



六、周环反应

(二) 电环化反应

李昂

中国科学院上海有机化学研究所
生命有机化学国家重点实验室

2016年12月19日



一、概论

二、基础知识

构象分析

有机反应的热力学和动力学

构象对反应活性的影响

立体电子效应

三、氧化态的调整

烯烃、醇和其他化合物的氧化

烯烃、羰基化合物和其他化合物的还原

四、C-X键形成反应

五、一些形成C-C键的基本反应

烯醇和烯醇负离子化学

有机锂、镁和铜试剂的制备和反应

自由基反应

烯基化反应

六、周环反应

非直观Diels-Alder反应



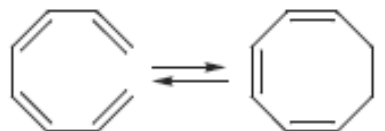




1,3-偶极环加成反应

电环化反应

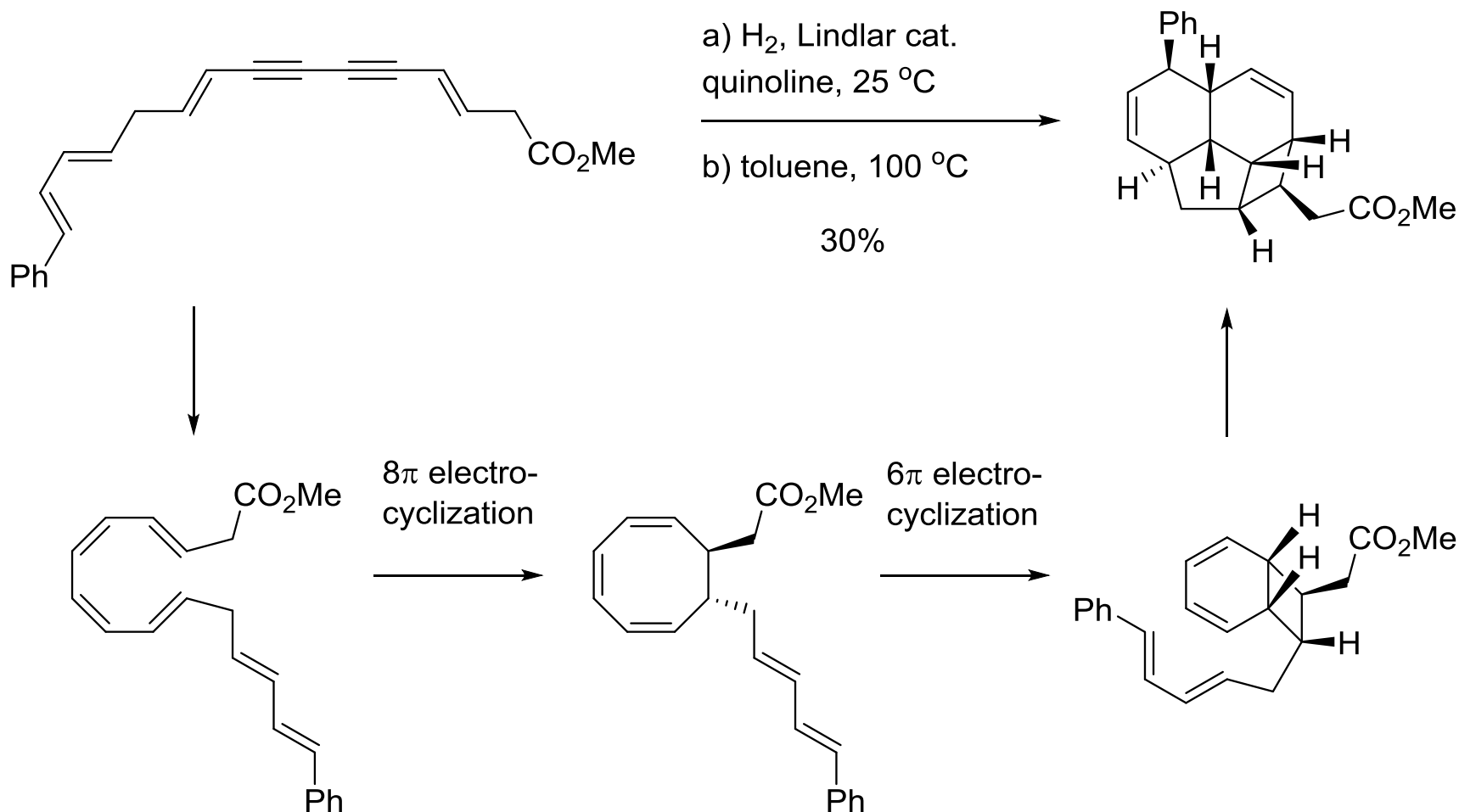
sigmatropic重排

七、阳离子参与的C-C键形成反应

电环化反应

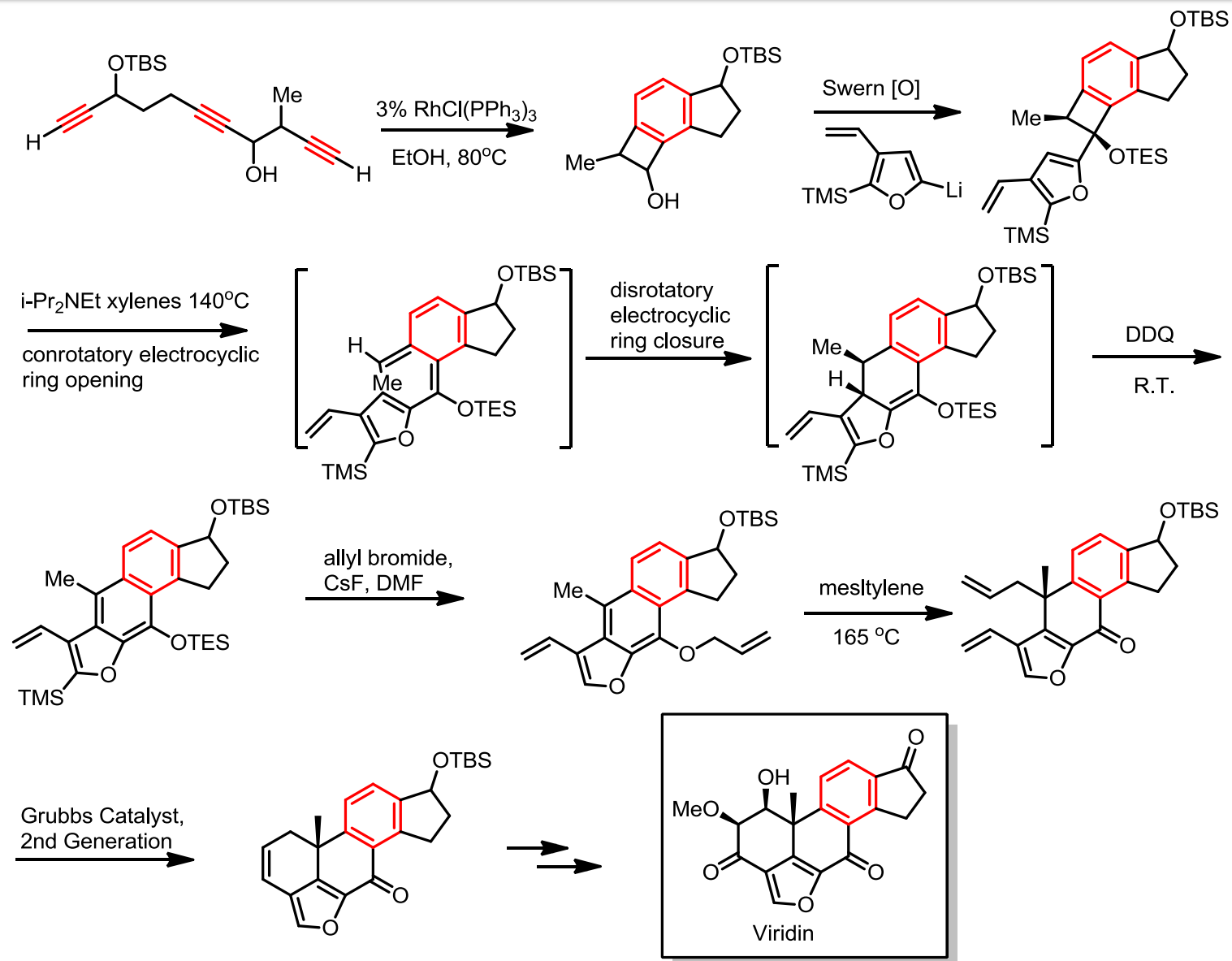
System	π electrons	Thermal Reaction Ground State (HOMO)	$h\nu$ Reaction Excited State (LUMO)
	$4 \pi e^-$	conrotatory	disrotatory
	$6 \pi e^-$	disrotatory	conrotatory
	$8 \pi e^-$	conrotatory	disrotatory
	$2 \pi e^-$	disrotatory	conrotatory
	$4 \pi e^-$	conrotatory	disrotatory
	$4 \pi e^-$	conrotatory	disrotatory
	$6 \pi e^-$	disrotatory	conrotatory

8 π /6 π 电环化反应

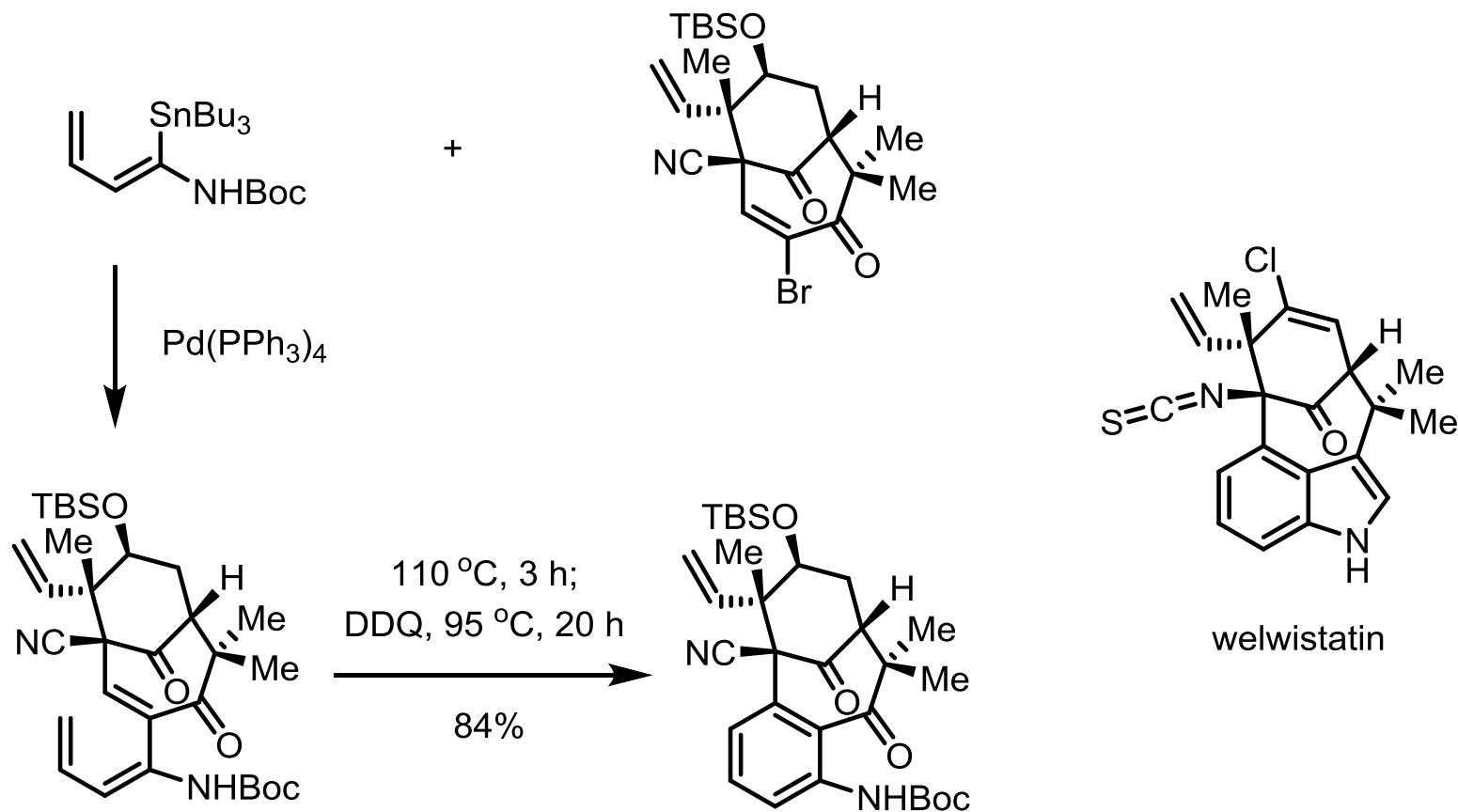


K. C. Nicolaou, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5555, 5557, 5557, and 5560.

6π电环化/芳构化

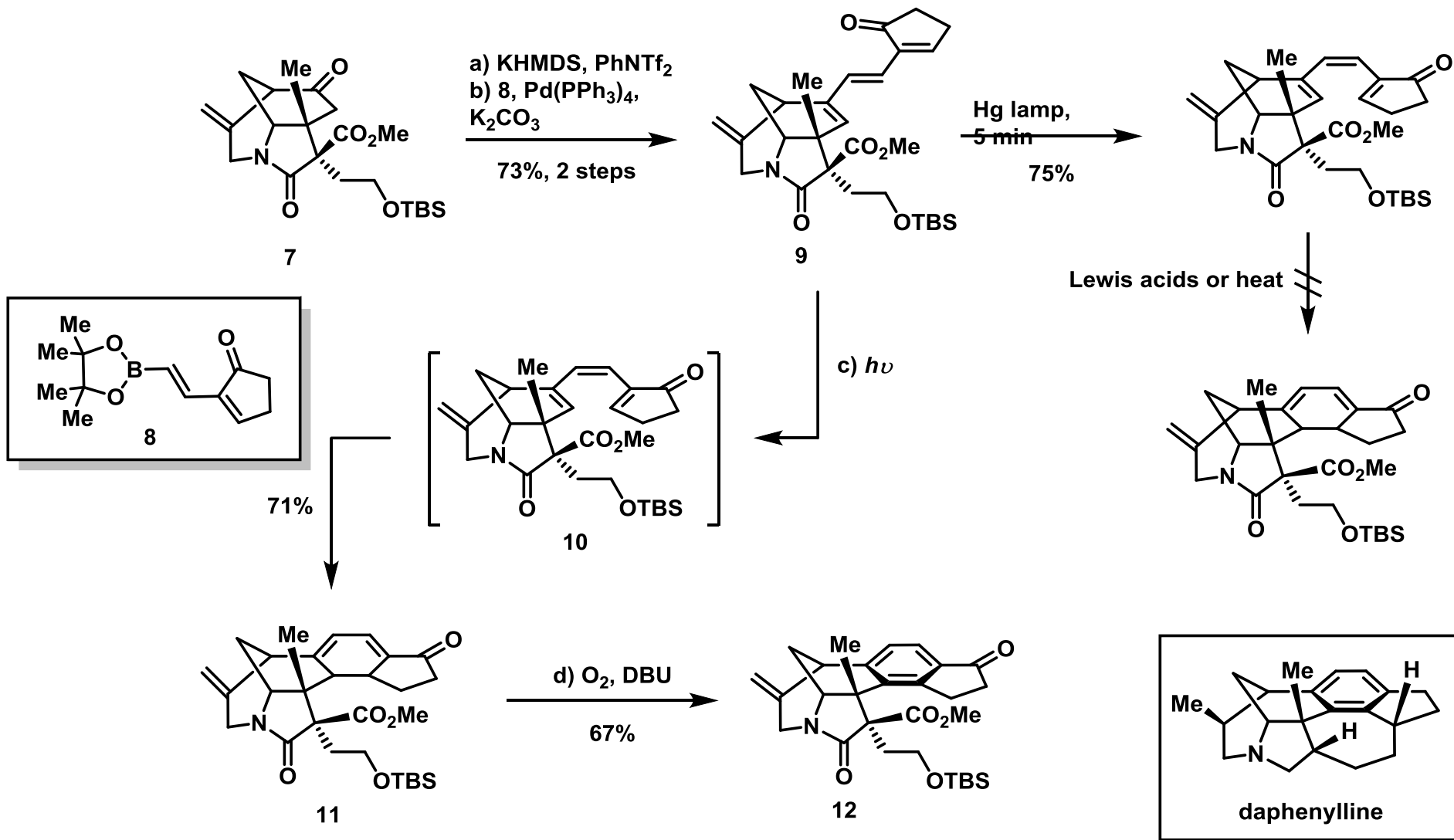


6 π 电环化/芳构化

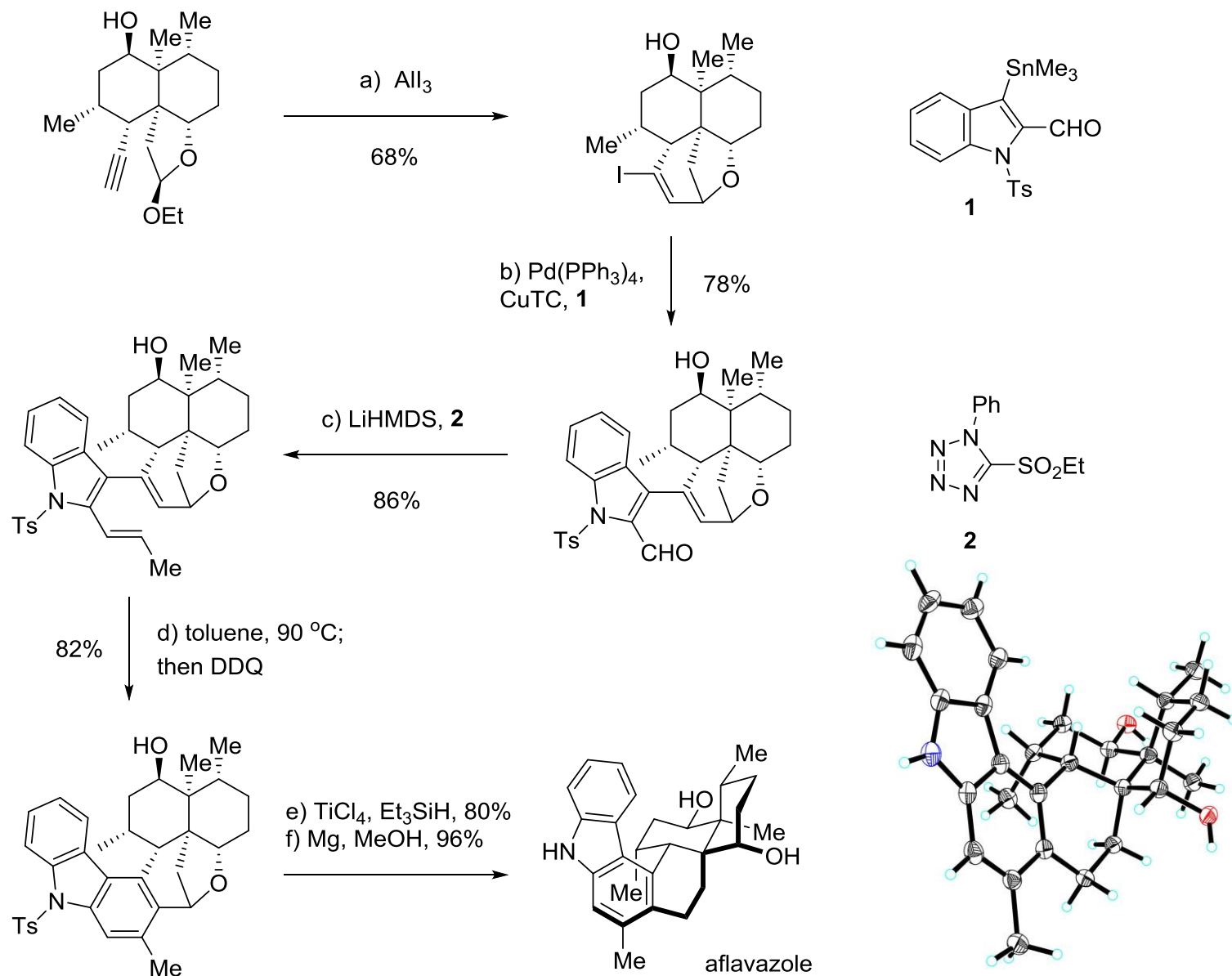


T. J. Greshock, R. L. Funk, *Org. Lett.* **2006**, 12, 2643.

6 π 电环化/芳构化：虎皮楠生物碱Daphenylline的全合成

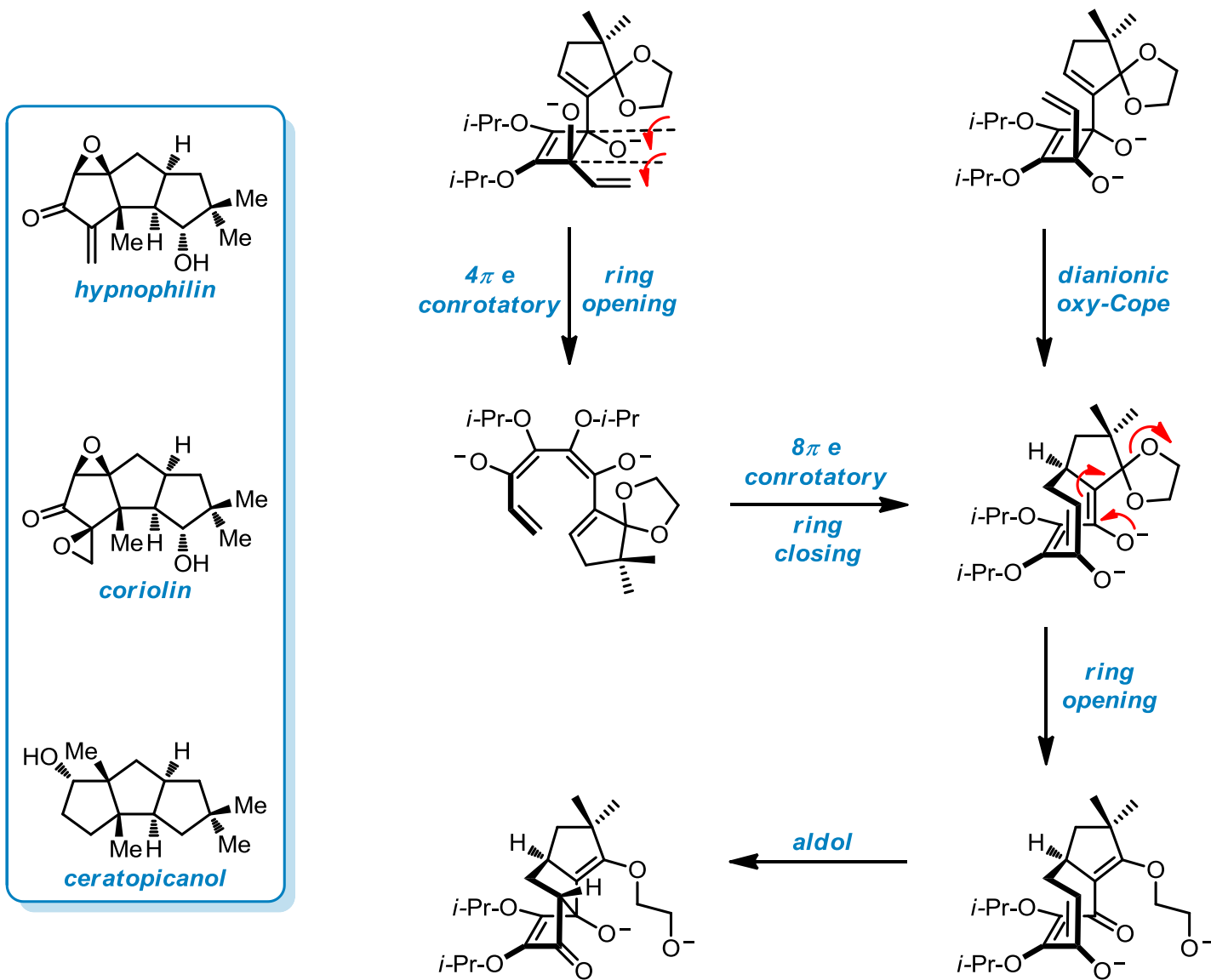


6 π 电环化/芳构化：吲哚二萜Aflavazole的全合成

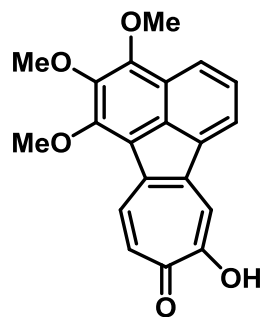
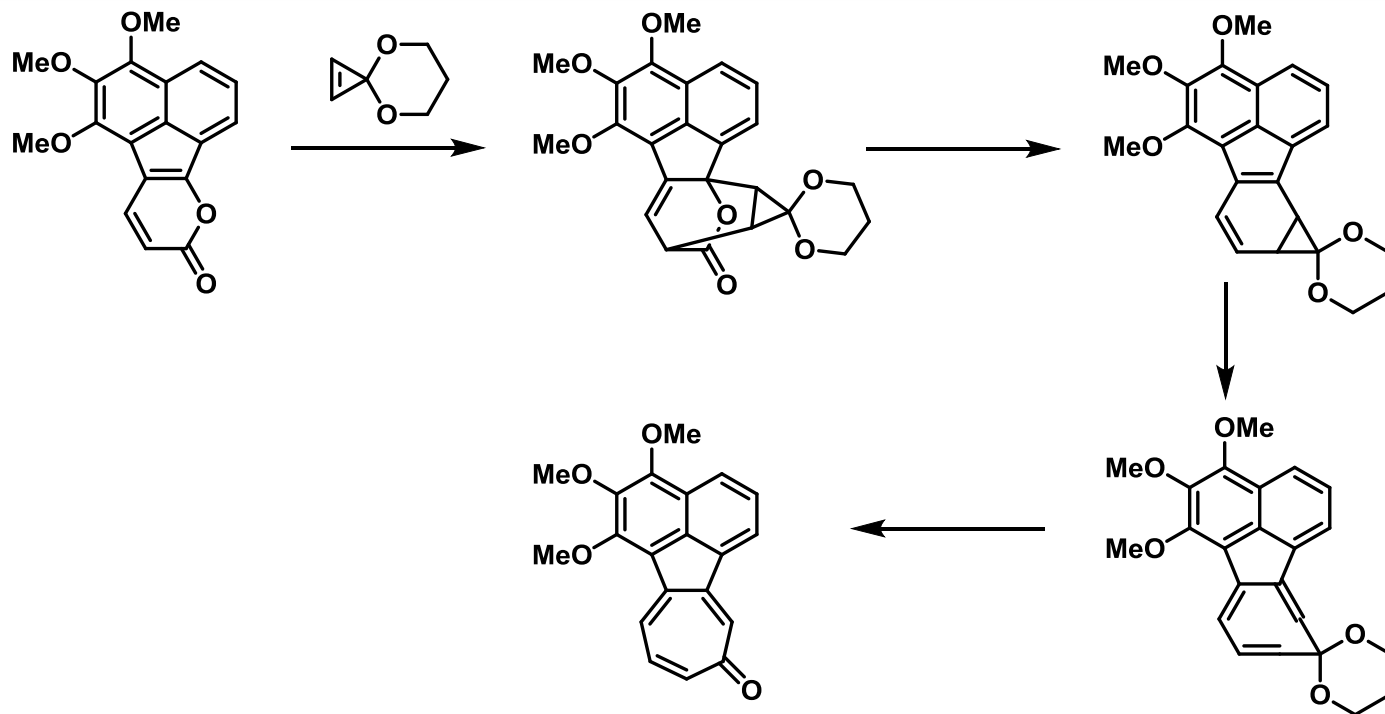


H. Li, Q. Chen, Z. Lu, A. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 15555.

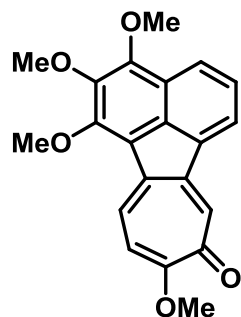
4π电开环



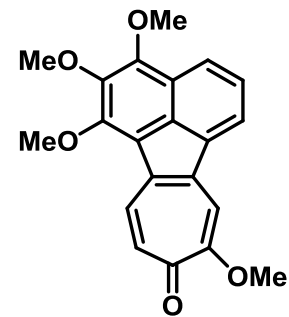
6π电开环



Grandirubrine

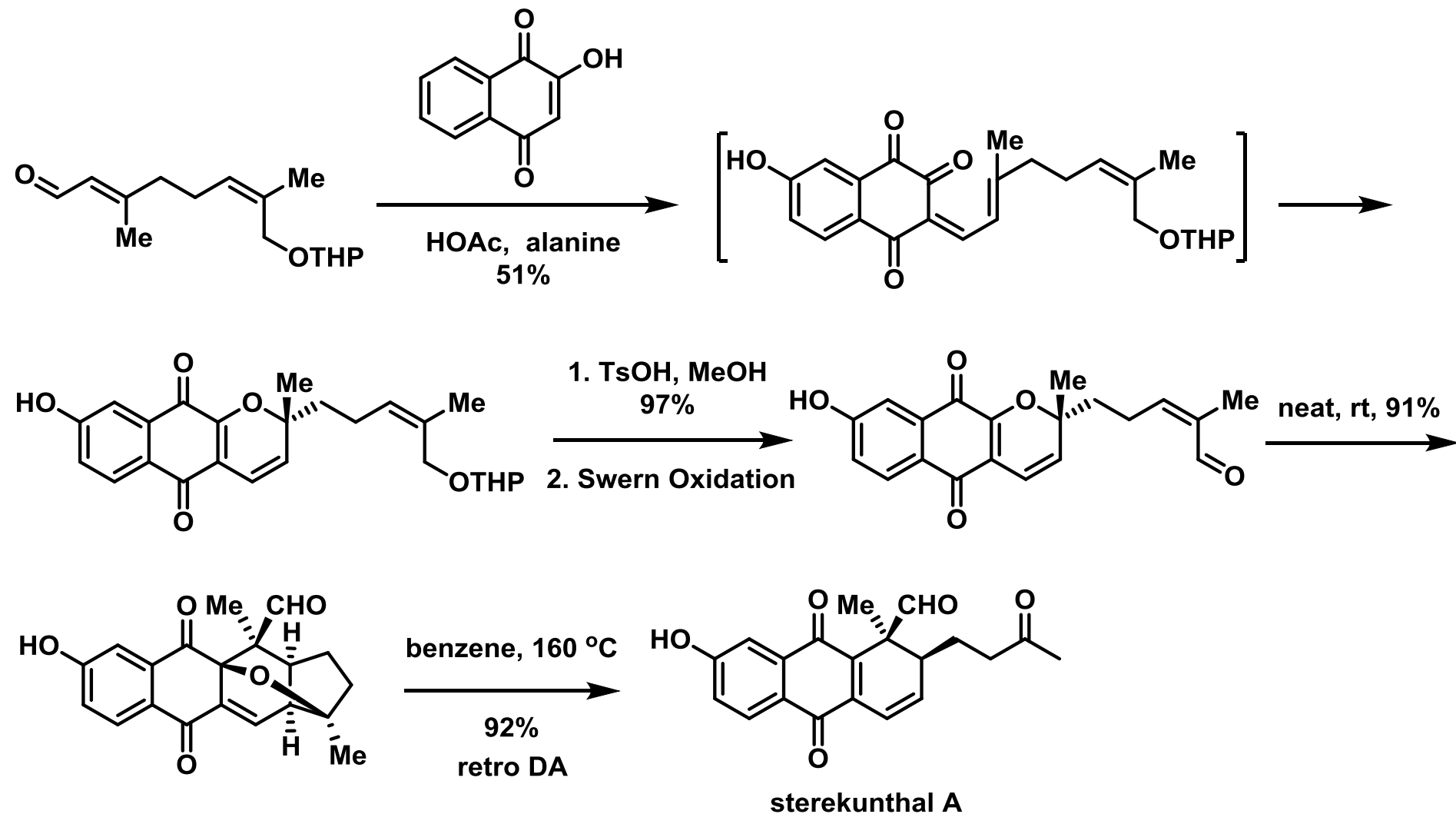


Imerubrine



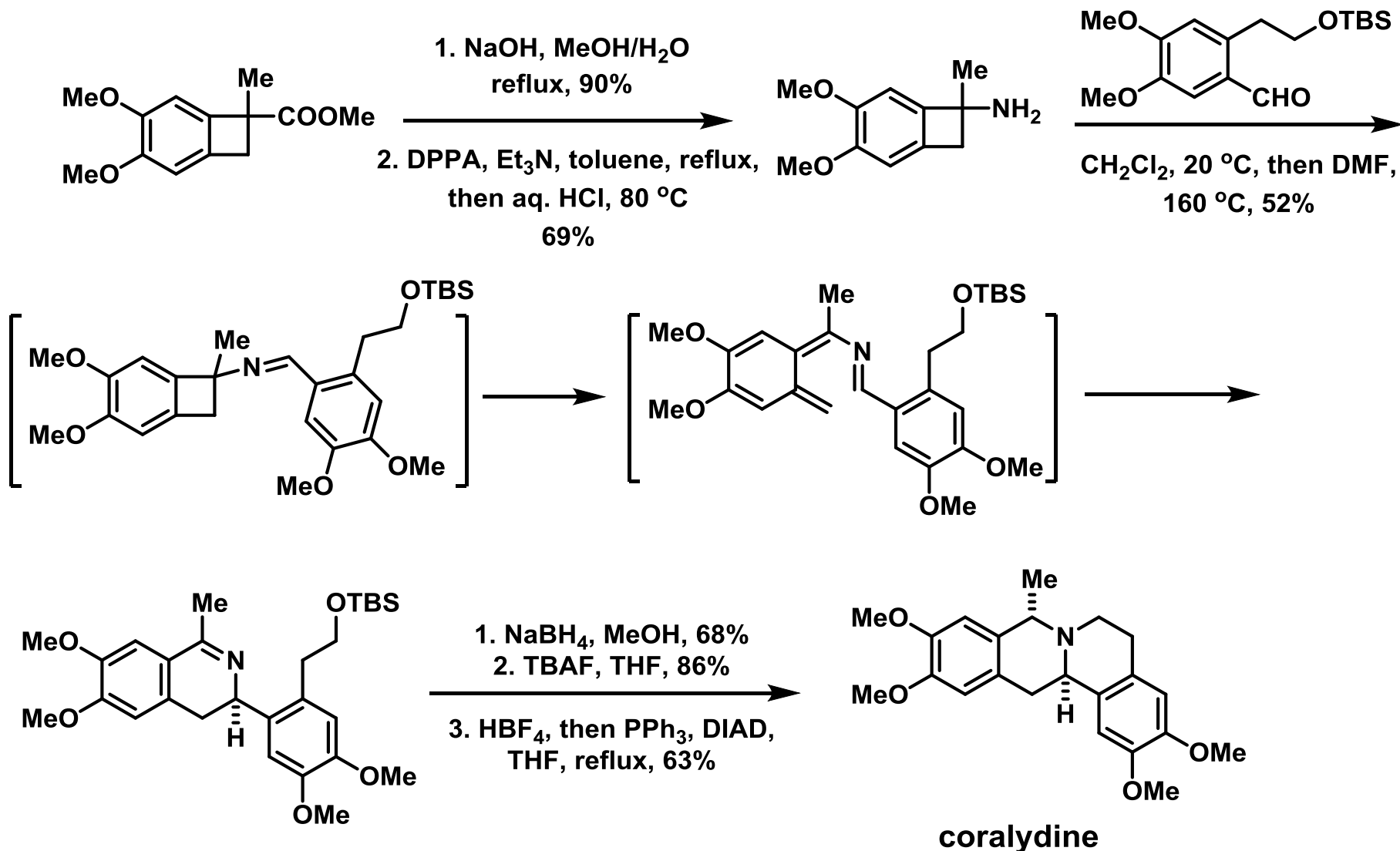
Isoimerubrine

氧杂6π电环化

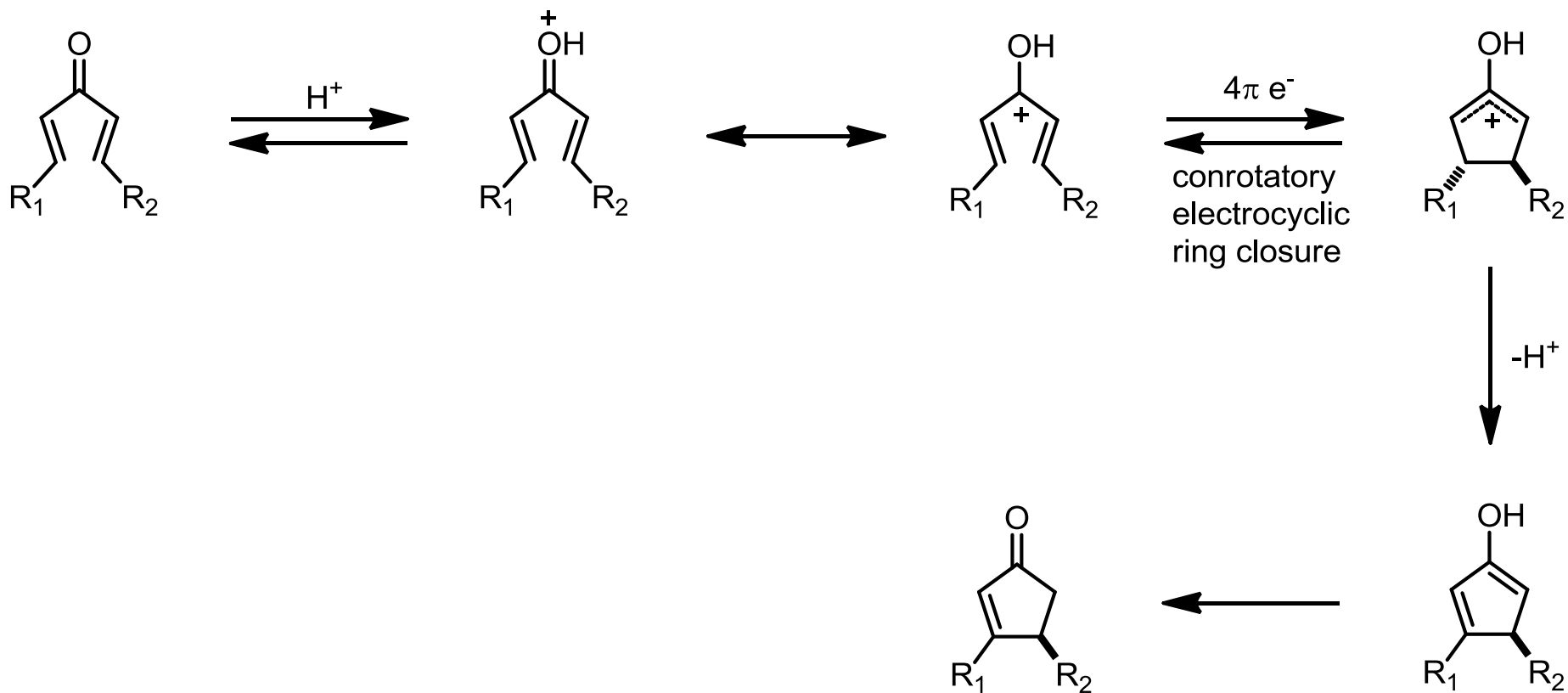


J. P. Malerich, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9554.

氮杂6π电环化



Nazarov Cyclization

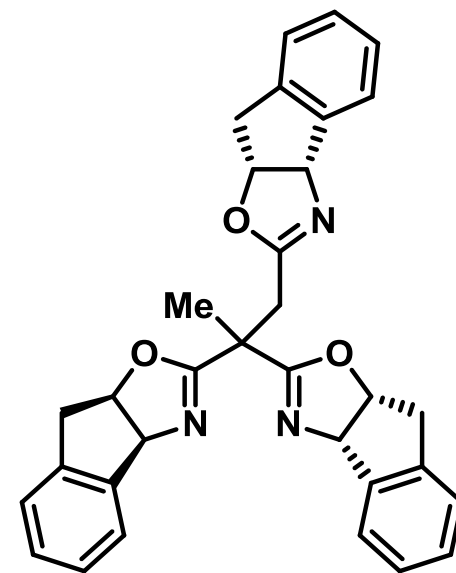
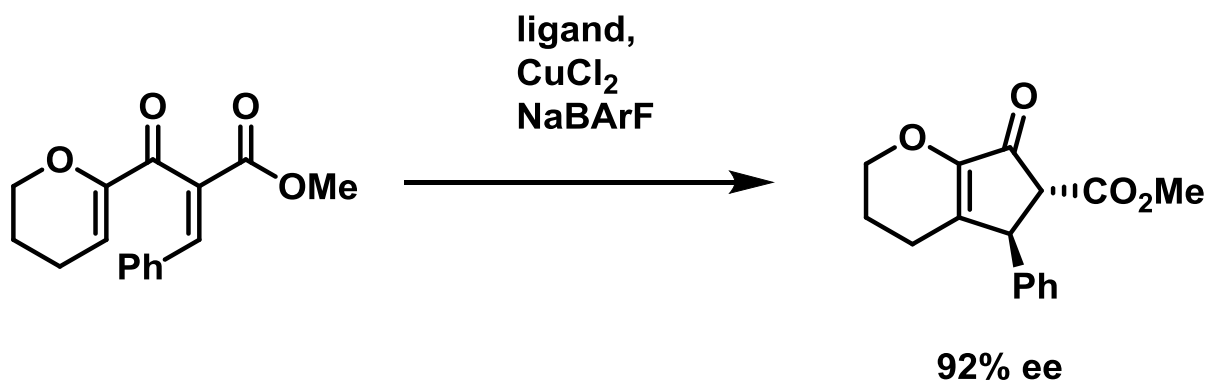


Nazarov *Bull. Acad. Sci., USSR* **1946**, 633.

J. Gen. Chim., USSR **1950**, 20, 2009, 2079, 2091.

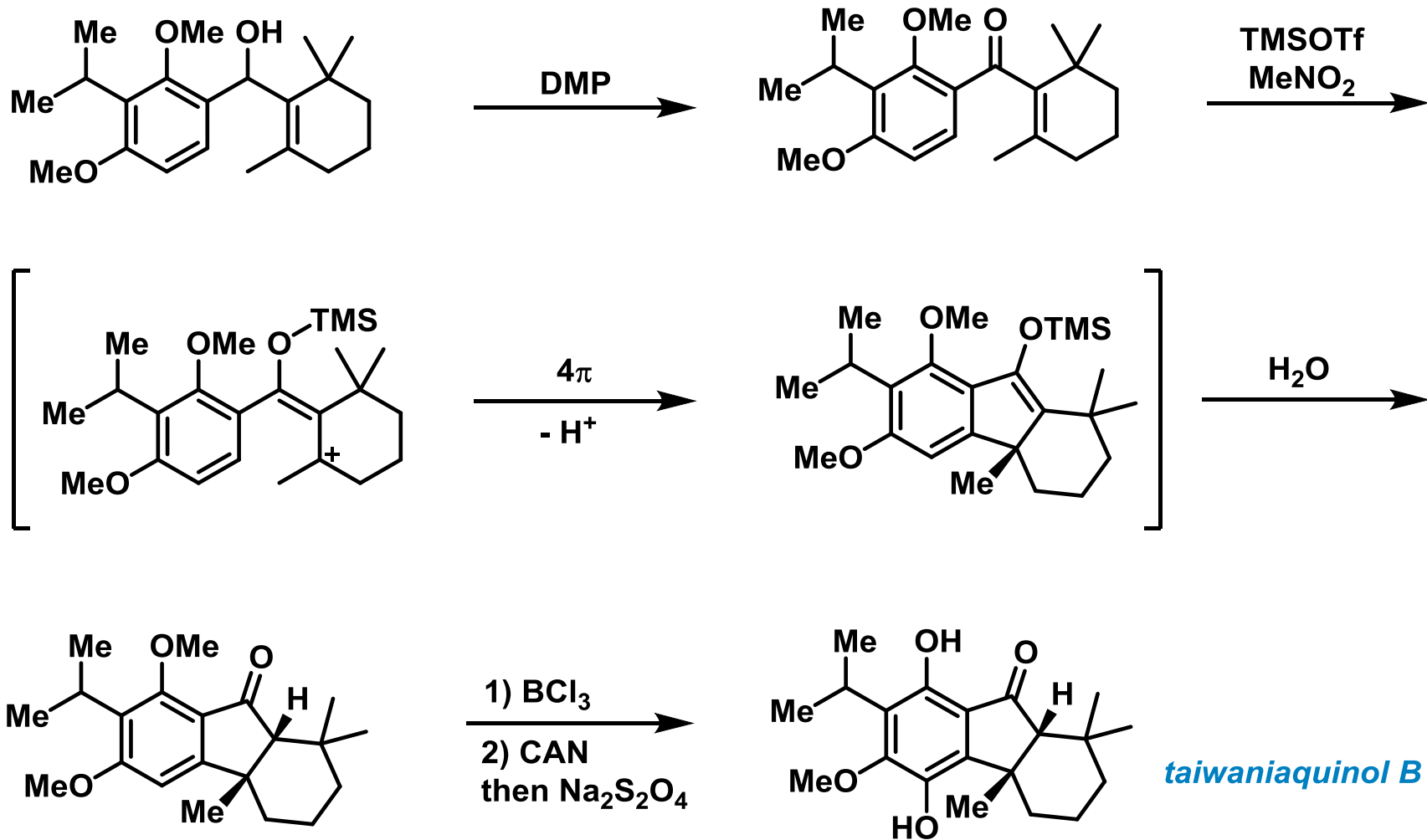
Woodward, Hoffman. *Angew. Chem.* **1969**, 81, 797.

Nazarov Cyclization



Y. Tang, et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4463.

Nazarov Cyclization



G. Liang, Y. Xu, I. B. Seiple, D. Trauner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11022.