

doi:10.13582/j.cnki.1674-5884.2021.06.007

将电负性研究新成果引入课堂， 突破有机化学键性能理解难点

曹朝暉, 曹晨忠

(湖南科技大学 化学化工学院, 湖南 湘潭 411201)

摘要: 有机化合物含有不同的官能团, 分子骨架中的碳原子可以不同的杂化态形成化学键, 这使得有机化合物化学键性能呈现多样性。采用原子电负性无法解释不同官能团以及碳原子不同杂化态对化学键性能带来的差异, 给化学键性能的理解带来困难。将电负性研究新成果引入教学课堂, 利用碳原子不同杂化态的轨道电负性和电负性均衡原理的概念及其计算方法, 计算出碳原子杂化轨道电负性和基团电负性, 讨论 X-C 化学键能、C-C 和 H-C 键长、H-C 键酸性以及 H-G 中 ^1H NMR 化学位移的变化规律。用作图的方式, 让学生直观地看到有机化合物中化学键性能的变化趋势, 突破教学难点, 收到良好效果。

关键词: 杂化轨道电负性; 基团电负性; 化学键能; 化学键长; ^1H 核磁共振化学位移

中图分类号: G642.0

文献标志码: A

文章编号: 1674-5884(2021)06-0039-05

在大学本科专业课教学过程中, 如何将最新的科研成果持续不断地纳入课堂教学, 做到科研促进教学, 提高人才培养质量, 是值得认真探讨的教学教研课题, 也是需要耐心和坚持的一项教学实践活动。其目的是让学生接触学科前沿, 开阔学术视野, 提高理论水平, 激发创新意识。然而, 如何将最新科研成果纳入课堂教学, 说起来容易, 真正实施起来还是有一定困难的。主要难点在于, 一般而言, 科研新成果大多涉及科学或技术前沿, 成熟度不一定完全。而理科教材中选用的内容, 大多是经过一定时间积累又得到广泛认可的研究成果, 对于那些还存在争议的理论提及较少。于是就产生了两个教学上需要考虑的技术问题: 一是选择哪些新成果充实到课堂教学, 二是如何将新成果和课堂授课的具体内容有机衔接起来。只有做到上述两点, 才能“接地气”, 让学生有所收获, 而不仅仅停留在“听故事”的层面。为此,

我们在“有机化学”专业课教学过程中, 进行了一些初步探索, 现将有关做法展现出来, 与同行们交流分享, 以期得到有益的建议。

“电负性”是化学中的一个重要基本概念, 最早由诺贝尔化学奖与和平奖获得者 Pauling 教授于 20 世纪 30 年代提出^[1], 用于表达“分子中原子将电子吸引向它自身的能力”^[2]。之后, 人们对电负性进行了深入广泛的研究, 得到不同标度的多种电负性^[3]。然而, 在有机化学中, 采用原子电负性来解释化合物的性能存在一定困难, 原因是有机化合物分子中同种原子会以不同的杂化轨道形成化学键。例如, 碳原子会以 sp^3 、 sp^2 、 sp 和 p 轨道 4 种形式构成化学键, 用碳原子电负性就无法解释和区分不同杂化轨道形成化学键的特性。另外, 有机化合物的性能很大程度上取决于基团(或官能团)的特性, 不同基团的电负性会影响分子中各原子的电荷分布, 从而影响化合物的

收稿日期: 2021-05-22

基金项目: 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)”项目; 湖南科技大学 2019 年教学改革研究一般项目“利用综述报告的形式提升化学专业学生核心素质”

作者简介: 曹朝暉(1984-), 男, 湖南郴州人, 讲师, 博士, 主要从事有机化学教学与研究。

物理性能和化学活性。采用原子电负性不能表达多个原子构成的基团的电负性大小。因而,在以往的有机化学教学过程中,只能对杂化轨道或基团的电负性加以定性地描述,以此解释化学键的性能。其结果,学生会觉得有点牵强,理解化学键性能不直观不深入,对教学效果有一定影响。在教学实践中,我们将电负性研究中的轨道电负性和电负性均衡原理等引入课堂教学,收到良好效果。以下是几个实例。

1 碳原子价轨道电负性的计算

有机化合物的 X-C 键能和键长是理解有机化合物化学活性的最基本的结构参数。同一 X-C 键,其键能和键长会因 C 原子的杂化状态不同有较大差异。如果仅仅停留在定性的描述,学生很难直观地感受到这些化学键性能的变化规律,给理解带来困难。我们采用 C 原子杂化轨道的研究成果^[4],结合教学内容进行定量的相关分析,使抽象问题具体化。

曹晨忠等^[5]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,同时提出式(1)来计算原子杂化轨道的电负性。

$$\chi_{\text{cl}}(j) = \frac{0.181 \ 3TAE \times E(j)}{\Sigma E(m)} \quad (1)$$

式(1)中, $\chi_{\text{cl}}(j)$ 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。首先,采用式(1)计算出碳原子的杂化轨道电负性列于表 1,用于课堂教学分析问题。

表 1 碳原子不同杂化轨道的电负性 $\chi_{\text{cl}}(j)$

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

从表 1 所列的电负性值可以看出,碳原子不同杂化价轨道的电负性,随 s 成分的比例降低而减小,即 $s(3.401) > sp(2.858) > sp^2(2.677) > sp^3(2.586) > p(2.315)$ 。由此,学生对碳原子不同杂化价轨道的电负性有了直观和定量的比较。采用碳原子价轨道电负性 $\chi_{\text{cl}}(j)$,我们就可以直接用它来讨论化学键性能变化。

2 $\chi_{\text{cl}}(j)$ 与 X-C 键能的关系

为了考察碳原子价轨道电负性 $\chi_{\text{cl}}(j)$ 与 X-C

键能的关系,我们和学生一起从文献收集一些代表化合物的键能 $E(\text{kJ/mol})$,进行比较,得出 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 $\chi_{\text{cl}}(C^1)$ 和 $\chi_{\text{cl}}(C^2)$,则由它们价轨道电负性的几何平均值 $\bar{\chi}_{\text{cl}}(C^1C^2)$ 来关联。 $\bar{\chi}_{\text{cl}}(C^1C^2)$ 由式(2)计算:

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

经过上述数据准备之后,将收集到的各系列 X-C 键和烃类化合物 C-C 键能对碳原子价轨道电负性 $\chi_{\text{cl}}(j)$ 作图,得到图 1。从图 1 中,学生可以直观地看到 $\chi_{\text{cl}}(j)$ 与键能具有良好的线性关系。由此还进一步启发学生:当 X 相同时,用碳原子价轨道电负性可以直接预测 X-C 键能的大小。随着碳原子价轨道电负性增大,不仅 X-C 的键能增大,X-C 键难于均裂成 $X\cdot$ 和 $C\cdot$ 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^- 负离子形式离去也变得困难。

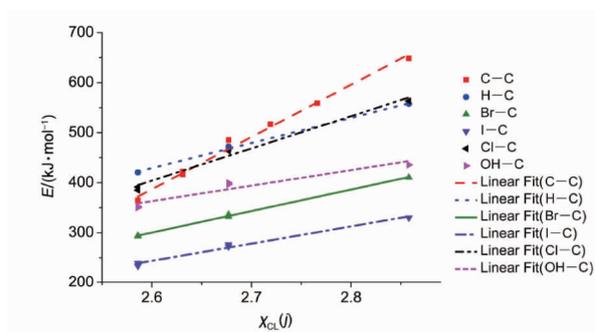


图 1 X-C 键能和烃类化合物 C-C 键能对碳原子价轨道电负性 $\chi_{\text{cl}}(j)$ 作图

用碳原子价轨道电负性还可以解释 CH_4 、 CH_3 、 CH_2 、 CH 的 H-C 离解能。已知 CH_4 、 CH_3 、 CH_2 、 CH 的 H-C 离解能 E 分别为 435.1, 443.5, 443.5 和 338.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 它们的 H-C 键分别为 $\text{H-C}(sp^3)$ 、 $\text{H-C}(sp^2)$ 、 $\text{H-C}(sp^2)$ 和 $\text{H-C}(p)$, C 原子 $\chi_{\text{cl}}(j)$ 与 H-C 的 E 同样有良好的线性关系,由此可以解释 H-C 离解能的差异。

3 $\chi_{\text{cl}}(j)$ 与 C-C 和 H-C 键长的关系

键长是决定分子几何构型的重要参数,有机化合物中最普遍的化学键是 H-C 和 C-C 键。教

学中,选用一些代表化合物的 H-C 和 C-C 键长让学生进行分析(见表2),可以得出:键长随碳原子价轨道电负性增大而变短。然后,以 H-C 和

C-C键长对碳原子价轨道电负性作图,得到图2。它直观地表达了键长与碳原子价轨道电负性的线性关系。

表2 一些代表化合物的 H-C 和 C-C 键长 (nm)

