

# 本章提纲

- ◆ **反应和分子轨道**  
对称守恒原理
- ◆ 电环化反应
- ◆ 环加成反应
- ◆  $\sigma$ -迁移反应

# 反应和分子轨道对称守恒原理

一 反应

二 分子轨道对称守恒原理

三 前线轨道理论的概念和中心思想

四 直链共轭多烯 $\pi$ 分子轨道的一些特点

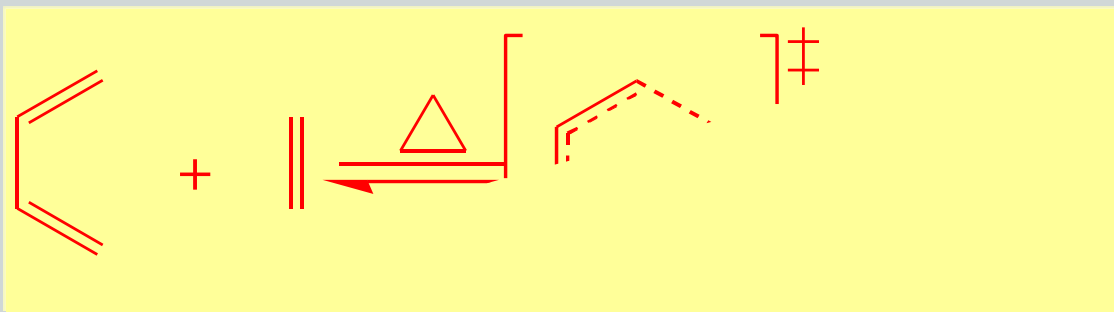
# 周环反应

## 1. 定义

周环反应指在化学反应过程中，  
能形成环状过渡态的协同反应。

### 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断裂和形成时，它们都相互协调地在同一步骤中完成。



环状过渡态

## 周环反应的特点:

### 如何说明这些特征?

1. 反应过程中没有自由基或离子这一类活性中间体产生；旧键断裂与新键生成同时进行，为**多中心一步反应**。
2. 反应条件一般只需要**加热或光照**，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. 加热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，具高度**立体专一性**。

# 周环反应的主要反应类别：

电环化反应

环加成反应

$\sigma$ -迁移反应

# 周环反应的相关理论

## The Theories:

Three theories are commonly used to explain and predict pericyclic reactions. We will only concern ourselves with two of these theories.

### 1) Fukui: Frontier Molecular Orbital Interactions

- Much easier to use than the original orbital symmetry arguments
- HOMO/LUMO interactions

### 2) Dewar-Zimmerman: Aromatic Transition States

- The easiest to apply for all reaction types, but it is not as easy to understand why it is valid
- Aromatic or antiaromatic transition states

### 3) Woodward-Hoffmann: Conservation of Orbital Symmetry

- First theory to explain and predict the outcome of many reactions
- Correlation diagrams

# 周环反应的相关理论

## On the three methods:

"There are several ways of applying the orbital-symmetry principle to cycloaddition reactions, three of which are used more frequently than others. Of these three, we will discuss two: the frontier-orbital method and the Möbius-Hückel method. The third, called the correlation diagram method, is less convenient to apply than the other two."

Jerry March in "Advanced Organic Chemistry"

## 二 分子轨道对称守恒原理

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。

获1981Nobel奖

(R.B.Woodward 和 R.Hoffmann提出)



### 三 前线轨道理论的概念和中心思想

1. **前线轨道和前线电子** (福井谦一提出) 获1981Nobel奖  
已占有电子的能级最高的轨道称为最高已占轨道, 用 **HOMO** 表示。未占有电子的能级最低的轨道称为最低未占轨道, 用 **LUMO** 表示。 **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。

最高已占轨道 (HOMO)

**Highest Occupied Molecular Orbital**

最低未占轨道 (LUMO)

**Lower Unoccupied Molecular Orbital**

## 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。

这是因为分子的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 $\pi$ 分子轨道的一些特点

1.  $\pi$ 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 ( $\sigma_v$ ) 按对称--反对称--对称交替变化。对二重对称轴 ( $C_2$ ) 按反对称--对称--反对称交替变化。
3. 结 (节) 面数由0 $\rightarrow$ 1 $\rightarrow$ 2...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。

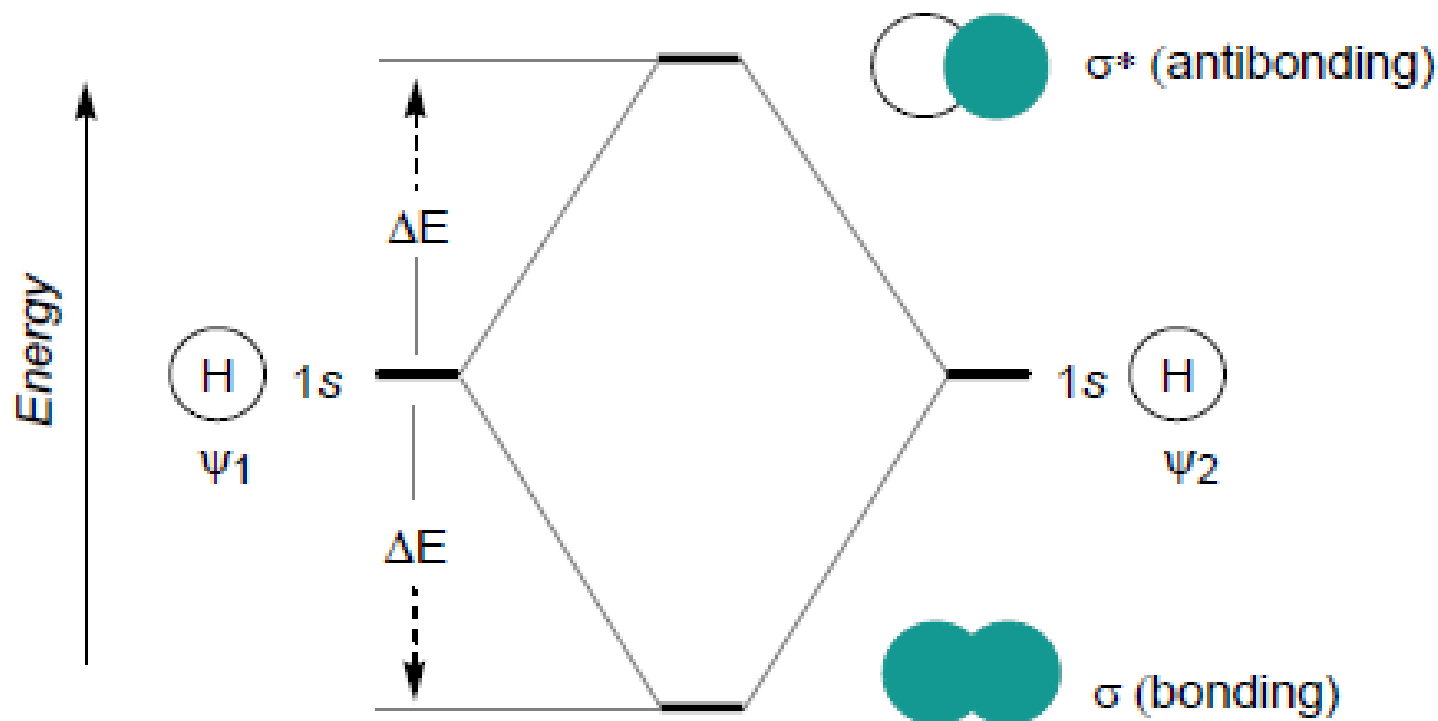
# 四 直链共轭多烯的 $\pi$ 分子轨道的一些特点

Look back again:

## The $H_2$ Molecule (again!!)

Let's combine two hydrogen atoms to form the hydrogen molecule. Mathematically, linear combinations of the 2 atomic 1s states create two new orbitals, one is bonding, and one antibonding:

■ **Rule one:** A linear combination of  $n$  atomic states will create  $n$  MOs.



antibonding

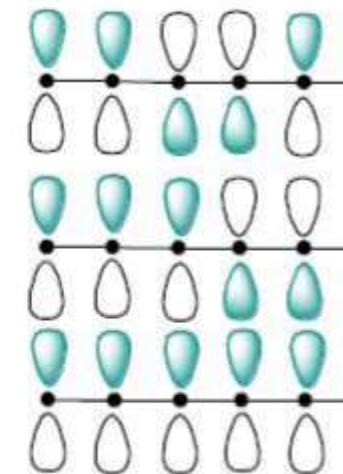
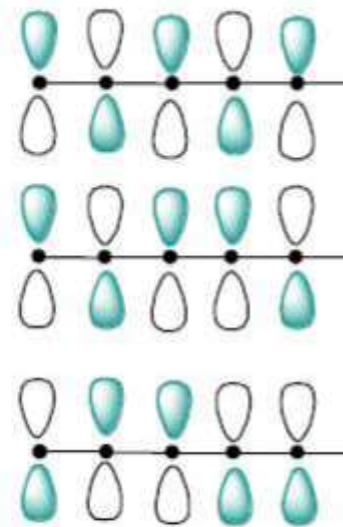
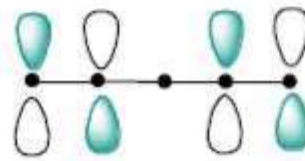
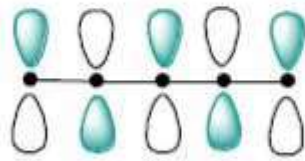
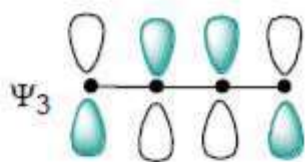
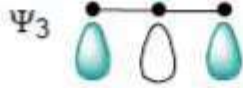
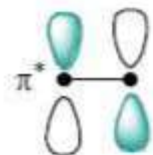
6 p-orbitals

2 p-orbitals

3 p-orbitals

4 p-orbitals

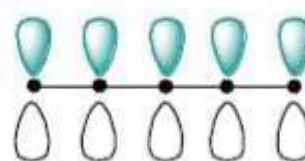
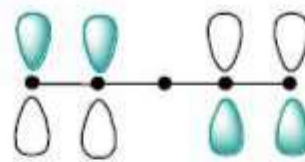
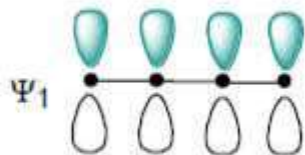
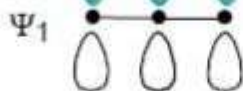
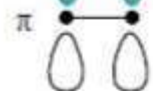
5 p-orbitals



nonbonding



nonbonding



bonding

There are no nodal planes in the most stable bonding MO. With each higher MO, one additional nodal plane is added. The more nodes, the higher the orbital energy.

# 周环反应的主要反应类别

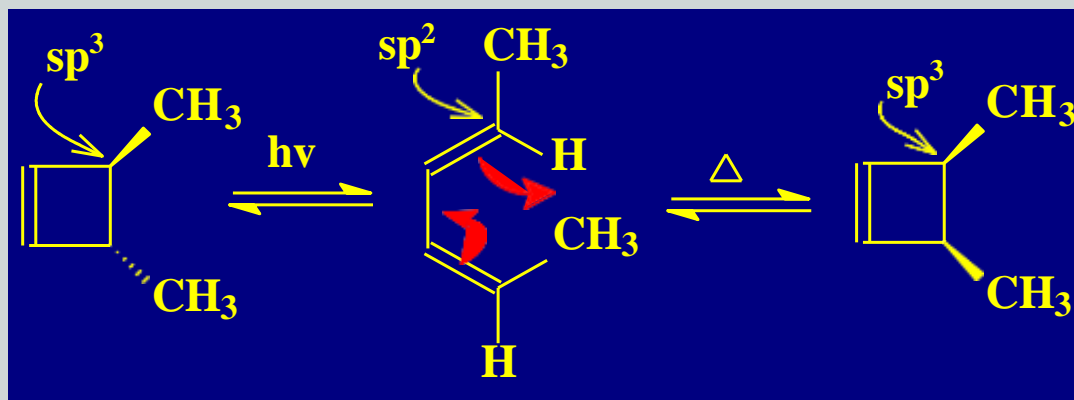
电环化反应

环加成反应

$\sigma$ -迁移反应

# 电环化反应(Electrocyclic Reaction)

定义：在光或热的作用下，共轭多烯烃末端两个碳原子的 $\pi$ 电子环合成一个 $\sigma$ 键，生成少一个双键的环烯烃的反应及其逆反应统称为电环化反应。



反应中p轨道与 $sp^3$ 杂化轨道的相互转化、 $\pi$ 电子与 $\sigma$ 电子的相互转化，伴随 $\pi$ 键的重新组合。反应生成的产物具有立体专一性。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/406050151130010140>