

# 有机化学中的 取代基效应

曹晨忠 编著



062

062/.25

C21

# 有机化学中的取代基效应

曹晨忠 编著

科学出版社

北 京

## 内 容 简 介

本书系统地阐述了有机化学取代基效应的定量方法及其在有机化学定量结构性能/活性相关(QSPR/QSAR)中的应用。主要包括:电负性均衡原理及原子电荷的计算;取代基电子效应的定量及其与有机化合物的性能相关;芳环上的电子效应、电子自旋离域效应及应用;立体效应的定量方法及应用;疏水效应参数的定量估算及其与有机物性能/活性相关;分子结构的拓扑指数表示方法及应用。

本书可以作为化学专业和生物化学专业的研究生、大学高年级学生、教师以及从事化学化工、生物化学、医药、农药和材料分子设计等研究人员的教学用书或参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

有机化学中的取代基效应/曹晨忠编著. —北京:科学出版社, 2003

ISBN 7-03-010699-7

I. 有… II. 曹… III. 有机化学-取代基效应 IV. O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 055542 号

责任编辑:李义发 王志欣/责任校对:柏连海

责任印制:安春生/封面设计:王 浩

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双 青 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2003 年 1 月 第 一 版 开本:A5(890×1240)

2003 年 1 月 第一次印刷 印张:7

印数:1—1 500 字数:204 000

定价:18.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

## 前 言

取代基效应是有机结构理论的重要组成部分。了解有机化学取代基效应的起因及其在有机化学中的作用方式,对于学习有机化学理论及应用有机化学知识都至关重要。有机化学取代基的各种效应在有机化学教科书和有关专门著作中都有介绍,但比较零散,尤其对取代基效应定量计算的介绍非常少。主要原因是有机化学取代基效应的定量研究还不成熟,没有建立比较完整的理论体系;有机化学取代基效应定量研究难度大,常常多种效应同时起作用,要把一个体系内存在的各种效应定量地区分,确实不容易。我们在长期的教学和科研实践中感到,很需要一本有机化学取代基效应方面的专门论著供教学和科学研究参考。正是受到这种想法的驱动,作者将自己多年来的研究结果和收集到的有关资料加以整理,构成了这本书。

在写这本书时,我们把着眼点放在介绍取代基效应的定量方法以及最近的研究进展上面,而不是过多地追根溯源和介绍该领域研究的历史过程,也许这样更有益于读者。从内容方面看,除了取代基的电子效应、立体效应和疏水效应外,我们还加进了电负性均衡原理和拓扑理论方法简介,使本书更具系统性。电负性均衡原理提出半个世纪以来,已为广大化学工作者普遍接受,应用也非常广泛,理应为有机化学工作者所熟悉。拓扑理论在化学中的应用已经构成理论化学的重要组成部分,在定量结构性能/活性相关研究(QSPR/QSAR)中有独到之处,也是有机化学家必需了解的理论。每章之后,我们都对尚未解决的问题做了一个概述,以提醒读者注意该领域还需深入研究的地方,也利于有兴趣的读者开展该领域的研究工作。此外,书中还充分注意到我国化学工作者在取代基效应方面所做的贡献,例如蒋锡夔的自旋离域效应参数、虞忠衡的共轭效应观点等都得到了介绍。当然,限于作者的水平,书中可能遗漏了国内外某些重要的成果。

这里,我要特别感谢蒋锡夔院士,他惠寄了研究成果,并为本书作序。感谢俞汝勤院士和虞忠衡教授给我的支持。感谢科学出版社李义发教授

为本书的出版所付出的努力。感谢我的妻子周晓云,长期在精神上和生活上给我关心和支持,使我能集中精力做学问。还要感谢我的研究生袁华女士,帮助校稿和进行一些讨论。感谢一切直接或间接为我工作提供方便的人们!

感谢湖南省教育厅有机化学重点学科建设项目基金的支持。

最后,我诚请读者指出本书的不足和错误。

曹晨忠

2002年6月于湘潭

# 目 录

## 序

## 前言

|                            |         |
|----------------------------|---------|
| 1. 绪论 .....                | ( 1 )   |
| 1.1 取代基效应概述 .....          | ( 1 )   |
| 1.2 有机物结构与性能/活性相关 .....    | ( 2 )   |
| 2. 电负性均衡原理 .....           | ( 6 )   |
| 2.1 元素电负性 .....            | ( 6 )   |
| 2.2 电负性均衡原理 .....          | ( 12 )  |
| 2.3 基团电负性 .....            | ( 18 )  |
| 2.4 原子电荷的计算 .....          | ( 24 )  |
| 3. 取代基电子效应 .....           | ( 31 )  |
| 3.1 电子效应分类 .....           | ( 31 )  |
| 3.2 场效应与电负性效应 .....        | ( 33 )  |
| 3.3 共轭效应及其定量计算 .....       | ( 39 )  |
| 3.4 极化效应及其定量计算 .....       | ( 46 )  |
| 3.5 电子效应对有机物性能的影响 .....    | ( 50 )  |
| 4. 芳环上的取代基效应 .....         | ( 69 )  |
| 4.1 Hammett 取代基常数 .....    | ( 69 )  |
| 4.2 Hammett 取代基常数的应用 ..... | ( 94 )  |
| 4.3 电子自旋离域效应 .....         | ( 98 )  |
| 4.4 电子自旋离域效应的应用 .....      | ( 103 ) |
| 5. 取代基立体效应 .....           | ( 109 ) |
| 5.1 立体效应概述 .....           | ( 109 ) |
| 5.2 立体效应的定量方法 .....        | ( 110 ) |
| 5.3 立体电子效应 .....           | ( 126 ) |
| 5.4 立体效应对有机物性能的影响 .....    | ( 136 ) |
| 6. 取代基的疏水效应 .....          | ( 152 ) |

|     |                                     |         |
|-----|-------------------------------------|---------|
| 6.1 | 化合物的疏水性·····                        | ( 152 ) |
| 6.2 | 取代基的疏水参数 $\pi$ 值和碎片疏水参数 $f$ 值 ····· | ( 156 ) |
| 6.3 | 疏水性估算的其他方法·····                     | ( 163 ) |
| 6.4 | 疏水效应与有机物生物活性相关·····                 | ( 176 ) |
| 7.  | 分子结构的拓扑指数方法简介 ·····                 | ( 184 ) |
| 7.1 | 分子图的表示·····                         | ( 185 ) |
| 7.2 | 几种重要的拓扑指数·····                      | ( 191 ) |
| 7.3 | 分子图的着色·····                         | ( 198 ) |
| 7.4 | 拓扑指数与有机物性能相关·····                   | ( 205 ) |

# 1. 绪 论

经典有机结构理论大致由四个部分组成:分子静态特性(包括构型、构象和芳香性等)、酸碱理论、取代基效应和反应机理<sup>[1]</sup>。Libit 和 Hoffmann<sup>[2]</sup>曾经指出,有机化学是一门研究基团间的科学。与理论化学家相比,有机化学家感兴趣的是原子(或基团)间的相互作用。经典有机结构理论和有机化学家常用的各类谱学(IR,NMR,MS)大都建立在基团作用的基础上。基团间的相互作用还会影响有机分子(包括过渡态)的构型、构象及其物理化学性能和生物活性等。因而研究基团之间的相互作用规律无论对有机化学的结构理论还是对有机化学的实际应用,都有十分重要的意义。

广义地说,有机化合物都可以看作是由烃类化合物衍生出来的,即由其他基团逐步取代烃分子的氢或碳原子而得到。烃类化合物的氢或碳原子被其他基团取代后,性能就会发生改变。如果以这样的方式来研究取代基对有机化合物性能(活性)的影响,所涉及的范围就非常大,也很困难。实际上,有机化学中,含不同官能团的化合物会表现出不同的物理化学(包括生物)特性;含有相同官能团的一类化合物则会表现出相似的化学特性和比较有规律的物理化学性能的变化趋向。因而按照不同官能团系列来考察基团改变以后对有机物性能(活性)的影响,更容易找到取代基所起作用的规律性以及建立起结构与性能(活性)之间的关系。通常,取代基效应的研究就是沿着后一种思路进行的。

## 1.1 取代基效应概述

首先让我们考虑结构密切相关的两个分子 HGY(Ⅰ)和 XGY(Ⅱ)。其中:G代表某一固定的分子骨架;X为置换氢原子的取代基——可能是一个原子(如 F,Cl,Br,I 等),也可能是一个原子团(如 NH<sub>2</sub>,OH,NO<sub>2</sub> 等);Y是反应中心或者其他物理化学性能(以及生物活性)探测点。通常以氢 H 原子为参考标准,当 HGY 分子的 H 原子被 X 取代成为 XGY 分

子以后,会引起 Y 的反应活性或物理化学性能等的变化。从量子化学微扰分子轨道(PMO)法的观点,如果以 HGY 作为未微扰体系,XGY 当作受微扰体系,则 XGY 与 HGY 的能量关系可以表示为

$$E_{\text{XGY}} = E_{\text{HGY}} + E^{(1)} + E^{(2)} \quad (1-1)$$

其中, $E^{(1)}$ 和 $E^{(2)}$ 分别为能量的一级和二级修正<sup>[3]</sup>。从量子化学微扰理论看,取代基效应就是 X 取代 H 以后引起体系的能量变化。当然,这种变化可以在 XGY 的不同性质上面表现出来,如吸收光谱的能量差异、反应过程中的活化能差异、生物活性差异等。

从另一个角度看,当 X 取代 H 原子后,XGY 与 HGY 相比可能会发生以下变化:(1) XGY 分子中原子所带的部分电荷不同于 HGY 中的电荷分布;(2) XGY 分子中各原子的活动空间发生改变,各原子之间的相互作用(非电荷因素引起的)不同于 HGY 分子中各原子间的作用;(3) XGY 的亲水性或憎水性与 HGY 不同。以上三个方面的变化就是通常所说的取代基的“电子效应”、“立体效应”和“疏水效应”。在物理有机化学中一般不将疏水效应列为独立的取代基效应,因为原则上它可以由电子效应和立体效应估算出来。但药物学家和生命科学家将它作为一种取代基效应,其缘由是用取代基的疏水效应可以直接与分子的生物活性定量相关,使用非常方便。

取代基电子效应在离子型反应或带有极性过渡态的反应中以电负性效应(诱导效应)、共轭效应、极化效应和场效应等起作用<sup>[4]</sup>,在自由基化学中还有自旋离域效应<sup>[5]</sup>起作用。

立体效应主要有三种张力<sup>[6]</sup>:(1) Prelg 张力——由大体积的原子或基团拥挤在一起而产生的排斥力;(2) Baeyer 张力——由键角变形产生的张力;(3) Pitzer 张力——由  $\sigma$  键旋转产生的扭转变形。

疏水效应是指基团 X 取代 H 原子后所引起有机物水溶解性或正辛醇/水中分配系数的变化。用疏水效应关联化合物的生物活性有独到之处,所以在讨论有机物结构/活性相关时,常常将其作为一种取代基参数使用。

## 1.2 有机物结构与性能/活性相关

有机化合物结构与性能/活性的定量相关,可以借助分子模拟的方法

进行<sup>[7]</sup>。其中有:量子力学模型、经验的力场模型——分子力学、能量最小化及相关方法、计算机模拟方法、分子动力学模拟方法、蒙特卡罗(Monte Carlo)模拟方法及构象分析等方法。这些方法的特点是从分子的整体出发,研究分子结构特征对化合物性能(或活性)的影响,计算过程比较复杂,而且需要扎实的数理基础知识和计算机应用能力。有机化学工作者,更喜欢从取代基效应的角度来考虑有机衍生物和母体化合物之间的性能(活性)变化。由于取代基效应是以母体化合物作为参考,因而处理问题相对简单一些,其物理意义也比较直观。前面已经提到,从量子化学微扰分子轨道(PMO)法的观点,衍生物与母体化合物之间的能量关系用式(1-1)表示,其中  $E^{(1)}$  和  $E^{(2)}$  是由取代基 X 引起的能量变化。若用  $\Delta E_X$  表示两者之和,则式(1-1)可以表示为

$$E_{XGY} = E_{HGY} + \Delta E_X \quad (1-2a)$$

或

$$E_{XGY} - E_{HGY} = \Delta E_X \quad (1-2b)$$

对于某一母体的一系列衍生物,用经验方法处理式(1-2),则可以用取代基参数的线性函数表示  $\Delta E_X$ <sup>[4]</sup>

$$\Delta E_X = \rho_F \sigma_F + \rho_X \sigma_X + \rho_\alpha \sigma_\alpha + \rho_R \sigma_R \quad (1-3)$$

式(1-3)中: $\rho$  为系数; $\sigma$  为取代基参数。如果将  $\Delta E_X$  与自由能相联系,式(1-2)又可以表示为

$$\Delta G_{XGY} - \Delta G_{HGY} = \Delta \Delta G_X \quad (1-4)$$

根据热力学原理  $\Delta G = -RT \ln K$ , 式(1-4)则可表示为线性自由能相关

$$\lg \frac{K_{XGY}}{K_{HGY}} = k \Delta \Delta G_X = \sum k_i \sigma_i \quad (1-5)$$

其中: $k_i$  为比例常数; $\sigma_i$  为取代基参数。对比式(1-3)和(1-5),就不难发现它们实际上是线性自由能的不同表现形式,由此我们可以将取代基效应参数与母体化合物及其衍生物的性能(活性)定量联系起来。

在化学研究中线性自由能相关被广泛应用。例如,中性有机溶质在水中的溶解性  $Sp$  可以表示为<sup>[8]</sup>

$$Sp = aV/100 + b\pi^* + c\alpha + d\beta + e \quad (1-6)$$

式(1-6)中: $a, b, c, d, e$  均为回归系数; $V, \pi^*, \alpha, \beta$  为取代基参数。

又如,有机物的生物活性  $\lg(1/C)$ <sup>[7]</sup> 与取代基参数有如下关系

$$\lg(1/C) = k_1 \lg P - k_2 (\lg P)^2 - k_3 \sigma + k_4 \quad (1-7)$$

其中:  $k_i$  为回归系数;  $\lg P$  为化合物在正辛醇/水中的分配系数;  $\sigma$  为 Hammett 取代基参数。

以上例子表明,有机物的性能(活性)可以表示为取代基参数的线性函数。由于它形式简单,使用方便,也有比较明确的物理意义,很受化学工作者的欢迎。线性自由能的应用范围非常广泛,这里不一一列举其应用实例,后续章节中我们将逐步深入讨论。

有机物结构与性能(活性)的定量相关(QSPR/QSAR)一直是令人感兴趣的课题,早在 1868 年就已提出<sup>[9,10]</sup>。尽管 130 多年来,对化合物的结构与性能关系进行了大量实验和理论上的探索,至今还没有一套公认“最好的”分子结构参数用于分子设计<sup>[10]</sup>。也许不同类型的结构参数反映不同的分子结构信息,但是有几类参数是经常用到的。一类是来源于物理有机化学的参数,即前面提到的电子效应、立体效应和疏水效应等;第二类是计算出来的参数,如拓扑参数、计算化学产生的参数(量子化学的 HOMO 和 LUMO 等、分子静电势 MEP、分子亲脂势 MLP)和光谱参数等;第三类是由三维定量构效方法(3D QSAR)提取的参数,如比较分子场分析 CoMFA(comparative molecular field analysis)、比较分子相似指数分析 CoMSIA(comparative molecular similarity index analysis)、比较分子偶极矩分析 CoMMA(comparative molecular moment analysis)等。以上三大类参数提取方法,构成了众多的有机分子结构参数和结构性能(活性)相关方程。这些研究成果难于在一本书中将它们全部介绍,因而本书主要介绍物理有机化学的取代基效应,并对拓扑参数方法作简要的介绍。

## 参 考 文 献

- [1] 虞忠衡. 有机化学, 1996, 16: 97
- [2] Libit L, Hoffmann R. J. Am. Chem. Soc., 1974, 96: 1370
- [3] 朱永, 韩世刚, 朱平仇. 量子有机化学. 上海: 上海科学技术出版社, 1983. 228~238
- [4] Taft W R. Prog. Phys. Org. Chem., 1987, 16: 1
- [5] Jiang X K. Acct. Chem. Res., 1997, 30: 283
- [6] Neil S Isaacs. 物理有机化学. 第 2 版. 北京: 世界图书出版公司, 1996. 321~322
- [7] Andrew R Leach. 分子模拟的原理和应用. 北京: 世界图书出版公司, 1996. 569

- [8] Pagiara A, Khamis E. J. Liq. Chromatogr. , 1995, 18(9): 1721
- [9] Crum Brown A, Frazer T. Trans. R. Soc. Ediburgh. 1868~1869, 25: 151
- [10] Livingstone D J. J. Chem. Inf. Comput. Sci. , 2000, 40: 195

## 2. 电负性均衡原理

理解有机化合物的性能涉及到两个重要方面,这就是化合物的分子结构和分子中的电荷分布状况。前者与分子中原子之间相互连接的顺序和排列方式有关,后者与元素的电负性紧密联系在一起。

电负性的研究历经半个多世纪,至今仍然非常活跃。如今,人们不仅能够将电负性同电离能、电子亲合能、Lewis 酸强度、键极性指数、键裂解能和化合物的生成焓等元素或键的基本性质联系起来,而且还可以利用电负性概念(例如电负性均衡原理)直接探索分子不同部位的反应活性。因而,要深入学习和研究有机化学还必须对元素的电负性及其在化合物中所起的作用有一定的了解。本章讨论一些与电负性有关的问题。

### 2.1 元素电负性<sup>[1,2]</sup>

“电负性”概念首先由诺贝尔化学奖与和平奖获得者 Pauling(鲍林)教授于 1930 年提出<sup>[3]</sup>,并已用作“分子中原子将电子吸引向它自身的能力”的度量<sup>[4]</sup>。Pauling 定义的电负性是理解化学键的一个重要概念。

实际上,电负性不是元素的一个物理量,不可能用实验方法直接测定。为了和元素其他基本性质定量相关,人们从不同角度提出了各种计算电负性的标度方法(这些方法大多在文献[5]中被论述)。正因为如此,电负性的研究才经久不衰,并不断有最新研究进展报道<sup>[5-7]</sup>,到目前为止,已提出的电负性标度达 20 余种。众多的电负性标度,大体上可以分为两大类:(1) 基于化学环境的电负性标度;(2) 基于孤立原子性质的电负性标度。这些电负性标度各有其不同的计算方法,不可能在此一一进行讨论,本章仅介绍一些有代表性的电负性,并顾及到电负性研究领域的进展情况。

#### 2.1.1 基于化学环境的电负性标度

从分子热力学数据和共价半径或离子半径获得的电负性都属于基于

化学环境的电负性标度,因为共价半径和离子半径都是原子在分子或晶体中表现出的一种性质。这一类电负性最有代表性的有 Pauling 标度(基于热力学数据)、Allred-Rochow 标度(基于有效核电荷数和共价半径)和 Sanderson 标度(基于原子序数和共价半径)。

Pauling 电负性( $X_P$ )是从热力学数据获得的。他在研究化学键能变化规律时,发现 AB 型分子中键能不是相当于  $A_2$  和  $B_2$  分子的键能平均值,而实验结果几乎总是大于这种平均值。即

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{A_2} + E_{B_2}) + \Delta \quad (2-1)$$

式中, $E$  为离解能。后来,上式进一步改进为  $E_{AB} = (E_{A_2} + E_{B_2})^{1/2} + \Delta$ 。Pauling 认为  $\Delta$  一项是由于两异核原子 A、B 吸引电子的能力不同而对键能的贡献,并存在如下关系

$$\Delta = k(X_{P,A} - X_{P,B})^2 \quad (2-2)$$

式中, $X_{P,A}$ 和  $X_{P,B}$ 分别为 A 和 B 原子的电负性。为此 Pauling 先规定氢(H)元素的电负性值(2.20),然后得到其他元素的相对电负性值。表 2-1 列出了现行使用的 Pauling 电负性值。Pauling 电负性标度是根据  $\sqrt{\Delta}$  值得出的, $\sqrt{\Delta}$ 值的单位具有能量平方根的量纲,其物理意义似乎不清晰。但由于 Pauling 电负性可以根据热化学和分子键能等这些能够由实验精确获得的数据计算出来,因此该电负性值可信度较大,至今仍然被广泛采用。

1958 年 Allred 和 Rochow<sup>[8]</sup>提出直接用原子核对键合电子的静电引力( $F = Z^* e^2 / r^2$ ,其中  $Z^*$  为作用在键合电子上的有效核电荷数,可由 Slater 规则算出)来衡量电负性值,发现  $Z^* / r^2$  值和 Pauling 电负性值有线性关系,给出如下算式

$$X_{AR} = 0.359 \frac{Z^*}{r^2} + 0.744 \quad (2-3)$$

式中, $r$  为单键共价半径。后来 Lettler 等<sup>[9]</sup>对式(2-3)作了补充计算。温元凯<sup>[10]</sup>曾改进了屏蔽常数的计算方法,重新给出了电负性的计算方式。式(2-3)的最大优点是把元素的电负性和分子中原子的两种基本性质参数  $Z^*$  和  $r$  联系起来,使电负性的物理意义更为明确。

Sanderson<sup>[11,12]</sup>则从另一个角度来讨论电负性。他发现原子的电子密度  $ED = Z / [(4/3) \cdot \pi r^3]$ (其中  $Z$  为原子序数, $r$  为共价半径)与其电负

表 2-1 一些代表性元素的电负性标度(Pauling 单位)

| 元素 | $X_P$ | $X_{AR}$ | $X_S$ | $X_M$ | $X_{spec}$ | $X_{CL}$ | $X_a$ |
|----|-------|----------|-------|-------|------------|----------|-------|
| Li | 0.98  | 0.97     | 0.886 | 1.282 | 0.912      | 1.089    | 0.94  |
| Be | 1.57  | 1.47     | 1.810 | 1.987 | 1.576      | 1.690    | 1.55  |
| B  | 2.04  | 2.01     | 2.275 | 1.828 | 2.051      | 2.077    | 2.02  |
| C  | 2.55  | 2.50     | 2.746 | 2.671 | 2.544      | 2.586    | 2.56  |
| N  | 3.04  | 3.07     | 3.194 | 3.083 | 3.066      | 3.049    | 3.12  |
| O  | 3.44  | 3.50     | 3.654 | 3.215 | 3.610      | 3.410    | 3.62  |
| F  | 3.98  | 4.10     | 4.000 | 4.438 | 4.193      | 4.299    | 4.23  |
| Na | 0.93  | 1.01     | 0.835 | 1.212 | 0.869      | 1.031    | 0.95  |
| Mg | 1.31  | 1.23     | 1.318 | 1.630 | 1.293      | 1.387    | 1.32  |
| Al | 1.61  | 1.47     | 1.714 | 1.373 | 1.613      | 1.669    | 1.55  |
| Si | 1.90  | 1.74     | 2.138 | 2.033 | 1.916      | 2.025    | 1.87  |
| P  | 2.19  | 2.06     | 2.515 | 2.394 | 2.253      | 2.344    | 2.22  |
| S  | 2.58  | 2.44     | 2.954 | 2.651 | 2.589      | 2.541    | 2.49  |
| Cl | 3.16  | 2.83     | 3.475 | 3.535 | 2.869      | 3.046    | 2.82  |
| K  | 0.82  | 0.91     | 0.445 | 1.032 | 0.734      | 0.878    | 0.84  |
| Ca | 1.00  | 1.04     | 0.945 | 1.303 | 1.034      | 1.112    | 1.11  |
| Ga | 1.81  | 1.82     | 2.419 | 1.343 | 1.756      | 1.710    | 1.56  |
| Ge | 2.01  | 2.02     | 2.618 | 1.949 | 1.994      | 2.068    | 1.81  |
| As | 2.18  | 2.20     | 2.816 | 2.256 | 2.211      | 2.329    | 2.12  |
| Se | 2.55  | 2.48     | 3.014 | 2.509 | 2.424      | 2.454    | 2.31  |
| Br | 2.96  | 2.74     | 3.219 | 3.236 | 2.685      | 2.861    | 2.56  |
| Rb | 0.82  | 0.89     | 0.312 | 0.994 | 0.706      | 0.846    | 0.83  |
| Sr | 0.95  | 0.99     | 0.721 | 1.214 | 0.963      | 1.033    | 1.06  |
| In | 1.78  | 1.49     | 2.138 | 1.298 | 1.656      | 1.577    | 1.52  |
| Sn | 1.80  | 1.72     | 2.298 | 1.833 | 1.824      | 1.804    | 1.70  |
| Sb | 2.05  | 1.82     | 2.458 | 2.061 | 1.984      | 2.066    | 1.88  |
| Te | 2.10  | 2.01     | 2.618 | 2.341 | 2.158      | 2.224    | 2.08  |
| I  | 2.66  | 2.21     | 2.778 | 2.880 | 2.359      | 2.506    | 2.27  |

注：表中  $X_P$ 、 $X_{AR}$ 、 $X_S$ 、 $X_M$ 、 $X_{spec}$ 、 $X_{CL}$  和  $X_a$  分别表示 Pauling、Allred-Rochow、Sanderson、Mulliken、Allen、曹晨忠和 Nagle 电负性。

性有密切关系,并提出由原子核周围电子云的相对密度来计算电负性。Sanderson 方法的重要依据是:在某些原子中,核对外层电子的束缚作用不十分有效(如碱金属),虽然它存在着容纳外来电子的轨道空间,但核对这些空间的吸引力很弱,因而这些原子的核外电子密度必然较低,其电负性也较低;反之,某些原子有能力把核外电子紧密地束缚在核的周围(如卤素原子),显然它的核外电子密度一定较高,如果它也能提供一个容纳外来电子的轨道空间,核对这个电子的吸引力将是很强的,即有较强的电负性。例如钾原子与氯原子相比,钾原子有 19 个电子,氯原子有 17 个电子,两者电子数差不多,而氯原子半径(99.4pm)只有钾原子半径(196pm)的一半,其体积仅是钾原子的 1/8,氯的电负性(3.475)约为钾的(0.445)8 倍。

Sanderson 还发现,随着原子序数逐渐增加,电子组态结构发生变化,从而逐渐使电子密度与电负性间的联系变得越来越模糊,尤其是靠近 Ar(原子序数 18)的原子或离子的电子密度比靠近 Ne(原子序数 10)或 Kr(原子序数 36)的要低。如 K 的半径(196pm)很靠近 Rb(216pm)而不是靠近 Na(154pm),但从原子序数看 K(19)更接近 Na(11)。同样,Cl 的半径更接近于 Br 而不是 F。所以不能直接用电子密度来度量元素的电负性,需要对它作适当的修正,以剔除电子密度中随电子构型变化的部分。为此,Sanderson 提出用原子的 ED 值除以等电子惰性气体元素(用内插值方法得到的假想等电子“惰性气体”M8 原子)的 ED' 值,称为“稳定性比值”,用 SR 表示

$$SR = ED/ED' \quad (2-4)$$

他计算了 40 个常见元素的稳定性比值,并将其与 Pauling 电负性比较,虽然两套数据由不同的途径得来,但二者符合得较好(不是线性关系)。Sanderson 把 SR 定义为电负性  $X_S$ 。后来 Sanderson 依据某些较好的电负性值,不断地对个别值进行修正,并指定 F 的电负性为 4.000,这样基本可以避免由不同的计算方法所带来的混乱。

值得注意的是,Smith<sup>[13]</sup>提出以二维参数[X, Y]来表示电负性,该电负性由二元化合物的生成热获得,是一种新的电负性标度。Smith 由元素价态的电负性[X, Y]值进行软硬酸碱分类,结果与 Pearson 方法颇为一致。在其他领域 Smith 电负性还没有得到广泛应用。

### 2.1.2 基于孤立原子性质的电负性

最早从孤立原子性质来研究元素电负性的是 Mulliken<sup>[14]</sup>,他在 1934 年提出用基态原子的第一电离能( $IP$ )和电子亲合能( $EA$ )的平均值作为元素的电负性标度

$$X_M = 1/2(IP + EA) \quad (2-5)$$

从理论上说,这一标度比较简明和直观,电离能高的原子对键合电子吸引也强,电子亲合能比较大的原子对电子的吸引力也比较大。Mulliken 电负性值是根据光谱实验测得  $IP$  和  $EA$  的数据,计算求得的绝对值,直接与原子的性质相联系,因而多为研究化学理论时所采用。

Allen<sup>[15]</sup>则定义元素电负性为基态自由原子价电子壳层电子的平均的单一电子能

$$X_{\text{spec}} = \frac{mE_p + nE_s}{m + n} \quad (2-6)$$

这里: $m$  和  $n$  分别是  $p$  电子和  $s$  电子数目; $E_p$  和  $E_s$  是相应的  $p$  电子和  $s$  电子的电离能,由光谱数据获得。所以  $X_{\text{spec}}$  又称“光谱电负性”。Allen 认为电负性是元素周期表的第三维,是元素的一种基本性质。

Mulliken 和 Allen 两人都从能量的观点讨论了电负性,并考虑电负性作为原子的天然属性。应该看到 Mulliken 仅考虑了电子亲合能和最容易离子化的价电子对电负性的影响,但是很多原子有多于一个以上的价电子形成分子中的化学键,因此 Mulliken 电负性在讨论具有几个价电子和/或具有可变价态的原子将受到局限。另一方面 Allen 考虑了所有价电子但忽略了电子亲合能对原子电负性的影响。与离子化能相比较,虽然原子的电子亲合能要小得多,但它终究是原子接受电子的一种能力。也就是说原子吸引其价电子的总能力到底是多少?曹晨忠等<sup>[7]</sup>认为,它应该包括两个部分:一是原子中所有价电子的结合能,亦即所有价壳层电子能量之和,在数值上它等于原子价电子总离子化能  $TIE = \sum n_i E_i$ ;二是原子除吸引价壳层电子外的残余吸引能,即除吸引它本身的价壳层电子外,原子还具有从外界接受电子的能力,这可以用电子亲合能( $EA$ )来度量。显然,如果一个原子不具有残余吸引能力,则它从其他原子得到电子至它的价电子壳层后将会不稳定。因此,原子吸引其价壳层电子的总吸引能可表示为