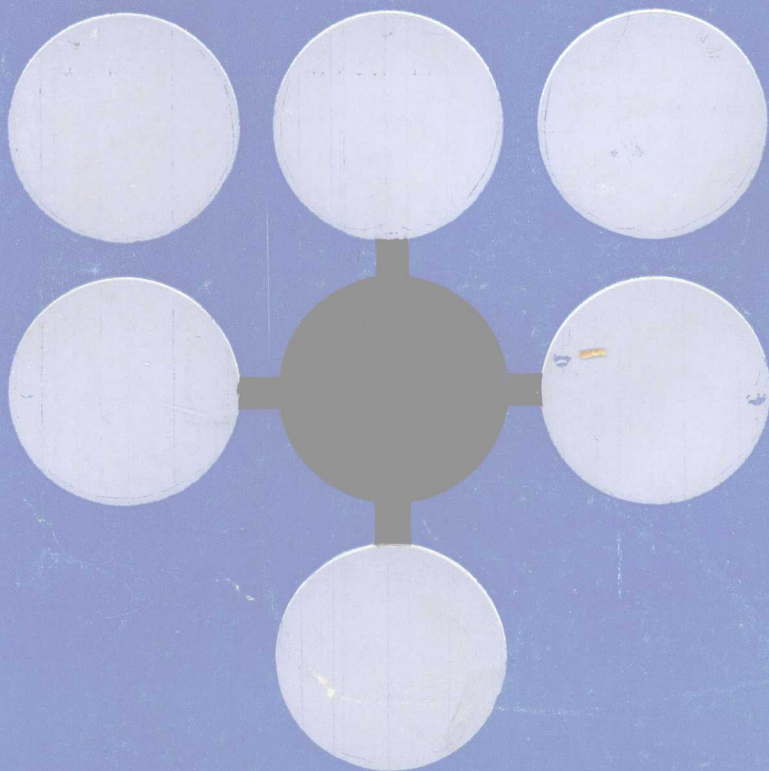


有机酸碱原理

郭奇珍 陈安齐 编著



有机酸碱原理

郭奇珍 陈安齐 编著

厦门大学出版社

062
35

有机酸碱原理

郭奇珍 陈安齐 编著

厦门大学出版社出版发行

福建省新华书店经销

厦门大学印刷厂印刷

787×1092 1/16 8.75 印张 213 千字

1991 年 1 月第 1 版 1991 年 1 月第 1 次印刷

印数 1—2000 册

ISBN 7-5615-0175-7

O·9

定价:4.70 元

内容简介

本书作者对有机酸碱本质的一些现代研究进展进行了归纳、整理并阐明了自己独到的观点。

全书共分五章,内容包括:酸碱概念的发展,酸碱的强度及其影响因素,各类有机酸碱的结构与强度,硬软酸碱原理,硬软酸碱原理在有机化学中的应用等。

本书可做为学习有机化学的主要参考书,也可供从事有机化学及有关学科的教学和科研人员参考。

前 言

本书是编者在讲授有机化学和有机选題两门课程所用教学参考材料的基础上修改而成的。

化学中的酸碱概念,已从阿累尼乌斯(Arrhenius)的离子论、布朗斯特-劳莱(Brösted-Lowry)的质子论,发展到路易士(Lewis)的电子论。这些理论是对酸碱概念的不断扩展、对酸碱本质认识的不断深化。现代配位化学的研究,使得有机酸碱概念又有新的发展。例如 π -酸、 π -碱以及电子转移络合物(EDA 络合物)。这些新概念,较好地阐明了某些有机化合物的性质和反应机理的本质。皮尔逊(Pearson)用硬软的概念把 Lewis 酸碱进行分类,并提出硬软酸碱(HSAB)原理。利用这一原理可以说明化学中许多现象及其变化规律,这对化学,特别是有机化学的教学颇有助益。克罗门(Klopman)根据量子化学的微扰理论,用前线分子轨道理论对硬软酸碱的本质进行理论说明。因此,编者认为有必要将这些研究进展加以归纳、整理,以供学习有机化学的学生以及从事有机化学、与有机化学有关学科的教学和科研人员参考。

