

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

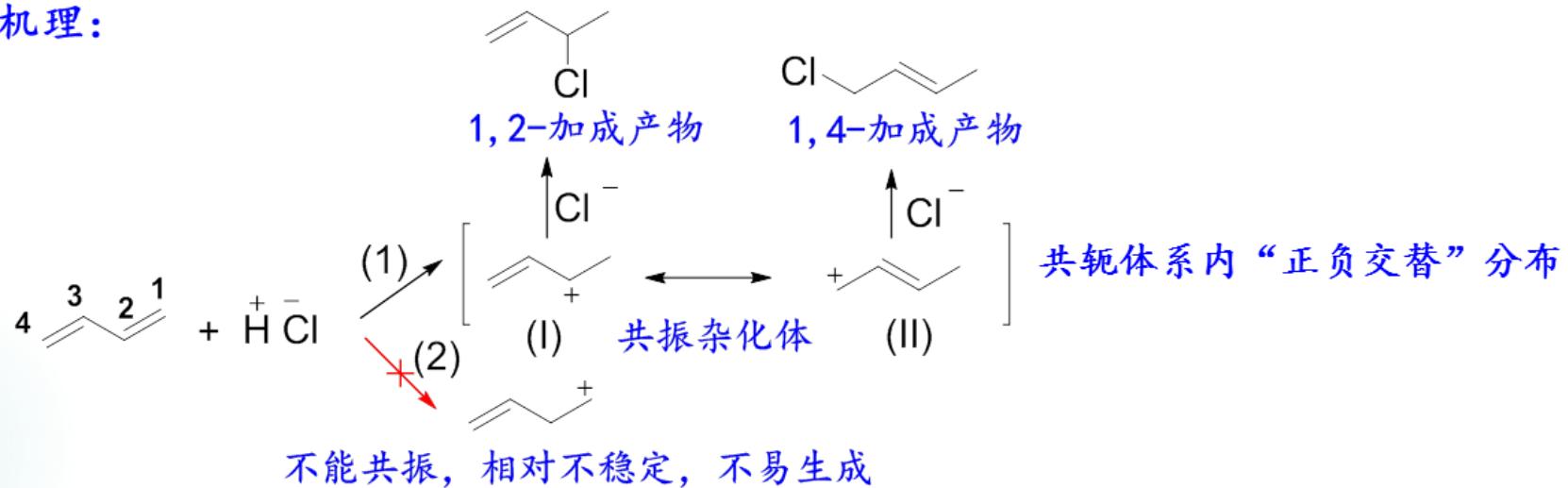


- 前一个产物是溴加到其中的一个碳-碳双键（C1和C2）上的，称为1,2-加成；
- 后一个产物是溴加到共轭双键的两端（C1和C4），中间两个碳原子形成一个新的双键，这种加成方式称为1,4-加成或共轭加成。

5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

反应机理：

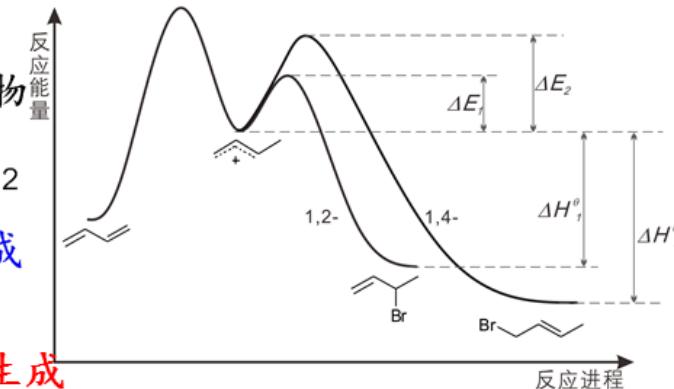
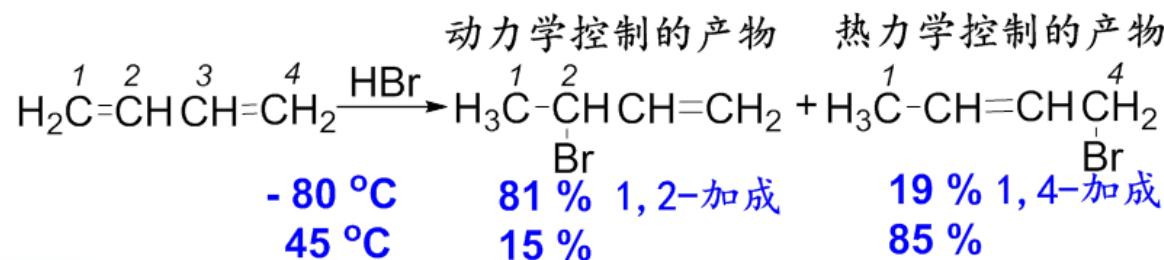


共振论的解释：当1,3-丁二烯与氯化氢加成时，首先是1,3-丁二烯进攻H⁺；H⁺与中间(C2)碳原子产生的碳正离子不能发生共振，而与端基(C1)碳原子产生的碳正离子可以发生共振，因极限结构越多越稳定，所以反应时H⁺主要与端基碳原子结合。

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



A 3-甲基-3-氯-1-丁烯

B 3-甲基-1-氯-2-丁烯

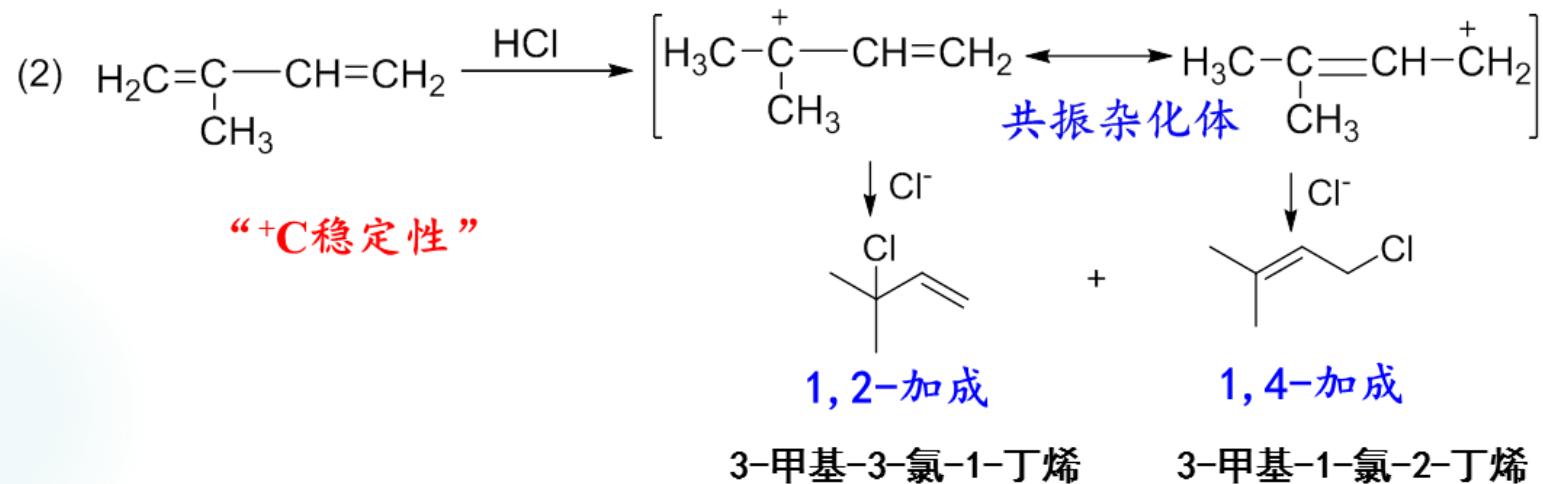
C 2-甲基-3-氯-1-丁烯

D 2-甲基-1-氯-2-丁烯

5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

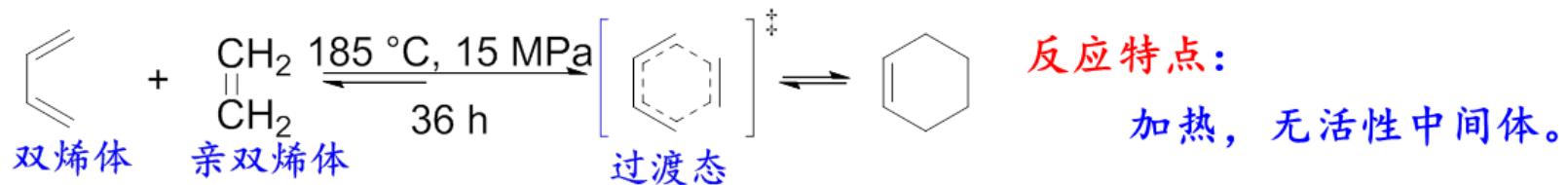
共轭二烯烃的亲电加成反应：**p-π共轭导致1,2-加成产物和1,4-加成产物。**



