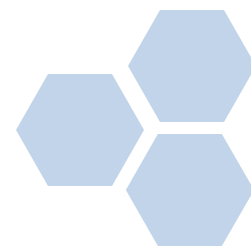




有机化学

健康管理学院 邓华明





第三章

烯烃

学习目标

1. 掌握烯烃和二烯烃的通式、顺反异构、命名；
2. 掌握烯烃和二烯烃的分子结构的特点，理解 π 键的成键特点及特性；
3. 了解烯烃和二烯烃的物理性质和变化规律；
4. 重点掌握烯烃和二烯烃的化学性质，理解不对称烯烃的加成规律和二烯烃的 1, 4—加成规律；
5. 了解乙烯、聚乙烯、1, 3—丁二烯在工业上的应用。



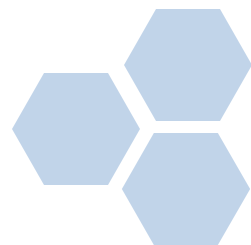


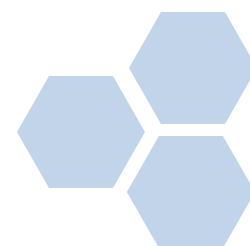
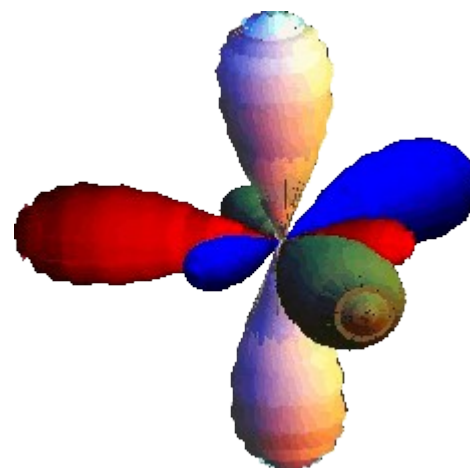
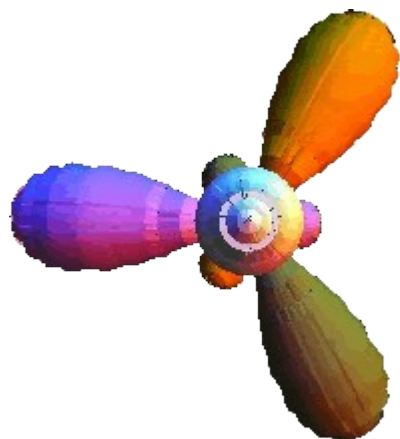
分子中含有碳—碳双键的烃，叫做烯烃。

一、 烯烃的结构

(一) 乙烯的平面结构

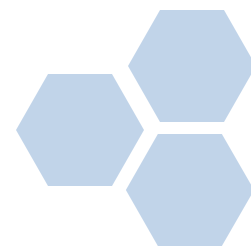
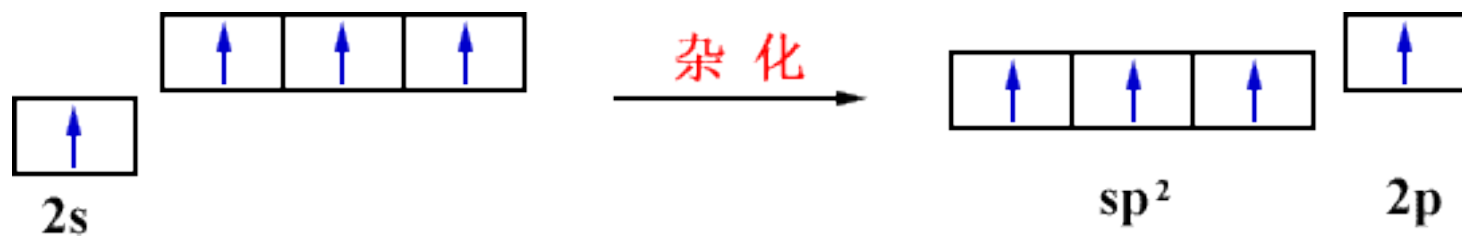
近代物理方法证明，乙烯分子中的双键并不等于两个单键， $C - C$ 的键能为 347.3kJ/mol ，而 $C = C$ 的键能是 610.9kJ/mol ，小于两个 $C - C$ 的键能之和。可以肯定，双键中的两个价键是不同的。其中包含一个较弱的共价键。乙烯分子中所有原子均分布在同一平面内，键角接近 120° 所以乙烯碳原子的几何构型为平面三角形。





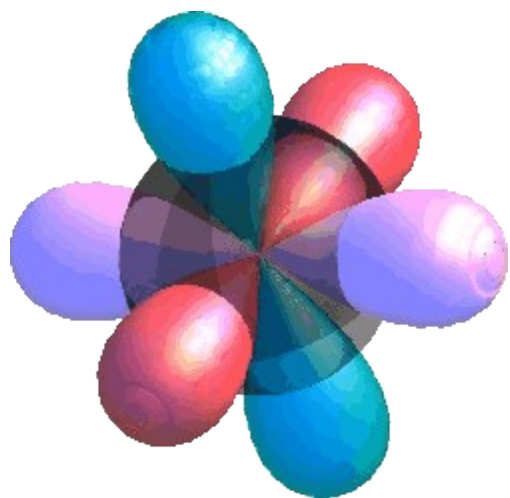


(二) 碳原子的 sp^2 杂化

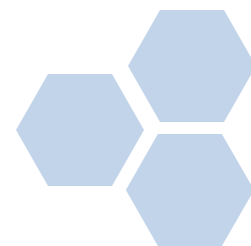
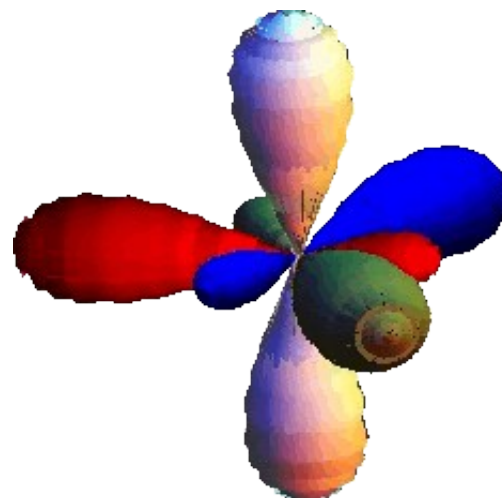




sp^2 杂化轨道立体图



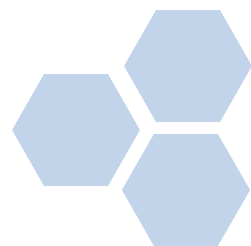
杂化





(三) 乙烯的形成

轨道杂化理论认为：乙烯在成键时，两个碳原子各以一个 sp^2 杂化轨道互相重叠，形成一个 $C - C \sigma$ 键，每个碳原子又各以两个 sp^2 杂化轨道分别与两个氢原子的 s 轨道形成 $C - H \sigma$ 键；这五个 σ 键都在同一个平面上。这样每个碳原子剩下的 p 轨道的对称轴垂直于 σ 键所在的平面，而且彼此平行，从侧面相互作用，肩并肩发生重叠，于是就形成了另一种键，称 π 键。





(四) π 键的特点

p 轨道侧面重叠程度比一般 σ 键小得多，所以 π 不如碳碳 σ 键牢固，比较容易断裂。

C — C σ 键的键能： 347.3kJ/mol

C — C π 键的键能： 263.6kJ/mol

由于 π 键的电子云不像 σ 键电子云那样集中在两个原子核连线之间，而是垂直并对称地分布在 σ 键所在平面的上下方。这样原子核对 π 电子的束缚力较小，电子的流动性大，在受外界影响时， π 电子云易极化，容易发生反应。C = C 联结的两个原子不能相对地自由旋转。





比较说明一个 σ 键与一个 π 键之间的异同

σ 键	π 键
(1) 由原子轨道间头对头交盖而成；	(1) 原子轨道间肩并肩侧面交盖而成；
(2) 电子云对键轴呈圆柱形对称分布；	(2) 电子云以 σ 键轴所在平面为对称面分布为上下两层；
(3) 交盖充分，键能大；	(3) 交盖不够充分，键能小；
(4) 能自由旋转；	(4) 不能自由旋转；
(5) 两个原子间只能有一个 σ 键；	(5) 两个原子间可以有一个或两个 π 键；





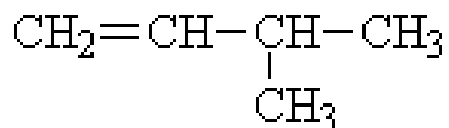
二、烯烃的同分异构

(一) 构造异构

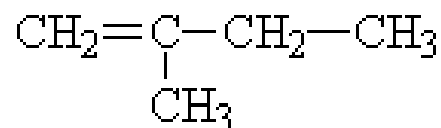
碳碳双键的位置相同，但其它碳原子的连接次序不同而产生的碳干异构。



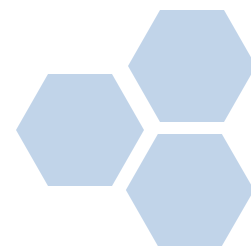
1-戊烯



3-甲基-1-丁烯



2-甲基-1-丁烯





2. 官能团的位置异构

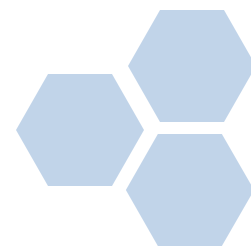
碳原子的连接次序相同，而碳碳双键的位置不同而产生的异构。



1—戊烯



2—戊烯



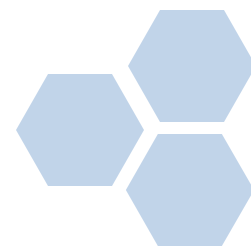


3 . 顺反异构体

有些烯烃不仅存在碳链异构和位置异构，还存在另一种现象，叫顺反异构。

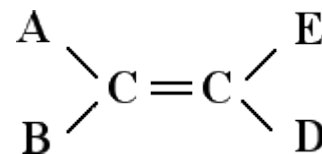
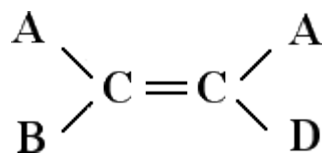
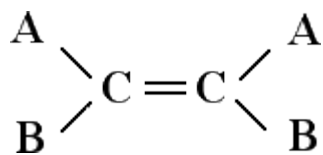
分子产生顺反异构现象必须在结构上具备两个条件：

- ① 分子中必须有限制旋转的因素，如碳碳双键；
- ② 以双键相连的每一个碳原子必须和两个不同的原子或基团相连。

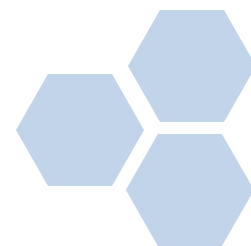
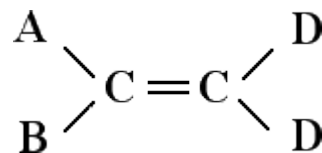
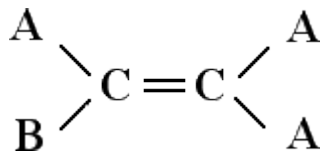




如有下列结构形式的物质，都有顺反异构现象：

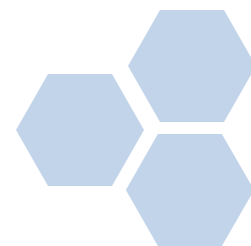
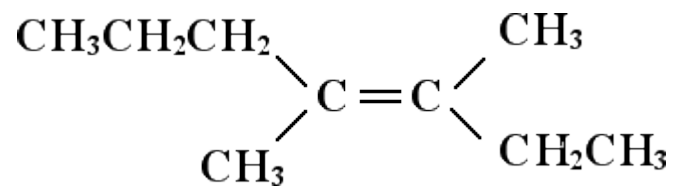
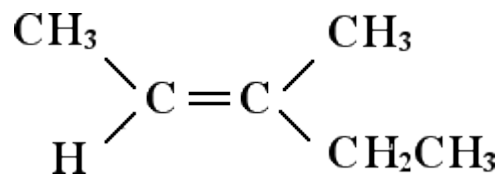
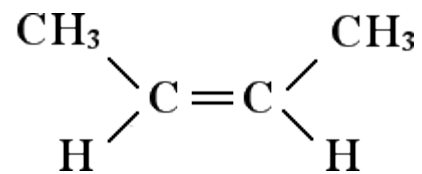
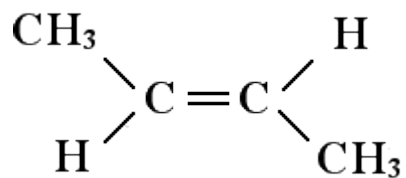


若有组成双键的碳原子之一，所连的两个基团是相同的，就没有这种异构现象。





判断





1. 衍生物命名法

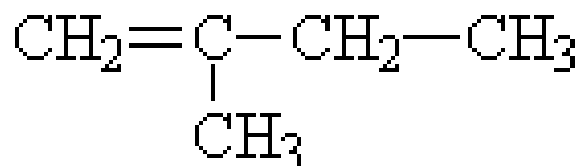
衍生物命名法是以乙烯作为母体，把其它烯烃看作是乙烯的烷基衍生物。



甲基乙烯



对称甲基乙基乙烯



不对称甲基乙基乙烯





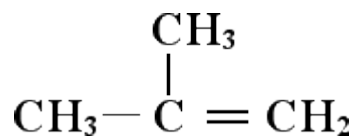
2. 系统命名法

- ① 主链的选择：选择含 $C = C$ 双键在内的最长碳链为主链，根据主链的碳原子数称为某烯，主链以外的其它支链作为取代基。
- ② 主链的编号：从靠近双键最近的一端将主链进行编号。
- ③ 官能团的标注：标注双键的位次，写在母体烯烃的前面。
- ④ 写出全称：按取代基的位置、个数、名称、碳碳双键的位置、母体烯烃的名称的顺序书写（注意：位置与名称之间一定用短横“—”隔开）。

