



第五章 二烯烃

烯烃分子内含有两个或多个双键的分别称为二烯烃和多烯烃。多烯烃的性质与结构相似的二烯烃性质相似。

二烯烃的分类和命名

- 一、二烯烃的分类
- 二、二烯烃的命名



共轭双烯的结构和共轭效应

- 一、**1, 3-丁二烯**的结构
- 二、共轭效应
- 三、电子效应小结



共轭双烯的化学性质

- 一、1, 4-加成反应
- 二、双烯合成
- 三、聚合反应





7.1.1 二烯烃的分类

- 分子中含有两个双键的烯烃，叫二烯烃，又称双烯，通式 C_nH_{2n-2} 。
- 它比单烯多了一个双键，因此又少了2个H，分子中每增加一个双键，则通式中H原子数减2。二烯烃的性质与双键的位置有关。
- 根据二烯烃中双键的位置，可将二烯烃分为以下三类：



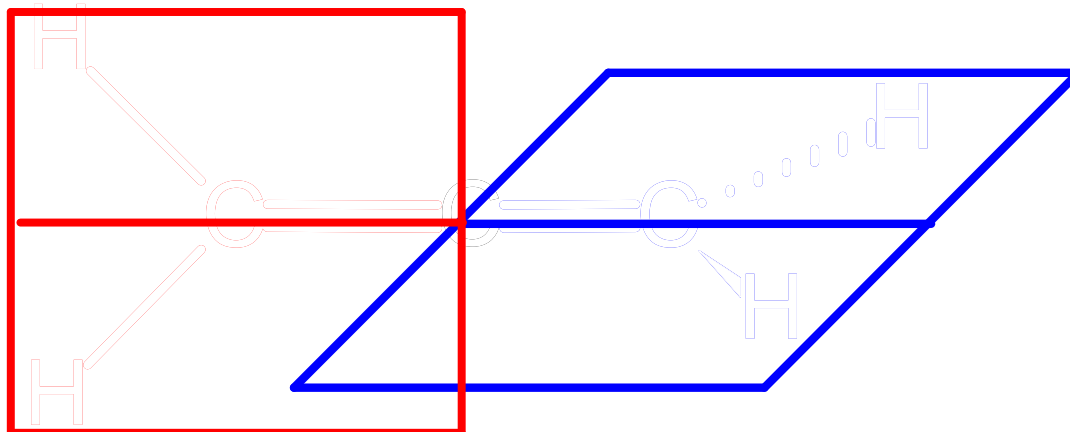
分类

- 1. 累积(积聚)二烯烃
- 两个双键有一个共用碳原子，如： $>\text{C}=\text{C}=\text{C}<$
- 2. 隔离二烯烃
- 分子中双键间隔一个以上饱和碳原子，结构如：
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1,5-己二烯)
- 3. 共轭(双烯)二烯烃
- 分子中两个双键间仅隔一个 σ 单键，如：
- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (1,3-丁二烯)

丙二烯结构



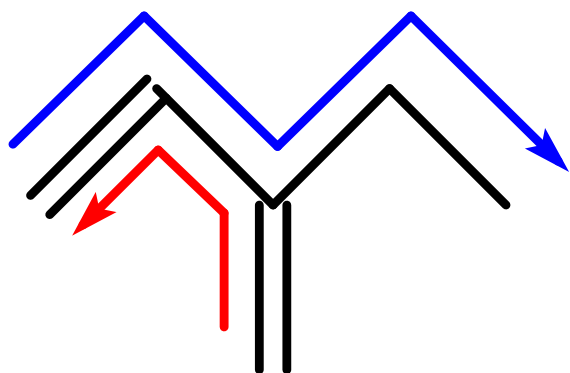
- 累积二烯烃的结构不稳定，很难单独存在，隔离二烯烃的性质与单烯相同，在本章中不作讨论，而共轭二烯烃(双烯)在结构和性质上都有其独特之处，是本章重点讨论之内容。



7.1.2

二烯烃的系统命名法

- **1.选主链**
- 选含**双键个数最多**的最长碳链为主链，叫“**X几烯**”

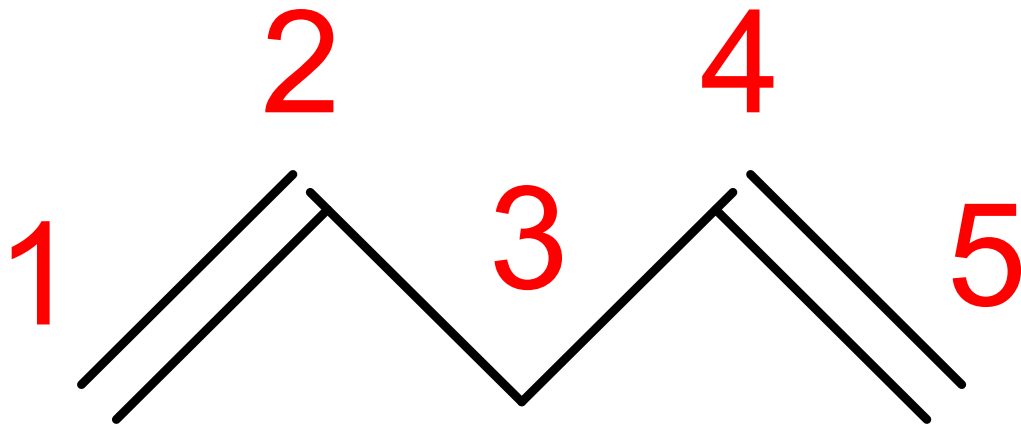


在此烯烃中，最长碳链有**5**个碳，但因选主链要求双键个数最多，所以只能含两个双键的**4**个碳的碳链为主链。

2-乙基-1,3-丁二烯

二烯烃的命名

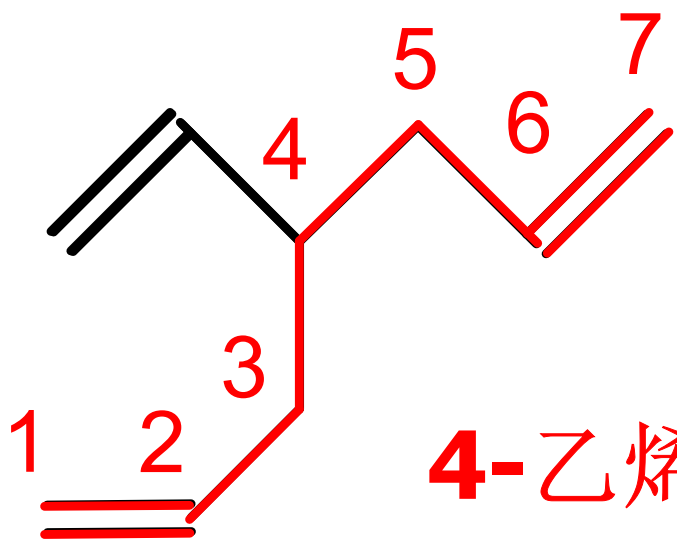
- **2.主链编号**
- 从最靠近双键的一端编号，双键的位置用阿拉伯数字表示，写在母体名前，数字间用逗号隔开。



1,4-戊二烯

二烯烃的命名

- **3. 书写名称**
- 最后将取代基的位置、数量、名称写在母体名前，就构成二烯烃的全名。



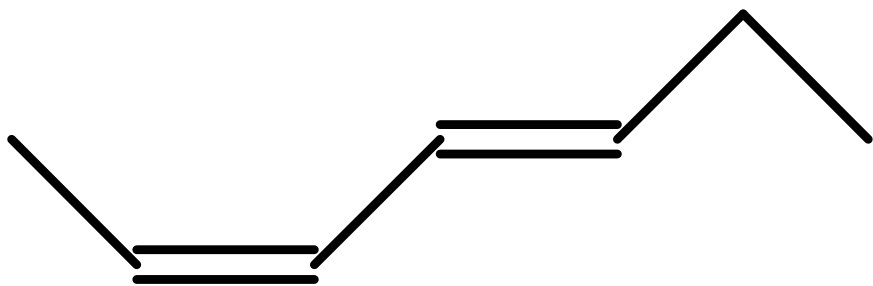
4-乙烯基-1,6-庚二烯



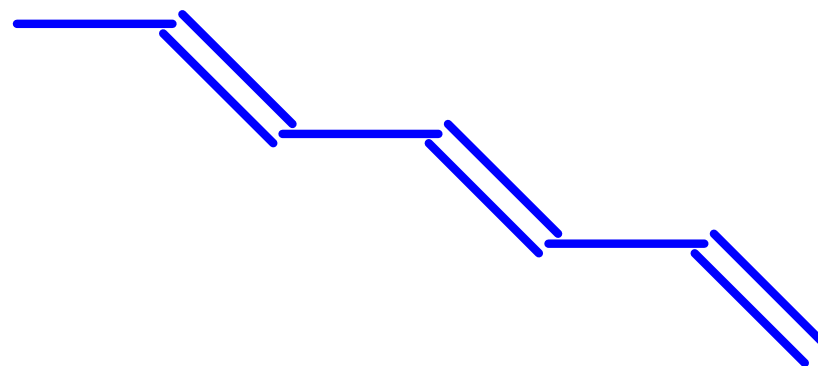
二烯烃的命名



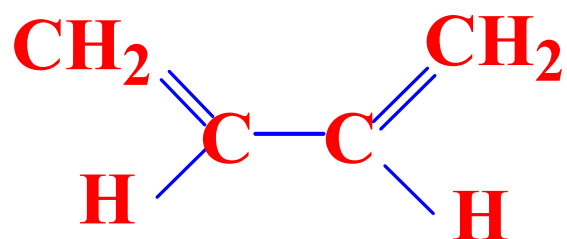
- **4. 顺反异构体命名**
- 若需要，则按顺反法及**Z/E**法标出顺反结构，并写在全名前即可。



