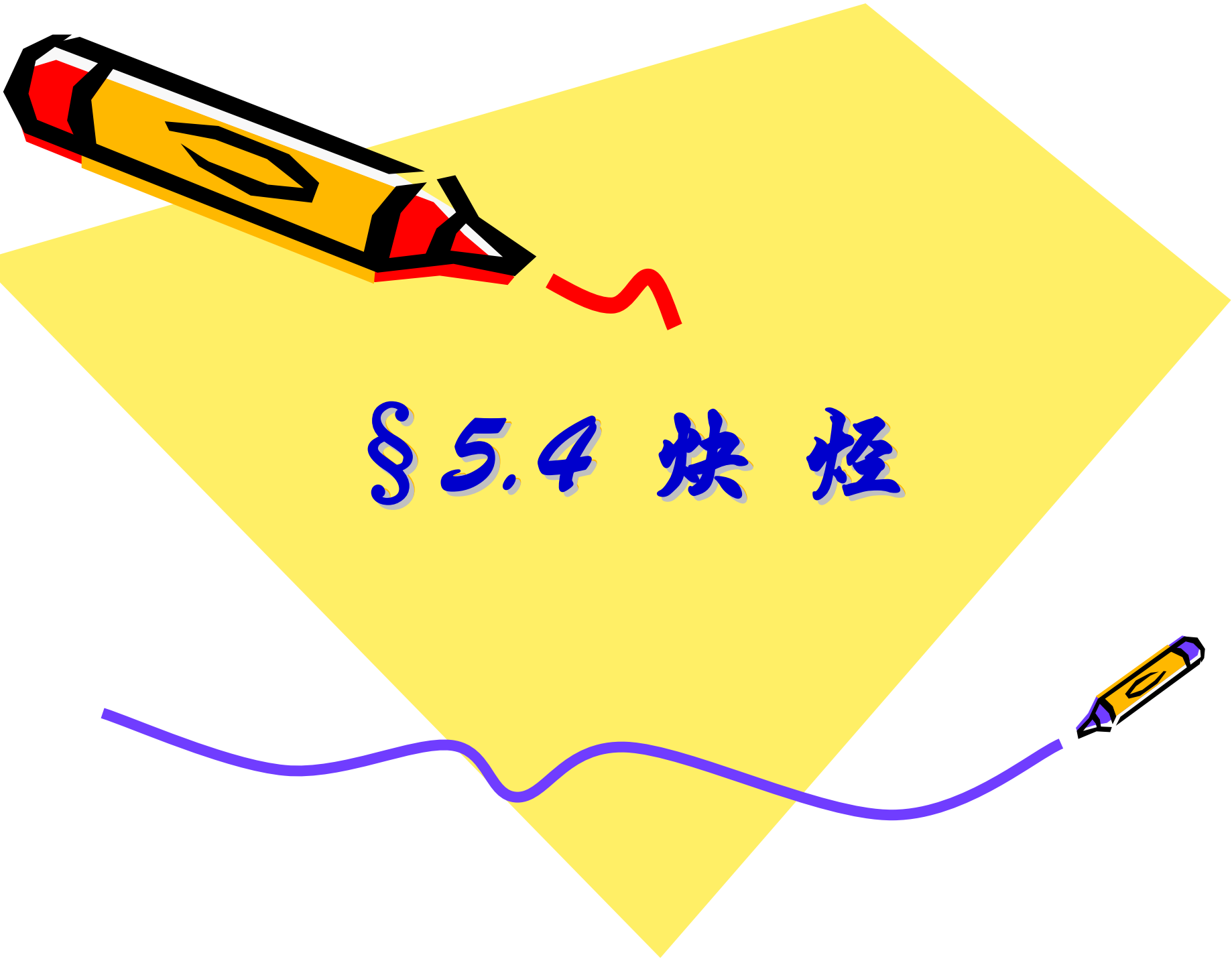
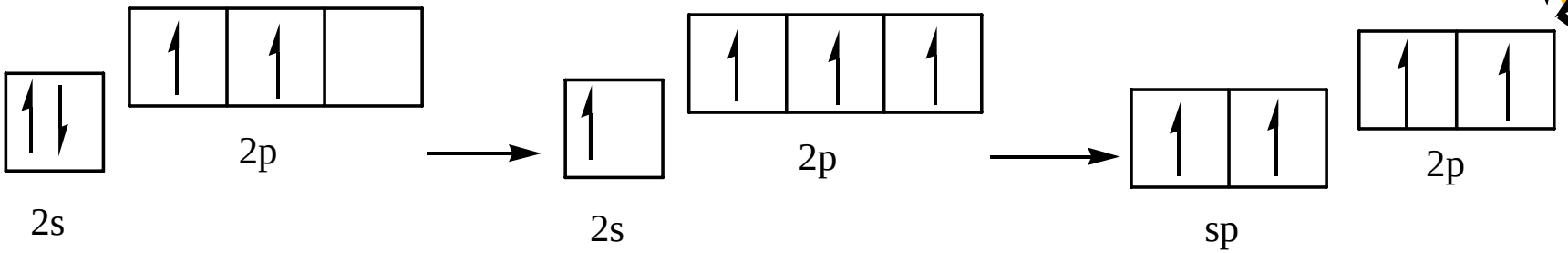
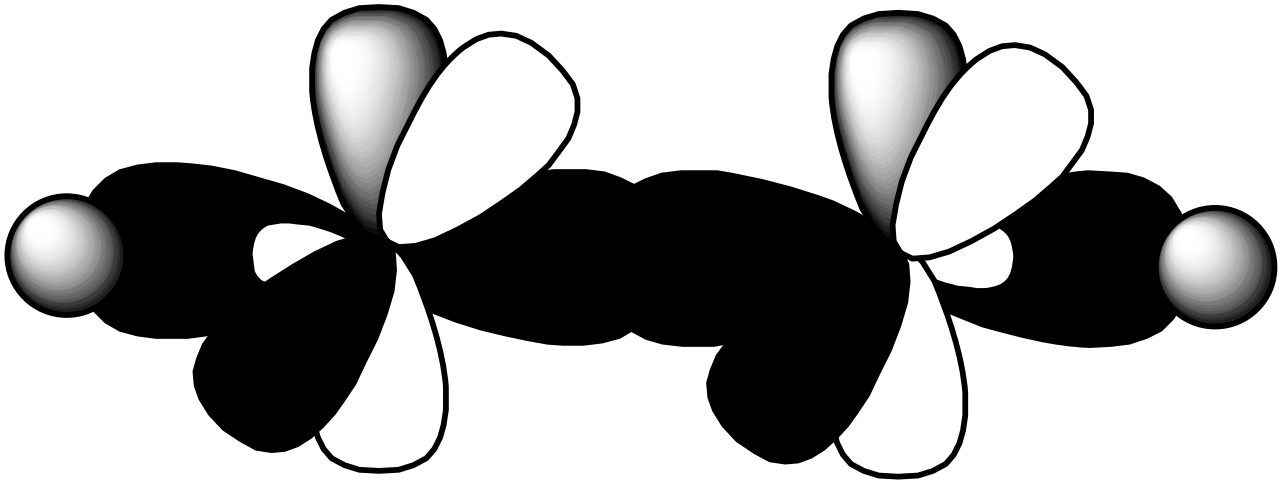


