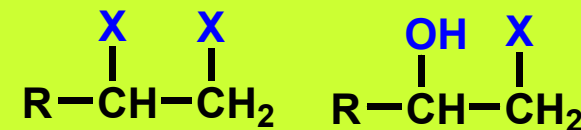
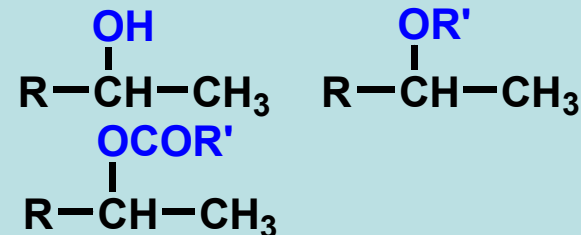
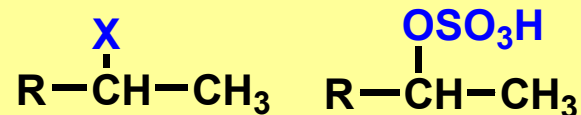
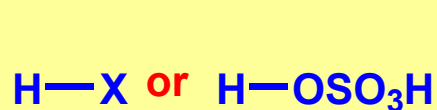
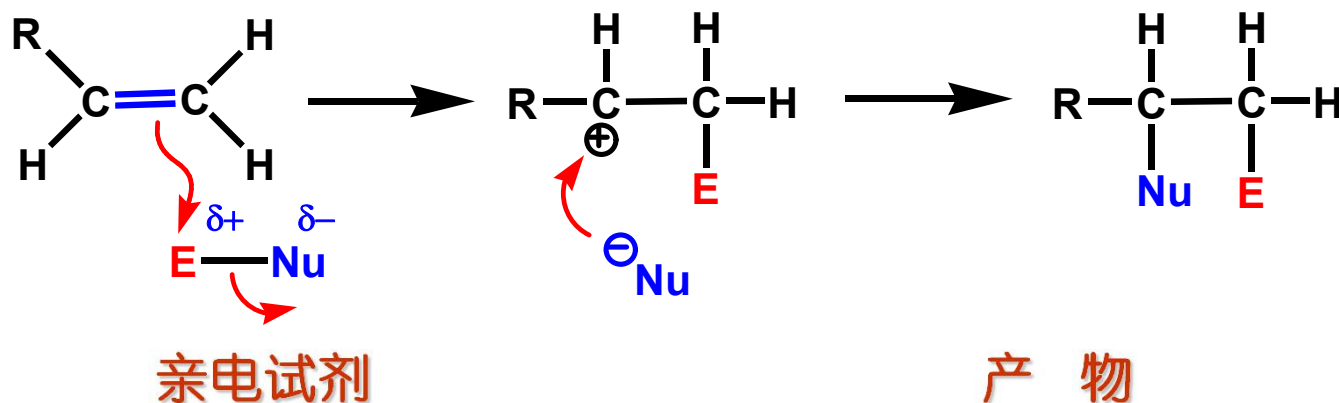


# 第三章 烯 烃 (3)

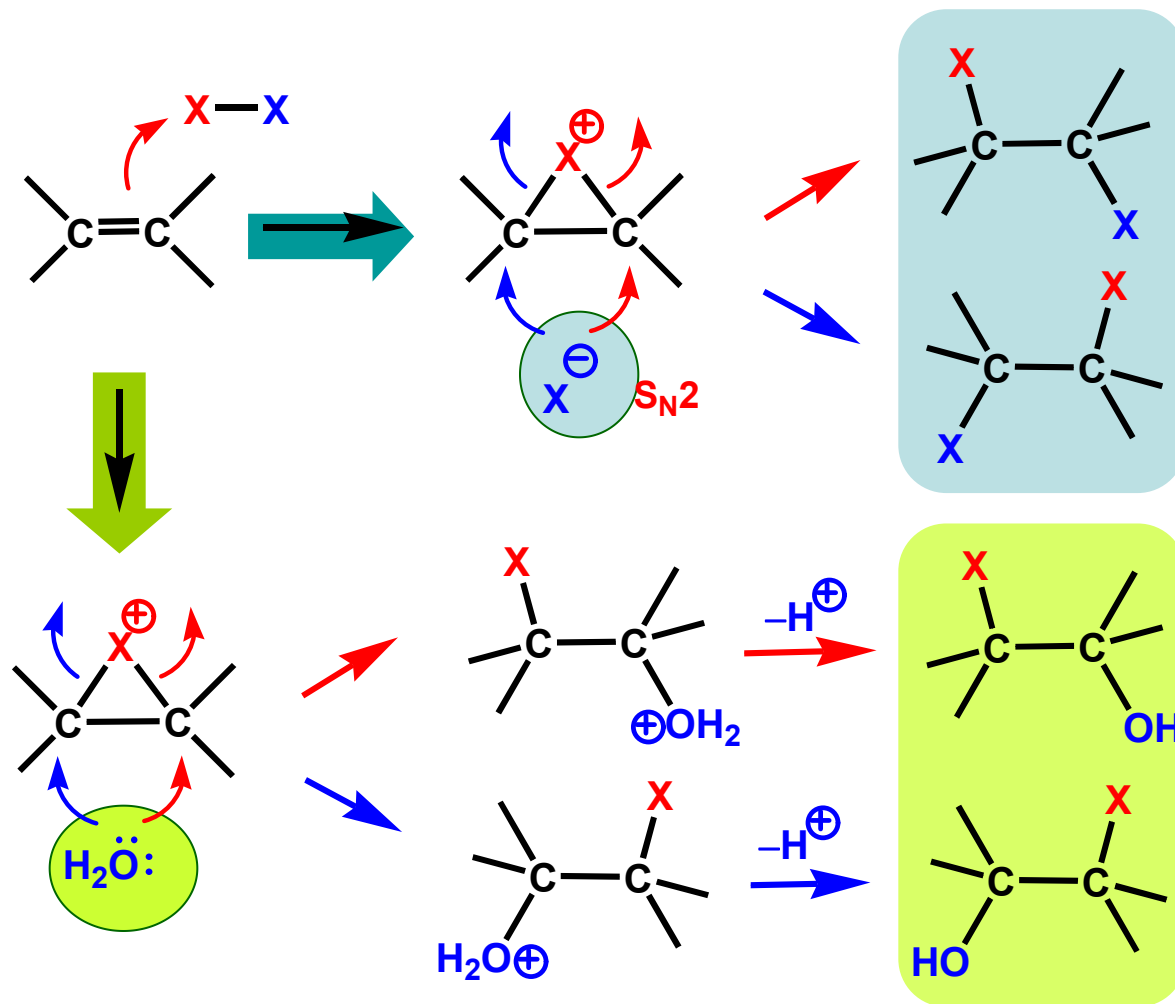
## 主要内容

- 烯烃的聚合和共聚
- 烯烃加成的过氧化效应——自由基加成及聚合
- 烯烃的催化氢化及立体化学
- 烯烃的氧化，氧化反应在合成上的应用
- 烯烃  $\alpha$ -氢的卤化，烯丙基自由基的结构特点
- 烯烃复分解反应催化剂及其应用简介

# 一. 复习：烯烃的亲电加成反应



## ■ 烯烃与 $X_2$ 的亲电加成机理（环正离子机理）



机理分二步

反式加成  
立体有择反应

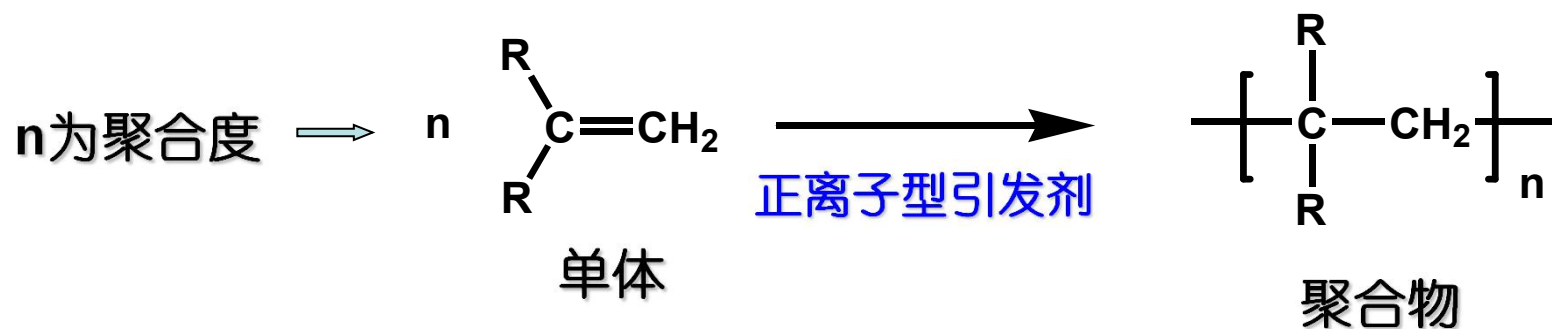
机理分三步

## 二. 烯烃的化学性质 (II)

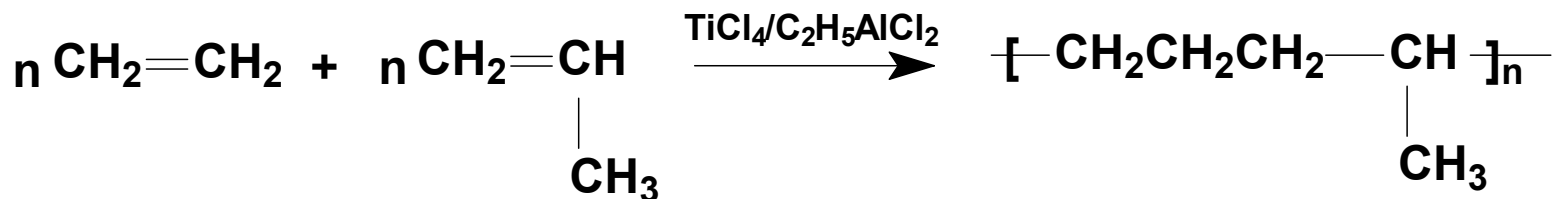
### 1. 烯烃的聚合反应

依据n的大小把聚合反应分为  
**二聚**(n=2), **三聚**(n=3), **齐聚**  
(n<15~20), **高聚**(n>20).

#### 烯烃的离子型聚合



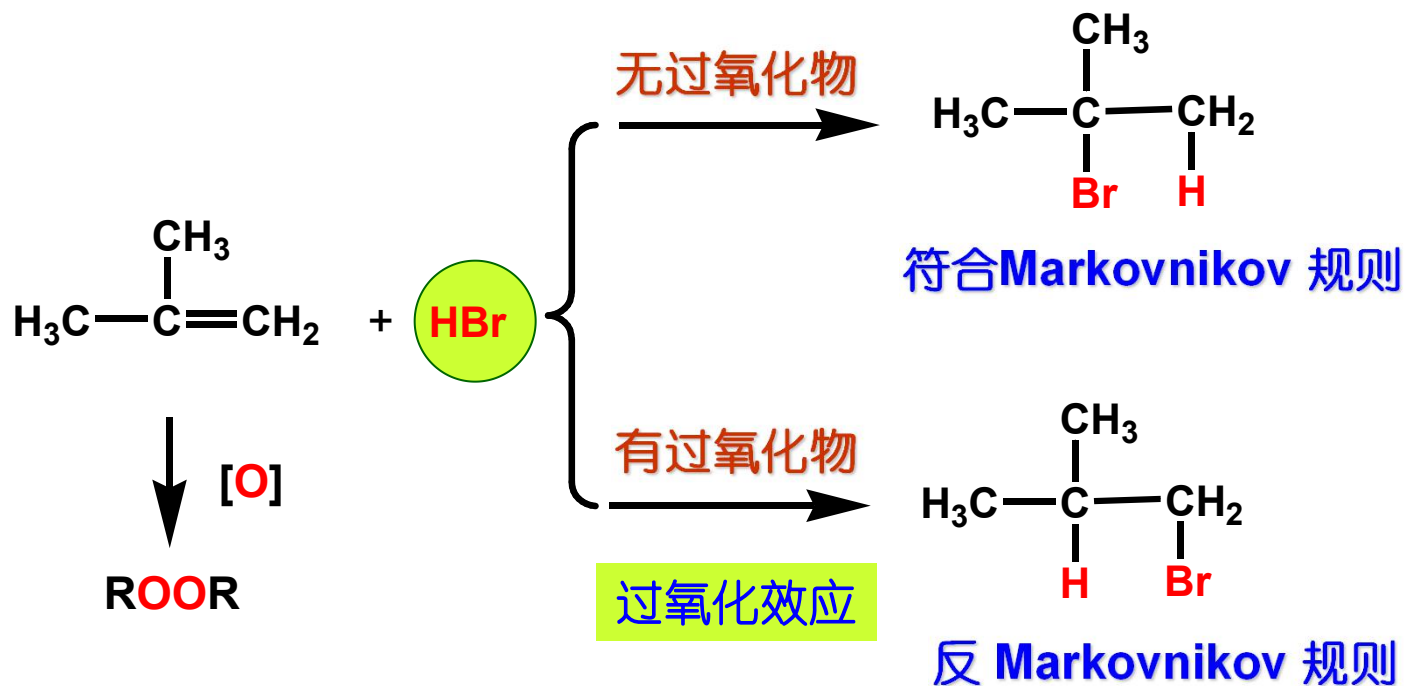
#### 烯烃的共聚



乙丙橡胶

## 2. 烯烃的自由基加成 —— 过氧化效应

➤ Kharasch发现过氧化效应（1933年）



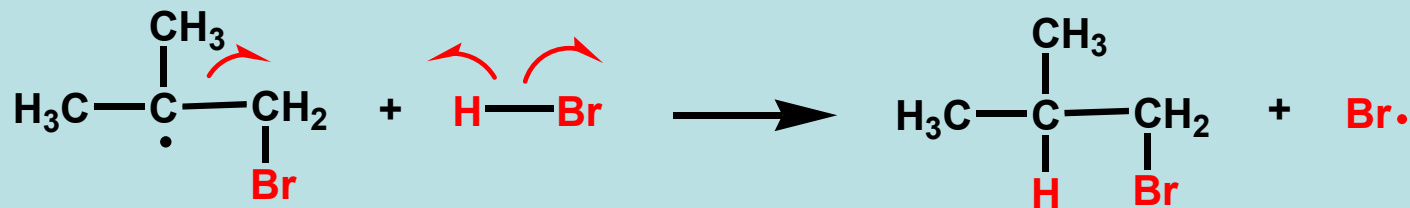
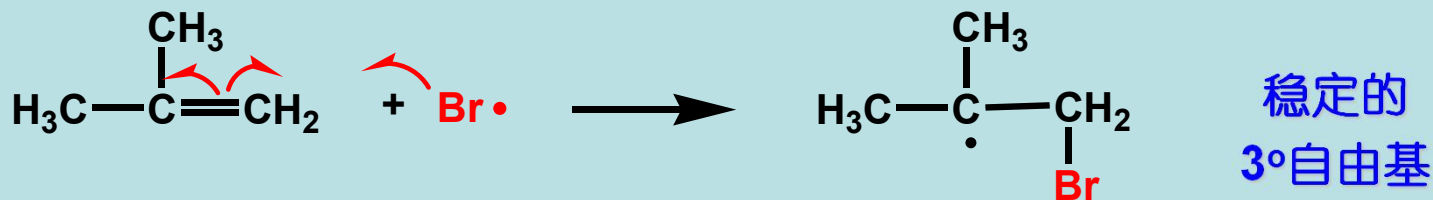
提示：加 HCl 和 HI 无过氧化效应

## ➤ 过氧化效应的机理 (了解)

链引发



链增长

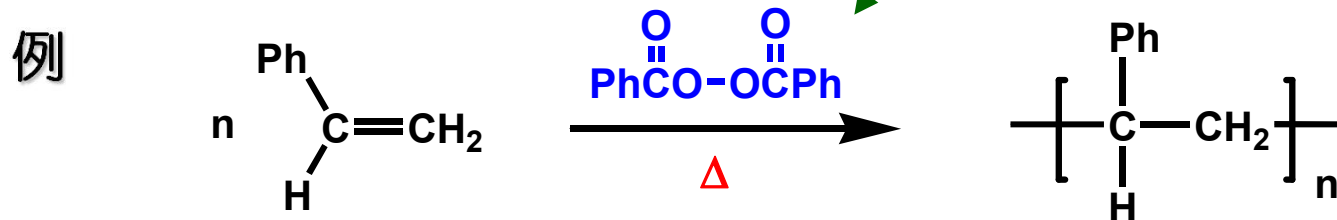


.....

链终止：略

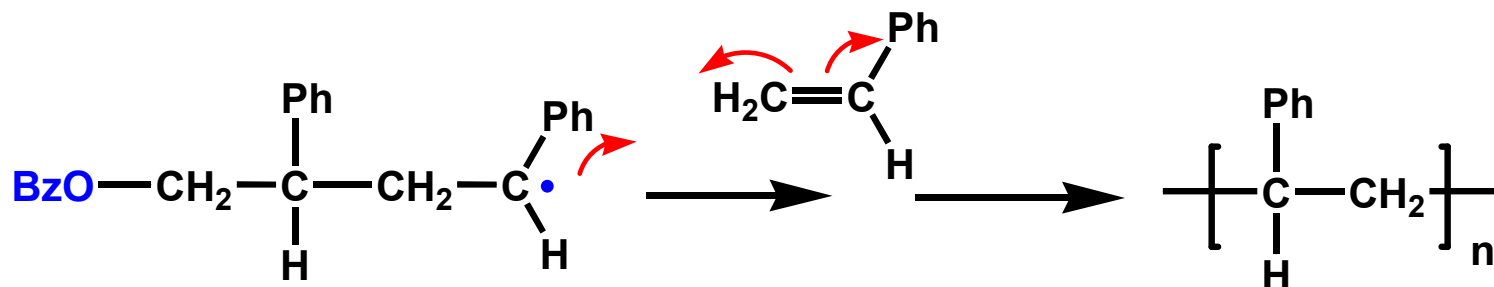
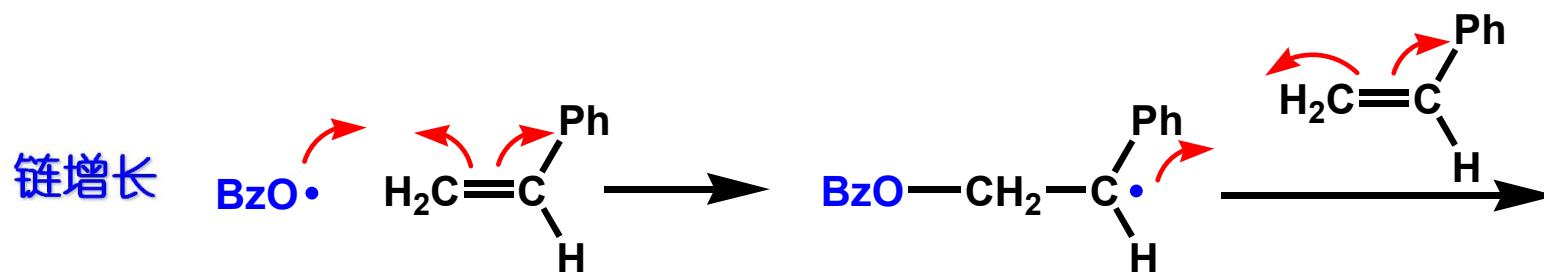
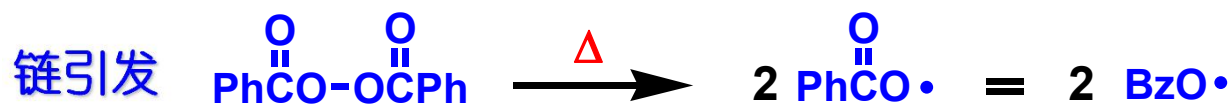
## ➤ 烯烃的自由基型聚合

过氧化苯甲酰 (Benzoyl peroxide)  
一种自由基引发剂



聚苯乙烯

机理 (了解)



### 3. 烯烃的催化氢化（还原反应）



实验室常用催化剂:

**Pt, Pd** (用活性炭、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{BaSO}_4$ 等负载)

**Raney Ni** (  $\text{Ni(Al)} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{Ni} + \text{NaAlO}_2 + \text{H}_2$  )  
骨架镍

**H<sub>2</sub> 压力:**

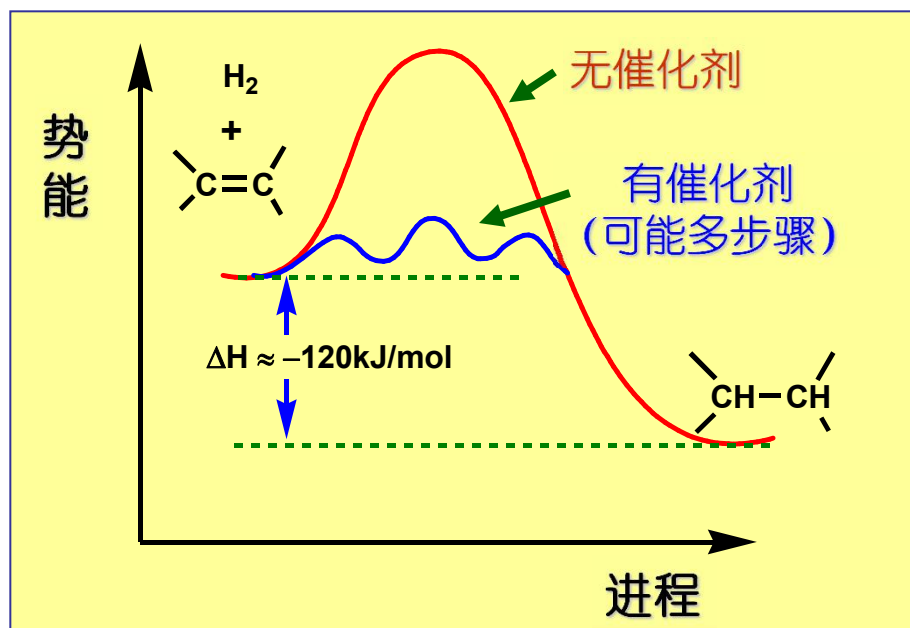
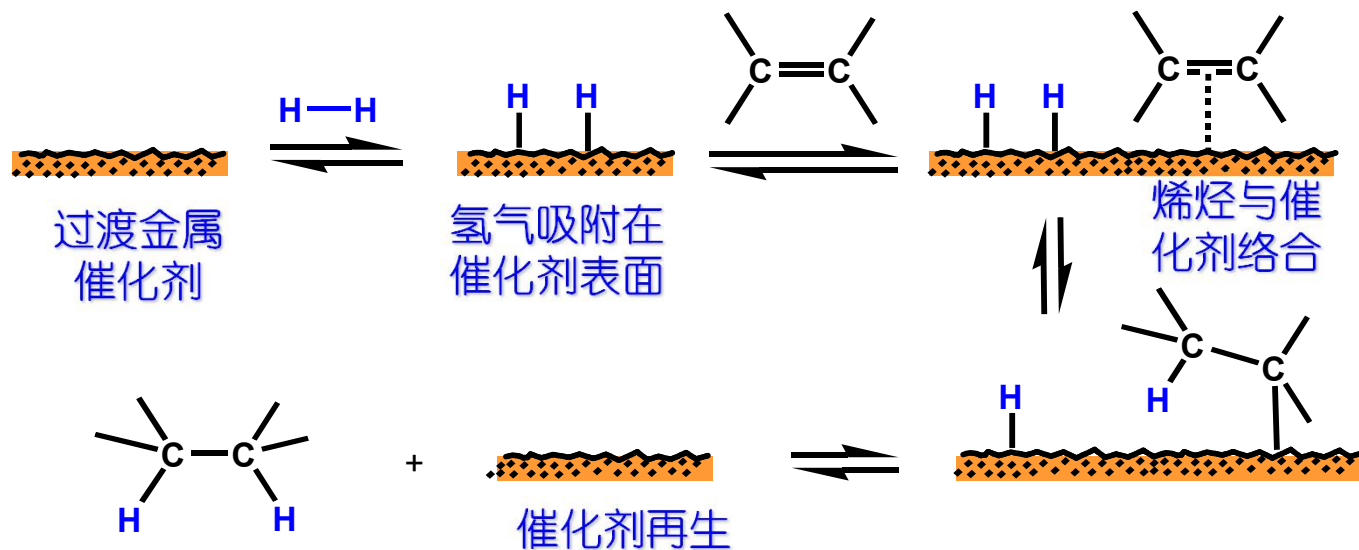
**Pt, Pd** : 常压及低压

**Raney Ni** : 中压 (4~5MPa)

**温度:** 常温 (<100°C)



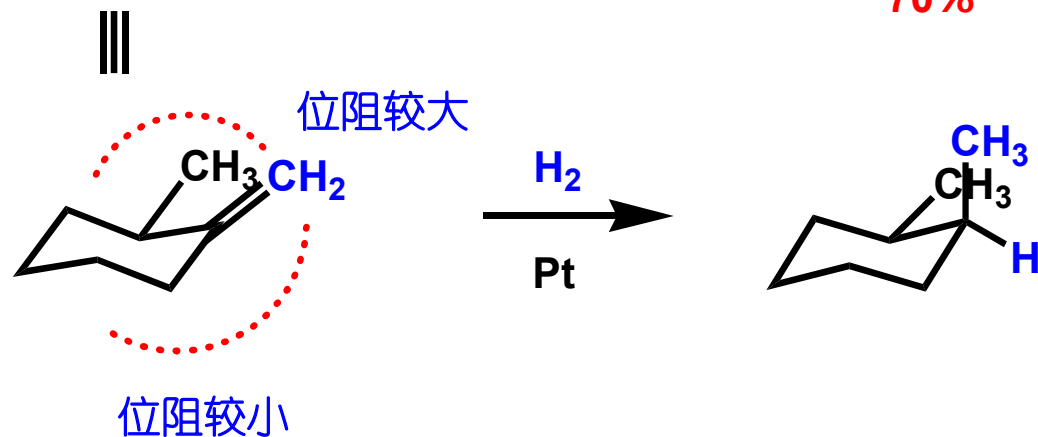
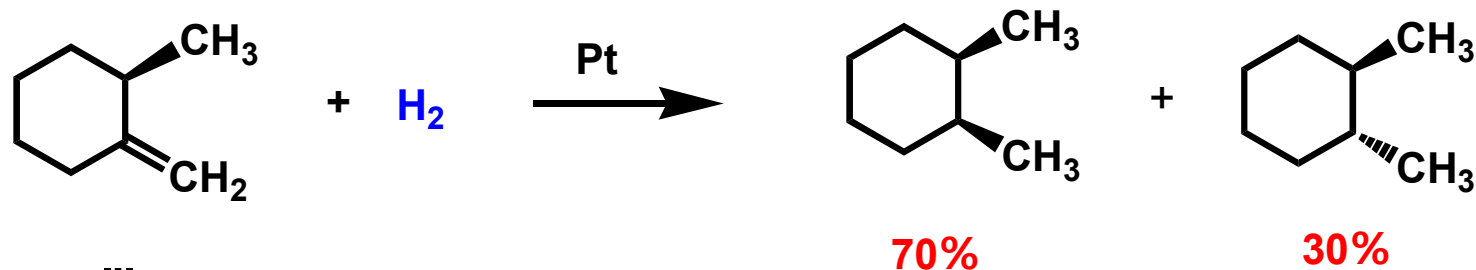
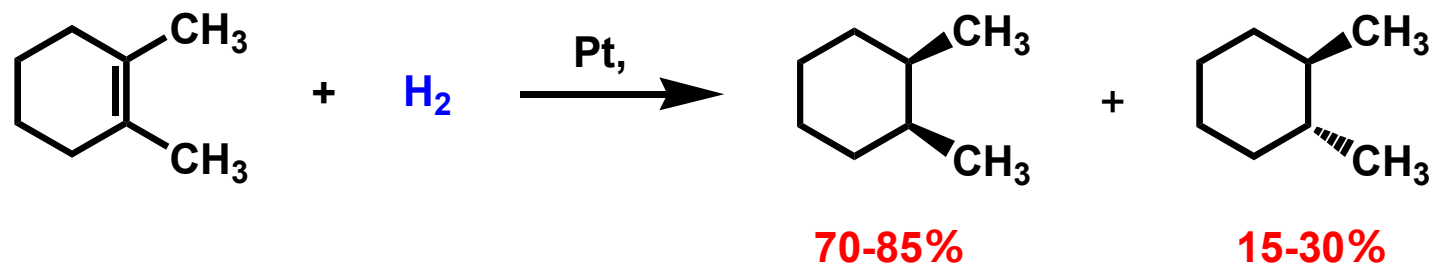
## ➤ 催化氢化机理 (了解)



### 催化剂作用:

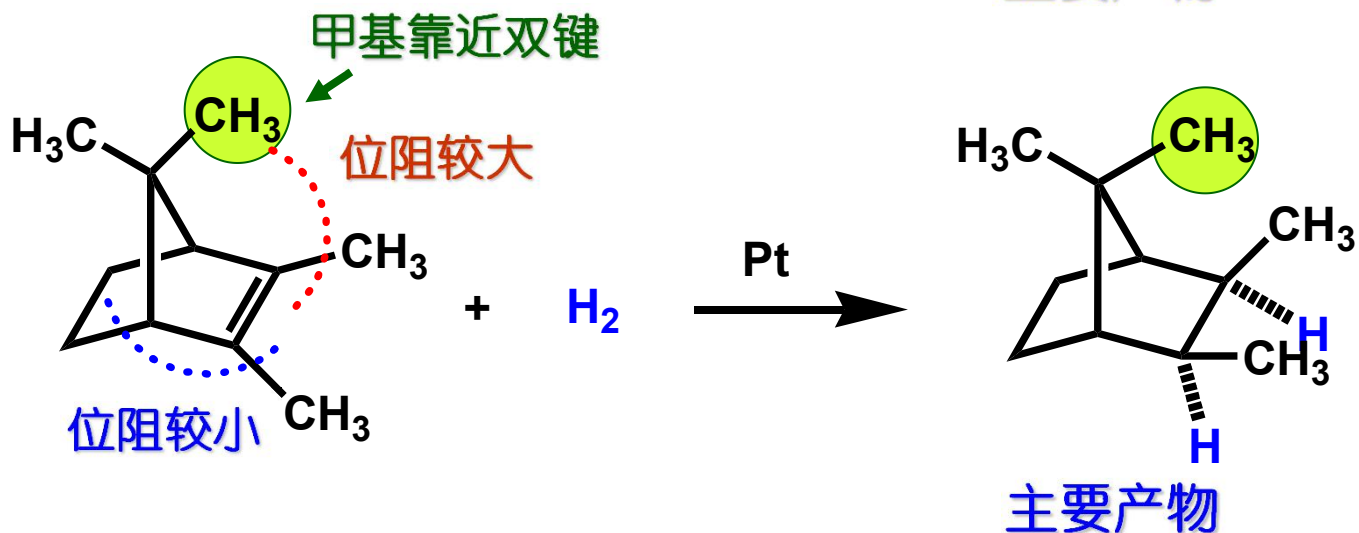
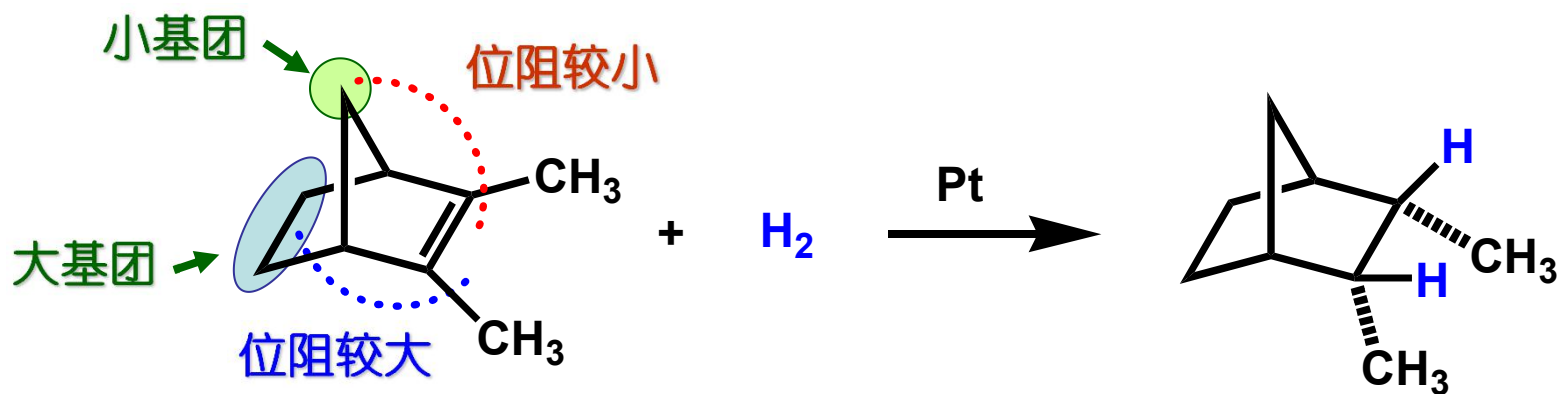
降低反应的活化能，对逆向反应同样有效（催化剂的可逆性）。

➤ 催化氢化的立体化学 —— 主要顺式加氢 (了解)



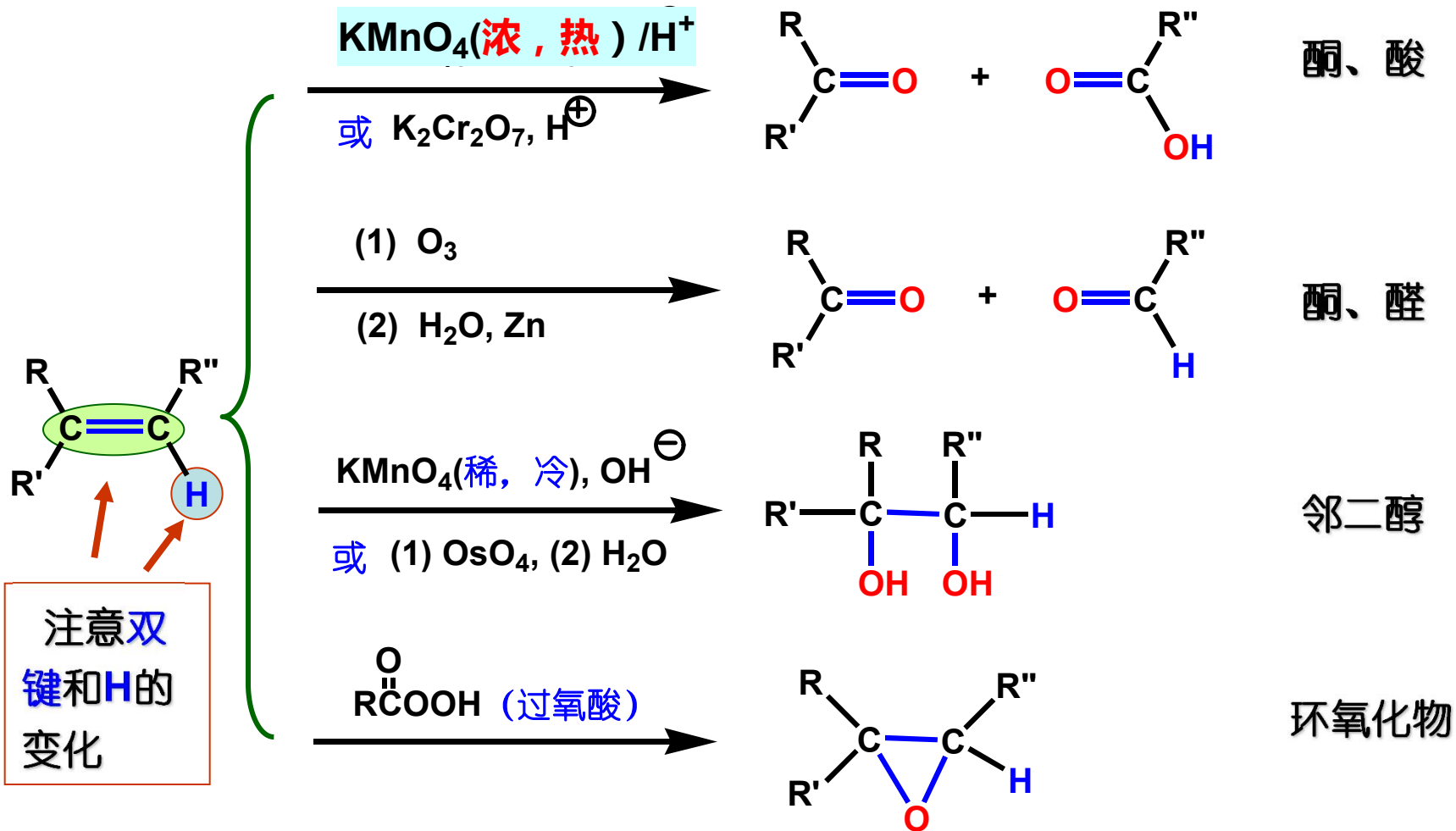
位阻为主要  
影响因素

## 例：位阻对加氢取向的影响

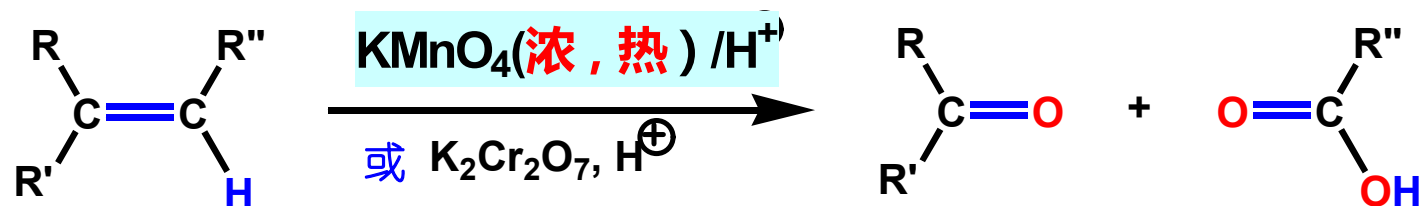


## 4. 烯烃的氧化

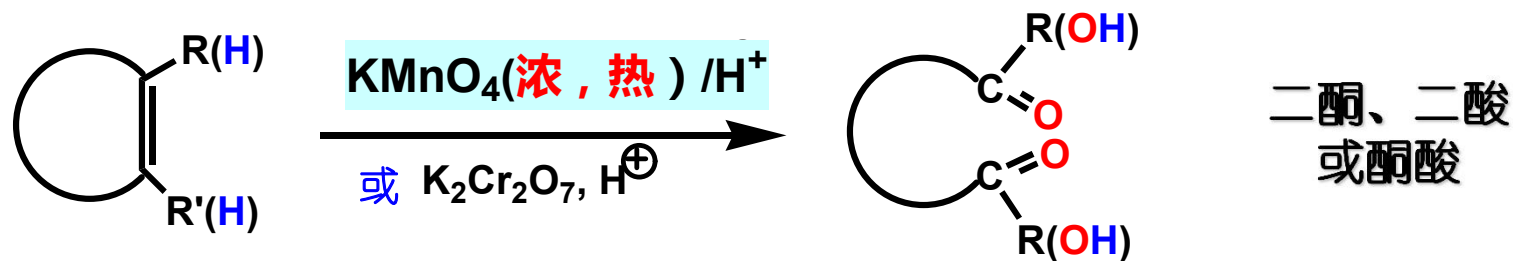
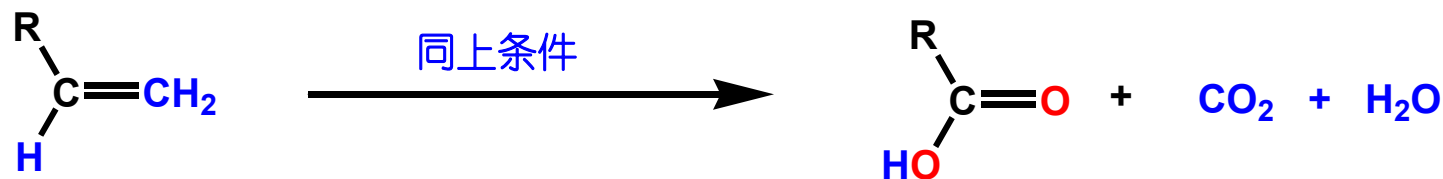
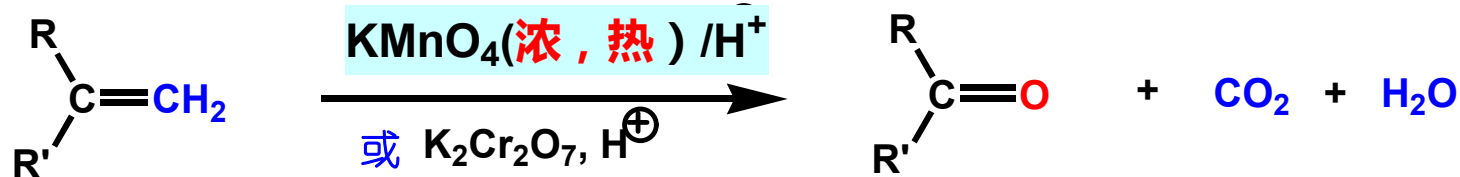
### ■ 烯烃氧化的主要类型



