



# 第二十章 周环反应

## Chapter 20 Pericyclic Reactions

主讲人：白 林

[bailin@lzcu.edu.cn](mailto:bailin@lzcu.edu.cn)

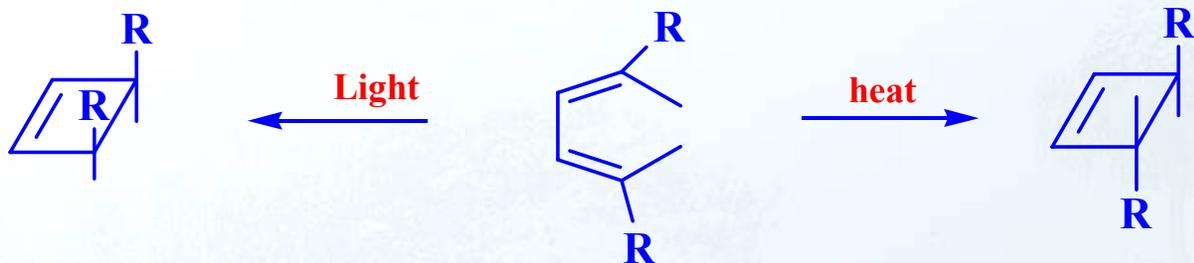
# Chapter 20 Pericyclic Reactions

有机化学反应种类很多，从机理上看主要有两种，一种是离子型反应，另一种是自由基型反应，它们都生成稳定的或不稳定的中间体。除此之外，还有另一种机理，在反应中不形成离子或自由基中间体，而是由电子重新组合经过环状过渡态（四或六元）而进行的。反应过程中键的断裂与形成是同时进行的一步反应叫周环反应。反应特征：

- (1) 反应进行的动力是加热或光照；
- (2) 反应进行时键的断裂和生成是协同进行的、多中心的一步反应；



- (3) 反应过程中无离子或自由基等活性中间体形成，只经过环状过渡态；
- (4) 反应有高度的立体选择性，在过渡态时原子的排列是高度有序的。

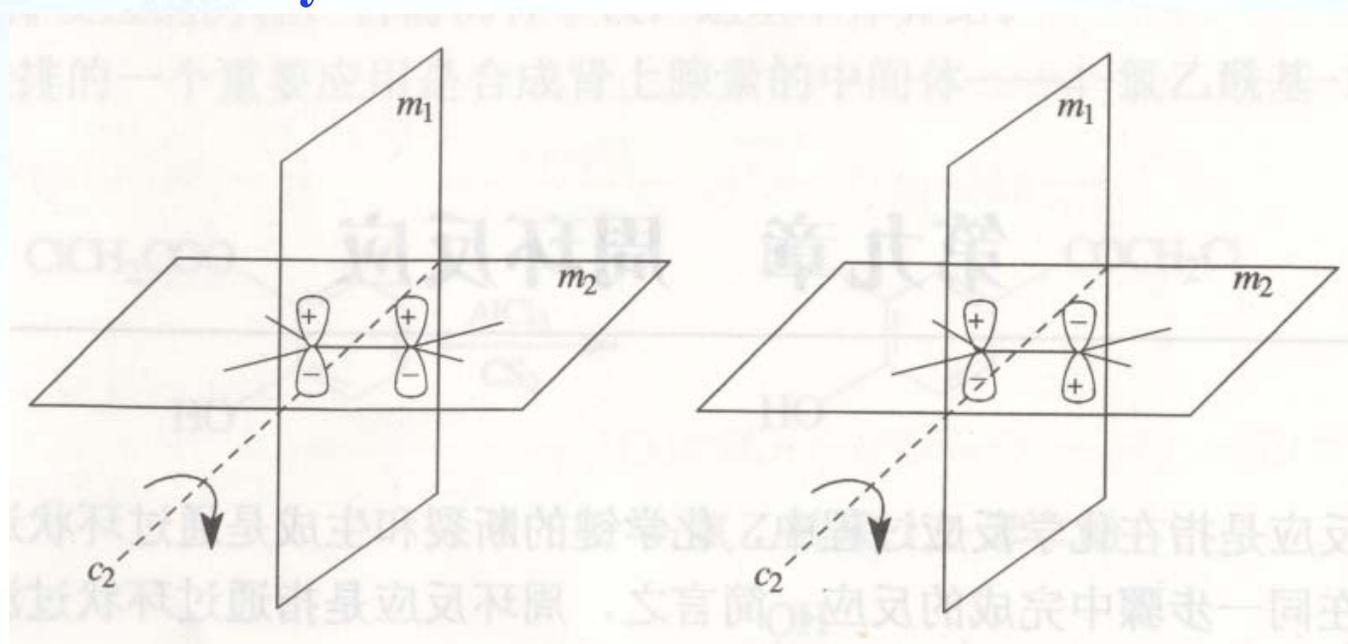


# 20.1 周环反应的理论

## 1. 分子轨道的对称性

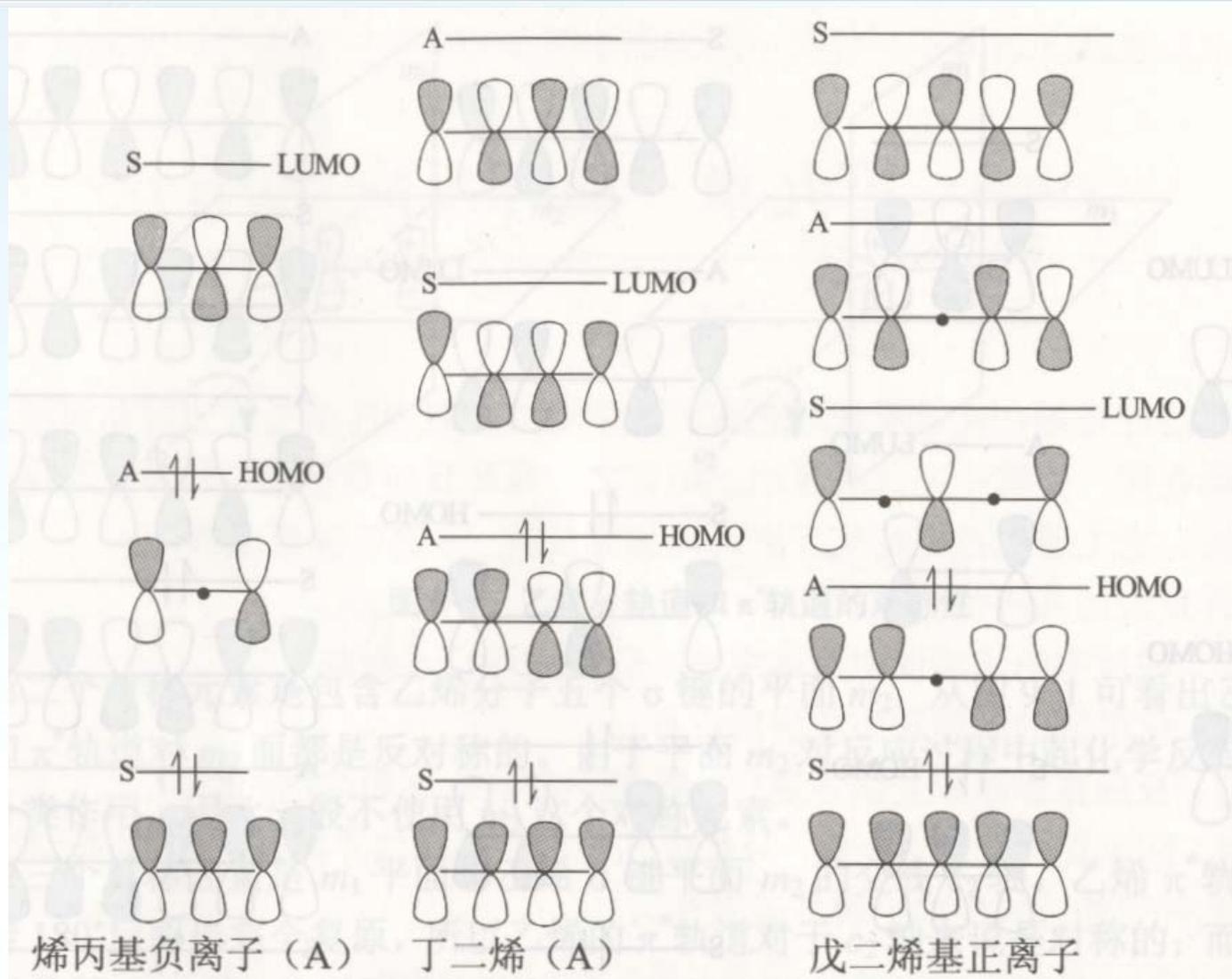
对称因素：对称面 ( $m$ )，二重对称轴 ( $c_2$ )

对称 {  
S (Symmetric)  
A (Antisymmetric)



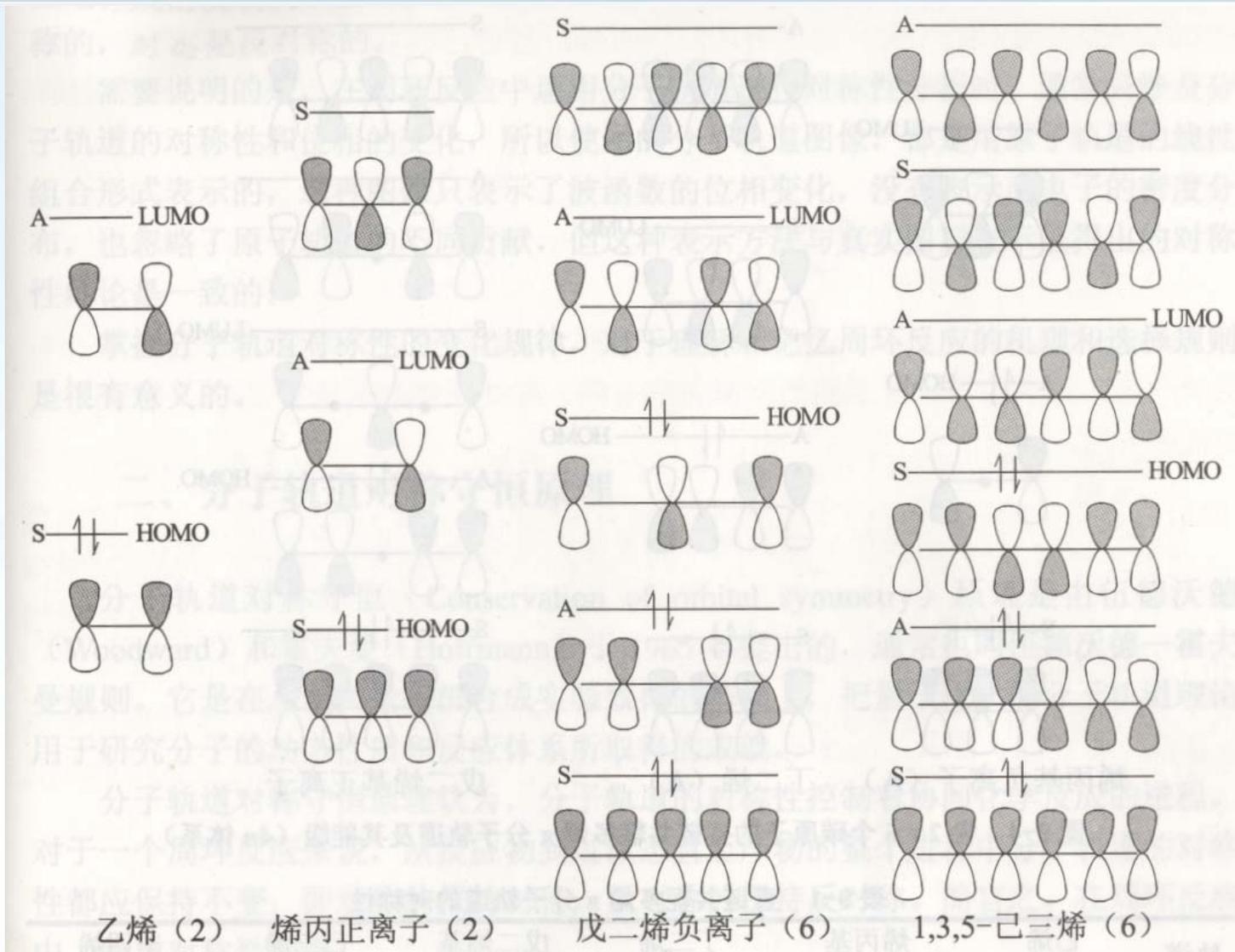
乙烯  $\pi$  轨道和  $\pi^*$  轨道的对称性

# 1. 分子轨道的对称性



共轭多烯  $\pi$  分子轨道及能级 ( $4n$  体系)

# 1. 分子轨道的对称性



共轭多烯  $\pi$  分子轨道及能级 ( $4n+2$ 体系)

# 1. 分子轨道的对称性

## 直链共轭多烯 $\pi$ 分子轨道的对称性

轨道	乙烯		烯丙基		丁二烯		戊二烯基		己三烯		辛四烯	
	$m_1$	$c_2$										
$\psi_6$											A	S
$\psi_7$											S	A
$\psi_8$									A	S	A	S
$\psi_9$							S	A	S	A	S	A
$\psi_4$					A	S	A	S	A	S	A	S
$\psi_3$			S	A	S	A	S	A	S	A	S	A
$\psi_2$	A	S	A	S	A	S	A	S	A	S	A	S
$\psi_1$	S	A	S	A	S	A	S	A	S	A	S	A

## 2. 分子轨道的对称守恒原理

美国著名有机化学家 **R. B. Woodward** 和量子化学家 **R. Hoffmann** 于 1965 年提出了协同反应中的分子轨道对称守恒原理，该原理认为：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，轨道的对称性始终不变。

分子轨道对称守恒原理运用前线轨道理论和能级相关理论来分析周环反应，总结出了周环反应的选择规则，并应用这些规则来判别周环反应能否进行，以及反应的立体化学进程。

分子轨道对称守恒原理和前线轨道理论是近代有机化学中的重大成果之一。为此，轨道对称守恒原理创始人之一 **R. Hoffmann** 和前线轨道理论的创始人福井谦一共同获得了1981年的诺贝尔化学奖。

## 2. 分子轨道的对称守恒原理

分子轨道对称守恒原理认为，分子轨道的对称性控制着协同化学反应的进程。对于一个周环反应来说，从反应物到过渡态直至产物的整个进程中分子轨道的对称性都应保持不变，即对称的保持对称，反对称的保持反对称。简言之，在周环反应中，轨道对称性守恒。

化学反应是分子轨道重新组合的过程，在周环反应中，分子轨道的对称性控制着整个反应的过程，当反应物和产物的分子轨道对称性一致时，反应就易于发生，叫做对称允许的反应；当它们轨道的对称性不一致时，反应活化能高，反应就难于发生，叫做对称禁阻反应。

“禁阻”或“允许”只表示协同反应过程的难易程度，不应理解为“不能”或“可以”。

原子轨道	图形	对称	不对称
S 轨道			
P 轨道			

## 2. 分子轨道的对称守恒原理

### $\sigma$ -键的形成

当两个原子轨道沿着键轴方向对称重叠时，可形成两个 $\sigma$ -键的分子轨道。对称性相同的原子轨道形成 $\sigma$ -成键轨道，对称性不同的原子轨道形成 $\sigma^*$ 成键轨道。

### $\pi$ -键的形成

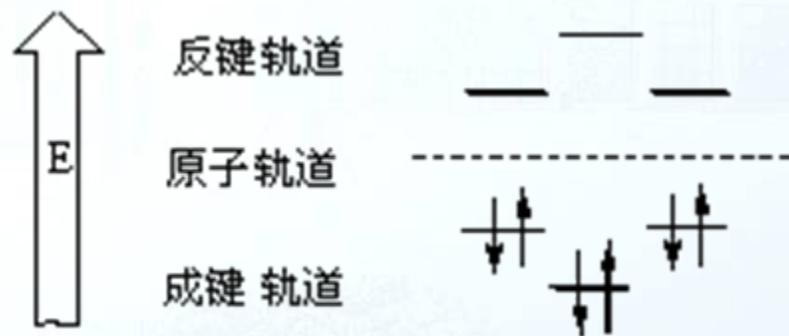
当两个P轨道侧面重叠时，可形成两个 $\pi$ 分子轨道。对称性相同的P轨道形成成键 $\pi$ 轨道。对称性不同的P轨道形成反键 $\pi^*$ 轨道。

分子轨道对称守恒原理有三种理论解释：前线轨道理论；能量相关理论；休克尔-莫比乌斯结构理论（芳香过渡态理论）。这几种理论各自从不同的角度讨论轨道的对称性。其中前线轨道理论最为简明，易于掌握。

## 2. 前线轨道理论

前线轨道理论的创始人福井谦一指出，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是至关重要的。能量最高的已占分子轨道（**HOMO**）上的电子被束缚得最松弛，最容易激发到能量最低的空轨道（**LUMO**）中去，并用图象来说明化学反应中的一些经验规律。因为**HOMO**轨道和**LUMO**轨道是处于前线的轨道，所以称为前线轨道（**FMO**）。

化学键的形成主要是由**FMO**的相互作用所决定的。



苯的分子轨道能级示意图

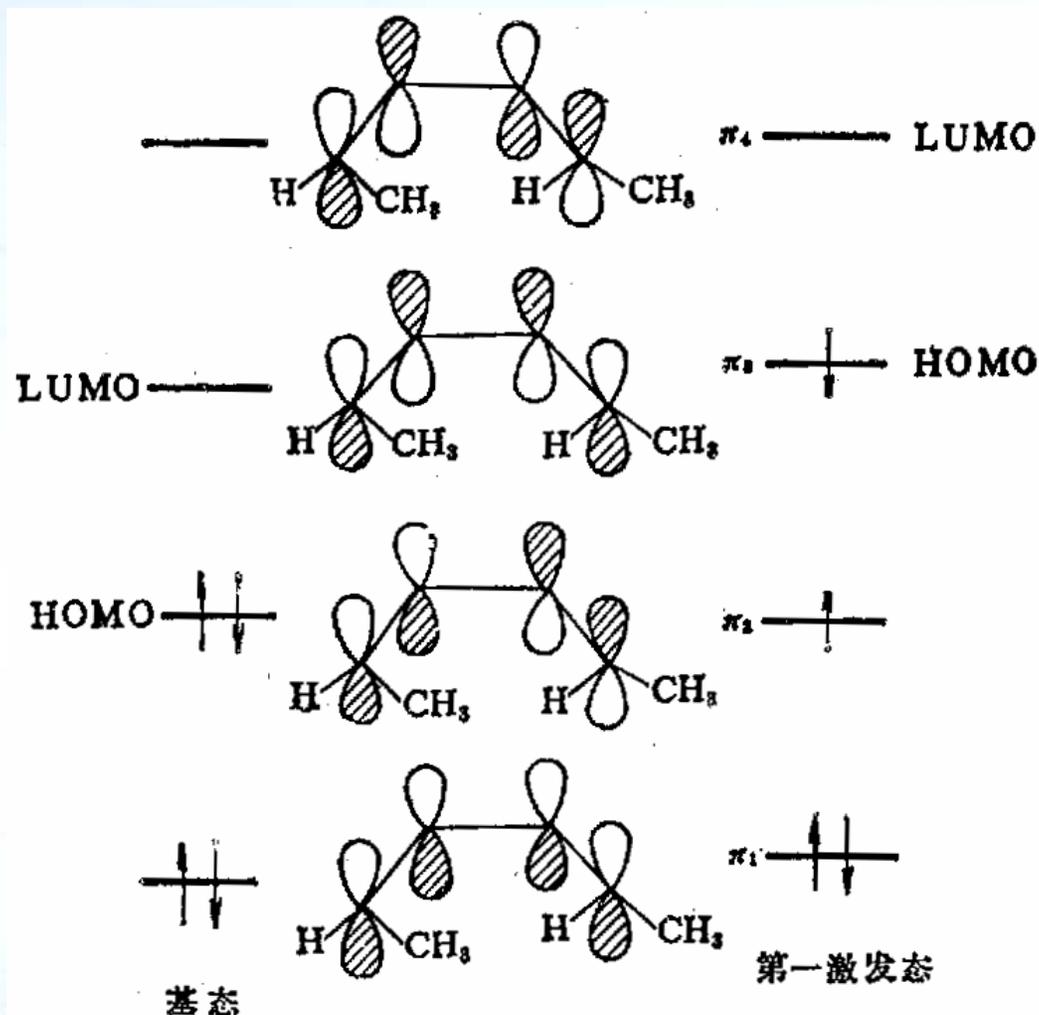
## 2. 前线轨道理论

$$\Psi_4 = n_1 \phi_1 - n_2 \phi_2 + n_3 \phi_3 - n_4 \phi_4$$

$$\Psi_3 = n_1 \phi_1 - n_2 \phi_2 - n_3 \phi_3 + n_4 \phi_4$$

$$\Psi_2 = n_1 \phi_1 + n_2 \phi_2 - n_3 \phi_3 - n_4 \phi_4$$

$$\Psi_1 = n_1 \phi_1 + n_2 \phi_2 + n_3 \phi_3 + n_4 \phi_4$$



2,4-己二烯的前线分子轨道示意图

## 20.2 电环反应

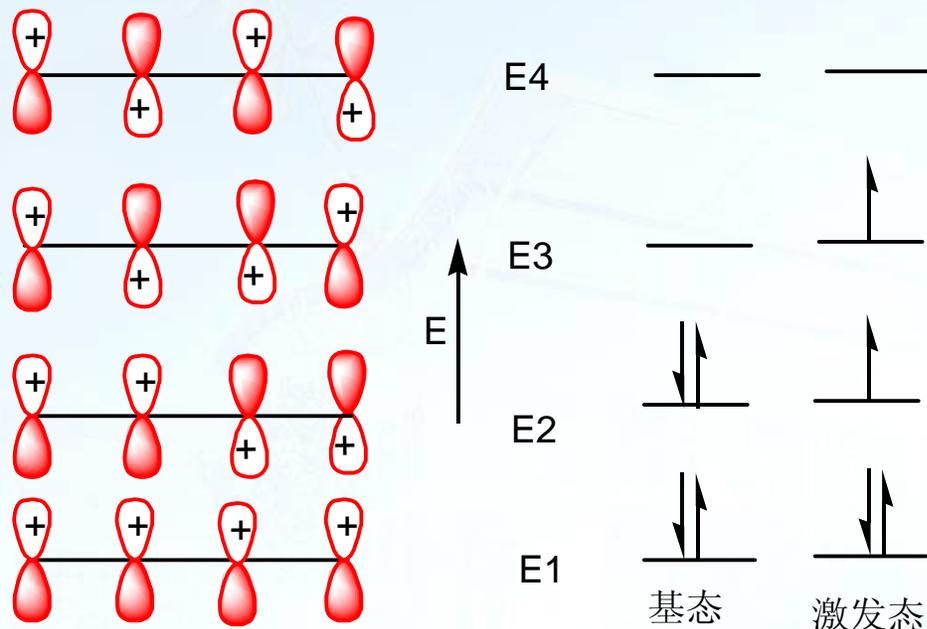
链状的共轭多烯在加热或光照的情况下生成环状烯烃的反应及其逆反应称之。

### 1. 含 $4n$ 个 $\pi$ 电子体系的电环化

丁二烯电环化成环丁烯时，要求：

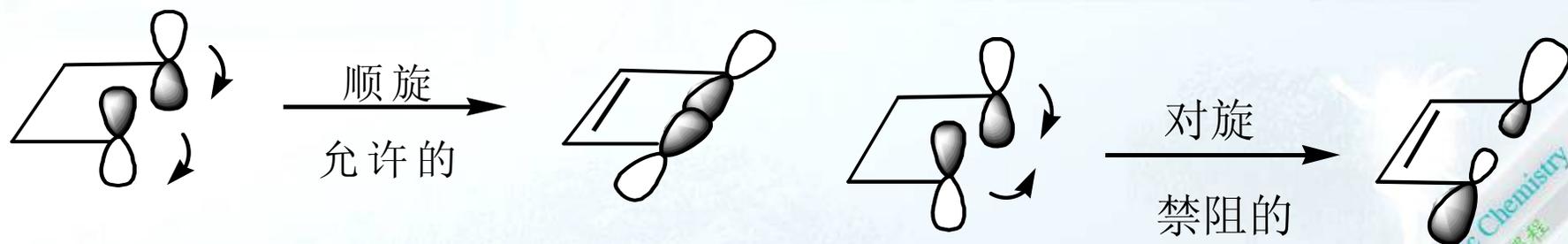
- (1) C1-C2, C3-C4沿着各自的键轴旋转，使C1和C4的轨道结合形成一个新的 $\sigma$ -键。
- (2) 旋转的方式有两种，顺旋和对旋。
- (3) 反应是顺旋还是对旋，取决于分子是基态还是激发态时的HOMO轨道的对称性。

# 1. 含 $4n$ 个 $\pi$ 电子体系的电环化 — 丁二烯

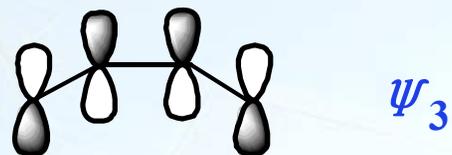


加热（基态）

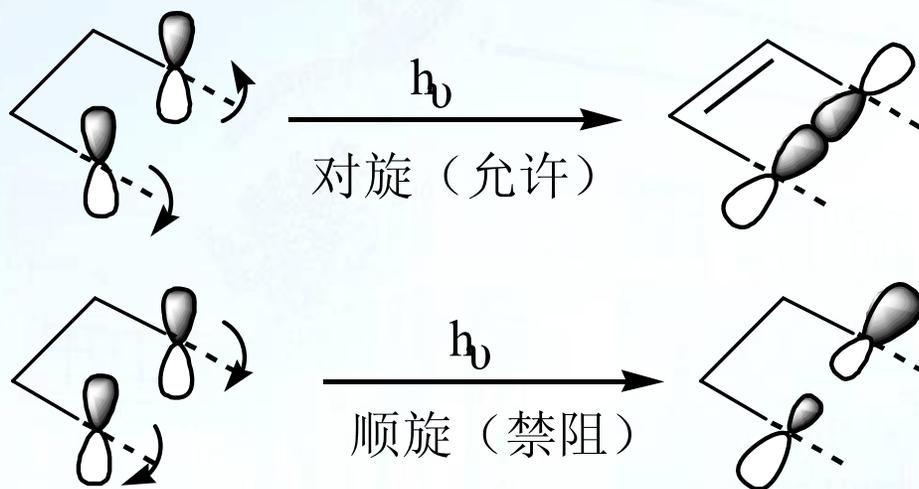
丁二烯在基态（加热）环化时，起反应的前线轨道HOMO是 $\psi_2$ ，所以丁二烯在基态（加热）环化时，**顺旋允许，对旋禁阻。**



# 1. 含 $4n$ 个 $\pi$ 电子体系的电环化 — 丁二烯



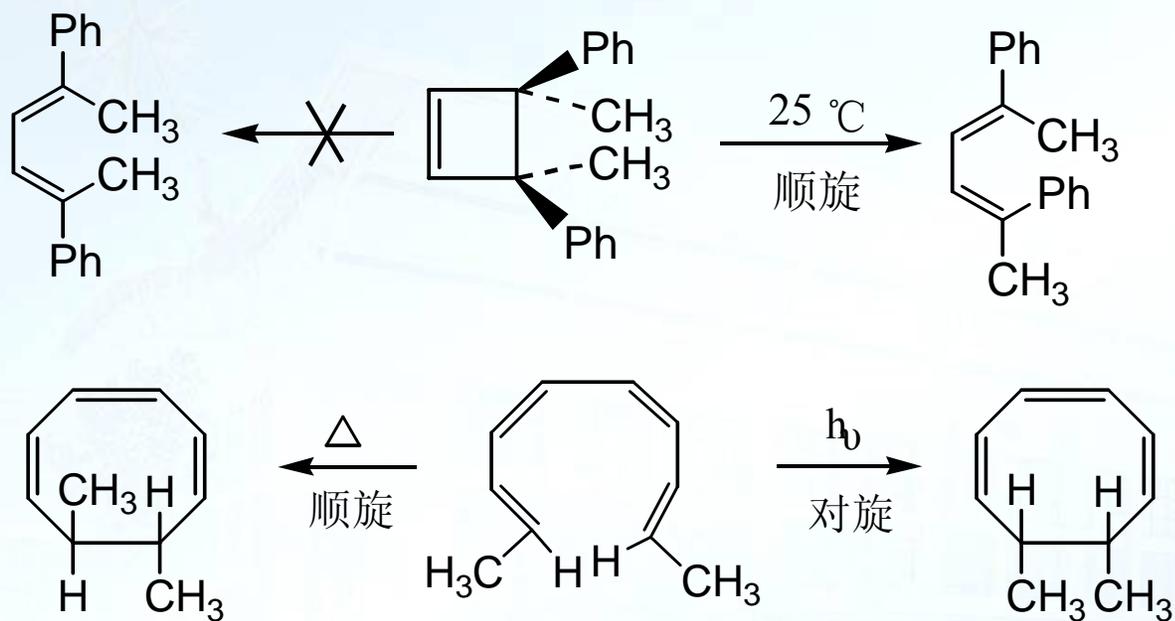
光照（激发态）



丁二烯在激发态（光照）环化时，起反应的前线轨道HOMO是 $\psi_3$ ，所以丁二烯在激发态（光照）环化时，对旋允许，顺旋是禁阻。

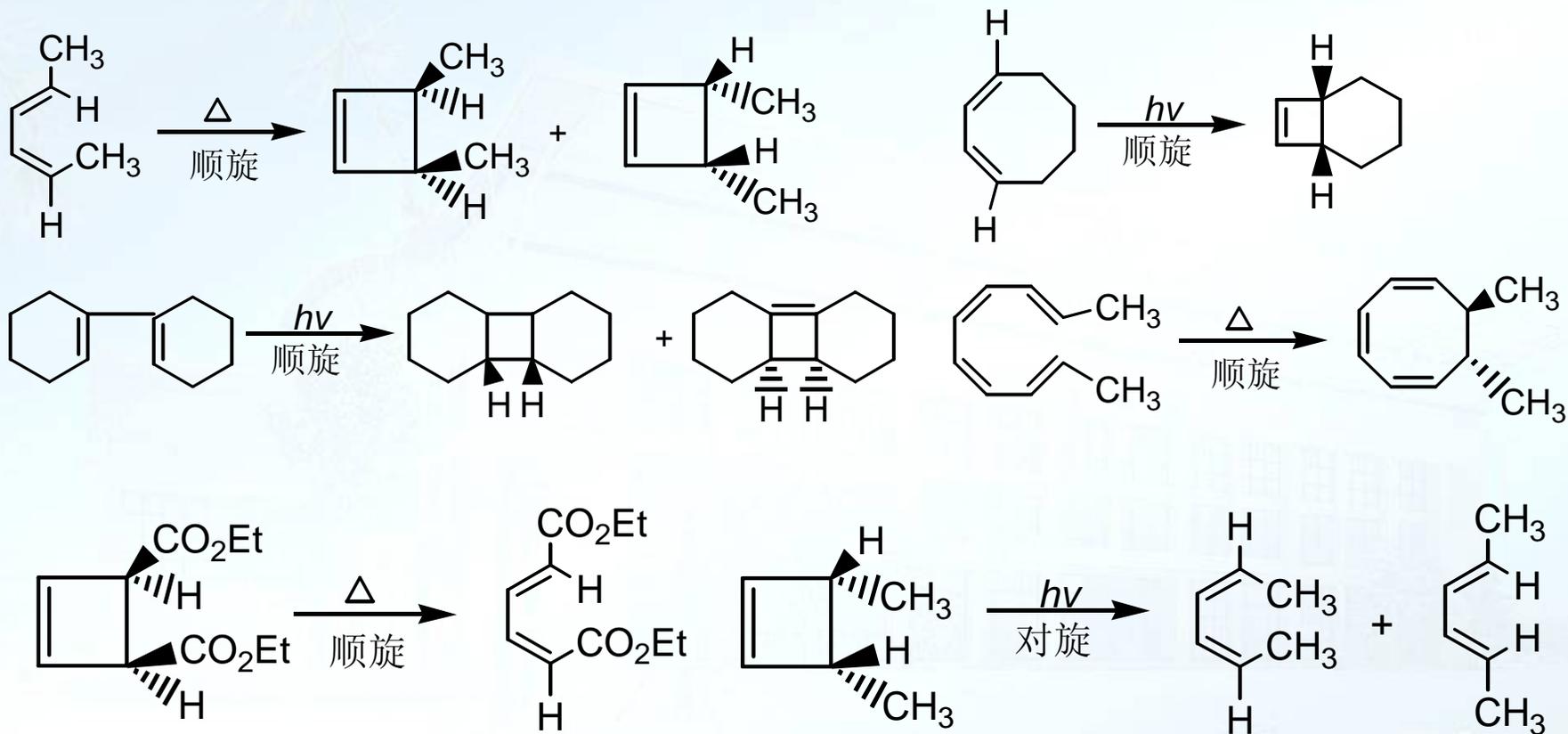
**总结：**  $4n$ 电子体系在加热情况下顺旋对称允许；在光照情况下对旋对称允许。

其他含有 $\pi$ 电子数为 $4n$ 的共轭多烯烃体系的电环化反应的方式也基本相同。

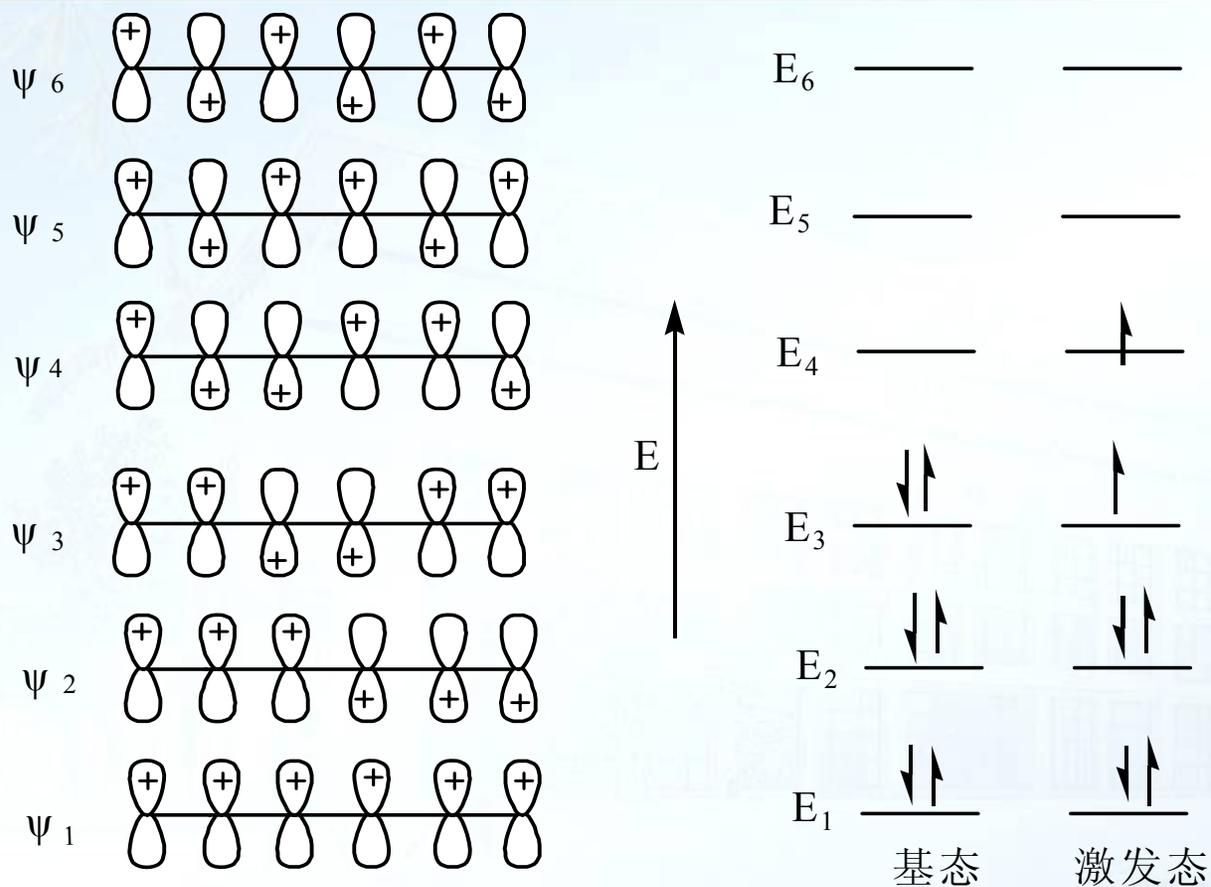


注：在发生电环化反应时，开环与闭环的规律都是一样的。

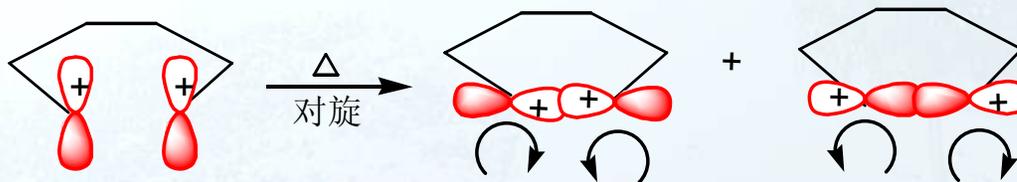
其他含有 $\pi$ 电子数为 $4n$ 的共轭多烯烃体系的电环化反应的方式也基本相同。



## 2. 含 $4n+2$ 个 $\pi$ 电子体系的电环化 — 己三烯

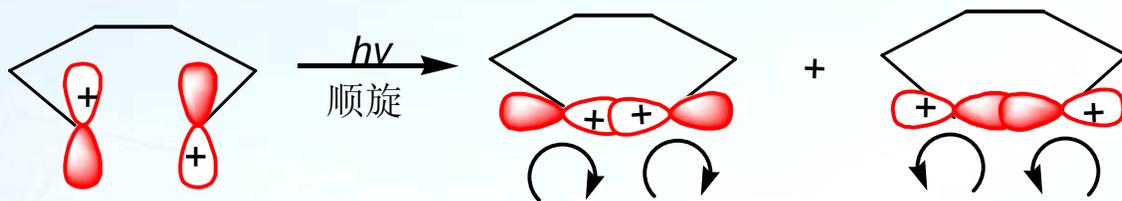


加热 (基态)

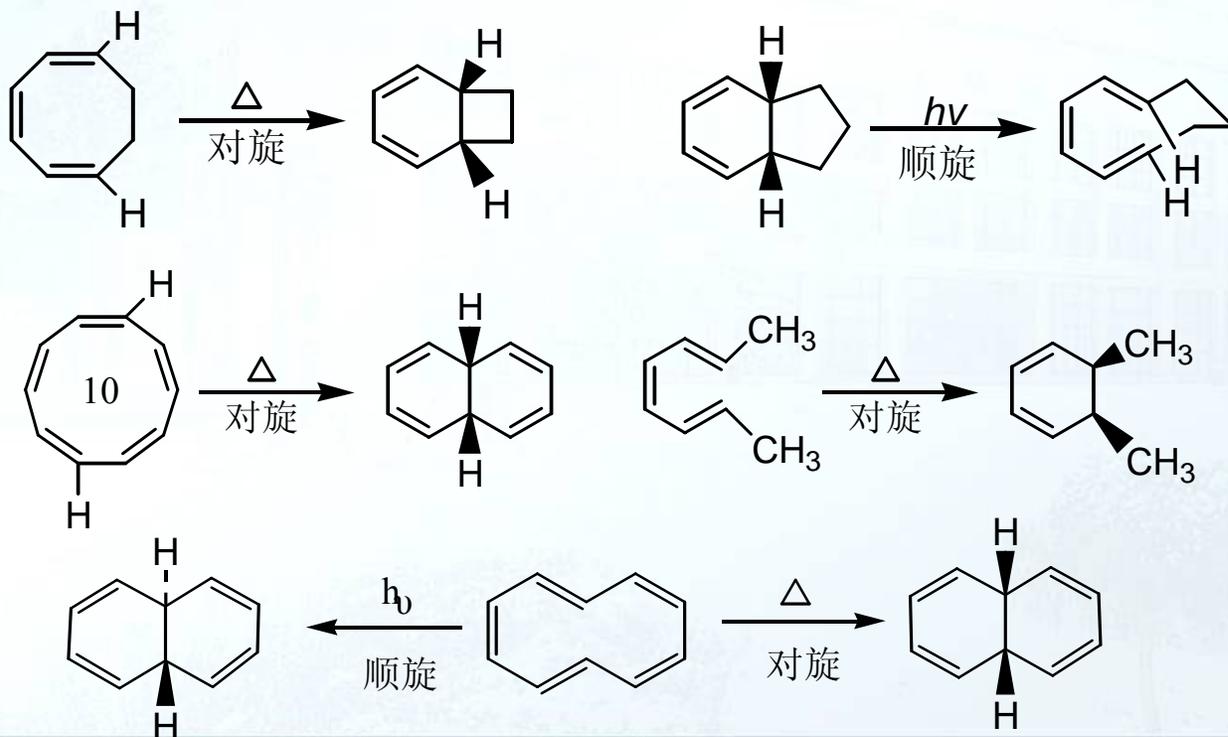


## 2. 含 $4n+2$ 个 $\pi$ 电子体系的电环化 — 己三烯

光照 (激发态)



**结论:**  $4n+2$ 电子体系在加热情况下对旋允许;  
在光照情况下顺旋对称允许。



## 电环化反应的选择规则

从以上讨论可以看出，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，若一共轭多烯烃含有 $4n$ 个 $\pi$ 电子体系，则其热化学反应按顺旋方式进行，光化学反应按对旋进行；如果共轭多烯烃含有 $4n+2$ 个 $\pi$ 电子体系，则进行的方向正好与上述相反。此规律称为 **Woodward – Hoffmann** 规则，见表：

$\pi$ 电子数	反应条件	方式
$4n$	加热 光照	顺旋 对旋
$4n+2$	加热 光照	对旋 顺旋

## 20.3 环加成反应

两分子烯烃或共轭多烯烃加成成为环状化合物的反应叫环加成反应。

环加成反应的特点：

(1) 是分子间的加成环化反应。

(2) 由一个分子的HOMO轨道和另一个分子的LUMO轨道交盖而成。

(3) FMO理论认为，环加成反应能否进行，主要取决于一反应物分子的HOMO轨道与另一反应物分子的LUMO轨道的对称性是否匹配，如果两者的对称性是匹配的，环加成反应允许，反之则禁阻。

从分子轨道（FMO）观点来分析，每个反应物分子的HOMO中已充满电子，因此与另一分子的轨道交盖成键时，要求另一轨道是空的，而且能量要与HOMO轨道的比较接近，所以，能量最低的空轨道LUMO最匹配。

# 1. [2+2] 环加成

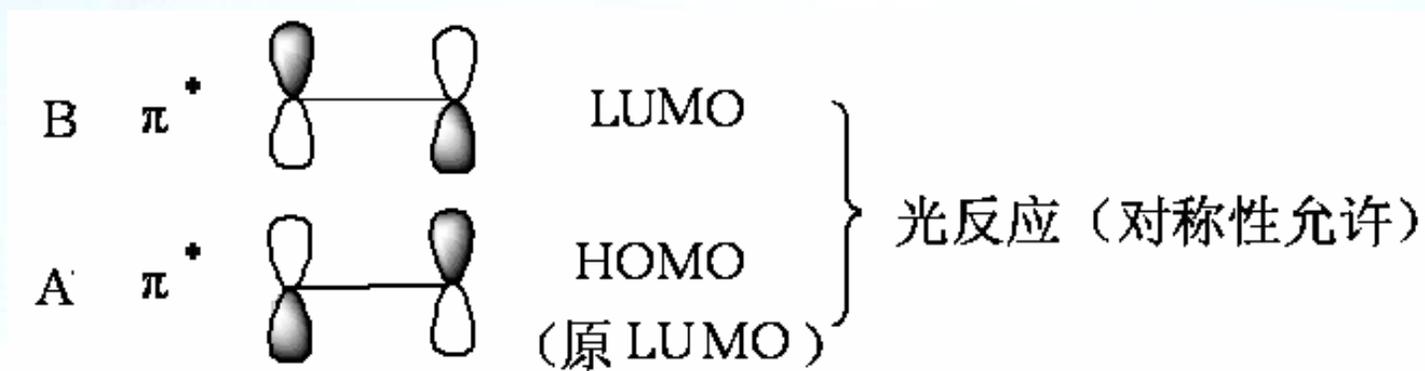
## (1) 加热（基态）

在加热条件下，当两个乙烯分子面对面相互接近时，由于一个乙烯分子的HOMO为 $\pi$ 轨道，另一乙烯分子的LUMO为 $\pi^*$ 轨道，两者的对称性不匹配。因此：**[2+2]热反应（基态）是对称性禁阻的反应。**

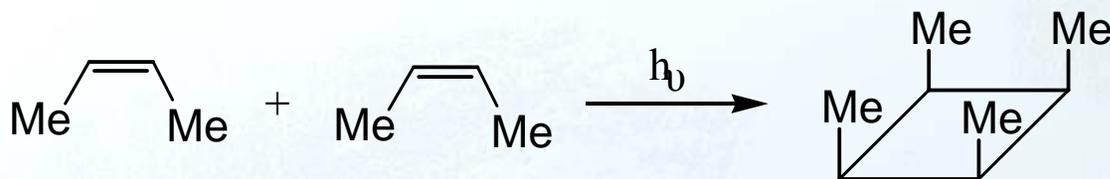


## (2) 光照（激发态）

光照条件下，到处于激发态的乙烯分子中的一个电子跃迁 $\pi^*$ 轨道上去，因此，乙烯的HOMO是 $\pi^*$ ，另一乙烯分子基态的LUMO也是 $\pi^*$ ，两者的对称性匹配是允许的，故[2+2]环加成是光作用下允许的反应。



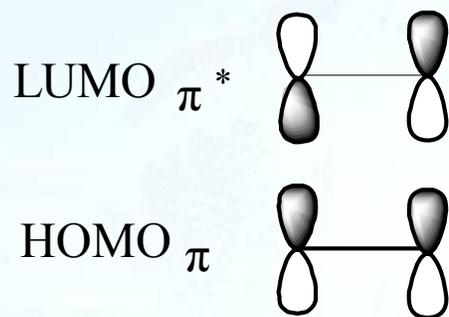
与乙烯结构相似的化合物的环加成方式与乙烯相同



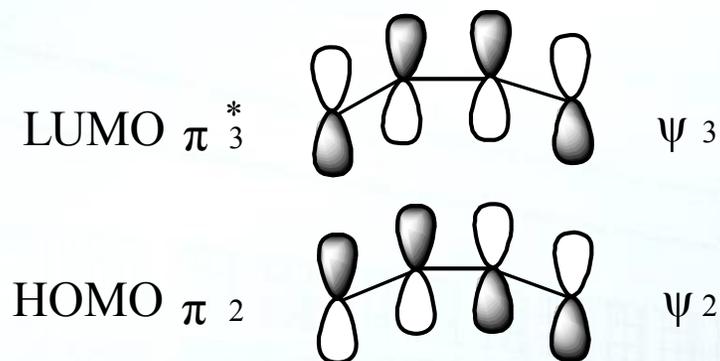
## 2. [4+2] 环加成

以乙烯与丁二烯为例

从前线轨道（FMO）来看，乙烯与丁二烯HOMO和LUMO如下图：



乙烯的前线轨道图

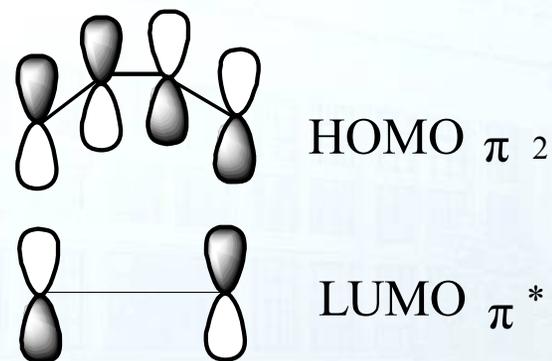
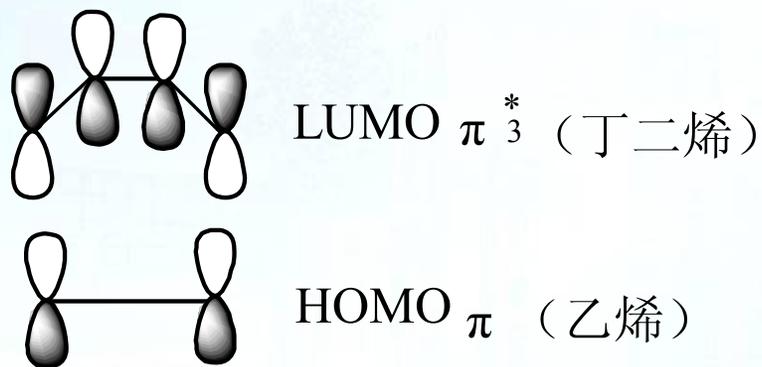


丁二烯的前线轨道图

## 2. [4+2] 环加成

### (1) 加热（基态）

当乙烯与丁二烯在加热条件下（基态）进行环加成时，乙烯的HOMO与丁二烯的LUMO作用或丁二烯的HOMO与乙烯的LUMO作用都是对称性允许的，可以重叠成键。如下图：

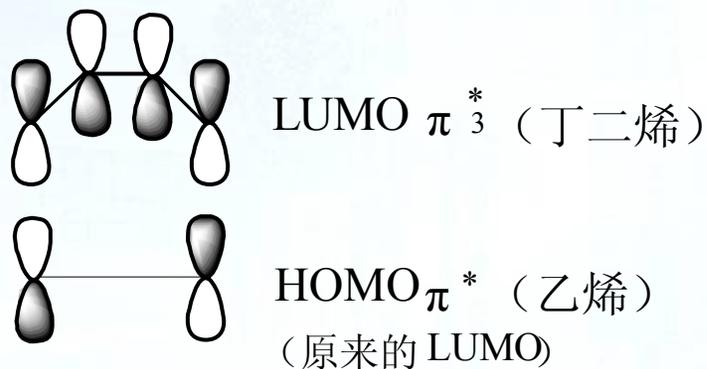


所以：[4+2]环热条件下（基态）加成是允许的反应。

## 2. [4+2] 环加成

### (2) 光照 (激发态)

在光照作用下，因为光照使乙烯分子或丁二烯分子激活，乙烯的  $\pi^*$ LUMO 或丁二烯的  $\pi^*$ LUMO 变成了  $\pi^*$ HOMO 或  $\pi^*$ HOMO，轨道对称性不匹配，所以反应是禁阻的。如下图：



所以：光照作用下[4+2]环加成是反应是禁阻的

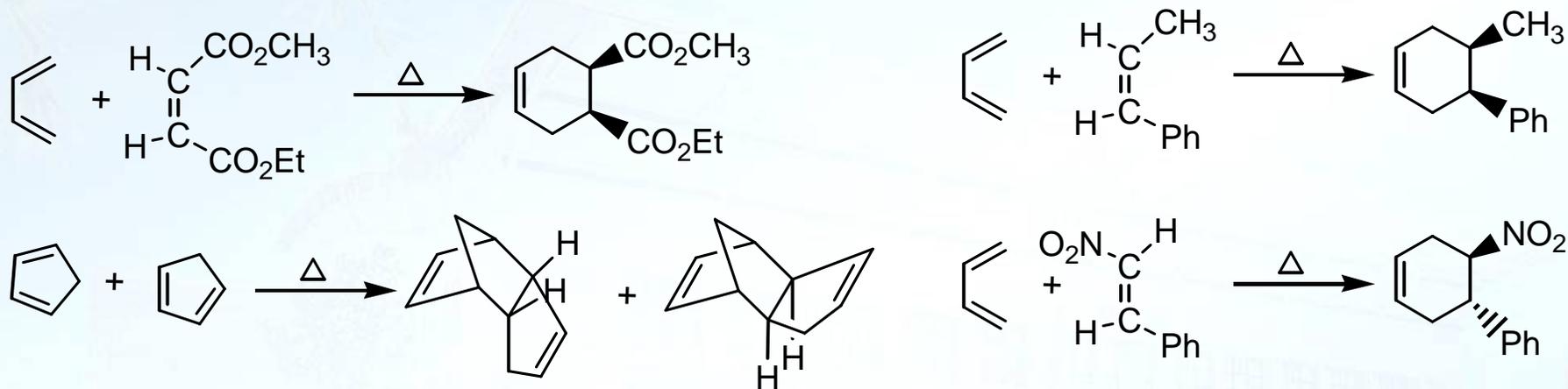
## 2. [4+2] 环加成

### 环加成反应规律

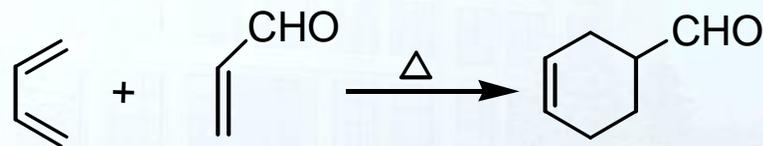
两分子 $\pi$ 电子数之和	反应	方式
$4n$ [ 2+2 ] [ 4+4 ] [ 6+2 ]	热 光	禁阻 允许
$4n+2$ [ 4+2 ] [ 6+4 ] [ 8+2 ]	热 光	允许 禁阻

大量的实验事实证明了这个推断的正确性，例如D-A反应就是一类非常容易进行且空间定向很强的顺式加成的热反应。例如：

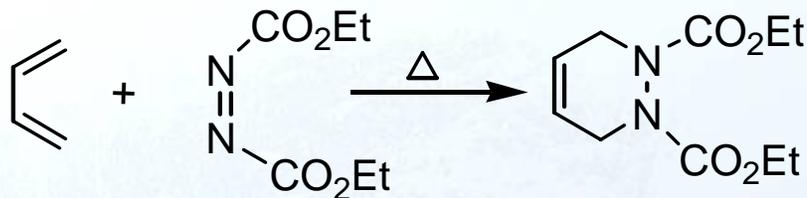
### 1) [4+2]电子体系空间立体选择性很强



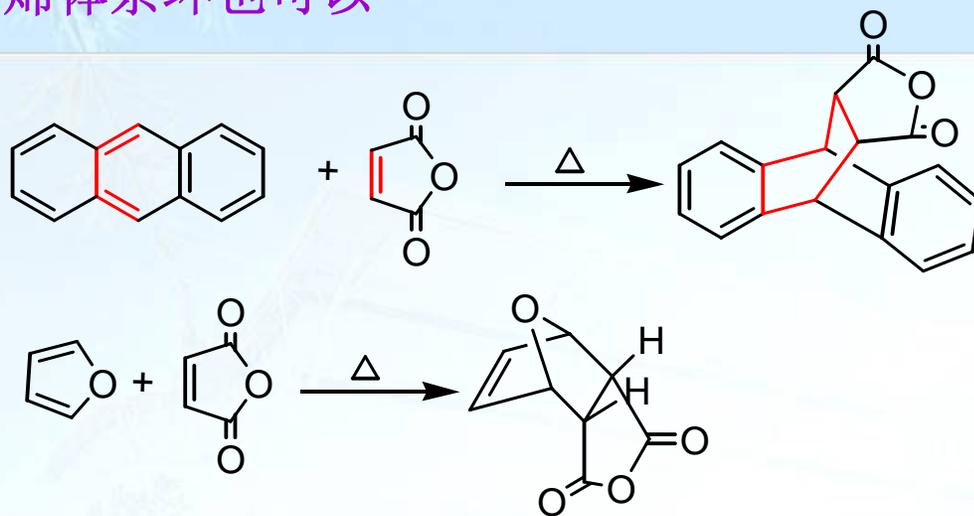
### 2) 双键上连有吸电子基团时反应容易进行



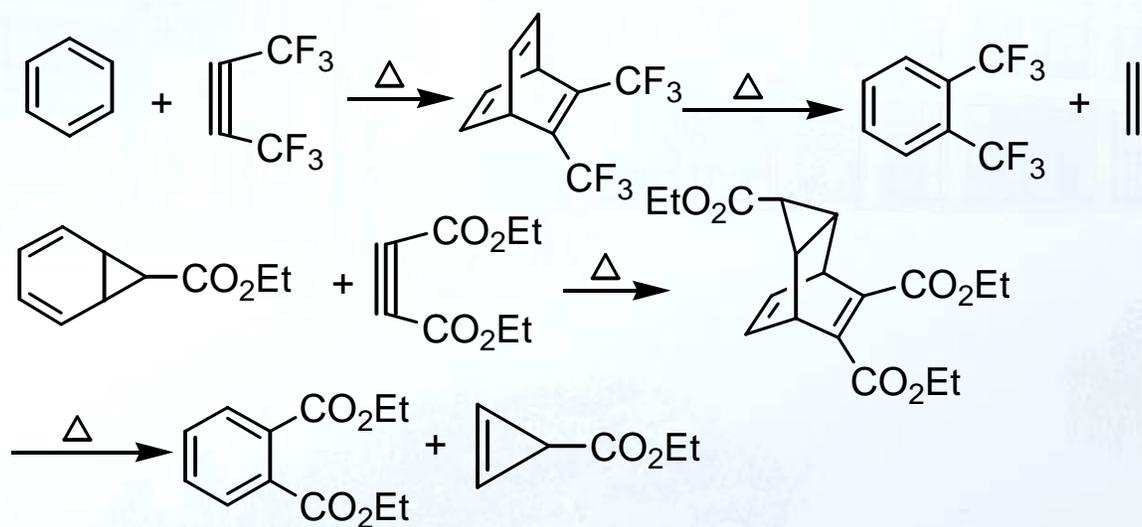
### 3) 含有C=O、N=O、N=N的化合物也可以作为亲双烯体



#### 4) 稠环二烯体杂环也可以

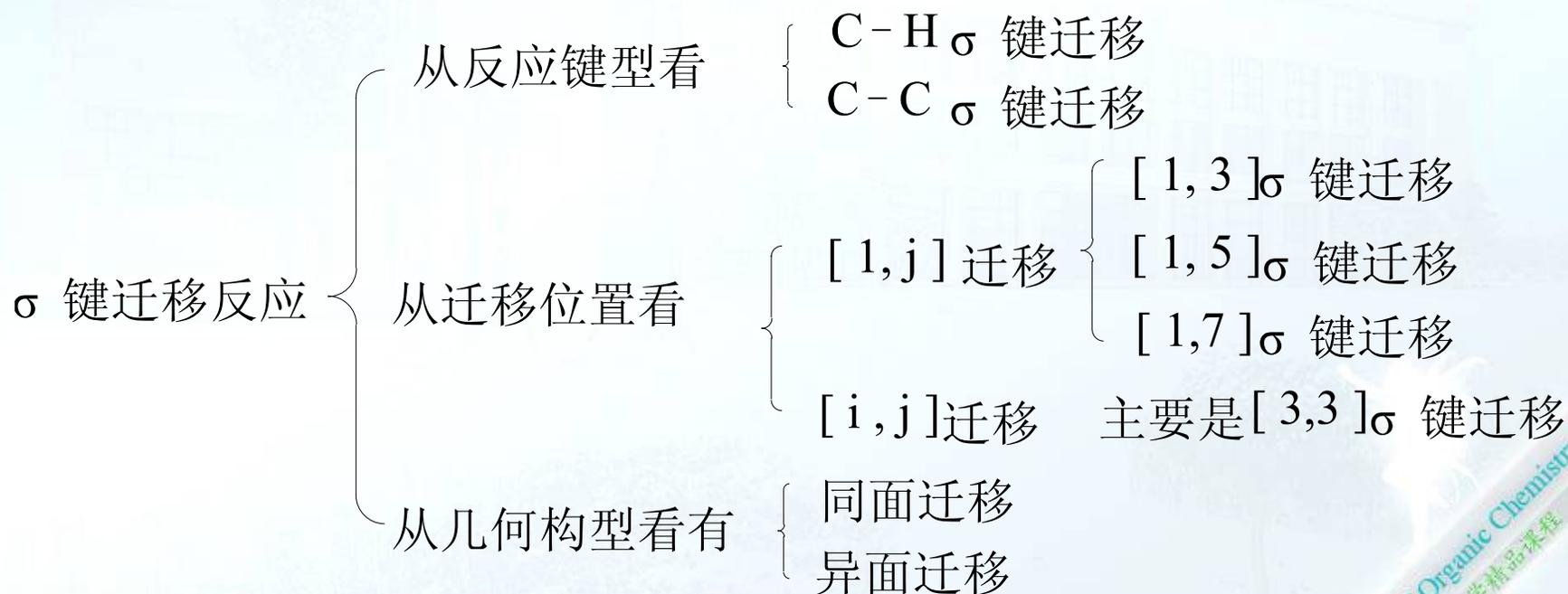


#### 5) 可逆反应可以用来制备一些难以制备的化合物



## 20.4 $\sigma$ -键迁移反应

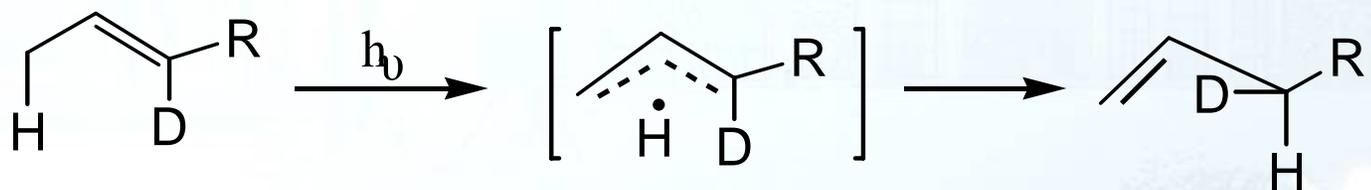
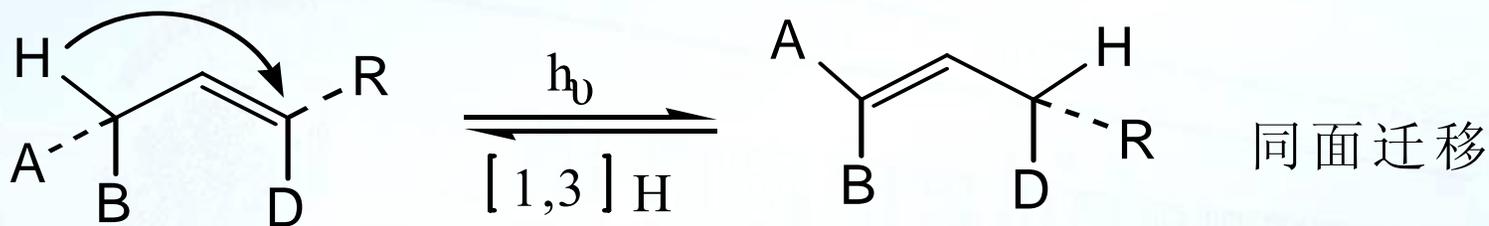
双键或共轭双键体系相邻碳原子上的 $\sigma$ 键迁移到另一个碳原子上去，随之共轭链发生转移的反应叫做 $\sigma$ 键迁移反应。



# 1. [1, j] $\sigma$ 键迁移

迁移规律可用前线轨道理论解释：

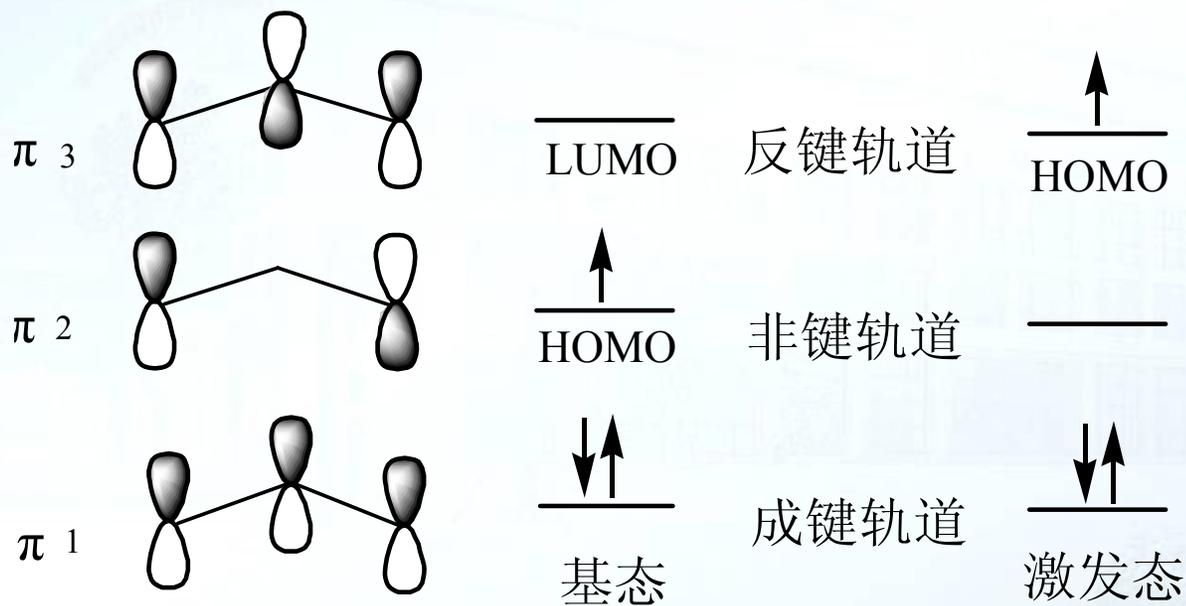
为了分析问题方便，通常假定C-H键先均裂，形成氢原子和碳自由基的过渡态。



# 1. [1, j] $\sigma$ 键迁移

## 烯丙基自由基的HOMO、LUMO

烯丙基自由基是具有三个P电子的  $\pi$  体系，根据分子轨道理论，它有三个分子轨道。



## [1,3] $\sigma$ 键“氢”的迁移的立体构型

从前线轨道可以看出，

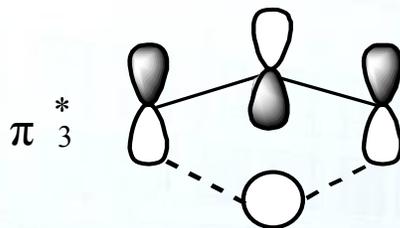
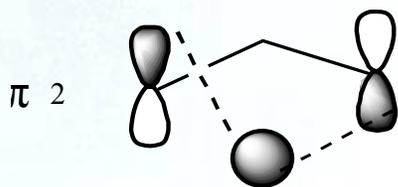
加热反应（基态）

HOMO轨道的对称性决定[1,3]  $\sigma$  键氢的异面迁移是允许的。

光反应（激发态）

HOMO为  $\pi 3^*$ ，轨道的对称性决定[1,3]  $\sigma$  键氢的同面迁移是允许的。

如下图：



对[1,5]  $\sigma$  键氢迁移，则要用戊二烯自由基  $\pi$  体系的分子轨道来分析。

## [1,5] $\sigma$ 键“氢”的迁移的立体构型

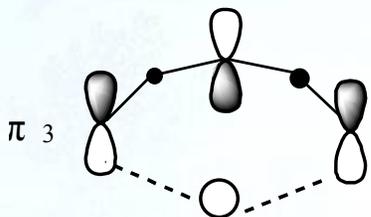
由戊二烯自由基的分子轨道图可知：

加热条件下（基态）

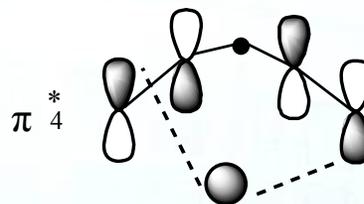
HOMO为  $\pi_3$ ，同面[1,5]  $\sigma$  键氢迁移是轨道对称性允许的。

光照条件下（激发态）

HOMO为  $\pi_4^*$ ，异面[1,5]  $\sigma$  键氢迁移是轨道对称性允许的。



热反应 同面允许



光反应 异面允许

### [1, j] $\sigma$ 键“氢”迁移规律

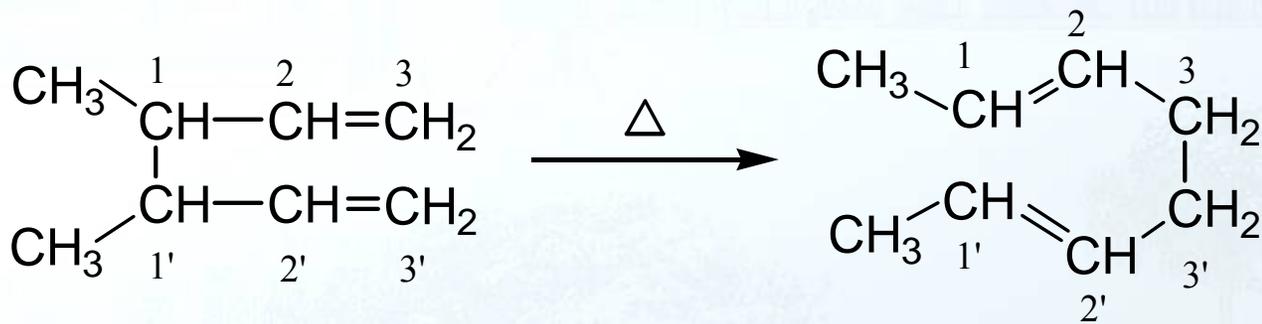
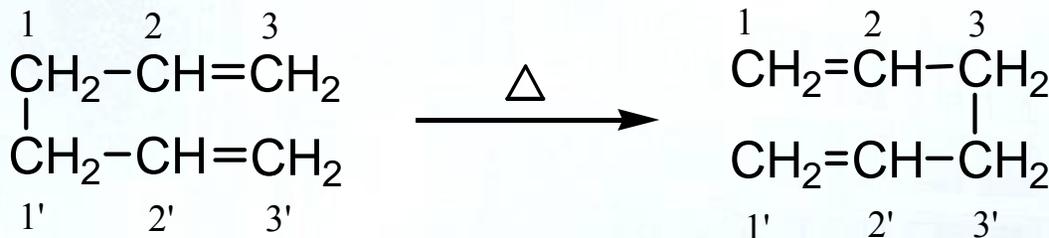
[1, j]	加热允许	光照允许
[1,3], [1,7]	异面迁移	同面迁移
[1,5]	同面迁移	异面迁移

## 2. [3,3] $\sigma$ 键迁移

[3,3]  $\sigma$  键迁移是常见的[i,j]  $\sigma$  键迁移，最典型的[3,3]  $\sigma$  键迁移是Cope重排和Claisen。

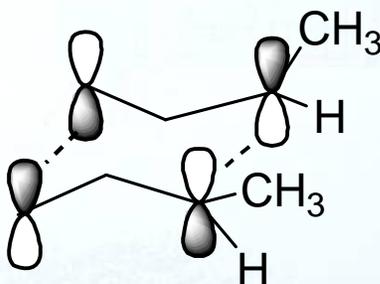
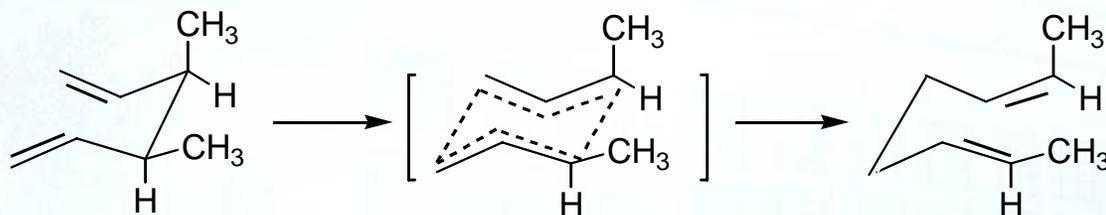
### (1) 柯普 (Cope) 重排

由碳-碳  $\sigma$  键发生的[3,3]迁移称为柯普 (Cope) 重排。



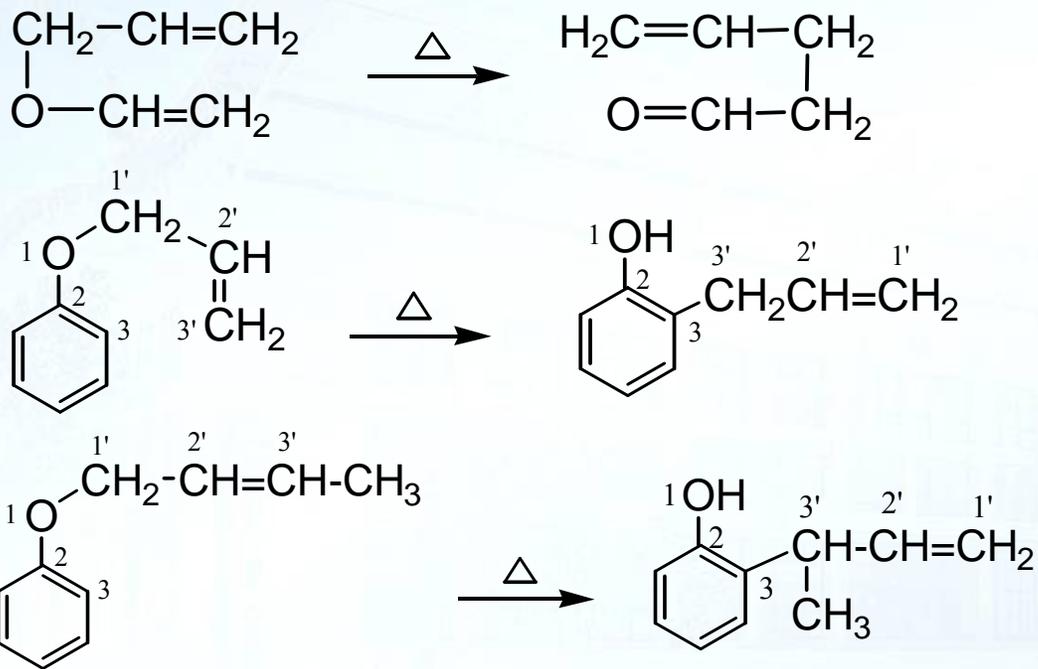
# (1) 柯普 (Cope) 重排

[3,3]迁移假定  $\sigma$  键断裂，生成两个烯丙基自由基的过渡态，当两个自由基处于椅式状态时，最高占有轨道HOMO中，3,3' 两个碳原子上P轨道的对称性是匹配的，可以重叠。在碳原子1和1' 之间的键开始断裂时，3, 3' 之间就开始成键，协同完成迁移反应。



## (2) 克莱森 (Claisen) 重排

Claisen重排是由乙烯丙基型醚类的碳-氧键参加的  $\sigma$  键[3,3]迁移反应。



在酚醚的Claisen重排反应中，如果两个邻位被占据，则烯丙基迁移到对位上。

