

第六章 二烯烃和炔烃

分子中含有 $C\equiv C$ 的烃叫**炔烃(alkyne)**;

分子中含有两个 $C=C$ 的烃叫**二烯烃(alkadiene)**;

炔烃和二烯烃具有相同的通式 C_nH_{2n-2} ，它们是不饱和烃，比相应的烷烃少 $4H$ ，其不饱和度为 2 ；但有不同的官能团，因此具有不同的化学性质，分开来讨论。

烷烯炔的英文名词词尾变化

烷烃

~ane

烯烃

~ene

炔烃

~yne

烯炔

~enyne

二烯烃

~adiene

二炔烃

~adiyne

一烯二炔

~endiyne

三烯烃

~atriene

三炔烃

~atriyne

三烯一炔

~trienyne

烷基

~yl

烯基

~enyl

炔基

~ynyl

主要内容

第一部分 二烯烃

一. 二烯烃的分类和命名

二. 共轭二烯烃的结构和特性

三. 二烯烃的物理性质

四. 二烯烃的化学性质

第二部分 炔烃

一. 炔烃的结构和命名

二. 炔烃的化学性质

三. 炔烃的制备

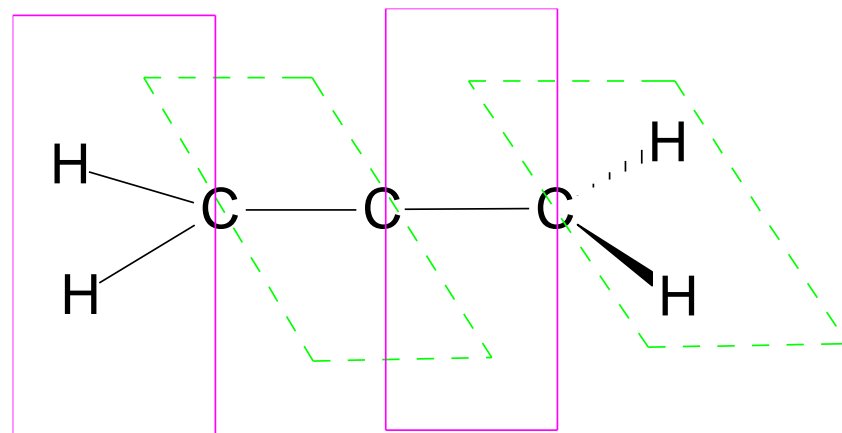
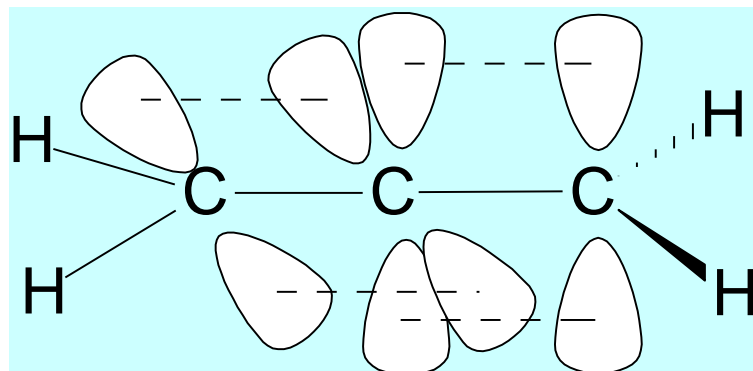
第一部分 二烯烃

一、二烯烃的分类和命名

1、分类

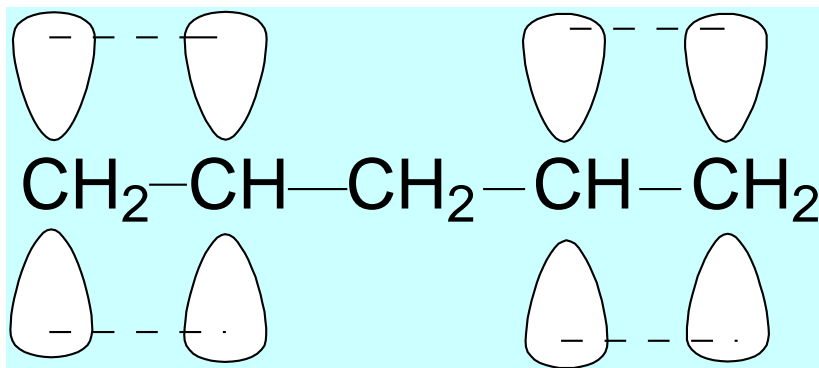
二烯烃是指分子中含有两个C=C的化合物，根据双键的排列方式可分为以下三类：

(1) 聚集双烯：两个双键连在一个碳上的双烯，叫聚集双烯



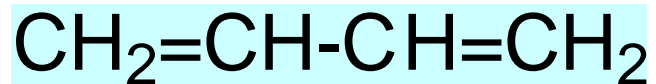
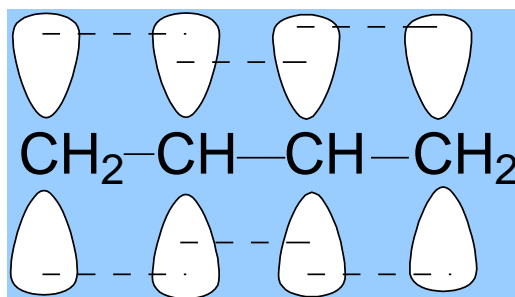
由于两个双键集中在同一碳原子上，因此丙二烯是一个不稳定的化合物。

(2) 隔离二烯烃：两个双键之间隔着两个或两个以上的单键



体系中两个C=C被多个单键分开，它们之间不产生影响，故隔离二烯烃的性质与一般烯烃相似。

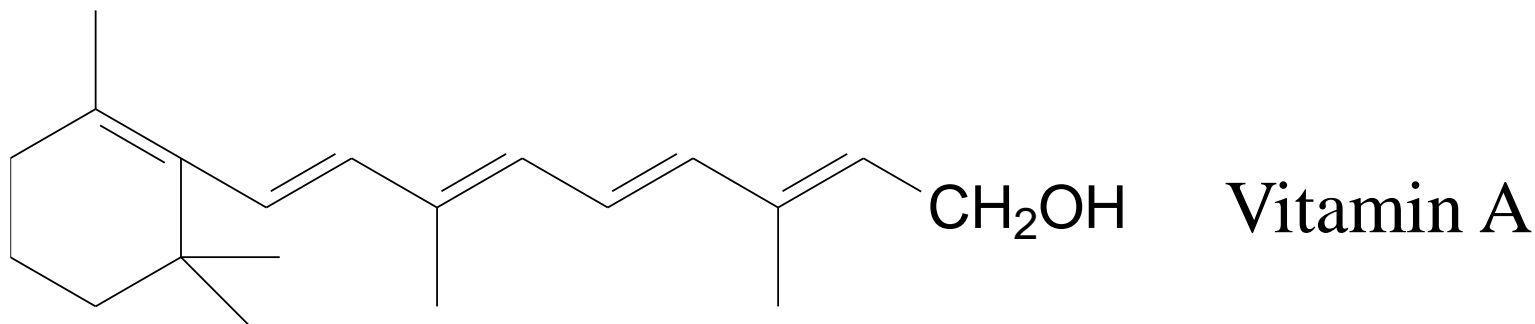
(3) 共轭双烯：两个双键之间仅隔着一个单键



1,3-丁二烯

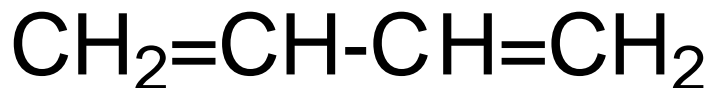
聚集双烯的化合物为数不多，主要用于立体化学的研究；隔离双烯的性质与单烯相似；

共轭二烯的结构和性质较为特殊，这类化合物在天然产物中较常见，本章将重点讨论共轭双烯。



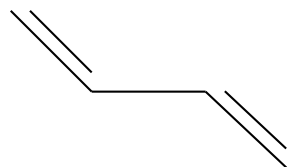
2、二烯烃的命名

二烯烃的IUPAC命名与单烯烃相似，但词尾用二烯代替，并用两个数字表示双键的位置。

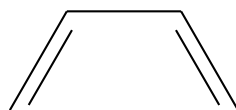


1,3-丁二烯 丁-1, 3-二烯 (新)

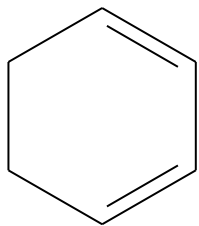
简写:



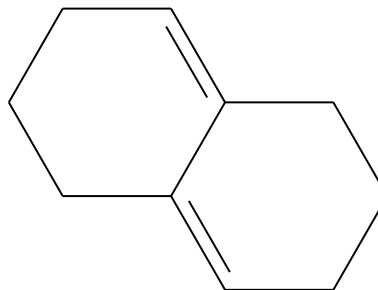
s-反 (其中s表示两个
双键中的单键)



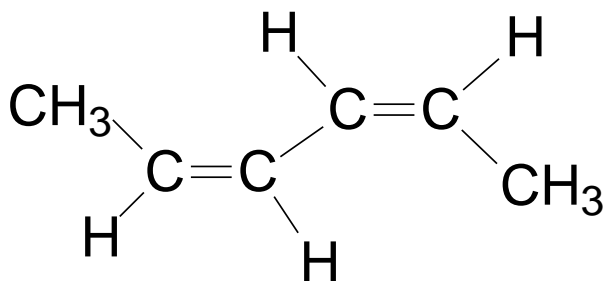
s-顺



S-顺构象
无法改变

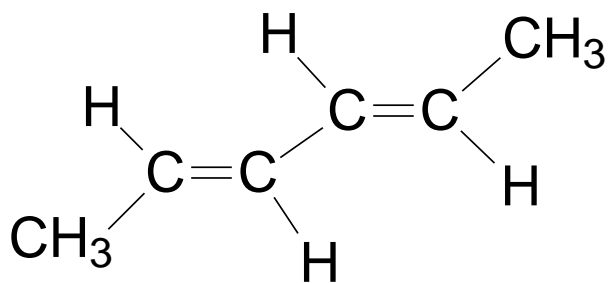
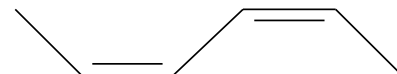


S-反构象
无法改变



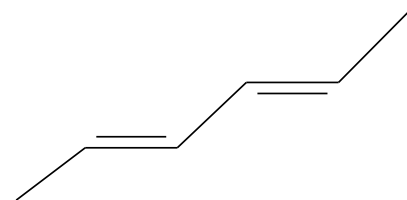
(2Z, 4Z)-2,4-己二烯

(2Z, 4Z)-己-2,4-二烯



(2E, 4E)-2,4-己二烯

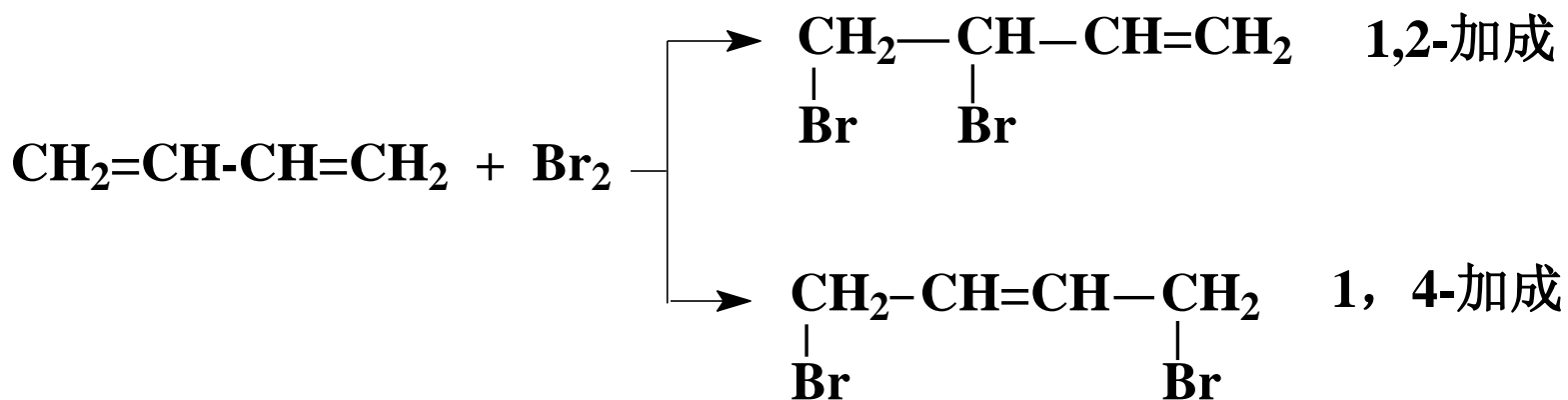
(2E, 4E)-己-2,4-二烯



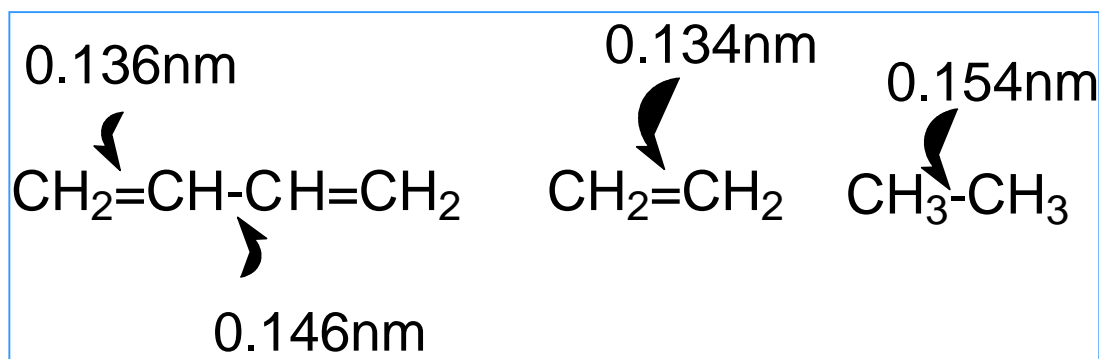
二、共轭二烯烃的结构

实验事实表明，共轭二烯与简单烯烃的不同在于：

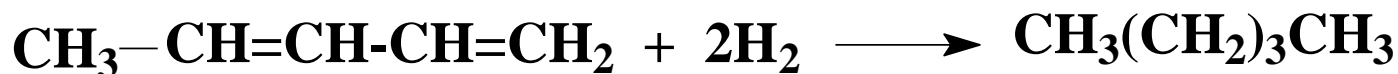
①它们与亲电试剂不但起1,2-加成，也起1,4-加成



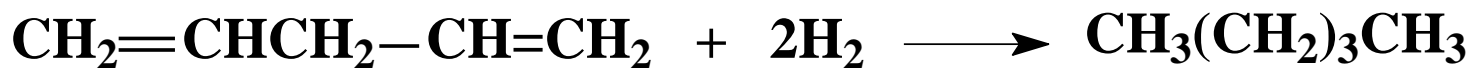
② 测定发现，1,3-丁二烯的C1-C2，C3-C4的C=C双键键长比乙烯的稍长，C2-C3的单键键长比乙烷的稍短，而且围绕C2-C3键的旋转起很大的抑制作用。



③ 氢化热

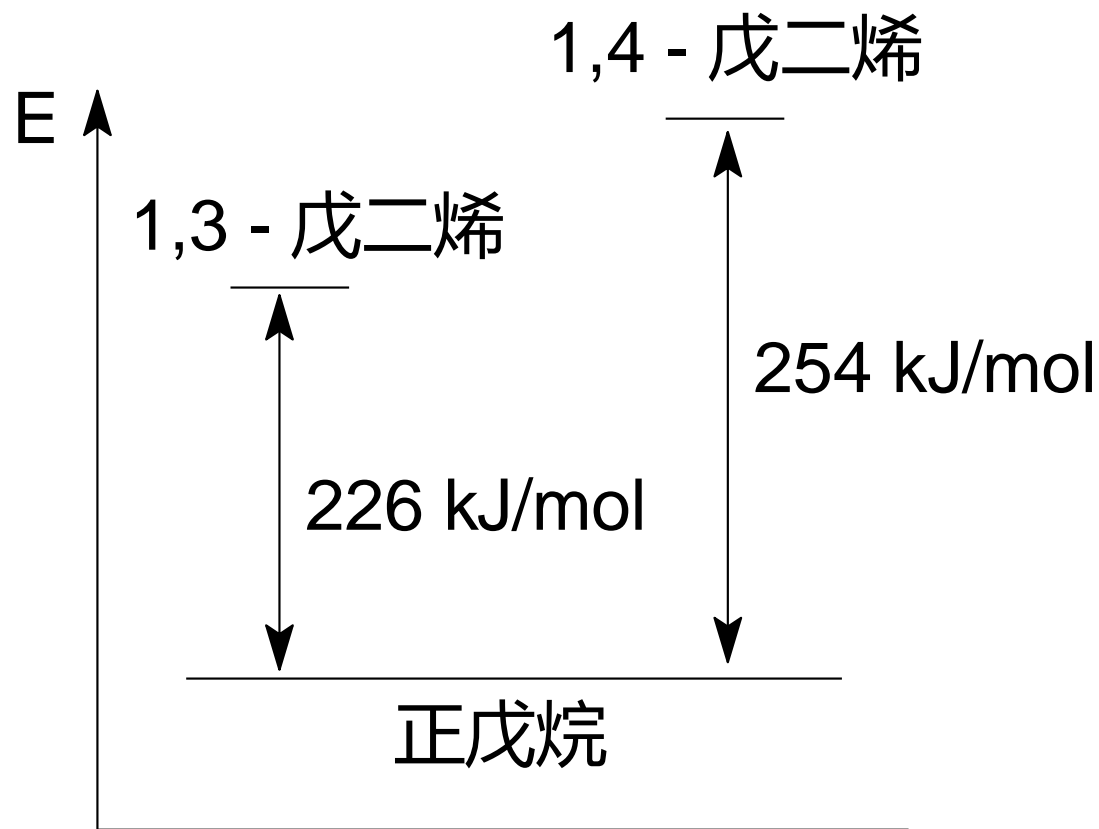


$$\Delta H = -226 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta H = -254 \text{ kJ/mol}$$

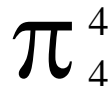
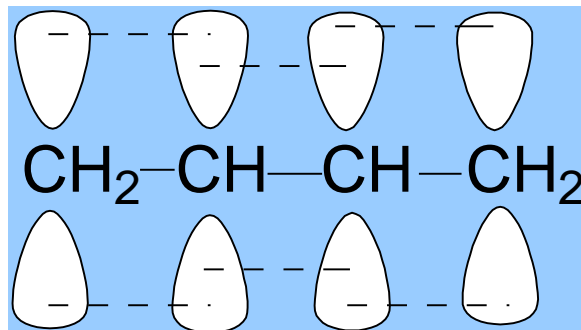
1, 4-戊二烯和1, 3-戊二烯都是吸收2 mol H₂生成正戊烷，但是 $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$ 说明1, 4-戊二烯没有1, 3-戊二烯稳定。



为什么会有上述的实验事实呢？可以从它们的结构上加以讨论。

A. 在1,3-丁二烯分子中，形成C-C单键的C是 sp^2 杂化，乙烷中的C是 sp^3 杂化，当成键杂化轨道的s成分增加时，轨道尺寸就缩小，与第二个原子结合时的键长也会缩小，故 Csp^2-Csp^2 的键长比 Csp^3-Csp^3 的键长短。

B. 1,3-丁二烯是由4个 sp^2 杂化的C和6个H组成，所有的 σ 键都在一个平面上，每个碳原子各剩下一个p电子，都垂直于 σ 键所在的平面，且互相平行的重叠，结果使四个p电子云连接起来，形成一个整体。这样形成的键不再是局限在两个C之间而是包括四个C的大 π 键。



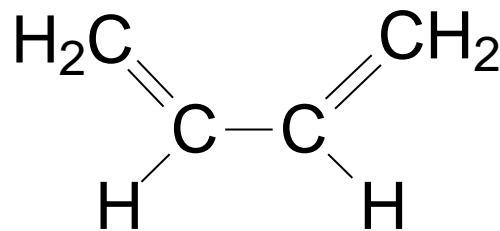
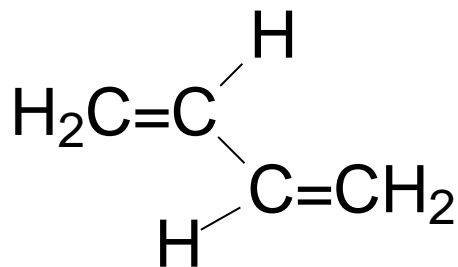
这种现象叫做**电子的离域作用**；由于电子的离域作用而形成的键叫**离域键**；在1, 3-丁二烯分子，C与C之间不再是简单的双键和单键，而是在一定程度上发生了**键长的平均化**。

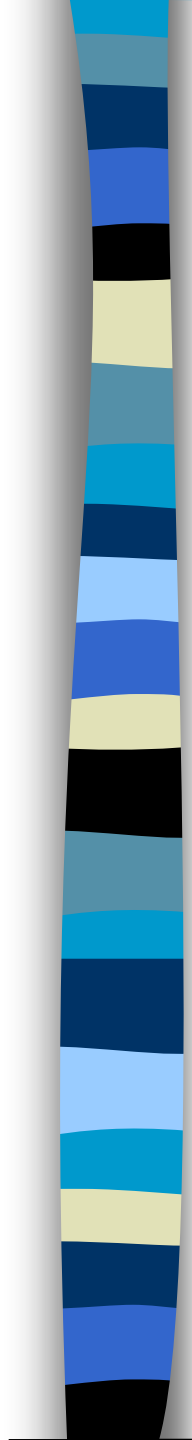
当整个分子处在同一平面时，两个 π 键相互平行，可以发生重叠，使原来两个 π 键上的电子云离域，这种现象叫**共轭**，由于是两个 π 键参与的共轭，又称 **$\pi - \pi$ 共轭**。

