

## 有机化学中烯烃和无机酸亲电加成反应 $A_E + A_N$ 机理的教学思路

刘旭东, 范慧俐, 肖军平, 杨敏, 李燕\*

北京科技大学化学与生物工程学院, 北京 100083

**摘要:** 烯烃和无机酸亲电加成是大学有机化学教学中的一个重点。针对加成产物不好判断的问题, 本文综合采用静态分析、动态分析, 结合核磁共振碳谱数据和共振论方法, 深入分析了烯烃和无机酸亲电加成反应本质, 总结出使用区域选择性判断加成主次产物的简便方法, 较好地解决了高年级本科生和研究生在加成产物判断方面的问题。

**关键词:** 亲电加成; 核磁共振; 共振论; 电子效应

**中图分类号:** G64; O6

## Teaching Approaches to the $A_E + A_N$ Mechanism of Electrophilic Addition Reactions between Olefins and Inorganic Acids in Organic Chemistry

Xudong Liu, Huili Fan, Junping Xiao, Min Yang, Yan Li \*

School of Chemistry and Biological Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China.

**Abstract:** Electrophilic addition reactions between olefins and inorganic acids are a key topic in university-level organic chemistry courses. This paper addresses the challenge of predicting the products of these reactions, which often proves difficult. By employing both static and dynamic analyses, in combination with nuclear magnetic resonance (NMR) carbon spectra and resonance theory, we provide a comprehensive analysis of the underlying mechanisms. Additionally, we propose a simplified method for predicting the major and minor products of electrophilic addition based on regioselectivity. This approach effectively helps senior undergraduates and graduate students overcome challenges in product prediction.

**Key Words:** Electrophilic addition; Nuclear magnetic resonance; Resonance theory; Electronic effect

烯烃的亲电加成反应是有机化学中常见的基础反应类型, 其不仅广泛存在于生命体系中, 并在化学工业生产中大量应用<sup>[1,2]</sup>。亲电试剂以及反应条件和溶剂, 会导致产生复杂的区域化学产物。烯烃和无机酸亲电加成也是有机化学教学和学习中的重点和难点。本文以丙烯、三氟丙烯及(*E*)-1-苯基-1-丁烯加氢卤酸为例<sup>[3]</sup>, 介绍我们在教学中如何解决高年级本科生和研究生在加成产物判断方面的问题。

双键的亲电加成有多种机理, 其中一种典型机理被国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)命名为 $A_E + A_N$  (如果 $Y^+ = H^+$ 时是 $A_H + A_N$ )<sup>[4]</sup> (图1)。这种机理中, 一个带正电的反应物种(亲电试剂)进攻双键, 双键中的 $\pi$ 键将一对 $\pi$ 电子供给亲电试剂形成 $\sigma$ 键, 生成中间体碳正离子。其中Y可以是正离子, 也可以是偶极或诱导偶极中带正电荷的一端, 它的负电荷部分可以在第一步反应中离去, 第二步反

收稿: 2024-09-06; 录用: 2024-10-23; 网络发表: 2025-01-15

\*通讯作者, Email: liyan310@ustb.edu.cn

基金资助: 北京科技大学教育教学改革建设项目(KC2023TS12, 2024JGC036); 北京科技大学重大教育教学改革建设项目(JG2023ZD05)

应是第一步中生成的碳正离子与一个带有未共用电子对或带有负电荷的物种结合。烯烃与HX的加成，与硫酸的加成，酸催化下与醇的加成，酸催化下与酸的加成都是这种机理。如果双键是不对称的，就有区域选择性问题，即马氏加成和反马氏加成。

