



# 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

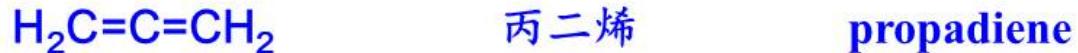


## 5. 二烯烃

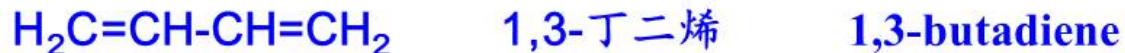
### 5.1 二烯烃的分类和命名

#### 5.1.1 二烯烃的分类

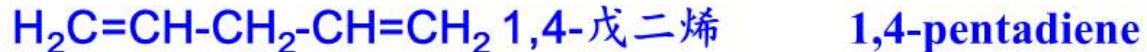
(1) 累积二烯烃 (cumulative diene): 两个双键连接在同一碳原子上, 如:



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



(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:



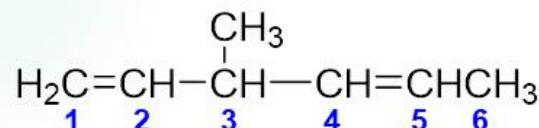
累积二烯烃数量较少; 孤立二烯烃每个双键的性质和单烯烃相似; 共轭二烯烃是有机化合物中广泛存在的结构, 其结构和性能是我们学习的重点。

## 5. 二烯烃

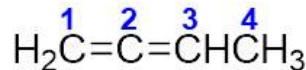
### 5.1 二烯烃的分类和命名

#### 5.1.2 二烯烃的命名

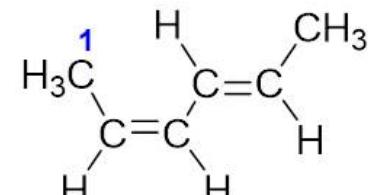
- 选取含双键最多的最长碳链为主链，称为某二烯；英文名以adiene为词尾，代替相应烷烃的词尾ane；
- 主链碳原子的编号，从离双键较近的一端开始，双键的位置由小到大标出，依次写在母体名称之前，并用一短线相连；
- 如果双键有构型异构体，则要在整个名称前标明，用顺、反或Z、E表示；
- 如有两种不同的编号方式，顺比反优先，Z比E优先，R比S优先。



3-甲基-1,4-己二烯  
(3-methyl-1,4-hexadiene)



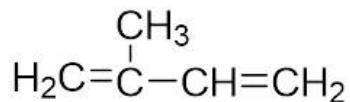
1,2-丁二烯  
(1,2-butadiene)



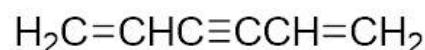
顺, 反-2, 4-己二烯  
或: (2Z,4E)-2, 4-己二烯  
(2Z,4E)-2,4-hexadiene

## 5. 二烯烃

### 5.1 二烯烃的分类和命名

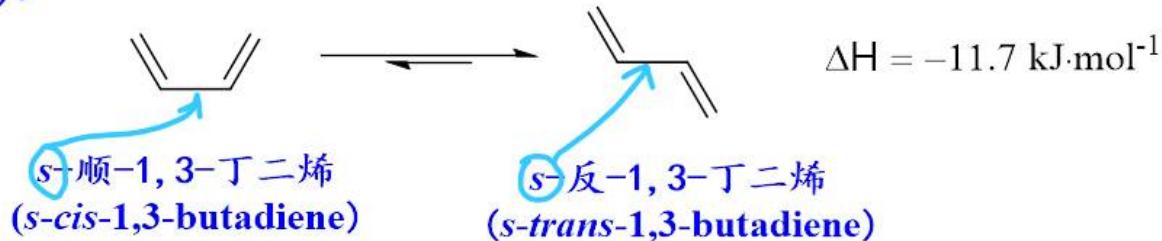


2-甲基-1,3-丁二烯  
俗名：异戊二烯  
(isoprene)



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)。

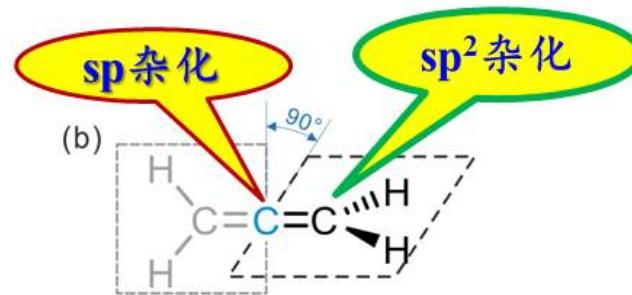
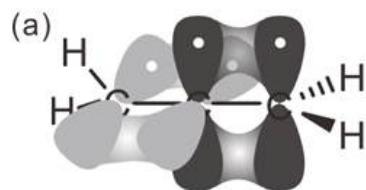


附注：一般不用这种标记法来命名共轭二烯烃。

## 5. 二烯烃

## 5.2 二烯烃的结构

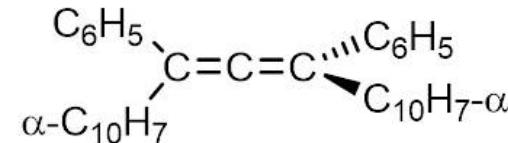
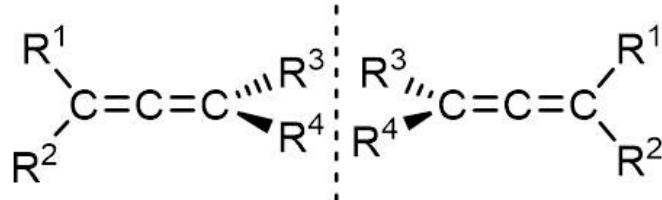
### 5.2.1 丙二烯的结构



- 丙二烯两边的碳原子为sp<sup>2</sup>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<sub>sp<sup>2</sup></sub>-Hσ键，三个不饱和碳原子形成的两个C<sub>sp<sup>2</sup></sub>-C<sub>sp</sub> 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。

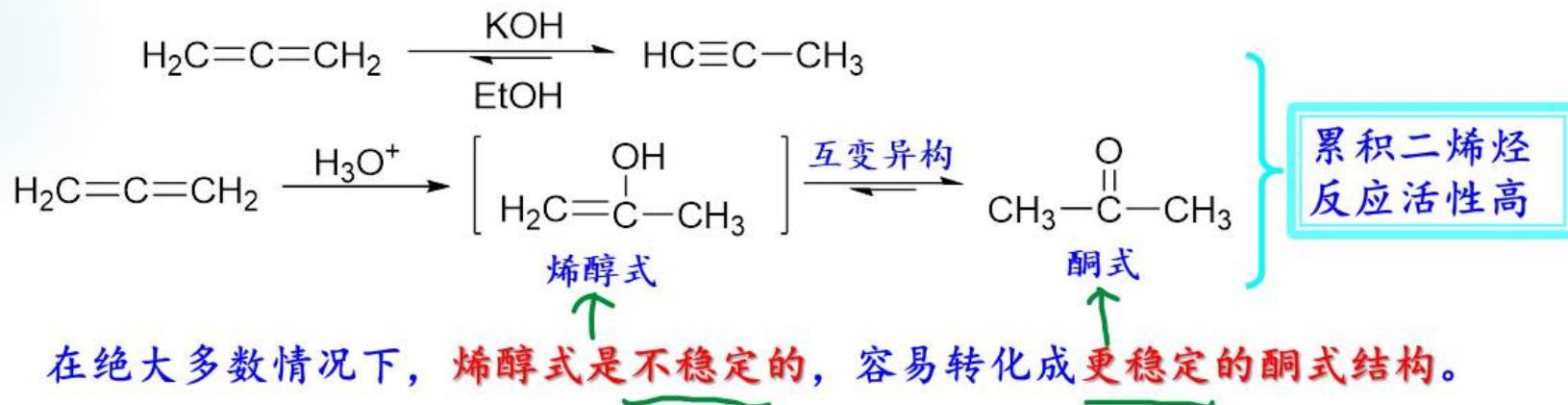
## 5. 二烯烃

## 5.2 二烯烃的结构



第一个人工合成的具有手性的  
的丙二烯类化合物

- 若  $\text{R}^1 \neq \text{R}^2$ , 且  $\text{R}^3 \neq \text{R}^4$ , 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。

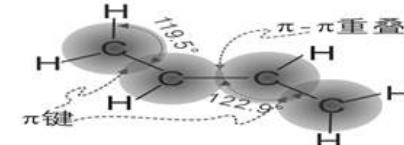
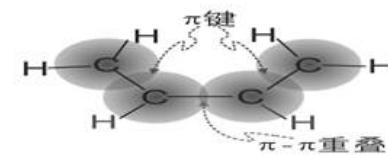
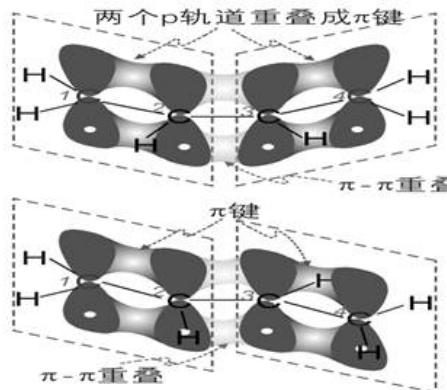
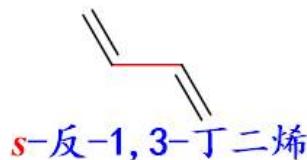
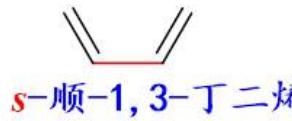


## 5. 二烯烃

### 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。

特征:  $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$   
 $\downarrow \quad \downarrow \quad \downarrow$   
 1.35 1.46 1.35  
 键长趋平均化



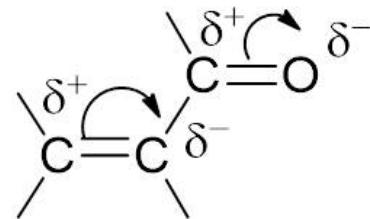
p电子离域化，分散于  
4个碳原子

1,3-丁二烯的共轭双键

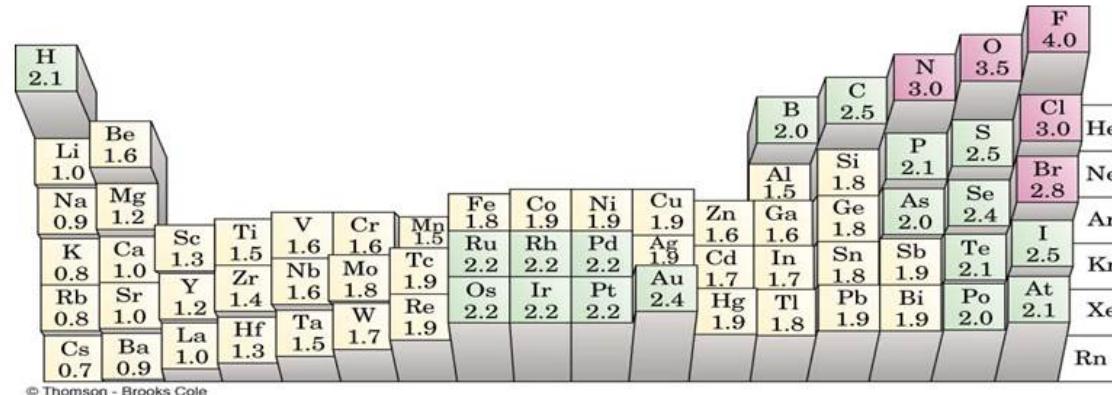
## 5. 二烯烃

### 5.2 二烯烃的结构

➤  $\pi$ - $\pi$ 共轭效应： $\pi$ 键的部分“肩并肩”重叠引起的共轭。



吸电子的共轭效应



© Thomson - Brooks Cole

➤ 一般同周期的元素，电负性越大，对碳-碳 $\pi$ 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， $\pi$ 键的重叠程度变小，吸电子共轭效应减弱： $-C=O > -C=S$ 。

## 5. 二烯烃

## 5.3 电子离域与共轭体系

### 5.3.1 共轭效应 (conjugative effect)

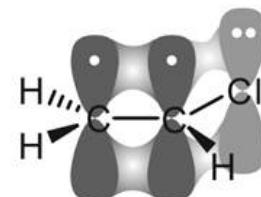
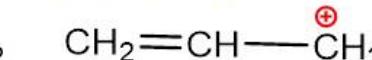
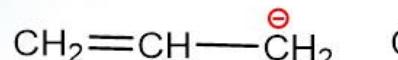
共轭效应是指在共轭体系中由于原子间的互相影响而使体系内的 $\pi$ 电子或者p电子分布发生变化的一种电子效应。

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：✓  $\pi$ - $\pi$ 共轭：单键两侧有两个 $\pi$ 键



✓ p- $\pi$ 共轭：一侧有 $\pi$ 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

