基于“结构决定性质”原则的亲核性与碱性关系新解

陈星钰¹, 李欣宇¹, 王智谦^{1,2,*}

¹ 北京化工大学化学学院, 北京 100029

² 北京化工大学教务处, 北京 100029

摘要: 针对亲核试剂亲核性和碱性的关系, 从“结构决定性质”的原则出发解释了二者的一致性, 结合软硬酸碱理论和空间因素解释了二者的不一致性。

关键词: 亲核试剂; 亲核性; 碱性

中图分类号: G64; O6

Comparison between Nucleophilicity and Basicity Using the Principle of “Structure Determines Properties”

Xingyu Chen¹, Xinyu Li¹, Zhiqian Wang^{1,2,*}

¹ College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China.

² Office of Academic Affairs, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China.

Abstract: This paper provides a practical explanation of the comparison between nucleophilicity and basicity of nucleophiles. The similarities are explained based on the principle of “structure determines property”, and the differences are explained by combining Hard-Soft-Acid-Base theory and the steric hindrance factor.

Key Words: Nucleophile; Nucleophilicity; Basicity

亲核试剂的亲核性是基础有机化学课程卤代烃章节的一个教学重点, 也是一个教学难点。对这一内容的掌握程度, 直接关系到学生对亲核取代反应机理, 特别是亲核取代反应与消除反应竞争关系的理解和判断。关于亲核性强弱的判断, 现行有机化学教材大都是通过与碱性进行对比的方式, 分情况进行阐述的^[1,2]。但由于这部分内容一般被安排在课程的前期, 大部分学生尚未建立有机化学的知识体系和思维方式, 往往难以深刻理解亲核性与碱性的关系。针对这一情况, 在教学实践中, 我们采取了基于“结构决定性质”原则讲述亲核性与碱性的联系和区别, 以“平行 + 交叉”的方式进行对比, 帮助学生更高效地理解亲核试剂亲核性和碱性的关系问题。

首先, 亲核性和碱性二者产生的结构基础是相同的。如图 1 所示, 亲核性是指亲核试剂的孤对电子对亲电中心原子的进攻能力; 碱性是指提供孤对电子, 与质子的结合能力。可见两种性质都是基于能够给出的孤对电子这一结构基础^[3]。在路易斯酸碱理论中, 亲核试剂的实质就是路易斯碱, 相同的结构基础决定了在很多情况下亲核性和碱性的变化规律是一致的。

图1 亲核性与碱性结构基础相同, 作用目标不同

例如, 同周期元素原子的亲核性和碱性从左到右都是逐渐减弱的, 这一点归因于电负性差异, 从左到右原子电负性依次增强, 对外层电子云束缚力增加, 因而导致亲核试剂无论是对质子还是中心碳原子给出孤对电子的能力均逐渐减弱^[4]。

当进攻原子相同时, 带有负电荷的亲核试剂, 亲核性与碱性均强于相应的中性亲核试剂, 二者的变化规律也是一致的, 随进攻原子上孤对电子云密度降低而减弱。

然而, 亲核性和碱性的作用目标是不同的^[5], 这就决定了二者受到底物结构影响, 其变化规律可以是不一致的。如图1所示, 亲核性是孤对电子对中心碳原子进攻的性质, 而碱性是对质子进攻的性质。在软硬酸碱理论中^[6-8], 质子体积小、正电荷密度高, 是硬酸; 中心碳原子体积较大、正电荷密度低, 是软酸。按照“硬亲硬、软亲软”的原则, 为匹配被进攻原子的软硬性质, 亲核试剂的进攻原子越硬越有利于结合质子, 体现碱性; 越软越有利于进攻中心碳原子, 体现亲核性。因此, 如图2所示, 同主族元素的原子, 从上到下, 随着原子半径增大, 原子核对外层电子的束缚减弱, 电子云密度降低而形变能力升高, 可极化性增强, 硬度降低, 亲核性增强, 碱性下降^[7]。在反应(1)–(3)中, 软酸 CH_3^+ 相比于硬酸 H^+ 更亲和于可极化性更高的原子^[8]。

图2 同主族元素中心原子亲核试剂亲核性与碱性的变化规律

另外, 同样因为作用目标的不同, 空间因素也是影响亲核性和碱性体现的一个重要因素。氢原子周围取代少, 空间位阻小; 中心碳原子有三个取代基团会影响亲核试剂的进攻, 空间位阻较大。因此亲核试剂体现亲核性, 进攻中心碳原子时, 就会受到更大的空间位阻的影响。例如, 烷氧基碳负离子的亲核性顺序是 $\text{CH}_3\text{O}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^- > (\text{CH}_3)_2\text{CHO}^- > (\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, 就是因为氧原子受所连接的取代基团空间位阻的影响, 亲核性逐渐下降。

基于以上两方面的认识, 我们可以看到亲核试剂的亲核性与碱性虽然有一致性的基础, 但是存在“软硬”和空间位阻等不一致的影响因素。我们启发学生将亲核性和碱性做“平行”和“交叉”的对比, 将亲核试剂归纳为“强亲核性-强碱”“弱亲核性-弱碱”“强亲核性-弱碱”“弱亲核性-强碱”这四种不同的种类(如表1所示), 以加深理解。

表 1 亲核试剂分类示意

	强亲核性	弱亲核性
强碱性	HO^- , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$, LiCH_3 , NH_3	$(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$, LDA ^a , KHMDS ^b , NaH, <i>t</i> -AmylOK ^c , DBU ^d
弱碱性	HS^- , I^- , PhNH_2 , PH_3	H_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, PhOH , HOAc

^a 二异丙基氨基锂; ^b 六甲基二硅基胺基钾; ^c 叔戊醇钾; ^d 1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一烯-7-烯

对于“强亲核性-强碱”“弱亲核性-弱碱”两种二者一致的情况,是由二者具有相同结构基础决定的。但是受到“软-硬”性质的影响,如 HS^- 和 I^- 的情况,“弱碱”同样可以具有“强亲核性”。受到空间位阻因素影响,如 $(\text{CH}_3)_3\text{CO}^-$ 和LDA的情况,“强碱”同样可以具有“弱亲核性”。

针对亲核试剂亲核性和碱性的关系,我们从“结构决定性质”的原则出发解释了二者的一致性,结合软硬酸碱理论和空间因素解释了二者的不一致性。经过将亲核性和碱性做直观形象的对比,使学生在学习完教材的经典讲解之后,还能从另外的一个角度重新审视,做到辩证的理解该问题,从而帮助学生更高效地学习卤代烃一章的知识内容。

参 考 文 献

- [1] 邢其毅,裴伟伟,徐瑞秋,裴坚. 基础有机化学(上册). 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2016: 239–247.
- [2] Smith, M. B. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 8th ed.; Wiley: Hoboken, 2020; pp. 449–482.
- [3] 吕萍, 王彦广. 大学化学, **2014**, *29* (1), 40.
- [4] 曾昭琼. 有机化学(上册). 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 239–248.
- [5] 吴有刚. 六盘水师专学报, **2001**, *13* (1), 23.
- [6] 郑平. 湖北第二师范学院学报, **1999**, No. 5, 67.
- [7] 荣国斌, 袁履冰, 王全瑞, 杨毅, 李明慧. 高等有机化学. 上海: 华东理工大学出版社, 2007: 317–330.
- [8] Pearson, R. G. *Surv. Prog. Chem.* **1969**, *5*, 1.