



## 第四章 二烯烃 共轭体系

本章作业（ P125 ~ 127 ）

（一） （3、 4）； （三）（5、10除外，其余全部）

（九）； （十一）； （十二）（2）；

（十三）（1、 4）； （十四）。



## 第四章 二烯烃 共轭体系

- 二烯烃的分类和命名
- 二烯烃的结构
- 电子离域和共轭体系
- 共振论
- 共轭二烯烃的化学性质
- 环戊二烯

重点：掌握重要术语和概念，如：共轭体系与共轭效应，电子离域，超共轭效应，共振论，1,4-加成，**Diels-Alder**反应等。

难点：共轭体系与共轭效应，1,4-加成的理论解释，共振论在解释中间体稳定性方面的灵活应用。



## 第四章 二烯烃 共轭体系

### 一、二烯烃的分类和命名

#### 1. 二烯烃的分类

二烯烃的通式是 $C_nH_{2n-2}$ 。按分子中两个双键相对位置的不同，二烯烃又可分为下列三类：

(1) 累积二烯烃：两个双键连接在同一碳原子上：



(2) 共轭二烯烃：两个双键之间，有一个单键相隔：



(3) 隔离二烯烃：两个双键之间，有两个或两个以上的单键相隔：

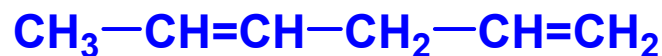




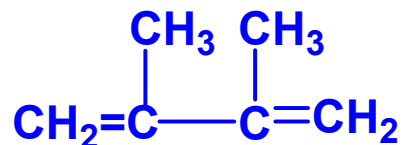
## 第四章 二烯烃 共轭体系

### 2. 二烯烃的命名

选取最长的碳链为母体，母体中含有两个双键称为**二烯** (diene), 同时应标明两个双键的**位次**。

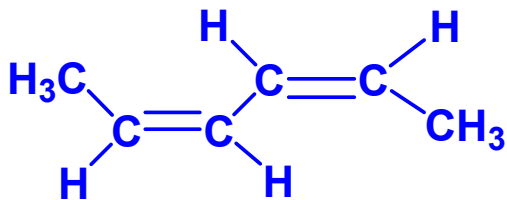


己-1,4-二烯

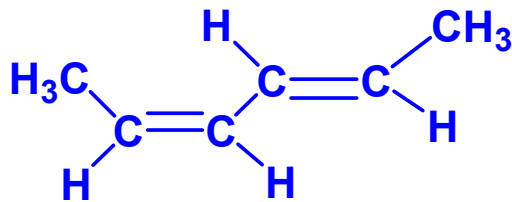


2,3-二甲基丁-1,3-二烯

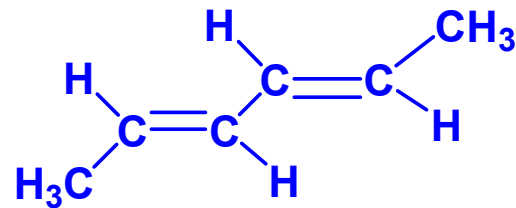
顺反异构现象:



顺, 顺己-2,4-二烯  
(2Z,4Z)-己-2,4-二烯



顺, 反己-2,4-二烯  
(2Z,4E)-己-2,4-二烯

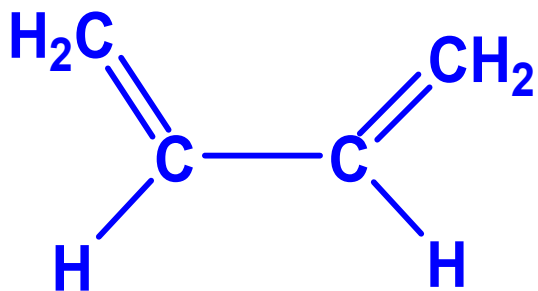


反, 反己-2,4-二烯  
(2E,4E)-己-2,4-二烯

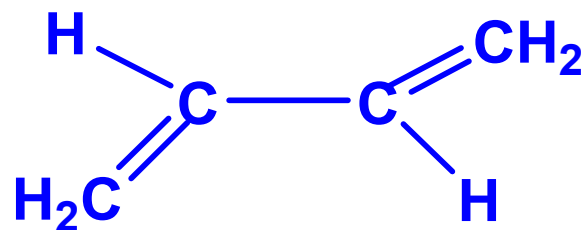


## 第四章 二烯烃 共轭体系

**s = single bond** (单键)



s-顺丁-1,3-二烯  
s- ( Z ) -丁-1,3-二烯



s-反丁-1,3-二烯  
s- ( E ) -丁-1,3-二烯



## 第四章 二烯烃 共轭体系

- 二烯烃的分类和命名
- 二烯烃的结构
- 电子离域和共轭体系
- 共振论
- 共轭二烯烃的化学性质
- 环戊二烯

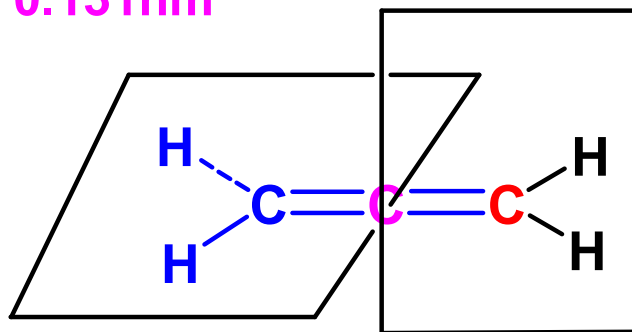
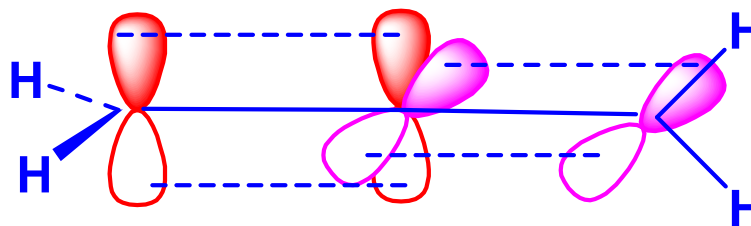
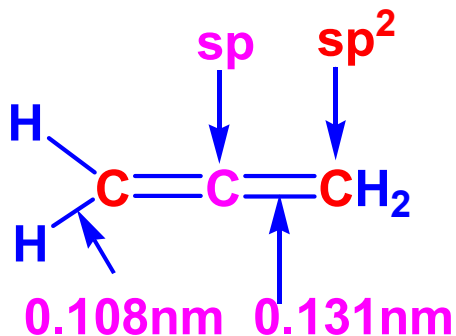
重点：掌握重要术语和概念，如：共轭体系与共轭效应，电子离域，超共轭效应，共振论，1,4-加成，**Diels-Alder**反应等。

难点：共轭体系与共轭效应，1,4-加成的理论解释，共振论在解释中间体稳定性方面的灵活应用。



## 二、二烯烃的结构

### 1. 丙二烯的结构



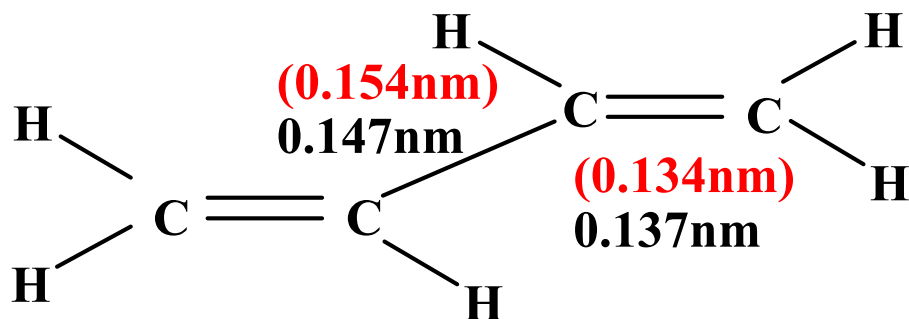
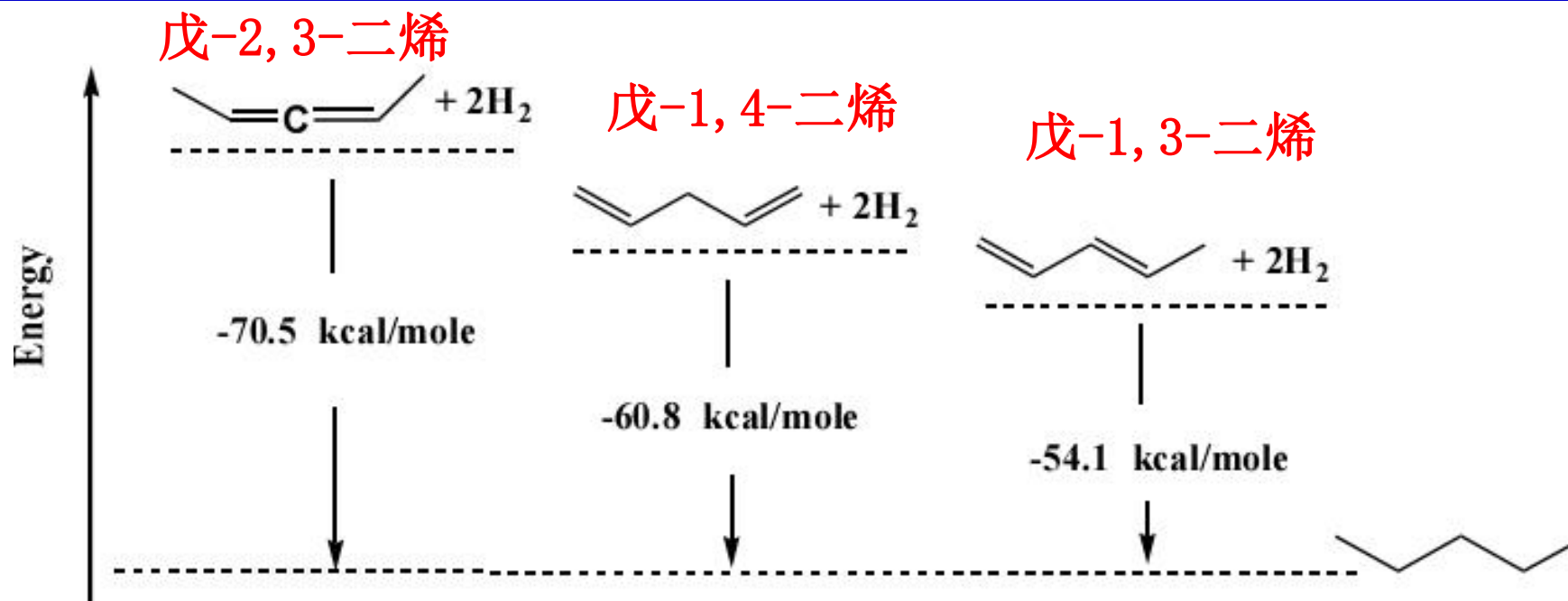
线型非平面分子

### 2. 丁-1, 3-二烯的结构





## 二、二烯烃的结构



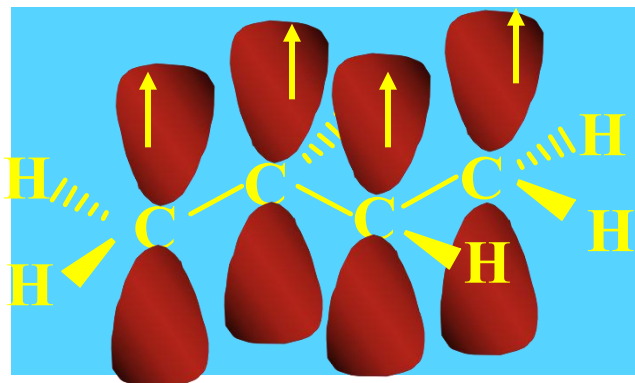
共轭二烯烃：特殊稳定性  
键长平均化

?





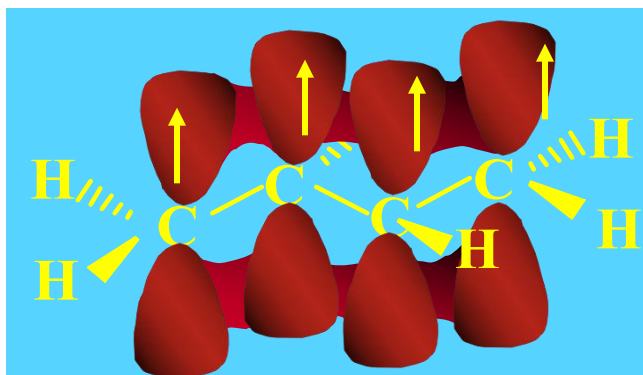
## 二、二烯烃的结构



4 个 C 原子都是  $sp^2$  杂化

4 个 C 原子 **共平面**

$2p-2p$  侧面相互交盖形成  $\pi$  键



**C2、C3** 的  $2P$  轨道侧面也有一定的交盖  
构成了一个 **离域的  $\pi$  键**

4 个  $\pi$  电子 扩展到 4 个 C 原子之间 — **电子的离域**

形成了  $\pi_4^4$  **大  $\pi$  键**

共轭二烯烃戊-1, 3-二烯的能量比非共轭二烯烃戊-1, 4-二烯的能量**低 28KJ/mol**是由  $\pi$  电子**离域**引起的, 通称**离域能**或**共轭能**。电子离域越明显, 离域程度越大, 则体系的能量越低, 化合物也越稳定。



## 第四章 二烯烃 共轭体系

- 二烯烃的分类和命名
- 二烯烃的结构
- 电子离域和共轭体系
- 共振论
- 共轭二烯烃的化学性质
- 环戊二烯

重点：掌握重要术语和概念，如：共轭体系与共轭效应，电子离域，超共轭效应，共振论，1,4-加成，**Diels-Alder**反应等。

难点：共轭体系与共轭效应，1,4-加成的理论解释，共振论在解释中间体稳定性方面的灵活应用。



### 三、电子离域与共轭体系

在丁-1,3-二烯分子中，四个 $\pi$ 电子不是两两分别固定在两个双键碳原子之间，而是扩展到四个碳原子之间，这种现象称为电子的离域。电子的离域体现了分子内原子间相互影响的电子效应。这样的分子称为共轭分子。

#### 1. $\pi, \pi$ -共轭



单双键交替排列的体系称为  $\pi, \pi$  共轭体系。

$\pi, \pi$ -共轭体系具有以下特点：

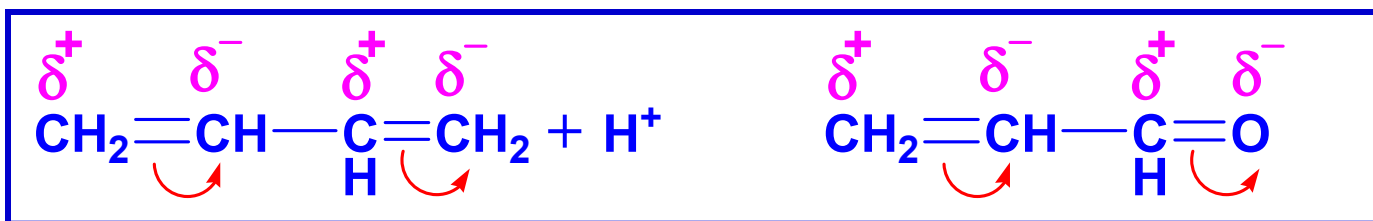
- (a) 共平面性      (b) 键长趋于平均化      (c) 体系能量降低

当分子受到外界试剂的攻击时，其影响可通过 $\pi$ 电子云的流动而传遍整个共轭体系。这种电子通过 $\pi$ 电子云的“离域”传递的现象，称为 $\pi, \pi$ -共轭效应。

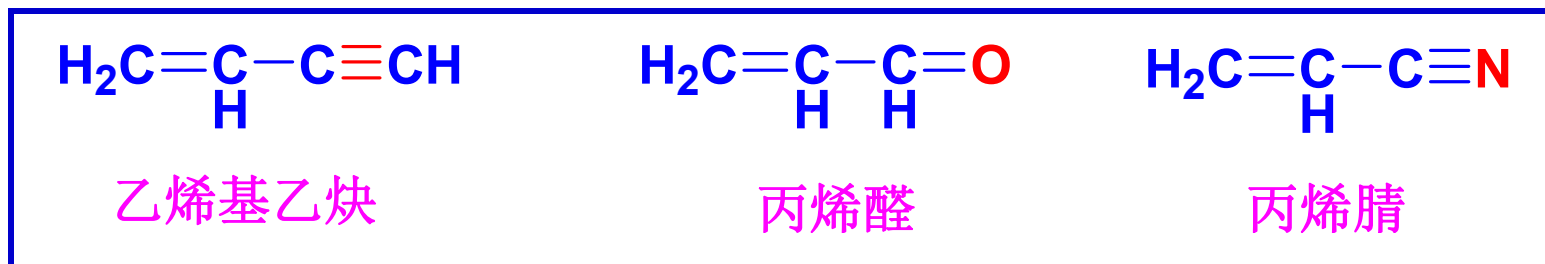


### 三、电子离域与共轭体系

$\pi$ ,  $\pi$ -共轭体系中 $\pi$ 电子的离域 ( $\pi$ 电子离域的方向为箭头所示的方向)



$\pi$ ,  $\pi$ -共轭体系的扩展



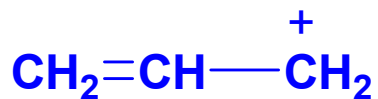
共轭效应的传递不因链的增长而明显减弱；共轭链越长，电子离域程度越大，体系能量越低，越稳定。



### 三、电子离域与共轭体系

#### 2. P, $\pi$ - 共轭

凡由  $\pi$  轨道与相邻原子的P轨道组成的体系，也是共轭体系，这种共轭体系称为P, $\pi$ - 共轭。

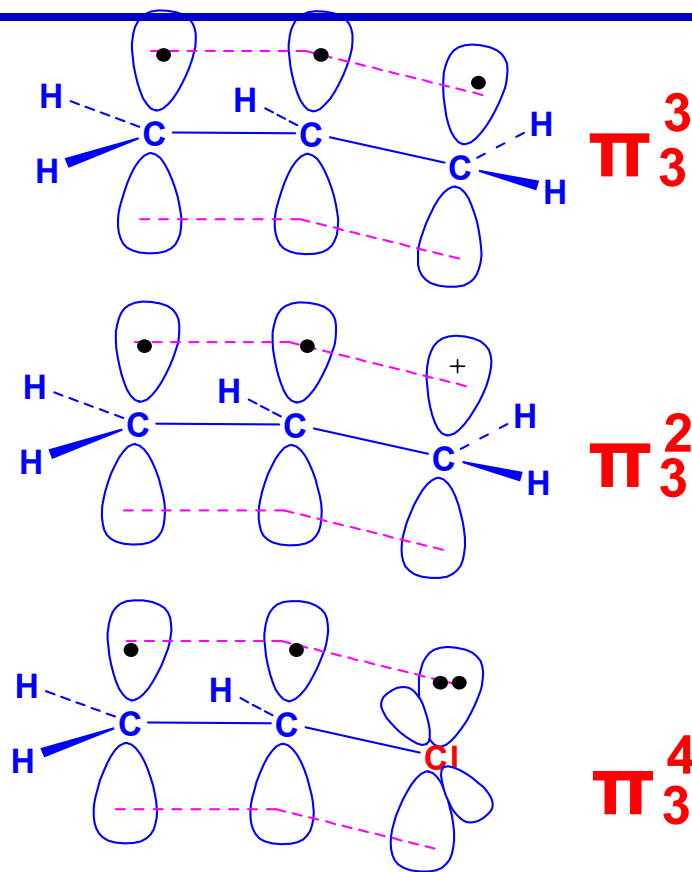
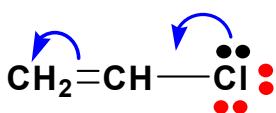
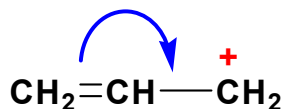
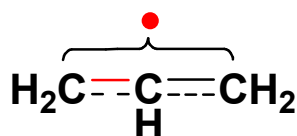
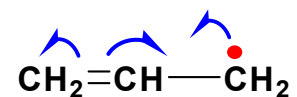




### 三、电子离域与共轭体系

(“电子的移动”见书P11)

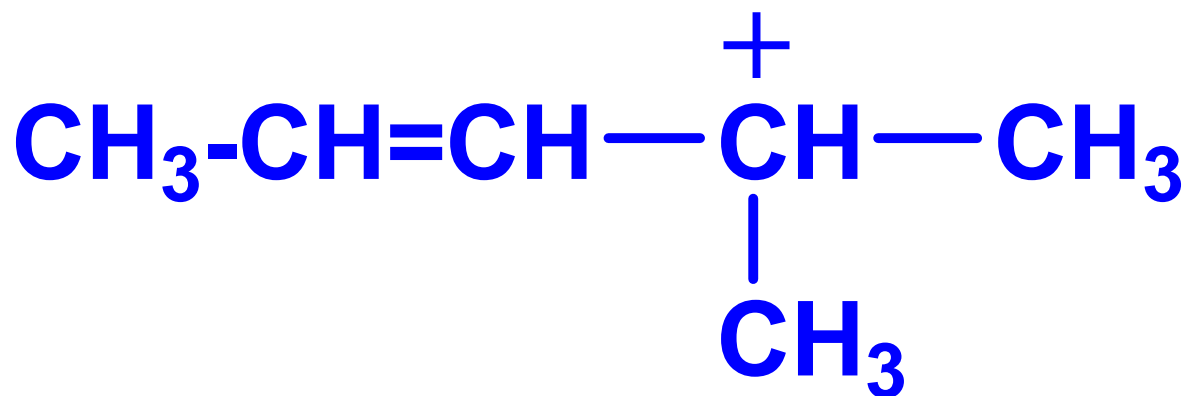
烯丙基碳正离子、烯丙基自由基都比较稳定。





## 课堂讨论与反思

下列分子中存在哪些类型的共轭？



$\rho$  ,  $\pi$  - 共轭

$\sigma$ ,  $\pi$  - 共轭

$\sigma$  ,  $\text{P}$ - 共轭

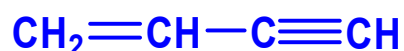


# 课堂讨论与反思

下列分子中存在哪种共轭？



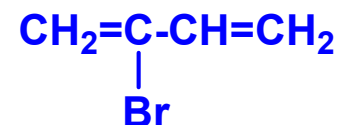
$\sigma, \pi$  共轭



$\pi, \pi$  共轭



$p, \pi$  共轭



$\pi, \pi$  共轭

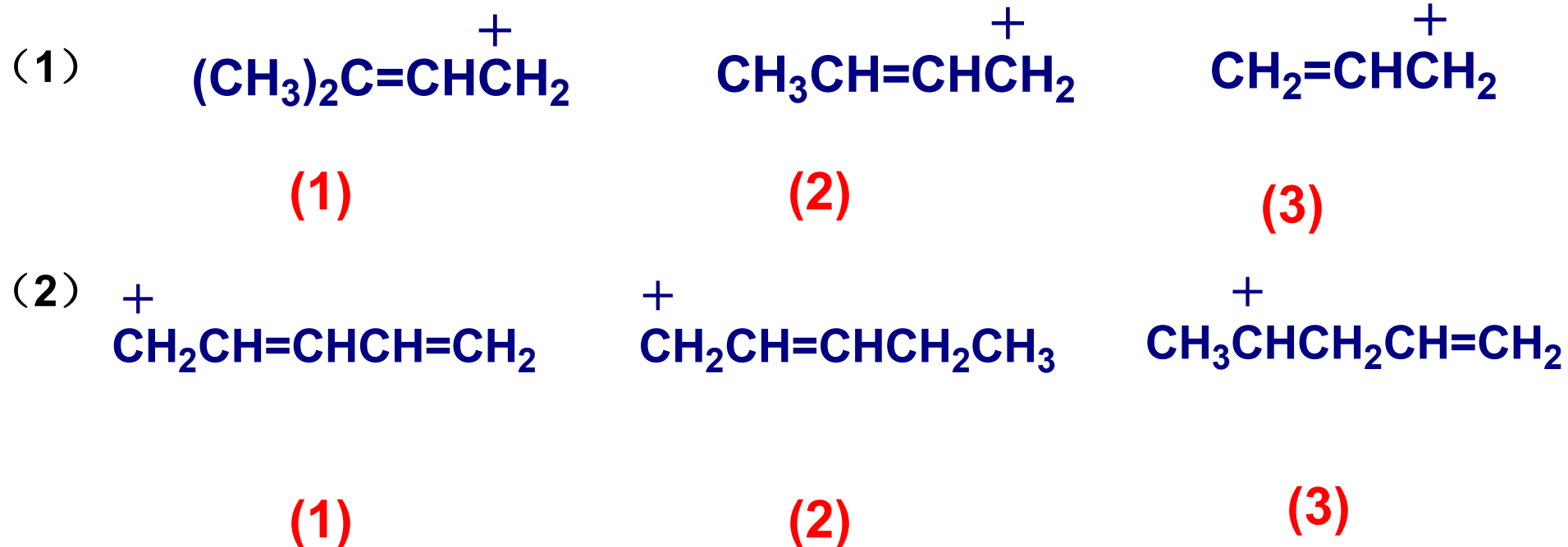
$p, \pi$  共轭





# 课堂讨论与反思

比较下列  $\text{C}^+$  的稳定性





## 第四章 二烯烃 共轭体系

- 二烯烃的分类和命名
- 二烯烃的结构
- 电子离域和共轭体系
- 共振论
- 共轭二烯烃的化学性质
- 环戊二烯

重点：掌握重要术语和概念，如：共轭体系与共轭效应，电子离域，超共轭效应，共振论，1,4-加成，**Diels-Alder**反应等。

难点：共轭体系与共轭效应，1,4-加成的理论解释，共振论在解释中间体稳定性方面的灵活应用。



## 四、共振论

### the Nobel Prize in Chemistry 1954



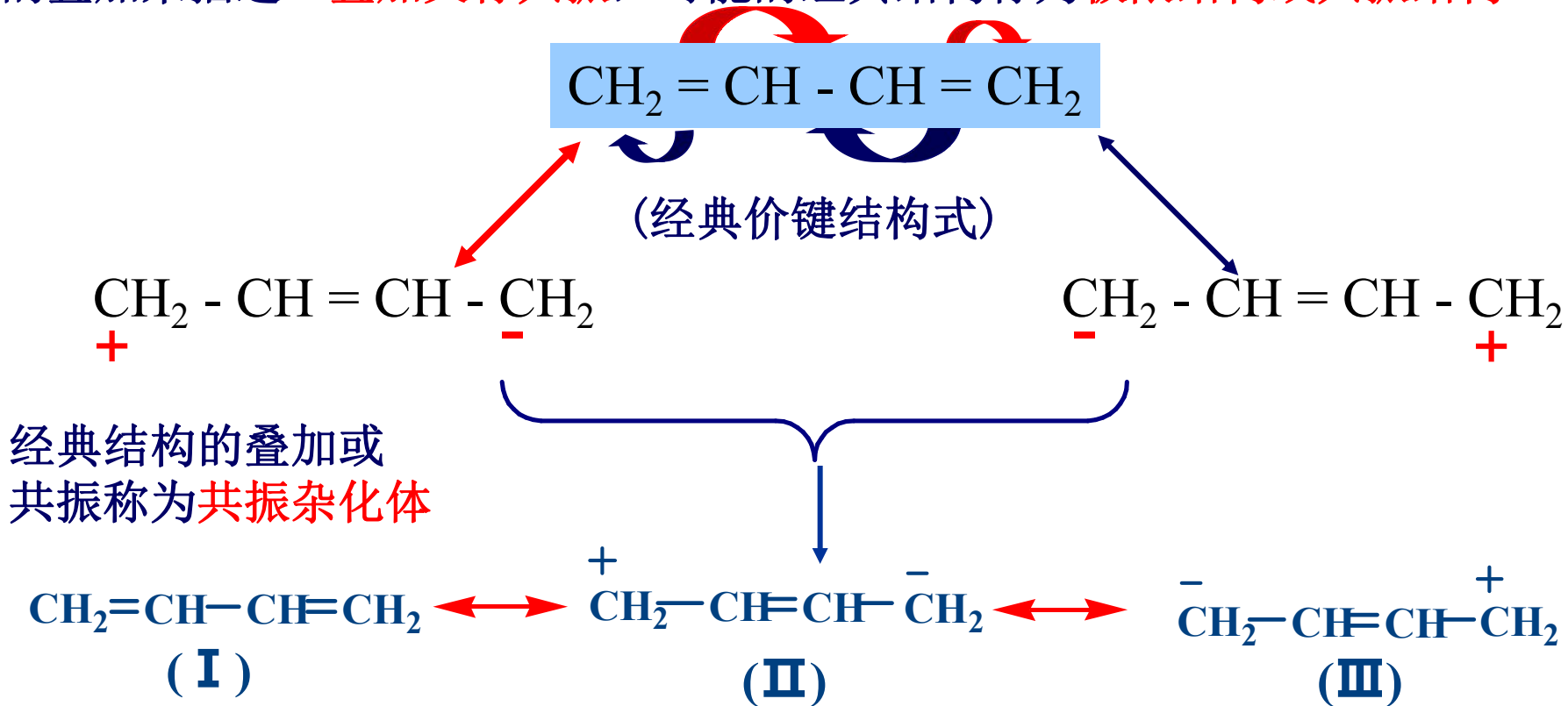
Linus Carl Pauling  
(1901 ~ 1994)

美国化学家Pauling L于1931-1933年提出的。他提出的许多理论如：共振理论、价键理论等如今已成为化学领域最基础和最广泛使用的概念。

因化学键方面的工作获得**诺贝尔化学奖**。  
因反对核弹在地面测试**1962年**获**诺贝尔和平奖**。



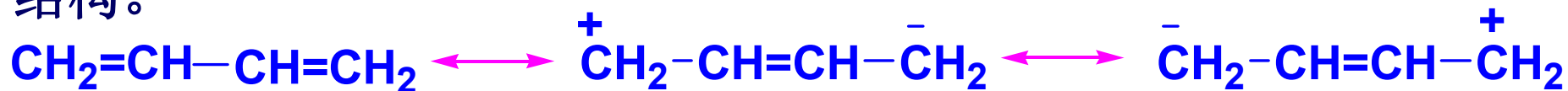
## 1、共振论的基本概念





## 四、共振论

任何一个极限结构都不能完全正确地代表真实分子，只有共振杂化体才能更确切地反映一个分子、离子或自由基的真实结构。



一个分子写出的**极限结构式越多**，电子离域可能性越大，体系能量越低，**分子越稳定**。**共振杂化体的能量**比任何一个极限结构的能量均**低**。

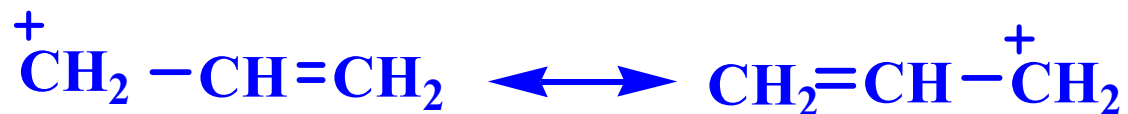
**能量越低**，稳定性越大的极限结构对共振杂化体的**贡献越大**。  
**能量最低的极限结构与共振杂化体之间的能量差**，称为**共振能**。  
(离域能或共轭能)



## 四、共振论

同一化合物分子的不同极限结构对共振杂化体的贡献大小，大致有如下规则：

(1) 共价键数目相等的极限结构，对共振杂化体的贡献相同。



(2) 共价键多的极限结构比共价键少的极限结构更稳定，对共振杂化体的贡献更大。





## 四、共振论

(3) 含有电荷分离的极限结构不如没有电荷分离的极限结构贡献大



(4) 负电荷分离在电负性大的原子上的极限结构贡献大



贡献很小

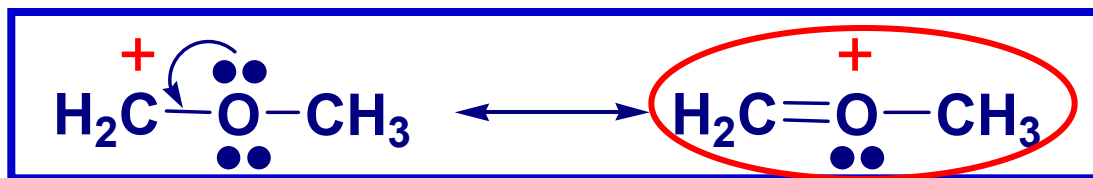
贡献大

贡献较小

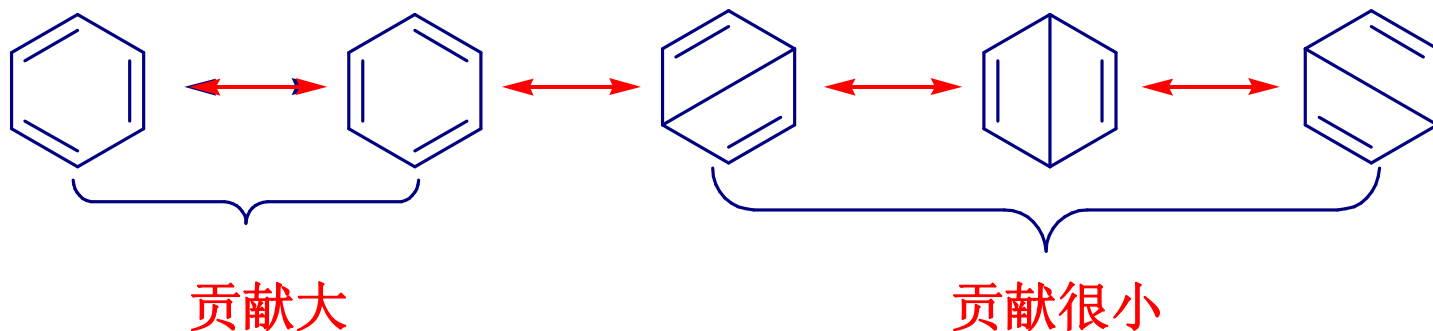


## 四、共振论

(5) 满足八隅体结构的极限结构贡献大;



(6) 键角和键长变形大的极限结构，对共振杂化体的贡献小



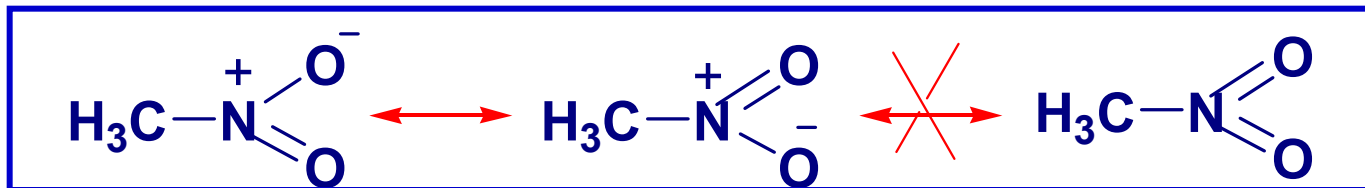




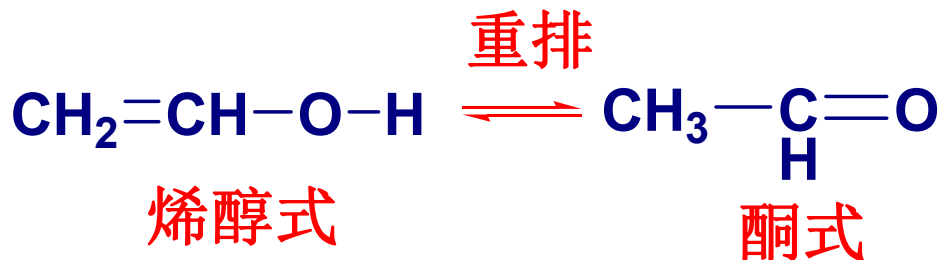
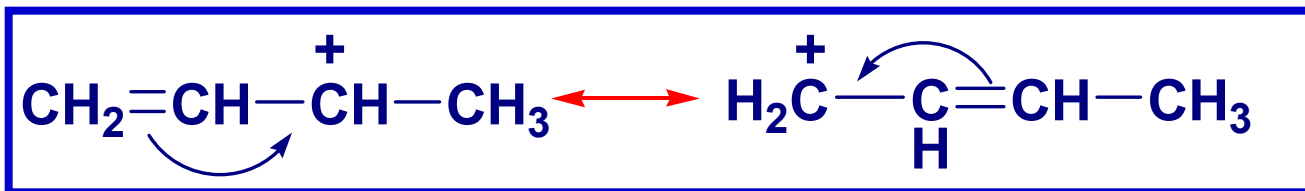
## 四、共振论

### 2、书写极限结构时遵循的基本原则

(1) 所有共振式均符合 **Lewis** 结构理论；



(2) 共振式之间只是电子排列不同，而原子核的相对位置不变；

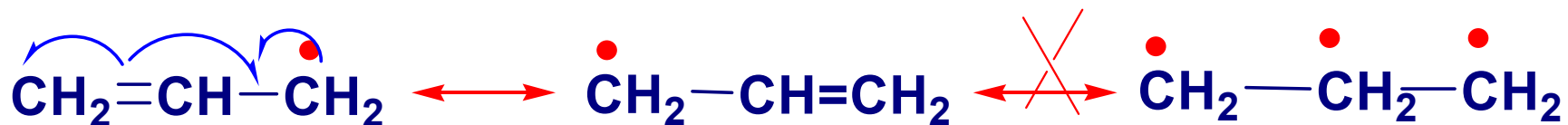


动态平衡



## 四、共 振 论

(3) 所有共振结构式具有相同的未成对电子数;



### 3、共振论的应用

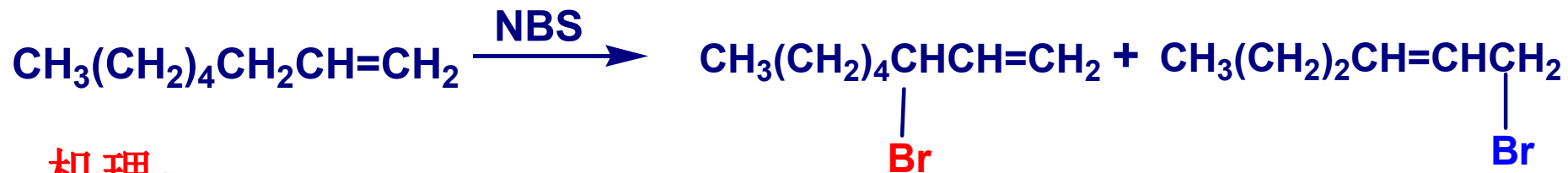
例1: 解释丁-1, 3-二烯的单键和双键部分平均化



例2: 解释烯丙基自由基的稳定性



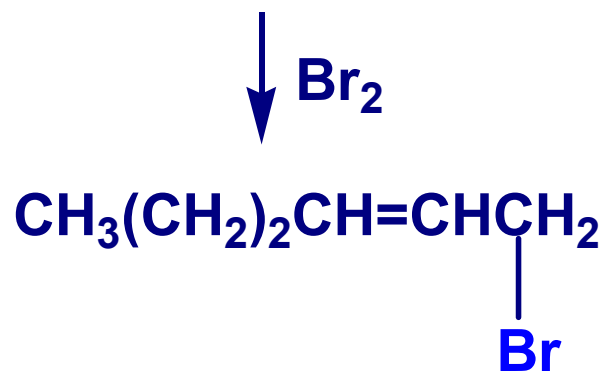
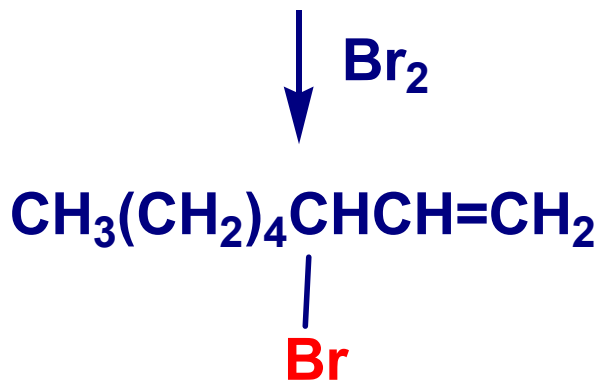
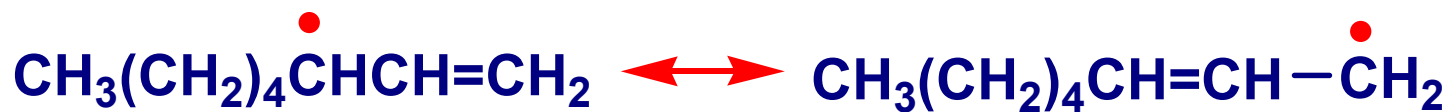
## 四、共振论



机理:

正常取代产物

重排产物





## 第四章 二烯烃 共轭体系

- 二烯烃的分类和命名
- 二烯烃的结构
- 电子离域和共轭体系
- 共振论
- 共轭二烯烃的化学性质
- 环戊二烯

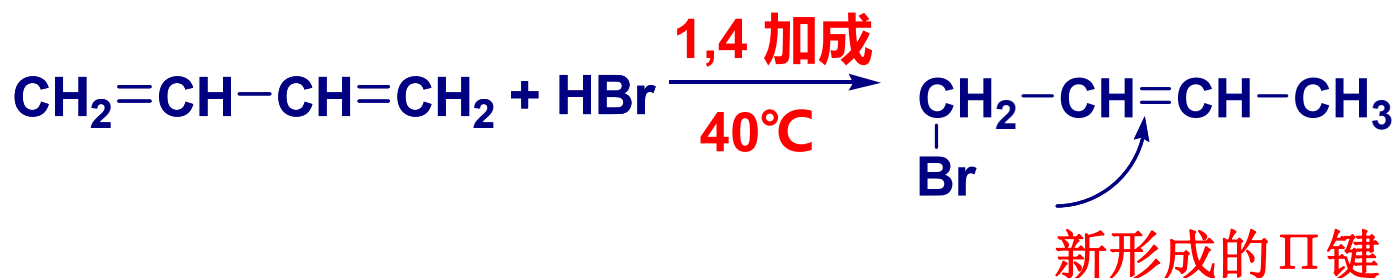
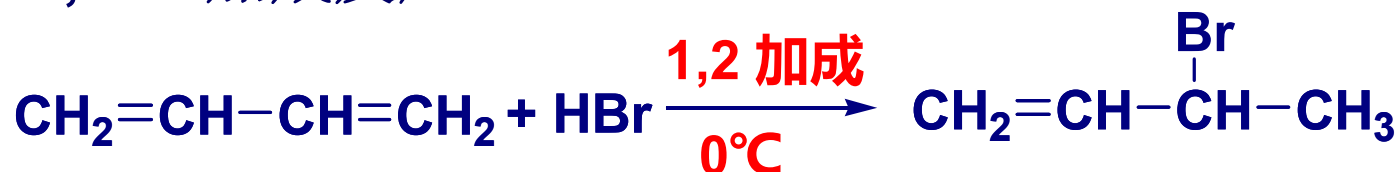
重点：掌握重要术语和概念，如：共轭体系与共轭效应，电子离域，超共轭效应，共振论，1,4-加成，**Diels-Alder**反应等。

难点：共轭体系与共轭效应，1,4-加成的理论解释，共振论在解释中间体稳定性方面的灵活应用。



## 五、共轭二烯烃的化学性质

### 1. 1, 4 - 加成反应

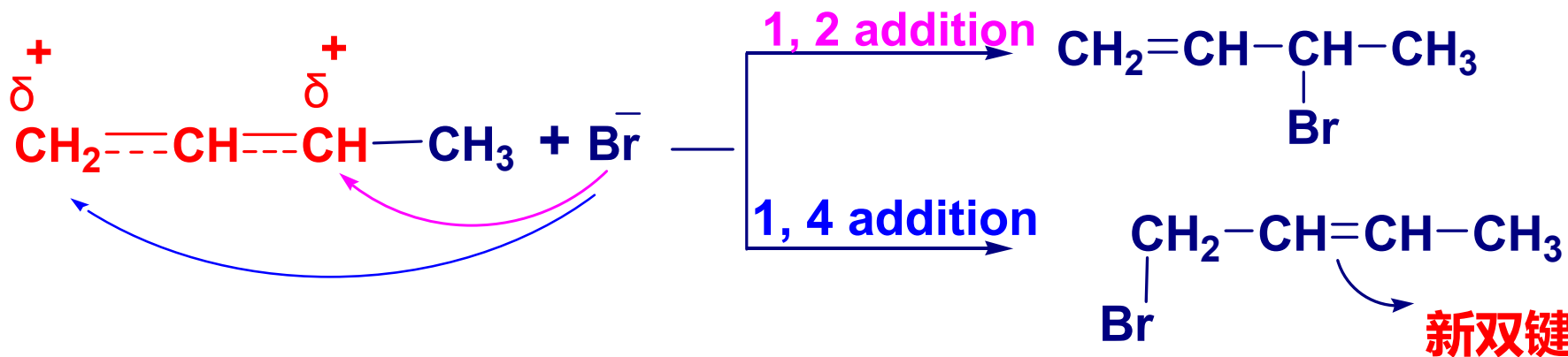
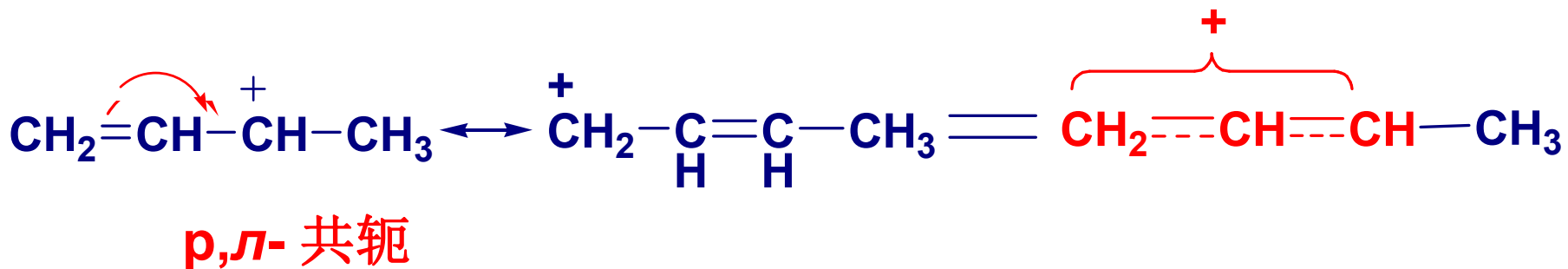
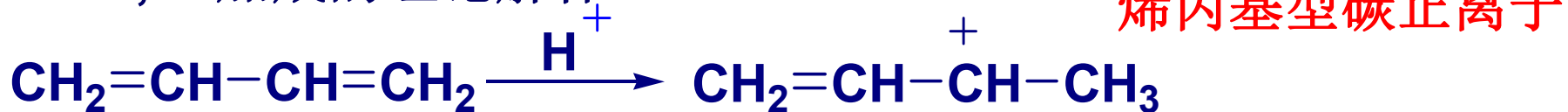


**1,4-加成**发生在共轭体系的两端，原来两个双键消失，在**C2**和**C3**间形成一个**新的双键**，这是共轭体系特有的加成反应。



## 五、共轭二烯烃的化学性质

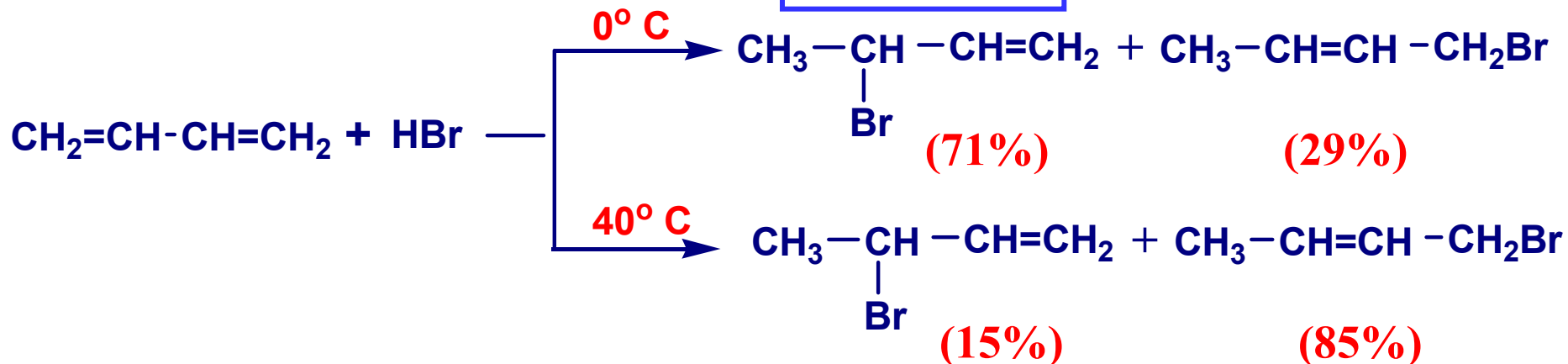
### 2. 1, 4-加成的理论解释





## 五、共轭二烯烃的化学性质

1, 2-加成为主



1, 4加成为主

- a. 低温有利于1, 2—加成, 高温有利于1, 4—加成。
- b. 非极性溶剂 ( $\text{CS}_2$ , 己烷) 有利于1, 2—加成, 极性溶剂 (氯仿) 有利于1, 4—加成。

见书P113

**a. 1,4-加成产物更稳定**

**b. 1,2-加成产物易生成**

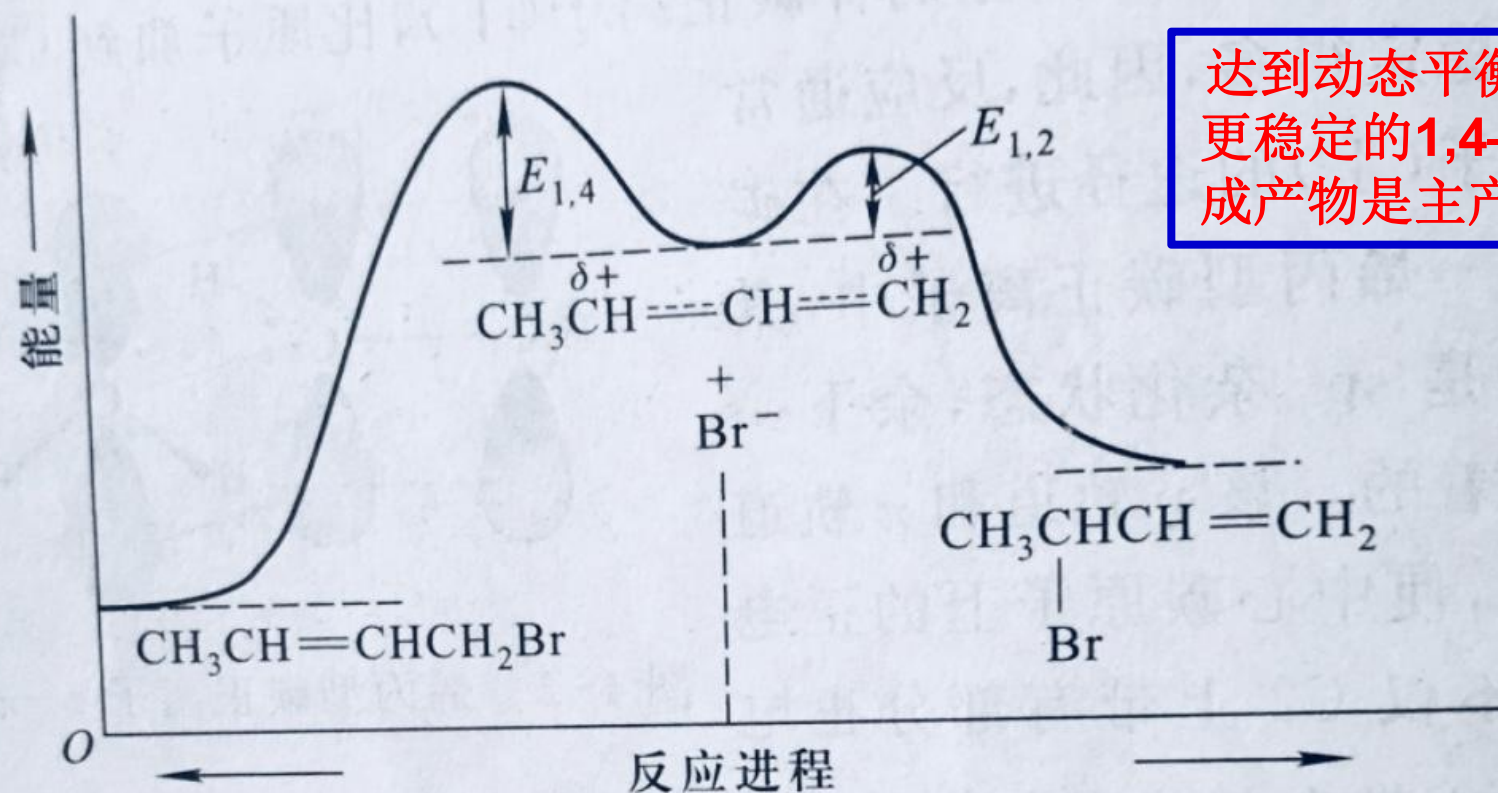


图 4-6 1,2-加成与 1,4-加成势能图

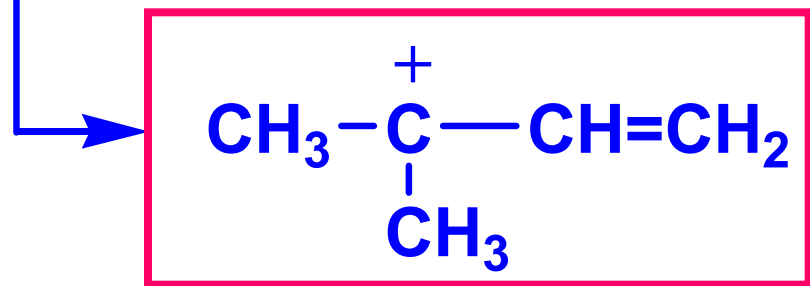
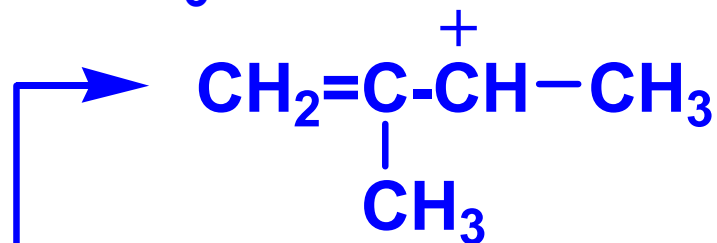
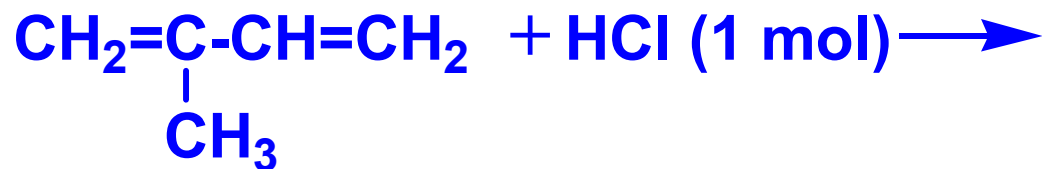
**a. 1,4-加成热力学控制**  
(平衡控制)

**b. 1,2-加成动力学控制**  
(速度控制)

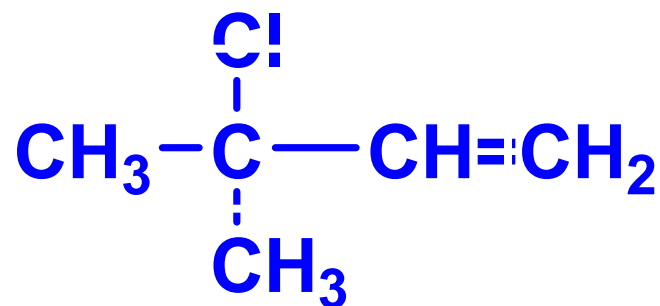




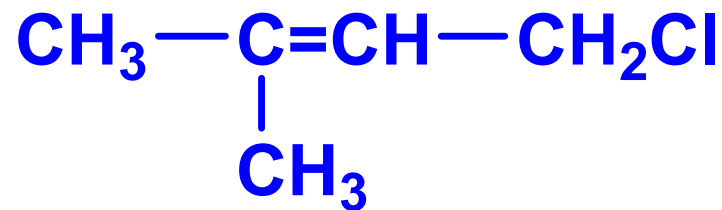
## 五、共轭二烯烃的化学性质



1,2



1,4





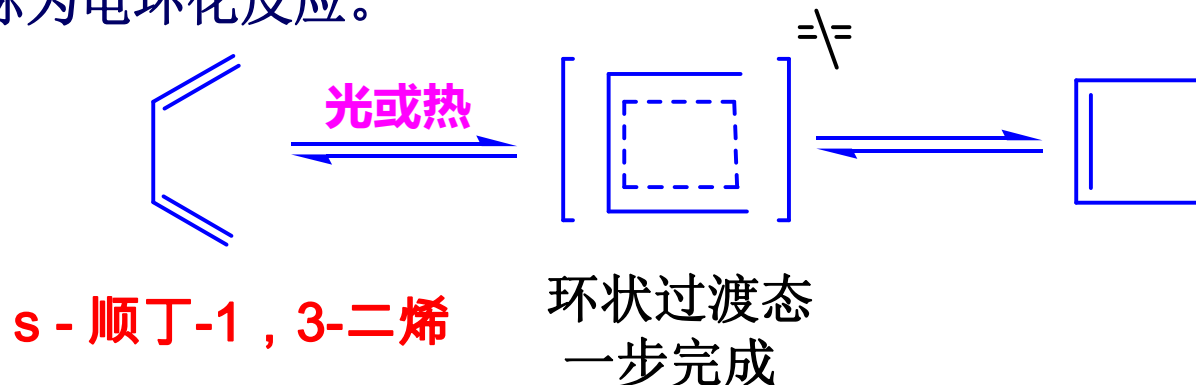
## 五、共轭二烯烃的化学性质

### 3. 周环反应

在反应过程中只经过**过渡态**而不生成任何活性中间体的反应称为**协同反应**。  
在反应过程中形成的过渡态是**环状过渡态**的一些协同反应，称为**周环反应**。

#### (1) 电环化反应

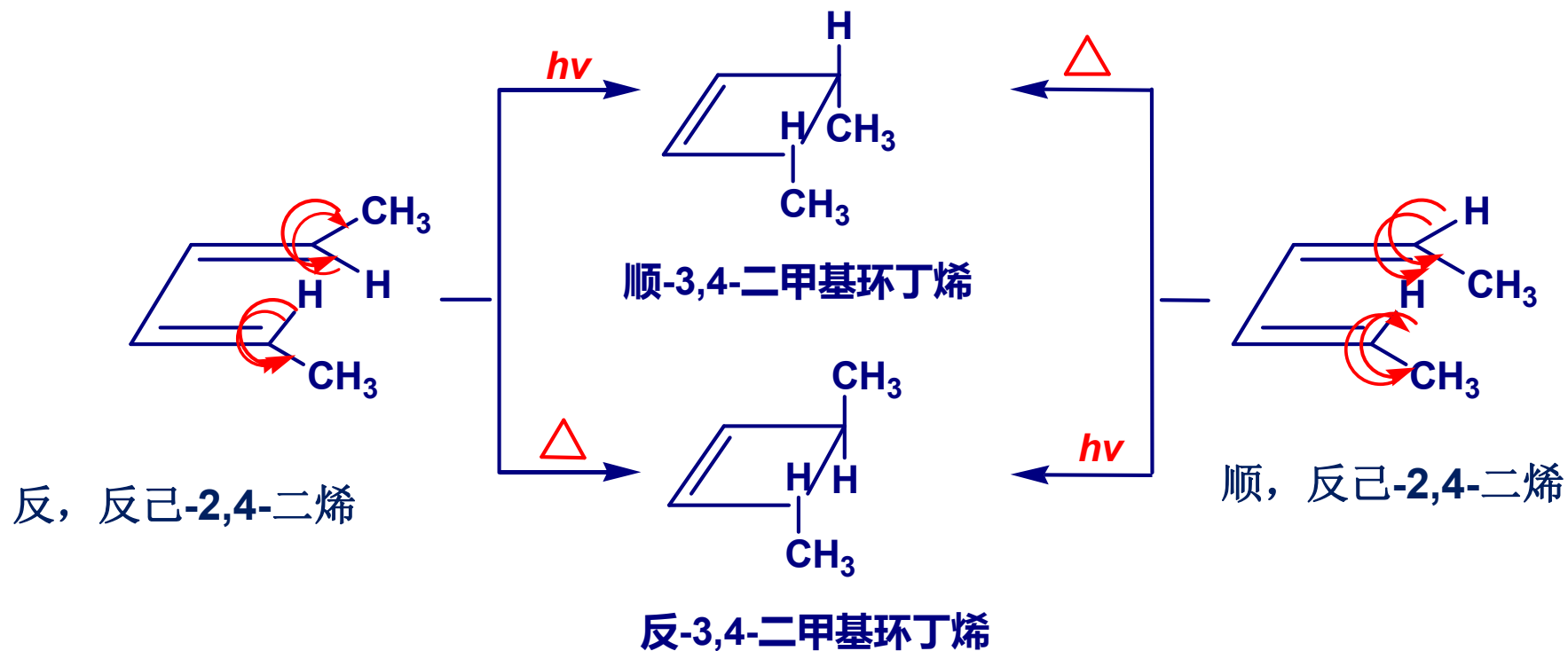
共轭多烯烃在一定条件下可发生分子内环合而得到环状化物，这类反应及其逆反应称为电环化反应。



电环化反应具有高度的**立体化学专一性**，在一定的条件下**(热或光)**一种构型的反应物只得到某一**特定构型**的产物。



## 五、共轭二烯烃的化学性质



**光照对旋，加热顺旋。**

周环反应的理论解释：见书P118-120

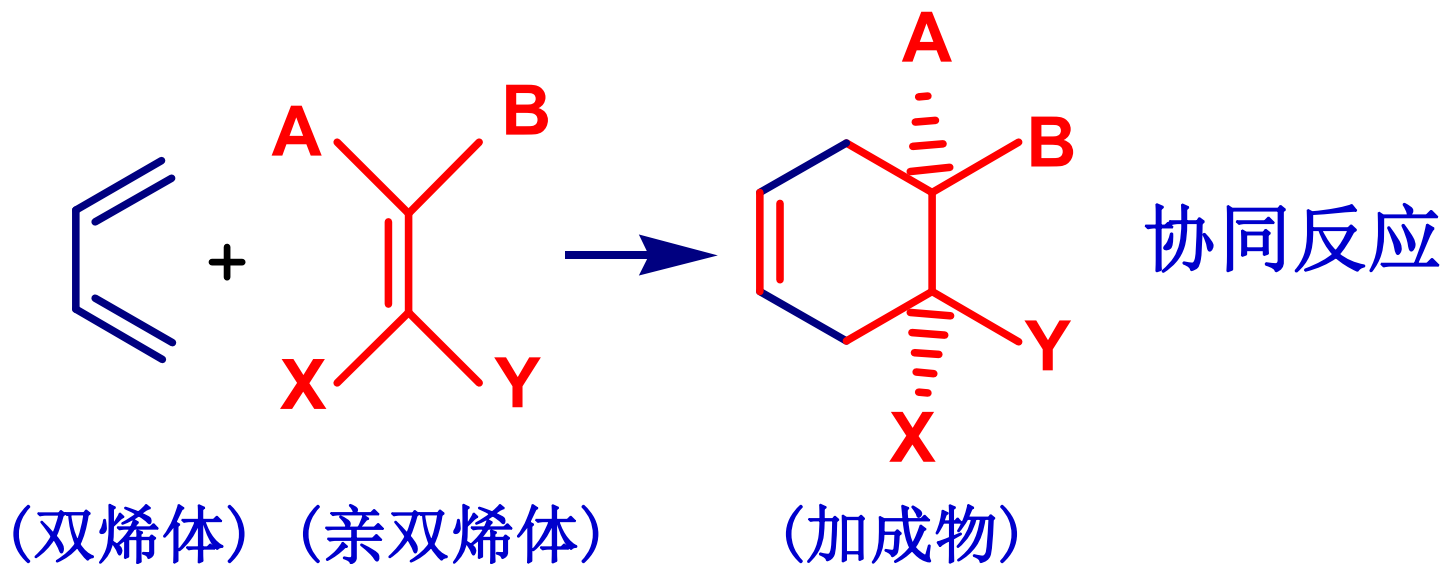


## 五、共轭二烯烃的化学性质

### ✕ (2) Diels-Alder反应(双烯合成)

共轭二烯烃及其衍生物与含有**碳碳双键**、**碳碳三键**等化合物进行**顺式协同**的**1, 4—**加成, 生成环状化合物的反应, 称为**Diels-Alder**反应, 也称双烯合成。

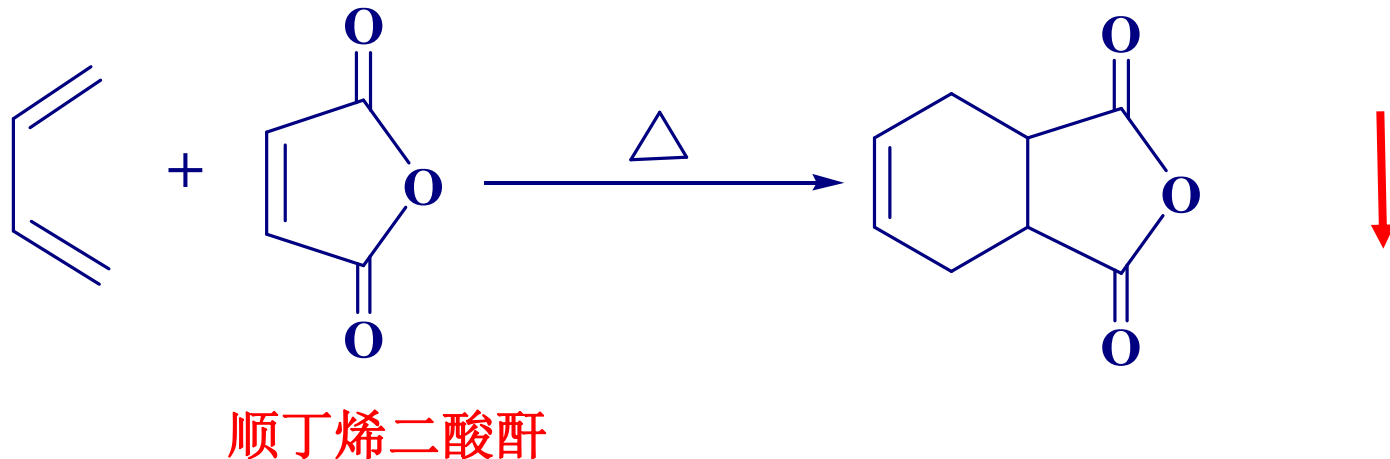
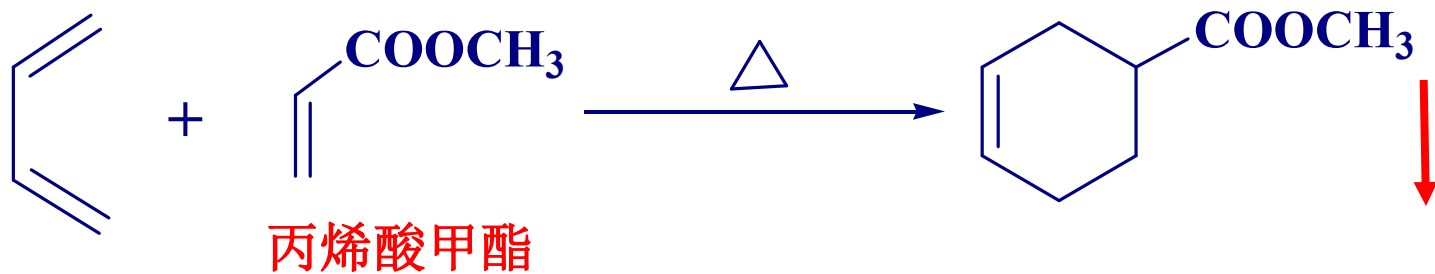
旧键的断裂和新键的生成同时进行。





## 五、共轭二烯烃的化学性质

### (2) 双烯合成 (Diels-Alder反应)



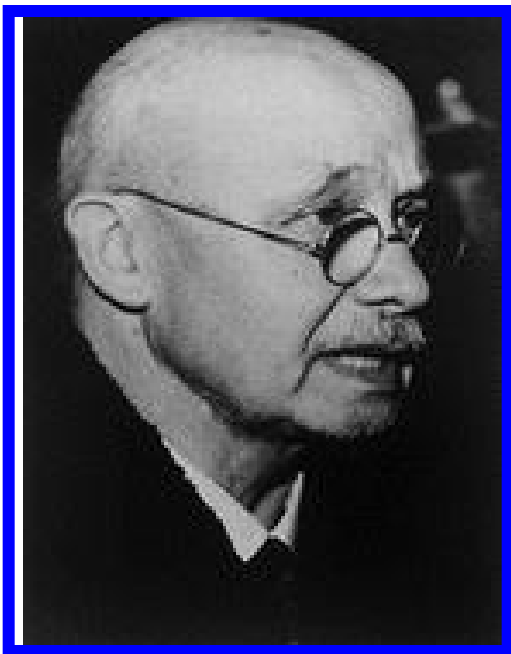
共轭双烯的鉴定



## 五、共轭二烯烃的化学性质

**Diels-Alder反应**（双烯合成）

**Receive the 1950 Nobel Prize in chemistry**



**Otto Diels**（德国）

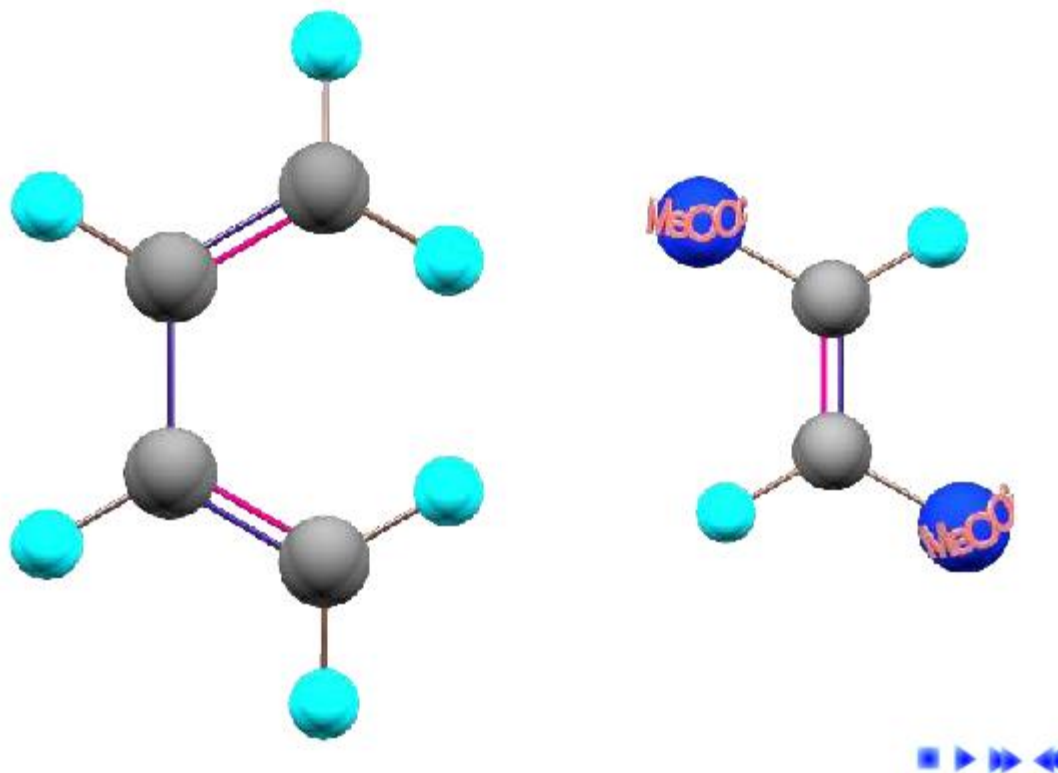


**Kurt Alder**（德国）



## 五、共轭二烯烃的化学性质

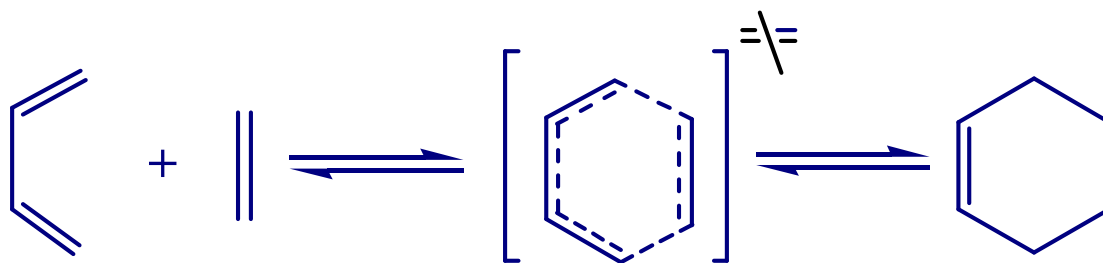
### Diels-Alder反应（双烯合成）机理





## 五、共轭二烯烃的化学性质

### Diels-Alder反应机理:



环状的过渡态

反应特点:

(1) 反应可逆: 在较高温度下可逆转。

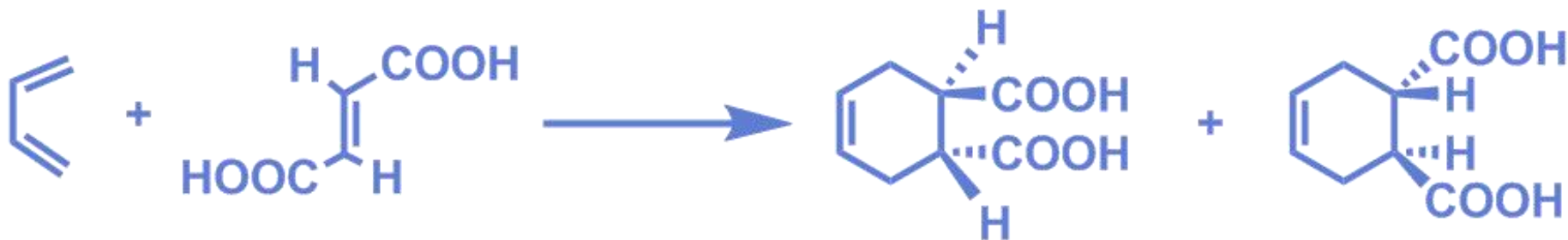




## 五、共轭二烯烃的化学性质

### 2) 立体选择性

顺式协同的1,4-加成。参与反应的亲双烯体在反应过程中顺反关系不变。



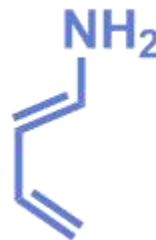
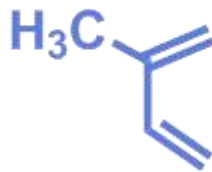
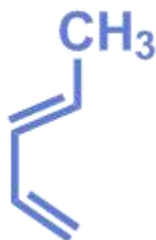


## 五、共轭二烯烃的化学性质

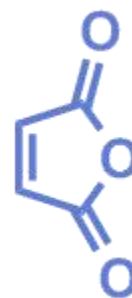
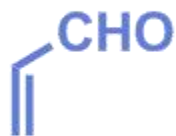
3) 双烯体上带有给电子取代基  
亲双烯体上带有吸电子取代基

有利于反应

常见双烯体：



常见亲双烯体：

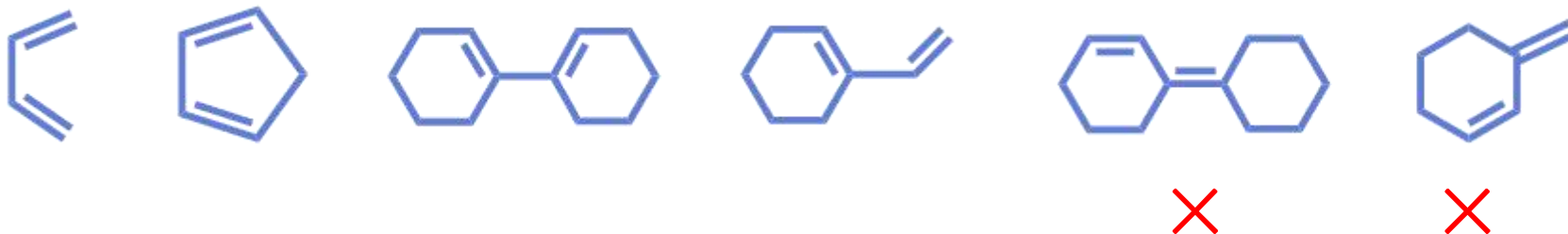




## 五、共轭二烯烃的化学性质

### 4) 对反应物的要求

#### ①双烯体为s-顺构象



#### ②双烯体的1,4-位取代基位阻较小

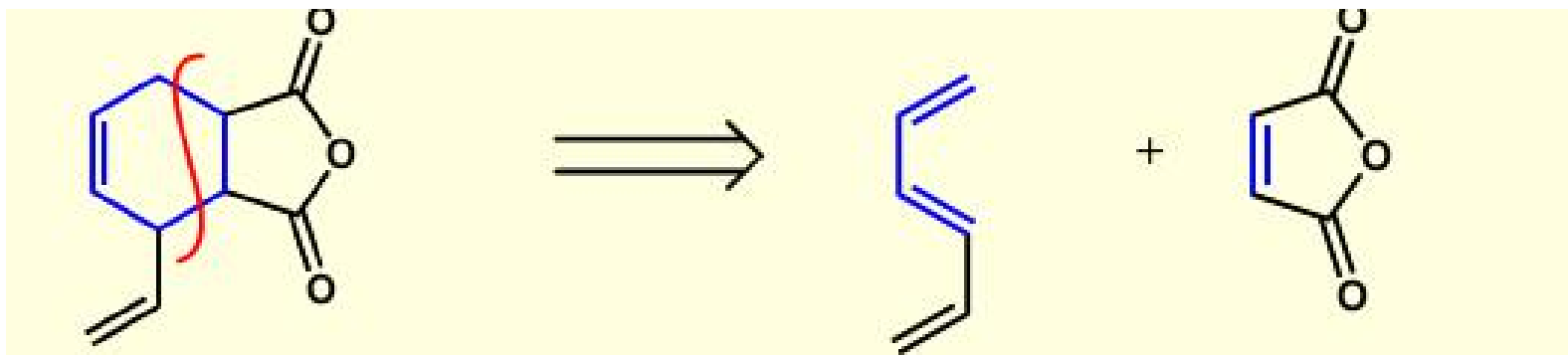




## 五、共轭二烯烃的化学性质

### 反应的用途

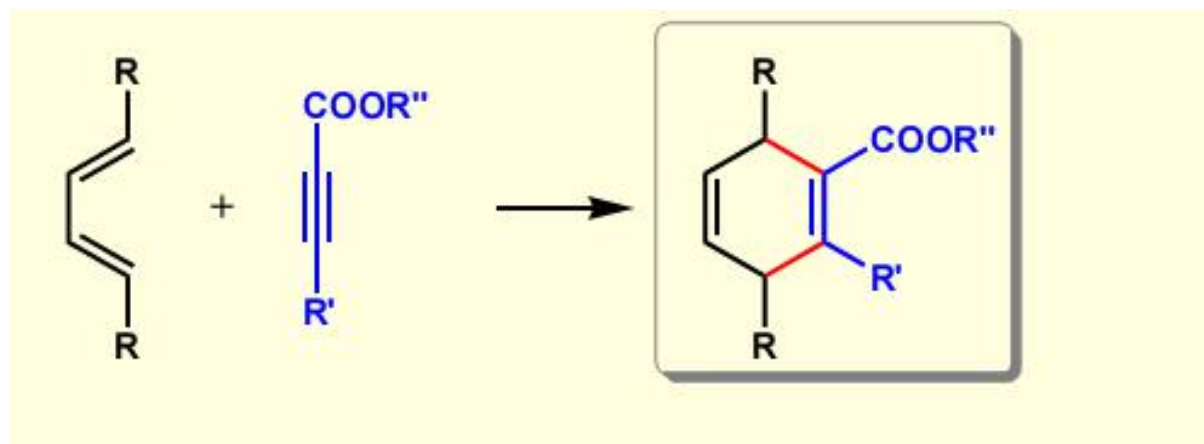
- 1) 鉴别共轭双烯
- 2) 六元环化合物的合成





## 五、共轭二烯烃的化学性质

### Diels-Alder反应





## 第四章 二烯烃 共轭体系

- 二烯烃的分类和命名
- 二烯烃的结构
- 电子离域和共轭体系
- 共振论
- 共轭二烯烃的化学性质
- 环戊二烯

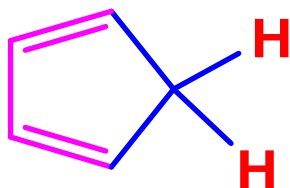
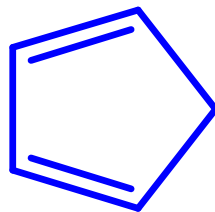
重点：掌握重要术语和概念，如：共轭体系与共轭效应，电子离域，超共轭效应，共振论，1,4-加成，**Diels-Alder**反应等。

难点：共轭体系与共轭效应，1,4-加成的理论解释，共振论在解释中间体稳定性方面的灵活应用。



## 六、环戊二烯

### 1. 化学性质



1, 2加成, 1, 4加成

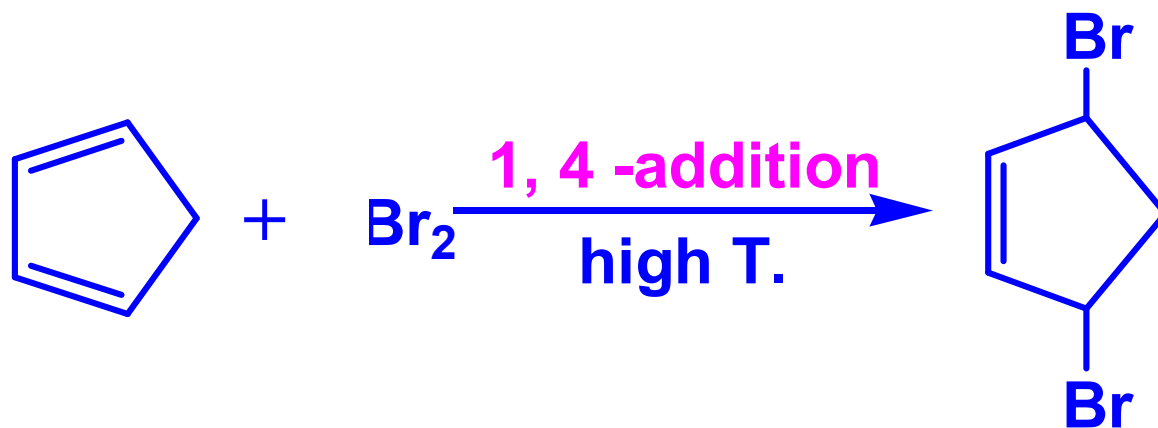
双烯合成 (**Diels-Alder**反应)

$\alpha$ -氢原子的活性



## 六、环戊二烯

(1) 1, 2-加成, or 1, 4-加成

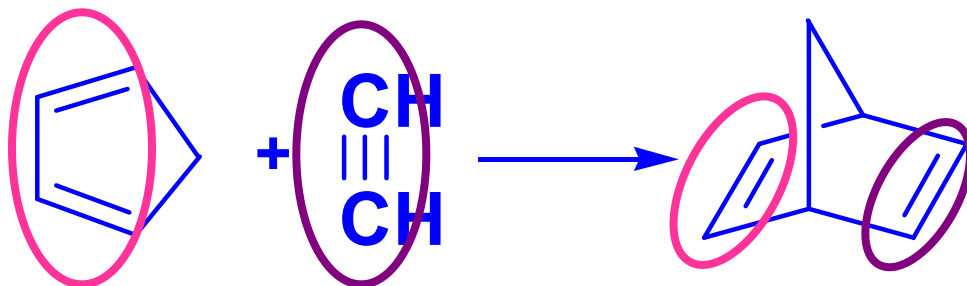
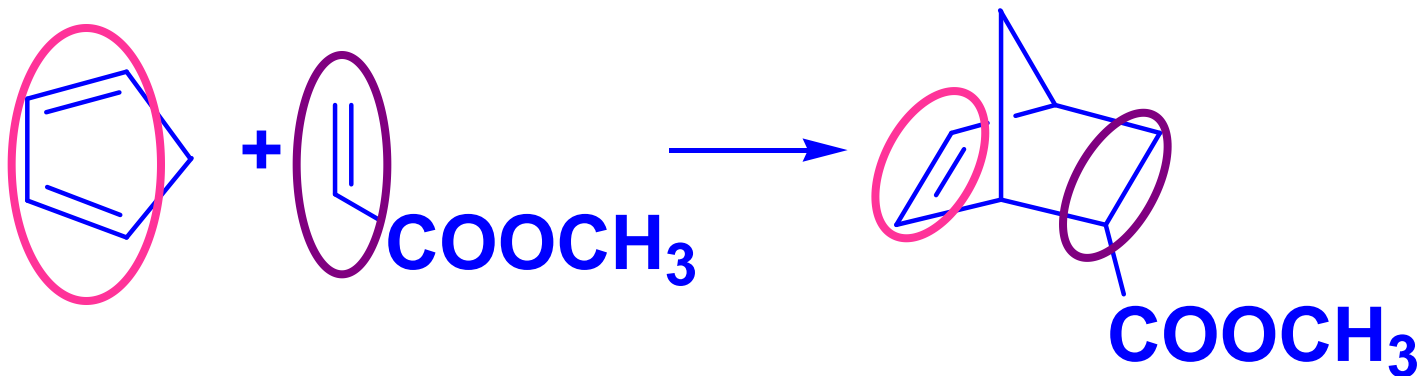






## 六、 环戊二烯

### ※(2)双烯合成 ( Diels-Alder反应)

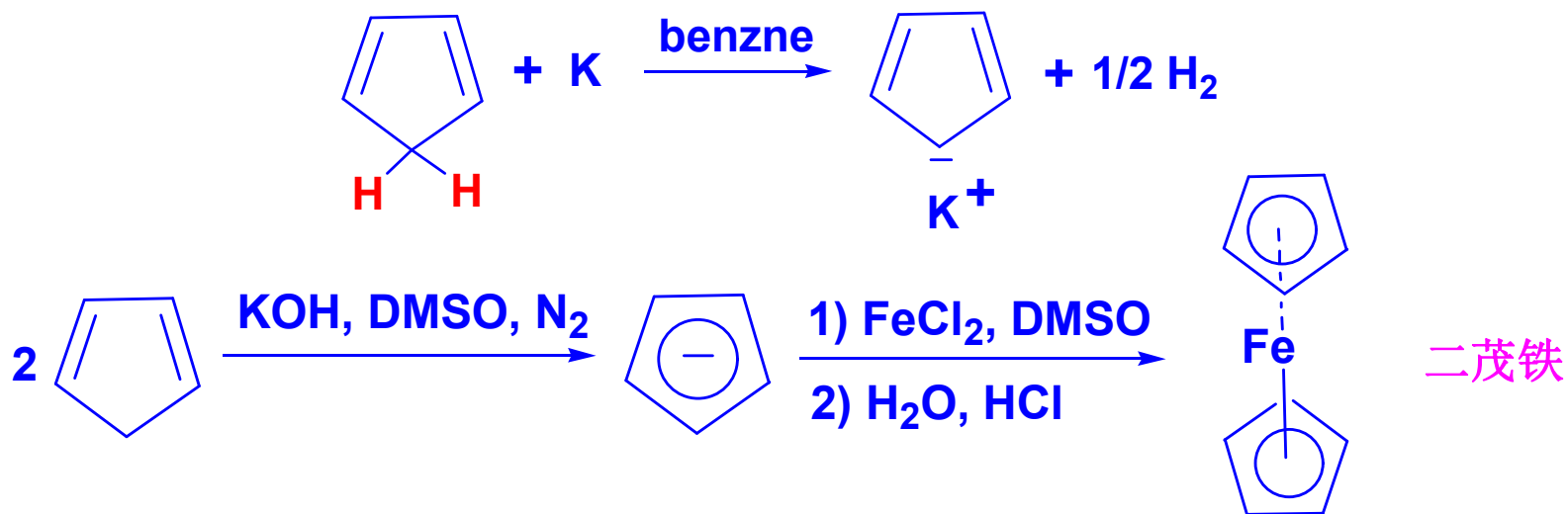




## 六、环戊二烯

### (3) $\alpha$ - 氢原子的活性

超共轭效应和诱导效应影响的结果，使得 $\alpha$ -氢原子表现活泼，而显示一定的酸性， $\text{pK}_a = 16$ ，能与活泼金属或强碱反应生成稳定的环戊二烯负离子。



二茂铁及其衍生物的合成与应用，推动了金属有机化合物结构理论的发展。



# 小 结

## 1. 共轭效应

$\pi, \pi$  共轭



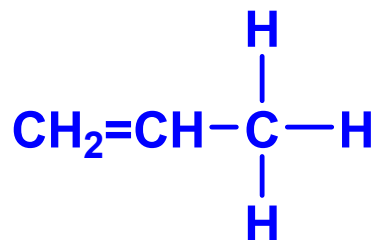
1,2-, 1,4- 加成

$p, \pi$ - 共轭

烯丙位的  
活性

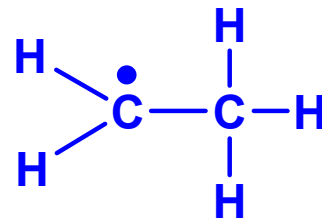
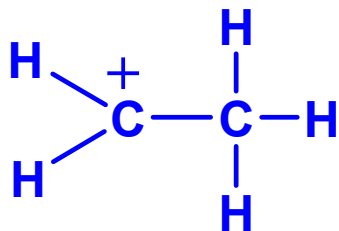


$\sigma, \pi$  共轭



比较取代烯烃的稳定性

$\sigma, p$ -共轭



比较 $\text{C}^+, \text{C}^\cdot$   
的稳定性

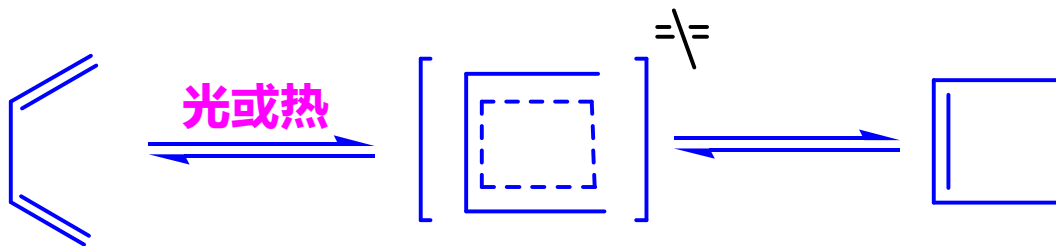


# 小 结

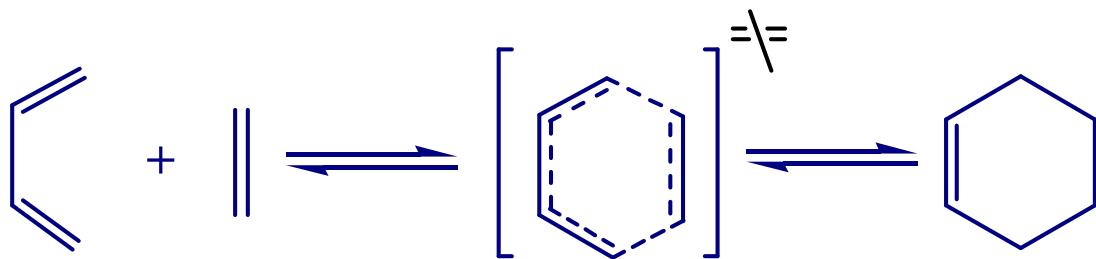
## 2. 共轭二烯的化学性质

a. 1, 4 - 加成反应和 1, 2 - 加成

b. 电环化反应



c. Diels-Alder 反应



合成六元环状化合物，鉴定共轭二烯