§5.4 炔 烃

§5.1 炔烃的结构

- sp杂化





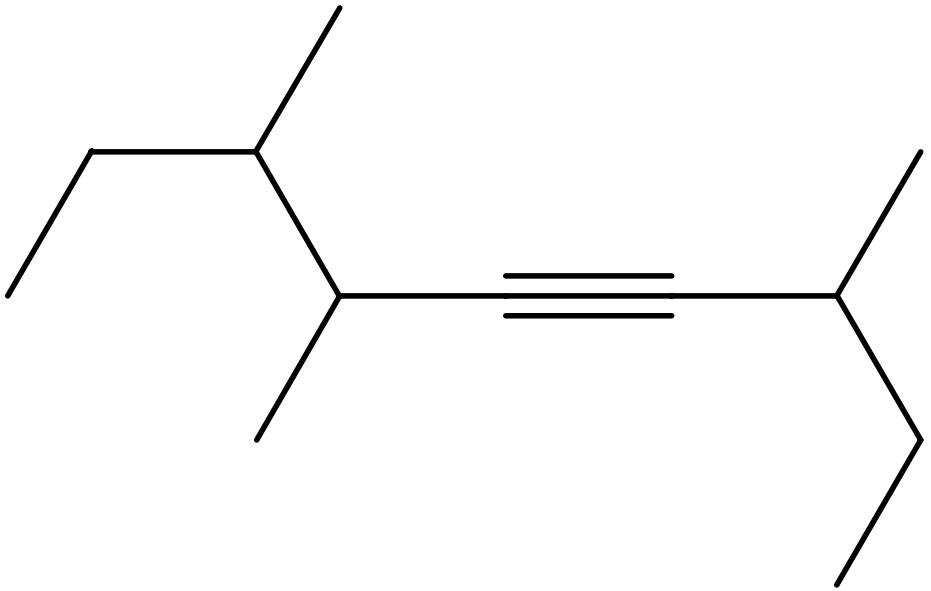
§5.2 炔烃的命名

a. 选含三键的最长碳链为主链；

b. 从三键最近处编号；

c. 三键位置写在母体化合物命名前加‘－’；

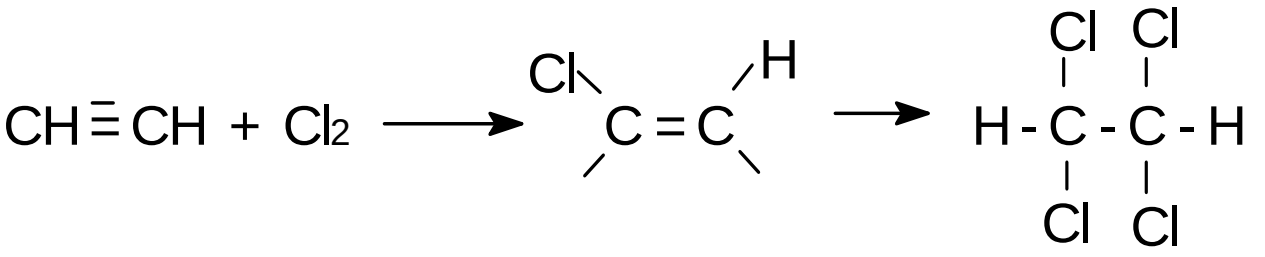
取代基写在最前面；



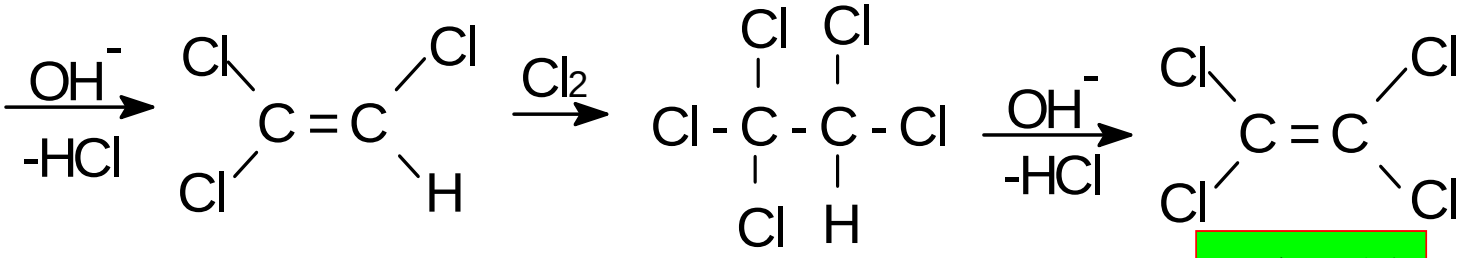
3，6，7－三甲基－4－壬炔

§5.3 炔烃的化学性质Ⅰ—亲电加成

- 1、与卤素加成

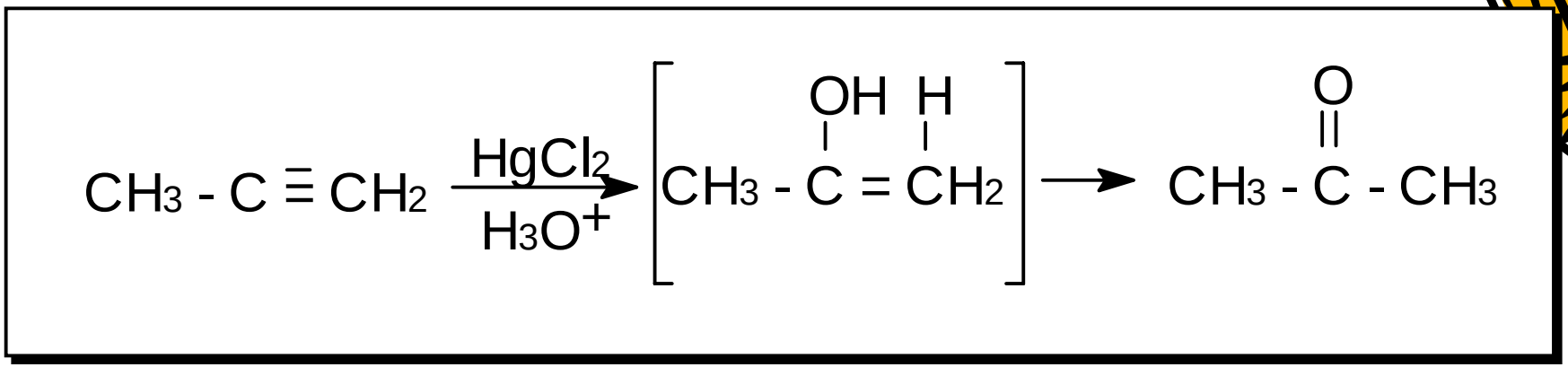


1,1,2,2-四氯乙烷　很毒

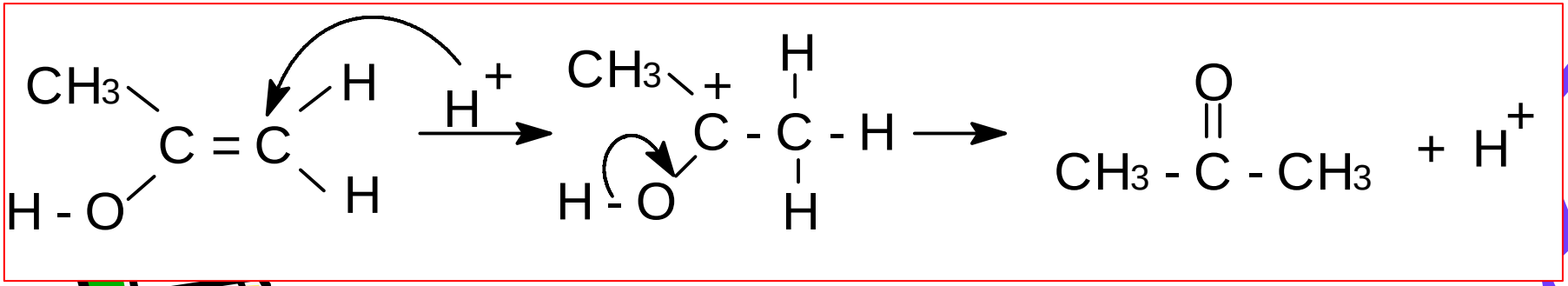


四氯乙烯

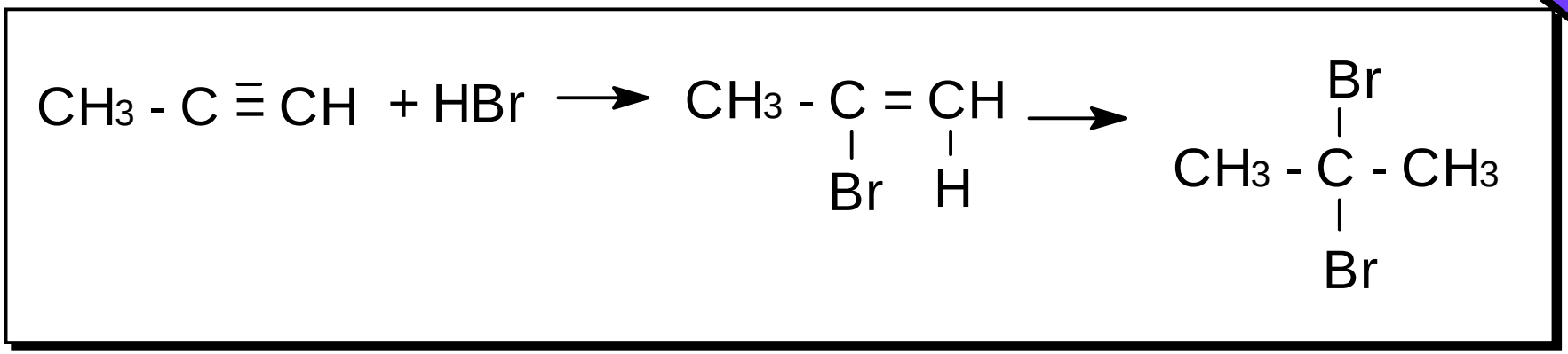
- 2、与H2O加成



烯醇式与酮式的互变异构现象

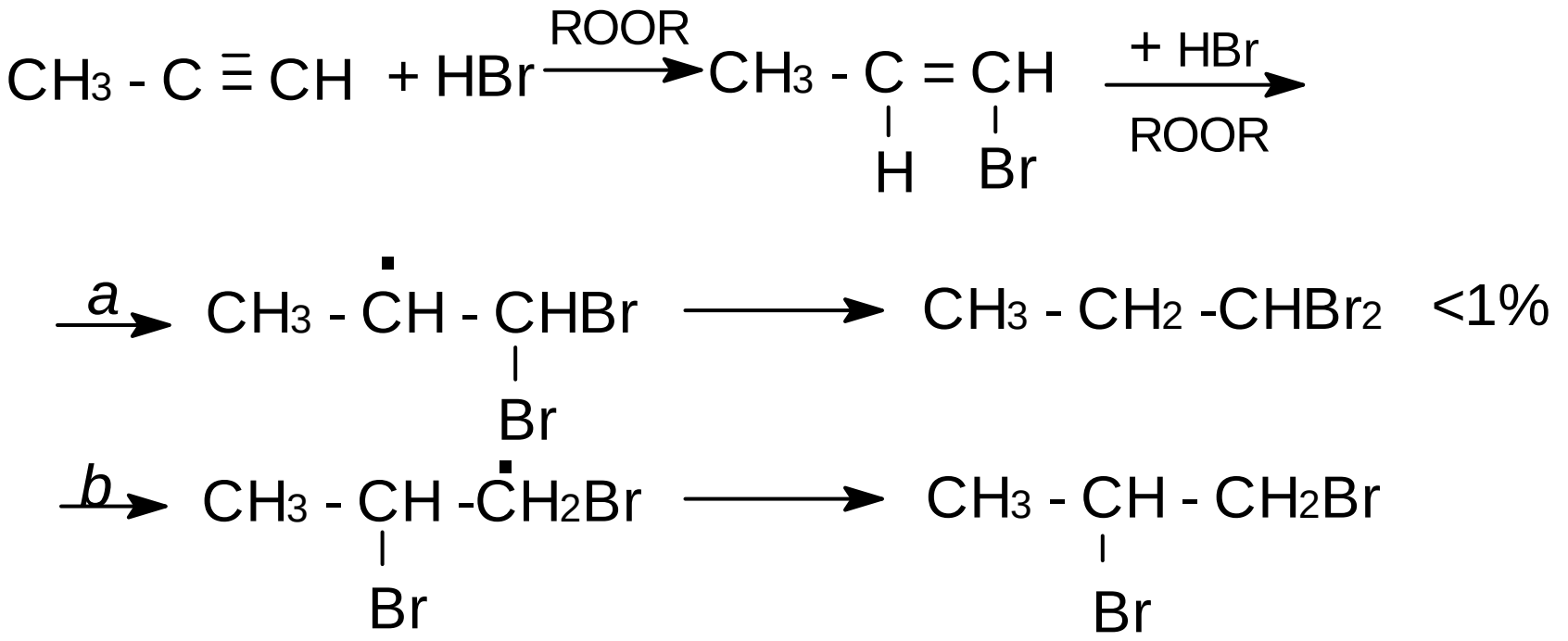


3、与HX加成

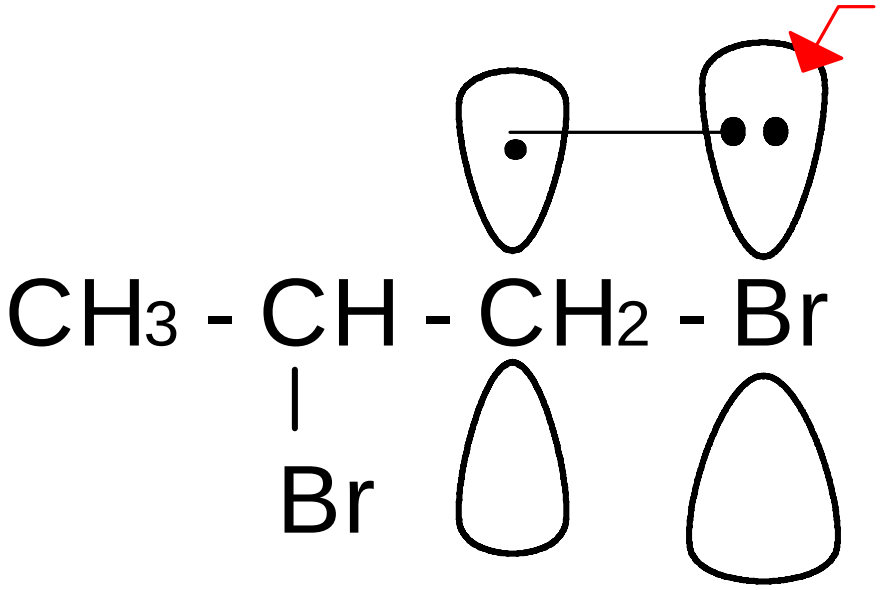


加成反应符合马氏规则

4、叁键与HBr加成时的过氧化物效应



b路线经历了一个稳定的自由基过程



p-p 共轭稳定了自由基

5、叁键亲电加成活性及原因

$$CH\equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2=CHCl \xrightarrow{HCl} CH_3-CHCl_2$$

