

УДК 541.452 : 541.454

**ЖЕСТКИЕ И МЯГКИЕ КИСЛОТЫ И ОСНОВАНИЯ \****Р. Дж. Пирсон*

Обсуждаются наиболее общие положения принципа жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО), который классифицирует кислоты и основания Льюиса как жесткие, мягкие и промежуточные. Принцип гласит, что жесткие кислоты предпочтительнее связываются с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Принцип ЖМКО качественно описывает широкий круг химических явлений и весьма полезен в корреляции и запоминании большого количества данных. Он может быть использован для предсказания сравнительной стабильности соединений и направления химических реакций.

Библиография — 42 наименования.

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

|                               |      |
|-------------------------------|------|
| I. Основные принципы          | 1259 |
| II. Теоретические обоснования | 1271 |

**I. ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ**

Согласно Льюису, основание — это атом, молекула или ион, имеющий, по крайней мере одну пару валентных электронов, которая еще не принимает участия в ковалентной связи. Аналогично, кислота — это частица, в которой, по крайней мере один атом обладает вакантной орбиталью, способной принять пару электронов. Типичная кислотно-основная реакция:



Соединение A:B можно назвать координационным соединением, аддуктом или кислотно-основным комплексом. Действительно, широкое множество кислотно-основных комплексов существует под различными названиями. Частица A обычно называется кислотой Льюиса, или обычной кислотой, чтобы не спутать с кислотой Бренстеда. Основание Льюиса В идентично с основанием Бренстеда.

Сиджвик предложил вместо кислоты Льюиса термин акцептор электронов, а вместо основания — донор. Эти термины широко используются, особенно в Европе. Некоторые типы слабо выраженных кислотно-основных взаимодействий также почти всегда обсуждаются с точки зрения донорно-акцепторных комплексов. Недостаток такой терминологии заключается в том, что для описания веществ, которые общепринято и удобно называть основаниями, в данном случае используется совершенно другой термин — донор электронов. Кроме того, для определенных категорий иногда используются особые названия. Использование термина лиганд вместо основания, когда A в уравнении (1) является ионом металла, общепринято. В обсуждении скоростей реакций обычно называют A электрофилом, а B — нуклеофилом \*\*.

\* J. Chem. Educ., 45, 581—587, 643—648 (1968), перев. с англ. Б. Г. Санкова.

\*\* Обсуждение проблемы кислотно-основной терминологии см. <sup>1</sup>.

Вероятно, наиболее важным классом химических реакций является обобщенная кислотно-основная реакция (1). Наиболее простой способ понять это, — рассмотреть различные возможные виды кислотно-основных комплексов А:В. Например, атомы металла или ионы являются кислотами Льюиса. Они обычно координируются с несколькими основаниями или лигандами одновременно, так как они поливалентны. Комбинация может быть электрически заряжена и тогда мы будем наблюдать образование комплексного иона. Если же комбинация будет электрически нейтральной, то в этом случае образуется обычная неорганическая молекула, например  $\text{SnCl}_4$ .

Большинство катионов — кислоты Льюиса, а анионов — основания. Поэтому соли автоматически являются кислотно-основными комплексами.  $\text{MgCl}_2$  в твердом состоянии состоит из кислоты  $\text{Mg}^{2+}$ , координированной с шестью соседними лигандами  $\text{Cl}^-$ . В разбавленном растворе ион магния координирован с основанием — водой, образуя сольватированный ион. Хлорид-ион также образует кислотно-основной комплекс через водородную связь, в которой молекулы воды являются кислотами Льюиса.

Неорганические соединения как в твердом, жидком и газообразном состояниях, так и в виде растворов, являются кислотно-основными комплексами. То же самое можно сказать про органические соединения. Следует только мысленно рассечь органическую молекулу на два фрагмента, один из которых — кислота Льюиса, а другой — основание. Например, этиловый спирт можно рассматривать состоящим из этилкарбониевого иона  $\text{C}_2\text{H}_5^+$  и гидроксильного иона  $\text{OH}^-$ . Все карбониевые ионы являются кислотами Льюиса, а гидроксильный ион — основанием.

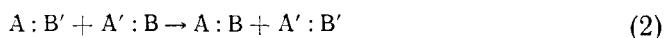
Подобным образом этилацетат можно рассматривать как комплекс иона ацилия  $\text{CH}_3\text{CO}^+$ , являющегося кислотой, и основания — этилат иона  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ . Даже углеводород может быть разбит (мысленно) на кислоту, например  $\text{H}^+$ , и карбанион, являющийся основанием. Так, метан можно рассматривать как комбинацию  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3^-$ . Равным образом справедливо рассматривать  $\text{CH}_4$  как комбинацию  $\text{CH}_3^+$  и  $\text{H}^-$ . Такая двусмысленность фактически универсальна как для органических, так и неорганических молекул. Оказалось, что, будучи на первый взгляд запутанной, эта двусмысленность совершенно необходима для объяснения ряда реакций, которым подвергаются эти молекулы. Метан иногда реагирует так, как если бы он был расщеплен на  $\text{CH}_3^+$  и  $\text{H}^-$ , а иногда — как на  $\text{CH}_3^-$  и  $\text{H}^+$ . Кроме того, существуют реакции, в которых он ведет себя как  $\text{CH}_3^\cdot$  и  $\text{H}$ . Однако это окислительно-восстановительные, или свободно-радикальные реакции, которые нас здесь не интересуют.

Молекула этилацетата может быть рассмотрена как кислотно-основной комплекс (см. выше). Справедливо также, что этилацетат является одновременно как кислотой, так и основанием Льюиса. Этилацетат выступает как основание Льюиса, когда он образует комплексы с протоном или другими кислотами Льюиса за счет одного из своих атомов кислорода. Он выступает как кислота Льюиса, когда присоединяет основания, например ион гидроксила, к своей карбонильной группе. Такие кислотно-основные процессы играют важную роль в гидролизе сложных эфиров, катализируемом кислотами и основаниями.

Следует отметить, что некоторую группу атомов часто рассматривают как кислоту или основание, даже если она нестабильна. Считают, что карбониевый ион, например  $\text{CH}_3^+$ , является кислотой Льюиса, так как его структура показывает, что он может принять пару электронов от основания. Разделение молекулы, например  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , на метилкарбониевый ион и

хлорид-ион является чисто воображаемым процессом и не имеет ничего общего со стабильностью  $\text{CH}_3^+$ . Суть заключается в том, что большинство реакций хлористого метила можно классифицировать как обмен хлорид-иона на другие основания или катиона метила — на другие кислоты Льюиса. Так же, как протон не существует в свободном состоянии при обычных условиях, так вполне вероятно, что  $\text{CH}_3^+$  обычно не существует как свободная частица.

Отсюда возникает вопрос, что уравнение (1) слишком упрощенно. То, что происходит на самом деле в большинстве случаев является обменной реакцией:



В растворах  $\text{A}'$  и  $\text{B}'$  часто являются молекулами растворителя. Таким образом, как уже упомянуто в случае ионов, растворенных в воде, большинство взаимодействий между растворителем и растворенным веществом может быть классифицировано как обобщенные кислотно-основные реакции. Полярная молекула будет всегда иметь обогащенное электронами, или основное место и обедненное электронами, или кислотное место.

Другими видами кислотно-основных комплексов являются так называемые комплексы с переносом заряда, которые вызывает окрашивание при смешении многих веществ. Примером является иод: он дает интенсивную коричневую окраску в растворителях, являющихся основаниями, например в воде, спиртах или в простых эфирах. Многие комплексы с переносом заряда образуются между кислотами Льюиса, являющимися ненасыщенными молекулами с электронно-акцепторными заместителями, например тетрацианоэтиленом, и ненасыщенными молекулами с электроно-донорными заместителями, например толуолом. Эти системы называются  $\pi$ -кислотами и  $\pi$ -основаниями соответственно. Наконец, свободные атомы и радикалы, содержащие электроотрицательные элементы, действуют как кислоты Льюиса и образуют комплексы с рядом оснований. Эти комплексы свободных радикалов не могут быть выделены, но они очень сильно влияют на активность радикалов.

По-видимому, возможно, по крайней мере в принципе, рассматривать большую часть химических превращений как примеры взаимодействия обобщенных кислот и оснований. Это, в свою очередь, означает, что любые правила, которые можно вывести относительно стабильности комплексов  $\text{A}:\text{B}$  в реакции (1) будут иметь широкое применение и могут быть полезны во многих областях. Недавно<sup>2-4</sup> было предложено правило под названием «принцип жестких и мягких кислот и оснований», или принцип ЖМКО, который, по-видимому, имеет большое значение для понимания разнообразия химических явлений.

### 1. Сила кислот и оснований

На этой стадии следует ввести понятие силы кислот и оснований. Качественно, то, что считают силой обычных кислот и оснований, является просто тем фактом, что сильная кислота  $\text{A}$  и сильное основание  $\text{B}$  образуют стабильный комплекс  $\text{A}:\text{B}$ . Более слабая кислота и основание образуют менее стабильный комплекс. Практически, силу обычных кислот и оснований мы можем определить сравнительным экспериментом. Рассмотрим реакции кислотно-основного замещения:



Если эти реакции идут как показано, это означает, что  $A'$  — более сильная кислота Льюиса, чем  $A$ , а  $B'$  — более сильное основание, чем  $B$ . Если бы было возможно поместить все кислоты Льюиса в порядке уменьшения их силы, и то же самое сделать в отношении оснований, тогда можно было бы предсказать стабильность всех возможных кислотно-основных комплексов. То есть, мы могли бы предсказать какие химические реакции произойдут при различных условиях, какие соединения будут стабильны и т. д.

Тогда мы могли бы ожидать, что константа равновесия уравнения (4) выражалась бы уравнением:

$$\log K = S_A \cdot S_B \quad (5)$$

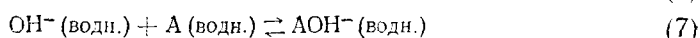
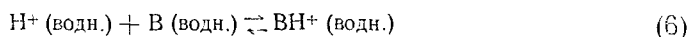
где  $S_A$  — фактор силы кислоты, а  $S_B$  — фактор силы основания. Уравнение (5) является не только уравнением, которое могло бы дать определенный результат, но оно было бы простейшим уравнением, которое правильно предсказало бы направление реакций замещения типа (3) и (4). Конечно,  $S_A$  и  $S_B$  были бы функциями среды и температуры. «Истинные» силы, по-видимому, относились бы к реакциям в газовой фазе. Необходимы были бы большие поправки на растворитель, но тем не менее уравнение типа уравнения (5) оказалось бы весьма полезно, так как ряды величины  $S_A$  и  $S_B$  нужно было бы определить раз и навсегда в воде при  $25^\circ$  и стали бы известны стабильности возможных комплексов в этой среде. Например, величины  $S_A$  и  $S_B$  для 100 кислот и 100 оснований дали бы возможность предсказать стабильности 10 000 комплексов\*.

К сожалению, невозможно написать какой-либо универсальный ряд силы кислот и оснований<sup>5, 6</sup>. Если исследовать ряд различных оснований  $B'$  относительно постоянного эталона  $A:B$ , то полученный порядок силы оснований в значительной степени является функцией природы эталонной кислоты  $A$ . Когда  $A$  — ион хрома  $Cr^{3+}$ , то порядок получается иной, чем в случае, когда  $A$  — ион меди  $Cu^+$ . В действительности, порядок различен и для ионов меди  $Cu^{2+}$  и  $Cu^+$ , так что даже изменение в степени окисления эталонной кислоты может оказывать влияние на относительные силы оснований.

Мы вынуждены прийти к заключению, что не существует никакого простого способа оценки сил оснований или сил кислот, даже если бы мы согласились с тем, что для реакции (1) используются только данные в газовой фазе. Конечно, существует полезная шкала силы оснований по отношению к особой кислоте Льюиса — протону в водном растворе. Следует постоянно помнить, что эта шкала не имеет силы для всех кислот Льюиса. Однако она может быть полезна в общем смысле, подсказывая нам, что некоторые основания, например  $ClO_4^-$ , очень слабы, а другие основания, например  $H^-$ , очень сильны. Такая грубая оценка обычно будет обоснована, если сравнивать два основания очень отличающиеся по силе.

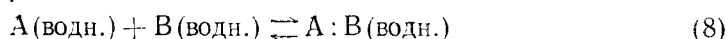
Аналогичная шкала последовательности кислот Льюиса в водных растворах не может быть разработана, отчасти из-за того, что многие кислоты Льюиса разлагаются водой. Для многих других может быть использована шкала, в которой эталонным основанием является ион гидроксидов. В водном растворе мы можем написать обе реакции:

\* Можно спросить здесь, почему в качестве основных свойств не используются стандартные свободные энергии образования? Ответ заключается в том, что они требуют предварительного знания стабильности  $A:B$ . Мы ищем метод, который предсказывает свойства  $A:B$ , исходя только из знания  $A$  и  $B$  в данной среде.



Протону может быть приписана любая произвольная величина  $S_A$ . Например, возьмем 9,0. Это приведет к величинам  $S_B$ , лежащим в пределах от  $\sim 5$  для сильного основания, например  $\text{CH}_3^-$ , до  $-1$  для слабого основания, например  $\text{I}^-$ . Величина  $S_B$  для иона гидроксила тогда была бы  $15,74 : 9 = 1,75$ . Число 15,74 является десятичным логарифмом константы равновесия уравнения (6), когда В — ион гидроксила ( $55,5 : 1,0 \times 10^{-14}$ ).

Величина  $S_B$  для  $\text{OH}^-$  тогда приводит к величинам  $S_A$  для водных  $\text{Hg}^{2+}$  и  $\text{CH}_3^+$  соответственно 5,9 и 8,6. Эти цифры легко получаются из констант кислотной ионизации  $\text{Hg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}_2^+$ , примененных к уравнению (7). В свою очередь, такие числа полезны, подсказывая нам, что  $\text{H}^+$  и  $\text{CH}_3^+$ , вероятно, являются более сильными кислотами, чем  $\text{Hg}^{2+}$ . Однако они не могут быть объединены с ранее полученными величинами  $S_B$ , чтобы точно предсказать стабильности  $\text{CH}_3\text{HgH}_2\text{O}^+$ ,  $\text{HgI}(\text{H}_2\text{O})^+$ ,  $\text{CH}_3\text{I}$  или  $\text{C}_2\text{H}_6$  в водных растворах. Но они могут, однако, дать грубое представление о стабильности. Более того, имеются некоторые кислоты Льюиса, достаточно годоные протону, так что существует соотношение Бренстеда между константами равновесия  $K_A$  для реакции:



и константой равновесия для уравнения (6)  $K_a$

$$K_A = GK_a^\alpha \quad (9)$$

В таких случаях будет иметь силу уравнение (5), так как уравнение (9) является просто другой его формой, где  $\alpha = S_A/S_{\text{H}^+}$ .

Обычно простое уравнение (5) не пригодно, и было бы логично заменить его более сложным уравнением со многими параметрами, то-есть, вместо единственного параметра  $S$ , характерного для каждой кислоты и каждого основания, необходимо иметь, по крайней мере, два. Таким (но не единственно возможным) было бы уравнение:

$$\log K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B \quad (10)$$

в котором  $\sigma_A$  и  $\sigma_B$  — параметры для каждой кислоты и каждого основания, которые определяют не их силу, а совершенно другие свойства. Мы будем называть их параметрами «мягкости» по причинам, которые будут объяснены ниже.

Уравнения типа (10) часто применяют для описания данных по равновесию или скоростям реакций. Такие уравнения с четырьмя параметрами являются следующей необходимой ступенью после того, как установлена неудовлетворительность уравнений с двумя параметрами (соотношения линейности свободной энергии). Например, Драго и Вэйланд<sup>7</sup> предложили эмпирическое уравнение

$$-\Delta H = E_A E_B + C_A C_B \quad (11)$$

которое точно воспроизводит теплоты реакций образования некоторых комплексов в неполярных растворителях. Это реакции между нейтральными основаниями и слабыми кислотами Льюиса типа  $\text{J}_2$  или фенола, который образует водородные связи.

Параметры  $E$  в уравнении (11) меняются с полярностью кислот и оснований таким образом, чтобы считать, что их произведение представ-

ляет собой энергию электростатической связи. Подобным же образом меняют параметры  $C$  так, чтобы считать, что их произведение представляет собой энергию ковалентной связи между  $A$  и  $B$ . Теплота реакции  $\Delta H$

ТАБЛИЦА 1\*

Сравнение величин  $\alpha$  и  $\beta$  для уравнения Эдвардса<sup>8</sup>

| Кислота<br>Льюиса | $\alpha$ | $\beta$ |
|-------------------|----------|---------|
| Hg <sup>2+</sup>  | 5,786    | -0,031  |
| Cu <sup>+</sup>   | 4,060    | 0,143   |
| Ag <sup>+</sup>   | 2,812    | 0,171   |
| Pb <sup>2+</sup>  | 1,771    | 0,110   |
| Cd <sup>2+</sup>  | 2,132    | 0,171   |
| Cu <sup>2+</sup>  | 2,259    | 0,233   |
| Mn <sup>2+</sup>  | 1,438    | 0,166   |
| Al <sup>3+</sup>  | 2,442    | 0,353   |
| Mg <sup>2+</sup>  | 1,402    | 0,243   |
| Zn <sup>2+</sup>  | 1,367    | 0,252   |
| Ga <sup>3+</sup>  | 3,795    | 0,767   |
| Fe <sup>3+</sup>  | 1,939    | 0,523   |
| Ba <sup>2+</sup>  | 1,786    | 0,411   |
| Ca <sup>2+</sup>  | 1,073    | 0,327   |
| Al <sup>3+</sup>  | -0,749   | 1,339   |
| H <sup>+</sup>    | 0,000    | 1,000   |
| I <sub>2</sub>    | 3,04     | 0,000   |

\* Данные для I<sub>2</sub> см.<sup>8</sup>. Остальное — из работы<sup>10</sup>.

лой<sup>9</sup>. Оно довольно успешно коррелируется с большим числом данных по скорости и равновесию.

Достаточно хорошо известно, каким образом  $\alpha$  и  $\beta$  в уравнении (12) зависят от субстрата (кислоты Льюиса). В табл. 1 приведены значения  $\alpha$  и  $\beta$  для образования ряда комплексов металлов с различными основаниями<sup>10</sup>. Можно видеть, что  $\beta$  велика для кислот Льюиса с большим положительным зарядом и малым размером и мала для кислот Льюиса с малым зарядом и большим размером. Другими словами,  $\beta$  меняется точно так же как меняется  $S_A$  в уравнении (5). Член, представляющий собой произведение  $\beta$  на  $H$ , является просто другим способом выражения  $S_B$ . Таким образом, мы можем отождествить произведение  $\beta H$  с  $S_A S_B$ . Тогда  $\alpha E_n$  должно быть идентично с  $\sigma_{AB}$ , откуда следует, что  $\sigma_B$  велика для легко окисляющихся оснований, например I<sup>-</sup>, и мала или отрицательна для трудно окисляющихся оснований, типа F<sup>-</sup>. Мы можем также заметить, что  $\alpha$  или  $\sigma_A$  велики для кислот Льюиса большого размера, малого положительного заряда и имеющих неподеленные электроны на  $p$ - или  $d$ -орбиталях в валентной оболочке, например Ag<sup>+</sup>. Соответственно  $\sigma_A$  мало для кислот Льюиса с противоположными свойствами, например Mg<sup>2+</sup>.

Хотя уравнение Эдвардса — одна из форм уравнения (5), оно не является единственным уравнением, которое может быть использовано, даже в водном растворе. Например, совершенно эмпирическое уравнение типа уравнения (11) может быть усовершенствовано. Действительно, можно видеть, что если уравнение (5), (10) или (11) справедливо, то обычно существуют уравнения вида

$$\log (K/K_0) = \gamma \log (K'/K'_0) + \delta \log (K''/K''_0) \quad (14)$$

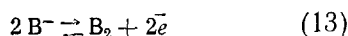
где  $K$ ,  $K'$  и  $K''$  — любой ряд родственных констант равновесия. Кон-

тесно связана с изменением свободной энергии  $\Delta G^0$  и, следовательно, с логарифмом константы равновесия.

Другим уравнением с четырьмя параметрами является знаменитое уравнение Эдвардса

$$\lg_{10} (K/K_0) = \alpha E_n + \beta H \quad (12)$$

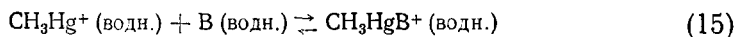
где  $E_n$  — окислительно-восстановительный коэффициент, определяемый уравнением  $E_n = E^0 + 2,60$ , где  $E^0$  — стандартный окислительный потенциал для данного процесса (в воде):



$H$  — коэффициент основности протона, определяемый уравнением  $H = 1,74 + pK_a$ . Оба определения выбирают так, чтобы для воды  $H = 0$  и  $E_n = 0$  при 25°. Следовательно,  $K_0$  постоянна, если основание  $B$  — вода. Уравнение (12) удобно будет называть окислительно-основной шка-

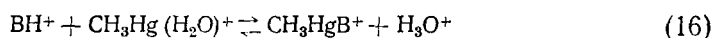
станты  $K'$  могут быть взяты как величины  $H$  в уравнении Эдвардса, а  $K''$  — могут быть величинами для типичной кислоты Льюиса со свойствами, противоположными свойствам протона в табл. 1, например  $\text{Hg}^{2+}$ .

Еще лучшим стандартом является катион метилртути  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , для которого Шварценбах собрал много данных по равновесию в водном растворе:



Подобно протону,  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  имеет то преимущество, что обладает координационным числом 1, что упрощает рассматриваемые равновесия.

Имея две эталонные кислоты с различными свойствами, мы можем испытать различные основания, чтобы узнать предпочитают ли они связываться с  $\text{H}^+$  или с  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ . В табл. 2 представлены некоторые данные<sup>12</sup> по константе равновесия для обменной реакции:



Важная особенность, которую мы отмечаем, заключается в том, что основания, в которых донорным атомом является N, O или F, предпочитают координироваться с протоном. Основания, содержащие P, S, I, Br, Cl или C в качестве донорного атома, предпочитают координироваться со ртутью.

ТАБЛИЦА 2

Константа равновесия в воде при 25° для реакции  
 $\text{CH}_3\text{Hg} (\text{H}_2\text{O})^+ + \text{BH}^+ \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{HgB}^+ + \text{H}_3\text{O}^+$

| В                                    | log $K_{\text{равн.}}$ | В  | log $K_{\text{равн.}}$ |
|--------------------------------------|------------------------|--|------------------------|
| $\text{F}^-$                         | -1,35                  | $\text{SO}_3^{2-}$   | 1,3                    |
| $\text{Cl}^-$                        | 12,25                  | $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  | 9,0                    |
| $\text{Br}^-$                        | 15,62                  | $\text{N}_3^-$   | 1,3 <sup>a</sup>       |
| $\text{I}^-$                         | 18,1                   | $\text{NH}_3$  | -1,8                   |
| $\text{OH}^-$                        | -6,3                   | $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \cdot p$               | -0,5                   |
| $\text{HPO}_4^{2-}$                  | -1,8                   | $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$                       | -1,8                   |
| $\text{HPO}_3^{2-}$                  | -1,6                   | $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- \cdot p$ | 9,0                    |
| $\text{S}^{2-}$                      | 7,0                    | $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$                                   | 6,2                    |
| $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{S}^-$ | 6,6                    | $\text{CN}^-$  | 5,0                    |
| $\text{SCN}^-$                       | 6,7                    | $\text{CH}_3^-$  | ~30 <sup>b</sup>       |

<sup>a</sup> См. работу<sup>11</sup>. Все остальные данные — из работы<sup>12</sup>.

<sup>b</sup> Оценено, исходя из предположения, что  $K_{\text{равн.}}$  для  $\text{CH}_3\text{HgCl} + \text{CH}_3^- (\text{CH}_3)_2\text{Hg} + \text{HCl}$  одна и та же в газовой фазе и в воде.

Донорные атомы первой группы — это атомы, обладающие высокой электроотрицательностью и низкой поляризуемостью, окисляющиеся с трудом. Основания, содержащие эти доноры, назовем «жесткими» основаниями, чтобы подчеркнуть тот факт, что они прочно удерживают свои электроны. Донорные атомы других оснований обладают низкой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью и легко окисляются. Основания, содержащие эти донорные атомы, назовем «мягкими» основаниями, термином, который наглядно выражает слабость, с которой они удерживают свои валентные электроны.

## 2. Принцип жестких и мягких кислот и оснований

Теперь мы можем любое возможное основание отнести к одной из трех категорий: жесткой, мягкой или промежуточной. В табл. 3 приведена такая классификация. В промежуточной категории принимаются во

ТАБЛИЦА 3

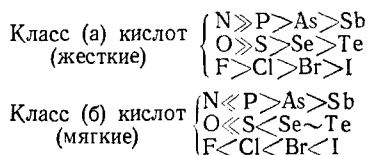
Классификация оснований

| Жесткие <sup>a</sup>   | Мягкие <sup>a</sup>  | Промежуточные  |
|--|--|--|
| $\text{H}_2\text{O}$ , $\text{OH}^-$ , $\text{F}^-$<br>$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , $\text{SO}_4^{2-}$<br>$\text{Cl}^-$ , $\text{CO}_3^{2-}$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{NO}_3^-$<br>$\text{ROH}$ , $\text{RO}^-$ , $\text{R}_2\text{O}$<br>$\text{NH}_3$ , $\text{RNH}_2$ , $\text{N}_2\text{H}_4$ | $\text{R}_2\text{S}$ , $\text{RSH}$ , $\text{RS}^-$<br>$\text{I}^-$ , $\text{SCN}^-$ , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$<br>$\text{R}_3\text{P}$ , $\text{R}_3\text{As}$ , $(\text{RO})_3\text{P}$<br>$\text{CN}^-$ , $\text{RNC}$ , $\text{CO}$<br>$\text{C}_2\text{H}_4$ , $\text{C}_6\text{H}_6$<br>$\text{H}^-$ , $\text{R}^-$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$<br>$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$<br>$\text{N}_3^-$ , $\text{Br}^-$<br>$\text{NO}_2^-$ , $\text{SO}_3^{2-}$ , $\text{N}_2$ |

<sup>a</sup> Символ R обозначает алкильную или арильную группу.

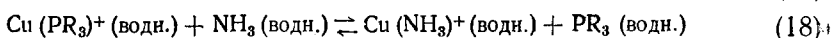
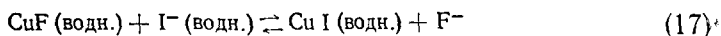
внимание такие факторы, как наличие ненасыщенности у некоторых азотных доноров, которые должны отдавать валентные электроны. Кроме того, обнаружено, что хлорид-ион менее мягок, чем бромид-ион, который, в свою очередь, менее мягок, чем иодид-ион. Важной особенностью является тот факт, что табл. 3 можно получить двумя независимыми путями: рассмотрением свойств донорного атома (легкость окисления, поляризуемость и т. д.) или определением констант равновесия реакции (16). Результаты будут одни и те же, за небольшими исключениями. Например,  $\text{Cl}^-$  имеет необычно большое сродство к иону ртути, так же как  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  и по этой причине величины  $K_{\text{равн}}$  в табл. 2 несколько аномальны. Возможно  $\text{Cl}^-$  следовало бы рассматривать как промежуточное основание.

Теперь мы можем перейти к аналогичной классификации кислот Льюиса на три категории, включая промежуточную. Мы просто зададим вопрос, подобна ли данная кислота протону, предпочитающему жесткие основания табл. 3, или  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$ , предпочитающему мягкие основания. Это лучше всего сделать, используя критерии Шварценбаха<sup>13</sup> и Арлэнда, Чатта и Дэвиса<sup>14</sup>. Для комплексов с различными донорными атомами найден следующий ряд стабильности:



Для того, чтобы сравнить любую кислоту Льюиса, например  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{NO}^+$  или  $\text{I}_2$ , достаточно выяснить, какой комплекс более стабилен:  $\text{CuF}$  или  $\text{CuF}$ ,  $\text{Cu}(\text{PR}_3)_2^+$  или  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ .

Термин «стабильный», как его обычно используют, не определен и строгое определение должно относиться к константе равновесия для реакций в воде типа:





Часто данные неполны и приходится делать ряд поправок, чтобы прийти к определенному заключению<sup>2-4</sup>. Тем не менее обычно можно сделать вывод, предпочитает ли данная кислота Льюиса жесткие основания табл. 3 или мягкие.

ТАБЛИЦА 4

## Классификация кислот Льюиса

| Жесткие   | Мягкие  |
|---|---|
| $H^+$ , $Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$<br>$Be^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Ca^{2+}$ , $Sr^{2+}$ , $Mn^{2+}$<br>$Al^{3+}$ , $Sc^{3+}$ , $Ga^{3+}$ , $In^{3+}$ , $La^{3+}$<br>$N^{3+}$ , $Cl^{3+}$ , $Gd^{3+}$ , $Lu^{3+}$<br>$Cr^{3+}$ , $Co^{3+}$ , $Fe^{3+}$ , $As^{3+}$ , $(CH_3)_3Sn^{3+}$<br>$Si^{4+}$ , $Ti^{4+}$ , $Zr^{4+}$ , $Th^{4+}$ , $U^{4+}$<br>$Pu^{4+}$ , $Ce^{3+}$ , $Hf^{4+}$ , $WO^{4+}$ , $Sn^{4+}$<br>$UO_2^{2+}$ , $(CH_3)_2Sn^{2+}$ , $VO^{2+}$ , $MoO^{3+}$<br>$BeMe_2$ , $BF_3$ , $B(OR)_3$<br>$Al(CH_3)_3$ , $AlCl_3$ , $AlH_3$<br>$RPO_2^+$ , $ROPO_2^+$<br>$RSO_2^+$ , $ROSO_2^+$ , $SO_3$<br>$I^{7+}$ , $I^{5+}$ , $Cl^{7+}$ , $Cr^{3+}$<br>$RCO^+$ , $CO_2$ , $NC^+$<br>$HX$ (молекулы с водородными связями) | $Cu^+$ , $Ag^+$ , $Au^+$ , $Tl^+$ , $Hg^+$<br>$Pd^{2+}$ , $Cd^{2+}$ , $Pt^{2+}$ , $Hg^{2+}$<br>$CH_3Hg^+$ , $Co(CN)_5^{2+}$ , $Pt^{4+}$ , $Te^{4+}$<br>$Tl^{3+}$ , $Tl(CH_3)_3$ , $BH_3$ , $Ga(CH_3)_3$<br>$GaCl_3$ , $GaI_3$ , $InCl_3$<br>$RS^+$ , $RSe^+$ , $RTe^+$<br>$I^+$ , $Br^+$ , $HO^+$ , $RO^+$<br>$I_2$ , $Br_2$ , $ICN$ и т. д.<br>Тринитробензол и т. д.<br>Хлоранил, хиноны и т. д.<br>Тетрацианэтилен и т. д.<br>$O$ , $Cl$ , $Br$ , $I$ , $N$ , $RO^+$ , $RO_2^+$<br>$M^o$ (атомы металлов)<br>Металлы<br>$CH_2$ , карбены |

## Промежуточные

$Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$   
 $Rh^{3+}$ ,  $Ir^{3+}$ ,  $B(CH_3)_3$ ,  $SO_2$ ,  $NO^+$ ,  $Ru^{2+}$ ,  $Os^{2+}$ ,  $R_3C^+$ ,  $C_6H_5^+$ ,  $GaH_3$

После того, как это сделано для большого числа кислот Льюиса, получаются результаты, представленные в табл. 4. Вещества в левой колонке являются кислотами класса (а), а в правой — (б). Однако, вместо того, чтобы следовать этим названиям, которые исторически были первыми, примем другую систему наименования, имеющую некоторые преимущества.

Если мы исследуем класс (а) кислот Льюиса, мы найдем, что акцепторные атомы малы по размеру, обладают высоким положительным зарядом и не имеют неподеленных пар электронов в своих валентных оболочках (не всеми этими свойствами должны обладать какая-либо одна кислота). Итак, имеются все свойства, которые приводят к высокой электроотрицательности и низкой поляризуемости. Вполне уместно называть такие кислоты «жесткими». Класс (б) кислот Льюиса, вообще говоря, имеет акцепторные атомы больших размеров, небольшого положительного заряда и содержащие неподеленные пары электронов (*p*- или *d*- электроны) в своей валентной оболочке. Эти свойства приводят к высокой поляризуемости и низкой электроотрицательности. В этом случае кажется целесообразным назвать эти кислоты Льюиса «мягкими».

Сравнение табл. 1 и 4 показывает, что все кислоты Льюиса с большими величинами  $\alpha$  и  $\beta$  находятся в группе мягких кислот, тогда как все кислоты с малыми величинами  $\alpha$  и  $\beta$  — в группе жестких. Таким образом,

мы можем сказать, что мягкие кислоты образуют стабильные комплексы с основаниями, которые обладают высокой поляризуемостью и являются хорошими восстанавливающими агентами и не обязательно сильными основаниями по отношению к протону. Жесткие кислоты, для которых типичен сам протон, обычно будут образовывать стабильные комплексы с основаниями, которые являются сильными основаниями по отношению к протону. Поляризуемость или восстановительные свойства основания в этом случае играют второстепенную роль.

Если мы расположим донорные атомы наиболее распространенных оснований в порядке увеличения электроотрицательности, мы получим следующий ряд:  $\text{As}, \text{P} < \text{C}, \text{Se}, \text{S}, \text{I} < \text{Br} < \text{N}, \text{Cl} < \text{O} < \text{F}$ . Мягкие кислоты Льюиса будут образовывать более стабильные комплексы с левыми членами этого ряда, а жесткие кислоты Льюиса будут образовывать более стабильные комплексы — с правыми. Например,  $\text{La}^{3+}$  будет образовывать комплексы только с донорами N, O и F, или с жесткими основаниями.

Если принять систему наименования, использованную в табл. 3 и 4, то можно сформулировать очень простое правило относительно стабильности кислотно-основных комплексов. Вот это правило: *Жесткие кислоты предпочитают связываться с жесткими основаниями, а мягкие кислоты предпочитают связываться с мягкими основаниями.*

Это правило является краткой формулировкой, которая подводит итог экспериментальным данным, использованным для составления табл. 3 и 4. Это лишь изложение фактов и его не следует рассматривать как теорию или гипотезу. Такие обобщенные формулировки, охватывающие много фактов, часто называли законами. Однако современная научная практика должна сохранить название «закон» только для тех обобщений, которые поддаются довольно точной математической формулировке. По этой причине, по-видимому, лучше всего назвать вышеупомянутое правило «принципом жестких и мягких кислот и оснований» (ЖМКО). В конечном счете, оно может дать возможность сделать количественные предсказания, основанные на уравнениях, подобных уравнению (10).

К сожалению, нельзя ожидать, что уравнение (10) является точным или хотя бы приблизительно точным. Оно слишком просто, чтобы представлять те сложные изменения, которые происходят, когда электронодонорные группы объединяются с электроно-акцепторными группами. Оно, конечно, много лучше уравнения (5), так как имеет больше параметров. Оно аналогично уравнениям (11) и (12), так как является просто общим прототипом любого уравнения с четырьмя параметрами. Однако уравнения (11) и (12), будучи очень хороши в ограниченном диапазоне, не могут воспроизводить данные в очень широких пределах кислот и оснований Льюиса. Конечно, в любом случае, нужны были бы различные величины всех параметров этих уравнений, если бы менялись растворитель или температура.

В случае принципа ЖМКО мы имеем простой, но неточный закон с очень широким диапазоном применимости. Несмотря на недостаток точности, правило, по-видимому, обладает значительной полезностью. Его можно использовать для предсказаний; возможно, более важно то, что оно может быть крайне полезно в установлении соотношений в обширном количестве химической информации, которую мы уже имеем под рукой.

### 3. Оценка силы и мягкости

В предыдущей части было предположено, что нужно знать два свойства кислоты и основания, для того, чтобы оценить стабильность комплекса, который они могут образовать. Одно свойство — это то, что мы можем назвать «собственной» силой [ $S_A$  или  $S_B$  в уравнении (10)]; другое — жесткость или мягкость [ $\sigma_A$  или  $\sigma_B$  в уравнении (10)]. Хотя можно разработать различные произвольные шкалы силы и мягкости, типа  $pK_a$  для силы и  $pK_{CH_3Hg^+}$  для мягкости, по-видимому, лучше всего будет оставить их неопределенными в настоящее время и пользоваться качественными определениями, основанными на свойствах кислот и оснований, т. е. нам необходимо иметь метод оценки силы и мягкости кислоты или основания, который зависит от знания их химического состава и электронных структур.

В действительности мы уже давно имеем такие правила оценки силы Льюисовских кислот и оснований. Мы знаем, что в случае катионов увеличение заряда и уменьшение радиуса делают кислоту более сильной. В случае анионов увеличение заряда и уменьшение радиуса также увеличивают силу оснований. Таким образом,  $O^{2-}$  — более сильное основание, чем  $OH^-$  и  $Se^{2-}$ . Ионы  $Al^{3+}$ ,  $AlCl_2^+$ ,  $AlCl_2^+$  и  $AlCl_3$  как кислоты будут иметь постепенно уменьшающуюся собственную силу. Нейтральные кислоты и основания будут иметь силу, пропорциональную местным диполям в месте расположения акцепторного или донорного атома. Более отдаленные заместители также обладают достаточно предсказуемым влиянием на силу кислоты или основания в зависимости от электроно-акцепторных свойств, которыми они обладают, или местных диполей, которые они создают<sup>15</sup>.

Конечно, в химии мы редко имеем дело со свойствами голого иона, например  $Al^{3+}$ . Вместо этого мы имеем дело с ионами в различных средах. Это изменяет природу и силу рассматриваемой кислоты Льюиса. В этом смысле нам необходимо знать, что в ряду  $Al(H_2O)_5^{3+}$ ,  $Al(H_2O)_4Cl^{2+}$  и  $Al(H_2O)_3Cl_2^+$  сила кислот постепенно уменьшается. Координационное число (число молекул основания, или лигандов, присоединенных к центральной акцепторной молекуле) уменьшено в этих примерах на единицу, чтобы показать частицу, которая является кислотой Льюиса. В табл. 4 приведен ряд ионов; при этом всегда имеется в виду, что это гидратированные ионы  $Ni(H_2O)_5^{2+}$ ,  $B(H_2O)_3^+$  и т. д. Такие гидратированные ионы являются гораздо более слабыми кислотами, чем были бы весьма гипотетические голые ионы\*.

Точно так же, как мы можем предположить истинную силу кислоты и основания, можно оценить жесткость и мягкость. Действительно, как сделано для оснований при составлении табл. 3 при простом рассмотрении природы донорного атома (электроотрицательного и неполяризуемого, подобно F, или поляризуемого и неэлектроотрицательного, подобно I). Мы можем также без большей неопределенности предсказать увеличение мягкости в пределах родственного ряда. Так, мягкость должна убывать в ряду  $SbR_3$ ,  $AsR_3$ ,  $PR_3$  и  $NR_3$  так же как и в ряду  $CH_3^-$ ,  $NH_2^-$ ,  $OH^-$  и  $F^-$ . Влияние окисленного состояния на данный донорный

\* Влияние сольватации на силу оснований также очень важно. Например,  $CH_3^-$  гораздо более сильное основание, чем  $OH^-$  в водном растворе. Однако в газовой фазе сила оснований фактически одинакова, т. е. «собственная» сила  $CH_3^-$  и  $OH^-$  одна и та же. Сильная сольватация  $OH^-$  водой объясняет различие в растворе. Сольватационные эффекты обсуждаются в работе<sup>16</sup>.

элемент вполне предсказуемо;  $S^{IV}$  в  $SO_3^{2-}$  — должна быть более жестким основанием, чем  $S^{II}$  в  $S^{2-}$ .

Несколько удивительно то, что, по-видимому, нет большой разницы в жесткости  $H_2O$ ,  $OH^-$  и  $O^{2-}$ . Все три основания очень жестки по любым критериям и любое различие между ними маскируется другими эффектами. Следовало бы ожидать, что поляризуемость (а, следовательно, и мягкость) будет увеличиваться в ряду  $H_2O < OH^- < O^{2-}$ . Кроме того, нелегко решить, есть ли какая-нибудь разница в жесткости различных доноров кислорода, типа  $CH_3COO^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  и т. д.

Для кислот Льюиса важными свойствами, определяющими мягкость, являются размер, заряд или степень окисления, электронная структура и другие присоединенные группы. Как металлы, так и неметаллы могут быть акцепторными атомами в кислотнo-основных комплексах. Для элементов с переменной валентностью обычно характерно плавное увеличение жесткости с увеличением степени окисления. Так  $Ni(0)$  [в  $Ni(CO)_4$ , например] — мягкий,  $Ni^{II}$  занимает промежуточное состояние, а  $Ni^{IV}$  — жесткий. Атом серы сульфенильной группы  $RS^+$  является мягкой кислотой Льюиса, тогда как атом серы сульфонильной группы  $RSO_2^+$  — жесткой. Формальная степень окисления меняется от плюс двух до плюс шести. В табл. 4 можно найти другие примеры.

В конце переходного ряда все же имеют место исключения. Несомненно, что  $Ti^{III}$  мягче, чем  $Ti^I$  и, вероятно,  $Hg^{II}$  мягче  $Hg^I$ . Сведения неполны, но, возможно,  $Pb^{IV}$  мягче  $Pb^{II}$ . Все эти случаи связаны с инертной парой электронов на 5s- или 6s-орбиталях. По-видимому, присутствие электронов на этих особых орбиталях уменьшает мягкость путем экранирующего влияния на внешние d-электроны.

Значение d-электронов для ионов металлов очень велико. Как отметил Арланд<sup>17</sup>, среди металлов нет ни одного действительно хорошего акцептора класса (б), т. е. мягкого, который, не имел бы, по крайней мере, наполовину заполненной внешней d-оболочки. Это объясняет другую аномалию. При переходе на другую сторону переходного ряда, например, от Ca к Zn, потенциалы ионизации атомов увеличиваются из-за увеличения заряда ядра. Обычно это истолковывают в том смысле, что элементы становятся более электроотрицательными, т. е. более жесткими, как при переходе от Ca к Zn<sup>18</sup>. В действительности, химические элементы становятся *мягче*. Это — следствие увеличения числа d-электронов, фактора, который перевешивает увеличение электроотрицательности.

К счастью, для характерных элементов и для неметаллов, в частности, этого осложнения не возникает и мягкость, по-видимому, является предсказуемой функцией степени окисления. Равное значение имеет природа других групп, связанных с акцепторным атомом. Мы видим в табл. 4, что  $BF_3$  является жесткой кислотой, а  $BH_3$  — мягкой. Экспериментально найдено, что  $BF_3 \cdot OR_2$  более стабилен, чем  $BF_3 \cdot SR_2$ , тогда как для  $BH_3$  справедливо обратное. Борин даже образует карбонил  $BH_3 \cdot CO$ . Образование комплексов с окисью углерода или олефинами является хорошим тестом на мягкость.

Как в  $BF_3$ , так и в  $BH_3$  бор формально в степени окисления +3, тем не менее наблюдается совершенно разное поведение. Присутствие жесткого фторид-иона в  $BF_3$  облегчает присоединение других жестких оснований. Присутствие мягкого гидрид-иона в  $BH_3$  облегчает присоединение других мягких оснований. Этот важный эффект был особо отмечен Йоргенсенем, который для его определения создал новый термин «симбиоз»<sup>19</sup>. Мягкие основания обладают склонностью группироваться вокруг данного центрального атома; аналогично ведут себя жесткие лиганды

(«рыбак рыбака видит издалека», «birds of a feather flock together»). Взаимный стабилизирующий эффект называется симбиозом\*.

Довольно легко можно найти объяснение симбиоза. Жесткие лиганды  $F^-$  в большинстве случаев образуют ионный комплекс. Следовательно, атом бора в  $BF_3$  является почти  $B^{3+}$  и жестким. Мягкие лиганды  $H^-$  в достаточной степени снабжают центральный атом бора отрицательным зарядом через ковалентную связь или простой поляризацией. В результате атом бора в  $BH_3$  почти нейтрален и, конечно, становится мягким.

Вывод, что именно истинный заряд на центральном атоме, а не формальный заряд определяет мягкость, кажется вполне логичным. Хотя он в некоторых случаях усложняет определение жесткости или мягкости, тем не менее он помогает объяснить многие другие непонятные явления<sup>20</sup>. Например, можно объяснить существование таких ионов, как  $AsS_4^{3-}$  и  $Mo(SCN)_6^-$ , несмотря на высокую формальную степень окисления центрального атома. В последнем случае полагают, что тиоцианат-ион скорее связан через S, а не через N.

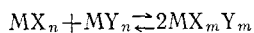
Способ образования связи тиоцианат-иона часто используют как тест жесткого или мягкого поведения. Принимают, что атом S в тиоцианате гораздо мягче, чем атом N и, следовательно, предпочитает мягкие кислоты Льюиса. Была сделана интересная проверка этого предположения<sup>21</sup>. Исследовано комплексообразование как алкилтиоцианата  $RSCN$ , так и алкилизотиоцианата  $RNCS$  с мягкой кислотой Льюиса — иодом и жесткой — фенолом. Тиоцианат  $RSCN$  с азотом на свободном конце, действуя как донор, образовывал комплекс с фенолом (водородная связь) более стабильный, чем с  $I_2$  (перенос заряда). Для изотиоцианата получены совершенно противоположные результаты. Однако различия были очень малы и этот критерий следует использовать с осторожностью.

Отметим, что говорить, якобы группа  $Mo(SCN)_5$  — мягкая кислота Льюиса не означает то же самое, что сказать, что  $Mo^V$  является мягкой кислотой. В действительности  $MoO(NCS)_5^{2-}$ , как оказывается, связан через N<sup>22</sup>. Аналогично,  $Rh(NH_3)_5^{3+}$  является промежуточной кислотой, тогда как  $Rh(SCN)_5^{2-}$  — мягкая кислота<sup>23</sup>. Как установил Йоргенсен<sup>24</sup>, возможно, большинство элементов в очень высокой степени окисления могут образовывать комплексы, содержащие максимальное число мягких групп, если эти комплексы не будут подвергаться спонтанному окислению-восстановлению (например,  $MnS_4^-$ ). Однако смешанные частицы, как, например,  $MnO_2S_2^-$  должны быть нестабильны в любом случае, так как у них отсутствует симбиотическая стабилизация.

## II. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОБОСНОВАНИЯ

Снова следует подчеркнуть, что принцип ЖМКО по своей природе является феноменологическим. Это означает, что должны существовать теоретические основы, которые объясняют химические факты, охватываемые этим принципом. Несомненно, по-видимому, что это должна быть не простая теория. Чтобы объяснить стабильность кислотно-основных комплексов, как например,  $A:B$ , необходимо рассмотрение всех факторов, которые определяют прочность химических связей.

\* Симбиоз уравнивается другими факторами. В противном случае все равновесия типа:



должны сдвигаться влево. В действительности они могут идти в любом направлении. Таким другим фактором, вероятно, является то, что «собственная» сила будет способствовать образованию смешанных частиц, если X и Y заметно отличаются по силе основности.

Любое объяснение, в конце концов, должно основываться на взаимодействиях, происходящих в самом комплексе А:В. Эффекты сольватации, будучи важными, сами по себе не могут быть причиной разделения кислот и оснований Льюиса на два класса, каждый со своим характерным поведением. Конечно, основная часть взаимодействия растворителя с растворенным веществом сама является реакцией кислотно-основного типа<sup>25</sup>. Что касается связи в А:В, то различными исследователями, интересующимися определенными аспектами кислотно-основного комплексования, было выдвинуто несколько подходящих теорий.

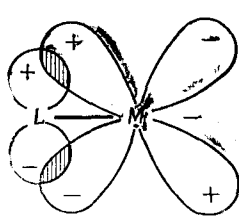


Рис. 1

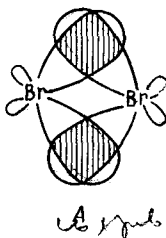


Рис. 2

Рис. 1. Атомная  $p$ -орбиталь атома лиганда и  $d$ -орбиталь атома металла, пригодные для образования  $\pi$ -связей.  $d$ -Орбиталь заполнена, а  $p$ -орбиталь свободна для комбинаций мягкая кислота — мягкое основание.  $d$ -Орбиталь свободна, а  $p$ -орбиталь заполнена для комбинаций жесткая кислота — жесткое основание. Знаки + и — относятся к математическим символам орбиталей

Рис. 2. Атомные гибридные орбитали для связывающих (А) и разрыхляющих (В) молекулярных орбиталей. Эти атомные гибридные орбитали образованы объединением  $4p$ - и  $5d$ -орбиталей каждого атома брома. Гибридные орбитали затем объединяются, образуя молекулярные орбитали.

Наиболее старое и наглядное объяснение может быть названо ионно-ковалентной теорией. Она восходит к идеям Гримма и Соммерфельда для объяснения различия в свойствах  $\text{AgI}$  и  $\text{NaCl}$ . Предполагают, что жесткие кислоты связывают основания главным образом с помощью ионных сил. Высокий положительный заряд и малый размер обычно способствуют такой ионной связи. Основания с большим отрицательным зарядом и малым размером должны удерживаться более прочно, например,  $\text{OH}^-$  и  $\text{F}^-$ . Мягкие кислоты связывают основания главным образом с помощью ковалентных связей. Для прочного ковалентного связывания два связываемых атома должны быть близких размеров и близкой электроотрицательности. Для многих мягких кислот ионная связь должна быть слабой или вовсе не существовать из-за низкого заряда или его отсутствия. Следует отметить, что очень жесткий центр, например  $\text{IV}^{\text{Li}}$  в периодате или  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  в  $\text{MnO}_4^-$ , конечно, будет иметь более ковалентный характер в своих связях, так что фактический заряд снижается значительно ниже +7. Тем не менее, здесь будет иметь место сильная остаточная полярность.

Теория  $\pi$ -связи Чатта<sup>26</sup>, по-видимому, особенно подходит для ионов металлов, но она может быть также применена ко многим другим частицам, указанным в табл. 4. Согласно Чатту, считают, что важным свойством кислот класса (б) является наличие слабо удерживаемых внешних электронов  $d$ -орбитали, которые могут образовывать  $\pi$ -связи за счет перехода их к соответствующим лигандам. Такими лигандами должны быть лиганды, в которых у основных атомов, например, фосфора, мышьяка, серы или йода, имеются свободные  $d$ -орбитали. Кроме того, ненасыщенные лиганды, например окись углерода и изонитрилы, должны быть способны принимать электроны металла посредством свободных, но

не слишком нестабильных, молекулярных орбиталей. Класс кислот (а) должен иметь прочно удерживаемые внешние электроны, но кроме того у иона металла должны иметься свободные орбитали не слишком высокой энергии. Основные атомы, например кислород и фтор, в особенности, могут образовывать  $\pi$ -связи в противоположном направлении, путем отдачи электронов от лиганда на свободные орбитали металла. В случае класса кислот (б) должно существовать взаимное отталкивание между двумя группами заполненных орбиталей металла и кислородного и фторного лиганда. На рис. 1 схематически показаны  $p$ -орбиталь лиганда и  $d$ -орбиталь атома металла, которые пригодны для образования  $\pi$ -связей.

3) Питчер<sup>27</sup> предположил, что к значительной стабилизации молекулы могут привести дисперсионные силы Лондона или Ван-дер-Ваальса между атомами или группами атомов в одной и той же молекуле. Так, силы Лондона зависят от произведения поляризуемостей взаимодействующих групп и меняются обратно пропорционально шестой степени расстояния между этими группами. Эти силы велики, если обе группы обладают высокой поляризуемостью. По-видимому, комплекс, образованный поляризуемой кислотой и поляризуемым основанием, всегда будет обладать дополнительной стабильностью вследствие сил Лондона. Таким образом можно частично объяснить сродство мягких кислот к мягким основаниям.

4) Малликен<sup>28</sup> дал другое объяснение особой стабильности связей между большими атомами, например, двумя атомами йода. Предполагается, что происходит  $dp$ -гибридизация орбиталей, так что как  $\pi$ -связывающие молекулярные орбитали, так и  $\pi^*$ -разрыхляющие орбитали обладают некоторым смешанным  $d$ -характером. Это приводит к укреплению связывающей орбитали путем увеличения перекрывания и ослаблению разрыхляющей орбитали посредством уменьшения перекрывания.

На рис. 2 показано появление гибридных орбит у двух атомов брома. Они складываются и вычитаются обычным образом, образуя связывающие и разрыхляющие молекулярные орбитали. Связывающая орбиталь несомненно будет иметь большее перекрывание, чем орбиталь, образованная сложением  $p$ -атомных орбиталей каждого атома брома. Следовательно, она будет больше связана. Разрыхляющая молекулярная орбиталь будет перекрываться меньше, чем если бы она была образована вычитанием двух атомных  $p$ -орбиталей. Следовательно, она будет менее разрыхляющей.

Теория Малликена аналогична теории  $\pi$ -связывания Чатта, когда речь идет о  $\pi$ -связывающих орбиталях. Новой особенностью является стабилизация из-за разрыхляющей молекулярной орбитали. Как отмечал Малликен, этот эффект может быть более важным, чем обычное  $\pi$ -связывание. Причина этого заключается в том, что разрыхляющая орбиталь является более разрыхляющей, чем связывающая орбиталь является связывающей, когда имеет место перекрывание. Для систем мягкий — мягкий, где имеет место значительное взаимное проникновение облаков зарядов, это улучшение отталкивания, благодаря принципу Паули, должно быть значительным.

5) Клоппен<sup>29</sup> разработал элегантную теорию, основанную на квантово-механической теории возмущения. Хотя эта теория первоначально была применена к химической реакционной способности, она также хорошо может быть приложена к стабильности соединений. Этот метод подчеркивает важность зарядно- и фронтально-контролируемых эффектов. Фронтальные орбитали являются наивысшими заполненными орбиталями донорного атома (или основания) и наинизшими вакантными орбиталями акцепторного атома (или кислоты). Когда разница в энергиях этих

ТАБЛИЦА 5

Вычисленная мягкость характера (энергия вакантных фронтальных орбиталей)  
катионов и доноров <sup>29</sup>

| Ион              | Энергии орбиты,<br><i>эв</i> | Энергия десольватации, <sup>а</sup> <i>эв</i> | $E_m^\ddagger$ , <i>эв</i> |
|------------------|------------------------------|---|----------------------------|
| Al <sup>3+</sup> | 26,04                        | 32,05   | 6,01                       |
| La <sup>3+</sup> | 17,24                        | 21,75   | 4,51                       |
| Ti <sup>4+</sup> | 39,46                        | 43,81   | 4,35                       |
| Be <sup>2+</sup> | 15,98                        | 19,73   | 3,75                       |
| Mg <sup>2+</sup> | 13,18                        | 15,60   | 2,42                       |
| Ca <sup>2+</sup> | 10,43                        | 12,76   | 2,33                       |
| Fe <sup>3+</sup> | 26,97                        | 29,19   | 2,22                       |
| Sr <sup>2+</sup> | 9,69                         | 11,90   | 2,21                       |
| Cr <sup>3+</sup> | 27,33                        | 29,39   | 2,06                       |
| Ba <sup>2+</sup> | 8,80                         | 10,69   | 1,89                       |
| Ga <sup>3+</sup> | 28,15                        | 29,60   | 1,45                       |
| Cr <sup>2+</sup> | 13,08                        | 13,99   | 0,91                       |
| Fe <sup>2+</sup> | 14,11                        | 14,80   | 0,69                       |
| Li <sup>2+</sup> | 4,25                         | 4,74  | 0,49                       |
| H <sup>+</sup>   | 10,38                        | 10,8  | 0,42                       |
| Ni <sup>2+</sup> | 15,00                        | 15,29   | 0,29                       |
| Na <sup>+</sup>  | 3,97                         | 3,97  | 0,00                       |
| Cu <sup>2+</sup> | 15,44                        | 14,99   | -0,55                      |
| Tl <sup>+</sup>  | 5,08                         | 3,20  | -1,88                      |
| Cd <sup>2+</sup> | 14,93                        | 12,89   | -2,04                      |
| Cu <sup>+</sup>  | 6,29                         | 3,99  | -2,30                      |
| Ag <sup>+</sup>  | 6,23                         | 3,41  | -2,82                      |
| Tl <sup>3+</sup> | 27,45                        | 24,08   | -3,37                      |
| Au <sup>+</sup>  | 7,59                         | 3,24  | -4,35                      |
| Hg <sup>2+</sup> | 16,67                        | 12,03   | -4,64                      |

Жесткие

Промежуточные  
(пограничные)

Мягкие

|                  | $E_p^\ddagger$ , <i>эв</i> |                      |          |
|------------------|----------------------------|----------------------|----------|
| F <sup>-</sup>   | 6,96                       | 5,22                 | -12,18   |
| H <sub>2</sub> O | 15,8                       | (-5,07) <sup>б</sup> | -(10,73) |
| OH <sup>-</sup>  | 5,38                       | 5,07                 | -10,45   |
| Cl <sup>-</sup>  | 6,02                       | 3,92                 | -9,94    |
| Br <sup>-</sup>  | 5,58                       | 3,64                 | -9,22    |
| CN <sup>-</sup>  | 6,05                       | 2,73                 | -8,78    |
| SH <sup>-</sup>  | 4,73                       | 3,86                 | -8,59    |
| I <sup>-</sup>   | 5,02                       | 3,29                 | -8,31    |
| H <sup>-</sup>   | 3,96                       | 3,41                 | -7,37    |

Жесткие

Мягкие

<sup>а</sup> Относительно водного раствора.

<sup>б</sup> Эта величина отрицательна, какой она должна быть обычно для нейтральных лигандов, так как сольватация увеличивается, а не уменьшается во время удаления первого электрона. Цифровая величина принята равной величине для OH<sup>-</sup> из-за отсутствия более надежных данных.

орбиталей велика, происходит очень малый перенос электронов и имеет место зарядно-контролируемое взаимодействие. Комплекс удерживается в основном ионными силами.

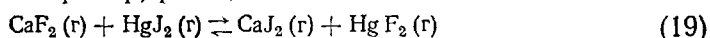
Когда фронтальные орбитали близки по энергии, имеет место сильный электронный перенос от донора к акцептору. Это фронтально-контролируемое взаимодействие и связывающие силы в основном ковалентны. Оказывается, что взаимодействия типа жесткий — жесткий являются зарядно-контролируемыми, а типа мягкий — мягкий — фронтально-контролируемыми. Из рассмотрения потенциалов ионизации, сродства к электрону, размеров иона и энергий гидратации Клоппену удалось вычислить ряд характерных чисел  $E^\ddagger$  для многих катионов и анионов.



Эти числа, приведенные в табл. 5, показывают удивительно хорошее соответствие с известным жестким или мягким поведением каждого из ионов как кислоты или основания Льюиса. Единственным исключением является  $H^+$ , который по расчету оказывается в промежуточной области, тогда как экспериментальные данные свидетельствуют, что он очень жесткий. Вероятно, это особый случай, ввиду его малого размера. Предсказывается, что  $Tl^{3+}$  должен быть мягче  $Tl^+$ , истинность чего, как известно, доказана экспериментально.

Числа  $E^\ddagger$  состоят из двух частей: энергий самих фронтальных орбиталей в усредненных условиях связи и изменений в энергии сольватации, которые сопровождают перенос электрона или образование ковалентной связи. Именно десольватационный эффект обуславливает, например жесткость  $Al^{3+}$ , так как он теряет много энергии сольватации на перенос электрона. Все катионы должны стать мягче в менее полярных растворителях. Экстраполяция к газовой фазе в действительности, по-видимому, приведет к тому, что наиболее жесткие катионы в растворе станут самыми мягкими. Подобным образом наиболее мягкие анионы в растворе, по-видимому, станут самыми жесткими в газовой фазе. Это наводит на мысль, что нецелесообразно экстраполировать результаты, полученные в растворе в газовую фазу.

Следует помнить, однако, что многие данные, на которых основана табл. 4, получены из исследований в газовой фазе или в растворителях очень низкой полярности. Таким образом, характерное поведение жестких и мягких кислот Льюиса проявляется даже в отсутствие сольватационных эффектов. Например, реакция:



эндотермична приблизительно на 50 ккал. Жесткий ион кальция предпочитает жесткий фторид-ион, а мягкий ион ртути — мягкий иодид-ион, точно так же как они сделали бы в растворе.

Когда донор электронов и акцептор электронов сведены вместе (в растворе), образуя комплекс, изменение в энергии может быть вычислено по методу Клоппена. Вычисления не требуют умножения  $E_m^\ddagger$  и  $E_n^\ddagger$ . Вместо этого становится важной их разность, а также величина обменного интеграла между фронтальными орбиталями. Это следует определить следующим образом.

Наиболее стабильными комбинациями являются комбинации больших положительных величин  $E_m^\ddagger$  с большими отрицательными величинами  $E_n^\ddagger$  (комбинация жесткий — жесткий) или больших отрицательных величин  $E_m^\ddagger$  с малыми отрицательными величинами  $E_n^\ddagger$  (комбинация мягкий — мягкий). Это объясняет принцип ЖМКО. Заслуживает внимания также то, что теория предсказывает, что комплексы, образованные жесткими катионами и жесткими анионами существуют вследствие благоприятного энтропийного члена, и не смотря на неблагоприятное изменение энтальпии. Комплексы мягких катионов и анионов существуют вследствие благоприятного изменения энтальпии. Точно то же самое наблюдается в водном растворе<sup>30</sup>.

Обычно хорошее соответствие между методом Клоппена и экспериментальными свойствами различных ионов все же наводит на мысль, что хорошим объяснением является простое объяснение, основанное на том, что связь жесткий — жесткий электростатична, а связь мягкий — мягкий — ковалентна. Однако нет оснований сомневаться, что л-связь и взаимодействие электронов в различных частях молекулы может быть более или менее важной в различных случаях. Взаимодействие электронов включает как дисперсионные силы Лондона, так и гибридационный эффект Маллика.

Именно потому, что так много факторов могут влиять на силу связи, невозможно существование единой шкалы «собственной» кислотно-основной силы или жесткости — мягкости. Большим искушением было попытаться сравнить мягкость с каким-либо легко определяемым физическим свойством, например потенциалом ионизации, окислительно-восстановительным потенциалом или поляризуемостью. Все эти свойства дают приблизительно тот же порядок, но не точно тот же самый. Ни одно из них не годится в качестве точной меры<sup>24</sup>. Иногда можно пользоваться вместо мягкости удобным термином «*микрополяризуемость*», чтобы показать, что деформируемость атома или группы атомов на расстояниях связей является важным свойством.

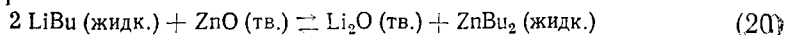
### Некоторые случаи применения принципа ЖМКО

В заключение мы можем сказать, что принцип ЖМКО в наиболее широком смысле следует рассматривать как экспериментальный. Его применение не зависит от какой-либо особой теории, хотя могут быть применимы некоторые аспекты теории связи. Нет сомнений, что будущее внесет много изменений в наши понятия относительно того, почему  $\text{HOI}$  стабильно по сравнению с  $\text{HOI}$ , тогда как для  $\text{HF}$  по сравнению с  $\text{HI}$  справедливо обратное утверждение. В то время как объяснения будут меняться, химические факты останутся. Это как раз те факты, с которыми имеет дело принцип ЖМКО.

Несмотря на некоторые попытки, по-видимому, невозможно записать в настоящее время количественное определение жесткости или мягкости. Может быть это даже нежелательно, чтобы не потерять слишком много гибкости. Ситуация до некоторой степени напоминает использование терминов «электроотрицательность» и «полярность растворителя». Здесь также не существует никакого точного определения, или, скорее, многие исследователи установили свои собственные определения. Несколько определений, противореча друг другу в деталях, обычно соответствуют одной и той же общей картине.

Расплывчатость значения терминов жесткий и мягкий создает некоторые ловушки при применении принципа ЖМКО. Действительно, особенно много проблем возникает при обсуждении «стабильности» химических соединений с точки зрения принципа ЖМКО. При применении термина «стабильный» к химическому соединению может получиться много путаницы. Следует определить, является ли это термодинамической или кинетической стабильностью, означает ли это стабильность к нагреванию, гидролизу и т. д. Положение даже хуже, чем при применении такого правила, как, например, принцип жестких и мягких кислот. Правило подразумевает, что существует дополнительная стабилизация комплексов, образованных жесткой кислотой и жестким основанием, или мягкой кислотой и мягким основанием. Однако вполне возможно, что соединение, образованное жесткой кислотой и мягким основанием, будет более стабильно, чем соединение, образованное более подходящей парой. Для этого необходимо только, чтобы кислота и основание в первом случае обе были бы достаточно сильны; например  $\text{H}^+$  и  $\text{H}^-$ , объединяясь, дают  $\text{H}_2$ .

Надежнее использовать правило в сравнительном смысле, говорить, что одно соединение более стабильно, чем другое. В действительности это ясно и просто, только если эти два соединения изомерны. В других случаях на самом деле необходимо сравнить четыре соединения, возможные комбинации двух кислот Льюиса с двумя основаниями, как в уравнении (2). Например:

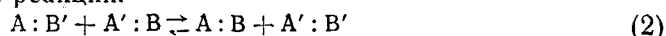


где  $\text{Bu} = n\text{-C}_4\text{H}_9$ .

Величина  $\Delta H = -17$  ккал показывает, что  $Zn^{2+}$  мягче, чем  $Li^+$ , о чем мы могли бы сделать вывод из их внешней электронной структуры. Заметим также, что, вероятно,  $Zn^{2+}$  более сильная кислота, чем  $Li^+$ , а  $O^{2-}$  более сильное основание, чем  $n-C_4H_9^-$ . Однако стабильные продукты не содержат наиболее сильной кислоты, соединенной с наиболее сильным основанием.

Было выдвинуто положение, что «собственная» сила кислоты или основания близка по значению к их жесткости или мягкости. Были описаны методы оценки силы кислоты или основания в зависимости от их размеров, заряда и т. д. Из того, что было сказано, следует, что наиболее сильные кислоты обычно жестки (однако не все жесткие кислоты сильны). Многие, но не все мягкие основания довольно слабы (бензол, CO и т. д.). Обычно предполагают, что наиболее сильная связь должна быть между жесткой кислотой и жестким основанием. Сила координационной связи в таких случаях может доходить до сотен килокалорий.

Многие комбинации мягких кислот с мягкими основаниями удерживаются очень слабыми связями, возможно только несколькими килокалориями на связь. Примерами могли бы быть некоторые комплексы с переносом заряда. Удивительно, как с такой слабой суммарной связью некоторые комбинации мягкий — мягкий вообще образуются. Частичный ответ можно найти при рассмотрении уравнения (2), которое, как упомянуто выше, представляет наиболее общий вид фактически происходящих химических реакций.



Обычное правило для двойного обмена типа, описанного выше, гласит, что преобладать будет наиболее прочная связь. Таким образом, если A и B — наиболее сильные кислота и основание в данной системе, реакция пойдет с образованием A:B. Продукт A':B' неизбежно образуется в качестве побочного продукта, даже хотя его связь может быть совсем слабой.

В случаях, когда обе кислоты или оба основания, или и те и другие сравнимы по силе, влияние мягкости или жесткости становится более значительным. Это можно увидеть при рассмотрении уравнения (10). Применительно к уравнению (2), данное уравнение приводит к предсказанной константе равновесия

$$\log K = (S_A - S_{A'}) (S_B - S_{B'}) + (\sigma_A - \sigma_{A'}) (\sigma_B - \sigma_{B'}) \quad (21)$$

Так, комплекс  $I_3^-$  образуется в водном растворе не столько потому, что связь между  $I^-$  и  $I_2$  сильна, сколько потому, что  $I_2$  и  $H_2O$  — оба слабые кислоты, а  $I^-$  и  $H_2O$  — оба слабые основания. Следовательно, первый член в правой части уравнения (21) должен быть мал, а второй — преобладать. Это — другой вариант выражения, что мягкие  $I^-$  и  $I_2$  слабо сольватируются водой, тогда как молекулы воды сольватируют друг друга хорошо за счет водородных связей. И A' и B' в уравнении (2) в этом случае являются молекулами воды.

Растворимость можно наглядно рассмотреть, исходя из жестко-мягкого взаимодействия. Правило гласит, что жесткое растворимое вещество растворяется в жестких растворителях, а мягкое — в мягких. Это правило — фактически очень старо, обычно оно применяется в форме: подобное растворяется в подобном. Правило растворимости Гильдебранда заключается в том, что вещества с одинаковой плотностью энергии взаимодействия ( $\Delta E_{\text{взп}} / V$ ) растворимы друг в друге<sup>31</sup>. Как правило, жесткие комплексы, составленные из жестких кислот и оснований, обладают высокой плотностью энергии взаимодействия, а мягкие комплексы — низкой.

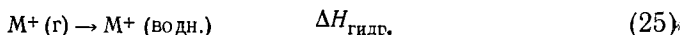
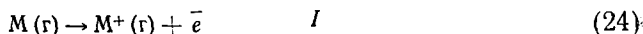
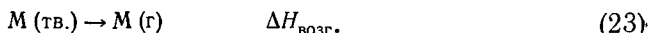
Вода — очень жесткий растворитель как в отношении ее кислотной, так и основной функций. Она — идеальный растворитель для жестких кислот, жестких оснований и жестких комплексов. Алкильные заместители, как, например, в спиртах, уменьшают жесткость пропорционально размеру алкильной группы. Более мягкие вещества тогда становятся растворимыми. Например, соли щавелевой кислоты (оксалаты) совершенно нерастворимы в метаноле. Дитисоксалаты вполне растворимы. Бензол был бы очень мягким растворителем, однако обладающим только основным характером. Алифатические углеводороды являются довольно мягкими комплексами, но они не обладают остаточными кислотными или основными свойствами, чтобы помочь веществу раствориться.

Сольватация катионов водой имеет важнейшее значение для определения электродвижущей силы в ряду металлов. Если рассмотреть ряд, то в конце его по активности найдем металлы Pt, Hg, Au, Cu, Ag, Os, Ir, Rh, Pd. Все они образуют в своем нормальном окисленном состоянии мягкие ионы металлов. Их мягкость обуславливает отсутствие у них химической активности в водной среде.

Это можно видеть, разбивая процесс



на три гипотетических части:



первые две из которых требуют затраты энергии: теплота возгонки и энергия ионизации, соответственно. Только на третьей стадии выделяется энергия, что и является движущей силой всего процесса. Если энергия гидратации относительно мала, металл будет иметь низкую величину  $E^0$  и будет неактивным. Мягкие ионы металлов, действительно, будут иметь низкую энергию гидратации по сравнению с энергией, требуемой первыми двумя ступенями.

Это наводит на мысль, что неактивные металлы можно сделать активными, используя другую среду: более мягкий растворитель или смесь растворителей. Ясно, что в смешанном растворителе ионы металлов разной жесткости или мягкости будут выделяться из смеси. Например, в очень концентрированных растворах хлорид-иона в воде жесткие ионы, как например,  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$ , будут связываться с  $H_2O$ , тогда как более мягкие ионы, например,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  будут связываться с  $Cl^-$ <sup>32</sup>. Прибавление хлорид-ионов к воде как бы увеличило активность мягких металлов больше, чем жестких.

Интересно отметить, что разность между суммой потенциалов ионизации и теплотой гидратации иона образует ряд, почти точно похожий на ряд в табл. 5. Разность энергий должна быть разделена на  $n$ , число электронов, потерянных или приобретенных ионом, чтобы сделать сравнимыми ионы с разными зарядами\*.

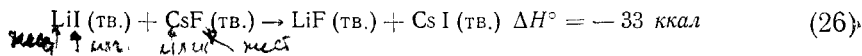
Полезное правило применяют химики-неорганики, когда хотят осадить какой-либо ион в виде нерастворимой соли. Это правило гласит, что нужно использовать осаждающий ион того же размера, формы и противоположного, но равного заряда. Например,  $Cr(NH_3)_6^{3+}$  используется для осаждения  $Ni(CN)_5^{3-}$ <sup>33</sup>,  $PF_6^-$  — для осаждения  $Mo(CO)_6^+$ ; но  $CO_3^{2-}$  осаждает  $Ca^{2+}$ ,  $S^{2-}$  осаждает  $Ni^{2+}$ ,  $I^-$  осаждает  $Ag^+$  и т. д.

\* Частное сообщение Стэна Эшленда.

В последних случаях высокая энергия решетки образуется за счет комбинации малых ионов.

Нерастворимость больших ионов не является следствием высокой энергии решетки, а протекает из-за слабой сольватации больших ионов, которые можно рассматривать как мягкие, слабые кислоты и основания. Даже если осадки не образуются, то известно, что большие катионы образуют комплексы или ионные пары с большими анионами<sup>34</sup>.

Рассмотрим реакцию в твердой фазе:

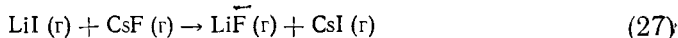


Конечные комбинации жесткого  $\text{Li}^+$  и жесткого  $\text{F}^-$ , а также и мягкого  $\text{Cs}^+$  и мягкого  $\text{I}^-$ , гораздо более стабильны, чем плохо подходящие друг другу комбинации жестких с мягкими в  $\text{LiI}$  и  $\text{CsF}$ . Однако простое рассмотрение энергии решетки показывает, что именно высокая стабильность  $\text{LiF}$  (тв.) управляет реакцией. Слабо связанный  $\text{CsI}$  образуется, так сказать, попутно.

Кроме растворимости с точки зрения принципа ЖМКО можно рассмотреть склонность солей к образованию кристаллогидратов. Для образования гидрата, обычно нужен жесткий катион или анион, который бы имел сродство к воде. Однако если и катион и анион жестки, энергия решетки будет слишком велика и гидрат не образуется.

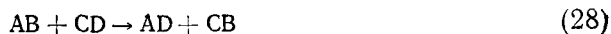
Галогениды щелочных металлов дают отличный пример. Действительно, мы обнаруживаем наибольшую склонность к образованию гидратов у  $\text{LiI}$ , а наименьшую — у  $\text{LiF}$ , который почти нерастворим. С другой стороны мы находим, что  $\text{CsF}$  — одна из немногих простых цезиевых солей, которые образуют гидраты, тогда как  $\text{CsI}$  — не образует. В последнем случае оба иона мягки и даже, хотя решетка слаба, вода не склонна входить в нее.

Простая химическая реакция, описываемая уравнением (26), очень поучительна. Давайте рассмотрим ее с другой стороны, переводя ее в газовую фазу:



В этом случае теплота реакции — 17 ккал, сильно способствует тому, что она идет, как показано, в правую сторону. Снова сильная связь между  $\text{Li}$  и  $\text{F}$  является решающей. Это представляет интерес, потому что Полинг<sup>35</sup> дал знаменитое правило для предсказания теплот реакций типа реакции, описываемой уравнением (27). Согласно этому правилу, реакция экзотермична, если продукты ее содержат наиболее электроотрицательный элемент, связанный с наименее электроотрицательным. Так как  $\text{Cs}$  менее электроотрицателен, чем  $\text{Li}$ , это правило предсказывает, что реакция (27) будет эндотермична!

Предполагают, что правило Полинга является количественным\*. Для реакции (где  $\text{A}$  и  $\text{C}$  — более металлические элементы)



теплота реакции в ккал/моль равна\*\*

$$\Delta H = 46 (\chi_{\text{C}} - \chi_{\text{A}}) (\chi_{\text{B}} - \chi_{\text{D}}) \quad (29)$$

где  $\chi$  — электроотрицательность. Это дает для реакции (27) величину  $\Delta H$ , равную  $46(1,0 - 0,7) \cdot (4,0 - 2,5) = +21 \text{ ккал}$ .

\* Однако его не считают достаточно надежным для связей между двумя атомами со значительно отличающимися электроотрицательностями.

\*\* Это уравнение вытекает из уравнения энергии связи Полинга<sup>35</sup>:  $D_{\text{AA}} = \frac{1}{2}(D_{\text{AA}} + D_{\text{BB}}) + 23(\chi_{\text{A}} - \chi_{\text{B}})^2$ , где  $D_{\text{AB}}$  — энергия связи  $\text{A}-\text{B}$  и т. д.

ТАБЛИЦА 6

Теплоты реакций в газовой фазе при 25°

| Реакция  | $\Delta H_{\text{экспер.}}$<br>ккал | $\Delta H_{\text{вычислен.}}$<br>из уравни. (29),<br>ккал |
|--|-------------------------------------|---|
| $\text{BeI}_2 + \text{SrF}_2 = \text{BeF}_2 + \text{SrI}_2$                            | -48                                 | +35   |
| $\text{AlI}_3 + 3\text{NaF} = \text{AlF}_3 + 3\text{NaI}$                              | -94                                 | +127  |
| $\text{HI} + \text{NaF} = \text{HF} + \text{NaI}$                                      | -32                                 | +76   |
| $\text{HI} + \text{AgCl} = \text{HCl} + \text{AgI}$                                    | -25                                 | +5  |
| $\text{NOI} + \text{CuF} = \text{CuI} + \text{NOF}$                                    | -10                                 | +76   |
| $\text{LaF}_3 + \text{AlI}_3 = \text{AlF}_3 + \text{LaI}_3$                            | -9                                  | +84   |
| $\text{CaO} + \text{H}_2\text{S} = \text{CaS} + \text{H}_2\text{O}$                    | -37                                 | +25   |
| $\text{CS}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{S}$                | -16                                 | +37   |
| $\text{CS} + \text{PbO} = \text{PbS} + \text{CO}$                                      | -71                                 | +64   |
| $\text{CH}_3\text{HgCl} + \text{CH}_4 = (\text{CH}_3)_2\text{Hg} + \text{HCl}$         | -40                                 | +5  |
| $\text{CH}_3\text{HgCl} + \text{HI} = \text{CH}_3\text{HgI} + \text{HCl}$              | -11                                 | +5  |
| $\text{COBr}_2 + \text{HgF}_2 = \text{COF}_2 + \text{HgBr}_2$                          | -85                                 | +66   |
| $2\text{CuF} + \text{CuI}_2 = 2\text{CuI} + \text{CuF}_2$                              | -25                                 | +14   |
| $2\text{TiF}_2 + \text{TiI}_4 = \text{TiF}_4 + 2\text{TiI}_2$                          | -51                                 | +56   |
| $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{CH}_3(\text{OH})_2 + \text{CH}_4$ | -20                                 | +13   |
| $\text{CH}_3\text{F} + \text{CF}_3\text{I} = \text{CH}_3\text{I} + \text{CF}_4$        | -22                                 | +69   |
| $\text{CH}_3\text{F} + \text{CF}_3\text{H} = \text{CH}_4 + \text{CF}_4$                | -19                                 | +88   |

В табл. 6 приведен ряд теплот реакций, вычисленных по уравнению Полинга (29) в сравнении с экспериментальными данными. Можно видеть, что это уравнение полностью ненадежно в том отношении, что оно дает знак изменения теплоты неверно. Можно привести много других примеров, некоторые из которых будут соответствовать уравнению (29), а другие — нет, в отношении знака  $\Delta H$ . Однако легко сказать наперед, когда это уравнение не даст правильного результата<sup>36</sup>.

Среди характерных и первых переходных элементов  $\chi$  всегда уменьшается при движении сверху вниз по группе в периодической системе. Это приводит к предсказанию Полинга, что для более тяжелых элементов в ряду сродство к F будет увеличиваться относительно сродства к I. Также предсказано предпочтительное связывание с O по сравнению с S и N по сравнению с P. Факты, однако, всегда противоположны.

Подобным образом, если идти поперек периодической таблицы, электроотрицательность элементов постепенно увеличивается. Это приводит к предсказанию Полинга, что в такой последовательности, как например, Na, Mg, Al, Si сродство к I будет увеличиваться относительно сродства к F. Аналогично, связывание с атомами S и P будет предпочтительнее по сравнению с O и N. Однако пока эти элементы имеют положительное групповое окислительное состояние, факты прямо противоположны, за очень немногими исключениями.

Еще более вызывает опасения то, что уравнение (29) будет почти всегда неправильно предсказывать влияние систематических изменений в A и C. Например, что произойдет с теплотой реакции, описываемой уравнением (28), если окисленное состояние связанных атомов изменится, или если изменятся другие группы, связанные с этими атомами? Влияние таких изменений на электроотрицательность предсказуемо. Например, величины  $\chi$  для  $\text{Pb}^{\text{II}}$  и  $\text{Pb}^{\text{IV}}$  1,87 и 2,33, соответственно<sup>37</sup>. Аналогично, величина  $\chi$  для углерода 2,30 в  $\text{CH}_3$ , 2,47 в  $\text{CH}_2\text{Cl}$  и 3,29 в  $\text{CF}_3$ <sup>38</sup>. Увеличенное положительное состояние окисления и замещение менее электроотрицательных атомов более электроотрицательными всегда увеличивают  $\chi$  центрального связывающего атома. Согласно уравнению (29), такие изменения снова предсказывают уменьшение относительного сродства к F, O и N по отношению к сродству к I, S и P. Для всех элементов, за

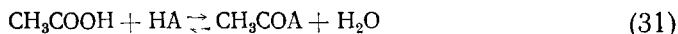
исключением нескольких тяжелых послепереходных элементов (Hg, Tl и т. д.), справедливо обратное.

Если рассматривать органическую химию с точки зрения концепции ЖМКО, становится ясным, что простой алкилкарбониевый ион является гораздо более мягкой кислотой Льюиса, чем протон<sup>39</sup>. Например, в уравнении



константа равновесия будет большой, если  $\text{A}^-$  является основанием, в котором донорный атом мягок, как, например, C, P, I, S. Так как углерод более электроотрицателен, чем водород ( $\chi=2,1$ ) и так как кислород ( $\chi=3,5$ ) более электроотрицателен, чем любой мягкий донорный атом, что может быть объяснено с помощью уравнения (29), которое в этом случае справедливо<sup>40</sup>.

Однако уравнение (29) предсказывает, что если углерод становится более электроотрицательным, чем углерод в метильной группе, он будет обладать даже большим сродством к мягким донорным атомам низкой электроотрицательности. Это как раз противоположно тому, что найдено. Чем более электроотрицательным становится атом углерода, тем *менее* он склонен к связыванию с мягкими атомами. Конечно, углерод в катионе ацетилия более электроотрицателен, чем в метильном катионе. Однако в реакциях



мы находим, что константы равновесия малы, если A в качестве донорного атома имеет C, P, I, S и т. д.

Неудовлетворительные результаты расчета, приведенные в табл. 6, получены не из-за плохого выбора величин  $\chi$  для элементов. Никакая приемлемая корректировка этих величин не улучшит положение. Если найти новые параметры  $\chi_A$ ,  $\chi_B$  и т. д. для элементов так, чтобы они лучше удовлетворяли уравнению (28), они больше не могут быть идентифицированы как электроотрицательности. Они неизбежно менялись бы в зависимости от положения в периодической таблице, окислительного состояния и влияния замещения в направлении, прямо противоположном тому, которого ожидали бы от простых электроотрицательностей.

Для предсказания знака  $\Delta H$  реакций типа уравнения (28) может быть использован принцип жестких и мягких кислот и оснований. Принцип можно перефразировать, сказав, что для того, чтобы реакция стала экзотермичной, наиболее жесткая кислота Льюиса A или C будет координироваться с наиболее жестким основанием Льюиса B или D. Наиболее мягкая кислота будет координироваться с наиболее мягким основанием. Мягкость акцептора увеличивается сверху вниз по группе в периодической таблице. Жесткость возрастает при движении поперек таблицы с увеличением группового состояния окисления; жесткость возрастает с увеличением окислительного состояния (за исключением Tl, Hg и т. д.) и с присоединением электроотрицательных заместителей к связывающим атомам A или C. Для донорных атомов  $\chi$  может быть принята мерой жесткости основания; доноры с низкой величиной  $\chi$  будут мягкими. Таким образом, принцип ЖМКО будет правильно предсказывать теплоты реакций, когда концепция электроотрицательности будет не в состоянии это сделать. Однако встретятся некоторые исключения, так как маловероятно, что какой-либо простой параметр, определенный для A, B, C и D будет всегда достаточным для определения теплоты реакции.

Целью данной статьи не является рассмотрение многих областей применения принципа ЖМКО. Это было уже сделано в предыдущих работах<sup>2-4, 39</sup>. Рассмотрение ряда дальнейших интересных случаев применения принципа в органической химии приведено в статье Сэвилла<sup>41</sup>.

Можно продолжать приводить примеры применения принципа ЖМКО без предела, так как они могут быть взяты из любой области химии. Именно чтобы сохранить эту всеобщность применения мы намеренно избегали использования каких-либо количественных подтверждений принципа или каких-либо специальных теоретических интерпретаций.

Какими бы ни были толкования, по-видимому, принцип жестких и мягких кислот и оснований все же описывает широкий круг химических явлений качественно, если не количественно. Он полезен в корреляции и запоминании большого количества данных и обладает важной способностью предсказывать. Он не безошибочен, так как существуют многие явные противоречия и исключения. Эти исключения обычно указывают на то, что в данных примерах действуют какие-то особые факторы. В таких случаях принцип все же может быть полезен привлечением внимания к необходимости дальнейшего рассмотрения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Hayek, *Östers. Chem. Ztg.*, **63**, 109 (1962).
2. R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
3. R. G. Pearson, *Science*, **151**, 172 (1966).
4. R. G. Pearson, *Chemistry in Britain*, **3**, 103 (1967).
5. G. N. Lewis, *Valence and the Structure of Atoms and Molecules*, The Chemical Catalog Co., N. Y., 1923.
6. G. N. Lewis, *J. Franklin Institute*, **226**, 293 (1938).
7. R. S. Drago, B. B. Wayland, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 3571 (1965).
8. J. O. Edwards, Там же, **76**, 1540 (1954).
9. R. E. Davis, Там же, **87**, 3010 (1965).
10. A. Yingt, D. H. McDaniel, *Inorg. Chem.*, **6**, 1067 (1967).
11. T. R. Musgrave, R. N. Keller, Там же, **4**, 1793 (1965).
12. G. Schwarzenbach, M. Schellenberg, *Helv. chim. acta*, **48**, 28 (1965).
13. G. Schwarzenbach, *Experientia Suppl.*, **5**, 162 (1956).
14. S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Quart. Revs.*, **12**, 265 (1958).
15. R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, Cornell Univ. Press, Ithaca, 1959, Ch. 7.
16. W. L. Jolly, *J. Chem. Educ.*, **44**, 304 (1967).
17. S. Ahrland, *Structure and Bonding*, **1**, 207 (1966).
18. R. J. P. Williams, J. D. Hale, Там же, **1**, 249 (1966).
19. C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.*, **3**, 1201 (1964).
20. F. Basolo, J. Burmeister, Там же, **3**, 1584 (1964).
21. B. B. Wayland, R. H. Gold, Там же, **5**, 154 (1966).
22. P. C. H. Mitchell, *Quart. Revs.*, **20**, 103 (1966).
23. H. H. Schmidtke, *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2522 (1965).
24. C. K. Jørgensen, *Structure and Bonding*, **1**, 234 (1966).
25. R. S. Drago, K. F. Purcell, *Prog. Inorg. Chem.*, **6**, 217 (1965).
26. J. Chatt, *Nature*, **117**, 852 (1956); *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 515 (1958).
27. K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1735 (1955).
28. R. S. Mulliken, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 884 (1955).
29. G. Klopman, Там же, **90**, 223 (1968).
30. S. Ahrland, *Helv. chim. acta*, **50**, 306 (1967).
31. J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *Solubility of Non-Electrolytes*. Dover Publications, Inc., N. Y., 1964.
32. C. M. Angell, D. M. Gruen, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 5192 (1966).
33. F. Basolo, K. Raymond, *Inorg. Chem.*, **5**, 949 (1966).
34. J. Prue, *Ionic Equilibria*, Pergamon Press, Oxford, 1965, стр. 97.
35. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond* (3-rd ed.), Cornell University Press, Ithaca, N. Y., 1960, стр. 88—105.
36. R. G. Pearson, *Chem. Comm.*, **2**, 65 (1968).
37. A. L. Allred, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **16**, 215 (1961).
38. H. J. Hinze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffé, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 148 (1963).
39. R. G. Pearson, J. Songstad, Там же, **89**, 1827 (1967), *Усп. химии*, **38**, 1223 (1969).
40. J. Hine, R. D. Weimar, Там же, **87**, 3387 (1965).
41. B. Saville, *Angew. Chem. (Intern. Edit.)*, **6**, 928 (1967).

Северо-Западный Университет  
Эванстон, штат Иллинойс, США