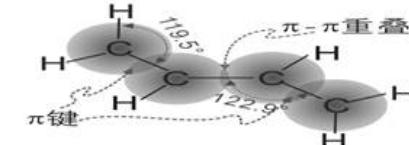
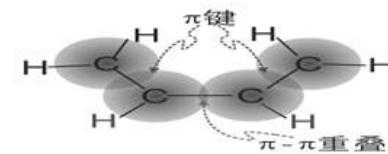
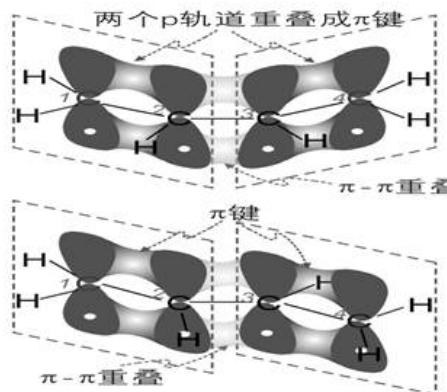
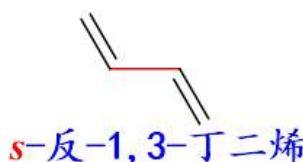
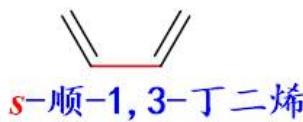


5. 二烯烃

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

5.3 电子离域与共轭体系

5.3.1 共轭效应 (conjugative effect)

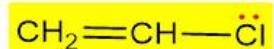
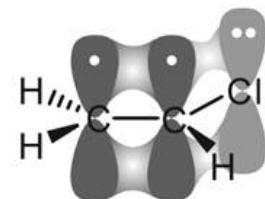
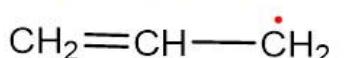
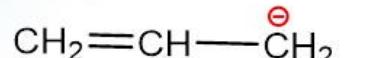
共轭效应是指在共轭体系中由于原子间的互相影响而使体系内的 π 电子或者p电子分布发生变化的一种电子效应。

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。

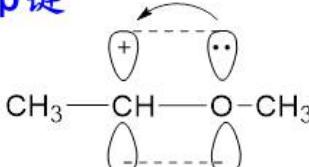
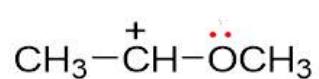
例如：✓ π - π 共轭：单键两侧有两个 π 键



✓ p- π 共轭：一侧有 π 键，另一侧有平行的p轨道



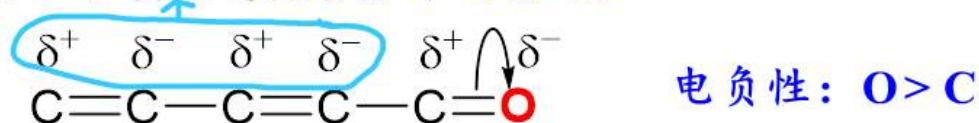
✓ p-p共轭：单键两侧有两个平行的p键



5. 二烯烃

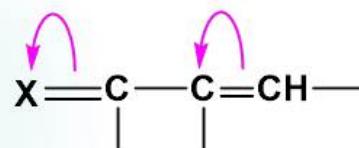
5.3 电子离域与共轭体系

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。



共轭效应具有方向性：

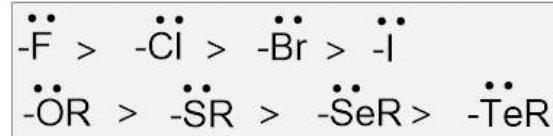
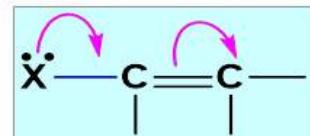
吸电子效应 (-C)：电负性强的元素吸引 π 电子，使共轭体系的电子向该元素偏移



