

质子酸的酸性强弱比较

刘绍乾^{1,*}, 王稼国², 钟世安¹

¹ 中南大学化学化工学院, 长沙 410083

² 温州大学化学与材料工程学院, 浙江 温州 325035

摘要: 酸碱质子理论是大学无机化学教学中最重要的概念之一, 溶液中的酸碱强弱的比较虽然可以通过查找酸碱解离常数来得到, 但在数据缺失情况下的定性比较酸碱强弱在教学中也很重要, 而且这种比较可以帮助学生理解物质结构与性质之间的相关性。本文根据质子酸碱的化学组成和分子结构分析它们的酸碱性, 并主要根据分子结构信息, 包括键的极性、键的强度、键的离域、氢键、分子中键的环境等, 推导、比较它们酸碱性的相对强弱。

关键词: 酸碱质子理论; 分子结构; 酸碱性; 比较

中图分类号: G64: O61

Comparison of Molecular Acidity of Proton Acids

LIU Shaoqian^{1,*}, WANG Jiaguo², ZHONG Shian¹

¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, P. R. China.

² College of Chemistry and Materials Engineering, Wenzhou University, Wenzhou 325035, Zhejiang Province, P. R. China.

Abstract: The proton theory of acid-base is among the most important concepts in chemistry. While it is often the case that the strength of acids and bases in solution can be searched and quantitatively compared by their dissociation constants, however, for species whose experimental data are unavailable in the literature, qualitative estimation and comparison of their strengths by using molecular structure information are equally significant. The latter approach is more useful, especially in teaching, because it can be used to guide students to better understand the relationship between the structure and property. In this work, we identify a number of structural factors, including bond polarity, bond strength, bond delocalization, hydrogen bond and bond surrounding in molecule, which influence the strength of proton acids. Careful applications of these factors in solving real problems either in classroom or in scientific research are believed to be both instructive and rewarding.

Key Words: Proton theory of acid-base; Molecular structure; Acidity; Comparison

酸碱反应是最重要的化学反应之一, 因此在国内外无机化学教科书中有关酸碱及其反应的描述都占据极其重要的位置^[1-3]。作为大学一年级开设的一门基础课程, 无机化学担负着重要的概念教学。在酸碱理论中, Brönsted-Lowry 酸碱质子理论和 Lewis 酸碱电子理论是最常用的两种酸碱理论, 在后续的高年级化学教学中都用到这两种酸碱理论, 特别是 Brönsted-Lowry 酸碱质子理论, 既广泛地用于表达物质的酸碱性, 又用于溶液 pH 的计算^[4-6]。当前教科书中虽然在水溶液体系详细描述了质子酸碱的酸碱性相对强弱的比较, 即通过质子酸碱的解离常数来比较; 而对于解离常数缺失的情况下的比较, 尤其是非水溶液体系的酸碱性比较未作方法性和规律性的陈述。本文将通过质子酸碱的

收稿: 2017-09-28; 录用: 2017-11-30; 网络发表: 2017-12-25

*通讯作者, Email: liushaocsu2013@163.com

基金资助: 2017 年中南大学开放式精品示范课堂计划项目(512101701)

化学组成和分子结构分析来推导其酸碱性及比较酸性相对强弱。

1 酸碱的表达

为简化起见,引入表达式 $R-Q-A-H$ 来描述各类物质的酸碱性行为,对于简单的氢化物,可以取其片断 $A-H$;对于其他二元化合物,可以取其片断 $Q-A$;对于氢氧化物,则 $Q-A-H$ 也可足够表达;而对于其他含氧酸,则引入诱导基团 R 来统一表示,图 1 模型(圆圈代表空轨道,而两黑点代表孤电子对)能够表达分子局部各种酸碱性。其中 B_1 和 B_3 主要体现路易斯碱性,加质子时也体现碱性, B_2 则指化学键 $Q-A$ 发生异裂时产生的碱性; A_1 是指化学键 $A-H$ 发生异裂时产生的质子酸性,而 A_2 和 A_3 是指空轨道产生的路易斯酸性。

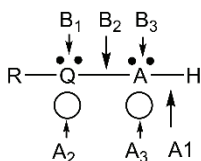


图 1 物质的酸碱性表达示意图

A: 酸; B: 碱

本文将讨论质子酸碱的强弱与分子结构的关系。

质子酸碱主要是元素氢化物及其取代物,含氧酸和氢氧化物都可以看成氧的简单氢化物(H_2O)的取代产物,即其中的一个 H 被其他原子团替换而得到的一类化合物。

a) 元素的简单氢化物 H_nA 。A 可以是除 H 和稀有气体以外的非金属元素,包括 B 、 C 、 Si 、 N 、 P 、 As 、 O 、 S 、 Se 、 Te 、 F 、 Cl 、 Br 、 I 。从 $A-H$ 键上,可以理解氢化物的酸性,即由于 A 的电负性比 H 大,因此 $A-H$ 键中电子对偏向 A 而导致 H 缺少电子,最终以 H^+ 形式解离而表现酸性。表现酸性时,发生如下解离反应:



上述所列所有非金属元素的氢化物都具有该性质。同时,如果 A 上有孤电子对,通过加质子而表现碱性:



原则上只有分子中具有孤电子对的原子才能发生碱性反应,由于 B 、 C 、 Si 的元素简单氢化物不含孤电子对,故不具有碱性。在通常情况下,分子中含 N 、 O 、 F 、 P 、 S 等原子时因具有孤电子对,可以加质子而体现碱性。

b) 元素氢化物的取代产物(保留至少一个 $A-H$ 键)。此类酸碱包括含氧酸碱在内的一大类质子酸碱,当 A 为 O 时形成普通的氢氧化物、含氧酸和醇酚羧酸等有机化合物。从取代基团 Q 的性质上可以判断这类氢化物的取代物的酸碱性。如果取代基 Q 的电负性小于 H ,则表现为碱性,此时 Q 将以阳离子形式解离,形成 Q^+ 和 AH^- ,此时 Q 通常是金属且具有较低氧化态,如 $NaSH$ 、 KNH_2 、 $Fe(OH)_2$ 等;若 Q 基团的电负性大于 H ,则表现为酸式解离, H 将以阳离子形式解离,此时 Q 通常是非金属元素或处于高氧化态的金属元素,如 $HClO$ 、 $Sn(OH)_4$ 等;当 Q 基团的电负性与 H 相近时,其酸碱性行为由环境决定,即酸性环境下表现碱式解离,而碱性环境下表现酸式解离。若 Q 的吸引电子能力比 H 强,则可以表现出酸式解离,形成 $Q-A^-$ 和 H^+ ;若 H 的吸引电子能力比 Q 强,则可以表现出碱式解离,形成 Q^+ 和 AH^- ;若 Q 与 H 的吸引电子能力相近,则在碱性环境中表现酸式解离,在酸性环境中表现碱式解离,即所谓的两性。

c) Q 在含氧酸或碱中称为成酸或成碱元素,它主要起诱导作用,当其上有空价轨道时可以表现

路易斯酸性,而有孤电子对时表现路易斯碱性。如 $\text{B}(\text{OH})_3$ 的酸性就来自成酸元素 B 上空的 $2p$ 价轨道,而亚硫酸 $(\text{HO})_2\text{OS}$ 中 S 上的孤电子对及其空的 $3d$ 价轨道可以分别表现路易斯碱性(即配位)和路易斯酸性(即反馈 π 键的形成)。

从上述分析不难看出,一个分子,在不同位置或环境中可能有不同的酸碱性表达,即局域酸碱性。在不同化学反应中,这些局域酸碱性很难同时表达,往往以一个为主。以亚硫酸为例,在普通水溶液中若用 pH 试纸测定,表达的是 O—H 上的质子酸性,而若与 Au^+ 发生配位反应,则表达的是 S 上孤电子对的路易斯碱性以及 S 上 $3d$ 空轨道的路易斯酸性。本文只讨论质子酸碱的相对强弱。

2 质子酸碱强弱的常用判断方法

在现行无机化学教科书中,主要从以下几个方面比较质子酸碱性的强弱:

1) 通过水溶液中的解离常数 K_a 或 K_b 的大小来判断^[1-6]。该方法虽然是理想的方法,但需要有详实的数据,且只适合于溶液,如果数据缺失,该方法就会受到限制。

2) 通过离子势 Z/r (Z 为成酸元素电荷, r 为半径)来判断含氧酸或氢氧化物的酸碱性^[7,8]。该方法只适用于含氧酸和氢氧化物间的酸碱性比较,且只在组成相似的情况下有较好的半定量效果,但难以判断不同脱水程度的酸碱性相对强弱。

3) 通过 Pauling 的半定量法比较,即 $\text{p}K_1 \approx 7 - 5N$, 其中 N 为双键氧数目^[9]。该法只适用于含氧酸的粗略比较,未考虑到不同成酸元素引起的酸碱性差异以及不同脱水程度引起的酸碱性差异。

4) 热力学分析法。用热力学数据计算得到物质的酸碱性强弱无疑是最合理的方法,适用于所有状态下的比较,也适用于质子酸碱性和路易斯酸碱性比较。为推导一些规律,以便分析酸碱性强弱的影响因素,以质子酸为例,分析酸性表达时的能量变化关系。假定质子酸 HA, 则其气态酸性强弱与反应(3)有关^[10]:



反应(3)又可以看成由过程(4)、(5)、(6)组成,分别对应 A—H 化学键的解离能 $D(\text{A—H})$ 、A 的电子亲和能 $E_A(\text{A})$ 和 H 的电离能 $I(\text{H})$:



对于所有质子酸,都有 $I(\text{H})$ 项,且均解离出一个 H^+ , 因此熵效应十分接近,所以在气体状态时比较酸碱性只要比较化学键 A—H 的稳定性以及 A^- 的稳定性,也就是比较 $[D(\text{A—H}) - E_A(\text{A})]$ 的大小,就可以判断出酸在气体状态下的相对强弱。以第二周期非金属氢化物和卤素氢化物为例,用这些数据可以很好地解释气态非金属元素氢化物的酸碱性规律,见表 1^[11] (解离能和电子亲和能数据均取自文献[11]): 同族元素从上到下 $E_A(\text{A})$ 值差异很小,而 $D(\text{A—H})$ 因原子半径的显著增加而迅速减小,因此,从上到下同族元素的气态氢化物 HA 的 $[D(\text{A—H}) - E_A(\text{A})]$ 值依次降低,所以 $\text{HA}(\text{g})$ 的酸性增强,此时只使用 $D(\text{A—H})$ 也能得出酸性强弱变化规律;而同周期元素从左到右 $D(\text{A—H})$ 值差异小,而 $E_A(\text{A})$ 值差异大,且迅速减小,因此,从左到右同周期元素的气态氢化物 HA 的 $[D(\text{A—H}) - E_A(\text{A})]$ 值依次降低,所以 $\text{HA}(\text{g})$ 的酸性增强,此时只使用 $E_A(\text{A})$ 的值也能得出酸性强弱变化规律。而如果考虑水溶液中的情况,则还涉及过程(7)–(9),分别对应 A^- 的水合热和 H^+ 的水合热:



相似地,质子酸都存在 $I(\text{H})$ 和 $\Delta H_{(\text{aq})}(\text{H}^+)$ 项,由 H 和 H^+ 引起的熵效应也一样,但 A^- 不同除了引起水合热不同外,其水合熵也有一定的差异,此时:

$$\Delta H = D(\text{A—H}) - E_A(\text{A}) + \Delta H_{(\text{aq})}(\text{A}^-) - \Delta H_{(\text{aq})}(\text{HA}) \quad (10)$$

$$\Delta S = \Delta S_{\text{aq}}(\text{A}^-) - \Delta S_{\text{aq}}(\text{HA}) \quad (11)$$

即需要同时考虑焓变和熵变的双重影响,此时溶剂对酸根阴离子的稳定作用也成为影响酸性的重要因素。不过,由于热力学数据,尤其是电子亲和能数据的缺乏,该方法使用受到限制。

表 1 一些化学键解离能及自由基的电子亲和能

化学键	解离能/(kJ·mol ⁻¹)	自由基	电子亲和能/(kJ·mol ⁻¹)	$[D(\text{A-H}) - E_{\text{A}}(\text{A})]/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
H ₃ C-H	438.9	H ₃ C	7.7	431.2
HO-H	498.7	HO	176.3	322.4
F-H	568.6	F	328.2	240.4
Cl-H	431.8	Cl	348.6	83.2
Br-H	365.7	Br	324.5	41.2
I-H	298.7	I	295.2	3.5

相对来说,分子结构是最容易得到的信息,在此基础上分析物质的酸碱性虽然很难定量,但比较不同结构分子的酸碱性的相对强弱则相对较易,同时还能总结出相关规律,并将规律用于陌生化合物的酸碱性比较,因此更适合于教学。本文将重点探讨分子结构信息对物质酸碱性影响的相关规律。

由于质子酸碱均存在共轭酸碱对,且质子酸的酸性越强,则其对应的共轭碱的碱性越弱,因此,只要说明质子酸的强弱就可以得出其对应的共轭碱的强弱。

在教学中,分子结构信息容易得到,因此从分子结构分析质子酸碱的相对强弱更常见,以下重点讨论。

3 依据分子结构比较质子酸性强弱

从分子 R-Q-A-H 的结构来分析其质子酸性强弱,最主要由 A-H 化学键决定,其次由与 A 原子成键的 Q 决定,而与 Q 相连的原子或基团 R 则影响相对较小,即离 A-H 键越远,其影响越小。

3.1 A-H 化学键对酸性的影响

1) A-H 键的极性大小不同,酸性强弱不同:键的极性越大,A-H 化学键的共用电子对更偏向 A 原子,使 H 更缺少电子,更易以 H⁺形式解离,因此酸性更强。对于同周期元素氢化物的酸性比较,才可以用键的极性大小来比较,如酸性规律有 C-H < N-H < O-H < F-H、P-H < S-H < Cl-H、Se-H < Br-H。究其原因,同周期元素的原子半径变化幅度小,所以解离能 $D(\text{A-H})$ 的差异相对较小,而 A 原子或原子团的电子亲和能 $E_{\text{A}}(\text{A})$ 则差异显著, $[D(\text{A-H}) - E_{\text{A}}(\text{A})]$ 的变化规律主要由 $E_{\text{A}}(\text{A})$ 的规律来决定,电负性大的原子 A 或原子团得电子更容易,从左到右同周期元素的原子或原子团的电子亲和能迅速减少,得电子趋势增大,即解离产物 A⁻更稳定,A-H 更容易解离出 H⁺,所以酸性增强。根据键的极性判断酸性的相对强弱只适用于同周期元素形成 A-H 之间的比较。

2) A-H 的解离能大小不同,酸性强弱不同:解离能越小,过程(4)越容易进行,酸性越强。而 A-H 的解离能大小又与 A 的原子半径有关,半径越小解离能越大,即酸性越弱。同族元素从上到下,电子亲和能差异很小,而原子半径差异很大,导致其成键能力迅速下降,解离能减弱幅度很大,即 $E_{\text{A}}(\text{A})$ 差异小,而 $D(\text{A-H})$ 差异大, $[D(\text{A-H}) - E_{\text{A}}(\text{A})]$ 的变化规律主要由 $D(\text{A-H})$ 的规律来决定,半径大的原子 A 与 H 形成的键更弱,所以酸性越强。根据键的解离能的大小判断酸性的相对强弱适用于不同周期,尤其是同族元素形成的 A-H 之间的比较。

根据键的极性(电子亲和能)规律和解离能规律,不难得出:元素周期表中,右下位置的元素的氢化物的酸性强,左上位置的元素的氢化物的酸性弱。

3) 对同一原子 A 来说, A 的杂化方式不同, A—H 键的极性也不同, 酸性强弱也不同: 一般来说, 杂化方式中 s 轨道成分越高, 杂化轨道的能量越低, 相当于电负性越大, 则 A—H 键的极性越强, 表现的酸性越强。如不同杂化方式的 C—H 键和 N—H 键的酸性顺序为: $sp\text{-C-H} > sp^2\text{-C-H} > sp^3\text{-C-H}$, $sp^2\text{-N-H} > sp^3\text{-N-H}$ 。如酸性有: 乙炔 > 乙烯 > 乙烷; $\text{RCH=N-H} > \text{RCH}_2\text{-NH}_2$ 。此时的依据与 1) 中相似, s 成分高的杂化轨道形成的化学键 A—H 虽然增强, 但离解后的自由基 A 的电子亲和能则更大, 导致 $[D(\text{A-H}) - E_{\text{A}}(\text{A})]$ 的值更小, 即酸性更强。

3.2 离域效应对酸性的影响

引入电子离域体系, 酸性增强。 H^+ 离解后形成 A^- , A^- 上的孤电子对通过将电荷(电子)离域到多个原子上而得到分散, 即解离产物的稳定性增强, 所以酸性增强(图 2)。当成酸元素 Q 上连接双键或三键后, 解离产物 A^- 上的孤电子对会与双键或三键上的 π^* 作用, 形成 $p\text{-}\pi^*\pi$ 键而使 A 上的电子离域到双键或三键原子上, 相当于形成了 π_3^4 离域键, 电荷得到充分分散, 稳定性提高, 从而使 A—H 解离趋势增大, 酸性增强。离域效应对酸性的影响也得到 Exner 等^[12]的计算证实。

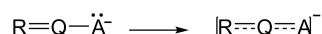


图 2 离域对电荷的分散作用

离域体系的影响又可按以下几个方面分析:

1) 离域程度的大小: H^+ 离开后, A^- 上的孤电子对的离域程度越高, 酸性越强。如将乙醛、苯酚、萘酚进行比较, 其 O—H 基团上的 H 离解成 H^+ 后, 分别形成乙烯醇阴离子 $\text{CH}_2=\text{CHO}^-$ (π_3^4)、苯酚阴离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ (π_7^8) 和萘酚阴离子 $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}^-$ (π_{11}^{12}), 由于离域程度 $\pi_3^4 < \pi_7^8 < \pi_{11}^{12}$, 所以, 酸性强弱顺序为乙醛($\text{pK}_a = 13.57$) < 苯酚($\text{pK}_a = 9.99$) < 1-萘酚($\text{pK}_a = 9.39$) (pK_a 数据均取自文献[11], 下同)。

2) 成酸元素 Q 上连接的双键数量: 双键数量越多, 酸性增强。因为双键数量越多, 离域程度也会越高, 电荷也更分散, 如亚硫酸和硫酸比较, 硫酸分子 $[(\text{HO})_2\text{S}(=\text{O})_2]$ 中 S 连接的双键 O 数量为 2, 亚硫酸分子 $[(\text{HO})_2\text{S}=\text{O}]$ 中的 S 连接的双键 O 数量为 1, 因此硫酸电离产物的电子离域程度更高, 所以酸性更强。此原理与 Pauling 的含氧酸强弱的近似规则一致。

3) 与成酸元素 Q 形成双键的元素电负性大小: 电负性越大, 酸性越强。如成酸元素 Q 分别与 C、O、S 形成双键, 则 O 的电负性最大, 离域时将更多的电子吸引到 O 上, 则 A^- 上的电子更少, 电荷更分散, 因此酸性更强, 而 S 和 C 电负性依次变小, 因此取代时酸性依次减弱。

需要指出的是, 在聚多酸中, 既存在形成离域键的双键 O, 又存在桥连的非双键 O, 前者会显著增强分子的酸性, 而后者对酸性的影响相对较小, 按吸电子基团处理, 只能稍微分散电荷, 即酸的有限聚合只能稍微增强酸性。

3.3 A 原子上的诱导效应对酸性的影响

在 A 原子上引入其他原子或原子团 Q, 形成分子 Q-A-H , 则对 A—H 键上的电子分布产生影响, 改变该化学键的极性, 从而改变酸性, 此时 Q 原子或原子团的影响, 视为诱导效应。

1) 引入吸电子基团 Q, 酸性增强。这里可分为 Q 电负性的不同以及与 Q 成键的其他原子或原子团的吸电子能力的变化两个方面。

a) Q 的电负性越大, 酸性越强。如将 HO-H 中的 H 用 Cl、Br、I 等替代, 分别成为 ClO-H 、 BrO-H 和 IO-H , 显然, 因为取代元素电负性大小顺序为 $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, 它们抢 O 上电子的能力依次下降, 也就是 O—H 键中共用电子对偏向 O 的程度依次减小, 离子键的成份下降, 解离趋势下降, 因此酸性强弱顺序为 ClO-H ($\text{pK}_a = 7.40$) > BrO-H ($\text{pK}_a = 8.55$) > IO-H ($\text{pK}_a = 10.5$)。

b) Q 上的其他原子或原子团的吸电子能力越强, 酸性越强。如在硫酸 $\text{HOO}_2\text{SO-H}$ 中引入吸电子能力更强的 Cl、F 替代 OH 基团, 而分别形成氯磺酸 $\text{ClO}_2\text{SO-H}$ 和氟磺酸 $\text{FO}_2\text{SO-H}$, 由于 Cl 和 F 的抢电子能力均强于 OH 基团, 因此取代产物的酸性也都比硫酸强。再如乙酸和单取代卤乙酸

(XCH_2COOH)间的酸性比较, 酸性强弱顺序有 CH_3COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 4.75$) $<$ ICH_2COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 3.17$) $<$ BrCH_2COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 2.90$) $<$ ClCH_2COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 2.87$) $<$ FCH_2COOH ($\text{p}K_{\text{a}} = 2.59$), 相似地, 对于同一卤素的多原子取代乙酸, 则有 $\text{CH}_3\text{COOH} < \text{XCH}_2\text{COOH} < \text{X}_2\text{CHCOOH} < \text{X}_3\text{CCOOH}$ 。这都是因为卤素原子的强吸电子诱导效应所致。且诱导基团距离越近, 影响越大, 如丙酸的单氯取代, 其酸碱性关系为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ($\text{p}K_{\text{a}} = 4.88$) $<$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ($\text{p}K_{\text{a}} = 3.99$) $<$ $\text{CH}_3\text{CHClCOOH}$ ($\text{p}K_{\text{a}} = 2.88$)。

2) 引入供电子基团, 酸性减弱。如将 $\text{HO}-\text{H}$ 中的 H 用电负性比 H 小的原子替代, 如用 Na 替代 H 则成 NaOH , 其气相和固相酸性弱于 H_2O 或碱性强于 H_2O 。这里金属原子向 O 提供电子, 导致 $\text{O}-\text{H}$ 键中离子成份下降, 解离变得更加困难, 所以酸性下降。

3.4 场效应对酸性的影响

场效应对酸性的影响被定义为空间静电相互作用改变物质的酸碱性^[13], 其影响距离远; 影响规律是作用距离越近, 影响越大。场效应主要指分子内部由于空间基团电荷或偶极间产生的静电相互作用。场效应也存在于分子之间, 只是空间存在不确定性, 基团电荷或偶极间作用距离会随作用方式不同而调变。场效应对物质酸性的影响也是很容易理解的, 因为酸 $\text{A}-\text{H}$ 解离后的产物阴离子 A^- 的稳定化决定了酸的解离难易程度, 如果分子中存在空间正电荷, 则生成的 A^- 离子将会与正电荷作用而稳定化, 同时也会降低分子碎片电荷密度, 进一步促进解离产物稳定化, 其结果, 会导致解离更加容易, 即酸性增强, 见图 3(a); 如果分子中存在空间负电荷, 则解离后产生的 A^- 将与原负电荷相互排斥, 稳定性变差, 同时也会增大分子碎片的电荷密度, 进一步导致解离产物的不稳定化, 此时的空间负电荷引起的场效应将使酸性减弱, 见图 3(b); 如果分子空间中存在带有孤电子对的原子, 则其孤电子对伸展方向等同于负电荷伸展方向, 也会与解离产物 A^- 相互排斥而使稳定性下降, 即使解离变得困难, 酸性下降, 见图 3(c); 与正负电荷不同的是, 由于孤电子对具有方向性, 因此当孤电子对伸展方向与解离基团 A^- 的伸展方向相反时, 静电斥力可以忽略, 此时的场效应可以忽略, 也就是说, 基团的空间刚性才可能产生孤电子对场效应, 因此往往存在于刚性环结构的分子中。

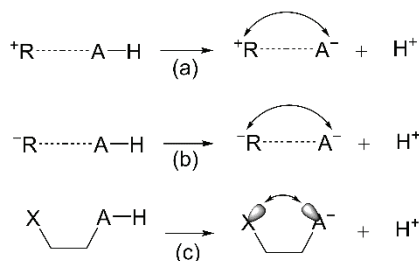


图 3 场效应

(a) 正电荷场效应; (b) 负电荷场效应; (c) 孤电子对场效应

在溶液中普遍存在溶剂化离子, 这些离子也可以发生解离而体现质子酸性, 如 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 、 H_2PO_4^- 等, 它们的酸碱性强弱与离子的电荷密度关系密切, 都涉及到场效应。正电荷密度高的离子和负电荷密度低的离子更容易给出质子, 即酸性相对更强。而电荷密度既与所带电荷有关, 又与离子半径有关, 所带电荷越高、半径越小则电荷密度越大。对于金属阳离子而言, 所带电荷是指有效核电荷, 即与金属阳离子的电子构型有关, 一般来说 d 轨道电子数越多则有效核电荷越高, 电荷密度越高, 场效应越显著。如 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 的酸性强于 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ 是由于前者的电荷高; 而 $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 的酸性强于 $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ 则是由于前者的有效核电荷高而导致的电荷密度更高。如 Morris^[14]研究了过渡金属配合物氢化物 ($[\text{L}_x\text{MH}_y]^n$, L 为配体, M 为过渡金属) 的酸性规律, 同系列配合物氢化物随正电荷的升高而酸性显著增强, 与图 3(a) 中描述的结果一致。在 α -氨基酸中, 如果考虑其加质子后的酸, 即 $\text{R}(\text{NH}_3^+)\text{CHCOOH}$, 则 $-\text{NH}_3^+$ 产生的场效应会显著影响羧基的解离, 使这类氨基酸具有强

酸的特点。

在多元酸中,前级解离产生的阴离子,往往会对后级解离产生明显的抑制作用,且电荷密度越高对后级解离的抑制作用越明显。如 H_2PO_4^- 的酸性强于 HPO_4^{2-} 的酸性,是由于前者电荷更分散,电荷密度更低,因此酸性更强。如果多元酸的酸性表达基团相距较远,则前级解离产物对后级的抑制作用相对较弱,这既与场效应随空间距离增大而减弱有关,又与电荷相对更分散有关。如草酸的 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 和 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 相差约3,而琥珀酸的 $\text{p}K_{\text{a}1}$ 和 $\text{p}K_{\text{a}2}$ 仅相差约1,其中的重要因素是由于后者的两个羧基相距较远,场效应相对较弱。在大分子聚多酸中(如酸型阳离子交换树脂)前级解离产物对次级解离几乎无影响,即空间距离远,可以不考虑场效应影响。

分子中除了含酸性表达基团外,如果还有其他含孤电子对的基团或原子,尤其是卤素原子时,在空间作用距离不大且孤电子对伸展方向与解离产物 A^- 相互排斥,导致酸性下降。Roberts等^[13]研究系列取代环烷酸时观察到此现象的存在,但相对于电荷引起的场效应,孤电子对引起的场效应相对较弱,且随作用距离的增大而迅速消失,而在柔性分子中,低能量的构象会使孤电子对间尽量远离,因此孤电子对引起的场效应可以忽略。

3.5 溶剂对酸性的影响

在溶液中,作为酸碱解离产物的离子必须通过形成溶剂化离子而得以稳定,此时,解离产物的组成和结构会影响其溶剂化效果,从而改变解离的趋势。酸之间比较,溶剂影响则指溶剂对脱质子后的阴离子的稳定化。一般来说,解离产物的溶剂化越容易,酸性越强。如在气态条件下,酸性顺序有 $\text{HCOOH} < \text{CH}_3\text{COOH} < \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$,这是因为拉电子能力有 $\text{H} < \text{CH}_3 < \text{C}_2\text{H}_5$;而在水溶液中的酸性顺序变为: $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$,是由于 CH_3- 和 C_2H_5- 的亲水性都差,这些基团的伸展方向阻止水合,且碳链越长阻止水合的效果越好;再者阴离子体积的增大,导致其溶剂化时电场减弱,溶剂的取向也减弱;所以解离产物的溶剂化热顺序为 $\text{HCOO}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$,从而导致气相酸性顺序与水溶液中酸性顺序正好相反。Masaaki等^[10]对卤代乙酸的研究也得到类似的结果,即气相酸性顺序与水溶液中的顺序正好相反,其主要原因来自于离解产物阴离子被溶剂稳定化。Safi等^[15]研究了系列醇的酸性,也得到相似的规律,即解离产物的电荷密度下降,且大有机基团更难以溶剂化使醇的酸性下降,也与气态酸性规律相反。

3.6 氢键的形成对酸性的影响

如果 A-H 和 D 之间能形成氢键 $\text{A-H}\cdots\text{D}$,其中 A-H 化学键具有强极性,即 A 具有很强的吸电子能力,导致其中的 H 缺少电子,而原子 D 则属于富电子的原子或原子团。最常见的情况, D 以孤电子对与 H 作用。氢键同时具有方向性和饱和性,即氢键的形成存在轨道间相互作用,可以理解为 A-H 键的 σ^* 分子轨道与来自 D 原子的孤电子对所在轨道相互作用。氢键中轨道相互作用结果,由于电子流入 A-H 键的反键轨道,因此其键级下降,键的极性也下降;而对于原子 D ,由于电子流出,其电负性增大。氢键的形成使体系总能量下降,如果氢键发生在分子间,分子间作用力增强,分子 A-H 能量升高,即 A-H 键因变弱而反应性增强;如果氢键发生在分子内,则分子内总能量下降,必然导致分子间作用力下降,熔沸点下降。相近条件下,分子内氢键优先形成。

氢键对物质酸性的影响是显而易见的,且氢键越强,影响越大。氢键对酸性的影响可以分为如下情况:

1) 分子内氢键的影响。当酸性基团 A-H 的 α 位原子,或酸性基团 A-H 所连芳环的邻位上连接有 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{CRO}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COOH}$ (R =烷基)等基团时,都易形成分子内氢键。分子内氢键的形成时机可分为两种:a)酸性基团解离前形成分子内氢键:当酸性基团 A-H 与 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OR}$ 、 $-\text{CRO}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COOR}$ 等基团形成氢键时,在解离前就会形成氢键。如图4(a)所示,水杨醛中的分子内氢键属于解离前形成的氢键,则解离过程中既要破坏 O-H 键,又要破坏新形成的 $\text{O}\cdots\text{H}$ 键,即破坏键的数量增多,解离难度增大,则其酸性下降。b)酸性基团解离后形成分子内氢键:当酸性基团 A-H 与 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$

等基团形成氢键时,可以在 A—H 中的 H 解离后形成氢键。如图 4(b)所示,水杨酸解离产物中的分子内氢键,导致电荷更分散,新增的氢键使解离产物稳定化,使羧基—COOH 酸性增强。再如乙醛酸(OCH—COOH)、丙二酸(HOOC—CH₂—COOH)和琥珀酸(HOOC—C₂H₄—COOH)酸性的比较,乙醛酸中的醛基具有强诱导效应,仅从这方面看其酸性应强于丙二酸,然而,乙醛酸电离前羧基与醛基形成分子内氢键,使其羧基氢难以解离,导致酸性降低($pK_a = 3.18$);而丙二酸中的两个—COOH 当第一级解离时,生成的—COO⁻会与另一个—COOH 之间形成分子内氢键,即解离产物稳定化,导致丙二酸的第一级解离相对更容易($pK_{a1} = 2.85$),而第二级解离则在解离前已形成氢键,导致第二级解离难度增大($pK_{a2} = 5.70$),即引起两级解离常数的差异增大;而琥珀酸中两个—COOH 相距较远,不易形成分子内氢键,诱导效应也相对较弱,与乙醛酸和丙二酸相比,琥珀酸的第一级解离相对较难($pK_{a1} = 4.21$),其两级解离常数($pK_{a2} = 5.64$)间的差异也相对较小。

2) 分子间氢键的影响。分子间氢键如果能稳定解离产物阴离子,则酸性增强,如在 HF 浓溶液中,将要解离的分子 F—H 周围有较高浓度的其他 HF,能与解离出的 F⁻形成强氢键,得到稳定化的离子 HF₂⁻,从而使 HF 的酸性大幅度增强。分子间氢键如果在解离前形成,则酸性减弱。如对羟基苯甲酸,在解离前易通过分子间氢键聚合,形成稳定的长链,既导致其在水中的溶解度下降,又导致其羧基解离($pK_{a1} = 4.57$)变得困难,酸性甚至比苯甲酸($pK_a = 4.21$)还弱,见图 4(c)。Stoyanov 等^[16]研究了叔胺与酸 HA 作用,即 $R_3N^+ - H \cdots A^-$,通过 N—H 的伸缩振动红外光谱来表征 HA 的酸性,即 HA 的酸性越强, H⁺⋯A⁻ 氢键越弱, N—H 振动向高波数方向移动幅度越大。当酸根 A⁻和酸 HA 同时存在时,会形成[HA₂]⁻而稳定化,此时 N—H 振动向高波数方向移动幅度很大,即 HA 能体现极强的酸性甚至是超酸的酸性,如:



在多元含氧酸中,酸式酸根同样可以通过氢键聚合成大酸根阴离子而得到稳定,并使酸的酸性增强,如:

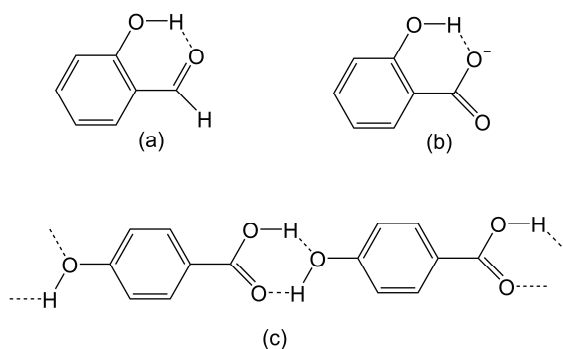


图 4 氢键与酸性

(a) 水杨醛解离前分子内氢键; (b) 水杨酸解离后分子内氢键; (c) 对羟基苯甲酸解离前分子间氢键

3.7 外来诱导效应对酸性的影响

若 A—H 中 A 上有孤电子对,则引入一个路易斯酸与 A 上的孤电子对作用,相当于加强了 A 的吸引电子能力,即电负性增大,酸性增强。如 HO—H 中 O 上有孤电子对,引入路易斯酸 Fe³⁺,则水中 O 上电子被 Fe³⁺吸引,导致其酸性大幅增强(如[Fe(OH₂)₆]³⁺)。且引入的路易斯酸的酸性越强,则 A—H 上的酸性越强,如引入路易斯酸性更强的 Cl⁷⁺,它可以夺取水中的 O 而形成 ClO₄⁻,使水的酸性大大增强(水变成了 HOCIO₃,即高氯酸);再如 F—H 中 F 上有孤电子对,引入路易斯酸 BF₃,

则 F 上电子被吸走形成 $\text{H}[\text{BF}_4]$, 酸性大幅增强。

若分子中某原子上有低能量的空轨道, 则接受外来电子时会减弱 A—H 上的酸性。如在 $\text{Cu}(\text{O}-\text{H})_2$ 中, Cu^{2+} 有低能量的空轨道, 引入供电子的 NH_3 , 由于 NH_3 向 Cu^{2+} 提供电子, 使得 Cu^{2+} 上的电子增加, 吸引电子能力减弱, 因此 O—H 的酸性大幅减弱, 或理解为碱性大幅增强。

很多情况下会出现多因素叠加共同决定物质的酸碱性, 此时判断就变得复杂, 有时比较酸碱性相当困难。如芳环上的取代酸或酚的酸性, 尤其是溶液中的酸性, 包括的因素就有诱导效应、离域效应、场效应、氢键效应、溶剂化效应, 有时甚至还存在空间位阻效应(阻止解离基团的旋转)等, 甚至还存在同位素效应^[17], 若只考虑其中一二种因素的影响就很难得到合理的结论。但更多情况中物质酸碱性的影响因素主次分明, 此时根据主要因素做出判断可以得到相当满意的结果。物质酸碱性的各种影响因素比较中, A—H 化学键的影响最大, 离域效应和场效应次之, 大型离域体系影响显著, 而场效应与作用距离有关, 氢键效应也有明显影响, 诱导效应影响相对较小, 且随作用距离增大而迅速减弱, 而同位素效应在大多数情况下可以忽略。

4 结语

通过分子结构分析可以判断物质的酸碱性表达方式, 并根据结构比较可推断出不同物质酸碱性的相对强弱。影响质子酸碱强弱的因素除了物质的化学组成外, 还有原子半径、元素的电负性、原子上引入基团后产生的电子效应, 以及氢键的生成等等。本文通过对这些影响因素的分析, 总结出分子结构与物质酸碱性强弱间的一些相关性规律, 有助于物质酸性方面的化学教学。

参 考 文 献

- [1] 宋天佑, 程鹏, 徐家宁, 张丽荣. 无机化学. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2015: 259–292.
- [2] House, J. E. *Inorganic Chemistry*; Elsevier: Canada, 2008; pp 289–324.
- [3] Atkins, P.; Overton, T.; Rourke, J.; Weller, M.; Armstrong, F.; Hagerman, M. *Inorganic Chemistry*, 5th ed.; W. H. Freeman and Company: New York, 2010; pp 111–145.
- [4] Silberberg, M. S. *Chemistry*, 4th ed.; McGraw Hill: New York, 2006; pp 766–813.
- [5] Brown, T. L.; LeMay, H. E.; Bursten, B. E. *Chemistry-the Central Science*, 8th ed.; 北京: 机械工业出版社, 2003: 593–639.
- [6] Brady, J. E.; Senese, F. *Chemistry-Matter and Its Changes*, 4th ed.; John Wiley & Sons, Inc.: USA, 2003; pp 737–773.
- [7] 于军. 青海大学学报(自然科学版), **2006**, 24 (4), 72.
- [8] 周荣花, 吴启勋. 武汉工程大学学报, **2008**, 30 (1), 23.
- [9] 乔成立, 殷广明, 董薇. 齐齐哈尔大学学报, **1999**, 15 (4), 84.
- [10] Masaaki, K.; Seiichiro, T.; Shigeki, K.; Fumo, H. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 1111.
- [11] *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed.; Internet Version, CRS Press, 2010.
- [12] Exner, O.; Čársky, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 9564.
- [13] Roberts, J. D.; Moreland, W. T., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 2167.
- [14] Morris, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 1948.
- [15] Safi, B.; Choho, K.; Proft, F. D.; Geerlings, P. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102, 5253.
- [16] Stoyanov, E. S.; Kim, K. C.; Reed, C.A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 8500.
- [17] Perrin, C. L.; Dong, Y. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4490.