

第四章 炔烃 二烯烃 红外光谱

炔烃

炔烃和二烯烃都是通式为 C_nH_{2n-2} 的不饱和烃，炔烃是分子中含有 $-C\equiv C-$ 的不饱和烃，二烯烃是含有两个碳碳双键的不饱和烃，它们是同分异构体，但结构不同，性质各异。

4.1 炔烃的命名--烯烃相似，将“烯”改为“炔”。

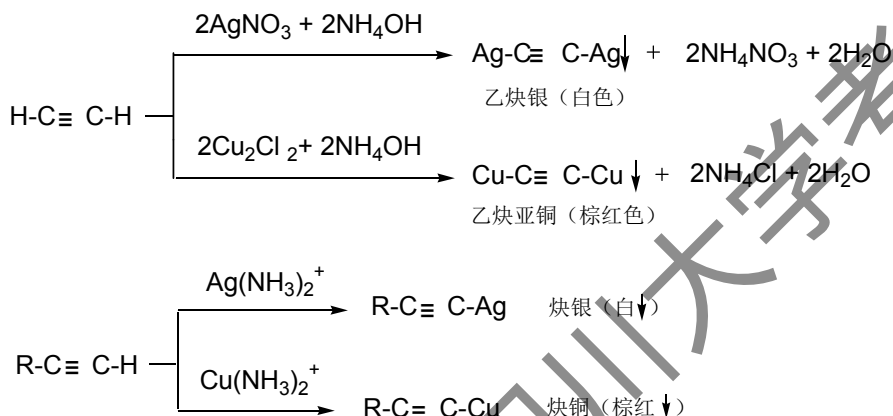
4.2 炔烃的结构(略)

4.3 炔烃的物理性质(略)

4.4 炔烃的化学性质

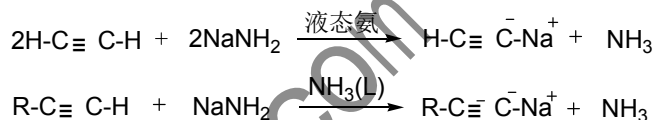
4.4.1 三键碳上氢原子的微弱酸性

三键碳上的氢原子具有微弱酸性 ($pK_a=25$)，可被金属取代，生成炔化物。

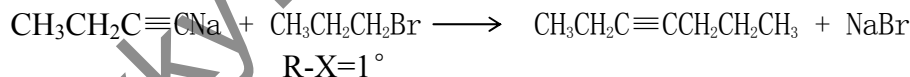


生成炔银、炔铜的反应很灵敏，现象明显，可用来鉴定乙炔和端基炔烃。

乙炔和 $\text{RC}\equiv\text{C-H}$ 在液态氨中与氨基钠作用生成炔化钠。

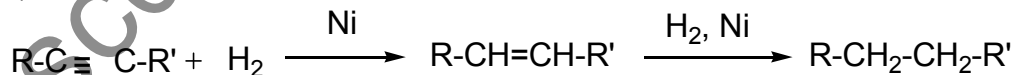


炔化钠是很有用的有机合成中间体，可用来合成炔烃的同系物。例如：



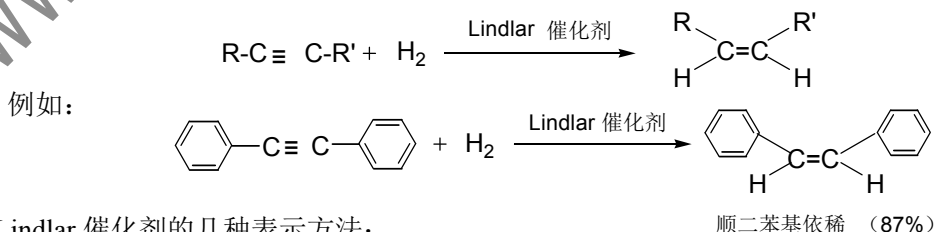
4.4.2 加成反应

1 催化加氢

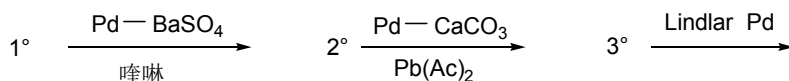


常用的催化剂为 Pt, Pd, Ni，但一般难控制在烯烃阶段。

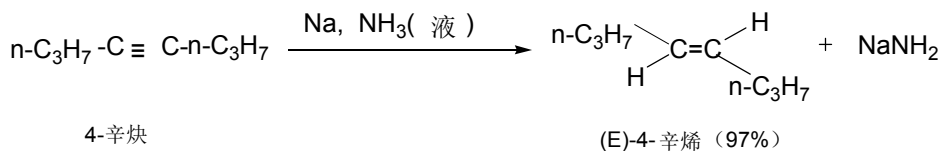
用林德拉 (Lindlar) 催化剂，可使炔烃只加一分子氢而停留在烯烃阶段。且得顺式烯烃。



