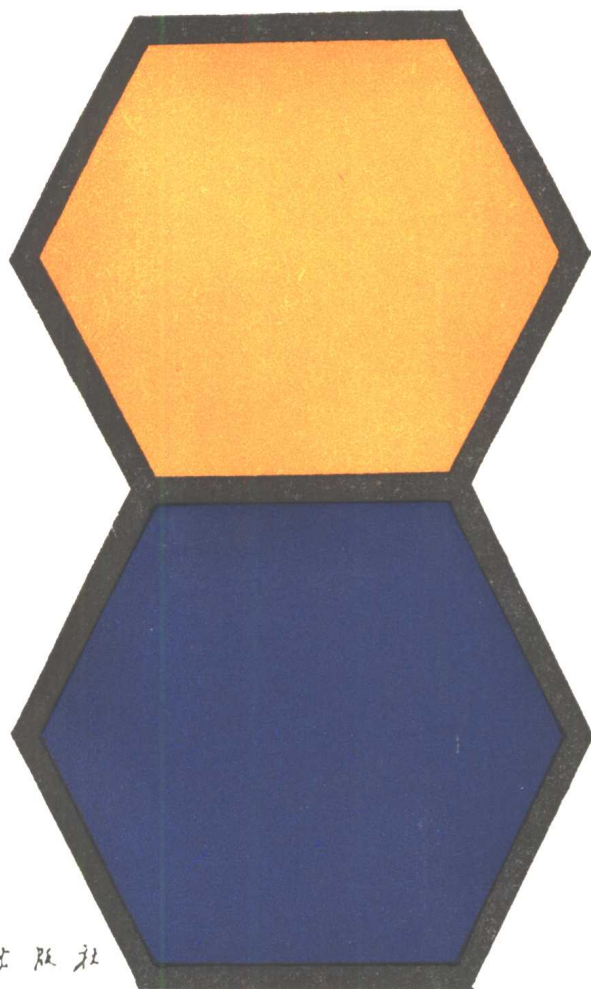


有机化学教学参考丛书

王积涛 主编

有机反应中的 酸碱催化

曹正白 陈克潜 编



高等教育出版社

YOUJI HUAXUE JIAOXUE CANKAO CONGSHU

0612.11

1

有机化学教学参考丛书 王积涛 主编

有机反应中的酸碱催化

曹正白 陈克潜 编

高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

该书为有机化学教学参考丛书之一, 内容含酸碱理论, 有机酸碱强度, 有机反应中的酸碱催化, 多相酸碱催化, 超强酸、超强碱的催化作用等五章。全书系统全面地介绍了酸碱理论及其在有机反应中的催化作用, 内容简明, 文字通顺。与国内已出版的有关书籍相比, 其特点是从动态角度即反应历程予以介绍, 并增加了多相酸碱催化, 超强酸、超强碱的催化作用两部分内容, 这对化工生产、石油化学工业或理论研究都具有重要意义。

责任编辑 岳延陆

图书在版编目(CIP)数据

有机反应中的酸碱催化/曹正白, 陈克潜编. —北京:
高等教育出版社, 1995
高等学校教学参考书
ISBN 7-04-005251-2

I. 有… II. ①曹… ②陈… III. 有机化学-催
化-作用-高等学校-教学参考资料 IV. 0612.25

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第01005号

高等教育出版社出版

新华书店总店北京发行所发行

河北省衡水市印刷厂印装

开本850×1168 1/32 印张 4.125 字数 100 000
1995 年 7 月第 1 版 1995 年 7 月第 1 次印刷
印数0001—1 258
定价 3.40 元

丛 书 前 言

有机化学教学参考丛书是献给高等学校师生的一套参考教材。执笔者均为多年从事有机化学教学工作的老师，他们积多年经验，深知有机化学教学中的难点。鉴于目前这类通俗性的又具新内容的化学书籍出版得较少，故理科化学教材编审委员会有机化学教材编审组几年前就计划出一套参考教材，以方便读者。全套书陆续出版，有化整为零的意图，与已有教科书无重复内容的冗举。选题难免疏漏，请读者多提宝贵意见。

