



第四章 炔烃

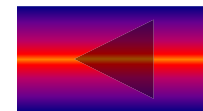
分子中含有碳碳叁键 “ $\text{C}\equiv\text{C}$ ”的不饱和烃叫炔烃。
通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ，与同碳数二烯烃互为同分异构体。

目录

- § 4-1 炔烃的异构和命名
 - 一、炔烃的异构
 - 二、炔烃的命名
- § 4-2 炔烃的结构
- § 4-3 炔烃的物理性质
- § 4-4 炔烃的化学性质
- § 4-5 乙炔
- 小结



4.1.1 炔烃的异构

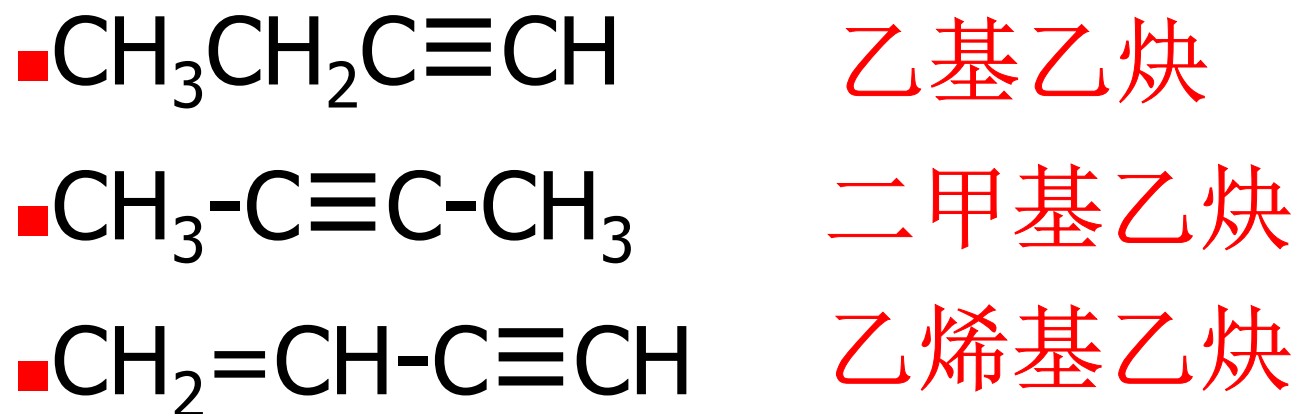


- 炔烃的异构可由碳链的结构及官能团位置变化引起，但由于碳最高只有**4**价，叁键碳只能连有一个烃基，所以炔烃不存在顺反异构体，炔烃的异构体数因此较相应碳数烯烃的异构体要少。
- 例：丁烯与丁炔相比
 - 丁烯有三个构造异构体及两个顺反异构体。
 - 而丁炔只有**1**-丁炔和**2**-丁炔两个异构体。

4.1.2 炔烃的命名 1

- 1.简单的炔，可用衍生物命名法命名。
 - 以乙炔为母体，其它作为取代基。

■ 如：



炔烃的命名 2

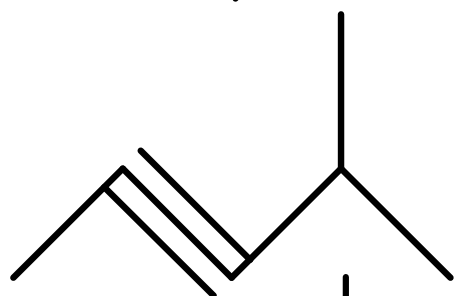
- 2. 复杂的炔，采用系统命名法。
- 命名与烯烃相似，只要把“烯”改成“炔”即可。



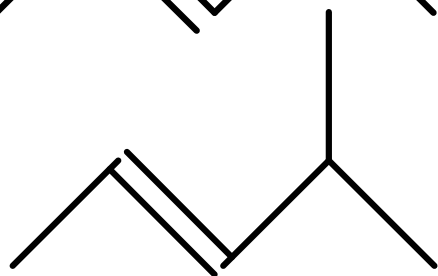
1-丁炔



1-丁烯



4-甲基-2-戊炔

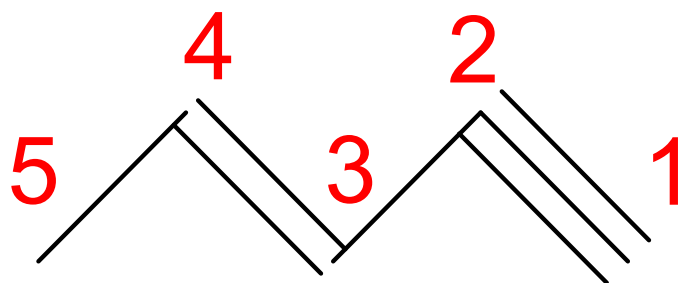


4-甲基-2-戊烯

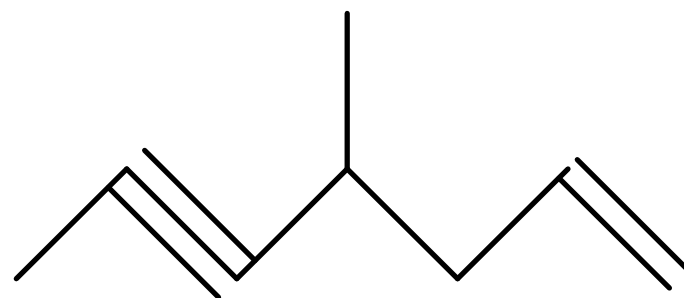
炔烃的命名

3

- 3. 当分子中同时含有双键和叁键时，
 - ①应使主链中尽可能包括双键和叁键。
 - ②编号应使双键及叁键有尽可能小的位次。
 - ③“炔”字放在最后，主链碳数在烯中体现出来。



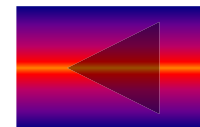
3-戊烯-1-炔



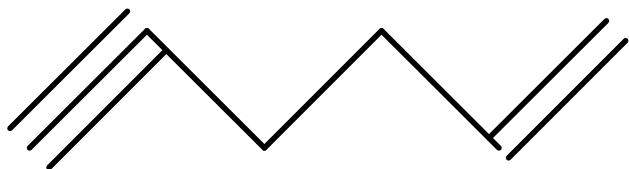
4-甲基-1-庚烯-5-炔

炔烃的命名

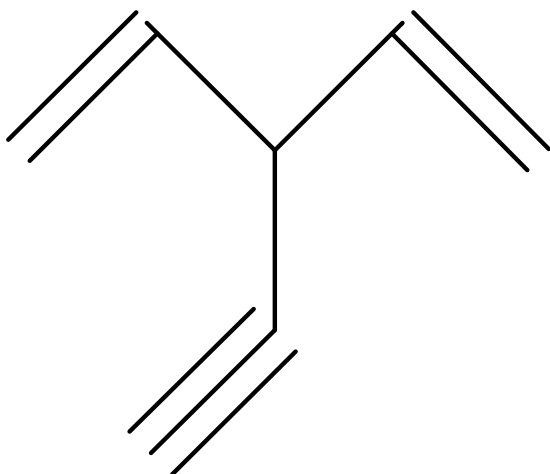
4



- 4. 当从两侧起，双键、叁键处于相同位置时，则应选择使**双键**的位置较小的编号方式。



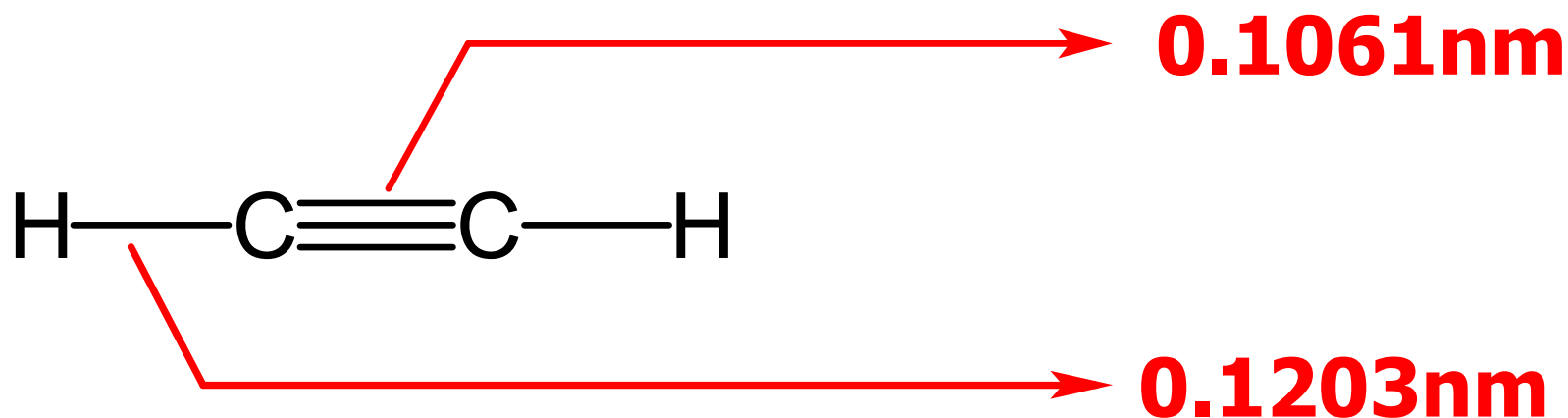
1-己烯-5-炔



3-乙烯基-1-戊烯-4-炔

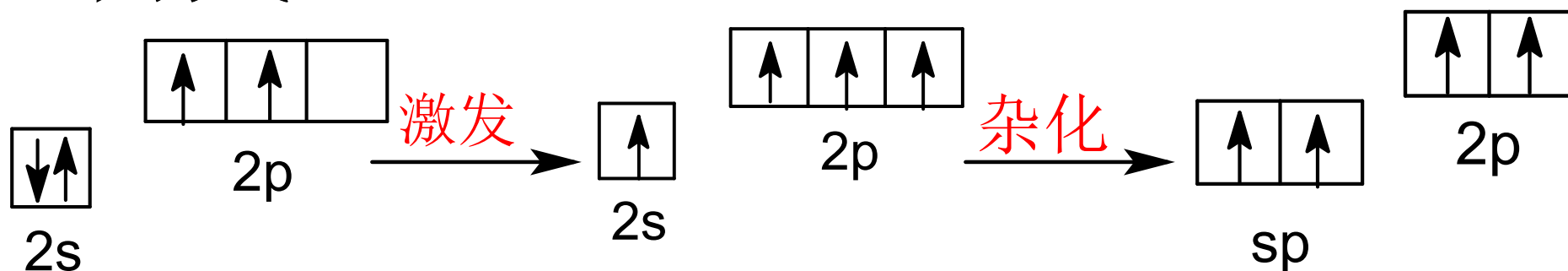
4.2 炔烃的结构

- 炔烃的结构特征是分子中含有“ **$\text{C}\equiv\text{C}$** ”，它与“ **$\text{C}=\text{C}$** ”一样是由 σ 键和 π 键构成，下面以乙炔为例说明叁键的形成及结构，乙炔为一直线型分子，全部四个原子在同一直线上，在乙炔分子中

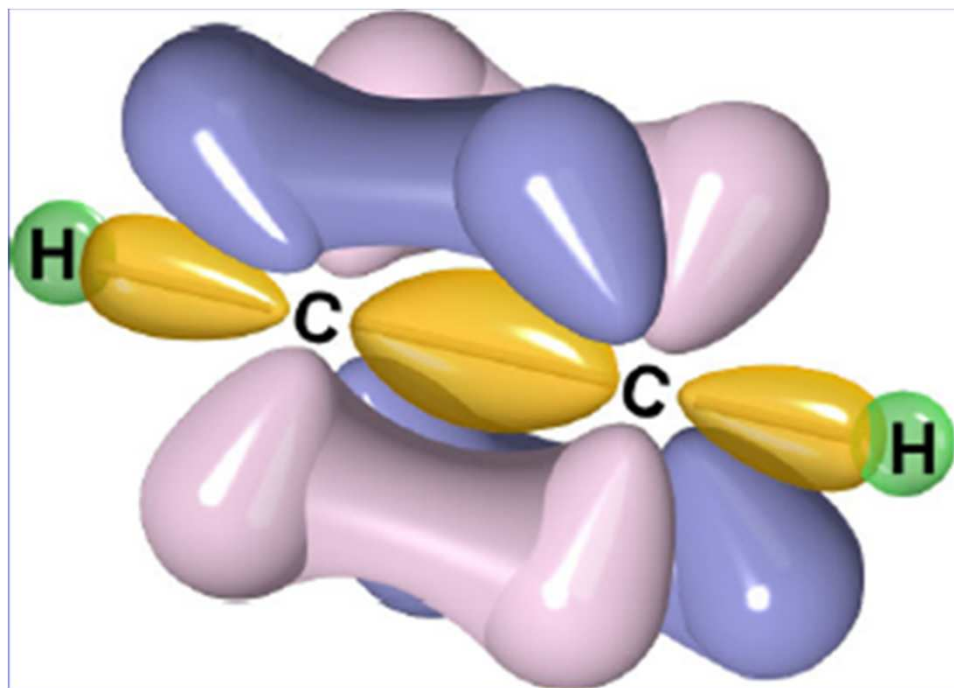


碳的sp杂化

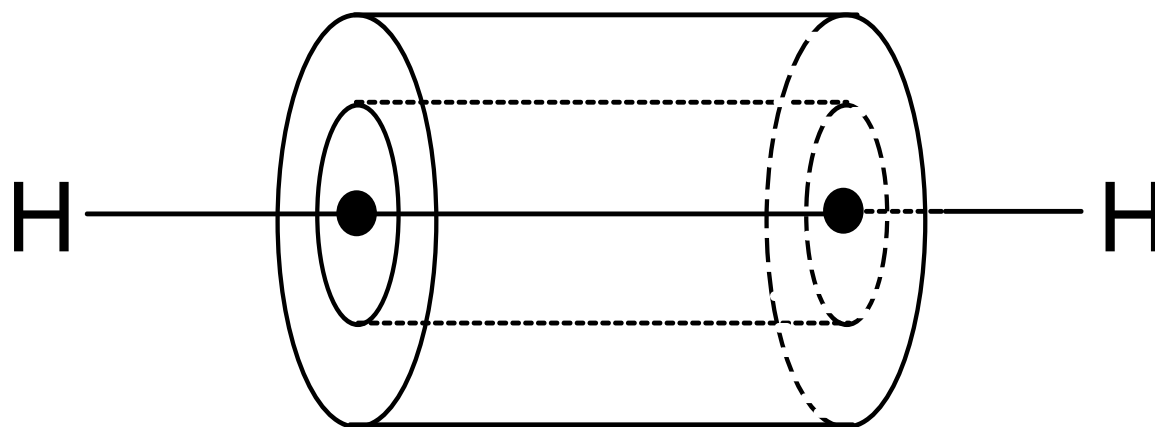
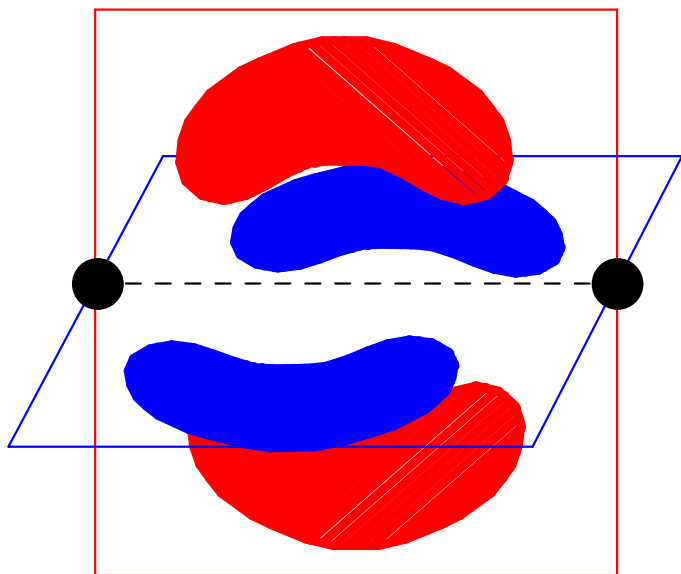
- 乙炔分子这样的形状，与碳原子采用的杂化方式是密切相关的，在乙炔中不饱和碳原子采用**sp**杂化方式。



- 两个杂化轨道对称性分布在碳原子两侧，处于同一直线上，这样两个**sp**杂化碳原子成键时，除形成**sp-sp** σ 键及各形成**sp-s** σ 键外每个碳原子上仍有两个未杂化的**p**轨道，垂直于**sp**杂化轨道，两组**p**轨道从侧面重叠形成两个互相垂直的 **π** 键。



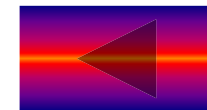
乙炔中的键电子云



- 这样，每个 π 键就不是孤立的两块，它们形成分布在C原子的上、下、前、后的统一的筒状 π 电子云。



数据比较

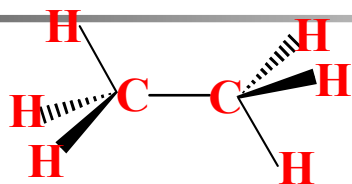


- 由于叁键比双键多了一个 π 键，所以键长、键能都与双键不同。

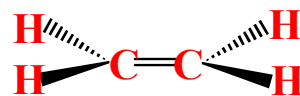
	C-C(nm)	C-H (nm)
叁键	0.1203	0.1061
双键	0.1340	0.1076

- 叁键比双键短，说明碳原子比乙烯中要更靠近，键能也要高。另外，由于 sp 杂化碳的电负性比 sp^2 、 sp^3 碳电负性大，因此C-H σ 键中的共用电子对相对烯烃、烷烃来说更靠近C原子，C-H键易断裂，使得乙炔中的炔H有微弱的酸性。

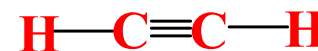
碳原子不同杂化方式的比较



SP³



SP²



SP

杂化方式:

键角:

键长不同

碳碳键长

109°28'

~120°

180°

153.4pm

133.7pm

120.7pm

(Csp³-Csp³)

(Csp²-Csp²)

(Csp-Csp)

C-H:

110.2pm

108.6pm

105.9pm

(Csp³-H)

(Csp-Hs)

轨道形状:



碳的电负性:

随 S 成份的增大, 逐渐增大。

pka:

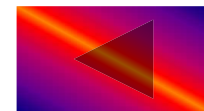
~50

~40

~25

4.3

炔烃的物理性质

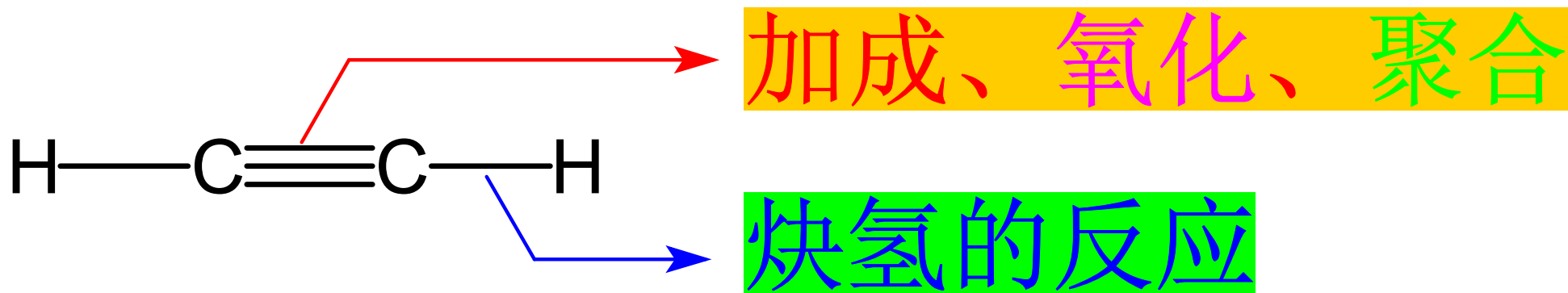


- 炔烃的物理性质随分子量的增加而有规律的变化。
- 低级炔烃常温下是气态，**C₄**以上炔烃为液体，高级炔烃为固体。沸点比相应的烯烃高**10~20°C**，比重（相对密度）也稍大，但仍小于**1**。
- 难溶于水，易溶于**CCl₄**等有机溶剂。
- 常见炔烃的部分性质，见书



4.4 炔烃的化学性质

- 炔烃中的叁键虽与双键不同，却有共同之处，它们都是不饱和键，都由 σ 键和 π 键构成，所以烯、炔的性质有相同的地方，都易发生加成、氧化和聚合反应，另外叁键碳上所连的氢也有相当的活泼性，可以发生一些特殊的反应。
- 炔烃可发生以下一些反应：



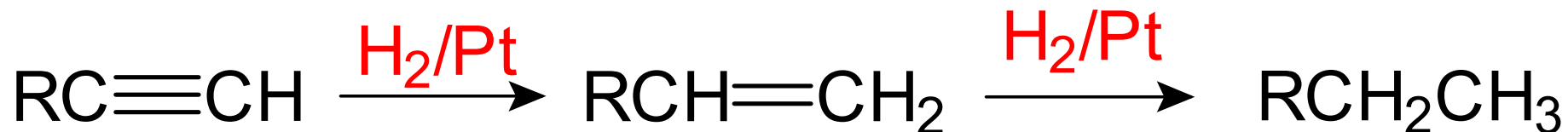


4.4 炔烃的反应

- 一、加成反应
 - 1. 催化加氢
 - 2. 亲电加成反应
 - 3. 亲核加成反应
- 二、氧化反应
 - 高锰酸钾氧化
- 三、炔烃的聚合
- 四、炔氢的反应——金属炔化物的生成
 - 1. 与钠的反应及烷基化反应
 - 2. 与 Ag^+ 、 Cu^+ 等重金属盐反应——重金属炔化物的生成
 - 3. 炔氢弱酸性的解释

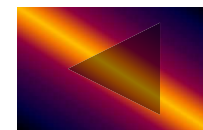
4.4.1.1 催化加氢

- 炔烃催化加氢第一步生成烯，第二步继续加成为饱和烃。常用催化剂有**Pt**、**Pd**、**Ni**等。

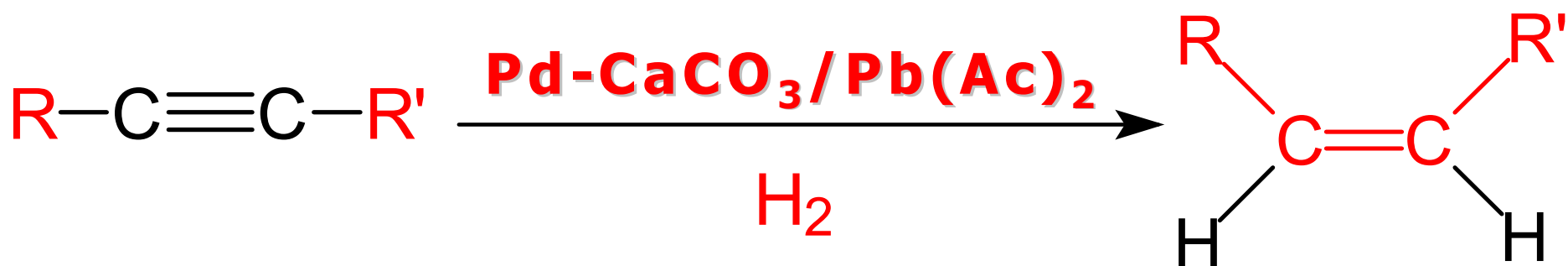


- 催化加氢是在催化剂表面进行的，炔中的叁键更易吸附在催化剂表面，阻碍了双键的吸附。所以炔比烯烃更容易加氢。利用叁键与双键的这一区别，选用适当的催化剂、控制反应条件，可使炔烃的加氢停留在烯烃。

