

有机化学中的 氢键问题

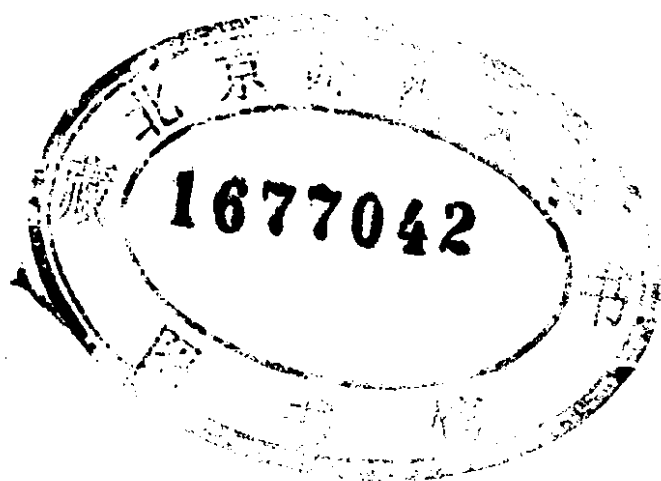
王庆文 杨玉桓 高鸿宾

天津大学出版社

有机化学中的氢键问题

王庆文 杨玉桓 高鸿宾 编

101147114



天津大学出版社

内 容 提 要

本书是论述有机化学中氢键问题的科技书。全书共七章。第一章介绍了氢键的本质、性质及测定方法;第二章至第五章介绍氢键对有机化合物的物理性质、光谱性质、各类有机化学反应、均相化学平衡状态的影响;第六章介绍碳氢基形成的氢键;第七章介绍天然化合物中的氢键等。读者通过此书可比较全面系统地了解氢键对有机化合物性质和反应的影响。

本书可作为大专院校师生,化学、化工有关科技人员的参考书。

(津)新登字 012 号

有机化学中的氢键问题

王庆文 杨玉桓 高鸿宾

天津大学出版社出版

(天津大学内)

天津大学印刷厂印刷

新华书店天津发行所发行

*

开本:850×1168 毫米 1/32 印张:8 字数:208 千字

1993 年 12 月第一版 1993 年 12 月第一次印刷

印数:1—1500

ISBN 7—5618—0617—5

TQ·22

定价:6.50 元

前 言

氢键虽然是一种弱键,但它存在于气体、液体、晶体和溶液等各种状态之中,而且支配着物质的各种性质。许多有机化合物的性质和反应、许多天然化合物如纤维素、蛋白质和脱氧核糖核酸等的结构都与氢键有关,因此,氢键对有机化合物的各种性质和反应的影响,以及与有机化合物结构的关系,越来越受到人们的重视。然而,目前有关氢键方面的专著以及有机化学和生物化学等书籍,由于受所讲授的内容和篇幅等诸多因素的限制,对这方面内容的介绍不仅较少而且较零散,为此我们编写了本书,试图简明而较系统地介绍氢键对有机化合物各种性质和反应的影响,以期对教学、科研和进一步学习有机化学知识有所帮助。氢键对各类有机化合物的性质和反应的影响的具体实例较多,不可能亦无必要一一列举,这里只选择了一些有代表性的实例加以介绍,希望通过它能够达到举一反三之目的,但由于我们水平有限,遗漏、不妥和错误之处在所难免,敬请读者批评指正。

本书由王庆文(天津纺织工学院)、杨玉桓(天津师范大学)、高鸿宾(天津大学)编写,最后由高鸿宾整理修改定稿。

本书承蒙天津大学恽魁宏教授审阅,提出了许多宝贵意见,在此特致以衷心谢意。

编 者

1993年2月于天津

目 录

第一章 氢键概述	(1)
一、氢键的生成	(1)
二、氢键的饱和性和方向性	(3)
三、氢键的键长	(4)
四、氢键的键能	(5)
1. 静电作用能	(5)
2. 离位能	(6)
3. 诱导能和色散能	(6)
4. 其它观点对氢键的研究	(7)
五、分子间氢键和分子内氢键	(8)
1. 分子间氢键	(8)
2. 分子内氢键	(13)
3. 分子间氢键和分子内氢键对物质性质的不同影响...	(16)
六、氢键的测定方法.....	(17)
1. 湿熔点法	(18)
2. 色层分析法	(18)
3. 红外光谱法	(19)
第二章 氢键对有机化合物物理性质的影响	(21)
一、氢键对有机化合物沸点的影响.....	(21)
1. 醇	(21)
2. 酚	(25)
3. 硫醇和硫酚	(27)
4. 醛和酮	(28)
5. 羧酸及其衍生物	(29)

