

# 第七章

## 炔烃和二烯烃

# 炔 烃

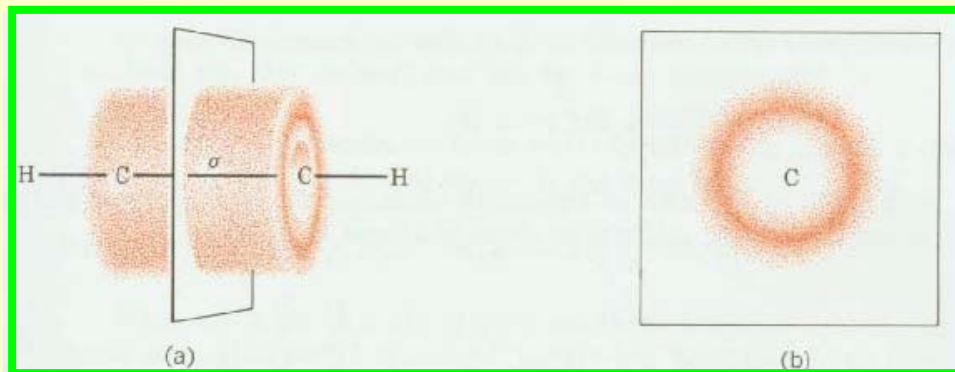
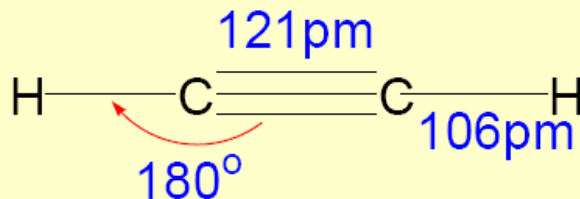
分子中含有碳碳叁键的不饱和烃，称为炔烃。其通式为  $C_nH_{2n-2}$ ，最简单的为乙炔，碳碳叁键为炔烃的官能团。

乙炔的结构：碳原子外层的四个价电子以一个S轨道电子与一个P轨道电子形成杂化，组成两个等同的sp杂化轨道，两个sp杂化轨道在一条直线上。两个sp杂化碳原子，各以一个sp杂化轨道与另一碳原子形成碳碳  $\sigma$  键，另一sp杂化轨道各与氢原子结合，形成碳氢  $\sigma$  键。每个碳原子上的两个p轨道互相结合形成两个垂直于碳碳  $\sigma$  键的  $\pi$  键。

# 一、炔烃

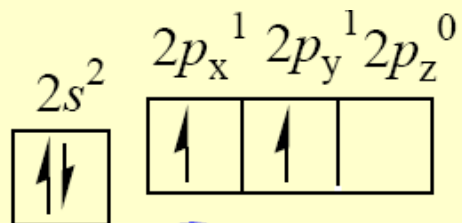
## (一) 结构与命名

### 1、结构

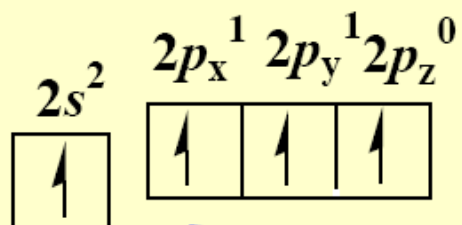


乙炔的叁键是由一个  $\sigma$  键和两个相互垂直的  $\pi$  键组成。两个  $\pi$  键的电子云分布好象是围绕两个碳原子核心的圆柱状的  $\pi$  电子云。

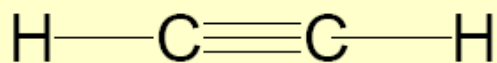
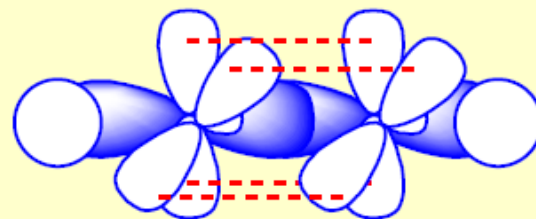
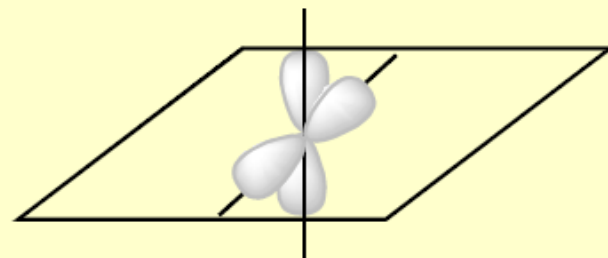
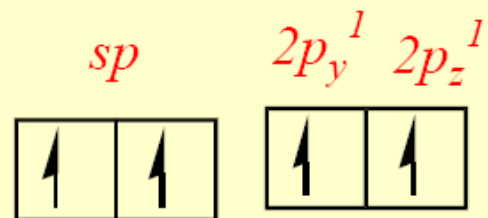
# 1、结构



↓ 激发



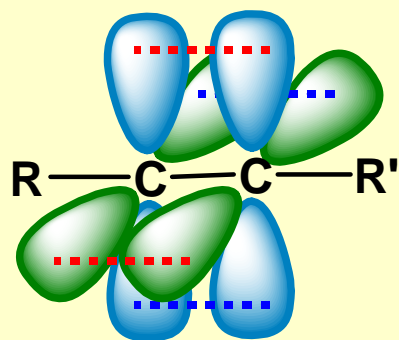
↓ 杂化



碳碳叁键键能	835	KJ/mol
碳碳双键键能	610	KJ/mol
碳碳单键键能	345.6	KJ/mol

# 1、结构

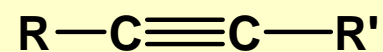
- 炔烃：含  $\text{C}\equiv\text{C}$  的碳氢化合物
- 单炔烃的通式：  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
- 结构：直线型分子



相连的4个原子呈直线型

1根  $\sigma$  键 (sp-sp)

2根  $\pi$  键 (p-p)

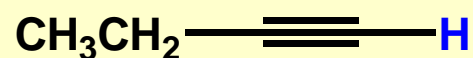


末端炔

## 2、命名与异构

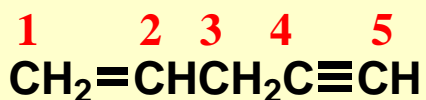
### ■系统命名法

- 选含叁键的最长链为主链，使叁键的编号最小，按编号规则编号
- 同时有叁键和双键，并可以选择时，使表示烯、炔两个数字的和数值最小，若和相同时使双键的编号最小，先命名烯烃，在命名炔烃。



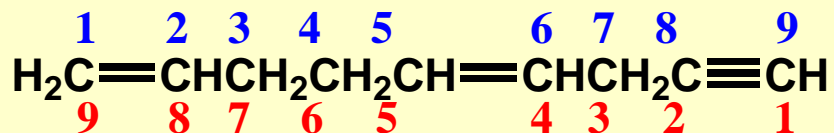
1-丁炔

1-pentyne



1-戊烯-4-炔

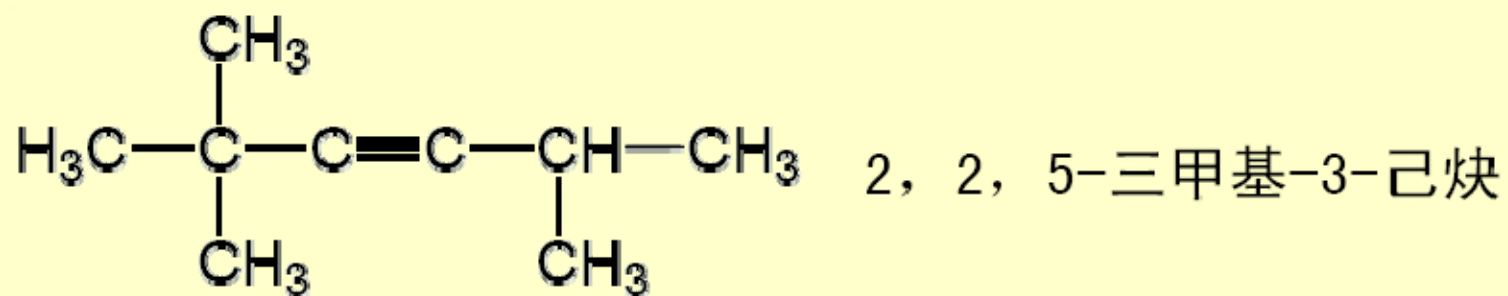
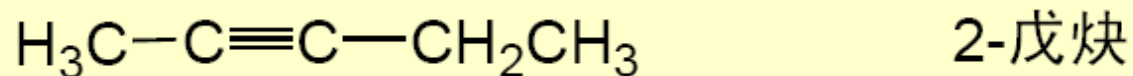
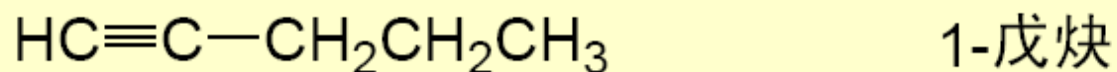
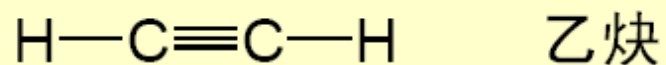
1-penten-4-yne



4, 8-壬二烯-1-炔

4, 8-nonadien-1-yne

## 2、命名



## (二)、物理性质

炔烃的沸点比对应的烯烃高 $10-20^{\circ}\text{C}$ ，碳架相同的炔烃中，三键在链端的沸点较低。炔烃的比重比对应的烯烃稍大，在水里溶解度很小，但比烷烃和烯烃大些，易溶于烷烃、四氯化碳、乙醚等有机溶剂。

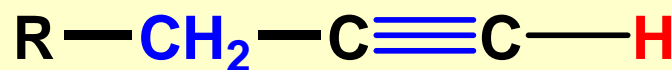
# (三)、化学性质

## ● 炔烃的性质分析

炔丙位活泼  
可卤代

不饱和，可加成

亲电加成  
自由基加成  
还原加氢



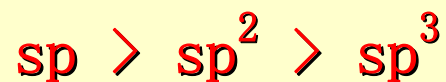
$\pi$ 键可被氧化

末端氢有弱酸性  
可与强碱反应

总结：

- 炔烃的性质与烯烃相似
- 问题：两者有何不同之处？  
炔烃有何特殊性质？

各种不同杂化状态的碳原子的电负性顺序为：



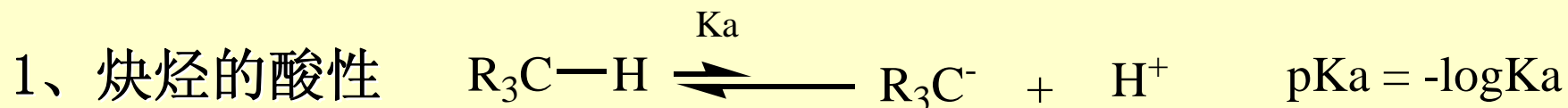
# (三)、化学性质

## 第六章 炔烃和共轭双烯 (2)

### 主要内容

- 末端炔烃的特殊性质及在合成中的应用
- 炔烃的两种还原方法及在合成中的应用  
(顺、反烯烃的制备)

## (三)、化学性质



碳酸(carbonic acids)    碳负离子(carbanions)

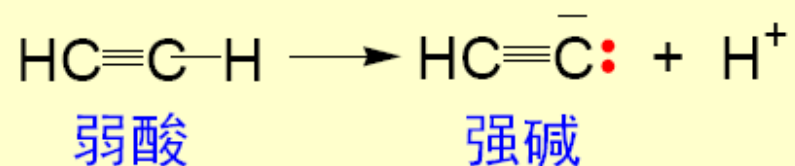
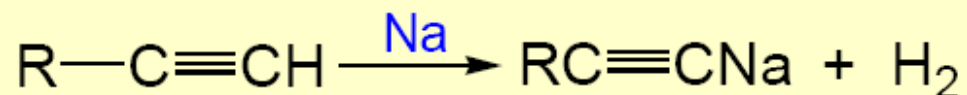
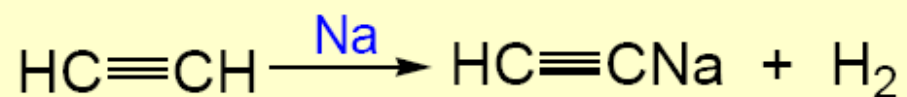
### 一些化合物的酸性比较

化合物	<i>pK<sub>a</sub></i>	共轭碱	化合物	<i>pK<sub>a</sub></i>	共轭碱
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{H}$	71	$(\text{CH}_3)_3\text{C}^\ominus$	$\text{HC}=\text{C}-\text{H}$	44	$\text{HC}=\text{C}^\ominus$
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{H}$	62	$\text{CH}_3\text{CH}_2^\ominus$	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	25.5	$(\text{CH}_3)_3\text{C}\equiv\text{C}^\ominus$
$\text{CH}_3-\text{H}$	60	$\text{CH}_3^\ominus$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{H}$	16	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^\ominus$
$\text{H}_2\text{N}-\text{H}$	36	$\text{H}_2\text{N}^\ominus$	$\text{HO}-\text{H}$	15.7	$\text{HO}^\ominus$

从炔烃碳负离子到烯烃碳负离子到烷烃的碳负离子的碱性逐渐增强，相应的从炔烃到烯烃到烷烃的酸性减弱。

## (三)、化学性质

### 2、炔氢的反应

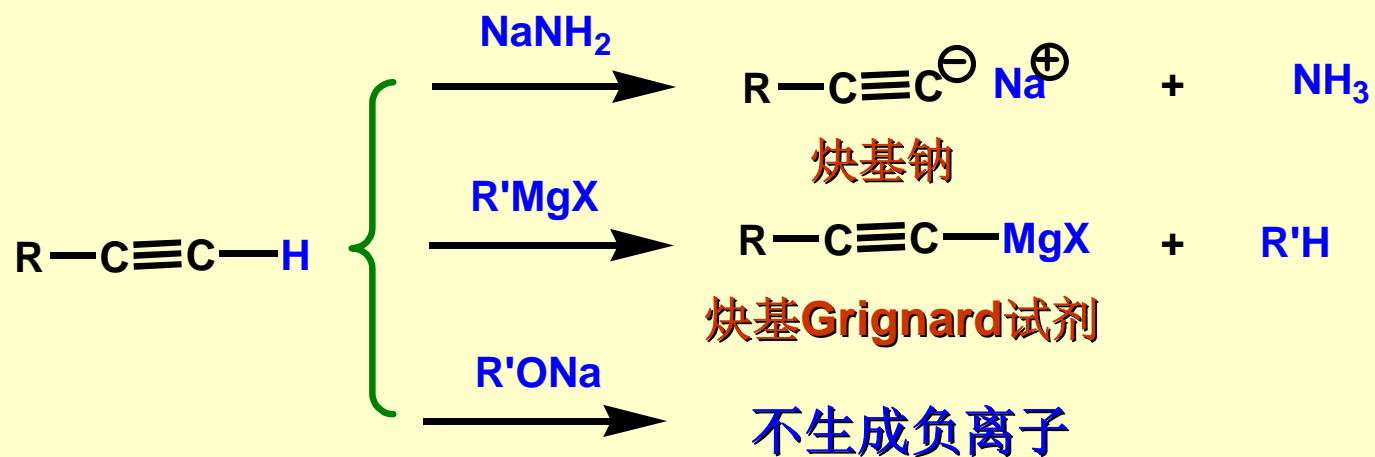


酸性: CH<sub>3</sub>OH    HC≡CH    NH<sub>3</sub>    CH<sub>2</sub>=CH<sub>2</sub>    CH<sub>4</sub>

pK<sub>a</sub>        15.5        ~25        35        ~45        ~49

碱性: HC≡C<sup>-</sup> < H<sub>2</sub>C=CH<sup>-</sup> < CH<sub>3</sub><sup>-</sup>

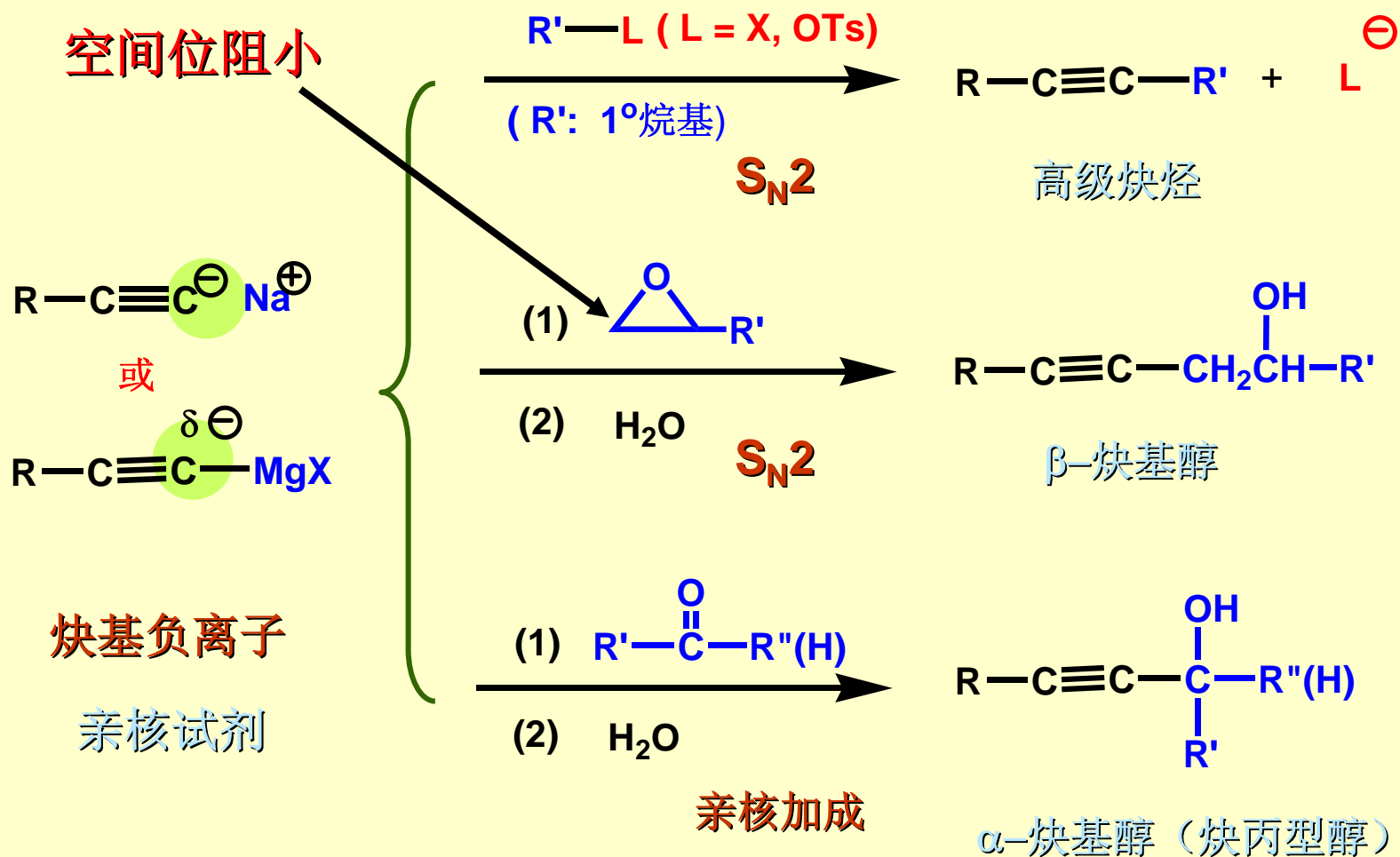
### (三)、化学性质



由于：炔基负离子的碱性比烷氧基负离子的碱性强

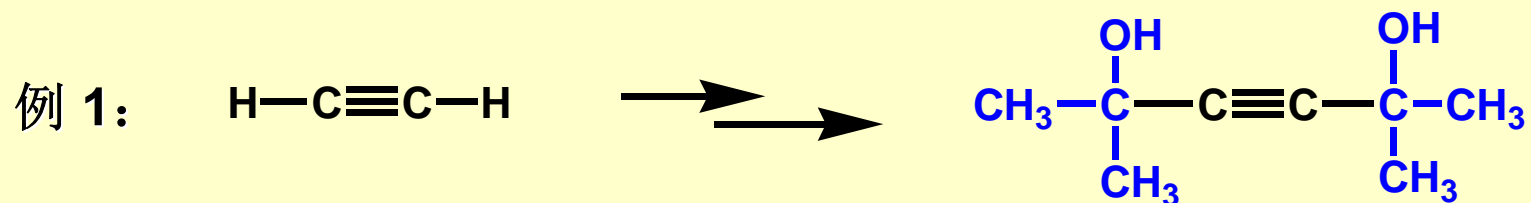
# (三)、化学性质

## ➤ 炔基负离子的反应及在合成上的应用

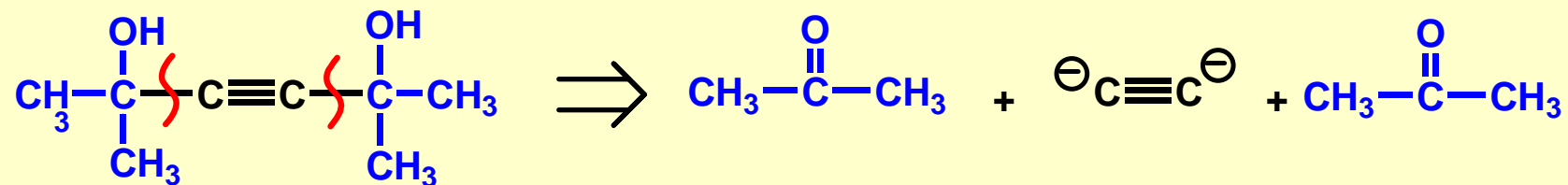


# (三)、化学性质

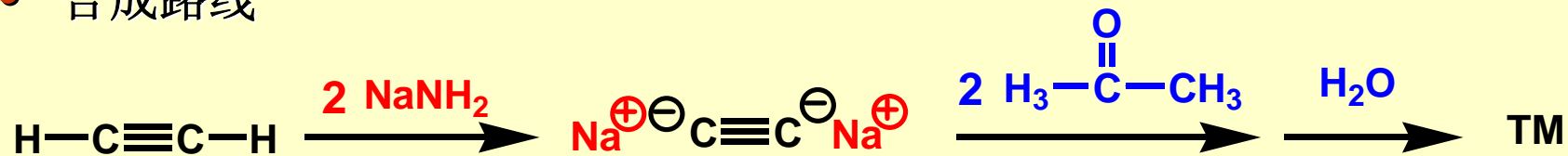
## ➤合成上应用举例



### 反合成分析



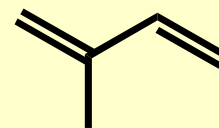
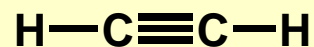
### ● 合成路线



提示: 注意与Na / NH<sub>3</sub>还原体系区别

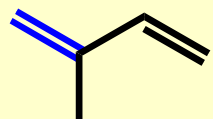
# (三)、化学性质

例 2:

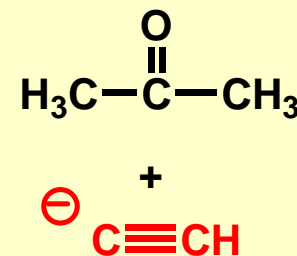
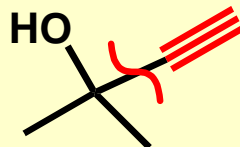
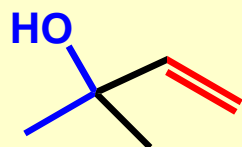


异戊二烯

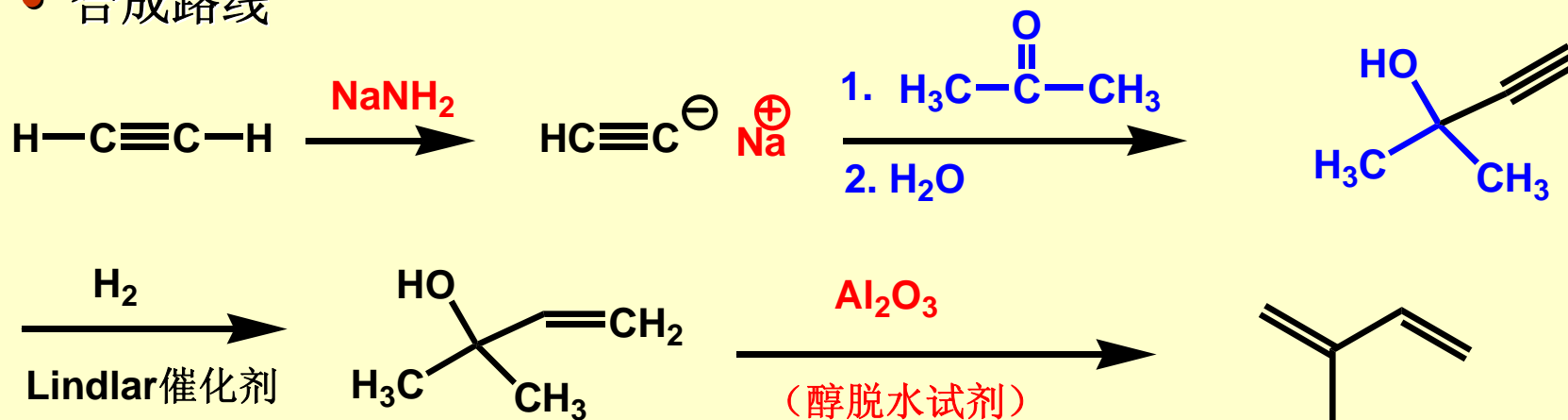
反合成分析



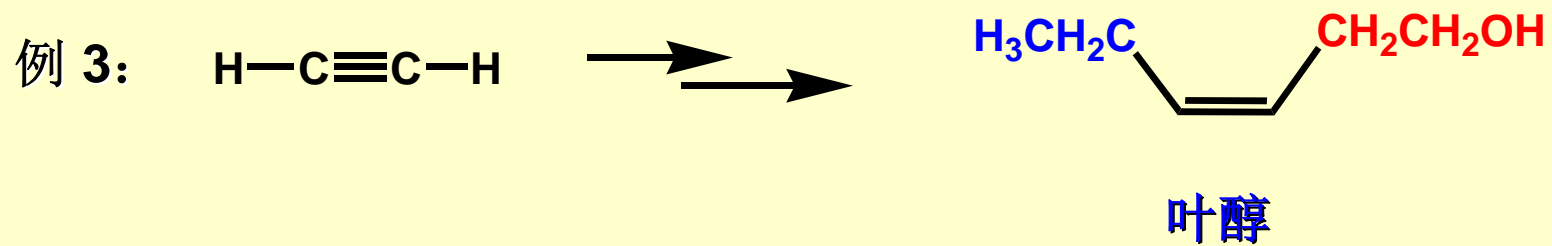
醇脱水



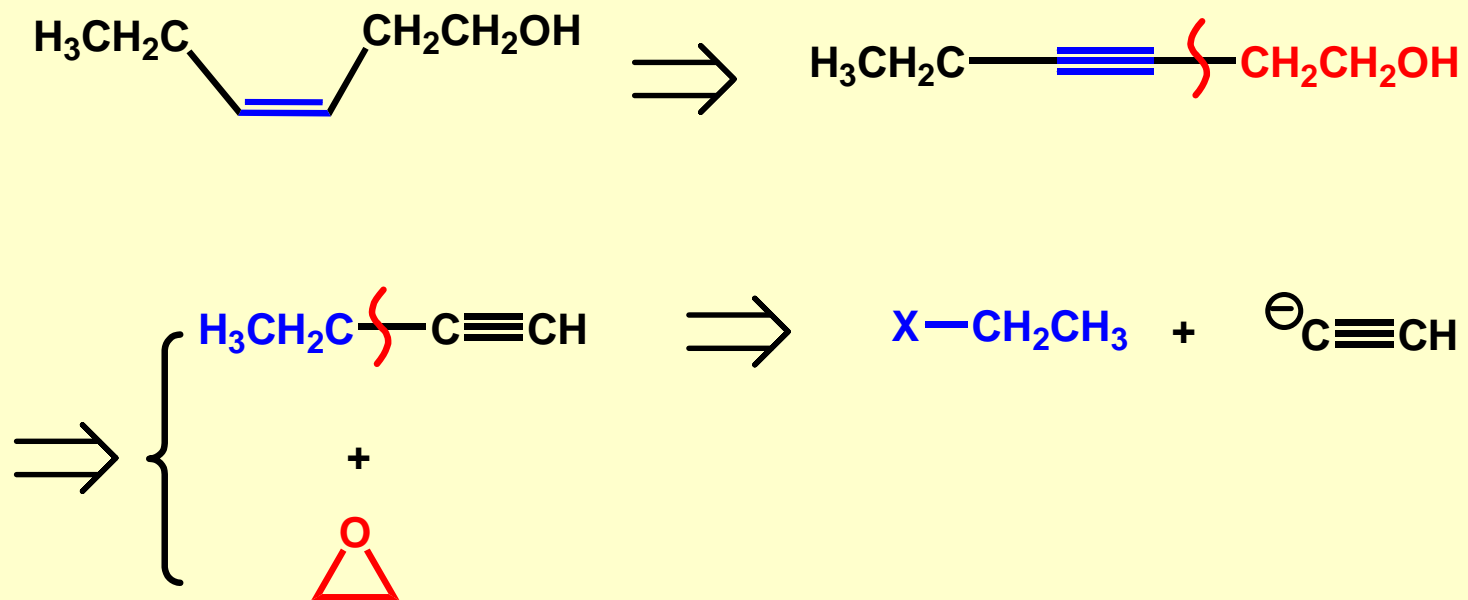
• 合成路线



# (三)、化学性质

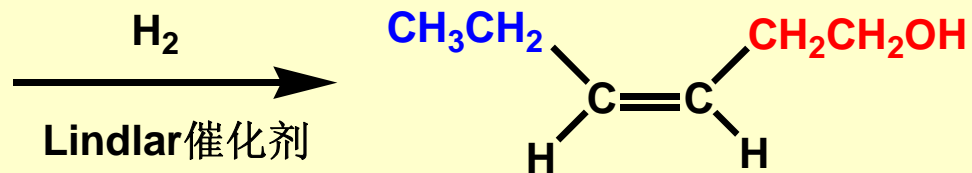
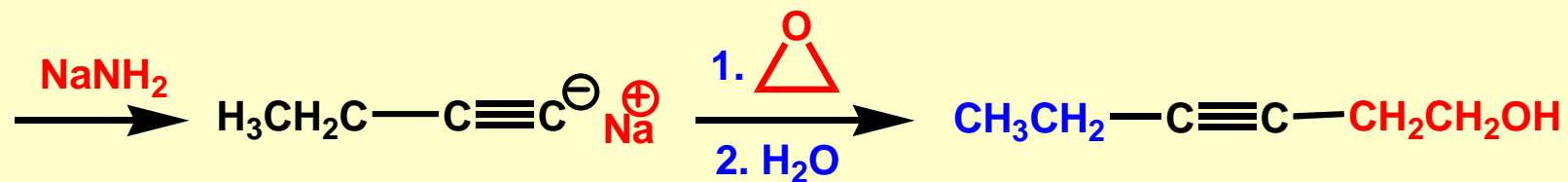
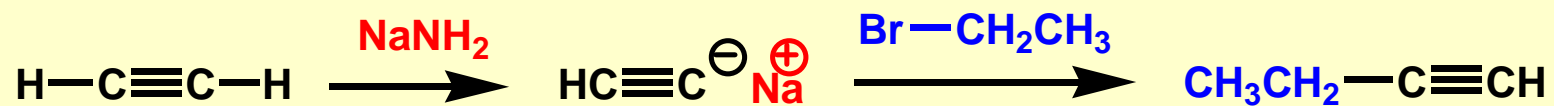