5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

5.5.2 双烯合成 (Diels-Alder反应)



Otto P.H.Diels
(1876—1954)

Kurt Alder
(1902-1958)

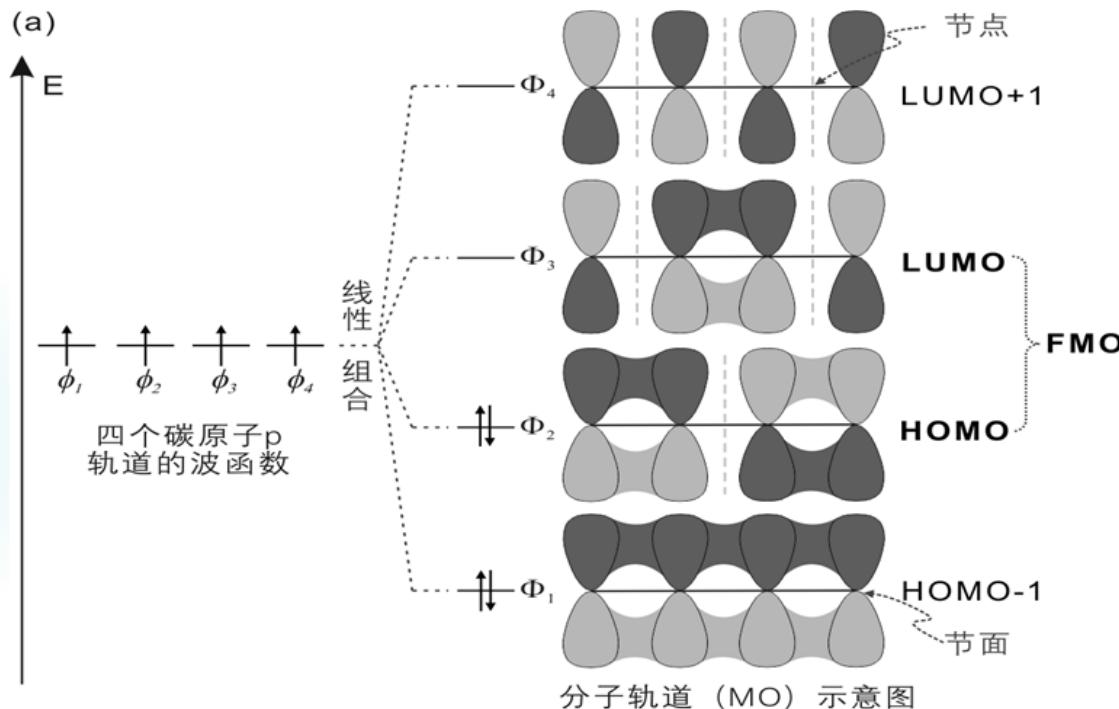


这个反应1928年由德国化学家奥托·P·H·狄尔斯(Otto P.H. Diels)和他的学生库尔特·阿尔德(K. Alder)在研究1,3-丁二烯和顺丁烯二酸酐的相互作用时发现的，因此又称为Diels-Alder反应，简称D-A反应，又称双烯合成(diene synthesis)。由于他们在有机合成领域里作出了杰出贡献，共同获得了1950年度诺贝尔化学奖。

5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

1,3-丁二烯的分子轨道：



- 前线轨道 (FMO, Frontier Molecular Orbital)；
- 最高占有轨道 (HOMO, the Highest Occupied Molecular Orbital)；
- 最低未占有轨道 (LUMO, the Lowest Unoccupied Molecular Orbital) .

共轭体系中的四个p电子按照能量最低原则首先成对填入 Φ_1 和 Φ_2 这两个轨道

5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

5.5.2.1 基本反应

➢ 一般认为，在Diels-Alder反应中，电子由双烯体的HOMO流向亲双烯体的LUMO，故此，具有给电子基团的双烯体和吸电子基团的亲双烯体将有利于反应的进行。