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	0.150 2
H-CHCH ₂	2.677	0.108	Me-CCH	2.719	0.145 9
H-CCH	2.858	0.106	CH ₂ CH-CHCH ₂	2.677	0.146 7
Me-Et	2.586	0.153 2	CH ₂ CH-CCH	2.766	0.143 4
Et-Et	2.586	0.153 1	HCC-CCH	2.858	0.138 4
Me-CHCH ₂	2.631	0.150 6			

a 对于 H-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 $\bar{\chi}_{\text{CL}}(\text{C}^1\text{C}^2)$ 。

b H-C 键长来自[6]; C-C 键长来自[7]。

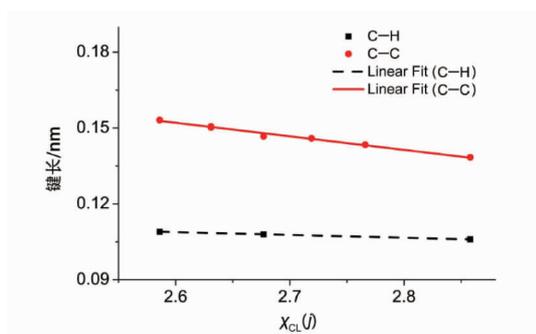


图2 H-C 和 C-C 键长对碳原子价轨道电负性作图

图2中曲线的斜率表明,随着碳原子价轨道电负性增加, C-C 键比 H-C 键缩短得更快。

4 $\chi_{\text{CL}}(j)$ 对 H-C 键酸性的影响

有机化合物中, H-C 键也可以离解出 H^+ , 形成碳负离子, 进行亲核反应。所谓烃类的酸性就是指从 H-C 键离解出质子的反应: $\text{R-H} \rightarrow \text{R}^- + \text{H}^+$ 。它们分气相酸性和溶液中的酸性, 对理解有机物在酸碱催化下的反应活性具有重要意义。在气相离解出质子称为气相酸性, 用 ΔH_{g} 表示吸收的能量, 吸收能量越多, 其酸性越弱; 在水溶液中, 通常用 pK_{a} 表示在水中离解出质子的能力, pK_{a} 越大, 其酸性越弱。以往, 在教学过程中都会定性地描述: 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。但这样描述比较抽象, 不利于问题的理解。于是, 我们让学生收集一些代表化合物 H-C 键的酸性(见表3), 分析其 H-C

的酸性与碳原子轨道电负性的关系, 并进行作图, 得到图3和图4。从图3和图4看出 H-C 的酸性与碳原子轨道电负性有良好的线性关系。

从以上教学实践中, 我们体会到, 用碳原子杂化轨道的概念定性解释有机化合物的键性能, 加上用碳原子价轨道电负性定量关联有机化合物的键性能, 可以有效地帮助学生理解化学键性能。

表3 一些代表化合物 H-C 的酸性

H-C 键	C 轨道电负性 $\chi_{\text{CL}}(j)$	$\Delta H_{\text{g}} / (\text{kcal/mol})^{\text{a}}$	$\text{pK}_{\text{a}}^{\text{b}}$
H-CH ₃	2.586	416.7	
H-C ₂ H ₅	2.586		50
H-CHCH ₂	2.677	409.4	44
H-C ₆ H ₅	2.677		43
H-CCH	2.858	378.0	25

a 气相酸性来自[7]; b 在水中的酸常数, 来自[8]

