

高等学校教学参考书

有机酸碱

沈宏康 编

12

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机酸碱

沈宏康 编

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是《有机化学参考丛书》中的一本专著。它从有机化学角度讨论了酸碱理论及其应用。

本书首先陈述了各种酸碱理论的历史进程及内容。然后,较深入地讨论了在化学学科中广泛应用的 Brønsted-Lowry 酸碱理论和 Lewis 酸碱理论。前者内容包括: Brønsted 酸碱的强度;各类有机酸碱;酸碱催化。后者内容包括: Lewis 酸碱反应和氧化还原; Lewis 酸碱的理论基础; Lewis 酸碱的强度和反应活性;硬软酸碱的理论依据和硬软标度;硬软酸碱原理在有机化学中的应用。

本书可供综合大学化学系高年级学生和一年级研究生阅读参考。

本书由高等学校理科有机化学编审小组委托新疆大学刘育亨教授审阅,南开大学王积涛编委复审,同意作为有机化学教学参考书出版。

高等学校教学参考书

有 机 酸 碱

沈宏康 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京市水利局印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 7.125 字数 170,000

1983 年 4 月第 1 版 1984 年 7 月第 1 次印刷

印数 00,001—96,00

书号 13010·0880 定价 1.10 元

酸碱概念在有机化学中的重要性

(代序)

酸碱概念在化学学科中占有极为重要的地位。以有机化学而言,酸碱概念的发展与有机基础理论的发展是密切联系、相互促进的。自从 Brønsted-Lowry^[1]发表酸碱的质子论(1923)和 Lewis 发表酸碱的电子论^[2](1923)以后的十几年中,有机化学的基础理论开始蓬勃发展。虽然这些发展当时并不从酸碱的角度出发,而是自成体系,但与酸碱的基本概念十分相近,密切相关。1925年, Lapworth^[3]提出了反应物可分为贫电子或类正离子试剂(Cationoid Reagents)和富电子或类负离子试剂(Anionoid Reagents)。稍后(1932), Robinson^[4]提出了类正离子试剂不但包括真正的正离子,也可包括具有未完成八隅体的中性分子和氧化剂;同样,类负离子试剂既包括具有未共享电子对的中性分子,也包括还原剂。在1933—1934年间, Ingold^[5]又向前发展了一步。他倡议把广义的氧化剂或电子接受体称作为亲电试剂(Electrophile),把广义的还原剂或电子给予体称作为亲核试剂(Nucleophile)。他还确认, Brønsted 酸和碱也可归纳于他的所谓统一的亲电性和亲核性试剂。

Robinson 和 Ingold 是建立有机反应历程的先驱者。他们的分类,在不同名称的标题下,几乎概括了酸碱理论的全部定性原理。我们还可看到,在此基础上发展的有关亲电性反应和亲核性反应的理论对于促进有机化学的理论研究是有极大影响的。

但是,由于种种原因,这些不同的分类和体系在1940年以前,

很少沟通。这主要是由于有机化学与无机化学、过渡元素化学和主族元素化学之间传统的狭隘分类思想所造成。另外,随着 Bohr 原子时代过渡到近代量子力学时代,存在着有关化学键性质方面的暂时混乱;这也造成了一定的影响。

在 50 年代, Mulliken^[6]运用了量子力学的方法,处理电荷转移络合物,并把它扩大到了整个给-受反应。这就引起了一股研究热潮。后来(1967 以后),贡献又出自有机活性的研究; Klopman-Hudson^[7] 利用 PMO 的方法处理了亲电和亲核反应。更值得提起的是 Pearson 等把“硬软酸碱原理”应用到有机物质和有机反应,获得了极大的成功。^[8]

总之,酸碱理论的发展与有机反应的理论发展有着密切的相互关系。因此,研究酸碱理论对于促进有机化学理论的发展,具有十分重要的意义。

参 考 文 献

- [1] J. Brønsted, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas., 42, 718 (1923); T. M. Lowry, Chem. Ind. (London), 42, 43 (1923).
- [2] G. N. Lewis, «Valence and the Structure of Atoms and Molecules», The Chemical Catalog Co., New York, 1923, pp 141—142.
- [3] A. Lapworth, Nature (London), 115, 625 (1925); Mem. Proc. Manchester Lit. Phil. Soc., 69, xviii (1925).
- [4] R. Robinson, «Outline of an Electrochemical (Electronic) Theory of the Course of Organic Reactions», Institute of Chemistry, London, 1932, pp 12—15.
- [5] C. K. Ingold, J. Chem. Soc., 1120 (1933); C. K. Ingold, Chem. Rev. 15, 225 (1934).
- [6] R. S. Mulliken, W. B. Pearson, «Molecular Complexes; A Lecture and Reprint Volume», Wiley-Interscience, New York, 1969.