共轭使共轭双烯变稳定，1,3-戊二烯比1,4-戊二烯能量降低28kJ/mol, 这个能量称为**共轭能**。

它的数值越大，体系能量越低，也就越稳定。

$\pi - \pi$ 共轭要求1, 3-丁二烯整个分子都处在同一平面上, 否则轨道重叠不好, 不能进行共轭, 因此1, 3-丁二烯有两个较稳定的构象, C2-C3的其它旋转角度都将破坏共轭体系。

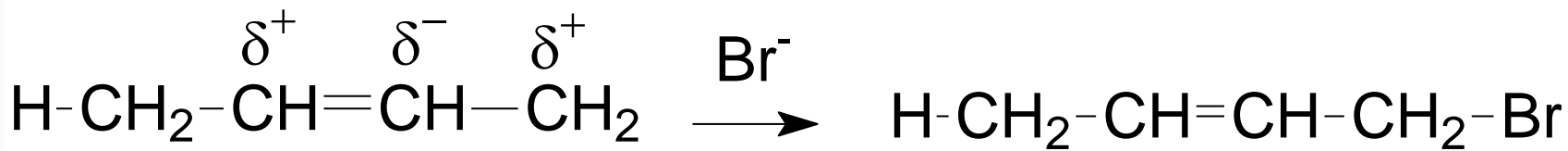
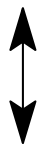
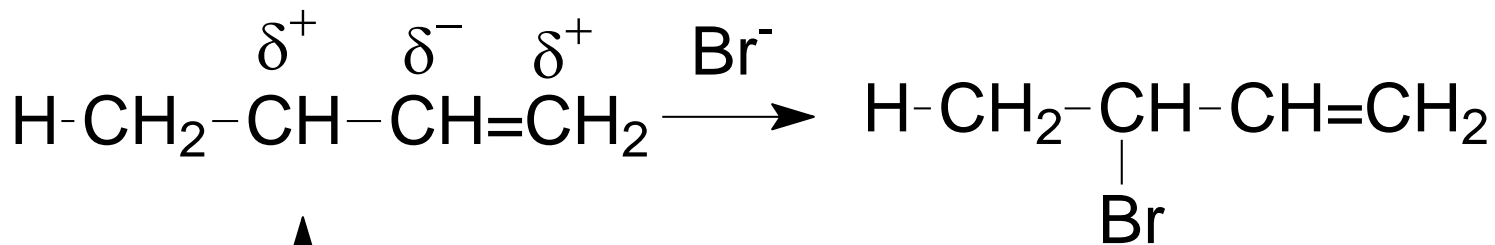
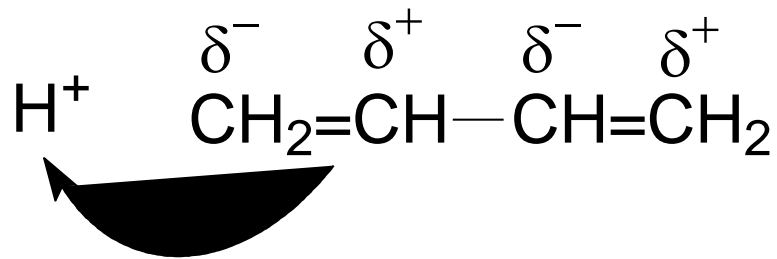


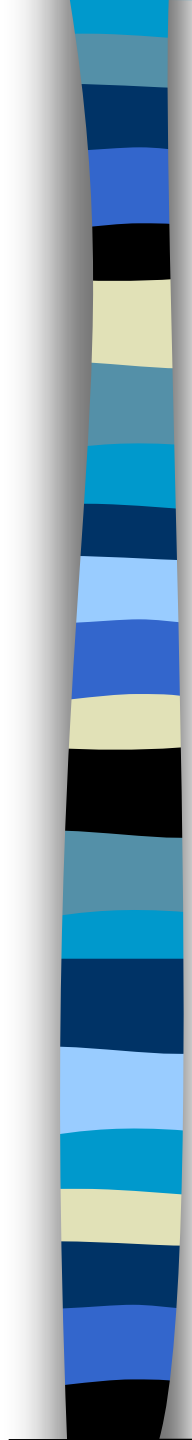


由于共轭效应所引起的键长平均化，是分子的一种永久内在的性质，是在没有参加反应就已在分子内存在的一种原子之间的相互影响，这种共轭效应叫做**静态的共轭效应**。

在静止状态时，1, 3-丁二烯分子中的电子云密度的分布是完全对称的；但当反应发生时，由于受到外界试剂进攻时，就发生 π 电子云的转移，使原分子中 π 电子云的对称分布遭到破坏， π 电子云转移时，能沿着共轭双键分子的一端转移到另一端。

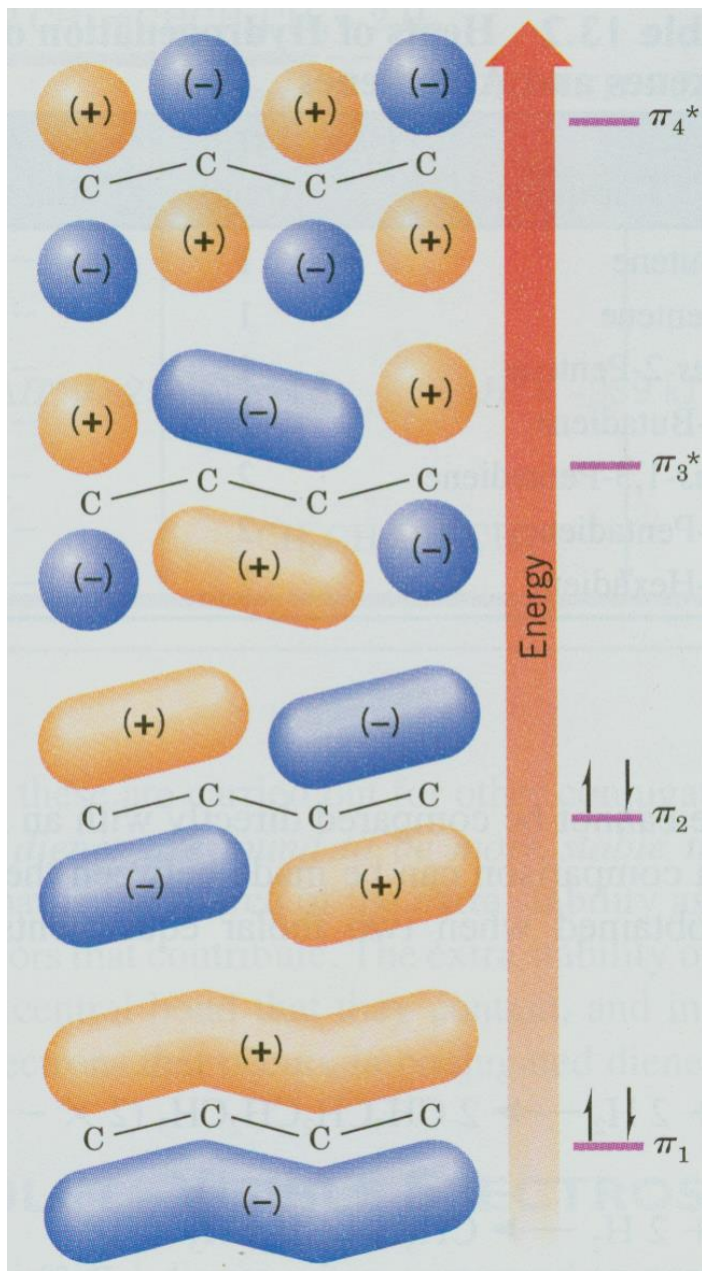
例如：





受到外界进攻试剂的影响，在发生反应的瞬间，电子云被极化而发生转移，这种转移可沿着共轭链传递下去，其效应并不因距离的增加而减弱。但这是一种暂时的效应，只有在分子进行化学反应的瞬间才表现出来，这种共轭效应叫做**动态共轭效应**。

按分子轨道理论，在1, 3-丁二烯分子中四个 π 轨道组成四个分子轨道。



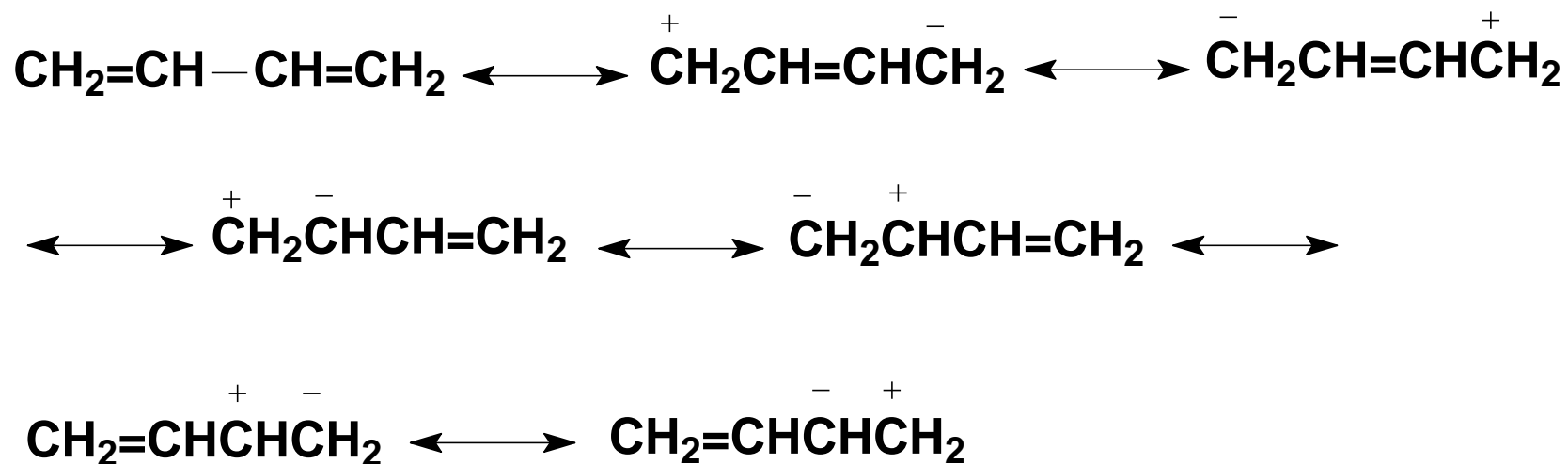
两个成键轨道 π_1 , π_2 ,
两个反键轨道 π_3^* , π_4^* ,

π_1 中没有节点, π_2 , π_3^* ,
 π_4^* 分别有1, 2, 3个节点, 节
点反映了该区域内电子云密
度很小, 不起成键作用, 节
点数目越多, 能量就越高。
故基态时四个 π 电子分别填充
在两个成键轨道中。

由图知, 填充在 π_1 轨道中的 π
电子分布在四个C上, π_2 有一
个节点, π 电子分布在C1-C2及
C3-C4之间, 总结果是所有的
键都有 π 键性质, 但C1-C2及
C3-C4之间具有较强的 π 键性质,
C2-C3键具有的 π 键性质小些。

因此，用经典式表示1, 3-丁二烯这类分子受到一定的局限，用分子轨道法来处理它便显出其优越性。

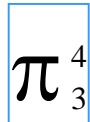
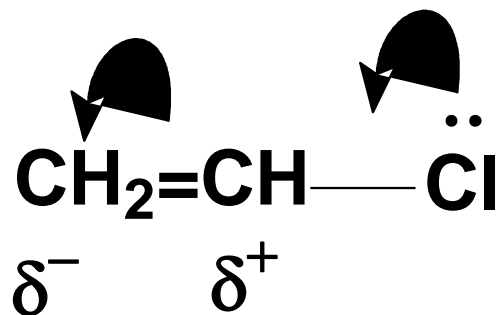
共振式：



七个共振式中，第一个最稳定，对共振杂化体的贡献最大，通常用它来表示1, 3-丁二烯的结构。¹⁹

在1, 3-丁二烯分子中，共轭体系是由两个 π 键组成的，故又叫 **π - π 共轭**；由于电子离域而产生的共轭效应不仅存在于含有共轭双键的体系中，在其它体系中也有类似的离域现象。

例：



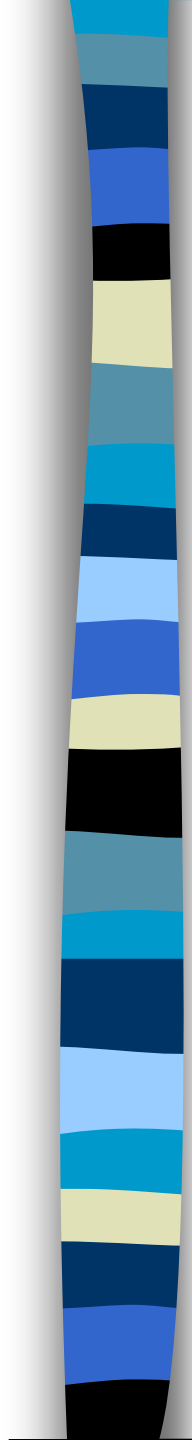
C1上的未共用电子对可以和双键上的 π 电子云交盖，形成一个整体，使四个电子分布在三个原子周围，产生电子的离域。

在这个分子中的共轭体系是由 π 键和p轨道组成的，我们叫它为 **p - π 共轭**。

诱导效应和共轭效应小结：

诱导效应：是由于分子中原子或原子团的电负性差别，由静电的极性所引起的，是沿饱和的碳链传递的，这种作用是短程的，在极大多数情况下，只在与中心直接相连的原子中表现的最大，相隔一个原子后的作用就衰减得很小了，三个键以后可不考虑此效应了。

诱导效应用 **I** 表示，+I 表示推电子，-I 表示吸电子作用，+,- 相对于 H 来划分，吸电子能力大于 H 的为“-”，给电子能力大于 H 的为“+”



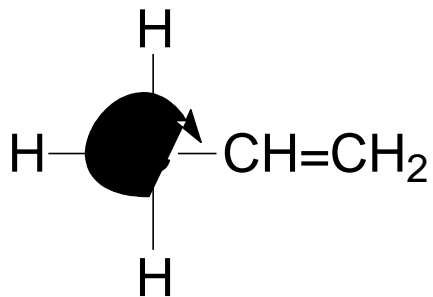
共轭效应 (conjugation effect)：是由于电子在整个分子轨道中的离域作用所产生的，理论上它可以沿共轭链无限传递下去，但在共轭链中插入一个饱和碳原子后，电子的离域就被阻断。

共轭效应用 **C** 表示，+C 表示推电子效应，-C 表示吸电子效应。

共轭效应： π - π 共轭， p - π 共轭

超共轭效应： σ - π 超共轭， σ - p 超共轭

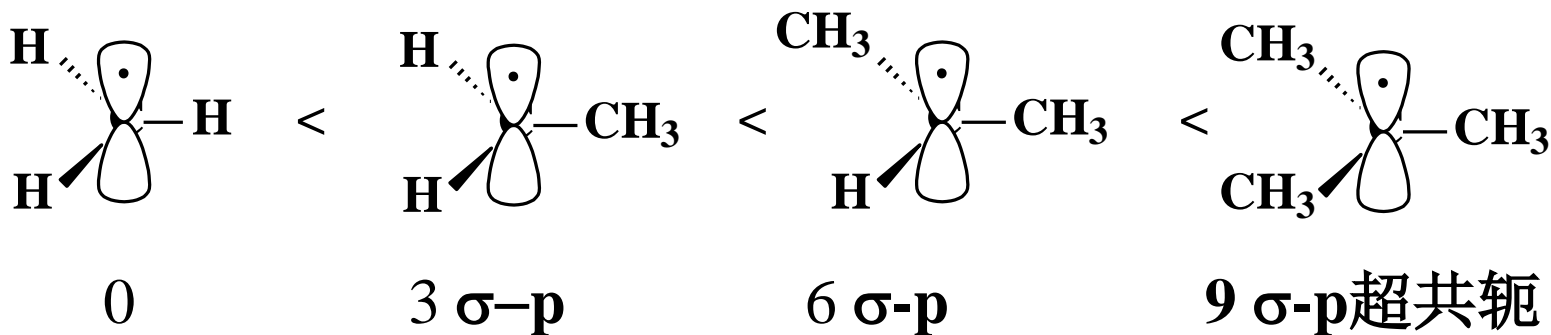
共轭效应比超共轭效应的作用强。



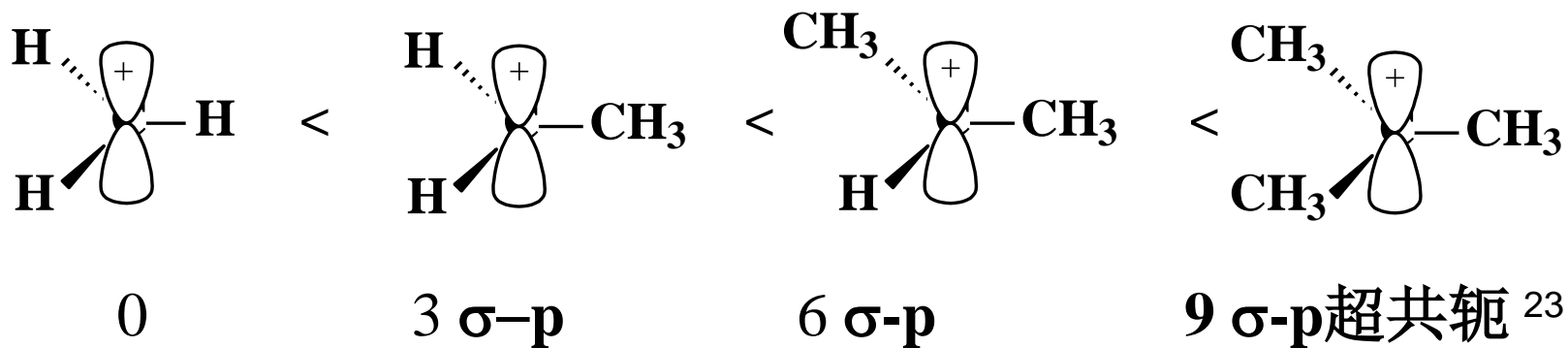
3 σ - π 超共轭

氢化热比乙烯低11.3kJ/mol

自由基稳定性:

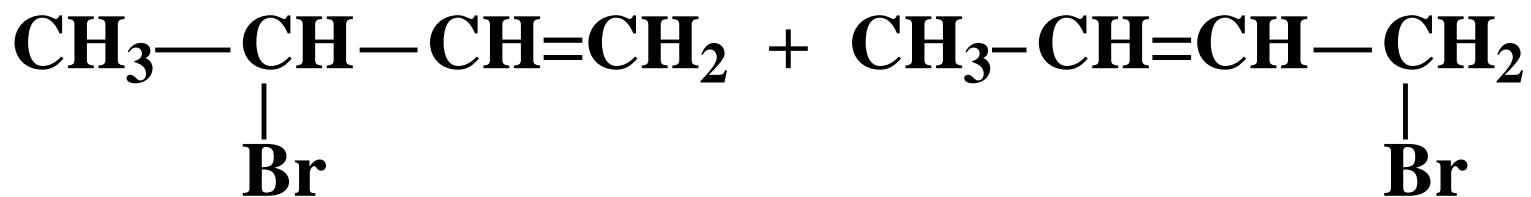


C⁺稳定性:



三、共轭二烯的化学性质

1、亲电加成

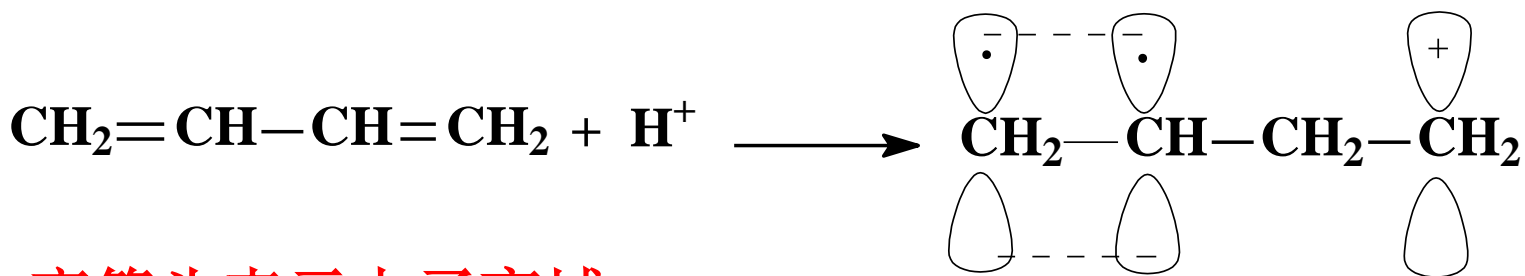
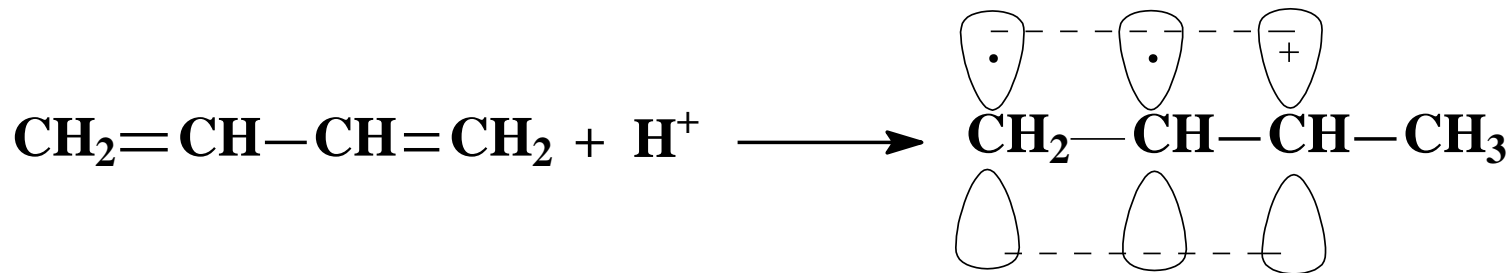


