

共轭基团的结合效应

蒋明谦 著

科学出版社

共轭基团的结合效应

蒋明谦 著

科 学 出 版 社

1987

内 容 简 介

本书是作者关于同系线性规律工作的第二部分,主要讨论由几个简单共轭体系(或基团)结合而成的复杂化合物,在同系线性规律的基础上系统地阐明链、端、支链、取代等各类基团在分子中的不同效应,提出了确定它们当量的方法,并总结出了它们结合效应的规律。本书是一本独创性的专著,除采用已知的文献数据外还包括近几年来作者及其协作者发表的大部分实验数据和计算结果。本书是一本供理论有机化学及量子有机化学方面的研究工作者、教师、大学生及研究生用的参考书。

共轭基团的结合效应

蒋明谦 著

责任编辑 刘培文

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1987 年 3 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1987 年 3 月第一次印刷 印张: 11

印数: 精 1—1,050 插页: 精 2

平 1—1,350 字数: 287,000

统一书号: 13031·3438

本社书号: 5285·13—1

定价: 布脊精装 3.90 元
平 装 3.10 元

序

本书是作者关于同系线性规律工作的第二部分。前一部分主要是讨论比较简单的线型同系物,已以《有机化合物的同系线性规律》为书名于1980年由科学出版社出版。现在这一部分主要是讨论由几个简单共轭体系(或基团)结合而成的复杂化合物,在同系线性规律的基础上系统地阐明分子中各类基团的不同结构效应,提出确定它们当量的方法,并总结出它们的结合效应的规律。

同系线性规律的普遍性、精确性和专一性为度量分子基干上的同系递变效应,以及支链、取代基的取代效应提供了一个可靠的定量尺度。利用这个尺度来检验复合共轭体系中的基团效应,发现了多种特殊的结构作用,即反向端基、端外基团、分岔基团以及侧联和折并基团等的结合效应。书中以大量事实证明,当共轭基团以上述几种方式结合时,都不能传递分子基干上的共轭极化作用。由于这些特殊的基团效应的发现,不但可以准确地判别复合分子的基干与支链、端基与分岔,而且可以定量地计算出链、端、支链、取代等各类基团对性能的影响,这就为研究复杂共轭化合物的结构效应关系提供了一种新的途径。

文献中关于复合共轭体系性能的同系列资料远不如线型同系列的。本书除采用前人发表的数据外,也引用了作者所在的研究组已发表的大部分实验数据和计算结果。但有些章节的内容还不够充实,有待于进一步的研究。

本书中的全部图都是由胡惟孝和虞忠衡同志帮助绘制的,戴萃辰同志协助编制了部分表格,核对了一些文献,作者在此谨致谢忱。

蒋明谦

1983年3月15日,北京

目 录

第一章 导言	1
第二章 共轭极化	6
1. 共轭效应的表征	6
2. 共轭位移与键级变化	7
3. 共轭极化与轨道能差	10
4. 共轭极化的类型	15
(1) 单链式共轭极化	16
(2) 循环式与对醌式极化	18
(3) 并苯式共轭极化	19
第三章 共轭结合	22
1. 基团的极化方向	22
2. 基团的线型结合	23
(1) 端基顺向	23
(2) 端基反向	26
(3) 端外基团	27
3. 基团的三岔结合	34
(1) 合流型	34
(2) 分流型	35
(3) 双向型	35
(4) 逆流型	36
(5) 向心型	36
(6) 辐射型	37
4. 基团的环键结合	37
5. 基团的环间结合	38
(1) 环体直联	38
(2) 环体侧联	38
(3) 环体岔联	39

6. 基团的并环结合	40
(1) 顺向并结	40
(2) 折向并结	40
(3) 三岔并结	41
(4) 嵌入并结	41
第四章 共轭基干	43
1. 共轭基干的意义	43
2. 同系基干的表征	45
3. 同系基干的长度	51
4. 同系基干的强度	52
第五章 支链与取代基	57
1. 支链与取代基的效应	58
2. 支链与取代基的当量	64
(1) 基团指数法	65
(2) 相似三角形法	65
第六章 反向端基的效应	70
1. 反向端基的特征	70
(1) 电子吸收光谱	70
(2) π 键键级	74
(3) 同系序数	74
(4) 共轭极化方向	79
2. 反向端基的当量	80
(1) 反向端基当量的经验计算	84
(2) 反向端基当量的理论推导	86
3. 反向端基系列电子吸收峰的计算	86
(1) 共轭硝基烯烃类	87
(2) 共轭烯醛类	87
(3) 共轭烯酮类	88
(4) 共轭烯腈类	92
(5) 共轭烯羧酸及酯类	92
(6) 共轭烯胺类和烯硫化物类	92
(7) 炔链物类	99

