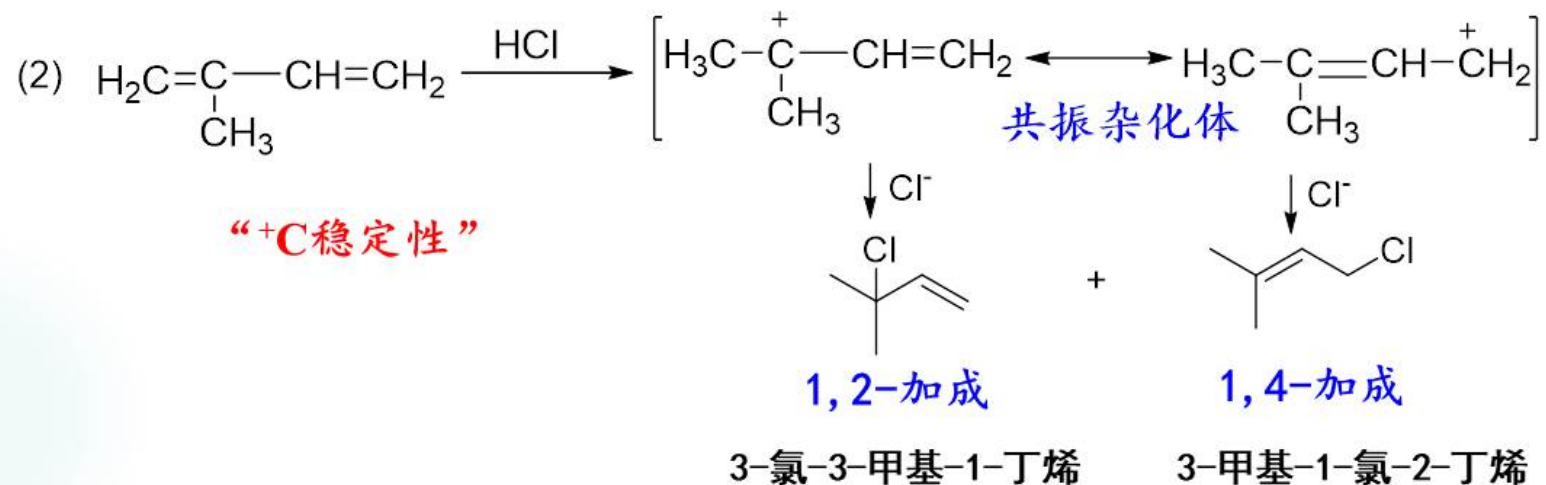


5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

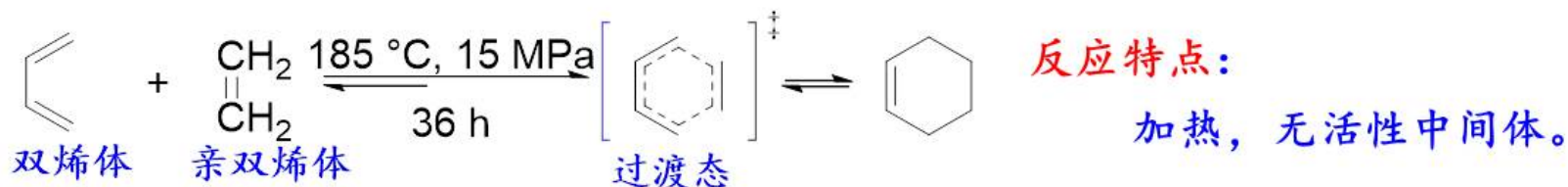
共轭二烯烃的亲电加成反应：**p-π共轭**导致**1,2-加成产物**和**1,4-加成产物**。



5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

5.5.2 双烯合成 (Diels-Alder反应)



Otto P.H. Diels
(1876—1954)

Kurt Alder
(1902-1958)



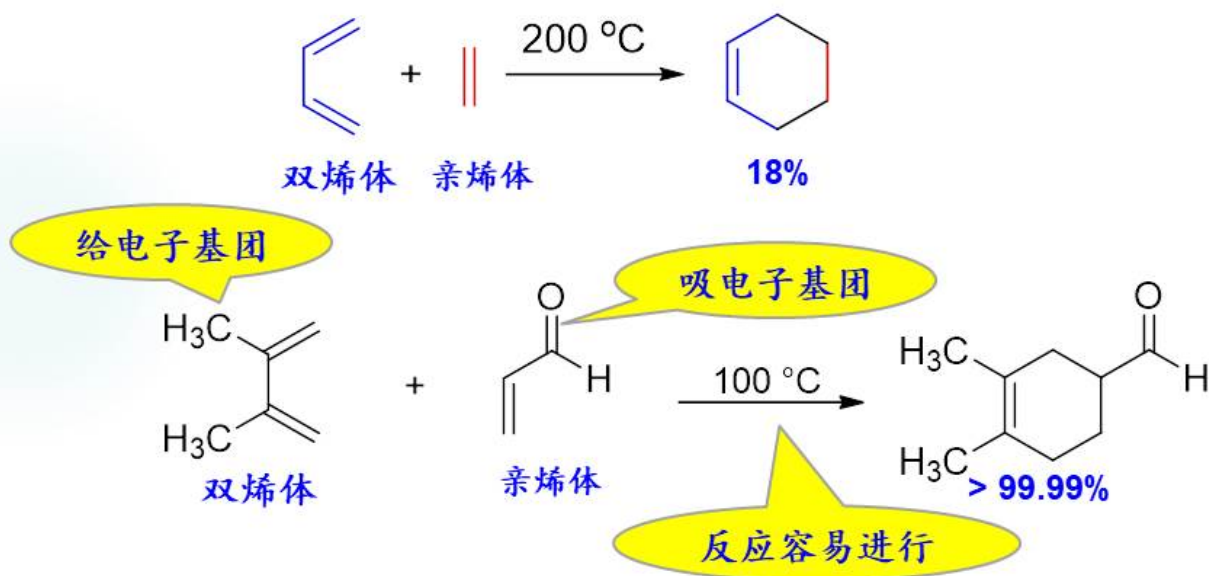
这个反应1928年由德国化学家奥托·P·H·狄尔斯 (Otto P.H. Diels)和他的学生库尔特·阿尔德(K. Alder)在研究1,3-丁二烯和顺丁烯二酸酐的相互作用时发现的，因此又称为Diels-Alder反应，简称D-A反应，又称双烯合成(diene synthesis)。由于他们在有机合成领域里作出了杰出贡献，共同获得了1950年度诺贝尔化学奖。

5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

5.5.2.1 基本反应

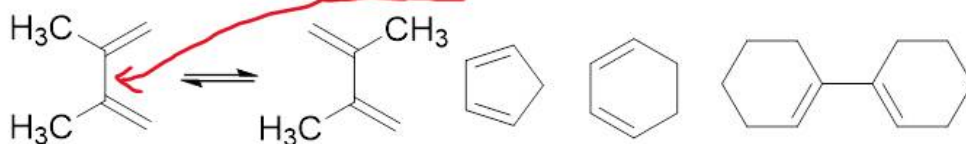
- 一般认为，在**Diels-Alder**反应中，电子由双烯体的**HOMO**流向亲双烯体的**LUMO**，故此，具有给电子基团的双烯体和吸电子基团的亲双烯体将有利于反应的进行。



5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

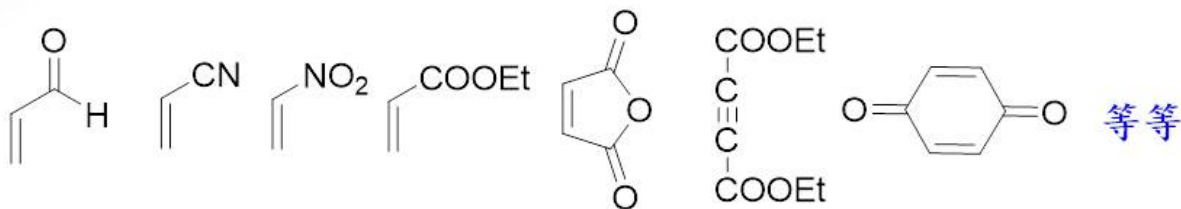
➤ **可用双烯体**：一般为s-顺式的双烯体，或在反应条件下可转变成s-顺式双烯体。



➤ **不可用双烯体**：由于环的限制无法转变的s-顺式双烯体不能发生Diels-Alder反应。



➤ **可用亲双烯体**可为烯烃或者炔烃，一般带有吸电子基团。

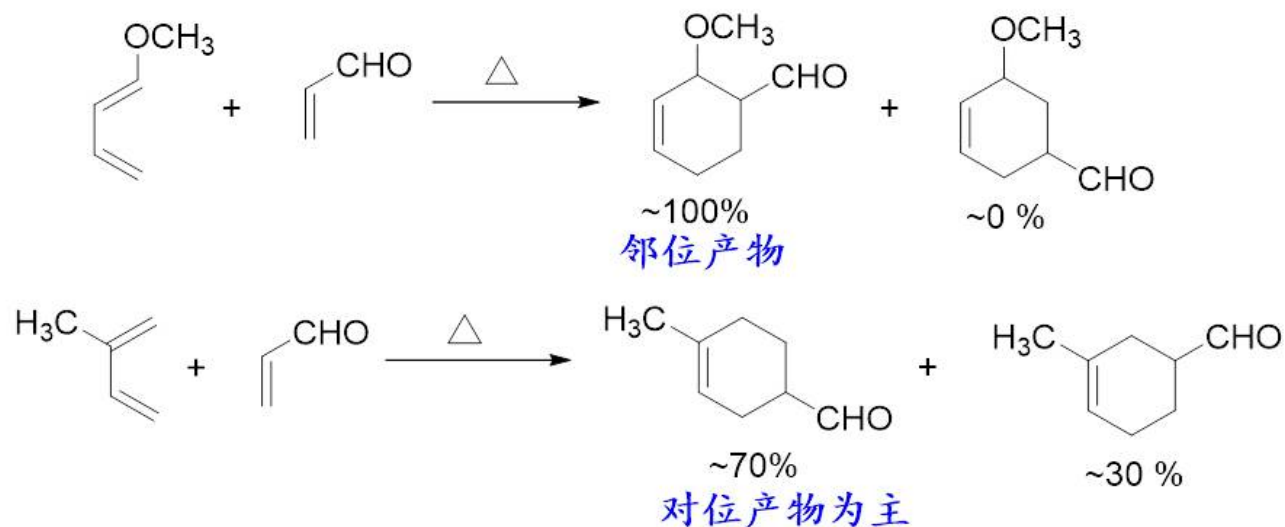


5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

5.5.2.2 区域选择性和立体专一性

➤ 当双烯体与亲双烯体上均有取代基时，两个取代基处于**相邻位**或**相对位**的产物占优势。

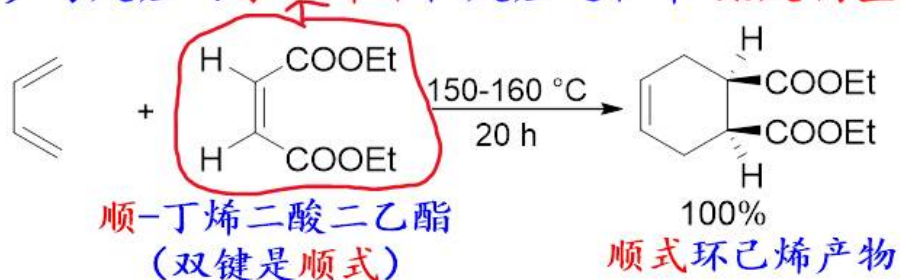


由此可见：Diels-Alder反应是**有高区域选择性的**

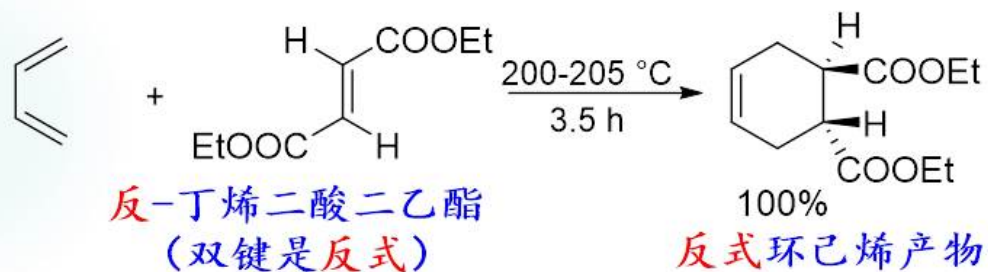
5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

➤ 参与反应的亲双烯体在反应过程中顺/反构型保持不变。



立体选择性反应：
某种立体化学占优势的反应。



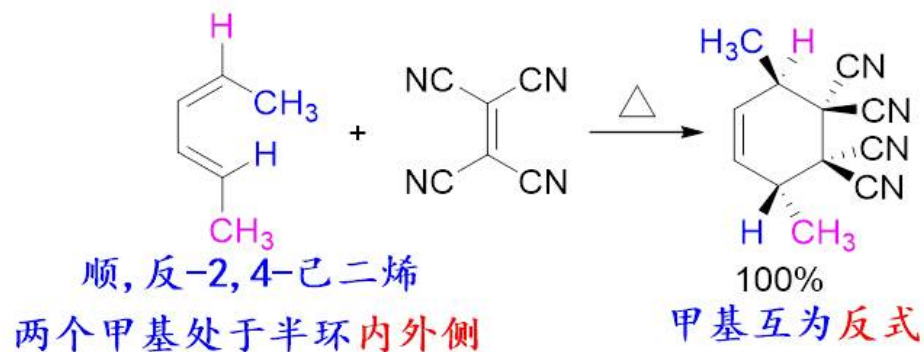
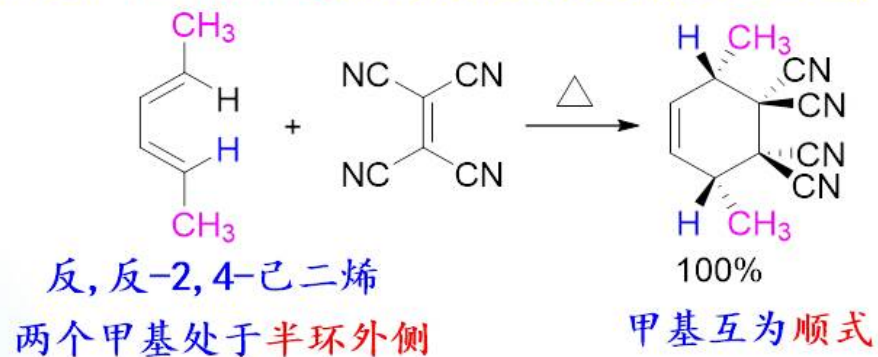
立体专一反应：
仅得到一个立体异构体的反应。

由此可见：**Diels-Alder**反应是**立体专一性的**(**stereospecific**)反应。

5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

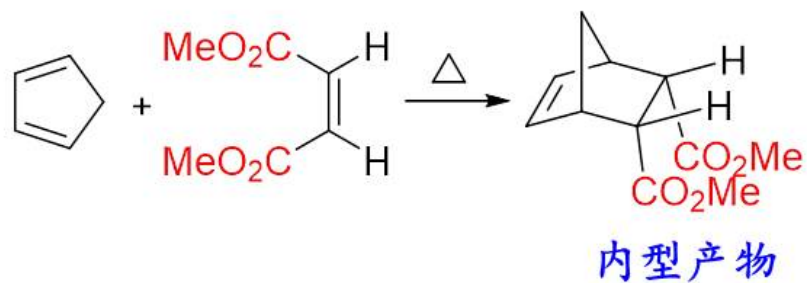
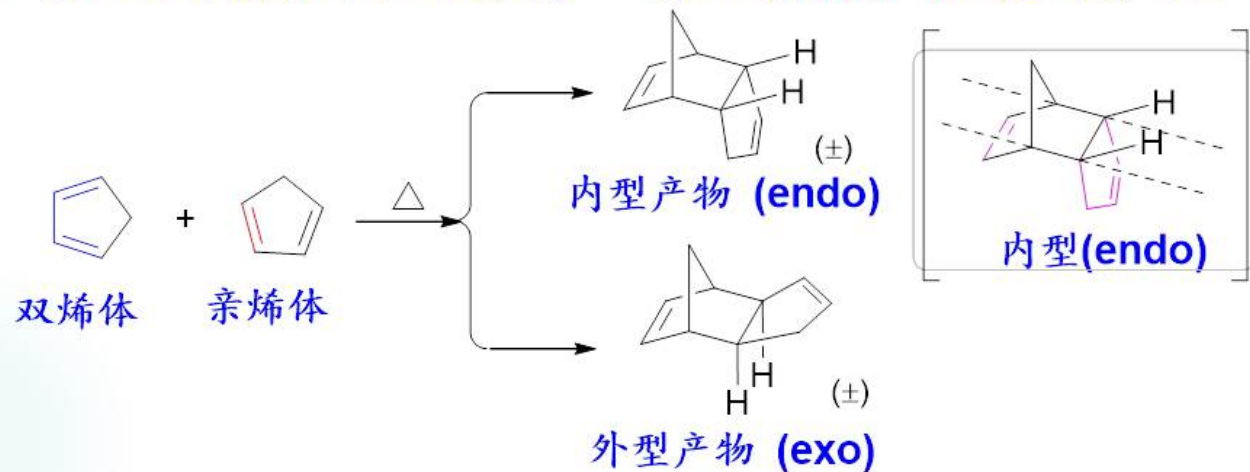
- 对于取代的双烯体来说，双烯体中**半环外侧**的两个基团加成后在环的同一边，而处于**半环内外侧**的两基团则处于反式位置。



5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

➤ 当双烯体具有环状结构时，一般认为**内型产物**为主要产物。

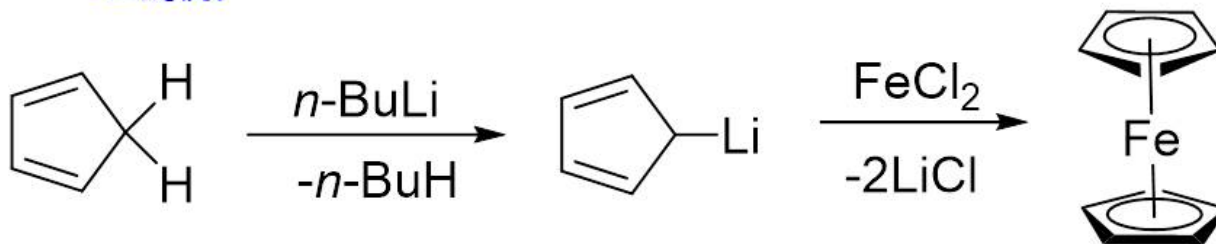


5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

5.5.3 二茂铁的合成

- ◆ 环戊二烯
- 容易与不饱和化合物发生反应，生成数目众多的环状化合物。
 - 环戊二烯含有活性亚甲基，能与醛、酮缩合，生成有颜色的富烯衍生物。
 - 环戊二烯与碱反应生成环戊二烯负离子（俗称茂基），与二价铁离子络合，形成夹心式结构二茂铁。

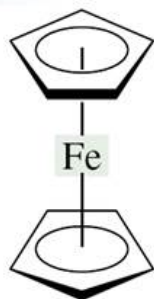


5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应



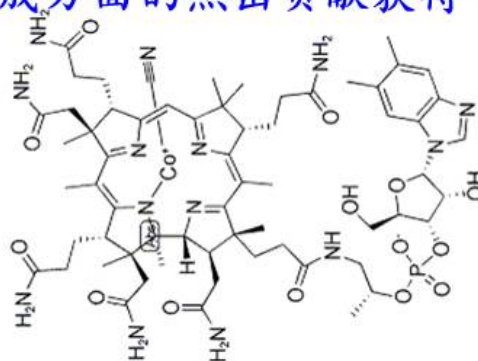
R. B. Woodward
1917-1979



Ferrocene



罗伯特·伯恩斯·伍德沃德 (Robert Burns Woodward), 美国有机化学家, 以极其精巧的技术合成了奎宁、胆固醇、肾上腺皮质激素、叶绿素、维生素B12等20余种复杂有机化合物, 并用于生产, 将现代有机合成水平提升到了一个新高度, 被尊称为现代有机合成之父。1952年伍德沃德独立提出了二茂铁的夹心结构, 这种结构现在已为人熟知并得到了广泛的应用, 但在当时是很难想像的。他因在有机合成方面的杰出贡献获得了1965年的诺贝尔化学奖。



维生素B12, 181个原子!



5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应



E. O. Fischer
(1918~2007)



厄恩斯特·奥托·费歇尔 (Ernst Otto Fischer)，德国无机化学家，过渡金属有机化学和茂金属化学的开拓者。1952年，他研究了二茂铁的结构，提出了一种新的夹心结构成键形式，并用X-ray分析法予以证实。由此，开辟了“茂金属化学”这个新领域，与G. 威尔金森分享1973年诺贝尔化学奖。目前，这类夹心型的过渡金属化合物可作为高效高选择性催化剂、汽油防爆剂、火箭助燃剂等等，具有广泛而重要的应用。



G. Wilkinson
(1921~1996)



弗里·威尔金森 (Geoffrey Wilkinson)，英国化学家，金属有机化学的奠基人，在夹心化合物化学领域做出了开创性贡献。1952~1954年间，他在研究二茂铁结构方面做了许多富有成效的工作，用傅立叶分析法证明了该物质的结构，第一次使用了“三明治化合物”来形容这种物质，并将它命名为二茂铁 (Ferrocene)。

5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

5.5.4 聚合反应

(1) 天然橡胶

- 橡胶是具有弹性的高分子聚合物。橡胶树的树皮割破后留出的液体加入少量醋酸，形成固体，成为生橡胶。生橡胶经过硫化处理后，其主要成分由线性高分子结构转变成网状结构。**1900**年后，橡胶的结构能够得以测定，其中天然橡胶的结构主要为顺-1,4-聚异戊二烯，而另一种被称为天然杜仲胶的硬橡胶结构为反-1,4-聚异戊二烯。

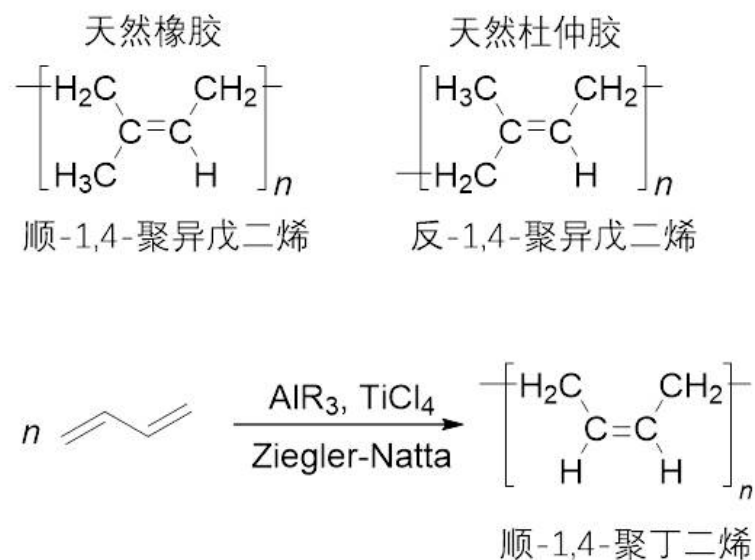


5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应

(2) 合成橡胶

- 聚合反应可从共轭二烯类化合物出发合成含双键的高分子聚合物，然而，通用的催化剂对二烯类化合物的聚合反应不能控制高分子结构中双键的顺反结构。
- 定向聚合成为目前解决这一问题的最佳方法，如**Ziegler-Natta**催化剂，它能使**1,3-丁二烯**定向聚合成**顺-1,4-聚丁二烯**，使合成橡胶的性能大大提高。异戊二烯通过定向聚合所得的**顺-1,4-聚异戊二烯**也具有良好的性能，又被称为合成天然橡胶。



5. 二烯烃

5.5 二烯烃的化学反应



沈之荃院士
(1931-)



中国稀土顺丁橡胶的工业化

- 20世纪80年代 **1985年国家科技进步特等奖**
- 国际会议: 沈之荃(1979年北京), 黄葆同(1980年美国), 孙书祺(日本),
- 经典文献: <稀土催化合成橡胶文集>, <络合催化聚合合成橡胶>
- 美国, 意大利, 德国, 俄罗斯, 日本, 韩国等的关注
- 意大利学者三次来华考察, 座谈,
1981年签定技术开发合同, 考察锦州装置
意大利: 铈催化剂 \Rightarrow 稀土(钕)催化剂
稀土催化剂: 中国体系优于意大利体系
- 德国学者大量索取中方文献, 铈催化剂 \Rightarrow 稀土(钕)催化剂
中国一度成为世界稀土橡胶的研发中心
- 1984年后, 稀土充油顺丁橡胶通过化工部鉴定

稀土橡胶被誉为性能最好的橡胶

5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

目前，有机反应主要涉及三种反应机理：

- 1、自由基机理
 - 2、离子机理
 - 3、周环反应
- 反应物 \rightarrow 中间体 \rightarrow 产物
- 反应物 \rightarrow 产物

周环反应的定义：

这种反应一般是由电子重新组织通过环状过渡态进行的协同反应，故称为周环反应(pericyclic reactions)。

5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

反应特征可以归纳为：

- (1) 反应进行的条件是加热或光照。
- (2) 一般不需要酸或者碱的催化、不受溶剂影响、旧键断裂和新键生成同时进行。
- (3) 反应具有高度的立体选择性和可逆性。

电环化反应 (electrocyclic reaction):



环加成反应 (cycloaddition reaction):



σ -键迁移反应 (σ -bond migration reaction) :



5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

5.6.1 前线轨道理论

福井谦一 (F. Kenichi): 分子轨道中能量最高的填有电子的轨道和能量最低的空轨道在反应中至关重要。能量最高的已占分子轨道 (HOMO) 上的电子被束缚得最松弛, 最易激发到能量最低的空轨道 (LUMO)。

化学键的生成主要在HOMO和LUMO之间进行, 所以将它们统称为前线轨道 (FMO), 相关理论称为前线轨道理论。



Fukui Kenichi
1918-1998



福井谦一, 日本量子化学家, 在1951年提出直观化的前线轨道理论, 1951年提出直观化的前线轨道理论, 1981年因此获得诺贝尔化学奖, 他是第一位获得诺贝尔化学奖的日籍科学家, 同时也是亚洲第一位诺贝尔化学奖得主。

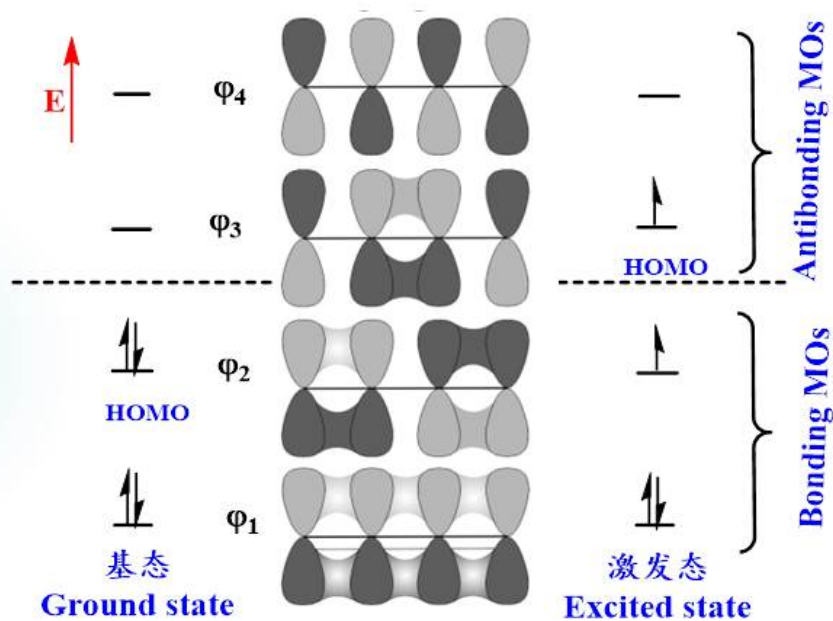
- ▶ HOMO—the highest occupied molecular orbital
- ▶ LUMO—the lowest unoccupied molecular orbital

5. 二烯烃

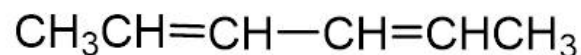
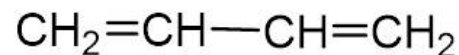
5.6 共轭烯烃参与的周环反应

1,3-丁二烯：基态时 ϕ_2 为HOMO， ϕ_3 为LUMO。

激发态时一个 π 电子从 ϕ_2 激发到 ϕ_3 ，则 ϕ_3 变为HOMO， ϕ_4 则为LUMO。



1,3-丁二烯的分子轨道图



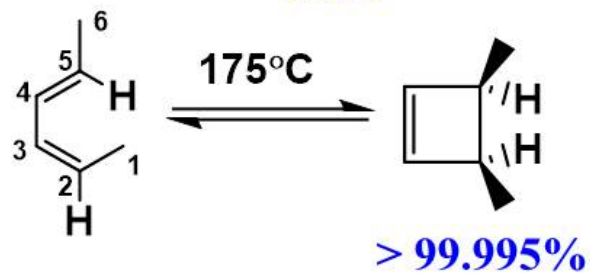
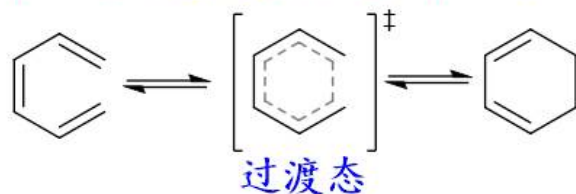
2,4-己二烯和1,3-丁二烯有相似的
4n共轭体系，所以它的分子轨道图
与前者也相似。

5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

5.6.2 电环化反应

电环化反应：在光或热的条件下，共轭多烯烃的两端环化成环烯烃或其逆反应——环烯烃开环变成共轭多烯烃的一类反应。



(2Z,4E)-2,4-己二烯

顺-3,4-二甲基环丁烯

5. 二烯烃

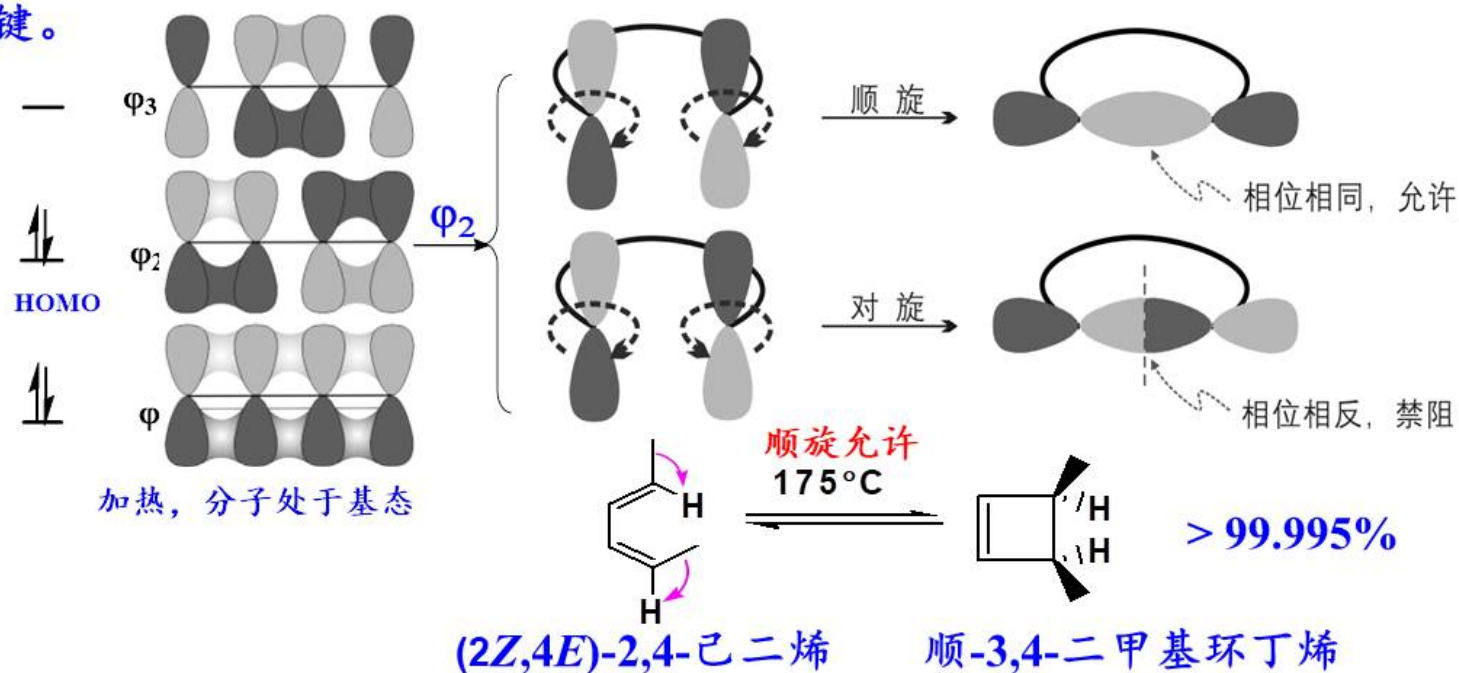
5.6 共轭烯烃参与的周环反应

5.6.2.1 $4n$ 个 π 电子体系的电环化反应

以1,3-丁二烯为例：

热作用时，分子处于基态，在反应中起关键作用的是最高已占轨道（HOMO）

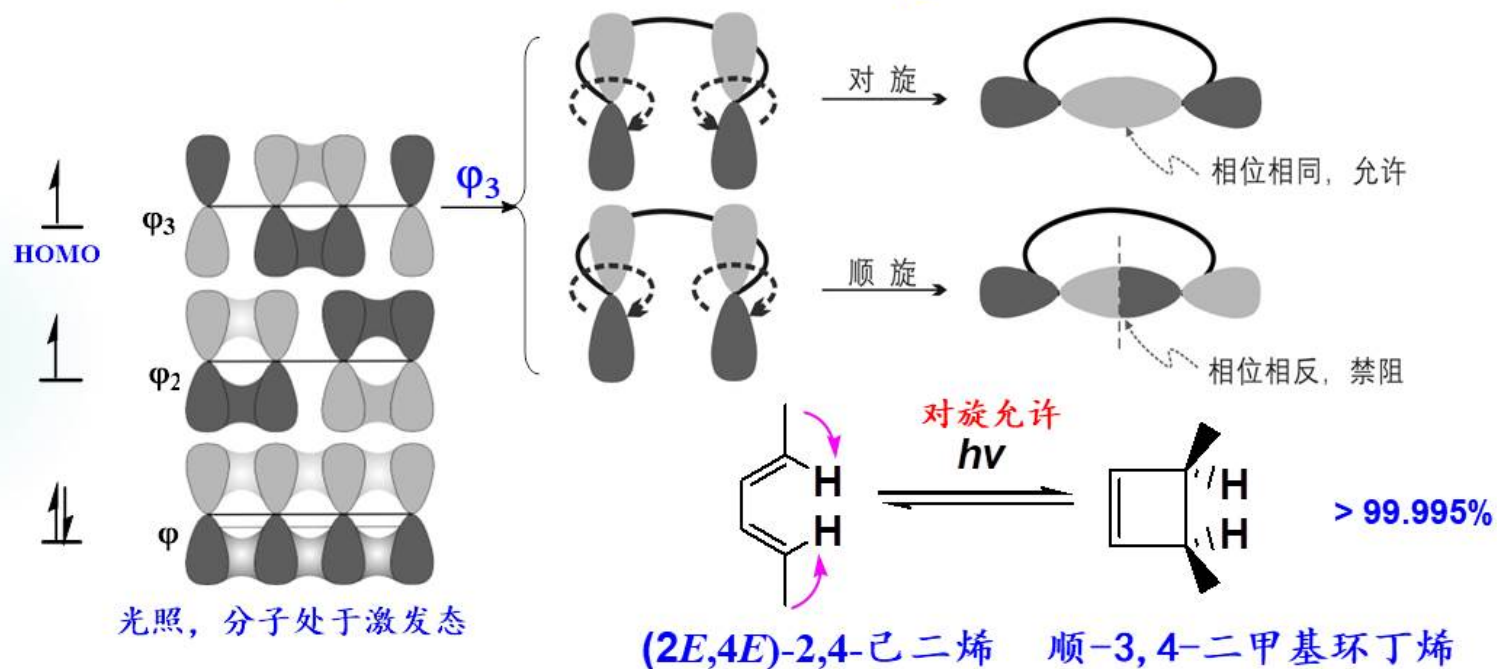
ϕ_2 参与成键。



5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

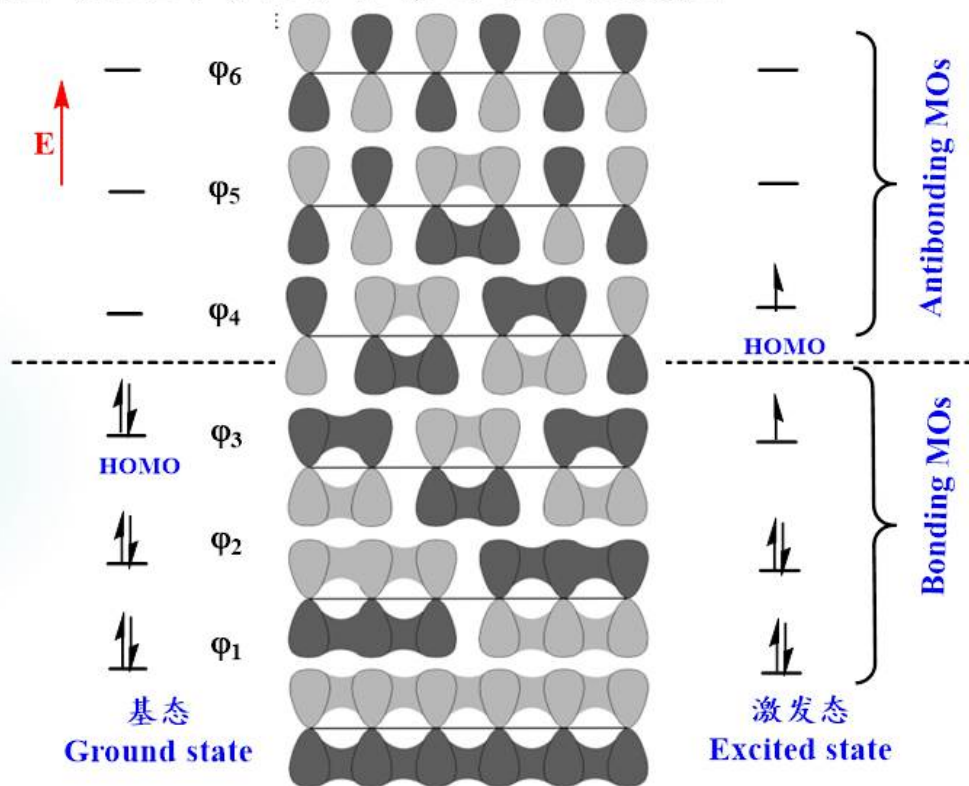
光照作用时，分子处于激发态，因为电子的跃迁使原先基态的LUMO轨道成为激发态中HOMO轨道，在反应中起关键作用的是 ϕ_3 参与成键。



5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

5.6.2.2 $4n+2$ 个 π 电子体系的电环化反应



1,3,5-己三烯的分子轨道

基态时：

ϕ_3 为HOMO, ϕ_4 为LUMO。

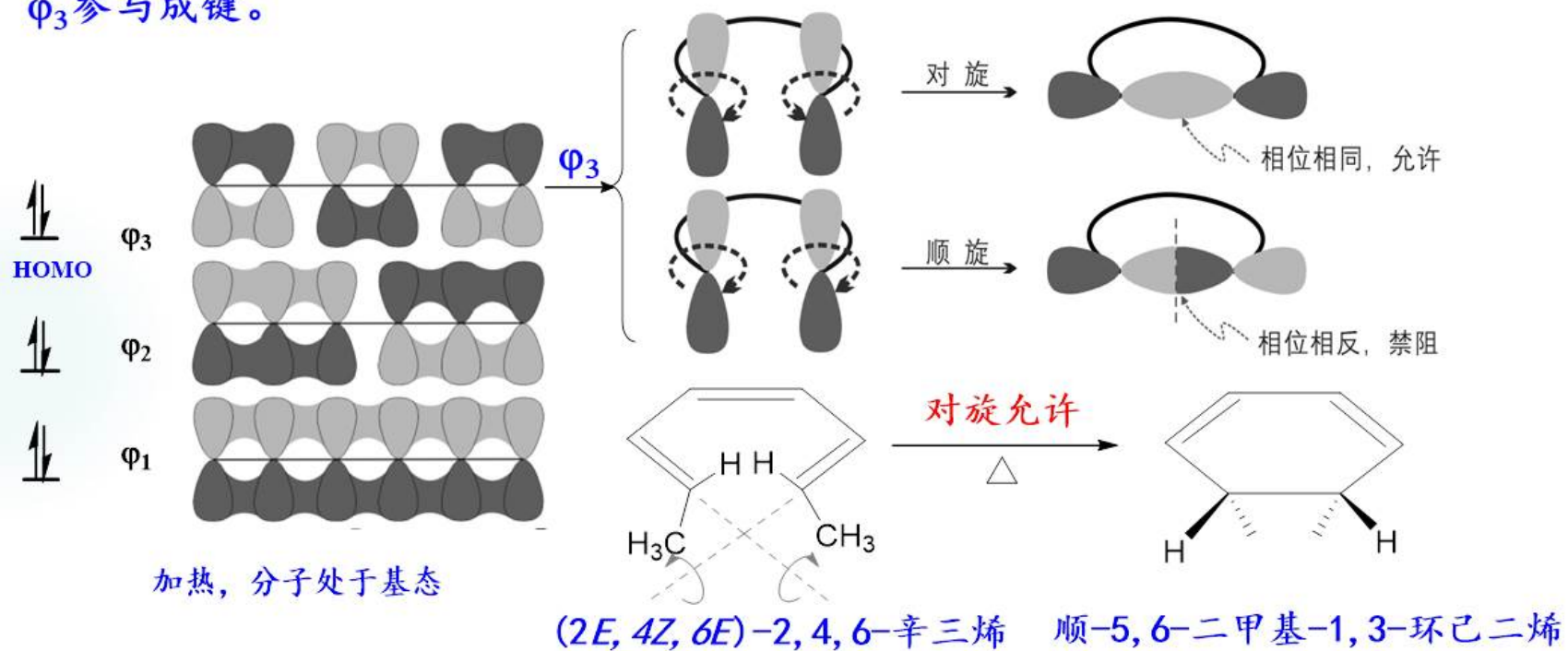
激发态时：

一个 π 电子从 ϕ_3 激发到 ϕ_4 ,
则 ϕ_4 变为HOMO, ϕ_5 则为
LUMO。

5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

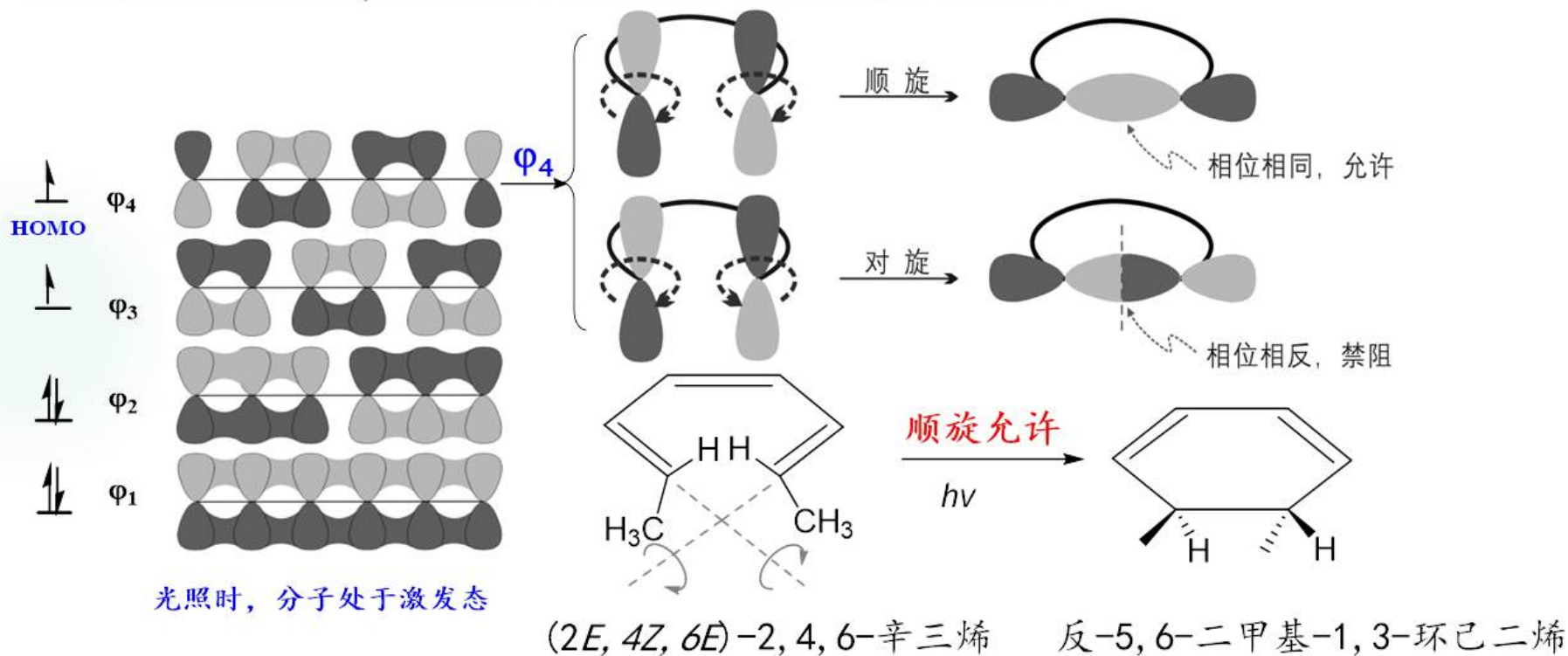
热作用时，分子处于基态，在反应中起关键作用的是最高已占轨道（HOMO） φ_3 参与成键。



5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

光照作用时，分子处于激发态，因为电子的跃迁使原先基态的LOMO轨道成为激发态中HOMO轨道，在反应中起关键作用的是 ϕ_4 参与成键。



5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

小结: 电环化反应的规律

电环化反应的空间过程取决于反应中开链异构物的HOMO的对称性。

(1) $4n$ 个 π 电子体系

加热 \rightarrow 顺旋, 光照 \rightarrow 对旋

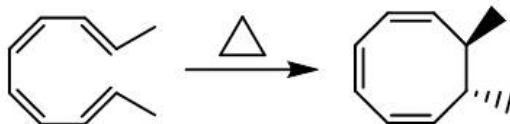
(2) $4n+2$ 个 π 电子体系

加热 \rightarrow 对旋, 光照 \rightarrow 顺旋

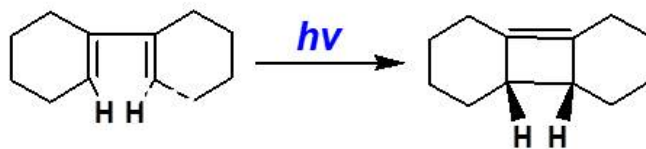
5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

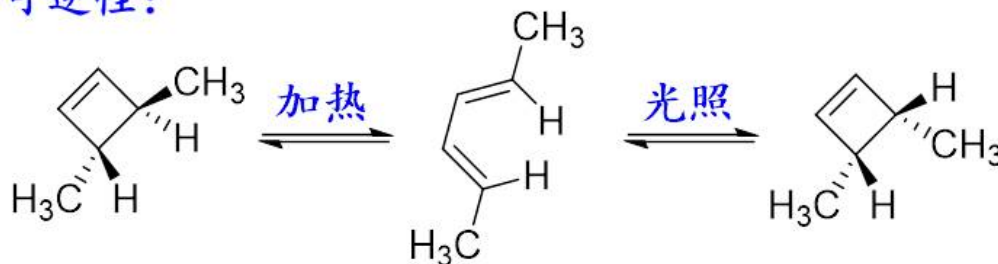
◆ 电环化反应的应用实例：



分析：4n个 π 电子体系
加热 \rightarrow 顺旋



反应的可逆性：



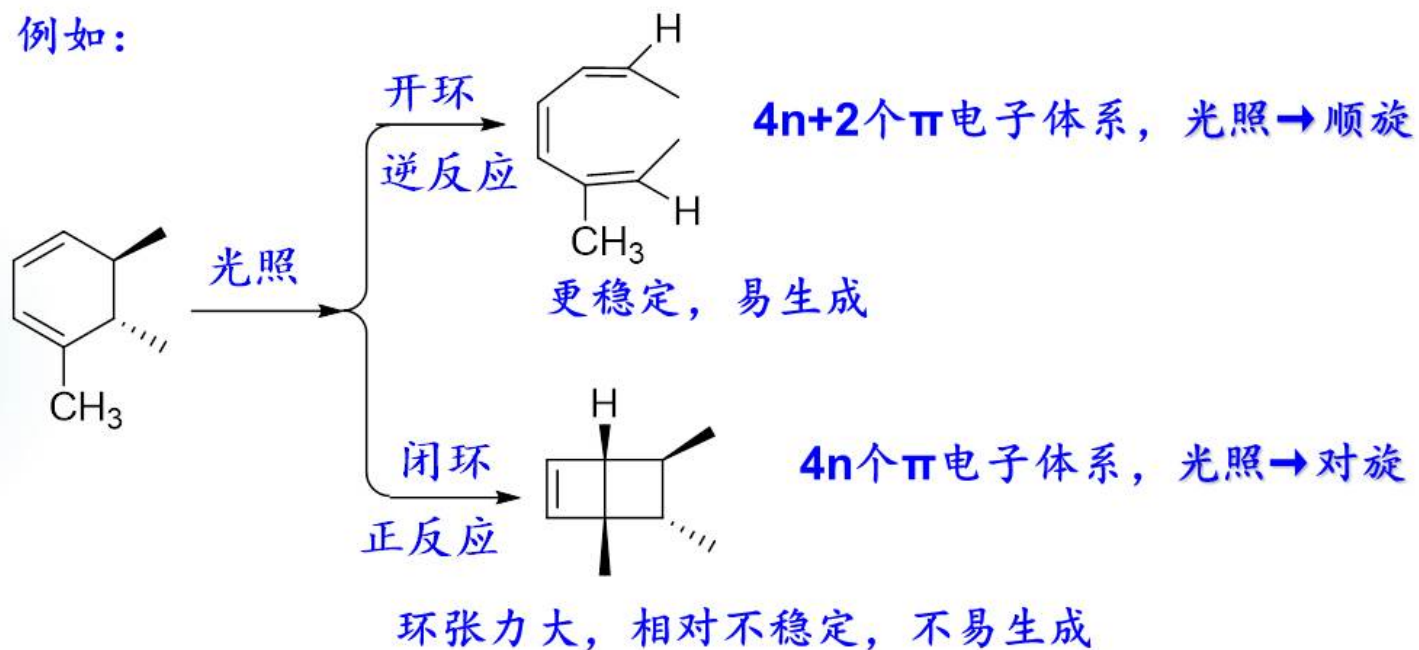
电环化反应的空间过程取决于反应中开链异构物的HOMO的对称性。

5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

若一个共轭二烯烃有开环和闭环两种反应可能时，优选生成更稳定的产物。

例如：



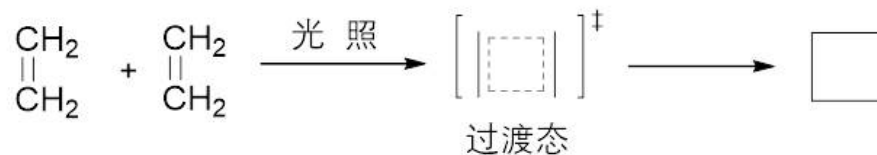
5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

5.6.2 环加成反应

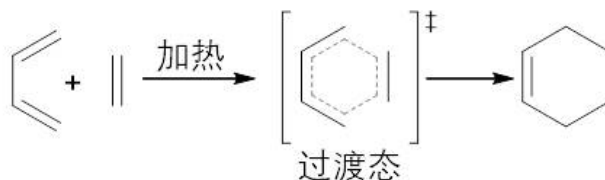
基本反应：

(1) [2+2] 环加成反应 $4n$ 个 π 电子体系： 加热禁阻，光照允许。



(2) [4+2] 环加成反应 $4n+2$ 个 π 电子体系：加热允许，光照禁阻；可逆性。

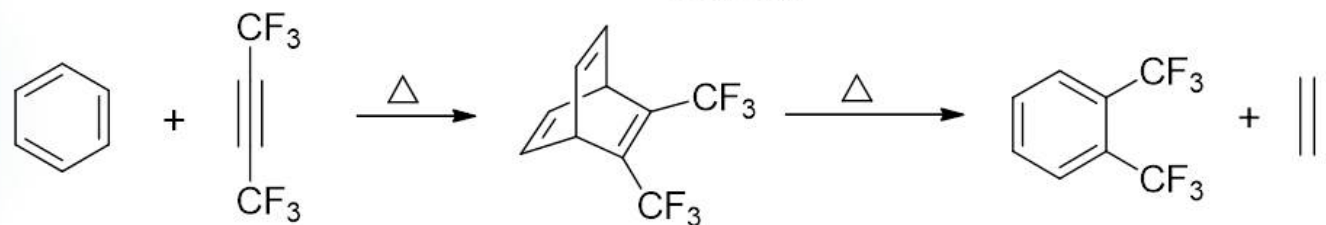
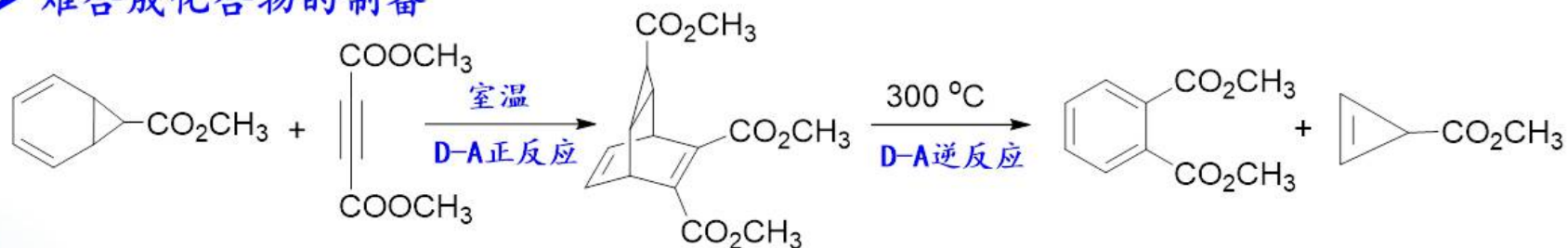
Diels-Alder反应：



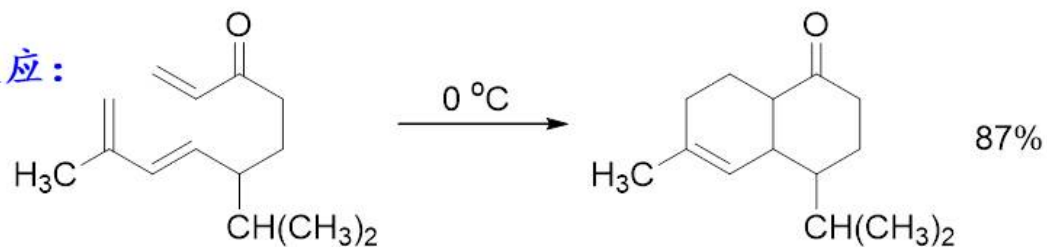
6. 共轭烯烃参与的周环反应 6.2 环加成反应：应用实例

◆ 环加成反应的应用

➤ 难合成化合物的制备



分子内的D-A反应：

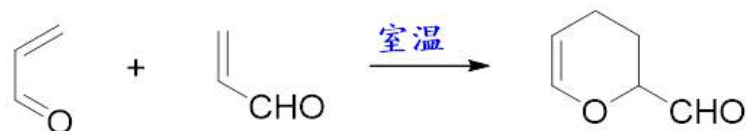


5. 二烯烃

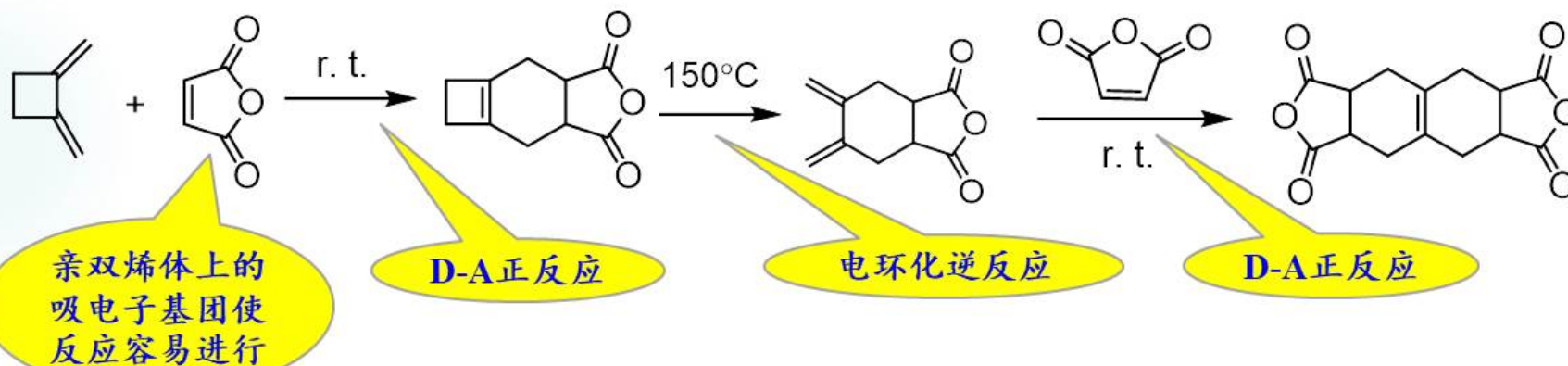
5.6 共轭烯烃参与的周环反应

◆ 环加成反应的应用

➤ 杂环的合成



➤ 多环化合物的合成

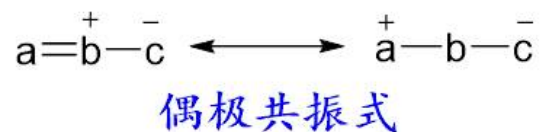


5. 二烯烃

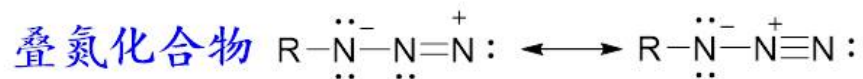
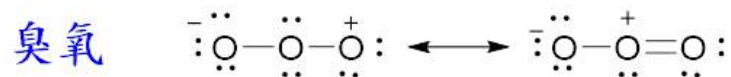
5.6 共轭烯烃参与的周环反应

5.6.3 偶极环加成反应

能用偶极共振式来描述的化合物称1,3-偶极化合物，简称1,3-偶极体。



➤ 常见的1,3-偶极化合物的偶极共振式：

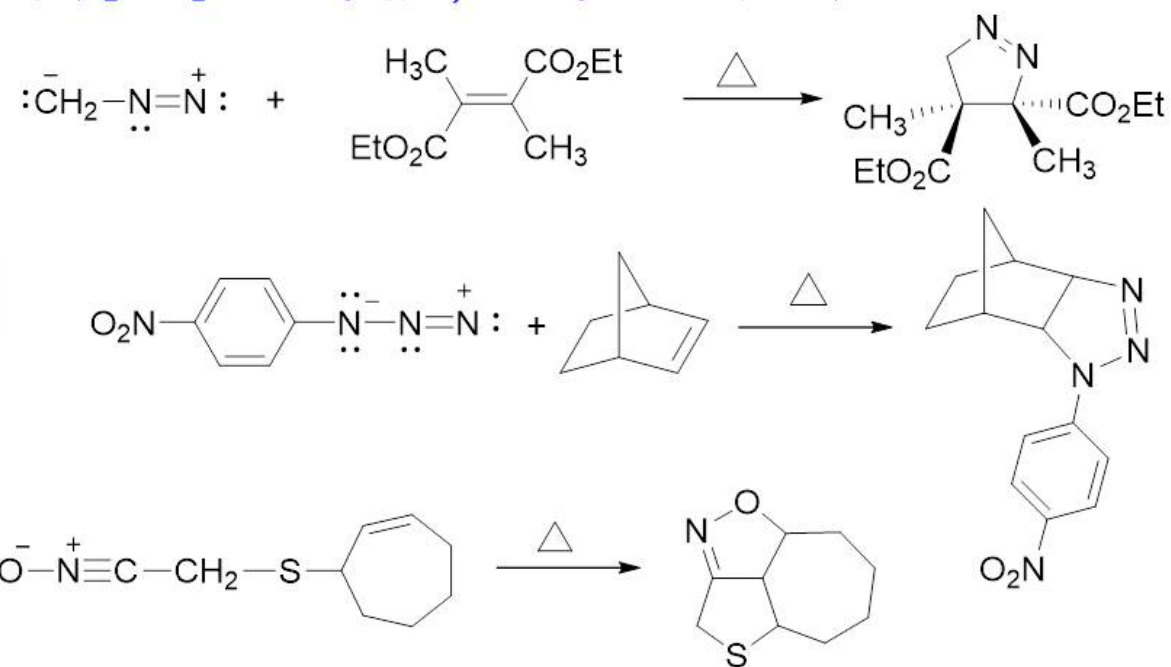


5. 二烯烃

5.6 共轭烯烃参与的周环反应

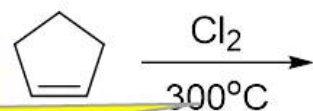
◆ 1,3-偶极环加成反应

1,3-偶极化合物具有一个“三原子四个 π 电子”的体系，可以作为双烯体与亲双烯体进行[4+2]环加成反应，生成五元环状化合物。



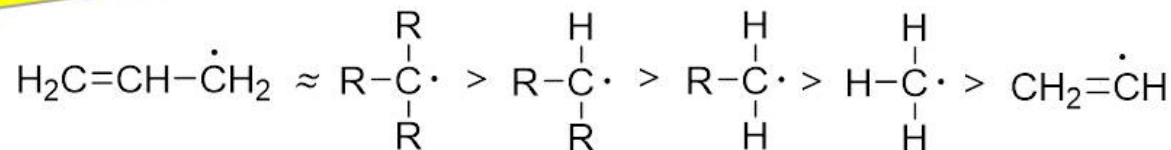
作业点评二：C_{sp3}-H键的卤代——碳自由基的稳定性

碳氢键反应活性高，
反应温度适当降低

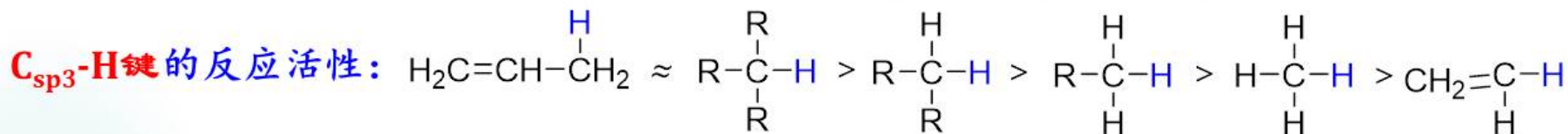


越稳定的碳自由基越容易生成

碳自由基的稳定性：



C_{sp3}-H键的反应活性：



碳自由基的稳定性可以叠加：



一对对映异构体

反应条件决定反应方式(机理)：

