

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^+

$\text{Nu}:\curvearrowright E^+ \rightarrow \text{Nu} + \text{E}$

炔烃与卤化氢反应

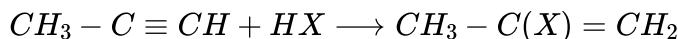
1. 对称炔烃



由于马氏规则，第二步反应为



2. 不对称炔烃



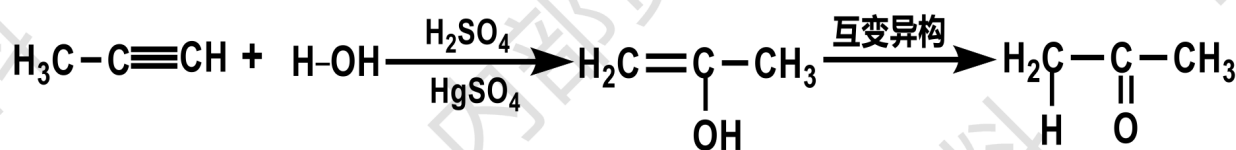
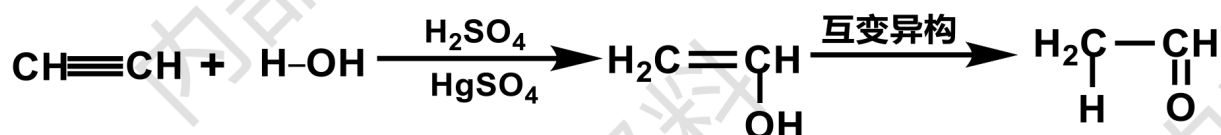
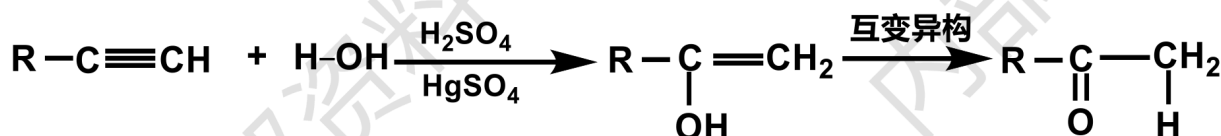
第二步反应为



炔烃水化

条件：10% H_2SO_4 与 10% $HgSO_4$ (环正离子)

生成乙醛



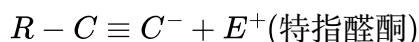
互变异构现象：室温下，两个构造异构体间能迅速地自行相互转变，达到动态平衡的现象
互变异构体：分子中因某一原子的位置转移而产生的官能团异构体

炔烃的卤素加成：为什么炔烃与溴的反应比烯烃慢？

中间体角度：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



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 ($C \equiv C$) 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 、 Br_2 等) 通过自由基机制发生的加成反应。以下是关键点：

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:



(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 (Br_2) 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 ($\text{RO}\cdot$)。

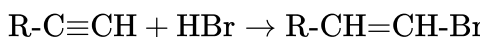
2. 链增长:

- $\text{RO}\cdot$ 夺取HBr的氢, 生成 $\text{Br}\cdot$ 自由基。
- $\text{Br}\cdot$ 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 $\text{Br}\cdot$ 。

3. 终止: 自由基结合终止链反应。

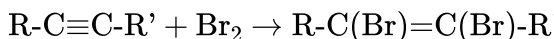
3. 典型反应

- 与HBr加成:**



(反马氏产物)。

- 与 Br_2 加成:**



(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:**

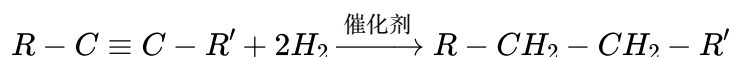
- HCl和HI的加成通常不遵循自由基机制 (需强自由基引发条件)。
- 可能伴随聚合副反应 (需控制引发剂用量)。

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）。(顺式加成)