1,2-加成

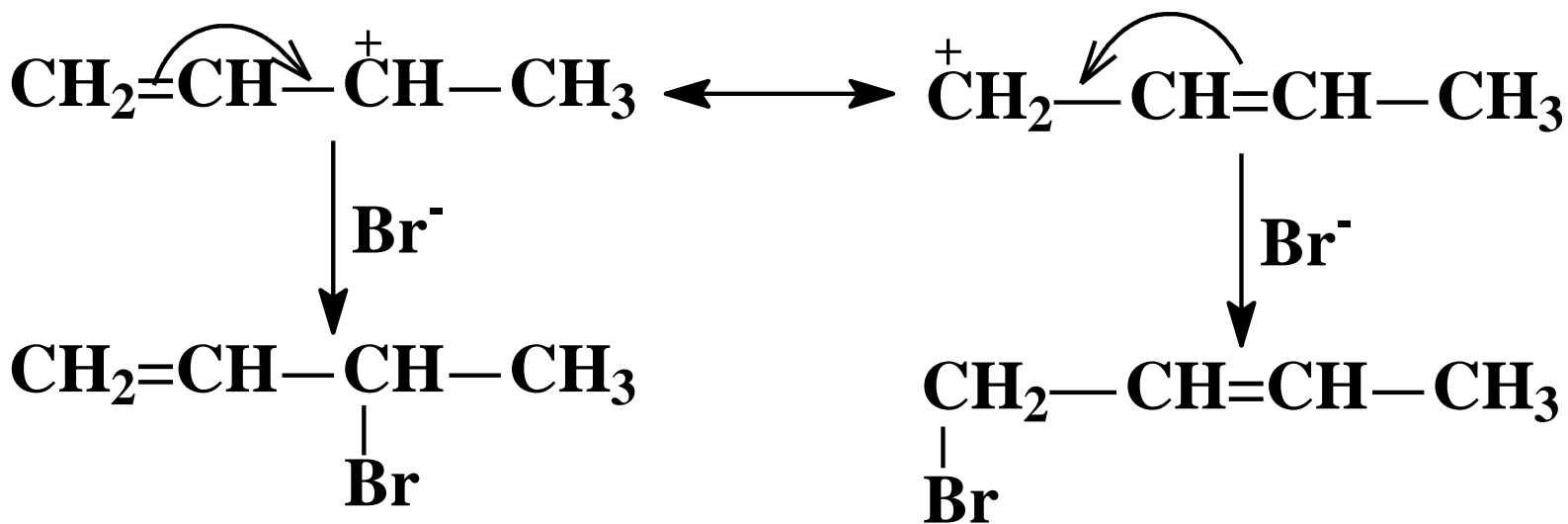
1, 4-加成

亲电试剂加到C-1和C-4上(即共轭体系的两端), 双键移到中间, 称**1,4-加成**或共轭加成。

共轭体系作为整体形式参与加成反应, 通称**共轭加成**。



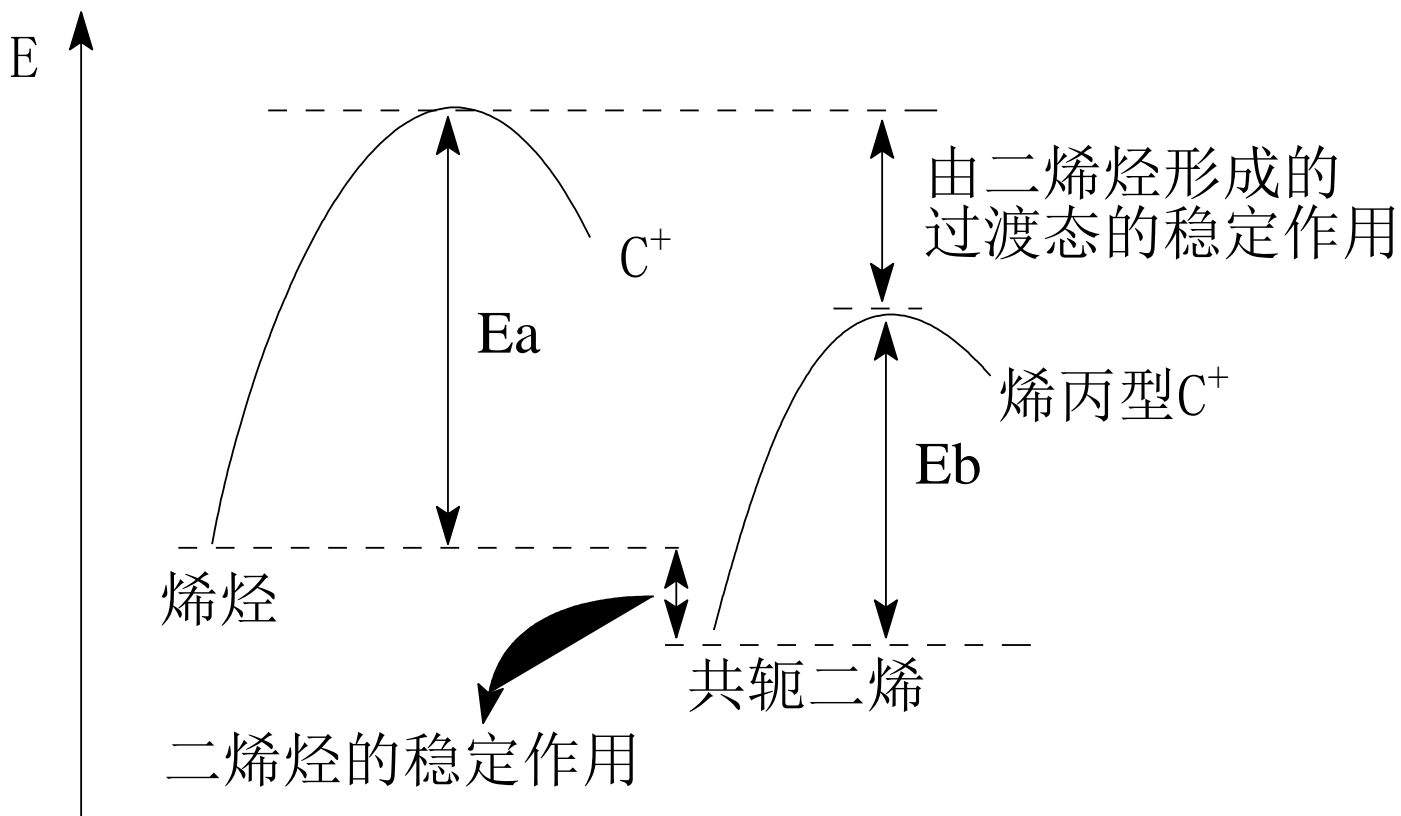
弯箭头表示电子离域



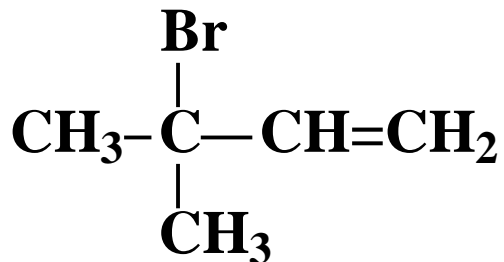
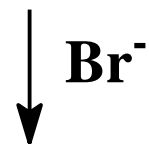
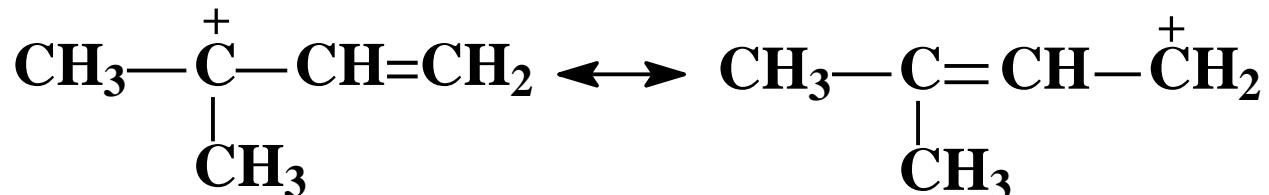
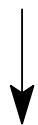
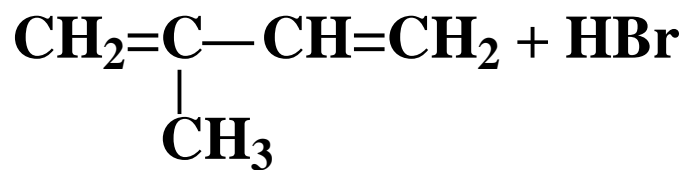
1,2-加成产物

1,4-加成产物

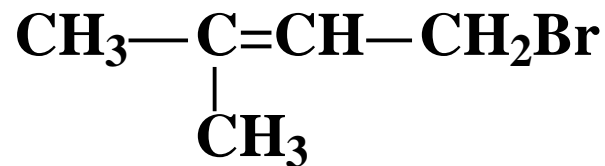
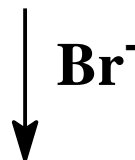
共轭二烯的加成反应活性比单烯快得多，因为它们受亲电试剂进攻时，所生成的过渡态与烯烃的过渡态相比能量差比烯烃本身的能量差高。



活化能 $E_a > E_b$



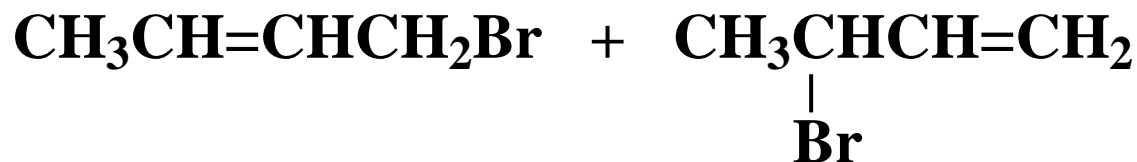
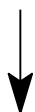
1,2-加成



1,4-加成

1,2-与1,4-加成同时发生，两种产物的比例取决于试剂性质、溶剂性质、温度、产物稳定性等。

例如：



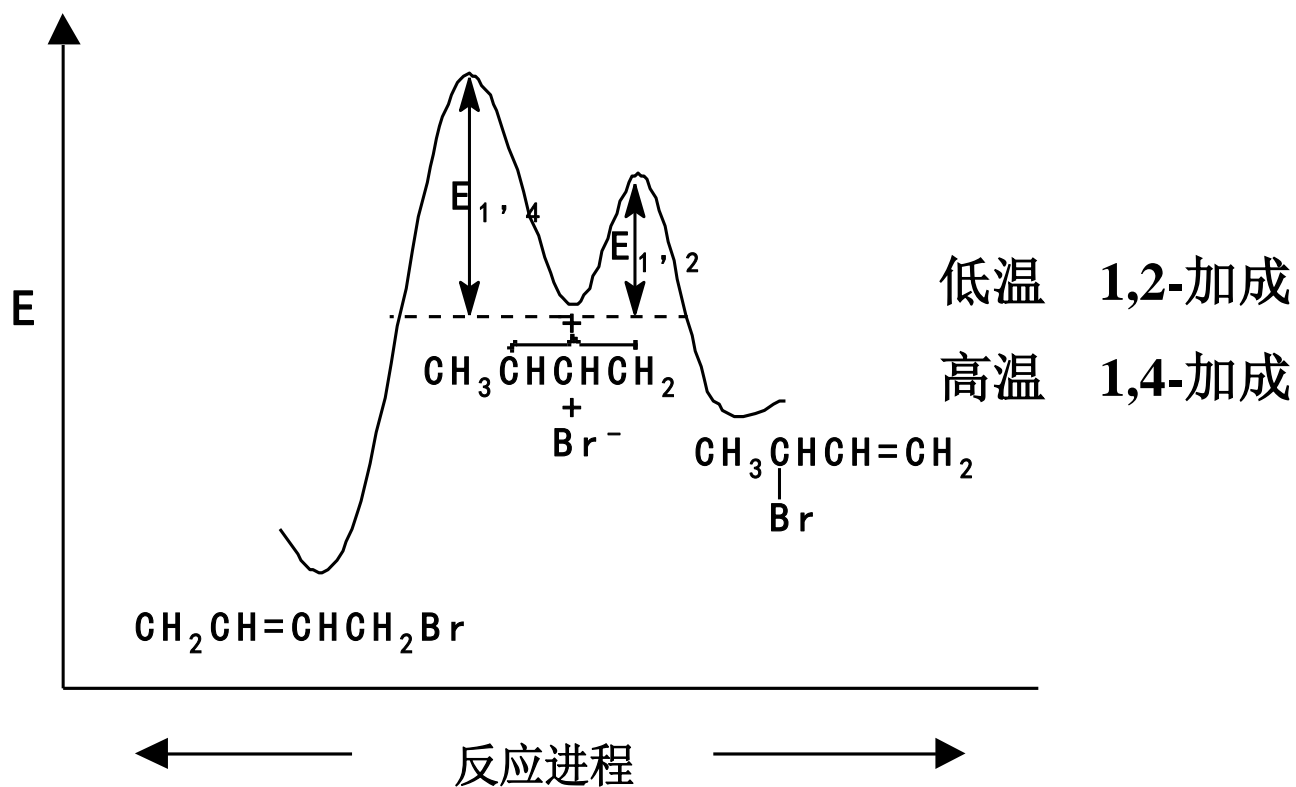
1,4-

1,2-

-80°C 20% 80%

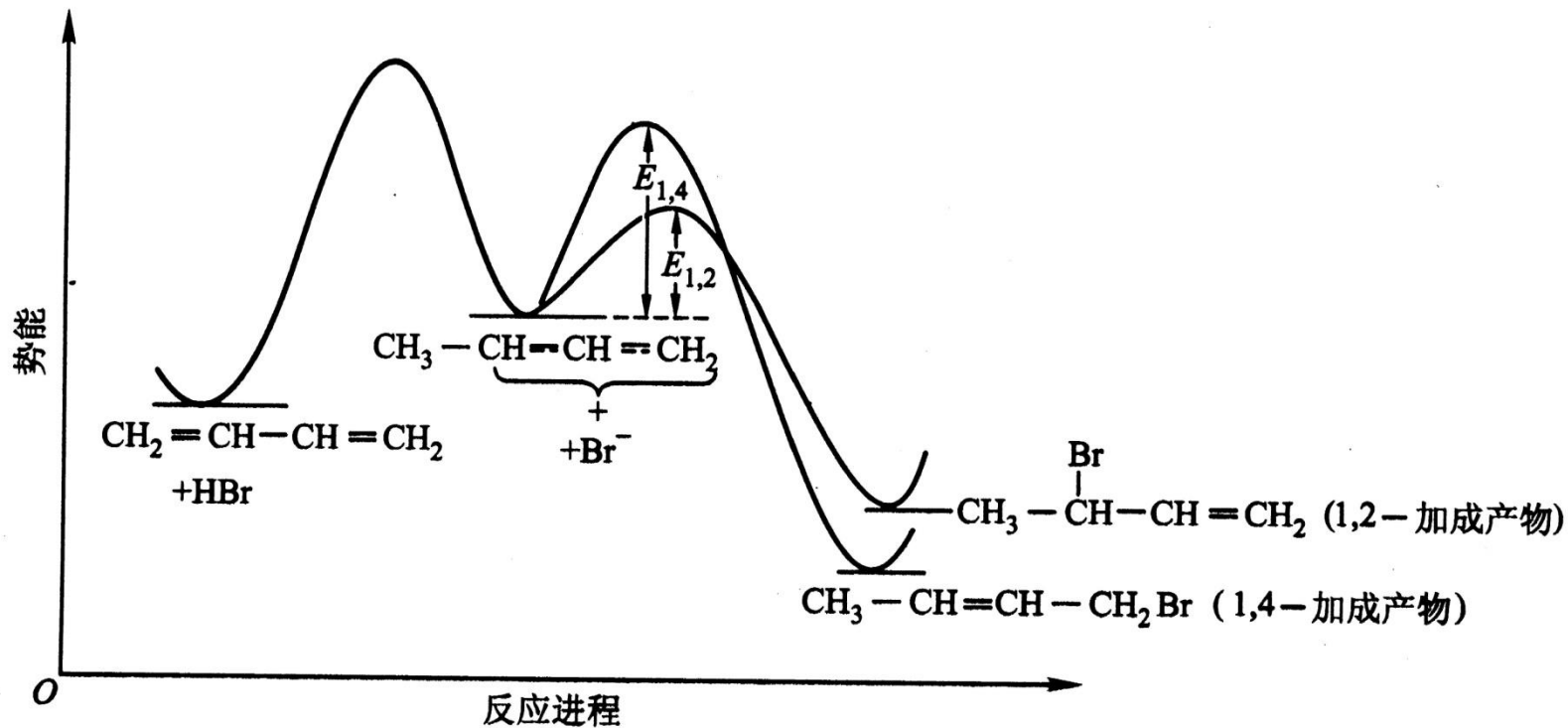
40°C 80% 20%

为什么温度不同，两种加成产物的比例不一样呢？



在低温时由反应速率控制产物比例的现象称为**速率控制或动力学控制**；

在高温时由产物间平衡控制产物比例的现象称为**平衡控制或热力学控制**；



1,3-丁二烯亲电加成:

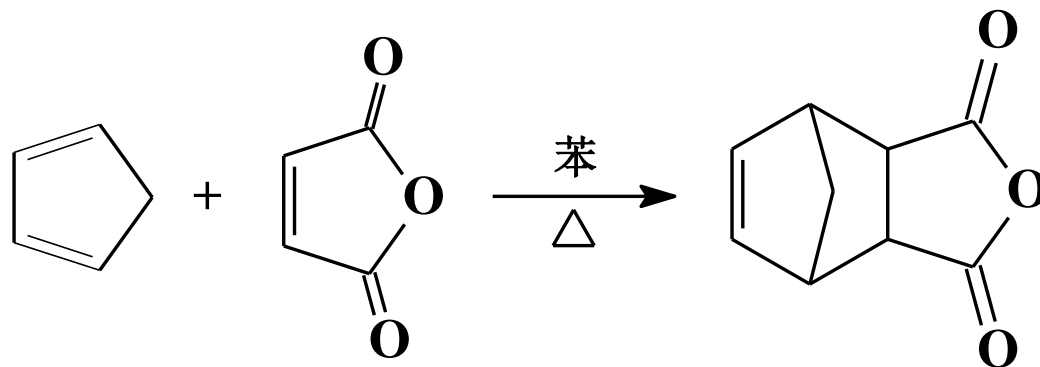
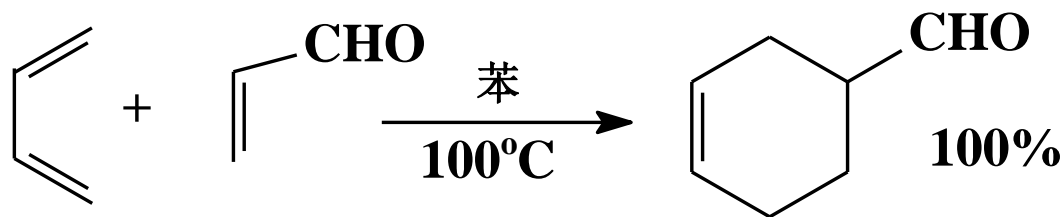
分两步进行，第一步生成相同，生成C⁺，第二步不同:

Br与C-2结合，活化能低，反应产率快，低温产物比例大;

Br与C-4结合，活化能高，产物更稳定，高温产物比例大。

1,2-加成产物转化为1,4-加成产物较容易，升温，延长反应时间都对1,4-加成有利。

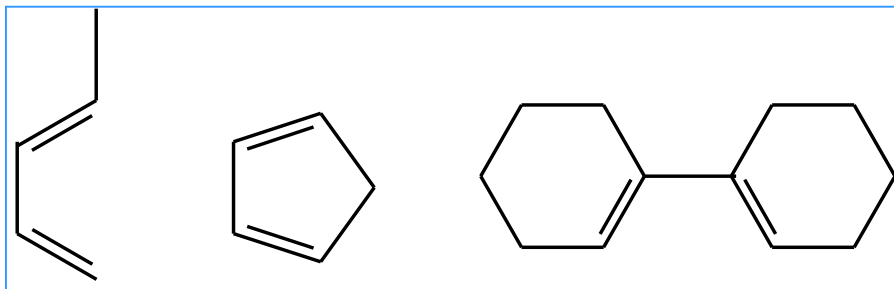
2、Diels-Alder反应—共轭双烯的环状1, 4-加成 (获1950年Nobel奖)



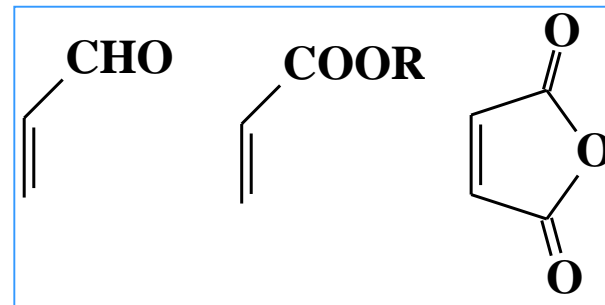
用于共轭双烯的鉴定与分析；用于合成六元环

双烯体：共轭双烯 (s-顺式构象、双键碳上连有给电子基)。

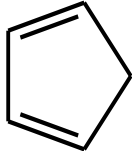
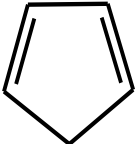
亲双烯体：烯炔或炔炔（重键碳上连有吸电子基）。



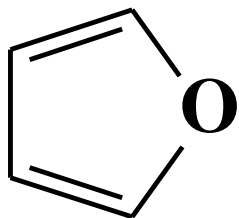
双烯体



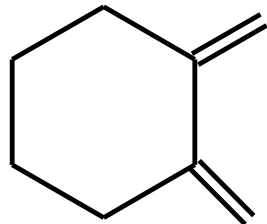
亲双烯体

双烯体	亲双烯体	相对反应速率
		1
	$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OC}_2\text{H}_5$	12.6
	$\begin{array}{c} \text{NC} \quad \text{CN} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{NC} \quad \text{CN} \end{array}$	4.6×10^6

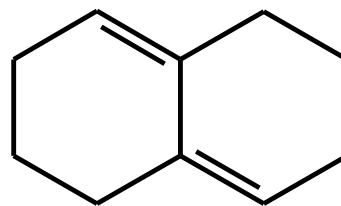
讨论：预测下列双烯体能否进行D-A反应？



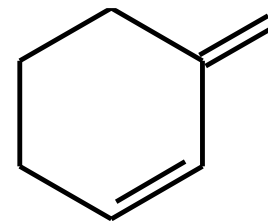
A



B



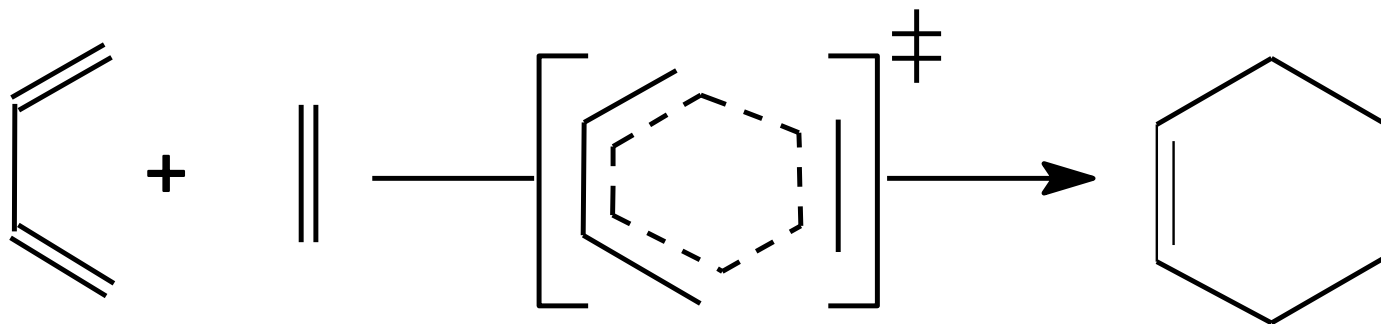
C



D

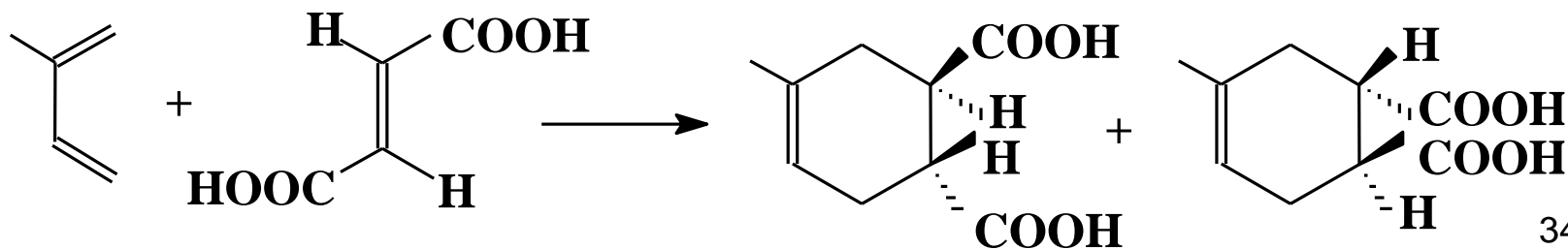
(1) 反应机制

经过环状过渡态，一步完成，即旧键断裂与新键形成同步。



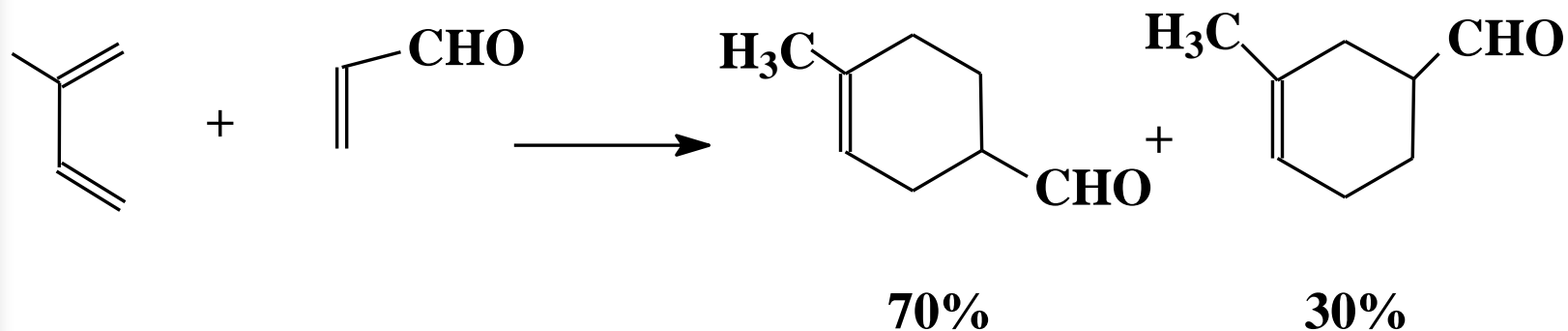
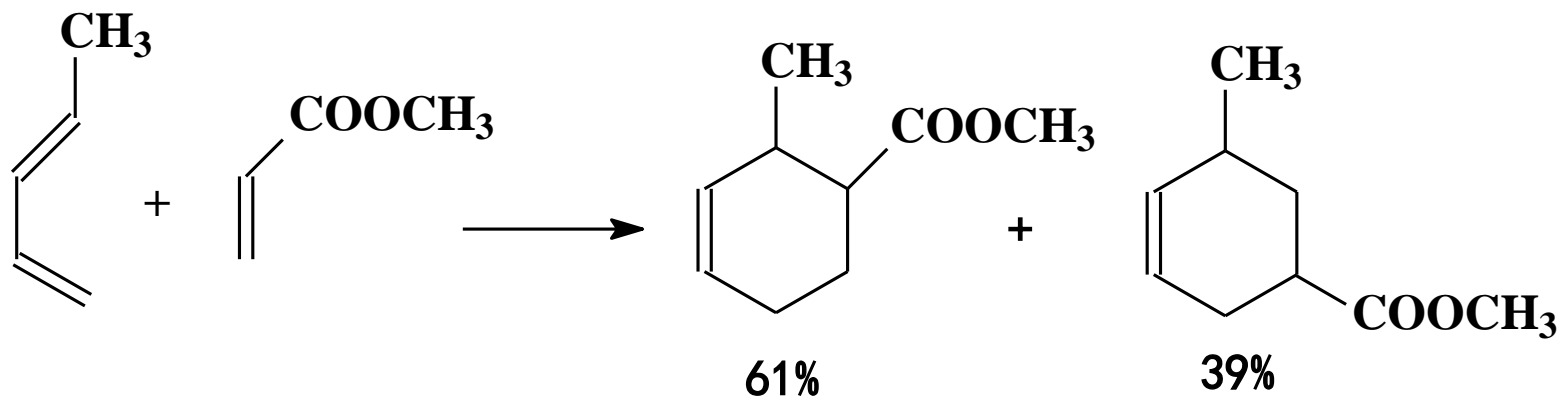
反应条件：加热或光照。无催化剂。反应定量完成。

(2) 反应立体专一、顺式加成

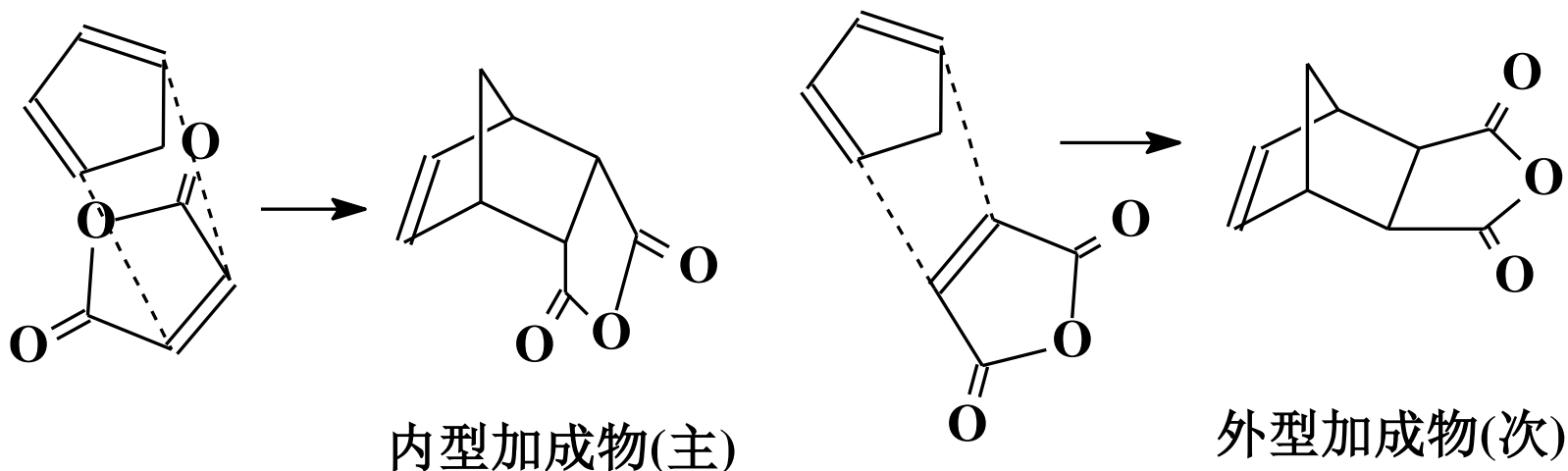


(3) 反应具有很强的区域选择性

产物以邻、对位占优势



(4) 反应得内型加成物为主



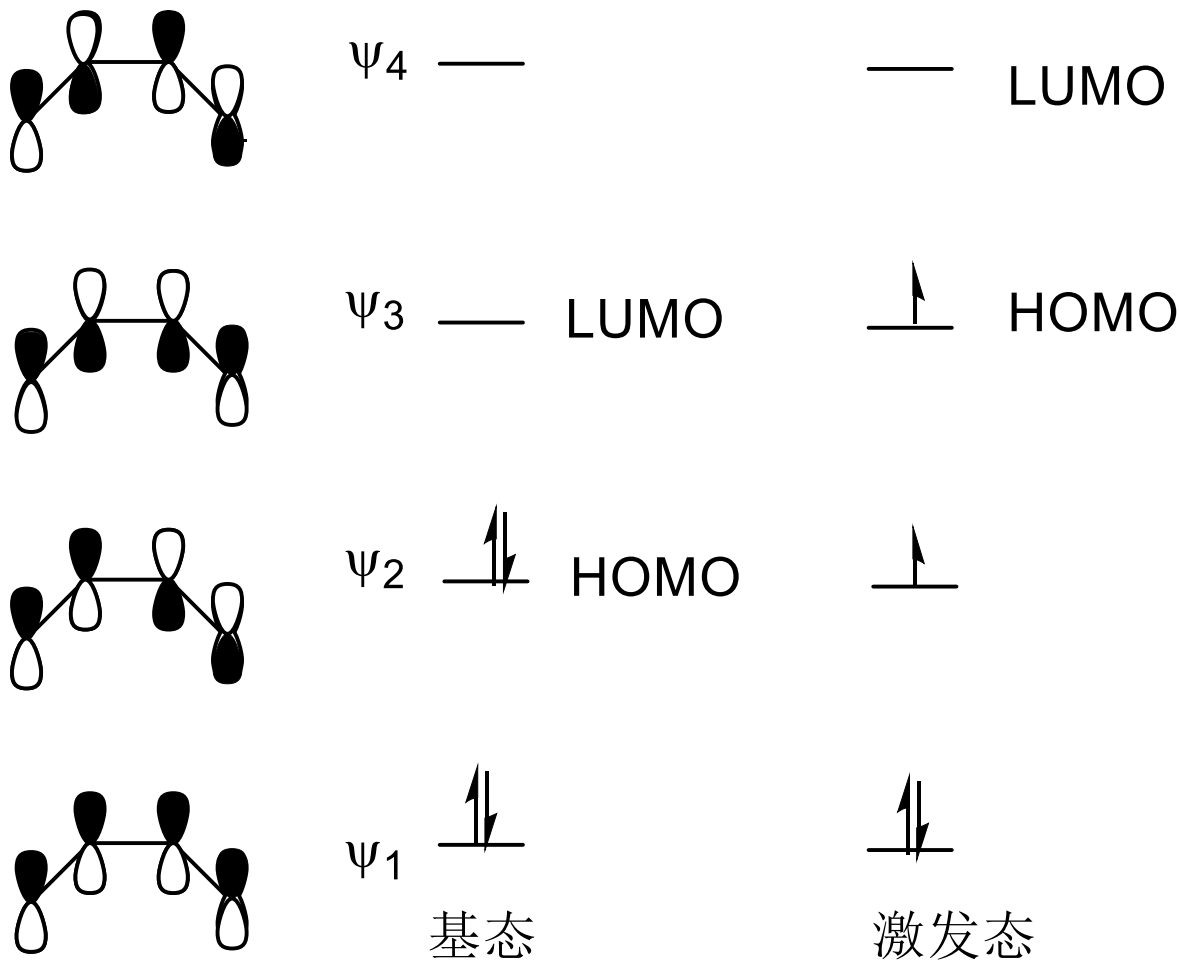
内型加成物：亲双烯体的共轭不饱和基与环内双键在连接平面的**同侧**。

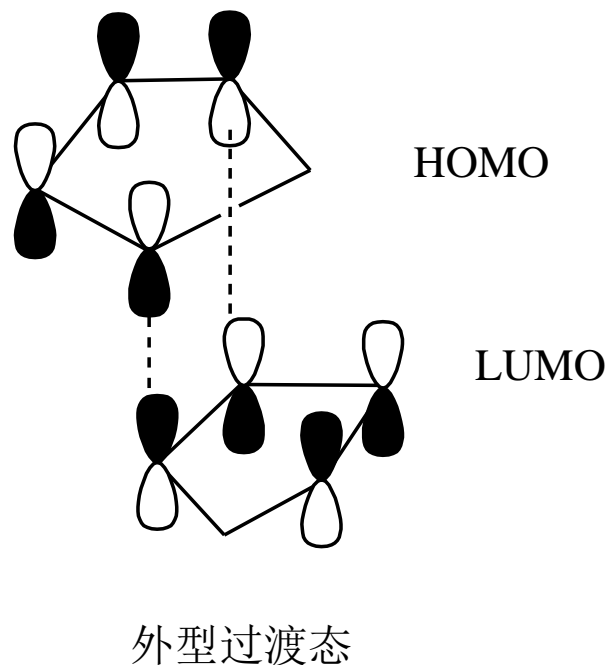
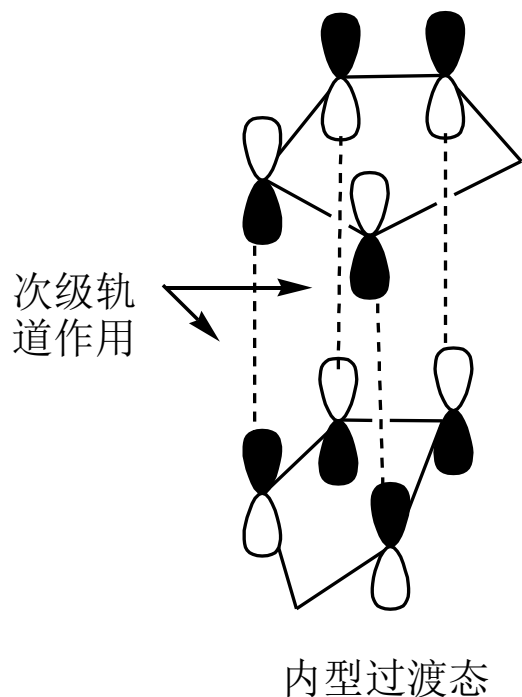
外型加成物：亲双烯体的共轭不饱和基与环内双键在连接平面的**异侧**。

内型加成物为动力学控制产物；

外型加成物为热力学控制产物。

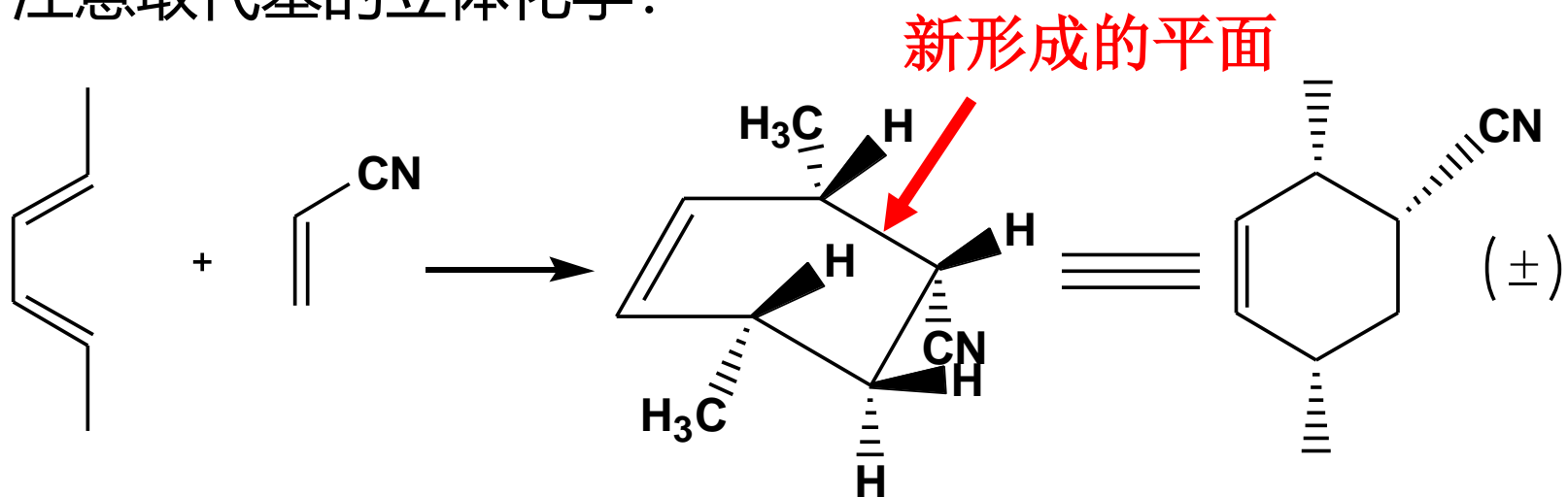
丁二烯的 π 分子轨道



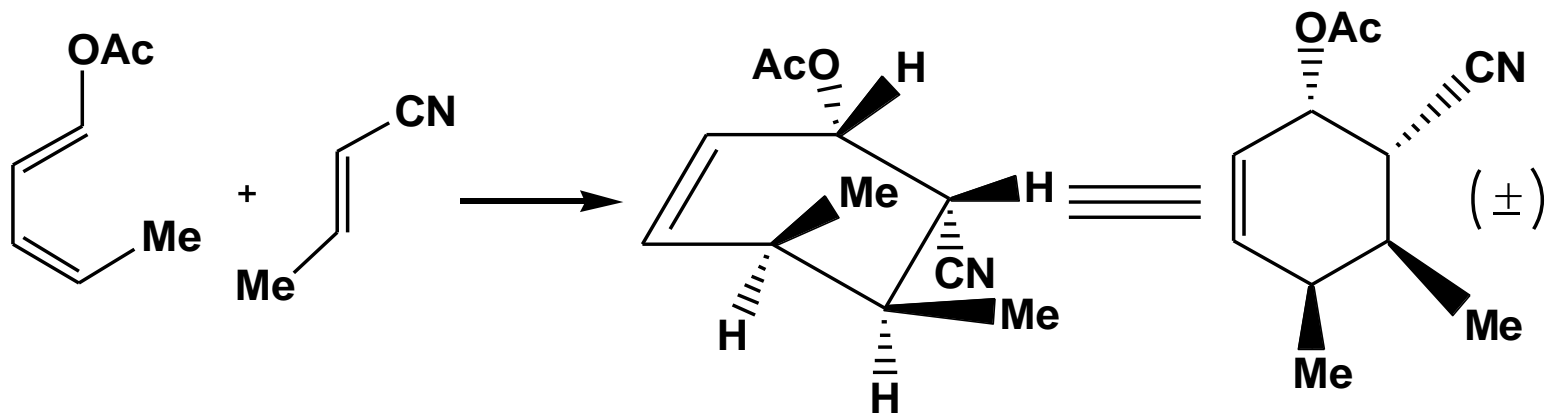


- **D-A**反应时，双烯体的**HOMO**和亲双烯体的**LUMO**轨道参与反应。
- 次级轨道作用使内型过渡态的稳定性增加；
- 外型过渡态只在将要形成新键的原子之间有轨道作用，没有次级轨道作用，因此外型过渡态的稳定性相对较差。内型产物为主。

注意取代基的立体化学：

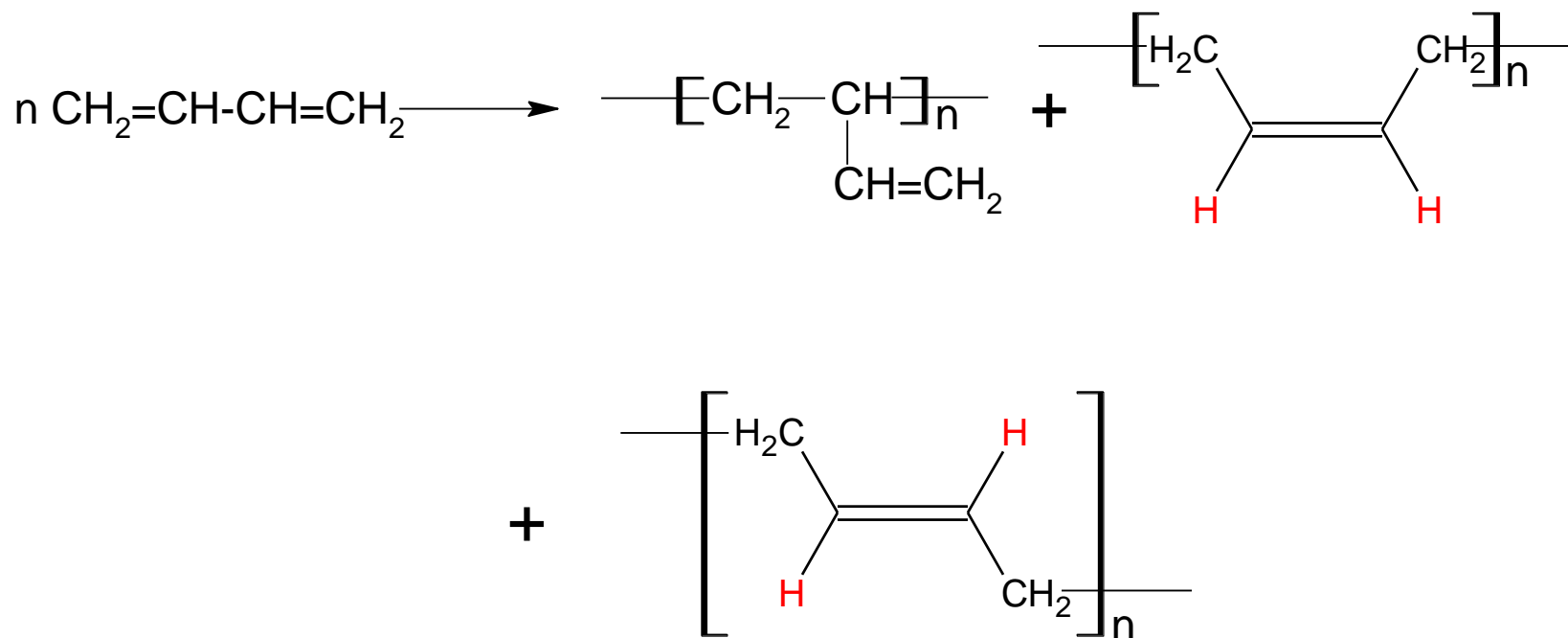


(内型加成产物)

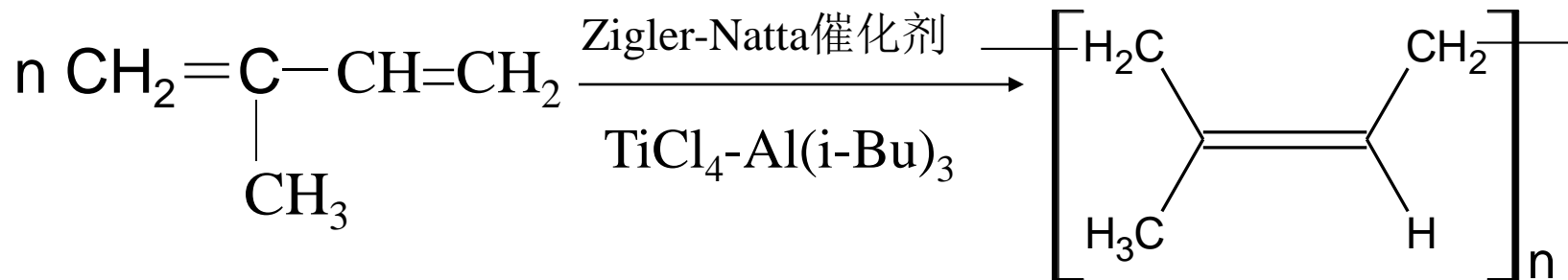


(内型加成产物)

3. 聚合反应



构型对聚合物性质影响很大；
顺式构型弹性大，强度小；
反式构型强度大，但弹性小；



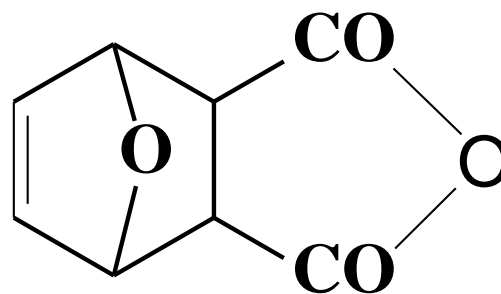
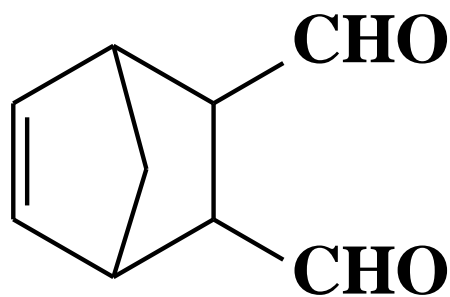
合成橡胶。

橡胶老化，失去柔韧性，变脆和变硬，出现裂缝，由于橡胶遭受空气中臭氧和湿气而发生臭氧解，于是聚合物的长链断裂成较小的链。



思考题

用不超过5个碳的有机物及必要的试剂合成：





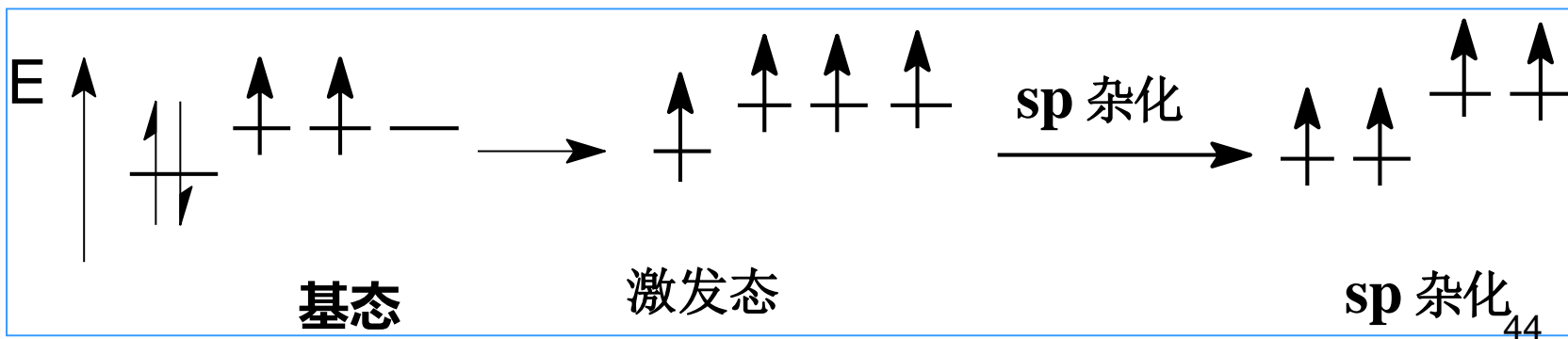
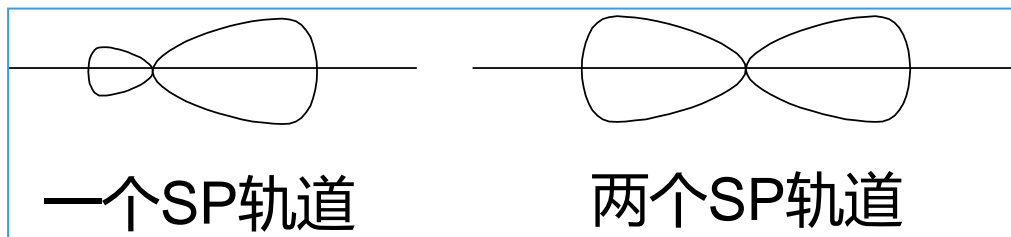
第二部分 炔烃 (alkynes)

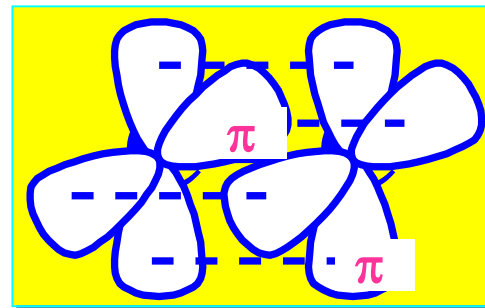
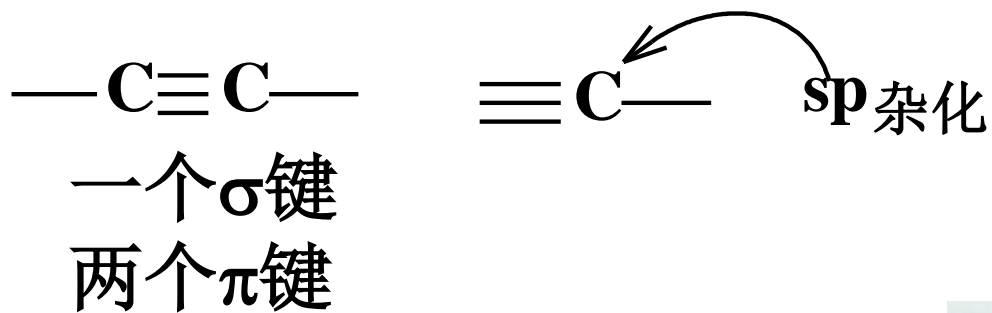
- 一. 结构与命名
- 二. 炔烃的物理性质
- 三. 炔烃的化学性质
- 四. 炔烃的制备

一. 结构与命名

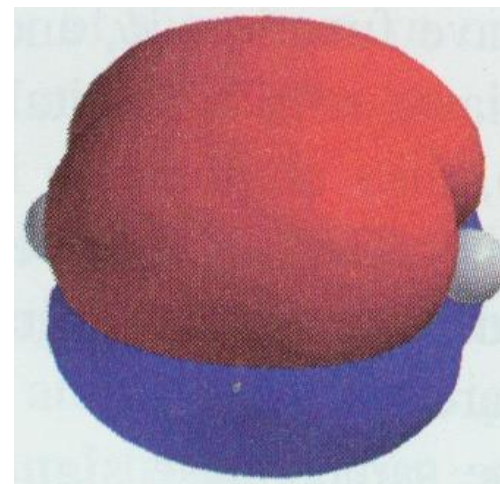
分子中含有碳碳叁键的不饱和烃叫炔烃。通式为 C_nH_{2n-2}

	键长	键能
$C-C$	154	347
$C=C$	134	611
$C\equiv C$	120	837

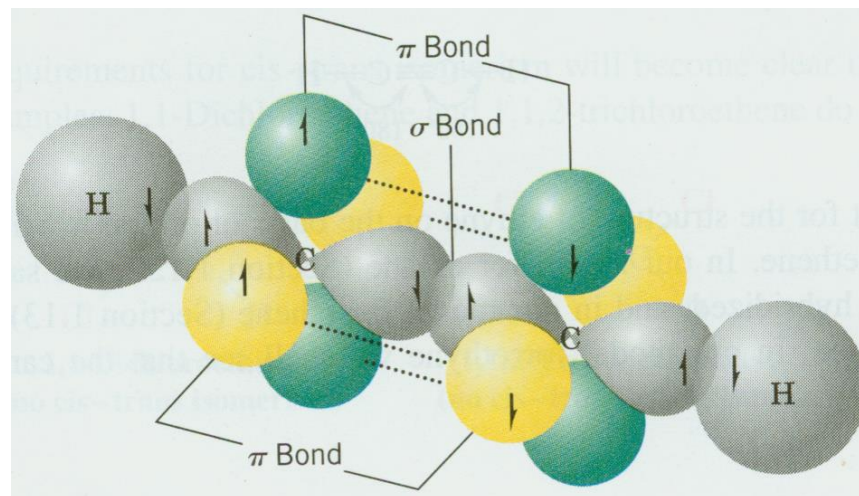




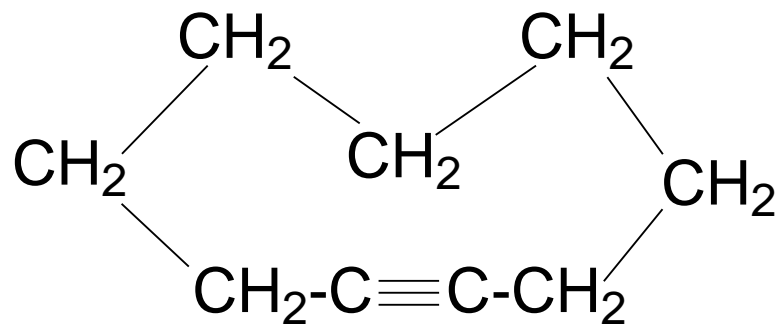
实际上两个相互垂直的 π 键电子云进一步互相作用，形成了围绕连接两个碳核的直线成圆筒状的 π 电子云。



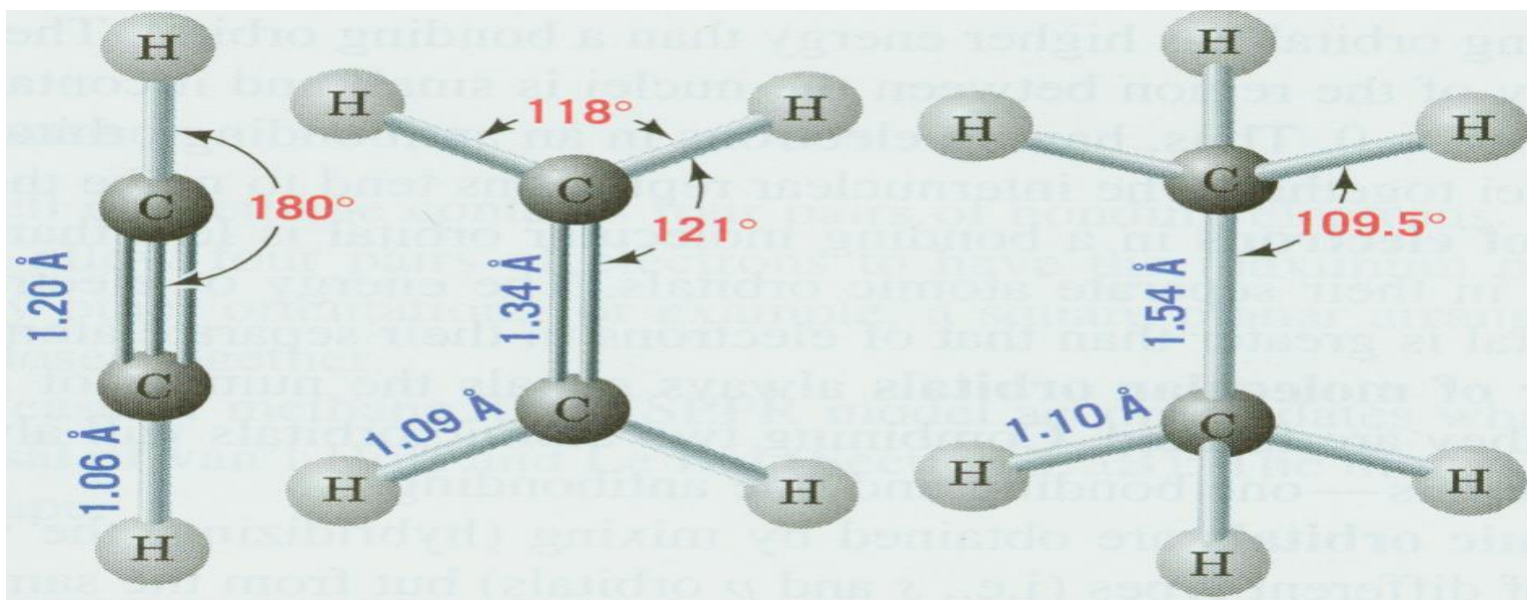
现代物理方法也证明了乙炔中所有原子都在一条直线上。



由于C-C≡C-C 在一条直线上，只有较大的环才能容纳这一结构单位，已合成的最小的环炔是环壬炔。



碳碳单键、双键、三键的结构特征比较



	S%	键长	键能
$\text{C}-\text{C}(\text{sp}^3)$	25	154	347
$\text{C}=\text{C}(\text{sp}^2)$	33	134	611
$\text{C}\equiv\text{C}(\text{sp})$	50	120	837

随S成分增加, 碳碳键长缩短, 碳原子电负性增大;

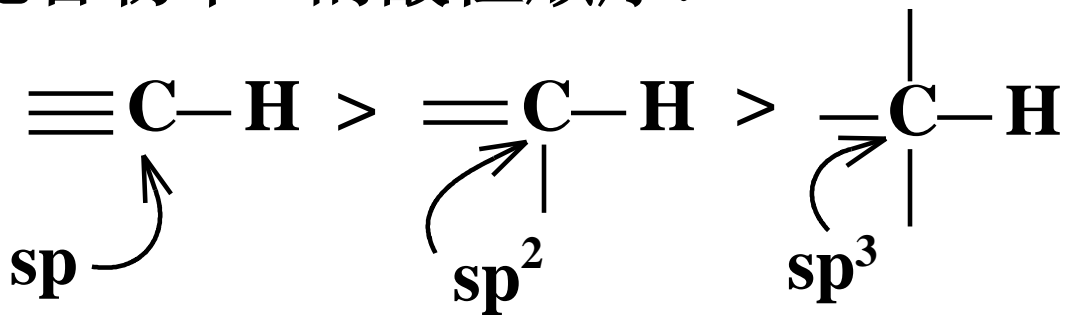
		键长/nm	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
CH_3-CH_3	$-\text{C}-\text{H}$	0.110	410
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$=\text{C}-\text{H}$	0.108	423
$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\equiv\text{C}-\text{H}$	0.106	460
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	$-\text{C}-\text{CH}_3$	0.154	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	$=\text{C}-\text{CH}_3$	0.150	
$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	$\equiv\text{C}-\text{CH}_3$	0.146	

$\equiv\text{C}-\text{H}$ 炔氢具有酸性

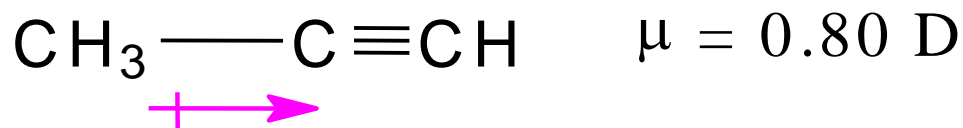


C杂化轨道中S轨道成分越多，H酸性越强。

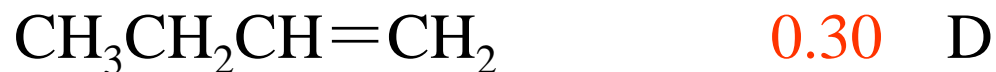
碳氢化合物中H的酸性顺序：



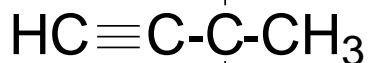
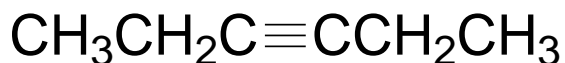
由于各不同杂化状态的碳电负性不同，故炔烃可以有偶极矩。



偶极矩



乙炔是线性结构，故没有顺反异构体，炔烃的同分异构体比烯烃少。



位置异构

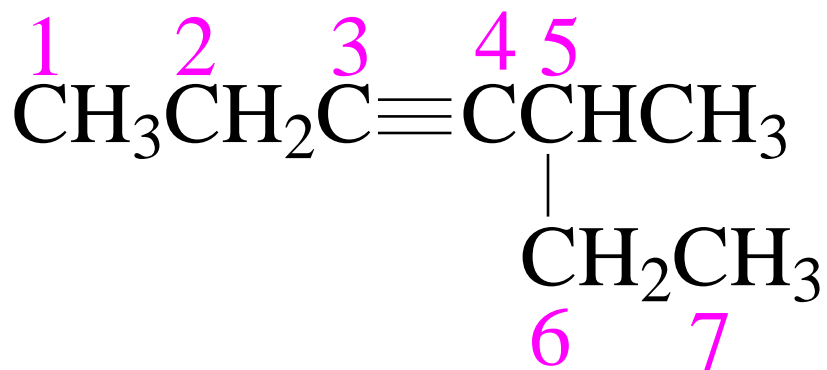
己烯有13个异构体

碳架异构

己炔只有7个异构体

如果考虑官能团异构，二烯烃是炔烃的同分异构体。

炔烃命名与烯烃相似，**选取含叁键的最长碳链为主链**，从距叁键近的一端开始编号；

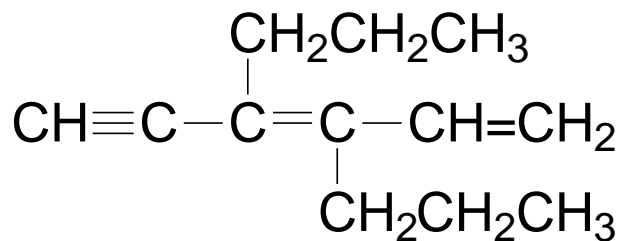


5-甲基-3-庚炔



3-甲基-1-丁炔

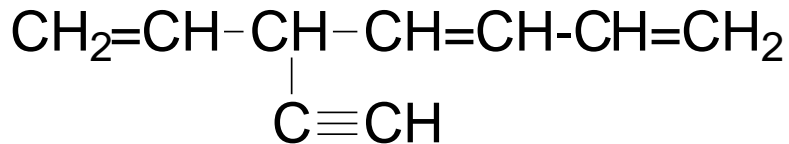
分子中**同时含有双键和三键**时，**选取含双键和三键数目最多，碳链最长的链为主链**，碳链编号使烯、炔两个数字的和数值最小，在有选择的情况下，**双键的号数要最小**。



3, 4-二丙基-1, 3-己二烯-5-炔

(不取最长的碳链为主链)

3,4-二丙基-己-1,3-二烯-5-炔

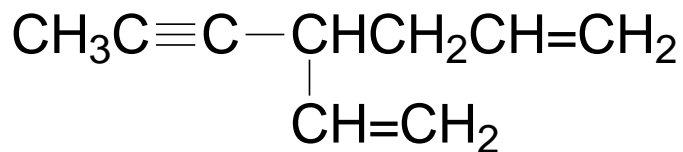


5-乙炔基-1, 3, 6-庚三烯

(选含双键较多的为主链,

并使双键的编号尽可能小)

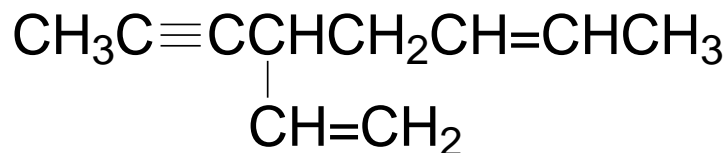
5-乙炔基-庚-1,3,6-三烯



4-乙烯基-1-庚烯-5-炔

(选含不饱和键的最长链为主链)

4-乙烯基-庚-1-烯-5-炔



5-乙烯基-2-辛烯-6-炔

5-乙烯基-辛-2-烯-6-炔

几个重要的炔基



乙炔基

ethynyl



1-丙炔基

1-propynyl



2-丙炔基

2-propynyl

普通命名法:

丙炔基

炔丙基

二. 炔烃的物理性质

物理性质与烷烃和烯烃类似：

- 乙炔、丙炔和1-丁炔在室温和常压下为气体；
- 液体炔烃的沸点比相应的烯烃高 10°C - 20°C ；
- 固体炔烃的密度 <1 ；
- 微溶于水，易溶于石油醚、四氯化碳等有机溶剂。

乙炔使用较多，注意其运输与储存！

乙炔在压力下会爆炸，可装入内有丙酮和多孔材料（如浮石）作为稳定剂的钢瓶中运输。

三. 炔烃的化学性质

炔烃的碳碳叁键既具有不饱和烃的共性，又具有其特殊性。

炔烃的加氢还原

炔烃的亲电加成和自由基加成

炔烃的氧化

炔烃的聚合

与烯烃类似

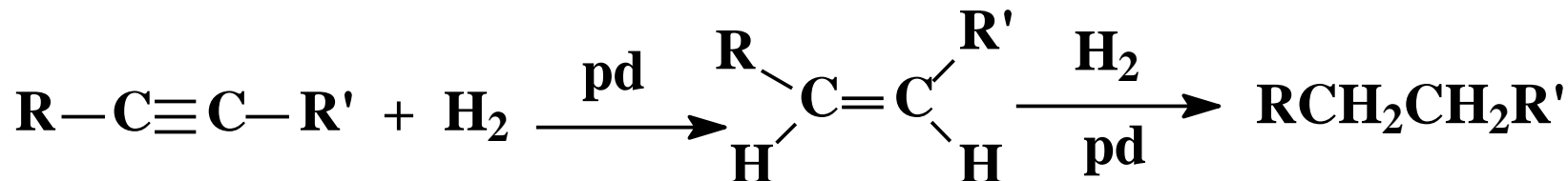
炔烃的亲核加成

末端炔烃上氢的酸性

与烯烃不同

1. 加成反应

(1) 加氢还原



此条件下一般得到烷烃，难控制反应停留在烯烃阶段！



烯烃比炔烃更易氢化

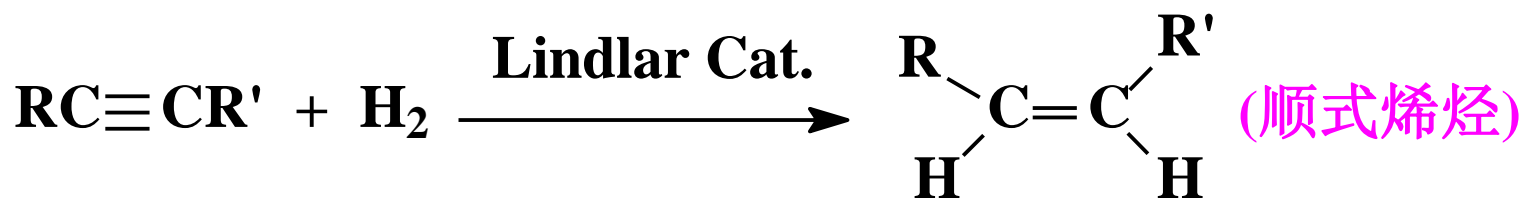


共轭双键较稳定

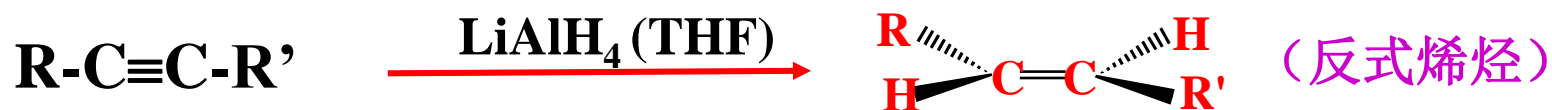
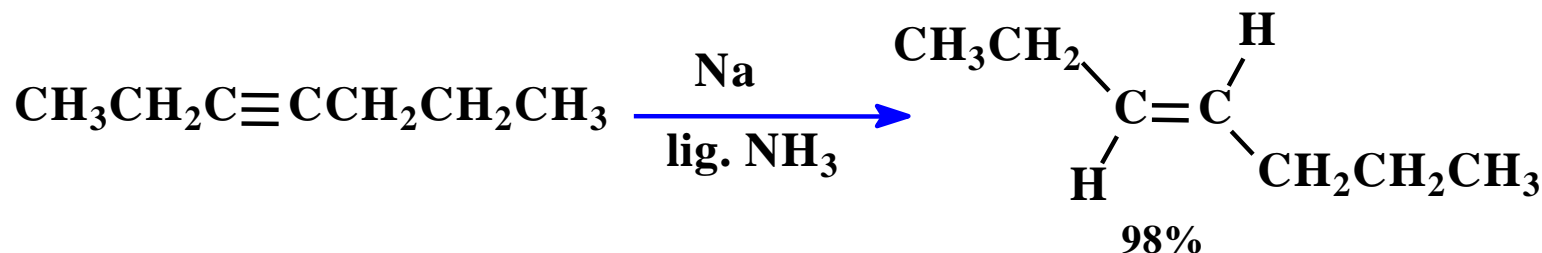
加氢还原得到烯烃

◆ 活性较低催化剂

Lindlar 催化剂 { (Pd-BaSO₄, 喹啉)
或 (Pd-CaCO₃, 乙酸铅) }

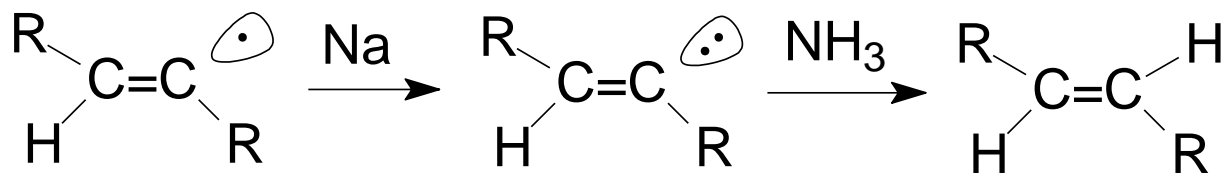
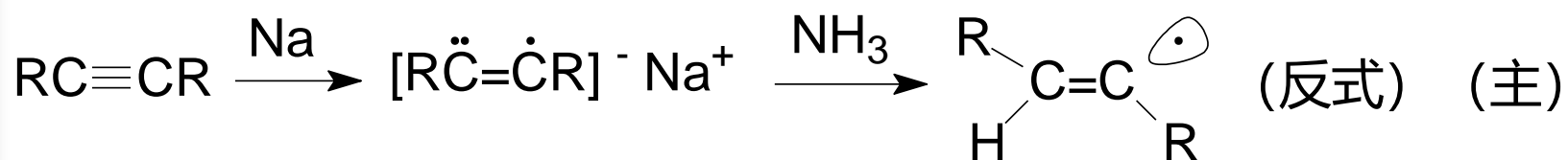


◆ 碱金属, LiAlH₄ 还原



使用不同的还原剂可选择性地得到顺式或反式烯烃!

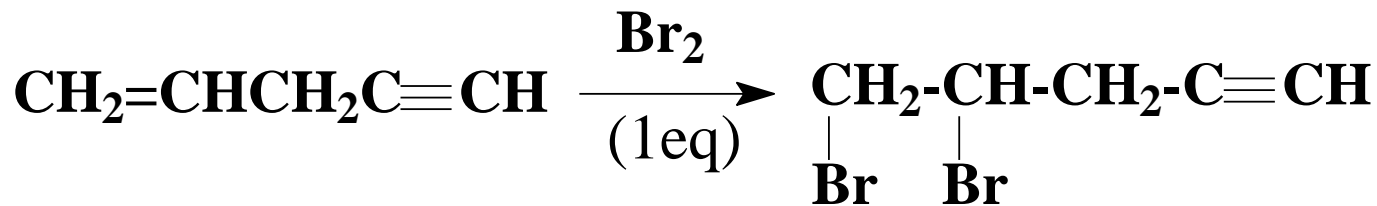
碱金属还原反应的历程如下：



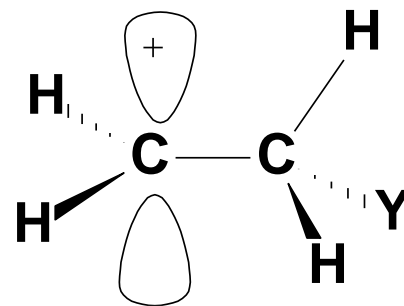
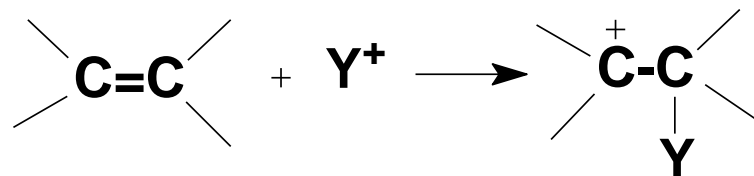
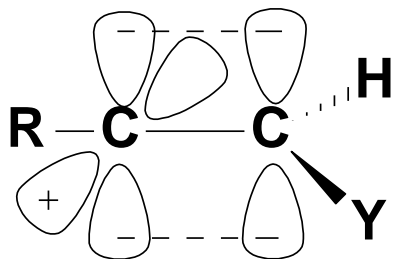
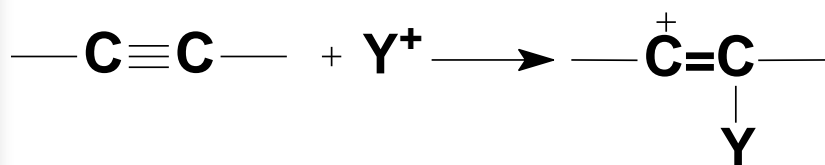
故炔烃还原成烯烃阶段是顺式还是反式，取决于还原剂的选择。

(2) 亲电加成 (活性: 炔烃 < 烯烃)

◆ 亲电试剂: 卤素 (氯、溴)、卤化氢、水 (H^+ 或 Hg^{2+})

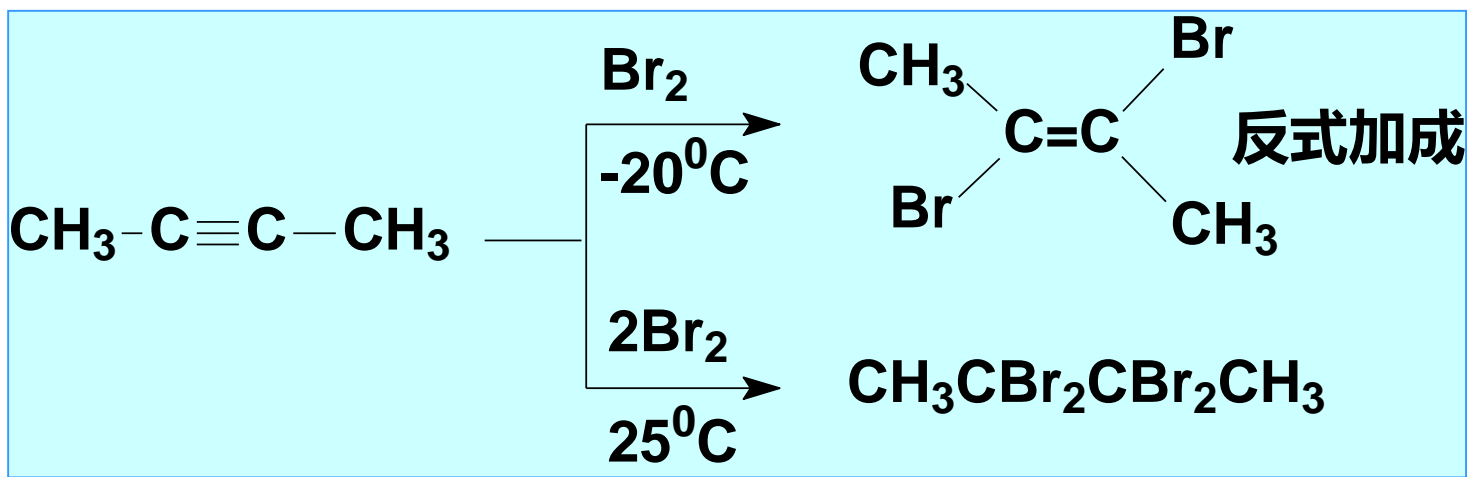


活性: 炔烃 < 烯烃



C^+ 的稳定性: $R_3C^+ > R_2CH^+ > RCH_2^+ > RC=CH^+ > RCH=CH^+$

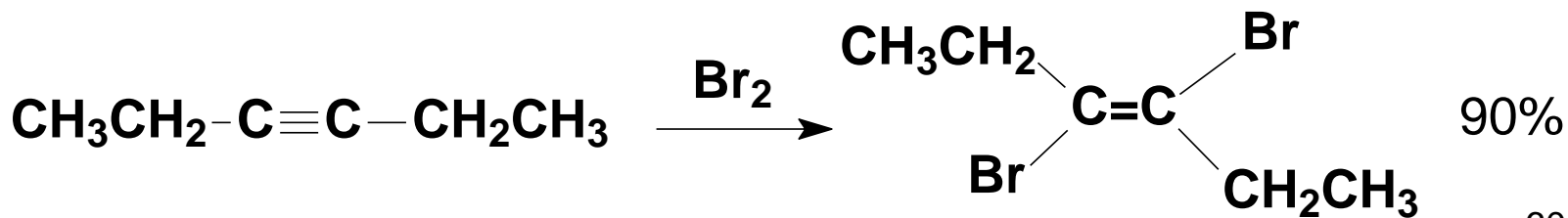
1) 加卤素

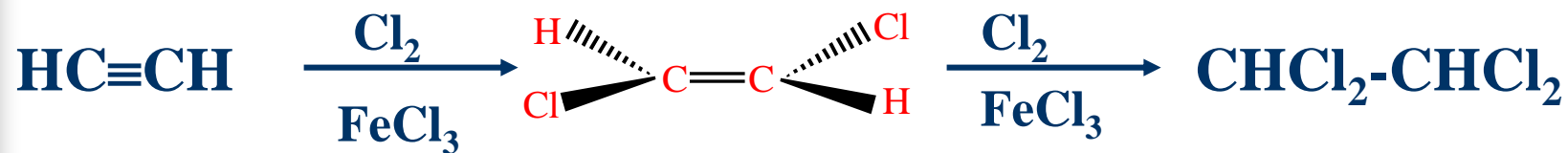


炔烃与溴的反应可用于炔烃的鉴定。

反应可以停留在烯的一步，因为在烯的两侧连接两个拉电子的卤素，烯双键上电子云密度降低，活性减小。

炔与卤素加成具有立体选择性，主要生成反式加成产物。

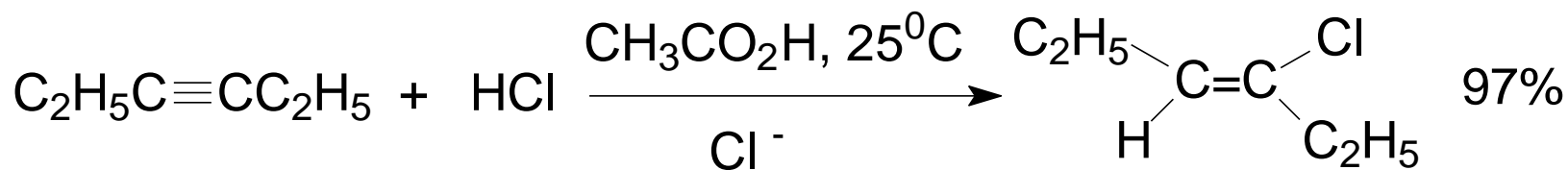




反应能控制在这一步。

* 加氯必须用催化剂，加溴不用。

炔烃加HX大多得到反式加成产物为主。



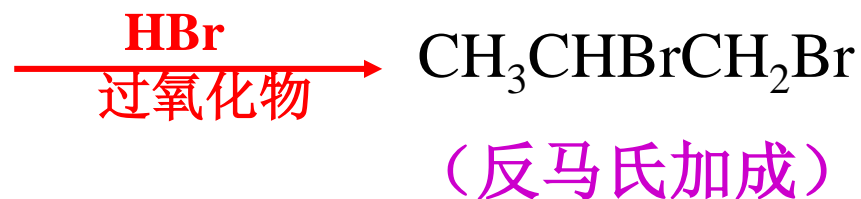
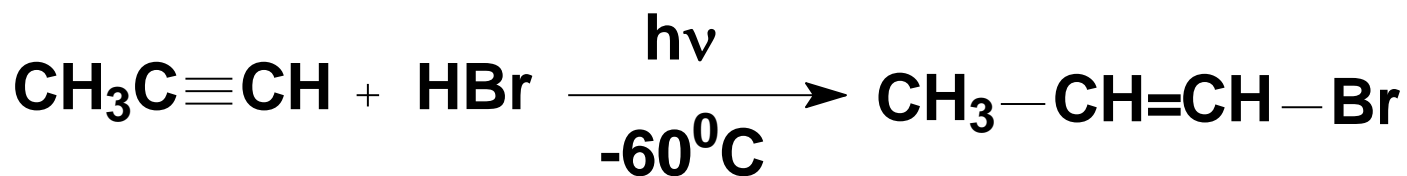
炔烃加卤化氢的难易程度：**HI > HBr > HCl**

反应特点：

- *1 与不对称炔烃加成时，符合马氏规则。
- *2 与HCl加成，常用汞盐和铜盐做催化剂。
- *3 由于卤素的吸电子作用，反应能控制在一元阶段。

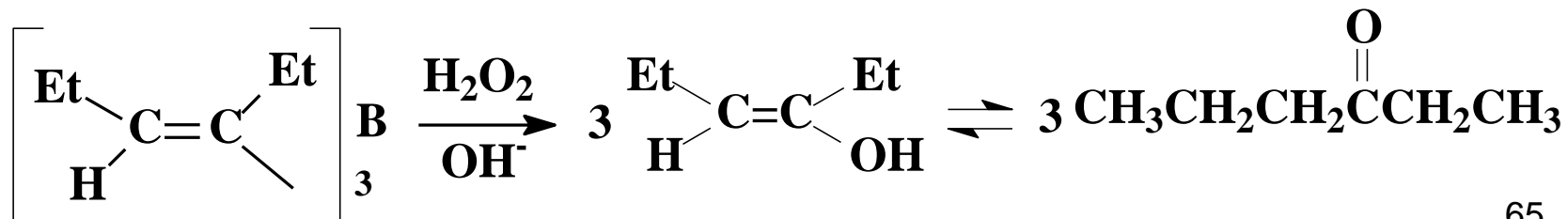
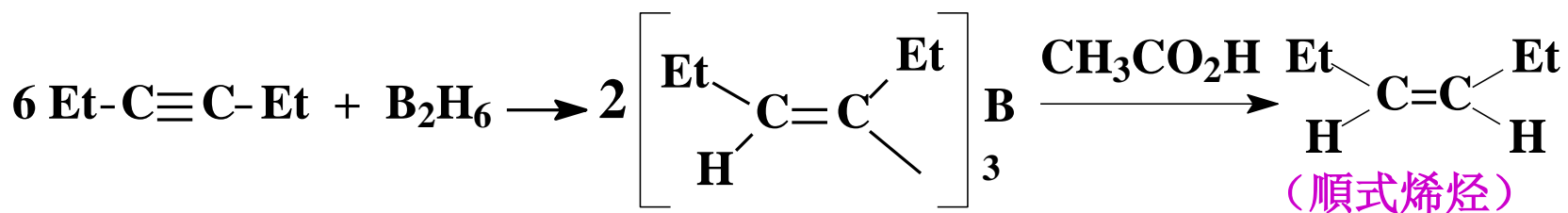
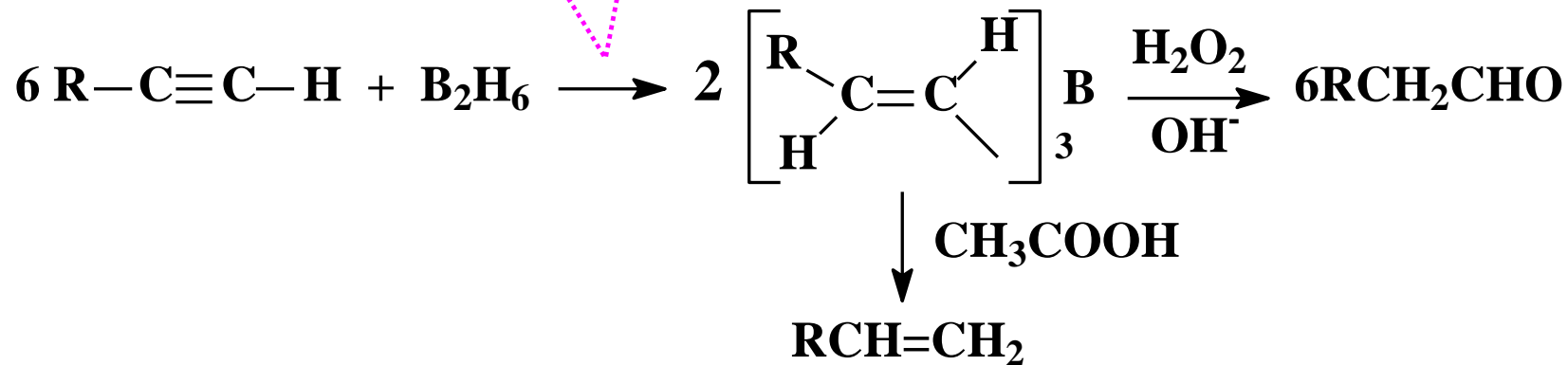
(3) 自由基加成