叁键的反应活性较双键低,所以反应要加催化剂 $HgCl_2$

$$CH_2=CHCl \longrightarrow -\left(CH_2-\underset{Cl}{CH}\right)_n-$$

n 个 $CH_2=CHCl$ 聚合生成聚氯乙烯

$$CH_2=CH-C\equiv CH + HCl \xrightarrow{HgCl_2} CH_2=CH-\underset{Cl}{C}=CH_2$$

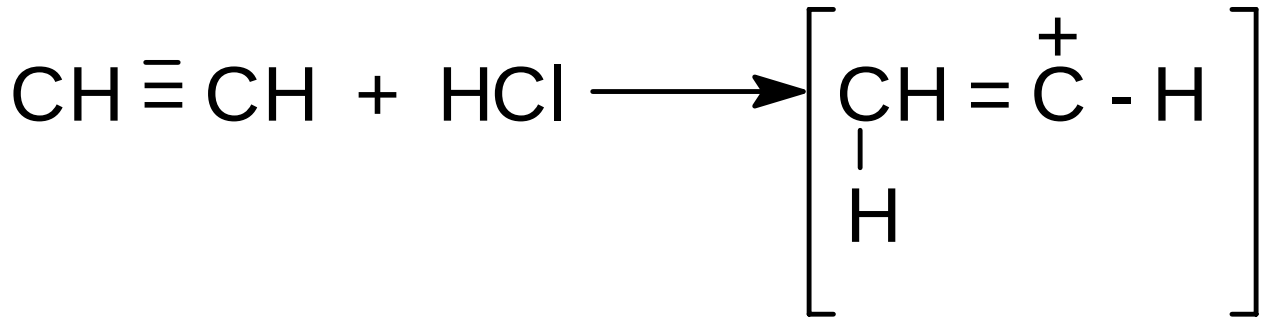
$$CH_2=CH-\underset{Cl}{C}=CH_2 \longrightarrow -\left(CH_2-CH=\underset{Cl}{C}-CH_2\right)_n-$$

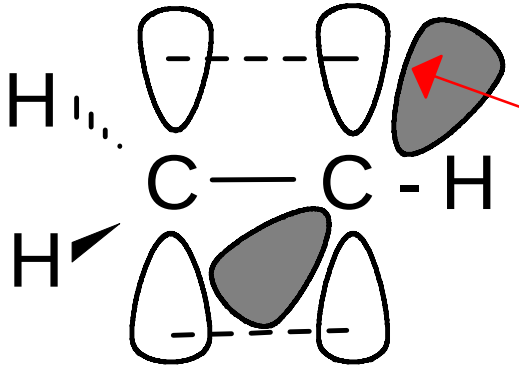
氯丁橡胶

加成活性低的原因：

1、桶状电子云，分散，密度不如双键高

2、

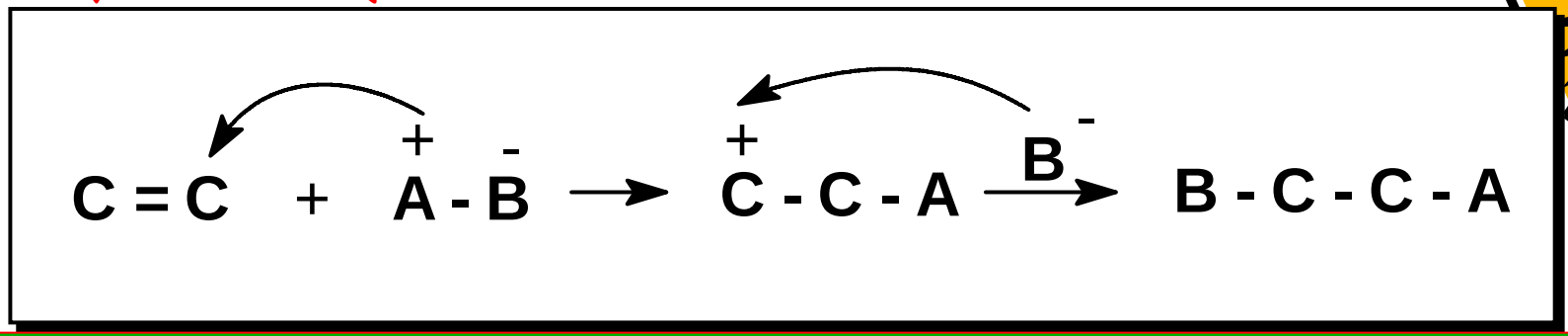




这一正碳离子
没有 p-π 共轭
没有 p-p 共轭

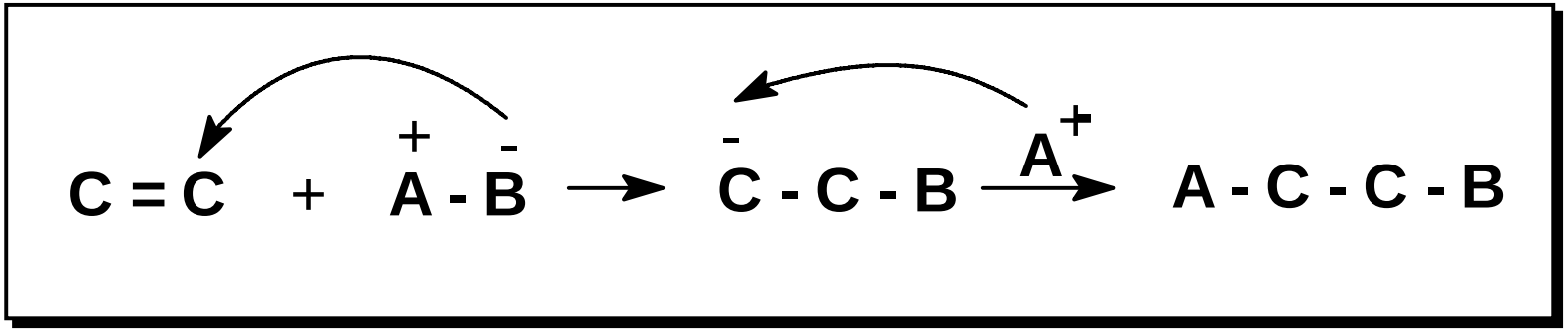
§5.4炔烃的化学性质Ⅱ——亲核加成

- 亲电加成：



正电部分先上，形成正碳离子中间体，负电部分后上

亲核加成：



负电部分先上，形成负碳离子中间体正电部分后

1、与ROH加成

$$CH \equiv CH + C_2H_5OH \xrightarrow{base} C_2H_5OCH = CH_2$$

机理：

$$ROH \xrightarrow{OH^-} RO^- + H-C \equiv C-H \longrightarrow RO-CH=\overset{-}{C}-H$$

$$\xrightarrow{ROH} ROCH = CH_2 + RO^-$$

$$n\ ROCH = CH_2 \longrightarrow \left(CH(OR)-CH_2\right)_n$$

聚乙烯醚，粘合剂

2、与ROOH加成

$$CH \equiv CH + CH_3COOH \xrightarrow{Hg(OAc)_2} CH_3COOCH = CH_2$$

$$n\,CH_3COOCH = CH_2 \longrightarrow \left[\begin{array}{l} CH\text{-}CH_2 \\ | \\ OOCCH_3 \end{array}\right]_n \xrightarrow{H_3O^+} \left[\begin{array}{l} CH\text{-}CH_2 \\ | \\ OH \end{array}\right]_n$$

聚醋酸乙烯酯
乳白胶

聚乙烯醇

3、与HCN加成

$$CH \equiv CH + HCN \xrightarrow[NH_4Cl]{Cu_2Cl_2} CH_2 = CH - CN$$

丙烯腈

$$n\,CH_2 = CH - CN \longrightarrow -\left(CH(CN) - CH_2\right)_n-$$

聚丙烯腈，腈纶

工业法：$CH3CH = CH2 + NH3 + O2 \rightarrow CH2 = CHCN$

总结：炔烃可以发生亲电加成，但活性不如烯烃
炔烃还可以发生亲核加成。

§5.5炔烃的化学性质Ⅲ——氧化还原及聚合

- 1、氧化：
- A、KMnO4氧化

$$R\text{-}C\equiv C\text{-}R \xrightarrow[pH=7]{KMnO_4} R\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}\text{-}R$$

$$\xrightarrow[H^+\ \triangle]{KMnO_4} RCOOH + HOOC\text{-}R$$

中性KMnO4使三键氧化为二酮；使双键氧化为邻二醇；
酸性KMnO4使三键氧化为羧酸；使双键氧化为羧酸。

B. O_3 氧化

$$R\text{-}C\equiv C\text{-}R \xrightarrow{O_3} R\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}OH + HO\text{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}\text{-}R$$

$$R\text{-}C\equiv CH \xrightarrow{O_3} RCOOH + HCOOH \rightarrow CO_2 + H_2O$$

臭氧使三键氧化为羧酸；使双键氧化为酮(醛)

C. 氧化偶联

$$2\ RC\equiv CH \xrightarrow[O_2]{NH_4Cl\text{-}Cu_2Cl_2} R\text{-}C\equiv C\text{-}C\equiv C\text{-}R$$