6. 胺	(34)
7. 杂环化合物	(37)
二、氢键对有机化合物熔点的影响	(40)
1. 醇	(42)
2. 酚	(43)
3. 羧酸及其衍生物	(44)
4. 杂环化合物	(46)
三、氢键对有机化合物溶解度的影响	(46)
1. 醇	(47)
2. 醚	(48)
3. 酚	(49)
4. 醛和酮	(51)
5. 羧酸	(52)
6. 含硫化合物	(57)
7. 胺	(57)
8. 杂环化合物	(59)
四、氢键对有机化合物密度的影响	(60)
1. 醇	(60)
2. 羧酸	(62)
3. 胺	(62)
五、氢键对有机化合物粘度的影响	(63)
第三章 氢键对有机化合物光谱性质的影响	(65)
一、红外光谱	(65)
1. 醇	(66)
2. 醚	(69)
3. 酚	(70)
4. 羧酸	(70)
5. 胺	(73)
6. 酰胺	(75)

二、核磁共振光谱.....	(77)
1. 醇	(77)
2. 酚	(80)
3. 羧酸	(82)
第四章 氢键对有机化学反应的影响	(83)
一、氢键对饱和碳原子上亲核取代反应的影响.....	(83)
1. 氢键对负离子亲核活性的影响	(84)
2. 氢键对亲核取代反应速度的影响	(86)
(A)氢键对双分子亲核取代反应速度的影响	(86)
(B)氢键对单分子亲核取代反应速度的影响	(89)
3. 氢键对亲核取代反应历程和立体化学的影响	(91)
4. 氢键对两可负离子反应活性的影响	(92)
二、氢键对亲电加成反应的影响.....	(95)
1. 烯烃与溴的加成反应	(95)
2. 烯烃环氧化反应	(98)
三、氢键对双分子消除反应的影响	(100)
四、氢键在碱催化反应中的作用	(102)
五、氢键对羰基亲核加成反应的影响	(103)
六、氢键对醛和酮水合反应的影响	(104)
七、氢键在脱羧反应中的作用	(106)
八、氢键对酯水解反应的影响	(109)
九、氢键对偶合反应的影响	(112)
十、氢键在成脎反应中的作用	(116)
十一、氢键对环己烷衍生物“环外反应”活性的影响	(119)
十二、氢键在确定分子构型中的作用	(123)
十三、氢键对自由基的影响	(127)
1. 氢键对自由基生成的影响	(127)
2. 氢键对自由基活性的影响	(128)
3. 氢键对自由基反应的影响	(128)

第五章 氢键对均相化学平衡状态的影响	(130)
第一节 氢键对有机化合物酸性的影响	(130)
一、脂肪醇	(130)
二、羧酸	(132)
三、吡啶甲酸	(138)
四、过氧(羧)酸	(139)
第二节 氢键对有机化合物碱性的影响	(140)
一、脂肪胺	(140)
二、芳香胺	(143)
三、杂环碱	(146)
第三节 氢键对有机化合物分子构象的影响	(147)
一、链状化合物分子的构象	(147)
1. 醇的构象	(149)
(A) 氯乙醇	(151)
(B) 其它 β -取代乙醇	(151)
(C) 乙二醇	(153)
2. 乙二胺的构象	(153)
3. 羰基化合物的构象	(154)
4. 其它饱和链状化合物的构象	(155)
(A) β -羟基酸的构象	(159)
(B) β -羟基胺(β -氨基醇)的构象	(160)
5. 1,4-二卤-1,3-丁二烯的构象	(161)
二、溶剂对链状化合物构象平衡的影响	(162)
三、环状化合物的构象	(164)
1. 取代环己烷的取代基构象能	(164)
2. 环己烷衍生物的构象	(165)
(A) 环己二醇类的构象	(169)
(B) 2-氨基环己醇的构象	(171)
(C) 2-氯环己醇的构象	(173)