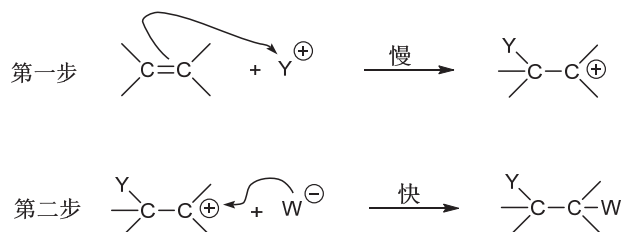


图1 双键的亲电加成 $A_E + A_N$ 机理

我们以经典的两个反应：丙烯和氢溴酸的反应(图2)、三氟丙烯和盐酸的反应(图3)为例进行分析。丙烯和氢溴酸反应的主要产物为2-溴丙烷(马氏加成产物)，而三氟丙烯和盐酸反应的主要产物为1-氯-3,3,3-三氟丙烷(反马氏加成产物)，如何解释这种现象，可从如下角度进行分析。

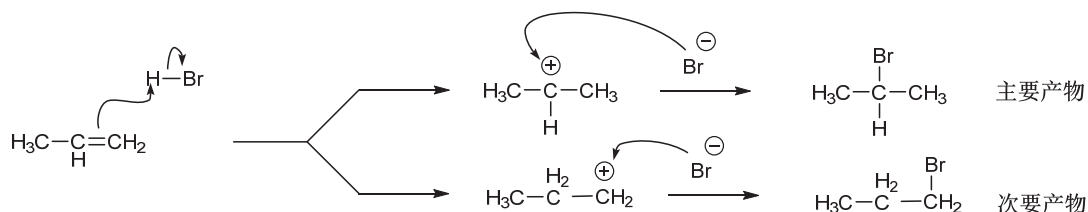


图2 丙烯和氢溴酸的反应机理

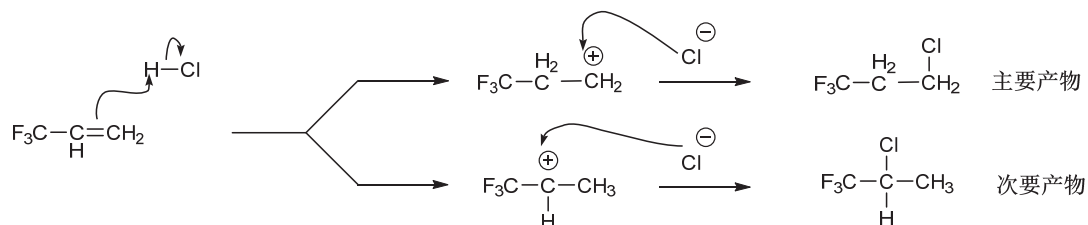


图3 三氟丙烯和盐酸的反应机理

## 1 反应底物的静态分析

从乙烯、丙烯和三氟丙烯的碳谱数据<sup>[5]</sup>来看(图4)，丙烯的 $\alpha$ 碳( $\delta$  136.2)和 $\beta$ 碳( $\delta$  115.8)化学位移差值较大， $\alpha$ 碳比较乙烯的 $\delta$  123.3明显低场位移，而 $\beta$ 碳明显高场位移， $\beta$ 碳相比 $\alpha$ 碳有较高的电子密度，因此 $\beta$ 碳优先与亲电物种结合是正常的，产物为马氏加成产物，这里取代基甲基体现了吸电子诱导作用(-I)。三氟丙烯的 $\alpha$ 碳( $\delta$  126.6)仍然比 $\beta$ 碳( $\delta$  123.2)化学位移值大，但不明显了。 $\alpha$ 碳和 $\beta$ 碳与乙烯的

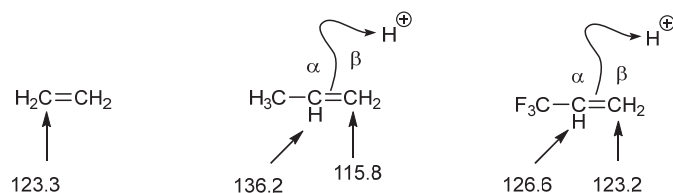


图4 乙烯、丙烯和三氟丙烯的碳谱数据

数值也接近,尤其是 $\beta$ 碳,几乎相等,取代基三氟甲基在这里体现了较弱吸电子诱导作用(-I)。但是氢正离子优先与三氟丙烯的 $\alpha$ 碳结合,静态分析无法说明这点。

