

$(m + n + \dots)$ 还是 $[m + n + \dots]$ 环加成?

杨占会*, 许家喜

北京化工大学化学学院有机化学系, 北京 100029

摘要: 学术界在表述环加成反应时, $(m + n + \dots)$ 和 $[m + n + \dots]$ 环加成混用, 不利于准确的学术交流。本文介绍了国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)规定的两种环加成反应表述方式, 指明了它们的准确含义和使用环境。

关键词: 有机化学; 环加成反应; 原子个数; 电子个数; 高阶环加成

中图分类号: G41; O64

$(m + n + \dots)$ or $[m + n + \dots]$ cycloaddition?

Zhanhui Yang*, Jiayi Xu

Department of Organic Chemistry, College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

Abstract: The two systems of notations for cycloaddition reactions, namely $(m + n + \dots)$ or $[m + n + \dots]$, are misused in academic publications. This paper introduces the accurate IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) definitions of the two systems of notations, and points out the guidelines for accurately using the two systems for describing a cycloaddition reaction.

Key Words: Organic chemistry; Cycloaddition reaction; Number of atoms; Number of electrons; Higher-order cycloaddition

环加成反应是一类非常重要的有机反应, 是基础有机化学和高等有机化学学习的重要内容。利用环加成反应合成结构多样的碳环和杂环化合物, 是有机合成化学研究的热点和前沿领域。目前为止, 环加成合成策略已经得到了极大的发展, 广泛应用于大小不同、结构多样的环状化合物合成中。然而, 在大量文献报道中, $(m + n + \dots)$ 和 $[m + n + \dots]$ 两种表述法混用。例如, 同样是1,3-偶极子与烯烃的环加成反应(产物为五元环), 有的文献使用 $(3 + 2)$ 环加成^[1], 有的文献使用 $[3 + 2]$ 环加成^[2]。表述方式的不统一, 给读者带来了一定程度的困惑, 也给学术交流带来了一定程度的混乱。

$(m + n + \dots)$ 和 $[m + n + \dots]$ 两种表述方式, 究竟有什么含义? 部分学者认为它们的含义完全一样, 具体采用何种方式, 由研究者的习惯而定。2022年, 许家喜教授和陈宁教授撰文指出^[3], 环加成(cycloaddition)反应是协同过程, 建议采用 $[m + n + \dots]$ 表述, 其中方括号 $[]$ 表示反应的协同性质。该文还指出, $(m + n + \dots)$ 环加成的表述不合理, 其中的圆括号 $()$ 表示反应是分步过程, 并建议将其规范为 $(m + n + \dots)$ 环合反应(英文: $(m + n + \dots)$ annulation)。

本文通过查阅相关资料, 尤其是国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)关于环加成反应的定义^[4], 认为: $(m + n + \dots)$ 和 $[m + n + \dots]$ 环加成都是合理的表述方式。其含义主要有以下四点:

(1) 环加成反应可以是协同的, 也可以是分步的;

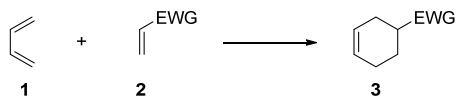
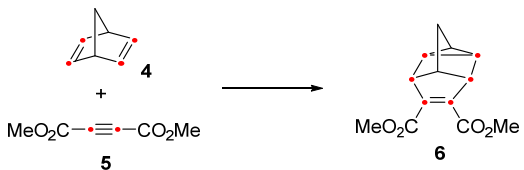
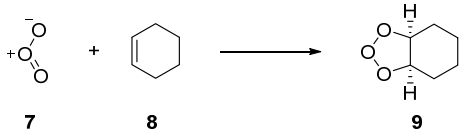
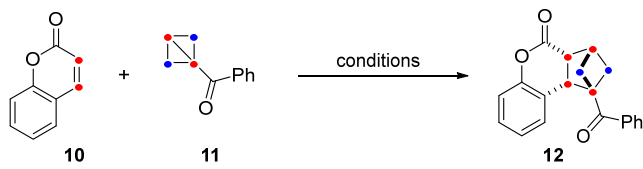
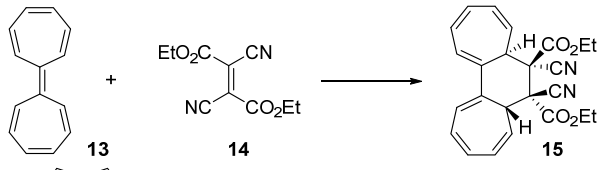
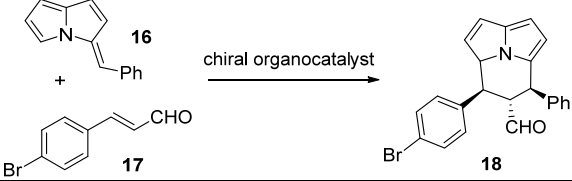
(2) $(m+n+...)$ 表示两个或多个分子(或同一个分子中的两部分或多部分)分别提供 m 个、 n 和...个原子参与成环, 所成环的大小为 $(m+n+...)$;

(3) $[m+n+...]$ 表示两个或多个分子(或同一个分子中的两部分或多部分)分别提供 m 个、 n 和...个电子参与成环, 所成环的大小不一定为 $(m+n+...)$ 。该表述方式最先由Woodward 和Hoffmann使用。

(4) 在 $[m+n+...]$ 表述中, 还可以以下标的形式加入参与反应的电子类型(π 电子, σ 电子)和轨道的面选择性(a表示异面, antarafacial; s表示同面, suprafacial), 但 $(m+n+...)$ 表述方法中不可加入电子类型和面选择性。

如表1所示, 经典的Diels-Alder环加成可以描述为 $(4+2)$ 或 $[4+2]$ 环加成反应。类似地, 两分子烯炔或非共轭双烯(4)与炔烃(5)之间的 $(2+2+2)$ 环加成也可以描述为 $[2+2+2]$ 环加成^[4]。Diels-Alder环加成中, 双烯1提供4个 π 电子, 亲双烯体2提供2个 π 电子, 且双烯的 4π 轨道与亲双烯体的 2π 轨道采用同面-同面方式重叠, 因此, 又可写为 $[\pi 4_s + \pi 2_s]$, 但 $(\pi 4 + \pi 2)$ 和 $(\pi 4_s + \pi 2_s)$ 的表述却不正确。1,3-偶极环加成, 如臭氧7与环己烯8之间的反应^[5], 可记为 $(3+2)$ 或 $[4+2]$ 环加成。烯炔10与双环[1.1.0]丁烷11之间的反应生成五元环产物^[6], 烯炔的2个 π 电子与双环[1.1.0]丁烷的两个 σ 电子参与了环加成, 因此可记为 $[\pi 2 + \sigma 2]$ 环加成, 但文献报道多采用 $[2\pi + 2\sigma]$ 的表述方法^[6]。反应中四元环未发生改变, 两个三元环中的一个与 π 键反应形成五元环, 因此有文献把这类反应称为形式 $(3+2)$ 环加成(formal $(3+2)$ cycloadditions) ^[7]。

表1 几类环加成反应的 $(m+n+...)$ 和 $[m+n+...]$ 表述

条目	环加成反应	$(m+n+...)$	$[m+n+...]$
1		$(4+2)$	$[4+2]$ $[\pi 4 + \pi 2]$ $[\pi 4_s + \pi 2_s]$
2		$(2+2+2)$	$[2+2+2]$ $[\pi 2 + \pi 2 + \pi 2]$
3		$(3+2)$	$[4+2]$ $[\pi 4 + \pi 2]$
4		$(3+2)$	$[2+2]$ $[\pi 2 + \sigma 2]$ $[2\pi + 2\sigma]$
5		$(14+2)$	$[14+2]$ $[\pi 14_a + \pi 2_s]$
6		$(8+2)$	$[8+2]$ $[\pi 8 + \pi 2]$

多于6个 π 电子参与的环加成称为高阶环加成(higher-order cycloadditions)。例如, 化合物**13**与**14**之间的环加成生成产物**15**^[4]。从原子的角度来看, **13**提供14个原子, **14**提供2个原子, 首尾相连形成了新的十六元环, 因此, 可以将该反应记作(14+2)环加成。从电子角度来看, 该环加成反应涉及**13**中的14个 π 电子和**14**中的2个 π 电子(与原料**13**比, 产物**15**中七元环的单双键交替发生变化), 且理论研究表明14 π 轨道与2 π 轨道发生异面-同面重叠, 因此, 该反应又被描述为 $[\pi 14_a + \pi 2_s]$ ^[4]。此外, 10 π 体系**16**与4 π 体系**17**之间发生[8+2]环加成(**16**提供8个 π 电子, **17**提供2个 π 电子)构建一个新的十元环^[8]。高阶环加成通常用 $[m + n + \dots]$ 表述。类似的高阶环加成还有[6+4]、[8+2]、[8+6]、[10+4]、[10+8], 等等^[9,10]。

本文系统介绍了IUPAC规定的两种环加成反应表述方式—— $(m + n + \dots)$ 和 $[m + n + \dots]$ 。希望学术界能够从中受益, 实现对环加成反应的精准描述。此外, 还希望国内的有机化学教材在再版时, 有机化学教师在讲授相关知识时, 能够简单介绍一下两种表述方式的含义, 尤其是关于原子个数与电子个数的区别, 便于学生在以后的学术生涯中准确进行学术交流。

参 考 文 献

- [1] Breugst, M.; Reissig, H.-U. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (30), 12293.
- [2] Trost, B. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25* (1), 1.
- [3] 许家喜, 陈宁. 化学教育(中英文), **2022**, *43* (4), 112.
- [4] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, IUPAC, doi:10.1351/goldbook.C01496. [2024-10-28].
<https://goldbook.iupac.org/terms/view/C01496>
- [5] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016.
- [6] Kleinmans, R.; Pinkert, T.; Dutta, S.; Paulisch, T. O.; Keum, H.; Daniliuc, C. G.; Glorius, F. *Nature* **2022**, *605*, 477.
- [7] Wu, F.; Wu, W.; Xiao, Y.; Li, Z.; Tang, L.; He, H.; Yang, X.; Wang, J.; Cai, Y.; Xu, T.; *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, e202406548.
- [8] Jessen, N. I.; Bura, M.; Bertuzzi, G.; Jørgensen, K. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (34), 18527.
- [9] Mose, R.; Preegel, G.; Larsen, J.; Jakobsen, S.; Iversen, E. H.; Jørgensen, K. A. *Nat. Chem.* **2017**, *9* (5), 487.
- [10] McLeod, D.; Thøgersen, M. K.; Jessen, N. I.; Jørgensen, K. A.; Jamieson, C. S.; Xue, X.-S.; Houk, K. N.; Liu, F.; Hoffmann, R. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52* (12), 3488.