

· 知识介绍 ·

doi: 10.3866/PKU.DXHX201602004

www.dxhx.pku.edu.cn

软硬酸碱理论的发展和应用

黄一珂 邱晓航*

(南开大学化学学院, 天津 300071)

摘要: 从软硬酸碱理论的起源出发, 简要介绍软硬酸碱理论的建立背景、发展过程, 并对其可能的应用范围做了讨论。最后结合人们对于软硬酸碱理论的认识和应用现状, 做出总结和评价。

关键词: 软硬酸碱理论; 硬度; 软度

中图分类号: G64; O64

Development and Application of the Concept of Hard-Soft-Acid-Base(HSAB)

HUANG Yi-Ke QIU Xiao-Hang*

(School of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, P. R. China)

Abstract: By starting from the origin of the concept of Hard-Soft-Acid-Base (HSAB), we briefly introduced the background of its establishment and development, and discussed about potential applications. Finally we gave a summary and evaluation based on the current knowledge and applications of HSAB.

Key Words: Hard-Soft-Acid-Base; Hardness; Softness

在化学基本原理课程教学中, 软硬酸碱理论作为Lewis酸碱理论的扩展, 可以对天然矿物的存在形式、配合物的稳定性等做出一些合理的解释。但由于其没有严格的定量概念, 接受起来有一定难度, 应用也受到一定限制。

1 软硬酸碱理论的提出

软硬酸碱理论于1963年由Pearson^[1]提出。软硬酸碱理论作为Lewis酸碱理论的扩展, 在许多领域都有着令人惊喜的发现和应

Pearson对于软硬酸碱有以下几点描述:

(1) 硬酸和硬碱: 更小的原子半径、更高的氧化态、较低的可极化性。

硬酸: 往往具有较高能量的最低非占有轨道(LUMO)。

硬碱: 往往具有更高的电负性, 以及较低能量的最高占有轨道(HOMO)。

(2) 软酸和软碱: 更大的原子半径、较低的氧化态(价态)、高的可极化性、较低的电负性。

软酸: 具有比硬酸更低能量的LUMO。

软碱: 具有比硬碱更高能量的HOMO。

部分软硬酸碱和交界酸碱列于表1。

*通讯作者, Email: qiuxh@nankai.edu.cn

表1 部分软硬酸碱和交界酸碱^[2]

酸碱类型	物质
软酸	Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Cu ⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ²⁺ , Hg ⁺ , Hg ²⁺ , Br ₂ , Br ⁺ , I ₂ , I ⁺
交界酸	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Rh ³⁺ , Ir ³⁺ , Ru ³⁺ , Os ³⁺ , Sn ²⁺ , Pb ²⁺ , Sb ²⁺
硬酸	H ⁺ , Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ , Ce ⁴⁺ , Gd ³⁺ , Lu ³⁺ , Th ⁴⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Cl(III), I(V), I(VII)
软碱	H ⁻ , R ⁻ , C ₂ H ₄ , C ₆ H ₆ , CN ⁻ , RNC, CO, SCN ⁻ , R ₃ P, (RO) ₃ P, R ₃ As, R ₂ S, RSH, S ₂ O ₃ ²⁻ , I ⁻
交界碱	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₃ H ₃ N, N ₃ ⁻ , N ₂ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻
硬碱	NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄ , H ₂ O, OH ⁻ , O ²⁻ , ROH, R ₂ O, CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , SO ₄ ²⁻ , ClO ₄ ⁻ , F ⁻

不同软硬的酸碱体系反应常常会出现不同的键型，即共价键、离子键或介于两者之间。有关共价键-离子键键型转换的理论，Drago和Wayland^[3]最早于1965年提出双参数等式：

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (1)$$

式(1)中 ΔH 为酸碱反应焓变， E_A 、 E_B 为物质A、B形成离子键倾向的参数， C_A 、 C_B 为形成共价键倾向的参数，其数据由实验测得^[3,4]。

1968年，Klopman^[5]根据量子化学计算，将酸碱反应分为电荷控制反应(charge controlled reaction)和轨道控制反应(frontier controlled reaction)。HOMO-LUMO能量匹配可以较好地解释共价键-离子键键型转换的问题(图1)^[4,5]。

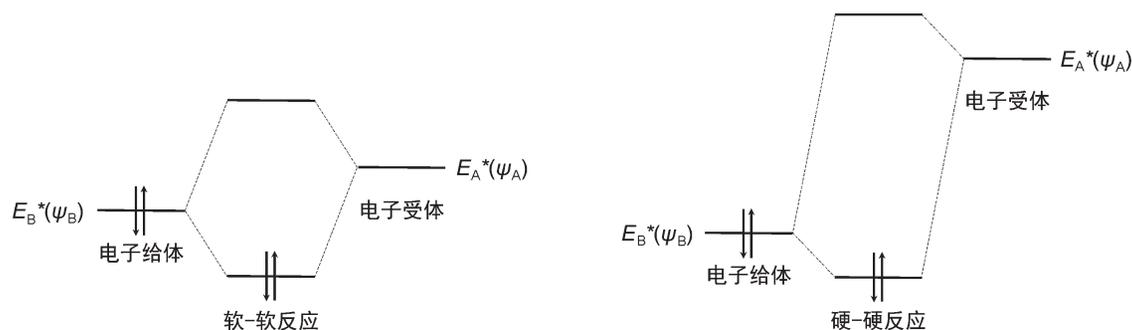


图1 电子给体-受体分子轨道示意图

Klopman提出溶液中酸(A)和碱(B)反应的能量变化可表达为：

$$\Delta E = E_{\text{electro}} + E_{\text{solv}} + \sum_{\text{occ}} \sum_{\text{unocc}} \left(\frac{2(c_a^A c_b^B)^2 \beta^2}{E_B^* - E_A^*} \right) \quad (2)$$

能量变化包含3个部分： E_{electro} 为酸碱原子之间库仑相互作用能， E_{solv} 为酸碱反应解溶剂化能。第3项为形成共价键能量变化，即电子从碱B中b原子的占据轨道(occ)迁移至酸A中a原子空轨道上(unocc)成键。 c_a 、 c_b 为原子轨道线性组合为分子轨道时的系数， β 与酸碱形成共价键的强度正相关。 E_A^* 为酸LUMO轨道 ψ_A 能量， E_B^* 为碱HOMO轨道 ψ_B 的能量。

对于软酸软碱反应，碱HOMO轨道与酸LUMO轨道间能量差值较小，电子容易发生迁移，从而容易形成共价键，即“轨道控制反应”。而对于硬酸硬碱反应，能量差值较大，导致只有很少的电子可以迁移至酸的LUMO轨道，酸碱更倾向于离子化(式(2)第1项占主导)，形成离子键，即“电荷控制反应”。

2 软硬酸碱理论的进一步发展

2.1 绝对化学硬度的提出

1983年，Parr和Pearson^[6]提出了“绝对硬度”的概念。

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

其中：

$$\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) \quad (4)$$

$$\chi = - \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right) \quad (5)$$

式(3)–式(5)中 E 为体系内电子能量，是电子数 N 的函数，同时是电子密度的泛函 ($E = E(N)$, $\int \rho(r) dr = N$, $E = E(\rho)$)，如图2(a)所示， E - N 图中曲率即代表化学硬度，斜率的负值代表电负性。

结合图2(a)曲率并与 Mullikan 标度电负性 $\chi = (I + A)/2$ 保持对称，定义化学硬度：

$$\eta = \frac{1}{2}(I - A) \quad (6)$$

根据 Koopmans 原理，图2(b)更加直观。

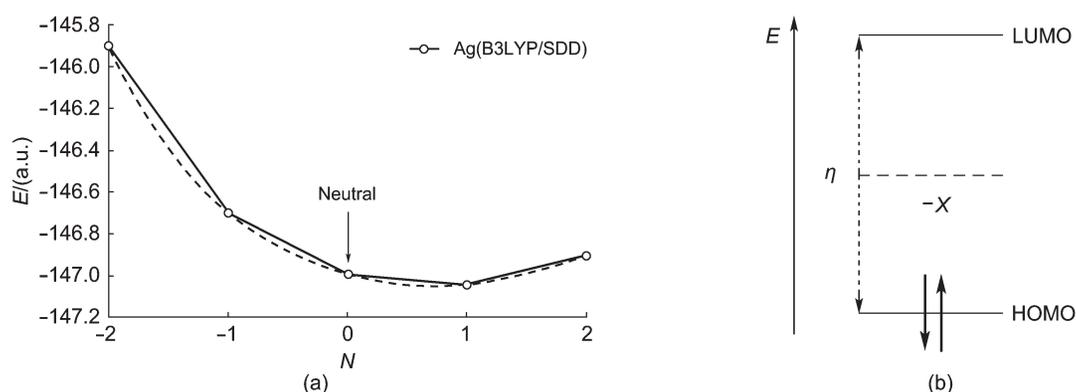


图2 体系能量 E 与电子数量 N 关系图(a)¹⁷以及分子轨道与化学硬度、电负性关系示意图(b)¹⁸

Parr 和 Pearson^[6]提出酸碱反应在过程上可分为“电荷转移”和“形成化学键”两个过程。对于软硬酸碱反应的软-软、硬-硬反应选择性，给出以下解释。

考虑对酸碱的能量的展开式(酸为A，碱为B)：

$$E_A = E_A^\ominus + \mu_A^\ominus(N_A - N_A^\ominus) + \eta_A(N_A - N_A^\ominus)^2 \quad (7)$$

$$E_B = E_B^\ominus + \mu_B^\ominus(N_B - N_B^\ominus) + \eta_B(N_B - N_B^\ominus)^2 \quad (8)$$

同理，对于酸碱的化学势：

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + 2\eta_A(N_A - N_A^\ominus) = \mu_A^\ominus + 2\eta_A \Delta N \quad (9)$$

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + 2\eta_B(N_B - N_B^\ominus) = \mu_B^\ominus - 2\eta_B \Delta N \quad (10)$$

因此反应中“电荷转移”过程的能量变化为：

$$\Delta E = (E_A - E_A^\ominus) + (E_B - E_B^\ominus) = -\frac{1}{2}(\mu_B^\ominus - \mu_A^\ominus)\Delta N = -\frac{1}{4} \frac{(\chi_A^\ominus - \chi_B^\ominus)^2}{(\eta_A + \eta_B)} \quad (11)$$

其中 $\Delta N = N_A - N_A^\ominus = -(N_B - N_B^\ominus)$ 。可以看出当酸碱硬度都比较小时，反应第一过程能量降低更多，使反应体系更稳定。

但是对于硬酸碱反应，则需要考虑反应第二过程，即成键过程。对于达到平衡的反应体系：

$$\mu_A = -\frac{1}{2}(I_A + A_A) = \mu_B = -\frac{1}{2}(I_B + A_B) \quad (12)$$

进而 $I_A + A_A = I_B + A_B$, 进一步得出:

$$I_B - I_A = \eta_B - \eta_A$$

即硬-硬反应后酸碱具有近似相同的离子化程度, 加之硬酸硬碱本身的特点(低电荷量、较小的体积), 会产生显著的库仑相互作用, 利于离子键的形成。

2.2 化学软度、局部化学硬度和软度的提出

继提出化学硬度之后, Pearson 在后续的工作中提出了与化学硬度对应的化学软度。考虑到研究体系的电子数量变化, 取巨势泛函 $\Omega = E - \mu N$, 对巨势取二阶偏导数得到:

$$\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial \mu^2}\right) = -\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right) = \pm S \quad (13)$$

定义 S 为(全局)化学软度。对于化学软度的正负性问题, 在不同情况下略有不同^[8]。

化学硬度并非像化学势, 在稳定的体系内部处处相等。尤其对于多原子分子间的酸碱反应, 反应位点上的原子往往与整体具有不同的化学硬度, 因此对于正确理解和运用“软亲软, 硬亲硬”规则, 研究分子局部的化学硬度十分重要。

Pearson 提出了局部化学软度和硬度^[8]:

$$\left(\frac{\partial^2 \Omega}{\partial v(r) \partial \mu}\right) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial \mu}\right) = s(r) \quad (14)$$

定义 $s(r)$ 为局部化学软度, 有 $s(r) = (\partial \rho(r) / \partial N) S = S f(r)$, 其中 $f(r)$ 为 Fukui 函数, 可以理解为分子局部的性质函数, 并由此衍生出“局部软硬酸碱理论”用于研究分子中反应位点的性质^[9,10]。

局部化学硬度 $\eta(r) = \frac{1}{2}(\partial \mu / \partial \rho(r))$ 。由于在真空中局部化学硬度与全局化学硬度相等, 因此局部化学硬度并没有和局部化学软度一样重要的意义^[9]。

2.3 关于软硬酸碱的其他理论

围绕软硬酸碱理论, Parr、Chattaraj 和 Pearson 基于对酸碱反应的深刻理解, 分别提出最大化学硬度原则(MHP)、最小亲电系数原则(mEP)、最小可极化度原则(mPP), 成为深层次解释酸碱反应发生倾向、酸碱反应选择性的重要依据, 此处不再赘述^[8,11]。

3 软硬酸碱理论的应用尝试

3.1 物质的稳定性

软硬酸碱理论在判断物质的稳定性, 尤其是配合物的稳定性方面一直发挥着重要的作用。物质的稳定性常常根据其生成反应的累积生成常数(即稳定常数)来衡量。图3给出了常见的配合物稳定常数对数值与化学硬度的关系。

图3(a)中, Cl^- 和 CN^- 属交界碱。对于较软的酸, Cl^- 和 CN^- 体现硬碱的性质。例如从 Cu^+ 、 Ag^+ 到 Hg^{2+} , 硬度逐渐增大, 因此配合物稳定性递增。随着金属离子硬度增大, Cl^- 和 CN^- 开始体现软碱的性质, 配合物稳定性开始递减。而 OH^- 硬度较大, 全局均体现出硬碱的性质, 因此对于金属离子中硬度最大的 Al^{3+} , 其配合物 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 在图中同类配合物中稳定性最高。

但纵向比较同种金属离子情况下不同阴离子的配合物稳定性时, CN^- 配合物稳定性显著高于其他种类配合物, 在直观上与化学硬度的规律不符, 这与 CN^- 中 C 原子上孤对电子性质, 亦即局部化学硬度有关。

图3(b)中, Hg^{2+} 和 Cd^{2+} 均为软酸, 当阴离子硬度增大, 配合物稳定性下降。且 Hg^{2+} 化学硬度小于 Cd^{2+} , 因此 Hg^{2+} 配合物稳定性更高, 符合软硬酸碱理论预测。

3.2 软硬酸碱理论和离子极化现象的联系

自软硬酸碱理论提出以来, 化学硬度与离子极化现象的联系开始被人们注意。Poltzer 于 1987 年首次进行了阐释, Vela 和 Gazquez^[13] 于 1990 年以局部近似提出可极化性正比于化学软度:

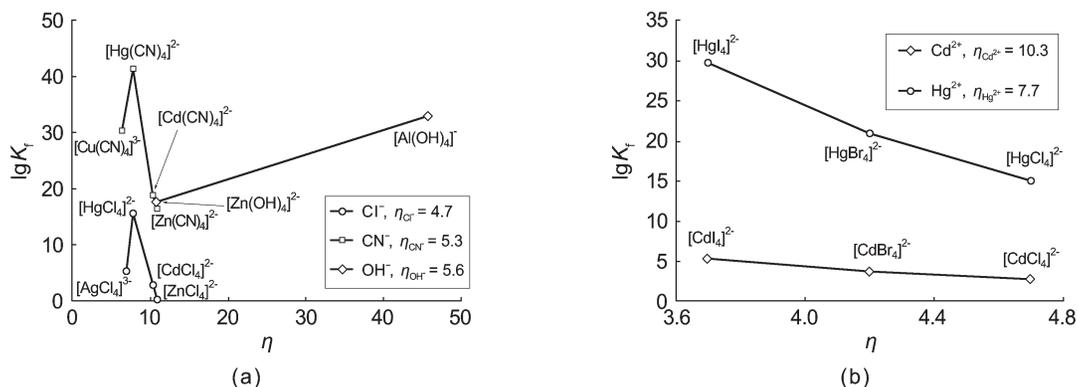


图3 常见配合物稳定常数对数值lgK_f与阳离子(a)和阴离子(b)化学硬度关系图^[6,12]

$$\alpha = -S \left[\left(\int r f(r) dr \right)^2 - \int r r f(r) dr \right] \tag{15}$$

其中α为极化强度张量，对于简单的原子体系，式(15)可化简成下式：

$$\alpha = S \int r^2 \cos^2 \theta f(r) dr = \int r^2 \cos^2 \theta s(r) dr \tag{16}$$

结构相似的离子，化学硬度越大，可极化能力越弱，但极化能力越强。根据Slater电子屏蔽效应常数^[14]，得到有效核电荷，进一步比较有效核电荷在电子最外层激发电场：

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{Z^* e}{r^2} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \frac{(Z - \sigma) e}{r^2} \tag{17}$$

式(17)中E为有效核电荷在共价半径距离处的激发场强，Z^{*}为有效核电荷数，Z为核电荷数，e为元电荷量，σ为Slater标度屏蔽常数，r为离子的共价半径，此处作为离子成键时的最外层的近似处理，ε为介电常数。

以上述方法估算几种常见离子在共价半径距离处的电场强度，结果如表2所示。

表2 部分离子的有效核电荷数(Z^{*})^[14]、共价半径(r)^[15]和电场强度(E)估计值

离子	Z [*]	r/nm	E × 10 ¹¹ /(N·C ⁻¹)
Li ⁺	2.40	0.123	2.28
Na ⁺	2.20	0.157	1.28
Cu ⁺	3.70	0.117	3.88
Ag ⁺	3.70	0.134	2.96
Al ³⁺	4.20	0.125	3.88
Zn ²⁺	4.70	0.125	4.33
Cd ²⁺	4.70	0.141	3.40
Hg ²⁺	4.70	0.144	3.26
Mg ²⁺	3.20	0.136	2.49

3.3 基团的亲电性质(亲电指数)

Parr等^[15]于1999年提出亲电指数ω的概念，根据软硬酸碱理论，亲电指数可以写作：

$$\omega = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)^2}{2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial N^2} \right)} = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{(I + A)^2}{8(I - A)^2} \tag{18}$$

他们以实验中得出的55种原子和45种较小多原子分子的第一电离能和电子亲合能进行计算，得到了ω和A近似线性的关系。

需要注意的是, 亲电指数 ω 是稳定化能的负值, 只反映原子或基团接近电子的倾向^[8]。原子或基团接近整个富电子体系(碱)的倾向, 可以用与式(10)相似的 $\omega' = (\Delta\mu)^2/2\bar{\eta}$ 来衡量, 其中 $\Delta\mu = \mu_{\text{A}}^{\ominus} - \mu_{\text{B}}^{\ominus}$, $\bar{\eta} = (\eta_{\text{A}} + \eta_{\text{B}})/2$ 。 ω' 也部分反映了“硬亲硬, 软亲软”规则的实质^[6,8]。

4 总结和展望

本文从介绍软硬酸碱理论开始, 简述了软硬酸碱理论从定性理论发展到半定量半经验的酸碱理论。软硬酸碱理论在解释金属配合物的稳定性上取得了非常好的效果。将上述 χ 、 η 、 ω 、 α 4个参数一同考虑, 经常可以成功地预测酸碱反应的反应选择性和反应活性^[11]。但是应用到具有双反应位点的分子反应体系时, 却多次与实验结果出现不一致^[16]。

对于图2(a), N 离散分布(孤立原子的分数值的 N 没有实际意义), 因此对于式(3)、式(4)、式(5)以及式(13)、式(14)中 E 、 Ω 的连续性、可微性仍待讨论。对于 N 的连续分布情况, 考虑在分子中的某个原子, 其局部的电子数可以具有分数值的电子数, 但此时折线图似乎更为合适, 而电子的化学势依然不具有可微性, 即电子的化学势是阶梯函数^[9]。Malek和Balawender^[17]指出化学硬度等参数虽然是衡量反应活性的重要指标, 但并非是化学势的导数, 同样并非在0 K下能量的二阶导数(文中指出在低于1000 K的条件下, 计算得到的数值大部分将趋近于0或无穷, 这种异常情况导致了对于式(2)的怀疑)。但是对于化学硬度可以衡量反应活性这一观点仍然正确。

软硬酸碱理论在其被提出的年代具有广泛的应用性, 至今也可以用来成功地预测反应的选择性和反应的活性, 解释大多数实验现象。随着人们认识和研究酸碱反应的进步, 更加完善合理的理论将逐步地取代它的存在。

参 考 文 献

- [1] Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85* (22), 3533.
- [2] 张祖德. 无机化学. 修订版. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2010.
- [3] Drago, R. S.; Wayland, B. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87* (16), 3571.
- [4] Miessler, G. L.; Fischer, P. J.; Tarr, D. A. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; Pearson Education Inc.: Upper Saddle River, 2014.
- [5] Klopman, G. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (2), 223.
- [6] Parr, R. G.; Pearson, R. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (26), 7512.
- [7] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; et al. *Gaussian 09*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [8] Pearson, R. G. *J. Chem. Sci.* **2005**, *117* (5), 369.
- [9] Geerlings, P.; de Proft, F.; Langenaeker, W. *Chem. Rev.* **2003**, *103* (5), 1793.
- [10] Luis, H. M. H.; Clara, H. R. R.; Nubia, J. O. M.; Juvencio, R.; Jose, A. R. *Open Chem.* **2015**, *13* (1), 52.
- [11] Vignerresse, J. L. *Chem. Phys.* **2014**, *443*, 87.
- [12] Dean, J. A. 兰氏化学手册. 北京: 科学出版社, 1991.
- [13] Vela, A.; Gázquez, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (4), 1490.
- [14] 宋天佑, 程 鹏, 王杏乔, 徐家宁. 无机化学. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2014.
- [15] Parr, R. G.; Szentpaly, L. V.; Liu, S. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121* (121), 1922.
- [16] Mayr, H.; Breugst, M.; Ofial, A. R. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2011**, *50* (29), 6470.
- [17] Malek, A.; Balawender, R. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (5), 699.