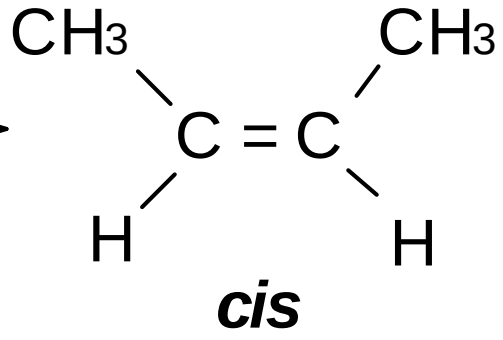
2. 还原

$$CH\equiv CH + H_2 \xrightarrow{Ni} [CH_2=CH_2] \longrightarrow CH_3CH_3$$

不能停留

- A,Lindlar催化剂——生成顺式烯烃

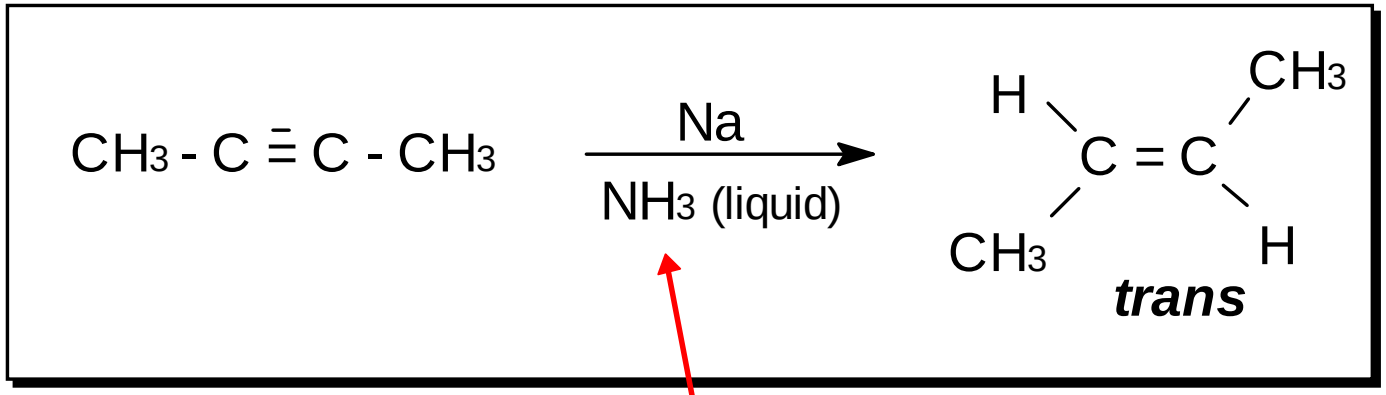
$$CH_3-C\equiv C-CH_3 + H_2 \xrightarrow{Pd/BaSO_4}$$



cis

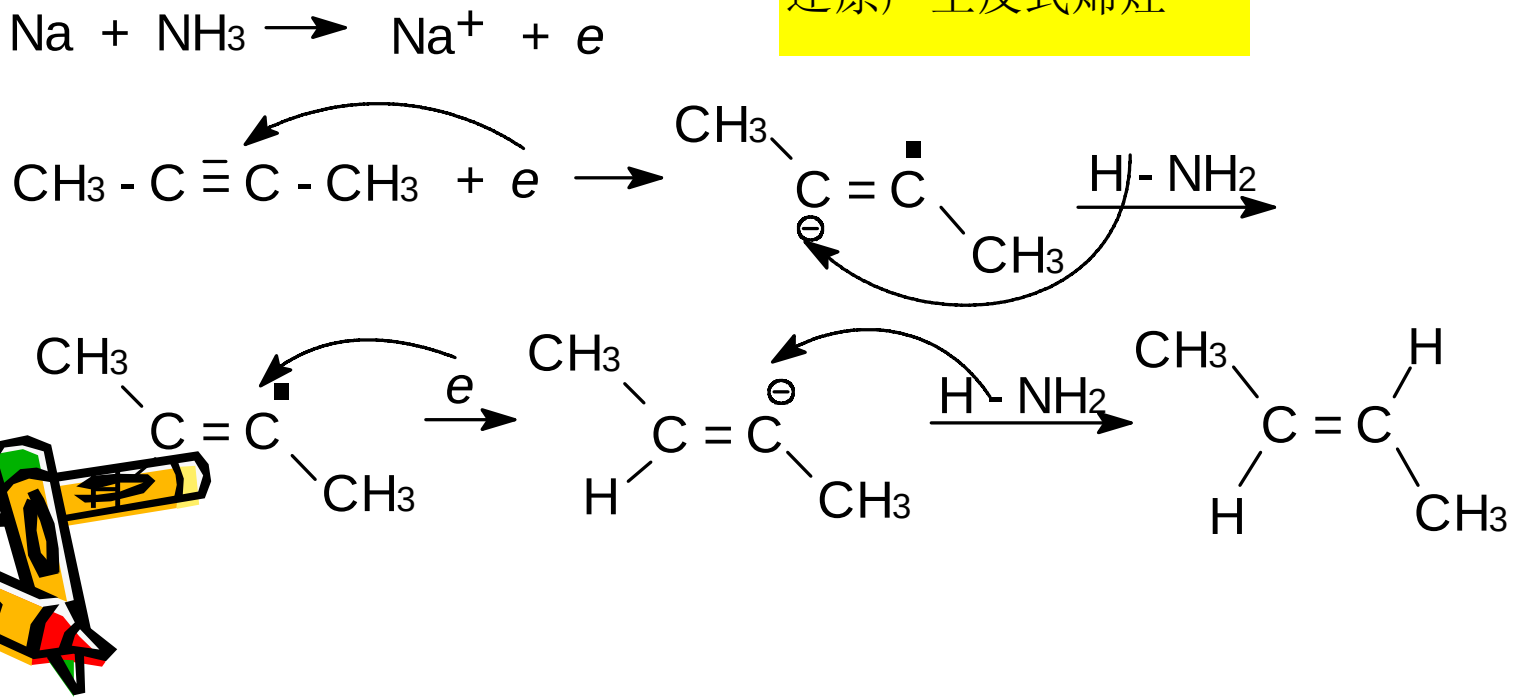
适当降低催化剂活性使还原反应停留在双键一步

B, Na，液NH3—生成反式烯烃



液氨条件下的供电子还原产生反式烯烃

反应机理：

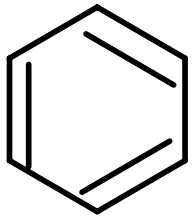


3. 聚合

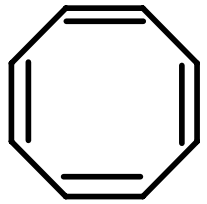
$$2\,CH{\equiv}CH \xrightarrow[Cu_2Cl_2]{NH_4Cl} CH_2{=}CH-C{\equiv}CH \xrightarrow[H_2]{Pd/BaSO_4} CH_2{=}CH-CH{=}CH_2$$

$$CH{\equiv}CH \xrightarrow[NH_4Cl\,/\,Cu_2Cl_2]{} CH_2{=}CH-C{\equiv}C-CH{=}CH_2$$

$$3\,CH{\equiv}CH \xrightarrow[Cu]{500\ C}$$



$$4\,CH{\equiv}CH \xrightarrow[50\ C]{Ni(CN)_2}$$



§5.6 炔烃的化学性质Ⅳ—活泼氢的反应

1、酸性

$$CH\equiv CH \xrightarrow[NH_3]{NaNH_2} CH\equiv CNa \xrightarrow[NH_3]{NaNH_2} NaC\equiv CNa$$

$$CH\equiv CNa + H_2O \longrightarrow CH\equiv CH + NaOH$$

酸性： $H_2O > CH\equiv CH > NH_3$

2、金属化合物

$$R\text{-}C\equiv CH + [Ag(NH_3)_2]^+ \longrightarrow R\text{-}C\equiv CAg\downarrow$$

白　色

$$R\text{-}C\equiv CH + [Cu(NH_3)_4]^+ \longrightarrow R\text{-}C\equiv CCu\downarrow$$

红棕色

R - C≡C Ag; R - C ≡C Cu 易爆，

需用 HNO_3 处理，

这是一种鉴别端炔的方法

3.R-C≡C- Na+ 作为亲核试剂的反应

A. 取代

$$R-C\equiv C-Na + R'X\ (1^\circ) \rightarrow R-C\equiv C-R' + NaX$$

B. 加成

$$R-C\equiv C^{\ominus} + CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \longrightarrow CH_3-\overset{\overset{ONa}{|}}{\underset{\underset{C\equiv C-R}{|}}{C}}-CH_3 \xrightarrow{H^+} CH_3-\overset{\overset{OH}{|}}{\underset{\underset{C\equiv C-R}{|}}{C}}-CH_3$$

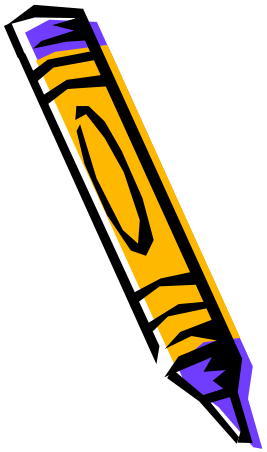
C. 格氏试剂

$$R-C\equiv C-H + R'MgBr \rightarrow R-C\equiv C-MgBr + R'-H$$

$$\downarrow\ R''Br$$

$$R-C\equiv C-R''$$

第二部分　二烯烃

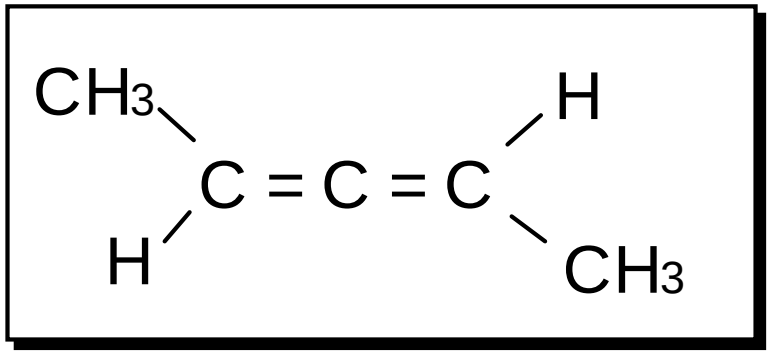


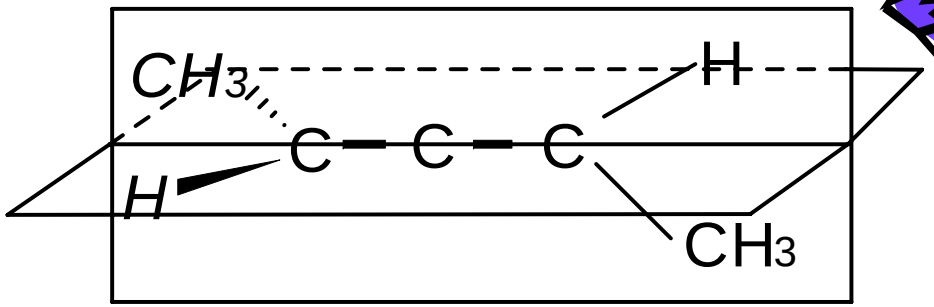
分类：

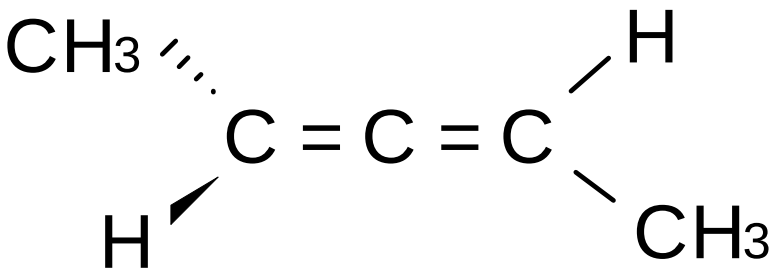
- 孤立双烯　C=C-C-C=C，相隔两个以上单键　与烯烃性质相似
- 聚集双烯　C=C=C　　共用一个碳原子
- 共轭双烯　C=C-C=C　单双键交替

