

# 有机化学中的硬软酸碱原理

何子乐 著

科学出版社

# 有机化学中的硬软酸碱原理

何子乐 著

刘培文 丁革非 操时杰 译

丁新腾 校

科学出版社

1987

## 内 容 简 介

硬软酸碱概念起源于对无机配位化学的研究,自六十年代中期 R. G. Pearson 教授首次将这一概念推广应用于有机化学以来,成果卓越,解决了许多化学中的问题。本书在这方面是一本精心杰作,书中将有机化学中数量极其众多的实验现象用硬软酸碱原理加以阐述。全书共分十一章,计有绪论、硬软酸碱的分类、化学活性、取代反应、烯烃化学、芳族和杂环族化学、羰基化合物的反应性、有机磷的反应、有机硫化合物的反应、有机硼化学和硬软酸碱原理在其他方面的应用。各章末均附有大量参考文献。本书既介绍基本原理,又涉及多方面的实际应用。对于高等院校化学、医药专业的学生、研究生、教师及广大化学化工科研人员均有参考价值。

Tse-Lok Ho  
HARD AND SOFT ACIDS AND BASES  
PRINCIPLE IN ORGANIC CHEMISTRY  
Academic Press, 1977

## 有机化学中的硬软酸碱原理

何子乐 著

刘培文 丁革非 操时杰 译

丁新腾 校

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

\*

1987 年 12 月 第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

1987 年 12 月 第一次印刷 印张: 9

印数: 0001—3,700 字数: 205,000

ISBN 7-03-000076-5/O · 20

统一书号: 13031 · 3963

定价: 2.20 元

## 译 者 的 话

酸碱反应在化学中极为普遍。酸和碱在反应时及在络合物中多数遵循“硬亲硬，软亲软”这一规则，即硬软酸碱原理，又称 HSAB 原理。这一原理已在无机配位化学中得到广泛应用。

本世纪六十年代初，R. G. Pearson 首先将这一原理推广到有机化学中，这种开创性的尝试引起了很多化学家的关注和兴趣。此后，有关方面的论文迅速增加，成为一个很活跃的领域。Pearson 本人也发表了一系列的论文，总结和发展了 HSAB 原理，并据此原理对化学稳定性、特性和反应速率加以系统化。

HSAB 原理是在总结大量化学事实的基础上提出的，虽然还不成熟，但在研究实践中确实解决了许多问题，取得了很大进展，目前正在向深度和广度发展。

本书深入浅出地阐述了 HSAB 原理，用 HSAB 原理说明了大量有机化学实验结果，介绍了多方面的实际应用，反映了 HSAB 原理的发展趋向，乃是一本难得的、内容新颖的专著。为此，我们翻译了这本书，推荐给广大读者。

参加本书翻译工作的有：刘培文(第一至五章)，丁革非(第六至八章)，操时杰(第九至十一章及补遗、索引)。全书译稿由丁新腾校阅。

由于我们的水平有限，翻译中不足之处在所难免，恳请读者予以指正。

## 序 言

一种新概念的系統闡述总是意味着科学研究工作取得了重大进展,而 R. G. Pearson 教授在十二、三年前提出硬软酸碱 (HSAB) 原理的时候,正是处于这样一种情况下。自那时以来,业已积累了无数与硬软酸碱原理直接有关的或从其推导出来的化学现象。这些现象中的大多数都证实了 Pearson 最初的设想。照目前的情况来说,该原理可用于评价和预料化学现象,而无须进行冗长和繁琐的计算,无疑是方便而有力的工具。由于硬软酸碱原理对于教学和研究二者均有帮助和促进作用,所以此项内容应在早期向化学系大学生进行介绍。

起初,硬软酸碱是用于解释无机配位化学的,随后应用于几乎每个化学分支领域中都相当成功。虽然 Hudson, Saville 和 Pearson 本人最初把该原理应用于有机领域的事实已经无可辩驳地证明了硬软酸碱与有机化学的关联,但到目前为止,所涉及的题材仅可比做已露头的冰山之顶。只要有机化学的研究不停止,相关的研究成果就一定会出现。

本书代表了在硬软酸碱范围内考察有机化学的诸多方面的一种尝试。本书实质上是描述性的,而且对象是化学专业的高年级大学生和研究生。然而它也可以作为不熟悉硬软酸碱概念的有机化学家的入门书和参考材料。尽管在这本专著中所提出的论据都是已明确的事实,但其中大量的论据却是第一次与硬软酸碱理论联系起来。

有许多化学家一直对“硬”和“软”这两个术语很反感。不过现在这些爱挑剔的人的不满可能已有所缓和,因为物理学家已用“颜色”、“气味”和“魅力”这样的术语描述了想像中的基本粒子——夸克 [S. L. Glashow, *Scientific American*, **233**(4), 38(1975)]。

我强烈地意识到这样一种事实,即对所有各方面都进行调查研究是一项难以完成的任务,因此个人的偏爱和无知就会成为支配各种题目的选取和删节的因素。对于 Pearson 教授可能不同意我所做的处理的场合,若有误述则由我承担全部责任。我希望我所介绍的某些材料将使得化学研究工作沿着这些线索深入下去。

何子乐

# 目 录

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 第一章 绪论                    | 1  |
| 1.1 酸和碱的定义                | 1  |
| 1.2 硬软酸碱 (HSAB) 概念: 发展历史  | 1  |
| 参考文献                      | 2  |
| 第二章 硬软酸碱的分类               | 3  |
| 2.1 Pearson 的概括           | 3  |
| 2.2 软度的标度                 | 5  |
| 2.3 硬软酸碱的理论描述             | 6  |
| 参考文献                      | 8  |
| 第三章 化学活性                  | 9  |
| 3.1 有机化合物和络合物的稳定性         | 9  |
| 3.2 共生现象                  | 14 |
| 3.3 固有的强度                 | 15 |
| 参考文献                      | 16 |
| 第四章 取代反应                  | 19 |
| 4.1 一般机理                  | 19 |
| 4.2 亲核活性                  | 20 |
| 4.3 羧酸酯的 O-烷基键的形成和断裂      | 21 |
| 4.4 多中心反应: Saville 规则     | 22 |
| 4.5 两可反应性                 | 24 |
| 参考文献                      | 35 |
| 第五章 烯烃化学                  | 40 |
| 5.1 借助消除反应形成烯键. 消除反应与取代反应 | 40 |
| 5.2 与双键的加成反应              | 42 |
| 5.3 氧化反应                  | 45 |
| 5.4 其他反应                  | 46 |
| 参考文献                      | 48 |
| 第六章 芳族和杂环族的化学             | 50 |
| 6.1 交换反应                  | 50 |
| 6.2 亲电取代反应                | 50 |
| 6.3 亲核取代反应                | 52 |
| 6.4 杂环化合物的两可行为            | 57 |
| 6.5 芳族的 Claisen 重排        | 58 |
| 6.6 酚的氧化偶合                | 59 |

|                                        |     |
|----------------------------------------|-----|
| 参考文献.....                              | 59  |
| <b>第七章 羰基化合物的反应性</b> .....             | 61  |
| 7.1 羰基作为硬接受体和硬给予体 .....                | 61  |
| 7.2 羰基氧作为软接受体 .....                    | 64  |
| 7.3 $\alpha, \beta$ -不饱和羰基化合物的反应 ..... | 66  |
| 7.4 关于某些羧酸衍生物 .....                    | 69  |
| 7.5 某些形成羰基的过程 .....                    | 70  |
| 参考文献.....                              | 71  |
| <b>第八章 有机磷的反应</b> .....                | 74  |
| 8.1 概述 .....                           | 74  |
| 8.2 作为亲核试剂的三价磷化合物 .....                | 74  |
| 8.3 在磷中心上的亲核进攻 .....                   | 83  |
| 参考文献.....                              | 87  |
| <b>第九章 有机硫化合物及其他硫属化合物的反应</b> .....     | 91  |
| 9.1 有机硫属化合物的化学选择性 .....                | 91  |
| 9.2 二价硫化合物作为软给予体 .....                 | 94  |
| 9.3 二价硫化合物作为软受体 .....                  | 98  |
| 9.4 亚磺酰基的化学 .....                      | 101 |
| 9.5 高价硫衍生物的反应 .....                    | 103 |
| 参考文献.....                              | 105 |
| <b>第十章 有机硼化学</b> .....                 | 110 |
| 10.1 有机硼烷的稳定性、交换反应 .....               | 110 |
| 10.2 硼氢化反应 .....                       | 113 |
| 10.3 芳基硼化合物的反应 .....                   | 114 |
| 10.4 某些有机铝的反应 .....                    | 115 |
| 参考文献.....                              | 116 |
| <b>第十一章 硬软酸碱原理在其他方面的应用</b> .....       | 118 |
| 11.1 溶解度和质子化作用 .....                   | 118 |
| 11.2 碳烯和氮烯 .....                       | 119 |
| 11.3 IV 族元素的有机化学.....                  | 122 |
| 11.4 有机卤化合物的反应, Grignard 及有关试剂.....    | 126 |
| 11.5 例外 .....                          | 128 |
| 参考文献.....                              | 130 |
| <b>补遗</b> .....                        | 133 |
| 参考文献.....                              | 134 |
| <b>主题索引</b> .....                      | 136 |

# 第一章 绪 论

## 1.1 酸和碱的定义

经典的定义是,溶解在水中时能放出质子的物质为酸,能产生氢氧离子的物质为碱。这些限制性的定义已不再适当,已被其他定义所修改或补充。现在广泛使用的酸-碱定义是由 Brønsted, Lowry 和 Lewis 提出的。

### 1.1.1 Brønsted-Lowry 定义

Brønsted 和 Lowry 两人独立地把酸定义为质子给予体。经典的酸也可视为 Brønsted 酸。Brønsted 酸在离子化时产生质子及其共轭碱,相反地,Brønsted 碱则接受质子以形成共轭酸。

应予着重指出的是,Brønsted 酸既包括不带电荷的物种,也包括离子型物种,例如,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HSO}_4^-$  和  $\text{NH}_4^+$ , 因为它们都有失去质子的倾向。

### 1.1.2 Lewis 定义

在 Lewis 体系中,把酸定义为电子接受体,碱为电子给予体。一种酸-碱反应涉及电子对从碱到酸的转移。虽然 Lewis 碱与 Brønsted 碱大体相同,但酸的范围却明显不同。例如,在 Brønsted 体系中,酸给出质子,但从 Lewis 定义来说,质子就是酸。Lewis 理论的最重要的特征是许多无质子的化合物都可包括在酸的范畴内。

具有非金属性质的阳离子性实体(或是稳定的或是瞬变的)在有机反应中是重要的中间体。它们属于 Lewis 酸类。具有可极化重键的有机基团,如羰基、氰基和亚硝基,它们易与亲核试剂 (Lewis 碱) 加成,一般也被认为是 Lewis 酸。

与 Brønsted 酸和 Lewis 酸之间的差别相比, Brønsted 碱和 Lewis 碱之间的差别是最小的,而且事实上 Brønsted 碱构成了 Lewis 碱的一小部分。除阴离子外, Lewis 碱也包括具有孤对电子及  $\pi$  电子体系的分子。 $\pi$  络合物在有机化学和有机金属化学中起着重要的作用。大多数  $\pi$  络合物都能用光谱法加以检出,或是可被分离的。

## 1.2 硬软酸碱 (HSAB) 概念: 发展历史

R. G. Pearson 在他所编的论文集<sup>[1]</sup>的绪论中,对于硬软酸碱概念发展的历史背景有非常清楚的说明。

1961 年, Pearson 和 Edwards 在一项深入地评价决定亲核反应活性的因素的共同研究中<sup>[2]</sup>播下了种子,它们最终萌发出一系列经典性的论文,将化学稳定性、特性和反应速率<sup>[3-5]</sup>用“硬软酸碱原理”作基础加以系统化。

硬软酸碱原理首先应用于无机配位化合物中,然后用于解释有机分子的化学,甚至电

极<sup>[6]</sup>和催化<sup>[7]</sup>现象。由此看来硬软酸碱原理可应用于描述性化学的每一个分支。

Pearson 设想化学键是由酸-碱化合而组成的。一个化合物总是可将其解剖成为 Lewis 酸和碱来进行分析。完整分子的各种性质,包括其形成的难易,都能从其酸和碱的组分推断出来。把酸和碱类命名为“硬”和“软”;A 或 (a) 金属离子属于硬酸, B 或 (b) 金属离子<sup>[8,9]</sup>则属于软酸。

按照 Pearson 的说法,这些术语的选择受 S. Winstein (他认为碘离子是“软的,软糊的碱”)和 D. Busch (他把氢氧离子描述成是“硬的,牢固的碱”)的观点所影响。尽管有些化学家藐视这些术语,但自 Pearson 1963 年发表第一篇论文<sup>[3]</sup>后,它们已成为永久性的术语了。Pearson 在该论文中提出,“硬酸强烈亲硬碱,软酸强烈亲软碱”。这就是众所周知的硬软酸碱原理。

这一概念的建立立刻引起一些化学家的热烈赞赏,随即由欧洲氟化物研究所发起,于 1965 年 5 月在日内瓦举行了第一次 HSAB (读作“hassab”即硬软酸碱)国际讨论会。两年之后,有更多的科学家出席了在伦敦举行的第二次讨论会。

1967 年, Pearson 和 Songstad<sup>[5]</sup> 又发表了另一篇重要论文,把硬软酸碱原理应用到有机化学中。Saville 则发表了一篇以硬软酸碱原理为基础的充分说明其对多中心反应的分析<sup>[10]</sup>的论文。在定量地测定某些给予体和接受体的硬度(软度)方面已作出了努力<sup>[11]</sup>。Klopman 提出了化学反应性的微扰处理法<sup>[12]</sup>并将硬软酸碱原理与分子轨道理论联系起来。

Pearson<sup>[13-16]</sup> 总结了硬软酸碱原理,并用法文<sup>[17]</sup>、英文<sup>[18]</sup>发表了综述,所讨论的主要是有机方面的课题。鉴于人们在文献中,愈来愈多地引用 Pearson 的论文,可以断言,硬软酸碱原理已经引起了化学家们的极大关注。

## 参 考 文 献

- [1] R. G. Pearson, “Hard and Soft Acids and Bases.” Dowden, Hutchinson, & Ross, Inc., Stroudsburg, Pennsylvania, 1973.
- [2] J. O. Edwards and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 16(1962).
- [3] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533(1963).
- [4] R. G. Pearson and J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* 89, 1827(1967).
- [5] R. G. Pearson and J. Songstad, *J. Org. Chem.* 32, 2899(1967).
- [6] D. J. Barclay, *J. Electroanal. Chem.* 19, 318(1968); D. J. Barclay and J. Cava, *Croat. Chem. Acta* 43, 221(1971).
- [7] R. Ugo, *Chim. Ind. (Milan)* 51, 1319(1969).
- [8] G. Schwarzenbach, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 3, 257(1961).
- [9] S. Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies, *Q. Rev., Chem. Soc.* 11, 265(1958).
- [10] B. Saville, *Angew. Chem. Inter. Ed. Engl.* 6, 928(1967).
- [11] A. Yingst and D. H. McDaniel, *Inorg. Chem.* 6, 1067(1967); S. Ahrland, *Chem. Phys. Lett.* 2, 303(1968).
- [12] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 223(1968).
- [13] R. G. Pearson, *Science* 151, 172(1966).
- [14] R. G. Pearson, *Chem. Br.* 3, 103(1967).
- [15] R. G. Pearson, *J. Chem. Educ.* 45, 581 and 643(1968).
- [16] R. G. Pearson, *Surv. Prog. Chem.* 5, 1—52(1969).
- [17] J. Seyden-Penne, *Bull. Soc. Chim. Fr.* p. 3871(1968).
- [18] T.-L. Ho, *Chem. Rev.* 75, 1(1975).

## 第二章 硬软酸碱的分类

### 2.1 Pearson 的概括

和 Edwards 合作对亲核取代速率数据作分析和分类以后<sup>[1]</sup>, Pearson 就集中精力对下列反应的平衡常数<sup>[2]</sup>进行类似的处理



得出的结论是:存在着两种底物酸。一组酸中的成员强烈地与对于质子有高亲和力的碱结合,而第二组的成员则优先与能高度极化的碱结合。Pearson 接受 D. H. Busch 的建议把这两种碱分别称为“硬碱”和“软碱”。优先与这些碱化合的酸是硬酸和软酸。A<sup>[3]</sup>或(a)<sup>[4]</sup>类的金属离子是硬酸, B 或 (b) 类的金属离子是软酸。

表 2.1 硬软酸的分类<sup>\*</sup>

#### 硬酸

H<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>(Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)  
Be<sup>2+</sup>, Be(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>(Ba<sup>2+</sup>)  
Sc<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Ce<sup>4+</sup>, Gd<sup>3+</sup>, Lu<sup>3+</sup>, Th<sup>4+</sup>, U<sup>4+</sup>, UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, Pu<sup>4+</sup>  
Ti<sup>4+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Hf<sup>4+</sup>, VO<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Cr<sup>4+</sup>, MoO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>3+</sup>  
BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, B(OR)<sub>3</sub>, Al<sup>3+</sup>, Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlH<sub>3</sub>, Ga<sup>3+</sup>, In<sup>3+</sup>  
CO<sub>2</sub>, RCO<sup>+</sup>, NC<sup>+</sup>, Si<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>, CH<sub>3</sub>Sn<sup>3+</sup>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Sn<sup>2+</sup>  
N<sup>3+</sup>, RPO<sub>4</sub><sup>+</sup>, ROPO<sub>4</sub><sup>+</sup>, As<sup>3+</sup>  
SO<sub>3</sub>, RSO<sub>3</sub><sup>+</sup>, ROSO<sub>3</sub><sup>+</sup>  
Cl<sup>3+</sup>, Cl<sup>2+</sup>, I<sup>2+</sup>, I<sup>3+</sup>  
HX 能形成氢键的分子

#### 临界酸

Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>  
Rh<sup>3+</sup>, Ir<sup>3+</sup>, Ru<sup>3+</sup>, Os<sup>2+</sup>  
B(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, GAH<sub>3</sub>  
R<sub>3</sub>C<sup>+</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>  
NO<sup>+</sup>, Sb<sup>3+</sup>, Bi<sup>3+</sup>  
SO<sub>2</sub>

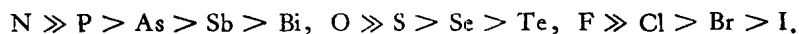
#### 软酸

Co(CN)<sub>5</sub><sup>3-</sup>, Pd<sup>2+</sup>, Pt<sup>2+</sup>, Pt<sup>4+</sup>  
Cu<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Au<sup>+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Hg<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>  
BH<sub>3</sub>, Ca(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, GaCl<sub>3</sub>, GaBr<sub>3</sub>, GaI<sub>3</sub>, Tl<sup>+</sup>, Tl(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
CH<sub>4</sub>, 卡宾  
π 接受体: 三硝基苯, 氯醌, 醌, 四氰基乙烯等  
HO<sup>+</sup>, RO<sup>+</sup>, RS<sup>+</sup>, RSe<sup>+</sup>, Te<sup>4+</sup>, RTe<sup>+</sup>  
Br<sub>2</sub>, Br<sup>+</sup>, I<sub>2</sub>, I<sup>+</sup>, ICN, etc.,  
O, Cl, Br, I, N, RO., RO<sub>2</sub>.  
M<sup>0</sup> (金属原子) 和大体积金属原子

\* J. Chem. Educ., 45, 581(1968).

酸(接受体)或碱(给予体)的硬度的特性一般表现在具有小的原子半径,高的有效核电荷,以及低的极化度,而酸或碱的软度则意味着所有相反的性质。此外,碱的软度可与低电负性,易氧化性或低位空轨道有关。

由 Pearson 采用的对 Lewis 酸的分类标准或多或少与 Ahrlund 等<sup>[4]</sup>所用者一样。硬酸会形成络合物,其稳定性顺序是

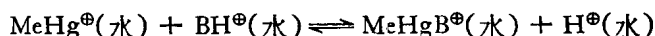


反之,软酸与碱的络合物稳定性按下列形式随碱的改变而减小



已将许多 Lewis 酸按这种总方案(见表 2.1)分成硬或软两类。由于我们无法在硬和软类之间确定分界线,所以存在某些中间或临界的情况。事实上,某一中心原子的硬度(或软度)受其配位体的影响。

一个碱的软度由下列平衡确定



如果平衡常数远大于 1,则碱 B 是软的。如果接近或小于 1 时,碱是硬的。应用这一标准,可将普通碱进行分类,如表 2.2<sup>[5]</sup> 所示。

表 2.2 硬碱和软碱的分类<sup>a</sup>

|     |                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |
|-----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 硬碱  | $\text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{N}_2\text{H}_4$<br>$\text{H}_2\text{O}, \text{OH}^-, \text{O}^{2-}, \text{ROH}, \text{RO}^-, \text{R}_2\text{O}$<br>$\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{PO}_4^{3-}, \text{SO}_4^{2-}, \text{ClO}_4^-$<br>$\text{F}^-(\text{Cl}^-)$ |
| 临界碱 | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2, \text{C}_5\text{H}_5\text{N}, \text{N}_3^-, \text{N}_2$<br>$\text{NO}_2^-, \text{SO}_3^{2-}$<br>$\text{Br}^-$                                                                                                                                                   |
| 软碱  | $\text{H}^-$<br>$\text{R}^-, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_6\text{H}_6, \text{CN}^-, \text{RNC}, \text{CO}$<br>$\text{SCN}^-, \text{R}_3\text{P}, (\text{RO})_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}$<br>$\text{R}_2\text{S}, \text{RSH}, \text{RS}^-, \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$<br>$\text{I}^-$        |

<sup>a</sup> J. Chem. Educ., 45, 581 (1968).

应当注意, Lewis 酸碱不但包括通常稳定的阳离子,阴离子和分子(中性的),而且也包括高活性的中间体,如卡宾(Carbenes),游离基和假想的物种。

对于这些酸和碱的性质可以概括地叙述为:硬酸倾向与硬碱结合,软酸倾向与软碱结合。这一叙述,即通称的硬软酸碱原理,是一个将化学知识相互联系起来的非常有用的定性规则。

人们早已认识到,一个强酸可与一个强碱形成一个强的键,即下列反应的平衡常数



由强度因子  $S$  所确定。可是,如此简单的相互关系并不总是适用的,看来至少需要四个参数的方程式。Pearson 提出,反应的平衡可表示为

$$\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$$

式中  $\sigma_A, \sigma_B$  是不同于强度的某些特征的量度, 称为“软度”。此方程式类似于 Edwards<sup>[6]</sup> 方程式。

$$\log(K/K_0) = \alpha E_n + \beta H$$

许多普通金属离子的  $\alpha$  和  $\beta$  值已被测定<sup>[7]</sup>。具有高正电荷和小体积的 Lewis 酸的  $\beta$  值大; 具有低正电荷和大体积的 Lewis 酸的  $\beta$  值小。由此可见, Pearson 的  $S_A$  与  $\beta$  值相当; 因此,  $\beta H = S_A S_B$ ,  $\alpha E_n = \sigma_A \sigma_B$ 。软度参数与氧化势有关, 因而和酸、碱的极化度有关。

## 2.2 软度的标度

人们为找寻一个通用的软度参数  $\sigma$ , 已作了大量工作。Pearson 和 Mawby<sup>[8]</sup> 计算了金属卤化物的配价键能 (CBE), 并确定了一个参数  $[CBE(F^\ominus) - CBE(I^\ominus)]/CBE(F^\ominus)$ , 作为一组带电荷离子 (例如,  $M^\oplus, M^{2\oplus}, M^{3\oplus}$  等) 内的接受体 (酸) 的软度的量度。

Klopman 对硬软酸碱的理论性处理<sup>[9]</sup> 所得到的结论是一个接受体的硬度与接受体的空的前沿轨道的能量比接受体的去溶剂化能量低有关。他还可以水作参考估计出能量之差。非常硬的接受体有大的负值, 非常软的接受体则有大的正值, 通常它们与电荷无关。对给予体 (碱) 的软度参数也做过类似的计算。

Ahrland<sup>[10]</sup> 推论, 在气相中形成正离子所需的能量可在硬溶剂 (例如,  $H_2O$ ) 中引入此离子而重新获得, 能量的获得越完全, 离子就越硬。于是, 他提出了以形成  $M^{n\oplus}$  (气体) 所需的水化能和电离势为基础的软度参数。两个量之间的差别很大表明是一个软离子。

Yingst 和 McDaniel 利用得自 Edwards 方程的  $\alpha/\beta$  比率作为确定金属离子软度的标准。可以发现, 硬酸一般有低  $\alpha$  (可极化性) 和高  $\beta$  (碱性) 值, 因此  $\alpha/\beta$  允许同时考虑这两种因素。

尽管从这些及其他尝试中取得了某种程度的成功, 但总是发现一些例外情况。Pearson 本人曾怀疑过<sup>[11]</sup> 硬软酸碱概念的定量方面的全面实用性。除了每种方法的固有局限性外, 当涉及外界的影响, 如配位体效应和两可离子的情况下, 很难想像规定的值足能变动到可以给出一个富有意义的概念。

尽管既无现成的也提不出一个精确的软度标度, 但是以经验为根据将各种酸和碱加以分类对于联系各种实验结果来说是很有必要的。最好的折衷办法是建立有比较意义的粗略估计软度的准则。

一个共同的意见是, 硬度随正氧化态增加而增加, 软度则随正氧化态增加而减少。例如,  $Ni(0)$  是软的,  $Ni(II)$  是临界的, 但  $Ni(IV)$  则是硬的;  $RS^\oplus$  中的硫原子是软的,  $RSO_3^\oplus$  中的硫则是硬的;  $S^{2\oplus}$  比  $SO_3^{2\oplus}$  软。但是此规则有例外。例如,  $Tl(III)$ ,  $Sn(IV)$  和  $Pb(IV)$  比它们各自的低价离子更软。因为  $Tl(I)$ ,  $Sn(II)$  和  $Pb(II)$  离子的最外层电子是  $d^{10}s^2 \cdot d$  电子的屏蔽减小了较低价原子的软度<sup>[12]</sup>。这一颠倒的硬度/价键关系的一个真实的证明是无机铊化合物在 +1 价态时一般是很稳定的, 而共价的有机铊衍生物仅在 +3 价态时是稳定的。

硬度与氧化数之间的非单一关系的一种特殊情况已由 Jørgensen<sup>[13]</sup> 讨论过。镁离子可从软转变到硬,然后再逆转成软,这种行为是其氧化态的函数。

也许硬度与中心原子上的部分正电荷有关联,而与它的氧化数无关。从配位体效应的观察中,得到了对此一合理观点的支持。尽管  $\text{BF}_3$  和  $\text{BH}_3$  两者中都具有形式上的  $\text{B}^{3+}$  核,但前一化合物是硬 Lewis 酸,后者则是软 Lewis 酸。之所以如此,是因为氢负离子能有效地还原硼烷中硼原子的电荷。此现象对软给予体配位基尤其明显,负电荷很易从后者移去。

对于具有同属中心原子的一系列碱来说,较重的或电正性较大的成员通常较软:



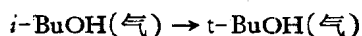
等电子性的负离子中,从同一周期的较低族元素所生成者较软:



由于强度和软度是两种独立的性质,所以一个碱可以既是软的,又是结合质子能力很强的,非稳定化的负碳离子就是这种情况。

一个负碳离子的软度与碳的杂化有关。较高的  $p$  特性能增加软度 ( $sp^3 > sp^2 > sp$ ) 和负碳离子构型上的不稳定性。涉及正式从烷烃衍生的负碳离子的反应往往导致消旋化,而在烯型的负碳离子中心上却能保持构型。环丙基负碳离子保持其原有的立体化学<sup>[14]</sup>的事实与上面的看法一致,因为环丙烷环外轨道的  $s$  特性大于 25%。奇怪的是,甚至在环上的  $\alpha$ -氰基也不会大幅度加速消旋作用<sup>[15]</sup>。

碳素酸相对较软。由于连在  $sp^3$  杂化碳原子上的烷基具有排斥电子的性质<sup>[16]</sup>,所以某些正碳离子硬度遵循如下的次序:  $\text{Ph}^\oplus > i\text{-Bu}^\oplus > i\text{-Pr}^\oplus > \text{Et}^\oplus > \text{Me}^\oplus$ 。这一次序还得到从醇与硫化氢的反应推导出的热力学数据的支持。上面次序的有效性不需限于游离的阳离子\*,但却意味着在反应时,一个中心所获得的正碳离子特性越多,它将越硬。丁醇异构体的稳定性的增加 ( $n < iso < sec < tert$ ) 同与硬羟基离子结合的正碳离子  $\text{R}^\oplus$  所显示的硬度倾向是平行的。此点对诸如下列的异构化反应提供了解释。



$\text{CH}_3^\oplus$  的氢原子被电负性基团取代时,一定会使正离子变硬。由于  $\text{H}^\oplus$  是最软的碱之一,  $\text{CH}_3^\oplus$  在带有一个正电荷的碳素酸的软度标度上代表着极端情况。改善  $\text{CH}_3^\oplus$  软度的唯一办法是除去一个质子,从而产生一个碳烯  $:\text{CH}_2$ 。碳游离基作为接受体和作为给予体都是软的。通过利用  $\pi$  电子体系,烯烃起软碱作用。

## 2.3 硬软酸碱的理论描述

硬软酸碱原理有广泛应用性和有效性,其原因必然是由于它有一种非常重要的性质,而最简单的和最明显的根据便是可以解释硬-硬和软-软相互作用的离子-共价二重性。小的体积和大的电荷是有利于离子键合的,而这一性质恰是硬酸和硬碱所具有的。另一方面,良好的共价键合需要相似体积和电负性的伙伴相配。由于许多软酸并不具有任何电荷,所以几乎不能预料它们能参与离子型键合。

\* 游离离子只存在于气相中,在我们的讨论中它们仅是形式上的表示。

软酸和碱的相互亲和力可以至少部分地归因于 London 或 Van der Waals 色散力, 而色散力则与极化度的乘积有关, 当两个相互作用的基团都具有高的极化度时, 这些力是大的。

Chatt<sup>[17]</sup> 对金属离子提出了  $\pi$  成键理论。(b) 类酸有松弛地保持着的  $d$  轨道电子, 而这些电子能通过返送给适当的配位体而形成  $\pi$  键。

Mulliken<sup>[18]</sup> 认为大原子之间的键的特别稳定性是由  $d-p$  杂化造成的,  $d$  特性借此进入了  $\pi$  和  $\pi^*$  分子轨道。这一特性具有增强成键轨道重叠的效应, 但却减少了反键轨道的重叠。如果所涉及的两个大原子之间的电子云相互高度穿透, 那么其结果将是惊人的, 因为根据 Pauli 原理, 排斥大大降低了。

对硬软酸碱关系的迄今最透彻的理论处理是由 Klopman 所做的<sup>[19]</sup>。他使用了量子力学的微扰方法, 分析由 R 和 S 两个相互作用的体系的变化。从这一相互作用产生的总微扰能被认为是由下列两种因素结合而成的: (1) 邻近效应, 它说明了在没有电子转移的情况下由于离子对的形成而发生的相互作用, 以及 (2) 在共价键合时的部分电荷转移。这个处理法的最重要的特征在于包括了溶剂化现象。

若所考虑的微扰是小的, 总微扰能可表示为

$$\Delta E_{\text{总}} = -q_R q_S \frac{\Gamma}{\epsilon} + \Delta \text{溶剂}(1) + \sum_{\substack{m \\ \text{occ}}} \sum_{\substack{n \\ \text{unocc}}} \left[ \frac{2(c_R^m)^2 (c_S^n)^2 \beta^2}{E_m^* - E_n^*} \right]$$

式中  $q_R$  和  $q_S$  分别是原子 R 和 S 的初始的总电荷,  $\Gamma$  是 R 和 S 之间的 Coulomb 排斥项,  $\epsilon$  是溶剂的局部介电常数,  $E_m^*$  是给予体的最高已占轨道,  $E_n^*$  是接受体的最低未占轨道。

当  $|E_m^* - E_n^*| \gg 4\beta^2$  时, 几乎没有什么电荷发生转移。因此,  $\Delta E_{\text{总}}$  变为

$$-q_R q_S \frac{\Gamma}{\epsilon} + \Delta \text{溶剂}(1) + 2 \sum_{\substack{m \\ \text{occ}}} (c_R^m)^2 \sum_{\substack{n \\ \text{unocc}}} (c_S^n)^2 r$$

式中  $r = \beta^2 / (E_m^* - E_n^*)$

两个反应物上的总电荷是反应(受电荷控制的反应)的决定性因素。这类反应发生于下列情况下: 当给予体难于离子化或极化 ( $E_m^*$  极低), 而接受体又具有轻微地接受电子的趋向 ( $E_n^*$  很高) 以及给予体和接受体都被强烈地溶剂化, 即它们是小的。因此, 受电荷控制的反应与硬-硬相互作用是同义的。

当  $|E_m^* - E_n^*| = 0$  时, 前沿轨道的相互作用变得重要起来, 并且发生强的电子转移(受前沿控制的反应)。

表 2.3 硬和软试剂之间的反应类型和速率

| 给予体<br>$E_m^*$ | 接受体<br>$E_n^*$ | $E_m^* - E_n^*$ | $\Gamma$ | $\beta$ | 活 性   |
|----------------|----------------|-----------------|----------|---------|-------|
| 高(软)<br>大轨道    | 高(硬)<br>小轨道    | 中               | 小        | 很小      | 不明确低  |
|                | 低(软)<br>大轨道    | 小               | 很小       | 大       | 前沿控制高 |
| 低(硬)<br>小轨道    | 高(硬)<br>小轨道    | 大               | 大        | 小       | 电荷控制高 |
|                | 低(软)<br>大轨道    | 中               | 小        | 很小      | 不明确低  |

当不带电荷或带弱电荷的物种相互作用时,活性  $\Delta E = 2c_R^m c_S^m \beta$  由前沿电子密度( $c_R^m$ ,  $c_S^m$ )所决定。反应物的可极化性和低的溶剂化能量发生于反应中,因此这一相互作用可认为是软-软相互作用。表 2.3 总结了这两种类型的反应。只有硬-硬和软-软这两种相互作用导致高的活性。

Klopman 已在许多正离子和负离子的软度特性计算上获得了成功。与实验结果非常吻合。

### 参 考 文 献

- [1] J. O. Edwards and R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 84, 16(1962).
- [2] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 3533(1963).
- [3] G. Schwarzenbach, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 3, 257(1961).
- [4] S. Ahrland, J. Chatt, and N. R. Davies, *Q. Rev., Chem. Soc.* 11, 265(1958).
- [5] R. G. Pearson and J. Songstad, *J. Am. Chem. Soc.* 39, 1827(1967).
- [6] J. O. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 1540(1954).
- [7] A. Yingst and D. H. McDaniel, *Inorg. Chem.* 6, 1067(1967).
- [8] R. G. Pearson and R. J. Mawby, in "Halogen Chemistry" (V. Gutmann, ed.), Vol. 3, p. 55. Academic Press, New York, 1967.
- [9] G. Klopman, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 223(1968).
- [10] S. Ahrland, *Chem. Phys. Lett.* 2, 303(1968).
- [11] R. G. Pearson, "Hard and Soft Acids and Bases," p. 242. Dowden, Hutchinson, & Ross, Inc., Stroudsburg, Pennsylvania, 1973.
- [12] S. Ahrland, *Struct. Bonding (Berlin)* 1, 207(1966).
- [13] C. K. Jørgensen, *Struct. Bonding (Berlin)* 1, 234(1966).
- [14] H. M. Walborsky, F. J. Impastato, and A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3283(1964).
- [15] H. M. Walborsky, *Rec. Chem. Prog.* 23, 75(1962).
- [16] R. C. Fort, Jr., and P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 4194(1964); V. W. Laurie and J. S. Muenster, *ibid.* 88, 2883(1966).
- [17] J. Chatt, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 8, 515(1958).
- [18] R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.* 77, 885(1955).

### 第三章 化学活性

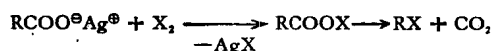
#### 3.1 有机化合物和络合物的稳定性

在讨论化合物的稳定性时,总是应该有一个参考结构。一化合物在一组条件下是稳定的,但在其他条件下可能变得极不稳定。而且,稳定性可以是指热力学的或是动力学的。在估价各种有机物种的相对稳定性时,硬软酸碱原理极其有用。可是在做更深入的讨论之前,人们应当记住,对酸-碱络合物中的一对伙伴作适当考虑对于成功地应用硬软酸碱原理是至为重要的<sup>[1]</sup>。

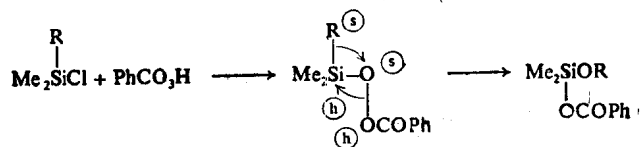
酰基  $\text{RCO}^\oplus$  是硬 Lewis 酸,因此它与硬碱结合形成热力学上稳定的分子,例如羧酸  $\text{RCOOH}$ , 酯  $\text{RCOOR}'$  和酰胺  $\text{RCONR}'_2$ 。与此相反,它与软碱结合导致高活性的或不稳定的物种,例如硫酯  $\text{RCOSR}'$ , 硒酯  $\text{RCOSeR}'$  和酰基碘  $\text{RCOI}$ 。

含氧基团作为接受体(例如  $\text{RO}^\oplus$ ) 时是软的。因此,过氧羧酸为何是热力学上不稳定的和活性的分子也就容易理解了。再有,羧酸越强(越硬),与其相当的过酸就更活泼,这是因为  $\text{OH}^\oplus$  和  $\text{RCOO}^\oplus$  之间存在着一个较宽的“软度”间隙。因此,三氟过乙酸是个比过乙酸更强的氧化剂,三唑-1-过氧羧酸<sup>[2]</sup>对烯烃的活性比过苯甲酸强约二百倍。

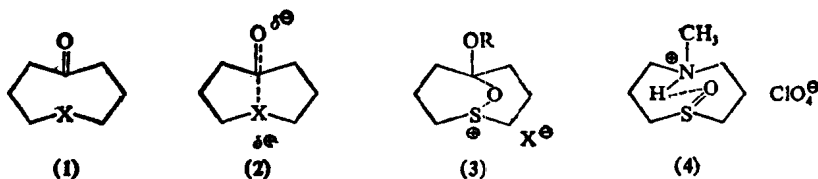
由于同样原因,酰氧基卤  $\text{RCOOX}$  是极其活泼的,因为它由硬 ( $\text{RCOO}^\oplus$ ) 和软 ( $\text{X}^\ominus$ ) 结合而成。它们在 Hunsdiecker 和 Simonini 反应<sup>[3]</sup>中作为瞬变的中间体存在。



过苯甲酸有机甲硅烷酯较其碳类似物更易发生重排,因而不能被分离<sup>[4]</sup>。过羧酸酯中的键合情况迫使与硬硅原子相连的氧成为软的接受体。就硬度而言,这些分子的给予体和接受体部分的不相容性成为其不稳定的原因。再者,其本身有着重排成更稳定的异构体的极好机会<sup>[5]</sup>。



内消旋环(1)表明具有强的跨环  $\text{N}\cdots\text{C}=\text{O}$  相互作用<sup>[6,7]</sup>。相应的硫类似物<sup>[8]</sup>表明具有弱的相互作用。当杂原子基团是亚砷时,可观察到<sup>[9]</sup>有其氧原子的参与[见(3)]。亚砷铵盐(4)具有一种使其分子中的  $\text{NH}$  和亚砷中的氧形成氢键的构象<sup>[10]</sup>。因此,它对硬-硬相互作用的偏爱是很明显的。另一些例子有,存在于 1-硫环庚烷-4-酮<sup>[11]</sup>和 3 $\alpha$ -酚-3 $\beta$ -托烷酚酮<sup>[12]</sup>中的跨环桥盐的形成。



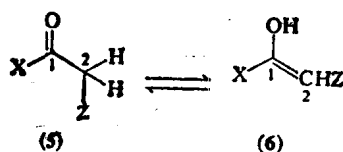
在 2-卤环己酮中, 卤素原子有移向竖键位的优先选择性<sup>[13]</sup>, 因为这样可变得更易极化。如果两杂原子的硬度差别更显著时, O:X<sub>键</sub> 相互作用将会更加不稳定。

Lewis 酸与羰基化合物的配位降低了红外光谱中的 C=O 伸缩频率。因为给予体原子是硬的氧原子, 所以在羰基化合物和硬的 Lewis 酸之间所形成的是较牢固和较稳定的络合物, 并且这些化合物已被红外光谱法检测到<sup>[14]</sup>。苯乙酮所显示出的下述位移是典型的。

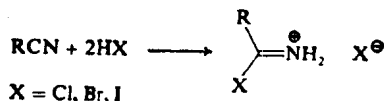
| $\Delta_{\nu\text{CO}}(\text{cm}^{-1})$ | FeCl <sub>3</sub> | AlCl <sub>3</sub> | TiCl <sub>4</sub> | BF <sub>3</sub> | ZnCl <sub>2</sub> | CdCl <sub>2</sub> | HgCl <sub>2</sub> |
|-----------------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|                                         | 130               | 120               | 118               | 107             | 47                | 38                | 31                |

从硬软酸碱原理的角度可以分析羰基化合物的烯醇化作用的取代基效应。当 (5) 的 X 为氢时, C-1 被软化, 有利于烯醇化作用。烯醇式 (6) 的 C-1 可能是较软的, 因为它与另一个碳以双键相连而不是像酮式中以双键与氧原子相连。醛发生羟醛缩合<sup>[15]</sup>比酮容易得多, 而烯醇化作用几乎总是以形成 C—C 键为开端<sup>[16]</sup>。当 X=Cl, OH, OR 和其他电负性基团时, C-1 变得较硬, 从而阻碍了烯醇化作用。

$\alpha$ -取代基 (Z) 相应地影响烯醇化的容易程度。一些电负性基团, 如卤原子或羰基, 倾向于与烯醇式中可能存在的较硬中心成键。这些取代基会促进烯醇化作用, 此点已被充分确认。某些 2-取代的乙酰乙酸乙酯<sup>[17]</sup>的烯醇含量随取代基的硬度增加而增高, 能形成  $\pi-\pi$  共轭的则除外, 正如下列取代基 (% 烯醇) 所表明的: H(18), Me(5), Et(~1), Ph(30), F(15), Cl(15), Br(5), CF<sub>3</sub>(89) 和 CN(93)。



有机腈可与卤化氢形成加合物。这些卤化亚胺<sup>[18-20]</sup>的热力学稳定性随 HX 酸度的增加而增加。腈-氟化氢加合物特别稳定<sup>[21]</sup>这一事实反映了硬碱与硬的腈中碳原子的相互作用是有利的。



根据硬软酸碱概念, 能够预测到异腈的热重排成腈, 尽管某些化合物的异构化作用是通过自由基机理<sup>[22, 24]</sup>进行的。

硫氰酸酯的平衡给出分配比率  $k_s/k_n \approx 5$ , 这表明硫氰酸酯比异硫氰酸酯稳定<sup>[25]</sup>。软硫原子倾向于与 C 原子形成单键而不是双键。