(2Z,4E) -2,4-庚二烯
顺,反-2,4-庚二烯



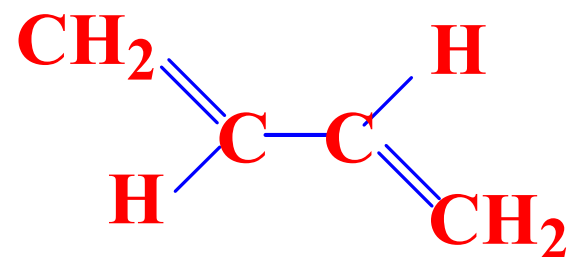
(3E,5E) -1,3,5-庚三烯
反,反-1,3,5-庚三烯



S-顺-1,3-丁二烯

S-(*Z*)-1,3-丁二烯

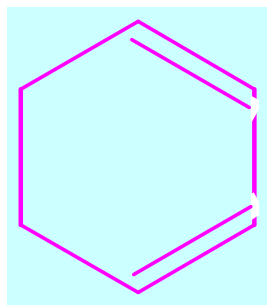
S-cis-1,3-butadiene



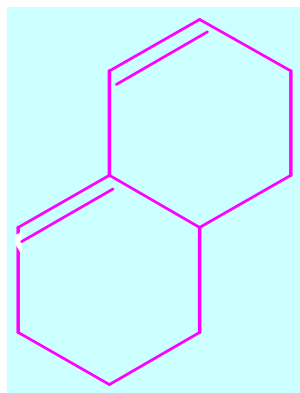
S-反-1,3-丁二烯

S-(*E*)-1,3-丁二烯

S-trans-1,3-butadiene



无法改变的
S-顺构象

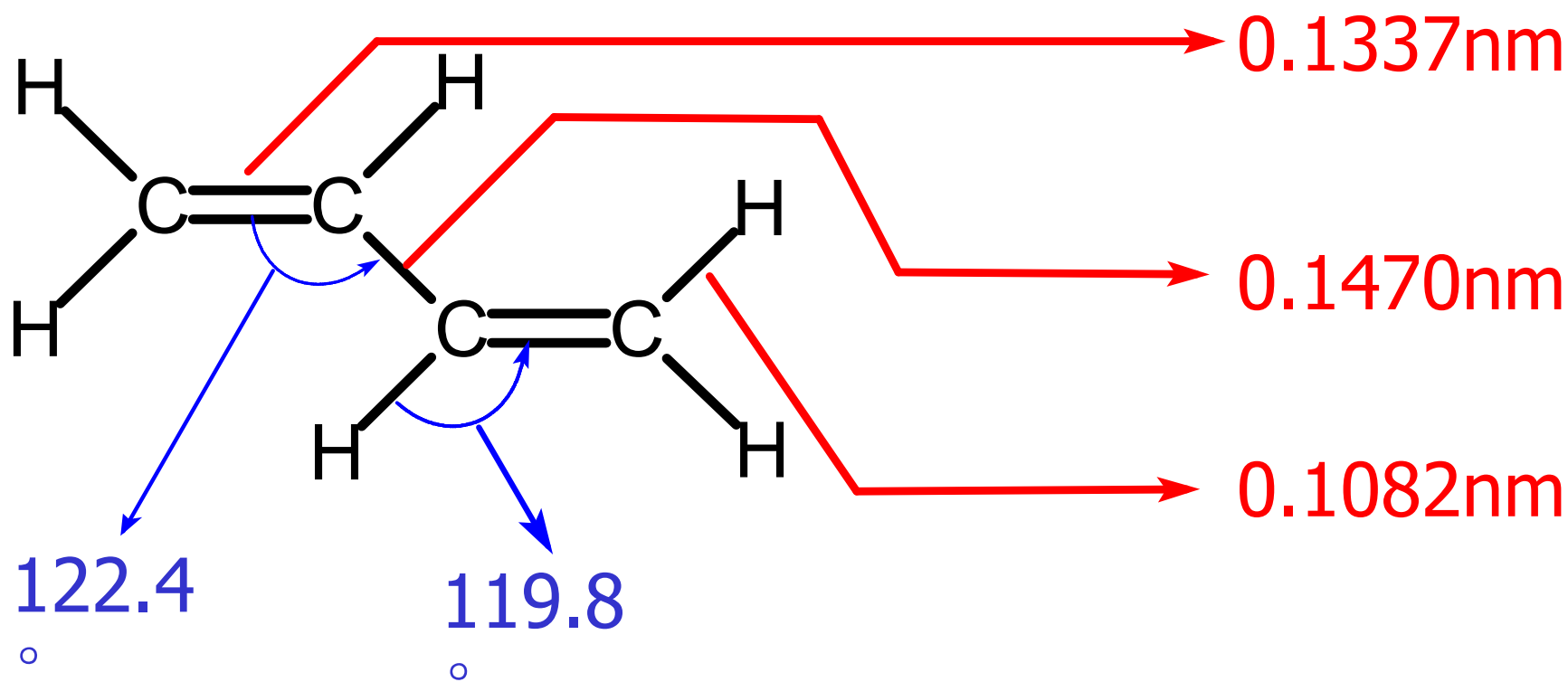


无法改变的
S-反构象

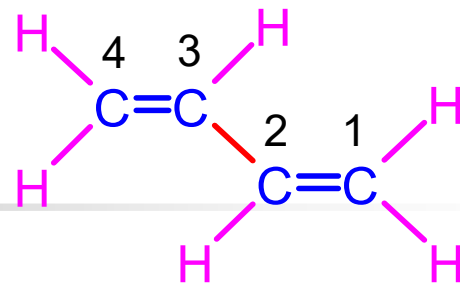
二环 [4.4.0]-1,9-癸二烯

7.2.1 1,3-丁二烯的结构

- 1,3-丁二烯(简称 **丁二烯**)是共轭双烯中结构最简单,但也是最具代表性的一个例子,经现代物理学方法测得1,3-丁二烯物理数据如下。



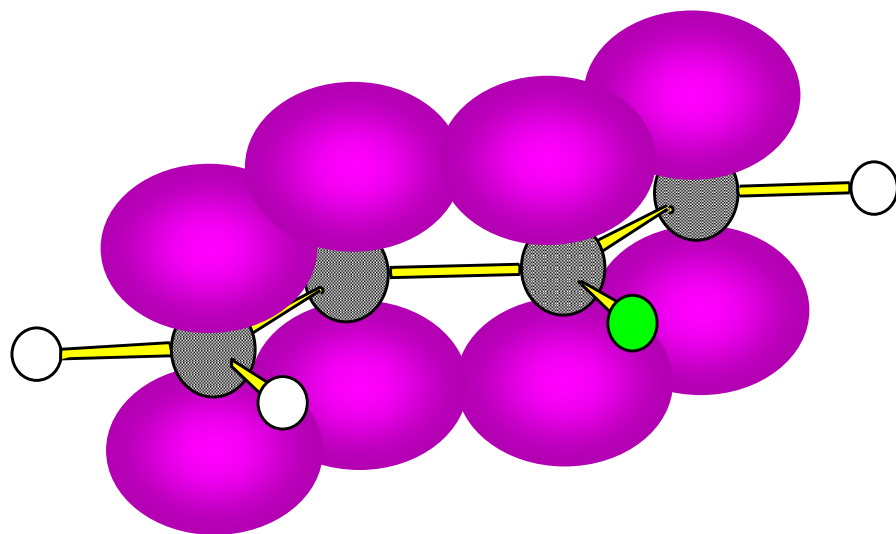
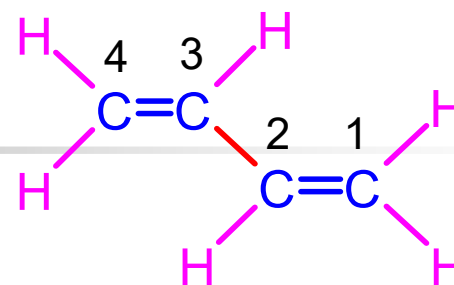
数据比较



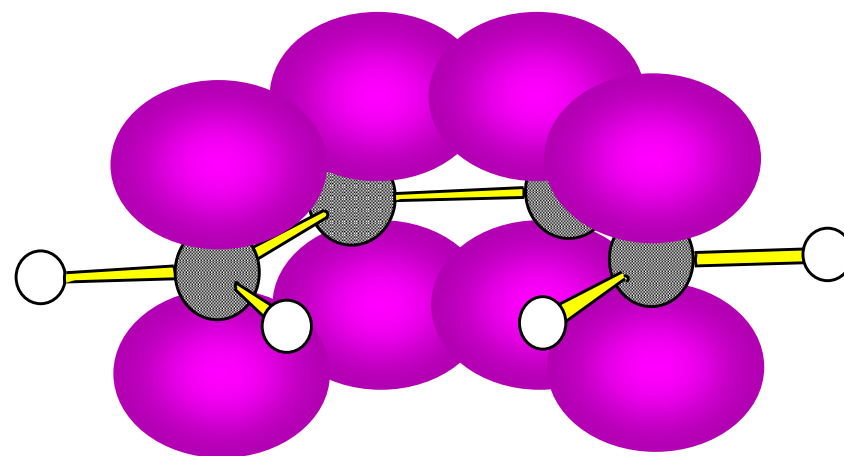
	C-C	C=C	C-H
乙烷	0.1540nm		0.110nm
乙烯		0.1330nm	0.1076nm
丁二烯	0.1470nm	0.1337nm	0.1082nm

- 从数据上来看， C_2-C_3 间的 σ 键较烷烃中的C-C σ 键短，而 C_1-C_2 、 C_3-C_4 间的“C=C”比单烯中“C=C”长，同时C-H键也有类似变化。即 **在丁二烯中，单(长)键变短，双(短)键增长，其键长发生了平均化。**

π 电子离域



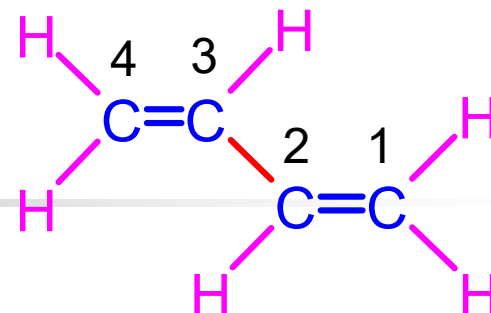
s-反式



s-顺式

两种构象都允许通过 *p* 轨道的重叠离域来延长 π 体系

π 电子离域的影响



- 由于 π 电子离域, 使得 C_1-C_2 、 C_3-C_4 间的电子云密度降低(相对单烯), 故“ $C=C$ ”增长; 而 C_2-C_3 间有部分p电子, 使得 C_2-C_3 间的单键具有了部分双键的性质, 键长变短, 由于电子云密度的平均化, 使体系的能量有所降低, 使体系稳定。
- 由于 π 电子离域, 使得其中一个 π 键受到其它分子的影响而发生极化时, 也必然影响到另一个 π 键, 并使其发生同样的极化, 从而产生了“交替极性”。
- 丁二烯由于存在“交替极性”, 使其性质与单烯的性质有着明显的不同。

7.2.2

共轭效应

- 在丁二烯中，单双键差别不如单烯明显，产生了共轭，参与共轭的都是 π 键，我们称这样的共轭为 π - π 共轭。
- 除了这种共轭形式外，还有 p - π 共轭(氯乙烯、烯丙基正碳离子、烯丙基自由基等)、 σ - π 超共轭(丙烯中存在)及 σ - p 超共轭(叔丁基正碳离子)等。
- p - π 共轭中的一个原子上的 p 电子其实可看作是双键的一半，一个 p 电子与两个 π 电子(其实也是 p 电子)侧面重叠产生共轭，则3个电子分散到3个原子上，这样的共轭叫 p - π 共轭。

共轭效应分类

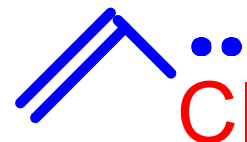
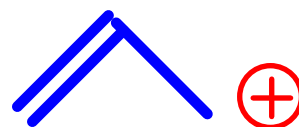
共轭效应

共轭效应

π - π 共轭

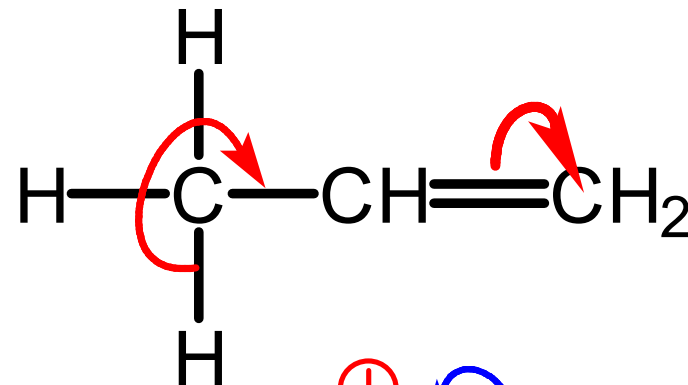


p - π 共轭

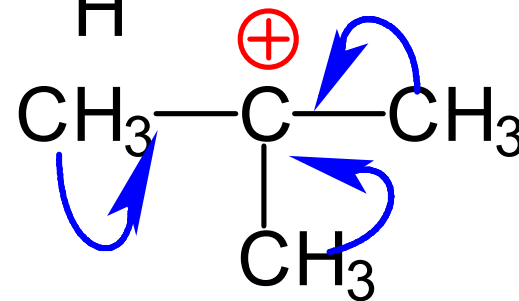


超共轭效应

σ - π 超共轭

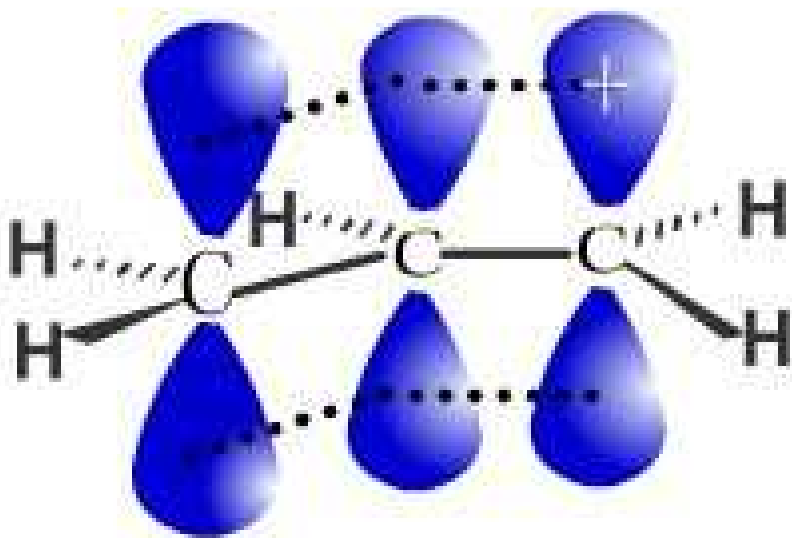


σ - p 超共轭

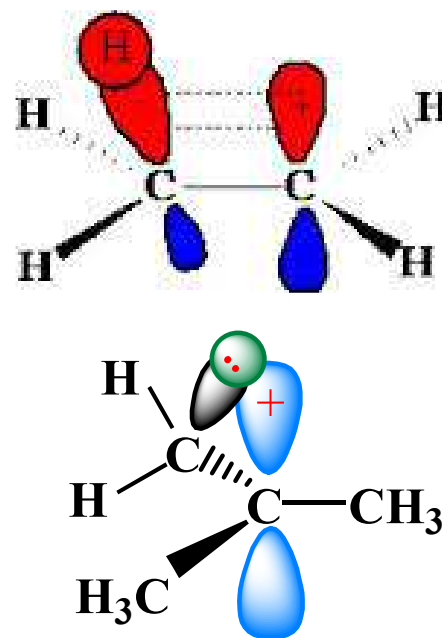


共轭效应

人们常用一种能够表示电子在一定时间内在核外空间各处出现机会的模型来描述电子在核外的运动。在这个模型里，某个点附近的密度表示电子在该处出现的机会的大小。密度大的地方，表明电子在核外空间单位体积内出现的机会多；反之，则表明电子出现的机会少。由于这个模型很像在原子核外有一层疏密不等的“云”，所以，人们形象地称之为“电子云”。



p- π 共轭



σ -p 超共轭



超共轭效应

- **p - π 共轭效应**及 **σ - π 超共轭效应**是烯烃极化的主要原因。 σ 键不但可与 π 键发生共轭，而且与 p 电子也可产生共轭，称为 **σ - p 超共轭**，这是叔丁基正碳离子比异丙基正碳离子稳定的原因，越多的烷基则产生更多的 **σ - p 超共轭效应**。
- **σ - π 超共轭**及 **σ - p 超共轭**实质是 **σ 键电子离域现象**， σ 键电子离域比 p 电子或 π 电子离域要弱得多，这种 **σ 电子离域**产生的效应叫做超共轭效应。



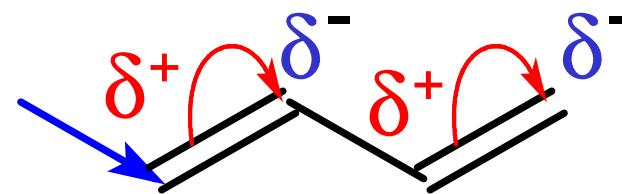
产生共轭效应的条件

- 1. 分子中参与共轭的原子处于同一平面上
 - 只有如此， p 轨道才有可能互相平行，发生共轭。
- 2. p 轨道互相平行
 - 如此才能互相重叠，发生共轭。
- 3. p 电子数小于 p 轨道的2倍
 - 若 p 电子数等于 p 轨道的2倍，则轨道全充满，就不能形成共价键，也就无法形成共轭。

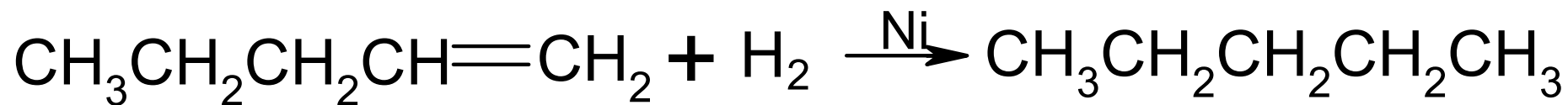
共轭体系的特点



- 1. 共轭体系与构造相似的非共轭体系相比，共轭体系的能量低，分子稳定，*共轭体系越大，分子能量越低，体系越稳定。*
- 2. 共轭体系中， π 电子或p电子离域导致整个体系中电子密度平均分配，*总的结果是电子向共轭体系中电子密度较低的部分转移。*
- 3. 体系中电子云密度的平均化，导致键长也发生平均化，*长键变短，短键变长。*
- 4. 共轭体系与吸电子基或供电子基相连时，共轭体系会出现“*交替极性*”。



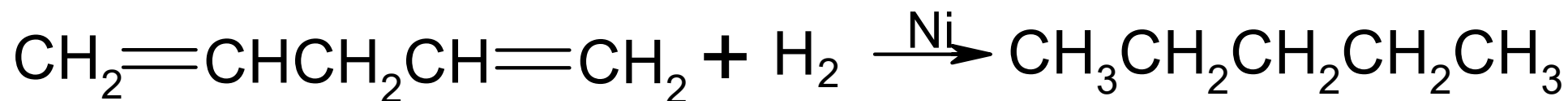
几种烯烃的氢化热比较



1-戊烯

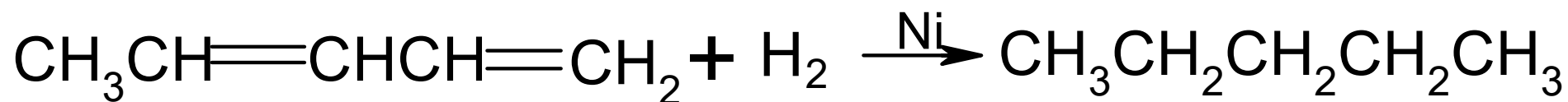
氢化热

$\Delta H \approx 127 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



1, 4-戊二烯

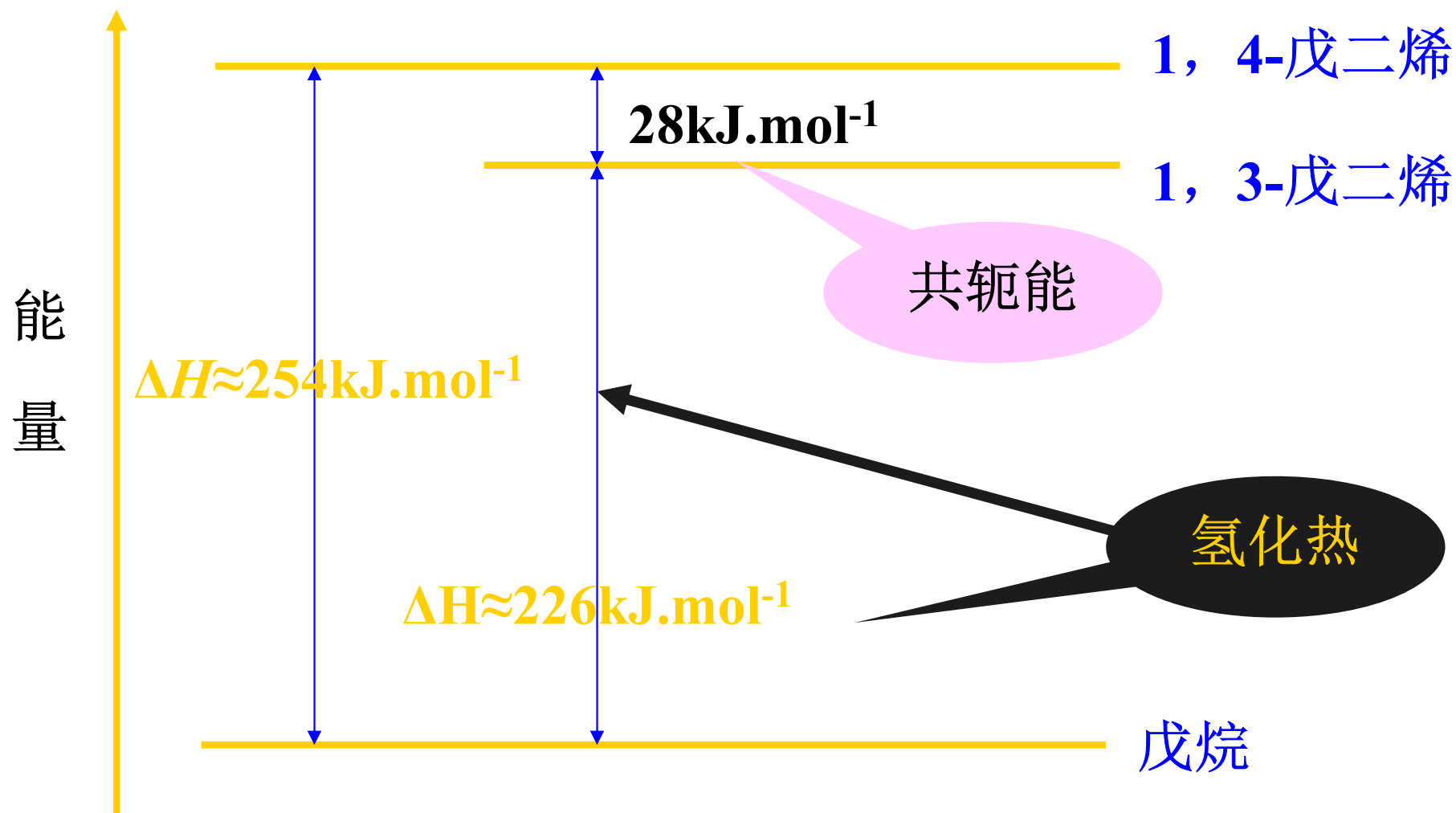
$\Delta H \approx 254 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



1, 3-戊二烯

$\Delta H \approx 226 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

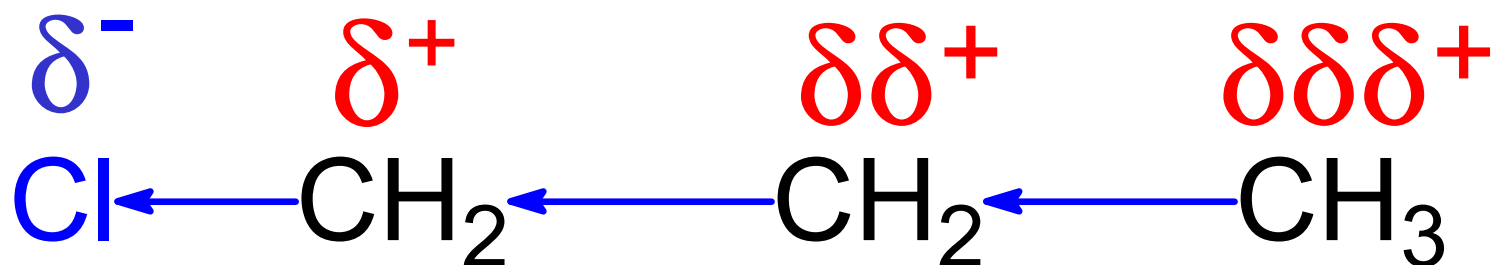
共轭能



7.2.3

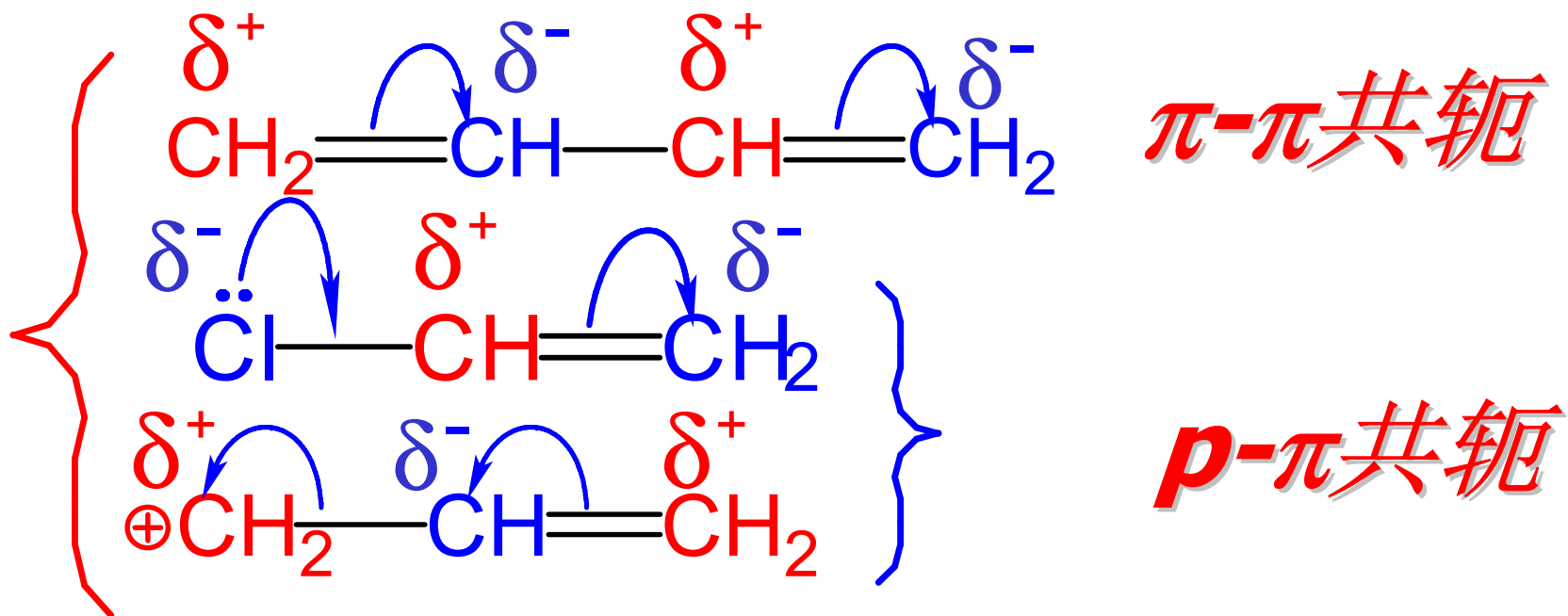
电子效应总结¹

- 在烯烃中我们学习了 **诱导效应**，二烯烃中又学习了 **共轭效应** 和 **超共轭效应**，这三种效应统称为电子效应，其中共轭效应比其他两种电子效应的影响更为显著。
- **诱导效应(+I,-I)**：分子内各原子电负性不同，而使 σ 键电子沿碳链偏移的效果(导致共价键的极性变化，随碳链增长而减弱)。



电子效应总结2

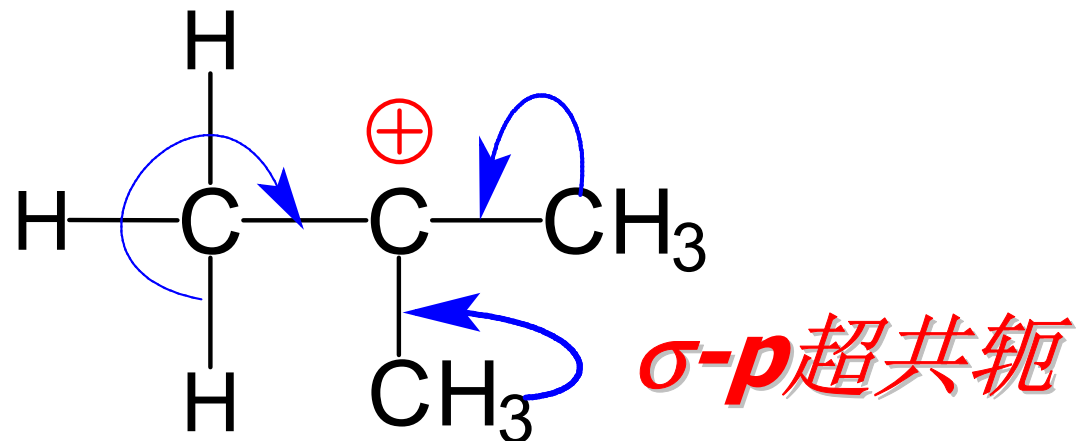
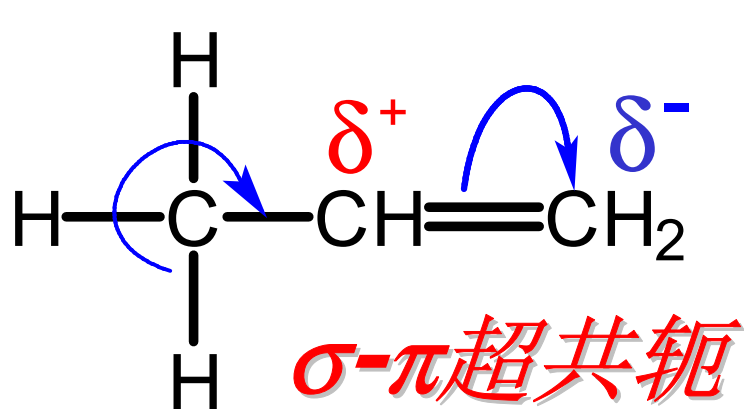
- **共轭效应(+C,-C)**: 共轭体系中, 由 π 电子离域而引起的 π 电子分布不均衡性——**交替极性**, 并可通过 π 键传递, 不受碳链长短的影响。如:



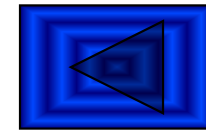
电子效应总结3



- **超共轭效应**：由 σ 键电子离域而引起的电子位移效应，作用比共轭效应弱，并与C-H σ 键数目有关，C-H σ 键越多，引起的超共轭效应就越大。



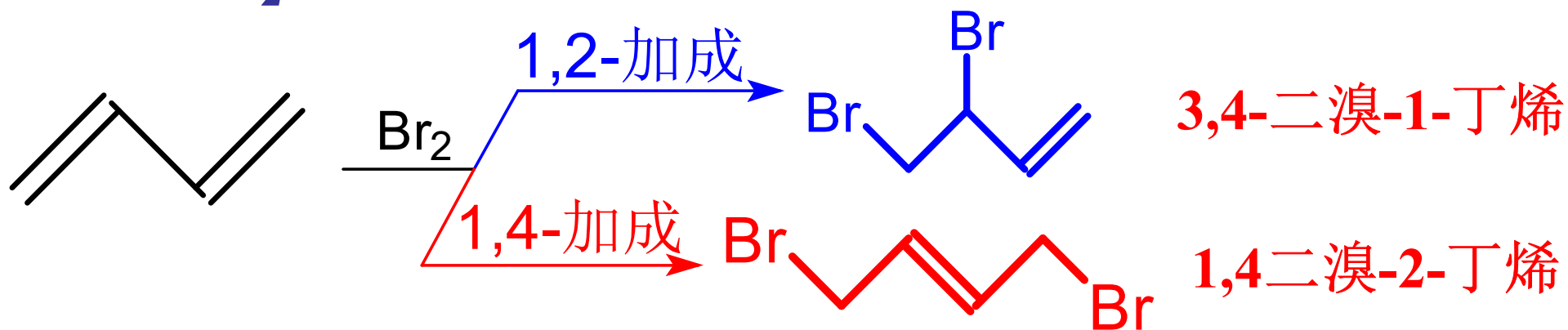
电子效应对有机反应的难易、反应位置及生成何种产物均有重要的影响，学习和研究有机反应机理经常要用到。



- **共轭(conjugation)**其实并没有什么深奥的含义，只不过是**多个轨道之间互相交盖重叠在一起**的意思。
- 共轭双烯的物理、化学性质与单烯都很相似，单能发生的反应，共轭双烯也可以发生同样的反应（如亲电加成、氧化、聚合等），但共轭双烯由于其独特的结构使其也有它自己独特的一些反应。
- 如**1,4-加成反应**和**双烯合成反应**(Diels-Alder reaction)。

