

· 师生笔谈 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201506012

www.dxhx.pku.edu.cn

从电子流动观点看催化剂在有机反应中的作用

王文峰^{1,2} 袁耀锋^{1,2,*}(福州大学化学学院, 福州 350116; ²能源与环境光催化国家重点实验室, 福州 350116)

摘要: 分析和总结了催化剂催化有机化学反应的4种基本方式, 包括建立电子流动通道、改变电子流动属性、加强电子流动能力和稳定电子流动结果。本文旨在揭示有机化学反应中催化剂作用的本质, 以便学生更加深刻理解并掌握有机化学反应。

关键词: 电子流动; 催化剂; 有机化学反应

中图分类号: O621.1; G64

Perspectives on the Catalytic Action of Catalysts in Organic Chemical Reactions Based on Electron Flow

WANG Wen-Feng^{1,2} YUAN Yao-Feng^{1,2,*}(¹College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China;²State Key Laboratory of Photocatalysis on Energy and Environment, Fuzhou 350116, P. R. China)

Abstract: The four basic manners through which the catalyst accelerates the organic chemical reaction have been summarized, including setting up electron flow channel, changing electron flow property, improving electron flow ability and stabilizing electronic flow. The aim of the paper is to reveal the essence of catalytic action of catalyst in organic chemical reactions and help students better understand organic chemical reactions.

Key Words: Electron flow; Catalyst; Organic chemical reactions

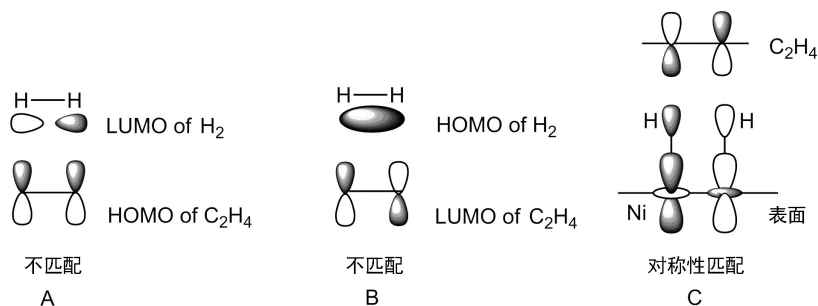
有机化学反应中, 除了少数活泼试剂(如酰氯和格氏试剂等)参与的反应外, 绝大多数反应需要使用催化剂来提高反应速率, 所以催化剂的作用在有机化学教学中占有重要地位。有机反应纷繁复杂, 催化作用机制也各不相同, 本文主要从电子流动角度探讨了催化剂在有机反应中的作用, 期望能够提高学生对有机化学的理解能力和学习兴趣。

1 建立电子流动通道

化学反应实质是电子流动。电子从一个轨道流动到另一个轨道时, 需要遵循轨道对称性匹配原则。有些化学反应, 即使热力学上十分有利, 也可能因为反应物分子间的轨道对称性不匹配而无法顺利进行。例如, 烯烃加氢成烷烃, 是放热反应(放出氢化热), 但烯烃和氢气之间无论电子从哪一方流向另一方, 轨道对称性都不匹配, 所以没有催化剂时, 两者即使充分混合也不发生反应(图 1A 和

*通讯作者, Email: yaofeng_yuan@fzu.edu.cn

基金资助: 福建省自然科学基金(2013J01361); 福州大学高等教育教学改革工程项目

图1 乙烯与 H_2 或 H 原子的前线轨道之间的对称性

1B)。但是Ni、Pd和Pt等金属可以将 H_2 分子先解离为 H 原子，解决轨道对称性不匹配问题，从而使加成反应顺利进行(图1C)^[1]。催化剂在这里的作用就是为电子流动建立了通道，仿佛因为水管的存在使得水可以流动一样。

2 改变电子流动属性

有机化学反应中形成的化学键主要是共价键，多数情况下，由反应的一方提供一对电子，另一方提供空轨道。前者称为亲核试剂，电子密度高；后者称为亲电试剂，电子密度低。如果两个反应物都属于亲核试剂或者亲电试剂，则由于电子密度相近使得电子难以流动，反应不容易发生。此时需要催化剂来改变其中一方的电子流动属性。例如，烯烃水合生成醇这个反应中，烯烃的主要化学性质是提供 π 电子，水的主要化学性质是提供孤对电子，都属于亲核试剂，所以两者之间电子流动困难，不能反应。但是在酸催化作用下，烯烃在酸作用下生成碳正离子，成为一个很强的亲电试剂，再与水反应就变得比较容易(这一步是快速步骤)(图2)^[2]。所以酸在该反应中的催化作用是改变烯烃的电子流动属性，使其由亲核试剂变为亲电试剂，即降低了电子密度，从而有利于接受水分子的电子流入，推动反应进行。

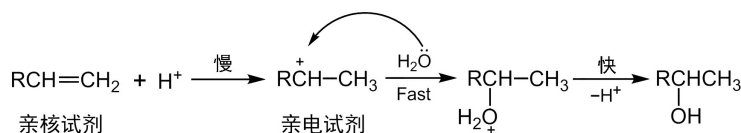


图2 烯烃水合反应的机理

羟醛缩合也是催化剂改变电子流动属性的一个例子。没有催化剂时，两分子醛都属于亲电试剂(电子密度低)，相互之间难以发生电子流动，不能互相反应。在碱催化作用下，一分子醛被夺去 α -H成为碳负离子，转变成亲核试剂(电子密度高)，具备了与另一分子醛发生电子流动的可能，从而发生羟醛缩合(图3)^[3]。

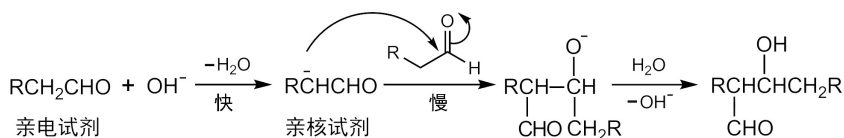


图3 羟醛缩合反应的机理

3 加强电子流动能力

有机化学反应双方的电子流动属性即便是匹配的，即一方是电子密度高的亲核试剂，另一方是

电子密度低的亲电试剂,也不能保证电子流动就能顺利进行。因为电子流动过程是化学键(在有机化学中主要是共价键)的形成过程,除了要考虑轨道对称性是否匹配外,还要考虑轨道能级是否匹配,即亲核试剂提供电子的轨道(常常是HOMO)与亲电试剂提供的空轨道(常常是LUMO)是否在能级上匹配。通常情况下,LUMO能级明显高于HOMO能级,所以能级匹配的关键是HOMO能级是否足够高以及LUMO能级是否足够低,在有机化学反应中具体表现为亲核试剂的亲核性是否足够强以及亲电试剂的亲电性是否足够强。如果反应双方的HOMO与LUMO之间的能级差太大,也会使得反应难以进行,此时需要催化剂来降低LUMO能级或者升高HOMO能级,即加强电子流动能力,以促进反应顺利进行。例如,苯环是弱亲核试剂,其HOMO能级不够高;卤代烃是弱亲电试剂,其LUMO能级不够低。两者之间虽然电子流动属性匹配,但能级差太大,没有催化剂存在时不能发生傅氏烷基化反应。当加入催化剂Lewis酸(AlCl_3)后,Lewis酸可以将卤代烃转变成碳正离子,亲电能力大大提高,在轨道能级上反映为LUMO能级显著降低,使苯环HOMO电子容易流入,宏观上表现为苯环和亲电试剂碳正离子可顺利反应生成烷基苯(图4)^[4]。

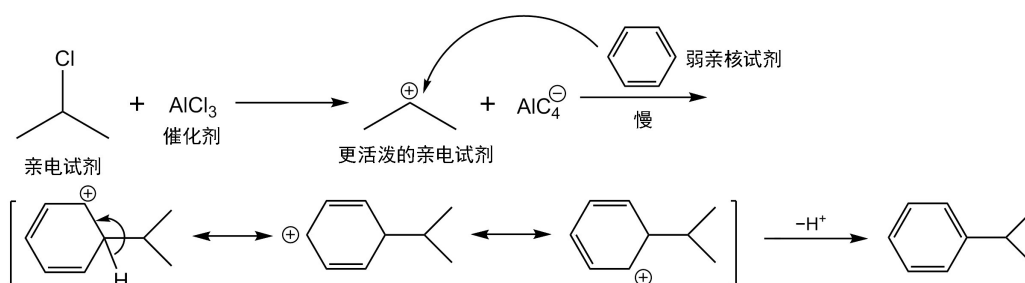


图4 芳香化合物Friedel-Crafts烷基化反应的机理

酯水解是有机化学中的常见反应。酯是亲电试剂(因为含有带正电荷的碳),水是亲核试剂,两者之间的电子流动属性匹配。但水是很弱的亲核试剂,即HOMO能级很低;酯是很弱的亲电试剂,即LUMO能级很高。两者轨道能级不匹配,没有催化剂时酯和水在一起只能分层,不会反应。在酸催化作用下,酯质子化后使得碳原子上的正电荷密度提高,亲电能力大大提高,即LUMO能级显著降低,和水的HOMO能级接近匹配,就可以顺利发生水解反应生成羧酸和醇(图5)^[5]。

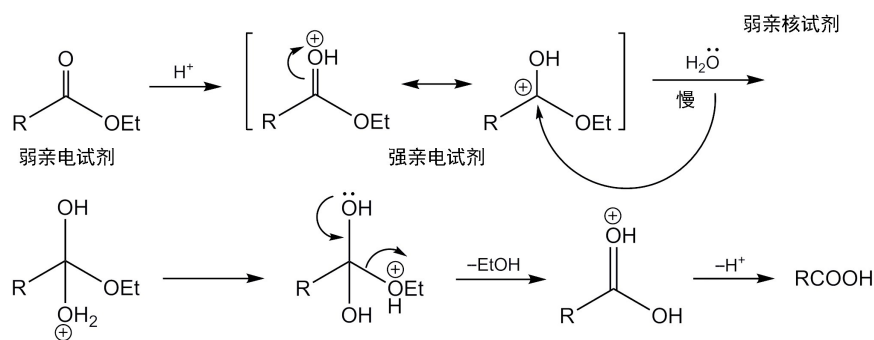


图5 酸催化下酯水解反应机理

4 稳定电子流动结果

单分子反应不涉及分子间电子流动问题,这类反应如果不易进行,往往是因为要经历一个不稳定中间体。例如, α -酮酸脱羧后生成一个羰基负离子,十分不稳定,所以不像 β -酮酸那么容易发生脱羧

反应(图6)。但是在生命体系中， α -酮酸脱羧却是频繁发生的重要反应。丙酮酸(一种 α -酮酸)既可以脱羧生成乙醛(还原后即得到糖酵解产物乙醇)，也可以脱羧后与辅酶A反应生成乙酰辅酶A，它是人类三大营养物质(蛋白质、糖和脂肪)最终进入三羧酸循环的入口物质。

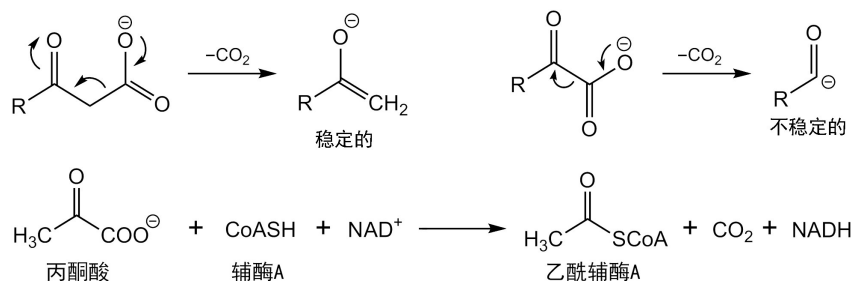


图6 α -和 β -酮酸脱羧及乙酰辅酶A的生成

丙酮酸由TPP(硫胺素焦磷酸)催化脱羧生成乙醛的过程如图7所示^[6]，可见TPP以其共轭碱形式进入催化循环。通过图8的共振式可以看出，该共轭碱实际上是一个卡宾，碳原子上既有孤对电子也有空轨道(图8中用小方框表示空轨道)。卡宾和碳正离子一样，都属于极其不稳定的缺电子中间体，通常不适合作为催化剂。但是TPP的共轭碱具有芳香性，若其空轨道在反应中获得电子，反而会破坏芳香性，所以这种卡宾的主要化学性质是亲核性而不是亲电性，这样就容易理解催化反应的第一步是TPP共轭碱亲核进攻丙酮酸中的活泼羰基。进攻后使得羰基碳，即羧基 α -碳与卡宾碳相连，而卡宾碳

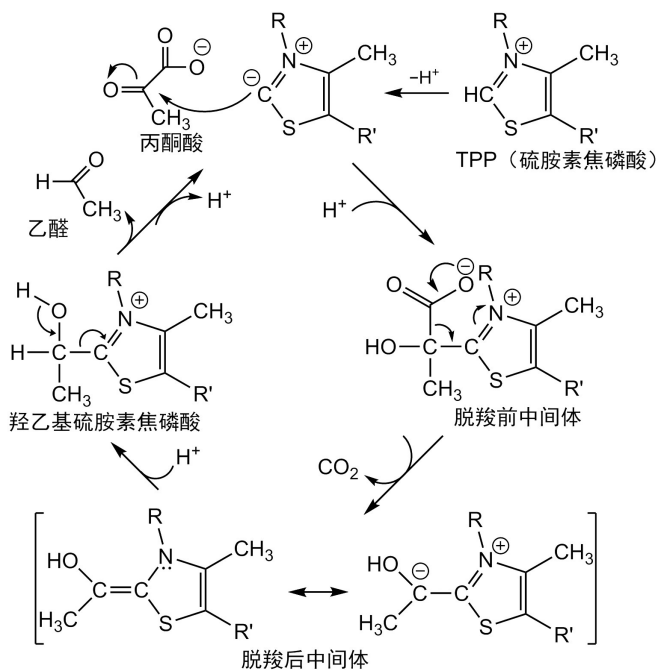


图7 TPP催化丙酮酸脱羧生成乙醛的反应机理

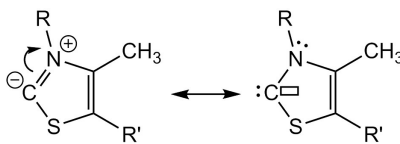


图8 TPP共轭碱的共振结构式

拥有空轨道, 可以稳定脱羧后形成的 α -碳负离子, 所以脱羧后中间体比较稳定, 从而使脱羧反应得以顺利进行。

综上所述, 催化剂可以通过多种方式促进有机化学反应中的电子流动, 加速化学反应。有机化学反应的催化机制形式多样, 绝不是任何一篇文章可以涵盖的, 希望通过本文的抛砖引玉, 推动化学工作者一起探讨及总结催化剂在有机化学反应中多种多样的作用形式, 使学生能看懂各种纷繁复杂的有机化学反应。

参 考 文 献

- [1] Vollhardt, P.; Schore, N. *Organic Chemistry: Structure and Function*, 6th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2011; pp 509–511.
- [2] 胡宏纹. 有机化学(上册). 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 135.
- [3] 王积涛, 王永梅, 张宝申, 胡青眉, 庞美丽. 有机化学(上册). 第3版. 天津: 南开大学出版社, 2009: 153–155.
- [4] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴 坚. 基础有机化学(下册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 607–608.
- [5] 王镜岩, 朱圣庚, 徐长法. 生物化学(下册). 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2002: 93–94.