Lindlar 催化剂的几种表示方法：



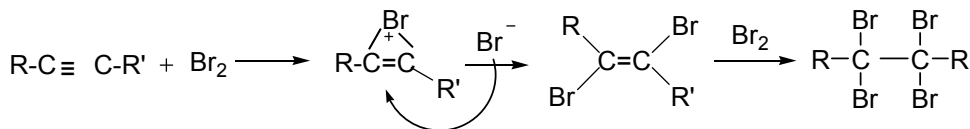
在液氨中用钠或锂还原炔烃，主要得到反式烯烃



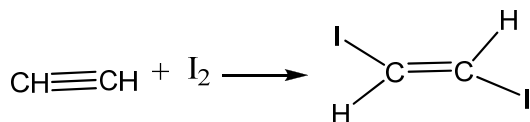
2 亲电加成

①

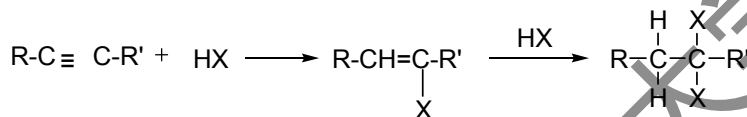
与卤素:



注: 碘与乙炔加成, 主要得到一分子的加成产物----1, 2-二碘乙烯



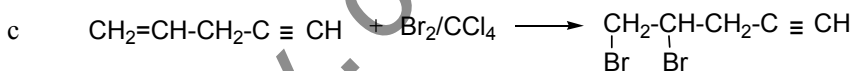
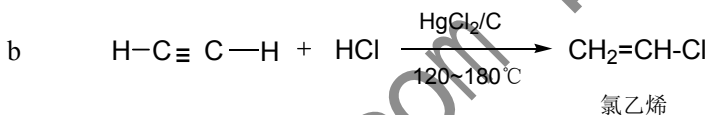
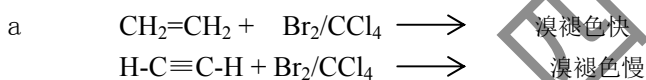
② 与 HX



注:

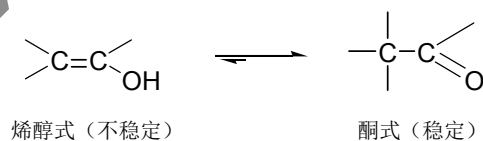
(1) $\text{R-C}\equiv\text{C-H}$ 与 HX 等加成时, 遵循马氏规则。

(2) 炔烃的亲电加成比烯烃困难。例如:

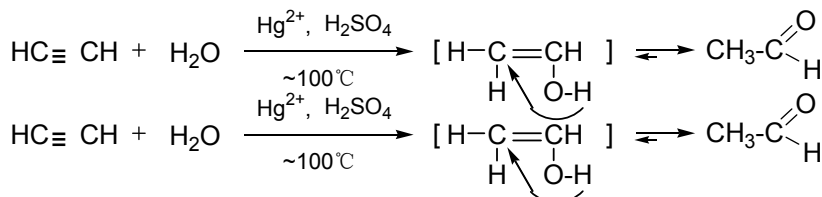


3 水化反应

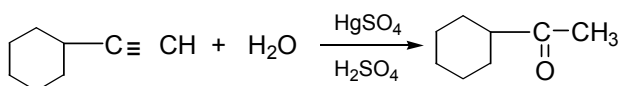
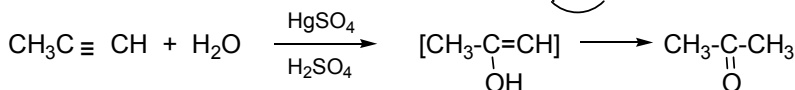
在炔烃加水的反应中, 先生成一个很不稳定的烯醇, 烯醇很快转变为稳定的羰基化合物(酮式结构)。



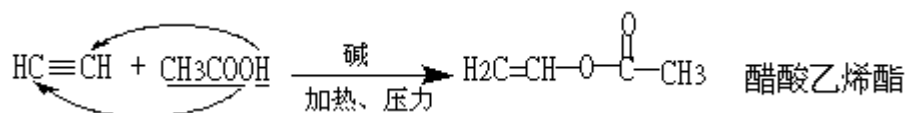
这种异构现象称为**酮醇互变异构**



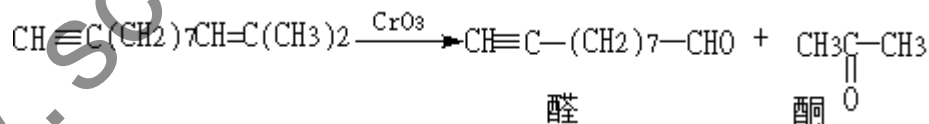
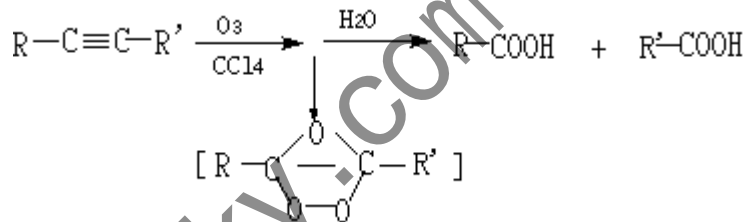
例如:



91%

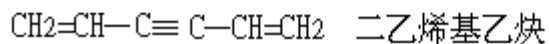
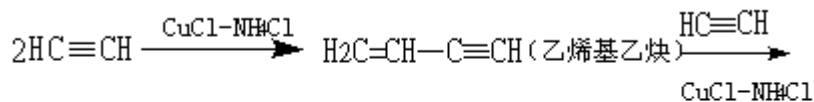