- [7] R. F. Hudson, G. Klopman, *Tetrahedron Lett.*, **12**, 1103 (1967); R. F. Hudson, G. Klopman, *Theor. Chim. Acta*, **8**, 165 (1967); G. Klopman, *J. Amer. Chem. Soc.*, **90**, 223 (1968); G. Klopman in «Sigma Molecular Orbital Theory», O. Sinanoğlu and K. B. Wiley, Eds., Yale Univ. Press, New Haven, Conn., 1970, pp 115—120; G. Klopman in «Chemical Reactivity and Reaction Paths», G. Klopman, Ed., Wiley-Interscience, New York, 1974, Chap. 4.
- [8] R. G. Pearson, J. Songstad, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1827 (1967); B. Saville, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 928 (1967); J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3871 (1968); R. G. Pearson, Ed., «Hard and Soft Acids and Bases», Dowden, Hutchinson & Ross, Stroudsburg, Pa., 1973; Tse-lok Ho, *Chem. Rev.*, **75** (1), 1 (1975); Tse-lok Ho, «Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry», Academic, New York, 1977.

目 录

酸碱概念在有机化学中的重要性(代序).....	i
第一章 各种酸碱理论 历史进程及内容.....	1
§ 1-1 酸碱的水-离子论.....	2
§ 1-2 酸碱的溶剂论.....	2
§ 1-3 酸碱的质子论.....	4
3-1 水合氢离子 H_3O^+ 的存在.....	5
3-2 “中和作用”问题.....	6
3-3 酸碱反应和共轭酸碱的强弱.....	7
3-4 质子论的应用范围.....	10
§ 1-4 酸碱的电子论.....	11
4-1 定义.....	11
4-2 与其它酸碱理论的关系.....	12
4-3 酸碱范围.....	13
4-4 酸碱反应.....	14
4-5 其它无机反应.....	17
4-6 其它有机反应.....	19
§ 1-5 其它酸碱理论.....	22
5-1 Усанович 的正负性理论.....	22
5-2 其它酸碱理论.....	23
参考文献.....	24

I. Brønsted-Lowry 酸碱理论

第二章 Brønsted酸碱的强度.....	26
§ 2-1 酸碱强度的标志: pK_a 和 pK_b	26
1-1 pK_a	26
1-2 pK_b	27

1-3	统一的 pK_a 标度	27
§ 2-2	影响酸碱强度的几种因素	32
2-1	溶剂对酸碱强度的影响	32
2-1-1	溶剂的校平效应	33
2-1-2	溶剂的类别和名称	35
2-1-3	弱 Brønsted 碱的强度	37
2-1-3-1	酸度函数 H_0	37
2-1-3-2	其它酸度函数	43
2-1-3-3	在非水溶液中的测定	46
2-1-3-4	质子化热	46
2-1-4	弱 Brønsted 酸的强度	47
2-1-4-1	酸度函数 H_-	47
2-1-4-2	动力学酸度	50
2-1-4-3	MSAD 标度	51
2-1-4-4	气相酸度	55
2-1-5	溶剂的介电常数和溶剂化	56
2-1-6	溶剂的亲核度(Nucleophilicity)	57
2-2	结构对酸碱强度的影响	58
2-2-1	诱导效应	59
2-2-2	场效应	59
2-2-3	共振效应	60
2-2-4	周期表中元素位置的关系	62
2-2-5	统计效应	63
2-2-6	氢键键合	64
2-2-7	立体效应	64
2-2-8	杂化作用	65
2-3	温度对酸碱强度的影响	66
附录: 结构因素的影响和线性自由能关系		
	Hammett 方程式	67
	参考文献	72
第三章 各类有机酸碱		75
§ 3-1	反应热力学	75

§ 3-2	各类有机酸	78
2-1	简单的脂肪酸	78
2-2	取代的脂肪酸	80
2-3	酚	82
2-4	芳香族羧酸	83
2-5	二元羧酸	85
2-6	碳酸	86
2-7	共轭酸 NH_4^+	88
§ 3-3	各类有机碱	88
3-1	脂肪碱	88
3-2	芳香碱	91
3-3	杂环碱	95
3-4	其它碱类	97
	磷碱	97
	氧碱和硫碱	97
第四章	酸碱催化	99
§ 4-1	反应动力学	99
1-1	反应速率和活化自由能	100
1-2	制约速率的阶段	102
1-3	动力学控制和热力学控制	104
1-4	Hammond 假设	105
1-5	微观可逆性	106
1-6	催化剂的作用	106
§ 4-2	酸碱催化	107
2-1	专一性和一般性酸催化	107
2-2	专一性和一般性碱催化	109
2-3	Brønsted 催化定律	110
§ 4-3	酸碱催化的动力学	111
3-1	稳态近似法	111

3-2	酸碱催化的动力学公式	112
§ 4-4	分子内催化和酶催化	114
4-1	分子内催化	114
4-2	酶催化	117
§ 4-5	其它	121
5-1	亲电催化和亲核催化	121
5-2	非离子性反应历程的催化	122
5-3	物理催化	123
5-4	异相催化	124
	参考文献	124

II. Lewis 酸碱理论

第五章	Lewis酸碱反应与氧化还原	127
§ 5-1	基本化学反应的分类; 它们的相互关系	127
§ 5-2	酸碱反应和氧化-还原的互补性	128
附录1	基本有机反应的分类	131
附录2	氧化还原反应历程简述	132
	参考文献	136
第六章	Lewis 酸碱的理论基础	138
§ 6-1	两点说明	138
§ 6-2	分子轨道和共价键合	140
2-1	前沿分子轨道——LUMO 和 HOMO	140
2-2	轨道混合的三个条件	140
§ 6-3	酸碱键的性质	143
3-1	碱: 负离子极化	144
3-2	酸: 正离子极化	145
3-3	d-轨道和反馈 π 键	145
§ 6-4	Mulliken 和 Klopman 的理论	146
4-1	Mulliken 的理论	147

4-2 Klopman 的理论	148
4-3 小结	150
参考文献	151
第七章 Lewis 酸碱的强度和反应活性	152
§ 7-1 Lewis 酸碱的强度	152
§ 7-2 Lewis 酸碱的反应活性	153
2-1 Gutmann 的给体数(DN)和受体数(AN)	153
2-2 Drago 的 E-C 方程式	158
2-3 Pearson 的硬软酸碱(HSAB)原理	160
2-3-1 线性自由能关系	160
2-3-2 酸碱络合物在水溶液中的稳定性	160
2-3-3 硬软酸碱原理	161
2-3-4 共生现象	167
§ 7-3 小结	168
参考文献	168
第八章 硬软酸碱的理论依据和硬软标度	170
§ 8-1 硬软酸碱的理论依据	170
1-1 热力学方面的解释	170
1-2 量子力学方面的解释	171
§ 8-2 硬软标度	173
2-1 Ahrland 的 σ_A, σ_B 值	174
2-2 Klopman 的 E_n^*, E_m^* 值	176
2-3 Yingst 的 α/β 值	179
2-4 Misono 的 Y 值	179
2-5 刘祁涛的键参数标度 f 值和 ϕ 值	183
2-6 戴安邦的势标度 SH_A 值和 SH_B 值	187
参考文献	191
第九章 硬软酸碱原理在有机化学中的应用	192
§ 9-1 有机化合物作为酸碱络合物	192

§ 9-2	有机化合物的稳定性·····	193
§ 9-3	有机化合物的化学活性·····	196
§ 9-4	共生效应对于速度的影响·····	199
§ 9-5	某些近期工作·····	200
5-1	化合物和络合物的稳定性·····	200
5-2	烷基化对酰基化·····	201
5-3	C-对 O-烷基化·····	202
5-4	有机硫化合物的反应·····	202
5-5	有机磷化合物的反应·····	203
5-6	消除和取代·····	203
5-7	双键上的加成·····	204
5-8	羰基上的加成·····	205
5-9	氧化·····	206
5-10	其它·····	206
§ 9-6	结语和展望·····	210
参考文献·····		210

第一章 各种酸碱理论 历史进程及内容

酸碱的概念是随着科学实践逐渐发展的。曾经有过几个不同的理论;从这几个理论中,不但可以看出酸碱概念的历史演变,而且也可看到它们对于整个化学学科的影响。

人们对于酸碱的认识最初是从现象的观察开始的。在十七世纪中叶,Boyle把有酸味而能使石蕊变成红色的物质叫做酸;至于碱则是有苦涩味,能使石蕊变成蓝色,而且能抵销酸性的物质。

到了十八世纪后期,化学家才开始从物质的内在性质来认识酸碱。Lavoisier^[1-1]提出氧元素是酸的必要成分。这种说法,曾经风行一时。现在德文中的氧 Sauerstoff(酸素),就是当时情况的反映。当然,这种认识是很片面的。

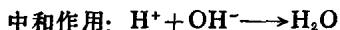
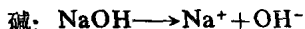
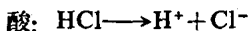
后来,到了十九世纪初期,盐酸、氢碘酸、氢氰酸都被相继发现,它们的成分中没有氧。由此,Davy又认为氢是酸的基本元素。

近代的酸碱理论是从十九世纪后期开始的。当时,首先是有Arrhenius^[1-2]的水-离子论。进入二十世纪,继续发展的有Franklin^[1-3]的溶剂论,Brønsted-Lowry^[1-4]的质子论和Lewis^[1-5]的电子论。这些理论越来越涉及酸碱的实质,概括逐渐扩大,应用也越来越广泛。

本章将就酸碱的水-离子论、溶剂论、质子论和电子论作一概述。由于目前最广泛使用的是质子论和电子论,所以我们将在本章之后另辟两个部份,分别分作几章较深入地探讨这两个理论的某些有关问题以及近年来的发展。

§1-1 酸碱的水-离子论

1889年, Arrhenius^[1-2]发表了他的电离理论。他认为: 许多物质(电离质)在水中分解成含电的部分, 叫做离子。酸是在水溶液中电离, 产生氢离子 H^+ 的物质, 碱是在水溶液中电离, 产生氢氧离子 OH^- 的物质。中和作用是酸和碱的相互作用; 此时, H^+ 与 OH^- 化合, 生成不电离的 H_2O , 酸碱的特性也就消失了。例如:



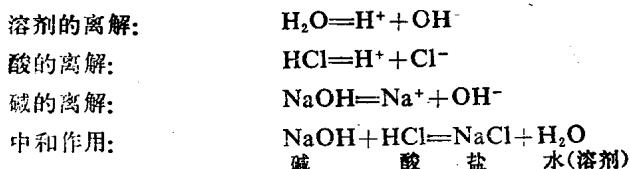
酸碱的这种水-离子论是我们所熟悉的。一般中级课本中所述的, 在水中生成 H^+ 的物质是酸, 生成 OH^- 的是碱, 就是沿用了 Arrhenius 的说法。这种说法比起前人的理论更为明确, 是一个很大进步。不过, 它是有缺点的。它只限于水溶液, 而且把酸碱限制为能在水溶液中分别生成 H^+ 和 OH^- 的物质。它不能解释在非水体系中进行的、不含 H^+ 和 OH^- 成分的物质也能表现出酸和碱的性质。

§1-2 酸碱的溶剂论

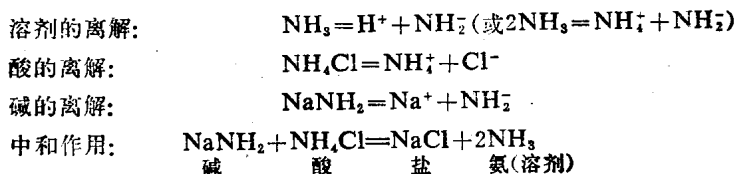
这个理论是在 1905 年由 Franklin^[1-3]提出来的, 其后为 Ger-mann 和 Smith 等人加以推广。它有点像电离论, 但比电离论广泛。论点是: 能生成和溶剂相同的正离子者为酸, 能生成与溶剂相同的负离子者为碱。中和作用是正离子与负离子化合, 生成溶剂

分子。例如:

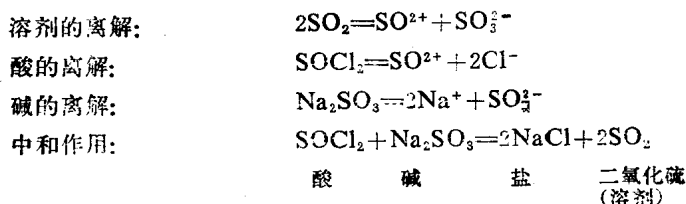
1. 以水(H₂O)作溶剂



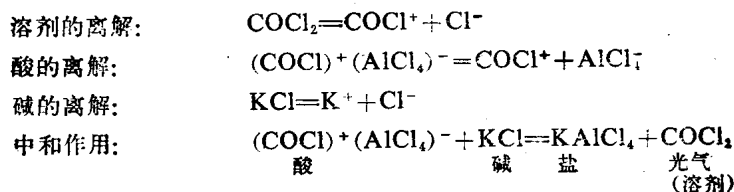
2. 以液体氨(NH₃)作溶剂



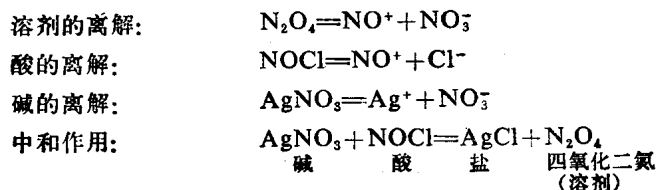
3. 以液体二氧化硫(SO₂)作溶剂



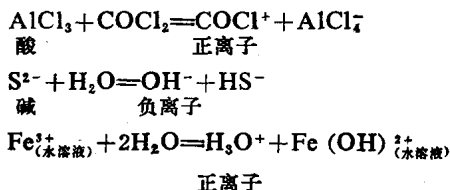
4. 以光气(COCl₂)作溶剂



5. 以四氧化二氮(N₂O₄)作溶剂



这个理论后来还被推广,把那些能使溶剂分解一部分,生成溶剂正离子或负离子的物质也分别叫做酸和碱。例如, AlCl_3 在液体光气 COCl_2 中成为一个酸,而有些品种如 S^{2-} 和 Fe^{3+} 当它们在水中起水解作用时则分别成为碱和酸了:



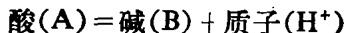
总之,溶剂论要比水-离子论宽广多了。水只是许多溶剂中的一种。而在这里,各种溶剂可以产生各种不同的正负离子,因此把酸碱的范围大大扩展了。

但是,溶剂论也有缺点。它只能应用于能电离的溶剂。如果遇到在不电离的溶剂(如苯和氯仿)中的酸碱或无溶剂的酸碱体系,这个理论就不能予以解释了。因此,稍后又有两种不同的理论提出。

§1-3 酸碱的质子论

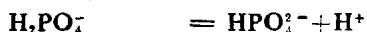
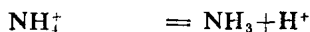
1923年,Brønsted 和 Lowry^[1-4]同时提出了酸碱的质子论。这个理论不但扩大了酸碱的范围,并且带来了许多新的概念。这个理论至今还在广泛应用。

质子论认为:凡能给出质子的分子或离子都是酸,凡能与质子结合的分子或离子都是碱。它们的关系可用下列简式表示:



例如:





在上面的几个例子中,可以看出,酸可以是分子如 HCl , 正离子如 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 、 NH_4^+ 或负离子如 H_2PO_4^- 、 HPO_4^{2-} 。它们都含有氢原子,在反应中可以给出质子。在另一方面,能与质子结合的就称为碱。碱也可以是分子如 NH_3 , 正离子如 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_5(\text{OH})]^{2+}$ 或负离子如 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} 。表 1-1 列出了按照质子论所定义的一些常见酸碱。

表 1-1 按质子论定义的常见酸碱

酸	分 子	$\text{HI}, \text{HBr}, \text{HCl}, \text{HF}, \text{HNO}_3, \text{HClO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4, \text{H}_2\text{S}, \text{H}_2\text{O}, \text{HCN}, \text{H}_2\text{CO}_3$
	正离子	$[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}, \text{NH}_4^+, [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}, [\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$
	负离子	$\text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HCO}_3^-, \text{HS}^-$
碱	负离子	$\text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{HS}^-, \text{S}^{2-}, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{CN}^-, \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$
	分 子	$\text{NH}_3, \text{H}_2\text{O}, \text{胺类}, \text{N}_2\text{H}_4, \text{NH}_2\text{OH}$
	正离子	$[\text{Al}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}, [\text{Cu}(\text{OH})(\text{OH}_2)_3]^+, [\text{Fe}(\text{OH})(\text{OH}_2)_5]^{2+}$

下面我们讨论与质子论有关几个问题。

3-1 水合氢离子 H_3O^+ 的存在

质子论的关键是质子 H^+ 的给出与接受。但是,应当指出, H^+ 是极小的质点,其半径只有 10^{-13}cm 左右,而其电荷却有 $4.8 \times 10^{-10}\text{esu}$; 因此, H^+ 的势能太大,不能独立存在。例如,将 HCl 溶于水,即有下列反应发生:

