



取代基效应定量研究新进展

曹晨忠^{①*}, 武亚新^②

① 理论化学与分子模拟教育部重点实验室; 分子构效关系湖南省普通高校重点实验室; 湖南科技大学化学化工学院, 湘潭 411201

② 南华大学化学化工学院, 衡阳 421001

*通讯作者, E-mail: czcao@hnust.cn

收稿日期: 2012-09-20; 接受日期: 2012-10-25; 网络版发表日期: 2013-01-05

doi: 10.1360/032012-452

摘要 综述了最近 20 多年有机化学取代基效应定量研究所取得的诸多新进展. 主要内容包
括: (1) 电负性均衡原理得到普遍认同并用于计算分子中电荷分布和基团的诱导效应,
分子电负性计算方法在几何平均法、调和平均法、加权平均法的基础上又提出了价电子均
衡方法, 进一步扩展了电负性均衡原理的应用范围. (2) 试剂亲电、亲核能力的实验测定,
提出了以二苯甲基正离子和醌甲基化合物等作为参考化合物的标定方法, 其研究范围被
扩展到气相条件、有机金属反应和自由基体系, 得到一系列试剂的亲核参数 N 和亲电参数
 E . 理论上提出亲电性指数 ω 和亲核性指数 ω' 的概念及其定量计算公式, 并对实验测定参
数和理论计算指数之间的关系进行了深入研究. (3) 极化效应参数从最初的经验方法, 进
而采用量子化学方法计算, 再用统计方法提出了烷基极化效应指数 PEI 和基团极化效应参
数 PEI_x , 被广泛用于解释和估算有机化合物的气相酸碱性、电离能、生成焓、键能、反
应速率、水溶解性和色谱保留值. (4) 直接由取代苯的紫外光谱吸收能量计算得到的取代基
激发态参数 σ_{cc}^{ex} , 不同于取代基在分子处于基态的极性参数和自由基状态下的自旋离域
效应参数, 该参数用于对位二取代苯、取代二苯乙烯、二取代氮苄叉苯胺等多类有机化合
物紫外光谱的定量相关, 结果良好. (5) 立体屏蔽效应的提出区分了传统的三种立体效应.
在羰基与亲核试剂加成反应立体选择性定量表示, 提出了立体选择性指数 C_i ; 在表示基团
对反应中心表面积屏蔽的定量提出了屏蔽参数 R'_s , 进一步基于反应中心体积被屏蔽的角
度提出了拓扑立体效应指数 TSEI, 这些参数在分子内二面角、反应的立体选择性、烯烃
和烷基苯的生成焓、咪唑离子液体的酸性以及烷烃与羟基自由基的反应速率等方面得到良
好的应用. 此外, 论文还对有机化学取代基效应定量研究中值得进一步深入探索的领域和
问题提出了建议和展望.

关键词

取代基效应
电子效应
立体效应
分子均衡电负性
亲电性指数
亲核性指数
极化效应参数
激发态取代基参数
立体屏蔽效应

1 引言

取代基效应是有机结构理论的重要内容之一, 经典的有机结构理论大致分为四个部分: 分子静态特性、酸碱理论、取代基效应和反应机理^[1]. 由于有

机化合物种类繁多, 数目庞大, 对其结构-性能关系进行逐一研究是项浩瀚的工程, 几乎难于实现. 因而, 在长期的科研实践中, 人们将有机化合物按照不同官能团进行系列分类, 考察基团的改变对化合物性能变化的影响规律, 形成了有机化学中取代基效应

的研究方法, 用于建立结构-性能(活性)之间的关系. Libit 和 Hoffmann^[2]曾经指出, 有机化学是一门研究基团之间的科学, 取代基效应可以从一个分子骨架转移到另一分子骨架进行应用, 因而采用一系列取代基就可以表征大量分子的化学和物理性能以及反应活性.

应用取代基效应方法定量化合物结构-性能(活性)相关的首要工作就是将取代基效应进行定量表达. 系统进行取代基效应参数化研究的前驱是 Hammett^[3], 他开创了取代基电子效应定量表示的先河, 利用取代苯甲酸和苯甲酸在水溶液中电离平衡常数的关系, 提出了著名的取代基电子效应参数 σ (通常称为 Hammett 常数).

$$\lg \frac{K_X}{K_H} = \rho \sigma \quad (1)$$

其中 K_X 和 K_H 分别为取代苯甲酸和苯甲酸的电离平衡常数. Hammett 常数后来被系统深入研究并在有机化学中得到广泛应用^[4, 5].

Taft^[6]则从另一个角度对取代基效应进行研究, 以脂肪族羧酸酯的水解为模型, 剔除电子效应之后, 抽提出取代基的立体效应参数 E_s (也称 Taft 立体效应常数).

由此可见, 取代基效应参数可分为两大类: 电子效应参数和立体效应参数(见表 1).

电子效应一般分为四种基本类型^[7, 8]: 电负性效应(通常也称诱导效应)、场效应、共轭效应和极化效应. 它们均与分子中电荷的分布和作用有联系. 长期以来, 人们对电子效应及其应用进行了深入系统的研究, 这些工作可在有关文献^[7~19]中见到详细介绍. 立体效应通常认为主要产生于三种张力^[20]: Prelog 张力、Baeyer 张力和 Pitzer 张力. 若进一步深入探讨立

体效应受分子轨道的影响, 则属于立体电子效应^[21]. 表 1 中的立体屏蔽效应是最近才提出来的^[22~25].

上述研究工作大多数都已为有机化学工作者熟悉和应用, 然而随着有机化学研究内容的深入和研究领域的拓展, 尤其有机物分子定量结构-性能/活性关系(QSPR/QSAR)方法的创立与快速发展, 以往常用的一些取代基效应参数远远不能满足有机化学理论研究和实际应用的需要. 近 20 多年来又相继提出了一些非常有理论意义和应用价值的取代基效应的定量参数, 包括基团电负性, 亲电、亲核能力指数, 基团极化效应参数, 激发态取代基常数, 立体屏蔽效应指数等. 这些参数尚未被有机化学工作者广泛了解, 因而本文对这些新的取代基参数进行简要介绍, 希望能对有机化学工作者理解、预测和解释有机化合物的物理化学性能有所帮助.

2 基团电负性新进展

2.1 电负性的现代定义

电负性概念最早由 Pauling(鲍林)^[26]在 1930 年提出, 定义为“分子中原子将电子吸引向它自身的能力”. 随后的几十年对电负性的研究经久不衰, 至今已提出几十种电负性标度^[8]. 1982 年 Parr^[27]对电负性重新定义: 原子或分子的电负性是其电子云化学势 μ 的负值, 即

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \quad (2)$$

式中 E 为原子或分子的总能量, N 为电子总数, v 为外势. 式(2)是密度泛函理论视角下电负性的现代定义, 已被化学工作者逐步接受并得到日益广泛的应用.

2.2 基团电负性计算方法及其应用

有机化学中, 更倾向于使用基团电负性来理解化合物的物理化学性能. 1951 年 Sanderson^[28]提出电负性均衡原理, 直到 20 世纪 70 年代末 Parr^[29]和 Politzer^[30]由量子化学计算得出相同结论, 人们才重新认识电负性均衡原理的价值. 利用电负性均衡原理计算分子或基团的电负性主要有三种方法: Sanderson 几何平均法^[31, 32]、Bratsch 调和平均法^[33]和 Smith 加权平均法^[34]. 另外还有其它方法计算基团电负性^[8, 35]. 近些年, 基团电负性研究又有了长足进展, 已经可以用基团电负

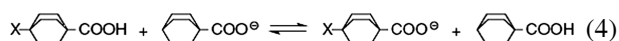
表 1 取代基效应分类

取代基效应		起因
电子效应	电负性效应	键连原子间电负性差
	场效应	电荷间相互作用
	共轭效应	π -电子离域
	极化效应	基团在电场作用下的极化
立体效应	Prelog 张力	大体积的原子或基团拥挤在一起而产生的相互排斥力
	Baeyer 张力	由键角变形产生的张力
	Pitzer 张力	由 σ 键旋转产生的扭转形变
	立体屏蔽效应	由基团对反应中心产生的屏蔽作用

性来定量诱导效应, 计算分子中电荷分布. Datta^[36]研究表明, Huheey^[37, 38]基团电负性 χ^H 与 Taft 取代基诱导常数 σ_I 和立体效应常数 E_s 有线性关系:

$$\chi^H = 3.048(\sigma_I - 0.014E_s) + 2.196 \quad (3)$$

Exner^[39]采用密度泛函理论在 B3LY/6-311++G (3df,3pd)水平, 以式(4)的等键反应为模型进行计算后得出结论: 非带电荷的基团的诱导效应依赖于基团的电负性, 如式(5)所示.



$$\Delta E - \Delta E^\ominus = \rho_1 \sigma_I + \zeta \chi^{(1)} \quad (5)$$

Leyssens^[40, 41]则考虑外势对基团电负性的影响, 采用式(6)所示的点电荷模型, 通过与电负性均衡方法比较, 得到分子中基团与孤立基团具有不同的电负性.

$$d\mu = 2\eta dN + \int f(r)\delta v(r)dr \quad (6)$$

对于 AB 分子:

$$\chi_A = \chi_A^* + 2\eta_A^* q_A \quad (7)$$

其中 χ_A 是 AB 分子中官能团 A 的有效电负性, χ_A^* 和 η_A^* 分别为基团在分子中的电负性和硬度. 于是官能团 A 在分子 AB 中的电荷 q_A 为:

$$q_A = \frac{\chi_B^* - \chi_A^*}{2(\eta_A^* - \eta_B^*)} \quad (8)$$

式(8)有别于孤立基团电负性方法的电荷计算, 由该方法计算 CH_3X 中的电荷分布与量子化学从头计算方法得到的结果一致. 这表明非量子化学方法计算基团电负性常常具有简单有效的结果.

Cherkasov^[42]提出诱导电负性标度:

$$\sigma_{G \rightarrow \text{RC}}^* = \beta \sum_{i \in G} \frac{\Delta \chi_{i-\text{RC}}^0 R_i^2}{r_{i-\text{RC}}^2} \quad (9)$$

这里 σ^* 为反应中心 RC 的取代基 G 的 Taft 诱导常数, r_i 是 G 中第 i 个原子到反应中心 RC 的距离, $\Delta \chi_{i-\text{RC}}^0$ 是 i 原子与 RC 的绝对诱导电负性差, R_i^2 是第 i 个原子的表面积. 对于多原子分子, 第 i 个原子所带的部分电荷可由式(10)计算.

$$\Delta N_i = 0.172 \sum_{j \neq i}^{N-1} \frac{\Delta \chi_{j-i} (R_j^2 + R_i^2)}{r_{j-i}^2} \quad (10)$$

式(10)计算出的电荷在取代甲烷的偶极矩和 C_{1s} 结合能中得到良好的应用.

最近曹晨忠^[43]的研究小组根据势能守恒原理(图1)推导出价电子均衡方法来估算分子电负性和基团电负性, 即对于由 n 个 A 原子和 m 个 B 原子组成的分子 $A_n B_m$, 分子中所有的价电子都具有相同的化学势, 那么该分子的电负性 $\chi_{\text{ve}(A_n B_m)}$ 可由式(11)表示.

$$\chi_{\text{ve}(A_n B_m)} = \frac{n \chi_A N_{\text{ve},A} + m \chi_B N_{\text{ve},B}}{n N_{\text{ve},A} + m N_{\text{ve},B}} \quad (11)$$

式(11)中 χ_A 和 χ_B 分别为 A, B 原子的电负性, $N_{\text{ve},A}$ 和 $N_{\text{ve},B}$ 分别为 A, B 原子的价电子数目. 也就是说对于由 n 个不同 i 原子构成的任意分子 M 或基团 G, 其价电子均衡分子电负性 $\chi_{\text{ve}(M \text{ 或 } G)}$ 为:

$$\chi_{\text{ve}(M \text{ 或 } G)} = \frac{\sum n_i \chi_i N_{\text{ve},i}}{\sum n_i N_{\text{ve},i}} \quad (12)$$

其中的 n_i , χ_i 和 $N_{\text{ve},i}$ 分别为第 i 个原子的数目、电负性和价电子数. 这里的电负性采用 Pauling 电负性标度.

例如, 2-甲基丁烷 $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, 已知 C 和 H 的原子数目为 5 和 12, C 和 H 的 Pauling 电负性为 2.55 和 2.20, 它们的价电子数分别为 4 和 1, 于是其价电子均衡电负性计算如下:

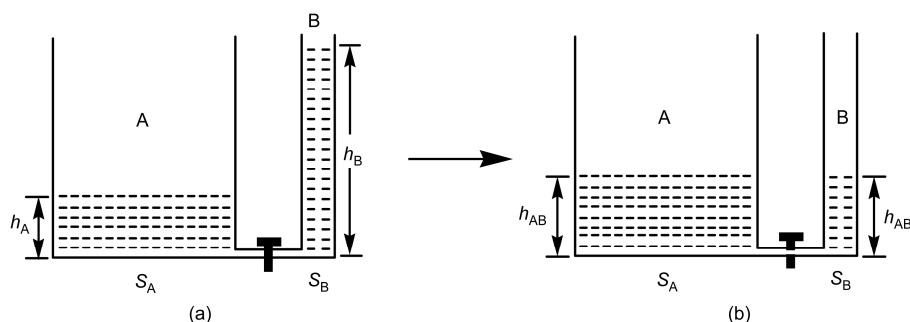


图1 连通器中水溶液势能均衡示意图. (a) 连通前; (b) 连通后. $h_{AB} = (h_A S_A + h_B S_B) / (S_A + S_B)$

$$\chi_{\text{ve}(2\text{-甲基丁烷})} = \frac{5 \times 2.55 \times 4 + 12 \times 2.20 \times 1}{5 \times 4 + 12 \times 1} = 2.42$$

又如, 基团 $-\text{CH}_3$ 的价电子均衡电负性为:

$$\chi_{\text{ve}(-\text{CH}_3)} = \frac{1 \times 2.55 \times 4 + 3 \times 2.20 \times 1}{1 \times 4 + 3 \times 1} = 2.40$$

对于复杂的有机基团, 则按基团分级处理, 先计算出简单基团的电负性, 然后依次计算复杂一点的基团, 最后得到目标基团的价电子均衡电负性.

中性分子中, 第 i 个原子所带部分电荷 $\Delta N_{\text{ve}, i}$, 根据电荷守恒原理导出式(13),

$$\Delta N_{\text{ve}, i} = n_{\text{ve}, i} \times \frac{\chi_{\text{ve}(\text{M})} - \chi_i}{\chi_{\text{ve}(\text{M})}} \quad (13)$$

用价电子均衡方法得到的分子电负性、基团电负性和原子电荷与烷烃和单取代烷烃 RZ 分子的第一电离能(IP)、取代甲烷 CH_3G 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱化学位移(δ_{H}), 以及脂肪族胺、醇和醚分子的气相碱性(PA)有很好的线性关系^[43](表 2); 在多卤代烷烃第一电离能的估算中同样得到良好的结果^[44], 见式(14).

$$\text{IP} = 1.0371\chi_{\text{ve}} - 0.5950\text{PEI}_{\text{fi}} + 9.6914 \quad (14)$$

式中 $r = 0.9884$, $s = 0.13 \text{ eV}$, $n = 67$, $F = 1351.75$. χ_{ve} 是价电子均衡分子电负性, PEI_{fi} 是分子极化效应参数. 上述定量相关研究中采用价电子均衡方法计算的参数比用 Sanderson 和 Bratsch 方法计算的参数得到的结果更好.

分子均衡电负性的概念已被化学工作者广泛接受, 但对其计算方法的研究一直非常活跃, 如何建立一种公认、简单有效的分子电负性、基团电负性及原子电荷的计算方法, 依然值得进一步深入研究.

3 亲电、亲核能力指数

3.1 亲电、亲核能力的实验标定

有机化学中亲电取代反应和亲核取代反应是最常见的有机反应, 对亲电能力和亲核能力的定量表示一直受到关注. “亲电性”和“亲核性”的概念, 由 Ingold^[45]在 1934 年提出. 然而试图系统地从动力学上进行“亲核能力”定量研究的是 Swain 和 Scott^[46, 47]. 1953 年他们以 CH_3Br 在水溶液中进行 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核反应作为参考, 用方程(15)定义亲核能力.

表 2 Bratsch 方法、Sanderson 方法、修正的 Bratsch (M-Bratsch)方法、修正的 Sanderson(M-Sanderson)方法和价电子均衡方法(This work)的相关结果比较^[43]

Property	Method	Scale	Regression results			
			Regression equation	R	S	n
IP ^{a)}	This work	χ_{Pauling}	$\text{IP} = -185.2321 + 83.3606\chi_{\text{ve}(\text{M})} - 3.5104\text{GMPEI}$	0.9936	0.08	21
	Bratsch	χ_{Pauling}	$\text{IP} = 402.5567 - 172.3293\chi_{\text{B}(\text{M})} + 1.5742\text{GMPEI}$	0.9945	0.08	21
	Sanderson	$\chi_{\text{Sanderson}}$	$\text{IP} = 919.5975 - 345.8489\chi_{\text{S}(\text{M})} + 1.3854\text{GMPEI}$	0.9938	0.08	21
	M-Bratsch	χ_{Pauling}	$\text{IP} = -623.6133 + 277.8862\chi_{\text{MB}(\text{M})} - 3.3101\text{GMPEI}$	0.9959	0.07	21
	M-Sanderson	$\chi_{\text{Sanderson}}$	$\text{IP} = -1556.9357 + 595.6606\chi_{\text{MS}(\text{M})} - 3.2944\text{GMPEI}$	0.9960	0.07	21
IP ^{b)}	This work	χ_{Pauling}	$\text{IP} = 9.0828 + 1.7517\chi_{\text{ve}(\text{M})} - 1.6799\Sigma\text{PEI} - 0.4505\text{P}$	0.9895	0.17	52
	Bratsch	χ_{Pauling}	$\text{IP} = -1.1302 + 6.3284\chi_{\text{B}(\text{M})} - 1.6927\Sigma\text{PEI} - 0.4807\text{P}$	0.9893	0.17	52
	Sanderson	$\chi_{\text{Sanderson}}$	$\text{IP} = -1.4330 + 5.5757\chi_{\text{S}(\text{M})} - 1.6640\Sigma\text{PEI} - 0.4398\text{P}$	0.9892	0.17	52
	M-Bratsch	χ_{Pauling}	$\text{IP} = 7.9181 + 2.2466\chi_{\text{MB}(\text{M})} - 1.6780\Sigma\text{PEI} - 0.4607\text{P}$	0.9892	0.17	52
	M-Sanderson	$\chi_{\text{Sanderson}}$	$\text{IP} = 6.4460 + 2.4448\chi_{\text{MS}(\text{M})} - 1.5969\Sigma\text{PEI} - 0.4007\text{P}$	0.9899	0.16	52
δ_{H} ^{c)}	This work	χ_{Pauling}	$\delta_{\text{H}} = -5.2569 + 2.9583\chi_{\text{ve}(\text{G})}$	0.9785	0.15	12
	Bratsch	χ_{Pauling}	$\delta_{\text{H}} = -7.6456 + 4.2541\chi_{\text{B}(\text{G})}$	0.5271	0.62	12
	Sanderson	$\chi_{\text{Sanderson}}$	$\delta_{\text{H}} = -10.0433 + 4.5904\chi_{\text{S}(\text{G})}$	0.5939	0.58	12
	M-Bratsch	χ_{Pauling}	$\delta_{\text{H}} = -4.6851 + 2.7460\chi_{\text{MB}(\text{G})}$	0.7221	0.50	12
	M-Sanderson	$\chi_{\text{Sanderson}}$	$\delta_{\text{H}} = -5.4506 + 2.7389\chi_{\text{MS}(\text{G})}$	0.7268	0.50	12
PA ^{d)}	This work	χ_{Pauling}	$\text{PA} = 2028.7676 - 44.5056\Delta N_{\text{ve}} + 57.1678\Sigma\text{PEI} - 81.6328E_{\text{X}}(\text{sp}^3)$	0.9981	4.06	64
	Bratsch	χ_{Pauling}	$\text{PA} = 2232.2566 - 877.9369\Delta N_{\text{B}} + 61.1380\Sigma\text{PEI} - 105.1439E_{\text{X}}(\text{sp}^3)$	0.9969	5.22	64
	Sanderson	$\chi_{\text{Sanderson}}$	$\text{PA} = 2822.2159 - 897.8271\Delta N_{\text{S}} + 58.4207\Sigma\text{PEI} - 139.2493E_{\text{X}}(\text{sp}^3)$	0.9976	4.62	64
	M-Bratsch	χ_{Pauling}	$\text{PA} = 2172.8226 - 84.4983\Delta N_{\text{MB}} + 57.6107\Sigma\text{PEI} - 92.6716E_{\text{X}}(\text{sp}^3)$	0.9979	4.36	64
	M-Sanderson	$\chi_{\text{Sanderson}}$	$\text{PA} = 2267.0065 - 70.7629\Delta N_{\text{MS}} + 57.2539\Sigma\text{PEI} - 97.0784E_{\text{X}}(\text{sp}^3)$	0.9981	4.13	64

a) 烷烃的 IP; b) 单取代烷烃的 IP; c) $\text{H}-\text{CH}_2\text{G}$ 的 δ_{H} ; d) RZ 的 PA

$$\lg(k/k_{\text{H}_2\text{O}}) = sn \quad (15)$$

式中 n 是试剂的亲核能力(自身的固有性质), s 是敏感系数(在水中 $s = 1$). 1972 年 Ritchie^[48]将碳正离子化合物和重碳盐正离子化合物放在一个体系内与亲核试剂进行反应, 发现该反应体系可用一个亲核参数 N_+ 表征, 并且 N_+ 独立于亲电试剂的特性. 这一发现引起了广泛关注, 但后来的研究表明方程(16)缺乏严密的理论依据.

$$\lg(k_n/k_{\text{H}_2\text{O}}) = N_+ \quad (16)$$

1986 年 Mayr 等^[49]提出以二苯甲基正离子(benzhydryliumions)和醌的甲基化物(图 2)(quinone methides)作为参考亲电试剂, 用于标定不同种类的 π -亲核试剂(如烯烃、葱、烯醇等), n -亲核试剂(如胺、醇等)和 σ -亲核试剂(如负氢离子)的亲核性能力. 其反应速度常数用方程(17)关联.

$$\lg k_{20^\circ\text{C}} = S(N + E) \quad (17)$$

式中 $k_{20^\circ\text{C}}$ 是二级速度常数(单位 $\text{M}^{-1} \text{S}^{-1}$), S 是亲核试剂的特定斜率参数, N 是亲核参数, E 是亲电参数.

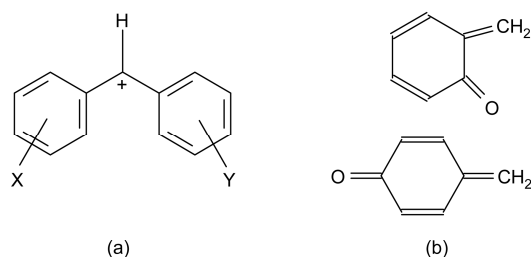


图 2 二苯甲基正离子(a)和醌的甲基化物(b)

最近 Mayr^[50]对新的甲基化物的合成与表征作了深入报导, 并用作亲电试剂参考化合物来构建亲核试剂的亲核性标度. 此后, 更多类型的亲电试剂参考化合物与亲核试剂的反应被提出并加以研究^[51, 52]. 这些方面的研究还包括气相条件下的亲电性和亲核性标度^[53]、有机金属反应的亲电性和亲核性标度^[47], 甚至扩展到自由基的亲电性能和亲核性能定量^[54, 55], 是一个很具活力的研究领域. 图 3 和图 4, 及表 3 和表 4 显示了一些亲核试剂和亲电试剂的例子.

3.2 亲电、亲核能力的理论标度

在亲电性指数和亲核性指数实验测定的同时, 理论上的探索也进展颇快. 对于亲电性指数, Chattaraj 等^[58-60]作了非常全面细致的综述. 1999 年 Parr 等^[61]提出理论参数 ω 作为配体亲电性能力的度量——亲电性指数.

$$\omega = \frac{\mu^2}{2\eta} = \frac{\chi^2}{2\eta} \quad (18)$$

其中 μ , χ 和 η 分别为分子或基团的化学势、电负性和硬度. $\mu = -\chi$, 见本文式(2). 从分子轨道理论的角度, χ 和 η 可表示为如下方程^[62, 63]:

$$\chi = \frac{\epsilon_{\text{HOMO}} + \epsilon_{\text{LUMO}}}{2} \quad (19)$$

$$\eta = \epsilon_{\text{LUMO}} - \epsilon_{\text{HOMO}} \quad (20)$$

式(18)~(20)表明, 试剂的亲核性指数是与分子或基团的前线轨道能量(ϵ)紧密联系的参数. ω 把实验测定的亲电性参数 E 从理论上进行了解释和标度. Chamorro 等^[51, 52]将实验得到的亲电性参数和理论亲

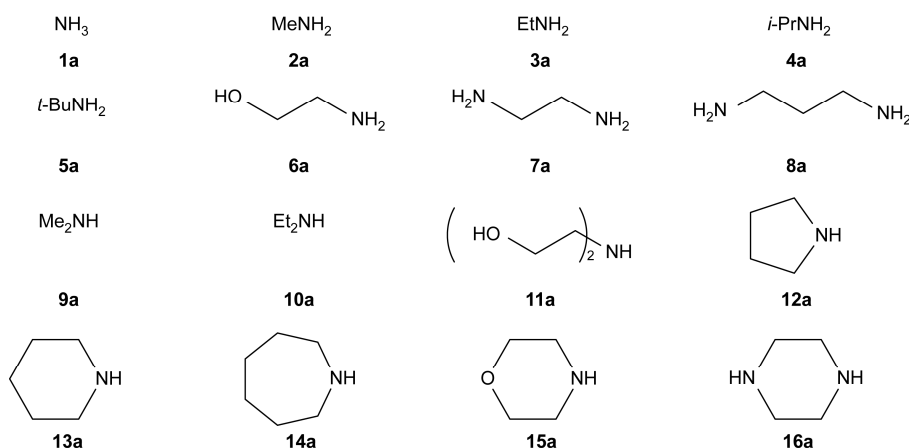


图 3 用作亲核试剂的伯胺和仲胺分子结构(摘自文献[51])

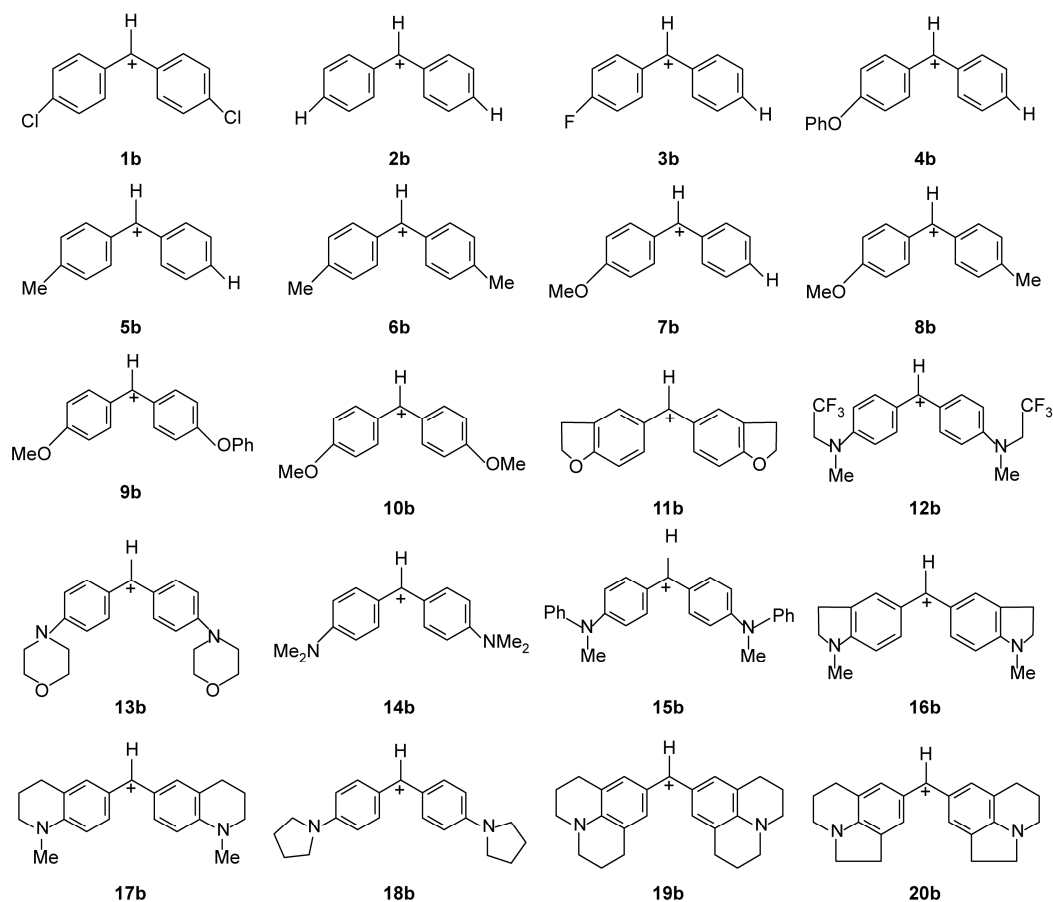


图 4 用作亲电试剂的二甲基正离子分子结构(摘自文献[51])

表 3 由图 3 显示的各种胺的亲核性参数 $N^{[51, 56]}$

胺	亲核性参数 N	胺	亲核性参数 N	胺	亲核性参数 N	胺	亲核性参数 N
1a	9.48	5a	10.48	9a	17.12	13a	18.13
2a	13.85	6a	12.61	10a	14.68	14a	18.29
3a	12.87	7a	13.28	11a	13.00	15a	15.62
4a	12.00	8a	14.02	12a	17.21	16a	17.22

表 4 由图 4 显示二甲基正离子的亲电性参数 $E^{[51, 57]}$

二甲基正离子	亲电性参数 E	二甲基正离子	亲电性参数 E	二甲基正离子	亲电性参数 E	二甲基正离子	亲电性参数 E
1b	6.02	6b	3.63	11b	-1.36	16b	-8.76
2b	5.90	7b	2.11	12b	-3.85	17b	-8.22
3b	5.60	8b	1.48	13b	-5.53	18b	-7.69
4b	2.90	9b	0.61	14b	-7.02	19b	-9.54
5b	4.59	10b	0.00	15b	-5.89	20b	-10.04

电性指数作了对比, 发现两者存在线性关系.

对于试剂的亲核参数 N 的理论定义, 则是 Jaramillo 等^[64]提出. 他以 ω^- 作为试剂的亲核能力标度, 称为亲核性指数, 由式(21)计算.

$$\omega^- = \frac{1}{2} \frac{(\mu_A - \mu_B)^2}{(\eta_A + \eta_B)^2} \eta_A \quad (21)$$

方程(21)的下标 A 表示亲核试剂, B 表示亲电试剂. Jaramillo^[64]认为, 试剂的亲核性指数取决于亲电体系,

不存在唯一的亲核能力的标度. 试剂的亲电性指数是绝对值(由密度泛函理论导出), 而亲核性指数是相对值. Jaramillo^[65]还讨论了试剂的碱性和亲核性的关系, 认为两者存在相关性但不存在比例关系.

郭庆祥和傅尧^[66]从量子化学第一性原理出发, 对各种不同的 π 亲核试剂与模型亲电试剂反应的速率进行研究, 揭示了这些反应过程中化合物结构-亲核性能间的内在联系.

此外, 试剂的亲核性能力研究还包括溶剂中亲核性与电离势的关系^[67]、碳负离子在甲醇中的亲核^[68]、在二甲亚砜中强亲核试剂的亲核参数^[69]、烯胺的亲核参数^[70]、以及金属有机试剂的亲核性参数在烷基化、芳基化的反应性和选择性中的应用^[71]等一系列工作.

亲电性参数和亲核性参数被广泛应用和深入研究的同时, 我们也注意到对这些参数提出的质疑. Mayr^[72]曾提出: 是否存在一般的亲核性标度? 他们认为, 具有通用性的亲核性参数是不存在的, 碳正离子和质子显示出对烯烃、芳烃和胺的选择性, 它们与金属阳离子和卤素分子存在显著的差异性. 然而, 当仅仅以碳亲电试剂作为反应母体的情况下, 在动力学实验基础上得出的亲核试剂活性顺序是有用的. 从上述争议看出, 尽管多种试剂在不同体系中的亲核性已被研究, 对于是否存在试剂的固有亲核性及如何确定其标度的命题, 还需要大量艰苦的探索和非凡的智慧才能得出结论.

4 基团极化效应参数(PEI_X)

极化效应是取代基电子效应的一种, 是基团在电场作用下产生形变而使体系稳定的度量. 图5是点电荷(正或负)对基团X的极化示意图.

理论上^[7], 点电荷 q 与取代基X相互作用产生的稳定能可用式(22)表示.

$$E_{(X)} = \frac{-\alpha q^2}{2Dr^4} \quad (22)$$

其中 α 为取代基X的极化度, r 为点电荷 q 到取代基极化中心的距离, D 是有效介电常数.

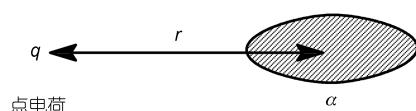


图5 点电荷极化取代基而产生诱导偶极

4.1 基团的极化势

在实际应用式(22)时, 遇到的困难主要是取代基极化度 α 的估算, 以及距离 r 的确定. 为了定量基团的极化效应, Gasteiger^[73, 74]提出方程(23), 并认为电荷诱导-极化稳定性与 α_d 成正比.

$$\alpha_d = \frac{4}{N} \left(\sum_i d^{n_i-1} \cdot \tau_i \right)^2 \quad (23)$$

其中 α_d 是基团的极化度, N 是分子中电子总数目, d 是经验常数值(取0.75), n_i 是反应中心到第 i 个原子之间的最小化学键数, τ_i 是 i 原子对极化度的贡献. 由方程(23)计算的 α_d 在X光电子能谱和胺的质子亲和能中得到应用. 然而, 该方程在确定 τ_i 时需要考虑原子的不同杂化态, 并且 d 的取值缺乏理论依据.

Taft^[7, 10, 11]采用量子化学方法(3-21G//3-21G)计算基团的极化势. 以 CH_3H 和 CH_3X 两个分子为参考, 计算当 $r = 3 \times 10^{-8} \text{ cm}$ 时各分子的极化势PP(图6), 将两者的差值定义为基团X极化效应参数 σ_α (式(24)).

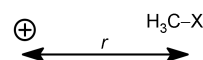


图6 正点电荷对 CH_3X 分子的极化模型

$$\sigma_\alpha = \text{PP}_{(\text{CH}_3-\text{X})} - \text{PP}_{(\text{CH}_3-\text{H})} \quad (24)$$

由该方法计算出的简单基团的极化效应参数 σ_α , 能较好地解释同一体系中胺、醇等化合物的气相酸碱性^[7, 10]. 用量子化学计算较复杂基团极化效应参数, 最大的困难在于点电荷到基团中心距离的确定, 因而无法获得任意基团的极化效应参数, 使该方法的应用受到限制.

4.2 烷基的极化效应指数

为了解决上述难题, 曹晨忠^[75, 76]采用统计方法计算基团的极化效应. 以烷基为例, 将烷基看作由 CH_3 , $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}-$, $-\text{C}<$ 四种基本单元构成, 烷基的极化度看成是组成该烷基的各单元极化度之和. 设第 i 个基本单元的极化度为 α_i , 第 i 个基本单元碳原子到点电荷 q 的平均距离为 r_i , 则式(22)所示基团的极化能就可表示为各单元所产生的极化能之和. 即

$$E_{(R)} = \frac{-q^2}{2D} \sum_i \frac{\alpha_i}{r_i^4} \quad (25)$$

例如, 异丁基($i\text{-Bu}$)的总极化能可由图7所示的方法按式(26)计算:

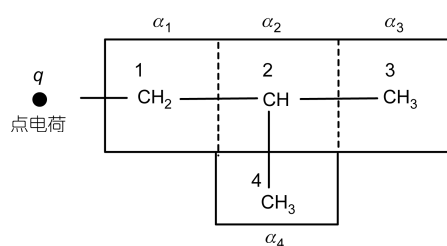


图7 点电荷对异丁基极化的分解示意图

$$E_{(i-\text{Bu})} = \frac{-q^2}{2D} \left(\frac{\alpha_1}{r_1^4} + \frac{\alpha_2}{r_2^4} + \frac{\alpha_3}{r_3^4} + \frac{\alpha_4}{r_4^4} \right) \quad (26)$$

根据 Miller^[77]的实验结果, 烷基中四种基本单元的极化度近似一个常数, $\alpha_i \approx 2.16 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. 如果将烷基中碳链看成自由旋转链, 则点电荷 q 到烷基第 i 个单元之间所包含碳原子个数 N_i 与式(25)中的 r_i 的关系可由式(27)表示.

$$r_i^2 = l^2 \left[N_i \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} - \frac{2 \cos \theta (1 - \cos^{N_i} \theta)}{(1 - \cos \theta)^2} \right] \quad (27)$$

其中 l 为 C-C 键长, θ 为 C 的 sp^3 杂化键角的补角. 结合式(25)和式(27)以及 α_i 和 l 均近似为常数, 则有烷基 R 的极化能为

$$E_{(\text{R})} = K \times \sum \frac{1}{\left[N_i \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta} - \frac{2 \cos \theta (1 - \cos^{N_i} \theta)}{(1 - \cos \theta)^2} \right]^2} \quad (28)$$

这里 $K = -q^2 \alpha_i / (2Dl^4) = -2.16q^2 / (2Dl^4)$.

表5 正烷基的 PEI 及 ΔPEI 值

N	PEI	N_i	ΔPEI	N	PEI	N_i	ΔPEI
1	1.0000	1	1.0000	11	1.2551	11	0.0024
2	1.1405	2	0.1405	12	1.2571	12	0.0020
3	1.1887	3	0.0481	13	1.2587	13	0.0017
4	1.2122	4	0.0235	14	1.2602	14	0.0014
5	1.2260	5	0.0138	15	1.2614	15	0.0012
6	1.2350	6	0.0090	16	1.2625	16	0.0011
7	1.2414	7	0.0064	17	1.2634	17	0.0009
8	1.2461	8	0.0047	18	1.2642	18	0.0008
9	1.2498	9	0.0037	19	1.2650	19	0.0007
10	1.2527	10	0.0029	20	1.2657	20	0.0007

表6 一些原子的极化度 α_i 值

Atom	H	C	N	O	F	Cl	Br	I	Si	S	P
$\alpha_i^{\text{a)}}$	0.6668	1.76	1.10	0.802	0.557	2.18	3.05	5.34	5.38	2.90	3.63

a) 单位: 10^{-24} cm^3 , 来自文献[79]

从式(28)可知, 烷基极化效应的相对大小由右边 $\sum (1/r_i^4)$ 一项决定, 被称为极化效应指数(polarizability effect index, 简写成 PEI). PEI 的计算具有一定的理论依据和物理意义. 表 5 列出了一些正烷基的 PEI 值及增加一个碳原子的 ΔPEI 增量.

Taft^[7]曾用量子化学方法计算了几个简单烷基 (Me, Et, Pr, *i*-Pr, *t*-Bu) 的极化势 σ_α , 如果将它们的 σ_α 值与相应的 PEI 值相关, 得到很好的线性关系(相关系数 $R = 1.000$)^[75].

$$\sigma_\alpha = -0.590 + 0.945\text{PEI} \quad (29)$$

说明 PEI 的计算是合理的, 能定量烷基的极化效应大小.

4.3 基团极化效应参数

对于含杂原子的基团 R_x , 除了碳、氢原子外还有其它原子, 各组成原子的原子极化度差异较大, 式(25)的 α_i 不再近似为常数, 也就得不到式(28)的简洁形式, 必须采用原子极化度对 $E_{(\text{R})}$ 进行修正^[78], 即

$$E_{(\text{R}_x)} = K_m \sum \alpha_i (\Delta\text{PEI}) \quad (30)$$

其中 $K_m = -q^2 / (2Dl^4)$, α_i 为基团 R_x 中第 i 个原子的极化度(单位: 10^{-24} cm^3). 表 6 列出一些原子的极化度 α_i 值.

由于 K_m 是一个常数, 因而对于式(30)只需要计算 $\sum \alpha_i (\Delta\text{PEI})$ 一项就可定量地比较任意基团极化效

表 7 直链烷基 $\text{H}-(\text{CH}_2)_n-$ 的基团极化效应指数 PEI_R 值

n	PEI_R	n	PEI_R	n	PEI_R	n	PEI_R
1	2.0411	6	2.4998	11	2.5531	16	2.5738
2	2.2910	7	2.5163	12	2.5586	17	2.5766
3	2.3906	8	2.5288	13	2.5633	18	2.5790
4	2.4439	9	2.5387	14	2.5673	19	2.5811
5	2.4771	10	2.5466	15	2.5708	20	2.5831

应的相对大小, 采用 PEI_X 表示(称为基团极化效应参数), 以区别烷基极化效应指数 PEI . 即

$$\text{PEI}_X = \sum \alpha_i (\Delta \text{PEI}) \quad (31)$$

表 7 列出了一些直链烷基的 PEI_X 值.

烷基的 PEI_R 与 PEI 有很好的线性关系, 曹晨忠^[78, 80]列举了计算实例, 并讨论了 PEI_R 的可靠性. 同时提出: 当研究的对象中所含基团仅仅限于烷基的情况下, 使用烷基 PEI 比较方便; 而对于涉及到含杂原子的基团, 则须采用 PEI_X 才能比较不同基团的极化效应大小.

应该指出, 用实验方法来定量烷基极化效应也有尝试, 文献[81]曾经报导采用方程(32)来估算烷基的诱导效应和极化效应.

$$\text{IP}_{\text{I(R-X)}} = 13.6 \times \frac{(Z - S'_{\text{I(X)}} - \sum S'_{\text{R(X)}})^2}{n^2} \quad (32)$$

式中 IP_1 是单取代烷烃 RX 的第一电离能, Z 为 X 的原子序数, n 为主量子数, $S'_{\text{I(X)}}$ 是 X 的特征屏蔽-钻穿常数, $S'_{\text{R(X)}}$ 是烷基的取代基效应常数. 由 $S'_{\text{R(X)}}$ 可分离出烷基的诱导效应和极化效应, 结果表明简单烷基的极化效应比诱导效应大. 用式(32)的方法需要事先获得有机化合物第一电离能值, 因而限制了基团极化效应的提取范围.

4.4 极化效应参数的应用

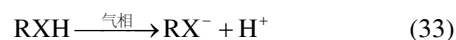
由于极化效应对正、负电荷均可以起到稳定作用, 因而它对化合物性能有着重要的影响, 在解释有机物性能变化时不可替代. 当分子处于外电场作用下或者分子内电荷分布明显不均匀的情况下, 往往需要借助极化效应参数才能得到良好的分子结构-性能相关结果. 下面是极化效应参数应用的一些重要例子.

4.4.1 有机化合物的气相酸碱性

有机化合物在气相离去质子或接受质子属于分

子的固有酸碱性, 其过程如式(33)和式(34)所示, 它不受溶剂效应的影响.

气相酸性:



气相碱性:



人们在实验中观察到一个有趣的现象, 对于醇 ROH , 无论是气相酸性还是气相碱性, 都有同样的强弱顺序: $t\text{-BuOH} > i\text{-PrOH} > \text{EtOH} > \text{MeOH}$. 这种现象用电负性效应无法作出合理解释(该体系内不存在共轭效应), 因为电负性效应对酸性和碱性的影响正好相反, 只能借助极化效应才能作出合理的解释. 曹晨忠^[8, 82, 83]认为 RX 的气相碱性主要取决于两个重要因素: X 原子上的部分电荷(始态效应)和 RXH^+ 的稳定性(终态效应). 前者可以由电负性均衡原理计算, X 上负电荷多利于 RX 接受质子, 增大碱性; 后者用烷基 R 的极化效应参数表示, R 的极化效应大利于 RXH^+ 的稳定, 增大 RX 的碱性. 而 RXH 的气相酸性同样取决于始态效应和终态效应两个重要因素, 只是具体作用有差异: X 上负电荷多不利于 RXH 离去质子, 使酸性减小; R 的极化效应大, 利于 RX^- 的稳定, 利于 RXH 离去质子而增加酸性. 由于气相条件下极化效应的作用大于电负性效应^[81], 所以表观上就得到醇 ROH 的气相酸性和气相碱性具有相同的大小顺序.

例如, 对于脂肪胺、醇和醚等化合物的气相碱性, 曹晨忠^[82, 83]提出如下几个关联方程.

对于 ROH 和 ROR' :

$$\text{PA} (\text{kJ mol}^{-1}) = 379.392 - 827.096q_{\text{O}} + 82.512 \sum \text{PEI} \quad (35)$$

式中 $r = 0.9962$, $s = 2.787$, $n = 18$. 对于脂肪胺:

$$\text{PA} (\text{kJ mol}^{-1}) = 718.499 - 205.506q_{\text{N}} + 59.832 \sum \text{PEI} \quad (36)$$

式中 $r = 0.9942$, $s = 2.902$, $n = 35$. 将脂肪胺、醇和醚放在一起, 得到通用方程(37), 这克服了以往只能对单

个官能团系列化合物气相碱性进行定量相关的不足.

$$\text{PA} (\text{kJ mol}^{-1}) = 2383.5547 - 1060.3351q_x + 59.4247\Sigma\text{PEI} - 117.0142E_x(\text{sp}^3) \quad (37)$$

式中 $r = 0.9978$, $s = 4.398$, $n = 64$. 对于含羟基化合物的气相酸性, 如式(38)所示, Taft^[84]用式(39)进行关联得到很好的结果:

$$\text{XOH} \rightarrow \text{XO}^- + \text{H}^+ (\text{气相}) \quad \Delta G_{\text{acid}}(\text{XOH}) (\text{kJ mol}^{-1}) \quad (38)$$

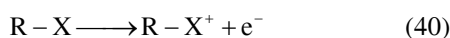
$$\Delta G_{\text{acid}}(\text{XOH}) = 384.5 + 23.4\sigma_a - 73.4\sigma_F - 72.8\sigma_R \quad (39)$$

式中 $r^2 = 0.999$, $s = 0.8$, $n = 25$. 式(39)中 σ_a , σ_F 和 σ_R 分别为基团 X 的极化效应参数、场效应参数和共轭效应参数.

4.4.2 烷烃、单取代烷烃和多卤代烷烃的电离能

有机物分子失去一个电子生成分子正离子所需要的能量就是电离能, 得到一个电子形成分子负离子所需要的能量称为亲和能. 无论分子正离子或分子负离子, 其稳定性都受到分子极化效应的影响, 而且分子极化效应大的既利于分子的电离, 也利于分子的电子亲和.

对于单取代烷烃 RX ($\text{X} = \text{卤素}, \text{OH}, \text{NH}_2, \text{SH}, \text{CHO}, \text{CN}, \text{COOH}$ 等)的电离能 $\text{IP} (\text{eV})$ ^[75]可表示如下:



RX 的电离能可由 X 带的电荷 q_x 和烷基的 PEI 进行定量相关, 例如:

$$\text{RI 系列: IP} = 11.994 + 12.788q_I - 0.9438\text{PEI} \quad (41)$$

式中 $r = 0.9988$, $s = 0.0085$, $n = 9$.

RCHO 系列:

$$\text{IP} = 15.387 + 14.125q_O - 0.9698\text{PEI} \quad (42)$$

式中 $r = 0.9985$, $s = 0.013$, $n = 7$. 如果将胺、醇、醚、硫醇和硫醚等多种化合物放在一个方程内进行关联, 则需考虑分子中 N, O, S 原子各自的电负性 χ_x^0 ^[85], 即

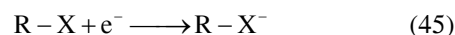
$$\text{IP} = 4.4851 + 3.0727X_x^0 + 7.1702q_x - 1.3949\Sigma\text{PEI} \quad (43)$$

式中 $r = 0.9904$, $s = 0.1303$, $n = 32$. 更进一步, 单取代烷烃 RZ (Z 可以是一个原子也可以是一个基团)的第一电离能 $\text{IP}_{(\text{RZ})} (\text{eV})$ 可以用一个通式进行计算^[86].

$$\text{IP}_{(\text{RZ})} (\text{eV}) = \text{IP}_{(\text{MeZ})} + 1.4544\Delta X_{\text{eq}} - 1.6435\Delta \Sigma \text{PEI}(\text{Ri}) \quad (44)$$

这里 $\text{IP}_{(\text{MeZ})}$ 是取代甲烷 MeZ 的电离能, ΔX_{eq} 是 RZ 和 MeZ 的分子电负性之差, $\Delta \Sigma \text{PEI}(\text{Ri})$ 是烷基 R 与甲基 Me 的极化效应指数之差. 用式(44)对一些单取代烷烃电离能进行计算的结果, 其平均绝对误差只有 0.065 eV.

对于反应式(45)RX 的电子亲和能 E 可表示为式(46)^[75].



$$E = a + b\text{PEI} \quad (46)$$

烷烃分子的电离能与单取代烷烃的电离能不同, 它很难确定电离发生在哪一个碳原子上, 这时需要用分子的几何平均极化效应 GMPEI 来关联^[87]; 烯烃分子的电离首先发生在 $\text{C}=\text{C}$ 键上(如图 8), 因而采用 $\text{C}=\text{C}$ 双键上烷基极化效应的几何平均值 $\text{GMPEI}\pi$ 进行关联^[87].

对于烷烃:

$$\text{IP} (\text{eV}) = 19.497 - 6.9851\text{GMPEI} \quad (47)$$

式中 $r = 0.9865$, $s = 0.119 \text{ eV}$, $n = 21$, $F = 688.28$.

对于烯烃:

$$\text{IP} (\text{eV}) = 10.956 - 0.8667\text{GMPEI}\pi \quad (48)$$

式中 $r = 0.9666$, $s = 0.106 \text{ eV}$, $n = 29$, $F = 383.55$. 可见, 烷烃和烯烃的电离能主要取决于分子的极化效应.

多卤代烷分子中含有多个卤素原子, 难于确定在哪个卤原子上首先发生电离. 武亚新^[44]提出最弱键束缚电子方法, 先找出电离能可能发生的原子(图 9), 然后计算分子的极化效应参数, 结合价电子均衡分子电负性, 得到多卤代烷电离能的定量方程, 见本文式(14).

该方法简单, 有明确的物理意义, 即多卤代烷的电离能主要受分子均衡电负性和分子极化效应的影响. 并且该方法有良好的预测能力, 比量子化学方法的 MOPAC AM1 和 DFT(B3LYP)方法简单有效.

极化效应还可用于定量相关卤代甲烷的内层电子 C_{1s} 结合能 $E_{1,C}$ ^[88],

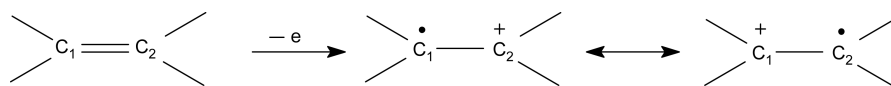


图 8 烯烃电离示意图

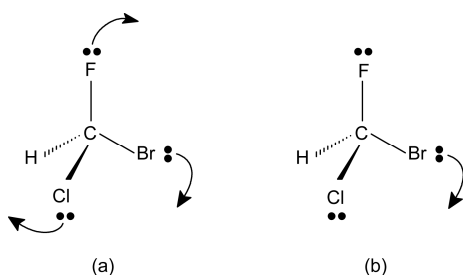


图9 分子CHBrClF的电离示意图. (a) 第一电离能可能发生在分子中每个卤原子上; (b) 第一电离能发生在最弱束缚势能的卤原子上

$$\left(\frac{E_{1,C}}{13.6}\right)^{\frac{1}{2}} \times n_1 = 4.636201 + 0.003616 \sum \Delta EA$$

$$+ 0.001364 \sum \Delta EI$$

$$- 4.27 \times 10^{-5} (\sum \Delta EA) \sum \alpha_x$$

$$- 4.02 \times 10^{-5} (\sum \Delta EI) \sum \alpha_x$$

$$- 0.00093 \sum \alpha_x \quad (49)$$

式中 $r = 0.99985$, $s = 0.000462$, $F = 13854.46$, $n = 27$. 其中EA是原子的电子亲和能, EI是原子的价电子平均能量, α 是原子极化度. 由式(49)计算得到的卤代甲烷内层电子 C_{1s} 结合能 $E_{1,C}$ 与实验测定值的绝对平均误差只有 0.052 eV, 完全在实验误差范围内.

4.4.3 生成焓与键能

研究表明, 烷基的电离能与烷基的极化效应指数有直接关系^[89], 烷基极化效应大的电离能小, 反之电离能大. 根据这一关系, 对于 R_i-R_j 的 C_i-C_j 键和 R_i-H_j 的 C_i-H 键, 利用极化效应指数分别构建化学键的连接矩阵, 解出矩阵的特征根, 可以由得到的特征根定量表示 C_i-C_j 键和 C_i-H 键的键能.

对于 C_i-C_j 键的键连接矩阵 $CM_{ij,m}$:

$$CM_{ij,m} = \begin{bmatrix} PEI(R_i) & 1 \\ 1 & PEI(R_j) \end{bmatrix} \quad (50)$$

其特征根为 X_{1CC} 和 X_{2CC} , 指定 $X_{1CC} < X_{2CC}$, 则 C_i-C_j 键的键能 $BDE(C_i-C_j)$ 如下式所示.

$$BDE(C_i-C_j) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = 376.160 - 162.718 X_{1CC}$$

$$- 0.100 S_{ij} \quad (51)$$

式中 $r = 0.9988$, $s = 1.79$, $n = 7$, $F = 833.73$. 其中 $S_{ij} = (V_i V_j)^2$, 用于度量立体效应对 C_i-C_j 键 BDE 的影响. V_i 和 V_j 分别是 C_i 和 C_j 的顶点度, 即 C_i 和 C_j 所连接碳原

子的个数.

对于 C_i-H 键的键连接矩阵 $CM_{iH,m}$:

$$CM_{iH,m} = \begin{bmatrix} PEI(R_i) & 1 \\ 1 & 0 \end{bmatrix} \quad (52)$$

矩阵 $CM_{iH,m}$ 的特征根是 X_{1CH} 和 X_{2CH} , 指定 $X_{1CH} < X_{2CH}$, 则 C_i-H 键的键能 $BDE(C_i-H)$ 由下式表示.

$BDE(C_i-H) \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = 244.560 - 311.043 X_{1CH}$ (53)
式中 $r = 0.9806$, $s = 2.43$, $n = 8$, $F = 150.38$. 式(51)和(53)可以较好地预测烷烃中 $C-C$ 和 $C-H$ 键的键能, 甚至可以区分同一烷烃分子中不同 $C-C$ 和 $C-H$ 键的细微键能差别.

从烷烃的原子化热 HA 与 $C-C$, $C-H$ 键的关系, 可以将键连接矩阵的特征根与 HA 联系起来:

$$HA = d_1 N_{C-C} + d_2 \sum X_{1CC} + d_3 \sum S_{ij}$$

$$+ d_4 N_{C-H} + d_5 \sum X_{1CH} \quad (54)$$

例如, 对 45 个烷烃的实验测定原子化热相关得到式(55).

$$HA \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = 410.338 N_{C-C} + 47.946 \sum X_{1CC}$$

$$- 0.0729 \sum S_{ij} + 210.575 N_{C-H}$$

$$- 330.841 \sum X_{1CH} \quad (55)$$

式中 $r = 0.999999$, $s = 2.64$, $n = 45$, $F = 5106213$. 烷烃的气相生成焓同样可以用键连接矩阵的特征根定量关联, 见式(56).

$$HFG^0 \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)} = 47.512 N_{C-C} + 51.367 \sum X_{1CC}$$

$$- 0.0785 \sum S_{ij} - 179.626 N_{C-H}$$

$$- 319.885 \sum X_{1CH} \quad (56)$$

式中 $r = 0.9980$, $s = 2.62$, $n = 46$, $F = 2032.55$. 烷基极化效应指数和键连接矩阵的特征根在单取代烷烃 RX 的生成焓估算中同样得到良好的应用. 注意到 RX 与烷烃不同, 它含有极性基团 X, 因而要考虑三部分的贡献: 烷基 R 的贡献 $H(R)$, 取代基 X 的贡献 $H(X)$, 以及 R 与 X 相互作用的贡献 $\phi(R)\phi(X)$, 即

$$\Delta_f H^0(RX) = H(R) + H(X) + \phi(R)\phi(X) \quad (57)$$

Cao 和 Gao 等^[90]结合烷烃生成焓的估算办法, 提出以式(58)表示单取代烷烃的生成焓.

$$\Delta_f H^0(RX) = a \sum X_{1CC} + b N_{C-C} + c \sum X_{1CH}$$

$$+ d N_{C-H} + e \sum S_{ij} + f H(X)$$

$$+ g PEI(R) \times \chi_X + k \chi_X \quad (58)$$

以 $X = F, Cl, Br, I, OH, SH, NO_2, CN, NH_2, CHO$ 和

COOH 等多种单取代烷烃 RX, 共 114 个化合物的液相生成焓进行关联, 得到

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(\text{RX}, \text{l}) = & -39.5001 \sum X_{\text{ICC}} + 33.5508 N_{\text{C-C}} \\ & - 0.0789 \sum X_{\text{ICH}} - 25.7087 N_{\text{C-H}} \\ & + 0.1557 \sum S_{ij} + 0.9976 H(\text{X}) \\ & - 27.6642 \text{PEI}(\text{R}) \times \chi_{\text{X}} \\ & + 31.5043 \chi_{\text{X}}\end{aligned}\quad (59)$$

式中 $r = 0.9999$, $s = 2.87 \text{ kJ mol}^{-1}$, $n = 114$, $F = 61576$. 最近, 武亚新^[91]将单取代烷烃 RX 扩展到更大的范围 ($\text{X} = \text{OH}, \text{SH}, \text{NH}_2, \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}, \text{NO}_2, \text{CN}, \text{CHO}, \text{COOH}, \text{CH}_3, \text{CH}=\text{CH}_2, \text{C}\equiv\text{CH}, \text{Ph}, \text{COCH}_3, \text{COOCH}_3$), 提出更简洁的方程(60)来估算其生成焓.

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ(\text{RX}) - h[\text{X}] = & -20.5682 N_{\text{C}} + 0.9607 \text{IPI}(\text{X}) \\ & \times \text{PEI}(\text{R}) - 68.5445 \Delta \text{PEI}(\text{R})\end{aligned}\quad (60)$$

式中 $r = 0.9989$, $s = 3.51 \text{ kJ mol}^{-1}$, $n = 220$, $F = 149914.82$. 其中 $h[\text{X}]$ 为取代基 X 对生成焓的贡献, $\text{IPI}(\text{X})$ 为相互作用势指数, $\Delta \text{PEI}(\text{R})$ 是支链烷基与直链烷基的极化效应指数的差值.

此外, 利用烷基极化效应指数作为参数进行单取代烷烃的沸点、密度和折光率的定量相关都能得到良好的结果^[78, 92].

极化效应在键能估算中的一个重要应用, 就是单取代烷烃 RX 中的 C-X 键能的估算. 实验观察得到一个非常有趣的现象: R-X (例如 $\text{R} = \text{Me}, \text{Et}, i\text{-Pr}, t\text{-Bu}$) 分子中 C-X 的键离解能(BDE)具有不同的变化趋势. 例如烷烃 R-H 中的 C-H 键离解能为 $\text{Me-H} > \text{Et-H} > i\text{-Pr-H} > t\text{-Bu-H}$, 而醇 R-OH 中 C-O 的 BDE 次序为 $\text{Me-OH} < \text{Et-OH} < i\text{-Pr-OH} < t\text{-Bu-OH}$, 两者正好相反. 为解释这些现象提出了不同的观点^[93-98], 但均无法对上述现象作出一致的合理解释. 曹晨忠^[99, 100]引入分子内极化效应, 使上述现象得到统一的解释. 曹晨忠认为, R-X 的键离解能可归因于三个主要因素: C-X 固有键能, 1,3 成对排斥和分子内电荷-诱导偶极. 其中分子内电荷-诱导偶极由烷基 R 的极化效应参数

和 X 基团上所带的部分电荷 Q_{X} 的乘积 $[(\alpha_{\text{R}} - \alpha_{\text{Me}})Q_{\text{X}}]$ 表示, 并推导出方程(61)表示 R-X 键能变化.

$$\begin{aligned}\text{BDE}(\text{R}-\text{X}) = & a + b \Delta n_{\text{C-C-X}} \frac{r_{\text{X}} + r_{\text{C}}}{r_{\text{X}}} \\ & + c \text{BDE}(\text{Me}-\text{X}) + d(\alpha_{\text{R}} - \alpha_{\text{Me}})Q_{\text{X}}\end{aligned}\quad (61)$$

以方程(61)为模型, 对化合物 R-X ($\text{X} = \text{H}, \text{CN}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OH}, \text{NH}_2$, 和 OMe) 的 C-X 键能 $\text{BDE}(\text{R}-\text{X})$ 进行相关得到方程(62).

$$\begin{aligned}\text{BDE}(\text{R}-\text{X}) = & 0.2560 - 0.6149 \Delta n_{\text{C-C-X}} \frac{r_{\text{X}} + r_{\text{C}}}{r_{\text{X}}} \\ & + 0.9976 \text{BDE}(\text{Me}-\text{X}) \\ & - 64.3672(\alpha_{\text{R}} - \alpha_{\text{Me}})Q_{\text{X}}\end{aligned}\quad (62)$$

式中 $r = 0.9995$, $s = 0.61 (4.184 \text{ kJ mol}^{-1})$, $n = 33$, $F = 9534.91$. 方程(62)较好地解释了 R-X 键 BDE 的不同变化趋势, 并且具有良好的预测能力. 实验值与计算值之间的标准偏差为 $0.61 (4.184 \text{ kJ mol}^{-1})$, 落在实验误差范围内.

4.4.4 在某些反应速率中的应用

烯烃的自由基加成或亲电加成反应的活性与 π 键的电离能有密切关系. 研究表明, 烯烃 π 电子的电离能可由 C=C 双键上烷基极化效应的几何平均值 $\text{GMPEI}\pi$ 进行关联^[87]. 由此, 曹晨忠^[101]推导出烯烃与羟基自由基 HO 加成活性受 $\text{GMPEI}\pi$ 控制:

$$\begin{aligned}-\lg(k_{\text{OH}}) = & 12.1349 - 1.34349 \text{GMPEI}\pi \\ & + 0.211971(\text{GMPEI}\pi)^2\end{aligned}\quad (63)$$

式中 $r = 0.9742$, $s = 0.0548$, $n = 27$, $F = 223.8424$. 对于含环丙基的烯烃(图 10)与溴的加成速率 $\lg k_{\text{Br}_2}$, 可由 π 键两端碳原子所连基团极化效应指数 $\text{PEI}(\text{L})$ 和 $\text{PEI}(\text{S})$ 关联, 如式(64)所示.

$$\lg k_{\text{Br}_2} = -13.6141 + 5.7811 \text{PEI}(\text{L}) + 0.5457 \text{PEI}(\text{S})\quad (64)$$

式中 $r = 0.9991$, $s = 0.0971$, $n = 6$, $F = 820.94$. 袁华^[102]提出, 影响 Y-取代苯基-X-取代苯甲酸酯($\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Y}$)的氨解反应速率 k_{N} 的主要因素有: 取代基 X

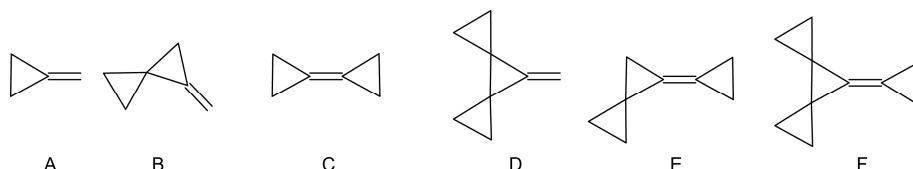


图 10 某些含环丙基烯烃的分子结构

的 Hammett 常数 σ_X , Y-C₆H₄OH 的 pK_a 和取代基 X, Y 的 PEI. 用这几个参数对 $\lg k_N$ 建立多元线性回归模型, 得到了良好的相关结果.

$\lg k_N = 9.4991 + 0.9277\sigma_X - 1.1826pK_a - 11.2093PEI$ (65)
式中 $r = 0.9966$, $s = 0.15$, $n = 18$, $F = 675.44$. 分析表明, Y-C₆H₄OH 的 pK_a 对 $\lg k_N$ 的影响最大, 而取代基 X 的 Hammett 常数 σ_X 影响最小, 取代基 X, Y 的 PEI 的影响是 σ_X 的 6 倍. 该研究可为有机合成和生化反应中酯的氨解反应速率的预测和控制提供有价值的理论参考.

对于醛酮类化合物的“C=O”双键与亲核试剂发生加成反应的速率, 通常认为与羰基 C 原子上所带的电荷有关. 袁华等^[103]采用羰基碳上所连基团的极化效应参数和氧的极化效应参数为主对角元, 构建键连接矩阵. 解出其矩阵的特征根, 利用拓扑量子方法计算出 C=O 基团 C 原子上的部分电荷 Q_C , 关联 NaHSO₃ 对 R¹R²C=O 亲核反应速率 $k_{C=O}$, 得到

$$k_{C=O} = 747.2749 - 405.2060Q_C \quad (66)$$

式中 $r = 0.9954$, $s = 2.7$, $n = 4$, $F = 214$. 从上述例子可以看出, 在化学反应中涉及到反应中间体稳定性与基团极化效应相关的情况下, 极化效应可用于解释和估算反应速率的变化规律.

4.4.5 水溶解性和色谱保留值

有机分子处于水溶液中会受到水分子电场的作用, 在色谱柱中流动会受到柱填充物分子电场的作用. 处于环境分子电场作用下的有机分子产生极化效应, 从而影响有机物的水溶解性和色谱保留值.

如果将单官能团化合物 RX 放入水中, 就会发生如图 11 所示的作用^[104].

文献[104]用憎水指数 HBI 来度量烷基的憎水能力,

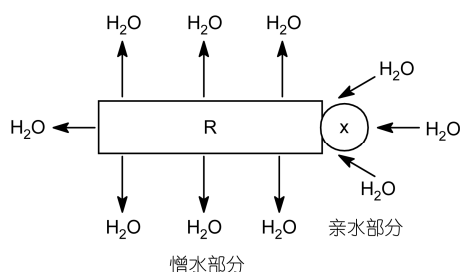


图 11 RX 分子与水分子作用示意图

$$HBI = N(PEI_{直N}/PEI_{支N}) \quad (67)$$

其中 N 表示烷基的碳原子数目, $PEI_{直N}$ 表示直链烷基的极化效应指数, $PEI_{支N}$ 为支链烷基的极化效应指数. 例如, 各种脂肪醇 ROH 的水溶解度 S (mol dm^{-3}) 与其分子中烷基 HBI 的关系为:

$$-\lg S = -2.4142 + 0.5983HBI \quad (68)$$

式中 $r = 0.9960$, $s = 0.08932$, $n = 39$. 对于 ROH, R¹OR², R¹COOR², R¹COR² 等各类有机物在正辛醇/水中的分配系数 ($\lg P$) 与所连烷基的 HBI 均可表示为如下关系:

$$\lg P = a + b \sum HBI \quad (69)$$

将烷烃和醇两类不同官能团的有机化合物的水溶解度 $-\lg S$ (或在正辛醇/水中的分配系数 $\lg P$) 用一个方程关联起来^[76]:

$$-\lg S = 0.2116 + 0.16135SBL - 1.535(\Delta MPEI) - 3.079D_{OH} \quad (70)$$

式中 $r = 0.994$, $s = 0.167$, $n = 60$.

$$\lg P = -0.0681 + 0.1335SBL - 1.241(\Delta MPEI) - 1.401D_{OH} \quad (71)$$

式中 $r = 0.992$, $s = 0.124$, $n = 54$. 其中 SBL 为分子中化学键键长总和, $\Delta MPEI$ 为支链分子与直链分子的分子极化效应指数之差, D_{OH} 是羟基的指示变量, 分子中有一个羟基时取值为 1, 烷烃中没有羟基则取值为 0. 该方法还可以扩展到多环芳烃^[105, 106]、卤代烷^[107]等水溶性的估算.

单取代烷烃 RX (X = OH, NH₂, SH, Cl, Br, I) 的气相色谱保留时间, 也受到烷基 R 的极化效应的影响, 文献[108]测定了一系列 RX 化合物的气相色谱保留时间 Rt_{exp} , 并采用了烷基 PEI 作为参数之一, 得到定量相关方程(72).

$$\begin{aligned} \ln Rt_{exp} = & -0.901570EVM - 2.639060PEI \\ & + 3.074454w + 4.921195\Delta N_H \\ & - 1.706380 \end{aligned} \quad (72)$$

式中 $r = 0.9948$, $s = 0.0991$, $n = 37$, $F = 775.1337$.

刘凤萍等^[109~113]还用 PEI 构造不同的分子结构参数, 广泛关联有机物的气相色谱保留值和响应因子, 都得到良好的结果.

应该指出, 虽然 PEI 在烃类和单取代烷烃性能相关中得到广泛应用, 然而在更复杂的体系及多官能团化合物的性能相关还报导不多, 值得进一步深入研究.

5 激发态取代基参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$

芳环上取代基电子效应的定量最早由 Hammett^[3] 提出, 即 Hammett 电子效应常数 σ_p , σ_m 等, 并得到广泛应用^[9, 114]. 该参数在分子处于基态和极性状态下应用情况良好, 但在自由基化学和分子处于激发态的状况下使用不太成功. 20 世纪 80 年代前后, 人们注意到, 自由基中间体的稳定性和反应活性采用 Hammett 常数关联不太适合, 常常得不到预期结果. 因而, 认为存在一种新的稳定性因素, 它独立于基态下的极性参数, 称之为自旋离域效应^[15, 115-120]. 在自旋离域效应的研究领域, 蒋锡夔等^[15]作出了重要贡献, 他们把基团的极性效应和自旋离域效应有效分离开来, 确定了一系列取代基的自旋离域效应常数 $\sigma_{\text{J}}^{\bullet}$, 并用于取代苯乙烯的二聚反应和有机化合物紫外吸收光谱的定量相关.

进一步深入分析有机化合物在基态、自由基状态和激发态分子轨道的电子分布, 就会发现它们之间是有区别的. 基态下分子的前线轨道中电子均成对, 自由基中存在单电子, 激发态下有两个单电子(见图 12). 因而三种状态下, 取代基所起的作用应有差别. 于是, 曹晨忠^[121]提出激发态取代基常数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$, 用以区别基态和自由基状态下的取代基常数.

由此可见, 芳环上取代基效应的定量大体上分为三种类型: ① 基态的取代基常数, ② 自由基取代基常数, ③ 激发态取代基常数. 第①类常数的典型代表有 Hammett 常数 σ_p , σ_m 等, 第②类常数的典型代

表有蒋锡夔的自旋离域效应常数 $\sigma_{\text{J}}^{\bullet}$, 关于这两类常数的提取及应用已经有很好的综述^[9, 15, 114, 115], 这里重点介绍激发态取代基常数.

5.1 激发态取代基常数的提取

Cao^[121]认为, 分子紫外吸收光谱能量可以衡量取代基对激发态的稳定能力, 因而采用苯(PhH)和取代苯(PhY)K-带紫外吸收光谱能量(单位: eV, $1 \text{ cm}^{-1} = 1.23981 \times 10^{-4} \text{ eV}$)的差值, 来表示取代基 Y 对激发态所起作用的大小, 称为激发态取代基常数, 以符号 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 表示. 即,

$$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}} = E_{\text{UV(Y)}} - E_{\text{UV(H)}} \quad (73)$$

其中 $E_{\text{UV(H)}}$ 和 $E_{\text{UV(Y)}}$ 分别为苯和取代苯的紫外吸收最大吸收波长 λ_{max} (K-带)的能量. 例如, 苯和苯酚(PhOH)的 λ_{max} 分别为 203.5 nm 和 210 nm^[122], 即 6.09(eV)和 5.90(eV). 因而, 羟基的激发态取代基常数值为:

$$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}} = 5.90 - 6.09 = -0.19 \quad (74)$$

仅仅依赖单取代苯的紫外吸收能量计算基团的 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$, 得到的数据较少. 根据蒋锡夔^[123]研究结果, 对位取代苯乙烯这类化合物(Y-STs)紫外吸收能量受到极性的影响很小, 基本上可以忽略. 由此, 以取代苯乙烯(Y-ST)和苯乙烯(H-ST)紫外吸收光谱能量的差值, 也可得到以苯乙烯作为参考点的另一标度下的激发态取代基常数 $\sigma_{\text{CC(Y-ST)}}^{\text{ex}}$.

$$\sigma_{\text{CC(Y-ST)}}^{\text{ex}} = E_{\text{UV(Y-ST)}} - E_{\text{UV(H-ST)}} \quad (75)$$

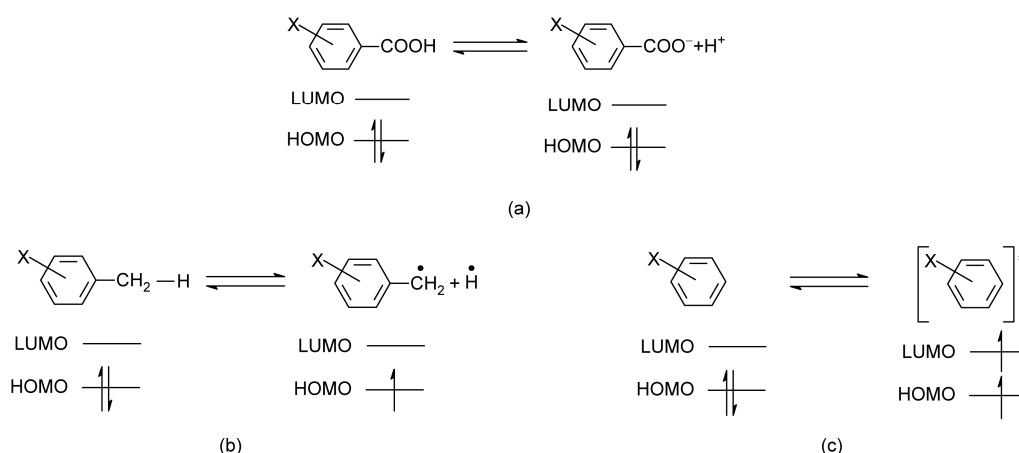


图 12 分子在不同状态下的电子分布情况. (a) 基态(极性参数); (b) 自由基状态(自旋离域参数); (c) 激发态(激发态参数)

研究表明, $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 和 $\sigma_{\text{CC(Y-ST)}}^{\text{ex}}$ 成比例关系. 例如, 以基团 OMe, Me, H, Cl, CN, F 和 COOMe 的 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 与它们的 $\sigma_{\text{CC(Y-ST)}}^{\text{ex}}$ 值进行关联, 得到:

$$\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}} = 2.26 \sigma_{\text{CC(Y-ST)}}^{\text{ex}} \quad (76)$$

式中 $r = 0.9913$, $s = 0.0397$, $n = 7$, $F = 340.63$. 将方程 (75) 和 (76) 结合起来, 就可得到更多基团的 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 值.

最近, Cao^[124] 又以 3,4'-二取代二苯乙烯衍生物为模型化合物, 采取固定 3-位基团, 变换 4'-位基团的办法合成系列化合物, 测定这些化合物紫外吸收光

谱能量. 然后采用文献[125]给出的 4,4'-二取代二苯乙烯化合物的紫外吸收光谱能量的定量方程, 对这些化合物紫外吸收光谱能量进行数据拟合, 寻找最优方程来得到间位取代基的 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$. 并将对位基团和间位基团的激发态取代基常数分别用 $\sigma_{\text{CC(p)}}^{\text{ex}}$ 和 $\sigma_{\text{CC(m)}}^{\text{ex}}$ 进行区分. 表 8 列出一些基团的 $\sigma_{\text{CC(p)}}^{\text{ex}}$ 和 $\sigma_{\text{CC(m)}}^{\text{ex}}$ 值.

图 13 是对位取代基的 Hammett 常数 σ_p 与激发态取代基常数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 的相互关系图. 从图可以看出, $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 是独立于 σ_p 的一类新参数, 即取代基对分子激发态所起的作用不同于对分子基态所起的作用.

表 8 一些基团的 $\sigma_{\text{CC(p)}}^{\text{ex}}$ 和 $\sigma_{\text{CC(m)}}^{\text{ex}}$ 常数值

No.	Substituent	$\sigma_{\text{CC(m)}}^{\text{ex}}$ a)	$\sigma_{\text{CC(p)}}^{\text{ex}}$ b)	No.	Substituent	$\sigma_{\text{CC(m)}}^{\text{ex}}$ a)	$\sigma_{\text{CC(p)}}^{\text{ex}}$ b)
1	NH ₂		-0.88	20	Cl	0.02	-0.22
2	OH		-0.19	21	Br	-0.03	-0.33
3	SH		-0.82	22	I		-0.56
4	CHO		-1.09	23	CN	0.56	-0.70
5	NEt ₂		-1.31	24	MeCO		-1.13
6	H	0.00	0.00	25	SiMe ₃		-0.13
7	NO ₂		-1.17	26	<i>t</i> -Bu		-0.17
8	CH=CH ₂		-1.13	27	MeSO ₂		-0.43
9	NHEt		-1.06	28	MeSO		-0.60
10	CCH		-1.05	29	Me	-0.03	-0.17
11	SO ₂ NH ₂		-0.39	30	COOMe		-0.69
12	COOH		-0.70	31	OCOMe		-0.08
13	CF=CF ₂		-0.92	32	SMe		-1.40
14	C(Me)=CH ₂		-0.98	33	CF ₃	0.09	-0.12
15	CH(OH)CH ₂ COOPr		-0.17	34	<i>c</i> -Propanyl		-0.34
16	CH(OH)CH ₂ CCH		-0.15	35	CONH ₂		-0.61
17	Et		-0.13	36	Ph		-0.86
18	OMe	0.10	-0.50	37	NMe ₂		-1.81
19	F	0.02	0.06	38	PhO	0.00	-1.52

a) 来自文献[124]; b) Et 的 $\sigma_{\text{CC(p)}}^{\text{ex}}$ 来自文献[126], PhO 的 $\sigma_{\text{CC(p)}}^{\text{ex}}$ 按文献[121]方法计算, 其它基团的 $\sigma_{\text{CC(p)}}^{\text{ex}}$ 来自文献[121]

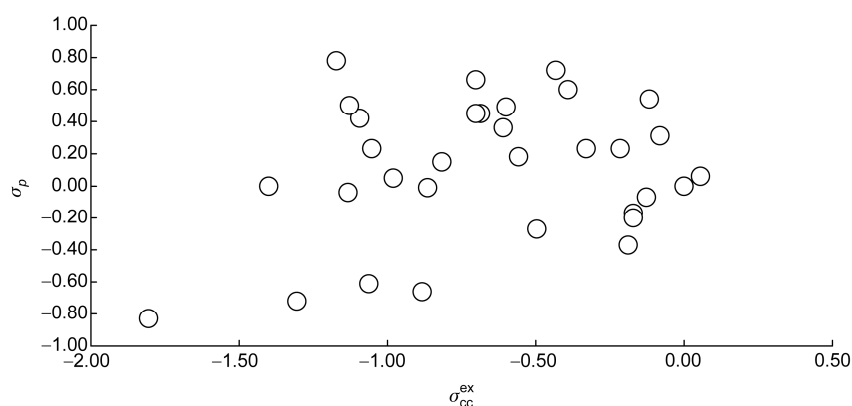


图 13 对位取代基的 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 对 Hammett 常数 σ_p 作图

5.2 激发态取代基常数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 的应用

Cao^[121]采用 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 参数对多种取代苯紫外吸收能量的测定值^[127]进行定量相关分析, 同时比较了多种基态极性效应参数、自旋离域效应参数与取代苯紫外吸收能量的相关性, 得到的结果以激发态取代基参数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 的相关性最好。

5.2.1 对位二取代苯紫外吸收能量的相关

Chen^[128]对 1,4'-二取代苯 XPhY 紫外吸收能量 ν_{max} (cm^{-1}) 与 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 进行定量相关分析, 得到:

$$\nu_{\text{max}} = 48828.75 + 7541.04 \sum \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}} + 3209.85 \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{XY}) \quad (77)$$

式中 $r = 0.9805$, $s = 672.27$, $n = 80$, $F = 956.05$.
 $\sum \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}} = \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X}) + \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{Y})$; $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{XY}) = \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{X}) \cdot \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{Y})$,
 表示基团 X 和 Y 的相互作用项。

Chen^[128]还对比了基态极性效应常数 σ_{mb} , σ^+ , σ_p , 以及自旋离域效应常数 $\sigma_{\text{J}}^{\bullet}$ 、 $\sigma_{\text{C}}^{\bullet}$ 等多种参数与 ν_{max} 的相关性, 结果表明, 以激发态取代基常数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 的相关性最好。用 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 对 *p*-取代苯基化合物的荧光发射光谱进行定量相关, 同样得到很好的结果^[129]。

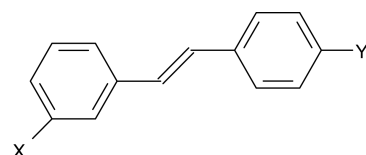
5.2.2 二苯乙烯类紫外吸收能量的相关

二苯乙烯化合物, 共轭链比 1,4'-二取代苯更长, 取代基对其紫外吸收能量的影响明显。Chen^[126]合成一系列分子骨架为 XPh(CH=CHPh)_{*n*}Y ($n = 0, 1, 2$) 的同系物, 并测定它们的紫外吸收能量 ν_{max} , 加上搜集到的部分化合物的 ν_{max} 一并进行定量相关分析, 得到该类化合物紫外吸收能量 ν_{max} 的通用关联方程:

$$\begin{aligned} \nu_{\text{max}} = & 8827.27 + 0.0686 \sum \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}} \cdot \nu_{\text{max, parent}} \\ & - 0.0117 (-1)^n \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}(\text{XY}) \cdot \nu_{\text{max, parent}} \\ & + 0.7246 \nu_{\text{max, parent}} \end{aligned} \quad (78)$$

式中 $r = 0.9937$, $s = 506.22$, $n = 101$, $F = 2559.63$.
 $\nu_{\text{max, parent}}$ 为 X, Y 均为 H 原子的母体分子紫外吸收最大波长的能量。经实验证实, 方程(78)有良好的预测能力。

Cao^[124]合成了 61 种 3,4'-二取代二苯乙烯衍生物 (图 14), 并将含有对位和间位取代的二取代二苯乙烯衍生物 (*p*-XPhCH=CHPhY-*p* 和 *m*-XPhCH=CHPhY-*p*) 的紫外吸收能量定量相关, 得到方程(79)。图 15 是其紫外吸收能量 ν_{max} 计算值对实验值作图。



X = MeO, Y = NMe₂, MeO, Me, H, Cl, CF₃, CN
 X = Me, Y = NMe₂, MeO, Me, F, H, Cl, CF₃, CN
 X = F, Y = NMe₂, MeO, Me, F, H, Cl, CF₃, Et, CN
 X = Cl, Y = NMe₂, MeO, Me, F, H, Cl, CF₃, CN
 X = Br, Y = MeO, Me, F, H, Cl, CF₃, CN
 X = CF₃, Y = NMe₂, MeO, Me, F, H, Cl, CF₃, CN
 X = CN, Y = MeO, Me, F, H, Cl, CF₃, CN
 X = PhO, Y = MeO, Me, F, H, Cl, CF₃, CN

图 14 3,4'-二取代二苯乙烯衍生物分子结构

$$\begin{aligned} \nu_{\text{max}} = & 32465.48 + 2233.558(\sigma_{\text{CC}(m/p)}^{\text{ex}}(\text{X}) + \sigma_{\text{CC}(p)}^{\text{ex}}(\text{Y})) \\ & + 1806.125 \sigma_{\text{CC}(m/p)}^{\text{ex}}(\text{X}) \cdot \sigma_{\text{CC}(p)}^{\text{ex}}(\text{Y}) \end{aligned} \quad (79)$$

式中 $r = 0.9864$, $s = 213.80$, $n = 86$, $F = 1498.14$ 。

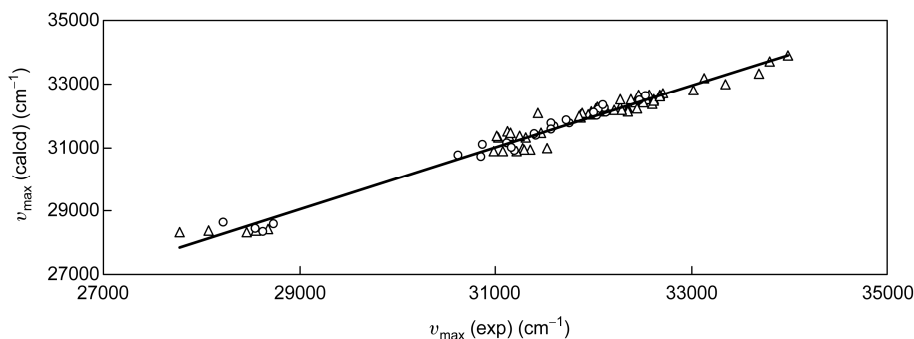


图 15 3,4'-二取代二苯乙烯(Δ)和 4,4'-二取代二苯乙烯($\circ$)紫外吸收能量 ν_{max} 计算值对实验值作图

为检验方程(79)的预测能力, Cao^[124]另外合成了 18 个 3,3'-二取代二苯乙烯衍生物, 并测定它们的紫外吸收波长 $\lambda_{\max}$. 然后用式(79)计算它们的紫外吸收能量 $\nu_{\max}$, 再换算成波长 $\lambda_{\max}$, 结果计算值与测定值的绝对平均误差只有 0.86 nm, 落在实验误差范围以内.

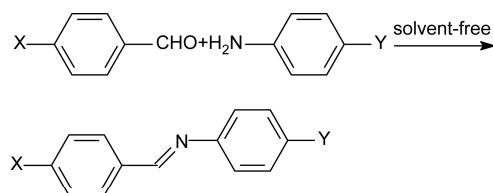
5.2.3 4,4'-二取代氮苄叉苯胺紫外吸收能量的相关

就母体分子骨架而言, 4,4'-二取代氮苄叉苯胺 p -XPhCH=NPhY- p 与 4,4'-二取代二苯乙烯衍生物 p -XPhCH=CHPhY- p 非常相似, 但前者的两个苯环以极性 C=N 键作为桥键连接而成, 这使得母体分子骨架具有极性. 因而, 取代基 X 和 Y 对上述两类化合物的性能影响存在差异. Chen^[130]合成一系列 p -XPhCH=NPhY- p 衍生物(图 16), 并测定它们的紫外吸收能量.

定量相关研究结果表明, 与二取代二苯乙烯衍生物不同, 在 4,4'-二取代氮苄叉苯胺紫外吸收能量的相关中必须同时考虑取代基效应的基态极性参数和激发态参数两者的影响. 此外, 还观察到了基团 X, Y 之间的交叉相互作用. 所得的关联方程为:

$$\begin{aligned} \nu_{\max} = & 32119.79 - 718.51\sigma_p(X) + 1197.18\sigma_p(Y) \\ & - 1017.23\Delta\sigma_p^2 + 1632.49\sum\sigma_{cc}^{ex} \\ & - 229.53(\Delta\sigma_{cc}^{ex})^2 \end{aligned} \quad (80)$$

式中 $r = 0.9876$, $s = 358.46$, $n = 72$, $F = 523.89$. $\Delta\sigma_p^2 = [\sigma_p(X) - \sigma_p(Y)]^2$; $(\Delta\sigma_{cc}^{ex})^2 = [\sigma_{cc}^{ex}(X) - \sigma_{cc}^{ex}(Y)]^2$, 称为



X = Me₂N, Y = Me₂N, MeO, Me, H, F, Cl, CF₃, CN
 X = MeO, Y = Me₂N, MeO, Me, H, F, Cl, CF₃, CN
 X = Me, Y = Me₂N, MeO, Me, H, F, Cl, CF₃, CN
 X = H, Y = Me₂N, MeO, Me, H, F, Cl, CF₃, CN
 X = F, Y = Me₂N, MeO, Me, H, F, Cl, CF₃, CN
 X = Cl, Y = Me₂N, MeO, Me, H, F, Cl, CF₃, CN
 X = CF₃, Y = Me₂N, MeO, Me, H, F, Cl, CF₃, CN
 X = CN, Y = Me₂N, MeO, Me, H, F, Cl, CF₃, CN
 X = NO₂, Y = Me₂N, MeO, Me, H, F, Cl, CF₃, CN

图 16 4,4'-二取代氮苄叉苯胺的合成路线

基团 X, Y 之间的交叉相互作用. Chen^[130]还验证了式(80)的预测能力.

5.2.4 二苯乙烯类紫外吸收能量的溶剂效应

方程(80)表明, 4,4'-二取代二苯乙烯衍生物 p -XPhCH=CHPhY- p 骨架的桥连键 CH=CH 改变成 CH=N 键形成 4,4'-二取代氮苄叉苯胺化合物 p -XPhCH=NPhY- p 以后, 就必须考虑取代基效应的基态极性参数和激发态参数两者对紫外吸收能量的影响. 然而, 将 4,4'-二取代二苯乙烯衍生物 p -XPhCH=CHPhY- p 置于不同性能的溶剂中测定其紫外吸收能量时, 理论上应当考虑溶剂效应的影响. 这时, 激发态取代基常数是否仍然有效, 曹晨忠^[125, 131]对该问题进行了深入研究. 他们合成 25 个反式 4,4'-二取代二苯乙烯化合物(见图 17), 测定了这些化合物在环己烷、乙醚、三氯甲烷、乙腈和醇等 10 多种溶剂中紫外吸收光谱的最大波长, 共得到 242 个实验数据. 得到不同溶剂中的定量相关方程见表 9.

考虑溶剂效应, 将各种溶剂中测定的紫外吸收能量归并成一个数据集, 得到统一的定量相关方程为:

$$\begin{aligned} \nu_{\max} = & 32440.19 + 2027.815\sum\sigma_{cc}^{ex} \\ & + 1358.551\sigma_{xy} - 56.4827\lg P \end{aligned} \quad (81)$$

式中 $r = 0.9920$, $s = 128.61$, $n = 242$, $F = 4917.70$. σ_{xy} 是基团 X, Y 的 Hammett 常数之乘积^[16], 即 $\sigma_{xy} = \sigma_{p(X)} \times \sigma_{p(Y)}$; P 为溶剂在水/正辛醇中的分配系数, 用于度量溶剂效应.

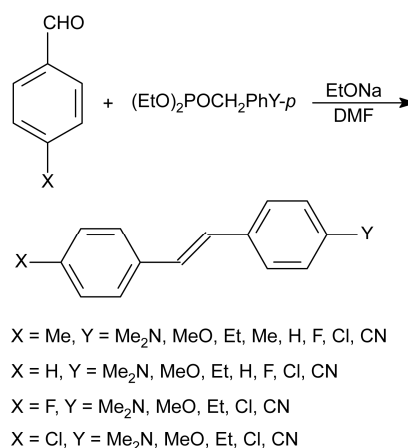


图 17 反式 4,4'-二取代二苯乙烯化合物的合成路线

表 9 4,4'-二取代二苯乙烯在各种溶剂中的 $\nu_{\max}$ 对参数 $\Sigma\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 和 σ_{XY} 相关结果^[125, 131]

溶剂 ^{a)}	$\nu_{\max} = a' + b' \Sigma \sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}} + c' \sigma_{\text{XY}}$			r	s	F	n
	a'	b'	c'				
C ₆ H ₁₂	32284.33	1917.317	1414.417	0.9973	92.20	2050.57	25
Et ₂ O	32434.96	1987.815	1292.186	0.9960	116.19	1374.67	25
CHCl ₃	32137.20	2068.629	1461.726	0.9973	99.77	2035.87	25
CH ₃ CN	32504.47	2136.914	1578.166	0.9945	147.45	995.99	25
C ₂ H ₅ OH	32397.20	2001.540	1354.227	0.9965	109.46	1581.48	25

a) 共用 14 种醇, 表 9 中仅以乙醇为代表进行回归分析

从研究结果来看, 激发态取代基常数 $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ 确实表达了分子处于激发态状态下取代基所起的作用, 能较好地定量关联有机化合物的紫外吸收能量。目前, 该常数还没有极性参数那么丰富, 尤其间位取代基的激发态取代基常数还很缺乏, 影响到该参数的进一步应用。另外, 在更广泛的领域使用激发态取代基常数是否也有效, 比如在光化学反应中对反应速率常数的关联情况, 都有待深入研究。

6 立体屏蔽效应

有机化学中, 通常将立体效应归类为三种张力^[20]: Prelg 张力、Baeyer 张力和 Pitzer 张力。Prelg 张力是由大体积的原子或基团拥挤在一起而产生的相互排斥力; Baeyer 张力是由键角变形产生的张力; Pitzer 张力是由 σ 键旋转产生的扭转变形。为定量上述立体效应, 提出了不同的参数方法, 曹晨忠^[8]对这些方法作了比较全面的介绍。

进一步研究发现, 立体效应还存在第四种情况: 分子的反应中心附近存在基团时, 这些基团会对试剂进攻反应中心产生屏蔽作用, 结果使反应中心与试剂的接触概率减小, 称之为立体屏蔽效应^[22~25]。

6.1 立体屏蔽效应的表示方法

以羰基化合物为例, 羰基可以进行亲核加成反应, 亲核试剂进攻可以在羰基的上方, 也可以在羰基的下方。当羰基连接的基团使得其上下方的立体位阻存在差异时, 试剂进攻上下两方的概率就不相等, 结果反应产物呈现立体选择性。

1993 年 Lagerstedt^[25]对环状酮类化合物等进行亲核加成反应建立定量模型, 来预测该反应的立体选择性。假定亲核试剂 R 进攻羰基的情况如图 18 所示。

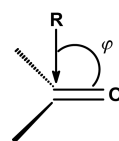


图 18 亲核试剂进攻羰基的角度

亲核试剂的进攻可以从上下两面进攻, 屏蔽效应大的一面, 在试剂进攻时受到的阻碍大一些, 试剂进攻的概率小一些。Lagerstedt^[25]以方程(82)表示试剂从第 i 面进攻时的总能力:

$$I_i = \sum_j 2^{-j} (d_j - r_j - r_{\text{试剂}}) \quad (82)$$

式中 j 为原子序号, r_j 和 $r_{\text{试剂}}$ 分别是 j 原子和试剂的范德华半径, d_j 则为原子 j 到 i 面上亲核试剂的距离。羰基的两个面被亲核试剂进攻的选择性由方程(83)衡量。

$$C_i = k_1 \exp(-k_2 I_i) \quad (83)$$

C_i 可以称为选择性指数, k_1, k_2 为参数, 与具体的试剂有关。将亲核试剂与羰基上各原子的角度 φ 引起的选择性差异考虑进去, 最后以主要产物与最小产物的比率来计算亲核加成的立体选择性。Lagerstedt^[25]用该方法对 234 种环酮与 8 种亲核试剂的加成反应进行预测, 与实验测定结果基本一致。

更普遍的情况, 反应中心被试剂进攻不仅仅局限于一个平面的上下方, 因而基团的立体屏蔽效应也应是全方位的。Cherkasov 等^[23, 24]认为, 基团的立体屏蔽效应反映了反应中心被基团中原子所屏蔽掉的特定表面积, 他提出用式(84)描述指定基团的立体效应。

$$R_s = -30 \lg \left(1 - \sum_{i=1}^n \frac{R_A^2}{4r_i^2} \right) \quad (84)$$

这里的 n 是基团所含的原子总数, R_A 是原子半径, r_i 是基团的第 i 个原子到反应中心的直接距离。根据数

学原理, 当 x 值小时, 则 $\lg(1-x)$ 接近 x . 由于大多数基团的 $\sum(R_{A_i}^2/4r_i^2)$ 值很小, 因而 Cherkasov 等^[24]建议将式(84)转化为式(85), 即用 R'_S 表示 R_S 的作用.

$$R'_S = \sum_{i=1}^n \frac{R_i^2}{r_i^2} \quad (85)$$

Cao^[22, 78]认为: 原子可被看成球体, 并且原子之间的化学键(σ 键)可以自由旋转. 原子的体积越大则屏蔽掉反应中心 RC 的特定体积也越大, 由此产生的立体效应越大. 因而由原子的相对体积 V_{RC} 比用其表面积来表达基团对反应中心的屏蔽效应更合理. 即,

$$V_{RC} = \sum_{i=1}^n \frac{\frac{4}{3}\pi R_i^3}{\frac{4}{3}\pi l_i^3} \quad (86)$$

式中, n 是基团的原子数目, R_i 为 i 原子共价半径, l_i 是基团的第 i 个原子到反应中心 RC 的键长之和. 很明显, 式(86)可以简化为下式.

$$V_{RC} = \sum_{i=1}^n \frac{R_i^3}{l_i^3} \quad (87)$$

为便于计算, Cao^[22, 78]采用碳原子共价半径 $R_C(0.772 \times 10^{-8} \text{ cm})$ 和 C—C 键长 $r_{C-C}(0.772 \times 2 \times 10^{-8} \text{ cm})$ 作为参考基准, 推导出烷基(忽略氢原子)的 V_{RC} 为:

$$V_{RC} = k_t \sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i^3} \quad (88)$$

这里的 L_i 是基团的第 i 个原子到反应中心的拓扑距离(长度)——连续的化学键的数目. 式(88)表明, 烷基立体屏蔽效应的大小取决于 $\sum_{i=1}^n (1/L_i^3)$ 的大小, 它被称为拓扑立体效应指数 TSEI (TSEI 为 topological steric effect index 的简写, $TSEI = V_{RC}/k_t$).

$$TSEI = \sum_{i=1}^n \frac{1}{L_i^3} \quad (89)$$

其中的 $1/L_i^3$ 是第 N_i 个原子的增量, 用 $\Delta TSEI$ 表示. 表 10 是一些直链烷基的拓扑立体效应指数 TSEI 和第 i 个碳原子的增量 $\Delta TSEI$.

从氯代烷的 S_N2 反应的相对速率(图 19)可以看出, 当烷基的第一个碳原子连接 3 个甲基时, 其反应速率急剧下降^[132], 这意味着图 19 中基团“第 2 层”的碳原子从 2 个变成 3 个会引起立体效应的急剧增加. Cao^[22]从立体几何的数学原理出发, 推导出 1 个碳原子被后续 3 个碳原子链接时, 其 $\Delta TSEI$ 的增量不是 3 倍而是 6.5 倍, 因而, 在计算基团的 TSEI 时必须注意

表 10 直链烷基 $H-(CH_2)_n-$ 的 TSEI 和第 i 个碳原子的增量 $\Delta TSEI$ ^[78]

n	TSEI	$\Delta TSEI$	n	TSEI	$\Delta TSEI$
1	1.0000	1.0000	11	1.1983	0.0008
2	1.1250	0.1250	12	1.1989	0.0006
3	1.1620	0.0370	13	1.1993	0.0005
4	1.1777	0.0156	14	1.1997	0.0004
5	1.1857	0.0080	15	1.2000	0.0003
6	1.1903	0.0046	16	1.2002	0.0002
7	1.1932	0.0029	17	1.2004	0.0002
8	1.1952	0.0020	18	1.2006	0.0002
9	1.1965	0.0014	19	1.2007	0.0001
10	1.1975	0.0010	20	1.2009	0.0001

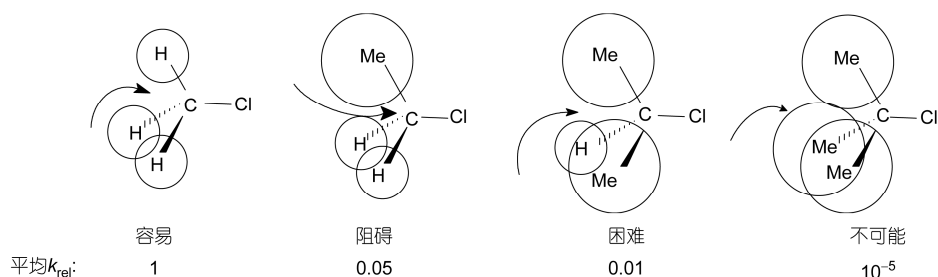


图 19 基团立体效应对 S_N2 反应的影响(k_{rel} 是相对反应速率)

这一点.

例如, 基团 Me, Et 和 *i*-Pr 的 TSEI 分别是 1.0000, 1.1250 和 1.2500, 但 *t*-Bu 的 TSEI 不是 1.3750(即 $1.0000 + 0.1250 \times 3$)而是 1.8125(即 $1.0000 + 0.1250 \times 6.5$).

对于非碳原子, 则计算 ΔTSEI 需要采用原子的相对共价半径和化学键的相对键长, 即

$$\Delta\text{TSEI}_{i,x} = \frac{(R_{i,x}/R_C)^3}{(l_{i,x}/l_{C-C})^3} \quad (90)$$

式中的 $l_{i,x}$ 是位于“第 i 层”的杂原子 X 到反应中心的键长之和; l_{C-C} 是 C-C 键长度. 那么, 含杂原子 X 基团的 TSEI_X 用方程(91)计算:

$$\text{TSEI}_X = \sum_{i=1}^n \Delta\text{TSEI}_{i,x} = \sum_{i=1}^n \frac{R_{i,\text{rel}}^3}{L_{i,\text{rel}}^3} \quad (91)$$

其中 $R_{i,\text{rel}} = R_{i,x}/R_C$, $L_{i,\text{rel}} = l_{i,x}/l_{C-C}$. 对于烷基 $R_{i,\text{rel}} = 1$, 则 $L_{i,\text{rel}}$ 就是连续 C-C 键数目, 这时的式(91)便还原成式(89).

6.2 拓扑立体效应指数的应用

拓扑立体效应指数 TSEI 表达了基团的立体屏蔽效应, 可用于衡量试剂进攻反应中心的概率大小. 如果在同一分子中所连接的两个基团距离比较近, 则基团的 TSEI 值大小可以衡量基团之间靠近的程度.

6.2.1 分子中的二面角

取代联苯中两个苯环的二面角 θ (图 20)主要依赖于取代基的位置和尺寸^[22, 78]. 例如 2,2'-位上的取代基体积较大, 则会迫使两个苯环形成较大的二面角 θ .

Cao^[22]以 7 个取代联苯化合物的光电子能谱(PES)实验方法测定的二面角^[133]为模型, 对 TSEI 值(分别以 2, 2'位作反应中心计算)作相关分析, 得到:

$$\theta_{\text{PES}}(\text{deg}) = 43.4843 + 11.1359\text{TSEI}_1 + 23.3798\text{TSEI}_2 \quad (92)$$

式中 $r = 0.9912$, $s = 2.43$, $n = 7$, $F = 112.5$. TSEI_1 和 TSEI_2 分别为联苯分子中不同苯环上取代基的拓扑立体效应指数.

与分子力学计算的取代联苯中两个苯环的二面

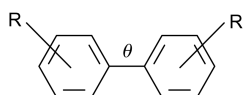


图 20 取代联苯中两个苯环的二面角 θ 示意图

角 $\theta_{\text{MM+}}(\text{deg})$ ^[133]相关, 得到:

$$\theta_{\text{MM+}} = 0.8511 + 25.1112\text{TSEI}_1 + 18.7279\text{TSEI}_2 \quad (93)$$

式中 $r = 0.9845$, $s = 2.10$, $n = 78$, $F = 1182$. 多取代苯的二面角 θ ^[134]与基团的 TSEI 相关:

$$\theta = -21.1727 + 19.0189\text{TSEI}_1 + 13.9526\text{TSEI}_2 + 19.1977\text{TSEI}_4 + 6.9503\text{TSEI}_6 \quad (94)$$

式中 $r = 0.9801$, $s = 3.41$, $n = 27$, $F = 134.2$.

此外, Cao^[22]还用 TSEI 参数对羰基亲核加成反应的立体选择性、卤代烷的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应速率进行定量相关, 结果良好. 同时, 与其它立体效应参数进行对比关联, 表明 TSEI 有其独到之处.

6.2.2 单烯烃和烷基苯的生成焓

链状单烯烃的 C=C 双键连接的基团因顺式和反式异构会产生立体效应的差异, 结果导致不同的稳定性, 即具有不同的生成焓. Cao^[135]提出以方程(95)表示 C=C 键上基团的立体效应.

$$S_{\text{Z/E}} = \exp(\text{TSEI}_1 \times \text{TSEI}_2) \quad (95)$$

其中 $\text{TSEI}_1 \times \text{TSEI}_2$ 表示与 $\text{C}^1=\text{C}^2$ 键直接相连的处于顺式构型的烷基 R^1 和 R^2 的拓扑立体效应指数(TSEI)乘积的较大值, 当 R 为 H 时, 其 TSEI 值取 0. 结合其它参数对单烯烃生成焓相关, 得到良好结果.

对于液相单烯烃:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(l) = & -218.336N_{\text{C-C}} - 36.2934 \sum X_{1\text{CC}} \\ & + 251.9295N_{\text{C-H}} + 307.2846 \sum X_{1\text{CH}} \\ & + 0.1322 \sum S_{ij} + 62.9468X_{1\pi} \\ & + 3.0208(X_{1\pi} \times S_{\text{Z/E}}) \\ & + 390.826X_{1\pi}/(\sum X_{1\text{CC}} + \sum X_{1\text{CH}}) \end{aligned} \quad (96)$$

式中 $r = 0.9991$, $s = 2.36 \text{ kJ mol}^{-1}$, $n = 53$, $F = 2963.42$.

对于气相单烯烃:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^0(g) = & -178.387N_{\text{C-C}} - 62.7084 \sum X_{1\text{CC}} \\ & + 218.5834N_{\text{C-H}} + 268.76736 \sum X_{1\text{CH}} \\ & + 0.1671 \sum S_{ij} + 44.3141X_{1\pi} \\ & + 3.1653(X_{1\pi} \times S_{\text{Z/E}}) \\ & + 281.6269X_{1\pi}/(\sum X_{1\text{CC}} + \sum X_{1\text{CH}}) \end{aligned} \quad (97)$$

式中 $r = 0.9990$, $s = 2.26 \text{ kJ mol}^{-1}$, $n = 48$, $F = 2445.41$.

文献[135]还讨论了用 Cherkasov^[24]的立体屏蔽参数 R_s' 值代替 TSEI 的关联情况, 结果表明 TSEI 比 R_s' 的相关性好.

Gao^[136]进一步将 $S_{\text{Z/E}}$ 扩展到烷基苯, 估算它们的原子化焓和液态生成焓, 结果良好. 例如, 烷基苯原子化焓 $\Delta_a H^0$ 相关方程:

$$\Delta_a H^\circ = 531.63 N_{C-C} + 5.0453 \sum X_{1CC} + 237.5888 N_{C-H} + 24.2703 \sum X_{1CH} - 1.259 S_{ZE} + 67.9484 \sum X_{1\pi} \quad (98)$$

式中 $r = 1.0000$, $s = 2.80 \text{ kJ mol}^{-1}$, $n = 48$, $F = 13099799$.

将烷基苯和单烯烃的生成焓放在一个数据集, 建立统一的定量相关方程, 同样得到良好的结果, 见方程(99)和图 22. 这表明, S_{ZE} 可以作为 $C=C$ 键体系中立体效应的通用参数.

$$\Delta_f H^\circ = 88.9571 - 10.4755 N_{C-C} - 17.6354 \sum X_{1CC} + 25.663 N_{C-H} + 61.0378 \sum X_{1CH} + 2.3258 S_{ZE} - 32.7109 \sum X_{1\pi} \quad (99)$$

式中 $r = 0.9974$, $s = 3.74 \text{ kJ mol}^{-1}$, $n = 82$, $F = 2380$.

此外, 在烷基苯沸点及气相色谱保留值的相关中, S_{ZE} 参数也得到良好的应用^[136].

6.2.3 咪唑离子液体的酸性

据认为取代咪唑离子液体(图 23)的酸性 pK_a 与环上的取代基立体屏蔽效应有关. 袁华^[137]采用双参数方程进行关联, 得到良好结果.

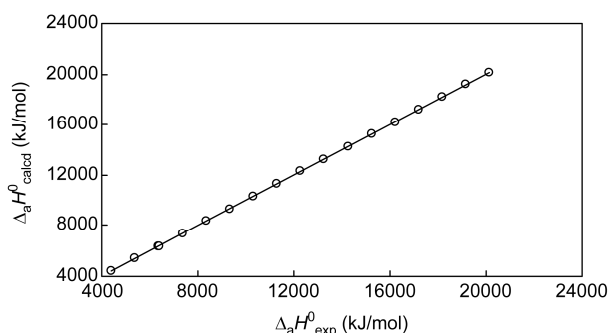


图 21 方程(98)计算得到的烷基苯分子的原子化焓对其实验值作图

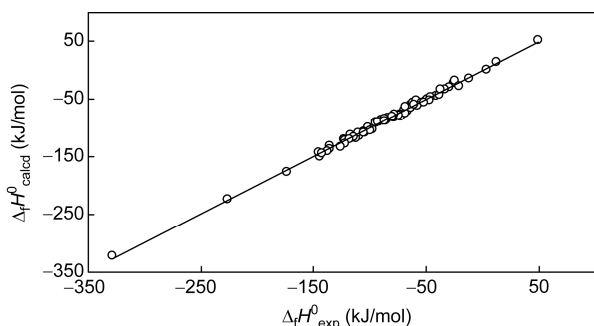


图 22 方程(99)计算的烷基苯和烯烃分子的生成焓对其实验值作图

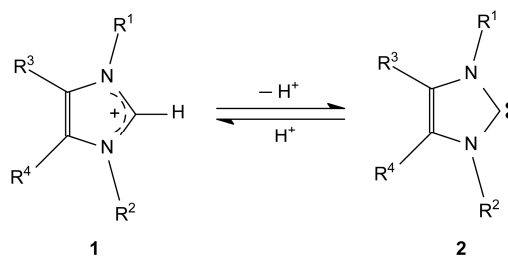


图 23 取代咪唑离子液体的酸性示意图

$$pK_a = 58.10 - 4.208 \delta_{C2-H} + 1.659 TSEI \quad (100)$$

式中 $r = 0.9700$, $s = 0.28$, $n = 12$, $F = 71.28$. δ_{C2-H} 是图 23 中化合物 1 的 C2-H 的 1H NMR 的化学位移. TSEI 是与取代基 $R^1 \sim R^4$ 有关的拓扑立体效应指数. 应该注意到, 化合物 1 的 1,3-位取代基比 4,5-位取代基距离 C2-H 更近, 立体屏蔽效应也更显著. 为区分这一差异, 文献[137]引入距离校正因子($1/N_b$), 即 $TSEI = \sum [(1/N_b) TESI(R^i)]$. 其中 N_b 是第 i 个取代基 R^i 离 C2 的化学键数目, 对于 1,3-位取代基 $N_b = 1$; 4,5-位取代基 $N_b = 2$.

化学位移 δ_{C2-H} 前面的系数为负, 说明 H 原子带正电荷会增加 C2-H 的酸性(咪唑阳离子 1 的 pK_a 减小); TSEI 前面的系数为正, 表示基团的立体屏蔽效应减小 C2-H 的酸性(咪唑阳离子 1 的 pK_a 增加). C2-H 的 1H NMR 化学位移 δ_{C2-H} 的贡献为 89.02%, TSEI 的贡献为 5.07%. 这表明, 影响咪唑阳离子 C2-H 酸性的主要因素是 H 原子所带的正电荷, 而取代基立体屏蔽效应的贡献相对较小. 但后者却是一个不能忽略的重要因素, 如果忽略这一因素, 则当取代基立体屏蔽效应较大时, 估算咪唑阳离子 C2-H 的酸性 pK_a 会偏离实验值较大.

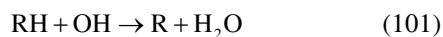
利用实验测定 C2-H 的 1H NMR 化学位移, 结合计算出来的基团 TSEI 参数, 采用式(100)可以估算化合物 1 的酸性 pK_a . 在建立方程(100)之后, 通过进一步检索文献, 得到 40 多种化合物 1 的 δ_{C2-H} 以及 pK_a (实验值或计算值). 将 δ_{C2-H} 和相应的 TSEI 代入式(100), 计算(或预测)得到的 pK_a 值与文献报导的实验值^[138-141]相吻合, 也与文献报导的量子化学方法计算值^[142]非常接近.

6.2.4 烷烃与羟基自由基的反应速率

实验表明, 不同烷烃分子中的 C-H 键活性是不相同的, 即使同一烷烃分子中的伯、仲、叔烷基的

C-H 键活性也是不相同的^[143-145]。例如, 相同温度下, 2-甲基戊烷分子中不同 C-H 键与羟基反应的活性就存在较大差异(图 24)。

对于方程(101)所示的羟基自由基与烷烃、环烷烃进行一系列提氢反应的速率各不相同, Tully^[143]采用修正的阿伦尼乌斯公式(102)来计算这些反应的速率常数 k 。



$$k = AT^m \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (102)$$

A 为指数前因子, E 为活化能, T 为温度, m 为系数, R 为摩尔气体常数。不同 C-H 键与 OH 反应的 A 与 E 不同, 其反应速率常数 k 不同, 温度 T 对速率常数 k 的影响也是十分显著的^[146-149]。若将式(102)取对数则变为式(103)。

$$\ln k = \ln A + m \ln T - \frac{E}{RT} \quad (103)$$

根据碰撞理论, 若在碳氢键附近有较大的原子或基团, 这些原子或基团的空间效应就会影响该键与其它分子相碰撞的机会, 从而降低其反应速率, 因此反应速率常数还与构成 $\text{R}_f\text{-H}$ 键的烷基 R_f 的基团大小有密切关系。Cao^[150]用烷基的立体屏蔽效应指数 TSEI 估算指数前因子 A 对速率常数的影响, 即 $A = d \text{TSEI}$ (d 为比例系数), 提出定量估算烷烃中不同 C-H 键活性的方程(方程式(104)):

$$\ln k = \ln A + m \ln T - E/RT = e + f \ln \text{TSEI} + g \ln T + h (\text{PEI}/T) \quad (104)$$

式中 PEI 为 $\text{R}_f\text{-H}$ 键中烷基 R_f 的极化效应指数, e, f, g, h 为系数, 由回归分析确定。

Cao^[150]的研究表明, 烷烃的伯、仲和叔氢与羟基自由基的反应速率 k^P , k^S 和 k^T 分别用式(105)、(106)和(107)表示。

伯碳原子上 C-H 键的活性:

$$\ln k^P = -56.1494 + 15.0314 \ln \text{TSEI} + 3.9374 \ln T + 198.4031 (\text{PEI}/T) \quad (105)$$

式中 $r = 0.9655$, $s = 0.372$, $n = 31$, $F = 120.32$ 。

仲碳原子上 C-H 键的活性:

$$\ln k^S = -41.3515 + 2.6185 \ln \text{TSEI} + 2.0162 \ln T + 193.3299 (\text{PEI}/T) \quad (106)$$

式中 $r = 0.9885$, $s = 0.068$, $n = 21$, $F = 241.69$ 。

叔碳原子上 C-H 键的活性:

$$\ln k^T = -43.7823 + 5.3974 \ln \text{TSEI} + 1.9924 \ln T + 435.5219 (\text{PEI}/T) \quad (107)$$

式中 $r = 0.9866$, $s = 0.053$, $n = 9$, $F = 60.79$ 。

烷烃与羟基反应的总速率方程可由式(108)表示:

$$k(\text{OH} + \text{alkane}) = n_P k^P + n_S k^S + n_T k^T \quad (108)$$

这里 n_P , n_S 和 n_T 分别是烷烃分子中伯、仲、叔碳上的氢原子个数; k^P , k^S , k^T 分别是抽走伯、仲、叔碳上氢原子的反应速率常数。用所得方程计算得到的简单烷烃和环烷烃分别与 OH 反应的绝对速率常数 k_{calc} 与实验值基本一致, 见图 25。

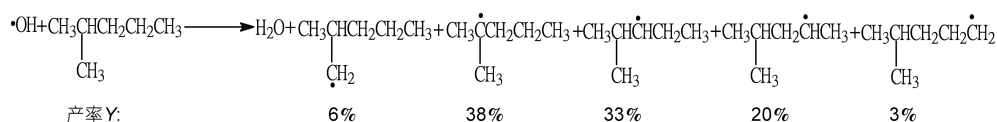


图 24 2-甲基戊烷与羟基反应的产率分布

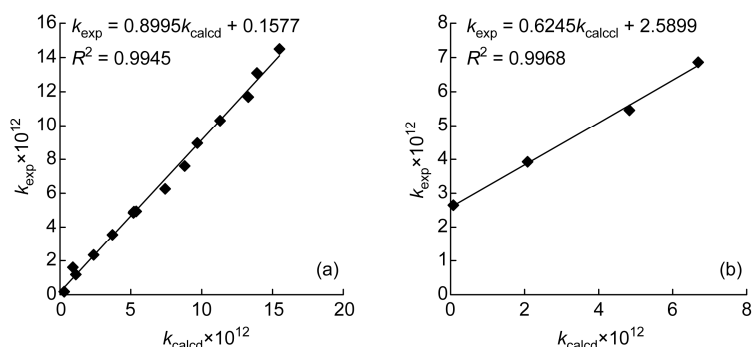


图 25 烷烃(a)、环烷烃(b)与羟基自由基反应的 k_{exp} 对 k_{calc} 作图

除预测烷烃、环烷烃与羟基自由基反应的绝对速率常数之外, 还可以预测不同温度下的相对速率常数 k' . 图 26 是几个烷烃的相对速率常数 k'_{exp} 对 k'_{calc} 作图. 从图 25 和 26 的结果, 可以认为用 TSEI 估算指数前因子 A 具有一定的合理性.

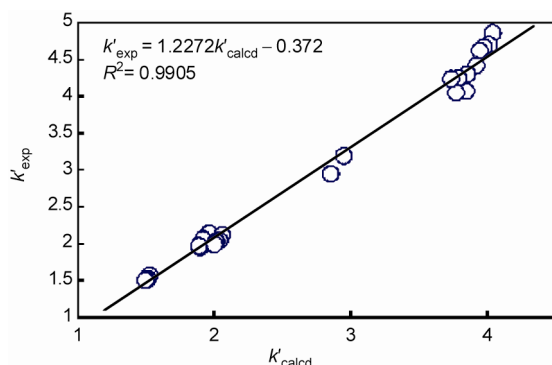


图 26 几个烷烃的相对速率常数 k'_{exp} 对 k'_{calc} 作图

应该指出, 在利用分子力学(MM)方法^[20, 151, 152]计算化合物内能时, 已经将传统的三种张力的影响考虑进去, 然而如何在化学反应活性研究中将传统的三种张力和立体屏蔽效应整体考虑, 使之构成一个严密的立体效应体系, 目前尚缺乏研究. 另外, 如何在一个反应体系中将四种立体效应各自所作的贡献区分开来, 也有待深入研究.

7 总结与展望

从上述介绍可以看出, 取代基效应的定量研究目前依然十分活跃, 20 世纪 80 年代以来不断推出新方法和新的定量参数, 近期该领域研究最明显的特征就是实验方法和理论方法相结合、交错促进, 而

且更加注重从本质上对各种取代基效应进行理论阐释并建立定量标度.

综合考察取代基效应定量研究的历史和最新的进展, 可以认为以下几个方面尤其值得关注和深入研究: (1) 表 1 虽然对取代基的电子效应和立体效应进行了大致分类, 但到目前为止还不能断定这样分类已经完备. 取代基是否存在新的效应, 如何表述和定量, 仍然是推进该领域研究的基础工作. (2) 离子液体日益受到重视和得到广泛应用, 离子液体溶剂体系在有机化学合成与应用的潜力很大, 如何建立一套离子液体溶剂体系的取代基效应参数体系并与水相体系进行比较, 从理论上解释两个体系中取代基效应的相互关系, 是很有意义的工作. (3) 利用电负性均衡原理计算基团诱导效应已有比较成功的例子, 利用电负性均衡原理计算共轭效应尚未见到报导, 值得探索. (4) 极化效应参数在单取代烷烃的性能关联中能得到良好结果, 但在多官能团分子体系中, 极化效应的作用规律及其在结构-性能相关中的应用尚未开展研究, 这是一个颇具挑战性的课题. (5) 试剂的亲电性和亲核性研究已被广泛展开, 有学者认为试剂的亲电性是分子的固有性质, 而亲核性是相对性质. 试剂真的不存在固有亲核性吗? 如果存在, 如何选择合适的参考体系并标定, 值得深入研究. (6) 激发态取代基参数提出时间短, 许多基团的激发态取代基常数目前还没有获得, 下一步除了获取更多取代基对位、间位常数外, 应特别注意在光化学中的应用, 以及用理论方法进行激发态取代基常数的计算, 加深对分子处于激发态状况下取代基效应的理解. (7) 将传统的取代基立体效应和立体屏蔽效应整合一个体系很有必要也很有价值, 不仅加深对立体效应的系统认识, 还可为分子结构-性能/活性相关提供更有效的立体效应参数.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21272063, 21072053, 20772028, 20472019, 20172043)以及湖南省教育厅科研基金(10K025)资助, 特此一并致谢.

参考文献

- 1 虞忠衡. 微扰分子轨道法在有机化学中的应用. 有机化学, 1996, 16: 97-110
- 2 Libit L, Hoffmann R. Detailed orbital theory of substituent effects. Charge transfer, polarization, and the methyl group. *J Am Chem Soc*, 1974, 96: 1370-1383
- 3 Hammett LP. The effect of structure upon the reactions of organic compounds. Benzene derivatives. *J Am Chem Soc*, 1937, 59: 96-103
- 4 Hansch C, Hoekman D, Gao H. Comparative QSAR: Toward a deeper understanding of chemobiological interactions. *Chem Rev*, 1996, 96: 1045-1076
- 5 Hansch C, Gao H. Comparative QSAR: Radical reactions of benzene derivatives in chemistry and biology. *Chem Rev*, 1997, 97: 2995-3060

- 6 Taft RW, Lewis IC. The general applicability of a fixed scale of inductive effects. II. Inductive effects of dipolar substituents in the reactivities of *m*- and *p*-substituted derivatives of benzene. *J Am Chem Soc*, 1958, 80: 2436–2443
- 7 Taft RW, Topsom RD. The nature and analysis of substituent electronic effects. *Prog Phys Org Chem*, 1987, 16: 1–83
- 8 曹晨忠. 有机化学中的取代基效应. 北京: 科学出版社, 2003
- 9 Hansch C, Leo A, Taft RW. A survey of Hammett substituent constants and resonance and field parameters. *Chem Rev*, 1991, 91: 165–195
- 10 Taft RW. Protonic acidities and basicities in the gas phase and in solution: Substituent and solvent effects. *Prog Phys Org Chem*, 1983, 14: 247–351
- 11 Topsom RD. Some theoretical studies of electronic substituent effects in organic chemistry. *Prog Phys Org Chem*, 1987, 16: 125–191
- 12 Murrell JN, Kettle SFA, Tedder JM. 文振翼, 姚惟馨等译. 戴树珊, 孙聚昌等校. 原子价理论. 北京: 科学出版社, 1978. 350–353
- 13 蒋明谦. 诱导效应指数. 北京: 科学出版社, 1963
- 14 蒋明谦. 有机化合物的同系线性规律. 北京: 科学出版社, 1980, 345–363
- 15 Jiang XK. Establishment and successful application of the σ_u^* scale of spin-delocalization substituent constants. *Acc Chem Res*, 1997, 30: 283–289
- 16 Liu L, Fu Y, Liu R, Li RQ, Guo Q. Hammett equating and generalized Pauling's electronegativity equation. *J Chem Inf Comput Sci*, 2004, 44: 652–657
- 17 Cheng JP, Liu B, Zhao YY, Wen Z, Sun YK. Homolytic cleavage energies of R–H bonds centered on carbon atoms of high electronegativity: First general observations of O-type variation on C–H BDEs and the implication for the governing factors leading to the distinct O/S patterns of radical substituent effects. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 9987–9992
- 18 Wen Z, Li ZC, Shang ZF, Cheng JP. On the direction and magnitude of radical substituent effects: The role of polar interaction on thermodynamic stabilities of benzylic C–H bonds and related carbon radicals. *J Org Chem*, 2001, 66: 1466–1472
- 19 Zhu XQ, Wang CH. Hydride affinity scale of various substituted arylcarbeniums in acetonitrile. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 13244–13256
- 20 Neil SI. *Physical Organic Chemistry*. 2nd Edition. Beijing: World Publishing Corporation, 1996. 321–322
- 21 Dfslongchamps P. 李国清, 房秀华译, 叶秀林校. 有机化学中的立体电子效应. 北京: 北京大学出版社, 1991
- 22 Cao C, Liu L. Topological steric effect index and its application. *J Chem Inf Comput Sci*, 2004, 44: 678–687
- 23 Cherkasov A, Jonsson M. Substituent effects on thermochemical properties of free radicals. New substituent scales for C-centered radicals. *J Chem Inf Comput Sci*, 1998, 38: 1151–1156
- 24 Cherkasov A, Jonsson M. Substituent effects on thermochemical properties of C-, N-, O-, and S-centered radicals. Physical interpretation of substituent effects. *J Chem Inf Comput Sci*, 1999, 39: 1057–1063
- 25 Lagerstedt IC, Olsson T. A steric model for the prediction of stereoselectivity at carbonyl carbons in cyclic compounds. *J Chem Inf Comput Sci*, 1993, 33: 896–904
- 26 Pauling L. The nature of the chemical bond IV. The energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms. *J Am Chem Soc*, 1932, 54: 3570–3582
- 27 Parr RG, Bartolotti LJ. On the geometric mean principle for electronegativity equalization. *J Am Chem Soc*, 1982, 104: 3801–3803
- 28 Sanderson RT. An interpretation of bond lengths and a classification of bonds. *Science*, 1951, 114: 670–672
- 29 Parr RG, Donnelly RA, Levy M, Palke WE. Electronegativity: The density functional viewpoint. *J Chem Phys*, 1978, 68: 3801–3807
- 30 Politzer P, Weinstein H. Some relations between electronic distribution and electronegativity. *J Chem Phys*, 1979, 71: 4218–4220
- 31 Sanderson RT. Principles of electronegativity Part I. General nature. *J Chem Educ*, 1988, 65: 112–118
- 32 Sanderson RT. Principles of electronegativity Part II. Applications. *J Chem Educ*, 1988, 65: 227–231
- 33 Bratsch SG. Electronegativity equalization with Pauling units. *J Chem Educ*, 1984, 61: 588–589
- 34 Smith DW. A new method of estimating atomic charges by electronegativity equilibration. *J Chem Educ*, 1990, 67(7): 559
- 35 WELLS PR. Group electronegativities. *Prog Phys Org Chem*, 1968, 6: 111–145
- 36 Datta D. Taft's substituent constants, σ^* and σ_r , and huheey's group electronegativity. *J Phys Org Chem*, 1991, 4: 96–100
- 37 Huheey JE. The electronegativity of groups. *J Phys Chem*, 1965, 69: 3284–3291
- 38 Huheey JE. The electronegativity of multiply bonded groups. *J Phys Chem*, 1966, 70: 2086–2092
- 39 Exner O, Böhm S. Inductive effect of uncharged groups: Dependence on electronegativity. *J Phys Org Chem*, 2006, 19: 393–401
- 40 Leyssens T, Geerlings P, Peeters D. The importance of the external potential on group electronegativity. *J Phys Chem A*, 2005, 109: 9882–9889
- 41 Leyssens T, Geerlings P, Peeters D. A group electronegativity equalization scheme including external potential effects. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 8872–8879
- 42 Cherkasov A. Descriptors-derived system for protein charge calculation. *J Chem Inf Comput Sci*, 2003, 43: 2039–2047
- 43 Wu Y, Cao C, Yuan H. Equalized electronegativity based on the valence electrons and its application. *Chin J Chem Phys*, 2011, 24: 31–39
- 44 Wu Y, Cao C, Yuan H. Estimation of the ionization potential for polyhalogenated hydrocarbons by weakest bound potential method. *J Phys Org Chem*, 2012, 25: 110–117
- 45 Ingold CK. Principles of an electronic theory of organic reactions. *Chem Rev*, 1934, 15: 225–274
- 46 Swain CG., Scott CB. Quantitative correlation of relative rates. Comparison of hydroxide ion with other nucleophilic reagents toward alkyl halides, esters, epoxides and acyl halides. *J Am Chem Soc*, 1953, 75: 141–147
- 47 Mayr H, Patz M. Nucleophilie-und elektrophilie-skalen als ordnungsprinzipien polarer organischer und metallorganischer reaktionen.

- Angew Chem Int Ed Engl*, 1994, 33: 938–957
- 48 Ritchie CD. Nucleophilic reactivities toward cations. *Acc Chem Res*, 1972, 5: 348–354
 - 49 Mayr H, Schneider R, Grabis U. Lineare reaktivitäts-selektivitäts-korrelationen bei additionen von diarylcarbenium-ionen an alkene; - eine widerlegung des reaktivitäts-selektivitäts-prinzips. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1986, 25: 1017–1019
 - 50 Richter D, Hampel N, Singer T, Ofial AR, Mayr H. Synthesis and characterization of novel quinone methides: Reference electrophiles for the construction of nucleophilicity scales. *Eur J Org Chem*, 2009, 3203–3211
 - 51 Chamorro E, Duque-Norena M, Perez P. A comparison between theoretical and experimental models of electrophilicity and nucleophilicity. *J Mol Struct Theo*, 2009, 896: 73–79
 - 52 Chamorro E, Duque-Norena M, Perez P. Further relationships between theoretical and experimental models of electrophilicity and nucleophilicity. *J Mol Struct Theo*, 2009, 901: 145–152
 - 53 Denekamp C, Sandlers Y. Electrophilicity-nucleophilicity scale also in the gas phase. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 2093–2096
 - 54 Héberger K, Lopata A. Assessment of nucleophilicity and electrophilicity of radicals, and of polar and enthalpy effects on radical addition reactions. *J Org Chem*, 1998, 63: 8646–8653
 - 55 Vleeschouwer FD, Speybroeck VV, Waroquier M, Geerlings P, Proft FD. Electrophilicity and nucleophilicity index for radicals. *Org Lett*, 2007, 9(14): 2721–2724
 - 56 Brotzel F, Chu YC, Mayr H. Nucleophilicities of primary and secondary amines in water. *J Org Chem*, 2007, 72: 3679–3688
 - 57 Mayr H, Bug T, Gotta MF, Hering N, Irrgang B, Janker B, Kempf B, Loos R, Ofial AR, Remennikov G, Schimmel H. Reference scales for the characterization of cationic electrophiles and neutral nucleophiles. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 9500–9512
 - 58 Chattaraj PK, Sarkar U, Roy DR. Electrophilicity index. *Chem Rev*, 2006, 106: 2065–2091
 - 59 Chattaraj PK, Roy DR. Update 1 of: Electrophilicity index. *Chem Rev*, 2007, 107: PR46–PR74
 - 60 Chattaraj PK, Giri S, Duley S. Update 2 of: Electrophilicity index. *Chem Rev*, 2011, 111: PR43–PR75
 - 61 Parr RG, Szentpály L, Liu S. Electrophilicity index. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 1922–1924
 - 62 Pearson RG. Absolute electronegativity and hardness: Application to inorganic chemistry. *Inorg Chem*, 1988, 27: 734–740
 - 63 Koopmans TA. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. *Physical*, 1933, 1: 104–113
 - 64 Jaramillo P, Pérez P, Contreras R, Tiznado W, Fuentealba P. Definition of a nucleophilicity scale. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 8181–8187
 - 65 Jaramillo P, Pérez P, Fuentealba PP. Relationship between basicity and nucleophilicity. *J Phys Org Chem*, 2007, 20: 1050–1057
 - 66 Wang C, Fu Y, Guo QX, Liu L. First-principles prediction of nucleophilicity parameters for π nucleophiles: implications for mechanistic origin of mayr's equation. *Chem Eur J*, 2010, 16(8): 2586–2598
 - 67 Contreras R, Andres J, Safont VS, Campodonico P, Santos JG. A theoretical study on the relationship between nucleophilicity and ionization potentials in solution phase. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 5588–5593
 - 68 Phan TB, Mayr H. Nucleophilicity parameters for carbanions in methanol. *Eur J Org Chem*, 2006, 2530–2537
 - 69 Bentley TW. Nucleophilicity parameters for strong nucleophiles in dimethyl sulfoxide. A direct alternative to the $\sigma(\bar{E} + N)$ equation. *J Phys Org Chem*, 2011, 24: 282–291
 - 70 Maji B, Lakhdar S, Mayr H. Nucleophilicity parameters of enamides and their implications for organocatalytic transformations. *Chem Eur J*, 2012, 18: 5732–5740
 - 71 Pratihari S, Roy S. Reactivity and selectivity of organotin reagents in allylation and arylation: nucleophilicity parameter as a guide. *Organometallics*, 2011, 30: 3257–3269
 - 72 Mayr H, Ofial AR. Do general nucleophilicity scales exist? *J Phys Org Chem*, 2008, 21: 584–595
 - 73 Gasteiger J, Hutchings MG. New empirical models of substituent polarisability and their application to stabilisation effects in positively charged species. *Tetrahedron Lett*, 1983, 24: 2537–2540
 - 74 Gasteiger J, Hutchings MG. Quantification of effective polarisability. Applications to studies of X-ray photoelectron spectroscopy and alkylamine protonation. *J Chem Soc Perkin Trans II*, 1984, 559–564
 - 75 曹晨忠. 烷基极化效应的研究. 化学通报, 1995, 10: 48–51
 - 76 Cao C, Li Z. Molecular polarizability. 1. Relationship to water solubility of alkanes and alcohols. *J Chem Inf Comput Sci*, 1998, 38: 1–7
 - 77 Miller KJ. Additivity methods in molecular polarizability. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 8533–8542
 - 78 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
 - 79 Weast RC. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, Ed: 70th, Inc. Boca Raton: CRC Press, 1989-1990, E-72-73
 - 80 Cao C, Lin Y. Correlation between the glass transition temperatures and repeating unit structure for high molecular weight polymers. *J Chem Inf Comput Sci*, 2003, 43: 643–650
 - 81 曹晨忠. 屏蔽-钻穿常数与取代基效应的定量研究. 科学通报, 1992, 24: 2239–2242
 - 82 曹晨忠. 极化效应指数与脂肪族胺、醇和醚气相碱性的关系. 有机化学, 1995, 15(6): 642–646
 - 83 曹晨忠. 脂肪族胺、醇和醚气相碱性的通用表达式. 有机化学, 2000, 20(2): 258–262
 - 84 Taft RW, Koppel IA, Topsom RD, Anvia F. Acidities of OH compounds, including alcohols, phenol, carboxylic acids, and mineral acids. *J Am Chem Soc*, 1990, 112: 2047–2052

- 85 曹晨忠. 胺、醇和醚类化合物电离能的估算. 有机化学, 1999, 19(6): 616–620
- 86 Cao C, Yuan H, Liu S, Zeng R. On molecular polarizability: 3. Relationship to the ionization potential of haloalkanes, amines, alcohols, and ethers. *J Chem Inf Comput Sci*, 2000, 40: 1010–1014
- 87 Cao C, Yuan H. On molecular polarizability. 4. Evaluation of the ionization potential for alkanes and alkenes with polarizability. *J Chem Inf Comput Sci*, 2002, 42: 667–672
- 88 Cao C. Slater-like model for carbon 1s core ionization energies of halomethanes. *Chem Phys Chem*, 2006, 7(3): 658–663
- 89 Cao C, Yuan H. A new approach of evaluating bond dissociation energy from eigenvalue of bonding orbital-connection matrix for C–C and C–H bonds in alkane. *J Chem Inf Comput Sci*, 2003, 43: 600–608
- 90 Cao C, Gao S, Zeng R. Exploration of a general expression to estimate the enthalpies of formation for monosubstituted alkanes RX. *J Mol Struct Theo*, 2005, 728(1-3): 85–92
- 91 Wu Y, Cao C, Yuan H. Enthalpies estimation of formation of monosubstituted alkanes by interaction potential index. *Chin J Chem Phys*, 2012, 25(2): 153–160
- 92 刘万强, 曹晨忠. 极化效应指数与脂肪酯类化合物沸点的定量构效关系研究. 化学学报, 2010, 68(23): 2401–2408
- 93 Gronert S. An alternative interpretation of the C–H bond strengths of alkanes. *J Org Chem*, 2006, 71(3): 1209–1219
- 94 Gronert S. Evidence that alkyl substitution provides little stabilization to radicals: The C–C bond test and the nonbonded interaction contradiction. *J Org Chem*, 2006, 71(18): 7045–7048
- 95 Mitoraj M, Zhu H, Michalak A, Ziegler T. 1,3 Geminal interactions as the possible trend setting factors for C–H and C–C bond energies in alkanes. Support from a density functional theory based bond energy decomposition study. *J Org Chem*, 2006, 71(24): 9208–9211
- 96 Coote ML, Pross A, Radom L. Variable trends in R–X bond dissociation energies (R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu). *Org Lett*, 2003, 5(24): 4689–4692
- 97 Matsunaga N, Rogers DW, Zavitsas AA. Pauling's electronegativity equation and a new corollary accurately predict bond dissociation enthalpies and enhance current understanding of the nature of the chemical bond. *J Org Chem*, 2003, 68(8): 3158–3172
- 98 Izgorodina EI, Coote ML, Radom L. Trends in R–X bond dissociation energies (R = Me, Et, *i*-Pr, *t*-Bu; X = H, CH₃, OCH₃, OH, F): A surprising shortcoming of density functional theory. *J Phys Chem A*, 2005, 109(33): 7558–7566
- 99 曹晨忠. 立体效应和分子内诱导效应对 R–X (R = 烷基) 键离解能变化趋势的影响. 中国科学 B 辑: 化学, 2009, 39(1): 46–54
- 100 Cao C. Influence of steric and intramolecular inductive effects on the variable trends in R–X (R = alkyl) bond dissociation energy. *Sci Chi Ser B-Chem*, 2009, 52(7): 943–951
- 101 曹晨忠. 烯烃加成反应活性与烷基极化效应的关系. 有机化学, 2004, 24(1): 40–45
- 102 袁华, 曹晨忠. 离去基团、非离去基团及中间体性质对取代苯甲酸苯酯氨解反应的影响. 化学通报(网络版), 2009, 72(06): 515
- 103 袁华, 曹晨忠, 高硕. 拓扑量子方法及其在含 C=O 和 N=O 化合物性能估算中的应用. 化学学报, 2010, 68(20): 2091–2098
- 104 曹晨忠. 烷基的憎水指数. 有机化学, 1996, 16(2): 133–138
- 105 曹晨忠, 李志良. 用碳链准长度估算多环芳烃的分配系数. 中国环境科学学报, 1997, 2: 138–141
- 106 曹晨忠, 李志良. 取代苯类分配系数的估算和预测. 中国环境科学学报, 1997, 6: 501–503
- 107 康继军, 曹晨忠, 李志良. 用分子极化效应估计和预测卤代烃水溶解度. 化学研究与应用, 1998, (3): 270–274
- 108 曹晨忠, 霍平, 高硕, 周再春. 单取代烷烃定量结构-保留相关研究中的分子结构分区处理方法. 色谱, 2005, 23(4): 329–335
- 109 Liu F, Liang Y, Cao C, Zhou N. QSPR study of GC retention indices for saturated esters on seven stationary phases based on novel topological indices. *Talanta*, 2007, 72: 1307–1315
- 110 刘凤萍, 梁逸曾, 曹晨忠. 拓扑-量子指数醛酮气相保留指数及沸点的定量构效关系. 分析化学, 2007, 35(2): 227–232
- 111 Liu F, Liang Y, Cao C. QSPR modeling of thermal conductivity detection response factors for diverse organic compound. *Chemom Intell Lab Syst*, 2006, 81: 120–126
- 112 Liu F, Liang Y, Cao C, Zhou N. Theoretical prediction of the Kovat's retention index for oxygen-containing organic compounds using novel topological indices. *Anal Chim Acta*, 2007, 594(2): 279–289
- 113 Cao C, Huo P. Investigation of general expression to predict the molar response factor in the GC for monosubstituted alkanes. *J Chromatogr Sci*, 2007, 45(6): 360–368
- 114 Livingstone DJ. The characterization of chemical structures using molecular properties. A survey. *J Chem Inf Comput Sci*, 2000, 40: 195–209
- 115 Creary X. Super radical stabilizers. *Acc Chem Res*, 2006, 39: 761–771
- 116 Fisher TH, Meierhoefer AW. Substituent effects in free-radical reactions. A study of 4-substituted 3-cyanobenzyl free radicals. *J Org Chem*, 1978, 43: 224–228
- 117 Dinçtürk S, Jackson RA, Townson M. An improved $\sigma^{\bullet}$ scale. The thermal decomposition of substituted dibenzylmercury compounds in alkane solutions. *J Chem Soc Chem Commun*, 1979, 172–174
- 118 Jiang XK, Ji GZ. A self-consistent and cross-checked scale of spin-delocalization substituent constants, the $\sigma^{\bullet}_{JJ}$ scale. *J Org Chem*, 1992, 57: 6051–6056
- 119 Creary X. Addition of carbenes to 1,1-dimethylallene. Formation and rearrangement of substituted methylenecyclopropanes. *J Org Chem*, 1978, 43: 1777–1783
- 120 Adam W, Harrer HM, Kita F, Korth HG, Nau WM. Electronic effects of para- and meta-substituents on the EPR D parameter in

- 1,3-arylcyclopentane-1,3-diyl triplet diradicals. A new spectroscopic measure of α spin densities and radical stabilization energies in benzyl-type monoradicals. *J Org Chem*, 1997, 62: 1419–1426
- 121 Cao C, Chen G, Yin Z. Excited-state substituent constants $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ from substituted benzenes. *J Phys Org Chem*, 2008, 21(9): 808–815
- 122 李森. 超加折光度与结构活性的定量关系 I. 共轭效应参数 σ_{E}^* . 化学学报, 1980, 38(1): 41–49
- 123 Jiang XK, Ji GZ, Wang DZ. First successful correlation of the UV spectra of three kinds of styrenes with spin-delocalization substituent constants σ . *J Phys Org Chem*, 1995, 8: 143–148
- 124 Cao C, Sheng B, Chen G. Determining the excited-state substituent constants $\sigma_{\text{CC}}^{\text{ex}}$ of meta-substituent from 3,4'-disubstituted stilbenes. *J Phys Org Chem*, Article first published online: 19 Sep 2012 | doi: 10.1002/poc.3026
- 125 Cao C, Chen G, Wu Y. Effects of substituent and solvent on the UV absorption energy of 4,4'-disubstituted stilbenes. *Sci Chi Ser B-Chem*, 2011, 54(11): 1735–1744
- 126 Chen G, Cao C. Substituent effect on the UV spectra of *p*-disubstituted compounds $\text{XPh}(\text{CH}=\text{CHPh})_n$ ($n = 0, 1, 2$). *J Phys Org Chem*, 2010, 23(8): 776–782
- 127 Jiang XK, Ji GZ, Wang DZ, Xie JR. Successful application of the spin-delocalization substituent constant σ to the correlation of the UV spectra of some model compounds with para-Y-substituted phenyl groups. *J Phys Org Chem*, 1995, 8: 781–790
- 128 Chen G, Cao C. Effect of excited-state substituent constant on the UV spectra of 1,4-disubstituted benzenes. *Chin J Chem Phys*, 2009, 22(4): 366–370
- 129 陈冠凡, 曹晨忠. *p*-取代苯基化合物荧光发射光谱中取代基效应的定量研究. 湖南科技大学学报(自然科学版), 2009, 24(4): 99–102
- 130 Chen G, Cao C, Lu B, Sheng B. The substituent effect on the UV energy of 4,4'-disubstituted benzylideneanilines. *J Phys Org Chem*, 2012, 25(4): 327–333
- 131 曹晨忠, 陈冠凡, 武亚新. 取代基和溶剂对 4,4'-二取代二苯乙烯紫外吸收能量的影响. 中国科学 B 辑: 化学, 2012, 42: 127–137
- 132 Mohamed AA, Jensen F. Steric effects in $\text{S}_{\text{N}}2$ reactions. The influence of microsolvation. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 3259–3268
- 133 Estrada E, Molina E, Perdomo LI. Can 3D structural parameters be predicted from 2D (topological) molecular descriptors? *J Chem Inf Comput Sci*, 2001, 41: 1015–1021
- 134 Charton M. Quantitative description of steric and electrical effects of planar σ -bonded groups. 1. Variation of dihedral angle with the size of an adjacent group. *J Org Chem*, 1983, 48: 1011–1015
- 135 Cao C, Gao S. Estimating enthalpy of formation of monoalkene by bond orbital-connecting matrix of molecular graphics and steric effect of *cis/trans* configuration. *J Mol Struct Theo*, 2005, 718(1-3): 153–163
- 136 Gao S, Cao C. Extending bond orbital-connection matrix method to the QSPR study of alkylbenzenes: some thermochemical properties. *J Mol Struct Theo*, 2006, 778(1-3): 5–13
- 137 袁华, 曹晨忠, 曾荣今. 基团立体屏蔽效应对取代咪唑离子液体酸性的影响. 计算机与应用化学, 2009, 26(5): 534–538
- 138 Alder RW, Allen PR, Williams SJ. Stable carbenes as strong bases. *J Chem Soc Chem Commun*, 1995, 1267–1268
- 139 Chu Y, Deng H, Cheng JP. An acidity scale of 1,3-dialkylimidazolium salts in dimethyl sulfoxide solution. *J Org Chem*, 2007, 72(20): 7790–7793
- 140 初娜. 现代绿色化学中的物理有机问题——酵母菌催化反应机理和咪唑类离子液体的酸度研究. 博士学位论文. 天津: 南开大学, 2007. 77
- 141 Amyes TL, Diver ST, Richard JP, Rivas FM, Toth K. Formation and stability of *N*-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid pK_{a} of imidazolium cations in aqueous solution. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (13): 4366–4374
- 142 Magill AM, Cavell KJ, Yates BF. Basicity of nucleophilic carbenes in aqueous and nonaqueous solvents—Theoretical predictions. *J Am Chem Soc*, 2004, 126 (28): 8717–8724
- 143 Tully FP, Droege AT, Koszykowski ML, Melius CF. Hydrogen-atom abstraction from alkanes by hydroxyl. 2. Ethane. *J Phys Chem*, 1986, 90: 691–698
- 144 Droege AT, Tully FP. Hydrogen-atom abstraction from alkanes by hydroxyl. 3. Propane. *J Phys Chem*, 1986, 90: 1949–1954
- 145 Atkinson R. Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions. *Chem Rev*, 1986, 86: 69–201
- 146 Dunlop JR, Tully FP. A kinetic study of hydroxyl radical reactions with methane and perdeuterated methane. *J Phys Chem*, 1993, 97: 11148–11150
- 147 Droege AT, Tully FP. Hydrogen atom abstraction from alkanes by hydroxyl. 5. *n*-Butane. *J Phys Chem*, 1986, 90: 5937–5941
- 148 Tully FP, Goldsmith JEM, Droege AT. Hydrogen atom abstraction from alkanes by hydroxyl. 4. Isobutane. *J Phys Chem*, 1986, 90: 5932–5937
- 149 Droege AT, Tully FP. Hydrogen-atom abstraction from alkanes by hydroxyl radical. 6. Cyclopentane and cyclohexane. *J Phys Chem*, 1987, 91: 1222–1225
- 150 曹晨忠, 刘利. 烷烃与羟基自由基反应速率常数的估算. 化学物理学报, 2005, 18(5): 707–714
- 151 Hirota M, Sekiya T, Abe K, Tashiro H, Karatsu M, Nishio M, Osawa E. Theoretical description of the preference of vicinal alkyl/phenyl *gauche* conformation by molecular mechanics. An alternative interpretation for the $\text{ch}\cdots\pi$ attractive interaction. *Tetrahedron*, 1983, 39: 3091–3099

- 152 Simonetta M. Structural investigations in organic molecules and crystals by means of molecular mechanics and X-ray diffraction. *Acc Chem Res*, 1974, 7: 345–350

Recent progress of quantifying substituent effects

CAO ChenZhong^{1*}, WU YaXin²

1 Key Laboratory of Theoretical Chemistry and Molecular Simulation of Ministry of Education;
Hunan Provincial University Key Laboratory of QSAR/QSPR; School of Chemistry and Chemical Engineering,
Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

2 School of Chemistry and Chemical Engineering, University of South China, Hengyang 421001, China

*Corresponding author (email: czcao@hnust.edu.cn)

Abstract: This paper summarizes significant progresses of quantifying organic substituent effects in recent 20 years. The main content including: (1) The principle of electronegativity equalization was widely accepted, and used to calculate the intramolecular charge distribution and inductive effect of groups. A valence electrons equilization method was proposed to compute the molecular electronegativity on the basis of geometric mean method, harmonic mean method, and weighted mean method. This new calculation method further extended the application of the principle of electronegativity equalization. (2) A scale method was established for experimentally determining the electrophilic and nucleophilic ability of reagents, in which benzydryliumions and quinone methides were taken as the reference compounds, and the research field was extended to the gas phase conditions, organometallic reaction and radicals system. Moreover, the nucleophilicity parameters N and electrophilicity parameters E for a series of reagents were obtained. The definition and quantitative expression of electrophilicity index ω and nucleophilicity index ω were proposed theoretically, and the correlation between the parameters from experimental determination and the indexes from theoretical calculation was also deeply investigated. (3) The polarizability effect parameter was initially calculated by empirical method and further developed by quantum chemistry method. Recently, the polarizability effect index of alkyl (PEI) and groups (PEI_x) were proposed by statistical method, and got wide applications in explaining and estimating gas-phase acidity and basicity, ionization energy, enthalpy of formation, bond energy, reaction rate, water solubility and chromatographic retention for organic compounds. (4) The excited-state substituent constant σ_{CC}^{ex} , which was obtained directly from the UV absorption energy data of substituted benzenes, is different from the polar constants in molecular ground state and the radical spin-delocalization effects constants in molecular radical state. The proposed constant σ_{CC}^{ex} correlated well with the UV absorption energy of many kinds of organic compounds, such as 1,4-disubstituted benzenes, substituted stilbenes, and disubstituted *N*-benzylidenebenzenamine. (5) The presence of the steric shielding effect distinguished three traditional steric effects. The stereoselectivity index C_i was proposed to quantify the stereoselectivity in addition reaction of carbonyl with nucleophilic reagent. The shielding parameter R_s' was defined to quantitatively express the specific surface of the reaction center screened by a group. Further, the topological steric effect index (TSEI) of a group based on the relative specific volume of reaction center screened by the atoms of substituents was proposed. These parameters have good applications in estimating the intramolecular dihedral angles, stereoselectivity of reaction, enthalpies of formation of alkene and alkylbenzene, acidity of substitutedimidazolium ionic liquid, and the reaction rate of alkane and hydroxyl free radical. In addition, some suggestions and prospects for further studies on quantifying the organic substituent effects were presented in this paper.

Keywords: substituent effect, electronic effect, steric effect, molecular equalized electronegativity, electrophilicity index, nucleophilicity index, polarizability effect parameter, excited-state substituent constant, steric shielding effect