

第四章 炔烃和共轭双烯 (2)

主要内容

- 共轭效应及其应用
- 共振式的画法及其稳定性的判别，共振论在有机化学中的应用
- 共轭双烯的稳定性，与亲电试剂的1, 4-加成及1, 2-加成。
热力学控制与动力学控制的反应
- **Diels – Alder**反应，协同反应机理。反应的立体化学，内型(**endo**)和外型(**exo**)类型化合物
- **Diels – Alder**反应在有机合成中的应用

第二部分 共轭双烯

一 共轭效应和共轭体系

(1) 共轭体系的概念和分类

共轭体系: 含有三个或三个以上相互平行的P轨道(大 π 键)的体系。

在共轭体系中, π 电子云扩展到整个体系的现象称做**电子离域**。

共轭效应: 在共轭体系中, 由于电子离域, 使**体系能量降低, 分子趋于稳定, 键长趋于平均化**等现象的这种电子效应称为共轭效应。

$\pi - \pi$ 共轭

p - π 共轭

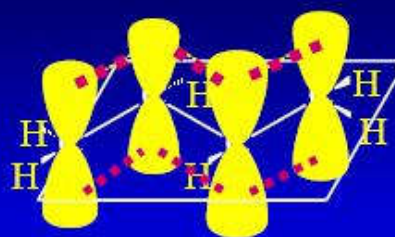
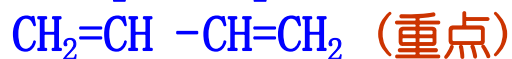
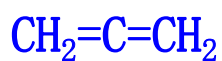
超共轭效应

π - π 共轭

累积二烯

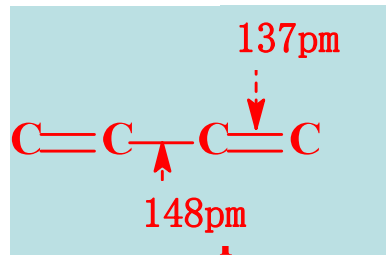
共轭二烯

隔离(孤立)二烯



σ键所在平面

大 π 键: 凡由三个或三个以上 p 轨道组成的 π 键。



普通C-C:154pm

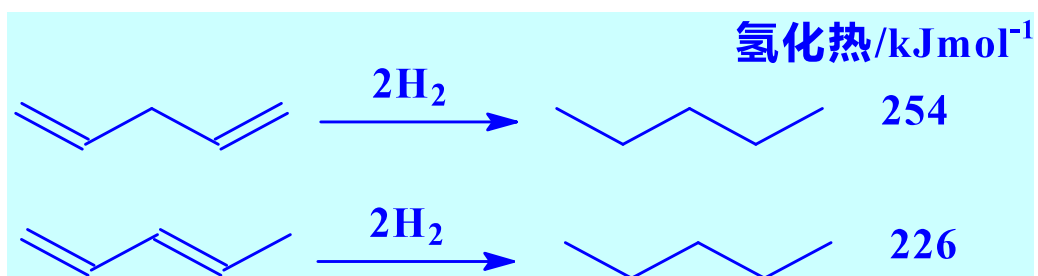
普通C=C:134pm

平面分子; 键角接近 120° ; 键长发生平均化。

P轨道垂直于平面且彼此相互平行, 侧面重叠;

C1-C2, C3-C4双键, C2-C3部分双键 — — — 大 π 键

从氢化热看：

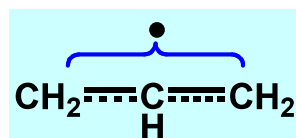
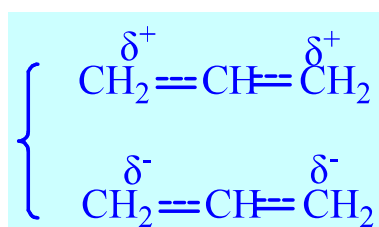


π - π 共轭 π 键与 π 键的重叠，使电子离域，体系稳定。

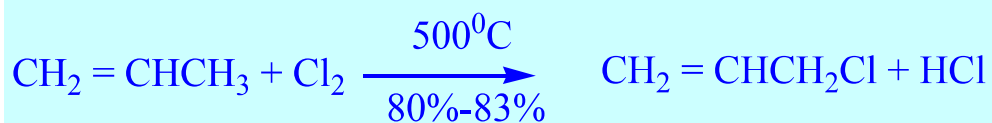
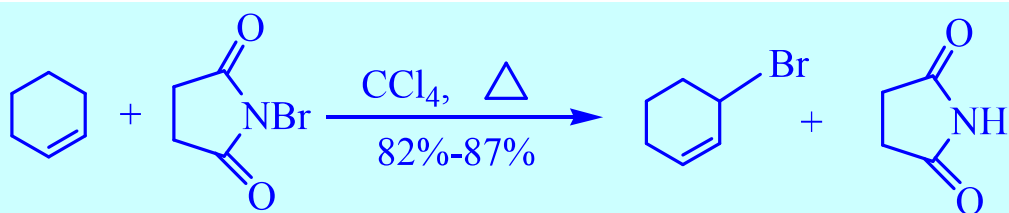
离域能 (DE) = 离域的 E_π - 定域的 E_π (分子中所有 π 电子能量之和称为 E_π)

p-π共轭

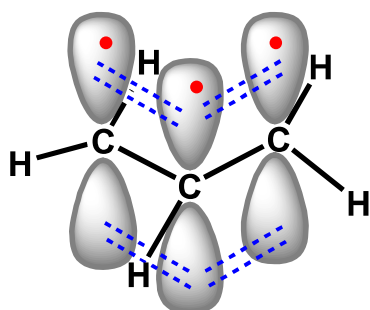
常见的三个碳原子组成的共轭体系为烯丙基碳正离子，烯丙基碳负离子和烯丙基自由基



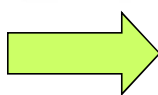
烯丙式卤代烃的制法



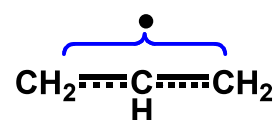
➤ 烯丙基自由基的轨道图形



表示为

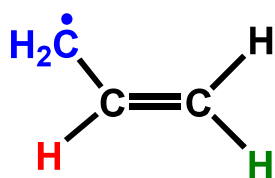


共轭使结构稳定

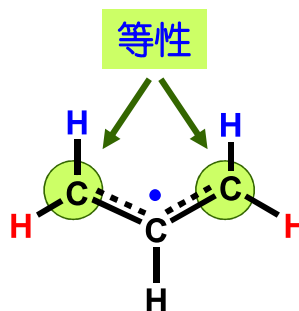


离域体系（共轭体系）

现代谱学方法证实烯丙基只有三种氢



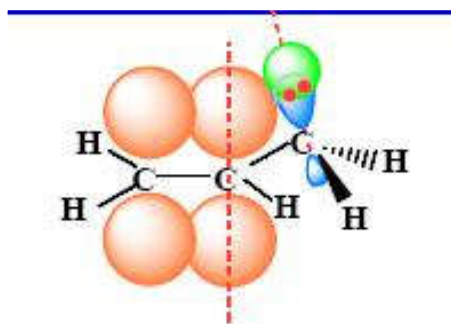
一般表达式
(有4种氢)



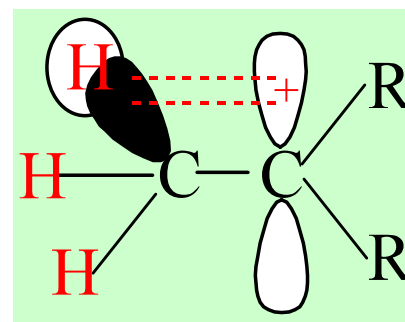
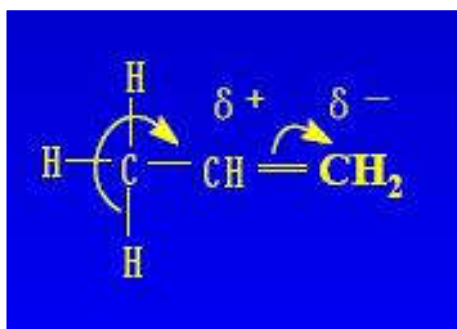
共轭表达式
(有3种氢)

超共轭效应

σ - π 超共轭： π 轨道和 α -C-H的 σ 轨道交盖，使原来基本上定域于两个原子周围的电子云发生离域而扩展到更多原子的周围，因而降低了分子的能量，增加了分子的稳定性。这种离域效应叫做 σ - π 超共轭效应。



σ - π 超共轭



σ -p 超共轭

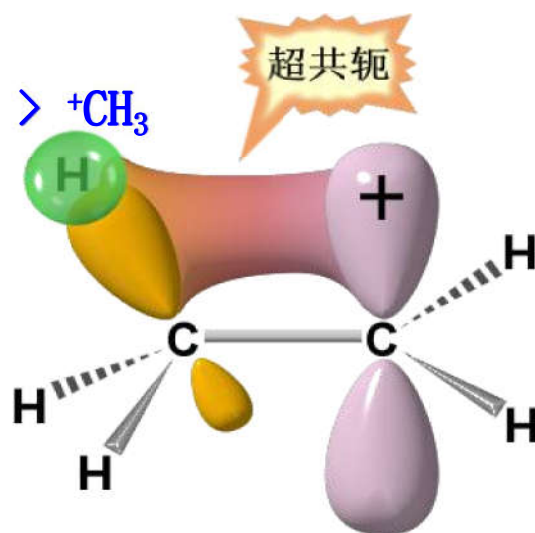
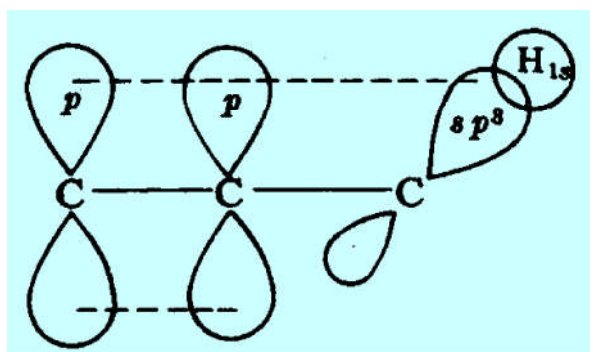
在超共轭体系中，电子偏转的趋向用弧型箭头表示。

特点： ※ 超共轭效应比共轭效应弱得多。

※ 在超共轭效应中， σ 键一般是给电子的，C-H键越多，超共轭效应越大。

• 碳正离子的稳定性

稳定性：烯丙基， $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > ^+\text{CH}_3$



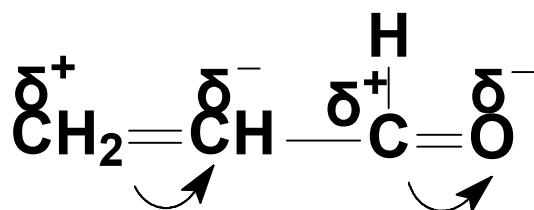
• 单烯烃的热力学稳定性

$\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2 > \text{R}_2\text{C}=\text{CHR} > \text{RCH}=\text{CHR} > \text{RCH}=\text{CH}_2 > \text{CH}_2=\text{CH}_2$

(2) 共轭效应的分类

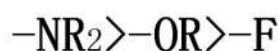
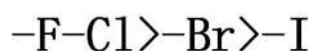
1. 吸电子的共轭效应 (-C效应)

电负性大的原子以双键的形式连到共轭体系上， π 电子向电负性大的原子方向离域，产生吸电子共轭效应。



2. 给电子的共轭效应 (+C效应)

含有孤电子对的原子与双键形成共轭体系，产生给电子共轭效应。

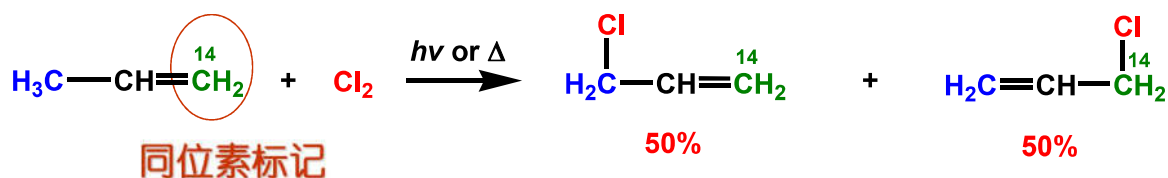


注意：共轭效应在共轭链上的传递不因共轭链增长而减弱。

二. 共振论 (Resonance Theory)

1. 共振论对共轭体系的描述

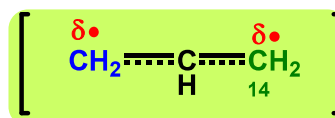
例1: 烯丙基自由基



从机理上考虑:

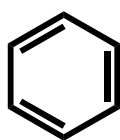


结论: 真正的烯丙基自由基
为两个共振结构的杂化体



例 2：苯的结构（六元环，所有C—C键的键长相同）

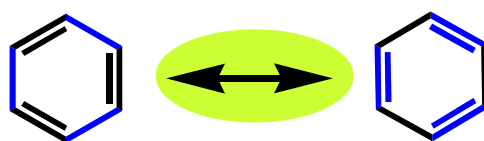
经典式（价键式）



（苯的Kekulé式）

➤ 单双键交替，不能解释
苯的真实结构

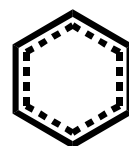
共振式



共振式1

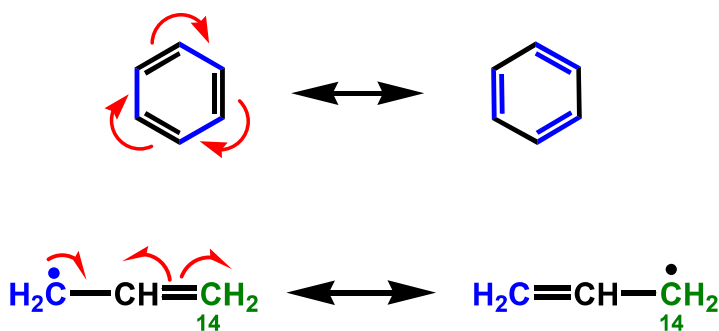
共振式2

苯分子的真实结构



■ 共振论的基本思想

当一个分子、离子或自由基的结构可用一个以上不同电子排列的经典结构式（共振式）表达时，就存在着共振。这些共振式均不是这一分子、离子或自由基的真实结构，其真实结构为所有共振式的杂化体。

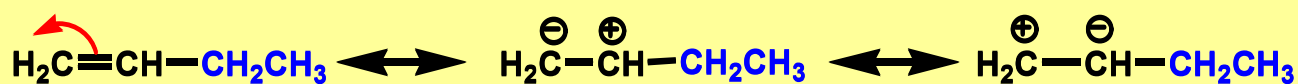
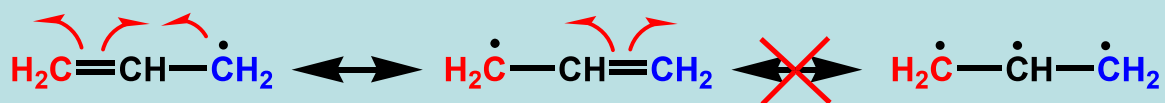


提示：

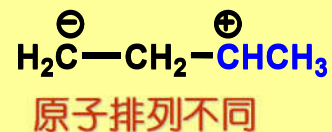
- 共振式之间只是电子排列不同
- 共振杂化体不是共振式混合物
- 共振杂化体也不是互变平衡体系

2. 共振论对共振式的画法的一些规定

- 所有共振式的原子在空间的排列位置相同
- 所有共振式均符合Lewis结构式（经典结构式）
- 所有共振式具有相等的成对或者未成对电子数



1-丁烯



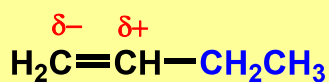
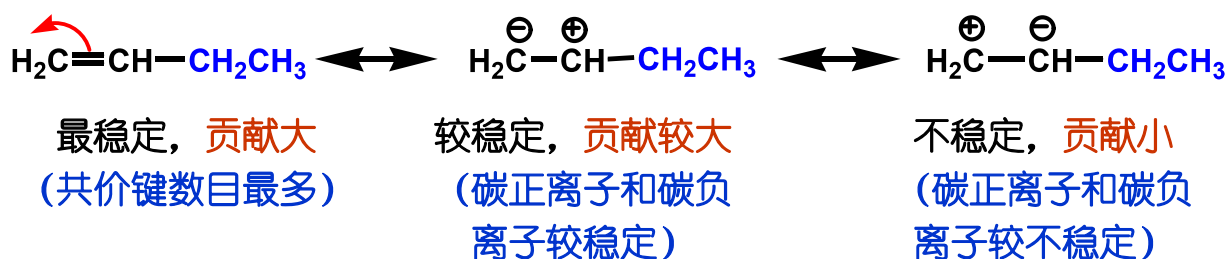
3. 关于共振式和对杂化体的贡献

■ 共振论对共振式稳定性的一些规定

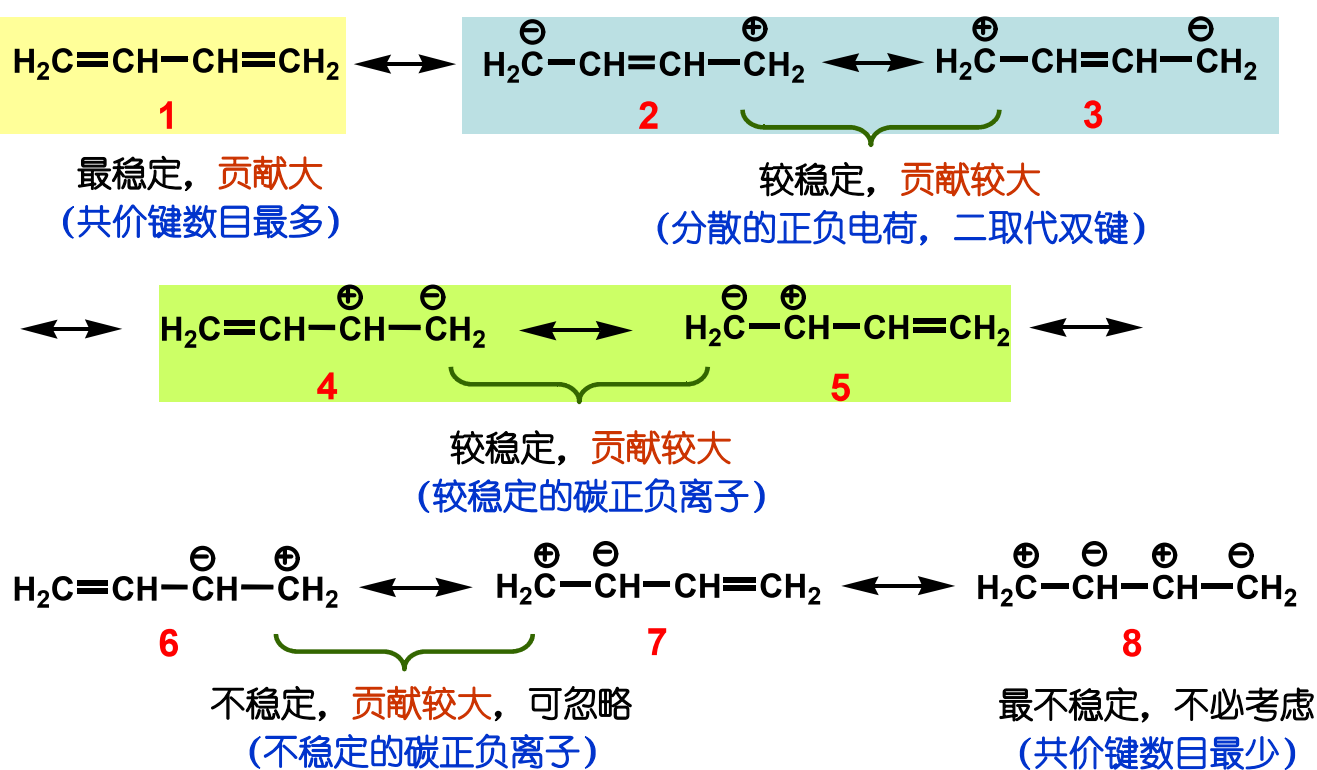
- a. 共价键数目最多的共振式最稳定
- b. 电荷没有分离的极限结构较稳定
- c. 原子价电子数目达到惰性气体电子构型的共振式较稳定
- d. 负电荷在电负性大的原子上的共振式较稳定

稳定的共振式对杂化体的贡献大

例 1: 1-丁烯的共振式

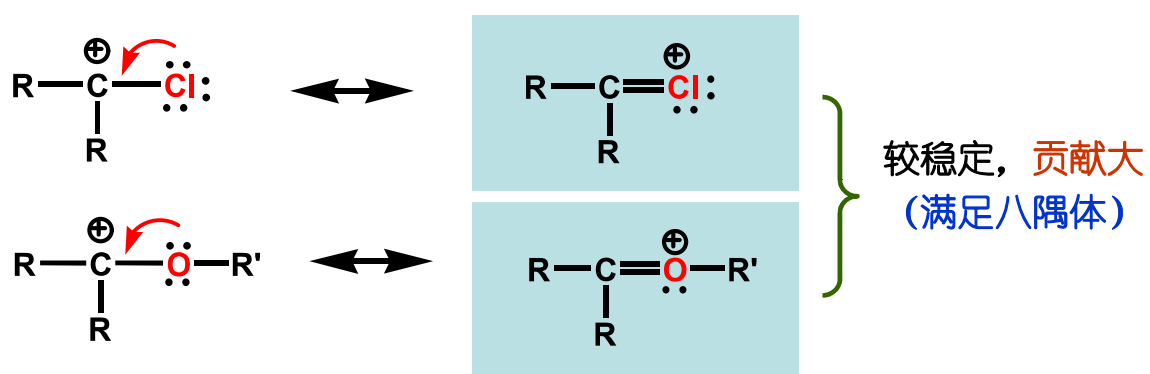


例 2: 1, 3-丁二烯的共振式

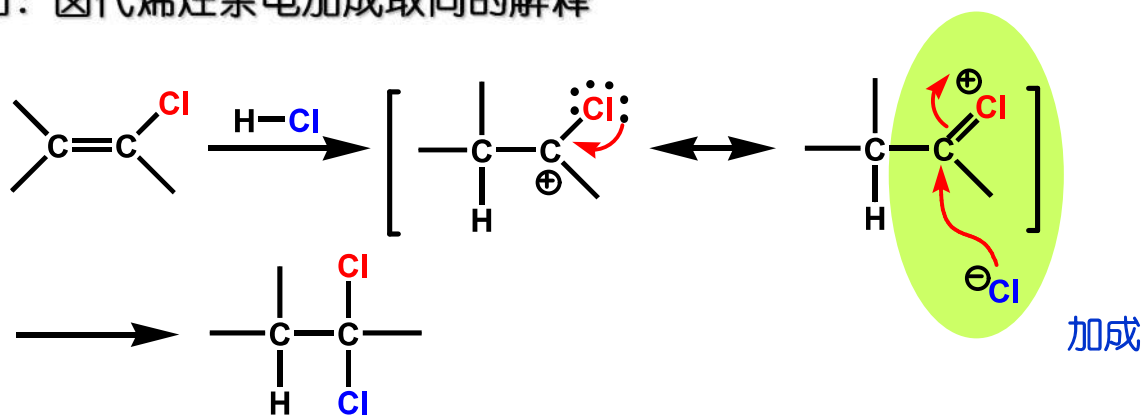


问题：从上面的分析能看出什么？

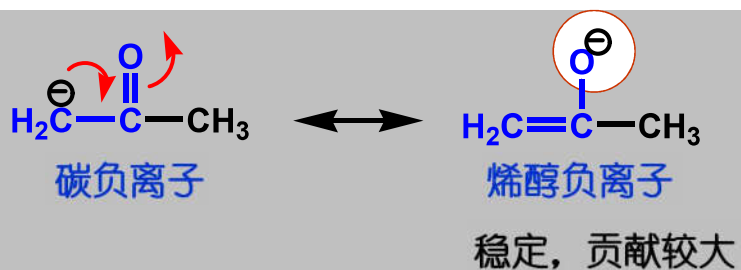
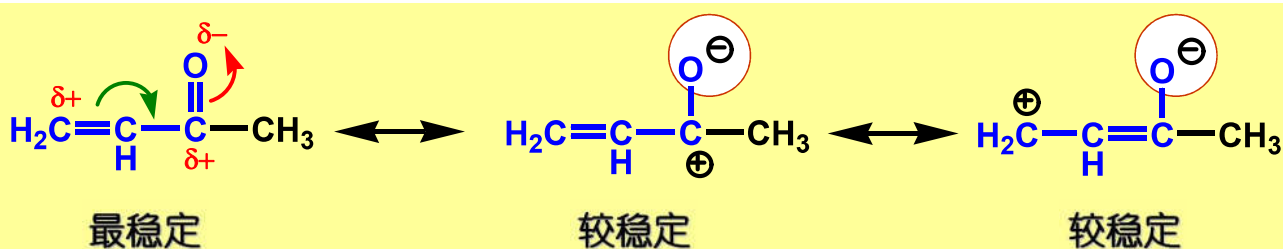
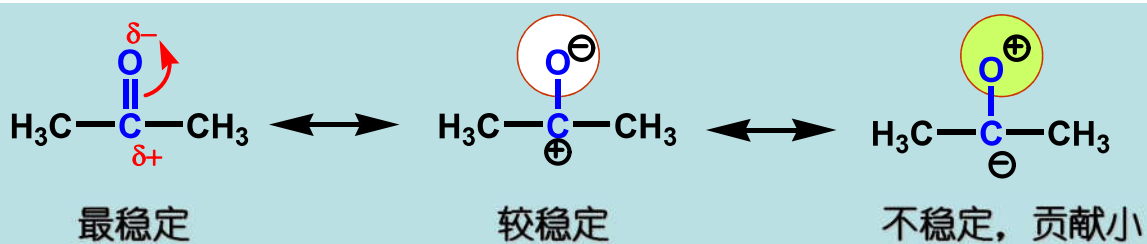
例 3：含杂原子的碳正离子（了解）



如：卤代烯烃亲电加成取向的解释



例 4：含羰基化合物（或离子）的共振式（了解）

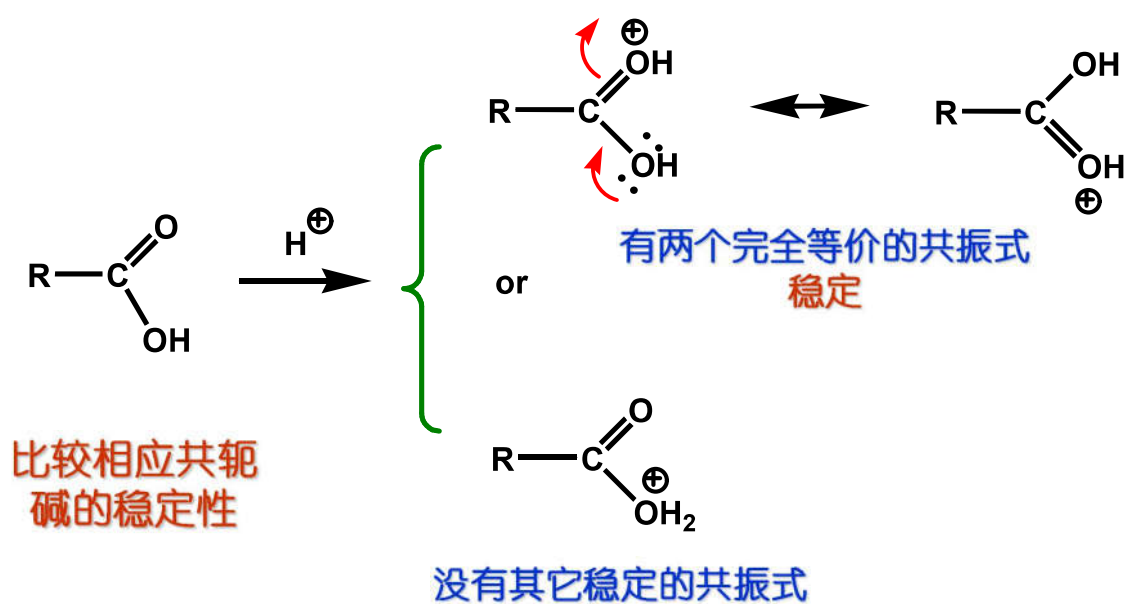


稳定因素：负电荷在电负性大的原子上

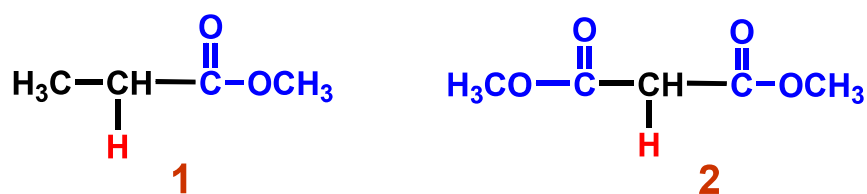
4. 关于共振式数目与结构的稳定性（了解）

共振论认为：稳定的共振式越多，其杂化体越稳定

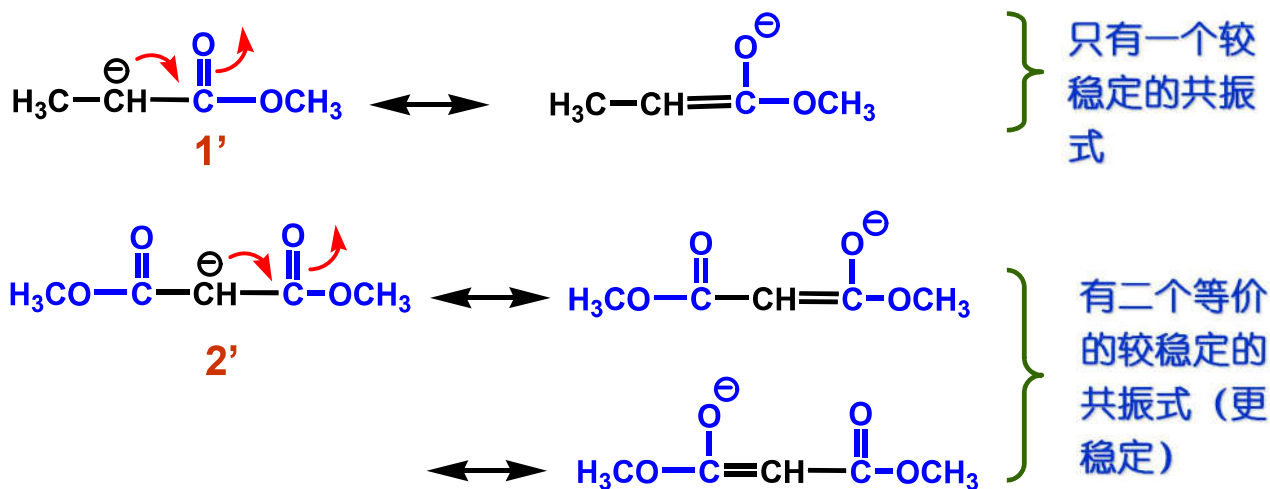
例：用共振论解释羧基的羰基氧的碱性比羟基氧强



例：化合物**2**的 α 氢(红色)酸性较强，试用共振论方法解释。



比较相应的共轭碱**1'**和**2'**的共振式数目：

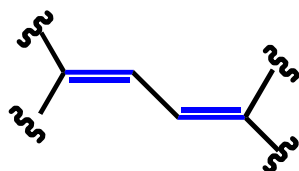


5. 共振论小结

- 共振式的写法，共振式的稳定性比较，共振式对杂化体的贡献，共振式的数目与结构稳定性关系
- 共振论在有机化学上有重要的作用，能解释并预测一些有机化合物基本的化学性质。
- 共振论是一种理论，共振式是理论上存在的，无法测得。
- 共振论引入了一些人为规定，对某些化学现象尚不能给出满意的解释。

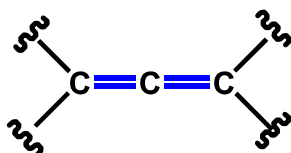
三. 共轭双烯（共轭二烯）

1. 几种类型的二烯及命名

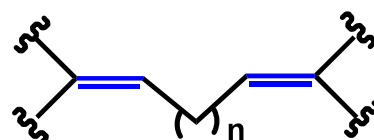


共轭二烯

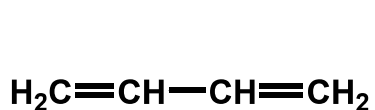
特点：单双键交替



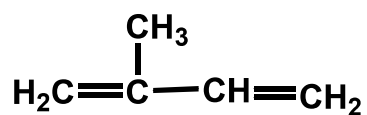
累积二烯



孤立二烯



1, 3-丁二烯



2-甲基-1, 3-丁二烯
(异戊二烯)



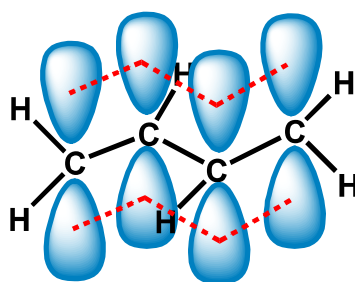
1, 2-丁二烯

2. 共轭二烯稳定性

➤ 氢化热比较

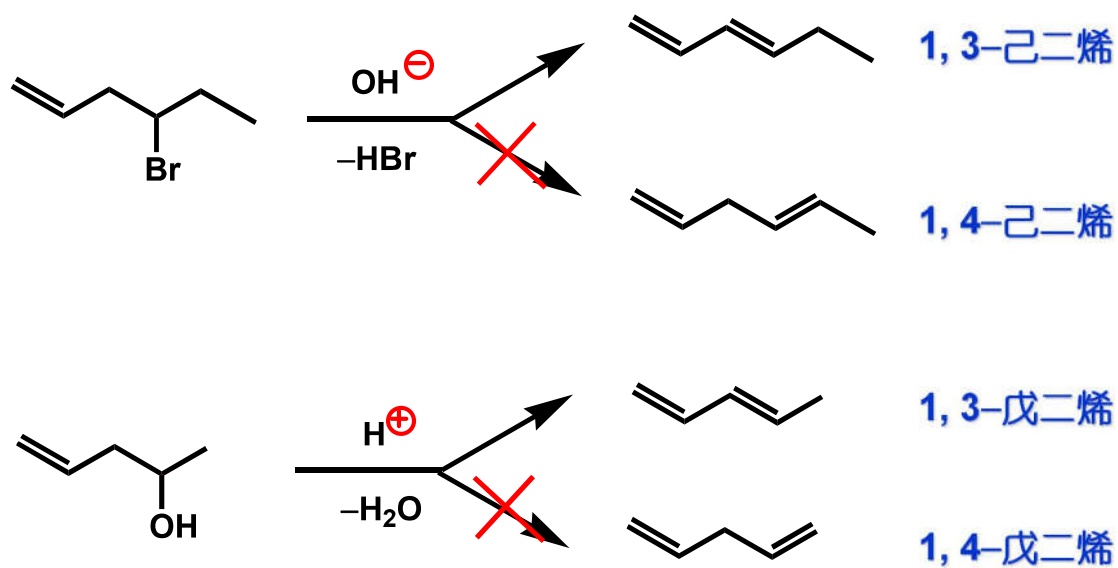
	氢化热 (kJ/mol)	平均每个双键	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	238.9	119.5	} 较稳定
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	226.4	113.2	
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$		125.2	
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$		126.8	
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	254.4	127.2	

➤ 共轭二烯的轨道图形



分子有较大的离域体系

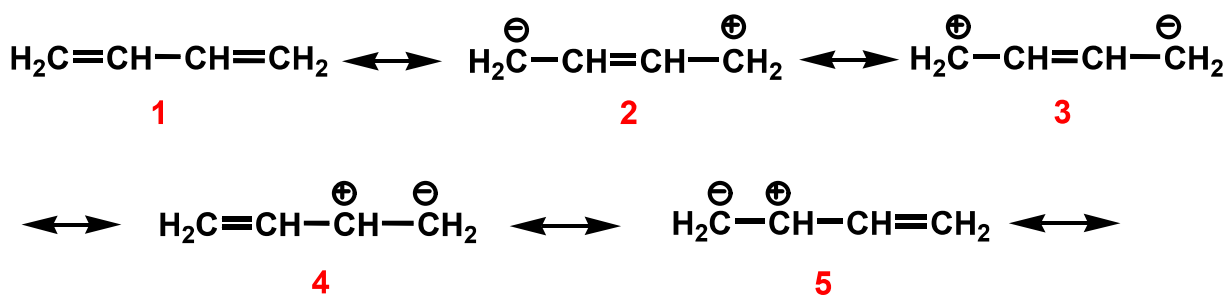
➤ 实验事实：形成二烯烃时，总是优先生成共轭二烯



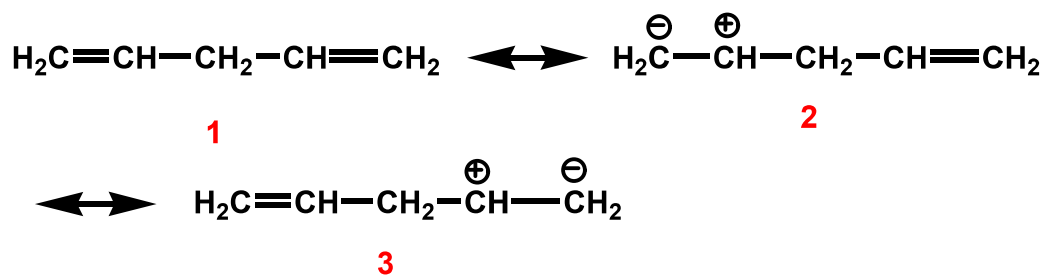
➤ 用共振论解释共轭二烯的稳定性

- 共轭二烯的共振式较多，较稳定

额外的稳定性：共振能



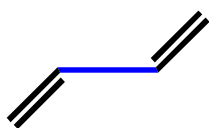
- 孤立二烯的共振式较少



3. 共轭二烯的两种平面构象

- 共轭二烯主要以平面构象存在 (why?)

例：1, 3-丁二烯的两个平面构象



s-trans



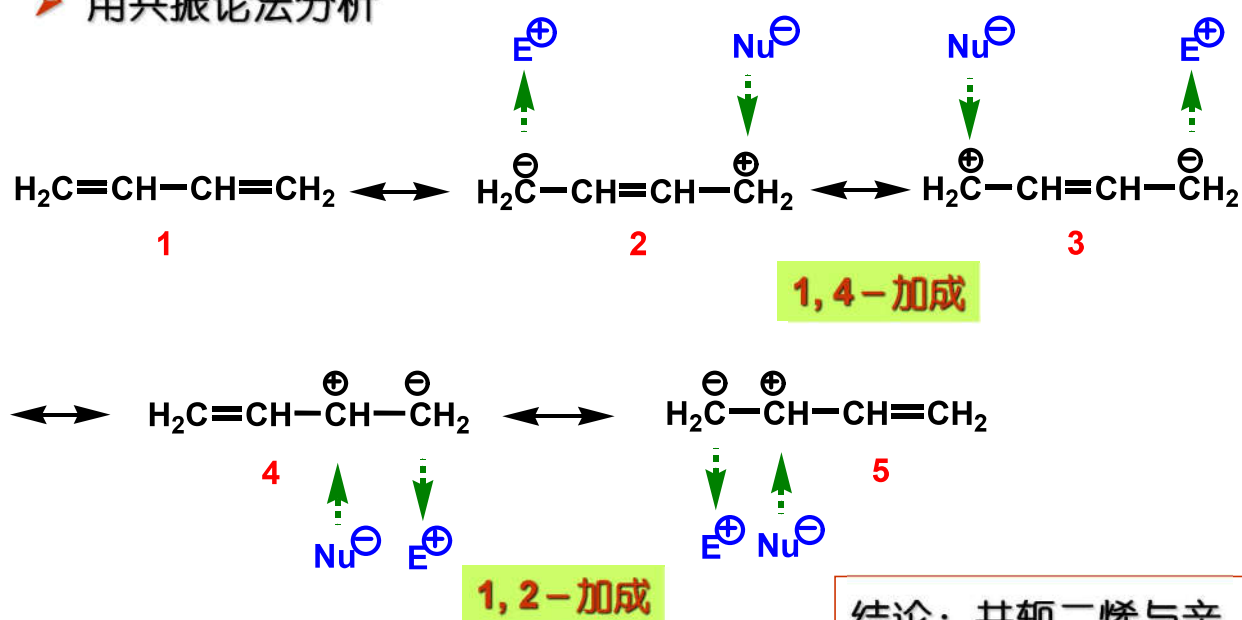
s-cis

s-single (单键)

由单键产生的顺反异构

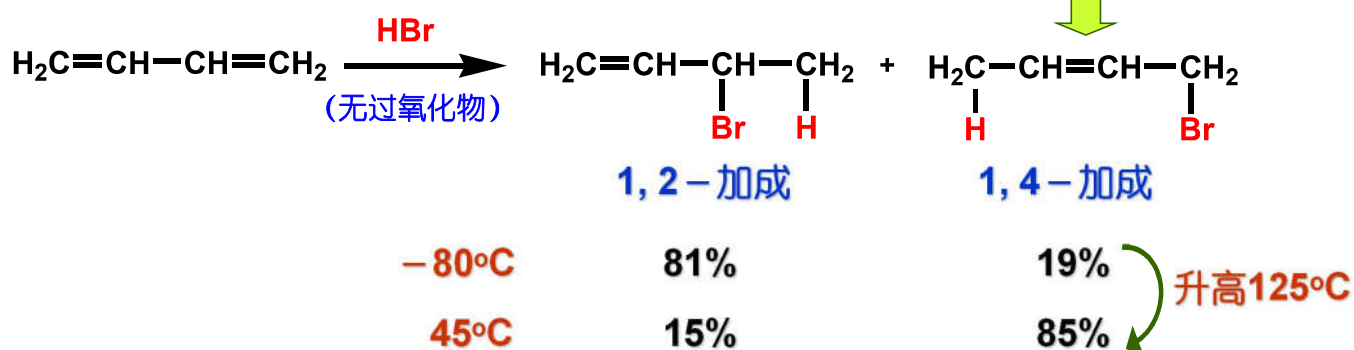
4. 共轭二烯的化学特性 —— 1, 4-加成 (共轭加成)

➤ 用共振论法分析



结论：共轭二烯与亲电试剂反应有两种可能的加成方式

■ 实验结果

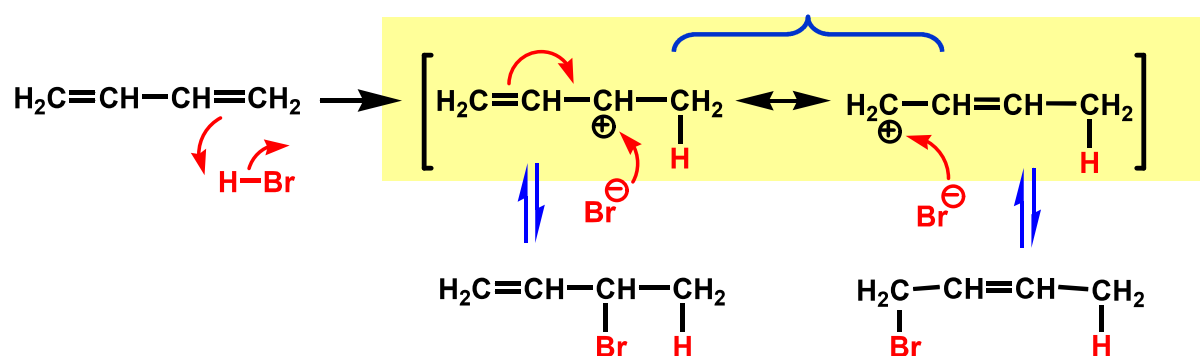


➤ 实验结果提示的信息

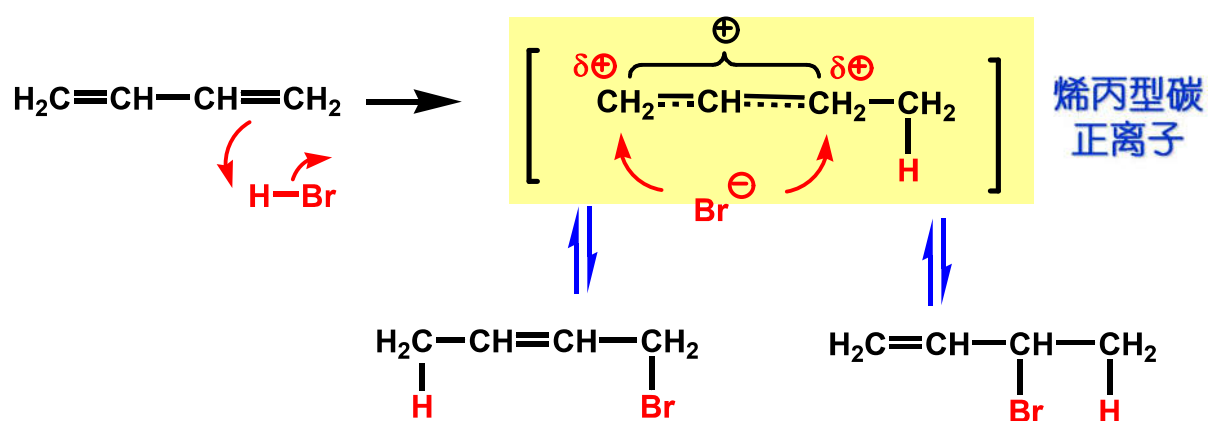
- **低温时：**1, 2-加成产物易生成（**活化能较低**），是由反应速度决定的产物（**动力学控制**）。1, 4-加成不易进行（活化能较高）。
- **加热时：**1, 4-加成为主要产物（**达到平衡时比例高**），说明较为稳定。是由稳定性决定的产物（**热力学控制**）
- **低温产物比例加热后变化：**1, 4-加成产物较稳定，**反应可逆**。

➤ 反应机理（用共振论法解释）

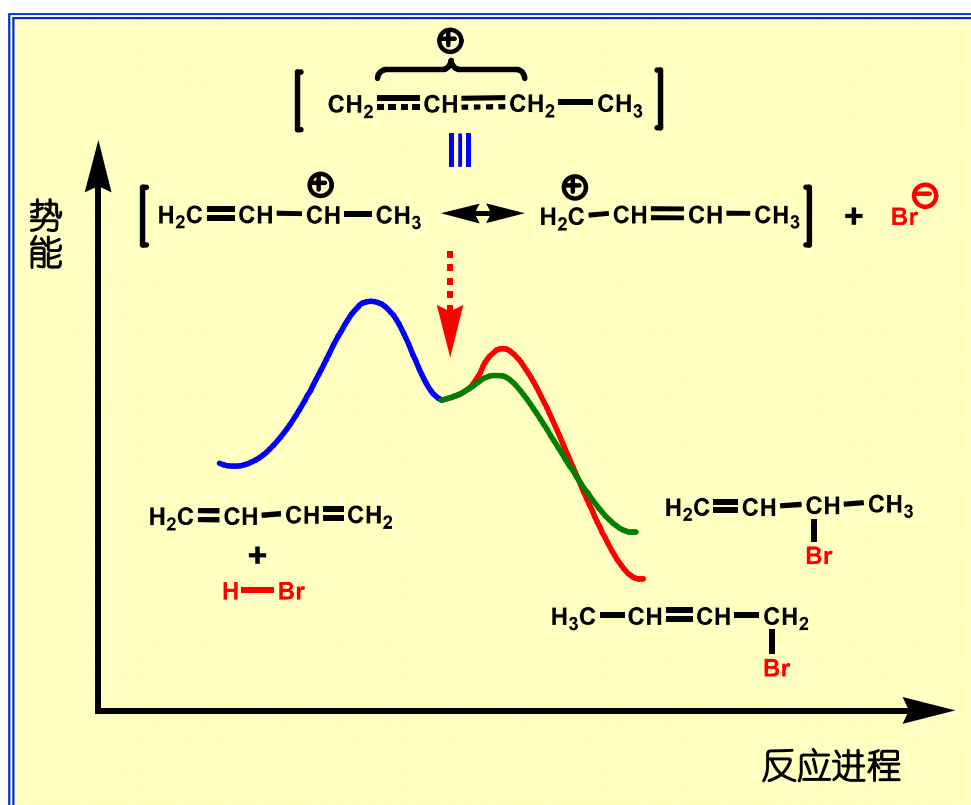
烯丙型碳正离子



另一表示方法：



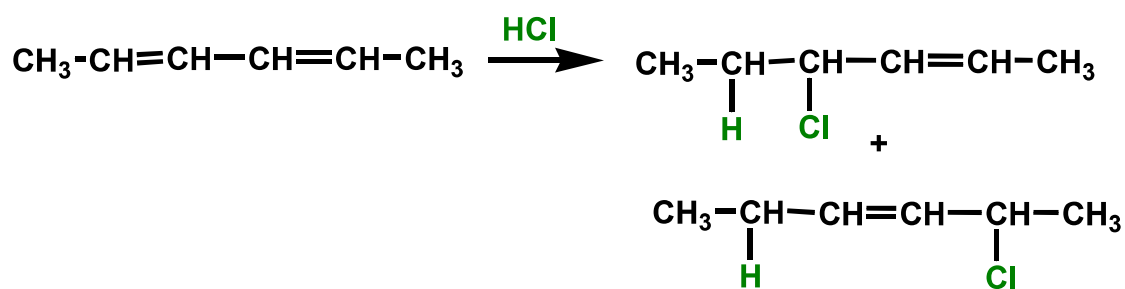
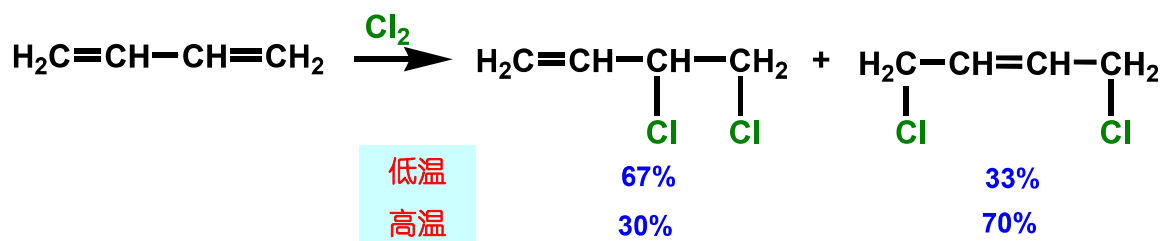
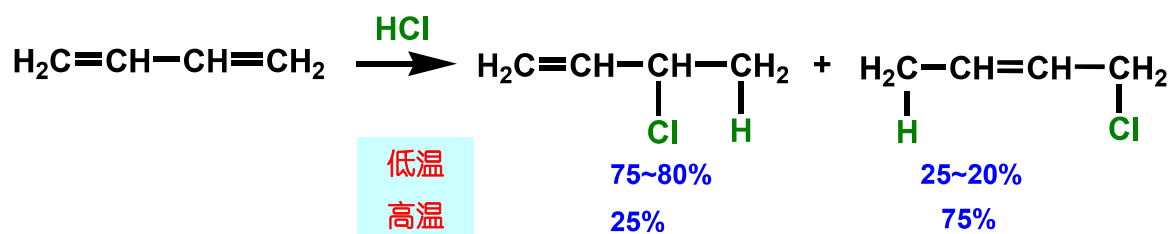
➤ 反应进程—势能变化示意图



• 1, 2-加成产物生成较快，解离也较快。

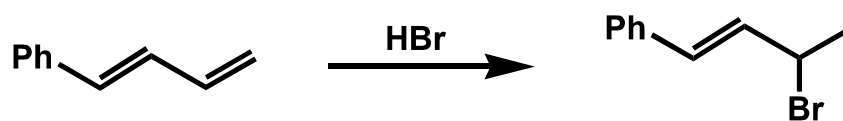
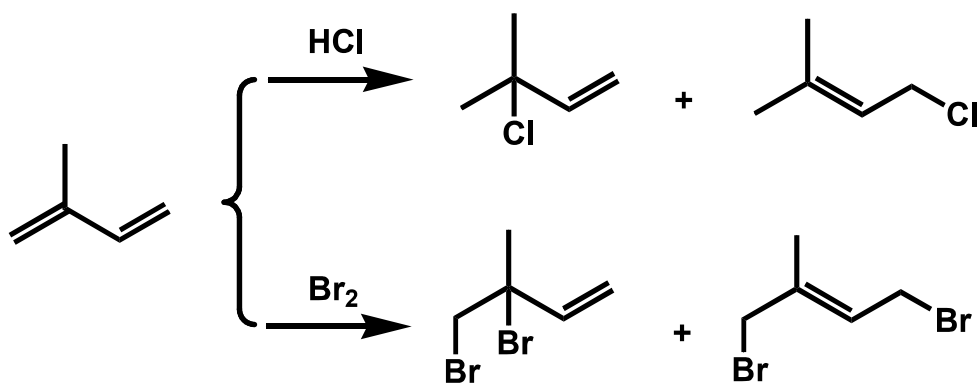
• 1, 4-加成产物生成较慢，解离也较慢。

➤ 其它例子



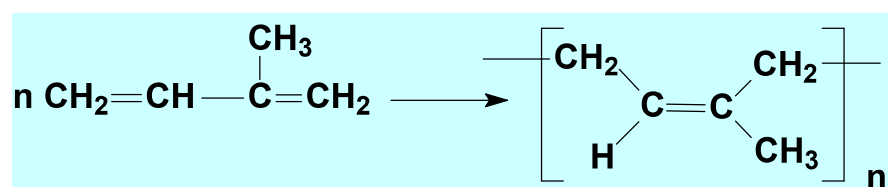
5. 思考题

分析下列共轭二烯的亲电加成可能生成几种产物？实验只主要得到以下产物，写出机理解释实验结果。

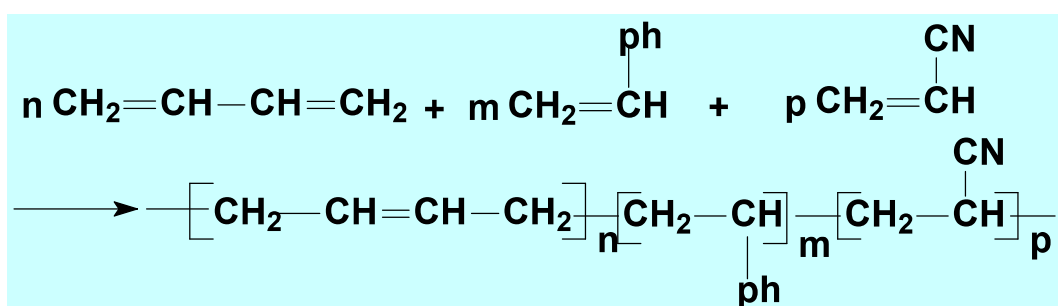


6 共轭二烯的聚合及共聚反应

2-甲基-1,3-丁二烯的高聚反应-----制备“合成天然橡胶”



共聚反应



应用领域:汽车、电子电器和建材 ←

ABS树脂

→ 兼有橡胶和塑料性质

四 周环反应(电环化反应, 环加成反应, σ 迁移反应)

周环反应:在反应过程中通过一个环状过渡态, 反应中化学键的断裂和形成是同步进行的, 这种反应属于**协同反应**, 通过环状过渡态的协同反应称做周环反应.

特点:

- 1 反应过程中没有**自由基**或**离子**这一类活性中间体产生.
- 2 反应速率极少受到**溶剂极性和酸, 碱催化剂**的影响, 也不受**自由基引发剂和抑制剂**的影响.
- 3 反应条件一般只需要**加热和光照**, 而且加热条件下得到的产物和在光照条件下得到的产物具有不同的立体选择性, 是**高度空间定向反应**.

周环反应的基本理论

分子前沿轨道学说(日本 福井谦一)

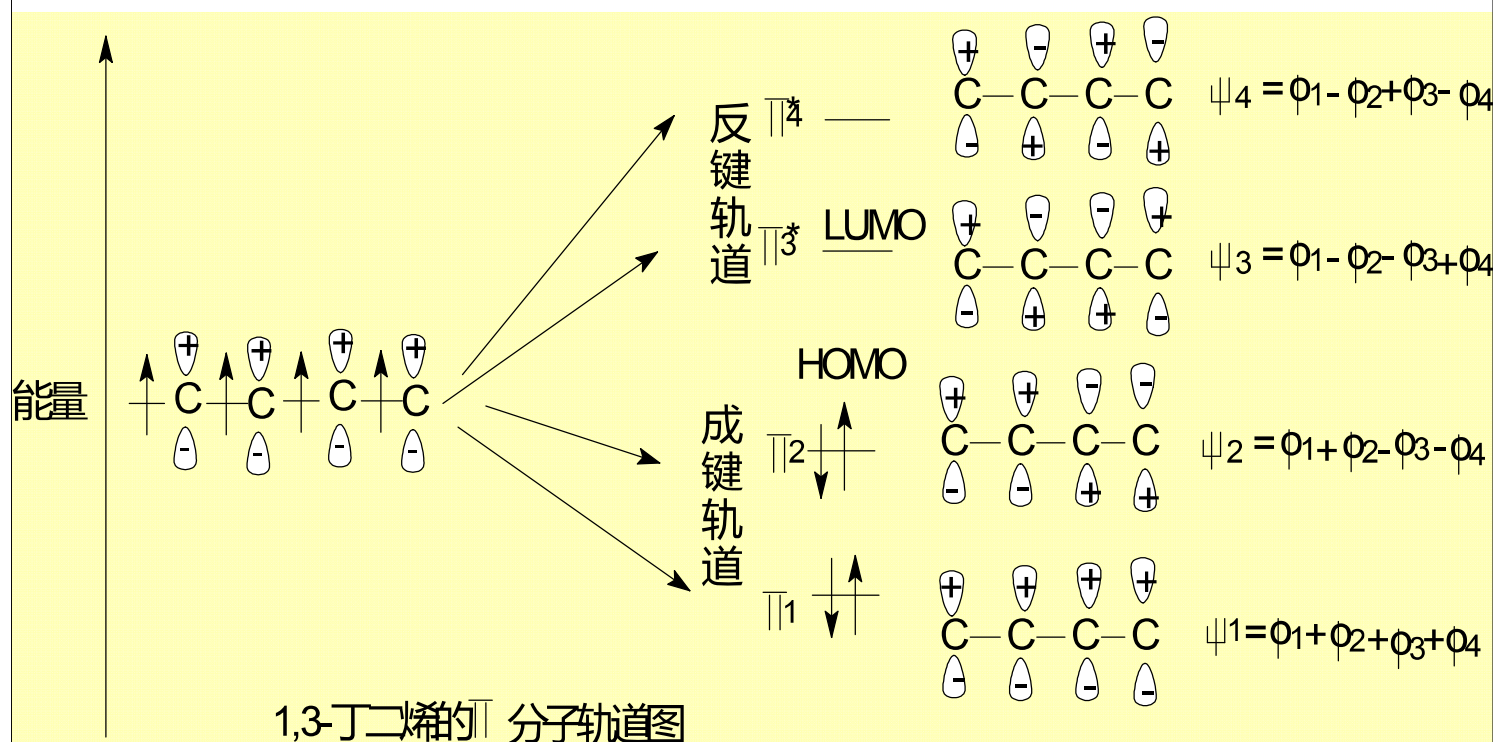
该理论认为:在化学反应中,分子轨道要重新组合,这种组合主要发生在分子前沿轨道上,即发生在HOMO和LUMO之间.

分子轨道对称守恒原理(美国 Woodward R B and Hoffmann R)

该原理认为:反应成键过程是分子轨道的重新组合过程,反应过程中分子轨道的对称性必须是守恒的.

即:反应物分子轨道的对称性必须和产物分子轨道的对称性保持一致,才容易反应,称为**对称性允许**;反之,称为**对称性禁阻**.

分子轨道理论对1, 3-丁二烯的描述：

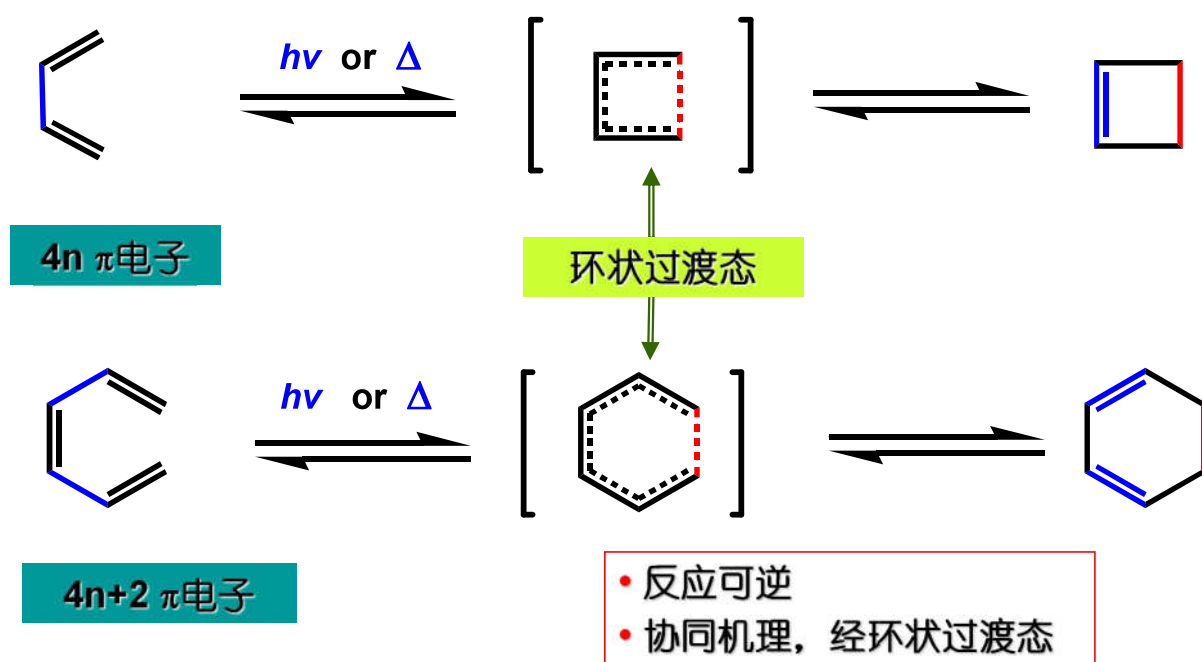


HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) : 能量最高占有轨道

LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) : 能量最低未占有轨道

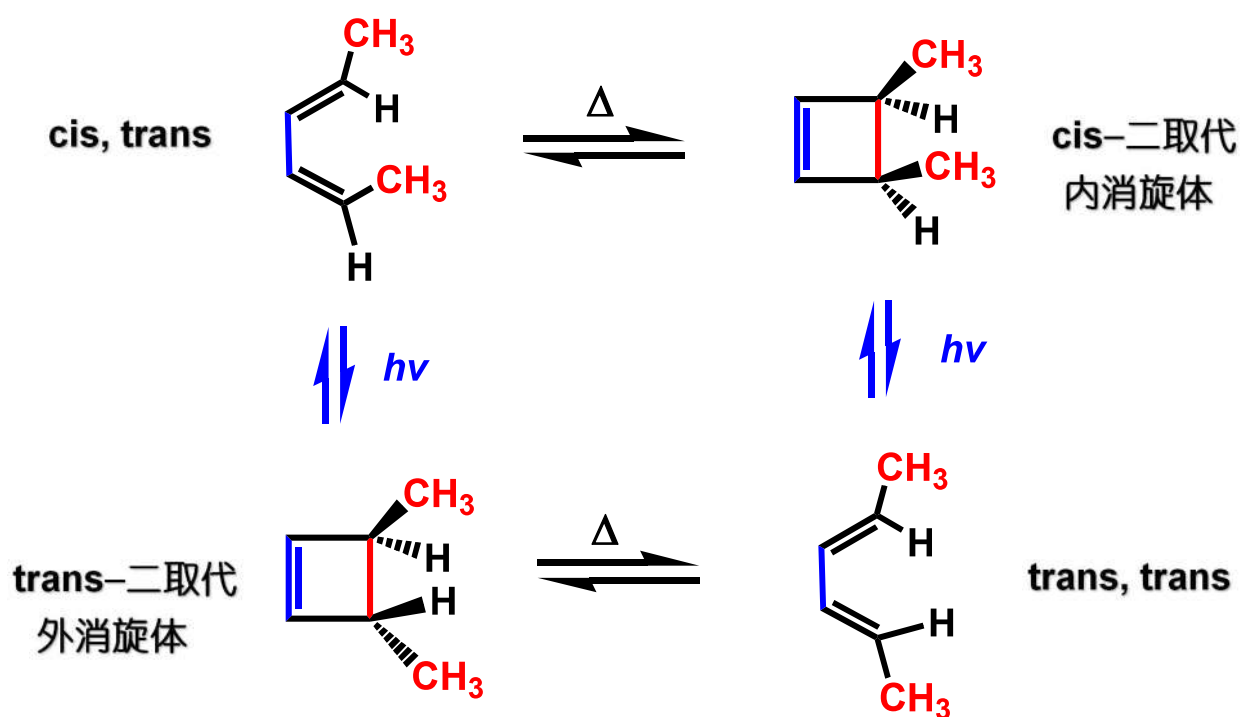
(一) 电环化反应 (Electrocyclic reaction)

在线型共轭体系的两端，由两个 π 电子形成一个新的 σ 键或其逆反应，称为电环化反应。

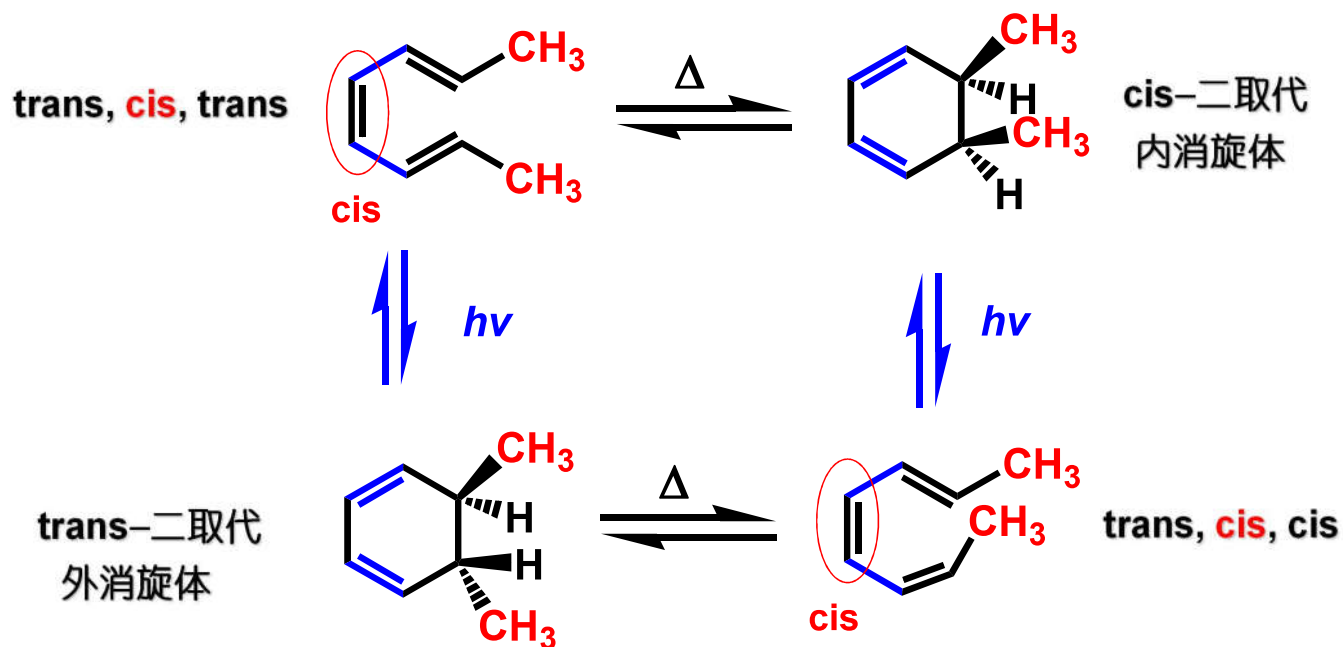


1. 电环化反应的立体化学 —— 立体专一性反应

■ $4n \pi$ 电子体系（共轭二烯型）

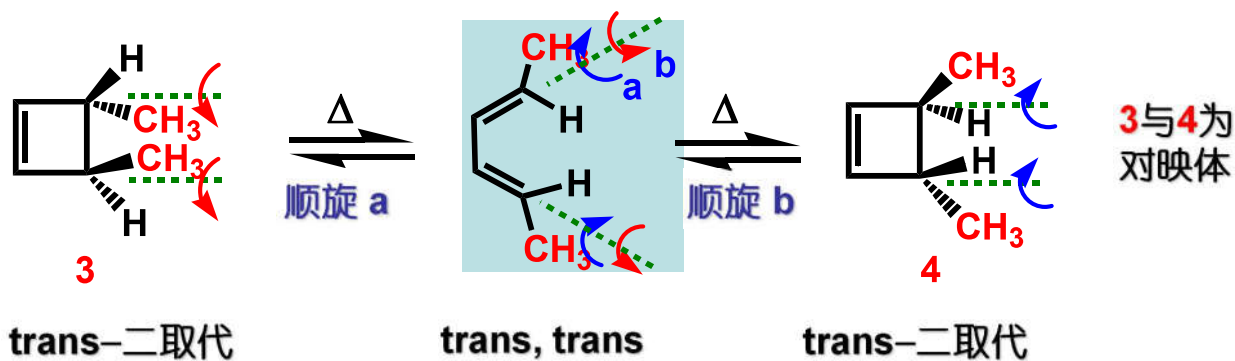
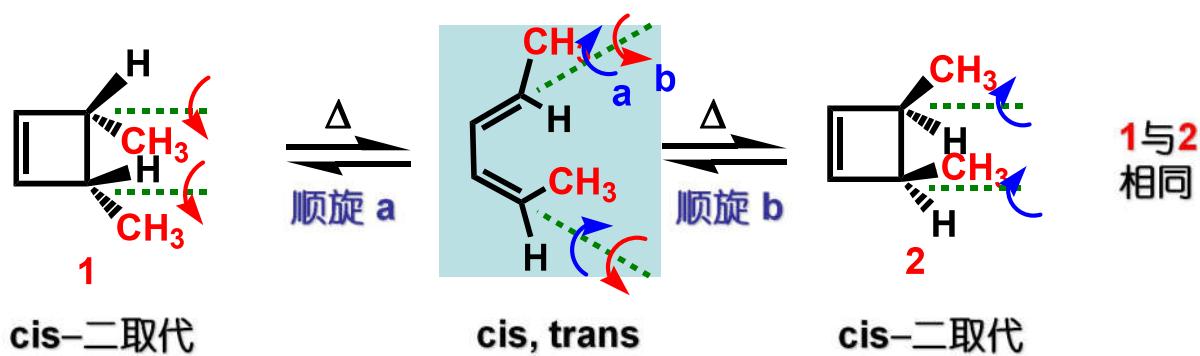


■ $(4n+2)\pi$ 电子体系（共轭三烯型）

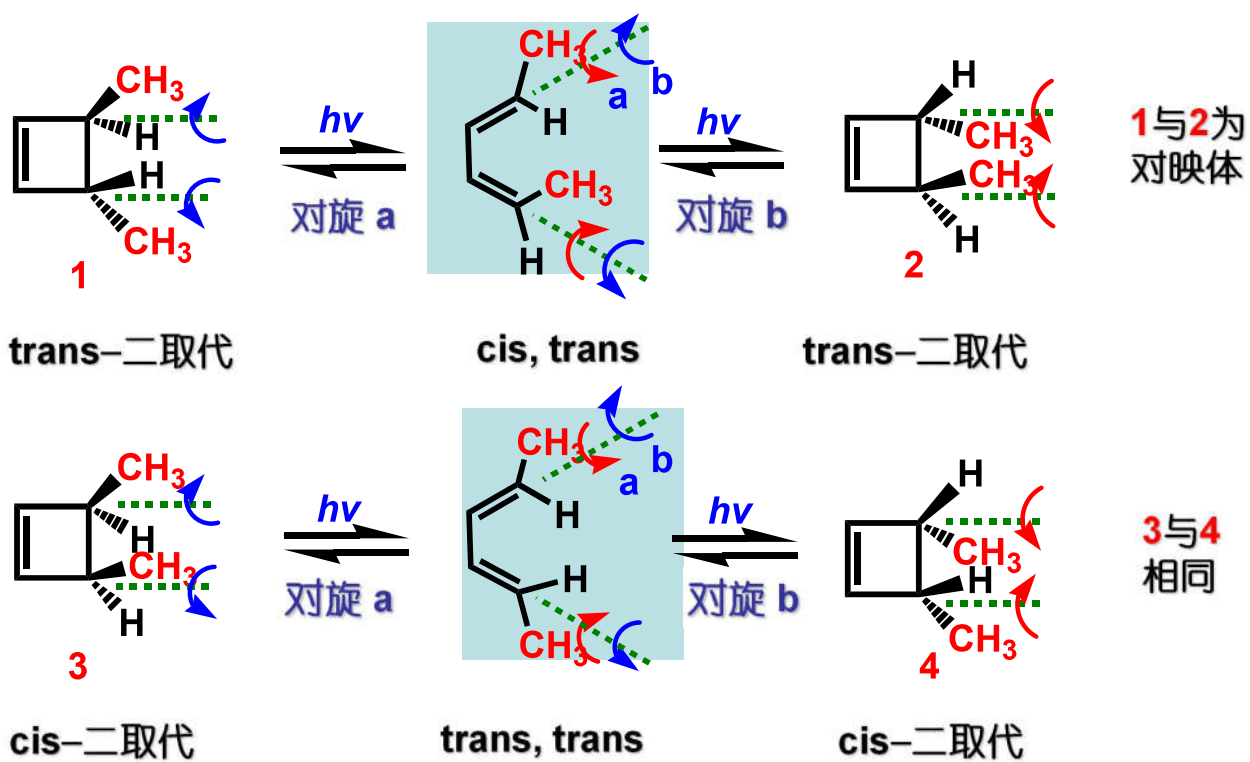


2. 反应立体选择性的判断方法（顺旋和对旋规律）

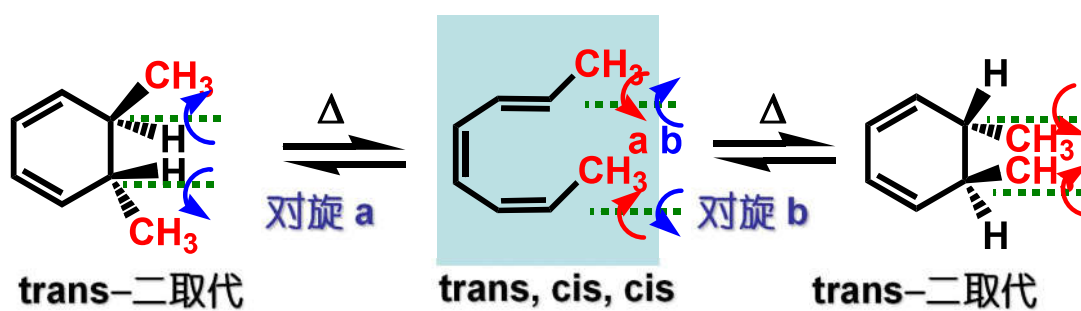
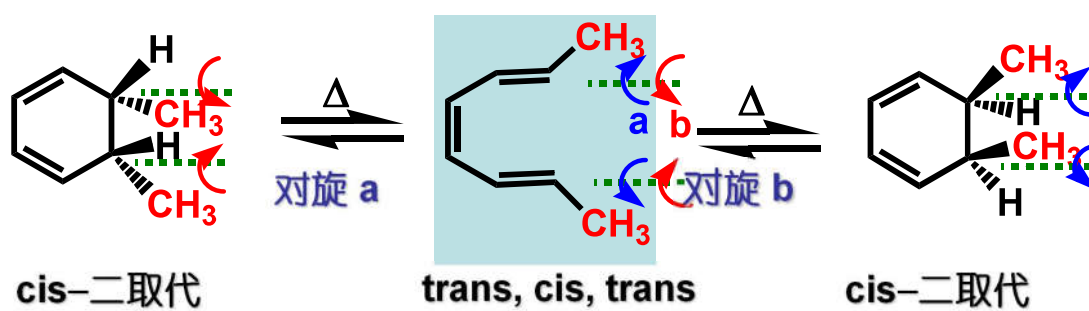
■ $4n \pi$ 电子体系——加热（规律：顺旋）



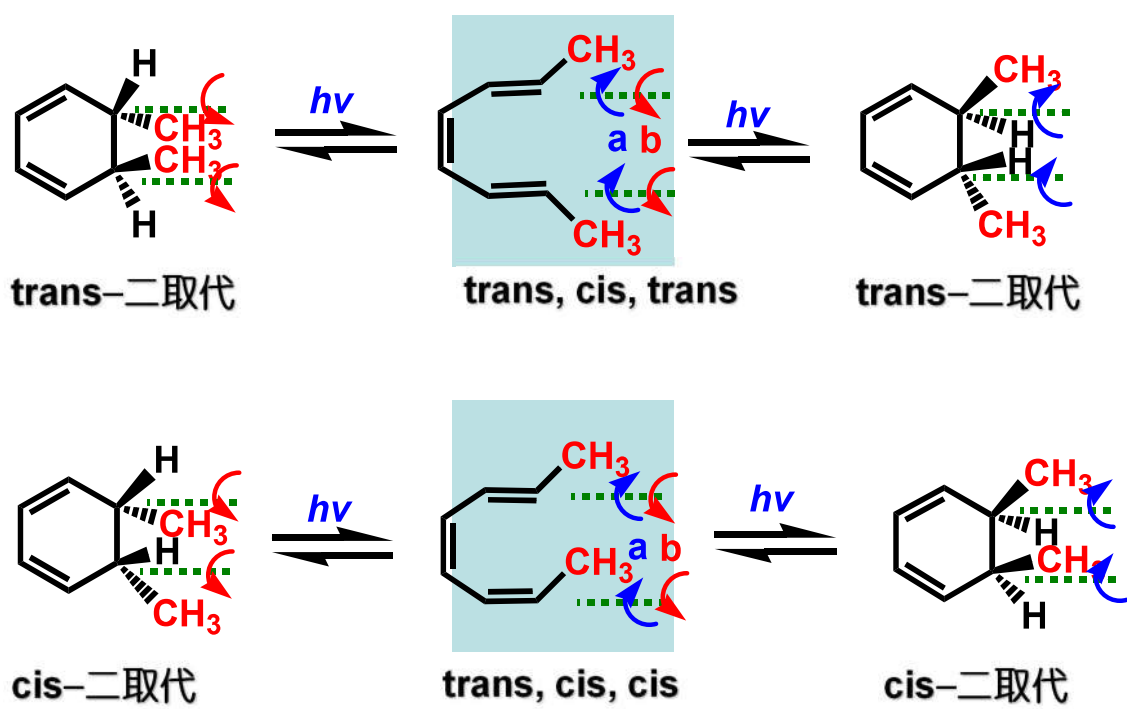
■ $4n$ π 电子体系——光照 (规律：对旋)



■ $(4n+2)\pi$ 电子体系——加热 (规律：对旋)



■ $(4n+2)\pi$ 电子体系——光照 (规律: 顺旋)



■ 电环化反应的立体选择性规律总结(掌握)

π 电子体系	反应条件	立体化学
$4n$	加热	顺旋成键
	光照	对旋成键
$4n+2$	加热	对旋成键
	光照	顺旋成键

3. 前线轨道理论对反应立体选择性的解释

Frontier-orbital theory

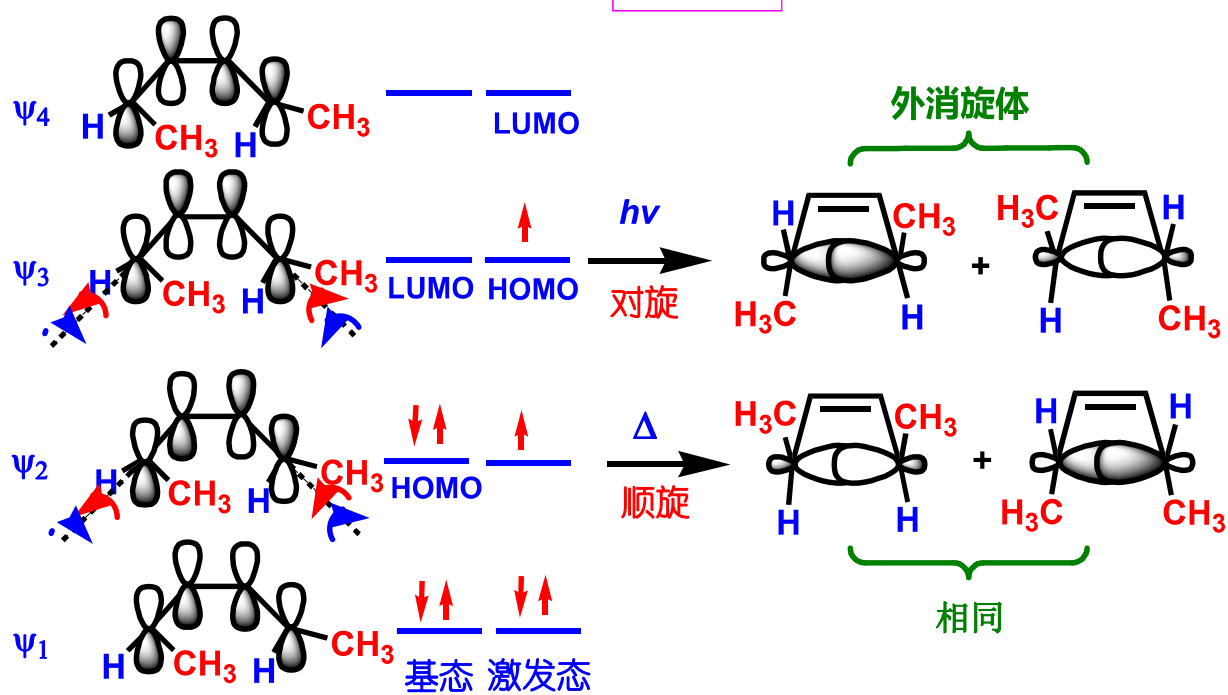
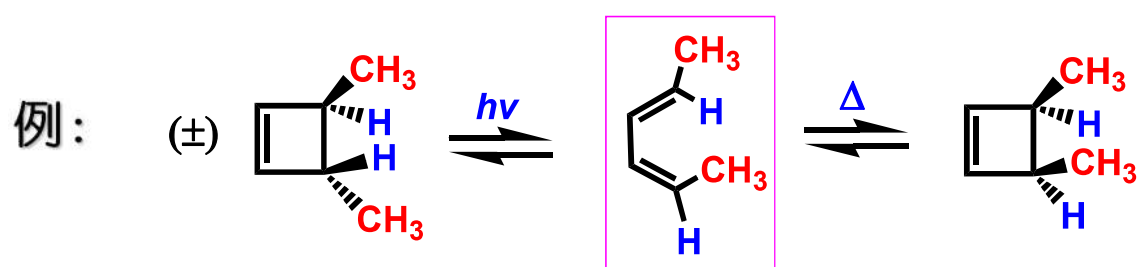
Robert Burns Woodward (1917-1979)
and Roald Hoffmann

前沿轨道理论：一个共轭多烯在发生电环化反应时，起决定作用的分子轨道是HOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)，两端p轨道在旋转关环成键时，必须采取能量较低的同相交叠。



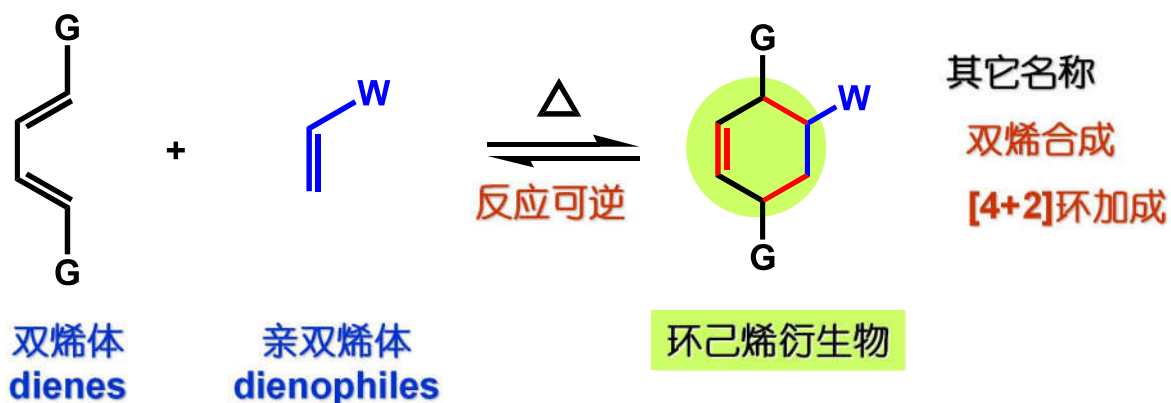
R. B. Woodward
Nobel Prize Winner
(1965)

HOMO的对称性  反应的立体化学

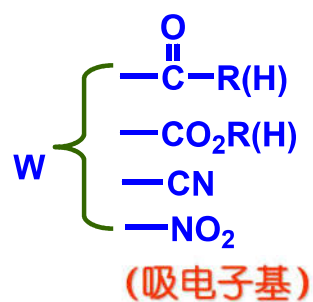
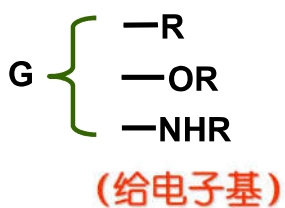


(二) 环加成反应 (Diels-Alder反应) 及其在合成中的应用

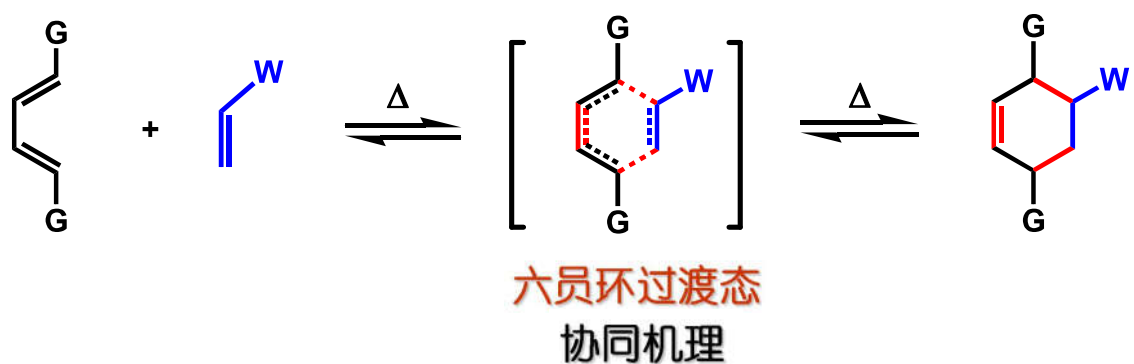
1. Diels-Alder反应



有利因素:

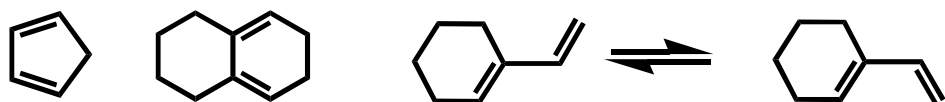


➤ Diels-Alder反应机理

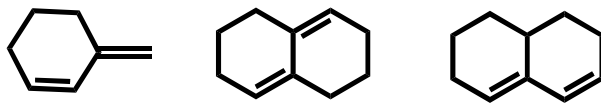


➤ 双烯体的立体结构要求：**s-cis**构象

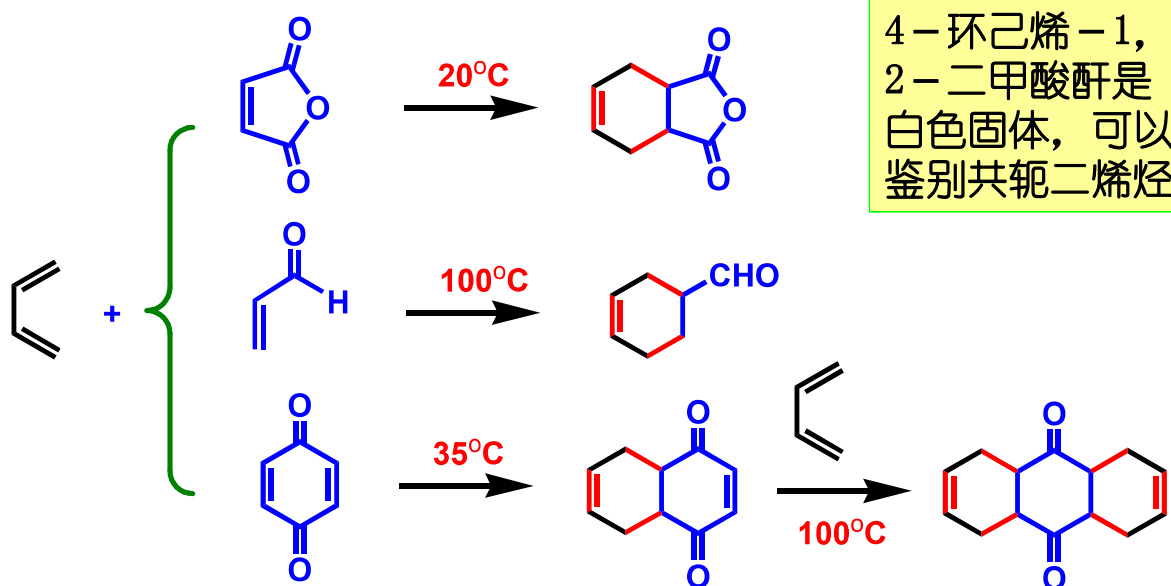
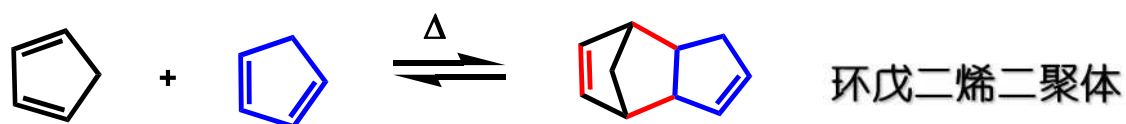
s-cis 构象
(可以反应)



s-trans 构象
(不能反应)

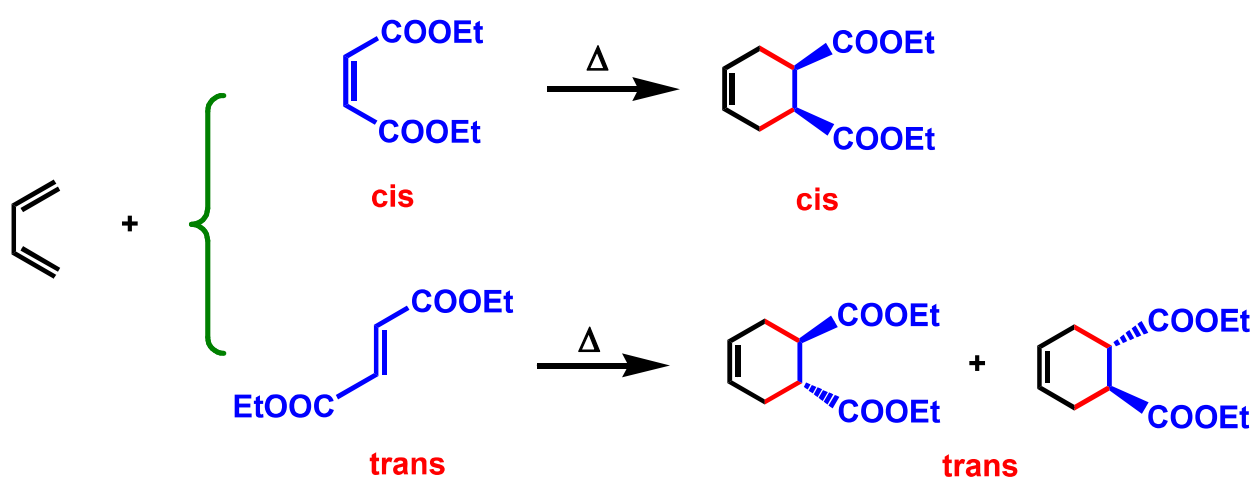


➤ 一些简单的Diels-Alder反应例子



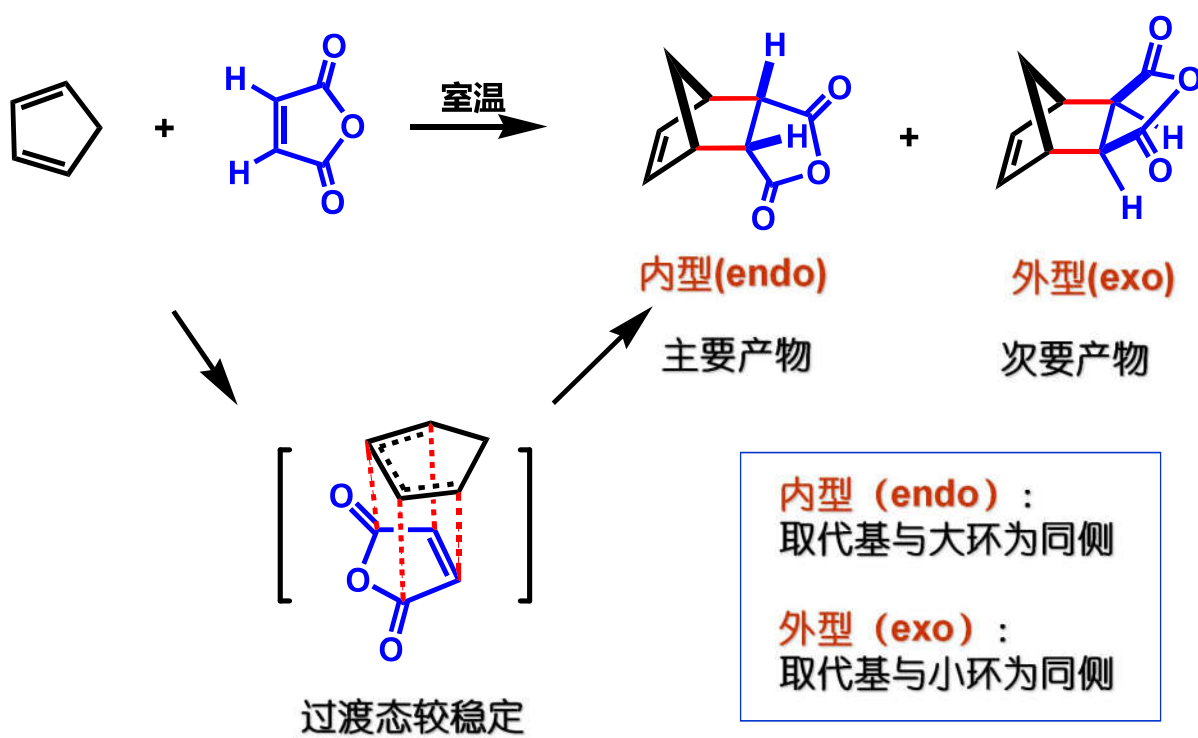
2. Diels-Alder反应的立体化学

- Diels-Alder反应是立体专一性反应（相对于亲双烯体）

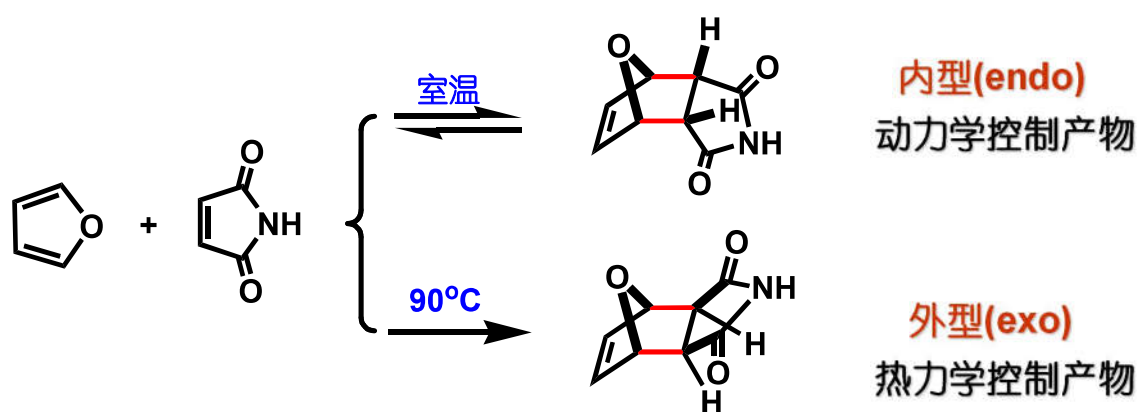
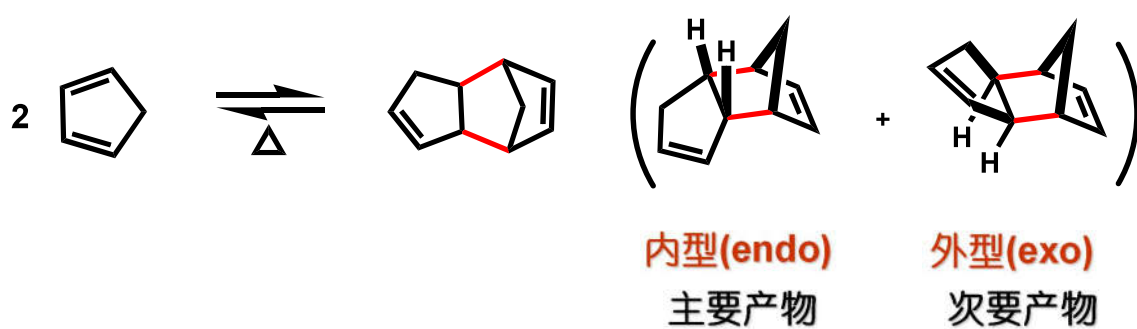


产物与亲双烯体的顺反关系保持一致

■ 产物为桥环时，一般优先生成内型(endo)产物



例：一些立体选择性的Diels – Alder反应



小结：

- 共轭效应及其应用
- 共振论及其在有机化学中的应用
- 共轭二烯（结构、稳定性及解释）
- 共轭二烯亲电加成的两种取向——1, 4-加成（共轭加成）和1, 2-加成及其加成机理。
- 周环反应的定义，特点和基本原理
- Diels-Alder反应和反应的立体化学

习题：P184页 6-2 (1) (3); 6-6 (1) (3); 6-9 (1) (2) (5) (10)(12); 6-10 (2); 6-11 (1)(2) (3) ; 6-13 (1); 6-14.