

科学器材试用教材

材料部分

YOU JI HUA XUE
第二分册
有机化学

中国科学院技术条件与进出口局
中国科学院管理干部学院

编

1612

编 者 话

《有机化学》是为科学院的器材干部编写的。其目的是使读者通过学习具备一般的化学理论知识，为今后进一步学习专业理论及提高本职工作能力打下基础。

本书是由曹开源同志编写的。胡仲培、王貽峰、陈剑池、徐继望、林魁冠、刘续娟、于英富、林斯太等同志参加了讨论，提出了修改意见。最后由蒋曼、林魁冠二同志审定。

出于各种原因，其中错误一定不少，敬请读者批评指正。

编者

八四年三月

目 录

有机化学基础

绪言	1
第一节 脂肪族化合物（开链化合物）	2
一、脂肪烃（链烃）	2
（一）烷烃	2
（二）烯烃	8
（三）炔烃	13
二、脂肪烃的衍生物	16
（一）醇	16
（二）醚	21
（三）醛和酮	22
（四）羧酸	28
（五）酯	31
（六）脂肪族环状化合物	33
1. 胺	33
2. 腈	35
第二节 脂肪族环状化合物	37
第三节 芳香族化合物（环状化合物）	38
一、苯及芳烃	38
二、芳香族衍生物	48
（一）芳香族卤素衍生物	49
（二）芳香族磺酸化合物	51
（三）芳香族含氧衍生物—苯酚	54
（四）芳香族含氮化合物	60
（五）芳香族多环化合物和稠环化合物	64
第四节 杂环化合物	69
第五节 氨基酸	
第六节 蛋白质	
附录 常用化合物英文名称的词头和词尾	

有机化学基础

绪 言

在长期的生产斗争实践中，人民早就利用动植物提炼和加工制得了酒，醋，糖，天然纤维，纸张等。过去，人们把这些来自动植物有机体的物质叫做有机物。随着生产和科学技术的发展，人们又从矿物质的一些成份中合成了某些有机物合物（如从一氧化碳和氯合成了光气，再与氨作用合成了尿素）。经过对有机物的化学分析，认识到有机物的组成特征是都含有碳元素。现在我们把含碳的化合物叫做有机化合物。研究碳化物的化学叫做有机化学。但是像 CO ， CO_2 ， H_2CO_3 及碳酸盐等虽然都含有碳，但它们在分子结构和性质上与无机物相似，仍属于无机物。

有机物与无机物之间虽然没有绝对的界限。但在一定条件下，它们可以互相转化。

与无机物比较，有机物有其特殊性质，存在着相对的差别。一般有机物具有下述特点：

- 一、分子结构比较复杂，大多数是非电解质。
- 二、对绝大多数有机化合物分子以共价键结合起来的、对热的稳定性小，熔点很少超过 300°C 以上，沸点也很低，容易燃烧，燃烧后变成二氧化碳和水。
- 三、反应速度缓慢，因此一般常需要加热和加入催化剂，反应比较复杂，常有副反应发生。
- 四、一般难溶于水而易溶于有机溶剂中。
- 五、同分异构现象比较普遍，这是有机化合物种类繁多的主要原因之一。

自第二次世界大战以来，有机化合物发展很快，到目前已有 300 多万种以上，而无机化合物只有几万种。

有机化合物除了从动植物及农付产品获得外，煤、石油，天然气等也是重要来源之一。近几年来，我国石油及天然气等发展很快。如何综合利用这一资源，为进一步合成三大材料及医药，化肥，染料等，这对促进我国工农业生产的发展，改善人民生活，有着很大的意义。