7.3.1 1,4-加成反应

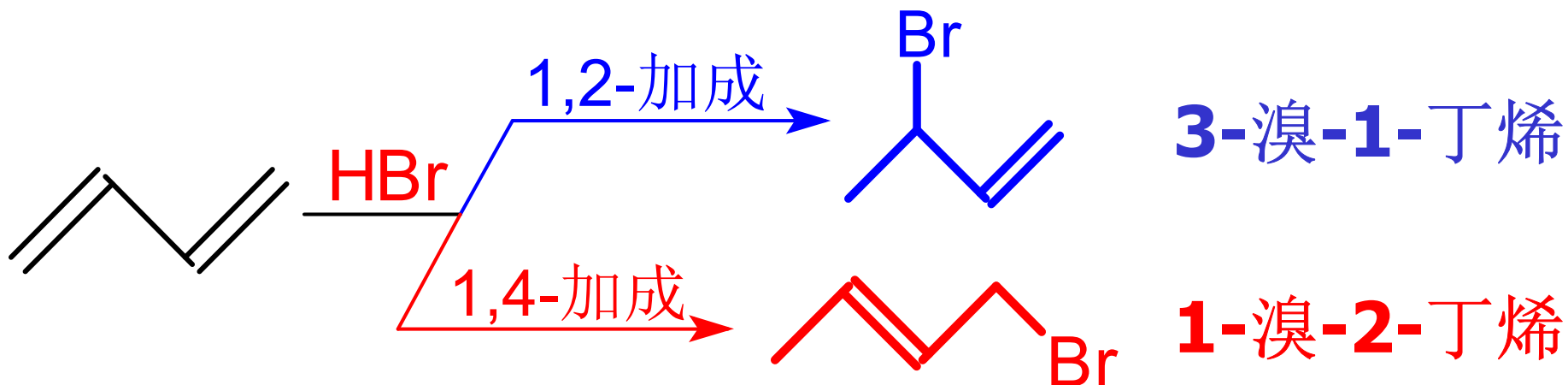
- 共轭双烯的加成比单烯容易，属亲电加成反应机理，其与 X_2 、 HX 等试剂反应时可生成两种不同产物。



- 一分子的试剂加到C1、C2上时，该加成反应称1,2-加成，此反应与单烯时情况相同。
- 但当一分子试剂加到C1、C4上时，两个双键变成单键，同时在C2~C3间形成一个新的双键，这种加成反应称1,4-加成反应。

1,4-加成反应

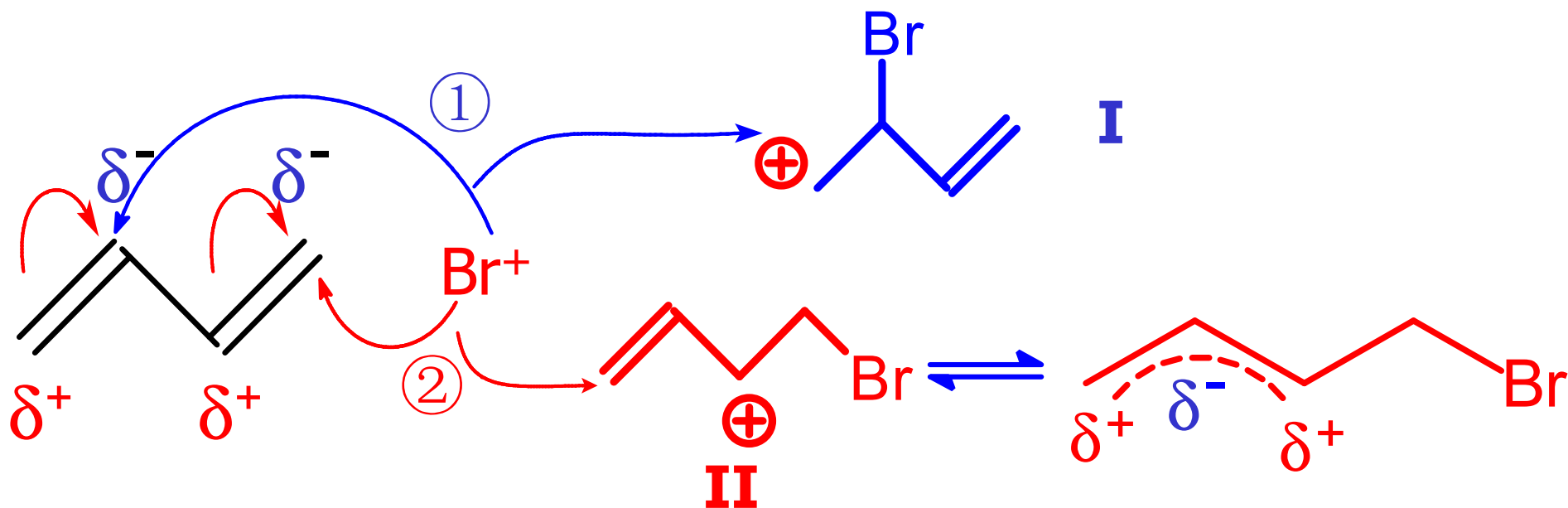
- 同样丁二烯与HBr的加成也有类似的现象。



- 在1,4-加成反应中，共轭双烯是作为一个整体参加反应的，与单烯加成有明显不同，因此，1,4-加成也称共轭加成，**共轭加成是共轭双烯的特征反应。**

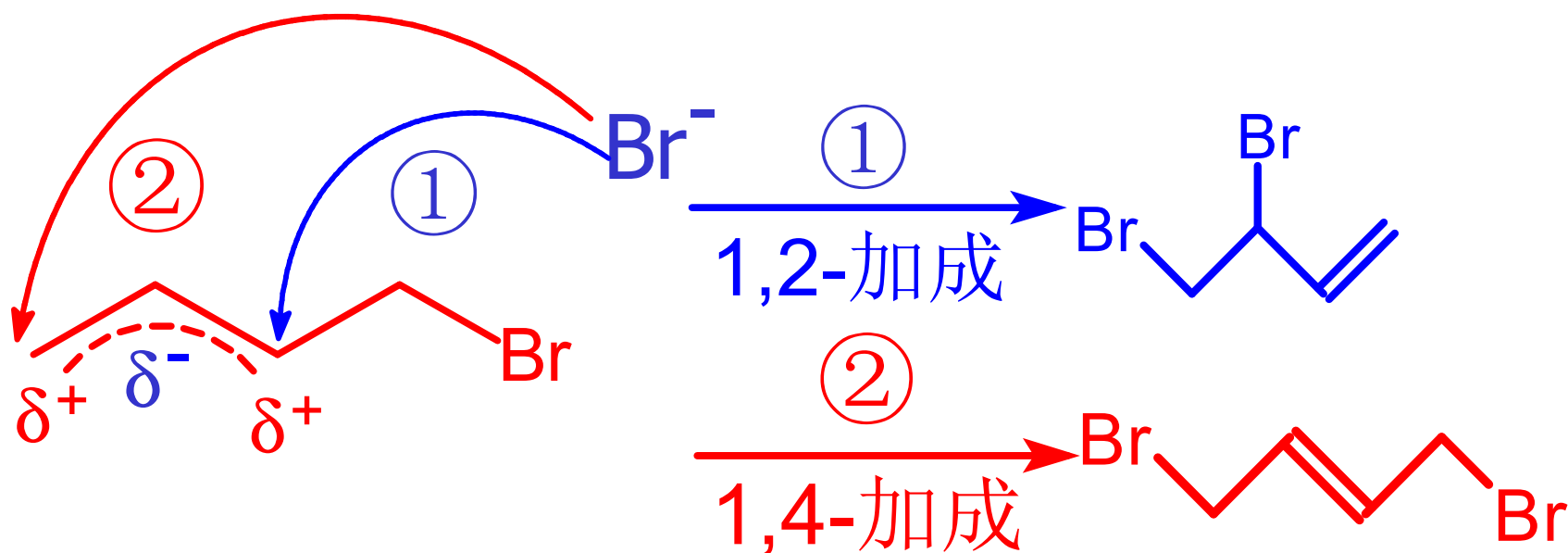
1,4-加成反应机理

- 共轭双烯能进行1,4-加成与1,3-丁二烯的结构密切相关，虽然进行的仍是亲电加成反应，但由于受到亲电试剂的影响，共轭体系中离域的电子云发生偏移、极化，产生了交替极性。 Br_2 异裂产生的 Br^+ 进攻丁二烯时有不同的选择。



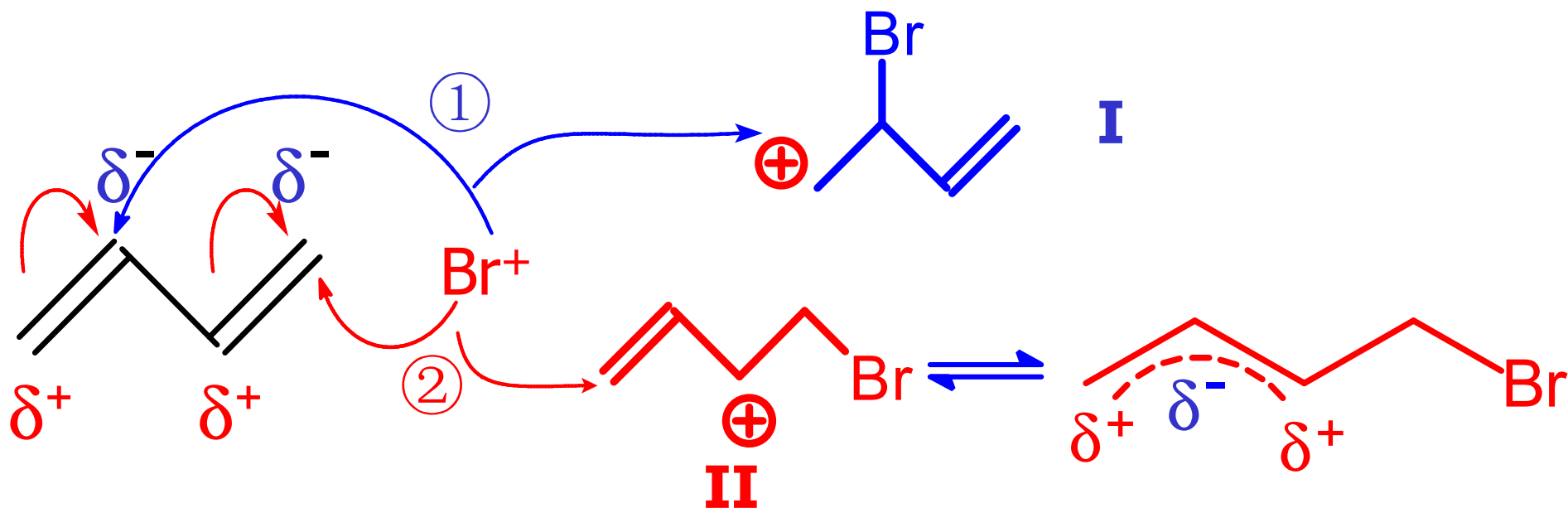
1,4-加成反应机理

- 在第一步中产生了两种可能的中间体 *I* 和 *II*，在中间体 *II* 中存在有 $p-\pi$ 共轭效应比 *I* 中仅有 $\sigma-p$ 超共轭效应的作用更强，中间体 *II* 比 *I* 稳定，因此在第一步中主要产生中间体 *II*。

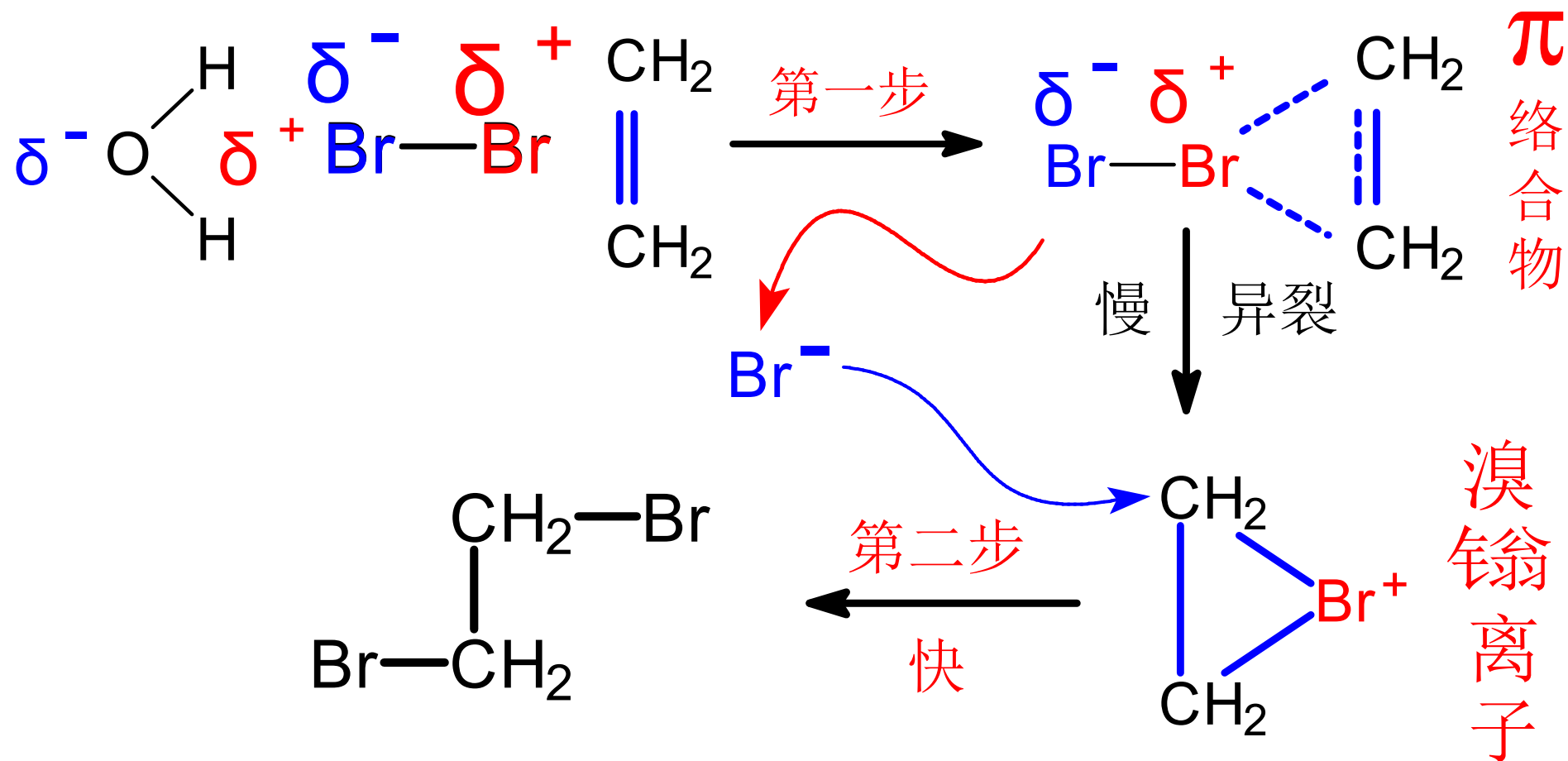


1,4-加成反应机理

- 共轭双烯能进行1,4-加成与1,3-丁二烯的结构密切相关，虽然进行的仍是亲电加成反应，但由于受到亲电试剂的影响，共轭体系中离域的电子云发生偏移、极化，产生了交替极性。 Br_2 异裂产生的 Br^+ 进攻丁二烯时有不同的选择。