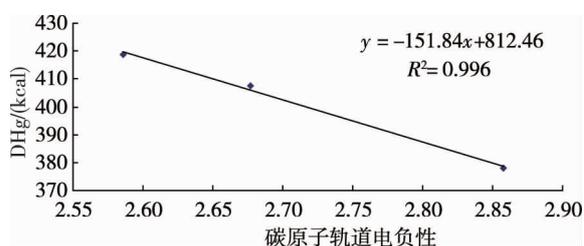


图3 H-C 的气相酸性对碳原子轨道电负性作图

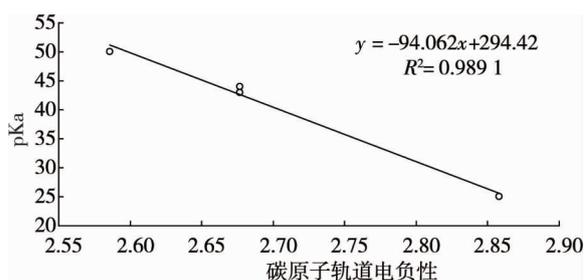


图4 H-C 的 pK_{a} 对碳原子轨道电负性作图

5 基团电负性对¹H NMR 化学位移的影响

电负性均衡原理由 Sanderson 首先提出,起初并没有引起人们足够的重视。直到 20 世纪 70 年代, Parr^[9] 和 Politzer^[10] 等采用量子化学计算结果也得出相同结论,人们才开始重新评价和认识它的价值。现在,虽然这一理论已被理论化学工作者普遍接受,但在教学实践中还很少用到。曹晨忠^[11] 在 2003 年将电负性均衡原理编入专著《有机化学中的取代基效应》,并用于硕士研究生教学。Carey^[12] 将电负性均衡原理编入高等有机化学。我们将电负性均衡原理引入本科有机化学教学,用于计算分子电负性及基团电负性,帮助理解有关化合物的反应活性和物理化学性能。

根据电负性均衡原理计算均衡电负性,有几种方法。最新的是武亚新和曹晨忠^[13,14] 等根据势能守恒原理推导出的价电子均衡方法,用于估算分子电负性和基团电负性。对于由 n 个 A 原子和 m 个 B 原子组成的分子 A_nB_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 $X_{ve(A_nB_m)}$ 可由式(3)表示。

$$X_{ve(A_nB_m)} = \frac{nX_A N_{ve,A} + mX_B N_{ve,B}}{nN_{ve,A} + mN_{ve,B}} \quad (3)$$

式(3)中, X_A 和 X_B 分别为 A 和 B 原子的电负性; $N_{ve,A}$ 和 $N_{ve,B}$ 分别为 A 和 B 原子的价电子数目。

分子结构解析是有机化学课程中的一个重要内容,常用的现代仪器手段有核磁共振谱(NMR)、红外吸收光谱、紫外吸收光谱和质谱。其中¹H NMR 化学位移(δ_H , ppm)是最重要的手段。通常,在解析¹H NMR 谱图时,都会提到电负性对¹H NMR 化学位移的影响,即基团的电负性增大将会增加¹H 的 δ_H 值。但是,有机化合物中与 H 键合的通常不是简单原子,而是基团,本文用 H-G 键表示(G 为基团)。因而难于采用原子电负性直接与 δ_H 关联,这给学生理解问题带来困难。于是,我们根据价电子均衡方法计算出一些基团的电负性 $X_{ve(G)}$ (见表 4),然后与学生一起讨论基团 G 电负性 $X_{ve(G)}$ 与 δ_H 的关系。

我们采用回归分析的方法,得到 δ_H 与 $X_{ve(G)}$ 的定量相关方程(4)。然后,以 $X_{ve(G)}$ 对 δ_H 作图,得到图 5。学生从图 5 可以清楚地看到¹H 的 δ_H 随基团的 $X_{ve(G)}$ 增大而增大的变化趋势,印象直观深刻。

$$\delta_H = -5.27 + 2.96X_{ve(G)}; \quad (4)$$

$$R = 0.9785, S = 0.15, n = 12, F = 225.62.$$

表 4 一些有机化合物的 H 原子化学位移 δ_H (ppm) 和基团电负性 $X_{ve(G)}$

编号	化合物	$\delta_{H, \text{exp.}} / \text{ppm}^a$	$X_{ve(G)}$	$\delta_{H, \text{calc.}} / \text{ppm}^b$	Δ^c
1	H—CH ₂ F	4.27	3.27	4.41	0.14
2	H—CH ₂ Cl	3.06	2.82	3.10	0.04
3	H—CH ₂ Br	2.69	2.72	2.78	0.09
4	H—CH ₂ I	2.16	2.56	2.30	0.14
5	H—CH ₂ OH	3.39	2.81	3.06	-0.33
6	H—CH ₂ SH	2	2.48	2.07	0.07
7	H—CH ₂ NH ₂	2.47	2.56	2.30	-0.17
8	H—CH ₂ C(O)H	2.2	2.51	2.18	-0.02
9	H—CH ₂ C(O)OH	2.1	2.53	2.22	0.12
10	H—CH ₂ OCH ₃	3.21	2.82	3.10	-0.11
11	H—CH ₂ SCH ₃	2.12	2.49	2.10	-0.02
12	H—CH ₂ N(CH ₃) ₂	2.31	2.57	2.36	0.05

a 来自文献[15]。b 由方程(4)计算。c $\Delta = \delta_{H, \text{calc.}} - \delta_{H, \text{exp.}}$ 。

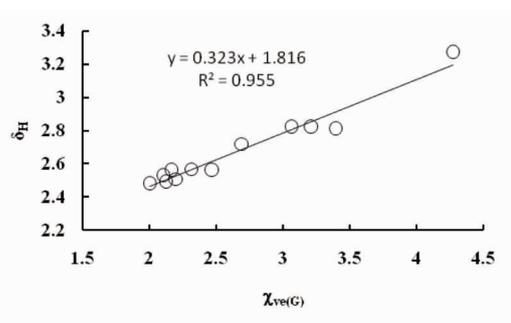


图 5 表 4 中化合物的基团电负性 $X_{ve(G)}$ 对¹H 化学位移 δ_H 移作图

从上述教学实例可以看出,将电负性研究新成果引入课堂教学之后,不仅学生可以直观地看到化学键的有关性能如何随电负性变化而发生变化,降低了学习化学键性能的难度,而且师生共同参与到问题的分析讨论中,增加了教学互动的乐趣,调动了学生学习积极性,培养了学生逻辑思维和推理能力,引发了学生创新意愿。

参考文献:

- [1] PAULING L. The nature of the chemical bond. IV. the energy of single bonds and the relative electronegativity of atoms[J]. J. Am. Chem. Soc., 1932(9):3570-3582.
- [2] PAULING L. The nature of the chemical bond(3rd ed) [M]. Ithaca, NY.: Cornell University, 1960.
- [3] 曹晨忠.有机化学中的取代基效应:第二版[M].北京:科学出版社,2019.
- [4] 曹朝瞰.碳原子价轨道电负性对化学键性能的影响

- 响[J].大学化学,2017(7):77-82.
- [5] 曹晨忠,李志良,LELAND C A.一种电负性新标度:基态自由原子价壳层电子平均吸引能[J].无机化学学报,1999(2):218-224.
- [6] 李景宁,杨定桥,张前.有机化学(上册):第5版[M].北京:高等教育出版社,2011.
- [7] JASNA J K, RICHARD A, FRIESNER, et al. Accurate prediction of acidity constants in aqueous solution via density functional theory and self-consistent reaction field methods[J]. J. Phys. Chem. A, 2002, 106:1327-1335.
- [8] 王常有,乔本志,郝文义.有机化学习题集[M].北京:化学工业出版社,1987.
- [9] PARR R G, DONNELLY R A, LEVY M, et al. Electronegativity: The density functional viewpoint [J]. Chem. Phys., 1978(8):3801-3807.
- [10] POLITZZE P, WEINTEIN H. Some relations between electronic distribution and electronegativity [J]. J. Chem. Phys., 1979(11):4218-4220.
- [11] 曹晨忠.有机化学中的取代基效应[M].北京:科学出版社,2003.
- [12] CAREY F A, SUNDBEG R J.高等有机化学—结构与机理:第五版[M].北京:科学出版社,2009.
- [13] WU Y, CAO C, YUAN H. Equalized electronegativity based on the valence electrons and its application[J]. Chin. J. Chem. Phys., 2011(1):31-39.
- [14] 曹晨忠,武亚新.取代基效应定量研究新进展[J].中国科学:化学,2013(7):801-828.
- [15] PRETSCH E, BUHLMANN P, AFFOLTER C.波谱数据表——有机化合物的结果解析[M].荣国斌,译,朱士正,校.上海:华东理工大学出版社,2002.

Introducing the New Achievement of Electronegativity Research into Classroom to Break through the Difficulty of Understanding Organic Chemical Bonds

CAO Chaotun, CAO Chenzhong

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

Abstract: Organic compounds contain different functional groups, and the carbon atoms in the molecular framework can form chemical bonds via different hybrid states, which makes the chemical bond properties of organic compounds present a variety of characteristics. The differences in chemical bond properties caused by different functional groups and different hybrid states of carbon atoms cannot be explained with the atomic electronegativities, which brings difficulties to the understanding of chemical bond properties. In this paper, the authors introduce the new achievement of electronegativity research into classroom, calculate the orbital electronegativity of carbon atoms in different hybrid states and group electronegativity via the concept of orbital electronegativity and electronegativity equilibrium principle and its calculation method, and then discuss the change rules of X-C chemical bond energy, C-C and H-C bond length, H-C bond acidity and ^1H NMR chemical shift in molecules H-G. Graphical presentation is used to allow students to see the changing trend of chemical bond properties in organic compounds intuitively, and allow teachers to overcome the difficulties in teaching.

Keywords: hybrid orbital electronegativity; group electronegativity; chemical bond energy; chemical bond length; ^1H NMR chemical shift

(责任校对 龙四清)