为了研究和学习的方便，有机化合物可以根据其分子结构的特点分为以下四类讲述：

- 一、脂肪族化合物（开链化合物）
- 二、脂肪族环状化合物
- 三、芳香族环状化合物
- 四、杂环化合物

为了配合有关材料方面的学习，另外增加氨基酸和蛋白质两节。并将常用化合物英文名称的词首和词尾作为附录列在书后供读者参阅。

第一节 脂肪族化合物（开链化合物）

这类化合物中，碳——碳的连接有如链状，故也叫链状化合物。因为在油脂里发现含有这种长链的开链化合物，所以俗称脂肪族化合物。

脂肪族化合物，可分为脂肪烃（链烃）以及脂肪烃中的一个或一个以上的氢原子或原子团（官能团）所取代的产物——链烃的衍生物。现分述如下：

一、脂肪烃（链烃）

脂肪族化合物里，仅由碳和氢两种元素组成的，这类物质总称为“烃”，凡具有开链结构，而链上的碳原子只连接氢原子所形成的化合物，叫做脂肪烃（链烃）。也叫做碳氢化合物。

由于这类烃分子中碳氢比的不同和结构不同，又可分为烷烃、烯烃和炔烃。

（一）烷烃 通式 C_nH_{2n+2}

1. 烷烃的组成和结构

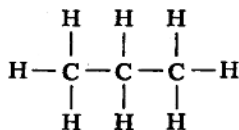
烷烃是含氢最多的烃类。在它们的分子中，除开碳原子之间都由单键相互连接外，碳的其它剩余化合价，全部被氢原子所饱和。故称饱和烃。我们知道，甲烷分子是由一个碳原子和4个氢原子所组成，在甲烷分子里，碳原子与4个氢原子以共价键相结合，即碳原子的4价被4个氢原子所饱和，其分子结构可表示为：



在乙烷分子里，每个碳原子分别与3个氢原子以共价键相结合，两个碳原子之间又互相结合成共价单键，因此，它的分子结构式为：

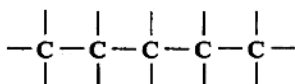


同理，丙烷的分子结构为：



其他的烷烃也都具有与上面相似的结构。在烷烃分子结构式中，连结碳原子和氢原子的每一条短线，各表示一个共有电子对，也表示一价，叫做单键。这种结构式不但表示了组成分子中的原子种类和数目，还表示出原子之间的结合顺序。

在有机化合物里，各碳原子相互连接线的链叫“碳链”：



碳链可以由几个,几十个以至几千,几个碳原子互相联结而形成。

从甲烷(CH_4), 乙烷(C_2H_6), 丙烷(C_3H_8) 等的组成看, 这些烃分子在组成上的变化具有规律性, 即每一个烃都比它前面的烃增加一个 CH_2 原子团, 在这些烃分子中, 如果把碳原子数定为 n , 那么氢原子数为 $2n+2$, 因此, 可用 $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ 来表示烷烃的分子式, 这个式子就是烷烃的通式。凡符合这个通式的化合物所组成的系列, 叫做同系列, 同系列里的各个化合物叫做同系物。同系物特别是高级的同系物, 其性质彼此是很相近的, 但也有时相差很大, 如低级的和高级的同系物相比, 其物理和化学性质都有显著不同。

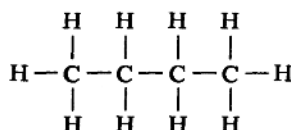
烃分子失去一个或几个氢原子后的剩余部分, 叫做烃基。

如烷烃分子失去一个氢原子后剩余的原子团(一价基)叫烷基, 通常用 R 表示, 它们都用相对应的烷来命名, 如下表:

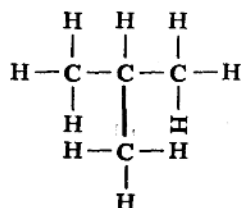
烃	甲烷 CH_4	乙烷 C_2H_6	丙烷 C_3H_8	丁烷 C_4H_{10}
一价烃基	甲基 CH_3-	乙基 C_2H_5-	丙基 C_3H_7-	丁基 C_4H_9-

2. 同分异构

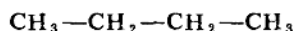
在烷烃分子中, 含碳原子数较少的甲烷、乙烷和丙烷都只有一种结构式。从丁烷开始, 含碳原子数较多的各种烷烃的分子, 由于碳原子都能以不同顺序相结合, 因而它们就有几种结构式。例如: 分子式同为 C_4H_{10} 的烷烃, 一种是碳原子结合成直链的丁烷叫正丁烷, 另一种是碳原子结合成带支链的异丁烷。这两种烷烃的分子组成虽然相同(即两种结构里, 碳, 氢原子的数目相同), 但是, 由于分子结构不同, 而具有不同的性质, 因此它们是两种不同的物质。



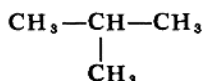
正丁烷 沸点 -0.5°C , 液体的比重0.6010



异丁烷 沸点 -10°C , 液体的比重0.5592, 为了书写简便起见, 正丁烷的结构式可以写成,

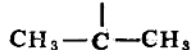
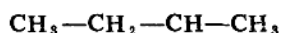


异丁烷可以写成,



由上可知，有机物的性质，不但与分子组成有关，而且与分子结构有关。两种或两种以上有机物具有相同的分子组成，但是具有不同的结构，因而具有不同的性质，这些物质互称为同分异构体，由于物质的分子里原子的结合顺序不同而产生同分异构体的现象叫做同分异构现象。

由于同分异构现象在有机物中普遍存在着。因此，这是有机物种类繁多的主要原因之一。例如，戊烷有三种同分异构体，即：



已烷的同分异构体有五种，庚烷则有九种……，有机物分子中碳原子数目越多，同分异构体数目也越多。

通过对烷烃结构的分析，可以总结出关于有机物结构的基本规律：

- (1) 分子里的原子按照一定的顺序，并依照它们各自的化合价，互相结合。
- (2) 分子里各原子之间是互相影响着的。
- (3) 物质的性质不但决定于它们的分子组成，而且决定于分子里原子结合的顺序。

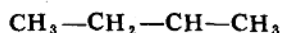
3. 烷烃的命名

有机化合物分子比较复杂，在命名时，既要说明分子的组成和所含各元素的原子数目，还要表示分子的化学结构，这样，才能正确代表某一有机物。国际上统一的命名方法称为国际命名法，其要点如下：

(1) 选定最长的碳链作为主链，主链碳原子在十个以内，用甲、乙、丙、丁、戊、己、庚、辛、壬、癸来命名，碳原子在十个以上时，直接用中文数字十一、十二、十三……来命名。

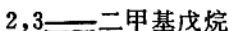
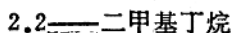
(2) 当有支链时，要从离支链比较近的一端为起点，依次用阿拉伯数字1, 2, 3, ……给主链上的碳原子编定序号，以确定支链的位置。

(3) 把支链当做烷基，将其名称写在烷烃名称前面，并在支链名称的前面标出它所在的位置。相同的烷基的数目用中文数字二、三、……表示，在序号和烷基名称之间加一短横线。例如：



2-甲基丁烷

4 3 2 1

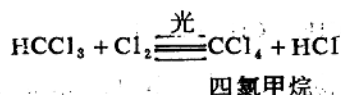
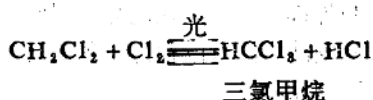
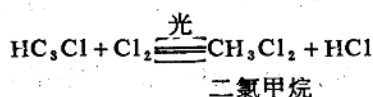
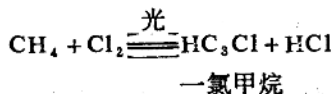


个到4个碳原子的烷烃是气体，含5个到16个碳原子的是液体，含16个碳原子以上的是固体。烷烃同系列的沸点和熔点都是随着碳原子的增加而升高。烷烃皆不溶于水而溶于醇、醚、酮等有机溶剂中。烷烃的比重都小于1。现列表如下：

(2) 化学性质

烷烃的化学性质很稳定，在一般情况下，很难与强酸、强碱、强氧化剂等作用。但在一定条件下（光或催化剂存在下）烷烃能发生如下反应。

甲、取代反应：甲烷与干燥氯气混合，在光作用下可以发生如下一系列反应。



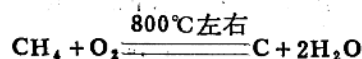
上述反应是甲烷分子里的氢原子，逐步被氯原子所代替，在有机化学里，把某一化合物中的一种原子（或原子团）被另一种原子（或原子团）所代替的反应，叫做取代反应。被卤素取代的反应叫做卤代反应，其生成物称为卤代物。一种有机化合物跟另一种物质发生反应而产生的比较复杂的生成物，叫做原来的化合物的衍生物。上述反应生成的一氯甲烷、二氯甲烷等，就是甲烷的氯的衍生物。

甲烷的氯的衍生物中，一氯甲烷在常温时是气体，其他都是液体。一氯甲烷可作局部麻醉剂，二氯甲烷，三氯甲烷和四氯化碳可作溶剂，四氯化碳还是很好的灭火剂。

2. 氧化反应：纯净的甲烷能在空气或氧气里安静的燃烧，生成二氧化碳和水，并放出大量热。

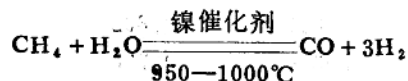


在空气不足的情况下燃烧时，则发生如下反应：

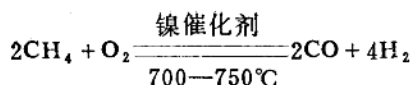


工业上常利用这个反应来制造炭黑。

在催化剂作用下，甲烷与水蒸气或氧气在高温下反应时，发生部分氧化，其反应为：



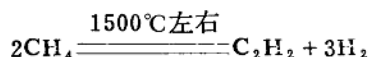
或



上述反应在工业上用来制取氨，尿素，甲醇等所需的原料气。

甲烷与高锰酸钾溶液或溴水都不发生反应。

丙、热裂反应，甲烷进行短时间高温裂解（在高温隔绝空气时所发生的键的断裂反应，叫做热裂或热裂解）生成乙炔（ C_2H_2 ）和氢气。



乙炔是有机合成的重要原料，利用天然气制取乙炔，具有原料丰富，成本低廉等优点。

6. 烷烃的来源

在生产上有着重要意义的烷烃主要来自石油和天然气。近年来在世界上发展得非常迅速的石油化学工业，就是以石油和天然气为原料的有机合成工业。

（1）石油

石油的主要成份是碳氢化合物，从 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{80}$ ，甚至更多的碳原子的碳氢化合物的混合物。在这些碳氢化合物中有烷烃，环烷烃和芳烃。也含有少量量的 S, N, O 的化合物和某些金属的化合物。但石油中不含烯烃。

从地下开采出来未经加工的石油叫原油。原油中除含有主要组分碳氢化合物外，还含有水、无机盐，砂泥土等杂质，它们与石油形成稳定的乳化液。在原油进行一次加工以前，必须经过脱盐、脱水等预处理。

根据原油中各种烃的沸点不同，在常压和减压下进行蒸馏，把它们分成若干沸点范围不同的馏分。这种方法通常叫常减压蒸馏。原油通过常压减压蒸馏，可以得到各种燃料油和润滑油等产品。

馏出温度 $^\circ\text{C}$	成份	产 品
40以上	$\text{C}_1 \sim \text{C}_4$	石油气
40~60	$\text{C}_5 \sim \text{C}_6$	石油醚
60~205	$\text{C}_7 \sim \text{C}_9$	汽 油
205~300	$\text{C}_9 \sim \text{C}_{16}$	煤 油
300~360	$\text{C}_{16} \sim \text{C}_{18}$	柴 油
360以上	$\text{C}_{18} \sim \text{C}_{20}$	润滑油
360以上	$\text{C}_{18} \sim \text{C}_{22}$	凡士林
360以上	$\text{C}_{20} \sim \text{C}_{24}$	石 蜡
残 渣		沥 青

但从石油中分馏出的汽油量最高不超过石油总量的20%。因此，石油的另一种加工方法是热裂。热裂是在高温、高压和催化剂的作用下使石油中的高级烃（分子量较大，沸点较高的烷烃）分解成低级烃（分子量较小，沸点较低的烃）的一种方法，可以增加

动力燃料产量。石油的热裂过程很复杂，随温度，时间，催化剂的不同，产物也不同。

(2) 天然气

的主要成份是甲烷。我国天然气的蕴藏量也很丰富，由于产地不同，甲烷的含量也不一样，最高可达99%，油田气的主要成份也是甲烷，目前在农村发展的沼气，其主要成份也是甲烷。

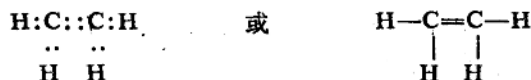
天然气中甲烷含量在80%以上的叫干气，含甲烷在80%以下，而乙烷、丙烷等较多的叫湿气。我国的天然气绝大多数是干气。

含甲烷的这些气体不但可以作燃烧，而且是有机合成的原料。

(二) 烯烃

1. 烯烃的组成和结构 C_nH_{2n} 通式

烯烃属不饱和烃之一，它比相应的烷烃少两个氢原子。以烯烃中最简单的化合物乙烯为例，经过分析，乙烯的分子式为 C_2H_4 ，与烷烃中的乙烷相比较，乙烯分子中少两个氢原子，每个碳原子只能分别与两个氢原子以共价键相结合。为了使碳原子的4价都得到满足，碳原子之间各自用剩下的两个电子共同形成双键，乙烯的分子结构式可表示如下：



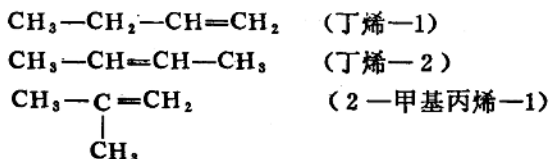
简写为 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

从以上结构式可以看出，碳原子间形成了碳碳双键。碳碳双键中，有一个键（ σ -键）是比较稳定的，而另一个键（ π -键）则不稳定，这个不稳定的键在外来试剂的作用下容易断裂，并与其他原子或原子团相结合，所以双键的化学活动性比单键大。

除乙烯外，还有与乙烯相差一个或若干个 CH_2 原子团的烯烃物质，如丙烯（ C_3H_6 ）、丁烯（ C_4H_8 ）、戊烯（ C_5H_{10} ）等等。它们的分子结构里都含有一个碳碳原子相连的双键，所以其化学性质相似。在分子中碳原子之间含有双键的一类烃，称为烯烃。其通式为 C_nH_{2n} 。烯烃去掉一个氢原子叫烯基。如：乙烯基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ，丙烯基 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}-$

2. 烯烃的同分异构和命名

烯烃与烷烃一样，也有同分异构现象，烯烃中的乙烯，丙烯没有异构现象，从4个碳原子以上的烯烃就有异构现象；除了碳链异构外，由于双键的位置不同，也引起了异构体的产生。因此，烯烃异构体的数目比同级的烷烃要多些，例如，丁烷有两种异构体，丁烯则有三种异构体。



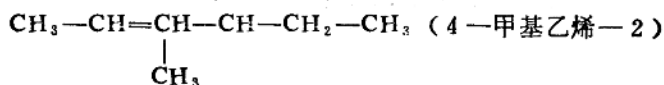
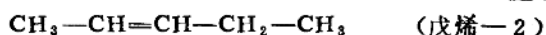
烯烃的命名基本上和烷烃相似，它的原则是：

(1) 把含有双键的最长碳链作为主体，把支链当作取代基，称为某基某烯。

(2) 双键与取代基的位置均用阿拉伯数字1,2,3,...表示，但指示双键所在碳原子

的字数放在“烃”字后面，并在数字前面加一短横。

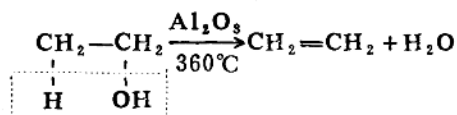
(3) 碳原子的偏位从靠近双键一端开始，而不以取代基左或右为标准。如



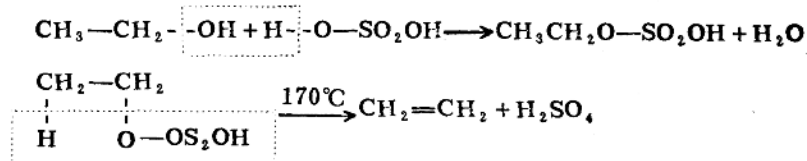
3. 烯烃的来源和制法

石油热裂气中含有大量的乙烯、丙烯和异丁烯。

在实验室，将醇的蒸气在高温下，通过催化剂的作用可得到乙烯：



也可将乙醇和浓硫酸共热而得：



4. 烯的性质

(1) 物理性质

烯烃的物理性质和烷烃相似，在常温下，乙烯、丙烯和丁烯是气体。从戊烯开始是液体，高级的烯烃是固体。烯烃的物理常数跟相应的烷烃很近似，沸点和比重是随着分子量的增加而增加。烯烃在水中的溶解度很小，但溶于有机溶剂中。

下表是一些烯烃的化学式和重要物理常数。

名 称	化 学 式	沸点 $^\circ\text{C}$	熔点 $^\circ\text{C}$	比 重
乙 烯	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-102.4	-169.4	0.570
丙 烯	$\text{CH}_3-\text{CH}_2=\text{CH}_2$	-47.7	-185	0.610
丁烯-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	-6.5		0.625
戊烯-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	30		0.641
乙烯-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	63.5	-138	0.673
庚烯-1	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	93.1	-119	0.697

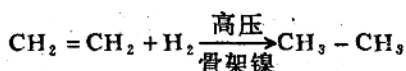
(2) 化学性质

烯烃的化学性质不同于烷烃。由于分子内含有双键(这个双键又称烯烃的官能团)，它表现出很大的化学活泼性，因此，烯烃的大部份反应也都发生在双键上。

甲、加成反应

烯烃的双键能和许多其他分子通过加成的方法互相结合，而生成饱和的化合物，这种反应称为加成反应

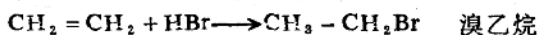
加氢：烯烃和氢气在铂镍催化剂的存在下，并在一定温度和压力下，就可产生加成反应而生成烷烃。工业上一般采取高压氢的方法，如：



加卤素：烯烃很容易和卤素中的氯或溴加成，但加氯反应最猛烈，加碘最困难。

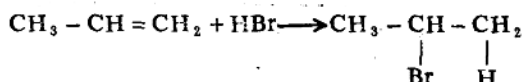


加卤氢：烯烃和卤化氢加成可生成卤烷，几种卤化氢的活泼度次序是 $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$ ，如

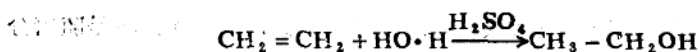


在乙烯分子中，两个碳原子完全相同，所以在它们中间无论哪一个加上卤素或氧原子，所得的产物都是一样的。

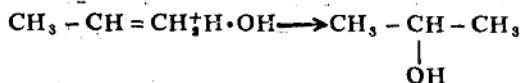
但如果烯基相连的碳原子不对称时，（如丙烯，双键两头的氢原子数目不同）那么卤素和氢原子将分别加到双键的哪一端碳原子呢？根据许多实验，找出了一个规律：烯烃和卤化氢进行加成反应时，氢原子是加在双键一端含氢原子较多的碳原子上（即趋向于“氢化”程度最大的碳原子上），卤素则加在另一端含氢原子较少的碳原子上。这个规律叫马尔可夫定则。如：



加水：乙烯在有催化剂如 H_2SO_4 ，一定温度压力等条件下，和水加成，可得乙醇：

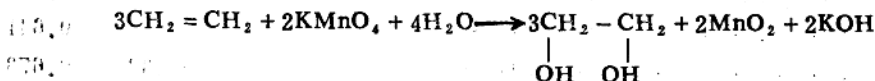


如是丙烯，则氢原子趋向于氢化程度最大的碳原子，而羟基趋向于氢化程度较低的碳原子上，如：



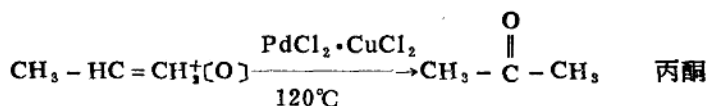
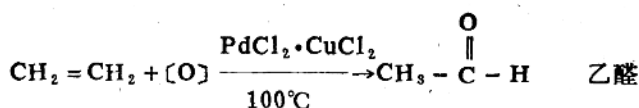
乙、氧化反应

烯烃和高锰酸钾(KMnO_4)水溶液作用，发生复杂的氧化反应生成乙二醇

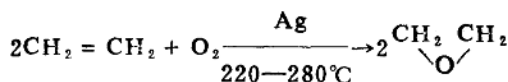


此反应产物还可进一步氧化，生成氧化程度更高的产物。由于这一反应速度很快，易于观察，使高锰酸钾的紫色立即消失并析出二氧化锰沉淀，故此法也是检验烯烃的一种定性方法。

乙烯和丙烯在氯化钼和氯化铜的催化下能为氧所氧化，生成乙醛和丙酮，它们都是重要的工业原料。

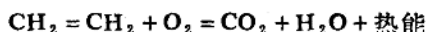


烯烃在特殊条件下进行氧化，可以得一类极为重要的环氧乙烷型的化合物。例如：



在工业上通过环氧乙烷型的化合物可以合成许多重要的化合物。

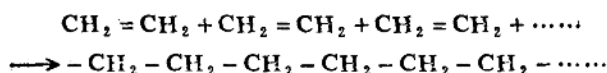
烯烃与烷烃一样，在充分供给空气，烯烃可以燃烧。



这种完全的氧化仅利用它的热能。

丙、聚合反应

乙烯分子在加热和高压下，双键断开，相互结合成长链的较大分子。



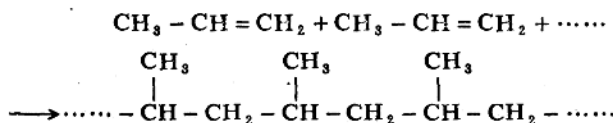
反应产物叫聚乙烯，是一种分子量很大的化合物，它的分子式可以简单地写成

$[-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -]_n$ 。n表示聚合度，即表示聚乙烯链中所含重复结构单元的数目。

在有机化学中，把由低分子化合物结合成较大分子的化合物的反应，叫做聚合反应。

聚乙烯是半透明固体，质轻，具有优良的绝缘性能，并耐化学腐蚀，有良好的热塑性，便于加工成型各种塑料制品及薄膜。

丙烯也能在一定条件下发生聚合反应，生成优良的聚丙烯



5. 重要的烯烃

(1) 乙烯

乙烯是一种易燃无色气体，微溶于水，燃烧时产生明亮的火焰，乙烯是很重要的基本有机原料，因此，怎样合理地获得大量的乙烯，就显得非常重要。

天然气和石油是获得乙烯的重要资源。

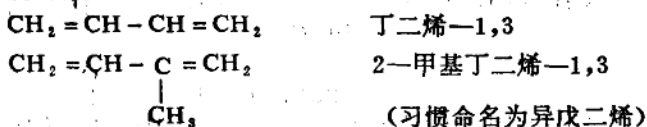
乙烯用途很广，是酒精，氯乙醇，塑料等重要有机化合物的原料，也可当做消毒剂使用，同时还可以使水果早熟变色。

(2) 丙烯

丙烯也是由石油裂化制得，是制备重要的有机化合物异丙醇，丙酮和甘油的原料。

6. 二烯烃的概念

分子中含有两个碳碳双键的烯烃称为二烯烃。它的命名与烯烃一样，不同的地方，就是要标出两个双键的位置。例如：



根据两个双键的相对位置不同，可以把二烯烃分为三类：

(1) 累积双键：两个双键连接在同一碳原子上。

例如： $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$

(2) 共轭双键：两个双键被一个单键隔开

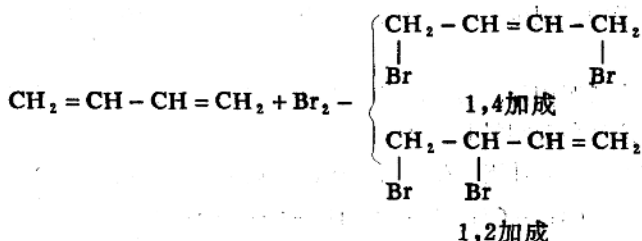
例如： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

(3) 隔离双键：两个双键被二个或二个以上单键隔开。

例如： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$

含有累积双键的化合物数目不多，且不稳定，是一类很普通的化合物，含有隔离双键的化合物的每个双键的性质和烯烃的双键大致相同，所以不再讨论，只有共轭双键的化合物，在理论上和工业上都很重要，是二烯烃中最重要的一种。由于两个双键的相互影响而显出一些特殊性质。现以最简单的丁二烯-1,3为例进行讨论：

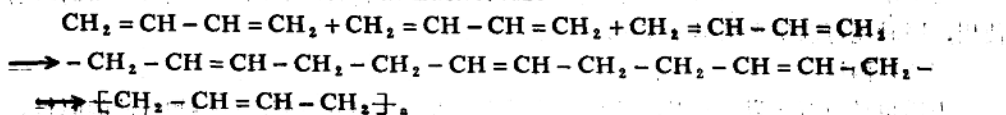
丁二烯-1,3分子中含有碳碳双键，它和烯烃一样可以起加成反应。由于它含有两个碳碳双键，因此能加两分子加成试剂，如果控制反应条件，那末可使丁二烯只与一分子试剂加成。丁二烯-1,3的分子加成有两种不同的方式，如：



在上面的加成中，两个溴原子分别加到丁二烯-1,3两端（即1,4碳原子上），同时在原来是碳碳单键的位置（2,3碳原子间）生成新的双键。这种加成称为1,4加成反应，是共轭二烯烃特有的反应。

在下面一个反应中，碳原子1,2间的双键打开，加上两个溴原子，一般称为1,2加成。共轭二烯烃进行加成反应时，这二种加成反应都可发生但两种产物的比例，则取决于反应物本身的结构。和外界的影响和溶剂的性质反应的温度等。

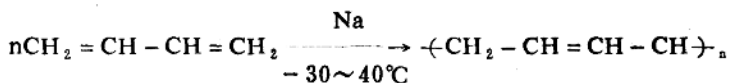
丁二烯很容易发生聚合反应，具有共轭双键的二烯烃，一般都比烯烃容易聚合，聚合时一般按照1,4加成方式首尾相连而成长链。



但实际聚合过程中，还有一部份以1,2加成方式的聚合，结果产物不是单纯直链的

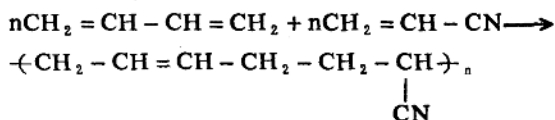
聚合物。而带有支链的聚合物。

丁二烯—1,3 是合成橡胶的重要原料。(有些其他二烯烃也是合成橡胶的原料)例如在金属钠的催化下,即聚合成为具有与橡胶性质相似的高分子物,称为丁钠橡胶。

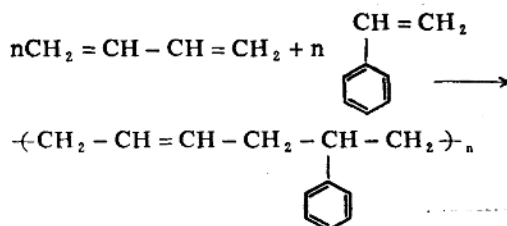


丁二烯—1,3 不但本身能发生加聚反应,而且还可以和其他含双键的化合物发生共聚反应,而产生性能不一的各种合成橡胶。例如,

丁二烯—1,3 与丙烯腈共聚得到丁腈橡胶。



丁二烯—1,3 与苯乙烯共聚可得到丁苯橡胶。



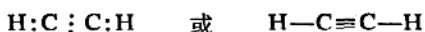
丁二烯—1,3, 还可以和其他单体发生共聚得到不同的橡胶和塑料,因此,丁二烯是高分子工业重要原料之一,特别是合成橡胶的最重要原料,目前世界上合成橡胶产量中有60%以上是丁二烯—1,3作为主要原料的。

(三) 炔烃 通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

1. 炔烃的组成和结构

炔烃也是不饱和烃之一。它比相应的烯烃又少两个氢原子。因此炔烃分子中的碳原子更不饱和。乙炔是炔烃中最简单而重要的化合物,从实验结果推知,乙炔分子中每个碳原子以共价键相结合,碳原子间则各自用剩下的三个电子共同形成叁键。分子中碳原子之间以叁键相结合的烃称为“炔烃”如乙炔及其同系物丙炔,丁炔等等。它们的化学性质相似,分子中都有叁键存在,依次相差一个 CH_2 原子团。炔烃的通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ 。

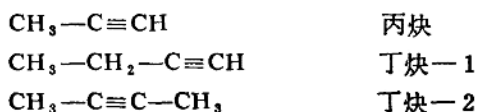
乙炔的分子结构为:

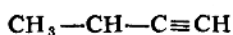


可简写为 $\text{CH}\equiv\text{CH}$

2. 炔烃的同分异构和命名

炔烃的同分异构现象与烯烃相同。命名的方法也与烯烃相似。例如,





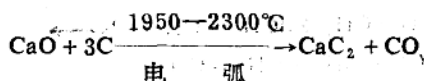
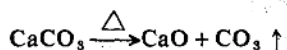
3-甲基丁炔-1



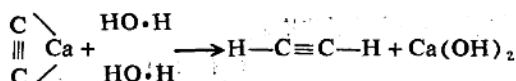
3. 炔烃的制法

(1) 乙炔的工业制法

我国在工业上大量发生乙炔，是从碳化钙 (CaC_2) 制取，而碳化钙是由石灰石 煅烧所生成的生石灰与过量的焦炭在高温下制得，其反应如下：

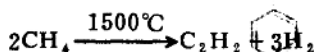


将电石用水分解，便生成乙炔。

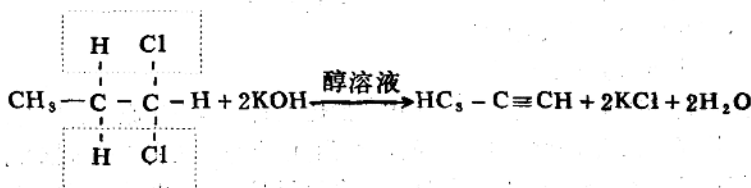


由电石法生产已炔，原料易得，技术比较成熟，但耗电量大，成本高。渐被以天然气和石油为原料的方法所替代。

将天然气进行短时间高温裂解，生成乙炔和氢气。



(2) 利用二卤烷脱卤化氢的方法可以制得炔烃。两个卤原子连接在同一个碳原子上或相邻两碳原子的二卤烷，当它与强碱的醇溶液共热时则脱去两分子卤化氢而生成炔烃。例如：



4. 炔烃的性质

(1) 物理性质

炔烃的物理性质与烷烃及烯烃相似，含碳原子在 4 个以下的为气体，5—15 个的为液体，16 个以上的为固体。炔烃的沸点比同级的烯烃为高。乙炔是无色无臭的气体，由于工业上发生的乙炔含有硫化氢，磷化氢等杂质，因此，带有难闻的臭味。乙炔不溶于水而溶于丙酮中，乙炔容易燃烧和爆炸。

(2) 化学性质由于炔烃分子中含有不饱和叁键，而叁键很不稳定，容易断开，因而它的化学性质显得更加活泼，它可以发生加成，聚合作用，并且能够和重金属作用。

甲、加成反应

炔烃的加成反应基本上与烯烃相似。不过炔烃的不饱和性比烯烃更大，能在叁键的两端加上两分子的氢，卤素，卤化氢等。加成反应一般分两步进行，先加一分子，生成烯烃的衍生物，继续加成就生成饱和的烷烃的衍生物。以乙炔为例，