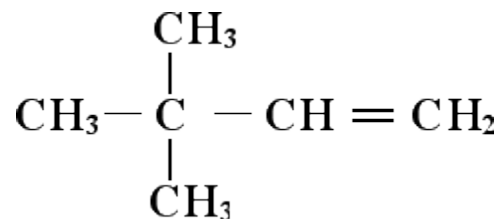




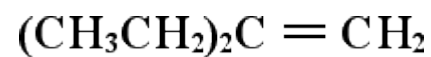
用系统命名法命名下列化合物



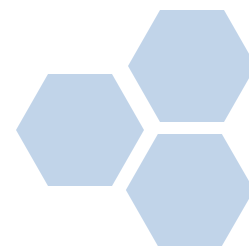
2-甲基丙烯

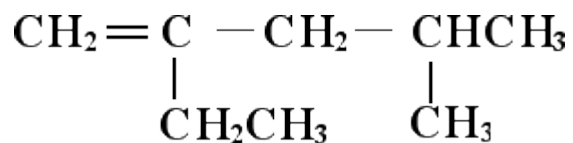


3,3-二甲基-1-丁烯

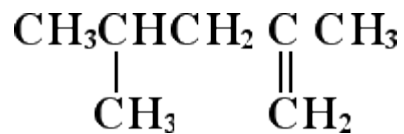


2-乙基-1-丁烯

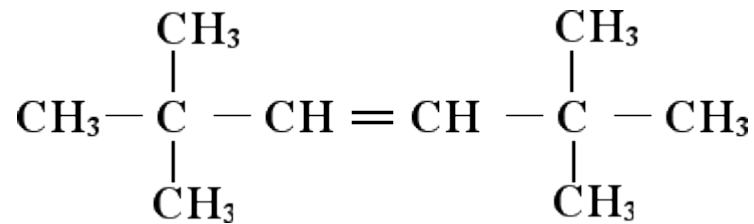




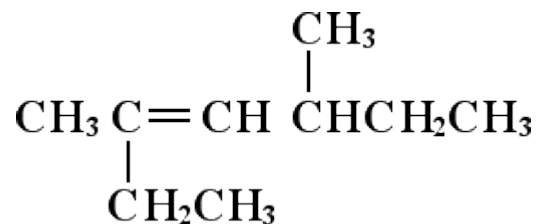
4-甲基-2-乙基-1-戊烯



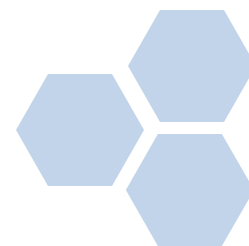
2,4-二甲基-1-戊烯



2,2,5,5-四甲基-3-己烯

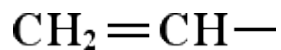


3,5-二甲基-3-庚烯





3、常见的烯基



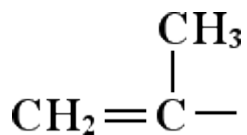
乙烯基



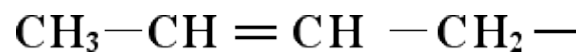
烯丙基



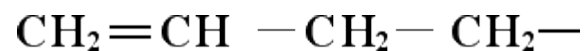
丙烯基



异丙烯基



2-丁烯基



3-丁烯基



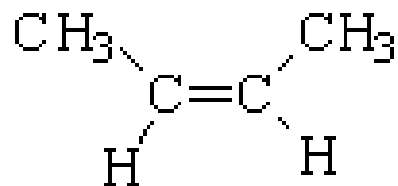


4、 顺反异构体的命名

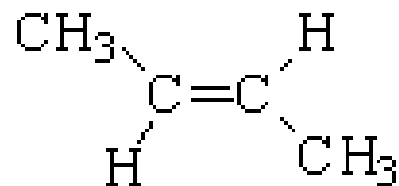
(1) 顺—反命名法

对于 $abC = Cab$ 和 $abC = Cac$ 这两类烯烃化合物，经常是用顺—反命名法命名。相同的两个原子或基团在 $C = C$ 双键的同侧，叫做顺式；相同的两个原子或基团在 $C = C$ 双键的两侧，叫做反式。命名时先写出其构型，然后再按一般的命名方法命名。

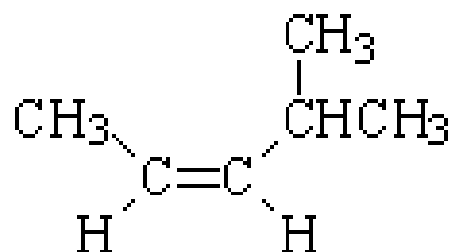




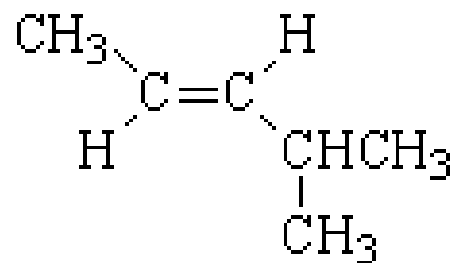
顺-2-丁烯



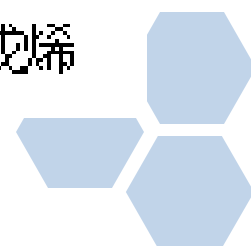
反-2-丁烯



顺-4-甲基-2-戊烯



反-4-甲基-2-戊烯





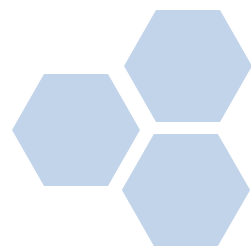
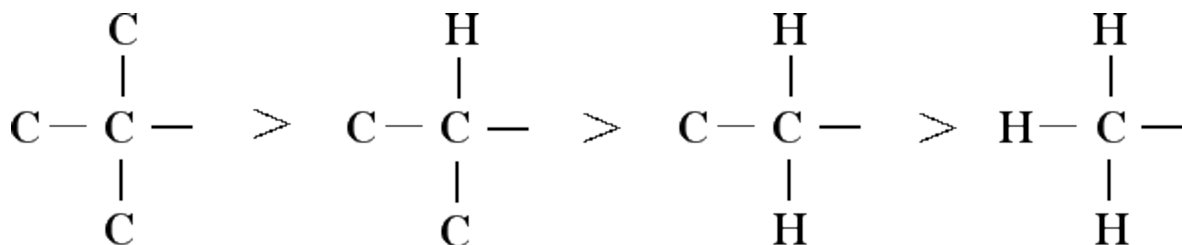
(2) Z/E 命名

(1) 将双键两端碳原子上所连接的原子或原基团，各按“次序规则”排列。

① 把与双键碳原子直接相连的原子按原子序数大小排列，原子序数大的排在前面。

如： $I > Br > Cl > S > P > O > N > C > D > H$

② 与双键碳原子连接的第一个原子序数相同时，再比较与第一个原子相连的其他原子的原子序数，依次比较下去。如：





当含有双键或叁键时，其中双键或叁键所连接的原子，看作是单键原子的重复，然后再按原子序数大小进行比较。如下列几个基团：



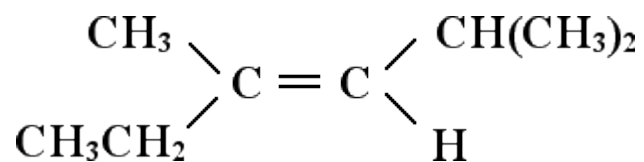
所以次序为： $-\text{C}\equiv\text{N} > -\text{C}\equiv\text{CH} > -\text{CH}=\text{CH}_2$

(2) 用“次序规则”来决定 Z、E 构型。分别比较双键两端各自连接的两个原子和基团，然后根据双键两端的两个优先的原子或基团在双键同侧的称为 Z 型，反之为 E 型。

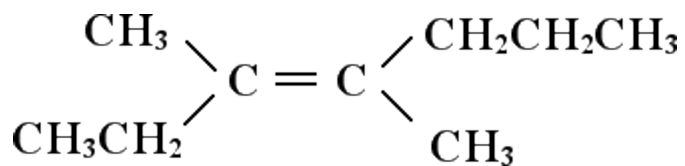




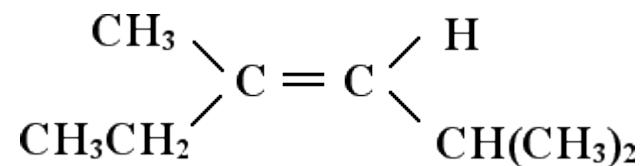
用 Z/E 命名法命名下列化合物



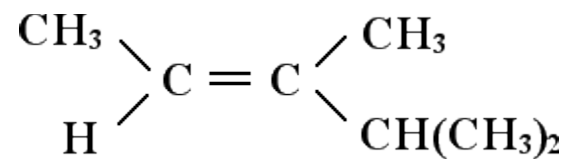
E - 2,4 - 二甲基 - 3 - 己烯



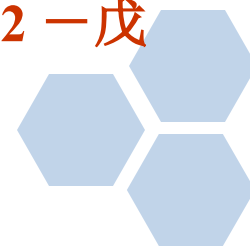
E - 3,4 - 二甲基 - 3 - 庚烯

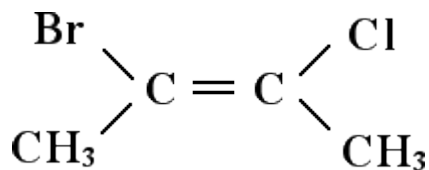


Z - 2,4 - 二甲基 - 3 - 己烯

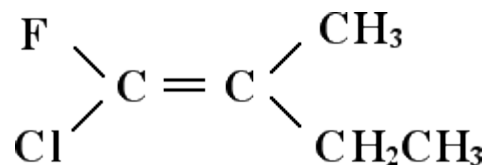


E - 3,4 - 二甲基 - 2 - 戊烯

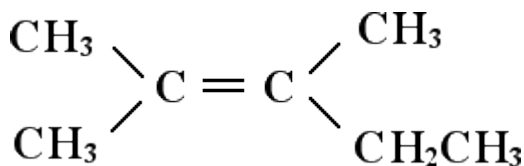




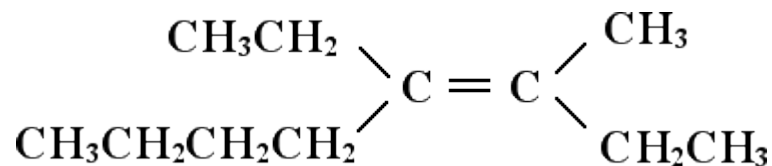
Z-2-氯-3-溴-2-丁烯



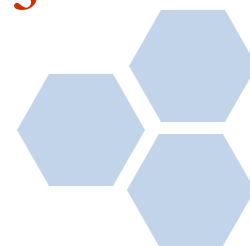
Z-1-氟-1-氯-2-甲基-1-丁烯



2,3-二甲基-2-戊烯



Z-3-甲基-4-乙基-3-辛烯





四、烯烃的性质

1. 物理性质

烯烃的物理性质与烷烃相似，也是随着碳原子数的增加而递变。在常用温下， $C_2 - C_4$ 的烯烃为气体， $C_5 - C_{18}$ 以上的为固体。它们的沸点、熔点和密度都随相对分子质量的增加而上升。相对密度都小于 1。它们都是无色物质，不溶于水，易溶于有机溶剂中，乙烯稍带甜味，液态烯烃有汽油的气味。

在有几何异构体的分子中，顺式异构体，因为它的极性较大，沸点通常比反式的高。又因为它的对称性较低，在晶格填充得不好，故熔点通常较低。

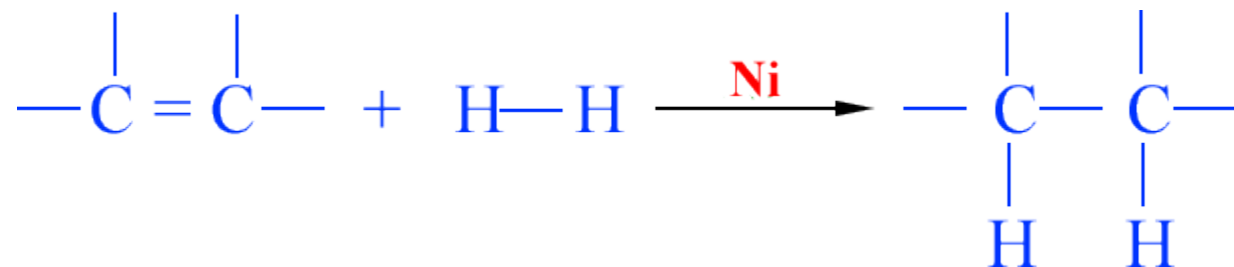




2. 化学性质

(1) 加成反应

① 催化加氢

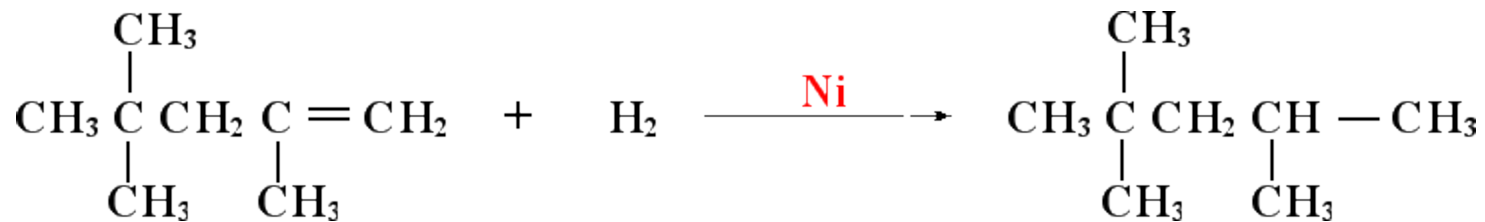


烯烃与氢发生加成反应，生成烷烃。事实上这个反应的活化能很高，二者较难反应，需要使用催化剂才能使反应容易进行。常用的催化剂是：镍、钯、铂等。



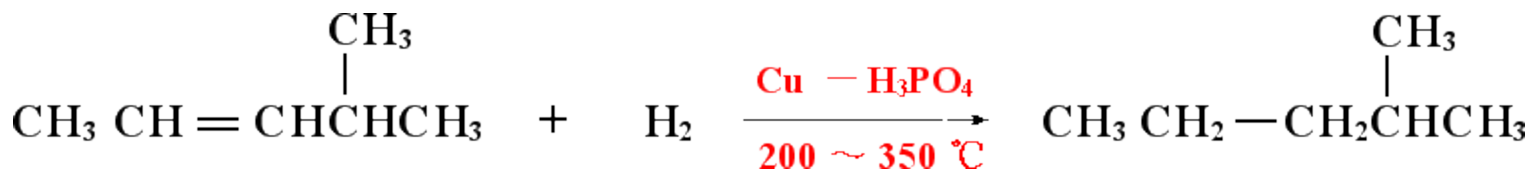


例如：

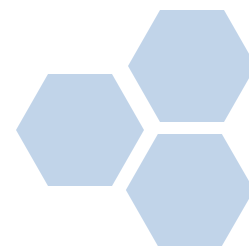


2, 4, 4 - 三甲基 - 1 - 戊烯

在某些场合下，铜等金属也可用来作催化剂。例如：



4 - 甲基 - 2 - 戊烯

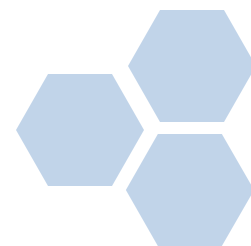




催化加氢的应用

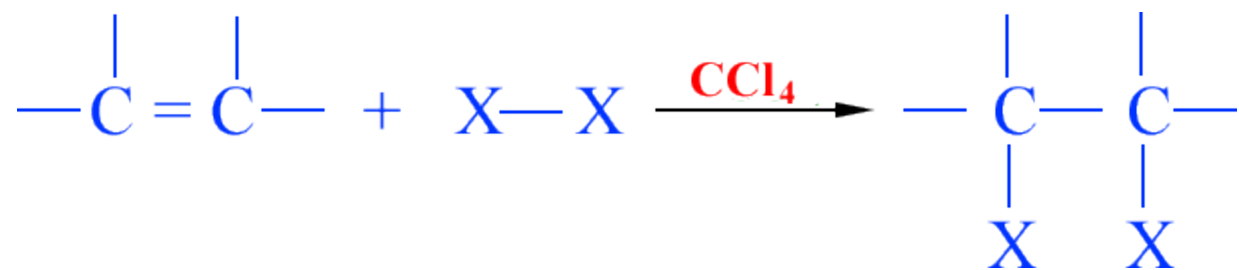
烯烃的加氢，通常不用来由乙烯、丙烯等低级烯烃制备相应的烷烃。但此反应在工业上、实验室和研究工作中都具有重要意义。例如：对含有少量活泼的烯烃的汽油进行加氢处理，可以提高油品的质量。

催化加氢是定量进行的，可以根据氢气消耗的量来确定分子中双键的数目。





② 与卤素加成

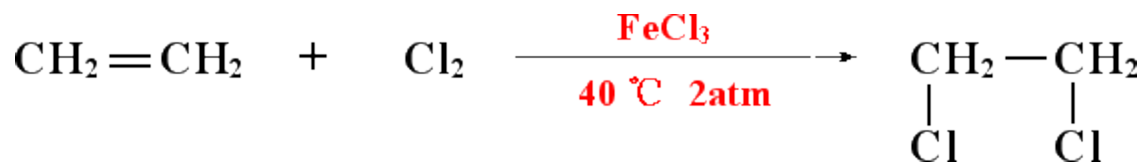


烯烃易被氯或溴转变为两个卤原子接在相邻碳上的饱和化合物；碘一般不起反应。只要把两个反应物混合起来，通常在四氯化碳等惰性溶剂中进行混合，就可反应。



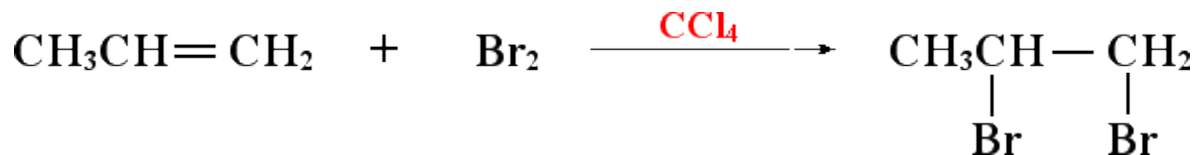


例如:



1,2-二氯乙烷

主要用于生产氯乙烯和乙二胺



溴的加成反应对鉴定碳—碳双键十分有用，溴的四氯化碳溶液是红棕色的，二卤代物是无色的。使溴溶液迅速褪色是含有碳—碳双键化合物的特征。



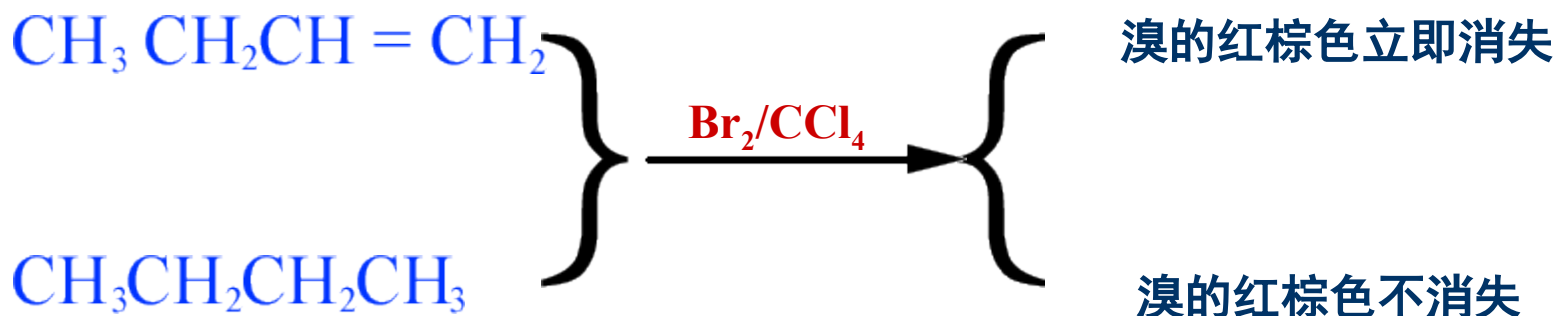


练习

用简单的化学方法区别丁烷和 1 - 丁烯

分析：利用 1 - 丁烯能与溴发生反应，而丁烷不能与溴发生反应

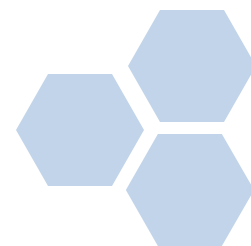
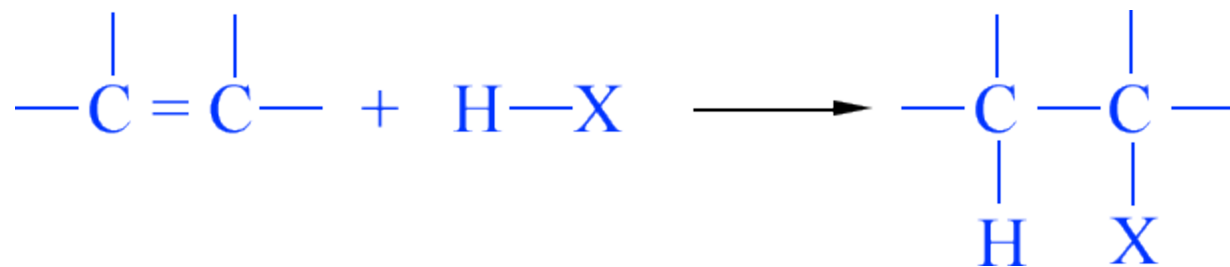
解答：





③ 与卤化氢加成

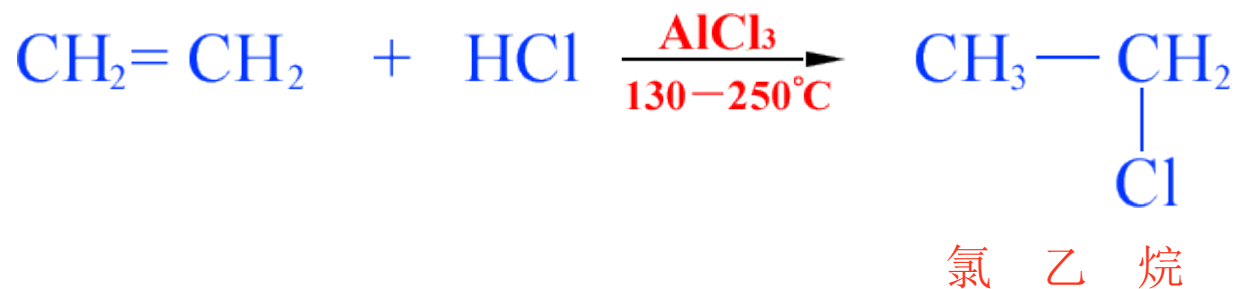
烯烃能被氯化氢、溴化氢或碘化氢转变成相应的卤代烃。





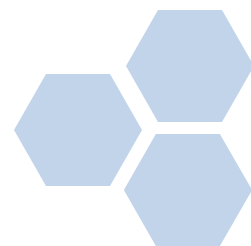
例如：

乙烯与卤化氢在 AlCl_3 催化下，于 $130\text{—}250^\circ\text{C}$ 进行加成反应，生成氯乙烷。



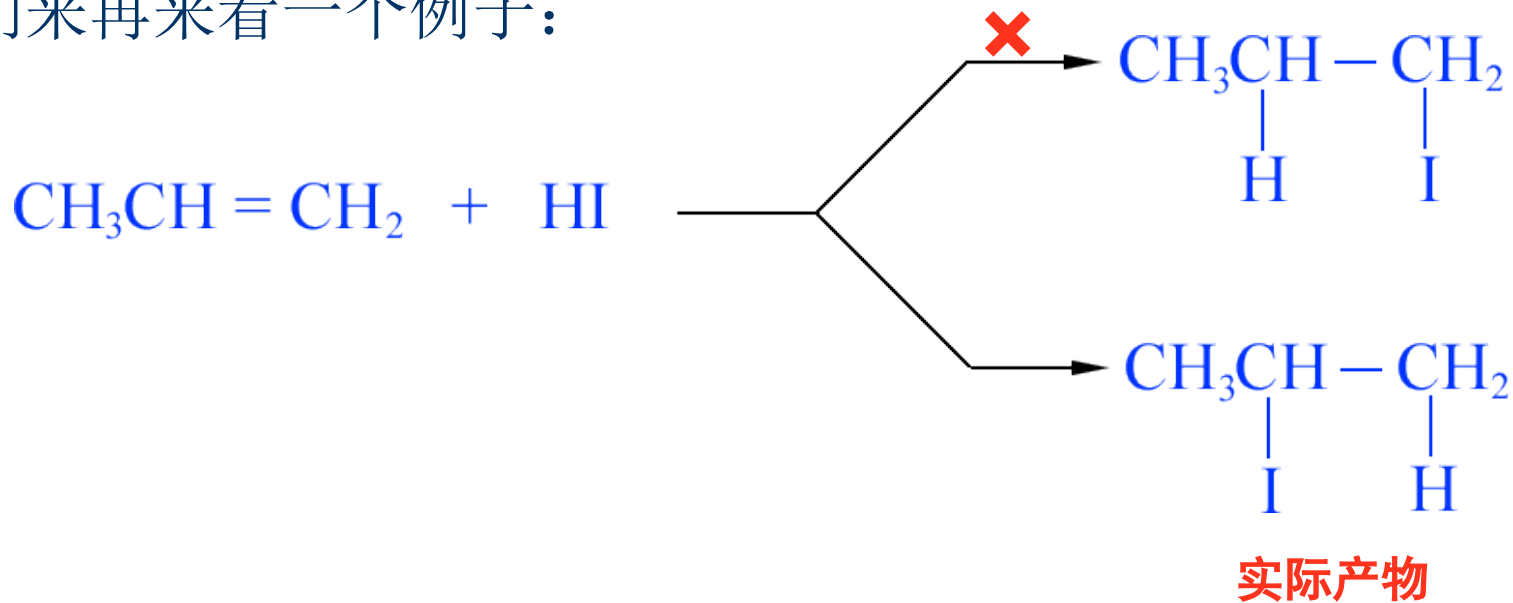
这是工业上生产氯乙烷的方法之一。

氯乙烷在有机合成中用作乙基化剂，主要用于制备四乙铅、乙基纤维素。还可用作溶剂及杀虫剂。





我们来再来看一个例子：



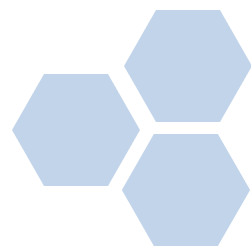
丙烯和碘化氢的加成反应可以生成两种产物，正丙基碘和异丙基碘，而实际上主要生成的是异丙基碘。氯化氢和溴化氢与丙烯反应，也都是主要生成异丙基氯和异丙基溴，这如何解释呢？

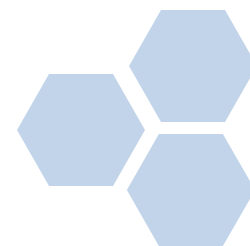
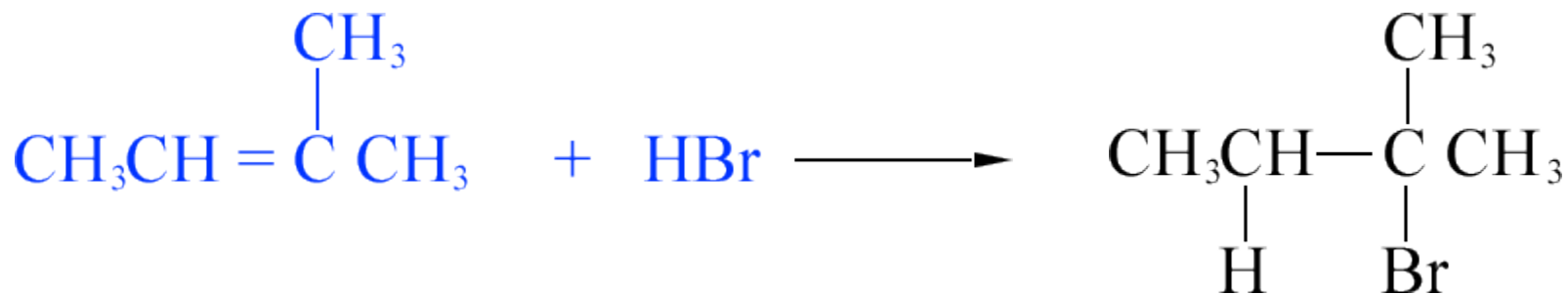
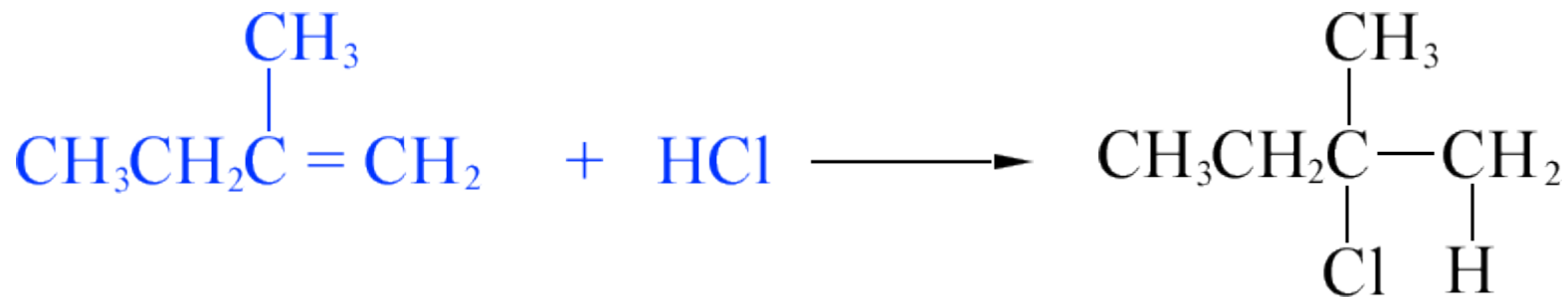




俄国化学家 Markovnikov 考察了很多类似丙烯这样的不对称烯烃与卤化氢反应，发现在可能产生两种异构产物的反应中，往往一种产物是主要的。

1869 年，根据大量的实验结果，归纳总结出一条经验规律：**不对称烯烃与卤化氢等极性试剂加成时，氢原子总是加到含氢较多的双键碳原子上，而卤原子（或其他原子或基团）则加到含氢较少的双键碳原子上。**这条规律称为 Markovnikov 规则，简称马氏加成规则。



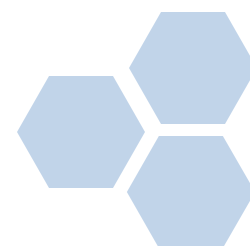




烯烃与溴化氢的过氧化效应

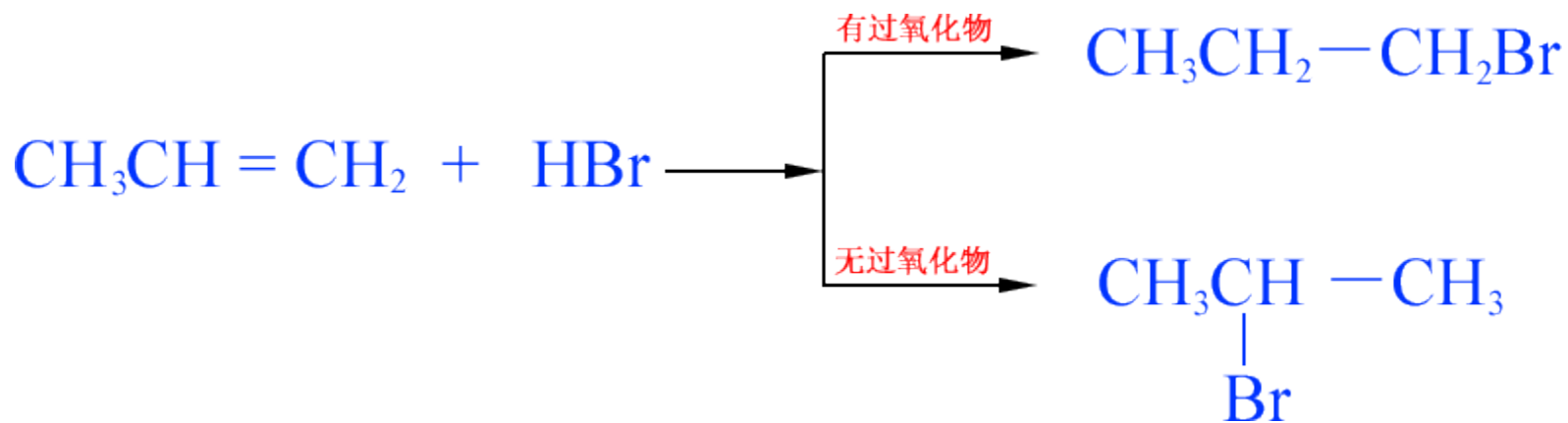
1933年，芝加哥大学的 M. S. Kharasch 和 F. R. Mayo 发现溴化氢和碳—碳双键加成的取向，完全取决于有无过氧化物的存在。

在有过氧化物存在下，不对称烯烃与**溴化氢**加成时，加成按反马氏规则进行，这种现象称为过氧化物效应。

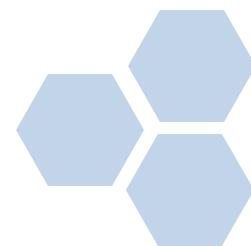




例如：



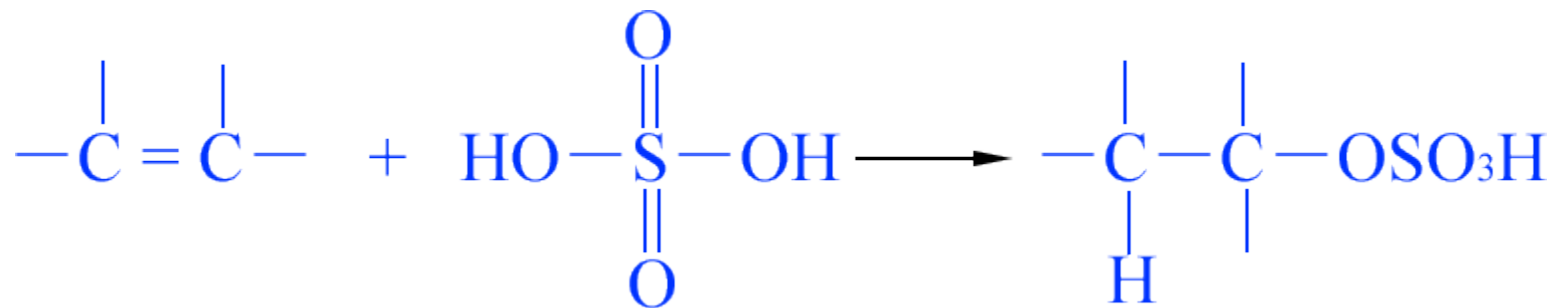
在有过氧化物存在下，加成反应的类型由离子型变为自由基型，由于两者的反应机理不同，因此产物不同。





④ 与硫酸加成

烯烃和冷的浓硫酸反应，生成通式为 ROSO_3H 的化合物，称为硫酸氢烷酯。不对称烯烃和硫酸加成，也遵循马氏规则。



这个反应只要把反应物放在一起便能发生：气态烯烃可通入酸中，液态的烯烃可与酸一起搅拌或振摇。硫酸氢烷酯溶于硫酸，这一事实已用于某些类型的化合物提纯。





例如：（**烯烃与硫酸反应的应用**）

烷烃或卤代烷都不溶于硫酸，因此能够用硫酸洗涤以除去其中的烯烃杂质，操作方法：气体的烷烃可通过数个盛有硫酸的洗瓶；液体的烷烃则可与硫酸在分液漏斗中一起振摇以进行洗涤。

将硫酸氢烷酯的硫酸溶液用水稀释并加热，便得到醇。通常就是为了这个目的才进行硫酸与烯烃的加成。由于烯烃易于从石油裂化取得，所以这是一个很好的大规模制造醇的方法。





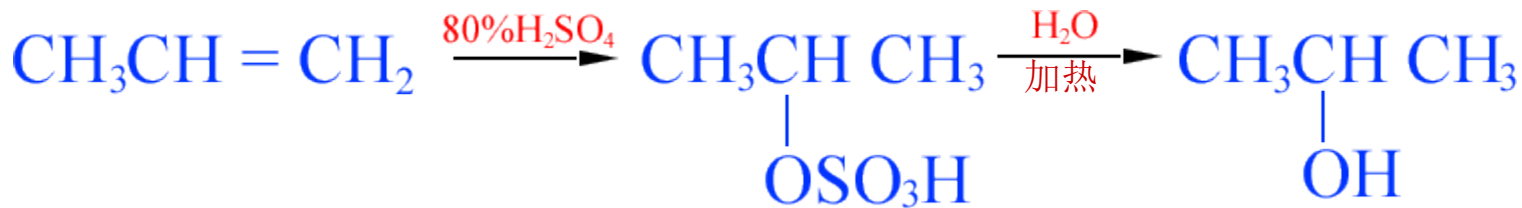
反应实例:



乙 烯

硫酸氢乙酯

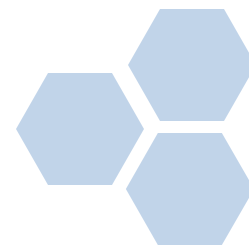
乙 醇



丙 烯

硫酸氢异丙酯

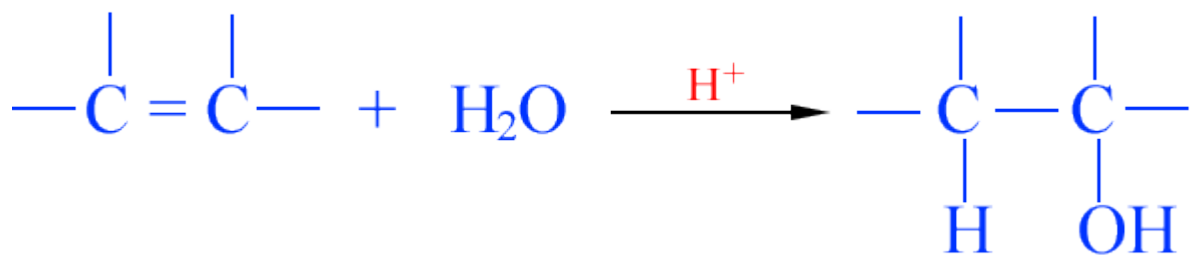
异丙醇





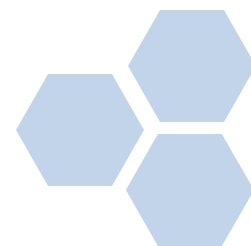
⑤ 加水

在酸的催化下，水和较活泼的烯烃加成生成醇。这种加成也遵循马氏规则。所产生的醇与用上述两步法所得到的相同。



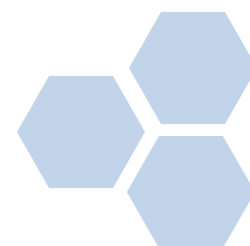
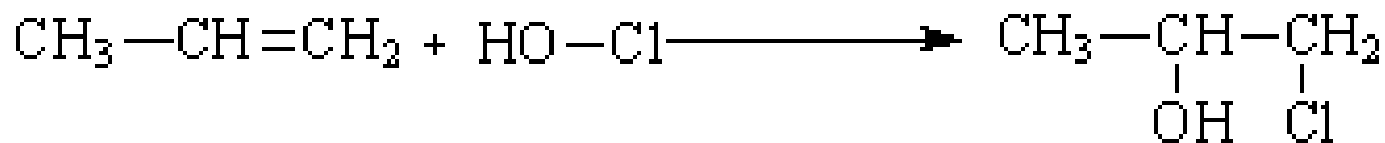
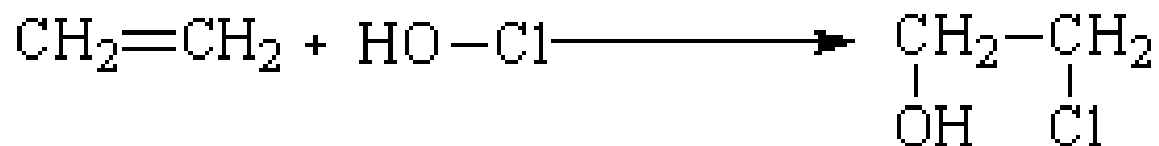
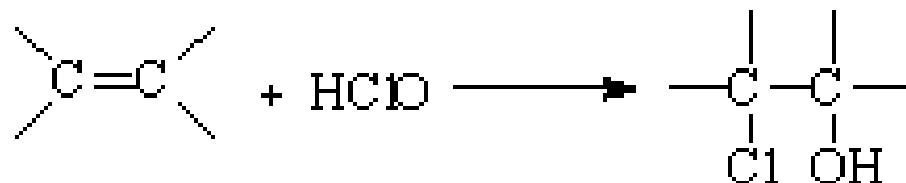
烯烃

醇





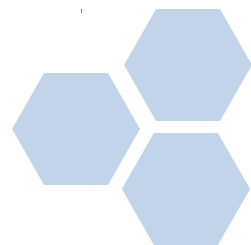
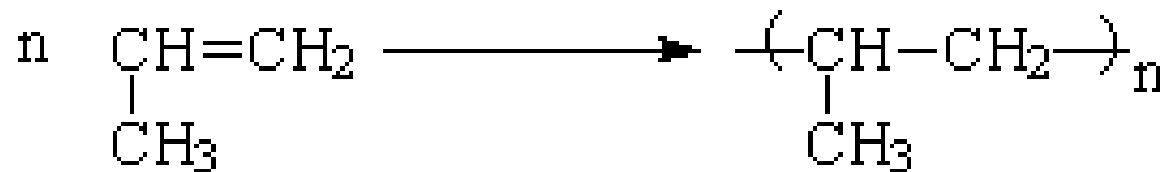
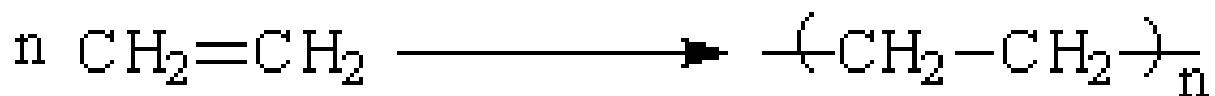
⑥ 加次氯酸





(2) 聚合

烯烃分子中含有 $>C = C<$ 双键，因此烯烃不但能与许多试剂加成，而且还可以通过加成反应自身结合起来生成高分子化合物（即聚合物），这类反应叫做聚合





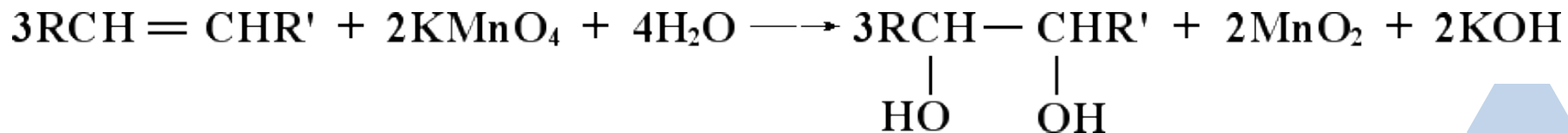
(3) 氧化反应

① 高锰酸钾氧化

烯烃很容易被高锰酸钾氧化，氧化条件不同，生成的产物也各异。

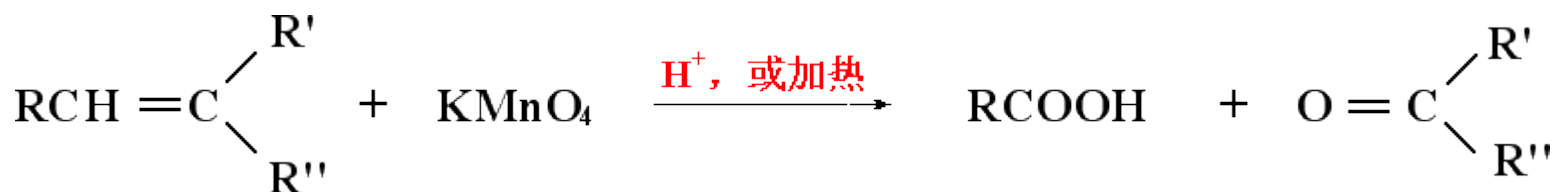
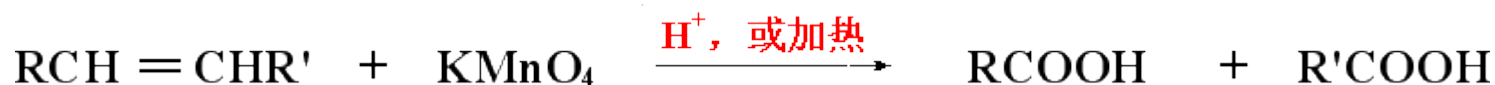
a 冷的，稀的高锰酸钾溶液

在温和的条件下，如在稀的、冷的高锰酸钾的中性或碱性水溶液中，烯烃中的 π 键断裂，双键碳原子各引入一个羟基，生成邻二醇。

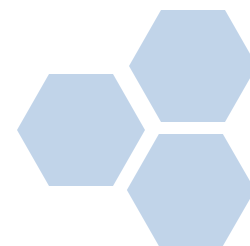




b 在酸性或加热条件下



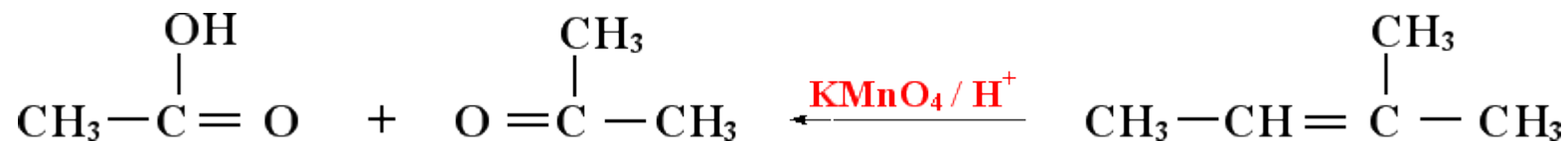
由上面的反应式可知，根据氧化产物的不同，可以用来推测烯烃的双键位置和分子的结构式。



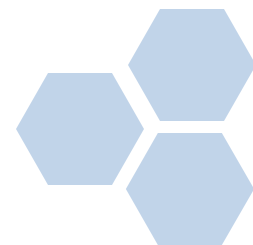


例如：

一个烯烃经酸性高锰酸钾溶液氧化，所得产物经鉴定为丙酮和乙酸，试推测该烯烃的结构式。



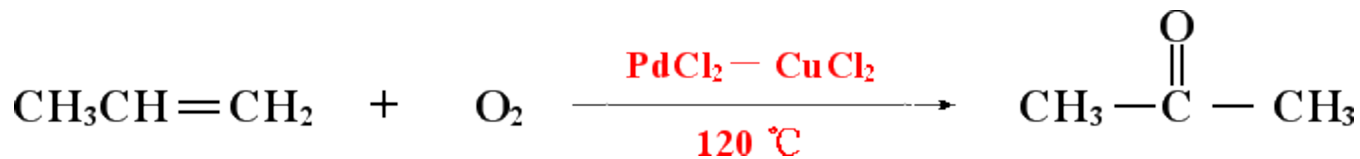
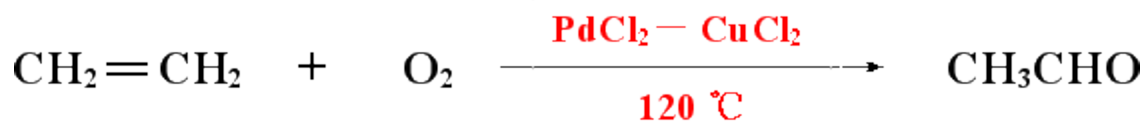
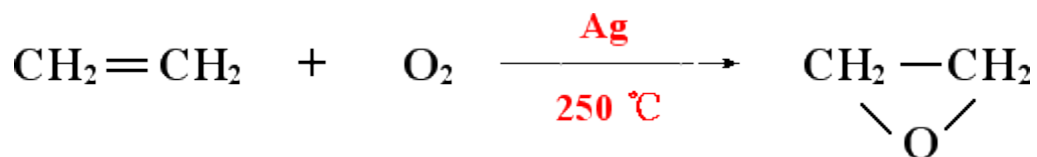
某化合物，其分子式为 C_6H_{12} ，能使溴水褪色，能溶于浓硫酸，加氢则生成己烷，如用过量的酸性高锰酸钾溶液氧化，可得到两种不同的羧酸，试推测其结构式。





② 催化氧化

在催化剂存在下对烯烃进行氧化，相同的反应物随着反应条件不同，产物也不同。例如：



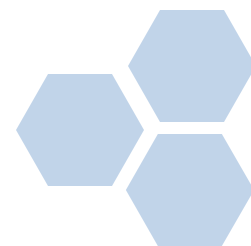
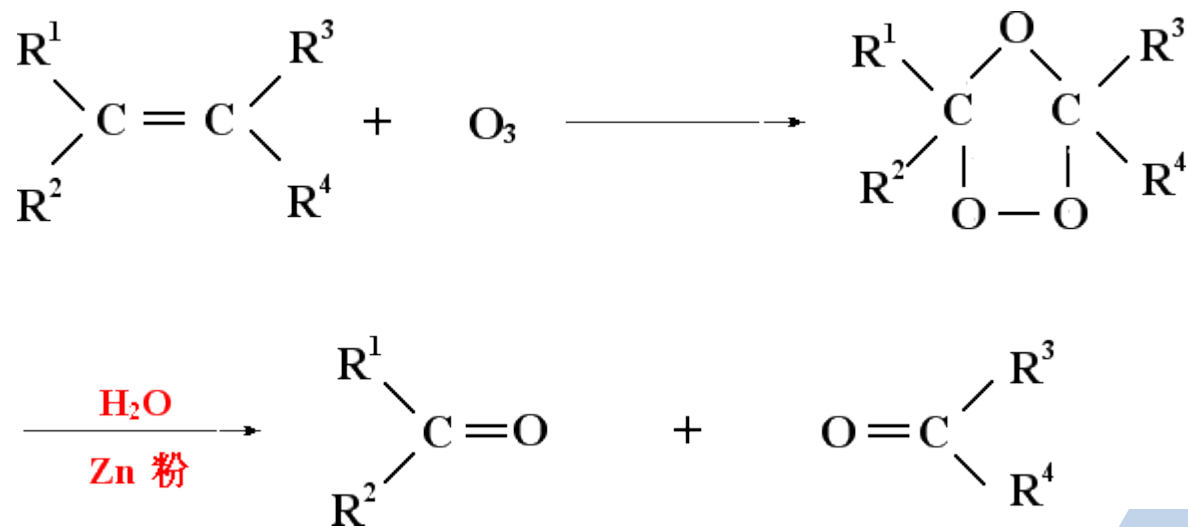


③ 臭氧氧化

臭氧分解分两个阶段：

① 臭氧与双键加成，生成臭氧化物；

② 臭氧化物水解生成开裂产物。

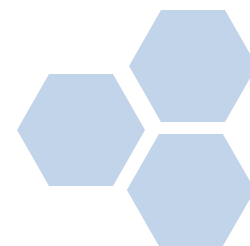




烯烃臭氧化物的还原性水解产物与烯烃结构的关系为：

烯烃结构

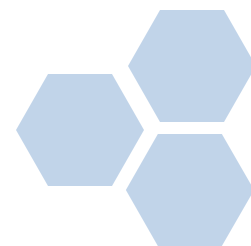
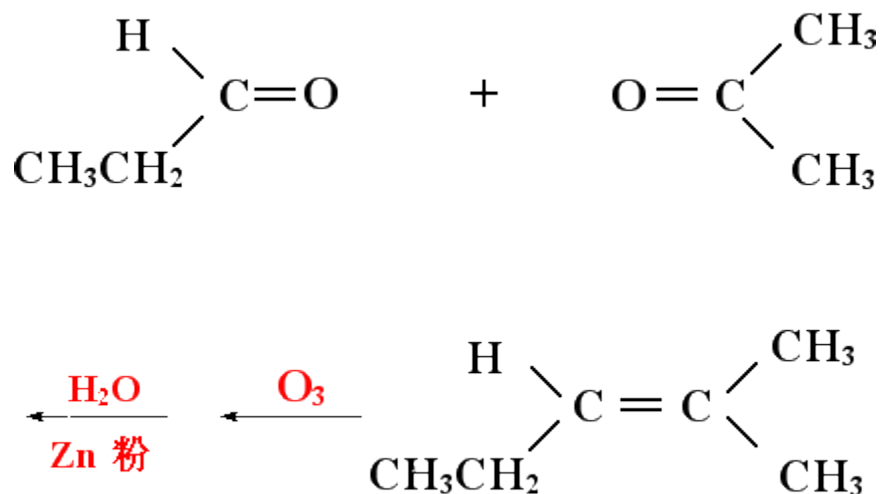
臭氧化物还原性水解产物





这些含有 $C=O$ 基团的化合物称为醛和酮。常用的还原剂是锌粉，其作用是防止形成过氧化氢，否则过氧化氢要与醛和酮反应。如果知道了这些醛和酮的碳原子数和排列，就可推断出原料烯烃的结构。

例如：



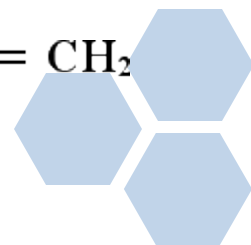
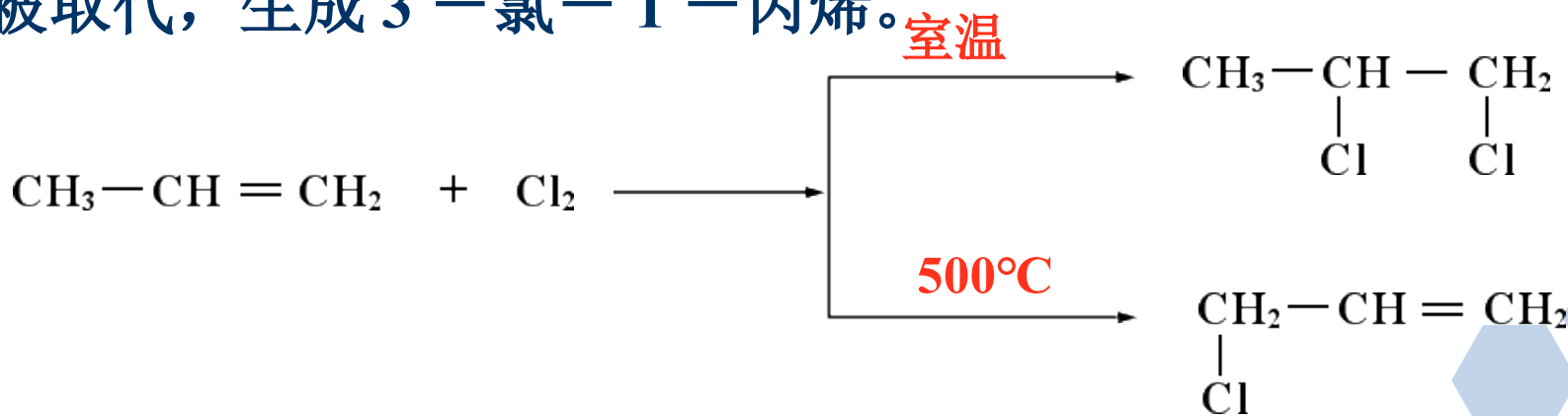


(4) α 氢原子的反应

应

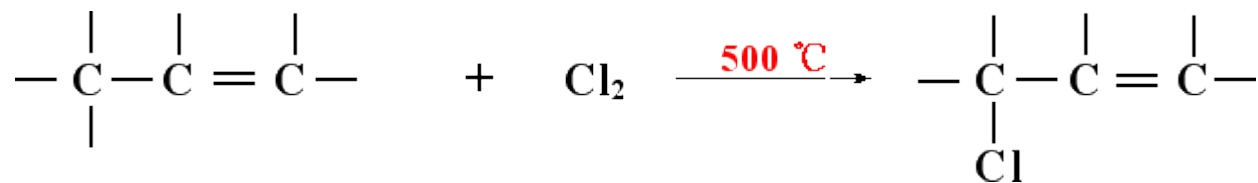
通常把与双键碳原子直接相连的碳原子叫做 α 碳原子，与 α 碳原子相连的氢原子叫 α 氢原子。 α 氢原子受双键的直接影响，比较活泼，易进行取代反应。

在常温下，丙烯与氯反应，主要发生加成反应，生成 1,2-二氯丙烷；但是，在 500°C 左右的高温时，主要是 α 氢原子被取代，生成 3-氯-1-丙烯。

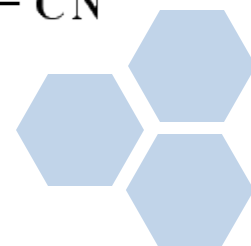
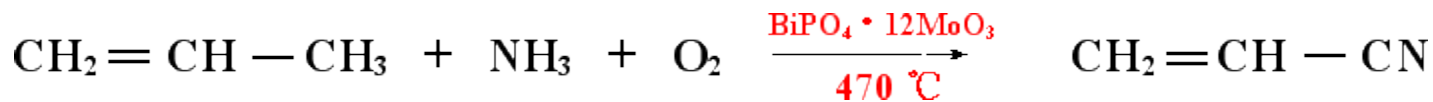
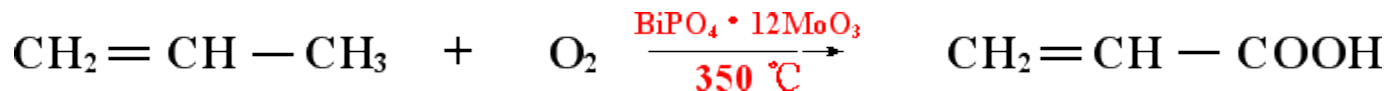
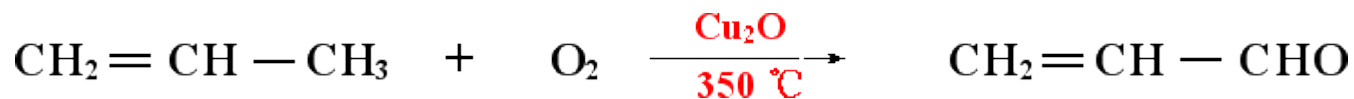




烯丙基型取代反应



烯烃的 α 氢氧化





【课堂练习】

◆ 写出下列化合物的结构式

① 1,1-二氟乙烯
戊烯

② 2-甲基-3-乙基-2-

③ 反-1-氟-2-溴乙烯
(1) $\text{CF}_2=\text{CH}_2$

④ 顺-1-氯-2-戊烯
(2)
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{C}=\text{C} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$$

(3)
$$\begin{array}{c} \text{F} \quad \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{Br} \end{array}$$

(4)
$$\begin{array}{c} \text{ClCH}_2 \quad \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array}$$



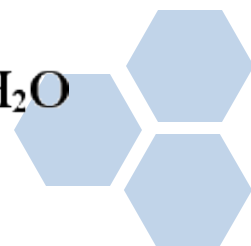
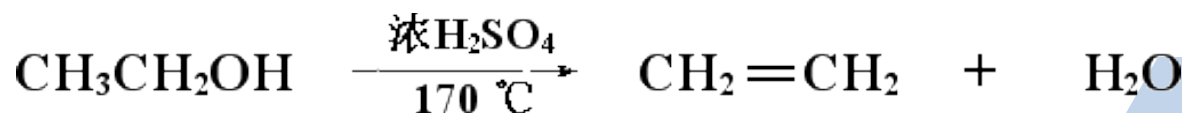


六、重要的烯烃及其应有

1、乙烯

相对分子质量 28.05。无色可燃气体，具有甜味。在标准状况下，每升乙烯 1.260g。熔点：-169.4℃；沸点：-102.4℃；比重：0.978；自燃温度：543℃；临界温度：9.6℃；临界压力：5.042MPa。在空气中的爆炸极限 3.02% - 34%(体积分数)。不溶于水，略溶于乙醇，溶于乙醚、丙酮和苯等。

存在于焦炉气、石油裂化气及成熟的水果中。实验室可在浓硫酸存在下由乙醇脱水制得：

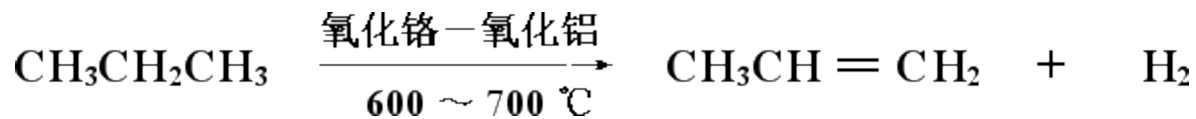




2. 丙烯

相对分子质量 42.85。无色可燃气体，熔点：-185.2℃ 沸点：-48℃；比重：1.49；自燃温度：497.2℃；临界温度：91.8℃；临界压力：4.62MPa。在空气中的爆炸极限 2.4% - 10.3%(体积分数)。不溶于水，略溶于乙醇，溶于乙醚、乙酸。

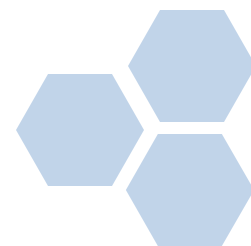
丙烯是轻油裂解制乙烯的联产物。近年来采用丙烷催化脱氢，总产率达到 73% - 77%。





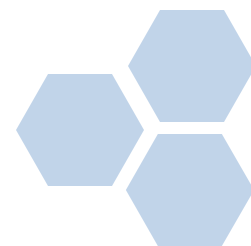
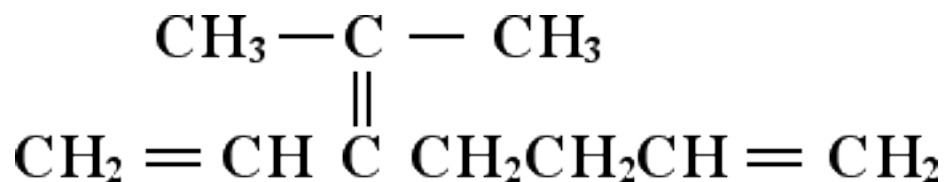
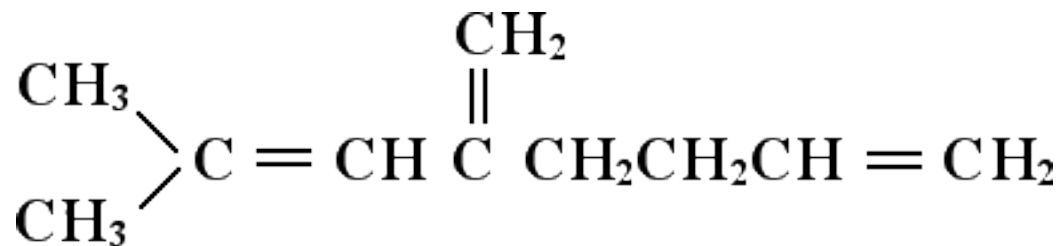
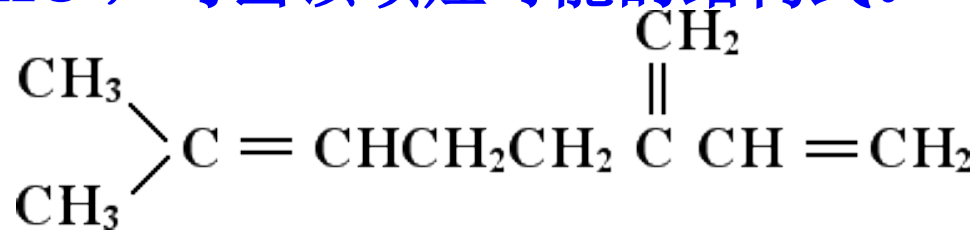
【课堂练习】

◆ 某烃分子式为 C_8H_{14} ，可与 1mol 氢加成，经臭氧氧化分解得到二醛：
$$\text{OHC} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} \text{CH}_2 \text{CH}_2 \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CHO}$$
，推出该烃的结构式。





◆ 某烃分子式为 $C_{10}H_{16}$ ，可与 3mol 氢加成为 $C_{10}H_{22}$ ，经臭氧氧化分解得到： $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$ 、 HCHO 和 $\text{OHCCH}_2\text{CH}_2\text{COCHO}$ ，写出该项烃可能的结构式。





第二节 二烯烃

二烯烃就是含有两个碳—碳双键的烯烃。它们基本上具有与前面学过的烯烃具有相同的性质，而对于某些二烯烃，性质上有很大的改变，我们主要讨论这些烯烃。

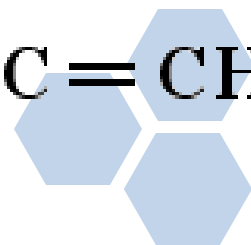
一、二烯烃的分类和命名

1、二烯烃的分类

根据分子中两个双键的相对位置分：

(1) 累积二烯烃

两个双键连在同一个碳上的二烯烃。如： $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$





(2) 共轭二烯烃

两个双键被一个单键隔开的二烯烃。如： $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$

(3) 孤立二烯烃

两个双键被两个或两个以上单键隔开的二烯烃。如：



在三种二烯烃中，孤立二烯烃的性质与烯烃相似，累积二烯烃的数量少，实际应用不多。共轭二烯烃在理论和实际应用上都很重要。我们将重点讨论它。



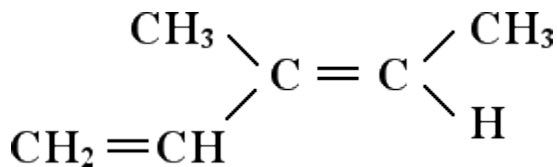


2、二烯烃的命名

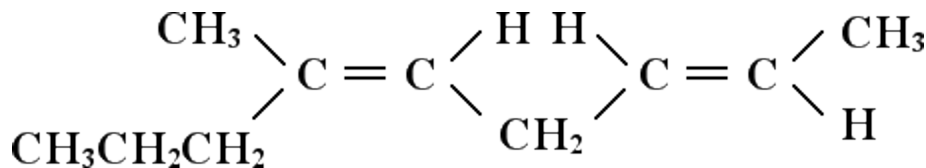
二烯烃的系统命名法与烯烃相似。不同之处在于：

- ① 选取含有两个双键在内的最长碳链作为主链，称为“某二烯”；
- ② 由距双键最近一端依次编号，并用阿拉伯数字分别标明两个双键的位置。

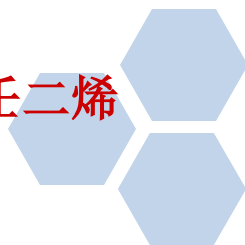
如：



E - 3 - 甲基 - 1,3 - 戊二烯



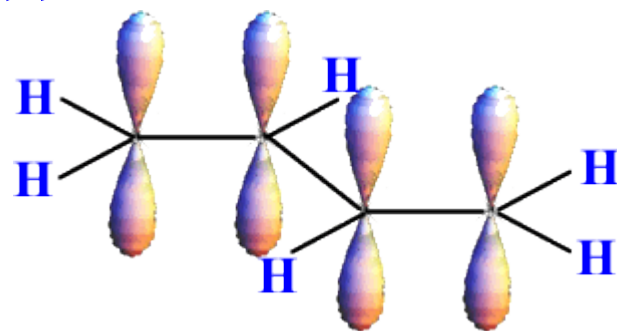
2E,5Z - 6 - 甲基 - 2,5 - 壬二烯





二、共轭二烯烃的结构

1、以 1,3 - 丁二烯为例说明其结构



1,3 - 丁二烯分子中的共轭 π 键

共轭体系的特点：

(1) 共平面性； (2) 键长平均化； (3) 体系能量降低

。





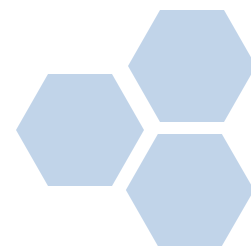
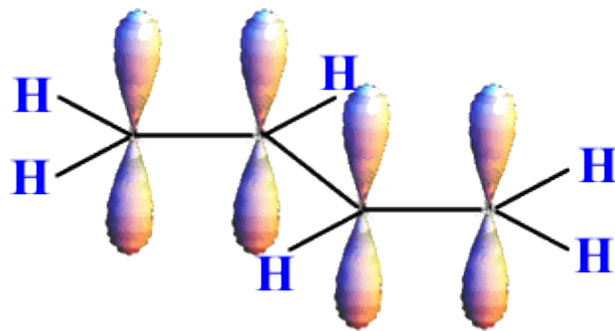
轨道杂化理论认为：1,3-丁二烯的碳原子和乙烯相同，每一个碳原子都是 sp^2 杂化状态，分子中的成键类型如下：

C — H σ 键： $sp^2 - s$ 6 个

C — C σ 键： $sp^2 - sp^2$ 3 个

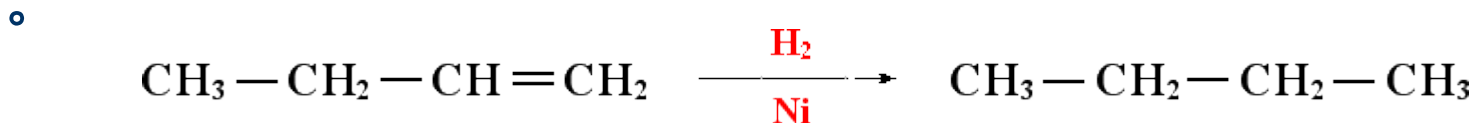
C — C π 键： $p - p$ 2 个

四个碳原子和六个氢原子都在同一个平面上，且四个碳原子的 p 轨道之间都发生一定程度的重叠，形成包括四个碳原子的大 π 键。

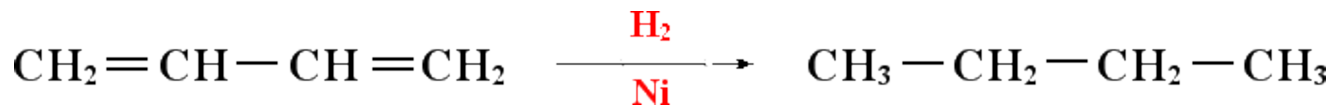




比较 1-丁烯和 1,3-丁二烯氢化时所放出的能量



氢化热: 126.8kJ/mol



氢化热: 238.9kJ/mol

1,3-丁二烯加氢时放出的能量不是 253.6kJ/mol，而是 238.9kJ/mol，这说明了共轭二烯烃的能量比相应的孤立二烯烃低。这种现象可从以上结构中找到答案。

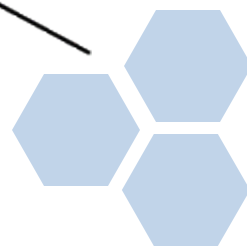
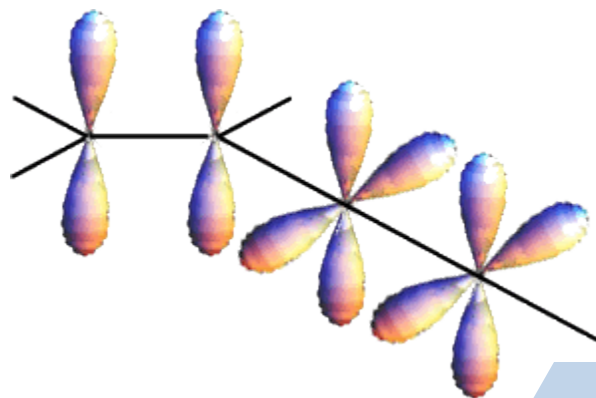
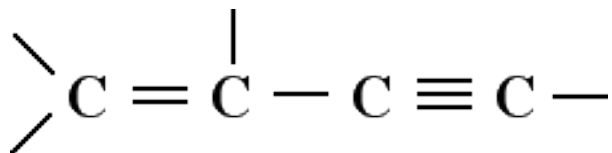
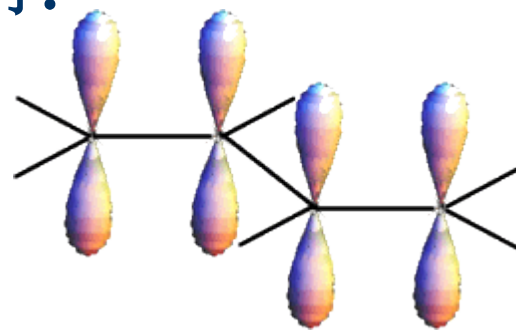
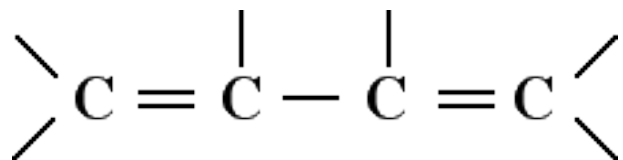


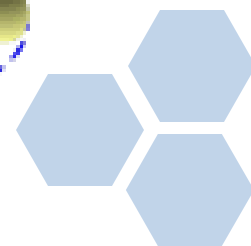
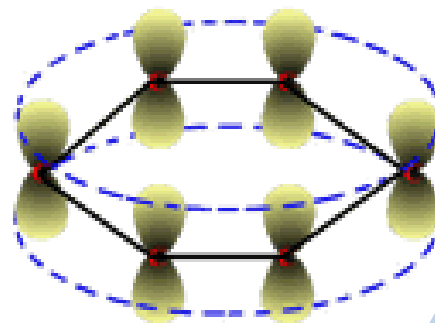
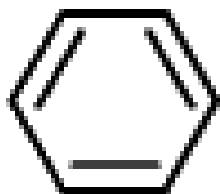
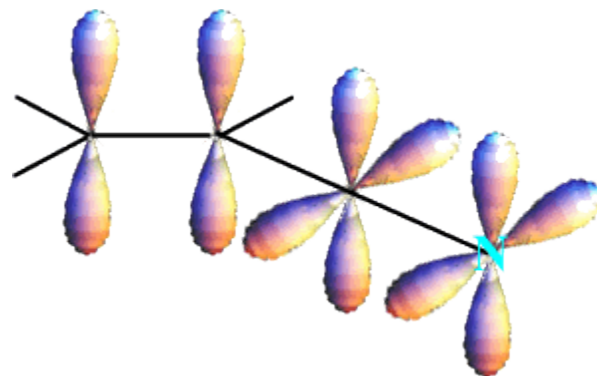
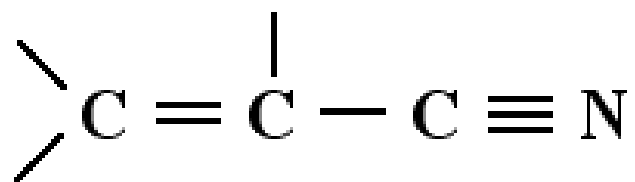
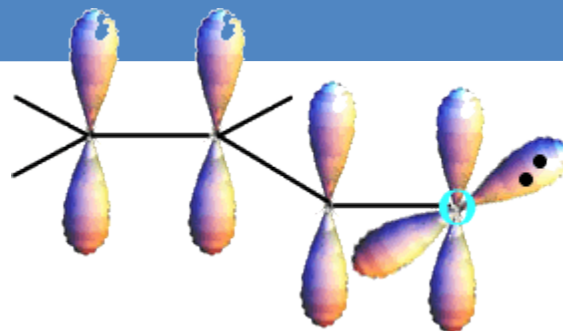
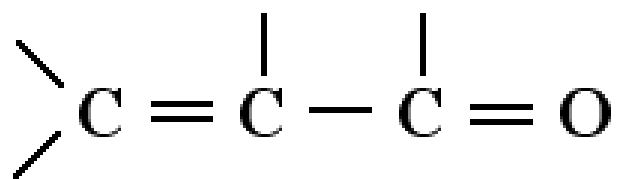


三、共轭效应

① $\pi - \pi$ 共轭

由两个 π 键形成的共轭，常见的体系有：

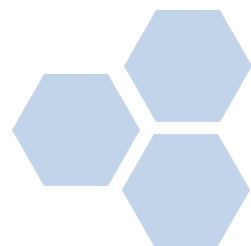
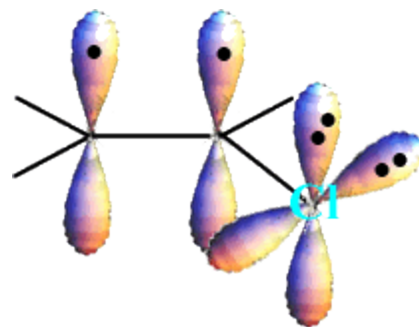
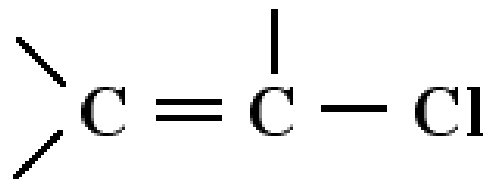
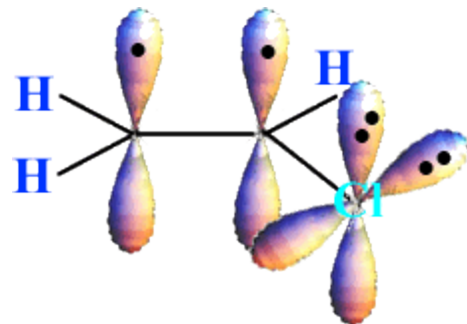
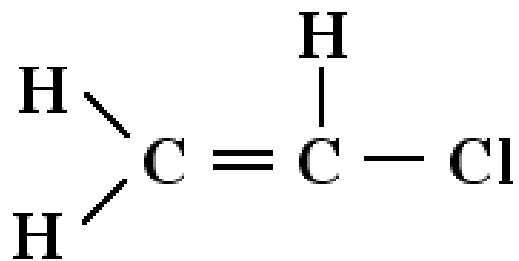






② p - π 共轭

如:

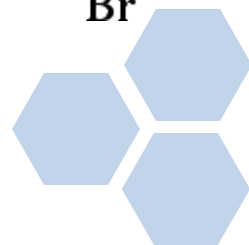
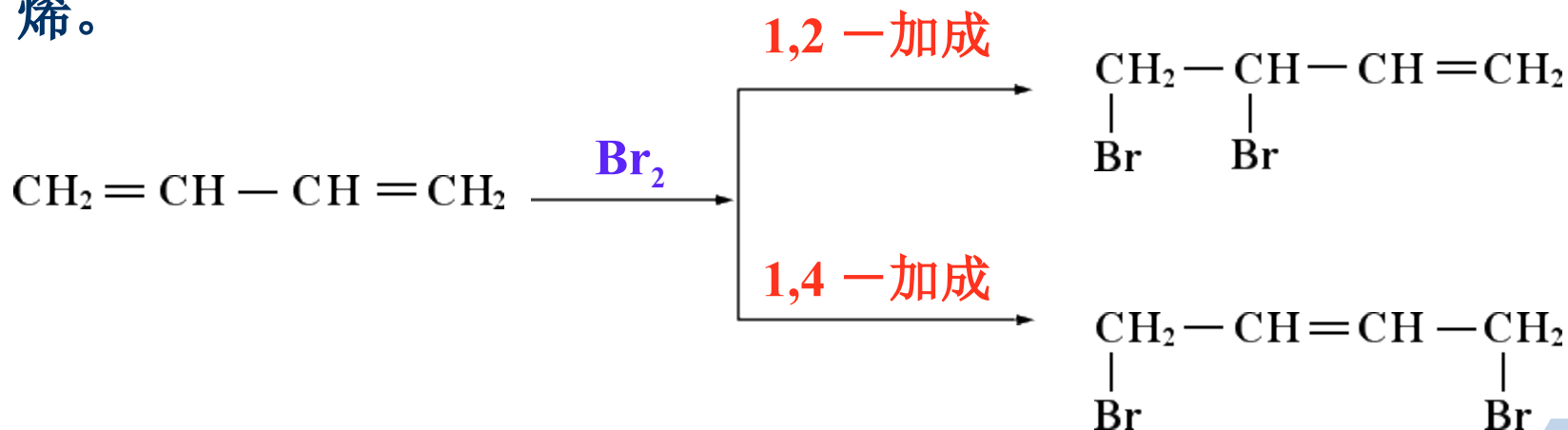


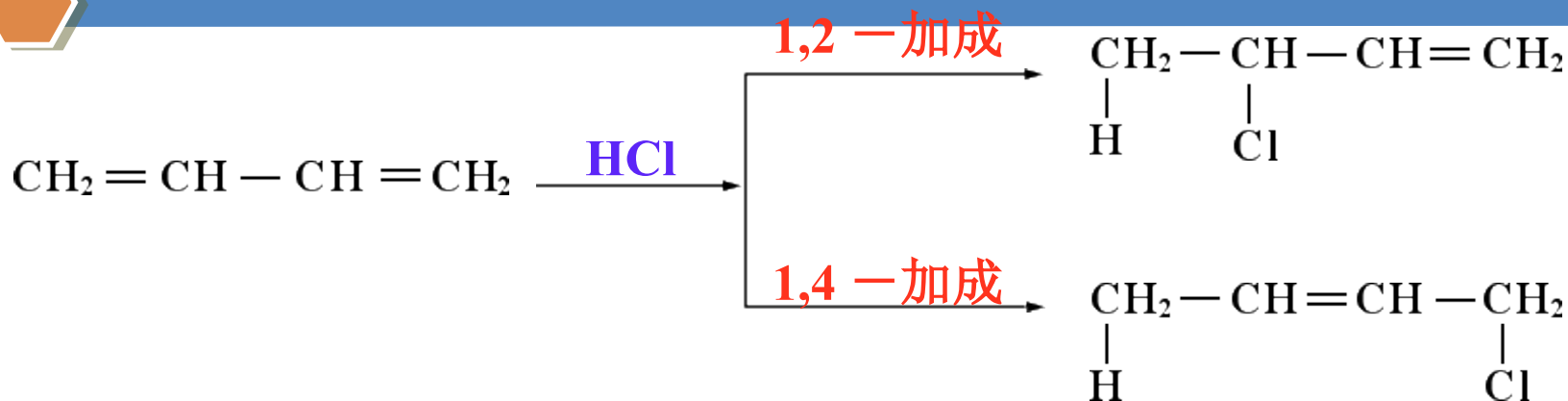


四、共轭二烯烃的化学性质

1. 加成反应

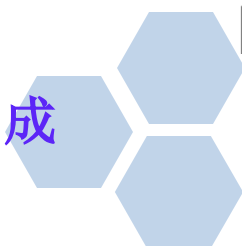
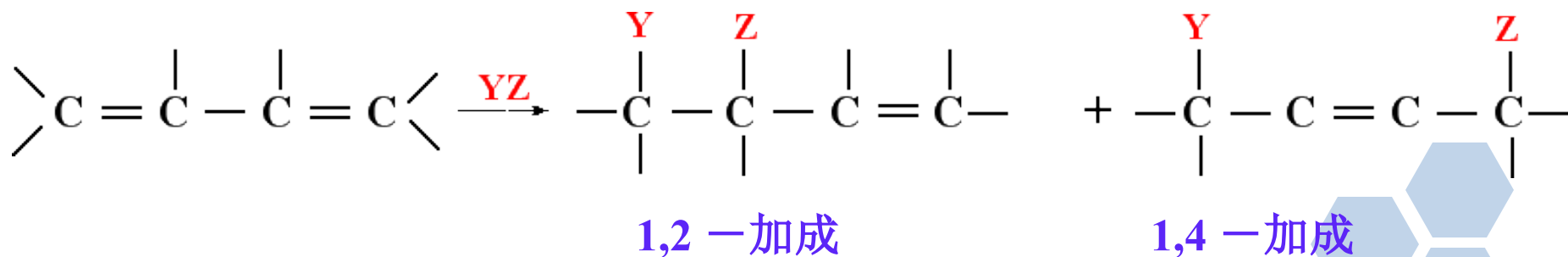
当 1,3-丁二烯用溴处理时，得到的不仅是预期中的 3,4-二溴-1-丁烯，而且也有 1,4-二溴-2-丁烯；用 HCl 处理时，不仅产生了 3-氯-1-丁烯，而且也产生了 1-氯-2-丁烯。

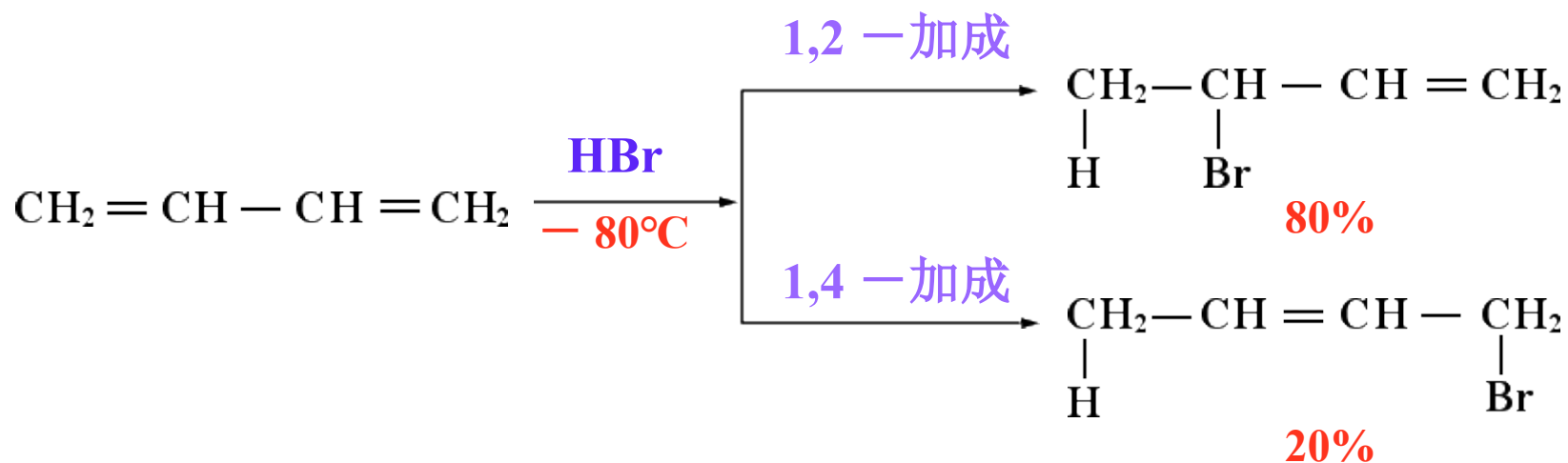




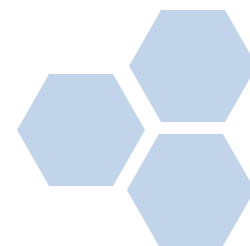
大量的研究表明：

共轭二烯烃的加成反应，试剂不仅可以进行 1,2-加成，也可以进行 1,4-加成，往往 1,4-加成是重要的。





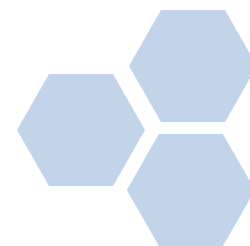
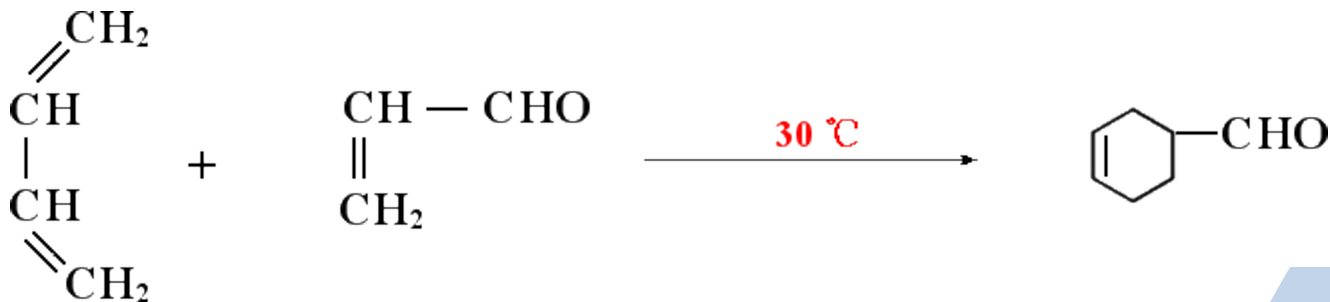
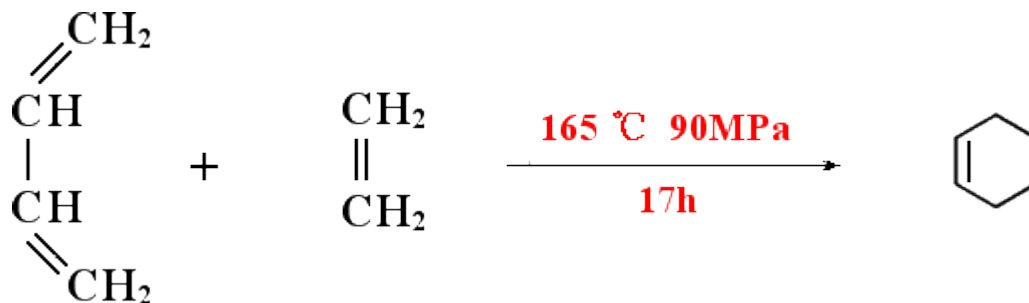
说明反应 1,2-加成的速度较快, 而提高温度时 1,4-加成产物比例提高, 说明 1,4-加成产物较稳定。

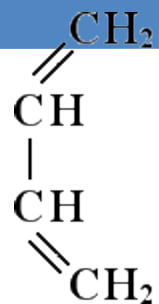




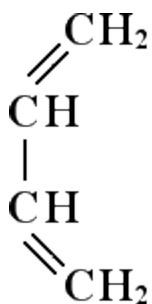
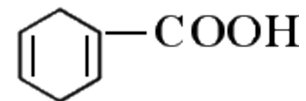
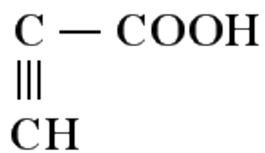
2. 双烯合成 (Diels - Alder 反应)

在一定条件下，丁二烯能与其具有双键的化合物进行1,4 - 加成反应，生成环状化合物。

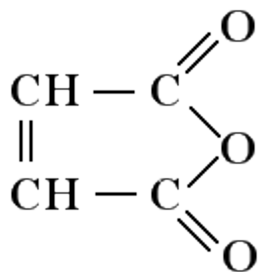




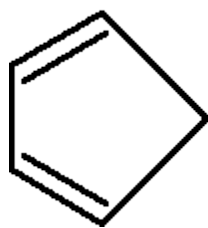
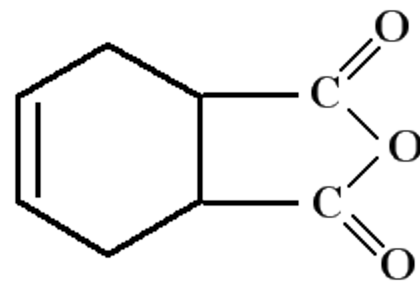
+



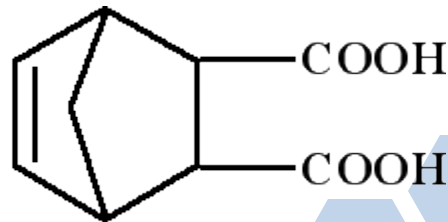
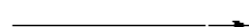
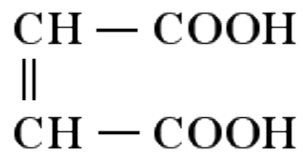
+



100 °C

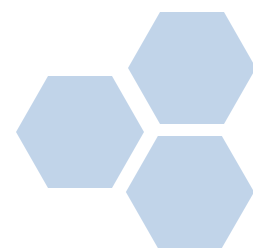


+



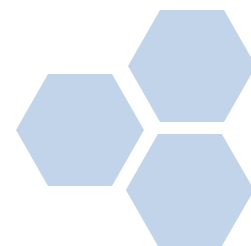


狄尔斯 (Diels)，德国有机化学家。1876年11月23日生于汉堡。他曾就读于柏林大学，在著名化学家E·费歇尔的指导下攻读化学。1916年任基尔大学教授。1906年，狄尔斯发现丙二酸酐，并确定了它的化学组成和性质。他还发明了用元素硒从某些有机分子中除去氢原子的方法。他最重要的成果是合成双烯，用带有两个碳双键的有机化合物，实现许多环状有机物的合成，进行这种合成的条件对于了解生成物的结构有所启示。这种方法是狄尔斯和他的学生阿尔德合作研究的，因此，被称为狄尔斯—阿尔德反应。实践证明，此项研究对合成橡胶和塑料的生产有重要意义。1945年，狄尔斯退休。1950年，因与阿尔德合作完成开发环状有机化合物的制备方法，而共同获得诺贝尔化学奖。1954年3月7日狄尔斯在德国Kiel去世，享年78岁。





阿尔德（Alder, Kurt）德国化学家。1902年7月10日生于西里西亚的科尼施塔（现在是波兰的霍茹夫）；1958年6月20日卒于科隆。阿尔德在柏林大学毕业后，为获得哲学博士学位，到基尔大学继续读书，并在狄尔斯指导下工作。1926年他获得哲学博士学位，两年后他们设计出一种化学反应，现在称之为狄尔斯-阿尔德反应，因此他们二人共享了1950年诺贝尔化学奖。1934年阿尔德在基尔大学获得了教授职位，1940年以后他是科隆大学的化学教授。

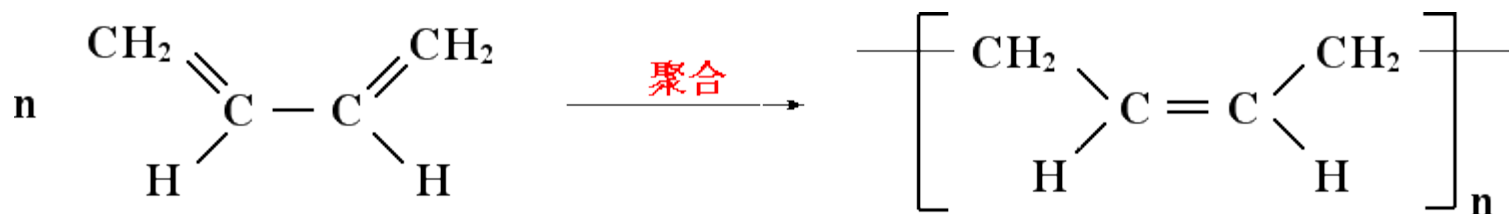




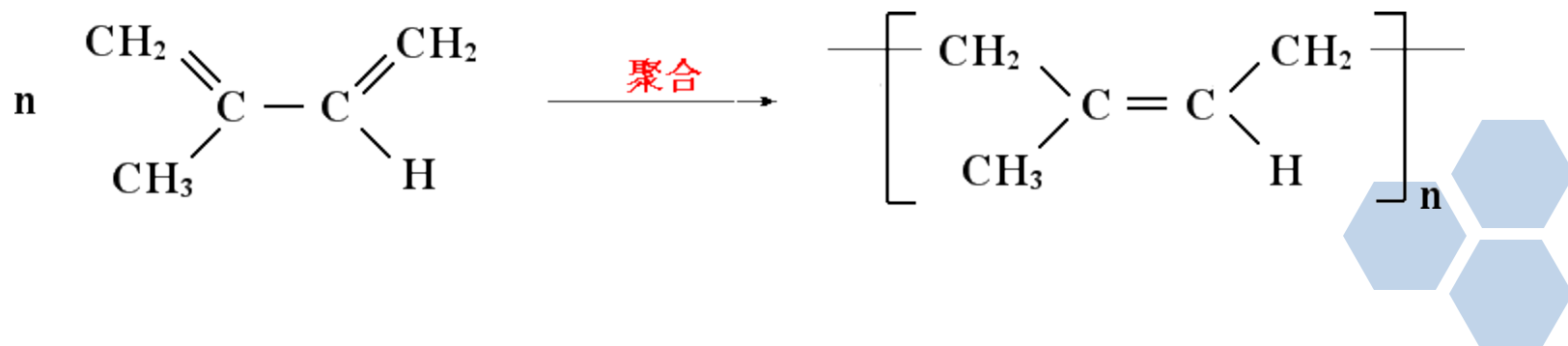
3. 聚合反应

在催化剂存在下，共轭二烯烃可以聚合成高分子化合物——橡胶。

① 顺丁橡胶

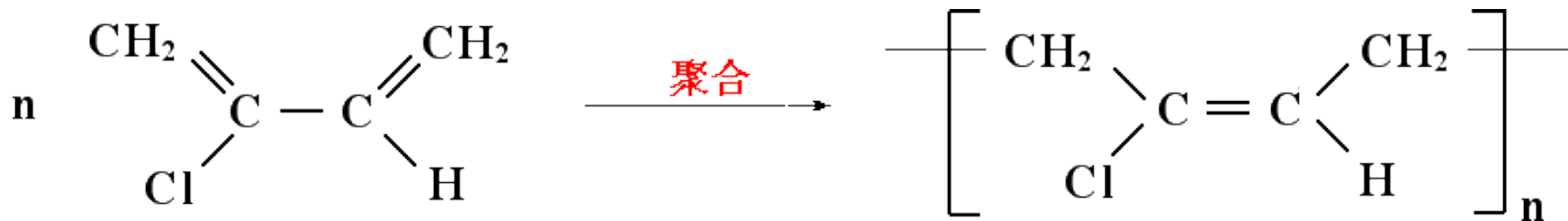


② 异戊橡胶

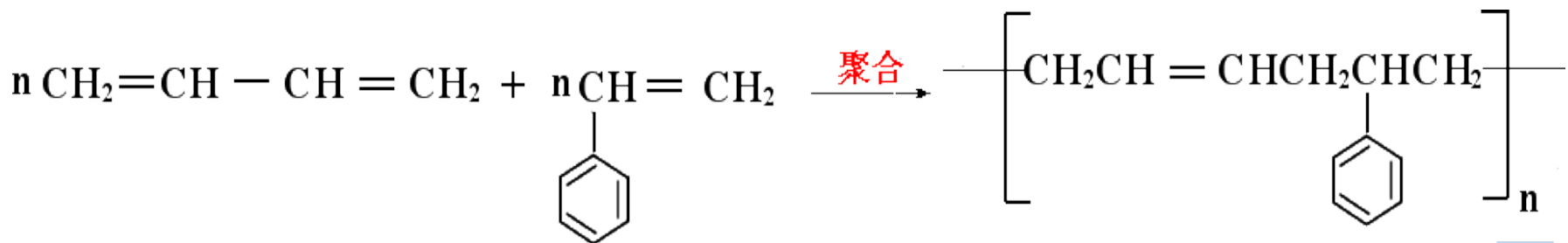




③ 氯丁橡胶



④ 丁苯橡胶

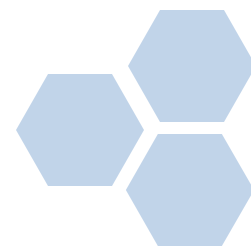
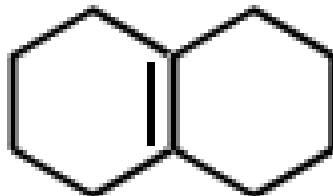




【课堂练习】

某烃分子式为 $C_{10}H_{16}$ ，可与 1mol 氢加成，分子中不含甲基，乙基和其他烷基；用酸性高锰酸钾溶液氧化，得到一个对称的二酮，化学式为 $C_{10}H_{16}O_2$ ，试推导该烃的结构式。

Answer :





Thank you