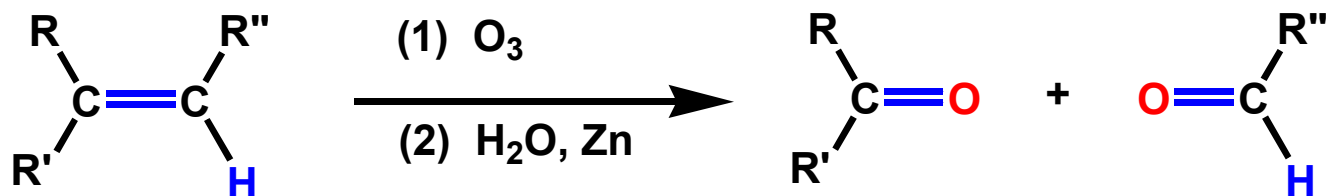
# ① 烯烃氧化成酮或酸（强氧化剂氧化）



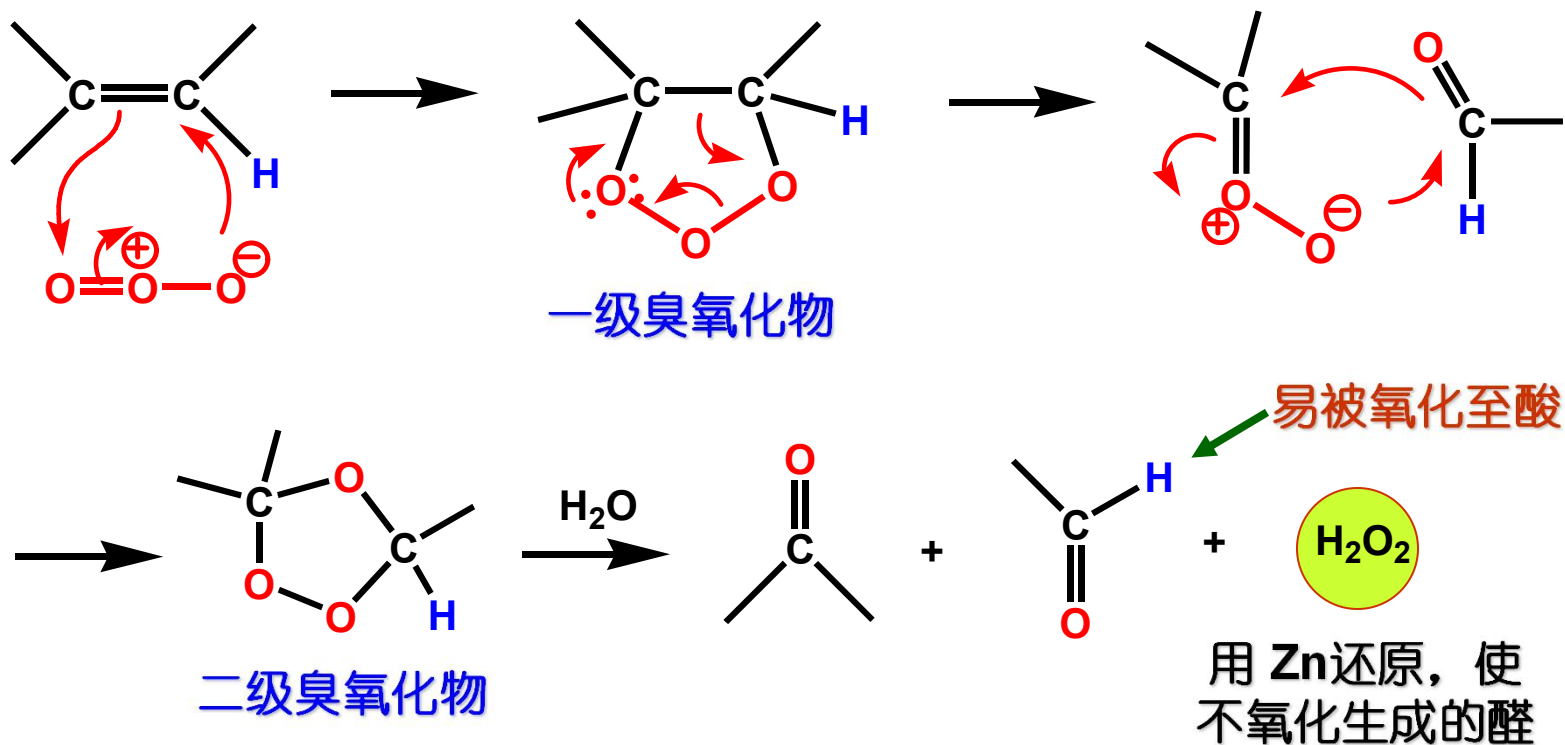
## ➤ 合成上有意义的应用



## ② 烯烃氧化成酮或醛（臭氧氧化）

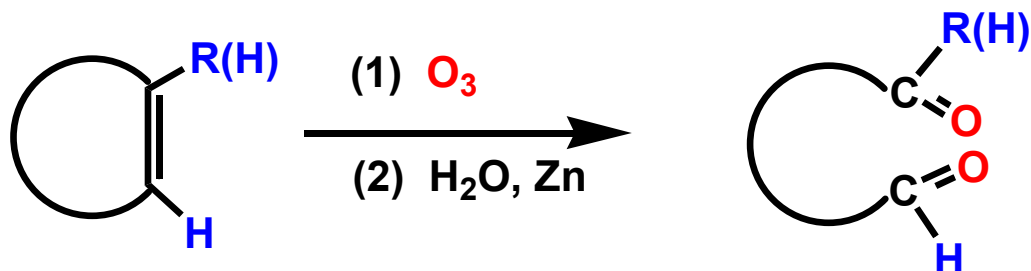
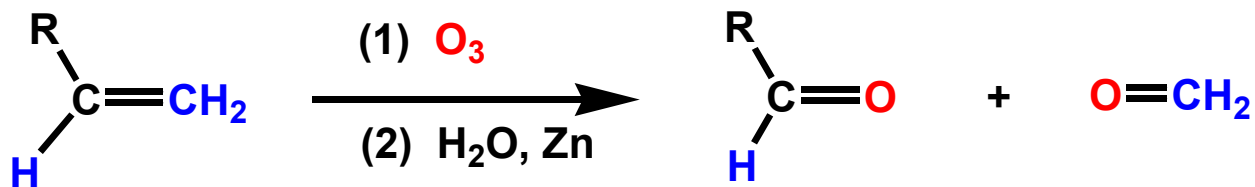


➤ 机理（了解）：

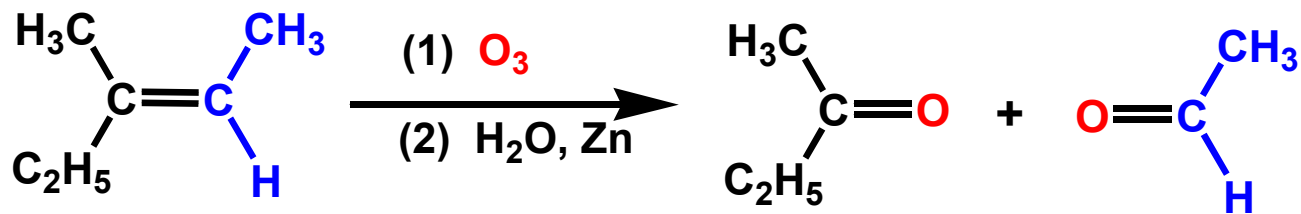


## ➤ 臭氧氧化烯烃的应用

### a. 合成上用于制备醛

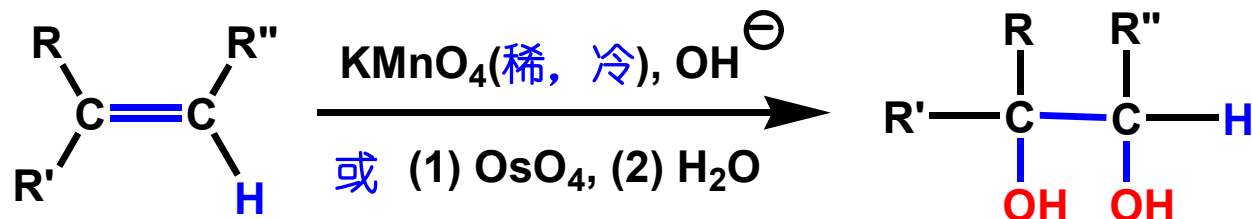


### b. 有机分析上用于分析烯烃的结构

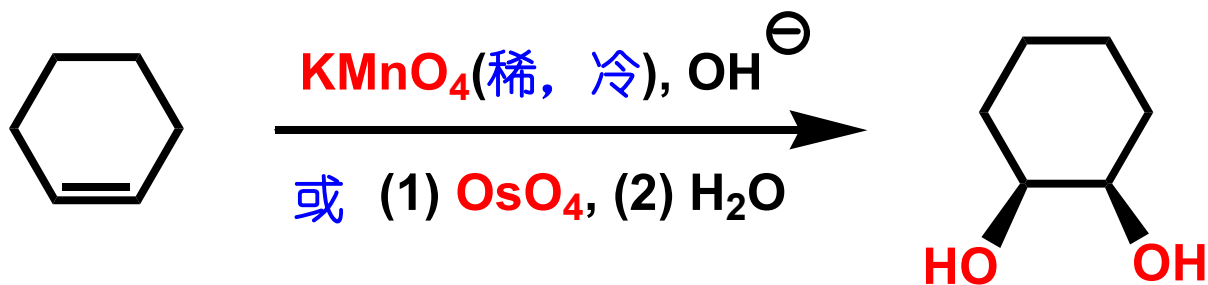


通过产物  
猜测烯烃  
结构

### ③ 烯烃氧化成邻二醇

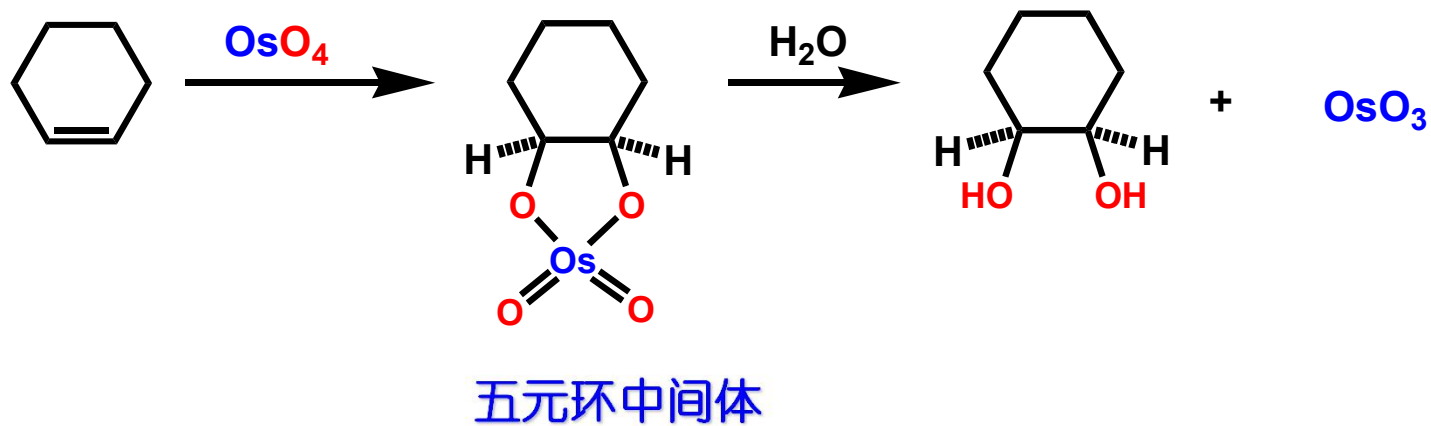
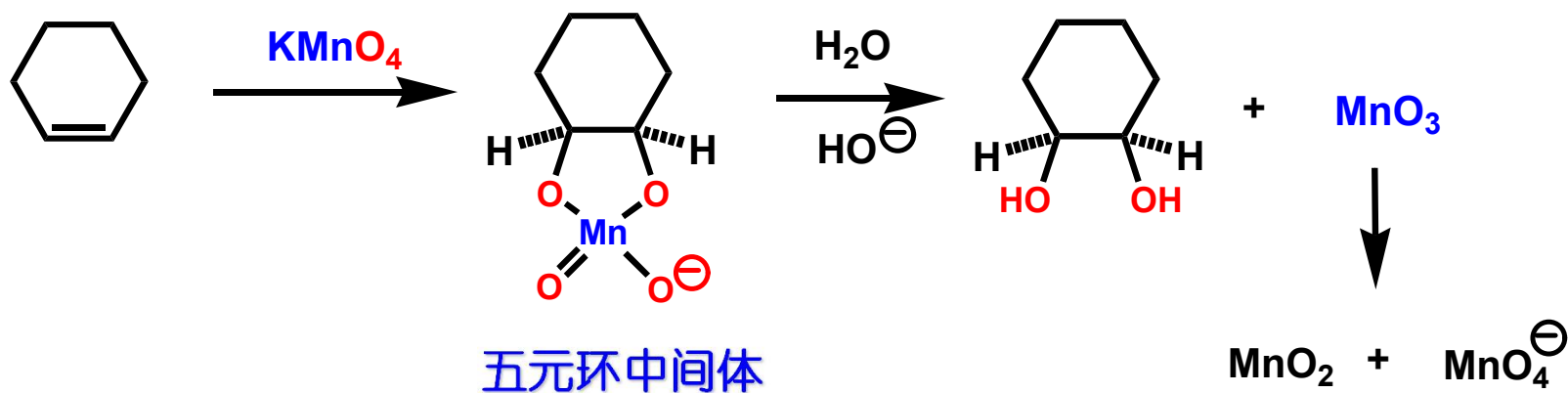


➤ 反应的立体化学（重要）—— 顺式加成（立体专一性反应）

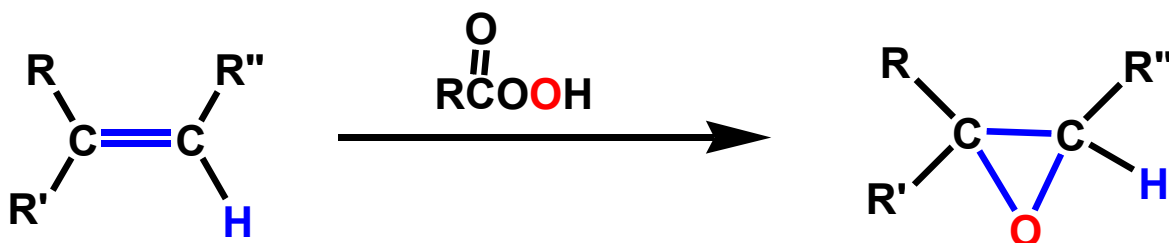


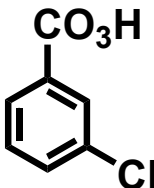


➤ 机理 (了解)

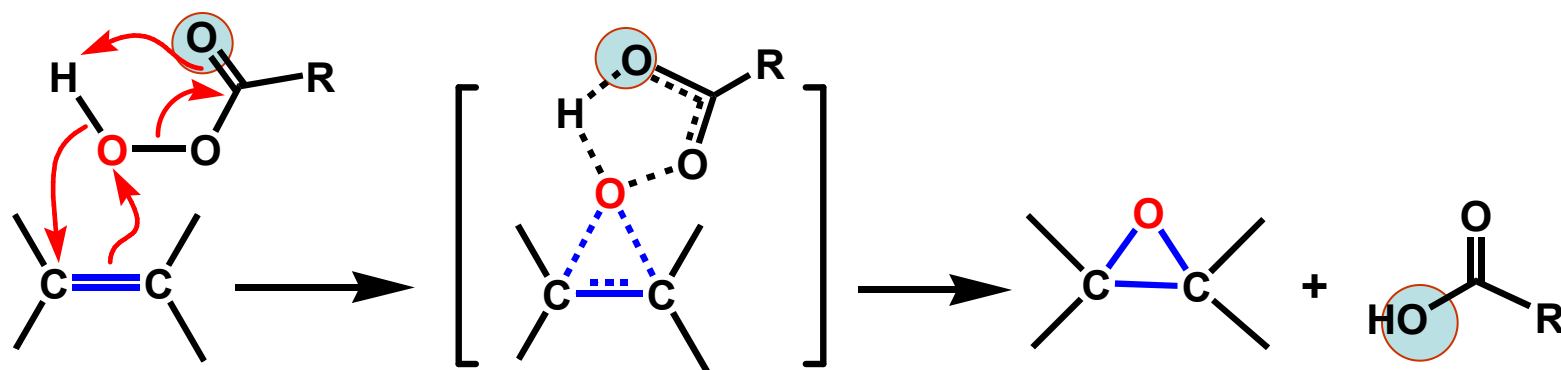


#### ④ 烯烃氧化成环氧化物



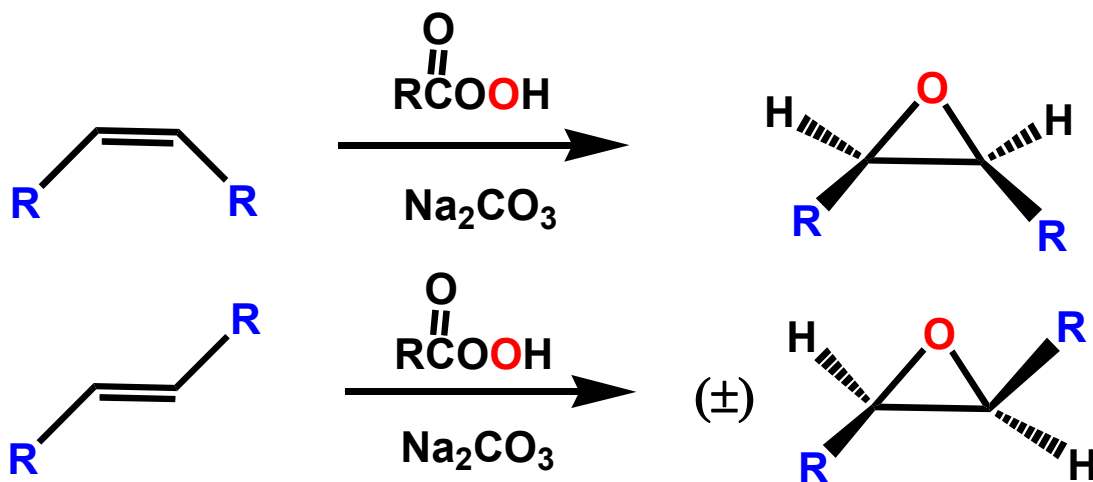
➤ 常用过氧酸:  $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$      $\text{PhCO}_3\text{H}$      $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$      (MCPBA)

➤ 过氧酸氧化烯烃的机理 (了解)

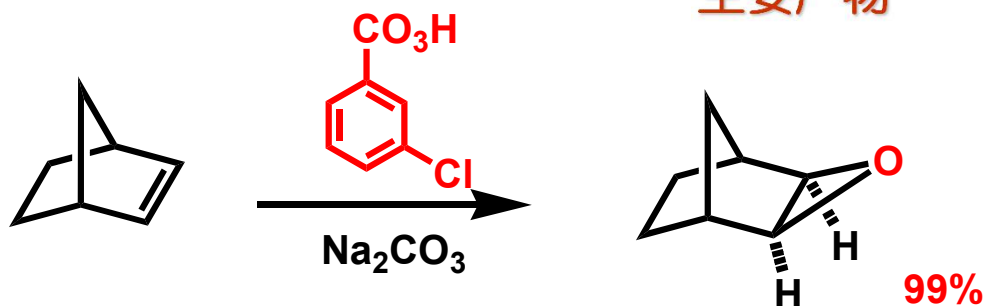
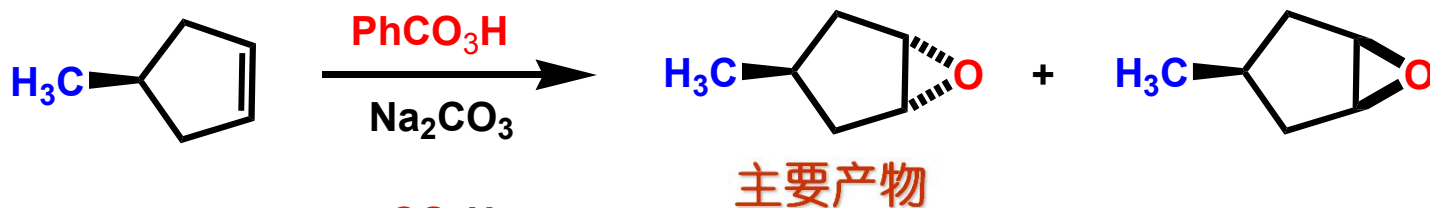


协同机理

➤ 反应的立体化学 —— 顺式加成 (了解)



构型 “保持”

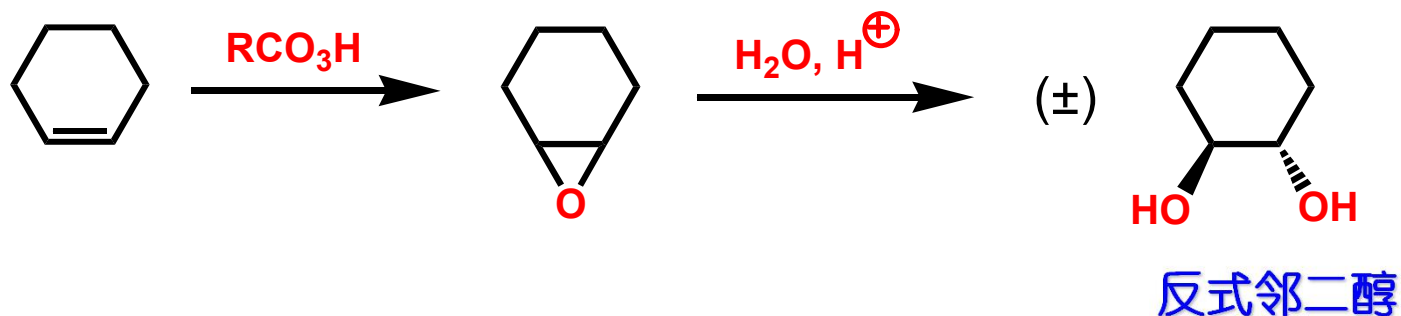


加成主要发生在位阻小的一边

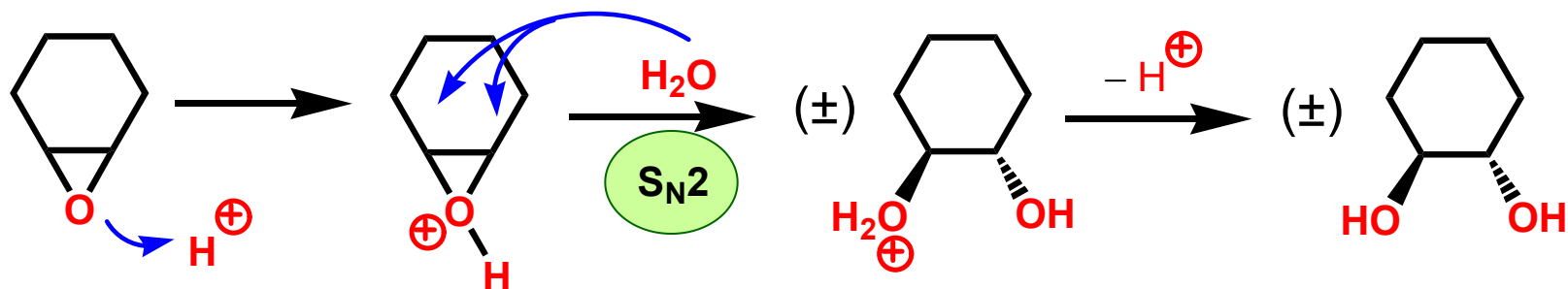
## ■ 合成上应用

✓ 合成环氧化物（问题：还有什么方法可制备环氧化物？）

✓ 开环制备反式邻二醇

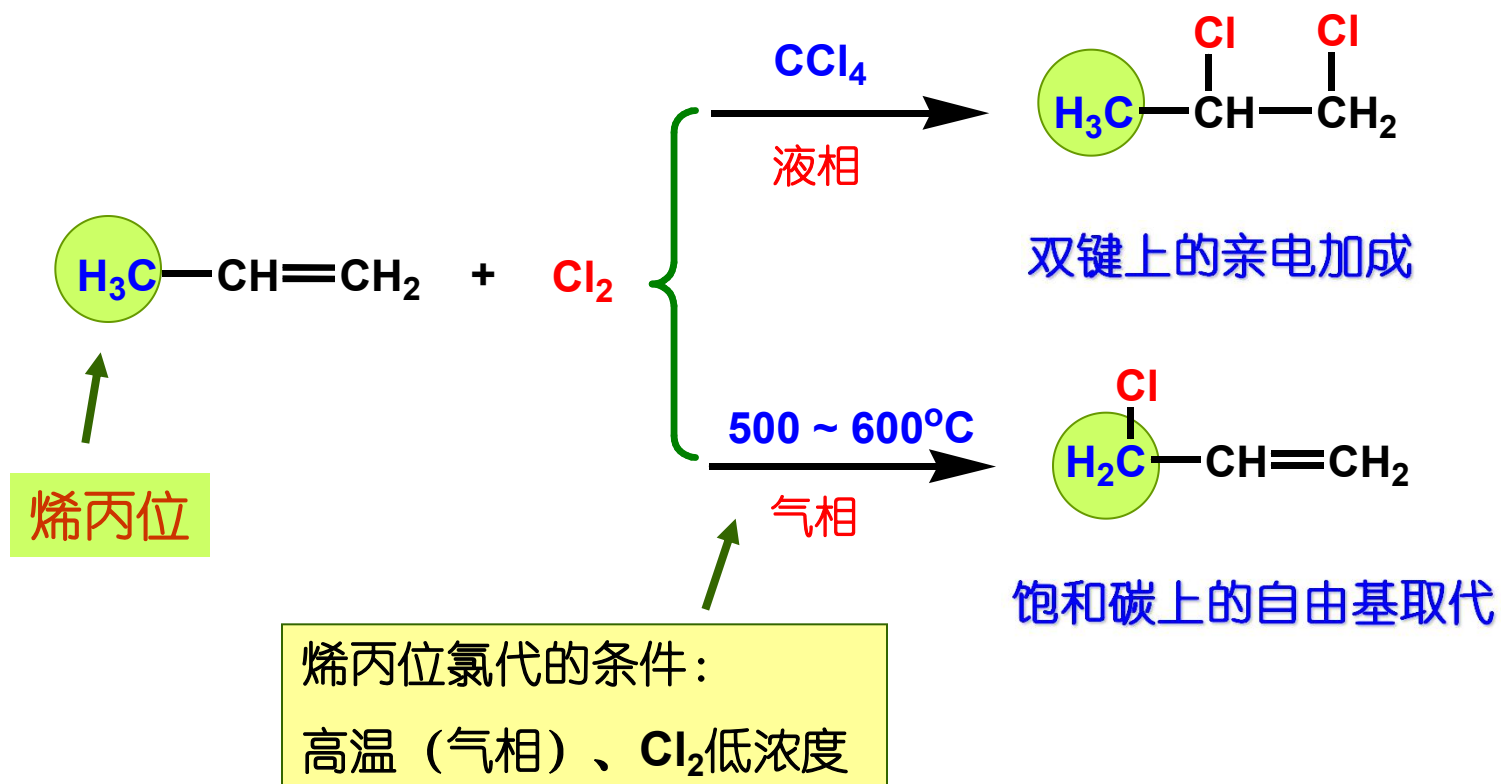


### ➤ 开环机理（环氧化合物的酸性开环）



## 5. 烯烃 $\alpha$ -氢的卤化（烯丙位的卤代反应）

烯烃与  $X_2$  反应的两种形式（例：丙烯 +  $Cl_2$ ）：

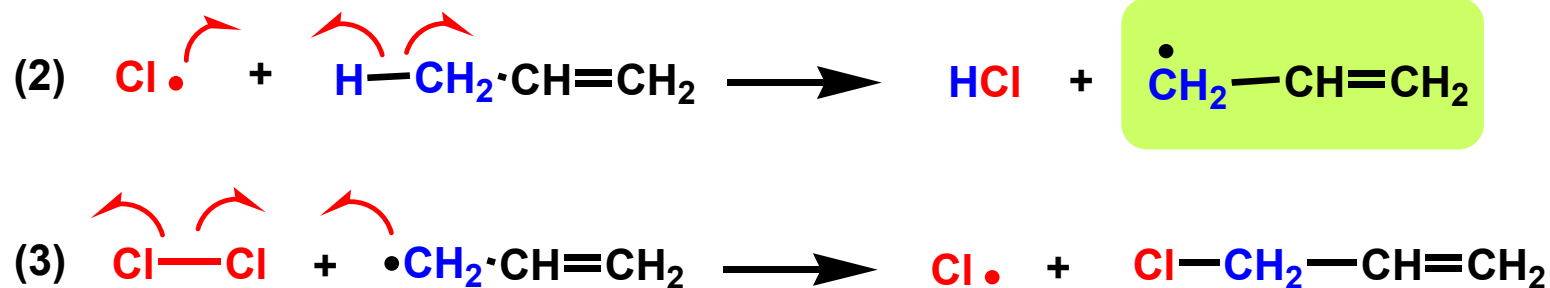


## ➤ 烯丙位氯代机理——自由基取代机理

### 链引发



### 链增长



烯丙基自由基  
(稳定, 易生成)

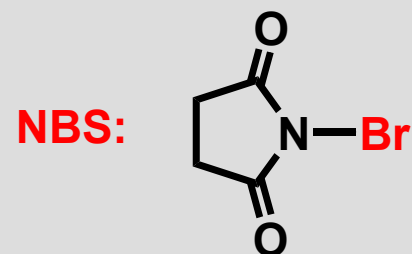
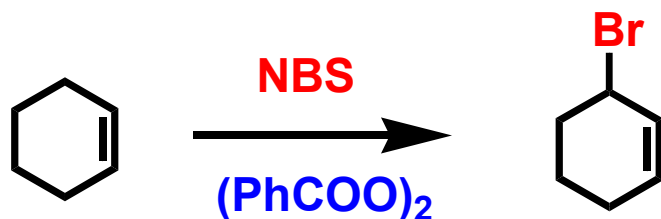


第(2), (3)步重复进行

链终止: 略

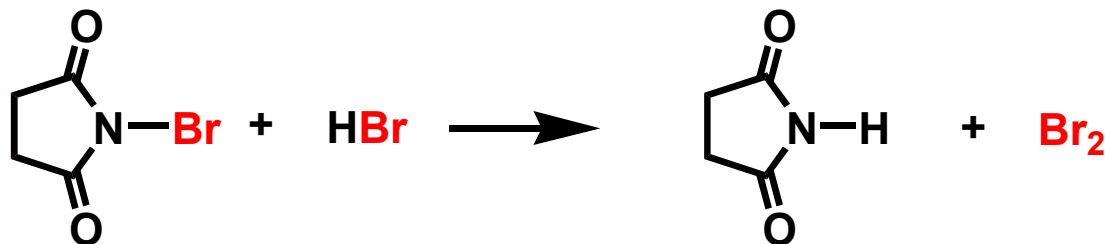
为什么烯丙基  
自由基较稳定?

■ 烯丙位溴代的实验室常用方法



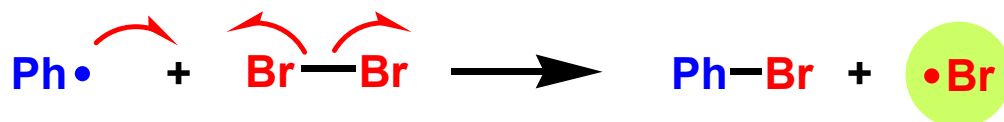
N-bromosuccinimide  
N-溴代丁二酰亚胺

➤ NBS 溴代机理（自由基取代机理）



NBS 持续提供低浓度  $\text{Br}_2$

链引发



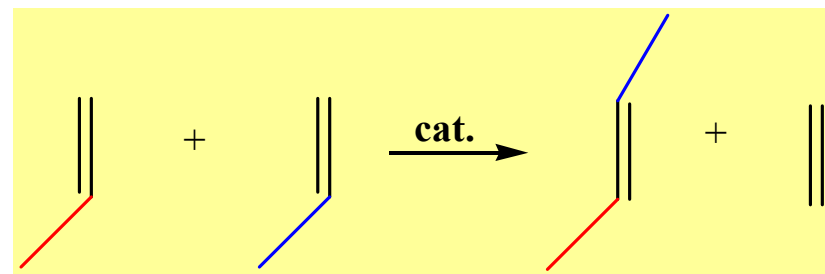
链增长

..... (请补充完整)

# 烯烃复分解反应催化剂及其应用简介

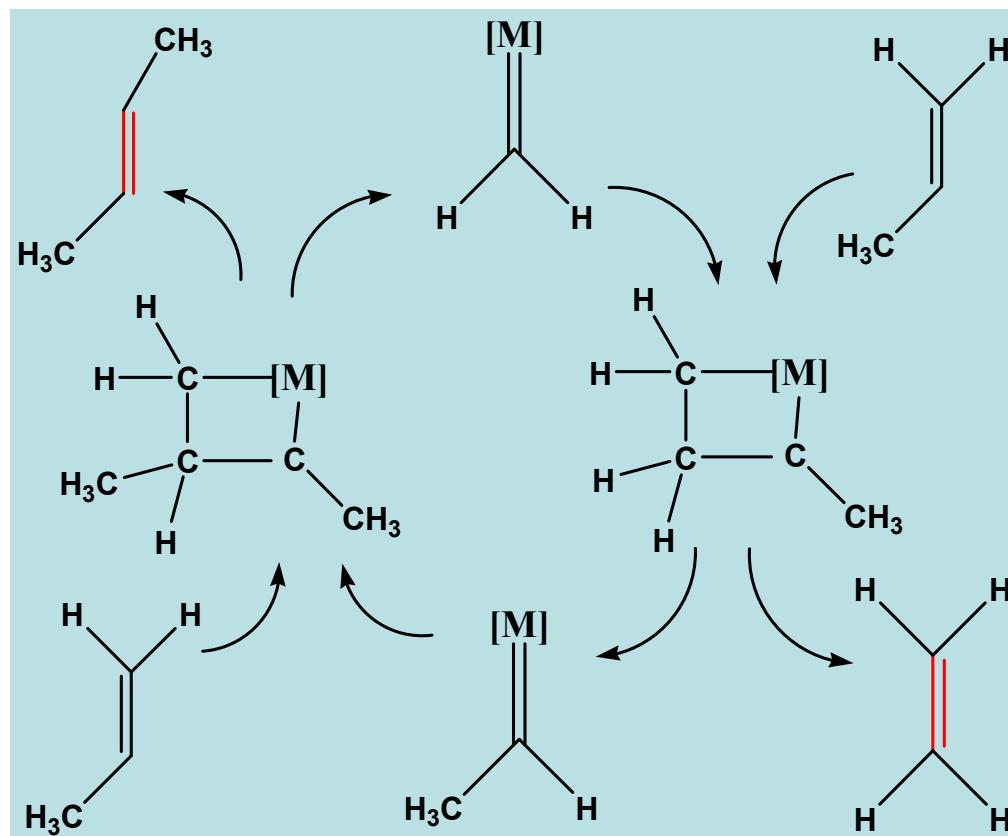
## 前言

- 复分解---**metathesis**  
交换 位置



### “舞伴交换” 机理：

金属卡宾 ( $M=CH_2$ ) 与一个烯烃 ( $H_2C=CHCH_3$ ) 的碳=碳双键发生 [2+2] 加成反应生成金属杂四元环中间体，该中间体 [2+2] 逆反应后生成一个新的烯烃 ( $CH_2=CH_2$ ) 和一个新的金属卡宾 ( $M=CHCH_3$ )。新的金属卡宾再于另一个烯烃 ( $H_2C=CHCH_3$ ) 发生类似的反应，最后生成另一个新的烯烃 ( $CH_3HC=CHCH_3$ )，并再生原金属卡宾。





## 05' Nobel Prize



Yves Chauvin



Robert H. Grubbs



Richard R.  
Schrock

伊夫·肖万于1970年  
提出反应机理

合成出实用的  
金属卡宾催化剂

2005 年诺贝尔化学奖得主©Nobelprize.org

烯烃复分解  
反应的意义



催化剂演变、  
存在问题及展望



应用举例

- 烯烃复分解反应的意义
- 催化剂演变、存在问题及展望
- 应用举例

- 烯烃复分解反应的意义
- 催化剂演变、存在问题及展望
- 应用举例

# 烯烃复分解反应的意义

## 背景

有机反应本质：**C-C键的增减**及相应官能团的修饰；  
从热力学上讲前者比较困难，是合成当中**核心问题**  
和**关键步骤**；

常规形成碳碳键的方法：

Diels-Alder反应（周环加成）

烯烃热聚（自由基型）

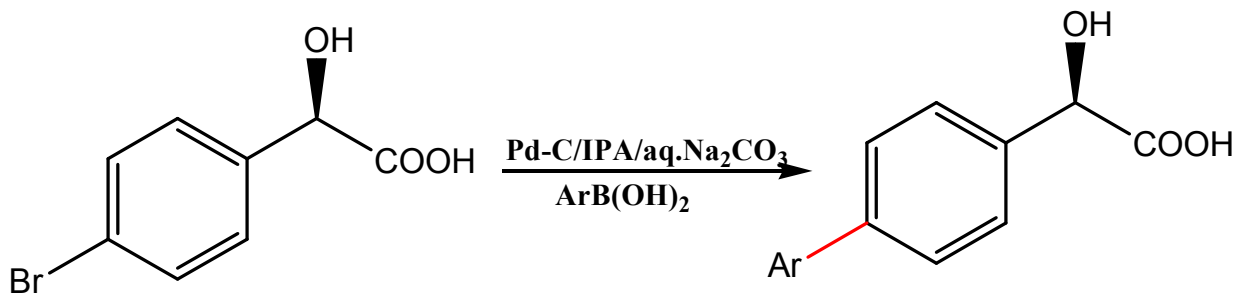
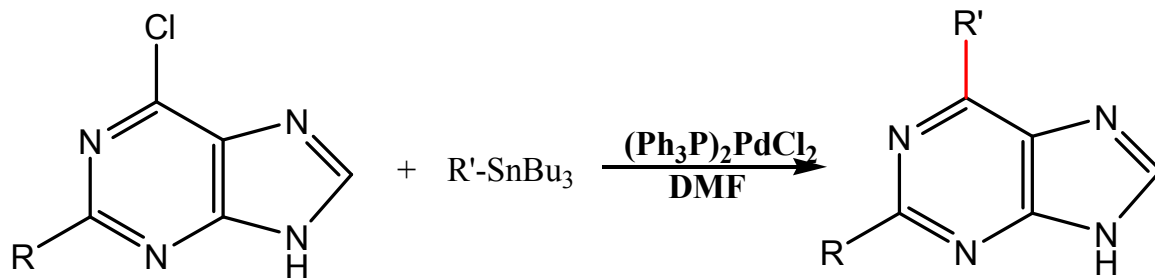
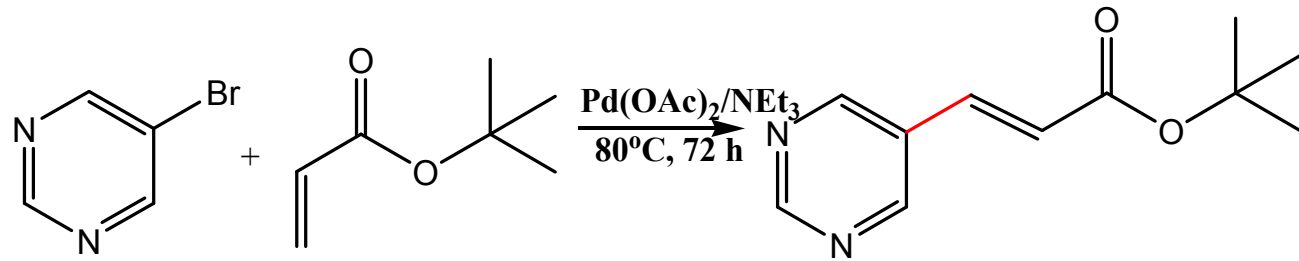
Aldol 缩合/Friedel-Crafts反应/Grignard反应

/Wittig 反应等

**Pd/Ni**催化交联

烯炔、炔炔  
及金属有机  
物与卤代烃  
在Pd/Ni催化  
下交联。

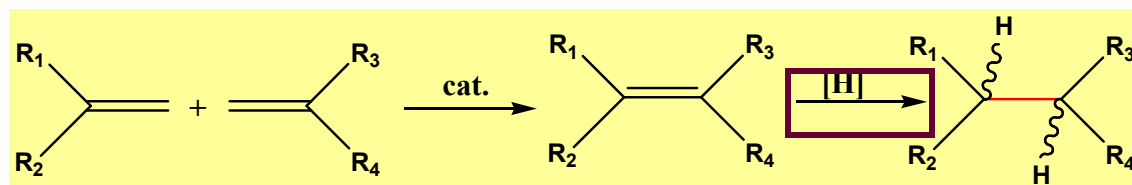
M=Hg, Cu,  
Al, B, Sn...



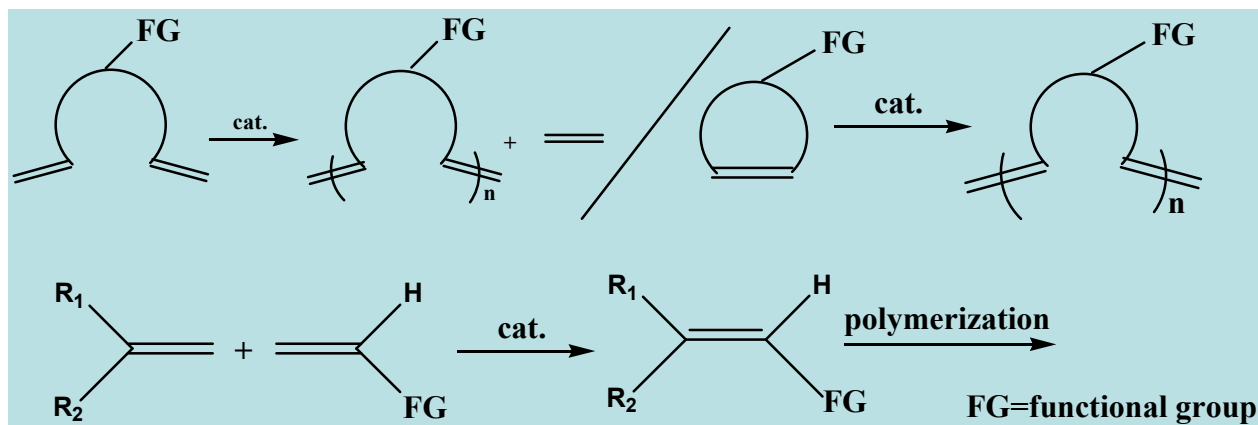
方法种种，各需特定条件，适用范围窄。对一些复杂天然产物、重要药物及重要酶抑制剂结构的修饰改造；传统构造C-C键方法颇显苍白无力。

# 意义

- 打破了通常意义下碳碳双键化学惰性难以改造的固有模式，并且可任意构造碳碳双键。



- 是制备功能高分子材料重要方法之一。



- 烯烃复分解反应的意义
- 催化剂演变、存在问题及展望
- 应用举例

# 烯烃复分解反应问世及相关催化剂

- 1957年美国Standard oil公司和DuPont公司分别发现了丙烯歧化反应 ( $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{Al}-(i\text{-C}_4\text{H}_9)$ ) 和降冰片烯聚合反应 ( $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-LiAl}_4$ )；
- 催化剂：含Mo、W氧化物的多相催化剂；使用条件苛刻，寿命很低。

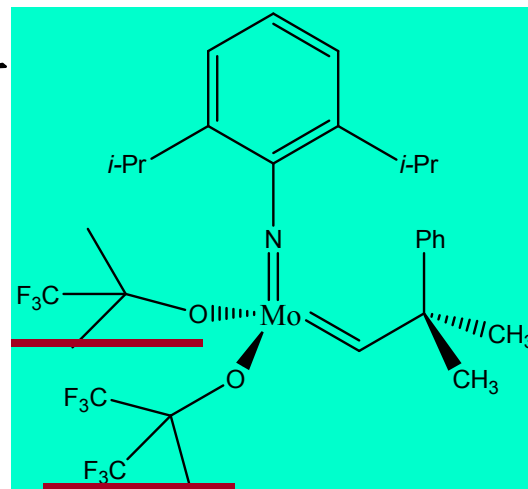
对反应本质及催化剂作用机制缺乏正确认识。



- 1971年Yves Chauvin 创造性地提出金属卡宾催化的金属四元杂环机理——烯烃分子碳碳双键在金属卡宾作用下发生断裂重组过程。
- 1975年 Schrock、Grubbs及Katz等人通过实验验证了这一机理，使真正在分子水平上研究该反应成为了可能。

# 第一个明确、有用的催化剂

- Schrock小组历时十余年于1990年开发出以为代表的Schrock均相催化剂（已商品化）。

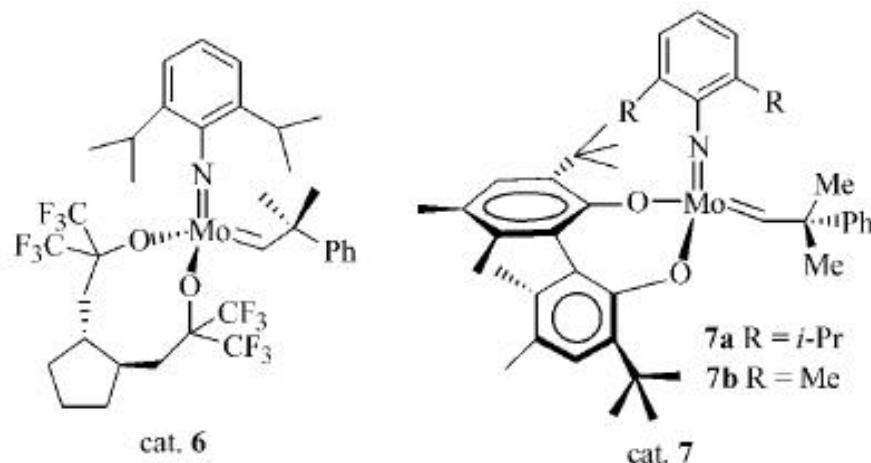


体系温和,易引发  
**活性高**,但对氧气  
和水敏感,底物中  
羟基羰基均使催  
化剂中毒

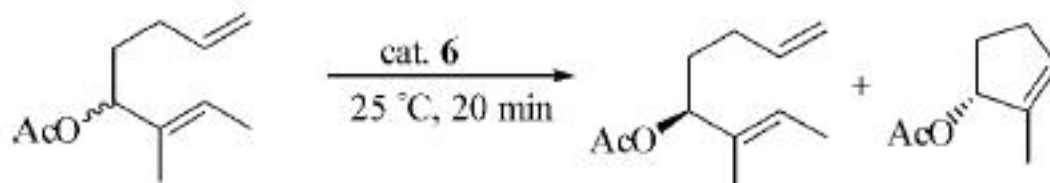
- \*催化剂组分单一，便于考察催化剂结构与其催化活性的关系。
- \*烷氧基配体对催化剂活性有着至关重要的作用。

# Schrock催化剂应用

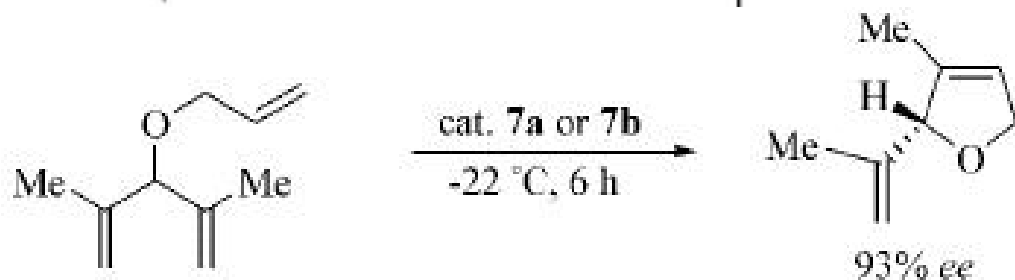
手性催化剂



动力学拆分



手性合成



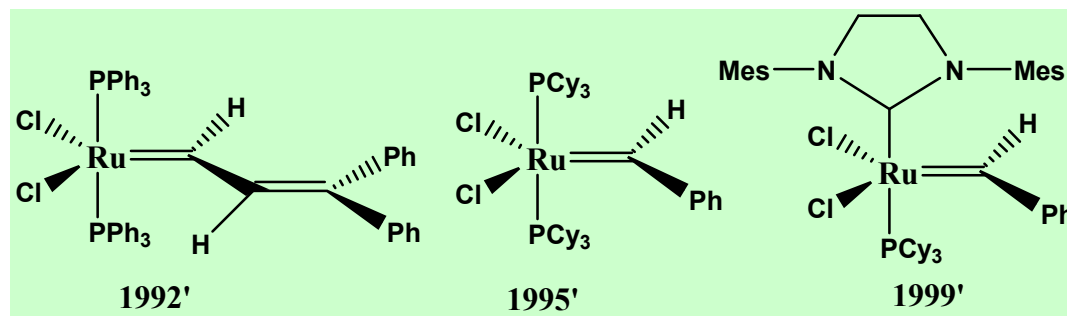
副产品  
简单烯烃  
原子经济

La, D. S.; Alexander, J. B.; Cefalo, D. R.; Graf, D. D.; Hoveyda, A. H.; Schrock, R. R.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9720-9721;

Sattely, E. S.; Cortez, G. A.; Moebius, D. C.; Schrock, R. R.; Hoveyda A. H.  
*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 8526-8533

# 第一个具有普适意义的催化剂

- Grubbs小组于1992年报道了卡宾配位钌化合物。牺牲了部分活性，但提高了选择性，耐氧，可在质子溶剂中使用。



- 以-PCy<sub>3</sub>代替-PPh<sub>3</sub>，活性剂选择性均有提高，已成为评价其它催化剂的一种标准。
- 催化剂活性与其-PCy<sub>3</sub>解离生成高活性单磷Ru的解离能力有关。以含氮杂环配体取代其中一个-PCy<sub>3</sub>，活性热稳定性均大大提高(第二代Grubbs催化剂)。

Huang, J.; Stevens, E. D.; [Nolan, S. P.](#); Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.

Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.

# Schrock和Grubbs催化剂优缺点之比较

- Schrock催化剂

优点：活性高，底物广（空间效应和电子效应）。

缺点：对水、氧及溶剂中痕量杂质都很敏感，  
不易储存，底物中羟基/羰基使之中毒。

- Grubbs催化剂

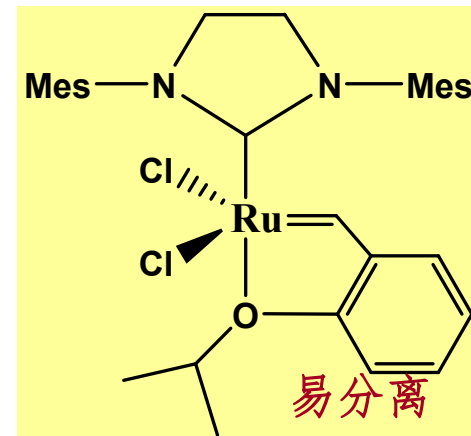
优点：耐质子，稳定，底物更为广泛。

缺点：底物中的氨基会使催化剂中毒。

# Grubbs催化剂的发展

- Hoveyda研究开发出了氧螯合苯亚甲基的*N*-杂环卡宾钌络合物催化剂。

Cossy, J.; Bargiggia, F.; BouzBouz, S. *Org. Lett.* **2003**, 5, 459-462.

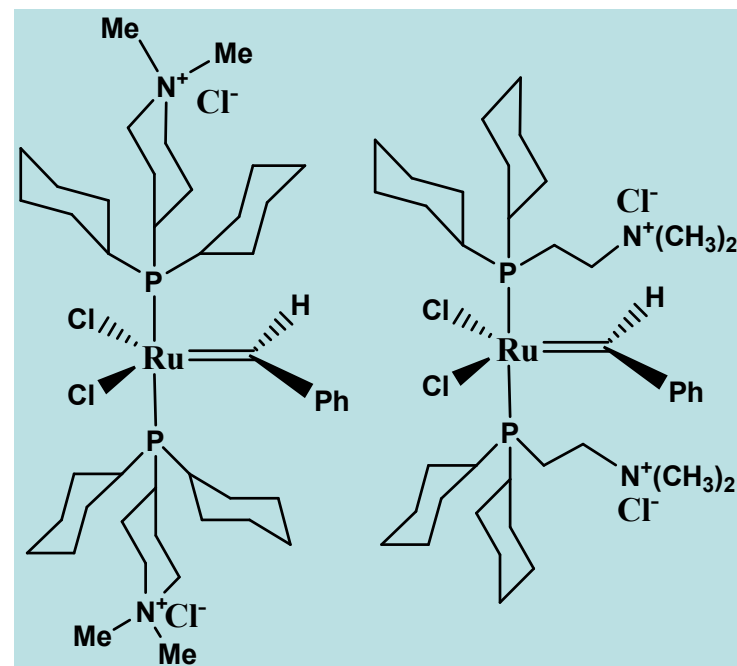


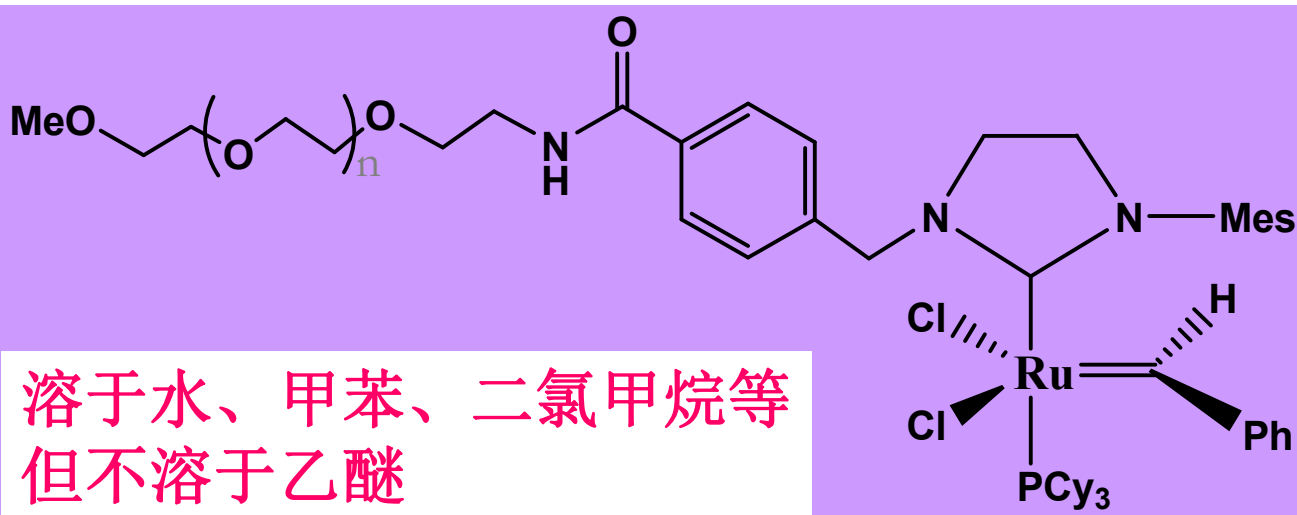
- Grubbs等人相继开发出水溶性催化剂

与水溶性产物分离？

Lynn, D. M.; Kanoaka, S.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3187-3193.

Lynn, D. M.; Mohr, B.; Grubbs, R. H.; Henling, L. M.; Day, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6601-6609.

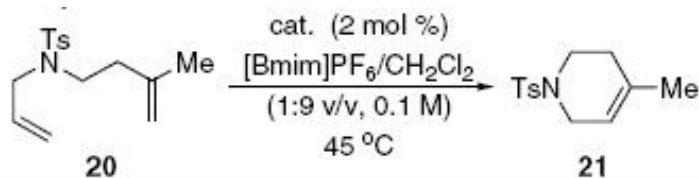
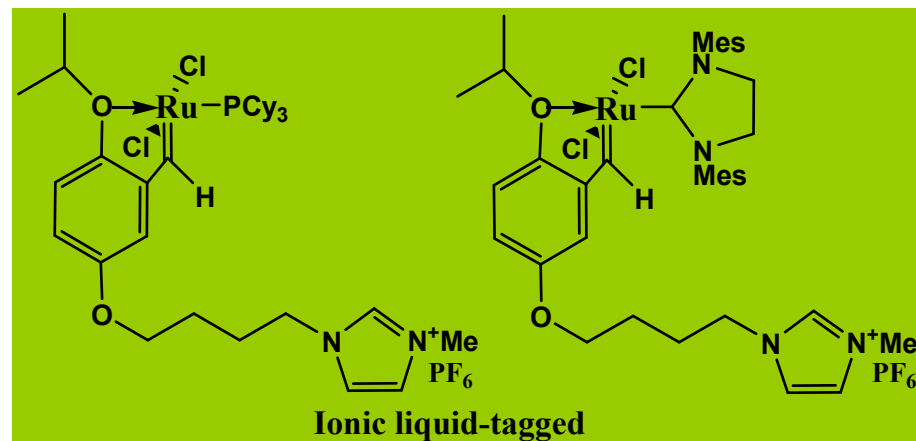




Gallivan, J. P.; Jordan, J. P.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 2577-2580

# 离子液体引入

Yao, Q. W. 等以Hoveyda-Grubbs催化剂为基础，将离子液体引入。保留了原有优点。此外，**催化剂易分离，循环使用17次活性损失不多。**



Cat. 10	Cycle	1	2	3	4	5	6
	Time (h)	2	2	2	2	2	2
	% Conv. <sup>b</sup>	96	96	95	93	91	90
Cat. 2	Cycle	1	2	3	4	—	—
	Time (h)	2	2	2	4	—	—
	% Conv. <sup>b</sup>	98	76	38	20	—	—
Cat. 5	Cycle	1	2	3	4	—	—
	Time (h)	2	2	2	4	—	—
	% Conv. <sup>b</sup>	97	52	34	12	—	—



# 复分解催化剂存在问题及展望

- 存在问题

**底物位阻**---对四取代烯烃交叉复分解反应及桶稀开环聚合不能有效实现；

**立体化学问题尚无普遍规律可循**---催化不对称转化、产物顺反异构体的选择性控制；

**不耐碱**---氨基、氰基易使钨催化体系中毒；  
**工业应用**尚很少。

- 展望

基础研究能否进一步突破，解决催化剂的  
效率、选择性等方面的问题。

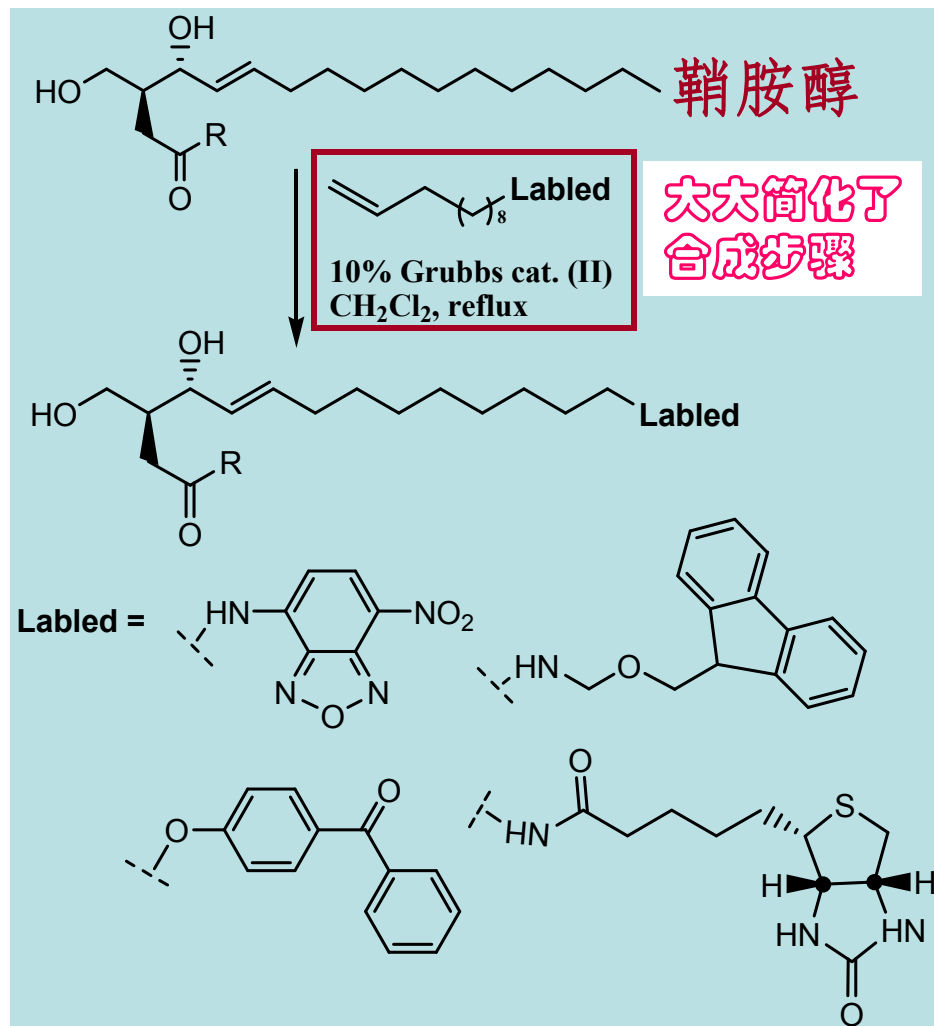
催化剂本身改造：配体修饰

催化体系适当改变：催化剂/底物固载；助  
催化剂加入等。

- 烯烃复分解反应的意义
- 催化剂演变、存在问题及展望
- 应用举例

# 鞘胺醇（sphingine）类似物的制备

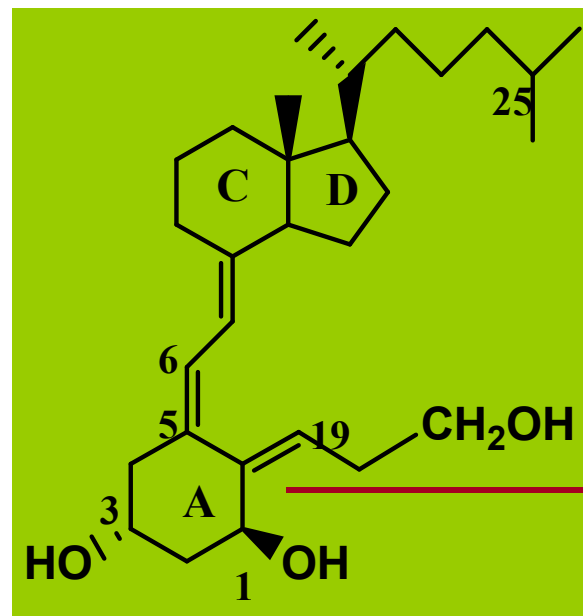
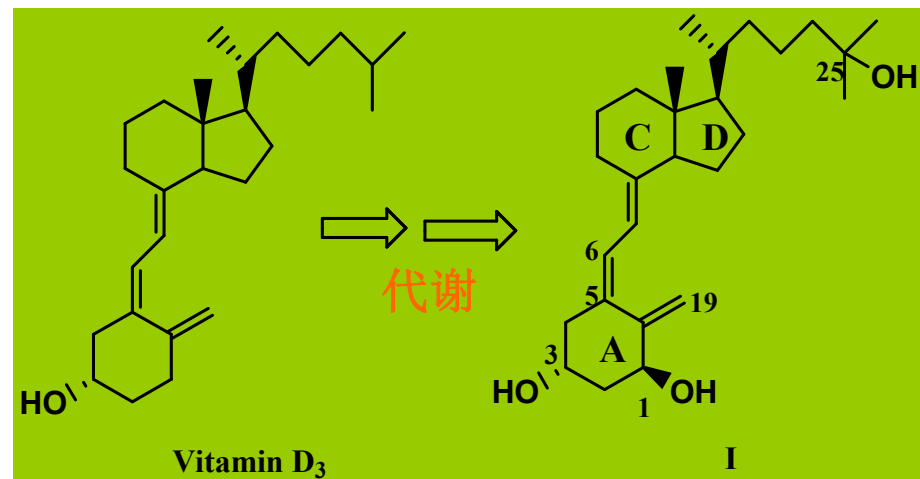
**sphingine**是体内合成鞘脂类最主要的底物，本身也有重要的生理功能，可参与肿瘤侵袭、热休克反应和遗传毒性应激反应等。



Nussbaumer, P.; Ettmayer, P.; Carsten, P.; Rosenbeiger, D.; Hogenauer K.  
*Chem. Commun.*, **2005**, 5086–5087.

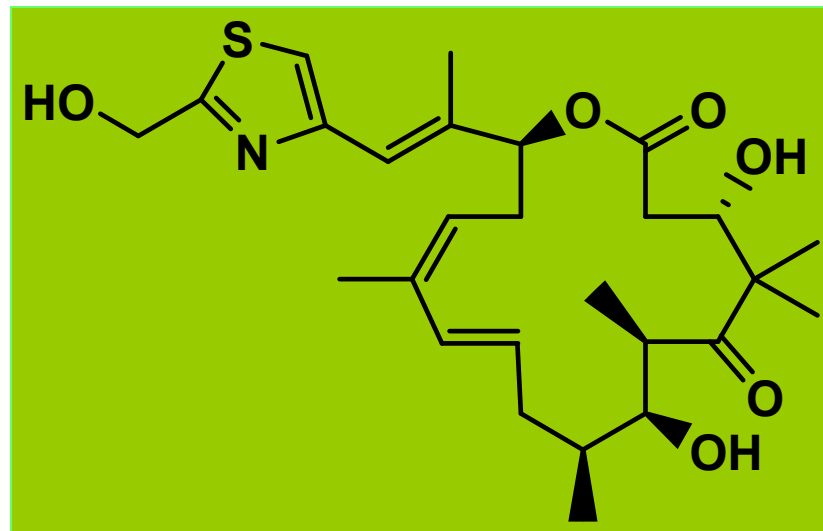
# Vitamin D<sub>3</sub>类似物合成

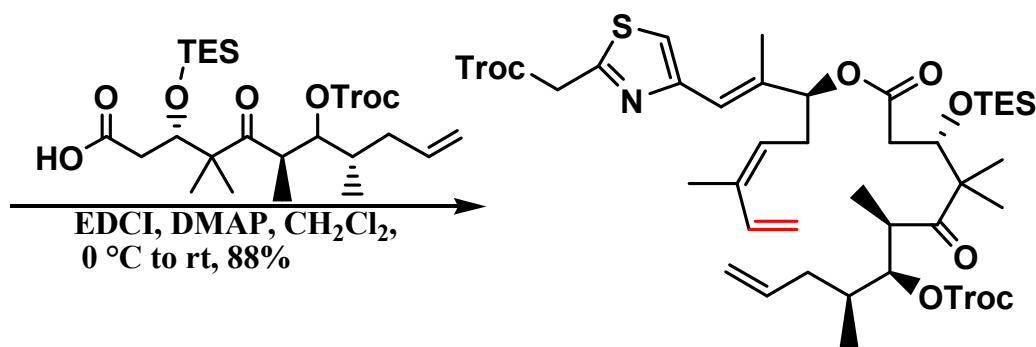
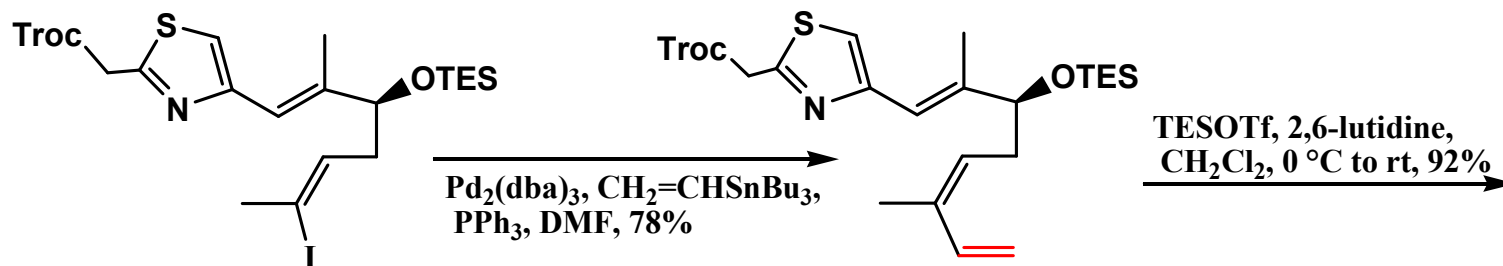
- I为Vitamin D<sub>3</sub>活性代谢产物,可调节体内钙和磷的动态平衡,参与细胞增殖、识别等重要功能,可作为牛皮癣、白血病及肿瘤的治疗药物。
- I直接作为药物时,有较强的血钙过高副作用,对I进行适当修饰,则可明显改善。



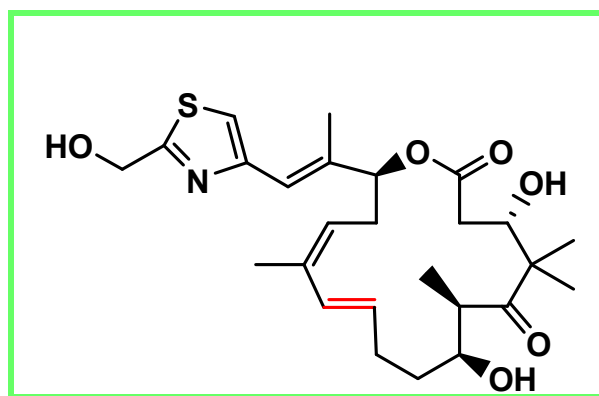
# 抗癌新药Epothilone的化学合成

- **Epothilone (埃坡霉素)**: 微生物粘细菌产生的一新型天然细胞毒性化合物；其抗肿瘤机制与紫杉醇相似，但结构相对简单，水溶性较好，副作用很小，具有更强的抑瘤作用。





Grubbs(II) cat. (10 mol %),  
 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 35 °C, 40%



Biswas, K.; Lin, H.; Njardarson, J. T.; Chappell, M.D.; Chou, T. C.; Guan, Y. B.; Tong, W. P.; He, L. F.; Horwitz, S. B.; Danishefsky, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9825-9832

# 总结

- 大大缩短了有机合成的步骤，提高了效率；
- 大大丰富了有机化学家改造碳骨架的手段，甚至可以“随心所欲”地改造分子；



“他们的成果本身非常重要，更重要的是这一成果在生产生活领域有着极其广泛的应用，他们的成果推动了有机化学和高分子化学的发展，每天都惠及人类。”

-----戴立信 院士

## 小结

- 烯烃的正离子型聚合和共聚
- 烯烃与HBr加成的过氧化效应及加成机理，自由基型聚合
- 催化氢化反应，氢化的立体化学
- 烯烃的各类氧化及其应用，两种制备邻二醇方法比较
- 烯烃  $\alpha$  - 氢的卤化（与加成反应的区别，烯丙基自由基，NBS作为溴代试剂）
- 烯烃复分解反应催化剂及其应用简介