



兰州城市学院

有机化学/Organic Chemistry

第四章 炔烃

Chapter 4 Dienes and Conjugation

主讲人：白 林

bailin@lzcw.edu.cn

Chapter 4 Dienes and Conjugation

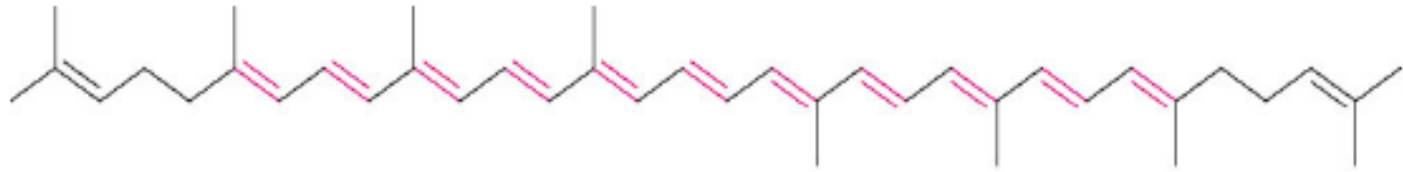
- **What are alkadienes?**
- **The Classification and nomenclature of Dienes**
- **The Structures of Dienes**
- **Conjugated Dienes and Conjugated System**
- **Chemical Properties of Conjugated Dienes**

What are Alkadienes?

- Alkadienes are hydrocarbons that contain two carbon-carbon double bonds.

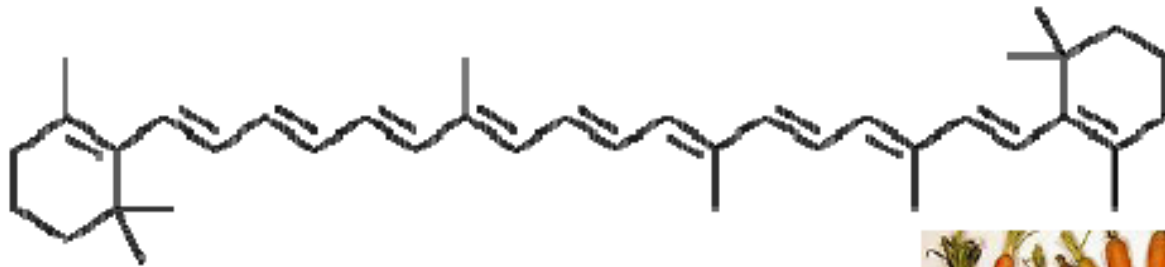
(二烯烃—含有两个碳碳双键的烃)

Alkadienes have the general formula C_nH_{2n-2}



Lycopene, red pigment found in tomatoes

蕃茄红素



Beta-carotene



The Classification of Dienes

- There are three kinds of dienes according to the position of the two carbon-carbon doubles. For example:

- Cumulated Diene:



- Conjugated Diene:



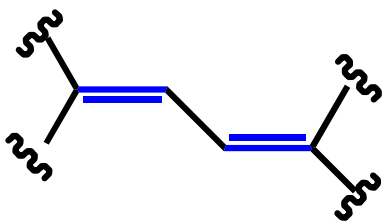
- Isolated Diene:



- How many trans-cis isomers are there in 2,4-Hexadiene?

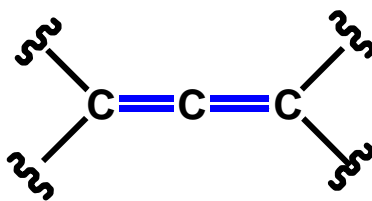


Examples

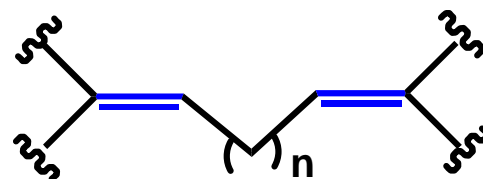


共轭二烯

特点：单双键交替



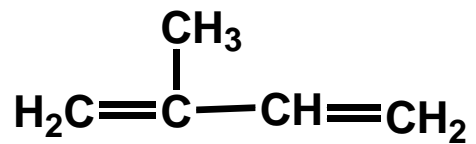
累积二烯



孤立二烯



1, 3-丁二烯



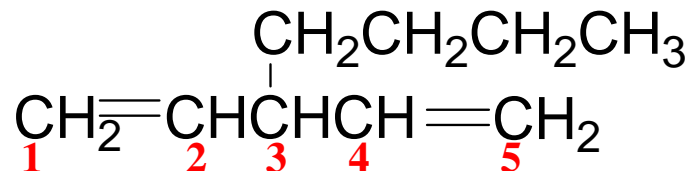
甲基-1, 3-丁二烯
(异戊二烯)



1, 2-丁二烯

4.1 IUPAC Nomenclature of Dienes

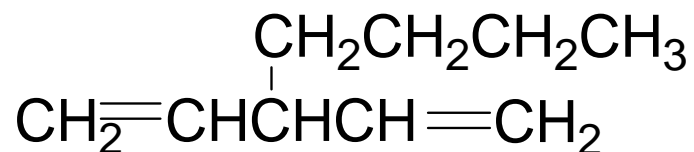
- Find the longest chain containing both double bonds



3-butyl-1,4-pentadiene

4.1 IUPAC Nomenclature of Dienes

- Use corresponding alkane name but replace the “*ne*” ending with “*diene*”

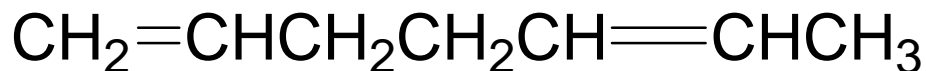


3-butyl-1,4-pentadiene

“pentane” changed to “pentadiene”

4.1 IUPAC Nomenclature of Dienes

- Number in the direction that gives the lowest number to a double bond

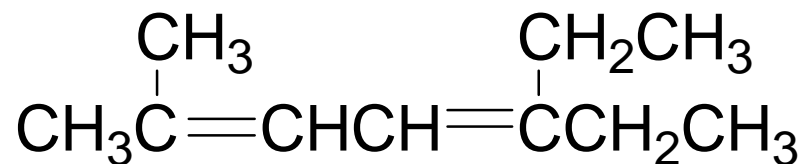


1,5-heptadiene

not 2,6-heptadiene

4.1 IUPAC Nomenclature of Dienes

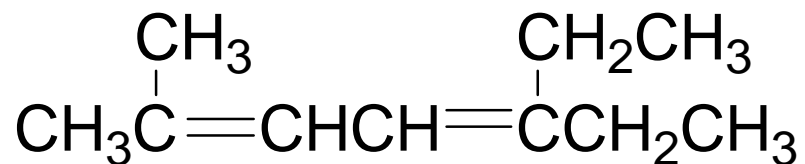
- List substituents in alphabetical order



5-ethyl-2-methyl-2,4-heptadiene

4.1 IUPAC Nomenclature of Dienes

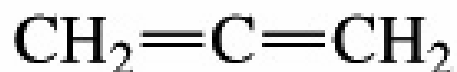
- Place numbers indicating the double bond positions either in front of the parent compound or in the middle of the name immediately before the *diene* suffix



5-ethyl-2-methyl-2,4-heptadiene

or 5-ethyl-2-methyl-hepta-2,4-diene

4.1 IUPAC Nomenclature of Dienes

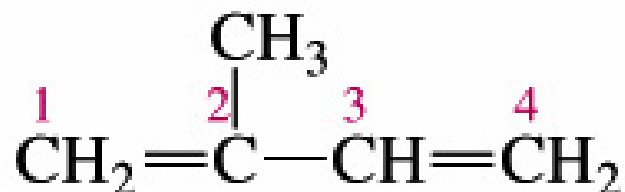


systematic:

propadiene

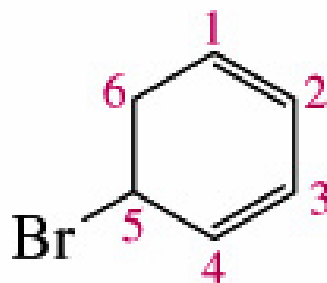
common:

allene



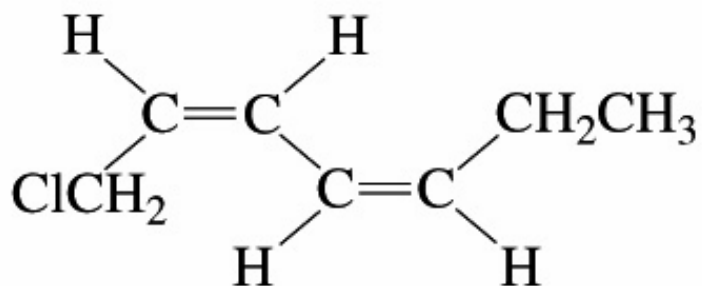
2-methyl-1,3-butadiene

isoprene

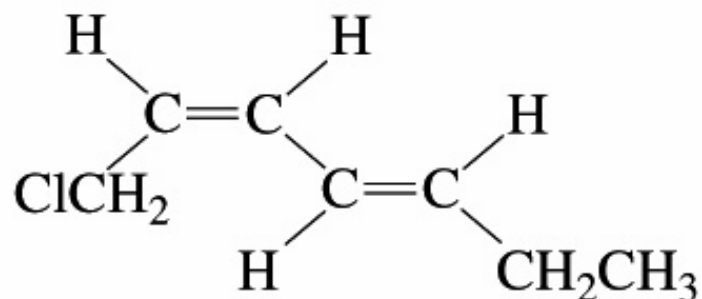


5-bromo-1,3-cyclohexadiene

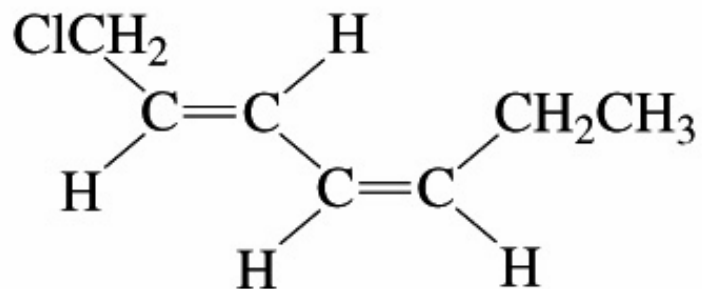
4.1 IUPAC Nomenclature of Dienes



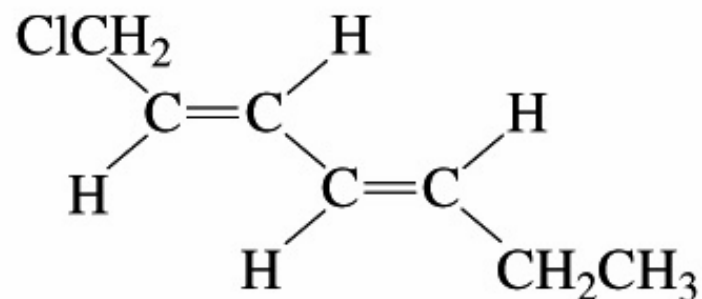
(2Z,4Z)-1-chloro-2,4-heptadiene



(2Z,4E)-1-chloro-2,4-heptadiene



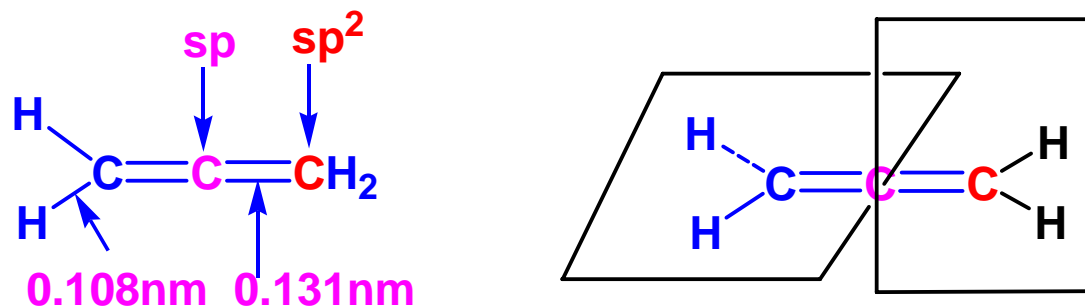
(2E,4Z)-1-chloro-2,4-heptadiene



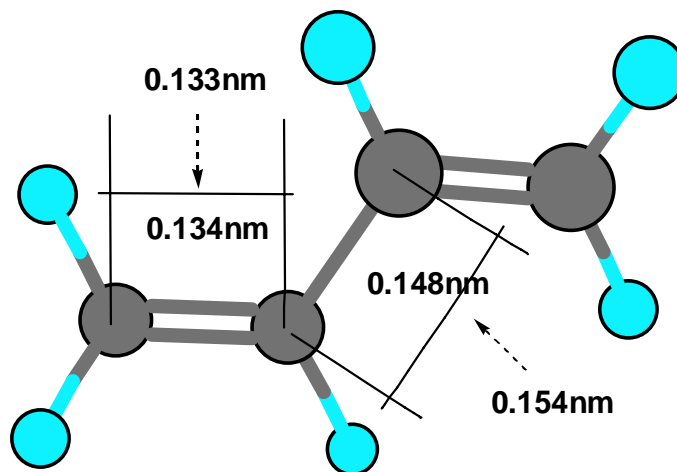
(2E,4E)-1-chloro-2,4-heptadiene

4.2 Structure and Stability of conjugated dienes

- **The Structure of Allene:**

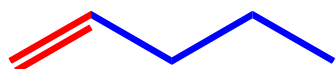


- **The Structure of 1, 3-Butadiene:**



共轭二烯的稳定性

➤ 氢化热比较



125.5

平均每个双键

125.5



114.6

114.6



224.7

112.4

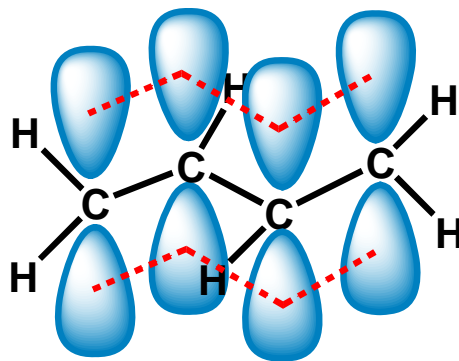


251.9

126.0

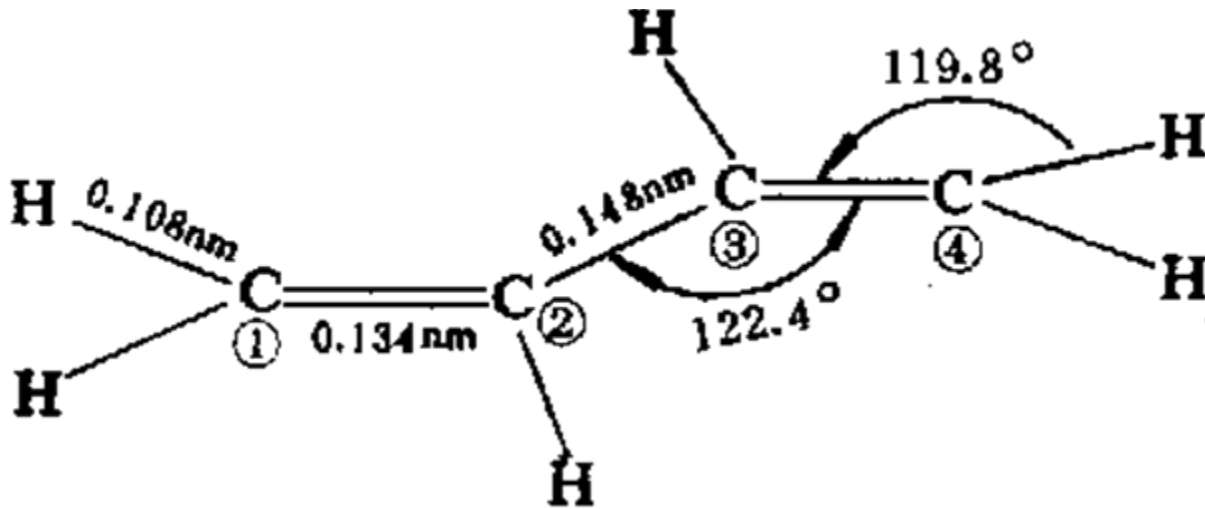
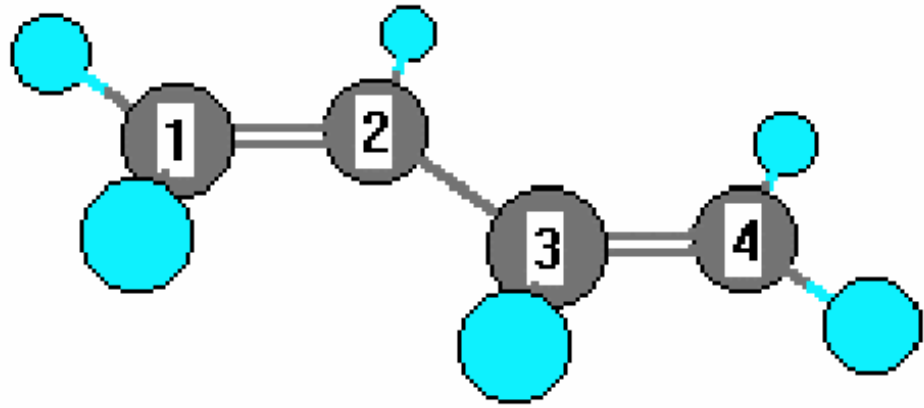
} 较稳定

➤ 共轭二烯的轨道图形



分子有较大的离域体系

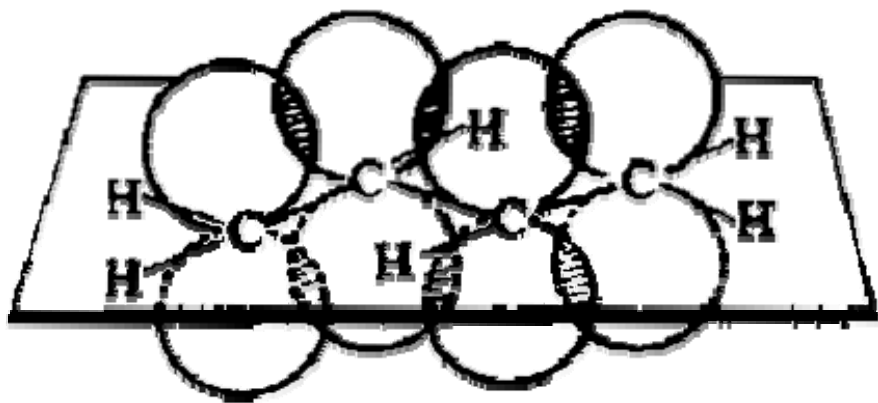
1,3-丁二烯结构



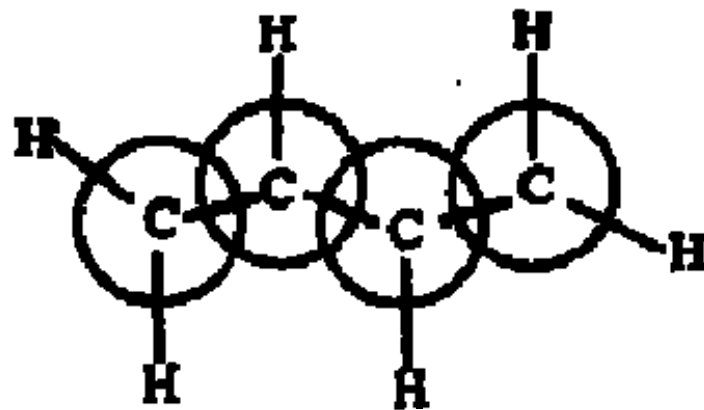
(1) 每个碳原子均为 sp^2 杂化

(2) 四个碳原子与六个氢原子处于同一平面。

- (3) 每个碳原子均有一个未参加杂化的p轨道，垂直于丁二烯分子所在的平面。
- (4) 四个p轨道都相互平行，不仅在C1-C2，C3-C4之间发生了p轨道的侧面交盖，而且在C2-C3之间也发生一定程度的p轨道侧面交盖，但比前者要弱。



π 键所在平面与纸面垂直



σ 键所在平面在纸面上

四个p轨道相互侧面交盖
所在平面与纸面垂直

- (5) C2-C3之间的电子云密度比一般 σ 键增大。键长(0.148nm) 缩短 (乙烷碳碳单键键长0.154nm)
- (6) C2-C3之间的共价键也有部分双键的性质
- (7) 乙烯双键的键长为0.133nm, 而C1-C2, C3-C4的键长却增长为0.134nm

• 丁二烯分子中双键的 π 电子云不是“定域”在 C1-C2 和C3-C4中间, 而是扩展到整个共轭双键的所有碳原子周围, 即发生了键的“离域”。

4.2.1 conjugative effect

(1) 共轭效应的产生

❖ 共轭效应，是由于分子中电子离域而产生的原子间相互影响的电子效应。

❖ 在共轭体系中，由于轨道之间的互相交盖，使共轭体系中电子云产生离域作用，键长趋于平均化，分子的内能降低、更稳定的现象，称为共轭效应。

❖ 静态共轭效应是分子固有的，动态共轭效应是在发生反应时表现出来的。

形成共轭体系条件 (1) 共平面 (2) π_n^m $m \leq 2n$

(2) 共轭效应的类型

$\pi - \pi$ 共轭 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ π 轨道与 π 轨道组成

Π_4^4 四个电子分布在四个碳原子上

$p - \pi$ 共轭 $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}\text{l}$ π 轨道与 p 轨道组成

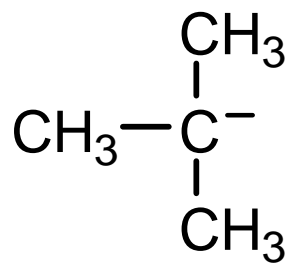
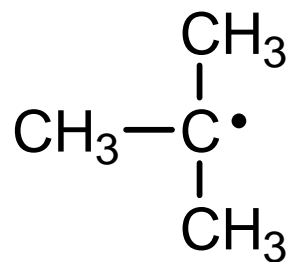
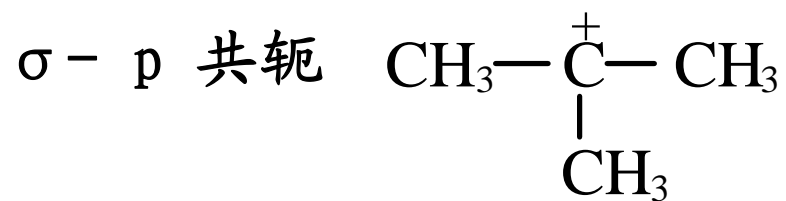
$p - \pi$ 共轭，使 C-C1 具有双键性质，所以 C1 不易被取代。

Π_3^4 四个电子分布在三个原子上

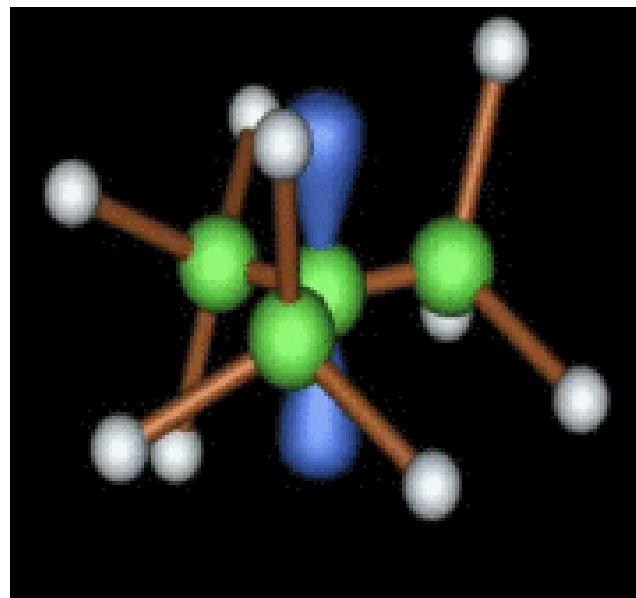
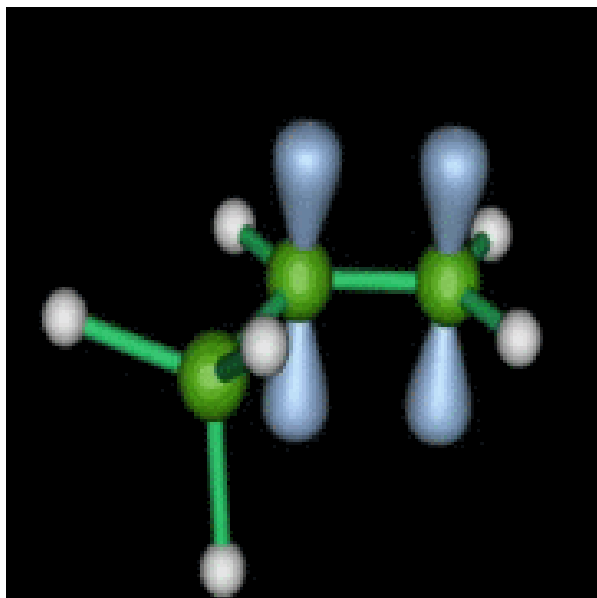
$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$ Π_3^4

$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ Π_3^2

$\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{\cdot}{\text{C}}\text{H}_2$ Π_3^3

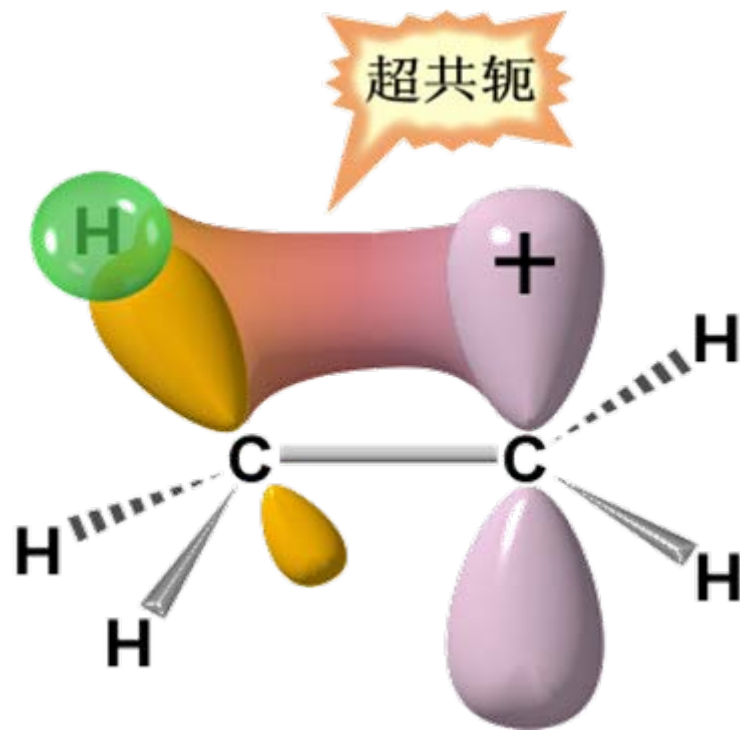


超共轭效应



碳正离子的稳定性—— σ -p 超共轭效应

带正电的碳原子具有三个 sp^2 杂化轨道，还有一个空 p 轨道。碳氢 σ 键和空 p 轨道有一定程度的交盖，使 σ 电子离域并扩展到空 p 轨道上。使正电荷有所分散，增加碳正离子的稳定性。这种作用称为 σ -p 超共轭效应



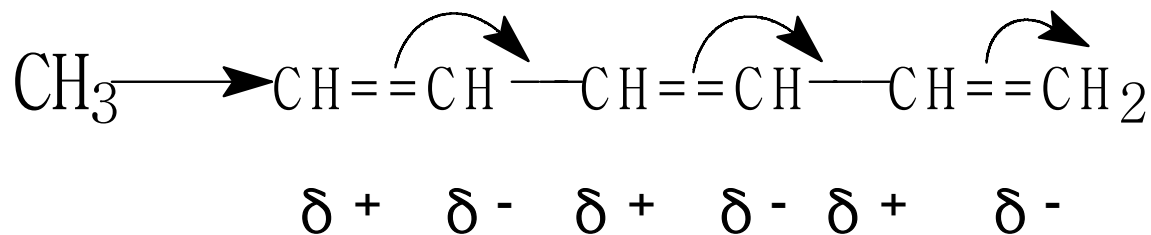
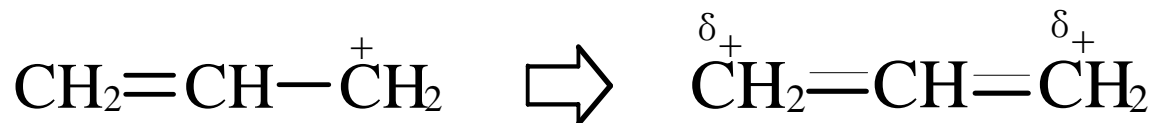
(3) 共轭效应的特征

- ❖ 共轭体系中各个 σ 键在同一平面上；
- ❖ 共轭体系中键长趋于平均化，原因是电子云的密度分布发生了改变；
- ❖ 易极化 — 折射率增高
- ❖ 共轭体系能量降低，分子较稳定，这是 π 电子离域的结果。

(4) 共轭效应的传递

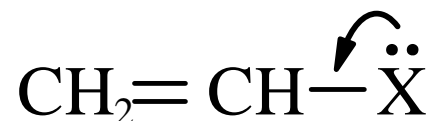
❖ 共轭效应是通过共轭 π 键传递，可以传递得很远，一般不随共轭链的增加而逐渐消失或减弱；

❖ 共轭体系一端受到电场的影响时，在共轭链上电子云部分正电荷和部分负电荷交替出现，即极性交替现象。



(5) 共轭效应的方向和强度

❖ p- π 共轭体系，p电子总是向不饱和的 π 键转移，为+C效应。



同族元素： $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{I}$

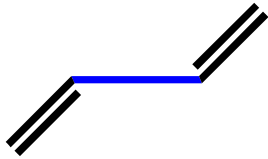
$-\text{OR} > -\text{SR}$

同周期元素： $-\text{NR}_2 > -\text{OR} > -\text{F}$

共轭二烯的两种平面构象

- 共轭二烯主要以平面构象存在（为什么？）

例：1, 3-丁二烯的两个平面构象



s-trans

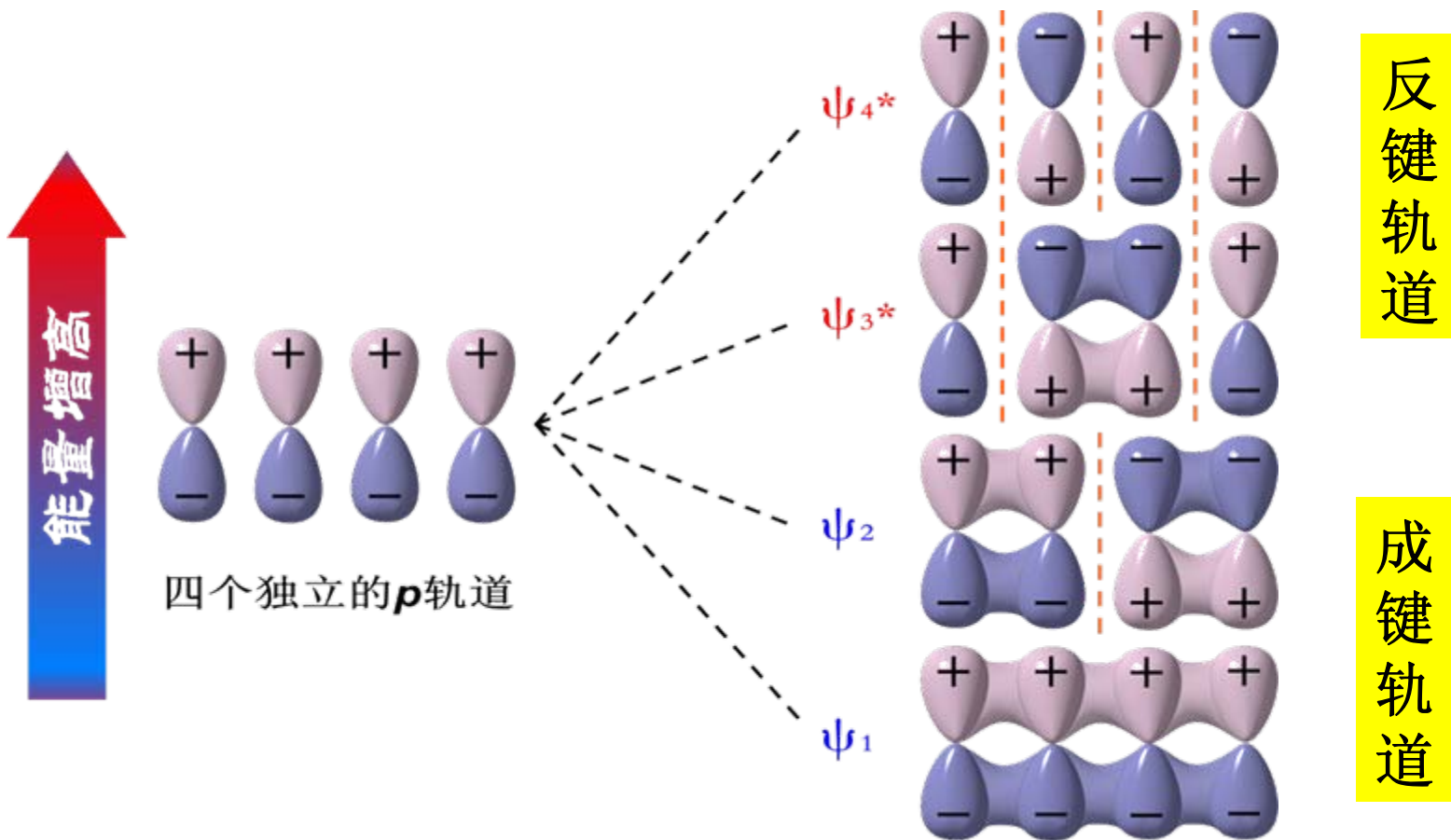


s-cis

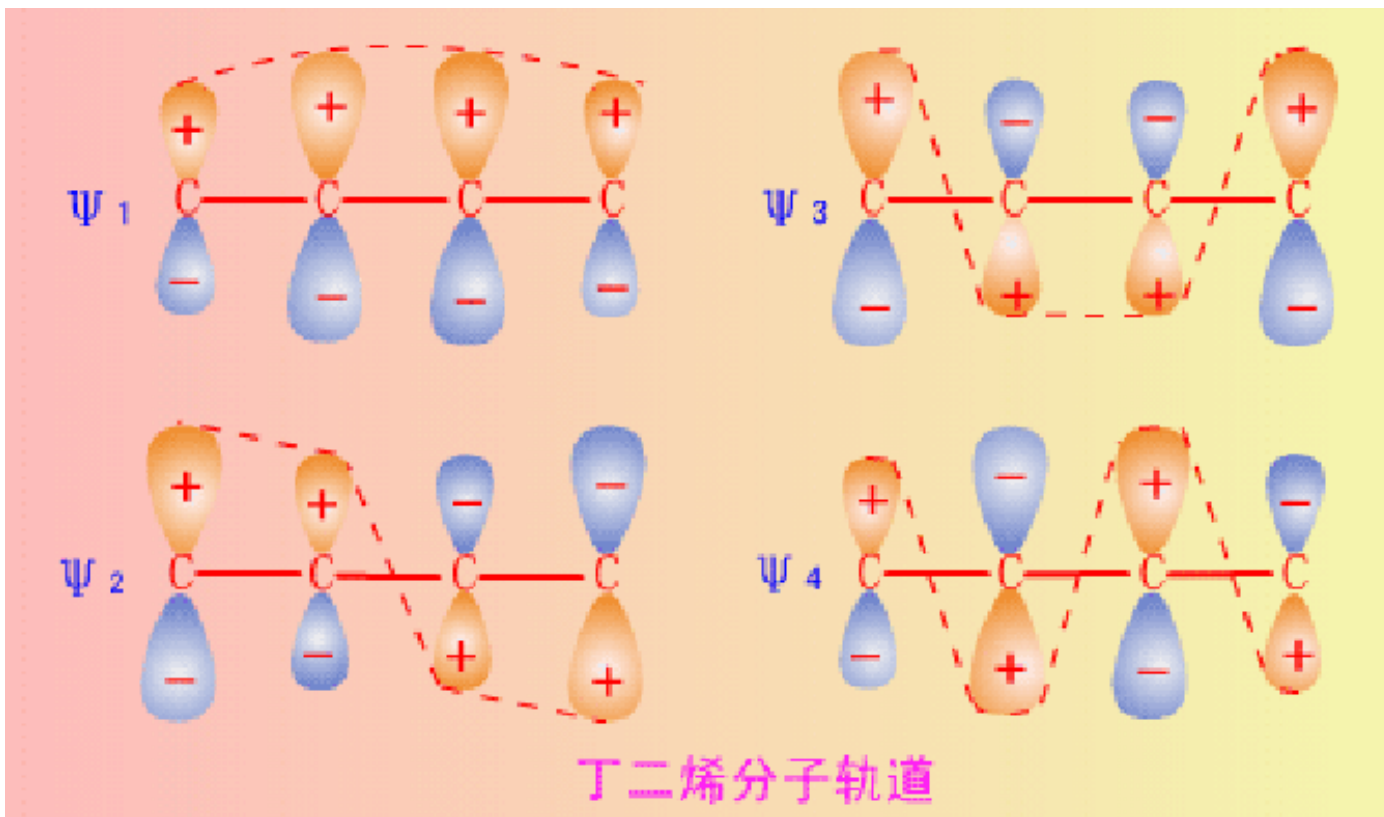
s-single（单键）

由单键产生的顺反异构

分子轨道理论——四个碳原子的四个p轨道组合四分子轨道



1,3-丁二烯的分子轨道图形



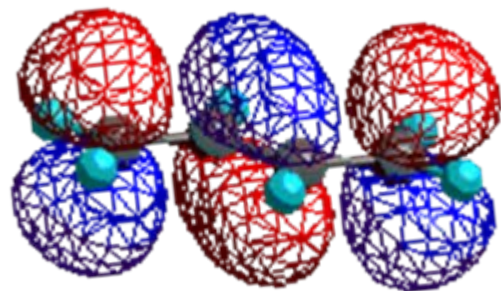
Ψ_1 无节面， π 电子分布在4个碳上，所有键都有 π 键性质

Ψ_2 1个节面， π 电子分布在 $C_1 \sim C_2$ 、 $C_3 \sim C_4$ 间；

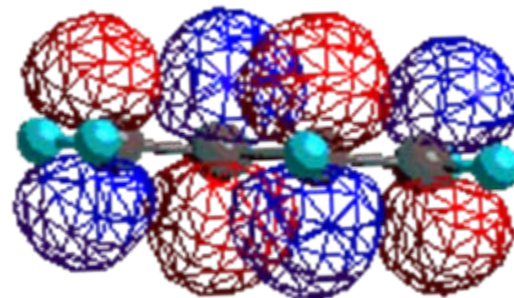
Ψ_3 2个节面， π 电子分布在 $C_2 \sim C_3$

Ψ_4 3个节面，能量最高

反键轨道

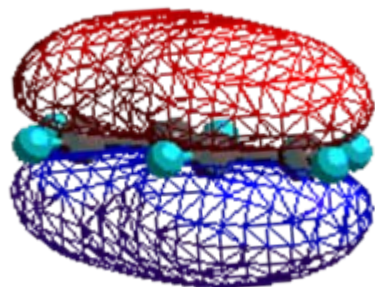


$\pi 3^*$

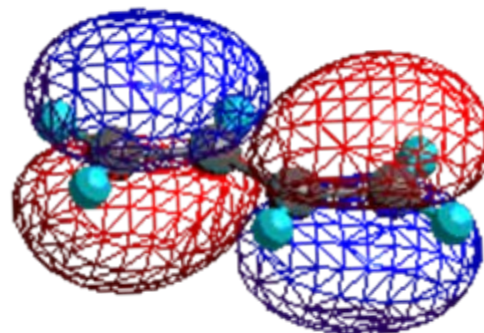


$\pi 4^*$

成键轨道



$\pi 1$



$\pi 2$

1,3-丁二烯的成键反键轨道图形

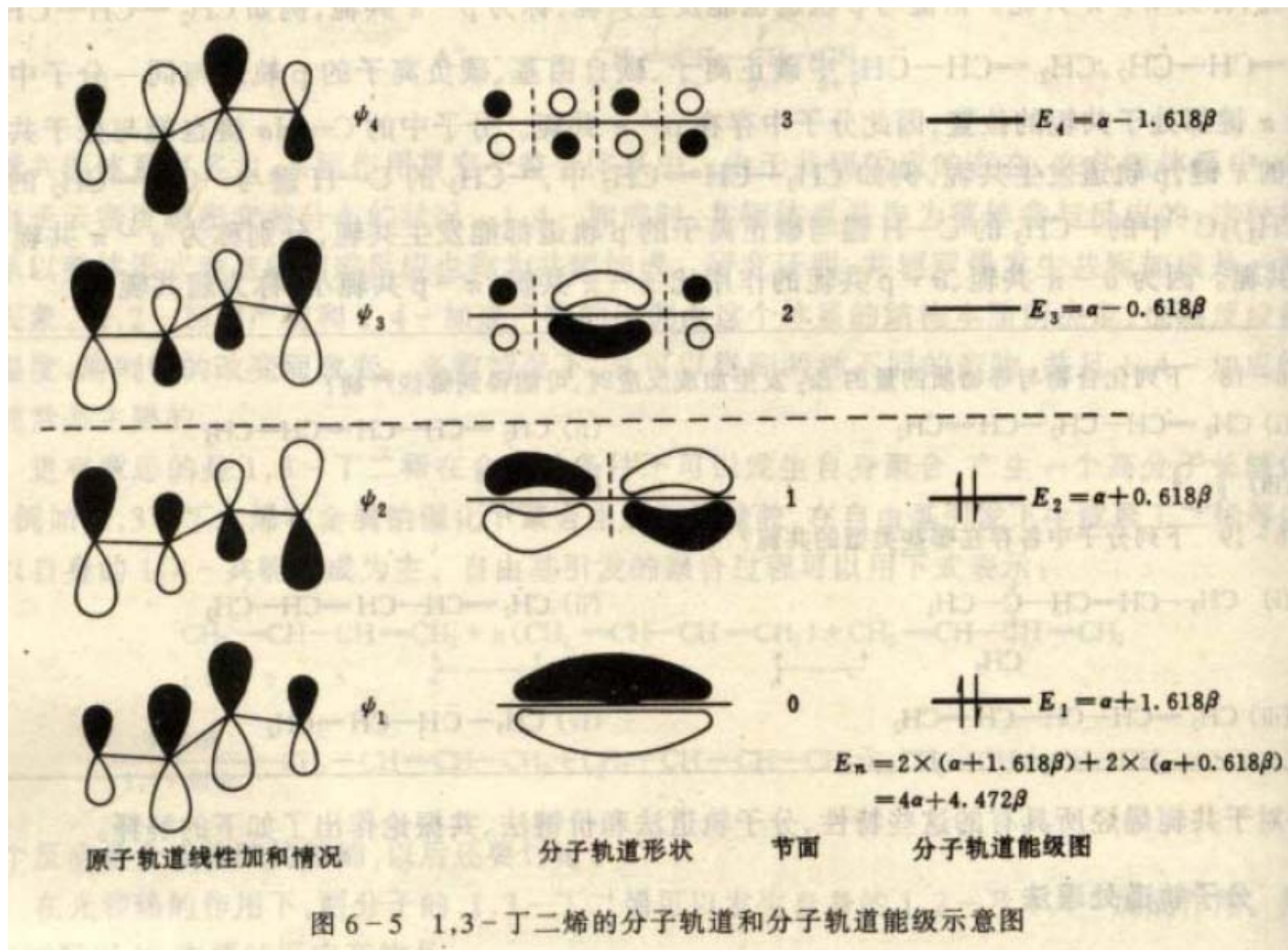
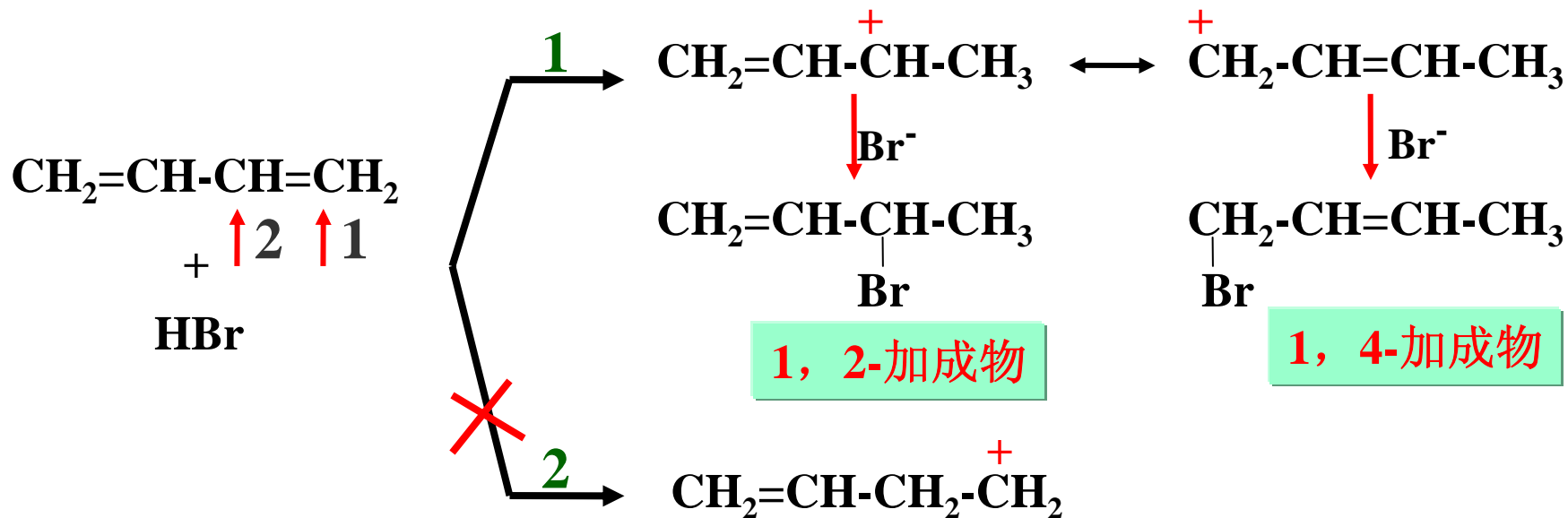


图 6-5 1,3-丁二烯的分子轨道和分子轨道能级示意图

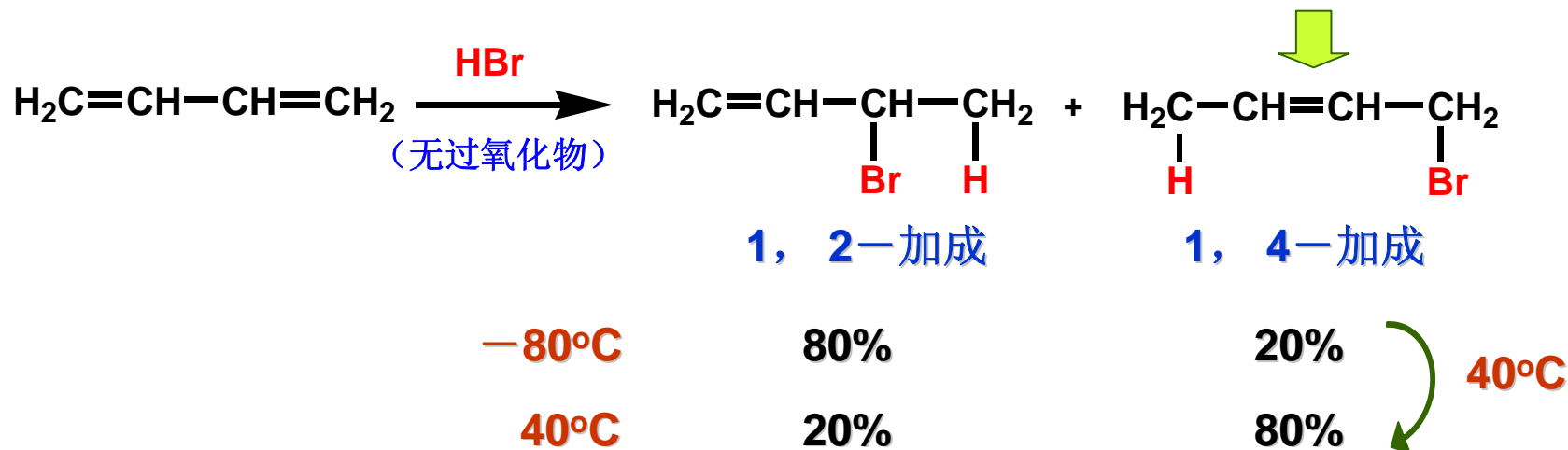
4.3 Chemical properties of conjugated dienes



结论： 共轭二烯与亲电试剂反应有两种可能的加成方式

■ 实验结果

注意：双键位置有变化

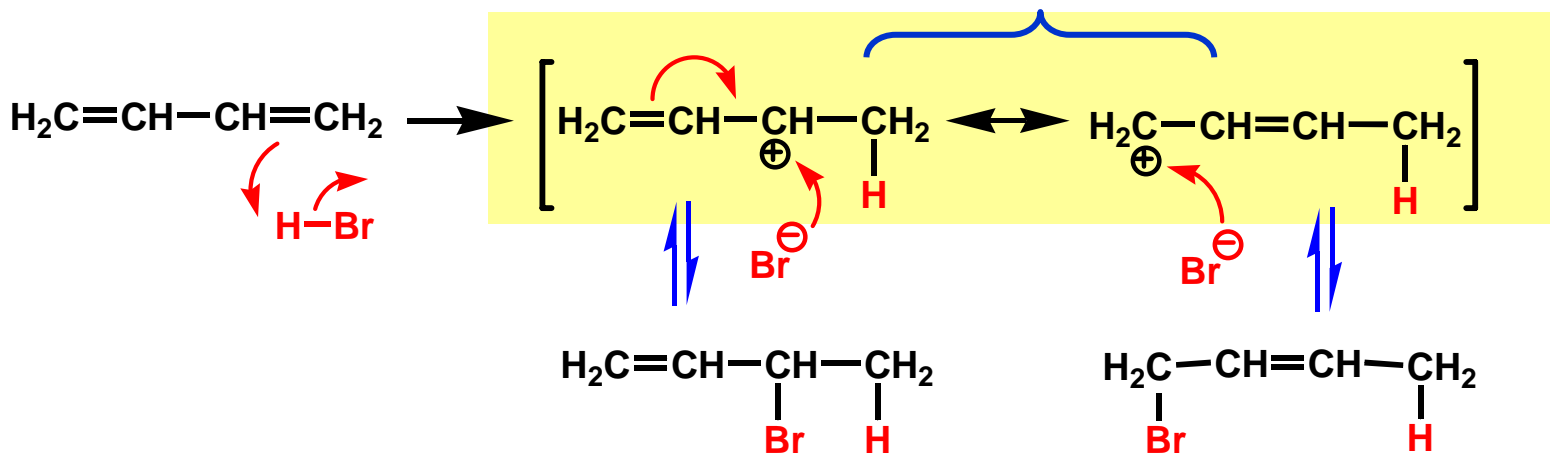


➤ 实验结果提示的信息

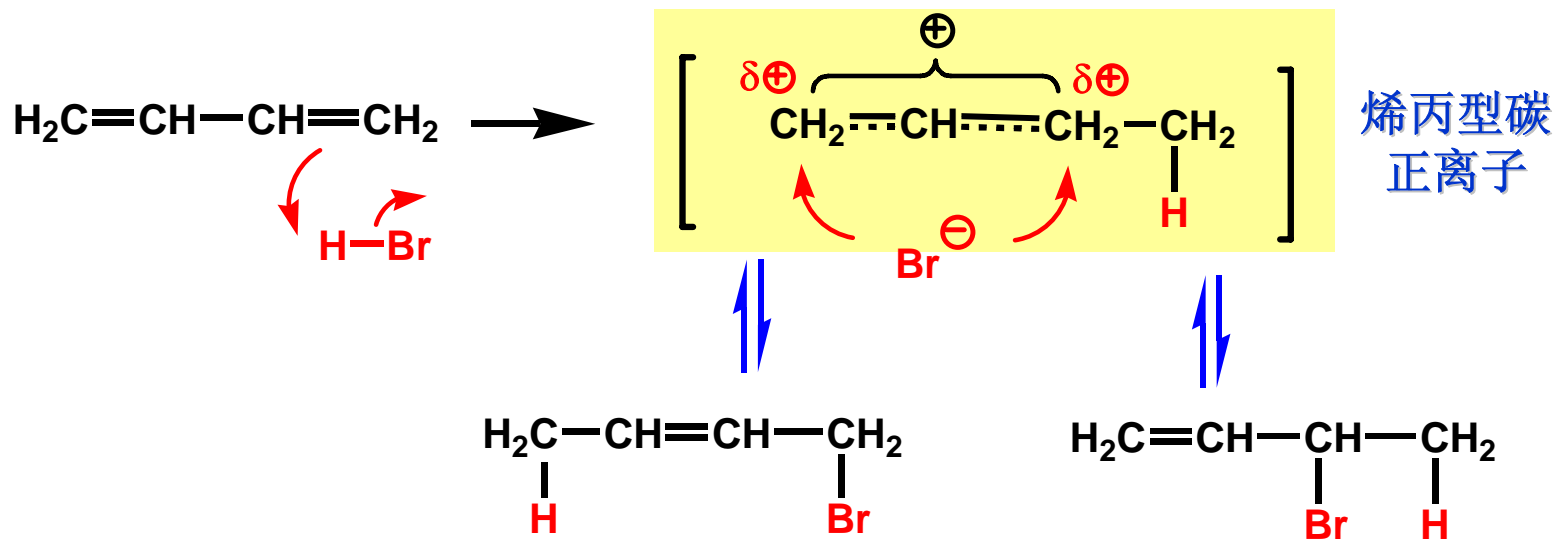
- **低温时：** 1, 2-加成产物易生成（**活化能较低**），是由反应速度决定的产物（**动力学控制**）。1, 4-加成不易进行（活化能较高）。
- **加热时：** 1, 4-加成为主要产物（**达到平衡时比例高**），说明较为稳定。是由稳定性决定的产物（**热力学控制**）
- **低温产物比例加热后变化：** 1, 4-加成产物较稳定，**反应可逆**。

➤ 反应机理（用共振论法解释）

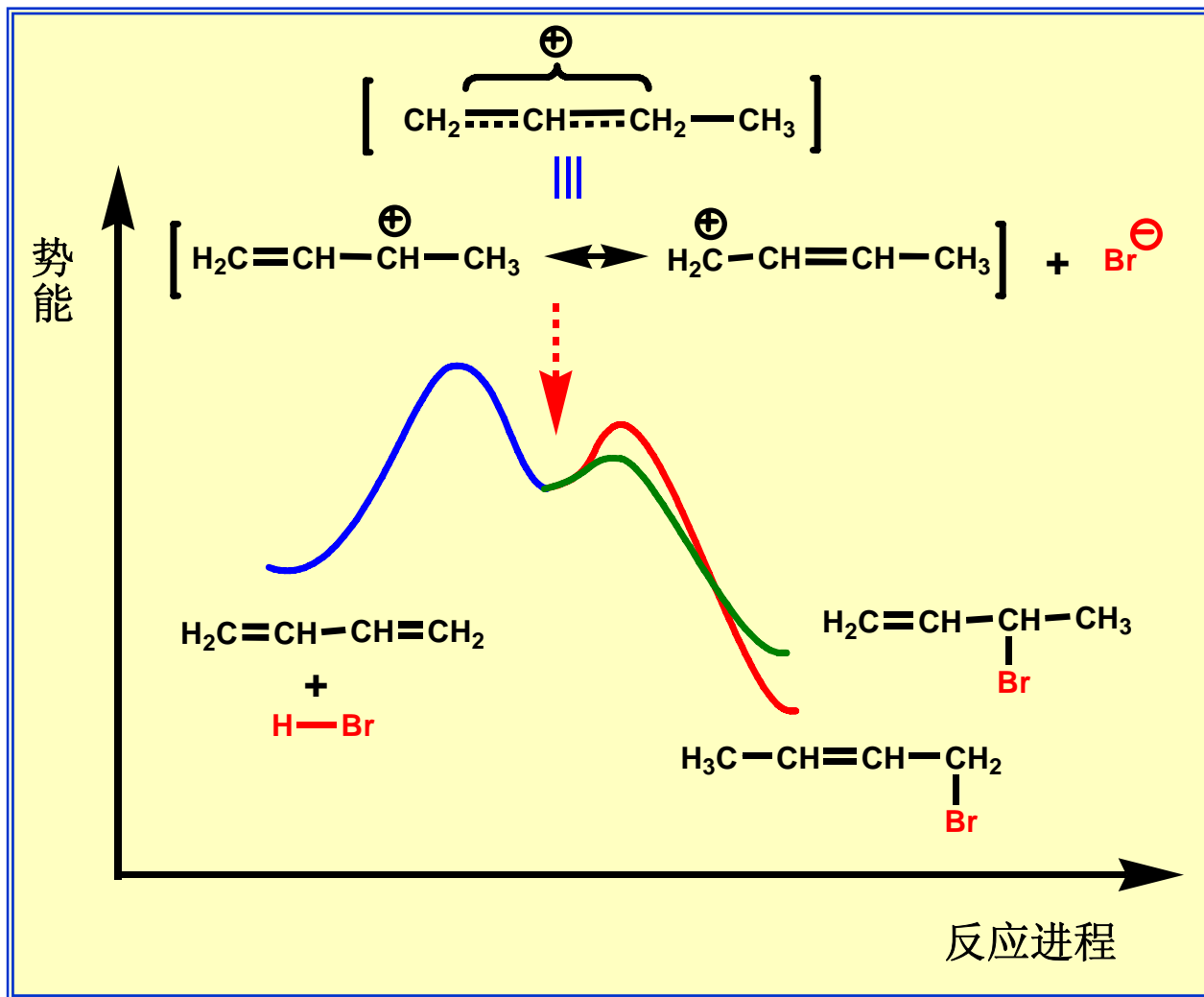
烯丙型碳正离子



另一表示方法：

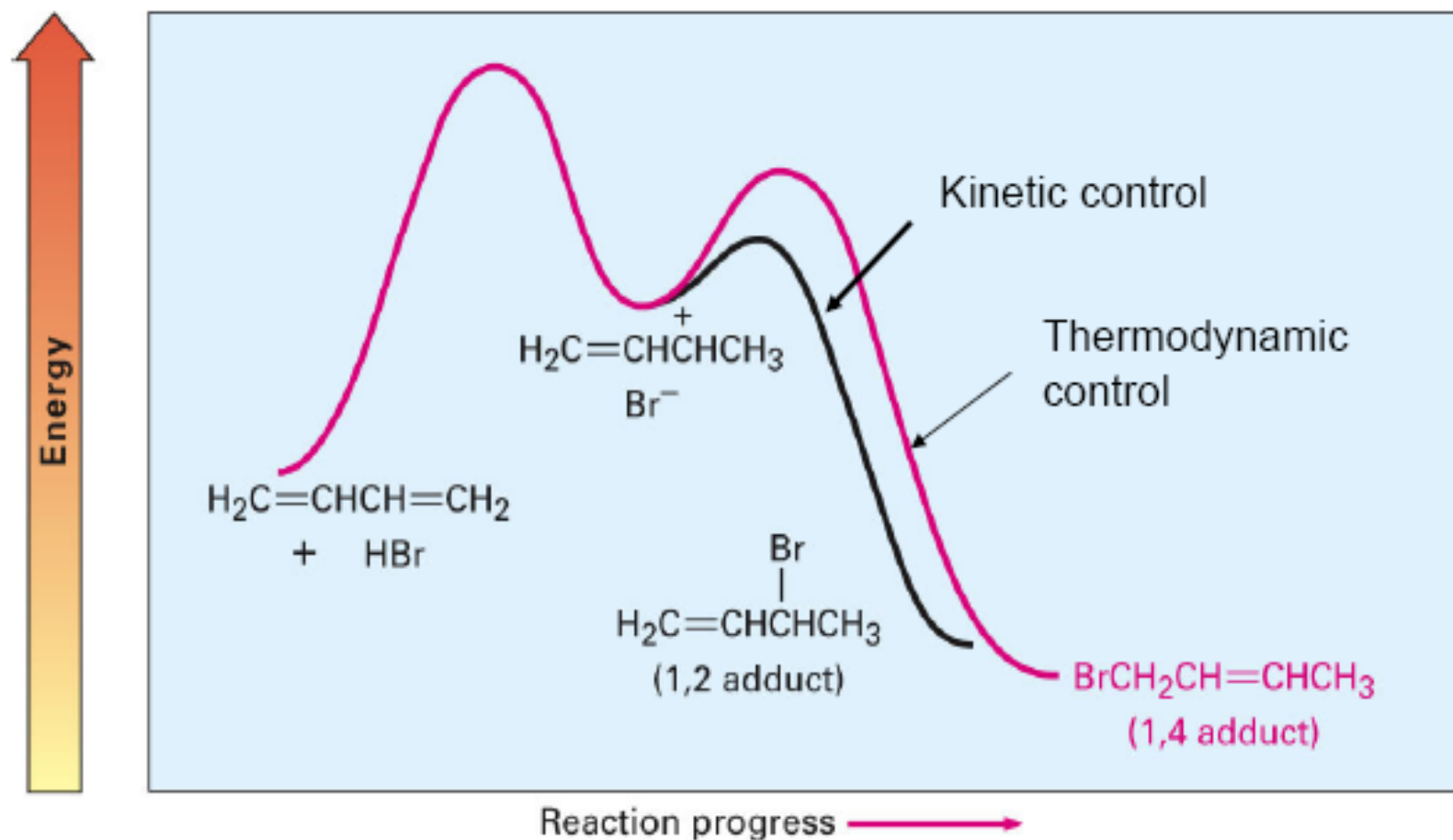


➤ 反应进程—势能变化示意图

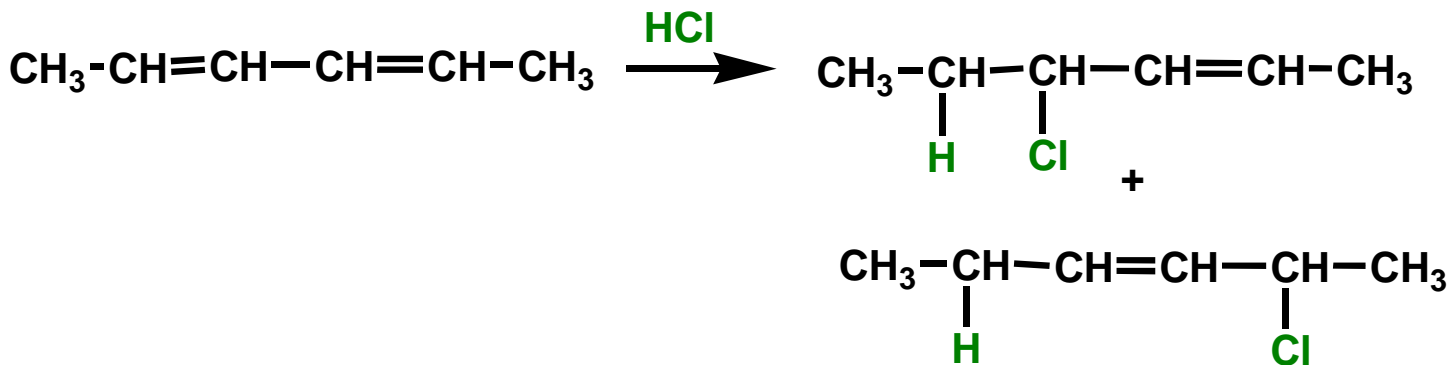
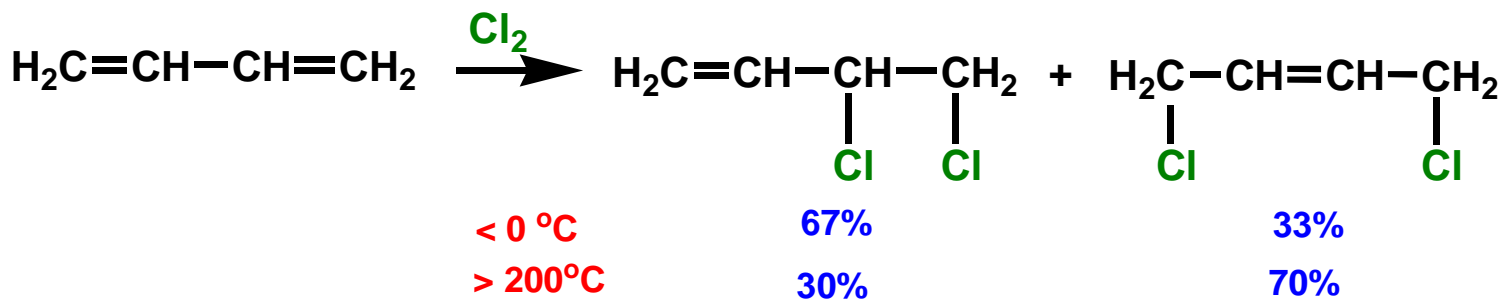
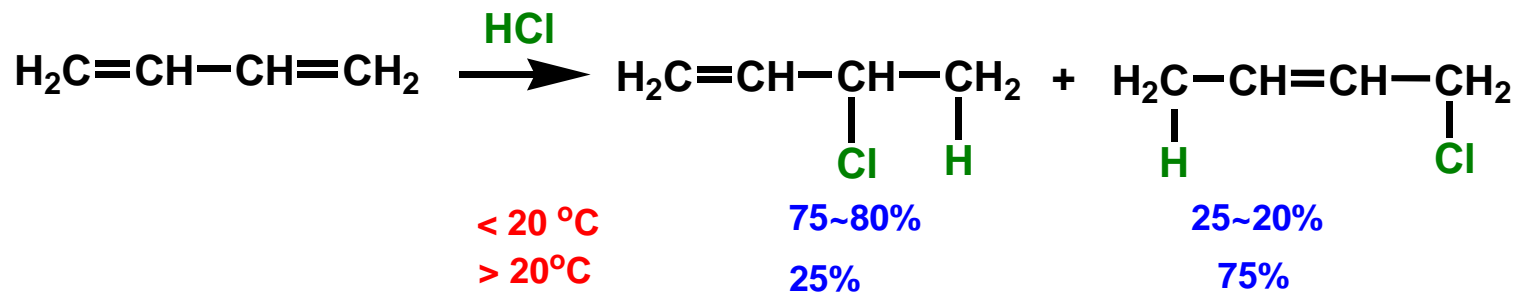


• 1, 2-加成产物生成较快，解离也较快。

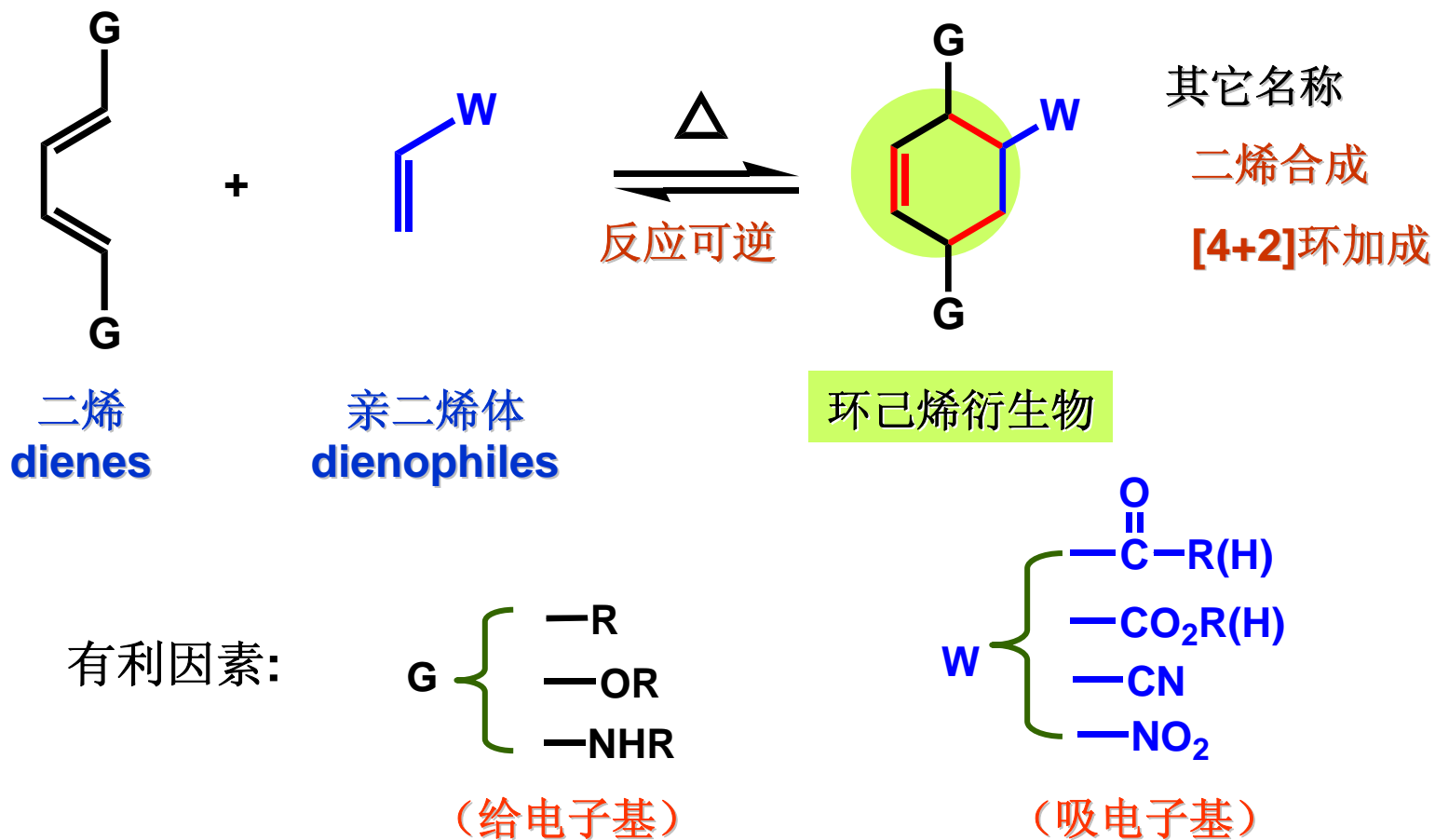
• 1, 4-加成产物生成较慢，解离也较慢。



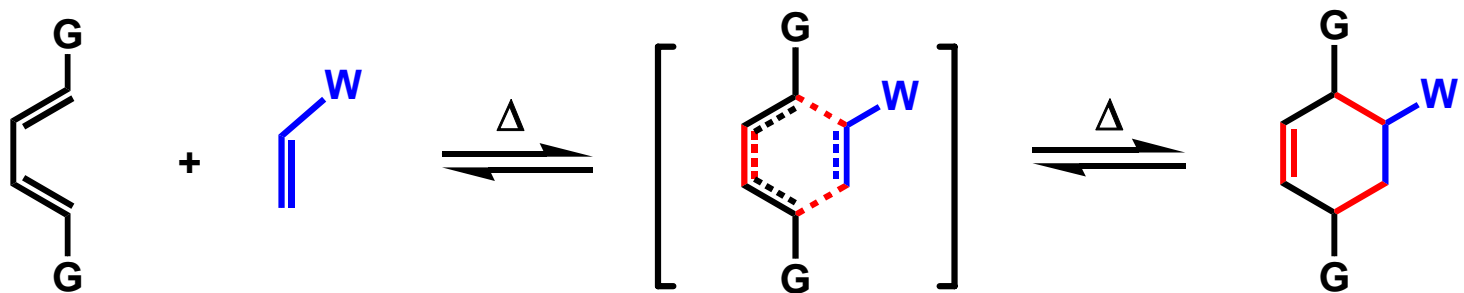
➤ 其它例子



4.3.2 Diels-Alder Reaction



➤ Diels-Alder反应机理



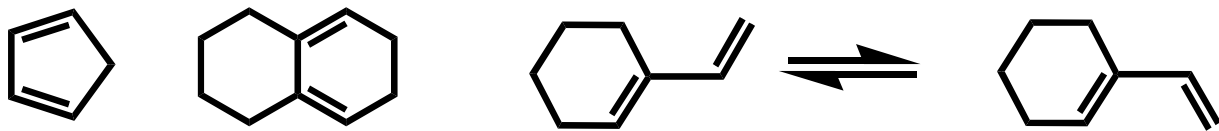
六员环过渡态

协同机理

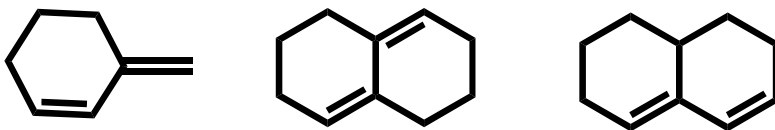
➤ 二烯体的立体结构要求:

s-cis构象

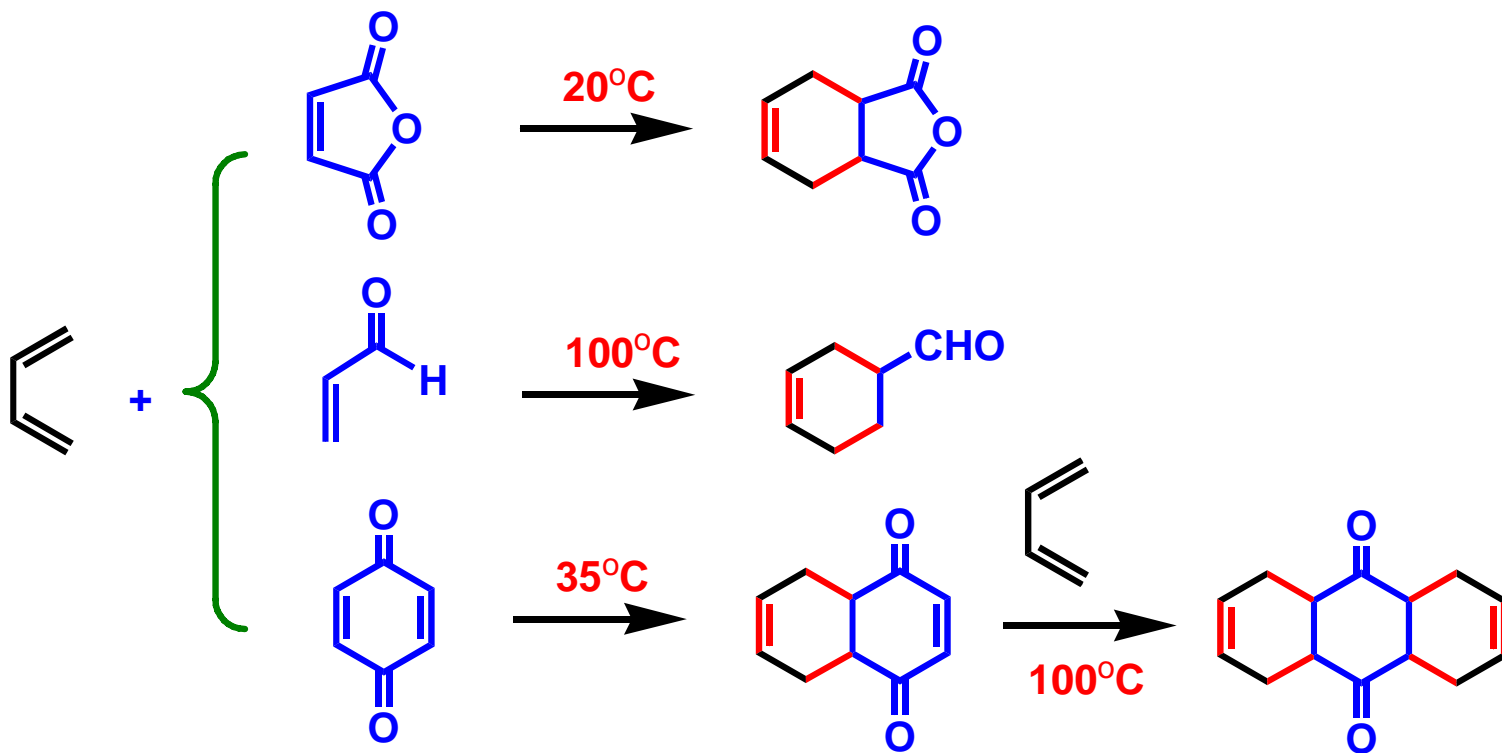
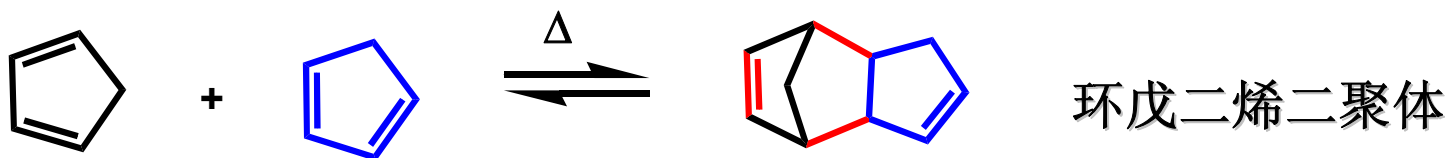
s-cis 构象
(可反应)



s-trans 构象
(不能反应)

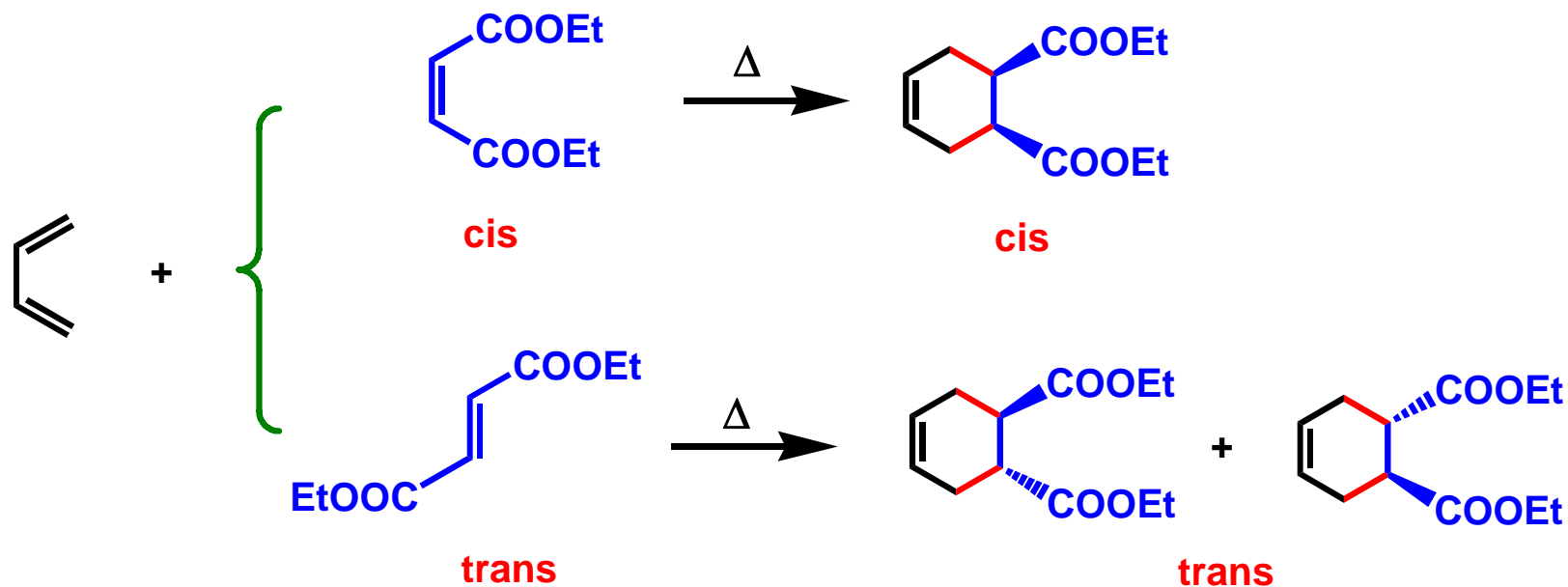


➤ 一些简单的Diels-Alder反应例子



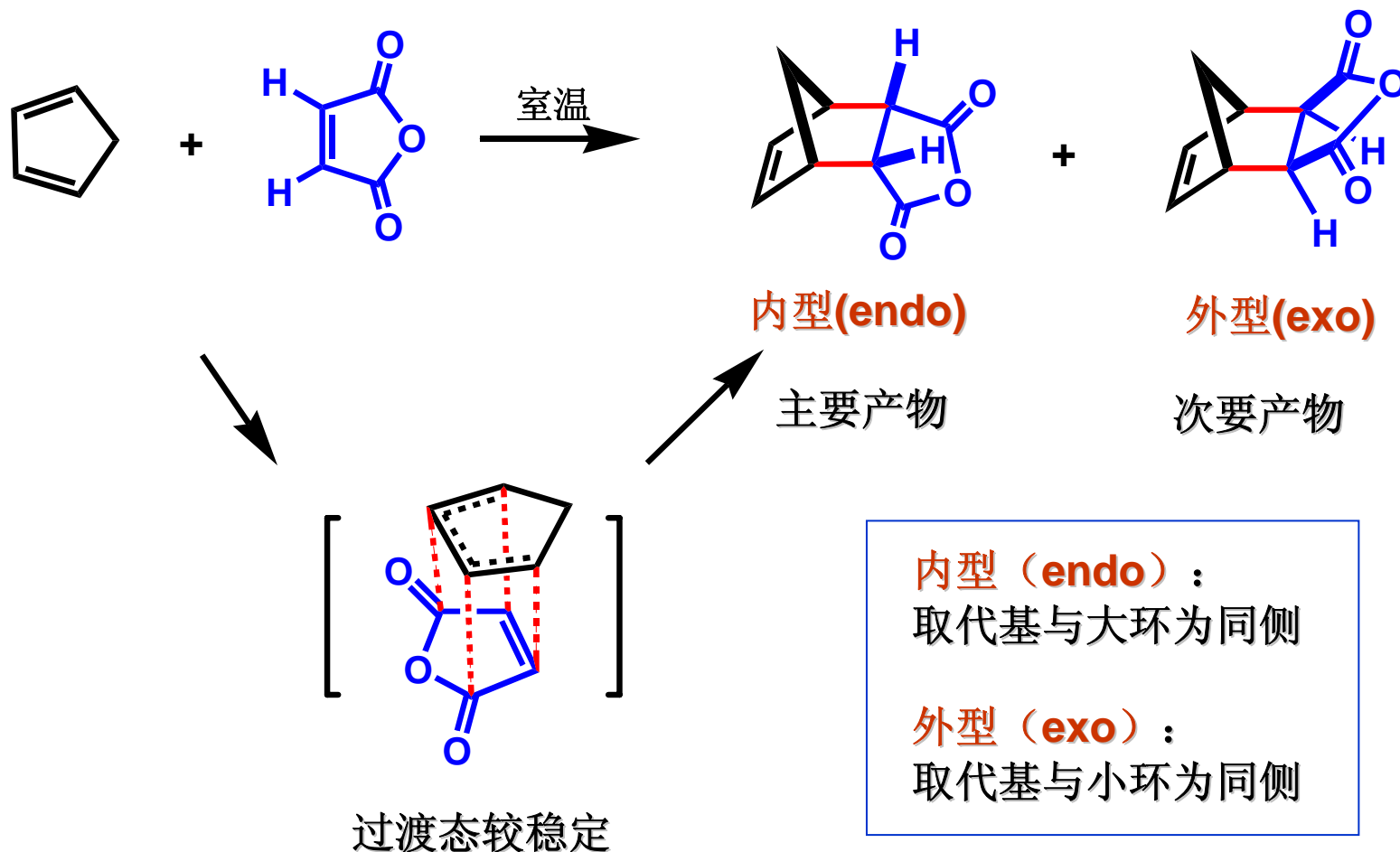
Diels-Alder反应的立体化学

- Diels-Alder反应是立体专一性反应（相对于亲二烯体）

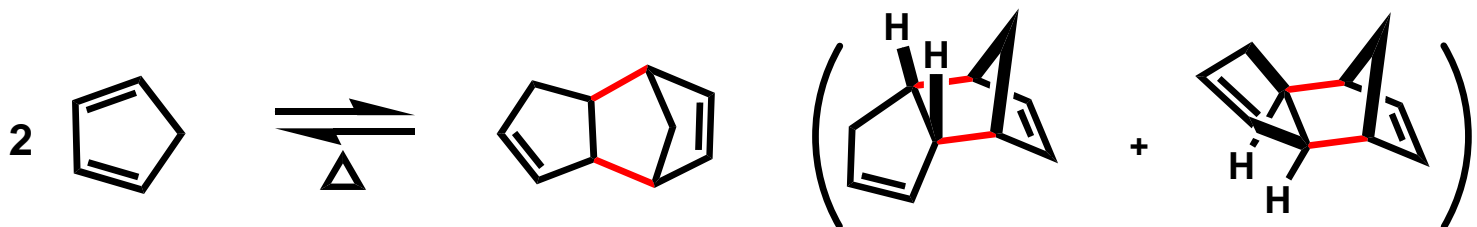


产物与亲二烯体的顺反关系保持一致

■ 产物为桥环时，一般优先生成内型(endo)产物

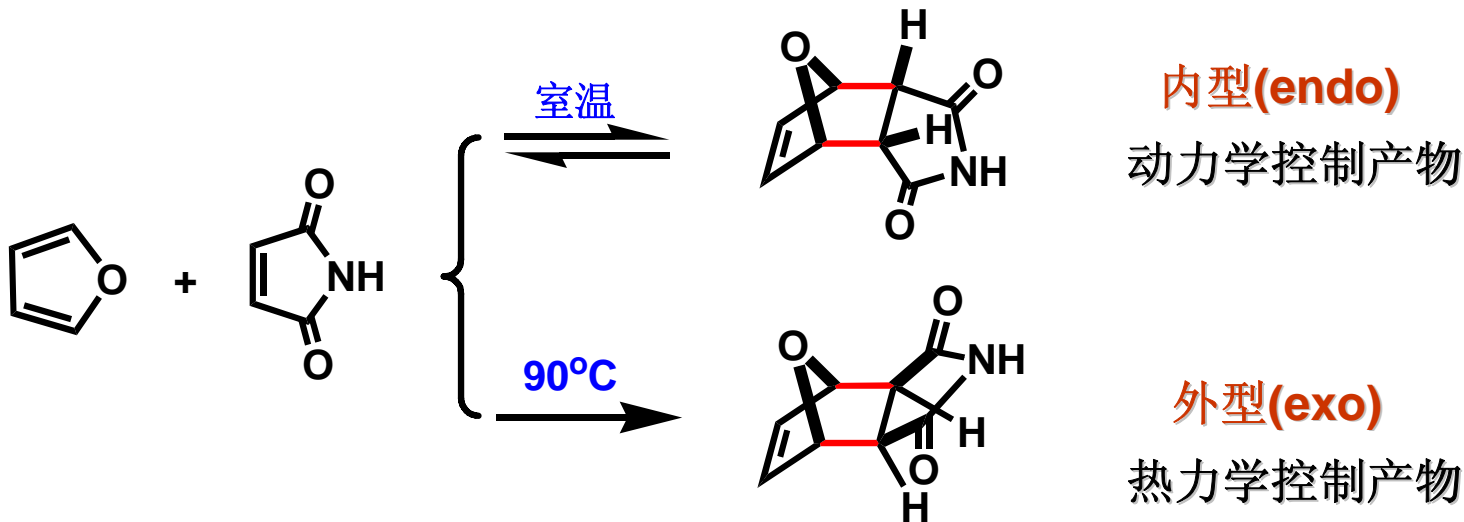


例：一些立体选择性的Diels-Alder反应



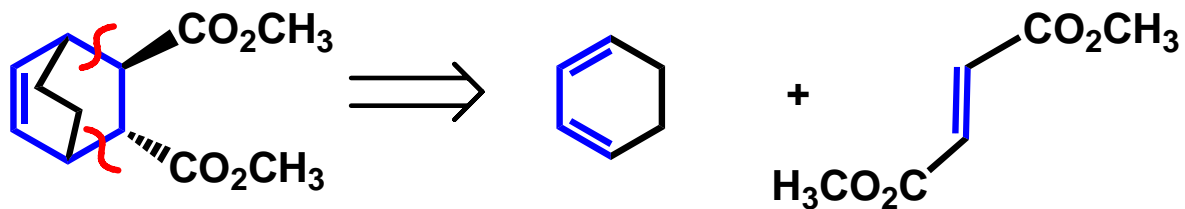
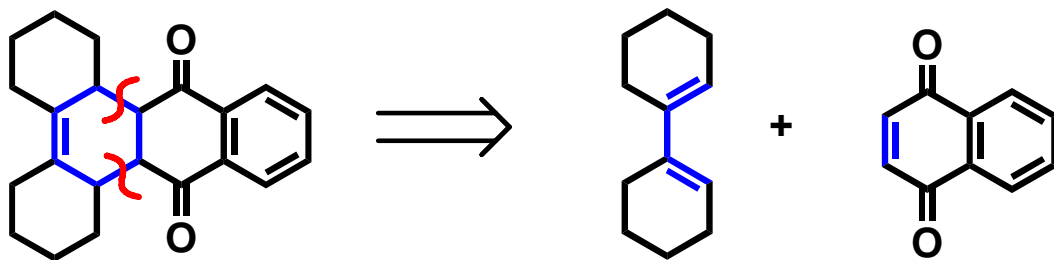
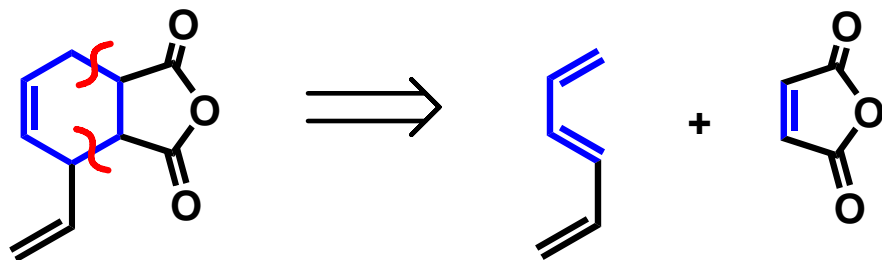
内型(endo)
主要产物

外型(exo)
次要产物



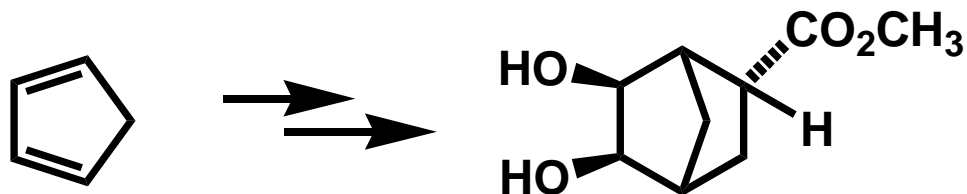
Diels-Alder反应在合成上的应用

■ 合成取代环己烯衍生物

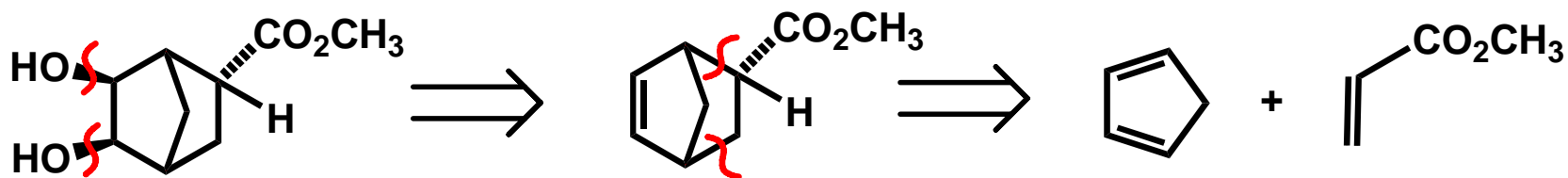


反式

例：完成下列合成



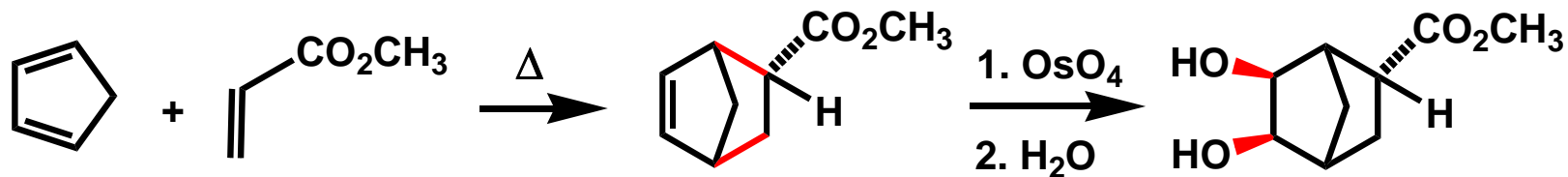
•反合成分析:



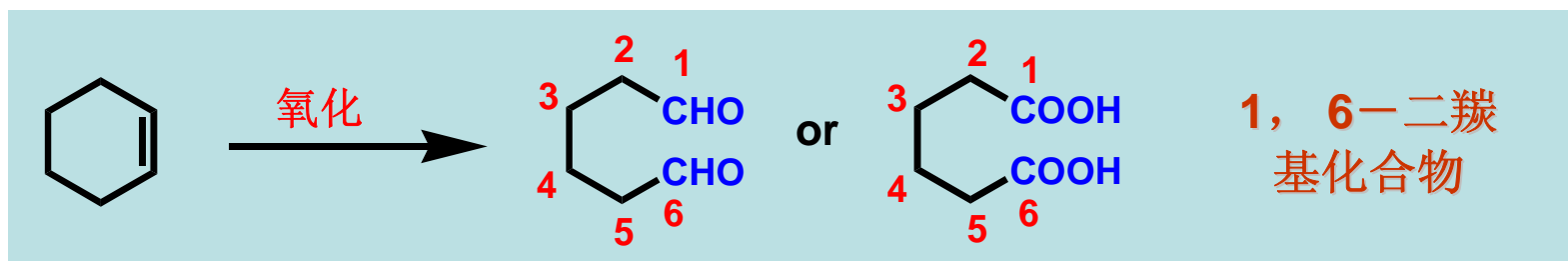
顺式邻二醇

环己烯衍生物

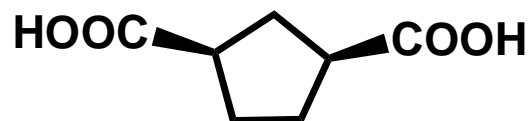
•合成:



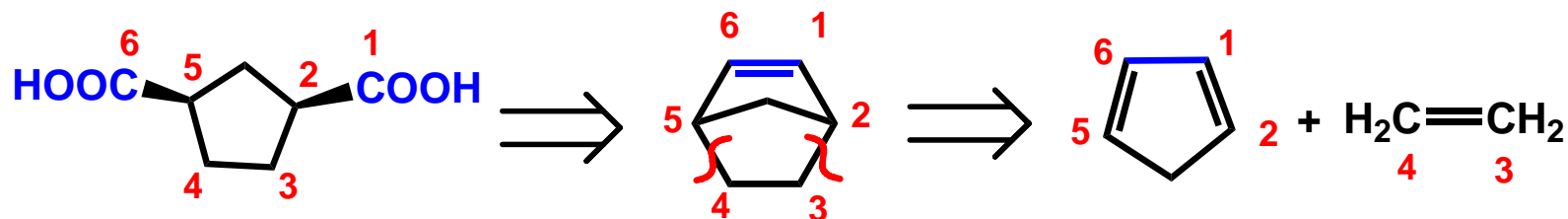
■ 合成1, 6-二羰基化合物



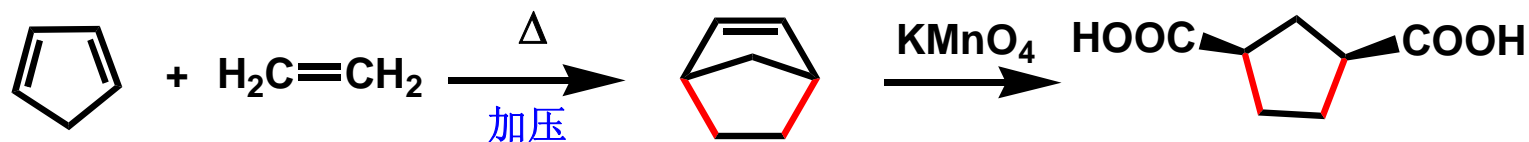
例：合成环戊烷-1, 3-二羧酸



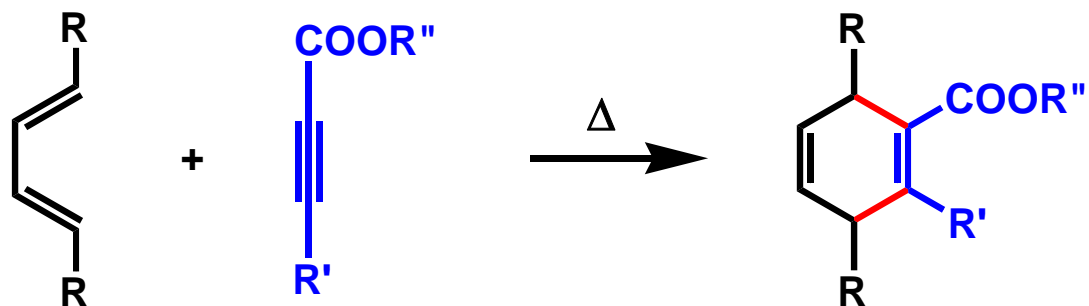
• 反合成分析：



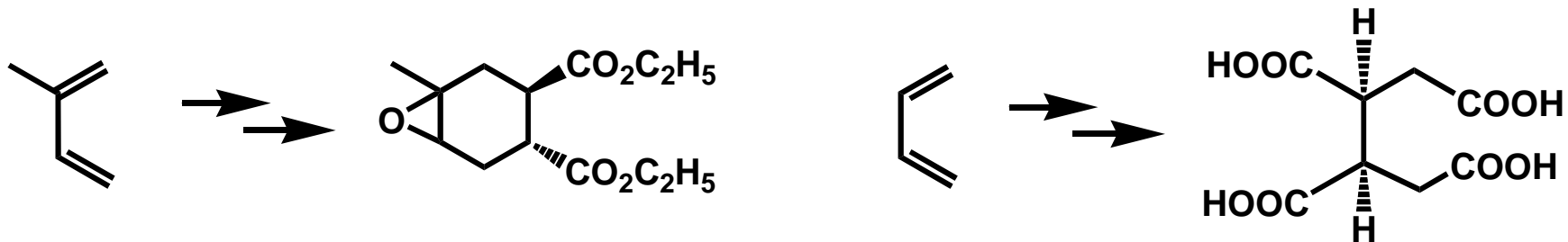
• 合成：



■ 其它应用



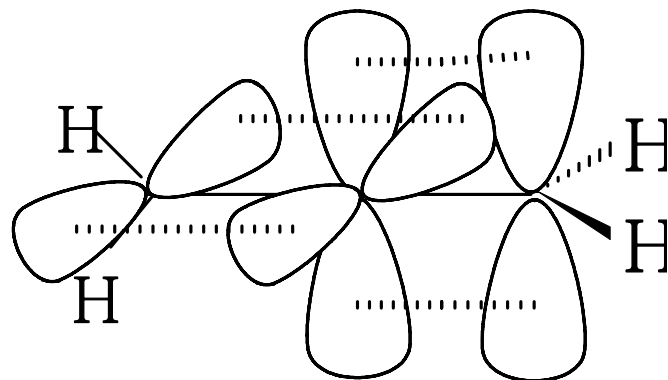
思考题：完成下列转变（用**Diels-Alder**反应及其它氧化反应，除指定原料外，还可用其它必要的有机无机试剂）



唯一原料

累积二烯烃

1. 丙二烯的结构



2. 丙二烯型化合物的立体异构

