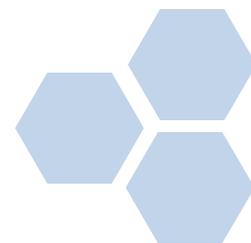
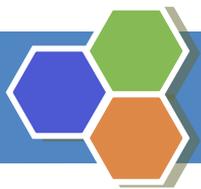


有机化学

健康管理学院 邓华明





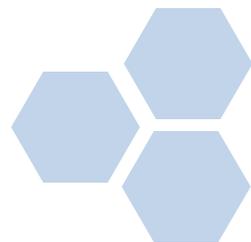
第四章 炔烃

学习目标

知识目标：了解炔烃的物理性质，掌握炔烃的化学性质及二烯烃的化学性质。

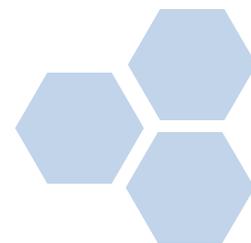
技能目标：能由给定炔烃和二烯烃的结构推测其在给定反应条件下发生的化学变化，能根据性质进行简单的鉴别。

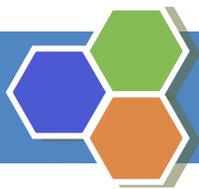
素质目标：具有举一反三的学习能力；具有分析问题能力；具有严肃认真的学习态度。





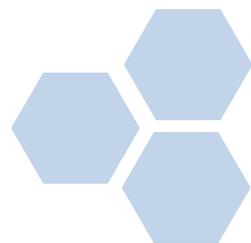
什么是炔烃?

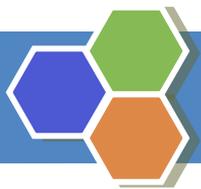




分子中含有碳—碳叁键（ $C\equiv C$ ）的烃，叫做炔烃。

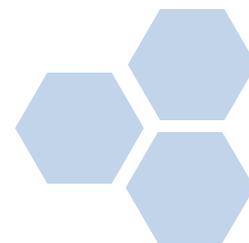
炔烃是不饱和烃。碳碳叁键是炔烃的官能团。炔烃比碳原子数相同的烯烃少了两个氢原子，其通式为（其中， $n\geq 2$ ）。炔烃与碳原子数相同的二烯烃互为同分异构体。含4个碳以上的炔烃有碳链异构和官能团异构两种异构现象。

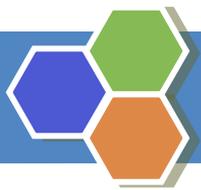




问题思考：

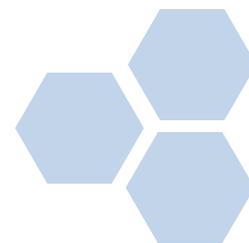
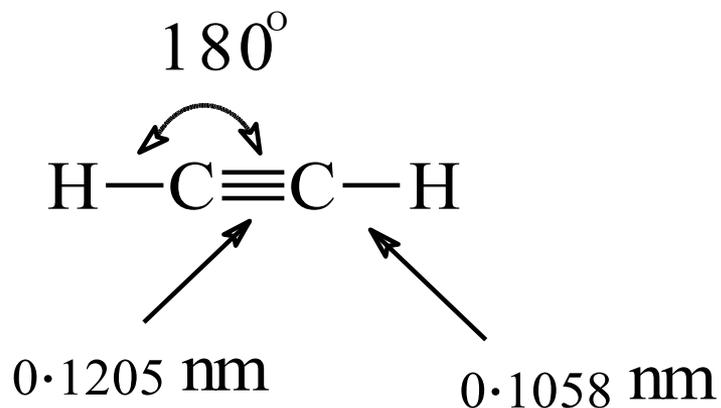
- 1、烷烃的通式？ 烯烃的通式？
- 2、烷烃中的 C 是什么杂化？ 烯烃中的 C 是什么杂化？
- 3、烷烃的结构？ 烯烃的结构？

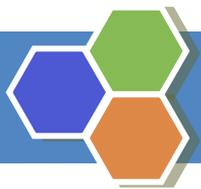




第一节 炔烃的结构

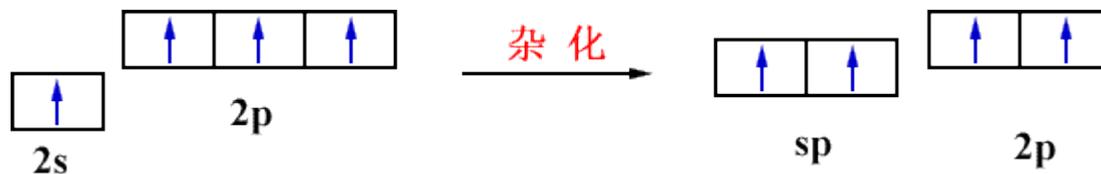
实验测定：乙炔分子是直线形结构，键角（ $\angle \text{HCC}$ ）是 180° ， $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 叁键的键长是 0.1205nm ， $\text{C}-\text{H}$ 键的键长是 0.1058nm 。



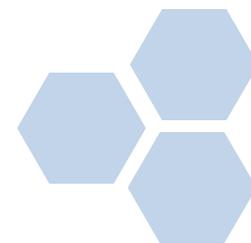
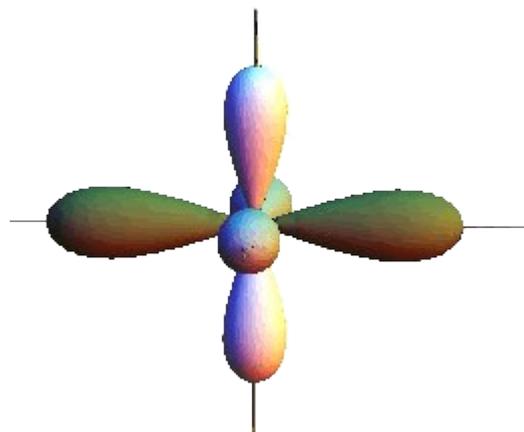


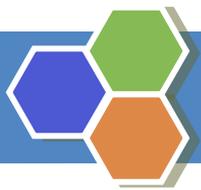
1、sp 杂化轨道

炔烃的碳原子在形成叁键时，是按 sp 杂化方式进行的。



2、sp 杂化轨道立体图

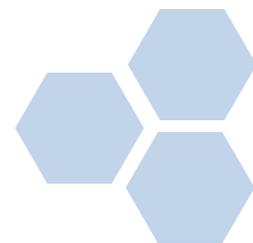
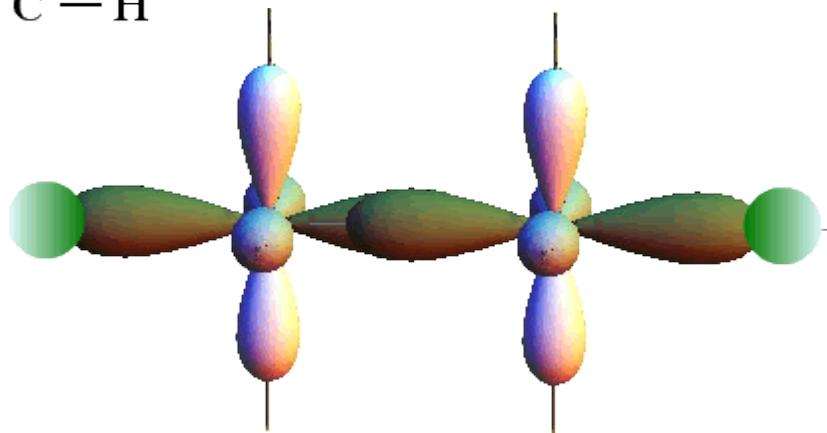




3、乙炔的结构

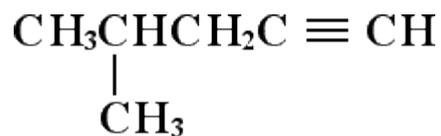
sp 轨道：它是由一个 s 轨道和一个 p 轨道混合而成的。这个 sp 轨道位于通过两个碳原子核的直线上，两个轨道之间的角度是 180° 。这种线型结构使两个杂化轨道尽可能地分开。

乙炔是一个线型分子，全部的四个原子排列在一条直线上：
$$\text{H} \overset{\sigma}{\text{C}} \overset{\sigma}{\text{C}} \overset{\sigma}{\text{H}}$$

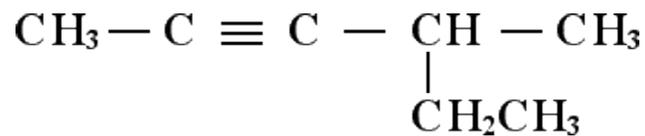


第二节 炔烃的命名

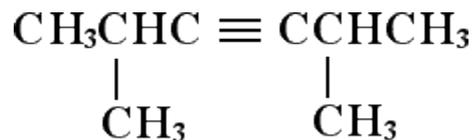
炔烃的系统命名原则与烯烃相同。即选择包含三键的最长碳链作为主链，编号由距三键最近的一端开始，将三键的位置注于炔名之前。如：



4-甲基-1-戊炔



4-甲基-2-己炔



2,5-二甲基-3-己炔



1-戊烯-4-炔





支链炔烃的命名

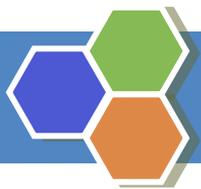
命名方法与烷烃基本相似，但由于这些分子中含有官能团，因此命名时要考虑官能团的存在。

①选择含有官能团碳碳三键的最长碳链作为母体，母体命名原则同直链烯、炔和二烯化合物。若有多条最长链可供选择时，选择原则与烷烃相同。

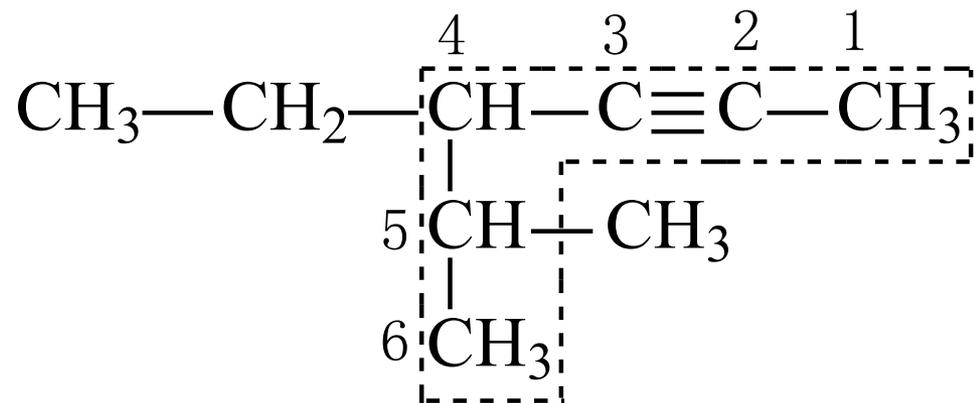
②靠近官能团一端编号，使官能团的位次符合“最低系列”。若官能团三键居中，编号原则与烷烃相同。

③书写化合物名称时要注明官能团的位次。其表示方法为：
取代基位次—取代基名称—官能团位次—母体名称。



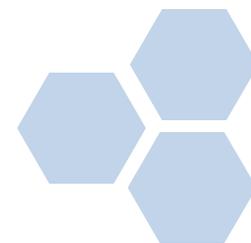


例：



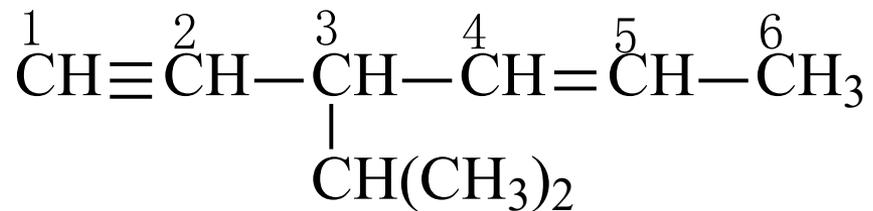
5- 甲基 -4- 乙基 -2- 己炔

(选择含取代基多的最长碳链为母体)





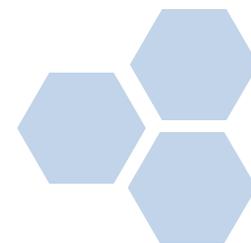
例如：

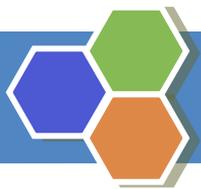


3- 异丙基 -4- 己烯 -1- 炔
戊烯 -4- 炔



1-





炔基的命名

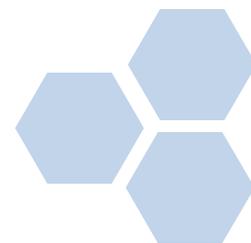
炔烃分子去掉一个氢原子剩下的部分，叫做炔基。
常见的炔基有：



乙炔基

丙炔基

炔丙基



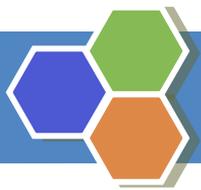


第三节 炔烃的性质

一、物理性质

- 常温下，乙炔、丙炔和丁炔都是气体， $C_5 \sim C_{15}$ 的炔烃是液体，16 个碳以上的炔烃是固体。
- 炔烃的沸点和密度也是随着碳原子数的增加而升高，且比相应的烯烃略高些。
- 炔烃比水轻，有微弱的极性，难溶于水，易溶于有机溶剂。例如，通常情况下，1 体积的丙酮能溶解 25 体积的乙炔。

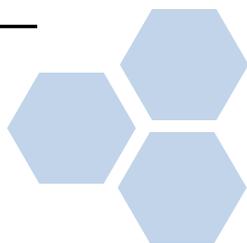
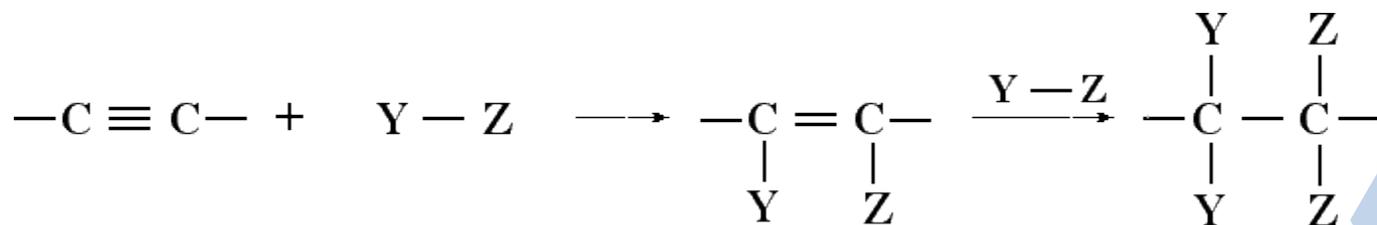




二、化学性质

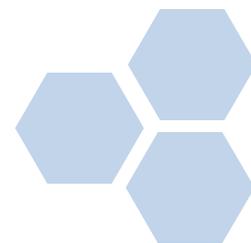
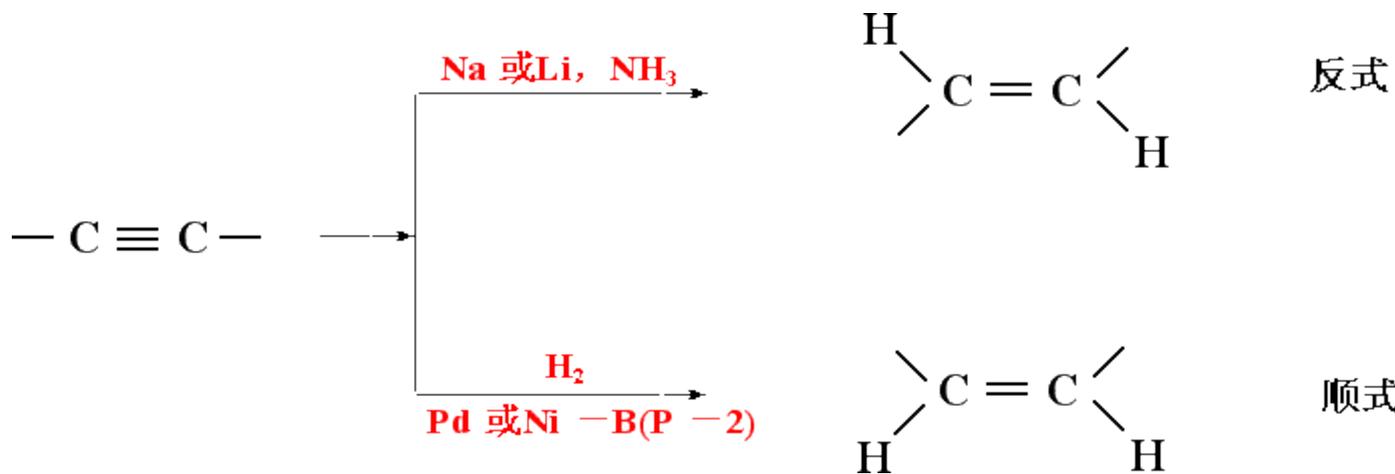
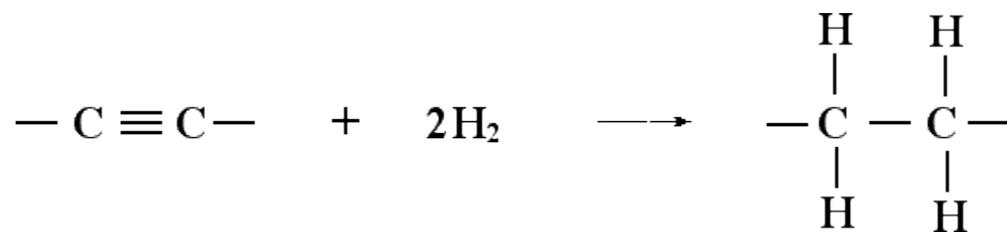
加成反应

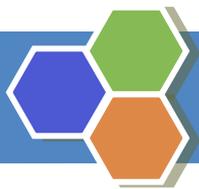
氢、卤素及卤化氢对炔烃的加成反应，除了每一个三键能消耗两分子的试剂外，与烯烃的加成反应非常相似。只要条件选择适当，使加成反应限制在第一阶段，生成烯烃一般是可能的。在某些情况下，由于第一阶段中引进的原子影响第二阶段的反应，使生成的烯烃的反应更容易进行。



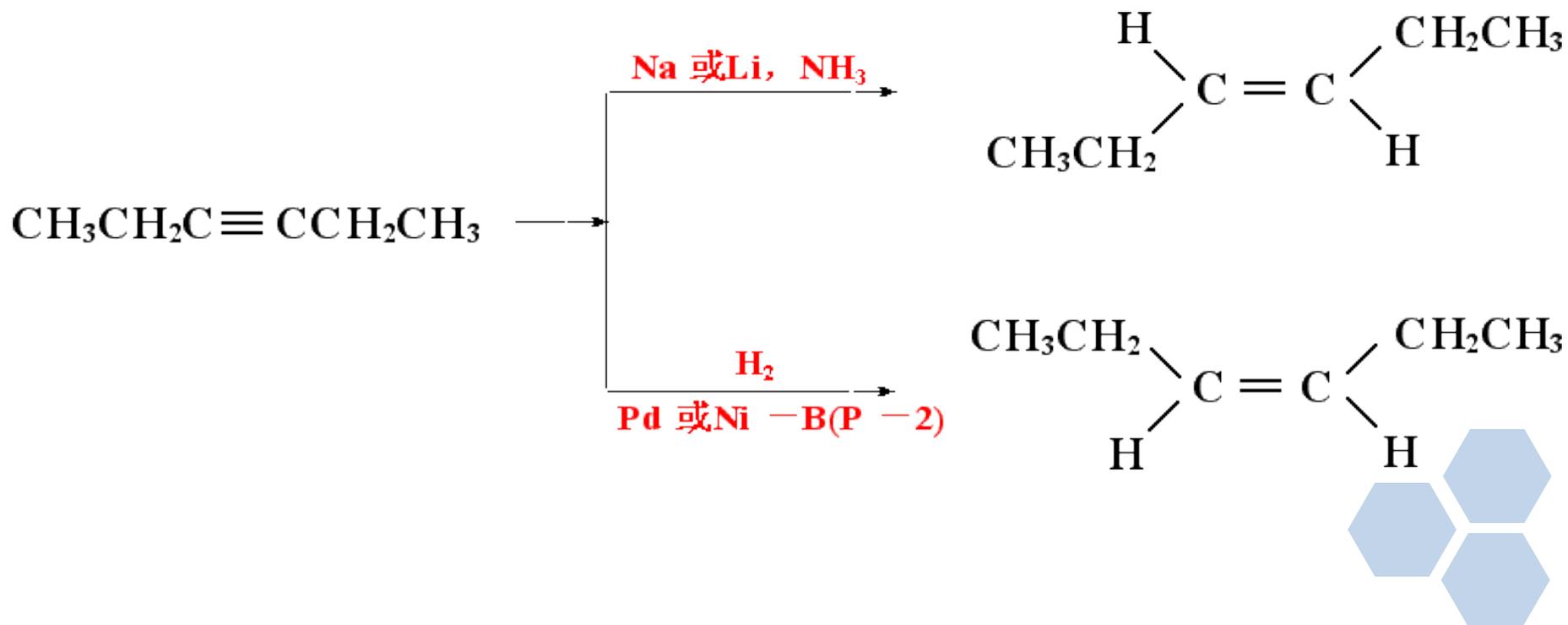
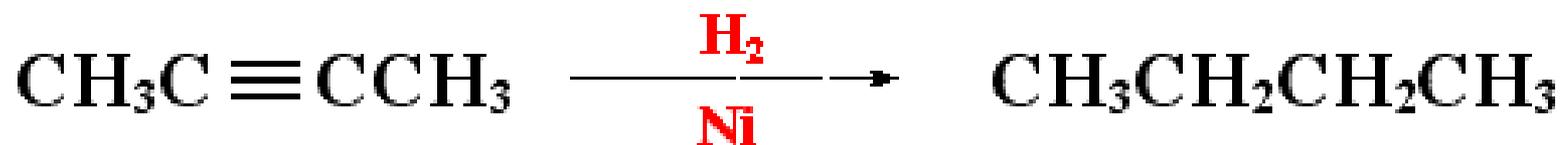


1、炔烃加氢



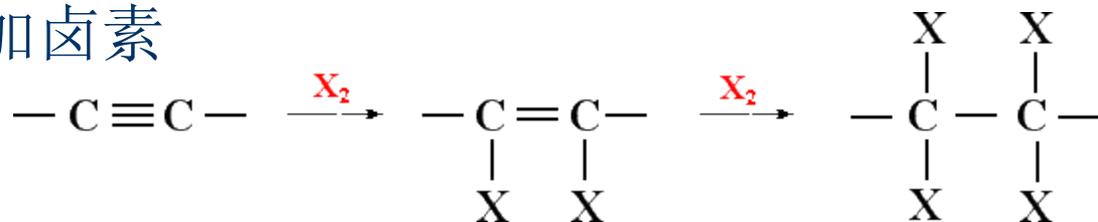


例如:

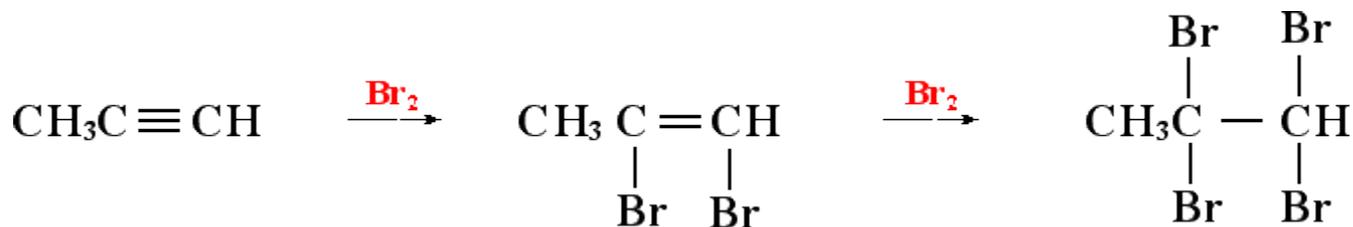




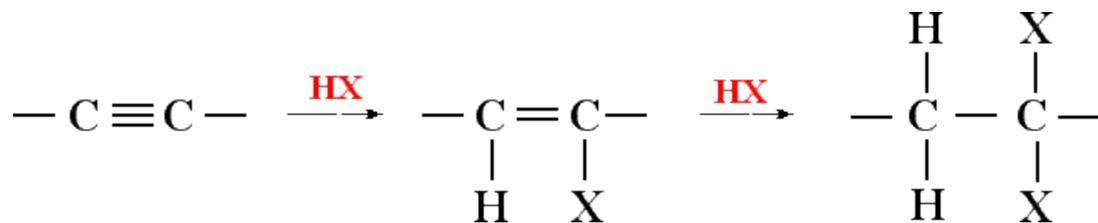
2、炔烃加卤素



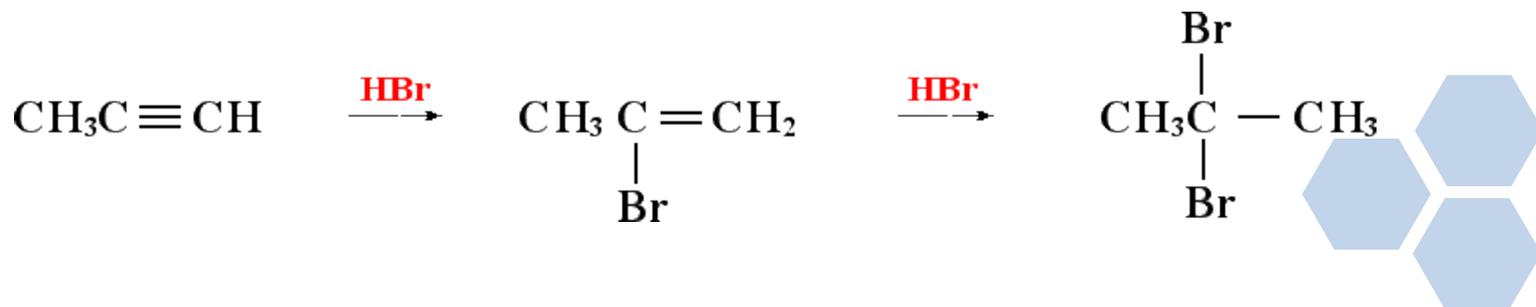
例如:

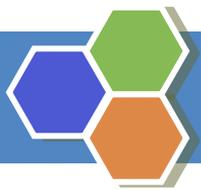


3、炔烃加卤化氢

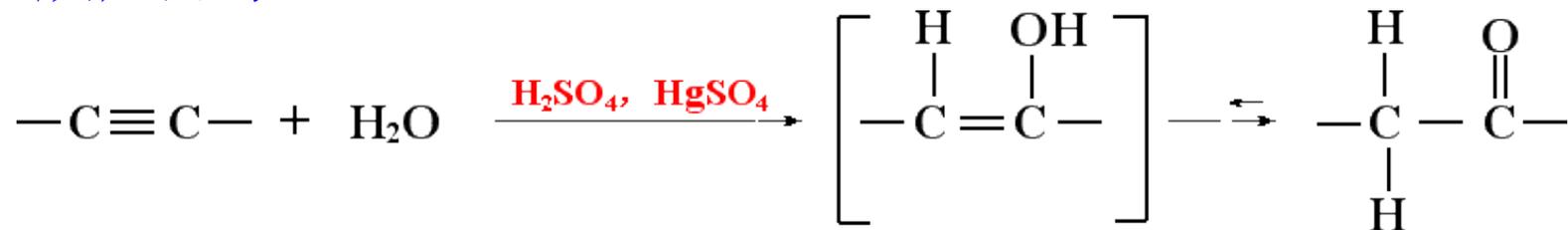


例如:

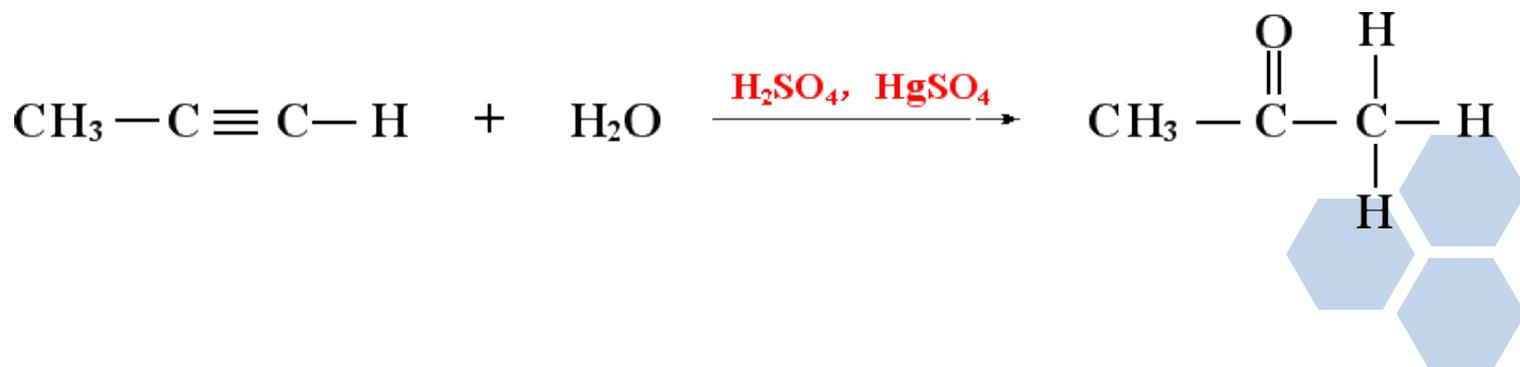
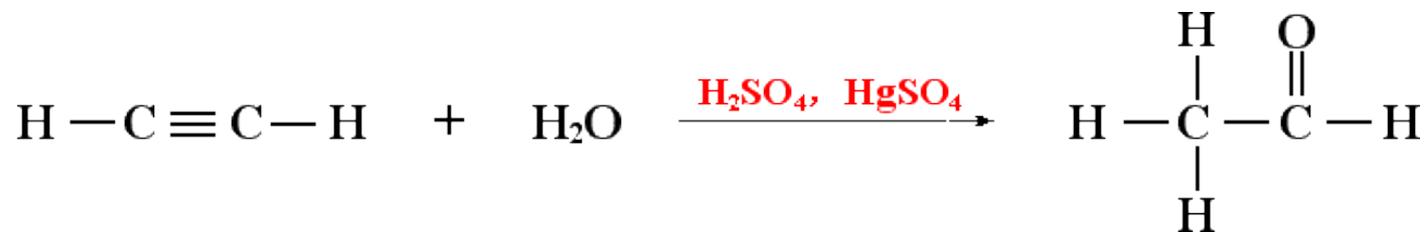


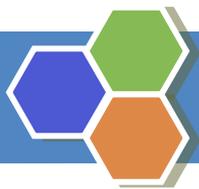


4、炔烃加水



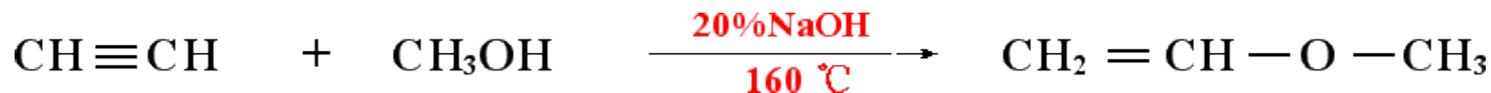
例如:





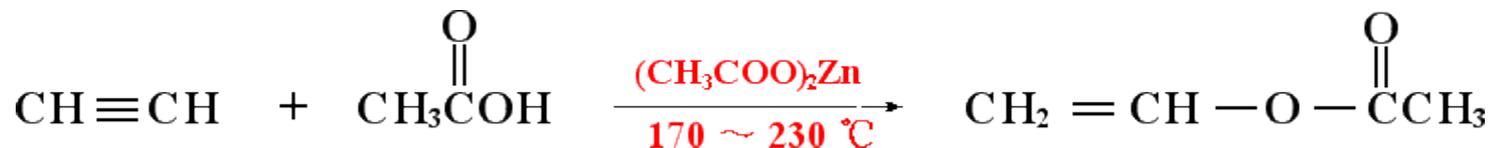
5、炔烃加醇

在碱的催化下，炔烃可以与醇发生反应，生成乙烯基醚。

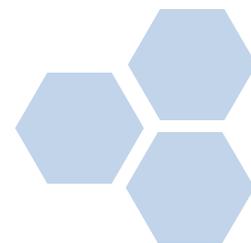


6、炔烃加羧酸

在醋酸锌的催化下，将乙炔通入乙酸中生成乙酸乙烯酯。

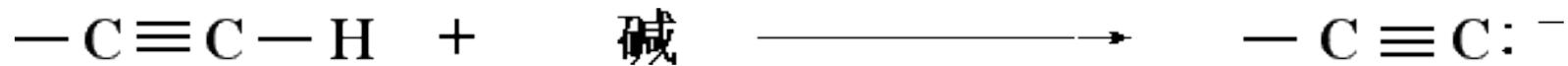


这是工业上生产乙酸乙烯酯的方法之一。





二、作为酸的反应



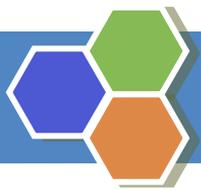
一个电负性较大的元素能较好地接受所留下来的电子对。鉴于电负性大小是： $F > O > N > C$ ，所以 HF 是一个相当强的酸， H_2O 是较弱的酸， NH_3 更弱，而 CH_4 则弱得通常根本不必考虑这它是一个酸。

金属钠能与乙炔作用放出氢气并生成化合物乙炔钠。

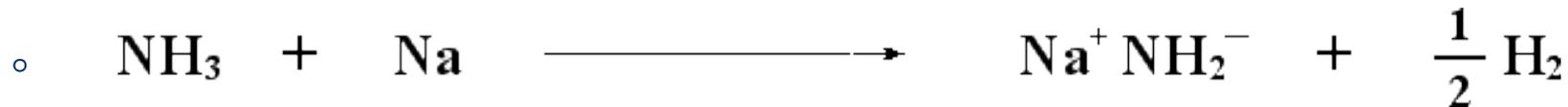


乙炔究竟是一个多强的酸呢？我们把它与氨和水这两个熟悉的化合物作个比较。





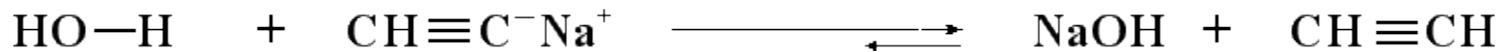
金属钠与氨反应生成氨基钠 (NaNH_2)，它是弱酸 $\text{H}-\text{NH}_2$ 的盐



将乙炔通入氨基钠的乙醚溶液则产生氨和乙炔钠。

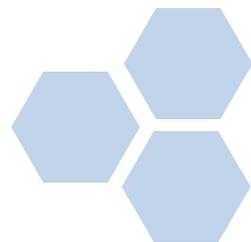


将水通入乙炔钠中，则生成氢氧化钠，并再生出乙炔。



可以看出乙炔是一个比氨较强的酸，比水较弱的酸。

酸性： $\text{H}_2\text{O} > \text{CH}\equiv\text{CH} > \text{NH}_3$





重金属炔化物的生成

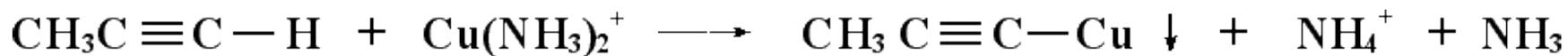


酸性的炔类能与某些重金属离子反应，主要是 Ag^+ 和 Cu^+ ，生成不溶性的炔化物。这个反应能用来区别末端炔烃和非末端炔

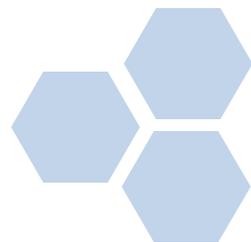
炔。

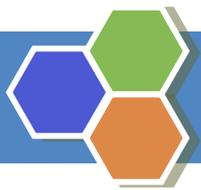


例如：

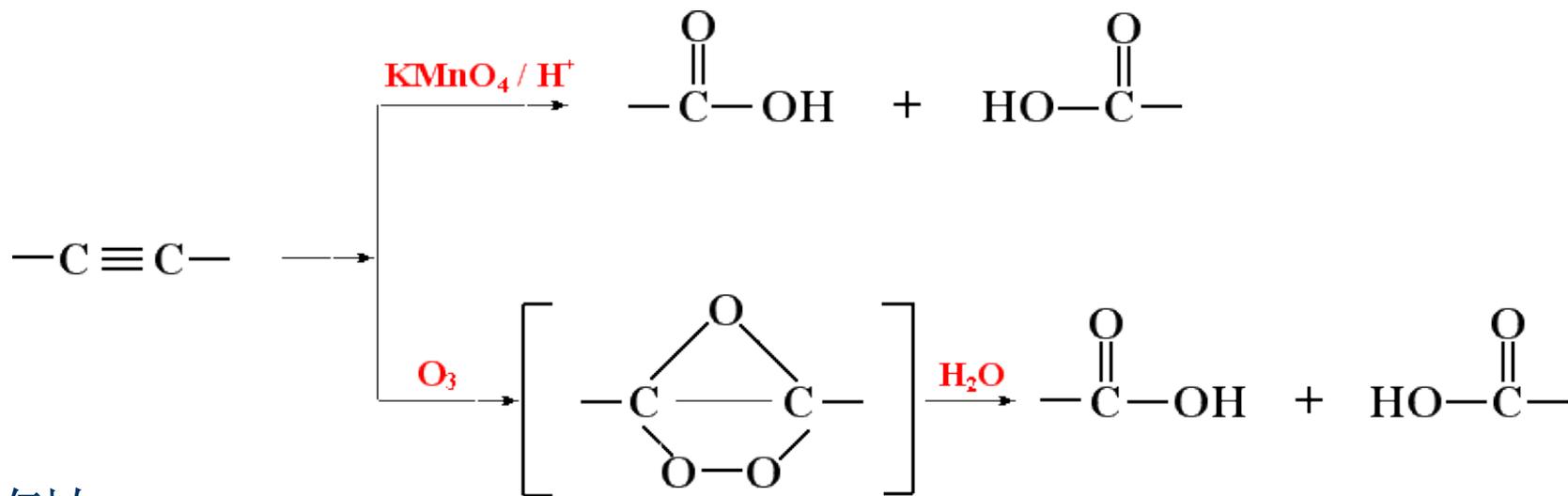


若使重金属炔化物干燥，它们很容易爆炸。它们应在尚湿润时用硝酸温热使之破坏；无机强酸使弱酸乙炔再生。

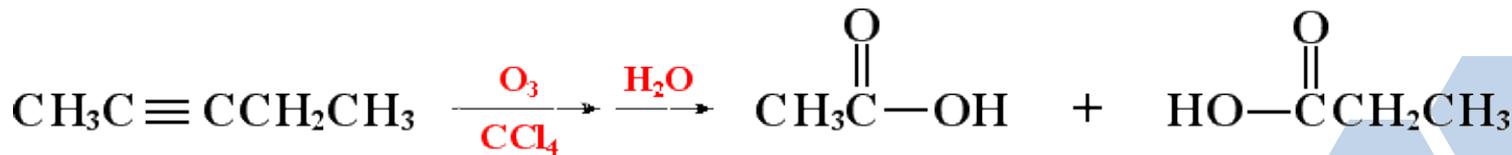
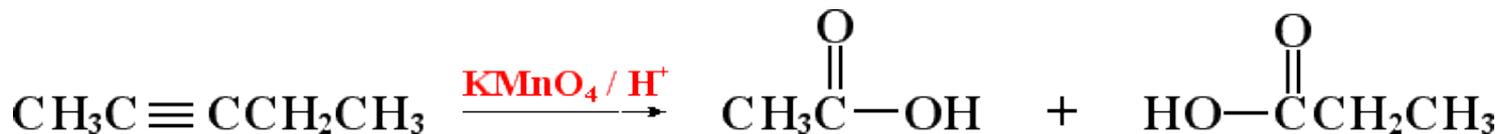


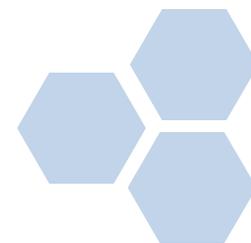
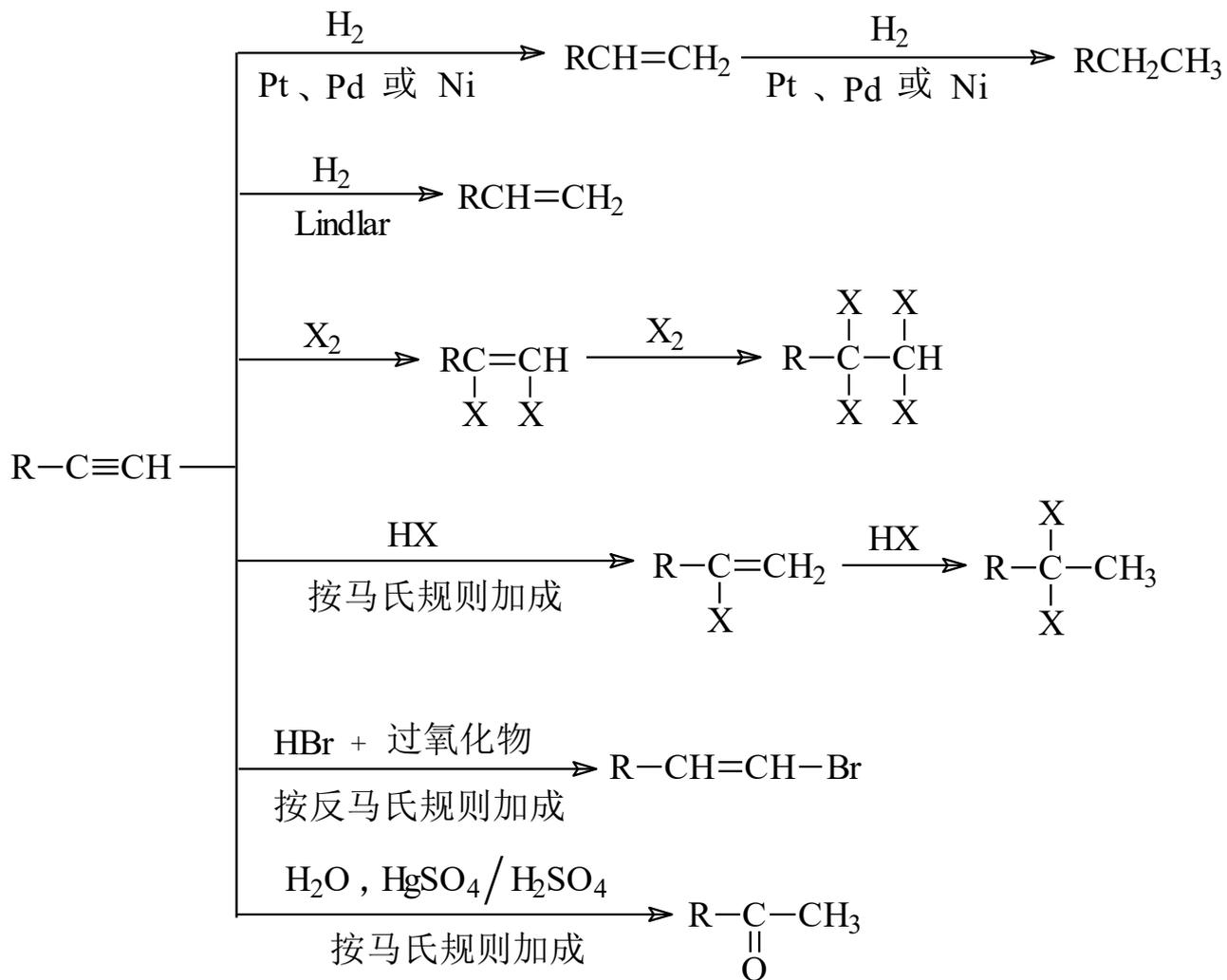


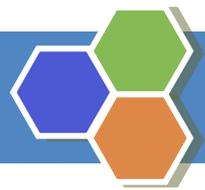
三、氧化反应



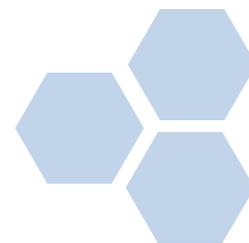
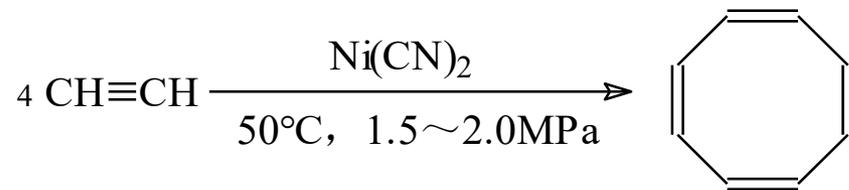
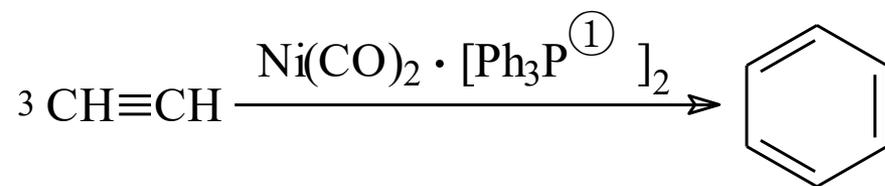
例如:

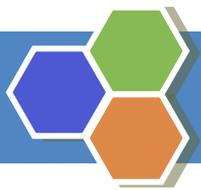




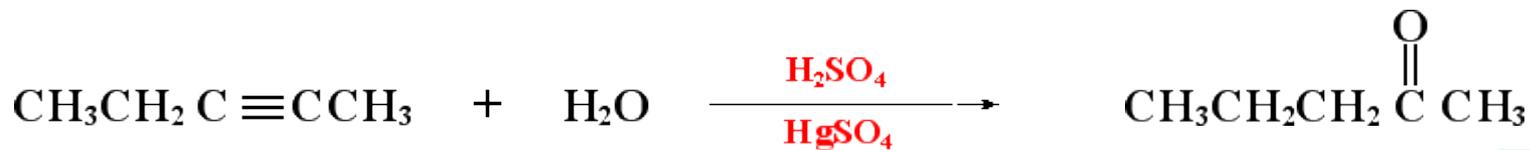
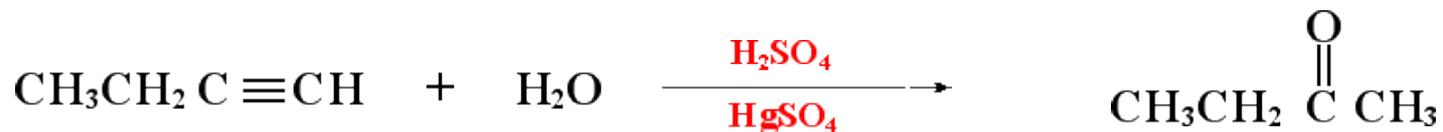


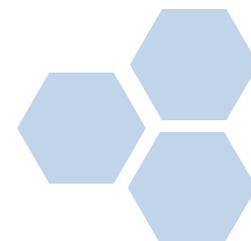
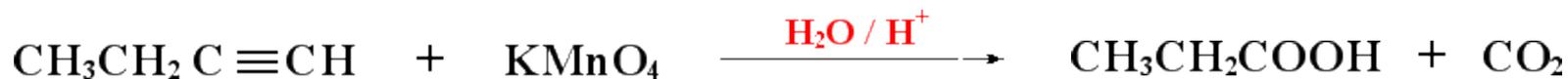
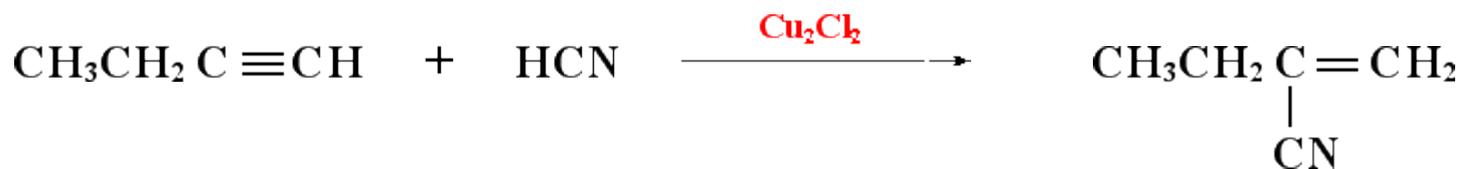
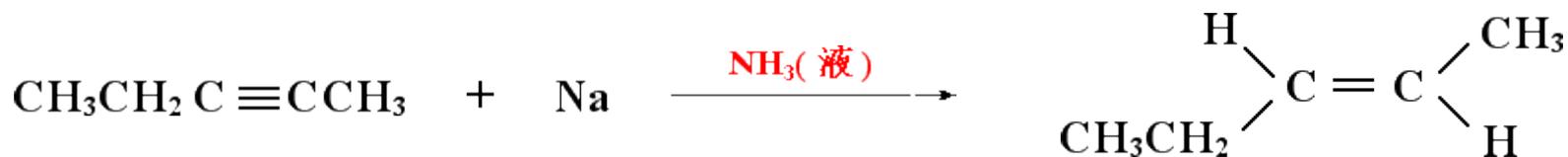
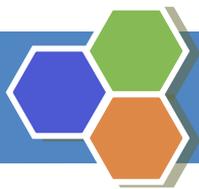
四、聚合反应





◆ 完成下列反应







【课堂练习】

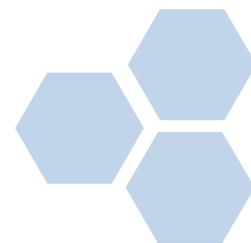
- ◆ 从碳碳叁键的结构如何解释 (1) 为什么 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 不存在顺反异构； (2) 为什么炔氢比较活泼，具有酸性？

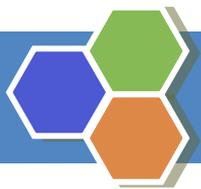
(1) 叁键碳原子的两个 sp 杂化轨道为线状构型，其所形成的 σ 键同在一条线上，相互垂直的两个 π 键围绕 $(\text{C}-\text{C})$ σ 键其电子云呈圆柱状分布，叁键两端的两个基相处同一直线，不可能出现顺反异构。





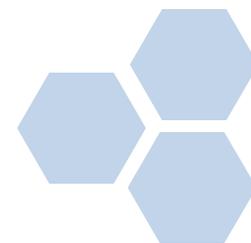
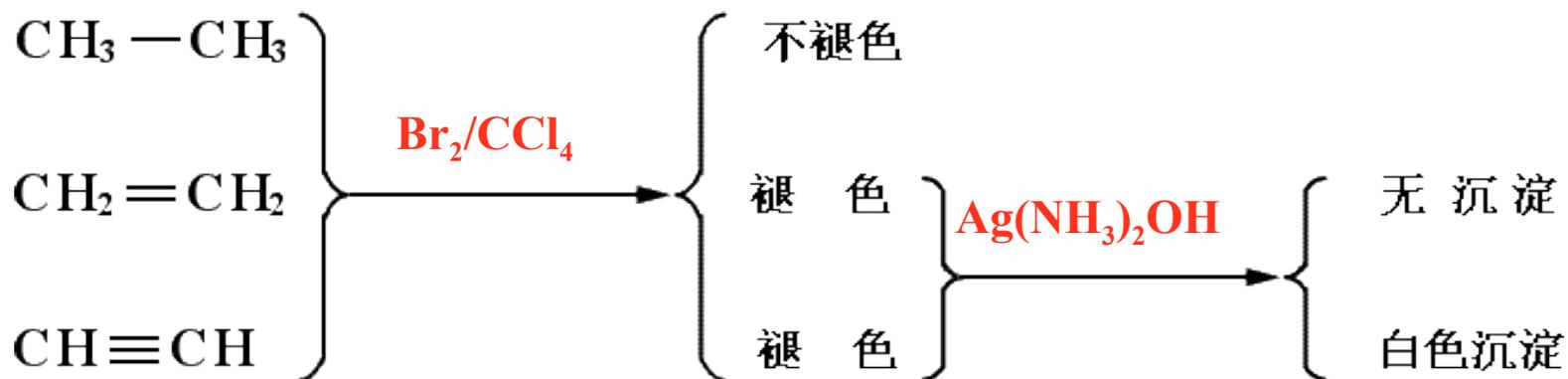
(2) 叁键碳为 sp 杂化轨道，与 sp^2 及 sp^3 比较具有较大的 s 成分，在碳氢键中（ $C-H$ ）电子云更靠近碳原子核， sp 杂化碳原子表现一定的电负性，因此，相应 $C-H$ 键极性较大，显微弱的酸性。





◆ 用化学方法鉴别下列化合物：乙烷、乙烯、乙炔

Answer :





Thank you