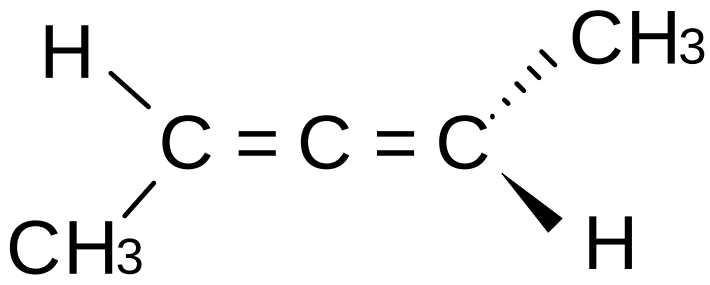
§5.7聚集双烯化合物

- 1、结构





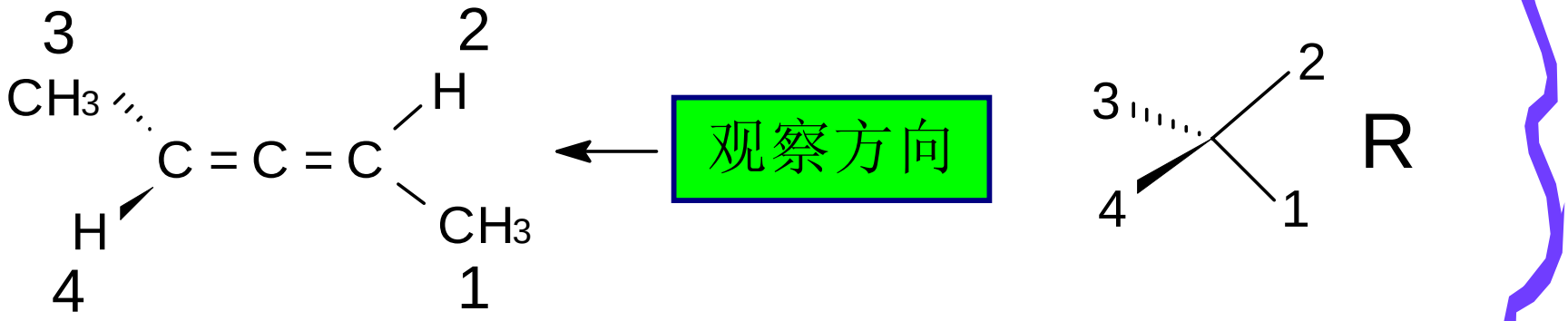


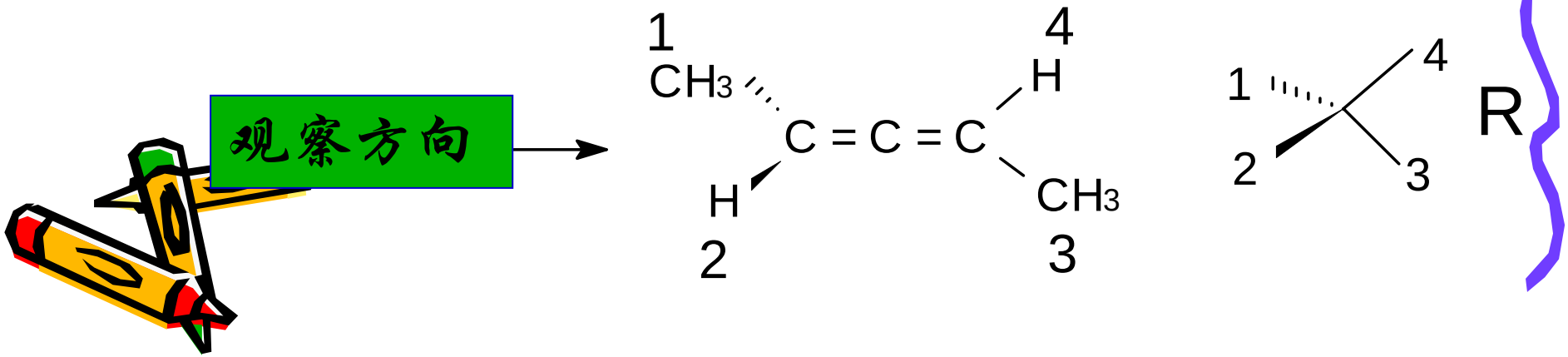


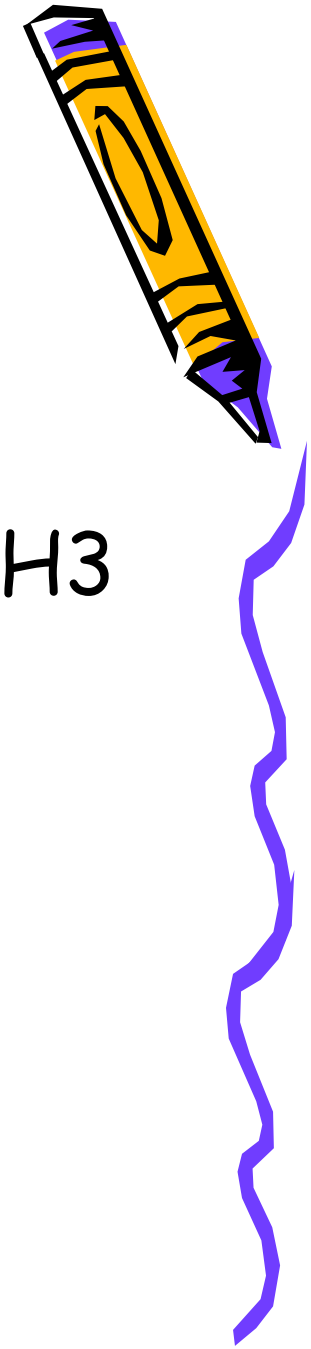
对映体

- 2、构型标识
- A、选取观察分子的方向

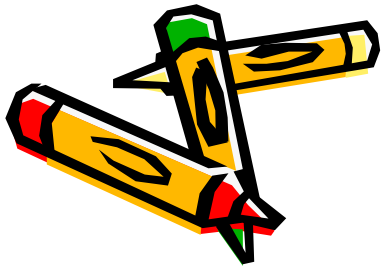
  （从右向左，从左向右）
- B、先看见的先比较，后看见的接在后面
- C、重叠在一起，判断R/S





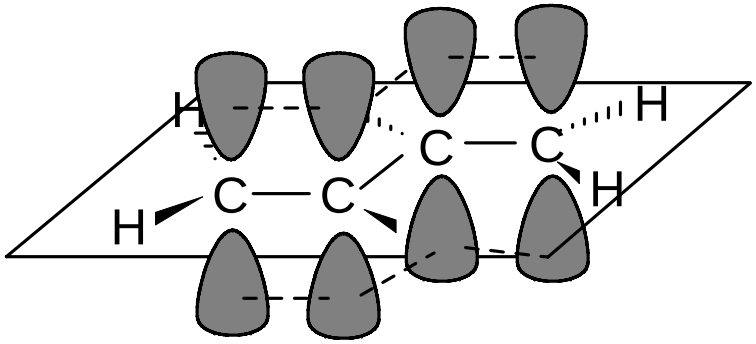


- 3. 反应
- $CH_2=C=CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3COCH_3$



§5.8 共轭双烯结构与命名

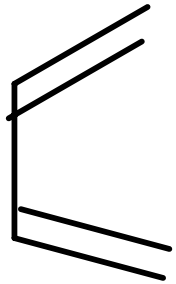
- 1. 结构
- CH2 = CH - CH = CH2　1,3-丁二烯
- sp2杂化

