

126-129

第 28 卷 第 6 期
2000 年 12 月西北农业大学学报
Acta Univ. Agric. Boreali-occidentalisVol. 28 No. 6
Dec. 2000

[文章编号] 1000-2782(2000)06-0126-04

有机化合物的构性相关分析

Ⅲ. 卤代烃的构性相关分析

傅建熙, 周 乐, 马养民, 田 鹏

(西北农林科技大学 生命科学学院, 陕西 杨陵 西农校区 712100)

[摘 要] 简明地描述了极性共价键概念, 并用成键原子的电负性差说明了卤代烃分子中的 C—X(X 为 F, Cl, Br, I) 键都是极性共价键。同时, 在有机化学构性相关理论指导下, 对卤代烃进行了较系统的构性相关分析, 揭示了它们构性之间的因果关系规律, 并将其化学性质归纳成 3 大类: 官能团的反应, 烃基的反应, 官能团和烃基共同参与的反应。

[关键词] 卤代烃; 极性; 电负性; 构性相关分析

[中图分类号] O621.2 [文献标识码] A

O622.2

卤代烃在有机合成上是极其重要的中间体之一, 借助于它们几乎可以合成各类有机化合物。此外, 在物理有机化学上常把它们作为研究反应速率和反应机理的模型, 并由此深刻地阐明了饱和碳原子上亲核取代反应(nucleophilic substitution)和某些消除反应(elimination)的本质。因此, 卤代烃的构性相关规律既可以有效地指导有机合成, 还能够使人们更深入地认识它们的变化规律。为此, 本文以有机化合物构性相关理论^[1,2]为指导, 对卤代烃进行了较系统的构性相关分析, 揭示了它们的构性相关规律。

1 卤代烃分子中碳—卤键的极性

在异核双原子形成的共价键中, 一般都有不同量的电荷从 1 个原子流向另 1 个原子, 这种键被称为极性共价键。电子流动的方向取决于成键的 2 个原子相对的吸电子能力。键的极性在实验上表现为分子具有电偶极矩; 在分子轨道(MO)理论中则反映在成键 MO 的 2 个原子轨道(AO)系数不相等上^[3]。如果把 1 个键描写成 2 个电子(1 个来自 A 原子, 1 个来自 B 原子)在归一化的 MO 中运动, 则 $\psi = N(\varphi_A + \lambda\varphi_B)$ 。式中, ψ 为成键电子对的分子轨道; φ_A 和 φ_B 分别为 A、B 原子成键电子所处的原子轨道; N 为归一化因子, λ 为量度轨道“极性”的常数。显然, 当 $\lambda \rightarrow 0$ 或 $\lambda \rightarrow \infty$ 时, 成键的电子对将完全集中在原子 A 或原子 B 上, 即 $\psi = N\varphi_A$ 或者 $\psi = N\varphi_B$ 。这时, 原子 A 和原子 B 形成了 1 个纯离子键。当 $\lambda = 1$ 或近似等于 1 时, MO 实际上是同核双原子的成键 MO, 因为 φ_A 和 φ_B 有相同的形式, 所以, 2 个成键原子同等地共享成键电子, 即原子 A 和原子 B 形成 1 个非极性共价键。当 λ 处于上述中间情况(即 $0 < \lambda < 1$ 或 $1 < \lambda < \infty$)时, 也就是说, 成键电子向某 1 个原子有一定程度的移动, 此时原子 A 和原子 B 形成的键就是极性共价键, 或者说键表现出了一定的“离子

[收稿日期] 2000-09-05

[作者简介] 傅建熙(1938—), 男, 教授, 博士生导师, 国家级有突出贡献的专家。

性”。在卤代烃分子中,由于碳原子和卤原子是 2 类不同的原子,所以在它们形成的归一化 MO 中, $0 < \lambda < 1$ 或 $1 < \lambda < \infty$, C—X 键的电子对向卤素原子偏移。因此, C—X 键是一种极性共价键。从化学键价键理论的观点看,键具有极性的根本原因在于成键原子的电负性不同。而电负性正是分子中的原子吸引成键电子的能力^[4],所以这一结论与 MO 理论的推理是一致的。因此,可以利用成键原子的电负性差粗略地定性判断 1 种化学键是离子键、极性键,还是非极性键。表 1 列出了在卤代烃分子中碳原子和卤原子的电负性(Pauling 标^[4])及 C—X 键的电负性差。

表 1 碳原子和卤原子的电负性及 C—X 键的电负性差

X	电负性	C—X 键电负性差	X	电负性	C—X 键电负性差
C	2.55	0	Br	2.96	0.41
F	3.98	1.43	I	2.66	0.11
Cl	3.16	0.61			

表 1 中数据说明,在卤代烃分子中 C—X 键都具有一定的电负性差,当然,这些电负性差在不同的卤代烃分子中由于烃基不同和卤素原子所连接的碳原子杂化类型不同会有所变化,但是差别本身说明了在卤代烃分子中所有的 C—X 键都是极性共价键。

2 卤代烃的构性相关分析^[5,6]

卤代烃按照分子中烃基的不同可以分为 3 类:卤代烷、卤代芳香烃和乙烯型卤代烃。由于卤代烷在有机合成上的重要性,所以这里着重对卤代烷进行构性相关分析。

卤素原子是卤代烷的官能团,所以根据有机化合物构性相关规则第 1 条^[1],卤代烷的主要化学性质是由卤原子 X 决定的。由于卤原子是 1 个单原子官能团,因此,卤代烷的化学性质主要表现在 C—X 键的断裂反应上。由于 C—X 键都是极性 σ 键,碳原子带部分正电荷(δ^+),卤原子带部分负电荷(δ^-): $\begin{array}{c} | \\ \delta^+ \\ \text{—C—X}^{\delta-} \\ | \end{array}$ 。所以在外来试剂的作用下, C—X 键容易发生异裂。C—X 键是怎样发生异裂的呢?从能量上讲,由于生成卤素负离子比生成碳正离子稳定得多,所以在 C—X 键的反应中,带部分正电荷的碳原子总是与其他电子给予体的原子或基团相结合,生成烷烃的各类衍生物,从而游离出卤素负离子。换言之, C—X 键发生的主要反应是卤素原子被其他原子或基团取代的取代反应,例如,被金属取代生成金属有机化合物;被 OH^- 取代生成醇;被 RO^- 取代生成醚类;被 $-\text{CN}$ 取代生成腈;被 $-\text{NH}_2$ 取代生成胺类;被 $-\text{ONO}_2$ 取代生成硝酸酯类等。在这些反应中,由于进攻试剂是与卤代烷分子中带部分正电荷的碳原子(或碳正离子)相结合,故具有亲核性质,所以卤代烷的取代反应被称为亲核取代反应^[7~9]。

在卤代烃分子中, C—X 键的极性虽然是由成键卤原子的电负性大小所决定的,但是在一般的化学反应中,卤代烷所表现出的活泼性却正好与卤原子的电负性大小次序相反,即 $\text{C—I} > \text{C—Br} > \text{C—Cl} > \text{C—F}$ 。其原因是,化学反应是一个动态过程,在化学反应中,由于进攻试剂产生的电场影响,致使卤代烷的极性分子发生了诱导极化。卤原子产生诱导极化的能力(极化度)随着原子序数的增大而急剧增大,而一个键的极化度对分子的反应活

明了卤代烃分子中的 C—X 键都是极性共价键。

(2) 在有机化合物构性相关理论指导下,对卤代烷进行了较系统的构性相关分析,揭示了它们构性之间的因果关系规律,并将其化学性质归纳总结成三大类。

(3) 有机化合物构性相关理论在卤代烷构性分析上的应用,不但增强了卤代烃化学的规律性和科学性,便于人们研究和利用卤代烃,而且有助于变革卤代烃教授的内容和方法,促进了有机化学课程体系的改革。

[参考文献]

- [1] 傅建熙,张作省. 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.
- [2] 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.
- [3] 杨 频,高孝恢. 性能—结构—化学键[M]. 北京:高等教育出版社, 1987. 474—505.
- [4] 刘 琢,晁中彝等. 无机化学[M]. 西安:陕西科学技术出版社, 1994. 148.
- [5] 傅建熙,马养民. 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[J]. 西北农业大学学报, 2000, 28(4): 76—79.
- [6] 傅建熙,马养民,刘汉兰等. 有机化合物的构性相关分析 II. 苯的构性相关分析[J]. 西北农业大学学报, 2000, 28(5): 33—36.
- [7] P. 赛克斯. 有机化学反应机理指南[M]. 王世椿译. 北京:科学出版社, 1983. 88—114, 283—312.
- [8] 井本 稔. 有机电子理论解说[M]. 程能林,梁本焱,胡声闻译. 北京:化学工业出版社, 1990. 67—79, 106—116.
- [9] Andrew L T. Contemporary organic chemistry [M]. The second edition. West Washington Square, USA; W B Saunders Company, 1979. 157—198, 204—240.

The interrelation analysis between structure-property of organic compounds

II. The interrelation analysis between structure-property of alkyl halides

FU Jian-xi, ZHOU Le, MA Yang-min, TIAN Peng

(College of Life Science, Northwest Science and Technology University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Polarized covalent bonds is described briefly. And it is explained that C—X bonds in alkyl halides are polarized covalent bonds with the electronegativity difference between atom-formed bonds. The interrelation analysis between structure-property of alkyl halides is done systematically by means of the interrelation theory between structure-property of organic compounds. The law of causality between structure-property of alkyl halides is brought to light. And chemical reactions of alkyl halides are divided into 3 kinds; functional group reactions, hydrocarbon radical reactions and reactions of functional group and hydrocarbon radical together.

Key words: alkyl halides; polarizability; electronegativity; the interrelation analysis between structure-property