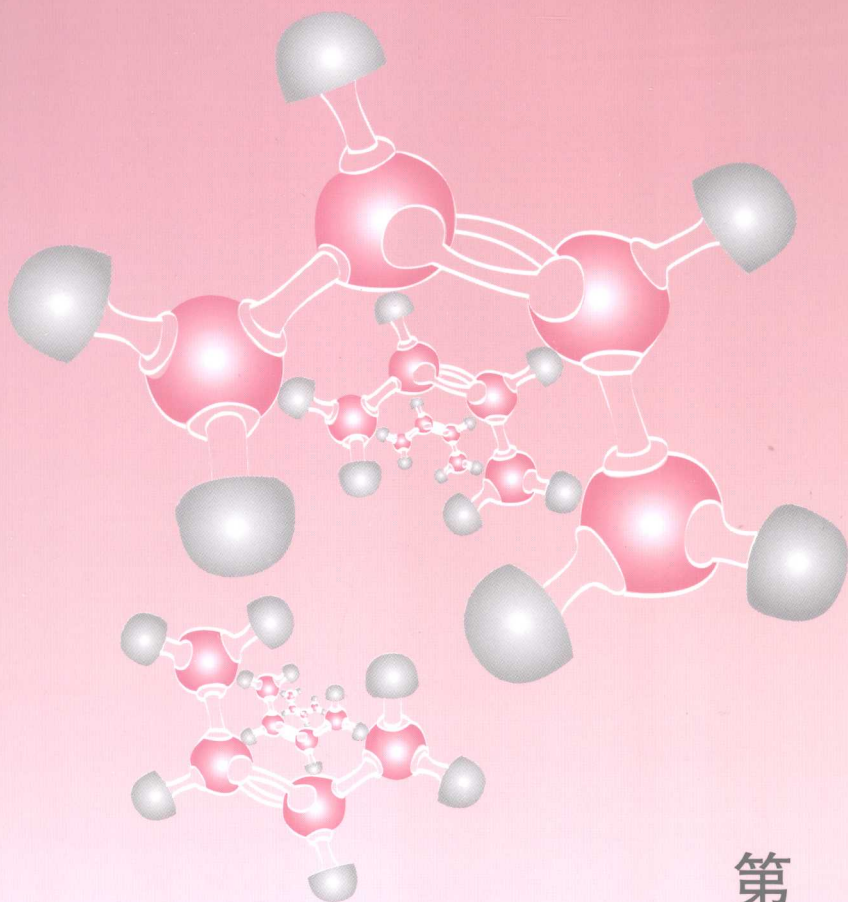


高等有机化学

— 结构和机理

第2版

魏荣宝 阮伟祥 主编



普通高等学校『十一五』规划教材



国防工业出版社
National Defense Industry Press

062
70
2009

普通高等学校“十一五”规划教材

高等有机化学——结构和机理

(第2版)

魏荣宝 阮伟祥 主编



国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

高等有机化学:结构和机理/魏荣宝,阮伟祥主编. —2
版. —北京:国防工业出版社,2009.1
普通高等学校“十一五”规划教材
ISBN 978-7-118-05985-4

I. 高... II. ①魏...②阮... III. 有机化学-反应
机理-高等学校-教材 IV. 0621.12

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 181009 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 787×1092 1/16 印张 19¼ 字数 439 千字

2009 年 1 月第 2 版第 1 次印刷 印数 1—5000 册 定价 33.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

序(第 1 版)

在中央教育方针的正确指引下,近年来我国的高等教育事业无论在规模上还是质量上,都是我国历史上发展最快最好的新时机。目前高等学校每年入学的新生数量都在迅速增加,这就迫切需要有我国自己的系列教科书出版。魏荣宝教授组织他的同事在出版了《有机化学》一书后,又根据他自己多年的教学实践,经过长期辛勤的劳动又编写了《高等有机化学》,实是应形势而发,符合当前培养大批高级化学人才的需要。进入 21 世纪以来,有机化学学科的魅力丝毫未减,反而向其他新兴学科积极渗透,迸发出惊人的生命力。继物理有机化学、生物有机化学之后,又出现了很多新的领域,如环境有机化学(Environmental Organic Chemistry)、材料有机化学(Material Organic Chemistry)、生命有机化学(Life Organic Chemistry)、医学有机化学(Medicinal Organic Chemistry)等,涉及新世纪的环境、生命、材料等十分重要的领域。事实证明,后者的任何进步都离不开有机化学的最新发展。高等有机化学的学习是建立在已学习过一年有机化学的基础上的,本书以反应中间体为主线,注重讨论有机化学中的结构、反应和机理等重要问题,使读者熟悉各种有机试剂、反应中间体和众多催化剂等,读者在融会贯通的基础上,将对有机反应集成、分子设计策略等有更深刻的理解和认识。本书将生物酶催化作为一章介绍是很有意义的,实际上所谓酶蛋白也是一个大有机分子,它的结构和功能也要服从有机反应的基本规律,因此学习有机化学对生命科学也是不可或缺的。

书中附有各类复杂的有机化学习题,不仅有参考答案,而且有详尽的解题过程和思路,以求巩固所学知识。本书内容新颖,具有深入浅出、简明扼要的特点,是为高校研究生和本科高年级学生学习而专门编写的,对有关专业研究人员自学、考研、进修也有很高的参考价值。

