

帮助学生掌握化学键性能概念

——从化学键的键长与键能关系理解 C-X 键的键长极限

曹朝曦

(湖南科技大学 化学化工学院,湖南 湘潭 411201)

摘要:同一类型化学键 C-X 的键长与键能有良好的线性关系。就键长变化对键能变化的敏感度而言,碳-碳键的键长随键能的变化比碳-氢键迅速,前者是后者的 2 倍多;碳-卤键的键长随键能的变化是碳-氮/氧键变化的 5 倍。对有机化合物的碳-碳、碳-氢、碳-氮/氧键及碳-卤键,它们的极限长度分别为 174.71、119.52、162.58 和 277.61 pm。应用化学键的极限长度可帮助我们理解有机化合物的反应活性。

关键词:化学键;键长;键离解能;键长极限

中图分类号:G64

文献标志码:A

文章编号:1674-5884(2018)05-0060-04

有机化学中,化学键的键长和键能是两个非常重要的概念,是理解有机化合物分子构型、反应活性及物理化学性质的关键。通常,有机化学教科书^[1-3]都会对此先行介绍,为有机化学的后续学习奠定理论基础。最近,本文作者^[4]讨论了碳原子价轨道电负性对化学键性能的影响,由此可以更直观地理解化学键性质。实际教学过程中,常常遇到这样的问题:化学键的长度与键能有什么定量关系,各类化学键的极限长度是多少及其对化学性质有何影响?这些问题确实难于准确回答。因而,有必要进行深入分析和探讨,以期对化学键性能形成一个比较全面的认识。

1 键长与键能

一般而言,有机化合物的键长与键能主要取决于形成键的原子类别,其次与化学键所处的化学环境有关。严格意义上,同一类化学键的键长和键能并不是一个定值,而是在一定范围内波动,在某些情况下变化还比较大。但是对于初步接触

有机化学的学生来说,要完整、全面理解化学键有一定困难。因而,有机化学教科书通常会给出一些常见共价键的键长与键能的表格,用于帮助学生理解各类化学键的长度和强度次序^[1,2]。这种做法实际上是采用平均键能的表达方法,其合理性受到争议。例如,罗渝然等认为应当从教科书中删除平均键能的内容^[5]。本文不打算讨论实际化学键能和平均化学键能内容的去留问题,而是侧重键长与键能的关系问题。表 1 和表 2 列出了一些化学键的键长与键能。从表 1 看出碳-碳键长次序为:三键 < 双键 < 单键,而它们的键能次序则正好相反;从表 1 看到,六苯基乙烷的 C-C 单键已经达到 172 pm,键能仅 69.4 kJ·mol⁻¹,不到乙烷中 C-C 键能的 1/5。对于烷、烯和炔烃的碳-氢键长度,炔烃中最短,键能最大,而烷烃中最长,键能最小。

从表 2 看出,第二周期的 C-X 极性键的键能次序为:C-N < C-O < C-F,从左到右增

大,而它们的键长次序则正好相反。对于同一族卤素 C - X 键,其键长从上到下增大: C - F < C - Cl < C - Br < C - I, 它们的键能次序则相反。

表1 一些有机化合物中碳-碳键和碳-氢键的键长 BL (pm) 与键能 BE (kJ · mol⁻¹)

No	化学键	键长 BL ^a	键能 BE ^b	No	化学键	键长 BL ^a	键能 BE ^b
1	Me - Et	153.2	364.8	9	H ₂ C = CH ₂	133.9	720.5
2	Et - Et	153.1	364.8	10	HC ≡ CH	120.3	961.9
3	Me - CHCH ₂	150.6	422.2	11	Me - Me	153.51	375.2
4	Et - CHCH ₂	150.2	416.7	12	Ph ₃ C - CPh ₃	172	69.4
5	Me - CCH	145.9	516.7	13	CH ₃ - H	109	439.3
6	CH ₂ CH - CHCH ₂	146.7	485.3	14	CH ₂ CH - H	108	465.3
7	CH ₂ CH - CCH	143.4	559.0	15	CHC - H	106	557.8
8	HCC - CCH	138.4	648.5	16	Ph - H	108.02	472.4

^a C - C 键长来自文献[4, 6]; C - H 键长来自文献[2, 4], 其中 No 16 来自[7]; ^b C - C 键能来自文献[4, 6, 10]; C - H 键能来自文献[4, 8, 11]。

表2 一些常见共价键的键长 BL (pm) 与键能 BE (kJ · mol⁻¹)

