

诱导效应指数

及其
在分子结构与化学活性间
定量关系中的应用

蔣明謙 戴萃辰

科学出版社

诱导效应指数

及其

在分子结构与化学活性間 定量关系中的应用

蔣明謙 戴萃辰 著

210583/04

科学出版社

1963

內 容 簡 介

本书为一創造性論著。作者在书中首先根据元素电負性及原子共价半径提出了一种計算誘导效应的方法，其次叙述誘导效应指数与非共軛化合物在各种反应中的能量变化、平衡常数、速度常数間的直綫关系，然后討論这些定量关系在建立誘导效应序列、驗證分子結構式及推断反应机理等方面的应用。

誘 导 效 应 指 数

及 其

在分子結構与化学活性間

定量关系中的应用

蔣明謙 戴萃辰 著

*

科学出版社出版 (北京朝阳門大街 117 号)

北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1963 年 6 月第 一 版

书号：2755 字数：165,000

1963 年 6 月第一次印刷

开本：787×1092 1/16

(京) 0001—3,350

印张：8 插頁：2

定价：1.20 元

序

今年年初我們提出用誘導效應指數 (I) 來表示非共軛化合物中分子結構與化學活性間的各种定量关系,当时只是利用文献数据來加以闡明。我們相信,既然这許多文献数据可以通过誘導效應指數將分子結構與化學活性間的关系以直綫或 S 形曲綫表示出來,則沒有理由不能够利用这种指數來寻找新的結構-活性关系。为此,在提出誘導效應指數之后,我們和中国科学院化学研究所几位同志就已經把它应用在有机合成和理論有机的实验設計中。根据我們还未发表的初步实验結果,我們認為,在有机合成方面不但可以根据产率与 I 值之間的 S 形曲綫的趋向及形状,大概地預計产率,而且也可以挑选活泼的反应物質和有利的反应条件;在理論有机方面,根据反应能量、反应平衡常数对数及反应速度常数对数与誘導效應指數間的三种直綫关系,也可以有目的、有計劃地利用这个指數來驗證一些分子結構式,区别一些基团的活性,或推断一些反应的机构。

在設計新的具有指定結構和預期性質的化合物,以及分析文献数据时,常常需要許多基团的誘導效應指數。計算方法虽很簡單,但总得花費許多時間,这就使我們感到有必要將一些常見基团的数值預先計算出來以备查对。因此,就觉得需要編写一本书,这本书里可以更多地包括常見基团的誘導效應指數的数值,以及計算各种基团所需要的各种鍵极性強度指數。估計有了这些数值,一般所需要的数值都可以从表中查到,給予有兴趣进行这方面研究工作的同志极大的便利。

在內容方面,关于誘導效應指數及結構-活性关系的叙述,基本上和化学学报上已发表的論文相同。但是书中所列的事例比論文中所載要多得多。在反应平衡及反应速度常数方面,文献数据几乎已經全部列入,对于研究这两种結構-活性关系提供了一个比較完全的参考資料。关于过去以基团常数来表达結構-活性定量关系的历史,也作了簡單的介紹。这样就能够使讀者对于誘導效應指數提出的历史背景有較深入的了解。

誘導效應指數是一个新的东西,利用它來规划研究实验,国外还没有人进行过,希望我們国内能有更多同志对此予以关怀,推广它的应用范围,在实验工作中对于这个指數及几种定量关系給以考驗,使分子結構與化學活性間的定量关系得以进一步发展。

由于作者水平有限,編写時間匆促,無論在叙述內容、引征文献、計算数值、繪制图表等方面,都不免还有許多錯誤,希望讀者不吝指正。

李广年同志对此工作提出了許多寶貴的意見,肖緒玲、曹怡和李正隣同志协助繪制图表,謹向他們表示深切的感謝。

作 者

1962 年 9 月

目 录

序.....	iii
引言.....	1
第一章 诱导效应指数.....	5
第二章 诱导效应指数与化学活性.....	15
第三章 烷烃类的化学活性.....	22
第四章 卤烷类的化学活性.....	26
第五章 醇与硫醇及其衍生物的化学活性.....	35
第六章 胺类的化学活性.....	45
第七章 羰基物的化学活性.....	50
第八章 羧酸及衍生物的化学活性.....	54
第九章 磷族含氧含硫化合物的化学活性.....	68
第十章 硫族含氧化合物的化学活性.....	73
第十一章 有机硅及有机汞化合物的化学活性.....	76
第十二章 诱导效应指数适用的范围.....	79
第十三章 诱导效应指数的用途.....	82
附 表	
附表说明.....	94
附表 1—29.....	95—125

引 言

在一般的非共轭化合物(σ -键体系)中,决定分子化学活性的结构因素,主要是 σ -键上的极性状态以及由此而产生的诱导效应。化学上对于诱导效应的认识已有长远的历史。根据化合物的物理化学性质、反应平衡常数及速度常数等方面大量的实验结果,文献中除了提出了许多分子化学活性的定性的次序系列以外,也提出了很多种所谓基团特性常数,以作为表达分子结构与化学活性间定量关系的基础。这些基团常数可以分为下列几类。

(一) 以酸碱电离常数为基础的基团常数:如 Derick (1911)^[1] 的“基团负性常数”, θ ,与“基团正性常数”, ϕ ; Simms (1926)^[2] 的“功能基特性常数”, K_c ,与“取代基取代系数”, Y ; Hixon 等(1927)^[3] 的“有机基团电子共享能力”, x ; Branch 与 Calvin (1941)^[4] 的“基团诱导常数”, I ; McGowan (1948)^[5] 的“基团有效电荷”, Q ; Hall (1956)^[6] 的“取代基电负性”;及 Mañ (1958)^[7] 的“取代基电子亲和力”, E ;等。

(二) 由反应平衡常数及速度常数引出的基团常数:如 Hammett (1937)^[8] 的著名的“取代常数”, σ ; Taft (1952)^[9] 的“极性取代常数”, σ^* ; Brown (1958)^[10] 的“亲电子取代常数”, σ^+ ;以及类似的常数,如 Grunwald (1948)^[11], Swain (1953)^[12], Edwards (1954)^[13] 等的各种亲电子反应常数与亲核子反应常数。

(三) 由分子电离势差推出的基团常数:如 Kaufman 等(1960)^[14] 的“ δ_k 值”。

(四) 由吸收光谱与拉曼光谱推出的基团常数:如 Walsh (1951)^[15] 的“基团电负性”, Bell 等(1954)^[16] 的“吸收位移常数”, Wilmschurst (1957)^[17] 的“基团电负性”, x ; Smith 等(1959)^[18] 的“取代基特性常数”, E ; Lagowski (1959)^[19] 的“基团电负性”, Bloor (1960)^[20] 的“光谱取代常数”, σ_i^+ ; 后藤等(1960)^[21] 的“极性取代基特性常数”, A ; Пономаренко 等(1960)^[22] 的“硅烷基有效电负性”, x_c ;及 Robinson (1961)^[23] 的“基团电负性”等。

(五) 由核磁共振频率推出的基团常数:如 Shoolery 等(1953—1955)^[24] 的“取代基相对电负性”, Allred 等(1957)^[25], Muller 等(1959)^[26] 及 Cavanaugh 等(1961)^[27] 的“取代基电负性”, Schaffer (1962)^[28] 的“基团电负性”, E_x ,等。此外, Gutowsky(1952—1953)^[29] 由 F^{19} 的化学位移推出 Hammett 取代常数 σ_m 及 σ_p , Bray 等(1957)^[30] 由 Cl^{35} 的四极矩共振频率推出了 Hammett 的 σ 。

(六) 由其他分子性质推出的基团常数:如 Clifford (1957)^[31] 由溶度积计算出的基团电负性,及 Lagowski (1959)^[19] 由热化学数据计算出的全氟烷基的电负性。

(七) 由化合物组成元素的原子特性常数推演出来的基团常数:如 Sanderson(1955)^[32] 由原子核正电荷与原子半径引出的所谓稳定性比与部分电荷, Kagarise (1955)^[33] 由元素

电负性加和而得的“基团电负性”， x_{eff} ；Быков (1956)^[34] 由原子价电子数及电负性引出的电荷分配；荒井等(1958)^[35] 由原子极性计算出的“基团极性常数”， P ；Wilmschurst(1957)^[36] 由原子价电子数及电负性推出的“基团电负性”， x ；及 Bent (1960)^[37] 由键长推出的“基团电负性”等。

上面所提到的这许多所谓基团常数都是在某种实验数据的基础上，依照推算的需要，就各个基团逐一指定数值的。除上述第七类是以基团组成元素的特性常数为计算的基础以外，在其他各类常数中，各个基团的常数数值之间不但毫无联系，而且这些常数的数值与基团的结构也是不相联系的。在推导这样的基团常数时，往往由于能够用同一方法处理的化合物数目有限，因而所得到的基团常数的系列也很短。同时又由于各种推导方法的根据不同，不同种的基团常数所包括的结构效应也往往不同。例如 Taft 的 σ^* 只包括诱导效应，Hammett 的 σ 则还包括了共轭效应，而有些基团常数还可能包括立体效应。因此，一种基团常数常常只能在少数同类的反应中得到应用。事实上除了 Hammett 的 σ 值在芳香族化合物的侧链反应中得到较广泛的应用以外，其他许多种基团常数的用途都很小，而有些甚至从未在后来的工作中得到引用。

除了用上述类型的基团常数以寻找分子结构与化学活性间的定量关系外，近年来也有很多人用量子力学及统计热力学方法，特别是分子轨道法，来处理分子结构与化学活性间的定量关系。例如 Eyring 等 (1951)^[38] 关于卤化物中卤原子上净电荷及分子电偶极矩的计算，Cahill 等 (1956)^[39] 关于羰基诱导效应的计算，Maeda (1957)^[40] 关于键极性的计算，笛野等 (1957)^[41] 关于基团的 π -电子水平的计算，福井等 (1957)^[42] 关于芳香族及饱和化合物的“概括的活性指数”，Del Re (1958)^[43] 关于饱和有机物分子中电荷分配的计算，Zahradnik (1959)^[44] 关于 Taft σ^* 值的计算，Fairbairn (1960)^[45] 与笛木等 (1960)^[46] 关于烷类中电荷分配的计算，Guerillot (1960)^[47] 对于 Hammett 及 Taft 公式理论基础的研究，以及 Petruska (1961)^[48] 关于苯核上取代基的 ρ 值等等。这些研究都是包括许多假定的近似计算，方法复杂而直接的验证很少，在讨论具体的分子结构与化学活性间定量关系的问题上，并没有找到什么具体的用途。

为了能够以一种比较简单而有效的方式来系统地表达分子结构与化学活性间的定量关系，我们认为采用规定基团常数的方法是很必要的，而在目前也是比较方便易行的。但要使所用的基团常数自成一互相一致的体系而且直接与基团结构相联系，就必须从同一个结构基础出发，以同一方式计算所有基团的常数。为了满足这个要求，作者曾提出了一种计算非共轭体系中基团诱导效应的方法，所得的基团常数叫做基团的“诱导效应指数”。^[49]

诱导效应指数， I ，是一种按照分子结构或基团结构以一种经验公式规定的常数。它表示分子中某一基团或原子对于一个邻近键上，通过 σ -键体系以静电诱导方式所引起的电子移动的数量。计算的基础是构成这种基团的原子的电负性及其共价半径，计算的方法是一定的，计算的结果只由基团的成分及结构决定。因此这种计算方法对于非共轭体

系中基团结构已知、基团组成原子电负性及其共价半径也已知的情况都可以适用,计算出来的结果因而也是互相一致的。

诱导效应指数能够定量地表示基团的诱导效应,作者已列举了许多事实加以说明^[40]。其中包括 (1) 它与已知的代表诱导效应的基团常数,如 Taft 的极性取代常数 σ^* , Kagarise 的基团电负性 x_{eff} , 都几乎完全平行, (2) 它与许多类型的同系物的电偶极矩形成良好的直线关系, (3) 它与由不同方法计算出来的分子中氢原子上部分电荷形成直线关系等。

通过诱导效应指数,分子结构与化学活性间的各种定量关系,可以用最简单的方式表达出来,其中包括 (1) 反应中一个键上的能量变化及与能量有直接关系的能量性质与诱导效应指数间的直线关系, (2) 反应平衡常数对数及反应速度常数对数各与诱导效应指数间的直线关系, (3) 反应产率、转化率等反应百分数与诱导效应指数间的 S 形曲线关系。数以百计的这样的直线关系及许多典型的 S 形曲线说明诱导效应指数在联系分子结构与化学活性中所起的重要作用。

诱导效应指数适用的范围非常广泛,已由众多的事例加以说明,可以期望随着结构-活性定量关系研究的增多,它适用的范围也更加广泛,而对于诱导效应指数不适用的情况也将得到更进一步的了解。

关于诱导效应的主要用途,除了建立统一的定量的诱导效应序列,与直接表达分子结构与化学活性间的定量关系以外,是用以作为验证分子结构式,区别分子中不同位置上同种基团的活性,以及推断某些反应的机构。这都是就文献上已知数据加以说明。可以推测,利用基团诱导效应指数来合成具有特定分子结构的化合物以解决上述类型的问题,将是一种新的研究课题;而根据反应百分数的 S 形曲线,利用基团诱导效应指数来研究有机合成中的问题,不久也将会提到日程上来。

参 考 文 献

- [1] Derick, *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 1152, 1181 (1911).
- [2] Simms, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1251 (1926).
- [3] Hixon and Johns, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1786 (1927); Goodhue and Hixon, *Ibid.* **56**, 1329 (1934); **57**, 1688 (1935); Craig and Hixon, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 4367 (1931).
- [4] Branch and Calvin, "The Theory of Organic Chemistry", p. 204, 223 (1941).
- [5] McGowan, *Chem. & Ind.* **1948**, 632; *J. Appl. Chem.* (London), **10**, 312 (1960).
- [6] Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2570 (1956).
- [7] Маї, *Ж. общ. хим.* **28**, 1251 (1958).
- [8] Hammett, *J. Am. Chem. Soc.* **59**, 96 (1937).
- [9] Taft, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3120 (1952); **75**, 4231 (1953).
- [10] Brown and Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4979 (1958).
- [11] Grunwald and Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 846 (1948); Winstein, Grunwald and Jones, *Ibid.*, **73**, 2700 (1951).
- [12] Swain and Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 141 (1953).
- [13] Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1540 (1954); **78**, 1819 (1956).
- [14] Kaufman and Koski, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 3262 (1960).
- [15] Walsh, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A207**, 13 (1951).
- [16] Bell, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 5185 (1954).
- [17] Wilmshurst, *J. Chem. Phys.* **26**, 426 (1957); **28**, 733 (1958).

- [18] Smith and Angelotti, *Spectrochem. Acta* **1959**, 412.
- [19] Lagowski, *Quart. Rev.* **13**, 233 (1959).
- [20] Bloor, *Chem. & Ind.* (London), **1960**, 526.
- [21] 后藤、竹中, 日本化学杂志 **81**, 1504 (1960).
- [22] Покомаренко, et al., *ДАН СССР* **132**, 619 (1960); Изв. АН СССР ОХН **1960**, 1135.
- [23] Robinson, *Canad. J. Chem.* **39**, 247 (1961).
- [24] Shoolery, *J. Chem. Phys.* **21**, 1899 (1953); Dailey and Shoolery, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 3977 (1955).
- [25] Allred and Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 5361 (1957); Hammond, *J. Chem. Soc.* **1962**, 1370.
- [26] Muller and Pritchard, *J. Chem. Phys.* **31**, 1471 (1959).
- [27] Cavanaugh and Dailey, *J. Chem. Phys.* **34**, 1099 (1961).
- [28] Schaffer, *Canad. J. Chem.* **40**, 1 (1962).
- [29] Gutowsky and Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 4809 (1952); Meyer and Gutowsky, *J. Phys. Chem.* **57**, 481 (1953).
- [30] Bray and Barnes, *J. Chem. Phys.* **27**, 551 (1957).
- [31] Clifford, *J. Phys. Chem.* **63**, 1227 (1959).
- [32] Sanderson, *Science* **121**, 207 (1955).
- [33] Kagarise, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 1377 (1955).
- [34] Быков, Изв. АН СССР ОХН, **1956**, 1342, 1345; *Ж. физ. хим.* **31**, 501 (1957).
- [35] 荒井、新良, 东北大学研究所报告(物理学、化学、冶金学) No. 7, 59 (1958).
- [36] Wilmshurst, *J. Chem. Phys.* **27**, 1129 (1957).
- [37] Bent, *J. Chem. Phys.* **32**, 1258 (1960).
- [38] Smith, Ree, Magee and Eyring, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 2263 (1951); Smith and Eyring, *Ibid.*, **74**, 229 (1952); **75**, 5183 (1953).
- [39] Cahill and Mueller, *J. Chem. Phys.* **24**, 513 (1956).
- [40] Maeda, *Bull. Chem. Soc. Japan* **31**, 260 (1958).
- [41] 笛野、鶴田、古川, 日本化学杂志 **78**, 1075 (1957); **79**, 116 (1958).
- [42] 福井等, *J. Chem. Phys.* **27**, 1247 (1957); *Bull. Chem. Soc. Japan* **34**, 230, 442, 1111 (1961).
- [43] Del Re, *J. Chem. Soc.* **1958**, 4031.
- [44] Zahradnik, *Nature* **184**, 1865 (1959).
- [45] Fairbairn, *Nature* **186**, 151 (1960).
- [46] 笛木、広田, 日本化学杂志 **81**, 212 (1960).
- [47] Guerillot, *J. Chim. Phys.* **57**, 1039 (1960).
- [48] Petruska, *J. Chem. Phys.* **34**, 1120 (1961).
- [49] 蒋明謙、戴萃辰, 化学学报, **28**, 275 (1962).

第一章 誘導效應指數

一、計算方法

依照現今公認的概念，誘導效應是由構成一個共價鍵的價電子對在兩原子間的不对称狀態(鍵的極性狀態)，或由一個成鍵原子的孤電子對或電荷，在分子中各鄰近的共價鍵上以靜電誘導方式所引起的各價電子對的移動。在 Lewis^[1] 最初提出取代基團吸引或釋放電子的作用可以在整個分子中各鍵上引起價電子對移動的概念(亦即後來叫做誘導效應這個概念)時，已經指出，一個鍵上價電子對的不对称共享狀態是由于兩個成鍵原子的吸引或釋放電子的能力(電負性或電正性)的不同。几十年來化學家一般都是以成鍵元素的電負性差數來作為估計鍵極性的主要指標^[2-8]。最近 Wilmshurst^[9] 採用成鍵元素電負性差數與和數之比來估計鍵的極性及電偶極矩。

為了要定量地估計一個鍵上的極性狀態並由此來確定誘導效應的數值，我們認為採用傳統的元素電負性差數是不能滿足這種要求的。因為依照這種表示的方式，無論兩個成鍵元素各自的電負性數值的大小如何，只要他們的電負性差數相等，則所成的鍵的極性狀態也就被認為是相等的。但事實上，在若干組電負性本身大小不相等而電負性差值相等的化學鍵中，各鍵的極性是可以很不相同的。例如在 K-Br, Li-Cl, Al-O, B-F 等各對元素之間，電負性差數(Pauling 值)都是 2.0，而其中 K-Br, Li-Cl 是高度極化的所謂電價鍵，而 Al-O, B-F 則是極性不很大的共價鍵。同樣地，在電負性差數為 1.7 (Cs-I, K-S, Tl-Cl, Si-O)，1.6 (K-I, Na-S, Ga-Cl, Se-F)，與 1.5 (Na-I, Li-C, Pb-Cl, B-O, C-F) 等各組化學鍵中，也都有極性較高的電價鍵和極性較低的共價鍵。甚至在電負性差數很小的情況下，如差數為 0.5 的 Be-B, B-C, C-N, N-O, O-F 等各鍵的極性，也不能認為是完全相等的。很顯然地，一個化學鍵的極性，不但與兩個成鍵原子的電負性差數有關係，而且與它們電負性的大小也有關係，因而與電負性和數也有關係。並且就一般說，兩個具有較小電負性和數的原子所成的鍵，較兩個具有同樣電負性差數但具有較大的電負性和數的原子所成的鍵，極性要大些。因此我們認為，一個共價鍵上的極性狀態，應該用各原子的電負性分數，即在兩個成鍵原子的電負性和數中各原子自己電負性所占的部分數，即電負性分數， $x_A/(x_A + x_B)$ 與 $x_B/(x_A + x_B)$ ，來表示。因此，兩個成鍵原子之間的，電子轉移的數量，可以用電負性分數差 δ 來表示：

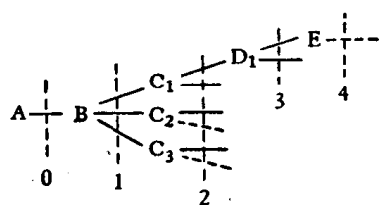
$$\left. \begin{aligned} \delta_{BA} &= \frac{x_B - x_A}{x_B + x_A} \\ \delta_{AB} &= \frac{x_A - x_B}{x_A + x_B} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

這即是說，當兩個原子形成一個共價鍵時，鍵上價電子對是按照兩原子的電負性分數而分

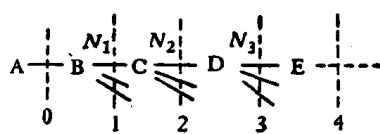
配的。这一假定是与 Wilmshurst^[9] 的说法相同的。当 $\delta = 0$ 时, 即 A 与 B 两个原子的电负性相等, A—B 键上价电子对是完全平均地为这两原子所共享, 因而 A—B 键上没有极性。如果 $\delta_{AB} > 0$, 即原子 A 所分享的价电子较多, 即得到了一部分电荷; 反之, 如 $\delta_{AB} < 0$, 则原子 A 所分享的价电子较少, 也即失掉了一部分电荷。当 $\delta = +1$ 或 -1 时, 即整个价电子对为 B 或 A 所独有, 因而其间的化学键也就成为离子键 B^-A^+ 或 B^+A^- 。由此可见, δ 的数值所表示的是一个化学键的极性状态, 因此, δ 也可以叫做键极性指数。

由一个键上的极性状态而在第二个键上所引起的电子移动(诱导效应), 当然是与第一个键上极性的强度 δ 成比例的。但是由于诱导效应是一种静电诱导作用, 它是随经过的距离的增大而迅速减弱的。可以设想, 两个极性相同而键长(r)相差很大的化学键如同样联结于一个 σ -键的体系上, 则长键上的电荷中心与 σ -键体系上末端的距离, 较短键上的电荷中心与同一点的距离要远些。因此可以预期长键对于这个体系所引起的诱导效应要较短键所引起的为小。基于这种理由, 我们认为测量诱导效应时, 应当以单位键长上的极性强度(δ/r)为比较的标准。

诱导效应在一个 σ -键的体系中传递时, 一般公认为每经过一个键上原子, 即降低为原来的约三分之一, 通常以 ϵ 或 $\frac{1}{\alpha}$ 来表示这种递减率。在一个长键分子(I)中, 与 B 原子相联结的各键, 如 B—C₁, B—C₂, B—C₃ 等, 作用于 A—B 键上的诱导效应, 应该为它们各自的极性强度的($1/\alpha$); 而与各 C 原子相联结的各键, 如 C₁—D₁, C₁—D₂ 等, 作用于 A—B 键上的诱导效应, 应该为它们各自的极性强度的($1/\alpha^2$)。更远各键的影响可依此类推。因此 B 原子上所带各基团对 A—B 键的整个诱导效应, 可用(2)或(3)式来表示:



(I)



(II)

$$i = \frac{1}{\alpha} \sum \frac{\delta_{CB}}{r_{CB}} + \frac{1}{\alpha^2} \sum \frac{\delta_{DC}}{r_{DC}} + \frac{1}{\alpha^3} \sum \frac{\delta_{ED}}{r_{ED}} + \dots \quad (2)$$

$$i = \frac{1}{\alpha} \sum \left(\frac{\delta}{r} \right)_1 + \frac{1}{\alpha^2} \sum \left(\frac{\delta}{r} \right)_2 + \frac{1}{\alpha^3} \sum \left(\frac{\delta}{r} \right)_3 + \dots \quad (3)$$

如果将 B 原子本身对 A—B 键上极性的贡献也包括在内, 则 A—B 键的整个极性强度, 可以表示为

$$I = \frac{\delta_{BA}}{r_{BA}} + i$$

为简便起见, $\frac{\delta_{BA}}{r_{BA}}$ 可以写为 $(\delta/r)_0$ 或 i_0 , 因而有下式:

$$I = i_0 + i \quad (4)^*$$

* Dewar 把诱导效应分别为第一级的与第二级的, 此处 i_0 相当于他的第一级的诱导效应, 而 i 则包括他的第二级的诱导效应^[10]。

在一个二元分子 A—B 中, C, D, E 等原子均不存在, 则 $I = i_0$; 在 A—A 分子中, 则 $I = 0$ 。

根据以上的讨论, 一个键的极性强度是以 A—A 为比较基准而确定的, 分子 (I) 中 A—B 键上的极性状态是由原子 B 及其所带各基团所引起的电子效应的总和。因为有时分别 B 的效应及它所带各基团的效应很不方便, 可以将 B 及其所带基团的电子效应一并作为诱导效应来看待, 因此 I 可以叫做整个基团的诱导效应指数。

如果一个分子的某些原子上带有电荷(有形电荷) N , 如(II)式中所示, 则凡带有电荷的原子, 其电负性及原子半径均有所改变。依照 Pauling 所指出的规则, 如某个原子带一个正电荷, 则其共价半径向原子序数大一号的原子半径方向改变, 改变的数量约为它们原子半径差数的二分之一; 一个负电荷的效应与此相反^[4a]。一个正电荷使一个原子的电负性增大, 增大的数量约为这个元素与周期表中它右方的元素间电负性差数的三分之二; 一个负电荷同样地减小一个元素的电负性^[4b]。如果以 x^+ 与 x^- 分别表示带有一个正与负电荷的元素的电负性, 则有下列的关系式^[4b, 11, 12]。

$$x^+ = x + \frac{2}{3}(x_r - x) \quad (5)$$

$$x^- = x - \frac{2}{3}(x - x_l) \quad (6)$$

其中 x_r 为原子序数大一号的元素的电负性(右边的), 而 x_l 则为原子序数小一号的元素的电负性(左边的)。

由于一个电荷的引入, 除了通过电负性差异而引起的极性改变外, 电荷本身也会引起诱导效应。这种的电荷效应可以下式来表示:

$$i_{\pm} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{\pm N_1}{r'_1} \right) + \frac{1}{\alpha^2} \sum \left(\frac{\pm N_2}{r'_2} \right) + \frac{1}{\alpha^3} \sum \left(\frac{\pm N_3}{r'_3} \right) + \dots \quad (7)$$

在这里 $r'_1, r'_2, \dots$ 为带电荷的原子的共价半径。至于整个带电荷基团的诱导效应则是 i_0, i 与 $i_{\pm}$ 之和:

$$I = i_0 + i + i_{\pm} \quad (8)$$

在这种情况下, i_0 与 i 的数值是按照校正过电荷效应的电负性及共价半径, 即 $x^{\pm}$ 与 r' 而计算的。

带有双键或三键的基团, 如果不是共轭的, 则其电子效应可以分别按单键的二倍或三倍来估计, 而键长则采用双键及三键的数值。这样处理当然不是很准确的, 但所得结果可以说是很近似的。

二、无机及简单有机基团

依照(3)式及(7)式, 以氢原子为比较的基准原子 (I, II 中的 A), 采用 $\alpha = 2.7^{\dagger}$, 及

[†] 文献中一般都采用 $\frac{1}{3}$ 为 $\left(\frac{1}{\alpha}\right)$ 的值, 但有少数情况下用大到 0.5 以上或小到 0.1 的。Branch 与 Calvin^[13] 用 $\left(\frac{1}{2.8}\right)$, Simms^[14] 用 $\left(\frac{1}{2.7}\right)$ 来计算酸碱电离常数, 均得到良好结果。我们曾用 $\frac{1}{2.7}$, $\frac{1}{2.8}$ 与 $\frac{1}{2.9}$ 来计算 I 值, 结果数值虽稍有差异, 但 I 的次序及 I 与化学活性间的定量关系均不受影响。我们认为 $\left(\frac{1}{2.7}\right)$ 更适合于诱导效应与化学活性间定量关系的表达, 故在本书中均采用这个数值。

Pauling 的 x 值与 r 值[†], 我們計算出一些简单的无机及有机基团的誘导效应指数 I , 其中一部分列于表 1. 由表中的結果可以看出, 在“+” I 的系列中, 除了 NO_2 較 N^+R_3 稍大, 不符合文献的次序以外, 所有其他基团的次序与 Ingold 等的誘导效应序列完全符合. 但在 NO_2 中, 由于将 $\text{N}=\text{O}$ 双鍵作为两个单鍵或作为两个 $\text{N}^+-\text{O}^{\frac{1}{2}-}$ 鍵来計算, 結果都不会是很准确的. 带有双对电荷的基团, 如 $\text{S}^{++}\text{O}_2^-\text{R}$ 等, 由于 S^{++} 原子的电負性及共价半径都不是已知的, 其 I 值也只能由估計的 x 及 r 值(均作为单电荷影响的 2 倍)来估計, 这当然也不是准确的. 至于 $=\text{O}$, $\equiv\text{N}$, $\equiv\text{CR}$ 等原子或基团的 I 值, 用上述的一般方法显然是不适合的, 我們在計算时, 將它們的效应作为二个或三个单鍵的效应来估計. 这样得到的結果, 虽不能与单鍵基团作严格的比較, 但其次序还是与已知序列相符的.

“—” I 的序列較少, 在五个系列中, 除 SiMe_3 与 SnR_3 的数值較小外, 其余的 I 值与文献所列序列完全符合.

由上所述, 可見过去 Ingold 等英国学派所提出的許多不相連貫的誘导效应次序系列, 現在可以在誘导效应指数 I 值的基础上統一成为一个单一的完全的系列, 这就对于无机及有机基团的誘导效应第一次提出了一个完全的体系.

在数量方面这样計算出来的誘导效应指数与文献上計算出的一些基团电負性或鍵极性也是符合的. 例如 Kagarise^[17] 为了联系羰基物的吸收光譜与分子結構, 曾以下式来計算卤代甲基 $-\text{Cxyz}$ 的电負性 x_{eff} ,

$$x_{\text{eff}} = \frac{1}{2} x_c + \frac{1}{6} (x_x + x_y + x_z)$$

这实际上是几个原子电負性的总和, 但就这类简单基团來說, x_{eff} 与 I 的計算方法是很相

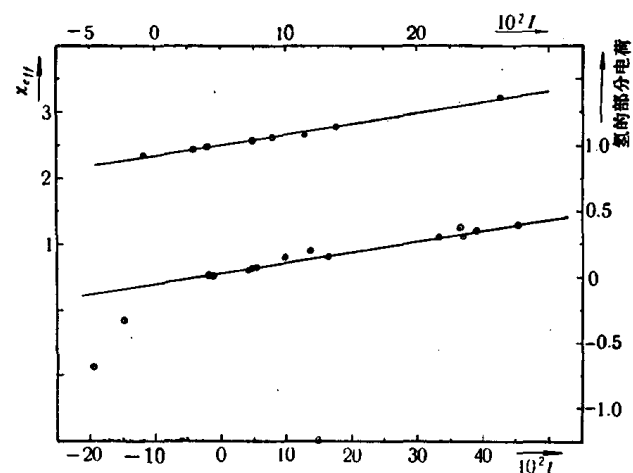


图 1 卤代甲基电負性及氢化物氢原子的部分电荷与 I 值的关系
 的数值是能够作为一个鍵上极性状态的定量的指标的.

似的, 事实上 x_{eff} 与 I 之間有一个良好的直綫关系(图 1). 又如 Sanderson^[18] 曾計算过一系列的氢化物 $\text{H}-\text{B}-\text{C}-\text{D}$ 中氢原子上的部分电荷(表 2). 在这样一系列的化合物中, 作用于 $\text{H}-\text{B}$ 鍵上的誘导效应的 I 值, 正是表示 B 原子及其所带基团向 H 原子放送电子或吸取电子的指数, 是应该与 H 上的部分电荷平行的. 由图 1 可見, 除了极性很大的鍵如 $\text{Ca}-\text{H}$ 及 $\text{Cs}-\text{H}$ 以外,

确有这样一种直綫关系存在. 可見 I

[†] 为了使关于 I 值的整个計算都是从同一个基础出发, 我們所用的元素电負性 x , 均采用 Pauling 的数值^[14] 及 Gordy 等^[15] 的 IB, IIB, IIIB 族元素与 Pb 及 Bi 的校正值. 关于原子共价半径也都采用 Pauling 的一套数字^[16] (由实验值得出的平均值), 只是在碱金属元素则采用比較新的校正数据^[10].

表1 誘導效應指數與文獻中的誘導效應序列

基 团	"+" $I \times 10^2$	序 列	基 团	"+" $I \times 10^2$	序 列	基 团	"-" $I \times 10^2$	序 列
F	33.14 ↑		O ⁺ R ₂	70.04 ↑		CR ₃	-1.91 ↑	
Cl	13.68 ↑		N ⁺ R ₃	56.64 (注3) ↑		CHR ₂	-1.57 ↑	
Br	9.92 ↑		NO ₂	58.34 ↑		CH ₂ R	-1.24 ↑	
I	5.33 ↑	(1,2,3)	AsO ₃ H ₂	18.23 ↑	(3)	CH ₃	-0.90 ↑	(1,3)
OR	18.38 ↑		SO ₂ R	44.38 (注4) ↑		AlR ₃	-8.25 ↑	
SR	3.14 ↑		SO ₃ ⁻	30.04 (注4) ↑		SiR ₃	-5.94 ↑	
SeR	1.58 ↑		SOR	24.19 ↑		SnR ₃	-6.22 ↑	
TeR	-1.84 (注1) ↑	(1)	SR	3.14 ↑	(1,3)	PbR ₃	-6.29 ↑	(3)
F	33.14 ↑		C≡CR	6.89 ↑		Li	-21.64 ↑	
OR	18.38 ↑		CR=CR ₂	2.31 ↑		MgX	-9.40 ↑	
NR ₂	6.38 ↑		CR ₂ -CR ₃	-2.28 ↑	(1,3)	ZnX	-3.49 ↑	
CR ₃	-1.91 ↑	(1,2,3)				CdX	-1.77 ↑	
O ⁺ R ₂	70.04 ↑		=O	52.08 ↑		HgX	+0.56 (注5) ↑	(3)
S ⁺ R ₂	38.49 ↑		=NR	29.66 ↑				
Se ⁺ R ₂	32.33 ↑		=CR ₂	9.56 (注2) ↑	(1,2)			
Te ⁺ R ₂	25.34 ↑	(1,3)						
O ⁺ R ₂	70.04 ↑		≡N	52.94 ↑		C ⁻ R ₃	-46.84 ↑	
N ⁺ R ₃	56.64 ↑		≡CR	21.04 ↑		N ⁻ R	-43.00 ↑	
P ⁺ R ₃	30.60 ↑					O ⁻	-33.75 ↑	
As ⁺ R ₃	26.44 ↑					S ⁻	-32.42 ↑	
Sb ⁺ R ₃	20.95 ↑	(1,2,3)				Se ⁻	-30.65 ↑	
O ⁺ R ₂	70.04 ↑		=O	52.08 ↑		Te ⁻	-28.54 ↑	
N ⁺ R ₃	56.64 ↑		-OR	18.38 ↑	(1)			(1,2,3)
NR ₂	6.38 ↑	(1,2,3)						
O ⁺ R ₂	70.04 ↑		=N ⁺ R ₂	86.73 ↑		O ⁻	-33.75 ↑	
OR	18.38 ↑		-N ⁺ R ₃	56.64 ↑		OR	18.38 ↑	
		(1,3)	-NO ₂	58.34 ↑				
			-NR ₂	6.38 ↑	(1,2)			
O ⁺ R ₂	70.04 ↑		≡N	52.94 ↑				
S ⁺ R ₂	38.49 ↑		=NR	29.66 ↑				
SR	3.14 ↑		-NR ₂	6.38 ↑	(1)			
S ⁺ R ₂	38.49 ↑		≡CR	21.04 ↑				
SOR	24.19 ↑	(1)	=CR ₂	9.56 ↑				
			-CR ₃	-1.91 ↑				

(注1) 表中R均依CH₃計算,X依Cl計算。

(注2) 第一位上的雙鍵及三鍵均作單鍵的二倍及三倍計算。

(注3) 依-N $\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix}$ 計算。

(注4) 雙電荷的效應作為單電荷的二倍計算。

(注5) 如將汞的x按1.8計算,則10³I為-0.57。

(1) Ingold, C. K., "Structure and Mechanism in Org. Chem." p. 71, 1953.

(2) Remick, A. E., "Electronic Interpretation of Org. Chem." p. 49, 1949.

(3) Johnson, J. R., "Org. Chem., an advanced treatise" (Editor, Gilman), Vol. II, p. 1845, 1943.

表2 卤代甲基电负性 x_{eff} 及氢化物中氢上部分电荷

卤代甲基	$x_{\text{eff}}^{[17]}$	$10^8 I$	氢化物 H-X	H 上部分电荷 ^[18]	X 的 $10^8 I$
CF ₃	3.20	263.1	HClO ₄	0.39	455.4
CCl ₃	2.76	138.7	H ₃ O ⁺	0.37	366.6
CBr ₃	2.65	114.2			255.2
CHCl ₃	2.62	89.4	HNO ₃	0.35	384.0
CHBr ₃	2.55	73.1	H ₂ SO ₄	0.30	367.8
CH ₂ Cl	2.48	40.2	HF	0.30	331.3
CH ₂ Br	2.44	32.0	HCl	0.19	136.8
CH ₃	2.34	-9.0	H ₂ O	0.15	164.0
			HBr	0.14	99.2
			HB(OMe) ₃	0.07	53.8
			HNH ₃	0.06	45.8
			HI	0.04	53.3 (注2)
			HCH ₂ GaMe ₂	0.01	-15.5
			HCH ₂ BMe ₂	0.00	-10.2
			CaH ₂	-0.33	~-147.0
			CsH	-0.69	~-196.1

(注1) 将 H₃O⁺ 作为 $\text{H}-\text{O}^+ \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \diagup \end{smallmatrix}$ 来看待时, 计算出的 $10^8 I$ 是 255.2, 较为合理的是将它作为

$\text{H}^{\frac{1}{3}(+)}-\text{O} \begin{smallmatrix} \text{H}^{\frac{1}{3}(+)} \\ \diagup \end{smallmatrix}$, 这样计算出来的 $10^8 I$ 是 366.6. 在这里 H ^{$\frac{1}{3}(+)$} 的 x 作为 2.2, r 作为 0.30 Å.

(注2) 如用碘电负性 x 的值 2.4 计算, 则 $10^8 I$ 值应为 40.9.

三、同系基团及异构基团

将上述计算 I 值的方法应用于烷类及其取代衍生物, 可以很容易地计算出各种烷基及取代烷基对于一个碳氢键上的诱导效应指数. 例如, 在一系列的直链烷 $\text{H}-\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 中, 可以证明任何两个邻接的烷基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 及 $\text{C}_{n-1}\text{H}_{2n-1}$ 的诱导效应有下列的差数 ΔI ,

$$\Delta I = I_n - I_{n-1} = \frac{(\alpha - 3)}{\alpha^n} \left(\frac{\delta_{\text{CH}}}{r_{\text{CH}}} \right) \quad (9)$$

同样, 在支链烷基 $-(\text{CH}_2)_m\text{CHMe}-(\text{CH}_2)_{n-m-3}-\text{CH}_3$ 及 $-(\text{CH}_2)_m-\text{CMe}_2-(\text{CH}_2)_{n-m-4}-\text{CH}_3$ 中, ΔI 值各为 $\frac{(\alpha - 3)}{\alpha^{n-1}} \left(\frac{\delta_{\text{CH}}}{r_{\text{CH}}} \right)$ 及 $\frac{(\alpha - 3)}{\alpha^{n-2}} \left(\frac{\delta_{\text{CH}}}{r_{\text{CH}}} \right)$. 在上述的这些系列中, 由于 δ_{CH} 及 r_{CH} 的数值都是正的, 而 $(\alpha - 3)$ 则是负的, 因而 ΔI 都是负的. 因此 I_n 的负值应较 I_{n-1} 为大. 这即是说, 一个上述类型的烷基的送电子效应 ($-I$) 较次低的同系烷基为大. 由于上述的 ΔI 值均随 n 的增大而逐渐变小, 以至接近于 0, 故就同一类型的烷基说, 随着碳原子数 n 的增大 $-I$ 效应依次增大, 但增大的速度则逐渐降低, 以至长链基团的诱导效应逐步接近于一个常数. 这些结论都是与实际情况相符合的.

应该指出, 在末端带有支链的同系烷基中, 诱导效应 ($-I$) 增减的方向与上述的相反, 即是, 随碳原子数目的增多, $-I$ 的数值是依次减小的. 例如, 在同系基团 $-(\text{CH}_2)_{n-3}-\text{CHMe}_2$ 及 $-(\text{CH}_2)_{n-4}-\text{CMe}_3$ 中, 其 ΔI 值 $-\frac{(\alpha - 3)(\alpha - 2)}{\alpha^{n-1}} \left(\frac{\delta_{\text{CH}}}{r_{\text{CH}}} \right)$ 及 $-\frac{(2\alpha - 3)(\alpha - 3)}{\alpha^{n-2}} \left(\frac{\delta_{\text{CH}}}{r_{\text{CH}}} \right)$ 均为正数, 因而 $-I_n$ 的数值小于 $-I_{n-1}$ 的数值. 这即是说, 随着碳原子的增多,

放送电子的效应($-I$)是逐渐减小的。由此可見,在一个烷基系列中,当碳原子增多时,誘导效应是递增或是递减,是随烷基结构特别是末端基团的结构而定的。

同分异构烷基的誘导效应指数,可以相同,也可以相差很多,这由具体的分子结构决定。就一般說,异构的第一烷基(伯烷基)的 $+I$ 值大于第二(仲)烷基,而第二(仲)烷基的又大于第三(叔)烷基。例如在两个异构丙基及四个异构丁基中,我們得出下列的次序:

$$I_{3p} > I_{3s}$$

$$I_{4p} > I_{4i} > I_{4s} > I_{4t}$$

这即是說,送电子的($-I$)效应是依第一、第二、第三烷基的次序而增大的。这也与实际情况完全符合。

根据誘导效应指数 I 值的大小,可以将所有的直鏈及支鏈烷基排成一个系列,其中一些常見基团的次序如图2所示。这个系列不但在定性的次序方面与有机化学中一些重要的基团电負性系列,如 Kharasch-Whitmore, 及 Brewster 等的脂肪基系列,大体相同(表3);而且在定量的数值方面,也与文献中的基团誘导效应常数及鍵极性数值,如 Taft 的极性取代常数 σ^* , Del Re 的饱和有机物氙上电荷,以及 R-CN, R-Cl, R-Br, R-I 等同系物的电偶极矩,均形成直綫关系(表4,5,图3,4)†,如果基团的常数中除了誘导效应

表3 脂烷基的誘导效应指数与相对电負性次序

基 团	$I \times 10^3$	Kharasch 相对电負性次序				Brewster 的电負性次序 (5)
		(1)	(2)	(3)	(4)	
Me	-9.03	1	1	1	1	1
Et	-12.37	2	2	2	2	2
Pr	-13.61	3	3	3	3	3
Bu	-14.07	4	4	4	4	5
Am	-14.24					6
Hx	-14.30		5			
Hp	-14.33	5			5	9
<i>i</i> -Am	-14.53			5		
<i>i</i> -Bu	-14.85					7
<i>s</i> -Pr	-15.72	6			(6)	4
<i>s</i> -Bu	-16.96		6			8
<i>s</i> -Am	-17.42				(7)	
<i>t</i> -BuMeCH	-19.44		7			
<i>t</i> -Bu	-19.06	7	8			10
<i>t</i> -BuCH ₂	-16.09	8	(9)			

(1) Kharasch, Reinmuth, and Mayo, *J. Chem. Ed.* **13**, 7 (1936).

(2) Whitmore and Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2626 (1938).

(3) Kharasch and Marker, *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 3130 (1926).

(4) Kharasch and Flenner, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 674 (1932).

(5) Brewster and Floyd, *Trans. Kansas. Acad. Sci.* **38**, 139 (1935). *C. A.* **31**, 8509 (1937).

† 在 $I - \sigma^*$ 及 $I -$ 氙上电荷两种关系中,有少数多氟烷基及杂原子取代甲基不在同一直綫上。在 $I - \mu$ 的关系中, H-X 的值偏离直綫較远,但如考虑到 I 值的計算是以单位鍵长为基础的,应该与 μ/r (“电荷位移”,参看 Eyring^[10]及 Dewar^[10])相比較,則所得的直綫关系就更为明显(图4)。

以外还包括了共轭效应或立体效应, 如 Hammett 的基于苯环侧链取代反应的 σ_p 及 σ_m 值, Bloor 基于硝基苯及氨基苯的“光谱取代常数” σ_r^+ 与 σ_r^- [20], 则它们与 I 值之间就只有

大体上的平行关系, 而不成一直线。由于上述的这些事实, 特别是鉴于 I 与 σ^* 之间的直线关系, 可以肯定 I 值是表示基团诱导效应的一个适当的指标。通过 I 值, 我们可以将过去按基团活性而个别指定的 σ^* 值与基团的结构联系起来, 成一个连贯的体系。

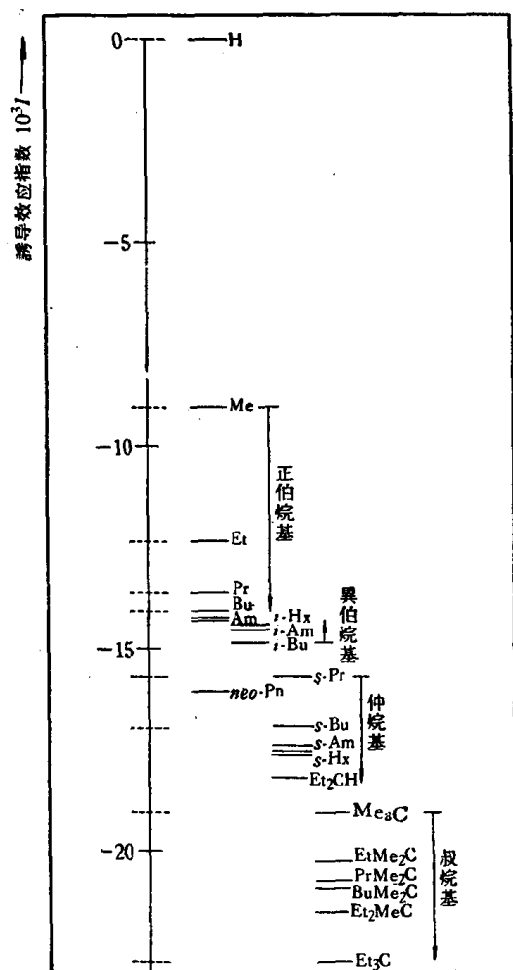


图2 烷基诱导效应指数的次序

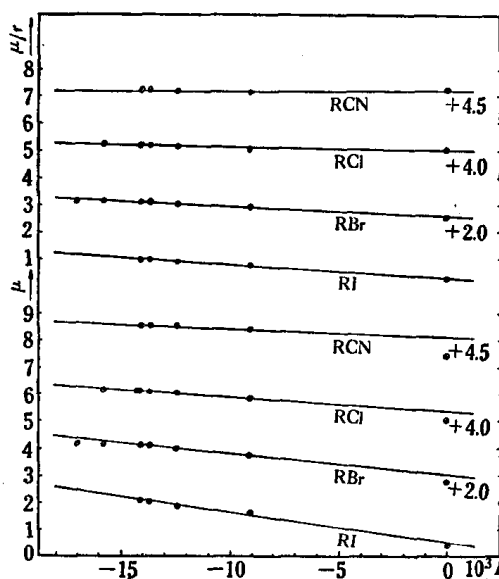


图4 诱导效应指数 I 与电偶极矩的关系

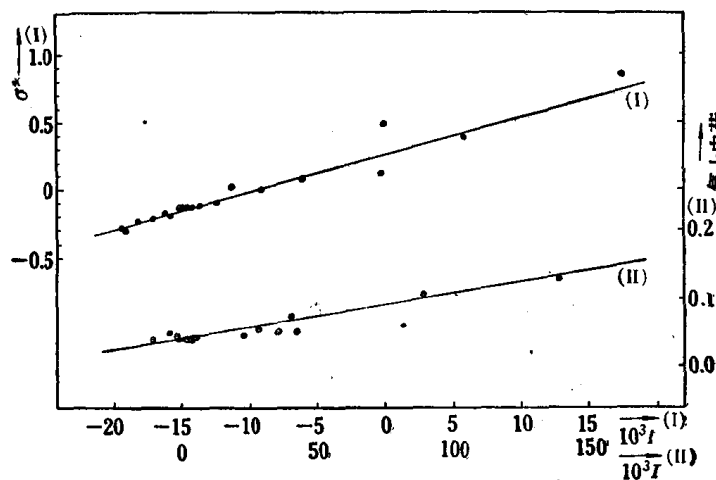


图3 极性取代常数 σ^* 及氢上电荷与 I 值的关系