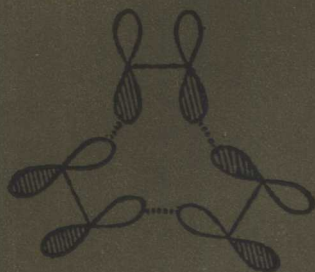


高等学校教学参考书



分子轨道对称守恒原理及其 在有机化学中的应用

刘宗明 编



高等教育出版社

高等学校教学参考书

分子轨道对称守恒原理及其 在有机化学中的应用

刘 宗 明 编

高 等 教 育 出 版 社

高等学校教学参考书
**分子轨道对称守恒原理
及其在有机化学中的应用**

刘宗明 编

*

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行
青浦任屯印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 7.625 字数 180,000

1982年12月第1版 1983年9月第1次印刷

印数 00,001—8,500

书号 13010·0838 定价 1.15 元

前 言

本书是围绕 Woodward, Hoffmann 著“分子轨道对称性守恒”一书所提出的几种周环反应的理论和选择规则进行通俗解说的教学参考资料。编写时还注意了结合教学过程和初学者容易出现的问题,吸取了国内外化学教科书中有关这方面的通俗论述,以便具有普通有机化学知识的读者阅读。个别内容涉及简单分子轨道理论计算问题时用小字排印。

书中主要介绍了与分子轨道对称守恒原理有关的前沿轨道、能级相关和芳香过渡态三种协同反应理论,以及它们在电环、环加成、 σ 键迁移三种主要周环反应方面的应用和对各种周环反应立体化学选择规则的论证。最后例举了分子轨道对称守恒原理在加成、取代及催化等有机反应方面的应用,有些理论和观点可能还是“某家之说”,并非定论。

书后所附参考资料多是综合性文献,原始文献一般是直接引用过的。有关教科书性质的资料只是在引用其具有特性的内容时注出。

本书承大连工学院任友达同志审阅,并经工科化学教材编审委员会有机化学编审小组徐寿昌同志复审,提出了不少宝贵修改意见。编写过程中得到了大连工学院袁万钟、周科衍等老师的指导和帮助。但由于编者水平所限,一定会有不少缺点和差错,欢迎读者批评指正。

编 者

一九八二年四月

目 录

第一章 分子轨道对称守恒原理的概况及有关知识	1
§ 1.1 分子轨道对称守恒原理的概况	1
(一) 发展概况	1
(二) 内容概况	6
(三) 创始者概况	7
§ 1.2 周环反应	8
(一) 电环反应	8
(二) 环加成反应	10
(三) σ 键迁移反应	10
(四) 周环反应的特点	11
§ 1.3 基元反应、协同反应和分步反应	12
§ 1.4 轨道的相互作用	14
§ 1.5 分子轨道的对称与反对称	16
§ 1.6 共轭多烯的 π 轨道及其对称性	19
(一) 乙烯	19
(二) 丁二烯	20
(三) 己三烯	23
(四) 烯丙基体系	24
(五) 戊二烯基体系	25
(六) 直链共轭多烯 π 轨道的简便计算	26
(七) 几条规律	27
§ 1.7 光照与加热	28
§ 1.8 同面键合与异面键合	31
(一) π 键	31
(二) σ 键	32
(三) 单个 p 轨道	33
第二章 协同反应的理论	34
§ 2.1 前沿轨道理论	34

(一) 单分子反应	36
(二) 双分子反应	38
(三) 对称允许与对称禁阻	40
§ 2.2 能级相关理论	40
(一) 轨道能级相关图	40
(二) 状态能级相关图	46
§ 2.3 芳香过渡态理论	50
(一) Hückel 体系与 Möbius 体系	50
(二) Dewar-Zimmerman 规则	54
§ 2.4 唐敖庆对分子轨道对称守恒原理的发展	58
第三章 电环反应	63
§ 3.1 环丁烯体系的开环反应	63
§ 3.2 己三烯体系的电环反应及电环反应的选择规则	67
(一) 己三烯体系的电环反应	67
(二) 电环反应的一般选择规则	68
§ 3.3 通过能级相关方法推论电环反应的选择规则	70
§ 3.4 电环反应的芳香过渡态理论	73
§ 3.5 电环反应的实例	75
(一) 共轭多烯分子的电环反应	76
(二) 烯丙基体系的电环反应	85
(三) 戊二烯基体系的电环反应	91
习题	92
第四章 环加成反应	97
§ 4.1 环加成反应的能级相关图	98
(一) $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ 环加成反应	98
(二) $[\pi 4_s + \pi 2_s]$ 环加成反应	103
§ 4.2 环加成反应的选择规则	107
(一) 同面-同面 $[m_s + n_s]$ 环加成	107
(二) 同面-异面 $[m_s + n_a]$ 环加成	108
(三) 环加成反应的选择规则	110
§ 4.3 环加成反应的前沿轨道理论	111
(一) $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ 光化学反应	111
(二) $[\pi 2_s + \pi 2_s]$ 热化学反应	112

§ 4.4 环加成反应的芳香过渡态理论	114
(一) $[2\pi+2\pi]$ 环加成	114
(二) $[4\pi+2\pi]$ 环加成	115
(三) $[m+n]$ 环加成	116
§ 4.5 电环反应可看作环加成反应的特例	117
§ 4.6 环加成反应理论的应用	119
(一) $[2+2]$ 环加成	119
(二) $[4+2]$ 环加成	122
(三) 其他多电子体系的环加成	127
§ 4.7 非协同的 $[2+2]$ 环加成	129
(一) 经过离子型中间体的 $[2\pi+2\pi]$ 环加成	130
(二) 经过自由基中间体的 $[2\pi+2\pi]$ 环加成	131
习题	132
第五章 σ 键迁移反应	137
§ 5.1 σ 键迁移的类型和方式	137
(一) $[i, j]$ 迁移和 $[1, j]$ 迁移	137
(二) 同面迁移和异面迁移	138
§ 5.2 $[1, j]$ σ 键迁移反应	138
(一) $[1, j]$ 迁移的前沿轨道理论	138
(二) $[1, 3]$ 迁移	143
(三) $[1, 5]$ 迁移	144
(四) $[1, 7]$ 迁移	147
§ 5.3 碳的 $[2_s+2_s]$ $[1, 3]$ 同面迁移	148
§ 5.4 σ 键迁移反应是环加成反应的特例	150
§ 5.5 $[i, j]$ σ 键迁移反应	151
(一) $[i, j]$ 迁移的前沿轨道理论	151
(二) Cope 重排反应	154
(三) Claisen 重排反应	156
(四) $[5, 5]$ 迁移	161
§ 5.6 σ 键迁移反应的芳香过渡态理论	162
(一) 氢原子的 $[1, j]$ 迁移	162
(二) 碳的 $[1, j]$ 迁移	163
(三) $[i, j]$ 迁移	164

§ 5.7 离子型反应的 σ 键迁移	166
(一) [1, 2] 迁移	166
(二) [1, 4] 迁移和 [1, 6] 迁移	168
(三) [2, 3] 迁移——内酯盐重排	169
(四) [3, 4] 迁移	170
习题	172
第六章 周环反应的普遍选择规则	176
§ 6.1 普遍选择规则	176
§ 6.2 普遍选择规则的应用	176
(一) 电环反应	177
(二) 环加成反应	178
(三) σ 键迁移反应	180
§ 6.3 芳香过渡态理论对普遍选择规则的论证	183
第七章 次级效应和周边选择性	185
§ 7.1 次级效应要讨论的问题	185
(一) 内式环加成与外式环加成	185
(二) [3, 3] σ 键迁移反应的过渡状态问题	186
§ 7.2 前沿轨道的次级效应	188
(一) 环加成反应的次级效应	188
(二) [3, 3] σ 键迁移反应的次级效应	190
§ 7.3 能级相关理论对 [3, 3] σ 键迁移反应过渡状态的论证	191
§ 7.4 周环反应的周边选择性	198
第八章 分子轨道对称守恒原理在其他有机反应中的应用	203
§ 8.1 加成反应	203
(一) 氢、卤素对单烯烃的协同加成是对称禁阻的	203
(二) 卤素对单烯烃的分步加成	206
(三) 氯化氢对乙烯的加成	207
(四) 氢、卤素对丁二烯的加成	208
§ 8.2 取代反应	208
(一) S_N2 反应	208
(二) S_E2 反应	211
§ 8.3 催化加氢	212