No	化学键	键长 BL ^a	键能 BE ^b	No	化学键	键长 BL ^a	键能 BE ^b
1	C - N	147.2	304.8	6	C - F	138	485.3
2	C = N	130	615.0	7	C - Cl	176.7	338.9
3	C ≡ N	115.8	889.5	8	C - Br	198.7	284.5
4	C = O	123	748.9	9	C - I	214	217.5
5	C - O	143	357.7				

^a 键长来自文献[2], 其中 Nos 5 和 6 来自[9]; ^b 键能来自文献[2]。

2 键长与键能的定量关系

为了直观地理解键能与键长的定量关系, 我们分别将表1和表2的键能和键长作图, 得到图1和图2。同时进行回归分析, 得到方程(1) - (4)。

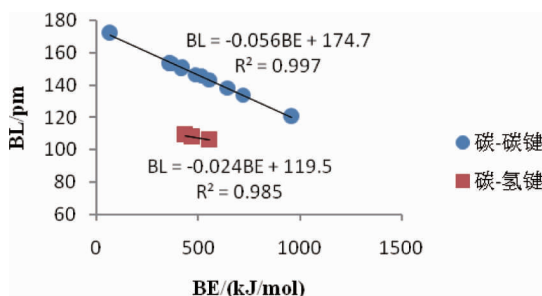


图1 碳-碳键和碳-氢键的键能 BE 对键长 BL 作图

对于表1和图1中两个系列的回归方程, 见式(1)和(2)。

对于碳-碳键:

$$BL = 174.71 - 0.05678BE \quad (1)$$

$$r = 0.9987, s = 0.68, n = 12, F = 3696.43$$

对于碳-氢键:

$$BL = 119.52 - 0.02432BE \quad (2)$$

$$r = 0.9926, s = 0.19, n = 4, F = 132.84$$

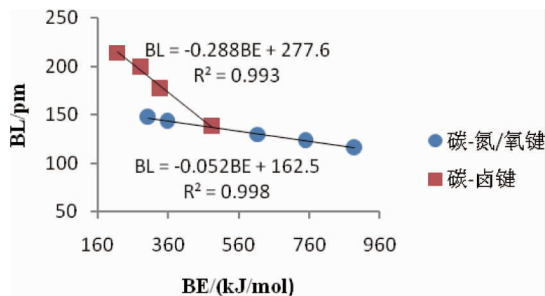


图2 碳-氮/氧键和碳-卤键的键能 BE 对键长 BL 作图

对于表2和图2中两个系列的回归方程, 见式(3)和(4)。

对于碳-氮/氧键:

$$BL = 162.58 - 0.05278BE \quad (3)$$

$$r = 0.9993, s = 0.59, n = 5, F = 2020.74$$

对于碳-卤键:

$$BL = 277.61 - 0.2888BE \quad (4)$$

$$r = 0.9968, s = 3.22, n = 4, F = 313.17$$

仔细分析图1和图2以及式(1)-(4)可以看出,具体化合物中的碳-碳键、碳-氢键它们的键长与键能有非常好的线性关系,对于碳-氮/氧键、碳-卤键的平均键长与键能也存在很好的线性关系。其中斜率的绝对值表示键长变化对键能变化的敏感度,负斜率表示键能越大键长越短。比较式(1)和(2),可见碳-碳键的键长随键能的变化比碳-氢键迅速,前者是后者的2倍多;比较式(3)和(4),可见碳-卤键的键长随键能的变化是碳-氮/氧键变化的5倍。

3 C-X键的极限长度及其意义

式(1)-(4)的截距可以看成是相应类型化学键的极限长度,即对有机化合物的碳-碳、碳-氢、碳-氮/氧键及碳-卤键,它们的极限长度分别为174.71、119.52、162.58和277.61 pm。这意味着在有机化合物或有机化学反应中上述化学键的长度达到其极限长度后就会完全断裂,或者说组成上述化学键的有关原子必须小于极限长度的距离才有形成化学键的可能。

例如,溴甲烷碱性条件下发生 S_N2 水解反应,其过渡态的C...O和C...Br原子间距离应该分别小于它们的极限长度才能形成,见图3所示。

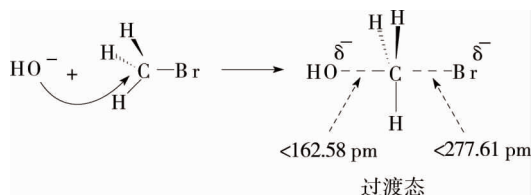


图3 溴甲烷碱性条件下发生 S_N2 反应的过渡态

从图3中过渡态原子间距离的要求,可以解释为什么在卤代烷的 S_N2 反应中, α -碳和 β -碳原子上支链增加会阻碍反应的进行。主要原因就是:烷基的空间效应大时,使得亲核试剂的原子很难从背面接近中心碳原子,两者之间的距离不能

进入键的极限长度范围内,也就不能形成化学键。又如,卤素离子的离去倾向为: $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ 。这一活性次序除了与它们的碱性强弱有关之外,另一个重要原因就是I原子的半径大,C-I键长本身214 pm,在反应过程中,从214伸长到277.61 pm相对容易;而C-F键长只有138 pm,由此伸长到277.61 pm则要困难得多。

通常讲解化学键性质的时候,一般着重的是化学键的键角、键长和键能,而对键长极限的讨论较少。由上述讨论,可以认为有机化合物不同类型的化学键存在不同的键长极限,键长超过该极限值时则发生断裂。有机化学反应中,进攻试剂与反应中心的原子距离必须小于键长极限才能发生反应。因而,用化学键的极限长度可帮助我们理解有机化合物的反应活性。

在大学有机化学教学过程中,化学键的性质特别是共价键的性质是基础而又重要的概念。因为有机化学的学习有一条主线——结构决定性质,而化学键的性质就是属于表达化合物结构特点的基本参数。学生在初学有机化学的时候如果把握不了这条主线,就会陷入靠背反应方程来入门有机化学,这往往会使得学生抓不到要点。因此,在教学过程中,也应牢牢把握这条主线,重点紧扣化合物结构特点,更应该抓住更基本更深层次的结构参数,从不同的方面结合化合物的性质和其化学反应来推进教学。

致谢:本工作得到湖南省“有机化学课程群教学团队”、湖南省“精品课程(有机化学)”和湖南省“在线精品课程(有机化学)”项目资助。特致谢意。

参考文献:

- [1] Graham Solomons T W, Craig B. Fryhle. Organic Chemistry (Eighth Edition) [M]. 北京:化工出版社,2004.
- [2] 李景宁,杨定桥,张前. 有机化学(第5版,上册) [M]. 北京:高等教育出版社,2011.
- [3] Francis A. Carey, Richard J. Sundberg. Advanced Organic Chemistry Part A: Structure and Mechanisms (Fifth Edition) [M]. 北京:科学出版社,2009.
- [4] 曹朝曦. 碳原子价轨道电负性对化学键性能的影响

- [J]. 大学化学, 2017(7):77-82.
- [5] 罗渝然, 俞书勤, 张祖德. 平均键能方法现在还值得推荐吗[J]. 大学化学, 2011(4):67-71.
- [6] Zavitsas A A. The relation between bond lengths and dissociation energies of carbon-carbon bonds [J]. J. Phys. Chem. A, 2003(6):897-898.
- [7] Jürgen Gauss, John F. Stanton. The Equilibrium Structure of Benzene[J]. J. Phys. Chem. A, 2000(13):2865-2868.
- [8] 罗渝然. 化学键能数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [9] G. H. 艾尔沃德, T. J. V. 芬德利. SI 化学数据表[M]. 周宁怀, 译. 北京: 高等教育出版社, 1985.
- [10] 荣国斌. 高等有机化学基础(第四版)[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [11] Eric V. Anslyn, Dennis A. Dougherty. 现代物理有机化学[M]. 计国桢, 佟振合, 译. 北京: 高等教育出版社, 2009.

To Learn About the Concept of Chemical Bond Performance —Understanding the Bond Length Limit of C-X from the Relationship Between the Bond Length and Bond Energy

CAO Chaotun

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

Abstract: There is a good linear relationship between the bond length and the bond energy for a same type of chemical bond C-X. As for the sensitivity of bond length to its bond energy change, the bond length of carbon-carbon bond changes faster with bond energy than that of carbon-hydrogen bond, and the former is over 2 times than that of the latter. The mentioned change of the carbon-halogen bond is 5 times greater than that of the carbon-nitrogen/oxygen bond. For the carbon-carbon, carbon-hydrogen, carbon-nitrogen/oxygen bonds and carbon-halogen bonds of organic compounds, their bond length limits are 174.71, 119.52, 162.58 and 277.61 pm respectively. The bond length limit is helpful for us to understand the reactivity of organic compounds.

Key words: chemical bond; bond length; bond energy; bond length limit

(责任校对 莫秀珍)