



项目四

炔烃





三、炔烃的性质

炔烃的物理性质与烷烃、烯烃基本相似。乙炔、丙炔和 1- 丁炔在常温常压下为气体，2- 丁炔及 C5 以上的低级炔烃为液体，高级炔烃为固体。炔烃的熔点、沸点、相对密度随分子量增加而升高，炔烃难溶于水而易溶于有机溶剂。

炔烃分子中含有 π 键，化学性质与烯烃相似，可发生氧化、加成、聚合等反应。碳碳三键的 p 轨道重叠程度比碳碳双键的 p 轨道重叠程度大，三键 π 电子与碳原子结合得更紧密，不易被极化。所以，碳碳三键的活泼性不如碳碳双键。此外，端基炔（ $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ）还可发生一些特有的反应。

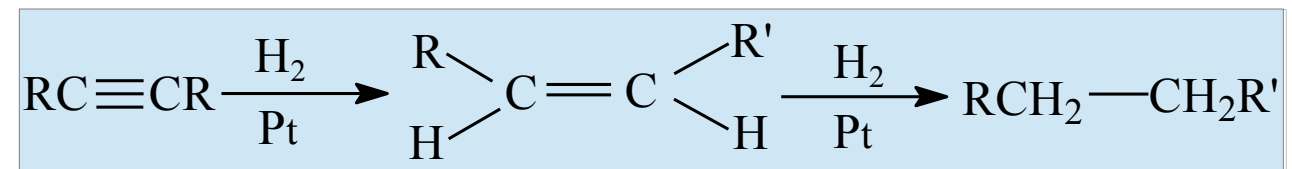




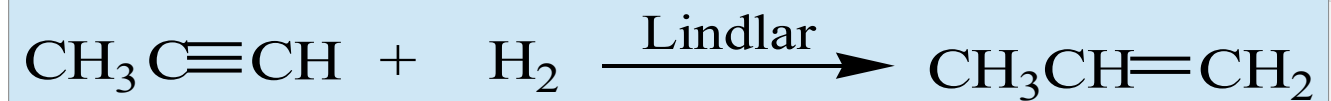
三、炔烃的性质

1 . 加成反应

(1) 催化加氢



如果选用活性较低的林德拉 (Lindlar) 催化剂 (Pd-BaSO₄/ 喹啉) , 则可使加氢停留在生成烯烃的阶段。例如 :

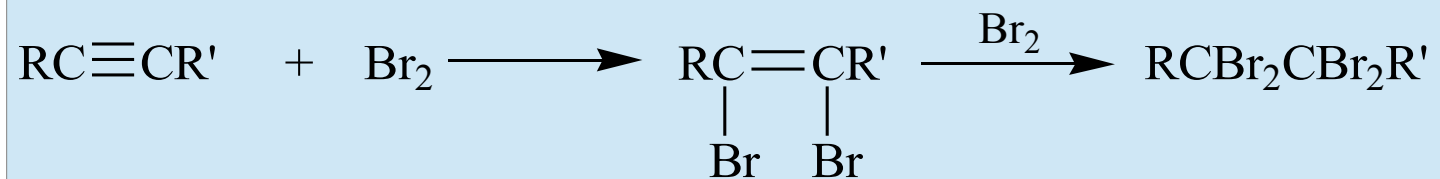




三、炔烃的性质

1 . 加成反应

(2) 加卤素



炔烃与氯或溴的亲电加成反应也是分两步进行的。炔烃与溴加成，使溴的颜色褪去，由于三键的活性不如双键，所以炔烃的加成反应比烯烃慢，炔烃需要几分钟才能使溴的四氯化碳溶液褪色。

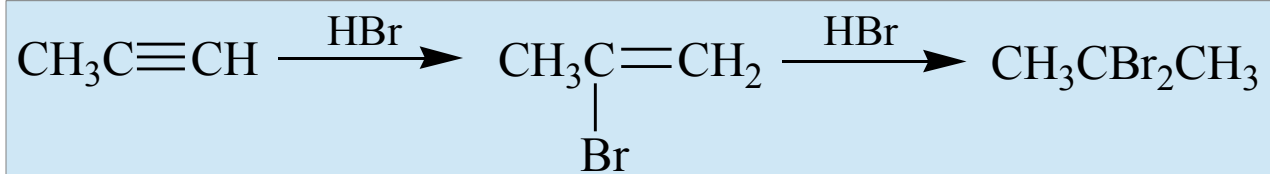




三、炔烃的性质

1 . 加成反应

(3) 加卤化氢



炔烃与氯化氢的加成反应在通常条件下较为困难，因为氯化氢在卤化氢中活性较小，必须在催化剂存在下才能进行。若用溴化氢加成，则在暗处即可反应，反应也分两步进行，遵循马氏规则。但在过氧化物存在下，炔烃与溴化氢的加成则生成反马氏规则的产物。

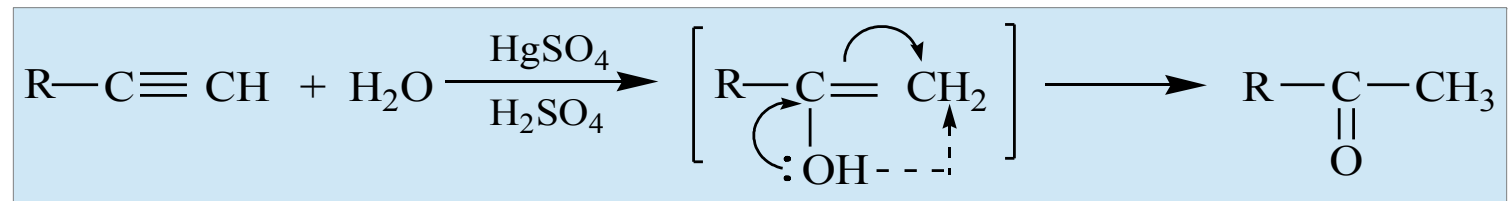




三、炔烃的性质

1 . 加成反应

(4) 加水



炔烃在催化剂（硫酸汞的硫酸溶液）存在下与水加成，生成不稳定的烯醇式中间体，然后立即发生分子内重排。如果炔烃是乙炔，则最终产物是乙醛；其他炔烃的最终产物都是酮。

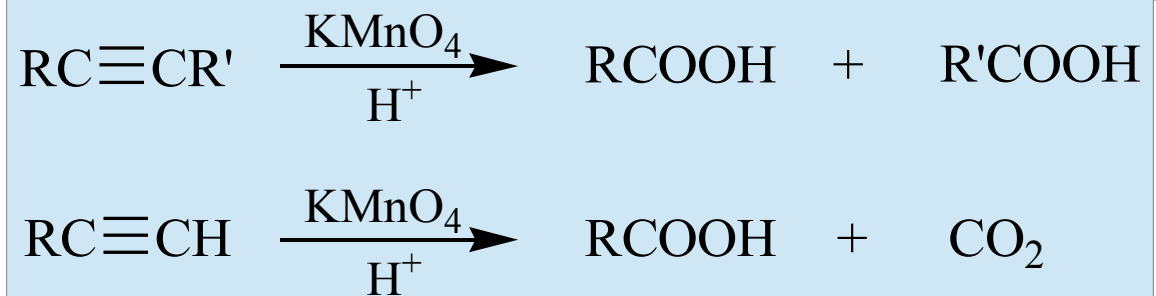




三、炔烃的性质

2 . 氧化反应

在高锰酸钾等氧化剂作用下，炔烃三键断裂，生成羧酸、二氧化碳，同时高锰酸钾溶液的紫红色褪去，但高锰酸钾溶液褪色的速度比烯烃慢。



根据氧化产物的种类和结构，可推断炔烃的结构。

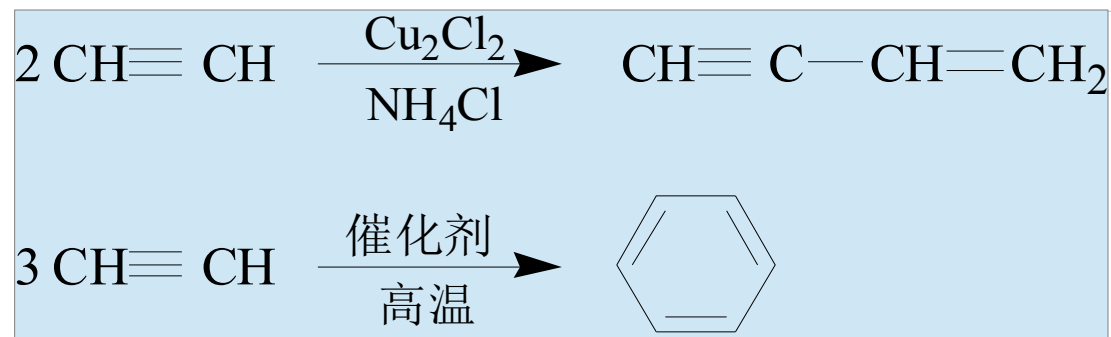




三、炔烃的性质

3 . 聚合反应

乙炔也可发生聚合反应，与烯烃不同的是，炔烃一般不聚合成高分子化合物，而是发生二聚或三聚反应。在不同的催化剂作用下，乙炔可以分别聚合成链状或环状化合物。





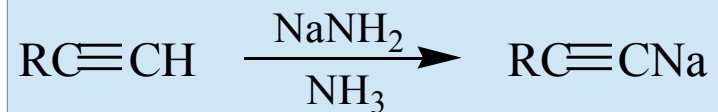
三、炔烃的性质

4 . 端基炔的特性

乙炔和具有 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ (端基炔烃) 结构特征的炔烃含有直接与三键碳原子相连的氢原子。三键碳原子是 sp 杂化, 杂化轨道中的 s 成分越多, 电子云越靠近碳原子核, 所以三键碳原子的电负性较大, 使 $\text{C}-\text{H}$ 键的极性增加, 氢的活性增强而显示弱酸性, 能被金属取代生成金属炔化物。

(1) 被碱金属取代

乙炔和 $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 结构的炔烃与强碱氨基钠反应生成炔化钠。



在有机合成中, 炔化钠是非常有用的中间体, 可与卤代烷反应来合成高级炔烃。



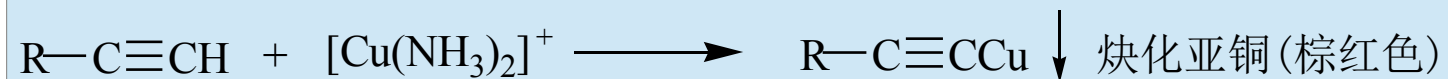
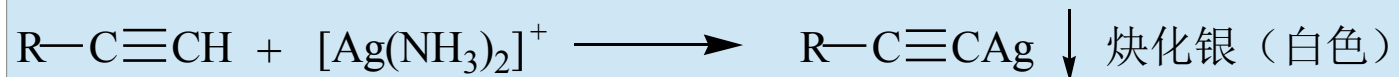


三、炔烃的性质

4 . 端基炔的特性

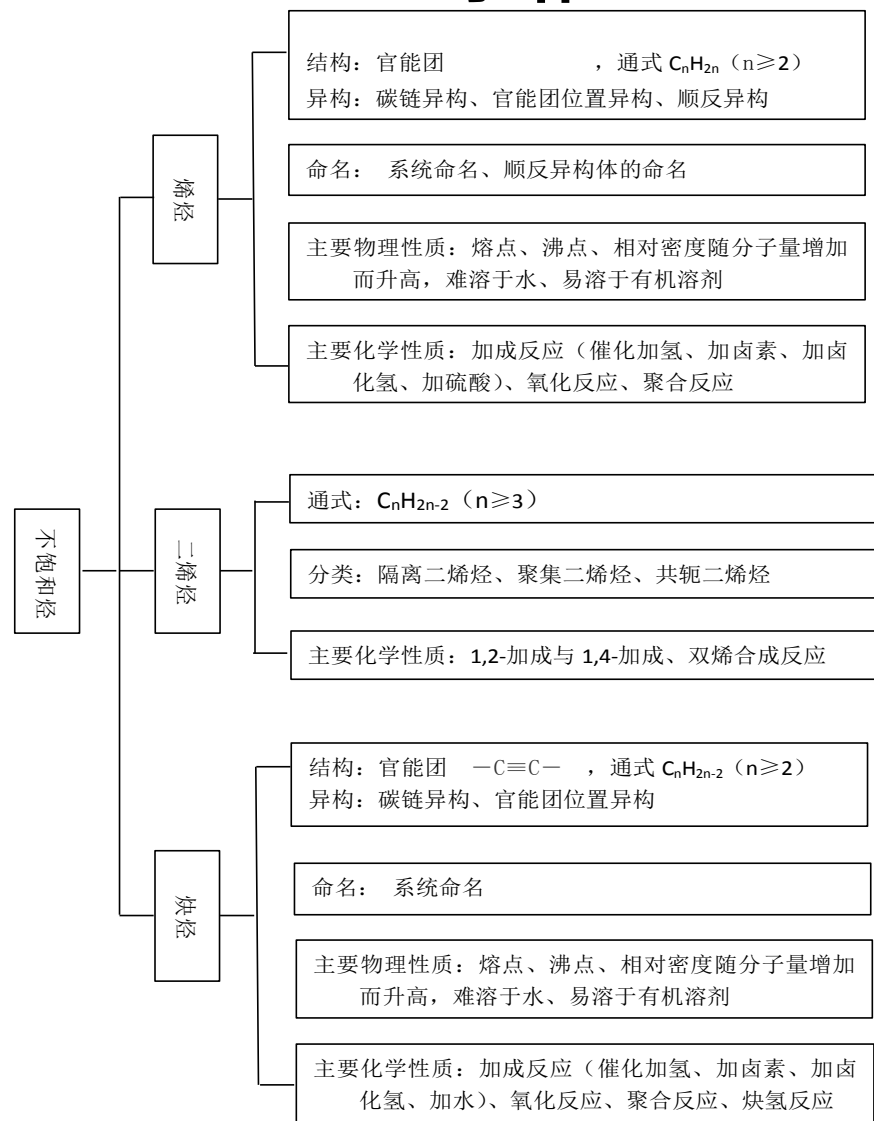
(2) 被重金属取代

乙炔或端基炔烃与硝酸银的氨溶液或氯化亚铜的氨溶液反应，则分别生成白色的炔化银或棕红色的炔化亚铜沉淀，常用来鉴定乙炔和端基炔烃。





小结





药品

不饱和烃

THANKS

谢谢观看



人民卫生出版社

PEOPLE'S MEDICAL PUBLISHING HOUSE