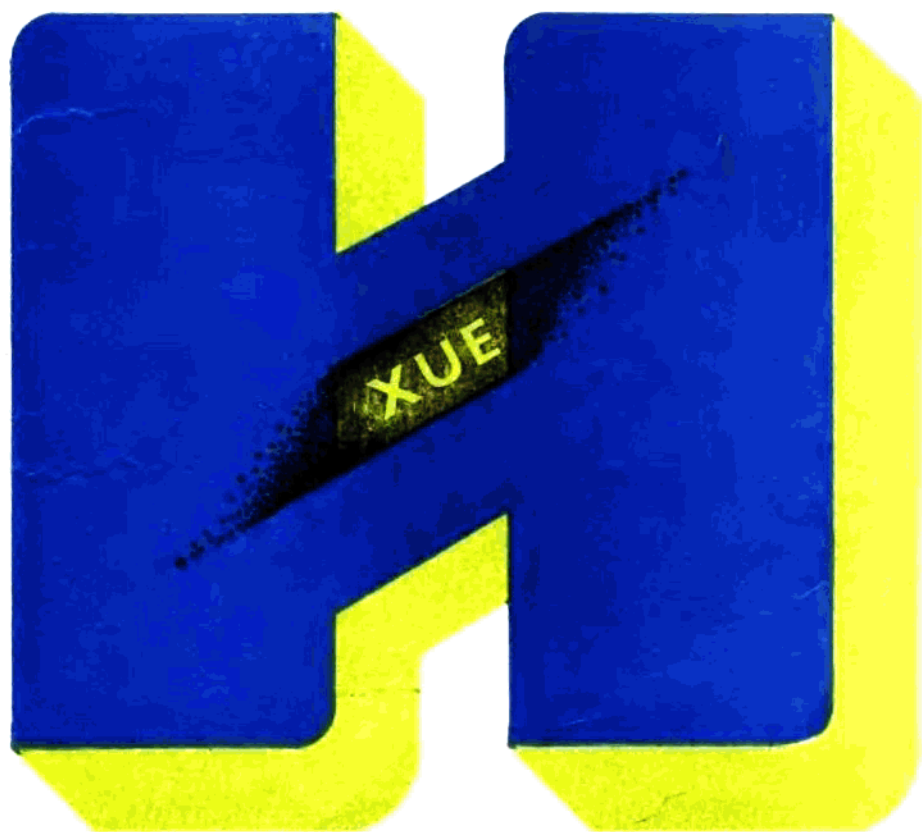


基础理论有机化学

(第二版) 上册

俞 凌 翀

高等教育出版社



内 容 提 要

本书为高等学校选修课教材丛书之一。

本书根据有机化学的新进展,在第一版的基础上增加了共振论和有机化学中的溶剂化效应两章,对保留的第一版的大部分章节做了大量的补充,如第四章增加了超共轭效应的近年来的进展,第六章增加了构象对反应活性的影响如第七章增加了非经典正碘离子,第八章增加了软硬酸碱在有机化学中的应用,第十六章增加了环加成反应的反应性和选向性等内容,同时删去了第一版中酯化水解、分子重排、互变异构与双重反应性和有机电化学等内容。

本书可作为高等院校选修课教材,亦可供从事生产及科研工作的有关人员参考。

(京)112 号

基础理论有机化学

(第二版)上册

俞 凌 琳

*

高等教育出版社出版

新华书店总店北京科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 15 字数 344 000

1981年12月第1版 1992年9月第2版 1992年9月第1次印刷

印数 0001—1 440

ISBN7-04-003731-9/O·1102

定价 5.85 元

(京)112号

内 容 提 要

本书是根据有机化学的新进展,在第一版的基础上修订的。修订后分上、下册出版。下册共10章:有机反应历程的一般概念、脂肪族的取代反应、芳香族化合物的取代反应、消除反应、碳-碳重键的加成反应、碳氧双键的加成反应、氧化还原作用、分子轨道对称守恒原理、有机反应中的定量理论、有机光化学。特点是增加了一些有机化学理论的前沿内容、新方法、新进展,其中一些是中国化学家的研究成果。