反合成分析



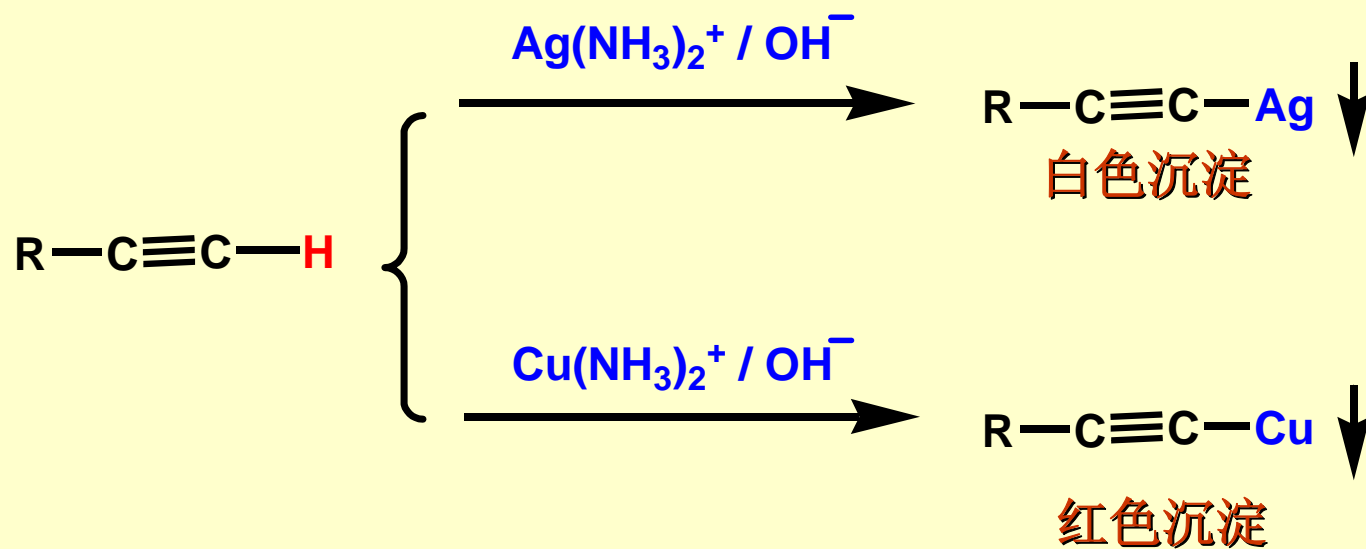
# (三)、化学性质

## • 叶醇的合成路线



### (三)、化学性质

➤ 末端炔烃的特征反应

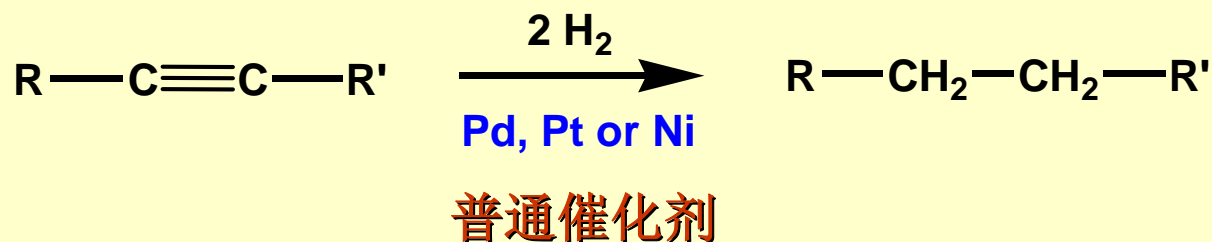


两者有爆炸性，可用硝酸分解

### 3、碳碳叁键的反应

#### (1) 还原

①炔烃能与两分子H<sub>2</sub>加成，断开一个π键，加入一分子H<sub>2</sub>，成为烯烃；然后再断开第二个π键加入另一分子H<sub>2</sub>成为烷烃。



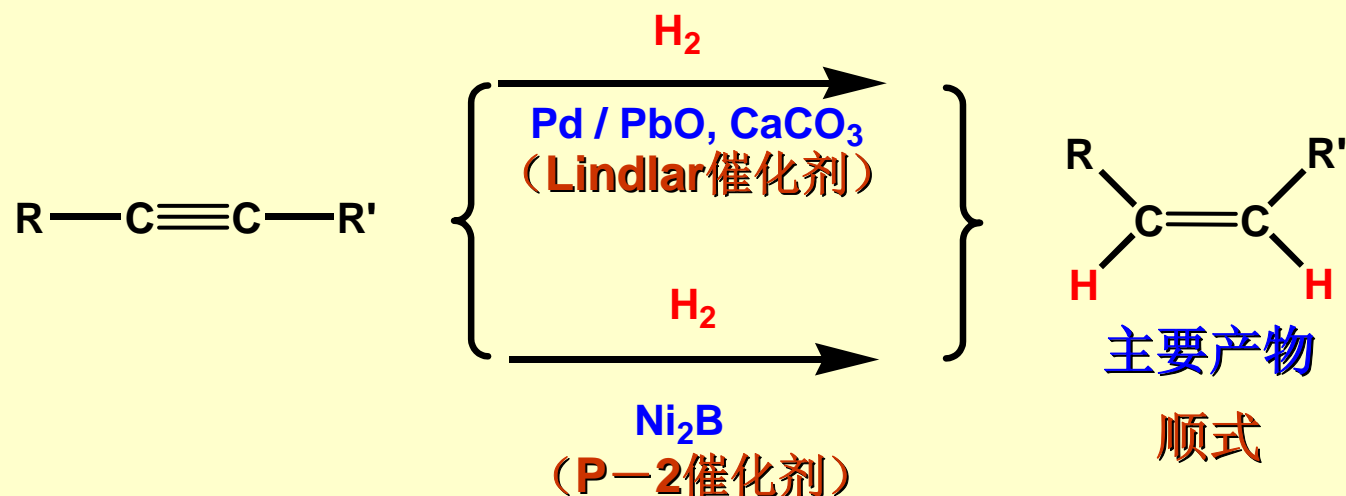
常常是第一步反应的速率比第二步快，因此在适当的条件下，炔烃的加成可以终止在第一步，生成烯烃衍生物。

### 3、碳碳叁键的反应

如在弱的氢化催化剂(Pd或Ni)和适量的氢气中,炔烃可以被氢化到烯烃;若在强的氢化催化剂(Pt)和过量的氢气中,则炔烃被氢化成烷烃。

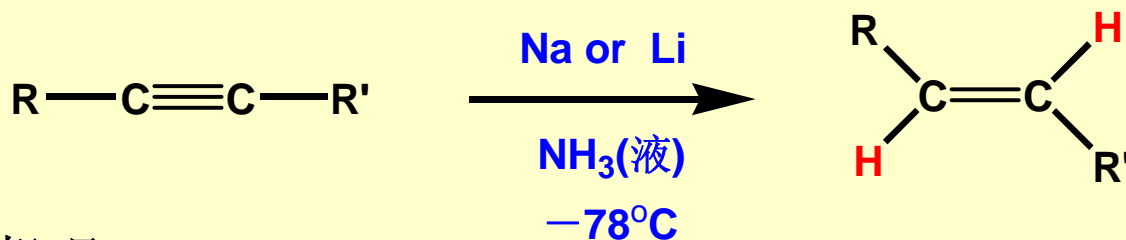
②选择催化剂,能使炔烃氢化停留在烯烃,并可控制产物的构型。

(i) Lindlar 催化剂和P-2催化剂催化氢化,主要生成顺式烯烃。

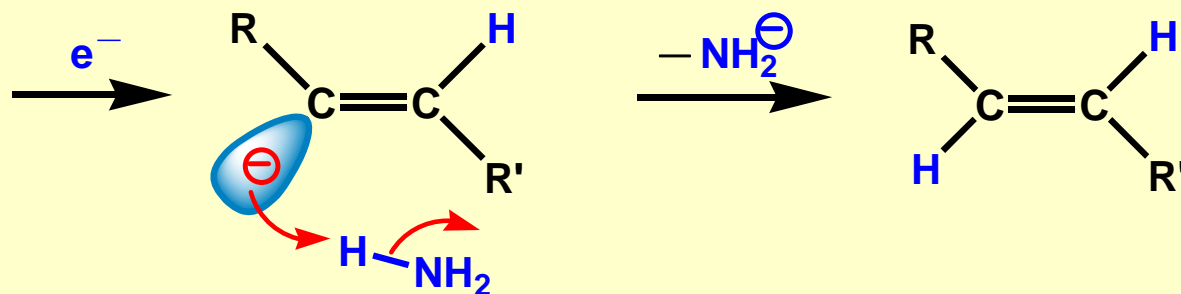
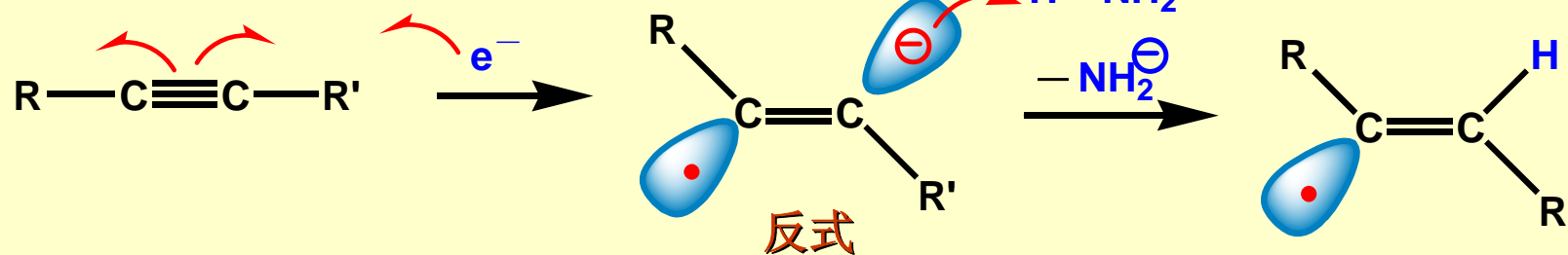


# 3、碳碳叁键的反应

(ii) 碱金属还原 (还原剂 Na or Li / 液氨体系) —— 制备反式烯烃

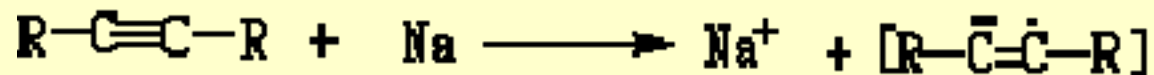


还原机理

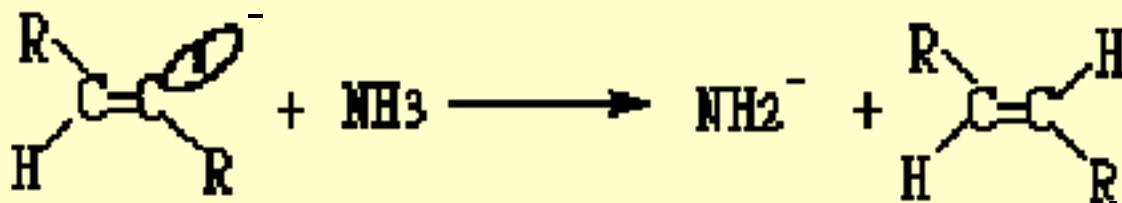
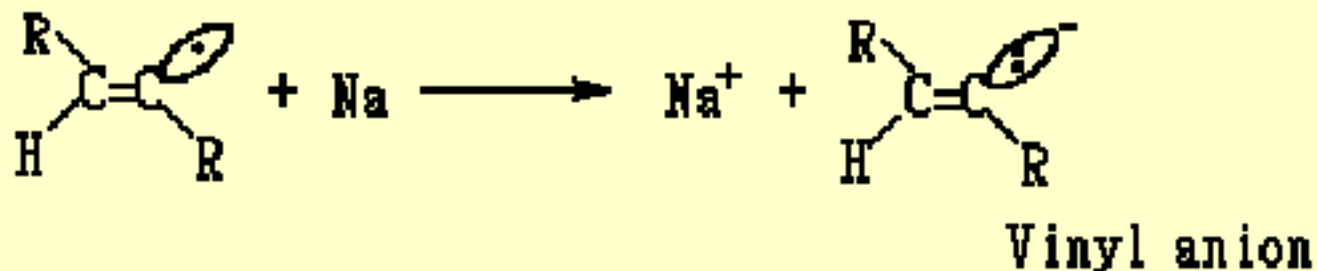
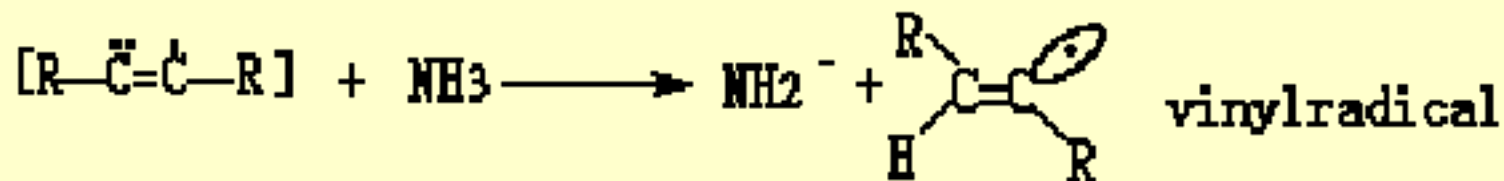


### 3、碳碳叁键的反应

机理:



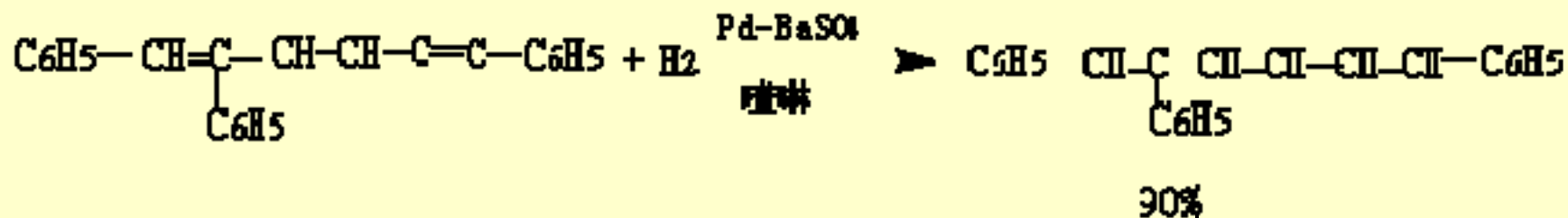
radical anion



### 3、碳碳叁键的反应

乙烯型自由基的反式和顺式可迅速互变，但反式稳定，由此生成乙烯型碳负离子为反式，乙烯型碳负离子的互变很慢。由此生成**反式产物**。

③ 炔烃部分氢化时，叁键首先氢化成烯烃。打开碳碳叁键的第一个  $\pi$  键需225KJ/mol，打开碳碳双键中的  $\pi$  键需264.4KJ/mol。故碳碳叁键的第一个  $\pi$  键优先氢化。

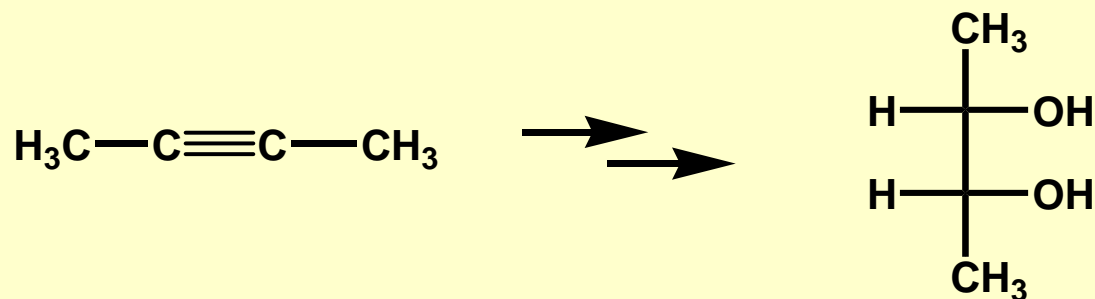


# (三)、化学性质

- 炔烃的还原反应在合成上的应用

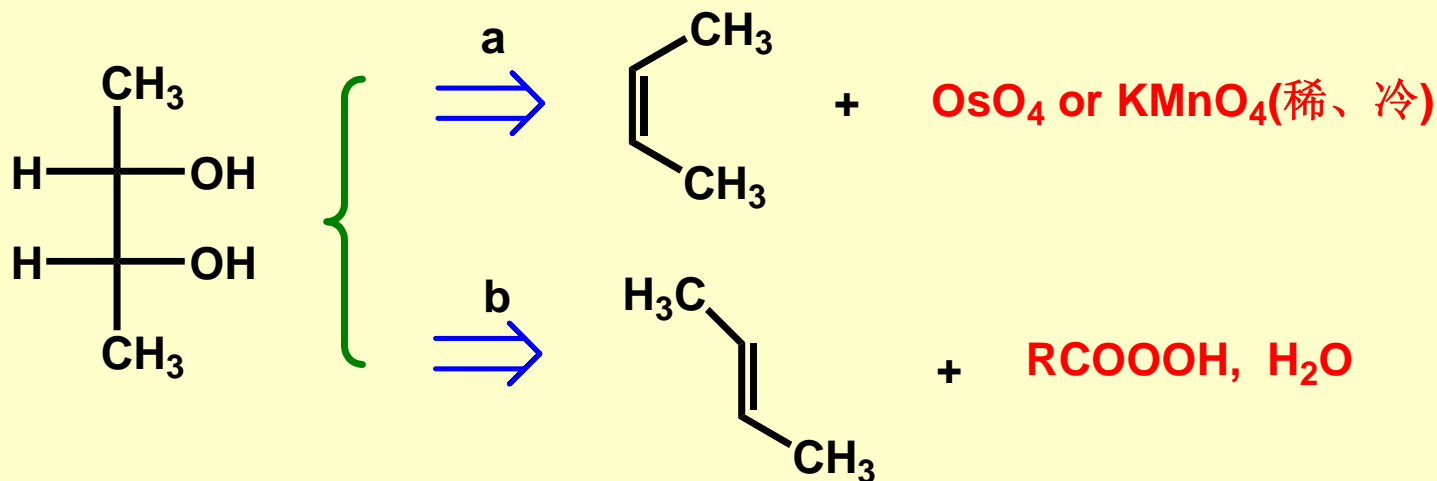
——选择性地制备顺或反式烯烃

例:



meso-2,3-丁二醇

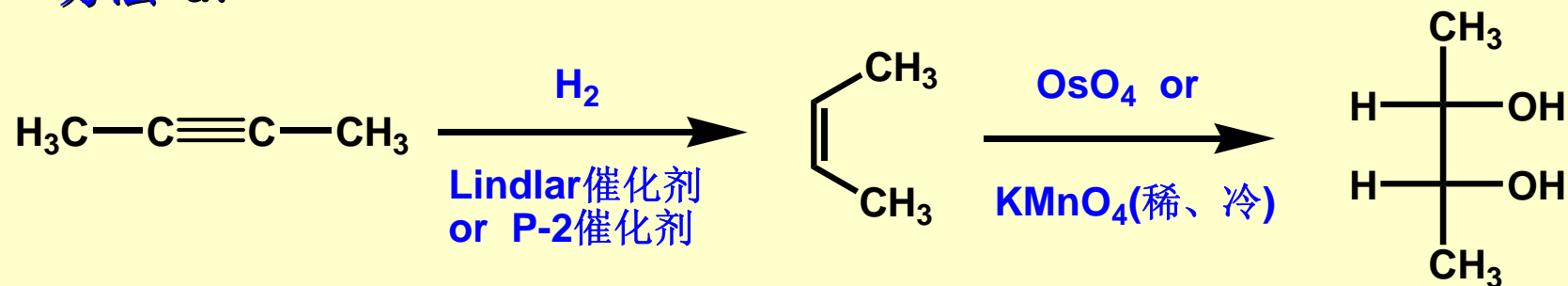
合成分析:



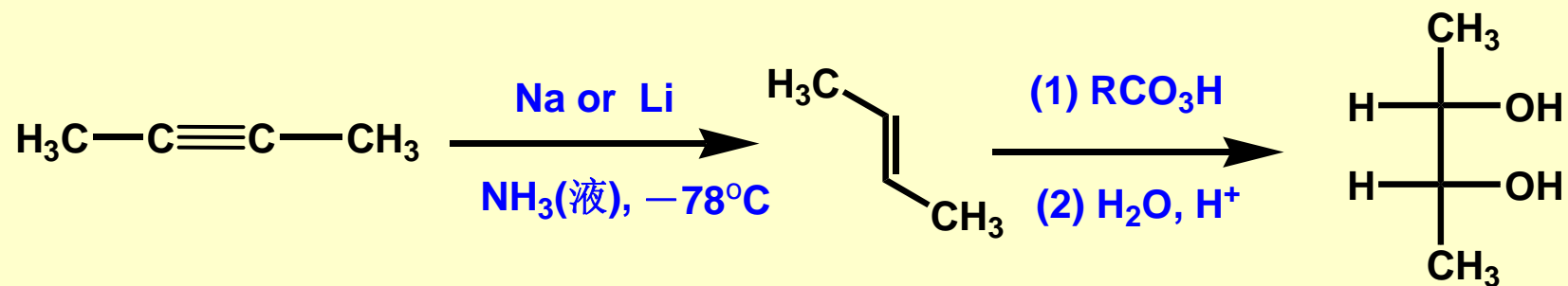
# (三)、化学性质

## 合成路线

### 方法 a:



### 方法 b:



# (三)、化学性质

## 第六章 炔烃和共轭双烯 (3)

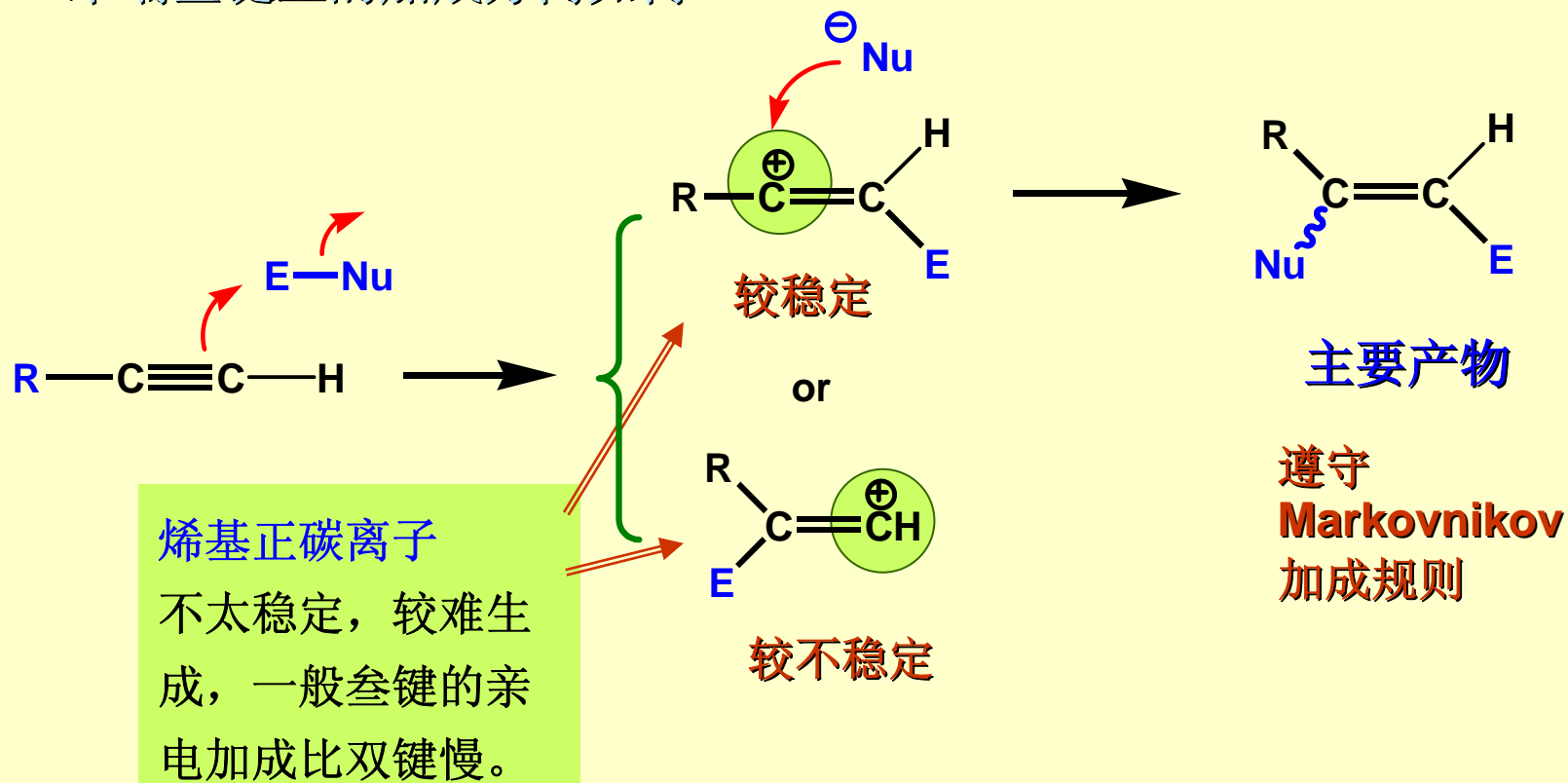
### 主要内容

- 炔烃的亲电加成（加成类型，加成取向），在合成中的应用

## (2) 亲电加成

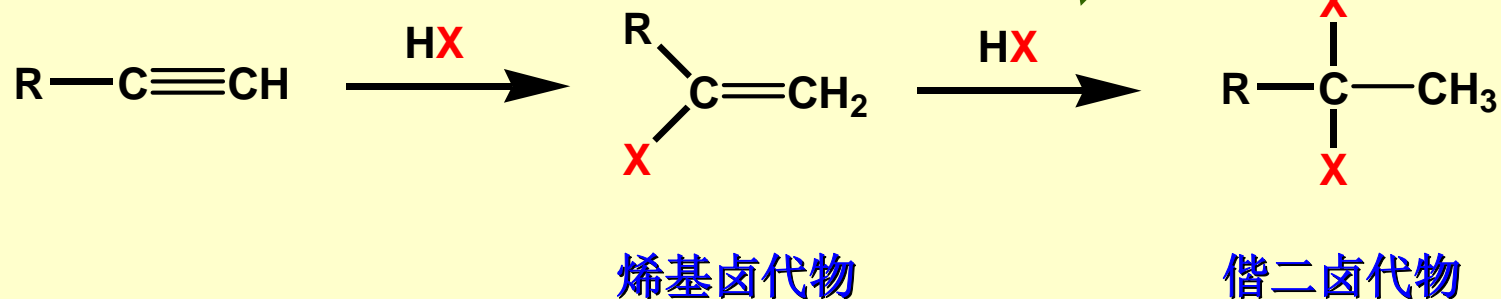
需要了解的问题:

- 亲电加成比烯烃难还是易?
- 末端叁键上的加成方向如何?



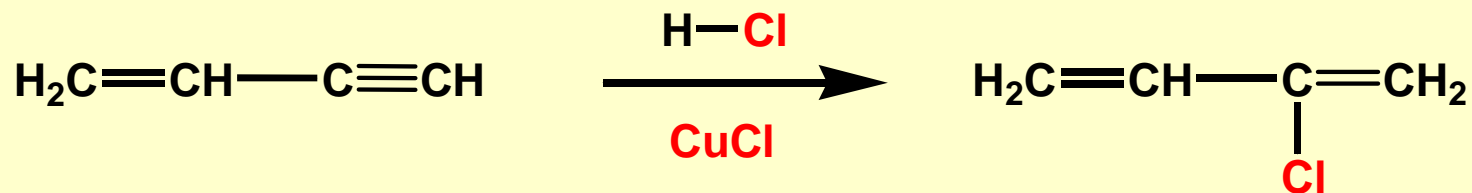
## (2) 亲电加成

### ■ 炔烃与卤化氢的加成



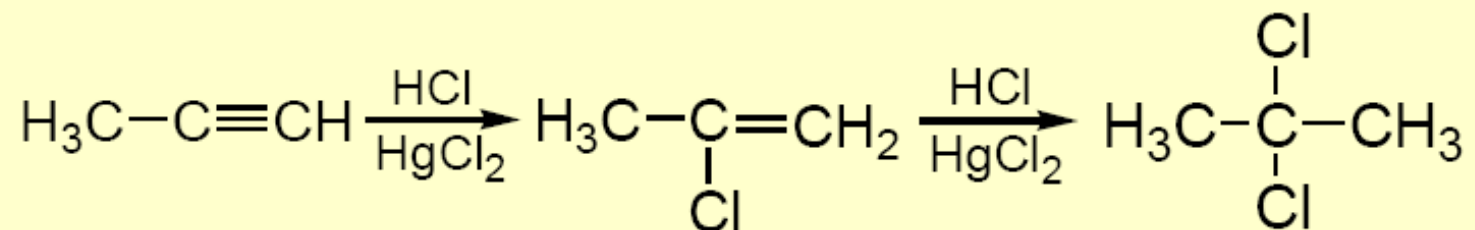
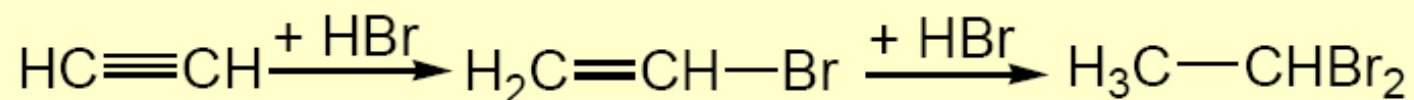
- 分步加成，可控制在第一步。
- 合成上应用：(1) 制烯基卤代物 (2) 制偕二卤代物

催化剂 (Hg盐或Cu盐) 存在时，叁键比双键易加成

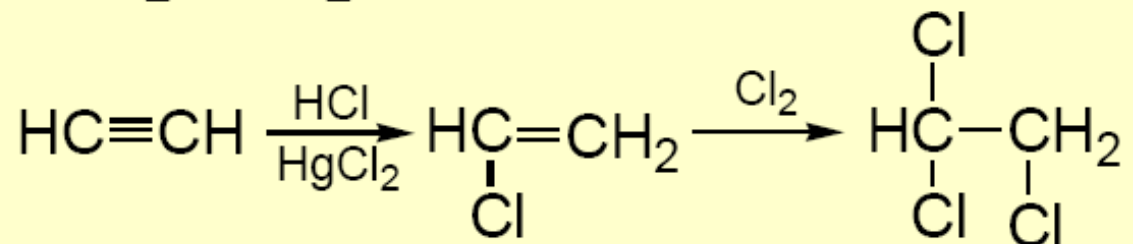
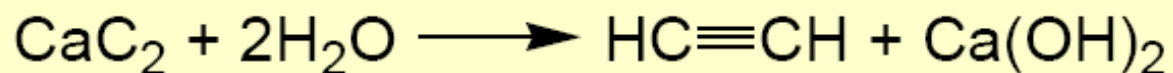


## (2) 亲电加成

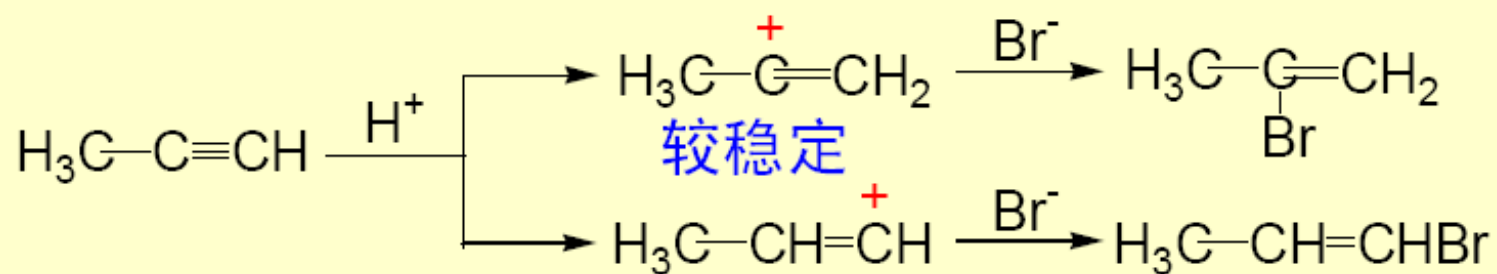
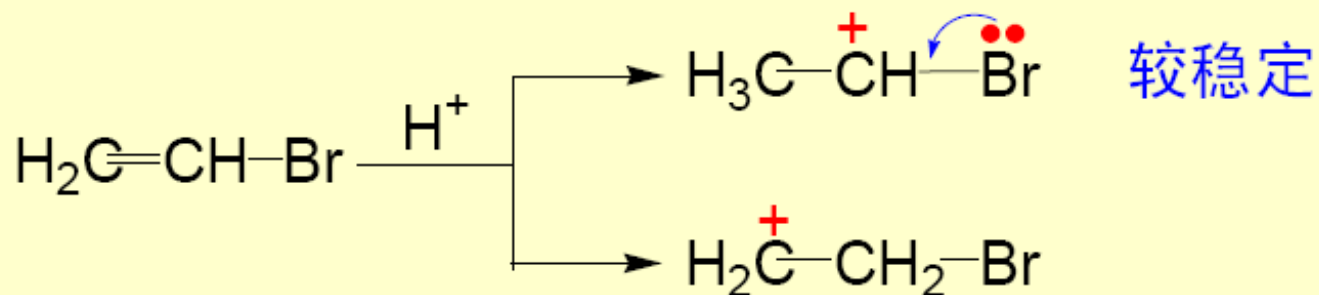
加卤化氢：炔烃的加成遵循马氏规则且为反式加成



例题：以电石为原料合成1, 1, 2-三氯乙烷



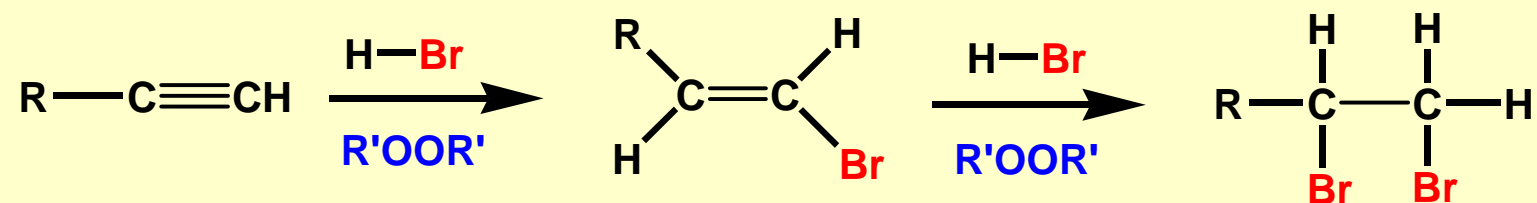
## (2) 亲电加成



炔烃亲电加成反应机理与烯烃相似，先形成碳正离子，所以较稳定的碳正离子形成的产物所占份额较大。

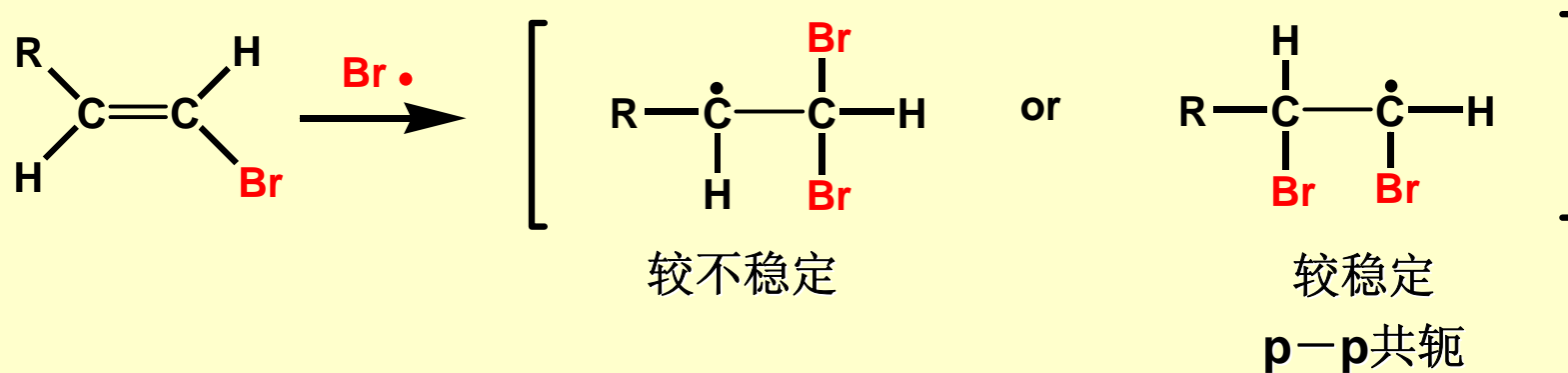
## (2) 亲电加成

➤ 加HBr仍有过氧化效应



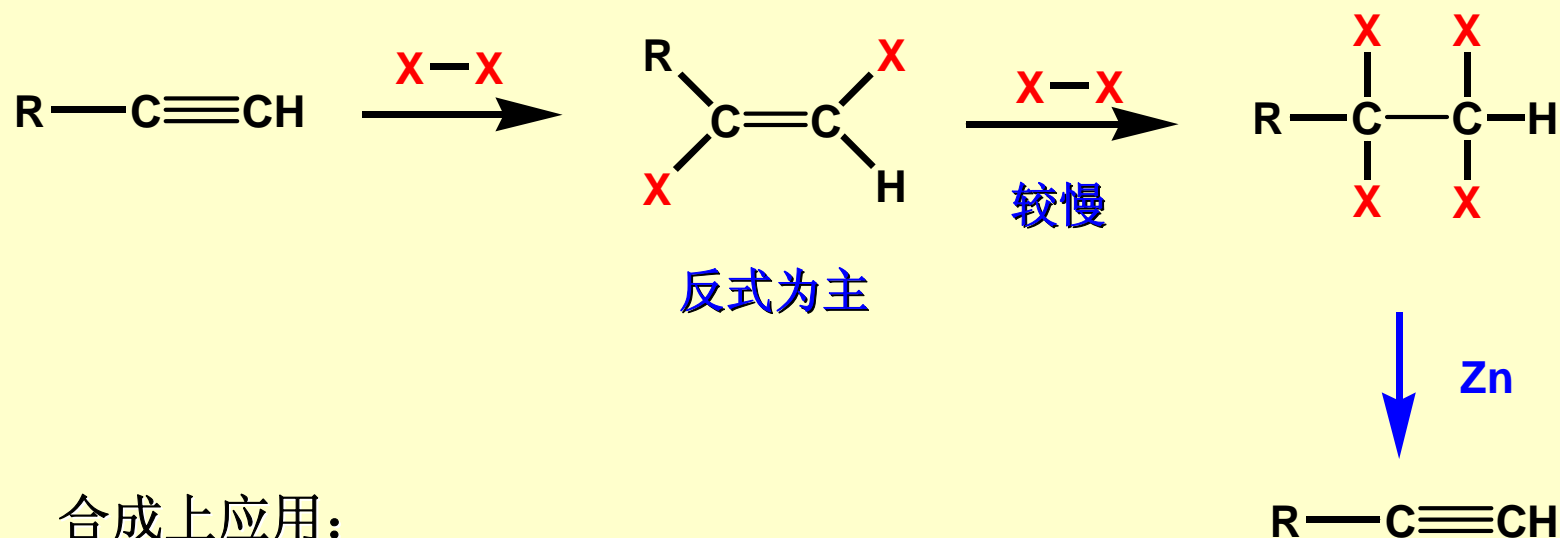
反Markovnikov方向

第二步加成取向分析:



## (2) 亲电加成

### ■ 炔烃与卤素的加成

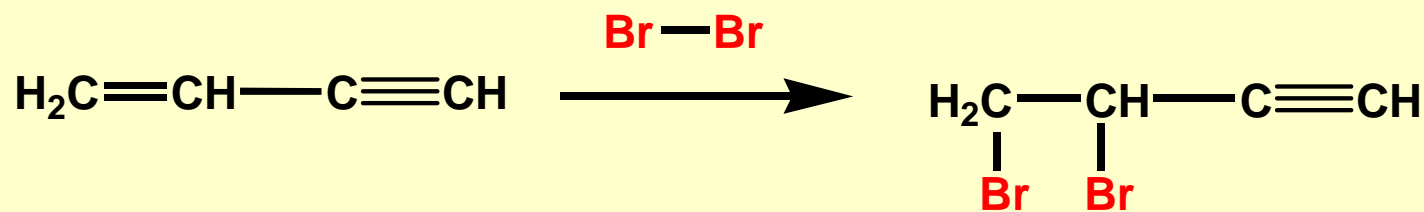
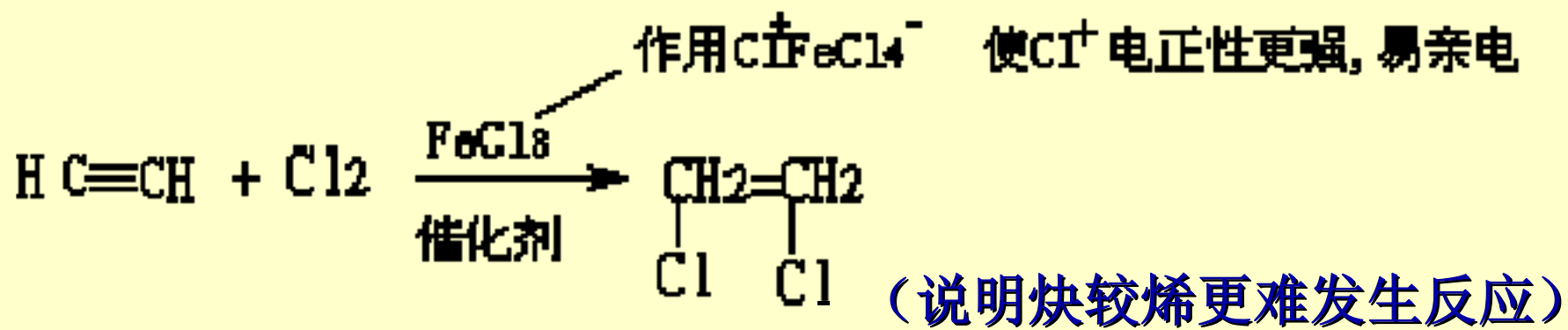


合成上应用：

➤ 合成二卤代烯烃（控制在第一步）

➤ 炔烃的保护和脱保护

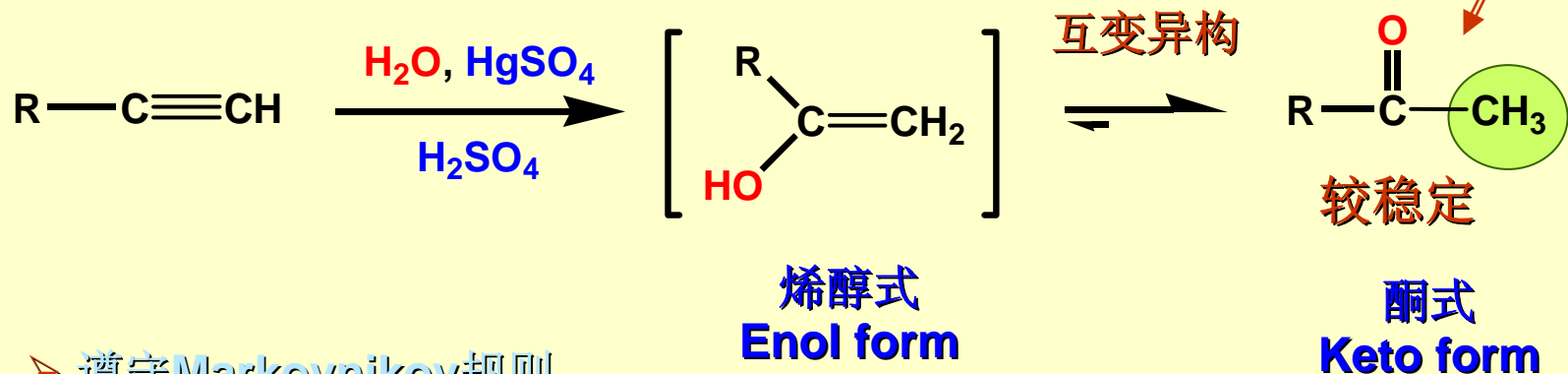
## (2) 亲电加成



(双键优先与  $\text{Br}_2$  反应)

## (2) 亲电加成

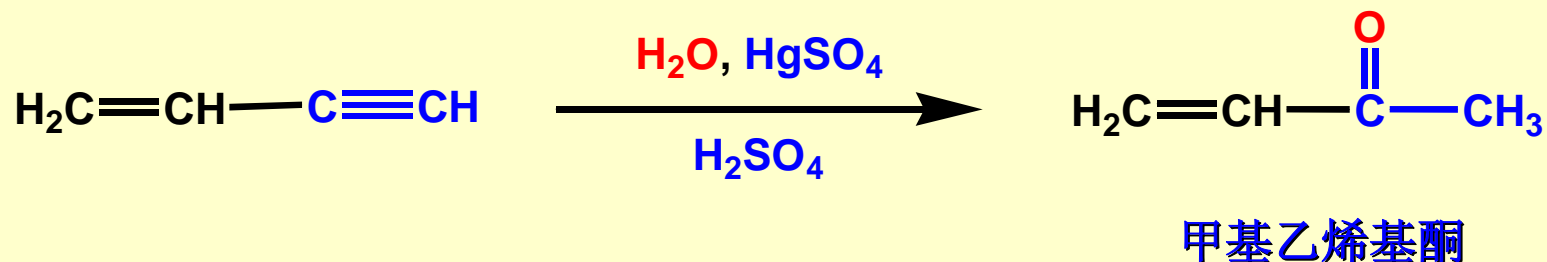
### ■ 炔烃与与H<sub>2</sub>O的加成（炔烃的水合反应）



➤ 遵守Markovnikov规则

➤ 末端炔总是生成甲基酮。

**Hg<sup>++</sup>催化下，叁键比双键易水合。**



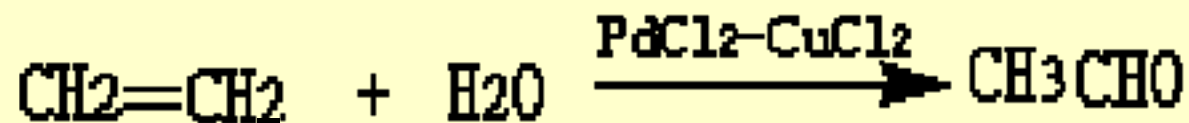
## (2) 亲电加成

炔烃在含硫酸汞的稀硫酸水溶液中易与水反应，  
**汞盐是作催化剂。**

炔与H<sub>2</sub>O的加成遵循马氏规则，与乙炔作用时便为乙醛

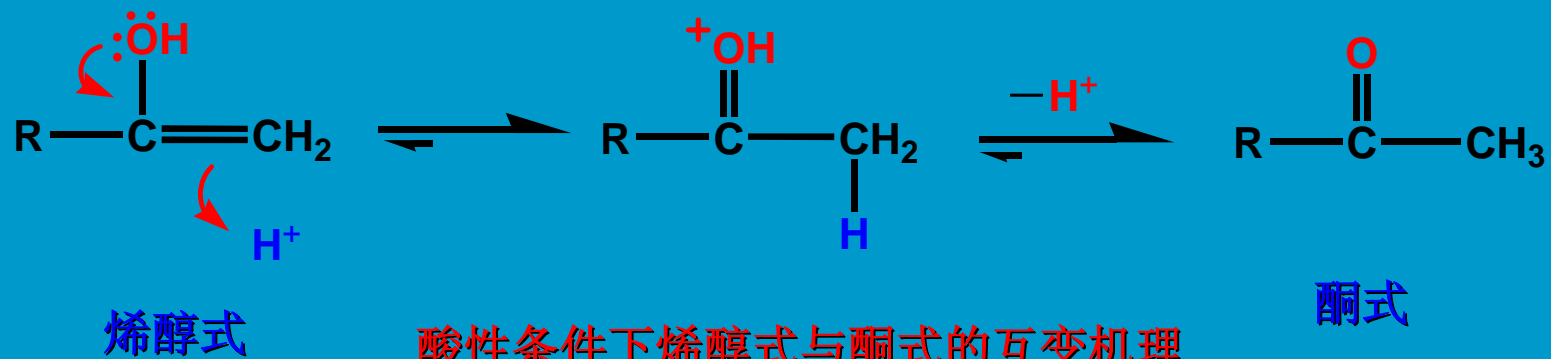
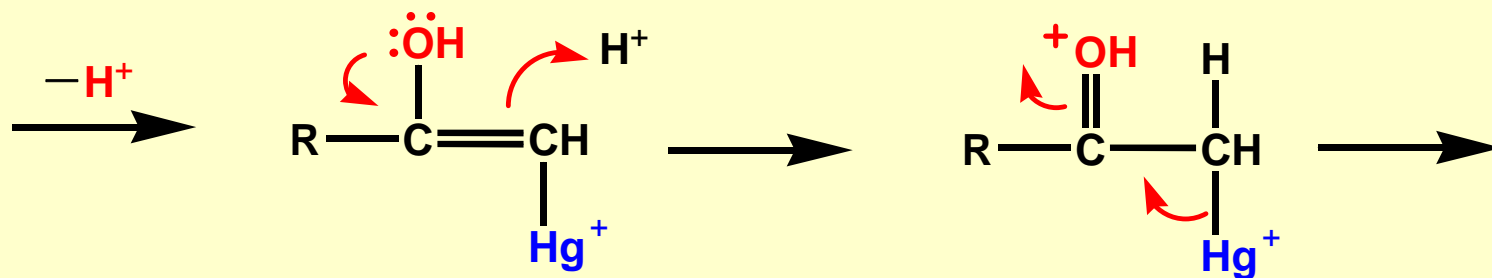
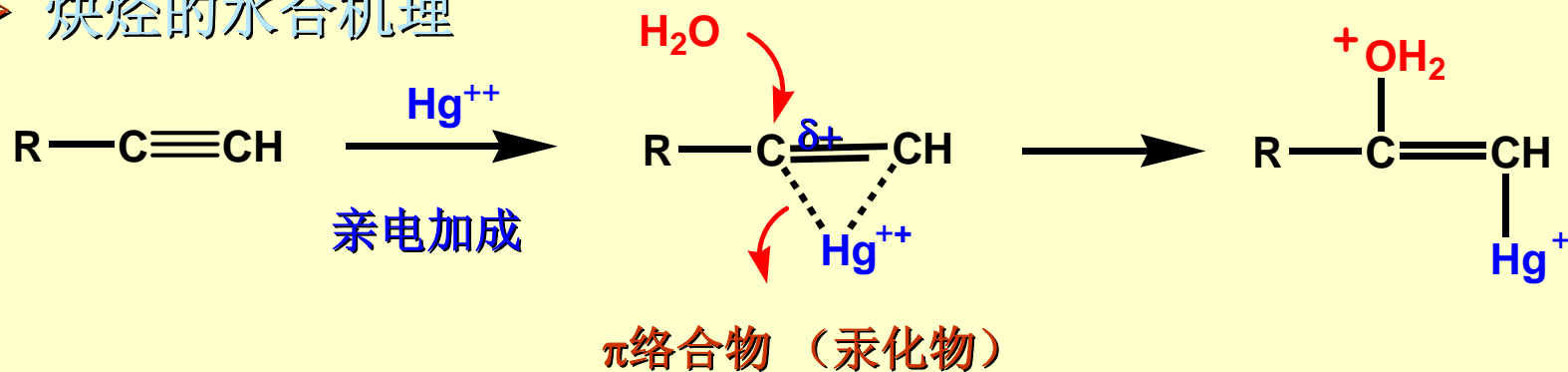
这类反应的一个缺点是，汞盐毒性大，影响健康，污染水域，所以目前世界各国都在寻找它的低毒或无毒催化剂。工业上主要改用以乙烯为原料的**Wacker**法。

PdCl<sub>2</sub>催化乙烯水合为乙醛(1938), CuCl<sub>2</sub>为辅助催化剂。



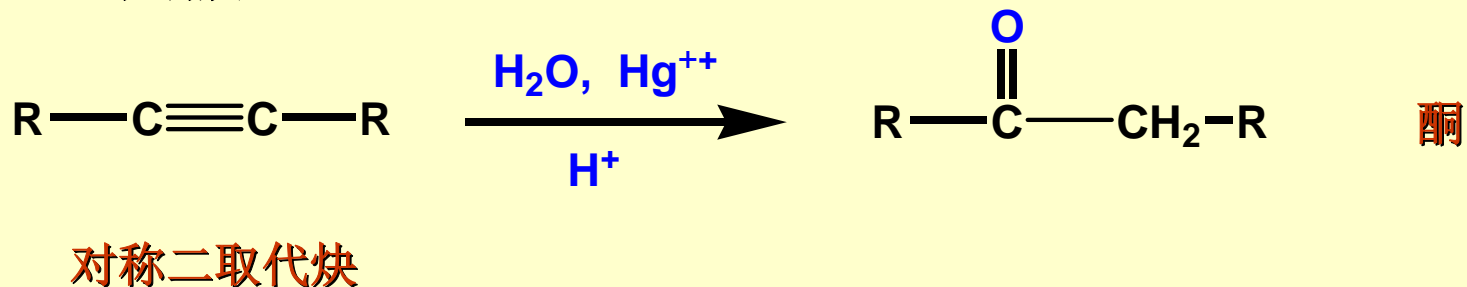
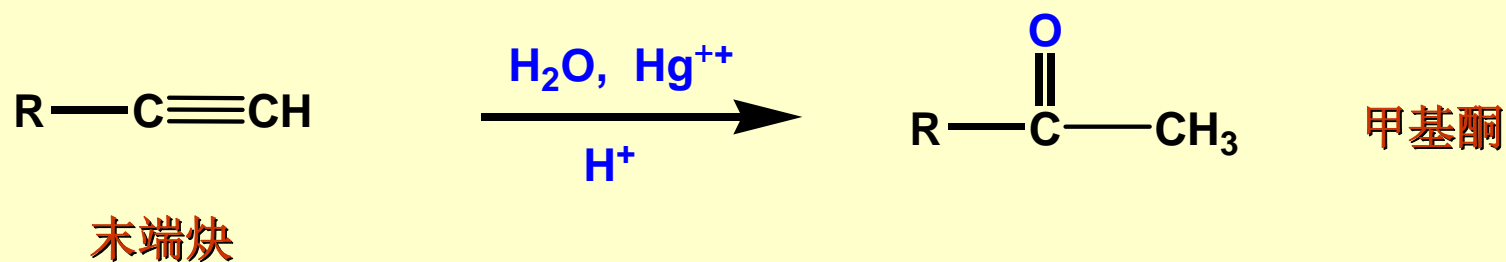
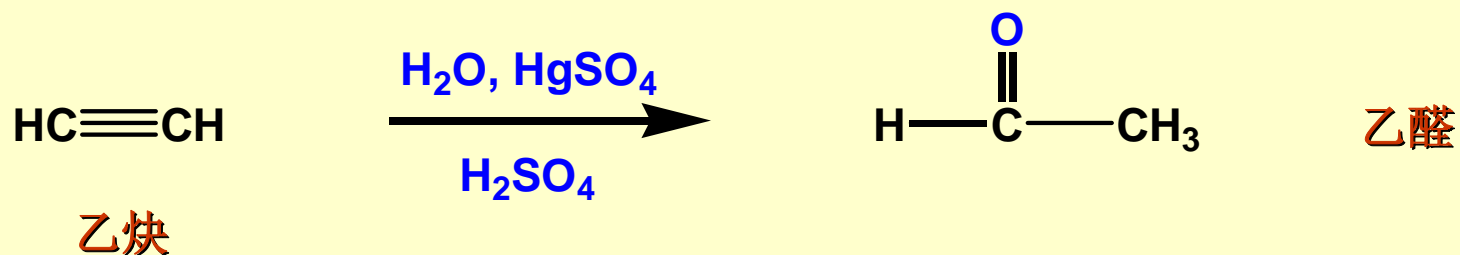
## (2) 亲电加成

### ➤ 炔烃的水合机理



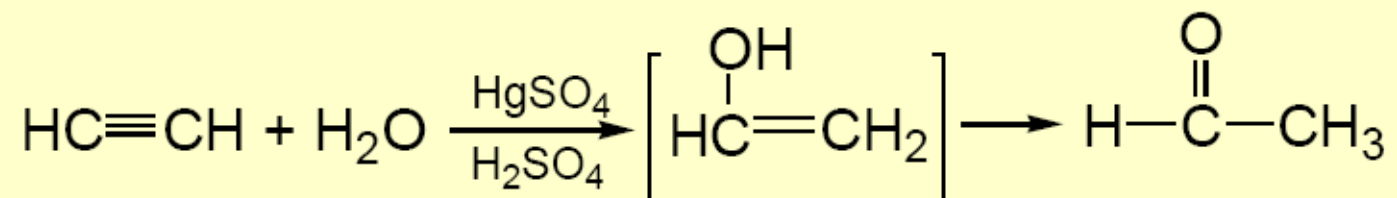
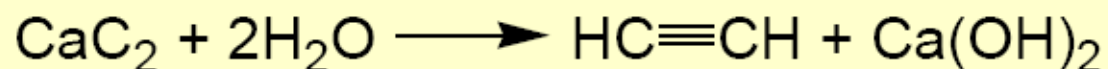
## (2) 亲电加成

➤ 炔烃水合反应在合成上的应用

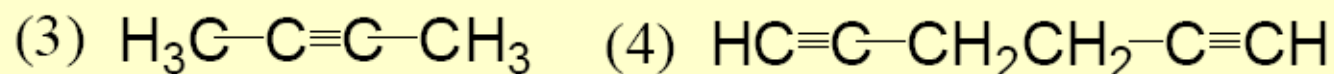
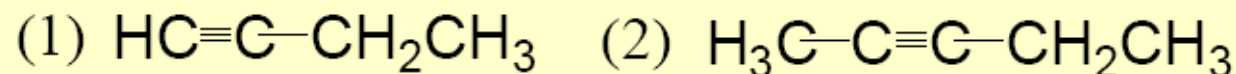


# 例题与讨论

例题：以电石为原料合成乙醛



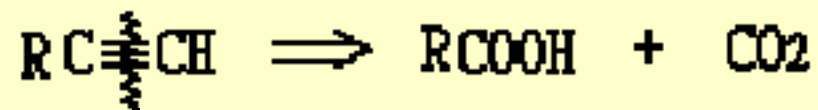
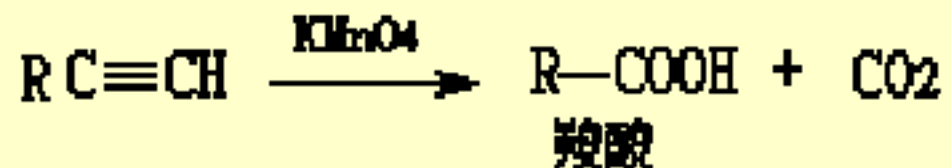
例题：下列哪些炔烃水合得到较纯的酮？



解：    (1)    (3)    (4)

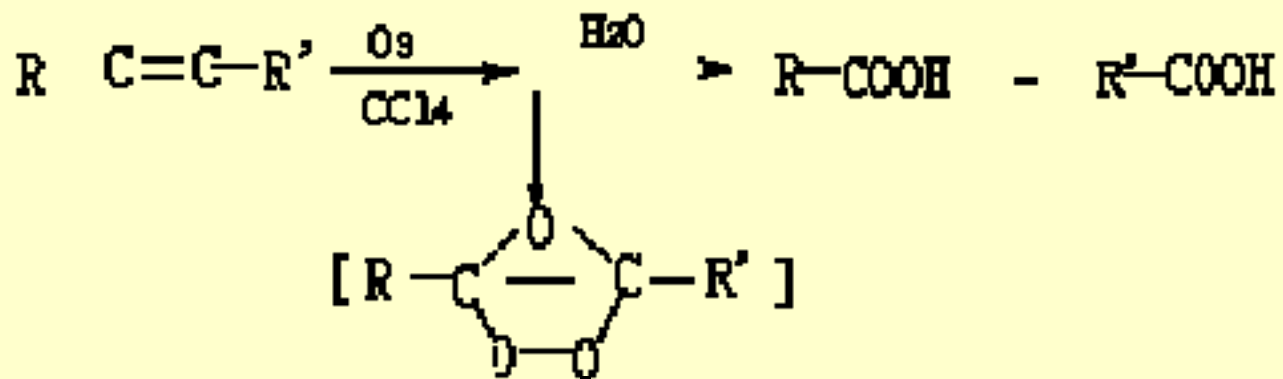
### (3)、氧化反应

- ①  $\text{KMnO}_4$ : 反应后高锰酸钾溶液颜色褪去，  
这个反应可用作炔烃的定性鉴定。

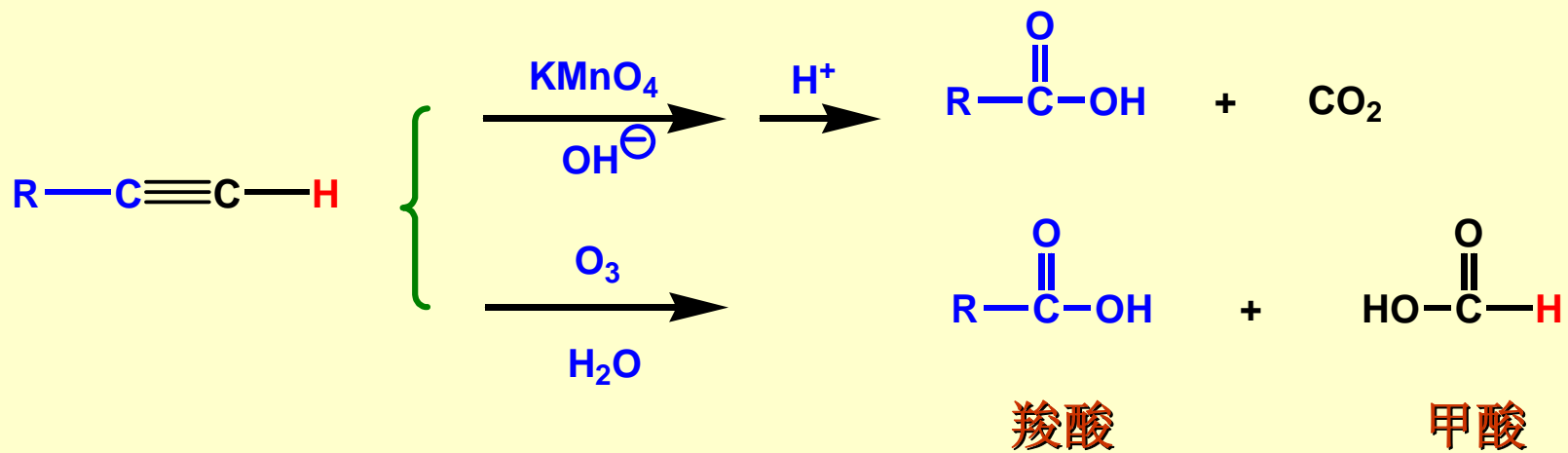
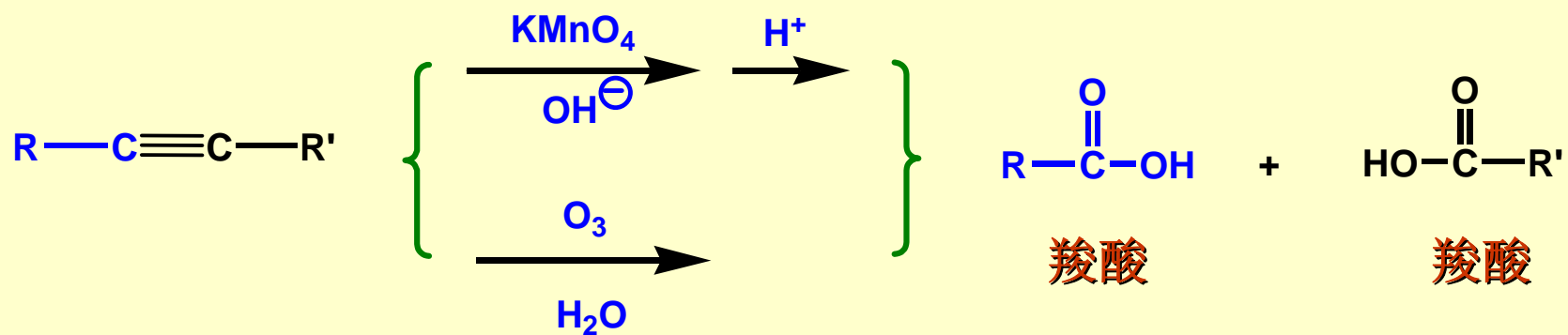


### (3)、氧化反应

②臭氧 $O_3$ ：炔烃和臭氧作用生成臭氧化合物，遇水很快被水分解生成酸，可由产物推测炔的结构。



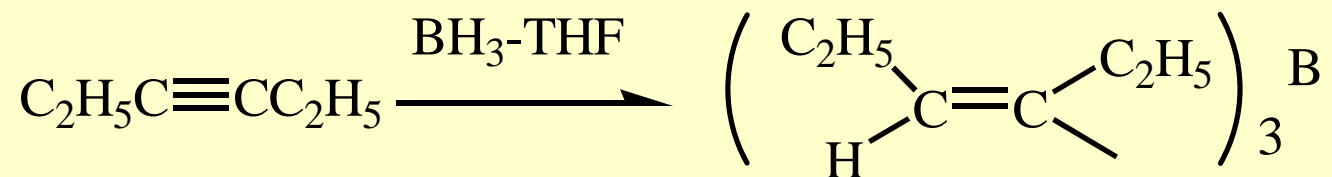
### (3)、氧化反应



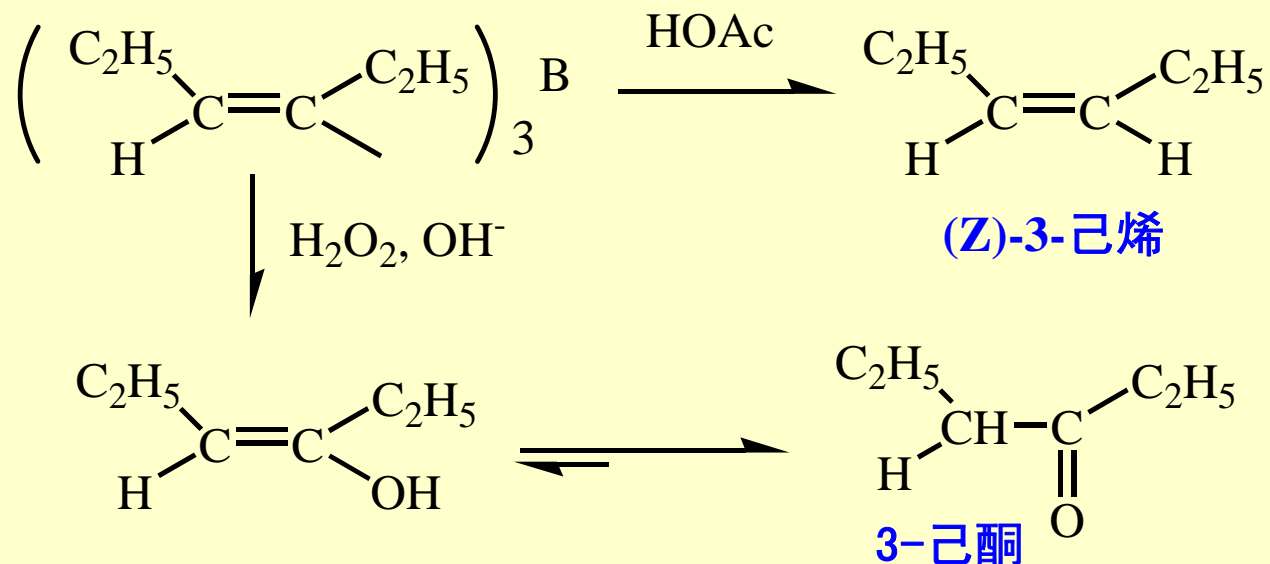


## (4)、硼氢化反应

炔烃的硼氢化可以停留在生成含烯键产物的一步。

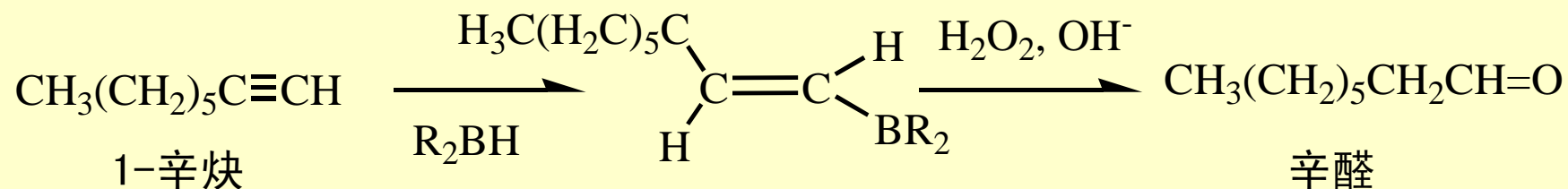


硼氢化产物用酸处理生成**顺式烯烃**，氧化则生成酮或醛。



## (4)、硼氢化反应

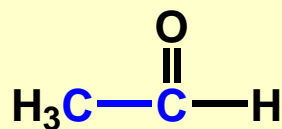
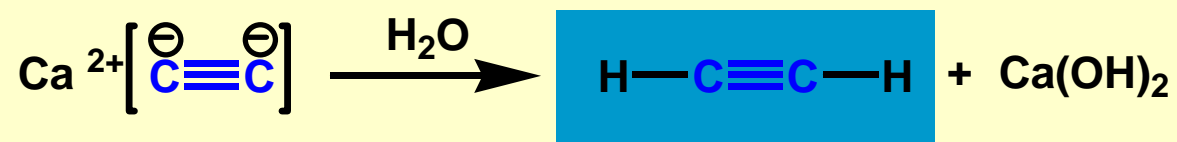
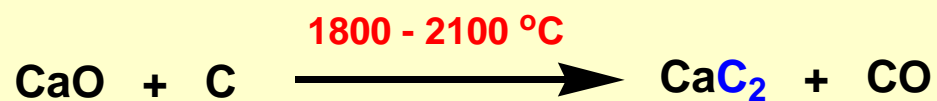
采用位阻大的二取代硼烷作试剂，可使端基炔只与一摩尔硼烷加成，产物经氧化水解后得到醛。



# (四) 炔的制备

## 1. 乙炔

➤重要有机合成原料



乙醛

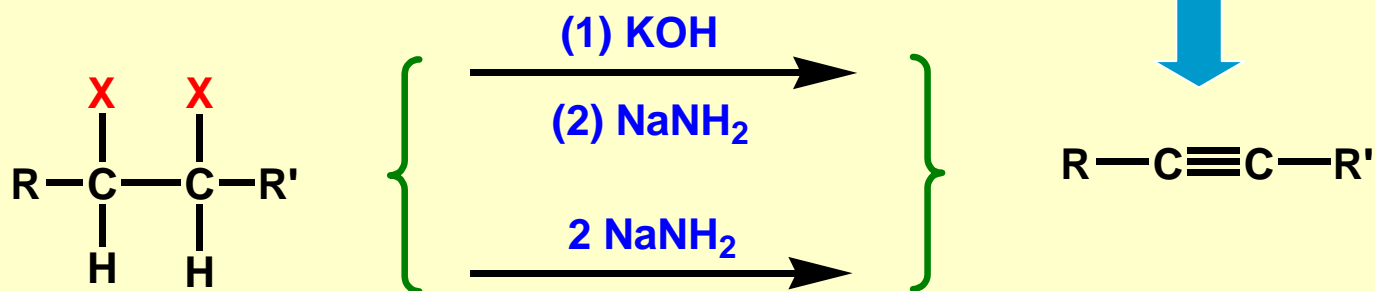


高级炔烃

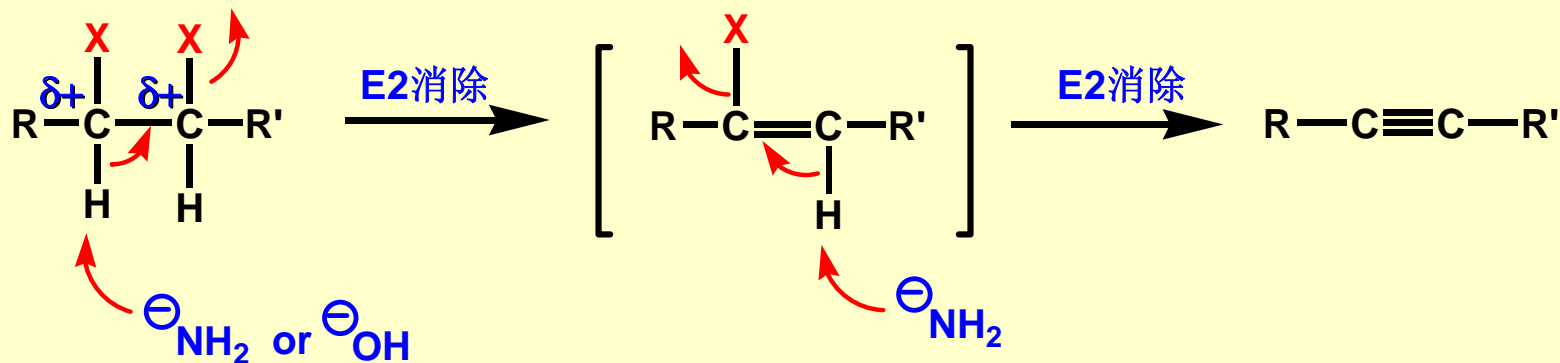
## (四) 制备

### 2. 由卤代烃制备炔烃

➤ 由邻二卤代烃制备



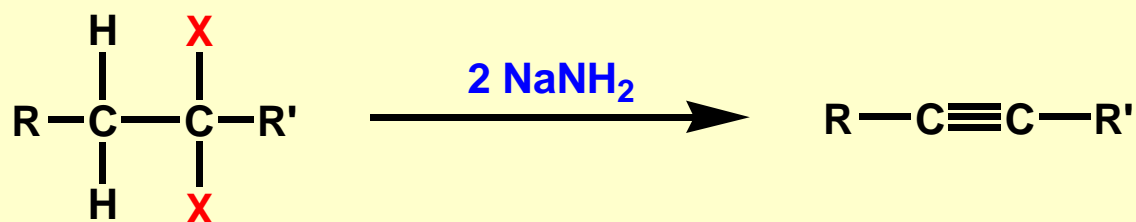
机理：两次E2消除



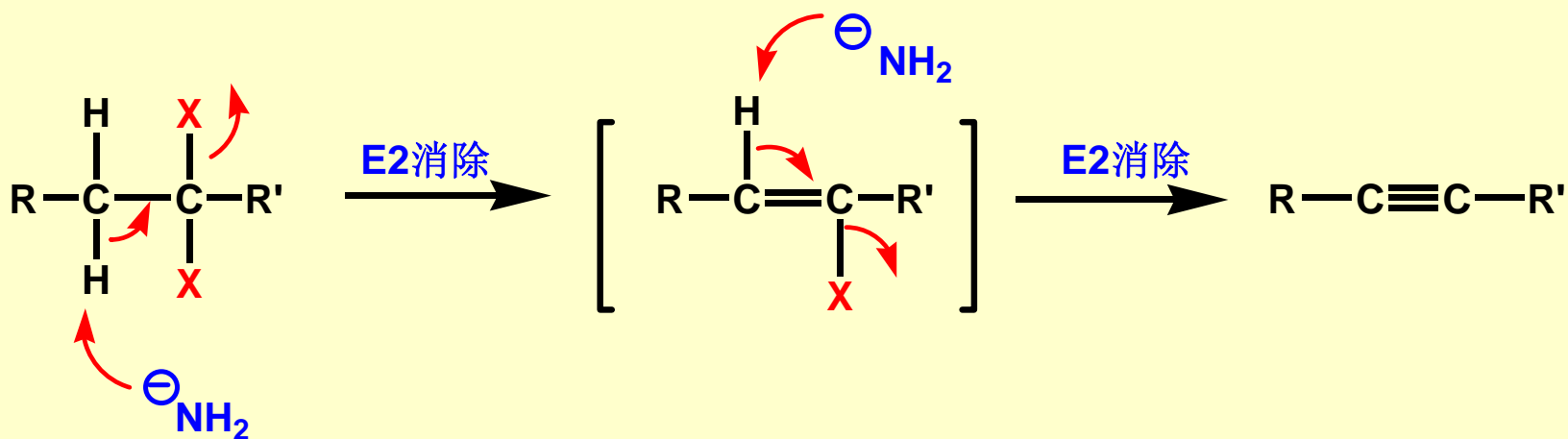
脱去第二分子卤化氢较困难，需使用较激烈的条件用热的KOH或NaOH（醇）溶液，或使较强的碱用NaNH<sub>2</sub>才能形成炔烃

## (四) 制备

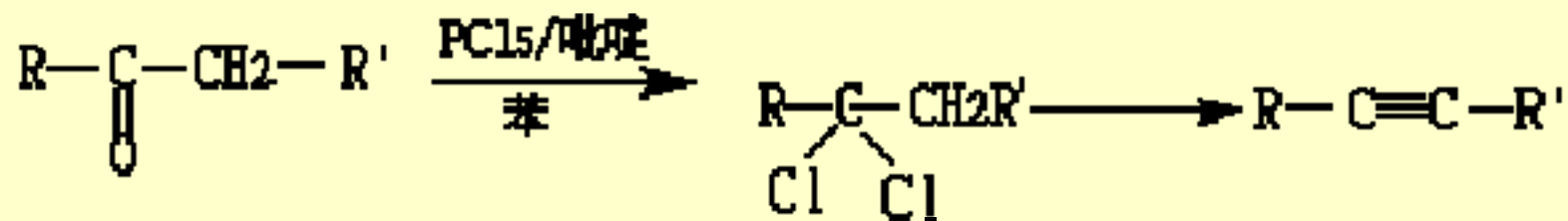
➤ 由偕二卤代烃制备



机理：两次E2消除



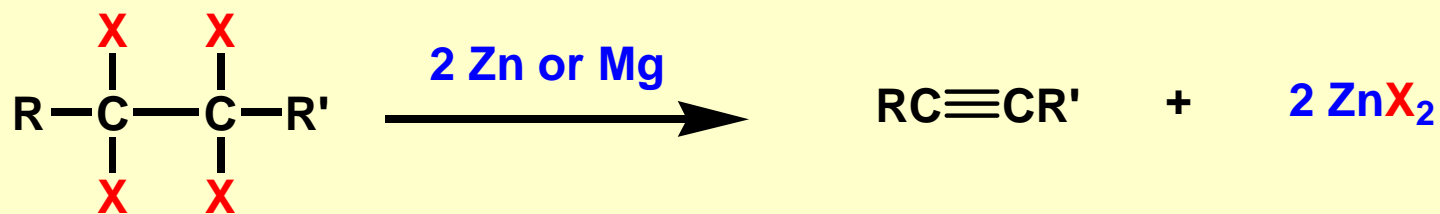
## (四) 制备



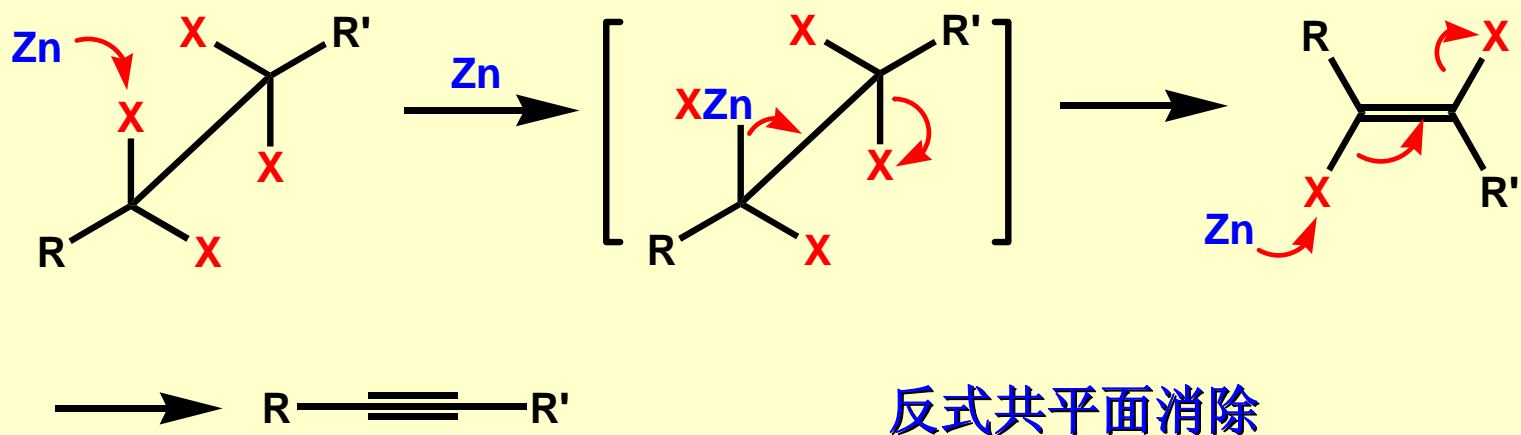
实际上酮在有吡啶的干燥苯中与PCl<sub>5</sub>加热，即可制得炔烃。

## (四) 制备

- 由四卤代烃制备 四卤代烷的脱卤反应很少应用，这是因为这种卤代物本身常常是从炔烃制得的。



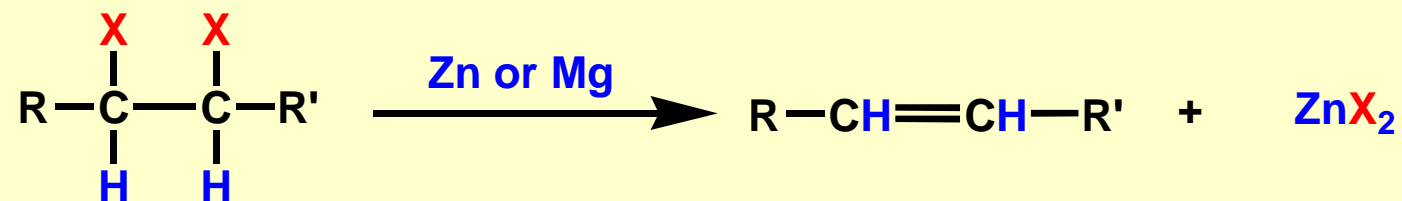
机理



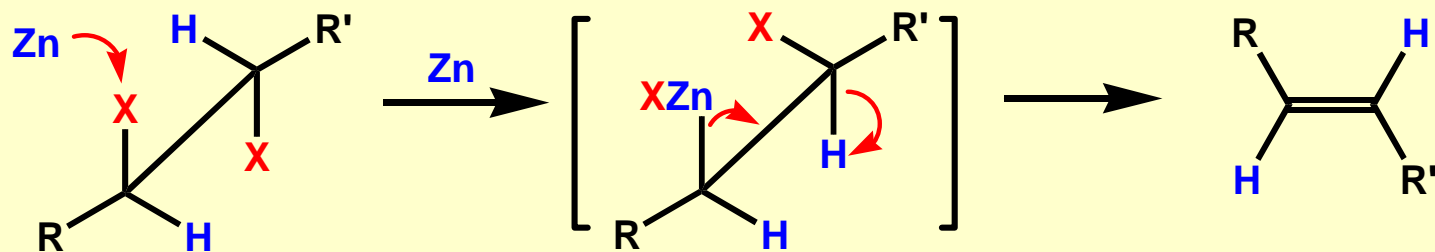
可用来保护叁键，将叁键转变为四卤代烷，之后再 用锌粉处理的使叁键再生

## (四) 制备

➤ 补充：通过邻二卤代烃制备**烯烃**

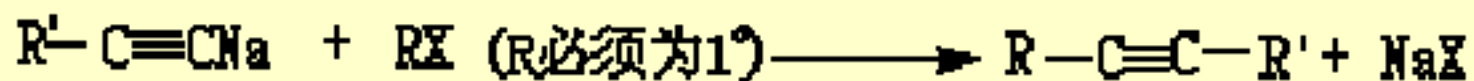
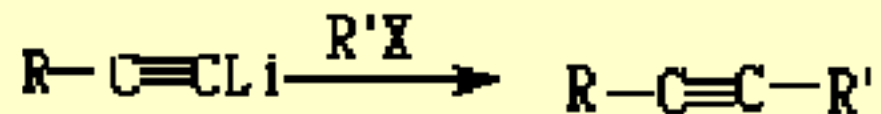


立体化学：**立体专一反应**

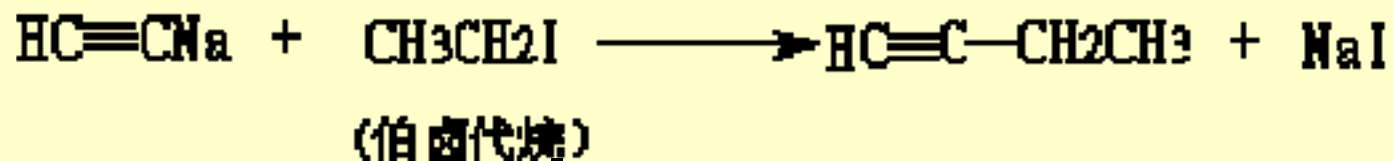


## (四) 制备

### 3. 由炔化物制备

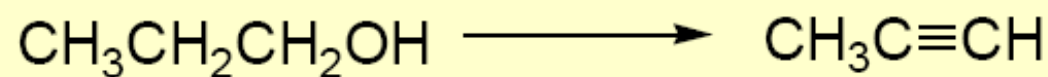


(RX, 2°, 3°主要起消除反应, 使RX变为烯)

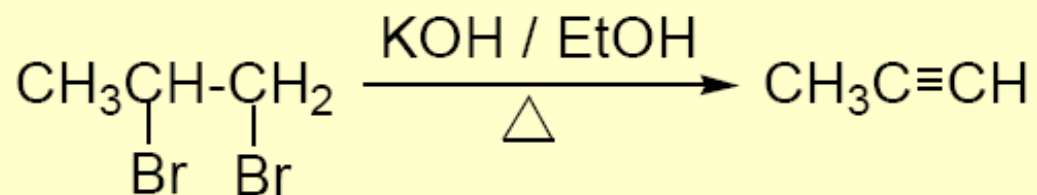
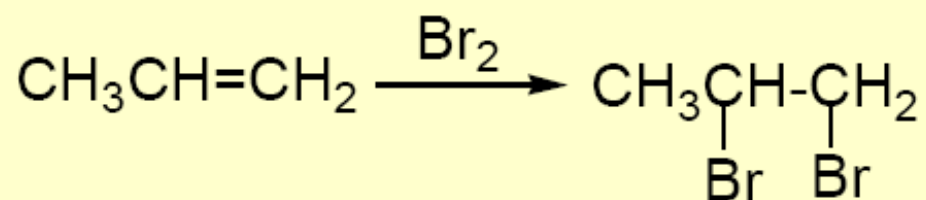
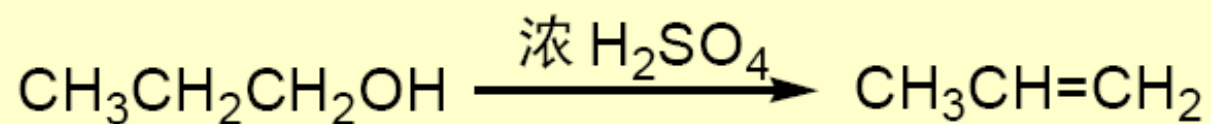


# 例题与讨论

完成下列转化



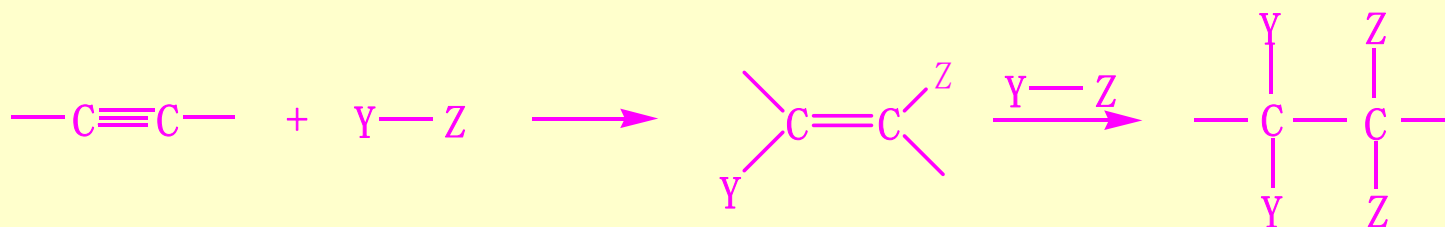
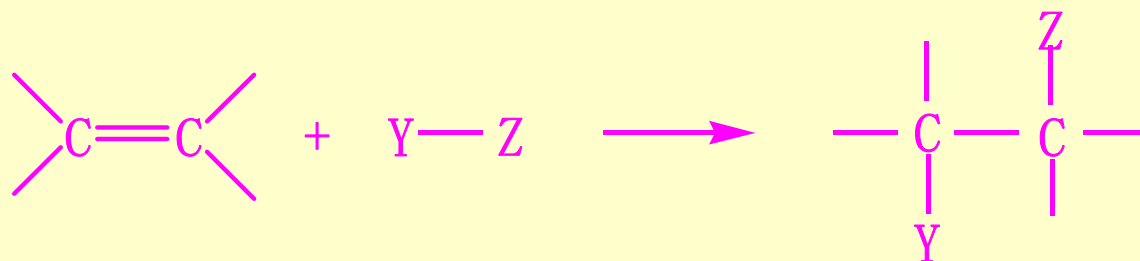
解:



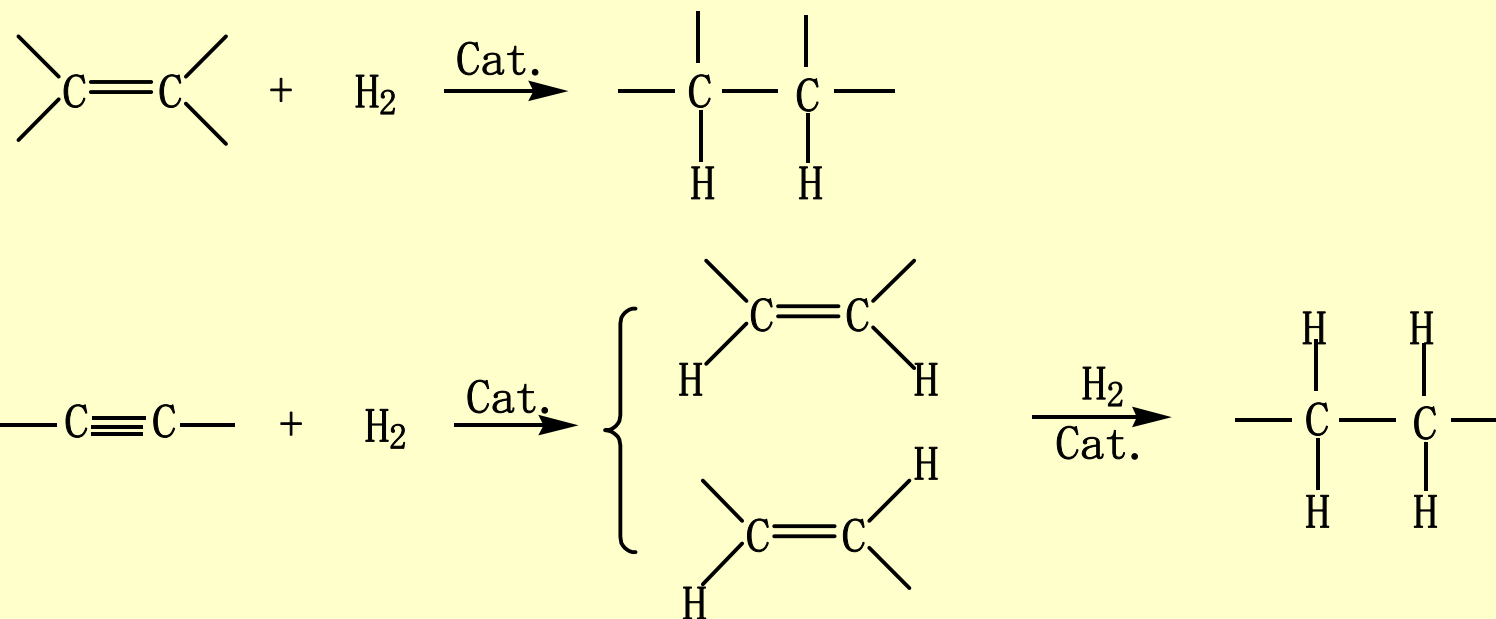
# 烯烃和炔烃的化学性质一览表

## 烯烃和炔烃的共性

### 加成反应

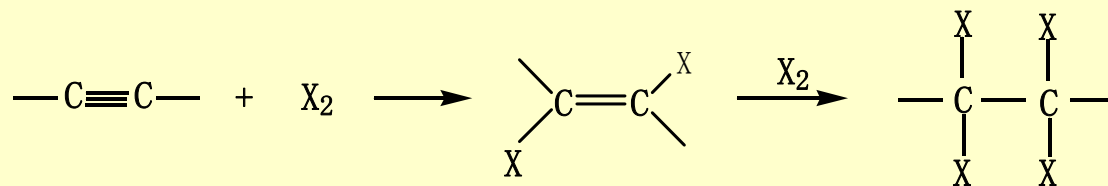
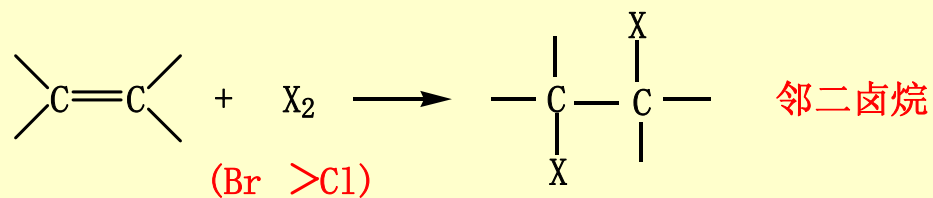


# 1 催化加氢

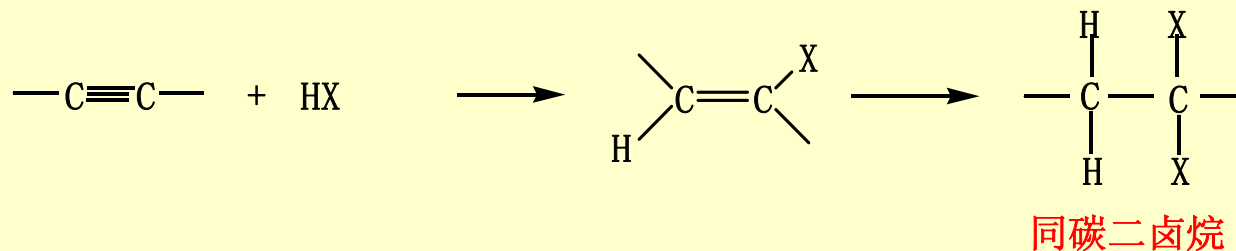
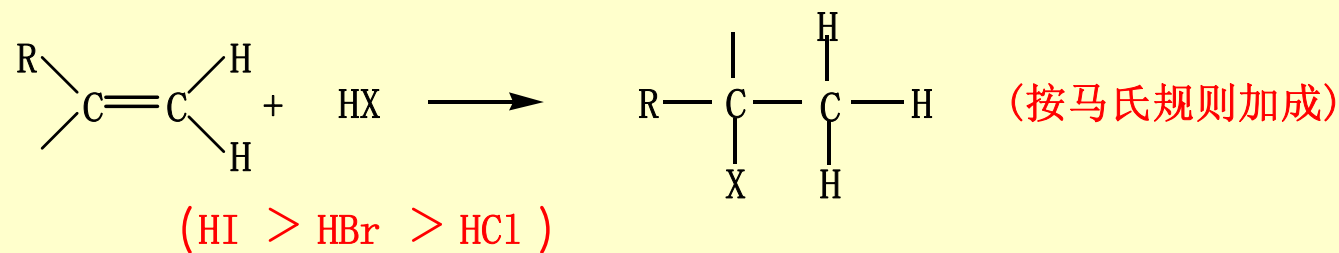


# 2 亲电加成

(1) 加  $X_2$ :

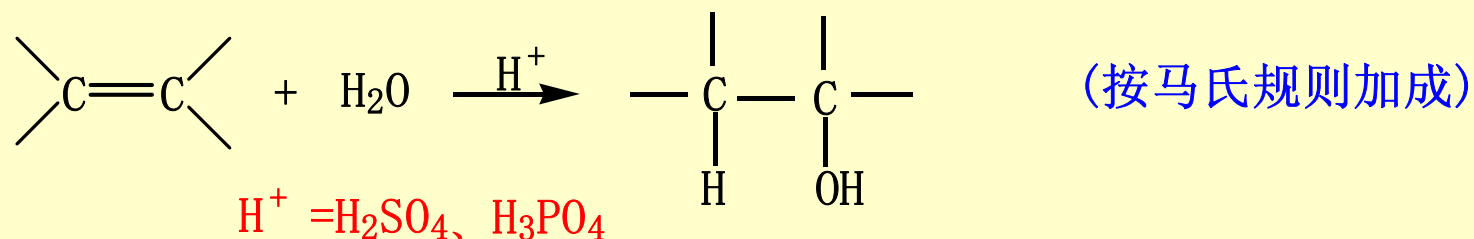


(2) 加 HX:

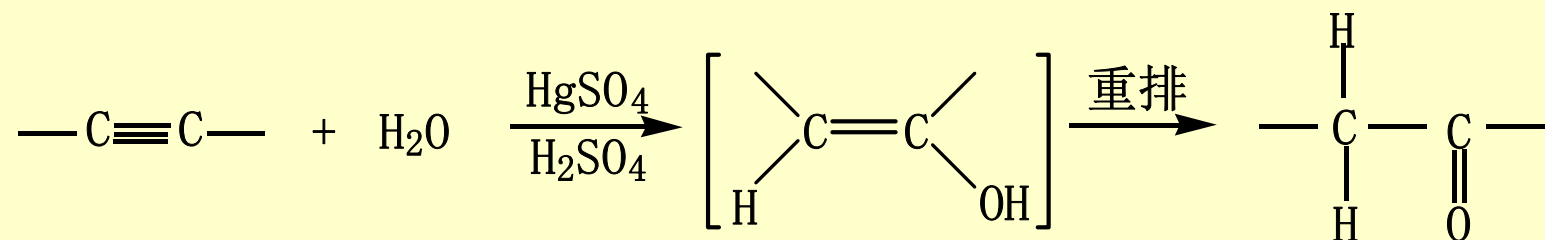


# 2 亲电加成

(3) 加 H<sub>2</sub>O:



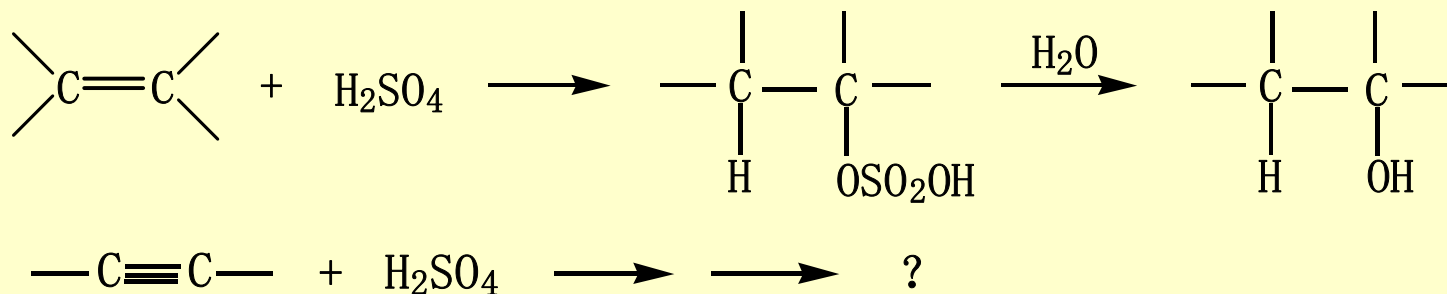
乙烯 → 乙醇 (1° 醇)      一取代乙烯、1, 2-二取代乙烯 → 2° 醇  
1, 1-二取代乙烯、三取代乙烯 → 3° 醇



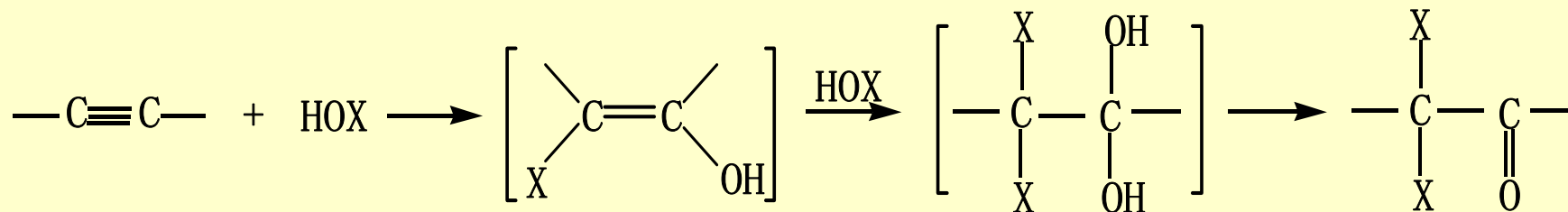
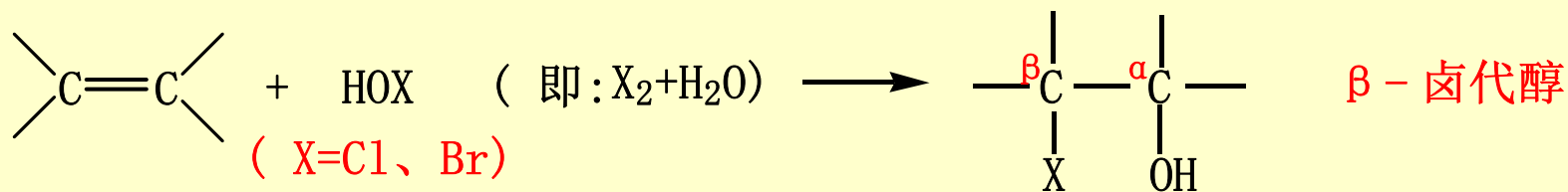
乙炔 → 乙醛;      一取代炔 → 甲基酮;      二取代炔 → 非甲基酮。

# 2 亲电加成

(4) 加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

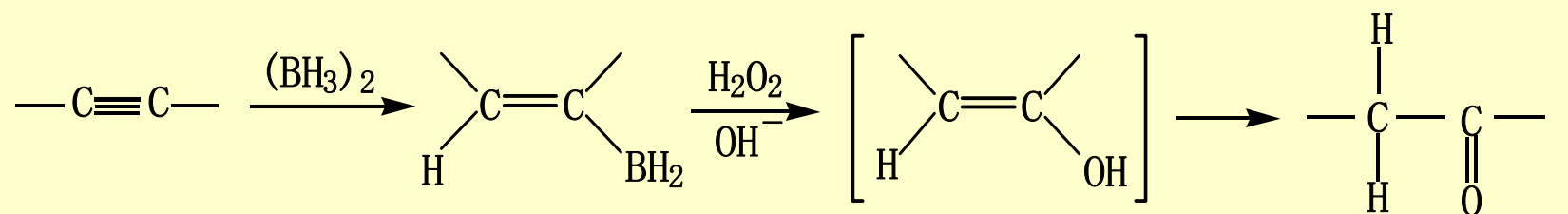
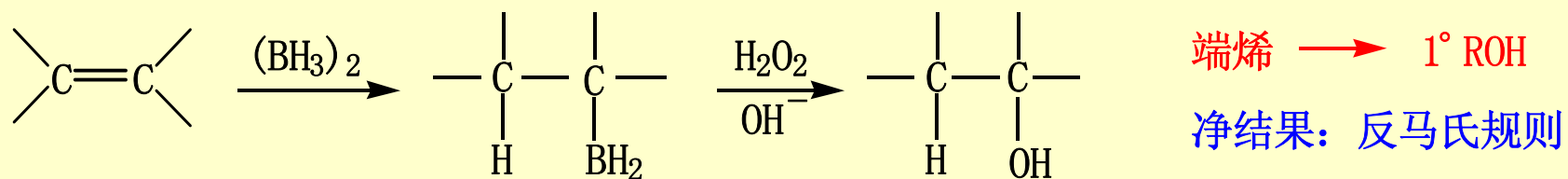


(5) 加 HOX:



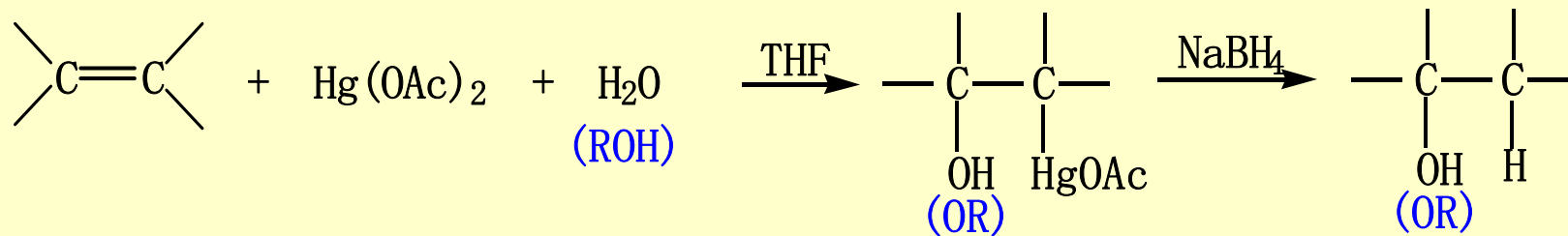
# 2 亲电加成

## (6) 硼氢化:



端炔  $\longrightarrow$  RCHO

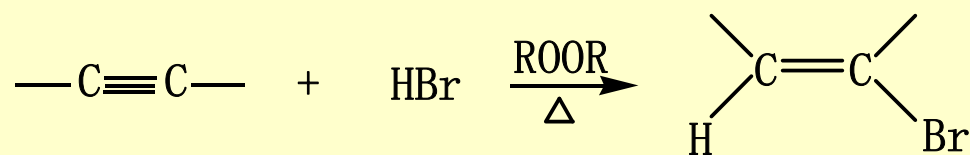
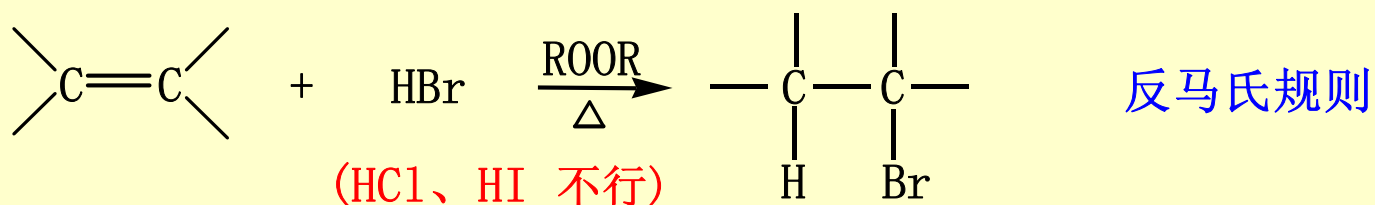
## (7) 羟汞化:



按马氏规则加成

# 3 自由基加成

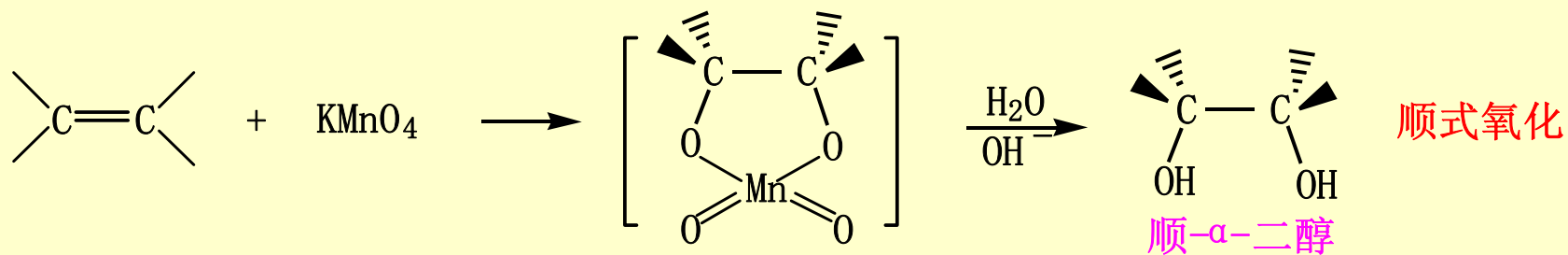
## 3. 自由基加成反应:



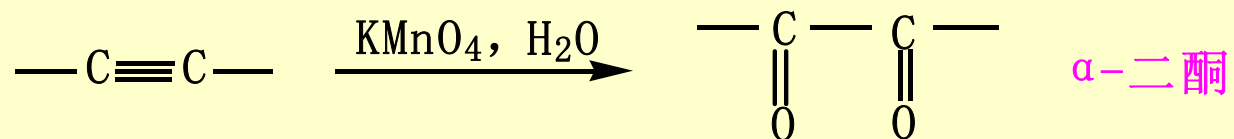
## 氧化反应

### 1. 高锰酸钾氧化:

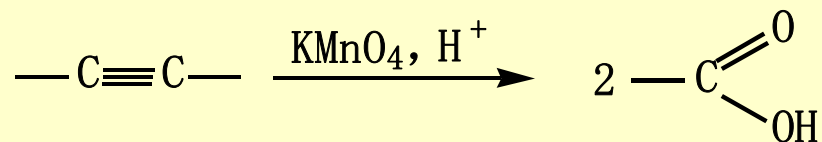
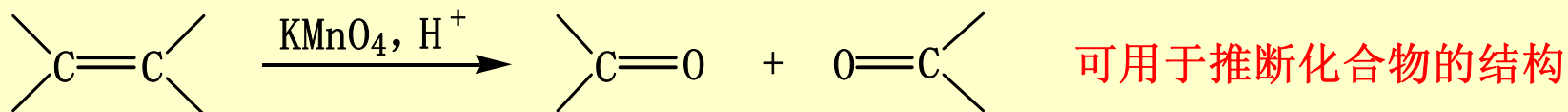
(1) 稀、冷  $\text{KMnO}_4 / \text{OH}^-$  (或  $\text{H}_2\text{O}$ )



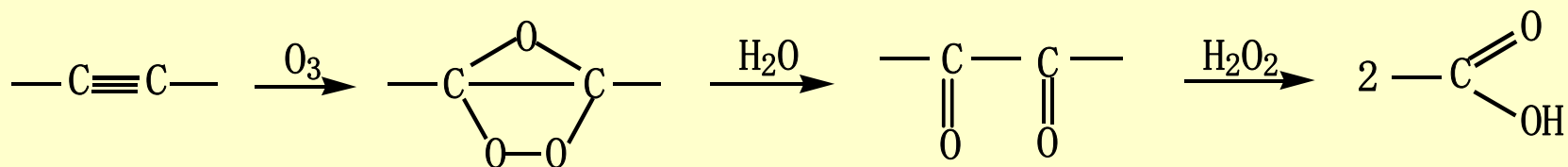
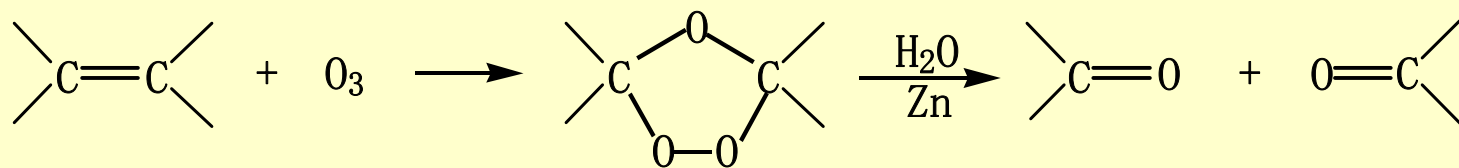
# 4 氧化反应



(2)  $\text{KMnO}_4 / \text{H}^+$

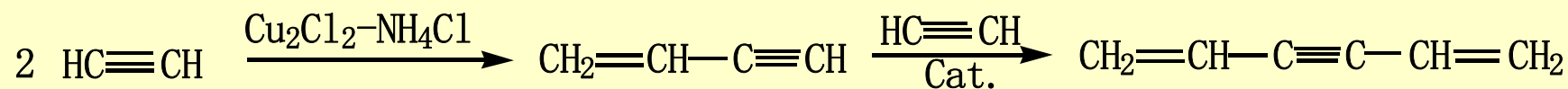
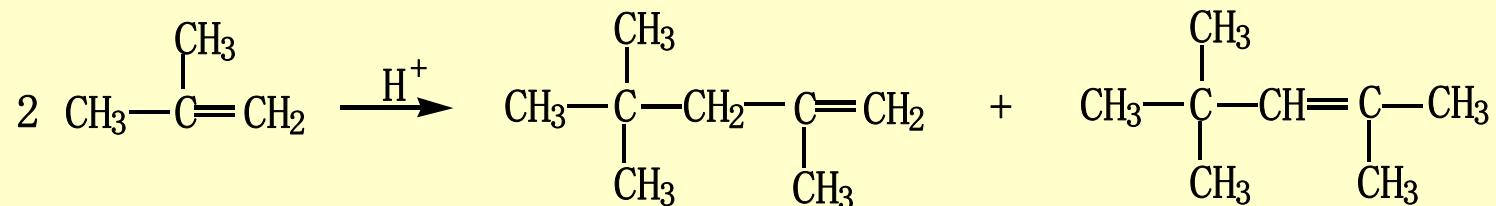


2. 臭氧化:

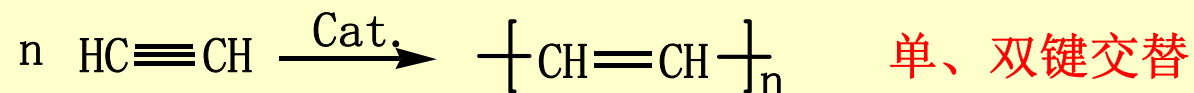
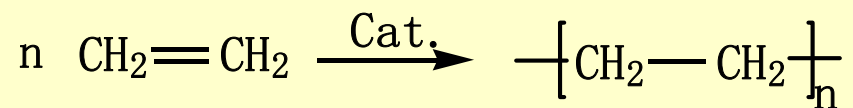


# 5 聚合反应

## 1. 低聚:



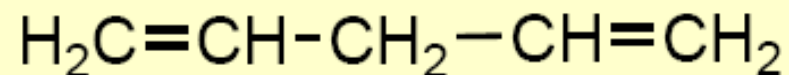
## 2. 多聚:



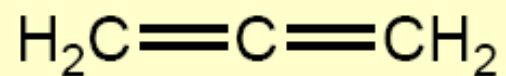
## 第二节、二烯烃

### 一、分类与命名

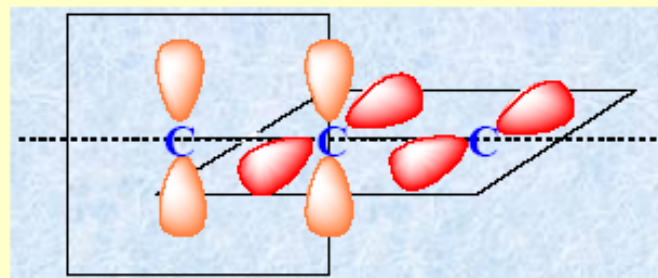
#### 1. 隔离二烯烃 (**Isolated diene**)



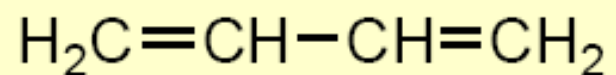
#### 2. 聚集二烯烃 (**Cumulated diene**)



丙二烯



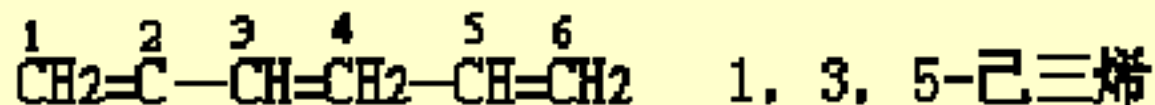
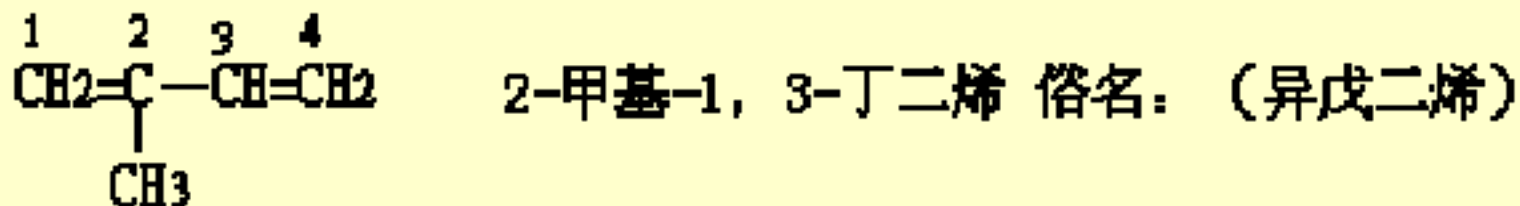
#### 3. 共轭二烯烃 (**Conjugated diene**)



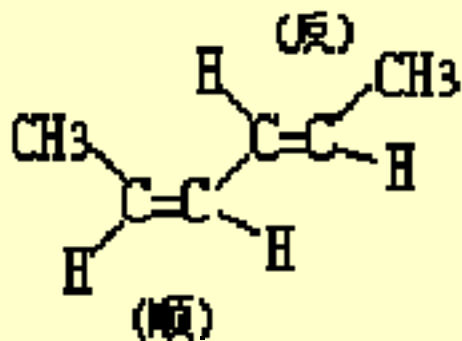
1, 3-丁二烯

## 二、多烯烃的系统命名法

与烯烃相似，命名时，将双键的数目用汉字表示，位次用阿拉伯数字表示。如：



多烯烃的顺、反异构体，则用**顺、反**或**Z、E**表示：

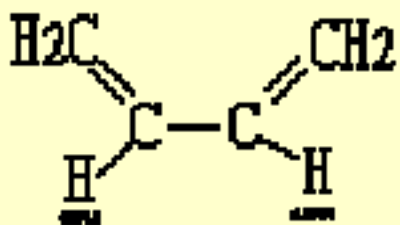


顺, 反-2, 4-己二烯

(Z), (E)-2, 4-己二烯

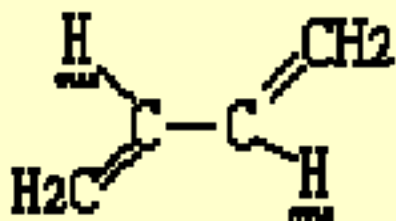
## 二、多烯烃的系统命名法

1, 3-丁二烯分子中两个双键可以在碳原子2、3之间的同一侧或在相反的一侧，这两种构象式分别称为**s**-顺式，或**s**-反式（**s**表示连接两个双键之间的单键**single bond**）。



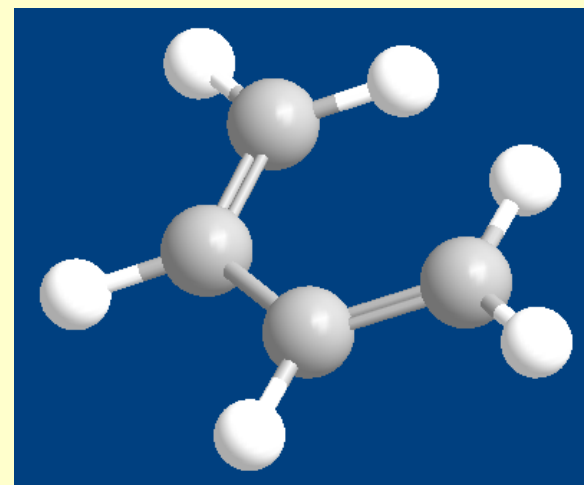
S-顺-1,3-丁二烯

S-(Z)-1,3-丁二烯



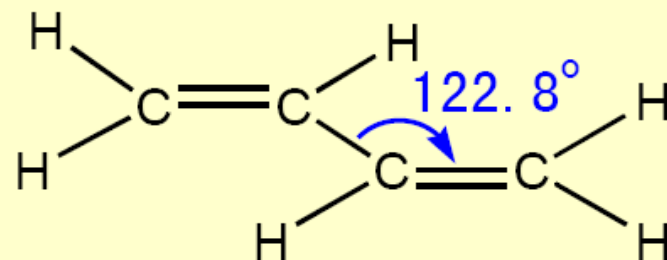
S-反-1,3-丁二烯

S-(E)-1,3-丁二烯



# 三、1, 3-丁二烯

## 1. 结构



1, 3-丁二烯中

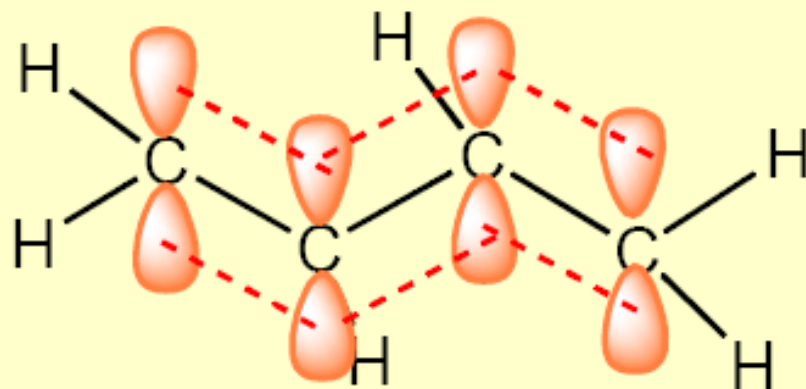
C-C 0.146nm

C=C 0.136nm

乙烷 C-C 0.154nm

乙烯 C=C 0.134nm

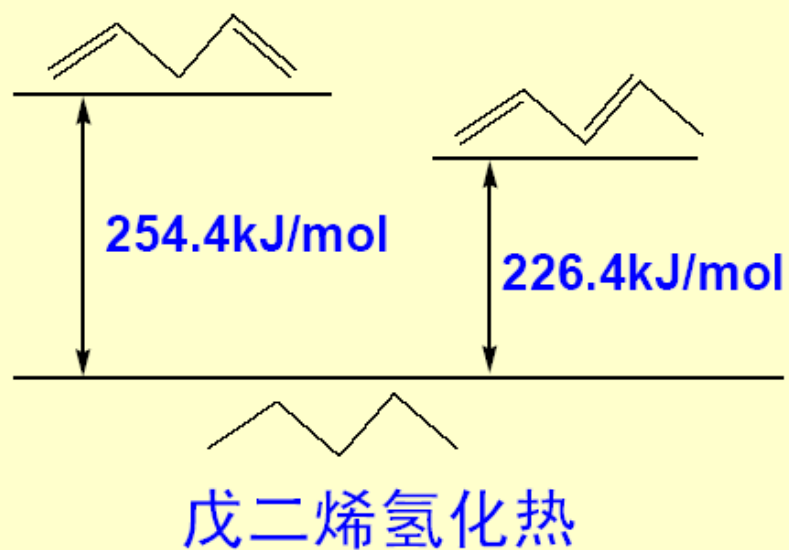
# 1. 结构



四个  $\pi$  电子是在四个碳原子的分子轨道中运动，这种离域的结果，使其电子云密度的分布有所改变，从而使其内能更小，分子更稳定，键长趋于平均化，这种由共轭作用产生的效应叫做**共轭效应 (Conjugative effect)**

# 1. 结构

**氢化热：** 烯烃氢化时断裂一个  $\pi$  键形成两个  $\sigma$  键所放出的能量

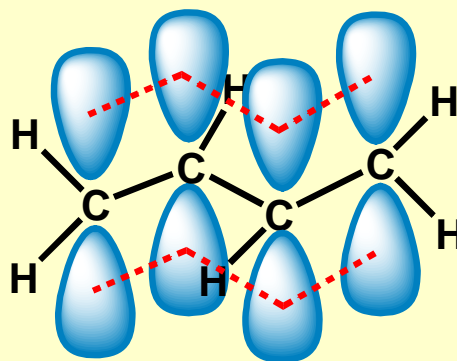


## 2. 共轭二烯稳定性

### ➤ 氢化热比较

	氢化热 (kJ/mol)	平均每个双键	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	238.9	119.5	} 较稳定
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	226.4	113.2	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$		125.2	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		126.8	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	254.4	127.2	

### ➤ 共轭二烯的轨道图形



分子有较大的离域体系

## 2. 共轭效应产生的必要条件及表现

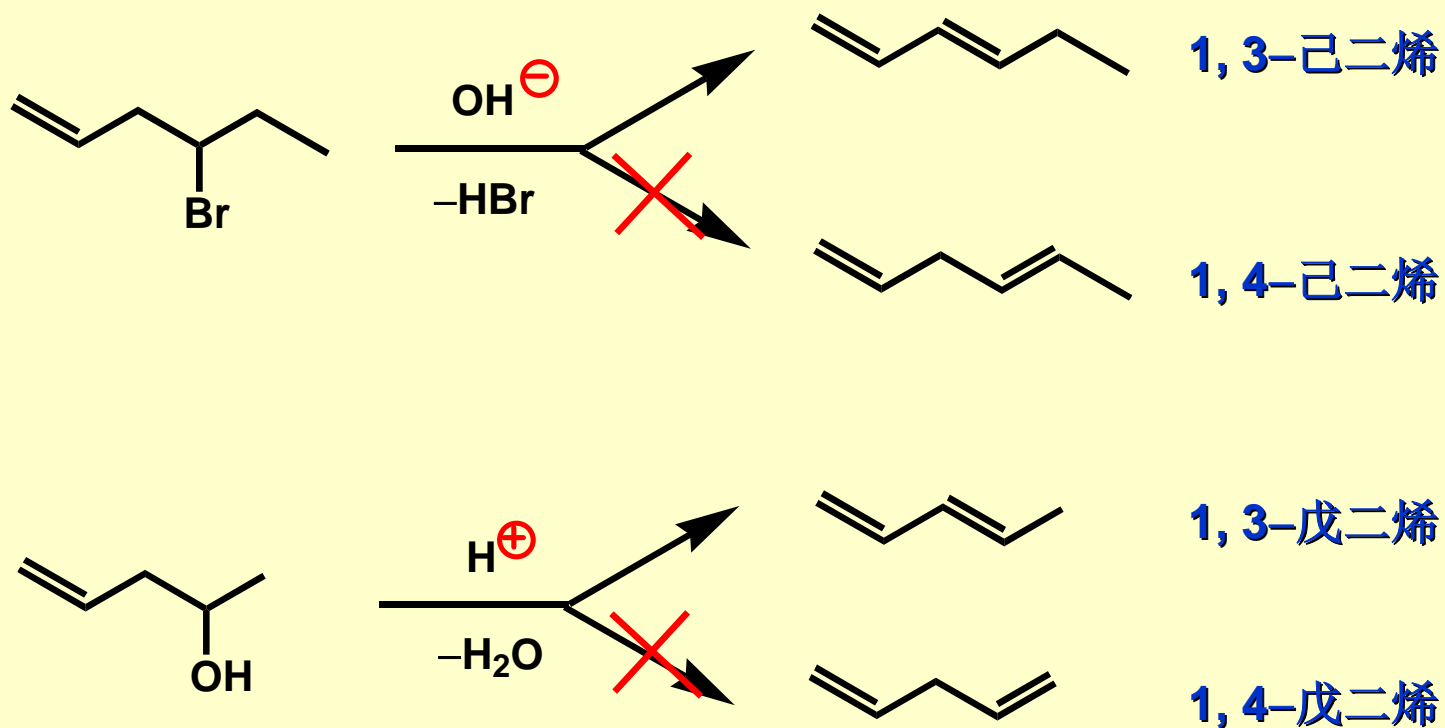
- ① **共平面性**：共轭体系中各个  $\sigma$  键都在同一平面内。
- ② **参加共轭的p轨道互相平行**。如果共平面性受到破坏，使p轨道的相互平行就发生偏离，减少了它们之间的重叠，共轭效应就随之减弱，或者消失。

### 共轭效应的表现：

1. **键长趋于平均化**：由于电子云密度分布的改变，在链状共轭体系中，共轭链愈长，则双键及单键的键长愈接近，趋于相等。
2. **共轭二烯烃体系的能量低**，决定内能大小方法之一就是测量氢化热，氢化热越低，分子内能越低。

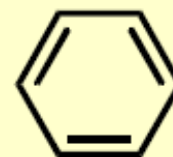
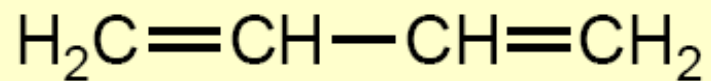
## 2. 共轭二烯稳定性

➤ 实验事实：形成二烯烃时，总是优先生成共轭二烯

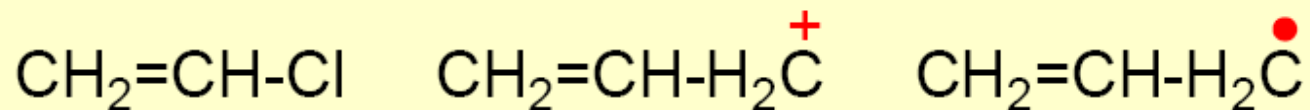


### 3. 共轭效应的分类

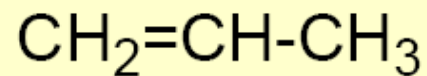
(1).  $\pi - \pi$  共轭



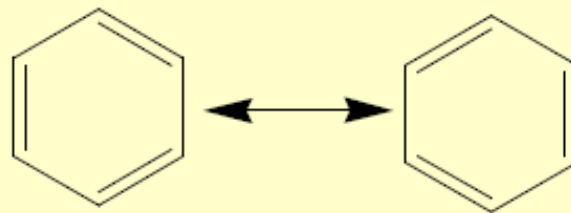
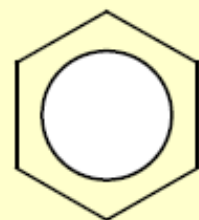
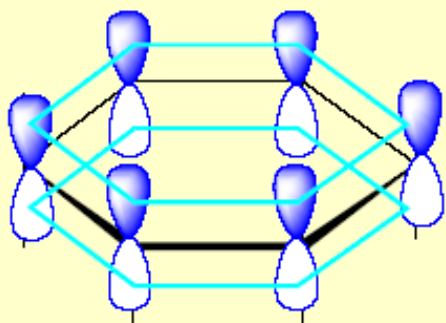
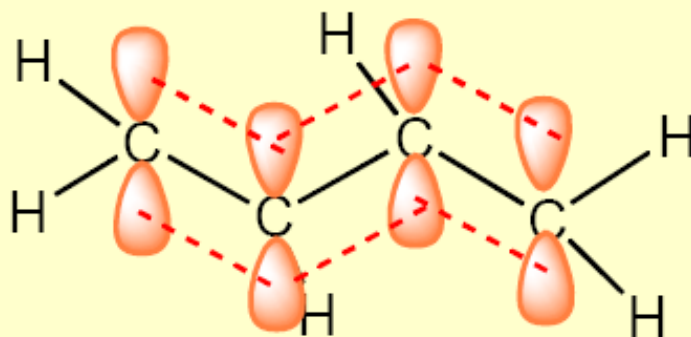
(2).  $\text{P} - \pi$  共轭



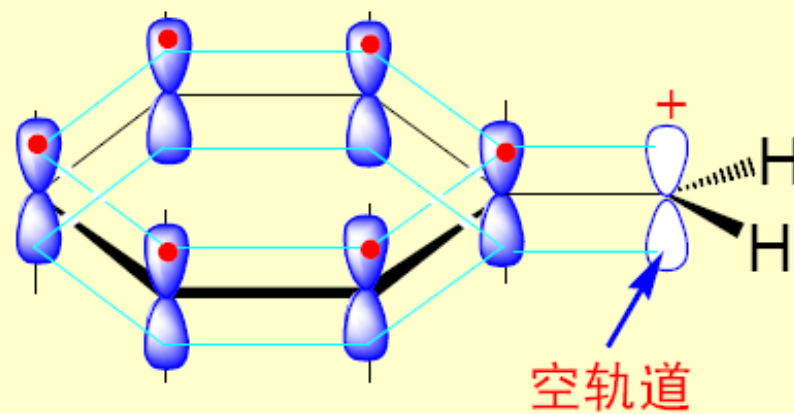
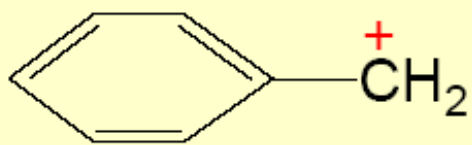
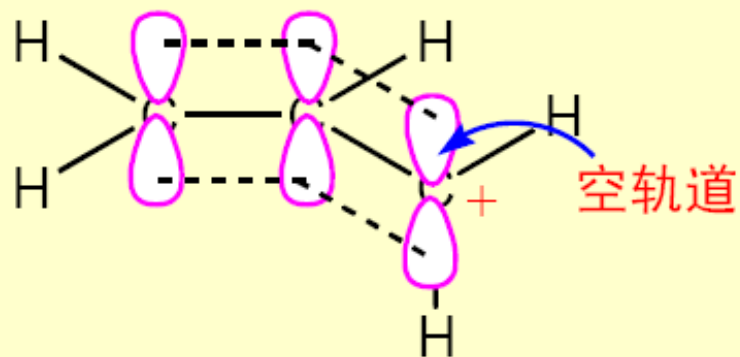
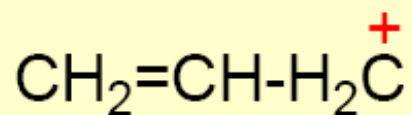
(3).  $\sigma - \pi$ 、 $\sigma - \text{p}$ 超共轭



# (1). $\pi$ - $\pi$ 共轭



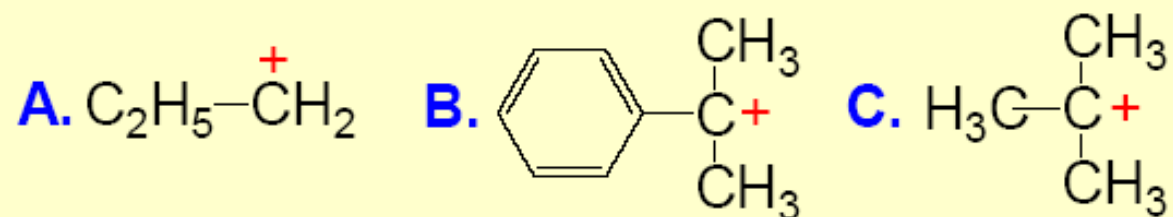
## (2). P-π 共轭



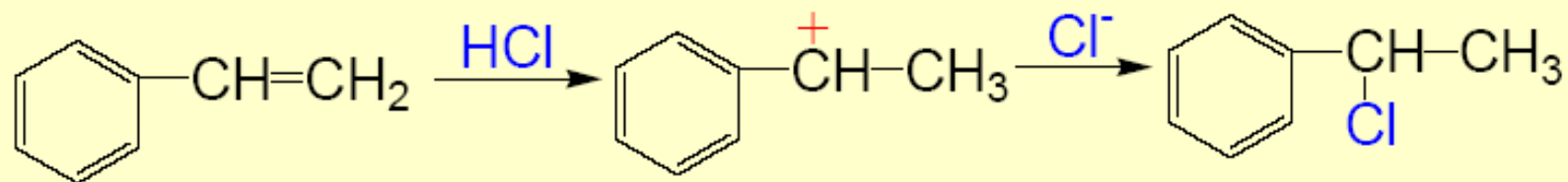
## (2). P- $\pi$ 共轭

正碳离子的稳定性:  $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$

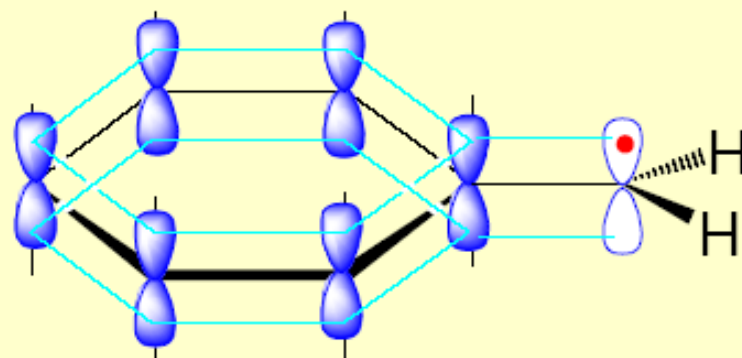
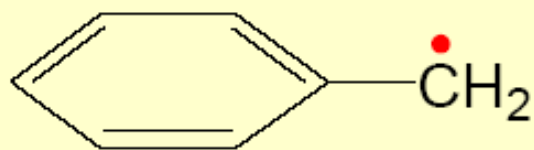
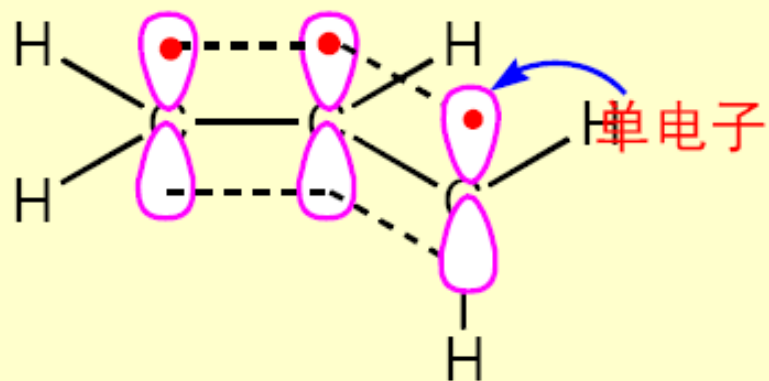
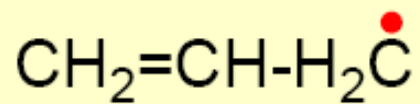
例题: 排列下列正碳离子的稳定顺序



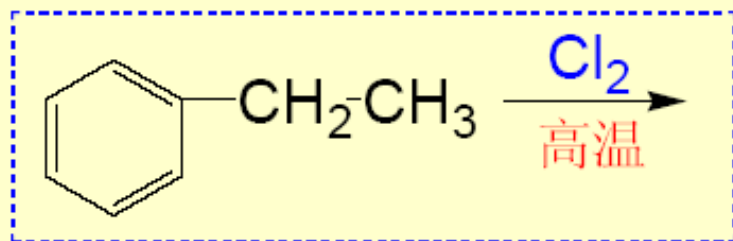
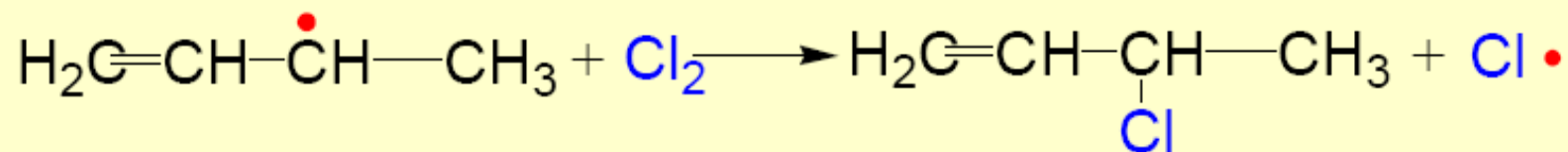
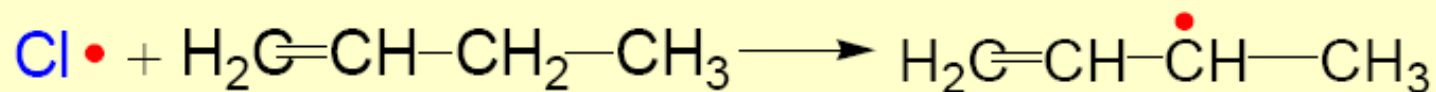
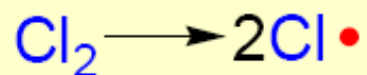
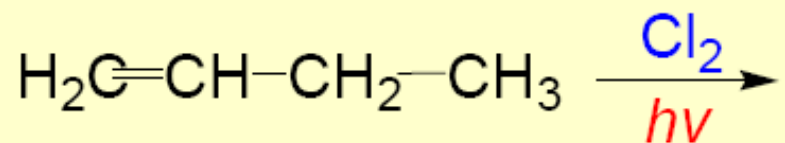
答案: **B.** > **C.** > **A.**



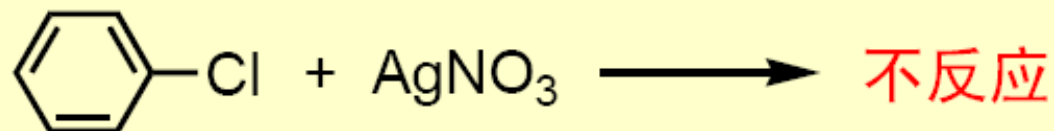
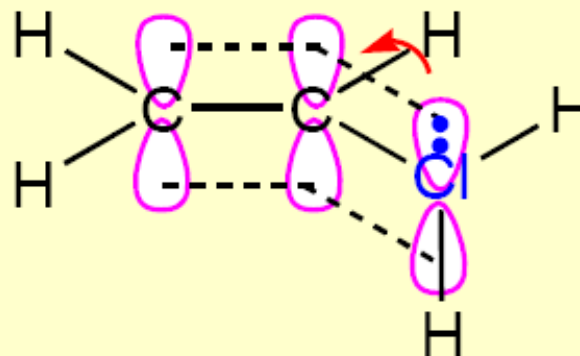
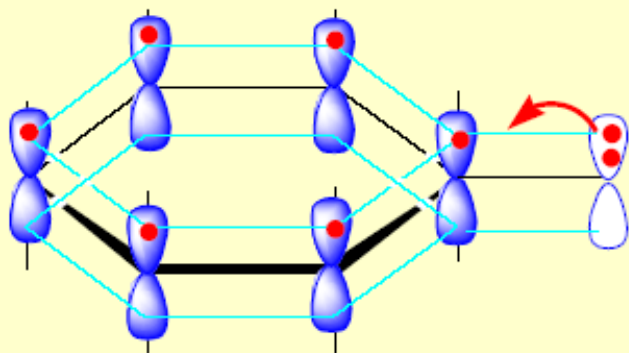
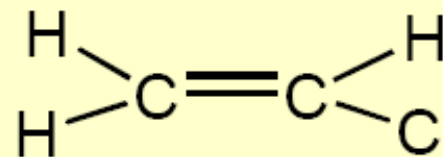
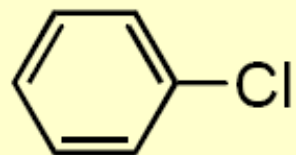
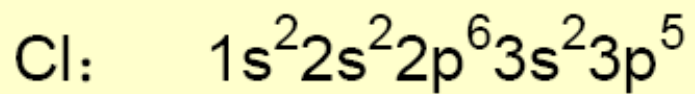
## (2). P- $\pi$ 共轭



## (2). P- $\pi$ 共轭

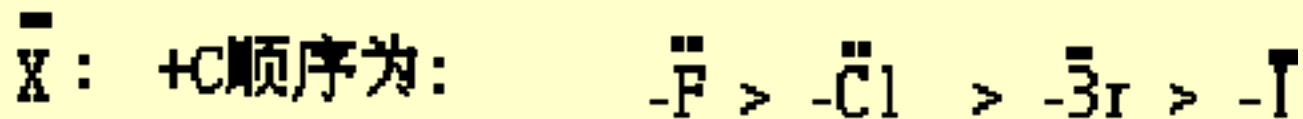


## (2). P- $\pi$ 共轭

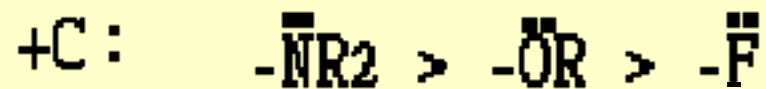


## (2). P- $\pi$ 共轭

①对同族元素来说，p电子轨道与碳原子p轨道体积越接近，重叠得越好，共轭能力越强，X原子的p电子轨道体积越大，与碳的p电子轨道重叠的越少，共轭能力越弱。

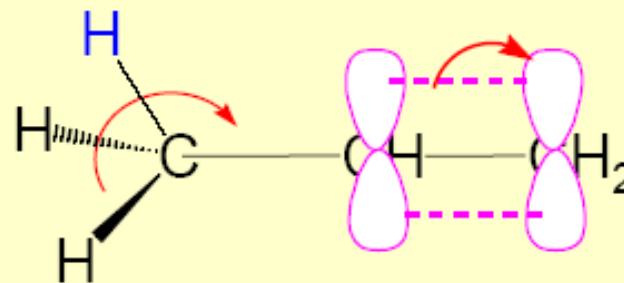
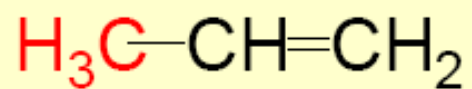


②对同周期的元素来说，p轨道的大小相接近，元素的电负性越强，越不易给出电子，p- $\pi$  共轭就越弱。



# (3). 超共轭

$\sigma - \pi$  超共轭



### (3). 超共轭

#### $\sigma - \pi$ 共轭效应和 $\sigma - p$ 共轭效应 (超共轭效应)

通过氢化热数据可以说明超共轭效应的存在。

如:  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$  氢化热 126.8 KJ/mol (能量高)

顺-  $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$  氢化热 119.7 KJ/mol (能量低)

主要原因: C-H 键与双键形成  $\sigma - \pi$  共轭越多, 离域能较大, 体系越稳定。

超共轭效应的大小:  $-\text{CH}_3 > -\text{CH}_2\text{R} > -\text{CHR}_2 > -\text{CR}_3$

**$-\text{C}-\text{H}$   $\sigma$  键越多,  $\sigma - \pi$  超共轭效应越强。**

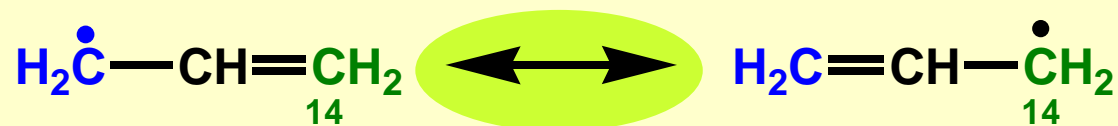
# 四、共振理论

共振理论

## 1. 共振论对共轭体系的描述

(*Resonance Theory*)

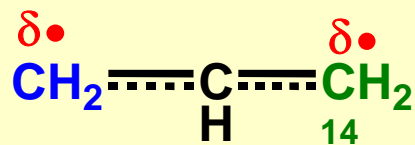
例1: 烯丙基自由基



共振式 1

共振式 2

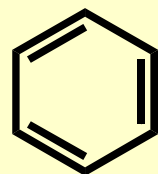
烯丙基自由基的真实  
结构是两者的杂化体



# 四、共振理论

例 2: 苯的结构 (六元环, 所有C—C键均相同)

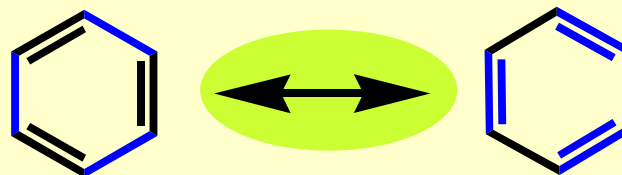
经典式 (价键式)



(苯的Kekulé式)

- 单双键交替, 不能解释苯的真实结构

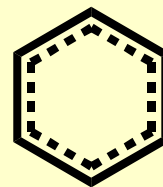
共振式



共振式1

共振式2

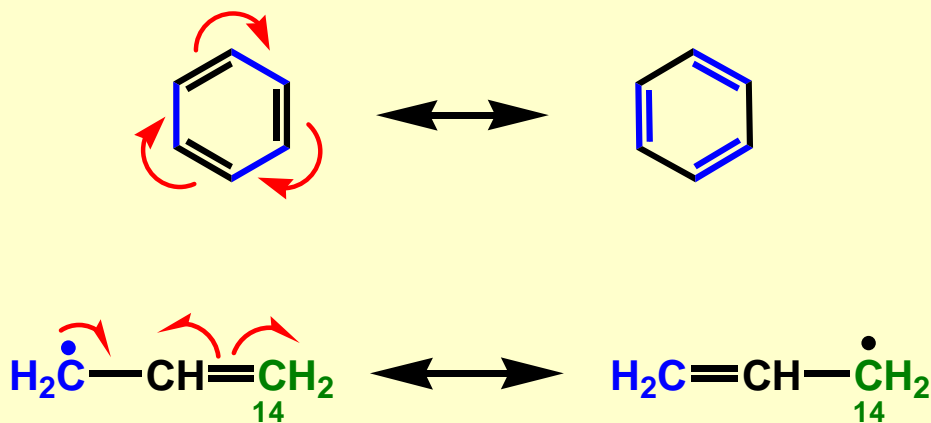
苯分子的真实结构



# 四、共振理论

## ■ 共振论的基本思想

当一个**分子、离子或自由基**的结构可用一个以上**不同电子排列**的经典结构式（共振式）表达时，就存在着共振。这些共振式均不是这一分子、离子或自由基的真实结构，其真实结构为所有共振式的杂化体。

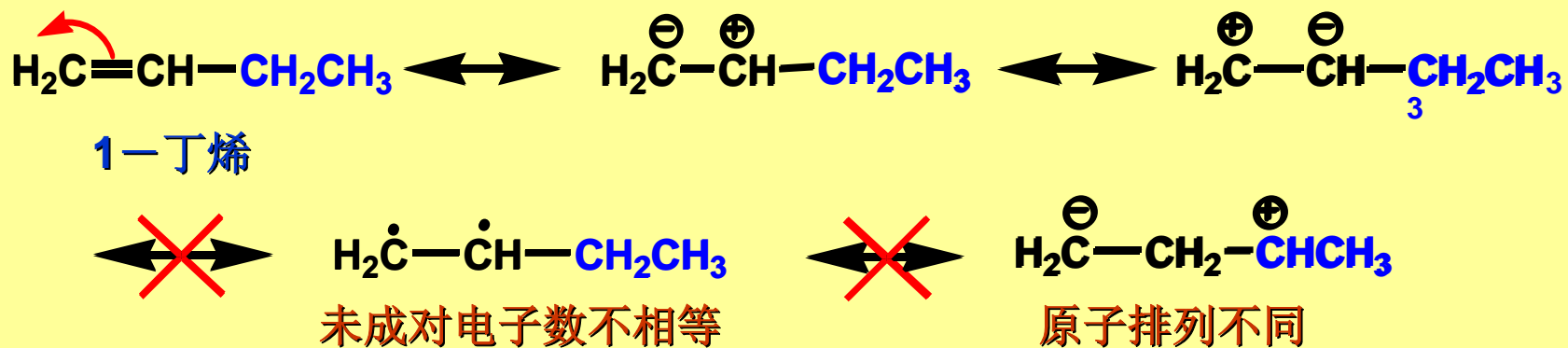
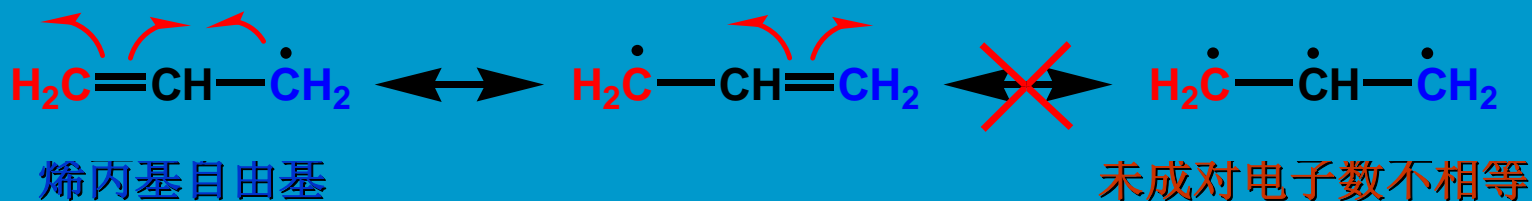


### 提示:

- 共振式之间只是电子排列不同
- 共振杂化体不是共振式混合物
- 共振杂化体也不是互变平衡体系

## 2. 共振论对共振式画法的一些规定

- 参与共振的原子应有p轨道
- 所有共振式的原子排列相同
- 所有共振式均符合Lewis结构式
- 所有共振式具有相等的未成对电子数



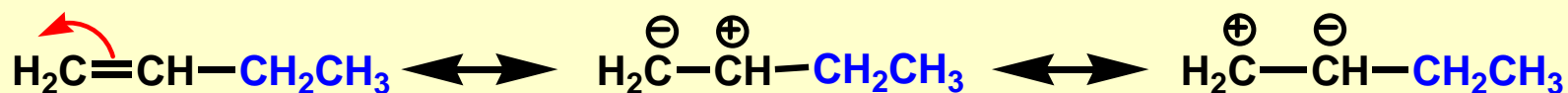
# 3. 关于共振式和对杂化体的贡献

## ■ 共振论对共振式稳定性的规定

- a. 共价键数目最多的共振式最稳定
- b. 共振式的正负电荷越分散越稳定
- c. 具有完整的价电子层的共振式较稳定
- d. 负电荷在电负性大的原子上的共振式较稳定

稳定的共振式对杂化体的贡献大

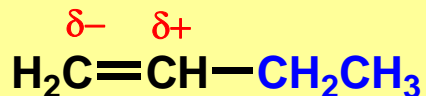
例 1: 1-丁烯的共振式



最稳定，贡献大  
(共价键数目最多)

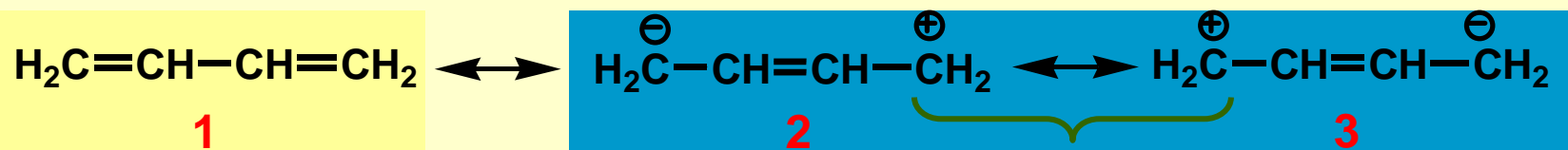
较稳定，贡献较大  
(碳正离子和碳负离子较稳定)

不稳定，贡献小  
(碳正离子和碳负离子较不稳定)



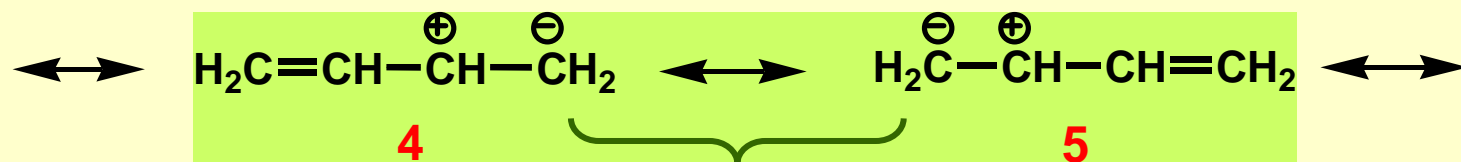
# 3. 关于共振式和对杂化体的贡献

例 2: 1, 3-丁二烯的共振式

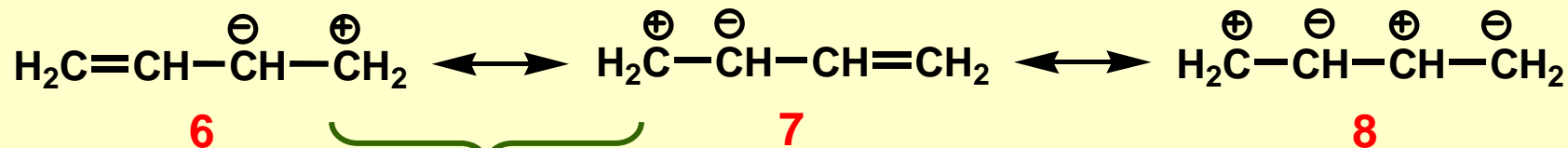


最稳定, 贡献大  
(共价键数目最多)

较稳定, 贡献较大  
(分散的正负电荷, 二取代双键)



较稳定, 贡献较大  
(较稳定的碳正负离子)



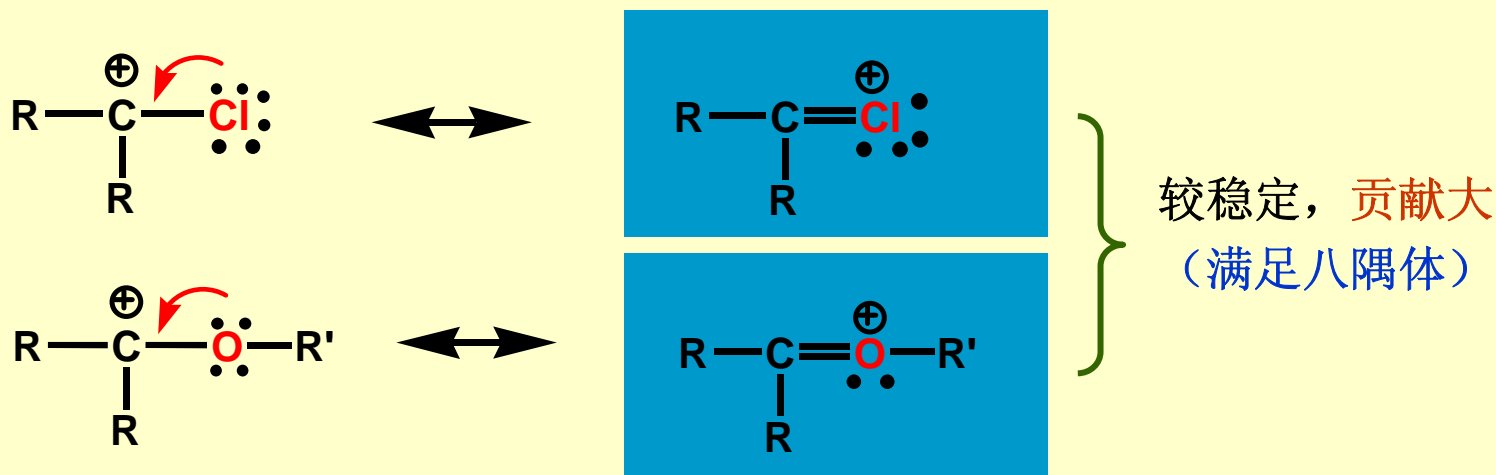
不稳定, 贡献较小, 可忽略  
(不稳定的碳正负离子)

最不稳定, 不必考虑  
(共价键数目最少)

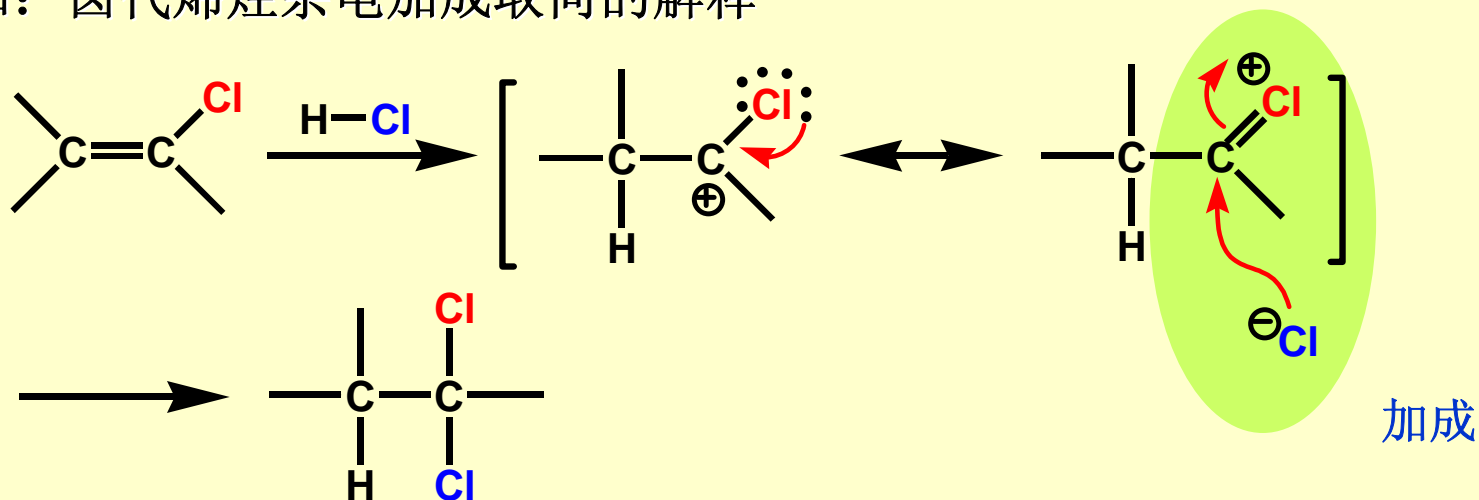
问题: 从上面的分析能看出什么?

# 3. 关于共振式和对杂化体的贡献

例 3: 含杂原子的碳正离子

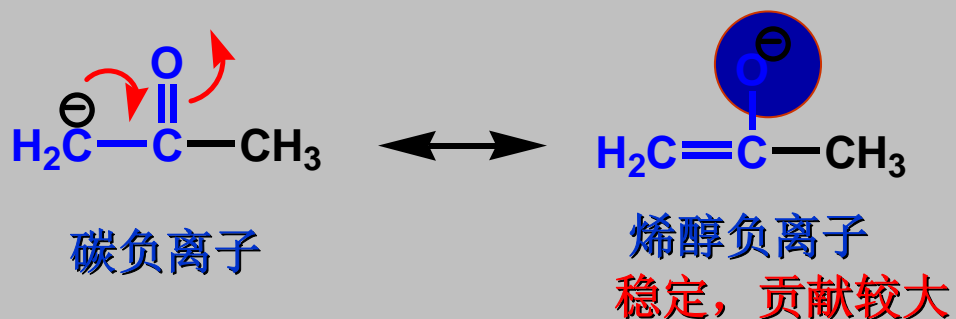
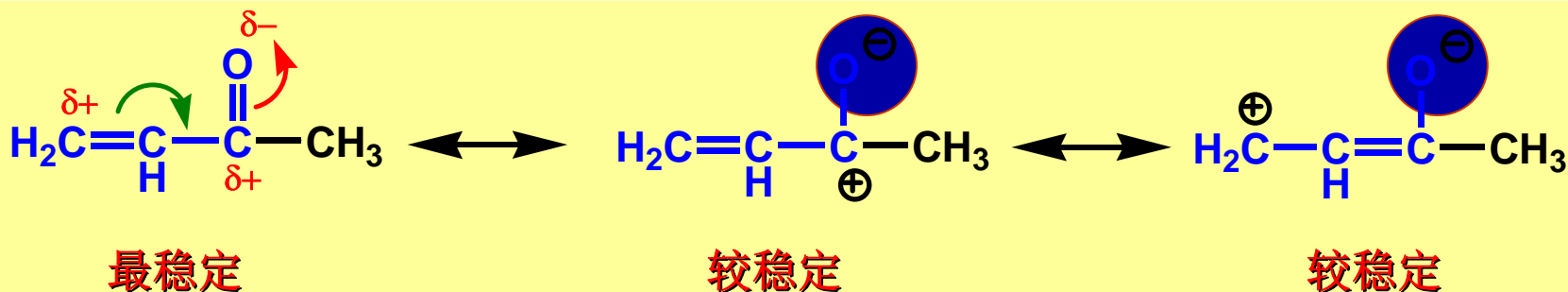
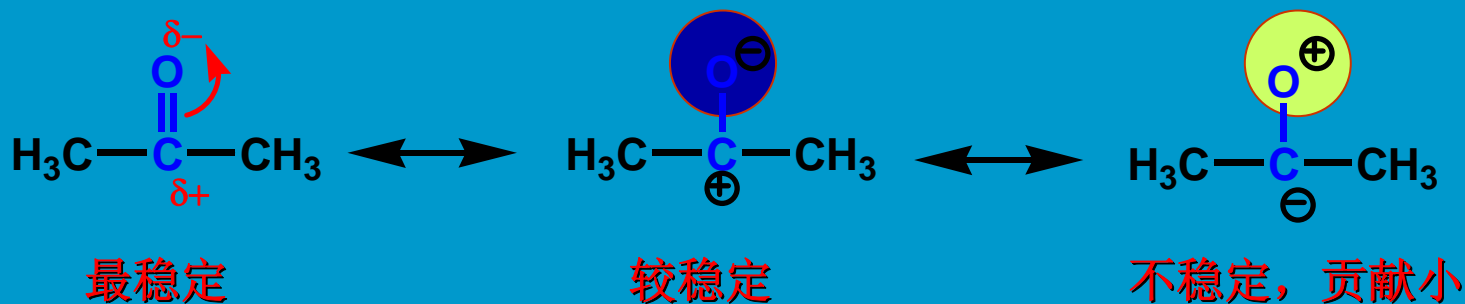


如: 卤代烯烃亲电加成取向的解释



# 3. 关于共振式和对杂化体的贡献

例 4: 含羰基化合物（或离子）的共振式

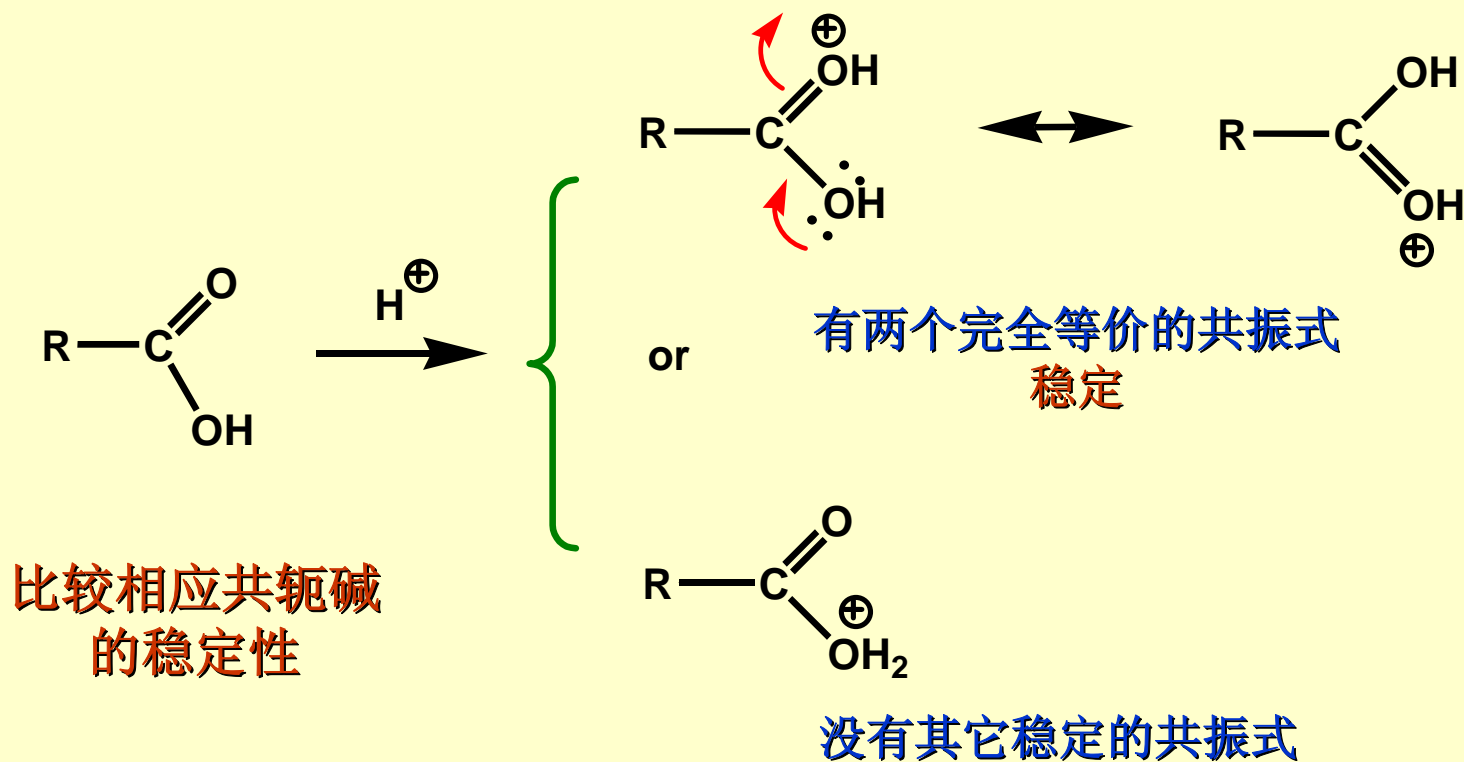


稳定因素：负电荷在电负性大的原子上

# 4.关于共振式数目与结构的稳定性

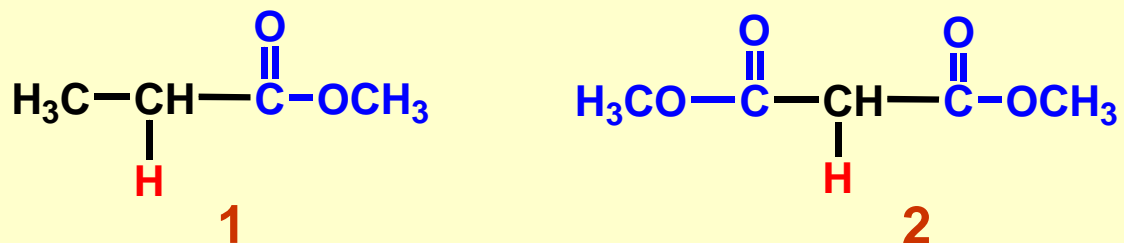
共振论认为：稳定的共振式越多，其杂化体越稳定

例：用共振论解释羧基的羰基氧的碱性比羟基氧强

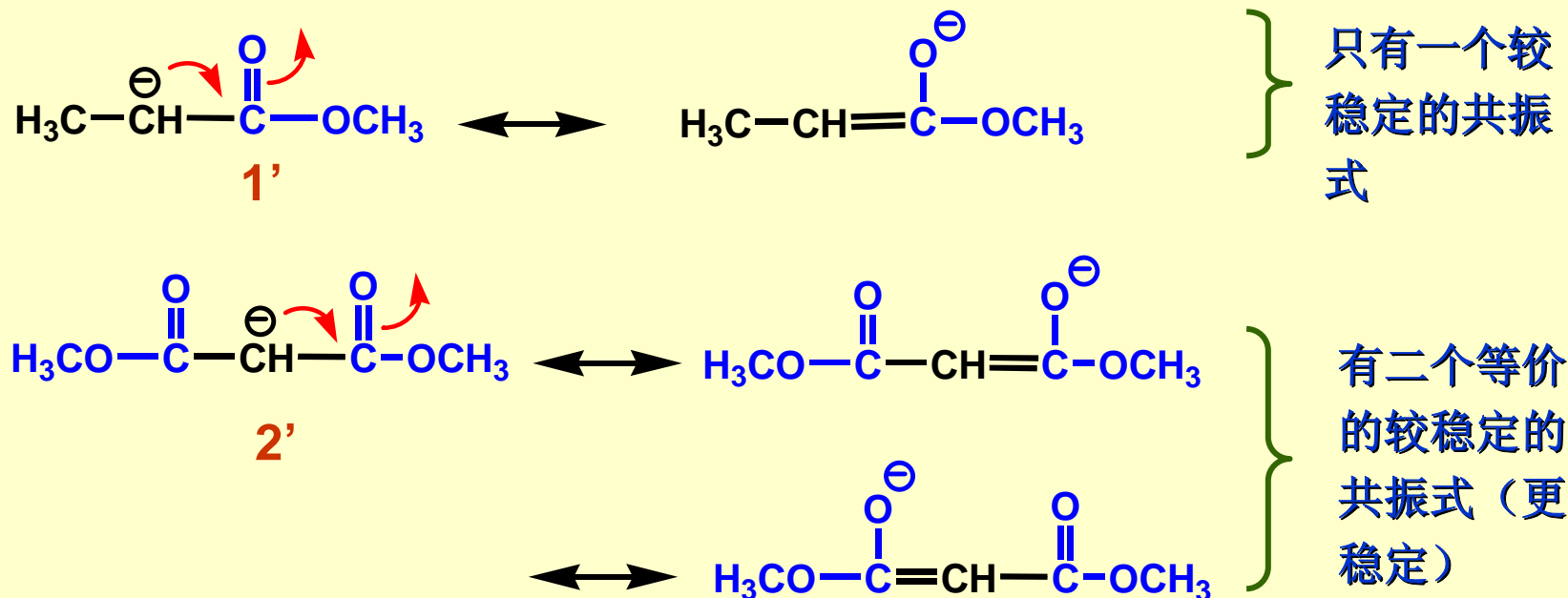


# 4.关于共振式数目与结构的稳定性

例：化合物**2**的 $\alpha$ 氢(红色)酸性较强，试用共振论方法解释。



比较相应的共轭碱**1'**和**2'**的共振式数目：



## 5. 共振论小结

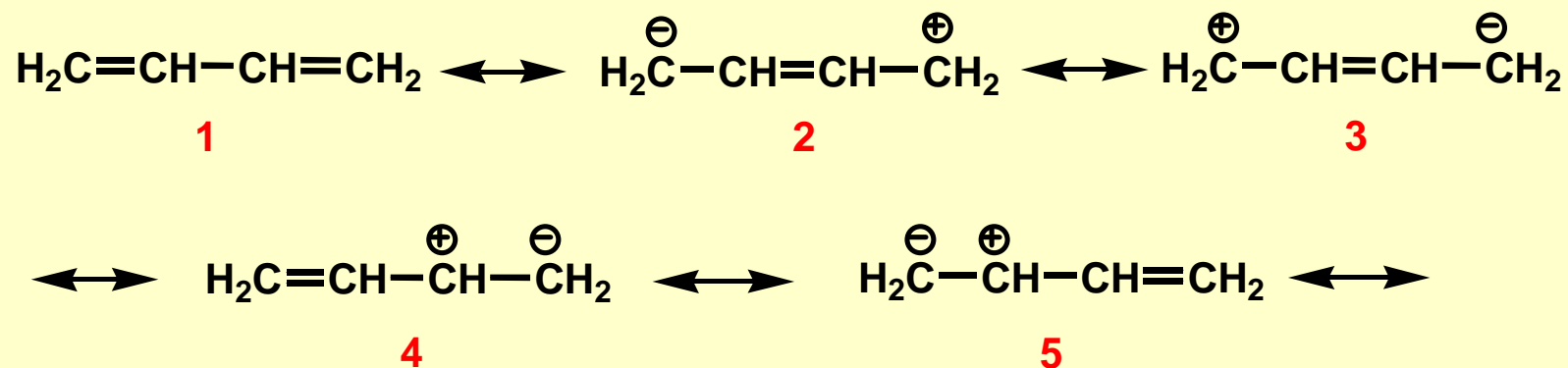
- 共振式的写法，共振式的稳定性比较，共振式对杂化体的贡献，共振式的数目与结构稳定性关系
- 共振论在有机化学上有重要的作用，能解释并预测一些有机化合物的基本的化学性质。
- 共振论是一种理论，共振式是理论上存在的，无法测得。
- 共振论引入了一些人为规定，对某些化学现象尚不能给出满意的解释。

# 五、共轭二烯稳定性

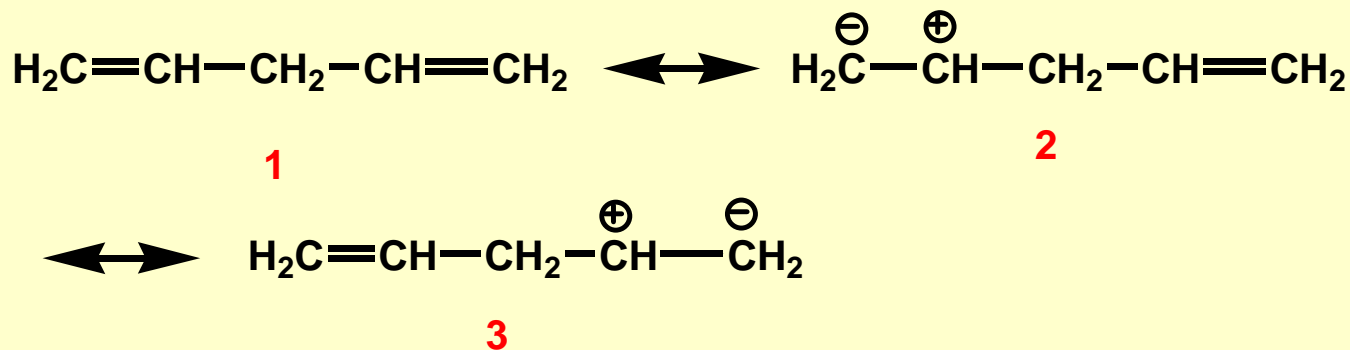
➤ 用共振论解释共轭二烯的稳定性

● 共轭二烯的共振式较多，较稳定

额外的稳定性：共振能

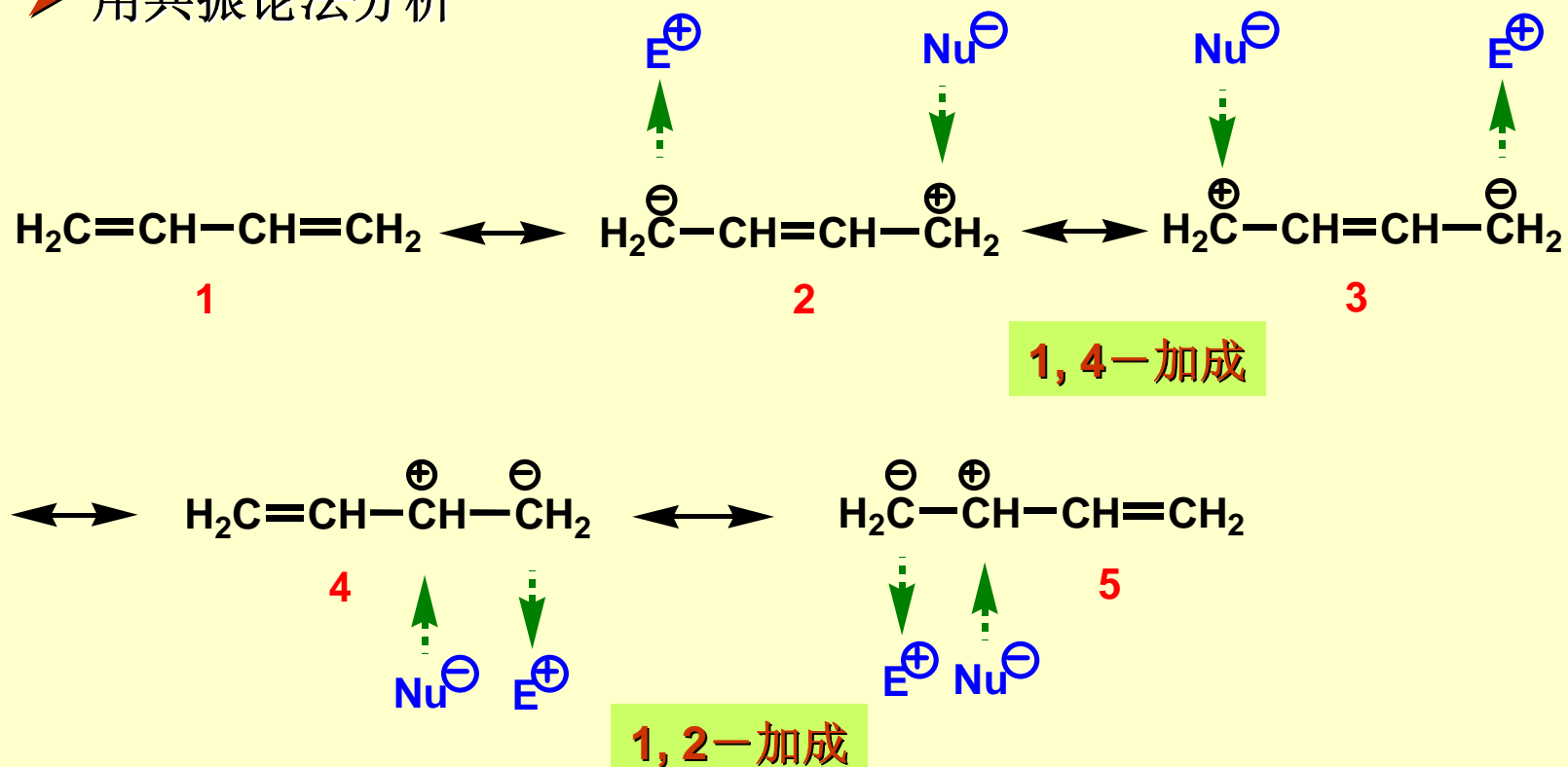


● 孤立二烯的共振式较少



# 六.共轭二烯的1,4-加成（共轭加成）

➤ 用共振论法分析

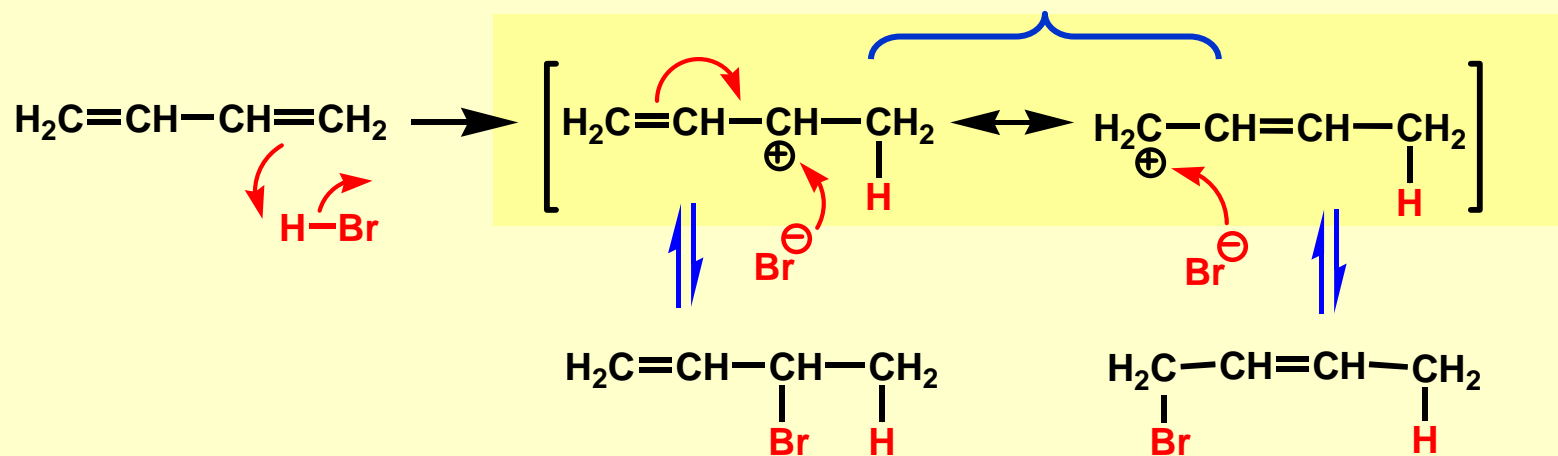


**结论：**共轭二烯与亲电试剂反应有两种可能的加成方式

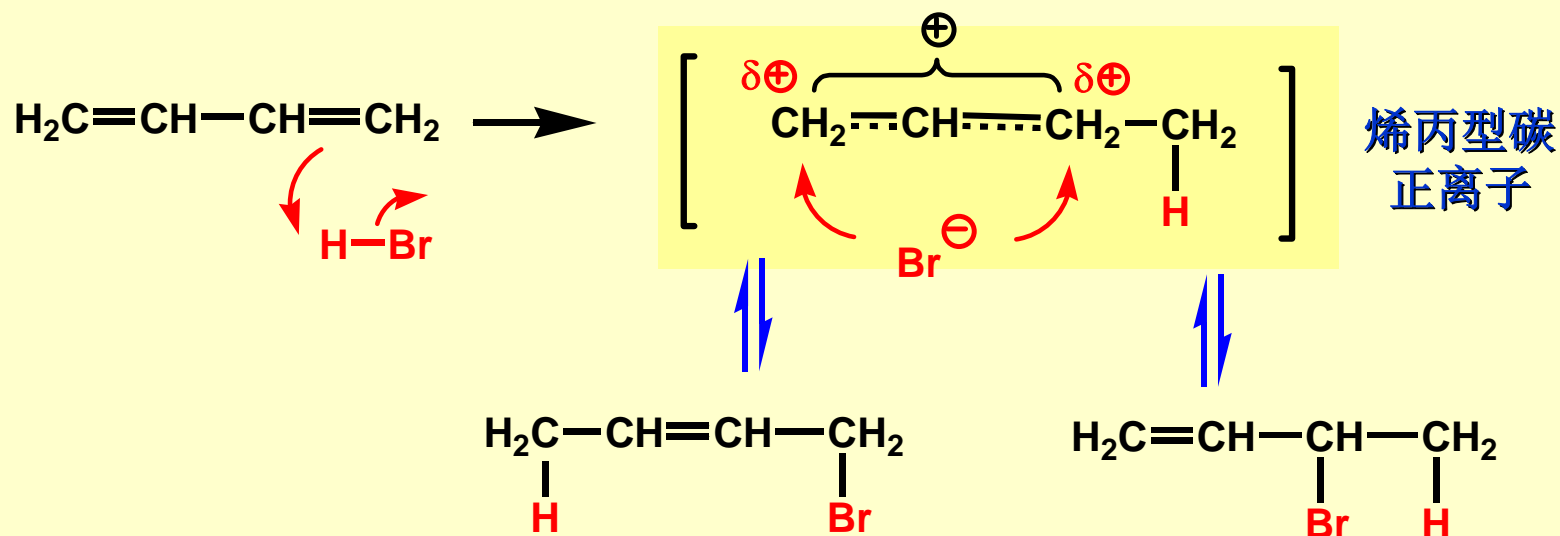
# 六.共轭二烯的1,4-加成（共轭加成）

➤ 反应机理（用共振论法解释）

烯丙型碳正离子

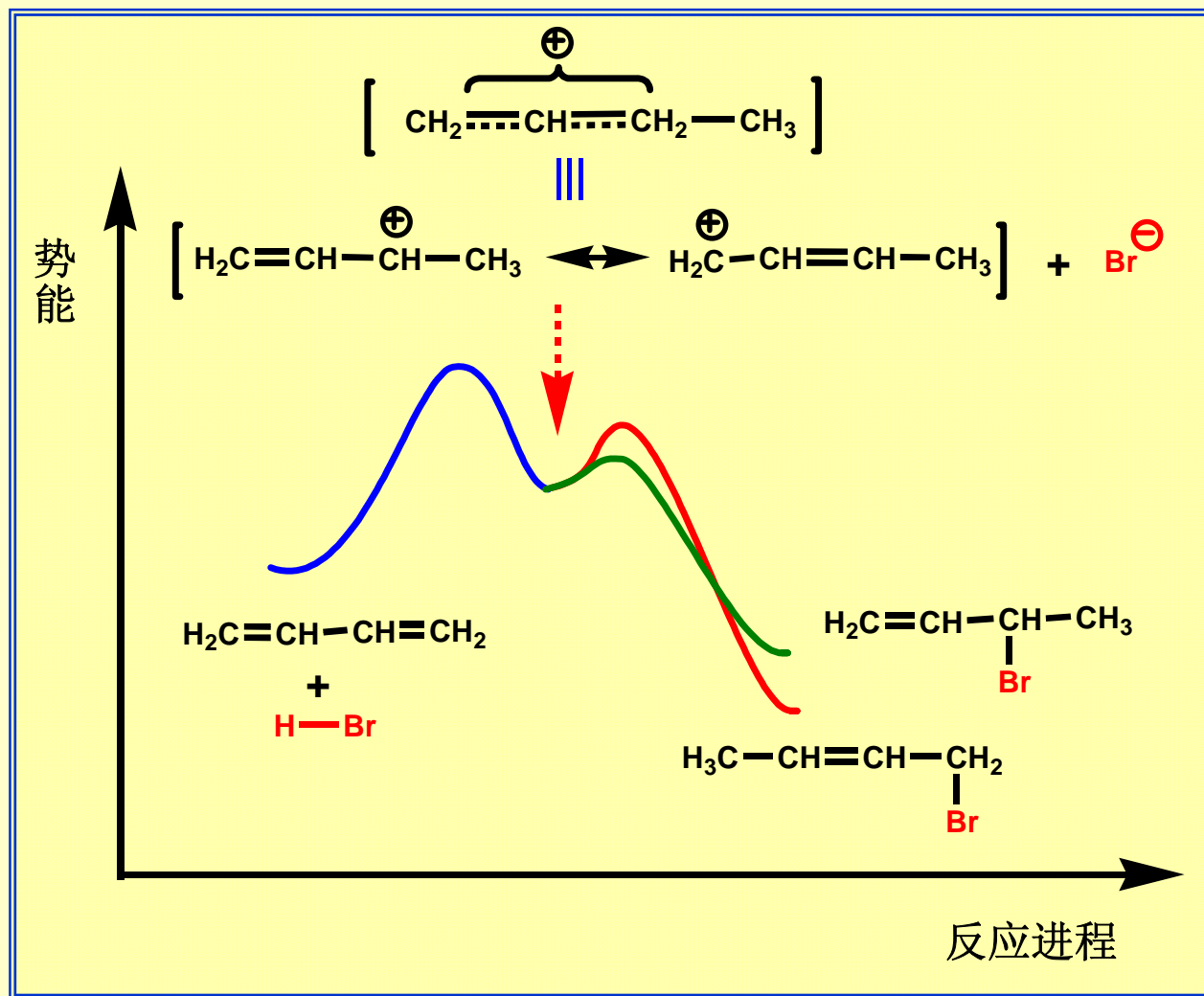


另一表示方法:



# 六.共轭二烯的1,4-加成（共轭加成）

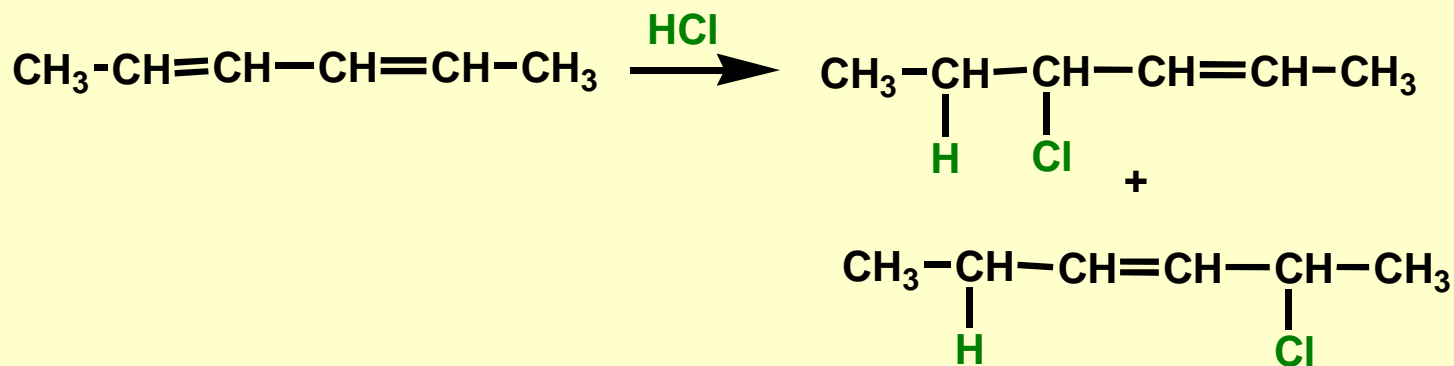
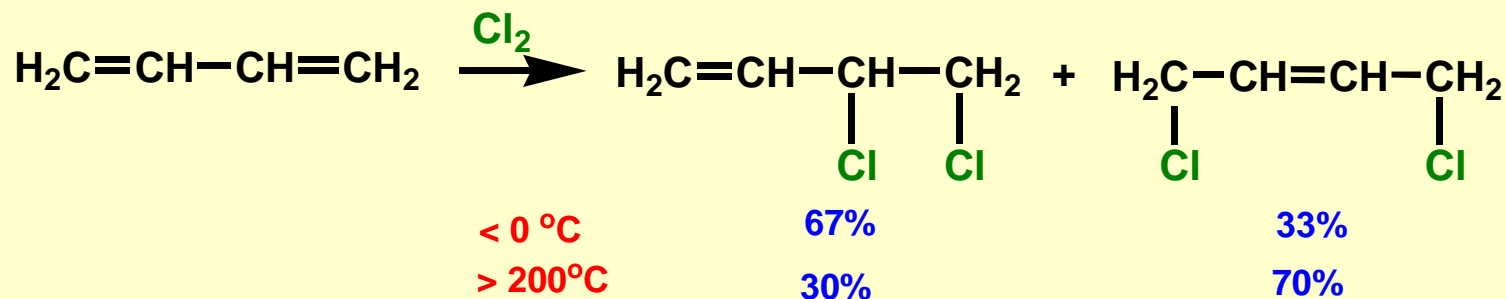
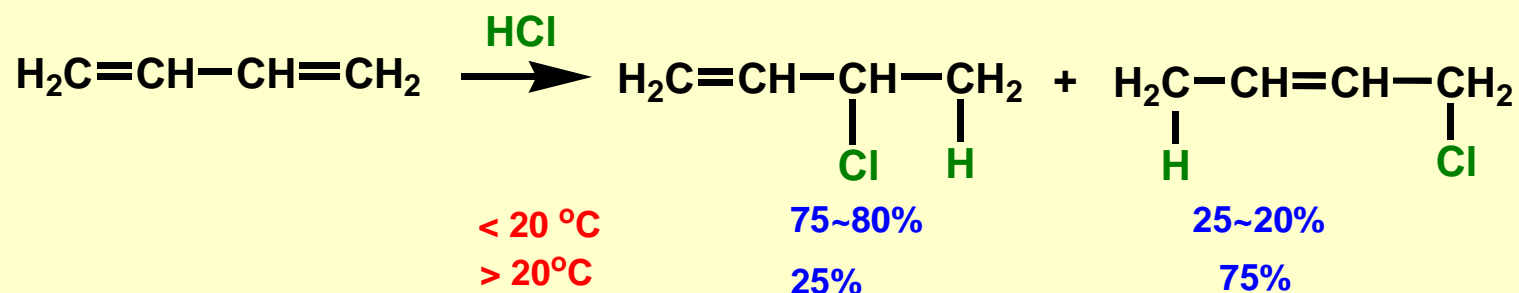
## ➤ 反应进程—势能变化示意图



- 1,2-加成产物生成较快，解离也较快。
- 1,4-加成产物生成较慢，解离也较慢。

# 六.共轭二烯的1,4-加成（共轭加成）

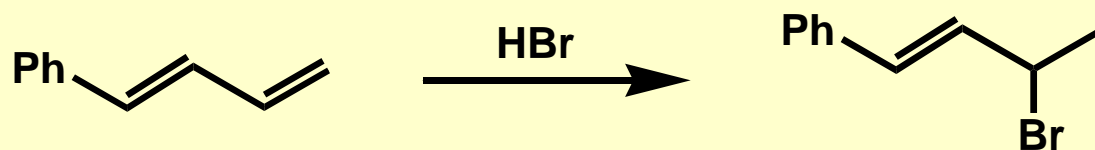
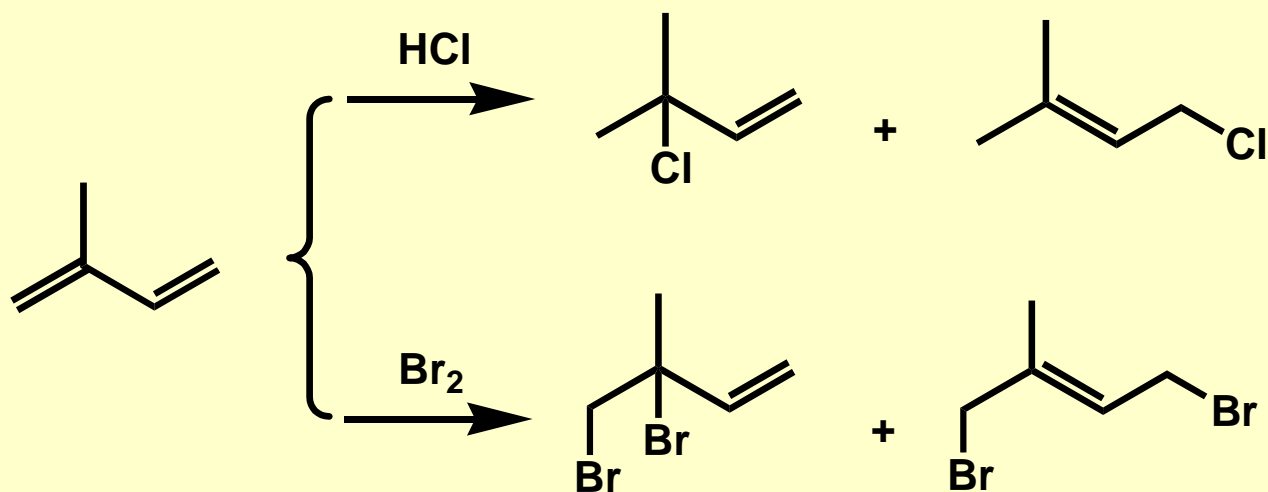
## ➤ 其它例子



# 六.共轭二烯的1,4-加成（共轭加成）

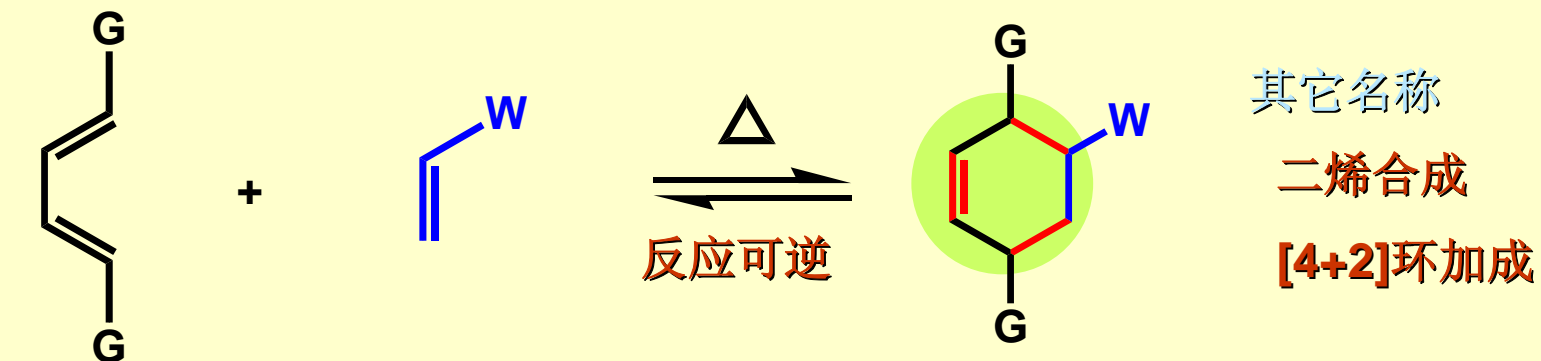
## 5. 思考题

分析下列共轭二烯的亲电加成可能生成几种产物？实验只主要得到以下产物，写出机理解释实验结果



# 七、Diels-Alder反应及其应用

## 1. Diels-Alder反应

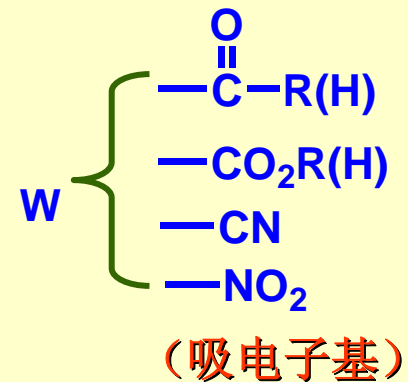
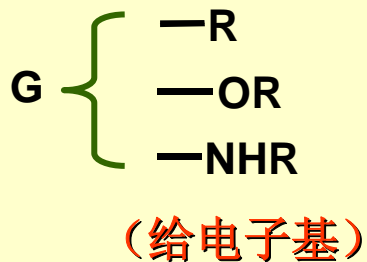


二烯  
dienes

亲二烯体  
dienophiles

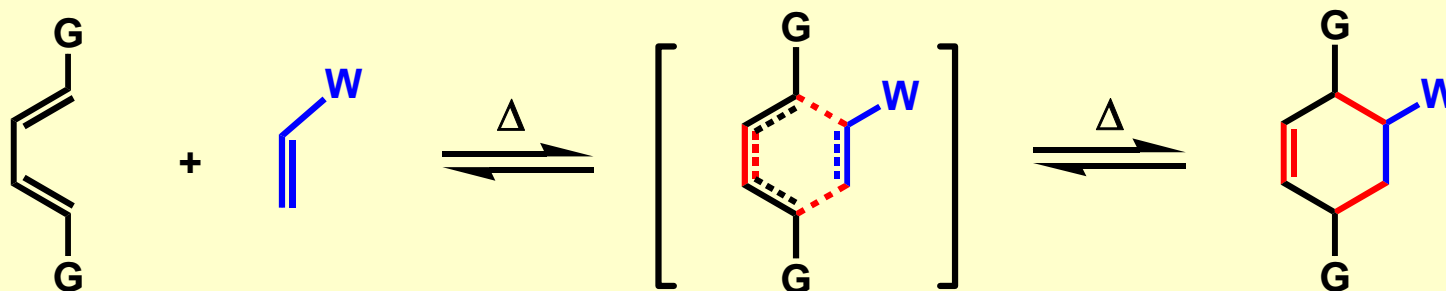
环己烯衍生物

有利因素:



# 七、Diels-Alder反应及其应用

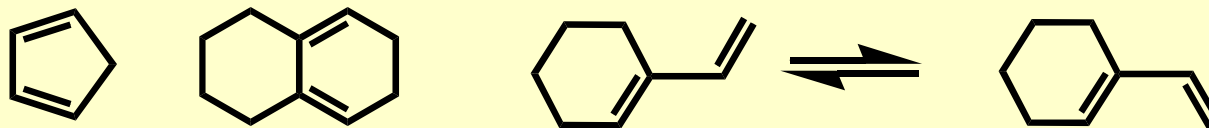
## ➤ Diels-Alder反应机理



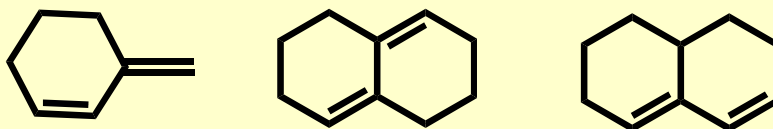
六员环过渡态  
协同机理

## ➤ 二烯体的立体结构要求: **s-cis**构象

**s-cis** 构象  
(可反应)

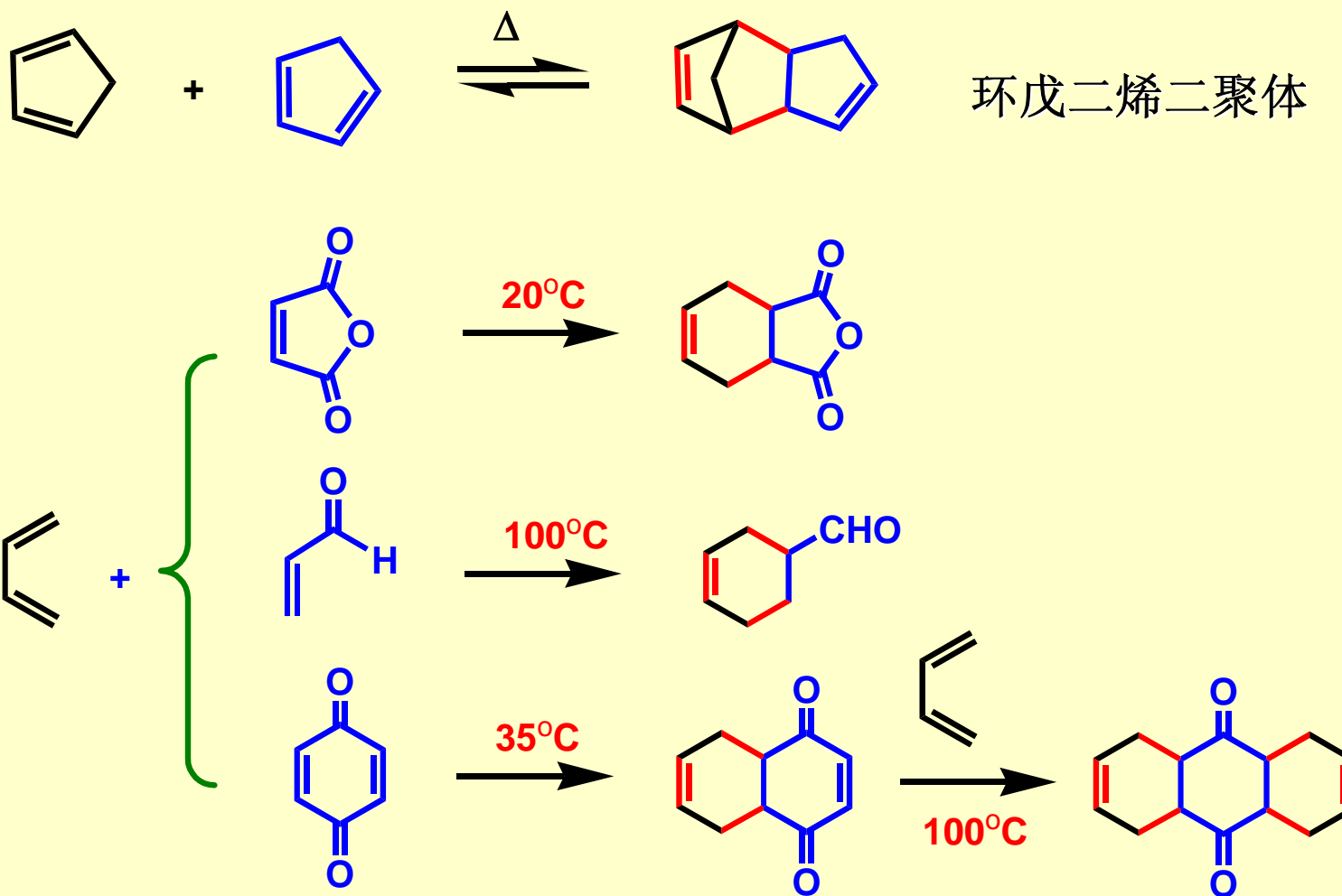


**s-trans** 构象  
(不能反应)



# 七、Diels-Alder反应及其应用

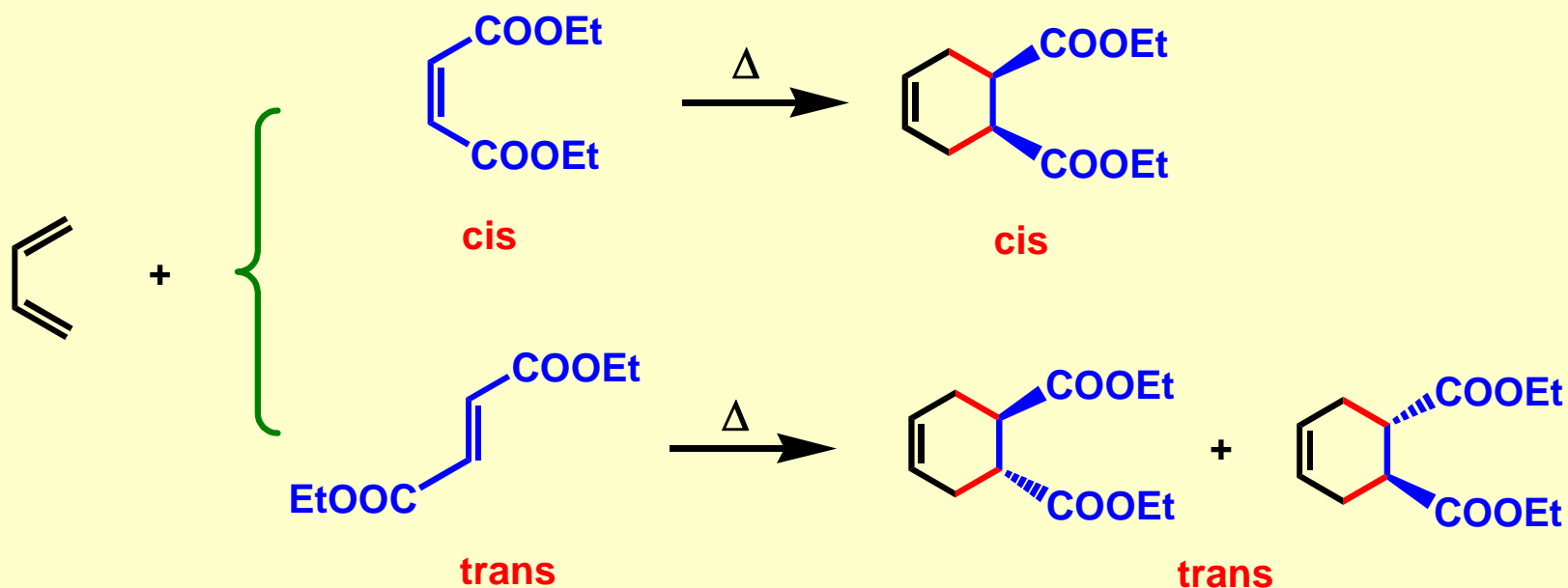
➤ 一些简单的Diels-Alder反应例子



# 七、Diels-Alder反应及其应用

## 2. Diels-Alder反应的立体化学

- Diels-Alder反应是立体专一性反应（相对于亲二烯体）

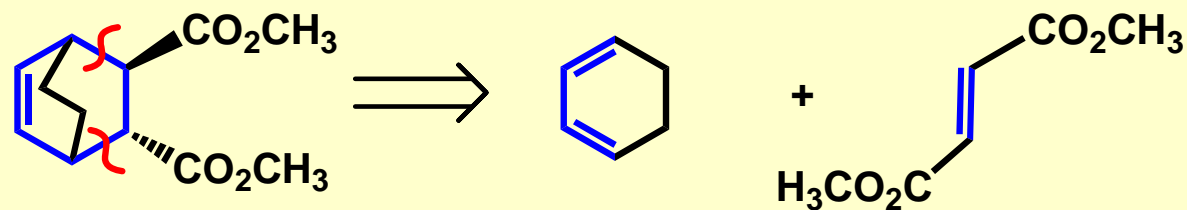
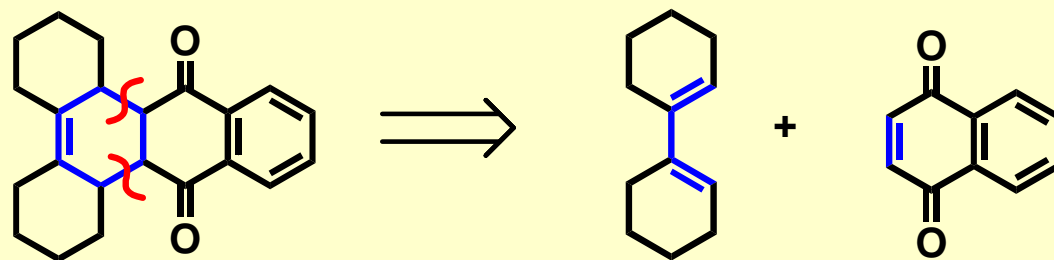
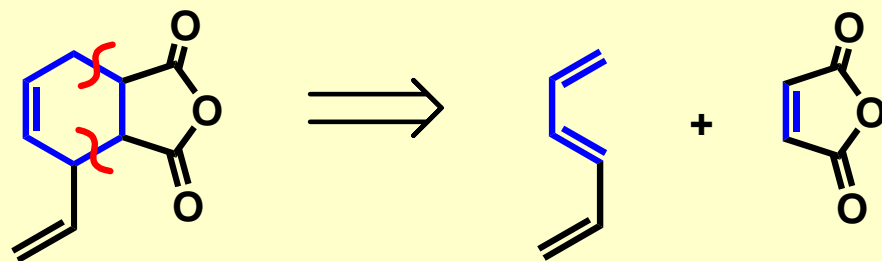


产物与亲二烯体的顺反关系保持一致

# 七、Diels-Alder反应及其应用

## 3. Diels-Alder反应在合成上的应用

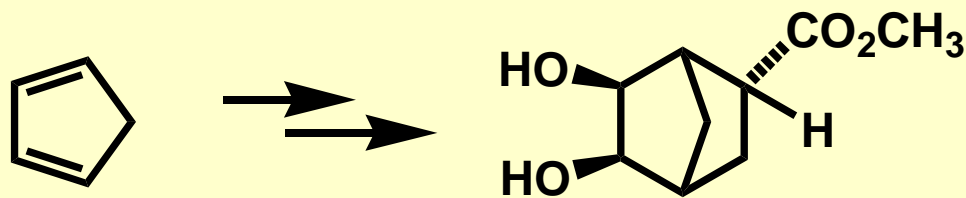
### ■ 合成取代环己烯衍生物



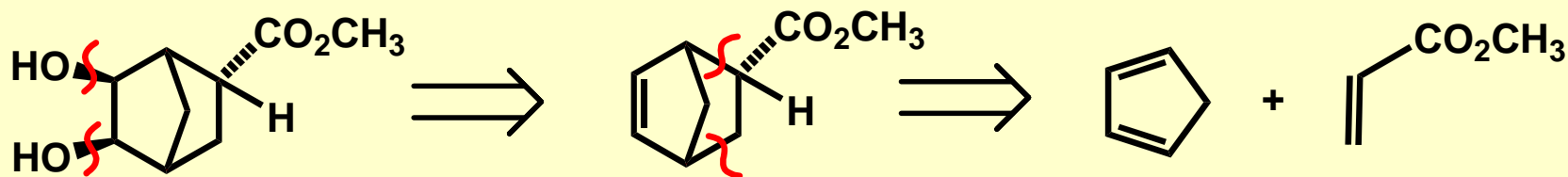
反式

# 七、Diels-Alder反应及其应用

例：完成下列合成



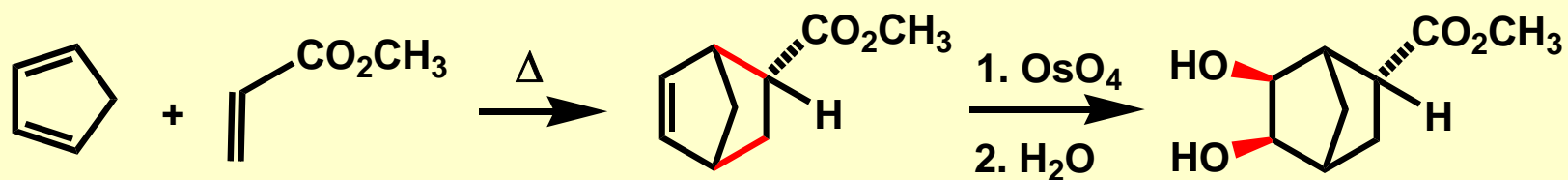
•反合成分析：



顺式邻二醇

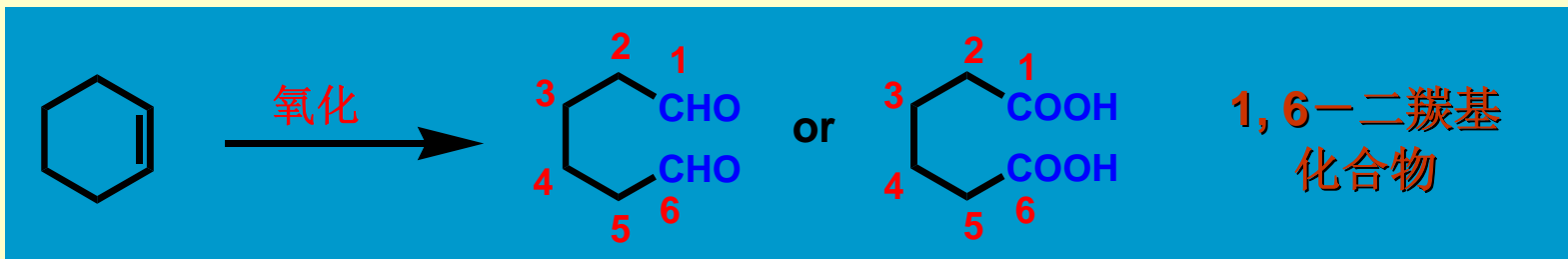
环己烯衍生物

•合成：

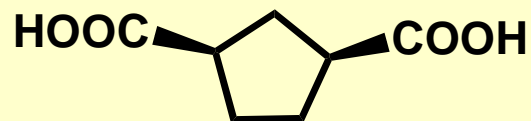


# 七、Diels-Alder反应及其应用

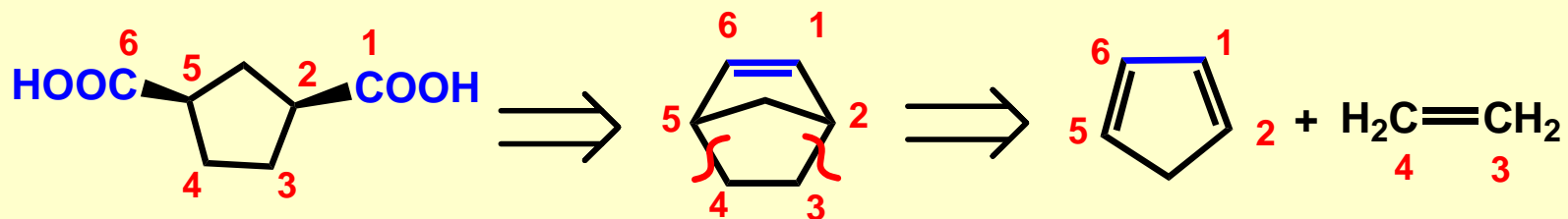
## ■ 合成1,6-二羰基化合物



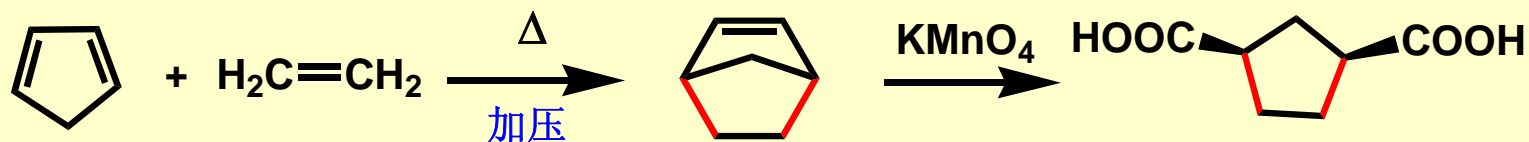
例：合成环戊烷-1,3-二羧酸



• 反合成分析：

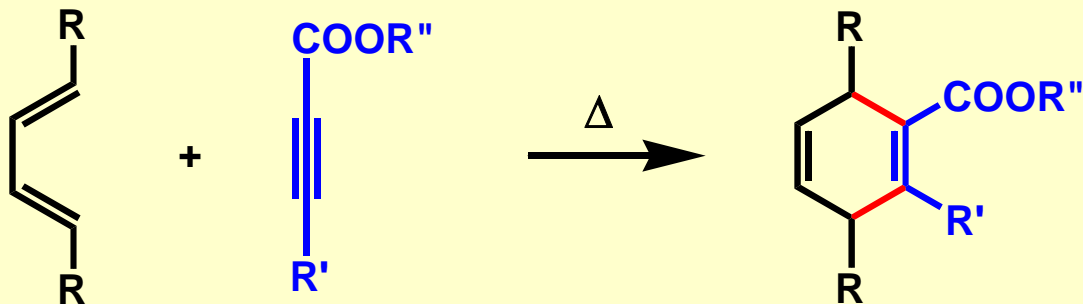


• 合成：

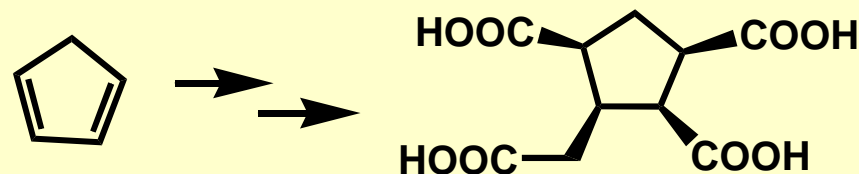
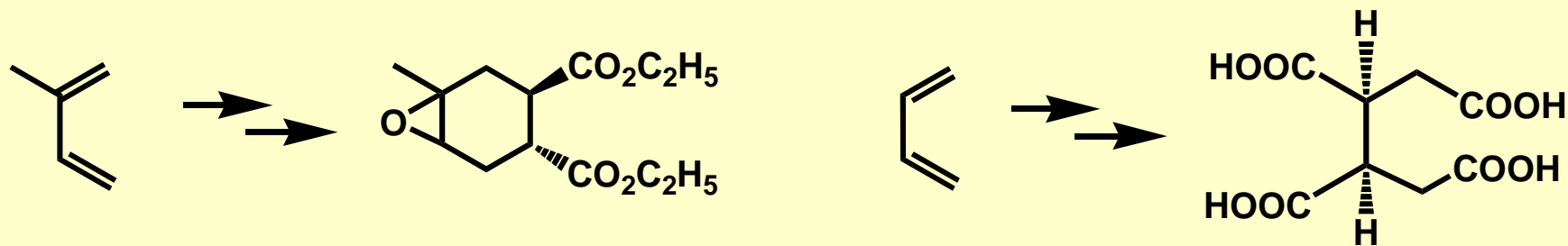


# 七、Diels-Alder反应及其应用

## ■ 其它应用



**思考题：**完成下列转变（用**Diels-Alder**反应及其它氧化反应，除指定原料外，还可用其它必要的有机无机试剂）



唯一原料

# 小结:

本次课小结:

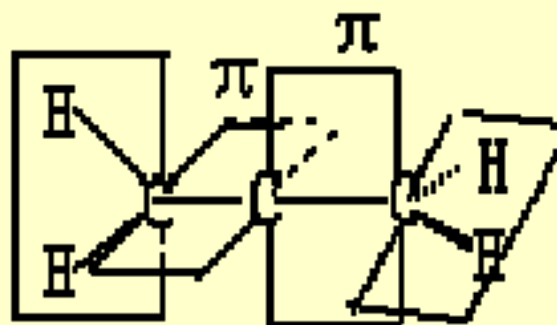
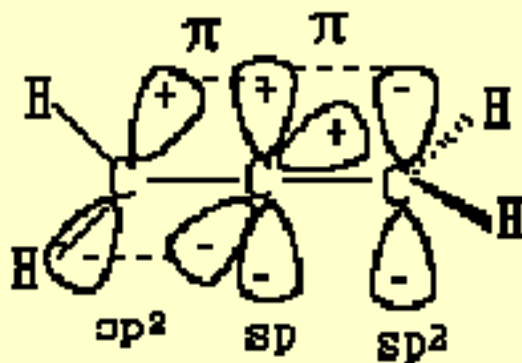
- 共振论及其在有机化学中的应用
- 共轭二烯（结构、稳定性及解释）
- 共轭二烯亲电加成的两种取向——**1, 4**-加成（共轭加成）和**1, 2**-加成。加成机理。
- 动力学控制和热力学控制的反应
- **Diels-Alder**反应，反应的立体化学，合成中的应用

# 第三部分 累积二烯烃

两个双键积累在同一个碳原子上。如：丙二烯 $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ ,

1. 丙二烯： $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$

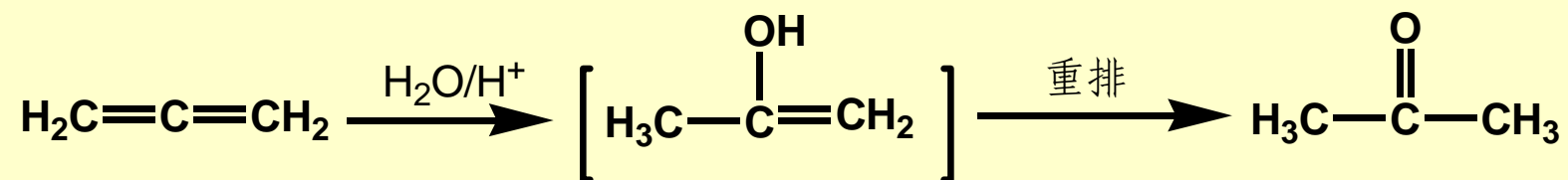
结构：



**性质：**丙二烯较不稳定，性质较活泼，双键可以一个一个打开发生加成反应，也可发生水化和异构化反应。

# 1、丙二烯的反应

丙二烯同烯烃一样可以发生亲电加成反应，如水合生成丙酮

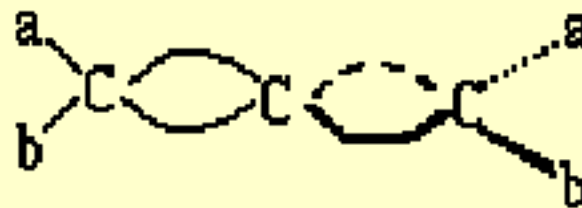
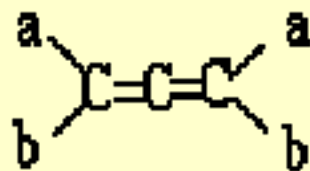


丙二烯在强碱催化下异构成丙炔

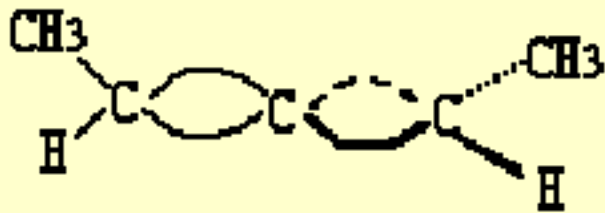


## 2、丙二烯型化合物的立体构型

如果丙二烯两端原子上各连接两个不同的基团时：

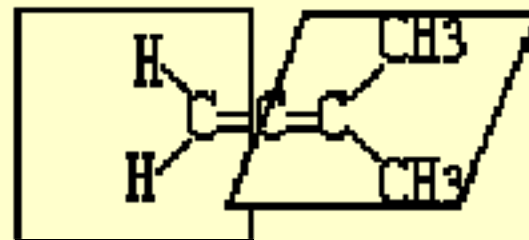
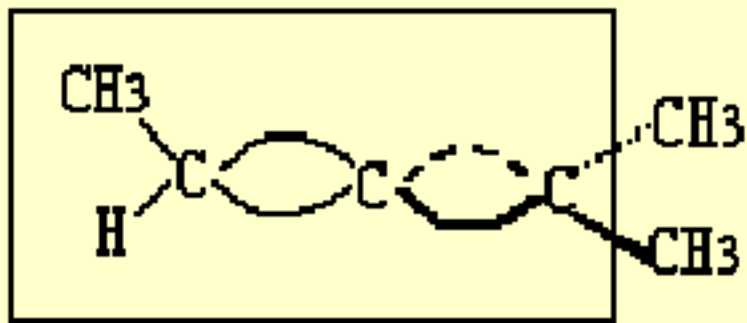


由于所连四个取代基两两各在相互垂直的平面上，整个分子没有对称面和对称中心，具有手性，如：



## 2、丙二烯型化合物的立体构型

如果在任何一端或两端的碳原子上连有相同的取代基，这些化合物都具有对称面，因此不具旋光性。

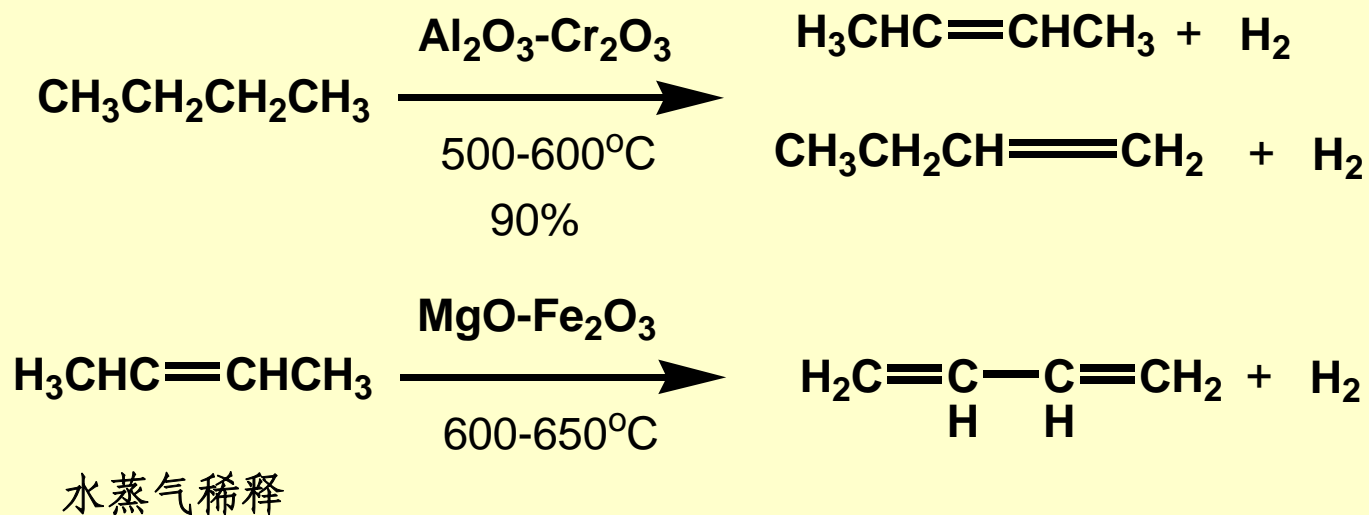


# 共轭二烯的用途

丁二烯和异戊二烯：它们是合成橡胶的重要原料。

1)、丁二烯

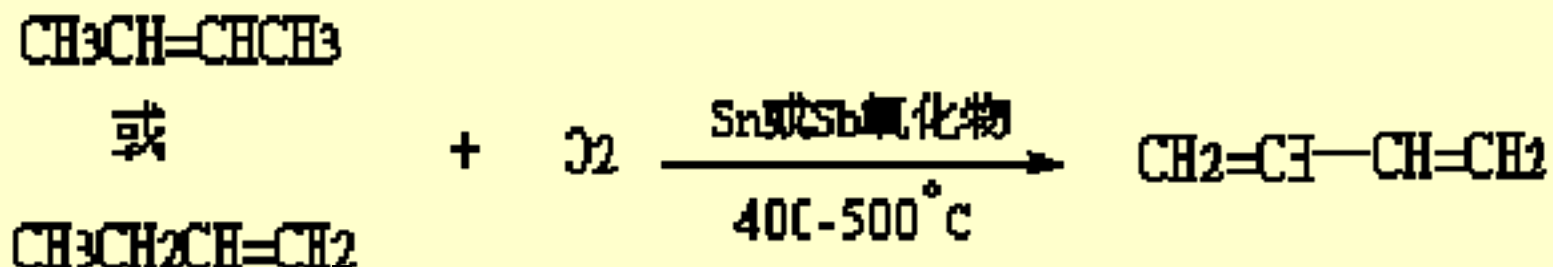
① 制备：正丁烷二步转化法



正丁烷二步法转化率较高，生产上广泛应用，但为吸热反应

# 1. 丁二烯

## ii 丁烯氧化脱氢



## ② 反应:

