

第 2 章 烷 烃

分子中只含有碳和氢两种元素的有机化合物称为烃。烃按照碳原子之间的结合方式分为开链烃和环状烃。开链烃又称为脂肪烃,分为烷烃、烯烃和炔烃,其中烷烃是饱和烃,烯烃和炔烃是不饱和烃。环状烃又分为脂环烃和芳香烃。

分子中的碳原子仅以碳碳单键相连的烃叫做烷烃,也叫做饱和烃。

2.1 烷烃的同系列与同分异构

2.1.1 烷烃的同系列

在烷烃中最简单的分子就是甲烷,甲烷分子中只含有一个碳原子,该碳原子与四个氢原子相连,其分子式为 CH_4 ,含有两个碳原子的烷烃为乙烷,分子式为 C_2H_6 ,含有三个碳原子的烷烃为丙烷、四个碳原子的为丁烷……

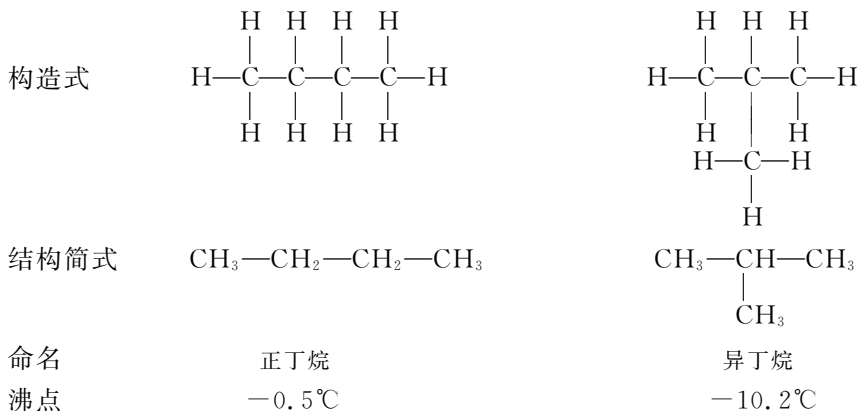
烷烃分子随着碳原子数的增加,每增加一个碳原子,分子式中就增加一个 CH_2 ,烷烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 。像烷烃分子一样具有相同的通式,结构相似,在组成上相差 CH_2 或它的倍数的化合物,称为同系列, CH_2 称为系差。同系列中的化合物互称为同系物。

同系列中同系物的结构和性质相似,其物理性质也随着分子中碳原子数目的增加而呈规律性变化,所以掌握了同系列中几个典型的有代表性的化合物的化学性质,就可以推知同系列中其他化合物的一般化学性质,为系统研究数目繁多的有机化合物提供了方便。

尽管同系物在结构和性质方面有共性,但也要注意它们的个性,根据分子结构上的差异来理解性质上的差别。

2.1.2 烷烃的同分异构

丁烷的分子式为 C_4H_{10} ,其构造式可以有以下两种形式:



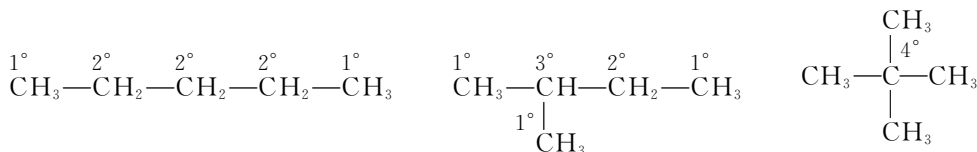
正丁烷分子中四个碳原子相互结合成链状结构,而异丁烷分子中碳原子除相互结合为链以外,还有一个碳原子与该碳链相连成为支链。像正丁烷和异丁烷这样具有相同的分子式而结构不同的两个或两个以上有机化合物分子称为同分异构体,这种同分异构是由于碳原子之间相互连接方式不同而引起的,因此称为碳干异构。同分异构现象在有机化合物中普遍存在,如分子式为 C_5H_{12} 的戊烷有三个同分异构体:

结构简式	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	$CH_3-\underset{\begin{array}{c} \\ CH_3 \end{array}}{CH}-CH_2-CH_3$	$CH_3-\overset{\begin{array}{c} CH_3 \\ \end{array}}{C}-CH_3 \\ \\ CH_3$
命名	正戊烷	异戊烷	新戊烷
沸点	$36.1^\circ C$	$28^\circ C$	$9.5^\circ C$

在烷烃分子中随着碳原子数目的增加,其同分异构体的数目也在迅速增加,如当碳原子的数目为 10 时,其同分异构体的数目达到了 75 个;而当碳原子数为 20 时,同分异构体的数目则增加到了 36 万多个。

2.1.3 伯、仲、叔和季碳原子

从戊烷的同分异构体的结构不难发现,有的碳原子只与一个碳原子相连,称为伯碳原子,用 1° 表示,也称为一级碳原子;有的碳原子则与两个碳原子相连,称为仲碳原子,用 2° 来表示,也称为二级碳原子;与三个碳原子相连的碳原子称为叔碳原子,用 3° 来表示,也称为三级碳原子;而与四个碳原子相连的碳原子称为季碳原子,用 4° 来表示,也称为四级碳原子。例如:



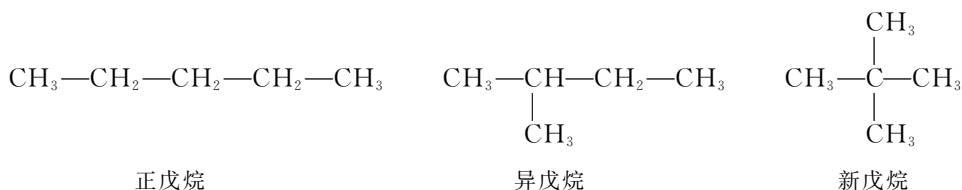
与伯、仲、叔碳原子相连的氢原子分别称为伯、仲、叔氢原子。不同类型的氢原子在反应过程中的活性也不同。

2.2 烷烃的命名

有机化合物种类繁多,结构复杂,因此为了能够区别它们,就要求每一个有机化合物都有一个合理的命名。烷烃的命名法是有机化合物命名的基础,应很好地掌握。常见的有机化合物命名法主要有普通命名法和系统命名法。

2.2.1 烷烃的普通命名法

根据烷烃分子中碳原子数目称为“某烷”,碳原子数在十个以内的依次用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸表示,十以上的用中文数字表示碳原子数,如十一、十二、十三等。根据烷烃的结构,直链的烷烃称为正某烷,带有支链的烷烃则称为异某烷或新某烷。例如:



普通命名法的优点是简单方便,但只适用于那些构造比较简单的烷烃。对于结构比较复杂的烷烃则必须使用系统命名法。

2.2.2 烷基

烷基是指烷烃分子中去掉一个氢原子后剩下的部分,其通式为 $-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$,常用 $-\text{R}$ 表示。这里烷基有一价的含义。由于烷基是由普通命名法衍生而来,因此在系统命名法中有一些烷基的名称仍然沿用,常用的烷基如表 2-1 所示。

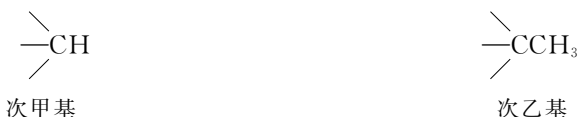
表 2-1 常用的几种烷基

烷 基	名 称	通用符号
CH_3-	甲基	Me
CH_3CH_2-	乙基	Et
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	丙基	<i>n</i> -Pr
$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	异丙基	<i>i</i> -Pr
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	丁基	<i>n</i> -Bu
$\text{CH}_3\text{CH}_2\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	仲丁基	<i>s</i> -Bu
$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2-$	异丁基	<i>i</i> -Bu
$\text{CH}_3\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-$	叔丁基	<i>t</i> -Bu
$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CH}_2-$	新戊基	<i>neo</i> -pentyl

两价的烷基称为“亚”某基,是指烷烃分子从形式上消除两个单价或一个双价的原子或基团所剩余的部分。例如:



三价的烷基称为“次”某基,是指烷烃分子从形式上消除三个单价的原子或基团所剩余的部分,在系统命名中的次基限于三个价集中在一个原子上的结构。例如:

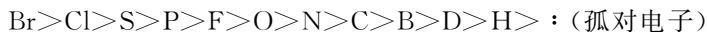


2.2.3 次序规则

次序规则是指在有机化合物命名中所使用的排列原子或基团顺序的一些规定,主要内

容如下:

①比较各取代基的原子的原子序数的大小,大的为“较优基团”,如出现同位素,则将质量大的定为“较优基团”。例如:

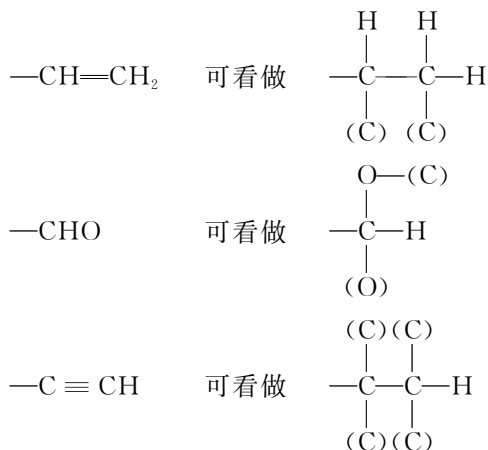


②如果两个基团的第一个原子相同,则顺次比较与该原子相连的几个原子的原子序数。例如:

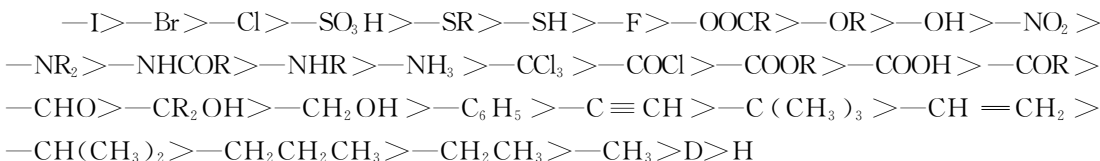


如第二个原子还相同,则继续比较第三个、第四个,直至比出次序为止。

③如有基团含有双键或三键,则可以将其看做是两个或三个单键,即认为其连有两个或三个相同的原子。例如:



以下是一些常见的基团按次序规则由高至低排列的顺序:



2.2.4 有机化合物的系统命名法

系统命名法是中国化学学会根据国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)制定的有机化合物命名原则,再结合我国汉字的特点而制定的(1960年制定,1980年进行了修订)。该命名法的特点是通过命名可以反映出有机化合物的结构,其命名法规则如下:

1. 直链烷烃的命名

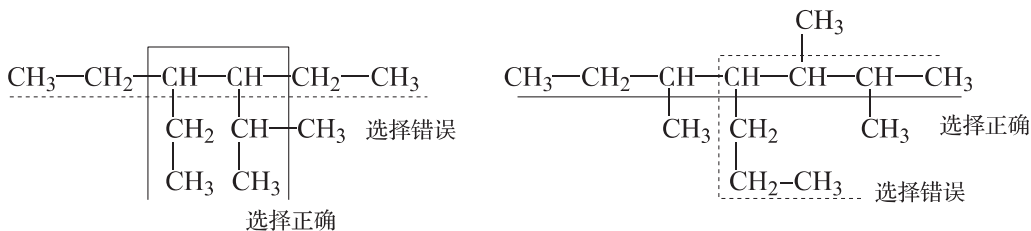
系统命名法中,直链烷烃的命名与普通命名法基本相同,只是去掉了普通命名法中的“正”字,称为“某烷”。例如:

烷烃构造式	普通命名法	系统命名法
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	正庚烷	庚烷
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	正辛烷	辛烷

2. 带支链烷烃的命名

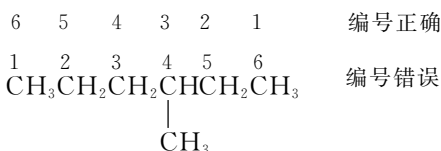
(1) 选主链(母体)

选择含碳原子数目最多的碳链作为主链，支链作为取代基；分子中有两条以上等长碳链时，则应选择支链多的一条为主链。例如：



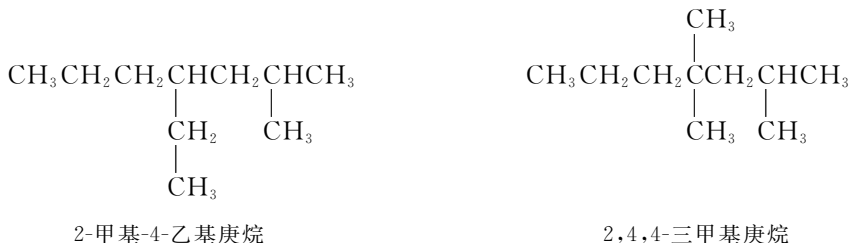
(2) 给主链碳原子编号

主链选定后，就要给主链碳原子编号，编号的目的是为了确定取代基的位次，从靠近取代基的一端开始，将主链碳原子依次用阿拉伯数字编号，例如：

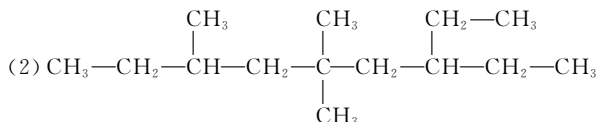


(3) 书写规则

书写命名时，应将取代基连同取代基的位号写于母体之前，取代基位号与取代基之间用“-”隔开，因此上述烷烃的命名应为“3-甲基己烷”；如果含有多个不同取代基，书写烷烃命名时，按次序规则排序，将优先基团写在后面；如果含有多个相同取代基时，则将这些取代基合并，其数目用二、三、四等来表示，表示位置的数字间要用逗号隔开，位次和取代基名称之间要用“半字线”隔开，写于取代基的前面。例如：



思考题 2-1 试用系统命名法命名下列烷烃：



2.3 烷烃的构型

构型是指具有一定构造的分子中原子在空间的排列状况。在烷烃中最简单的是甲烷，因此，首先应弄清楚甲烷分子的构型，然后再了解其他烷烃的构型。

2.3.1 碳原子的四面体概念

甲烷分子中的碳原子为四价,构型为正四面体。碳原子位于正四面体构型的中心,四个氢原子分别在四面体的四个顶点上,四个 C—H 键键长均为 0.109nm,所有 H—C—H 键键角均为 109.5° ,如图 2-1 所示。

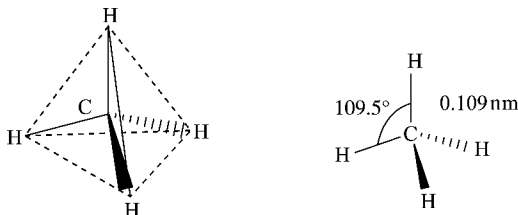
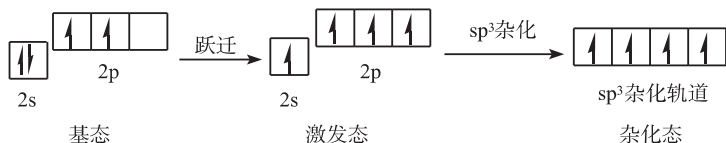


图 2-1 甲烷的正四面体构型

2.3.2 碳原子的 sp^3 杂化

碳原子的基态电子排布是 $(1s^2, 2s^2, 2p_x^1, 2p_y^1, 2p_z^0)$,按照价键理论,碳原子有两个未成键电子,因此碳原子应是二价的,但事实上在烷烃分子中碳原子是四价的,且四个价键完全等同。那么为什么烷烃分子中碳原子为四价,且四个价键是完全相同的呢?这个问题可以用杂化轨道理论来解释清楚。

在有机化合物分子中碳原子都是以杂化轨道参与成键的,而在烷烃分子中碳原子是以 sp^3 杂化轨道成键的。



杂化后所形成的四个能量相等的新轨道称为 sp^3 杂化轨道,碳原子的这种杂化方式称为 sp^3 杂化,每一个 sp^3 杂化轨道都含有 $1/4$ s 成分和 $3/4$ p 成分。

四个 sp^3 杂化轨道对称地分布在碳原子的四周,对称轴之间的夹角为 109.5° ,这样可使价电子尽可能彼此离得最远,相互间的斥力最小,有利于成键。

sp^3 杂化轨道有方向性,图形为一头大,一头小,示意图如图 2-2 所示。

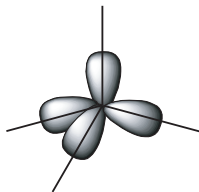


图 2-2 sp^3 杂化轨道的形状以及在空间的分布

2.3.3 烷烃分子的形成

甲烷分子形成时,碳原子的四个等同的 sp^3 杂化轨道沿着对称轴的方向分别与四个氢原子的 $1s$ 轨道达到最大重叠,四个 C—H 键完全等同,形成正四面体结构,四个氢原子位于四面体的顶点,碳原子则位于四面体的中心,如图 2-3 所示。

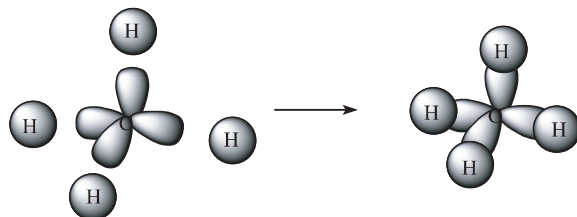


图 2-3 甲烷分子的形成示意图

乙烷分子形成时,分子中的两个碳原子各以一个 sp^3 杂化轨道沿着对称轴的方向形成 C—C σ 键,另外又各以三个 sp^3 杂化轨道沿着对称轴的方向分别与三个氢原子的 $1s$ 轨道相互重叠成 σ 键,如图 2-4 所示。成键电子云沿键轴方向呈圆柱形对称重叠而形成的键叫做 σ 键。 σ 键有如下特点:电子云沿键轴呈圆柱形对称分布, σ 键可自由旋转而不影响电子云重叠的程度,由于 σ 键是沿键轴方向达到了最大重叠,因此 σ 键结合得较牢固。

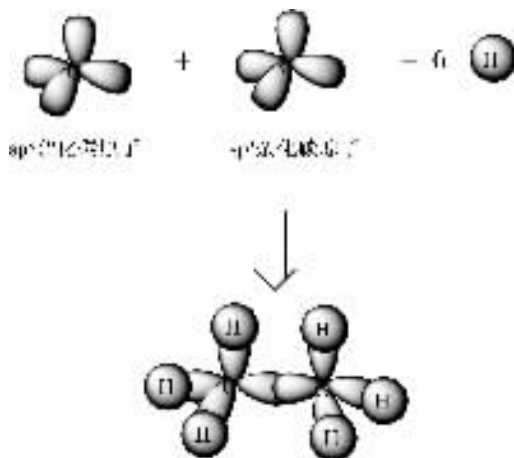
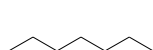
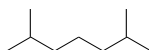


图 2-4 乙烷分子的形成示意图

其他烷烃形成时与乙烷相似,碳原子都是以 sp^3 杂化轨道与其他原子形成 σ 键,碳原子均为正四面体结构,因此碳链一般是以锯齿状排在空间。例如:



庚烷



2,6-二甲基庚烷

在书写烷烃结构时,为了方便,常常只画出碳骨架,而省略掉氢原子,每个折点(包括端点)代表一个碳原子。

2.4 烷烃的物理性质

有机化合物的物理性质主要包括化合物的物理状态、熔点、沸点、相对密度、溶解性、折光率等,这些物理性质主要应用于有机化合物的分离、提纯和鉴别。

表 2-2 列出了含有 20 个碳原子以下的直链烷烃的物理常数,从表中可以看出,直链烷烃的物理性质是随着碳原子的增加而有规律地递变。

1. 物理状态

在常温、常压下,含有 1~4 个碳原子的烷烃为气体,5~17 个碳原子的烷烃为液体,18 个碳原子以上的烷烃为固体。

2. 沸点

直链烷烃的沸点是随着分子中碳原子数目的增加而有规律地升高的。对于含有相同碳原子数的烷烃的同分异构体之间相比,其中直链烷烃的沸点最高,含有支链越多的异构体其沸点越低。

3. 熔点

直链烷烃的熔点也是随着碳原子个数的增加而有规律地升高。其中在含有四个碳原子以上的烷烃中,含碳原子数为偶数的烷烃其沸点的升高比含有奇数碳原子的烷烃沸点的升高要快。

4. 相对密度

直链烷烃的相对密度也是随着碳原子数目的增加而有规律地增大,但是超过 20 个碳原子的烷烃其相对密度接近于 0.78。

5. 溶解度

烷烃是非极性分子,难溶于水,而易溶于有机溶剂。

一些烷烃的物理性质如表 2-2 所示。

表 2-2 一些直链烷烃的物理常数

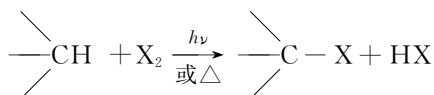
烷烃名称	沸点/℃	熔点/℃	相对密度
甲烷	-164	-182.5	0.424
乙烷	-88.6	-172	0.572
丙烷	-42.1	-189.7	0.501
丁烷	-0.5	-138.4	0.601
戊烷	36.1	-129.8	0.626
己烷	68.9	-95	0.659
庚烷	98.4	-90.6	0.684
辛烷	125.7	-56.8	0.703
壬烷	150.8	-51	0.718
癸烷	174.0	-29.7	0.730
十一烷	195.9	-25.6	0.740
十二烷	216.3	-9.6	0.749
十三烷	235.4	-5.5	0.756
十四烷	253.7	6.5	0.763
十五烷	270.6	10.0	0.769
十六烷	287.0	18.2	0.773
十七烷	301.8	22.0	0.778
十八烷	316.1	28.2	0.777
十九烷	329.7	32.1	0.776
二十烷	343.0	36.8	0.786

2.5 烷烃的化学性质

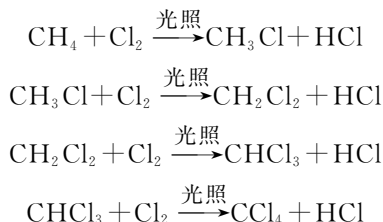
从烷烃的结构分析我们知道,在烷烃分子中只含有 C—C 键和 C—H 键,而这两种键的键能都很大,C—H 键的键能为 415.3kJ/mol,而 C—C 键的键能为 345.6kJ/mol,通常情况下,烷烃化学性质比较稳定,不与强酸、强碱以及强氧化剂反应,因此常用作有机反应的溶剂。但是虽然烷烃不易与带电荷的试剂起异裂反应,却可以在一定条件下,如光照等条件下起自由基反应。

1. 卤代反应

烷烃的氢原子被卤素取代生成卤代烃的反应称为卤代反应。烷烃的卤代通常是指氯代或溴代。反应进行的条件是光照或加热。



烷烃的卤代反应是由烷烃制备卤代烃的主要方法。甲烷和氯气在光照或加热的条件下,就可以发生氯代反应,甲烷的氯化反应很难停留在一氯甲烷阶段,而是一氯甲烷、二氯甲烷、氯仿和四氯化碳的混合物。



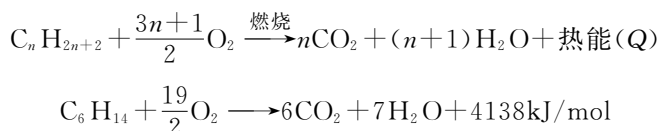
控制反应条件和原料的配比,可以使其中一种氯代烷烃为主要产品。例如,控制甲烷:氯气=10:1,在 400~450℃时,CH₃Cl 在混合物中的含量可高达 98%;而控制甲烷:氯气=1:4,在 400℃时,则主要产物为 CCl₄。

2. 氧化反应

烷烃的氧化反应主要有两种,一种是烷烃在空气中的燃烧反应,另外一种为烷烃的催化氧化反应。

(1) 燃烧反应

烷烃在充足的空气中完全燃烧,生成产物为二氧化碳和水,反应中放出大量的热能。例如:



汽油、柴油等用作内燃机的燃料,就是利用其在空气中燃烧放出大量的热这个原理。

(2) 催化氧化

虽然烷烃在常温下通常不与氧化剂反应,但是控制一定的条件如在引发剂的引发下,烷烃可以进行选择性氧化,产物为醛、醇、酸等含氧化合物,这些产品都是重要的化工原料。

2.6 自然界中的烷烃

2.6.1 甲烷

甲烷是烃类分子中组成最简单的物质,其化学式为 CH_4 。甲烷是无色、无味的气体,微溶于水,溶于醇、乙醚。甲烷的沸点为 -161.5°C ,熔点为 -182.48°C 。甲烷是沼气、天然气的主要成分,燃烧时火焰呈青白色。天然气中的甲烷经低温和加压液化,可以用特殊船舶越洋运输。

甲烷性质稳定,跟酸性 KMnO_4 溶液或溴水均不发生反应。点燃甲烷和空气的混合气会发生爆炸。甲烷在空气里的爆炸极限是 $5.3\% \sim 14.0\%$ (体积分数),在氧气里的爆炸极限是 $5.4\% \sim 59.2\%$ (体积分数)。低级烷烃的蒸汽与空气混合达到一定比例时,遇明火迅速燃烧,放出的大量热不能迅速消散,同时产生的 CO_2 和水蒸汽突然膨胀,发生爆炸。这个混合物的比例称为爆炸极限。

甲烷主要有两方面的用途,一是作为燃料,二是作为化工原料。

以甲烷为主要成分的天然气,用作优质气体燃料,已有悠久的历史。现代化的勘探、采输技术促进了天然气的大规模利用,使之成为世界第三能源。发达国家已大规模铺设天然气输气管网,将天然气用作城市煤气。

富含甲烷的干性或湿性天然气中的甲烷组分,是生产一系列化工产品的重要原料。现代的天然气化工,其主要内容就是甲烷的化工利用。例如,由甲烷作为原料可制得乙炔、甲烷氯化物、二硫化碳、硝基烷烃、氢氰酸和甲醛等。

2.6.2 高级烷烃

所谓高级脂肪烃通常是指含六个以上碳原子的脂肪烃的统称,包括高级烷烃、高级烯烃等,工业应用较多的是高级烷烃(或称高碳烷烃)。高级烷烃来源于汽油。高级烷烃主要用作生产汽油、煤油及柴油,在化工方面主要有以下几个用途:

1. 制备醇或酸——氧化反应

以硼化物为催化剂,可将 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{14}$ 的正构烷烃氧化成高级仲醇;可将 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{30}$ 脂肪烃氧化成相应的高级脂肪酸,高级脂肪酸为制造肥皂的原料。

2. 合成氯代烃——热氯化反应

采用热氯化或三氯化磷催化氯化可将 $\text{C}_{10} \sim \text{C}_{30}$ 烷烃氯化成相应的一氯或多氯代烃。一氯代烃可制造表面活性剂,多氯代烃可作增塑剂及阻燃剂。

3. 合成磺化烃——磺化反应

$\text{C}_{15} \sim \text{C}_{17}$ 烷烃在光的催化下与氧及二氧化硫作用可得仲碳磺化烃,这是一种能全部进行生化处理的表面活性剂。

4. 合成 α -烯烃——高级烷烃裂解

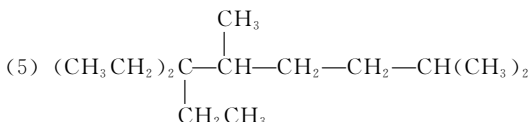
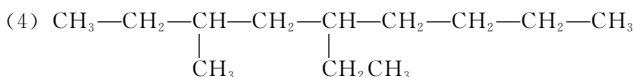
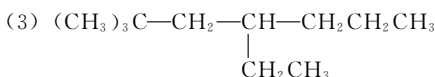
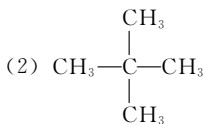
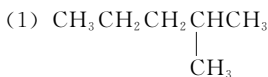
高级烷烃裂解可用于合成 α -烯烃。 α -烯烃是制造表面活性剂、增塑剂及石油产品添加剂的原料。

本章小结

- 基本概念
 - 炔: 分子中只含有碳和氢两种元素的有机化合物
 - 烷烃: 分子中的碳原子仅以碳碳单键相连的烃
 - 同系列: 具有相同的通式, 结构相似, 在组成上相差 CH_2 或它的倍数的化合物
 - 同分异构: 具有相同的分子式而结构不同的两个或多个化合物
- 烷烃的命名
 - 普通命名法
 - 直链: 正某烷
 - 支链: 异某烷, 新某烷
 - 系统命名法
 - 直链烷烃的命名
 - 带支链烷烃的命名
- 烷烃的构型
 - 碳原子的四面体概念: 烷烃分子中的碳原子为四面体构型
 - 碳原子的 sp^3 杂化: 烷烃中的碳原子都是 sp^3 杂化
- 烷烃的物理性质
 - 物理状态: $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ 为气体, $\text{C}_5 \sim \text{C}_{16}$ 为液体, C_{17} 以上为固体
 - 沸点: 随碳原子数目增加而升高, 直链高于支链 (同数碳原子)
 - 熔点: 随碳原子数目增加而升高
 - 相对密度: 随碳原子数目增加而有规律地增大
 - 溶解度: 难溶于水, 易溶于有机溶剂
- 烷烃的化学性质
 - 卤代反应: $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} + \text{X}_2 \xrightarrow[\text{或 } \Delta]{h\nu} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C-X} \\ \diagdown \end{array} + \text{HX}$
 - 氧化反应
 - 燃烧反应 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} + \frac{3n+1}{2}\text{O}_2 \xrightarrow{\text{燃烧}} n\text{CO}_2 + (n+1)\text{H}_2\text{O} + \text{热能}(Q)$
 - 催化氧化

习 题

2-1 用系统命名法命名下列烷烃:

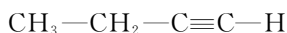


第 4 章 炔 烃

分子中含有碳碳叁键(C≡C)的开链烃,称为炔烃。炔烃的通式为 C_nH_{2n-2} ,比含有相同碳原子个数的烷烃和烯烃分子分别少四个氢原子和两个氢原子。炔烃的官能团为碳碳叁键(C≡C)。

4.1 炔烃的同分异构

含有两个碳原子和三个碳原子的炔烃没有同分异构体,超过三个碳原子的炔烃可能会存在碳干异构和官能团位置异构现象。例如,丁炔由于叁键所在的位置不同而存在官能团位置异构:



1-丁炔



2-丁炔

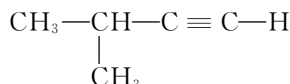
含有五个碳的炔烃则不仅存在官能团位置异构,还存在碳干异构,例如:



1-戊炔



2-戊炔



3-甲基-1-丁炔

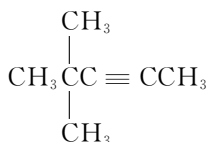
由于炔烃分子是直线型的,因此炔烃不存在顺反异构体。

4.2 炔烃的命名

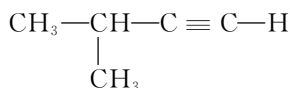
炔烃的系统命名与烯烃基本一样,在命名时将“烯”字改为“炔”字即可。例如:



2-己炔

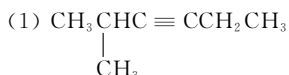


4,4-二甲基-2-戊炔



3-甲基-1-丁炔

思考题 4-1 用系统命名法命名下列炔烃。



4.3 炔烃的结构

在炔烃同系物中,组成最简单的就是乙炔,其分子式为 C_2H_2 , 构造式为 $H-C\equiv C-H$, 在乙炔分子中含有一个碳碳叁键。现代物理实验方法证明乙炔为直线型分子,分子中成键的四个原子排在一条直线上。可以用杂化轨道理论来解释乙炔的结构。

杂化轨道理论认为在乙炔分子中碳原子是采取 sp 杂化方式,乙炔分子中的每个碳原子,各以一个 $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道进行 sp 杂化,组成了两个完全相同的 sp 杂化轨道(含 $1/2 s$ 成分和 $1/2 p$ 成分),两个 sp 杂化轨道成 180° 分布,每个碳原子还各剩余两个未参与杂化的 $2p$ 轨道,这两个未杂化的 p 轨道互相垂直,且都垂直于 sp 杂化轨道轴所在的直线,如图 4-1 所示。杂化过程如下:

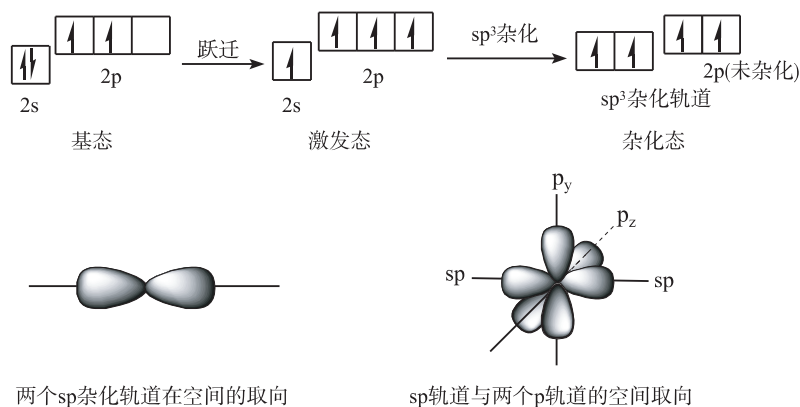


图 4-1 乙炔分子中 sp 杂化轨道的取向及其与 p 轨道的关系

乙炔分子在成键时,每个 sp 杂化的碳原子各以一个 sp 杂化轨道沿轴向“头碰头”形成一个 $C-C\sigma$ 键,每个碳原子再用各自剩余的一个 sp 杂化轨道分别与一个氢原子的 $1s$ 轨道沿轴向形成两个 $C-H\sigma$ 键,所形成的三个 σ 键呈直线型,如图 4-2 所示。



图 4-2 乙炔分子的 σ 键

每个碳原子还各剩余两个未参与杂化的互相垂直的 p 轨道,其对称轴都垂直于 sp 杂化轨道对称轴所在的直线。每个碳原子余下的这两个 p 轨道所在的对称轴是分别两两平行的,因此可以从侧面重叠成两个互相垂直的 π 键,如图 4-3 所示。 π 键电子云呈圆柱状围绕在乙炔分子所在的直线外,如图 4-4 所示。

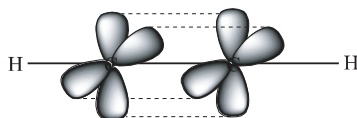


图 4-3 乙炔分子的 π 键



图 4-4 乙炔的 π 键电子云示意图

通过以上分析可以得出如下结论:虽然乙炔分子中含有碳碳叁键,但是和乙烯分子一样,乙炔分子中的碳碳叁键是不等同的,其中一个为 σ 键,另外两个则是 π 键。现代物理实

验方法证明,乙炔分子为直线型,碳碳叁键($C\equiv C$)的键长为 0.120nm,比乙烯的碳碳双键($C=C$)键长(0.134nm)短,这说明在乙炔分子中两个碳原子之间结合得更牢固了。碳碳叁键($C\equiv C$)强的键能(835kJ/mol)也进一步说明了这一结论。

4.4 炔烃的物理性质

与烯烃相似,炔烃的物理性质也是随着炔烃分子的相对分子质量的增加而有规律地变化。

1. 状态

常温常压下,含有 4 个碳以下的炔烃为气体,含 5~18 个碳的为液体,超过 18 个碳的炔烃为固体。

2. 沸点和相对密度

炔烃的沸点和相对密度都是随分子量增加而增加,炔烃的沸点和相对密度比相应的含有相同个数碳原子的烯烃略高。

3. 溶解性

炔烃有微弱的极性,不溶于水,易溶于有机溶剂(如苯、石油醚、醚、丙酮等)。

一些常见炔烃的物理常数见表 4-1。

表 4-1 一些炔烃的物理常数

名 称	沸点/°C	熔点/°C	相对密度(d_4^{20})
乙炔	-83.4	-81.8(升华)	0.618
丙炔	-23.2	-101.5	0.706
1-丁炔	8.1	-130	0.678
2-丁炔	27	-32.3	0.690
1-戊炔	39.7	-90	0.695
2-戊炔	56.1	-101	0.711
3-甲基-1-丁炔	29.4	-89.7	0.666
1-己炔	71.3	-124	0.716
2-己炔	84	-89.6	0.732

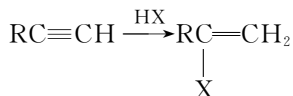
4.5 炔烃的化学性质

炔烃分子的官能团为碳碳叁键($C\equiv C$),因此其化学性质主要表现于碳碳叁键($C\equiv C$)和与叁键碳原子直接相连的氢原子。炔烃的碳碳叁键($C\equiv C$)与烯烃的碳碳双键($C=C$)一样都含有 π 键,因此炔烃的化学性质与烯烃相似,也能进行加成、氧化和聚合反应,但是叁键的加成活性不如双键强。另外,与叁键碳原子直接相连的氢原子由于受到叁键的影响而有弱的酸性。

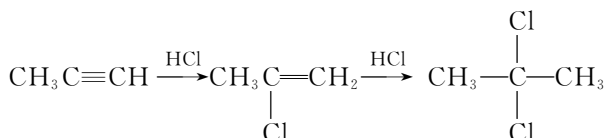
4.5.1 加成反应

1. 与卤化氢和卤素的加成

炔烃与烯烃一样也能与卤化氢加成,但是炔烃与卤化氢的加成不如烯烃容易,不对称炔烃与卤化氢加成产物遵守马氏规则。

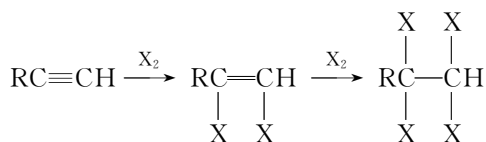


反应中加入卤化氢的量不同,生成的产物也不同,如炔烃加入不过量的卤化氢,产物为一卤代炔烃,而加入两分子的卤化氢生成的产物为二卤代烷烃。

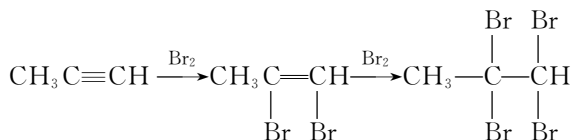


可以控制卤化氢的加入量,而使反应停留在只加一分子的卤化氢阶段。与烯烃一样,卤化氢与炔烃加成的反应活性顺序: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl} > \text{HF}$ 。

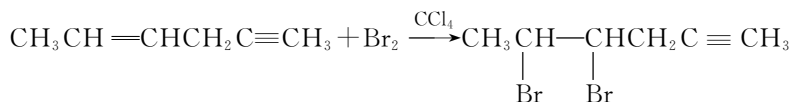
炔烃与卤素也可以发生加成反应。



炔烃与溴的四氯化碳溶液加成,可使溴的四氯化碳溶液褪色,与烯烃一样,这个反应也可以用来鉴别炔烃。

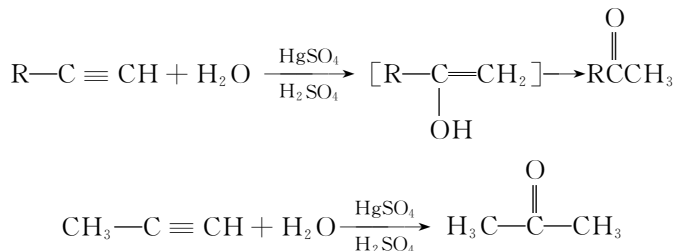


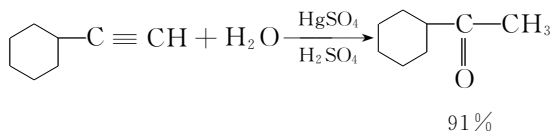
由于双键的加成活性要比炔烃强,因此对于分子内同时含有双键和叁键的烯炔,与卤素或卤化氢加成时,卤素或卤化氢首先要加到烯烃的双键上,例如:



2. 与水的加成

炔烃在硫酸汞的稀硫酸溶液中可与水发生加成反应,先生成不稳定的烯醇,接下来烯醇迅速转化为稳定的醛或酮。不对称炔烃与水加成也遵守马氏规则。例如:





乙炔与水加成生成乙醛,其他炔烃与水的加成产物都为酮。

这一反应是库切洛夫在 1881 年发现的,故称为库切洛夫反应。本反应中使用了汞盐做催化剂,汞及汞盐毒性很大,影响人类的健康,对环境的污染也很严重。

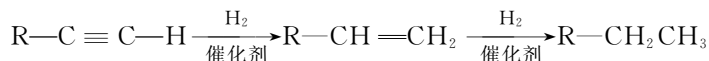
思考题 4-2 试写出下列炔烃与水加成产物。

- (1)乙炔 (2)丁炔 (3)2-丁炔 (4)2-甲基-1-戊炔

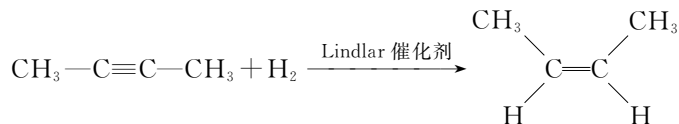
4.5.2 还原反应

1. 催化氢化

与烯烃相似,炔烃也能在催化剂的存在下与两分子的氢发生加成反应生成烷烃。反应时炔烃先断裂一个 π 键与一分子的氢加成生成烯烃,然后再断裂另外一个 π 键与另外一分子的氢加成生成烷烃。例如:



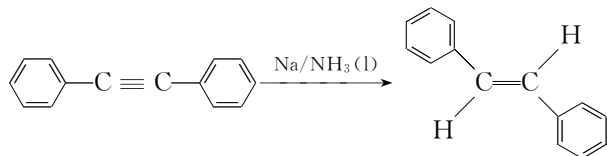
炔烃的催化氢化很难停留在烯烃阶段,因此只有选择恰当的催化剂,如将催化剂部分毒化和控制反应条件,才能使反应停留在烯烃阶段。例如,Lindlar 催化剂是指在 $\text{Pd}-\text{CaCO}_3$ 催化剂中加入醋酸铅和喹啉,这样就会使 $\text{Pd}-\text{CaCO}_3$ 催化剂部分毒化,从而使其催化能力下降,使反应停留在烯烃阶段,而且可以获得顺式构型的烯烃。例如:



该方法是由炔烃制备顺式烯烃的好方法。

2. 钠的液氨溶液或金属氢化物还原

炔烃用钠的液氨溶液或金属氢化物如 LiAlH_4 还原也可以停留在烯烃阶段,产物为反式烯烃。例如:

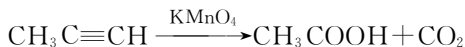


思考题 4-3 试写出下列反应的产物,并给出产物构型。

- (1) $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ 与氢在 Lindlar 催化剂催化下的反应产物;
 (2) $(\text{CH}_3)_3\text{CC}\equiv\text{CC}(\text{CH}_3)_3$ 与氢在钠的液氨溶液中的反应产物。

4.5.3 氧化反应

与烯烃相似,炔烃与氧化剂反应其叁键断裂,产物为羧酸、二氧化碳等。例如:



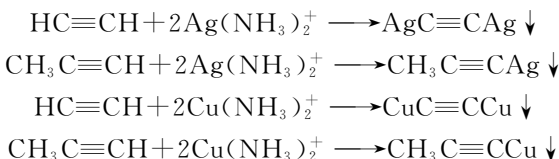
由于反应过程中高锰酸钾的紫色褪去,因此这个反应可用来鉴别炔烃。

思考题 4-4 某炔烃与高锰酸钾反应生成二氧化碳和异丁酸,试根据产物的结构来判断该炔烃的结构。

4.5.4 金属炔化物的生成

与叁键碳原子直接相连的氢原子由于受到叁键的影响而具有弱的酸性,因此末端炔烃的炔氢可以被一些金属离子所取代。

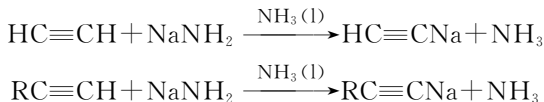
在银离子的氨溶液或铜离子的氨溶液中,有末端炔烃的氢被一价银离子或铜离子所取代,生成金属炔化物。例如:



反应所生成的产物炔化银为灰白色沉淀,而炔化亚铜为棕红色沉淀。因此可以通过这个反应来鉴别炔烃的结构。

应注意,干燥的炔化银和炔化亚铜受热或振动易发生爆炸生成金属和碳,因此为避免爆炸,反应结束后,应加入浓盐酸将炔化物分解掉。

另外,有炔氢的炔烃还可以在液氨中与氨基化钠反应生成炔化钠。例如:



炔化钠可作为原料与卤代烃反应来合成增长碳链的炔烃。例如:



思考题 4-5 鉴别下列各组化合物:

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{CCH}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$

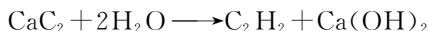
(2) $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ 与 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$

4.6 炔烃的制法

4.6.1 乙炔的制法

1. 电石法

乙炔是基本有机化工原料,因此乙炔的制备是非常重要的。通常工业上制备乙炔是由电石水解来制备:



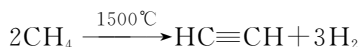
生产电石的原料为氧化钙和焦炭,将其放入电炉内,由于受到电极尖端电弧热,将原料

加热至 2300°C 以上生成的产品为碳化钙即电石。

电石法生产乙炔的优点是可以直接获得 99% 的乙炔；缺点是耗电量大，成本高。

2. 甲烷裂解法

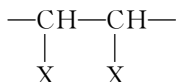
将含有甲烷的天然气或焦炉煤气通入电弧炉中，加热至 1500°C，则甲烷裂解生成乙炔和氢气等。之后为阻止其进一步分解，将其迅速导入骤冷器，被直接喷入的冷水骤冷至 100°C 以下，就可获得乙炔等产品，这也是生产乙炔的一种方法。



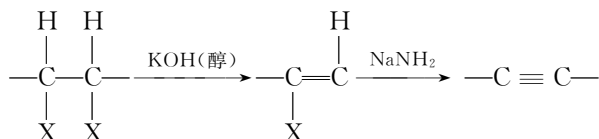
4.6.2 其他炔烃的制法

1. 由邻二卤代烷脱卤化氢制备炔烃

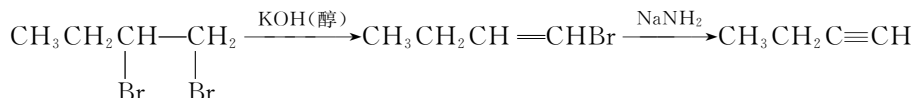
邻二卤代烷的结构如下：



由邻二卤代烷脱卤化氢制备炔烃的过程如下：

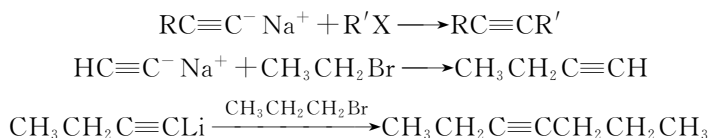


反应的第一步脱掉一分子的卤化氢很容易，而第二步需要在热的氢氧化钾醇溶液中或氨基化钠的存在下才能再脱一分子卤化氢生成炔烃。例如：



2. 由金属炔化物来制备

可用炔化钠或炔化锂与卤代烃反应来制备炔烃。例如：



这个反应可用来合成增长碳链的炔烃。

4.7 乙炔

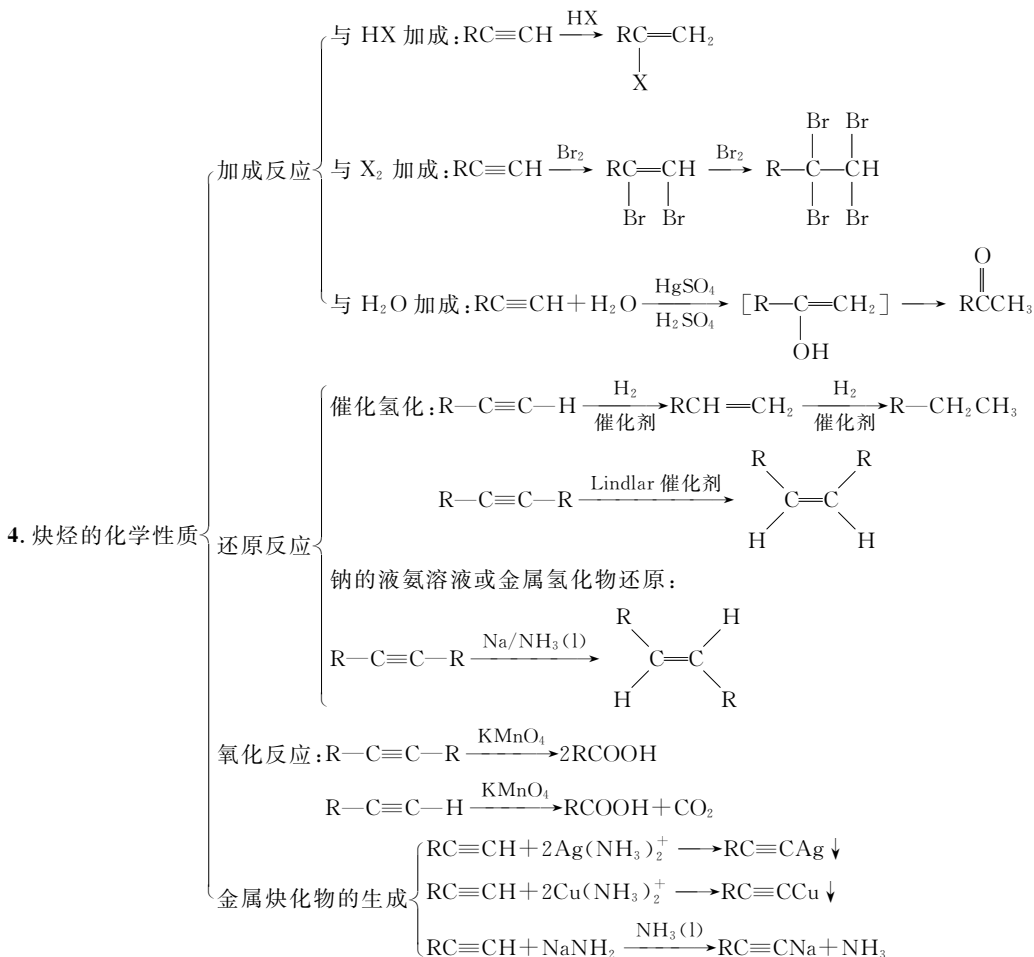
乙炔的分子式是 C_2H_2 ，结构简式是 $\text{CH}\equiv\text{CH}$ 。纯净的乙炔是没有颜色、没有臭味、比空气稍轻、微溶于水、易溶于有机溶剂的气体。乙炔燃烧火焰明亮且有大量黑烟。明亮是因为燃烧时，一部分碳氢化合物裂化成细微分散的碳颗粒，这些碳粒受灼热而发光，因此乙炔曾作为照明气使用；黑烟是因为乙炔含碳量高，燃烧不充分造成的。乙炔是重要的基本有机原料，可用于制备氯乙烯、聚氯乙烯等。乙炔燃烧时产生的氧炔焰可用来切割或焊接金属。

本章小结

1. 炔烃的同分异构 $\left\{ \begin{array}{l} \text{碳干异构} \\ \text{官能团位置异构} \end{array} \right.$

2. 炔烃的命名: 同烯烃相似, “烯”字改为“炔”

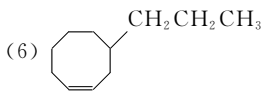
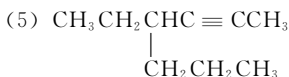
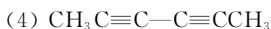
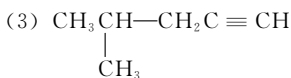
3. 炔烃的结构 $\left\{ \begin{array}{l} \text{含有碳碳三键: 碳碳三键由一个 } \sigma \text{ 键和两个 } \pi \text{ 键组成} \\ \text{sp 杂化: 三键碳原子是 sp 杂化} \\ \text{直线型: 炔烃中三键碳原子是直线型结构} \end{array} \right.$



习 题

4-1 用系统命名法命名下列化合物。





4-2 用化学方法鉴别下列各组化合物：

(1) 1-戊炔和 2-戊炔

(2) 丙烷、丁烯和乙炔

4-3 写出 1-戊炔与 2-戊炔分别与下列试剂反应的主要产物：

(1) 1mol HCl

(2) 2mol HCl

(3) 1mol Br₂/CCl₄

(4) 2mol Br₂/CCl₄

(5) 1mol H₂/Lindlar 催化剂

(6) 过量 H₂, Ni

(7) Na-NH₃ (l)

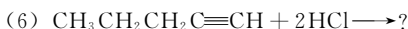
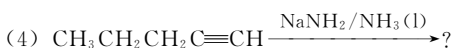
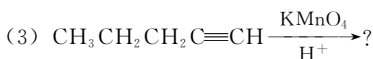
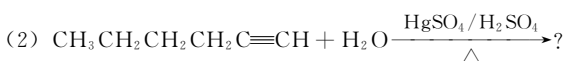
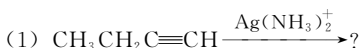
(8) NaNH₂/NH₃ (l)

(9) AgNO₃ 的 NH₃ 溶液

(10) HgSO₄/H₂SO₄

(11) 热的 KMnO₄ 溶液

4-4 完成下列反应：



4-5 以反应式表示以乙炔为原料并可选用必要无机试剂合成下列化合物：

(1) 1-丁炔

(2) 2,2-二氯丁烷

(3) 2-丁醇

(4) 顺-3-己炔

4-6 某化合物 A 分子式为 C₇H₁₂，催化加氢得到 2-甲基己烷，A 与硝酸银的氨溶液反应生成灰白色沉淀，试推测化合物 A 的结构式。

4-7 某化合物 A 的分子式为 C₆H₁₀，能使溴的四氯化碳溶液褪色，与硝酸银的氨溶液反应生成灰白色沉淀，A 用热的高锰酸钾溶液氧化产物为 CH₃CH₂CH₂CH₂COOH 和 CO₂，试推测化合物 A 的结构式及逐步化学反应式。