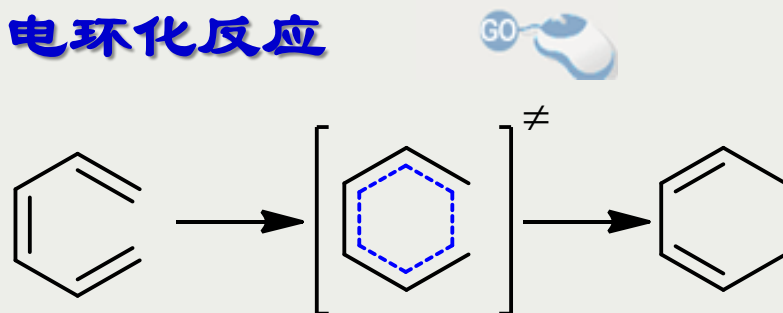
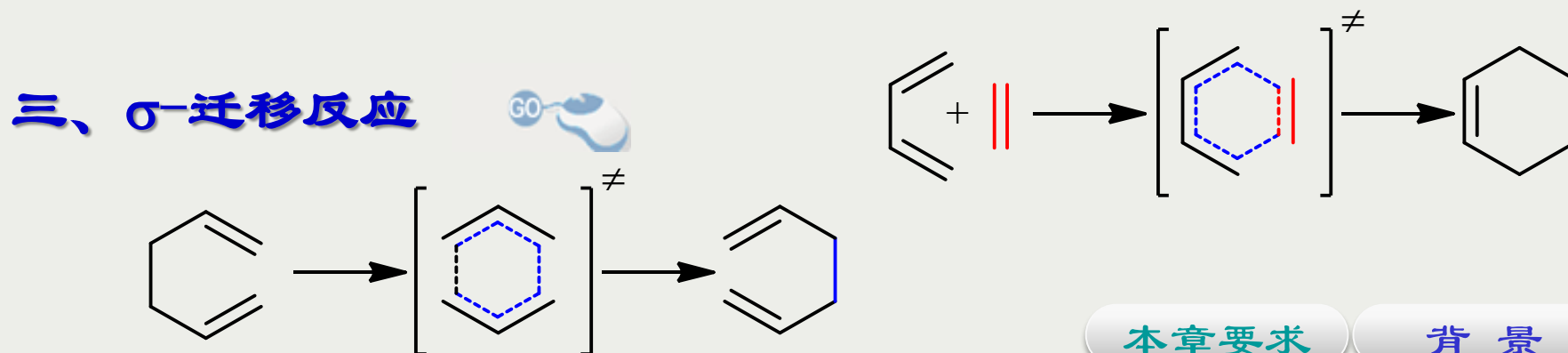


第十七章 周环反应

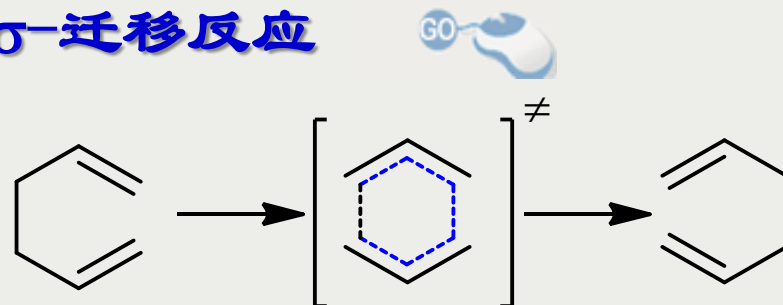
一、电环化反应



二、环加成反应



三、σ-迁移反应



第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

➤ $(4n)$ - π 体系➤ $(4n+2)$ - π 体系

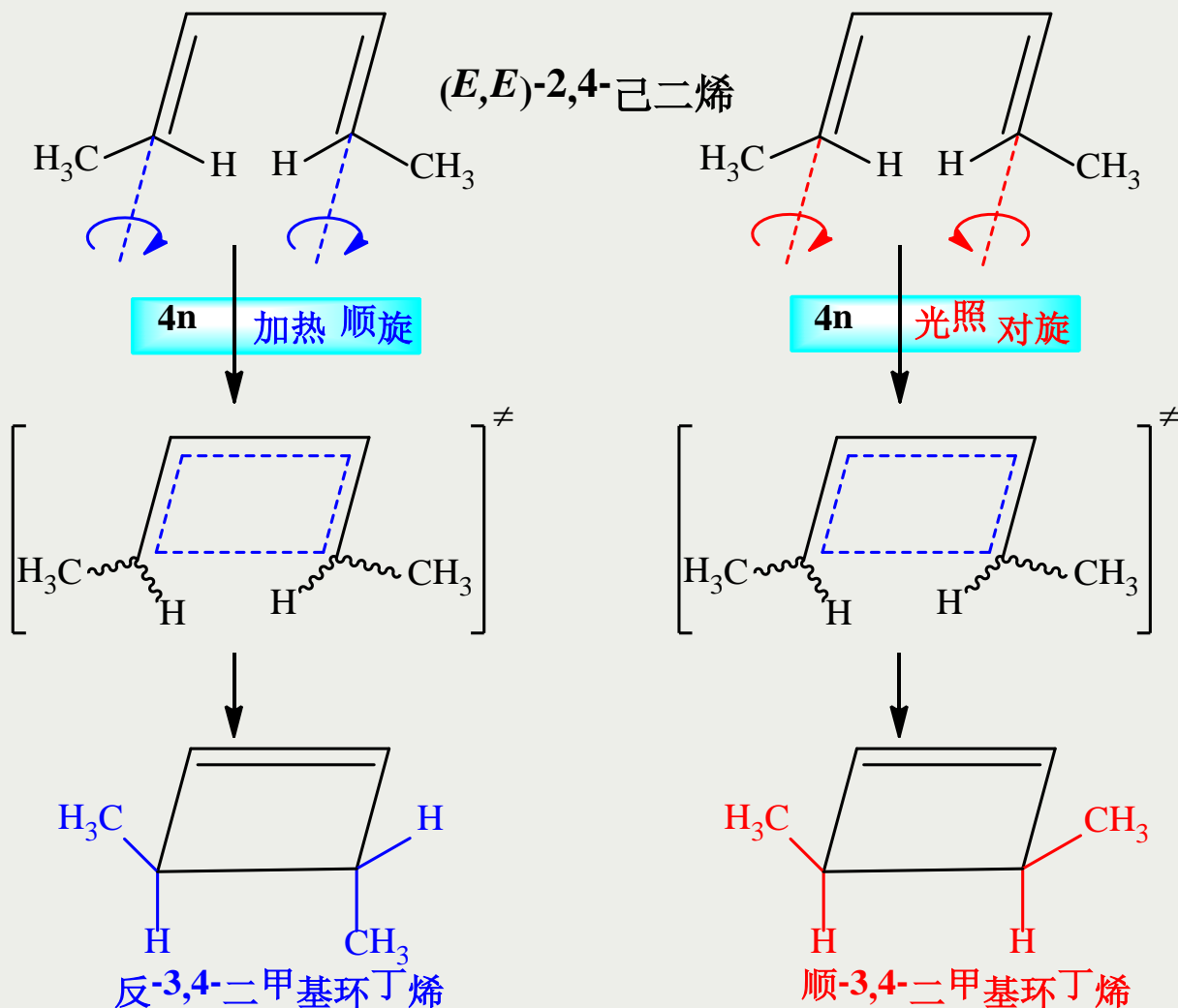
2、理论解释

➤ 分子轨道

➤ 电环化的解释

3、可逆反应

1、反应实例

➤ $(4n)$ - π 电子体系： 加热，顺旋； 光照，对旋。

第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

➤ $(4n)$ - π 体系➤ $(4n+2)$ - π 体系

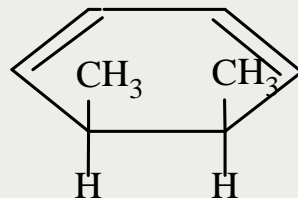
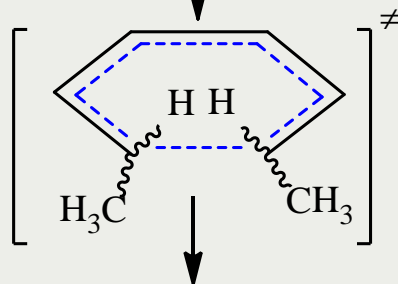
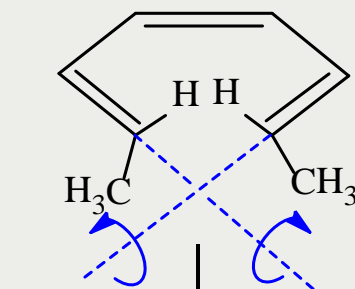
2、理论解释

➤ 分子轨道

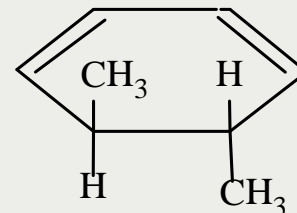
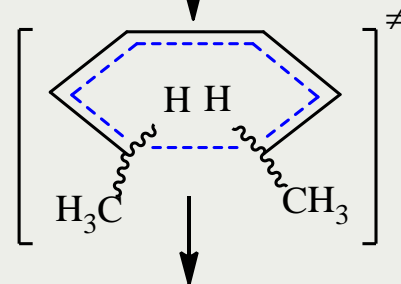
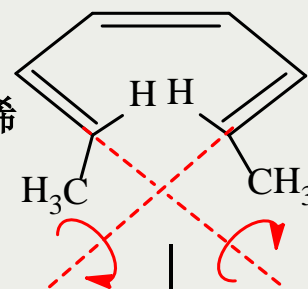
➤ 电环化的解释

3、可逆反应

1、反应实例

➤ $(4n)$ - π 电子体系： 加热，顺旋； 光照，对旋。➤ $(4n+2)$ - π 电子体系： 加热，对旋； 光照，顺旋。

顺-5,6-二甲基-1,3-环己二烯



反-5,6-二甲基-1,3-环己二烯

第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

➤ $(4n)-\pi$ 体系

➤ $(4n+2)-\pi$ 体系

2、理论解释

➤ 分子轨道

➤ 电环化的解释

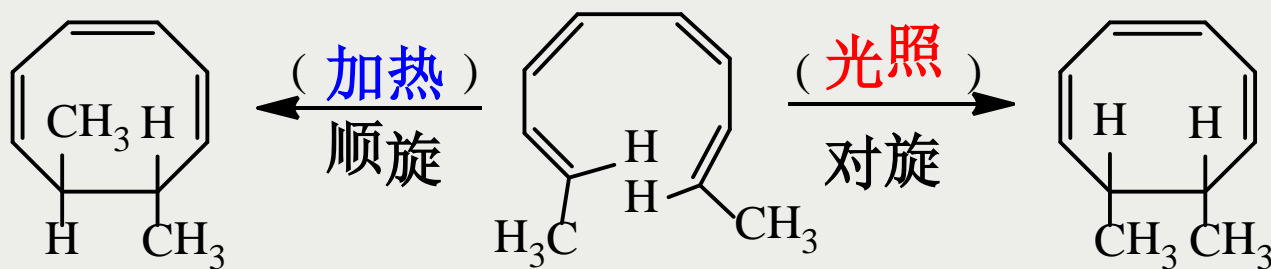
3、可逆反应

1、反应实例

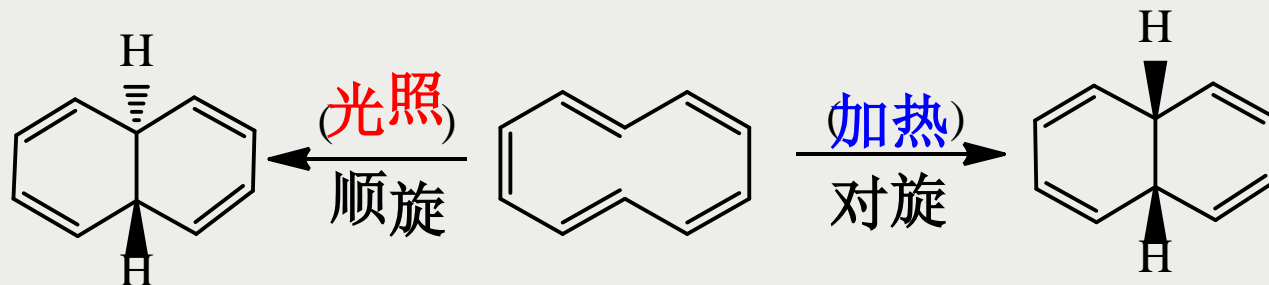
➤ $(4n)-\pi$ 电子体系： 加热，顺旋；光照，对旋。

➤ $(4n+2)-\pi$ 电子体系： 加热，对旋；光照，顺旋。

✌ 例题1:



✌ 例题2:



第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

- $(4n)-\pi$ 体系
- $(4n+2)-\pi$ 体系

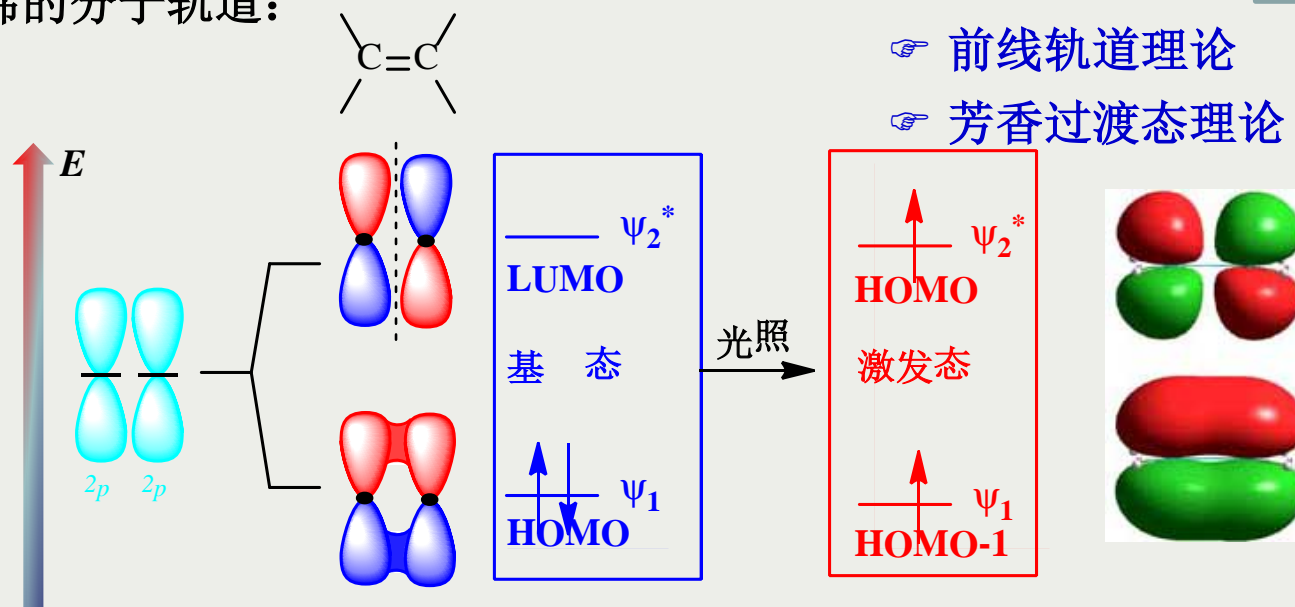
2、理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

3、可逆反应

2、理论解释：几个烯烃的分子轨道

➤ 乙烯的分子轨道：



- 能级相关理论
- 前线轨道理论
- 芳香过渡态理论

FMO: Frontier Molecular Orbital

LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbital

HOMO: Highest Occupied Molecular Orbital

- 热反应为基于基态反应；
- 光反应为基于激发态反应。
- 单分子反应只涉及分子的HOMO；

第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

- $(4n)-\pi$ 体系
- $(4n+2)-\pi$ 体系

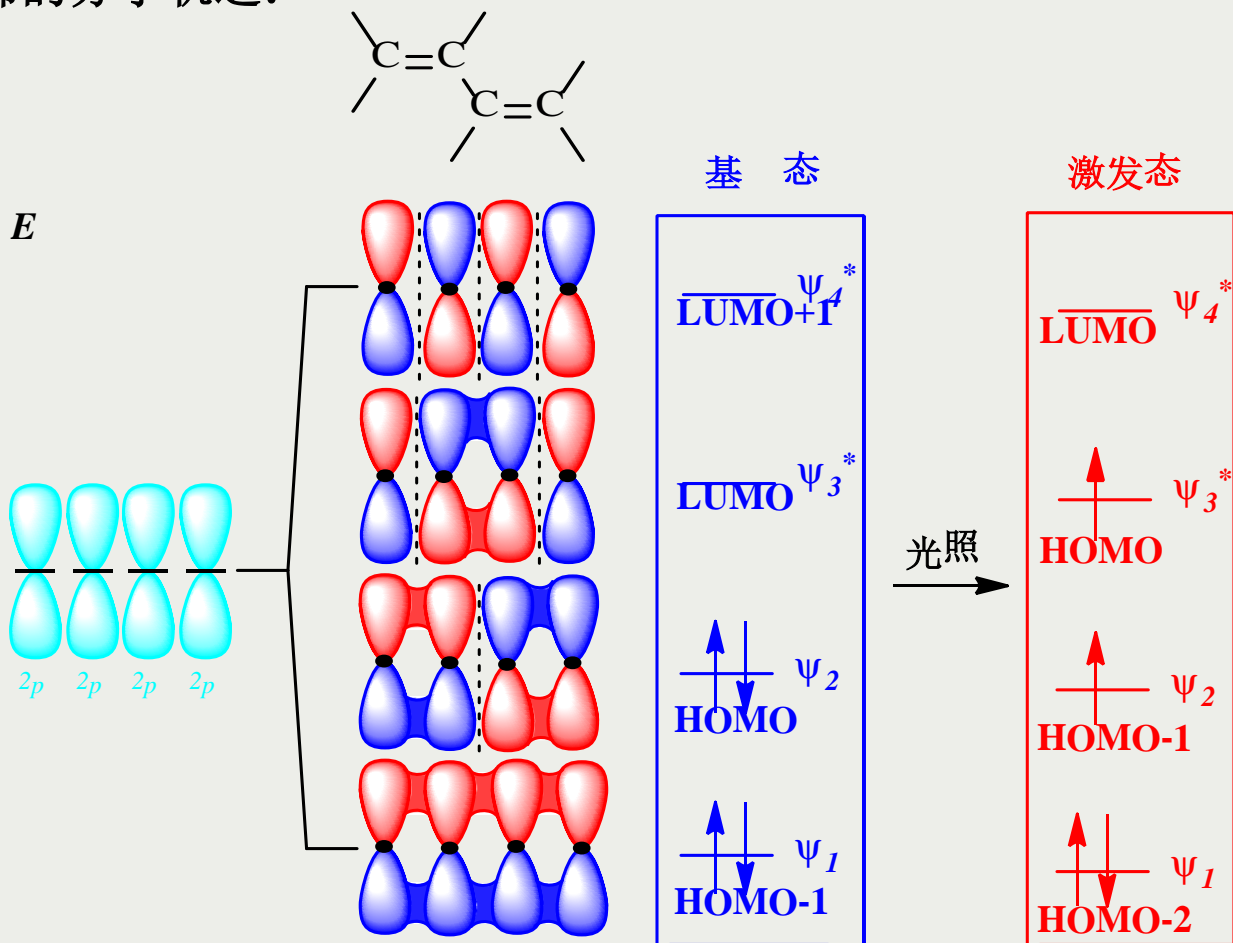
2、理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

3、可逆反应

2、理论解释：几个烯烃的分子轨道

➤ 丁二烯的分子轨道：



第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

- $(4n)-\pi$ 体系
- $(4n+2)-\pi$ 体系

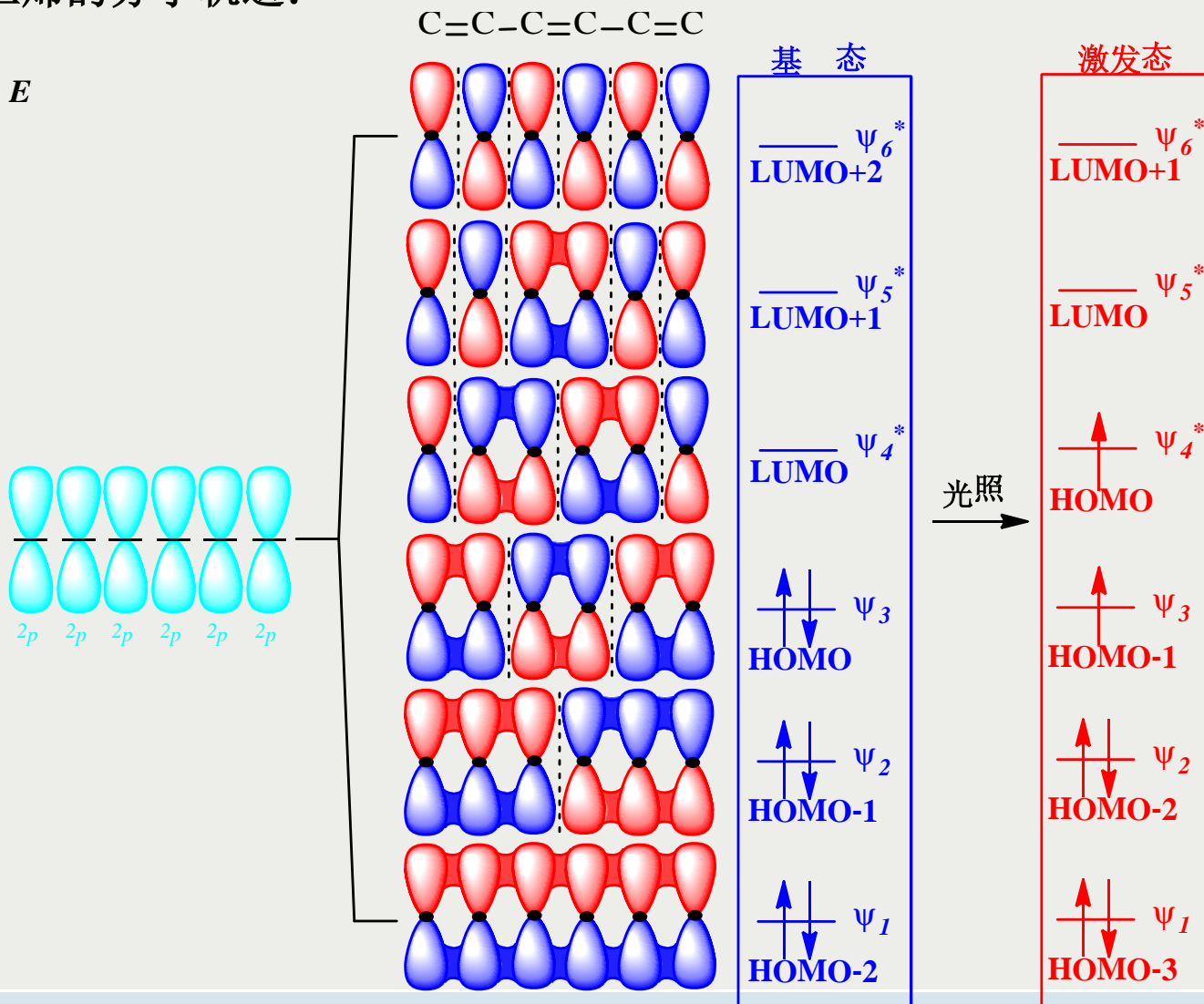
2、理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

3、可逆反应

2、理论解释：几个烯烃的分子轨道

➤ 己三烯的分子轨道：



第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

➤ $(4n)-\pi$ 体系

➤ $(4n+2)-\pi$ 体系

2、理论解释

➤ 分子轨道

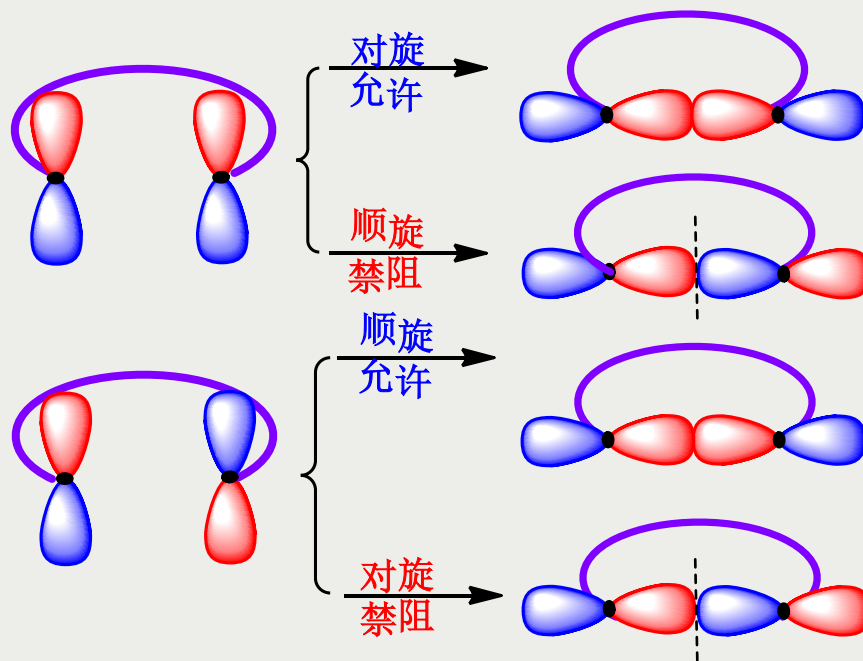
➤ 电环化的解释

3、可逆反应

2、理论解释：前线轨道理论对电环化反应的解释

➤ 基本观点：

- ☞ 热反应为基于基态反应；
- ☞ 光反应为基于激发态反应。
- ☞ 单分子(电环化)反应只涉及分子的HOMO；
- ☞ 新的 σ -键的形成过程中分子轨道**最大重叠**且**相位相同**。



第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

- $(4n)-\pi$ 体系
- $(4n+2)-\pi$ 体系

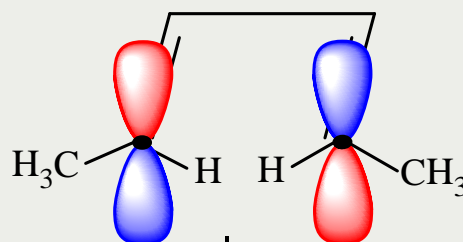
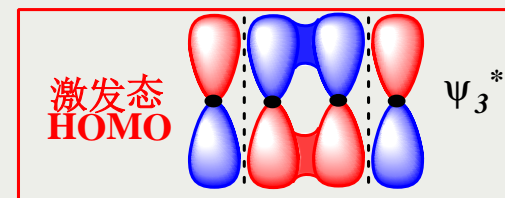
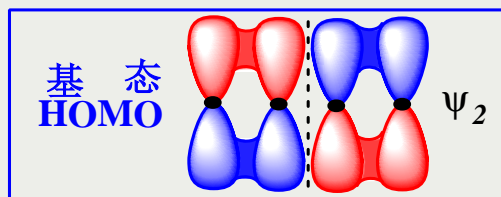
2、理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

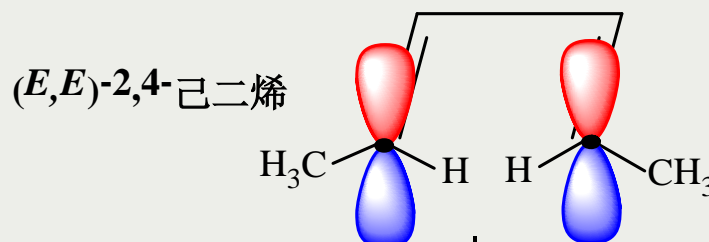
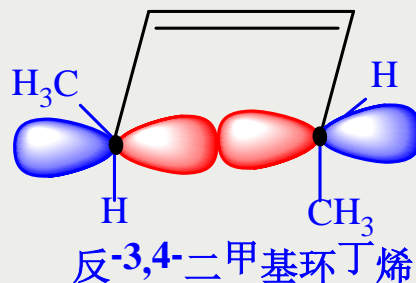
3、可逆反应

2、理论解释：前线轨道理论对电环化反应的解释

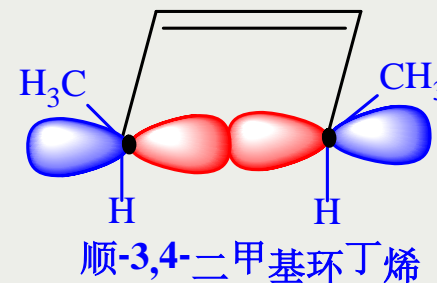
- 基本观点：
- 对 $4n$ 电子体系的解释：



4n 加热 顺旋



4n 光照 对旋



第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

- $(4n)-\pi$ 体系
- $(4n+2)-\pi$ 体系

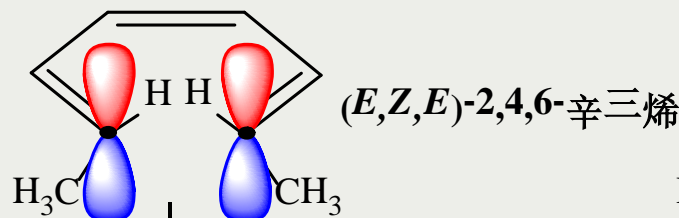
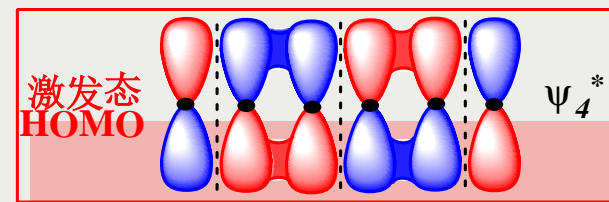
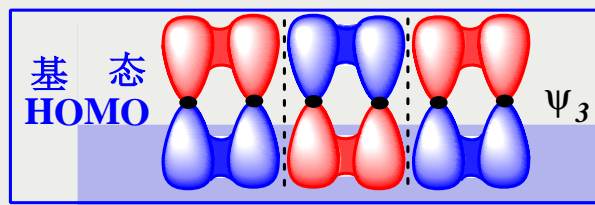
2、理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

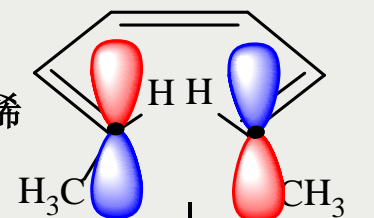
3、可逆反应

2、理论解释：前线轨道理论对电环化反应的解释

- 基本观点：
- 对 $4n$ 电子体系的解释：
- 对 $4n+2$ 电子体系的解释：



顺-5,6-二甲基-1,3-环己二烯



反-5,6-二甲基-1,3-环己二烯

第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

- $(4n)-\pi$ 体系
- $(4n+2)-\pi$ 体系

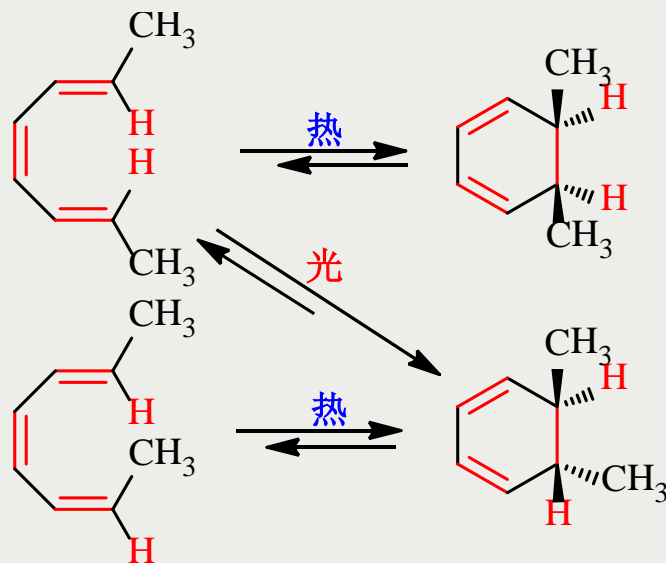
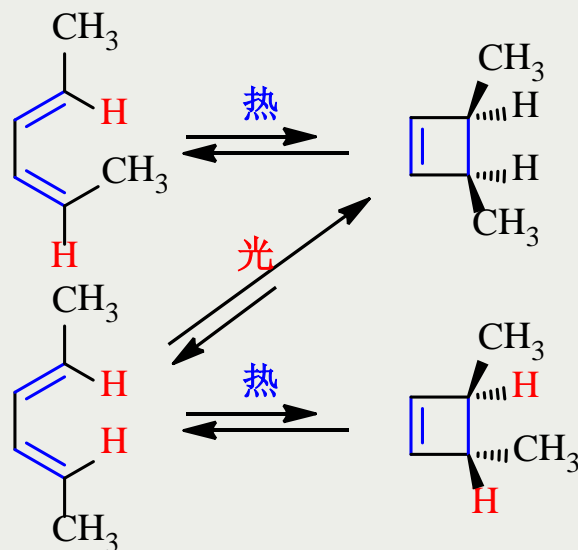
2、理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

3、可逆反应

3、可逆反应

✌ 例题:



第十七章

周环反应

一、电环化反应

1、反应实例

➤ $(4n)-\pi$ 体系➤ $(4n+2)-\pi$ 体系

2、理论解释

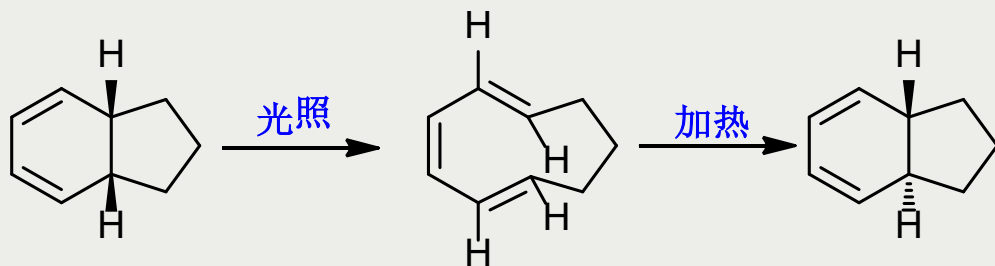
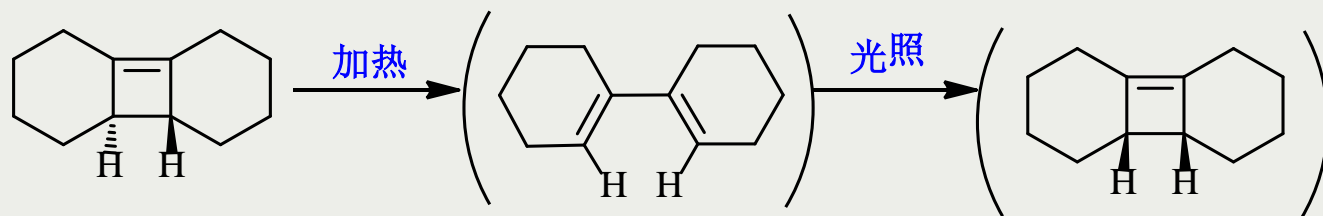
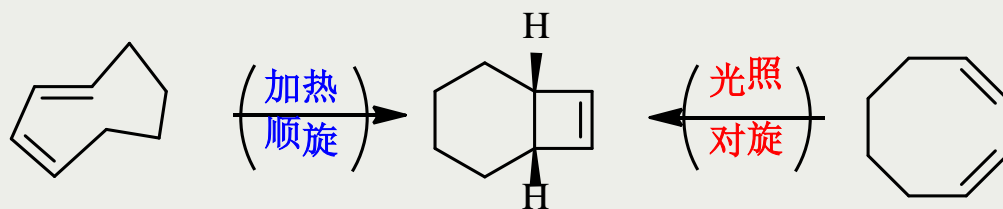
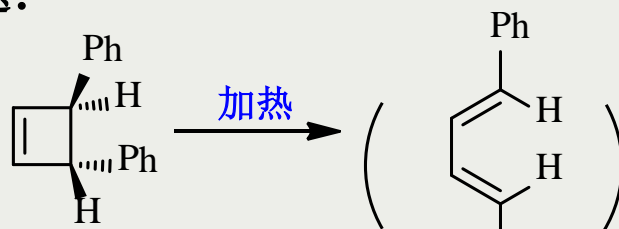
➤ 分子轨道

➤ 电环化的解释

3、可逆反应

3、可逆反应

✌ 习题:



第十七章

周环反应

二、环加成反应

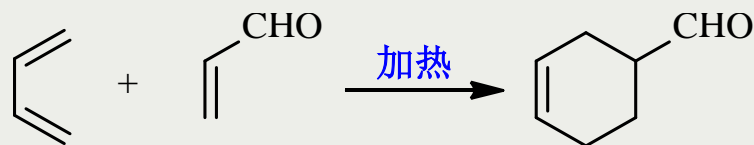
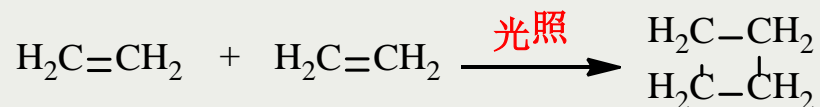
1、概述

2、[2+2]环加成

3、[4+2]环加成

4、小结

1、概述



- 分子间的加成环化反应。
- 由一个分子的HOMO轨道和另一个分子的LUMO轨道交盖而成。
- 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。

第十七章

周环反应

二、环加成反应

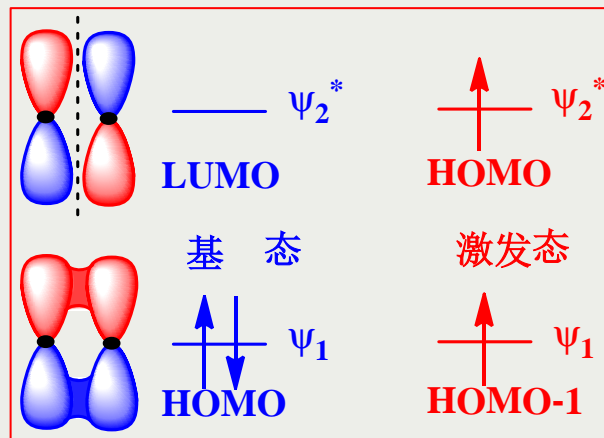
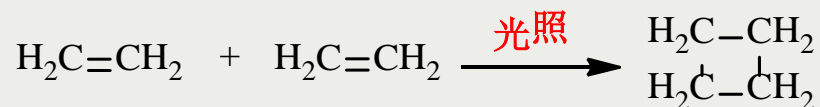
1、概述

2、[2+2]环加成

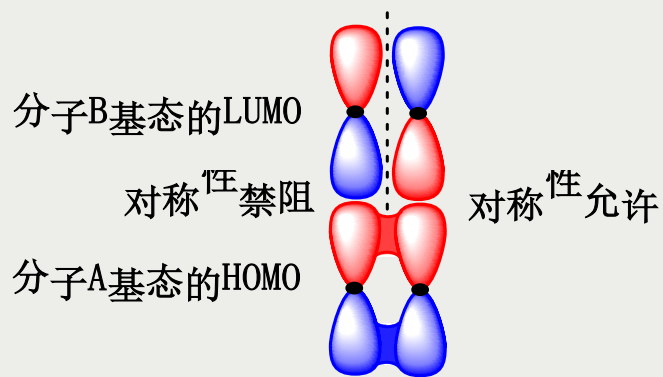
3、[4+2]环加成

4、小结

2、[2+2]环加成



➤ 加热反应：环加成反应禁阻。



第十七章

周环反应

二、环加成反应

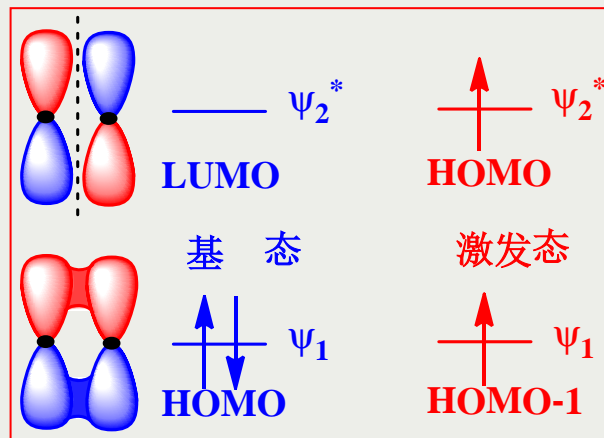
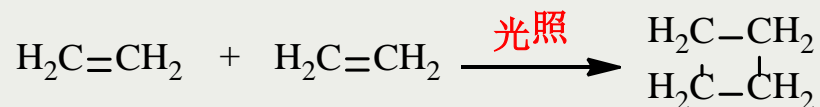
1、概述

2、[2+2]环加成

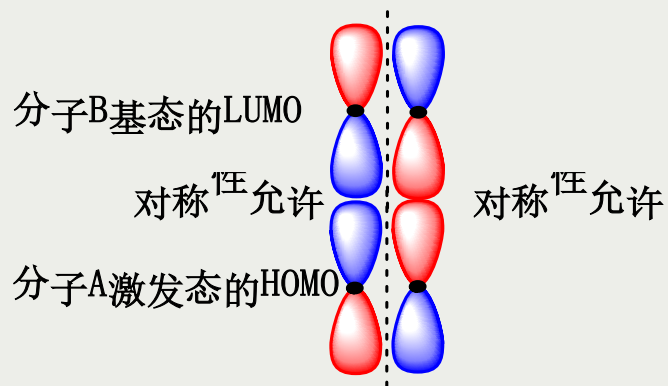
3、[4+2]环加成

4、小结

2、[2+2]环加成



➤ 光照反应：环加成反应允许。



第十七章

周环反应

二、环加成反应

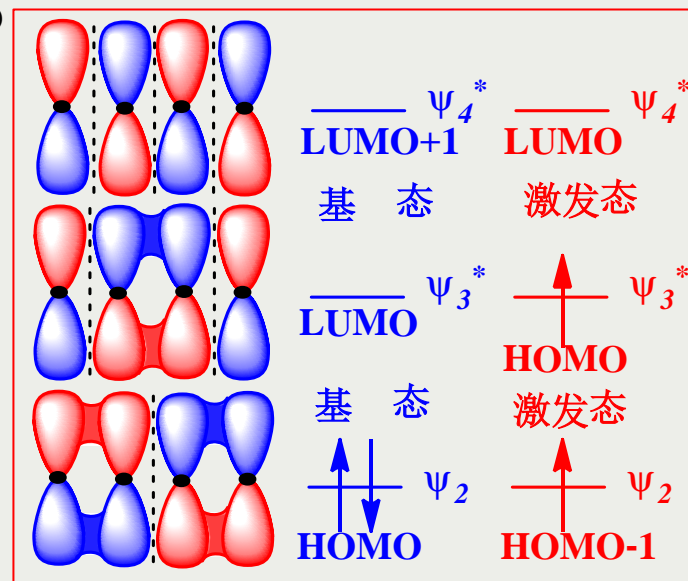
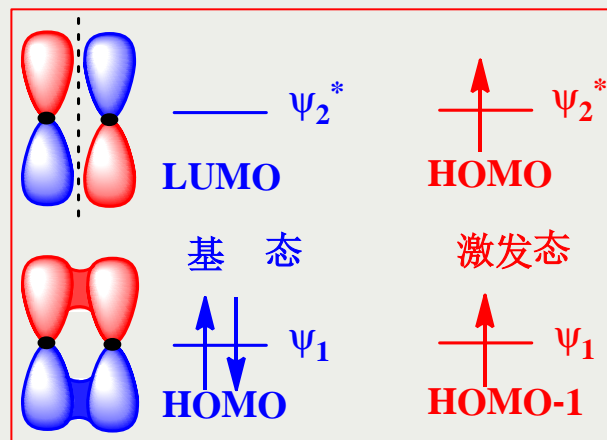
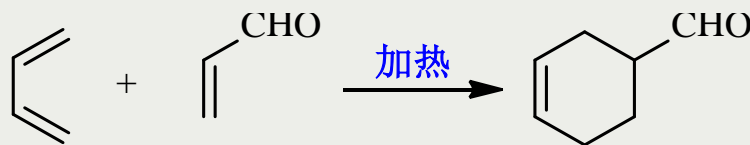
1、概述

2、[2+2]环加成

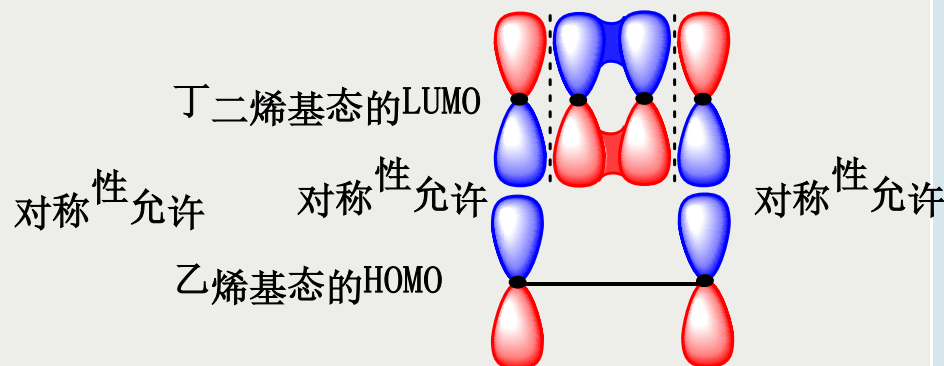
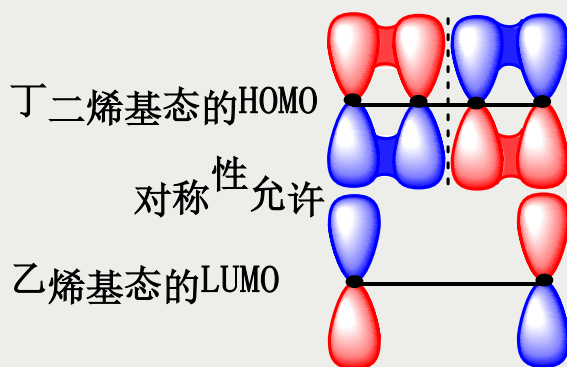
3、[4+2]环加成

4、小结

3、[4+2]环加成



➤ 加热反应：环加成反应允许。



第十七章

周环反应

二、环加成反应

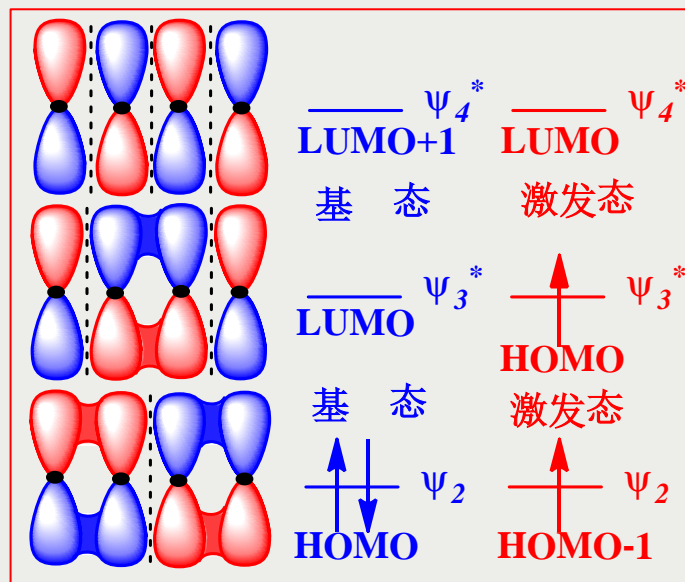
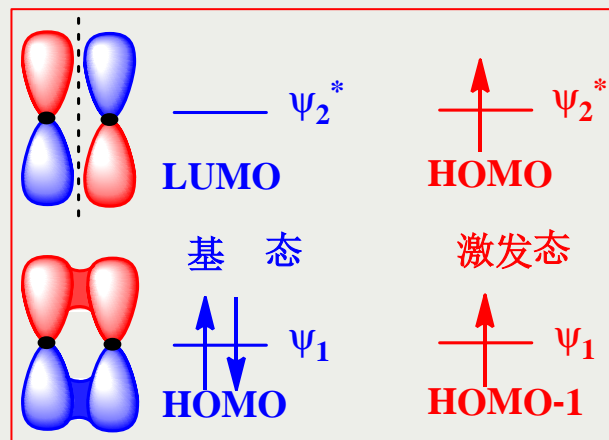
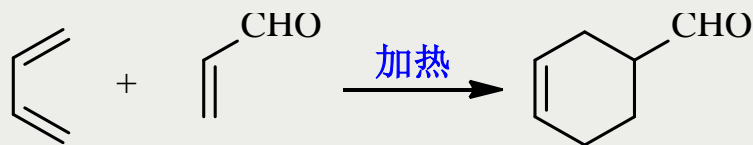
1、概述

2、[2+2]环加成

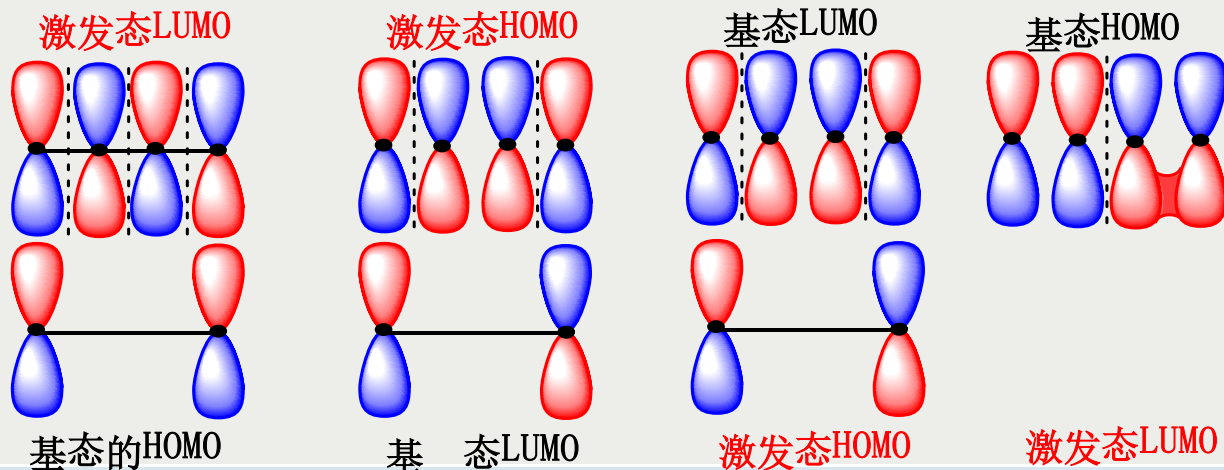
3、[4+2]环加成

4、小结

3、[4+2]环加成



➤ 光照反应：环加成反应禁阻。



第十七章

周环反应

二、环加成反应

1、概述

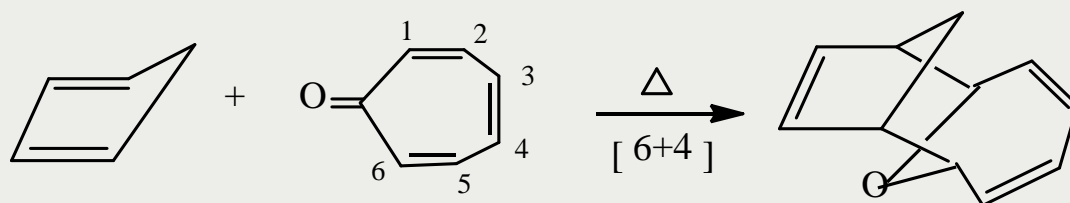
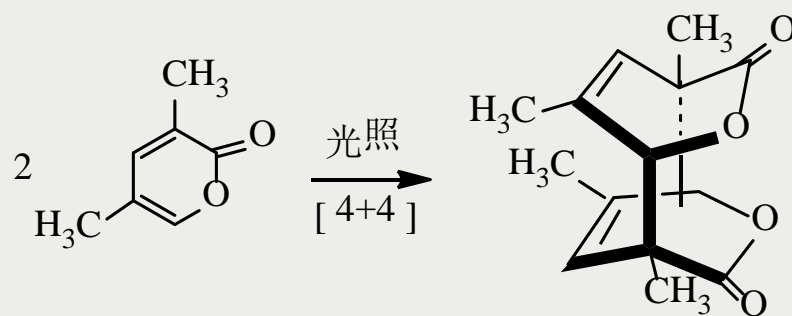
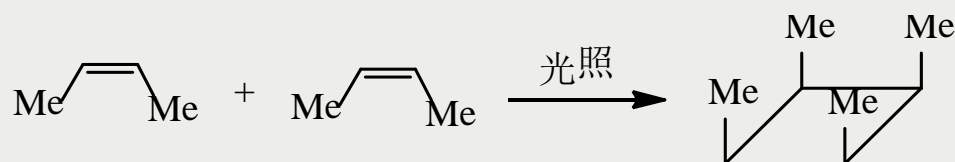
2、[2+2]环加成

3、[4+2]环加成

4、小结

4、小结

π 电子数之和	反应条件	反应方式
$4n$	热 光	禁阻 允许
$4n+2$	热 光	允许 禁阻



第十七章

周环反应

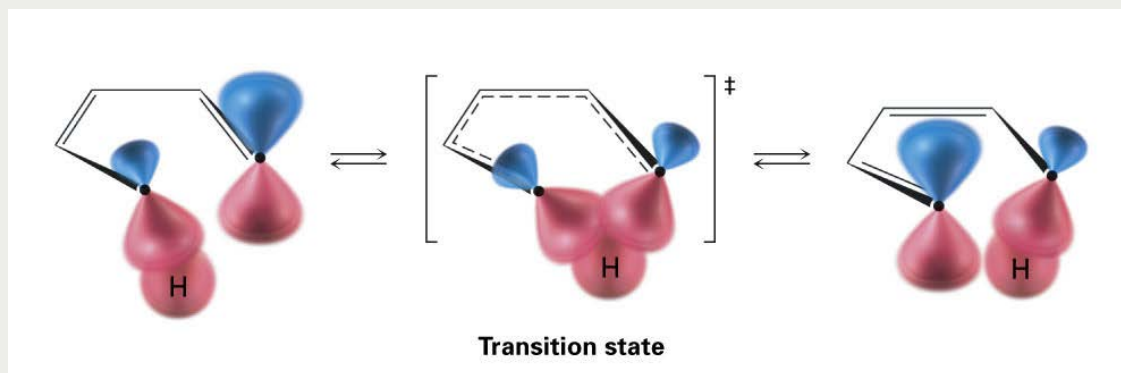
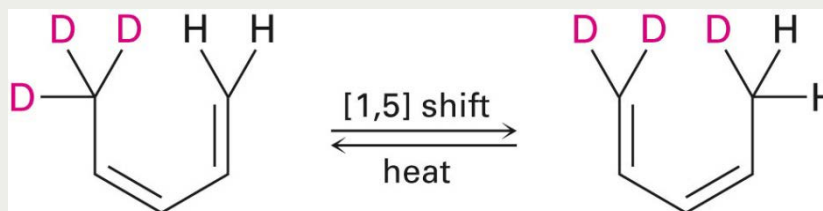
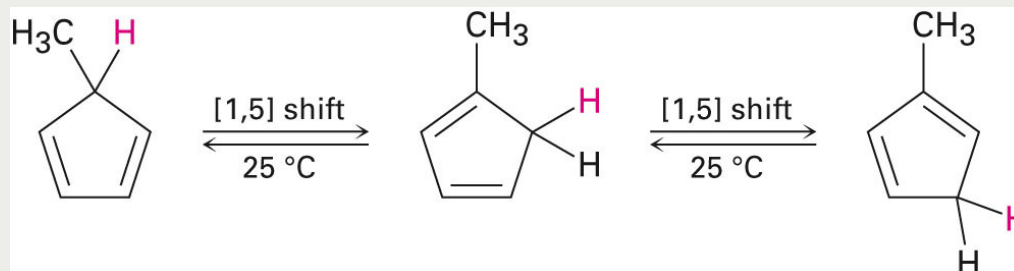
三、 σ -迁移反应

1、氢迁移

2、Cope 重排

3、Claisen 重排

1、氢迁移



第十七章

周环反应

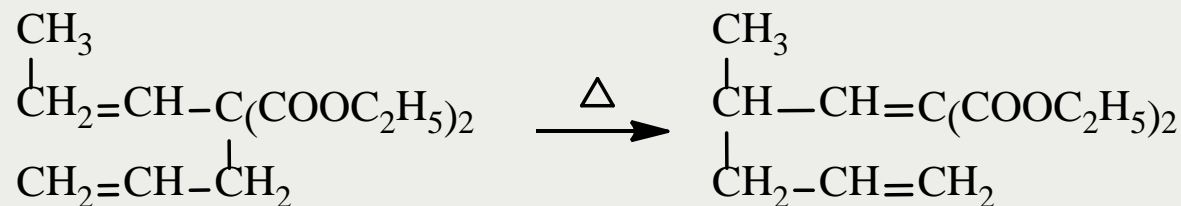
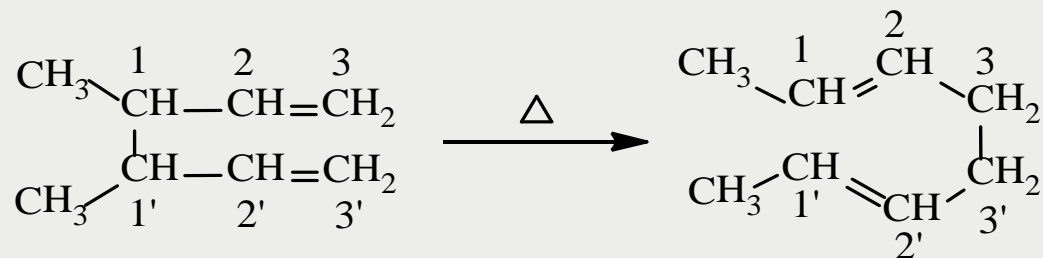
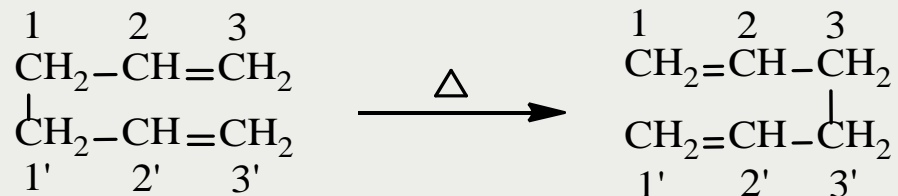
三、 σ -迁移反应

1、氢迁移

2、Cope重排

3、Claisen重排

2、Cope重排



第十七章

周环反应

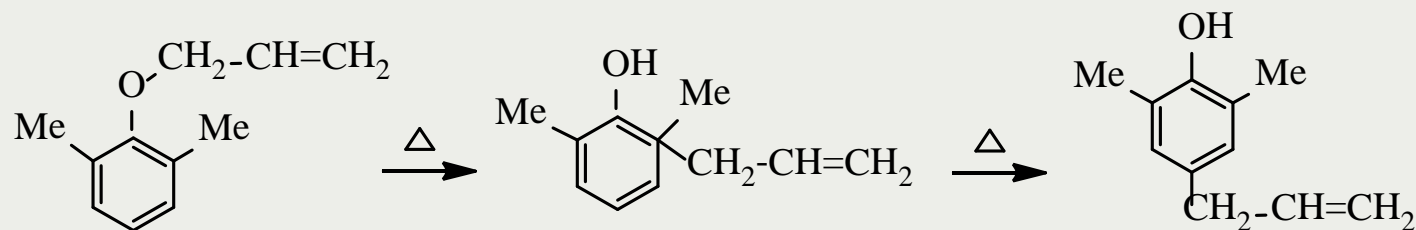
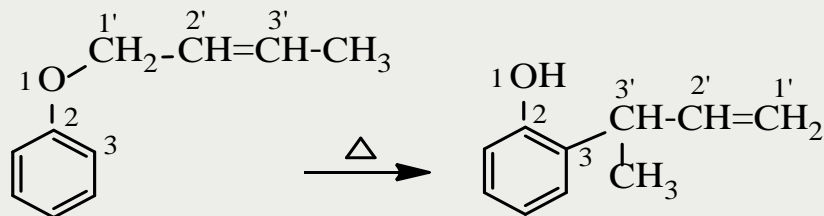
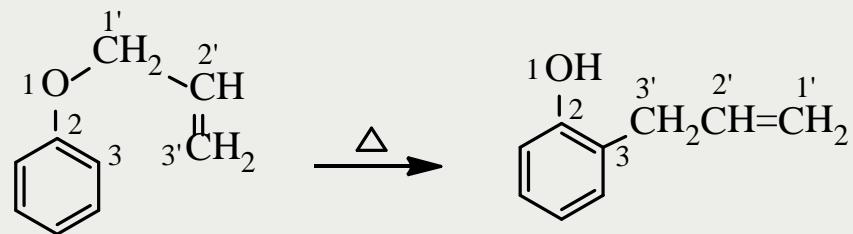
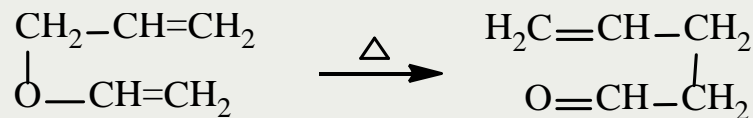
三、 σ -迁移反应

1、氢迁移

2、Cope 重排

3、Claisen 重排

3、Claisen 重排



第十七章

周环反应

三、 σ -迁移反应

1、氢迁移

2、Cope 重排

3、Claisen 重排

3、Claisen 重排