反应仅限于HBr在过氧化物或紫外光照射下完成

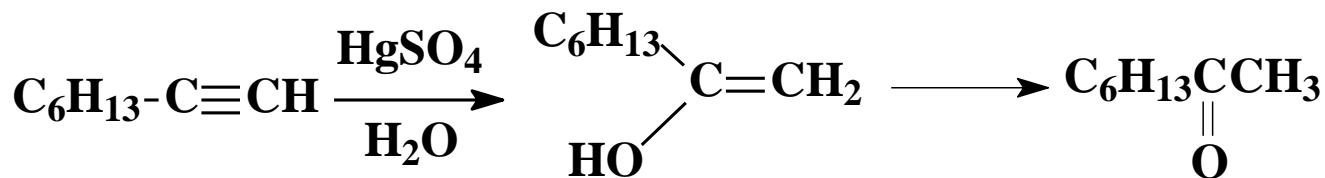
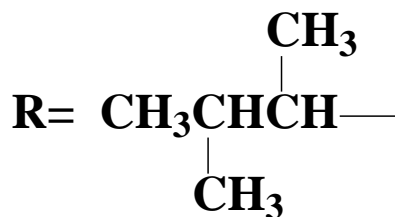
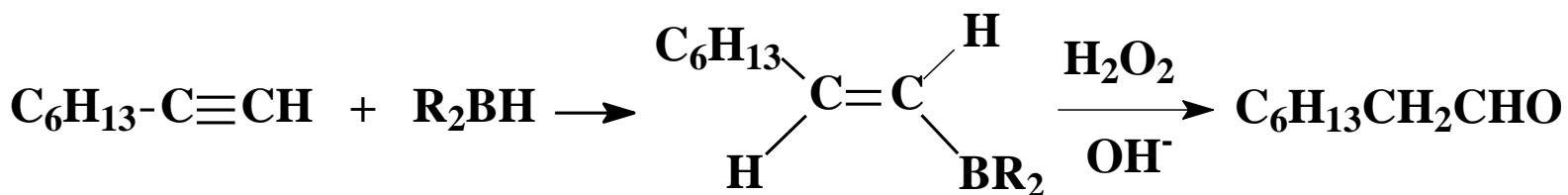


(4) 与硼烷加成

顺式加成
反马氏加成产物



如采用位阻大的二取代硼烷作试剂，可以使末端炔只与1mol硼烷反应再氧化水解，可以制备醛，而炔的直接水合，只能得到酮。



(5) 亲核加成

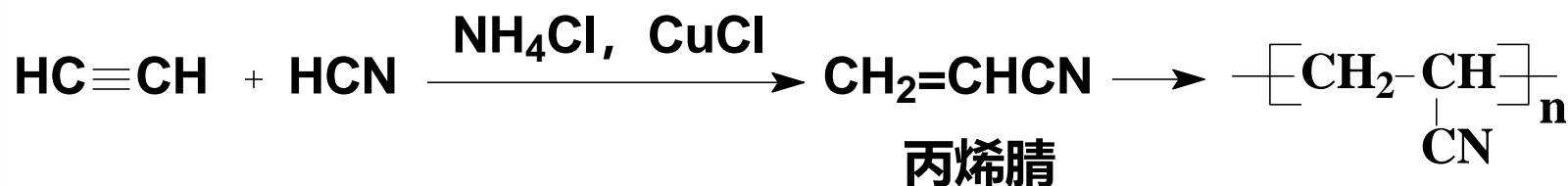
炔烃可以发生亲核加成，烯烃则困难，这是炔与烯不同的地方。

由亲核试剂进攻而引起的加成反应叫亲核加成反应。

亲核试剂有： HCN , ROH , $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 等。

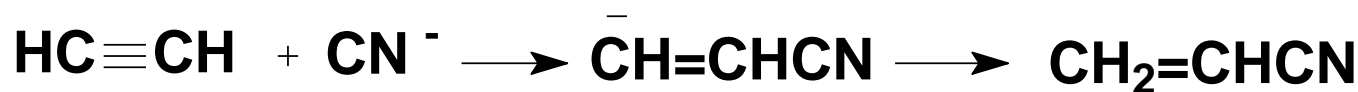
亲核试剂与炔烃发生反应时，首先亲核试剂带负电的部分 CN^- , RO^- , CH_3CO_2^- 进攻炔烃的叁键生成碳负离子中间体，这可解释为 sp 杂化轨道的电负性比 sp^2 杂化轨道要大，因而易受亲核试剂的进攻，然后再夺得一个氢完成反应。

① 加HCN



用来制取人造羊毛

机理:

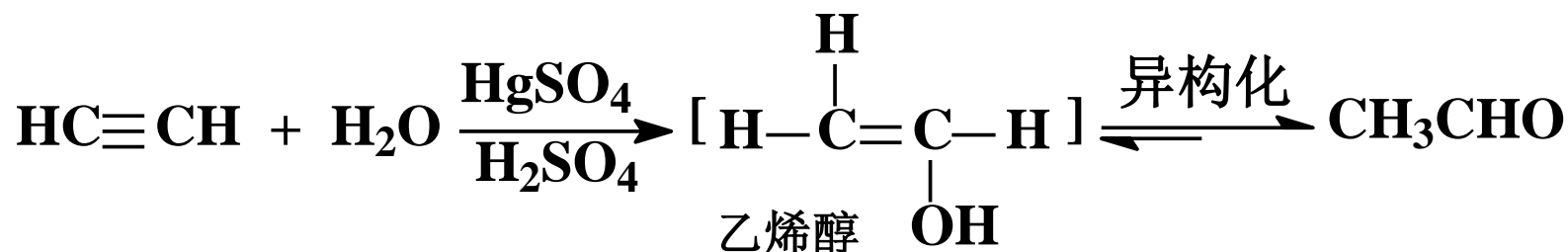


② 加ROH

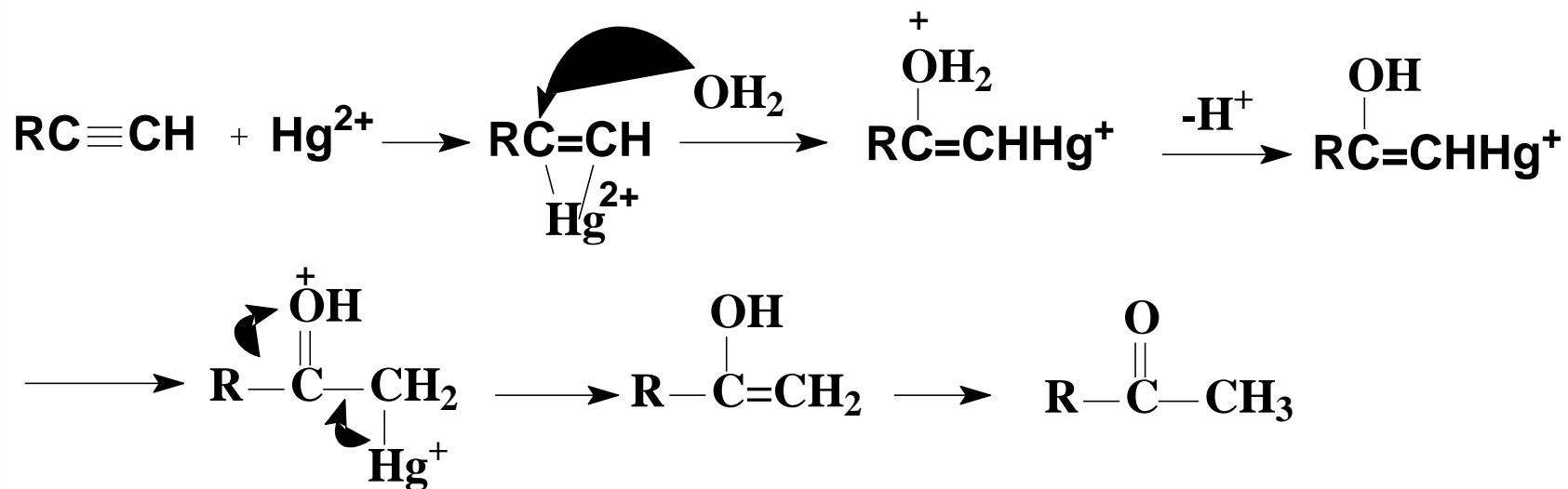


炔烃亲核加成的区域选择性：优先生成稳定的碳负离子。⁶⁸

③加水



机理:

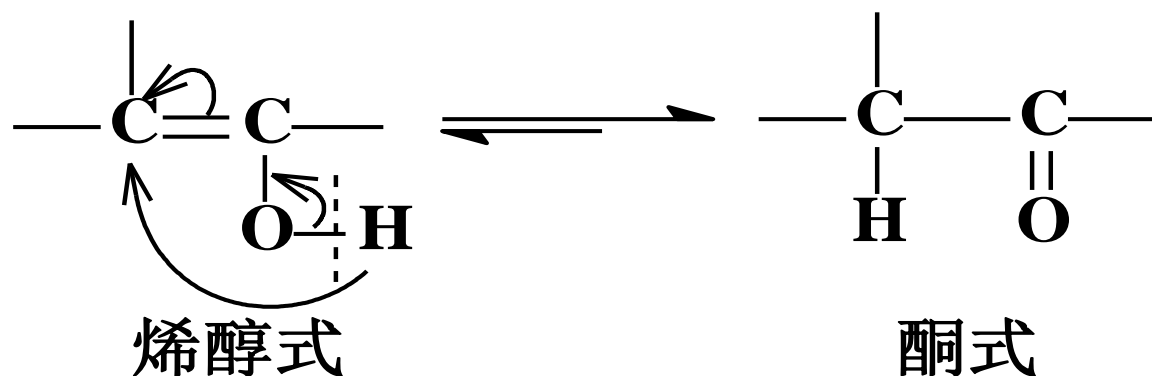


*1 Hg^{2+} 催化，酸性。

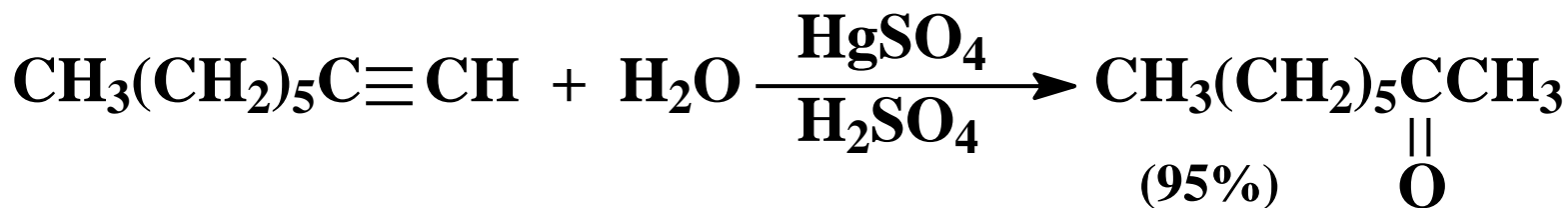
*2 符合马氏规则。

*3 乙炔 \Rightarrow 乙醛，末端炔烃 \Rightarrow 甲基酮，非末端炔烃 \Rightarrow 两种酮的混合物⁹。

烯醇式与酮式之间的变化是可逆的，通常这种异构为**互变异构**，即由分子内活泼氢引起的官能团的迅速互变而达到平衡的现象。

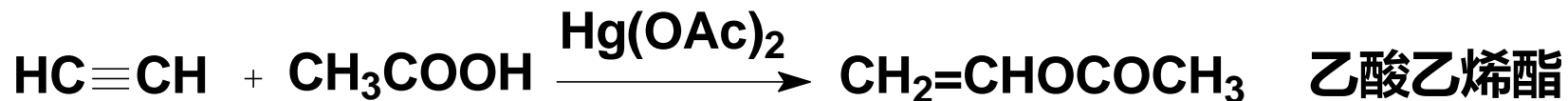


烯醇一般不稳定，易发生异构化，形成稳定的羰基化合物。



注意加成产物中 OH 的位置！

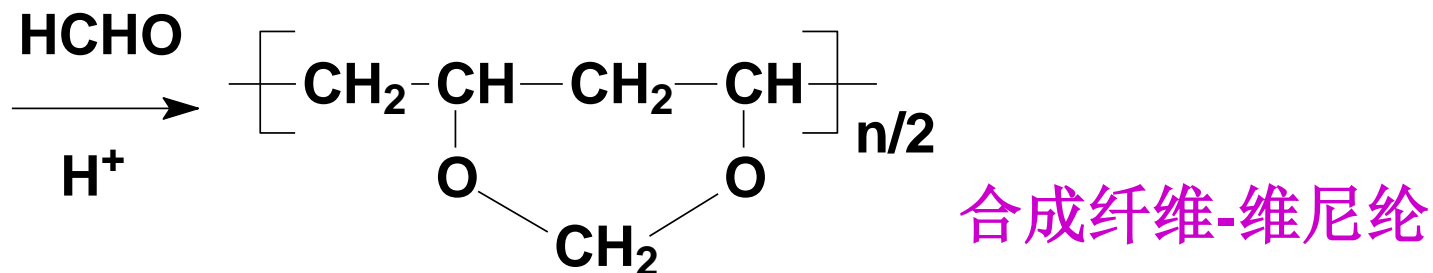
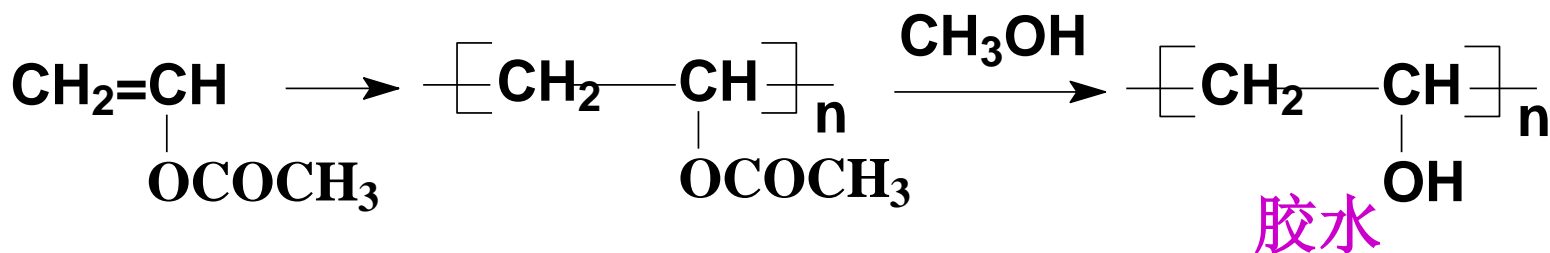
④ 与醋酸的加成



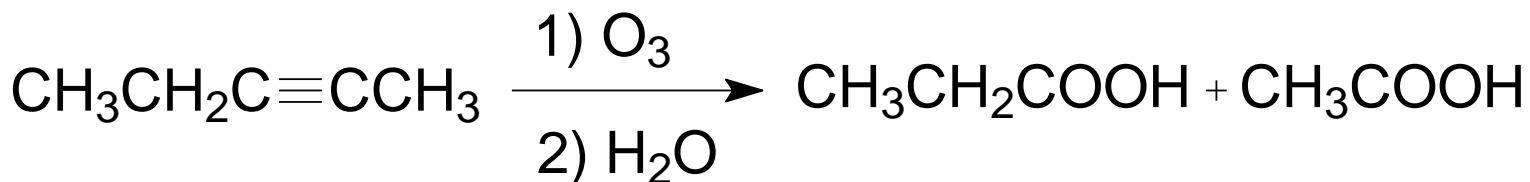
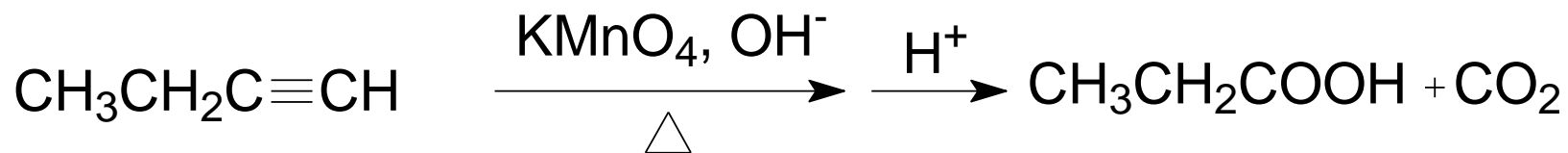
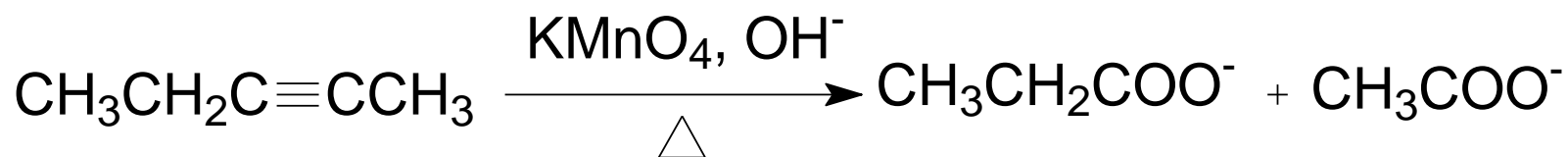
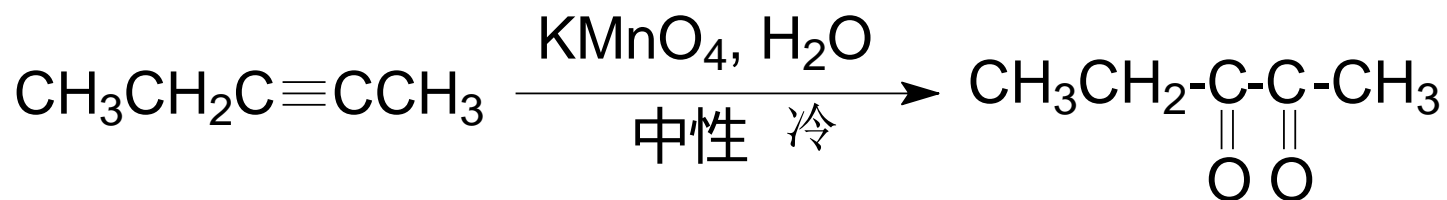
醋酸乙烯酯可聚合成聚醋酸乙烯酯，市售的乳胶粘合剂主要就是它制得的。

聚醋酸乙烯酯醇解成聚乙烯醇就是常用的**胶水**。

聚乙烯醇与甲醛缩合成聚乙烯醇缩甲醛，即为**合成纤维-维尼纶**。

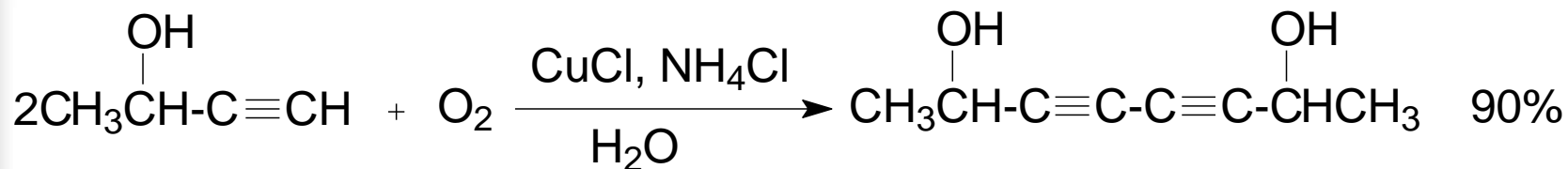


2. 氧化反应



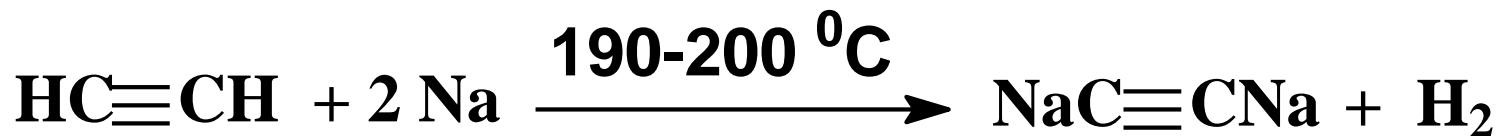
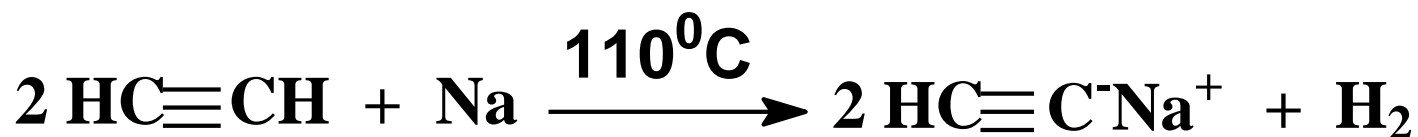
反应条件不同或三键位置不同，氧化产物不同。

此反应常用来测定炔烃中叁键的位置， KMnO_4 褪色可用来鉴定。⁷²



末端炔炔氧化偶联

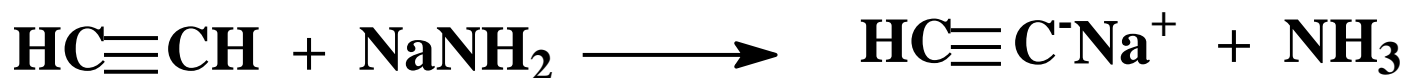
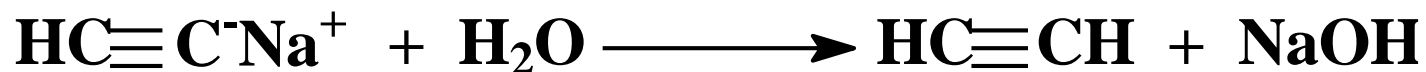
3. 端基炔氢的酸性



反应类似于酸或水与金属钠的反应，说明乙炔具有酸性，乙炔的酸性既不能使石蕊试纸变红，也没有酸味，它只有很小的失去 H^+ 的倾向。



乙炔的酸性究竟有多大呢？

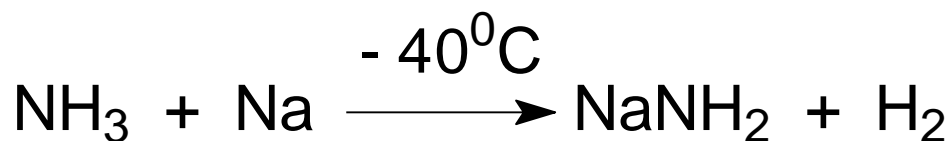


强酸

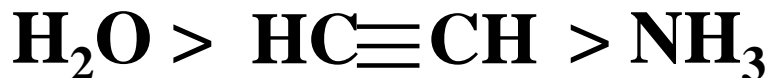
强碱

弱碱

弱酸



根据强酸和强碱反应, 生成弱酸和弱碱, 炔的酸性介于水和氨之间, 即酸性顺序为:



其余的端基炔氢也显示类似的酸性，为什么炔氢具有酸性，而乙烯、乙烷的氢却没有酸性呢？

酸性顺序	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	>	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	>	CH_3-CH_3
轨道杂化形式	sp		sp^2		sp^3
轨道中的s成分	1/2		1/3		1/4
pKa值	25		44		50

酸性



碳氢键的断裂也可看作是一种酸性电离，故将烃称为含碳酸

含碳酸的酸性强弱可用 pka 判别， pka 越小，酸性越强。

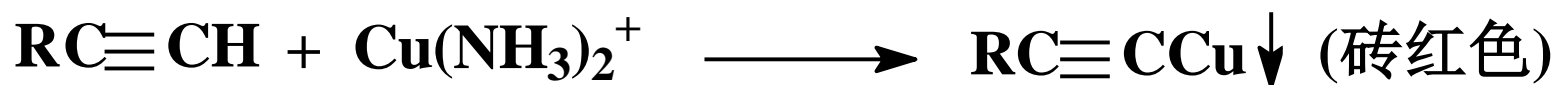
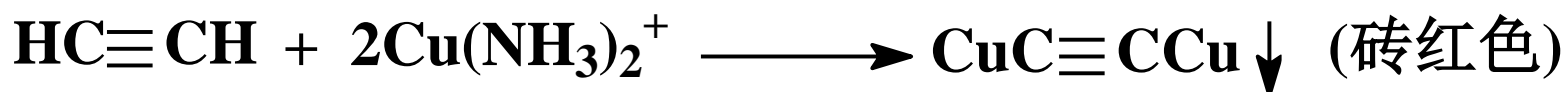
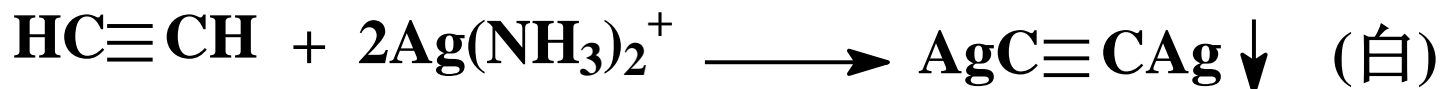
烷烃(乙烷) < 烯烃(乙烯) \approx 氨 < 末端炔烃(乙炔) < 乙醇 < 水

pka ~50 ~40 35 25 16 15.7



酸性逐渐增强
其共轭碱的碱性逐渐减弱

端基炔氢酸性的另一个例子是炔氢能与某些金属离子反应，生成不溶性的炔化物。



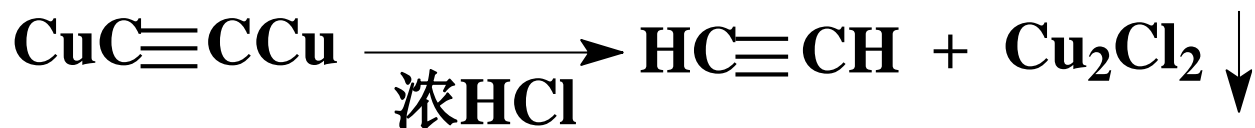
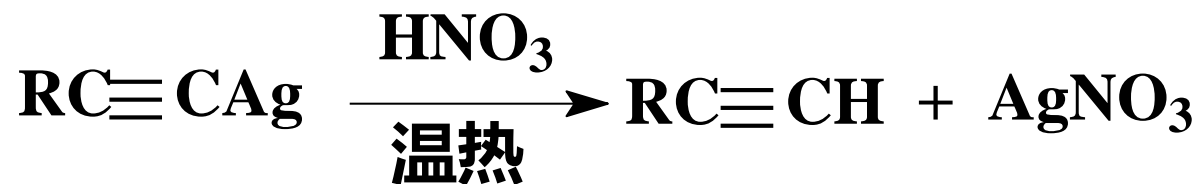
作用：1、**鉴别**乙炔和端基炔，

2、从混合物中**分离**末端炔，

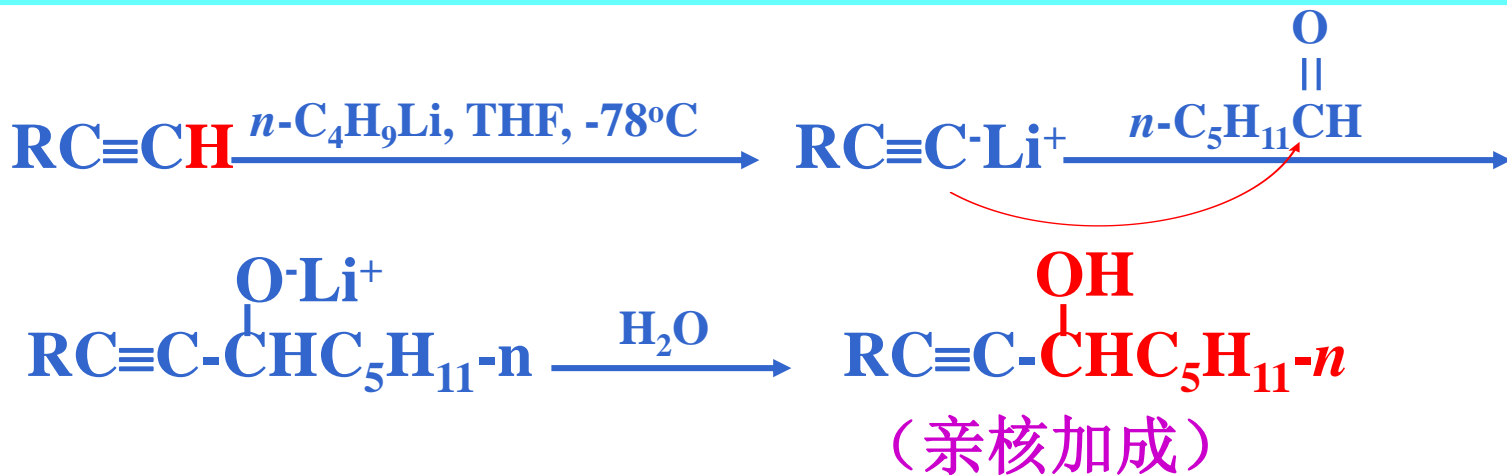
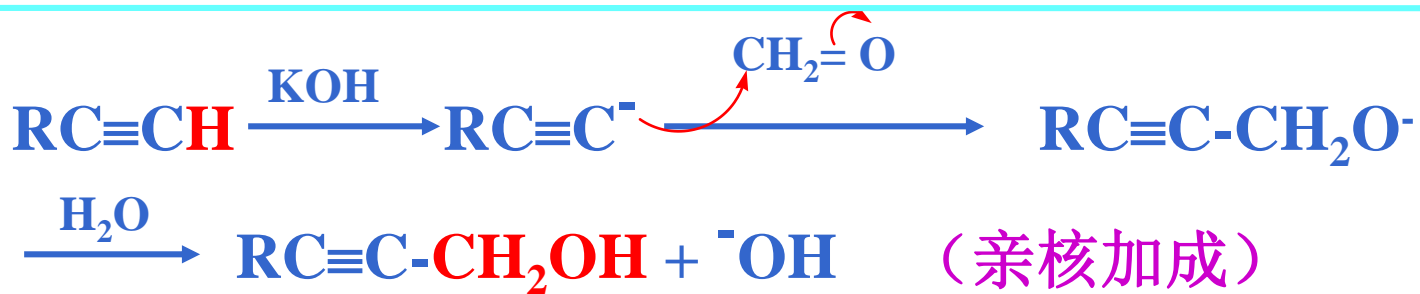
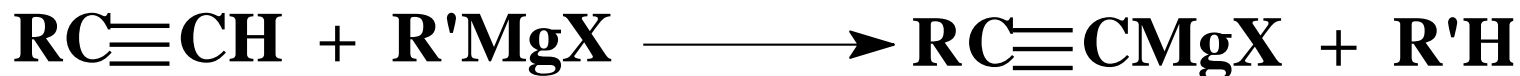
得到的铜或银的炔化物可用氰化钠水溶液复原。



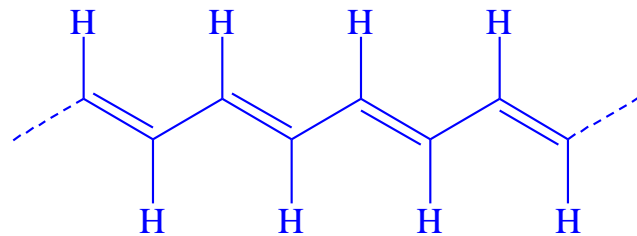
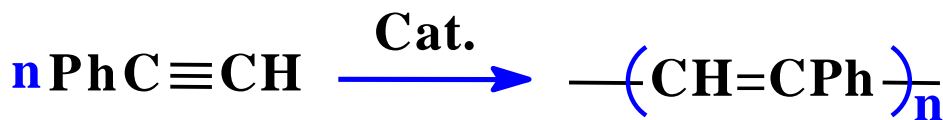
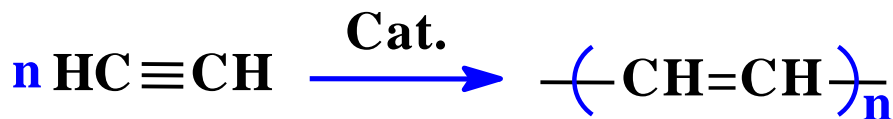
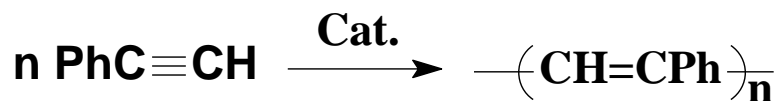
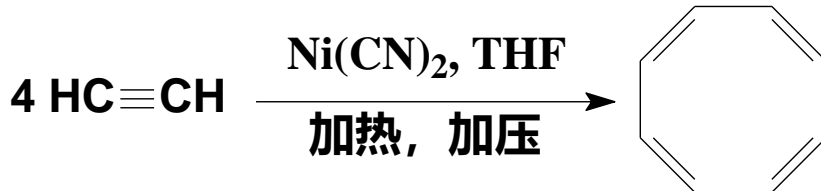
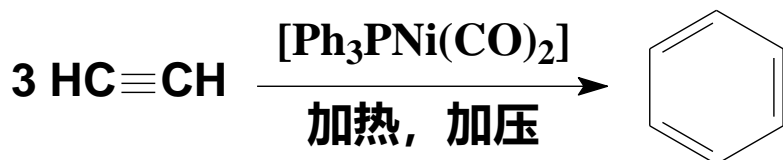
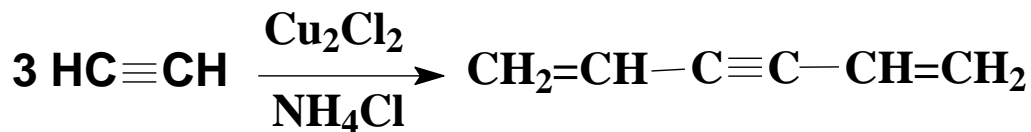
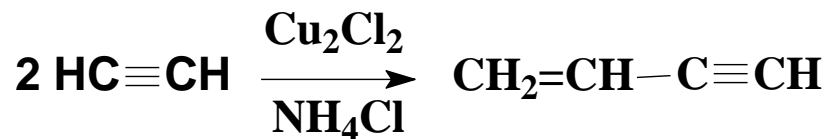
金属炔化物在水中很稳定，但干燥时受热或震动易发生爆炸，因此，反应结束后，需用HNO₃温热或浓HCl处理，使之分解。



RC≡C⁻是一个**重要的亲核中间体**！可进行亲核加成或取代反应。



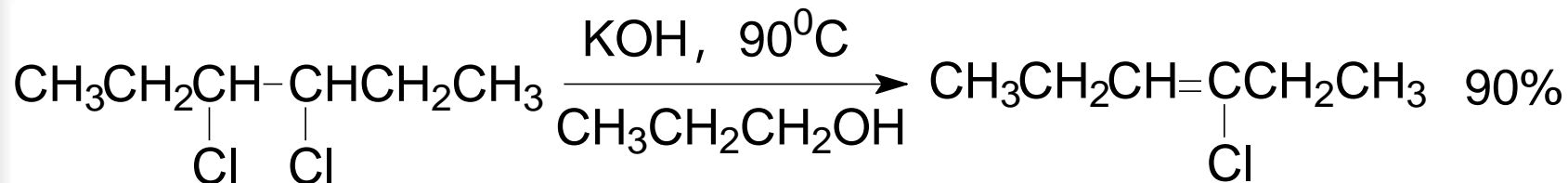
4. 聚合反应



形成了长链的共轭体系；潜在的有机导电材料！

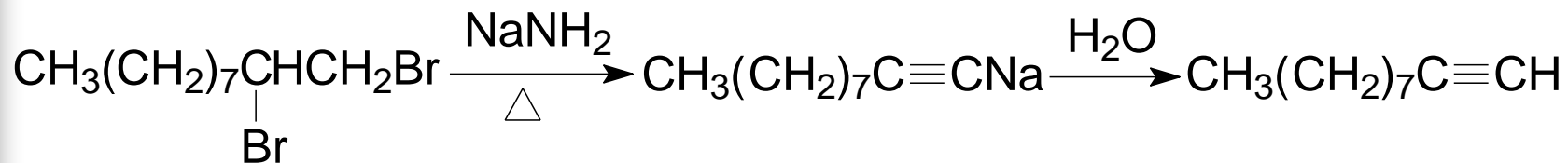
四、炔烃的制备(实验室制法)

1、二卤代烷脱HX

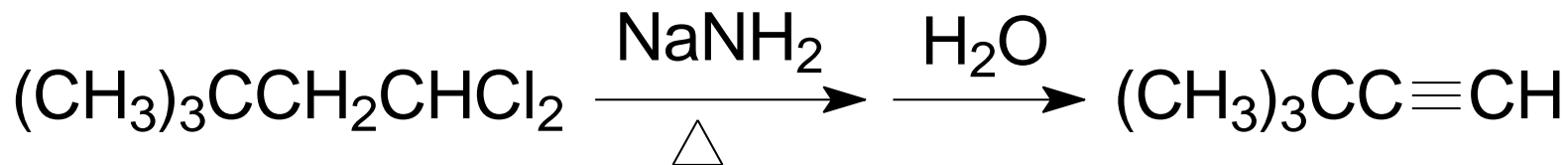


乙烯型卤非常不活泼，故反应可停留在这一步。

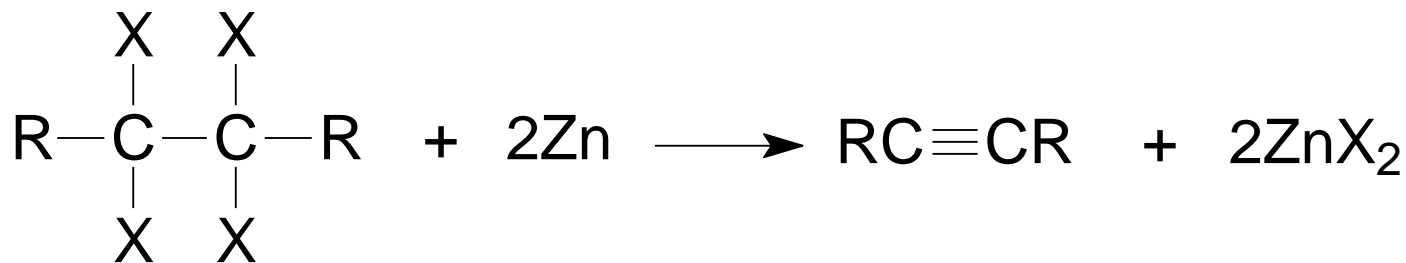
进一步消除需要更强烈的条件，用 NaNH_2 处理才行。



偕二卤代物脱HX也得到炔。偕二卤代物可由醛或酮与 PCl_5 反应得到。

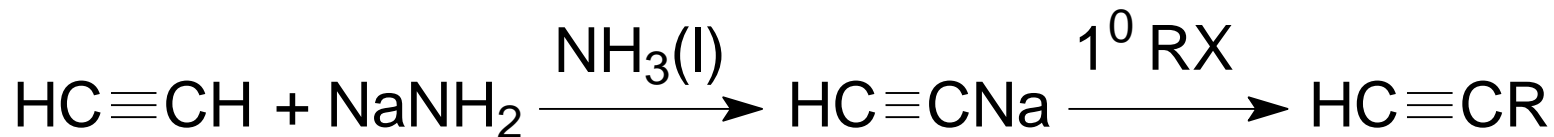


2、四卤代烷脱卤素



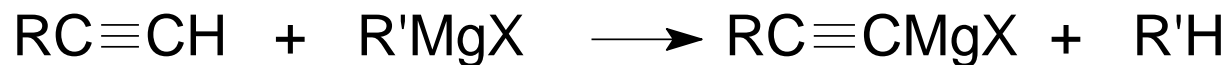
此反应可用来分离炔烃或保护三键。

3、炔钠与伯卤代烷反应

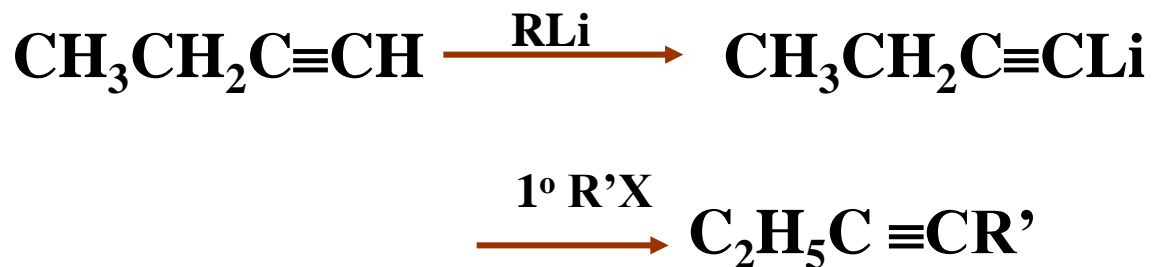


反应只能用伯卤代烃，因为炔钠的碱性强，仲卤代烷和叔卤代烷在其作用下会发生消除反应，产物是烯烃。

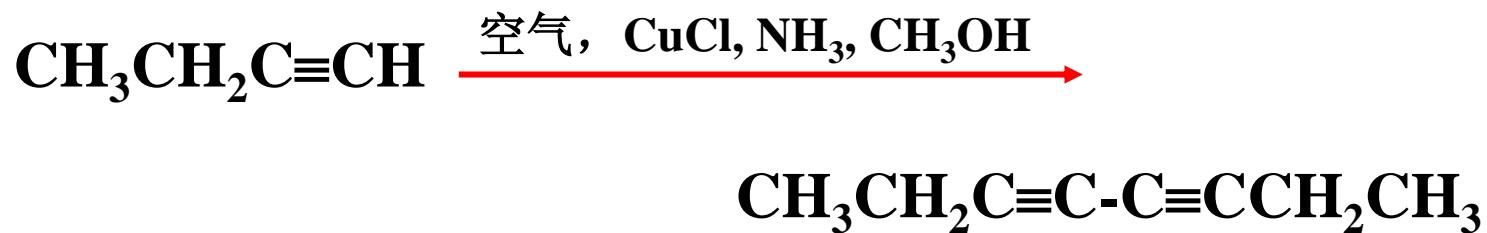
4、炔基格氏试剂与卤代烷反应



5、炔基锂试剂与卤代烷反应



6、端基炔氧化



练习题:

■ 以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ 为原料合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

■ 以 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ 为原料合成 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\parallel}\text{CCH}_3$

■ 以乙炔为原料，合成

