

K 氏标和 P 氏标在反应性上的一致性

IDENTITY OF K' WITH P' SCALES OF HSAB

王远亮

Wang YuanLiang

(化工学院)

摘要 从理论上和实践上回答了两种软硬酸碱标度即 Klopman 标(K 氏标)和 Parr 和 Pearson 标(P 氏标)在反应性上的一致性。对于两种标度的运用方面也进行了讨论。

关键词 软硬酸碱; 化学硬度; 化学物理

中图法分类号 O641.1

ABSTRACT A solution on the identity of both scales, Klopman's softness (K-scale) and Parr and Pearson's absolute hardness (P-scale), for reactivity of hard and soft acids and bases (HSAB) is made in both theory and practice. And the respect of applications is discussed also for the scales.

KEY WORDS Hard and soft acids and bases; Chemical hardness; Chemical physics

0 引 言

在化学领域中酸碱的概念起着极为重要的作用,广泛地用来解释各种化学现象。在六十年代, Pearson^[1]运用大量的实验资料,进行全面的总结归纳,得到了酸碱反应的定性规则,即“硬亲硬,软亲软”,并称之为软硬酸碱规则。由于这个规则简便易行,故得到许许多多的应用^[2-5]。

科学总是希望能定量地解决问题。为了运用软硬酸碱原理进行定量分析,首先要解决酸碱的标度问题。至今为止,关于酸碱标度有良好理论基础的是 Klopman 标^[6](简称 K 氏标)和 Parr 与 Pearson 标^[7](简称 P 氏标)。K 氏标是从量子化学前沿轨道能量的微扰理论出发得到的:

$$E_s^* = I_n - b^2(I_n - A_n) - \frac{X_s(C_s^*)^2}{R_s} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) [q_s - 2b^2X_s(C_s^*)^2] \quad (1)$$

和

$$E_m^* = I_m - a^2(I_m - A_m) - \frac{X_m(C_m^*)^2}{R_m} \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) [q_m + 2b^2X_m(C_m^*)^2] \quad (2)$$

其中:n 表示酸,m 表示碱,E* 表示软度;I 为离解能,A 为亲合势;a、b 为变分参数,且 $a^2 + b^2 = 1$;R 为离子半径;C 为前沿轨道系数;q 为电荷数,X 是电荷数的函数。这个标度的理论基础是量子化学,因此分析问题很成功,尤其用于水溶液中的化学反应。处于水溶液中的酸碱标度可用简化计算确定^[8,9]。P 氏标称为绝对硬度,表达为

$$\eta = \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2}\right)_s = \frac{1}{2}(I - A) \quad (3)$$

* 收文日期 1990-07-19

本文是化学硬度—反应活性—物质性质问题的系列研究之二

这里, η 表示绝对硬度, E 为基态总能量, N 为电子数, Z 表示核电荷数; I 和 A 同前表示离解能和亲和势。它的理论基础是密度泛函理论。

显然, 式(1)与式(2)和式(3)相比, 式(3)要简单得多。那么它们在酸碱反应性上是否反映一致的内容? 这就是本文研究的核心, 希望在一定程度上得到统一。

1 理论分析

到目前为止, 这两种标度尚未统一起来。我们可以把式(1)和式(2)按照反应时的表现形式 ($E_s^* - E_m^*$) 写出, 得

$$\begin{aligned} E_s^* - E_m^* &= \Delta E_{sm} \\ &= a^2(I_s - A_m) - (1 - a^2)(I_m - A_s) + (1 - \frac{1}{\epsilon})f(R, q, c) \end{aligned} \quad (4)$$

其中

$$f(R, q, c) = \frac{X_s(C_s^*)^2}{R_s} [q_s + 2b^2 Z_s (C_s^*)^2] - \frac{X_m(C_m^*)^2}{R_m} [q_m - 2b^2 Z_m (C_m^*)^2]$$

表征酸碱反应时的前沿轨道相关部分(能量)之差, 因为是微扰, 此值很小。 $(1 - \frac{1}{\epsilon})$ 表示溶剂的极化效应。在方程(4)中起主要作用的是前两项, 表示酸碱反应的能量的主要变化。

由式(3)有:

$$\begin{aligned} \eta_s - \eta_m &= \Delta \eta_{sm} \\ &= \frac{1}{2}(I_s - A_m) - \frac{1}{2}(I_m - A_s) \end{aligned} \quad (5)$$

对于中性化学体, 可以取 $a^2 = \frac{1}{2}$ ^[6]。则综合式(4)和式(5)有:

$$\begin{aligned} \Delta E_{sm} - \Delta \eta_{sm} &= (1 - \frac{1}{\epsilon})f(R, q, c) \\ &= O(\nabla \rho) \end{aligned} \quad (6)$$

式(6)的意义为: 这两种标度在酸碱反应性上以最简单情形即中性时的差别可以用 $O(\nabla \rho)$ 估计, 其中 ρ 为电子密度。注意此处运用了密度泛函理论的根本点即电子密度决定一切性质。

从式(6)看出, 两种标度在反应上所表征的内容以定量值比较时是一致的。但是, 由于 K 氏标的 ΔE_{sm} 表征酸碱反应的前沿轨道的能量变化, 故 $\Delta E_{sm} = E_s^* - E_m^*$ 有实际意义。而 P 氏标的 $\Delta \eta_{sm}$ 没有实际意义, 因为 η 表征阻抗电子逃逸出核外势控制的能力, 故在酸碱反应时 ($\eta_s + \eta_m$) 才有意义。

那么, $(E_s^* - E_m^*)$ 与 $(\eta_s + \eta_m)$ 在什么样的形式下一致呢?

2 实算值的统计分析

为了探求 $(E_s^* - E_m^*)$ 与 $(\eta_s + \eta_m)$ 的一致性, 可以列举酸碱反应中较简单的例子, 如一级酸碱配合物。

我们让 27 种金属离子(限于 E^* 和 η 都能得到的范围)分别和 OH 基离子反应, 相应的反应

性计算值列于表1中。

表1 ($E_n^* - E_m^*$)与 $(\eta_n + \eta_m)$ 值的比较*

离子名称	$L_n(E_n^* - E_m^*)$	$L_n(\eta_n + \eta_m)$	离子名称	$L_n(E_n^* - E_m^*)$	$L_n(\eta_n + \eta_m)$
Li ⁺	2.41	3.71	La ³⁺	2.77	3.05
Mg ²⁺	2.56	3.64	Ti ³⁺	2.58	2.61
Ca ²⁺	2.55	3.23	V ³⁺	2.76	2.67
Sr ²⁺	2.53	3.09	Cr ³⁺	2.76	2.69
Al ³⁺	2.82	3.94	Mn ²⁺	2.58	2.69
Ga ³⁺	2.67	3.12	Fe ²⁺	2.39	2.56
In ³⁺	2.58	2.93	Co ²⁺	2.35	2.63
Tl ⁺	2.47	2.55	Ni ²⁺	2.40	2.65
Pb ²⁺	2.64	2.65	Zn ²⁺	2.44	2.81
Sc ³⁺	2.70	3.40	Cd ²⁺	2.53	2.77
Y ³⁺	2.79	3.27	Hg ²⁺	2.71	2.59
Ce ³⁺	2.75	2.64	Cu ²⁺	2.53	2.63
Lu ³⁺	2.82	2.88	Ag ⁺	2.54	2.54

表中 E_n^ 和 E_m^* 值取自文献[6,8], η_n 和 η_m 值取自文献[10]

从表1中的数据进行统计分析,结果见表2。

表2 统计分析结果

统计项目	$L_n(E_n^* - E_m^*)$	$L_n(\eta_n + \eta_m)$
统计数 n	27	27
统计平均 \bar{X}	2.60	2.92
统计(样本)偏差	0.139	0.382
相对平均误差	5.32%	13.07%

从表1和表2可以看出,反应性用 K 氏标和 P 氏标表达时,其一致性在于算符 L_n 。在算符 L_n 下, K 氏标的统计平均值 $\bar{X}_k = 2.60$, 相对于样本的偏差为 0.139, 偏差相对于平均值的误差为 5.32%; P 氏标的统计平均值 $\bar{X}_p = 2.92$, 样本的偏差为 0.382, 误差则为 13.07%。故统计结果令人满意。

而且, \bar{X}_k 与 \bar{X}_p 非常接近。如果令 $\bar{X} = (\bar{X}_k + \bar{X}_p) / 2$, 则 $\bar{X} = 2.76$, \bar{X} 相对于 \bar{X}_k 或 \bar{X}_p 的相对误差仅为 5.80%。

我们以碱 F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻ 离子作类似统计, 结论完全一致。

3 讨 论

前面从理论上和实践上证明了 K 氏标和 P 氏标的一致性。这种一致性给我们讨论化学问题时带来极大的方便。

所谓 L_n 算符下反应性的一致性, 表明 K 氏标和 P 氏标在论及化学反应时处在同级水平上。由于 P 氏标只要两个参数, 运算简易, 因此可以将 P 氏标的结果用于定量分析问题。而 K 氏标需要参数多, 定量讨论化学问题时极大的困难, 特别是对实用化学家更是如此。

但是, K 氏标表征轨道意义清晰, 其原因在于在化学反应中, 原子轨道形成分子轨道时前

沿轨道的能量变化能说明许多问题。例如, 化学反应的总能量变化可以表征^[6]为:

$$\Delta E_{\text{总}} = -q_1 q_2 \frac{r}{\epsilon} + \Delta E_{\text{库}} + \sum_n \sum_m \frac{2(C_n^*)^2 (C_m^*)^2 \beta^2}{E_n^* - E_m^*} \quad (7)$$

式(7)右边第一项为库仑项, 第二项为溶剂效应, 第三项为轨道项

如果 $|E_n^* - E_m^*| \gg 0$, 则表明反应为电荷制约, 主体为静电力的结合; 如果 $|E_n^* - E_m^*| \approx 0$, 则表明反应为轨道制约。虽然 $\eta_n + \eta_m$ 也能表达同样的内容, 但不象式(7)那样明确。由于 η 为反应元素前沿轨道(占有和未占有电子)间的能隙, $(\eta_n + \eta_m)$ 如果很大, 二者结合时其各自外势控制电子能力强, 表现为静电力的结合, 反应的 $(\eta_n + \eta_m)$ 较小, 则二者之间有电子迁移, 迁移的量可以由式(8)确定, 电荷迁移

$$\Delta N = \frac{1}{2} \frac{X_n - X_m}{\eta_n + \eta_m} \quad (8)$$

量越大, 则二者结合的共价性越强。由于本文讨论的反应性的一致性, 尽管 P 氏标没有直接反应轨道制约关系, 因为密度泛函理论没有壳层的概念, 然而根据前面的讨论, 我们可以利用(7)式表达反应性的轨道制约关系。

P 氏标有其另一优势, 密度的变化直接反映出性质的变化, 这使得对物质的性质研究更简便易行。实际上可以预料从轨道微观到物性宏观, 本研究将起一桥梁作用。

参 考 文 献

- 1 Pearson R G. Hard and Soft Acids and Bases, J Am Chem Soc, 1963, 85, 3533
- 2 Pearson R G. Hard and Soft Acids and Bases, Pennsylvania, Dowden, Hutchinson & Ross, 1973
- 3 Ho T-L. The Hard Soft Acids Bases (HSAB) Principle and Organic Chemistry, Chem Rev, 1975, 75, 1
- 4 Ho, T-L. Hard and Soft Acids and Bases Principle in Organic Chemistry, New York, Academic Press, 1977
- 5 王远亮. 软硬酸碱原理与不对称烯烃的加成, 化学通报, 1989, (2), 51
- 6 Klopman, G. Chemical Reactivity and the Concept of Charge-and Frontier-Controlled Reactions, J Am Chem Soc, 1968, 90, 223
- 7 Parr, R G, Pearson, R G, Absolute Hardness, Companion Parameter to Absolute Electronegativity, J Am Chem Soc, 1983, 105, 7512
- 8 王远亮. 酸的硬度与羟配络合物一级稳定常数的关系, 成都科技大学学报, 1988, (4), 65
- 9 王远亮. 碱软硬度算式的简化计算, 重庆大学学报, 1990, 13(1), 134
- 10 Pearson, R G. Absolute Electronegativity and Hardness, Application to Inorganic Chemistry, Inorg Chem, 1988, 27, 734