

doi:10.13582/j.cnki.1674-5884.2016.11.008

# 烯炔离子型亲电加成反应中 取代基定位规则的应用

陈冠凡, 曾荣今, 成奋民

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

**摘要:** 芳炔亲电取代反应中的取代基定位规则是能简单有效地运用于预测烯炔离子型亲电加成反应的主要产物。其中, 不对称亲电试剂中正电荷部分加在间位定位取代基更多的烯键碳, 负电荷部分加在邻对位定位取代基更多的烯键碳上。烯键碳上如连有复杂烷烃, 则有可能出现重排产物, 负电荷部分加在邻对位定位基团更多的重排碳上。该取代基定位规则将烯炔离子型亲电加成反应中的反马氏规则现象和符合马氏规则现象进行了统一。

**关键词:** 亲电加成; 定位规则; 反马氏规则; 马氏规则

**中图分类号:** O621.12      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1674-5884(2016)11-0023-04

亲电加成反应是烯炔的重要反应类型之一。早在 1870 年, 俄国化学家马尔柯夫尼可夫(V. Markovnikov)曾对这类反应提出过著名的马氏规则, 即: 卤代氢等极性试剂与不对称烯炔的离子型加成反应, 酸中的氢原子加在含氢较多的双键碳原子上, 卤素或其它原子及基团加在含氢较少的双键碳原子上<sup>[1]</sup>。然而, 事实上, 烯炔与亲电试剂发生离子型加成反应并非完全遵循马氏规则。典型的违反马氏规则的离子型加成反应类型有<sup>[2]</sup>: 1) 不对称烯炔中烯键碳上连有吸电子基团时的亲电加成反应; 2) 不对称烯炔发生亲电加成中的重排反应。这些实验结果, 意味着以不对称烯炔中不饱和碳上的含氢数目, 作为判断不对称烯炔的离子型加成反应的反应产物的参照并不“严谨”。

随着烯炔的亲电加成反应机理的深入研究, 实际上, 无论是符合马氏规则还是反马氏规则的离子型加成反应过程中都会产生碳正离子, 而反应主产物的结构取决于该区域选择性反应中最稳定的碳正离子<sup>[3]</sup>, 如表 1 所示。分析表 1 中反应中间体的结构, 碳正离子中碳所连取代基的类别及其个数影响其稳定性, 从而决定反应最终主产物的结构。研究者们试图从软硬酸碱原理<sup>[4]</sup>、氧化数概念<sup>[5]</sup>等不同角度去分析加成产物的结构, 但其关键问题最终还是取决于取代基的类别及其效应对碳正离子稳定性的影响。对于有机化学的初学者来说, 判定碳正离子中碳所连取代基的类别, 且确定多取代基的电子效应对碳正离子稳定性的影响, 成为书写出正确加成产物的关键。然而, 取代基的种类繁多, 简单有效地区分取代基的类别以及判定取代基效应对碳正离子稳定性影响的方法, 会更容易让有机化学的初学者接受。

在多年的有机化学教学工作中, 笔者发现烯炔的亲电加成反应和芳炔的亲电取代反应存在以下多处相似点: 1) 两者反应底物的反应位点都是  $sp^2$  杂化的碳原子; 2) 两者反应底物中先前存在的取代基对反应物结构起着至关重要的作用; 3) 反应过程中均产生碳正离子, 且同时存在共轭体系(芳炔中是  $p, \pi$ -共轭, 烯炔中是  $\sigma, p$ -超共轭)。芳炔亲电取代反应所涉及的取代基分类及其定位规则能决定其亲电取代反应产生的  $\sigma$  络合物中碳正离子共振杂化体的稳定性, 从而影响反应主产物的结构。那么, 对于烯炔的亲电加成反应, 芳炔的取代基分类及其定位规则能否有效地运用于其反应中的主产物结构呢?

收稿日期: 20160701

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21202043)

作者简介: 陈冠凡(1978-), 男, 湖南韶山人, 副教授, 博士, 主要从事有机化学教学研究。

表1 不同类型烯烃与HBr的加成反应

反应底物	反应中间体 (a为最稳定的碳正离子)		反应主产物
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\text{H}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{C}}}-\text{C}\text{H}_3$ (a)	$\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\underset{+}{\text{C}}}-\text{C}\text{H}_3$ (b)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{C}\text{H}_3$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{C}\text{F}_3$	$\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\underset{+}{\text{C}}}-\text{C}\text{F}_3$ (a)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{C}}}-\text{C}\text{F}_3$ (b)	$\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\text{C}\text{F}_3$
$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\underset{\text{C}\text{H}_3}{\text{C}}\text{HCH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\underset{+}{\text{C}}}-\underset{\text{C}\text{H}_3}{\text{C}}\text{C}\text{H}_3$ (a)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{+}{\text{C}}}-\underset{\text{C}\text{H}_3}{\text{C}}\text{HCH}_3$ (b)	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{Br}}{\text{C}}}-\underset{\text{C}\text{H}_3}{\text{C}}\text{HCH}_3$ (c)

首先,在芳烃的亲电取代反应中,取代基可以分为两类<sup>[6]</sup>:第一类定位基是邻对位取代基,属于这类基团的有 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OC}(\text{O})\text{R}$ 、 $-\text{R}$ 、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{X}$ 等,该类取代基的显著特点有:(1)取代基中与苯环直接相连的原子带有负电荷或带有孤对电子;如为复杂取代基,则取代基中苯环直接相连原子的电负性高于取代基中与其相连的后续原子的电负性,如 $-\text{O}^-$ 、 $-\text{X}$ 、 $-\text{OH}$ (氢的电负性低于氧的电负性);(2)与苯环直接相连的碳原子杂化轨道中S轨道的成分不低于 $\text{SP}^2$ ,即通常为 $\text{SP}^2$ 或者是 $\text{SP}^3$ ,如 $-\text{R}$ 、 $-\text{Ph}$ 、 $-\text{CH}=\text{CHR}$ 。第二类定位基为间位定位基,属于这类取代基的有 $-\text{NH}_3^+$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COCH}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 等,而这类取代基的特点是:取代基中与苯环直接相连的原子带有正电荷,如: $-\text{NH}_3^+$ ,或者取代基中与苯环直接相连原子的电负性低于取代基中与其相连的后续原子的电负性,如: $-\text{NO}_2$ (氧的电负性高于氮的电负性)。接下来,我们将运用取代基的定位规则来确定不对称烯烃离子型加成反应中的主产物结构。

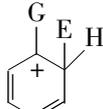
## 1 烯键碳上只连有一个非氢取代基

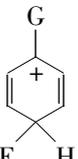
在单取代芳烃亲电取代反应中,已有的取代基会对新引入取代基进入苯环所在位置产生影响。那么当取代基连在烯键碳上,亲电试剂将遵循怎么样的规则进行相关反应呢?

## 2 烯键碳上只连有一个非氢取代基

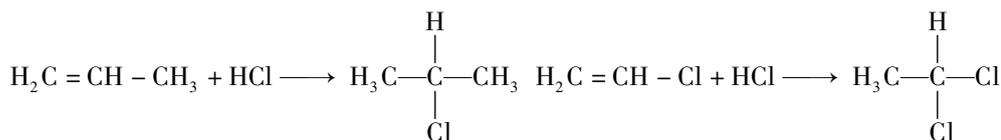
### 2.1 烯键碳上连有简单邻对位定位基团(供电子基团或者弱吸电子基团)

在单取代芳烃亲电取代反应中,如已有的取代基为邻对位定位基,亲电试剂则进入取代基的邻位或

者对位,形成 $\sigma$ 络合物,其中存在一个取代基和碳正离子中碳原子直接相连的反应中间体  或

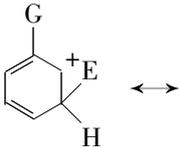
者 。相比于芳烃,不对称烯烃的反应位点比较简单。为了表述方便,我们将取代基所连的烯键

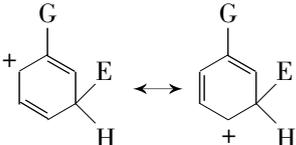
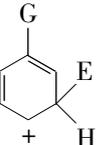
碳称为本位碳,另外一个烯键碳称为邻位碳。根据芳烃邻对位定位基团的定位规则,亲电试剂应当进攻烯烃中烯键的邻位碳,形成稳定的碳正离子(碳正离子中碳原子与取代基直接相连),最后形成马氏规则产物,这个结论是符合实验结果的(如下列反应方程式所示)。



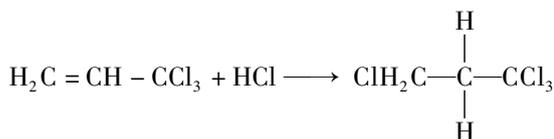
## 2.2 烯键碳上连有间位定位基团(强吸电子基团)

在单取代芳烃亲电取代反应中,如已有的取代基为间位定位基团,亲电试剂进入取代基的间位,形

成  $\sigma$  络合物,其中不存在取代基和碳正离子中碳原子直接相连的反应中间体   $\longleftrightarrow$

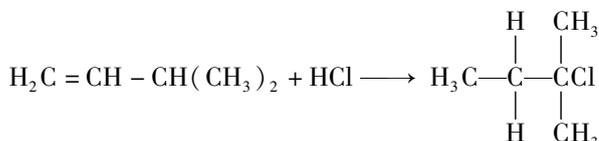
  $\longleftrightarrow$  。根据芳烃邻对位定位基团的定位规则,亲电试剂进攻这类烯烃中烯键的

本位碳,形成稳定的碳正离子(碳正离子中碳原子不与取代基直接相连),最后形成反马氏规则产物,这个结论也与实验结果一致(如下列反应方程式所示)。



## 2.3 烯键碳上连有复杂邻对位定位基团(复杂烷基)

在芳烃亲电取代反应中,由于存在  $p, \pi$ -共轭, $\sigma$  络合物的不同共振杂化体可以视为一种生成稳定碳正离子的重排,只是这种碳正离子重排只是存在于苯环中。因此,在烯烃的亲电加成反应中,如已有的取代基为复杂烷基,根据芳烃邻对位定位基团的定位规则分析,亲电试剂进攻烯烃中烯键的邻位碳,形成碳正离子中碳原子与取代基直接相连的稳定第一级碳正离子,然后由于  $\sigma, p$ -超共轭作用,发生邻基迁移,形成更为稳定的第二级稳定碳正离子,产生重排产物。



上述的结果表明,邻对位定位取代基导致氯化氢中的氢加在烯键邻位碳上,氯离子加在烯键本位碳上,生成符合马氏规则产物;如果邻对位定位基团为复杂的烷基,氢加在烯键邻位碳上,而氯离子加在烯键相邻含有多取代基的饱和碳上,得到重排产物;而间位定位取代基导致氢加在烯键本位碳上,氯离子加在烯键邻位碳上,生成反马氏规则产物。

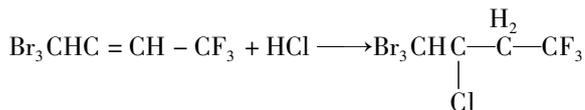
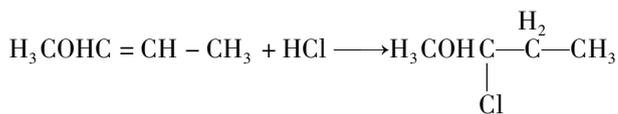
## 3 烯键碳上含氢相同而取代基不同的烯烃和不对称试剂的亲电加成反应

在芳烃亲电取代反应中,已有的存在多取代基的共同作用会对后进入基团进入苯环的位置产生影响。如果同类型的取代基连在烯键同一碳上,则其与不对称试剂的亲电加成反应应遵循上述的只连有一个非氢基团烯烃的加成反应规律。接下来,我们主要讨论已有的两取代基分别连于烯键不同碳上的烯烃亲电加成反应。

### 3.1 烯键碳上各连一个邻对位定位取代基/间位定位取代基

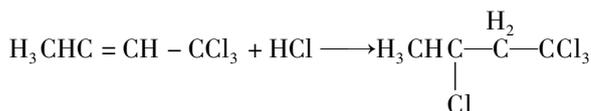
在芳烃亲电取代反应中,已有取代基的定位规则不一致时,强活性取代基的影响比弱活性取代基的影响更大,新引入取代基进攻苯环的位置由前者决定。在烯烃的离子型加成反应中,强邻对位定位取代基因其强的给电子能力,促使亲电试剂中带正电荷的部分加在强邻对位定位取代基所连烯键邻位碳上,形成更为稳定的碳正离子,因此,最终得到正电荷部分加在弱邻对位定位取代基所连烯键碳上,负电荷部分加在强邻对位定位取代基所连所连烯键碳上的加成产物。而强间位定位取代基因其强的吸电子能力,迫使亲电试剂中带正电荷的部分加在烯键本位碳上,形成更为稳定的碳正离子,因此,最终得到正电

荷部分加在强间位定位取代基所连烯键碳上,负电荷部分加在弱间位定位取代基所连烯键碳上的加成产物。



### 3.2 烯键碳上连有一个邻对位定位取代基和一个间位定位取代基

在芳烃亲电取代反应中,已有取代基的定位规则一致时,后续取代基进攻的位置由其共同决定。在烯烃的离子型加成反应中,烯键碳上连有一个邻对位定位取代基和一个间位定位取代基共同决定亲电试剂中带正电荷的部分加在邻对位定位取代基所连烯键邻位碳上,同时也是间位定位取代基所连烯键本位碳上,形成更为稳定的碳正离子,因此,最终得到正电荷部分加在间位定位取代基所连烯键碳上,负电荷部分加在邻对位定位取代基所连烯键碳上的加成产物。



从上述分析来看,芳烃的取代基分类及其定位规则是能够简单有效地运用于判断烯烃的亲电加成反应的主产物。马氏规则可拓展成“不对称烯烃与不对称亲电试剂发生的离子型亲电加成反应中,亲电试剂中正电荷部分加在间位定位取代基更多的烯键碳,负电荷部分加在邻对位定位取代基更多的烯键碳上。烯键碳上如连有复杂烷烃,则有可能出现重排产物,负电荷部分加在邻对位定位基团更多的重排碳上”。

#### 参考文献:

- [1] 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,等.基础有机化学(第三版)[M].北京:高教出版社,2005.
- [2] Tedder J M. Who is anti - Markovnikov[J]. Chen J Educ, 1984, S1(3):237 - 238.
- [3] 李东芳.王志平.马氏规则和反马氏规则的内在统一性[J].集宁师专学报,2006,28(4):50 - 51.
- [4] 王远亮.软硬酸碱原理与对称烯烃的加成[J].化学通报,1989(2):51 - 53.
- [5] 许泽胜.应用氧化数的概念讨论马氏规则[J].大学化学,1989,4(1):49 - 51.
- [6] 天津大学有机化学教研室.有机化学(第五版)[M].北京:高教出版社,2014.

(责任校对 晏小敏)