(D)环己酮的构象	(173)
3. 六元杂环化合物的构象	(175)
(A)哌啶	(175)
(B)四氢吡喃	(177)
(C)1,3-二氧六环	(178)
第四节 氢键对互变异构平衡的影响	(180)
一、酮-烯醇互变异构的平衡	(180)
1. 二羰基化合物互变异构平衡	(181)
(A)开链 1,3-二羰基化合物	(181)
(B)环状 1,3-二羰基化合物	(182)
(C)环状 1,2-二羰基化合物	(183)
(D)开链的 1,2-二羰基化合物	(183)
2. 单羰基化合物的互变异构平衡	(184)
二、酮酚互变异构平衡	(186)
三、其它类型的互变异构平衡	(187)
1. 内酰胺-内酰亚胺互变异构	(188)
2. 偶氮-肟互变异构	(189)
3. 亚胺-烯胺互变异构	(190)
4. 链-环互变异构	(192)
第六章 碳氢基形成的氢键	(193)
一、 sp^3 杂化碳原子的 C—H 基形成的氢键	(193)
1. 三氯甲烷	(193)
2. 二氯甲烷	(196)
3. 单取代的甲烷	(199)
二、 sp^2 杂化碳原子的 C—H 基形成的氢键	(201)
1. 烯烃	(201)
2. 芳香化合物	(202)
3. 醛	(204)
三、 sp 杂化碳原子的 C—H 基形成的氢键	(205)

1. HCN	(205)
2. 炔烃	(206)
第七章 天然化合物中的氢键	(208)
第一节 蛋白质结构中的氢键	(208)
一、蛋白质的一级结构	(210)
二、蛋白质的二级结构	(211)
1. 二硫键	(211)
2. 疏水键	(214)
3. 盐键	(214)
4. 氢键	(214)
(A) β -折叠结构	(216)
(B) α -螺旋结构	(218)
(C) β -转角结构	(222)
第二节 核酸结构中的氢键	(223)
一、核酸的组成	(223)
1. 核苷	(225)
2. 核苷酸	(226)
二、核酸的一级结构	(228)
三、DNA 的空间结构	(229)
四、RNA 的空间结构	(235)
第三节 纤维素中的氢键	(236)
一、纤维素 I 中的氢键	(238)
二、纤维素 II 中的氢键	(238)

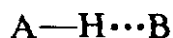
第一章 氢键概述

在基础有机化学中,曾经利用氢键解释醇和其它一些化合物的沸点及其在水中的溶解度等获得了很大成功。然而氢键的存在并不仅仅表现在这两方面,而且也不只局限在醇和酚等几类化合物中。事实上,氢键既存在于液体中,也存在于气体、晶体、溶液等各种状态中,且支配着化合物的各种性质。与一般共价键相比,氢键的键能比较小,键长比较长,是一种弱键,但对许多化合物各种性质的影响,有时非常显著。例如,羟基化合物(如乙醇)多数比其非羟基异构体(如甲醚)的沸点高很多(乙醇的沸点比甲醚约高 101.5°C),原因是羟基化合物能形成氢键。

为了更好地了解氢键对众多有机化合物各种性质的影响,有必要回顾一下氢键的本质及有关问题。现简述如下。

一、氢键的生成

氢键的生成,主要是由偶极子与偶极之间的静电吸引作用。当氢原子与电负性甚强的原子(如 A)结合时,因极化效应,其键间的电荷分布不均,氢原子变成近乎氢正离子状态。此时再与另一电负性甚强的原子(如 B)相遇时,即发生静电吸引。因此结合可视为以 H 离子为桥梁而形成的,故称为氢键。如下式中虚线所示。

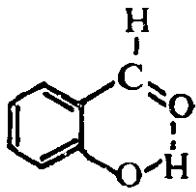


其中 A、B 是氧、氮或氟等电负性大且原子半径比较小的原子。

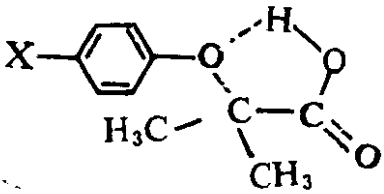
生成氢键时,给出氢原子的 A—H 基叫做氢给予基,与氢原子配位的电负性较大的原子 B 或基叫氢接受基,具有氢给予基的分

子叫氢给予体。把氢键看作是由 B 给出电子向 H 配对时,电子给予体 B 是氢接受体,电子接受体 A—H 是氢给予体。

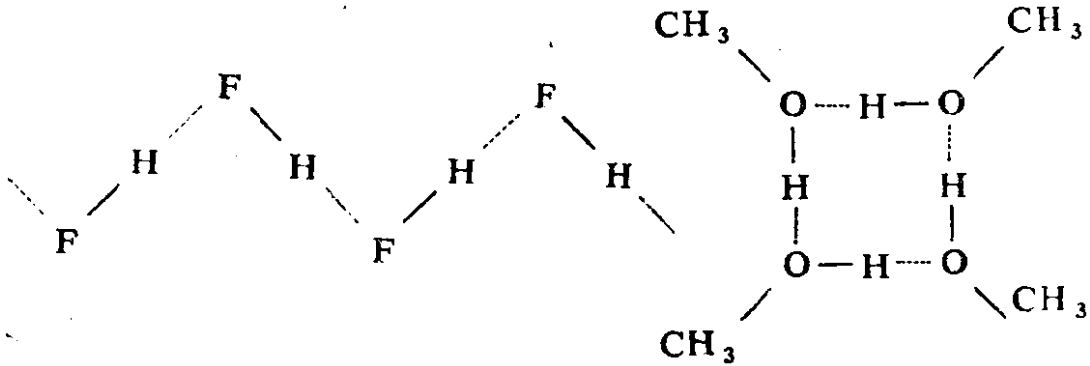
氢键的形成,既可以是一个分子在其分子内形成,也可以是两个或多个分子在其分子间形成。例如,水杨醛和 2-甲基-2-芳氧基丙酸分别在其分子内形成了氢键;而氟化氢和甲醇则是在其分子之间形成氢键。



水杨醛



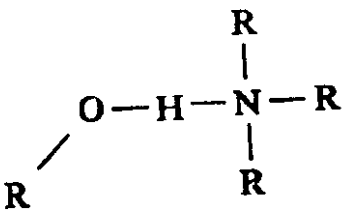
2-甲基-2-芳氧基丙酸



固体氟化氢(HF)。

甲醇四聚体

氢键并不限于在同类分子之间形成。不同类分子之间亦可形成氢键,如醇、醚、酮、胺等相混时,都能生成类似 O—H…O 状的氢键。例如,醇与胺相混合即形成下列形式的氢键:



一般认为,在氢键 A—H…B 中,A—H 键基本上是共价键,而 H…B 键则是一种较弱的有方向性的范德华引力。因为原子 A 的

电负性较大,所以 A—H 的偶极矩比较大,使氢原子带有部分正电荷,而氢原子又没有内层电子,同时原子半径(约 30pm)又很小,因而可以允许另一个带有部分负电荷的原子 B 来充分接近它,从而产生强烈的静电吸引作用,形成氢键。

二、氢键的饱和性和方向性

氢键不同于范德华引力,它具有饱和性和方向性。由于氢原子特别小而原子 A 和 B 比较大,所以 A—H 中的氢原子只能和一个 B 原子结合形成氢键。同时,由于负离子之间的相互排斥,另一个电负性大的原子 B' 就难于再接近氢原子,如图 1-1 所示。这就是氢键的饱和性。

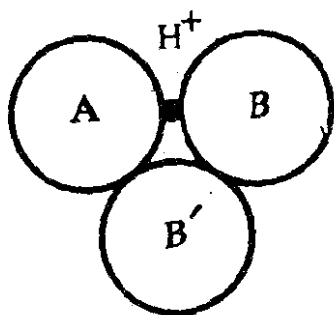
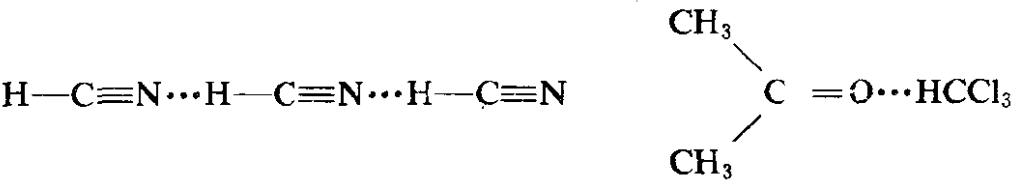


图 1-1 氢键的饱和性示意图

氢键具有方向性则是由于电偶极矩 A—H 与原子 B 的相互作用,只有当 A—H...B 在同一条直线上时最强,同时原子 B 一般含有未共用电子对,在可能范围内氢键的方向和未共用电子对的对称轴一致,这样可使原子 B 中负电荷分布最多的部分最接近氢原子,这样形成的氢键最稳定。

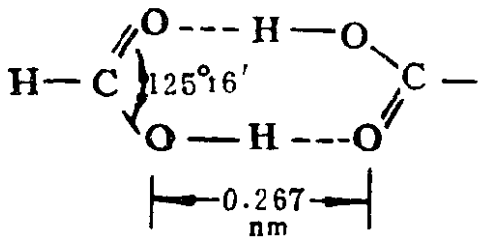
综上所述,不难看出,氢键的强弱与原子 A 与 B 的电负性大小有关,A、B 的电负性越大,则氢键越强;另外也与原子 B 的半径大小有关,即原子 B 的半径越小则越容易接近 H—A 中的氢原子,因此氢键越强。例如,氟原子的电负性最大而半径很小,所以氢键中的 F—H...F 是最强的氢键。在 F—H、O—H、N—H、C—H 系列

中,形成氢键的能力随着与氢原子相结合的原子的电负性的降低而递降。碳原子的电负性很小,C—H 一般不能形成氢键,但在 H—C≡N 或 HCCl₃ 等中,由于氮原子和氯原子的影响,使碳原子的电负性增大,这时也可以形成氢键。例如,HCN 的分子之间可以生成氢键,三氯甲烷和丙酮之间也能生成氢键:



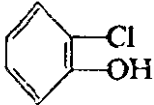
三、氢键的键长

氢键的键长是指原子 A 到原子 B 之间的距离。它比范德华半径之和要小,但比共价半径之和大很多。例如甲酸分子之间的氢键,两个氧原子之间的距离为 0.267nm,而范德华半径之和约为 0.35nm,共价半径之和为 0.162nm,单体甲酸分子中的 O—H 键长为 0.098nm,其二聚体的 O—H 键长为 0.104nm,O—H⋯O 键长为 0.267nm,因此形成氢键以后 O—H 键长发生了变化。H⋯O 键的键长为 0.163nm,要长于 O—H 键的键长。



某些类型氢键的键长如表 1—1 所示。

表 1—1 一些常见氢键的键长和键能

氢键	化合物	键长 (nm)	键能 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{F}-\text{H} \cdots \text{F}$	$(\text{HF})_n$	0.255	28.1
$\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$	水	0.276	18.8
	$(\text{HCOOH})_2$	0.267	29.3
	$(\text{CH}_3\text{COOH})_2$	—	34.3
	NaHCO_3	0.255	—
$\text{N}-\text{H} \cdots \text{F}$	NH_4F	0.268	20.9
$\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$	NH_3	0.338	5.4
$\text{O}-\text{H} \cdots \text{Cl}$	 (气)	—	16.3
$\text{N}-\text{H} \cdots \text{Cl}$	$\text{NH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$	0.310	—
$\text{C}-\text{H} \cdots \text{N}$	$(\text{HCN})_3$	—	18.3
	$(\text{HCN})_2$	—	13.7

四、氢键的键能

氢键的键能是指 $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B} \rightarrow \text{A}-\text{H} + \text{B}$ 所需的能量。它介于一般共价键键能与范德华作用能之间,其数值约在 $8 \sim 50 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的范围。例如甲酸二聚体,若要破坏 $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ 中每一个 $\text{H} \cdots \text{O}$ 的结合,就需要 29.49kJ 的能量,这个能量称为在甲酸二聚分子中氢键的键能。

氢键 $\text{A}-\text{H} \cdots \text{B}$ 的键能,由静电作用能、离位能以及诱导能和色散能三部分构成。

1. 静电作用能

静电作用能是 $\text{A}-\text{H}$ 键的偶极矩与 B 原子的某一杂化轨道上

的未共用电子对之间的静电作用能。这一项包括吸力和斥力两部分:带有部分正电荷的氢原子与带有部分负电荷的 B 原子之间有静电吸引力;带有部分负电荷的 A 原子和 B 原子之间有静电排斥力。因 $H\cdots B$ 的距离小于 $A\cdots B$ 的距离,所以吸引力大于排斥力,总的静电作用能是吸引的。

