

## 含氟超强酸

超强酸，又称超酸，是一类酸性比高氯酸还强的酸(高氯酸是无机含氧酸中最强的酸)。一般可分成：布朗斯特超强酸，路易斯超强酸，共轭布朗斯特-路易斯超强酸，固体超强酸。超强酸作为一个良好的催化剂，使一些本来难以进行的反应能在较温和的条件下进行，故在有机合成中得到广泛应用。在目前合成得到的超强酸种类中，尤其是路易斯超强酸中，大多数都是含氟的超强酸，例如： $\text{SbF}_5$ 、 $\text{AsF}_5$ 、 $\text{AuF}_5$ 、 $\text{TaF}_5$ 、 $\text{NbF}_5$ 、 $\text{HSO}_3\text{F}$ 、 $\text{HSO}_3\text{CF}_3$  和  $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$  等。

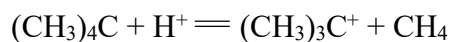
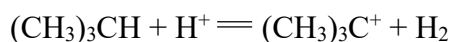
氟锑酸是一种由氢氟酸和五氟化锑按不同比例混合而成的超强酸，其中物质的量比为 1:0.3 时，其酸性是无水硫酸的 1 亿倍，而物质的量比为 1:1 时更是无水硫酸的  $10^{19}$  倍，是已知的最强的超强酸。这种混合酸具有极强酸性的原因在于：氟化氢提供质子( $\text{H}^+$ )和共轭碱氟离子( $\text{F}^-$ )，氟离子通过强配位键与亲氟的五氟化锑生成具有双八面体稳定结构的十一氟化二锑阴离子( $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ )，而该离子是一种非常弱的亲核试剂和非常弱的碱。于是  $\text{H}^+$  就成为了“自由质子”，从而导致整合体系具有极强的酸性。

超强酸的酸度已经超出了 pH 值范围，因此需要使用一种新的酸度函数来衡量其酸度大小，即哈米特酸度函数( $H_0$ )，表 8.1 是一些常见的超强酸的  $H_0$  数据。

表 8.1 一些常见的超强酸的  $H_0$  数据

酸的种类	氟锑酸(1:1)	魔酸 (1:1)	碳硼烷酸	氟磺酸	三氟甲磺酸	固体超强酸	高氯酸	纯硫酸
$H_0$ 值	-28	-25	-18.0	-15.6	-14.6	-13.75	-13	-11.93

超强酸最重要的应用在于在有机反应中可以质子化绝大多数的有机化合物，形成相应的碳正离子，例如：



或者使一些很难质子化的物质质子化，如： $\text{HClO}_4 + \text{H}^+ \rightleftharpoons [\text{H}_2\text{ClO}_4]^+$