反应后高锰酸钾溶液颜色褪去，这个反应可用作定性鉴定。

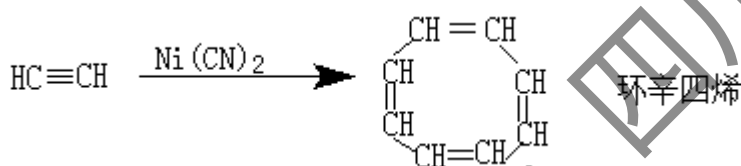
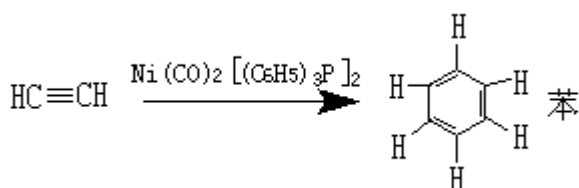
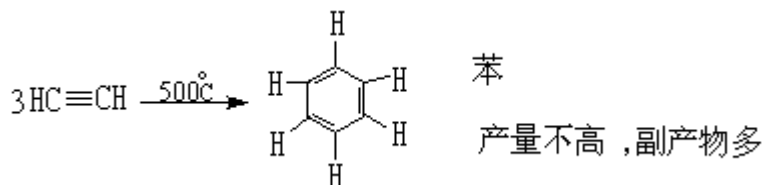


可以这样理解，炔是还原剂， CrO_3 是氧化剂，还原剂是失去电子的，炔与烯相比，炔不易失去电子，故不易被氧化。

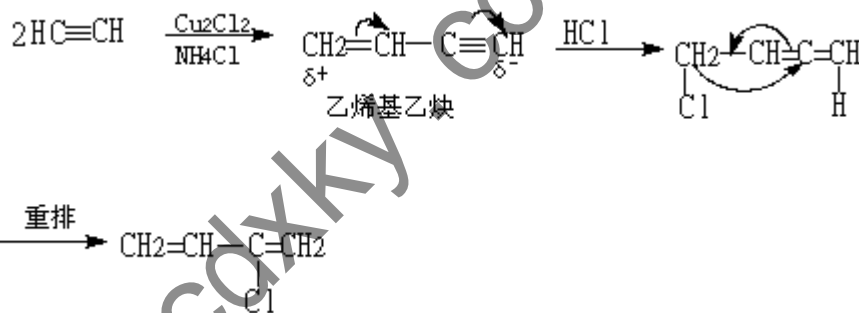
炔烃能起聚合反应，它一般不聚合成高聚物，在不同的催化剂作用下，发生不同的低聚反应，二聚、三聚、四聚。



②

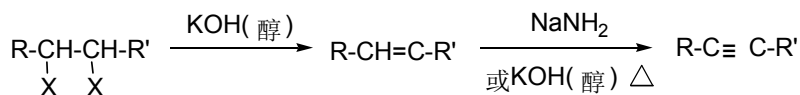


③

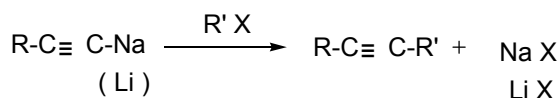


4.5 炔烃的制备

1 邻二卤代烷脱卤化氢

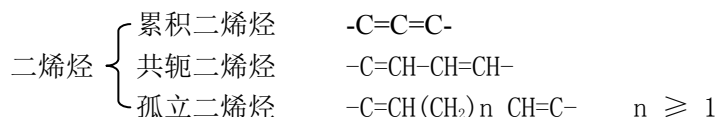


2 由炔化外物制备



二烯烃

4.6.1 分类 (根据两个双键的相对位置可把二烯烃分为三类)



4.6.2 命名

$$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \quad \text{2-甲基-1,3-戊二烯}$$
$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \quad (\text{Z}), (\text{Z})\text{-2,5-甲基-2,4庚二烯}$$

$$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2 \\ \text{H} \quad \text{H} \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
 S-顺-1,3-丁二烯

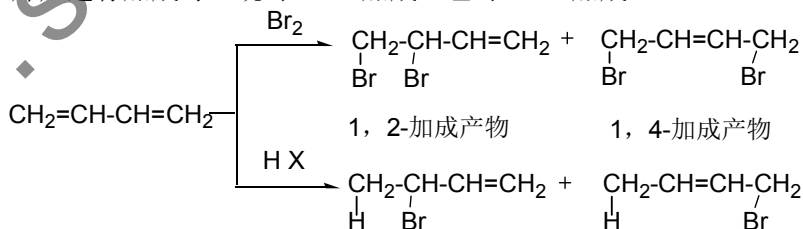
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
 S-(Z)-1,3-丁二烯

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
 S-反-1,3-丁二烯

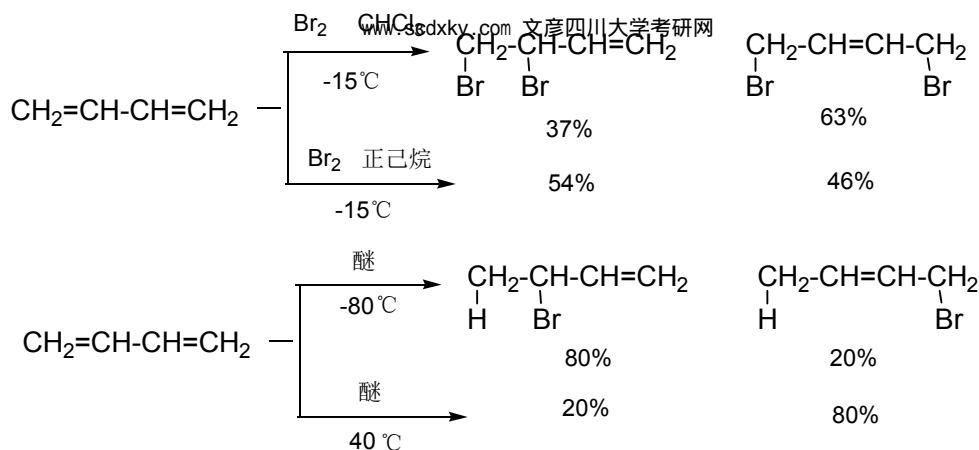
$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{CH}_2 \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
 S-(E)-1,3-丁二烯

4.8 共轭二烯烃的反应

共轭二烯烃进行加成时，既可 1, 2 加成，也可 1, 4 加成，



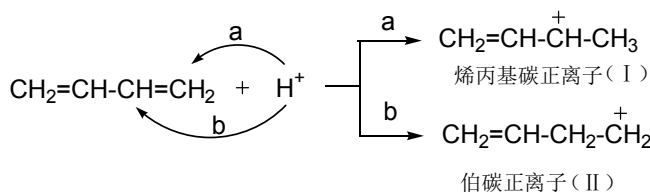
极性溶剂，较高温度有利于 1, 4-加成；非极性溶剂较低温度，有利于 1, 2-加成。



为什么即有 1, 2-加成, 又有 1, 4-加成:

这是由反应历程决定的 (其加成反应为亲电加成历程)

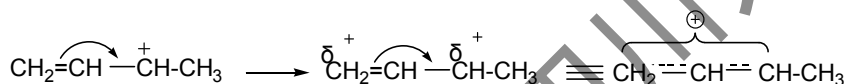
第一步: I II



因碳正离子的稳定性为 (I) > (II), 故第一步主要生成碳正离子 (I)。

第二步:

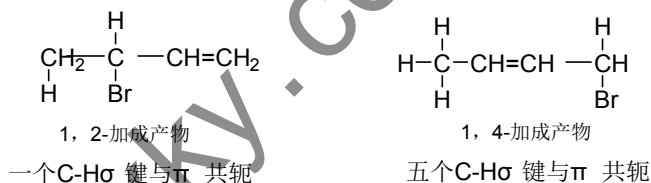
在碳正离子 (I) 中, 正电荷不是集中在一个碳上, 而是如下分布的。



所以 Br^- 离子既可加到 C_2 上, 也可加到 C_4 上。加到 C_2 得 1, 2-加成产物, 加到 C_4 上得 1, 4-加成产物。

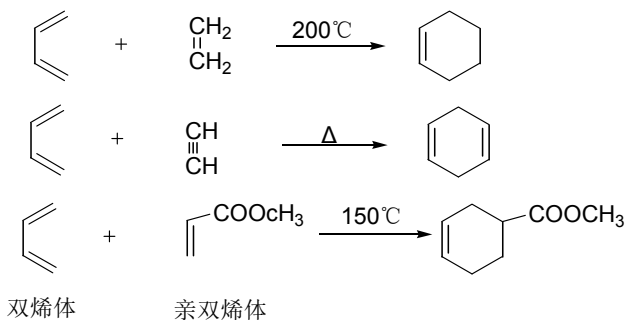
2° 产物结构的稳定性:

1, 4-加成产物的稳定性大于 1, 2-加成产物。(可从 $\sigma-\pi$ 共轭效应来理解)



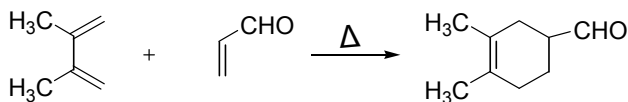
4.9 狄尔斯 (Diels) — 阿德尔 (Alder) 反应——双烯合成反应 (必考)

共轭二烯烃和某些具有碳碳双键、三键的不饱和化合物进行 1, 4-加成, 生成环状化合物的反应称为双烯合成反应。例如:

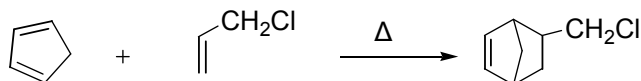


要明确几点:

(1) 双烯体是以顺式构象进行反应的, 反应条件为光照或加热。



(2) 双烯体(共轭二烯)可是连状,也可是环状。如环戊二烯,环己二烯等。



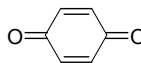
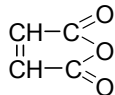
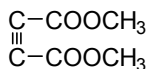
(3) 亲双烯体的双键碳原子上连有吸电子基团时,反应易进行。

常见的亲双烯体有: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COCH}_3$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$



红外光谱

红外光谱主要反映分子振动能级的变化。谱图是以波长(μm)及波数(cm^{-1})为横坐标,表示吸收带的位置,以透射(T%)为纵坐标,表示光的吸收强度。由吸收红外光而引起的分子振动,包括键的伸缩振动和键的弯曲振动。

第五章 脂 环 烃

5.1 脂环烃的分类命名和异构现象

5.1.1 命名

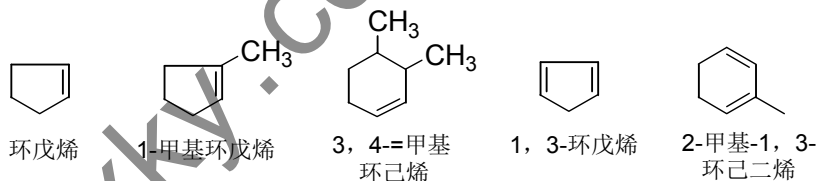
1. 环烷烃的命名

- (1) 根据分子中成环碳原子数目,称为环某烷。
- (2) 把取代基的名称写在环烷烃的前面。
- (3) 取代基位次按“最低系列”---双键所在位置号码最小,侧链位置号码的加和数较小为原则列出,基团顺序按“次序规则”小的优先列出。