(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

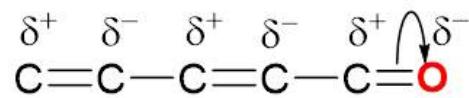
5.3 电子离域与共轭体系

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；

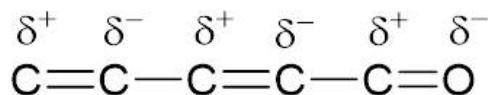
（3）共轭体系中出现了正、负电荷交替分布的现象。

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

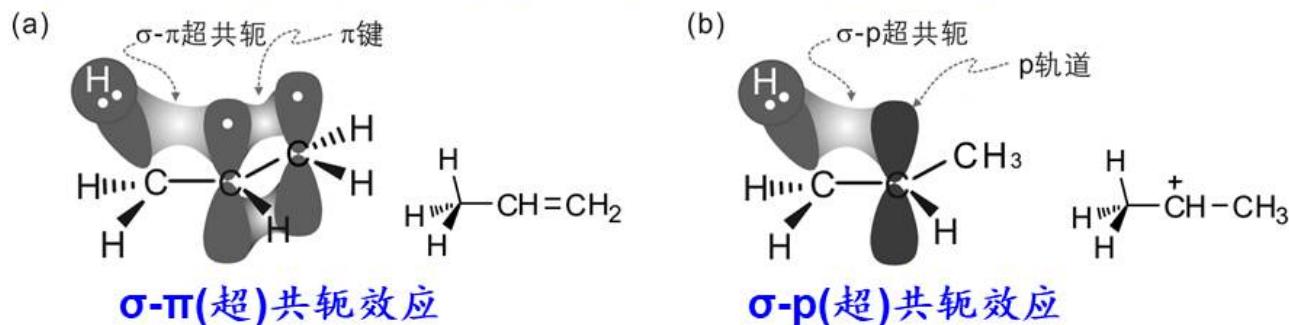
- 分子中每个双键的平均氢化热越小，分子就越稳定。
- 孤立二烯烃中的两个双键可以看做各自独立地起作用。共轭二烯的氢化热比孤立二烯烃的氢化热低。这个能量差称为**共轭能**（离域能或共振能）。

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：

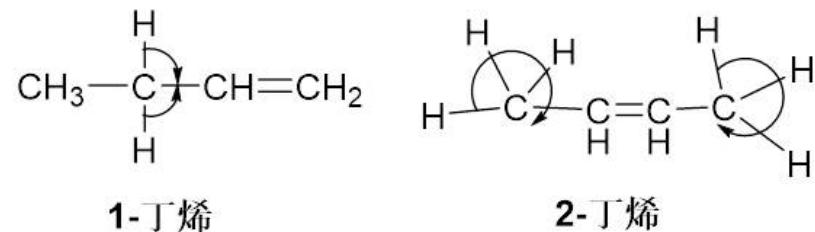
- 上述所讲的共轭效应和超共轭效应是由分子本身的结构特性所引起的共轭，又可称之为静态共轭效应。在进行化学反应时，由于受到反应条件下的试剂的电场的影响，分子或反应中间体在反应中瞬间出现共轭效应的影响，这种共轭效应称之为动态共轭效应。
- 静态的共轭效应使得分子或反应中间体的能量降低，对反应起着阻碍或促进作用，而动态共轭效应一般总是对反应起着促进的作用。

5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

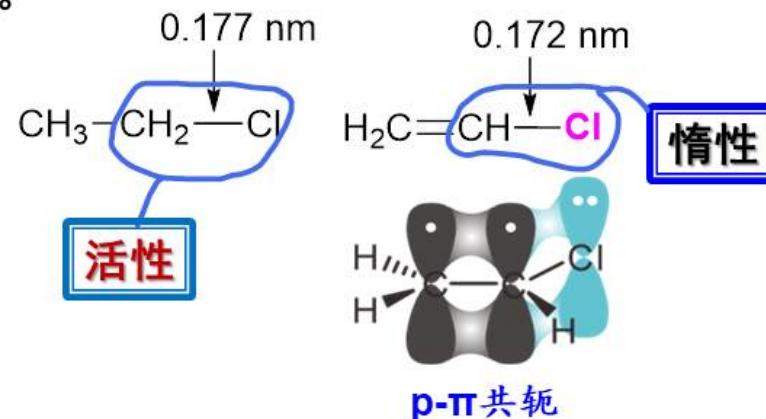
➤ 实例一 稳定性：2-丁烯 > 1-丁烯。

1-丁烯中只有亚甲基上的2个C-H σ -键参与超共轭，而2-丁烯中，双键两边的甲基中有6个C-H σ -键参与超共轭，参与超共轭的碳-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键相互共轭，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。



