

碳原子价轨道电负性对化学键性能的影响

曹朝瞰*

(湖南科技大学化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 研究了同一类型化学键X—C的键能、键长和H—C键的酸性等性能与碳原子价轨道电负性的定量关系。结果表明, X—C键能随碳原子价轨道电负性增加而线性增大; H—C与C—C键的键长随碳原子价轨道电负性增加而线性减小; H—C的酸性随碳原子价轨道电负性增加而线性增大。因而, 对结构类似的有机化合物, 可以采用碳原子价轨道电负性对实验测定的化学键性能作图, 判断其测定结果正确与否。

关键词: 碳原子; 价轨道电负性; 键能; 键长; 酸性

中图分类号: G64; O6

The Influence of the Electronegativity of Valence Orbital of Carbon Atom on the Chemical Bond Property

CAO Chao-Tun*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University of Science and Technology,
Xiangtan 411201, Hunan Province, P. R. China)

Abstract: In this paper, the quantitative relationship between the bond energy, bond length, the acidity of the H—C bond and the electronegativity of valence orbital of carbon atom were studied. The research shows that the bond energies of X—C bonds increase linearly with the increase of the electronegativity of valence orbital of carbon atom; the bond lengths of H—C and C—C bonds decrease linearly with the increase of the electronegativity of valence orbital of carbon atom; the acidities of H—C bonds increase linearly with the increase of the electronegativity of valence orbital of carbon atom. Therefore, whether the experimental result of property of a chemical bond is correct or not can be judged by means of plotting the experimental result versus the electronegativity of valence orbital of carbon atom for these organic compounds with similar molecule structure.

Key Words: Carbon atom; Electronegativity of valence orbital; Bond energy; Bond length; Acidity

有机化学中, 化学键的键长、键能和键角是分子结构的最基本参数, 从分子的键参数可以大致推测出有机化合物的物理化学性能。另一方面, 元素电负性是一个非常重要的概念, 在理解化学键的键长和键能中起到关键作用。迄今, 已提出几十种电负性标度, 电负性均衡原理也被普遍接受, 并且提出几种方法来计算分子和基团的均衡电负性, 用于解释分子和基团的物理化学性质^[1]。

通常, 元素电负性不区分原子在分子中的价态和杂化状态, 因而用元素电负性直接解释化学键的键长和键能变化存在一定困难, 需要借助价轨道电负性^[2]来理解化学键的性能。以有机分子中最常见

*通讯作者, Email: caoztchem@163.com

基金资助: 国家自然科学基金(21672058); 湖南省有机化学课程群教学团队; 湖南省有机化学精品课程

的碳原子为例, 碳原子有 sp^3 、 sp^2 、 sp 等杂化状态, 它们构成的 X—C 键性能差异很大, 如果用碳原子轨道电负性来理解就比较直观和方便。对于原子轨道电负性的研究已有报道, 例如, 曹晨忠等^[3]曾提出以碳原子价电子平均吸引能来计算轨道电负性; 聂长明等^[4]用基态原子价壳层电子能级连接性指数方法计算碳原子轨道电负性; Alabugin 等^[5]通过量子化学计算方法, 系统分析了 5 个元素 X (X = B、C、N、O 和 F) 在 75 个化合物 H_nX-YH_m 中的杂化趋势, 其中 Y 为 2–4 周期的 3–7 主族元素, 探索了 X 电负性与杂化轨道特性之间的关系; Rahm 等^[6]结合实验和量子化学计算, 讨论了原子的价电子和内层电子能量对电负性的影响, 分析了碳原子杂化轨道能量对 CH_4 键性能的影响。最近 Dunning 等^[7]从价键理论深入研究了分子的电子结构和键的形成, 对 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 和 C_2H_2 等分子中碳原子杂化轨道 sp^n 能量与键能、键长的关系进行了深入分析。可见, 用原子轨道电负性理解化学键性能有独到之处。因而, 本文计算碳原子的轨道电负性, 并与 X—C 键性能相关联, 以便加深对化学键性能的认识。

1 碳原子价轨道电负性

直接用元素的鲍林(Pauling)电负性, 无法计算原子价轨道电负性。用密度泛函理论(DFT)可以计算价轨道电负性^[2], 但需要高深的数学和物理知识, 计算过程比较耗时。曹晨忠等^[3]曾提出以基态自由原子价壳层电子平均吸引能来计算电负性, 该方法得到的电负性(与其他方法相比较)与鲍林电负性的相关性最好, 相关系数达到 0.9946。他们同时提出式(1)来计算原子杂化轨道的电负性。

$$\chi_{cl}(j) = \frac{0.1813TAE \times E(j)}{\Sigma E(m)} \quad (1)$$

式(1)中, $\chi_{cl}(j)$ 为原子第 j 个价轨道的电负性, TAE 是原子对价壳层电子的总吸引能, $E(j)$ 为第 j 个价轨道的能量, $\Sigma E(m)$ 为价轨道能量总和。该式物理意义明确、容易理解, 也便于计算。根据文献^[3], 用式(1)计算出碳原子的价轨道电负性列于表 1。

从表 1 看出, 碳原子价轨道的电负性随 s 成分的比例降低而减小, 即 $s(3.401) > sp(2.858) > sp^2(2.677) > sp^3(2.586) > p(2.315)$ 。

表 1 碳原子不同价轨道的电负性 $\chi_{cl}(j)$

价轨道	sp^3	sp^2	sp	p	s
$\chi_{cl}(j)$	2.586	2.677	2.858	2.315	3.401

2 碳原子价轨道电负性 $\chi_{cl}(j)$ 对键性能的影响

有机分子中化学键的性能不仅与价轨道的类型有关, 还与分子中所处的具体化学环境(微环境)有关。这里, 我们不研究分子中细微环境变化对键性能产生的影响, 而是从比较大的尺度来讨论碳原子价轨道电负性对键性能的影响, 以便把握其中的规律。例如, 将甲烷和乙烷中的 X—C 键看成 X—C(sp^3) 键, 乙烯和苯分子中的 X—C 键看成 X—C(sp^2) 键, 忽略它们之间由分子环境引起的小部分差别。

2.1 $\chi_{cl}(j)$ 与键能的关系

为了考查碳原子价轨道电负性 $\chi_{cl}(j)$ 与 X—C 键能的关系, 我们从文献中收集了一些代表化合物的键能, 列于表 2。从表 2 可以看出, X—C 键能大小顺序为: X—C(sp) > X—C(sp^2) > X—C(sp^3); C—C 键能大小顺序为: C(sp)—C(sp) > C(sp^2)—C(sp^2) > C(sp^3)—C(sp^3)。对于 C^1-C^2 键, 如果 C^1 、 C^2 原子的价轨道电负性分别为 $\chi_{cl}(C^1)$ 和 $\chi_{cl}(C^2)$, 则由它们价轨道电负性的几何平均值 $\bar{\chi}_{cl}(C^1C^2)$ 来关联。 $\bar{\chi}_{cl}(C^1C^2)$ 由式(2)计算。

$$\bar{\chi}_{cl}(C^1C^2) = [\chi_{cl}(C^1) \times \chi_{cl}(C^2)]^{1/2} \quad (2)$$

将各系列 X—C 键和烃类化合物 C—C 键能对碳原子价轨道电负性 $\chi_{cl}(j)$ 作图得图 1, 可见 $\chi_{cl}(j)$ 与键能有良好的线性关系。这表明, 当 X 相同时可以直接用碳原子价轨道电负性预测 X—C 键能的大小。

表2 一些代表化合物的X—C键能

键X—C	C价轨道电负性 ^a	键能 ^b /(kJ·mol ⁻¹)	键X—C	C价轨道电负性 ^a	键能 ^b /(kJ·mol ⁻¹)
H—C ₂ H ₅	2.586	420.5 ± 1.3	I—CHCH ₂	2.677	276.3
H—CHCH ₂	2.677	465.3 ± 3.3	I—C ₆ H ₅	2.677	272 ± 4.2
H—C ₆ H ₅	2.677	472.2 ± 2.2	I—CCH	2.858	329.9
H—CCH	2.858	557.81 ± 0.30	HO—CH ₃	2.586	384.93 ± 0.71
Cl—CH ₃	2.586	350.2 ± 1.7	HO—C ₂ H ₅	2.586	391.2 ± 2.9
Cl—C ₂ H ₅	2.586	352.3 ± 3.3	HO—CHCH ₂	2.677	464.8
Cl—CHCH ₂	2.677	396.5 ± 4.8	HO—C ₆ H ₅	2.677	463.36 ± 4.20
Cl—C ₆ H ₅	2.677	399.6 ± 6.3	HO—CCH	2.858	563.2
Cl—CCH	2.858	435.6 ± 8.4	Me—Et	2.586	364.8
Br—CH ₃	2.586	294.1 ± 2.1	Et—Et	2.586	364.8
Br—C ₂ H ₅	2.586	292.9 ± 4.2	Me—CHCH ₂	2.631	422.2
Br—CHCH ₂	2.677	332.2 ± 6.3	Et—CHCH ₂	2.631	416.7
Br—C ₆ H ₅	2.677	336.4 ± 6.3	Me—CCH	2.719	516.7
Br—CCH	2.858	410.5	CH ₂ CH—CHCH ₂	2.677	485.3
I—CH ₃	2.586	238.9 ± 2.1	CH ₂ CH—CCH	2.766	559.0
I—C ₂ H ₅	2.586	233.5 ± 6.3	HCC—CCH	2.858	648.5

^a对于X—C键，C原子价轨道电负性为 $\chi_{\text{Cl}}(j)$ ；对于C—C键，C原子价轨道电负性为C—C键两个原子价轨道电负性的几何平均值 $\bar{\chi}_{\text{Cl}}(\text{C}^i\text{C}^j)$ 。

^b除C—C键能外，均来自文献[8]；C—C键能来自文献[9]。

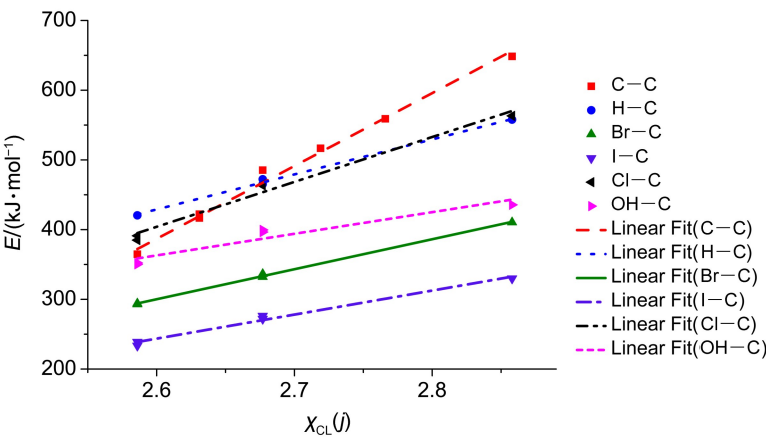


图1 X—C键能和烃类化合物C—C键能对碳原子价轨道电负性 $\chi_{\text{Cl}}(j)$ 作图

随着碳原子价轨道电负性增大，不仅X—C的键能增大，X—C难于均裂成X·和C·自由基，而且价轨道电负性大的碳原子对X—C键 σ 电子的吸引能力增大，使X夺取一个电子以X⁻负离子形式离去变得困难。因而，用碳原子价轨道电负性 $\chi_{\text{Cl}}(j)$ 可以解释以下现象：(1) 烷烃、烯烃(芳烃)和炔烃的H—C键分别为H—C(sp^3)、H—C(sp^2)和H—C(sp)键，其键能依次迅速增大，均裂依次变困难，所以烷烃的H—C键容易在光照下与卤素发生卤代反应，而烯烃(芳烃)和炔烃的H—C键通常不发生类似的卤代反应。(2) 卤代烷烃、烯烃(芳烃)和炔烃的卤-碳键(Y—C键)分别为Y—C(sp^3)、Y—C(sp^2)和Y—C(sp)键，碳原子对Y—C键 σ 电子的吸引能力依次迅速增大，Y夺取一个电子以Y⁻负离子形式离去依次变得困难，因而卤代烷烃的Y—C容易与HO⁻、NH₃等亲核试剂发生亲核取代反应，离去Y⁻负离子；而Y—CHCH₂、Y—C₆H₅及Y—CCH等则难于发生类似亲核反应。(3) 脂肪醇和苯酚的碳-氧键HO—C键分

别为 $\text{HO}-\text{C}(sp^3)$ 和 $\text{HO}-\text{C}(sp^2)$ 键, 后者的碳原子对 $\text{HO}-\text{C}$ 键 σ 电子的吸引能力远远大于前者。故脂肪醇可以在酸催化下脱水生成烯烃或醚, 苯酚则不能在酸催化下脱水生成苯炔或二苯基醚。

用碳原子价轨道电负性还可以解释 CH_4 、 CH_3 、 CH_2 、 CH 的 $\text{H}-\text{C}$ 离解能。已知 CH_4 、 CH_3 、 CH_2 、 CH 的 $\text{H}-\text{C}$ 离解能分别为435.1、443.5、443.5和338.9 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [10] (文献[10] 8-9页), 这4个单元的 $\text{H}-\text{C}$ 键分别为 $\text{H}-\text{C}(sp^3)$ 、 $\text{H}-\text{C}(sp^2)$ 、 $\text{H}-\text{C}(sp^2)$ 和 $\text{H}-\text{C}(p)$ (这种状态, C原子有2个电子分布在其 $2s$ 轨道上, CH 自由基处于能量较低状态), 如果以C原子相应的价轨道电负性对它们的离解能作图, 则得到图2。可见, 它们的 $\text{H}-\text{C}$ 离解能与C原子的价轨道电负性有良好的线性关系, 由此可以解释它们 $\text{H}-\text{C}$ 离解能的差异。

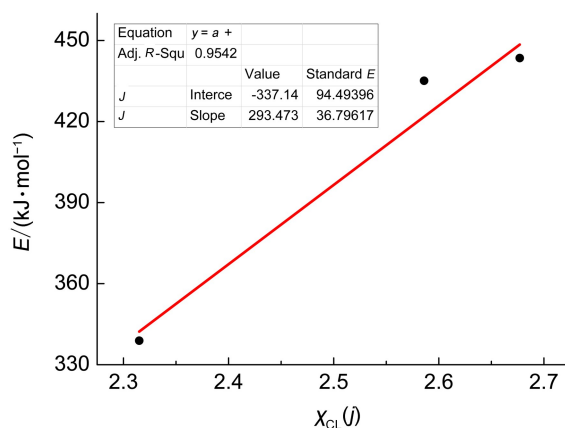


图2 CH_4 、 CH_3 、 CH_2 、 CH 的 $\text{H}-\text{C}$ 离解能对碳原子价轨道电负性 $\chi_{\text{Cl}}(j)$ 作图

2.2 $\chi_{\text{Cl}}(j)$ 与键长的关系

键长是决定分子几何构型的重要参数, $\text{H}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键在有机化合物中最普遍。表3列出一些代表化合物的 $\text{H}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键长。从表3所列数据可以看出, 键长随碳原子价轨道电负性增大而减小。图3是 $\text{H}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键长对碳原子价轨道电负性作图, 可见键长与碳原子价轨道电负性有良好的线性关系。

表3 一些代表化合物的 $\text{H}-\text{C}$ 和 $\text{C}-\text{C}$ 键长

键 X—C	C 价轨道电负性 ^a	键长 ^b /nm	键 X—C	C 价轨道电负性 ^a	键长 ^b /nm
H—CH ₃	2.586	0.109	Et—CHCH ₂	2.631	0.1502
H—CHCH ₂	2.677	0.108	Me—CCH	2.719	0.1459
H—CCH	2.858	0.106	CH ₂ CH—CHCH ₂	2.677	0.1467
Me—Et	2.586	0.1532	CH ₂ CH—CCH	2.766	0.1434
Et—Et	2.586	0.1531	HCC—CCH	2.858	0.1384
Me—CHCH ₂	2.631	0.1506			

^a对于 $\text{H}-\text{C}$ 键, C原子价轨道电负性为 $\chi_{\text{Cl}}(j)$; 对于 $\text{C}-\text{C}$ 键, C原子价轨道电负性为 $\text{C}-\text{C}$ 键两个原子价轨道电负性的几何平均值 $\bar{\chi}_{\text{Cl}}(\text{C}^i\text{C}^j)$ 。

^b $\text{H}-\text{C}$ 键长来自文献[10] (26, 49, 82页); $\text{C}-\text{C}$ 键长来自文献[9]。

图3曲线的斜率表明, 随着碳原子价轨道电负性的增加, $\text{C}-\text{C}$ 键比 $\text{H}-\text{C}$ 键缩短得更快。这意味着, 当碳链结构相同、碳原子数目和杂化态也相同时, 分子中价轨道电负性大的碳原子与C相连比与H相连形成的分子更紧密、体积更小。以炔烃为例, 三键处于分子中间的炔烃与三键处于分子末端的炔烃相比, 它们的体积要小一些, 其相对密度大一些。

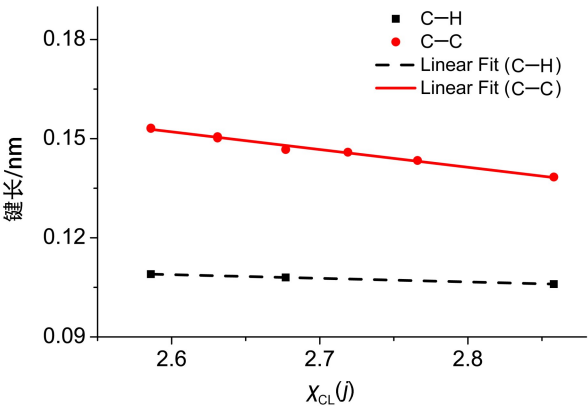


图3 H—C和C—C键长对碳原子价轨道电负性作图

表4是炔烃同分异构体相对密度的对比。

表4 炔烃同分异构体相对密度的对比

化合物	键数/个					相对密度 ^a
	C(sp ³)—C(sp ³)	C(sp ³)—C(sp)	C(sp)—C(sp)	C(sp ³)—H	C(sp)—H	
CH ₃ CH ₂ CCH	1	1	1	5	1	0.6784
CH ₃ CCCH ₃	0	2	1	6	0	0.6901
CH ₃ (CH ₂) ₂ CCH	2	1	1	7	1	0.6901
CH ₃ CH ₂ CCCH ₃	1	2	1	8	0	0.7107
CH ₃ (CH ₂) ₃ CCH	3	1	1	9	1	0.7155
CH ₃ (CH ₂) ₂ CCCH ₃	2	2	1	10	0	0.7315
CH ₃ CH ₂ CCCH ₂ CH ₃	2	2	1	10	0	0.7231

^a来自文献[10] (第84页)。

2.3 χ_{CL}(I)与H—C键的酸性

烃类的酸性是指从H—C键离解出质子：R—H→R⁻+H⁺。在气相离解出质子称为气相酸性，吸收的能量用ΔH_g表示，吸收的能量越多，其酸性越弱；在水中离解出质子通常用pK_a表示，pK_a越大，其酸性越弱。一般而言，价轨道电负性大的碳原子对H—C键σ电子的吸引能力大，使其H原子带上更多的部分正电荷而易于以H⁺离去，也使离去H⁺以后生成的碳负离子相对稳定一些。表5列出一些代表化合物H—C键的酸性，其H—C的酸性随碳原子轨道电负性增加而增大。图4和图5是H—C的酸性对碳原子轨道电负性作图。从图4和图5可以看出，H—C的酸性与碳原子轨道电负性有良好的线性关系。

表5 一些代表化合物H—C的酸性

H—C 键	C 价轨道电负性	ΔH _g /(kJ·mol ⁻¹) ^a	pK _a ^b
H—CH ₃	2.586	1743.5	
H—C ₂ H ₅	2.586		50
H—CHCH ₂	2.677	1712.9	44
H—C ₆ H ₅	2.677		43
H—CCH	2.858	1581.6	25

^a气相酸性来自文献[11]；^b在水中的酸常数，来自文献[12]。

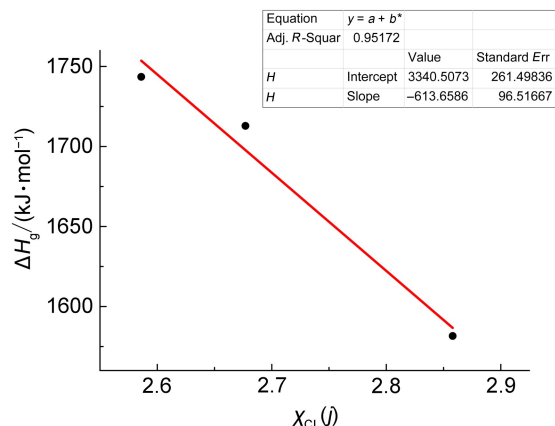
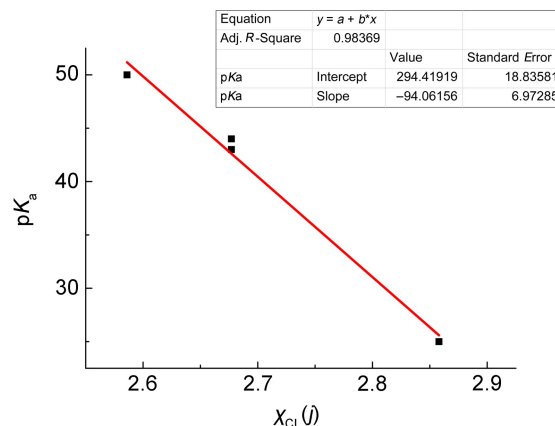


图4 H—C的气相酸性对碳原子价轨道电负性作图

图5 H—C的pK_a对碳原子价轨道电负性作图

3 结 论

从以上分析可以得出：有机化合物中，同一类X—C化学键的键性能与碳原子价轨道电负性有良好的定量关系。X—C键能随碳原子价轨道电负性增加而增大；H—C与C—C键的键长随碳原子价轨道电负性增加而缩短；H—C的酸性随碳原子价轨道电负性增加而增大；因而，我们可以用碳原子杂化轨道的概念定性解释有机化合物的键性能，用碳原子价轨道电负性定量关联有机化合物的键性能；对结构类似的有机化合物，可以采用碳原子价轨道电负性对实验测定的化学键性能作图，判断其测定结果正确与否。

参 考 文 献

- [1] 曹晨忠, 武亚新. 中国科学: 化学, **2013**, 43 (7), 801.
- [2] Carey, F. A.; Sundberg, R. J. *Advanced Organic Chemistry, Part A: Structure and Mechanisms*, 5th ed.; 北京: 科学出版社, 2009: 95–105.
- [3] 曹晨忠, 李志良, Allen, L. C. 无机化学学报, **1999**, 15 (2), 218.
- [4] 聂长明, 文松年, 李忠海, 谢水波, 王宏青. 化学学报, **2002**, 60 (2), 207.
- [5] Alabugin, I. V.; Bresch, S.; Manoharan, M. *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 3663.
- [6] Rahm, M.; Hoffmann, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 10282.
- [7] Dunning, T. H., Jr.; Xu, L. T.; Takeshita, T. Y.; Lindquist, B. A. *J. Phys. Chem. A* **2016**, 120, 1763.
- [8] 罗渝然. 化学键能数据手册. 北京: 科学出版社, 2005: 22–25, 130–150, 195–200.
- [9] Zavitsas, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107 (6), 897.
- [10] 李景宁, 杨定桥, 张 前. 有机化学(上册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2011: 8–9, 26, 49, 82, 84.
- [11] Klicic, J. J.; Friesner, R. A.; Liu, S. Y.; Wayne, C. J. *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 1327.
- [12] 王常有, 乔本志, 郝文义. 有机化学习题集. 北京: 化学工业出版社, 1987: 584.