本书可作为高等院校化学专业选修课教材,也可供从事生产及科研工作的有关人员参考。

基础理论有机化学

(第二版) 下册

俞 凌 编

高等教育出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张20.5 字数470 000

1993年6月第1版 1993年9月第2版 1993年10月第1次印刷

印数 0001—1 276

ISBN7-04-004304-1/O·1230

定价 6.75 元

基础理论有机化学

(第二版) 下册

俞 凌 群

511/244/2.5



第二版前言

本书第一版出版前后我国有关共振论的文章增多,例如著名科学家唐有祺教授在1979年和1986年两次撰文论述“共振论”。著名有机化学家邢其毅等三位教授在1981年原教育部举办的“有机化学教学讨论班”作了有关“共振论”的专题报告,认为根据理论和教学的要求,应对“共振论”作适当介绍和评价。据此本书第二版增加了在第一版中没有的“共振论”一章。另外,近年有机化学中溶剂化效应理论逐渐完善,1979年已有较好的关于溶剂化效应方面的专著出版,考虑到溶剂化效应在有机化学中的重要性,因而有必要增加“溶剂化效应”一章。本书对第一版大部分章节内容做了修改和增补,特别是我国科学家的工作成就。此外,各章参考文献增加了近年发表的有关文献。根据教学需要和学科的发展,删去了第一版中酯化水解、分子重排、互变异构与双重反应性和有机电化学四章。

限于编者水平、书中缺点和错误在所难免,希望读者批评指正。

编 者

1988年8月于北京

第一版前言

近二十年来,理论有机化学取得了较大进展,提出了许多新的理论和学说,例如分子轨道对称守恒原理、硬软酸碱学说、溶剂化效应、同系线性规律等。光化学与有机化学相结合是理论有机化学的一门重要分支学科——有机光化学,近年来发展非常迅速。本书在这些方面都作了介绍。

本书共分三部分,第一部分包括有机分子的理论描述、分子中原子间的相互影响、构象分析、有机化学中的活泼中间体、超酸及硬软酸碱学说以及其它一些基本概念。第二部分包括各种有机反应历程,分子轨道对称守恒原理亦在这部分介绍。第三部分包括有机化学中的定量理论、有机光化学和有机电化学。

本书在编写过程中得到陈光旭教授的鼓励,并提出很多宝贵意见。蒋明谦教授、刘有成教授审阅了全稿,胡志彬教授和刘若庄教授审阅了部分内容,提出了许多宝贵意见,特此敬致谢意。本书在数次讲授过程中,研究生和进修教师提出了很好的意见,谨致谢意。

限于编者水平,本书中缺点和错误在所难免,希望读者批评指正。

编 者

1980年12月

目 录

前言

第一章 绪论.....1

一 理论有机化学的研究对象.....1

1. 结构与性能.....1

2. 反应历程.....2

二 近年的发展.....3

1. 研究手段由宏观观测向微观观测发展.....3

2. 由静态向动态立体化学发展.....3

3. 从头计算.....4

4. 新理论的建立和充实.....4

5. 向其它学科的渗透和互相促进.....4

三 理论有机化学的推广应用.....4

参考文献.....6

第二章 简单分子轨道理论及其在有机化学中的应用.....9

一 分子轨道理论.....11

二 休克尔分子轨道理论.....14

1. 变分方程的导出.....15

2. 休克尔方法.....18

3. 某些简化观察.....27

三 微扰分子轨道法.....30

1. 奇交替烃的分子间结合.....31

2. 交替烃的分子内结合.....35

参考文献.....36

第三章 共振论.....37

一 概述.....37

二 共振论的提出及其背景.....37

三 共振规则.....39

四 共振与物质的性质.....41

五 共振论近年的进展.....46

六 结束语.....55

参考文献.....56

第四章 诱导效应与共轭效应.....58

一 概述.....58

二 诱导效应.....58

1. 静态诱导效应 (I_s).....58

2. 诱导效应的强度及其比较次序.....60

3. 关于烷基吸引电子的诱导效应问题.....64

4. 动态诱导效应 (I_d).....65

5. 诱导效应对化学平衡的影响.....67

6. 诱导效应对反应速度的影响.....67

三 共轭效应.....68

1. 共轭体系的涵义.....68

2. 静态共轭效应.....69

3. 动态共轭效应.....71

四 超共轭效应.....72

1. 超共轭效应的提出.....72

2. 超共轭效应的物理方法证明.....74

3. 近年来有关超共轭效应的一些工作.....76

4. 存在的问题.....84

参考文献.....85

第五章 有机化学中的溶剂化效应.....88

一 概述.....88

二 溶剂分子和溶质分子间的相互作用.....88

1. 分子间的作用力.....88

2. 溶剂化作用.....93

3. 选择溶剂化作用.....96

4. 胶束溶剂化作用.....97

三 溶剂的分类.....99

1. 根据物理常数分类.....99

2. 根据特殊溶质-溶剂作用分类.....100

四 溶剂化效应对均相化学反应速度的影响.....101

1. 前言.....101

2. 溶剂化效应对反应速度的影响的定性理论	104
3. 溶剂化效应对有机反应历程及立体化学的影响	109
4. 溶剂笼效应	112
参考文献	114
第六章 构象与构象分析	117
一 乙烷体系	117
二 正丁烷体系	118
三 不饱和体系	119
四 环己烷	121
五 取代环己烷	124
六 不饱和六员环及六员杂环	126
七 非六员脂肪族环状化合物	127
八 稠环体系	129
九 构象的确定方法	132
十 构象对反应活性的影响	134
参考文献	147
第七章 有机化学中的活泼中间体	149
一 碳正离子	149
1. 概述	149
2. 碳正离子的稳定性	151
3. 碳正离子的形成	152
4. 碳正离子的反应	152
5. 非经典碳正离子	153
二 碳负离子	164
1. 概述	164
2. 影响碳负离子稳定性的因素	165
3. 碳负离子的形成	167
4. 碳负离子的反应	167
三 镧内盐	169
1. 概述	169
2. 镧内盐的形成	170
3. 镧内盐的结构	171
4. 镧内盐的反应	171
四 游离基	172
1. 概述	172
2. 三苯甲基游离基	172
3. 游离基的结构	174

4. 含氧游离基	175
5. 含氮游离基	175
6. 脂肪族游离基	176
7. 游离基的相对稳定性	178
8. 游离基的典型反应	179
五 离子游离基(离子基)	182
1. 概述	182
2. 离子基的形成	182
3. 离子基的性质	183
六 卡宾	184
1. 卡宾的电子结构	184
2. 卡宾的形成	185
3. 卡宾的反应	186
七 氮宾(乃春)	188
1. 氮宾的结构	188
2. 氮宾的形成	189
3. 氮宾的反应	190
八 苯炔(芳炔)	191
1. 概述	191
2. 芳炔的形成	192
3. 芳炔的反应	194
参考文献	195
第八章 酸与碱	197
一 酸碱概念	197
1. 酸碱的质子论	197
2. 酸碱的电子论(路易斯理论)	197
二 硬软酸碱原理(HSAB原理)	199
1. 酸碱的分类	199
2. 硬软酸碱原理	201
3. 硬软酸碱原理的理论依据	201
4. 硬软酸碱原理在有机化学中的应用	203
三 超酸	206
1. 几种超酸体系	207
2. 在超酸体系中的反应	210
3. 超酸在有机合成中的应用	210
四 羧酸	213
1. 羧基的结构	213
2. 结构对于羧酸离解常数的影响	214
3. 溶剂效应	219
4. 在气相中羧酸的酸性	219

五 醇类及酚类的酸性.....	221
1. 醇类的酸性	221
2. 酚类的酸性	222
六 烃类的酸碱性.....	224

七 胺类的碱性与结构的关系.....	226
1. 脂肪族胺的碱性	226
2. 芳香胺的碱性	227
参考文献.....	229

目 录

第九章 有机反应历程的一般概念	231	3. 影响亲电取代反应历程的因素	274
一 概述	231	4. 亲电取代反应实例	275
二 有机反应的分类	231	四 游离基取代反应(S_H)	277
1. 均裂反应(游离基反应)历程	231	1. 概述	277
2. 异裂反应历程(或离子历程)	232	2. 游离基反应的规律性及特点	279
3. 分子反应历程	232	参考文献	281
三 试剂的分类	233	第十一章 芳香族化合物的取代反应	284
四 反应的热力学	236	一 概述	284
五 活化络合物理论	237	二 芳香性及休克尔规则	284
六 动力学控制与热力学控制	239	三 芳香族亲电取代反应	289
七 确定有机反应历程的方法	240	1. 反应历程	289
1. 产品的鉴定	240	2. 取代定位法则	293
2. 中间产物存在的测定	241	3. 取代定位法则的理论解释	294
3. 催化剂的研究	242	4. 在苯环中有一个以上取代基时的定位效应	296
4. 同位素标记	243	5. 定位效应的相对强度	297
5. 立体化学证据	243	6. 影响邻位和对位比例的因素	298
6. 动力学证据	244	7. 个别亲电取代反应	301
参考文献	247	四 芳香族亲核取代反应	308
第十章 脂肪族取代反应	248	1. 中间体络合物历程	309
一 取代反应的分类	248	2. S_N1 历程	310
二 亲核取代反应	248	3. 苯炔历程	310
1. 影响亲核取代反应历程的因素	249	4. 芳香族亲核取代反应的反应活性	312
2. 进攻试剂和被作用物的硬软性与亲核取代反应	255	5. 个别芳香族化合物亲核取代反应	314
3. 瓦尔登(Walden)反转	255	五 芳香族游离基取代反应	316
4. 双分子亲核取代反应	257	六 芳香族游离基取代反应的新进展	320
5. 单分子亲核取代反应	258	1. 亲电游离基的芳香族取代反应, 利用N-羧酰胺进行游离基氮基化作用	321
6. 邻基历程与邻基参与作用	260	2. 亲核碳游离基与杂环芳香碱的取代作用	322
7. S_N1 历程	266	参考文献	324
8. 烯丙基碳原子的亲核取代反应, 烯丙基重排作用	266	第十二章 消除反应	328
三 亲电取代反应	269	一 概述	328
1. 双分子亲电取代反应(S_E2 历程)	269	二 反应历程	329
2. 单分子亲电取代反应(S_E1 历程)	272	1. 双分子消除反应历程($E2$)	329

2. 单分子消除反应历程(E1)	334
3. E1cb 历程	335
三 消除反应的定向	336
四 影响消除反应的各种因素	340
1. 发生消除作用的化合物的结构的影响	340
2. 进攻试剂的影响	341
3. 离去原子团的影响	341
4. 溶剂的影响	342
5. 温度的影响	344
五 热解消除反应	345
1. 热解消除反应历程	345
2. 热解消除反应的定向	348
参考文献	349
第十三章 碳-碳重键的加成反应	352
一 亲电加成反应	352
1. 反应历程	352
2. 亲电加成反应的动力学	355
3. 亲电加成的立体化学	355
4. 取代基的性质对烯烃加成反应的影响	358
5. 卤化氢的亲电加成反应	358
6. 共轭烯烃的加成反应	361
7. 烯烃亲电加成反应理论的新进展	362
二 亲核加成反应	367
三 游离基加成反应	370
1. 卤素和烯烃的游离基加成反应	371
2. 溴化氢和烯烃的游离基加成反应	372
四 环加成反应	373
1. 环历程	373
2. 环加成反应的分类	374
五 溶剂化效应	381
参考文献	386
第十四章 碳-氧双键的加成反应	389
一 羰基和亲核试剂加成的反应历程	389
二 和羰基相连的原子团对羰基反应性能的影响	390
三 羰基加成反应的定向问题	393
四 氧亲核反应	397
1. 与水的加成	397
2. 与醇的加成作用	398

五 氮亲核反应	398
1. 与氮衍生物的加成反应	398
2. 曼尼赫(Mannich)反应	399
六 碳的亲核反应	400
1. 与格氏试剂的反应	400
2. 醇醛缩合作用	400
3. 酯和醛或酮的缩合作用[克莱森(Claissen)缩合]	401
4. 柯诺瓦诺格(Knoevenagel)反应	402
5. 珀金反应	402
6. 安息香缩合	403
7. 维蒂希(Wittig)反应	404
参考文献	405

第十五章 氧化作用与还原作用

一 概述	407
二 几种反应历程	407
1. 电子直接转移历程	407
2. 氢负离子转移历程	408
3. 氢原子转移历程	409
4. 形成酯的中间体历程	409
5. 置换反应历程	413
6. 加成-消除反应历程	413
三 氧化作用	414
1. 醇类的氧化作用	414
2. 醛类的氧化作用	415
3. 羟基化作用和 α -二醇裂解	417
4. 烯类的臭氧化作用	417
四 还原作用	419
1. 催化氢化作用	419
2. 用氢化物还原	423
参考文献	427

第十六章 分子轨道对称守恒原理

一 概述	431
二 电环反应	433
1. 前线轨道方法	433
2. 朗格特-希金斯(Longuet-Higgins)能级相关图处理方法	436
三 σ 移变重排	441
四 双分子反应	444
1. 烯烃的加成反应	445

2. 环加成反应	445
五 螯移变反应	447
六 芳香过渡状态理论[莫比斯-休克尔 (Möbius-Hückel)方法]	453
七 简易伍德沃德-霍夫曼通则	458
八 周环反应的选择规律——分子轨道 对称守恒原理的新发展	460
九 环加成反应的反应活性和选向性	462
十 溶剂化效应对于周环反应的影响	468
参考文献	472
第十七章 有机反应中的定量理论	474
一 哈梅特方程式	474
二 塔夫特方程式	476
三 诱导效应指数	479
1. 计算方法	479
2. 诱导效应指数的主要用途	482
四 有机化合物分子结构与物理化学性 能间的定量关系——分子轨道能级 与相关性能的同系线性规律	486
1. 同系线性规律的提出	486
2. 同系线性规律的普遍性	493
3. 同系线性规律的精确性	494
4. 同系线性规律的专一性	496
5. 同系线性规律的主要用途	498
参考文献	501
第十八章 有机光化学	503
一 激发作用与激发态	503

1. 电磁辐射对物质的作用	503
2. 激发作用	504
3. 激发态	506
4. 激发作用能量的转移	508
二 烯烃分子内反应	511
1. 几何异构作用	512
2. 共轭烯类的环化作用	514
3. σ 移变反应	518
三 羰基分子内反应	519
1. 饱和非环及侧链羰基化合物	520
2. 饱和环状羰基化合物	524
3. β, γ 不饱和羰基化合物	525
4. α, β 不饱和羰基化合物	526
5. 环己二烯酮类	527
四 分子间环加成反应	529
1. 环加成反应	529
2. 烯类[2+2]环加成反应	530
3. [4+2]环加成反应	533
4. 羰基化合物和烯类的[2+2]环加成	534
五 氧化作用、还原作用、取代和消除 作用	535
1. 分子氧的结合作用	535
2. 还原作用	537
3. 取代反应	538
4. 伴随着消除作用和取代作用的分子重排	540
参考文献	541
附录	544
索引	546

第九章 有机反应历程的一般概念

一、概 述

一个化学反应方程式仅能表示出起始和最终的状态，不能表明这个化学反应过程是以什么样形式实现的，即以什么样的反应历程实现的。

研究反应历程的目的是认识在反应过程中，发生反应的体系中原子或原子团的结合在位置、次序和结合方式上所发生的改变，以及这种改变的方式和过程。当我们对于许多反应历程有了这种认识以后，我们就可以期望了解关于反应为何如此发生的问题，以及决定反应按这种反应历程进行的内在和外在的因素，并且把我们所掌握的规律进一步运用到生产实践中去。当我们确定了某一个反应的历程后，例如，某取代反应为 S_N1 历程，我们在生产实践或科学研究中，就可以考虑什么样的结构有利于 S_N1 取代反应，以及什么样的反应条件有利于这类反应的进行。

由于反应进行的途径决定于分子本身的反应性能和进攻试剂的性质以及反应条件等，因此，对于反应历程的研究必须从这三方面着手。

决定某种分子反应性能的因素，首先是其组成原子的性质，价的状态，原子之间的结合方式和性质，空间配置和原子间的相互影响，分子中电子云分布及其可极化性等。总之分子的反应性能，首先决定于分子的结构，即内因。

进攻试剂的性质以及反应条件对反应的方向和反应速度亦有着重大的影响。反应条件可视为外因。

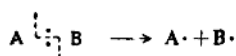
某一有机化学反应究竟按什么样的反应历程进行，则决定于参加反应的化合物的分子结构和反应条件(有无溶剂存在，溶剂的性质，反应的温度和压力等)。例如，乙烯和氯的反应在低温时按离子反应历程发生加成反应，生成 1,2-二氯乙烷；但在高温时，在日光照射下，则反应按游离基历程发生取代反应，形成氯代乙烯。氯和甲苯在催化剂三氯化铝等存在下，按离子反应历程发生取代反应，氯取代在苯环上；但在日光照射下于甲苯的沸点进行氯化时，则反应按游离基历程进行，取代反应发生在侧链上。

二、有机反应的分类

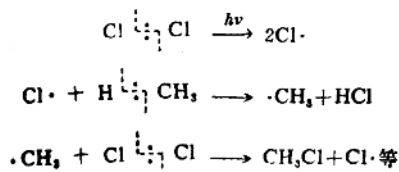
以电子理论的观点，化学反应的分类是基于在反应时键破裂或形成的方式。有机化学反应可分为均裂反应和异裂反应及分子反应历程。

1. 均裂反应(游离基反应)历程

形成共价键的两个原子各带一个未配对电子而形成两个游离基。



新键的形成则借反应分子的一个电子和进攻试剂的一个电子组成。进攻试剂可能为原子或游离基。进攻试剂 A 永远具有未配对电子,例如

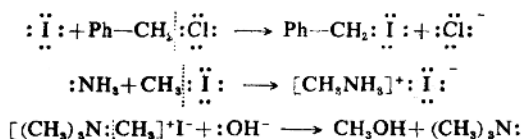


2. 异裂反应历程(或离子历程)

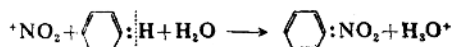
当共价键破裂时共用电子对仅属于其中一个原子,即在反应过程中化学键破裂时没有电子对的分开,而形成正离子或负离子,因此离子反应历程又分为两种,例如,取代反应:



在(1)式的情况中不管进攻试剂 A 为原子或分子,其共同点为进攻试剂的原子都具有自由电子对,当它进攻分子 RY 时,则 Y 和一对电子一起分裂出去,而形成负离子或中性分子,例如:



在(2)式中形成新键的一对电子来自起反应的分子,而进攻试剂(中性分子或离子)和起反应的分子作用时不给出电子来形成新键,而 Y 以正离子分出。例如:



氢以质子形式分出和反应混合物中的溶剂或碱结合。

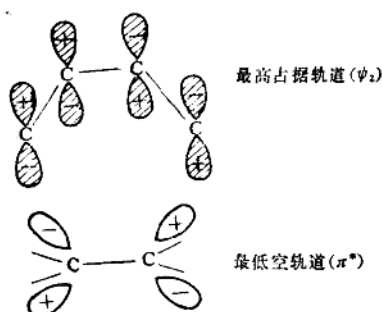
按离子反应历程进行的过程,如取代反应(1)和(2)是根据进攻试剂的性质来分类,在形成新键时,进攻试剂给出电子对的称为亲核试剂,这种反应称为亲核取代反应(相应的消除和加成反应称为亲核消除或亲核加成),而起反应的分子在此时显示亲电性。上边所举的碘盐和氯苯的反应,氨和碘甲烷的反应,以及季铵盐正离子在 OH^- 作用下的分裂反应等为亲核取代反应。

如果进攻试剂在形成新键时不给出电子对,这类试剂称为亲电试剂,发生的反应称为亲电反应,起反应分子在此情况下显示亲核性,例如上边所举的苯的硝化反应。

3. 分子反应历程

这个反应历程是 60 年代到 70 年代正在发展的理论,即分子轨道对称守恒原理,已取得了不

少成就。例如,狄尔斯-阿尔德双烯合成可以加热进行反应,可用前线轨道理论来加以解释。丁二烯的最高占据轨道为 ψ_2 , 亲双烯——乙烯型化合物的最低空轨道为 π^* , 由下图可以看出在基态(加热)时,电子可以从 ψ_2 流向 π^* , 形成两个 σ 键。



三、试剂的分类

化学反应为电子转移的现象,由于相互作用的两个体系之间电子或核的相互吸引所引起的变化属于离子反应;由原子间的吸引力所引起的变化属于游离基反应。

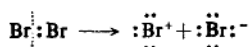
对于反应试剂来说,绝大部分是具有偶数电子的试剂(双游离基除外)属于离子试剂,而具有奇数电子的试剂属于游离基试剂。

试剂在反应过程中给出它的电子或共享于与之相互作用的原子或体系者,称为亲核试剂,一般讲负离子都是亲核试剂;在反应过程中接受电子或共享电子(这些电子原来属于另外的分子)的试剂称为亲电试剂,一般讲正离子都是亲电试剂。

对一个分子来讲通常既具有亲电反应中心又具有亲核反应中心,而在大多数情况下其中一个反应性能是比较大的,这种情形就决定了该分子属于亲电试剂或亲核试剂的标准。

下面我们讨论一些在异裂反应中的试剂: Br_2 , HBr , H_2O 和 HCN 。

溴分子在异裂反应中分裂为正离子和负离子:



在这两个离子中,正离子 Br^+ 具有较高能量,因而具有较大的反应性能,它决定反应性能的特点所以溴分子是亲电试剂。

在 HBr 分子中,亲电中心和亲核中心不同也是十分明显的,由于亲电中心比亲核中心活泼得多,所以 HBr 具有亲电性能,为亲电试剂。

在水分子中 $\text{H}-\text{OH}$ 两个中心没有什么区别,亲电中心是不高的,这就解释了没有催化剂存在时,水不能和烯烃加成的原因。另一方面水的亲核中心的活性也是不高的,例如,除了几个例外,水也不和醛酮加成。

$\text{H}-\text{CN}$ 分子反应性能决定于亲核中心,因为在 CN^- 离子中碳原子上的自由电子对的存在

决定了: $C\equiv N^-$ 的能量和反应能力都比 H^+ 离子大。 CN^- 力图进攻反应分子的亲电中心, 并以电子对和任何其它原子共享而生成价键, 所以 HCN 为亲核试剂。

亲核试剂:

还原剂	$Fe(CN)_6^{4-}, Sn^{2+}, SO_2, Fe^{2+}, Na$ (金属)
负离子	$NH_2^-, Cl^-, C_2H_5O^-, CH_3COO^-, OH^-, CN^-, S^{2-}$
负离子型物质	$RMgX, R-C\equiv C-M$ 等
碱类	$:NH_2, RNH_2$ 等

亲电试剂:

氧化剂	$O_2, Cl_2, HOCl, HNO_3,$
正离子	$H_3O^+, ArN_3^+, R_3N^+, NO_2^+$
酸类	$HCl, HSO_4^-, AlCl_3, BF_3$

亲核试剂的亲核性

关于亲核试剂强度的确定是一个复杂的问题, 对于亲核试剂强度的精确描述是困难的, 因为这不仅决定于亲核试剂本身的性质, 亦决定于所选用的实验, 例如, 两个不同的亲核试剂在不同的实验中可显示相反的强度顺序, 所以我们只能得到相对亲核性强度, 不可能列出亲核性强度的绝对顺序。同一亲核试剂在不同反应中则可能显示不同的亲核性。

许多科学工作者对影响亲核性的因素进行了估价, 这些工作一般限于 S_N2 反应, 因为在 S_N2 反应中亲核试剂的任何特殊性质都能明显表现出来。我们所观察的 S_N2 反应速度直接和进攻的亲核试剂有关; 而在 S_N1 反应中进攻试剂的亲核性对于被作用物的离解速度影响不明显。

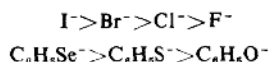
一般认为下列性质对亲核试剂的亲核性影响特别重要^[1,2]: (1) 刘易斯碱的溶剂化能; (2) 和碳原子 $2p$ 轨道键连的强度; (3) 亲核试剂的有效体积; (4) 进攻原子的电负性; (5) 进攻原子的可极化性等。

高的溶剂化能将使基态的能量降低程度大于电荷更加分散的过渡状态的能量降低程度, 结果使反应速度减小。亲核试剂和碳原子形成较强的键, 则反映在形成的过渡状态具有较低能量和更稳定, 并使活泼性增加。庞大的亲核试剂比具有较小有效体积的亲核试剂活泼性小, 这是由于在 S_N2 过渡状态中空间阻碍的增加。电负性大的原子对于电子的束缚能力大于电负性小的原子, 为了形成过渡状态则需要消耗较大的能量; 而当进攻试剂具有较小的电负性时, 则有利于供给其电子对而形成共价键, 在此情况下过渡状态 $A\cdots R\cdots X$ 以小的活化能亦可实现。因此亲核试剂 A 的电负性减小时, 则 S_N2 取代反应速度加大。原子的可极化性是指在外界电场存在情况下电子分布变形的难易, 一般讲可极化性随周期的增加而加大。

亲核性随族数的加大而减小:



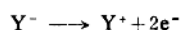
亲核性随周期数的增加而加大:



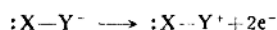
在亲核试剂中的进攻原子直接和具有未共享电子对的原子键连时, 这时它具有异常高的亲

核性,例如 HO_2^- 的亲核性比 HO^- 大。这种亲核性加大的现象称为 α 效应^[3] (alpha effect)。在中性分子中亦表现此种效应,例如,羟胺和肼的亲核性都大于氨。

关于 α 效应提出了种种解释,其中一种解释是,认为由于未共享电子对和未共享电子对之间相互排斥而使亲核试剂基态的稳定性降低,即使其达到过渡状态的能量减小。另一种解释是,认为由于杂原子释放电子而使过渡状态稳定^[4], 根据这一种看法,键的形成过程类似于双电子转移:



邻近的杂原子的未共享电子对提供了稳定作用。



看来,电子对排斥和过渡状态的稳定作用为综合效应^[5]。

负离子的亲核性在很大程度上决定于溶剂化作用的程度,关于此问题在脂肪族取代反应一章中讨论。

关于亲核试剂强度的经验式可借比较标准被作用物和各种不同亲核试剂的相对反应速度来确定。习惯上用亲核性常数 n 来表示,斯温(Swain)和斯科特(Scott)提出下列联系亲核性与反应速度的公式^[6]:

$$\lg(k/k_0) = Sn$$

式中 k 与 k_0 为观察到的反应速度常数, n 定义为亲核试剂的亲核性常数。 k_0 为 CH_3OH 的反应速度常数,它作为标准,其 n 指定为零。 S 为反应参数,为被作用物对于亲核试剂的敏感性。参考反应选碘甲烷为标准被作用物($S=1$),甲醇为标准溶剂及亲核试剂,反应在 25°C 进行。

表 9.1 各种亲核试剂的亲核性常数 ($n_{\text{CH}_3\text{I}}$)^[7-9]

亲核试剂	$n_{\text{CH}_3\text{I}}$	共轭酸的 $\text{p}K_a$	亲核试剂	$n_{\text{CH}_3\text{I}}$	共轭酸的 $\text{p}K_a$
CH_3OH	0.0	-1.7	NH_2OH	6.6	5.8
NO_2^-	1.5	-1.3	NH_2NH_2	6.6	7.9
F^-	2.7	3.45	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	6.7	10.7
CH_3CO_2^-	4.3	4.8	CN^-	6.7	9.3
Cl^-	4.4	-5.7	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{As}$	7.1	
$(\text{CH}_3)_3\text{S}$	5.3		I^-	7.4	-10.7
NH_3	5.5	9.25	HO_2^-	7.8	
N_3^-	5.8	4.74	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{P}$	8.7	8.69
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$	5.8	9.89	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^-$	9.9	6.5
Br^-	5.8	-7.7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Se}^-$	10.7	
CH_3O^-	6.3	15.7	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sn}^-$	11.5	
HO^-	6.5	15.7			

$n_{\text{CH}_3\text{I}} = \lg(k_{\text{亲核试剂}}/k_{\text{CH}_3\text{OH}})$, 在 CH_3OH 中, 25°C , 表 9.1 中列出了一些物质根据此定义求得的亲核性常数 ($n_{\text{CH}_3\text{I}}$)。 $n_{\text{CH}_3\text{I}}$ 值大的相当于试剂的亲核性高。

由表 9.1 中的数据可看出碱性和亲核性之间没有对应的关系。例如,叠氮离子、苯氧基离子