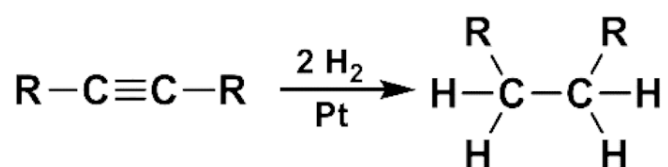
反应式：



条件：过量氢气，强效催化剂（如铂、钯）。

图示：

顺式加成



- **部分氢化**：选择性生成顺式或反式烯烃（C=C双键）。

反应式：



$R-C \equiv C-R' + H_2 \xrightarrow{\text{选择性催化剂}} R-CH=CH-R'$

条件：控制氢气量或使用特殊催化剂（如Lindlar催化剂）

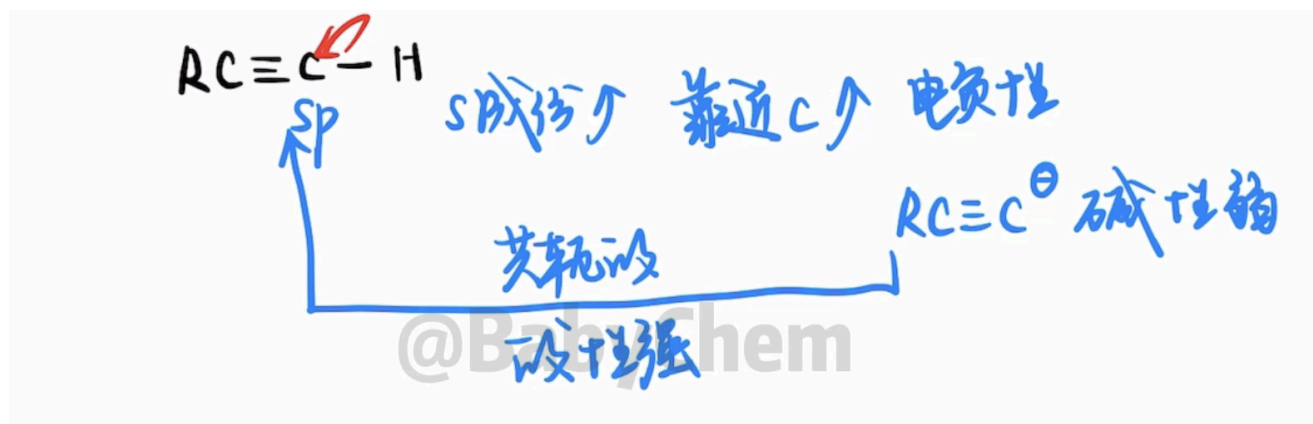
末端炔烃（炔烃末端氢）

1.酸性：

概况：

末端氢的酸性很弱

$Pk_a \approx 25$ (烷烃是49)



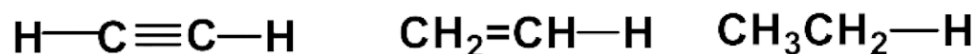
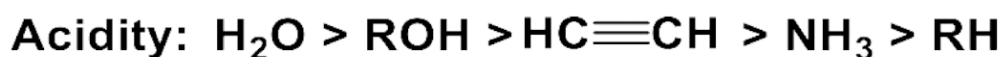
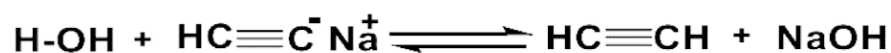
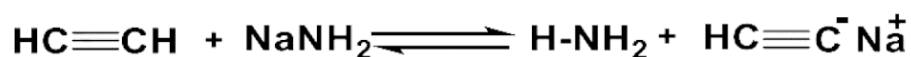
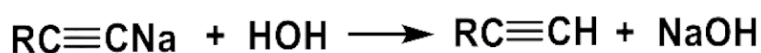
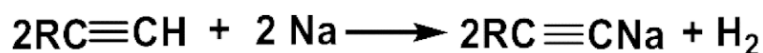
(图片来源: B站up主 BabyChem)

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)

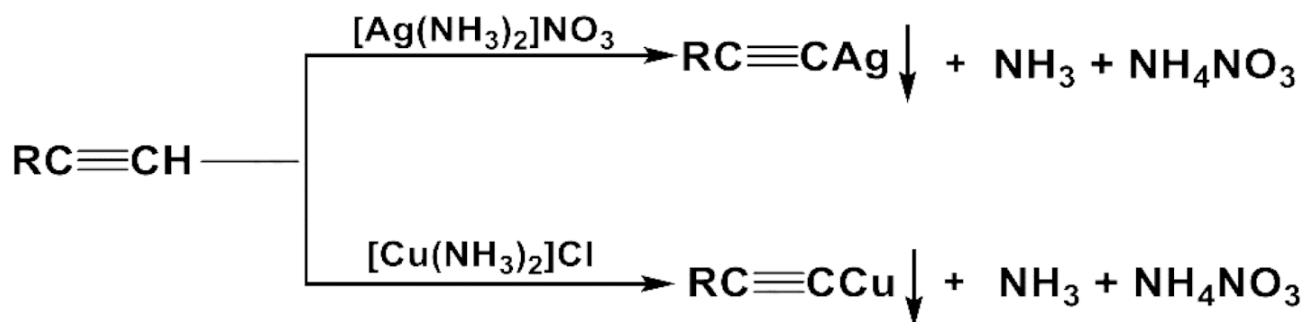


S成分越多, 负离子越稳定, 酸性越强。

(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



银化炔为白色沉淀，铜化炔是砖红色沉淀

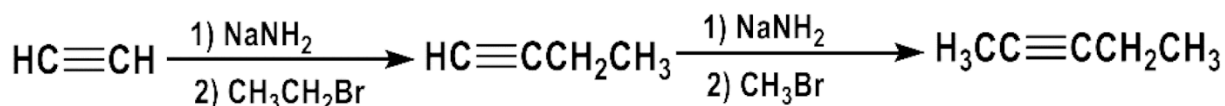
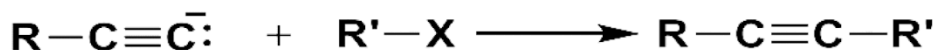
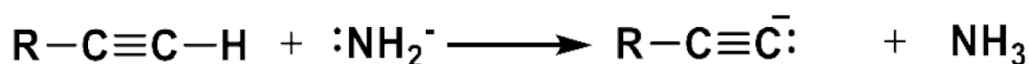
2. 烷基化

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

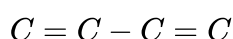


IV. 共轭二烯烃的结构与亲电加成反应

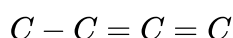
共轭二烯烃的结构

二烯烃分类：

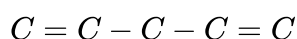
共轭二烯烃（我们的主要研究对象）



累积二烯烃（不稳定）

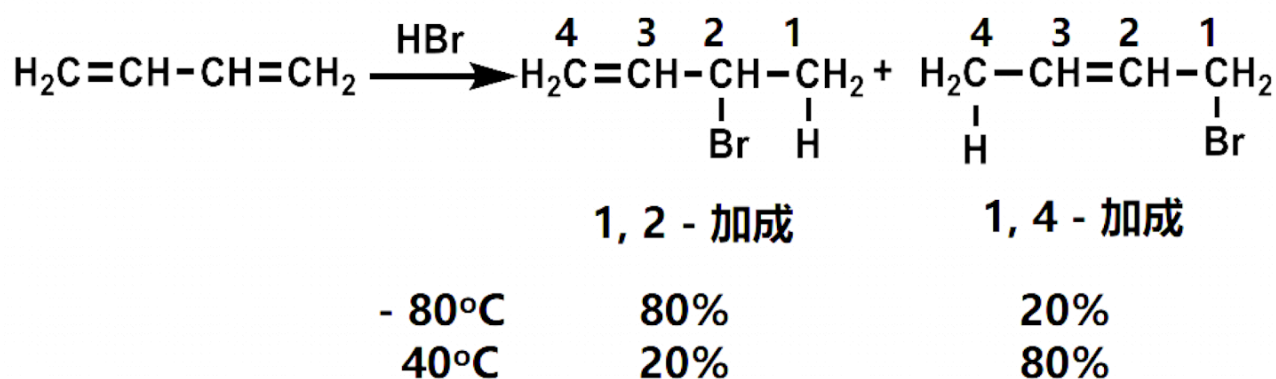


孤立二烯烃（由于碳碳双键离得太远导致性质类似于单烯烃）



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

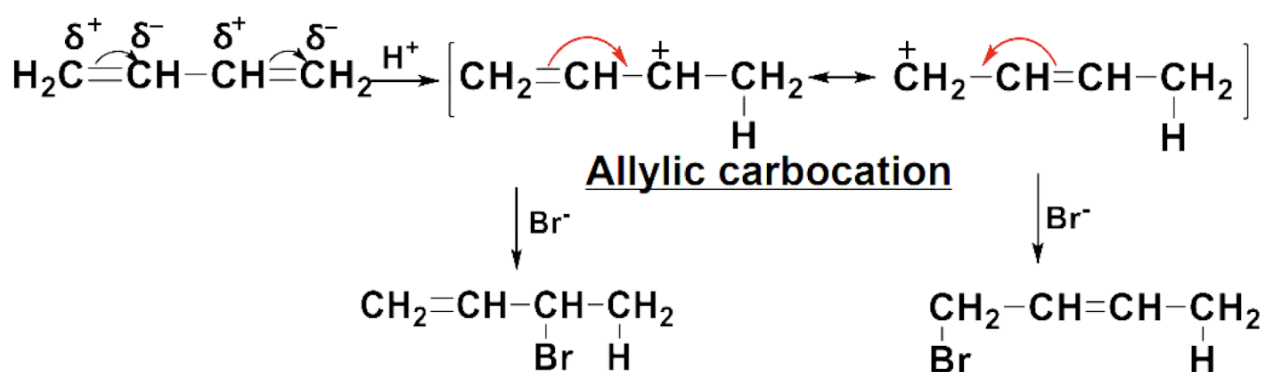
原因分析:

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 $p\pi$ 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)