2. 离位能

在氢键的形成过程中, B 原子充分接近氢原子, B 原子和氢原子之间的距离小于它们的范德华半径之和,这样就产生了排斥力。同时,由于 B 原子的未共用电子对的电子云向氢原子偏移,使得氢原子上的电子云密度增加,它与 A 原子之间距离稍稍有所加大,使 A—H 键的键能降低。另外, B 原子未共用电子对和 A—H 的成键电子云公共化以后, A—H $\cdots$ B 体系得到额外的键能。上述各种能量变化的代数和称为离位能。

3. 诱导能和色散能

诱导能 永久偶极矩将诱导邻近分子,使其发生电荷位移,出现诱导偶极矩。永久偶极矩和诱导偶极矩之间存在吸引作用,此相互作用的能量称为诱导能。偶极矩为 μ_1 的分子 1 与极化率为 a_2 的分子 2 之间的平均诱导能为:

$$E_{\text{诱}} = \frac{a_2 \mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

式中 r 是分子质心间的距离; ϵ_0 是真空电容率,为 $8.854188 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$

色散能 非极性分子有瞬间的偶极矩。瞬间偶极矩将在邻近分子中诱导出偶极矩,瞬间偶极矩和诱导偶极矩之间的相互作用力叫色散力。这种相互作用的能量叫色散能。伦敦(London)推出两个分子之间色散能的近似表达式为:

$$E_{\text{色}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \left(\frac{a_1 a_2}{r^6} \right) \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2}$$

式中 I_1 和 I_2 是两个相互作用分子的电离能, a_1 和 a_2 是它们的极

化率。

对于氢键来讲,由于 B 原子的接近, A—H 键可以被极化而产生诱导偶极矩,同时 B 原子的电子云也可被 A—H 键偶极矩产生的电场所极化,两者相互作用,产生诱导能 E_D 和色散能 E_L 。这两项作用能都是吸引的。

4. 其它观点对氢键的研究

共价的可能性明显有助于氢键的稳定性,但鲍林认为“氢原子仅有一个稳定的轨道(1s 轨道),仅能够形成一个共价键……”。可是皮麦特(Pimental)给予氢键的分子轨道描述,克服了共价的缺点。氢原子的 1s 轨道和 A、B 两原子的 p 轨道共三个原子轨道,组成三个分子轨道——成键轨道、反键轨道和非键轨道。四个电子占据成键轨道和非键轨道构成三个中心-四电子键。在此基础上,可以考虑在乙硼烷中的桥键。在氢键中非键轨道是空的,如 XeF_2 中所描述的那样,是一个三中心二电子键。皮麦特的图像指出, A 原子和 B 原子必须是具有接近同一电负性的原子,另外,非键轨道实质上是高电负性原子的 p 轨道,而成键轨道实质上是 A—H 二中心共价键,在此氢键则失去了它的共价特性。科顿(Cotton)认为仅在 FHF^- 所形成的对称氢键的特列中,是标准的 $3\text{C}-4\text{e}$ 键,并且 $\text{F}-\text{H}-\text{F}$ 结合是高度极性的共价结合。

阿林(Allen)基于理论上的研究,提供了一个模型。在此模型中,他提供了有助于对氢键和氢键强度因数的很好描述。这模型依赖三个变量:(1)键的偶极矩 $\mu_{\text{A-H}}$ 。对 A—H 键提供的成键 H 而言,这是对质子屏蔽效能的指示;(2)电子给予体贡献电子的能力。这个能力以 ΔI 表示,它可由电子给予体原子和它同行(周期)的稀有气体质子间的两者电离能之差作为参数。这样处在不同行的原子才可能进行比较;(3)与氢成键的未共用电子对的伸展,取其被氢键合的两个原子 A 和 B 核间距离为 R 。第一第二两个变量是 A—H 键和 B 原子的固有性质,第三项则依赖于特定的成键位置。破坏氢二聚物 $\text{A}-\text{H}\cdots\text{B}$ 变成 A—H 和 B 所需要的能量由下式给出: