炔烃与二烯烃

I.炔烃的命名-略

Ⅱ.炔烃的结构

基本结构

碳碳三键中C原子呈sp杂化,两C原子之间成一个 σ 键和两个 π 键。

关于键长:

- 1.三键<双键<单键,原因: π 键会使轨道之间的重叠变大,从而缩短键长
- 2.碳氢键最短(相较于其他物质)→ 杂化效应
- C呈sp杂化,与其他杂化相比,sp杂化中s轨道的成分大,因此离核更近

关于键能:

略

π 电子云的结构

炔烃的碳碳三键中两个π键互相垂直,形成管状电子云结构。

两个 π 键相互垂直的原因可以从杂化轨道理论,分子轨道理论和能量最小化三个方面解释,比较简单,这里就不赘述了。

III.炔烃的化学性质

亲电加成

一. 炔烃的pi电子作亲核试剂进攻亲电试剂

C-C三键 HOMO(π 成键轨道)作为Nu: 亲电试剂某条空轨道(LUMO)作为 E^+ Nu: $\curvearrowright E^+ \to$ Nu +E

炔烃与卤化氢反应

1.对称炔烃

由于马氏规则,第二步反应为

$$CH_2 = CHX + HX \longrightarrow CH_3 - CH(X)_2$$
 (协二卤代烃)

2.不对称炔烃

$$CH_3-C\equiv CH+HX\longrightarrow CH_3-C(X)=CH_2$$

第二步反应为

$$CH_3 - C(X) = CH_2 + HX \longrightarrow CH_3 - C(X)_2 - CH_3$$

炔烃水化

条件: 10%H₂SO₄与10%HgSO₄ (环正离子)

生成乙醛

$$R-C = CH + H-OH \xrightarrow{H_2SO_4} R-C = CH_2 \xrightarrow{\underline{G}\underline{\mathfrak{S}}\underline{\mathfrak{S}}} R-C - CH_2$$

$$OH \qquad OH$$

CH=CH + H-OH
$$\frac{H_2SO_4}{HgSO_4}$$
 H_2C $=$ CH $\frac{\overline{\underline{G}}$ $\overline{\underline{G}}$ $\overline{\underline{H}}$ H_2C $-$ CH $\overline{\underline{H}}$ $\overline{\underline{H}}$ $\overline{\underline{G}}$ $\overline{\underline{G}}$ $\overline{\underline{H}}$ $\overline{\underline{G}}$ $\overline{\underline{G}}$ $\overline{\underline{H}}$ $\overline{\underline{G}}$ $\overline{\underline{G}}$ $\overline{\underline{G}}$ $\overline{\underline{H}}$ $\overline{\underline{G}}$

$$H_3C-C$$
 ≡ CH + H-OH $\frac{H_2SO_4}{HgSO_4}$ H_2C = C - CH₃ $\frac{E^{\frac{1}{2}}}{OH}$ H_2C - C - CH₃ H O

互变异构现象:室温下,两个构造异构体间能迅速地自行相互转变,达到动态平衡的现象 互变异构体:分子中因某一原子的位置转移而产生的官能团异构体

炔烃的卤素加成:为什么炔烃与溴的反应比烯烃慢?

<mark>中间体角度</mark>:炔烃与溴反应的中间体为双键环正离子,比身为单键环正离子的烯烃与溴反应的 中间体更难生成。

炔烃的构成角度: 炔烃 C原子呈sp杂化, 比烯烃的碳原子更稳定。

二.端炔负离子的加成

$$R-C \equiv C^- + E^+$$
(特指醛酮)

剩下的留到末端炔烃那一节去讲

三.自由基加成

炔烃的自由基加成是指炔烃(C≡C)在自由基引发剂或特定条件下(如光照、加热、过氧化物),与试剂(如HBr、Br₂等)通过自由基机制发生的加成反应。以下是关键要点:

1. 反应特点

• 反马氏规则 (Anti-Markovnikov):

当与不对称试剂(如HBr)加成时,氢优先加到炔烃中取代较少的碳上(受自由基稳定性控制)。

示例:

$$\mathrm{CH_3\text{-}C}{\equiv}\mathrm{CH} + \mathrm{HBr} \xrightarrow{\mathrm{过氧化物}} \mathrm{CH_3\text{-}CH}{=}\mathrm{CH}{-}\mathrm{Br}$$

(末端炔烃生成1-溴丙烯,而非马氏规则的2-溴丙烯)。

反式加成(Anti-Addition):

与卤素(Br₂)加成时,通常生成**反式二卤代烯烃**(E式),因自由基中间体采取反位稳定构型。

2. 反应机理(以HBr加成为例)

- 1. 引发:过氧化物(如ROOR)均裂生成自由基(RO·)。
- 2. 链增长:
 - RO·夺取HBr的氢,生成Br·自由基。
 - Br·进攻炔烃、优先加到取代少的碳(生成更稳定的烯基自由基)。
 - 烯基自由基再与HBr反应、生成产物并再生Br.。
- 3. 终止: 自由基结合终止链反应。

3. 典型反应

与HBr加成:

$$R\text{-}C {\equiv} CH + HBr \rightarrow R\text{-}CH {=} CH\text{-}Br$$

(反马氏产物)。

与Br₂加成:

$$R-C\equiv C-R'+Br_2 \rightarrow R-C(Br)=C(Br)-R'$$

(反式为主)。

4. 应用与限制

- 选择性合成:用于制备反马氏规则的卤代烯烃。
- 局限性:
 - HCI和HI的加成通常不遵循自由基机制(需强自由基引发条件)。
 - 可能伴随聚合副反应(需控制引发剂用量)。

催化氢化

炔烃的催化氢化是指在催化剂作用下,炔烃(C≡C)与氢气(H₂)发生加成反应,生成烷烃或烯烃的过程。这一反应在有机合成和工业生产中具有重要意义,可通过控制反应条件选择性生成不同产物。

催化氢化分为两种类型:完全氢化和部分氢化。

• 完全氢化: 炔烃直接氢化为烷烃(C-C单键)。(<mark>顺式加成</mark>) 反应式:

$$R-C\equiv C-R'+2H_2$$
 一催化剂 $R-CH_2-CH_2-R'$

条件:过量氢气,强效催化剂(如铂、钯)。

图示:

顺式加成

$$R-C \equiv C-R \xrightarrow{2 H_2} H \xrightarrow{R} C-C -H$$

• **部分氢化**:选择性生成顺式或反式烯烃(C=C双键)。 **反应式**:

$$R-C\equiv C-R'+2H_2$$
 催化剂 $R-CH=CH-R'$

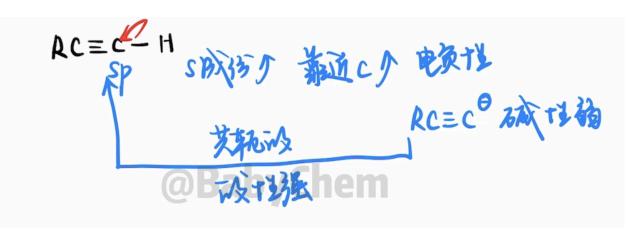
R-C=C-R'+H2→选择性催化剂R-CH=CH-R'R-C=C-R'+H2选择性催化剂R-CH=CH-R' 条件:控制氢气量或使用特殊催化剂(如Lindlar催化剂)

末端炔烃(炔烃末端氢)

1.酸性:

概况:

末端氢的酸性很弱 $Pk_approx25$ (烷烃是49)



(图片来源: B站up主 BabyChem)

故:末端氢酸性: 端炔烃>端烯烃>烷烃

炔化物的形成:

需要很强的碱(NaOH 不可以, NaNH2, Na 可以与其反应)

$$2RC \equiv CH + 2 Na \longrightarrow 2RC \equiv CNa + H_2$$
 $RC \equiv CNa + HOH \longrightarrow RC \equiv CH + NaOH$

HC≡CH + NaNH₂ → H-NH₂ + HC≡C Na

Acidity: $H_2O > ROH > HC \equiv CH > NH_3 > RH$

(图片来源: 22届学长的笔记)

应用:鉴别与提纯

鉴别:可以使用铜离子/银离子定性鉴别末端氢

$$RC = CAg \downarrow + NH_3 + NH_4NO_3$$

$$RC = CCU \downarrow + NH_3 + NH_4NO_3$$

$$RC = CCU \downarrow + NH_3 + NH_4NO_3$$

银化炔为白色沉淀,铜化炔是砖红色沉淀

2.烷基化

这一段不赘述了,直接抄学长的吧

(4) 末端氢烷基化反应

通过强碱将末端 H 去掉产生炔烃基,再与卤代烃反应,可以形成延长碳链(与第七章中**卤 代烃的亲核加成反应**联系起来)

该反应与**伯卤代烃反应效果最好**

$$R-C \equiv C-H + :NH_{2}^{-} \longrightarrow R-C \equiv \overline{C}: + NH_{3}$$

$$R-C \equiv \overline{C}: + R'-X \longrightarrow R-C \equiv C-R'$$

$$HC \equiv CH \xrightarrow{1) NaNH_{2}} HC \equiv CCH_{2}CH_{3} \xrightarrow{1) NaNH_{2}} H_{3}CC \equiv CCH_{2}CH_{3}$$

IV.共轭二烯烃的结构与亲电加成反应

共轭二烯烃的结构

二烯烃分类:

共轭二烯烃(我们的主要研究对象)

$$C = C - C = C$$

累计二烯烃 (不稳定)

$$C - C = C = C$$

孤立二烯烃(由于碳碳双键离得太远导致性质类似于单烯烃)

$$C = C - C - C = C$$

共轭二烯烃的亲电加成反应

与卤化氢反应

高温有利于1,4-加成,低温有利于1,2-加成

原因分析:

加上一个H形成具有两个共振结构的中间产物

左侧共振结构: 左侧三个碳形成 pπ的三中心两电子**共轭**,正电被三个碳原子分担,同时**仲** 碳正也更加稳定,从而该中间产物更加稳定,更容易生成,因而其对应产物产生速率较快,所以叫动力学产物。

右侧共振结构:中间产物相对不稳定,但其对应产物**双键碳上所连基团多**,因而**产物更加稳定**,所以叫**热力学产物**。

从而可以通过温度控制:**低温看反应速率;高温看产物稳定性**。

(这一段学长写的比较好,直接用学长的吧)