王积涛

1990年于南开大学化学系

本书前言

本书是有机化学教学参考丛书中的一本。全书共五章。第一章扼要介绍了酸碱理论。第二章介绍了影响有机酸碱强度的因素。第三章介绍了在均相体系中酸碱对各类有机反应的催化作用。第四章介绍了在工业上应用日趋广泛的多相酸碱催化作用。第五章介绍了奇妙的超强酸、超强碱及其对有机反应的催化作用。

国内外曾出版过几本有关酸碱催化的书籍，但内容大多是：介绍酸碱理论，影响酸碱强度的因素及解释一些实验结果。换句话说主要是从静态的角度来介绍的。而本书却用主要篇幅来介绍酸碱催化的有机反应历程，也即是从动态的角度来介绍的。我们将分散在许多资料中的酸碱催化的有机反应集中在一本书中，使读者对酸碱催化的广泛性有一个整体的认识。

本书除了介绍在均相体系中酸碱对有机反应的催化作用外，又介绍了应用日趋广泛的多相酸碱催化及超强酸、超强碱的催化作用。后二类催化作用的原理与均相酸碱催化作用有不少相似之处。这样安排不但扩大了学生的知识面，也使学生对酸碱催化在有机化学领域的重要性有了进一步认识。

一般酸催化的有机反应都是先形成碳正离子中间体，然后它再进攻另一反应物的负电荷中心。而有机碱催化反应则是先形成碳负离子中间体，然后它再进攻另一反应物的正电荷中心。本书解释酸碱催化过程，紧紧围绕着这一点，这与无机反应有相似之处。通过本书的学习，学生会体会到各学科间的内在本质联系。这不但提高了学生思维、归纳的能力，也加深了学生对酸碱催化反应原理的理解。

限于编者水平，时间又很仓促，书中不足之处在所难免，恳
请读者批评指正。

编者

1991年于苏州大学

目 录

第一章 酸碱理论	1
§1 酸碱概念的发展	1
§2 阿仑尼乌斯的离子论	2
§3 布朗斯特-劳莱的质子论	2
§4 路易斯的电子论	4
§5 软硬酸碱理论	7
参考文献	10
第二章 有机酸碱的强度	12
§1 酸碱强度的标志: pK_a	12
§2 溶剂对酸碱强度的影响	13
§3 结构对酸碱强度的影响	22
§4 温度对酸碱强度的影响	28
§5 哈密特方程简介	29
§6 塔夫特方程简介	33
附录 各类酸的 pK_a 值	37
参考文献	40
第三章 有机反应中的酸碱催化	41
§1 亲核取代反应	43
§2 亲电取代反应	46
§3 亲电加成反应	50
§4 亲核加成反应	53
§5 消去反应	58
§6 互变异构	59
§7 酯化反应	63
§8 酯的水解反应	67
§9 氧化反应	69

§ 10 还原反应	71
§ 11 重排反应	72
§ 12 缩合反应	80
§ 13 酸-碱双功能催化作用	90
参考文献	91
第四章 多相酸碱催化	94
§ 1 固体酸碱催化剂的发展历史及其分类	94
§ 2 布朗斯特酸碱中心和路易斯酸碱中心	95
§ 3 固体酸的催化反应	103
§ 4 固体碱的催化反应	107
§ 5 固体酸-碱双功能催化作用	109
附录一 固体酸催化剂	109
附录二 固体碱催化剂	110
参考文献	110
第五章 超强酸、超强碱的催化作用	112
§ 1 超强酸、超强碱的一般介绍	112
§ 2 超强酸的组成和结构	114
§ 3 液体超强酸的催化作用	116
§ 4 固体超强酸的催化作用	120
参考文献	122

第一章 酸碱理论

§1 酸碱概念的发展

酸碱的概念是随着科学的发展而逐步深化的。人们对酸碱的认识最初是从感性认识开始的。1663年英国科学家波义耳 (Boyle, R.) 认为酸是具有酸味的物质, 并能使蓝色石蕊变红; 而碱则是具有苦涩味, 能使红色石蕊变成蓝色, 且能抵消酸性的物质。

