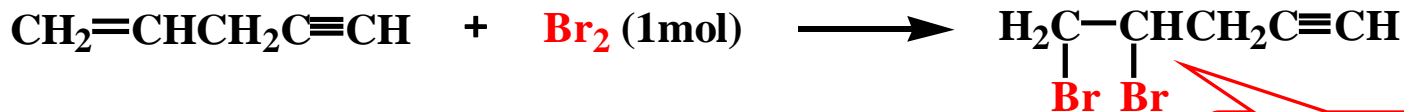
连续单电子还原

2. 加卤素



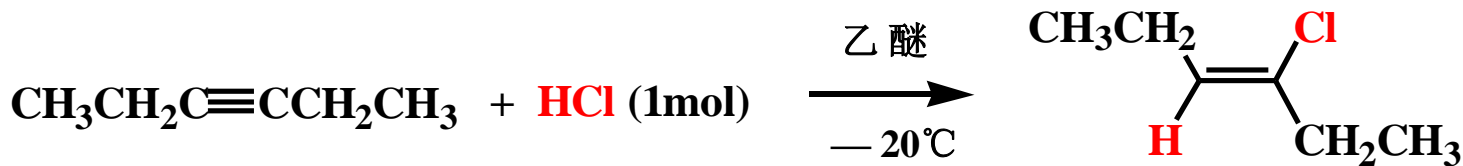
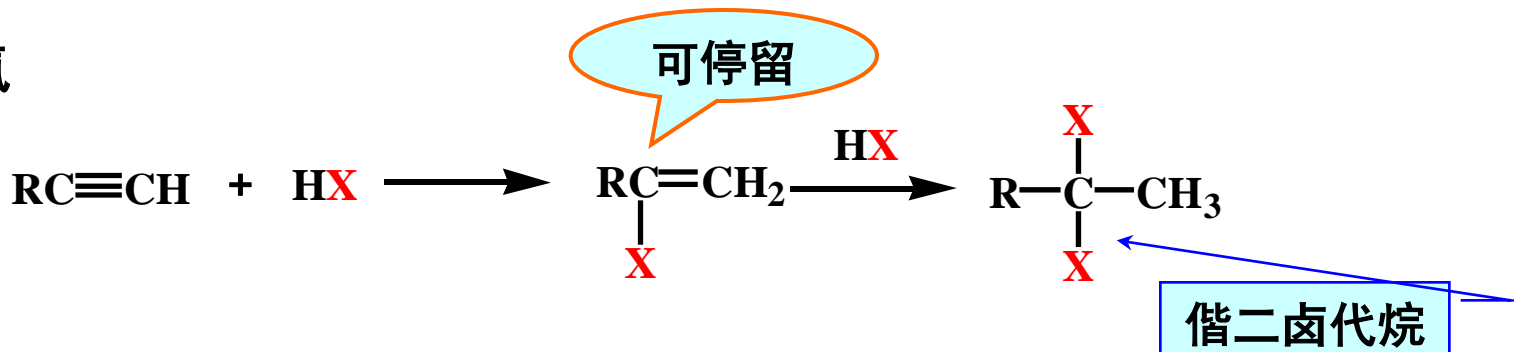
立体选择性：反式加成

与卤素加成容易进行，烯烃比炔烃更容易加成



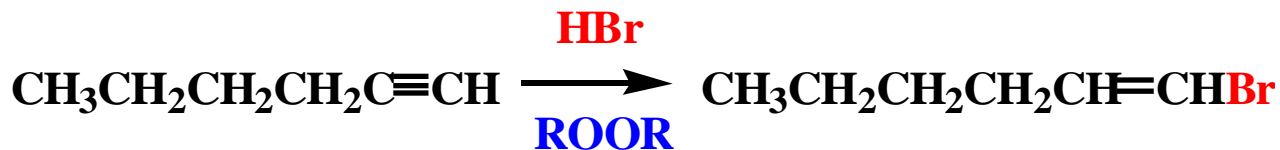
化学选择性

3. 加卤化氢

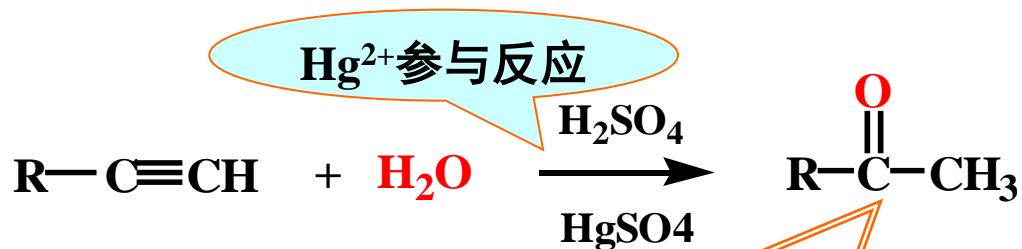


同样存在过氧化物效应：

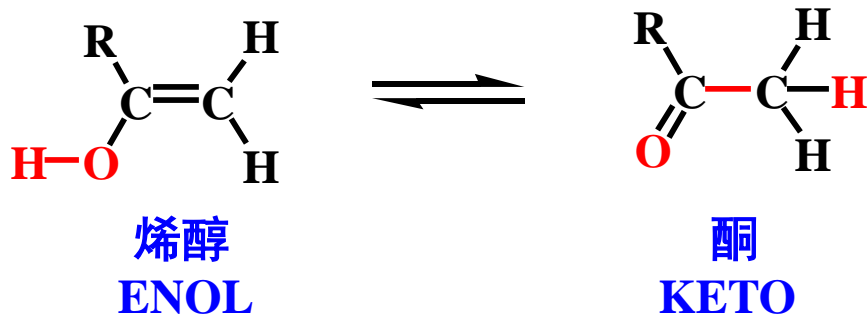
在过氧化物存在下与HBr加成反马氏规则



4. 加水



除乙炔加水生成醛外，
其他炔烃加水产物均为酮。

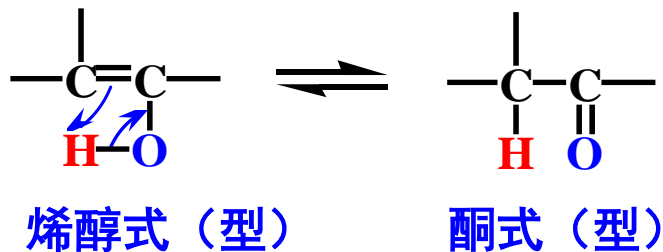


符合马氏规则

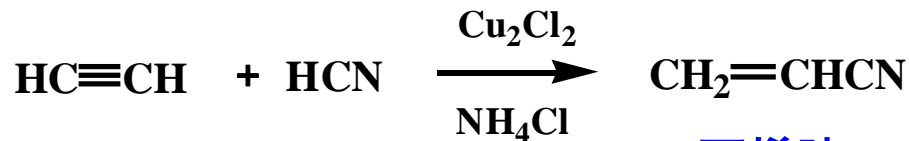
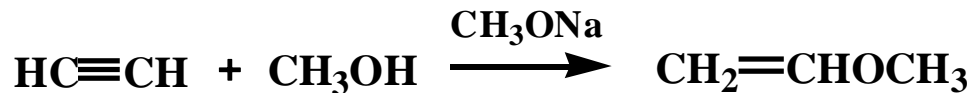
互变异构(tautomerism):

两种异构分子通过质子转移位置而相互转变。

烯醇式-酮式互变异构 (enol-keto tautomer)

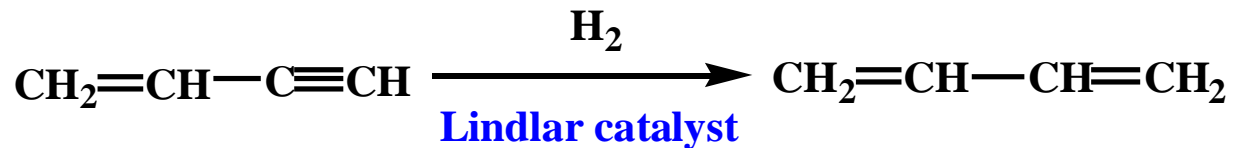
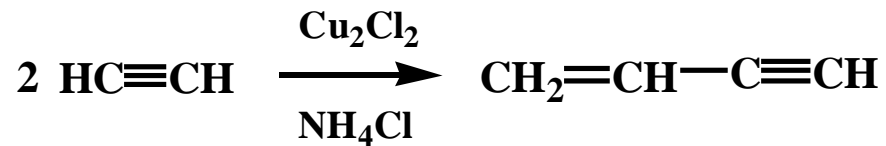
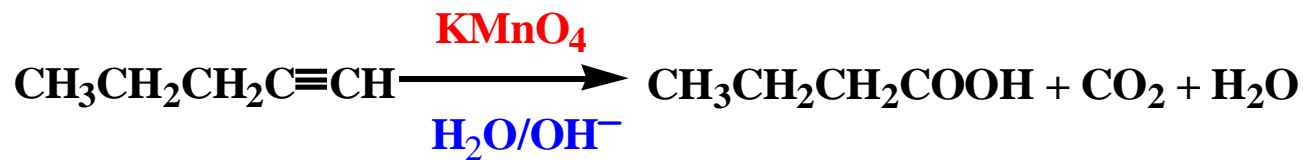


5. 加HCN和醇



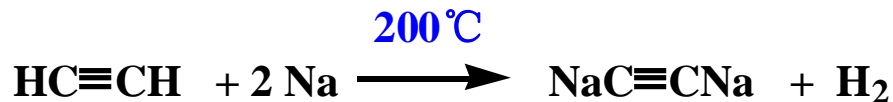
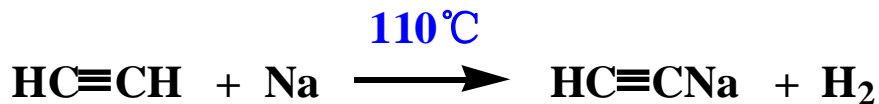
丙烯腈

(二) 炔烃的氧化和聚合反应



(三) 炔氢的反应

1. 被碱金属置换

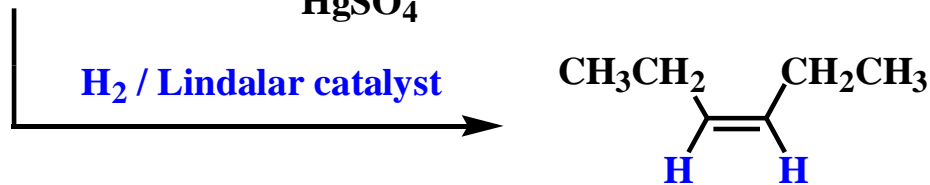
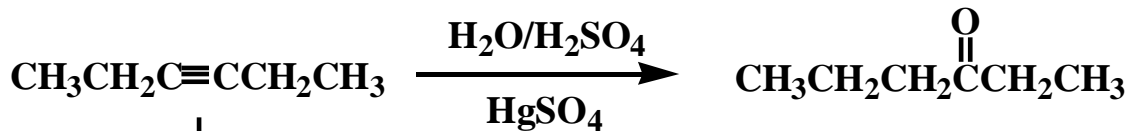
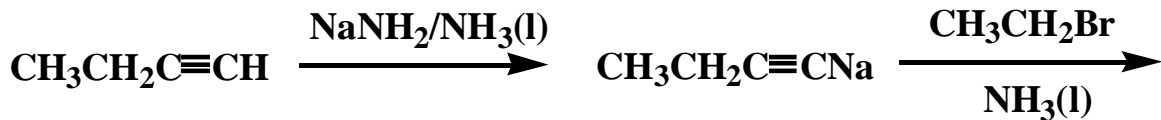


	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	CH_3CH_3	H_2O	ROH	NH_3
$\text{p}K_a$	25	45	50	15.7	15.5-19	35

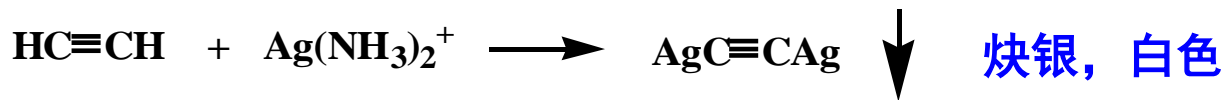
酸性：水、醇 > $\text{HC}\equiv\text{CH}$ > NH_3 > $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ > CH_3CH_3

与H相连的碳轨道中S成份多, 酸性强

用 NaNH_2 (或 KNH_2) 与末端炔烃, 可以在液氨 (-33°C) 下反应



2. 被重金属置换



鉴别炔氢

四、炔烃的制备

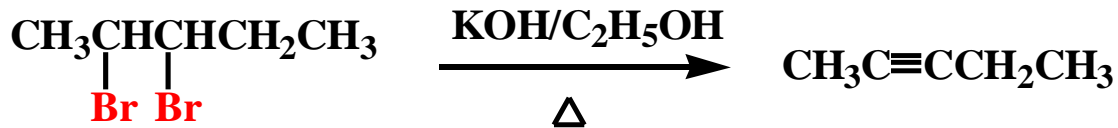
1. 乙炔的制备



2. 其他炔烃的制备

1) 二卤代烷脱卤化氢

常用的试剂：**NaNH₂**，**KOH-醇**



2) 炔烃的烷基化 (增长炔烃碳链)

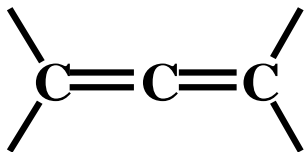
第二节 二烯烃

二烯烃：分子中含两个碳碳双键的烃。

一、二烯烃的分类及命名

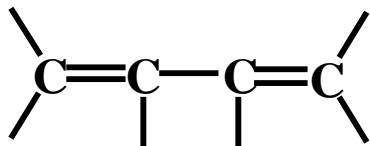
1. 分类

1) **累积二烯烃**（两个双键共用1个双键碳原子），即含以下体系的二烯烃。



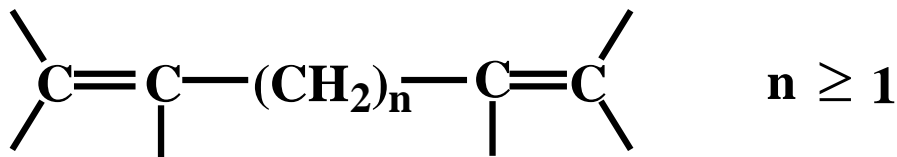
最简单的累积二烯烃是丙二烯。

2) **共轭二烯烃** (两个双键被1个单键隔开), 即含以下体系的二烯烃。



最简单的共轭二烯烃是1,3-丁二烯。

3) **孤立二烯烃** 两个双键被两个或两个以上的单键隔开, 即含如下体系的二烯烃。



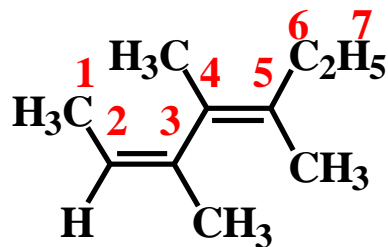
如1,4-戊二烯。

2. 命名

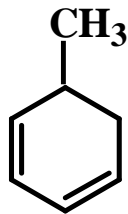
选取含两个双键的最长碳链作主链；从离双键最近的一端开始编号；顺反异构要标明构型。



2-甲基-1,3-丁二烯
异戊二烯



(2Z,4E)-3,4,5-三甲基-2,4-庚二烯
(2Z,4E) 3,4,5-trimethyl-2,4-heptadiene

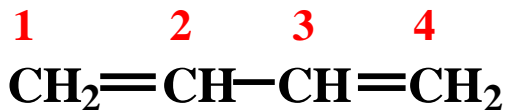


5-甲基-1,3-环己二烯 1,3-cyclohexadiene

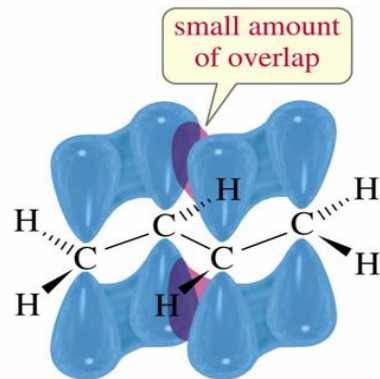
二、共轭二烯烃的结构

1. π - π 共轭体系， π 电子离域

以1,3-丁二烯为例



C-1、C-2、C-3、C-4: sp^2



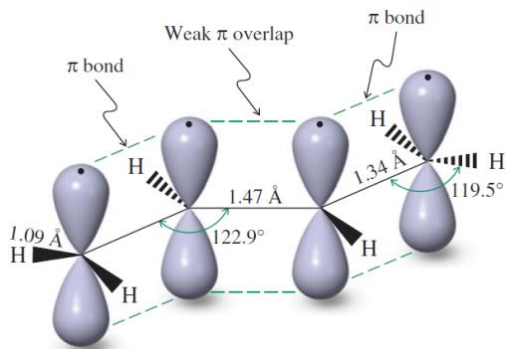
电子的定域

电子的离域 (delocation) : 电子被3个或多个原子中心所共享。

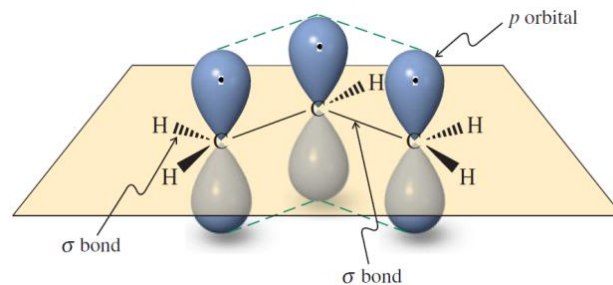
The electrons in such orbitals are therefore shared by three or more atomic centers.

电子的离域体系：**共轭体系 (conjugated system)**

共轭体系中电子的离域作用，往往引起内能降低，分子更稳定，键长平均化。降低的能量值**离域能 (delocalization energy)**



π - π 共轭体系
 π - π conjugated system

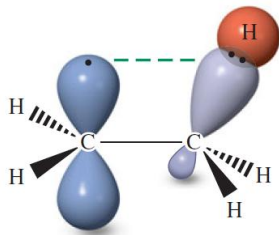


p - π 共轭体系
 p - π conjugated system

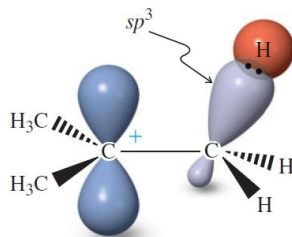


共轭效应(conjugative effect): 共轭体系中原子间的相互影响

π - π 共轭效应

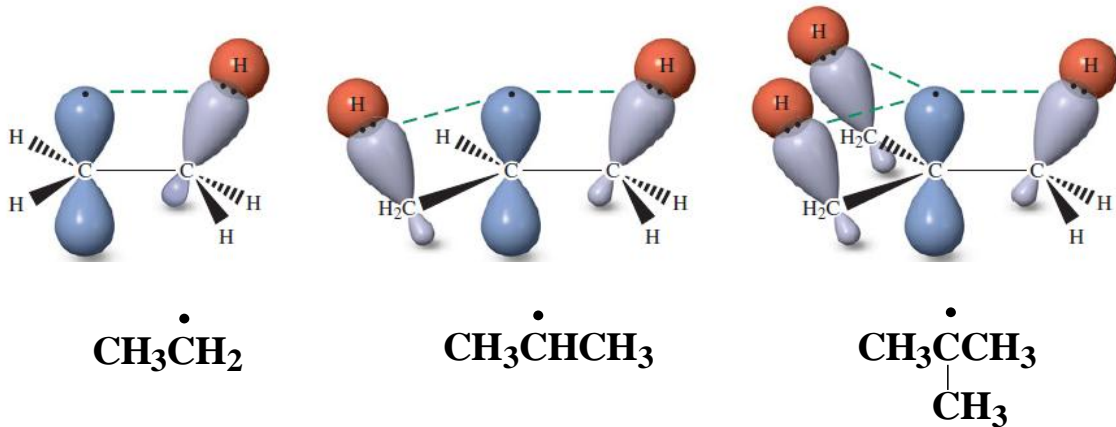


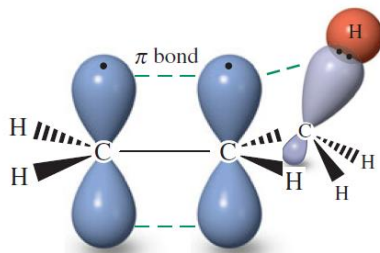
p- π 共轭效应



σ -p超共轭:
C—H键的 σ 轨道和p轨道重叠导致电子离域

自由基及碳正离子稳定性再解释: α 位C—H键越多, 超共轭作用越大。





σ - π 超共轭： C—H键的 σ 轨道和 π 轨道重叠导致电子离域

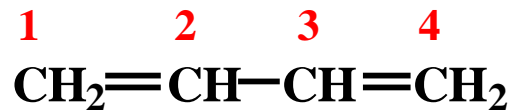
烯烃稳定性再解释： α 位C—H键越多，超共轭作用越大。



2. 分子轨道法的描述

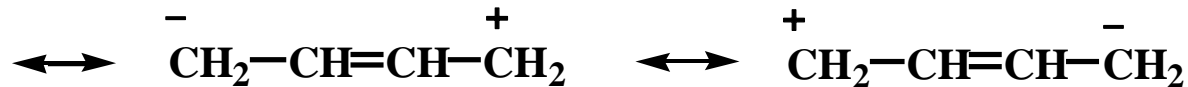
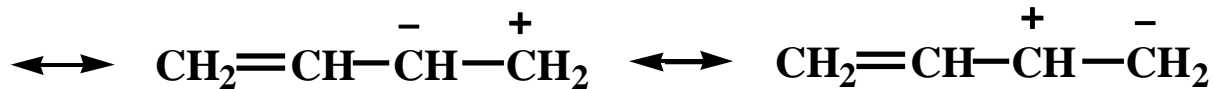
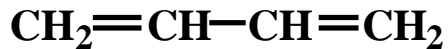
3. 共振论的描述

(The theory of resonance)



当一个分子、离子或自由基的真实结构不能用一个价键结构式描述时，可用几个经典结构式来共同描述，它的真实结构是这些经典结构式的共振杂化体，这些经典结构式称为极限式或共振结构式。

越稳定的极限式参与程度越大。

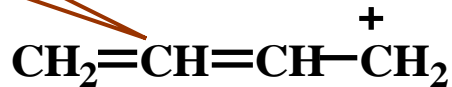


.....

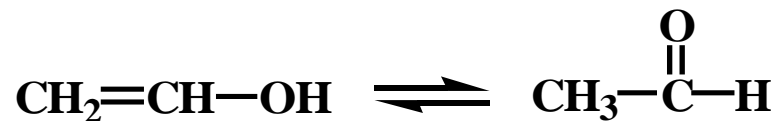
写极限式遵循原则：

1) 各极限式都必须符合路易斯结构的要求

错

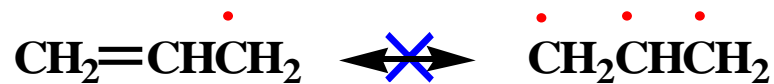
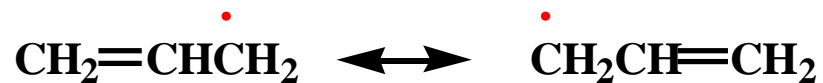


2) 极限式中原子核的排列要相同，不同的仅是电子排布



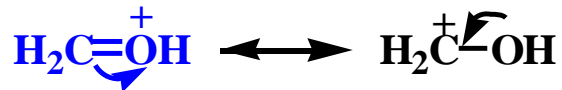
互变异构

3) 极限式中配对或未配对电子数应相等

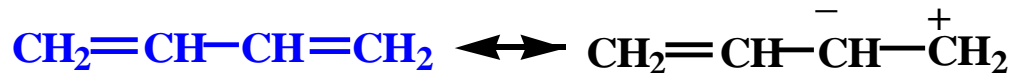


影响极限式稳定性的主要因素：

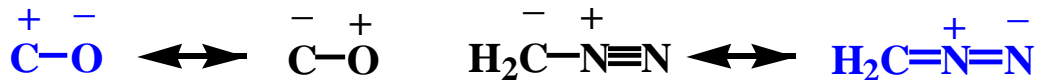
- 1) 满足八隅体的极限式比不满足的稳定；



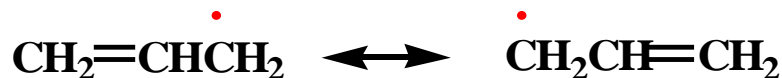
- 2) 没有正负电荷分离的比有电荷分离的稳定；



- 3) 有电荷分离, 电负性大的带负电荷, 电负性小的带正电荷稳定；

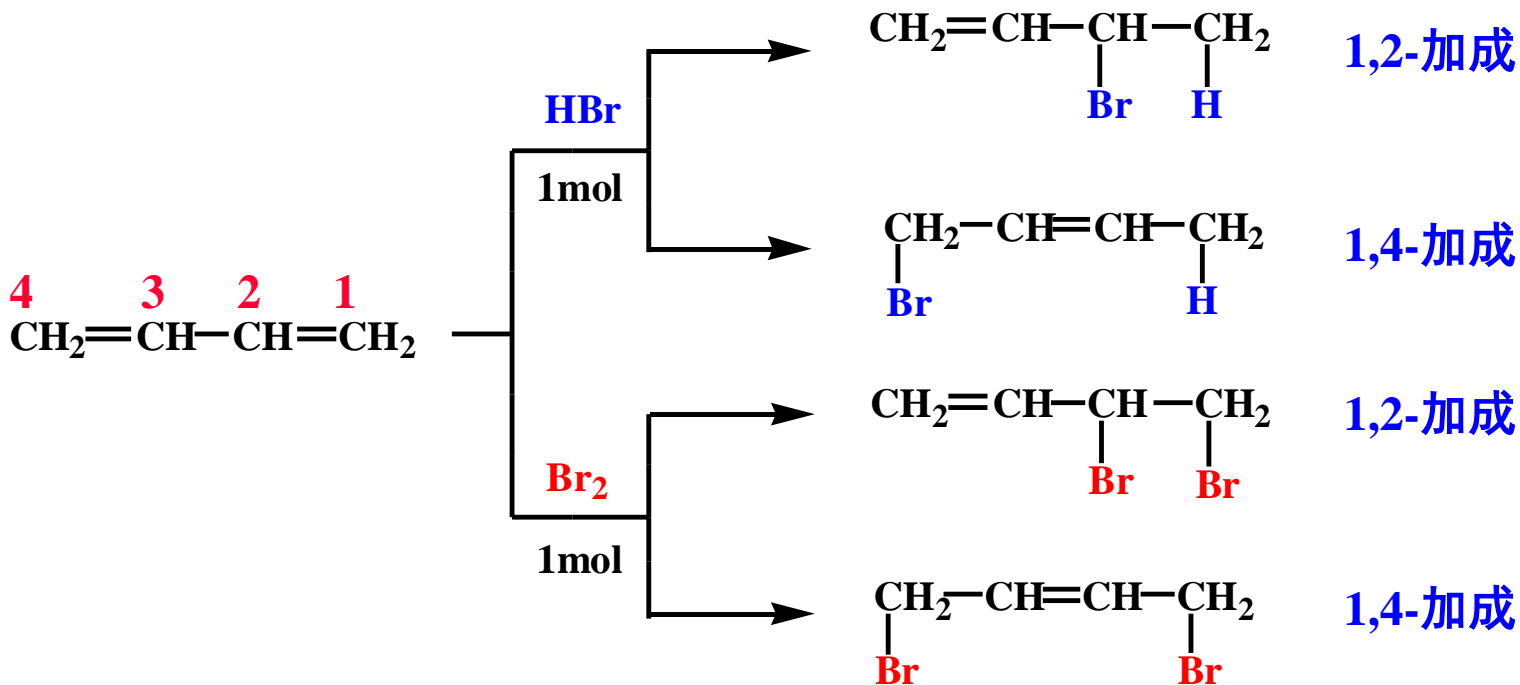


- 4) 参与共振的极限式有相同能量, 特别稳定。

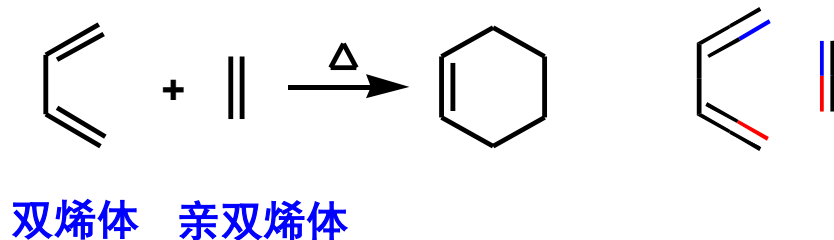


三、共轭二烯烃的反应

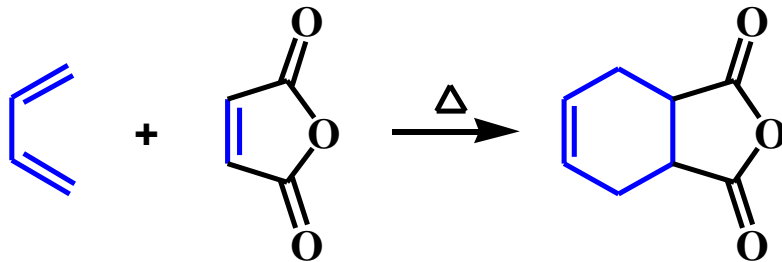
1. 1,4-加成(共轭加成, conjugate addition)



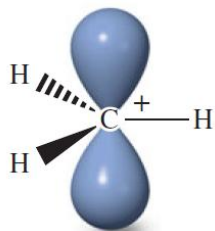
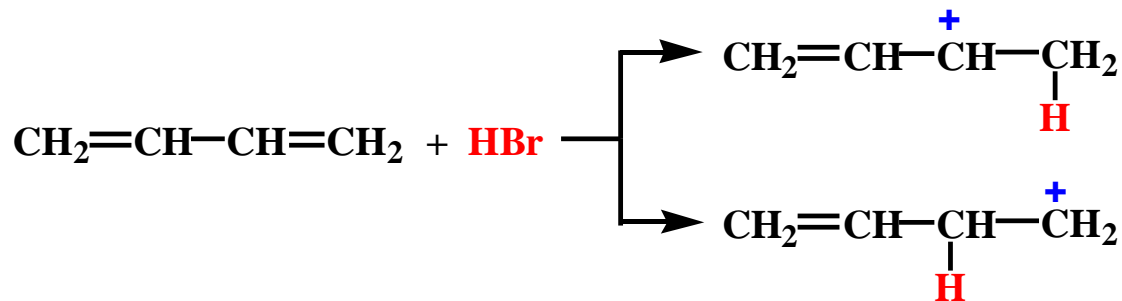
2. 狄尔斯-阿尔特反应 Diels-Alder reaction



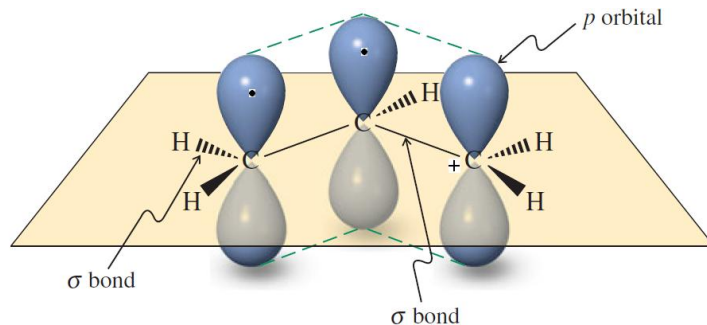
亲双烯体的不饱和碳上连有吸电子基团时，狄尔斯-阿尔特反应容易发生。



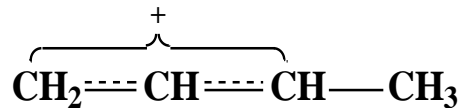
四、共轲加成的理论解释

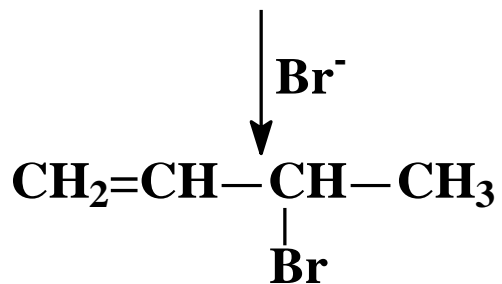
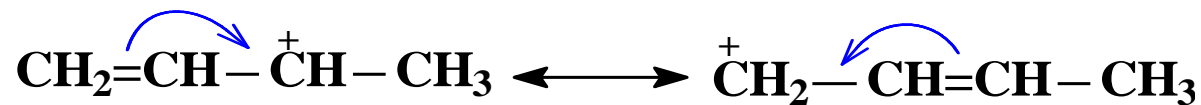
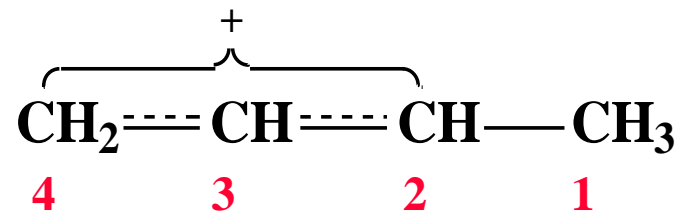


甲基碳正离子

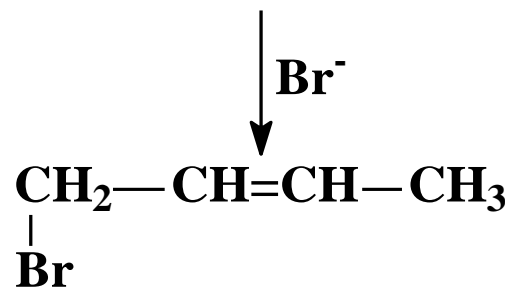


p- π 共轲体系





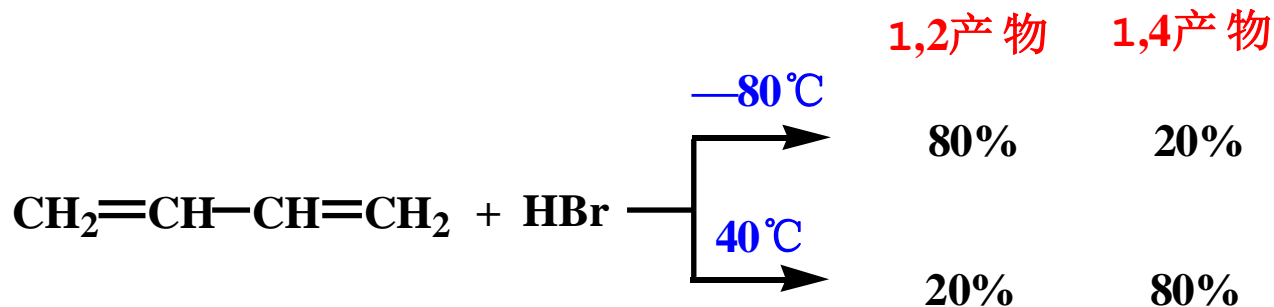
1,2-加成产物



1,4-加成产物

五、热力学控制与动力学控制

速度（动力学）控制与平衡（热力学）控制

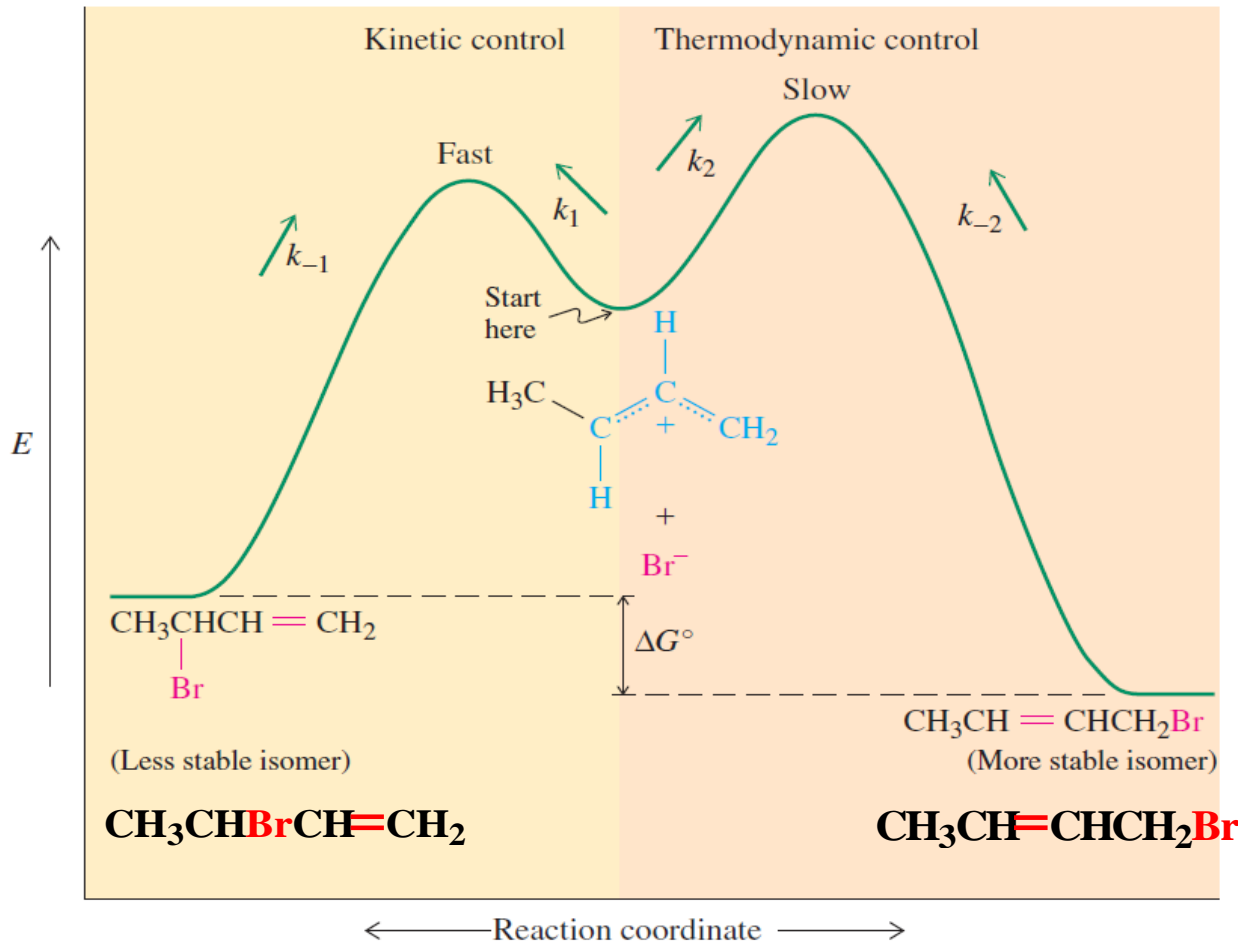


速度（动力学）控制产物：

反应速度因素——通过缩短反应时间和降低反应温度控制主要产物

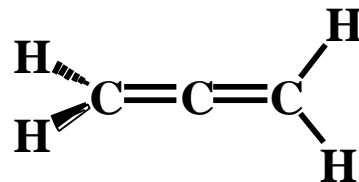
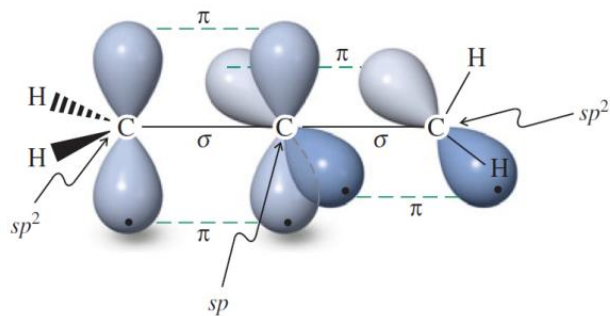
平衡（热力学）控制产物：

产物稳定性因素——利用反应平衡控制主要产物

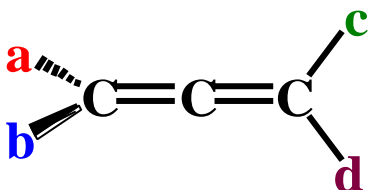


产物稳定

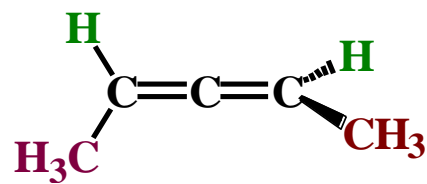
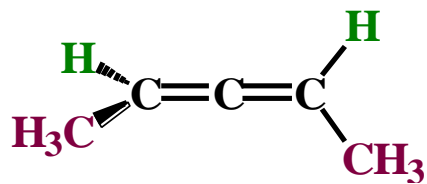
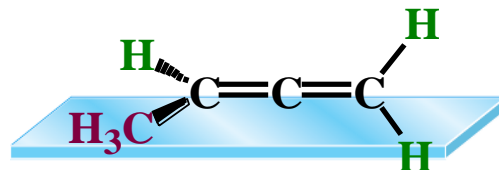
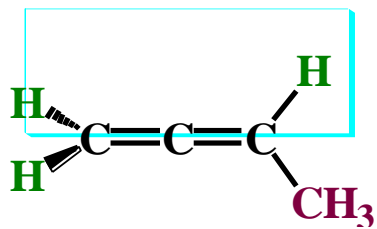
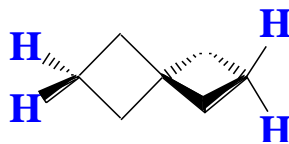
六、丙二烯型化合物的结构



两边碳原子 sp^2 杂化，中间碳原子 sp 杂化



当 $a \neq b, c \neq d$ 时,分子既无对称面,也无对称中心,因而有旋光性。



Maroon