

10。周环反应

Pericyclic reactions



(6 学时)

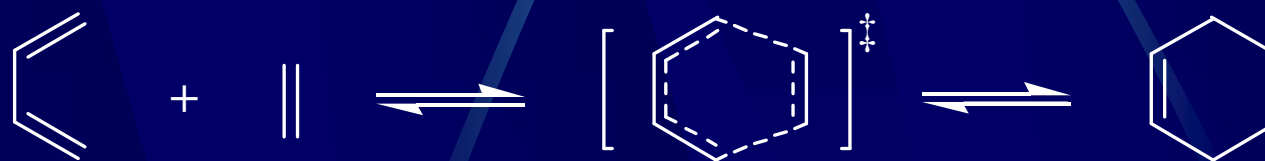
周环反应：是经历电子环形共轭过渡态的协同反应。

- 特点：1) 共价键改变常涉及多个原子中心；
2) 反应物经历一个环形共轭过渡态

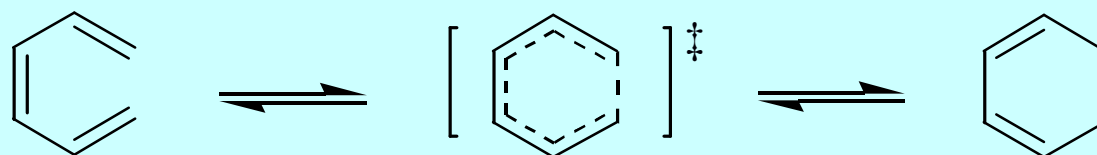
10.1 分类

1. 环加成

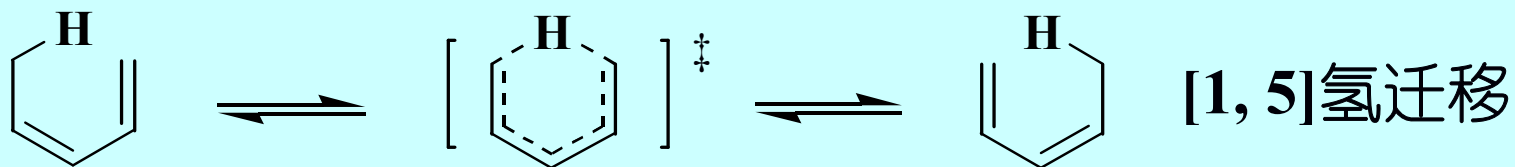
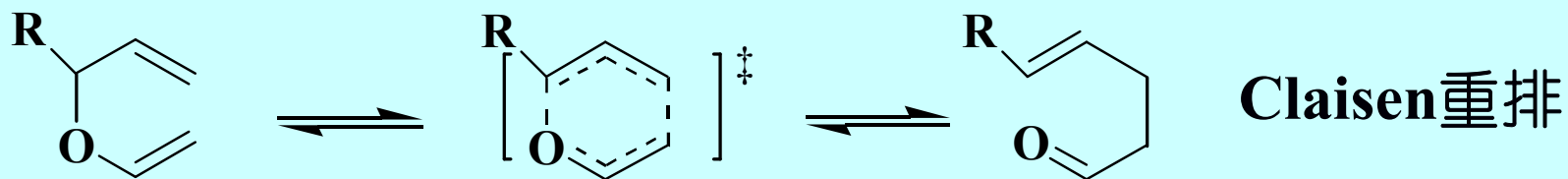
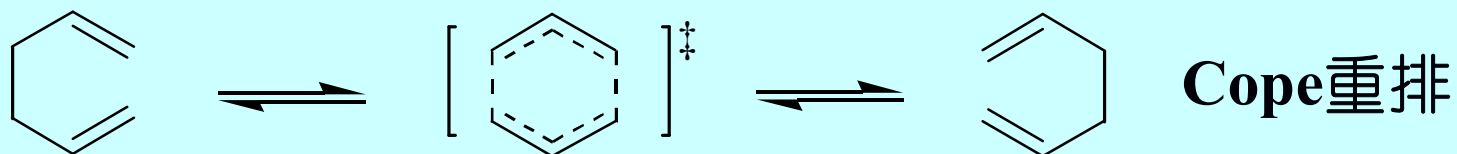
eg. Diels-Alder反应及其逆反应



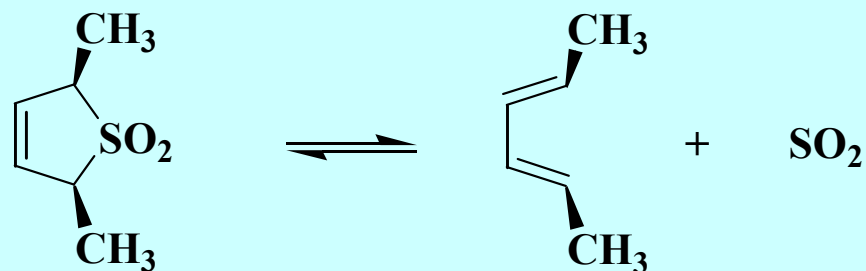
2. 电环反应：共轭烯烃环化为少一个双键的脂环烯烃的反应及其逆反应



3. σ -迁移重排



4. 螯键反应：连接在同一原子上的两个 σ 键协同生成或断裂的反应



周环反应理论的中心原则是轨道对称守恒原理，由此原理可分为两类：热允许的反应；光允许的反应

10.2 周环反应理论

1969年，Woodward & Hoffmann提出分子轨道对称性守恒原理：当反应物与产物的分子轨道对称性一致性，反应易于发生(对称性允许)，不一致时难发生(对称性禁阻)。

这一原理，可解释电环化、环加成、 σ -迁移等反应的难易及高度立体选择专一性，可预见某些反应行为(Δ , $h\nu$)及立体化学。

三种理论处理方法：

(1)相关图法；

(2)前线轨道方法；

(3)过渡态的芳香性概念

1. 相关图法

如果**反应物**的**成键轨道**与**产物**的**成键轨道**的对称性匹配，它们可以相互转化，称为轨道对称允许；反之，轨道对称禁阻。

具体操作分二步：

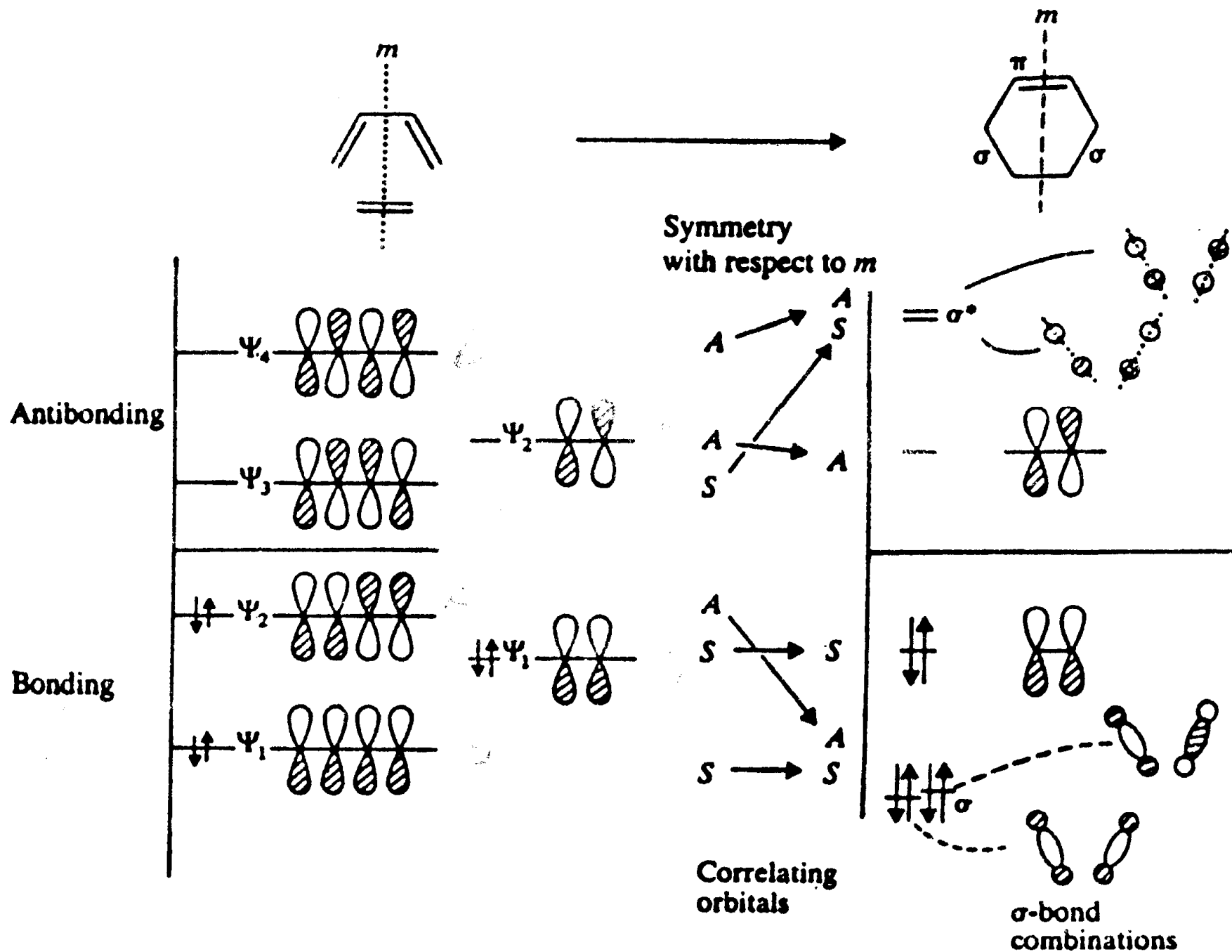
a. 找出共同的对称因素

b. 寻找对称性相关轨道

{ 轨道对称性一致
能量相近

优点：严谨（基于轨道对称性守恒原理）

缺点：须有明显的对称因素



Correlation diagram for the Diels-Alder reaction, a [4_s + 2_s] cycloaddition, orbital symmetry allowed.

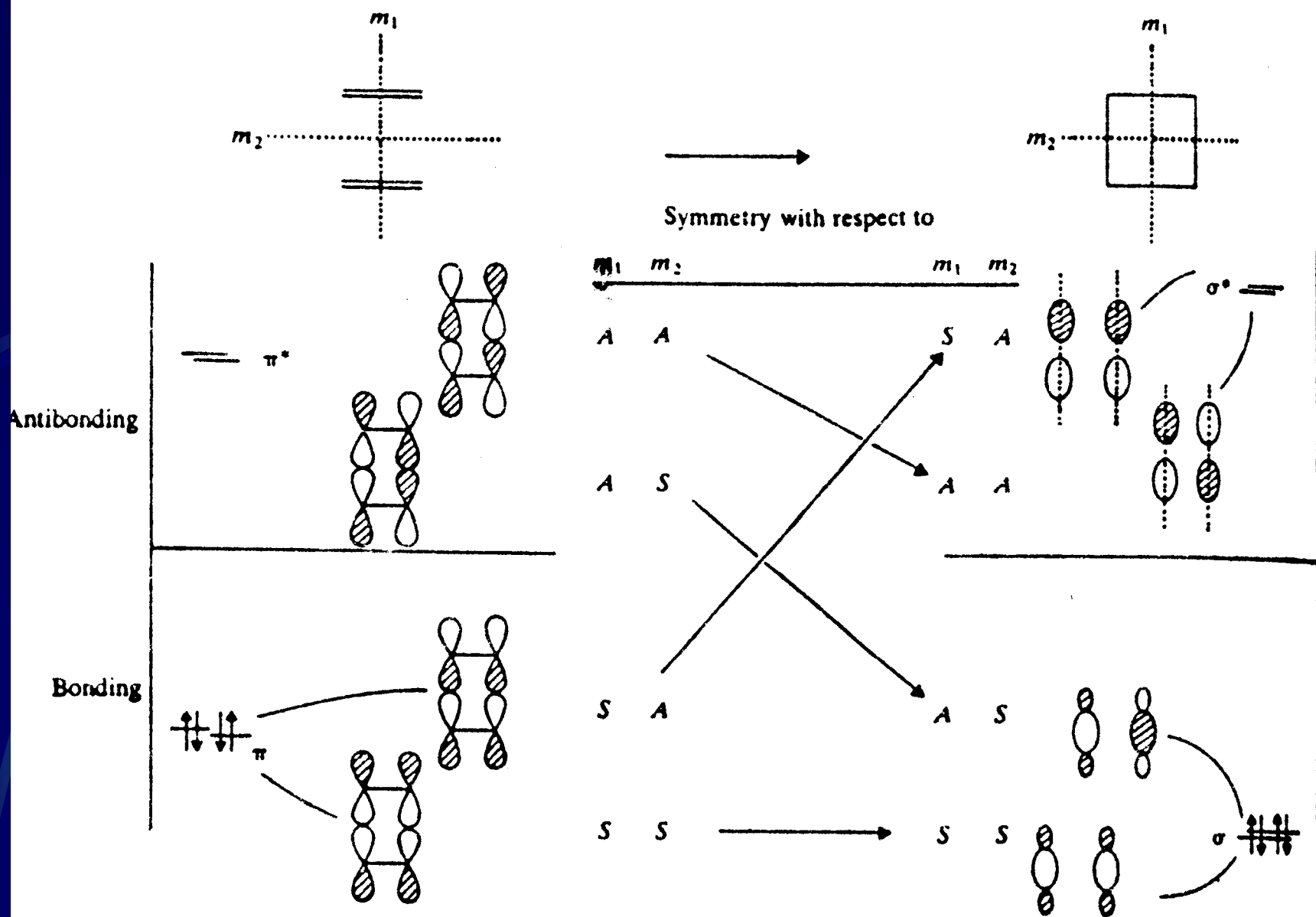


Fig. 14.2 Correlation diagram for alkene dimerization, a $[2_s + 2_s]$ cycloaddition. This is orbital symmetry forbidden.

2. 前线轨道法

微扰MO理论给出计算分子间相互作用能公式：

$$E_i = \sum \frac{q_i q_j}{\epsilon R} + \sum \frac{(2c_i c_j)\beta}{\Delta E_\psi} \quad (12.1)$$

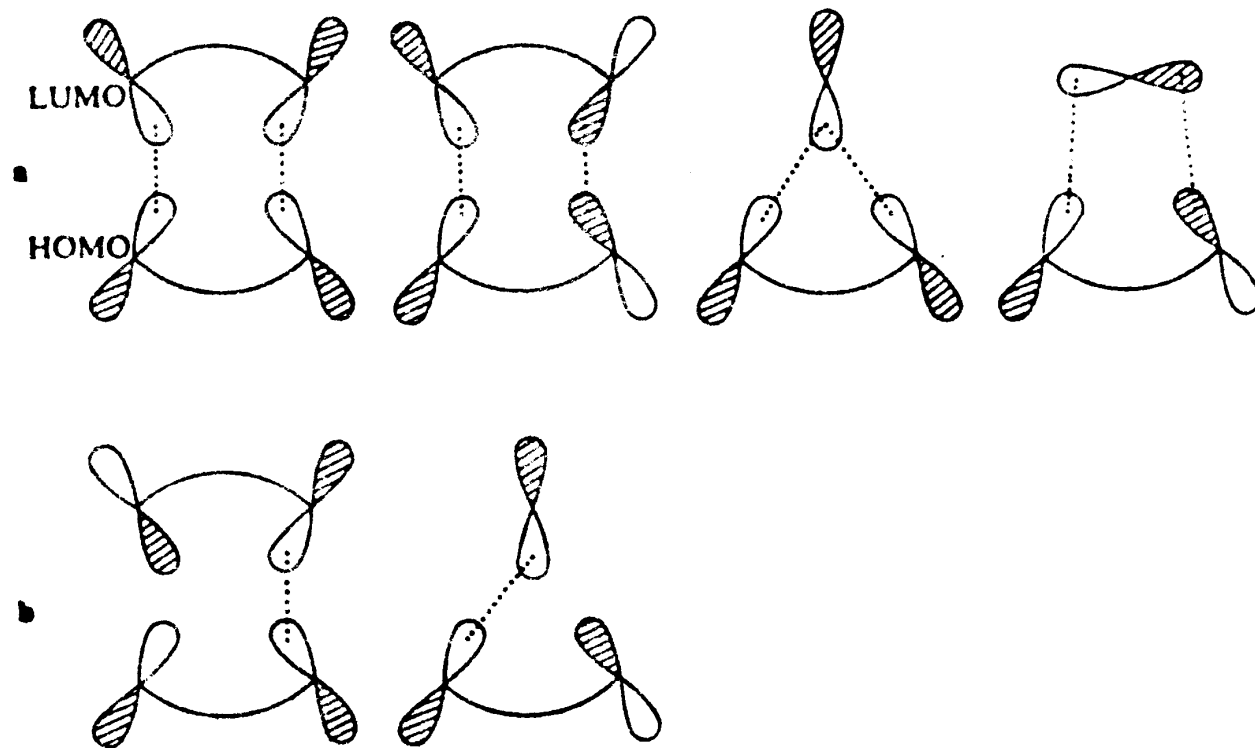
第1项是静电作用，在中性分子间可以忽略；

第2项由一分子填充轨道与另一分子空轨道重叠产生的作用。

相互作用最大值来自**HOMO-LUMO**(有最小的 ΔE_{ψ}), 即对 E_i 影响最大的MO轨道是**HOMO、LUMO**(统称**FMO**), 那么MO对称性可近似地只考虑**FMO**的对称性(产物与反应物)。

MO对称性 \Longrightarrow FMO的对称性

可用**FMO**定性地判别一周环反应是允许还是禁阻, 可用**FMO**是否能重叠成键: p 轨道伸展方向, 正负是否一致。



14.3 HOMO-LUMO interactions: a, leading to cycloaddition; b, not leading to cycloaddition.

Fig. 14.4
Frontier orbital interactions
in the $[\pi 4_s + \pi 2_s]$
cycloaddition.

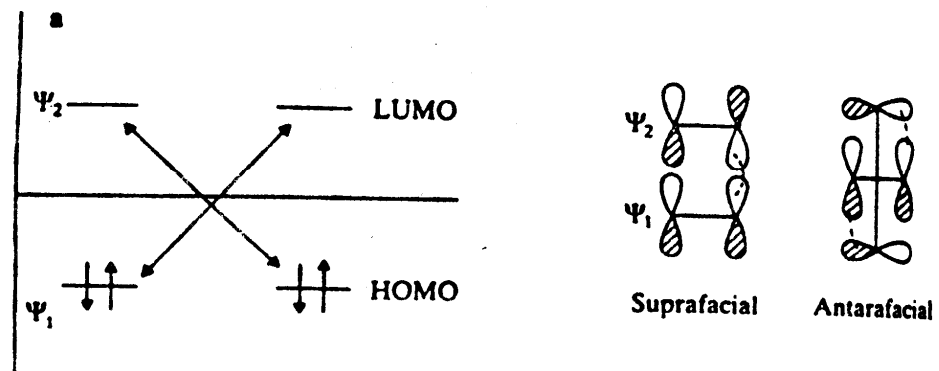
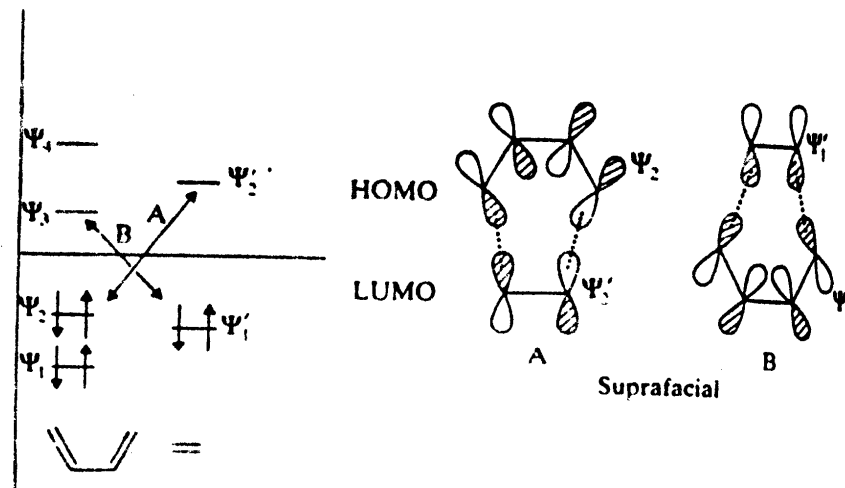
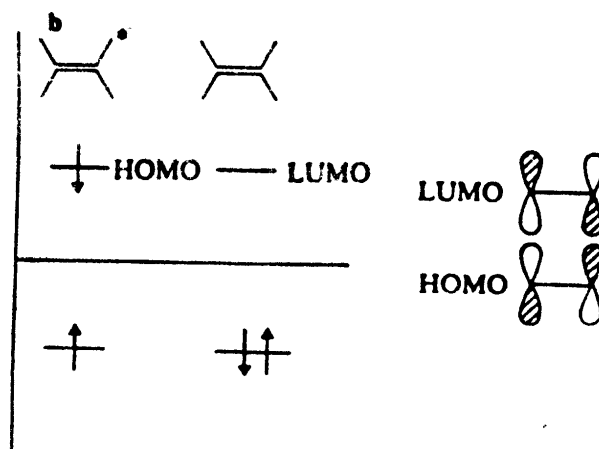


Fig. 14.5
Frontier orbital interactions
in the $[\pi 2_s + \pi 2_s]$
cycloaddition: a, thermal
reaction; b, photochemical
reaction.



3. 过渡态的芳香性概念

判断闭合环状共轭烯烃是否具有芳香性： $4n+2$ 的规则

周环反应过渡态可进行类似的分类：具有芳香性过渡态（涉及电子总数为 $4n+2$ ）是(热)允许的，而反芳香性体系（ $4n$ ）是禁阻的。—*Huckel*体系

10.3 热环加成

1. 协同环加成反应有以下特征：

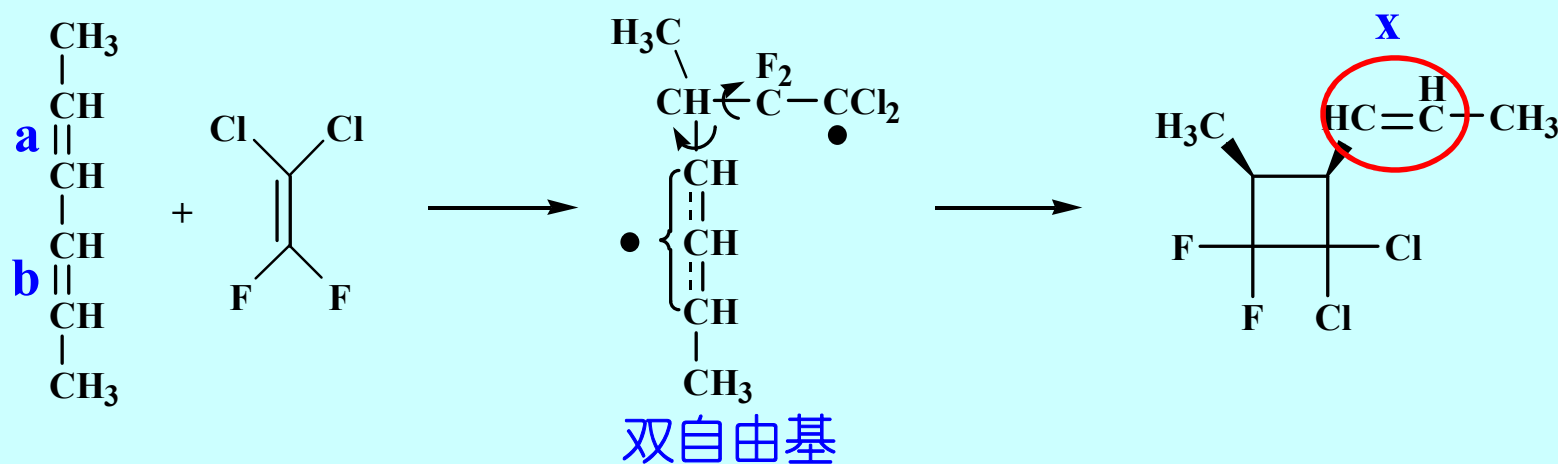
- a. 反应为双分子，二级反应动力学；
- b. 较低的活化焓 (ΔH^\ddagger) ；
- c. 较大而负的 ΔV^\ddagger 和 ΔH_r , $\Delta S^\ddagger < 0$ ；
- d. 对溶剂不敏感；
- e. 每一组分在反应的始终保持立体化学的完整性；
- f. **KIE**: 杂化从 $sp^2 \rightarrow sp^3$ **SKIE**, $k_H/k_D < 1$

协同的周环反应最突出的特点是有高度的立体专一性，反应结果丧失立体专一性时，意味着分步进行，同时伴随着构象的变化。

然而，研究工作中区分协同周环反应与二步机理是不容易的。

由这些特征可区分协同与非协同的周环反应：

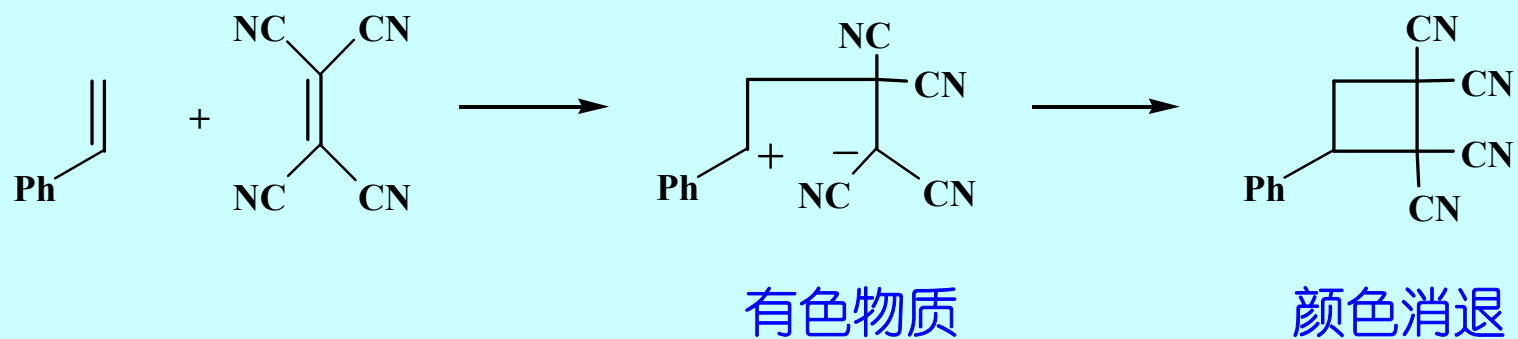
A. 产物的立体专一性：如果中间体关环的速率比绕C-C键旋转速率大（或偶极作用大阻止σ键的旋转）时，也会在两步机理中出现立体转移产物：



反应物与产物结构关系：

a, b: 反式	x为反式
a, b: 顺式	x为顺式
a反, b顺	x为顺+反

B. 取代基、溶剂效应



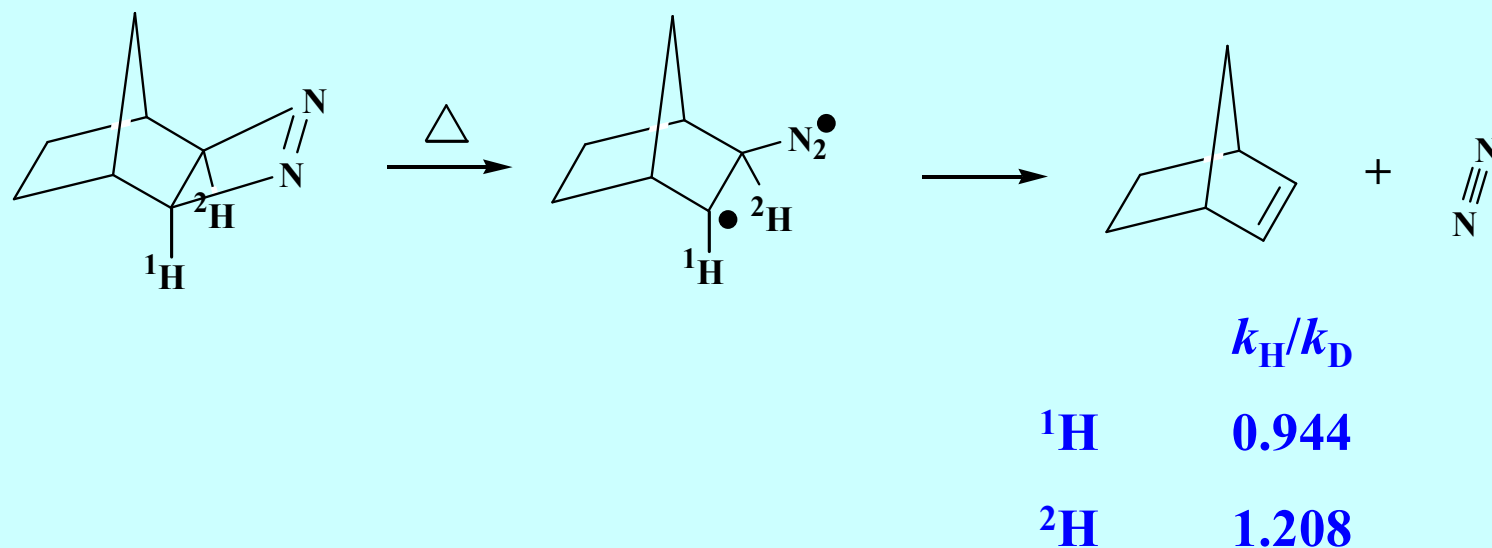
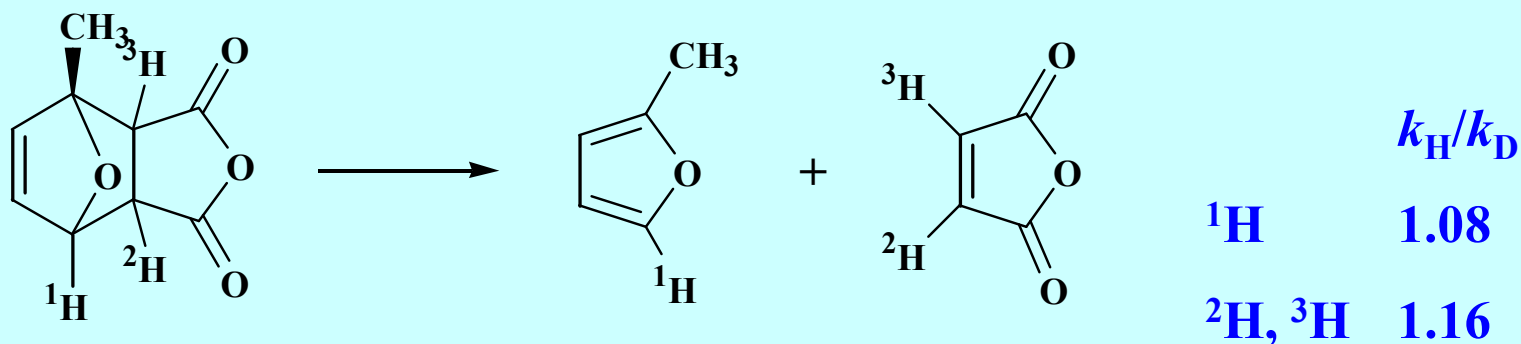
反应速率取决于溶剂： 环己烷 1个月 电荷分离程度减小

乙腈 1分钟 两性离子的电荷分离程度增加

C. SKIE

键断裂与生成时，杂化发生变化过程相同，显示等值的 k_H/k_D — 协同

键断裂与生成时，杂化发生变化过程不同，显示不等值的 k_H/k_D — 分步



2. Diels-Alder反应

A. 取代基对FMO能级的影响

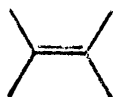


两个 π 体系的相互作用方程(12.1)，可预计：速率越大，FMO能量越接近(ΔE_{ψ} 小)。为了确定成键能项如何随结构改变，须对带有一定取代基的二烯和二烯亲和物的能级进行计算，其次两个反应物成键端的前线分子轨道系数(c)的变化也要确定。

二种相互作用方式：
(A) HOMO(diene) - LUMO(dienophile)
(B) LUMO(diene) - HOMO(dienophile)

二者差值越小，轨道相互作用越大。在常见例子中，A是主要的，但当二烯的取代基吸电子能力增强时，A的决定作用变弱，而B变得重要。速率与结构之间关系复杂，是一曲线，有一最小值。

除轨道能量差外，c值也会因取代基、偶极、静电吸引以及立体因素而变化，没有精确的速率相关，除非在很窄的 ΔE_{ψ} 范围内， ρ 很小。

Table 14.5 Frontier orbital energies, $E/\text{kJ mol}^{-1}$ (kcal mol^{-1}) for substituted butadienes and values of the energy gap ΔE for the two possible HOMO-LUMO combinations with ethene.

 X = MeO H Me CN	 X = MeO H Me CN				 X = MeO H Me CN				
	— 240 (57) LUMO	—	—	—	—	—	—	—	—
— 96 (23)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— 50 (12)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— 67 (16)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
— 30 (7)	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0 B HOMO ↑↑ -820 (-195)	— -50 (-12)	— -790 (-188)	— -917 (-219)	— -917 (-219)	— -840 (-200)	— -860 (-210)	— -820 (-195)	— -897 (-214)	— -897 (-214)
↑↑ -950 (-227)		↑↑ -880 (-210)	↑↑ -917 (-219)	↑↑ -917 (-219)	↑↑ -840 (-200)	↑↑ -860 (-210)	↑↑ -820 (-195)	↑↑ -897 (-214)	↑↑ -897 (-214)
$\Delta E(B)$: 1190 (308) 1046 (250) 1000 (239) 900 (215)	$\Delta E(B)$: 1172 (280) 1046 (250) 1017 (243) 980 (234)	$\Delta E(A)$: 820 (195) 880 (210) 790 (188) 917 (219)	$\Delta E(A)$: 840 (200) 880 (210) 820 (195) 897 (214)						

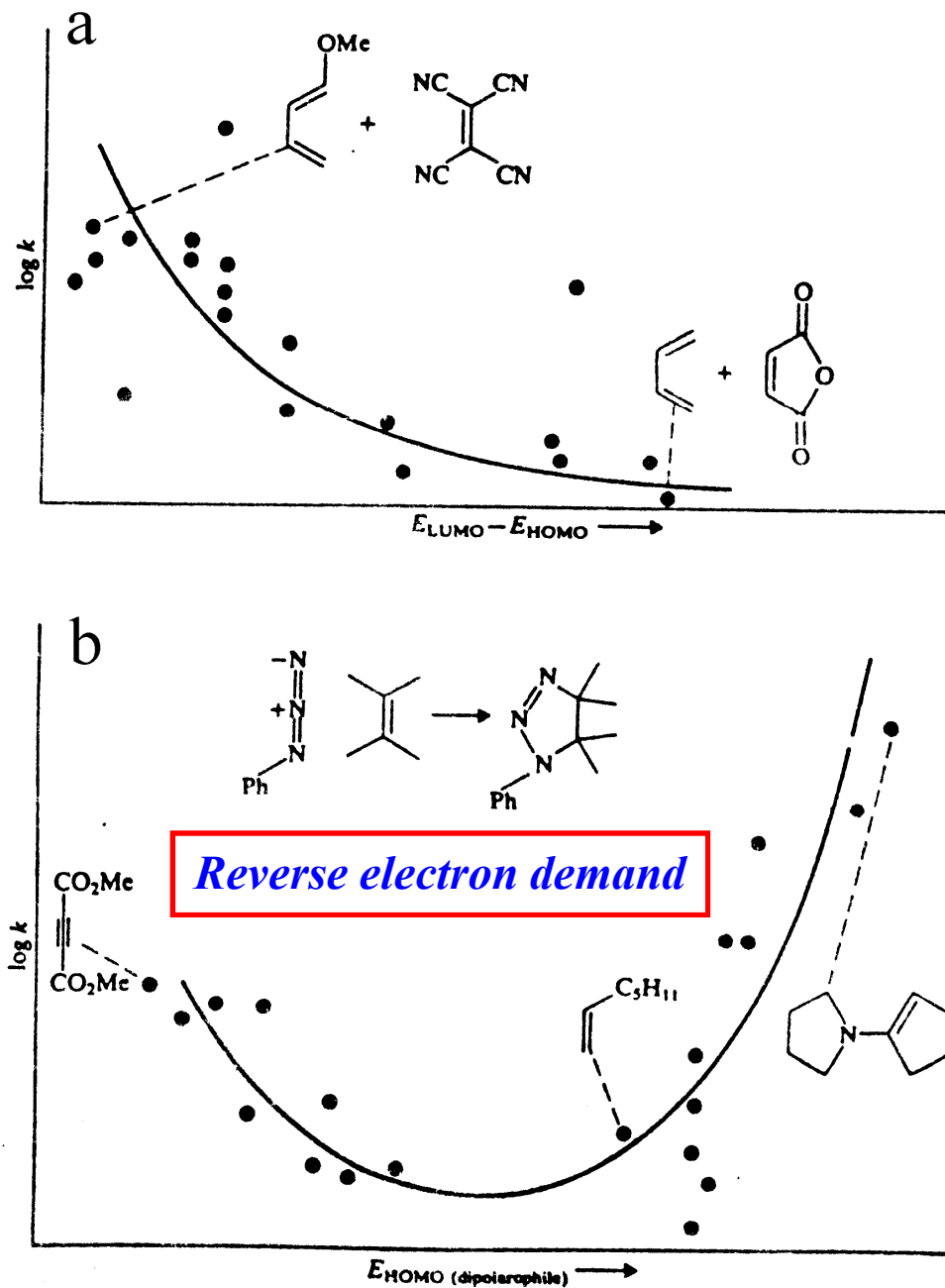
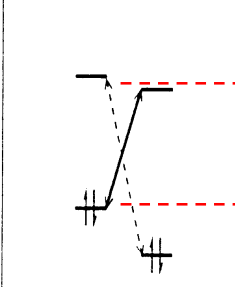
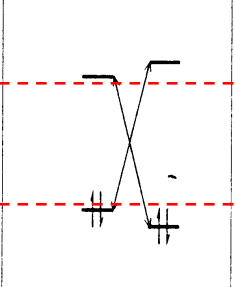
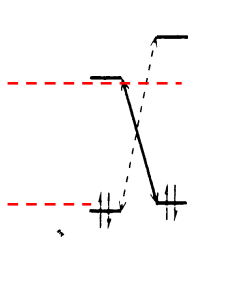


Fig. 14.7 Rate constants of cycloaddition as a function of the energy difference between HOMO and LUMO in the frontier orbitals: a, Diels-Alder reactions; those at the left are with 'inverse electron demand'; b, dipolar cycloadditions of phenyl azide with various dipolarophiles (after Fleming¹⁰).

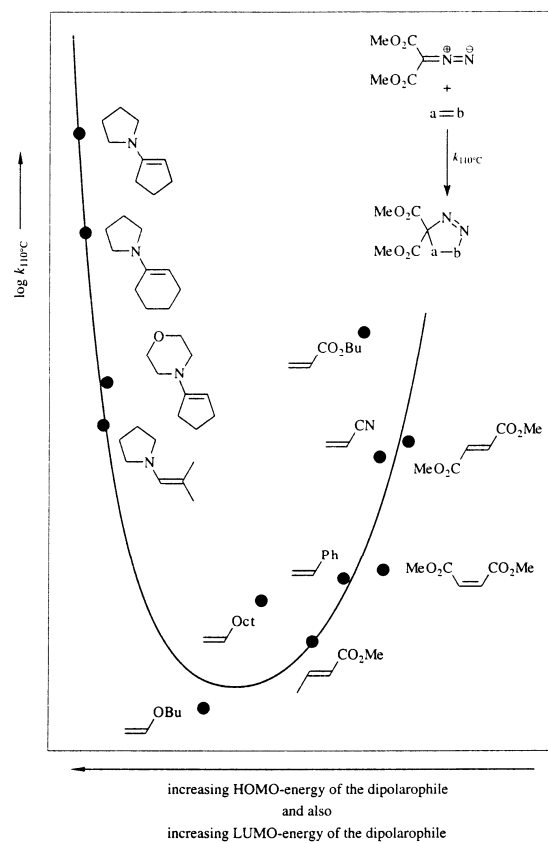
Stabilizing frontier orbital interactions in the transition states of
1,3-dipolar cycloadditions of the Sustmann type ...

	I	II	III
Examples:	$\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{N}^+\text{N}^- + \text{EWG}$	$\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{N}^+\text{N}^- + \text{D}$	$\text{MeO}_2\text{C}-\text{C}(\text{CO}_2\text{Me})=\text{N}^+\text{N}^- + \text{Do}$
E_π ↑ LUMOs HOMOs			
$\frac{1}{E(\text{HOMO}_{\text{dipole}}) - E(\text{LUMO}_{\text{dipolarophile}})}$ is thus negative and ...	large in magnitude	small in magnitude	small in magnitude
$\frac{1}{E(\text{HOMO}_{\text{dipolarophile}}) - E(\text{LUMO}_{\text{dipole}})}$ is thus negative and ...	small in magnitude	small in magnitude	large in magnitude

508

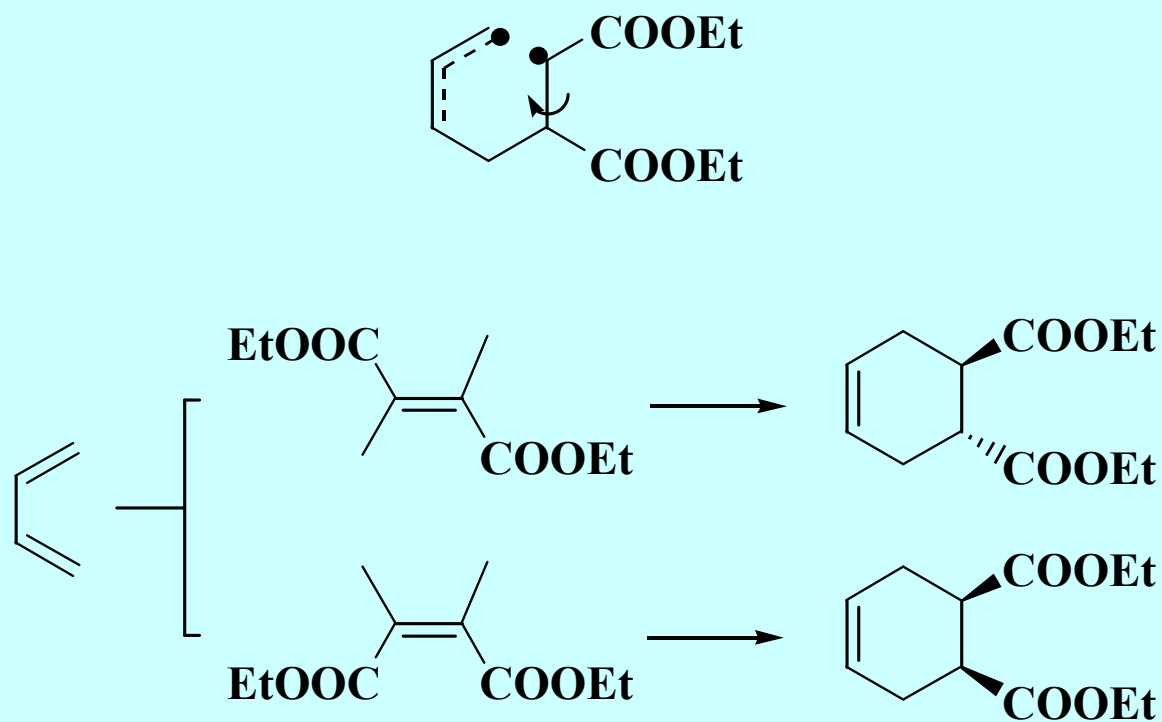
12 Thermal Cycloadditions

Fig. 12.36. Rate constants of 1,3-dipolar cycloadditions of diazomalonic ester as a function of the HOMO or LUMO energies, respectively, of the dipolarophile.

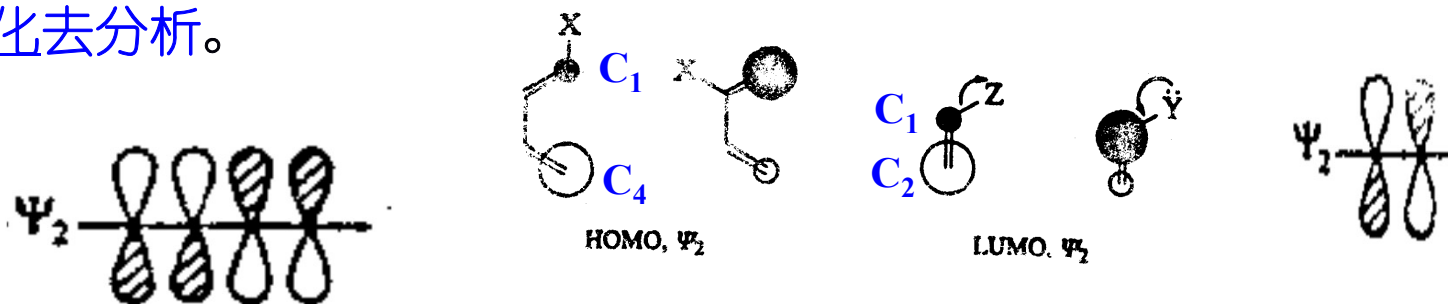


B. 立体与区域选择性

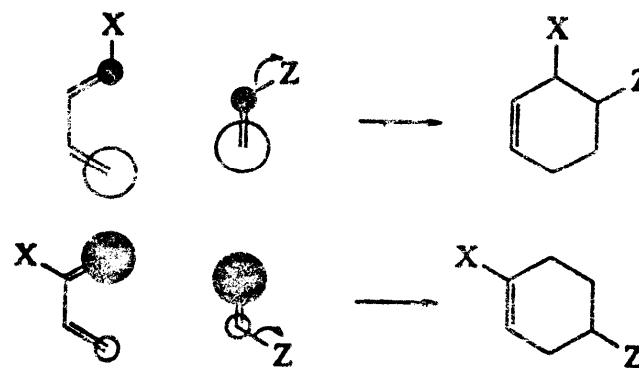
二烯与二烯亲和物的立体化学在环加成反应中是完全保持的，可以推测反应是协同的。如果是二步过程，应完全避免任何旋转。这是不太可能的情形，因为如果存在双自由基中间体将导致两种产物。



原则上，不对称取代的二烯及二烯亲和物的环加成，会生成两种异构体。通常有一种占绝对优势的产物，其原因可从取代基引起的FMO的c值变化去分析。



$$LL + SS > 2LS$$



Scheme 1

次级成键作用
Secondary overlap
p722

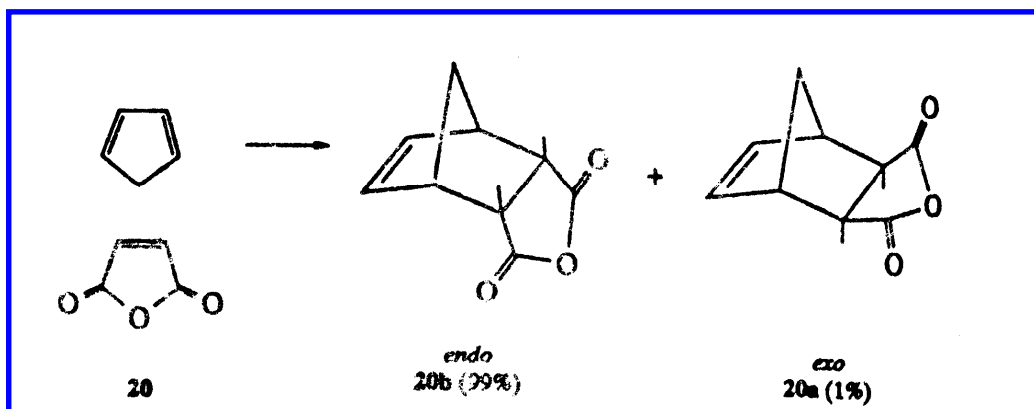


Fig. 14.8 Frontier orbital control of regioselectivity of Diels-Alder reactions. The scale shows approximate energies of frontier orbitals of substituted ethenes and butadienes and the diagrams indicate relative magnitudes of frontier orbital coefficients at the termini.

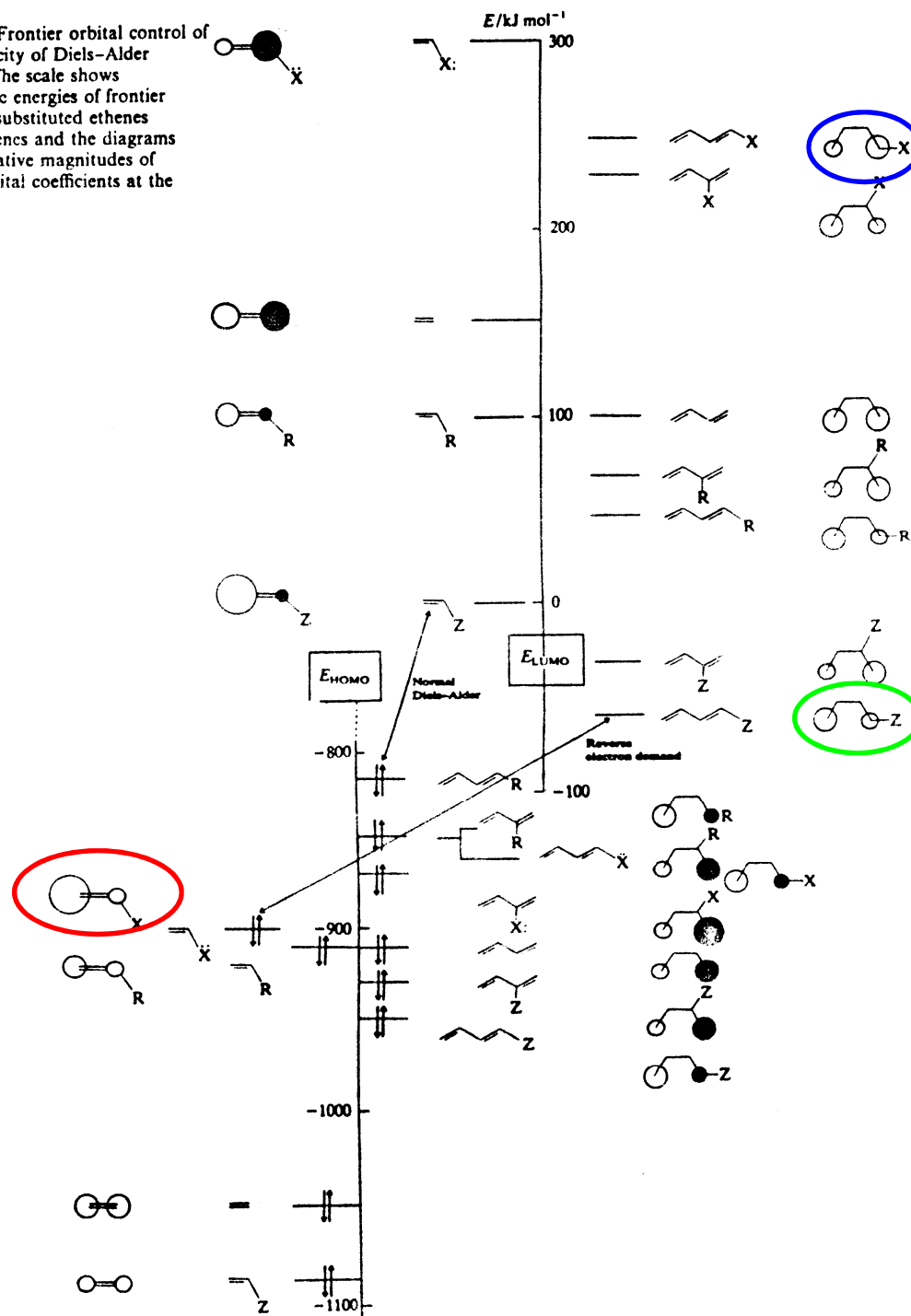


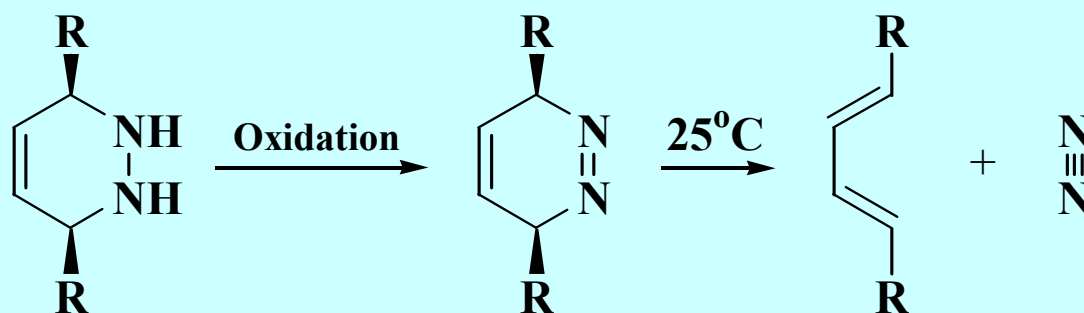
Table 14.6 Products of Diels-Alder reactions expected on the basis of maximum frontier orbital overlap.

Diene	Dienophile	Product expected	Dienophile	Product expected	Dienophile	Product expected
	 (mildly + R)		 (strongly -R)		 (strongly + R)	

3. 逆向Diels-Alder反应

按照微观可逆原理，一个热允许的环加成反应，其逆反应也是热允许的（其经历同一反应途径，有同一过渡态）。

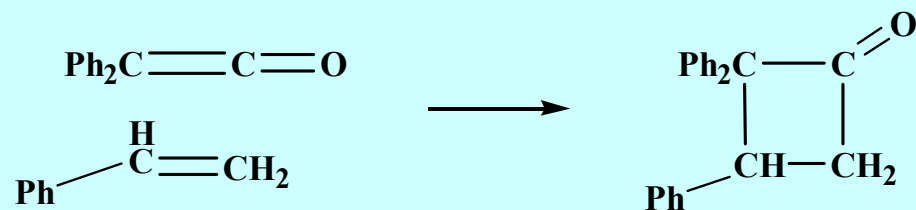
环己烯裂解为1,3-丁二烯和乙烯：立体化学保持



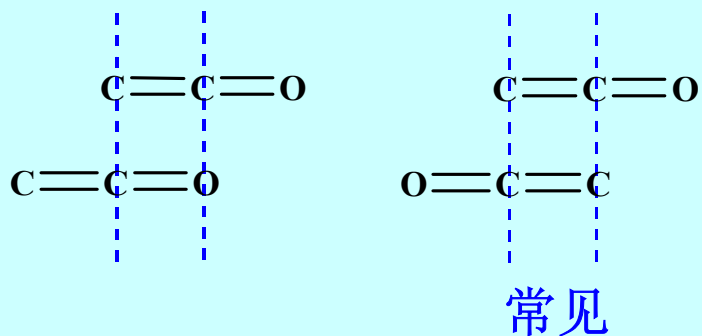
10.4 热[2+2]环加成反应

[2+2]基态反应是禁阻的，对简单烯烃，确实不易反应。但也发现许多热条件下双键环化为四元环的反应的例子。

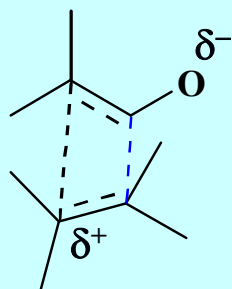
1. 累积多烯的环加成



烯上有供电子基团和烯酮有吸电子基有利于这个反应。烯酮本身也可二聚为四元环产物，以二种模式：



有证据表明，二个键是协同生成的，有预期的负的活化熵，烯烃的立体化学保持；大而负的活化体积 ($-50 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$)，二级动力学同位素效应 $k_{\text{H}}/k_{\text{D}} = 1.23(\alpha) \ 0.91(\beta)$ ；有中等的溶剂效应： $k_{(\text{MeCN})}/k_{(\text{cyclohexane})} \sim 50$ （二苯烯酮-丁基乙烯醚）。



2. 两步环加成

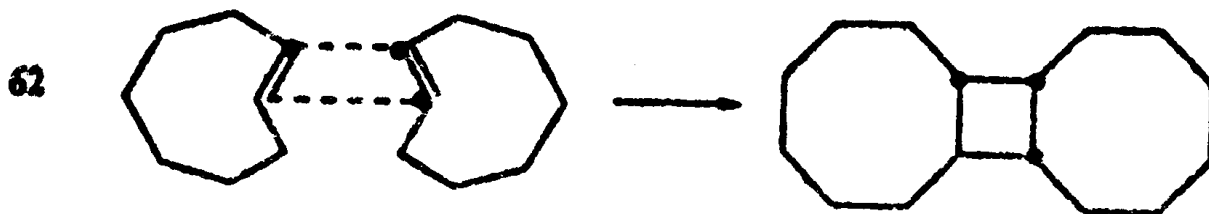
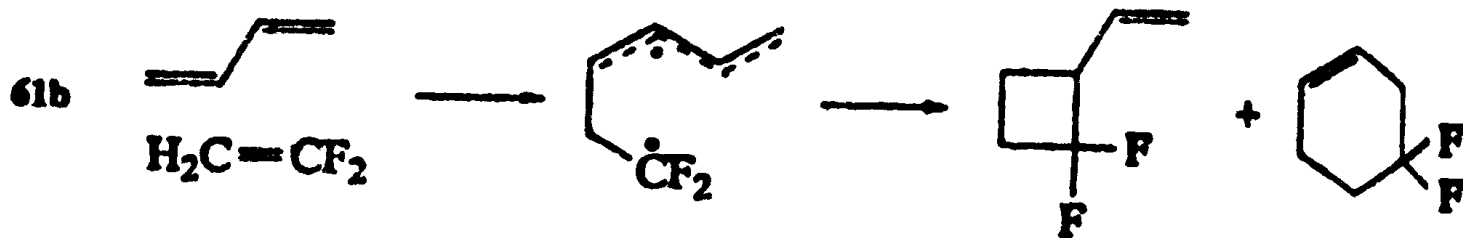
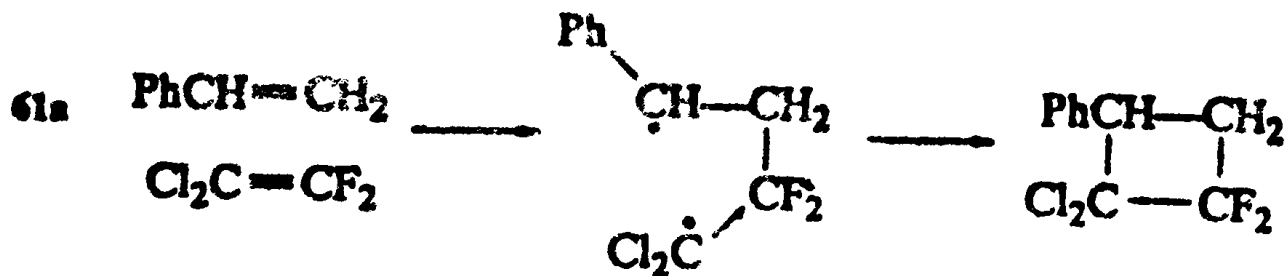
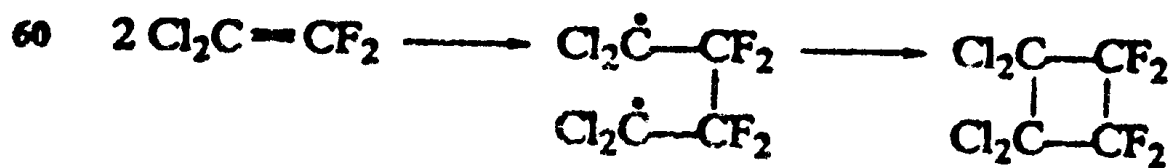
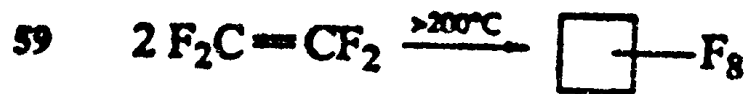
分步反应，比如环加成过程二键生成是先后发生的，可不受轨道对称性守恒的限制。

缺乏立体专一性是这类反应途径的证据，溶剂和电子效应对速率影响大，证明有偶极中间体存在。

氯代烯烃二聚或其他烯烃加成（59-61），由立体化学和多种产物可知，反应经历一个双自由基的途径。

极性环加成通常发生在高度缺电子的烯烃，对溶剂高度敏感；大而负的 ρ 、 ΔS^\ddagger (ΔV^\ddagger , $-60 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)，偶极中间体可以分离，也常观察到高度立体选择性，这可能是强的偶极相互作用，避免了成环前的旋转，这样，协同和第二步机理的界限就消失了。

可以认为，用于简单烯烃的轨道对称性限制因取代基的电子扰动而下降（如四氰基乙烯）。



10.5 电环化反应

HOMO的两端原子的轨道重叠，须旋转90°：

{ 沿同一方向：顺旋
沿相反方向：对旋

不同的产物 \Leftrightarrow 反应物间的立体化学关系： **Table 14.11**

电环化反应选择定则

	$4n$	$4n+2$
Δ	顺	对
$h\nu$	对	顺

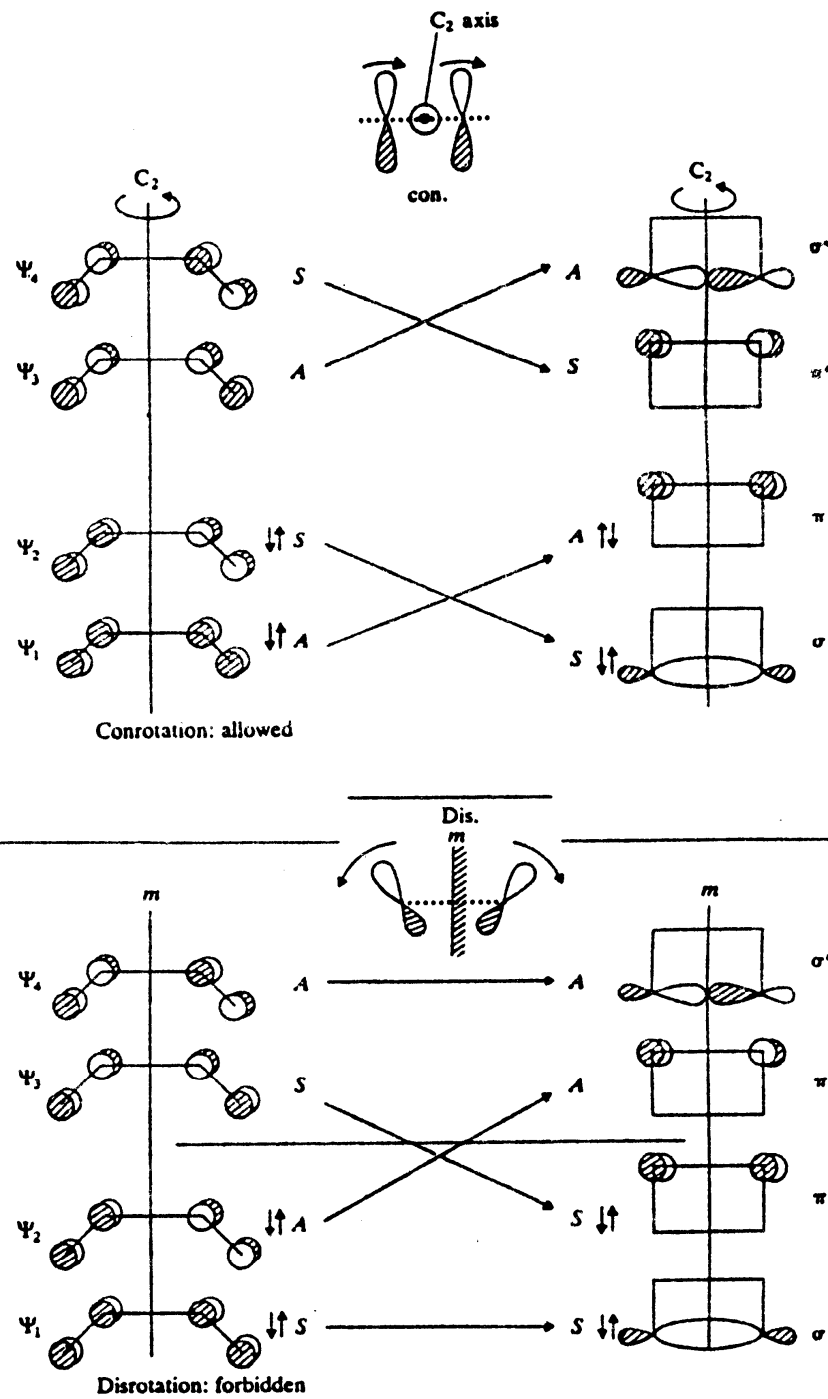


Fig. 14.9 Correlation diagram for electrocyclic reactions of butadiene \rightleftharpoons cyclobutene.

10.6 σ -迁移重排

$[i, j]$ i j 两共轭碎片的原子数 (迁移 σ 键连接两部分的原子数)

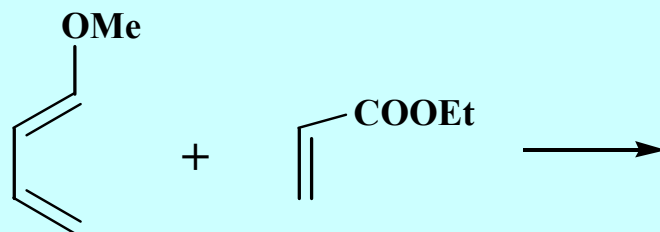
$[1, j]$ H迁移

$[i, j]$ 迁移反应选择定则

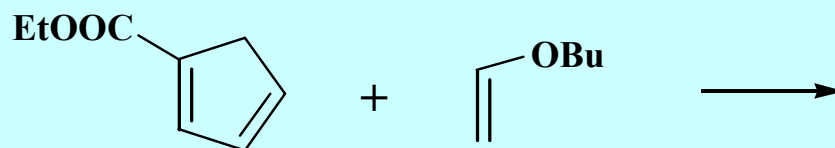
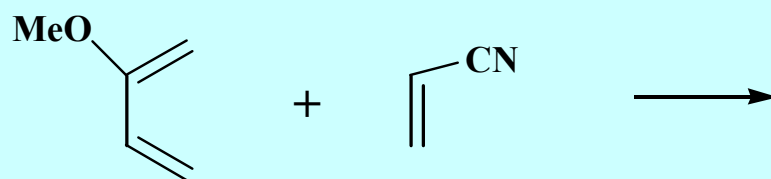
$i + j$			允许的几何学
+	0	-	
$4n+1$	$4n$	$4n-1$	sa or as
$4n-1$	$4n+2$	$4n+1$	ss or aa

P758, 2, 4

1. Predict the regioselectivity for cycloadditions of the following reactants:



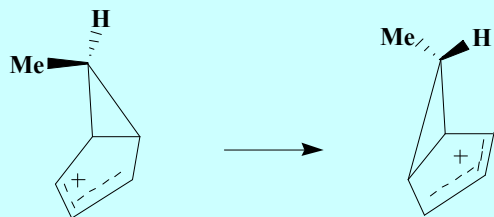
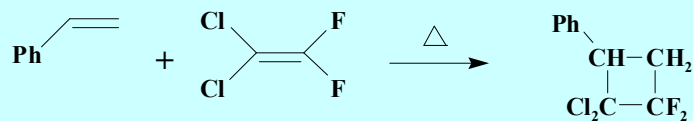
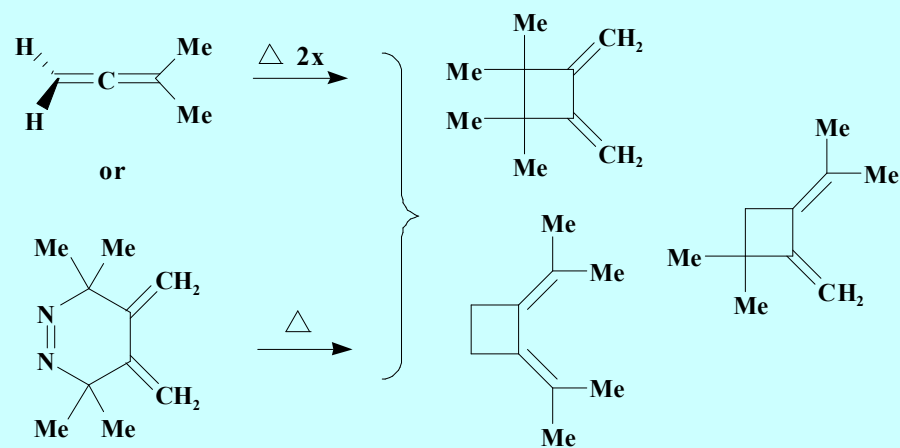
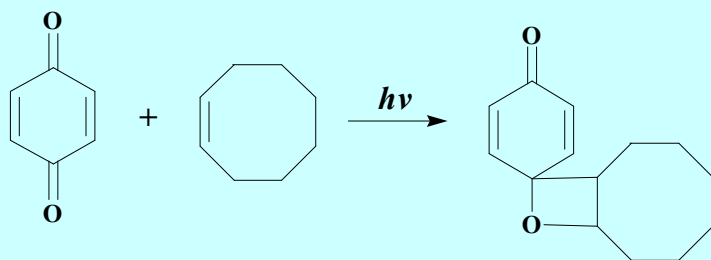
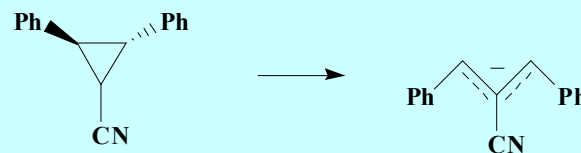
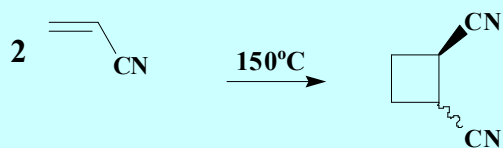
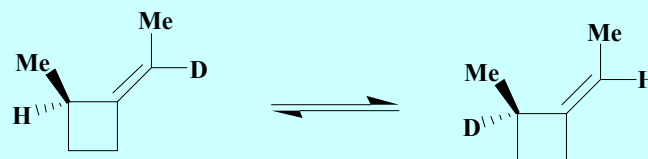
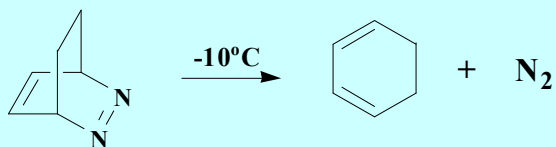
Page 758



2. 运用分子轨道理论讨论反应物取代基对[4+2]还加成反应活性与区域选择性的影响。

3. Suggest mechanisms for the following reactions:

Page 758-761



@阅读:

参考书: 第14章;