

# 第五章

## 炔烃和二烯烃 (Alkynes and Dienes)

# 本章要点

- 一. 炔烃的结构、异构和命名
- 二. 炔烃的反应
- 三. 炔烃的制备
- 四. 二烯烃的分类和命名
- 五. 共轭烯烃的性质
- 六. 共轭效应

## 概述：

炔烃：分子中含有碳碳叁键的烃。

二烯烃：分子中含有两个碳碳双键的烃。

炔烃与二烯烃的通式都为： $C_nH_{2n-2}$

不饱和度为：2

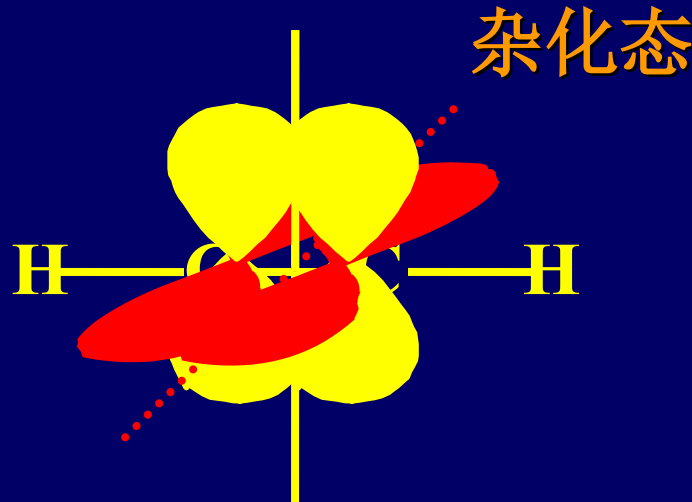
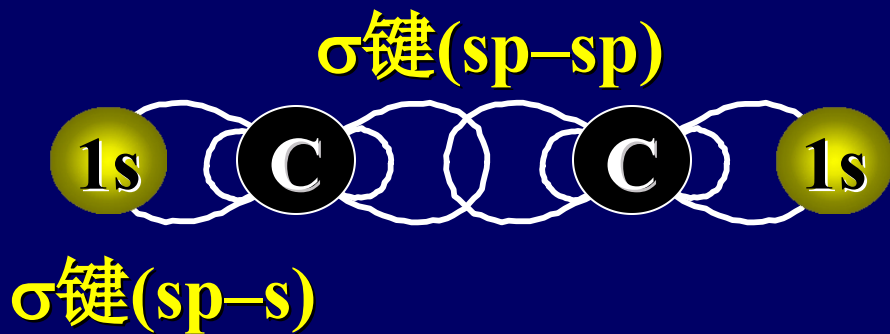
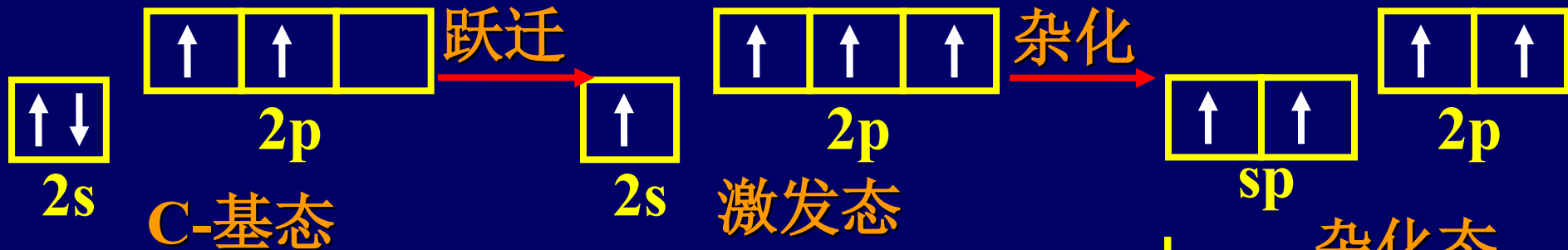
# 一. 炔烃的结构、异构和命名

## 1. 炔烃的结构

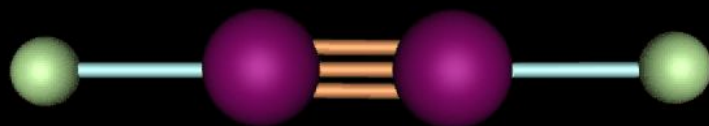
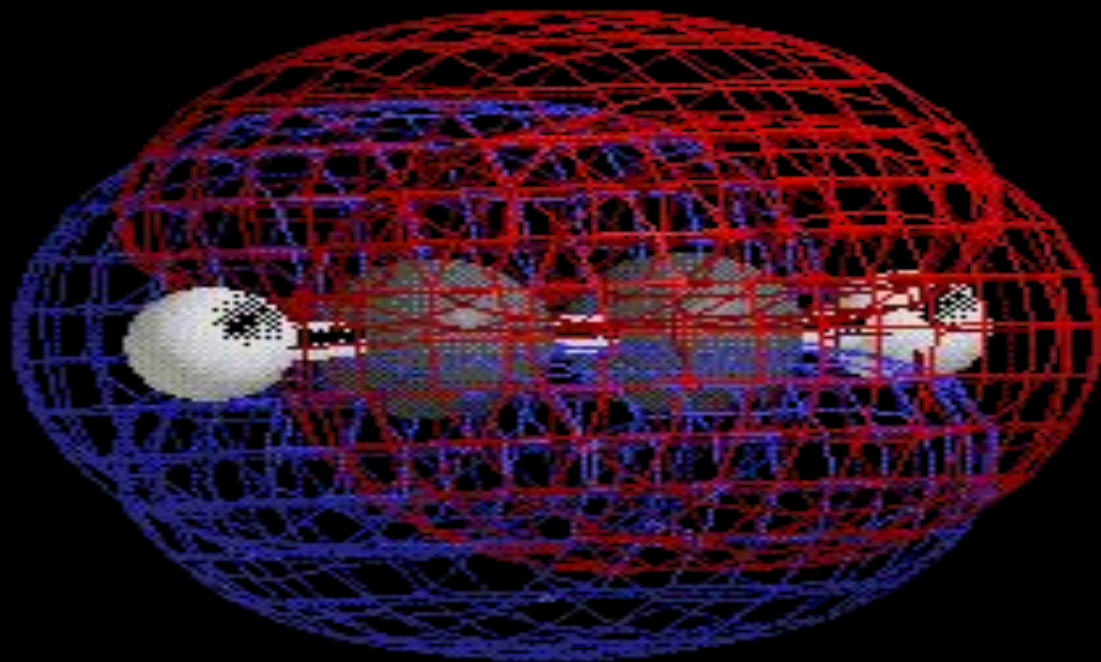
实验测定：直线分子



$1\sigma+2\pi$



线型分子



杂化方式:	SP <sup>3</sup>	SP <sup>2</sup>	SP
键角:	109°28'	~120°	180°
碳碳键长	153.4pm	133.7pm	120.7pm
	(Csp <sup>3</sup> -Csp <sup>3</sup> )	(Csp <sup>2</sup> -Csp <sup>2</sup> )	(Csp-Csp)
C-H:	110.2pm	108.6pm	105.9pm
	(Csp <sup>3</sup> -Hs)	(Csp <sup>2</sup> -Hs)	(Csp-Hs)

轨道形状

狭长逐渐变成宽圆



碳的电负性

随S成份的增大, 逐渐增大。



三种sp杂化轨道的电负性:  $\underline{sp} > \underline{sp^2} > \underline{sp^3}$

因为s轨道比p轨道控制电子的能力更强

## 2. 炔烃的异构和命名

异构： 只有构造异构，无顺反异构。

碳架异构、位置异构 官能团异构

命名： 系统命名(IUPAC)

\*若分子中同时含有双键和叁键，可用烯炔作词尾，给双键和叁键以尽可能小的编号，如果位号有选择时，使双键位号比叁键小。



3-戊烯-1-炔 (不叫2-戊烯4-炔)



1-戊烯-4-炔



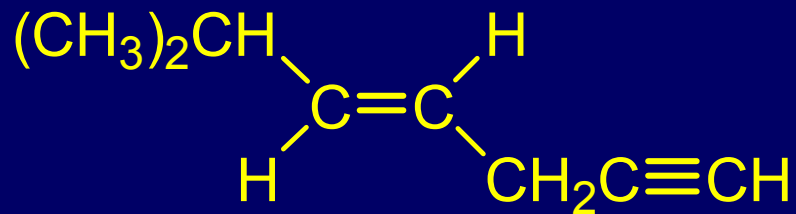
4,8-壬二烯-1-炔



3-戊烯-1-炔



1-戊烯-4-炔 (从烯一端编号)



(E)-6-甲基-4-庚烯-1-炔



## 二. 炔烃的化学性质

官能团分析:  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-$

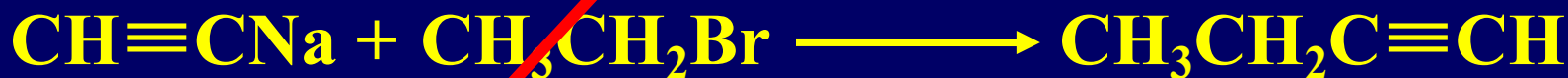
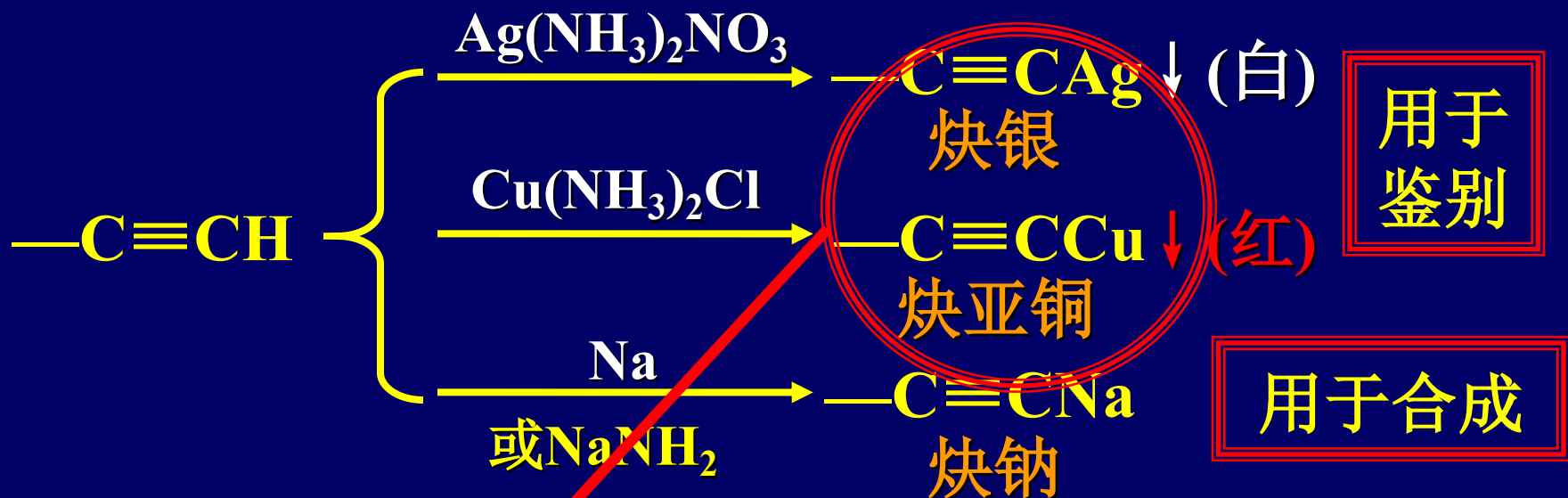
②炔-H——酸性

① $\pi$ 键——加成与氧化

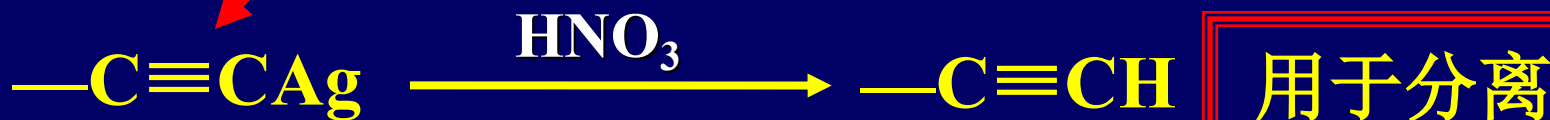
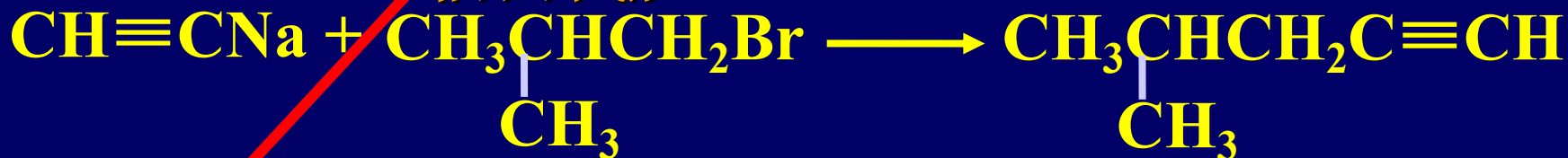
	$\text{pK}_a$
$\text{H}_2\text{O}$	15.7
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	25
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	34
$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	42

乙炔中的碳为SP杂化，轨道中S成分较大，核对电子的束缚能力强，电子云靠近碳原子，使乙炔分子中的C—H键中的氢具有酸性。

# 1、炔-H的活泼性



伯卤代烷



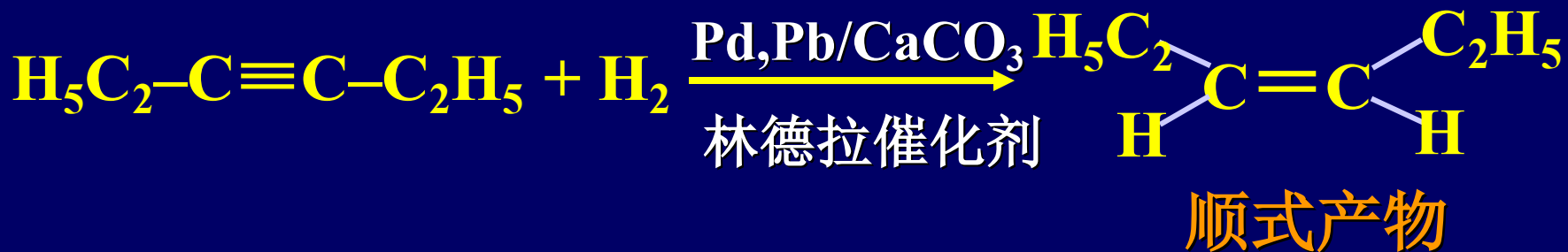
用于分离

## 2、加成反应

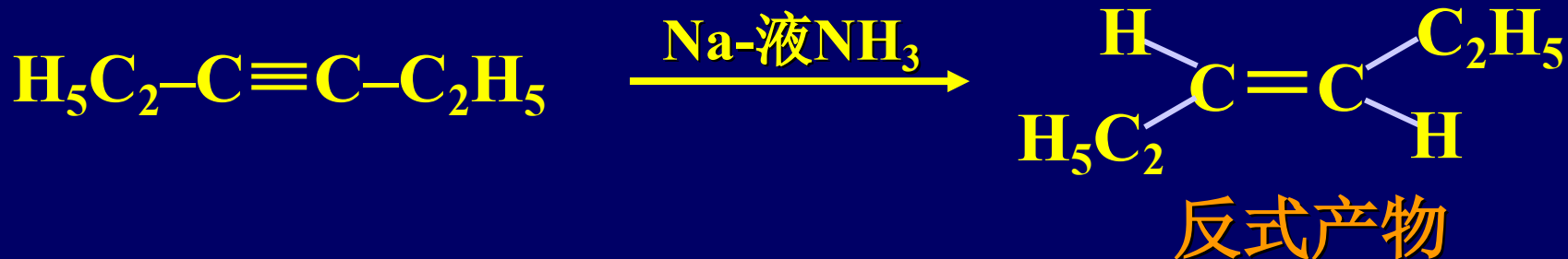
### 催化加氢和还原反应



降低催化剂活性



化学还原



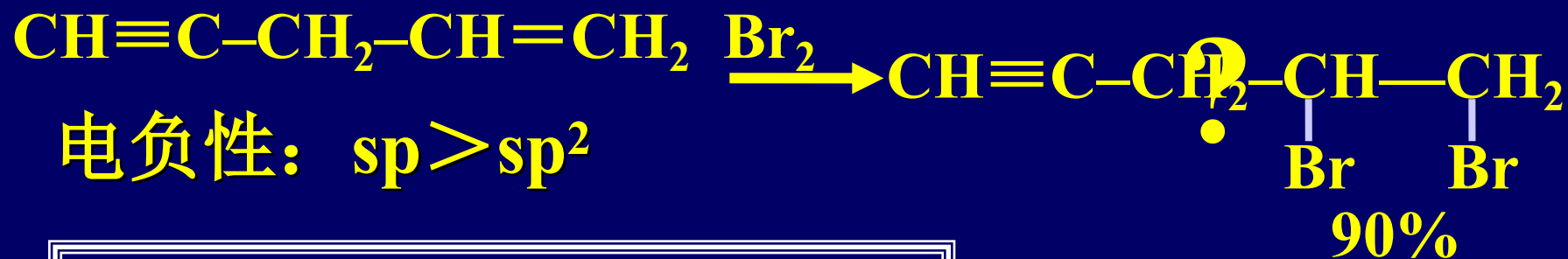
## 亲电加成

(1) 加 $X_2$  —— 溴水褪色，可用于鉴别。

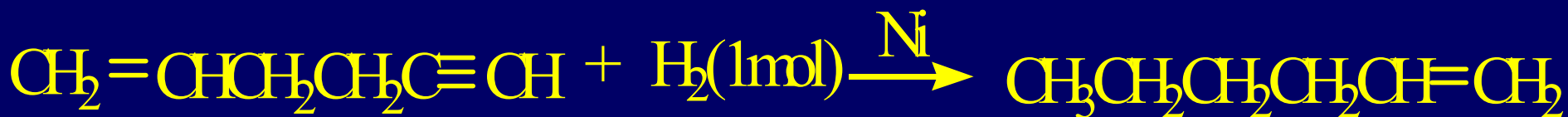


(2) 加HX



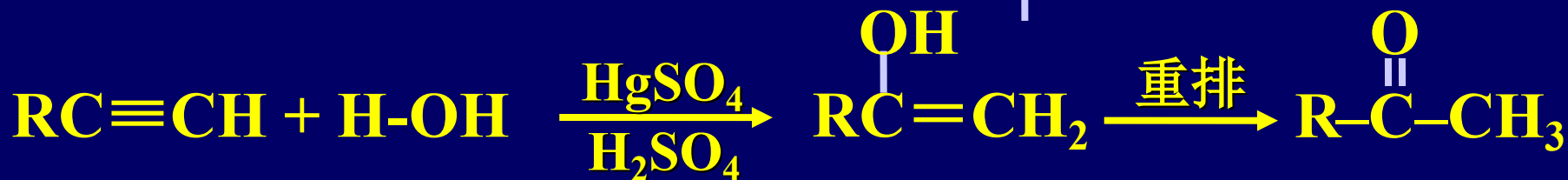
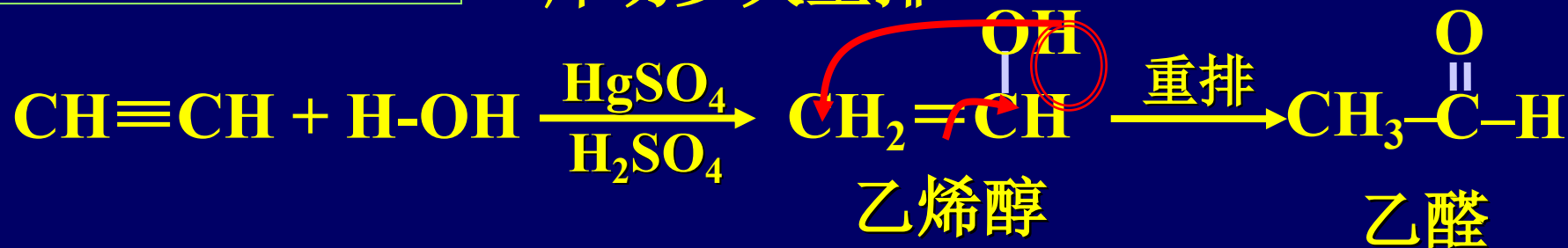


sp杂化控制电子的能力更强,  
亲电加成反应稍慢于双键



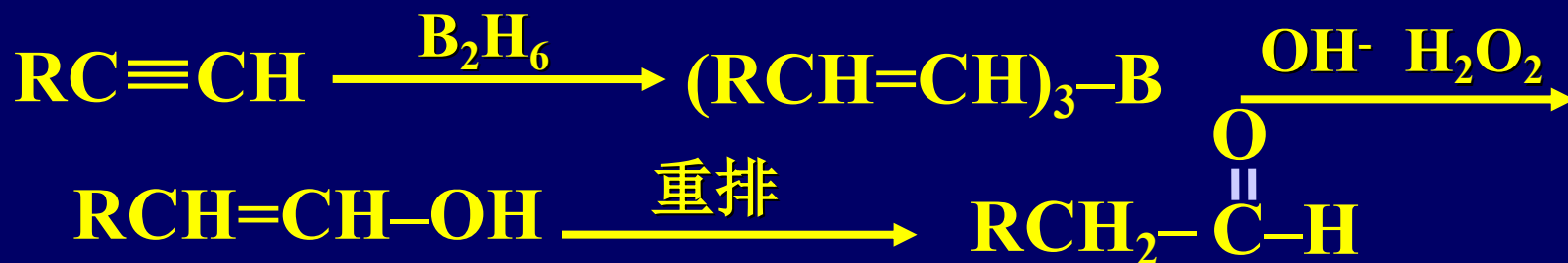
炔烃比烯烃更易氢化

### (3) 加HOH —— 库切罗夫重排

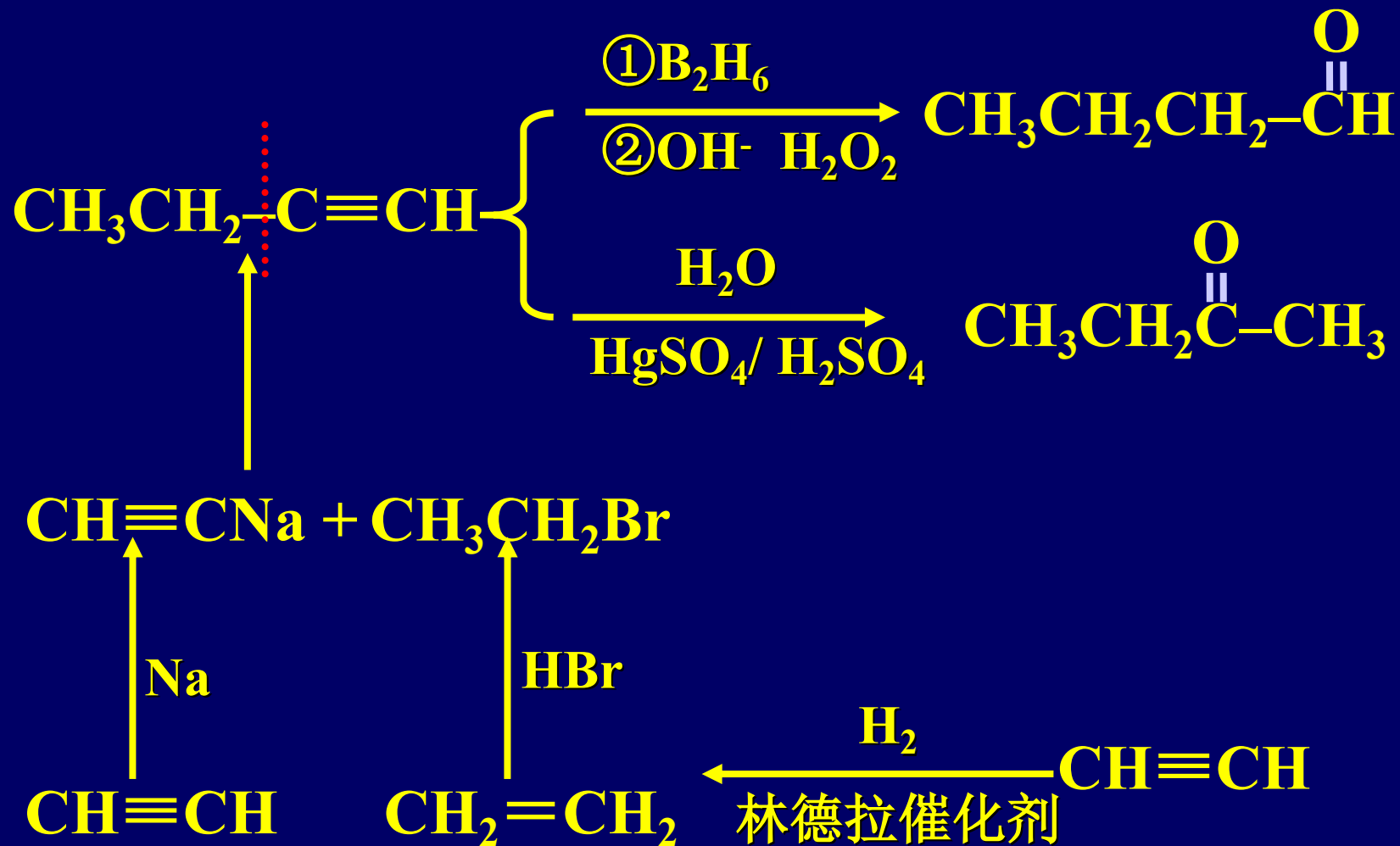


炔烃水合，除乙炔得到乙醛外，一烷基炔都将得到甲基酮，二烷基炔(R≠CH<sub>3</sub>)都将得到非甲基酮。

### 3、硼氢化—氧化反应



## 练习2: 以乙炔为原料合成丁醛、丁酮

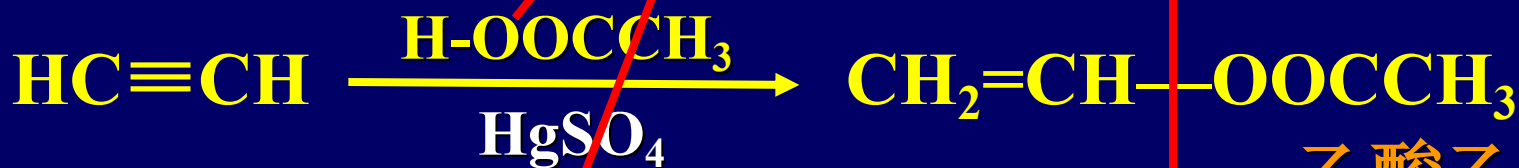


# 亲核加成反应

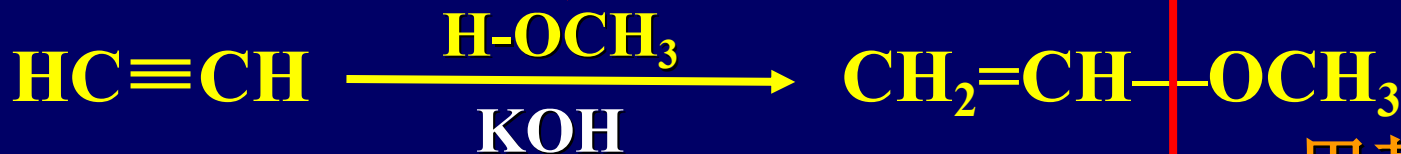
## 亲核试剂



丙烯腈

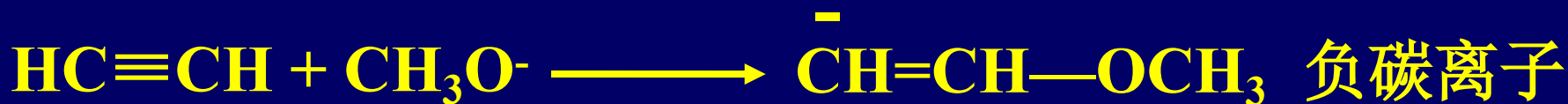


乙酸乙烯酯



甲基乙烯基醚

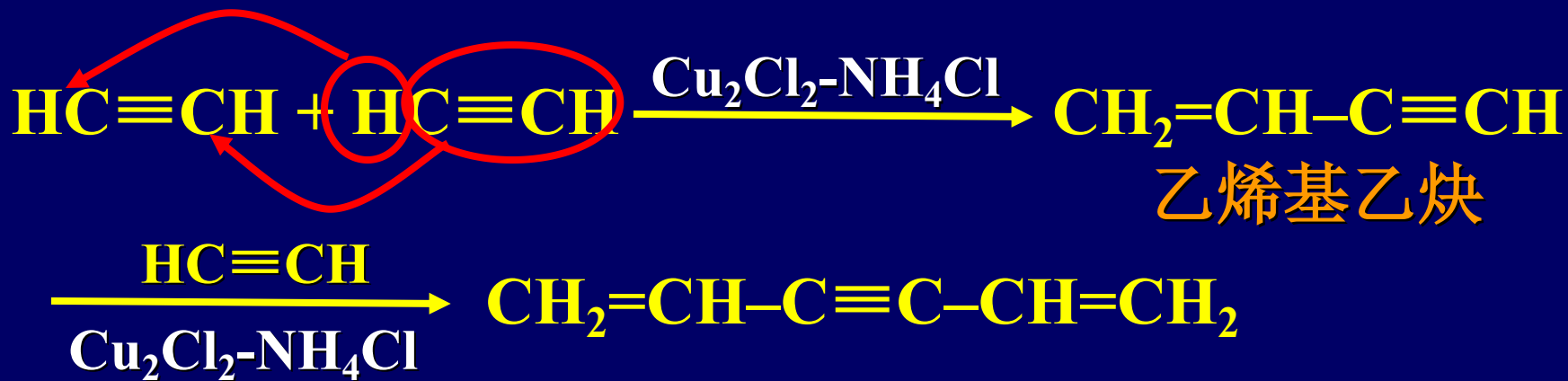
乙烯基化反应



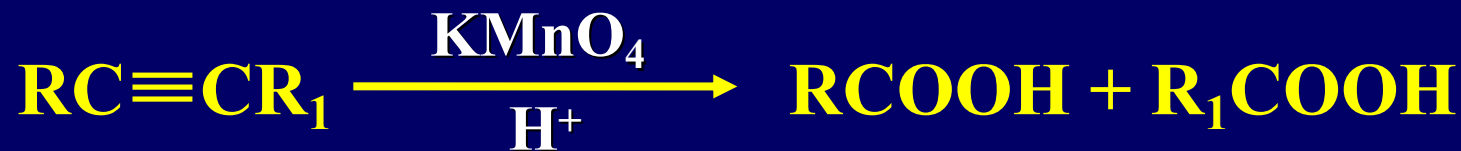
烯烃不与亲核试剂发生加成反应



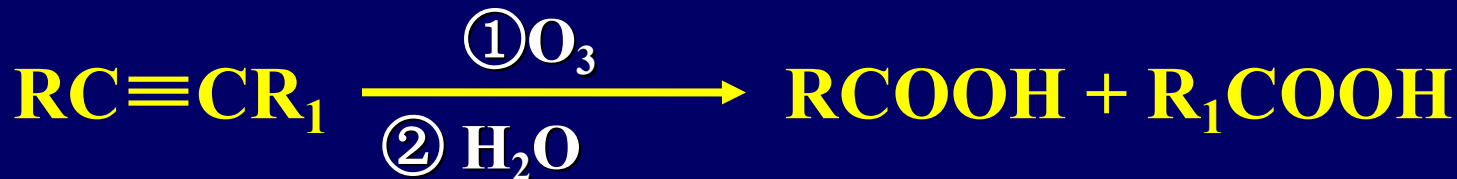
### 3、聚合反应 —— 自身的亲核加成反应



### 4、氧化反应



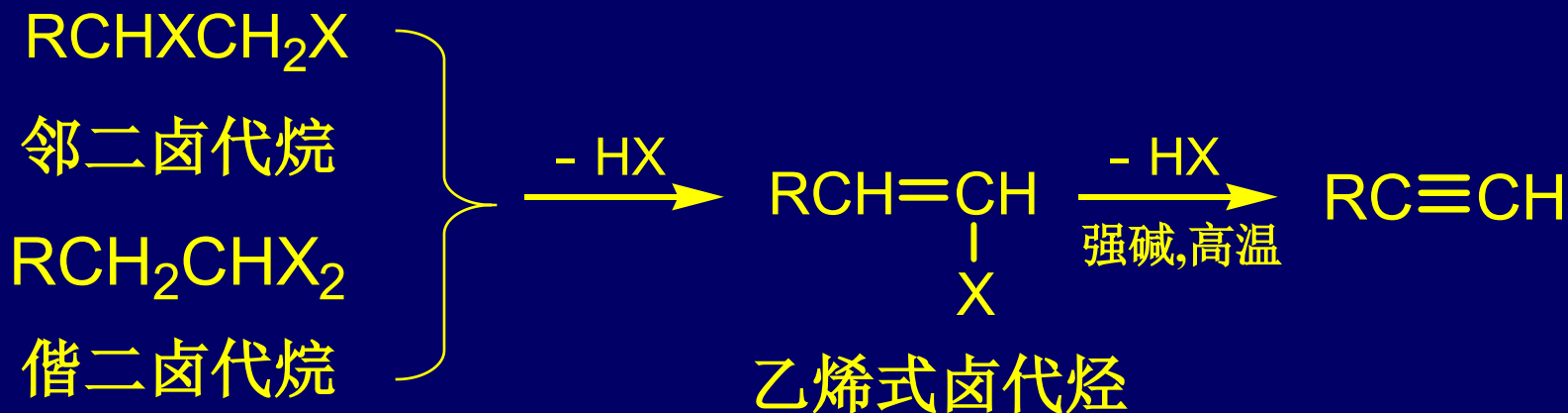
用于  
鉴别



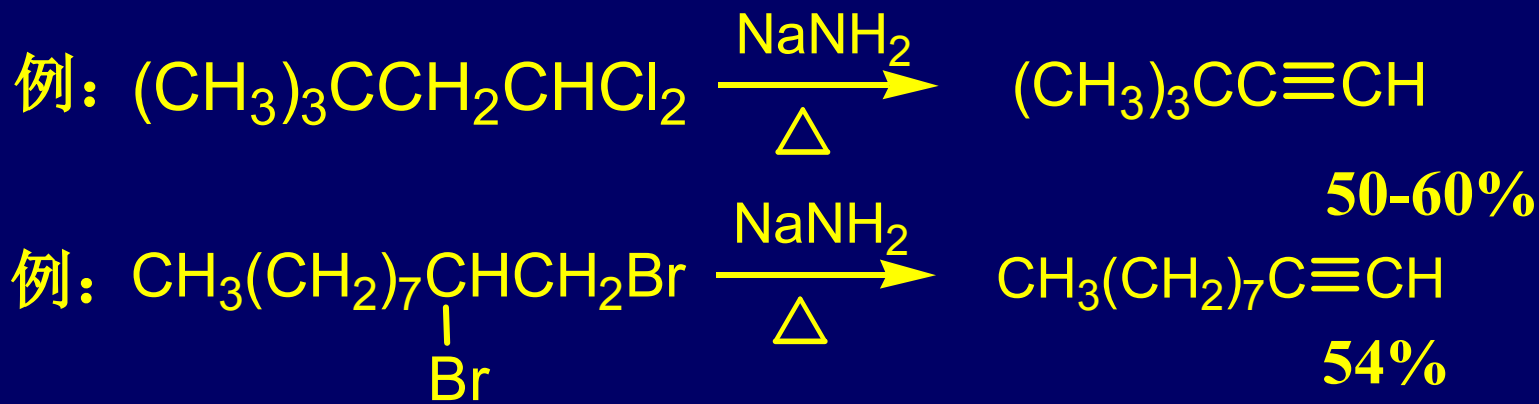
用于推测结构

# 三. 炔烃的制备

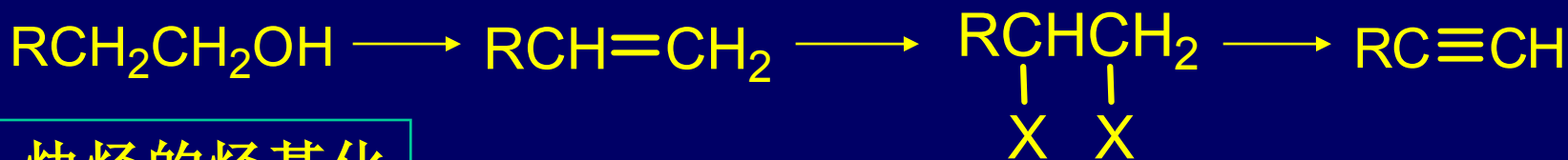
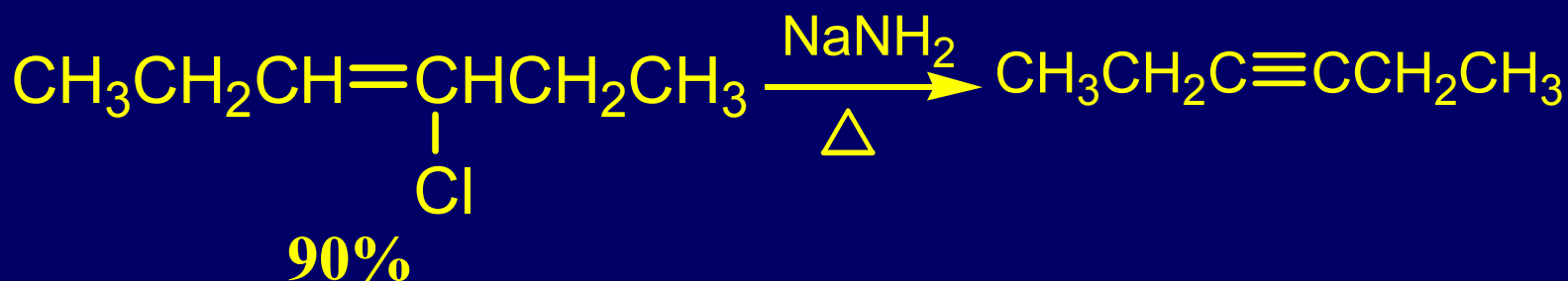
## 1. 二卤代烷脱卤化氢



常用试剂:  $\text{NaNH}_2$  常用来制端炔

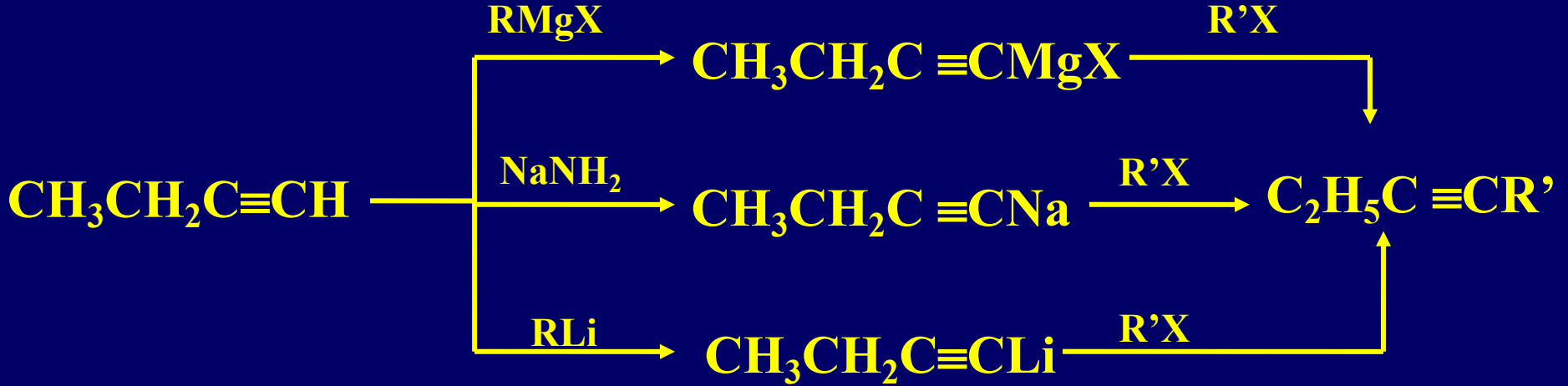


用较弱的碱在较低温度下反应，得乙烯式卤代烃。



## 2. 炔烃的烷基化





\*叁键无法移位，产物是唯一的。

# 总结

- 1、熟练掌握—C≡CH 结构的鉴别。
- 2、比较说明炔烃的库切罗夫反应和硼氢化氧化反应产物的异同处。

## 四. 二烯烃分类和命名

### 1、二烯烃的分类 —— 根据双键的相对位置

累积二烯烃



 sp杂化

性质不稳定

共轭二烯烃



4个C都是  
sp<sup>2</sup>杂化

4个C处于同一平面，形成离域体系。有不同于单烯烃的特殊性质。

隔离二烯烃



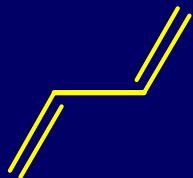
 sp<sup>3</sup>杂化

性质与两分子单烯烃一样

## 2.命名

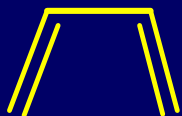


1,3-丁二烯



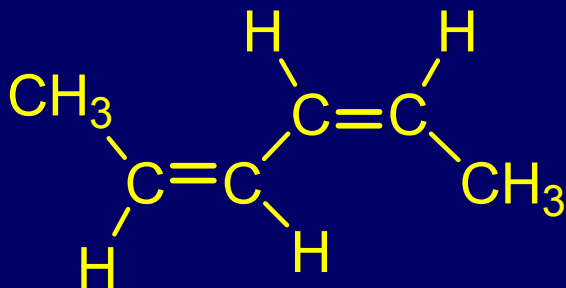
S-反

反式构象

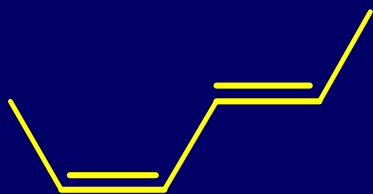


S-顺

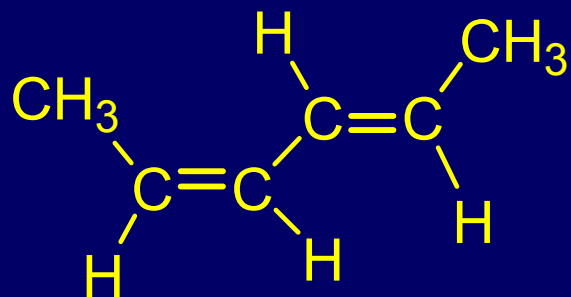
顺式构象



(2Z,4Z)-2,4-己二烯



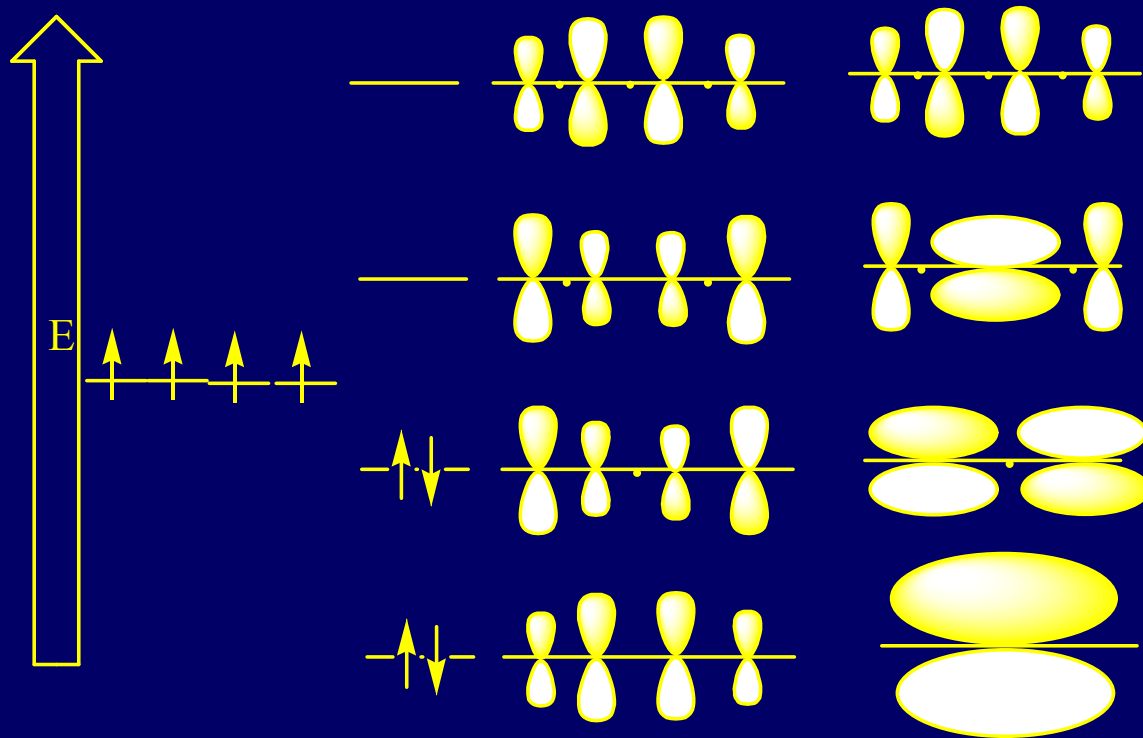
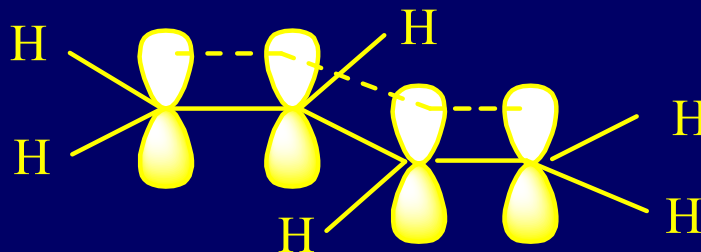
(2Z,4E)-2,4-己二烯



# 五. 共轭二烯烃

## 1. 结构

### 1,3-丁二烯的结构



丁二烯  $\pi$  电子分子轨道的能级

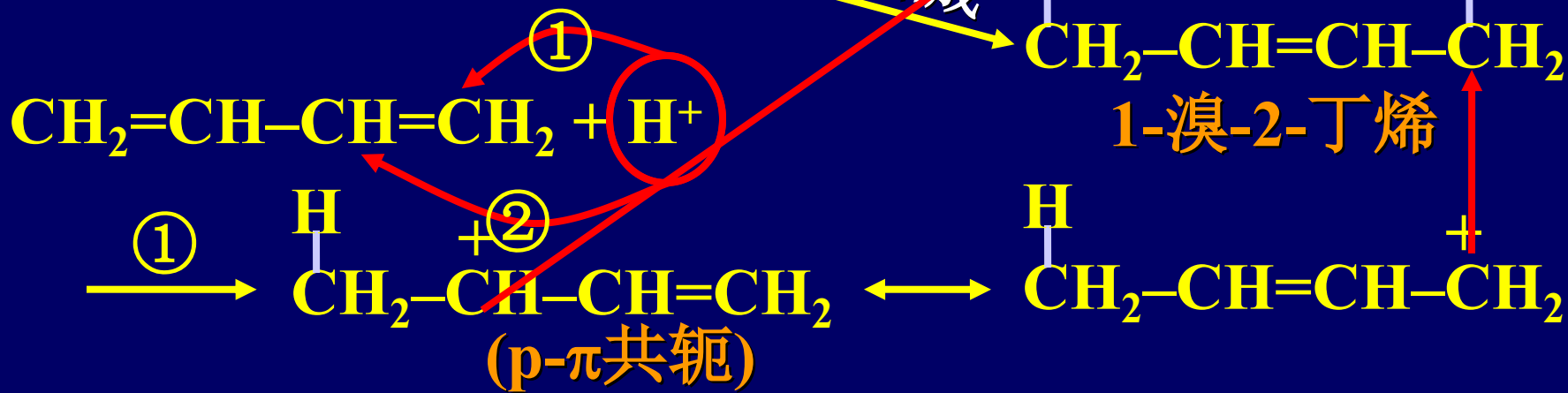
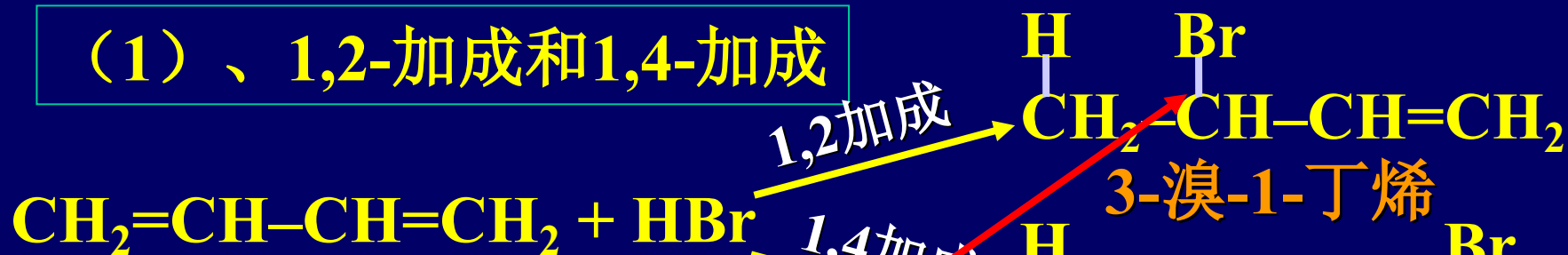


## 2. 共轭体系的特性

- (1)、 键长平均化
- (2)、 易极化-折射率增高
- (3)、 趋于稳定-氢化热降低
- (4)、 共轭体系可以发生共轭加成

### 3. 化学性质

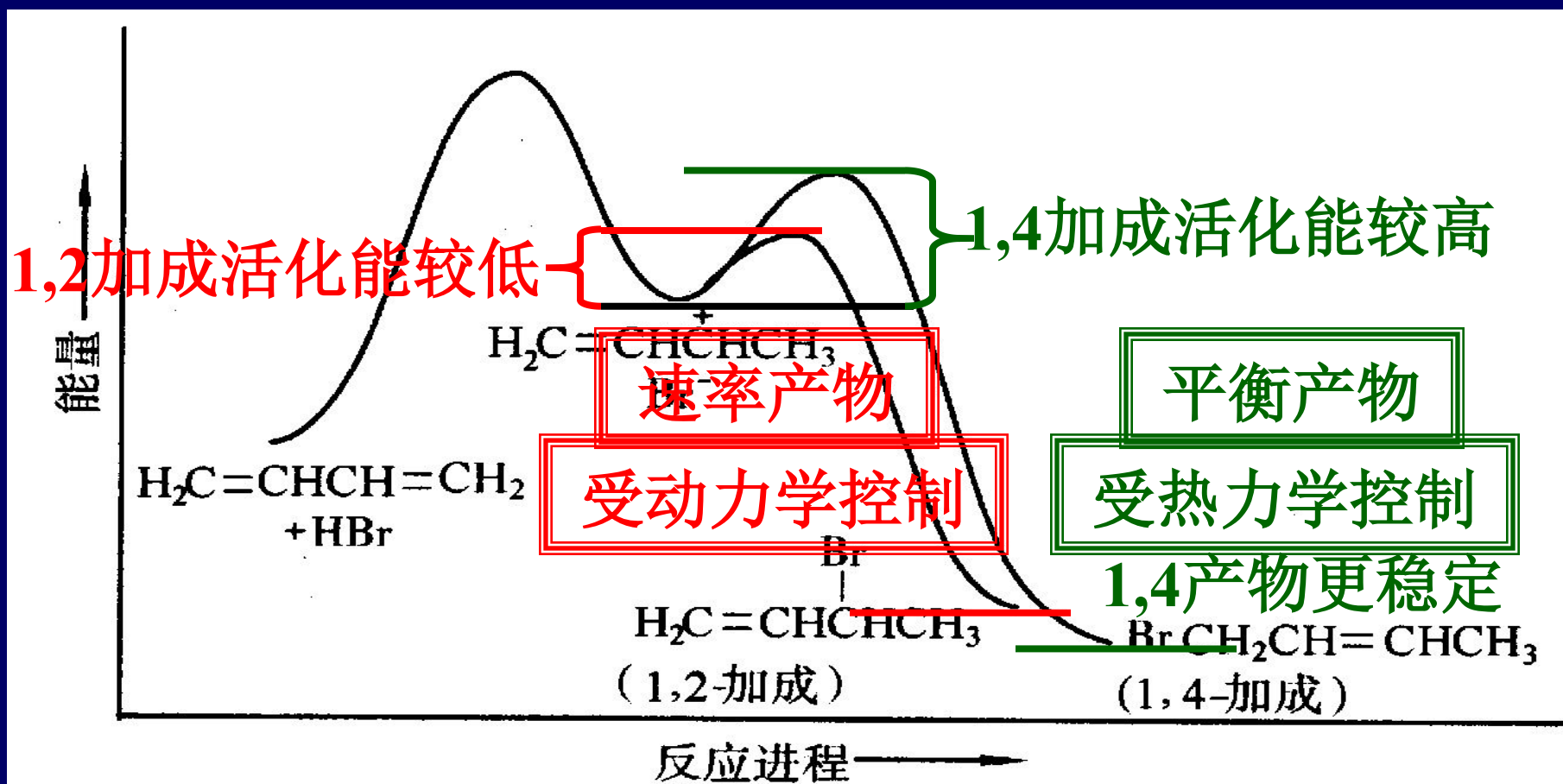
#### (1)、1,2-加成和1,4-加成



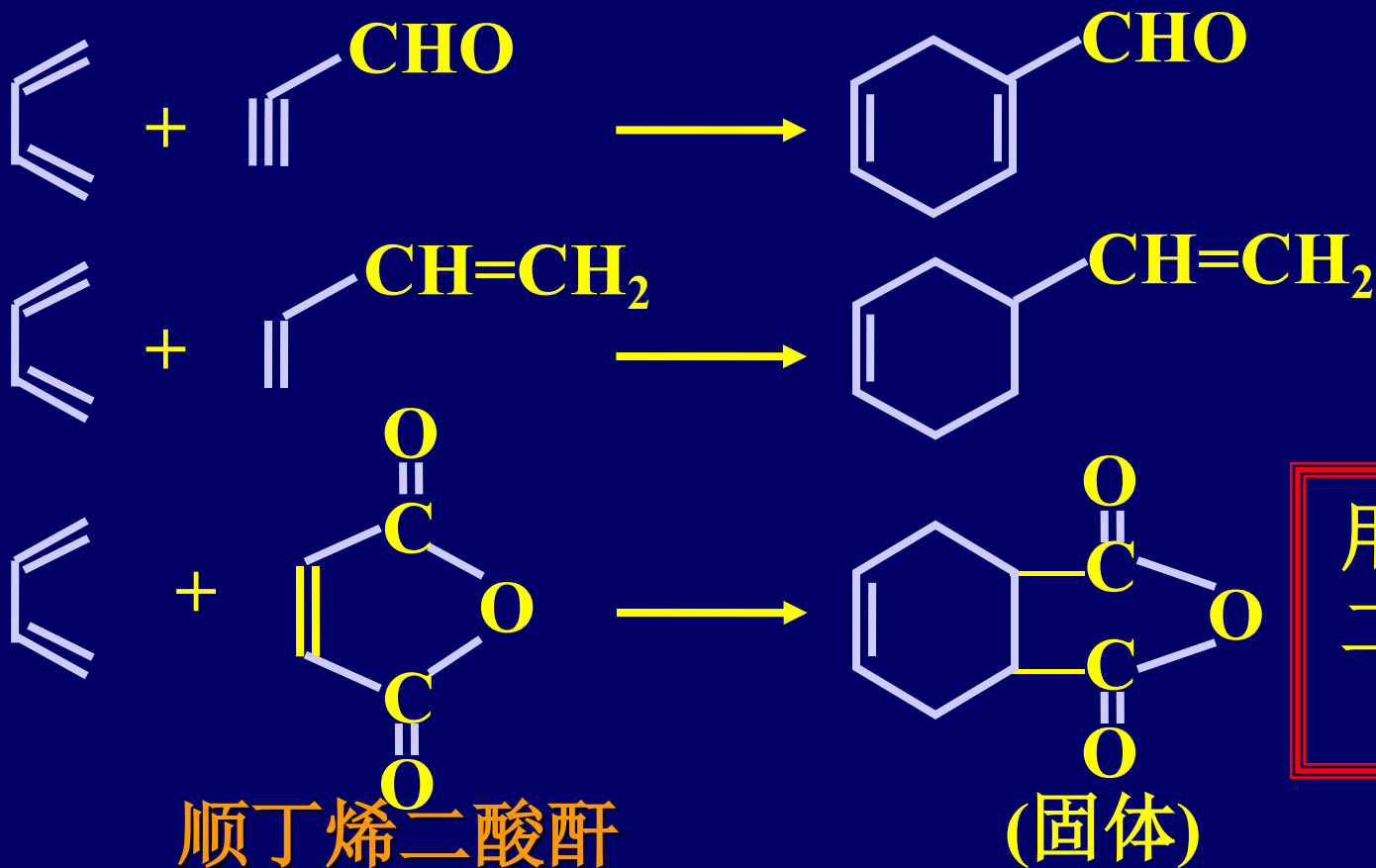
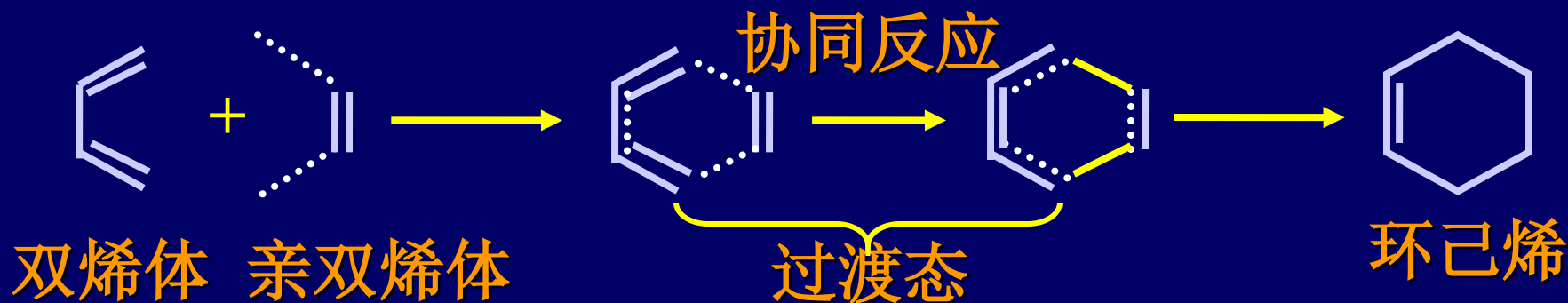


反应条件和  
产物比例：

0°C	71%	29%
40°C	15%	85%



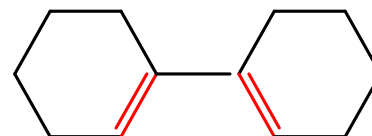
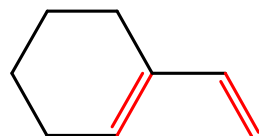
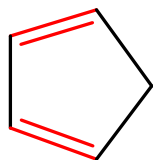
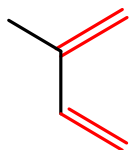
## (2)、双烯合成——狄尔斯-阿尔德反应(D-A反应)



用于共轭  
二烯烃的  
鉴别

## 对双烯体的要求:

(1) 双烯体的两个双键必须取*S*-顺式构象。

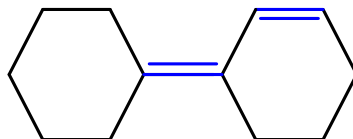
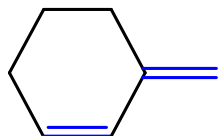


开链

同环

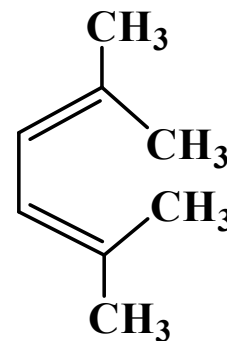
异环共轭多烯

环内外共轭烯



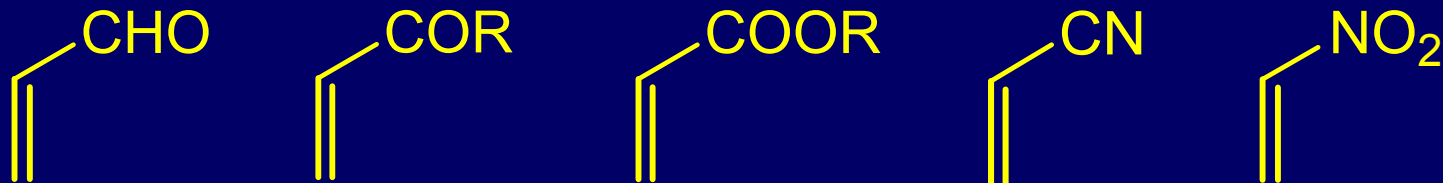
*s*-反式

(2) 双烯体1,4位取代基位阻较大时不能发生，2,3位上取则不影响加成。该反应。



位阻大

亲双烯体为含活化烯键或炔键的化合物：

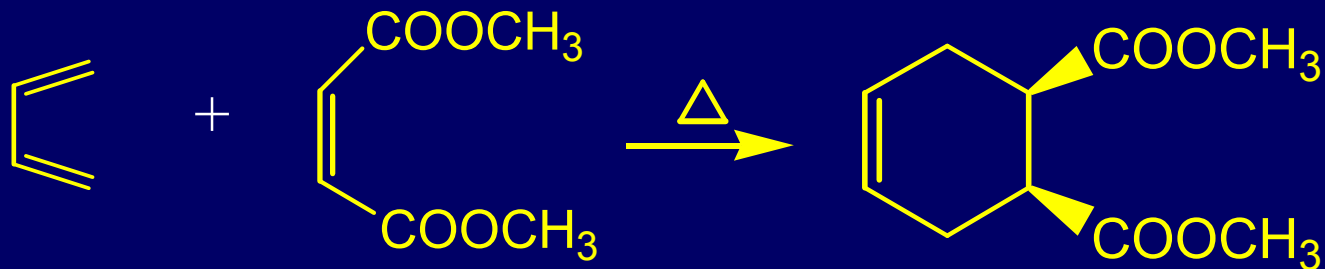


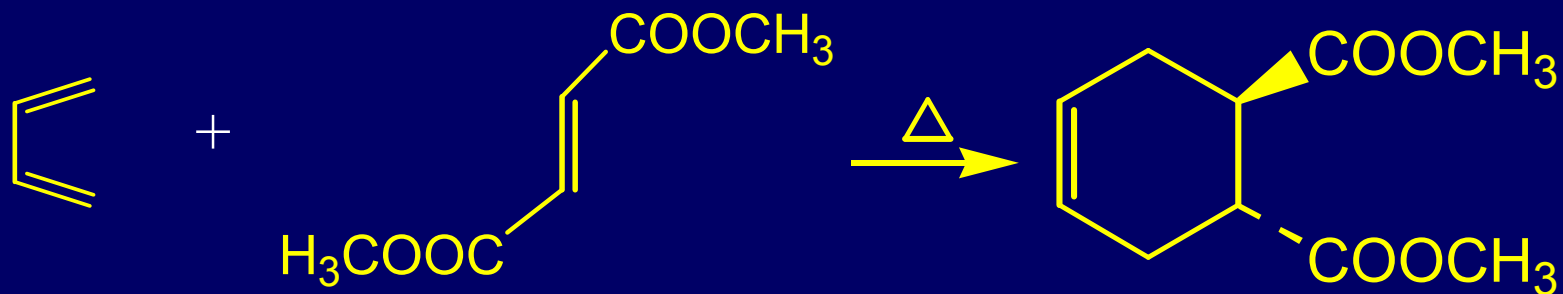
特点：

①. 双烯体以S-顺参加反应

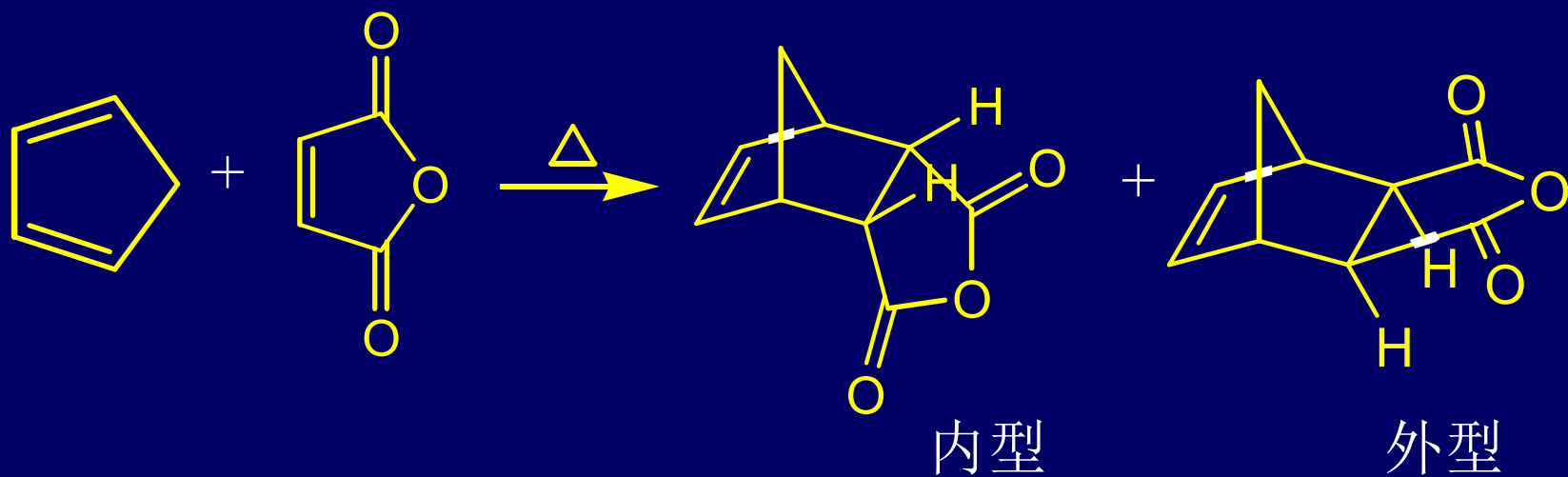
②. 顺式加成

共轭二烯是在平面的一方加上去，加成产物仍保持双烯体和亲双烯体原来的构型。



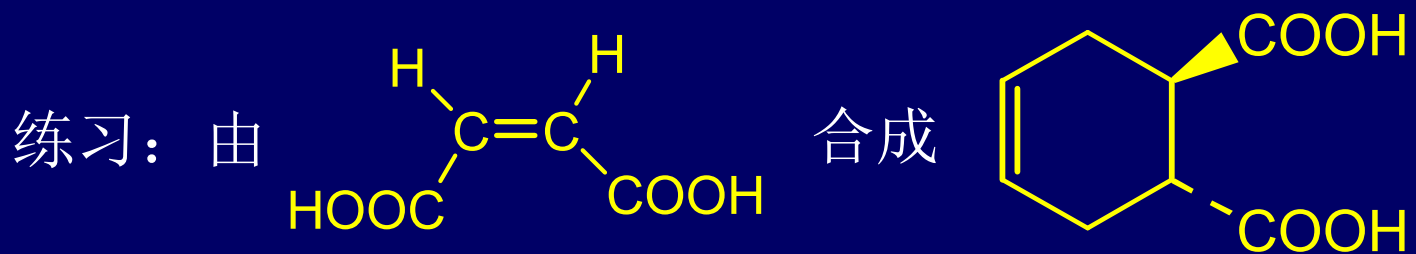
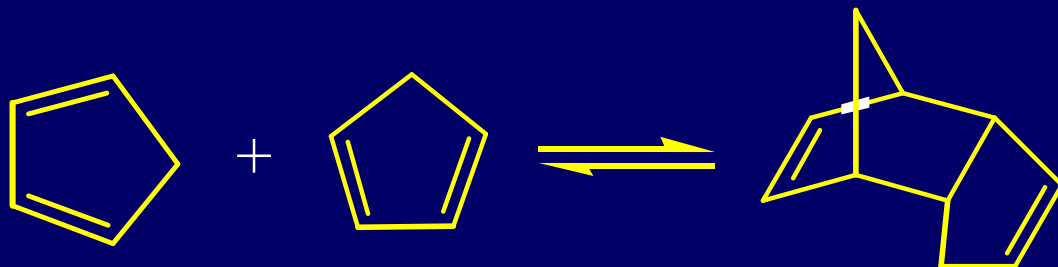


③. 内型产物为主



新形成的  $\pi$  键与氧桥离的近

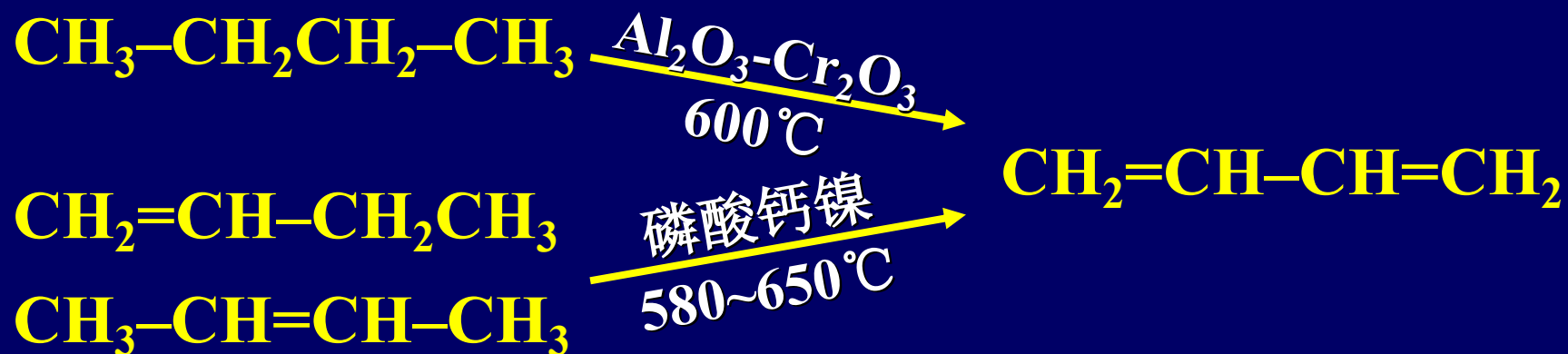
#### ④. 可逆反应



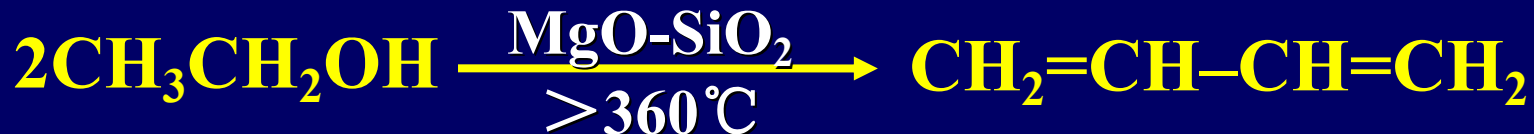


## 4. 共轭二烯烃的制备

### 1、丁烷、丁烯脱氢



### 2、乙醇脱水脱氢



## 5. 共轭体系分类

### ① $\pi - \pi$ 共轭

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$   $\pi$  轨道与  $\pi$  轨道组成

$\Pi_4^4$  四个电子分布在四个碳原子上

### ② $p - \pi$ 共轭

  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$   $\pi$  轨道与  $p$  轨道组成

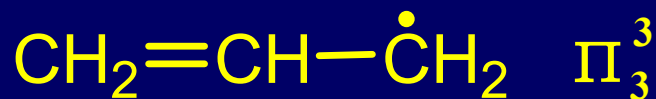
$p - \pi$  共轭，使  $\text{C}-\text{Cl}$  具有双键性质，所以  $\text{Cl}$  不易被取代。

$\Pi_3^4$  四个电子分布在三个原子上

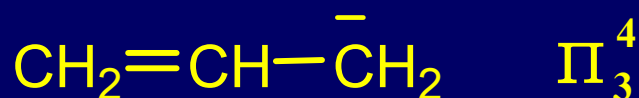
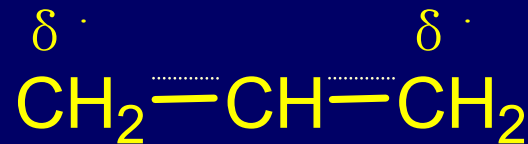
  $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$   $\pi$  轨道与  $p$  轨道组成

$\Pi_3^2$  两个电子分布在三个碳原子上

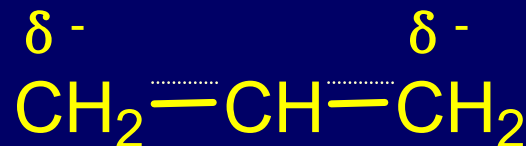
正电荷也分散在三个碳原子上，但不是均匀分布。



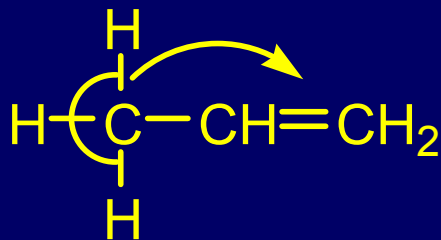
烯丙基自由基



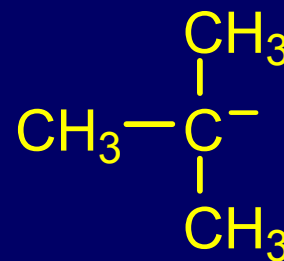
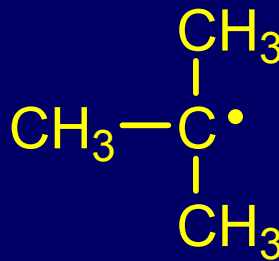
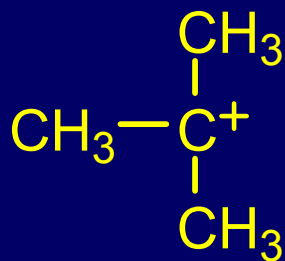
烯丙基碳负离子



③  $\sigma - \pi$  超共轭



④  $\sigma - p$  超共轭



## 6. 共轭效应 (conjugate effect)

轨道相互平行重叠形成离域的共轭体系，使分子体系能量降低，分子更稳定，电子极性增高，键长趋于平均化，这样产生的效应叫做共轭效应。

### 共轭效应的方向和强弱：

共轭效应 (+C, -C) 与诱导效应 (-I, +I)



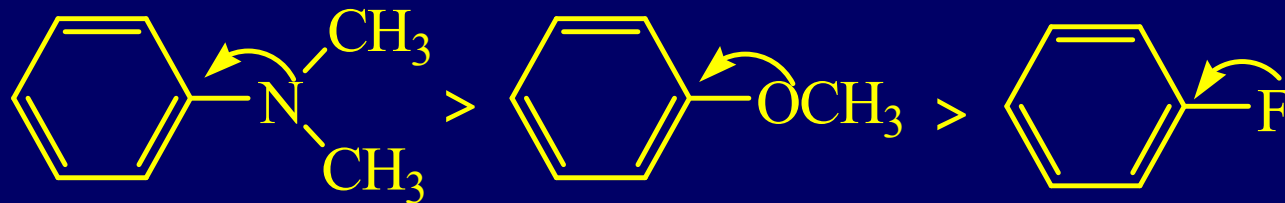
同族元素

+C效应:  $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$

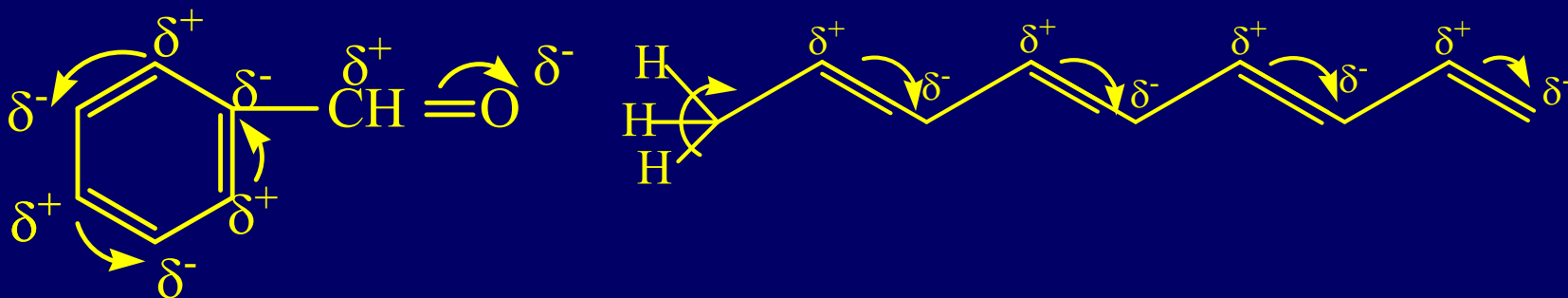
$-\text{OR} > -\text{SR}$

$-\text{O}^- > -\text{S}^-$

**同周期元素：**元素原子核对其共用电子对的吸引力增强，使电子对不易共轭：

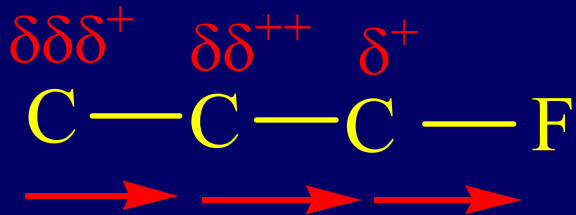


**共轭效应存在于共轭体系中,沿共轭体系极性交替传递,是远程效应。**



**诱导效应**

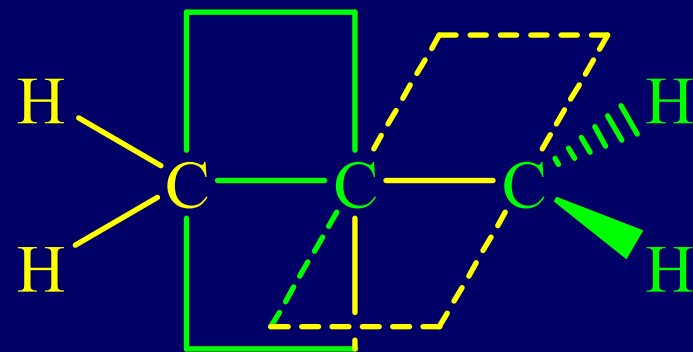
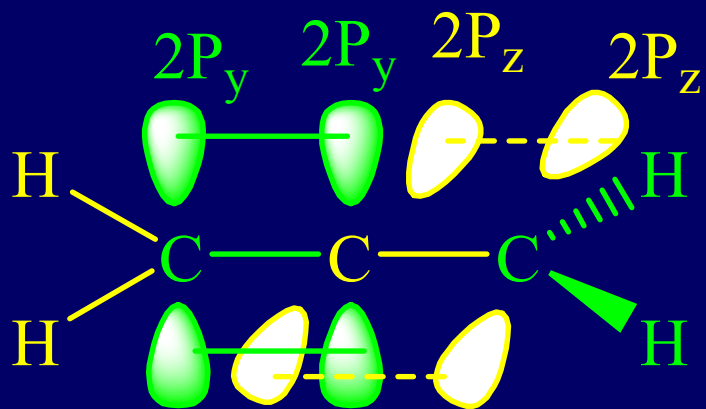
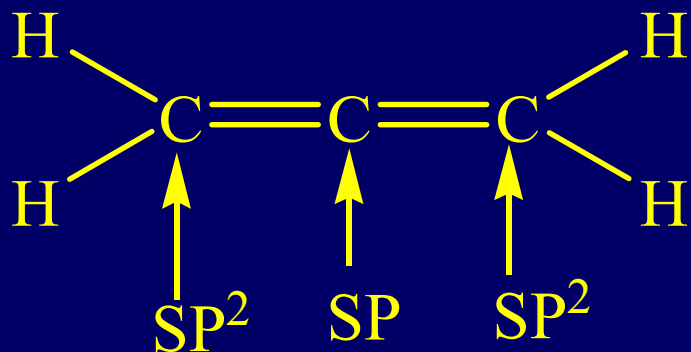
由于极性共价键而造成的电子偏移



近程效应

**共轭效应决定反应方向**

# 累积二烯烃



(不稳定)

# 总结

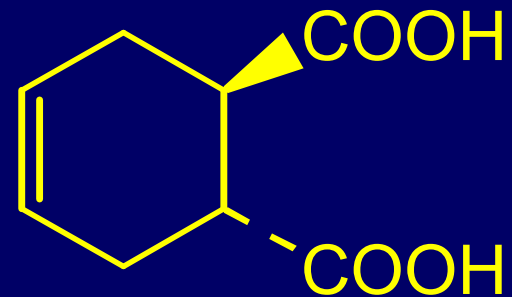
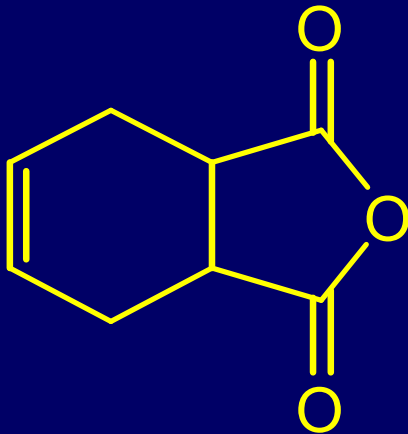
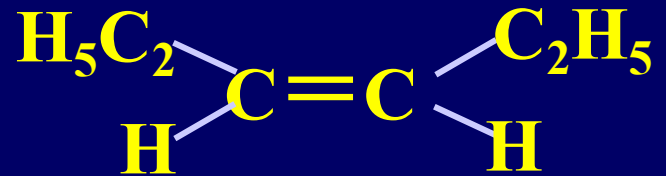
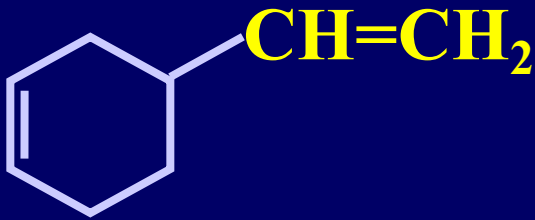
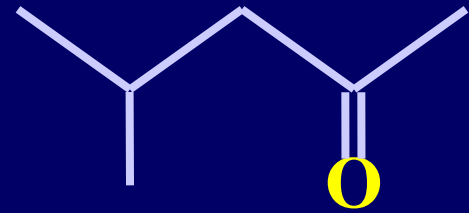
- 1、熟练掌握—C≡CH 结构的鉴别。
- 2、能够通过机理说明，为什么共轭二烯加成有1,2-和1,4-两种产物
- 3、能够写出D-A反应的产物，并能够根据产物分析反应物。
- 4、比较说明炔烃的库切罗夫反应和硼氢化氧化反应产物的异同处。

# 练习

1、鉴别下列化合物

丁烷、甲基环丙烷、1-丁烯、1-丁炔、1,3-丁二烯

2、以四个碳以下烃为原料合成：





作业:

1、(1)(2)(3)(4)(5)(6)(8)

2、

8、

10、