

马氏加成规则机理分析与应用

哈尔滨师范大学附属中学 150080 吴 芳

马氏加成规则在有机反应中应用很广,尤其在有机合成中,这类反应的特点是针对于不对称烯烃与不对称物质加成时的一类反应,如 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ 与 HCl 加成时可以得到 $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$ (A) 与 $\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_3$ (B) 两种产物,而在有机合成时有时要用类似物质 A,有时要用产物类似物质 B,在中学阶段教师为了方便学生记忆总是经常说碰到这类反应时以得到氢原子加到含氢原子较多的那个双键碳上的产物为主,其实并不能简单的这样认为,因为随着烯烃结构的变化、进攻试剂的不同及反应所处外界环境的不同得到的产物会有很大的变化。那么如何对这类反应的产物做出正确的判断呢?要想解决这个问题就必须对该类反应的机理做出正确分析,否则教师传授给学生的知识就可能出现错误,本文借助于中学化学基本知识及大学有机化学的反应机理做一简单分析。

烯烃的加成反应机理可以分为亲电加成反应机理和自由基加成反应机理。

一、亲电加成反应机理

亲电加成即进攻试剂为正电性或缺电子物质,我们统一表示成 E^+ 、 Nu^- , E^+ 为带正电的亲电试剂, Nu^- 为带负电的亲核试剂。烯烃的结构表示为 $\text{R}_1\text{R}_2\text{C} = \text{CR}_3\text{R}_4$, 反应时 E^+ 向双键进攻,此时 π 键打开,一对电子给 E^+ ,所以双键的另一碳原子带正电荷,生成碳正离子中间体,这是一步慢过程,也就是反应的决速步骤。下一步带负电的: Nu^- 再与碳正离子结合生成最终产物,如图 1 所示。

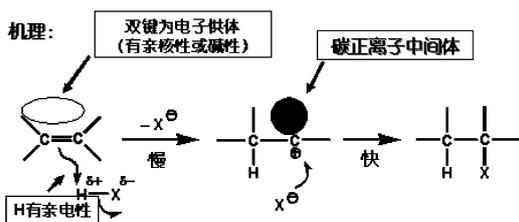
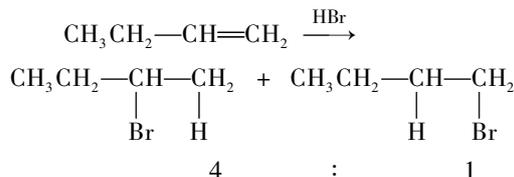


图 1

所以问题的关键是得到哪种产物就看哪种碳正离子稳定,而碳正离子的稳定性顺序为 $\text{R}_3\text{C}^+ > \text{R}_2\text{HC}^+ > \text{RH}_2\text{C}^+ > \text{H}_3\text{C}^+$, 即碳正离子上的取代基越多,向碳正离子供电子能力就越强,正电荷就越得到分散,碳正离子就越稳定,反应就越容易进行。如 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ 与 HCl 加成时,第一步是 H^+ 向双键进攻,可生成 $\text{H}_3\text{CC}^+ \text{HCH}_3$ (1) 和 $\text{H}_2\text{C}^+ \text{CH}_2\text{CH}_3$ (2) 两种碳正离子中间体,而(1)中碳离子为 2 级,(2)中碳正离子为 1 级,故稳定性为(1)大于(2),以得到(1)为主。这也就是教师常说的 H 要加在含 H 较多的双键碳上,因为双键的某一碳上含氢较多,另一双键碳必然含氢较少,那就是含烷基较多,从而在这一碳上形成碳正离子更为稳定。但这只是表面现象并不是问题的本质。如果进攻试剂不含 H 怎么办?如 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ 与 IBr 加成得到哪种产物?再有双键碳连有取代基团如 $\text{HFC} = \text{CHCH}_3$ 与 HCl 加成,主要得到哪种产物?所以问题的关键是对烯烃结构的分析。当双键碳上连有取代基团时,各种基团对双键产生的电子效应不尽相同,有些基团是供电子的,如烷基、氨基、羟基等,有些基团是吸电子的,如卤原子、 $-\text{NO}_2$ 等。所以先要对双键碳的电性作出判断,哪个碳带正电,哪个碳带负电,清楚之后亲电试剂自然进攻带负电的碳原子,如 $\text{C}^{\ominus}\text{H}_2 = \text{C}^{\oplus}\text{HCH}_3$, 由于 $-\text{CH}_3$ 为供电子基团,所以推动 π 键电子云向①号碳方向偏移,所以①号碳带负电,亲电试剂先进攻它,从而使碳正离子产生在②号碳上,进而下一步与亲核试剂结合。再比如:为了得到 2-溴丁烷我们就应让 1-丁烯与 HBr 正常作用,反应化学方程式如下:



总之,在亲电加成反应中应对烯烃结构和

对可逆反应是否达到平衡的两个判断依据的讨论

安徽省安庆石化第一中学 246001 丁德健 曹和胜

一、混合气体平衡摩尔质量不变,一定是平衡状态吗?

一定条件下的可逆反应,当混合气体的平均摩尔质量不变时,是否达到平衡状态。该问题的结论通常有以下几种说法:

1. 反应物和生成物全部是气体,且气体分子总数改变的可逆反应,当混合气体的平均摩尔质量不变时,达平衡状态;

2. 反应物和生成物全部是气体,且气体分子总数不变的可逆反应,当混合气体的平均摩尔质量不变时,不一定达平衡状态;

3. 反应物或生成物中有固体或液体,且反应前后气体分子总数改变的可逆反应,当混合气体的平均摩尔质量不变时,达平衡状态。

在一定条件下,可逆反应是否达平衡状态,其本质在于正、逆反应的速率是否相等,并据此推导体系在反应开始前及达到平衡时混合气体的平均摩尔质量是否不变。根据混合气体平均摩尔质量

表达式 $M = \frac{m}{n(g)}$,可知混合气体的平均摩尔质量

取决于体系中气体物质的总质量和总物质的量,当反应前后气体的总质量不变、总物质的量也不变时,体系中混合气体的平均摩尔质量始终不变;当反应前后气体的总质量不变、总物质的量改变时,体系中混合气体的平均摩尔质量增大或减小。因此说法 1、2 正确,但说法 3 的正确性有待商榷。

以反应 $\text{CO}(g) + \text{H}_2(g) \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}(g) + \text{C}(s)$ 为例讨论在温度等其他条件不变的条件下,当混合气体的平均摩尔质量为一定值时,反应体系是否达到平衡状态。

设开始时向容器中充入 $\text{CO}(g)$ 、 $\text{H}_2(g)$ 、 $\text{H}_2\text{O}(g)$ 、 $\text{C}(s)$ 的物质的量分别为 a 、 b 、 c 、 d ,则起始时混合气体的平均摩尔质量 $M_1 = \frac{28a + 2b + 18c}{a + b + c}$,反应达到平衡时, $\text{CO}(g)$ 转化的物质的量为 x (当 $x > 0$ 时,表示由正反应开始趋于平衡,当 $x < 0$ 时,表示

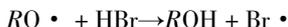
► 生成的碳正离子的稳定性及进攻试剂拆分成的两个部分的电性同时进行分析,才能得到正确产物。

二、自由基加成机理

在上述反应中若要得 1-溴丁烷应该如何操作才能实现呢?这就涉及到烯烃加成的另一机理即自由基加成机理,此类反应的发生是在有过氧化物存在的条件下进行的,过氧化物可以表示成 ROOR' ,过氧化物易分裂成自由基,表示为



当烯烃与 HBr 加成时, HBr 中的 H 先被 $\text{RO} \cdot$ 结合成 ROH ,从而产生 $\text{Br} \cdot$,表示为:



所以只能是 $\text{Br} \cdot$ 向双键进攻。如 HBr 与 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ 作用时,可以产生两种自由基即:

$\cdot \text{CH}_2\text{CHBrCH}_3$ ① 和 $\text{BrCH}_2\text{CH} \cdot \text{CH}_3$ ②,从自由基的稳定性角度看, $\cdot \text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3 > \cdot \text{CHR}_1\text{R}_2 > \cdot \text{CH}_2\text{R}_1 > \cdot \text{CH}_3$,故 ② 的稳定性大于 ①,所以 HBr 与 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_3$ 反应时,在 ROOR' 存在下,以得到 $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 为主,此时反应规律恰好与亲电加成反应相反,这也就是我们常说的反马氏加成规则。

综上所述,不对称物质与不对称烯烃加成时,要对反应条件、烯烃结构、进攻试剂进行综合分析,才能对最终产物作出正确判断,在实际的应用中要视情况而定选择恰当的反应物和反应条件从而得到目标产物。

(收稿日期:2014-03-06)