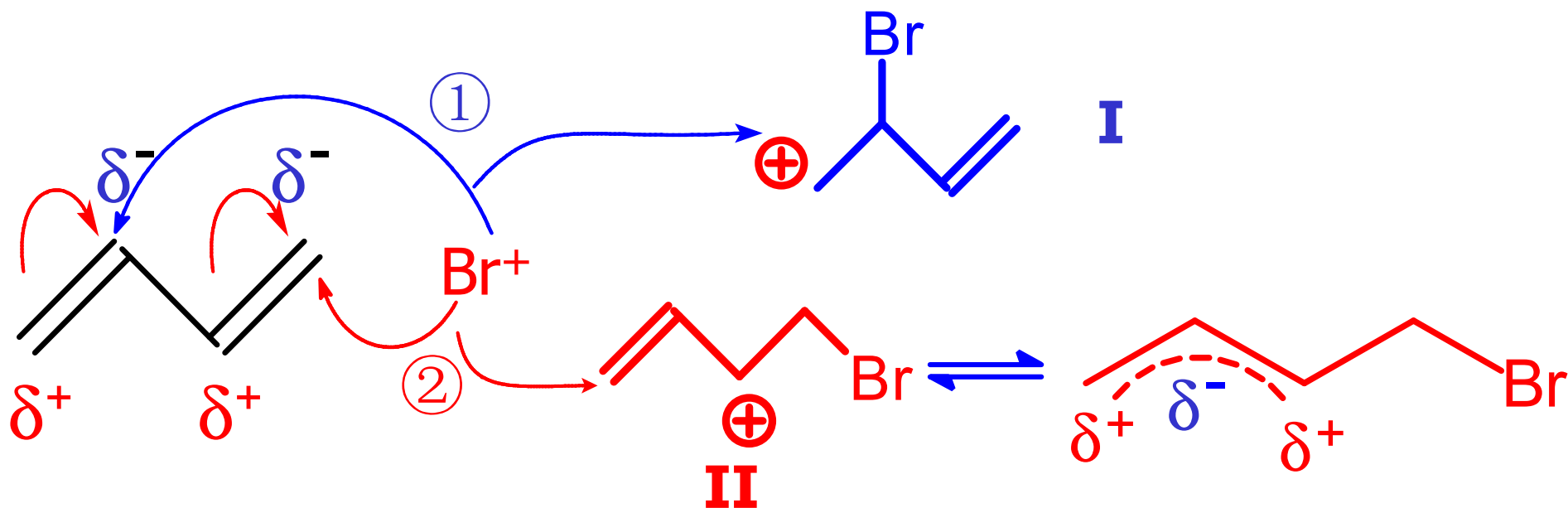


单烯烃亲电加成反应机理示意



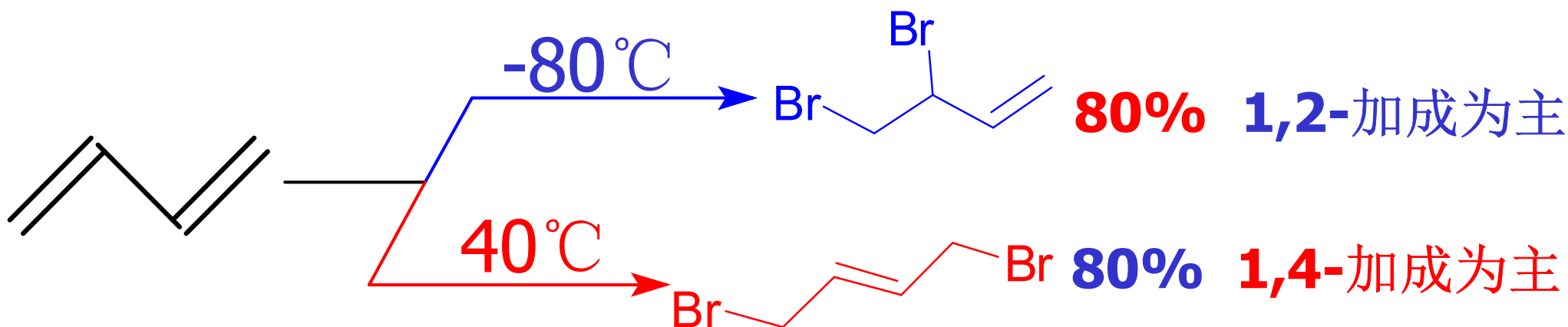
1,4-加成反应机理

- 共轭双烯能进行1,4-加成与1,3-丁二烯的结构密切相关，虽然进行的仍是亲电加成反应，但由于受到亲电试剂的影响，共轭体系中离域的电子云发生偏移、极化，产生了交替极性。 Br_2 异裂产生的 Br^+ 进攻丁二烯时有不同的选择。

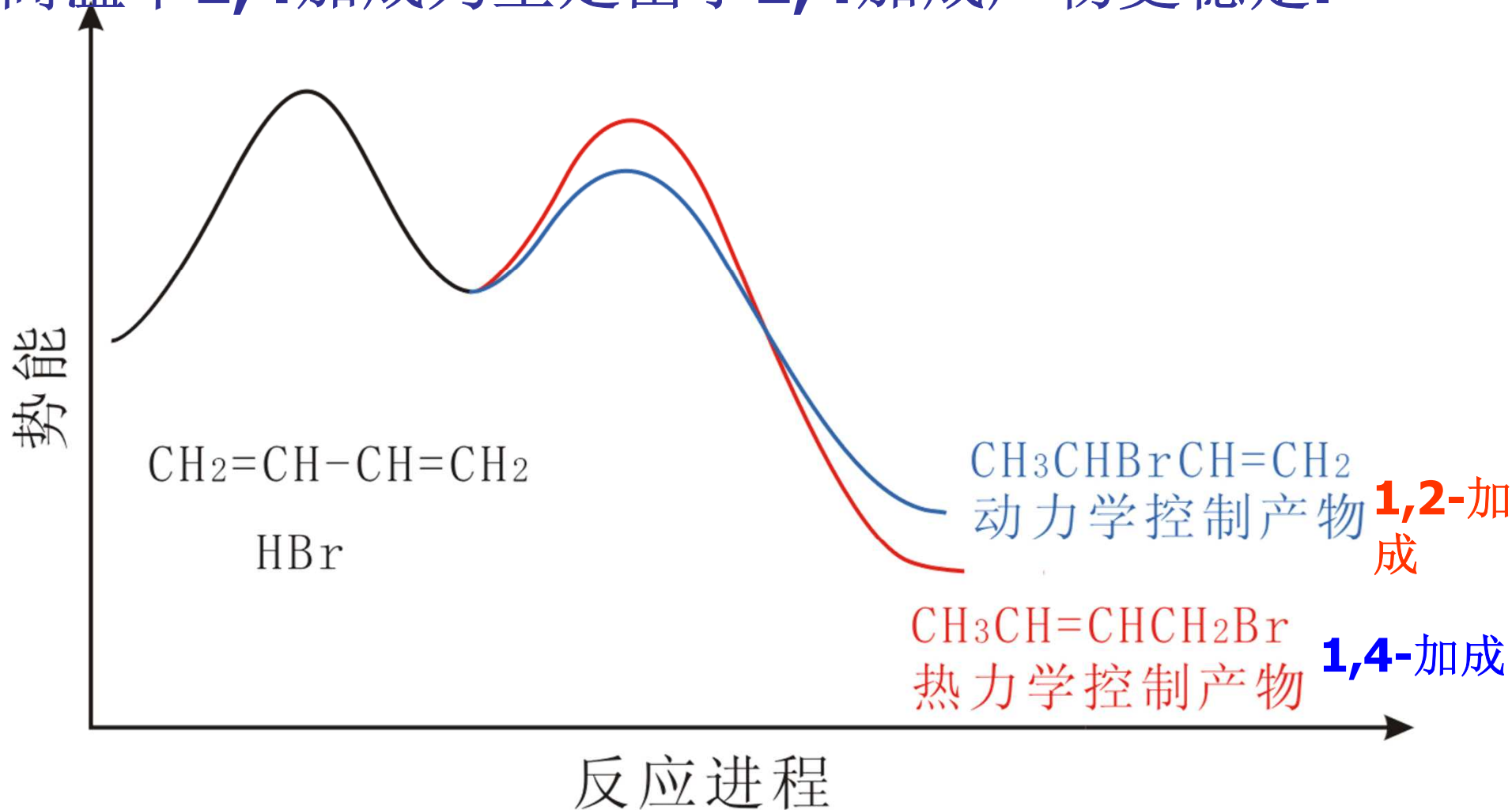


反应条件的影响

- 此二反应是**竞争反应**，生成较多1,2-加成产物，则1,4-加成产物就少，反之亦然。那么，共轭双烯的加成到底以哪一种产物为主呢？
- 经研究发现，1,2-加成、1,4-加成产物的比例与反应条件有关。如：**反应温度、反应时间及所用溶剂极性大小**等。



- 低温下**1,2**加成为主是由于反应需要的活化能较低。
- 高温下**1,4**加成为主是由于**1,4**加成产物更稳定。



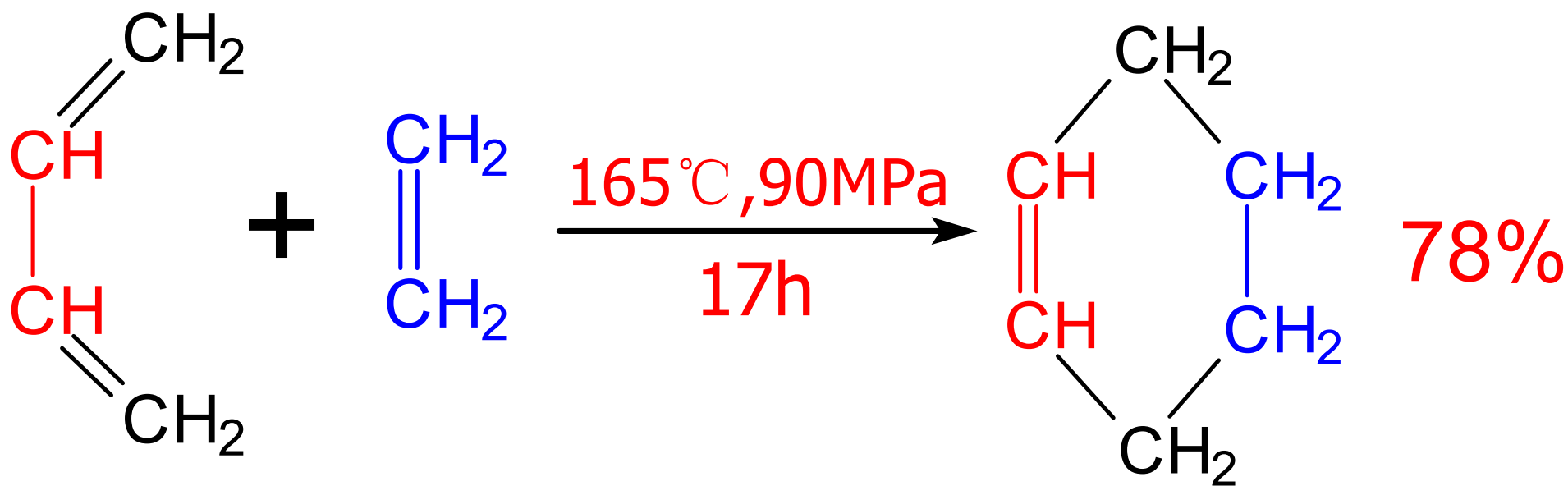
丁二烯与**HBr**亲电加成的反应机理

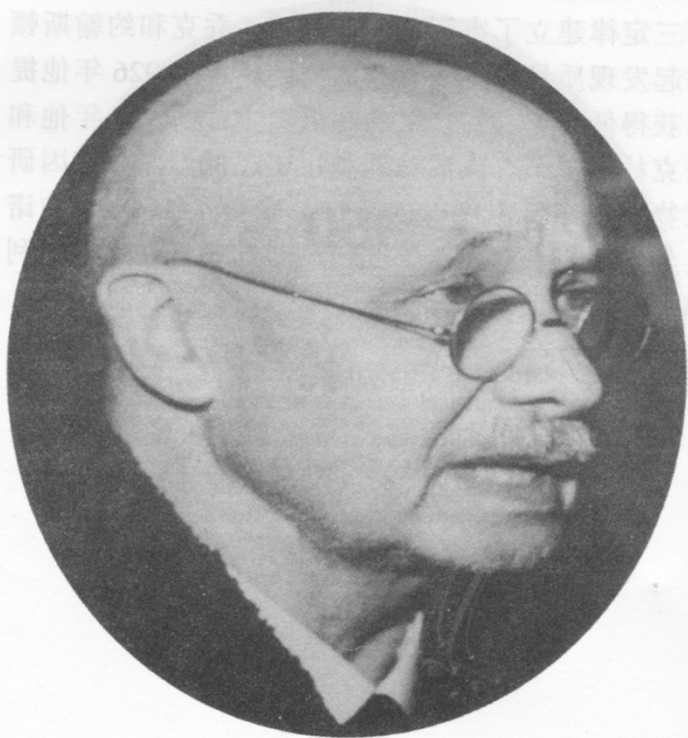
反应条件的影响

- 一般情况下:
- 在非极性溶剂中, 低温, 短时间反应, 产物以1,2-加成为主。
- 在 极性溶剂中, 高温, 长时间反应, 产物以1,4-加成为主。
- 之所以如此, 原因是:
- 低温时, 反应受动力学控制, 1,2-加成反应速度快。
- 高温时, 反应受热力学控制, 1,4-加成产物稳定。
- 较高温度下, 反应趋向生成较稳定的产物, 低温下, 以反应速度为主, 反应速度快, 则生成的产物多。



7.3.2 双烯合成





狄尔斯 (Otto Diels)

1876--1954

德国有机化学家。1876年1月23日生于汉堡。他曾就读于柏林大学，在著名化学家E. 费歇尔的指导下攻读化学。1916年任基尔大学教授。1906年，狄尔斯发现丙二酸酐，并确定了它的化学组成和性质。他还发明了用元素硒从某些有机分子中除去氢原子的方法。他最重要的成果是合成双烯，用带有两个碳双键的有机化合物，实现许多环状有机物的合成，进行这种合成的条件对于了解生成物的结构有所启示。这种方法是狄尔斯和他的学生阿尔德合作研究的，因此，被称为

狄尔斯—阿尔德反应。实践证明，此项研究对合成橡胶和塑料的生产有重要意义。1945年，狄尔斯退休。1950年，因与**阿尔德**合作完成开发环状有机化合物的制备方法，而共同获得**诺贝尔化学奖**。



