

有机化合物的构性相关分析

I. 烯烃和炔烃的构性相关分析

傅建熙, 马养民

(西北农林科技大学 基础科学系, 陕西 杨陵 712100)

0621.2

0623.124

[摘要] 阐述了烯烃和炔烃分子中的 π -分子轨道, 并且根据有机化合物的构性相关理论对烯烃和炔烃进行了系统的构性相关分析。经过分析将烯烃和炔烃的化学性质归纳成为3大类: 官能团的反应, 烃基的反应和端基炔的特殊反应, 从而增强了烯烃和炔烃化学的规律性和科学性。

[关键词] π -分子轨道; 构性相关理论; 构性相关分析; 烯烃; 炔烃; 有机化合物

[中图分类号] O621.2 **[文献标识码]** A

近几十年来, 从量子化学和结构化学的角度来阐明有机化合物结构和性能之间的关系已成为物理有机化学研究的重要领域之一, 例如, 用分子轨道对称守恒原理研究链状共轭多烯转变成环烯的电环反应和烯烃的环加成反应^[1], 用拓扑理论发展起来的分子连接性方法研究有机化合物的构性关系^[2], 用有机化合物的电子结构研究其反应性能等^[3]。从整体上讲, 这些研究都大大促进了有机化学从实验科学向理性科学的发展。本研究在有机化合物构性相关理论^[4,5]的指导下, 对烯烃和炔烃进行了较系统的构性相关分析, 以揭示它们的构性相关规律。

分子中含有碳-碳双键($C=C$)的烃称为烯烃, 含有碳-碳叁键($C\equiv C$)的烃称为炔烃。双键和叁键统称为不饱和键。烯烃(或炔烃)按分子中所含不饱和键数目的不同可分为单烯烃(或单炔烃)、双烯烃(或双炔烃)和多烯烃(或多炔烃)。通常所说的烯烃和炔烃即指单烯烃和单炔烃。下面以单烯烃和单炔烃为对象进行构性相关分析。

1 烯烃和炔烃的 π -分子轨道^[6,7]

烯烃分子中有2个碳原子是以碳-碳双键($C=C$)结合的, 所以这2个碳原子都是经 SP^2 杂化的(图1a)。按照分子轨道理论, 烯烃双键中每个碳原子各以1个 SP^2 杂化轨道相互作用形成1个 $C-C$ σ 键, 各以2个 SP^2 杂化轨道同其他碳原子或氢原子形成2个 σ 键, 双键碳原子与它们成键的其他4个原子都处于1个平面上。每个碳原子还有1个 $2P_z$ 轨道相互平行重叠形成1个 π -分子轨道, π -分子轨道所在的平面垂直于双键碳原子所在的平面, 而且对这个平面是反对称的^[8]。因此, 烯烃分子中的碳-碳双键是由1个 σ 键和1个 π 键构成的(图1b)。由于 π -分子轨道是由2个P轨道平行交盖而形成的, 交盖程

[收稿日期] 2000-04-10

[作者简介] 傅建熙(1938-), 男, 教授。

度比较小,因此键能比较小,在化学反应中容易断裂。

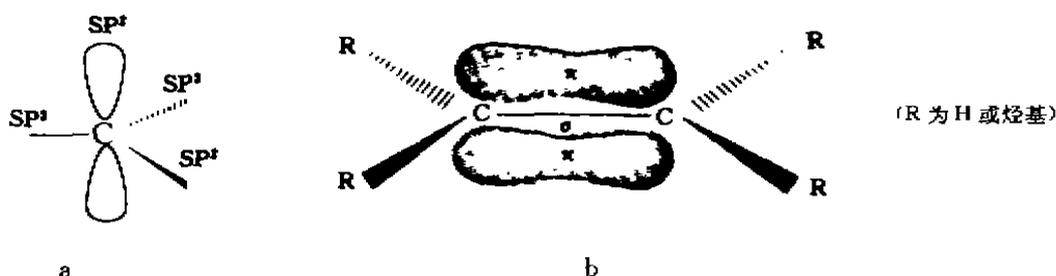


图1 a 烯烃分子中双键碳原子经 sp^2 杂化后形成的3个 sp^2 杂化轨道和 $2p_z$ 轨道分布状况;
b 烯烃分子中的 π —分子轨道

炔烃分子中有2个碳原子是以碳—碳叁键 ($C\equiv C$) 结合的,所以这2个碳原子都是 sp 杂化的(图2a)。每个碳原子除各以1个 sp 杂化轨道相互作用形成1个 $C-C$ σ 键外,还各以另1个 sp 杂化轨道同其他碳原子或氢原子形成1个 σ 键,这3个 σ 键排布在1条直线上。每个碳原子还有2个 $2p$ 轨道(即 $2p_y, 2p_z$),它们相互平行重叠形成了2个相互垂直的 π —分子轨道。所以炔烃分子中的碳—碳叁键是由1个 σ 键和2个 π 键构成的(图2b)。由于炔烃分子中2个 π —分子轨道的对称分布,使2个叁键碳原子处于 π 电子云包围之中。同时,2个碳原子之间的电子云密度也比烯烃双键碳原子之间的高得多,这意味着炔烃分子中的 π 键比烯烃分子中 π 键的键能高。试验测得的乙炔电离势为11.4 eV,乙烯的电离势为10.5 eV,这也说明在化学反应中叁键比双键难于断裂。

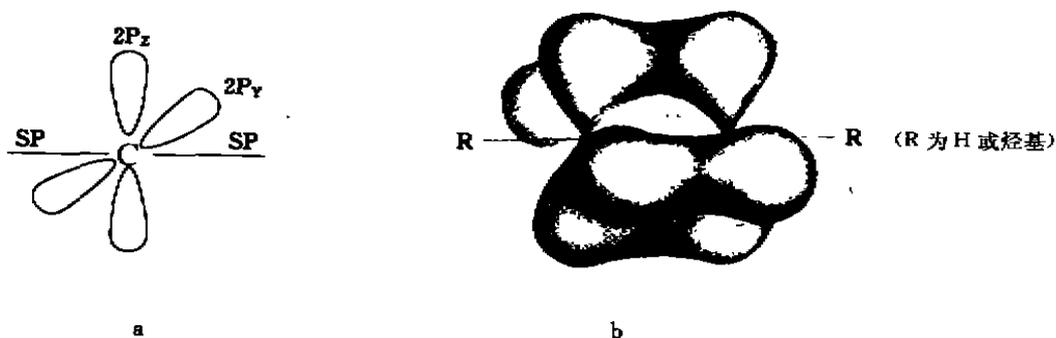


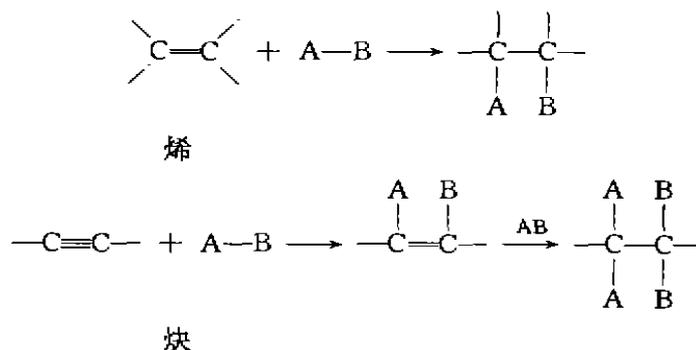
图2 a 炔烃分子中碳原子经 sp 杂化后形成的2个 sp 杂化轨道和 $2p_y, 2p_z$ 轨道分布状况;
b 炔烃分子中的 π —分子轨道

2 烯烃和炔烃的构性相关分析

根据《相关规则》第1条^[4],烯烃和炔烃的性质是由其结构决定的,所以,首先写出烯烃和炔烃的靶结构式^[5],



由于分子中的官能团决定这类物质的主要性质,所以烯烃和炔烃的主要化学性质是由它们的官能团决定的。由上面的靶结构式可以看出, C=C 键是烯烃的官能团,它决定着烯烃的主要性质;而 C≡C 键是炔烃的官能团,它决定着炔烃的主要性质。根据《相关规则》第2条^[4],要知道双键和叁键能发生哪些反应,就必须从它们的本质入手进行分析。双键和叁键都是由σ键和π键构成的。由于σ键的电子云分布在2个成键的原子核中间,故受成键原子核束缚作用较大。在化学反应中,它不易受外来因素(如反应试剂等)的影响,所以σ键比较牢固、不活泼。π键形成时,P轨道交盖程度较小,且π-分子轨道的电子云分布在成键原子的上下(或前后)两方,原子核对π电子的束缚作用小,故它们具有较大的流动性,容易受外来因素的影响,发生极化。由于π-分子轨道上的电子带有负电荷,因此它们排斥负电荷和路易斯碱,相反,它们能吸引正电荷和路易斯酸。所以,在一定的条件下,烯烃和炔烃能发生亲电加成反应,即在外来试剂的作用下,π键发生异裂,原来以双键或叁键相连的碳原子同其他原子或原子团结合,变成相应的饱和化合物:



A 和 B 可以是相同或不不同的原子或原子团。例如,烯烃和炔烃可以加 H₂、X₂(卤素)、HX、H₂O 和发生聚合作用等(π键断裂)。同时,双键和叁键也容易被氧化剂氧化,按照重键位置的不同、氧化剂和反应条件的不同,可以生成不同的产物。例如,烯烃用中性高锰酸钾氧化生成邻二醇(π键断裂),用臭氧氧化生成臭氧氧化物;用酸性高锰酸钾或其他强氧化剂氧化生成氧化度更高的产物,如醛、酮、羧酸或 CO₂等(π键和其他单键同时断裂)。

根据《相关规则》第3条^[4],分子的各部分要产生相互影响和制约。在双键或叁键的影响下,烯烃和炔烃的α位氢原子在一定的条件下可以发生卤代反应,生成α-卤代烯或α-卤代炔(α位上 C—H 键断裂)。而在烷基斥电子效应的影响下,重键发生微弱的极化,如下图所示,重键的2个碳原子分别带有部分正电荷(δ⁺)和部分负电荷(δ⁻):



所以,不对称的烯烃和炔烃同不对称试剂(如 HX、H₂O 等)加成时,烷基决定着加成原子或原子团在重键上的取向。一般说来,电正性原子或原子团总是加在含氢最多的碳原子上。

虽然双键和叁键都是由σ键和π键构成的,但是叁键中含有2个π键。故在适当的条件下,炔烃可以打开1个π键同一分子试剂发生加成,生成相应的烯烃或烯炔的衍生物,也

可以打开两个 π 键同两分子试剂发生加成,生成相应的烷烃或烷烃的衍生物。其次,炔烃叁键的2个 π 键是以 C—C 键为中心轴呈圆柱形分布(图2b),由于这2个 π —分子轨道的完全对称性,使得炔烃比烯烃具有较大的稳定性。再次,叁键中的碳原子为 SP 杂化,与 SP^2 和 SP^3 杂化相比,它含有较多的 S 成分。 S 成分多,则成键电子距核较近,原子核对成键电子约束力较大,换言之, SP 杂化态碳原子的电负性较大。各种不同杂化态碳原子的电负性大小顺序为:

$$SP > SP^2 > SP^3$$

因此,炔烃虽然有2个 π 键,但在亲电加成反应中,一般要比烯烃的活泼性小。同样,用碳原子在不同杂化态的电负性大小顺序可以解释在自由基取代反应中烯烃双键上的 C—H 键比烷烃的 C—H 键活泼性小,故烯烃双键碳原子上的氢原子不易发生自由基取代反应。

正是由于 SP 杂化态碳原子的吸电作用较大,在端基炔(具有 $-C\equiv C$ 结构的炔)中,与叁键碳原子相连的氢原子显微酸性,例如,它们能被某些金属(如钠、钙等)或金属离子(如银离子和一价铜离子等)取代,生成金属炔化物。

综合上面的解析,烯烃和炔烃的主要反应可以归纳如下:

1)官能团($C=C$ 或 $C\equiv C$)的反应。①加成反应(π 键断裂):加氢,加卤素(氯和溴),加卤化氢(HCl 、 HBr 、 HI),加水,加酸(H_2SO_4 或 HCN),聚合反应;②氧化反应:烯烃的羟基化反应(π 键断裂),烯烃的臭氧化反应($C=C$ 键断裂),氧化开裂反应($C=C$ 键或 $C\equiv C$ 键断裂)。

2)烃基的反应。 α -碳原子上氢原子的卤代反应($C-H$ 键的断裂)。

3)端基炔生成金属炔化物的反应($-C\equiv C$ 中 $C-H$ 键的断裂)。

3 小 结

1)本研究通过对烯烃和炔烃的构性相关分析,揭示了它们的结构和性质之间的因果关系,从而有助于人们学习和研究烯烃和炔烃的反应性能。

2)对烯烃和炔烃进行构性相关分析的结果,将烯烃和炔烃的化学性质分成了3大类:官能团的反应,烃基的反应和端基炔的特殊反应。从而增强了烯烃和炔烃化学的规律性和科学性。

3)构性相关理论在烯烃和炔烃上的应用不但变革了长期以来有机化学中烯烃和炔烃章节的旧编排体系,而且促进了教学内容和教学方法的改革。

[参考文献]

- [1] 杨 频,高孝恢.性能—结构—化学键[M].北京:高等教育出版社,1987.133—226.
- [2] 王化成,汪元生.应用拓扑指数预测化学性质[J].化学通报,1992,11:6—11.
- [3] Han, Dok Sop. Smallest structural units of organic compounds and their molecular structure-property relationship rules(2)[J]. Choson Minjujuui Inmin Konghwaguk Kwahagwon Tongbo, 1988, 1: 29—33.
- [4] 傅建熙,张坐省.有机化合物的结构和性质相关规则及其应用[J].西北农业大学学报,1993,21(4):81—83.
- [5] 傅建熙,马养民.有机化合物构性相关分析的解析程序[J].西北农业大学学报,2000,28(3):32—35.

- [6] 尚振海. 有机反应中的电子效应[M]. 北京:高等教育出版社,1992. 27-31.
 [7] C. A. 库尔森原著, R. 麦克威尼修订. 原子价[M]. 第 2 版. 余敬曾译. 北京:科学出版社,1986. 249-251.
 [8] M. J. S. 杜瓦. 有机化学分子轨道理论[M]. 戴树珊, 刘有德译. 北京:科学出版社,1979. 182-183.

The interrelation analysis between structure-property of organic compounds ;

I. The interrelation analysis between structure-property of alkenes and alkynes

FU Jian-xi, MA Yang-min

(Department of Basic Science, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: π -Molecular orbitals of alkenes and alkynes are expounded. And the interrelation analysis between structure-property of alkenes and alkynes is done systematically by means of the interrelation theory between structure-property of organic compounds. The chemical properties of alkenes and alkynes are induced to 3 kinds through analysis; reactions of functional group, reactions of hydrocarbon radical, special reactions of extremity alkynes. And the regularity and scientism of alkene and alkyne chemistries are enhanced.

Key words: π -Molecular orbital; the interrelation theory between structure-property; the interrelation analysis between structure-property; alkene; alkyne

欢迎订阅《西北林学院学报》

《西北林学院学报》是全国中文林业类核心期刊,全国高校优秀学报、陕西省优秀科技期刊。是由西北农林科技大学主办的以林业科学为主的综合性自然科学学术期刊。主要刊登国内外林业科学研究新成果、新动态。内容主要为林木遗传育种、林木培育、森林经营、经济林、水土保持、园林绿化与设计、森林资源及其保护、木材学及木材工业、林产化工、林业机械、林业经济等学科和有关基础理论学科方面的学术论文、研究报告、文献综述、试验简报、学术动态及林业新书简介等。

主要阅读对象:农林高等院校师生、林业科技工作者及有关综合大学生物专业师生。

本刊为季刊,季中月下旬出版,大16开本,每期96页,每期定价8.00元,全年32.00元。公开发行,全国各地邮局(所)均可订阅,邮发代号:52-99。国内外发行委托中国教育图书进出口公司代理,代号:JNSC-88。欢迎订阅,欢迎投稿!

编辑部地址:陕西杨陵西北农林科技大学西林校区

邮政编码:712100 联系电话:(029)7082059