§ 8.4 有机金属络合催化.....	214
(一) [2+2]环加成.....	214
(二) 价键异构化.....	217
习题参考答案.....	222
参考资料.....	230

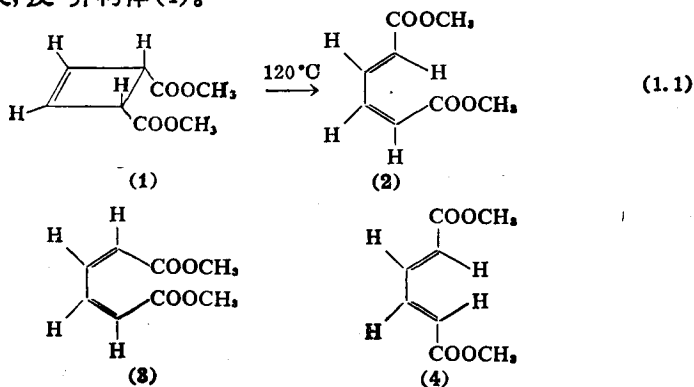
第一章 分子轨道对称守恒原理的概况 及有关知识

§1.1 分子轨道对称守恒原理的概况

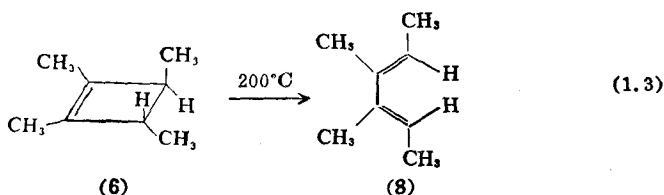
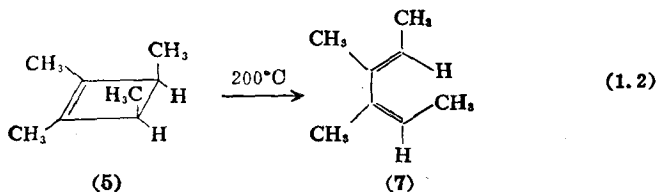
(一) 发展概况^[1,2]

本世纪的早期, 化学家们对 1912 年发现的 Claisen 重排、1928 年发现的 Diels-Alder 反应和 1940 年发现的 Cope 重排进行了大量的研究, 发现这些反应不大受溶剂极性的影响, 不被酸或碱所催化, 也不受引发剂和抑制剂的作用, 并且具有立体化学专属性。这些特点用经典的自由基历程或离子历程都不能作出满意的说明, 同时也蕴育着新理论的产生。

1958 年西德化学年报报导了 Vogel 在研究环丁烯衍生物的热稳定性时, 发现一个有趣的反应 (1. 1), 他把顺-3, 4-二羧甲氧基环丁烯 (1) 加热到 120°C, 使其开环变成丁二烯的衍生物, 只得到了顺, 反-1, 4-二羧甲氧基-1, 3-丁二烯 (2), 而没有顺, 顺-异构体 (3) 和反, 反-异构体 (4)。

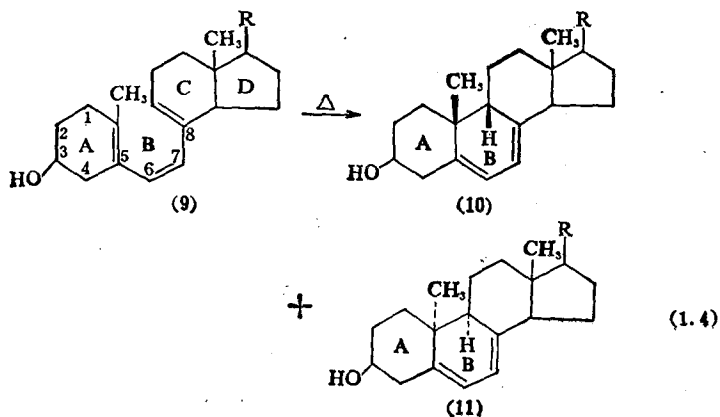


一年后, Criegee 和 Nold 将顺式(5)和反式(6)的 1, 2, 3, 4-四甲基环丁烯加热, 则分别生成顺, 反-和顺, 顺-2, 4-己二烯衍生物, 如(7)和(8)。

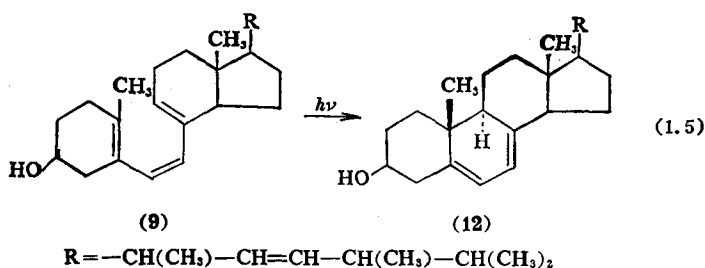


在当时, 化学家们对这些立体专属性的反应, 只是感到新奇, 而不能作出合理的解释。

1961 年, 荷兰 Leiden 大学的 Havinga 等, 在研究维生素 D



化学的过程中,发现了己三烯^①衍生物与环己二烯衍生物互相转化的立体化学反应(1.4)、(1.5)。他们把骨化醇(precalciferol)(9)加热使其环化得到焦骨化醇(pyrocalciferol)(10)和异焦骨化醇(isopyrocalciferol)(11),环化后,B环上的甲基和氢,都在环的同侧,是顺式产物如(1.4)。如果使(9)在光照的条件下进行环化反应,则得到麦角甾醇(ergosterol)(12),此时B环上的甲基和氢分别在环的两侧,是反式产物如(1.5)。

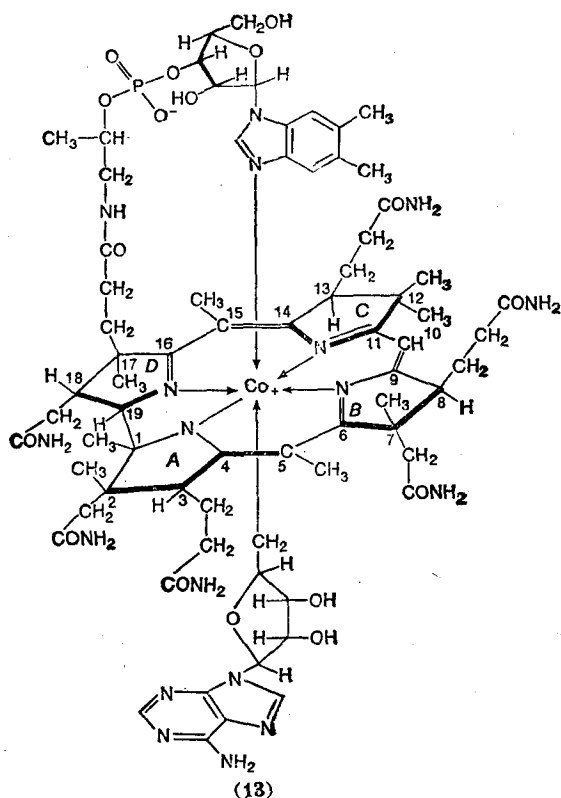


当时,同校的 Oosterhoff 曾对 Havinga 的发现作了很好的解释。他认为“加热和光照所引起的环化反应,在立体化学方面的差别,可能受另外的因素影响,即共轭己三烯体系的最高占有轨道的对称性。在光激发态的最高占有轨道对于垂直于6,7-键的平面是反对称的,因而按‘顺式’环化是不利的。”这样的解释,可以说已接近分子轨道对称守恒原理的大门,可惜的是 Oosterhoff 没有再前进一步,把它发展成系统的理论,因此没有引起广泛的注意。

1964 年,福井谦一(Fukui)在考察了大量的 Diels-Alder 反应的基础上指出,双烯组分的最高占有轨道和亲双烯组分的最低空轨道的对称性,对这类反应起着支配作用^[3]。

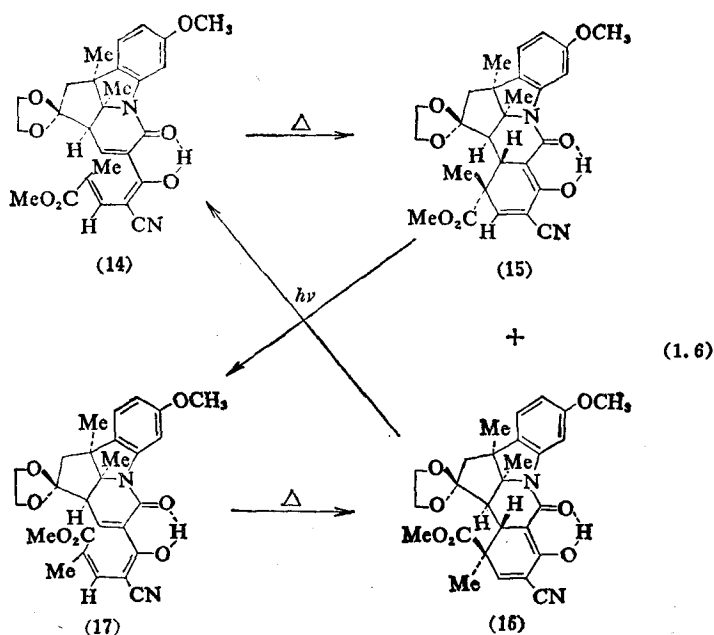
差不多与 Havinga 进行维生素 D 研究的同时,对维生素 B₁₂(13)(下记 VB₁₂)的全合成工作,正在国际间紧张地展开。VB₁₂是

① 凡未标记双键位置的多烯烃,均指共轭多烯烃。



最复杂的天然化合物之一，它的全合成工作，在 1972 年由 Woodward 宣告完成。这是由 19 个国家，100 多位化学家参加，经过 11 年共同努力和协作的成果^[4,5]。

Woodward 在合成 VB₁₂ 的 A 环过程中遇到了一些意外的反应(1.6)。他曾期望将化合物(14)加热制取(16)，却意外地得到了(15)，二者在结构上的差别，仅仅在于 Me—和 MeCO₂—这两个基团在环上的位置不同，(15)的甲基在环的上方，不是需要的化合物。通过进一步实验研究发现，将(15)用光照射后，则发生开环反应，得到产物(17)。(17)再受热后，又发生立体定向的环化反应，



才得到所希望的甲基在环下方的产物(16)。而将(16)经过光照处理,又立体定向地开环转变成起始的反应物(14)。可以看到,在这里发生了共轭己三烯体系的两个立体定向的受热环化反应和两个立体定向的光照开环反应。

Woodward 并没有放过这些偶然出现的现象,他认为这些相互关联的反应是“一组绝妙的事实”。他通过这一系列的实验,并结合以前和其他类型反应的实验结果,做了大量深入的研究,认识到光和热在反应中的不同作用和反应的立体化学途径的差别,必然受到一个前人尚未认识的更重要的因素所控制。经过 Woodward 和他的共事者、青年量子化学家 Hoffmann,从实践和理论两方面共同努力,终于找到了这个控制化学反应进程的重要因素,这就是分子轨道的对称性。

1965年, Woodward 和 Hoffmann 把他们发现的规律, 以几篇通信的形式^[6~10]在美国化学会志上发表了, 这就是“分子轨道对称守恒原理”, 在国外通常称为“Woodward-Hoffmann 规则”。这时, 对于化学界来说, 已经有很长一段时间没有出现什么新理论了, Woodward 等的通信一发表, 在化学界很快就出现了一股“分子轨道对称守恒热”, 各国的化学杂志连续不断地发表文章, 有的对 Woodward 等提出的某些事实和预言进行验证、探讨出现的例外, 有的对这个新理论进行解说和评述, 有的则用新的观点和方法引伸推广这个规律。这种现象在化学史上是不多见的。1970年, Woodward 和 Hoffmann 又以高屋建瓴的姿态, 将这一段时间的文献进行归纳和概括, 出版了“分子轨道对称性守恒”一书^[11], 使这一理论进一步系统化、经典化。

(二) 内容概况^[12,13]

“分子轨道对称守恒原理”认为, 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。对于一个基元反应或协同反应(§1.3)来说, 按反应物与产物的分子轨道对称性一致的方式发生, 或者更简洁地说, 在协同反应中分子轨道对称性守恒。因此, 对于一个协同反应, 通过分析反应所涉及的分子轨道对称性的变化, 就可以定性地判断反应发生的可能性和立体化学途径, 以及反应进行的条件。运用这一原理时, 可以免除复杂的量子化学计算, 而只从分析反应物与产物的分子轨道图象入手, 来研究反应机理, 判断反应的进程, 所以比较方便和直观, 也便于一般化学工作者理解和运用。

分子轨道对称守恒原理是在总结大量有机合成实验经验规律的基础上, 把量子化学的分子轨道理论用于研究分子的动态性质和反应体系所取得的成就, 所以它被认为是有机化学理论领域内, 在近几十年内所取得的一次重大突破。十几年来, 它经受了多方

面的实践考验,证明它有强大的生命力,它说明和预言了许多化学反应,推动和指导着有机合成的研究和发展,应用范围不断扩大。除了周环反应(§1.2)之外,目前已被引用到其他领域中去,如某些加成、取代反应,金属有机反应,无机反应,配位络合物反应,均相催化、络合催化反应,以及分析自由基反应机理等方面。近年来,光化学反应发展很快,这个理论也起了一定的推动作用。

分子轨道对称守恒原理也和其他理论一样,只是一个相对真理,并不能说明化学世界的一切问题,它对于协同反应的说明,还只能得出一些定性的结果,对于周环反应的周边选择性(§7.4)则不能作出解释,遇到空间效应等问题,例外的情况也不少。因此,这个理论还有待于进一步发展和完善。

(三) 创始者概况

Robert Burns Woodward^[14](1917~1979)是美国著名有机化学家,哈佛大学教授。他对有机化学很多领域都曾做出重要贡献,在合成天然有机化合物方面的成就尤其突出。早在四十年代,他就合成了金鸡纳碱、常生草碱。五十年代中,又先后合成了马钱子碱、利血平、胆甾醇、皮质酮及叶绿素等天然有机化合物,并确定了一系列四环素类抗生素的结构。“由于对有机化学分析方法和合成方法的贡献”,获得了1965年度的 Nobel 化学奖金。他不但精于合成,富有实际经验,而且在有机化学理论方面也有很深的造诣。在他的早期工作中,即对 Diels-Alder 反应的机理有过深入的研究。他在有机合成的实践过程中,都是充分运用现有的有机化学理论知识作为合成路线的设计基础,并取得了很大的成功。1960年,当他完成了叶绿素的合成后,即与瑞士苏黎世高等工业学院的 A. Eschenmoser 教授合作,并分工领导了 VB₁₂(13)的全合成工作。Woodward 承担了主攻合成包括6个不对称碳原子的 A、D 环的任务,就在这个过程中,他不失时机地抓住了不符合现

有理论预期的实验结果,和他的同事 Hoffmann 一起进行了深入的研究,提出了分子轨道的对称性控制化学反应进程的基本思想。

Roald Hoffmann^[15], 1937 年生于波兰。1958 年毕业于美国哥伦比亚大学化学系, 1962 年取得了量子化学博士学位。他在量子化学领域中的一项突出贡献是发展了 Wolfsberg 等提出的推广的 Hückel 分子轨道方法(EHMO), 将其广泛地用于处理有机分子。1965 年, 他与 Woodward 一起, 运用分子轨道理论分析和概括了协同反应的规律, 为分子轨道对称守恒原理提供了理论根据。近年来, 他从事基态及激发态分子的电子结构, 特别是金属有机物电子结构的研究。他与日本量子化学家福井谦一共同获得 1981 年度的 Nobel 化学奖金。

§1.2 周环反应^[16]

分子轨道对称守恒原理是在研究周环反应的过程中产生和发展起来的, 为了引出这一理论要讨论解决的问题, 我们先初步介绍一下周环反应。

周环反应是指在化学反应过程中能形成环状过渡状态的一些协同反应, 包括电环反应、环加成反应、 σ 键迁移反应、螯变反应等几个类型。

(一) 电环反应

在 § 1.1 (一) 中所列举的反应(1.1)~(1.6)都属于电环反应。它是指链状共轭多烯的 π 体系两端两个碳原子, 连接生成一个 σ 键, 构成环状化合物的反应及其逆反应。也就是链状共轭多烯与环烯相互转化的一类反应。更简单的例子如反应 (1.7)。在这一组反应中, 在加热的条件下, 反应物(18)只生成产物(20)而无(21), 反应物(19)只生成产物(21)而无(20); 但在光照的条件下, (18)只生成(21)而无(20), (19)只生成(20)而无(21)。