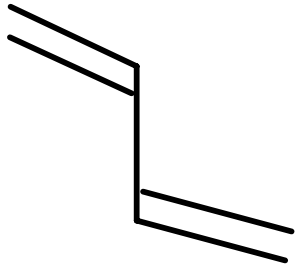


- 特点：A. 键长平均化：　一般 C=C　0.135nm
  1,3-丁二烯　C=C　0.139nm
  C-C　0.148nm
- B、共轭分子稳定：

CH2=CH-CH2-CH=CH2　氢化热　254.4KJ/mol
CH2=CH-CH=CH-CH3　226.4KJ/mol

- *C*、构象异构（对于单键来说）



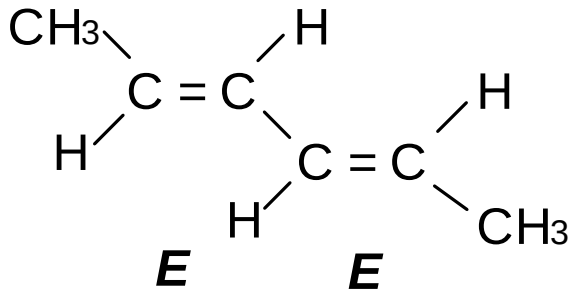


***s*-(Z)-1,3-丁二烯**　　***s*-(E)-1,3-丁二烯**

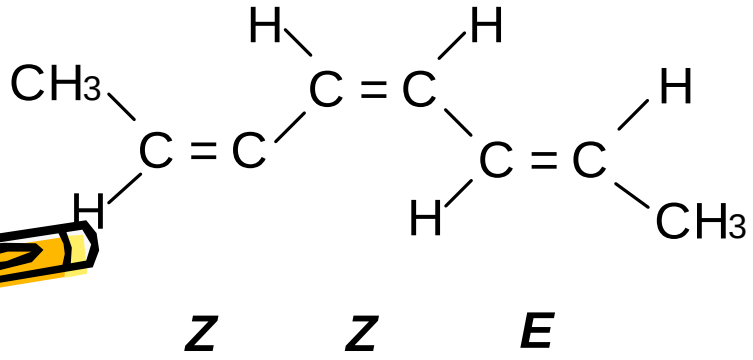
对于单键来说

2. 命名

- A 选含C=C在内的最长碳链为主链；
- B. 标出C=C的几何构型；
- C. 编号以C=C位号最小，写出名称



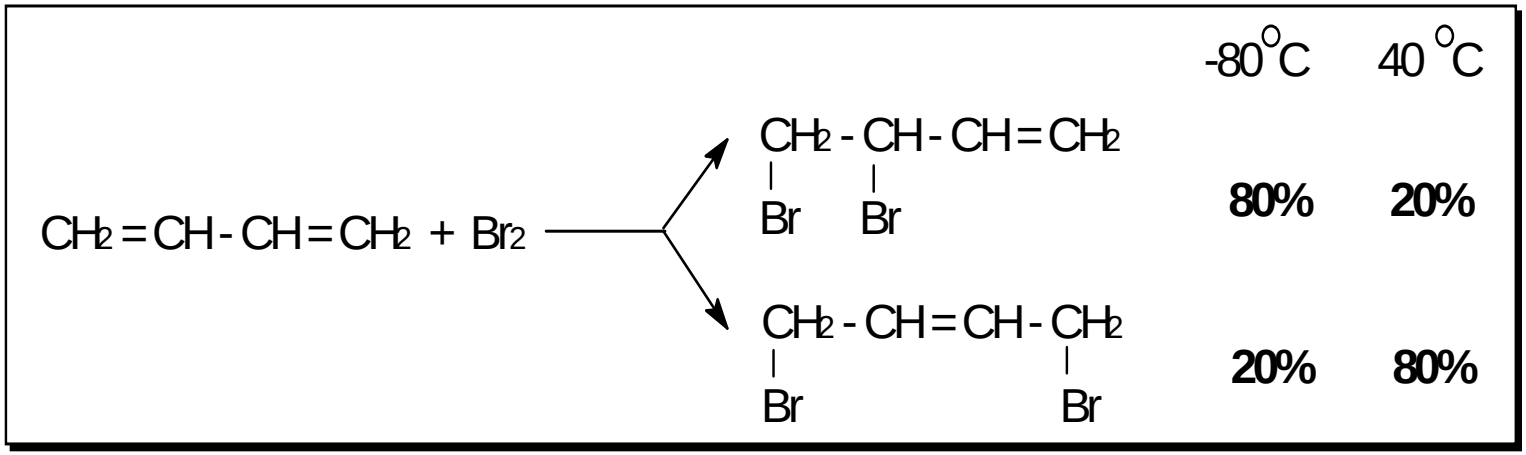
(2E,4E)-2,4-己二烯

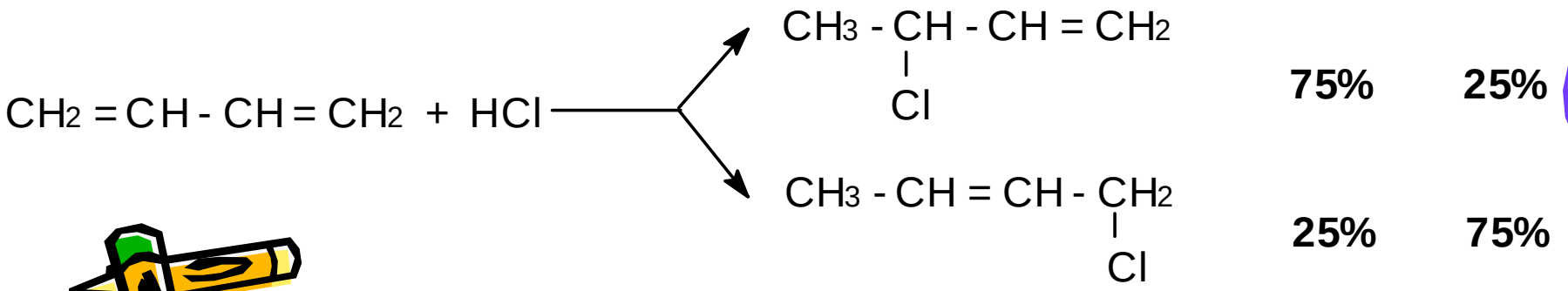


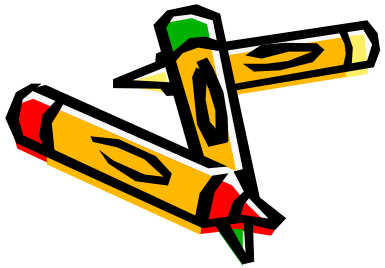
(2Z,4Z,6E)-2,4,6-辛三烯

§5.9 共轭双烯的化学性质

- 1. 加成反应
- 比单烯烃更活泼







反应机理

$CH_2 = CH - CH = CH_2 + H^+ \longrightarrow CH_2 = CH - \overset{\oplus}{C}H - CH_3$ (1)

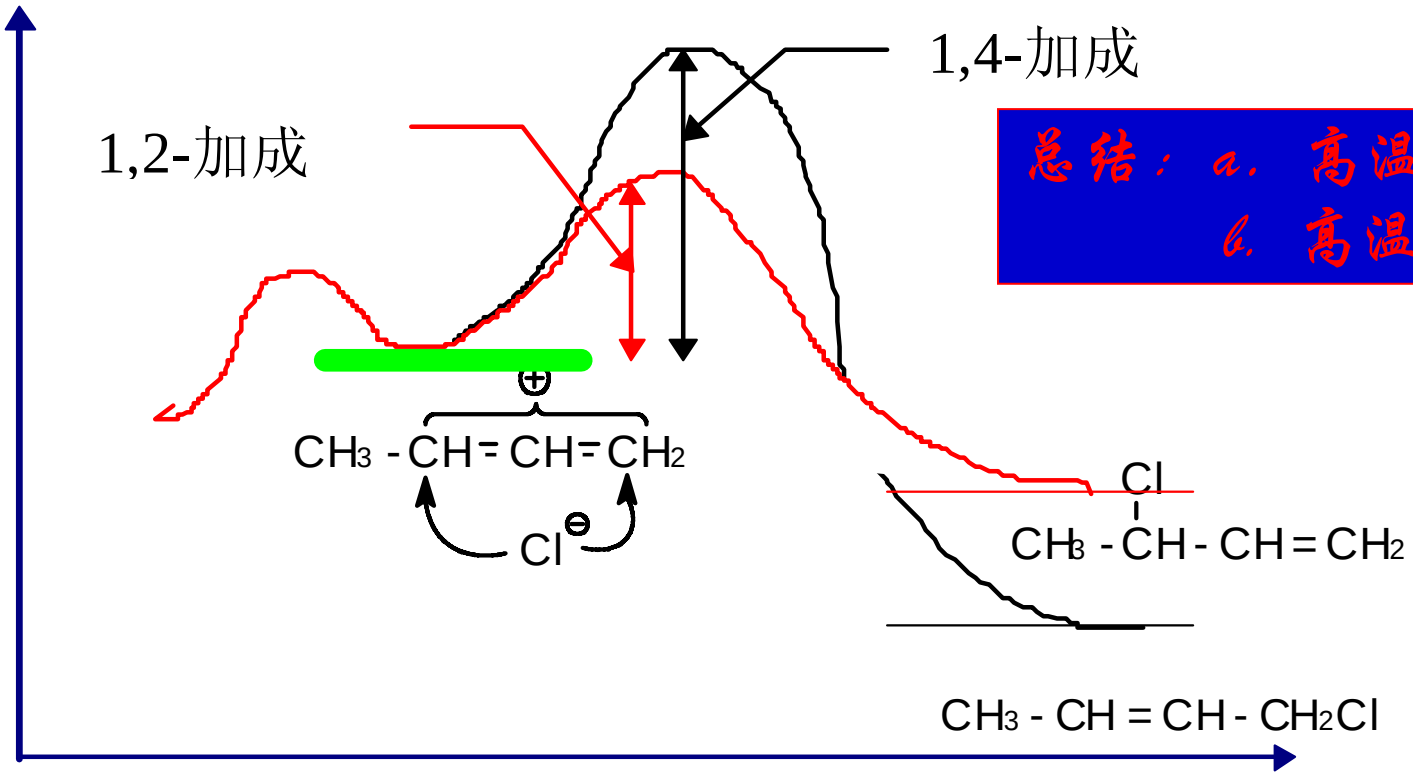
$\overset{\oplus}{C}H_2 - CH = CH - CH_3$ (2)

稳定性 (1) > (2)