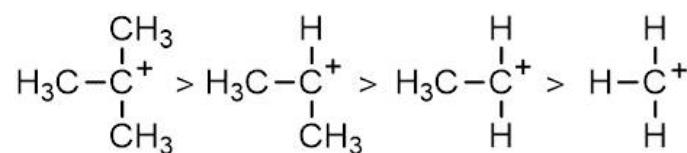
5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

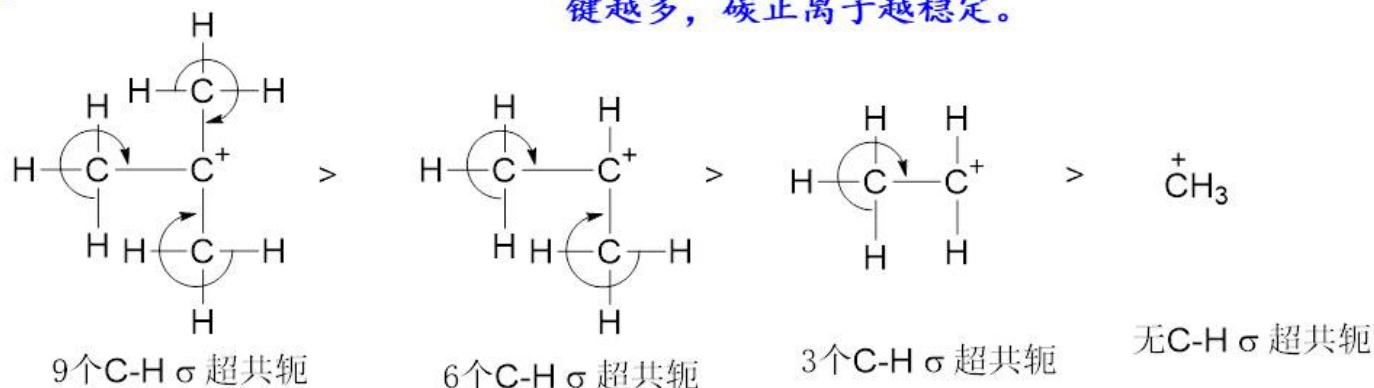
➤ 实例三：碳正离子稳定性的解释。

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。

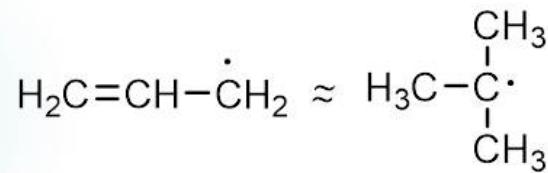


5. 二烯烃

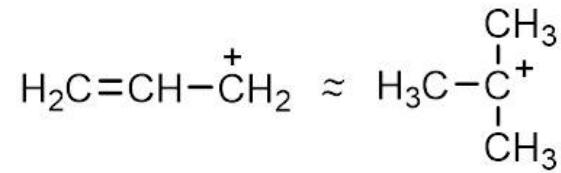
5.3 电子离域与共轭体系

➤ 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）。



一个p-π共轭 9个σ-p共轭



一个p-π共轭 9个σ-p共轭



5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

小结：

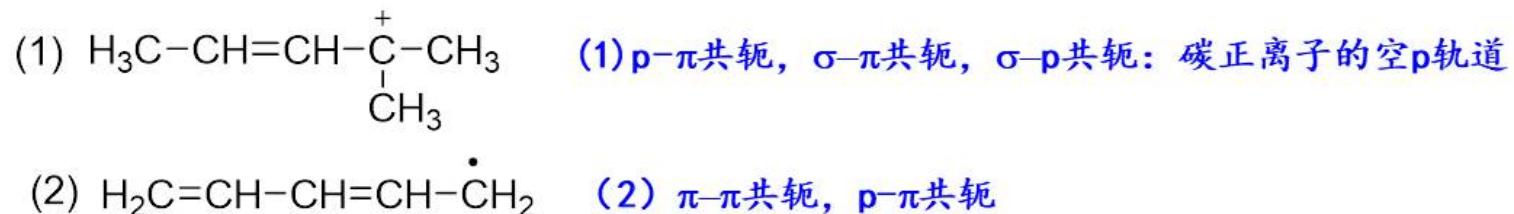
共轭效应是指在共轭体系中由于原子间的互相影响而使体系内的 π 电子或者p电子分布发生变化的一种电子效应。