2. 环烯烃的命名

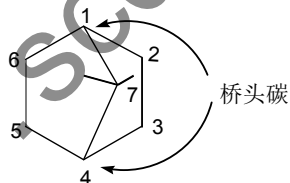
- (1) 称为环某烯。
- (2) 以双键的位次和取代基的位置最小为原则。

例如:



3. 多环烃的命名(考过)

- (1) 桥环烃(二环、三环等)

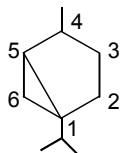


分子中含有两个或多个碳环的多环化合物中,其中两个环共用两个或多个碳原子的化合物称为桥环化合物。

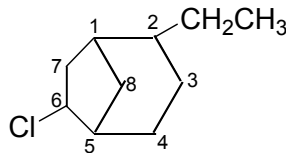
编号原则: 从一个桥头碳原子开始,沿最长桥至第二个桥头,再沿次长桥回到第一个桥头,最短的桥最后编号。取代基位置号码加和数较小为原则。

命名: 根据成环碳原子总数目称为环某烷,在环字后面的方括号中标出除桥头碳原子外的桥碳原子数(大的数目排前,小的排后),(如左图)。其它同环烷烃的命名。

例如: 上化合物名为 7,7-二甲基二环[2,2,1]庚烷

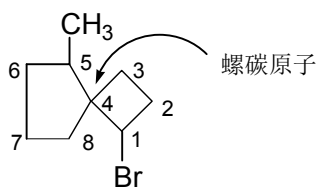


2-甲基-5-异丙基二环[3,1,0]己烷



2-乙基-6-氯二环[3,2,1]辛烷

(2) 螺环烃



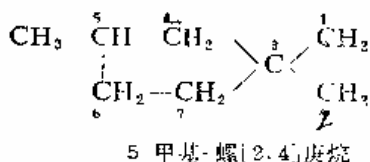
1-溴-5-甲基螺[3, 4]辛烷

两个环共用一个碳原子的环烷烃称为螺环烃。

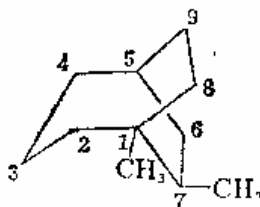
编号原则：从较小环中与螺原子相邻的一个碳原子开始，途经小环到螺原子，再沿大环致所有环碳原子。

命名：根据成环碳原子的总数称为环某烷，在方括号中标出各碳环中除螺碳原子以外的碳原子数目（小的数目排，大的排后），其它同烷烃的命名。

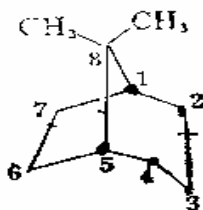
:



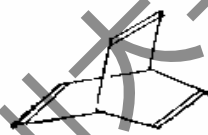
5-甲基-螺[2, 4]庚烷



1,7-二甲基-双环[3, 2, 2]壬烷



8,8-二甲基-双环[3, 2, 1]辛烷



双环[2, 2, 2]辛-2, 5, 7-三烯

5.1.2 异构现象

脂环烃的异构有构造异构和顺反异构。如 C_5H_{10} 的环烃的异构有：



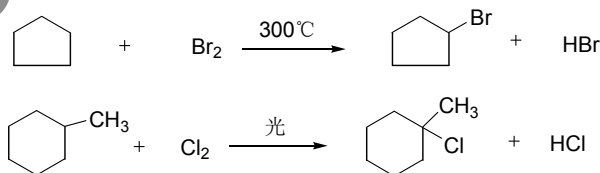
5.2 脂环烃的性质

5.2.1 物理性质

环烷烃的熔点、沸点、和比重都较含同数碳原子的开链烷烃高。

5.2.2 环烷烃反应

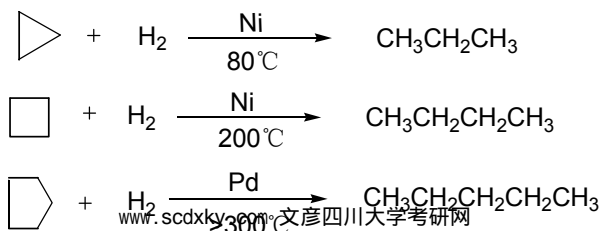
1 取代反应



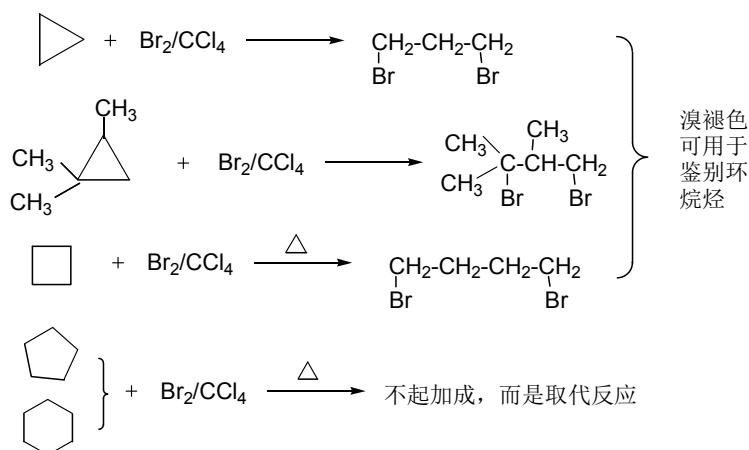
2 开环反应---加成反应

大环环烷烃和链状烷烃的化学性质很相像，对一般试剂表现得不活泼。它与氢、卤素、卤化氢都可以发生开环作用，因此小环可以比作一个双键。不过，随着环的增大，它的反应性能就逐渐减弱，五元、六元环烷烃，即使在相当强烈的条件下也不开环。

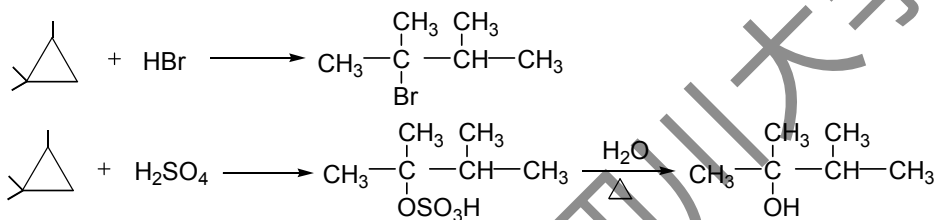
(1) 催化加氢



(2) 加卤素



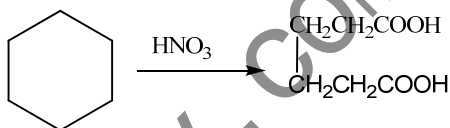
(3) 加 HX, H₂SO₄ 与卤化氢加成时, 环的破裂发生在含氢较多和含氢较少的两个碳原子之间, 加成符合马氏规则。



3. 氧化反应

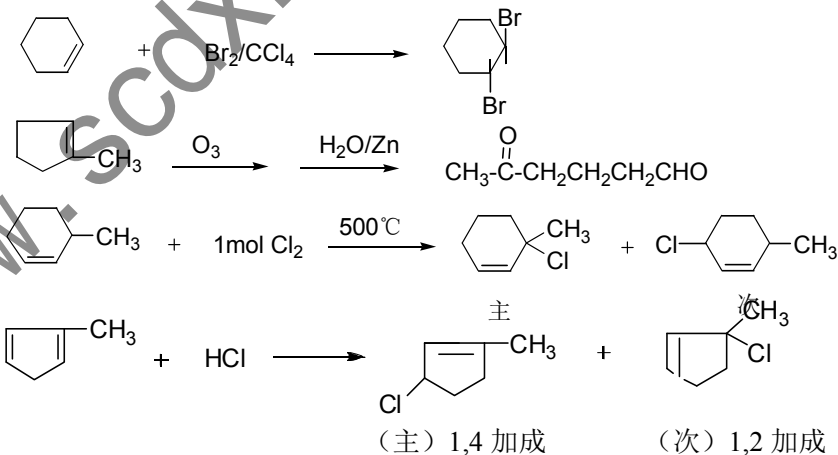
与一般氧化剂 (高锰酸钾, 臭氧) 不起反应, 但在加热或这是强氧化剂作用下可以被氧化。

例如:



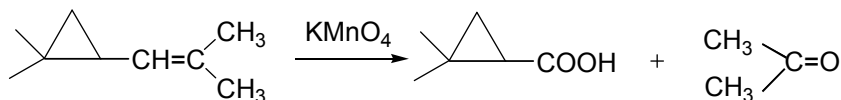
5.2.3 环烯烃

1 加成反应---具有烯烃的通性

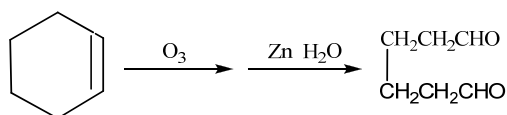


2. 氧化反应

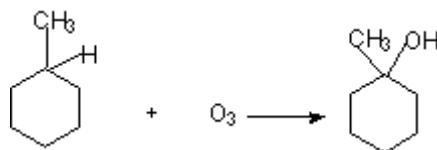
环丙烷对氧化剂稳定, 不被高锰酸钾、臭氧等氧化剂氧化。例如:



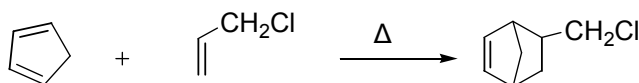
故可用高锰酸钾溶液来区别烯烃与环丙烷衍生物。



臭氧对环烷或多环烷的选择性氧化，通常氧化叔碳氢，特别是桥头氢，如下：



3 共轭环二烯烃的双烯合成反应-



见第四章狄尔斯（Diels）—阿德尔（Alder）反应 -- 双烯合成反应

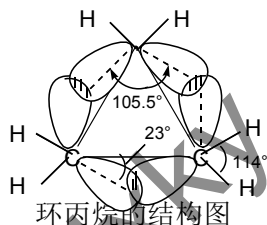
5.3 张力学说和稳定性

环的稳定性与环的大小有关，三碳环最不稳定，四碳环比三碳环稍稳定一点，五碳环较稳定，六碳环及六碳以上的环都较稳定

5.4 脂环烃的结构----了解

从环烷烃的化学性质可以看出，环丙烷最不稳定，环丁烷次之，环戊烷比较稳定，环己烷以上的大环都稳定，这反映了环的稳定性与环的结构有着密切的联系。

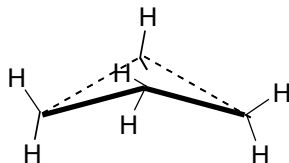
5.4.1 环丙烷的结构



由图可见，环丙烷分子中存在着较大的张力（角张力和扭转张力），是一个有张力环，所以易开环，发生加成反应

5.4.2 环丁烷的构象

与环丙烷相似，环丁烷分子中存在着张力，但比环丙烷的小，因在环丁烷分子中四个碳原子不在同一平面上，见右图：

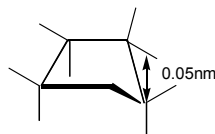


环丁烷的构象

5.4.3 环戊烷的构象

环戊烷是以折叠式构象存在的，为非平面结构，见右图，其中有四个碳原子在同一平面，另外一个碳原子在这个平面之外，成信封式构象。

这种构象的张力很小，总张力能 25KJ/mol，扭转张力在 2.5KJ/mol 以下，因此，环戊烷的化学性质稳定。

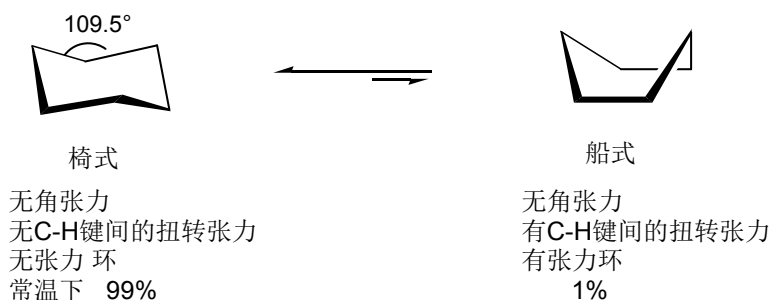


环戊烷的构象

5.4.4 环己烷的构象

在环己烷分子中，六个碳原子不在同一平面内，碳碳键之间的夹角可以保持 109.5° 因此环很稳定。

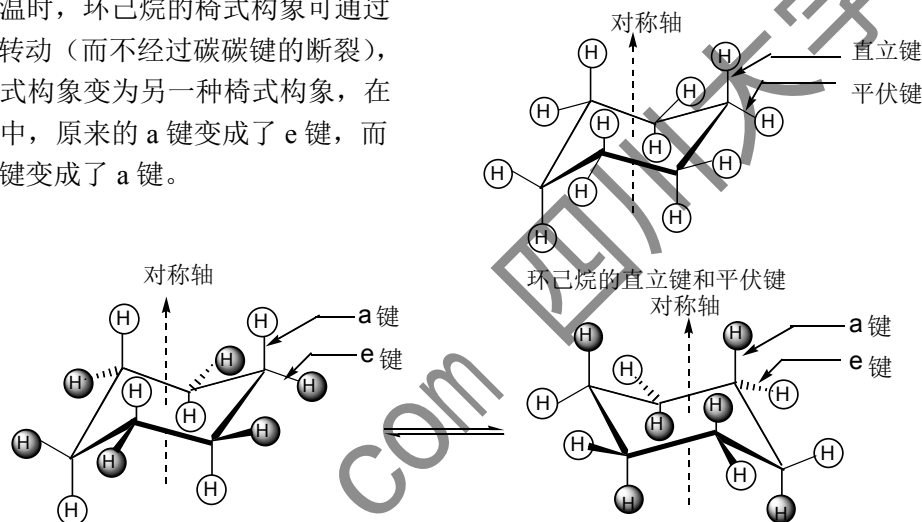
1. 两种极限构象——椅式和船式



2. 平伏键 (e 键) 与直立键 (a 键)

在椅式构象中 C-H 键分为两类，第一类六个 C-H 键与分子的对称轴平行，叫做直立键或 a 键 (其中三个向环平面上方伸展，另外三个相换环平面下方伸展)；第二类六个 C-H 键与直立键形成接近 109.5° 的夹角，平伏着相环外伸展，叫做平伏键或 e 键。如下图：

在室温时，环己烷的椅式构象可通过 C-C 键的转动 (而经过碳碳键的断裂)，由一种椅式构象变为另一种椅式构象，在互相转变中，原来的 a 键变成了 e 键，而原来的 e 键变成了 a 键。



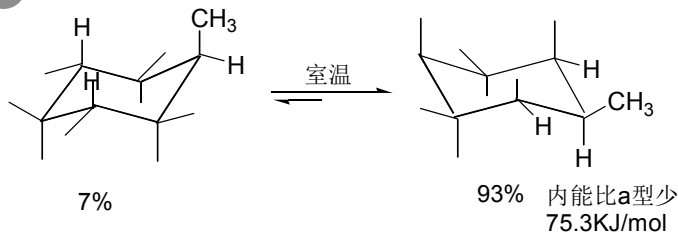
两个椅式构象的互相转变

当六个碳原子上连的都是氢时，两种构象是同一构象。连有不同基团时，则构象不同。

3. 取代环己烷的构象 (必考)

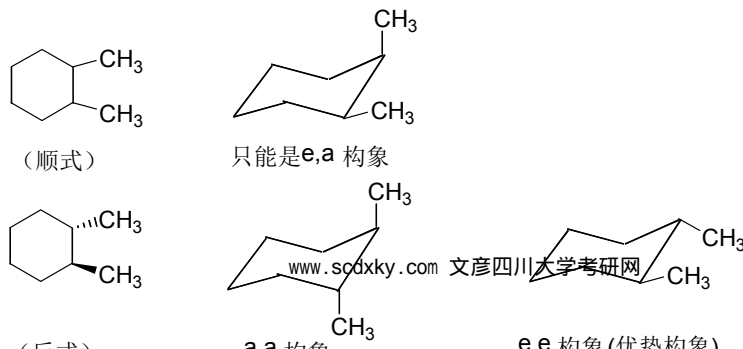
1) 一元取代环己烷的构象

一元取代环己烷中，取代基可占据 a 键，也可占据 e 键，但占据 e 键的构象更稳定。例如：



2) 二元取代环己烷的构象

(1) 1, 2-二取代



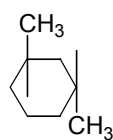
顺-1, 2-二甲基环己烷

5226.4KJ/mol

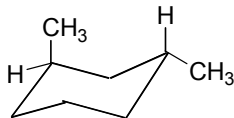
反-1, 2-二甲基环己烷

5220.1KJ/mol

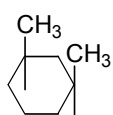
(2) 1, 3-二取代



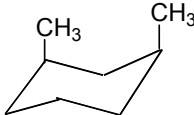
(反式)



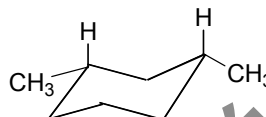
只有e,a 构象 (其中有大的基团时, 则在 e 键上)



(顺式)

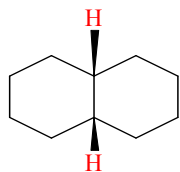
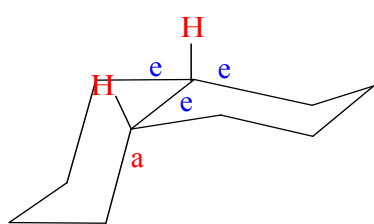


a,a 构象

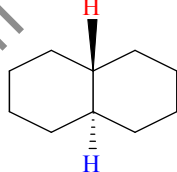
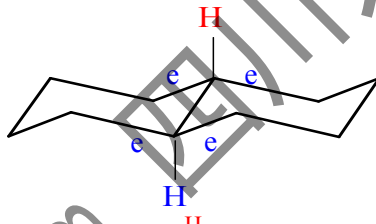


e,e 构象 (优势构象)

5.4.5 十氢萘



顺式



反式

小结: 1° 环己烷有两种极限构象 (椅式和船式), 椅式为优势构象。

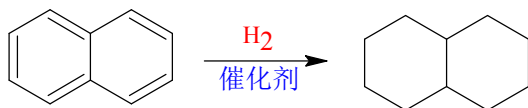
2° 一元取代基主要以 e 键和环相连。

3° 多元取代环己烷最稳定的构象是 e 键上取代基最多的构象。

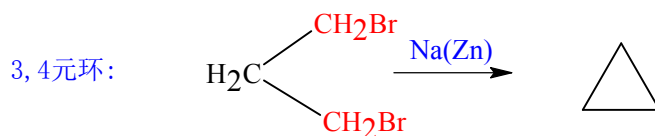
4° 环上有不同取代基时, 大的取代基在 e 键上构象最稳定。

5.5 脂环烃的制备

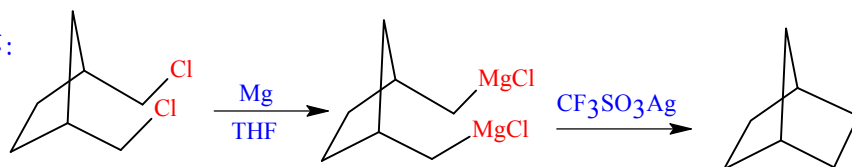
5.5.1 芳香族化合物加氢



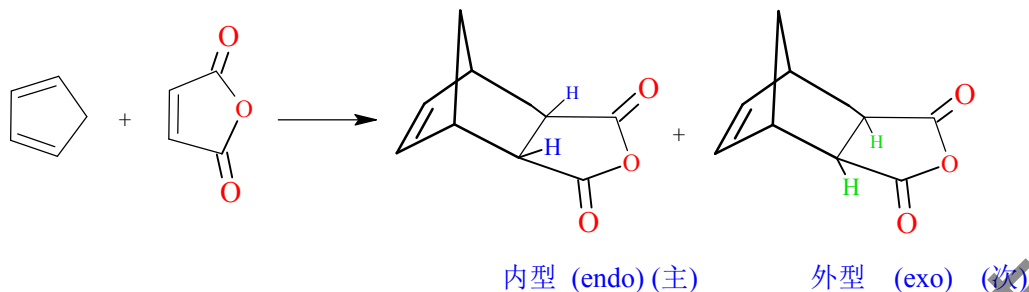
5.5.2 分子内偶联



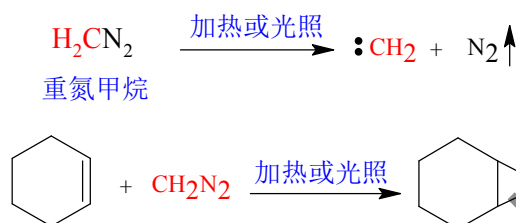
4--7元环:



5.5.3 Diels-Alder 反应:



5.54 卡宾合成法:



5.5.5 脂环烃之间转化

脂环烃在催化剂作用下发生环的缩小或扩大反应:

