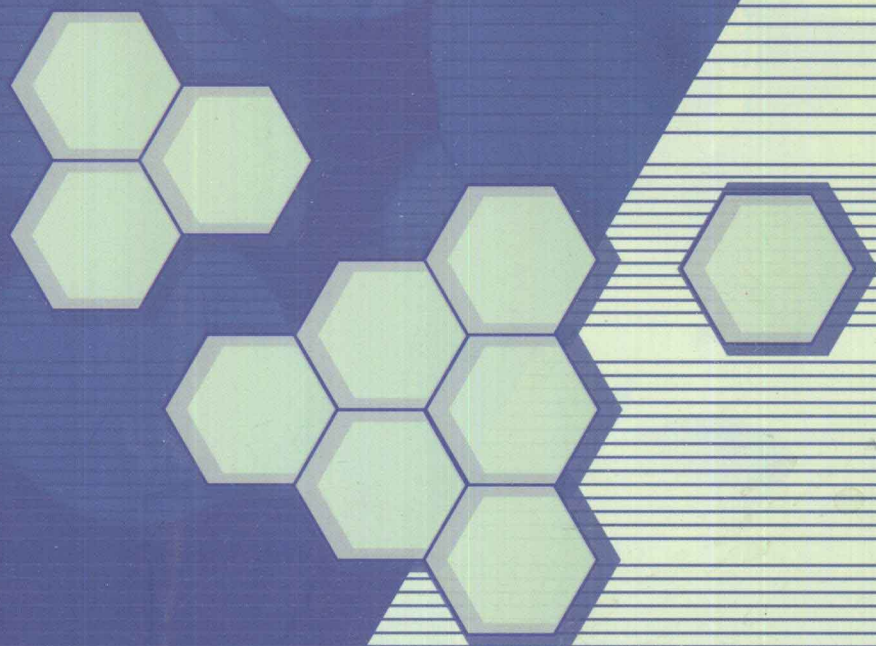


全国高等师范院校化学类规划教材

有机化学 (下册)

主 编 何 兰

副主编 段新方 卢忠林 李华民



科学出版社

全国高等师范院校化学类规划教材

有机化学

(下册)

主 编 何 兰

副主编 段新方 卢忠林 李华民



科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书根据四年制化学类师范生教学基本要求编写而成,具有鲜明的专业针对性。全书分上、下两册,共16章。本书按照有机化合物官能团分类进行章节编排,各类化合物的制备、化学反应和反应机理穿插于相关章节之中,强调知识的完整性和连贯性,章末附有习题,书末附有习题参考答案。本书上册8章主要介绍烷烃、烯、炔,芳香烃,卤代烃,醇、酚、醚的命名、制备方法、化学性质和在合成中的应用,以及光学异构和有机波谱的基本知识与理论。下册8章主要介绍周环反应的基本概念和各种反应,醛、酮、羧酸及其衍生物、含氮化合物、芳杂环化合物和生物碱、糖类、氨基酸、蛋白质和核酸等有机化合物的命名、制备、性质和应用,并简单介绍了有机合成的基本方法。

本书可作为综合性师范院校化学专业的本科生教材,也可作为其他院校相关专业的教材或教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学(下册)/何兰主编. —北京:科学出版社,2011.6

全国高等师范院校化学类规划教材

ISBN 978-7-03-031514-4

I. ①有… II. ①何… III. ①有机化学-师范大学-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第112821号

责任编辑:丁 里 王国华 / 责任校对:李 影

责任印制:张克忠 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

骏杰印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2011年6月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2011年6月第一次印刷 印张:21

印数:1—4 000 字数:530 000.

定价:42.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《有机化学》(下册)编写委员会

主 编 何 兰

副主编 段新方 卢忠林 李华民

统 稿 何 兰 卢忠林

编 委 (按姓氏拼音排序)

邓桂胜 段新方 何 兰 焦 鹏

李华民 李敏峰 卢忠林 申秀民

邢国文 张占斌 自国甫

前 言

有机化学是高等师范院校四年制化学类师范生必修的基础课程之一。本书由北京师范大学联合华东师范大学、湖南师范大学编撰而成。全书采用按官能团种类分章、基本反应机理穿插于相关章节的编排方式,强调知识的完整性和连贯性,章末附有习题,书末附有习题参考答案。

本书编写的特点是:

(1) 在整体编排上注意与中学有机化学知识的衔接,内容上保持适当的深度和广度,为学生将来从事中学化学教学或进一步科研深造奠定坚实的基础。

(2) 介绍各种重要有机物的结构、命名、性质、反应、制备和用途,以及有机合成的基本概念和方法,使学生熟悉有机官能团相互转换的方法并能用以解决一般的合成问题。

(3) 将立体化学的基本知识集中介绍,并与各章节具体有机化合物的学习相结合,使学生可以熟练地书写构造式、构型式、构象式等结构表达式,理解加成、取代、消除、重排等典型有机反应中的立体化学问题。

(4) 将重要反应过程和基本反应机理在相应章节中做重点阐述,使学生理解反应的能线图、过渡态、中间体、速率控制和平衡控制等基本概念,掌握书写重要反应机理的具体过程。

(5) 鉴于紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱和质谱在有机化合物结构表征中的重要用途,本书在“有机波谱”一章中对上述谱学方法进行简单介绍,使学生初步掌握不同类型有机化合物的谱学特征,以及通过有机波谱确定简单有机化合物结构的方法。

(6) 本书给出关键有机化合物、有机反应和有机化学术语的英文名称,为学生阅读相关有机化学英文文献提供有益的帮助。

全书共 16 章,分上、下两册。上册 8 章主要介绍烷烃,烯、炔,芳香烃,卤代烃,醇、酚、醚,以及光学异构和有机波谱的基本知识和理论;下册 8 章介绍周环反应、醛、酮、羧酸及其衍生物、含氮化合物、芳杂环化合物和生物碱、糖类、氨基酸、蛋白质和核酸的基本概念和各种反应,并简要阐述了有机合成的方法与应用。上册主编成莹,副主编邢国文、自国甫、杨海波,统稿成莹、邢国文;下册主编何兰,副主编段新方、卢忠林、李华民,统稿何兰、卢忠林。参加编写的有(按姓氏拼音排序):上册,艾林(第二章)、段新方(第五章)、何兰(第三章)、李华民(第八章)、卢忠林(第六章)、杨海波(第一、七章)、自国甫(第四章);下册,邓桂胜(第十章)、段新方(第十四章)、焦鹏(第九章)、李华民(第十六章)、李敏峰(第十章)、申秀民(第十一章)、邢国文(第十五章)、张占斌(第十二章)、自国甫(第十三章)。

参加本书编写的大多数是长期在教学一线工作的骨干教师。在本书编写过程中,我们参阅了相关的文献,并将其列于书后的参考文献中,在此向这些文献的作者表示感谢。

由于编者水平有限,书中的错误和疏漏在所难免,敬请使用本书的老师和学生批评指正。

编 者

2010 年 11 月

目 录

前言

第九章 周环反应	1
第一节 周环反应及前线轨道理论	1
一、周环反应的特征和主要类型	1
二、分子轨道及其对称性	2
三、前线轨道理论	5
第二节 电环反应	5
一、含义和分类	5
二、电环反应的选择规律	6
三、应用前线轨道理论解释电环反应的选择规律	8
第三节 环加成反应	8
一、含义和分类	8
二、[2+2]环加成	9
三、[4+2]环加成	9
四、环加成反应选择规律的总结	13
第四节 σ 键迁移反应	14
一、含义和分类	14
二、氢原子的[1, j]迁移	14
三、碳原子的[1, j]迁移	15
四、[3,3] σ 迁移	16
五、[i,j] σ 迁移反应选择规律的总结	19
第五节 简易伍德沃德-霍夫曼规则	19
习题	20
第十章 醛、酮	24
第一节 醛、酮的结构和命名	24
一、醛、酮的结构	24
二、醛、酮的命名	24
第二节 醛、酮的物理性质及光谱性质	25
一、醛、酮的物理性质	25
二、醛、酮的光谱性质	26
第三节 醛、酮的化学性质	28
一、羰基的亲核加成反应	28
二、羰基 α -氢的取代反应和缩合反应	42
三、氧化还原反应	53

第四节 醛、酮的制备	61
一、氧化法制备醛、酮	61
二、傅-克酰化反应制备芳香醛、酮	63
三、同碳二卤代物水解和炔烃的水合法制备醛、酮	64
四、羧酸及其衍生物还原制备醛、酮	64
第五节 重要的醛、酮	66
一、甲醛	66
二、乙醛	67
三、苯甲醛	68
四、丙酮	68
五、环己酮	69
第六节 不饱和羰基化合物	69
一、乙烯酮	70
二、 α,β -不饱和醛、酮	71
习题	75
第十一章 羧酸及其衍生物	82
第一节 羧酸的结构、分类和命名	82
一、羧酸的结构	82
二、羧酸的分类	82
三、羧酸的命名	82
第二节 羧酸的物理性质及光谱性质	86
一、羧酸的物理性质	86
二、羧酸的光谱性质	87
第三节 羧酸的化学性质	88
一、酸性	88
二、羧基中羟基的取代反应	92
三、羧基的还原	95
四、脱羧反应	96
五、 α -卤代反应	98
第四节 羧酸的来源和制备	99
一、以烃、醇、醛或甲基酮为原料	100
二、以卤代烃为原料	101
三、以羧酸衍生物为原料	102
第五节 重要的一元、二元羧酸	102
一、甲酸	102
二、乙酸	103
三、苯甲酸	103
四、乙二酸	103
五、己二酸	104

六、丁烯二酸	104
七、苯二甲酸	105
第六节 取代酸	106
一、卤代酸	106
二、羟基酸	106
三、羰基酸	110
第七节 羧酸衍生物	111
一、羧酸衍生物的分类和命名	111
二、羧酸衍生物的物理性质和光谱性质	112
三、羧酸衍生物的化学性质	115
四、酰胺和酯的特殊反应	123
第八节 羧酸衍生物的亲核取代反应机理	127
一、加成-消除反应机理	127
二、酯的水解机理	128
第九节 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯	129
一、乙酰乙酸乙酯	129
二、丙二酸二乙酯	134
第十节 碳酸衍生物	136
一、光气	136
二、尿素	137
三、氨基甲酸酯	137
习题	138
第十二章 含氮化合物	142
第一节 硝基化合物	142
一、硝基化合物的结构和命名	142
二、硝基化合物的物理性质和光谱性质	142
三、硝基化合物的化学性质	143
四、硝基化合物的制备	146
第二节 胺	146
一、胺的结构、分类和命名	146
二、胺的物理性质和光谱性质	148
三、胺的化学性质	151
四、胺的制备	157
五、烯胺与亚胺的烯胺化反应	159
六、重要的胺	162
第三节 重氮化合物和偶氮化合物	162
一、芳香族胺的重氮化反应	163
二、芳香族重氮盐的性质	164
三、重氮甲烷	166

四、偶氮化合物和偶氮染料简介	168
习题	170
第十三章 芳杂环化合物和生物碱	172
第一节 芳杂环化合物的分类和命名	172
一、芳杂环化合物的分类	172
二、芳杂环化合物的命名	172
第二节 五元芳杂环化合物	173
一、五元芳杂环化合物的结构和芳香性	173
二、五元芳杂环化合物的合成	174
三、五元芳杂环化合物的性质	175
四、含呋喃、吡咯、噻吩单元的芳稠杂环化合物	180
五、含两个杂原子的五元芳杂环化合物	181
第三节 六元芳杂环化合物	182
一、吡啶	182
二、吡喃	186
三、喹啉和异喹啉	186
四、嘧啶和嘌呤	189
五、喋啶及其衍生物	191
第四节 生物碱简介	192
一、生物碱的一般性质	192
二、生物碱的提取方法	196
三、生物碱的命名和分类	198
四、几种重要的生物碱	198
习题	199
第十四章 有机合成	201
第一节 有机合成路线设计的基础——有机合成反应	201
一、构建碳链的反应	201
二、缩短碳链的反应	207
三、成环反应	210
第二节 有机合成中的选择性与控制	214
一、有机合成中的选择性	214
二、增强选择性的策略	215
三、官能团的保护	218
第三节 有机合成路线设计	220
一、引言	220
二、逆合成分析法	220
三、基本术语	221
四、逆合成中切断的常用策略	223
五、合成路线的选择策略	226

六、典型化合物的逆合成分析法	226
习题	229
第十五章 糖类	231
第一节 单糖	231
一、单糖的结构	231
二、单糖的反应	237
三、重要的单糖及其衍生物	241
第二节 寡糖	244
第三节 多糖	246
一、多糖的结构	247
二、常见的多糖	247
习题	249
第十六章 氨基酸、蛋白质与核酸	250
第一节 氨基酸	250
一、 α -氨基酸的含义、结构、分类和命名	250
二、 α -氨基酸的构型	252
三、氨基酸的性质	253
四、 α -氨基酸的制法	257
第二节 多肽	261
一、多肽的定义、分类、命名及表示方法	261
二、多肽结构的测定	263
三、人工合成肽键的基本步骤	265
第三节 蛋白质	271
一、蛋白质的组成和分类	271
二、蛋白质的结构	272
三、蛋白质的性质	278
第四节 酶	280
一、酶的分类和命名	280
二、酶促反应的特点	283
三、酶促反应的机理	284
第五节 核酸	284
一、核酸的组成和分类	285
二、核酸的结构	288
三、核酸的性质和生物功能	292
习题	296
习题参考答案	297
参考文献	321

第九章 周环反应

20 世纪早期,化学家对克莱森(Claisen)重排、第尔斯-阿尔德(Diels-Alder)反应和科普(Cope)重排进行了研究,发现上述反应用经典的自由基或离子机理不能作出圆满的解释。1961 年,荷兰莱顿(Leiden)大学的哈文加(Havinga)在研究维生素 D 时发现,在加热或光照条件下,共轭己三烯衍生物发生立体定向的分子内环化反应,生成环己二烯衍生物。美国哈佛(Harvard)大学的伍德沃德(Woodward)在合成维生素 B₁₂ 的过程中,同样发现了共轭己三烯体系与环己二烯体系相互转化的现象。这些立体特异的分子内环化、开环反应用当时已有的化学理论无法作出合理的解释。在总结了大量有机合成实验的基础上,1965 年伍德沃德和霍夫曼(Hoffmann)提出了分子轨道对称性守恒原理,对周环反应的立体选择规律及其影响因素给出了合理解释。

第一节 周环反应及前线轨道理论

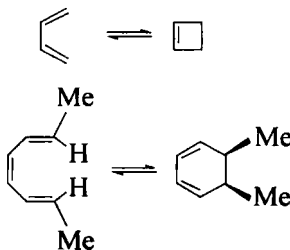
一、周环反应的特征和主要类型

周环反应(pericyclic reaction)是协同反应(concerted reaction)的一种,与上册前几章讨论的离子型和自由基型反应有着显著的差异。这类反应具有以下特点:

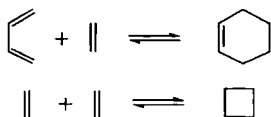
- (1) 反应在加热或光照下进行,并且条件不同,立体选择性也不同。
- (2) 反应很少受溶剂极性、酸碱催化剂、自由基引发剂或抑制剂的影响。
- (3) 反应过程不形成离子型或自由基型中间体。
- (4) 反应通过环状过渡态,按协同的方式进行。
- (5) 反应具有高度立体选择性,得到立体专一的产物。

周环反应遵循微观可逆性原理,正反应和逆反应具有相同的过渡态。周环反应主要分为以下三种类型:

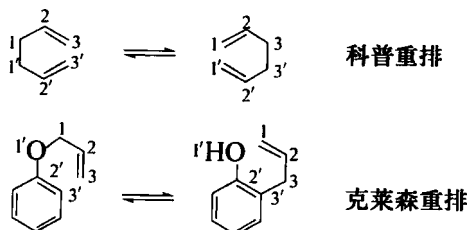
(1) 电环反应(electrocyclic reaction):直链共轭多烯生成环烯烃的反应及其逆反应——环烯烃开环生成直链共轭多烯。



(2) 环加成(cycloaddition)反应:两分子烯烃或多烯转变为环状化合物的反应。



(3) σ 键迁移(sigmatropic rearrangement)反应:反应过程中化合物的一个 σ 键迁移到新的位置。

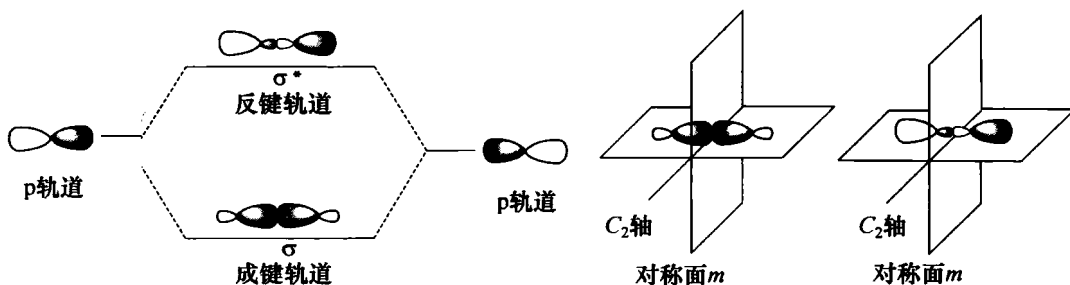


二、分子轨道及对称性

伍德沃德和霍夫曼提出的轨道对称性守恒(conservation of orbital symmetry)原理,即伍德沃德-霍夫曼规则(Woodward-Hoffmann rule),其内容为:对于协同反应,所有参与反应的分子轨道对某一称元素的对称性在反应过程中保持不变。从反应物和产物的分子轨道图像入手,通过分析轨道对称性的变化,可以对反应能否发生、反应的立体化学途径和反应所需要的条件作出定性判断。

分子轨道(molecular orbital, MO)由原子轨道线性组合(linear combination of atomic orbital, LCAO)成,原子轨道线性组合所产生的分子轨道数目与参加组合的原子轨道数目相等。p 原子轨道的相位用上、下两个轨道瓣标记为“+”、“-”(两个轨道瓣的正、负是相对的)或两个轨道瓣标记为不同颜色表示。原子轨道的相位是否匹配会导致电子云密度在原子间的分布增强或减弱,从而导致原子间的成键和反键作用。两个原子轨道以相同的相位重叠所形成的分子轨道,能量比原来的原子轨道低,称为成键轨道(bonding orbital);两个原子轨道以相反的相位重叠所形成的分子轨道,能量比原来的原子轨道高,称为反键轨道(antibonding orbital)。

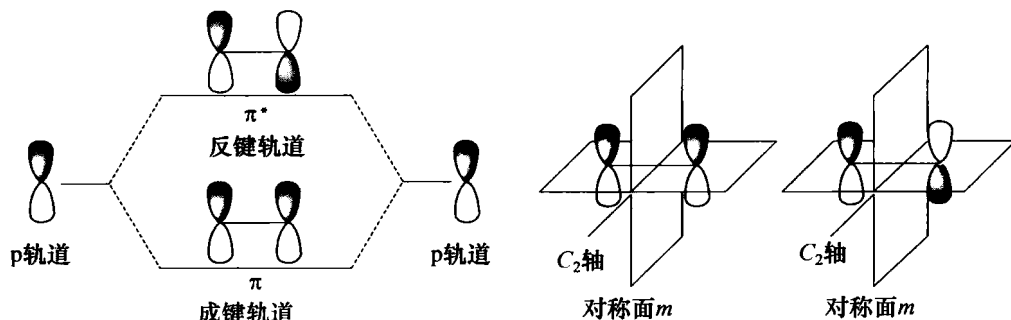
两个 p 轨道重叠可以形成 σ 型分子轨道。以相同的相位重叠得到成键轨道 σ ;以相反的相位重叠则得到反键轨道 σ^* 。



σ 和 σ^* 分子轨道中围绕两个原子核的电子云密度分布不同,对称性也不相同。 σ 轨道对竖直对称面(m)和二重旋转轴(C_2)的对称性分别为对称(symmetric, S)和反对称(antisymmetric, A); σ^* 轨道对竖直对称面和二重旋转轴的对称性则分别为反对称(A)和对称(S)。

除了 σ 型分子轨道, p 原子轨道还可以组合形成 π 型分子轨道。以乙烯为例,两个碳原子的 p 轨道以相位相同的方式重叠,得到成键轨道 ψ_1 ,用 π 表示;两个原子轨道以相位相反的方式重叠,得到反键轨道 ψ_2 ,用 π^* 表示。在 π^* 轨道中,两个碳原子核中间的平面处电子云密度

几乎为零,形成一个节面(nodal plane)。



π 轨道对竖直对称面和二重旋转轴的对称性分别为对称和反对称; π^* 轨道对竖直对称面和二重旋转轴的对称性分别为反对称和对称。

丁二烯的四个碳原子各以一个 p 轨道组合成四个 π 型分子轨道,用 $\psi_1 \sim \psi_4$ 表示(图 9-1)。 ψ_1 没有节面,每两个相邻的 p 轨道都以相同的相位重叠成键,能级最低; ψ_2 有一个节面,C1 和 C2、C3 和 C4 的原子轨道相位相同,可以成键,C2 和 C3 的原子轨道相位相反,形成反键,总的来说是成键的,能级较低; ψ_3 有两个节面,C2 和 C3 的原子轨道成键,C1 和 C2、C3 和 C4 原子轨道间形成反键,总的来说是反键的,能级较高; ψ_4 有三个节面,每两个相邻原子轨道的相位都是相反的,形成三个反键,能级最高。由此可见,分子轨道的能级随着节面数的增加而升高。组成丁二烯分子的四个碳原子的 p 电子两两成对地进入成键轨道 ψ_1 和 ψ_2 ,丁二烯在基态时的电子组态可表示为 $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^0 \psi_4^0$ 。

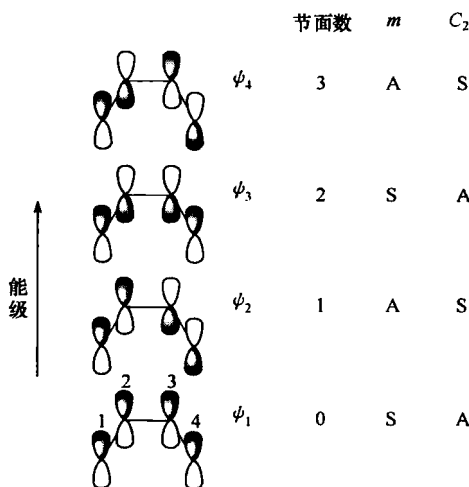


图 9-1 丁二烯分子轨道示意图

丁二烯的分子轨道按能级从低到高($\psi_1 \sim \psi_4$)的顺序,对 m 平面的对称性依次为 S、A、S、A;对 C_2 轴的对称性则依次为 A、S、A、S。

己三烯有六个共轭碳原子,形成六个 π 分子轨道,包含六个 π 电子。 ψ_1 、 ψ_2 和 ψ_3 是成键轨道, ψ_4 、 ψ_5 和 ψ_6 是反键轨道(图 9-2)。按照 $\psi_1 \sim \psi_6$ 的顺序,分子轨道的能级逐渐升高,节面数依次为 0、1、2、3、4、5,对 m 平面的对称性依次为 S、A、S、A、S、A,对 C_2 轴的对称性依次为 A、S、A、S、A、S。基态时电子组态为 $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2$ 。

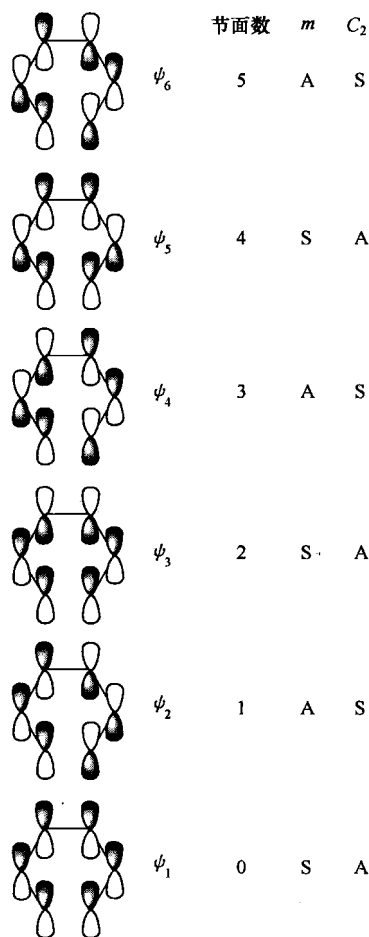


图 9-2 己三烯分子轨道示意图

辛四烯的八个共轭碳原子可形成八个 π 分子轨道, 其中 $\psi_1 \sim \psi_4$ 为成键轨道, $\psi_5 \sim \psi_8$ 为反键轨道。基态时电子组态为 $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^2$, ψ_4 和 ψ_5 的分子轨道相位图如图 9-3 所示。

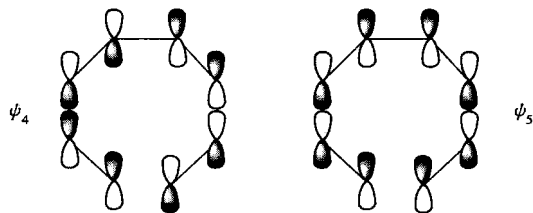


图 9-3 辛四烯分子轨道示意图

含有 n (偶数)个共轭碳原子的直链体系有 $n/2$ 个成键轨道和 $n/2$ 个反键轨道, 并且所有的分子轨道都具有对称性。对于体系存在的 m 平面或 C_2 旋转轴的对称元素来说, 分子轨道或者是对称的, 或者是反对称的, 而没有非对称的。从能级最低的分子轨道 ψ_1 起, 各轨道对 m 平面的对称性按 S 和 A 依次交替变化; 对 C_2 轴的对称性变化规律则正好相反, 按 A 和 S 依次交替变化。同一个分子轨道对 m 平面和 C_2 轴的对称性正好相反, 对 m 平面对称的, 则对 C_2 轴是反对称的, 反之亦然。当分子轨道对 m 平面对称时, 两端的原子轨道的相位必定相同; 当分子轨道对 C_2 轴对称时, 两端的原子轨道的相位必定相反。

三、前线轨道理论

对周环反应的解释,目前主要有三种理论:前线轨道理论、能级相关理论和芳香过渡态理论。本章重点讨论前线分子轨道理论(frontier molecular orbital,FMO),并利用这一理论解释周环反应的立体选择规律。

前线分子轨道理论由日本京都大学的量子化学家福井谦一(Fukui)于1952年提出。福井谦一以量子力学和化学键理论为基础,提出了“前线电子”的概念,并由此发展出前线分子轨道理论。前线轨道理论认为分子中存在着类似于单个原子中的“价电子”的前线电子,分子间的化学反应主要由这些前线电子的相互作用实现。与前线电子相关联的轨道称为前线轨道,包括分子中能级最高的已占有电子的轨道(highest occupied molecular orbital)和能级最低的未占有电子的轨道(lowest unoccupied molecular orbital)。前者称为最高占有轨道,用HOMO表示;后者称为最低未占轨道,用LUMO表示。福井谦一认为,HOMO对电子的束缚较弱,具有电子给体的性质;LUMO对电子的亲合力较强,具有电子受体的性质。周环反应能否进行、进行的方式以及立体化学选择规律只与前线轨道有关,取决于前线分子轨道的对称性。

以乙烯为例,对共轭烯烃分子中HOMO和LUMO进行归属。乙烯分子有12个价电子(碳原子的1s电子除外),与其相应的是12个分子轨道(图9-4)。基态时,六个成键轨道中各占有两个电子, π 轨道(ψ_1)的能级最高,是乙烯的HOMO。在六个空轨道中, π^* 轨道(ψ_2)的能级最低,是乙烯的LUMO。

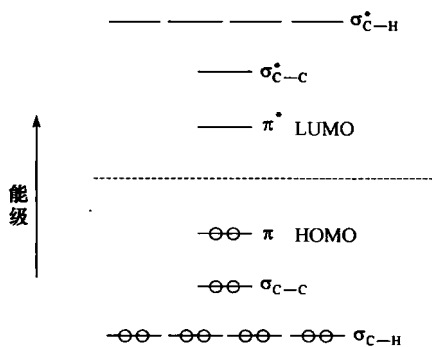


图 9-4 乙烯分子的 HOMO 与 LUMO 归属

一些常见共轭体系的 HOMO 与 LUMO 的归属,以及这些前线轨道的相位见表 9-1。

表 9-1 常见共轭体系前线轨道的相位

共轭体系	HOMO		LUMO	
	轨道	相位	轨道	相位
乙烯	ψ_1	++	ψ_2	+-
丁二烯	ψ_2	++--	ψ_3	+--+
己三烯	ψ_3	++--++	ψ_4	+--++-
辛四烯	ψ_4	++--++--	ψ_5	+--++-+

第二节 电环反应

一、含义和分类

电环反应是指直链共轭 π 电子体系两端的碳原子形成一个 σ 键,伴随其余 π 电子重新组合的分子内环化反应及其逆反应。根据直链共轭烯烃中 π 电子的数目,可以将共轭烯烃分为两大类:含有 $4n$ 个 π 电子的体系和含有 $(4n+2)$ 个 π 电子的体系。例如,丁二烯($n=1$)和辛四

烯($n=2$)都属于 $4n$ 体系,己三烯则属于 $(4n+2)$ 体系($n=1$)。

二、电环反应的选择规律

1. $4n$ π 电子体系

1,3-丁二烯体系发生电环反应时,C1—C2 和 C3—C4 的键轴要同时旋转才能使 C1 和 C4 的原子轨道互相重叠(图 9-5)。如果两个键轴都沿顺时针或者逆时针方向旋转,则称为顺旋(conrotation);如果两个键轴分别沿不同方向旋转,即一个沿顺时针方向,另一个沿逆时针方向,则称为对旋(disrotation)。加热时,1,3-丁二烯体系处于基态,电子组态为 $\psi_1^2\psi_2^2$,对反应起决定作用的 HOMO 是 ψ_2 ,它具有 C_2 对称性。反应按顺旋方式进行时,C1 和 C4 的原子轨道以相同的相位重叠,可以形成 σ 键,称这一过程是对称允许的。如果反应按对旋方式进行,C1 和 C4 的原子轨道以相反的相位重叠,不能形成 σ 键,称这一过程是对称禁阻的。对称禁阻是指这类反应按协同的方式进行时需要很高的活化能,因而很难发生,但是不排除反应按其他途径(如自由基机理)进行的可能性。

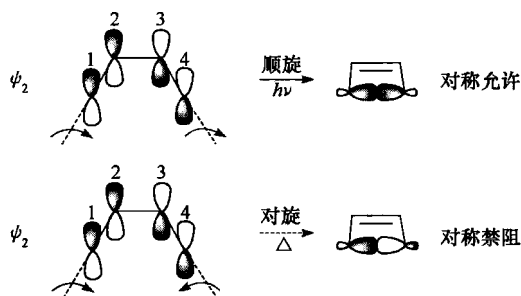


图 9-5 加热下丁二烯体系电环反应轨道示意图

光照时,1,3-丁二烯体系处于激发态,一个电子由 ψ_2 跃迁至 ψ_3 ,电子组态为 $\psi_1^2\psi_2^1\psi_3^1$,HOMO 为 ψ_3 ,它具有平面对称性(图 9-6)。反应按对旋方式进行时,C1 和 C4 的原子轨道可以发生同相位重叠,形成 σ 键,是对称允许的。如果反应按顺旋方式进行,C1 和 C4 的原子轨道以相反的相位重叠,不能形成 σ 键,因而是对称禁阻的。

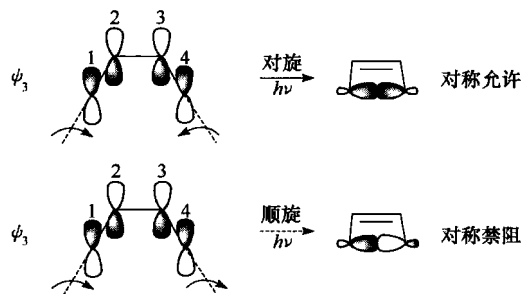
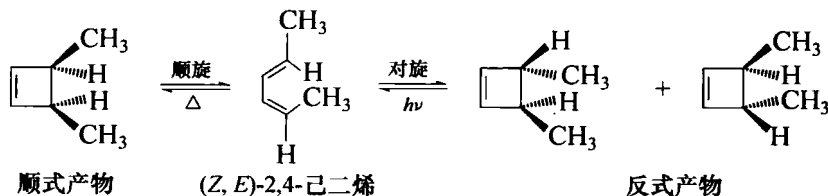


图 9-6 光照下丁二烯体系电环反应轨道示意图

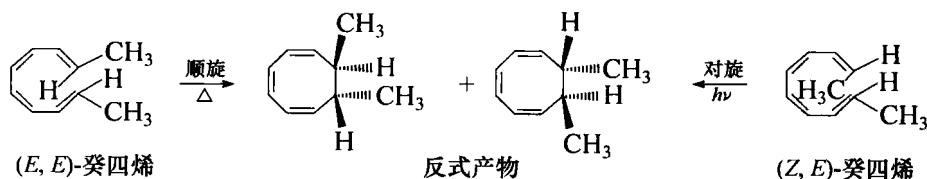
其他 $4n$ 体系电环反应的规律与丁二烯体系类似。例如,辛四烯体系在基态($\psi_1^2\psi_2^2\psi_3^2\psi_4^2$)时的 HOMO(ψ_4)具有 C_2 对称性,顺旋关环是对称允许的;激发态($\psi_1^2\psi_2^2\psi_3^2\psi_4^1\psi_5^1$)时的 HOMO(ψ_5)具有平面对称性,对旋关环是对称允许的。

由丁二烯生成环丁烯的反应,加热或光照条件下立体选择性的差别不易区分。对于较为

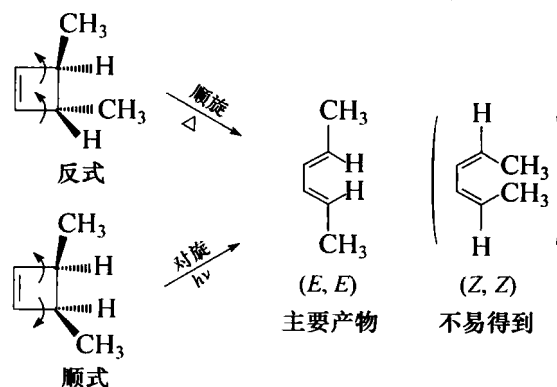
复杂的分子,电环反应立体选择性的差别就会体现出来。例如,(*Z,E*)-2,4-己二烯热化学条件下电环合产物为顺式 3,4-二甲基环丁烯;光化学条件下电环合产物则是反式 3,4-二甲基环丁烯,并且反式产物有两种异构体。



又如,(*E,E*)-癸四烯加热下的电环反应产物和(*Z,E*)-癸四烯光照下的电环反应产物具有相同的构型,都是反式 7,8-二甲基环辛三烯。



在推测电环反应产物的构型时,还应考虑空间位阻的因素对反应立体选择性的影响。例如,反式 3,4-二甲基环丁烯受热顺旋开环和顺式 3,4-二甲基环丁烯光照下对旋开环的主产物均为(*E,E*)-2,4-己二烯,位阻较大的(*Z,Z*)-己二烯不易生成。



2. $(4n+2)\pi$ 电子体系

对于 1,3,5-己三烯体系(图 9-7),加热条件下的基态($\psi_1\psi_2\psi_3$)时 HOMO 为 ψ_3 ,按对旋方式反应,C1 和 C6 的原子轨道可以同相位重叠,形成 σ 键;光照条件下的激发态($\psi_1\psi_2\psi_3\psi_4$)时 HOMO 为 ψ_4 ,按顺旋方式反应,C1 和 C6 的原子轨道可以同相位重叠,形成 σ 键。

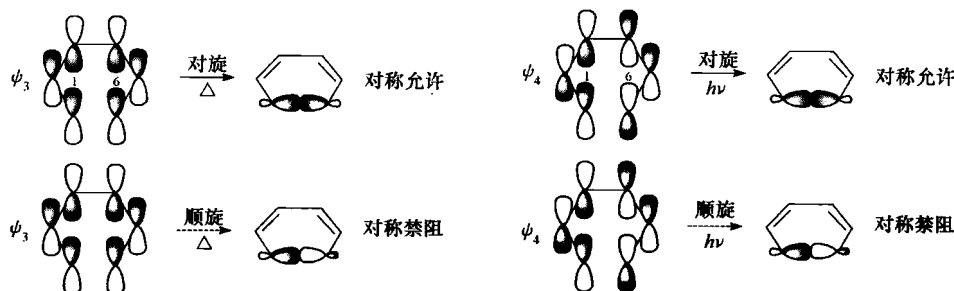


图 9-7 己三烯体系电环反应轨道示意图