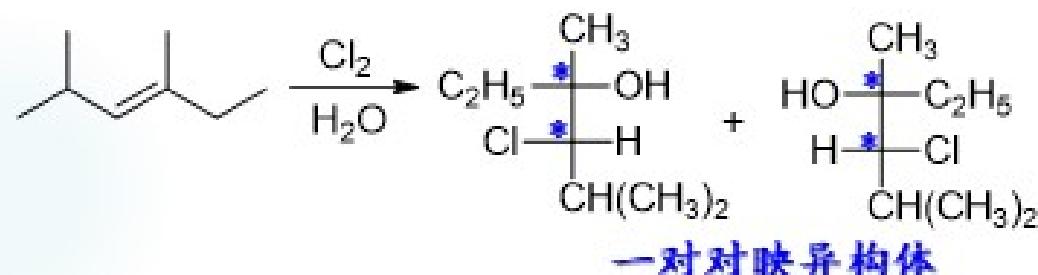


前期回顾和作业点评：

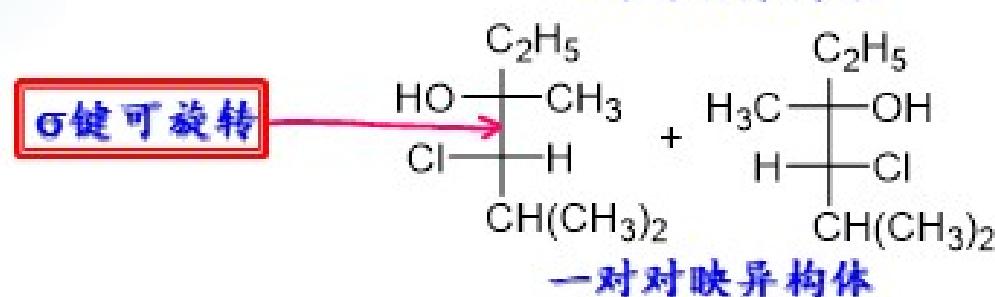
烯烃/炔烃的亲电加成 相对反应活性：烯烃>炔烃

烯烃发生亲电加成的两种模式：

- (1) 通过碳正离子： HX 等 —— 取决于碳正离子的稳定性；
- (2) 通过三元环的的𬭩离子： X_2 等 —— 反式加成。



分析：(1) 亲电试剂是什么？

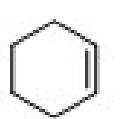


(2) 有几个对映异构体？

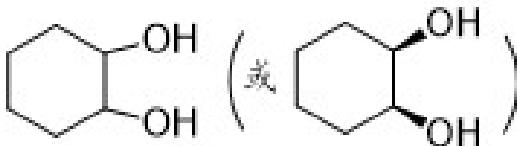
有2个不同的手性碳原子

$2^2 = 4$ 个对映异构体

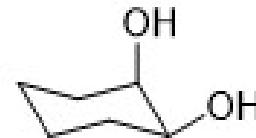
前期回顾和作业点评：



冷、稀 KMnO_4
 OH^-

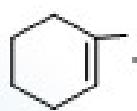


顺-1,2-环己二醇

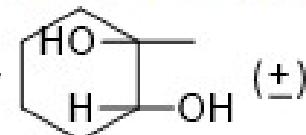
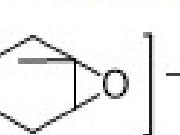


顺-1,2-环己二醇的椅式构像

$(1R,2S)$ -1,2-环己二醇 内消旋体



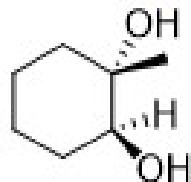
(1) RCO_3H
(2) H^+



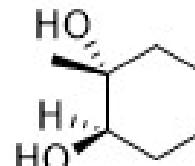
(±) 一对对映异构体

反-1-甲基-1,2-环己二醇

标注更清楚



+

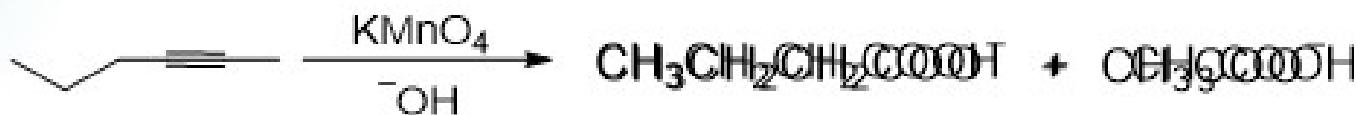
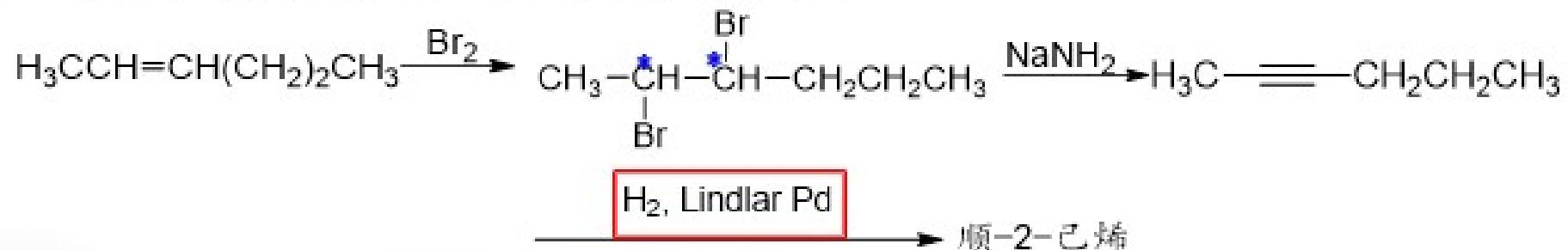


$(1S,2S)$ -1-甲基-1,2-环己二醇 $(1R,2R)$ -1-甲基-1,2-环己二醇

烯烃氧化可生成顺邻二醇、反邻二醇，立体化学表达

前期回顾和作业点评：

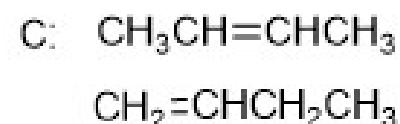
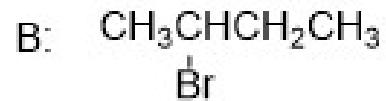
7. 完成下列炔烃的反应，有立体化学的请标注。



碱性条件下反应！

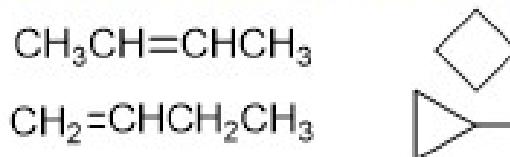
前期回顾和作业点评：

化合物A分子式为 C_4H_8 ，它能使溴溶液褪色，但不能使稀的高锰酸钾溶液褪色。
1 mol A与1 mol HBr作用生成B，B也可以从A的同分异构体C与HBr作用得到。化合物C分子式也是 C_4H_8 ，能使溴溶液褪色，也能使稀的酸性高锰酸钾溶液褪色。试推测化合物A、B、C的构造式。



解题关键点：同分异构体

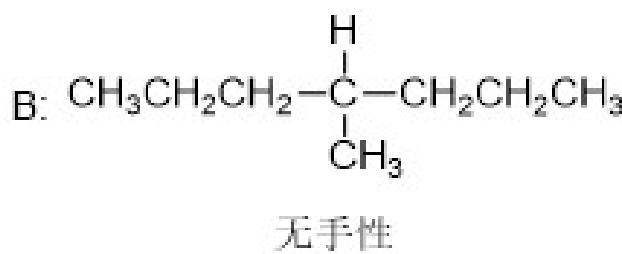
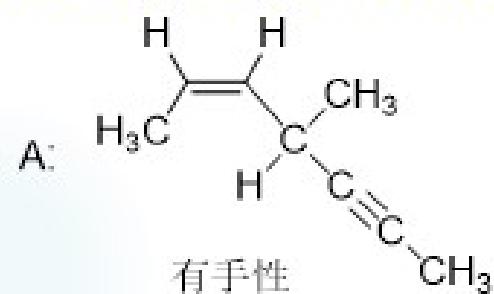
分子式为 C_4H_8 (C_nH_{2n}) 的同分异构体：烯烃和环烷烃



结构推测题要综合考虑所给的条件！

前期回顾和作业点评：

一碳氢化合物A(C₈H₁₂)，具有旋光性。将A用铂进行催化氢化生成B(C₈H₁₈)，不旋光。将A用Lindlar催化剂（严格控制条件）小心催化氢化生成C(C₈H₁₄)，也不旋光。但如将A置于液氨中与金属钠反应，生成产物D(C₈H₁₄)，却有旋光性。推测A、B、C、D的结构。



分析：分子是否有旋光性



分子是否有对映异构体

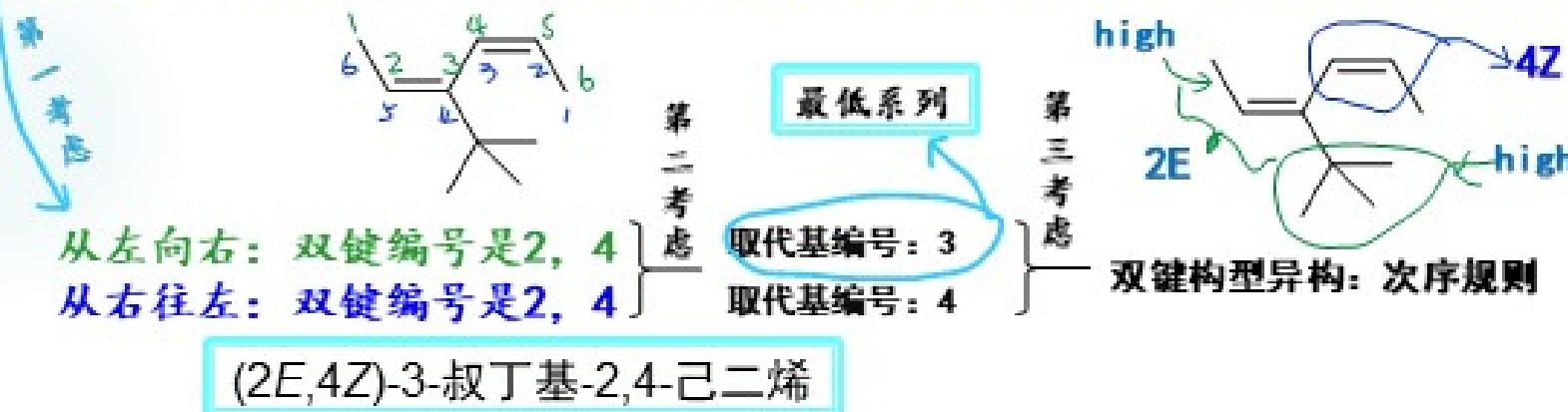


分子是否有对称面或
对称中心

前期回顾和作业点评

1、介绍了二烯烃的分类和命名——首先要复习烷烃、烯烃等的命名

- 选取含双键最多的最长碳链为主链，主链的编号，从离双键较近的一端开始；
- 有取代基时要兼顾“最低系列”原则；
- 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
- 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。



学习需要不断积累，及时“清零”。加油！！！

前期回顾

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。

- ✓ **$\pi-\pi$ 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
- ✓ **$\sigma-\pi$ (超)共轭**
- ✓ **$\sigma-p$ (超)共轭**

5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

1、指出下列结构中存在的共轭效应类型：

- (1) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$ (1) p-π共轭, σ-π共轭, σ-p共轭：碳正离子的空p轨道
(2) $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{CH}_2}$ (2) π-π共轭, p-π共轭

2、指出下列碳正离子的稳定性顺序：



A > B > C

碳正离子： 叔⁺C p-π共轭

仲⁺C p-π共轭

叔⁺C σ-p共轭

多选题 3分

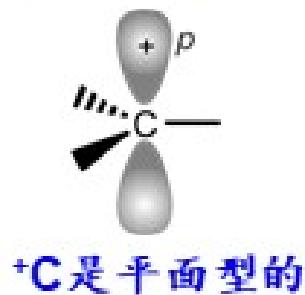
下列各组碳正离子中，最稳定的是()，最不稳定的是()：



5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

碳正离子：是sp²杂化的，所连接的三个σ键在一个平面上。



环己烷没有环张力

下列各组碳正离子的稳定性顺序是：

- (3) A B C A > B > C
- 叔⁺C 仲⁺C 伯⁺C

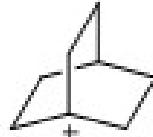
多选题 3分

下列各组碳正离子中，最稳定的是()，最不稳定的是()：

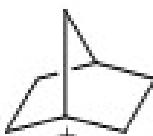
A



B



C



5. 二烯烃

5.4 共振论

5.4.1 共振论的产生

例如，根据价键理论，1,3-丁二烯的经典结构式表示为：



分子内有单
键和双键？

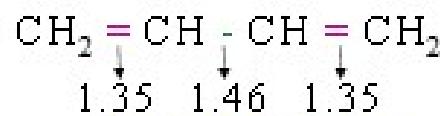
缺陷：不能表达出1,3-丁二烯分子中π键的离域。



真实的1,3-丁二烯的结构：



1,3-丁二烯的共轭双键



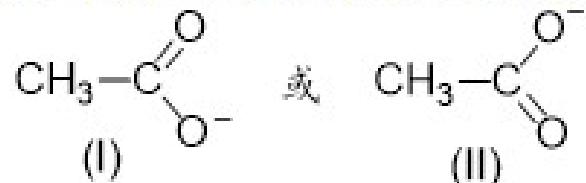
键长趋平均化

1,3-丁二烯分子中，因为共轭效应的存在，已经没有典型的C=C双键和C-C单键。

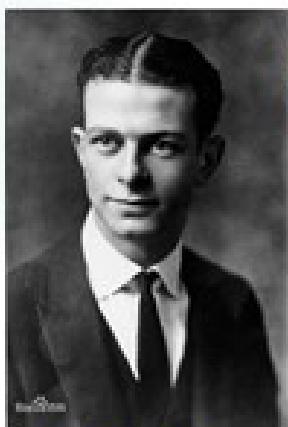
5. 二烯烃

5.4 共振论

再如：根据价键理论，醋酸根离子的经典结构表示为：



实际上，电子衍射光谱测得醋酸根离子中两个C-O键长完全相等，负电荷均匀地分布在两个氧原子上。因此，上述经典表达式(I)或(II)已不能准确地表达它的真实结构。



L. Pauling
1901-1994



美国化学家莱纳斯·鲍林 (Linus Pauling) 于1931~1933年提出了共振论(resonance theory)。它不同于经典的价键理论，它反映了有机化学中的共轭效应、电子离域、电荷分布、 σ 键长变化与稳定性增加等事实，因此可以定性地解释与预测许多现象，是经典价键理论的补充和发展。1954年因“阐释化学键的本质”获得了诺贝尔化学奖。

5. 二烯烃

5.4 共振论

5.4.2 共振论的基本思想

当一个物种按照价键理论写出的任何一个经典结构式都不能其真实结构时，那么只有这些经典结构式经过共振（叠加）得到的共振杂化体，才能反映真实结构。



双向箭头的含义：相当于“+”，意味着经典结构的综合才是分子的真实结构。

这些经典结构式称为共振式(resonance formula)或极限式，物种的真实存在认为是这些共振结构或极限结构“杂化”而产生的共振杂化体。

5. 二烯烃

5.4 共振论

5.4.3 书写共振极限式的原则

八隅体规则(或称八电子规则)：

化学中一个早期的经验规则，它指出各个原子成键时，趋向令各原子的价电子层都拥有八个电子，与惰性气体拥有相同的电子排列。第二周期元素，如碳、氮、氧以及卤素族、钠、镁都依从这个规则。

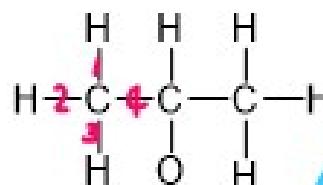
用价电子(即共价结合的外层电子)表示的电子结构式。

外层电子

$C: 1s^2 2s^2 2p^2$



Lewis结构式



珠网式

将Lewis结构式中一对共价电子改成一根短线

例如，碳原子最外层有4个价电子，再结合4个价电子可满足“八隅体规则”。

因此，共价键具有饱和性，例如碳原子最多生成4个单键。

5. 二烯烃

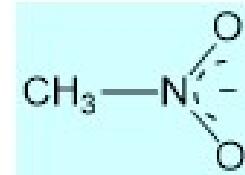
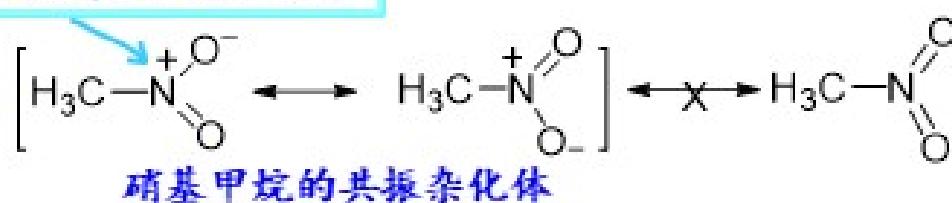
5.4 共振论

➤ 极限式必须遵循价键规则，例如第二周期元素最外层电子数不超过8个，即碳原子只能有4个价键，氮原子只能有3个价键，氧原子只能有2个价键，等等。

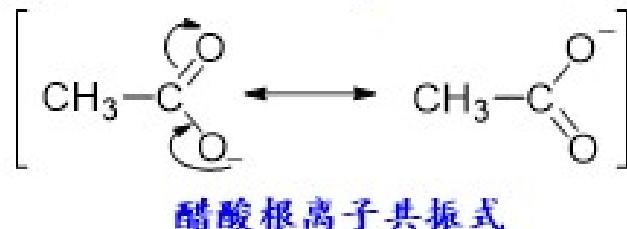


氮原子生成4个单键，因此带上一个正电荷

例如：硝基甲烷



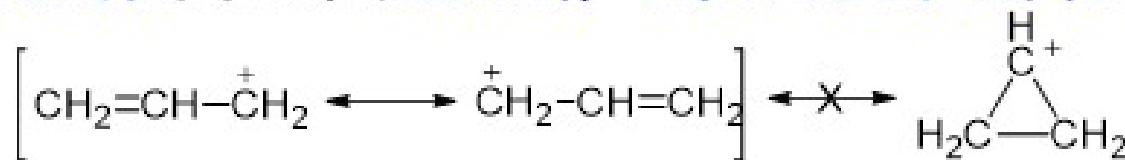
➤ 用弯箭头表示电子对的转移方向，可从一个经典结构式推出另一个经典结构式：



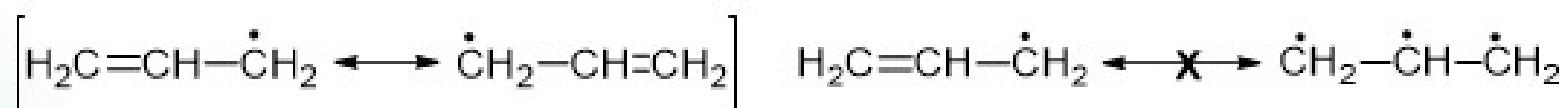
5. 二烯烃

5.4 共振论

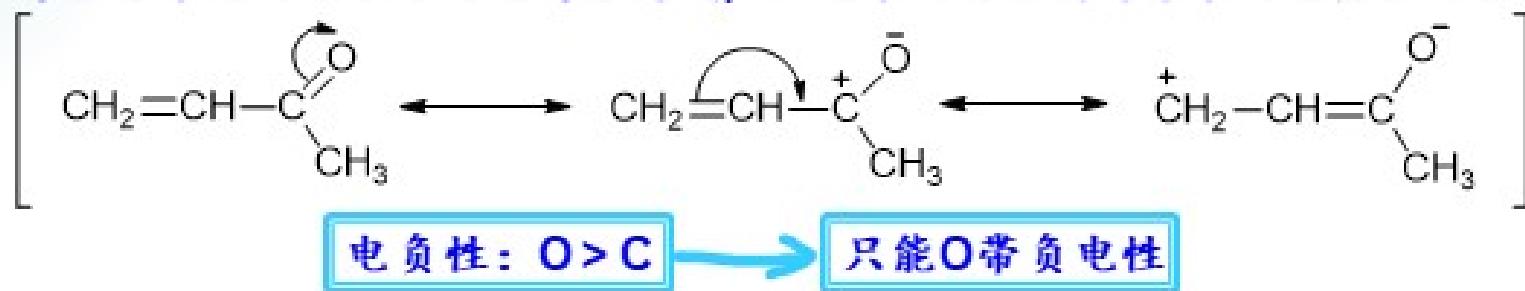
➢ 共振式中原子的排列完全相同，不同的仅是电子的排布。



➢ 共振式中电子的配对方式应该相等。



➢ 中性分子也可以表示为电荷分离式，但电子的转移要与原子的电负性吻合。

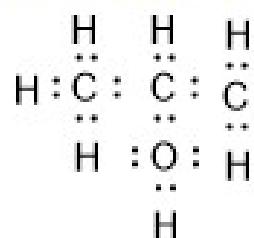


5. 二烯烃

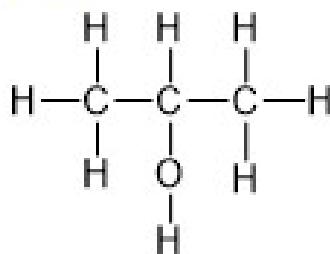
5.4 共振论

5.4.4 共振极限结构的稳定性

➤ 满足八隅体的共振式比未满足的稳定。



Lewis 结构式

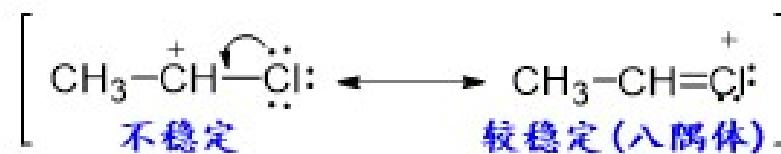


蛛网式



较稳定(八隅体)

不稳定



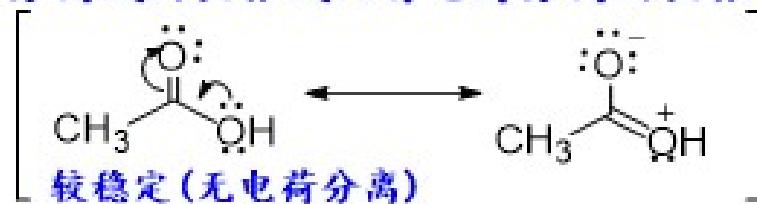
不稳定

较稳定(八隅体)

5. 二烯烃

5.4 共振论

➤ 没有正负电荷分离式的共振式比有电荷分离的共振式稳定。



➤ 在满足八隅体电子结构的电荷分离共振式中，电负性大的原子带负电荷，电负性小的原子带正电荷的共振式比较稳定。

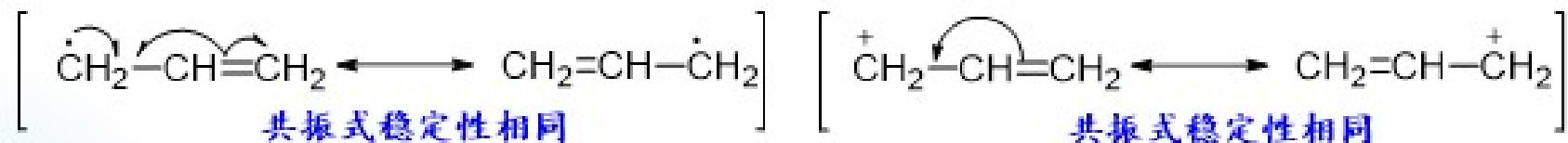


5. 二烯烃

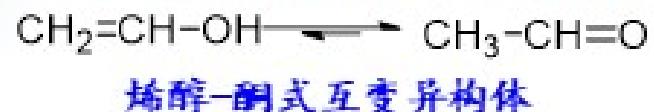
5.4 共振论

由等价极限式构成的体系具有巨大的共振稳定作用。

例如，烯丙基自由基和烯丙基正离子都有两个完全相同的共振式，所以它们的共振杂化体也特别稳定。



注意：互变异构体，不属于共振杂化体。



单选题 2分

下列共振式中哪个是正确的？