4. 反向端基效应综述	99
第七章 端外基团的效应	102
1. 端外基团的效应和当量	103
2. 端外基团的长度效应	105
3. 端外基团效应综述	108
第八章 顺向分岔基团的效应	110
1. 三岔体系的同系线性规律	110
2. 分岔端基的当量	116
3. 分岔支链的当量	118
(1) 分子轨道能量	119
(2) π 键键级	122
(3) 电子光谱	124
(4) 其他性能	124
4. 分岔当量的计算	124
(1) 双向型三岔体系	124
(2) 合流型三岔体系	129
(3) 分流型三岔体系	129
5. 取代基当量 S 值的引用	162
(1) 双向型三岔体系	163
(2) 合流型三岔体系	167
(3) 分流型三岔体系	172
(4) 氰与羧分岔效应的比较	181
第九章 反向分岔基团的效应	183
1. 反向三岔体系的同系直线	184
2. 反向分岔基团的当量	188
3. 反向三岔体系吸收峰的计算	191
4. 分岔基团效应综述	191
第十章 侧联基团的效应	197
1. 直联与侧联系列的同系直线	198
2. 侧联基团的效应	199
3. 侧联基团的当量	201
4. 侧联基团效应综述	207

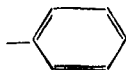
第十一章 折并基团的效应	209
1. 折并系列的递变	210
2. 折并基团的效应与当量	211
3. 折并基团效应综述	213
第十二章 岔并基团的效应	215
1. 岔并体系的同系直线	216
2. 岔并基团的效应和当量	218
3. 岔并链长度的效应	219
4. 岔并基团数目的效应	221
5. 岔并基团效应综述	221
第十三章 嵌并基团的效应	226
1. 嵌并体系的同系递变	226
2. 嵌并苯环的效应及当量	229
第十四章 链基结构的效应	231
1. 链基的效应与当量	231
2. 链基效应的相对次序	233
第十五章 基干长度的效应	239
1. 同类基干长度效应的对比	239
2. 同类基干在结合中的长度优势	241
(1) 非共轭结合	241
(2) 共轭结合	248
3. 异类基干长度效应的对比	252
(1) 无交叉点的情况	253
(2) 有交叉点的情况	255
4. 异类基干在结合中的长度优势	262
(1) 非共轭结合	262
(2) 共轭结合	270
第十六章 基干强度的效应	272
1. 同系线性方程式的对比	273
2. 非共轭结合体系	284
3. 共轭结合体系	287
第十七章 基干上的取代效应	294

1. 非共轭结合基干上的取代优势	295
2. 共轭结合基干上的取代优势	299
第十八章 基团效应的判别	303
1. 同系基干的确定	303
2. 基干与支链的区分	304
(1) 非共轭结合	305
(2) 共轭结合	310
第十九章 基团效应的转变	316
1. 端基转变为支链(代基)	316
(1) 苯基效应的转变	316
(2) 氨基及胺基效应的转变	318
(3) 烷硫基效应的转变	318
(4) 并苯基效应的转变	319
2. 链基转变为支链(代基)	319
(1) 亚苯链基的效应	319
(2) 乙烯苯与偶氮苯链基的效应	320
(3) 并苯链基的效应	321
第二十章 竞争共轭的交替优势	322
第二十一章 共轭效应的结合规律	330
(1) 反向端基效应	331
(2) 端外基团效应	331
(3) 分岔基团效应	331
(4) 侧联基团效应	331
(5) 折并基团效应	331
(6) 岔并基团效应	332
附表 烯链物电子吸收峰波数的同系方程式	333

第一章 导 言

在一个非共轭体系中,诱导效应普遍存在于分子的各部分,而其表现的方式也是一定的,并不受基团结合方式的限制。但在一个共轭体系中,各基团之间共轭效应的体现,往往要受到分子中基团结合方式的限制,依赖于一定的分子结构条件。自十九世纪末以来,虽然在有机化学中都传统地认为,当两个双键以一个单键联结起来时,它们之间就有共轭效应发生;但近年来的文献指出,当一个烯键或烯链的两端都与羰基联结时,只有一个羰基与烯键有共轭作用^[1,2];在具有三个分支的并苯链物中,只有两个分支的并苯基团互相共轭,而第三个分支则不是同时与这两支共轭的^[3-5]。又如,在对位多联苯系列中,共轭效应从分子中第一个苯环一直贯通到最末一个苯环;而在间位多联苯系列中,无论具有多少苯环,环间有效共轭体系的长度都不超过两个苯环^[6-8]。这些事例都表明:一个分子中各种可能的共轭效应实际上是否都能体现出来,要受到分子结构条件的限制,是有一定的共轭结合规律的。如果我们能够系统地了解这些结合规律,就可以确定或估计分子中各基团或结构单位对于共轭效应所作贡献的大小,因而可以为判别结构效应、选择基团、设计具有所需性能的分子结构,提供一种理论依据。

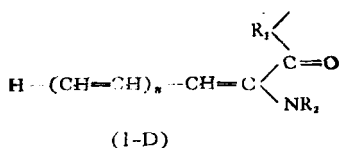
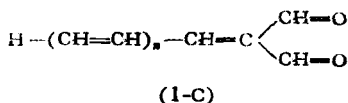
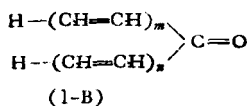
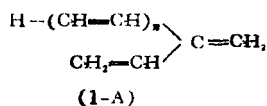
要了解复杂体系中共轭效应的结合规律,首先需要考虑分子中各基团的极化方向和它们之间的联结方式。所谓共轭基团的极化方向,是指它在共轭极化或电子的“共轭式位移”^[9,10]时,推去或拉来 π -或 p -电子的方向。只朝一个方向推电子或拉电子的基团,如 R_2N- 或 $-CH=O$ 基,都是单向基团。在共轭极化时既可以作为推电子的,也可以作为拉电子的基团,如 $-CH=CH_2$ 及



基,都是双向基团。基团的极化方向,特别是单向基团

的方向性，往往是决定分子整个共轭基干的极化方向的一个主要结构因素。

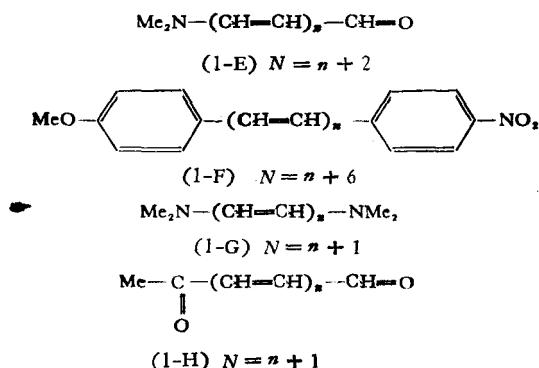
共轭基团之间的联结方式，可以有种种不同的甚至是很复杂的情况。但从共轭极化的观点说，各种联结所形成的共轭结构可以分为下列三个基本类型：（一）线型共轭体系，它们在电子共轭位移时只有两个端点，即一个极化的起点和一个终点，例如直链共轭多烯烃、多烯醛、对位多联苯、直并和侧并多苯等系列。（二）三岔共轭体系，它们在结构式上有三个可能的共轭极化端点，即一个起点和两个终点，或两个起点和一个终点；例如2-乙烯基共轭多烯烃（1-A）、双烯链基酮（1-B）、 α -醛基多烯醛（1-C）、 α -胺基烯酮（1-D）等系列。（三）循环共轭体系，它们的共轭极化在环体内，类



似线型体系；当环上带有共轭基团时，则形成环链型三岔体系。典型的例子是苯、呋喃、吡咯环等。从电子共轭位移的观点来看，各种复杂的共轭分子都可以看作是由上述三种基本体系结合而成的；而三岔和环状共轭分子又都可以看作是由二个或几个线型共轭体系交织或连接在一起而成的。

在复杂的共轭分子中，电子的各种可能的共轭位移所需能量，是由许多结构因素决定的，其中主要的是各线型共轭体系的长度、强度、取代情况、立体效应等。而这些因素又由各体系组分基团的

极化方向和结合方式所决定。例如,两个单向端基的顺向结合,如 ω -氨基多烯醛 (1-E) 和对甲氧苯多烯对硝基苯 (1-F), 由于它们的极化方向协同一致, 其结果是共轭效应可以沿分子长轴延伸到整个体系的两个末端, 从而降低了电子共轭位移所需能量, 增大了共轭效应。相反地, 两个单向端基的反向结合, 如化合物 (1-G) 和 (1-H), 由于它们的极化方向相反, 其中有一个不起端基的作用, 无助于共轭体系的增长和共轭效应的增大^[2]。又如, 将苯环数



目相同的两个系列, 对位多联苯与直链多并苯, 加以对比, 后者的 p 带电子吸收峰较前者长很多^[3]。这表明, 苯环间的不同联结方式对于环与环之间的共轭效应强度有很大的影响。

在同一分子中, 不同共轭体系极化时所需的能量是不相同的。一般的情况是, 所需能量最小的体系最易发生电子的共轭位移, 也即最先显示其共轭效应; 而需要较大能量的体系, 应该后显示或者难于显示它的电子共轭位移, 因而显示较弱的共轭作用, 或者根本不表现共轭效应。从研究共轭效应的角度来说, 分子中最容易显示共轭极化的线型体系, 一般应作为分子中的共轭基干结构, 而不显示或后显示共轭极化的部分, 则成为支链或取代基。

共轭极化或电子共轭位移所需的最小能量, 实际上就是 π 或 p 电子从基态跃迁到第一激发态的能级差量, 所涉及的是 $\pi-\pi^*$ 或 $n-\pi^*$ 跃迁(见第二章)。大量的事实表明, 在广义的同系列中, 这些

π -或 p -电子跃迁的能差及相关性能都遵守同系线性规律,不但线型体系而且三岔体系都是这样^[11-18]。这两类体系的差异只是它们同系直线的截距和斜率的数值不同;而这种截距和斜率的改变所体现的,显然是线型体系的结合所引入的结构效应。由于线型体系的结合并不改变同系线性规律的有效性,故这个规律仍可作为计算复合体系中各基团效应的基础。

同系线性规律的普遍性、精确性,和专一性为探讨基团或体系的共轭结合的规律性,提供了一个可靠的定量基础。例如,应用同系线性规律在同系数数 N 方面的专一性,可以明确地判定一个共轭极化体系的长度,有效地区分基干结构与旁支侧链,确定端基与链基间是否表现真正有效的共轭效应,以及总结复合体系中各种基团效应的规律性等。又如,按照同系直线在截距和斜率上的差异,不但可以分辨若干单个线性共轭体系的强弱,而且可以在复合体系中找出各基团共轭效应的强度次序,从而可以明确地分辨链、端、支链、取代各种基团的作用。总之,在简单共轭分子的同系线性规律的基础上,可以系统地总结出复合体系中各共轭基团效应的结合规律,并阐明结构效应中的辩证关系。

应用共轭效应的结合规律于各类型的复合体系,可以鉴别分子中各基团的作用,计算它们的结构当量,用以作为分析工作中鉴定分子或基团的效应、合成工作中选择适当基团和设计所需分子结构的依据。

本书的目的即试图在共轭分子的同系线性规律^[2,5,11-18]的基础上,系统地 and 定量地阐明共轭效应的几种基本的结合规律。本书的内容大体上可以分为四个部分。从第一章到第五章是第一部分,主要讨论共轭效应的结构基础和表征,共轭极化和共轭结合的主要方式,以及复合共轭体系中基团当量的计算方法。从第六章到第十四章为第二部分,阐述了八种共轭结合的基本类型中基团的结构效应,总结了这些体系中共轭效应的结合规律。第十五至第十七章为第三部分,概括地阐述了复合共轭体系中的三种主要的结构因素,即共轭基干的长度、强度,以及取代情况,讨论了这几

种结构因素在复合共轭体系中的优势问题。第十八至第二十一章为第四部分,概述了基团效应的判别,基团作用的转变,以及结构效应规律综述和其中的对立统一的辩证关系。

参 考 文 献

- [1] Coffey, S., Rodd's "Chemistry of Carbon Compounds", 2nd Ed., Vol. 1, Part A, "Elsevier Publishing Company", London, 1964, pp. 116—118.
- [2] 戴萃辰,蒋明谦,吉林大学自然科学学报,(3), 93(1980).
- [3] Clar, E., "Polycyclic Hydrocarbons", Academic Press, N. Y., Vol. 1, 1964, pp. 81—82.
- [4] Clar, E. and Mullen, A., *Tetrahedron*, **24**, 6719(1968).
- [5] 蒋明谦,化学学报,**36**, 89(1978).
- [6] Gillam, A. E. and Hey, D. H., *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1170.
- [7] Ferguson, L. N., *Chem. Revs.* **43**, 397 (1948).
- [8] Jaffé, H. H. and Orchin, M., "Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy", J. Wiley, N. Y. 1962, pp. 274—5.
- [9] Lowry, T. M., *J. Chem. Soc.*, **123**, 822, 1886 (1923); *Nature*, **115**, 376 (1925).
- [10] Ingold, C. K., "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", 2nd Ed., G. Bell and Sons, Ltd, London, 1969, p. 71.
- [11] 蒋明谦,中国科学,(6),547(1977); *Scientia Sinica*, **20**, 755 (1977).
- [12] 蒋明谦,中国科学,(1),38(1978); *Scientia Sinica*, **21**,207 (1978).
- [13] 蒋明谦,《有机化合物的同系线性规律》,科学出版社,北京,1980.
- [14] 陈镇东,蒋明谦,高等学校化学学报,**2**, 484(1981).
- [15] 戴萃辰,岳振洁,蒋明谦,中国科学,B(7), 577 (1982); *Scientia Sinica*, **25 B**, 1021 (1982).
- [16] 梁德声,赖柱根,蒋明谦,分子科学学报,(1),17(1981).
- [17] 蒋明谦,胡惟孝,化学学报,**41**,26(1983).
- [18] 蒋明谦,虞忠衡,结构化学,**2**(2),121(1983).

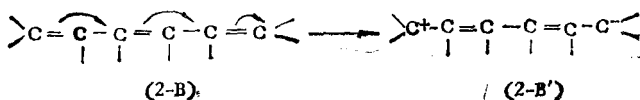
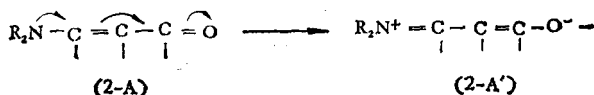
第二章 共轭极化

1. 共轭效应的表征

共轭效应的概念来源于丁二烯类化合物的 1,4-加成反应。Thiele^[1] 在总结了早年关于双烯类 1,4-加成的许多事例后指出,二个以单键联结起来的双键在反应中好像总是互相羁绊或共轭 (“yoked together”, “conjugated”^[2a]) 在一起,而不是互不相关的。于是他提出部分原子价或余价理论来解释这种现象,后来就出现了共轭效应、共轭加成以及共轭体系等名称。

Thiele 的 1,4-共轭加成理论中包括分子两端双键的破裂和中间一个新双键的形成,是用部分价键结合的观念来解释双键的位移现象的^[3]。在共价键的电子理论出现以后,Lowry 提出电子的“共轭式位移” (“conjugative mode of displacement”) 来解释共轭反应过程^[2b,4];而 Ingold 等则将这种共轭位移机理应用于分子的正常状态,以讨论它们的物理性质和化学平衡,并且在此基础上引入了电子位移的中介效应的概念^[2b,5]。

按照 Ingold 等的理论^[2b],共轭极化位移是指 π -或 p -电子,以一个电子对代换另一电子对的方式,沿共轭链转移时的电子结构变化,习惯上以弧形箭头表示,如 (2-A) 和 (2-B):



电子对以这种方式位移的结果,将使这些非极化的结构向双极结构(2-A')和(2-B')转变,而且可能变为后者。这表明电子的共轭位移,本质上就是一定程度的共轭极化。

Ingold 认为这种共轭位移所能达到的限度,决定于一种非静电性的位移动力与静电性的阻力之间的平衡^[2c],平衡点介于非极结构(2-A 或 2-B)与双极结构(2-A' 或 2-B')之间,即所谓中介状态。由于中介状态的位置和共轭位移的大小都不能计算,故中介效应和它所表征的共轭作用,都只是定性的。

共轭效应的定量表征,最早的是 Pauling 的共振能^[6,7a]。这是根据价键理论计算出来用以度量共轭分子稳定性增大的一种能量差。用能量的实验差值以代替理论值的,叫做经验共振能,也是用来表征共轭效应的。其次的是 HMO 理论的离域能^[8],这是共轭体系中由于电子的离域(即运动范围的扩大)所导致的结合能的增量,它的性质与共振能相当^[7b]。这几种能量都只表示共轭分子较相应的非共轭分子稳定性增大的程度,也即是共轭效应对分子总的能量所产生的影响,而并不表示分子中各基团共轭极化的程度,因而也不能作为共轭效应所依存的结构因素的定量表征。

表征基团共轭效应的定量参数,文献中有多种基团常数。例如 Hammett σ 常数的差值 $\sigma_p - \sigma_m$ ^[9] 和 Taft 等的“取代基精密共轭离位常数” σ_R^0 ^[10,11],属于从实验结果按基团个别指定的一类。又如基团的共轭效应指数 C ^[12],是按照基团结构,以一定的经验公式,由基团中组分原子的电负性和共价半径计算出来的。这些类型的基团常数都只适用于计算取代基的效应,而不适用于表达作为分子整体性的共轭作用,因而也不能作为分子共轭基干的表征。

2. 共轭位移与键级变化

按照价键理论(VB)和分子轨道理论(MO),一个化学键的“双键特性”是以键级来度量的。共轭效应实质上既然是一定程度的电子共轭位移或共轭极化,在一个重键或基团参加共轭作用

时,所涉及的各单键与双键的键级必然都会发生变化,表现出或多或少的键级平均化趋势。因此,我们可以将分子基态中单键键级的增量,或双键键级的减量,用来作为共轭效应的一种度量。例如,在丁二烯的基态中,连接两个双键的 C_2-C_3 键的 HMO 键级 p 值为 0.447,较非共轭体系中的单键键级,约增加了半个双键的分量。己三烯分子中的 C_2-C_3 和 C_4-C_5 两键的键级 ($p = 0.483$),表明双键特性的增大更多一些。与此同时,丁二烯中两个末端双键的键级 p 从 1.000 减小到 0.894,而己三烯的两个末端双键和中间双键的键级则分别降低为 0.871 和 0.785,减小了双键特性。很显然,分子基态的这些键级状况正相当于 Ingold 的所谓中介状态(表 2-1)。

在第一激发态中, HMO 键级 p 的大小次序与基态中的正好相反(辛四烯以上共轭多烯的两个末端双键除外),即在基态中键级较低各(单)键增大其键级,而在基态中键级较高的(双)键则减小其键级,出现一种键级次序颠倒的现象。例如,丁二烯第一激发态中 C_2-C_3 键的键级 ($p = 0.724$) 约增大至 C_1-C_2 与 C_3-C_4 两键 ($p = 0.447$) 的 1.6 倍以上;而己三烯第一激发态中 C_2-C_3 键的键级,不但较中间的 C_3-C_4 键高出很多,而且较末端的 C_1-C_2 与 C_5-C_6 键也大些。键级的这种情况表明,分子轨道理论中的第一激发态,在一定程度上与共轭位移极化过程中的双极态相当(表 2-1)。可见电子共轭位移或共轭极化的理论是有一定量子化学基础的。

共轭分子的基态既然相当于所谓中介态,那么,从键级的观点看,由假想的孤立双键体系到共轭基态的过程中,各键上键级 p 值的变化应相当于所谓中介效应或共轭效应。因此,分子基态中各单键上键级的增量以及各双键上键级的减量,都应该可以用作表征共轭效应的定量尺度。

根据上述的推论,我们试用键级变量来表达同系列中共轭效应的递变。将共轭多烯链烃分子基态中各单键上键级的平均增值 $\Delta \bar{p}$, 以及各双键上键级的平均减值 $-\Delta \bar{p}$, 分别与同系因子^[15]