本书分为五章:第一章酸碱概念的发展,重点介绍酸碱的电子论和广义酸碱理论,如电子受体与电子供体, π -酸、 π -碱以及 EDA 络合物等。第二章酸碱的强度及其影响因素,介绍酸碱的结构与其强度的关系;强酸与超强酸酸度的测量方法。第三章各类有机酸碱的结构与强度,分类介绍各类有机酸碱的结构及其强度;并介绍一些预测酸碱强度的经验公式。第四章硬软酸碱原理,介绍硬软分类的依据及其特点;硬软酸碱原理的理论基础,着重介绍前线轨道理论。第五章硬软酸碱原理在有机化学中的应用,用硬软酸碱原理说明和预测有机反应中心的选择,加成反应,亲核取代与消去、重排反应,氧化反应,化合物或络合物稳定性的预测,以及在生化反应中的应用等等。

本书承蒙林硕田副教授认真细致的审阅,并提出宝贵的意见,编者对他表示衷心的感谢。本书得到学校的资助,才使该书能早日与读者见面,编者谨向他们表示诚挚的感谢。

由于编者水平有限,书中错误和不妥之处在所难免,恳请读者提出批评、指正。

编者 1988.7

于厦门大学

目 录

前言

第一章 酸碱概念的发展	(1)
1.1 阿累尼乌斯酸碱理论	(1)
1.2 酸碱溶剂论	(2)
1.3 酸碱的质子论	(2)
1.4 酸碱的电子论	(4)
1.5 广义酸碱理论	(5)
1. 电子供体与电子受体的种类	(5)
2. EDA 络合物的形成	(5)
3. EDA 络合物的结构理论	(8)
4. EDA 络合物的应用	(10)
第二章 酸碱的强度及其影响因素	(12)
2.1 酸度的测量	(12)
1. 水溶液中酸度的测量	(12)
2. 强酸及弱碱溶液酸度的测量	(13)
3. 弱碳氢酸强度的测定	(16)
4. 其他酸度标度	(16)
2.2 强酸与超强酸	(19)
1. 强酸与超强酸	(19)
2. 强酸与超强酸在有机化学中的应用	(20)
2.3 影响酸碱强度的因素	(23)
1. 酸、碱中心元素的电负性	(23)
2. 分子中原子的杂化方式	(24)
3. 诱导效应与场效应	(26)
4. 共轭效应	(29)
5. 立体效应	(33)
6. 分子内氢键	(36)
7. 溶剂效应	(37)
8. 温度	(39)
2.4 酸碱离解反应的热力学和动力学	(39)
1. 酸碱离解反应的热力学	(39)
2. 酸碱反应的动力学	(41)

2.5 结构因素影响的定量关系——线性自由能关系式	(41)
1. Hammett 关系式	(41)
2. Hammett 方程式的应用	(44)
3. 其他线性自由能关系式	(45)
第三章 各类有机酸碱的结构与强度的关系	(47)
3.1 有机酸的结构与强度关系	(47)
1. 羧酸	(48)
2. 羟酸	(53)
3. 硫醇、硫酚与磺酸	(56)
4. 氯酸	(57)
5. 碳—氢(C—H)酸	(58)
3.2 有机碱的结构与强度的关系	(63)
1. 脂肪胺	(63)
2. 芳香胺	(65)
3. 含氮杂环化合物	(66)
4. 含氧化合物	(67)
5. 强有机碱及其在有机合成上的应用	(68)
3.3 两性化合物	(70)
3.4 有机酸碱强度的预测	(71)
1. 有机酸强度的预测	(71)
2. 有机碱强度的预测	(75)
第四章 硬软酸碱原理	(81)
4.1 硬软酸碱的分类及其特点	(81)
4.2 硬软酸碱作用原理及其硬软度	(83)
1. 硬软酸碱作用原理	(83)
2. 酸碱的硬软度	(84)
4.3 硬软酸碱原理的理论基础	(85)
1. 离子—共价学说	(85)
2. π —键学说	(85)
3. 电子相关效应	(85)
4. 前线轨道微扰理论	(87)
5. 经验公式对硬软酸碱的分类	(91)
第五章 硬软酸碱原理在有机化学中的应用	(94)
5.1 反应中心的选择	(94)
1. 烷基化与酰基化反应	(94)
2. 硫氰酸盐及亚硝酸盐的反应	(96)
3. 吡啶衍生物的反应	(98)
4. 烯醇盐的双重反应性	(100)
5.2 亲核取代与消去反应	(104)

5.3 加成反应	(108)
1. 烯、炔烃的加成反应	(108)
2. 羰基的加成反应	(109)
5.4 多中心取代反应	(110)
1. 规则 1 的应用	(111)
2. 规则 2 的应用	(111)
5.5 含硫有机物的反应	(113)
5.6 有机磷化合物的反应	(116)
5.7 硬软酸碱原理的其他应用	(118)
1. 化合物与络合物的稳定性	(118)
2. 重排反应	(122)
3. 溶解度问题	(122)
5.8 硬软酸碱原理在生物化学中的应用	(123)
1. 金属离子在生物体内的作用	(123)
2. 硬软酸碱原理在一些生化反应中的应用	(125)
5.9 硬软酸碱原理的局限性	(129)

结语

第一章 酸碱概念的发展^[1-3]

1.1 阿累尼乌斯酸碱理论

Arrhenius 从电离学说的观点出发,把在水中能电离出氢离子(H^+)的化合物叫做酸,而把在水中能离解出氢氧离子(OH^-)的化合物叫做碱。实践证明,水中的离子一般以水合离子的形式存在。因此,凡是在水中能电离产生水合氢离子的化合物则称为酸,水合氢离子可用 H_3O^+ 表示。酸碱的性质主要是 H_3O^+ 和 OH^- 的性质,酸碱反应的实质就是 H_3O^+ 与 OH^- 化合成水的反应,即酸碱中和反应:



电离学说认为酸、碱、盐在水溶液中部分电离成带有不同电荷的阴阳离子,并用电离的百分率来表示其电离的程度,简称电离度。电离度的大小与酸碱的性质和浓度有关,还与电导率有关。在相同浓度的溶液中,电导率愈大,化合物的电离度也愈大。一些有机酸的相对电导率如表 1-1 所示。

表 1-1 一些有机酸水溶液(1N)的相对电导率

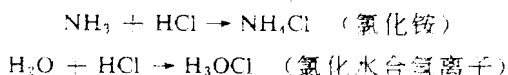
酸	电导率	酸	电导率
盐酸*	100	甲酸	1.67
三氯乙酸	62.3	乳酸	1.04
二氯乙酸	25.3	乙酸	0.42
草酸	10.7	异丁酸	0.31
一氯乙酸	4.90		

* 以 1N 盐酸水溶液的电导率为 100。

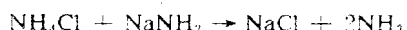
Arrhenius 的酸碱理论,其主要缺点是把酸、碱限制在水溶液中,因而有很大的局限性。例如乙醇钠溶于乙醇可得强碱性溶液,此溶液仅含 $C_2H_5O^-$ 而不含 OH^- ; 又如在液氨中氨基钠($NaNH_2$)的碱性离子是 NH_2^- 。许多在非水体系中进行的反应,不含 H^+ 和 OH^- 离子的物质也表现出酸和碱的性质,这是 Arrhenius 酸碱理论所无法加以说明的。

1.2 酸碱溶剂论

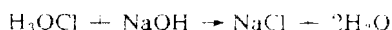
把 HCl 溶于液氨中,则生成 NH_4Cl ,这是最早研究的非水体系酸、碱反应的一例。因此, Franklin 认为 HCl 溶于水中也同样可形成氯化水合氢离子 H_3OCl 。



NH_4Cl 的氨溶液能使酚酞褪色,而 NaNH_2 的氨溶液则使酚酞变红。这两种溶液混合时,则发生如下反应:



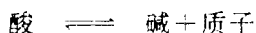
此反应与水溶液中的盐酸和苛性钠的反应极为相似:



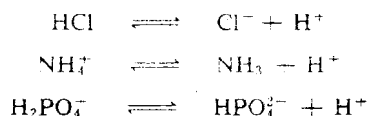
Franklin 认为 NH_4Cl 在液氨中具有酸的作用,并称为“铵酸”, NaNH_2 则显示碱的性能,而称为“铵碱”。

1.3 酸碱的质子论

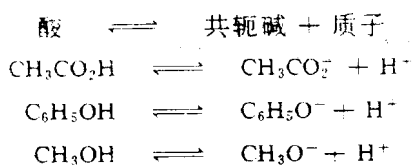
Brönsted 和 Lowry 认为,凡是能够释放出质子的任何含氢的分子或离子都可以称为酸;而碱则是能够接受质子的分子或离子。酸、碱之间的关系可用如下简式表示:



例如:



可以看出,含有氢原子的酸可以是正离子、负离子或中性分子,而与质子结合的那一部分则称为该酸的共轭碱。例如:

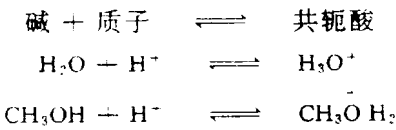


因此, H_2O 是 OH^- 的共轭酸, CH_3OH 是 CH_3O^- 的共轭酸, 它们彼此之间是互为共轭的。表 1-2 列出了一些质子酸及其相应的共轭碱。

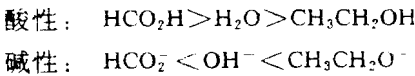
表 1-2 一些质子酸及其相应的共轭碱

质子酸	共轭碱
$\text{HF}, \text{HCl}, \text{HBr}, \text{HI}, \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{F}^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{HSO}_4^-$
$\text{H}_2\text{S}, \text{HCN}, \text{H}_2\text{O}, \text{RCO}_2\text{H}$	$\text{HS}^-, \text{CN}^-, \text{OH}^-, \text{RCO}_2^-$
$\text{RSO}_3\text{H}, \text{ArOH}, \text{ROH}$	$\text{RSO}_3^-, \text{ArO}^-, \text{RO}^-$
$\begin{array}{c} \text{+ O - H} \\ \\ \text{NH}_4^+, \text{RNH}_3^+, \text{ROH}_2^+, \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{NH}_3, \text{RNH}_2, \text{ROH}, \text{R}-\text{C}-\text{R}' \end{array}$
$[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}, [\text{Cu}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_5\text{OH}]^{2+}, [\text{Cu}(\text{OH})_3\text{OH}]^+$
$\text{HSO}_4^-, \text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HS}^-, \text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}, \text{HPO}_4^{2-}, \text{S}^{2-}, \text{CO}_3^{2-}$

有些质子酸如 H_2O 、 CH_3OH 等遇到更强的酸(如浓硫酸)则能与质子结合;在此情况下, H_2O 、 CH_3OH 则成为碱:



因此,化合物的酸碱性是相对的。例如,醇能与质子结合,从而表现出碱性;若与强碱(如 NH_3)作用,醇则表现出酸的特性。



酸碱质子论在很大程度上扩展了酸、碱的范围。但是,它仍无法说明许多不能释放出质子的物质而具有酸的性质的原因,例如 SOCl_2 、 AlCl_3 、 SO_3 、 BF_3 等均具有酸的性质。因此,酸碱质子

论仍有相当大的局限性。目前概括范围最大,应用最广的当推 Lewis 的酸碱电子论。

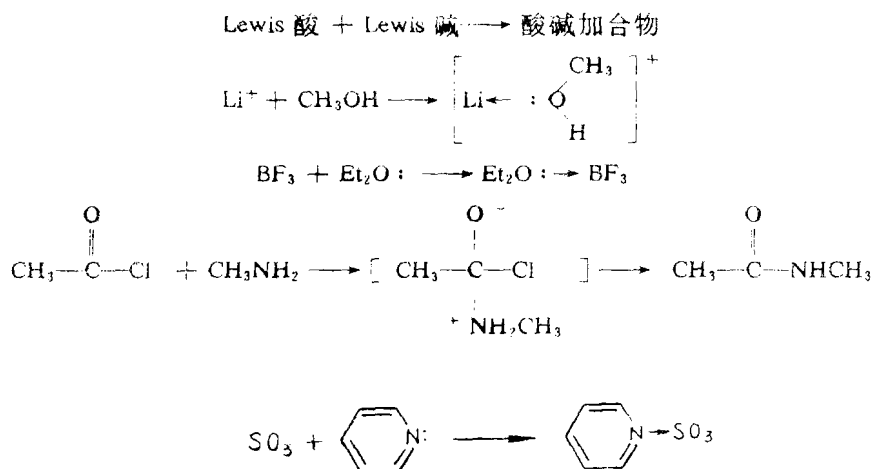
1.4 酸碱的电子论

Lewis 从化学键理论出发,把酸定义为:凡能接受电子对的任何分子、离子或原子团均称为 Lewis 酸;它们均具有电子结构未饱和的原子,因而可接受外来的电子对,故又称为电子对接受体,简称电子受体;而受体中接受电子对的原子则称为受电子原子。Lewis 碱则定义为:凡是含有可供给电子对的分子、离子或原子团,又称为电子对供给体,简称电子供体。Lewis 酸碱之间的反应,实质上是形成配位键或生成酸碱加合物。一些典型的 Lewis 酸碱实例见表 1-3。

表 1-3 Lewis 酸碱示例

	Lewis 酸(电子对受体)	Lewis 碱(电子对供体)
分 子	$\text{SO}_3, \text{BF}_3, \text{AlCl}_3, \text{AlBr}_3$ $\text{SnCl}_4, \text{FeCl}_3, \text{ZnCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}, \text{NH}_3$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}, \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
离 子	$\text{H}^+, \text{Ag}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$	$\text{OH}^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{HCO}_2^-, \text{SH}^-, \text{AcO}^-$

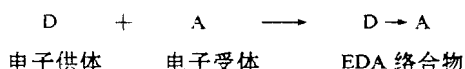
应当指出,有机反应中的亲电试剂都属于 Lewis 酸;一切亲核试剂都属于 Lewis 碱。一些 Lewis 酸碱反应的实例如下:



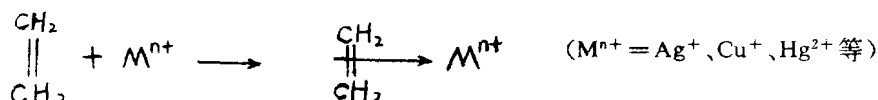
Lewis 酸、碱反应所形成的配键用箭号表示,箭头指向酸的受电子原子。酸碱的电子论能较本质地说明酸、碱的特性,是一个概括范围很广泛的酸碱理论。

1.5 广义酸碱理论

五十年代初, Mulliken 认为大部分的化学反应, 都可以看作是电子供体(或电子授与体)(D)与电子受体(A)结合的产物(络合物或化合物), 常称为电子授受络合物, 简称 EDA 络合物^[5-6]。EDA 络合物的形成可用下式表示:



例如, Ag^+ 、 Cu^+ 或 Hg^{2+} 都可以与烯烃组成 1:1 的络合物:



两个环戊二烯基负离子与 Fe^{2+} 可形成稳定的二茂铁, 它是一种夹心络合物。

1. 电子供体与电子受体的种类^[7]

电子供体与电子受体的分类如下:

(1) 电子供体: 可分为 n -供体和 π -供体两种。凡是分子或离子中含有未共用电子对的物质都属于 n -电子供体。例如: ROH , RNH_2 , RI : , AcO^- : , RS^- : 等。凡是含有 π -电子的不饱和化合物, 例如烯、炔及芳香烃等都属于 π -电子供体(即 π -碱)。以上这些电子供体都属于广义的 Lewis 碱(参看表 4-2)。

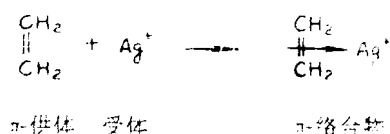
(2) 电子受体: 一切 Lewis 酸都属于电子受体。例如: BF_3 、 AlCl_3 、 ZnCl_2 、 I_2 、 Ag^+ 、 Hg^{2+} , 铂族卤化物以及卤化氢等, 即绝大部分的正离子和缺电子化合物都是电子受体。另一类电子受体是 π -酸。例如, 三硝基苯、四氰基乙烯(TCNE)、四氯对醌等都是典型的 π -酸。它们的 π -键上均含有强的吸电子取代基(或强的电负性原子)。因此, 这些 π -酸都是含有“缺电子” π -键的分子。应当指出, Lewis 酸型的电子受体均具有空轨道, 所以常称为 V -型受体, 而 π -酸则称为 π -型受体。一些广义的 Lewis 酸碱(电子受体与电子供体)见表 1-4。

2. EDA 络合物的形成

人们早已观察到, 碘在四氯化碳中显深紫色, 在苯中显紫红色, 在醇中则显褐色。这是因为后两者可以形成 $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{I}_2$ 及 $\text{ROH} \cdot \text{I}_2$ 络合物。烷基苯与卤化氢可形成不稳定的络合物, 若加入三氯化铝(Lewis 酸)则形成深绿色的络合物 $\text{ArH} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AlCl}_3$ 。烯烃与 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Hg^{2+} 、 Pt^{2+} 、

• EDA 络合物即 Electron Donor Acceptor Complex; ** CT 络合物即 Charge Transfer Complex.

Pd^{2+} 及 Rh^{2+} 等 V-型受体均可形成 EDA 络合物,常称为 π -络合物。许多过渡金属催化剂与含有重键(π -键)化合物的反应,都是经过形成 π -络合物的活化过程。例如:



在 π -络合物中,乙烯的 π -轨道与 Ag^+ 的 $5s$ 空轨道重叠而成 σ -键;另一方面,烯烃的反键(π^*)空轨道与 Ag^+ 的 $4d$ 电子占有轨道重叠组成 π -键(即所谓的反馈键)。这两种成键情况如图 1-1 所示。

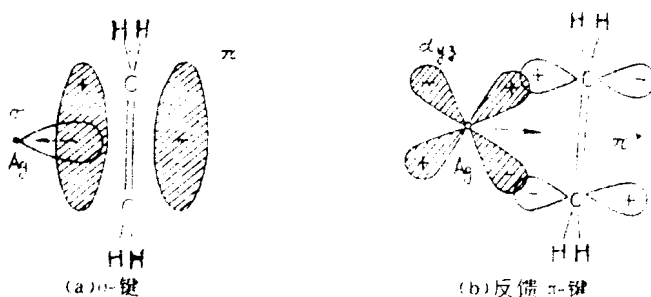
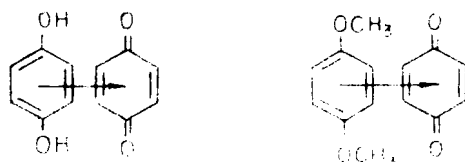


图 1-1 烯与 Ag^+ 之间的 σ -键和反馈 π -键

图中有阴影的轨道表示占有轨道,空白的表示空轨道,箭号表示某种成键方式中电子转移的方向。在(a)中,电子沿 σ -键由乙烯的 π 轨道转移到银上;而在(b)中,则可沿 π -键把银的 d -电子反馈至烯烃的 π^* -轨道上。这两种电子转移的结果都削弱了乙烯中的碳—碳重键,从而有利于催化反应的进行。

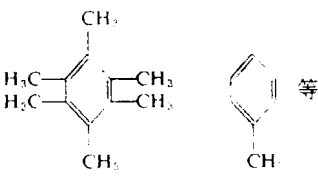
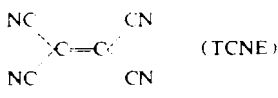
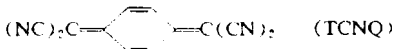
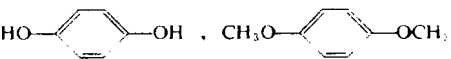
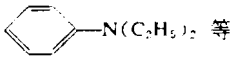
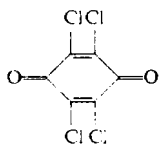
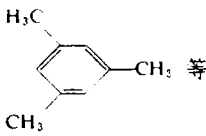
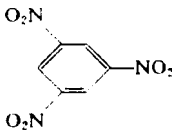
另一类典型的 EDA 络合物是所谓的分子络合物。例如醌氢醌,对二甲氧基苯与对苯醌组成的络合物:



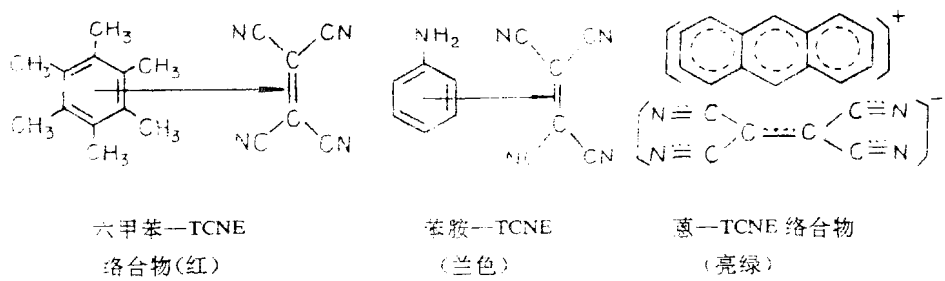
式中箭号表示 π -电子从 π -碱向 π -酸转移。

此外,四硝基甲烷与许多烯烃或芳烃可生成有颜色的络合物;苦味酸与许多胺类或生物碱都可以组成稳定的络合物。许多强的 π -酸(如 TCNE, TCNQ, 四氯对醌, 多硝基芳烃等)与强的 π -碱(如六甲基苯, 萘等多核芳烃)也可组成有颜色的稳定络合物。表 1-4 列出了一些 EDA 络合物的电子供体和受体。

表 1—4 一些 EDA 络合物的电子供体(D)和受体(A)

电子供体(D)	电子受体(A)
	
	
	
	
	
吡啶	蒽三酮
(C ₆ H ₁₀ O ₅) _n (淀粉)	I ₂
NH ₃	BF ₃
	2,4,7-三硝基芴酮

四氰基乙烯(TCNE)与几种电子供体形成的 EDA 络合物及其颜色如下：



不同 π -酸与某种 π -碱络合能力的差别,反映了 π -酸强度的不同。表 1—5 例出了一些 π -酸与芘(pyrene)结合时的缔合常数和最大吸收波长^[8]。

表 1—5 π -酸强度的比较*

π -酸	缔合常数 K	$\lambda_{\max}(\text{\AA}^\circ)$	$\epsilon(\text{cm}^{-1} \text{mol}^{-1} \cdot \text{l})$
四氰基乙烯	29.5	7240	1137
四氯对醌	23.3	6100	943
顺丁烯二酸酐	17.6	4500	76.3
α, β -二氰基丁烯	17.0	500	253
对醌	14.4	4530	323

* 芘为 π -碱;22℃时在 CH_2Cl_2 中测定。

从表 1—5 可以看出,连接于 π -键上的基团其吸电子能力愈强, π -键的缺电子性就愈显著,作为 π -酸也就愈强。

π -酸与 π -碱作用所形成络合物的稳定性不仅与 π -酸和 π -碱的强度有关,还与它们的空间因素有关,空间位阻越大,络合物的稳定性越小。例如,TCNE 与六甲苯的缔合常数为 263,而六乙苯的仅 5.11。此外,溶剂及温度也能影响络合物的稳定性。

3. EDA 络合物的结构理论

在电子供体与电子受体相互作用过程中,常会发生颜色的变化,即出现新的光谱吸收带,这就说明 EDA 络合物的结构已不同于独立的电子供体和受体的结构了。Mulliken、Flurry 等人提出了多种处理 EDA 络合物的结构理论,并用于预测、计算 EDA 络合物的吸收谱带波长、偶极矩、生成热等数据。

(1)EDA 络合物的价键理论

EDA 络合物的价键理论是由 Mulliken 首先提出来的^[9]。他认为,电荷转移络合物的状态是

由 D 与 A 相互作用的非键态($D \cdot A$)和配键态($D^+ \rightarrow A^-$)通过线性组合或共振而形成的。

在非键态中, D 与 A 仍保持原来分子本身的电子结构, 它们之间还没有发生电子转移, 只有非键作用力存在。这些非键作用力包括: 库仑作用力、偶极作用力、诱导力、色散力等。

在配键态中, 一个电子从 D 转移到 A, 形成 $D^+ \rightarrow A^-$ 的结构。采用线性组合的方法, EDA 络合物的状态可表示为:

$$\psi_{EDA} = a\psi_0(D \cdot A) + b\psi_1(D^+ \rightarrow A^-) \quad (1-1)$$

其中 $\psi_0(D \cdot A)$ 和 $\psi_1(D^+ \rightarrow A^-)$ 分别表示 EDA 络合物的非键态和配键态的波函数; a, b 为待定组合系数。

Mulliken 理论对于 EDA 络合物的处理得出了如下几个结论:

(a) 供体 D 提供的电子不一定来自其中某原子的原子轨道上的孤对电子, 可以出自其中某一成键分子轨道(常为最高占有轨道 HOMO)上的电子;

(b) 受体 A 接受电子的空轨道不一定是其中某原子上的空的原子轨道, 可以是其中某一反键分子轨道(常是其中的最低未占轨道 LUMO);

(c) 电子从 D 转移到 A 不一定是完全的, 其转移程度可以从 0 到 1;

(d) EDA 络合物的结构和稳定性不完全由配键态决定, 还与非键态有关, 是一种由配键态和非键态经组态混合而使络合物稳定化的量子力学效应。这种组态混合过程可用图示如下:



(2) EDA 络合物的分子轨道理论

继 Mulliken 提出处理 EDA 络合物的价键理论之后, 又出现了多种以分子轨道理论为基础的处理 EDA 络合物结构的量子化学方法。Flurry 提出的理论是其中的一种^[10]。

这种处理方法首先假定, D 与 A 作用形成电荷转移络合物的能量由轨道相互作用和静电相互作用能两部分组成:

$$E = E^D + E^A \quad (1-2)$$

其中 E^D 和 E^A 分别为轨道相互作用能和静电相互作用能。

作为一级近似, 该方法假定电荷转移络合物中分子间的轨道相互作用由电子供体 D 的最高占有轨道 ψ_D (HOMO) 与电子受体 A 的最低未占轨道 ψ_A (LUMO) 的相互作用决定的, 其他轨道间的相互作用可忽略不计。这样, EDA 络合物的波函数可看成 ψ_D 与 ψ_A 的线性组合:

$$\psi = a\psi_D + b\psi_A \quad (1-3)$$