中国工程院院士 南开大学教授

李正名

2005 年 10 月 2 日

前 言

20 世纪 80 年代以来,全世界每年在美国化学文摘(CA)登录的新有机化合物上百万种。据中国化学学会报道,截止到 2006 年 11 月 5 日,人类已知结构的化合物已达 30168385 种,其中绝大多数是有机化合物。如今有机化学不仅是化学、化工、生物工程、材料、制药、食品、环境与安全等专业的必修基础课,而且还渗透到企业管理、艺术(绘画与颜料和性能的关系密切)和体育(增加体质、食品安全及反兴奋剂方面)等专业。学科的迅速发展,为有机化学提供了难得的发展机遇和挑战。据了解,国内设有化学、化工、生物工程、材料、制药、食品、环境与安全专业的院校几乎都讲授《高等有机化学》课。根据高等学校研究生和本科高年级学生课程的需要,本书侧重于高等有机化学结构和机理的讲解。作者衷心感谢广大读者对《高等有机化学》第 1 版的厚爱及提出的宝贵意见和建议。为了将更新的理论和结构介绍给读者,在继续保留第 1 版的许多特色外,增加了许多新的知识点,根据读者的建议和意见,对一些问题进行了更加明确的讲解。鉴于 2008 年作者已出版了《高等有机化学习题精解》一书,在第 2 版中删除了习题部分的答案,以减少重复的内容,降低书的成本。第 2 版主要增加了有机化学中的重要电子理论“螺共轭效应和异头效应”;增加了碳的同素异形体金刚石、石墨、富勒烯(C_{60})、卡宾碳和 glitter 碳结构特征的介绍,其中重点介绍了具有金属特征的、比金刚石还硬的、具有螺共轭特征的 glitter 碳;在保留第 1 版有机化合物命名特点外,补充了螺环化合物、稠环化合物的命名;增加了构型与旋光方向的 Lowe 经验规则及判断方法;增加了手性化合物构型标记的特殊规定;补充了作者提出的“弥补 Cahn-Ingold-Prelog 顺序规则的缺欠”的建议内容和判断构型的数字代替基团的方法;补充了 Caaab 化合物构型的标定;补充了由于异头效应发生的 1,4-消除反应机理和 S_N2' 反应机理;在碳负离子章中补充了当今世界合成化学最引人关注的 Baylis-Hillman 反应机理。

本书共分 11 章。第 1 章 高等有机化学基本知识:介绍了偶极矩;共振论;软硬酸碱的概念;有机化合物芳香性、非芳香性、同芳香性、反芳香性与反同芳香性;氢键对 IR 的影响、氢键对偶合反应的影响、氢键对酸性的影响、氢键对分子稳定构象的影响和对偶氮染料变色的影响等;用 NMR 谱判断多取代苯中取代基的位置的简单方法、手性因素影响下的 NMR 谱和二维谱;有机化学常用网址及工具;空间效应对重排反应、多环桥头碳上卤原子的活性、消除反应、酯化反应、选择性酰化反应以及对碱性的影响;利用堵位基团进行选择反应等;复杂有机化合物的 CCS 命名和 IUPAC 命名;有机化学中的电子效应(诱导效应、场效应、共轭效应与超共轭效应、螺共轭效应和异头效应等)以及烷基在不同环境中的电子效应(拉电子诱导效应、给电子的诱导效应和超共轭效应);碳的同素异形体(金刚石、石墨、富勒烯、卡宾碳、glitter 碳)的结构特征等。

第 2 章 手性和手性合成:包括含手性中心化合物的光学异构(C、S、P、N、Si 等);手

性轴化合物的光学异构(丙二烯型化合物、螺环类化合物、螺杂环和螺环酮类化合物、亚烷基环烃类化合物、联芳烃类化合物、金刚烷类型化合物、索烷类化合物);含手性面化合物的光学异构(柄状化合物、螺旋化合物)和环状立体异构体(Cyclostereoisomerism);构象异构体以及手性催化等。

第3章 反应机理及研究方法:介绍了有机反应的类型、研究反应机理的方法、同位素效应和哈密特取代基效应等。

第4章 氧化还原反应:介绍了氧化数、氧化数法确定有机基团顺序大小、氧化数法确定氧化还原中滴定剂与被测物物质的量的比;几种典型历程和几种典型的氧化还原反应。

第5章 碳正离子中间体及反应:介绍了碳正离子的形成、碳正离子的结构和稳定性以及涉及碳正离子的反应。

第6章 碳负离子中间体及反应:介绍了碳负离子的构象、碳负离子产生、碳负离子的反应(Japp-Klingemann反应、碳负离子转化成卡宾、Favorskii重排、Stevens重排、Wittig重排、Meisenheimer重排、Neber重排、Baylis-Hillman反应等)。

第7章 自由基中间体及反应:介绍了自由基、卡宾、氮宾和氧宾的构象、生成和相关反应。

第8章 周环反应:介绍了前线轨道理论;电环化反应;环加成反应($[4+2]$ 环加成反应、烯炔的环加成反应、D-A烯加成反应、 $[2+2]$ 环加成反应以及 $[4+6]$ 、 $[4+8]$ 反应); σ 键迁移($[1,3]\sigma$ -H迁移、 $[1,5]\sigma$ -H迁移、 σ -碳迁移)。

第9章 杂环化合物的合成机理:介绍了杂环化合物的命名,小环化合物的合成机理,五元杂环的合成机理,六元杂环的合成机理,大环杂环化合物的合成及机理。

第10章 有机光化学反应。介绍了光化学的基本概念以及烯烃、芳烃、酮类的光化学反应。

第11章 生物酶催化的反应。介绍了生物酶的种类、性质和在有机合成中的应用。

第2版融入了中国高等教育学会“十一五”教育研究规划课题(06AII0030013)的部分研究成果。

参加本书修订的有魏荣宝、阮伟祥、梁娅、何旭斌、欧其等,全书由魏荣宝统稿和定稿。

感谢中国工程院院士、著名有机化学专家、南开大学化学学院教授李正名教授为本书第1版作序,并对第2版的修订提出的宝贵建议。

感谢李艳梅教授(清华大学)、高占先教授(大连理工)、陈宏博教授(大连理工)、薛松教授(中国科大)、曹瑞军教授(西安交大)、袁直教授(南开大学)、张宝申教授(南开大学)、王咏梅教授(南开大学)、张文勤教授(天津大学)、张明杰教授(天津大学)、赵继全教授(河北工大)、刘云教授(北京工商大学)、李改枝教授(内蒙师大)、李桂芝教授(烟台大学)、郭明林教授(天津工大)、陈旭教授(天津师大)及所有读者对本书第1版提出的宝贵意见。作者衷心希望能继续得到诸位专家的指导和帮助,希望本书(第2版)能成为广大读者喜欢的一本书。

限于编者水平,书中错误和不妥之处敬请批评指正。

编者

目 录

第 1 章 高等有机化学基础	1	命名	27
1.1 偶极矩	1	1.5 广义酸碱理论	29
1.2 氢键	2	1.5.1 无机化学的酸碱概念	29
1.2.1 氢键的形成	2	1.5.2 酸碱质子理论	29
1.2.2 分子内氢键	3	1.5.3 酸碱的路易斯理论	30
1.2.3 氢键对物理性质的影响	4	1.5.4 软硬酸碱的概念	31
1.2.4 氢键在有机化学中的 应用	4	1.5.5 氮的构型与碱性规律	31
1.3 共振论与分子轨道	8	1.6 有机化合物的空间效应	33
1.3.1 共振论的描述	8	1.6.1 空间效应对反应活性的 影响	33
1.3.2 共振论在有机化学中的 应用	9	1.6.2 空间效应对碱性的影响	35
1.3.3 分子轨道理论简介	11	1.6.3 利用堵位基团进行选择 性反应	36
1.4 有机化合物的命名	14	1.7 有机化学中的电子效应	36
1.4.1 烷烃的英文命名	14	1.7.1 诱导效应	36
1.4.2 单环烷烃的英文命名	15	1.7.2 场效应	37
1.4.3 桥环烃的命名	16	1.7.3 共轭效应与超共轭效应	38
1.4.4 螺环烃的命名	18	1.7.4 烷基的电子效应	41
1.4.5 烯烃的命名	21	1.7.5 异头效应	43
1.4.6 炔烃的英文命名	21	1.7.6 螺共轭效应	64
1.4.7 二烯烃的命名	22	1.8 有机化合物的芳香性	73
1.4.8 卤代烃的命名	22	1.8.1 芳香性、非芳香性、反芳 香性、同芳香性及反同芳 香性的判断	73
1.4.9 醇的命名	22	1.8.2 在有机化学中的应用	77
1.4.10 酚的命名	23	1.9 碳的同素异形体	79
1.4.11 醚的命名	24	1.9.1 碳的同素异形体的 结构	79
1.4.12 醛、酮的命名	24	1.9.2 碳同素异形体 glitter 碳 的结构	80
1.4.13 羧酸及衍生物酰卤、 酸酐、酯、酰胺的命名	25	1.10 碳原子的构型	83
1.4.14 硝基物、胺类化合物 的命名	26	1.10.1 sp 杂化与线状构型	83
1.4.15 复杂有机化合物的			

1.10.2	sp^2 杂化与平面构型	83
1.10.3	sp^3 杂化与四面体构型	85
1.11	复杂有机化合物的 NMR谱	86
1.11.1	取代苯的裂分模型	86
1.11.2	手性因素的影响	90
1.11.3	二维谱	91
1.12	有机化学常用网址及工具	93
1.12.1	ChemDraw 11.0	93
1.12.2	几个重要的网址	94
习题-1		95
第2章	手性与手性合成	97
2.1	手性的意义	97
2.2	一些基本概念	98
2.2.1	外消旋化	98
2.2.2	非对称分子与不对称 分子	98
2.2.3	ee值与de值	99
2.2.4	比旋光度	99
2.2.5	潜手性分子	99
2.2.6	立体专一性和立体 选择性	100
2.3	手性化合物构型标记	101
2.3.1	构型标记的特殊规定	101
2.3.2	弥补Cahn-Ingold-Prelog 顺序规则的缺欠的建议	104
2.3.3	含有手性原子的化 合物	106
2.3.4	含手性轴的化合物	106
2.3.5	含手性面的化合物的光学 异构体	110
2.3.6	环型立体异构体	112
2.3.7	构象异构体	114
2.3.8	特殊类型的化合物	115
2.3.9	判断手性化合物构型的 简单方法	116
2.4	关于旋光方向与构型的 关系	118

2.5	手性化合物获得方法	120
2.5.1	天然产物中提取手性 化合物	120
2.5.2	外消旋体的拆分	120
2.5.3	不对称诱导合成	121
2.5.4	不对称合成	122
习题-2		126
第3章	反应机理及研究方法	128
3.1	简介	128
3.2	有机反应的类型	128
3.2.1	取代反应	128
3.2.2	加成反应	130
3.2.3	消除反应	132
3.2.4	重排反应	132
3.2.5	氧化还原反应	134
3.2.6	协同反应	134
3.3	研究反应机理的方法	134
3.4	哈密特取代基效应	140
3.4.1	Hammett方程	140
3.4.2	Hammett方程的应用	147
习题-3		148
第4章	广义氧化还原反应	149
4.1	氧化数	149
4.2	氧化数法确定有机基团 顺序大小	149
4.3	氧化数法确定氧化还原中 滴定剂与被测物物质的量 的比	151
4.4	几种典型历程	152
4.4.1	氢负离子转移历程	152
4.4.2	氢原子转移历程	152
4.4.3	电子直接转移历程	152
4.4.4	形成酯的中间体历程	152
4.4.5	加成-消除反应历程	153
4.5	几种典型的氧化还原反应	153
4.5.1	涉及立体化学的氧化 还原反应	153

4.5.2 涉及重排的氧化还原反应	155
4.5.3 特殊的氧化还原反应	155
习题-4	160
第5章 碳正离子中间体及其反应	162
5.1 引言	162
5.2 碳正离子的形成	163
5.2.1 反应物直接解离	164
5.2.2 质子或其他阳离子与不饱和体系的加成	165
5.2.3 由其他正离子生成	166
5.3 碳正离子的结构及其稳定性	167
5.3.1 电子效应	168
5.3.2 空间效应	168
5.3.3 溶剂效应	169
5.3.4 芳构化效应	169
5.4 涉及碳正离子的反应	169
5.4.1 亲电加成反应	169
5.4.2 亲电取代反应	171
5.4.3 亲核取代反应	173
5.4.4 消除反应	177
5.4.5 重排反应	179
习题-5	183
第6章 碳负离子中间体及反应	190
6.1 碳负离子的构型	190
6.2 碳负离子的产生	190
6.3 碳负离子的反应	191
6.3.1 亲核置换	191
6.3.2 Japp-Klingemann 反应	193
6.3.3 加成反应	193
6.3.4 碳负离子转化成卡宾	194
6.3.5 重排反应	194
6.3.6 消除反应	199
6.3.7 Baylis-Hillman 反应	204
习题-6	210

第7章 自由基中间体及反应	214
7.1 自由基	214
7.1.1 自由基的电子构型	214
7.1.2 自由基的产生	214
7.1.3 自由基的检测	216
7.1.4 自由基的反应	216
7.2 卡宾	221
7.2.1 卡宾的电子构象	221
7.2.2 卡宾的产生	222
7.2.3 卡宾的反应	223
7.3 奈春	227
7.3.1 奈春的电子构象	227
7.3.2 奈春的生成	227
7.3.3 奈春的反应	227
7.4 氧宾	228
7.5 烯烃的换位反应	229
习题-7	230
第8章 周环反应	231
8.1 引言	231
8.1.1 周环反应的特点	231
8.1.2 前线轨道理论	231
8.2 电环化反应	233
8.3 环加成反应	237
8.3.1 $[4+2]$ 环加成反应	237
8.3.2 烯炔的环加成反应	241
8.3.3 D-A 烯加成反应	241
8.3.4 $[2+2]$ 环加成反应	242
8.3.5 其他环加成反应	242
8.4 σ 键迁移	243
8.4.1 $[1, 3]\sigma$ -H 迁移	244
8.4.2 $[1, 5]\sigma$ -H 迁移	245
8.4.3 σ -C 迁移	246
习题-8	248
第9章 杂环化合物的合成反应	251
9.1 三元杂环化合物的合成	251
9.1.1 含一个杂原子的饱和	

三元杂环化合物·····	251
9.1.2 含两个杂原子的三元杂环化合物·····	253
9.2 四元杂环化合物·····	253
9.3 单杂原子五元杂环化合物·····	255
9.3.1 [2+3]型反应·····	255
9.3.2 [1+4]型环合反应·····	257
9.3.3 尤里耶夫反应·····	258
9.4 唑·····	258
9.4.1 唑的类型·····	258
9.4.2 唑的合成·····	259
9.4.3 非芳香类化合物的合成·····	260
9.5 苯骈五元杂环化合物·····	262
9.5.1 吡啶·····	262
9.5.2 苯骈呋喃和苯骈噻吩合成法·····	264
9.6 含有一个氮原子的六元杂环化合物·····	265
9.6.1 吡啶·····	265
9.6.2 吡啶酮类化合物·····	266
9.7 苯骈吡啶环体系·····	267
9.8 大环杂环化合物·····	268
9.8.1 冠状化合物·····	268
9.8.2 杯芳烃·····	269
9.8.3 其他大环化合物·····	270
习题-9·····	270
第10章 有机光化学 ·····	272
10.1 引言·····	272
10.2 烯烃的光化学·····	273
10.2.1 顺反异构化反应·····	273

10.2.2 加成反应·····	274
10.2.3 双- π 甲烷重排反应·····	274
10.2.4 三- π 甲烷重排反应·····	275
10.3 苯类化合物的光化学·····	275
10.3.1 苯环的光化学·····	275
10.3.2 芳环光取代反应·····	276
10.3.3 芳环的光激发侧链重排反应·····	276
10.4 酮的光化学·····	277
10.4.1 Norrish-I型反应·····	278
10.4.2 Norrish-II型反应·····	278
10.4.3 鲁米酮重排反应·····	279
10.4.4 与烯烃的加成反应·····	280
习题-10·····	280
第11章 酶的催化反应 ·····	282
11.1 酶·····	282
11.2 酶的催化作用特点·····	282
11.3 酶的活性中心与催化作用机理·····	284
11.4 酶促反应的影响因素·····	286
11.5 酶的种类·····	288
11.6 生物酶在有机合成中的应用简介·····	288
11.6.1 羟基化反应·····	288
11.6.2 酯的水解反应·····	289
11.6.3 加成反应·····	290
11.6.4 卤化反应·····	290
11.6.5 消除反应·····	291
参考文献 ·····	294

第1章 高等有机化学基础

1.1 偶极矩

两个相同原子形成的共价键，正电荷与负电荷中心重合，键没有极性，这种键称为非极性键。两个不同原子形成共价键时，由于原子的电负性不同，正负电荷中心不重合，其中电负性较强的原子一端电子云密度较大，带有部分负电荷（用 δ^- 表示），电负性较弱的原子一端带有部分正电荷（用 δ^+ 表示），这种共价键称为极性共价键。键的极性用偶极矩（ μ ）来表示，偶极矩的定义为

$$\mu = q \times d \quad (1-1)$$

式中 q ——正、负电荷中心之一所带的电荷量（C）；

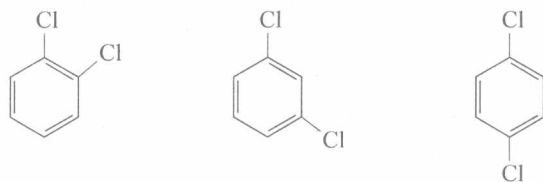
d ——正、负电荷中心之间的距离（m）。

偶极矩的单位为库仑·米（C·m）。假如一个电子和一个质子（电量为 $1.60 \times 10^{-19} \text{C}$ ）相距为1nm，则 $\mu = 1.60 \times 10^{-19} \times 10^{-9} = 1.60 \times 10^{-28} \text{C} \cdot \text{m}$ 。偶极矩用仪器测量，利用式（1-1）可以计算键长和分离的电荷。如 C—Cl 之间的距离为 0.181nm， $\mu = 5.21 \times 10^{-30}$ ，C—Cl 键两端带的电荷数为

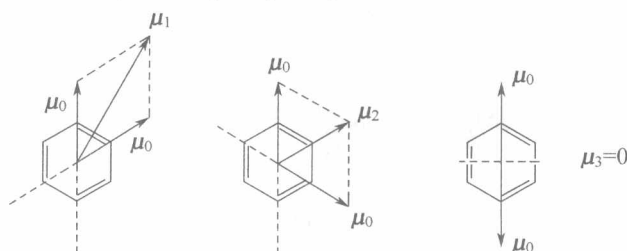
$$\begin{aligned} 5.21 \times 10^{-30} &= q \times 0.181 \\ q &= 2.88 \times 10^{-29} \text{ (C} \cdot \text{m)} \end{aligned}$$

偶极矩是矢量，具有方向性，用箭头 $\rightarrow$ 来表示（箭头指向带部分负电荷的原子）。

在氯化氢等这种双原子分子中，键的偶极矩就是分子的偶极矩，但多原子分子的偶极矩则是分子中各键偶极矩的矢量和。对于同种化学键，可将其 1 个 C—X 键定为单位长，用平行四边形法则求出偶极矩的大小。例如，二氯苯的三个异构体的偶极矩是：



设 C—Cl 的偶极矩为 μ_0 ，则 $\mu_1 > \mu_2 > \mu_3$ 。



有机化合物中常见共价键的偶极矩见表 1-1。

表 1-1 常见共价键的偶极矩

化学键	偶极矩/ $C \cdot m$	化学键	偶极矩/ $C \cdot m$
C—H	1.002×10^{-30}	C—N	1.68×10^{-30}
C—O	2.87×10^{-30}	H—O	5.11×10^{-30}
C—Cl	5.21×10^{-30}	C $\equiv$ N	12.02×10^{-30}
C—Br	4.94×10^{-30}	C=O	8.00×10^{-30}
C—I	4.30×10^{-30}	C—F	5.04×10^{-30}

若是简单的不同的键，则可用文献值或用式 (1-1) 求出偶极矩，再进行比较。

思考题

- (1) C—H 的键长为 0.109nm，偶极矩为 5.21×10^{-30} ，计算在 H 上的电荷数。
- (2) C—Br 的键长为 0.194nm，偶极矩为 4.94×10^{-30} ，计算在 C 上的电荷数。
- (3) 根据上面数据，用矢量和法求出 CH_2Cl_2 分子的偶极矩。
- (4) 上网查阅有关数据，计算顺-二溴-2-丁烯的偶极矩。
- (5) 苯二甲醛的偶极矩不是 0，而是 $8.0 \times 10^{-30} C \cdot m$ ，为什么？

1.2 氢 键

1.2.1 氢键的形成

当 H 原子与电负性大、半径小的原子 X (F, O, N) 以共价键结合成分子时，密集于两核间的电子云强烈地偏向于 X 原子，使 H 原子几乎变成裸露的质子而具有大的正电荷场，这个 H 原子还能与另一个电负性大、半径小并在外层有孤对电子的 Y 原子 (F, O, N) 产生定向的吸引作用，形成 $X-H \cdots Y$ 结构，其中 H 原子与 Y 原子间的静电吸引作用 (图 1-1 虚线所示) 称为氢键。X, Y 可以是同种元素的原子，如 $O-H \cdots O$, $F-H \cdots F$ ，也可以是不同元素的原子，如 $N-H \cdots O$ 。

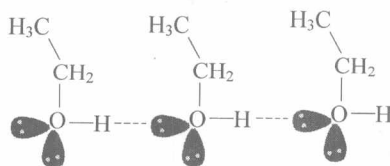


图 1-1 乙醇的分子间氢键

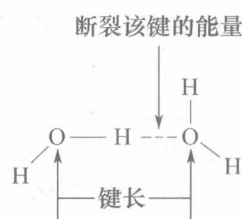
氢键的强弱与 X, Y 原子的电负性及半径大小有关。X, Y 原子的电负性越大、半径越小, 形成的氢键越强。Cl 的电负性和 N 相同, 但半径比 N 大, 只能形成较弱的氢键。C—H 键一般不形成氢键, 但在 CHCl_3 和 HCN 中, 由于 N, Cl 的影响, 也可以形成较弱的氢键。例如:



氢键的键能一般在 42 kJ/mol 以下, 它比化学键弱得多。其键长、键能见表 1-2。

表 1-2 常见的氢键键长和键能

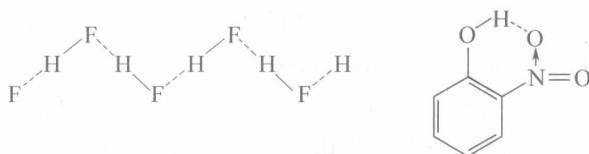
氢键类型	化合物	键长/nm	键能/(kJ/mol)
$\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$	$(\text{HF})_n$	0.255	28.1
$\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$	H_2O	0.276	18.8
	$(\text{HCOOH})_2$	0.267	29.3
	$(\text{CH}_3\text{COOH})_2$		34.3
$\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$	NH_4F	0.268	20.9
$\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$	NH_3	0.338	5.4
$\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$	$(\text{HCN})_2$		18.3



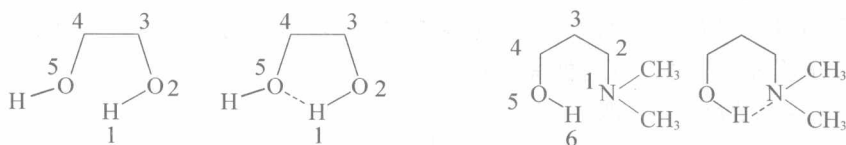
氢键具有饱和性, 这是由于 H 原子比 X, Y 原子小得多, 当形成 $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$ 后, 第二个 Y 原子再靠近 H 原子时, 将会受到已形成氢键的 Y 原子电子云的强烈排斥; 氢键具有方向性, 这是指以 H 原子为中心的 3 个原子 $\text{X}-\text{H} \cdots \text{Y}$ 尽可能排在一条直线上, 这样 X 原子与 Y 原子间的距离较远, 斥力较小, 形成的氢键稳定。

1.2.2 分子内氢键

氢键不仅在分子间形成, 如氟化氢、氨水, 也可以在同一分子内形成如硝基苯酚。分子内氢键虽不在一条直线上, 但形成了较稳定的 5 元环或 6 元环状结构。



形成分子内氢键简单的判断方法是: 若电负性强的元素 (N, O, F) 上的 H 到电负性强的元素 (N, O, F) 之间相隔 5 个原子, 则形成 5 元环; 若相隔 6 个原子形成 6 元环, 如两个电负性强的元素 (N, O, F) 上均有 H, 只算 1 个 H。例如:



1.2.3 氢键对物理性质的影响

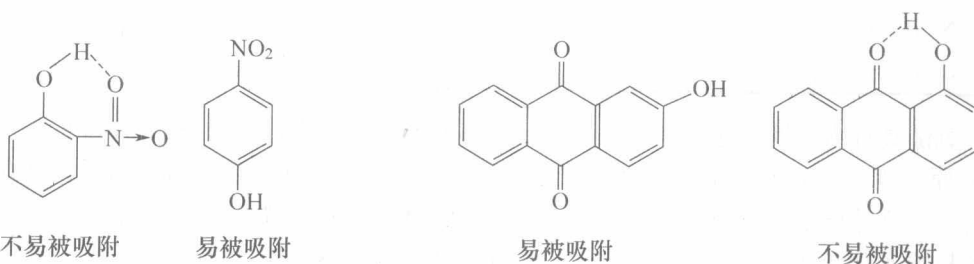
氢键存在于许多化合物中，它的形成对物质的性质有一定影响。因为破坏氢键需要能量，所以在同类化合物中能形成分子间氢键的物质，其沸点、熔点比不能形成分子间氢键的高。分子内形成氢键，一般使化合物的沸点和熔点降低。

氢键的形成也影响物质的溶解度，若溶质和溶剂间形成氢键，可使溶解度增大；若溶质分子内形成氢键，则在极性溶剂中溶解度小，而在非极性溶剂中溶解度增大。例如，邻硝基苯酚分子可形成分子内氢键，对硝基苯酚分子因硝基与羟基相距较远不能形成分子内氢键，但它能与水分子形成分子间氢键，所以邻硝基苯酚在水中的溶解度比对硝基苯酚的小。

1.2.4 氢键在有机化学中的应用

1. 色层法分离有机化合物

利用色层法分离分子间氢键和分子内氢键物质的方法是 H.Hoyer 在 1950 年提出的。其原理是把异构体的混合物溶于苯中，然后通过硅胶或矾土等吸附剂吸附。凡能形成分子间氢键的化合物容易被吸附，凡能形成分子内氢键的化合物不易被吸附。某些易被吸附和不易被吸附的化合物如下所示。



2. 氢键对 IR 的影响

有机化合物分子中的羧基、羟基、酚羟基、胺基、酰胺基中的 O—H，N—H 基团常和附近的氧、氮等强电负性原子形成氢键。氢键的生成要使 O—H 或 N—H 键的特征频率减小。例如，游离羟基的 O—H 键的特征振动频率在 $3600\text{cm}^{-1}\sim 3650\text{cm}^{-1}$ 之间，但形成 O—H...O 后，O—H 键的长度略有增加，强度略有减弱，特征振动频率将减少到 $3500\text{cm}^{-1}\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 。减少的数值可作为氢键强弱的度量。强氢键降低约 400cm^{-1} ，个别情况如羧酸通过分子间氢键形成二聚体后，O—H 键的振动吸收峰的降低可超过 500cm^{-1} ，而且峰也变得特别宽。利用红外光谱能区别分子间氢键和分子内氢键。因为分子间氢键随溶液浓度加大其峰变强，而分子内氢键其峰的强弱不受溶液浓度的影响。图 1-2 给出不同浓度 N-甲基乙酰胺 ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$) 在 CCl_4 溶液中的红外吸收曲线。

其中每一条吸收曲线的吸收层厚度与溶液浓度的乘积都相等，也就是说，虽然各溶液浓度不同，但透过红外光束的分子数目是相同的。从图 1-2 可看出，随着浓度的降低，游离 N—H 键的谱带强度增大，缔合的 N—H 键的谱带强度减小，这是由于 N-甲基乙酰胺形成分子间氢键的缘故。乙醇在不同浓度的 CCl_4 溶液中的 IR 吸收也说明了这一问题，见图 1-3。分子内氢键则没有这种稀释效应。

3. 氢键对偶合反应的影响

分子中既含有羟基又含有氨基，偶合时溶液的 pH 值将直接影响重氮基所进入的位

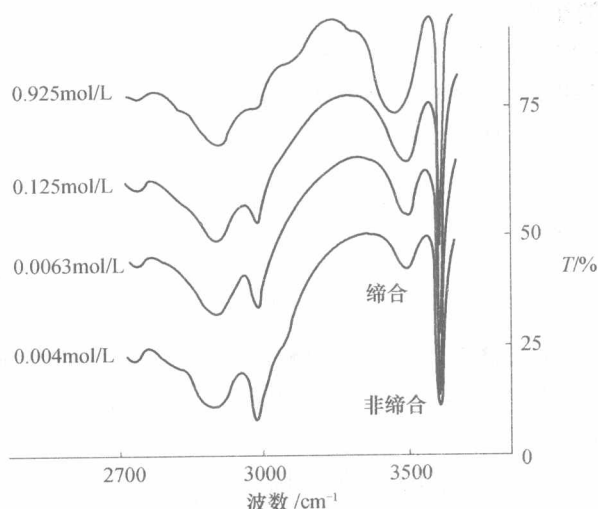


图 1-2 不同浓度 *N*-甲基乙酰胺在 CCl_4 溶液中的 IR 图谱

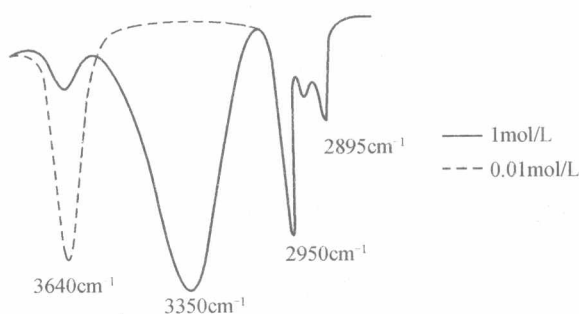
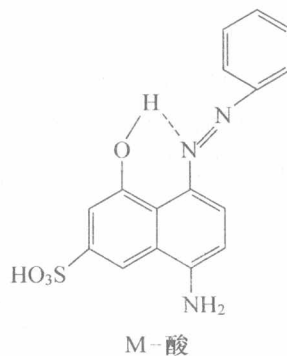
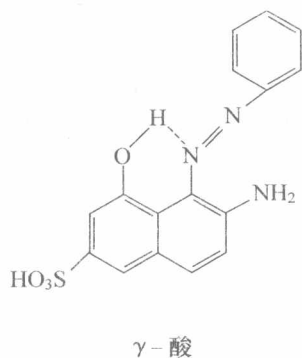


图 1-3 乙醇在不同浓度 CCl_4 中的 IR 图谱

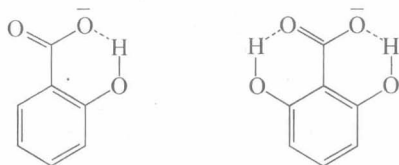
置。在碱性介质中，重氮基主要进入羟基所决定的位置，在酸性介质中，主要进入氨基决定的位置。若想合成双偶氮染料，必须偶合两次。

为了实现两次偶合，一般应首先于酸性介质中然后再于碱性介质中依次进行偶合，但这条规则并不完全适用于所有这类化合物。例如， γ -酸在酸性介质中偶合后，由于羟基与偶氮基形成分子内氢键，降低了羟基的定位效应，再在碱性条件下也难以生成供电性很强的氧负离子基，故不能进行第二次偶合。*M*-酸也由于同样的原因不能发生氨基对位的偶合。

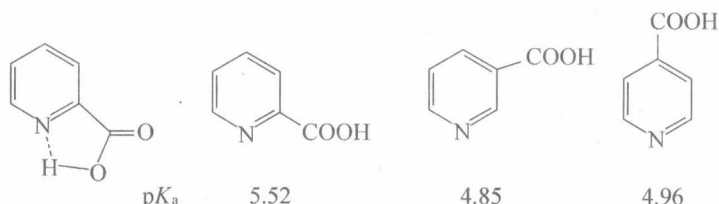


4. 氢键对酸性的影响

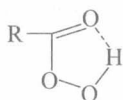
邻羟基苯甲酸的酸性是苯甲酸的 18 倍。若在邻羟基苯甲酸的羟基的邻位导入第二个羟基，由于两个羟基都能与羧酸根负离子形成氢键，使羧酸根负离子更稳定，因此，2,6-羟基苯甲酸的酸性比邻羟基苯甲酸更强。



由于氢键稳定了羧酸根离子，从而增强醇或羧酸酸性。如果出现相反情况，氢键稳定的不是羧酸根负离子而是羧酸，那么，氢键将使羧酸酸性减弱。在吡啶甲酸的三个异构体中，只有 α -吡啶甲酸的羧基上氢原子和环上氮原子能形成氢键，氢键稳定了 α -吡啶甲酸。 α -吡啶甲酸负离子则不能形成氢键。因此， α -吡啶甲酸的酸性比 β 和 γ -吡啶甲酸都弱。

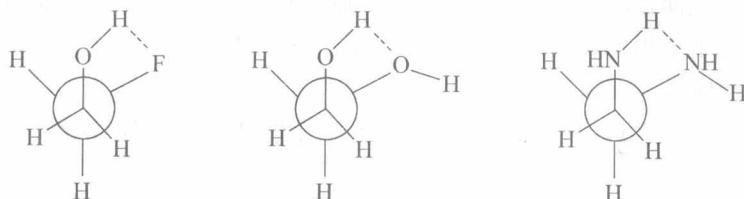


过氧乙酸由于可形成稳定的氢键，其酸性比对应的弱，如甲酸和过氧甲酸的 pK_a 分别为 3.7 和 7.1。乙酸和过氧乙酸的 pK_a 分别为 4.7 和 8.2。

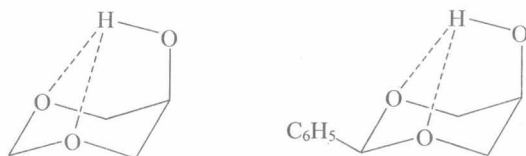


5. 氢键对分子稳定构象的影响

通常分子的纽曼式构象以对位交叉最稳定，但由于氢键的存在，有时邻位交叉是稳定的构象，如乙二醇、乙二胺、氟乙醇等。

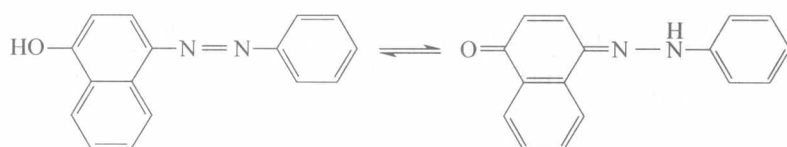


5-羟基 1,3-二氧六环中的羟基处于直立键时是优势构象。因为羟基处于直立键时，能与环上的氧原子形成分子内氢键，使其构象稳定。顺-2-苯基-5-羟基-1,3-二氧六环是羟基处于直立键的一个实例。



6. 偶氮染料的变色

偶氮染料主要是由重氮盐与酚或芳香胺等偶合制备。某些含有羟基和氨基的偶氮染料存在偶氮—蒽互变异构。例如，4-苯基偶氮基-1-萘酚和其蒽的平衡如下：



这两个互变异构体均已被合成，分别由氯化重氮苯与1-萘酚偶合和苯肼与1,4-萘醌缩合产生。

对羟基或氨基偶氮化合物互变异构倾向较大，而邻羟基或氨基偶氮化合物互变异构倾向很小，因为邻位有羟基或氨基时，无论是偶氮式，还是蒽醌式，都因可形成分子内氢键而稳定。

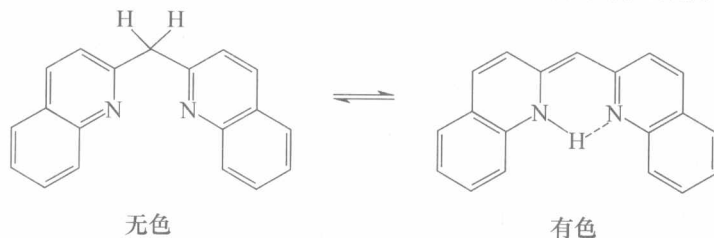


7. 氢键对互变异构体比例的影响

β -二酮化合物在极性介质中主要以烯醇式存在，例如：



又如二(2-喹啉)甲烷在其中性介质中主要以有颜色的分子内氢键形式存在。



苯三酚在碱性介质中可与羟胺形成三肟，与碘甲烷形成六甲基-1,3,5-环己三酮，而在酸性介质中却不能，因为在酸性介质中其与介质形成分子间氢键。