- ✓ $\pi-\pi$ 共轭：单键两侧有两个 π 键
- ✓ $p-\pi$ 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：



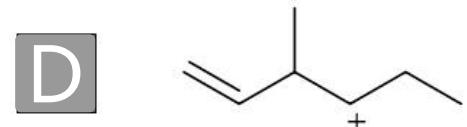
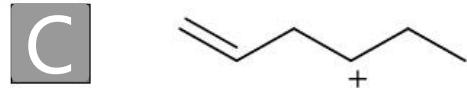
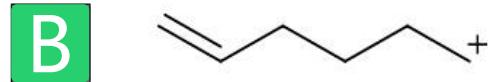
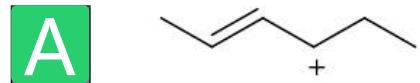
2、指出下列碳正离子的稳定性顺序：



碳正离子： 叔⁺C $\text{p}-\pi$ 共轭 仲⁺C $\text{p}-\pi$ 共轭 叔⁺C $\sigma-\text{p}$ 共轭

多选题 3分

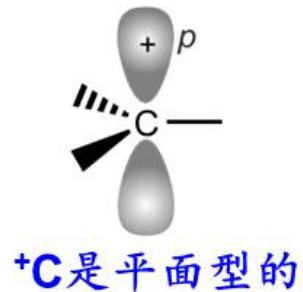
下列各组碳正离子中，最稳定的是()，最不稳定的是()：



5. 二烯烃

5.3 电子离域与共轭体系

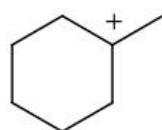
碳正离子：是sp²杂化的，所连接的三个σ键在一个平面上。



环己烷没有环张力

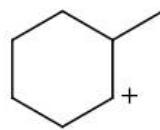
下列各组碳正离子的稳定性顺序是：

(3) A



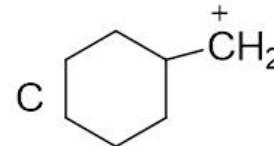
叔+C

B



仲+C

C



伯+C

A > B > C

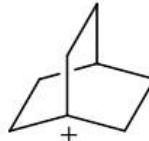
多选题 3分

下列各组碳正离子中，最稳定的是()，最不稳定的是()：

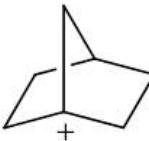
A



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？

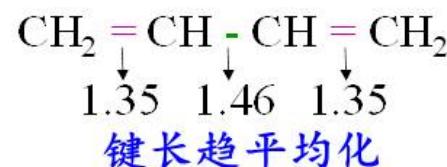
缺陷：不能表达出1,3-丁二烯分子中 π 键的离域。



真实的1,3-丁二烯的结构：



1,3-丁二烯的共轭双键

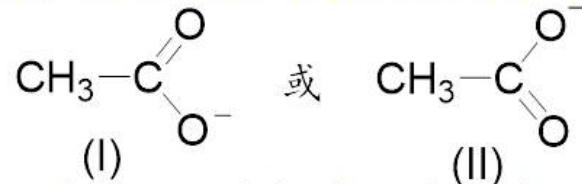


1,3-丁二烯分子中，因为共轭效应的存在，已经没有典型的C=C双键和C-C单键。

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

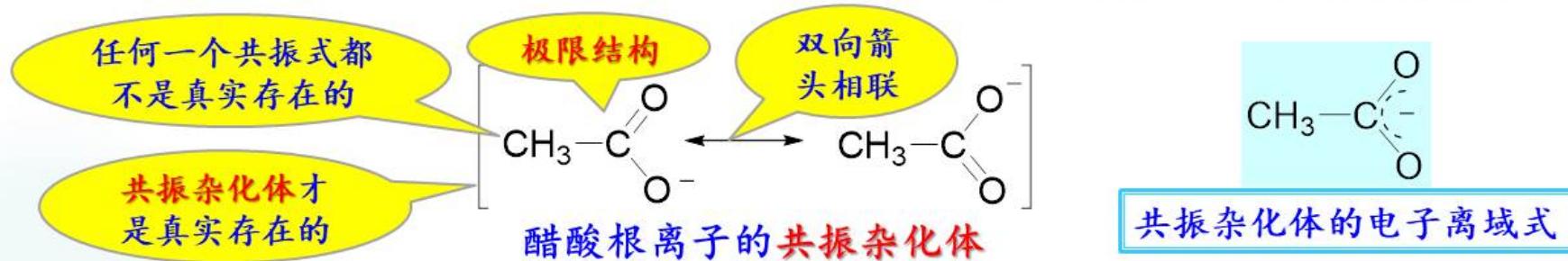
美国化学家莱纳斯·鲍林（Linus Pauling）于1931~1933年提出了共振论(resonance theory)。它不同于经典的价键理论，它反映了有机化学中的共轭效应、电子离域、电荷分布、 σ 键长变化与稳定性增加等事实，因此可以定性地解释与预测许多现象，是经典价键理论的补充和发展。1954年因“阐释化学键的本质”获得了诺贝尔化学奖。

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反映其真实结构时，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

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



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

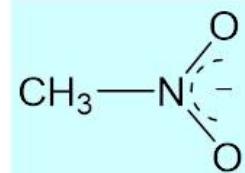
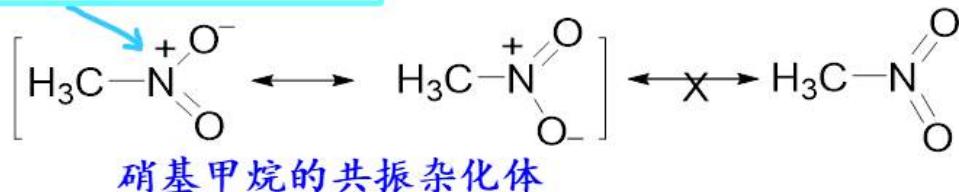
5.4 共振论

