

“烯”君入瓮又入学 ——据元素周期表与酸碱理论谈烯烃教学

李佳旻, 仲文玥, 陈建成*
南京大学化学化工学院, 南京 210023

摘要: 以对话形式展现K教授和学生小C之间的交流, 围绕烯烃化学中几种重要反应展开讨论, 引入元素周期表和酸碱理论的概念, 对烯烃反应进行系统和全面的解释。全文从烯烃的基本性质入手, 衍生至烯烃的多种典型反应, 包括氢卤酸加成、硼氢化反应等亲电加成反应, 再发展至对设计反应和催化剂本质的思考。小C在K教授的引导下, 逐步深入理解这些反应的机理和原理, 借助元素周期表和酸碱理论, 进一步深化对有机化学的认识和思考。

关键词: 烯烃化学; 亲电加成; 卤素加成; 酸碱理论; 硼氢化反应; 元素周期表
中图分类号: G64; O6

Exploring Alkene Chemistry through the Lens of the Periodic Table and Acid-Base Theory: A Dialogue-Based Approach

Jiamin Li, Wenyue Zhong, Kin Shing Chan *
School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

Abstract: This article presents a dialogue between Professor K and student Little C, focusing on discussions about several key reactions in alkene chemistry. By incorporating concepts from the periodic table and acid-base theory, the article provides a systematic and comprehensive explanation of alkene reactions. Starting from the fundamental properties of alkenes, it progresses to various typical reactions, including electrophilic addition, halogenation, and hydroboration. The discussion also reflects on designing reactions and the nature of catalysts. Under Professor K's guidance, Little C gradually deepens his understanding of the mechanisms and principles underlying these reactions. Utilizing the periodic table and acid-base theory, he further enriches his comprehension of organic chemistry.

Key Words: Alkene chemistry; Electrophilic addition; Halogenation; Acid-base theory; Hydroboration reaction; Periodic table

K教授, 作为一位独具慧眼的有机化学教授, 他看待问题的视角似乎有些与众不同。
小C, 对有机化学信心满满的学生, 迫切地渴望在K教授的课题组大展身手。

1 烯烃特殊在哪里

小C思索着K教授布置给他的课题, 心情沉闷。教授先前的话萦绕在耳边, “这样吧, 你先思考一下烯烃的性质, 有什么想法告诉我。”

小C对此感到有些不以为然。烯烃? 能有什么好讲的! 不就是含有碳碳双键的有机物吗! 他连书上那些定义都能倒背如流、烂熟于心了。虽然心里犯嘀咕, 但迫于教授的嘱咐, 他还是将课本上的

知识看了看，随即便早早入睡。

第二天，他自信满满地给出了答案。“含有碳碳双键的碳氢化合物，拥有不饱和 π 键，自然界许多植物的香味来源，可以发生典型的加成反应^[1]。”

当他把这些话原封不动地讲给K教授听时，教授沉默了一会儿说道：“首先，烯烃拥有碳碳双键，俗话说‘一山不容二虎’，为了将同带负电的电子最大限度地排斥，会在平面舒展成距离最远的三角形，也就是所谓的 sp^2 杂化。正是因为多余的这一条 p 轨道，才有形成 π 键的可能性，基本的逻辑还是希望你能讲清楚啊。”教授又重申了一遍在小C看来理所应当的结论。

“既然你刚刚讲到加成了，再讲详细一点吧。越容易让人理解越好。”

2 进击氢卤酸加成

详细一点？这是要做名词解释吗？小C不禁感到有些束手无策。“首先，烯烃很容易发生亲电加成……”

K教授微微一笑。“什么是亲电加成？”

“额，那个，亲电试剂加成到不饱和双键上的过程……？”

“那亲电试剂又是什么呢？”K教授的目光落在小C身上，平静却锋锐。

小C思索了一下，斟酌着给出了这次的答案：“亲电试剂是一种带正电荷的物质，它们渴望获取电子，因此会接受烯烃慷慨给予的电子，从而发生亲电加成。”

“不同的元素就像是身处一场电子争夺战，它们拥有不同的电荷量，也就背负着不同数量的电子。”K教授一步步引导小C，“化学反应呢，也就是这场战争，参与者分为两派：一派是缺电子的，他们不满足于眼前的苟且，也就渴望获取电子，所以被称为‘亲电试剂’；另一派是电子富余的，他们就不懂得珍惜拥有的事物，将电子视之草芥随意给出，所以被称为‘亲核试剂’。烯烃具有碳碳双键，多出一对不稳定 p 轨道上的电子，是富有电子的体系，换言之可以被亲电试剂趁虚而入，双键断裂，这样的反应就叫做亲电加成。”

小C恍然大悟，他从K教授的话语中悟出了理解亲电加成的新角度。

K教授接着问道：“你知道最典型的烯烃亲电加成反应是什么吗？”

“这我知道！氢卤酸对烯烃进行亲电加成！”

“对的。”教授随手写下一个反应(图1)，“那你知道，为什么这个反应只会生成这样一对对映异构体吗？”

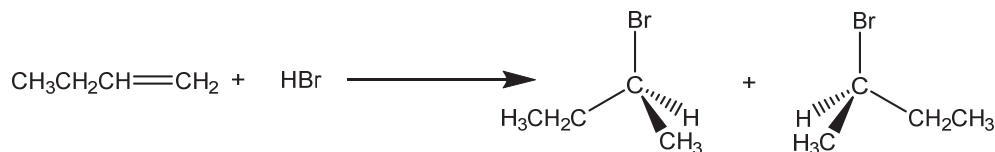


图1 烯烃与溴化氢的反应

“这……遵循马氏规则？就是说氢原子更容易加在氢多的碳原子上，这样会更稳定？”

“为什么会更稳定呢？再想想看。”教授循循善诱，试图让小C再深入思考一点。

“稳定……那一定是因为反应过程中形成了更有利生成的产物，也就是更稳定的中间体！根据这个产物来看，如果氢卤酸裂解生成的卤素离子作为富有电子的亲核试剂，那么另一个物质就应该是某个加上氢的、带正电的离子……”

“你说得没错。”教授点了点头，“正是这个带正电的离子，也就是碳正离子的稳定性，决定了反应的产物。所以马氏规则不只是适用于氢卤酸的经验规律，它的实质是生成更稳定的中间产物，这一点在氢卤酸之外也有体现。比如说，我们换个同样电负性很强的元素？”

“比如氧？”小C眼中闪过一丝疑惑。

“对。”K教授神秘一笑，“但是对于氧而言，还有一个难题。”

3 氢氧元素大难题

“关于含氧的化合物，你首先能想到什么？”

“唔……当然是水吧！毕竟，水就是最常见的氢和氧的化合！”

“那么，水可以作为亲核试剂进攻烯烃吗？”

小C再次陷入了沉思。如何去评判水的亲核性呢？水分子上的氧具有孤电子对，似乎存在发动亲核进攻的可能性，可是在印象中，水似乎是个很稳定的物质，应该用什么标准去衡量反应发生的可能性呢？

小C提出了他的疑惑，得到了K教授的会心一笑。

“是的，我们需要一个工具来评判亲核性，以此来判断反应发生的难易程度。而这个工具你应该也不陌生，就是 pK_a 。对于水，我们只需要把相应的 pK_a 列出(表1)，也就能将反应的可能性一较高下。”

表1 溶剂为水的 pK_a 表^[2]

化合物	pK_a	化合物	pK_a
H_3O^+	0	HCl	-8
H_2O	14	HF	3.17
H_2	36	NH_3	38
HBr	-9	NH_4^+	9.2

小C心里一惊，“ pK_a 不是用来表示酸碱性的参数吗？”

“你说的不错。”K教授对小C的反应似乎早有预料，敛了敛神色。“广义上来说，有机反应均可以视为酸碱反应，在研究烯烃的反应机理时，不妨试试从酸碱理论来解释。但酸碱的概念也并非局限于质子的电离，它和亲核性密切相关。”

“一般而言，酸性和亲核性同舟共济，酸性越强的物质，其亲核性也就越强。这和路易斯酸碱理论中的电子转移实质也是一致的。当然，必须要考虑溶剂和空间位阻对亲核性的影响，有时还要请出软硬酸碱这个助手来说明，但这不妨碍 pK_a 成为我们用于判断亲核性大小的得力工具。”

“那么，在没有溶剂帮助的情况下，水应该是不算强的亲核试剂才对吧，醇的话似乎就更弱了……”

“那该怎么办呢？”K教授问。

“这个时候应该要请外援吧？比如，把水改造成更强的亲核试剂之类的？”

“思路是对的，但是方法不完全正确。事实上，我们采用的是酸催化，也就是增加氢离子浓度的方法(图2)。”

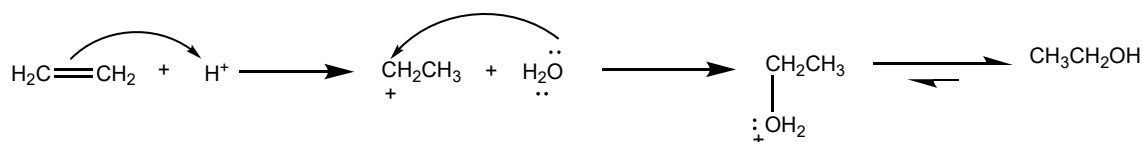


图2 酸催化烯烃与水加成机理

“酸催化…用酸作为催化剂的话，是为了能够更容易形成中间的‘碳正离子’吗？”

“你说得没错！”K教授似乎很高兴，笑着指了指书，“要记住，中间体的稳定性是很重要的，

而提供的氢离子恰恰对中间体碳正离子起了稳定作用。醇发生这个反应也和水类似，万变不离其宗。看这个反应(图3)，这里还有个小彩蛋，猜猜是什么？”

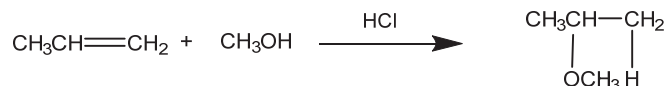


图3 酸催化下烯烃与甲醇的反应

小C眼中闪过一丝兴奋：“啊，这个反应不仅是碳正离子稳定性的忠实支持者，而且主产物是由更强的亲核试剂 HOCH_3 驱动的，更能说明碳正离子中间体的可能性了！”

4 硼氢化反应

小C的手指在课本上游走，最终停在了5号元素硼的经典反应。

“硼氢化反应就是烯烃与甲硼烷加成反应，生成烷基硼后，在碱性条件下与过氧化氢反应生成醇。”小C道，注视着K教授，见他眉头微微一皱，接着开口：“硼原子有缺电子的特性，亲电性十足，在亲电反应中，与烯烃中电子云密度较大的双键形成环状四中心过渡态，遵循反马氏规则，最终形成烷基硼^[3](图4)。”

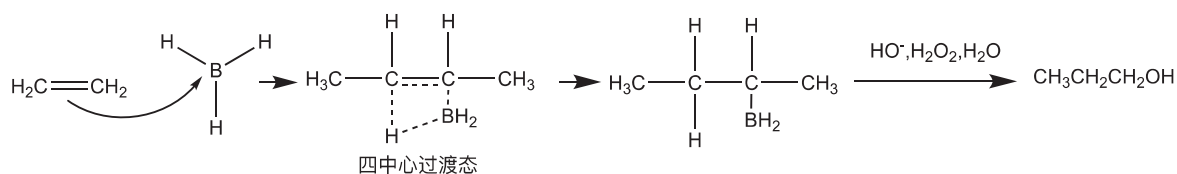


图4 硼氢化反应

K教授点了点头，“你已经理解得很好了。但要记住，有机化学是许多关于元素周期表和酸碱理论的故事，要把元素周期表中的每一个元素都当作你的老朋友一样，熟识它们的特性。那么你说说，从酸碱理论，怎么解释这个反应能发生的原因呢？”

“甲硼烷是个Lewis酸！”小C很快地反应过来，“而且硼原子和氢原子的电负性相近，硼氢键是非极性的，所以它是个弱酸，而烯烃是Lewis碱，硼接受烯烃双键上的电子对，所以这个反应是Lewis酸碱反应！”

K教授满意地笑了笑，接着引导小C思考：“对，这就是Lewis酸碱反应的机制。但你考虑过为什么这个反应能够如此迅速地进行吗？”小C陷入思考，K教授提示：“你想想甲硼烷的形状。”

“它是平面的！所以空间位阻小，反应性高！”小C说道。

K教授点了点头，说道：“没错！B-H键的断裂以及H和 BH_2 分别加到双键的两个C原子上是同时发生的，也就是协同反应，经历一个四中心环状过渡态，直接得到加成产物，而没有其他高能中间体的存在。”

小C恍然大悟，“硼氢化反应的活化能如此低，就是因为有了这些条件的加成！”

5 举一反三！碳氮大猜想

小C在教授的循循善诱下重新理解了课本上的烯烃知识。他开始反思自己对烯烃的理解还不够深入，每次与教授讨论后，都能发现理解的新角度。“卤素加成、氧化，硼氢化……感觉还差点什么。”小C喃喃自语，尝试将所学知识串联起来。

突然，一道灵光闪过，小C想到一个关键点。“元素周期表！”想起K教授的话，小C一下子有了思路。

“那碳和氮的氢化物，能不能与烯烃反应呢？”小C向K教授提出了两个假设，脸上写满了求知欲。

K教授听到小C的问题，微微一笑。“这是一个很有趣的想法。”他鼓励道，同时暗暗对小C的进步感到欣慰，“问问元素周期表，它们的特性分别是什么？先从靠氧元素更近的氮元素说起吧。”

“双键电子云密度高，并且氮原子是亲核性的。”小C答道，他回想所学的亲电反应，“烯烃总是与缺电子的亲电试剂反应，但胺却是亲核试剂，烯烃与胺，两个电子云密度大的分子间会相互排斥，所以我认为氢氨化反应应该是个巨大的挑战。”

K教授点了点头，说道：“你分析得很到位，氨在酸性条件下以铵根离子的形式存在，这时候 pK_a 从38变为9.2(表1)，碱性变弱，亲核性随之降低，在动力学上，这个反应确实相当困难，但是氢氨化反应在热力学上其实是有利的^[4]。”

“也就是说，氢氨化反应是有可能实现的！”小C语带激动，眼神带光，“我想起来了！这水的亲核进攻有异曲同工之妙！这时候就更需要一个好的亲电试剂，也就是把烯烃的亲电性提升，在酸催化的环境下，形成碳正离子中间体，推动亲核进攻！”小C豁然开朗，似乎找到了解决问题的关键。

“没错，看来你已经掌握了思考有机化学的方式！”K教授满意地点点头，“不过，由于氢氨化反应的要求更苛刻些，这个反应还需要其他外援的帮助，比如金属催化剂。”

“催化剂可以降低极高的活化能。加入酸性物质，形成碳正离子中间体，为金属催化剂提升了化学、区域和立体选择性的机会，推动反应的进行。”他接着说起金属催化剂推动的氢氨化反应的故事，“2003年，科学家Utsunomiya和Hartwig发现，在金属钯催化下，氨与烯烃发生加成反应，而钯催化剂需要与配体和酸性物质共同存在时才能产生较高的产率^[5]。而随着时代发展，更多催化剂百花齐放，比如铁、钴、镍、锰的配位化合物，已经在烯烃的甲基化、氨基化等反应中初显锋芒^[6,7]。”

“真是了不起啊！质子化的烯烃提高了亲电性，再加上合适的催化剂，烯烃的反应就能拓宽到更广的领域呢！”小C感慨万分，他意识到曾经看不起烯烃课题的想法是多么狭隘，感到内疚不已。

K教授似乎能感受到小C的情绪，说道：“元素周期表为你打开了烯烃的大门，而现在，更多的可能性还在等待着你呢。换个角度想，除了提高亲电性，你觉得还有什么方法能推动这个反应呢？”

小C回过神来，“是提高亲核性吗？”

“没错！除了降低反应的门槛，我们也可以给胺亲核试剂穿上弹簧鞋来克服障碍——光催化氧化还原。2023年，Knowles等人报告了一种方法，使胺单电子氧化生成亲电的铵根自由基阳离子，再亲核进攻烯烃，产率数据表明，这项研究具有广阔的应用前景(图5)^[8]。”

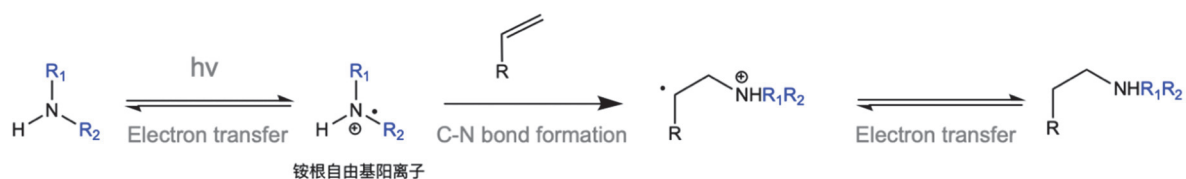


图5 光催化氧化还原的氢氨化反应

“形成铵根自由基阳离子，能大大提升胺的亲核性！那么氢氨化反应应该也是这样，破坏碳亲核试剂中稳定的碳碳键十分艰难，但利用光催化氧化还原的方法，碳亲核试剂也能穿上弹簧鞋，更容易形成新的碳碳键^[9]！”小C兴奋地说。

“不错！而环境和催化剂的设计会影响反应的选择性，氢氨化反应因为具有高原子经济性，在有机合成中相当重要。”

“难怪这么多科学家不断地致力于氢氨化反应中优化催化剂的设计。”小C发自内心地感叹道。

K教授微笑着对小C说道：“好了，看来你已经对烯烃化学有了很深入的理解，未来的路还很长，

但你已经迈出了重要的一步。”

离开K教授的办公室，小C深刻体会到学习有机化学不仅是学习一门学科，更是学习一种思维方式，一种探索世界的态度。

参 考 文 献

- [1] Bruice, P. Y. *Organic Chemistry*, 4th ed.; Prentice Hall: New Jersey, NJ, USA, 2004; pp. 629–638.
- [2] pK_a Values Compilation. [2024-9-20]. https://organicchemistrydata.org/hansreich/resources/pka/pka_data/evans_pKa_table.pdf
- [3] 郭江飞, 余亚楠, 卢伶, 巢志聪, 蔡定建. *广东化工*, **2015**, *42* (15), 102.
- [4] Thomas, E. M.; Kai, C. H.; Miguel, Y.; Francisco, F.; Mizuki, T. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 3795.
- [5] Masaru, U.; John, F. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14287.
- [6] Shigehisa, H.; Koseki, N.; Shimizu, N.; Fujisawa, M.; Niitsu, M.; Hiroya, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 13534.
- [7] Green, S. A.; Huffman, T. R.; McCourt, R. O.; van der Puyl, V.; Shenvi, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 7709.
- [8] Geunes, E. P.; Meinhardt, J. M.; Wu, E. J.; Knowles, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 21738.
- [9] Qilei, Z.; Daniel, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 17913.