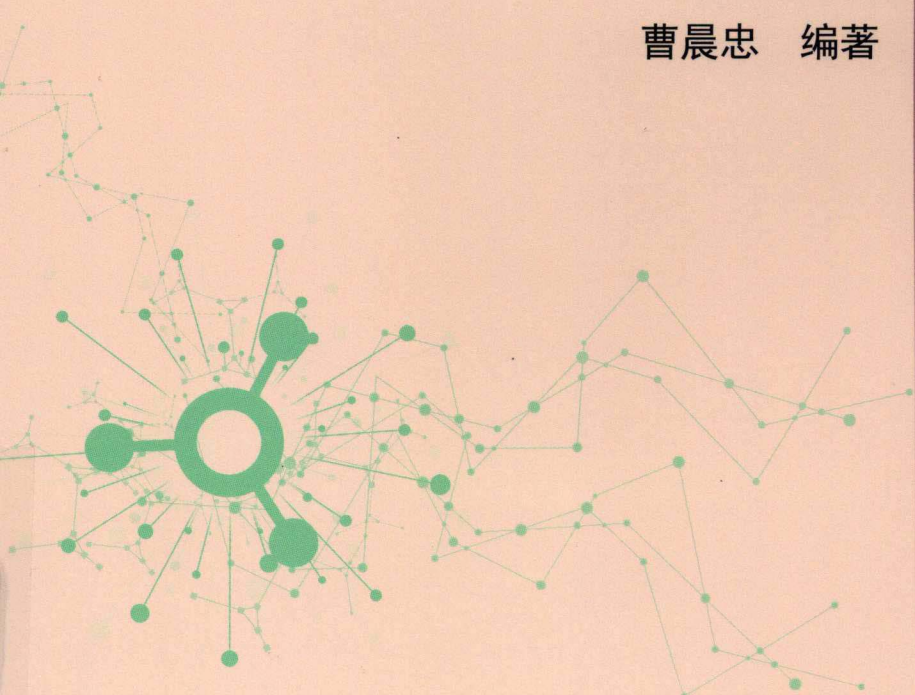


有机化学中的 取代基效应

(第二版)

曹晨忠 编著



科学出版社

有机化学中的取代基效应

(第二版)

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。主要内容包括:电负性均衡原理及分子电负性、基团电负性、原子电荷的计算;取代基电子效应(电负性效应、场效应、共轭效应和极化效应)的定量及其与有机化合物的性能相关;试剂的亲电性指数和亲核性指数的定量;芳环上的电子效应、电子自旋离域效应和激发态取代基效应及应用;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化合物性能/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. —2版. —北京:科学出版社, 2019.2

ISBN 978-7-03-060580-1

I. ①有… II. ①曹… III. ①有机化学-取代基效应 IV. ①O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 030918 号

责任编辑:霍志国/责任校对:杜子昂

责任印制:吴兆东/封面设计:东方人华

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 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:720×1000 B5
2019年3月第 二 版 印张:15 1/2
2019年3月第一次印刷 字数:312 000

定价:98.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本著作在长期研究积累的过程中得到
以下各方面的支持，作者深表感谢！

国家自然科学基金项目(编号：21672058、21272063、
21072053、20772028、20472019、20172043)

湖南省“九五”、“十五”和“十一五”重点学科有机化学

湖南省“十二五”重点学科化学

湖南科技大学“双一流”优势特色建设学科——化学

湖南科技大学学术著作出版基金

第二版前言

《有机化学中的取代基效应》一书，2003 年出版至今已有 15 年。这期间，物理有机化学领域的取代基效应研究又取得不少新成果并得到应用。为了及时总结新成果并将这些成果提供给有关人员，使他们在学习、教学和科学研究中参考，作者在原书的基础上作了以下几方面的重要补充。

(1) “电负性均衡原理”一章中，增加了价电子均衡方法计算分子电负性、原子电负性和原子部分电荷。

(2) “取代基电子效应”一章中，增加了共轭极化势的计算及应用，任意基团的极化效应参数的计算及应用，试剂的亲电、亲核性参数的定量方法。

(3) “芳环上的取代基效应”一章中，增加了激发态取代基常数的定义、提取方法及应用。从分子处于基态、自由基状态和激发态三种情况下分析了取代基效应的作用。

(4) “取代基立体效应”一章中，增加了立体屏蔽效应、拓扑立体效应指数的计算及应用，扩展和丰富了立体效应的内容。

(5) “取代基的疏水效应”一章中，增加了采用量子化学计算溶质前线轨道的方法来估算有机化合物的水溶性。

(6) “分子结构的拓扑指数方法简介”一章中，增加了分子结构分区方法提取分子结构特征参数，并用于有机化合物的构效关系研究。

与第一版相比，第二版的内容更加丰富全面。应该说明的是，尽管作者在编写过程中努力减少错误，但限于水平，书中难免存在不当之处，真诚希望读者发现和指出。

曹晨忠

2018 年 8 月于湘潭

第一版序言

物理有机化学最初被定义为“用定量和数学的方法研究有机化学现象的分支学科”。其研究可以追溯到 20 世纪初,到 30 年代已发展成为独立的分支学科。今天,物理有机化学的研究成果已经成为构成有机化学基本理论的重要部分,并广泛用于指导有机化学的实际应用。例如,物理有机化学的反应机理、取代基效应、构型、构象以及酸碱理论等都是有机化学工作者(教师、学生或研究人员)必不可少的基础知识,无论学习有机化学理论还是应用有机化学知识(如有机合成、有机结构解析等)都得熟悉它。物理有机化学是一门基础性、指导性的学科,而取代基效应是它所研究的重要内容之一。

有机化学取代基效应的研究发展很快,难度大。20 世纪 80 年代以来国内外都将取代基效应的研究目标集中于定量方面,已经提出多种方法来定量测定或计算取代基效应,研究成果也相当丰富,而且不断取得新进展。我国物理有机化学研究起步于 20 世纪 60 年代,主要研究成果基本上是 20 世纪 80 年代以来取得的,并在国际上产生了一定的影响,但总体研究水平还与国际先进水平有不小差距。同时应该看到,要将有机化学中取代基的各种效应严格定量区分开来并非易事,还需在已有的研究基础上进行大量的艰苦探索。

曹晨忠教授多年来一直从事取代基效应的研究,现在他结合自己的科研经验,将国内外有机化学中取代基效应方面的研究成果和最新进展编写成《有机化学中的取代基效应》一书。该书全面介绍了有机化学中取代基的电子效应(电负性效应、共轭效应、电子自旋离域效应、场效应和极化效应)、立体效应和疏水效应的定量方法及其应用。同时,还对电负性均衡原理和分子结构的拓扑指数方法进行了介绍。此外,在每一章的结尾都对尚未解决的问题做了概述,利于读者对该领域的研究进展有更清晰的了解。目前,国内似乎还没有一本这样系统、完整地介绍有关有机化学中取代基效应的定量方法以及最新研究进展的书。因此,《有机化学中的取代基效应》是一本及时的、有用的好书。我乐意向同行们推荐该书。

蒯陽葵

2002 年 10 月

中国科学院院士

中国科学院上海有机化学研究所研究员

第一版前言

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著中都有介绍，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区分开来，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，我们还增加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)方面有独到之处，也是有机化学家必须了解的理论。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须深入研究的地方，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作的贡献，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的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之处。

曹晨忠

2002年6月于湘潭

目 录

第1章 绪论	1
1.1 取代基效应概述	1
1.2 有机化合物结构与性能(活性)相关	2
参考文献	4
第2章 电负性均衡原理	5
2.1 元素电负性	5
2.1.1 基于化学环境的电负性标度	5
2.1.2 基于孤立原子性质的电负性	8
2.2 电负性均衡原理	10
2.2.1 几何平均法	11
2.2.2 调和平均法	12
2.2.3 加权平均法	13
2.2.4 价电子均衡方法	15
2.3 基团电负性	17
2.3.1 通过价电子数目计算	17
2.3.2 通过电负性均衡计算	19
2.3.3 基团电负性确定的实验方法	22
2.4 原子电荷的计算	23
2.4.1 由直接键连的化学键计算	23
2.4.2 由均衡电负性计算	24
2.4.3 其他方法	27
参考文献	28
第3章 取代基电子效应	30
3.1 电子效应分类	30
3.1.1 电子效应概述	30
3.1.2 电子效应的基本类型	31
3.2 场效应与电负性效应	32
3.2.1 场效应 σ_F	32
3.2.2 电负性效应 σ_x	33
3.3 共轭效应及其定量计算	37

3.3.1 共轭效应	37
3.3.2 共轭效应的定量	38
3.4 极化效应及其定量计算	45
3.5 电子效应对有机化合物性能的影响	51
3.5.1 电负性效应的影响	51
3.5.2 场效应的影响	52
3.5.3 共轭效应的影响	53
3.5.4 极化效应的影响	54
3.5.5 电子效应与有机化合物性能定量相关	54
3.6 亲电、亲核能力指数	68
3.6.1 亲电、亲核能力的实验标定	68
3.6.2 亲电、亲核能力的理论标度	71
参考文献	72
第4章 芳环上的取代基效应	75
4.1 Hammett 取代基常数概述	75
4.1.1 场/诱导效应参数	76
4.1.2 共轭效应参数	89
4.2 Hammett 取代基常数的应用	97
4.2.1 遵守 Hammett 方程的情况	98
4.2.2 背离 Hammett 方程的情况	99
4.3 电子自旋离域效应	101
4.4 电子自旋离域效应的应用	105
4.5 激发态取代基常数	108
4.6 激发态取代基常数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 的应用	110
4.6.1 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 在紫外吸收光谱中的应用	110
4.6.2 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 在还原电位中的应用	114
参考文献	115
第5章 取代基立体效应	118
5.1 立体效应概述	118
5.2 立体效应的定量方法	119
5.2.1 实验测定的方法	120
5.2.2 从分子结构进行参数计算	124
5.2.3 立体屏蔽效应的计算	134
5.3 立体电子效应	136
5.3.1 缩醛中的顶端异构效应	136

5.3.2 酯和酰胺基的立体电子效应	138
5.3.3 饱和碳上的反应	140
5.3.4 有关不饱和体系的反应	141
5.4 立体效应对有机化合物性能的影响	144
5.4.1 立体效应对化合物内能的影响	144
5.4.2 立体效应对反应活性的影响	147
5.4.3 立体效应对反应的立体选择性的影响	150
5.4.4 立体效应对化合物生物活性的影响	154
5.4.5 拓扑立体效应指数的应用	157
参考文献	162
第 6 章 取代基的疏水效应	165
6.1 化合物的疏水性	165
6.1.1 化合物疏水性的表示	165
6.1.2 化合物疏水性的实验测定	166
6.2 取代基的疏水参数 π 和碎片疏水参数 f	169
6.2.1 取代基的 π 参数	169
6.2.2 碎片疏水参数 f	172
6.3 疏水性估算的其他方法	174
6.3.1 原子贡献法	176
6.3.2 溶剂化显色参数法	178
6.3.3 分子结构参数的估算方法	178
6.3.4 量子化学前线轨道方法	185
6.4 疏水效应与有机化合物生物活性相关	194
参考文献	199
第 7 章 分子结构的拓扑指数方法简介	201
7.1 分子图的表示	202
7.1.1 分子图	202
7.1.2 分子图的基本要素	203
7.1.3 分子图的矩阵及其特征多项式	205
7.2 几种重要的拓扑指数	207
7.3 分子图的着色	214
7.4 拓扑指数与有机化合物性能相关	222
7.5 分子结构分区方法	226
参考文献	233

第1章 绪 论

经典有机结构理论大致由 4 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^[1]。Libit 和 Hoffmann^[2]曾经指出，有机化学是一门研究基团的科学。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原子或碳原子而得到。烃类化合物的氢原子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，所涉及的范围就会非常大，也很困难。实际上，在有机化学中，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化合物性能(活性)的影响，更容易找到取代基所起作用的规律性，并建立起结构与性能(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

首先考虑结构密切相关的两个分子 HGY(I)和 XGY(II)。其中，G 为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 NH₂、OH、NO₂ 等)；Y 为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 分子后，会引起 Y 的反应活性或物理化学性能等的变化。按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 作为受微扰体系，则 XGY 与 HGY 的能量关系可以表示为

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

式中： $E^{(1)}$ 和 $E^{(2)}$ 分别为能量的一级和二级修正^[3]，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 后, XGY 与 HGY 相比可能会发生以下变化:①XGY 分子中原子所带的部分电荷不同于 HGY 中的电荷分布;②XGY 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;③XGY 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。但药物学家和研究生命的科学家将它作为一种取代基效应,其缘由是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^[4]。在自由基化学中还有自旋离域效应^[5]起作用。分子吸收紫外光后价电子发生跃迁,这时分子处于激发状态,还存在激发态取代基效应^[6,7]。

立体效应主要有三种张力^[8]和立体屏蔽效应^[7,9,10]:①Prelg 张力——由大体积的原子或基团拥挤在一起而产生的排斥力;②Baeyer 张力——由键角变形产生的张力;③Pitzer 张力——由 σ 键旋转产生的扭转形变;④立体屏蔽效应——由基团对反应中心产生的屏蔽作用。

疏水效应是指基团 X 取代 H 后所引起有机化合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,所以在讨论有机化合物结构(活性)相关时,常常将其作为一种取代基参数使用。

1.2 有机化合物结构与性能(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分析^[11],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(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,根据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 ΔE_X 表示两者之和, 则式(1-1)可以表示为

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

或

$$E_{XGY} - E_{HGY} = \Delta E_X \quad (1-3)$$

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 ΔE_X ^[4]

$$\Delta E_X = \rho_F \sigma_F + \rho_X \sigma_X + \rho_\alpha \sigma_\alpha + \rho_R \sigma_R \quad (1-4)$$

式(1-4)中: ρ 为系数; σ 为取代基参数。如果将 ΔE_X 与自由能相联系, 式(1-2)又可以表示为

$$\Delta G_{XGY} - \Delta G_{HGY} = \Delta \Delta G_X \quad (1-5)$$

根据热力学原理 $\Delta G = -RT \ln K$, 式(1-5)则表示了线性自由能相关

$$\lg \frac{K_{XGY}}{K_{HGY}} = k \Delta \Delta G_X = \sum k_i \sigma_i \quad (1-6)$$

式中: k_i 为比例常数; σ_i 为取代基参数。对比式(1-4)和式(1-6), 不难发现它们实际上是线性自由能的不同表现形式, 由此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 S_p 可以表示为^[12]

$$S_p = aV / 100 + b\pi^* + ca + d\beta + e \quad (1-7)$$

式中: a 、 b 、 c 、 d 、 e 均为回归系数; V 、 π^* 、 α 、 β 为取代基参数。

又如, 有机化合物的生物活性 $\lg(1/C)$ ^[11] 与取代基参数有如下关系:

$$\lg(1/C) = k_1 \lg P - k_2 (\lg P)^2 - k_3 \sigma + k_4 \quad (1-8)$$

式中: k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 为回归系数; $\lg P$ 为化合物在正辛醇/水中的分配系数; σ 为 Hammett 取代基参数。

以上例子表明, 有机化合物的性能(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, 会在后续章节中逐步深入讨论。

有机化合物结构与性能(活性)的定量相关(QSPR/QSAR)一直是令人感兴趣的课题, 早在 1868 年就被提出来^[13,14]。尽管 150 年来, 对化合物的结构与性能关系进行了大量的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^[14]。应该注意到, 为了描述分子结构特征, 通过众多研究工

作者的不断努力,已经累积了数以千计的分子描述符,用于 QSPR/QSAR 研究使用。这些分子描述符的提取方法及意义,在 Todeschini 和 Consonni^[15]的大型专著中有详细的介绍。

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。第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[量子化学的最高已占分子轨道(HOMO)、最低未占分子轨道(LUMO)等,分子静电势(MEP),分子亲脂势(MLP)],光谱参数等;第三类是由三维定量构效关系(3D QSAR)提取的参数,如比较分子场分析(comparative molecular field analysis, CoMFA)、比较分子相似指数分析(comparative molecular similarity index analysis, CoMSIA)、比较分子偶极矩分析(comparative molecular moment analysis, CoMMA)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。这些研究成果难以在本书中全部介绍,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(2): 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] Cao C, Chen G, Yin Z. J Phys Org Chem, 2008, 21(9): 808
- [7] 曹晨忠, 武亚新. 中国科学: 化学, 2013, 43(7): 801
- [8] Isaacs N S. 物理有机化学. 2 版. 北京: 世界图书出版公司, 1996: 321-322
- [9] Cao C, Liu L. J Chem Inf Comput Sci, 2004, 44: 678
- [10] 曹晨忠. 拓扑量子方法在有机化学中的应用. 北京: 科学出版社, 2010
- [11] Leach A R. 分子模拟的原理和应用. 北京: 世界图书出版公司, 1996: 569
- [12] Pagiara A, Khamis E, et al. J Liq Charomatogr, 1995, 18(9): 1721
- [13] Crum B A, Frazer T. Trans R Soc Ediburgh, 1868, 9(25): 151
- [14] Livingstone D J. J Chem Inf Comput Sci, 2000, 40: 195
- [15] Todeschini R, Consonni V. Molecular Descriptors for Chemoinformatics. New York: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009

第 2 章 电负性均衡原理

理解有机化合物的性能涉及两个重要方面,即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(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^[1,2]。本章讨论一些与电负性有关的问题。

2.1 元素电负性

“电负性”概念首先由诺贝尔化学奖与和平奖获得者 Pauling 教授于 20 世纪 30 年代提出^[3],并已用作“分子中原子将电子吸引向它自身的能力”的度量^[4]。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^[5-7],到目前,已提出的电负性标度达二十余种。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 为键离解能。后来进一步改进为 $E_{AB} = (E_{A_2} \times E_{B_2})^{1/2} + \Delta$ 。Pauling 认为 Δ 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 原子和 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。

表 2-1 一些代表性元素的电负性值(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

续表

元素	X_P	X_{AR}	X_S	X_M	X_{spec}	X_{CL}	X_a
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: 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。

1958 年 Allred 和 Rochow^[8]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 Lettle 和 Jones^[9]对式(2-3)作了补充计算。温元凯^[10]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^[11,12]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, 原子核对外层电子的束缚作用不是十分有效(如碱金属), 虽然它存在着容纳外来电子的轨道空间, 但原子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, 原子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。而钾原子半径为 196 pm, 氯原子半径 (99.4 pm) 只有钾原子的一半, 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。