$CH_3 - \overset{\oplus}{C}H = CH - CH_2$

a: $CH_3 - CH(Cl) - CH = CH_2$

b: $CH_3 - CH = CH - CH_2(Cl)$



总结：a. 高温1,4；低温1,2

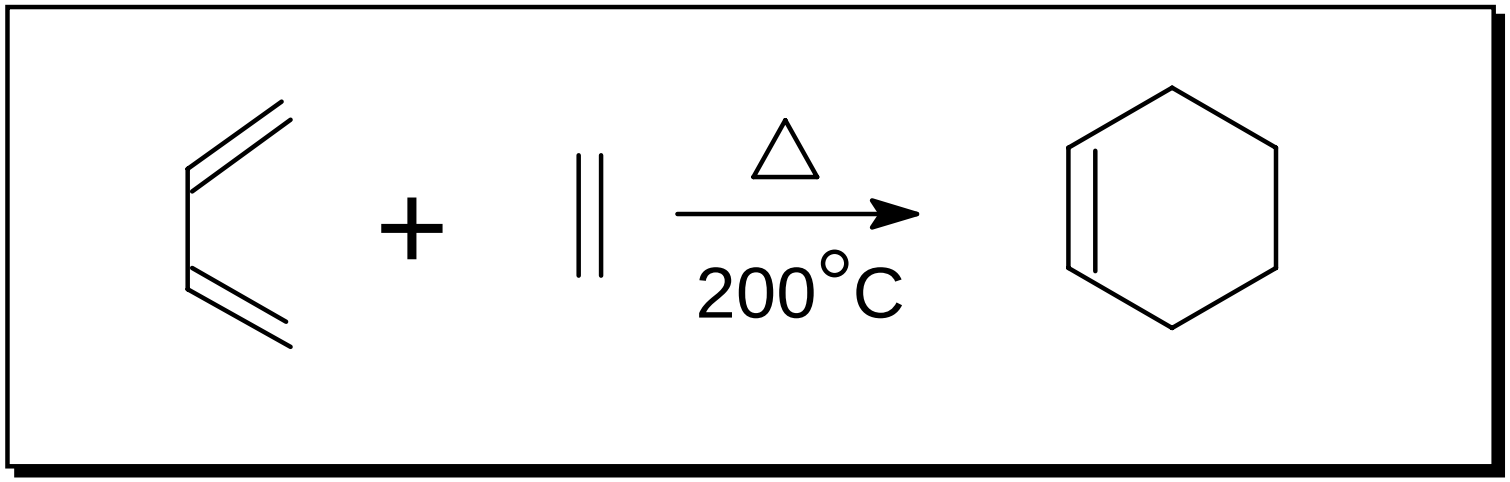
b. 高温下1,2 → 1,4

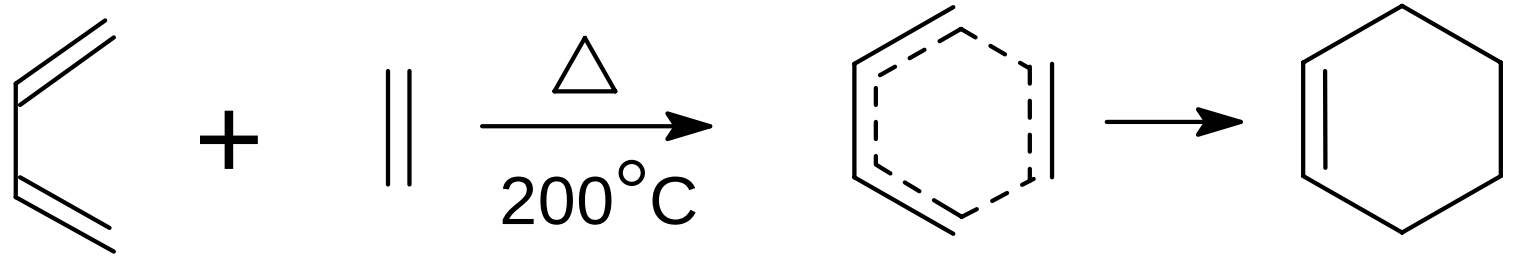
★较低温度下，经历低能量通道形成1,2-加成产物，动力学控制；

★较高温度下，经历高能量通道形成1,4-加成产物，热力学控制；

☆1,2-加成产物可以在高温下分解退回到中间体，再经历高能量通道形成1,4-加成产物即热力学稳定产物。

2. Diels-Alder反应

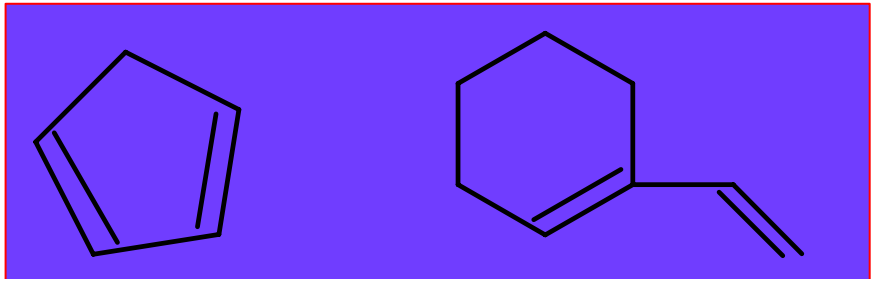




双烯体　　亲双烯体　　协同过渡态

电子自双烯体流入亲双烯体

特点：A. 要求S-顺型双烯体



B. 双烯体上连有给电子基团：

$-CH_3$; $-NH_2$; -NHR; -OH; -OR; -Ph

亲双烯体有吸电子基团：

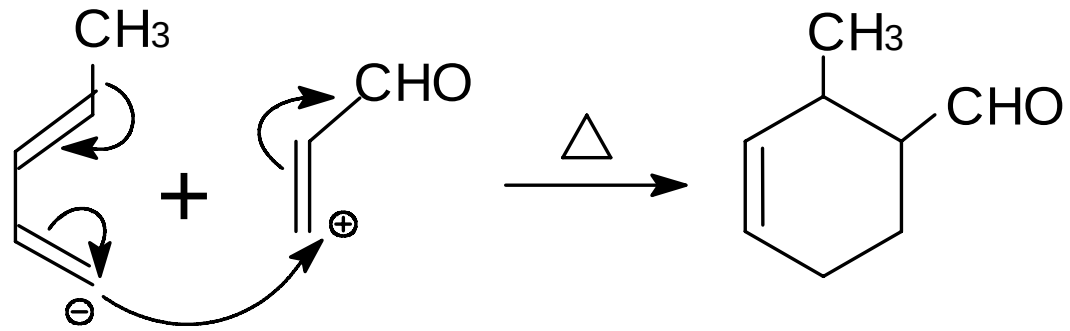
-CN; -CHO; -COOR; -X; $-NO_2$

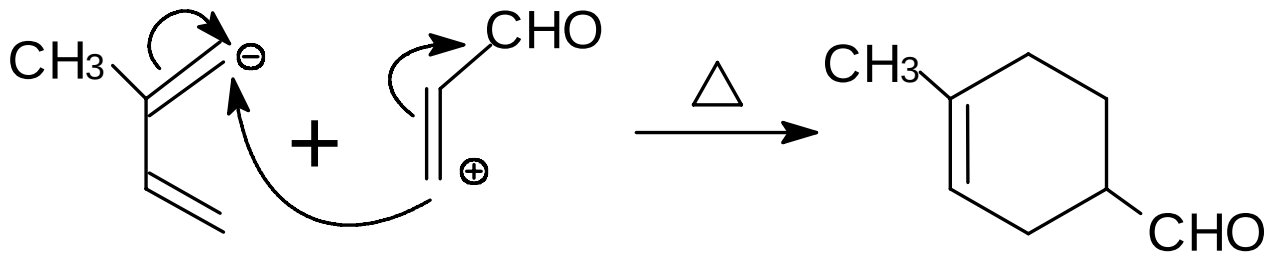
有利于反应

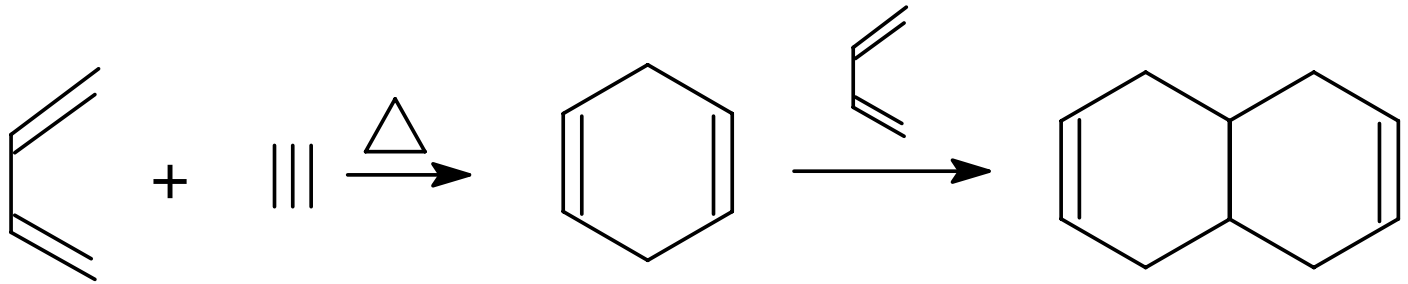
C. 顺式协同立体专一反应

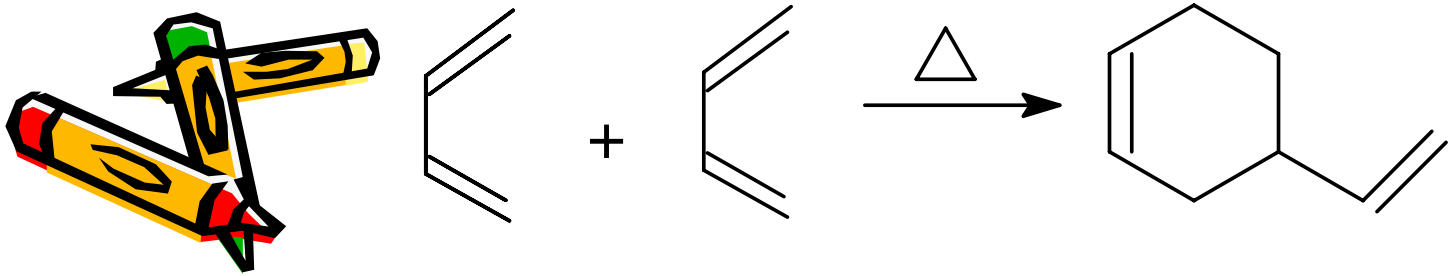
双烯体1,4-位空阻不大有利于反应

D. 反应产物以邻、对位为主

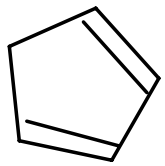
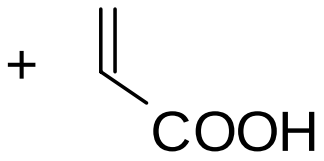

CH3
CHO
CH3
CHO

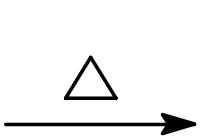

CH3
CHO
CH3
CHO

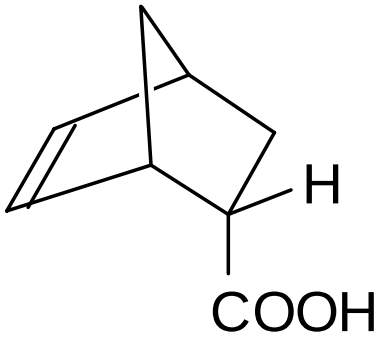


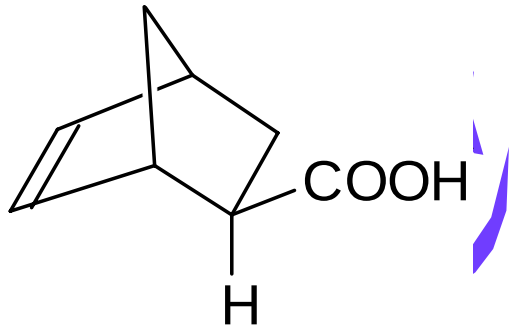


三、反应产物以内式（endo）为主，外式（exo）为辅

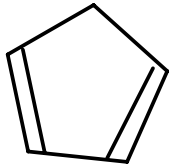
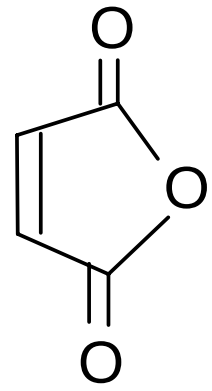