Lindlar催化加氢



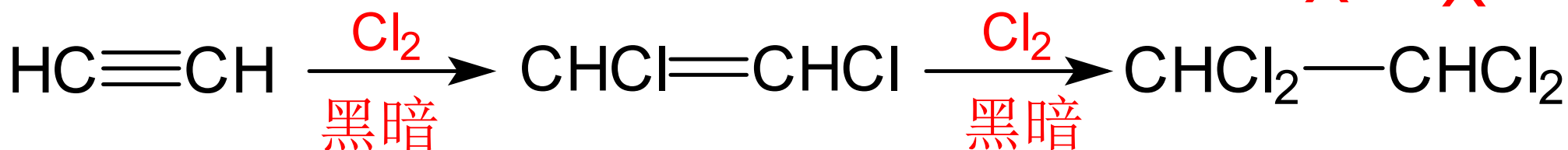
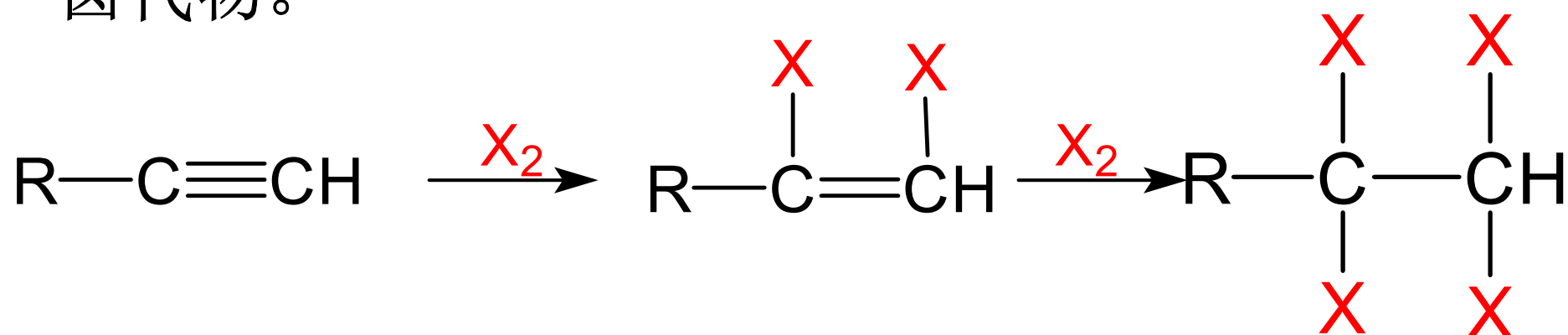
- 由于**Pt**催化活性很高，生成的烯烃极易继续加成生成烷烃。如要得到烯烃，需选用催化活性较低的催化剂，常用的是**Lindlar催化剂**。
- **Pd-CaCO₃/Pb(Ac)₂** 或 **Pd-BaSO₄/喹啉**



- 采用**Lindlar催化剂**催化加氢所得烯烃是**顺式的**。

4.4.1.2 亲电加成 (1) 加 X_2

- 炔烃与 X_2 作用可生成二卤代物，继续作用则生成四卤代物。

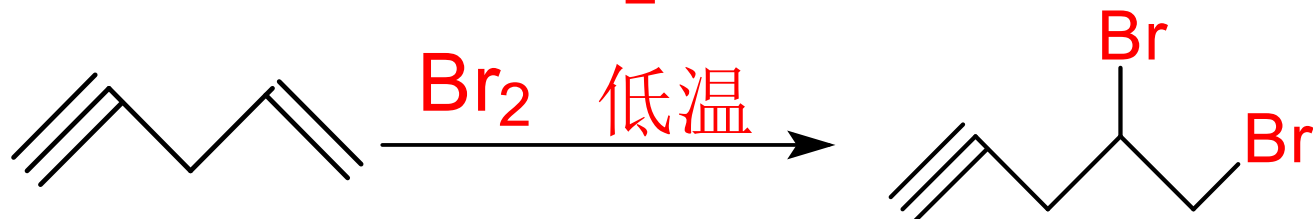


- 这一反应如在光照的情况下，反应剧烈并爆炸。所以盛乙炔气、氯气的钢瓶要分开存放，以确保安全。炔烃和溴也可以发生类似反应，反应现象为 Br_2 的红棕色褪去，故可用于炔烃的鉴别。

加 X_2



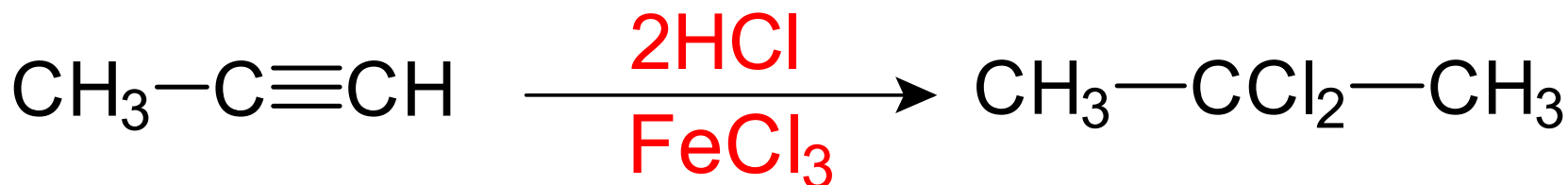
- 炔烃加卤素反应比烯烃困难一些，当化合物中同时含有双键和叁键时，首先在双键上发生加成反应。
如在低温、缓慢加 Br_2 条件下，叁键可不反应。



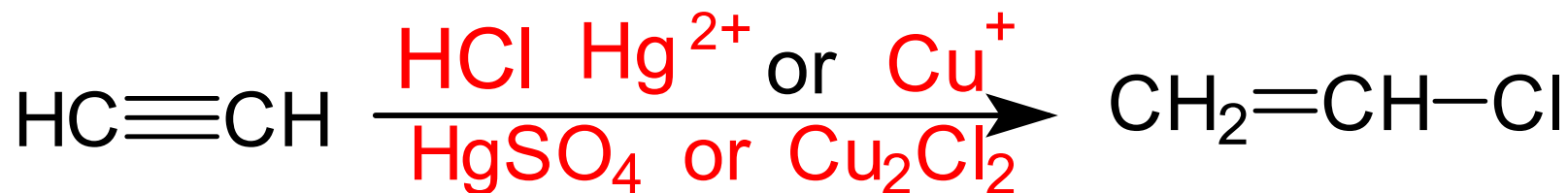
- 无催化剂时，叁键键长短，键能大， π 键电子云呈筒状分布，与双键相比不易极化，故不易进行加成反应；有催化剂存在时，叁键易吸附在催化剂表面，则叁键比双键易反应。

4.4.1.2(2) 加 HX

- 炔烃加**HX**比烯困难，不对称炔和**HX**加成，符合马氏规则。反应活性 **HCl < HBr < HI**
- 如丙烯在**FeCl₃**催化下与**HCl**反应可得到全加成产物。



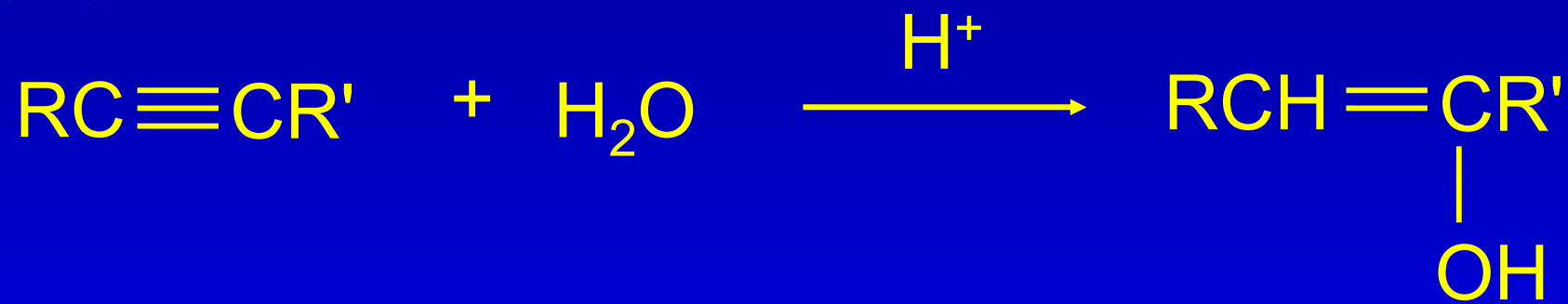
- 此反应若在亚铜盐或高汞盐催化，可停留在烯炔。



与烯烃类似的是在加**HBr**时，如在光照或过氧化物存在下，则加成是反马氏加成。

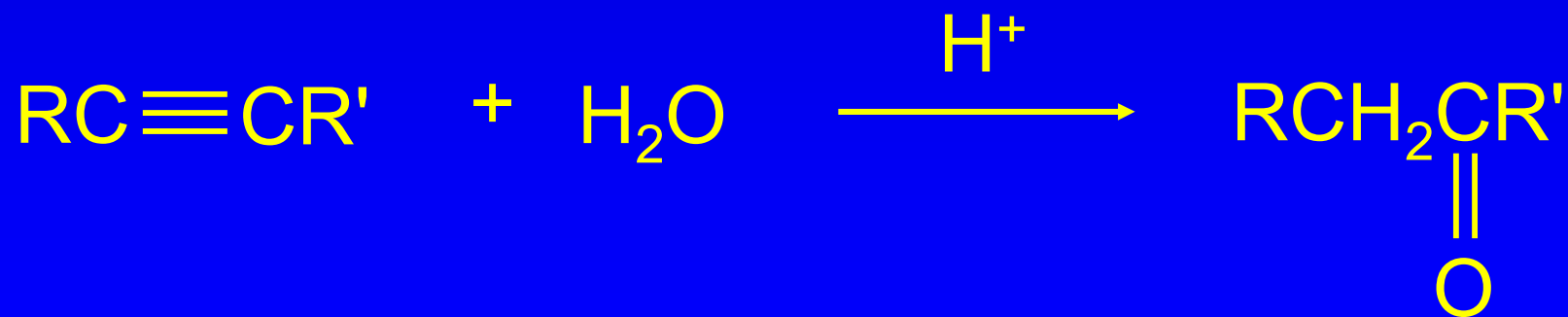
炔烃的水合反应

预期反应:

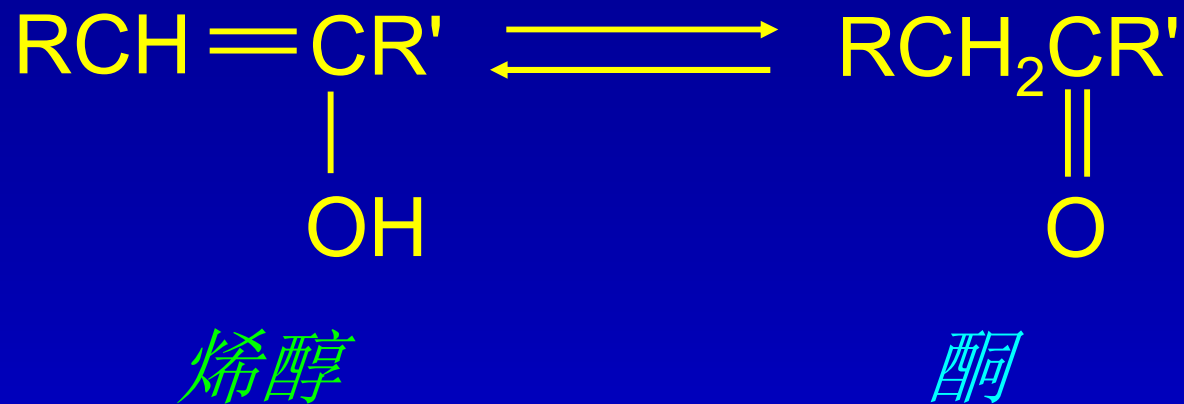


烯醇

观察到的反应:



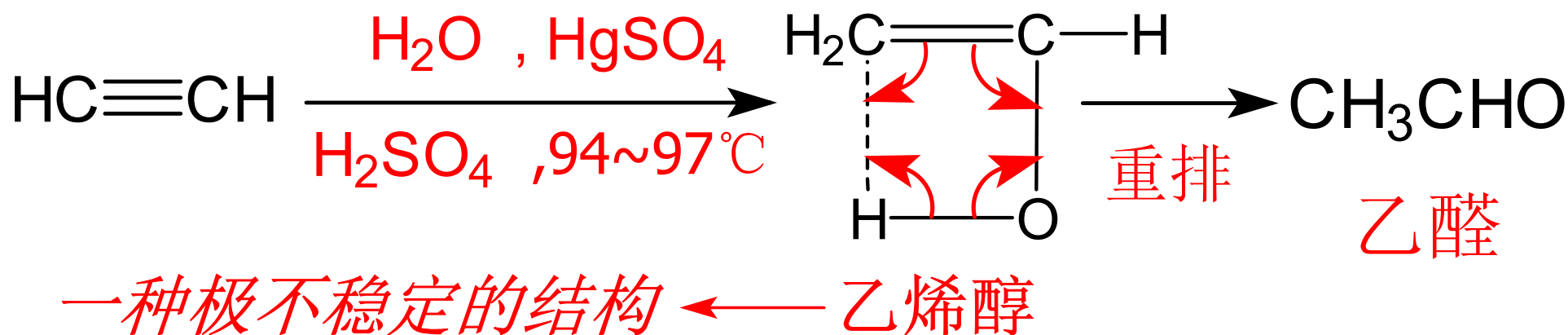
酮



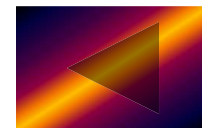
- 烯醇是酮的异构体，两者存在平衡
- 通常酮比烯醇稳定，在平衡时是主要组分

4.4.1.3 亲电加成 (3) 加H₂O

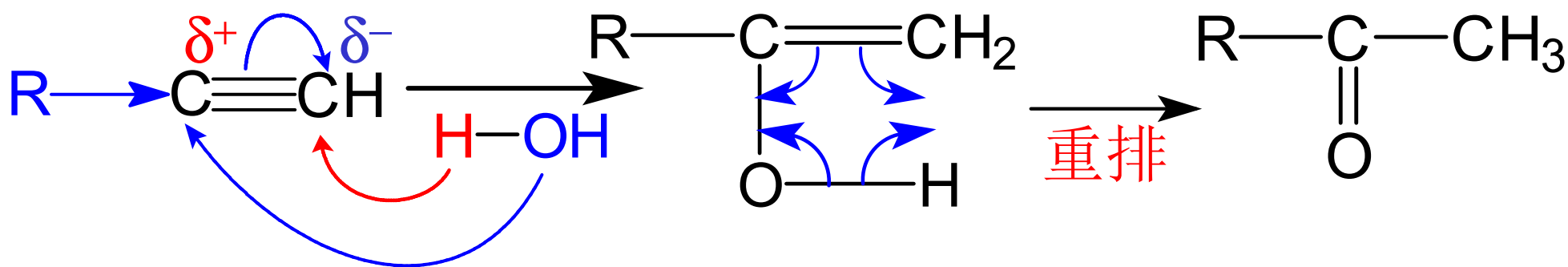
- 乙炔在高汞盐(**5%HgSO₄**)催化下, 通入**10%**稀**H₂SO₄**中, 可发生乙炔直接与水加成的反应, 得到乙醛, 这是工业上合成乙醛的重要方法。



库切洛夫(*Kucherov*)反应

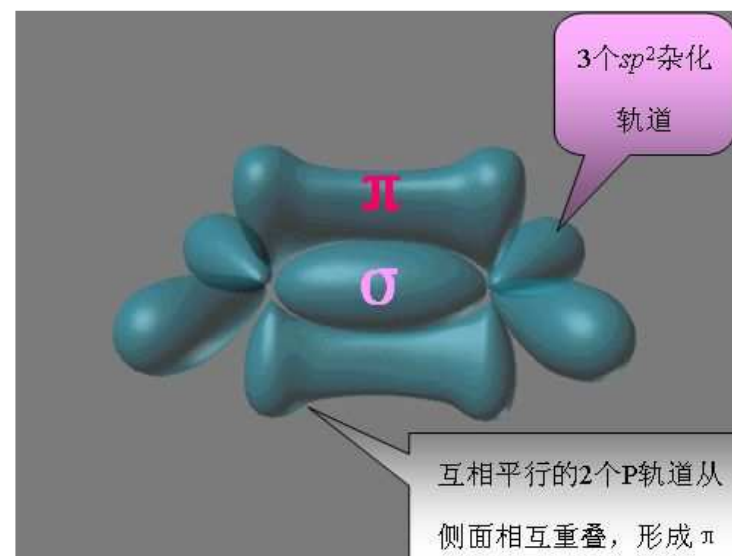
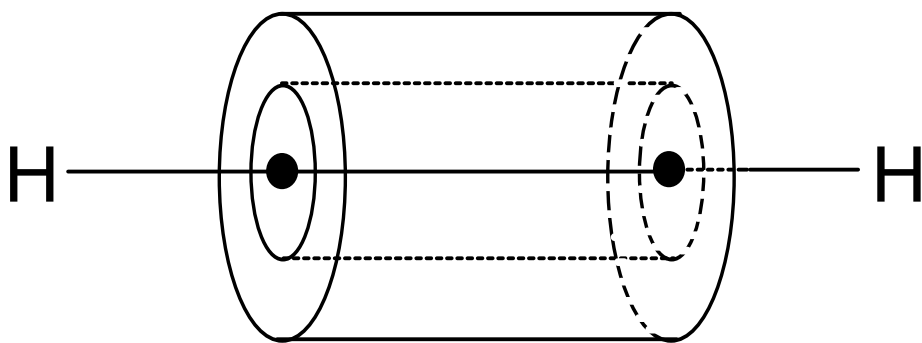


- 该反应是**1870**年，俄国人库切洛夫发现的，被称为库切洛夫反应，是一个分子重排反应。只有乙炔反应能生成乙醛，其它炔烃加成的结果都生成酮。



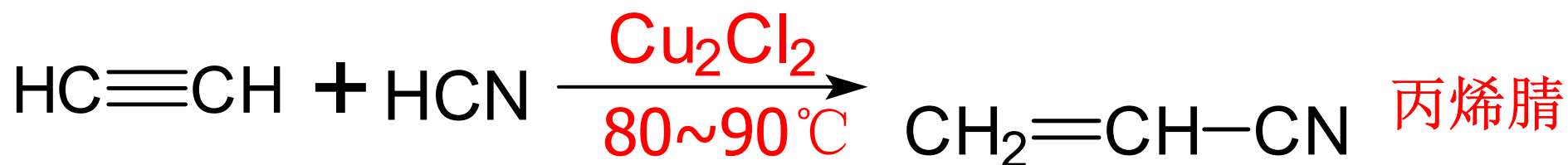
中间体是乙烯醇式结构，也称烯醇式结构，是一种极不稳定，易发生分子重排的化学结构。在醛或酮中，就有烯醇式和酮式的互变异构体存在。

炔烃为何可以进行亲核加成反应，目前仍有争论。但实验表明，炔烃确实比烯烃更容易进行亲核加成反应。

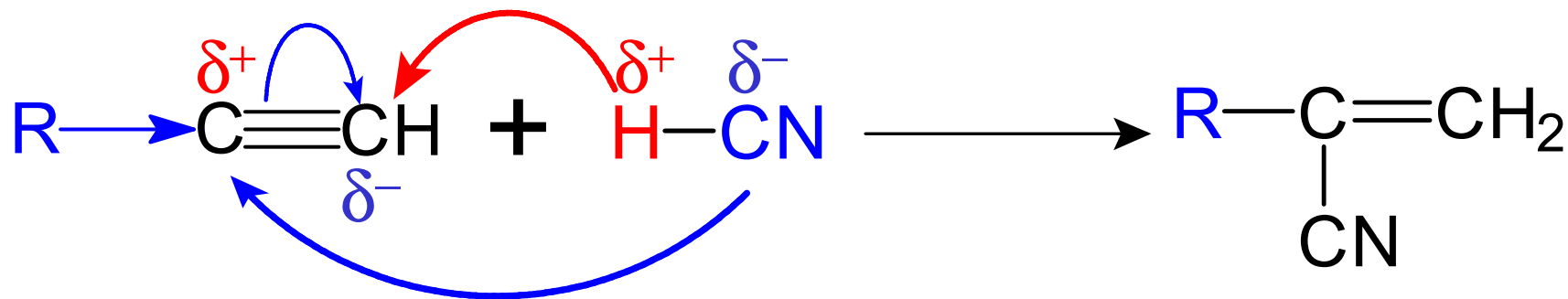


4.4.1.2 亲核加成(1) 加 **H**CN

- 乙炔与**H**CN反应可生成重要的化工原料丙烯腈。



- 不对称炔烃加**H**CN，加成结果同样符合马氏规则。



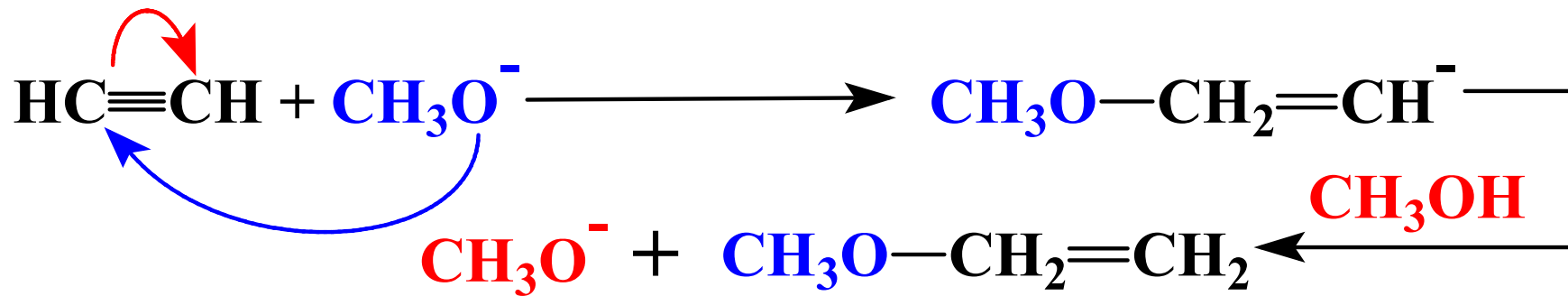
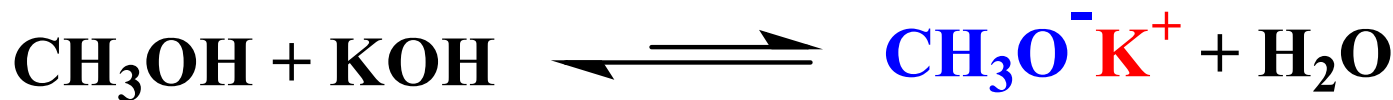
腈又经水解或加**H**₂，可生成相应的酸和胺类有机物。