阿尔德 (Kurt Alder)
1902--1958

德国化学家。1902年7月10日出生于德国。阿尔德就读于柏林大学和基尔大学学习化学，1926年获得博士学位。1928年阿尔德和他的老师狄尔斯合作发表一篇关于双烯和醌反应的论文。他们师生利用双烯类化合物实现了许多环状有机化合物的合成，这项研究对合成橡胶和塑料的生产具有重大意义。1934—1936年间阿尔德在基尔大学任教授。1936—1940年他任法本化学工业公司研究所所长。

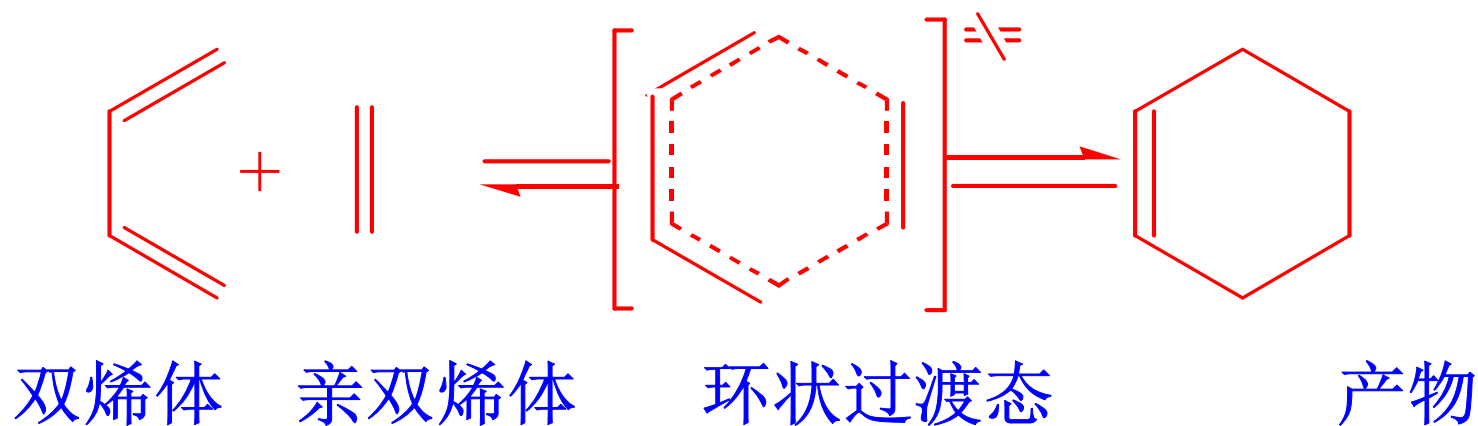
在此期间他把研究成果用于研制塑料。1940年阿尔德任科隆大学化学教授及化学研究所所长。阿尔德因开发广泛应用的合成环状有机化合物的方法而与狄尔斯共获1950年诺贝尔化学奖。

狄尔斯--阿尔德反应

定义:

共轭双烯与含有烯键或炔键的化合物相互作用，生成六元环状化合物的反应称为狄尔斯--阿尔德反应。

反应机理

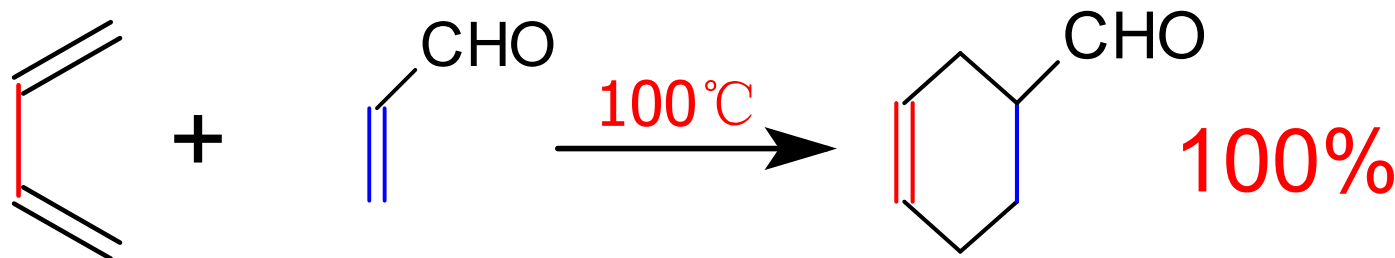
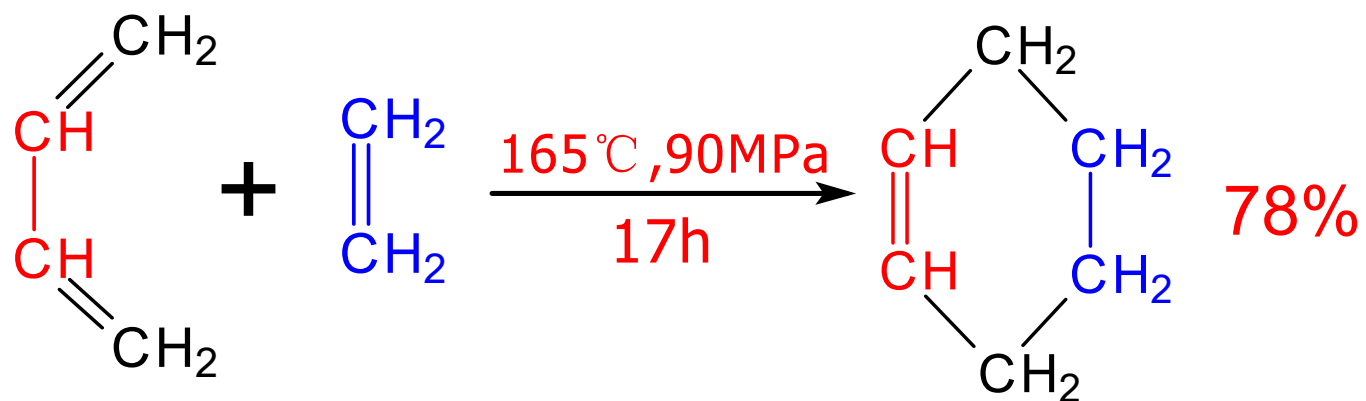


对双烯体的要求:

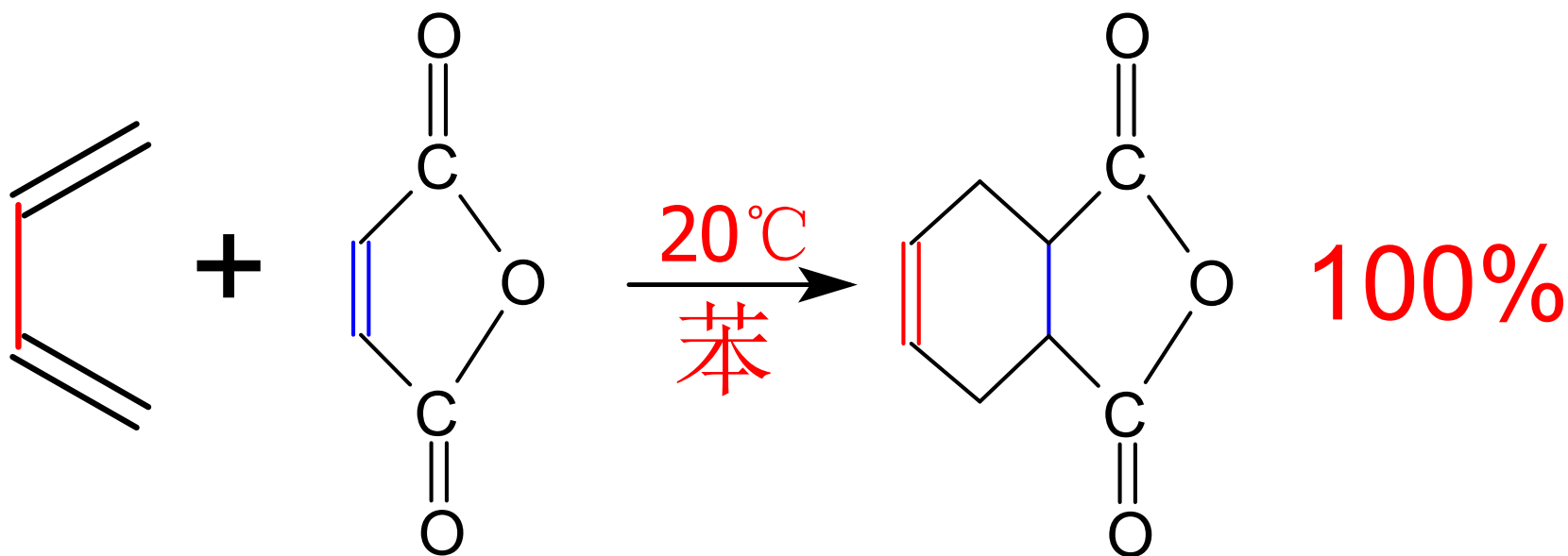
- (1) 双烯体的两个双键必须取*S*-顺式构象。
- (2) 双烯体1, 4位取代基位阻较大时，不能发生该反应。

双烯合成

- 在这类反应中，含共轭双键的二烯烃称为双烯体，而含碳碳叁键或双键的化合物称亲双烯体，由于共轭双烯上 π 电子较多，故要反应，亲双烯体应是亲电试剂，所以当双键上连有**强吸电子基**($-COOH$ 、 $-CHO$ 、 $-CN$ 、 $-NO_2$ 等)时，由于有更强的亲电性，更有利于双烯合成反应。



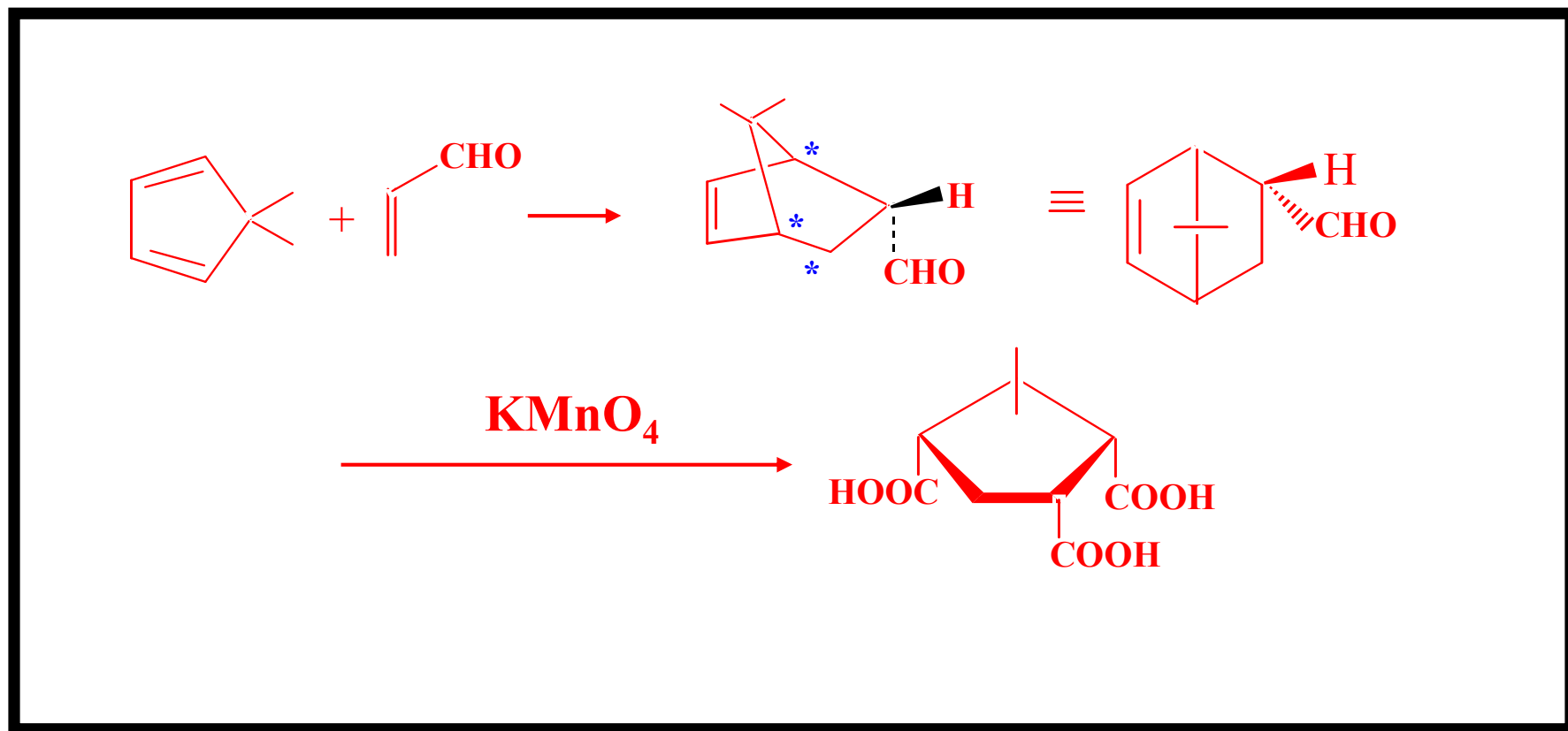
双烯合成



- 此反应是一类重要的有机反应，可将链状分子转化成环状化合物，而且收率较高(D-A两人为此获1950年诺贝尔化学奖)。

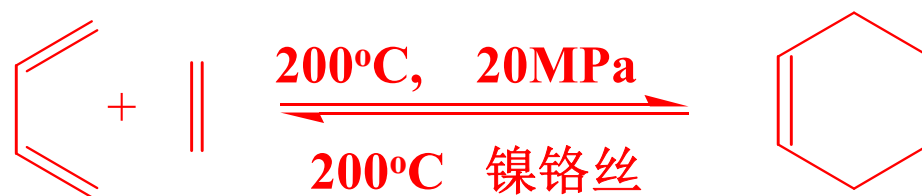
D-A反应的应用

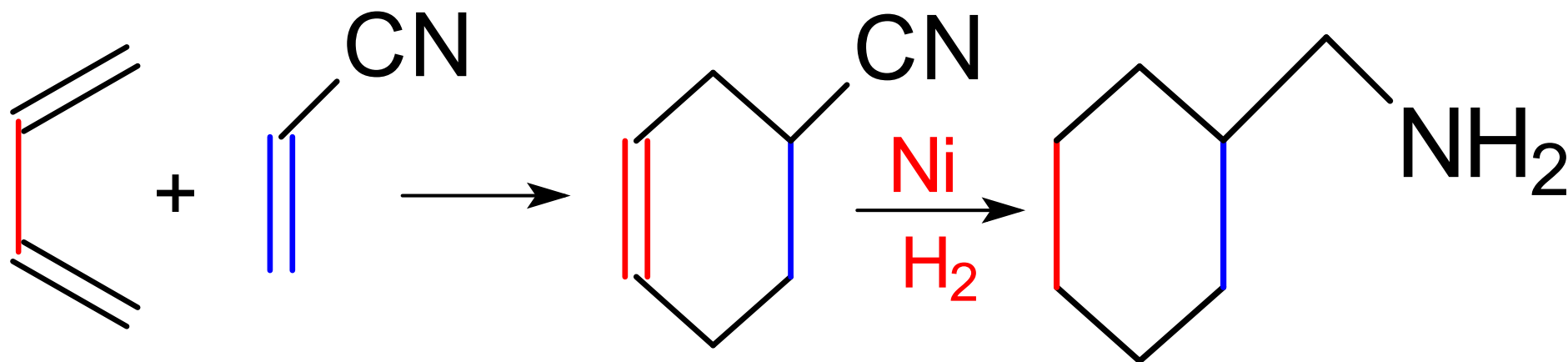
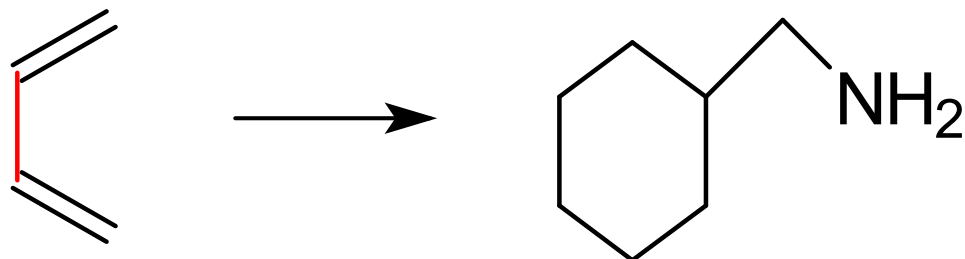
1 合成环状化合物



