

苯氧乙酸类化合物的酸离解常数测定及其量子化学计算

张剑锋^{a*} 胡岳华^b 王淀佐^b 魏东芝^a

(^a华东理工大学生物化学研究所 上海 200237; ^b中南大学资源加工与生物工程学院 长沙)

摘 要 用电位滴定法测定了 7 种苯氧乙酸类化合物的酸离解常数, 其酸性均强于乙酸和苯甲酸, 且其酸性变化规律与经典的有机化学理论完全相符, 氧原子的诱导效应对苯环的共轭效应使苯氧乙酸类化合物容易离解出质子, 而氧原子对苯环的供电子作用使得含有 2 个或 2 个以上 $-OCH_2COOH$ 基团的苯氧乙酸类化合物的酸性比苯氧乙酸弱。用半经验量子化学 CNDO/2 方法, 分别计算了 7 种苯氧乙酸化合物分子中各个羧基的 O—H 键和 C—O 单键的键电荷密度, 计算了键电荷密度比: $f = \rho_{O-H} / \rho_{C-O}$ 。结果表明, 苯氧乙酸的羧基 f 值大小及其它 6 种苯氧乙酸类化合物最易发生离解的羧基 f 值大小顺序, 分别与它们的 pK_a 或 pK_{a1} 值的大小顺序相对应, 故 f 值可以作为苯氧乙酸类化合物酸性强弱的判据。

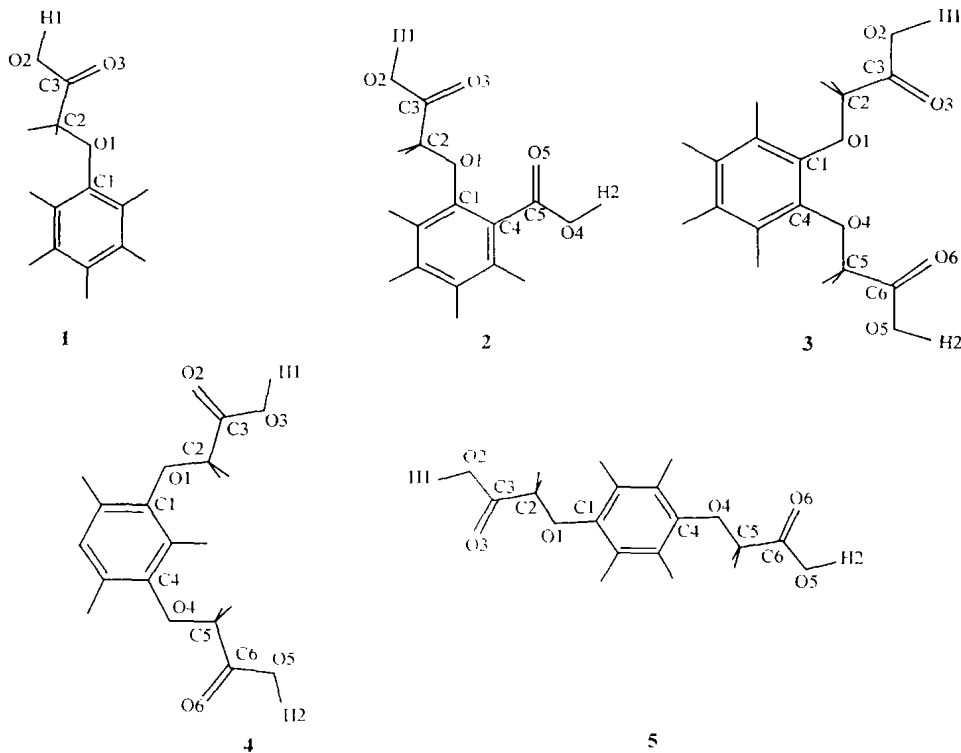
关键词 苯氧乙酸, 酸离解常数, 键电荷密度, 量子化学计算

中图分类号: O625.5; TD923.14

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)08-0766-04

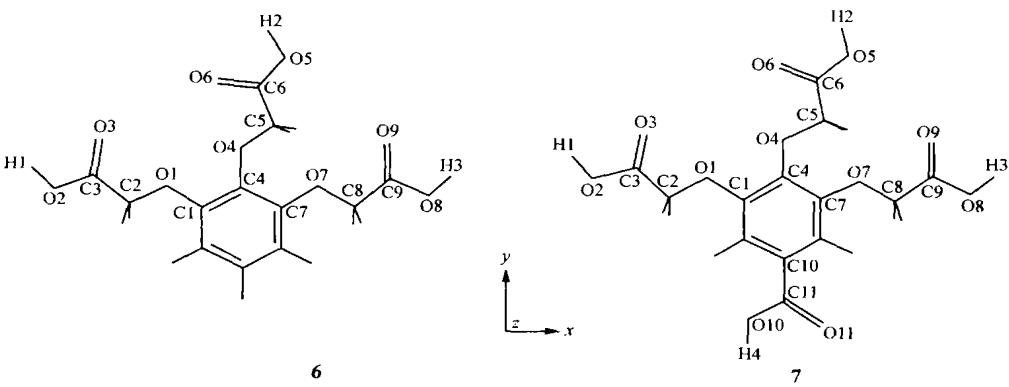
酸离解常数是各种弱酸的重要参数, 在酸碱平衡计算中有许多具体的应用。苯氧乙酸是一种具有多种用途的化合物^[1], 如可用作除草剂、用作稀土元素的分析试剂等。在研究矿物的浮选分离时, 我们合成了一类苯氧乙酸化合物(见式 1), 它们可作为含钙脉石矿物的有效抑制剂^[2-3], 其中某些化合物的酸离解常数尚未见文献报道。本工作拟在测定苯氧乙酸类化合物酸离解常数的基础上, 通过量子化学计算方法探索它们的酸离解常数变化规律。



2004-01-18 收稿, 2004-06-11 修回

国家重点基础研究发展规划资助项目(G1999064901)

通讯联系人: 张剑锋, 男, 1968 年生, 博士, 讲师; E-mail: zjf-sh@163.com; 研究方向: 有机合成、生物催化



Scheme 1 Structure and computational models of phenoxy acetic acids

1 实验部分

苯氧乙酸类化合物按文献[3] 方法制得, 它们的结构如式 1。其酸离解常数的测定步骤如下: 准确称取 0. 140 0 ~0. 150 0 g 被测样品于滴定杯中, 加入 5. 00 mL 1 mol/L KNO₃ 溶液, 再加入 45. 00 mL 水, 将滴定杯固定在 ZDJ-4A 自动电位滴定仪(上海精密科学仪器公司雷磁仪器厂)上, 搅拌使样品完全溶解后, 用标准 KOH(分析纯)溶液进行滴定(标准 KOH 溶液的标定选用邻苯二甲酸氢钾(基准试剂)作基准物质, 在自动电位滴定仪上自动完成)。设定每次加入 KOH 溶液的体积 dV=0. 2 mL, 记录每次加入 KOH 溶液后的碱液的总体积 V_B及该条件下溶液的 pH 值。数据处理按文献[4] 方法进行。

量子化学计算和分析采用美国 MSI 公司的 Cerius2 软件完成。先由有关标准结构数据(键长、键角、二面角)^[5 6] 在 Build 模块中建模, 然后使用 Quantum 模块中的 Zindo 程序, 选用 CNDO/2 方法下 single point energy 方式进行运算。在运算前先用 CNDO/2 中的 geometry optimization 对分子构型进行优化。

2 结果与讨论

2.1 苯氧乙酸类化合物的酸离解常数

7 种苯氧乙酸的酸离解常数测定结果列于表 1。从表 1 得知, 由于与羧基—COOH 相连的—CH₂—上连有 1 个吸电子的氧原子, 苯氧乙酸类化合物呈现较强的酸性, 其酸性要强于乙酸和苯甲酸(在水中的 pK_a 分别为 4. 76 和 4. 17), 这说明苯氧乙酸类化合物在水中或碱性条件下容易离解成 1 价负离子。

表 1 苯氧乙酸类化合物的酸离解常数

Table 1 Acid dissociation constants of the phenoxy acetic acids

Compd.	pK _{a1} (pK _a)	pK _{a2}	pK _{a3}	pK _{a4}
1	3. 15	—	—	—
2	2. 85	7. 08	—	—
3	3. 49	8. 47	—	—
4	3. 18	3. 36	—	—
5	3. 32	9. 80	—	—
6	3. 47	4. 78	10. 12	—
7	3. 53	4. 02	9. 80	10. 57

它们的酸性相对强度: 2> 1> 4> 5> 6> 3> 7, 与经典的有机化学理论一致。与苯氧乙酸(1)比较, 2 的苯环上连有 1 个吸电子的羧基, 因而酸性最强; 3、4、5 的苯环上均连有 1 个—OCH₂COOH 基团, 从诱导效应来看, —OCH₂COOH 是吸电子的, 但氧原子与苯环 C=C 相连可形成共轭作用, 它又可以向苯环离域电子, 由于共轭效应的影响要强于诱导效应, 故—OCH₂COOH 使苯环上的电子云密度增大, 特别是邻、对位增大得较多, 所以 3、5 的酸性要比 1 弱, 而 4 的酸性与 1 相差不大; 6 和 7 因苯环上连有更多

的—OCH₂COOH 基团,故它们的酸性也比 1 弱。

苯氧乙酸类化合物属于典型的有机羧酸,其酸强度与其在水溶液中的状况有密切关系,电子效应(包括诱导效应和共轭效应)、空间效应和溶剂化效应,都是影响其酸性强弱的重要因素。对于苯氧乙酸类化合物,电子效应可能是影响其酸性强弱的主要因素,由于它们的结构相似,因此,空间效应和溶剂化效应对它们之间酸性差异的影响相对较小。

2.2 苯氧乙酸类化合物的量子化学计算

CNDO/2 是最为常用的量子化学计算方法,它对键长、键角、偶极矩和电子密度等的计算比较准确。优化后的苯氧乙酸分子的结构模型如式 1 所示,其键长、键角和二面角等有关数据与标准几何构型数据非常接近。表 2 列出了用 CNDO/2 方法 single point energy 方式计算的 7 种苯氧乙酸分子中羧基的键电荷密度。

表 2 苯氧乙酸分子中羧基的键电荷密度比(*f*)
Table 2 The ratio of bond charge density(*f*) for different carboxyl group in phenoxy acetic acids

Compd.	Bond type	Bond charge density(ρ)		$f(\rho_{\text{O-H}}/\rho_{\text{C-O}})$
		O—H	C—O	
1	C3—O2—H1	0.966 53	1.139 22	0.848 39
2	C3—O2—H1	0.948 87	1.143 53	0.829 77
	C5—O4—H2	0.967 87	1.130 28	0.856 31
3	C3—O2—H1	0.967 92	1.132 78	0.854 46
	C6—O5—H2	0.967 93	1.132 72	0.854 52
4	C3—O2—H1	0.967 65	1.134 83	0.852 68
	C6—O5—H2	0.967 74	1.134 17	0.853 26
5	C3—O2—H1	0.967 87	1.133 97	0.853 52
	C6—O5—H2	0.967 88	1.133 99	0.853 52
6	C3—O2—H1	0.967 82	1.133 70	0.853 68
	C6—O5—H2	0.967 50	1.130 94	0.855 48
7	C9—O8—H3	0.967 84	1.132 88	0.854 32
	C3—O2—H1	0.968 42	1.132 24	0.855 31
	C6—O5—H2	0.967 98	1.131 39	0.855 57
	C9—O8—H3	0.968 23	1.131 98	0.855 34
	C11—O10—H4	0.968 94	1.132 15	0.855 84

对于无机含氧酸的强度规律曾有许多研究工作,如: Pauling 等^[7]、Ricci 等^[8]和徐光宪等^[9]先后提出了多级酸离解常数的计算公式,计算值和实验值均非常接近,基本上能够较准确地预见同类酸的酸性强弱及其变化趋势。针对溶于水的 XO_{*m*}(OH)_{*n*}型化合物(X:无机含氧酸的中心原子),考虑了 H—O—X 键键性对其酸离解常数的影响,他们认为 XO_{*m*}(OH)_{*n*}型化合物水溶液的酸度取决于 X—O—H 中 X—O 和 O—H 这 2 个键的键电荷密度比:

$$f=\rho_{\text{O-H}}/\rho_{\text{X-O}}$$

$f>1$ 呈碱性,其值愈大,碱性愈强; $f<1$ 呈酸性,其值愈小,酸性愈强。他们还提出了无机酸电离常数与键电荷密度比 f 之间的定量关系式,计算值和实验值能够较好地吻合^[10]。但文献中关于有机化合物的酸强度与其结构化学键之间的定量关系未见有报道。为了找到一条判定苯氧乙酸类化合物酸性强弱的标准,本文计算了上述 7 种苯氧乙酸分子中羧基 C—O 单键和 O—H 键的键电荷密度比 f 值(见表 2)。

f 值表示 —COOH 中 C—O 单键和 O—H 键之间的相对强弱,该值越小,O—H 键越弱、C—O 单键越强,则越易离解出质子, $\text{p}K_{\text{a}}$ 也就越小。对于含 2 个或 2 个以上羧基的化合物来说,应该是其 $\rho_{\text{O-H}}/\rho_{\text{C-O}}$ 值最小的羧基发生优先离解并决定其一级酸离解常数的大小。从表 2 可以看出,化合物 1~7 的一级酸离解常数分别对应的 f 值: 0.848 39、0.829 77、0.854 46、0.852 68、0.853 52、0.853 68 和 0.855 31,这与表 1 中的 $\text{p}K_{\text{a1}}$ (或 $\text{p}K_{\text{a}}$) 值的大小顺序是完全相同的。以上分析表明,由量子化学计算得到的羧基键电荷密度比 f 值可以作为比较苯氧乙酸类化合物酸性强弱的判据。此外,化合物 2 中的羧甲氧基

和羧基的 f 值分别为 0.829 77 和 0.856 31, 这说明羧甲氧基要比羧基更易离解, 其酸性要强于苯甲酸, 这与电子效应的解释相符, 也与测定结果完全一致。

苯氧乙酸类化合物的酸解常数表明, 它们的酸性均强于乙酸和苯甲酸, 且其酸性变化规律与经典的有机化学理论完全相符。量子化学计算结果表明, 苯氧乙酸类化合物中羧基的键电荷密度比 f 值 ($\rho_{\text{O-H}}/\rho_{\text{C-O}}$) 均小于 1, 其大小顺序与实验测定的 $\text{p}K_{\text{a1}}$ (或 $\text{p}K_{\text{a}}$) 值顺序一致, 因此, 可以作为苯氧乙酸类化合物酸性强弱的判据。

参 考 文 献

- 1 LI Yi-Qun(李毅群). *Chem Reagents*(化学试剂)[J], 2000, **22**(1): 47
- 2 ZHANG Jian-Feng(张剑锋), HU Yue-Hua(胡岳华), QIU Guan-Zhou(邱冠周), et al. *Chin J Appl Chem*(应用化学)[J], 2002, **19**(1): 82
- 3 ZHANG Jian-Feng(张剑锋), HU Yue-Hua(胡岳华), WANG Dian-Zuo(王淀佐). *J Central South Univ Technol*(中南工业大学学报)[J], 2001, **32**(2): 146
- 4 ZHANG Jian-Feng(张剑锋), HU Yue-Hua(胡岳华). *Computers Appl Chem*(计算机与应用化学)[J], 2002, **19**(1): 71
- 5 Hehre W J, Ditchfield R, Stewart R F, et al. *J Chem Phys*[J], 1970, **52**: 2 769
- 6 Lathan W A, Hehre W J, Pople J A. *J Am Chem Soc*[J], 1971, **93**: 808
- 7 Pauling L. *The Nature of the Chemical Bond*[M]. London: Oxford University Press, 1960
- 8 Ricci J E. *J Am Chem Soc*[J], 1948, **70**: 109
- 9 XU Guang-Xian(徐光宪), WU Jin-Guang(吴瑾光). *Acta Sci Nat Univ Pekin*(北京大学学报(自然科学版))[J], 1956, **4**: 489
- 10 YANG Pin(杨频), GAO Xiao-Hui(高孝恢). *Chemical Bonding-Structure-Property Relations*(性能-结构-化学键)[M]. Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1987: 184

Determination and Quantum Chemical Calculation of the Acid Dissociation Constants of Some Phenoxy Acetic Acids

ZHANG Jian-Feng^{a *}, HU Yue-Hua^b, WANG Dian-Zuo^b, WEI Dong-Zhi^a

(^aResearch Institute of Biochemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237;

^bSchool of Resources Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha)

Abstract The acid dissociation constants of seven phenoxy acetic acids were determined by potentiometric titration. It has been shown that phenoxy acetic acids exhibit stronger acidity than both acetic acid and benzoic acid due to the induction and conjugation of the oxygen atom on $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ that links to the benzene ring. Acidity of phenoxy acetic acids containing two or more $-\text{OCH}_2\text{COOH}$ groups is lower than that of phenoxy acetic acid by reason of electron donation of oxygen atom to the benzene ring. Quantum chemical calculation of the phenoxy acetic acids was carried out using CNDO/2 method. The bond charge density (ρ) of O—H and C—O bond in carboxyl group of seven phenoxy acetic acids was calculated, and the value $f = \rho_{\text{O-H}}/\rho_{\text{C-O}}$ was figured out. The f value of the carboxyl group in phenoxy acetic acid as well as the f values of the most likely dissociated carboxyl group in other six phenoxy acetic acid derivatives are changed in the corresponding change order of their $\text{p}K_{\text{a}}$ or $\text{p}K_{\text{a1}}$ values. It is concluded that the f value can be used as a judgement criterion of relative acidity for phenoxy acetic acids.

Keywords phenoxy acetic acid, acid dissociation constant, bond charge density, quantum chemical calculation