4.4.1.2 亲核加成(2) 加 ROH

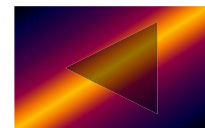
- 在碱的存在下，炔烃可与醇发生加成反应，得到产物甲基乙烯基醚。此反应是一亲核加成反应。



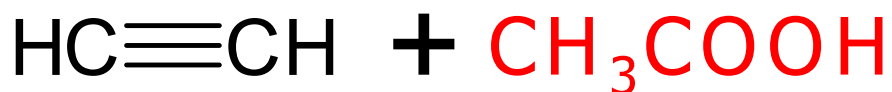
- 炔烃在碱性条件下与醇加成，按以下机理完成。



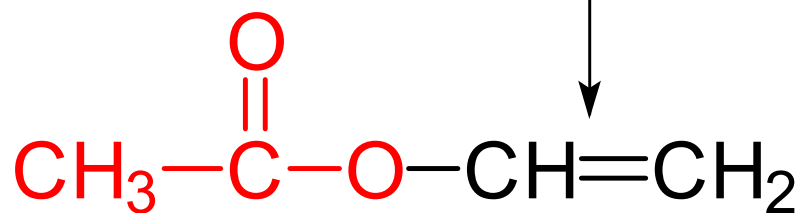
4.4.1.2.(3) 加 CH_3COOH



- 羧酸与炔烃在催化剂存在下，可以发生加成反应。
如：乙炔与醋酸反应，生成醋酸乙烯酯。



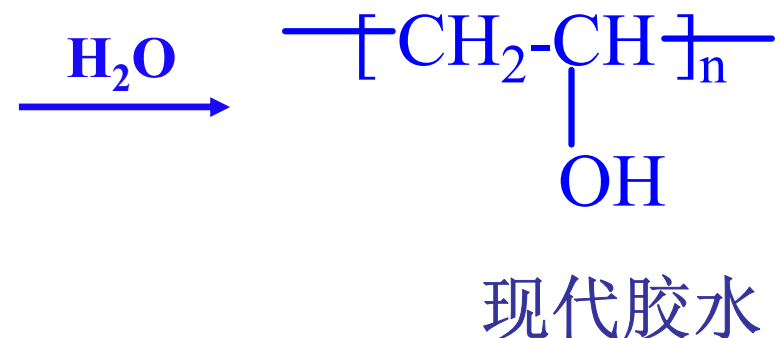
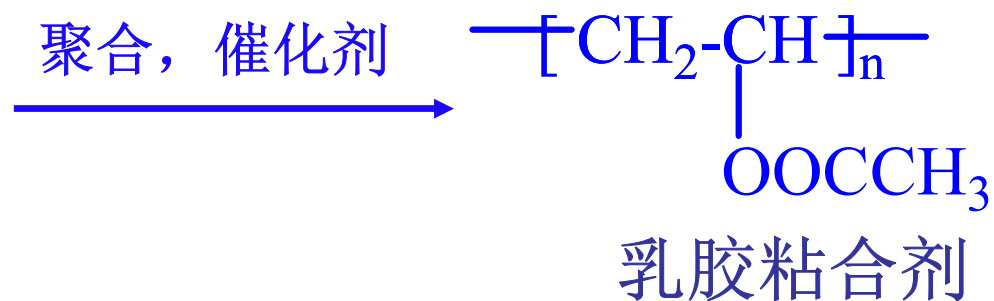
$170\sim 230^\circ\text{C}$



乙酸乙烯酯

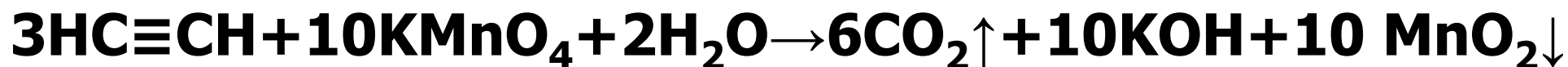
又称“醋酸乙烯酯”

- 醋酸乙烯酯是生产维尼纶的主要原料。另外此法也是制备聚乙烯醇的重要手段，因乙烯醇极不稳定，无法聚合。用此产物聚合后水解，得聚乙烯醇。在碘溶液中快速拉伸，制得偏振片。



4.4.2 氧化反应

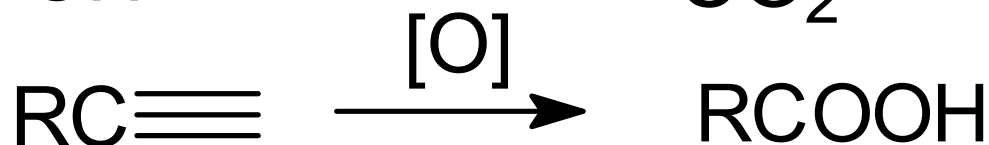
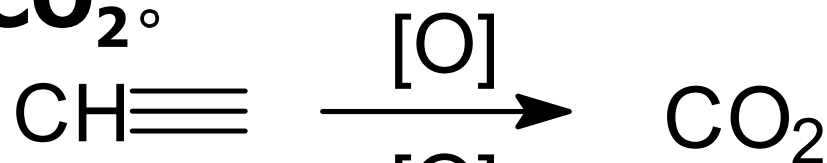
- 炔烃与烯烃相比更易被氧化剂(如 **KMnO₄**)氧化。
- 乙炔通入高锰酸钾溶液中，即可被氧化成**CO₂**和**H₂O**，同时**KMnO₄**溶液褪色并生成**MnO₂**沉淀。因反应现象非常明显，*常用于炔烃的定性鉴别*。



- 此反应若在酸性条件下反应，则无二氧化锰沉淀产生。但无论在什么条件下反应，炔烃都会被氧化成羧酸。根据炔烃的氧化产物，可以方便地推断出炔烃的结构。

炔烃结构的推测

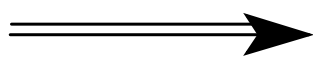
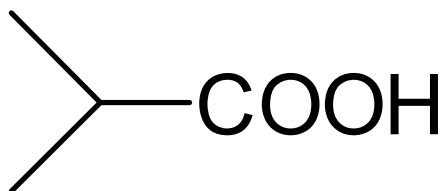
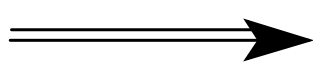
- 因炔烃叁键碳上只能连有一个烃基，所炔烃结构的推测比烯烃更方便更容易。炔烃氧化后的产物只有羧酸和 CO_2 。



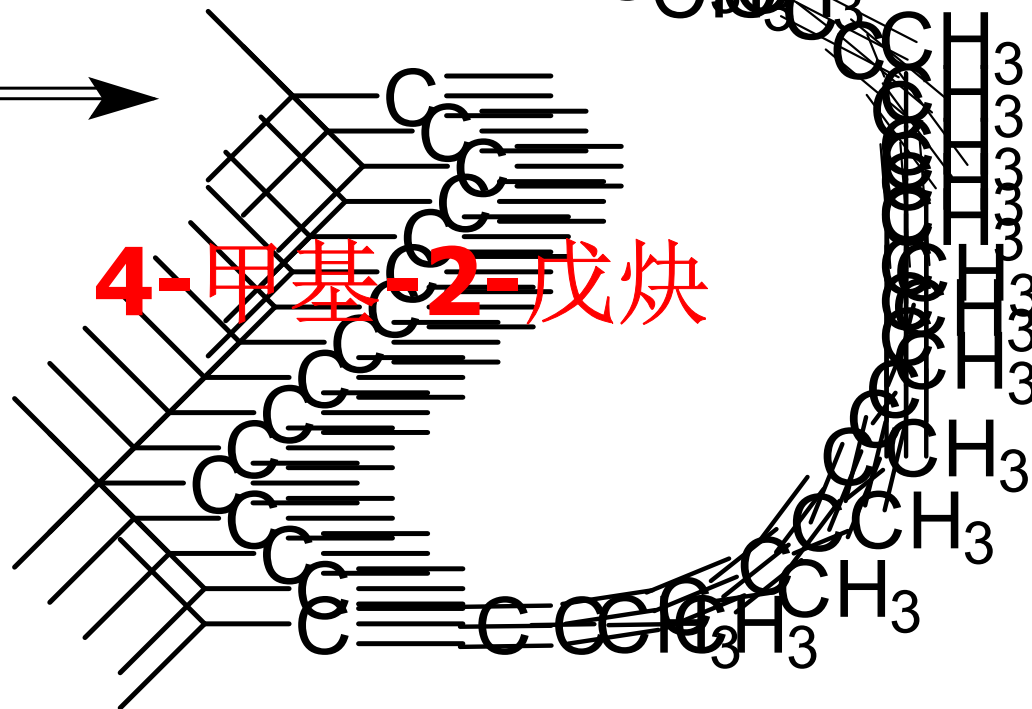
例：某炔经 KMnO_4 氧化后得到以下两种有机物，试推测该炔烃的结构。



- $$\text{CH}_3\text{COOH}$$

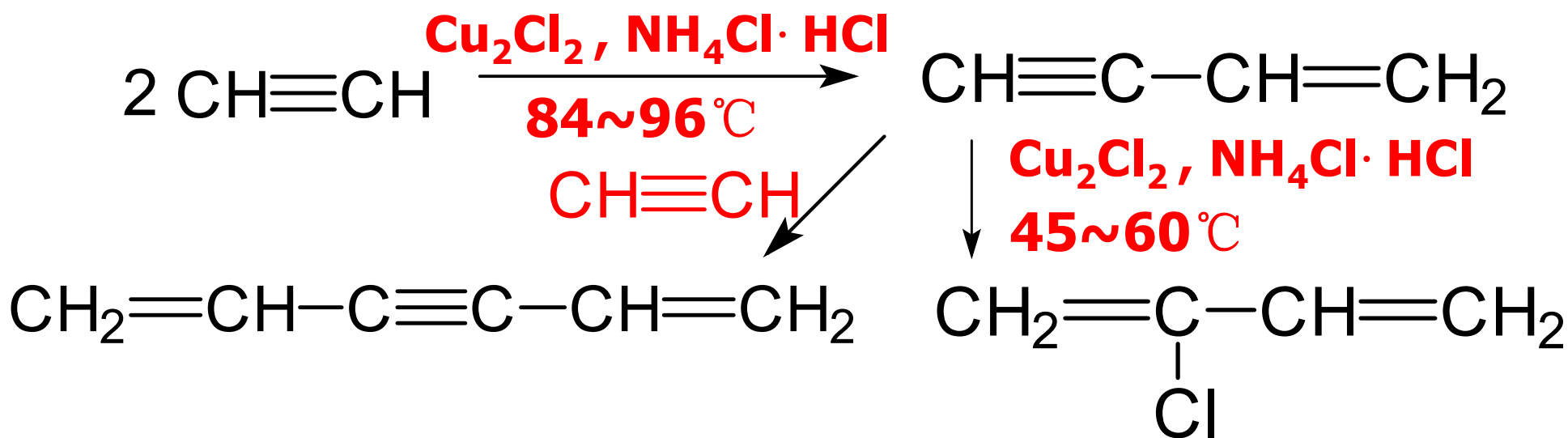


则炔烃结构为:



4.4.3 聚合反应

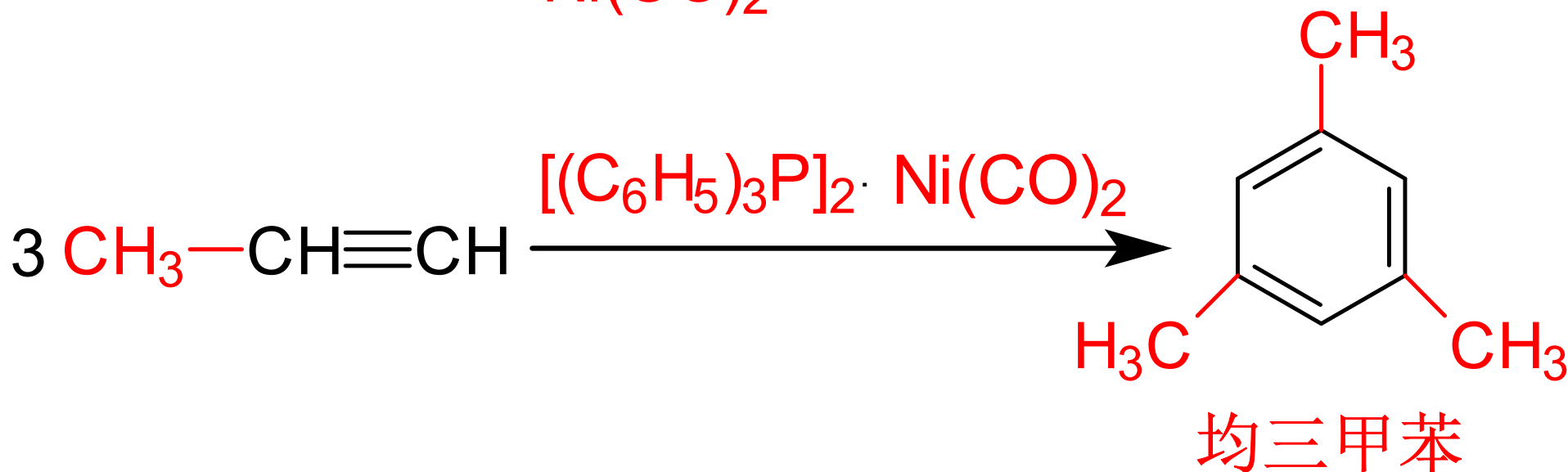
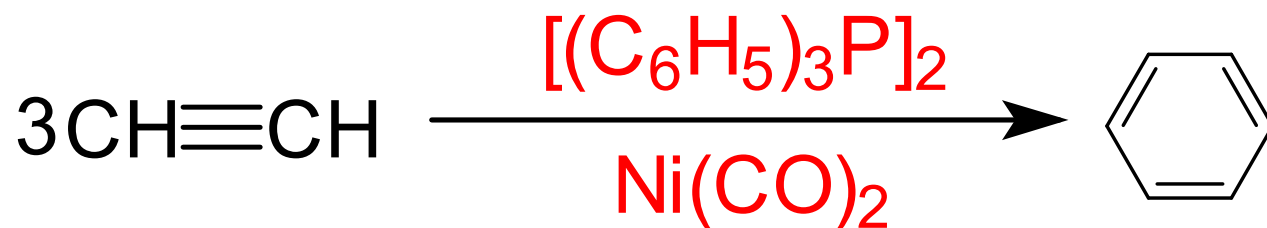
- 低级炔烃在不同条件下可以聚合成不同的聚合产物。如乙炔可以发生二聚、三聚和四聚，可聚合成链状化合物，也可成环，但不易聚合成高聚物。
- 将乙炔通入到热的氯化亚铜和氯化铵的盐酸溶液中，可发生二聚或三聚。

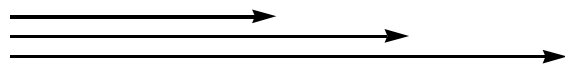
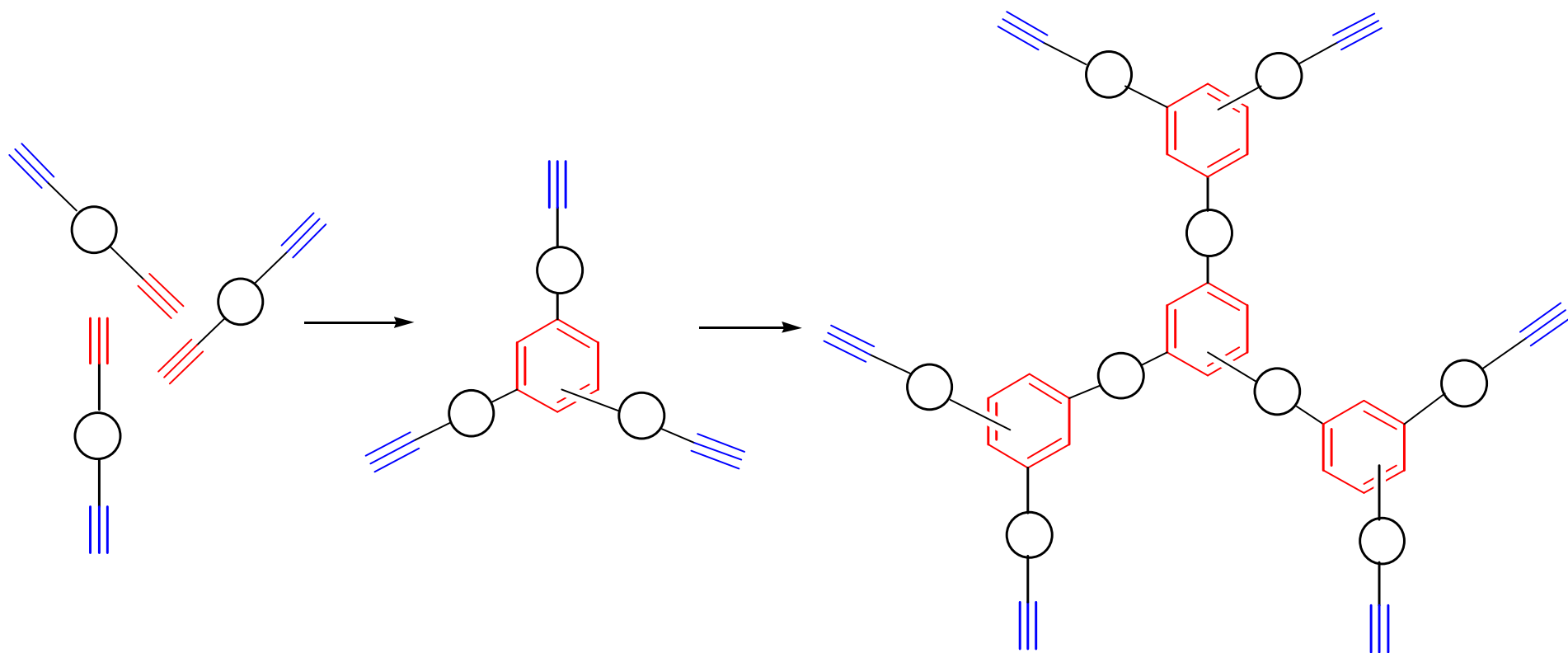


聚合成环状化合物

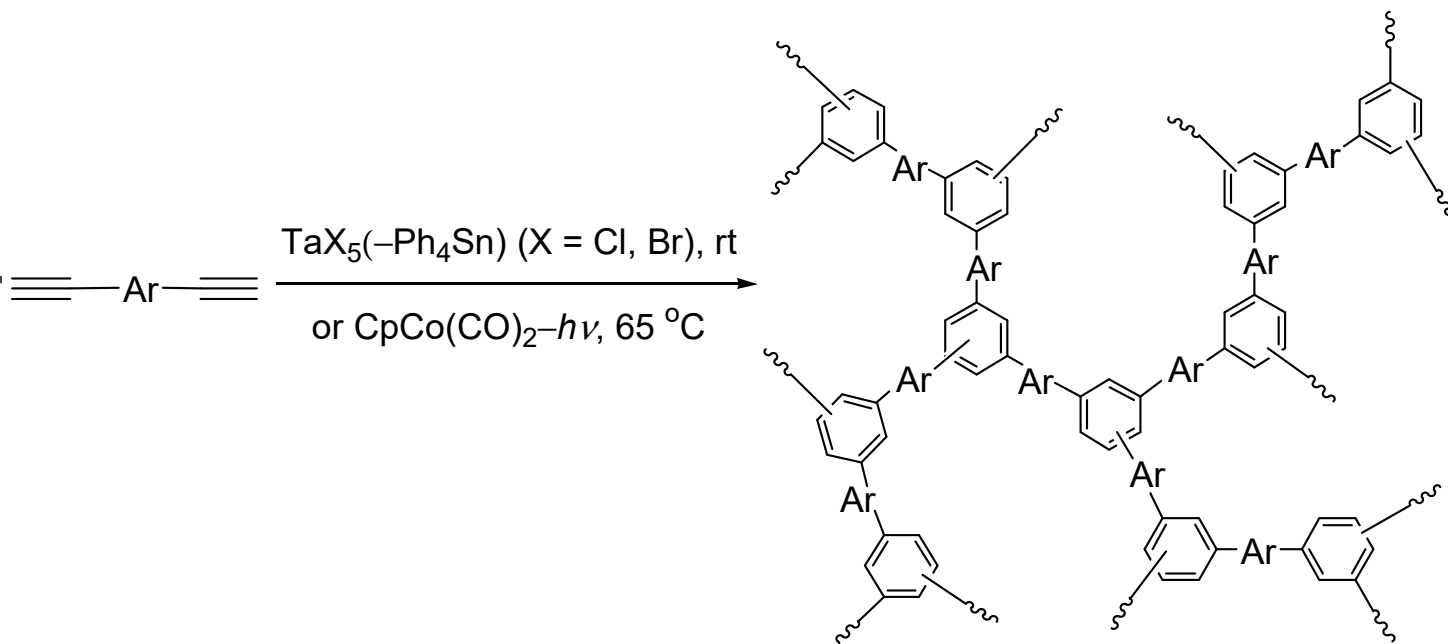
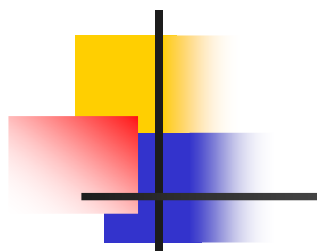


- 低级炔烃在特殊条件下，可聚合成苯及苯的同系物。三分子乙炔在**三苯基膦、羰基镍**的催化下，聚合成苯。丙炔则聚合成均三甲苯。

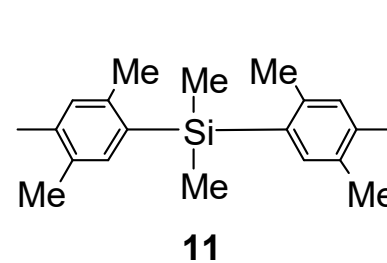
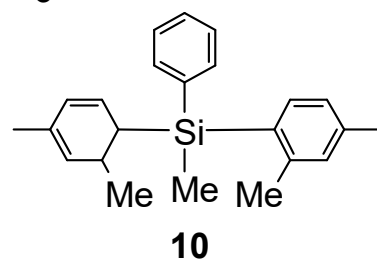
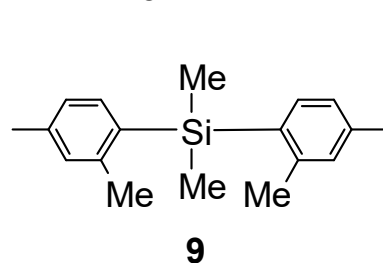
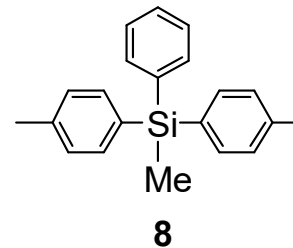
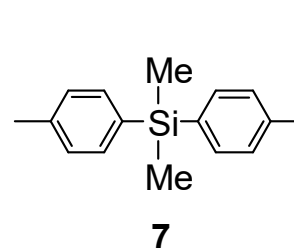
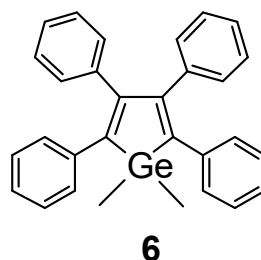
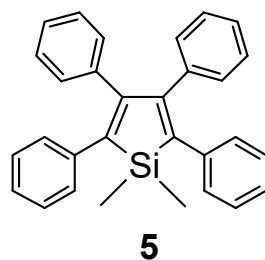
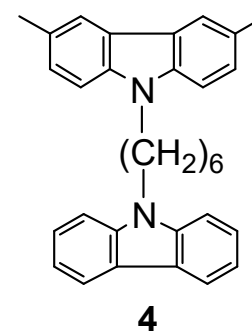
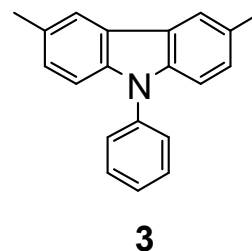
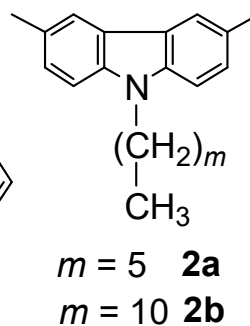
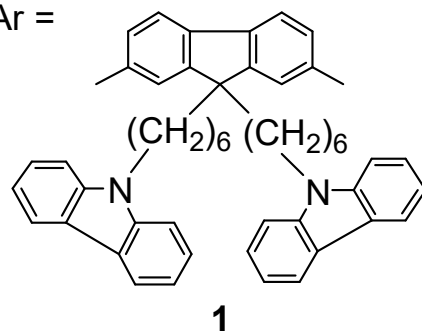




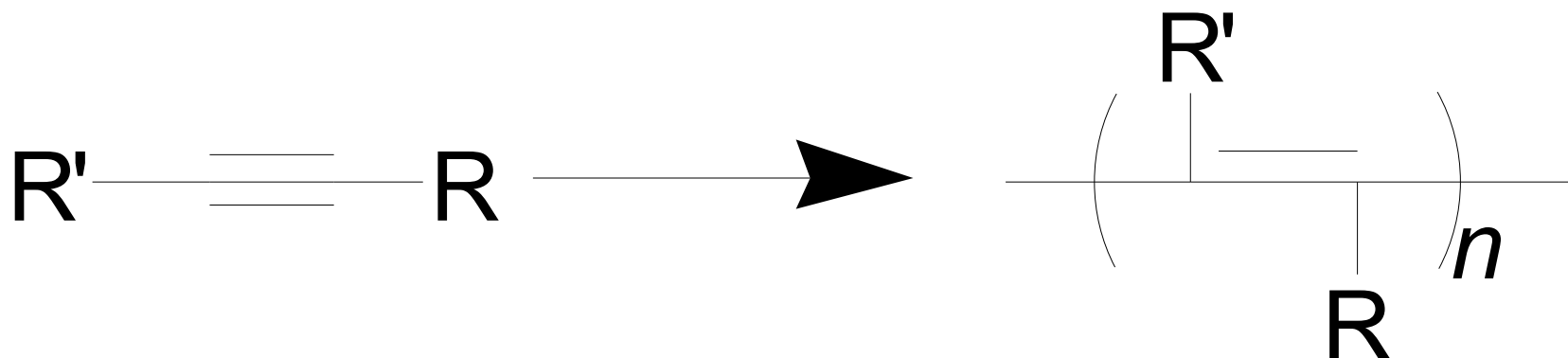
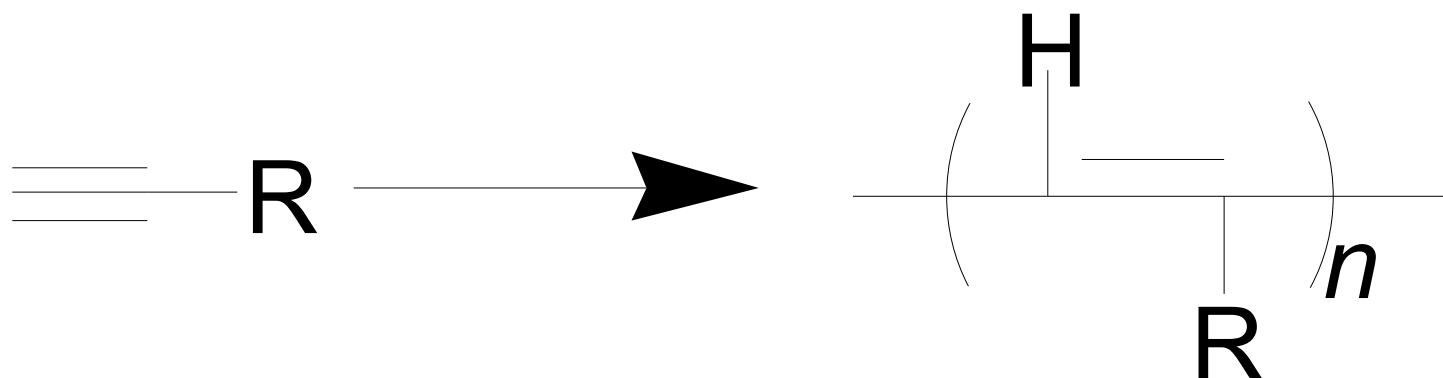
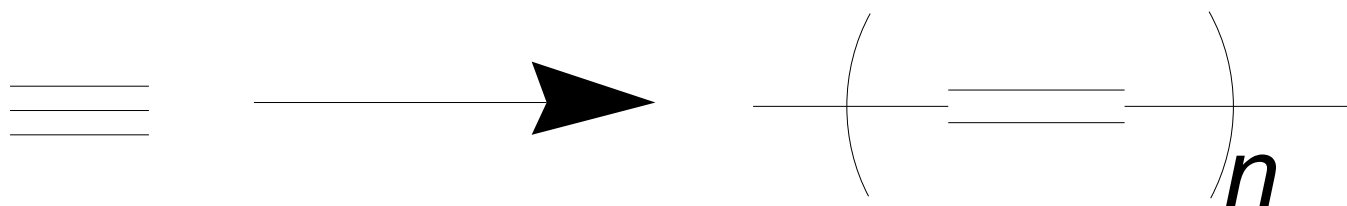
Hyperbranched polyarylene



Ar =



Construction of Polyacetylene from Acetylenic Triple Bonds



2000年Nobel化学奖

“rewarded for the discovery and development of electrically conductive polymers”



Alan J. Heeger

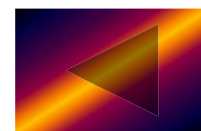


A.G. MacDiarmid



白川英樹
Haideki Shirakawa

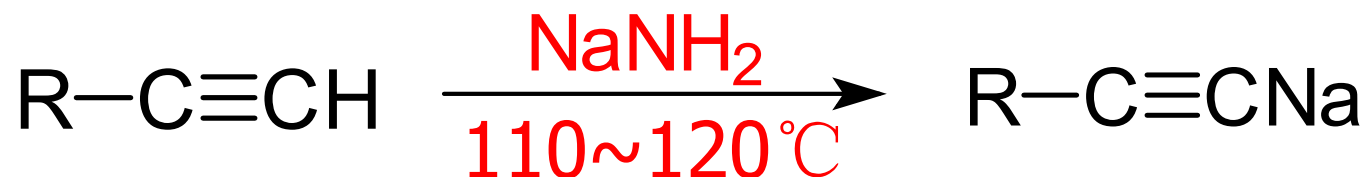
4.4.4 金属炔化物的生成



- 乙炔和1-炔烃 ($\text{R-C}\equiv\text{CH}$) 分子中，连接在叁键碳 (sp 杂化) 上的氢原子受叁键碳电负性的影响，其 C-H σ 键中共用电子对偏向叁键碳一侧，而使得该 H 原子能以质子 (H^+) 的形式离去，则该 H 具有弱酸性，是活泼氢原子。它能与强碱（如金属钠或氨基钠）发生酸碱反应，或与一些重金属盐（如银盐及亚铜盐）反应生成重金属炔化物。

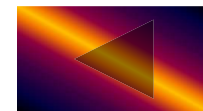
4.4.4.1 与金属钠的反应

- 将乙炔通过加热熔融的金属钠，就可得到乙炔钠或乙炔二钠。另外用氨基钠和乙炔反应，控制反应温度在**110~120°C**，也可得到乙炔钠。

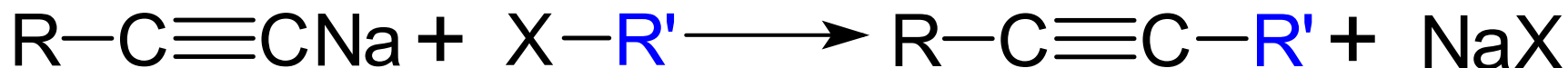


- 炔基钠为白色固体，其**碱性强于NaOH**，易吸收空气中水而分解，**需保存在惰性介质中或制成氨基钠的液氨溶液**。可在少量铁离子催化下，由金属钠与液氨反应制得。

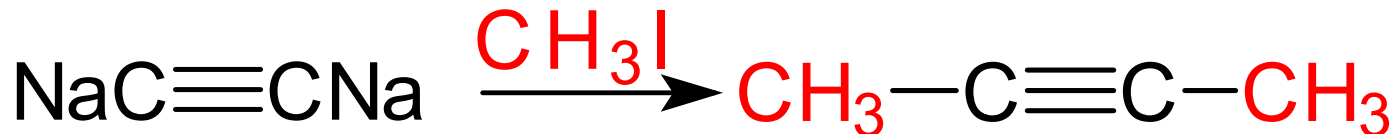
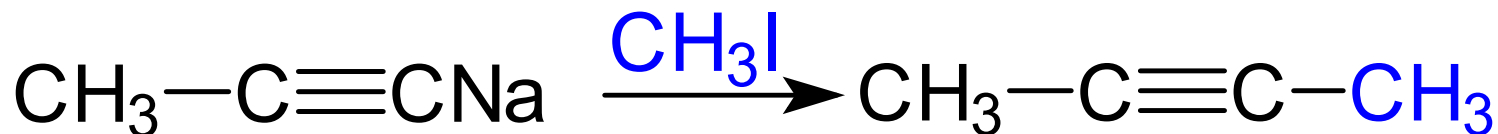
炔钠的烷基化反应



- 炔化钠与伯卤代烷反应，相当于在叁键碳上引入一个烷基，故称为烷基化，可用于合成高级炔烃，是增长碳链的合成方法之一。

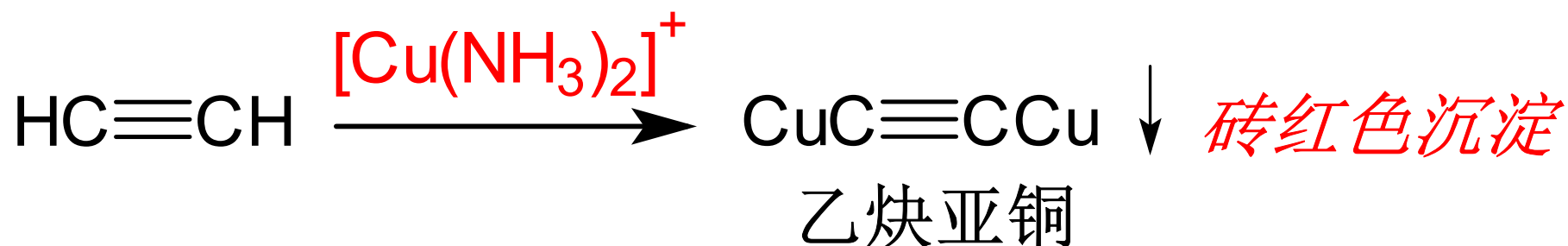
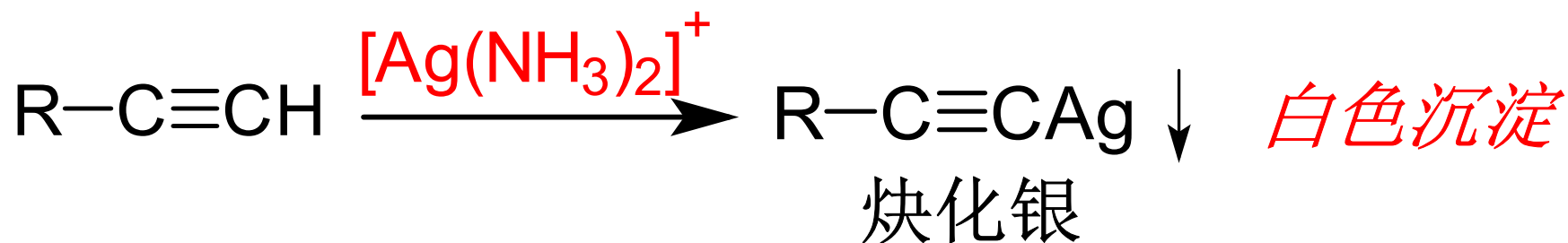


- 此法多用于实验室有机合成中。例：

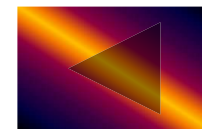


4.4.4.2 与重金属盐的反应

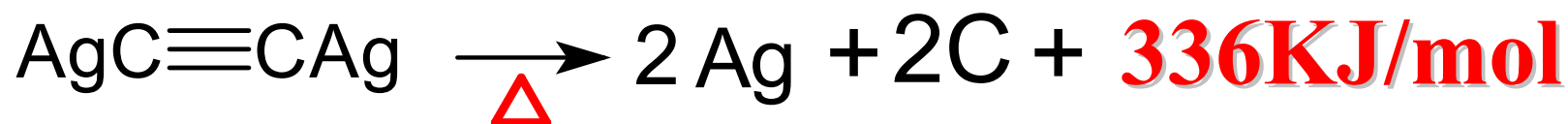
- 1-炔烃与银氨溶液反应，立即生成白色的炔化银沉淀；与氯化亚铜氨溶液反应则生成砖红色的炔化亚铜沉淀，只有端炔有此性质，是区别端炔与非端炔及烯烃的方法。



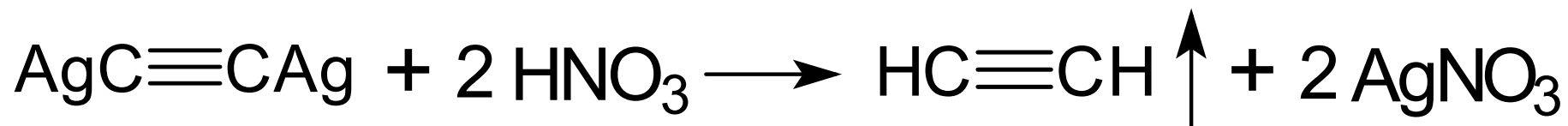
爆炸品——炔化银



- 炔化银或炔化亚铜在干燥状态下，受热、震动或撞击时，可发生猛烈的爆炸。分解成金属和碳并放出大量的热。



- 为了安全，实验中生成的重金属炔化物，反应后必须用硝酸将其分解。



4.4.4.3 炔氢的弱酸性

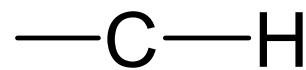
- 炔烃中的炔氢可以和强碱反应，说明它有弱酸性，这是为什么呢？
- 首先，我们观察一下与炔氢相连的碳原子的情况。



$\text{sp}-\text{s}$



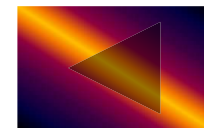
sp^2-s



sp^3-s

- 与H原子相连的C原子的杂化方式不同，与炔氢相连的叁键碳采用的是 sp 杂化，与烯烃中双键上H原子相连的双键碳采用 sp^2 杂化，与烷烃中H原子相连的碳原子采用 sp^3 杂化。

原因解释



- 由于sp杂化(s成份占1/2)中，s成份最大，其杂化轨道电子离核近，受核的引力大，即叁键碳比双键碳及饱和碳的电负性大，则在炔烃中，由sp-s形成的“C-H”的电子云更靠近叁键C原子，增大了“C-H”的极性， $\text{-C}\equiv\text{C}^{\delta-} \leftarrow \text{H}^{\delta+}$ ，共用电子对越靠近C原子，则C-H越容易断开，从而使炔氢显示出一定的酸性，比较容易离解而发生一些反应。

	乙烷	乙烯	乙炔	水
PKa	50	44	25	16

- 炔氢的酸性是相对烷、烯烃而言，从Pka值来看，其酸性比水还要弱得多。

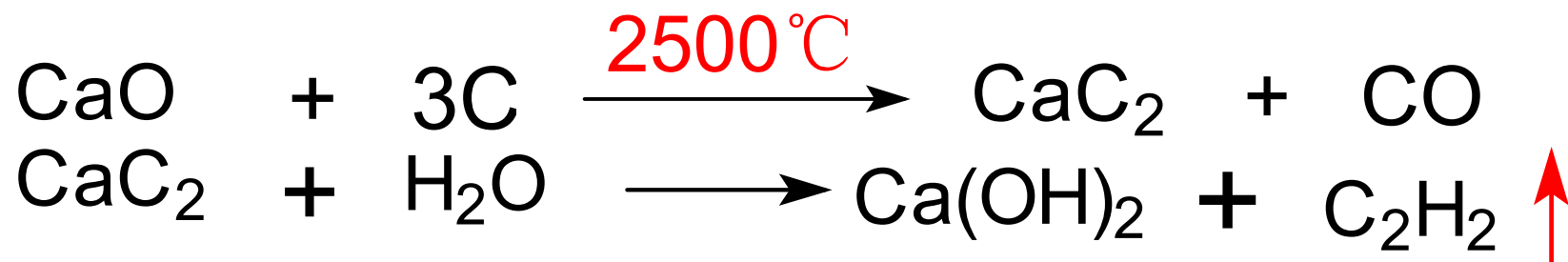
4.5 乙炔

一、用途

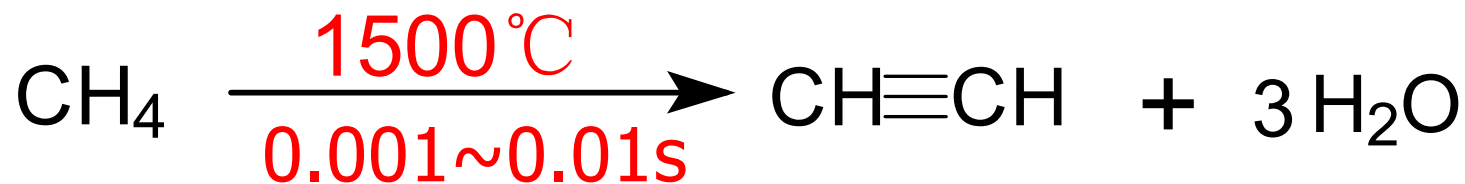
- 乙炔是一种重要的化工原料。纯净的乙炔是无色无味的气体。工业上由电石制得的乙炔，因混有少量的 H_2S 、 H_3P 等杂质，有一种特殊的气味。
- 乙炔难溶于水，易溶于丙酮中，1V丙酮可溶解25V乙炔。乙炔 $\text{m.p.}=-83.4^\circ\text{C}$ 、 $\text{b.p.}=-81.8^\circ\text{C}$ ，爆炸极限3~81%，乙炔易燃易爆，尤其是液态的乙炔，稍受震动就可能爆炸。当溶于丙酮中后稳定性增加，因此贮存乙炔是在12atm下（1V溶300V乙炔），用装有多孔性物质和丙酮的钢瓶中，多孔性物质常用硅藻土、石棉等，乙炔燃烧时火焰明亮，可用于照明。
- 乙炔与氧气混合后燃烧，其火焰温度可达到 3500°C ，常用于气焊、气割中，乙炔在自然界中很少存在，是人工生产的化工原料。其生产方法有两种。

二、乙炔的制备

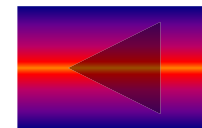
- 1. 电石（ CaC_2 ）法 CaO 和焦炭在电弧炉中，加热到 2500°C 以上，反应生成 CaC_2 ， CaC_2 遇水则可放出乙炔气体。此方法工艺简单、成熟，乙炔的纯度也较高，但耗电量很大，成本较高。



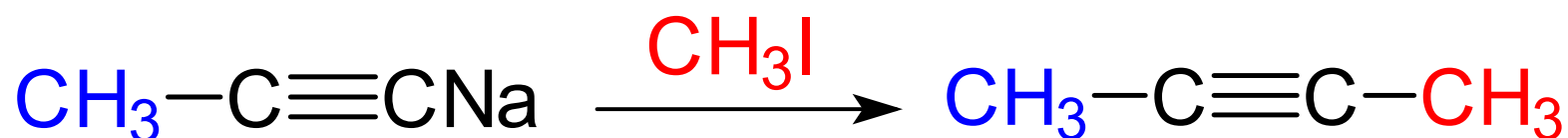
- 2. 烷烃的裂解 将 CH_4 通过 1500°C 的高温管，加热 $0.001\sim 0.01\text{s}$ ，然后骤冷就得到乙炔。此法耗电量少，成本低，但生产的乙炔纯度低，需分离提纯，目前工业上乙炔的生产大都采用此法。



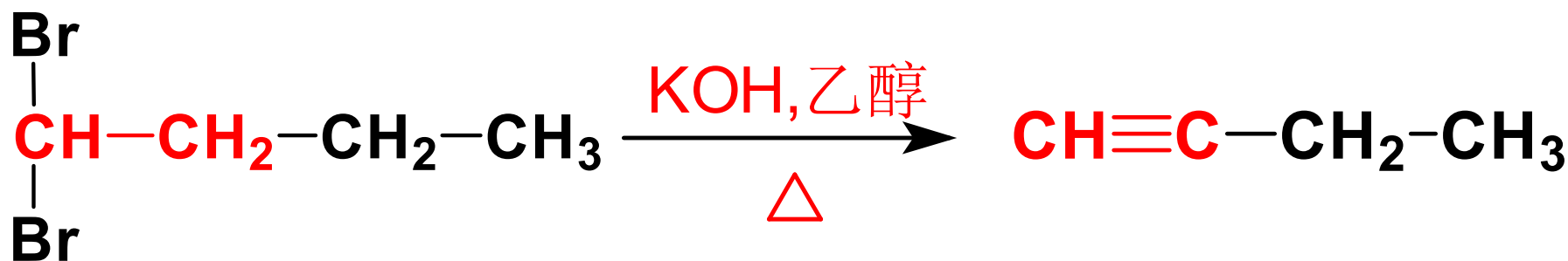
三、其它炔的制备



- 其它炔烃的常用制法有二。
- **1.** 利用炔化钠和伯卤代烷的烷基化反应。



- **2.** 邻二卤代烷或偕二卤代烷脱卤化氢。



小结

- 一、炔烃的命名——双键、叁键同在*****
- 二、炔烃的物理性质
- 三、炔烃的化学性质*****
 - (一)、加成反应*****
 - 1. 催化加氢 **Lindlar**催化加氢
 - 2. 亲电加成 **$X_2(Br_2)$** 、**HX**、 **H_2O**
 - 3. 亲核加成 **HCN**、**RCOOH**、**ROH**
 - (二)、氧化反应—— **$KMnO_4$** *****
 - (三)、炔氢的反应*****
 - 1. 炔氢与金属钠的反应
 - 2. 炔氢与重金属盐的反应 (**$Ag(NH_3)_2^+$** 、 **$Cu(NH_3)_2^+$**)



课堂练习

1. 用化学方法鉴别下列化合物

A. 己烷 B. 1-己烯 C. 1-己炔 D. 2-己炔

