



第五章 二烯烃



孙宏枚

苏州大学 材料与化学化工学部





5.1 二烯烃的分类和命名

5.2 二烯烃的结构

5.3 电子离域与共轭体系

5.4 共振论

5.5 二烯烃的化学反应

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

5.7 重要的共轭二烯烃

本章有一个微课录像：

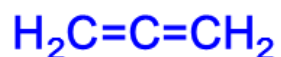
共轭二烯烃的结构和反应

5. 二烯烃

5.1 二烯烃的分类和命名

5.1.1 二烯烃的分类

(1) 累积二烯烃 (cumulative diene): 两个双键连接在同一碳原子上, 如:



丙二烯

propadiene

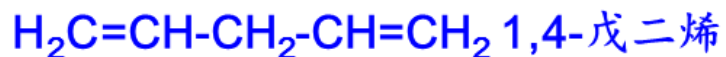
(2) 共轭二烯烃 (conjugated diene): 两个双键相隔一个单键, 如:



1,3-丁二烯

1,3-butadiene

(3) 孤立二烯烃 (isolated diene): 两个双键相隔两个或两个以上的单键, 如:

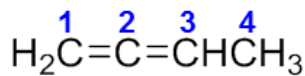


1,4-戊二烯

1,4-pentadiene

累积二烯烃数量较少; 孤立二烯烃每个双键的性质和单烯烃相似; 共轭二烯烃是有机化合物中广泛存在的结构, 其结构和性能是我们学习的重点。

-

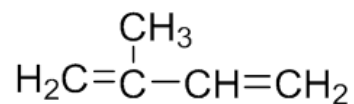


1,2-丁二烯
(1,2-butadiene)

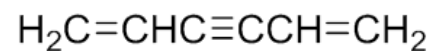


5. 二烯烃

5.1 二烯烃的分类和命名

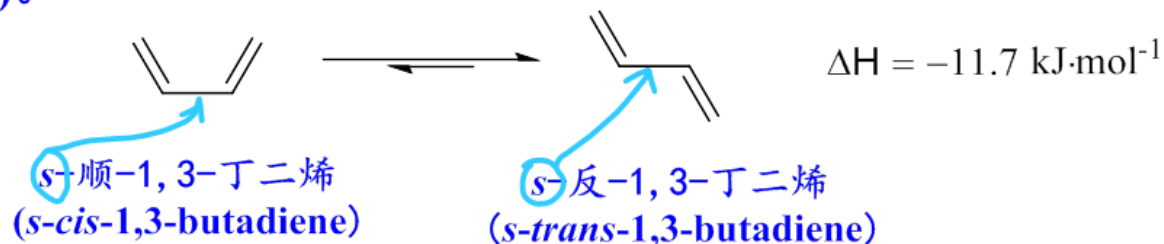


2-甲基-1,3-丁二烯
俗名：异戊二烯
(isoprene)



1,5-己二烯-3-炔
(1,5-hexadien-3-yne)

- 共轭二烯烃中，通过两个双键之间的单键旋转，可形成两个不同的分子构象，两个双键在单键的同一侧或异侧，这两种构象式分别称为s-顺式(s-cis)或s-反式(s-trans)。

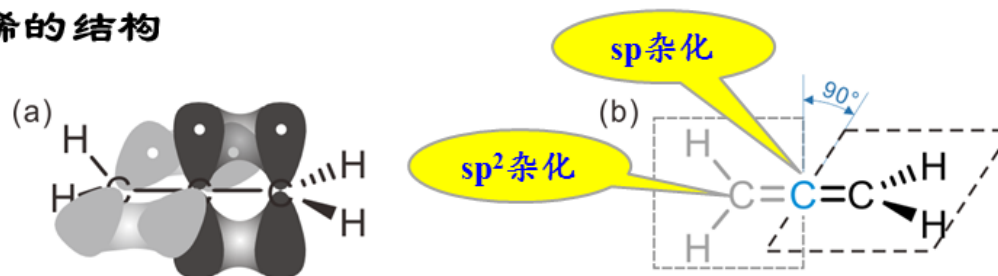


附注：一般不用这种标记法来命名共轭二烯烃。

5. 二烯烃

5.2 二烯烃的结构

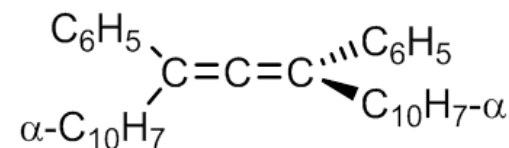
5.2.1 丙二烯的结构



- 丙二烯两边的碳原子为 sp^2 杂化，中间的碳原子为 sp 杂化；
- 边上的两个碳原子与氢原子分别形成两个 $C_{sp^2}-H\sigma$ 键，三个不饱和碳原子形成的两个 $C_{sp^2}-C_{sp}$ σ 键在一条直线上；
- 未参与杂化的碳原子 p 轨道在碳碳之间形成两个相互垂直的 π 键；这样，丙二烯的碳氢原子处于相互垂直的两个平面上。

5. 二烯烃

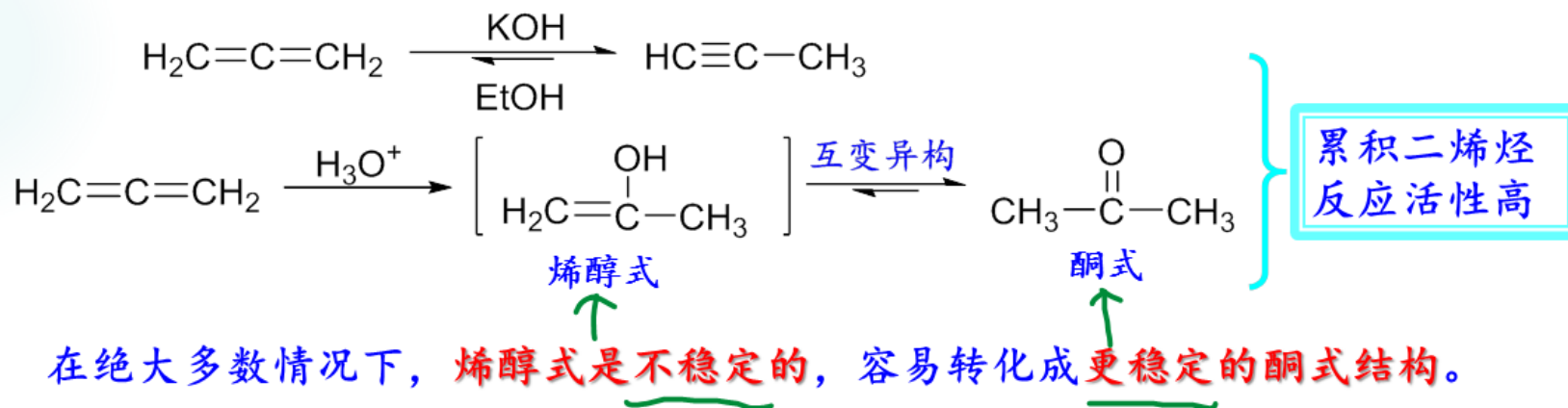
5.2 二烯烃的结构



第一个人工合成的具有手性的丙二烯类化合物

➤ 若 $R^1 \neq R^2$ ，**且** $R^3 \neq R^4$ ，则该丙二烯就具有手性。

➤ 累积二烯烃中的双键比孤立二烯烃中的活泼，如丙二烯在碱性条件下发生**异构化**生成炔烃；在酸性条件下，丙二烯中的双键与水发生亲电加成生成酮。

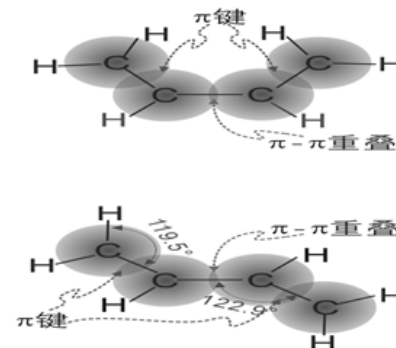
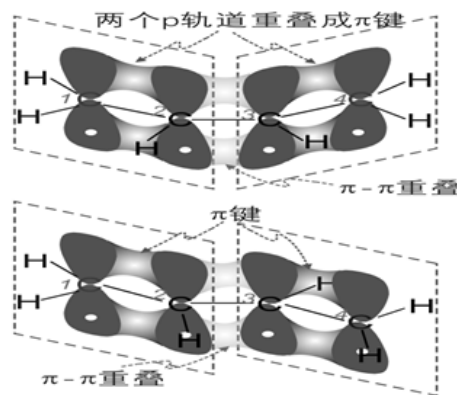
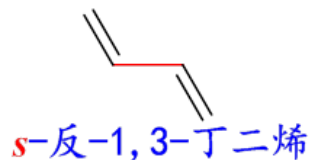
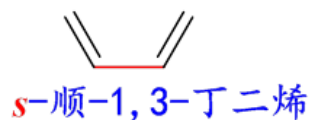


5. 二烯烃

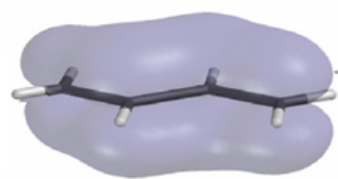
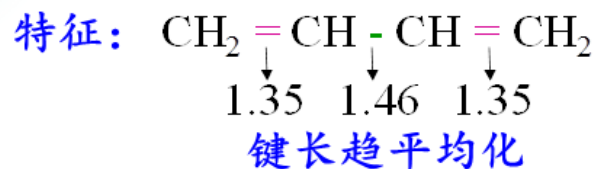
5.2 二烯烃的结构

5.2.2 1,3-丁二烯的结构

C: sp^2 杂化



- 两个 π 键可以在C2-C3间部分重叠，这种重叠称为 π - π 共轭效应。
- π - π 共轭效应是一种 离域的电子效应，使得共轭体系更趋于热力学稳定。



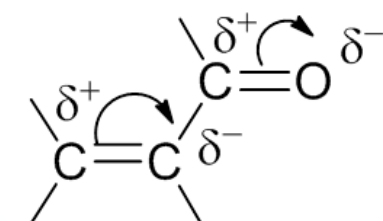
p电子离域化，分散于4个碳原子

1,3-丁二烯的共轭双键

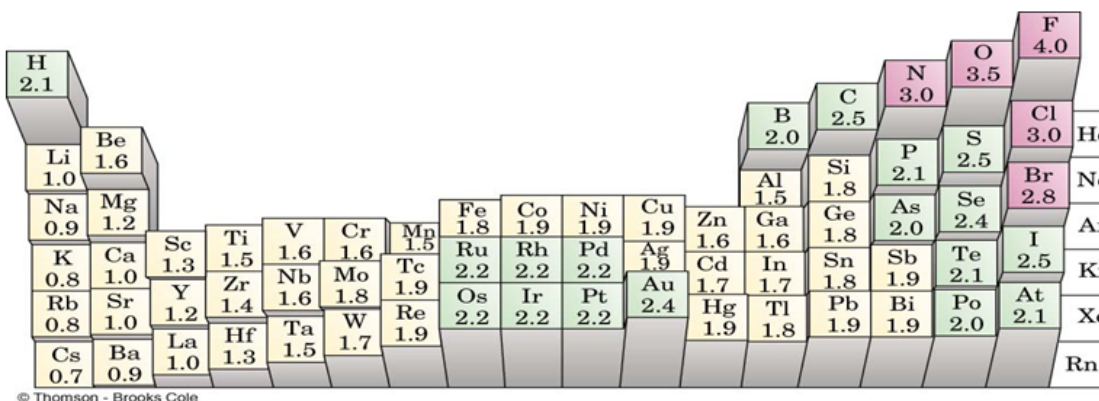
5. 二烯烃

5.2 二烯烃的结构

➤ π - π 共轭效应： π 键的部分“肩并肩”重叠引起的共轭。



吸电子的共轭效应



➤ 一般同周期的元素，电负性越大，对碳-碳 π 键的吸电子的共轭效应越强：



➤ 而同族的元素，电子层数的增大导致原子半径的增大， π 键的重叠程度变小，吸电子共轭效应减弱： $-\text{C}=\text{O} > -\text{C}=\text{S}$ 。

5. 二烯烃

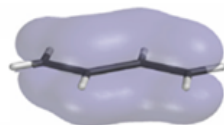
5.3 电子离域与共轭体系

5.3.1 共轭效应 (conjugative effect)

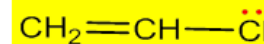
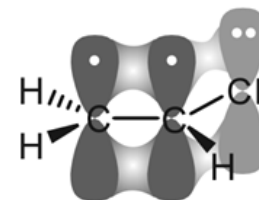
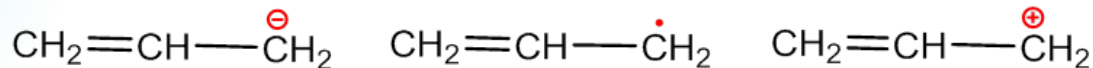
共轭效应是指在共轭体系中由于原子间的互相影响而使体系内的 π 电子或者p电子分布发生变化的一种电子效应。

共轭体系是指单键、双键交替出现的体系或者双键碳的相邻原子上有p轨道等的体系。

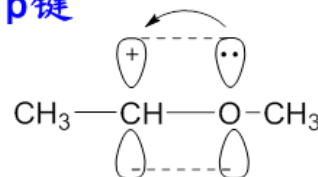
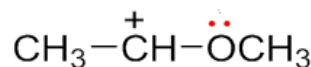
例如：✓ π - π 共轭：单键两侧有两个 π 键



✓ p - π 共轭：一侧有 π 键，另一侧有平行的p轨道



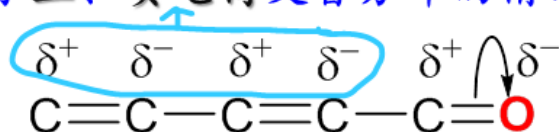
✓ p - p 共轭：单键两侧有两个平行的p键



5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

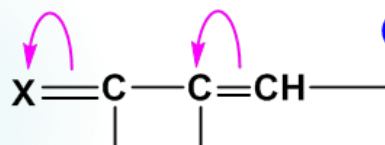
例如：下面的不饱和酮，由于氧原子的吸电子作用，使 π 电子的分布发生变化，体系中出现了正、负电荷交替分布的情况。



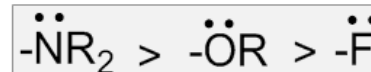
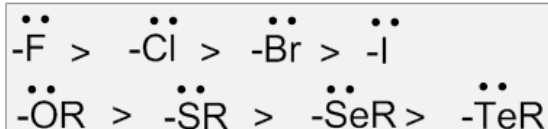
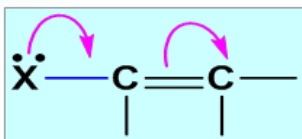
电负性： $\text{O} > \text{C}$

共轭效应具有方向性：

吸电子效应 (-C)：电负性强的元素吸引 π 电子，使共轭体系的电子向该元素偏移（吸电子杂原子以不饱和键与碳原子相连）。



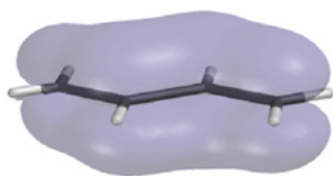
给电子效应 (+C)：p电子朝双键方向转移（给电子杂原子以 σ -键与碳原子相连）。



5. 二烯烃

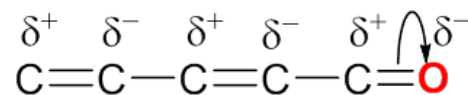
5.3 电子离域与共轭体系

共轭效应的产生条件：共轭体系中各个 σ 键都在同一个平面上，这样参加共轭的 p 轨道才能互相平行而重叠。若这种共平面性受到破坏，共轭效应就随之减弱或消失。



1,3-丁二烯的平面结构

共轭效应的特点：（1）只能在共轭体系中传递；



（2）共轭效应可以传递的很远，共轭效应能贯穿于整个共轭体系；

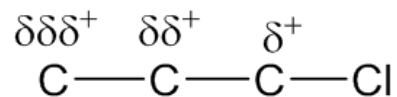
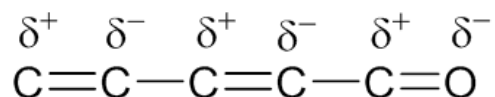
（3）共轭体系中出现了正、负电荷交替分布的现象。

共轭效应的影响：分子更稳定、易于生成，内能更小，键长趋于平均化，而且折射率较高，并引物质性质的一系列改变。

5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

小结：共轭效应和诱导效应的区别



共轭效应	诱导效应
有赖于共轭体系的存在	有赖于 σ -键的存在和原子电负性的差异
沿着共轭链传递，几乎不变	沿着 σ 键传导，经三个 σ 键后变得很弱了
正负电性交替传送	正（负）电性在传送过程中不会改变

如果诱导效应和共轭效应一个是吸电子效应、另一个是给电子效应，一般考虑**共轭效应为主**（即共轭效应**一般大于**诱导效应）。

5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

烯烃结构	烯烃名称	分子的氢化热	平均每个双键的氢化热
$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	丙烯	125.2	125.2
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1-丁烯	126.8	126.8
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,3-丁二烯	238.9	119.5
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1-戊烯	125.9	125.9
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	1,4-戊二烯	254.4	127.2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2\text{CH}_3$	1,3-戊二烯	226.4	113.2

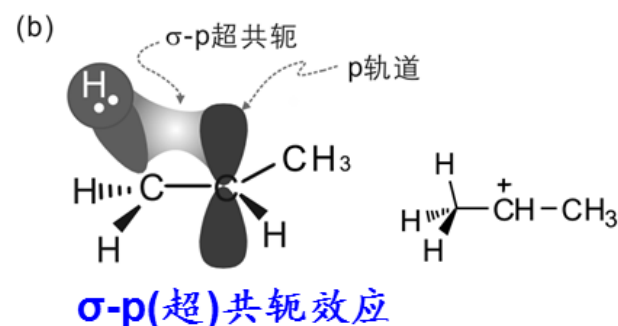
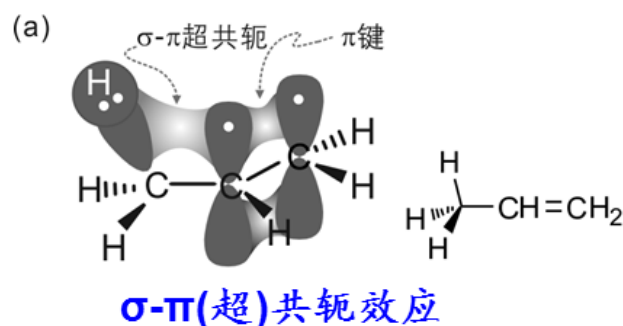
- 分子中每个双键的平均氢化热越小，分子就越稳定。
- 孤立二烯烃中的两个双键可以看做各自独立地起作用。共轭二烯的氢化热比孤立二烯烃的氢化热低。这个能量差称为**共轭能**（离域能或共振能）。

5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

5.3.2 超共轭效应 (hyperconjugative effect)

超共轭效应：C-H σ -键电子云与相邻的 π 键或p轨道的电子云，发生小范围的重叠而产生的（弱）共轭效应，现在也统称为共轭效应。



- 超共轭效应比 π - π 共轭和 p - π 共轭要弱得多。
- 不同基团对超共轭效应的贡献主要看其可参与超共轭效应的C-H σ -键的数目，这样的C-H σ -键越多，贡献越大。

5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

共轭效应的静态和动态之分：

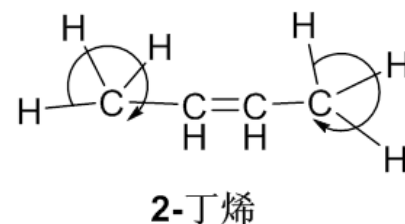
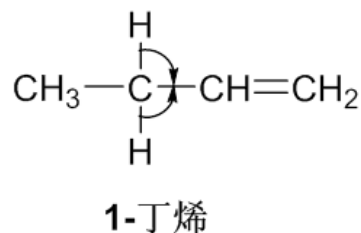
- 上述所讲的共轭效应和超共轭效应是由分子本身的结构特性所引起的共轭，又可称之为静态共轭效应。在进行化学反应时，由于受到反应条件下的试剂的电场的影响，分子或反应中间体在反应中瞬间出现共轭效应的影响，这种共轭效应称之为动态共轭效应。
- 静态的共轭效应使得分子或反应中间体的能量降低，对反应起着阻碍或促进作用，而动态共轭效应一般总是对反应起着促进的作用。

5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

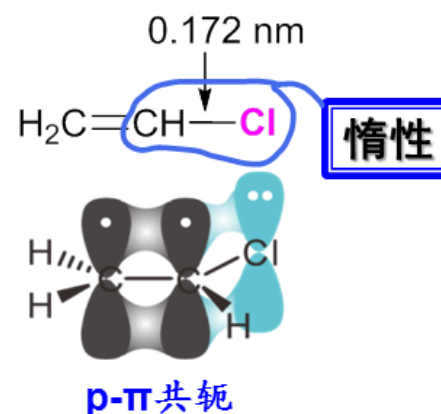
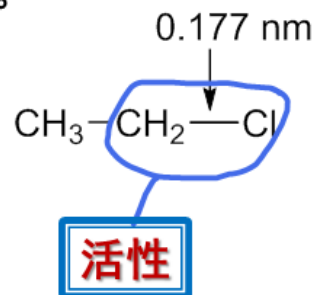
➤ 实例一 稳定性：2-丁烯 > 1-丁烯。

1-丁烯中只有亚甲基上的2个C-H σ -键参与超共轲，而2-丁烯中，双键两边的甲基中有6个C-H σ -键参与超共轲，参与超共轲的碳-氢 σ -键愈多，体系愈稳定。



➤ 实例二：氯乙烯中的C-Cl键更加稳定，活性低。

氯原子的p轨道上的孤对电子与乙烯的 π 键相互共轲，也使得氯乙烯中的C-Cl键相对于氯乙烷中的C-Cl键键长更短、键能更大，以至更难发生相关的化学反应。

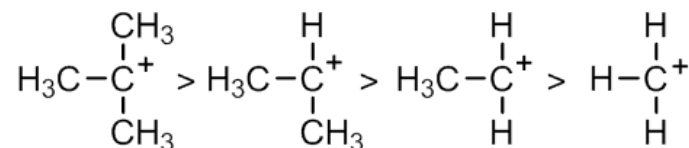


5. 二烯烃

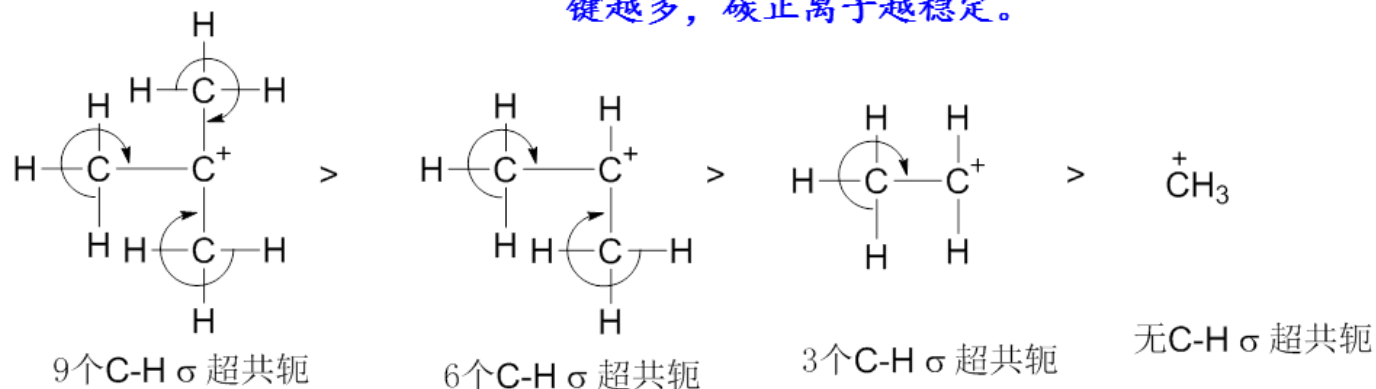
5.3 电子离域与共轭体系

► 实例三：碳正离子稳定性的解释。

碳正离子的结构中，由于 sp^3 杂化碳原子 (C_{sp^3}) 的电负性比 sp^2 杂化碳原子 (C_{sp^2}) 的电负性小，结构中甲基对碳正离子为给电子的诱导效应使得碳正离子的稳定性为叔碳正离子>仲碳正离子>伯碳正离子>甲基碳正离子。



其次，处于 sp^2 杂化的碳正离子上的空的p轨道与相邻的碳氢 σ -键产生 σ -p共轭效应，从而使得正电荷分散，体系更加稳定。参与 σ -p共轭的碳-氢 σ -键越多，碳正离子越稳定。



5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

➤ 实例四：烯丙基结构的特殊性。

烯丙基型结构中的**p-π**共轭效应，由于共轭效应的作用，各结构中电子发生离域，体系能量降低，从而使得烯丙基型中间体比较稳定，稳定性与其对应的叔碳结构类似（**或略大**）。