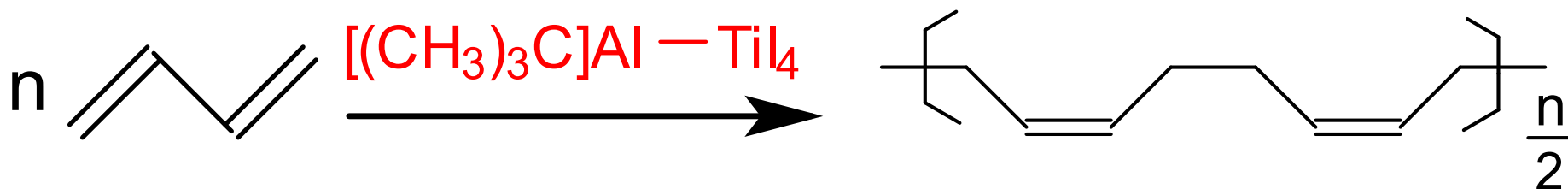
2 利用可逆性提纯双烯化合物，鉴别双烯化合物。

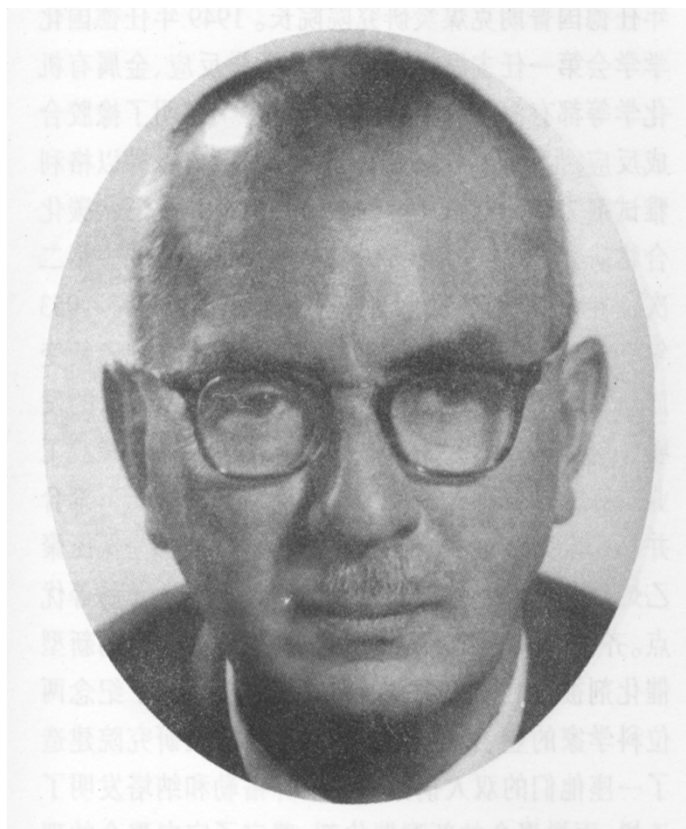
3 利用逆反应制备不易保存的双烯体。





- 1,3-丁二烯比烯烃更容易聚合，在金属钠的催化下，发生分子间的1,4-加成反应和1,2-加成反应，生成一种混合带支链的高分子聚合物，但弹性、耐磨、抗老化等不如天然橡胶，直到齐格勒-纳塔催化剂出现，情况才彻底改观，控制产物的立体构型均为顺式，被称为顺丁橡胶。





齐格勒 (Karl Ziegler)
1898~1973

德国化学家，1953年，齐格勒通过铝原子与碳原子链连接，可把乙烯变成丁烯，导致了长链烃类高聚物新型催化剂的发明。这类高聚物可以广泛用于塑料、纤维、橡胶工业。齐格勒发明的催化剂可以使乙烯在低压下聚合并且完全是线型的，易结晶、密度高、硬度大。低压聚乙烯具有生产成本低、设备投资少、工艺简单等优点。齐格勒与纳塔共同开发的，用于烯烃聚合的新型催化

剂被称之为齐格勒—纳塔催化剂。由于齐格勒和纳塔发明了乙烯、丙烯聚合的新型催化剂，奠定了定向聚合的理论基础，改进了高压聚合工艺，使聚乙烯、聚丙烯等工业得到巨大发展，为此他们共同获得了1963年诺贝尔化学奖。



纳塔 (**Giulio Natta**)

1903~1975

的分子结构的聚丙烯，性能优良，具有重要工业价值。由于齐格勒和纳塔发明了乙烯、丙烯聚合的催化剂，奠定了定向聚合的理论基础，改进了高压聚合工艺，使聚乙烯、聚丙烯等工业得到巨大的发展，为此，他们共同获得**1963年诺贝尔化学奖**。

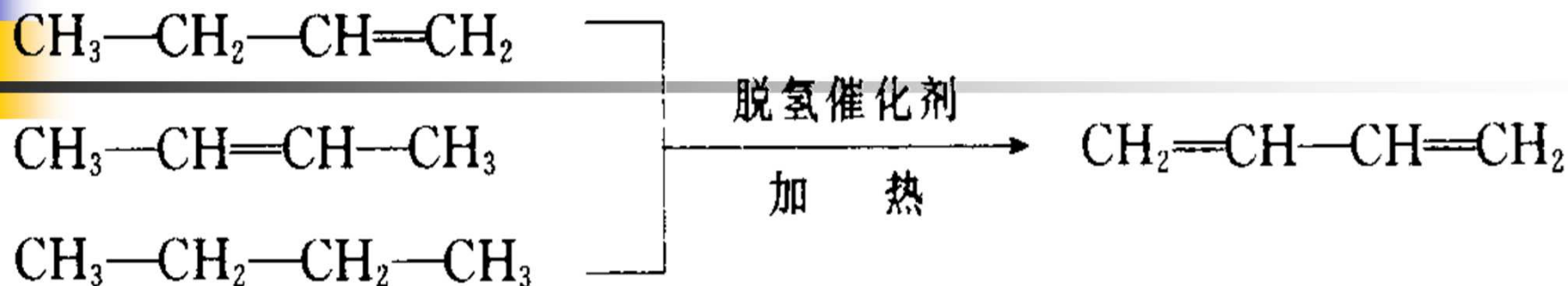
意大利化学家，1903年2月26日生于意大利 Imperia。1924年在米兰工学院获得化学工程博士学位。随后在帕维亚、罗马和都灵等地大学讲授化学，后回到米兰工学院任工业化学教授。1938年任工业化学研究室主任。纳塔早期的研究作为工业合成甲醇、甲醛、丁醛和琥珀酸奠定了基础。1953年开始对大分子进行了深入研究。应用齐格勒催化剂，试验了丙烯的聚合反应，得到了有规则

7.4.1 石油裂解

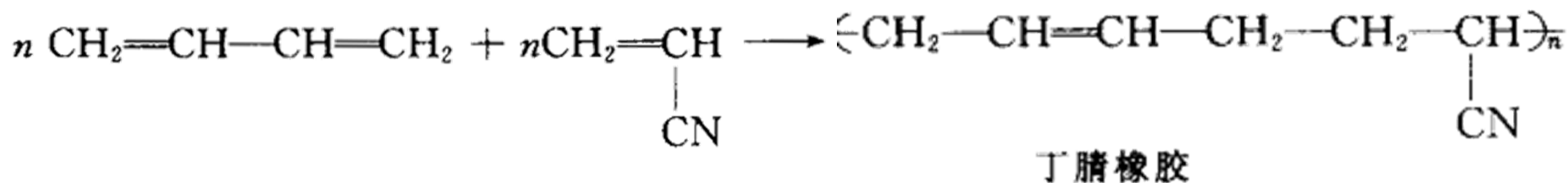
- 从石油裂解制乙烯的副产物中，用醋酸铜氨在低温下吸收丁二烯形成配合物，加热后又放出丁二烯，收率98%。
- 一般情况下，裂解气中丁二烯含量较少，不能满足橡胶工业的需要。
- 所以，常以裂解气中得到的丁烷、1-丁烯、2-丁烯作原料。经催化脱氢的方法来制1,3-丁二烯，此法生产的丁二烯占总产量的25%左右。

(3) 丁二烯的制备

- 丁二烯是制备丁钠, 顺丁和丁苯橡胶的重要原料
- 主要由石油裂解而得的C₄馏分(丁烯, 丁烷等)进一步脱氢而得:



• 丁腈橡胶——丁二烯+丙烯腈聚合

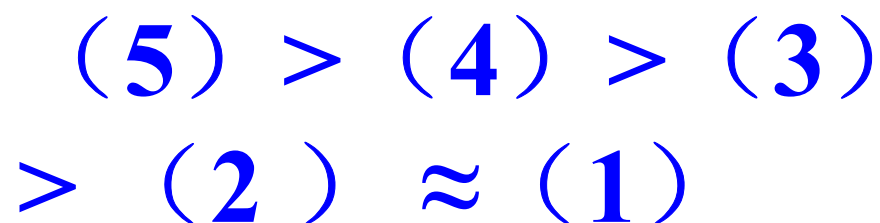
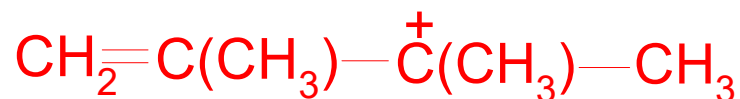
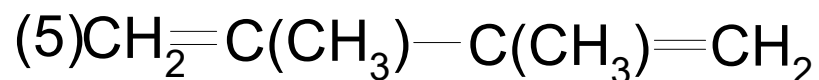
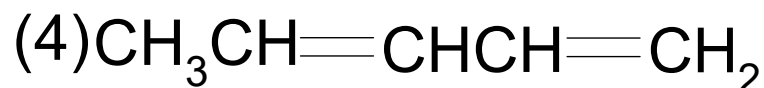
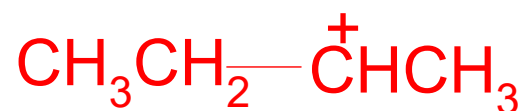
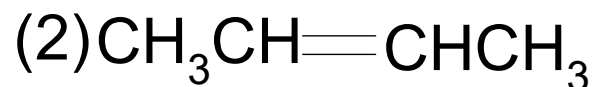
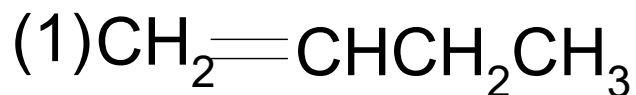


小结

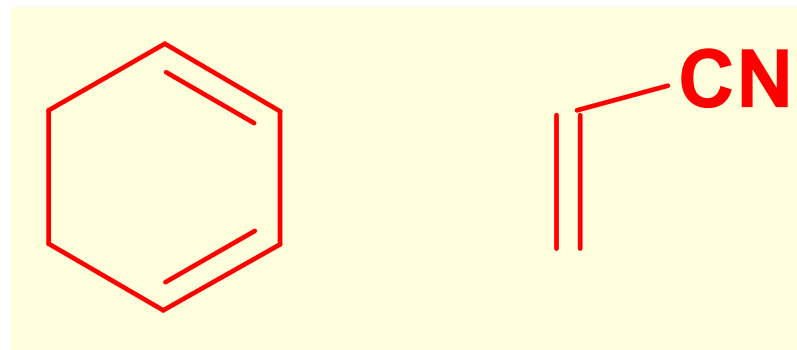
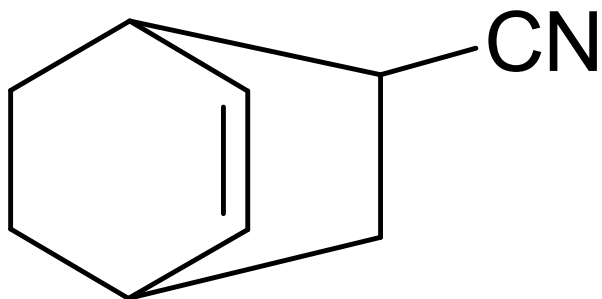
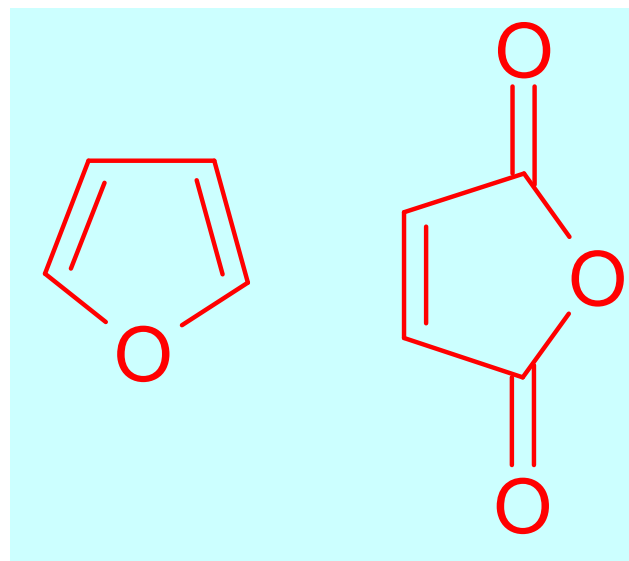
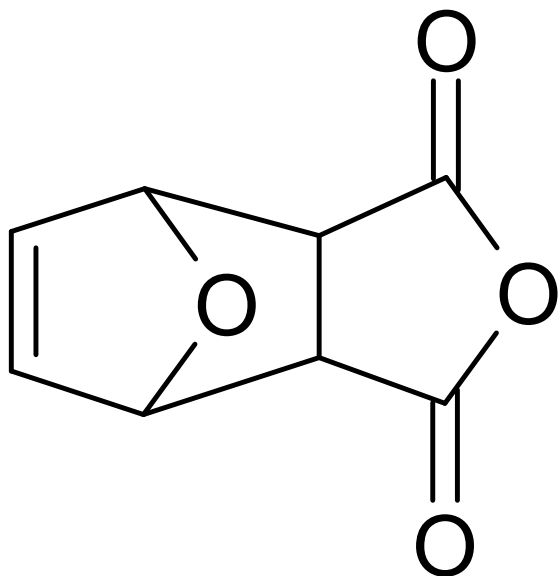
- 一、命名****
- 二、电子效应*****
 - 1. 共轭效应 π - π 、 p - π
 - 2. 超共轭效应 σ - π 、 σ - p
- 三、化学性质*****
 - 1. 1,4-加成
 - 2. 双烯合成



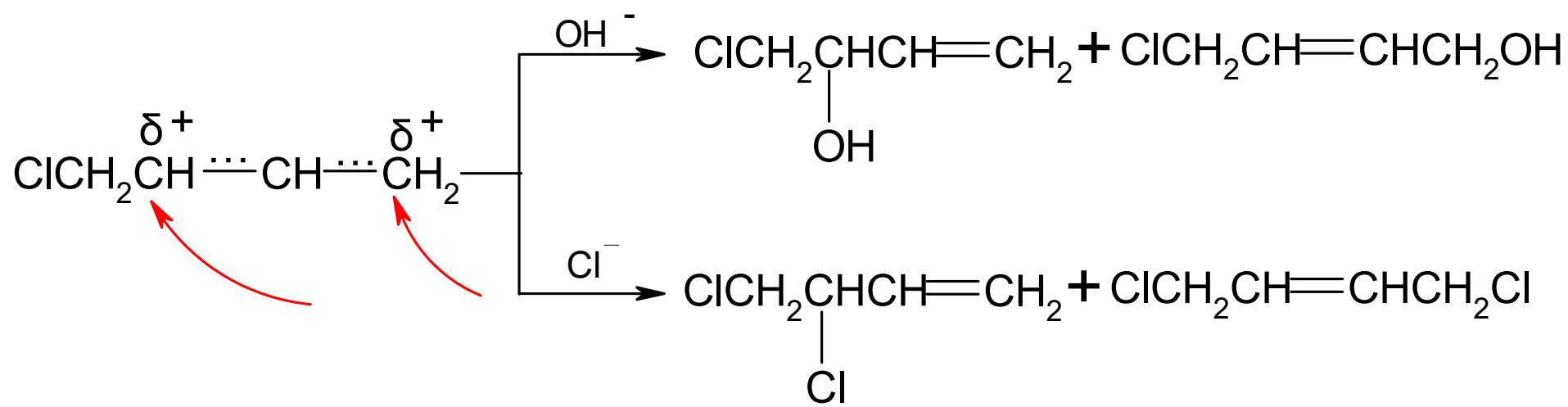
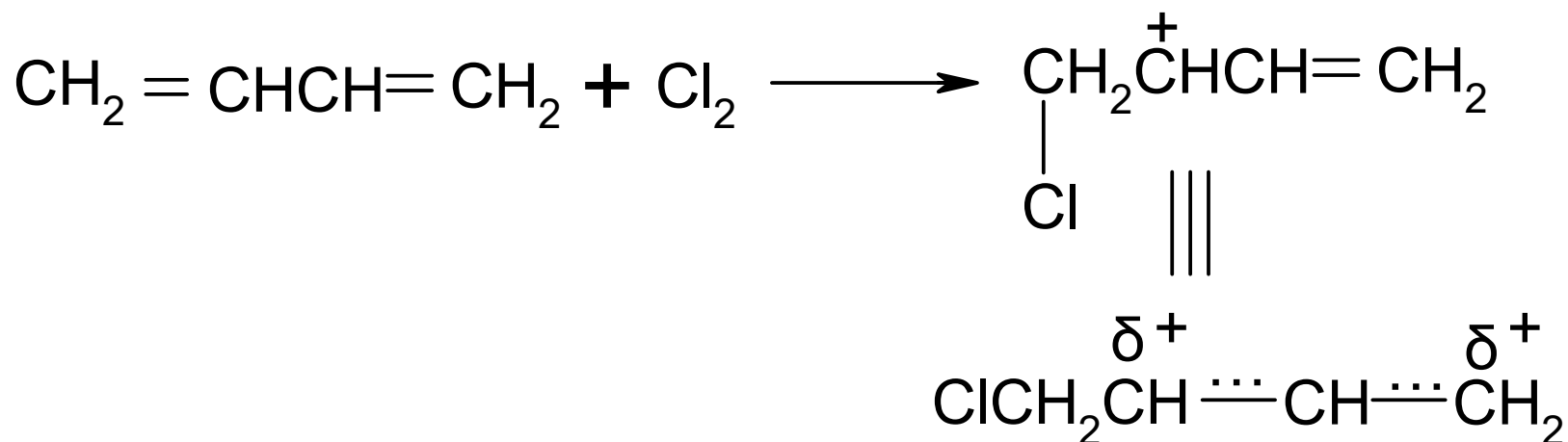
2. 下列化合物与HBr进行亲电加成反应，请指出它们的相对活性。



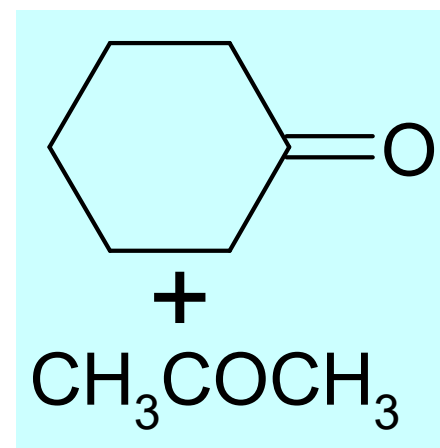
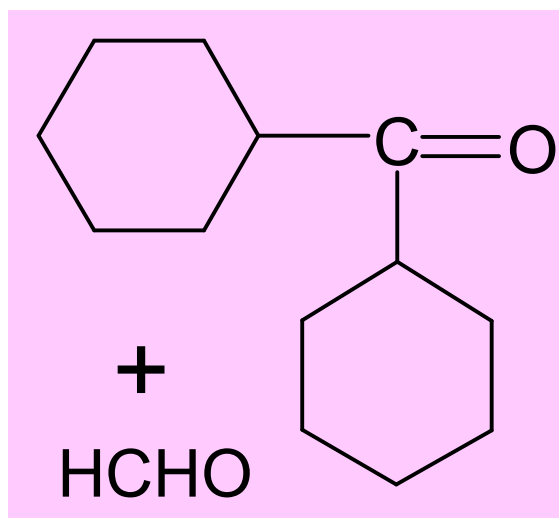
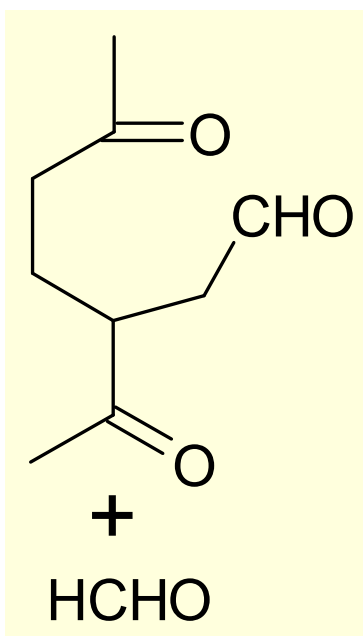
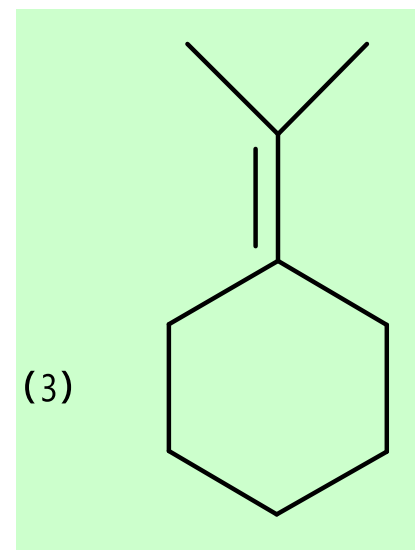
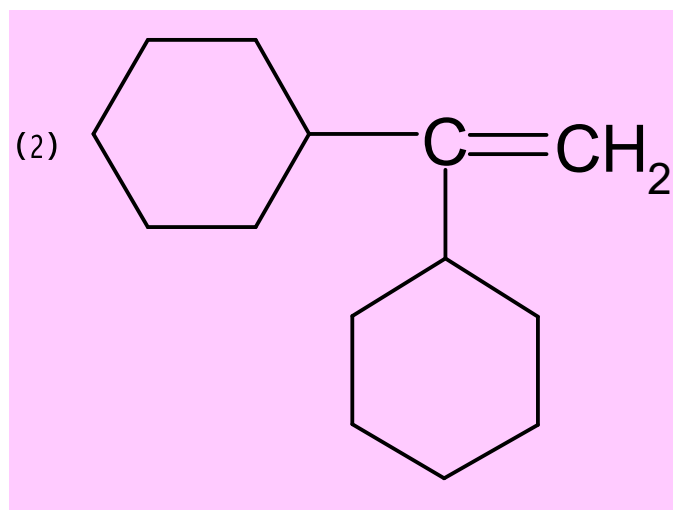
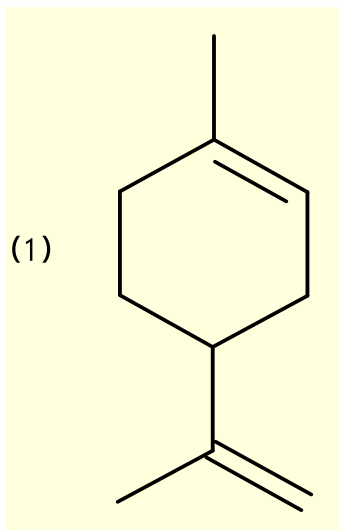
3. 指出下列D-A反应产物由哪些双烯体和亲双烯体构成。



5. 用反应历程说明1, 3-丁二烯在水溶液中与氯反应

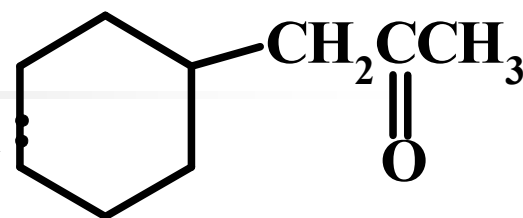


6. 预测下列化合物的臭氧化、还原水解后的产物

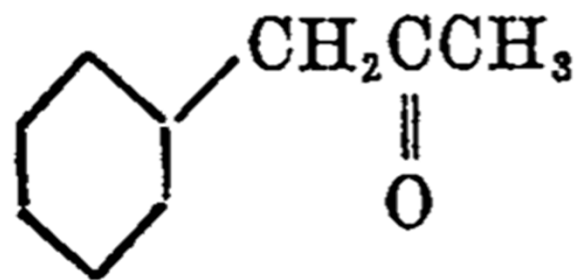
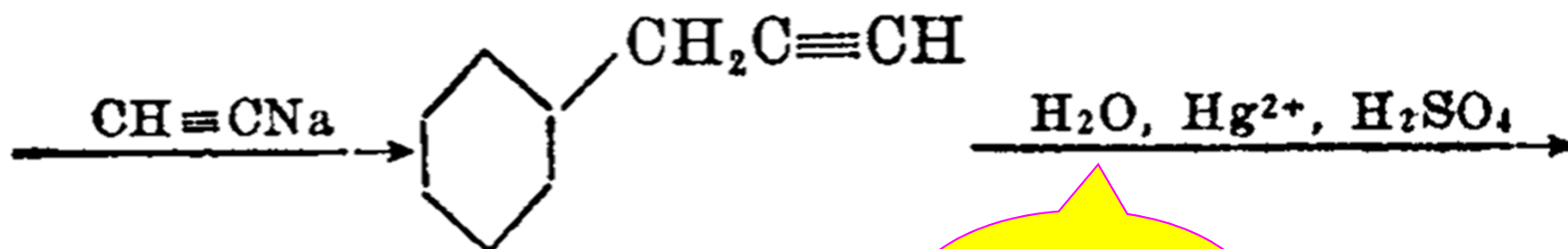
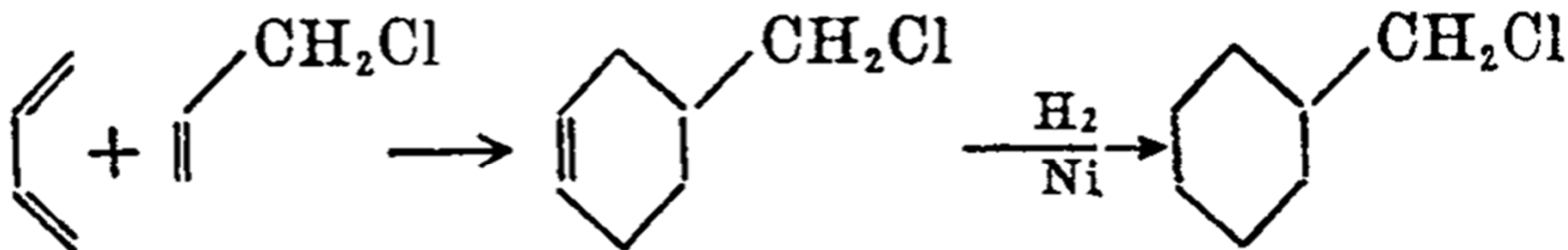
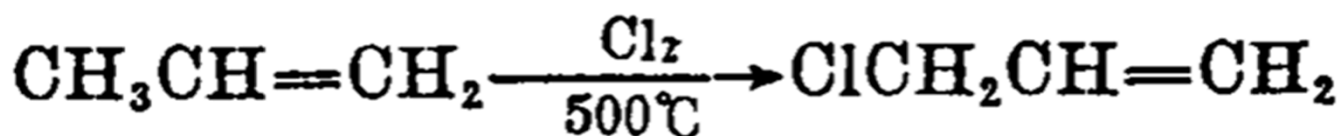


思考题

以四个碳原子及以下的烃为原料合成：



解：



“水”
不能少！