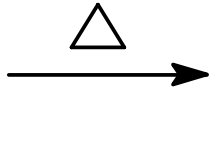


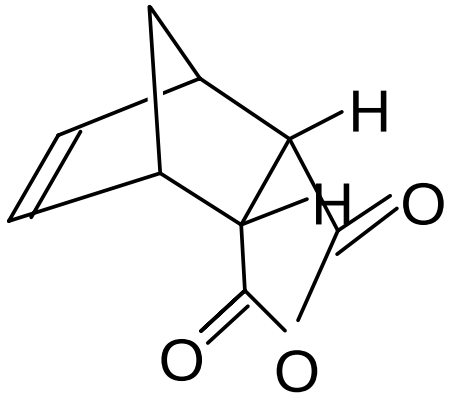


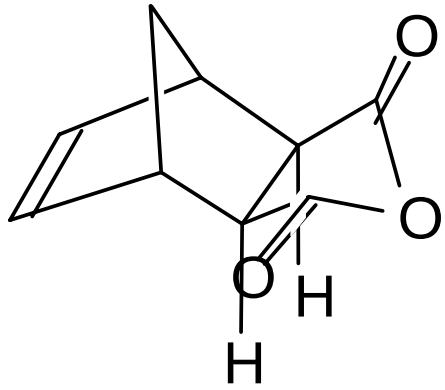


endo 内式　　exo 外式

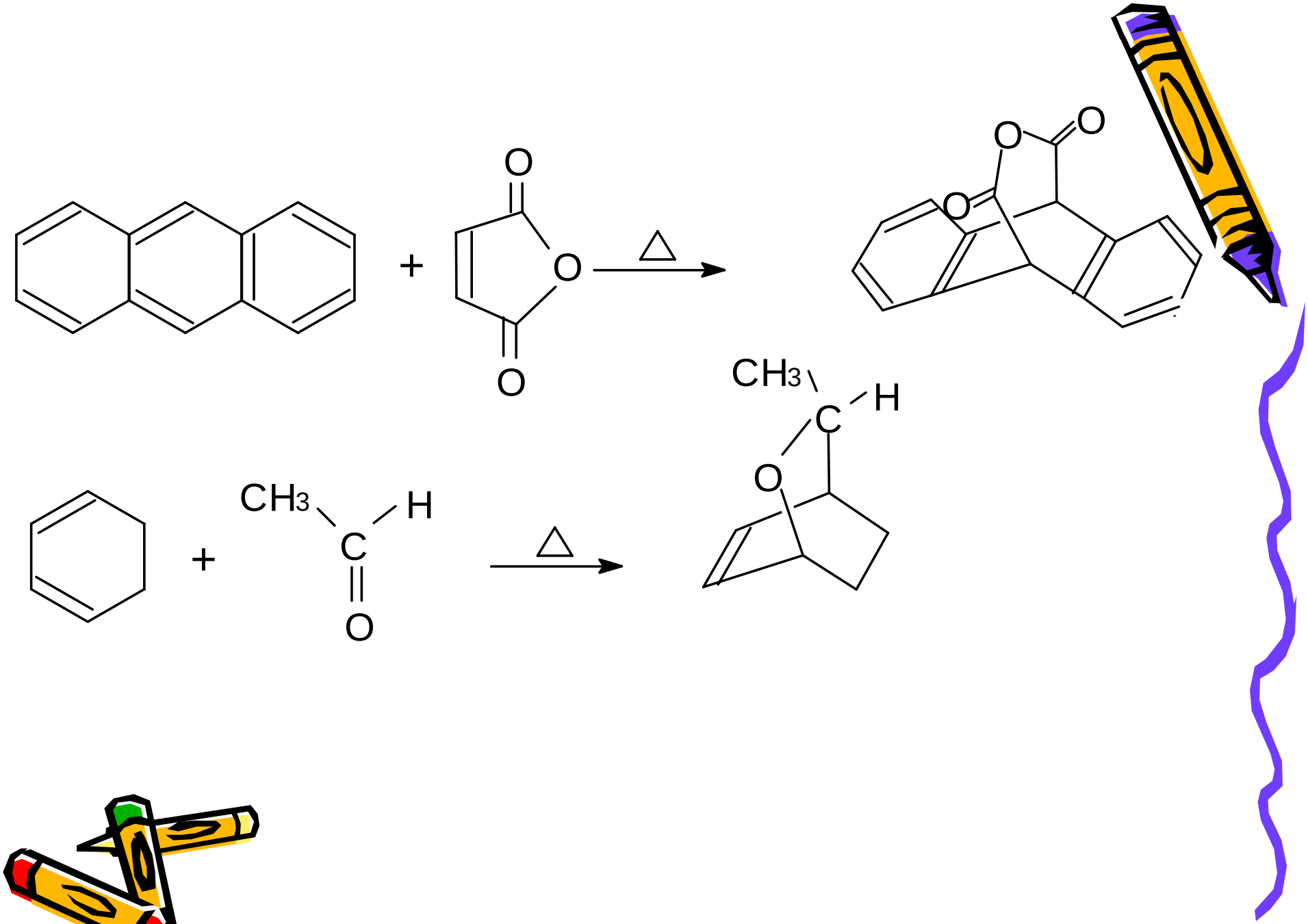





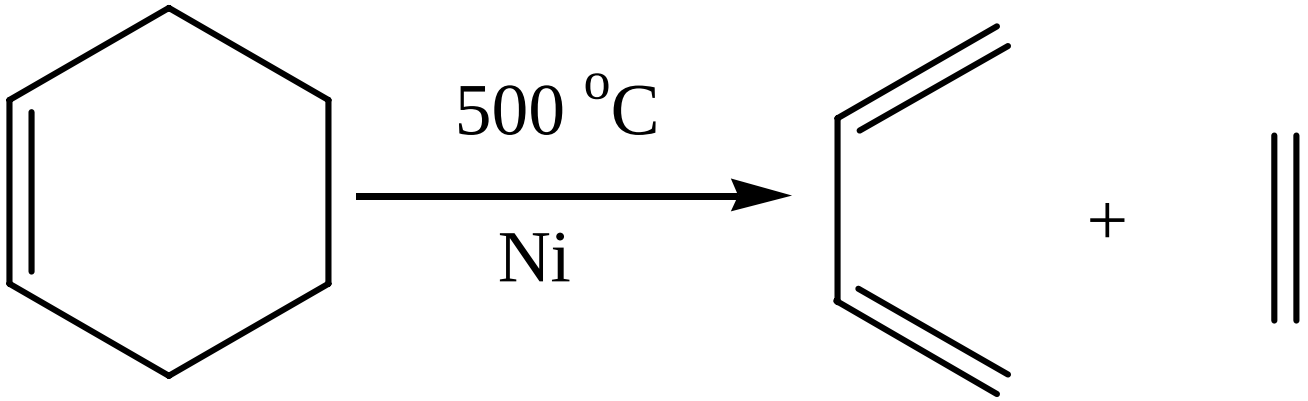




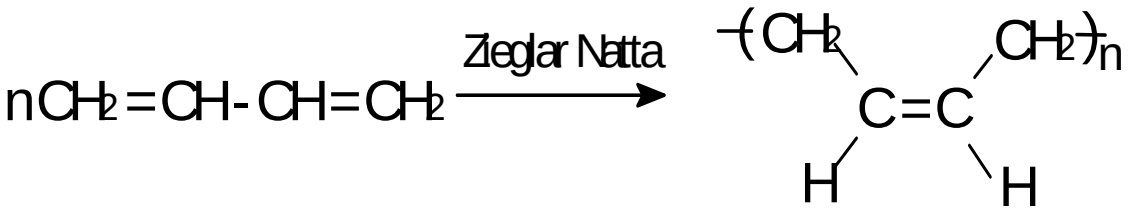
endo 内式 93%　　exo 外式 7%


O
O
O
O
O
CH3
H
C
O
CH3
H
C
O
O

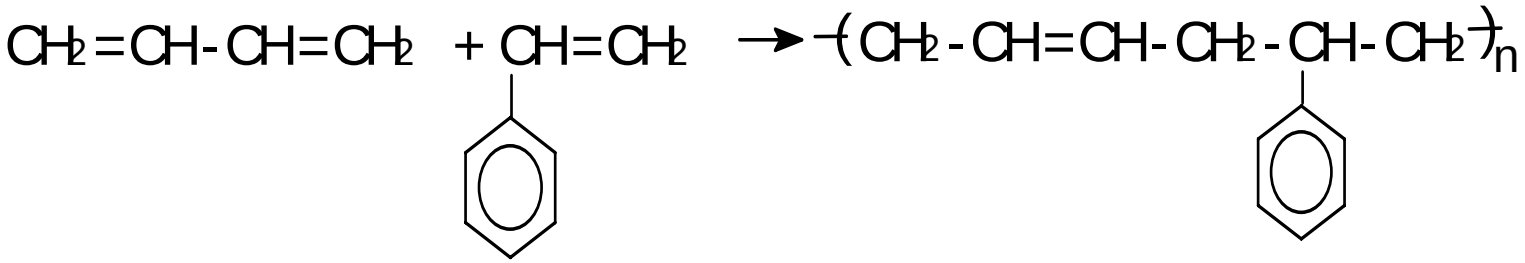
F、逆Diels-Alder反应



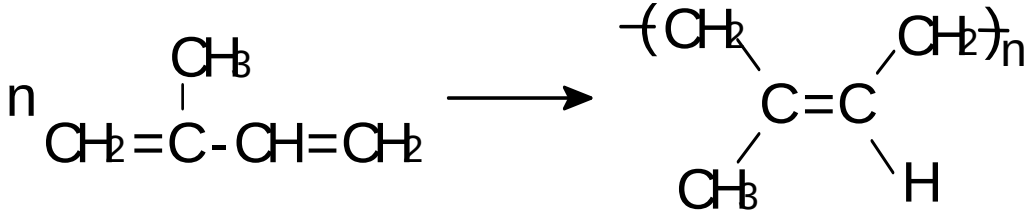
3、聚合反应



聚丁橡胶



丁苯橡胶



天然橡胶

- 4. 氧化反应
- 与单烯烃相同

- 要求：炔烃的加成，还原，酸性
- 二烯烃1,4-加成，Diels-Alder反应