另外再从共振的角度来分析丙烯和三氟丙烯,丙烯的稳定共振结构可以看出 $\beta$ 碳有较多的负电荷(图5),这与核磁数据一致,优先与氢正离子结合得到马氏加成产物,取代基甲基体现了给电子共轭作用(+C)。三氟丙烯稳定的共振结构可以看出 $\beta$ 碳有较多的正电荷(图6),不易于与氢正离子结合,氢正离子优先于 $\alpha$ 碳结合,得到反马氏加成产物,取代基三氟甲基体现了吸电子共轭作用(-C)。

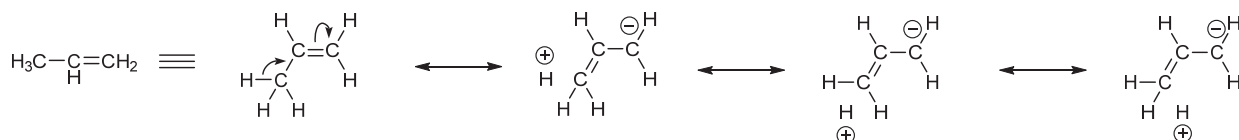


图5 丙烯的共振结构式

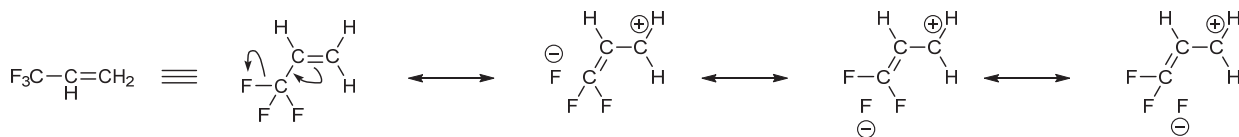


图6 三氟丙烯的共振结构式

## 2 动态分析: 中间体碳正离子

氢正离子如果加到丙烯的 $\beta$ 碳上,生成的碳正离子中间体及其共振式可以看出(图7),正电荷能够有效分散,有利于稳定<sup>[6]</sup>。如果氢正离子加到丙烯的 $\alpha$ 碳上,生成的碳正离子及其共振式可以看出(图8),共振式的数目少于氢正离子加到丙烯的 $\beta$ 碳时,根据共振论,氢正离子加到丙烯的 $\beta$ 碳上生成的碳正离子(二级正离子)的稳定性大于氢正离子加到 $\alpha$ 碳上生成的碳正离子(一级正离子)。因此氢正离子可以优先加到丙烯的 $\beta$ 碳上(遵循马氏规则)。

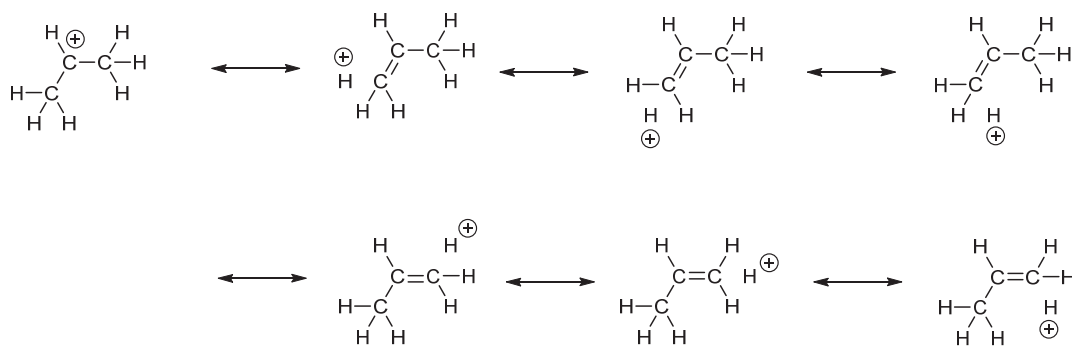


图7 氢正离子加到丙烯的 $\beta$ 碳上生成的碳正离子中间体及其共振式

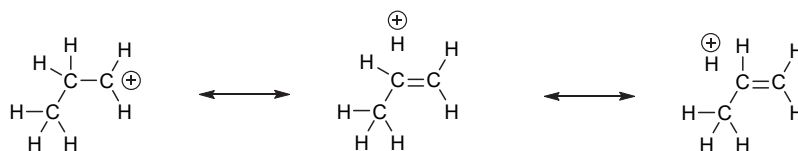


图8 氢正离子加到丙烯的 $\alpha$ 碳上生成的碳正离子及其共振式

氢正离子如果加到三氟丙烯的 $\beta$ 碳上,生成的碳正离子及其共振式(图9)可以看到,会有正电荷

在氟原子上的共振式，氟的电负性很大，这种共振式非常不稳定，因此这个中间体的稳定性很差。如果氢正离子加到三氟丙烯的 $\alpha$ 碳上，生成的碳正离子及其共振式(图10)表明没有非常不稳定的共振式，中间体相对稳定，因此氢正离子可以优先加到三氟丙烯的 $\alpha$ 碳上，得到反马氏加成产物。

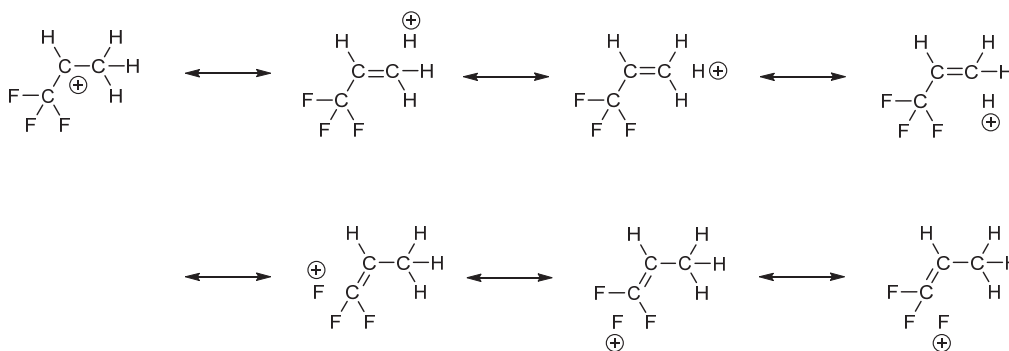


图9 氢正离子加到三氟丙烯的 $\beta$ 碳上生成的碳正离子及其共振式

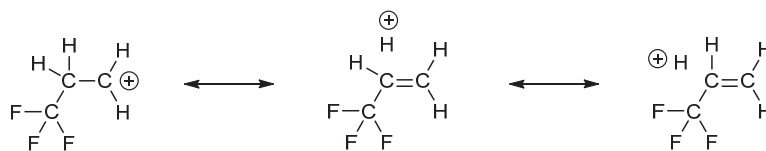


图10 氢正离子加到三氟丙烯的 $\alpha$ 碳上生成的碳正离子及其共振式

### 3 双键碳上氢数相同化合物的亲电加成产物判断

(*E*)-1-苯基-1-丁烯的 $\alpha$ 碳和 $\beta$ 碳上都只有1个氢，其与溴化氢加成，主要产物为1-溴丁基苯，次要产物为2-溴丁基苯(图11)。



图11 (*E*)-1-苯基-1-丁烯和溴化氢加成反应

从底物的碳谱数据<sup>[7]</sup>可以看出， $\beta$ 碳( $\delta$  126.8)电子云密度大于 $\alpha$ 碳( $\delta$  132.6)，看似氢应该优先加到 $\beta$ 碳，实际反应也是如此(图12)。

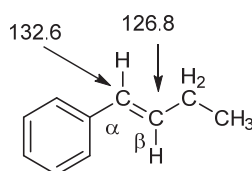


图12 (*E*)-1-苯基-1-丁烯的碳谱数据

从静态角度看下底物(*E*)-1-苯基-1-丁烯的共振结构(图13)，可以看出 $\alpha$ 碳带负电荷，会优先于氢正离子结合，实际不然。

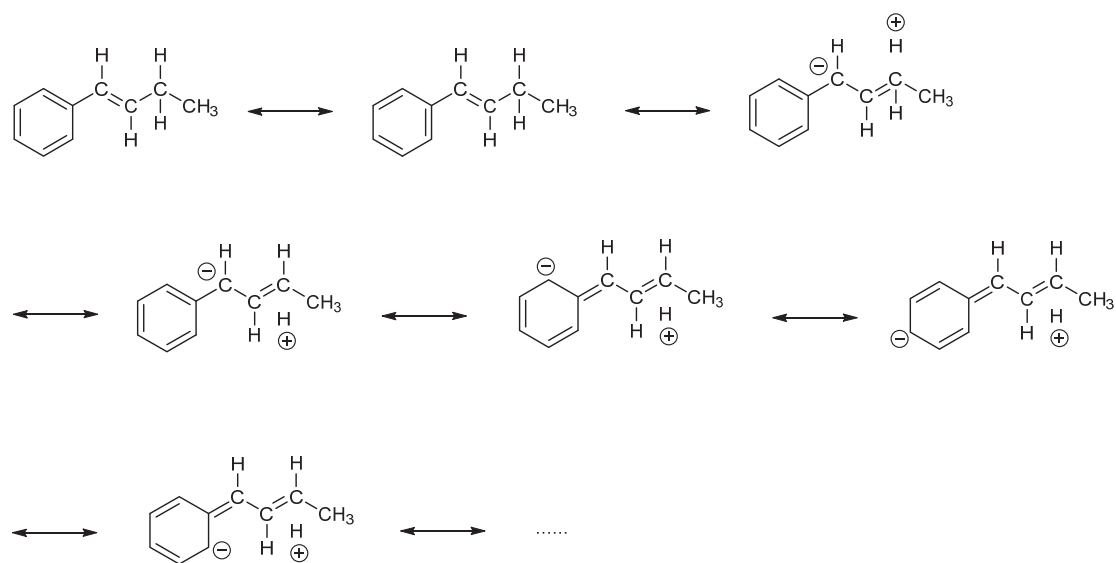
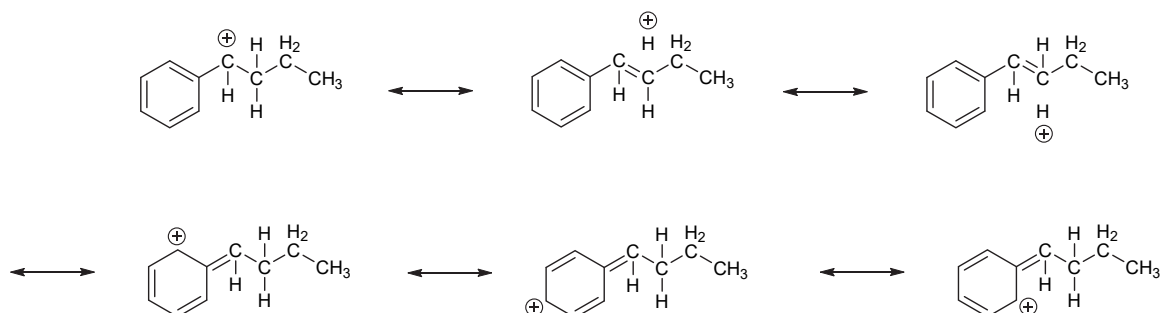
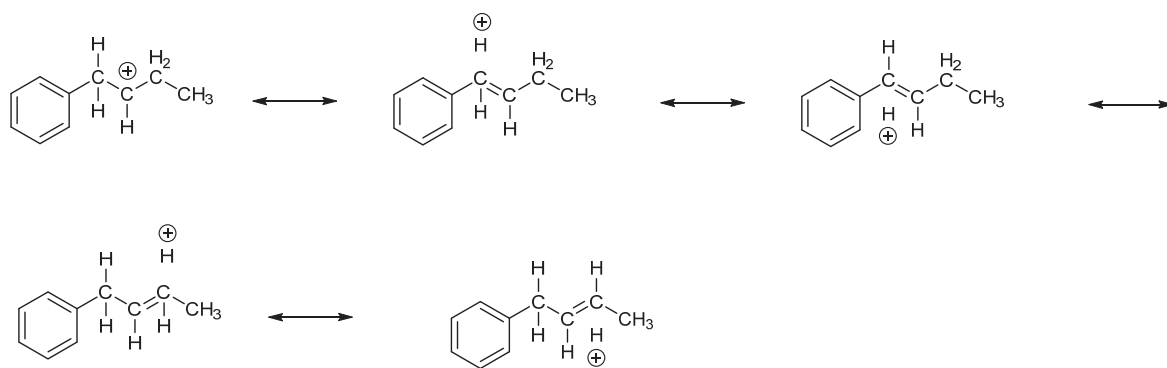


图13 静态角度(E)-1-苯基-1-丁烯的共振结构

从动态角度看, 当氢正离子加到 $\beta$ 碳时, 中间体及其共振结构(图14)表明其中2个氢体现超共轲作用, 苯环体现了给电子的 $p-\pi$ 共轲作用, 结果是分散了碳正离子上的正电荷, 有利于中间体的稳定, 该中间体与溴负离子反应得到主要产物1-溴丁基苯。


 图14 动态角度氢正离子加到 $\beta$ 碳时, (E)-1-苯基-1-丁烯的中间体及其共振结构

当氢正离子加到 $\alpha$ 碳时, 中间体及其共振结构(图15)表明其中4个氢有超共轲作用, 而苯环没有发挥出稳定中间体的作用, 但是由于超共轲作用比较弱, 因此该中间体的稳定性不如氢正离子加到 $\alpha$ 碳上的中间体, 其与溴负离子反应得到次要产物2-溴丁基苯。


 图15 动态角度氢正离子加到 $\alpha$ 碳时, (E)-1-苯基-1-丁烯的中间体及其共振结构

#### 4 结语

有机反应的复杂性，决定了判断反应的区域选择性时要慎重选用某一种理论和效应，否则会出现错误。根据亲电加成反应机理，通过对烯烃底物的静态分析和烯烃与无机酸生成的中间体的动态分析，结合核磁数据和共振论，可以准确判断反应的主要产物。重要的是中间体的动态分析。高年级本科生和研究生掌握这一方法后，判断烯烃亲电加成产物不再是为难的事。

#### 参 考 文 献

- [1] 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, 2017.
- [2] Vollhardt, K. P. C.; Schore, N. E. *Organic Chemistry: Structure and Function*, 8th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, NY, USA, 2018.
- [3] Kalsi, P. S. *Organic Reactions and Their Mechanisms*, 1st ed.; New Academic Science Limited: London, UK, 2010.
- [4] Michael, B. S. *March's Advanced Organic Chemistry Reactions, Mechanisms, and Structure*, 8th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2020.
- [5] Pretsch, E.; Buhlmann, P.; Badertscher, M. *Structure Determination of Organic Compounds: Tables of Spectral Data*, 5th ed.; Springer: Heidelberg, Germany, 2020.
- [6] 王朝霞, 赵梅欣, 许胜, 罗千福. 大学化学, **2017**, *32* (7), 54.
- [7] Xi, Z.; Hara, R.; Takahashi, T. *J. Org. Chem.*, **1995**, *60* (14), 4444.