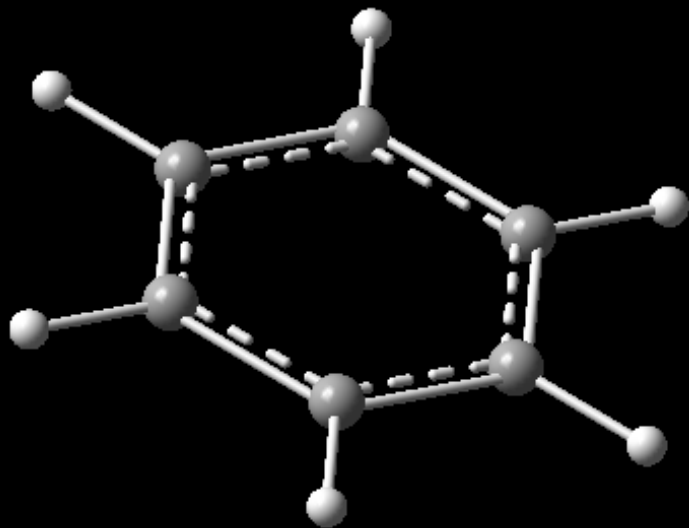


# 有机化学

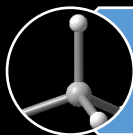


蓝 宇 (Dr. Prof.)  
重庆大学化学化工学院  
联系电话: 186 8080 5840  
电子邮件: LanYu@cqu.edu.cn

# 第十章 周环反应



周环反应概述



分子轨道对称守恒原理



前线轨道理论



电环化反应



环加成反应



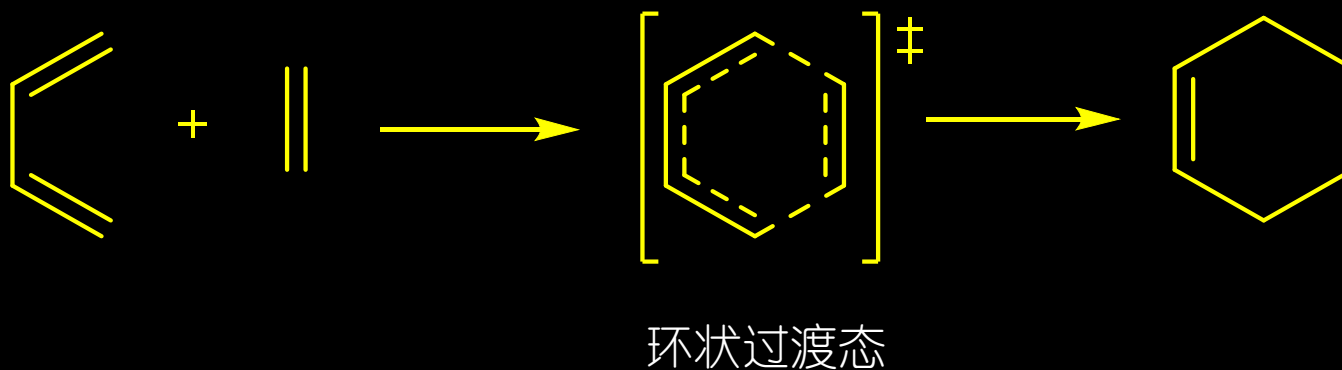
$\sigma$  迁移反应



能量相关理论

# 一. 周环反应概述

在化学反应过程中，能形成环状过渡态的**协同反应**统称为周环反应，如**Diels-Alder**反应，**Claisen**重排反应。



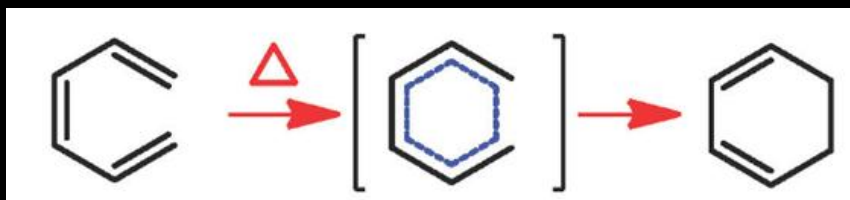
周环反应是一种**基元反应**。

## ■ 周环反应特点

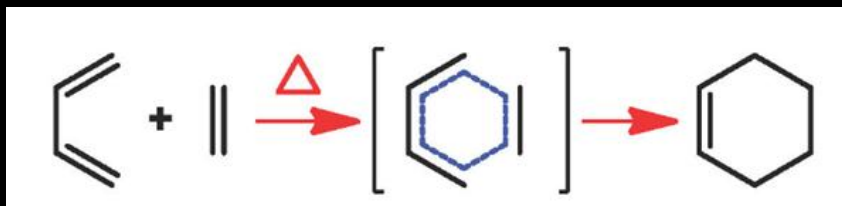
- 不经过中间体：碳正离子、碳负离子、碳自由基以及卡宾碳
- 不受溶剂极性、催化剂、自由基引发剂的影响
- 反应条件：加热、光照
- 有明显的立体选择性

## ■ 周环反应类型

- 电环化反应



- 环加成反应



- $\sigma$  迁移反应



## 二. 分子轨道对称守恒原理

化学反应是分子轨道进行重新组合的过程，在一个协同反应中，分子轨道的对称性是守恒的，即由原料到产物轨道的对称性是始终不变的。

### 三. 前线轨道理论

分子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。

- 最高占据轨道（HOMO）：已占有电子的能级最高的轨道
- 最低未占据轨道（LUMO）：未占有电子的能级最低的轨道
- 单占据轨道（SOMO）：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，

分子轨道对称守恒原理和前线轨道理论：

反应前后分子轨道对称性保持不变；位相相同、

能量相近的前线轨道组成新轨道，进而成键。

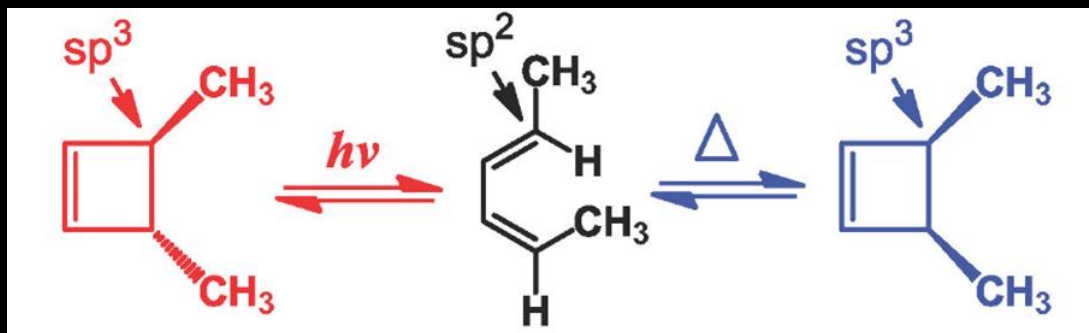


## 四. 电环化反应

### ■ 定义

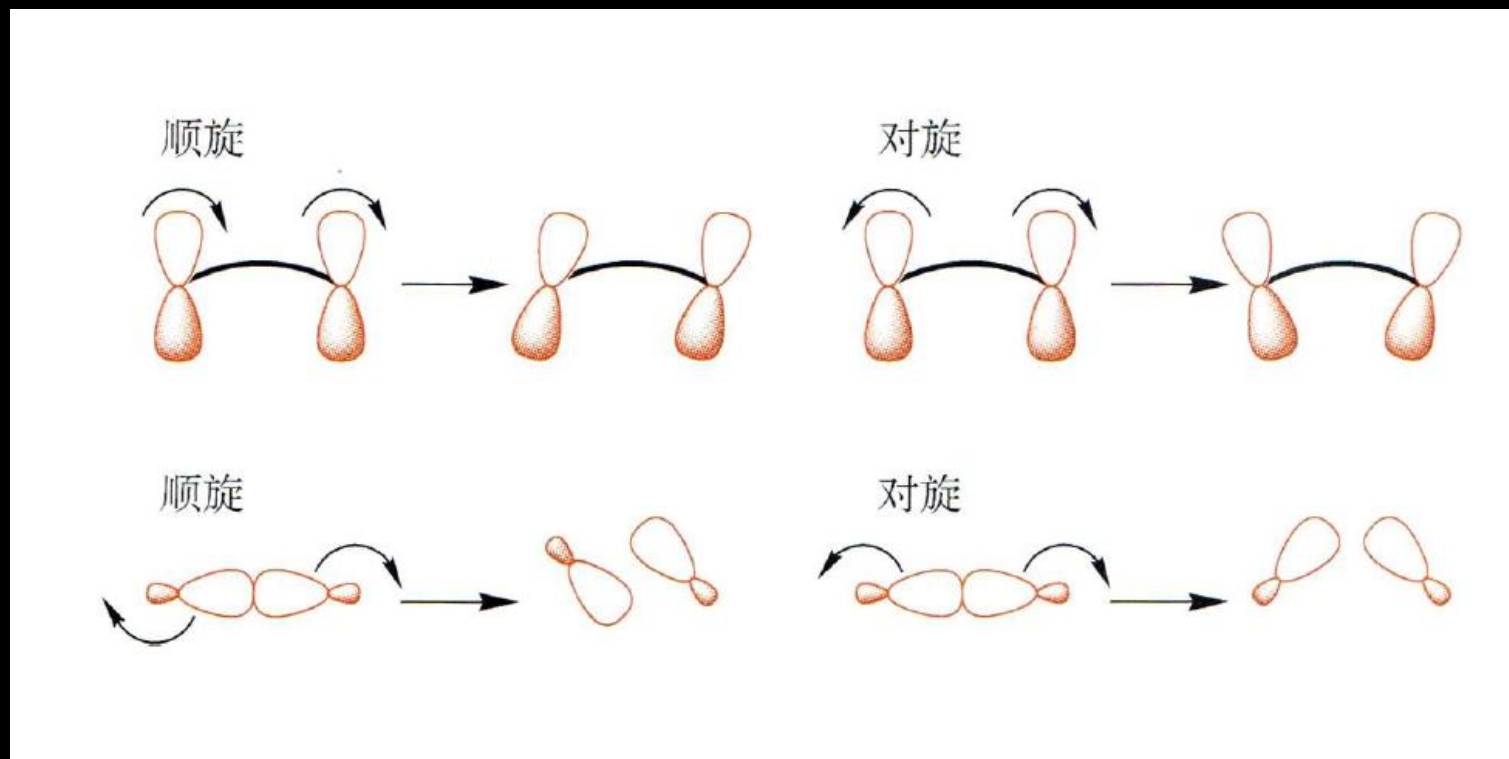
在光或热的作用下共轭烯烃转变为环烯烃或它的逆反应（环烯烃开环）

——分子内关环或开环。

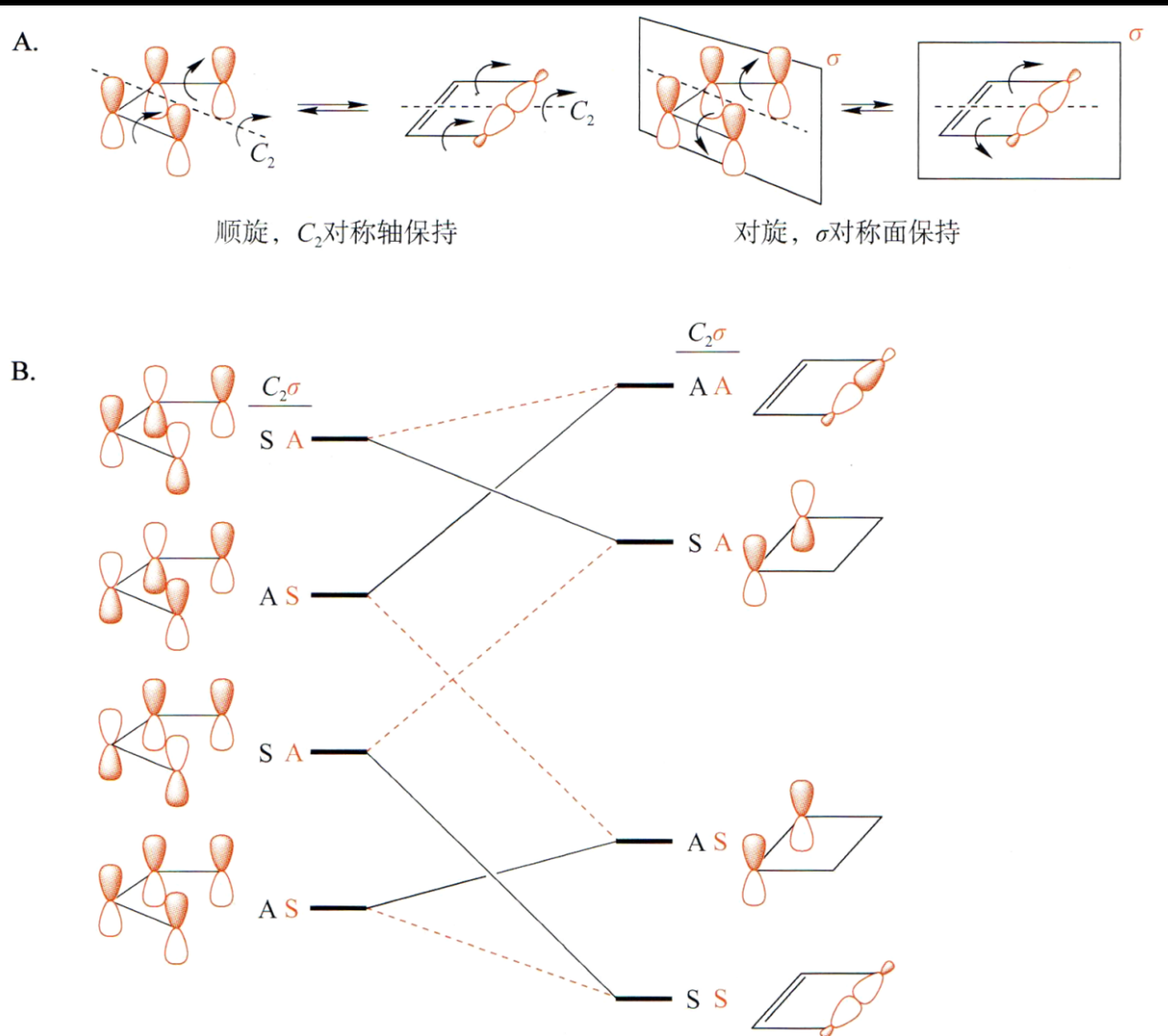


- 具有立体选择性
- 单分子反应，只与HOMO有关
- 可逆反应

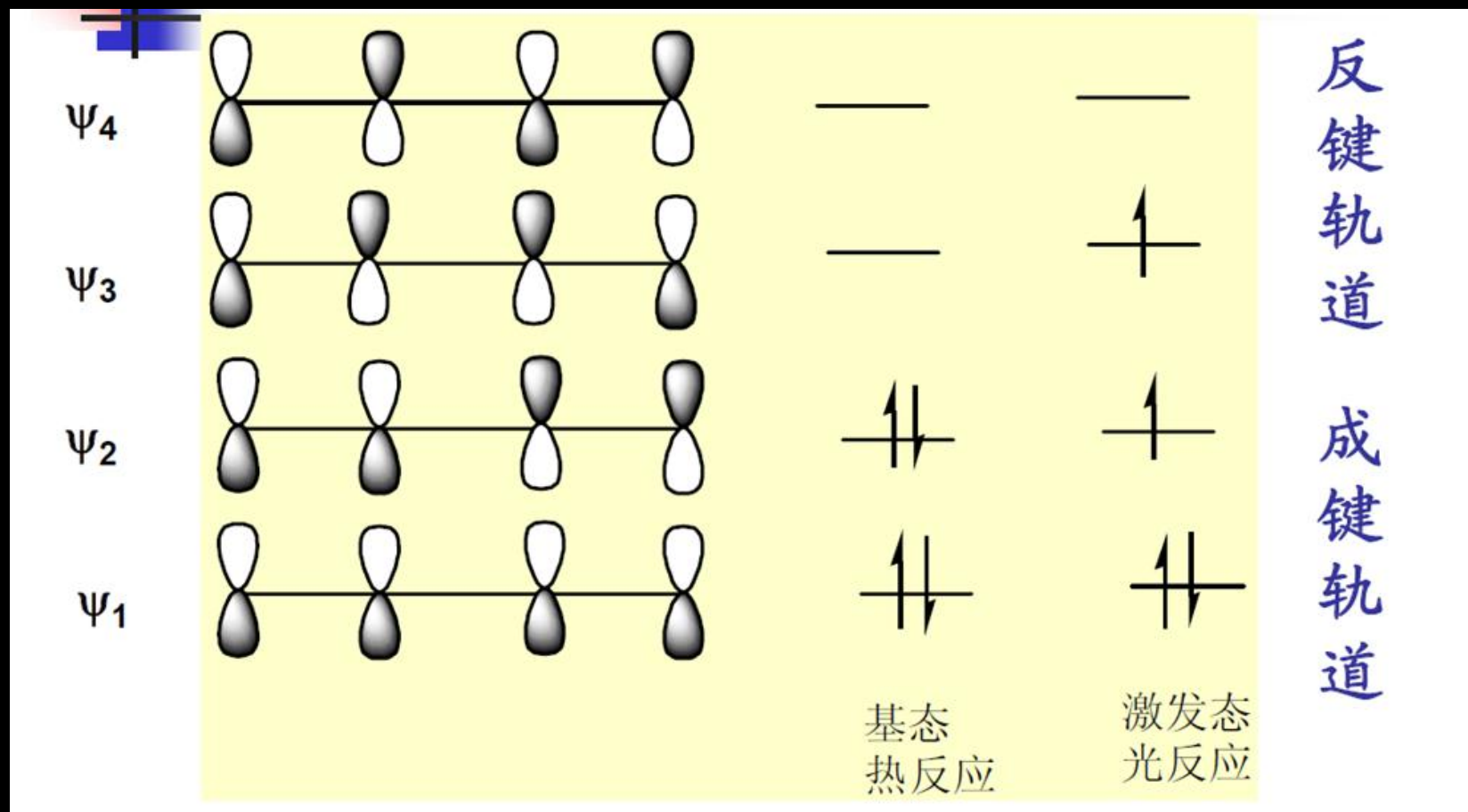
# ■ 电环化反应立体化学过程描述：顺旋和对旋



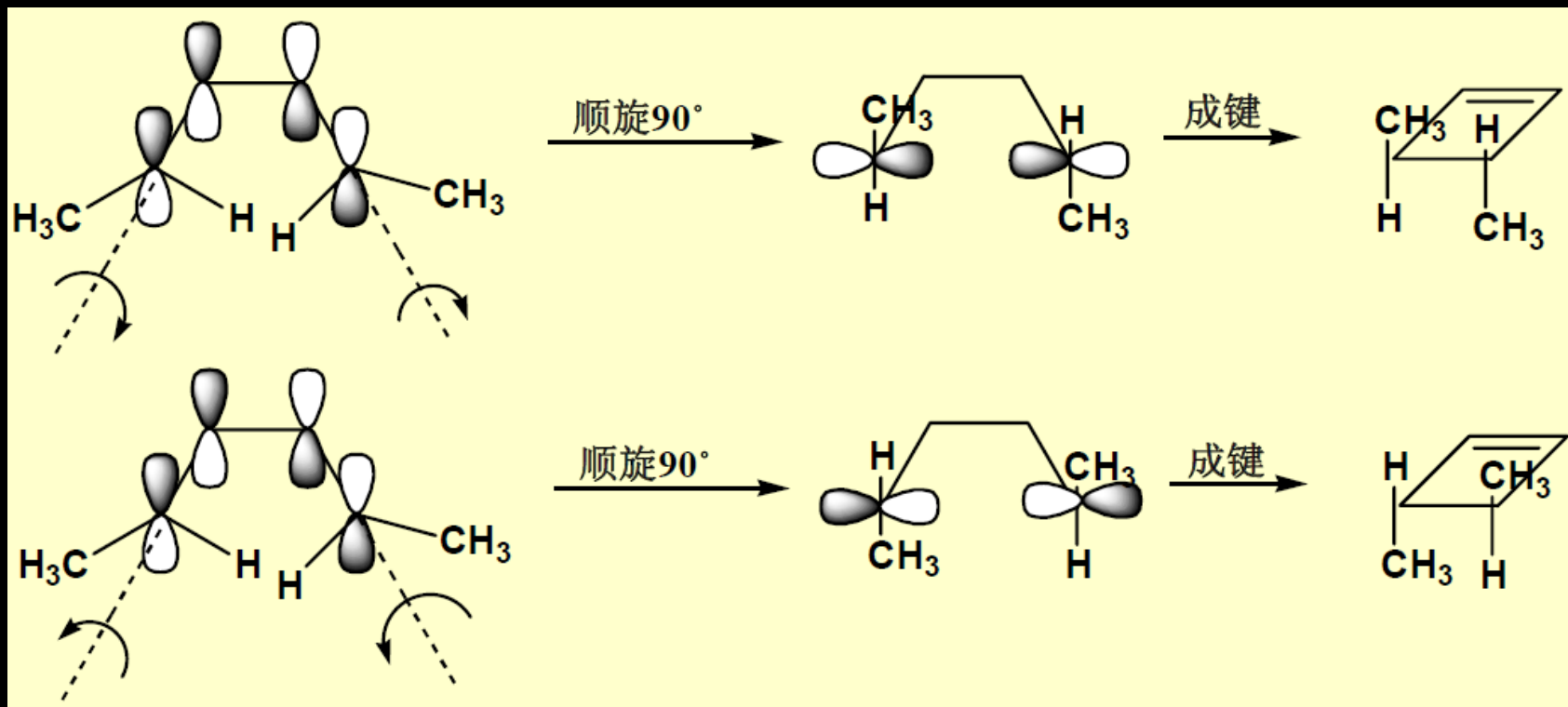
# ■ 顺旋和对旋的理论分析



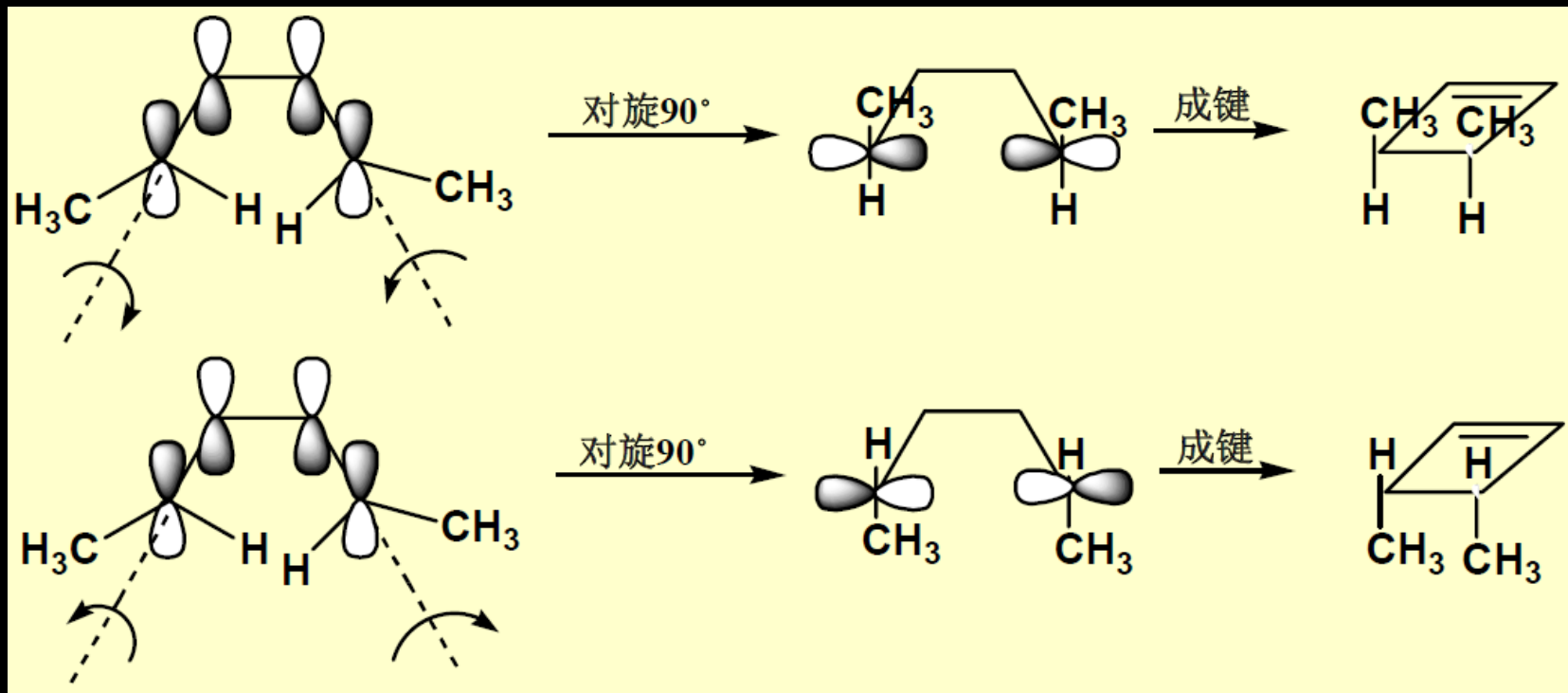
# ◆ 1,3-丁二烯的 $\pi$ 分子轨道



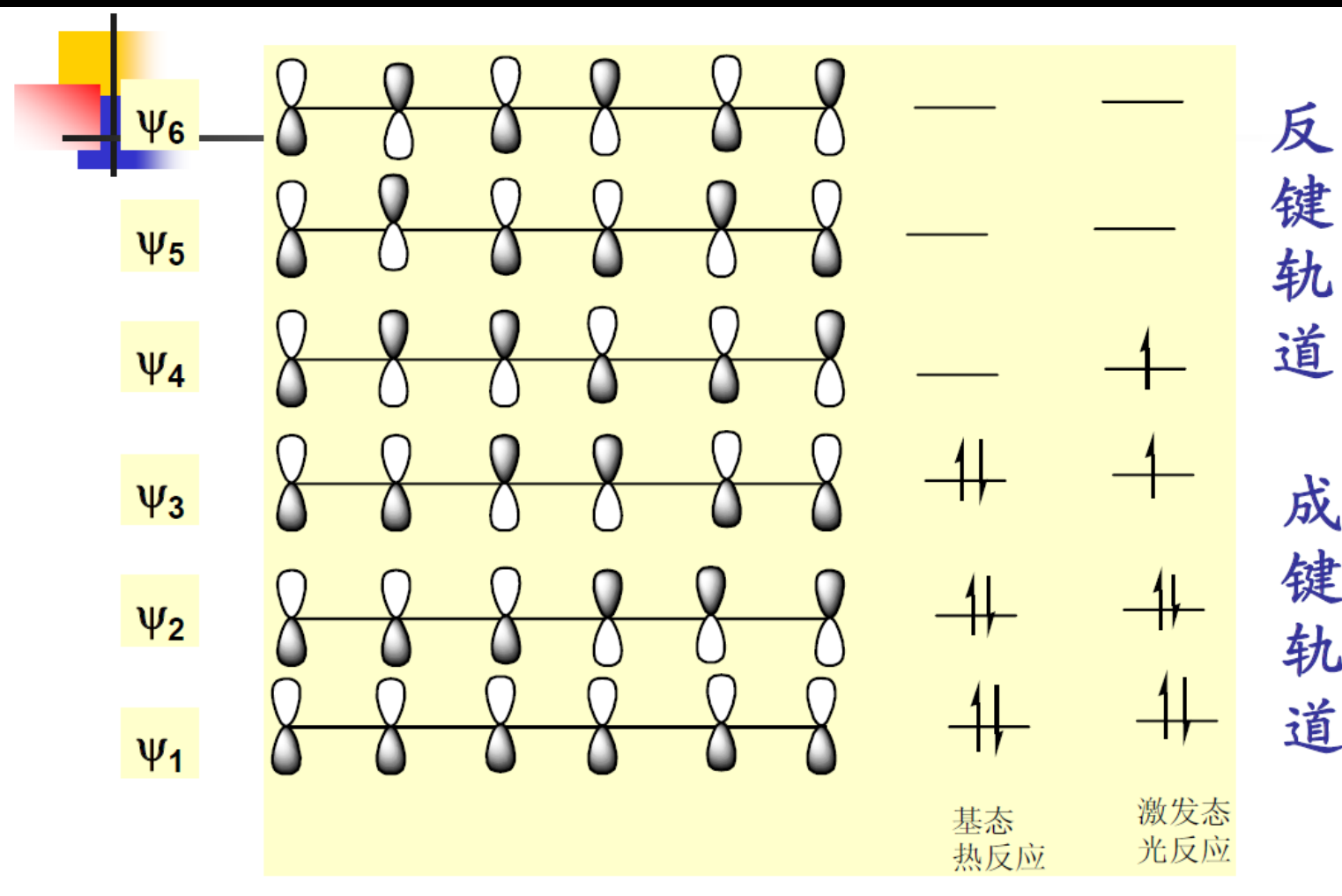
## ➤ 热环化反应：顺旋



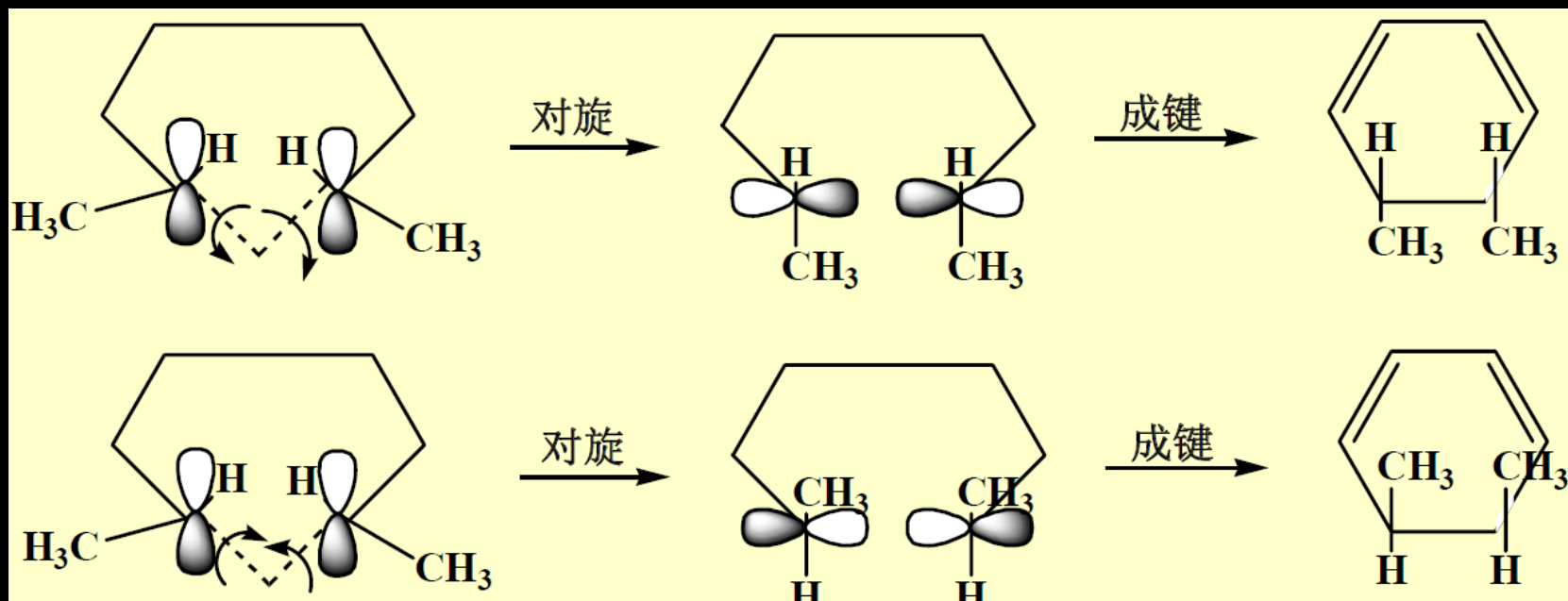
## ➤ 光环化反应：对旋



# ◆ (2Z, 4Z, 6Z)-2, 4, 6-辛三烯的 $\pi$ 分子轨道

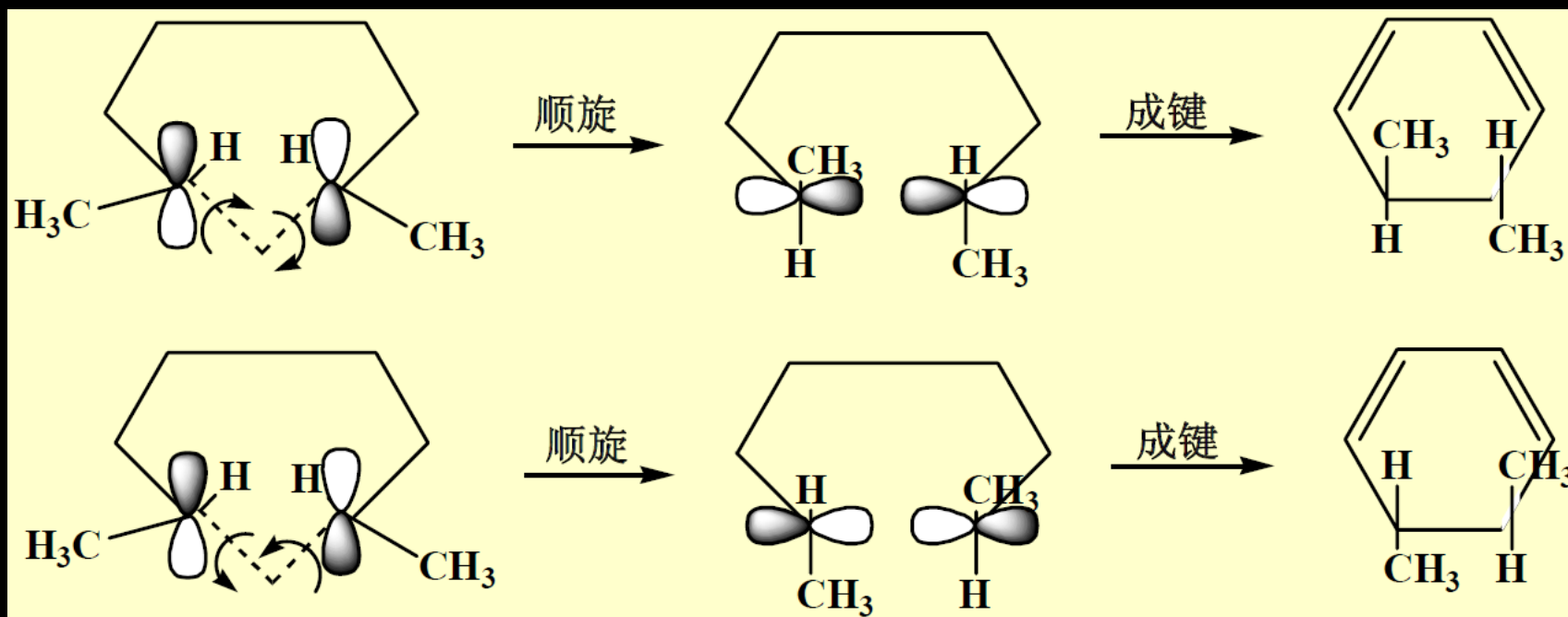


## ➤ 热环化反应：对旋





## ➤ 光环化反应：顺旋

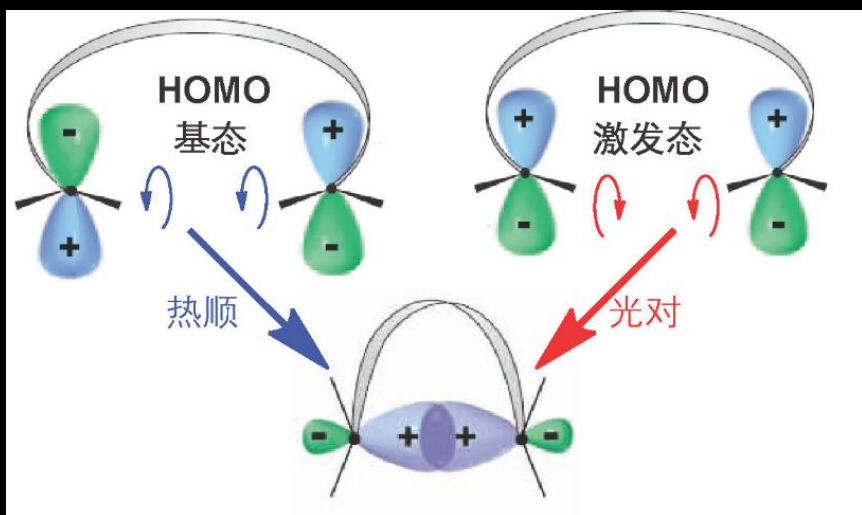


# ■ 电环化反应理论解释

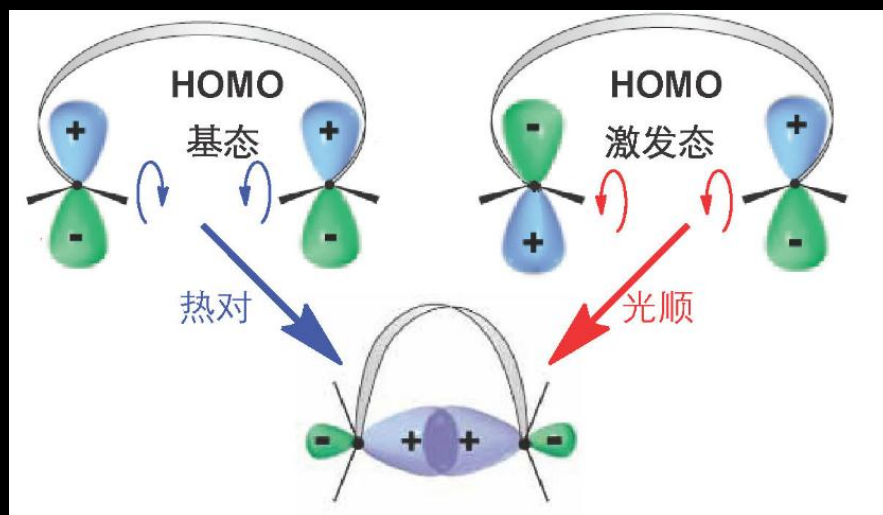
前线轨道理论认为：

- 共轭烯烃的分子内电环化反应，由2个位相相同、能量相近的HOMO组成新轨道
- 加热由基态HOMO轨道决定
- 光照由激发态HOMO轨道决定

$4n$ 类



$(4n+2)$ 类

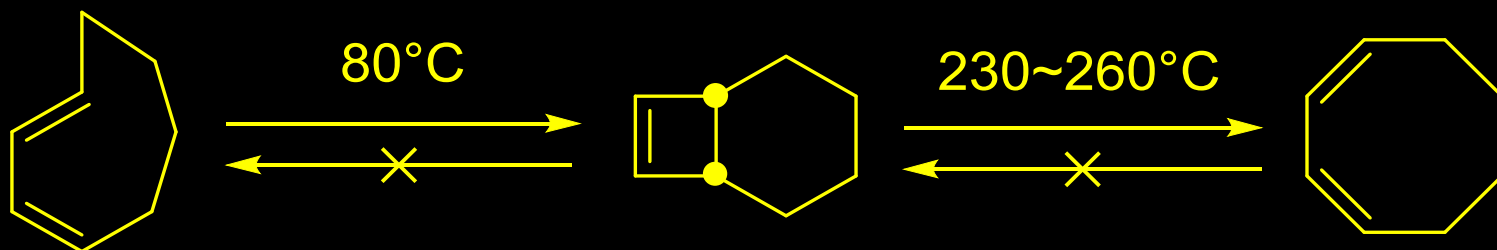


## ■ 电环化反应规则

$\pi$ 电子数	反应条件	旋转方式
$4n$	热	顺旋
	光	对旋
$4n+2$	热	对旋
	光	顺旋

## ■ 电环化反应是可逆的

1. 基态时，通过调控温度选择性开环或关环。

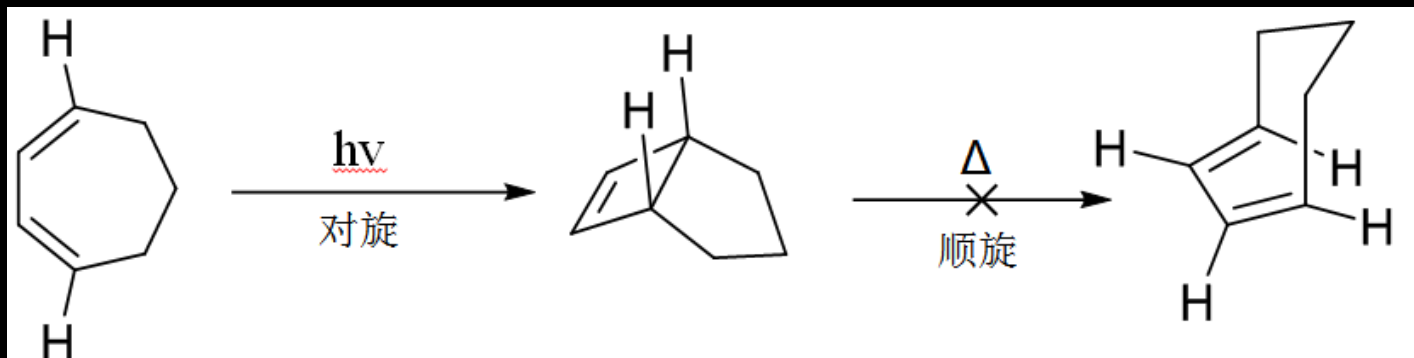


(Z,E)-1,3-环辛二烯

(1R,6S)-二环[4.2.0]-7-辛烯

(Z,Z)-1,3-环辛二烯

2. 激发态时，通过调控光照选择性开环或关环

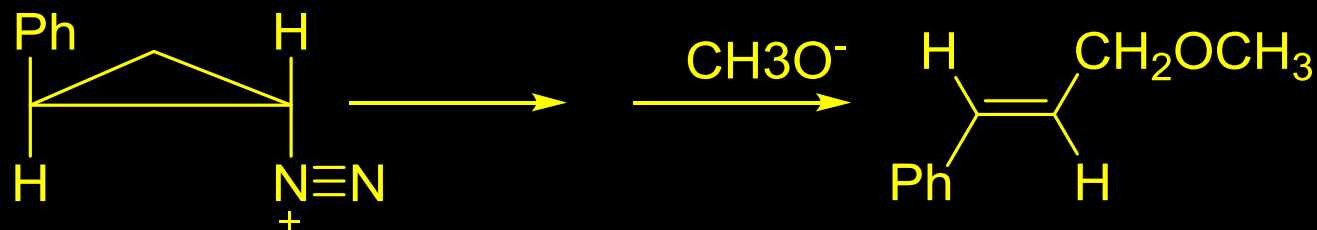


(Z,Z)-1,3-环庚二烯

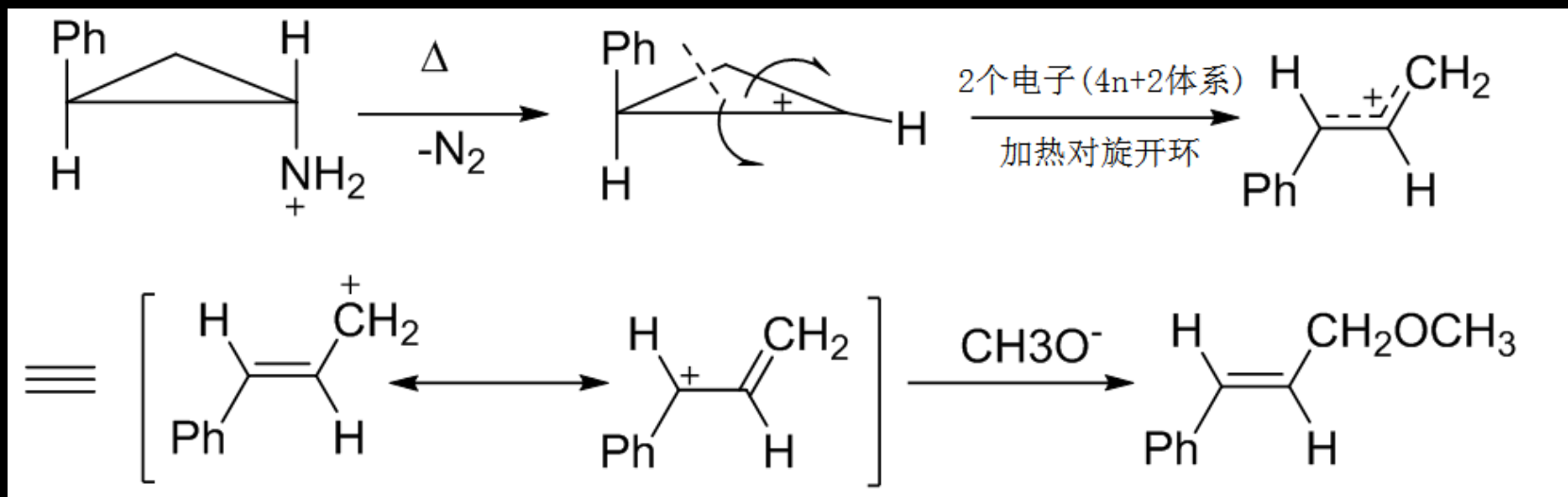
(1R,5S)-二环[3.2.0]-6-庚烯

(Z,E)-1,3-环庚二烯

# 带正电荷或负电荷的共轭烯烃的电环化反应



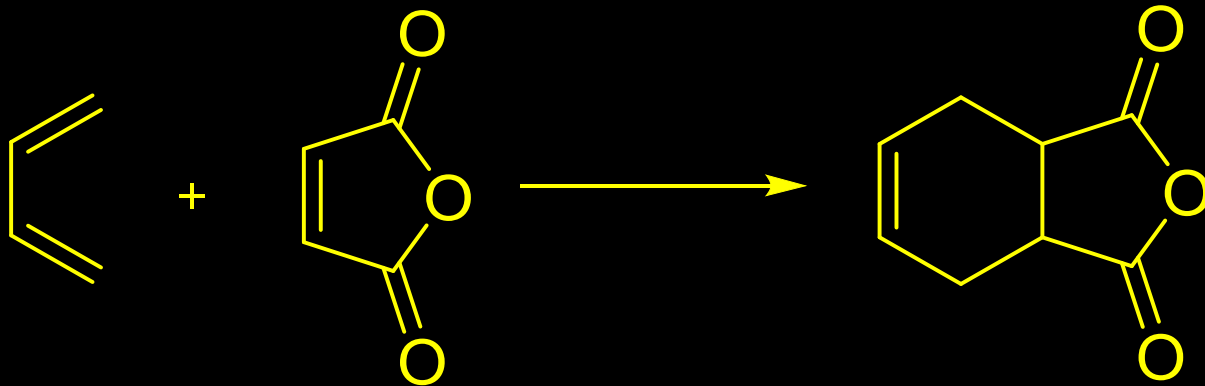
反应机理



# 五. 环加成反应

## ■ 定义

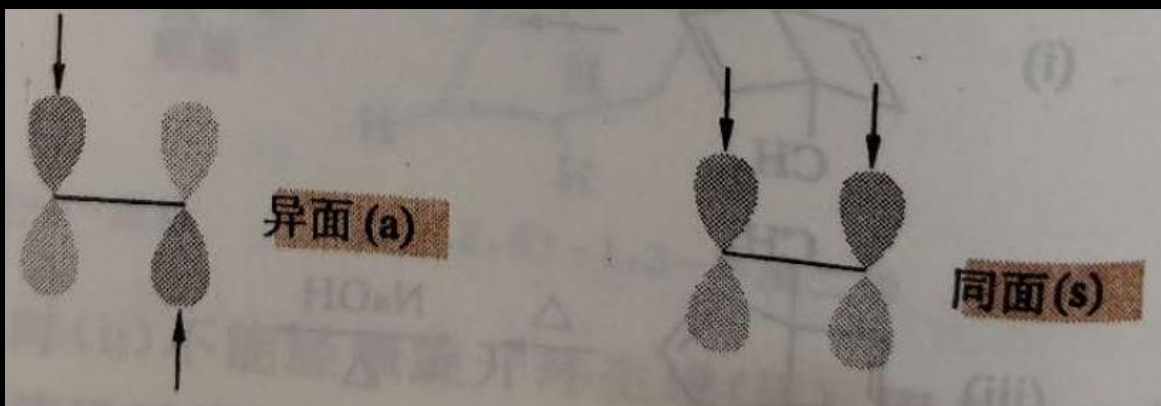
在光或热作用下，两个或多个烯烃、共轭烯烃或含孤对电子的分子相互作用，形成一个稳定环状化合物的反应，环加成反应的逆反应称为环消除反应。



Diels-Alder 反应

## ■ 环加成反应立体选择性的描述：

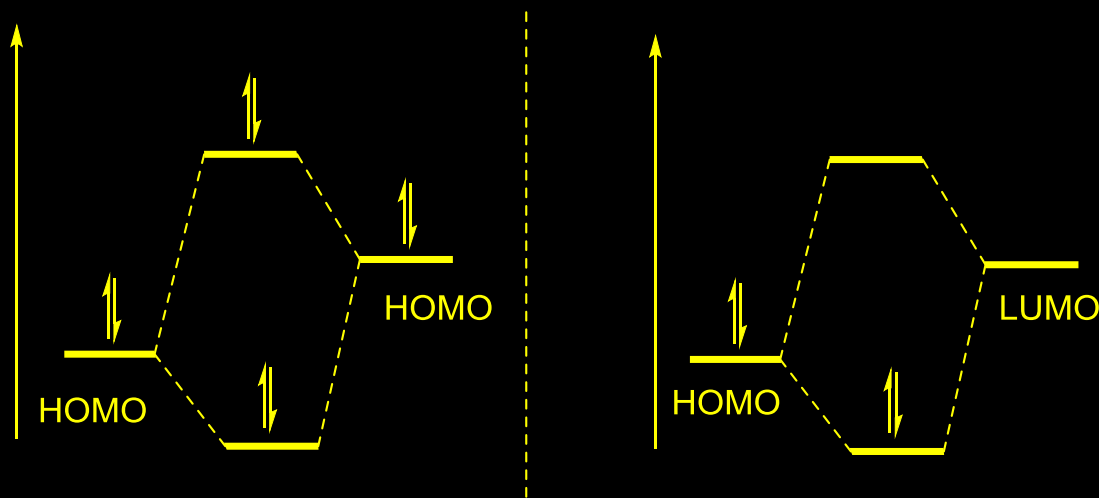
- 同面加成 (s)： $\pi$  键以同一侧的两个轨道瓣发生加成
- 异面加成 (a)：以异侧的两个轨道瓣发生加成



- 环加成反应可表述为 $[m+n]$ 反应，如Diels-Alder 反应： $\pi 4s + \pi 2s$ ，即一个反应物出4个 $\pi$ 电子，另一个反应物出2个 $\pi$ 电子，它们发生的是同面-同面加成

## ■ 环加成反应的原则：

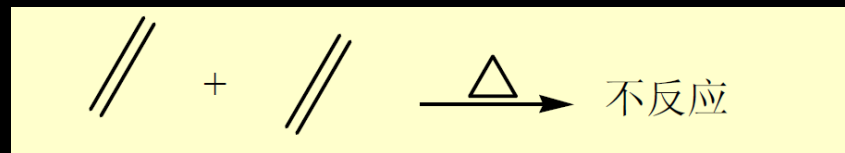
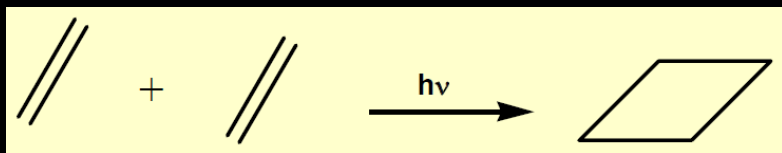
- (1) 两个分子发生环加成反应时，起决定作用的轨道是一个分子的HOMO和另一个分子的LUMO，反应过程中，电子从一个分子的HOMO进入另一个分子的LUMO。
- (2) 当两个分子相互作用形成  $\sigma$  键时，两个起决定作用的轨道必须发生同位相重叠。



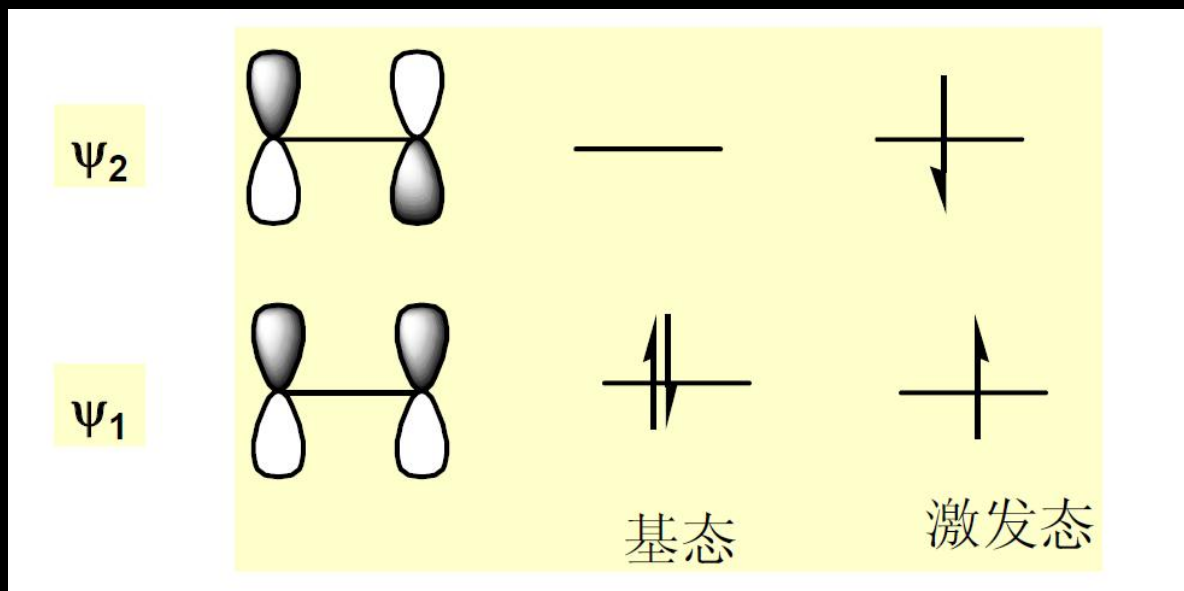
- (3) 相互作用的两个轨道，能量必须接近，能量越接近，反应就越容易进行。



## ■ [2+2] 环加成

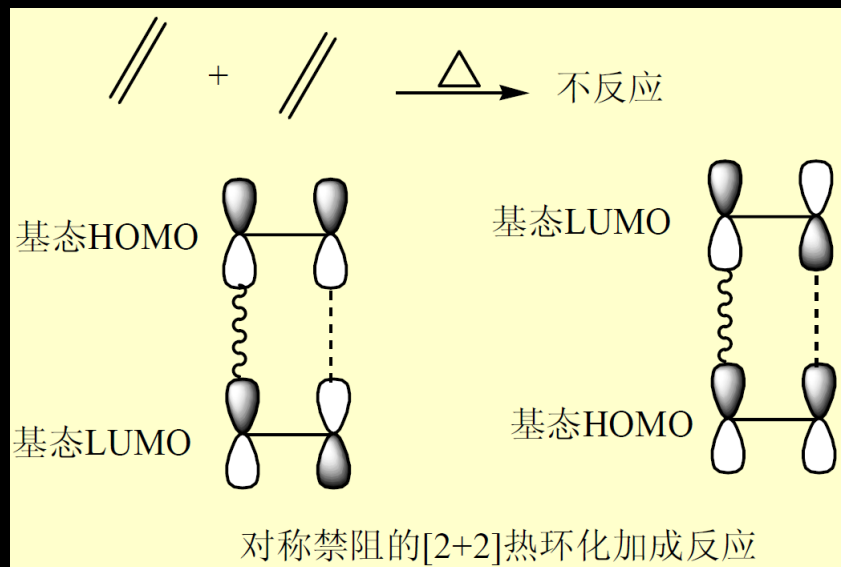


## ➤ 乙烯的分子轨道

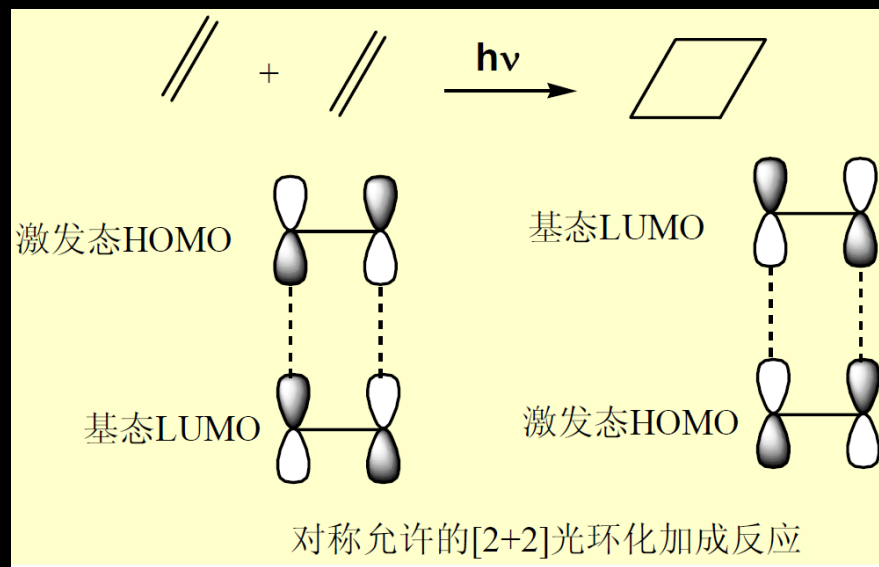


# ■ 前线轨道分析

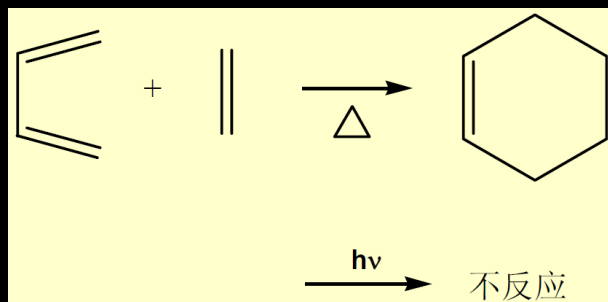
➤ 加热



➤ 光照

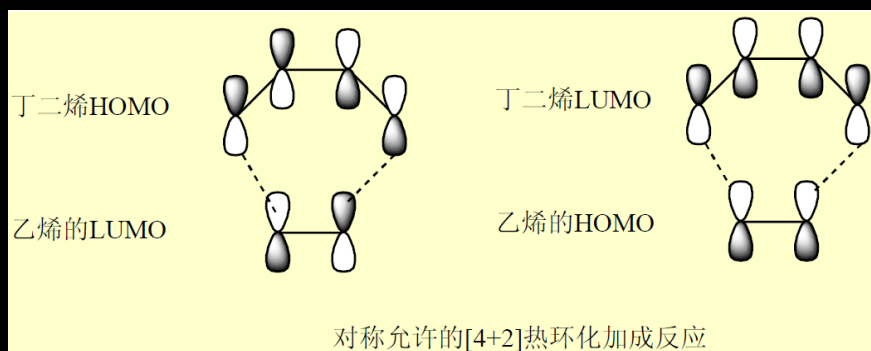


## ■ [4+2] 环加成

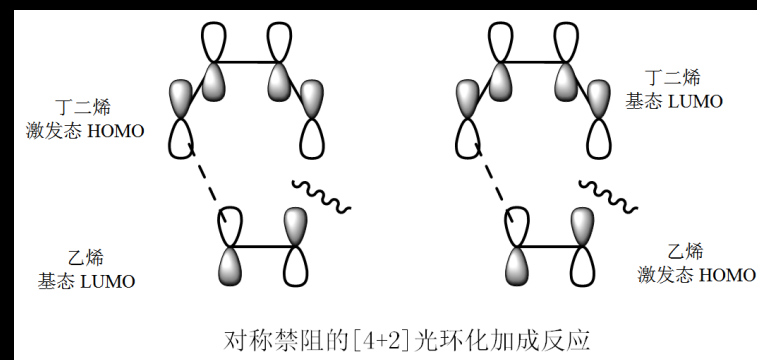


## ■ 前线轨道分析

➤ 加热



➤ 光照



## ■ 环加成反应立体选择规则

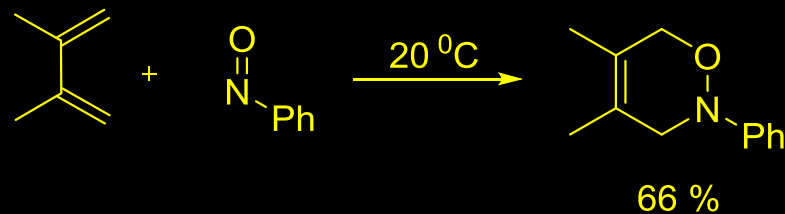
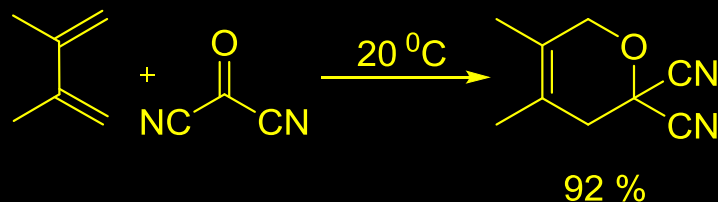
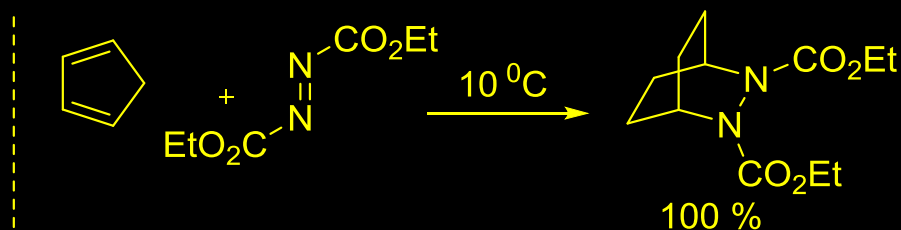
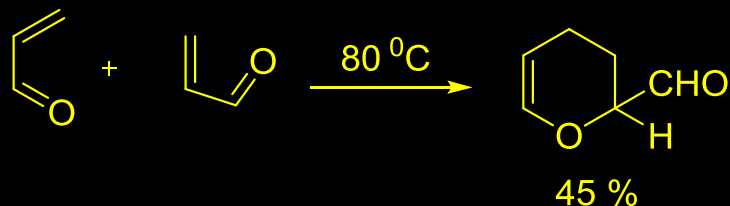
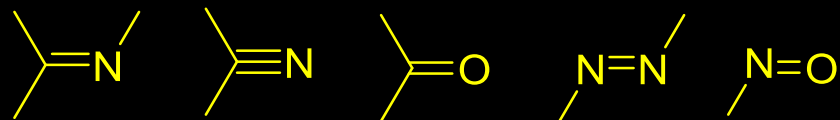
总 $\pi$ 电子数	$4n+2$	$4n$
加 <del>热</del>	允许	禁止
<del>光</del> 照	禁止	允许

## ■ 含有杂原子不饱和体系的环加成反应

### ➤ 双烯体



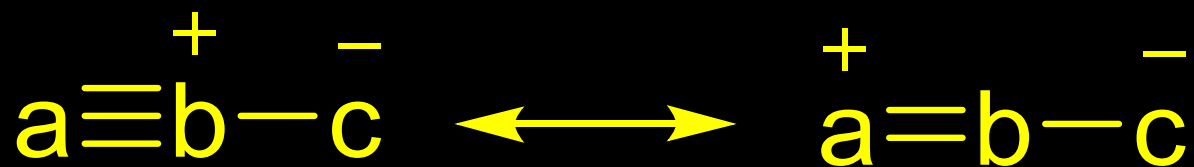
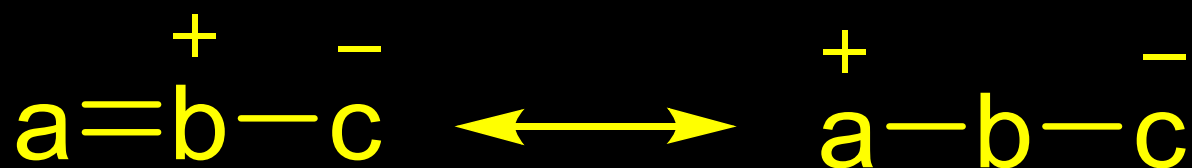
### ➤ 亲双烯体



## 六. 1, 3-偶极环加成反应

### ■ 1, 3-偶极化合物

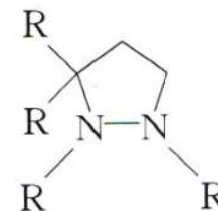
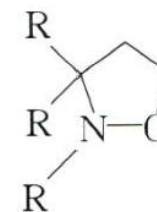
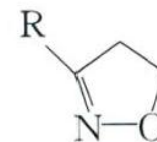
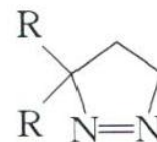
- 能用偶极共振式来描述的化合物称为1, 3-偶极化合物，简称1, 3-偶极体。



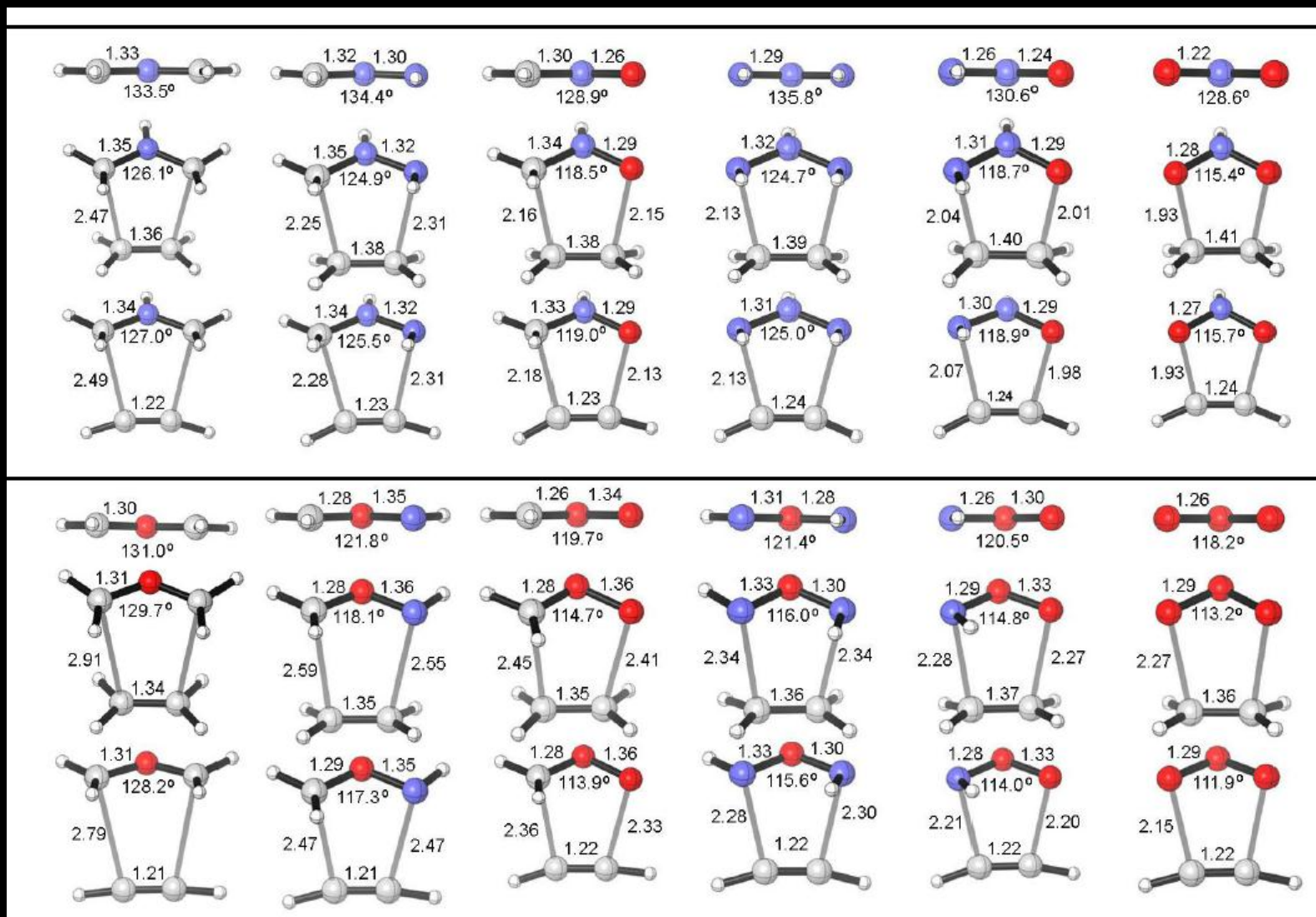
# ■ 1,3-偶极环加成反应实例

1,3-偶极子

与乙烯的环加成产物



# 1, 3-偶极环加成反应实例





## 七. $\sigma$ 迁移反应

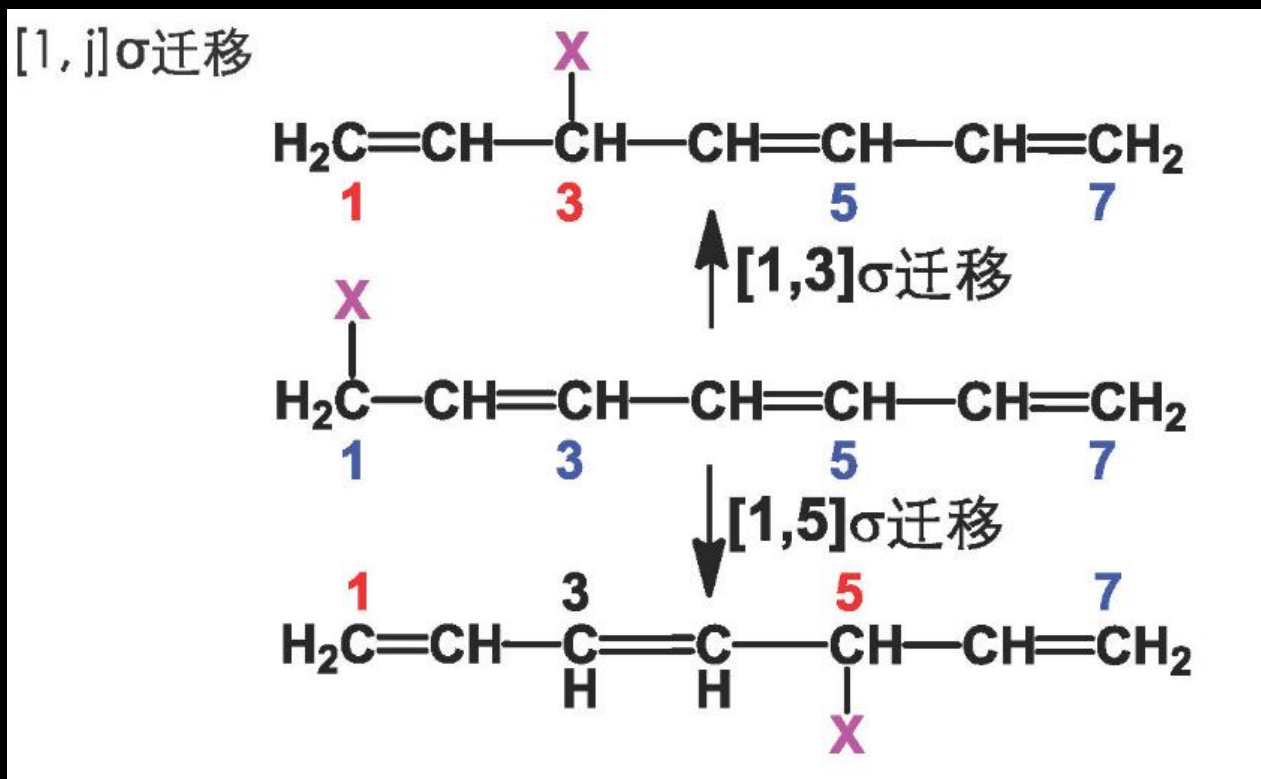
### ■ 定义

- 在光或热作用下，一个  $\sigma$  键沿共轭体系由一个位置转移到另一个位置，同时伴随  $\pi$  键转移的反应。反应通过协同的环状过渡态完成。



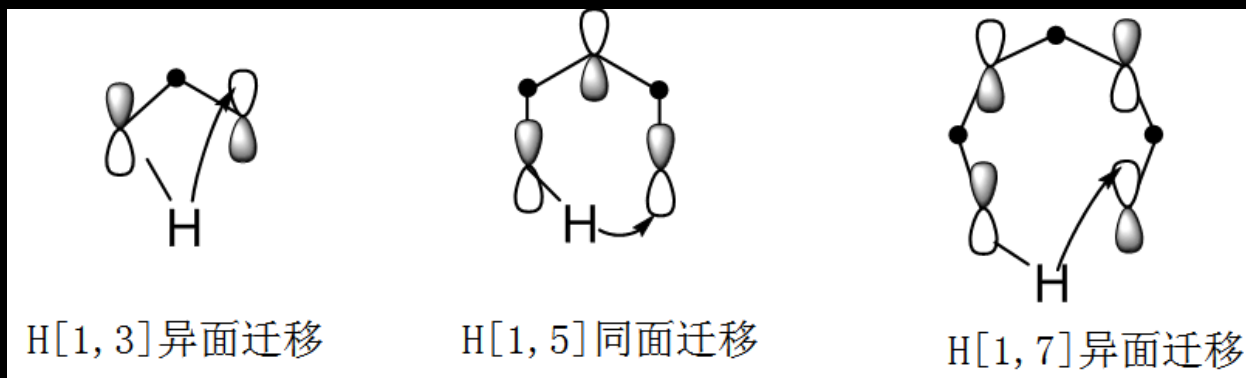
## ■ 命名

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

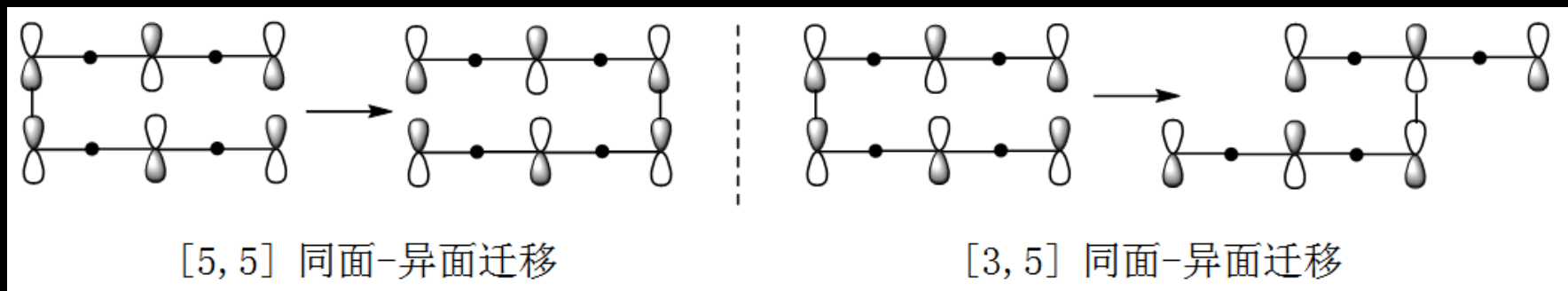


## ■ $\sigma$ 迁移反应的立体选择性

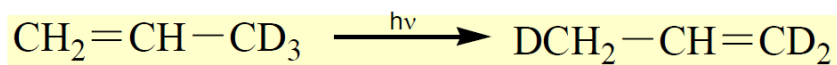
### ➤ H 迁移



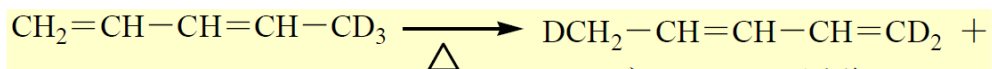
### ➤ C 迁移



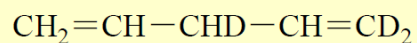
# ■ H 迁移反应



H[1,3]σ-迁移

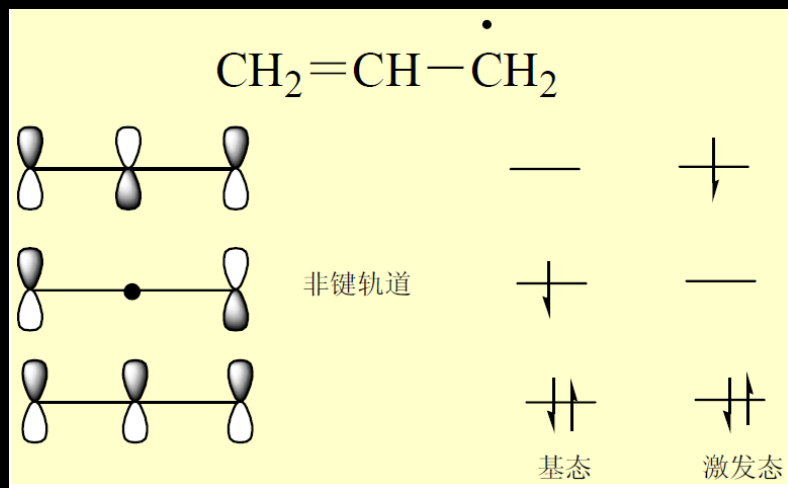


主: H[1,5]-σ迁移

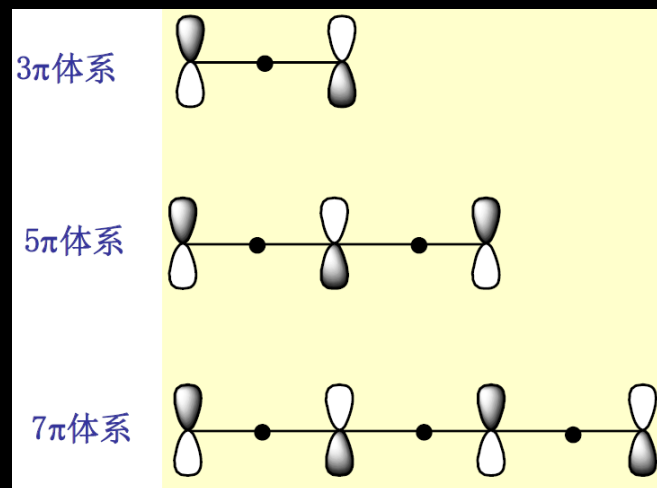


次: H[1,3]-σ迁移

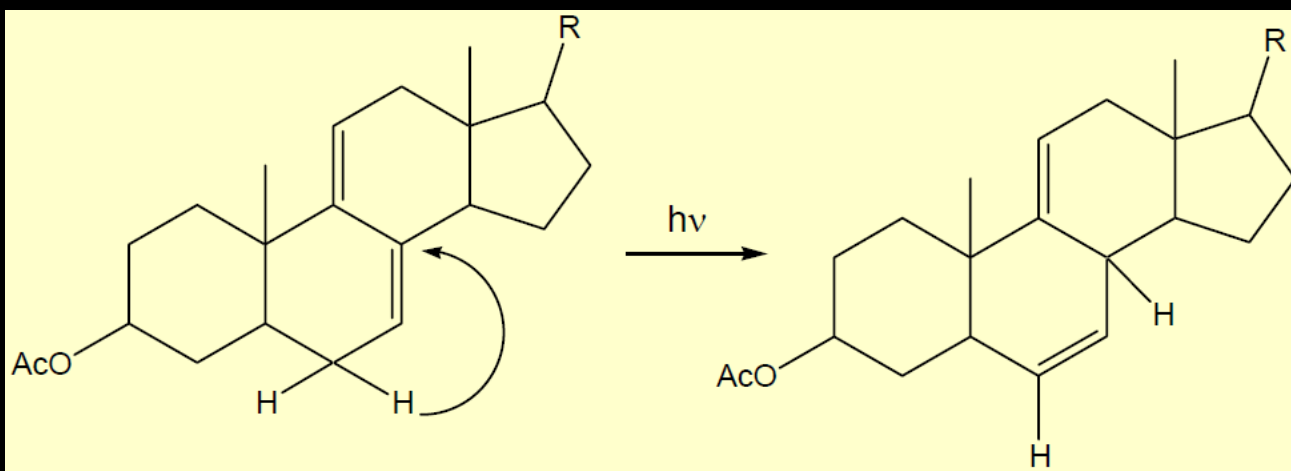
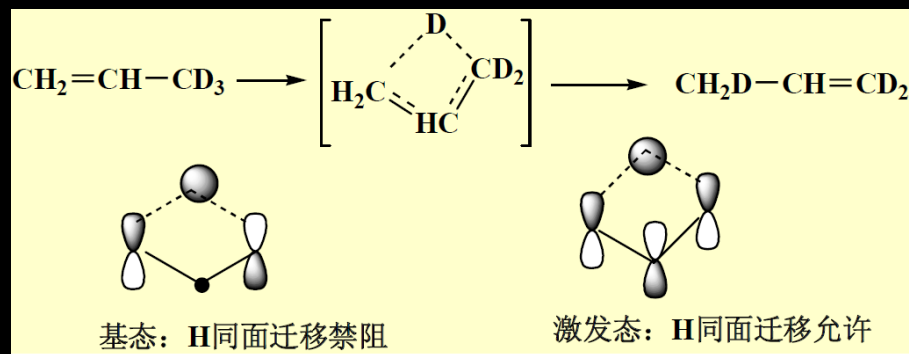
## ➤ 烯丙基型自由基的分子轨道



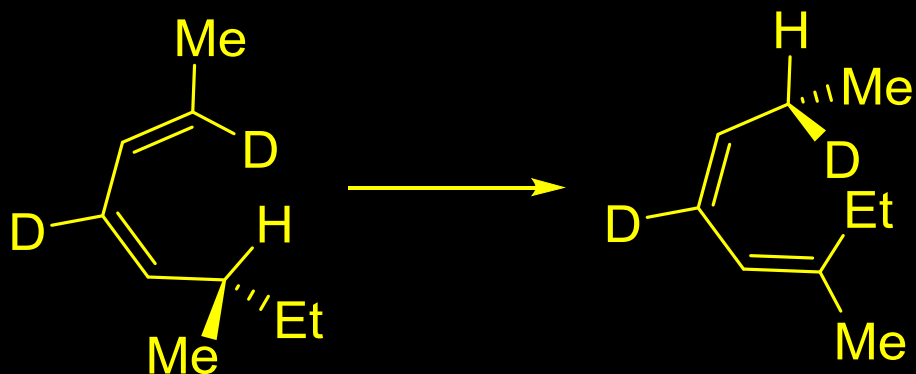
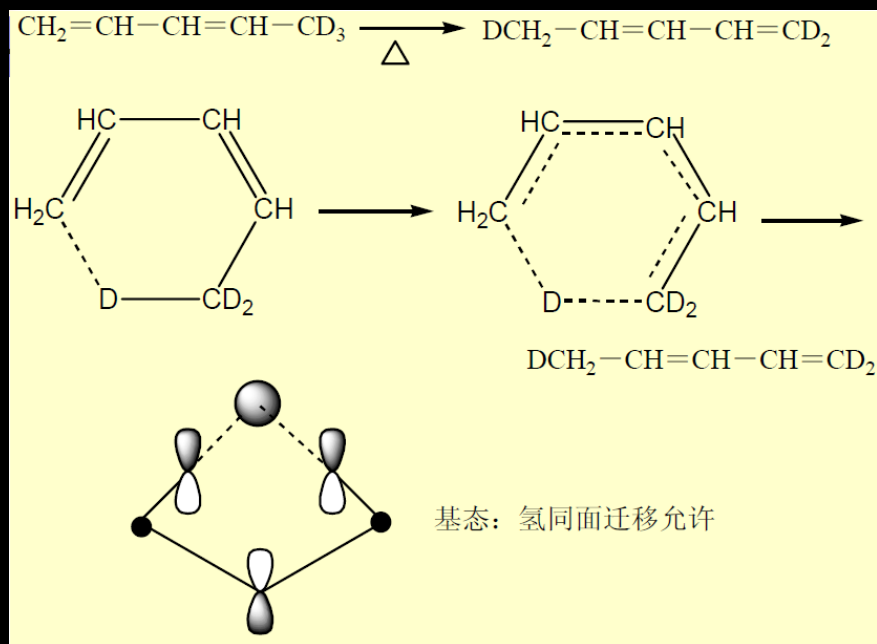
## ➤ HOMO轨道



## ■ [1, 3] H 迁移

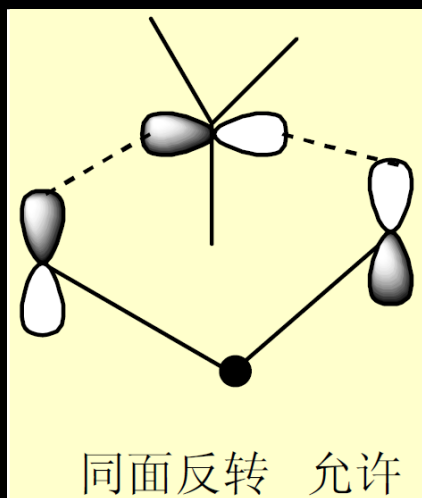


# ■ [1, 5] H 迁移

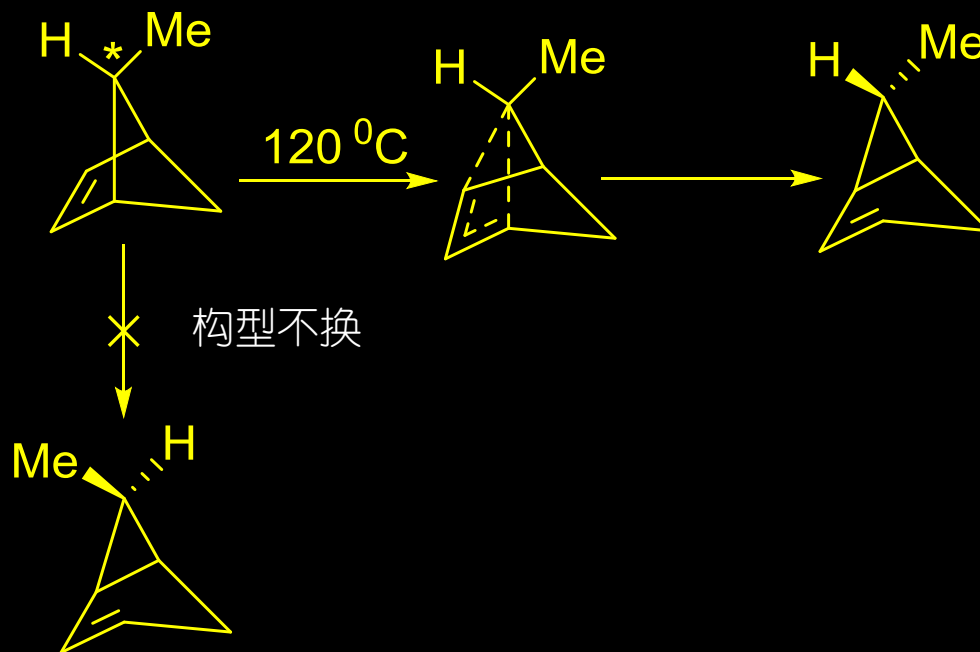


## ■ C 迁移反应

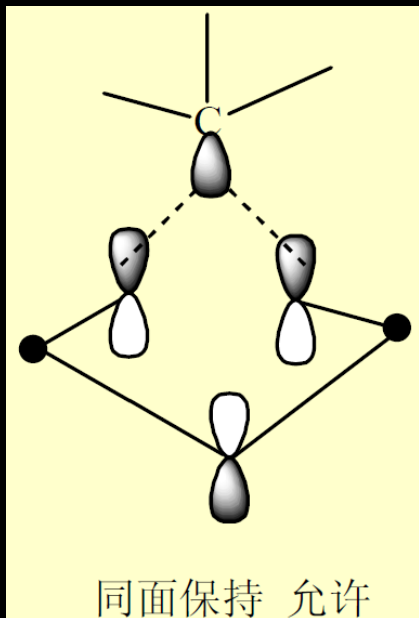
### ➤ [1, 3] C 迁移



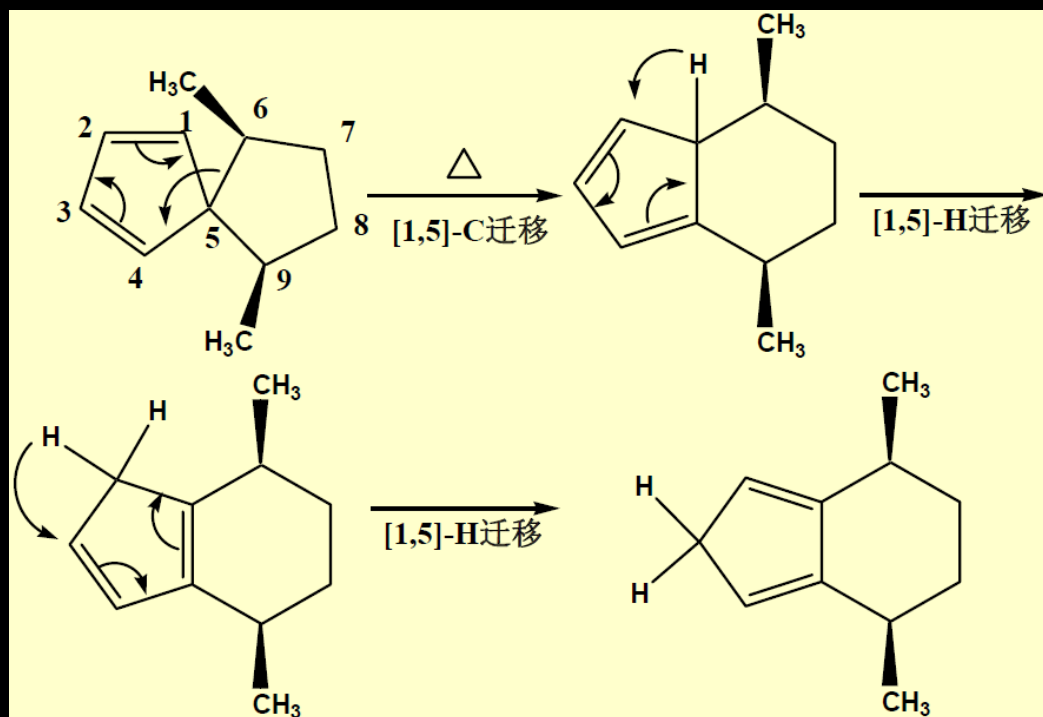
构型翻转



➤ [1, 5] C 迁移



构型保持



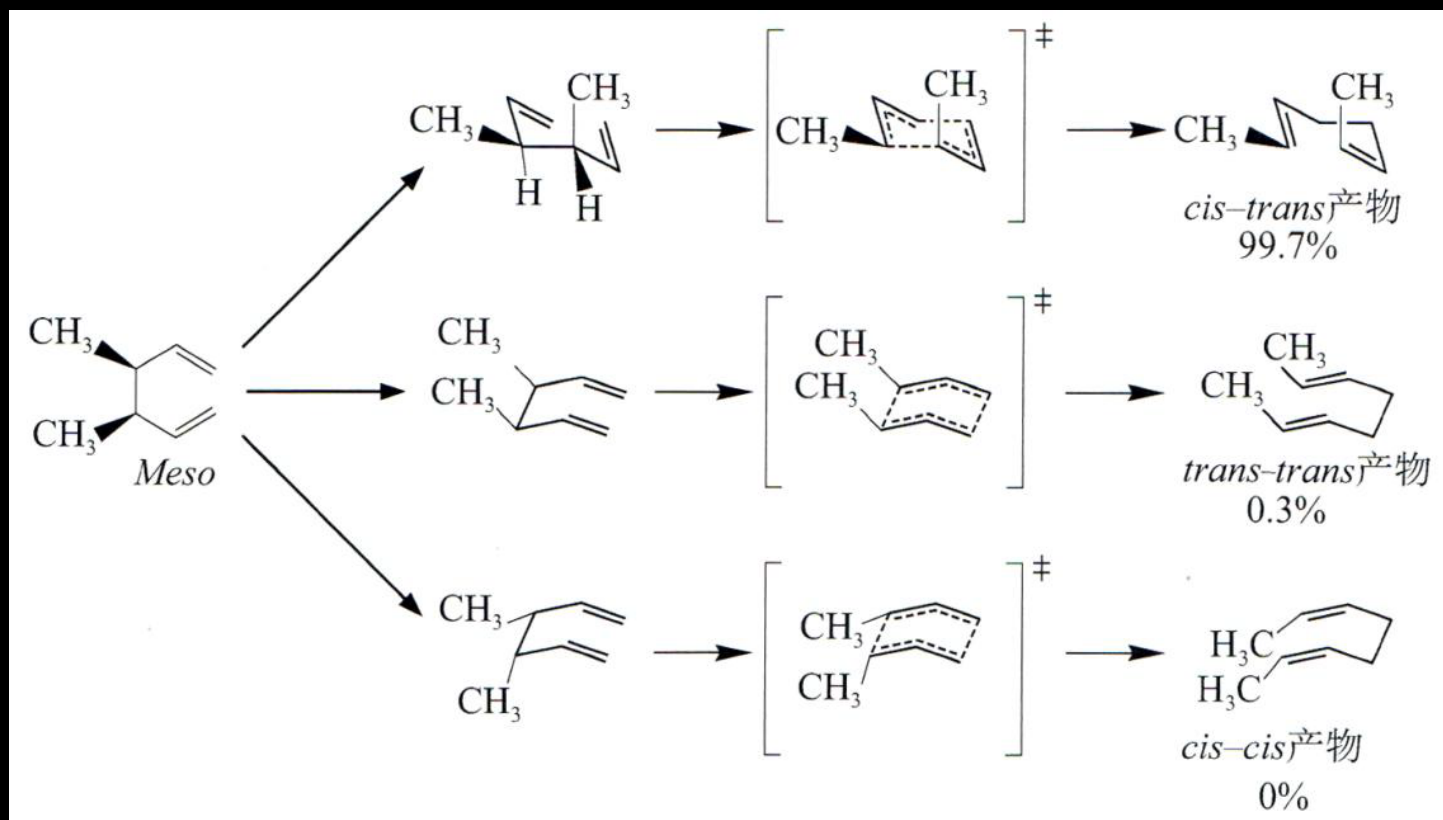
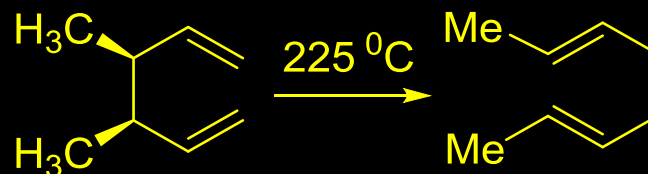


## ■ $\sigma$ 迁移反应的选择性规则

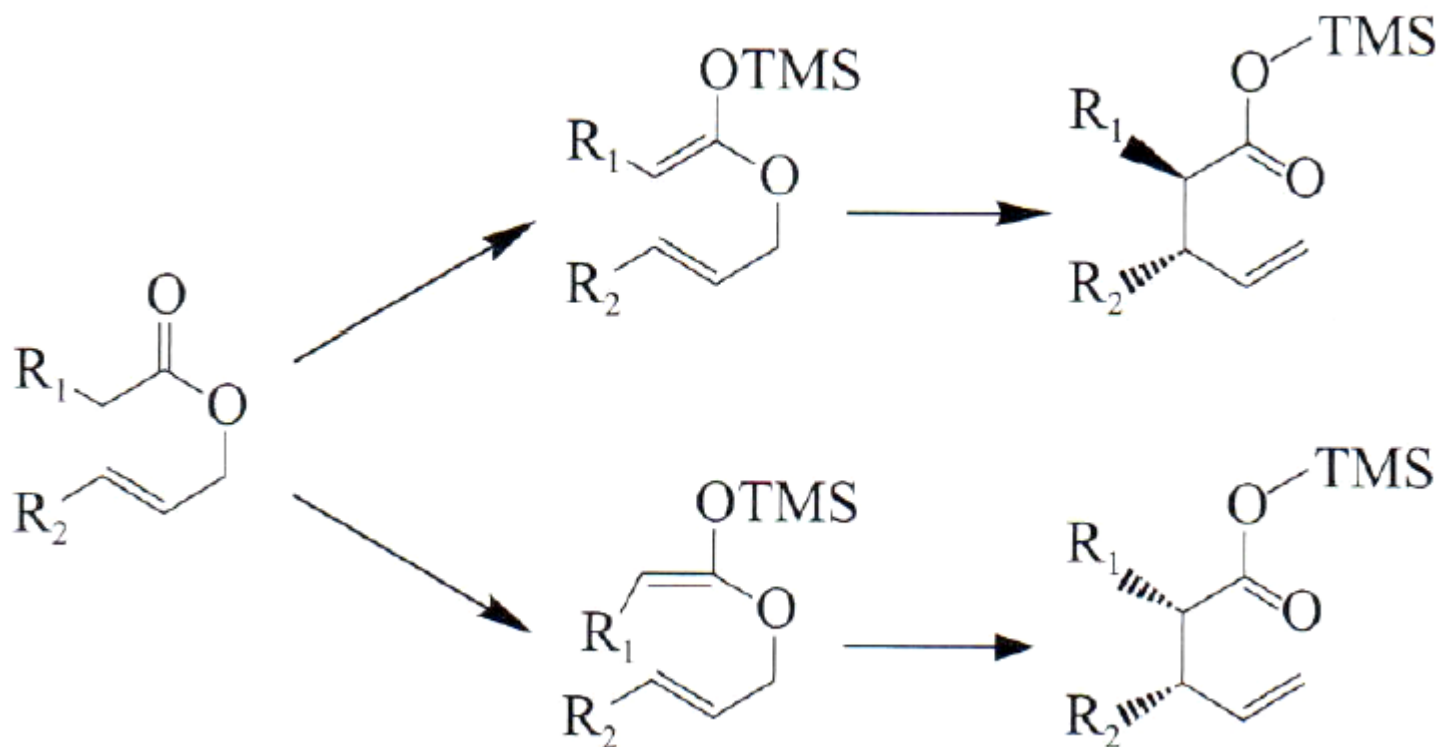
参与环型过渡态的π 电子数				4n+2		4n		
反应分类								
H[1, j]σ 迁移	C[1, j]σ迁移		C [i, j] σ迁移					
	构型保持	构型翻转						
同面迁移	同面迁移	异面迁移	同面-同面迁移 异面-异面迁移	Δ 允许	Hv 禁阻	Δ 禁阻	Hv 允许	
异面迁移	同面迁移	异面迁移	同面-异面迁移	Δ 禁阻	Hv 允许	Δ 允许	Hv 禁阻	

## ■ C [i, j] $\sigma$ 迁移

### ➤ Cope重排反应



➤ Claisen重排反应

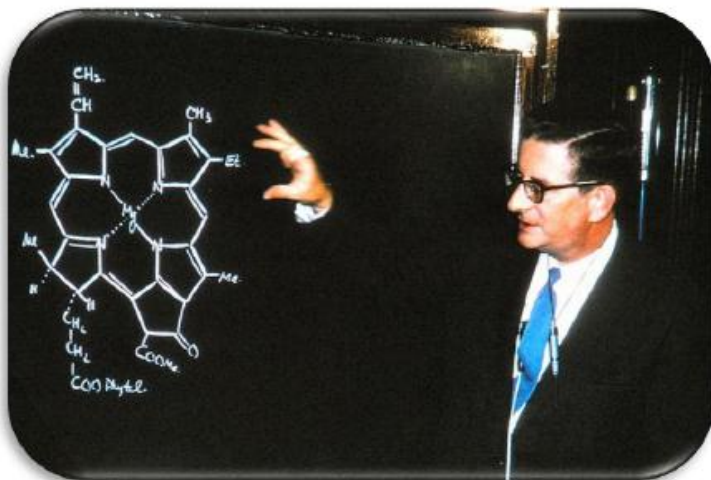


# 七. 能量相关理论

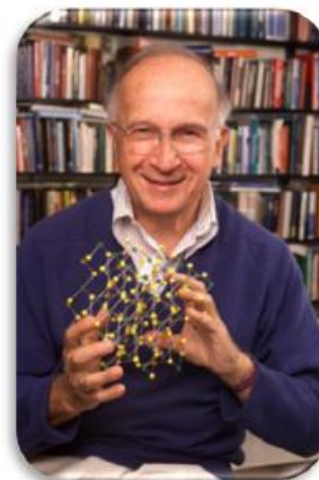
1. **定义**：应用能级相关图来阐明电环化、环加成反应等协同反应的立体化学选择性规则。
2. **能级相关图**：把反应物与产物的不同能级的分子轨道按轨道对称性相互关联起来的图。
3. 若相关图中所有的关联线都不超越分界线，说明反应活化能较低，在加热情况下反应物就能转化为产物，称这样的反应在**基态时是对称允许**的
4. 若相关图中有的关联线超越了分界线，说明反应活化能较高，反应物必须先处在激发态时才能转化为产物的基态，因此反应只有在光照条件下才能进行，称这类反应在**基态时是对称禁阻**的

## ■ 轨道对称性

- Woodward-Hoffmann规则：轨道对称性守恒，在反应过程中，反应物的具有特定对称性的轨道可以被顺利转变成产物的具有特定对称性的轨道，这两个队到彼此相关。

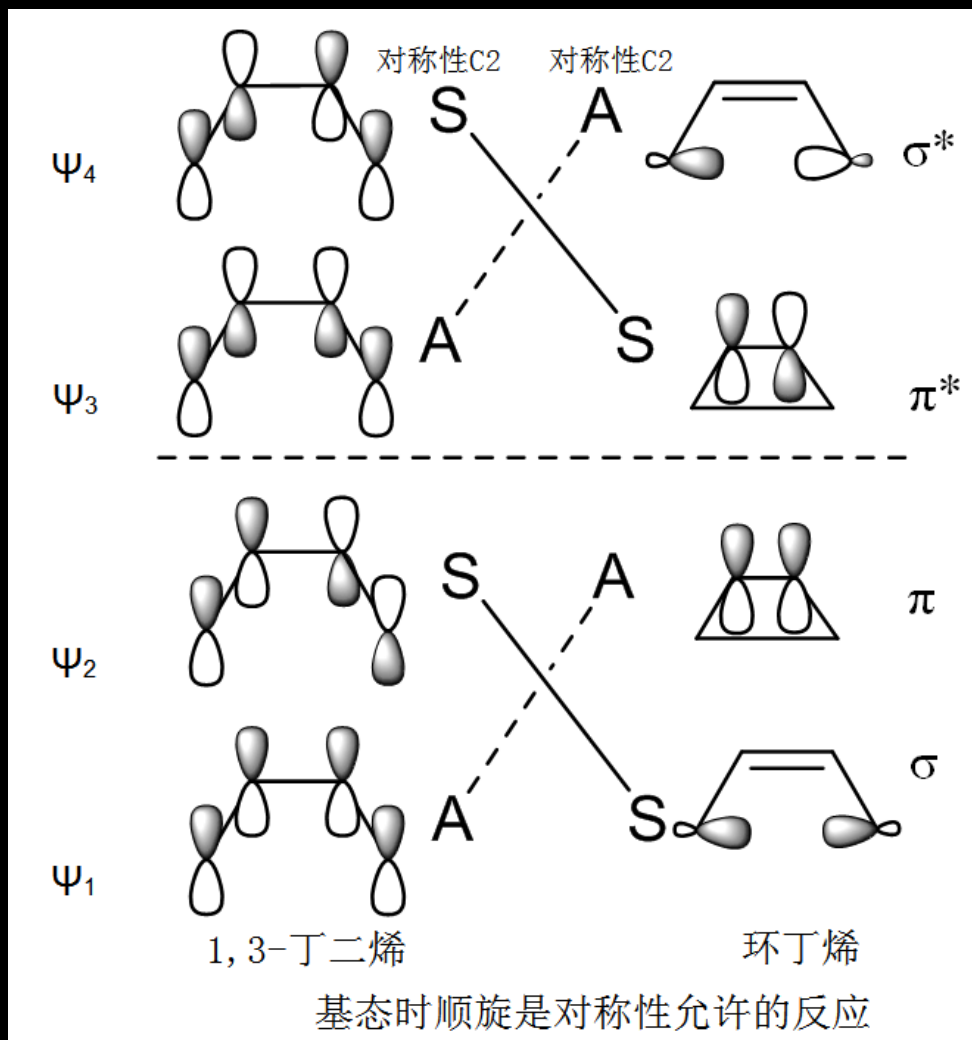
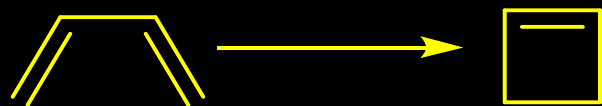


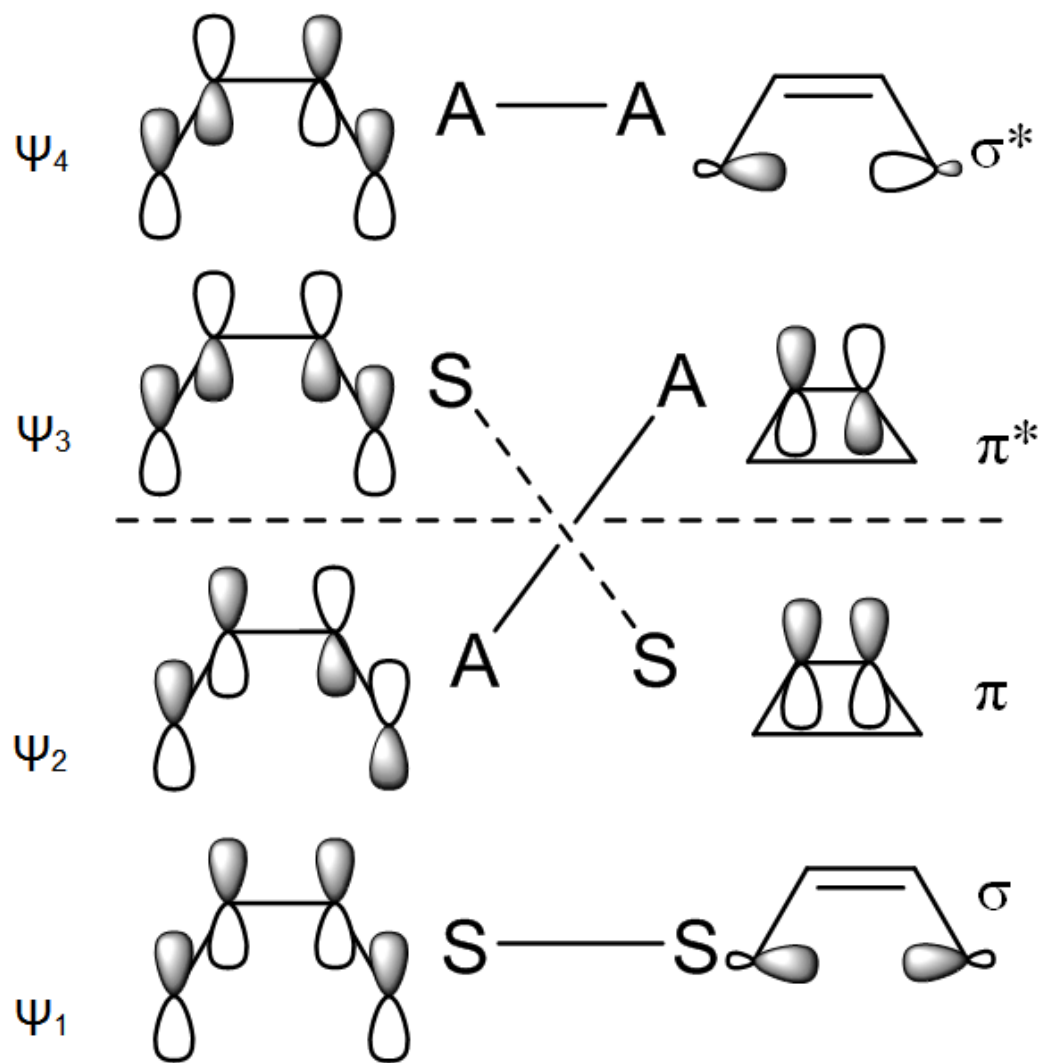
Robert B. Woodward (1917-1979)  
1965 Nobel Price



Roald Hoffmann (1937- )  
1981 Nobel Price

## ➤ 1,3-丁二烯顺旋环化





1, 3-丁二烯

环丁烯

基态时对旋是对称性禁阻的反应

# 八. 芳香过渡态理论

- 一个单环平面共轭多烯的稳定性可应用Hückel的 $4n+2$ 规则来判别，通过对许多经过环状过渡态反应的研究，发现环状过渡态的稳定性也能应用类似的规则来加以判别，并总结出了一些规律，称之为芳香过渡态理论。
- 在一个环状过渡态中，如果相邻原子的轨道间出现波相改变的次数为零或偶数次，称为Hückel体系；若出现奇数次波相的改变，则称之为Möbius体系。

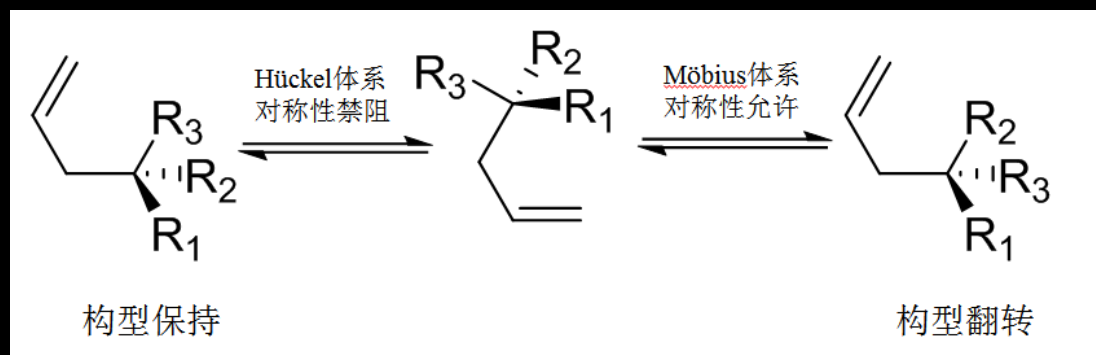


## ■ 芳香过渡态理论判别协同反应的选择规则

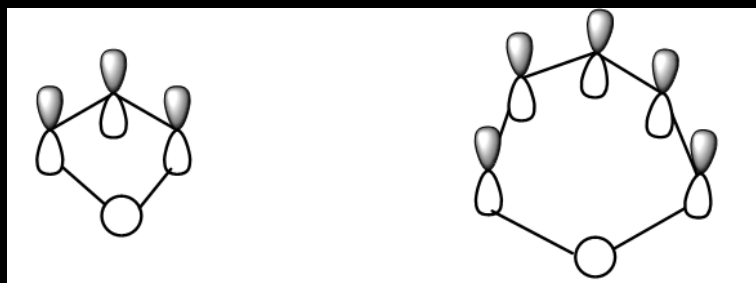
过渡态的电子数	过渡态的结构及反应条件	
	Hückel体系	Möbius体系
$4n+2$	过渡态是芳香性的 协同反应在加热条件下进行	过渡态是反芳香性的 协同反应在光照条件下进行
$4n$	过渡态是反芳香性的 协同反应在光照条件下进行	过渡态是芳香性的 协同反应在加热条件下进行

## ■ 芳香过渡态理论的应用

### ➤ 烷基迁移



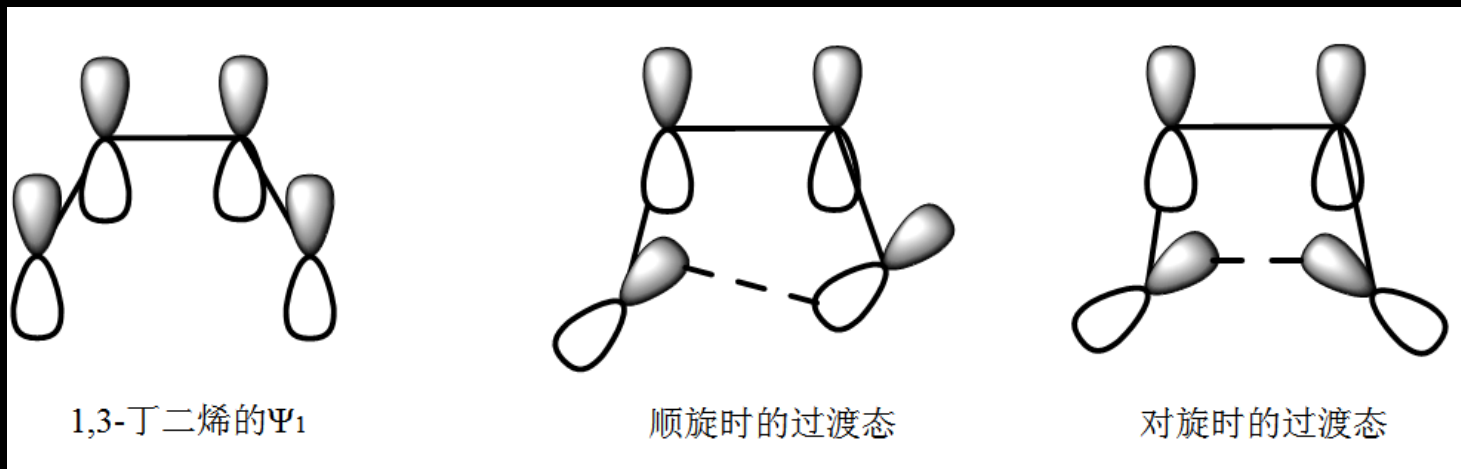
### ➤ $H[i, j]$ $\sigma$ 迁移



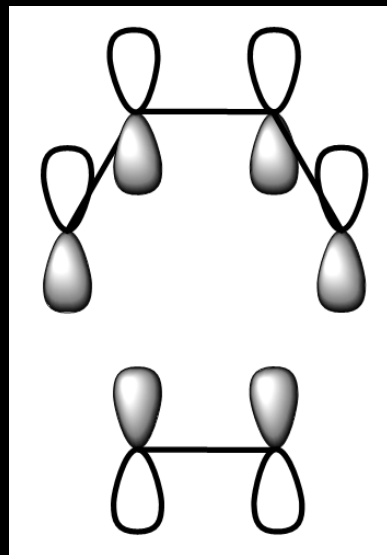
$H[1,3]$  同面迁移, Hückel体系  
反芳香性, 基态时对称性禁阻

$H[1,5]$  同面迁移, Hückel体系  
芳香性, 基态时对称性允许

➤ 1,3-丁二烯的电环化反应



➤ 乙烯和丁二烯的环加成反应



同面-同面的环加成反应