

第十七章 周环反应 (Pericyclic Reaction)

本章提纲

第一节 周环反应和分子轨道

对称守恒原理

第二节 电环化反应

第三节 环加成反应

第四节 σ -迁移反应

第一节 周环反应和分子轨道对称守恒原理

- 一 周环反应概况简解
- 二 分子轨道对称守恒原理简解
- 三 前线轨道理论的概念和中心思想
- 四 直链共轭多烯 π 分子轨道的特点

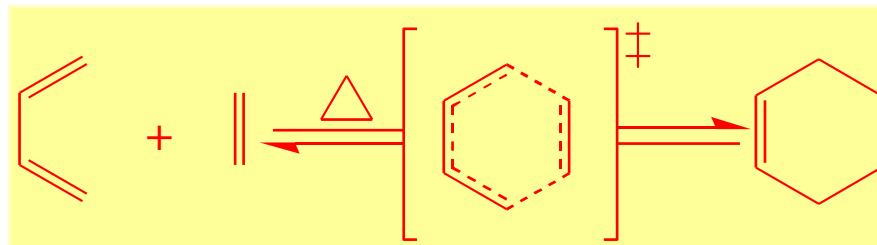
一 周环反应概况简解

1. 定义

在化学反应过程中，能形成环状过渡态的协同反应 (synergistic reaction)。

协同反应

协同反应是指在反应过程中有两个或两个以上的化学键破裂和形成时，它们都相互协调地在同一步骤中完成。



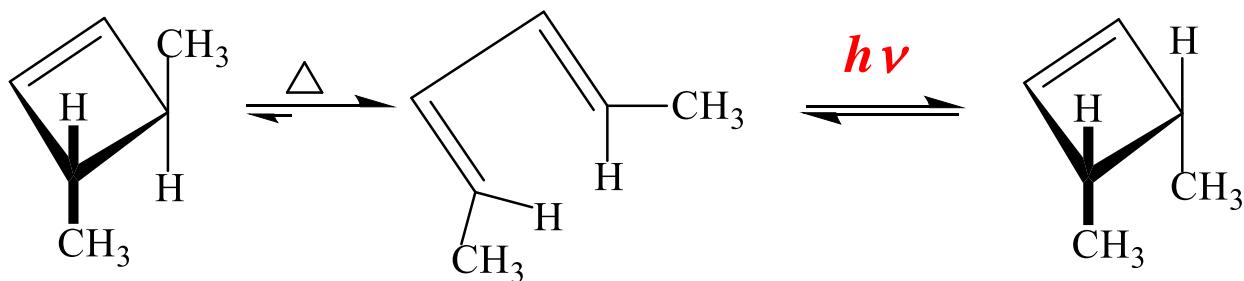
环状过渡态

2. 周环反应的特点：

1. 反应过程中没有自由基或离子这一类活性中间体产生；
2. 反应速率极少受溶剂极性和酸，碱催化剂的影响，也不受自由基引发剂和抑制剂的影响；
3. 反应条件一般只需要加热或光照，而且在加热条件下得到的产物和在光照条件下得到的产物具有不同的立体选择性，是高度空间定向反应。

3. 周环反应的主要反应类别:

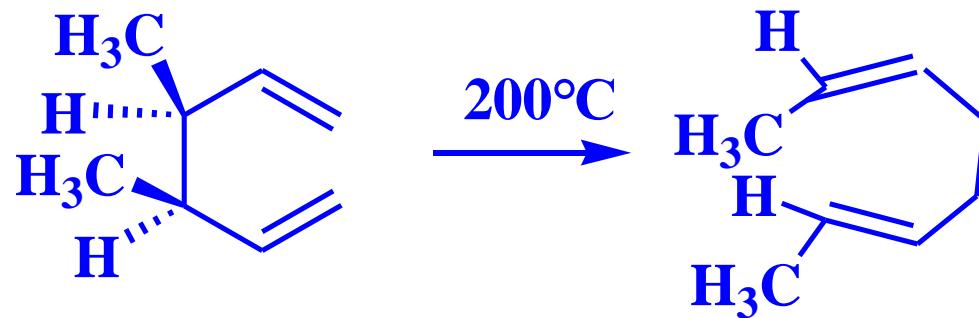
电环化反应:



环加成反应:



σ -迁移反应:



二 分子轨道对称守恒原理简解

1965年Woodward 和 Hoffmann 研究大量协同反应实验事实, 从量子化学的分子轨道理论出发, 提出了分子轨道对称守恒原理 (Conservation principle of the Molecular Orbital Symmetry)。

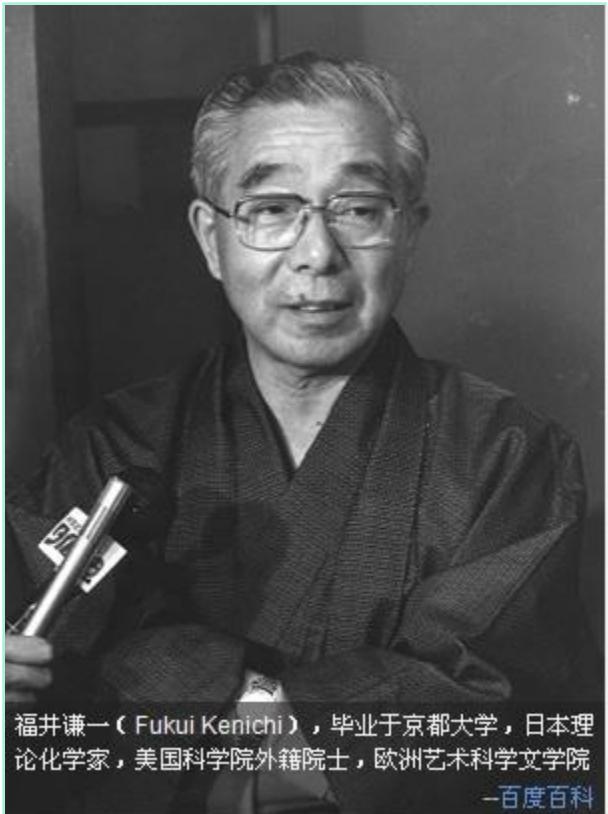
分子轨道对称守恒原理的中心内容及内涵:

化学反应是分子轨道重新组合的过程, 分子轨道的对称性控制化学反应的进程, 在一个协同反应中, 分子轨道对称性守恒。(即在一个协同反应中, 由原料到产物, 轨道的对称性始终保持不变)。因为只有这样, 才能用最低的能量形成反应中的过渡态。

因此, 分子轨道的对称性控制着整个反应进程。

分子轨道对称守恒原理有三种理论处理方法：

- ① 前线轨道理论（本章将重点介绍）
- ② 能量相关理论
- ③ 休克尔和毛比乌斯（Hückel—Möbius）理论



福井谦一（Fukui Kenichi），毕业于京都大学，日本理论化学家，美国科学院外籍院士，欧洲艺术科学文学院
-百度百科

福井谦一1951年提出前线轨道理论。

该理论很好地解释了已知的协同反应发生的条件及其产物的立体选择性，并且预言了许多当时尚未发现的协同反应。由此证明这个理论的普遍意义，对指导一类重要有机合成——成环和开环具有重要意义。

福井谦一和霍夫曼分享了1981年的诺贝尔化学奖。

三 前线轨道理论的概念和中心思想

1. 前线轨道(frontier orbital)和前线电子

已占有电子能级最高的轨道称为最高占有轨道(HOMO)。

未占有电子的能级最低的轨道称为最低未占有轨道(LUMO)。

HOMO、LUMO统称为前线轨道，处在前线轨道上的电子称为前线电子。

有的共轭体系中含有奇数个电子，它的已占有电子的能级最高的轨道中只有一个电子，这样的轨道称为单占轨道，用SOMO表示。

能量最高已占轨道

(HOMO)

Highest Occupied
Molecular Orbital

核对这些电子的
束缚最松弛

能量最低空轨道

(LUMO)

Lowest Unoccupied
Molecular Orbital

前线轨道
FMO

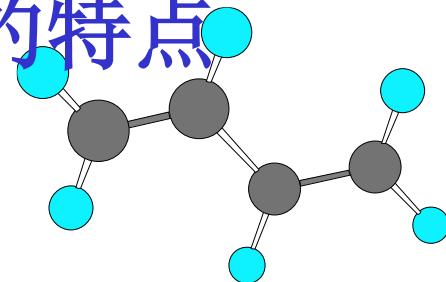
化学反应的过程就是电子 在这些轨道之间转移的过程

2. 前线轨道理论的中心思想

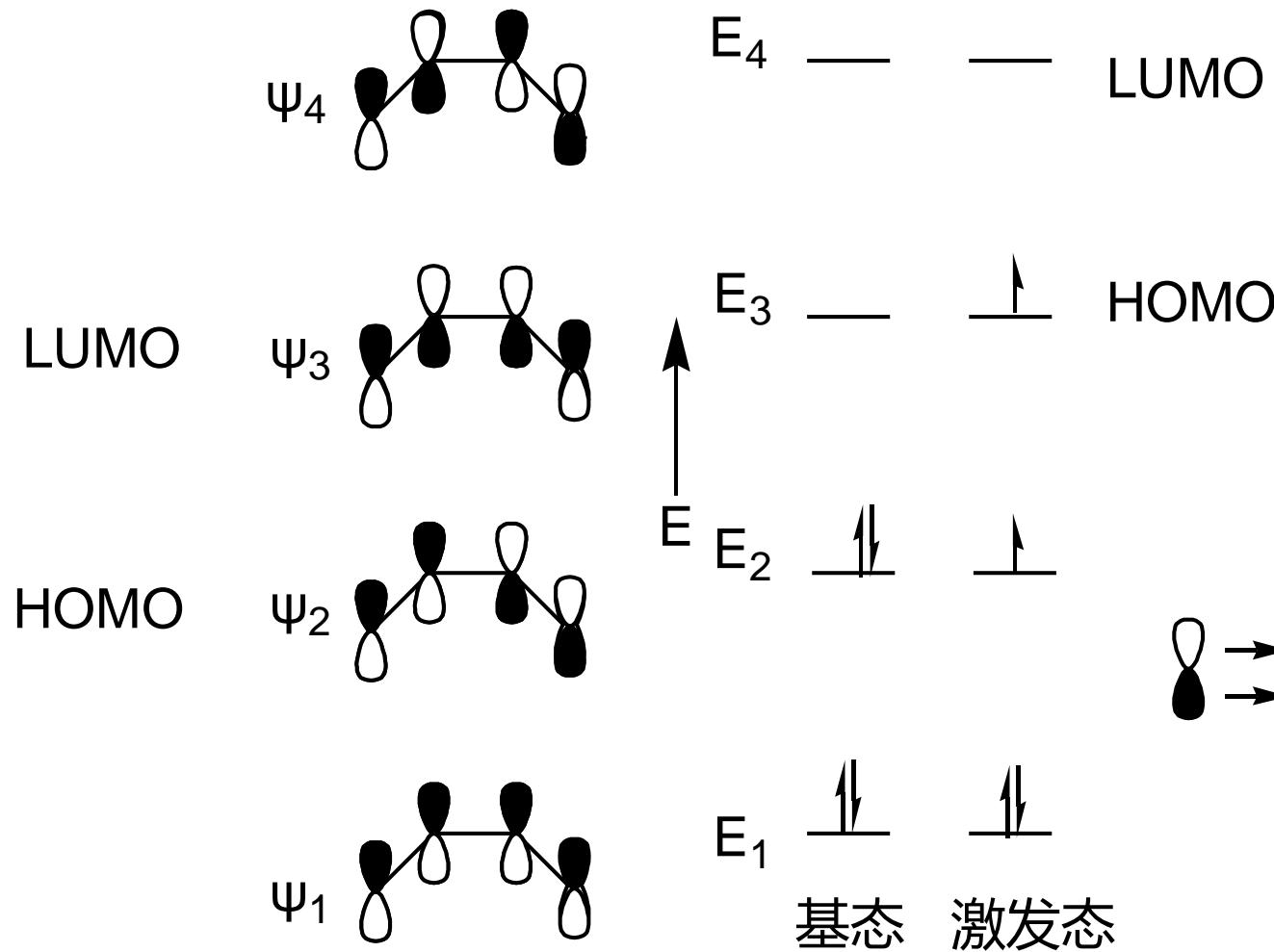
前线轨道理论认为：分子中有类似于单个原子的“价电子”的电子存在，分子的价电子就是前线电子，因此在分子之间的化学反应过程中，最先作用的分子轨道是前线轨道，起关键作用的电子是前线电子。

因为分子的HOMO对其电子的束缚较为松弛，具有电子给予体的性质，而LUMO则对电子的亲和力较强，具有电子接受体的性质，这两种轨道最易互相作用，在化学反应过程中起着极其重要作用。

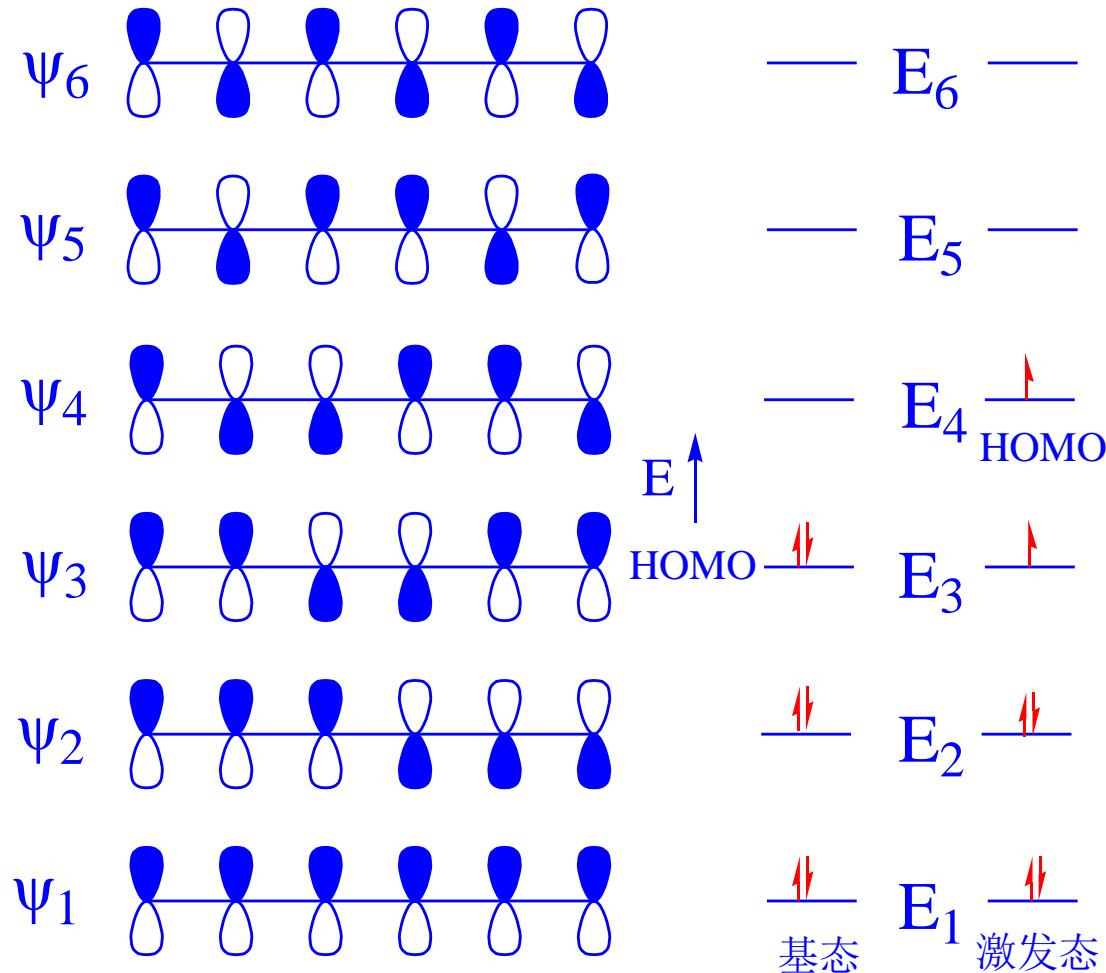
四 直链共轭多烯的 π 分子轨道的特点



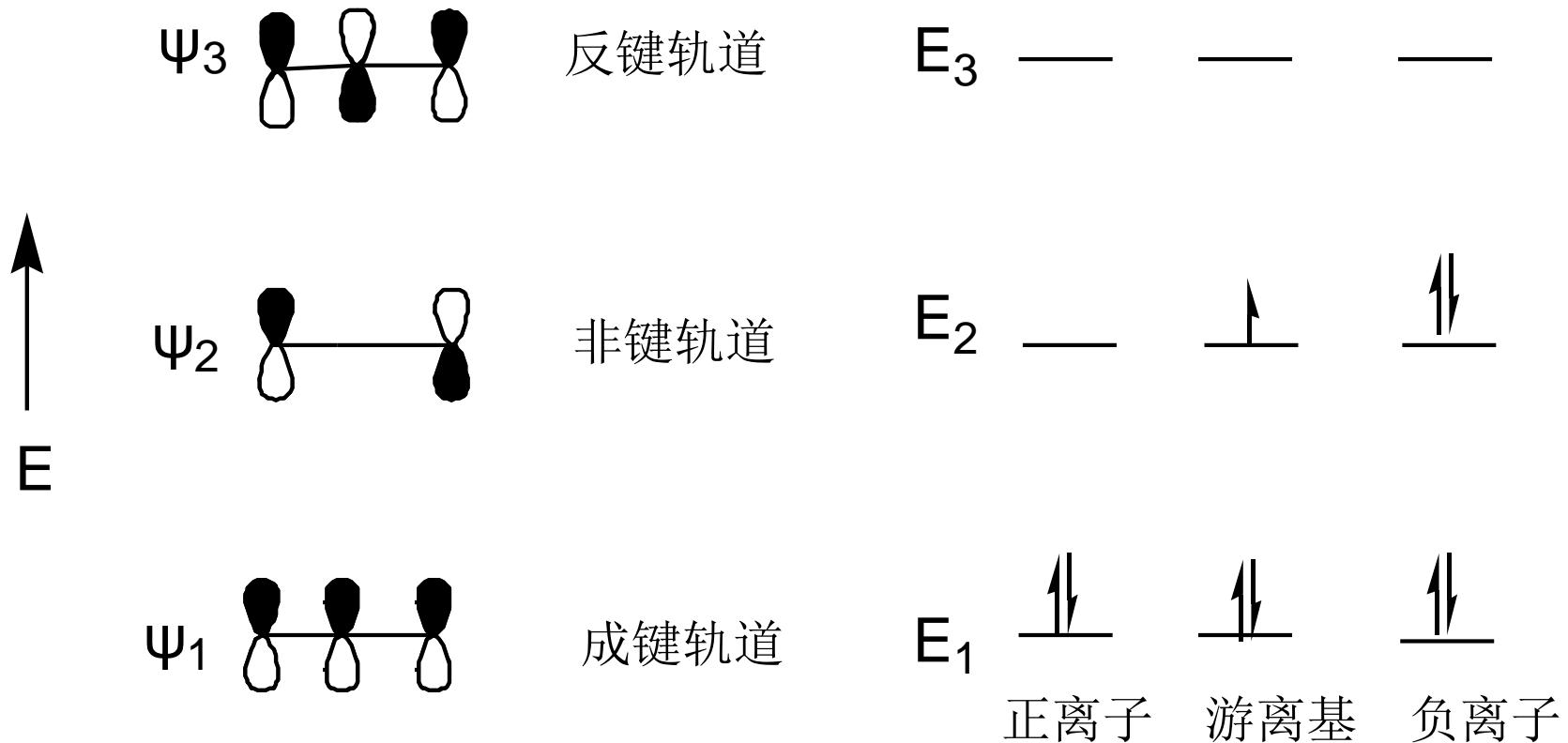
丁二烯的 π 分子轨道



己三烯的 π 分子轨道



烯丙基的 π 分子轨道



直链共轭多烯的 π 分子轨道的特点

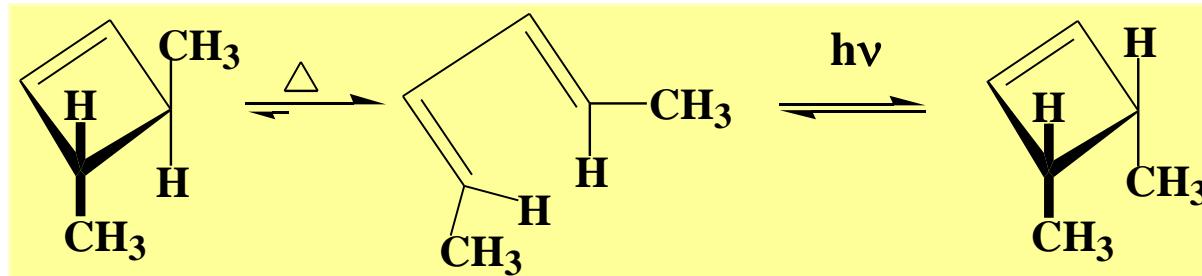
1. π 分子轨道的数目与参与共轭体系的碳原子数是一致的。
2. 对镜面按对称--反对称--对称交替变化。
3. 结（节）面数由 $0 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \dots$ 逐渐增多。
4. 轨道数目 n 为偶数时， $n/2$ 为成键轨道， $n/2$ 为反键轨道。
 n 为奇数时， $(n-1)/2$ 为成键轨道， $(n-1)/2$ 为反键轨道，
1个为非键轨道。

第二节 电环化反应 (electrocyclic reaction)

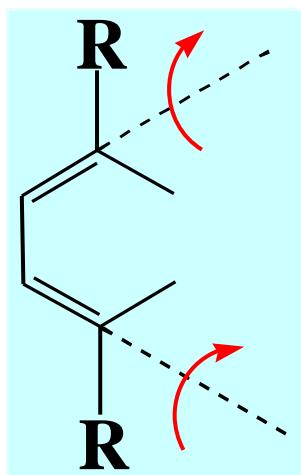
- 一 电环化反应的定义
- 二 电环化反应描述立体化学过程的方法
- 三 前线轨道理论对电环化反应选择规则的证明
- 四 电环化反应的选择规则
- 五 电环化反应选择规则的应用实例

一 电环化反应定义

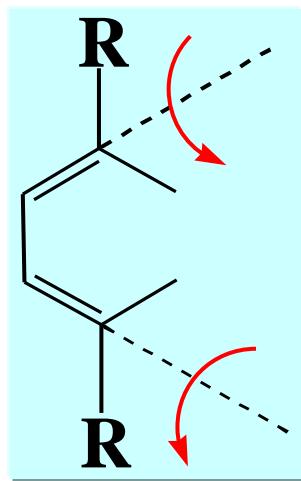
共轭多烯烃末端两个碳原子的 π 电子环合成一个 σ 键，从而形成比原来分子少一个双键环烯的反应及其逆反应统称为电环化反应。



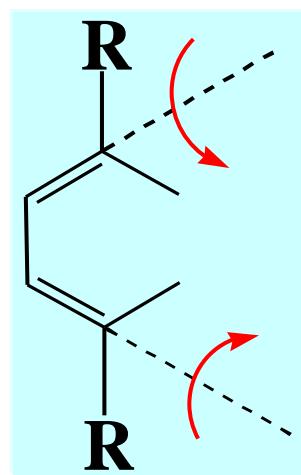
二 电环化反应描述立体化学过程的方法



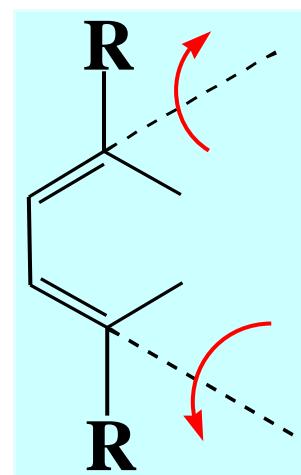
顺时针顺旋



反时针顺旋



内向对旋



外向对旋

三 前线轨道理论对电环化反应选择规则的证明

前线轨道理论认为：

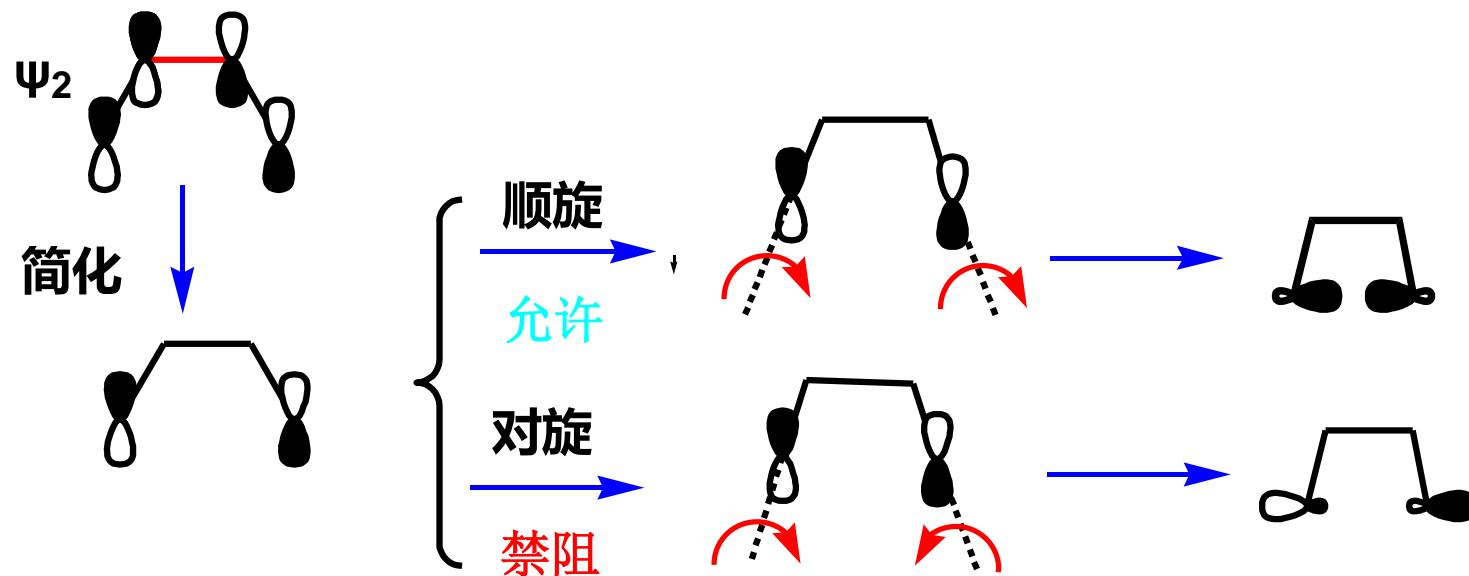
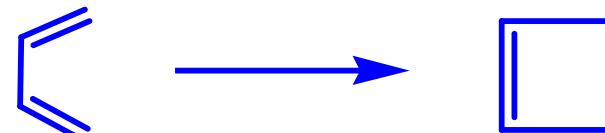
一个共轭多烯分子在发生电环合反应时，必须掌握二项原则：

- (1) 电环化反应中，起决定作用的分子轨道是共轭多烯的**HOMO**，反应的立体选择规则主要取决于**HOMO**的对称性。
- (2) 当共轭多烯两端的碳原子的P轨道旋转关环生成 σ 键时，必须发生同位相的重叠（因为发生同位相重叠使能量降低）。

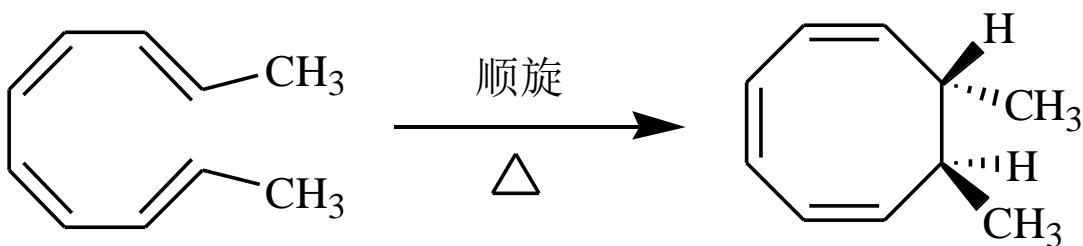
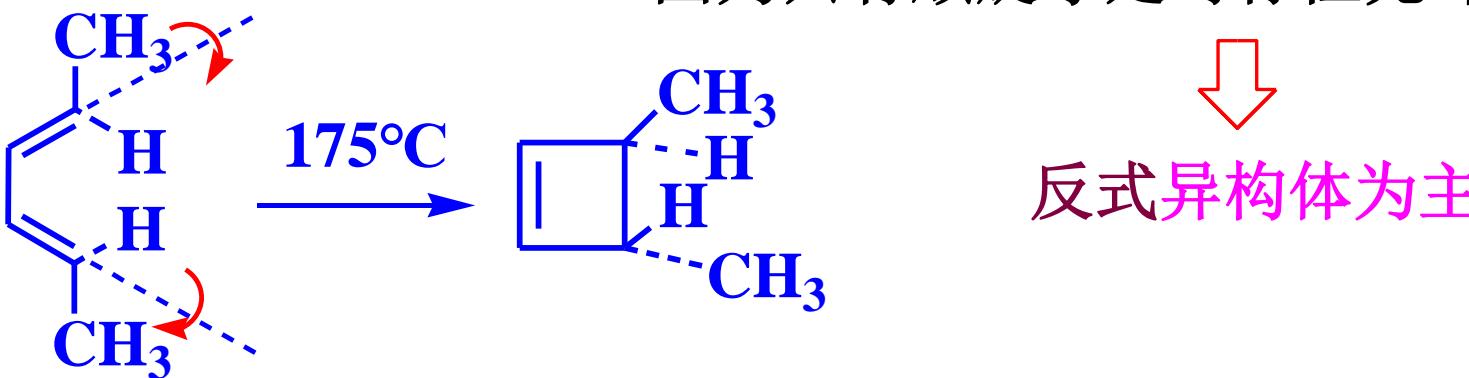
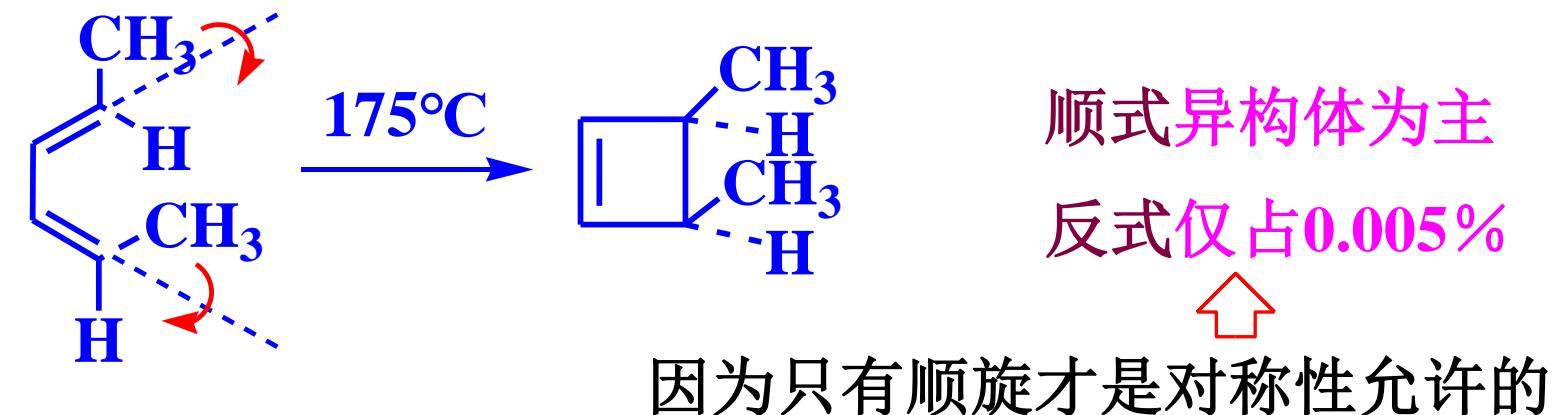
四 电环化反应的选择规则

1. 丁二烯电环化成环丁烯

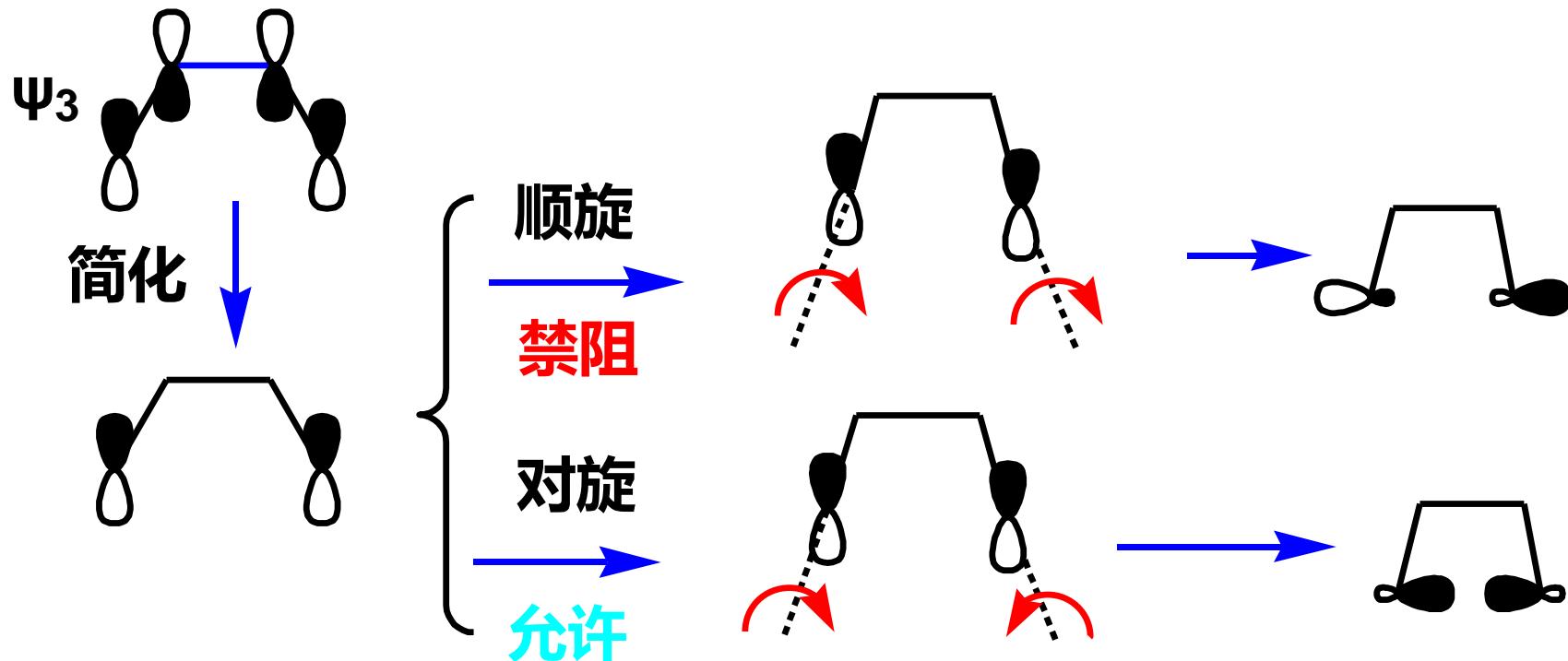
基态(加热) 时的HOMO是



例如：



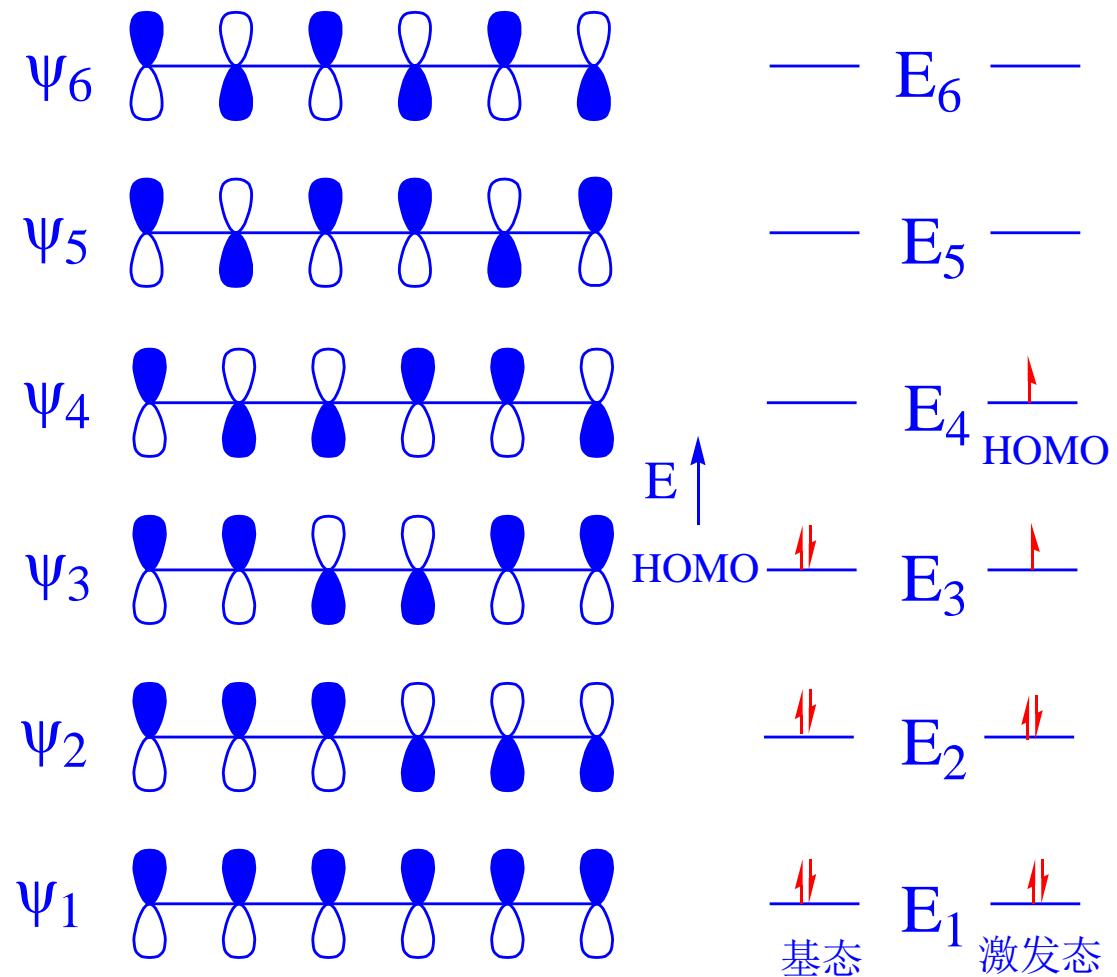
激发态（光照）的HOMO是：



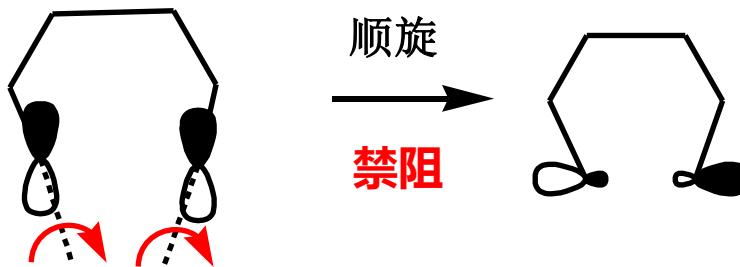
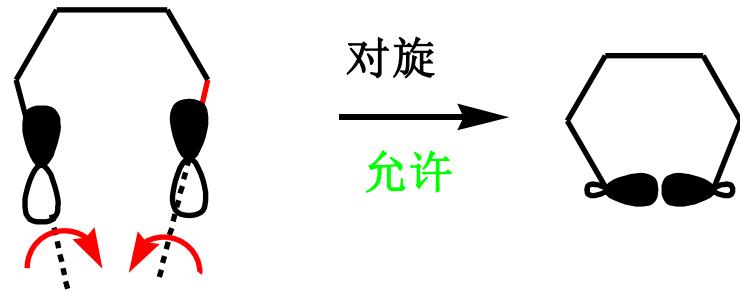
其他含 $4n$ 个 π 电子的共轭多烯的电环化反应与丁二烯相似。



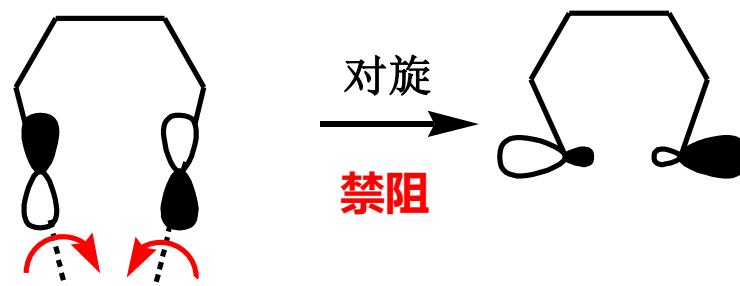
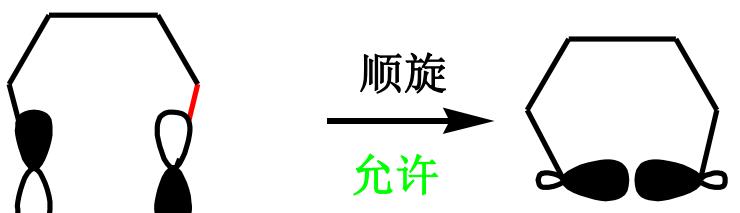
己三烯的 π 分子轨道:



基态(加热)HOMO是 Ψ_3



激发态(光照)HOMO是 Ψ_4



其它含 $4n+2$ 个 π 电子的共轭多烯电环化的性质与此相似

电环化反应的选择规则

共轭体系 π 电子数	$4n+2$		$4n$	
顺 旋	▲	$h\nu$	▲	$h\nu$
	禁阻	允许	允许	禁阻
对 旋	▲	$h\nu$	▲	$h\nu$
	允许	禁阻	禁阻	允许

共轭体系 π 电子数是指链型共轭烯烃的 π 电子数。

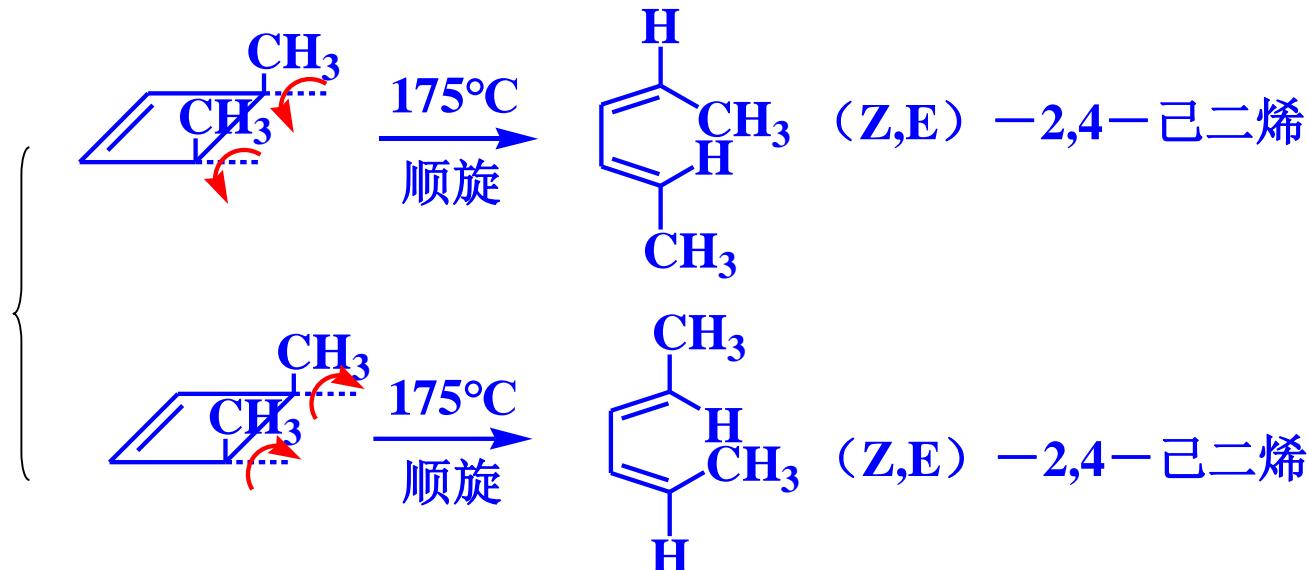
允许是指对称性允许，其含义是反应按协同机理进行时活化能较低。

禁阻是指对称性禁阻，其含义是反应按协同机理进行时活化能很高。

要得到预期的产物：

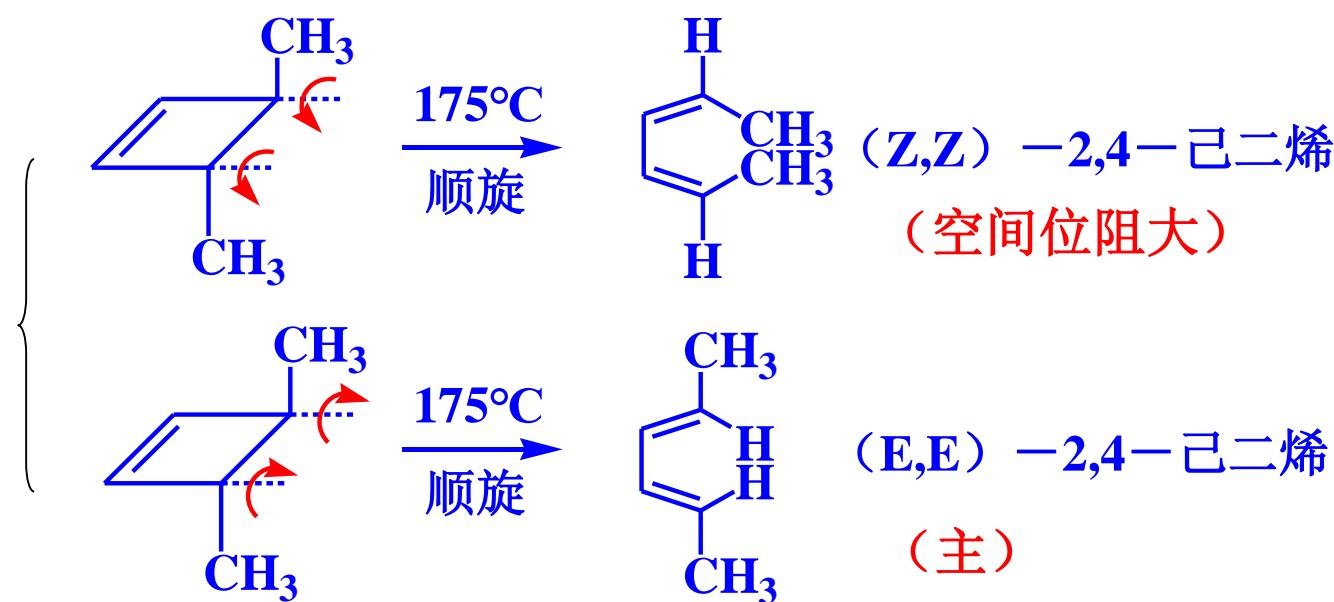
{ 主要因素——轨道对称性
次要因素——空间位阻

两种顺旋：



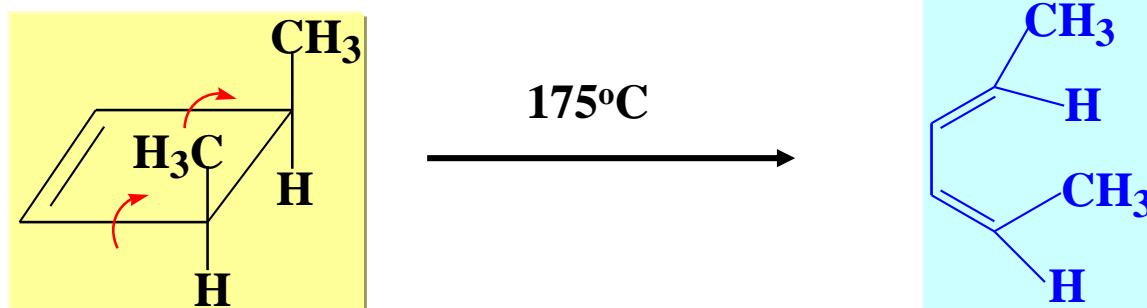
电环合与开环
是逆反应

遵守同一 规则

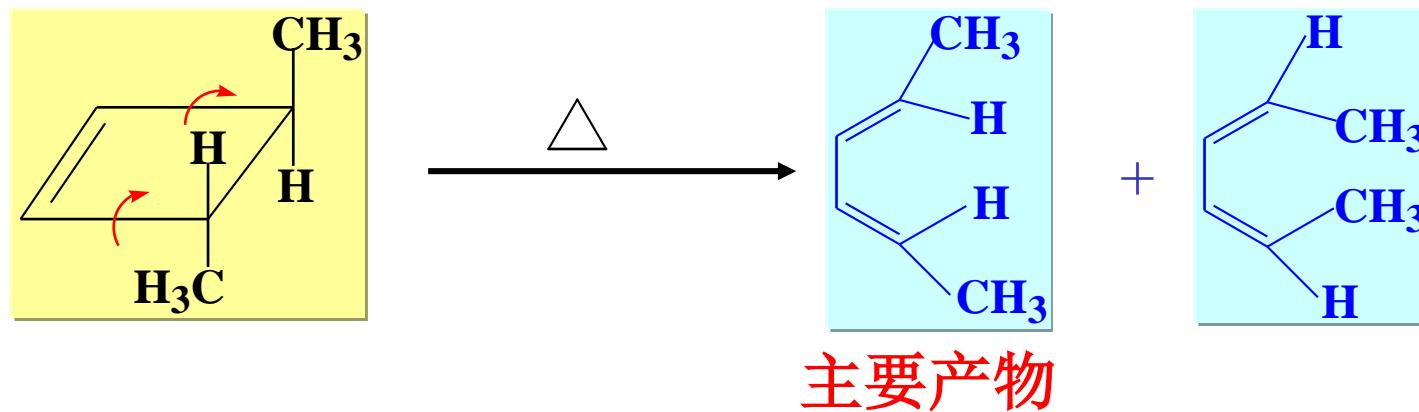


五 电环化反应选择规则的应用实例

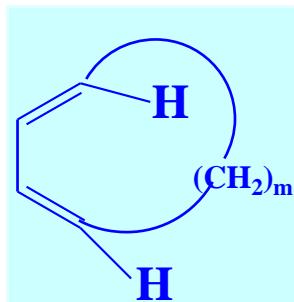
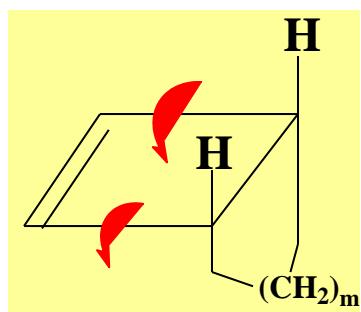
实例一：完成下列反应式



实例二：完成下列反应式

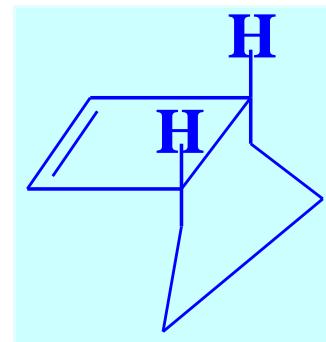
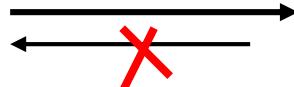
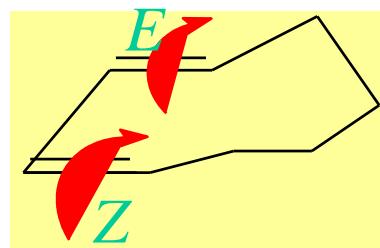


实例三：完成反应式



$m > 6$ 对正反应有利

$m < 6$ 对逆反应有利



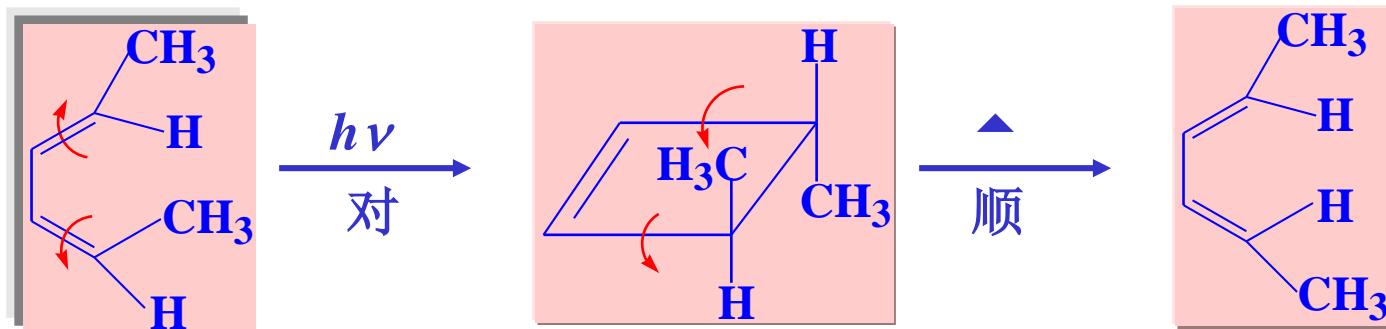
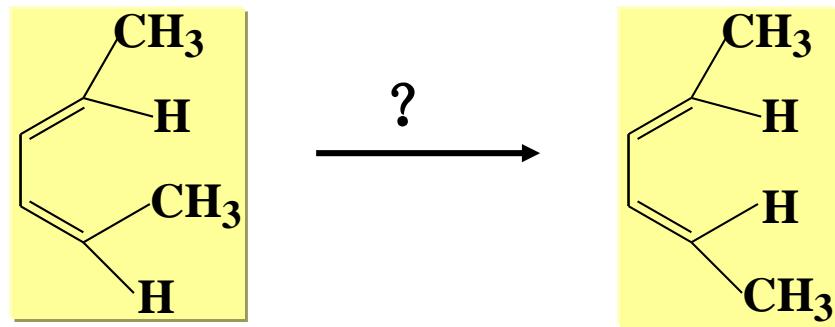
$m = 4$

(张力太大)

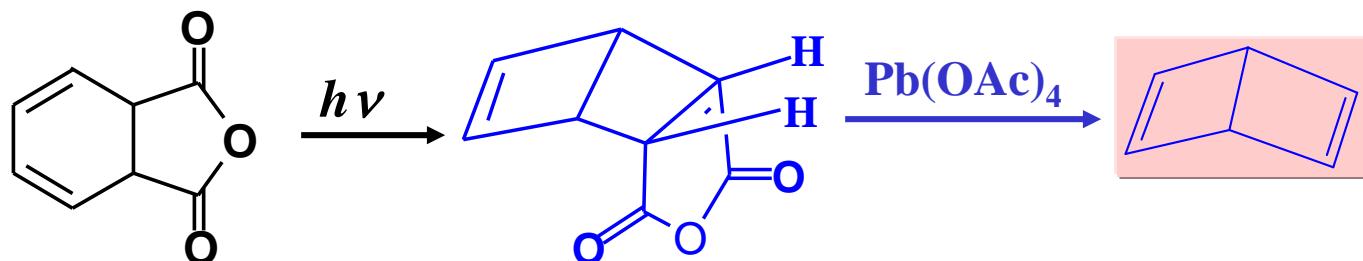
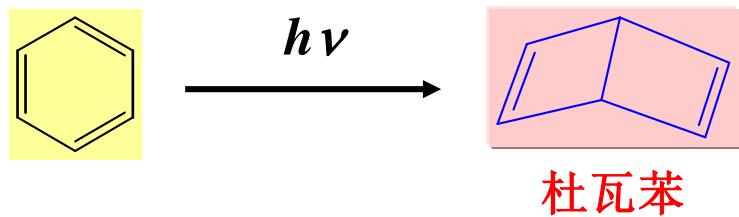
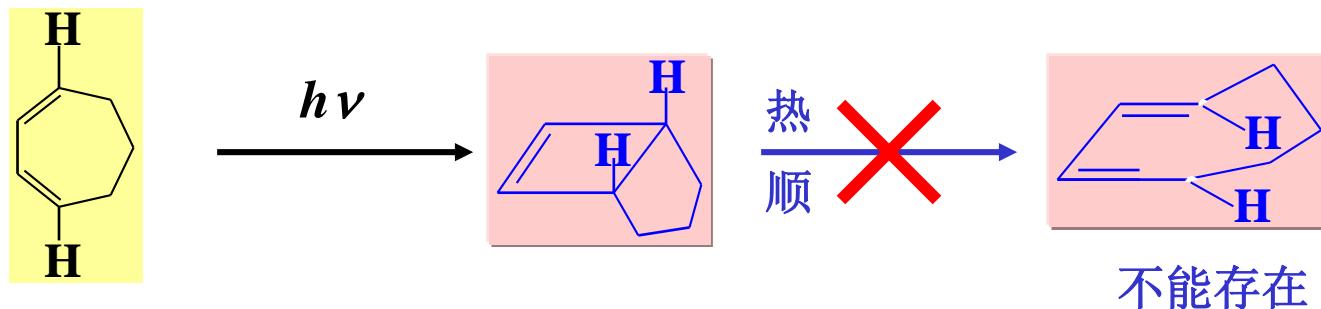
(7Z, 顺)-二环[4.2.0]辛-7-烯

(Z, E)-1, 3-环辛二烯

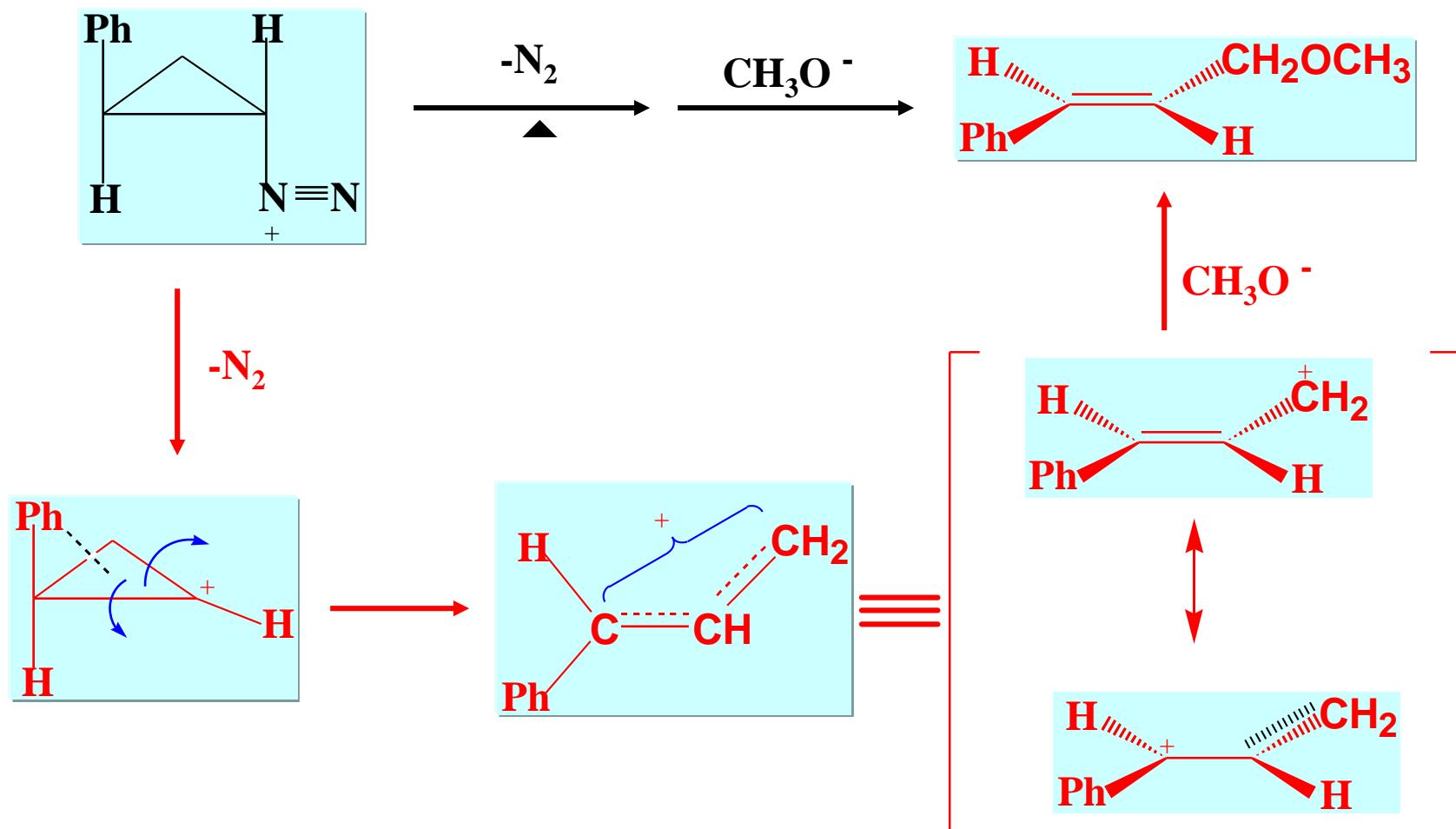
实例四：如何实现下列转换



实例五：完成反应式并对反应情况作出解释



实例六 完成反应式并对反应情况作出解释



第三节 环加成反应 (cycloaddition reaction)

- 一 环加成反应的定义、分类和表示方法
- 二 前线轨道理论对环加成反应选择规则的证明
- 三 环加成反应的选择规则
- 四 环加成反应选择规则的应用实例
- 五 含杂原子的环加成反应

一 环加成反应的定义、分类和表示

1 定义

两个或多个带有双键、共轭双键或孤对电子的分子相互作用，形成一个稳定的环状化合物的反应称为环加成反应。

环加成反应的逆反应为环消除反应。

二 前线轨道理论对环加成反应选择规则的证明

前线轨道理论认为：

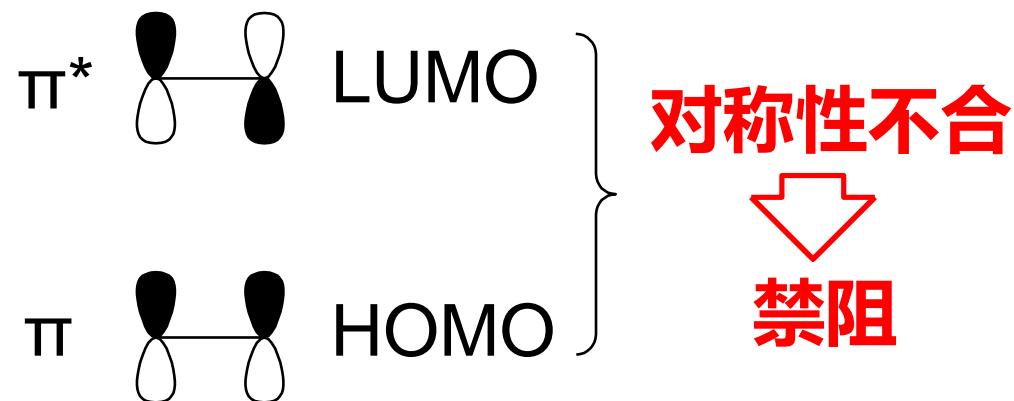
两个分子之间的协同反应按照下列三项原则来进行：

- (1) 两个分子发生环加成反应时，起决定作用的轨道是一个分子的HOMO和另一个分子的LUMO，反应过程中电子由一个分子的HOMO流入另一个分子的LUMO。
- (2) 当两个分子相互作用形成 σ 键时，两个起决定作用的轨道必须发生同位相重叠。
- (3) 相互作用的两个轨道，能量必须接近，能量越接近，反应越易进行。（因为互相作用的分子轨道能量越接近，新成键轨道的能级越低， ΔE 越大，体系能量降低越多）。

三 环加成反应的选择规则

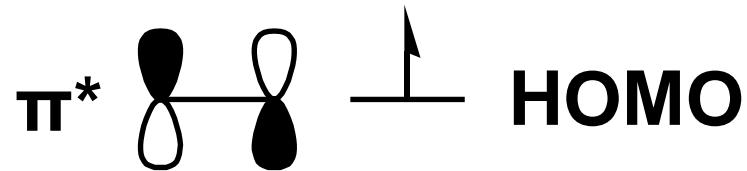
双分子反应：一分子的HOMO与另一分子的LUMO对称性相合才能反应

乙烯+乙烯→环丁烷 【2+2】

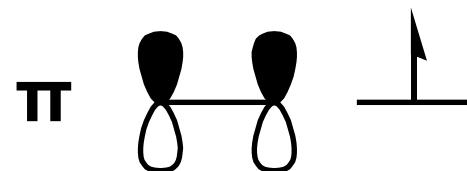


基态（加热） π 轨道

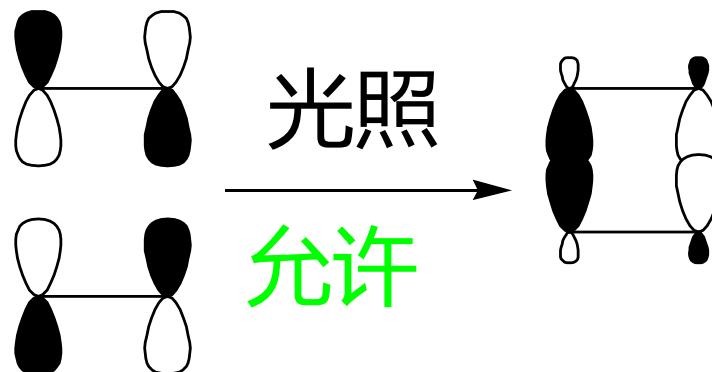
光照，分子B被激活



与未被激活的分子A的LUMO对称性匹配



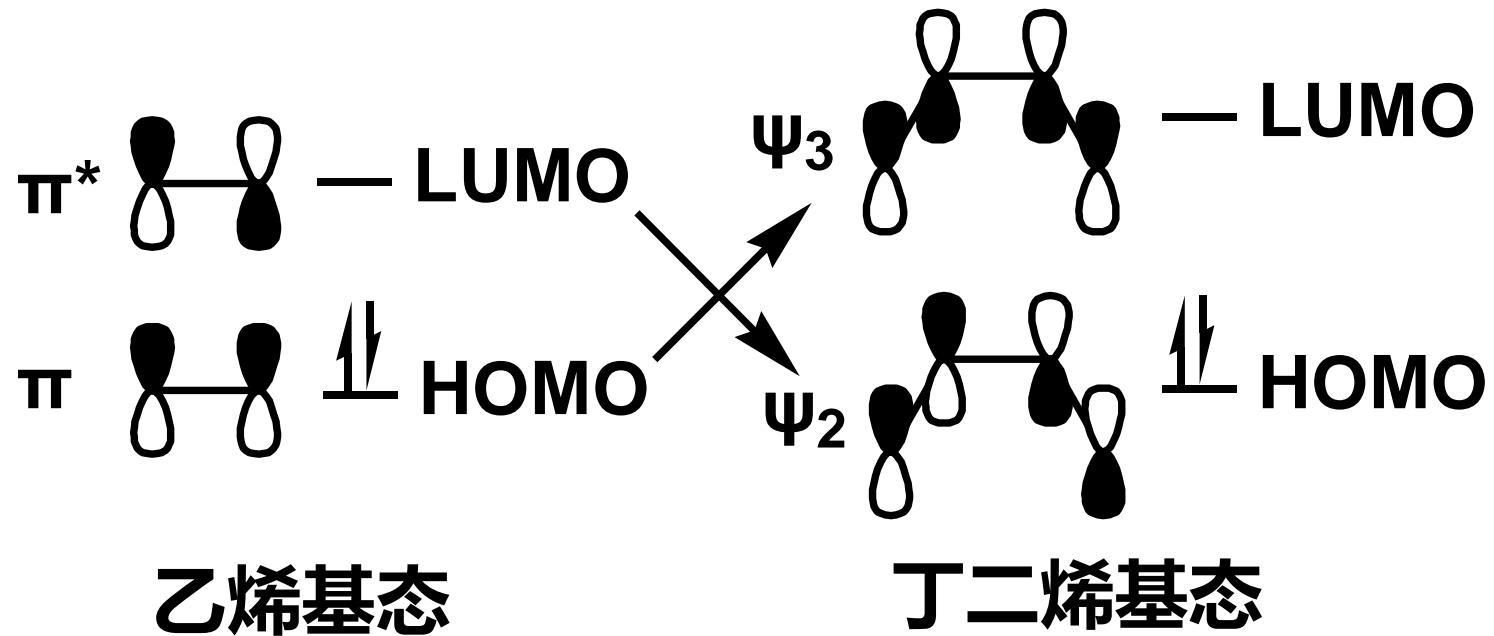
B的HOMO



A的LUMO

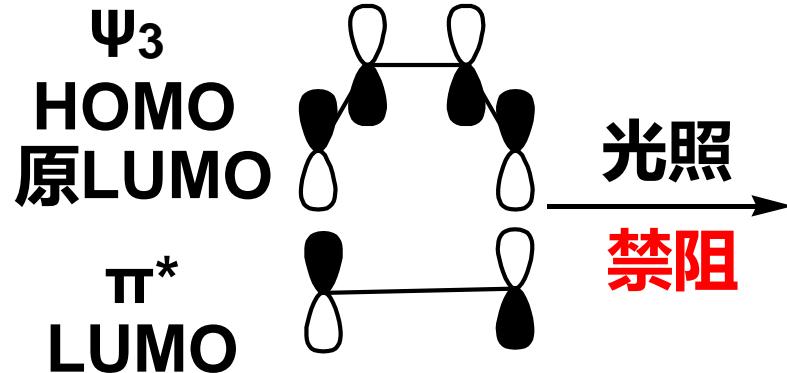
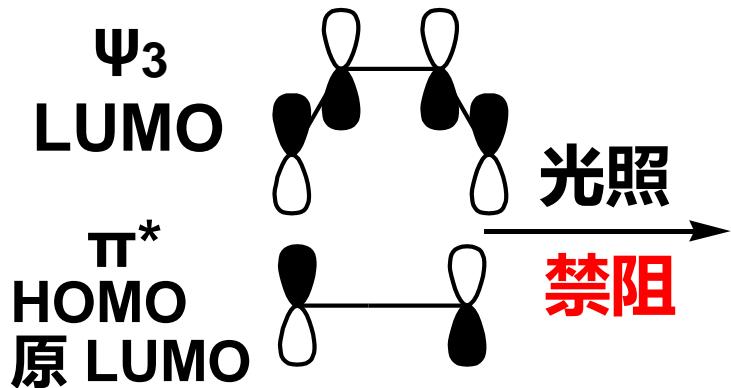
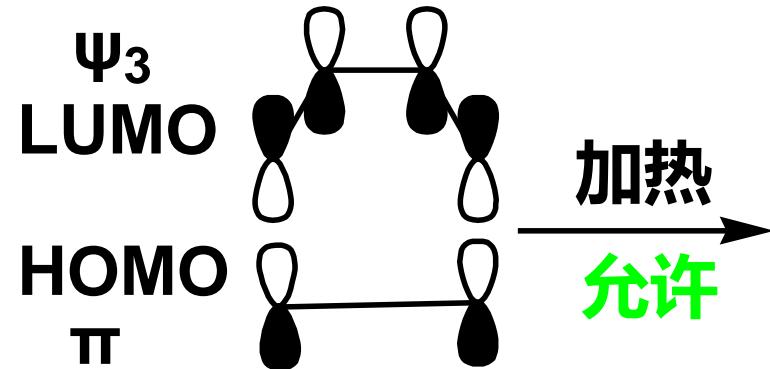
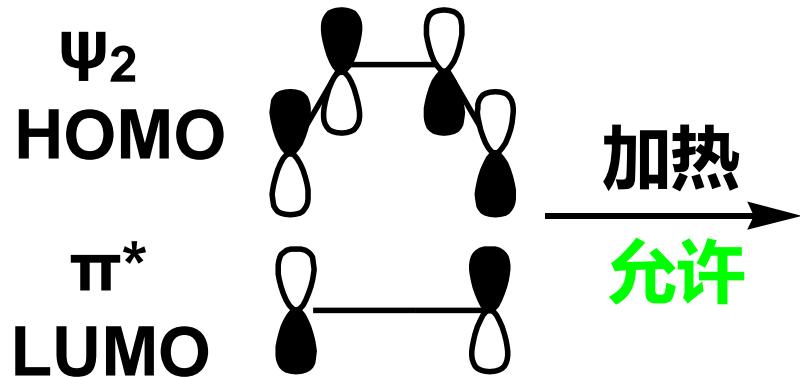
允许

乙烯+丁二烯：【2+4】



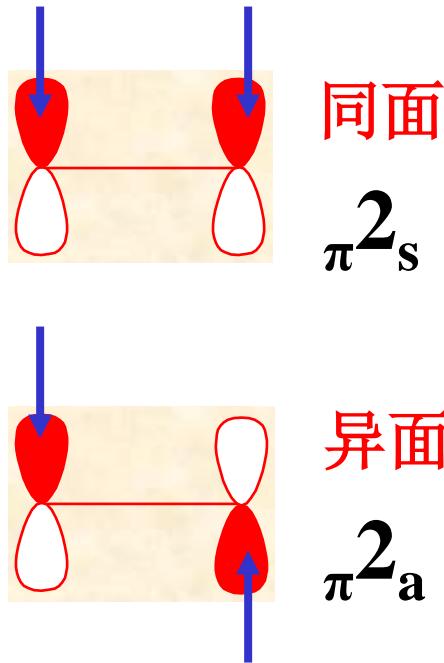
乙烯的HOMO与丁二烯的LUMO对称性匹配
乙烯的LUMO与丁二烯的HOMO对称性匹配

4 + 2



环加成规则

$[(K_1 + K_2)]$ π 电子数	反应条件	对称性
$4n+2$	热 光	允许 禁阻
$4n$	热 光	禁阻 允许



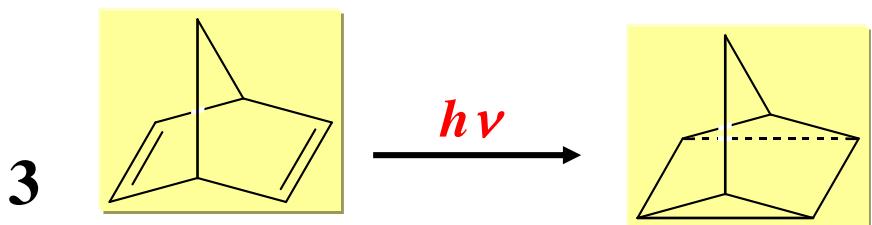
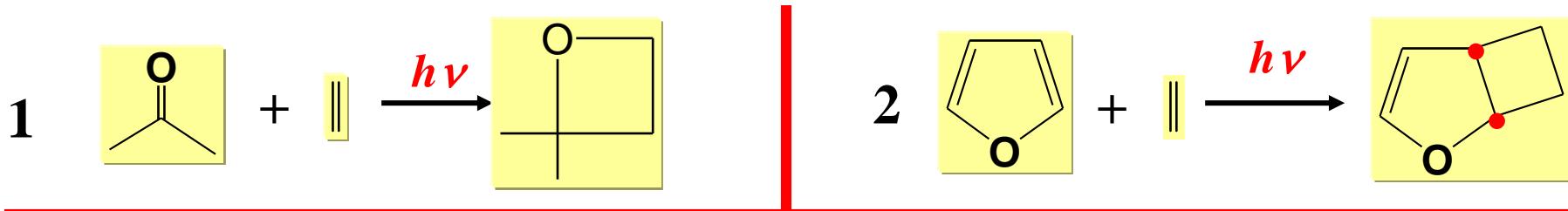
如果待生成的环足够大，同面—同面与同面—异面的两种过程在几何上都是可能的，此时轨道对称性能决定的不是环加成反应是否会反应，而是它如何反应。

环加成反应的Woodward-Hoffmann选择规则

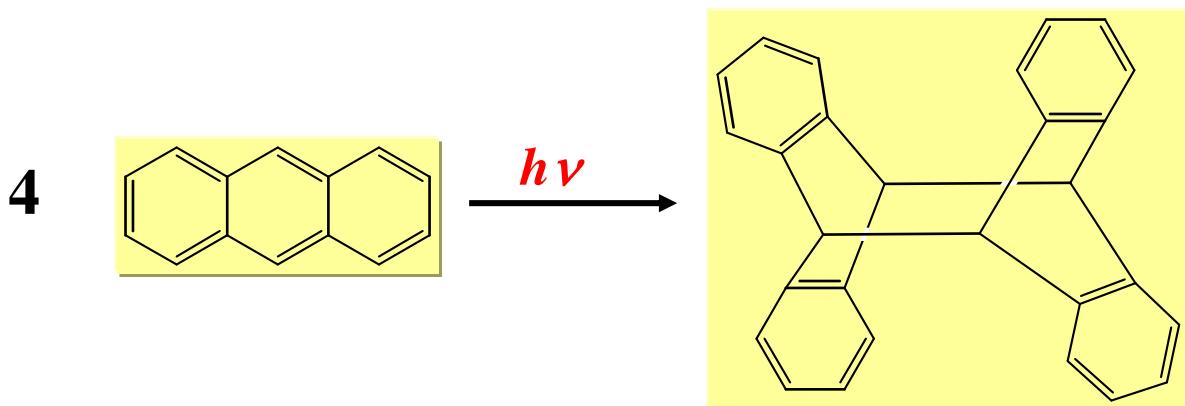
参与反应的 π 电子数	$4n + 2$	$4n$		
同面----同面	▲ 允许	$h\nu$ 禁阻	▲ 禁阻	$h\nu$ 允许
同面----异面	▲ 禁阻	$h\nu$ 允许	▲ 允许	$h\nu$ 禁阻

四 环加成反应选择规则的应用实例

实例一：写出下列反应的反应条件：

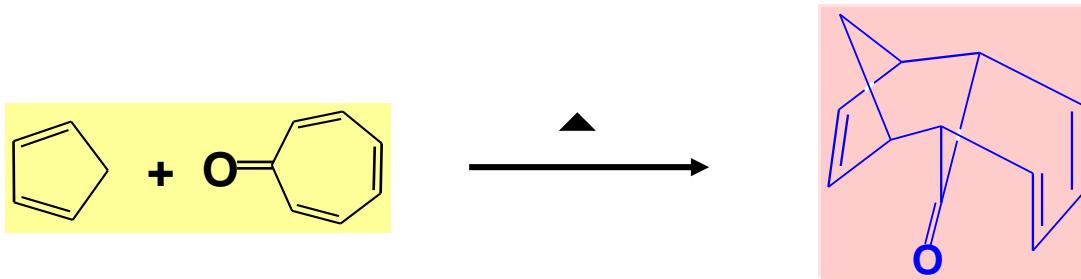


1,2,3均为 $\pi 2_s + \pi 2_s$

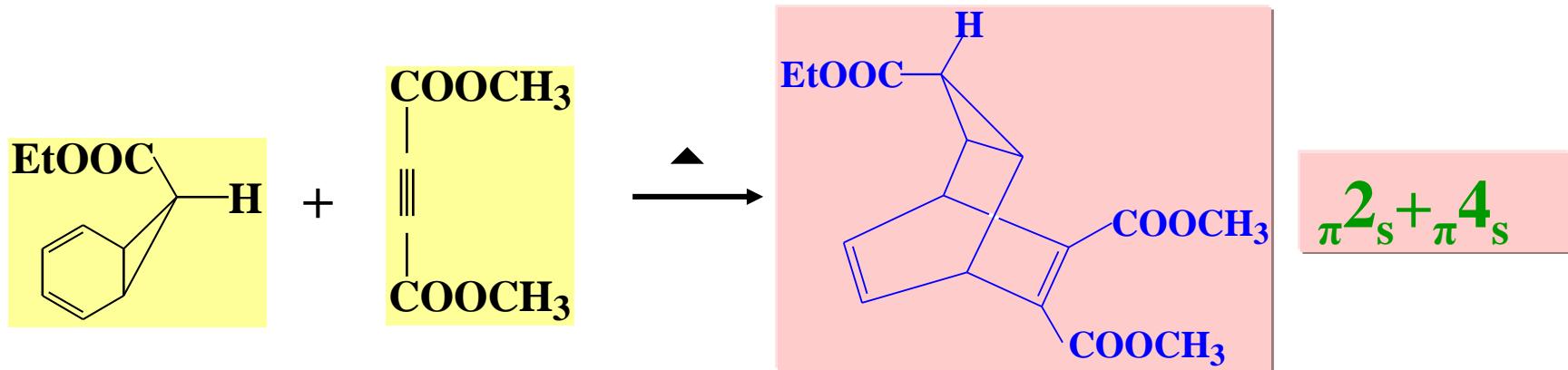


$\pi 4_s + \pi 4_s$

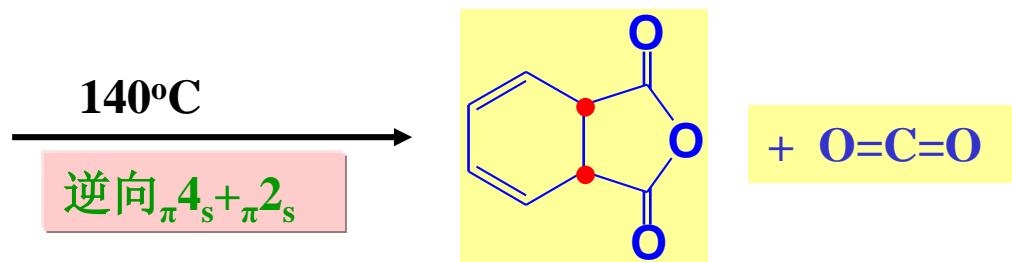
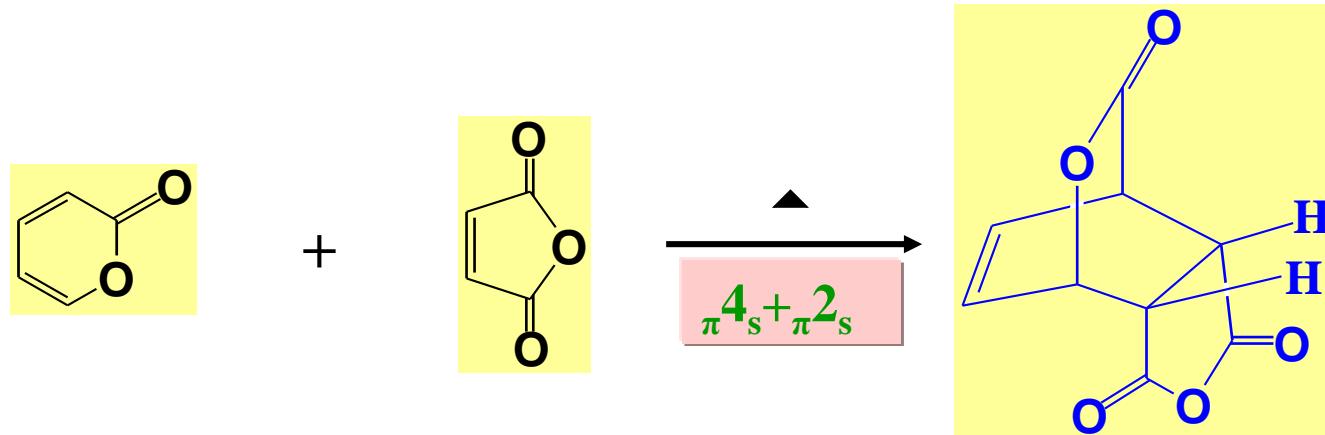
实例二：写出下列反应的产物：



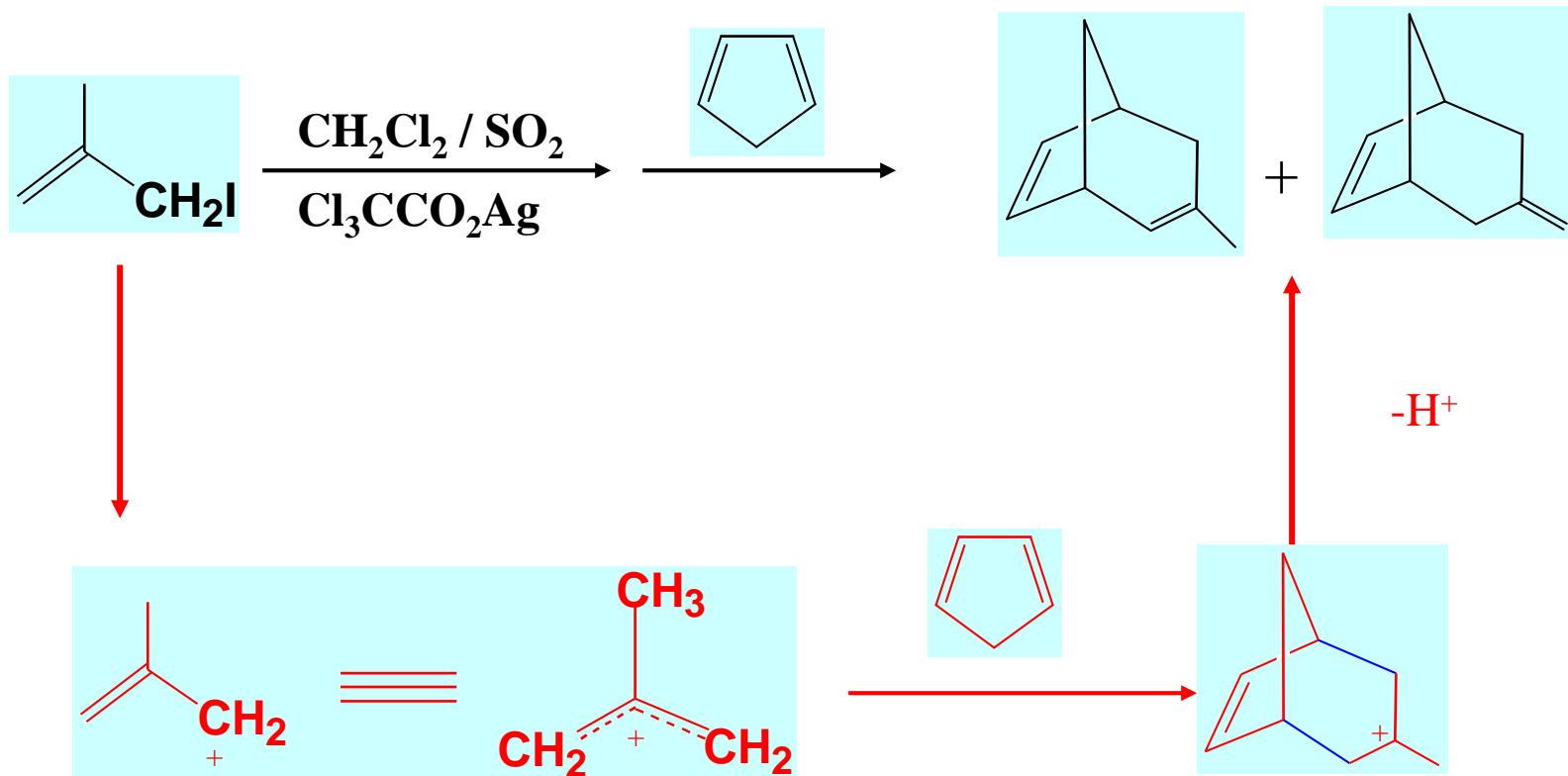
实例三：完成反应式：



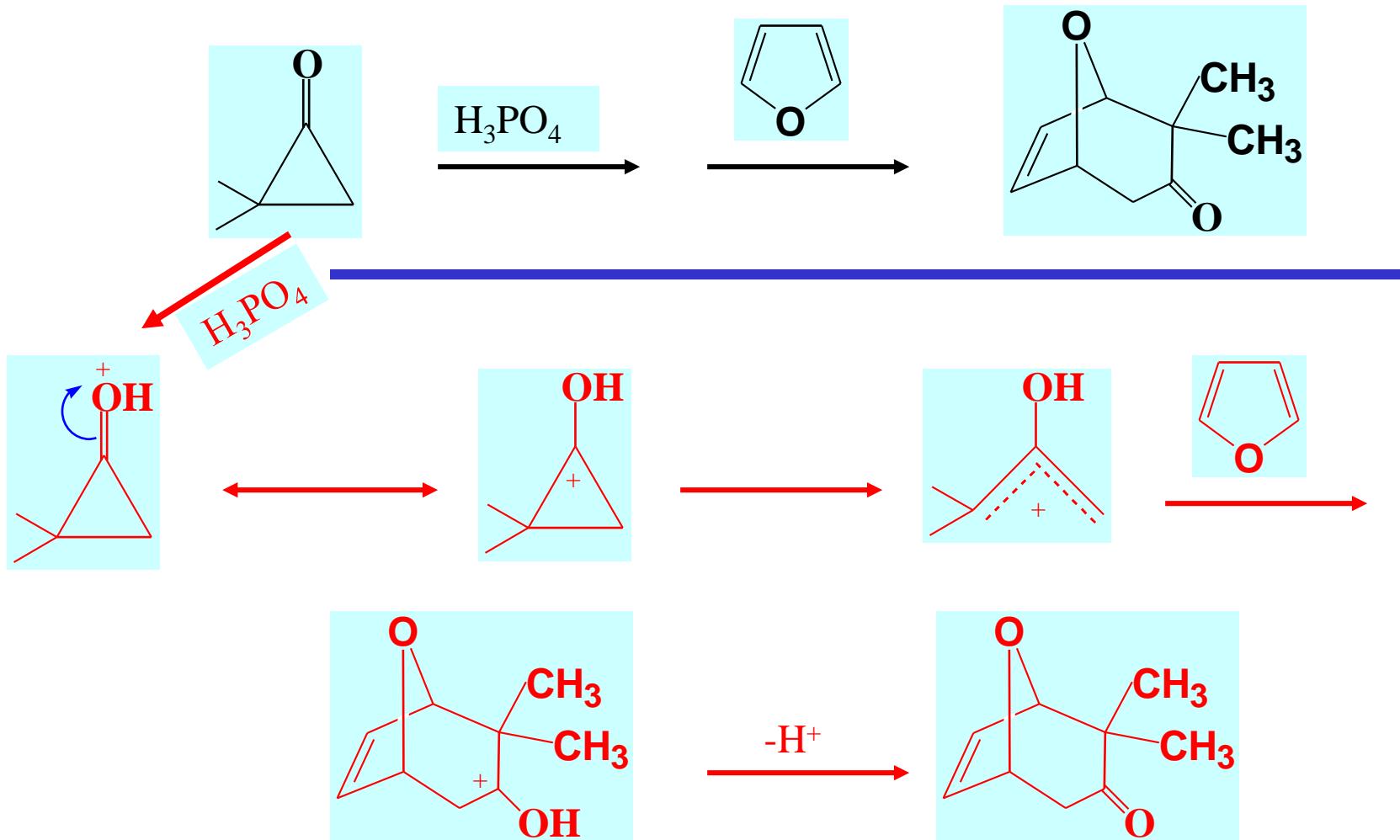
实例四：完成反应式：



实例五 写出下列反应的机理



实例六 写出下列反应的机理

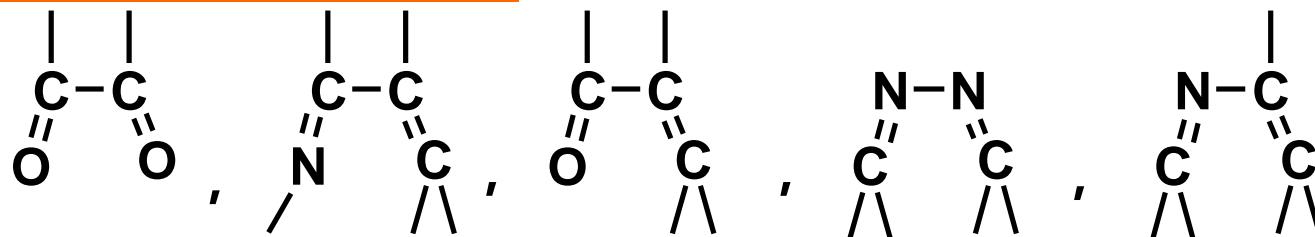


五 含杂原子的环加成反应

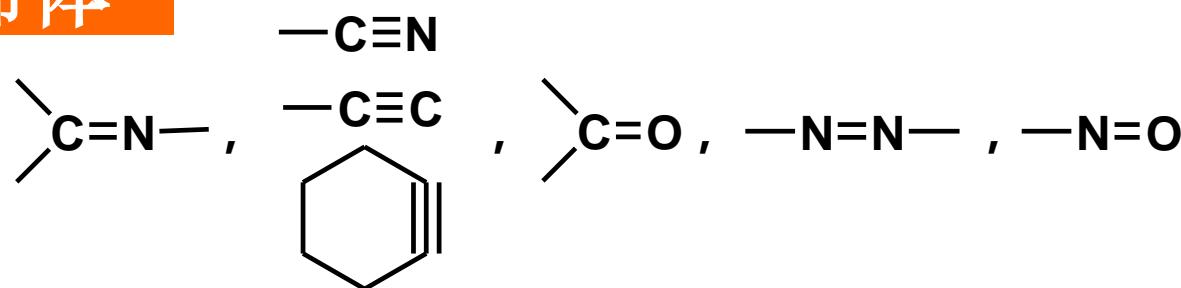
1. 含杂原子的 [4+2] 环加成反应

含杂原子的 [4+2] 环加成反应在合成上非常有用, 可用于合成含杂原子的环状化合物

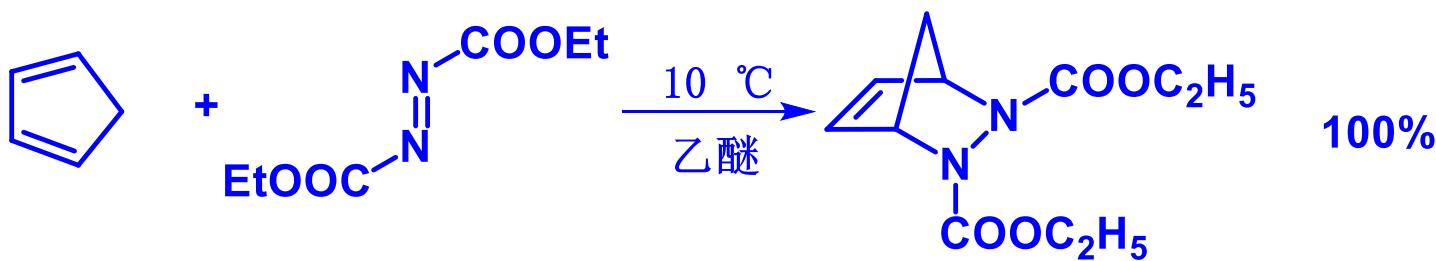
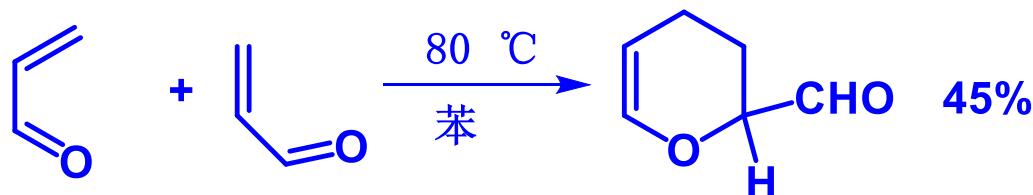
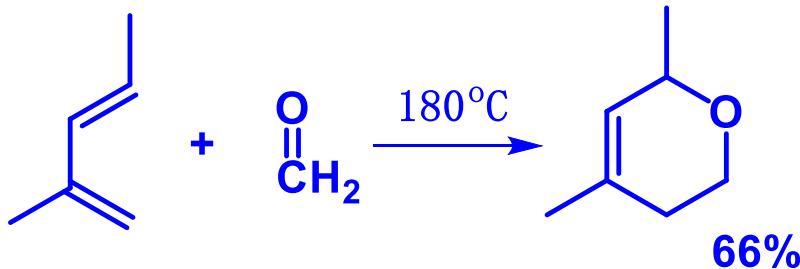
含杂原子的双烯



亲双烯体



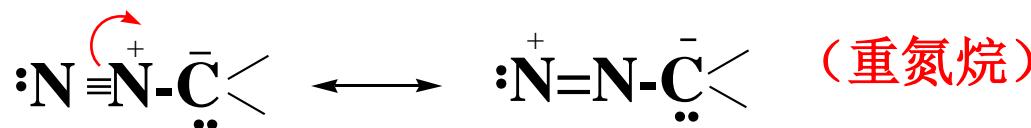
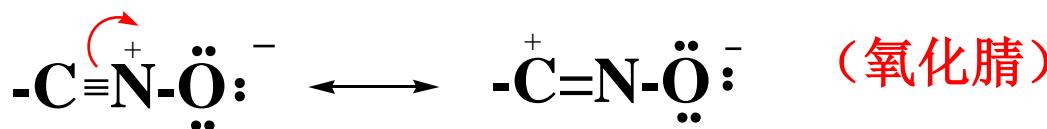
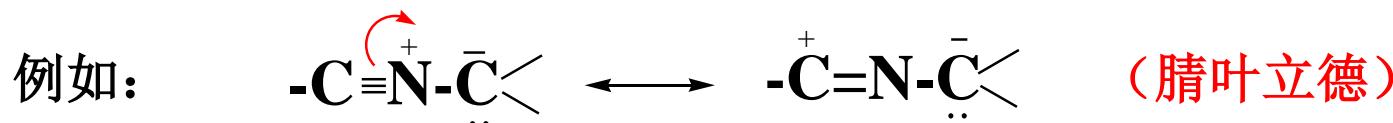
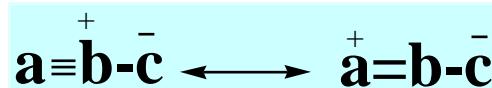
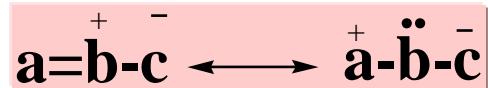
反应实例：



2、1,3-偶极环加成反应(1,3-dipole cycloaddition)

(1) 1,3-偶极化合物的结构和分子轨道

定义：能用偶极共振式来描述的化合物称为1,3-偶极化合物

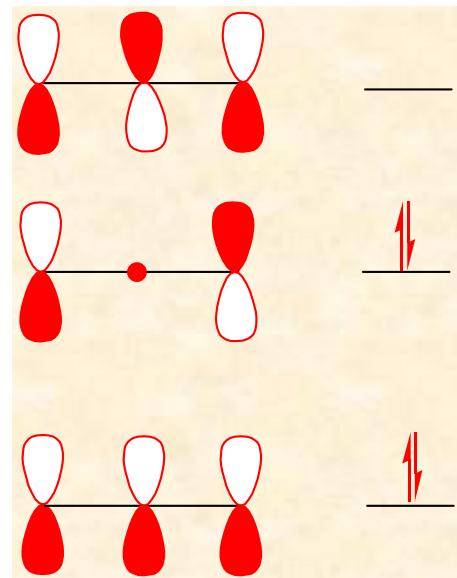


1,3-偶极化合物的结构特点

这类化合物都具有“在三个原子范围内包括4个电子的 π 体系”



1,3-偶极化合物的 π 分子轨道的特点：



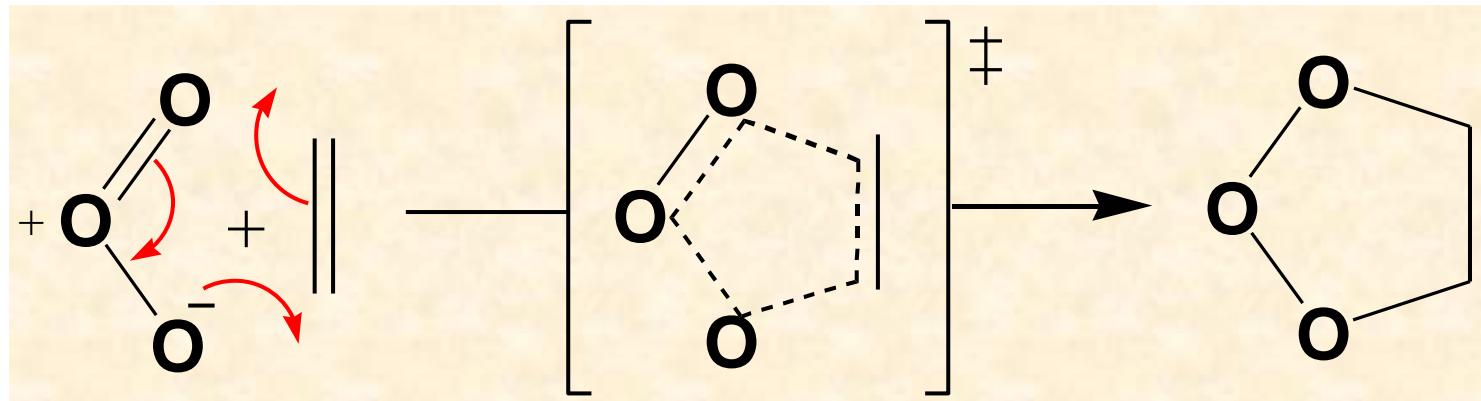
LUMO

HOMO

与烯丙基负离子
具有类似的 π 分子
轨道的特点。

(2) 1,3-偶极环加成反应

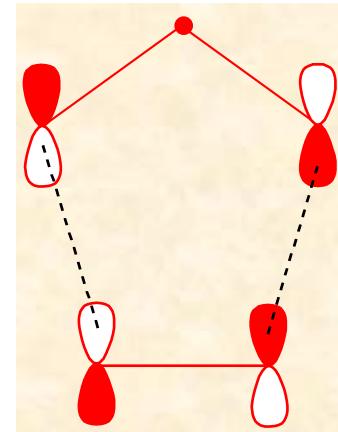
定义：1,3-偶极化合物和烯烃、炔烃或相应衍生物生成五元环状化合物的环加成反应称为1,3-偶极环加成反应。



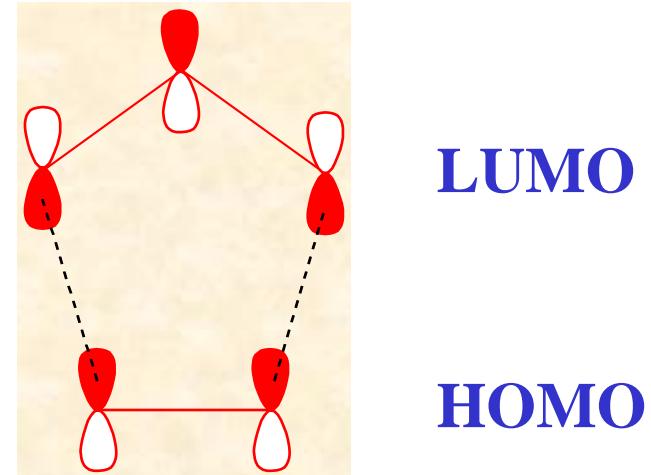
与D-A反应一样，也是[4+2]环加成

如果用前线轨道理论来处理1,3-偶极环加成反应，
基态时具有如下的过渡态。

1,3-偶极体 HOMO



亲偶极体 LUMO

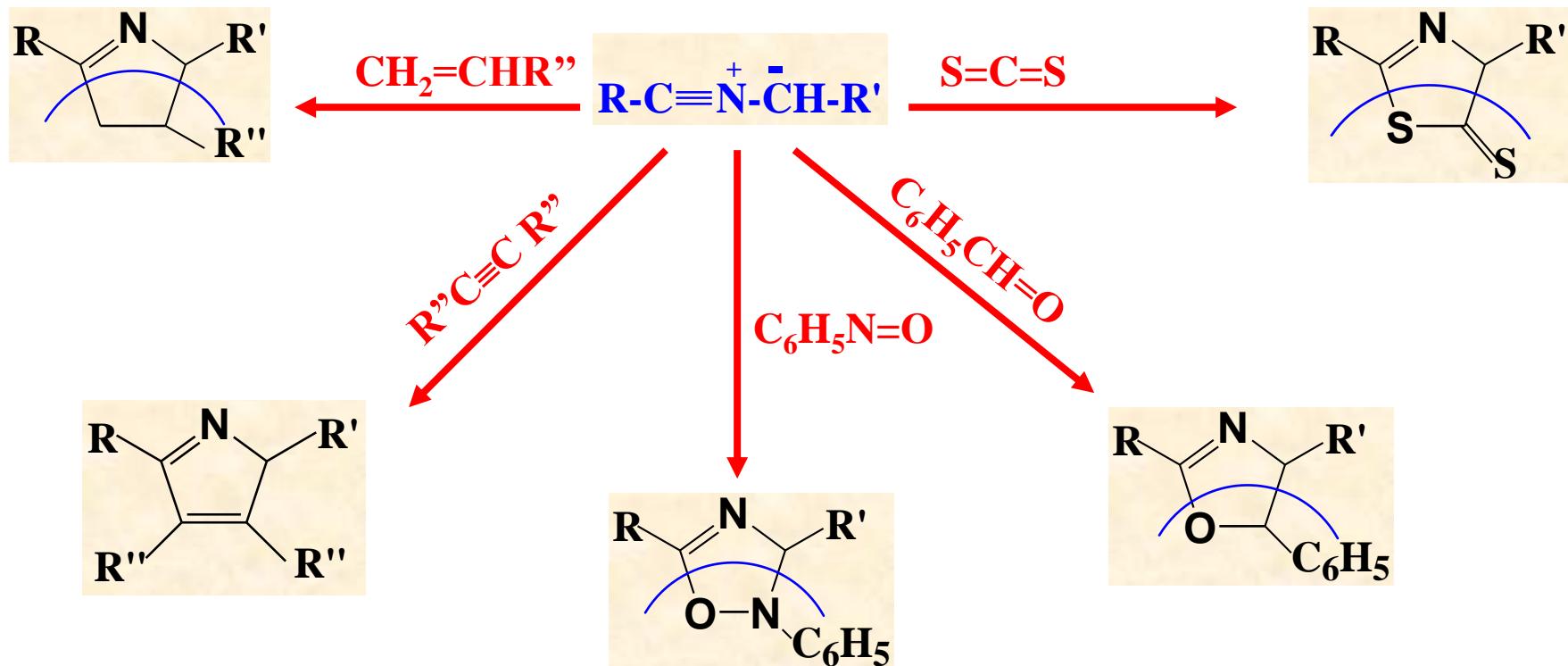


基态时，同面--同面加成是分子轨道对称守恒原理允许的。

(3) 1,3-偶极环加成反应的实例

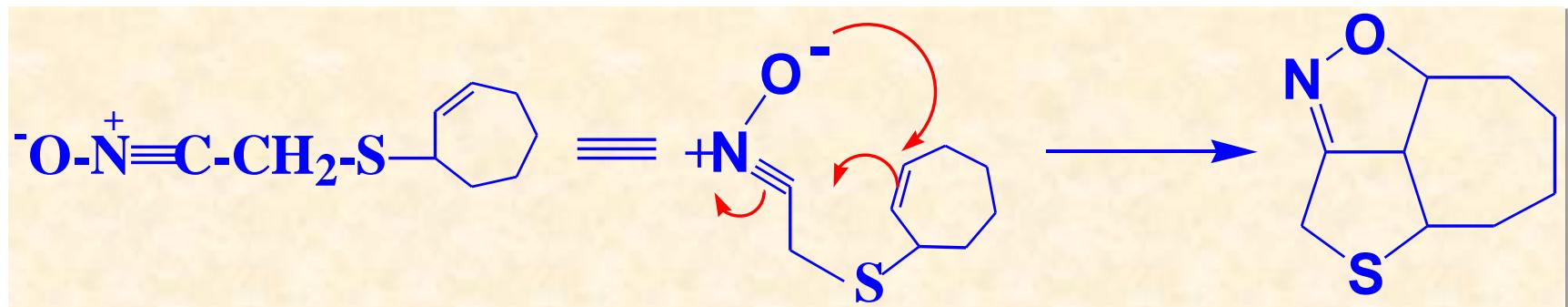
实例一

1,3-偶极环加成反应提供了许多极有价值的五元杂环新合成法。



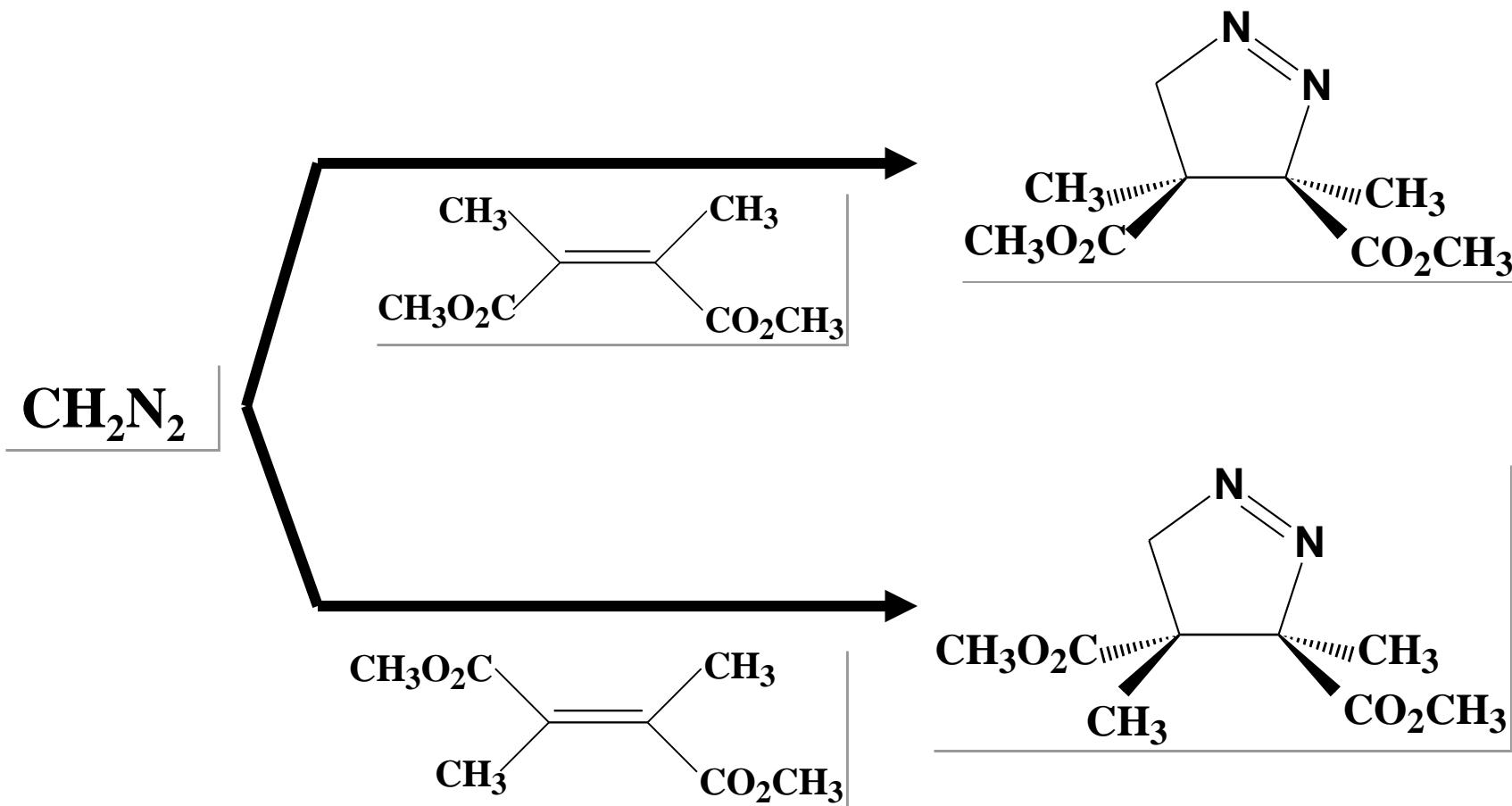
实例二

分子内也能发生1, 3-偶极环加成反应



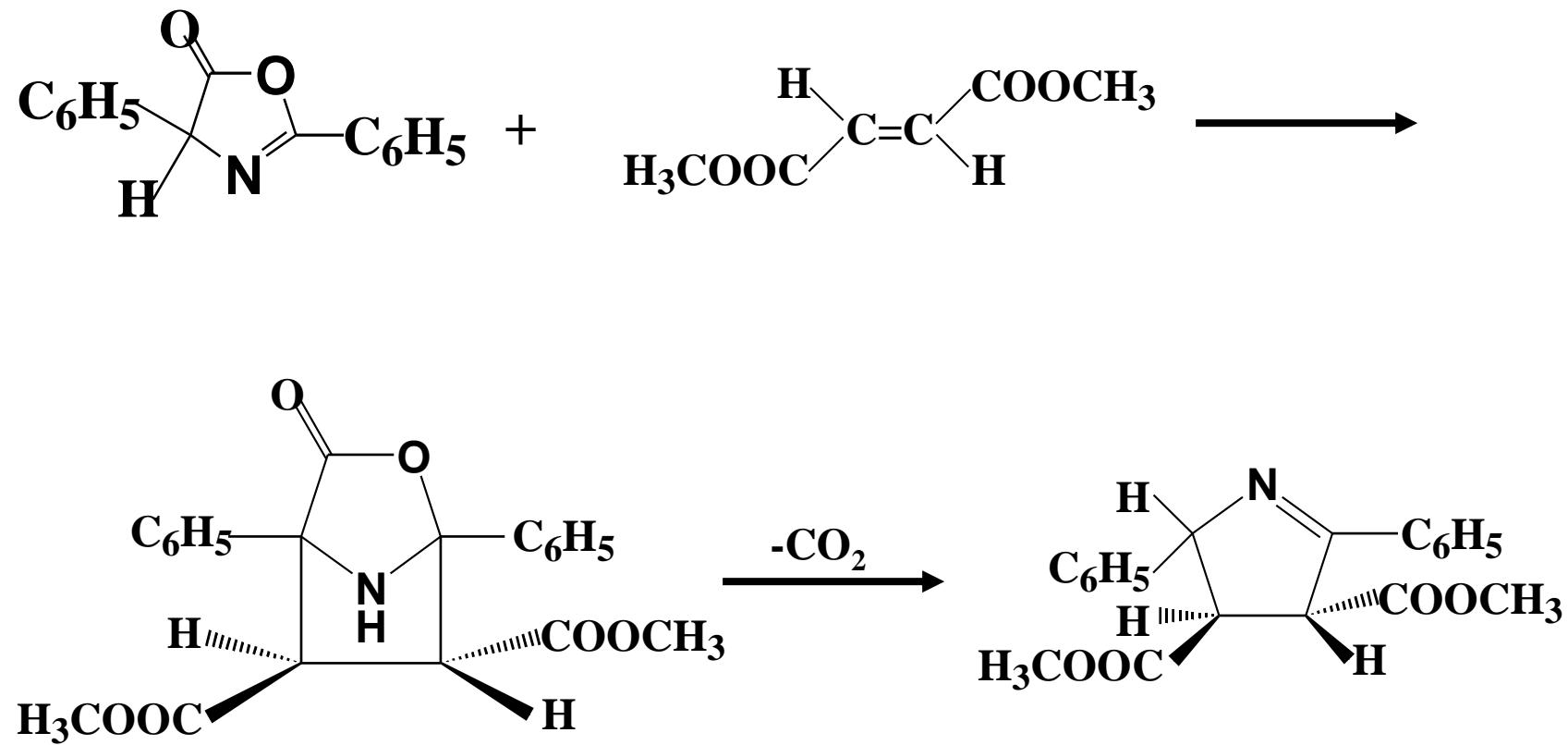
实例三

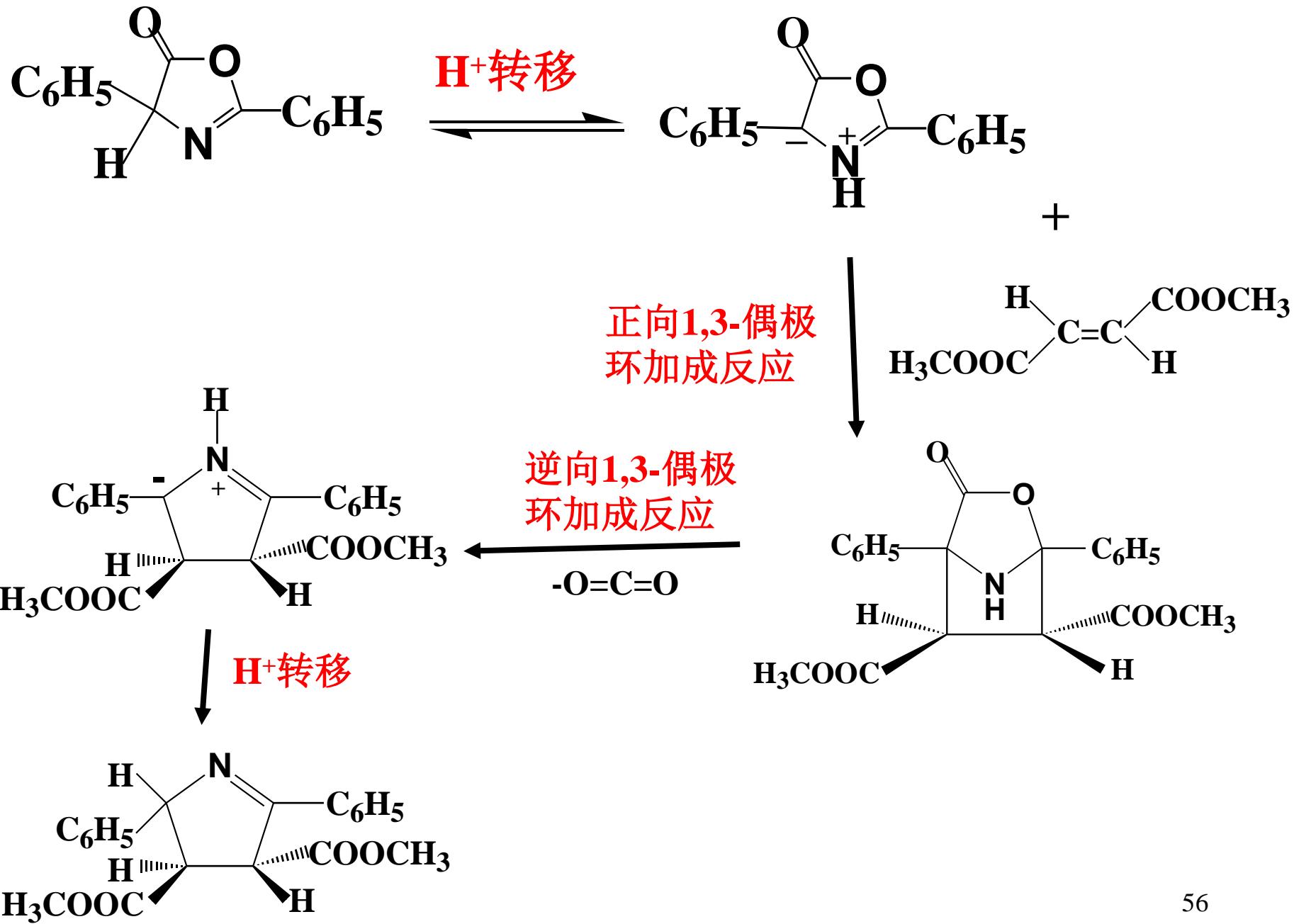
1,3-偶极环加成反应是立体专一的顺式加成反应



实例四

阐明下列1,3-偶极环加成反应的反应机理





第四节 σ -迁移反应 (σ -migrate reaction)

- 一 σ -迁移反应的定义、命名和立体化学表示方法
- 二 前线轨道理论对 σ -迁移反应选择规则的证明
- 三 σ -迁移反应的选择规则
- 四 σ -迁移反应选择规则的应用实例

一 σ -迁移反应的定义、命名 和立体化学表示方法

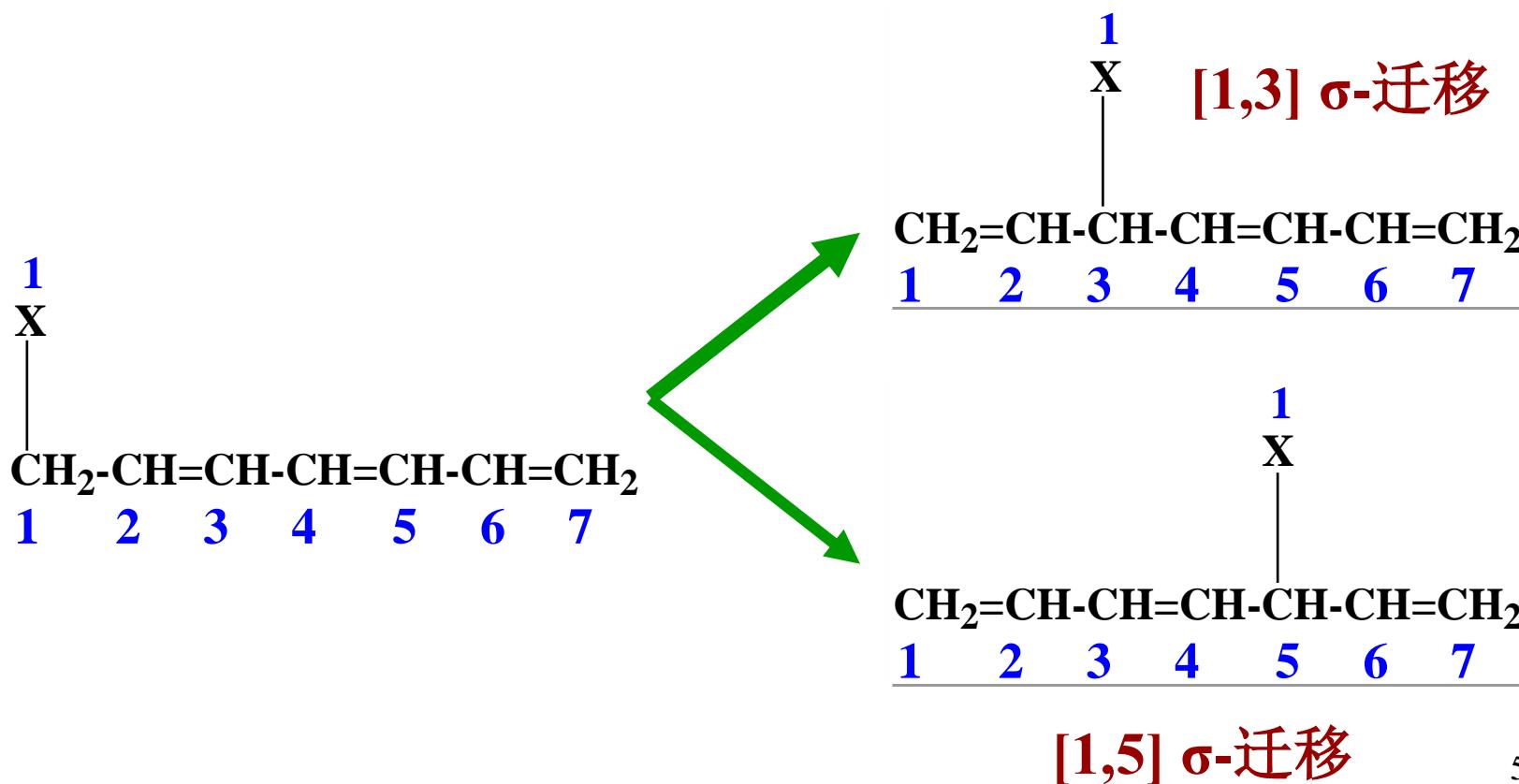
1. 定义：

在化学反应中，一个 σ 键沿着共轭体系由一个位置转移到另一个位置，同时伴随着 π 键转移的反应称为 σ -迁移反应。

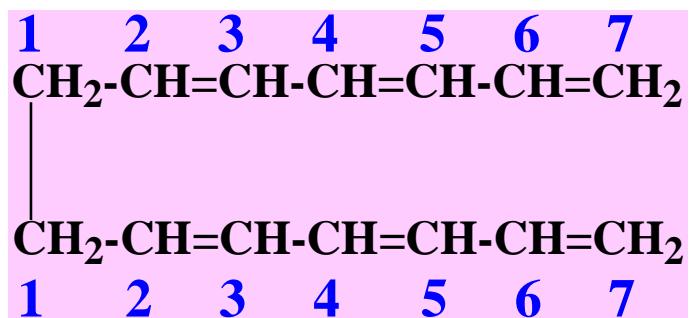
在 σ -迁移反应中，原有 σ 键的断裂，新 σ -键的形成以及 π 键的迁移都是经过环形过渡态协同一步完成的。

2. 命名方法

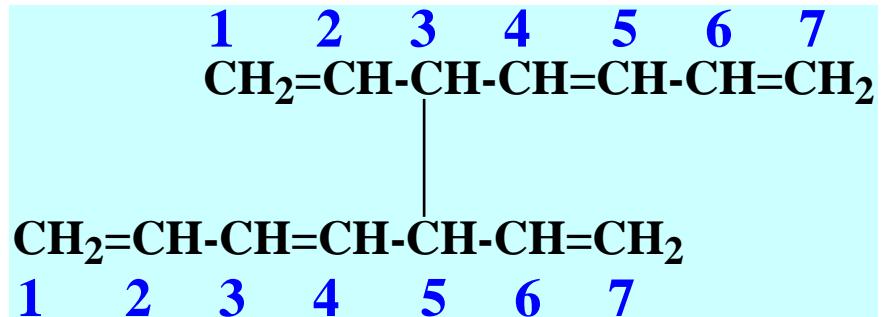
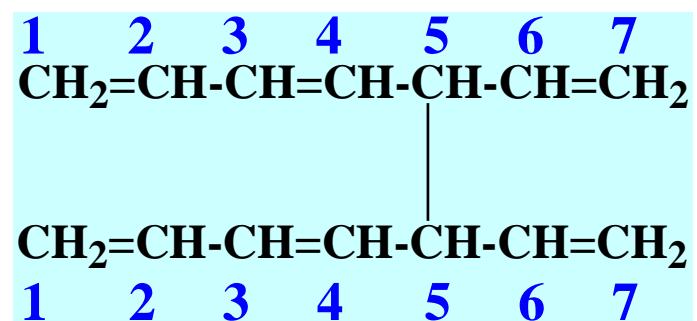
以反应物中发生迁移的 σ -键为标准，从其两端开始编号，把新生成的 σ -键所连接的两个原子的位置i, j放在方括号内称为[i, j] σ -迁移。



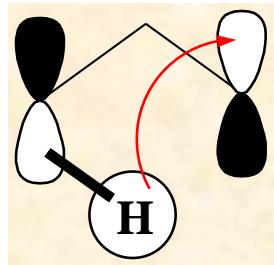
[3,5] σ -迁移



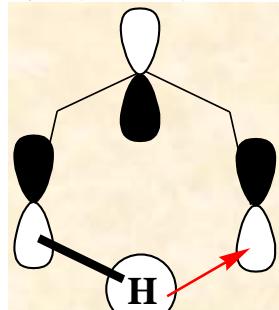
[5,5] σ -迁移



3. 立体化学的表示方法



异面迁移



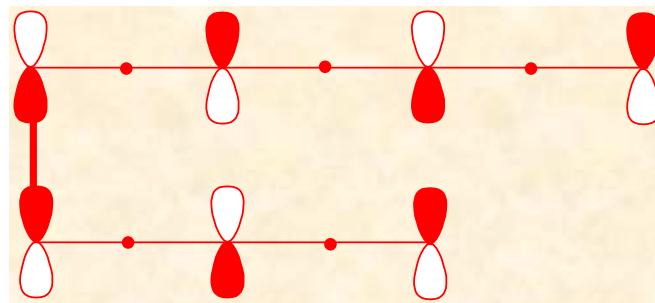
同面迁移



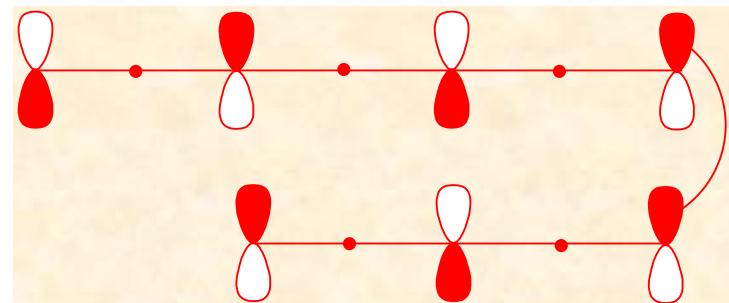
同面-同面迁移

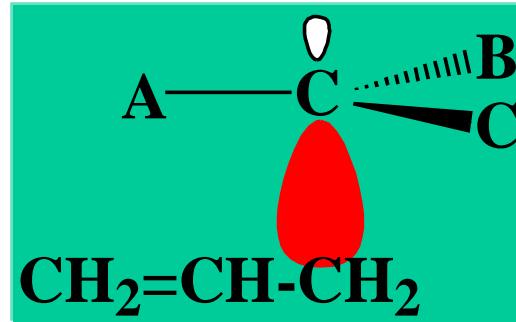
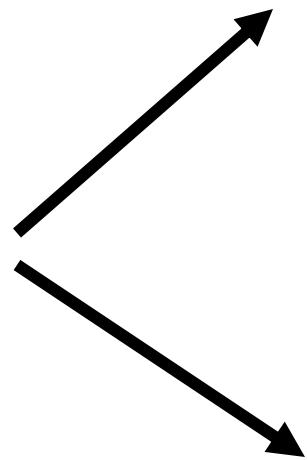
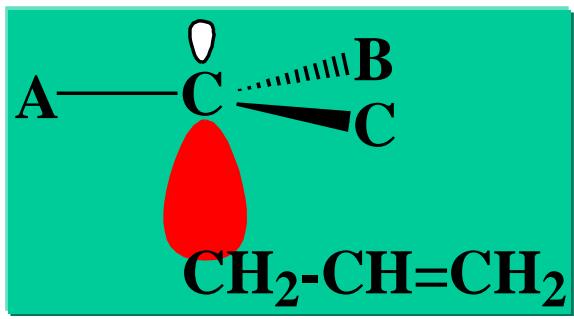


异面-异面迁移

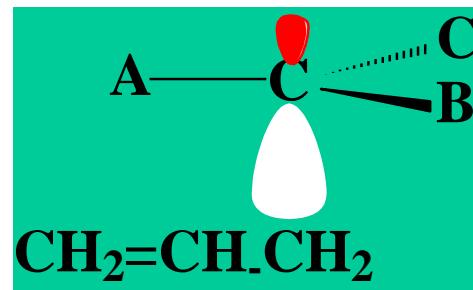


同面-异面迁移





构型保持



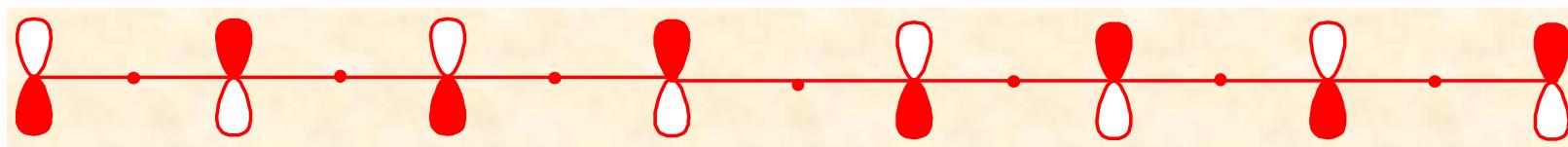
构型翻转

二 前线轨道理论对 σ 迁移反应选择规则的证明

处理[1,j] σ 迁移的方法：

- (1) 让发生迁移的 σ 键发生均裂，产生一个氢自由基(或碳自由基)和一个奇碳共轭体系自由基，把[1,j] σ 迁移看作是一个氢自由基(或碳自由基)在一个奇碳共轭体系自由基上移动完成的。
- (2) 在[1,j] σ 迁移反应中，起决定作用的分子轨道是奇碳共轭体系中含有单电子的前线轨道，[1,j] σ 迁移反应的立体选择规则取决于奇碳共轭体系自由基中含有单电子轨道的对称性。

基态时，奇数碳共轭体系含有单电子的前线轨道是非键轨道，如下：

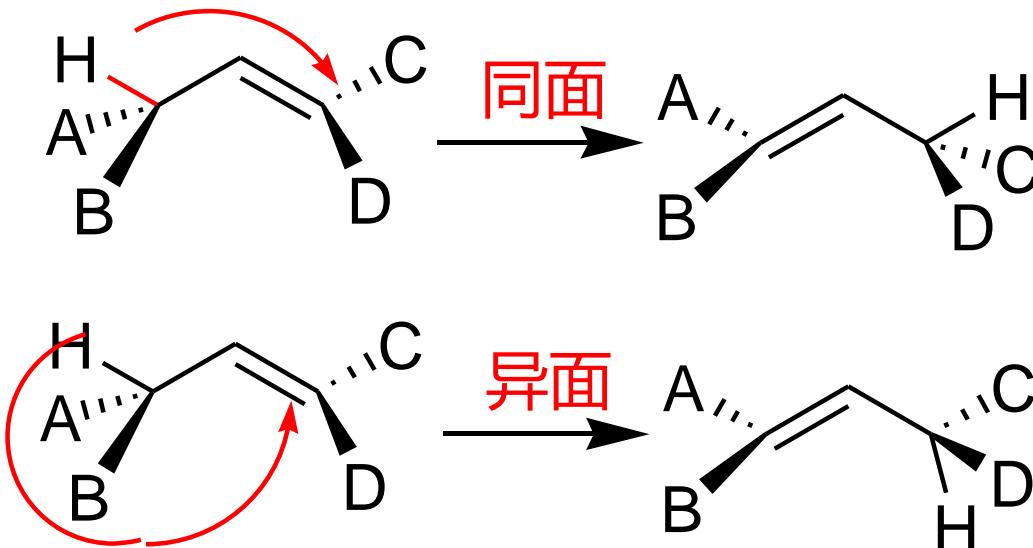


- (3) 在 σ -迁移反应中，新 σ 键形成时必须发生同位相重迭。

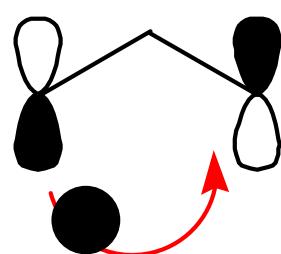
三 σ -迁移反应的选择规则

1. 氢迁移

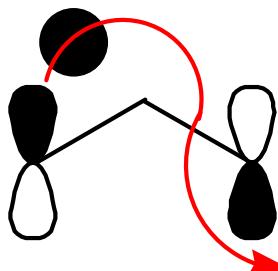
1,3 - σ 氢迁移
(基态) :



烯丙基自由基的
HOMO是 Ψ_2 :



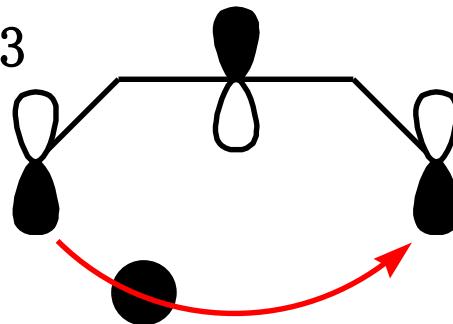
同面禁阻



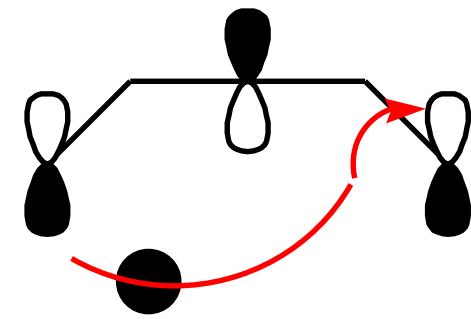
异面对称性允许
能量要求高，
实际上不可能

1,5- σ 氢迁移（基态）：

戊二烯HOMO是 Ψ_3



同面允许



异面禁阻

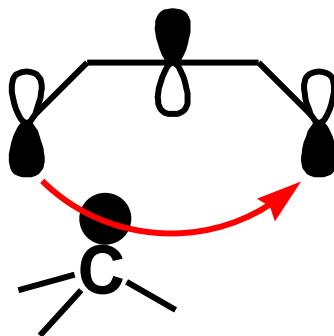
σ 氢迁移规则：

	同面	异面
【1,3】：	禁阻	允许
【1,5】：	允许	禁阻
【1,7】：	禁阻	允许

2. 碳(烷基)迁移

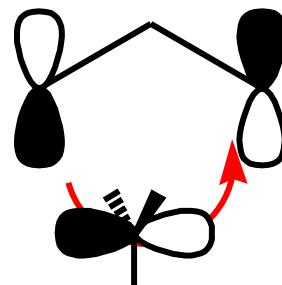
既有面的问题
还有构型问题

以原来的一瓣成键——构型保持
以不成键的另一瓣去形成新键——构型反转



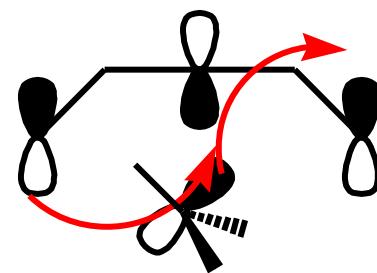
[1,5]碳迁移

同面/保留——允许



[1,3]碳迁移

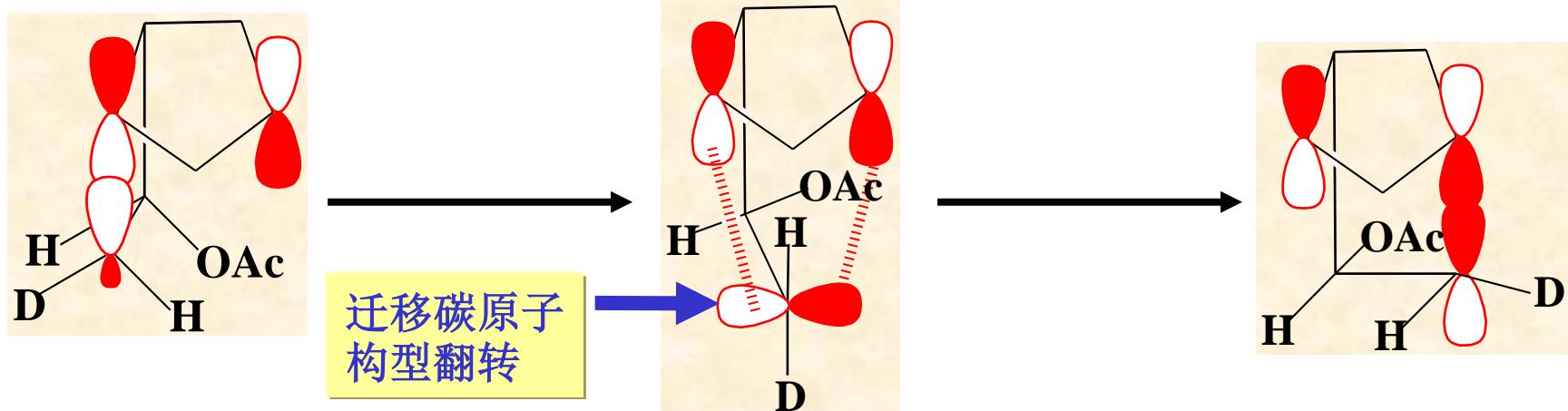
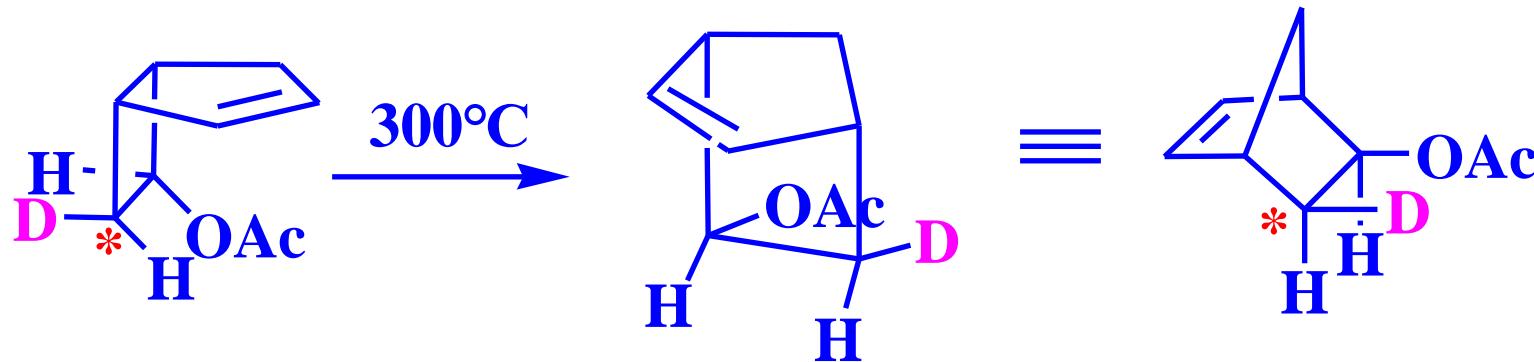
同面/反转——允许



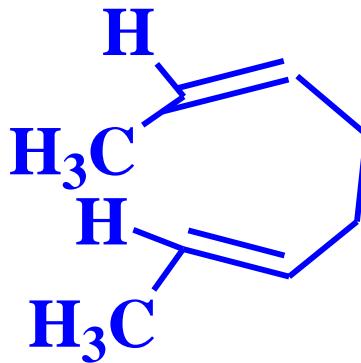
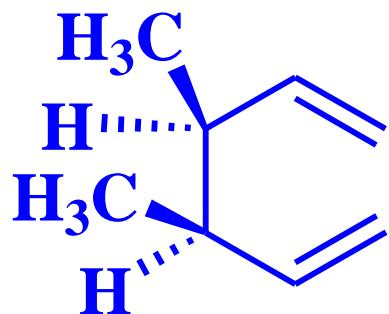
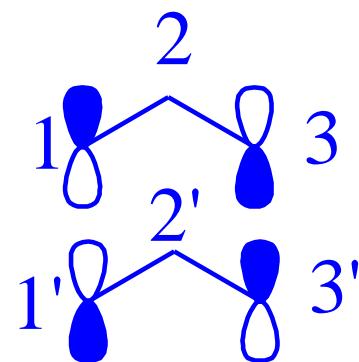
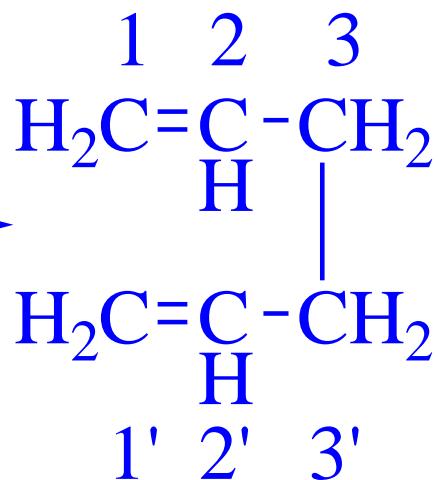
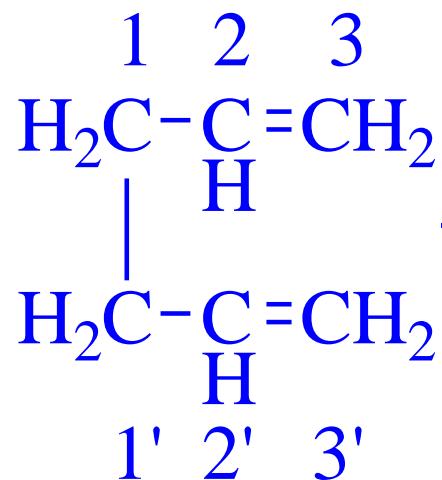
[1,5]碳迁移

异面/反转——允许

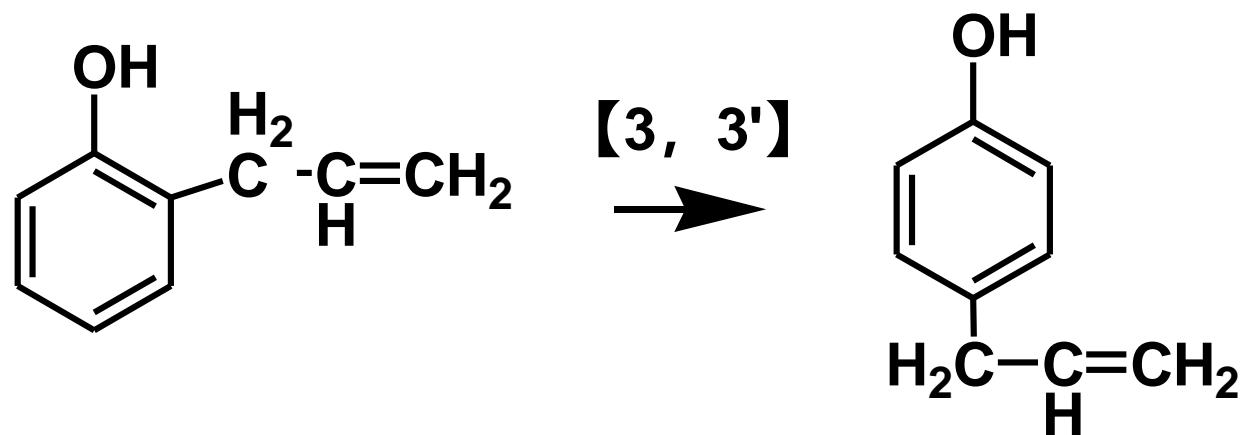
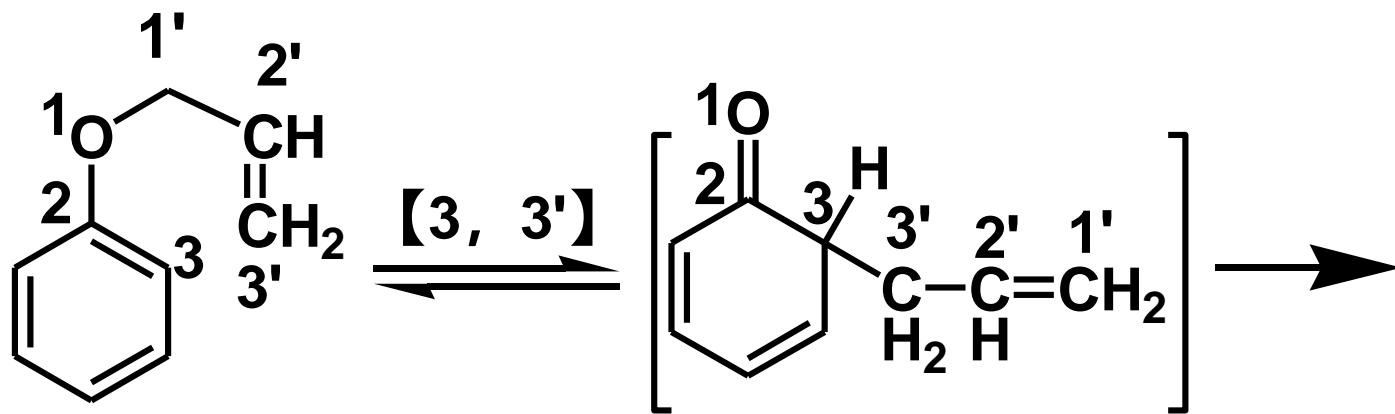
例：



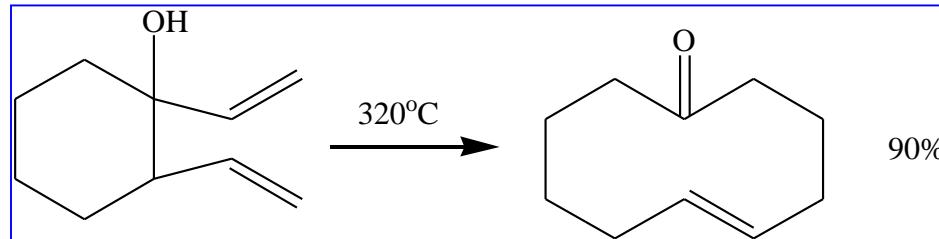
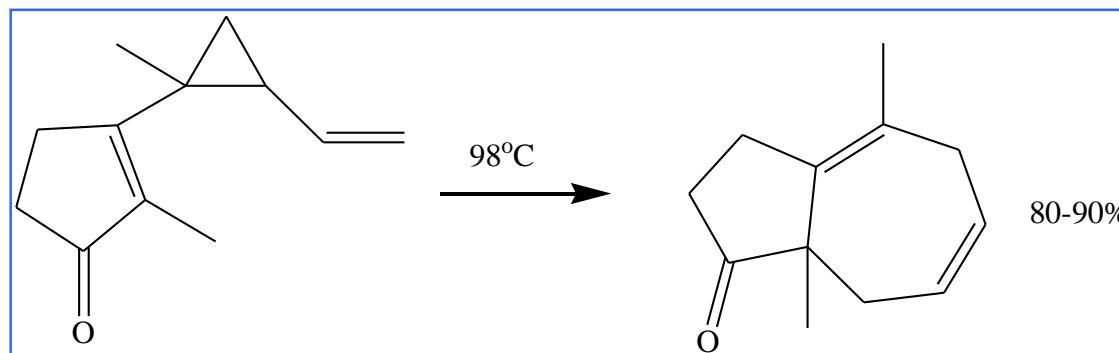
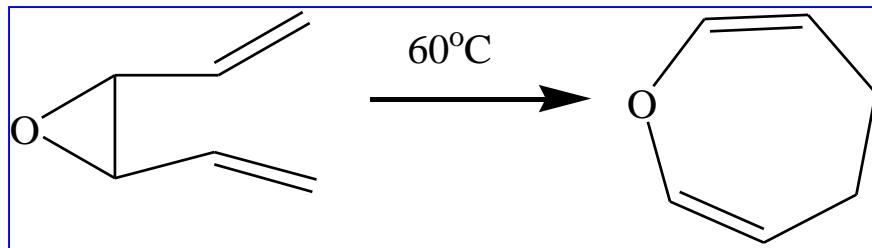
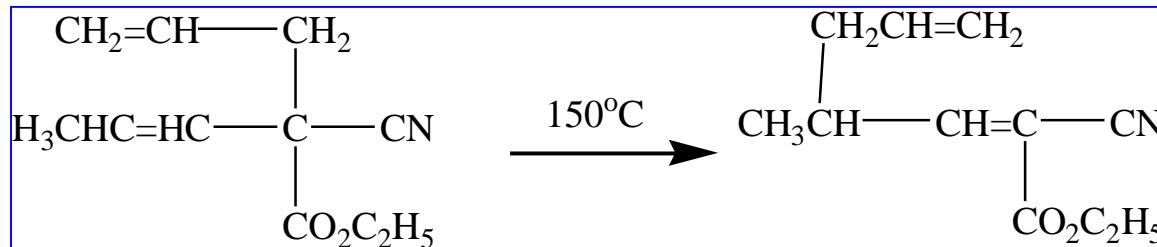
3、[3, 3] σ -迁移 (最常见, Cope重排)



Claisen重排:



应用:

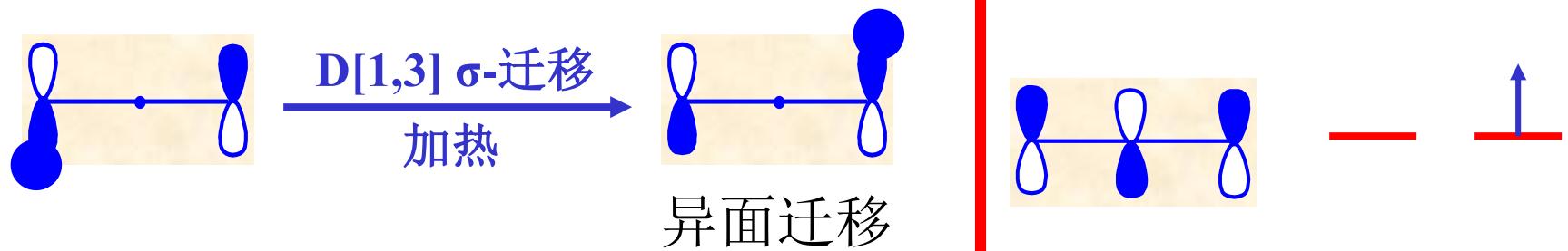


σ -迁移反应的选择规则

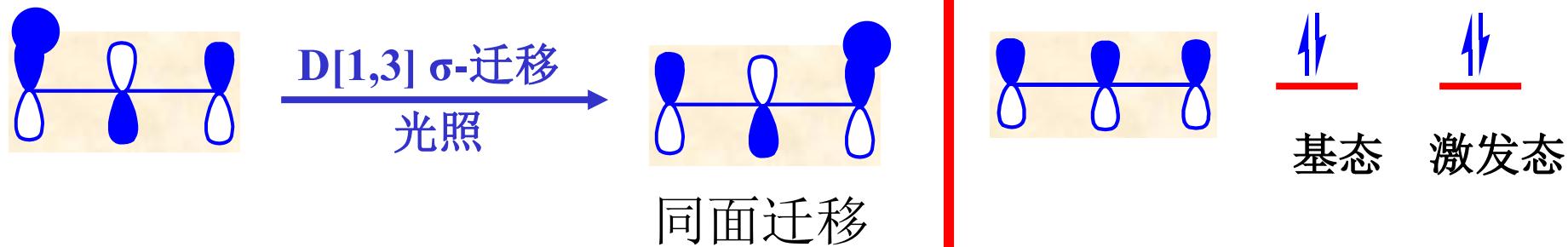
参与环型过渡态的 π 电子数($1+j$) or ($i+j$)				$4n+2$	$4n$		
反 应 分 类							
$H[1,j]$ δ -迁移	C [1, j] δ -迁移		C [i, j] δ -迁移				
	构型保持	构型翻转					
同面迁移	同面迁移	异面迁移	同面-同面迁移	▲	$h\nu$	▲	$h\nu$
			异面-异面迁移	允许	禁阻	禁阻	允许
异面迁移	异面迁移	同面迁移	同面-异面迁移	▲	$h\nu$	▲	$h\nu$
				禁阻	允许	允许	禁阻
I	II	III			IV		



基态

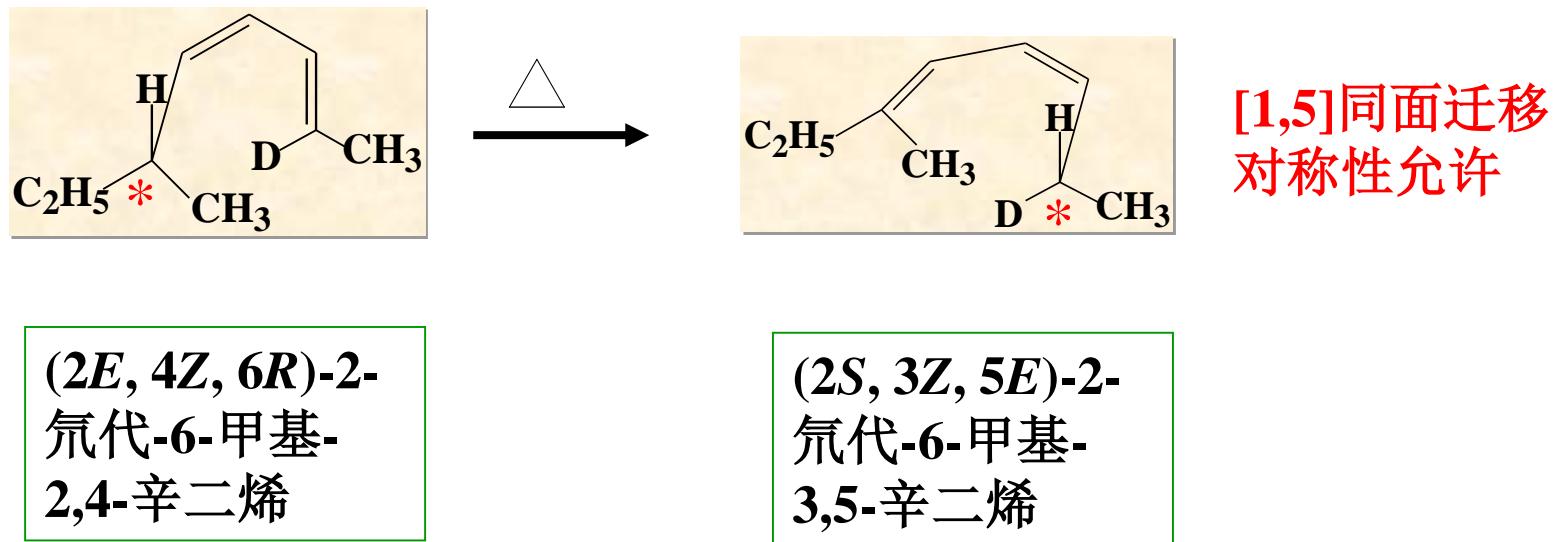


激发态

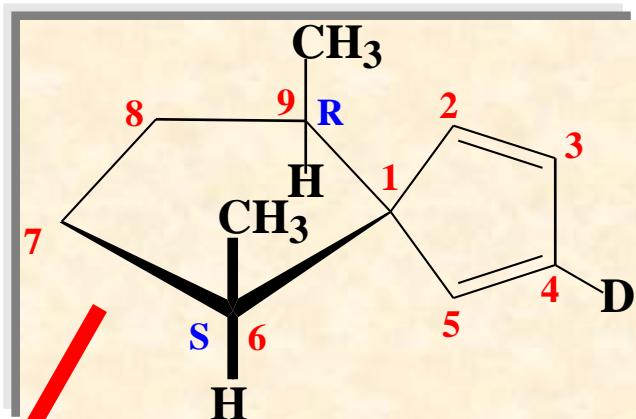


四 σ -迁移反应选择规则的应用-反应实例

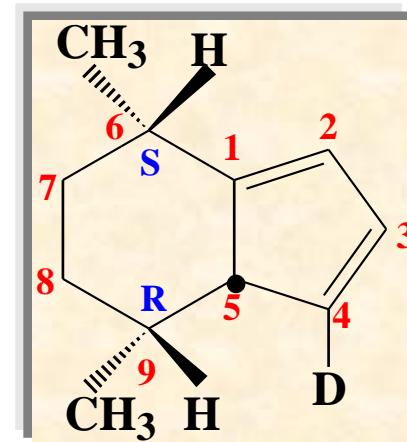
实例一：写出下列反应中H*[1, j]-迁移的反应产物



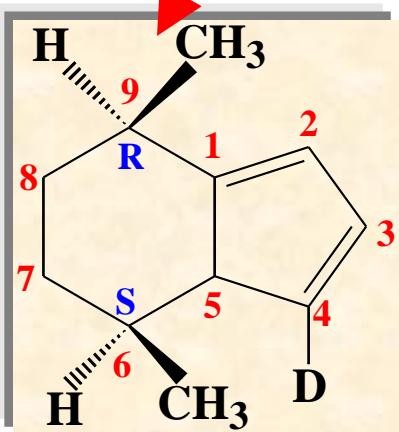
实例二 完成反应式（写出下列反应的反应条件）



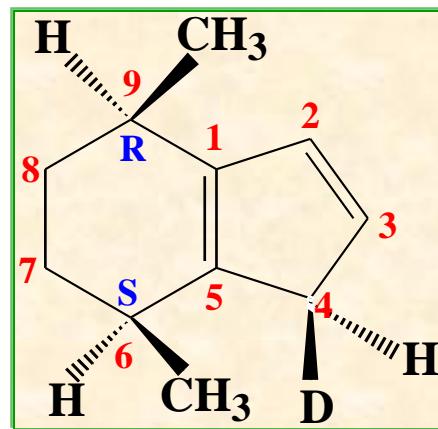
$C [1,5] \delta$ -迁移
 $C_1\text{-}C_9$ 键迁移
 构型保持



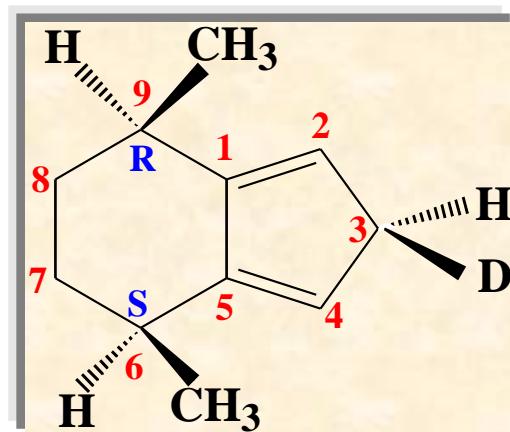
构型保持
 $C [1,5] \delta$ -迁移
 $C_1\text{-}C_6$ 键迁移



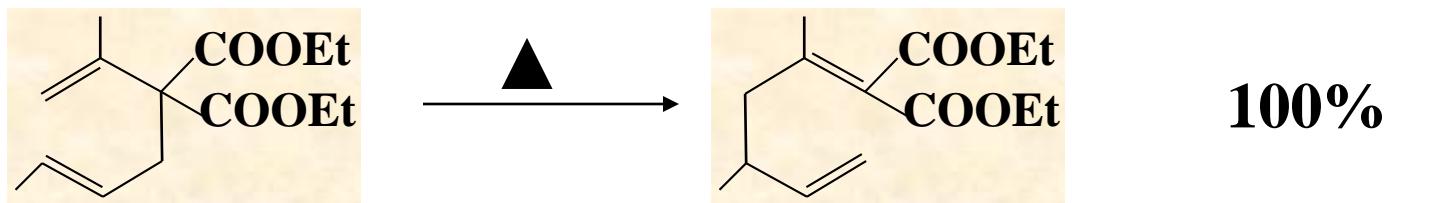
$H [1,5] \delta$ -迁移
 同面迁移



$D [1,5] \delta$ -迁移
 同面迁移

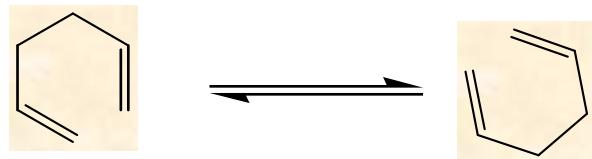


实例三 完成反应式



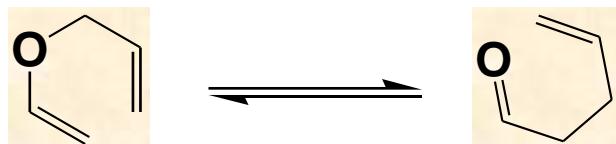
推广

Cope重排

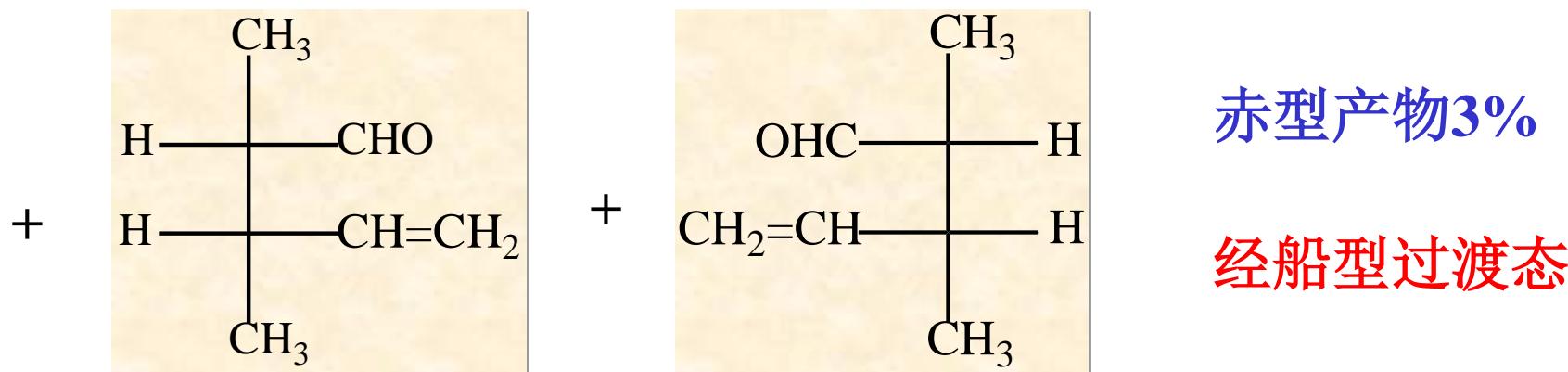
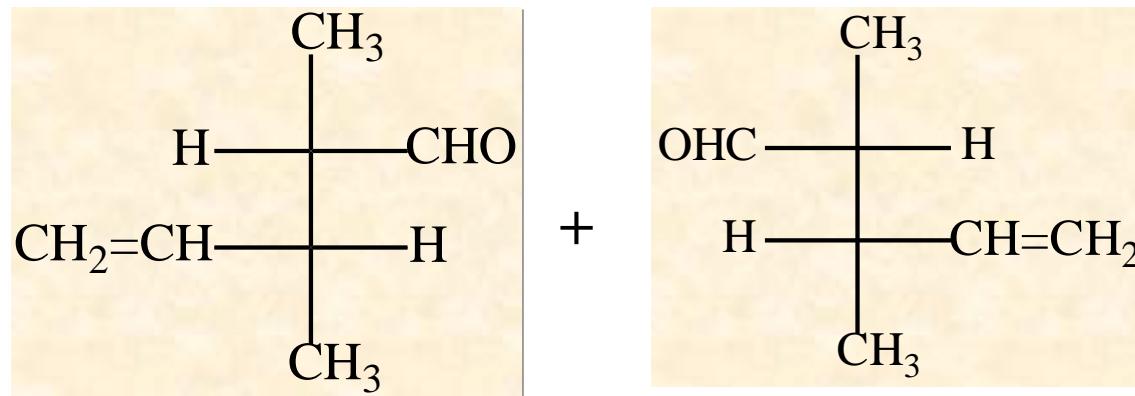


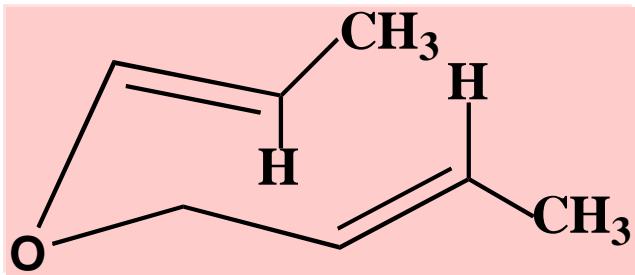
理论上[3,3] σ -迁移是可逆的，实际上反应停留在较稳定的产物上。

Claisen重排

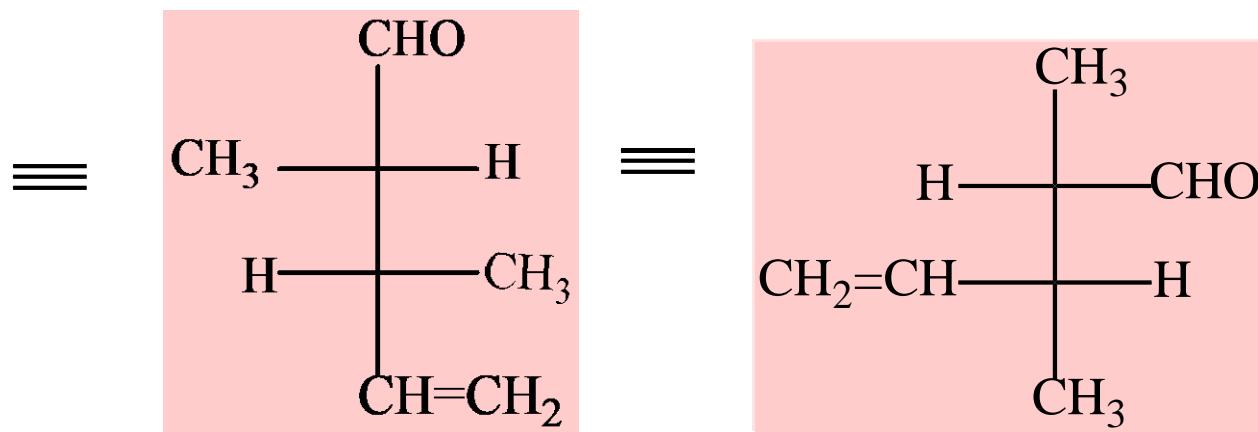
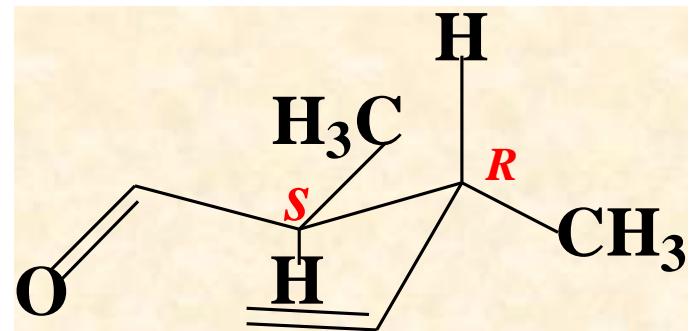
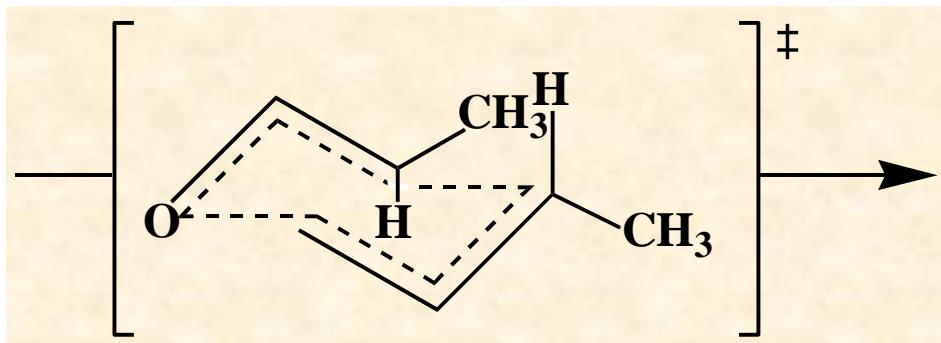


实例四：解释下列实验事实

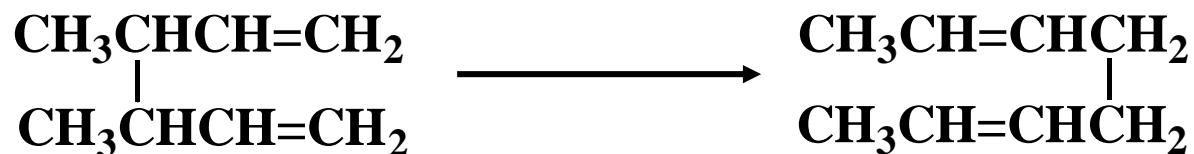




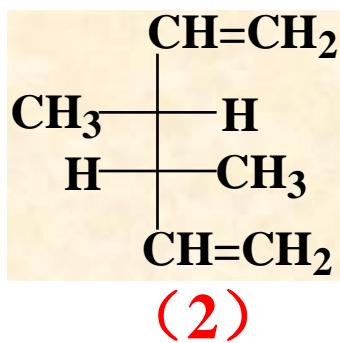
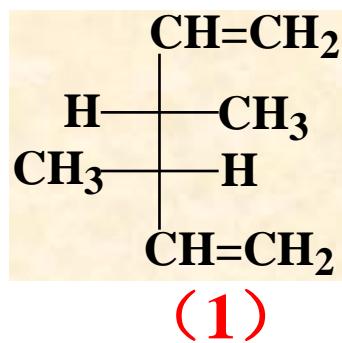
实例五分析



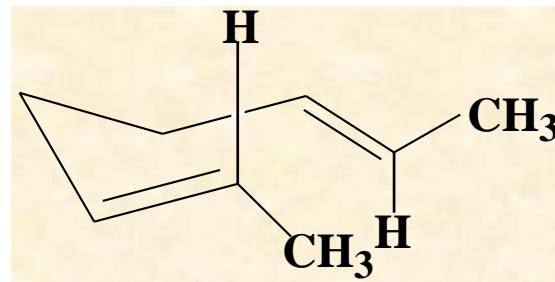
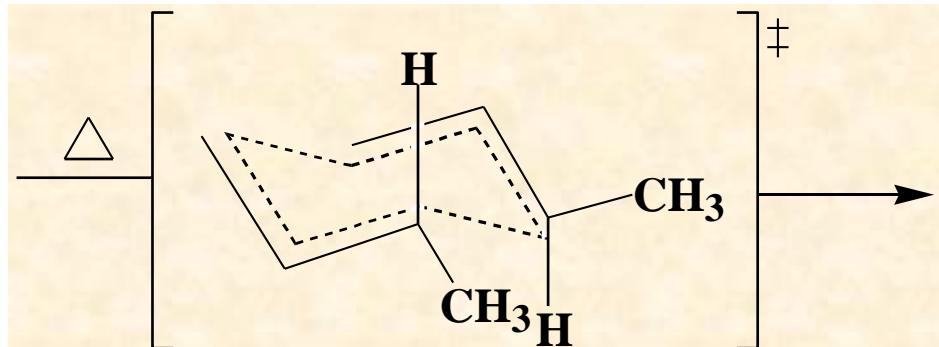
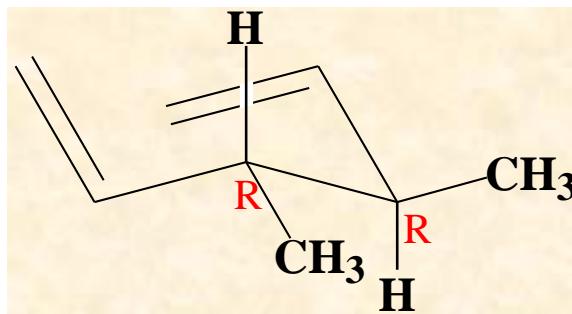
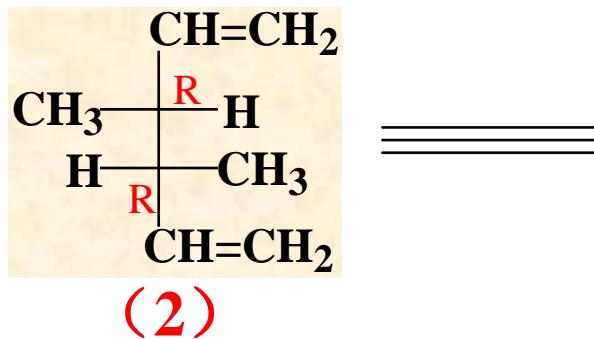
实例五：解释下列实验事实



[3,3] σ -迁移反应要经过一个六元环状过渡态，该过渡态不是以平面结构形式存在的，一般都是取比较稳定的椅型结构形式为过渡态。



实例六分析



如果甲基处在直立键，得ZZ构型产物。如果经船型过渡态，得ZE构型产物。