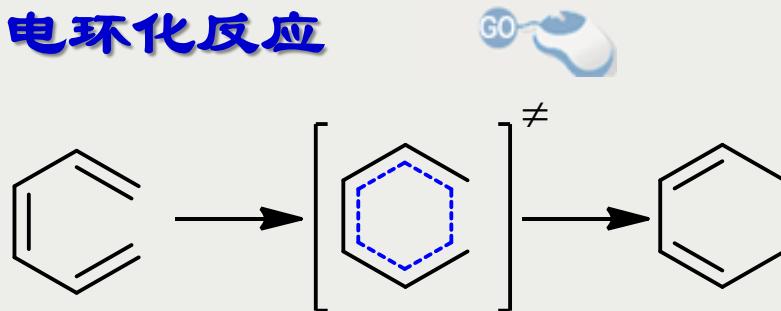


第十七章 周环反应

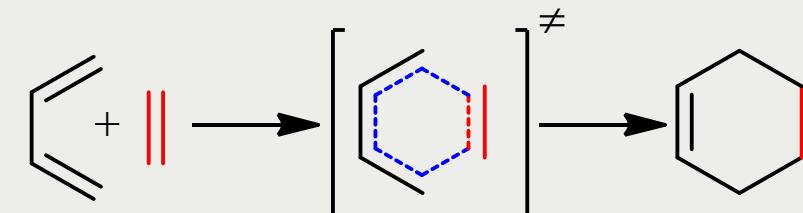
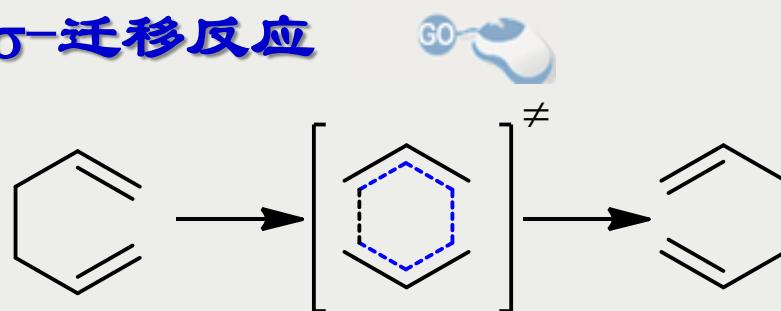
一、电环化反应



二、环加成反应



三、σ-迁移反应



本章要求

背景



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

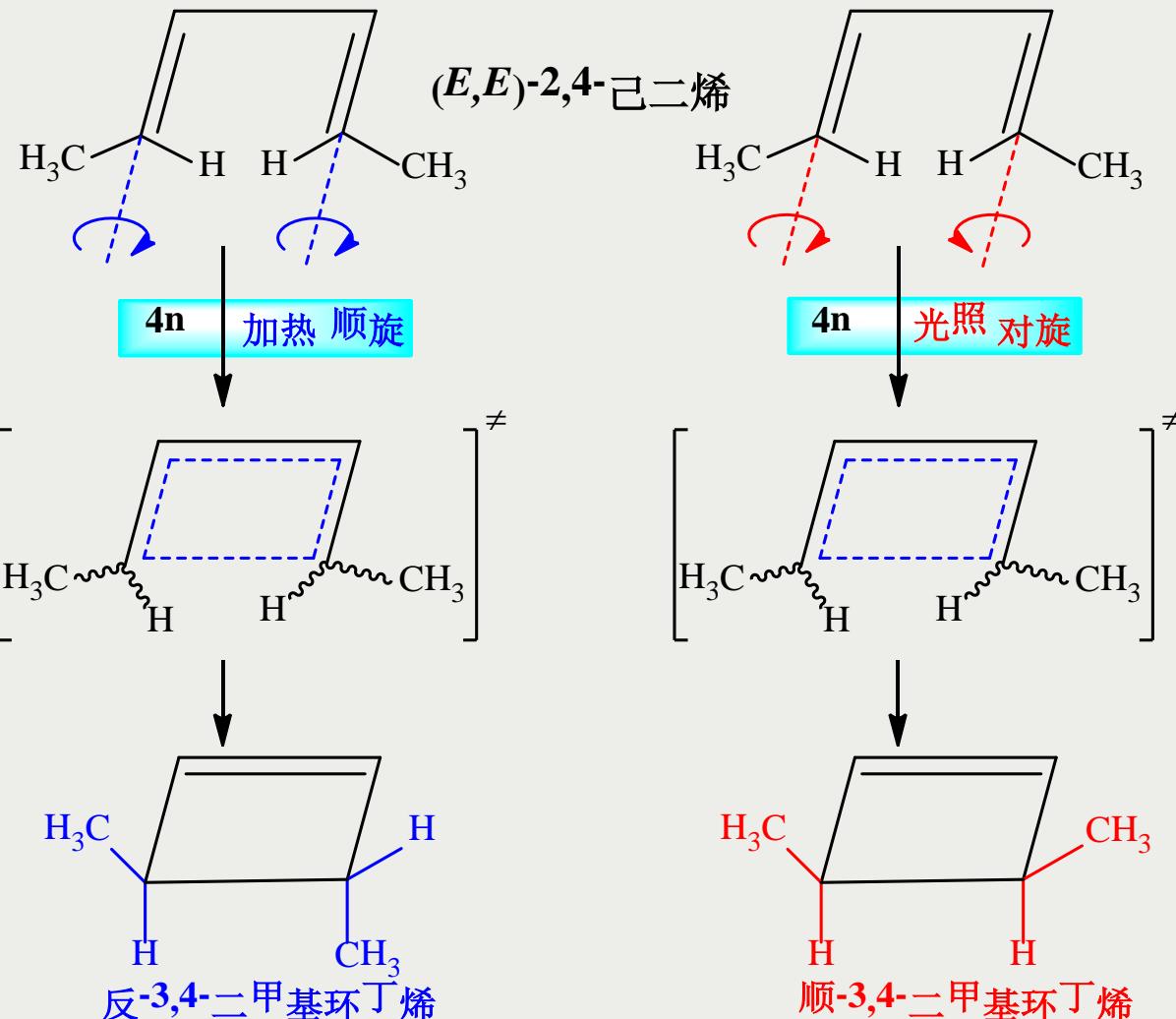
➤ 分子轨道

➤ 电环化的解释

3. 可逆反应

1. 反应实例

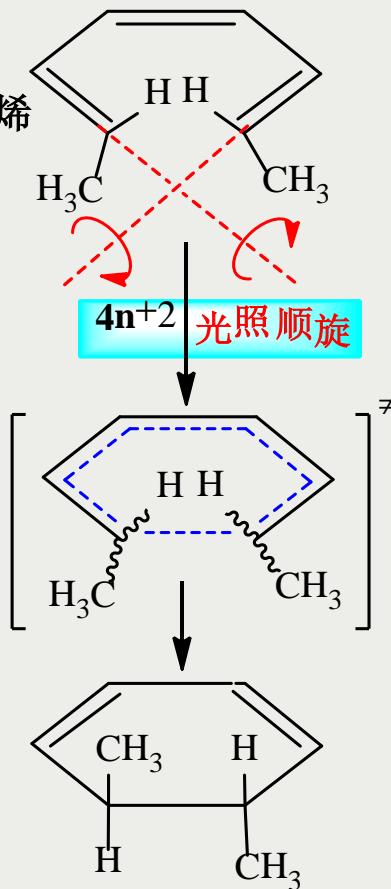
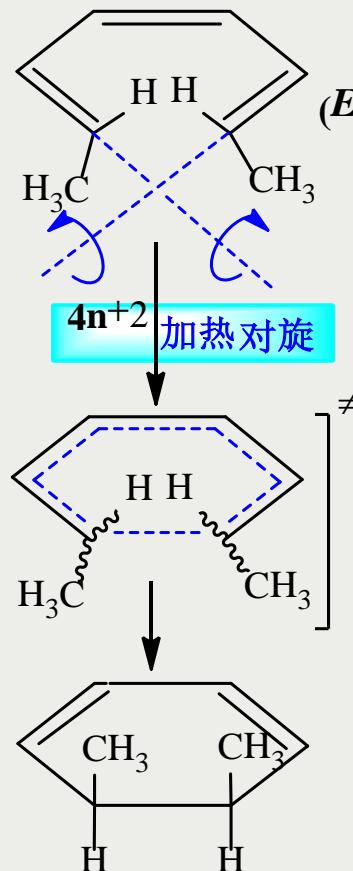
➤ (4n)- π 电子体系： 加热，顺旋； 光照，对旋。





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)- π 体系

➤ (4n+2)- π 体系

2. 理论解释

➤ 分子轨道

➤ 电环化的解释

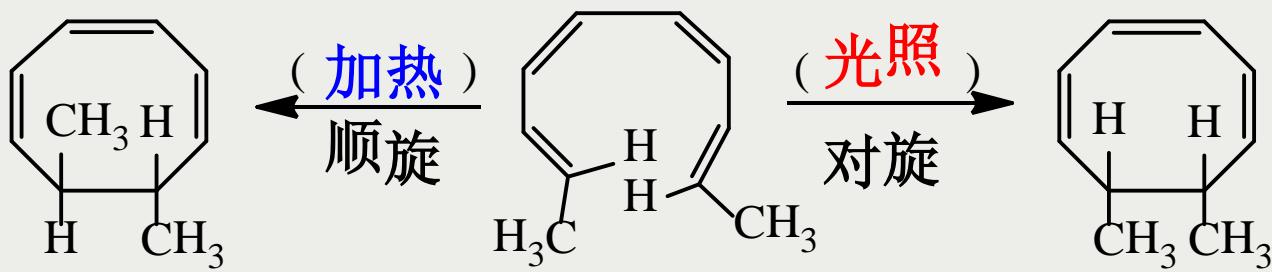
3. 可逆反应



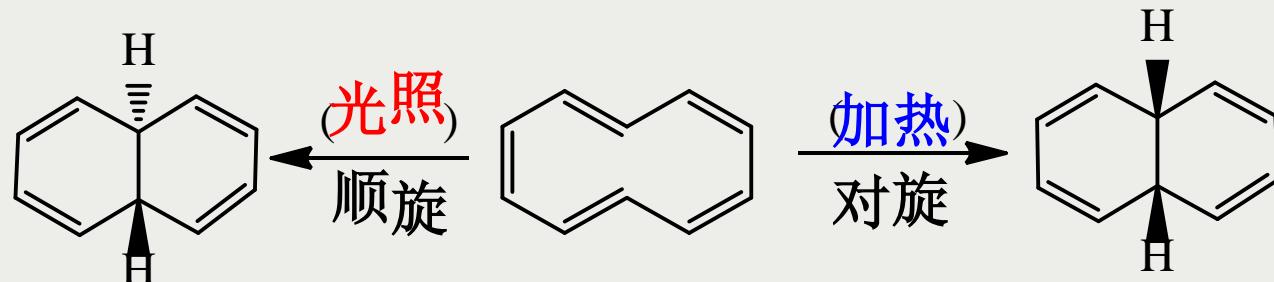
1. 反应实例

- (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。

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)- π 体系
- (4n+2)- π 体系

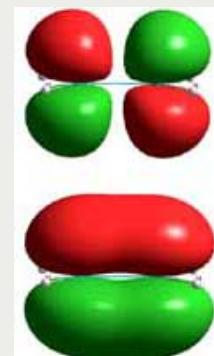
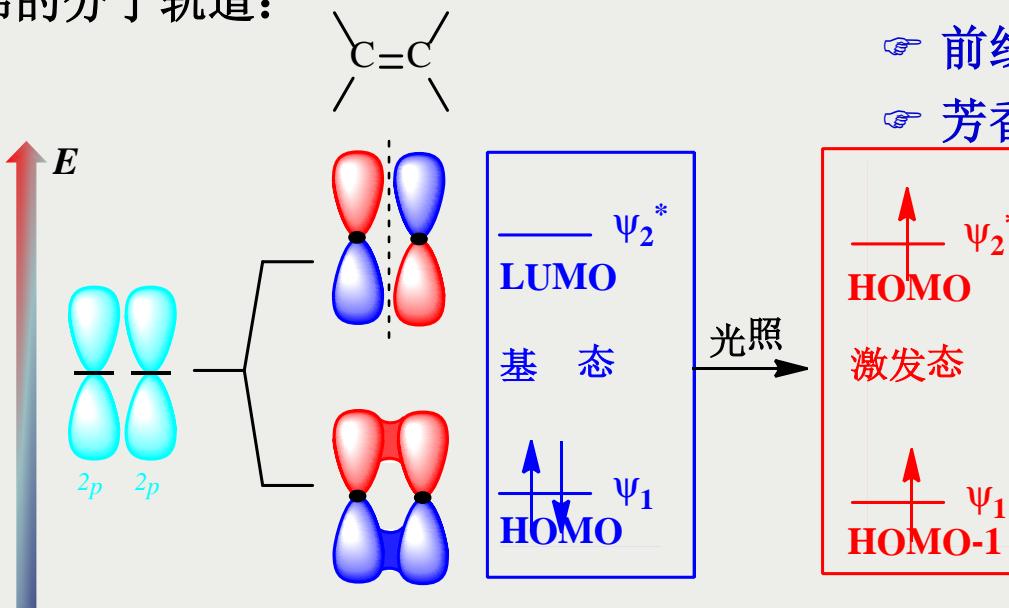
2. 理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

3. 可逆反应

2. 理论解释：几个烯烃的分子轨道

- 乙烯的分子轨道：



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

- $(4n)$ - π 体系
- $(4n+2)$ - π 体系

2. 理论解释

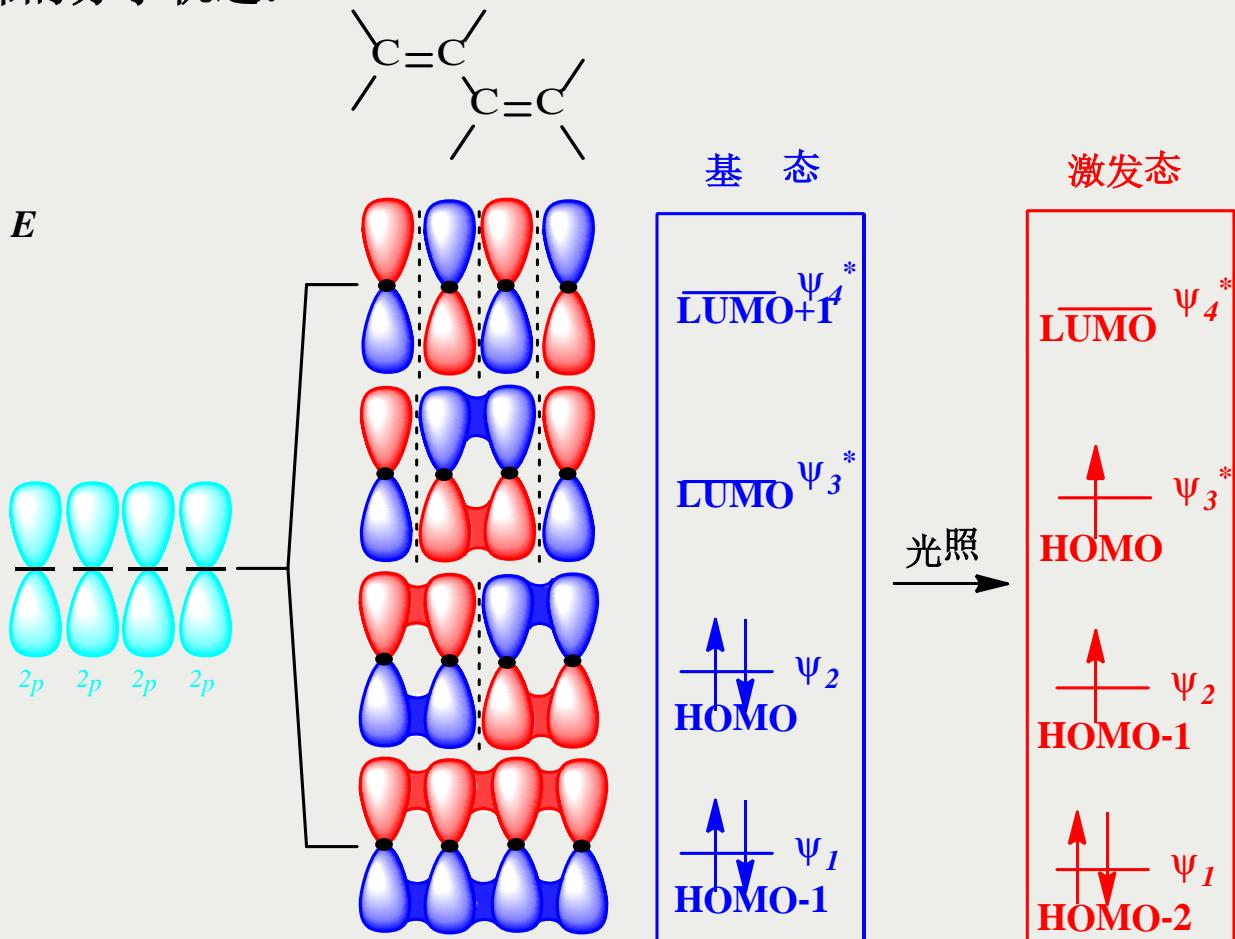
- 分子轨道
- 电环化的解释

3. 可逆反应

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)- π 体系
- (4n+2)- π 体系

2. 理论解释

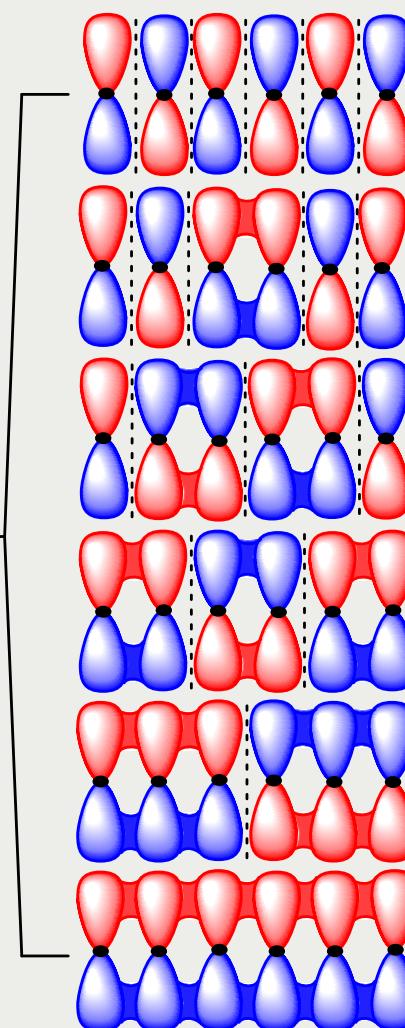
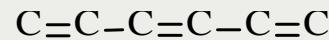
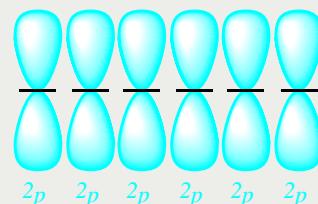
- 分子轨道
- 电环化的解释

3. 可逆反应

2. 理论解释：几个烯烃的分子轨道

➤ 己三烯的分子轨道：

E



基态

Ψ_6^*
LUMO+2

Ψ_5^*
LUMO+1

Ψ_4^*
LUMO

Ψ_3
HOMO

Ψ_2
HOMO-1

Ψ_1
HOMO-2

激发态

Ψ_6^*
LUMO+1

Ψ_5^*
LUMO

Ψ_4^*
HOMO

Ψ_3
HOMO-1

Ψ_2
HOMO-2

Ψ_1
HOMO-3

光照

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

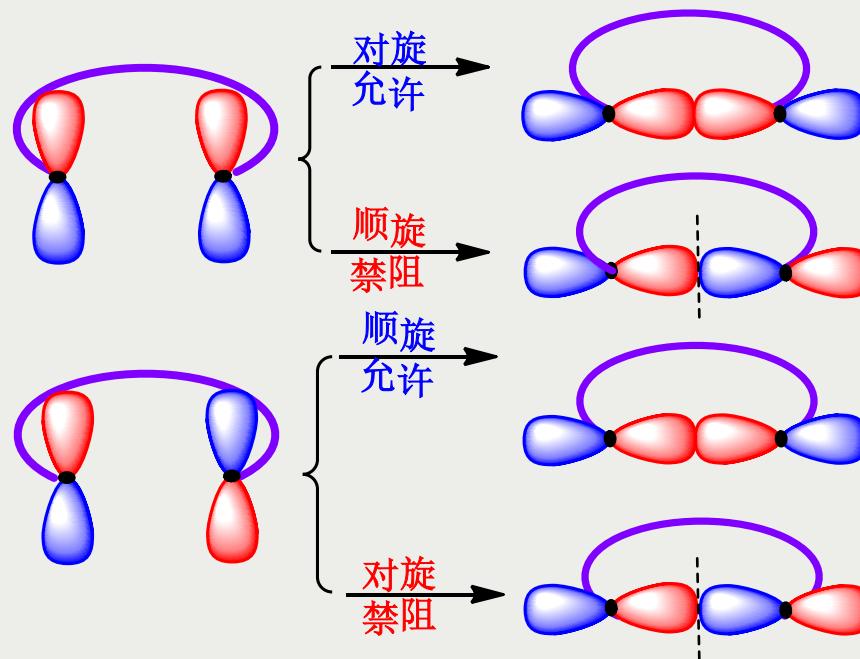
3. 可逆反应

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)- π 体系
- (4n+2)- π 体系

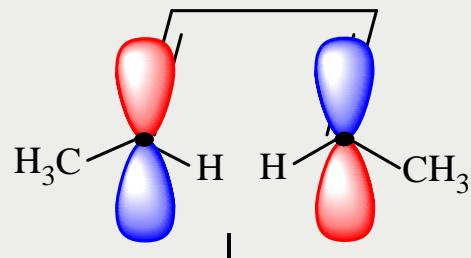
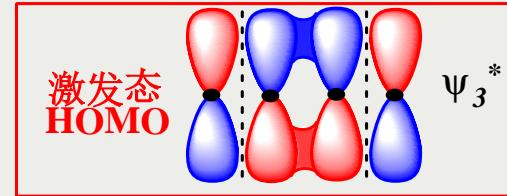
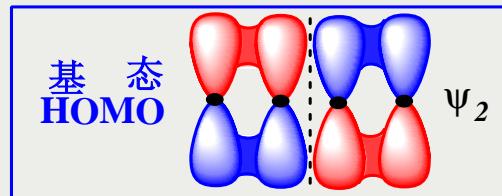
2. 理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

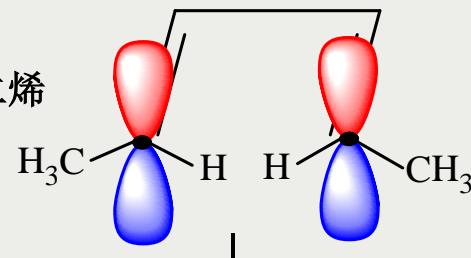
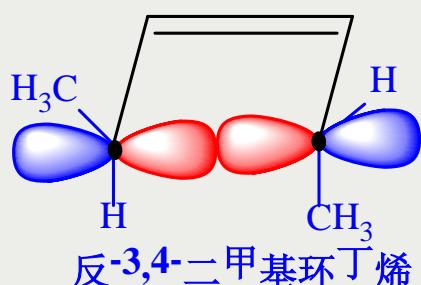
3. 可逆反应

2. 理论解释：前线轨道理论对电环化反应的解释

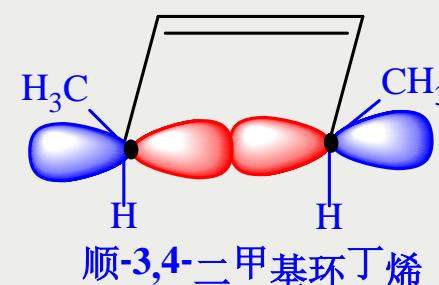
- 基本观点：
- 对4n电子体系的解释：



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

- $(4n)$ - π 体系
- $(4n+2)$ - π 体系

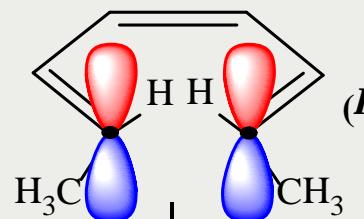
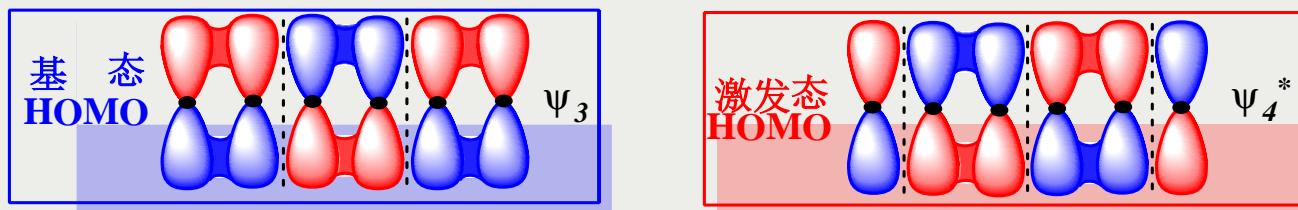
2. 理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

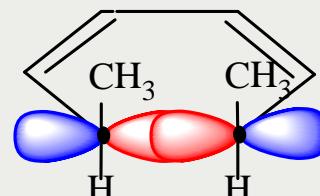
3. 可逆反应

2. 理论解释：前线轨道理论对电环化反应的解释

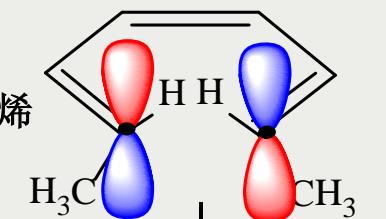
- 基本观点:
- 对 $4n$ 电子体系的解释:
- 对 $4n+2$ 电子体系的解释:



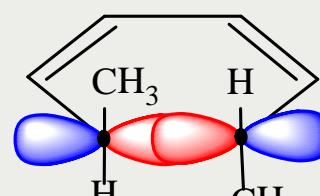
$4n+2$ 加热 对旋



顺-5,6-二甲基-1,3-环己二烯



$4n+2$ 光照 顺旋



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)- π 体系
- (4n+2)- π 体系

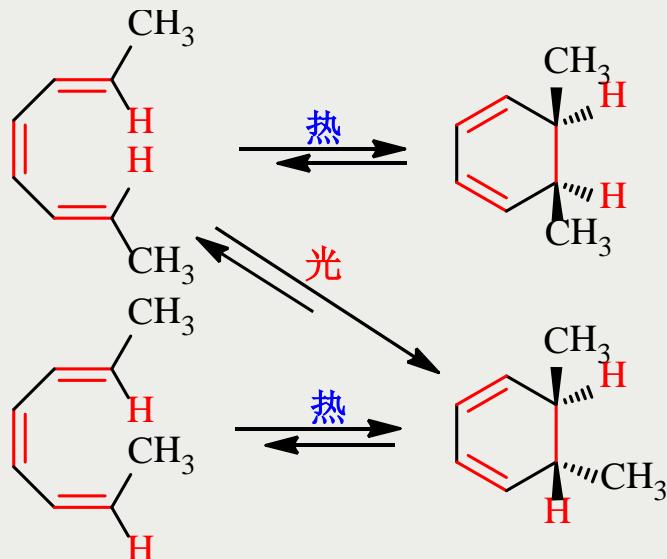
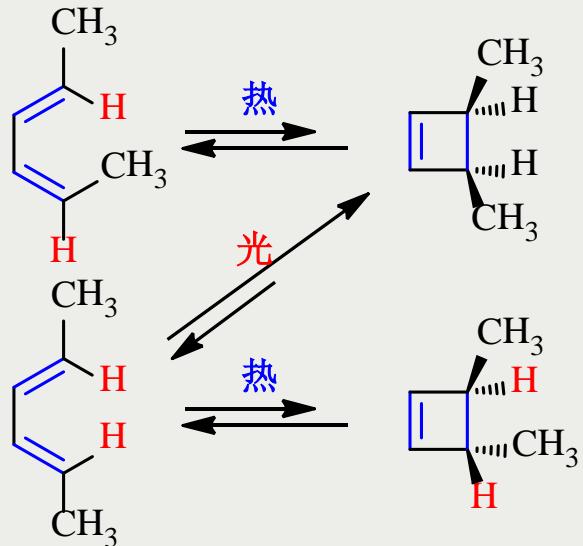
2. 理论解释

- 分子轨道
- 电环化的解释

3. 可逆反应

3. 可逆反应

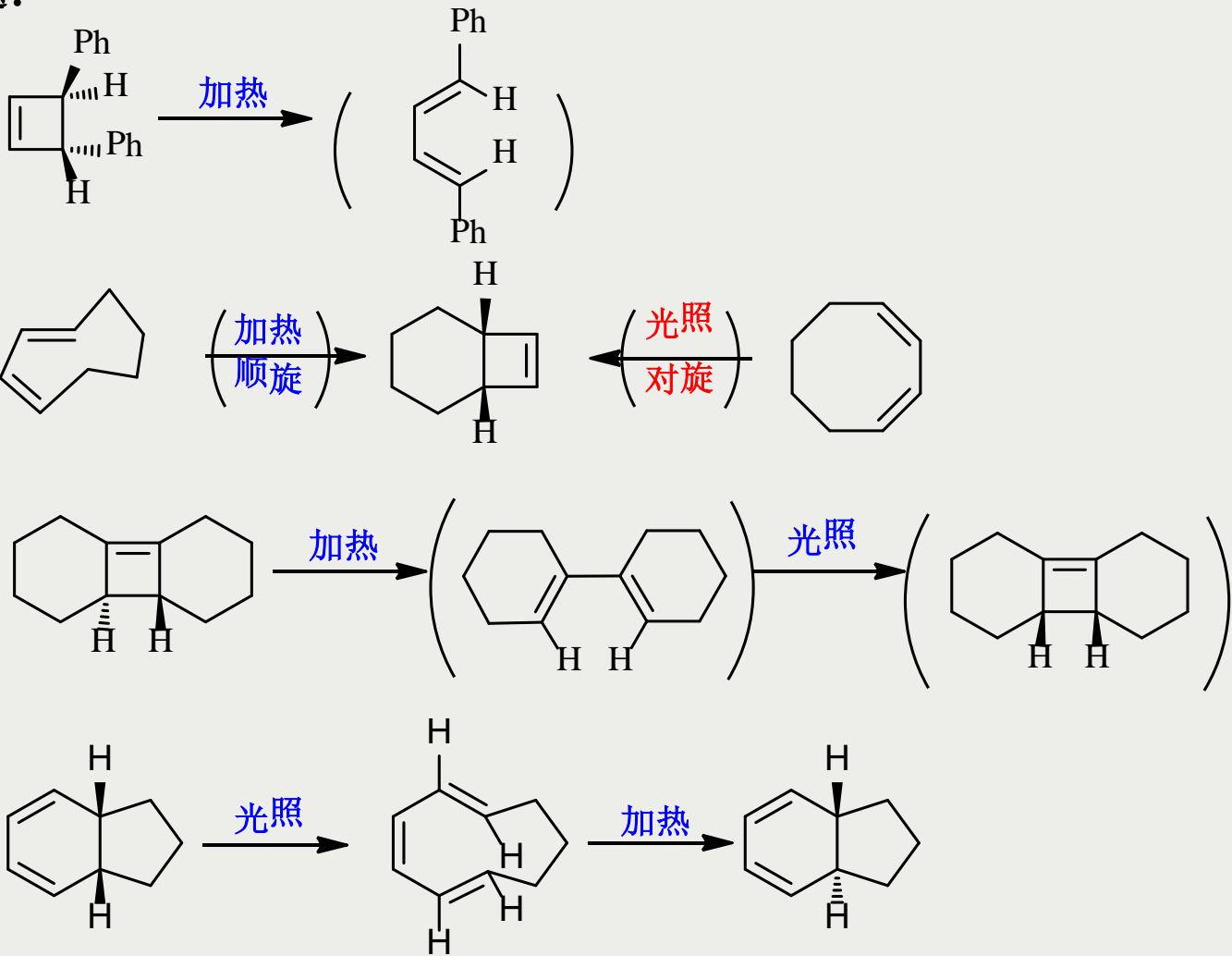
例题:





3. 可逆反应

习题:



第十七章

周环反应

二、环加成反应

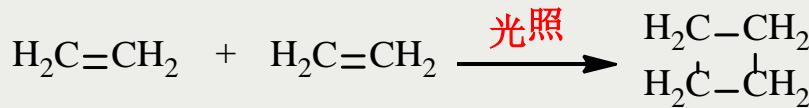
1. 概述

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

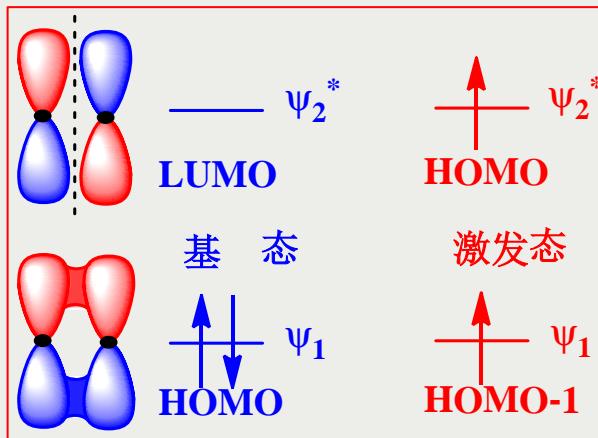
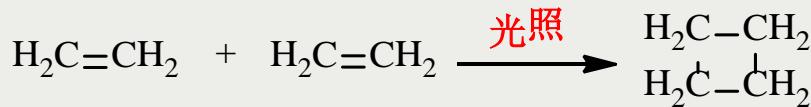
1、概述

2、[2+2]环加成

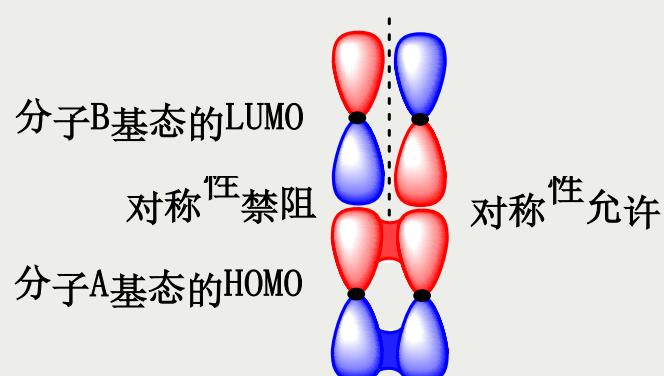
3、[4+2]环加成

4、小结

2. [2+2]环加成

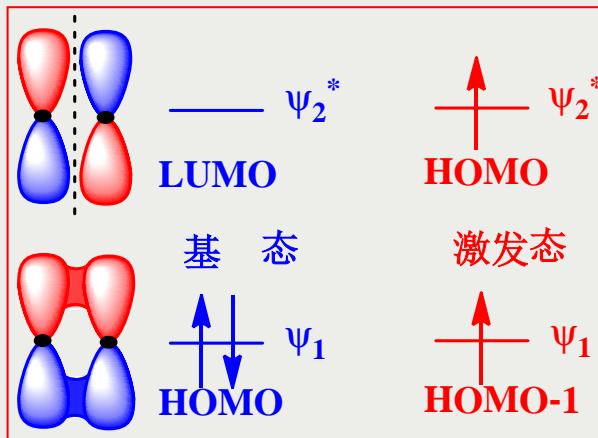
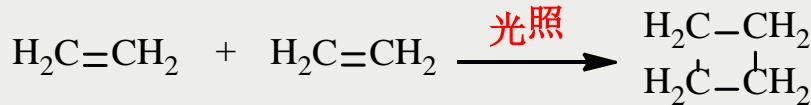


➤ 加热反应：环加成反应禁阻。

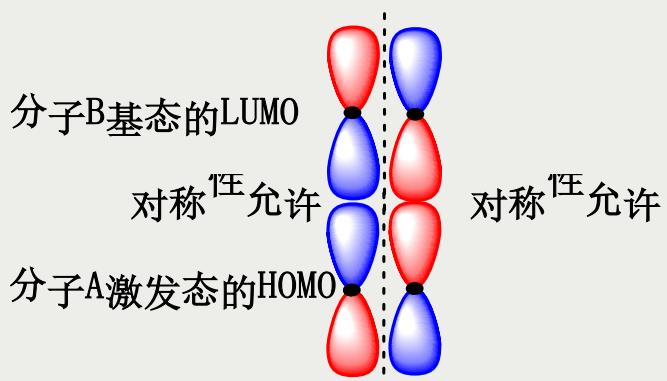




2. [2+2]环加成



➤ 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

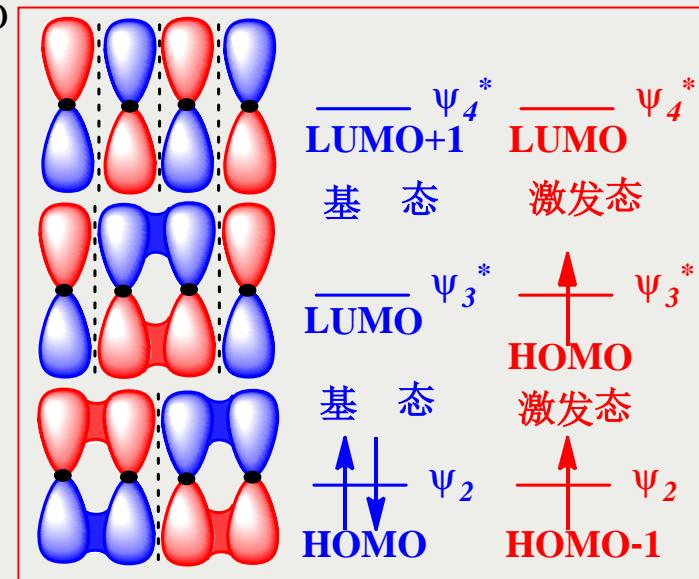
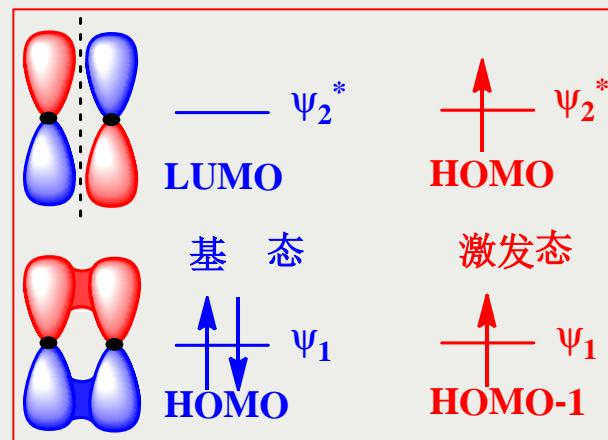
1、概述

2、[2+2]环加成

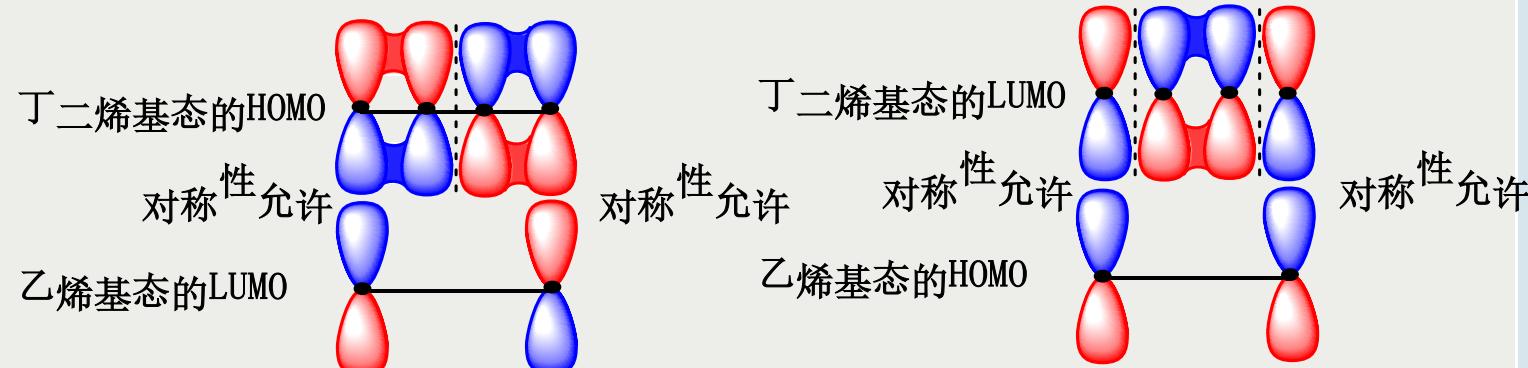
3、[4+2]环加成

4、小结

3. [4+2]环加成

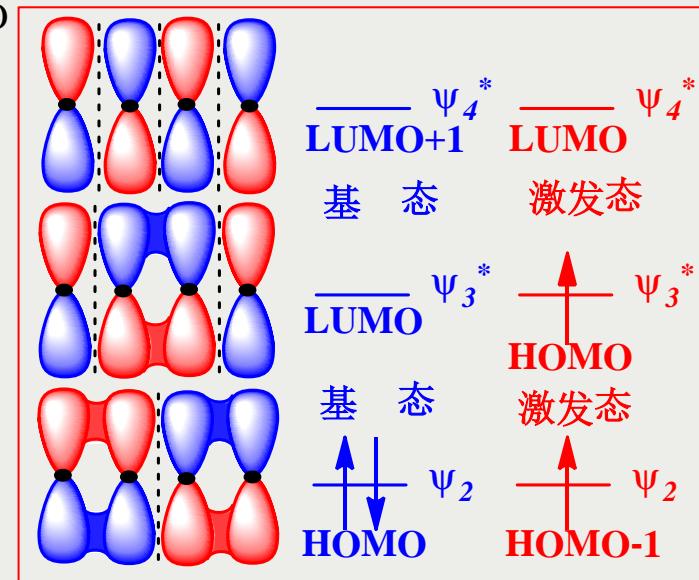
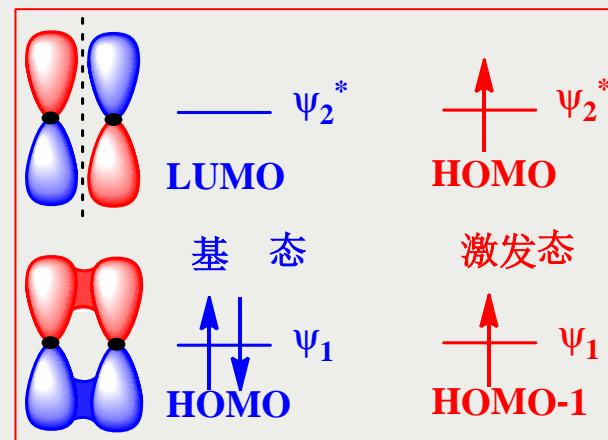


➤ 加热反应：环加成反应允许。

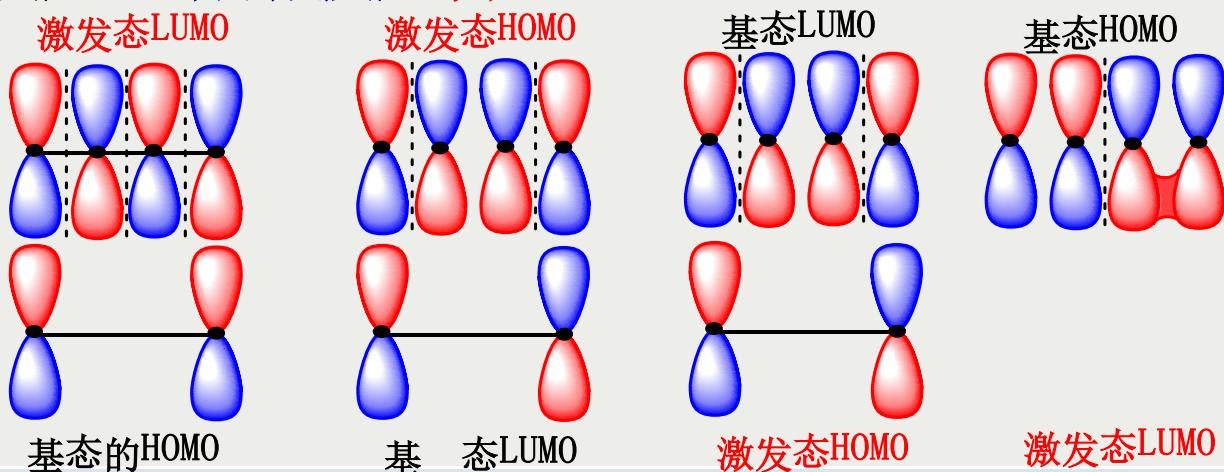




3. [4+2]环加成



➤ 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

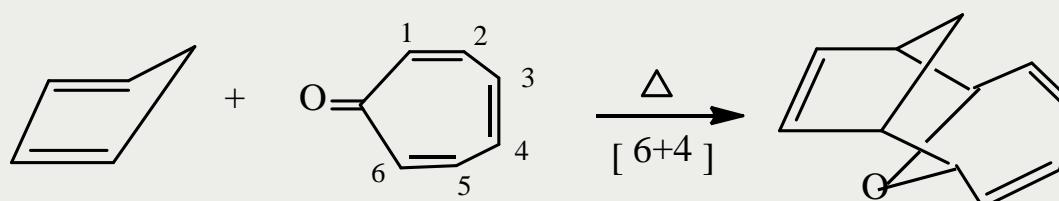
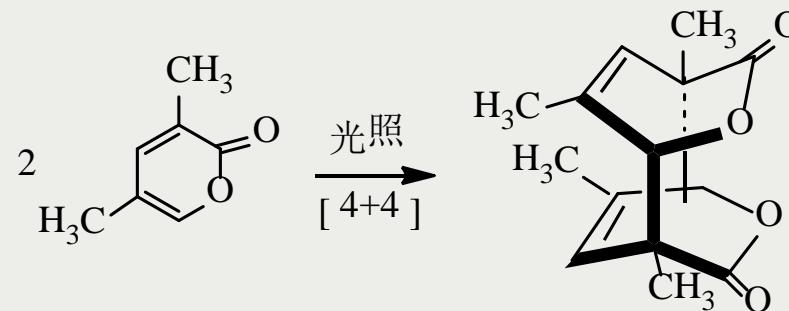
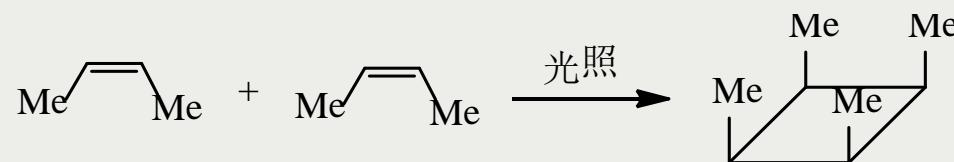
2、[2+2]环加成

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

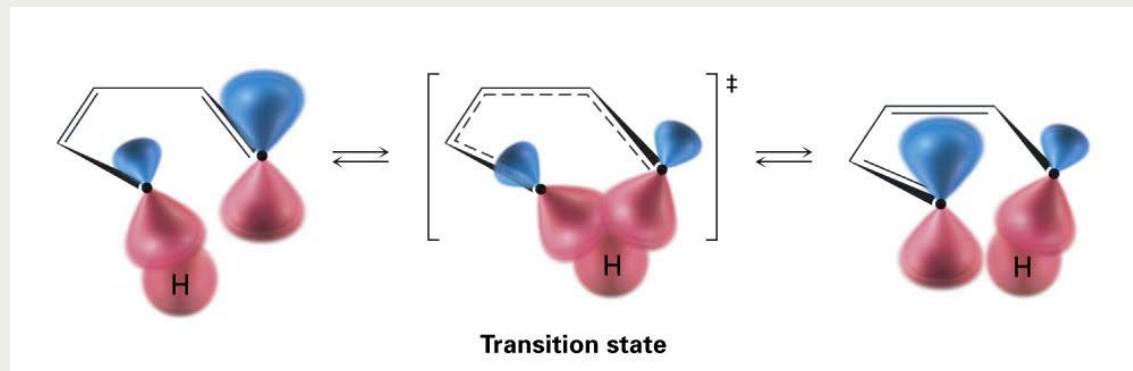
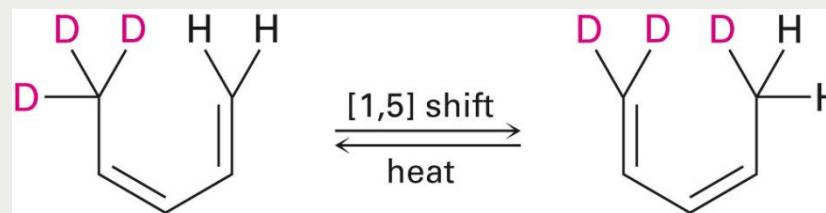
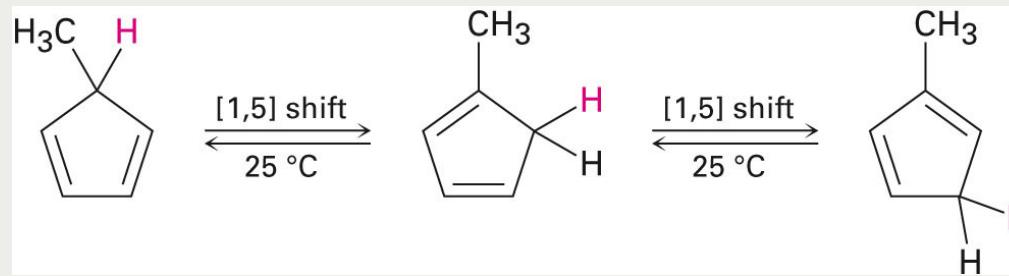
三、 σ -迁移反应

1. 氢迁移

2. Cope 重排

3. Claisen 重排

1. 氢迁移



第十七章

周环反应

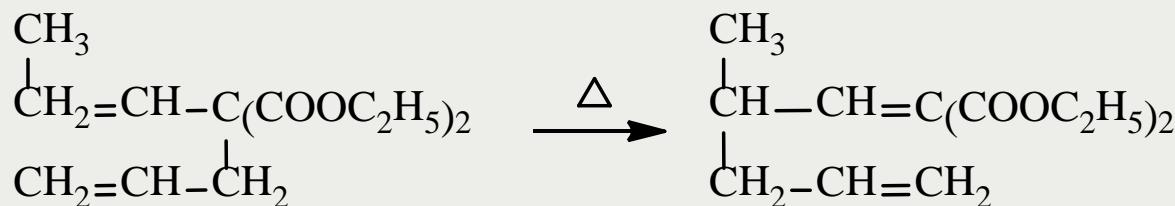
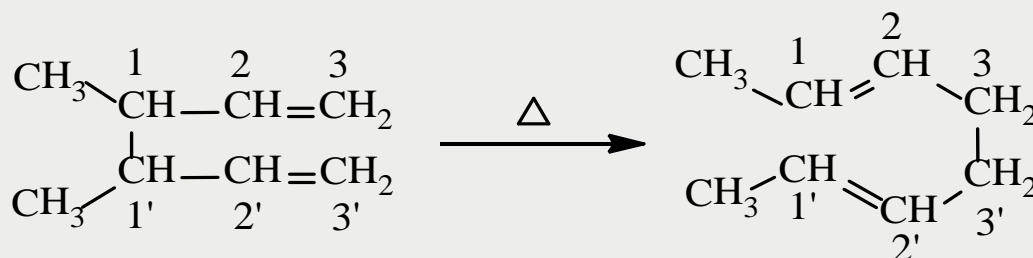
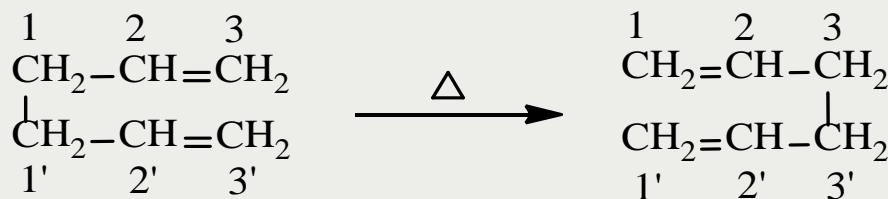
三、 σ -迁移反应

1、氢迁移

2、Cope重排

3、Claisen重排

2. Cope重排





第十七章

周环反应

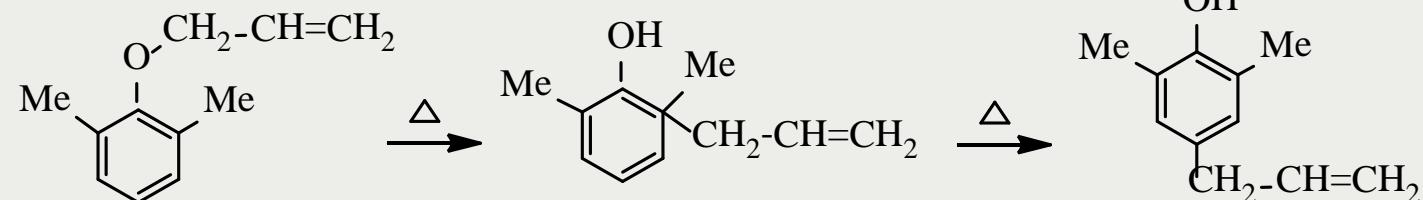
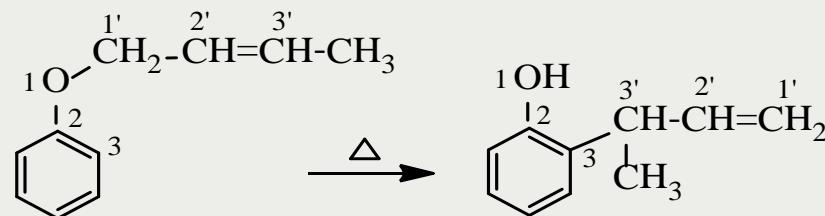
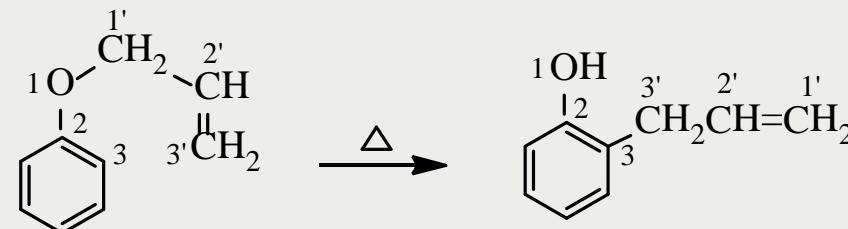
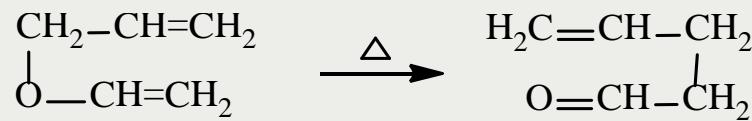
三、 σ -迁移反应

1、氢迁移

2、Cope 重排

3、Claisen 重排

3、Claisen 重排





3. Claisen重排

第十七章

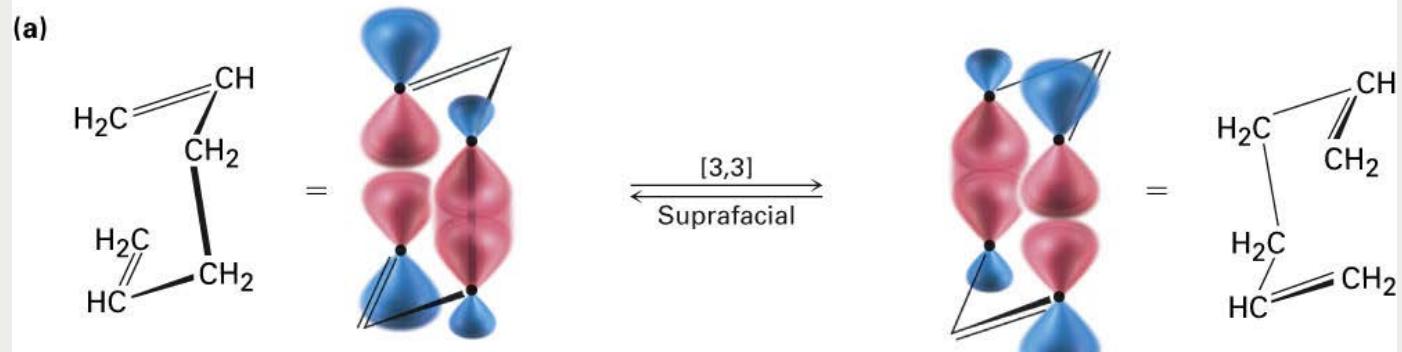
周环反应

三、 σ -迁移反应

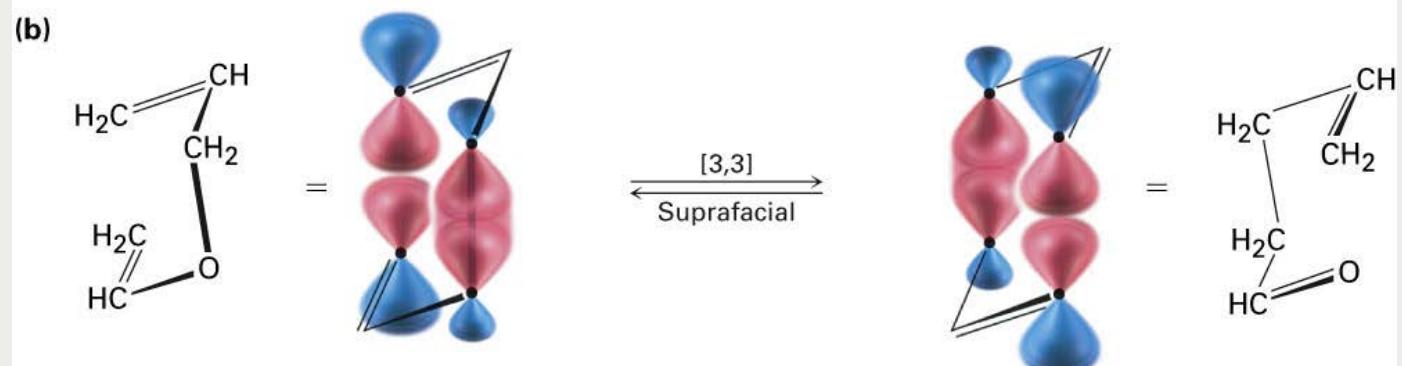
1、氢迁移

2、Cope重排

3、Claisen重排



Cope rearrangement of a 1,5-hexadiene



Claisen rearrangement of an allylic vinylic ether