➤ 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。

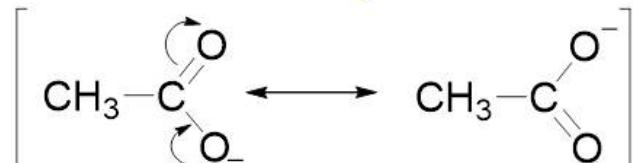


氮原子生成4个单键，因此带上一个正电荷

例如：硝基甲烷



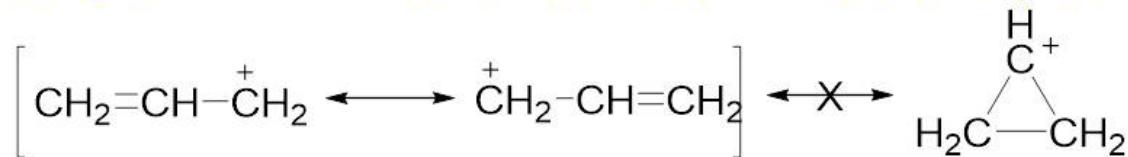
➤ 用弯箭头表示电子对的转移方向，可从一个经典结构式推出另一个经典结构式：



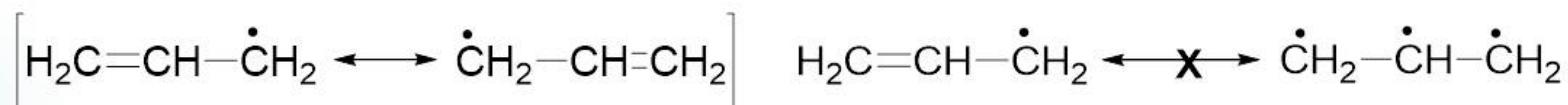
5. 二烯烃

5.4 共振论

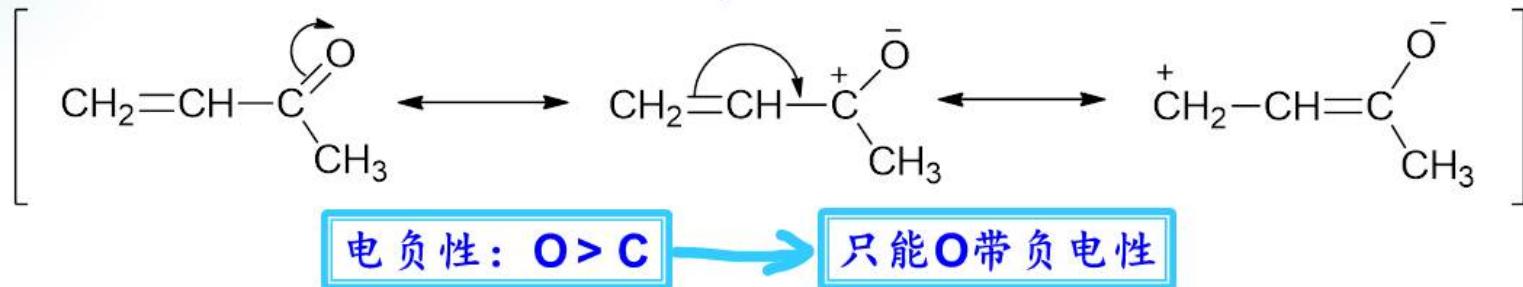
➤ 共振式中原子的排列完全相同，不同的仅是电子的排布。



➤ 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。

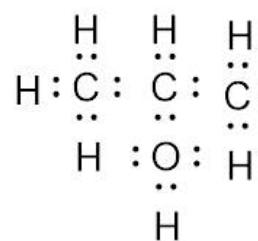


5. 二烯烃

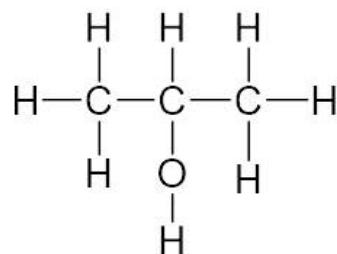
5.4 共振论

5.4.4 共振极限结构的稳定性

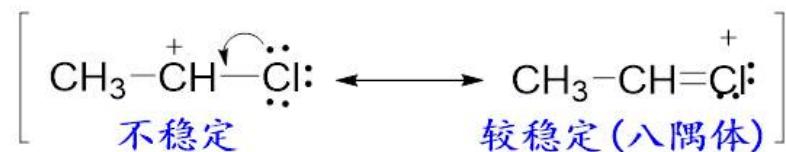
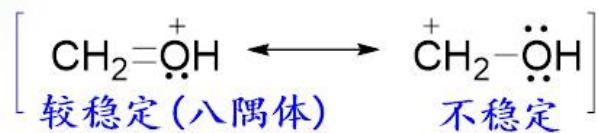
➤ 满足八隅体的共振式比未满足的稳定。



Lewis 结构式



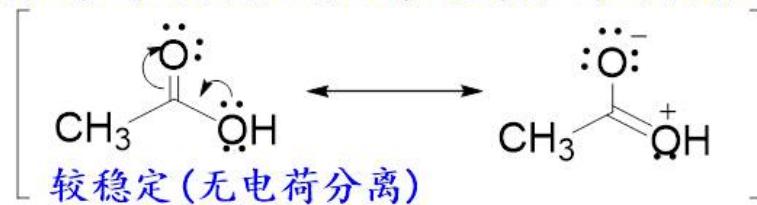
蛛网式



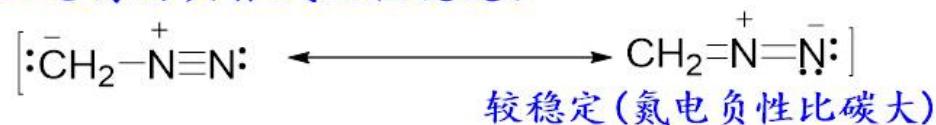
5. 二烯烃

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。

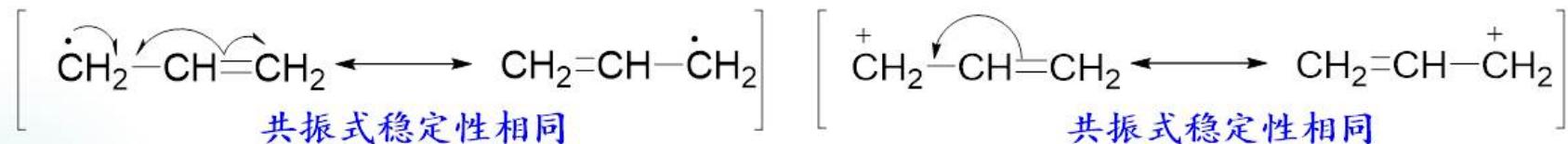


5. 二烯烃

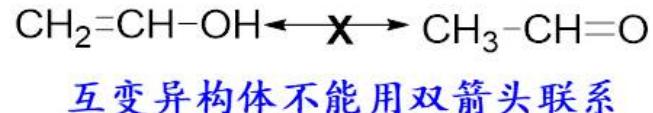
5.4 共振论

➤ 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。

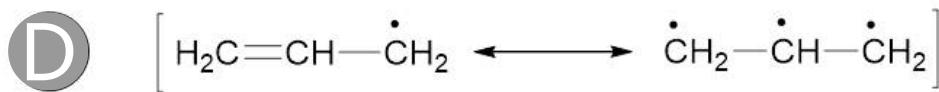
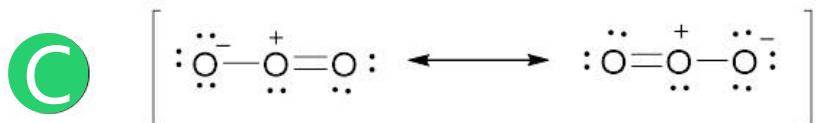
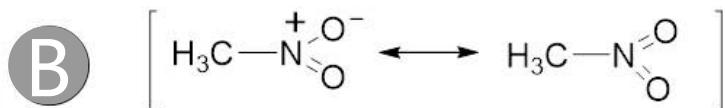
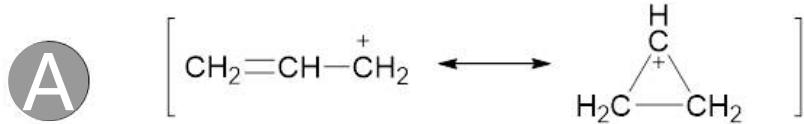


注意：互变异构体，不属于共振杂化体。



单选题 2分

下列共振式中哪个是正确的？



5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

5.5.1 亲电加成

5.5.1.1 1,2-加成和1,4-加成

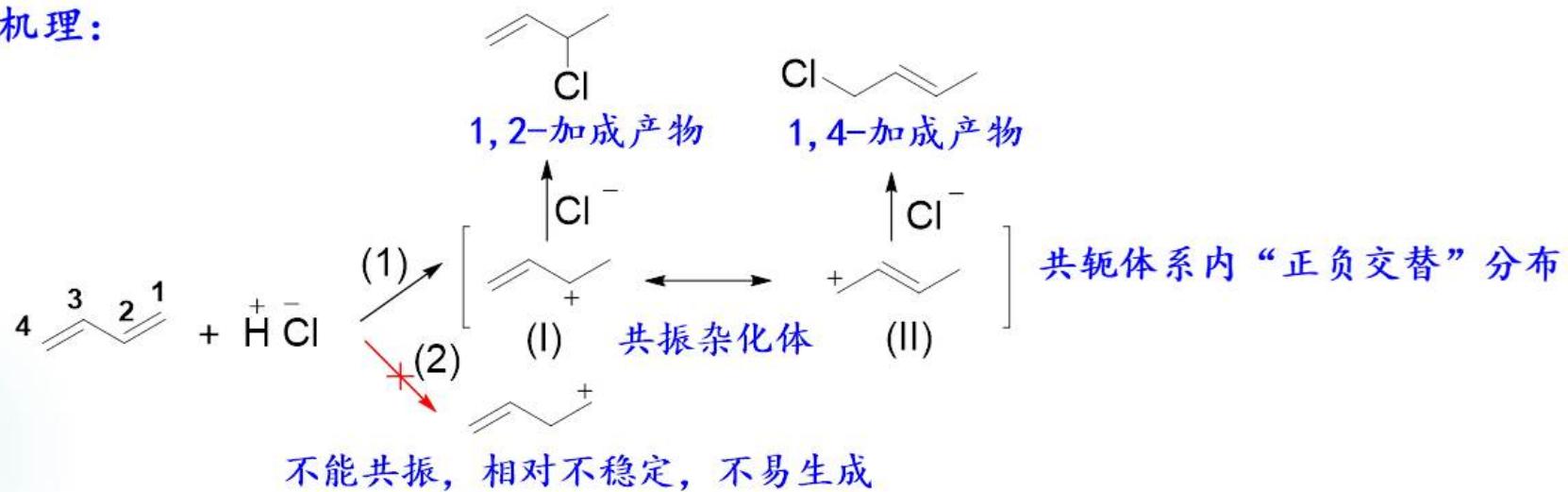


- 前一个产物是溴加到其中的一个碳-碳双键（C1和C2）上的，称为1,2-加成；
- 后一个产物是溴加到共轭双键的两端（C1和C4），中间两个碳原子形成一个新的双键，这种加成方式称为1,4-加成或共轭加成。

5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

反应机理：

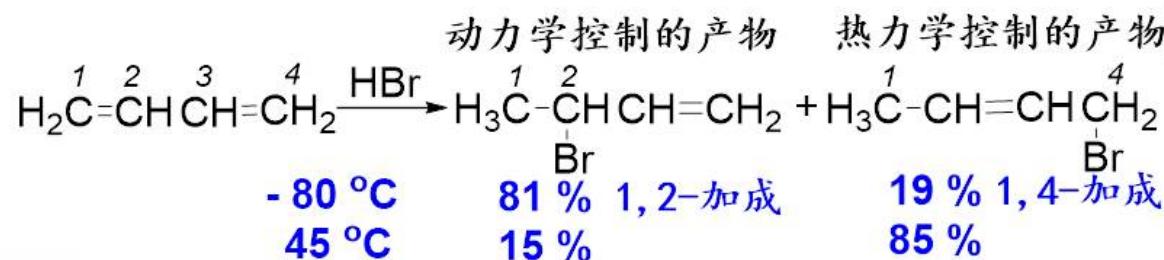


共振论的解释：当1,3-丁二烯与氯化氢加成时，首先是1,3-丁二烯进攻H⁺；H⁺与中间(C2)碳原子产生的碳正离子不能发生共振，而与端基(C1)碳原子产生的碳正离子可以发生共振，因极限结构越多越稳定，所以反应时H⁺主要与端基碳原子结合。

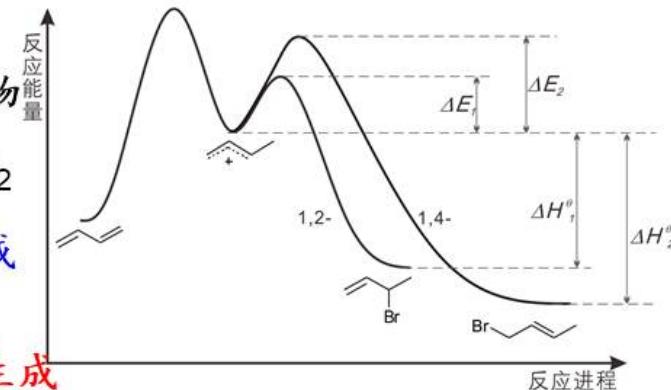
5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

反应的动力学控制和热力学控制

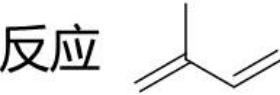


降低温度，缩短反应时间——有利于动力学控制的产物的生成
升高温度，延长反应时间——有利于热力学控制的产物的生成



- -80 °C时，反应向活化能较小的方向进行，并生成1,2-加成为主的产物；在45 °C时，反应可依较高活化能的进程进行，并生成较为稳定的1,4-加成为主的产物。
- 1,2-加成反应需要的活化能较低，反应能够快速进行，故1,2-加成的产物又称为动力学控制的产物；1,4-加成反应需要的活化能较高，产物比较稳定，故1,4-加成的产物又称为热力学控制的产物。

多选题 4分

反应  $\xrightarrow{\text{HCl}}$ 的产物，最有可能是下列化合物中的哪两个？

A 3-甲基-3-氯-1-丁烯

B 3-甲基-1-氯-2-丁烯

C 2-甲基-3-氯-1-丁烯

D 2-甲基-1-氯-2-丁烯