18世纪后期, 人们开始从物质的内在性质来认识酸和碱。1781年法国科学家拉瓦锡 (Lavoisier, A. L.) 企图从酸的组成来解释酸性现象。他在论文“酸的性质及其组成要素通论”^[1]中提出: 酸是一类含氧的化合物。例如硝酸、硫酸、高氯酸等酸分子中都含有氧元素。这个提法曾风行一时, 现在德文中氧 Sauerstoff (酸素) 就是当时情况的反映。到了19世纪初期, 盐酸、氢碘酸等非含氧酸陆续被发现。1811年戴维 (Davy, D. P.) 又提出了“氢是酸的基本元素”的论点。

近代酸碱理论是从19世纪后期开始形成的。1889年^[2]瑞典科学家阿仑尼乌斯 (Arrhenius, S. A.) 从他的电离学说出发, 提出了酸碱的水-离子论。进入20世纪后, 又陆续出现了富兰克林 (Franklin, F. C.) 的溶剂论^[3], 布朗斯特-劳莱 (Brønsted, J. N.-Lowry, T. M.) 的质子论^[4], 路易斯^[5] (Lewis, G. N.) 的电子论及软硬酸碱理论^[6]等。

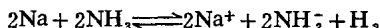
本章将扼要介绍阿仑尼乌斯的离子论, 布朗斯特-劳莱的质子论及路易斯的电子论。这三种理论可认为是酸碱理论发展史上的三个里程碑。最后再简单介绍一下皮尔逊 (Pearson, R. G.)

的软硬酸碱理论。

§2 阿仑尼乌斯的离子论

1889年阿仑尼乌斯从他的电离理论出发提出：在水溶液中能电离出氢离子的物质称为酸，在水溶液中能电离出氢氧离子的物质称为碱。按照这个定义， HCl ， H_2SO_4 ， HNO_3 ， CH_3COOH 等物质都是酸，而 NaOH ， $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 等物质都是碱。并可认为酸碱反应实质上就是氢离子与氢氧离子化合，生成水分子的反应。

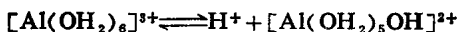
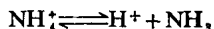
应用阿仑尼乌斯酸碱理论，可以满意地解释许多水溶液中的酸碱现象，但它把酸碱限制在水溶液中，并且把酸碱的标志定为氢离子 (H^+) 和氢氧离子 (OH^-)，因此它有局限性。它不能解释在非水体系中，不含氢离子和氢氧离子的物质也会表现出酸或碱性质的现象。例如乙醇钠溶于乙醇，其碱性离子是 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ ，而不是 OH^- 。将金属钠溶于液氨，其碱性离子是 NH_2^- 。



§3 布朗斯特-劳莱的质子论

1923年布朗斯特和劳莱同时提出了酸碱的质子论。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。例如 HCl ， NH_4^+ ， H_2PO_4^- 等都是酸，因为它们都能给出质子； NH_3 ， NaOH ， CH_3COO^- 等都是碱，因为它们都能与质子结合。

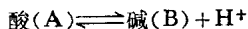
酸和碱可以是正离子、负离子或中性分子。例如在下列各式中：



上述各式中，左端都是酸，它们有正离子 NH_4^+ ，负离子 H_2PO_4^- ，

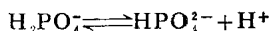
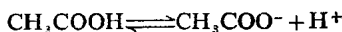
也有中性分子HCl。上述各式中，右端第一项都是质子，第二项都是碱，它们有正离子 $[Al(OH_2)_5OH]^{2+}$ ，负离子 HPO_4^{2-} ，也有中性分子 NH_3 。质子论扩大了离子论的酸、碱范围。

按照酸碱的质子论，酸和碱是以能否授、受质子来定义的，因此它们彼此不可分割，它们统一在对质子的关系上：

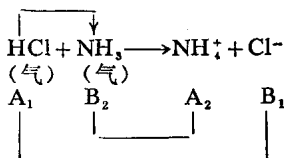


物质A能给出质子，它就属于酸，它给出质子后形成的物质B能与质子结合，物质B就是碱。为了表示物质A与B之间的关系，我们称它们是共轭酸碱对，简称共轭酸碱。

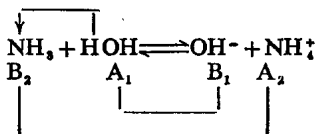
共轭酸 共轭碱



从酸碱的质子论出发，任何酸碱反应都是两个共轭酸碱对之间的质子传递反应。例如氯化氢气体与氨气间的反应就是 NH_3 夺取HCl中质子的反应：



这个反应是气相反应，反应中既没有电离出氢离子，也没有电离出氢氧离子，因此用离子论无法解释这是一个酸碱中和反应，但用质子论可以解释它是一个酸碱中和反应，因为反应中存在质子的转移。又如下列反应：



从质子论的观点看，这个反应也是两对共轭酸碱间传递质子的过程。 NH_3 夺取了水中的质子，产生了 OH^- ，从而使氨水呈碱性。

如以离子论来解释，是先形成了 NH_4OH ，从而电离出 OH^- 。后一解释的根据不足。

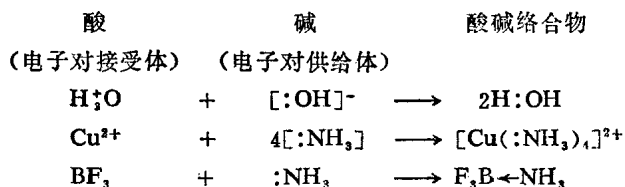
质子论离开溶剂而从物质能否授、受质子来给酸碱下定义。它不要求反应必须先电离出 H^+ 或 OH^- ，也不要求反应必须在溶剂中进行，它只要求质子从一种物质转移到另一种物质上去就可以了。因此它适用的范围广，不仅适用于水溶液，也适用于非水体系，还适用于无溶剂体系或气相反应。这就为研究化学反应开辟了广阔的天地。本书第三章中大部分酸、碱催化反应的例子，应用质子论的观点，都能得到满意的解释。

由于质子论的基本观点是质子的授和受，因此对一些不能释放出质的物质，例如 AlCl_3 和 BF_3 等为什么具有酸性的现象不能解释，这也是它的不足之处。若跳出质子论的框框，把布朗斯特-劳莱定义中质子的得失改成电子的得失，上述困难就迎刃而解了。

§4 路易斯的电子论

1923年路易斯在大量实验的基础上，提出了著名的酸碱电子理论。路易斯认为：“凡能接受电子对的任何分子、离子或原子团统称为酸，凡是含有可供电子对的分子、离子或原子团统称为碱。”酸可以接受外来的电子对，故又称为电子对接受体，简称受体。碱是电子对供给体，简称供体。

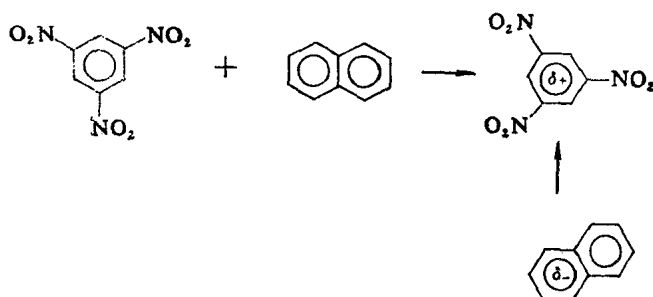
按照路易斯的电子论，可以把酸碱中和反应看成是形成配位键生成酸碱络合物的过程。例如：



电子理论把酸碱的范围大大扩展了。路易斯酸包括质子酸

(HCl , H_2SO_4 等), 正离子 (Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} 等), 以及具有可以接受电子的空轨道的分子 (BF_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 等)。路易斯碱的范围也比布朗斯特碱更广泛。它包括所有的布朗斯特碱, 例如 OH^- , RO^- , NH_3 等, 它还包括下列物质: 凡分子或离子中含有未共享电子对的物质如 ROH , RNH_2 及 RSH 等物质, 或含有 π 电子的不饱和化合物, 如 $\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2$, $\text{RC}\equiv\text{CH}$ 及 芳烃等。前者称为 n -供体, 后者称为 π -供体。

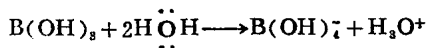
三硝基苯与萘混合后可以生成黄色晶体, 这是一种分子化合物。由于三个硝基的吸电子性, 使苯环处于缺电子状态, 所以是路易斯酸, 可接受芳香烃的 π 电子, 成为 π -接受体, 故又称为 π -酸, 而萘则是 π -供体, 又称为 π -碱。二者所生成的化合物中的芳环互相平行。



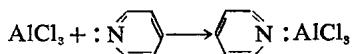
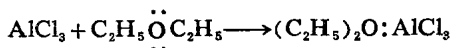
路易斯酸碱电子理论是根据大量的实验事实总结归纳出来的。路易斯并不抽象地讨论酸碱的定义, 而是从大量的酸碱反应中寻找发生化学反应的原因, 找出了酸碱反应中必定伴随着电子的授和受, 并以此来定义酸和碱。路易斯说: “把酸局限于含有氢元素, 严重干扰了化学的系统知识, 这正如过去把氧化剂局限于必定含有氧元素一样。” 这对于我们正确认识客观事物具有十分重要的启发作用。

路易斯酸碱理论不仅大大扩展了酸碱的范围, 而且能解释许多现象, 有广泛的应用。例如它能解释硼酸 $\text{B}(\text{OH})_3$ 呈酸性的原

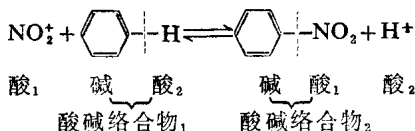
因。硼酸能呈酸性并不是它本身能离解出质子，而是由于硼原子有空的 p 轨道，可接受水中氧原子上的孤对电子，从而使水离解出质子：



又如 AlCl_3 ，它是盐类化合物，但它与许多其它盐类的性质有较大的差异，例如它不仅溶于水，也易溶于乙醚、吡啶等有机溶剂。从路易斯电子论的观点来看， AlCl_3 是一种路易斯酸，它的铝原子外还有空的 p 轨道，可以接受乙醚中氧原子上的孤对电子或接受吡啶中氮原子上的孤对电子，从而溶解在这两种有机溶剂中。

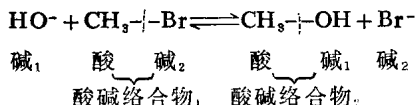


路易斯酸碱理论在有机化学中也有广泛的应用。例如有机反应中的亲电试剂都可以认为是路易斯酸，而亲核试剂都可以认为是路易斯碱。有机亲电取代反应可以认为是两个酸之间的置换作用，而亲核取代反应则可以认为是两个碱之间的置换作用。



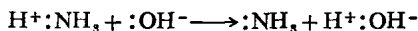
这是一个亲电取代反应，也可看作是酸₁ NO_2^+ 置换了酸碱络合物₁ 中的酸₂，生成了新的酸碱络合物₂ 和酸₂ H^+ 。

下面的亲核取代反应也可同样地理解：

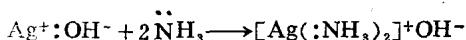


任何事物总有二重性。电子论尽管很有实用价值，但也不是完美无缺的。电子论的不足之处主要有以下几方面：首先是路易斯酸碱的强弱没有一个统一的标准，不能定量地确定其强度^[6-7]。

例如电子理论认为酸碱的强度应该由酸碱取代能力的大小来确定，但是标准不同时，测得的酸碱强度也不同。 OH^- 与 NH_3 都是路易斯碱，若以 H^+ 酸为标准， OH^- 的碱性比 NH_3 强。因为 OH^- 可夺取 NH_4^+ 中的质子：



若以 Ag^+ 酸为标准时， OH^- 的碱性比 NH_3 弱。我们看下列反应：



其次是路易斯酸碱的范围过于广泛，它几乎包括了所有的化学试剂，不便于区分酸和碱中存在的各种差别。另外路易斯酸碱概念与传统的酸碱概念不一致。按照它的定义，常见的各种酸如 HCl ， H_2SO_4 ， CH_3COOH 等都不是酸，至少不是直接的路易斯酸。因为在一般条件下，这些物质本身没有接受电子对，而是它离解产生的质子接受电子对，这就妨碍了它的推广和应用。一般人们所说的酸或碱都是指离子论或质子论范畴的酸或碱。当使用路易斯酸或碱这个名称时，就表示了它和一般所指的酸碱有所不同。

§5 软硬酸碱理论

由于路易斯酸碱的范围过于广泛，酸碱强度又不能定量地确定，这些都妨碍了电子理论的推广和应用。克服这些缺点的努力之一是将路易斯酸碱进行分类。1963年皮尔逊(Pearson, R. G.)所创的软硬酸碱(Hard and Soft Acids and Bases, 简称为HSAB)理论是其中经常用到的一种^[8-9]。

一、软硬酸碱的分类

皮尔逊提出，路易斯酸碱可分为软酸、硬酸、软碱、硬碱以及性质介于软、硬之间的交界酸和交界碱。软硬酸碱的划分是以下列几方面的性质决定的：

1. 软酸：酸中受电子原子的体积大，带正电荷少或不带电荷，对外层电子的吸引力弱，易被极化，易变形，易发生还原

反应。

2. 硬酸：酸中受电子原子的体积小，带正电荷多，对外层电子吸引力强，不易被极化，不易变形，不易发生还原反应。

3. 软碱：碱中给电子原子体积大，电负性小，对外层电子吸引力弱，易被极化，易发生氧化反应。

4. 硬碱：碱中给电子原子体积小，电负性大，对外层电子吸引力强，不易被极化，不易发生氧化反应。

酸碱的分类形象地形容了酸碱对电子的约束能力，而外层电子被控制的能力则是酸碱受授电子难易的关键，各类酸碱对其外层电子约束能力不同，其软硬程度也就不同。表1-1和表1-2分别列出了一些常见的路易斯软硬酸碱。

表 1-1 常见的路易斯酸的软硬分类^[10-12]

硬 酸	软 酸
$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+$	M^0 (金属原子)
$Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$	$Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Pt^{2+}, Pt^{4+}$
$Mn^{2+}, Si^{4+}, I^{7+}, I^{5+}, Cl^{7+}$	BH_3, O, Cl, Br, I, N
$AlCl_3, SO_3, CO_2$	π -受体: 三硝基苯, 氯醌

交界酸: $Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, SO_2, NO^+, C_6H_5^+$

表 1-2 常见路易斯碱的软硬分类^[10-12]

硬 碱	软 碱
$SO_4^{2-}, PO_4^{3-}, CO_3^{2-}, ClO_4^-, NO_3^-, CH_3COO^-$	$SCN^-, S_2O_3^{2-}$
F^-, Cl^-, OH^-, RO^-	I^-, CN^-
H_2O, O_2, F_2, NH_3	CO
ROH, R_2O, RNH_2	$C_2H_4, C_6H_6, RSH, R_2S$

交界碱: $C_6H_5NH_2, Br^-, NO_2^-, SO_3^{2-}$

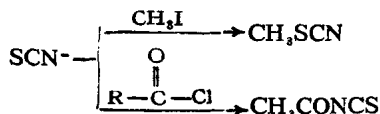
二、软硬酸碱的反应规律

皮尔逊根据对实验的观察，归纳出软硬酸碱的反应规律：

“硬酸优先与硬碱结合，软酸优先与软碱结合。”硬酸与硬碱结合可以形成离子键或极性键，大部分无机反应属于此类结合。软酸与软碱结合可以形成共价键，它们的结合都生成稳定的酸碱络合物，大部分有机反应属于此类结合。软酸与硬碱（或硬酸与软碱）结合生成弱的键或不稳定的络合物。

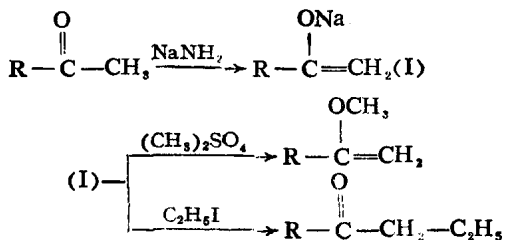
应用软硬酸碱反应规律可以解释化学领域中的许多现象，现举几例说明之。

例1 解释

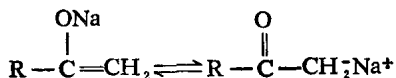


SCN⁻具有S和N两个反应中心，S端是软碱，N端是硬碱。当它与CH₃I作用时，因CH₃是软酸，故生成CH₃SCN（软-软结合）；若与酰氯反应，因酰基是硬酸，所以生成N-酰化物（硬-硬结合）。

例2 解释



因为烯醇负离子有下列平衡：



烯醇负离子的O端是硬碱，C端是软碱，当与硫酸二甲酯等硬烷基化试剂反应时，主要产物是O-烷基化物，若与RX等软烷基化