

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. 高位能	(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。

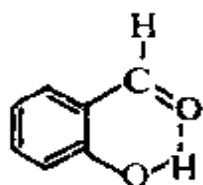


其中A、B是氧、氮或氟等电负性大且原子半径比较小的原子。

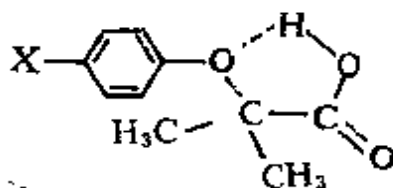
生成氢键时,给出氢原子的A—H基叫做氢给予基,与氢原子配位的电负性较大的原子B或基叫氢接受基,具有氢给予基的分

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。

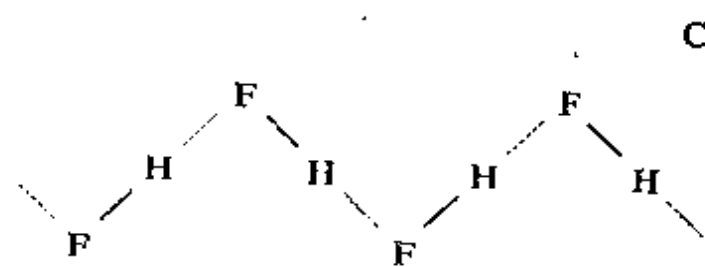
氢键的形成,既可以是一个分子在其分子内形成,也可以是两个或多个分子在其分子间形成。例如,水杨醛和 2-甲基-2-芳氧基丙酸分别在其分子内形成了氢键;而氟化氢和甲醇则是在其分子之间形成氢键。



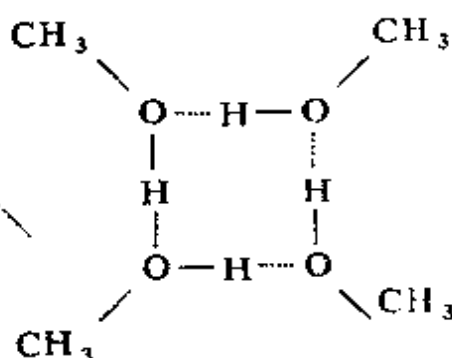
水杨醛



2-甲基-2-芳氧基丙酸

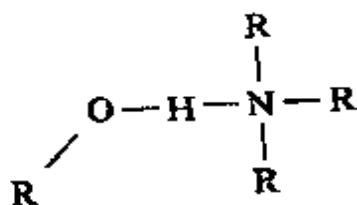


固体氟化氢(HF)。



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。

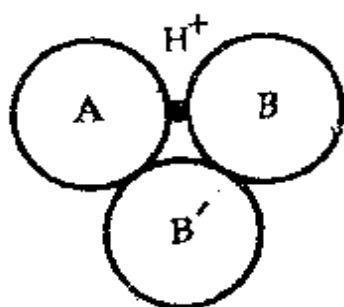
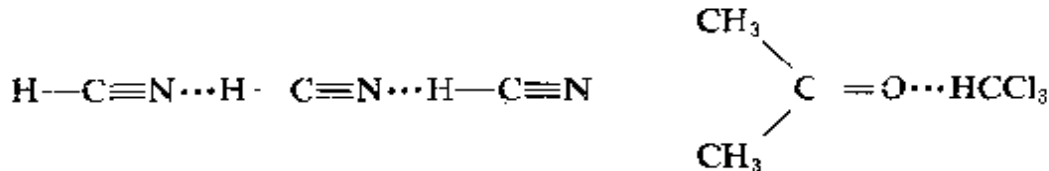


图 1-1 氢键的饱和性示意图

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。

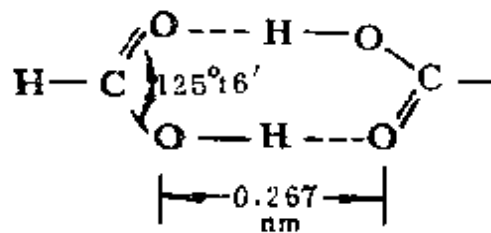
综上所述,不难看出,氢键的强弱与原子 A 与 B 的电负性大小有关,A、B 的电负性越大,则氢键越强;另外也与原子 B 的半径大小有关,即原子 B 的半径越小则越容易接近 H—A 中的氢原子,因此氢键越强。例如,氟原子的电负性最大而半径很小,所以氢键中的 F—H...F 是最强的氢键。在 F—H、O—H、N—H、C—H 系列

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:



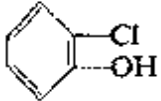
三、氢键的键长

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 (kJ · mol ⁻¹)
F—H...F	(HF) _n	0.255	28.1
O—H...O	水	0.276	18.8
	(HCOOH) ₂	0.267	29.3
	(CH ₃ COOH) ₂	—	34.3
	NaHCO ₃	0.255	—
N—H...F	NH ₄ F	0.268	20.9
N—H...N	NH ₃	0.338	5.4
O—H...Cl	 (气)	—	16.3
N—H...Cl	NH ₂ NH ₂ · 2HCl	0.310	—
C—H...N	(HCN) ₃	—	18.3
	(HCN) ₂	—	13.7

四、氢键的键能

氢键的键能是指 $A-H \cdots B \rightarrow A-H + B$ 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 $O-H \cdots O$ 中每一个 $H \cdots O$ 的结合,就需要 29.49 kJ 的能量,这个能量称为在甲酸二聚分子中氢键的键能。

氢键 $A-H \cdots B$ 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 $A-H$ 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...B 的距离小于 A...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...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：

$$E_{\text{色}} = -\frac{3}{2} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \left(\frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6} \right) \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)^2}$$

式中 I_1 和 I_2 是两个相互作用分子的电离能， α_1 和 α_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 3C—4e 键,并且 F—H—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 A—H...B 变成 A—H 和 B 所需要的能量由下式给出:

$$D = K(\mu_{A-H})^2 / R$$

式中 K 是以能量标度的因数, 单位为电荷⁻¹, 其值为 $1.87e^{-1}$ 。氢键的离解能可从上式得到。

氢键广泛存在于气体、液体、溶液以及晶体等各种状态中, 而且支配着物质的各种性质。例如, 水分子之间存在着氢键, 因此水(分子量 18)比分子量相近的分子间不存在氢键的甲烷(分子量 16)沸点高很多。水在常温常压下的沸点为 100°C , 甲烷的沸点则是 -162.5°C , 因此甲烷是气体。氢键对有机化合物性质的影响是本书讨论的重点。

五、分子间氢键和分子内氢键

氢键可以分为分子间氢键和分子内氢键两大类。

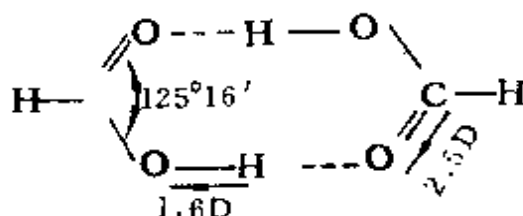
1. 分子间氢键

一个分子的 $A-H$ 基与另一个分子的原子 B 结合而成的氢键称为分子间氢键。分子间氢键按形成氢键的分子是否相同, 又分为相同分子间氢键和不同分子间氢键两类。

(A) 相同分子间的氢键

相同分子间氢键又可分为二聚分子中的氢键和多聚分子中的氢键两类。这里所说的二聚分子间的氢键, 是指两个相同分子通过氢键形成二聚体分子中的氢键; 而多聚分子中的氢键, 是指多个相同分子通过氢键结合而成的分子中的氢键。

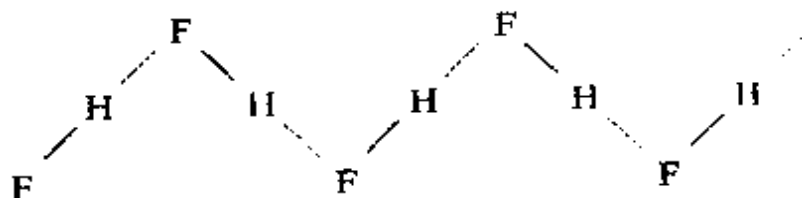
二聚分子中的氢键以二聚甲酸(HCOOH)₂ 中的氢键最典型。它是由一分子甲酸中的羟基氢原子和另一分子羧基中羰基氧原子彼此结合而成的环状结构。



从红外光谱证明确有缔合,缔合前和缔合后的红外伸缩频率从原来自由羟基(OH)的 3570cm^{-1} 降到缔合后的 3080cm^{-1} ,即向低频端降了 -490cm^{-1} 。

在二聚体中, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键长 0.267nm , $\text{O}-\text{H}$ 距离为 0.104nm , $\text{H}-\text{C}$ 键长 0.109nm ,其 $\text{O}-\text{H}$ 的偶极矩 $\mu=1.6\text{D}$, $\text{C}=\text{O}$ 偶极矩 $\mu=2.5\text{D}$, $\angle\text{O}-\text{C}=\text{O}=125^{\circ}16'$ 。缔合后的二聚体对称性较高,总偶极矩减小或者为零,因此介电常数减小。由于二聚体没有可供再缔合的氢原子,所以不能形成三聚体分子。一般羧酸如 CH_3COOH 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ 等都能借氢键结合成二聚分子 $(\text{RCOOH})_2$ 。

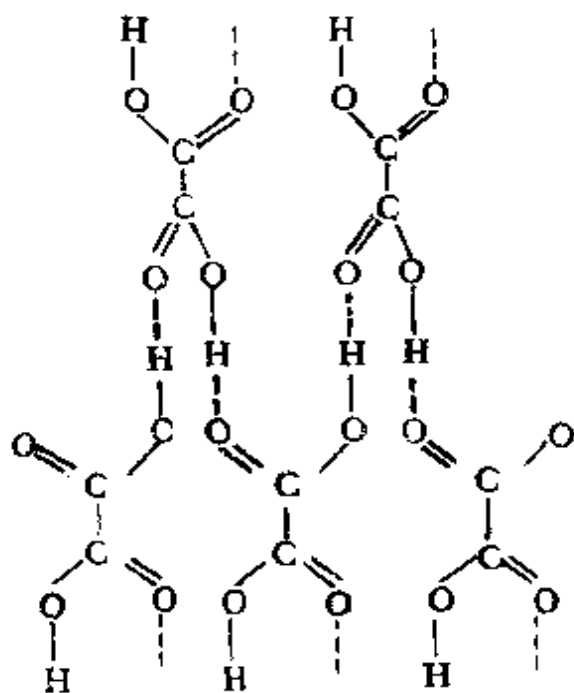
相同分子通过氢键形成的多聚分子,其结构又有链状结构、环状结构、层状结构和立体结构之分。其中链状结构以固体氟化氢比较典型。其结构式为:



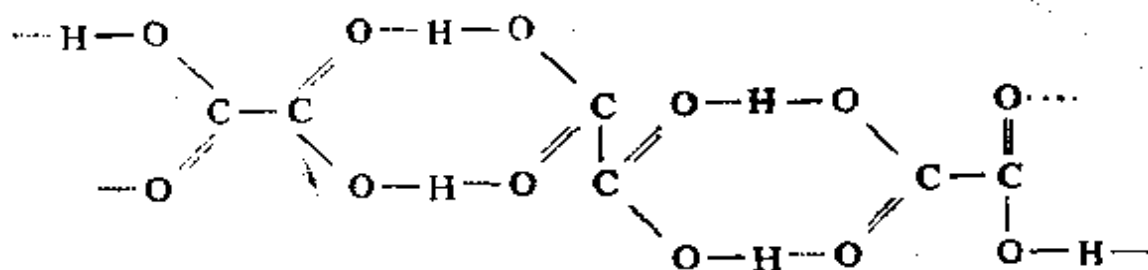
在氢键 $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ 中, $\text{H}\cdots\text{F}$ 的键轴就是氟原子未共用电子对之电子云的对称轴,所以氢键间的夹角 134° 实际上是氟原子未共用电子和成键电子($\text{F}-\text{H}$)不等性杂化轨道间的夹角。

电子衍射的研究证明,氟化氢气体中也有多聚分子 $(\text{HF})_n$,存在, n 大约在 5 以下。 $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ 之键长为 0.255nm , $\text{F}\cdots\text{F}\cdots\text{F}$ 间夹角为 $140\pm 5^{\circ}$ 。红外光谱的研究结果证明,除链状 $(\text{HF})_n$ 外,在气态的 HF 中不存在直链结构,而是形成五元环或六元环,即 $(\text{HF})_5$ 和 $(\text{HF})_6$ 。其中 $\text{F}-\text{H}$ 键为强键。在五元环中, $\text{F}-\text{H}$ 键长 0.100nm , $\text{F}\cdots\text{H}$ 强度较小,键长 0.150nm , $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ 键角为 180° 。六元环的 $\text{F}-\text{H}\cdots\text{F}$ 键长 0.253nm ,与五元环基本一致。而 $\angle\text{HFH}$ 的键角为 104° 。

无水草酸有两种不同晶形: α -草酸和 β -草酸。 α -草酸是层状结构, β -草酸是链状结构。如图 1-2 所示。



α -草酸的层状结构



β -草酸的链状结构

图 1-2 草酸的结构

丙酮肟的三聚体是多聚分子中氢键的环状结构的例子。结构如下页图所示。

多聚分子中氢键的立体结构的典型例子是冰,如图 1-3 所示。在冰中, H_2O 分子间相互作用能为 $51.04\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其中四分之一可归结于范德华引力,余下的 37.64kJ 是破坏氢键所需要的能量,所以冰中氢键 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的键能是每摩尔键 18.8kJ 。

(B)不同分子间的氢键

在许多化合物中,不同分子之间也能形成氢键。例如,苯甲酸

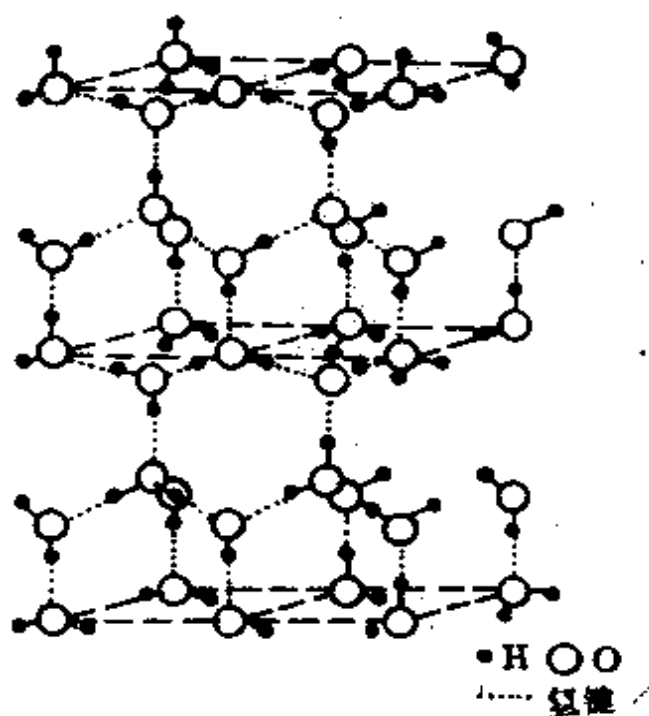
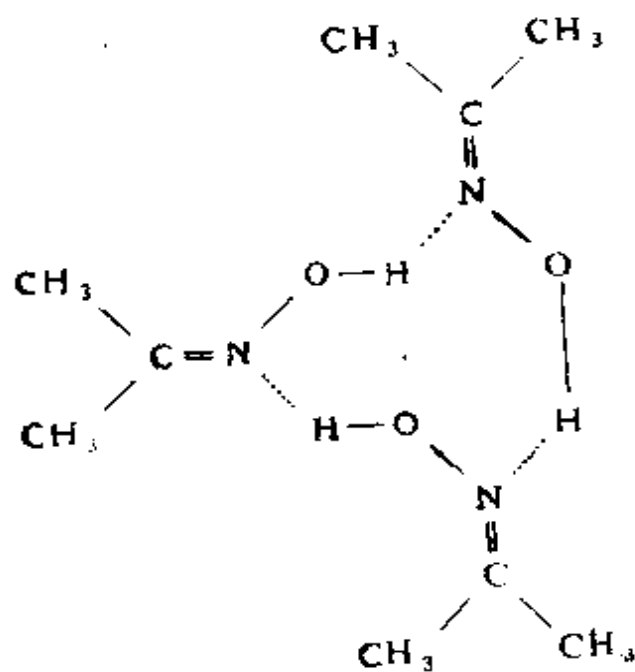
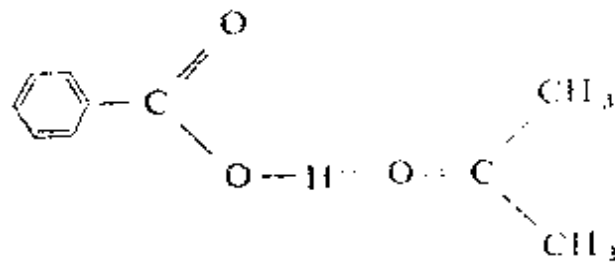
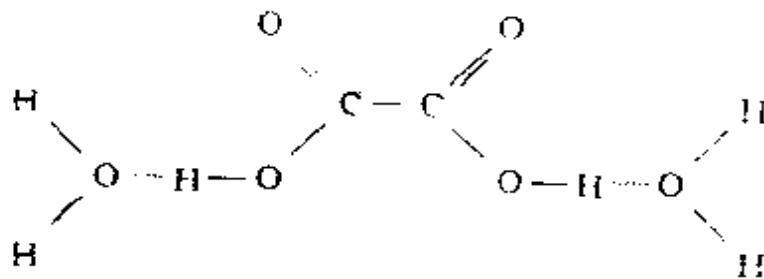


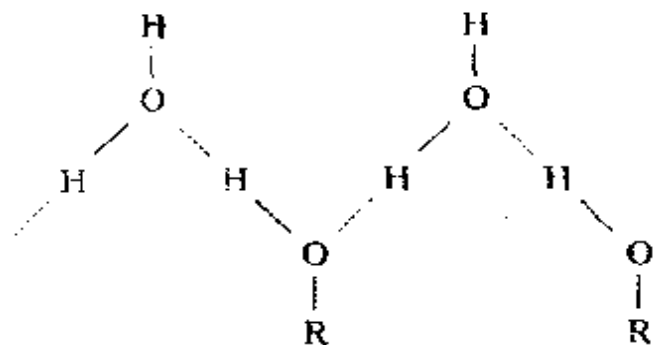
图 1-3 冰中的氢键结构
和丙酮可以形成分子间氢键。



草酸二水合物是草酸两个羟基中的氢原子分别与两个水分子的氧原子之间通过氢键形成的晶体。



不同分子之间的氢键在溶液中广泛存在。例如，在乙醇水溶液中，乙醇和水分子通过氢键缔合在一起。



氢键在生物分子中也广泛存在，这些氢键的存在对生物体的生存起着重要作用。蛋白质是由许多氨基酸通过肽键相连而成的高分子物质。这些肽键都是很强的共价键，键能较大，但是蛋白质的主链和侧链连有许多的亚氨基(NH)、羰基(C=O)和羟基，这些极性基因可形成次级键(主要是氢键)，使蛋白质形成一定的构象。氢键键能虽小，但在蛋白质中它们为数很多，对蛋白质的空间结构起着重要作用。1951年 Pauling 提出著名的 α -螺旋体。他认为蛋白质肽链象螺旋一样盘曲，位于主链和侧链的亚氨基、羰

基、羟基等在螺旋体内形成许多氢键。

另外,在 DNA 分子中,根据 DNA 钠盐结晶的 x 射线衍射研究和碱基摩尔比例规律,1953 年 Watson-Crick 提出 DNA 的双螺旋结构学说。DNA 的双螺旋结构,是由两条多聚脱氧核糖核苷酸链组成,其中两条链中的碱基通过氢键结合在一起。如图 1—4 所示。

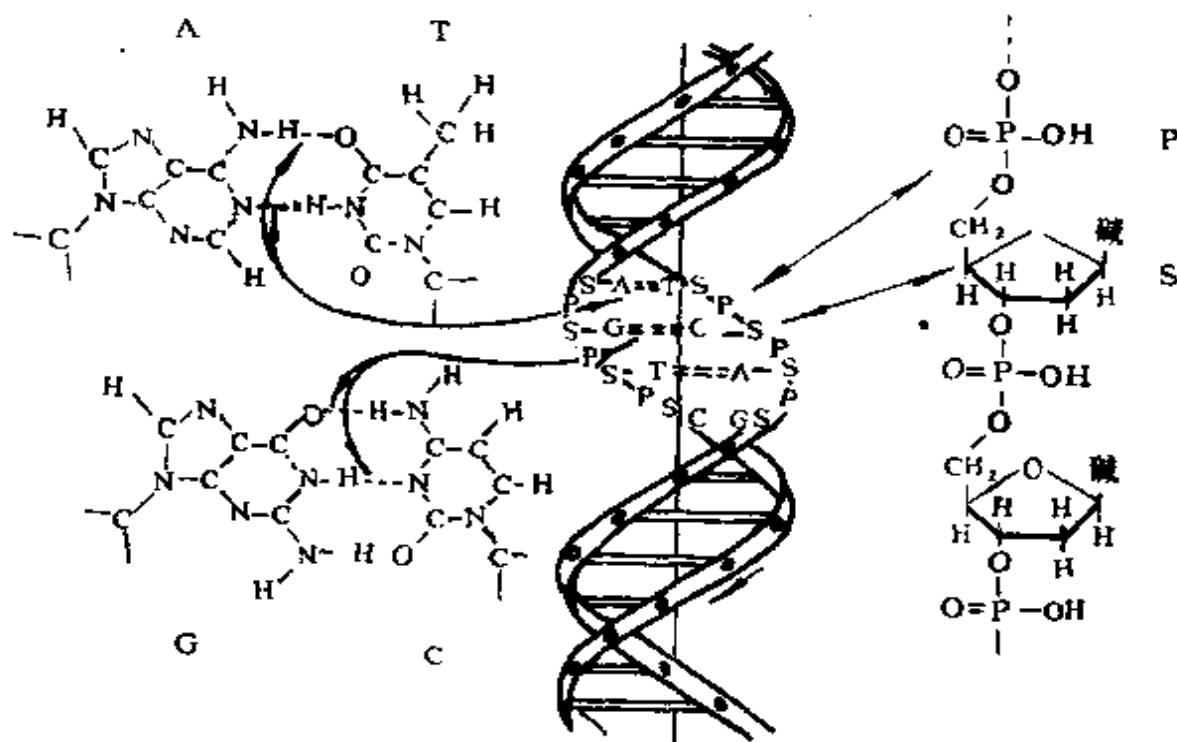


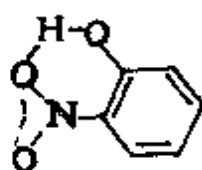
图 1 4 脱氧核糖核酸(DNA)结构的 Watson 和 Crick 模型

由以上可以看出,分子间氢键广泛存在于有机化合物中。

2. 分子内氢键

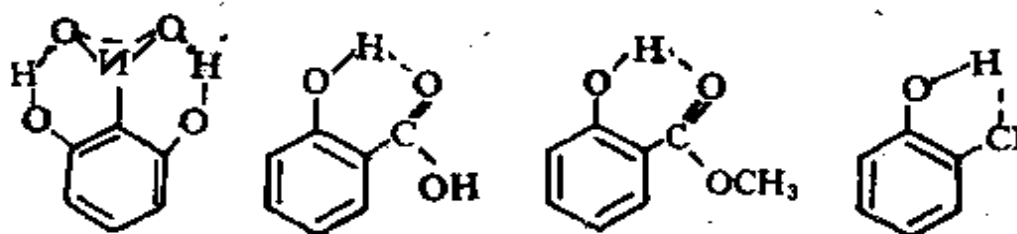
一个分子的 A—H 键与其分子内部的原子 B 相结合而成的氢键称为分子内氢键。即分子内含有氢供基 A—H 和氢受基 B 的化合物,在两个基的相对位置合适时,能生成分子内氢键。例如,邻硝基苯酚中羟基上的氢原子能与邻位上硝基中的一个氧原子生成强的氢键。由于官能团与苯环的共轭作用,使下列平面构型变得稳定。由于受环状结构中其它原子键角的限制,所以分子内氢键 A—H...B 不能在同一直线上,一般键角约为 150° 左右。

一个化合物生成分子内氢键时,虽然生成能不大,但就熵而言

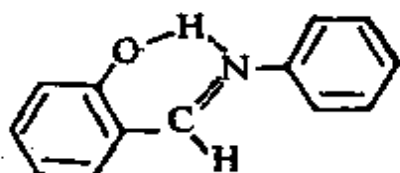


是有利的,因此容易生成。

在芳烃的二取代或多取代衍生物中,除了一个必须是氢供基而另一个必须是氢受基外,这两个基还必须处于邻位,才能形成分子内氢键。例如,在苯酚的邻位上有 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NO}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COCH}_3$ 和 Cl 等取代基的化合物都能形成分子内氢键。如下式所示:

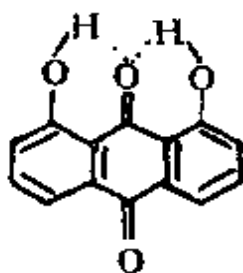


分子内氢键也存在于含氮的化合物中,例如:

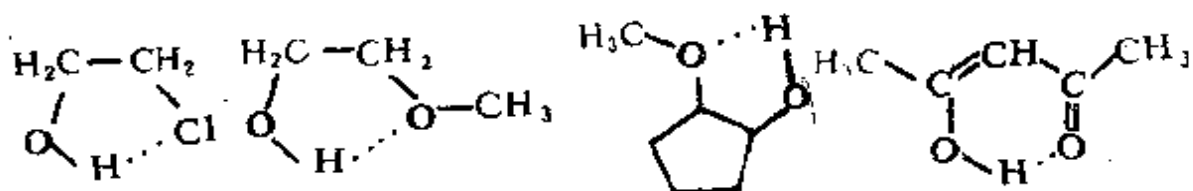


在上述化合物中,由于硝基中含有两个氧原子(两个氢受体),因此能够和两个羟基(两个氢供基)生成氢键。硝基和两个羟基所处位置适当时,则能形成分子内氢键。例如,2-硝基-1,3-苯二酚能够在分子内形成两个氢键。

对于羰基,由于羰基氧原子上有两对未共用电子对,因此在某些情况下,有可能与两个氢供基如羟基形成两个氢键。例如,在1,8-二羟基蒽醌中,羰基中的氧原子能与1,8两个位置上的羟基中氢原子形成氢键。

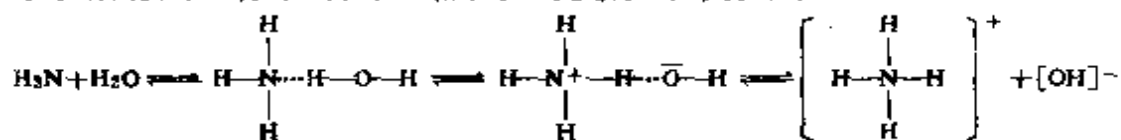


另外,能够形成分子内氢键的化合物并不限于芳香族化合物,脂肪族化合物亦可。例如:

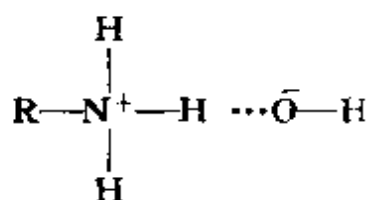


总之,化合物形成分子内氢键后,通常具有环状结构。一般来说,通过氢键形成的螯形环内不含有双键或只含一个双键的,以五元环最稳定;当环内含有两个双键时,以六元环最稳定。另外,供氢基和受氢基相隔较远时不能形成氢键。对于苯的衍生物,氢供基和氢受基处于邻位时,有利于生成分子内氢键,而间位和对位异构体则不能。成环的分子内氢键的键角可以稍偏离 180° ,但偏离太多则不稳定。因此,一般通过分子内氢键形成六元环比五元环稳定。

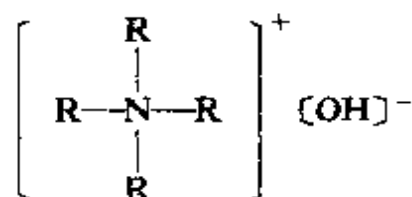
除上述形成环状结构的分子内氢键外,还有一种分子内氢键,它是非环状结构,但这种分子内氢键与前者相比为数极少。例如在 NH_4OH 分子中, NH_4^+ 和 OH^- 基团是以氢键连接起来的。在氢氧化铵的水溶液中,存在着下式所示的复杂平衡关系:



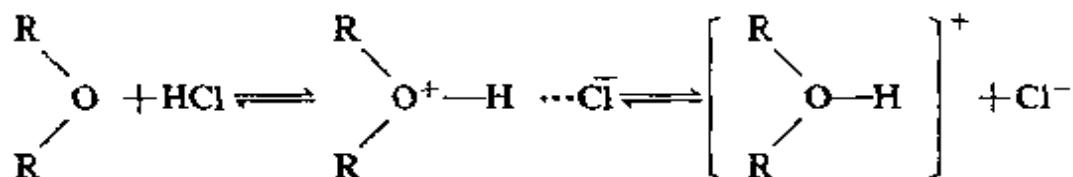
其中以第三式为主要形成,因此, NH_4OH 是弱碱。同样, RNH_3OH 、 $\text{R}_2\text{NH}_2\text{OH}$ 、 R_3NHOH 都是弱碱,因为都可生成 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ 氢键。



但在 R_4NOH 中,所有与氮连结的氢原子都被烷基 R 代替,不可能生成 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键,只能以离解的形式存在,所以 R_4NOH 是强碱。



含氧分子如醚类可与 HCl 结合成铵盐,其中含有 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ 氢键:



3. 分子间和分子内氢键对物质性质的不同影响

分子间氢键和分子内氢键虽然生成本质相同,但前者是两个或多个分子的缔合体,后者是一个分子的缔合,因此,两者在相同条件下生成的难易程度不一定相同。一般来说,分子内氢键在非极性溶剂的稀溶液里也能存在,而分子间氢键几乎不能存在。因为在很稀的溶液里,两个或两个以上分子靠近是比较困难的,溶液越稀越困难,所以很难形成分子间氢键。另外,对于不同的化合物,甚至互为同分异构体的两个化合物,由于形成不同的氢键,在性质上亦有很大差别。现就一般情况简述如下。

氢键作为把分子彼此连接起来的力,是一种很强的力,若在晶体内分子之间形成氢键,则晶体变硬,同时熔点有升高的倾向。分子内以氢键相连的化合物,其晶体的硬度和熔点介于离子晶体和由色散力形成的晶体之间。对于液体,分子间氢键也能将构成液体的分子连接起来,使液体的粘度和表面张力增加,沸点升高。当分

子能与水(溶剂)形成分子间氢键时,则该分子易溶于水(溶剂)。若分子能形成分子内氢键时,则与水(溶剂)难于形成分子间氢键,因而这种分子难溶于水(溶剂)。同样由于分子形成分子内氢键,分子之间不再缔合而凝聚力较小,因此这种化合物容易气化,沸点偏低。例如,硝基苯酚的三个异构体,其中邻硝基苯酚生成分子内氢键,不能再与其它邻硝基苯酚分子和水分子生成分子间氢键,因此邻硝基苯酚容易挥发且不溶于水。间和对硝基苯酚不仅分子之间能生成氢键,且与水分子之间也能生成氢键。由于分子间氢键能够降低物质的蒸气压,利用它们的这种差别,可用水蒸汽蒸馏方法将邻位异构体与间、对位异构体分开。

分子间和分子内氢键的不同不仅影响物质的物理性质,也对它们的化学性质和化学反应等产生影响。另外,分子能否生成氢键,对其性质的影响更大。

六、氢键的测定方法

通过 x-射线衍射、电子和中子衍射,测定晶体和分子结构,了解原子在空间的相对位置,可直接给出氢键存在的证据。在 x 射线的衍射中,虽然观察到氢原子,但很难给出其精确位置。中子衍射则弥补了这一不足。因为热能中子的散射对所有核大致相同,与原子序数无关。而 x 射线的散射则取决于电子密度,氢原子的电子密度又最小,即使氢原子不可能精确定位,但从 A—B 之间的距离仍能提供有用的信息。因为在 A—H…B 中,从 A 到 B 的距离若大大小于 A—H 键及 H 和 B 的范德华半径之和,则认为有氢键形成。

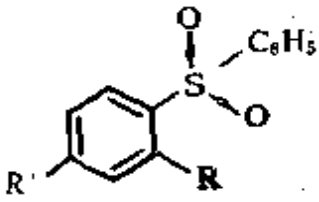
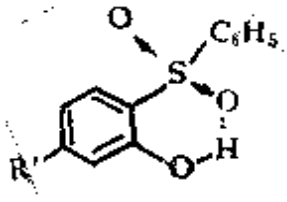
氢键可用许多方法测定,包括量度偶极矩、溶解度、冰点下降、混合热、湿熔点法和色层分离法等。但最重要的方法是用氢键在红外和拉曼光谱、核磁共振谱仪方面的效应。当基团有氢结合时,象 O—H 或 C=O 这些基因的红外频率发生移动。氢键总是使峰移向更高的波长,对 A—H 和 B 两种基团来说,这种移动对前者更大。

虽然氢键涉及质子由一个原子向另一个原子的迅速移动,核磁共振谱记录的是平均值,但因为氢键常使化学位移到更低的磁场,所以氢键能被检测。由于氢键随温度和浓度改变,比较不同条件下记录的谱,也能用来检测和量度氢键。下面简单介绍几种测定氢键的方法。

1. 湿熔点法

此法是西奇威(N. V. Sidgwick)在 1915 年创立的。其原理是根据化合物干燥时的熔点和沾有水时的熔点之差而决定。凡能形成分子间氢键的化合物,其熔点差大;形成分子内氢键的化合物,其熔点差小。某些物质的湿熔点差见表 1—2。

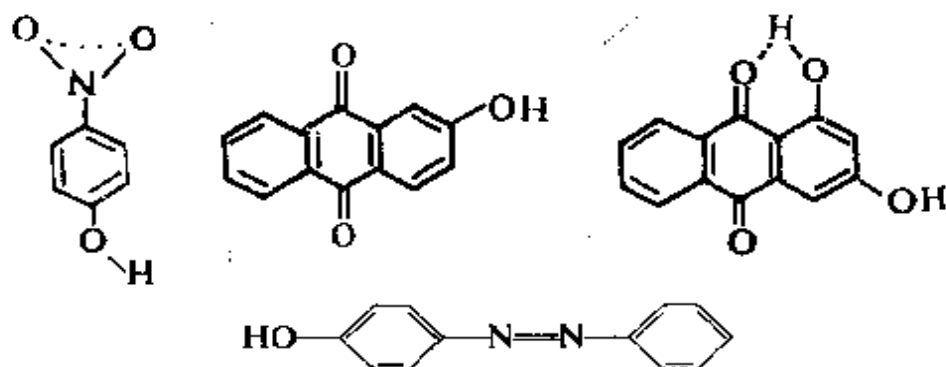
表 1—2 某些物质的湿熔点差

分子间氢键		分子内氢键	
化合物	湿熔点差(°C)	化合物	湿熔点差(°C)
			
R=H R'=OH	51	R=H R'=H	12.5
R=OCH ₃ R'=OH	51	R=OH R'=OCH ₃	10.5
R=H R'=NH ₂	32.5	R=NH ₂ R'=H	11
R=OCH ₃ R'=NH ₂	28	R=NH ₂ R'=OCH ₃	13

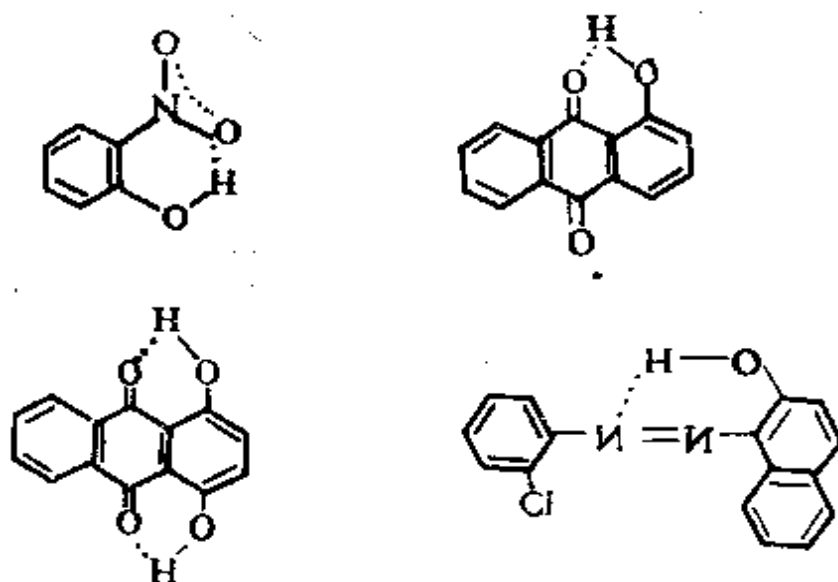
2. 色层分析法

利用色层分析法鉴别分子间氢键和分子内氢键的方法是荷叶耳(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,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。

形成分子间氢键(被吸附)的化合物:



形成分子内氢键(不被吸附)的化合物:



3. 红外光谱法

红外光谱法是现代判别氢键存在与否和研究氢键类型强弱的主要方法。有机化合物分子中的羧基、羟基、酚羟基、胺基、酰胺基等的 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 A—H...B 的生成都要使 A—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 ν 在 $3600 \sim 3650 \text{cm}^{-1}$ 之间,但形成 O—H...B 后,由于氢原子向 B 原子方向移动, 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 $3500 \sim 3600 \text{cm}^{-1}$ 。减少的数值 $\Delta\nu$ 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。

利用红外光谱也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—5 给出不同浓度 N-甲基乙酰胺 ($\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$) 在 CCl_4 溶液中的近红外吸收曲线。

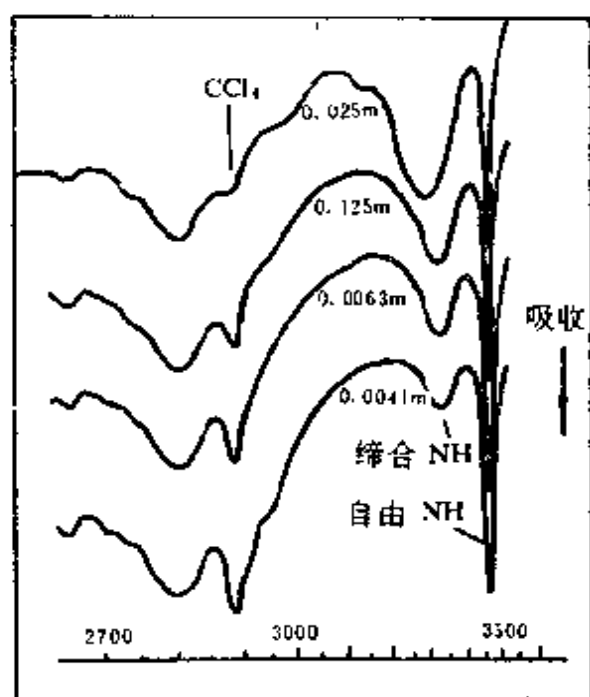


图 1—5 N-甲基乙酰胺在 CCl_4 溶液中
分子间氢键对红外光谱的影响

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, 但透过近红外光束的分子数目是相同的。从图 1—5 中可看出, 随着浓度的降低, 游离 N—H 键的 2.92μ 谱带强度增大, 缔合的 N—H 键的 3.00μ 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。而分子内氢键则没有这种稀释效应。

第二章 氢键对有机化合物物理性质的影响

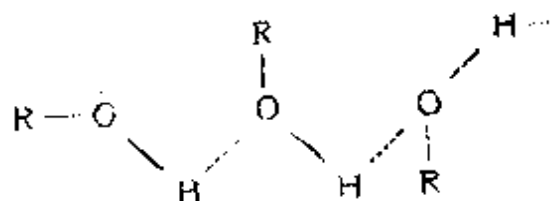
一、氢键对有机化合物沸点的影响

化合物的沸点是指此化合物的蒸汽压等于一个大气压时该化合物的温度。化合物蒸汽压与分子间作用力有关。分子间作用力越小,化合物越易挥发,蒸汽压越大。欲使蒸汽压提高到与大气压相等,外界只需供给较小能量即可,该化合物沸点就比较低。反之,该化合物沸点就较高。对于非极性分子,只有当分子靠得很近时,才会产生很弱的范德华力,因此,这种分子沸点较低,如烷烃等。如果这种非极性分子支链越多,如支链烷烃,空间位阻越大,分子间范德华力越小,沸点越低。例如,己烷和 2,2-二甲基丁烷,分子量相同,只是后者有支链,故后者的沸点较低,其沸点分别为 68.7°C 和 49.7°C。由此可见,有机化合物的沸点与有机分子间作用力密切相关。然而,分子间的作用力并不仅限于范德华力。例如,乙烷和甲醇的分子量很接近,分别是 30 和 32,但是,沸点却相差较大,分别是一 88.6°C 和 65°C。如果只从范德华力来考虑是不能解释这种现象的,因为影响因素较多。比较重要的影响因素是将要讨论的分子间另一种作用力。通过这种作用力而分子间形成一种弱键——氢键,它对有机化合物沸点有重要的影响。下面仅就氢键对有机化合物沸点的影响进行讨论。

1. 醇

观察醇的沸点发现,与烷烃类似之处是,醇的沸点也随碳原子数增加而升高,并随支链增多而降低。但是,人们发现低碳数醇的沸点比分子量相近的烷烃之沸点高得多,甚至比很多其它有一定

极性的化合物如卤代烃、醚和醛的还高。这种现象产生的原因是，醇含有极性很大的羟基，羟基中氢原子与电负性强的氧原子直接相连，因此一个羟基中的氢原子能与另一羟基中氧原子形成分子间氢键，即：



由于醇分子间形成氢键，液态醇气化时，不仅要克服分子间的范德华力，还必须供给足够能量破坏氢键。因此，醇的沸点比分子量相近的烷烃要高。具体数据如表 2—1 和图 2—1 所示。

表 2—1 直链醇和烷烃沸点的比较

名 称	结构式	分子量	沸点(°C)
甲 醇	CH ₃ OH	32	65
乙 烷	CH ₃ CH ₃	30	-88.6
乙 醇	CH ₃ CH ₂ OH	46	78.5
丙 烷	CH ₃ CH ₂ CH ₃	44	-42.1
丙 醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60	97.2
丁 烷	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH ₃	58	-0.5
戊 醇	CH ₃ (CH ₂) ₄ OH	88	138
己 烷	CH ₃ (CH ₂) ₄ CH ₃	86	68.7
癸 醇	CH ₃ (CH ₂) ₉ OH	158	228
十一烷	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH ₃	156	195.9

表 2—1 表明，甲醇和乙烷、乙醇和丙烷分子量相近，但沸点分别是 65°C 和 -89°C，78.5°C 和 -42.1°C，相差很大。然而，随着碳链的增长，醇与分子量相近的烷烃的沸点差别逐渐减少，这是由于随着碳链增长，羟基部分所占比例增加，阻碍了分子间氢键的生成，氢

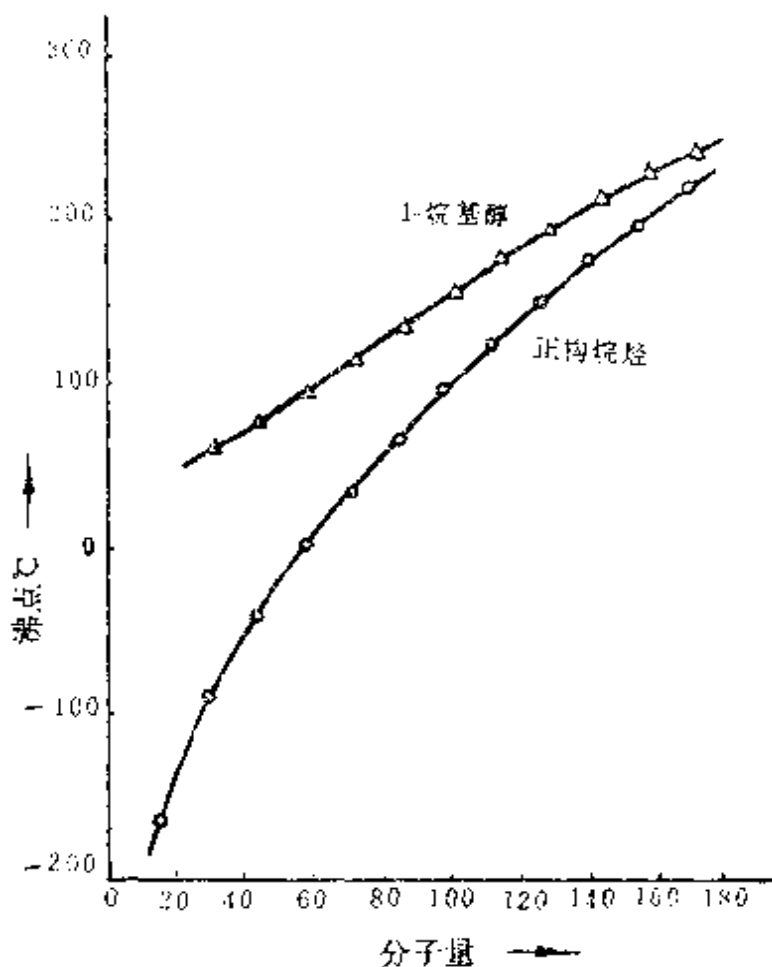


图 2-1 直链醇和烷烃的沸点曲线

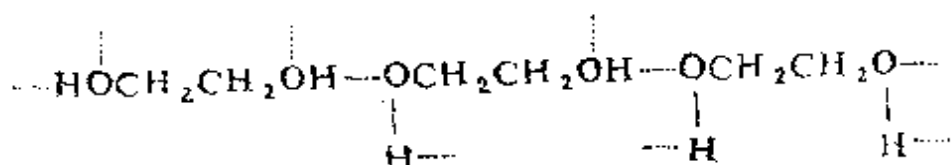
键的作用降至次要地位,而范德华力上升为主要影响因素,因此,高级醇的沸点随着碳链的增长与分子量相近的烷烃的沸点逐渐接近。

比较碳原子数相同的卤代烷和醇的沸点也可以看到,尽管两者都是极性分子,卤代烷分子量比碳原子数相同的醇分子量大,但是,这种卤代烷的沸点却比相应醇的沸点低(见表 2-2)。例如,氯乙烷分子量(64)比乙醇(46)大,但氯乙烷沸点(13°C)却比乙醇低(78.5°C)。这是由于醇能形成分子间氢键,而卤代烷分子中所含的氢原子是和碳原子相连合,这些氢原子没有足够的正电荷,难与氧原子形成氢键,故沸点较低。两者虽属极性分子,分子间作用力比非极性分子大,但造成两者沸点相差较大的原因,仍主要是氢键。

表 2-2 醇和卤代烷烃沸点比较

化合物	结构式	分子量	沸点(°C)
甲 醇	CH ₃ OH	32	65
氯甲烷	CH ₃ Cl	50	24
乙 醇	CH ₃ CH ₂ OH	46	78.5
氯乙烷	CH ₃ CH ₂ Cl	64	13
正丙醇	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	60	97
1-氯丙烷	CH ₃ CH ₂ CH ₂ Cl	78	47
正丁醇	CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	74	117
1-氯丁烷	CH ₃ (CH ₂) ₃ Cl	92	79

醇分子能形成氢键的根本原因是存在羟基。可以推测,随着分子中羟基增多,其沸点也应随之增高。事实确实如此。例如,二元醇分子含着两个羟基,由于它们都能分别形成氢键,通过分子间的氢键,使较多的分子结合在一起:



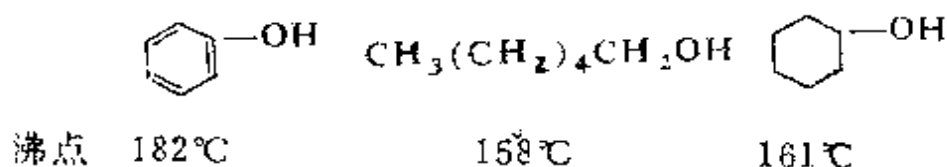
所以,二元醇不仅比碳原子数相同的一元醇而且比分子量相近的一元醇的沸点高。例如,乙二醇的沸点是 197°C,乙醇和丙醇的沸点分别是 78.5°C 和 97°C;1,4-丁二醇的沸点则是 230°C,而丁醇和戊醇的沸点则分别为 117.7°C 和 138°C。同理,丙三醇分子中含有三个能形成氢键的羟基,因此,它比碳原子数相同的一元醇和分子量相近的一元醇的沸点更高,丙三醇的沸点是 290°C。

醚分子比烃分子极性更强,但醚分子中氢原子与碳原子相连,它们难与氧原子形成氢键,故醚分子间不能形成氢键,致使醚的沸点与分子量相近的烷烃之沸点相近,而与分子量相近的醇之沸点相差较大。例如,乙醚、正戊烷和正丁醇的分子量分别为 74、72 和

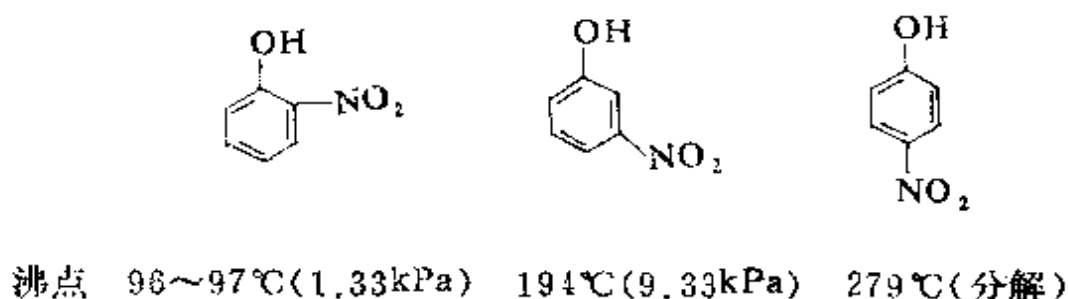
74, 而沸点却分别是 34.6℃、36℃ 和 117.7℃。

2. 酚

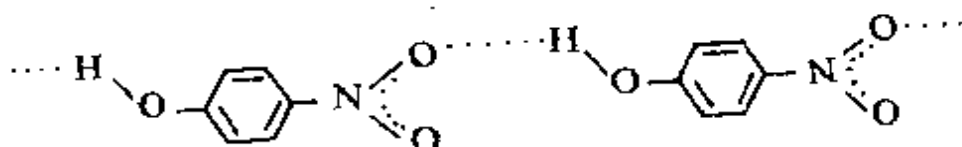
酚和醇都含有羟基, 都能形成分子间氢键, 但一般情况下, 酚羟基比醇羟基更高度极化, 酚的极性比相应的饱和醇稍大, 因此, 酚比相应的醇形成的氢键强, 酚的沸点比相应的醇高。例如, 苯酚与己醇和环己醇相比, 虽然后两者分子量比前者还高一些, 而且, 环己醇的结构与苯酚更相似, 但苯酚沸点却比己醇和环己醇的都高, 分别是:



对于取代的酚则比苯酚要复杂。例如, 硝基苯酚要比苯酚复杂。硝基苯酚有三种异构体。比较三者沸点可以看到, 间、对硝基苯酚的沸点比邻位异构体高得多:

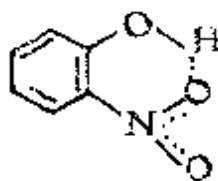


间和对硝基苯酚有很高的沸点, 是由于它们形成了分子间氢键:



而邻位异构体, 由于其分子内—NO₂基和—OH处于适当位置, 可

以形成分子内氢键(形成氢键后而成的环是六节环,比较稳定):



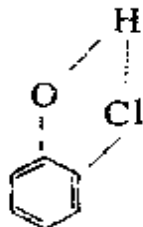
分子间则不能再生成氢键,因此不能由一个分子缔合成多个分子,从而使凝聚力减小,所以比其间位和对位异构体所形成的缔合体的挥发性要高,即邻硝基苯酚的沸点比其间位和对位异构体的低。

这种现象不限于硝基苯酚的三种异构体,其它取代酚也有类似现象。例如卤代苯酚,其情况列于表 2-3。

表 2-3 卤代苯酚的沸点

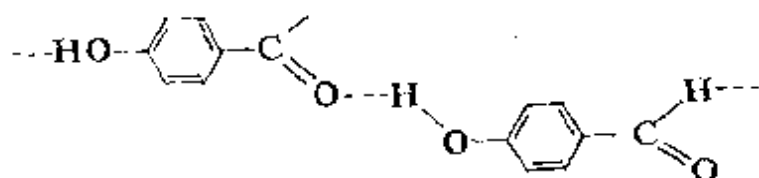
名 称	沸点(°C)	名 称	沸点(°C)
邻氟苯酚	152	对氟苯酚	220
间氟苯酚	178	邻溴苯酚	194
对氟苯酚	185	间溴苯酚	236
邻氯苯酚	173	对溴苯酚	236
间氯苯酚	214		

卤原子中氟形成氢键的能力最强,氯和溴都较弱,尤其是溴原子更弱。但对于卤代酚则比较复杂。目前有事实证明,邻氯苯酚存在着分子内氢键,而溴和碘代苯酚形成分子内氢键则比较弱。

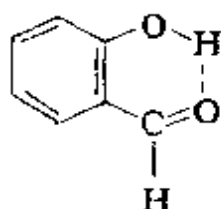


其它取代的酚,如羟基苯甲醛、羟基苯甲酸等,其间位和对位异构体形成了分子间氢键,而邻位异构体则形成了分子内氢键,从

而降低了分子间作用力,故邻位异构体的沸点比间位和对位异构体的低。例如:

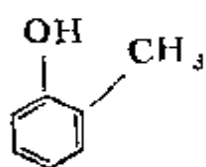


分子间氢键 沸点 250℃

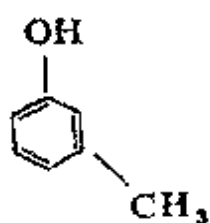


分子内氢键 沸点 196.5℃

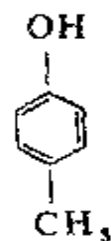
由以上可以看出,分子间氢键可以使化合物的沸点升高;对于邻、间和对位取代的酚,若邻位异构体能形成分子内氢键时,其沸点比相应的间位和对位异构体都低。若邻位异构体不能形成分子内氢键,同时,间位和对位异构体也不能形成分子间氢键时,则三种异构体沸点相差很小。例如:



沸点℃ 191



202



201

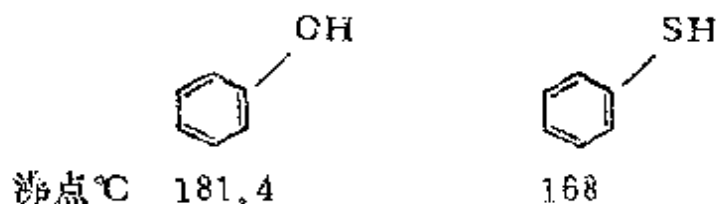
3. 硫醇和硫酚

硫元素和氧元素在周期表中属于同一族,有许多相同的性质。

硫原子的电负性(2.5)比氧原子的电负性(3.5)小,因此硫醇不如醇易形成氢键,致使硫醇的沸点比相应的醇低。例如:

	甲醇 CH_3OH	甲硫醇 CH_3SH
沸点 $^{\circ}\text{C}$	65	6

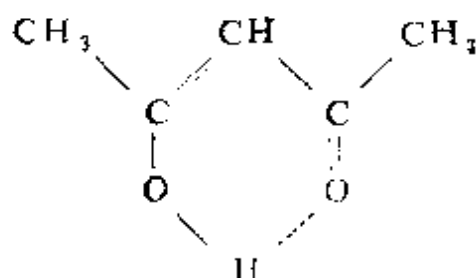
同理,硫酚的沸点也比相应的苯酚低。



4. 醛和酮

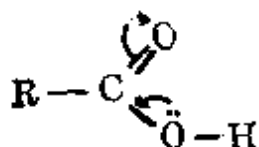
羰基是极性基团,羰基化合物是极性化合物。因此,醛和酮的沸点比分子量相近的烷烃要高。但醛分子中羰基上的氢原子与碳相连,故醛和酮分子间一般不能形成氢键,所以醛和酮的沸点又较相应的醇低。醛、酮较分子量相近的烷烃沸点高的原因,是由于前者的极性使分子间作用力较大。例如,丁烷丙醛、丙酮和丙醇,其分子量分别为 56、58、58 和 60,而沸点则分别是 -0.5°C 、 49°C 、 56°C 和 91°C 。

并非所有的醛和酮都不能形成氢键。例如,乙酰丙酮可以生成分子内氢键。因为乙酰丙酮分子中两个羰基之间的 α -氢原子受两个羰基影响变得很活泼,能够转变成烯醇式而生成分子内氢键,又由于生成氢键而形成的螯形环是六节环,因而较稳定,因此乙酰丙酮能够生成很强的分子内氢键。

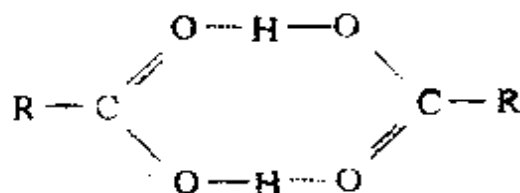


5. 羧酸及其衍生物

羧酸分子中的羧基是高度极化的,其中羧基是羰基和羟基组成的,由于羟基的存在使羧酸分子间能形成氢键。又因羟基与羰基直接相连,受羰基吸电子的影响,并与之构成共轭体系,因此,能形成相当强的氢键。



羧酸分子间形成氢键是通过羧基中的羟基上带部分正电荷的氢原子与羰基中带部分负电荷的氧原子形成的,而不是与羟基中带部分负电荷的氧原子形成的。羧酸在固态和液态主要以通过氢键形成的环状二聚体形式存在。



在气相和烃的稀溶液中,某些酸也以二聚体形式存在。例如,甲酸和乙酸等低级羧酸,根据蒸汽密度的测定,表明在气相仍以二聚体形式存在。

羧酸分子间氢键比醇分子间氢键强,因此,羧酸的沸点比分子量相近的醇、醛、酮和卤代烃都高。图 2-2 明显表示出这种差别。一些典型的醛、醇和羧酸的沸点列于表 2-4 中。

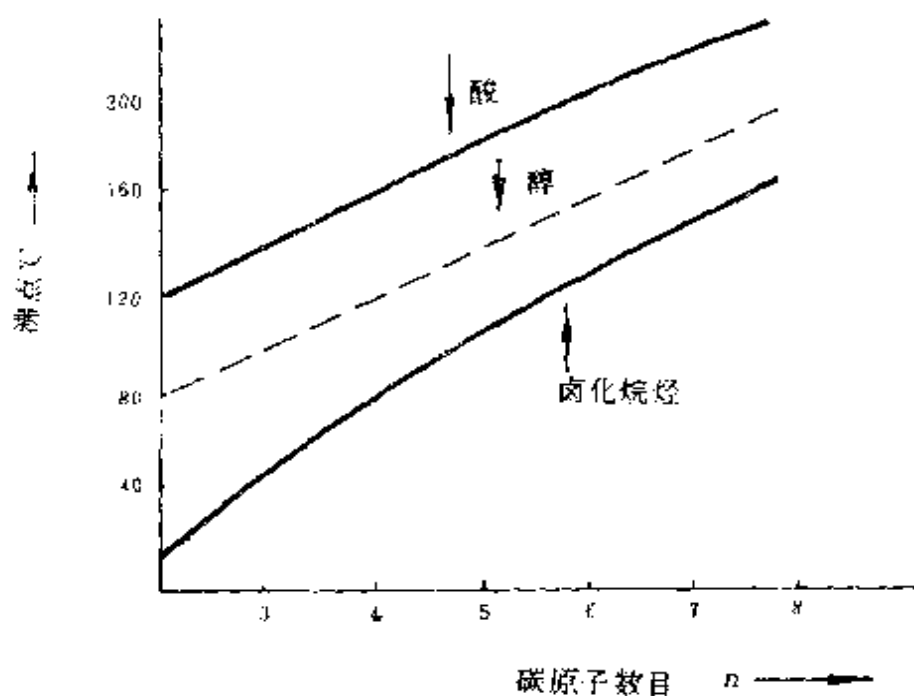


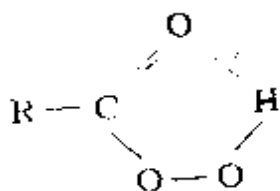
图 2-2 直链的羧酸、醇和卤代烷烃的沸点

表 2-4 醛、醇和羧酸的沸点比较

化合物	结构式	分子量	沸点(°C)
甲 醛	CH_2O	30	-21
甲 醇	CH_3OH	32	65
甲 酸	HCO_2H	46	101
乙 醛	CH_3CHO	44	21
乙 醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	78.5
乙 酸	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	60	118
丙 醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	58	50
正丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60	97
异丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	60	83
丙 酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	74	141
苯甲醛	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	106	185
苯甲醇	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$	108	205
苯甲酸	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{H}$	122	249

与羧酸相似,过氧(羧)酸因含有 $-\text{COOOH}$ 基,此基与 $-\text{COOH}$

基相似,也能够形成氢键。但与羧酸不同,若 $-\text{COOOH}$ 基中的氢原子与该基中羰基上的氧原子形成氢键,则形成五节环状结构,由于它比较稳定,所以过氧(羧)酸一般是以含有分子内氢键的单体形式存在:

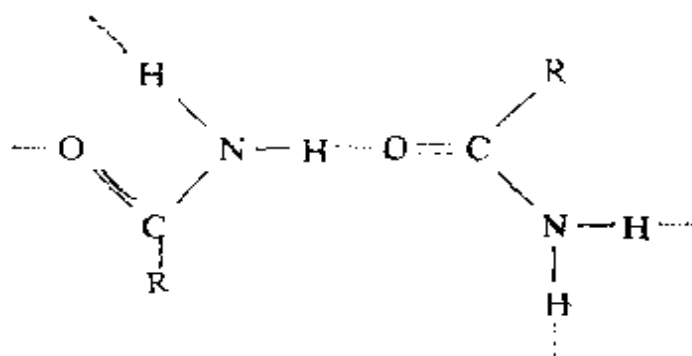


因此,过氧酸比相应的羧酸容易挥发,过氧酸的沸点比相应的羧酸低。例如:

	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$
沸点 $^{\circ}\text{C}$	118	105

羧酸衍生物形成氢键的情况则不尽相同,其中酰氯和酯都不能形成分子间氢键,它们的沸点都比分子量相近的羧酸低,接近于分子量相近的烷烃,见图 2—3。

与酯和酰氯不同,酰胺能形成很强的分子间氢键,因此具有很高的沸点。



N-取代酰胺的氮原子上虽然只有一个氢原子,仍能形成分子间氢键(见下页下图)。

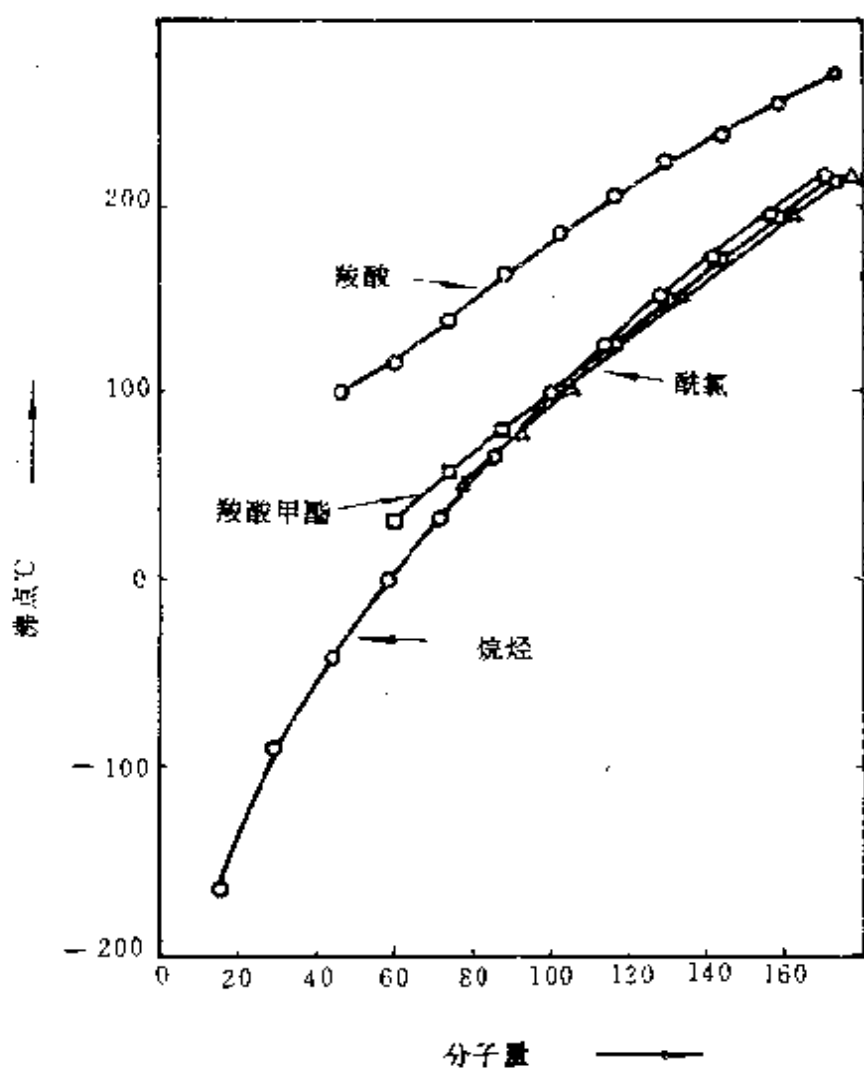
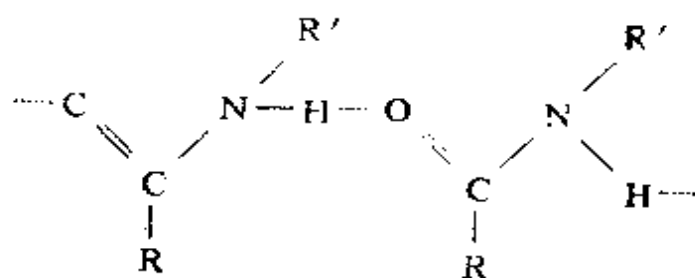
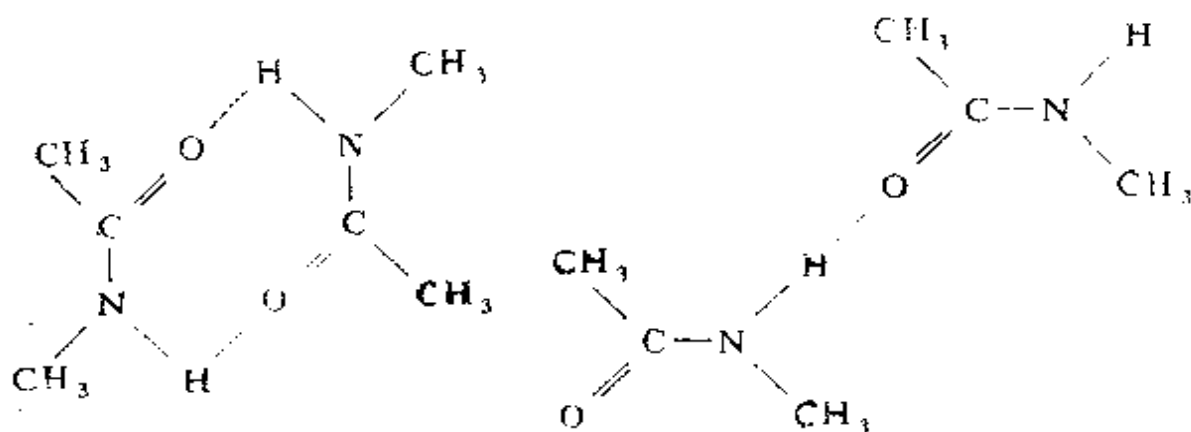


图 2-3 几种化合物的沸点



然而 N-取代酰胺与酰胺不同。在 N-取代酰胺分子中,由于两个烃基(如上式中的 R 和 R')可以处于 C—N 单键的同侧或异侧,因此形成分子间氢键时,有两种可能,例如, N-甲基乙酰胺通过分子间氢键可以形成两种缔合体(I)和(II)(见下页图)。

但米兹希马(Mizushima)等人利用拉曼光谱、紫外光谱和红外光谱



(I) 两个甲基处于顺式

(II) 两个甲基处于反式

对其结构进行了研究。在四氯化碳和二氧六环稀溶液中测定其偶极矩,实验结果和理论计算表明:液态时 N-甲基乙酰胺以(II)式的形式通过分子间氢键形成链状结构的聚合物,从而具有较高的沸点。

某些酰氯和酰胺的沸点见表 2-5。

表 2-5 某些酰氯和酰胺的沸点

名称	沸点(°C)	名称	沸点(°C)
乙酰氯	51	正丁酰胺	216
乙酰胺	221	正戊酰氯	128
丙酰氯	80	正戊酰胺	232
丙酰胺	213	苯甲酰氯	197
正丁酰氯	102	苯甲酰胺	290

然而,酰胺和 N-取代酰胺由于分子中氮原子上氢原子的个数不同,形成氢键的能力和程度不同。其中酰胺和 N-取代酰胺氮原子上分别有两个和一个氢原子,都能形成分子间氢键,但前者更容易形成。N,N-二取代酰胺由于氮原子上没有氢原子,不能形成分子间氢键,尽管 N,N-二取代酰胺比 N-取代酰胺和酰胺的分子量大,但沸点却比后两者低。例如:

	CH_3CONH_2	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$
分子量	59	73	89
沸点(°C)	221	204	165

需要指出的是, N,N-二取代酰胺虽然不能形成分子间氢键, 但其沸点仍比分子量相近的羧酸衍生物高, 甚至比分子量相近的羧酸也略高一些, 见表 2-6。这是由于酰胺的极性很强造成的。由此可以看出, 不仅氢键对化合物的沸点有很大影响, 偶极因素对沸点的影响也特别重要。

表 2-6 某些分子量相近的羧酸及其衍生物的沸点

化合物	分子量	沸点(°C)
$\text{HCO}(\text{CH}_3)_2$	73	153
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	74	141
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	74	57.3
CH_3COCl	78.5	51
$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	89	165
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	88	164
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$	88	77
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$	90.5	80

6. 胺

与酰胺相似, 伯胺和仲胺由于氮原子上连有氢原子也能形成 $\text{N} \cdots \text{H} \cdots \text{N}$ 分子间氢键。其中低级的伯胺和仲胺的沸点比分子量和结构相近的烷烃较高。例如:

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{NH}_2$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$
分子量	87	86	73	72
沸点(°C)	130	69	55.5	36

然而, 随着碳链的增长, 烃基的体积增大, 阻碍了分子间氢键的形成, 因此, 伯胺和仲胺的沸点随着碳链的增长而逐渐接近分子量相近的烷烃, 见图 2-4。

胺分子中氮原子的电负性比醇分子中氧原子的电负性小,氮原子是弱的氢接受体,伯胺和仲胺形成的 N—H...N 氢键比醇形成的 O—H...O 氢键弱些,致使低级的伯胺和仲胺的沸点比分子量相近的醇低。例如:

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
分子量	43	44	59	60
沸点(°C)	16.6	78.5	49	97

随着碳链的增长,伯胺和仲胺的沸点与分子量和结构相近的醇接近,见图 2—4。

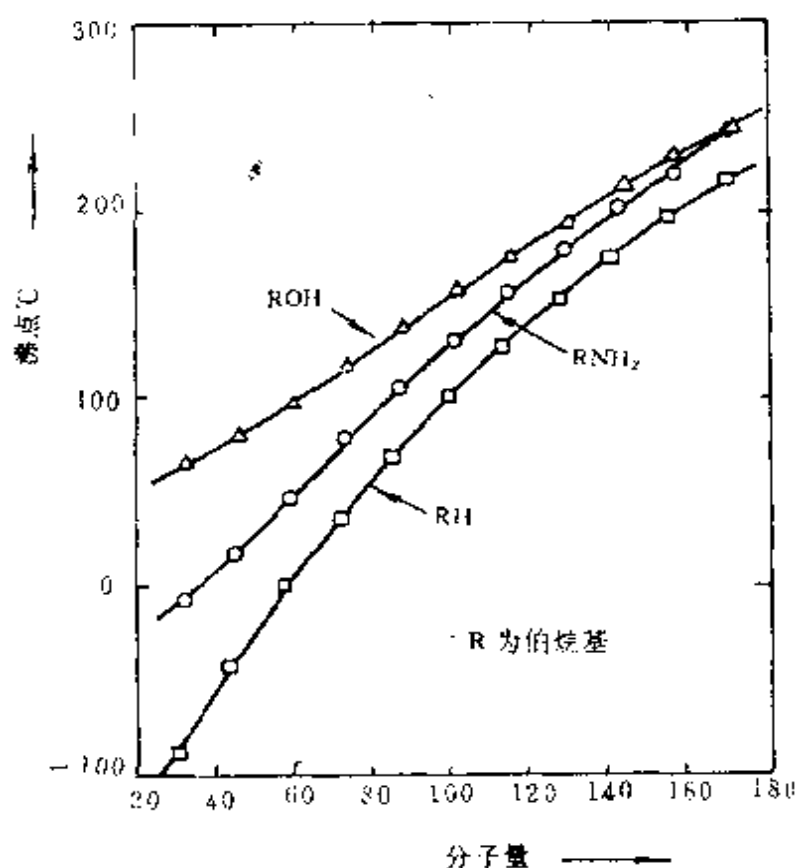


图 2—4 烷烃、醇和伯胺的沸点

与伯胺相似,仲胺不仅随着烃基碳原子数的增加空间位阻加大,形成氢键的能力减弱,而且仲胺由于氮原子上连有两个烃基而只有一个氢原子,使分子间形成氢键的能力减弱,且随着每个烃基碳原子数的增加,空间效应明显加大,因此比分子量相同的伯胺形

成氢键的能力更弱。叔胺氮原子上没有氢原子,不能形成分子间氢键。通过上述讨论可以清楚地知道,在分子量相同的伯、仲和叔胺中,随着氮原子上氢原子数的减少,形成氢键的能力逐渐减弱,沸点亦依次降低。即叔胺的沸点最低,伯胺最高。见图 2—5。

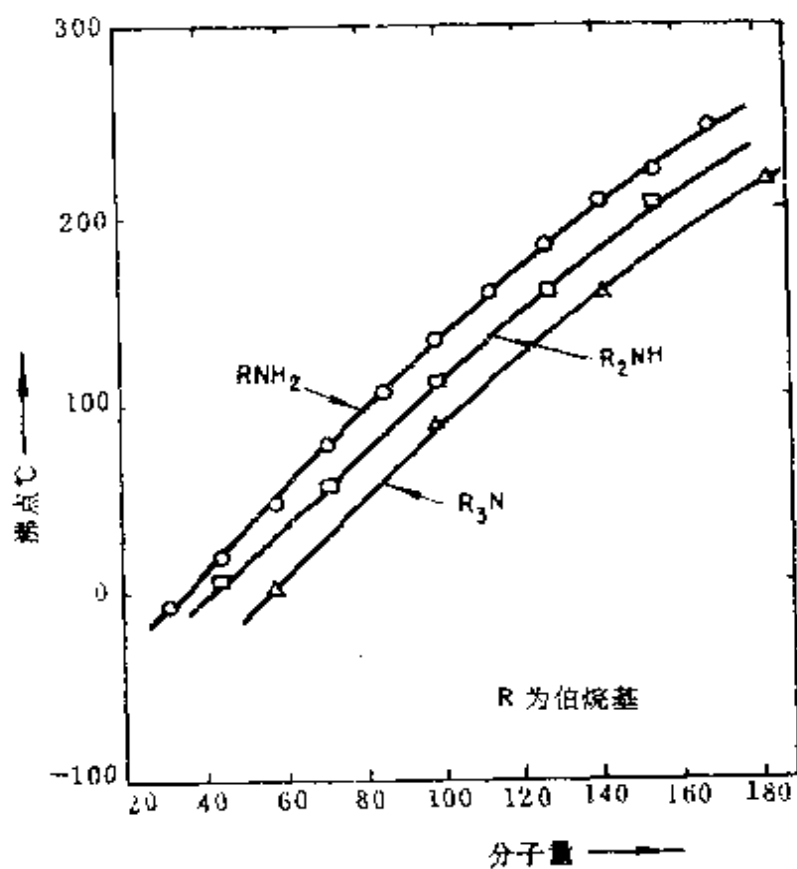
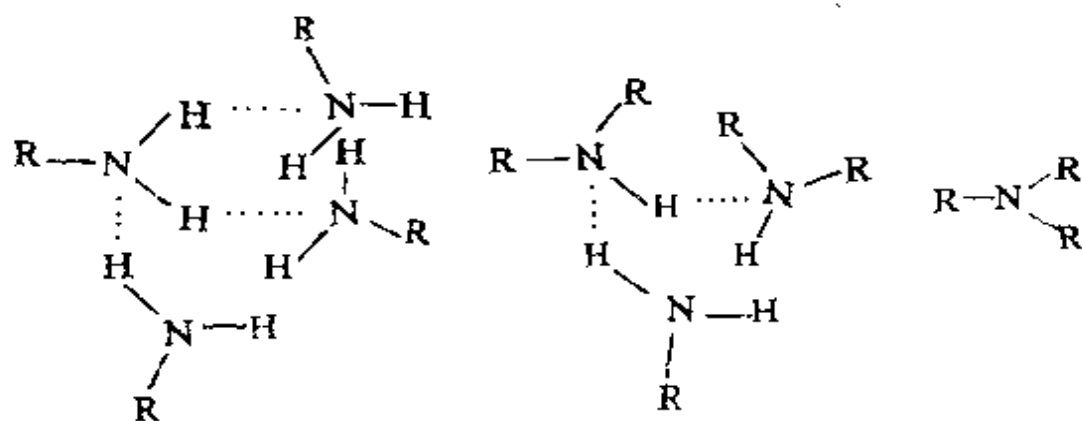
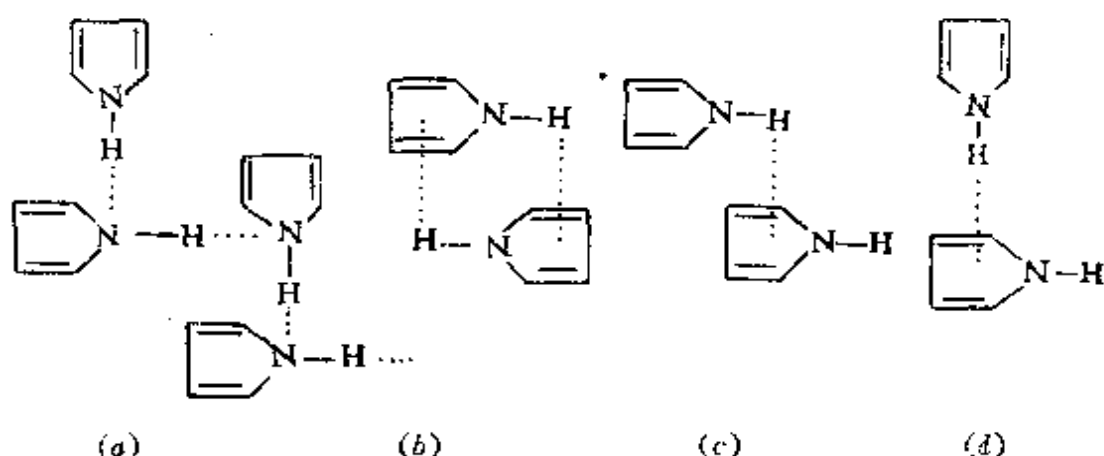


图 2—5 伯、仲和叔胺的沸点

7. 杂环化合物

最简单最重要的五元杂环化合物呋喃、吡咯和噻吩，分子量分别 68.08、67.09、84.14；沸点分别是 31.36°C 、 84.16°C 、 130°C 。可以看出，呋喃和吡咯虽然分子量相近，但吡咯的沸点却比呋喃约高 99°C ，比分子量大的噻吩约高 46°C 。原因是由于吡咯分子通过氢键缔合，而呋喃和噻吩自身分子间不能形成氢键。

在吡咯分子中，由于氮原子上连接一个氢原子，氮原子上还具有未共用电子对，因此吡咯分子间通过 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ 形成分子间氢键是可以想象的。根据冰点降低和偶极矩测定结果推测，吡咯以下列四种形式缔合，并已被核磁共振谱和红外光谱证实。


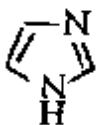
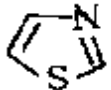
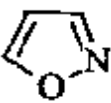
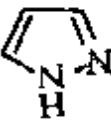
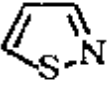


其中(a)是预期的，(b)、(c)和(d)则是吡咯的氮原子上连接的氢原子与吡咯环上较高的电子密度形成氢键。因为吡咯环上氮原子的未共用电子对所在轨道与环上 π 轨道共轭，由于 p, π 共轭效应，吡咯环具有较高的电子密度。

在含有两个杂原子的五元杂环化合物中，最重要的是 1,3-唑和 1,2-唑。

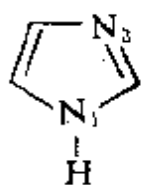
唑系化合物是含有两个杂原子的五元杂环化合物。其中，两个杂原子或者都是氮原子；或者一个是氮原子一个是氧原子；或者一个是氮原子一个是硫原子。表 2-7 列举了唑系化合物的结构和沸点。

表 2-7 唑系化合物的沸点

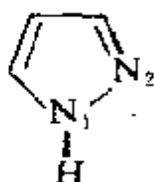
名 称	结 构 式	沸点(°C)
咪 唑		70
咪 唑		263
噻 唑		117
异噻唑		95
吡 唑		188
异噻唑		113

从表 2—7 看到,咪唑和吡唑的沸点最高。观察咪唑和吡唑的结构发现,在咪唑和吡唑中,电负性较大的杂原子氮原子上有氢原子,而其它唑系化合物中,电负性较大的杂原子上没有氢原子,这种沸点的差异很可能是氢键造成的,事实确是如此。在咪唑和吡唑中,每个原子都进行 sp^2 杂化。每个氮原子用两个 sp^2 杂化轨道和碳原子的 sp^2 杂化轨道相互交盖构成 N—C σ 键,N-1 还用一 sp^2 杂化轨道和氢的 $1s$ 轨道交盖,形成 N—H σ 键。环上每一原子的 p 轨道在侧面相互交盖,形成一个闭合的 π 轨道。 π 体系中的六个 π 电子来源于五个原子:每一个碳原子提供一个电子,N-1 提供二个电子,N-2 和 N-3 各提供一个电子。N-2 和 N-3 原子的一对未共用电子对处于 sp^2 杂化轨道。如图 2—6 所示。

这样,N-3 原子可以和另一个咪唑分子中 N-1 上氢原子形成氢键。同理,吡唑的 N-2 原子也可以和另一个吡唑分子中的 N-1 上的氢



咪唑



吡唑

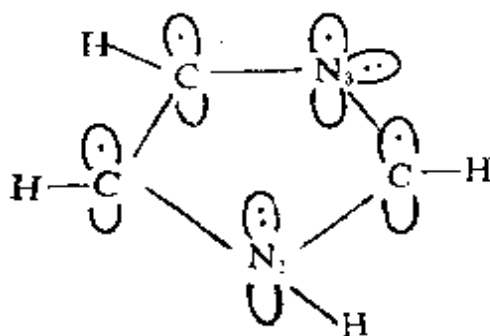
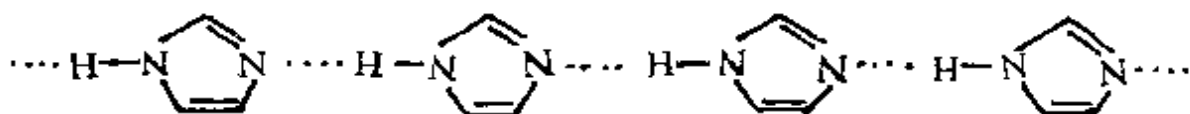


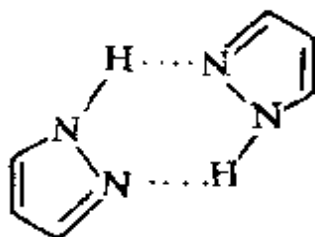
图 2—6 咪唑的轨道结构

原子形成氢键。因此，在咪系化合物中，咪唑和吡唑的沸点高，它们在室温是固体。实验结果表明，咪唑是多个(大约 20 个)分子通过氢键缔合在一起，而吡唑只是两个分子缔合在一起。所以，咪唑的沸点(263℃)比吡唑的沸点(188℃)还高。

咪唑：



吡唑：



在吡唑分子中，两个氮原子处于邻位，两个分子通过氢键以六节环相连，其中六节环比较稳定，能够存在。在咪唑分子中，两个氮原子处在间位，若两分子通过氢键彼此结合，则将以八节环相连，八节环较不稳定；同时在八节环中，原来每个咪唑环上两个氮原子之间的 CH 均处于八节环中，空间效应较大，八节环就更不稳定，因此咪唑通过氢键缔合成线型结构。

二、氢键对有机化合物熔点的影响

离子型化合物的熔点一般较高。这是因为离子型化合物正负离子间的相互作用力较大,只有当温度非常高时才能克服这种作用力发生熔化。例如,氯化钠的熔点是 801°C 。在非离子型化合物中,原子之间是以共价键相结合,它们之间的作用力与离子间结合力相比,通常是较弱的,在较低温度下即可克服这些作用力发生熔融,故非离子型化合物的熔点较低,例如,与氯化钠分子量相近的氯乙烷的熔点是 -138.7°C 。事实上,预测结构与熔点之间关系,要比预测结构与沸点之间关系困难得多。

有机化合物大多是非离子型化合物,其熔点与分子量大小、分子的极性和分子的排列情况有关。一般情况是分子的链长(分子量)越长(分子量越大)或分子的对称性越高(分子排列越紧密)、或分子的极性越强等,分子间作用力越大,熔点越高。此外,氢键亦对有机分子的熔点产生影响。然而,分子的空间特征对熔点的影响要比对沸点的影响更重要。众所周知,有机化合物的分子量对熔点和沸点都起重要作用,同样分子的几何形状亦有重要影响。但分子的几何形状对熔点的影响比对沸点的影响似乎更重要。例如,分子量相同的正辛烷和 2,2,3,3-四甲基丁烷的熔点、沸点分别为 -56.79°C 、 125.66°C 和 101°C 、 106°C ,两者沸点相差较少,而熔点相差很多。同时 2,2,3,3-四甲基丁烷本身的熔点和沸点只差 5°C ,这说明它以液态存在只有 5°C 范围。由此可知,氢键对有机化合物熔点的影响只是诸多影响因素之一,而且有时处于次要地位。

在晶体中是否存在氢键,可以由晶体中 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$ 等原子间距离是否异常靠近来确定。若使 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 等排列成直线形,以范德华力相作用,即相隔范德华半径而接触,此时可预料 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的距离约 0.34nm 。若形成分子间氢键,则 $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的距离实测值要小于 0.34nm 。数值越小说明生成的氢键越强,某些

晶体中 A—H...B 距离和分子间的氢键见表 2—8。

表 2—8 晶体中 A—H...B 的距离和分子间氢键

化 合 物	A—H...B 距离(nm)	氢键的类型
草酸二水合物 (CO ₂ H) ₂ · 2H ₂ O	2.52	
乙酰甘氨酸 CH ₃ CONHCH ₂ CO ₂ H	2.56	
琥珀酸 HO ₂ CCH ₂ CH ₂ CO ₂ H	2.64	
菸酸 	2.66	
对氨基苯酚 P-H ₂ NC ₆ H ₄ OH	2.83	
L-苏氨酸 CH ₃ CH(OH)CH(NH ₂)CO ₂ H	2.80	
对氨基苯酚 P-H ₂ NC ₆ H ₄ OH	3.13	
双氢胺 H ₂ N—C(=NH)—NHCN	2.94	
甲胺 CH ₃ NH ₂	3.18	

分子之间形成氢键时,氢键是一种把分子彼此连接起来的力,因此在晶体内若分子之间形成氢键,晶体会变硬,熔点将会升高。下面对某些化合物的熔点进行讨论。

1. 醇

醇与烷烃相比,醇能形成分子间氢键而烷烃不能,因此,醇分子间作用力大,克服分子间作用力需要的能量高,熔点比分子量相近的烷烃高。例如,甲醇和己醇的熔点分别是 -97.5°C 和 -44.6°C ;分子量相近的乙烷和庚烷的熔点则分别是 -183.3°C 和 -90.6°C 。分子量相近的其它醇和烷烃的熔点列于表 2—9 中。

表 2—9 分子量相近的醇和烷烃熔点的比较

化合物	结构式	分子量	熔点($^{\circ}\text{C}$)
甲醇	CH_3OH	32	-97.5
乙烷	CH_3CH_3	30	-183.3
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	-114.1
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	-187.7
丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60	-126.2
丁烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	58	-138.3
丁醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74	-89.3
戊烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	72	-129.8
戊醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	88	-78.2
己烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	86	-95.3
己醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	102	-44.6
庚烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	100	-90.6
庚醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	116	-35
辛烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	114	-56.8

醇分子间氢键也影响醇的晶体结构。图 2—7 是 X-射线分析描绘的正-十六醇的晶体结构。

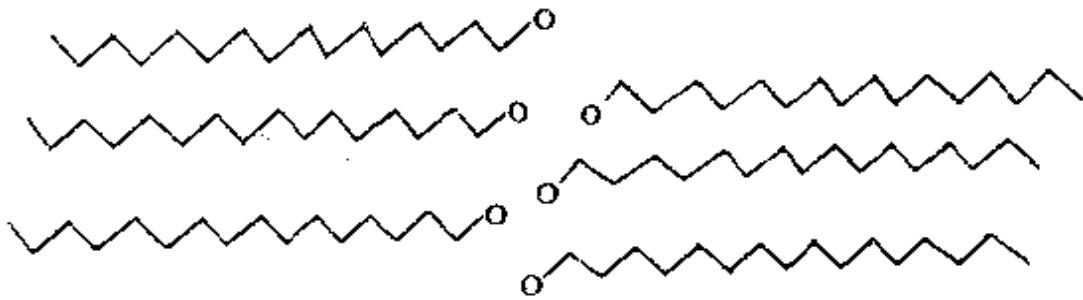


图 2—7 正十六醇的 X-晶体结构(图中的圆圈代表羟基)

晶体中分子的烷基链是以平面锯齿形平行排布的,它们形成晶体中的非极性区,而醇羟基处在烷基形成的大的非极性区之间,同时醇分子间的羟基通过氢键发生缔合。

2. 酚

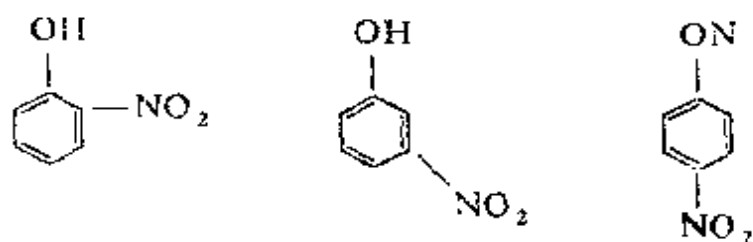
酚的极性比相应的饱和醇稍大,酚形成的分子间氢键较醇强,故酚的熔点比相应的饱和醇高。具体数据见表 2—10。

表 2—10 某些酚与醇熔点的比较

化合物	熔点(°C)
苯 酚	41
环 己 醇	24
邻甲苯酚	31
间甲苯酚	12
对甲苯酚	35
苯 甲 醇	-15

从表 2—10 可知,在甲酚的三种异构体中,邻位异构体的熔点比间位和对位异构体都高,其中间位异构体的熔点最低。然而,对于取代酚来说,三种异构体的熔点高低并不都与甲酚相似。例如,在硝基苯酚的三种异构体中,邻硝基苯酚的熔点最低,间和对硝基苯酚的熔点较高。其原因与硝基酚在沸点上的表现相似。间和对硝基苯酚因能形成分子间氢键,熔点较高。邻硝基苯酚的分子间作用力比前两个异构体小,生成分子内氢键时尽管生成能不大,但熵是有利的,因此邻硝基苯酚易生成分子内氢键,故熔点较低。至于间

和对硝基苯酚熔点的差异,是对称性不同引起的。其中对硝基苯酚的对称性最好,分子间排列更紧密,故其熔点比间位异构体又高一些。



熔点℃ 45 97 114

其它类似取代苯酚也表现出相似现象。如表 2—11 所示。

表 2—11 取代苯酚的熔点

化合物	熔点(℃)	化合物	熔点(℃)
邻氟苯酚	16	对溴苯酚	64
间氟苯酚	14	邻氨基苯酚	174
对氟苯酚	48	间氨基苯酚	123
邻氯苯酚	9	对氨基苯酚	186
间氯苯酚	33	邻羟基苯甲醛	2
对氯苯酚	43	间羟基苯甲醛	
邻溴苯酚	5	对羟基苯甲醛	115
间溴苯酚	33		

从以上讨论看出,对于取代苯酚,若邻位异构体能形成分子内氢键,则其邻位异构体的熔点比间和对位异构体低;若邻位异构体不能形成分子内氢键,则没有这种规律。

3. 羧酸及其衍生物

羧酸能形成相当强的分子间氢键,所以羧酸的熔点比分子量相近的醇之熔点要高。这从晶体中 O—H…O 距离的数值亦可看出。羧酸(平均值)为 2.63nm,醇(平均值)为 2.74nm,比不能形成氢键的醛和酮熔点更高。一些羧酸、醇和醛的熔点列于表 2—12

中。

表 2—12 醛、醇和羧酸熔点的比较

化合物	结构式	分子量	熔点(°C)
甲酸	HCO_2H	46	8.3
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	-114.1
乙醛	CH_3CHO	44	-121
乙酸	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	60	16.7
丙醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	60	-126.2
丙醛	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	58	-81
丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	74	-20.7
丁醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74	-89.3
丁醛	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHO}$	72	-99
丁酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	88	-5.2
戊醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	88	-78.2
戊醛	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$	86	-92
戊酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	102	-33.7
己醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	102	-44.6
己醛	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CHO}$	100	-56

羧酸分子间强的氢键也影响羧酸的晶体排布。结晶脂肪酸的排布和结晶醇的排布相似,结晶脂肪酸以直线型排布,非极性碳链是平行的,羧酸之间通过形成氢键而缔合。图 2—8 描绘的是庚酸的晶体排布。

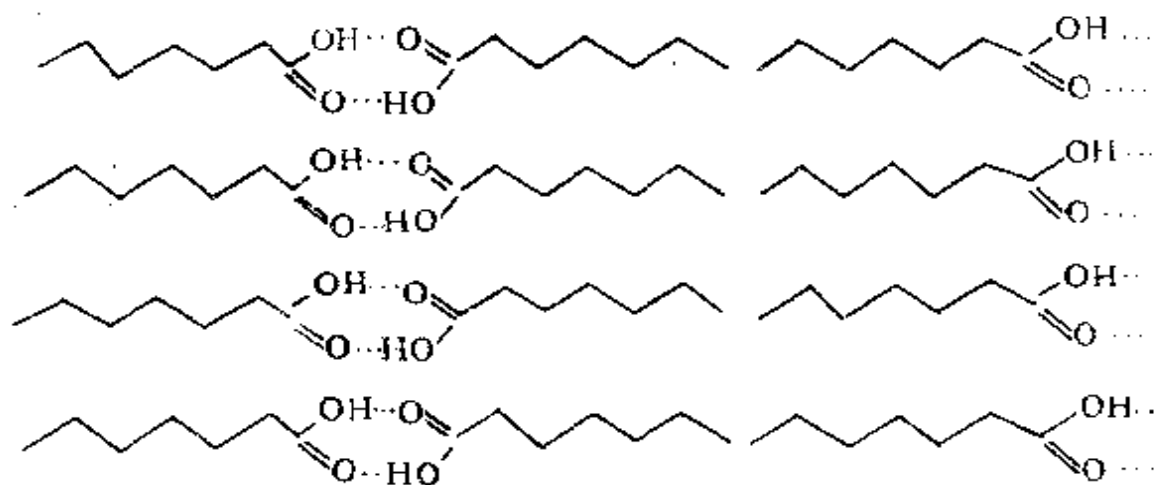


图 2—8 庚酸的晶体排布

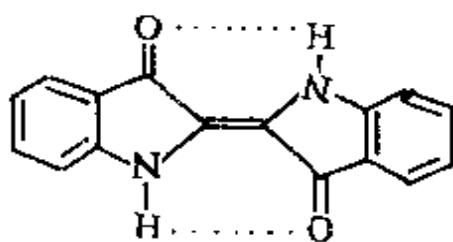
酰胺(RCONH_2)和N-取代酰胺(RCONHR')分子中氮原子上都有氢原子,都能形成分子间氢键,前者能力更强些。酰胺晶体中 $\text{N—H}\cdots\text{O}$ 距离的数值(平均值)为 2.93nm 。N,N-二取代酰胺($\text{RCONR}'\text{R}''$)氮原子上没有氢原子,不能形成分子间氢键。因此,在上述三类化合物中,即使N,N-二取代酰胺分子量比酰胺和N-取代酰胺高,熔点也还是最低的,酰胺的熔点最高,参见表2—13的数据。

表 2—13 某些酰胺熔点的比较

化合物	结构式	分子量	熔点(°C)
甲 酰 胺	HCONH_2	45	2.55
N-甲基甲酰胺	HCONHCH_3	59	-3.8
N,N-二甲基甲酰胺	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	73	-60.5
乙 酰 胺	CH_3CONH_2	59	82.5
N-甲基乙酰胺	$\text{CH}_3\text{CONHCH}_3$	73	28
N,N-二甲基乙酰胺	$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$	89	-20

4. 杂环化合物

在杂环化合物中,氢键的存在使化合物熔点较高也不乏实例,例如,吡啶类染料中的一个重要成员靛蓝,它是由3-羟基吡啶经空气氧化而得。靛蓝由于有氢键,所以是一种高熔点(390°C)物质。



另外,吡啶可以两分子形成分子间氢键而有较高的熔点,其缔合形式如第二章 1.7 中所描述的。

三、氢键对有机化合物溶解度的影响

在大多数情况下,有机反应是在溶液中进行的,因此了解一种

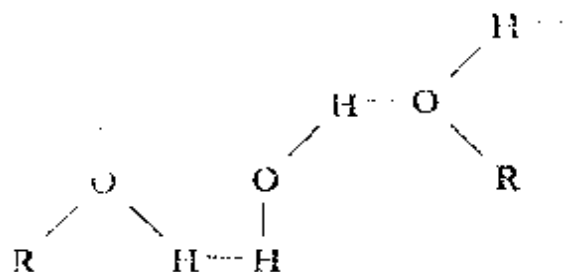
物质在另一种物质中的溶解度具有重要的实用价值；同时有关溶解度的知识在解释反应历程方面，也具有指导意义。

有机化合物能溶解在何种溶剂中，“相似互溶”这一经验规律是众所周知的。就溶解过程本质而言，溶剂必须破坏保持分子呈液态或固体时分子间的作用力，即溶剂必须提供破坏分子间作用力所需要的能量。这种能量可以通过另一组分子间力作用于被溶解物质来获得。例如，氯化钠放入水中，在氯化钠晶体中存在的离子-离子相互作用力，被钠离子-水和氯离子-水之间的作用力代替。在此过程中，水失去一定数量的分子间偶极-偶极相互作用力，以此能量来破坏氯化钠晶体中离子-离子相互作用力。在液体或固体中的分子间力是相同分子间的作用力，而溶解状态的力是不同分子间的作用力。如果同种分子间的力大于不同种分子间的力，两种液体不能混溶。例如，己烷分子间的范德华引力大于己烷和水分子间的作用力，因此己烷实际上不溶于水。如果同种分子间的作用力小于或大约等于不同种分子间的作用力，例如，烷烃易溶于有机溶剂如乙醚，是因为烷烃-烷烃分子之间、乙醚-乙醚分子之间和烷烃-乙醚分子之间的作用力相近。但分子间的作用力除范德华力等之外，还有多种，其中通过分子间氢键的分子-分子之间相互作用力亦是一种重要的力，虽然氢键的强度还不到多数共价键强度的十分之一，但它对增加某些有机分子之间吸引力仍然是显著的。另外，能溶解有机物的溶剂很多，这里只讨论水能否溶解某些有机物，因为它将涉及氢键问题。

1. 醇

醇在水中的溶解度和烷烃不同，低级醇与水混溶，是因为醇分子中含有极性的羟基，能形成分子间氢键，还能与水分子形成氢键。这样，醇分子间、水分子间以及醇和水分子间的作用力为同一种作用力——氢键。醇溶于水时，破坏两个醇分子间、两个水分子间的氢键所需要的能量，可由水分子和醇分子之间形成氢键放出的能量提供。因为醇的烃基部分较小时，烃基部分之间的范德华力

较小,形成氢键的效率增加,即分子之间通过氢键的作用力大于范德华力而上升为主要作用力,因此低级醇与水混溶。



低级醇烃基较小,其结构和水相似,它们溶于水是“相似互溶”原理的具体体现。

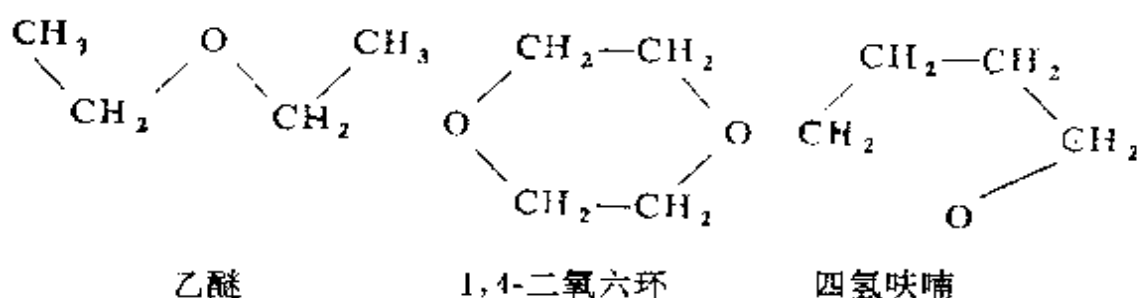
随着醇分子中碳原子数的增加,烃基所占比例增大,烃基部分之间的范德华引力增加,醇分子与水分子形成氢键的能力减弱,醇在水中的溶解度减小。例如,甲醇、乙醇、正丙醇和异丙醇可以和水无限混溶。在 100ml 水中正丁醇溶解 7.9g,正戊醇溶解 2.3g,正己醇溶解 0.6g,正辛醇只溶解 0.05g。实际上,四到五个碳原子被认为是划分直链伯醇在水中溶解和不溶解的分界线。高级醇与水分子形成氢键的能力更弱,因此,高级烃和烷烃类似,几乎不溶于水而溶于有机溶剂。例如,正壬烷和 1-壬醇、正癸烷和 1-癸醇,它们都不溶于水而溶于乙醇和乙醚。

多元醇分子中含有两个或两个以上的羟基,水溶性比相同碳原子数的一元醇大。低级二元醇如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇和 2,3-丁二醇能与水混溶,含有多至七个碳原子的二元醇在水中仍有相当的溶解度。丙三醇分子中含有三个羟基,与水分子形成氢键的能力更强,不仅与水混溶,而且吸湿性强,为此在化妆品、印刷和烟草工业中作为润湿剂。

2. 醚

碳原子数相同的醚和醇虽是同分异构体,但水溶性却不完全相同。因醚不能作为氢键给予体,使其水溶性比醇低。但醚可以充当氢键接受体,能与象水这样的质子给予体相互作用,因此低级醚具有中等水溶性。例如,乙醇与水无限混溶,甲醚在 100ml 水中溶

解 37ml; 正丁醇在 100ml 水中溶解 7.9g, 乙醚只溶解 6.95g。分子量相同的醚比醇的水溶性低的另一种原因是在醚分子中, 虽然也含有负电性较大的氧原子, 但它在分子内部, 与水分子中的氢原子形成氢键时受到醚分子中烃基的阻碍作用, 因此比醇难与水形成氢键。如果把醚分子中烃基的这种空间效应减少, 则醚在水中的溶解度有可能增加。例如, 四氢呋喃分子量和乙醚相近, 但因是环醚, 氧原子突出在外, 容易与水形成氢键, 致使四氢呋喃与水混溶。

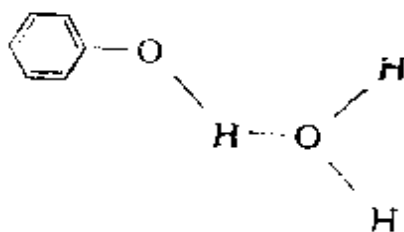


同理, 1,4-二氧六环也是环醚, 而且分子内含有两个突出在外的氧原子, 因此, 1,4-二氧六环与水也混溶。四氢呋喃和 1,4-二氧六环既溶于有机溶剂又溶于水, 是常用的良好的有机溶剂。

通过上述讨论可知, 用乙醚从水溶液中萃取有机物时, 将有少量乙醚溶于水中, (如用 100ml 乙醚从 100ml 水溶液中萃取有机物, 约有 7ml 左右的乙醚留在水溶液中), 为了保证有机物从水溶液中完全被萃取到乙醚中, 必须多次连续用乙醚萃取, 或者加入大量氯化钠等无机盐, 以降低乙醚在水溶液中的溶解度。另外为了减少醚层中的水分, 加入干燥剂的量通常也比不溶于水的溶剂萃取液所需的干燥剂的量要大。

3. 酚

某些酚在水中略溶, 也是由于酚与水能形成氢键的缘故。

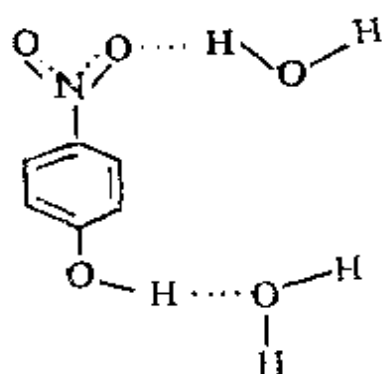


酚的极性比相应的饱和醇稍大些,酚与水形成的氢键比醇与水形成的氢键强,酚的水溶性比相应的醇大。例如,在 100g 水中,苯酚溶解 9.3g,而环己醇只溶解 3.6g。其它酚的溶解度见表 2—14。

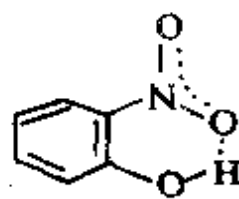
表 2—14 酚在水中的溶解度

化 合 物	溶解度(g/100g 水中)
邻甲苯酚	2.5
间甲苯酚	2.6
对甲苯酚	2.3
邻氯苯酚	2.8
间氯苯酚	2.6
对氯苯酚	2.7
邻硝基苯酚	0.2
间硝基苯酚	1.4
对硝基苯酚	1.7
2,4-二硝基苯酚	0.6
2,4,6-三硝基苯酚	1.4

由表 2—14 看出,间硝基苯酚和对硝基苯酚在水中的溶解度,比邻位异构体大。因为它们能与水分子形成分子间氢键,而邻位异构体因能形成分子内氢键,它不再与水分子形成分子间氢键,因此水溶性降低。



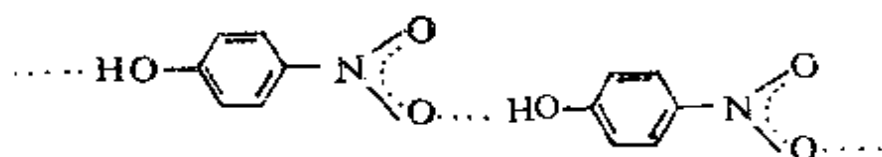
对硝基苯酚



邻硝基苯酚

另外,邻硝基苯酚因生成分子内氢键后,不仅不与水分子形成氢键,而且分子间不再缔合,分子间凝聚力小,容易气化。对硝基苯酚不仅与水形成分子间氢键,易溶于水,而且对硝基苯酚分子之间

也能生成氢键:



因此对硝基苯酚不易挥发(间位异构体与对位异构体相似), 利用异构体挥发性和水溶性的差异, 通过水蒸汽蒸馏可将邻位和对位异构体分开。

若取代酚的邻位异构体不能形成分子内氢键时, 则异构体的水溶性差别不大。如表 2-14 中所列举的三个甲苯酚的溶解度差值就很小。

4. 醛和酮

与醚一样, 醛和酮分子中也含有氧原子, 在氢键形成中能起氢键接受体的作用, 因此低级的醛和酮(不大于六个碳)能与水形成氢键, 故能溶于水。表 2-15 列举了一些醛和酮在水中的溶解度。

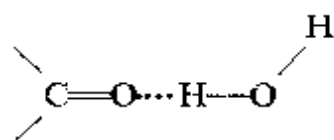


表 2-15 某些醛和酮在水中的溶解度

化 合 物	溶 解 度 (g/100g 水)	化 合 物	溶 解 度 (g/100g 水)
甲 醛	易 溶	邻羟基苯甲醛	1.7
乙 醛	∞	对羟基苯甲醛	1.4
丙 醛	16	丙 酮	∞
正丁醛	7	丁 酮	26
正戊醛	微溶	2-戊酮	6.3
正己醛	微溶	3-戊酮	5
正庚醛	0.1	2-己酮	2.0
苯甲醛	0.3	3-己酮	微溶
苯乙醛	微溶	甲基异丁基酮	1.9

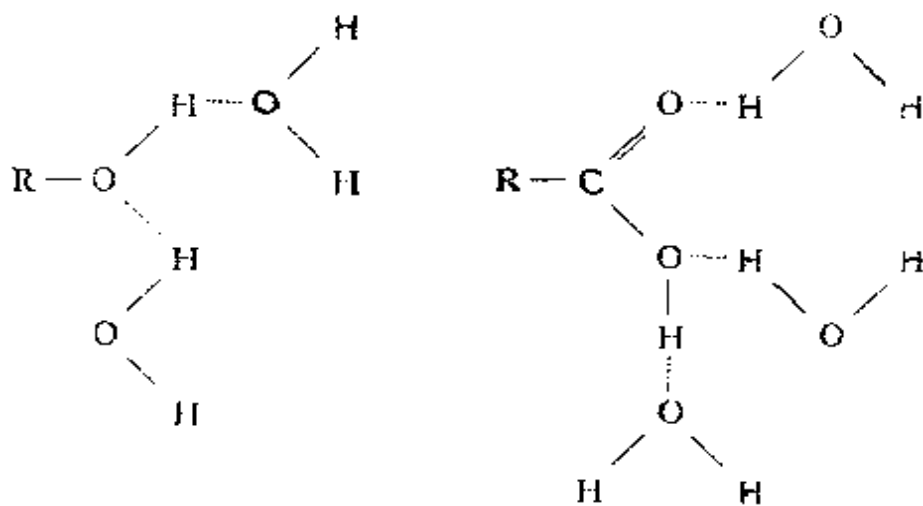
由表 2-15 可知, 分子量相同的酮比醛的水溶性还要稍高一些, 例如, 丁酮在水中的溶解度比丁醛大, 后者与乙醚在水中的溶

解度相同。

与硝基苯酚相似,在羟基苯甲醛的邻位异构体中,分子内醛基氧与羟基氢生成了分子内氢键,分子不再缔合而凝聚力小,容易气化;同时分子内氢键的生成使其难于和水分子形成分子间氢键,难溶于水,所以利用水蒸汽蒸馏也可以把邻羟基苯甲醛与对位异构体分开。这一事实再次表明,化合物若能和水形成氢键,则在水中的溶解度加大;反之,溶解度小。这一性质,对于分离和提纯某一化合物是很有益的。

5. 羧酸

羧酸的水溶性通常比相应的醇大。因为羧酸部分离解为羧酸根负离子和质子后,这两个离子都比未离解的羧酸更容易与水通过形成氢键而溶剂化;另一方面,羧酸除含有羧基外,还有羰基。羰基氧上的未公用电子对也能与水形成氢键,增加了羧酸与水形成氢键的能力。由于上述原因,通常羧酸比相应的醇在水中的溶解度要大些。



这种现象在分子量较小的化合物(C₄以下)中表现较为明显。例如,正丁酸在水中的溶解度很大,而正丁醇在水中的溶解度是8g/100ml水。

甲酸至丁酸与水混溶,戊酸部分溶于水,随着碳链增长,分子中烃基部分增加,氢键不易生成,溶解度明显下降,十二酸和十四酸等已不溶于水。一元羧酸在水中的溶解度见表 2--16。

表 2--16 饱和一元羧酸在水中的溶解度

化合物	结构式	溶解度(g/100ml 水)
甲 酸	HCO_2H	∞
乙 酸	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	∞
丙 酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	∞
正丁酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$	∞
异丁酸	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{H}$	20
戊 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CO}_2\text{H}$	3.3
己 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$	1.0
庚 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CO}_2\text{H}$	0.24
辛 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$	0.1
壬 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	0.03
癸 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$	0.02
十二酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$	不溶
十四酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$	不溶
十六酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$	不溶
十八酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$	不溶
油 酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	不溶
亚油酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$	不溶

多元酸因含有多个羧基,增加了与水形成氢键的能力,因此,它比同碳数的一元酸易溶于水。低级二元酸随碳数增长溶解度减

小,其中奇数碳原子的二元酸比偶数者溶解度大。某些二元酸在水中的溶解度见表 2—17。

表 2—17 二元酸在水中的溶解度

化 合 物	结 构 式	溶解度(g/100ml 水)
乙二酸	HOOC—COOH	10
丙二酸	HOOC—CH ₂ —COOH	13.6
丁二酸	HOOC—(CH ₂) ₂ —COOH	6.8
戊二酸	HOOC—(CH ₂) ₃ —COOH	6.4
己二酸	HOOC—(CH ₂) ₄ —COOH	1.4

羧酸分子中烃基上的氢原子被吸电基取代所生成的取代酸,如卤代酸和羟基酸等,由于吸电基的吸电子诱导效应的影响,这些取代酸的极性增大,增强了它们与水形成氢键的能力。因此,这些取代酸与其母体羧酸相比在水中的溶解度增大。至于羟基酸,不仅电子效应的影响使其易溶于水,而且分子中含有两个都能与水形成氢键的官能团,因此,它比相应的酸或醇更易溶于水,也比相应的卤代酸等取代酸易溶于水。一些低级的羟基酸甚至具有吸湿性而常呈浆状,如羟基丁酸和羟基乙酸。低级不饱和酸亦因羧基能与水形成氢键而溶于水。常见的取代酸在水中的溶解度列于表 2—18。

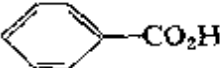
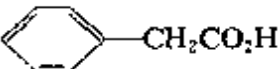
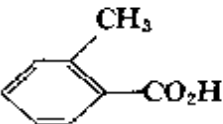
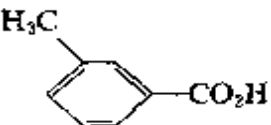
表 2—18 常见的取代酸在水中的溶解度


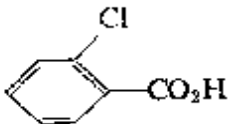
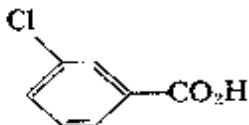

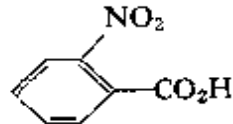
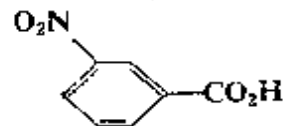

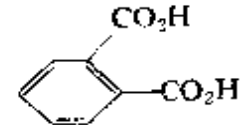
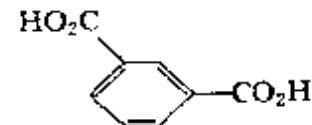

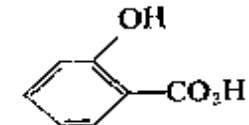

化 合 物	结 构 式	溶解度(g/100ml 水)
一氯乙酸	ClCH ₂ COOH	溶
二氯乙酸	Cl ₂ CHCOOH	8.63
三氯乙酸	Cl ₃ CCOOH	120
羟基乙酸	HOCH ₂ COOH	∞
2-羟基丙酸	CH ₃ CH(OH)COOH	∞
α-羟基丁酸	CH ₃ CH ₂ CH(OH)COOH	易溶
β-羟基丁酸	CH ₃ CH(OH)CH ₂ COOH	易溶

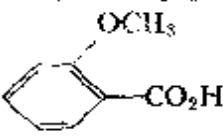

化 合 物	结 构 式	溶解度(g/100ml 水)
γ-羟基丁酸	$\text{HOCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	易溶
羟基丁二酸 (苹果酸)	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$	58(25℃)
2,3-二羟基丁 二酸 (酒石酸)	$\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$	139
甲氧基乙酸	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	溶
氰基乙酸	NCCH_2COOH	溶
丙烯酸	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	∞
3-丁烯酸	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$	溶

芳酸分子中的羧基也能与水形成氢键,但由于有苯环,所含碳原子数多,致使最简单的芳酸(如苯甲酸)在水中的溶解度也不明显。当苯环上有吸电基或有能与水形成氢键的羟基时,其水溶性也无明显变化。某些芳酸在水中的溶解度见表 2—19。

表 2—19 芳酸在水中的溶解度

化 合 物	结 构 式	溶解度(g/100ml 水)
苯甲酸		0.34
苯乙酸		1.66
邻甲基苯甲酸		0.10
间甲基苯甲酸		0.10

化 合 物	结 构 式	溶解度(g/100ml 水)
对甲基苯甲酸		0.03
邻氯苯甲酸		0.22
间氯苯甲酸		0.04
对氯苯甲酸		0.006
邻硝基苯甲酸		0.75
间硝基苯甲酸		0.34
对硝基苯甲酸		0.03
邻苯二甲酸		0.70
间苯二甲酸		0.10
对苯二甲酸		0.002
邻羟基苯甲酸		0.22
对羟基苯甲酸		0.65

化 合 物	结 构 式	溶解度(g/100ml 水)
邻甲氧基苯甲酸		0.5
对甲氧基苯甲酸		0.04

6. 含硫化合物

硫的电负性比氧小,硫醇不如醇易形成氢键,因此,硫醇水溶性比醇小。例如,乙醇与水完全混溶,而乙硫醇的溶解度仅为 1.5g/100ml 水。同理,硫醚不溶于水。硫醚经适当氧化剂氧化,生成亚砷和砷。二甲基亚砷是有代表性的亚砷,应用范围甚广,是好的

溶剂,也是好的试剂。二甲基亚砷($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{CH}_3$)分子中既含有硫原子还含有氧原子。电负性较大的氧原子优先和水分子形成氢键,使二甲基亚砷溶于水,且有很强的吸湿性,在大气压下、20℃、相对湿度 65~70%时,可吸收相当其本身重量的水。

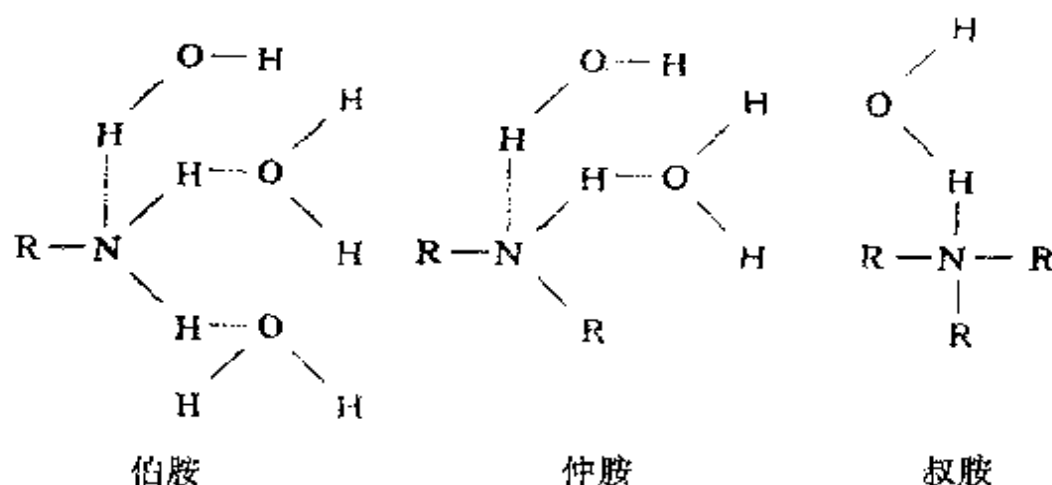
芳磺酸和羧酸类似,能与水形成很强的分子间氢键,芳磺酸易溶于水。且有很强的吸湿性。分子中引入磺酸基后能提高染料和药物的水溶性,就是基于这个道理。工业上也常利用此性质将不溶于水的物质变成易溶于水的物质,例如,十二烷基苯引入磺酸基后制成的钠盐,是常用的洗涤剂 and 乳化剂。

某些含有磺酰氨基的中性染料,其亲水性是磺酰氨基与水形成氢键的结果。

7. 胺

胺分子中氮原子和氮原子上氢原子均能和水分子形成氢键,所以低分子量的伯、仲和叔胺都易溶于水。因为即使叔胺中的氮原子也还能起氢键接受体的作用,与水形成氢键。

事实上,叔胺与水形成的氢键比醚与水形成的氢键强,因为氮原子上的未共用电子对比氧原子上的未共用电子对受原子核的束



缚力小。然而,由于与氮原子相连的氢原子(N—H)比与氧原子相连的氢原子(O—H)的活泼性小(酸性小),因此,水分子中氧原子与伯和仲胺中氢原子形成的氢键(N—H \cdots OH₂)比水分子中氧原子与醇中氢原子形成的氢键(O—H \cdots OH₂)强度低。

互为异构体的叔、仲和伯胺分子中,氮原子上氢原子依次减少,它们与水形成氢键的能力依次减弱,在水中的溶解度依次降低,这种关系正如醚的水溶性小于其异构的醇一样,叔胺的水溶性小于其异构的伯和仲胺。胺在水中的溶解度随胺分子量增加而迅速降低,溶解度的分界线在六个碳原子左右。某些胺在水中的溶解度见表 2—20。

表 2—20 某些胺在水中的溶解度

化 合 物	结 构 式	溶解度(g/100ml 水)
甲 胺	CH ₃ NH ₂	易溶
二甲胺	(CH ₃) ₂ NH	易溶
三甲胺	(CH ₃) ₃ N	91
乙 胺	CH ₃ CH ₂ NH ₂	∞
二乙胺	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	易溶
三乙胺	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	14
正丙胺	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	∞

化 合 物	结 构 式	溶解度(g/100ml 水)
二正丙胺	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$	微溶
三正丙胺	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$	微溶
苯 胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	3.7
N-甲苯胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3$	很微溶
N,N-二甲苯胺	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	1.4
二苯胺	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	不溶
三苯胺	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	不溶

8. 杂环化合物

杂环化合物若能和水形成氢键,则溶于水;反之,将不溶或微溶。五元杂环化合物吡咯和六元杂环化合物吡啶分子中都含有氮原子,但它们的水溶性却差别很大。吡咯难溶于水,吡啶则与水混溶,这完全是结构不同引起的。吡咯和吡啶的结构如图 2—9 和图 2—10 所示。

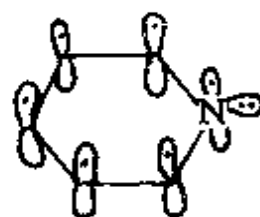
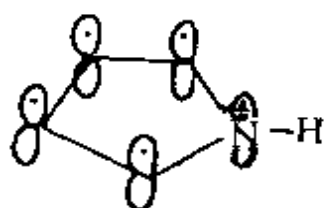
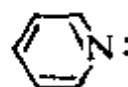
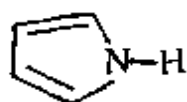
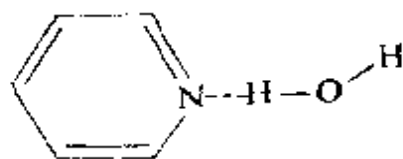


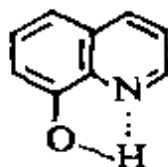
图 2—9 吡咯的轨道结构

图 2—10 吡啶的轨道结构

在吡啶中,氮原子上的未共用电子对所处的 sp^2 杂化轨道没有参与共轭体系,氮原子上电子云密度较大,可以和水分子形成氢键,因此,吡啶溶于水。在吡咯中,氮原子上的未共用电子对所在的 p 轨道参与了环上的共轭体系,氮原子上的电子云密度较低,氮原子不能与水分子形成氢键,致使吡咯难溶于水。



8-羟基喹啉虽然也有吡啶环,但吡啶环上的氮原子因与苯环8-位上的羟基形成了分子内氢键,因此,8-羟基喹啉不溶于水。8-羟基喹啉是白色或浅黄色固体,广泛用于重金属的定量分析和分离,也是制造染料和药物等的中间体。



四、氢键对有机化合物密度的影响

有机分子间作用力越大,分子排列越紧密,密度越大。直链烷烃分子随着碳原子数增多,分子间作用增大,密度变大,见图 2—11。

分子间的氢键也是一种分子间的作用力,尽管它比共价键弱,但仍然对有机化合物的密度产生影响。

1. 醇

醇能形成分子间氢键,分子之间的距离缩短,体积变小,因此低碳醇的密度比分子量相近的烷烃高。随着分子量的增加,烃基部分所占比例增加,阻碍了分子间氢键的形成,因此,高碳醇密度与分子量相近的烷烃之差别逐渐减小。一些醇和烷烃的密度见表 2—21。

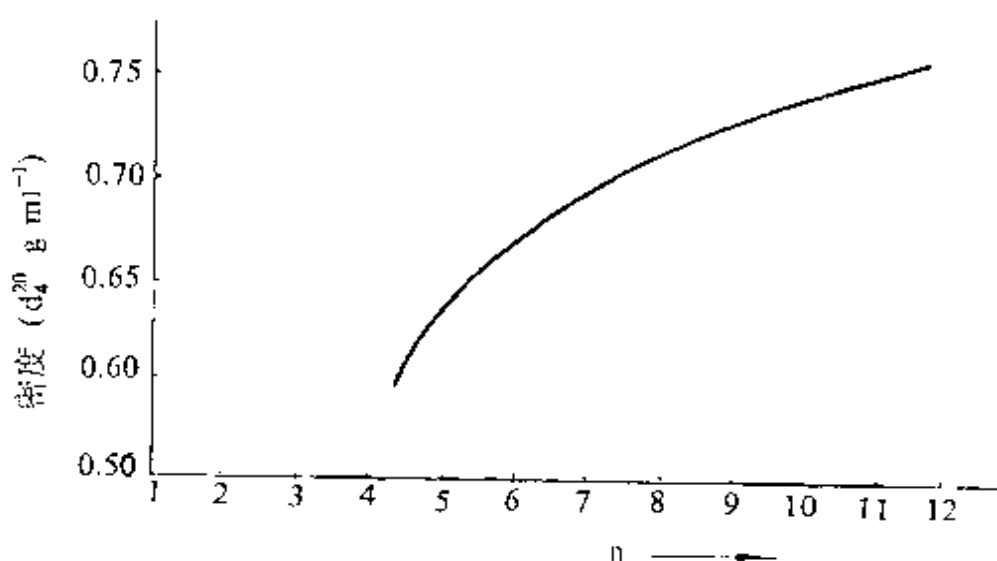


图 2-11 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-1}\text{H}$ 的密度

表 2-21 醇和烷烃密度的比较

化 合 物	结 构 式	分 子 量	密度 ($d_4^{20}, \text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$)
甲醇	CH_3OH	32	0.792
乙烷	CH_3CH_3	30	* 0.546
乙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46	0.789
丙烷	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	44	0.501
丙醇	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	60	0.804
丁烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	58	0.579
丁醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{OH}$	74	0.810
戊烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	72	0.626
戊醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	88	0.814
己烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	86	0.659
己醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{OH}$	102	0.819
庚烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	100	0.684
庚醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{OH}$	116	0.822
辛烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	114	0.703
辛醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	130	0.825
壬烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$	128	0.718
壬醇	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{OH}$	144	0.827
癸烷	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$	142	0.730

* 在沸点。

二元醇分子中含有两个羟基,它们形成氢键的能力更强,因此,二元醇密度既比碳原子数相同的一元醇密度高,又比分子量相

近的一元醇密度高。例如,乙二醇的密度是 1.113,比同碳数乙醇的密度(0.789)高,比分子量相近的丙醇的密度(0.804)也高。同理,丙二醇的密度(1,2-丙二醇和 1,3-丙二醇分别是 1.040 和 1.060)既比丙醇高,也比丁醇(0.810)高。丙三醇分子中含有三个能形成氢键的羟基,密度更高,为 1.261。

与醇互为异构体的醚,虽可充当氢键接受体,但不能作为氢键给予体,因此,醚的密度比分子量相近的醇密度低。例如,乙醇和甲醚的密度分别为 0.789 和 0.661。随着分子量增加,醇形成氢键的能力减弱,互为异构体的醇和醚的密度差别逐渐减小。例如,苯甲醇和苯甲醚的密度分别为 1.046 和 0.994。

2. 羧酸

羧酸能形成强的氢键,羧酸的密度比相应的烷烃和醚高,比相应的醇也大。例如,甲酸的密度是 1.218,乙醇的分子量和甲酸相同,密度却为 0.789;乙酸密度是 1.049,分子量相同的丙醇的密度则为 0.842。一些简单羧酸和醇的密度列于表 2-22。

表 2-22 醇和羧酸的密度

化 合 物	结 构 式	分 子 量	密度(d_4^{20} , $g \cdot ml^{-1}$)
甲 酸	HCO_2H	46	1.218
乙 醇	CH_3CH_2OH	46	0.789
乙 酸	CH_3CO_2H	60	1.049
丙 醇	$CH_3CH_2CH_2OH$	60	0.804
丙 酸	$CH_3CH_2CO_2H$	74	0.9934
丁 醇	$CH_3(CH_2)_3OH$	74	0.810
丁 酸	$CH_3(CH_2)_2CO_2H$	88	0.9582
戊 醇	$CH_3(CH_2)_4OH$	88	0.814
戊 酸	$CH_3(CH_2)_3CO_2H$	102	0.9390
己 醇	$CH_3(CH_2)_5OH$	102	0.819
己 酸	$CH_3(CH_2)_4CO_2H$	116	0.9272
庚 醇	$CH_3(CH_2)_6OH$	116	0.822

3. 胺

伯胺和仲胺能形成分子间氢键,叔胺则不能,因此,在分子量和形状相近的伯、仲和叔胺中,伯胺密度最大,叔胺最小,见表 2--

表 2—23 胺的密度

化 合 物	结 构 式	分子量	密度(d_4^{20} , g · ml ⁻¹)
甲 胺	CH ₃ NH ₂	31	0.6628
乙 胺	CH ₃ CH ₂ NH ₂	45	0.6829
二甲胺	(CH ₃) ₂ NH	45	0.6804
正丙胺	CH ₃ CH ₂ CH ₂ NH ₂	59	0.7173
三甲胺	(CH ₃) ₃ N	59	0.6356
正丁胺	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂	73	0.7414
二乙胺	(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	73	0.7056
正己胺	CH ₃ (CH ₂) ₅ NH ₂	101	0.7660
二正丙胺	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₂ NH	101	0.7400
三乙胺	(CH ₃ CH ₂) ₃ N	101	0.7256
正辛胺	CH ₃ (CH ₂) ₇ NH ₂	129	0.7826
二正丁胺	(CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂) ₂ NH	129	0.7670
正壬胺	CH ₃ (CH ₂) ₈ NH ₂	143	0.7886
三正丙胺	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₃ N	143	0.7558

五、氢键对有机化合物粘度的影响

当分子间形成氢键时,分子间作用力增大,流动性减小,粘度增大。一般情况是能形成分子间氢键的物质比不能形成分子间氢键的物质粘度大。醇和羧酸能形成分子间氢键,而烷烃、酮和酯等则不能,因此,醇和羧酸的粘度比分子量相同的烷烃、酮和酯大。图 2—12 为几种物质的粘度与分子量的关系。

人们对存在分子间氢键的物质和不存在分子间氢键的物质的粘度做了大量实验,总结出 20℃、分子量 100 左右时的粘度(泊/100)范围是:

	脂肪化合物	芳香化合物
不存在分子间氢键	0.1~10	0.5~1.5
存在分子间氢键	1~5	2~20

另外,分子内氢键对有机化合物粘度的影响与分子间氢键不

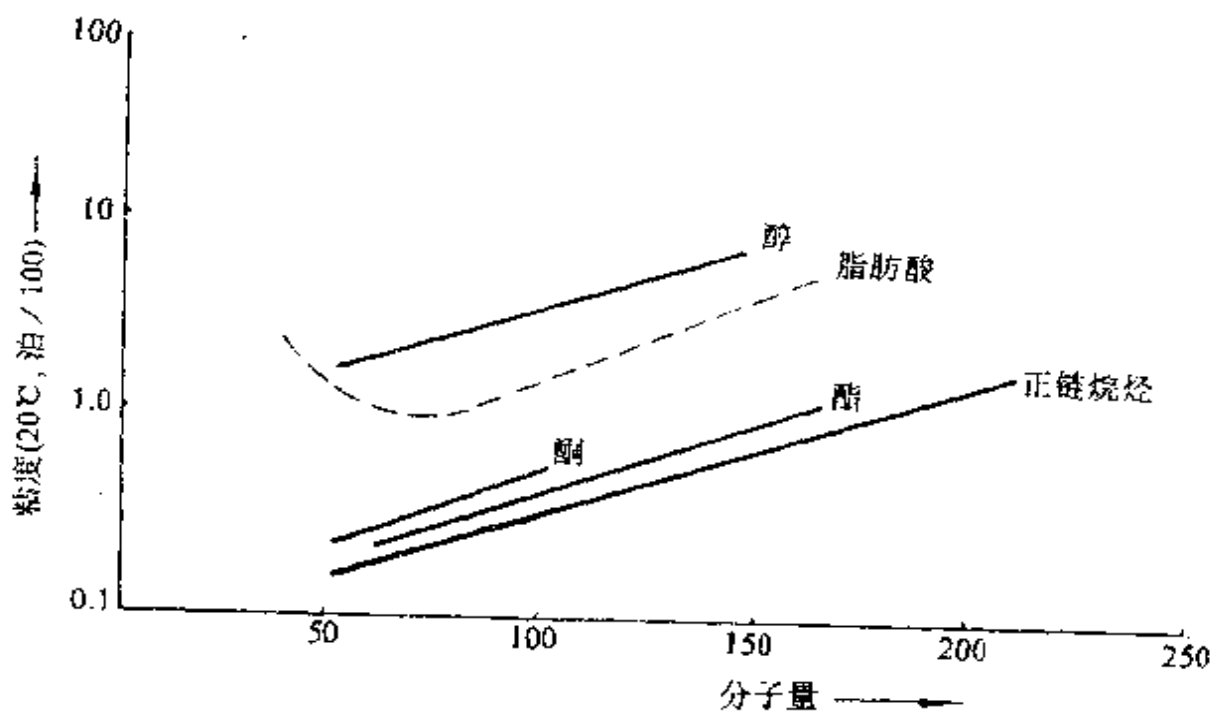


图 2-12 物质的粘度与分子量的关系

同。存在分子内氢键的化合物相对于存在分子间氢键的化合物，其分子间作用力小，分子流动性变大，粘度变小。例如，邻羟基苯甲醛的粘度比对位异构体小。同理，在硝基苯酚和氯代苯胺的异构体中，也是邻位异构体的粘度小，具体数据见表 2--24。

表 2--24 一些化合物的粘度

化 合 物	粘 度(泊 $\times 10^{-3}$)
邻羟基苯甲醛	4.91
对羟基苯甲醛	30.8
邻硝基苯酚	6.23
对硝基苯酚	20.80
邻羟基苯乙酮	5.02
间羟基苯乙酮	20.0
邻氯苯胺	3.40(210℃)
对氯苯胺	3.91(210℃)

第三章 氢键对有机化合物 光谱性质的影响

一、红外光谱

红外光谱在有机化合物的结构分析中非常重要。根据某一化合物的红外吸收曲线的峰位、峰强和峰形,可以判断该化合物是否存在某些官能团,进而推测该化合物的结构。当然有机化合物结构的最终确定,还要结合紫外光谱、核磁共振谱、质谱和其它理化数据的综合判断。

有机分子中化学键(或官能团)的各种振动形式(伸缩振动和弯曲振动)在红外区都有吸收。在 $1400\sim 3800\text{cm}^{-1}$ 区域的吸收峰,是化学键或官能团的伸缩振动吸收峰,比较特征,对于基团的鉴定非常有用,它是进行光谱分析的主要依据。此区域称为特征频率区(或官能团区)。而在 $650\sim 1400\text{cm}^{-1}$ 区域,有伸缩振动吸收,也有弯曲振动吸收。分子结构的细微变化在这个区域引起的光谱变化很明显,可作为进一步确定某些基团存在或判断分子结构用。在这个区域内,每个化合物都有各自的吸收位置,如每个人的指纹不同一样,它对于鉴定化合物非常有用。这个区域称为指纹区。

在红外光谱中,吸收曲线由吸收峰的位置(简称峰位)、吸收峰的形状(简称峰形)和吸收峰的强度(简称峰强)来描述。而峰位、峰形和峰强则由分子结构、测定时的条件而定。

某一官能团的吸收位置受各种因素的影响而发生位移。邻近基团的吸电子性是影响因素之一。例如,脂肪醛($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$)的 $\text{C}=\text{O}$ 在 $\sim 1720\text{cm}^{-1}$ 处有吸收峰;脂肪酰氯($\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$),由于氯有强的吸电子的影响, $\text{C}=\text{O}$ 吸收移至 $\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 处。官能团的吸收

位置还因其物理状态不同而变化。一般是气态较高,液态与固态较低。例如,气相丙酮,其 $C=O$ 吸收在 1738cm^{-1} 处,液态则在 1715cm^{-1} 处。值得注意的是,某些有机分子如醇,在气相或极稀溶液中,或在非极性溶剂的稀溶液测定时,呈游离状态。在液态或固态测定时,由于能形成分子间氢键 ($R-OH\cdots O-R$), $O-H$ 键拉



长,偶极矩增大,伸缩振动吸收向低频区移动。类似的有机分子如酚、羧酸、胺和酰胺等,在液态或固态测定时,分子间氢键使官能团的吸收峰也发生相应的移动。另外,能与官能团形成分子间氢键的溶剂,也影响官能团的吸收位置。例如:

在气相 CH_3COCH_3 $\nu_{C=O}$ 1738cm^{-1}

在乙醇中 $(CH_3)_2C=O\cdots HOC_2H_5$ $\nu_{C=O}$ 1709cm^{-1}

氢键的形成一般还使吸收峰强度增大,谱带变宽。可见氢键对有机化合物红外光谱的影响很大。本节只就氢键对不同类型有机物红外光谱的影响进行简单描述。

1. 醇

醇分子中游离的 $O-H$ 伸缩振动于 $3500\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区间是一个尖的吸收峰,气相测定时可以观察到这种谱带。在非极性极稀溶液中,游离羟基吸收峰也能出现。在液态或固态,或非极性的非极稀溶液中,由于能形成分子间氢键, $O-H$ 伸缩振动吸收峰向低频方向移动,在 $3200\sim 3450\text{cm}^{-1}$ 区间出现一强而宽的吸收峰。所以醇的红外光谱中, $3200\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区间有游离的 $O-H$ 和缔合的 $O-H$ 两个吸收峰,样品用薄膜形式测量时,游离的羟基吸收峰几乎看不到。图 3-1 是乙醇在气相和 10% 四氯化碳溶液中的红外谱图。

分子间羟基峰的强度与浓度有关。

$$I_{\text{分子间氢键}} \propto [ROH]^n$$

I 为吸收峰强度, $n \geq 2$ 。即醇的浓度愈大,分子间通过氢键缔合的程度愈大, $O-H$ 伸缩振动吸收峰向低频方向移动愈多,峰愈强。

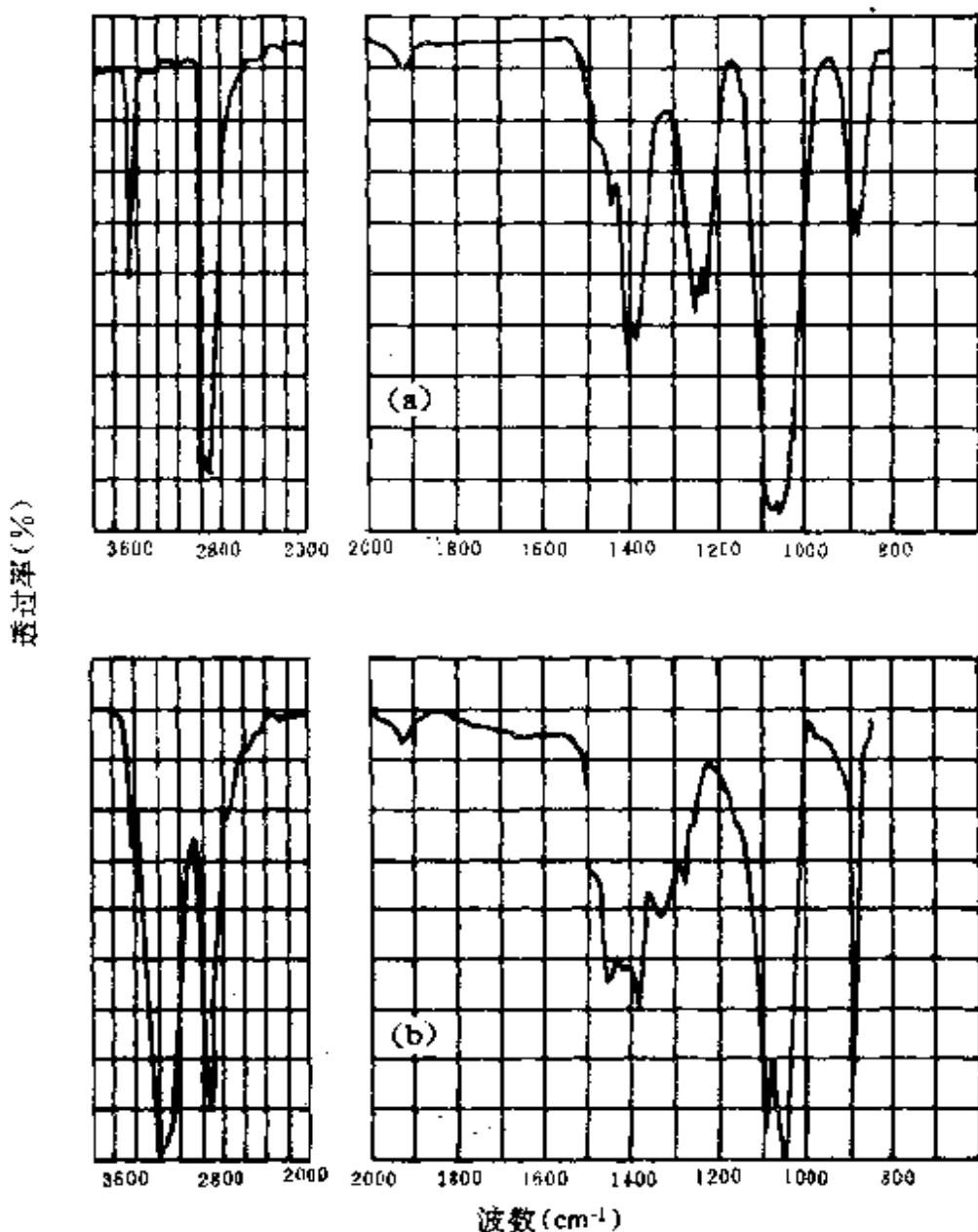


图 3-1 乙醇在气相(a)和在 10%四氯化碳溶液(b)中的红外光谱图
 例如,正丁醇在非极性溶剂(如四氯化碳)的极稀溶液中,羟基在 $3700\sim 3500\text{cm}^{-1}$ 区间是一个中等强度的吸收峰,是游离羟基的伸缩振动吸收峰;当醇的浓度增加到 0.1M 时,分子间形成氢键,不但在 3600cm^{-1} 处有游离羟基尖的吸收峰,而且在 $3600\sim 3200\text{cm}^{-1}$ 区间还有一个缔合羟基的宽吸收峰。随着浓度的增加,缔合羟基宽而强的吸收峰向低频方向移动得愈多。当浓度为 1M 时,缔合羟基吸收峰移至 3300cm^{-1} 处。图 3-2 是正丁醇在不同浓度的羟基伸

缩振动吸收峰。

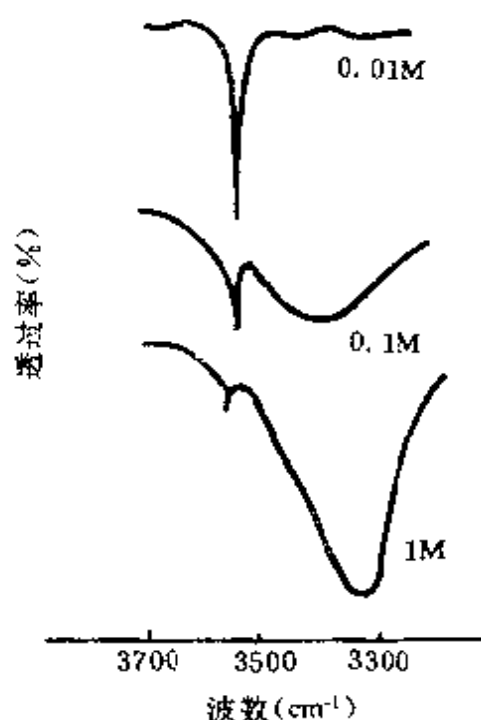
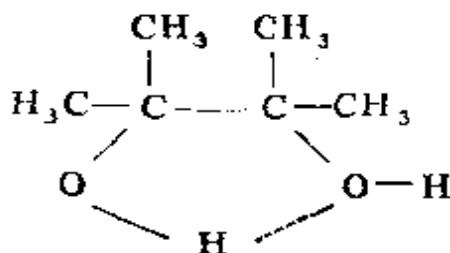
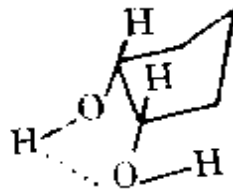


图 3-2 正丁醇在四氯化碳中不同浓度时羟基伸缩振动吸收峰

除了分子间氢键外,醇还可能形成分子内氢键。分子内氢键也使羟基吸收峰向低频方向移动。例如,化合物 $\text{HO}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ 在 $3200\sim 2500\text{cm}^{-1}$ 区间有很宽的吸收峰,原因是由于形成了分子内氢键。



又如,顺-1,2-环戊二醇,由于形成了分子内氢键,不仅在 3620cm^{-1} 处有游离羟基的伸缩振动吸收峰,而且在 3485cm^{-1} 有缔合羟基吸收峰。



2. 醚

醚分子间不能形成氢键,因此,醚的红外光谱在 $3200 \sim 3450\text{cm}^{-1}$ 区间没有缔合的羟基的吸收峰。脂肪醚最特征的吸收是

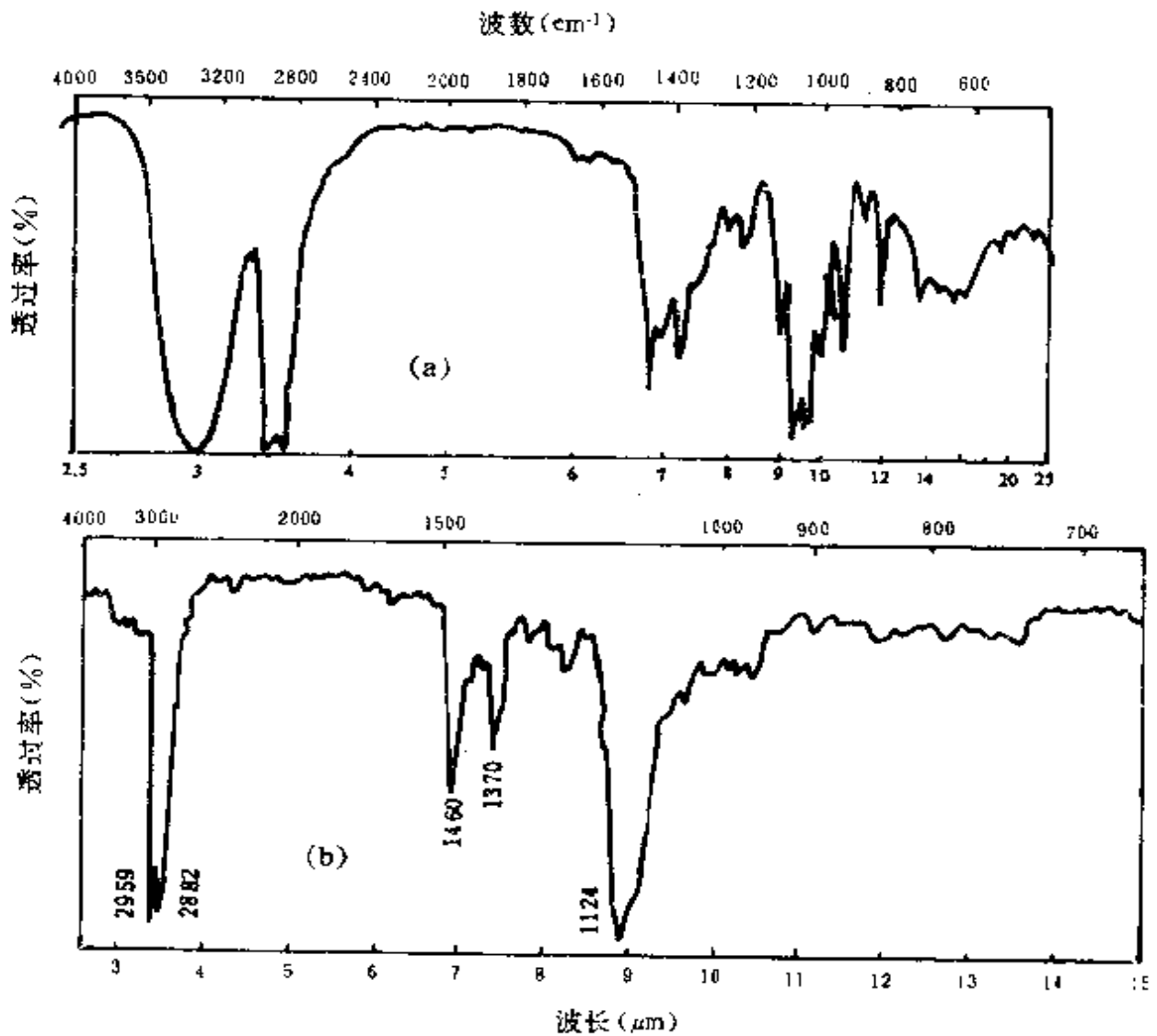


图 3-3 正丁醇(a)和正丁醚(b)的红外谱图

在 $1150\sim 1085\text{cm}^{-1}$ 区间的 C—O—C 之伸缩振动吸收峰。图 3—3 是正丁醇和正丁醚的红外谱图。它们最大的区别是,在正丙醇红外谱图上,于 $3200\sim 3450\text{cm}^{-1}$ 区间有缔合羟基的伸缩振动吸收峰,而正丁醚的红外谱图上则没有。

3. 酚

酚的游离羟基伸缩振动吸收峰位于 $3650\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 处。当形成分子间氢键时,缔合的羟基伸缩振动吸收峰也向低频区移动,于 $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 之间为一强而宽的吸收峰。这个强而宽的吸收峰非常明显,对判断酚是非常重要的。苯酚的红外谱图见图 3—4。此图表明,在 $3200\sim 3600\text{cm}^{-1}$ 区间缔合的羟基伸缩振动吸收峰是非常特征的。

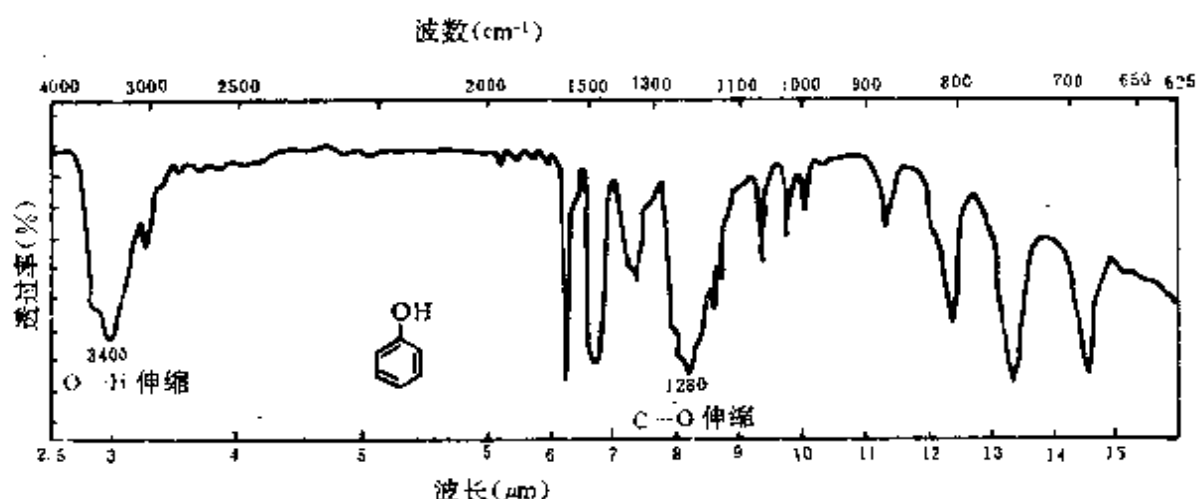


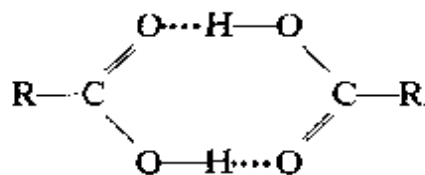
图 3—4 苯酚的红外光谱

某些酚,当它不能形成分子间氢键时,就观察不到缔合羟基的峰。例如,2,6-二叔丁基苯酚,由于羟基邻位存在两个大的叔丁基,阻碍了分子间形成氢键,因此,即使在纯样品的光谱中,也观察不到形成氢键的羟基吸收峰。

4. 羧酸

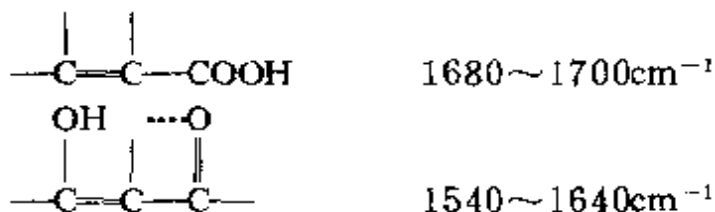
羧酸在气态或在非极性溶剂的极稀溶液中测定时,在 1760cm^{-1} 处有游离羧基吸收峰。但在固态或液态测定时,由于形

成了分子间氢键,大部分酸以二聚体形式存在:



羰基的吸收峰向低频方向移动,于 1700cm^{-1} 处出现强的吸收峰, 1760cm^{-1} 处吸收峰消失。不同类型羧酸中,羰基向低频区移动的情况不同,例如:

RCOOH	$1700 \sim 1725\text{cm}^{-1}$
ArCOOH	$1680 \sim 1700\text{cm}^{-1}$



羧酸形成分子间氢键也使羟基伸缩振动吸收峰向低频方向移动,在 $2500 \sim 3000\text{cm}^{-1}$ 区间出现一个宽而散的吸收峰,此峰非常特征,可作为羧酸的重要标志。丙酸的红外谱图见图 3-5。

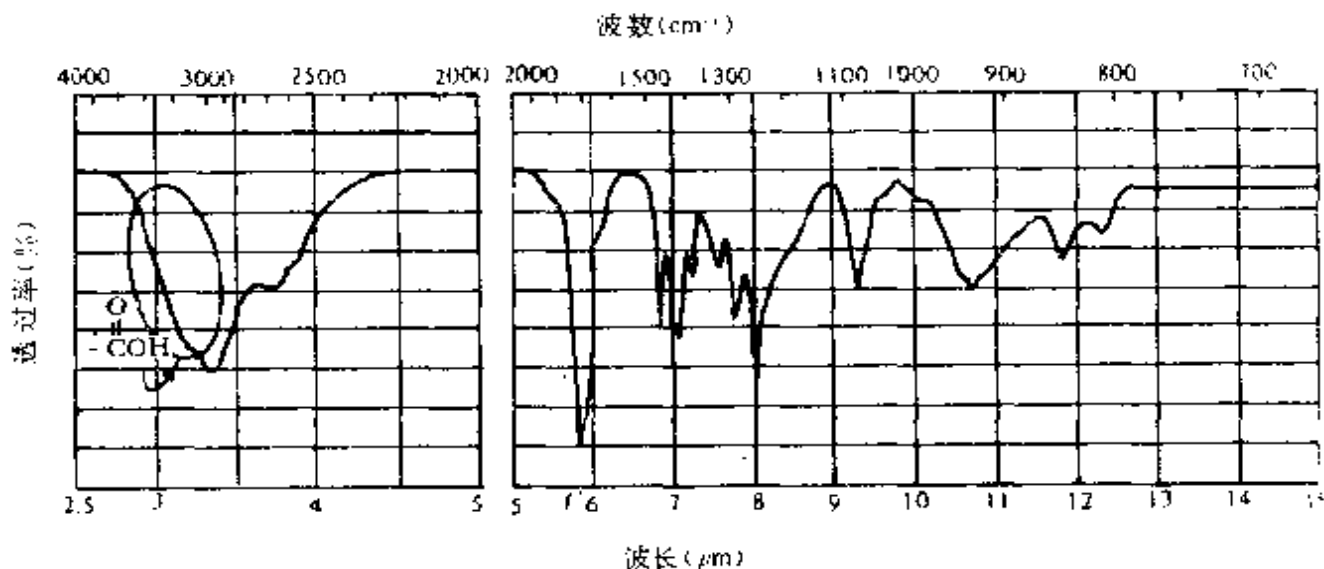


图 3-5 丙酸的红外谱图

羧酸分子间形成的氢键比醇分子间氢键强,因此,羧酸分子中

缔合的羟基之吸收峰向低频方向移动的比醇多,参见图 3—6 中描述的乙酸、乙醇和乙醛的红外谱图。

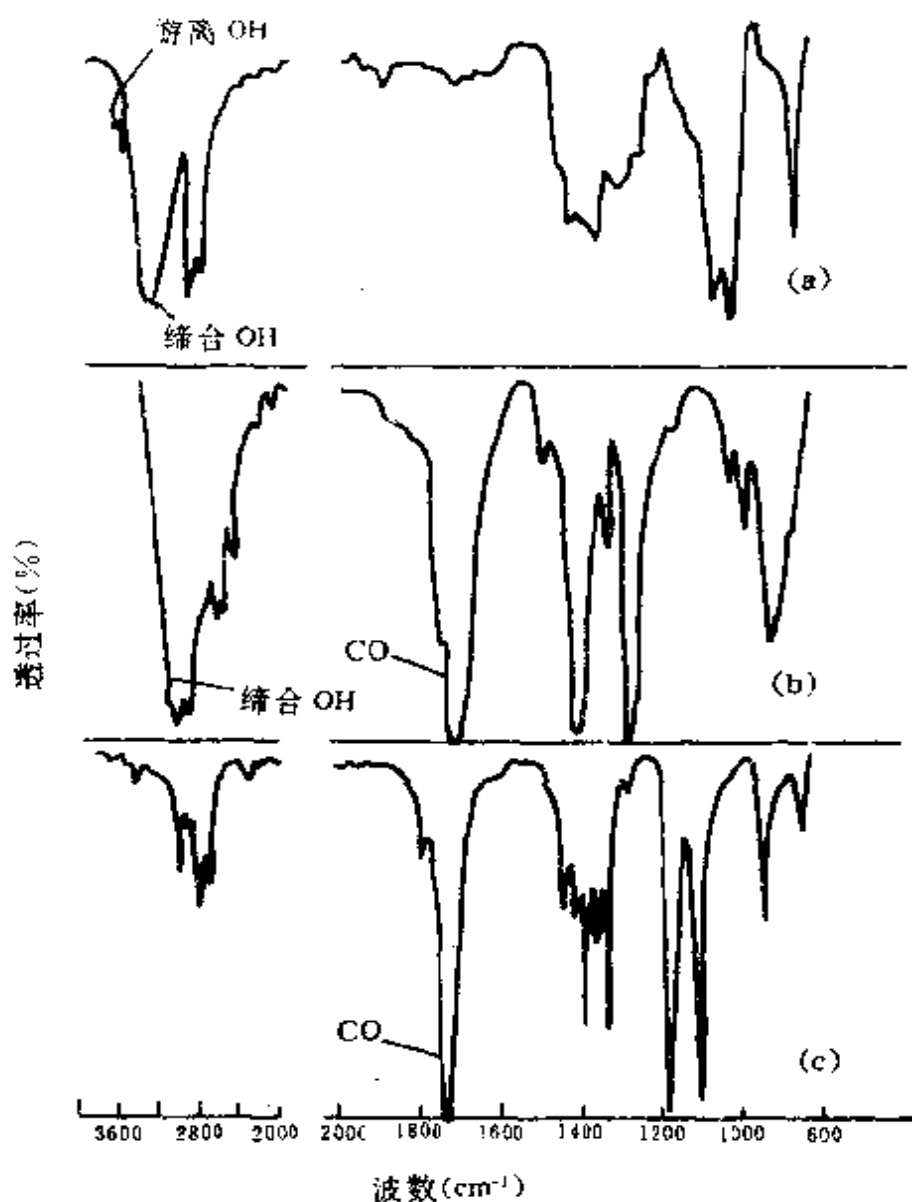


图 3—6 乙醇(a)、乙酸(b)和乙醛(c)在 10%四氯化碳溶液中的红外光谱图

从图 3—6 看到,乙醇有两个特征的羟基吸收峰,在 3640cm^{-1} 处有一个尖的游离羟基的吸收峰,在 3350cm^{-1} 处有一个宽的缔合羟基吸收峰。而在乙酸分子的红外光谱中,游离羟基的吸收峰消失了,有一个非常强的缔合羟基的吸收峰,其峰位向低频区移动得更

多,移于 3000cm^{-1} 处。乙酸分子中羧基的吸收峰也向低频方向移动,峰的强度增强。

5. 胺

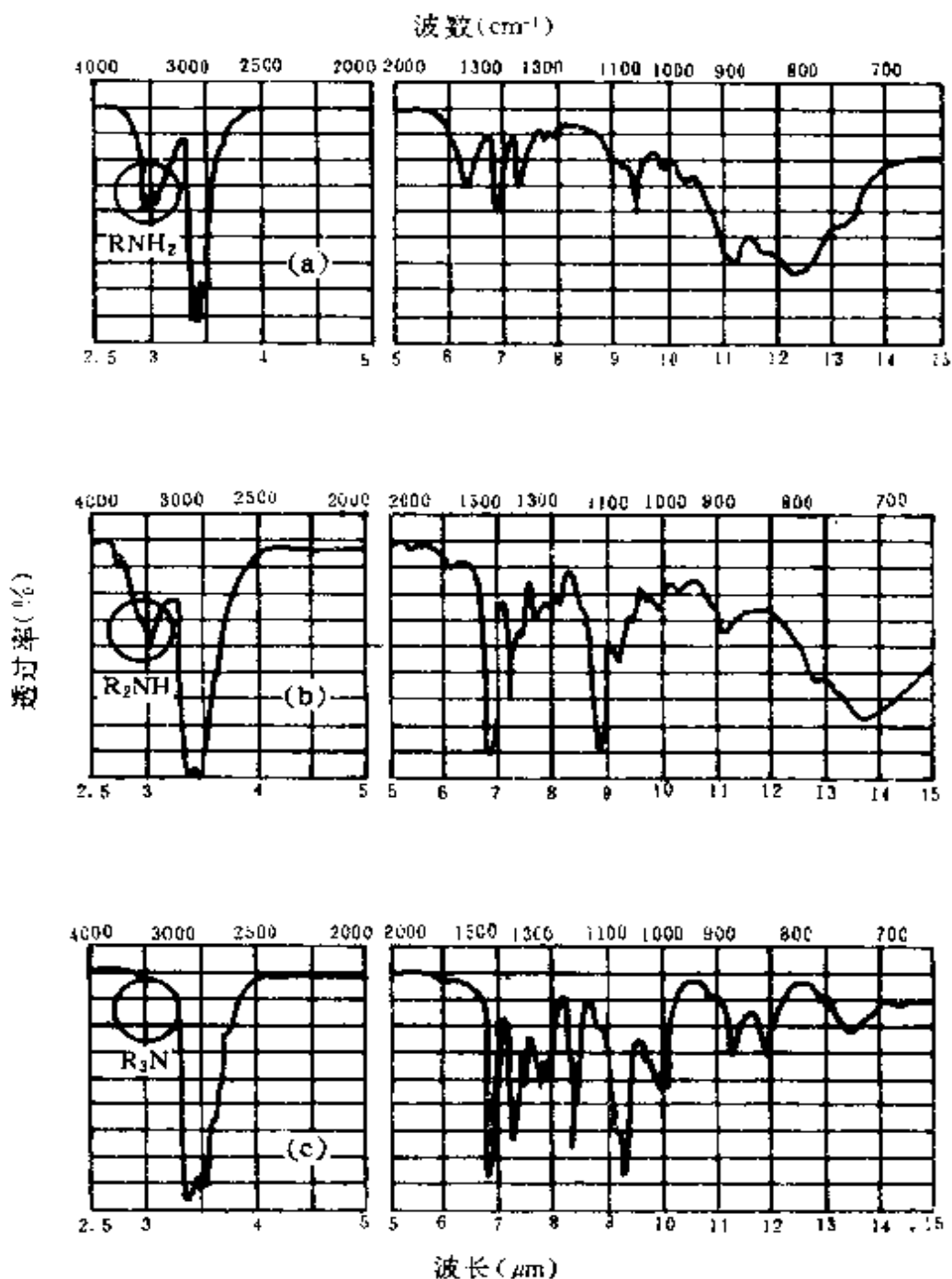


图 3—7 正丙胺(a)、二正丙胺(b)和三正丙胺(c)的红外光谱图
伯胺(RNH_2)和仲胺(R_2NH)的氮原子上连有氢原子,能形成

分子间氢键；叔胺(R_3N)氮原子上没有氢原子，不能形成分子间氢键。在伯胺和仲胺的红外谱图上，在 $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区间有一个非常特征的、中等强度缔合的 $N-H$ 伸缩振动吸收峰；叔胺在此期间没有吸收峰。伯胺和仲胺的 $N-H$ 伸缩振动吸收峰峰形不同，伯胺的氮原子上有两个氢原子，其吸收峰为双重峰；仲胺的氮原子上有一个氢原子，其吸收峰为单峰。图 3—7 描述的是纯液体的正丙胺(伯胺)、二正丙胺(仲胺)和三正丙胺(叔胺)的红外谱图。三个化合物的红外谱带在 $3000\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区间的差别是：三正丙胺无吸收带，二正丙胺有一个单峰，正丙胺有一个双峰。

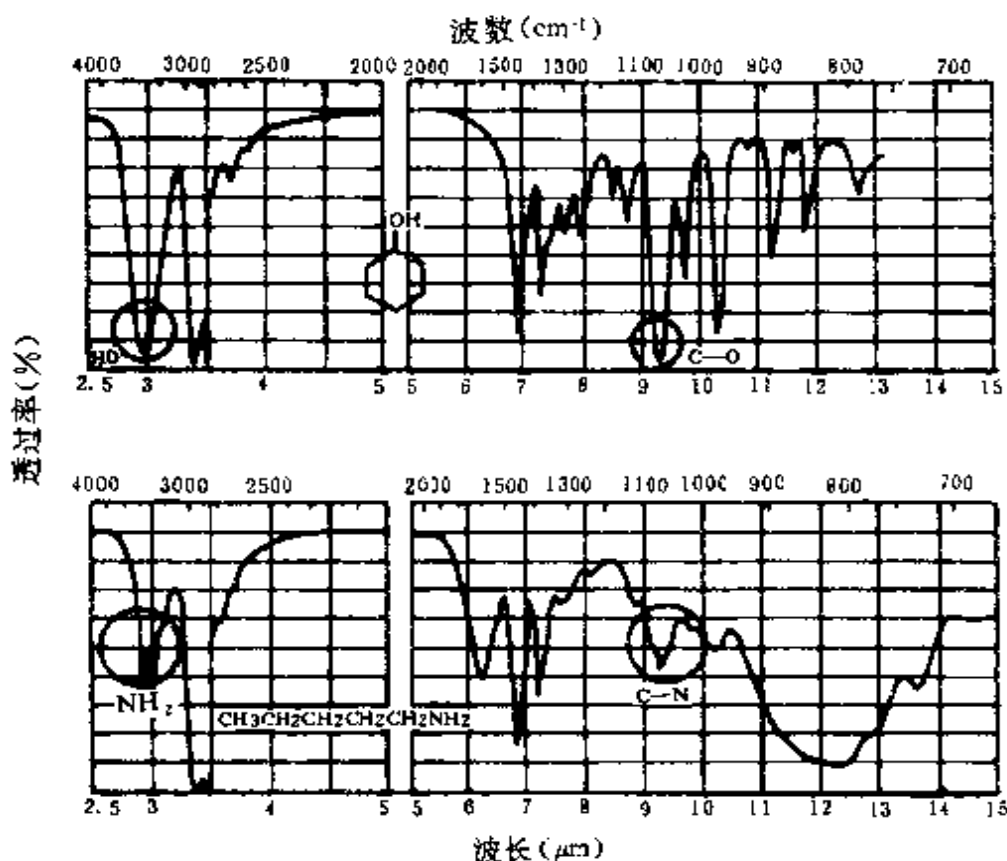


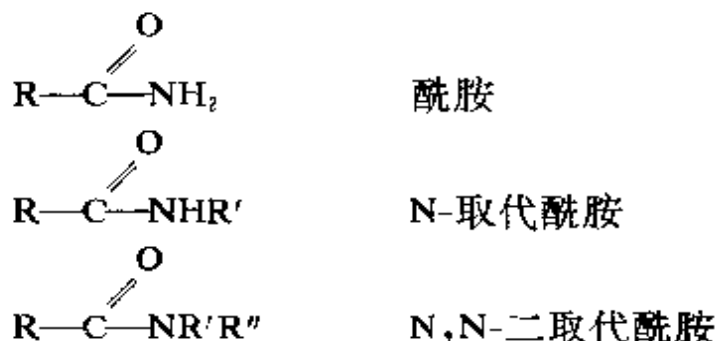
图 3—8 环己醇和正戊胺的红外光谱图

在 $3500\sim 3700\text{cm}^{-1}$ 区间既能观察到胺的缔合的 $N-H$ 伸缩振动吸收峰，又能观察到醇的缔合的 $O-H$ 伸缩振动吸收峰。但是，由于醇中的 $O-H\cdots O$ 键比胺中 $N-H\cdots N$ 键强，因此，缔合的羟基的伸缩振动吸收峰宽而强，缔合的 $N-H$ 伸缩振动吸收峰尖

而弱。图 3—8 的环己醇和正戊胺的红外光谱完全证实了这点。

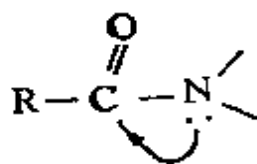
6. 酰胺

酰胺分为酰胺、N-取代酰胺和 N,N-二取代酰胺：

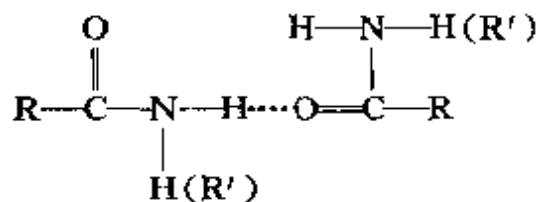


酰胺和 N-取代酰胺的氮原子上有氢原子，能形成分子间氢键，N,N-二取代酰胺氮原子上没有氢原子，不能形成分子间氢键。因此，酰胺和 N-取代酰胺的红外谱图上，在 $3125 \sim 3370\text{cm}^{-1}$ 区间有 N—H 伸缩振动吸收峰，N,N-二取代酰胺则无此吸收峰。酰胺的氮原子上有两个氢原子，其吸收峰为双键；N-取代酰胺的氮原子上有一个氢原子，其吸收峰为单峰。另外，N—H 弯曲振动吸收峰于 $1515 \sim 1670\text{cm}^{-1}$ 区间出现，N,N-二取代酰胺在此区间无吸收峰。

酰胺分子间形成的氢键还影响羰基的伸缩振动吸收峰。因为在酰胺分子中：



氮上未共用电子对发生离域，电子云向酰基转移，氮上电子云密度降低，因此，酰胺分子间氢键是氮上氢原子与另一酰胺分子中羰基上氧原子形成的，而不是与氮原子形成的。



氢键使 C=O 双键的特性降低,键的力常数减小,羰基伸缩振动吸收峰向低频区移动,移至 1650cm^{-1} 处(游离羰基吸收峰位于 1700cm^{-1} 处)。N,N-二取代酰胺分子间不能形成氢键,其羰基伸缩

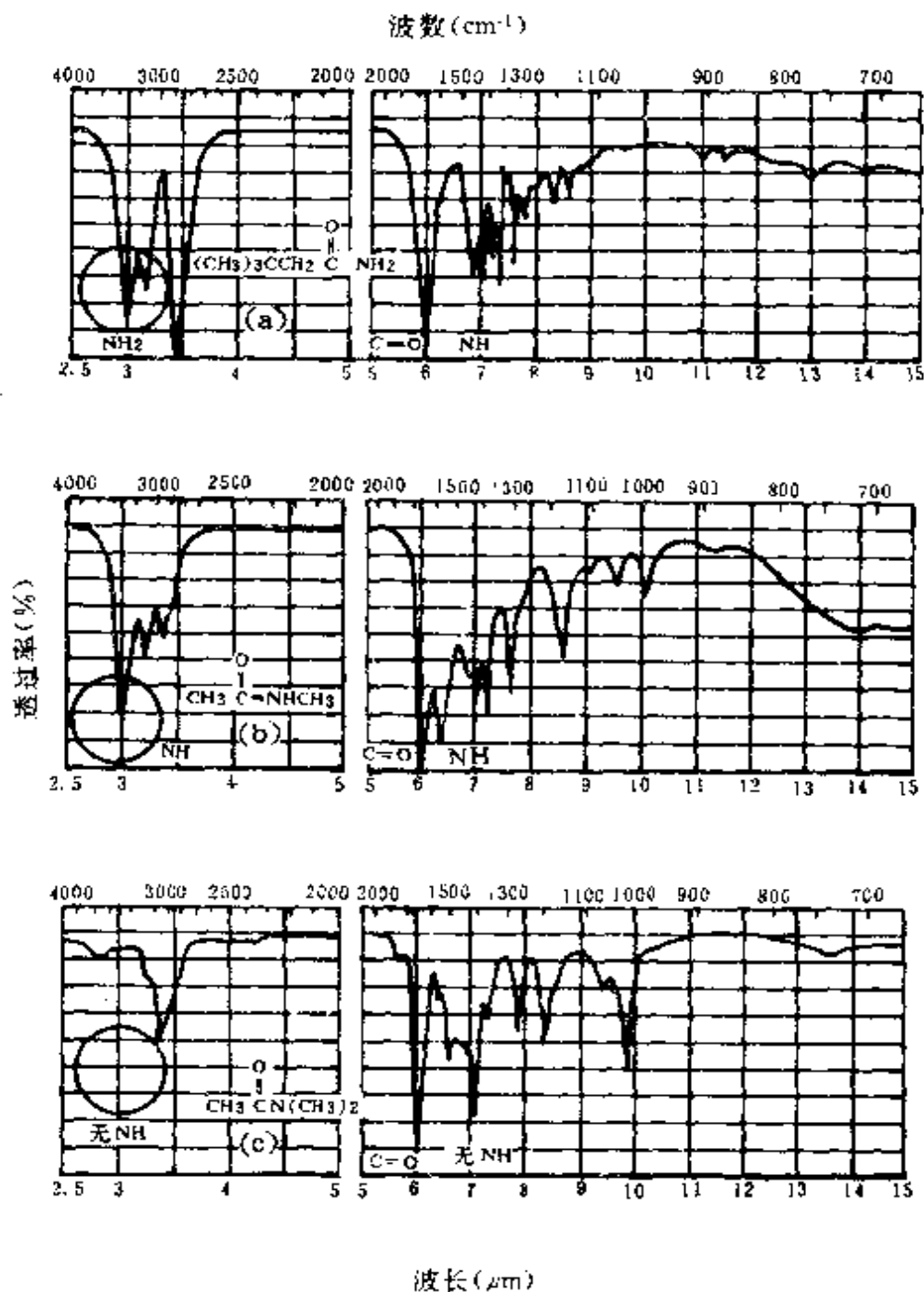


图 3-9 酰胺(a)N-取代酰胺(b)和 N,N-二取代酰胺(c)的红外光谱图
振动吸收峰与物理状态无关。图 3-9 给出了三种不同酰胺的红外

谱图。

二、核磁共振波谱

核磁共振波谱是用频率为兆赫量级、波长很长(约 $10^6 \sim 10^9 \mu\text{m}$)的电磁波照射分子时,引起磁性原子核在外磁场中发生磁能级的共振跃迁,从而产生吸收信号,这种吸收称为核磁共振波谱(nuclear magnetic resonance spectroscopy 常略写为 NMR 或 nmr)。目前研究最多的是 ^1H (质子)的核磁共振波谱。这种波谱可以提供分子中氢原子所处的位置,即在各官能团或骨架上氢原子的相对数目以及分子构型。根据核磁波谱图上吸收峰的位置、强度和精细结构可以研究分子结构。因此,它是测定有机化合物分子结构的一种有力工具。

不同类型的氢核所处的化学环境不同,共振峰将分别出现在磁场的不同区域。实际上,由于磁场强度无法精确测定,故将待测氢核共振峰所在磁场与某标准物氢核共振峰所在磁场进行比较,这个相对距离叫做化学位移,并以 ppm 表示。

化学位移受多种因素的影响。如在有机化合物中,与质子相连的原子的电负性若较强,质子周围的电子云密度就比较低,抗磁屏蔽效应比较小,原子就在低场发生共振,化学位移 δ 值就大。例如,在乙烷分子中,甲基和碳相连,甲基上六个氢原子的环境相同,在 $\delta-0.85\text{ppm}$ 处出现一个单峰。在丙酮分子中,甲基上的六个氢也具有相同的环境,但是,甲基和吸电子的羰基相连,甲基上质子吸收峰向低场移动,移至 $\delta-2.1\text{ppm}$ 处,为一单峰。在甲醇分子中,甲基直接和氧相连,因此,甲基上质子吸收峰向低磁场移动更多,于 $\delta-3.5\text{ppm}$ 处出现一个单峰。见图 3-10。

此外,杂化状态与共轭效应,各向异性、旋转受阻、交换反应、氢键、溶剂和对称因素等,也影响化学位移。下面只就氢键对不同类型化合物中质子化学位移的影响,通过几个典型实例加以说明。

1. 醇

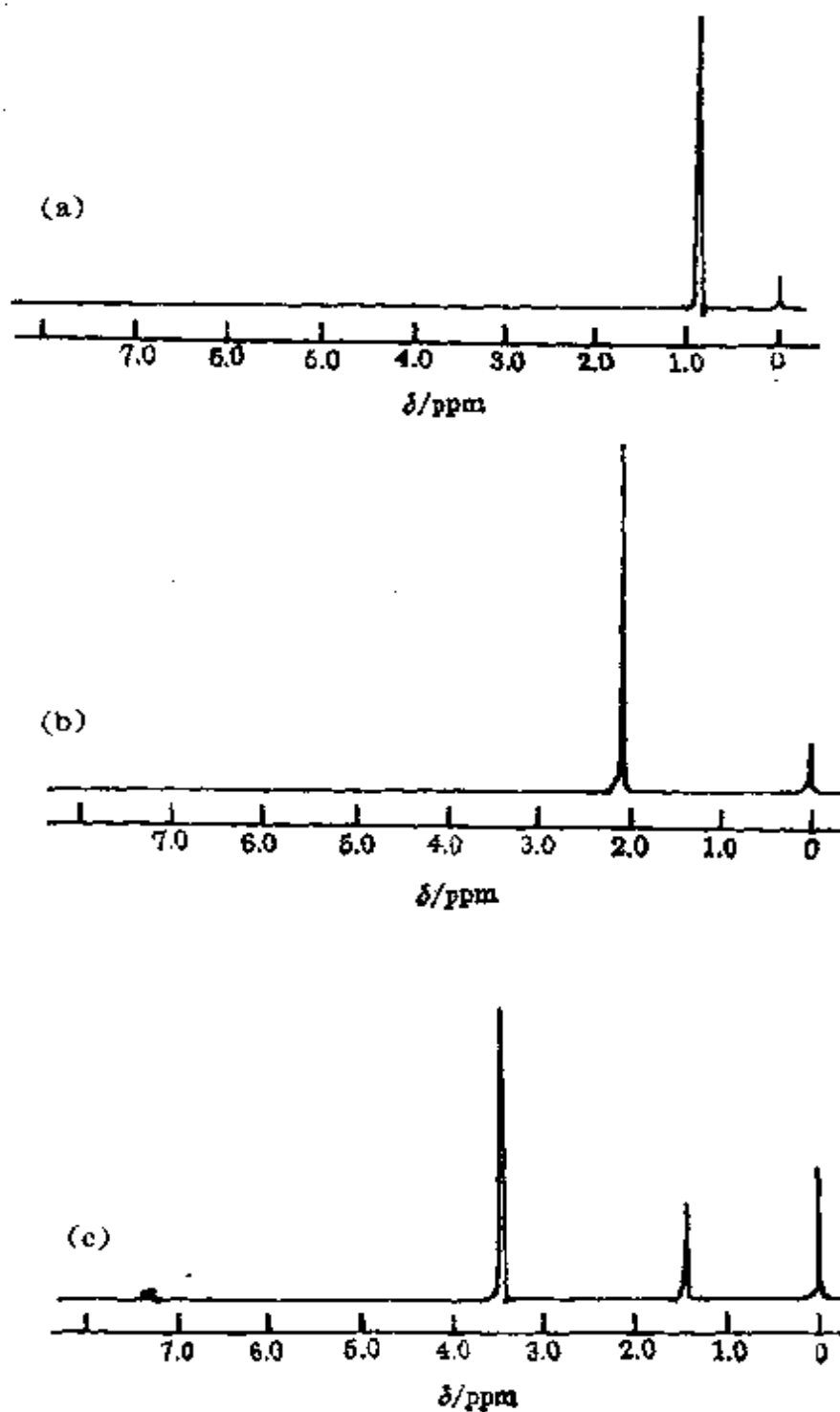


图 3—10 乙烷(a)、丙酮(b)和甲醇(c)的氢核磁共振谱图

醇能形成分子间氢键,降低了质子周围电子云密度,产生去屏蔽效应,所以形成氢键的那些质子的吸收峰向低场移动。醇浓度愈

大,分子间通过氢键缔合的程度愈大,羟基质子吸收峰向低场移动得愈多。图 3-11 是乙醇在四氯化碳溶液中不同浓度时的核磁共振谱。从图中看到,乙醇浓度愈大,羟基质子的共振吸收峰向低场移动愈明显。

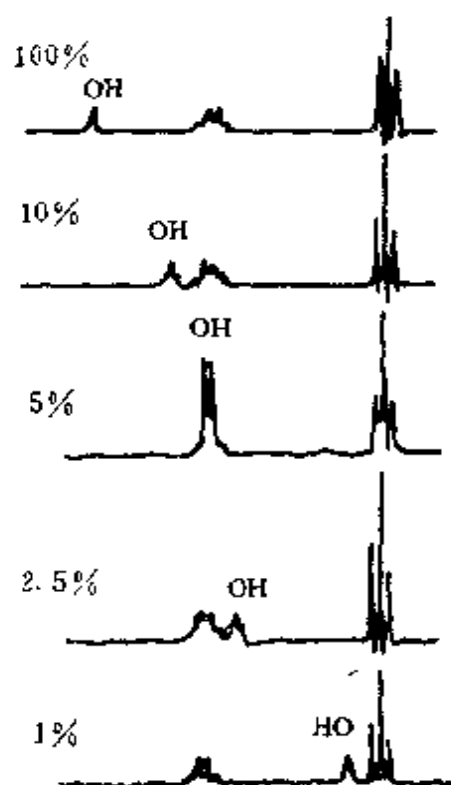
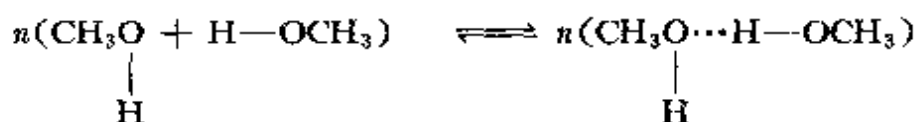


图 3-11 乙醇在四氯化碳溶剂于不同浓度时的氢核磁共振谱图

形成氢键的质子的化学位移除了与浓度有关外,还与温度有关。氢键缔合时有热量放出,故温度升高,不利于缔合,从而使缔合质子的吸收峰向高场移动。另外,常温下,醇分子间氢键很快形成,只能观察到羟基和甲基两个分立的单峰,而在低温(-40°C),分子间氢键形成很慢,可以清楚观察到羟基的四重峰和甲基的单峰,见图 3-12。



此外,溶剂的性质也影响醇分子间氢键的形成,因此羟基化学位移可以在一个很大的范围内变动,一般说来,ROH(R 为烷基)的

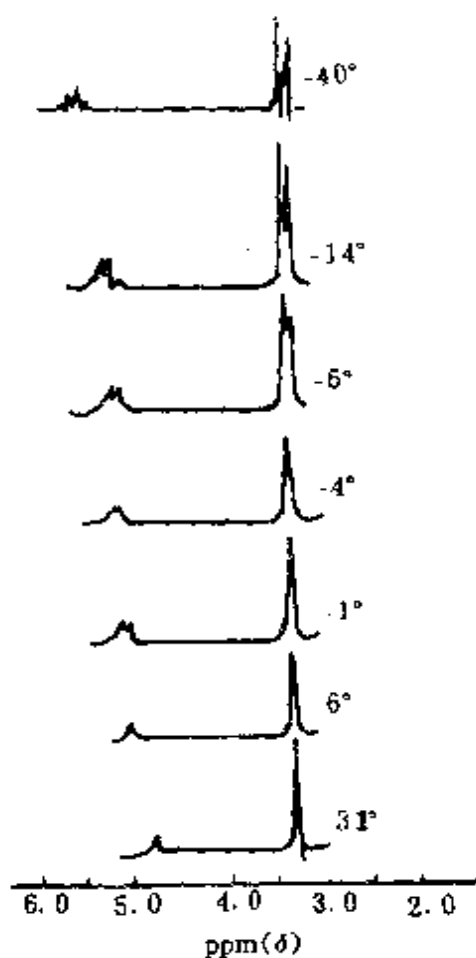
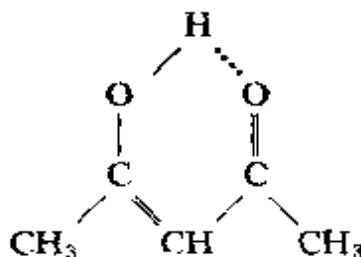


图 3-12 甲醇在不同温度下的氢核磁共振谱图

范围是 0.5~4.5ppm。同时,羟基吸收峰也是比较宽的。

醇分子内氢键也同样影响羟基氢的化学位移。1,3-戊二酮的烯醇式的羟基氢,由于形成分子内氢键,它的化学位移向低场移动更多,移至 δ -15.4ppm。



2. 酚

取代酚有可能形成分子内氢键。分子内氢键以六元环存在时比较稳定。形成氢键的质子吸收峰向低场移动许多, δ 值常大于

10, 可达 16。分子内氢键的形成几乎不受温度、浓度和溶剂的影响。在硝基苯酚的异构体中, 只有邻硝基苯酚能形成分子内氢键。因此, 邻硝基苯酚羟基中质子的共振吸收比间位和对位异构体向低场移动得多, 见图 3-13。

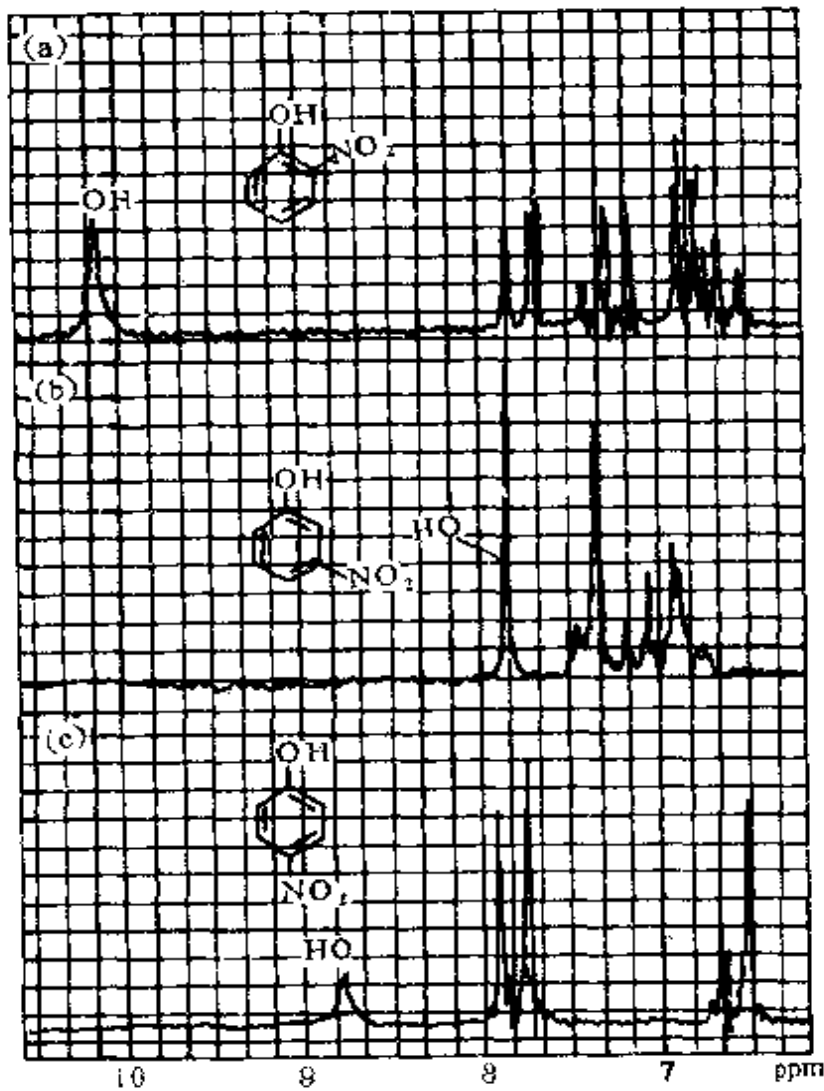
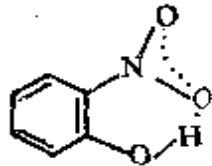


图 3-13 邻硝基苯酚(a)、间硝基苯酚(b)和对硝基苯酚(c)的氢核磁共振谱图

3. 羧酸

羧酸分子间能形成很强的氢键,甚至在极稀的非极性溶剂中,也通过氢键以二聚体的形式存在。因此,羧酸质子共振吸收出现在异常低的磁场。因稳定的二聚体占多数,氢键强度变化不大,故 δ 固定在一个比较窄的范围内(δ -10.0~ δ -13.2)。同时羧酸分子间氢键比醇分子间氢键强,羧酸质子的化学位移向低场移动比醇羟基质子向低场移动得多。图3—14是苯乙酸($C_6H_5CH_2COOH$)和苯甲醇($C_6H_5CH_2OH$)的核磁共振谱图。

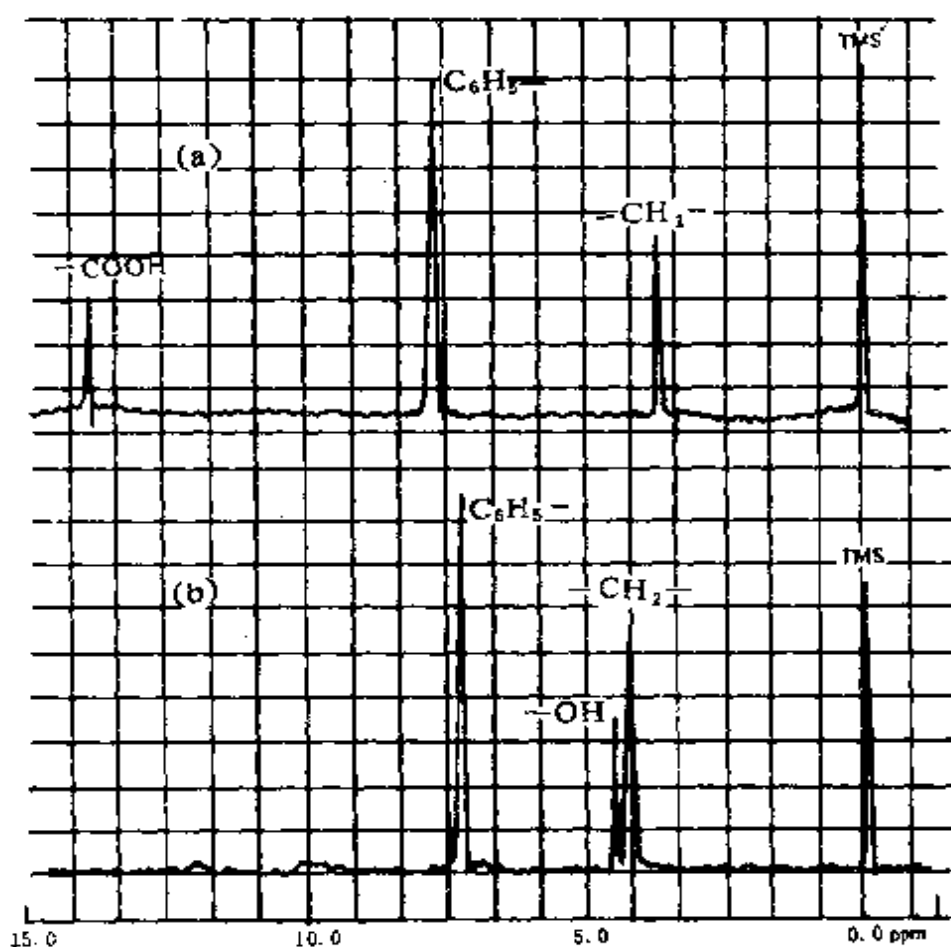


图3—14 苯乙酸(a)和苯甲醇(b)的氢核磁共振谱图

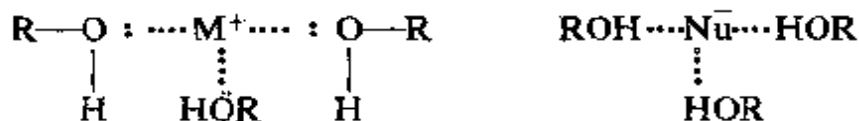
第四章 氢键对有机化学反应的影响

一、氢键对饱和碳原子上亲核取代反应的影响

在有机化学反应中,饱和碳原子上的亲核取代反应很多,范围很广,是一类非常重要的反应。因此,人们对饱和碳原子上亲核取代反应的研究也就比较深入和系统。在亲核取代反应中,影响反应的因素很多,诸如底物的结构、亲核试剂和离去基团的性质等对反应速度的影响都很大。

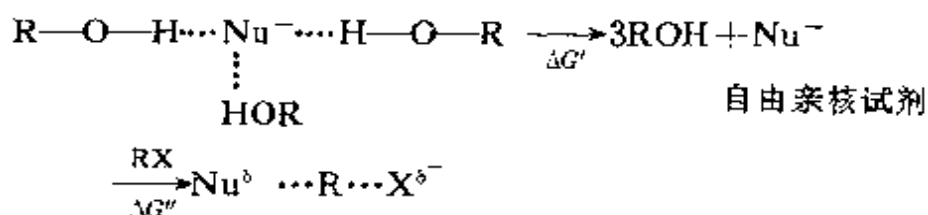
饱和碳原子上的亲核取代反应通常在液相中进行,而溶剂又常常被人们采用,因此,溶剂对于饱和碳原子上的亲核取代反应的影响是不能忽视的。

在溶液中,溶质周围被溶剂分子包围,此现象称为溶剂化。溶质可以是分子或离子。离子与溶剂分子的作用力较强,溶剂化程度较大。质子溶剂如醇能够与正离子或负离子络合。其羟基氧原子的功能像 Lewis 碱能够络合正离子,而羟基中的氢原子则通过氢键与负离子络合。



通过未共用电子对溶剂化正离子 通过氢键溶剂化负离子

当亲核取代反应在质子溶剂中进行时,亲核试剂通过氢键溶剂化。如果亲核试剂与底物生成新键,至少亲核试剂周围的溶剂分子必须除去。断裂溶剂生成的氢键所必需的能量,将是获得反应过渡态所需能量的一部分。



所需总能量 $\Delta G = \Delta G' + \Delta G''$

因此,若亲核试剂与溶剂生成氢键,反应时所需的能量就高。

二甲基亚砷(DMSO)、二甲基甲酰胺(DMF)和六甲基磷三酰胺(HMPT)是极性非质子溶剂,它们可以溶解有机化合物和许多无机盐。但它们不能和负离子生成氢键。在这些溶剂中,亲核试剂很少被溶剂化,而是处于“自由”状态。

从以上讨论可知,饱和碳原子上的亲核取代反应在溶剂中进行时,不同的溶剂将对反应产生不同的影响。这里并不全面论述影响亲核取代反应的所有因素,仅就溶剂通过氢键对反应所产生的影响进行讨论,以便从中了解氢键对反应所起的重要作用。

1. 氢键对负离子亲核活性的影响

在饱和碳原子上的亲核取代反应中,亲核试剂提供一对电子与底物的中心原子成键。亲核试剂的给电子能力愈强,亲核性愈强。亲核试剂的亲核性由它的碱性和可极化性决定。碱性受溶剂影响较大,可极化性受溶剂影响较小。

亲核取代反应在溶剂中进行时,亲核试剂被溶剂化。如果一个负离子溶剂化前后的电荷分布不同,则其稳定性不同,因此被溶剂化的难易程度也就不同。一个负离子溶剂化后比溶剂化前电荷分散程度较大时,则该负离子溶剂化后比溶剂化前稳定,这样的负离子容易被溶剂化。一个负离子溶剂化前后的电荷分散程度变化不大时,其溶剂化前后的稳定性差别不大,这样的负离子则较难溶剂化。

在质子溶剂如水、醇、酚和羧酸等中,体积小、电荷密度大的负离子如 F^- 、 OH^- 等,它们是强的氢键接受体,通过与质子溶剂形成氢键,使表面电荷得到较大分散而被强烈溶剂化。体积大、电荷密

度小(电荷分散)的负离子如 SCN^- 、 I^- 等,与质子溶剂形成氢键的能力减弱,被质子溶剂难以溶剂化。因此,质子溶剂使体积小电荷密度大的负离子亲核性降低,而对体积大、电荷密度小的负离子影响不大。例如,在甲醇中,卤负离子亲核活性顺序是:

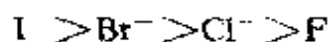
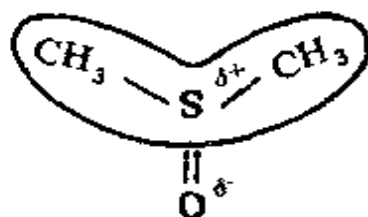


表 4-1 还列举了一些负离子在双分子亲核取代反应中于质子溶剂中的亲核活性顺序。

极性非质子溶剂如丙酮、乙腈、二甲基甲酰胺、二甲基亚砜、六甲基磷三酰胺、硝基苯、硝基甲烷等,它们不能和负离子通过形成氢键而溶剂化负离子。这是负离子在这些溶剂中亲核活性比在质子溶剂中强的一个原因。另一个原因是:由于极性非质子溶剂的偶极正端(带有部分正电荷的一端)藏于分子内部,偶极负端(带有部分负电荷的一端)露于分子外部:



露于分子外部的负端可以和正离子形成离子-偶极键。溶剂化正离子和与正离子相结合的负离子便“裸露”出来。因此,在极性非质子溶剂中,负离子的亲核活性不但比在质子溶剂中强,而且是体积小电荷密度大的负离子(给电子能力强)亲核活性强。例如,在丙酮中,卤负离子亲核活性顺序是:



这与在质子溶剂中的顺序恰好相反。表 4-1 还列举了在双分子反应中,一些负离子在极性非质子溶剂中亲核活性顺序。

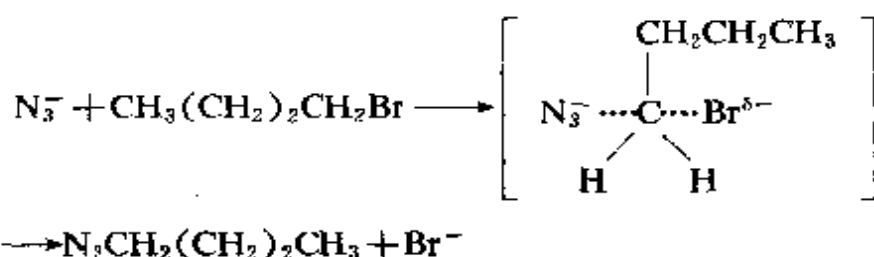
表 4—1 双分子反应中的一些负离子在不同溶剂中的亲核活性

反 应	溶 剂	温度 (°C)	活 性 顺 序
$\text{CH}_3\text{I} + \text{CH}_3\text{X}$	CH_3OH	25	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^- > \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \gg \text{I}^- > \text{SCN}^-$ $\approx \text{CN}^- > \text{CH}_3\text{O}^- > \text{Br}^- > \text{N}_3^-$ $> \text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{CO}_2^- > \text{F}^-$
$\text{CH}_3\text{OTs} + \text{CH}_3\text{X}$	CH_3OH	25	$\text{C}_6\text{H}_5\text{S}^- > \text{CH}_3\text{O}^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ $> \text{Br}^- > \text{Cl}^-$
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OBs} +$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{X}^-$	$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	0	$\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs} +$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{X}^-$	CH_3COCH_3	25	$\text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTs} +$ $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+\text{X}^-$	CH_3SOCH_3	25	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} > \text{HO}^- \approx \text{CH}_3\text{O}^- > \text{F}^- >$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^- > \text{N}_3^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- >$ $\text{I}^- > \text{SCN}^-$
$\text{CH}_3\text{Br} + \text{X}^-$	气相		$\text{HO}^- > \text{CH}_3\text{O}^- \approx \text{F}^- > \text{CH}_3\text{S}^- \gg$ $\text{CN}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$

2. 氢键对亲核取代反应速度的影响

(A) 氢键对双分子亲核取代反应速度的影响

以负离子为亲核试剂的饱和碳原子上的双分子取代反应,在极性非质子溶剂中反应比在质子溶剂中快,这是由于负离子的亲核活性在极性非质子溶剂中比在质子溶剂中强的缘故。例如,正丁基溴与叠氮负离子的反应:



在极性非质子溶剂如二甲基亚砜中进行时,与在极性质子溶剂如甲醇中进行时相比,前者的反应速度约是后者的 1300 倍。其它极性非质子溶剂如二甲基甲酰胺等也加速了反应。

溶剂	CH ₃ OH	CH ₃ SOCH ₃	H ₂ CN(CH ₃) ₂	CH ₃ CN	[(CH ₃) ₂ N] ₃ PO
相对反应速度	1	1300	2800	5000	200,000

以负离子为亲核试剂的饱和碳原子上的双分子取代反应，不但在质子溶剂中进行时比在极性非质子溶剂中慢，甚至向极性非质子溶剂中加入少量的质子溶剂，也能使反应速度明显降低。苯甲基碘与同位素标记的碘化钠在丙酮溶剂中反应时，加入质子溶剂水或苯酚，反应速度急速下降就是一例，如图 4—1 所示。

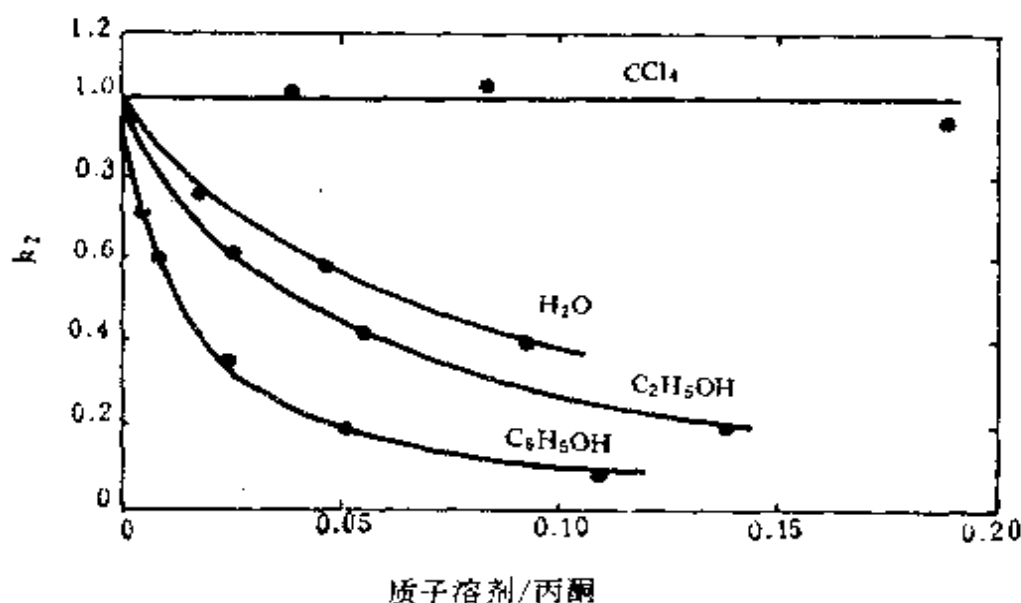
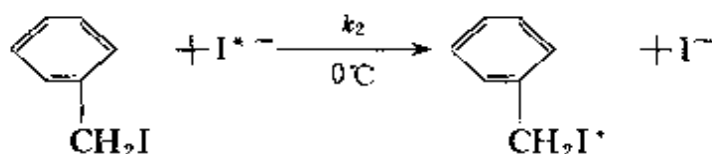
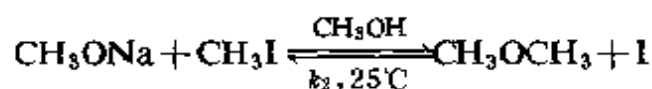


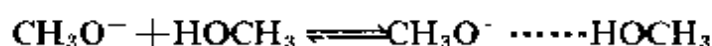
图 4—1 质子溶剂/丙酮对 S_N2 反应速度的影响

相反，向质子溶剂（如甲醇）中加入非质子溶剂（如二氧六环），则使双分子取代的反应速度增加。

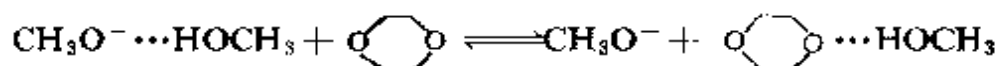


二氧六环含量(V%):	0	20	40	60
相对反应速度:	1	1.9	3.4	5.0

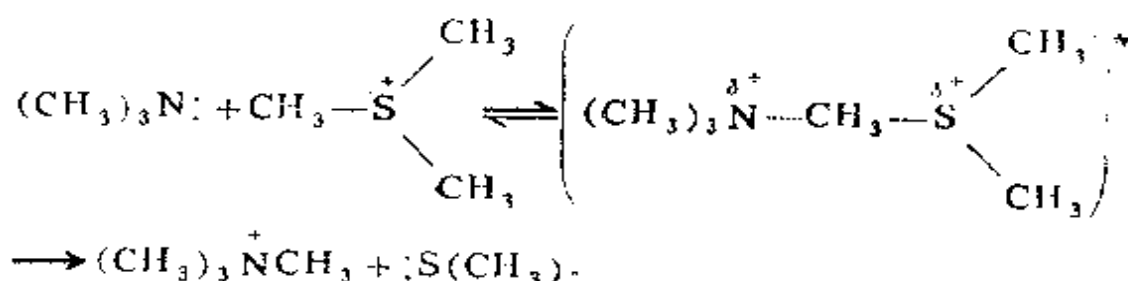
反应速度增加是因为在甲醇溶液中反应时，甲醇和亲核试剂甲氧基负离子通过氢键缔合：



加入二氧六环时,二氧六环和甲醇之间的缔合使甲醇和甲氧基负离子之间的缔合作用减弱,使溶液中有更多的“自由”亲核试剂——甲氧基负离子。



当亲核试剂不是负离子而是中性化合物时,若质子溶剂能与之形成氢键,则此反应在质子溶剂中也比在极性非质子溶剂中反应速度慢。例如,三甲胺和三甲基硫离子之间的反应:



在质子溶剂醇或水中,比在极性非质子溶剂硝基甲烷中反应速度慢许多。

溶 剂	H ₂ O	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ NO ₂
相对反 应速度	1	6	10	119

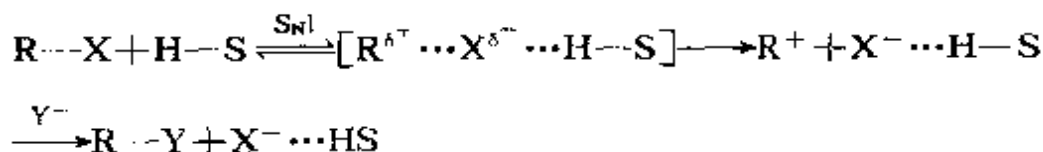
综上所述,极性非质子溶剂使双分子亲核取代反应速度增加,因此,极性非质子溶剂愈来愈受到人们的重视,成为加速反应所采用的一个重要手段。另外,极性非质子溶剂还有多种适应性等优点。如 Williamson 合成醚的反应,在极性非质子溶剂中反应时还可提高收率,缩短反应时间,甚至还可使不活泼的芳基卤的亲核取代反应得以实现。例如,在二甲基亚砷中,于室温下,溴苯和叔丁氧基负离子反应不但生成苯叔丁醚,而且收率高达 86%。

极性非质子溶剂为双分子亲核取代反应的介质时,需要考虑的一个问题是,一些小的亲核试剂的负离子如 F⁻、HO⁻、CN⁻ 等,

虽然在极性非质子溶剂中反应活性非常大,可是含有这些负离子的盐如 KF、KOH、CH₃ONa 和 CH₃COONa 等,难以溶解在这些溶剂中,影响了反应的进行。为此常采用质子-极性非质子混合溶剂,尤其是二甲基亚砜与水或醇组成的混合溶剂更常用,如二甲基亚砜-水、二甲基亚砜-甲醇。混合溶剂中既含有能溶剂化正负离子的水或甲醇(能适当溶解亲核试剂如 KF、KOH 等),又含有能加速反应的极性非质子溶剂,因此,双分子亲核取代反应在质子-极性非质子溶剂中比在纯非质子溶剂中快,这种混合溶剂已成为重要的一类溶剂。

(B) 氢键对单分子亲核取代反应速度的影响

在饱和碳原子上的单分子亲核取代反应中,极性键愈容易断裂,反应速度愈快。质子溶剂(H—S)通过与离去基团形成氢键,有利于极性键的离子化。另外,离去基团离去后生成的负离子,又因与质子溶剂形成氢键被溶剂化,使负离子得以稳定。因此,极性质子溶剂能提高单分子亲核取代反应的速度。



考察对甲基苯磺酸(2-甲基-2-对甲氧基苯基)丙酯的溶剂分解反应(见下页图)。

此反应在质子溶剂乙酸中比在非质子溶剂二甲基亚砜中约快 9 倍,比在四氢呋喃中约快 2×10^4 倍。由此可见,质子溶剂与离去基团形成的氢键对反应速度的影响是多么显著。表 4—2 列出了在不同溶剂中,对甲基苯磺酸(2-甲基-2-对甲氧基苯基)丙酯的溶剂分解反应的相对反应速度。

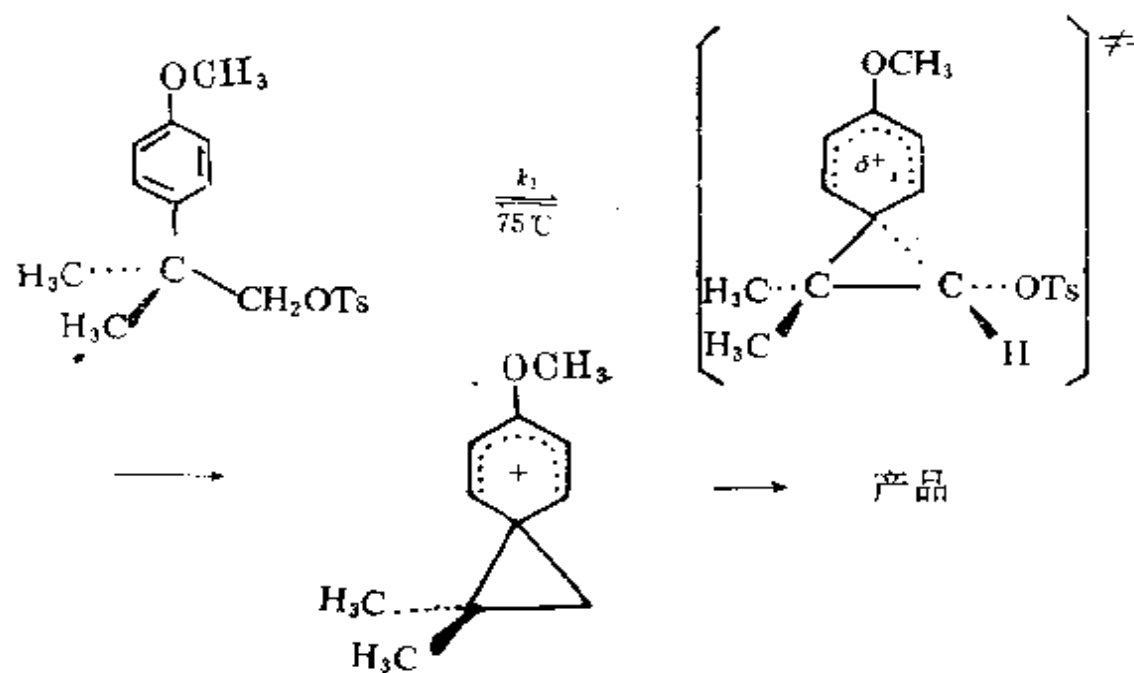
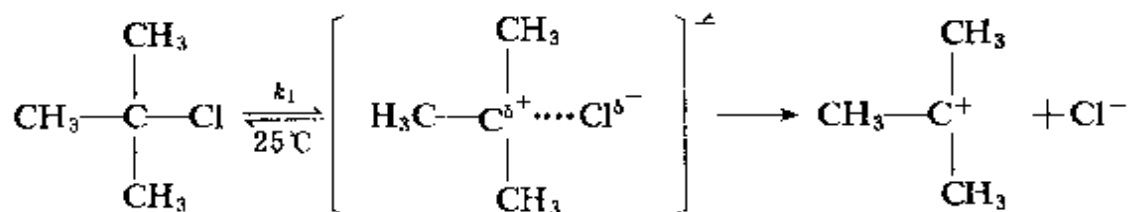


表 4—2 对甲苯磺酸丙酯在不同溶剂中
溶剂分解反应的相对速度

溶 剂	相对反应速度
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	1
$(\text{CH}_2)_4\text{O}$	17
CH_3COCH_3	169
$\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$	980
CH_3SOCH_3	3600
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1.2×10^4
CH_3OH	3.2×10^4
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$	3.3×10^4
H_2O	1.3×10^6
HCO_2H	5.1×10^6

同理,质子溶剂也能加速叔丁基氯的溶剂分解反应:

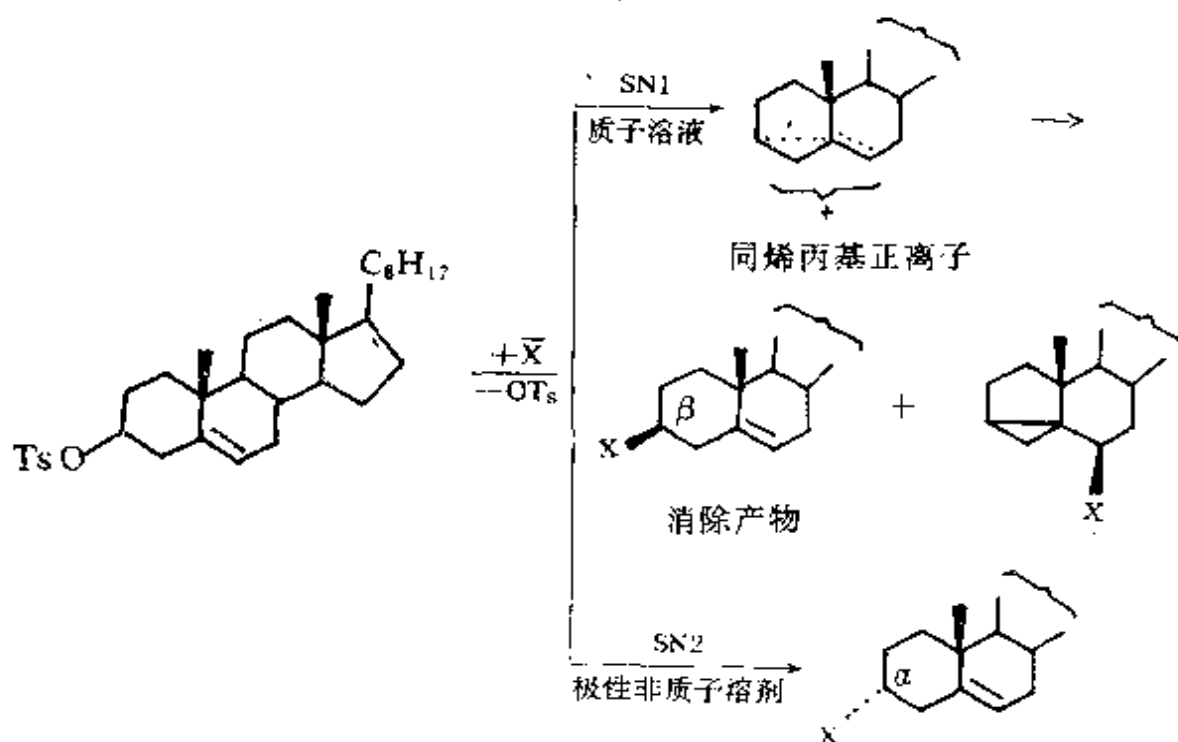


溶 剂	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	HCONH ₂	HCO ₂ H	H ₂ O
相对反 应速度	1	19	430	12200	335000

因为质子溶剂能加速上述的单分子亲核取代反应,故一般说来,卤代烷和磺酸酯的单分子亲核取代反应通常在质子溶剂如水、醇、羧酸或者是在含水、醇或羧酸的混合溶剂中进行。

3. 氢键对亲核取代反应历程和立体化学的影响

在饱和碳原子上的亲核取代反应中,对于某些反应,如在手性碳原子上进行的亲核取代反应,溶剂不同,反应历程不同,产物的立体化学结构是不一样的。在极性非质子溶剂如二甲基亚砜和二甲基甲酰胺中,胆甾醇的对甲苯磺酸酯的亲核取代反应生成构型反转的 3 α -衍生物;在质子溶剂如甲醇和 N-甲基甲酰胺中,则产生 3 β 和 3,5-环-6 β -衍生物。

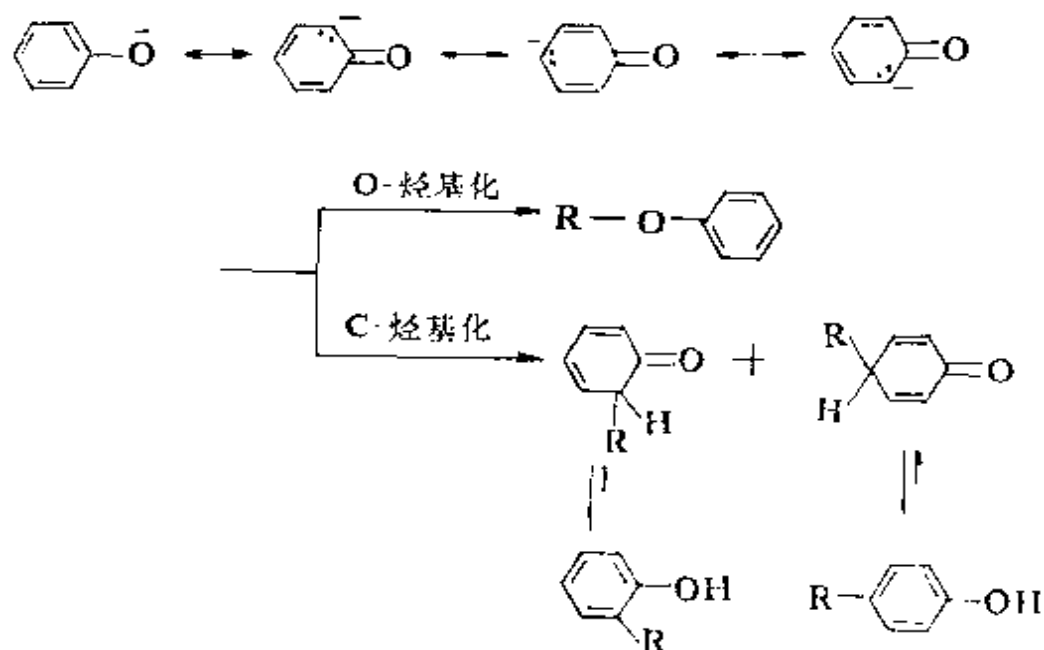


亲核试剂在极性非质子溶剂中的亲核性比在质子溶剂中的

强。亲核试剂的亲核性愈强,愈易发生双分子亲核取代反应。故在极性非质子溶剂中,胆甾醇的对甲苯磺酸酯的亲核取代反应主要按双分子亲核取代历程进行,产生构型反转的产物—— 3α 衍生物。而质子溶剂能加速单分子亲核取代反应,因此在甲醇和 N-甲基甲酰胺等质子溶剂中,胆甾醇的对甲苯磺酸酯主要按单分子亲核取代历程进行,经过同烯丙基正离子,生成 3β 和 3,5-环- 6β -衍生物。

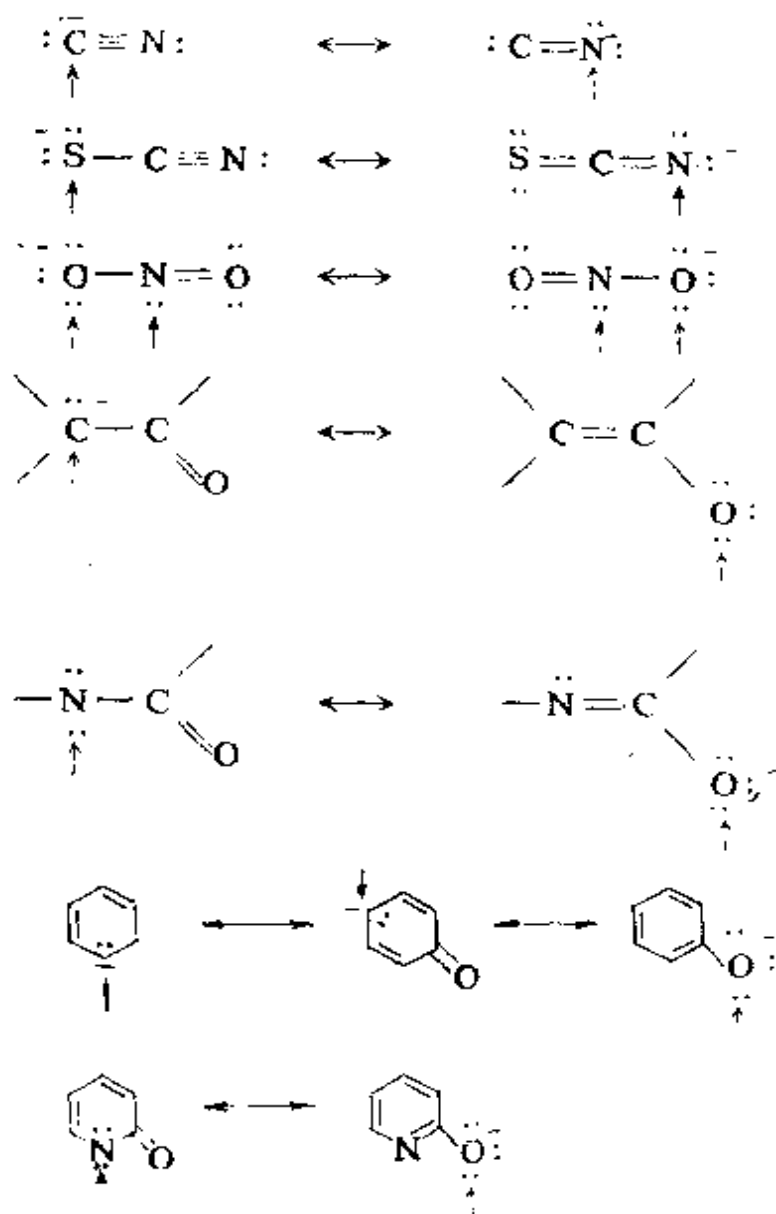
4. 氢键对两可负离子反应活性的影响

如果亲核试剂的负离子至少具有两个活性中心时,它们发生反应时,往往生成两种或两种以上的产物。例如,苯氧负离子,由于分子中氧负离子的 p -轨道和苯环共轭,苯环上的三个碳原子都具有部分负电荷,当其进行烃基化反应时,反应可以发生在氧上,称为 O-烃基化;反应也可发生在碳上,称为 C-烃基化。



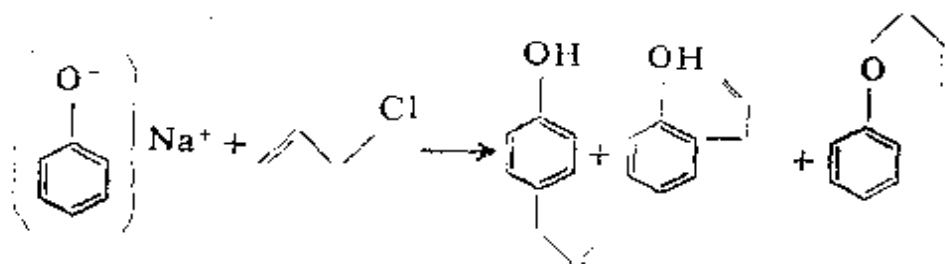
这种类型的负离子称为两可负离子。

两可负离子的例子还很多。例如 1,3-二羰基化合物的烯醇盐、氰化物、硫氰化物、硝基化合物、亚硝酸盐、羧酸酰胺、芳香杂环化合物(吡咯、羟基吡啶、羟基嘧啶)等负离子,如下所示,其中箭头指的是与亲核试剂反应的位置。



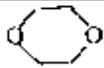
两可负离子发生亲核取代反应时,产物的组成受多种因素影响,本节只讨论溶剂通过氢键对典型的两可负离子反应的影响。

苯氧负离子与烃基化试剂反应时,随溶剂不同,C-烃基化和O-烃基化产物的比例不同。若溶剂为质子溶剂时,则溶剂优先与电负性较大(电子云密度较大)的氧负离子形成氢键。通过氢键溶剂化的氧负离子不再是烃基化反应的反应中心,未通过氢键溶剂化的具有部分负电荷的苯环上的碳原子则成为反应中心,与烃基化试剂反应,主要产生C-烃基化产物。若溶剂为极性非质子溶剂,溶剂不但不与负离子形成氢键,而且它们的偶极负端还能很好地与正离子络合,使负离子“裸露”出来。此时电负性大的氧负离子成为反应中心,O-烃基化产物是主要的。例如,苯酚钠与烯丙基氯的反应:



在质子溶剂三氟乙酸和苯酚中,主要生成C-烃基化产物,产率分别是42%和78%;因为这类溶剂能与酚氧负离子形成强的氢键。在极性非质子溶剂二甲基甲酰胺中,则生成100%的O-烃基化产物,见表4-3。

表4-3 苯酚钠与烯丙基氯在室温于不同溶剂中反应时,
O/C 烃基化产物的比例

溶 剂	O-烃基化(%)	C-烃基化(%)
	100	0
HCON(CH ₃) ₂	100	0
(CH ₂) ₄ O	96	0
H ₂ O	49	41
CF ₃ CO ₂ H	37	42
C ₆ H ₅ OH	22	78

同理,在 β -萘酚钠与溴化苄的反应中,也是质子溶剂有利于 C-烃基化反应,非质子溶剂使 O-烃基化产物为主。具体数据列于表 4-4 中。

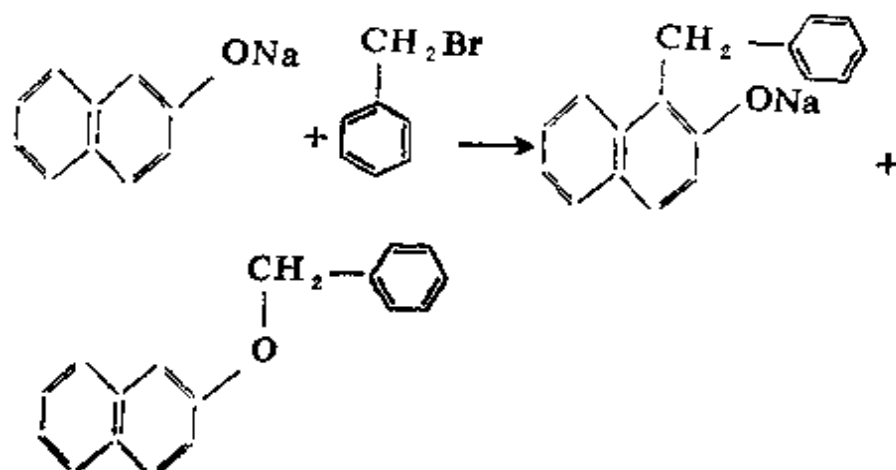


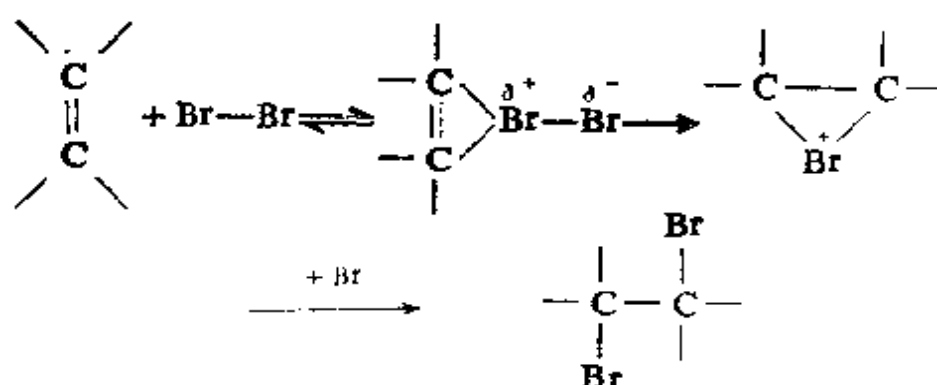
表 4-4 β -萘酚钠与溴化苄在不同溶剂中于室温反应时,
O/C 烃基化产物的比率

溶 剂	O-烃基化(%)	C-烃基化(%)
HCON(CH ₃) ₂	97	0
CH ₃ SOCH ₃	95	0
CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OCH ₃	70	22
(CH ₂) ₄ O	65	36
CH ₃ OH	57	34
CH ₃ CH ₂ OH	52	28
H ₂ O	10	84
CF ₃ CH ₂ OH	7	85

二、氢键对亲电加成反应的影响

1. 烯烃与溴的加成反应

烯烃与溴进行亲电加成反应,生成溴鎓离子中间体,加成是有立体选择性的——反式加成。



反式加成已被立体化学结果证实。另外，取代的烯烃与溴加成的反应活性也证实了以上历程。图 4—2 表示了取代的乙烯与溴在水-甲醇中加成的相对活性。从图 4—2 中看出，加成速度只取决于双键碳原子上所连接的烷基数目，而不取决于烷基所在双键碳原子的位置。如在 2-丁烯和异丁烯中，都有二个甲基连到双键碳原子上，尽管它们连接的位置不同，但却具有相同的活性。这与烯烃在酸性条件下与水加成时的活性顺序有差别。异丁烯与水在酸性条件下加成比 2-丁烯快 800 倍，是由于烯烃与水在酸性条件下的加

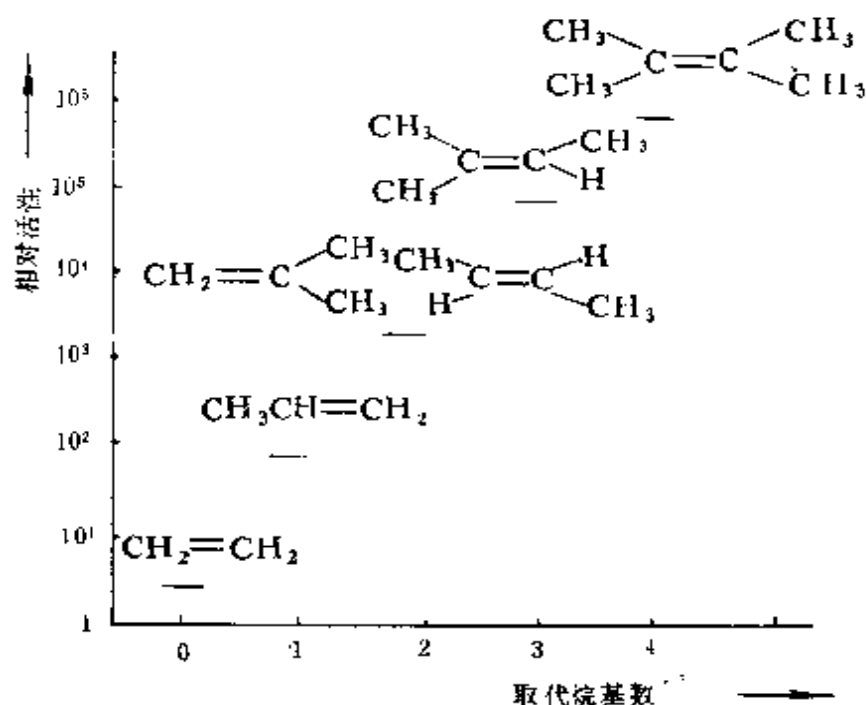
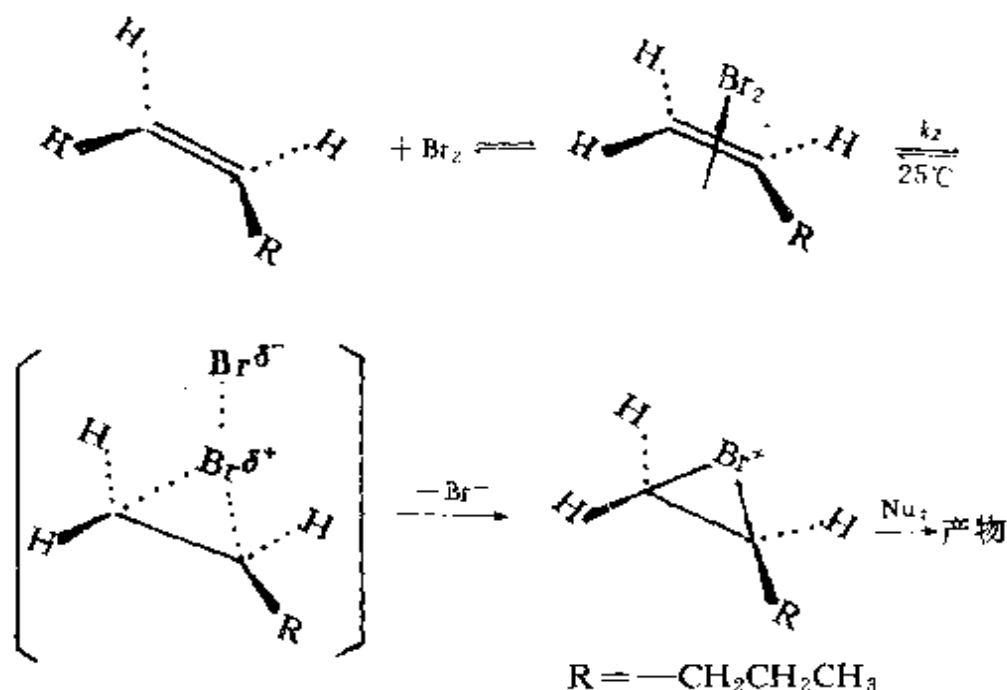


图 4 2 取代的乙烯与溴在水-甲醇中加成时的相对活性

成经过了碳正离子中间体历程, 异丁烯生成了稳定的叔碳正离子, 2-丁烯生成了稳定性较小的仲碳正离子的原因。

溶剂强烈影响烯烃与溴的加成反应速度。例如 1-戊烯与溴的加成反应:



在质子溶剂如水中反应时, 水与络合物的负离子部分通过形成氢键而使其强烈溶剂化, 从而稳定了络合物, 极大地提高了反应速度。1-戊烯与溴在水中的反应速度是在 1,4-二氧六环中的 10^{10} 倍。其它质子溶剂如甲醇和乙酸也能极大地提高反应速度, 参见表 4-5 的数据。

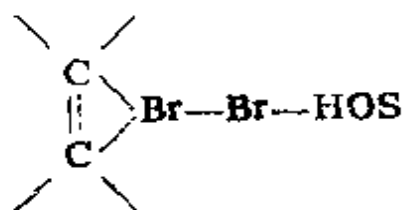

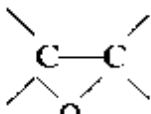


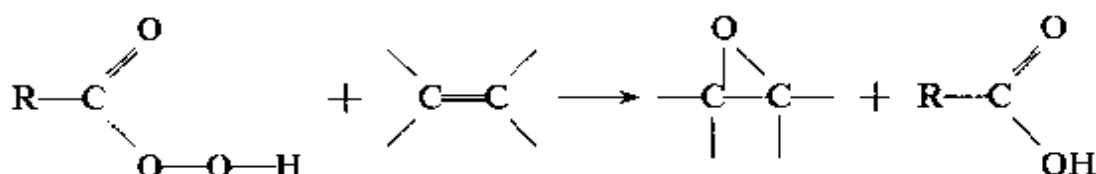
表 4—5 1-戊烯与溴在不同溶剂中的相对反应速度

溶 剂	相对反应速度
CCl ₄	1
	51
CH ₃ CO ₂ H	4860
CH ₃ OH	1.6 × 10 ⁵
H ₂ O	1.1 × 10 ¹⁰

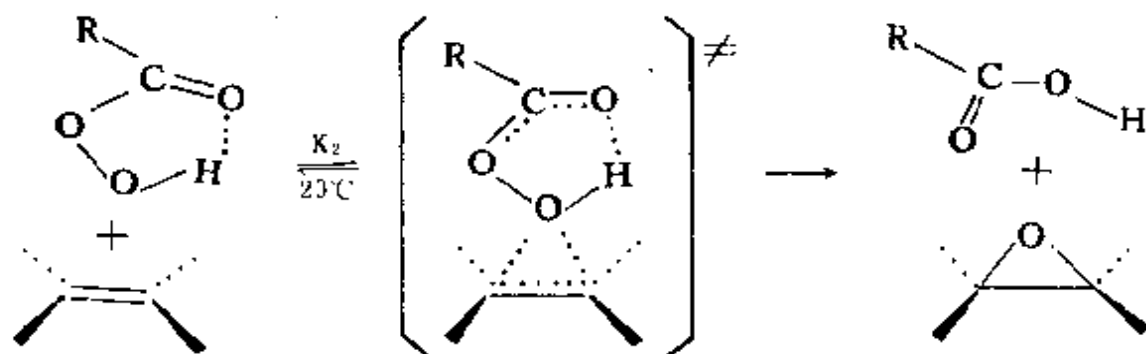
2. 烯烃环氧化反应

环氧化物是分子中含有  官能团的一类化合物。其制

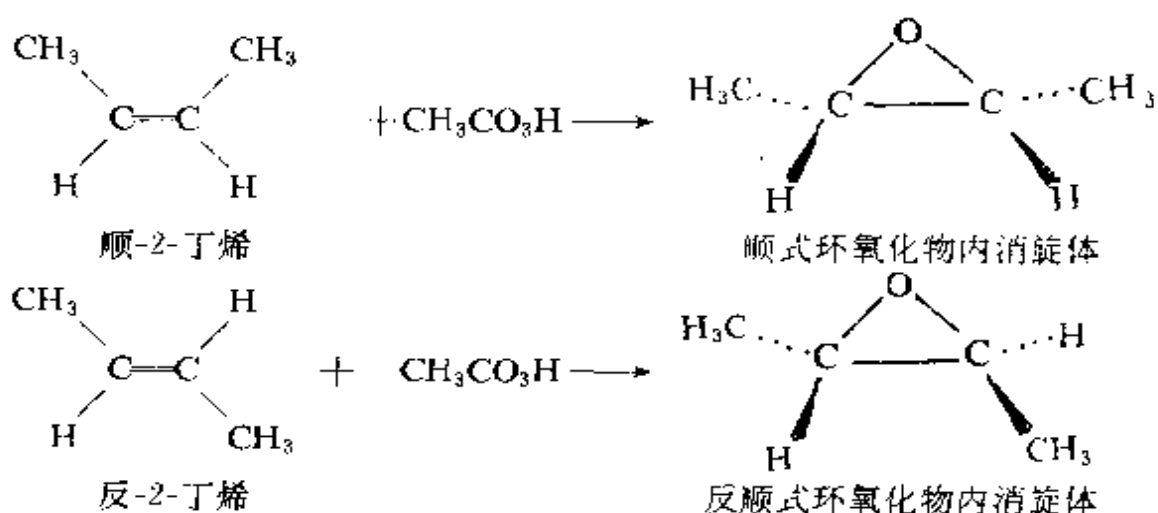
备方法很多,由烯烃与过氧酸反应,是制备环氧化物最方便和最广泛应用的方法。



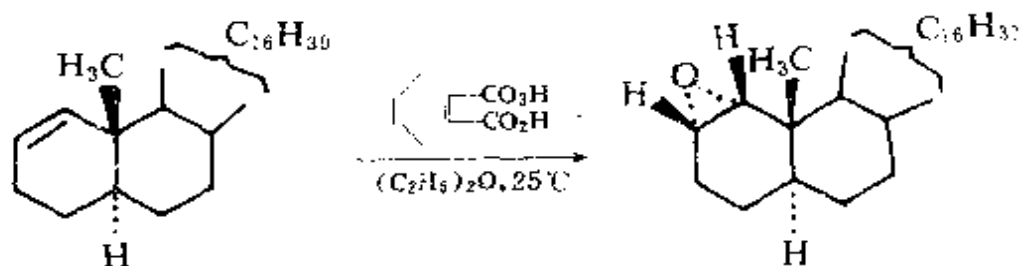
关于环氧化反应历程的解释还不完全一致,通常认为是经过 1,1-加成历程完成的。



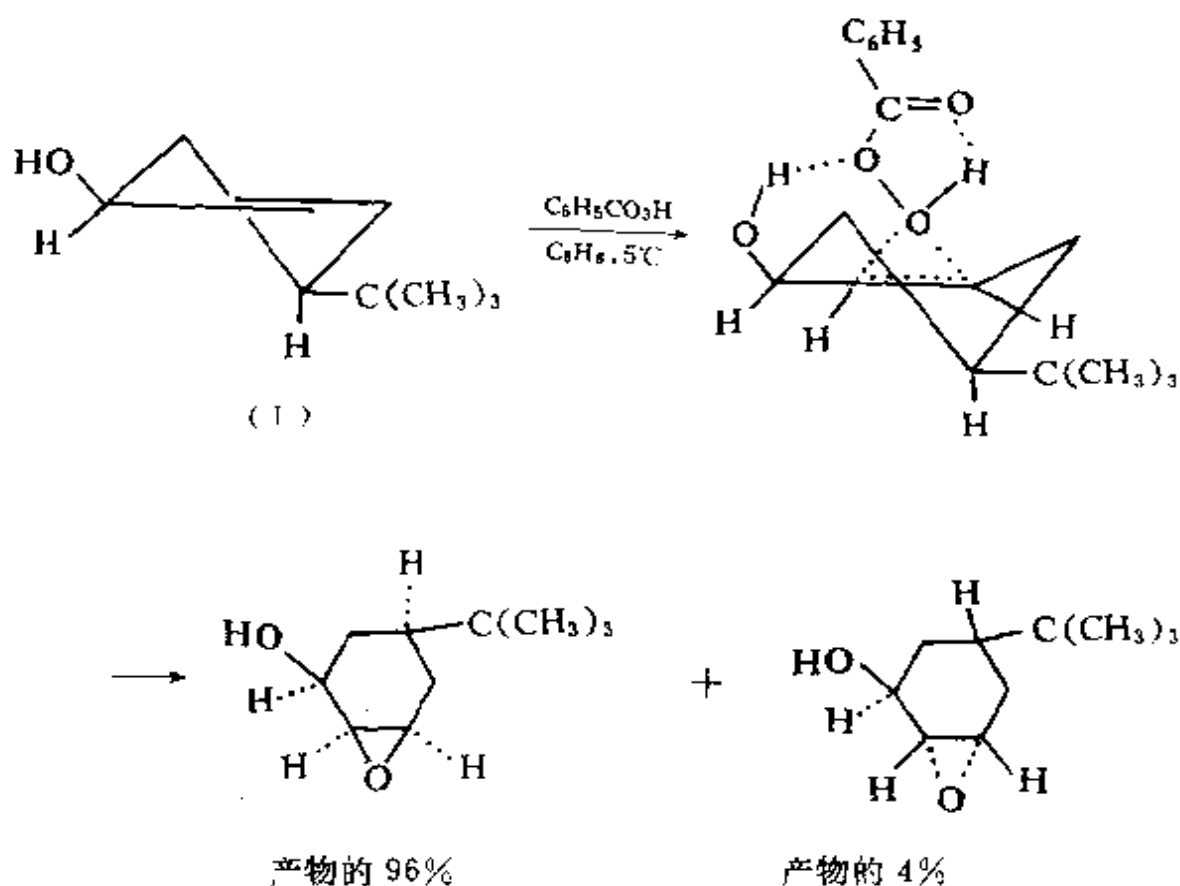
反应时,环氧化物的两个碳氧键同时形成,产物保持原来烯烃的构型。这已被许多事实所证实。例如,过氧乙酸与顺-2-丁烯反应,生成顺式过氧化物;与反-2-丁烯反应,生成反式过氧化物。在这些反应中,由没有手性中心的反应物产生了具有两个手性中心的产物。



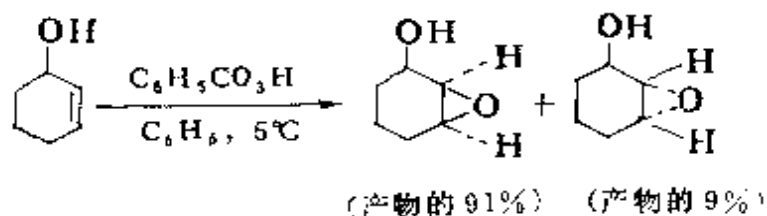
烯烃与过氧酸反应时,烯烃的空间阻碍决定了过氧酸的进攻方向。一般情况是过氧酸往往从空间阻碍较小的一侧进攻烯烃,生成相应的环氧化物。



但是,当烯烃的分子中含有能与过氧酸分子形成氢键的基团时,烯烃的空间位阻对过氧酸的进攻方向有时就不起决定性作用了。例如,化合物(I)中含有羟基(过氧酸可选择性的氧化碳碳双键),过氧酸从羟基一侧进攻时受到叔丁基阻碍,但是羟基和过氧酸能形成氢键,氢键的作用超过了叔丁基的空间阻碍作用,过氧酸是从羟基一侧进攻,生成氧环和羟基在同一侧的产物为主要产物。



与上例相似, 2-环己烯-1-醇的环氧化反应, 过氧化苯甲酸也不是从空间阻碍较小的一边进攻碳碳双键。由于 2-环己烯-1-醇分子中的羟基与过氧化苯甲酸通过氢键缔合在一起, 因而反应发生在占有取代基的分子一边:

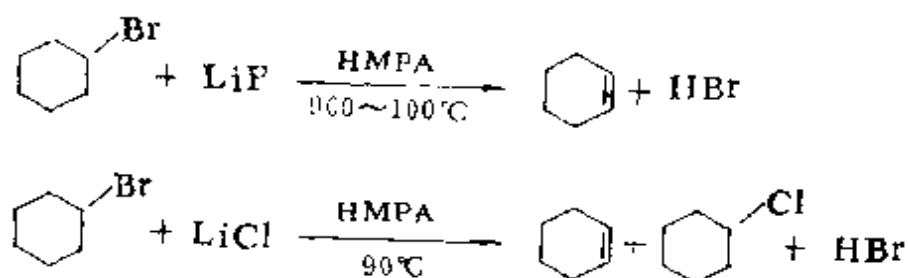


三、氢键对双分子消除反应的影响

在卤代烃的双分子消除反应中, 试剂的碱性强、浓度大均能加

速消除反应速度。溶剂对碱性的影响与对亲核性的影响相似。质子溶剂能与碱性试剂形成氢键,碱性减弱,反应速度降低。在非质子溶剂中,碱性试剂是“自由的”,碱性强,反应速度增加。例如,异丙基溴在甲氧基负离子作用下,脱溴化氢生成丙烯的反应,在非质子溶剂二甲基亚砷中的反应速度是在质子溶剂甲醇中的 10^3 倍。

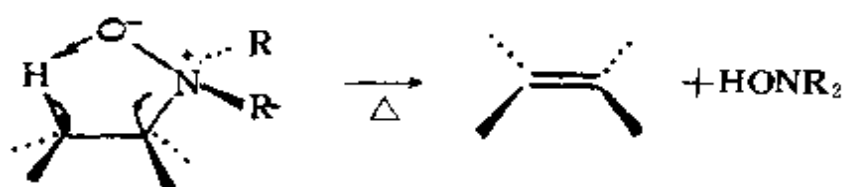
在极性非质子溶剂中,卤负离子强的碱性使其成为好的脱卤化氢的试剂。例如,在六甲基磷酰三胺(HMPA)中,溴代环己烷脱溴化氢的试剂就是卤负离子。



极性非质子溶剂通过其偶极负端与Li的偶极相互作用而溶剂化Li,使与之相结合的 F^- 和 Cl^- 处于“裸露状态”,碱性很强,消除反应很容易进行;同时消除反应产生的溴化氢因与 F^- 或 Cl^- 形成氢键而不与产生的烯烃发生加成反应,致使消除反应不必再加碱中和生成的溴化氢,反应就很容易进行。

氧化胺的消除反应是氮上的氧原子夺取分子内的氢,消除

$\text{HO}-\text{N}$,产生烯烃。



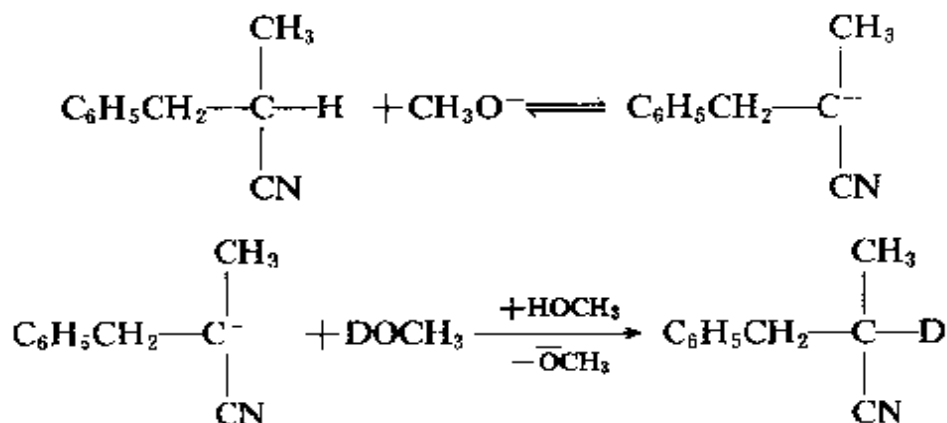
反应在质子溶剂中进行时,溶剂与氧化胺分子中的氧原子形成氢键,阻止了氧进攻同分子中的氢原子,使消除反应难以完成。只有提高反应温度以破坏质子溶剂与氧形成的氢键,消除反应才能顺

利完成。所以氧化胺在质子溶剂中的消除反应需要 120~150℃ 的高温；当用二甲基亚砜非质子溶剂时，由于它不与氧化胺分子中的氧原子形成氢键，反应在室温即可完成。

四、氢键在碱催化反应中的作用

在极性非质子溶剂中，负离子的碱性比在质子溶剂中强，这一点在有机合成上对考虑弱酸性 C—H、O—H 和 N—H 键的活化是非常有用的。广泛应用的碱性催化剂是二甲基亚砜中的烷氧基钾。制备这种催化剂一般是通过滴加二甲基亚砜到醇的碱金属氢氧化物或氢氧化四烷基胺中。举例说明如下：

在 $\text{CH}_3\text{OK}/\text{CH}_3\text{OH}$ 存在下，光学活性的 2-甲基-3-苯基丙腈发生同位素交换反应和外消旋化。反应是被 CH_3O^- 碱催化的。



溶剂是甲醇-二甲基亚砜。其中，甲醇与甲氧基负离子形成氢键，甲氧基负离子碱性减低。当溶剂中极性非质子溶剂二甲基亚砜含量增加时，不仅使甲醇含量减少，而且二甲基亚砜通过与甲醇形成氢键减弱了甲氧基负离子与甲醇形成的氢键，使甲氧基负离子“裸露”出来，碱性增强，反应速度增加。通过二甲基亚砜完全取代甲醇，其速度增加到 5×10^7 ，参见表 4—6。

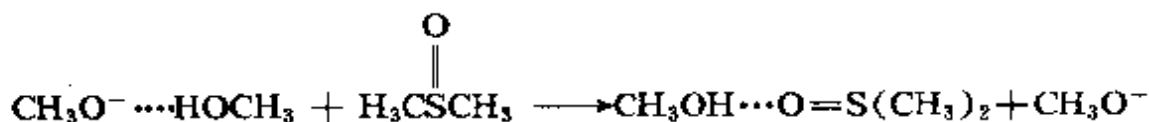
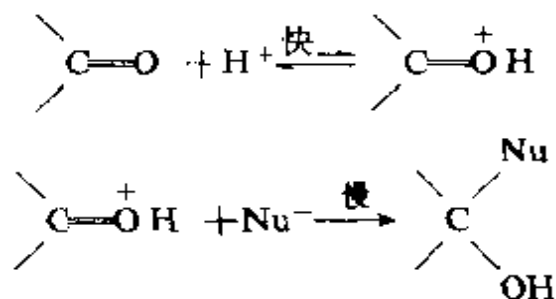


表 4-6 2-甲基-3-苯基丙腈在不同溶剂中的外消旋化速度

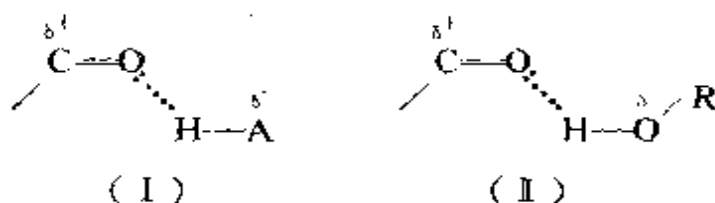
溶剂 CH ₃ OH/CH ₃ SOCH ₃ CH ₃ SOCH ₃ % (质量)	相对反应速度(25℃)
0	1
25	32
50	160
76	4900
90	1.3 × 10 ⁵
98.5	5.0 × 10 ⁷
100	10 ⁹ (用外推法求得)

五、氢键对羰基亲核加成反应的影响

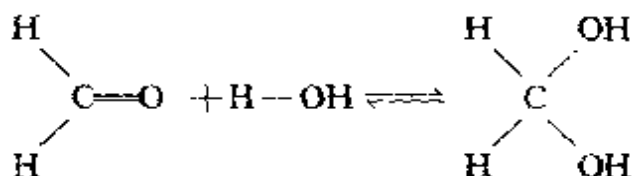
在羰基化合物中,由于 C=O 双键具有较大距离,因而有明显的正负性。因此 C=O 双键既可由亲电试剂进攻氧原子也可由亲核试剂进攻碳原子进行加成反应。实际上,亲电试剂在羰基氧原子上的亲电进攻没有多大意义,除非亲电试剂是一个质子酸或 Lewis 酸,由于它能使氧原子质子化,从而增强了羰基碳原子的正电性,从而有利于亲核试剂对羰基碳原子的进攻,完成亲核加成反应。在这种情况下,就是通常所说的酸催化羰基的亲核加成反应。



羰基化合物的亲核加成反应的难易程度,主要决定于羰基碳原子上所带正电荷的多少,带正电荷越多反应越容易。由于氧原子的质子化明显增加羰基碳原子的正性,因此有助于亲核试剂对羰基碳原子的进攻。然而,活化羰基的方法不限于质子化,通过羰基氧原子与酸形成氢键[如(I)所示],或与羟基溶剂形成氢键[如(II)所示],亦能达到活化羰基的目的。

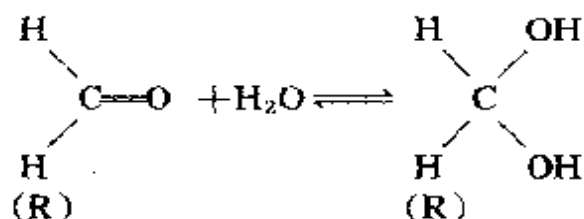


虽然通过形成氢键的活化作用在程度上要差一些,但仍能起到活化作用。例如,在这种活化作用下,弱亲核试剂水(H_2O)能与羰基化合物进行亲核加成反应。

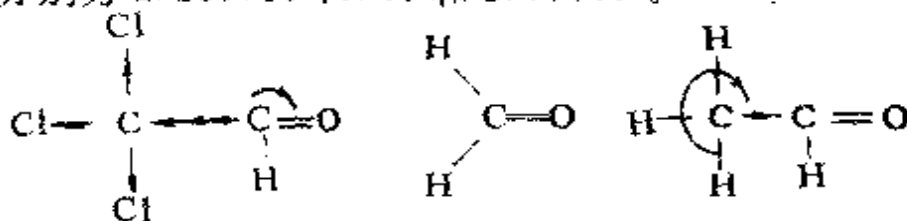


六、氢键对醛和酮水合反应的影响

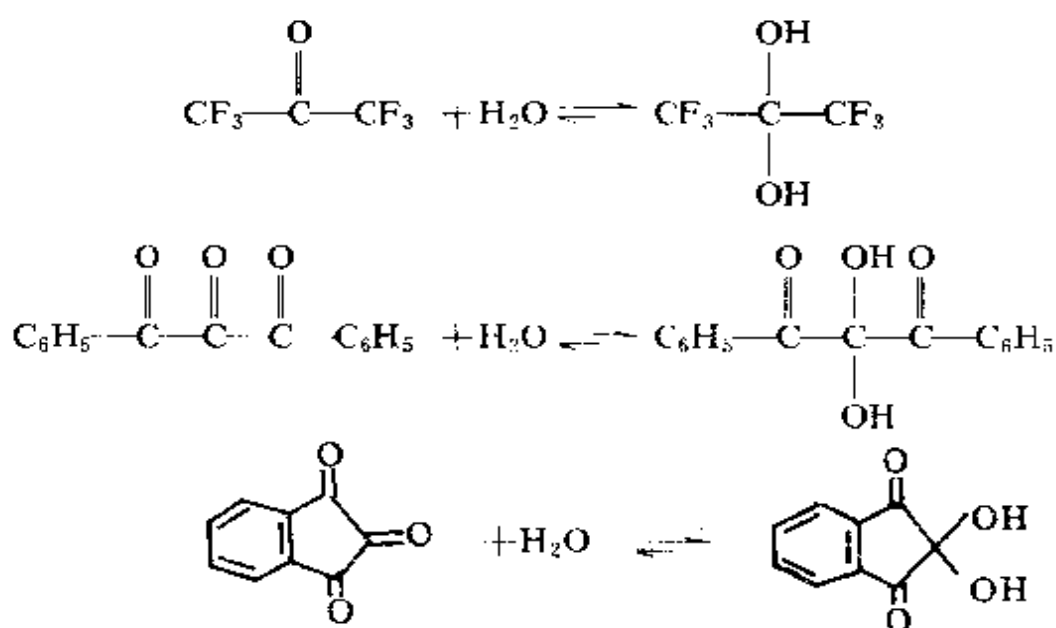
许多醛和酮与水发生可逆的水合反应,生成水合物。



水合反应受酸或碱催化。醛和酮的结构影响水合反应平衡常数。当羰基碳原子上连有吸电基时,羰基碳原子的正电性增加,有利于亲核试剂的进攻,水合平衡常数较大。相反,羰基碳原子上连有供电基时,羰基碳原子的正电性降低,不利于亲核试剂的进攻,水合平衡常数较小。如甲醛、乙醛和三氯乙醛在 20°C 的水合平衡常数分别为 2.28×10^3 、 1.06 和 2.7×10^4 。



六氟丙酮、二苯基丙三酮和茚三酮等,羰基碳原子上均连有强的吸电基,都非常容易发生水合反应,生成相应的水合物。

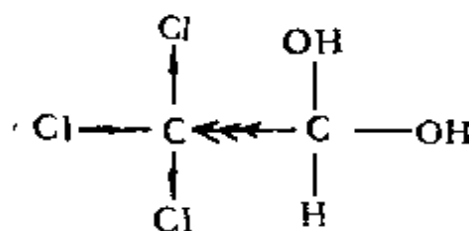


一些醛和酮的水合平衡常数列于表 4—7 中。

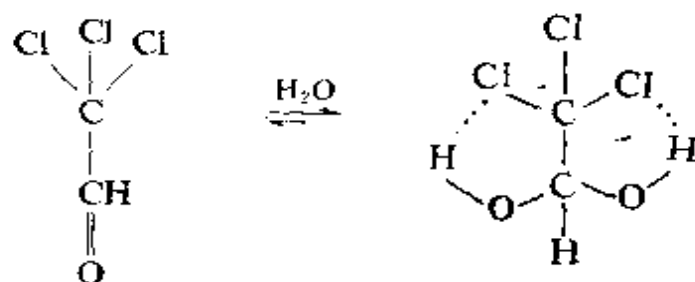
表 4—7 某些醛和酮的水合平衡常数

化 合 物	水合平衡常数 (25℃, 水中)	化 合 物	水合平衡常数 (25℃, 水中)
HCHO	2280	F ₃ CCHO	2.9 × 10 ⁴
CH ₃ CHO	1.06	CH ₃ COCH ₃	1.4 × 10 ⁻²
CH ₃ CH ₂ CHO	0.85	ClCH ₂ COCH ₃	0.11
(CH ₃) ₂ CHCHO	0.61	CF ₃ COCF ₃	1.2 × 10 ³
(CH ₃) ₃ CCHO	0.23	CF ₃ COCH ₃	35
C ₆ H ₅ CHO	2.7 × 10 ⁴	C ₆ H ₅ COCF ₃	78

在水合反应中,有的水合物能够离析出,有的水合物在离析过程中很容易失水,即不能离析出。如三氯乙醛能生成可离析的结晶水合物 Cl₃C—CH(OH)₂,而甲醛的水合物不能离析出。究其原因,一种解释是,羰基碳原子上的吸电基难于使其水合物失去 OH⁻或 H₂O。

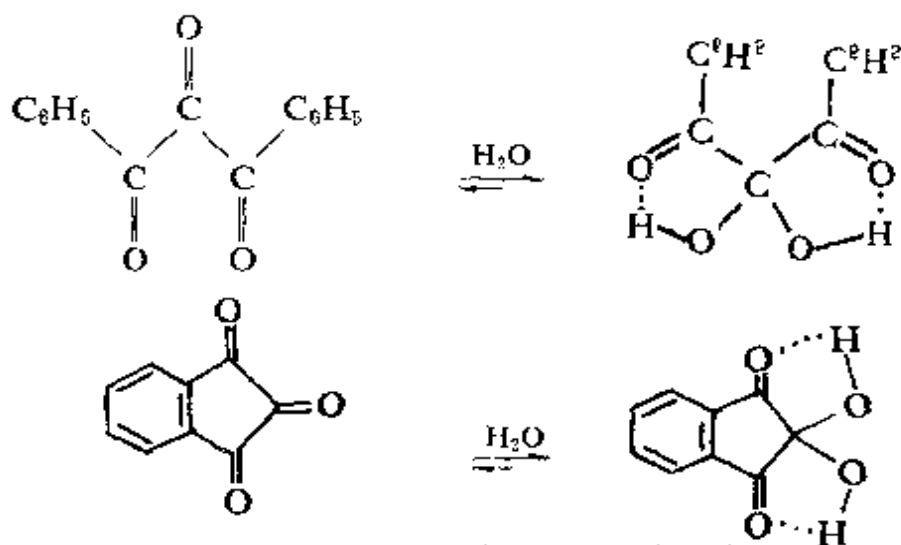


另一种解释是,在三氯乙醛水合物中,羟基与氯形成了二个五元环的分子内氢键,增加了水合物分子的稳定性。



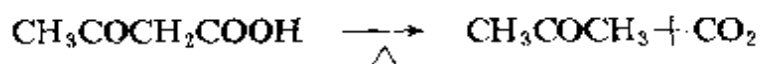
实际上,与羰基相连的吸电基的吸电子作用和分子内氢键的生成都是使水合物稳定的重要原因。

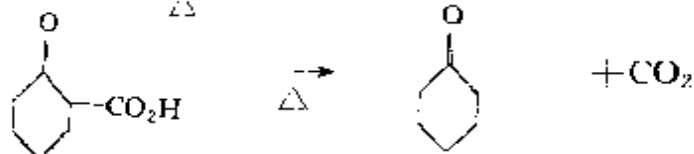
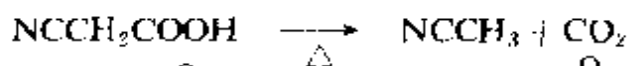
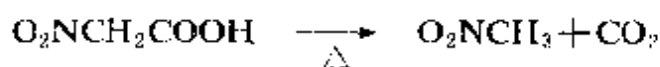
同理,二苯基丙三酮水合物分子以及茚三酮水合物分子稳定的原因,也是由于羰基的吸电子作用和分子内生成氢键提高了分子的稳定性之故。水合物很容易以结晶的形式离析出。



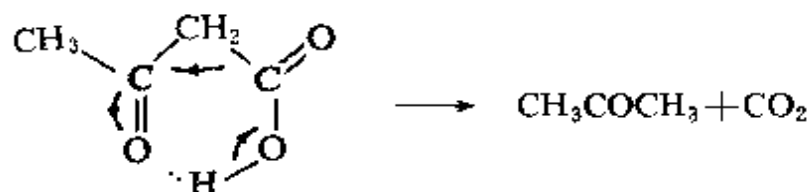
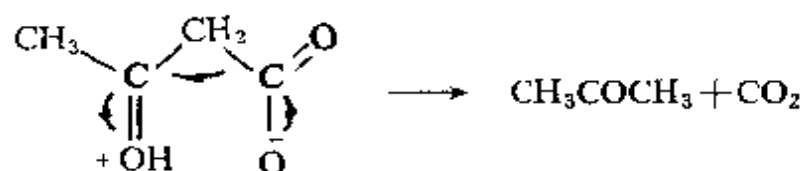
七、氢键在脱羧反应中的作用

某些羧酸及其衍生物在加热时能够发生脱羧(失去 CO_2)反应,生成少一碳原子的烃及其衍生物。当羧酸的 α -碳原子上连有强的吸电基时,通常加热到 $100\sim 150^\circ\text{C}$ 即可发生脱羧反应。

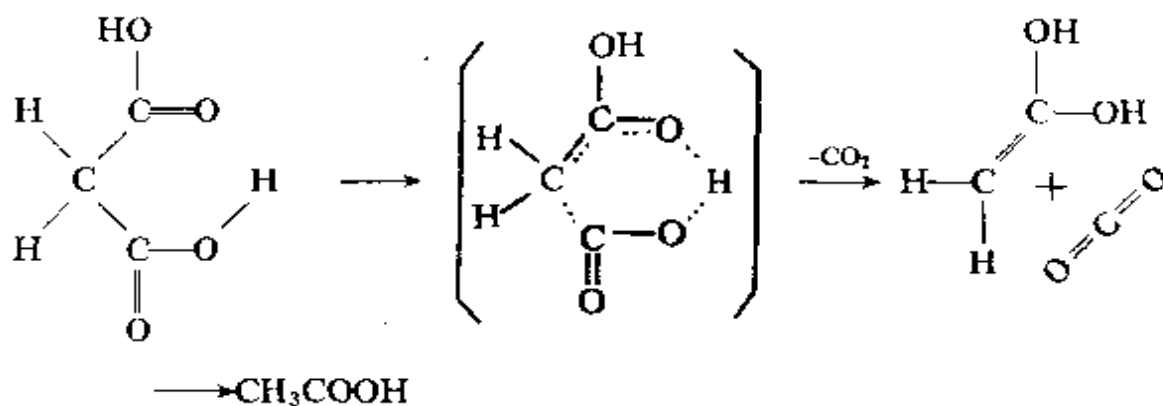




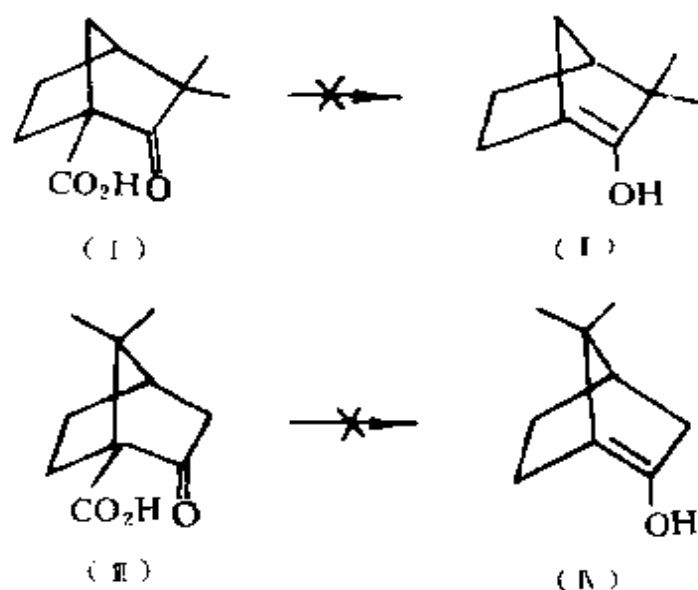
不同结构的羧酸,脱羧反应的历程不同。一般认为有两种历程(这里不包括经自由基反应脱羧):一种是阴离子历程;另一种是经过含有氢键的环状环化络合物历程。例如:



当羧酸的 α -碳原子上连有双键,如 $\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{N}=\text{O}$ 、 $\text{N}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 时,脱羧反应被认为经过了分子内氢键的环状化合物历程。反应中发生了共价键异裂,共价键的断裂和生成同时进行。脱羧后生成的烯醇式化合物经重排生成丙酮、取代丙酮或羧酸(由丙二酸类脱羧产生)。现以丙二酸类为例表示如下:

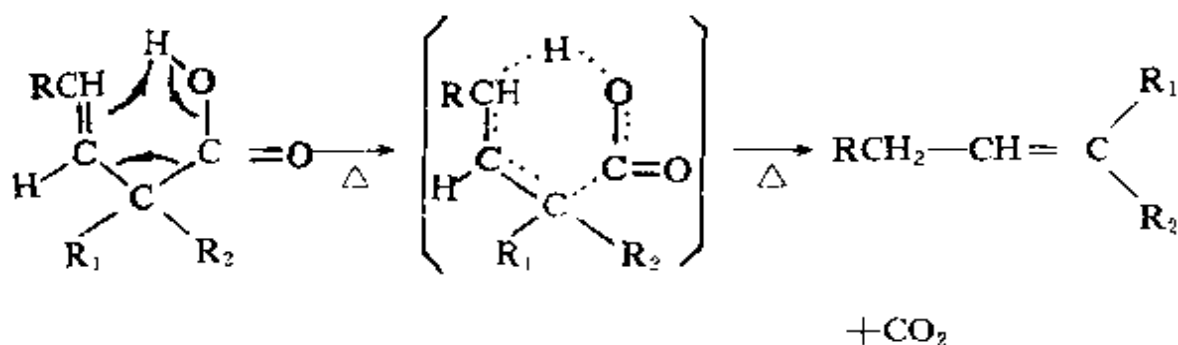


支持此历程的非常有说服力例子是：

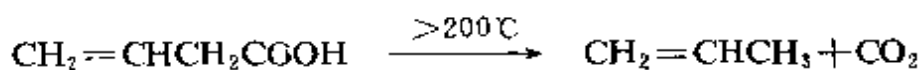


化合物(I)和(II)难以脱羧,甚至于在蒸馏时也不发生脱羧反应,可以从 Bredt 规则得到满意的答案。Bredt 规则指出,在比较小的二环体系中,桥头碳原子通常不能形成双键。按照 Bredt 规则,烯醇式(III)和(IV)不能生成。因此,化合物(I)和(II)不能发生脱羧反应。

β, γ -不饱和酸类似于 β -酮酸,在加热时也能发生热脱羧反应,认为也是经过了类似历程。

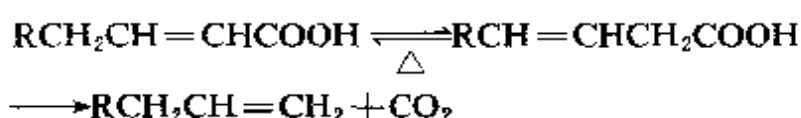


在反应中碳碳双键移到了原反应物的 α, β -位置。这种脱羧反应需要更激烈的条件。如乙酰乙酸在 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 发生脱羧反应,而 3-丁烯酸则在高于 200°C 时才发生脱羧反应。



在 β, γ -不饱和羧酸的 α -碳上连有烷基取代基时,提高了反应速度。在 γ -位上的烷基取代基则降低了反应速度。因为 α -位上的烷基能够稳定过渡态(或中间体)初期的双键,而 γ -位上的烷基则具有相反的作用。

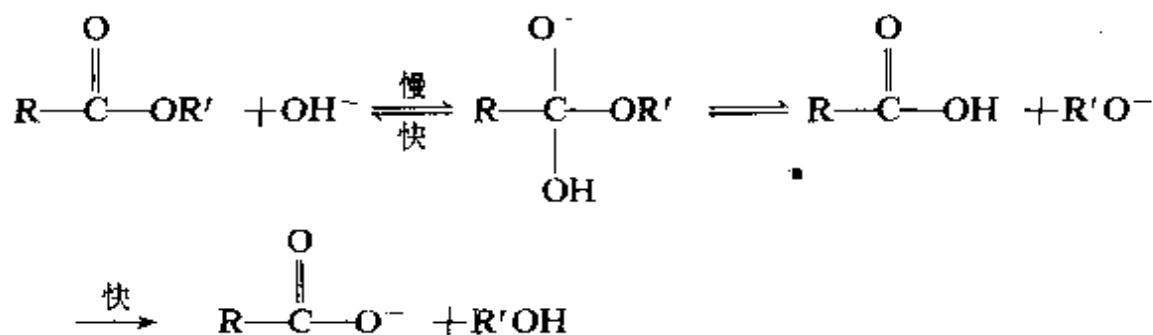
α, β -不饱和羧酸也能发生类似的脱羧反应,可能是首先异构成 β, γ -不饱和羧酸,然后再通过上述类似历程进行脱羧反应。



八、氢键对酯水解反应的影响

羧酸酯水解反应在工业生产上非常重要,很多天然存在的脂肪、油或蜡,通过水解可以得到相应的羧酸和醇。

羧酸酯水解反应可以被酸催化,也可以被碱催化。碱催化水解反应的历程是,亲核试剂氢氧负离子首先进攻羰基碳原子,生成四面体负离子中间体,后者发生酰氧键断裂,失掉烷氧负离子,生成产物,即




在碱催化的水解反应中,决定反应速度的是生成四面体负离子的一步,是二级反应,反应速度决定酯和氢氧负离子的浓度。因此,羰基附近有吸电基时,使负离子稳定,有利于反应进行。例如,三氯乙酸乙酯碱性水解的相对速度是乙酸乙酯的 23150 倍。有其它吸电基时碱性水解的相对速度见表 4—8。

表 4—8 RCOOC₂H₅ 碱性水解的相对速度

R	相 对 速 度
CH ₃	1
CH ₂ Cl	2900
CHCl ₂	6130
CH ₃ CO	7200
CCl ₃	23150

同时,空间位阻的大小也非常明显地影响水解反应速度。空间位阻愈小,愈有利于亲核试剂进攻,水解速度愈快,即羧酸的 α-碳原子上和酯基中与氧原子相连的烷基碳原子上的取代基的空间位阻愈小,碱水解的反应速度愈大。例如,在 87.8%的醇溶液中,30℃下乙酸乙酯水解速度是新戊酸乙酯的 100 倍;在 25℃、70%丙酮水溶液中,乙酸乙酯的水解速度是乙酸叔丁酯的 500 倍。其它数据见表 4—9。

表 4—9 空间位阻对酯碱性水解的影响

RCOOC ₂ H ₅ 87.8%醇,30℃		CH ₃ COOR 70%丙酮,25℃	
R	相对速度	R	相对速度
CH ₃	1	CH ₃	1
CH ₃ CH ₂	0.470	CH ₃ CH ₂	0.431
(CH ₃) ₂ CH	0.100	(CH ₃) ₂ CH	0.065
(CH ₃) ₃ C	0.010	(CH ₃) ₃ C	0.002
C ₆ H ₅	0.102		0.042

另外,亲核试剂氢氧负离子活性也影响碱性水解反应速度。氢氧负离子活性增加,反应速度增加。在混合溶剂中,反应速度显然也随氢氧负离子活性的增加而增加。乙酸乙酯在二甲基亚砜-水混合溶剂中,水解反应速度随二甲基亚砜含量增加而增加,如图 4—3 所示。在开始时,随着二甲基亚砜(DMSO)含量增加,反应速度增加的比较缓慢;当二甲基亚砜的摩尔分数大于 0.28 时,即在每一

升溶剂中水少于 400ml 时,随着二甲基亚砷含量增加,反应速度迅速增加。

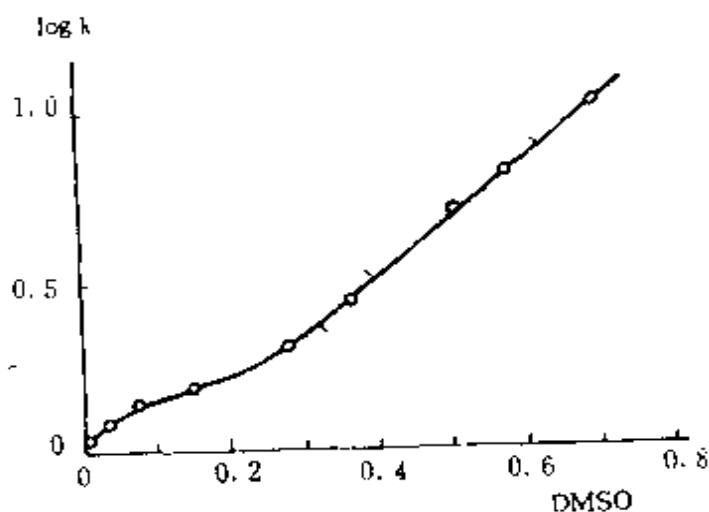
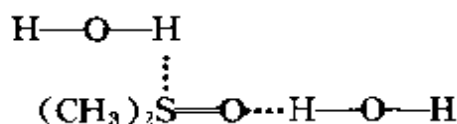
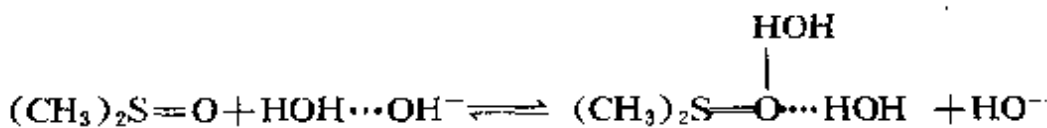


图 4-3 $\log k$ 对 DMSO 摩尔分数的曲线(25°C)

其原因是,在二甲基亚砷-水混合溶剂中,二甲基亚砷分子不仅通过氧原子可以和水形成氢键,还可以通过硫原子和水形成氢键,即二甲基亚砷分子和水分子形成 2:1 型络合物,尤其是当二甲基亚砷摩尔分数大于 0.3 时,这种络合物更容易形成。



同时二甲基亚砷和水分子形成的氢键比水分子间形成氢键强,因此,在二甲基亚砷-水混合溶剂中,尤其是当二甲基亚砷摩尔数大于 0.3 时,由于通过氢键形成了 2:1 型络合物,水的摩尔分数减少,氢氧负离子被水分子溶剂化作用减弱,亲核活性增加,水解反应速度增加。



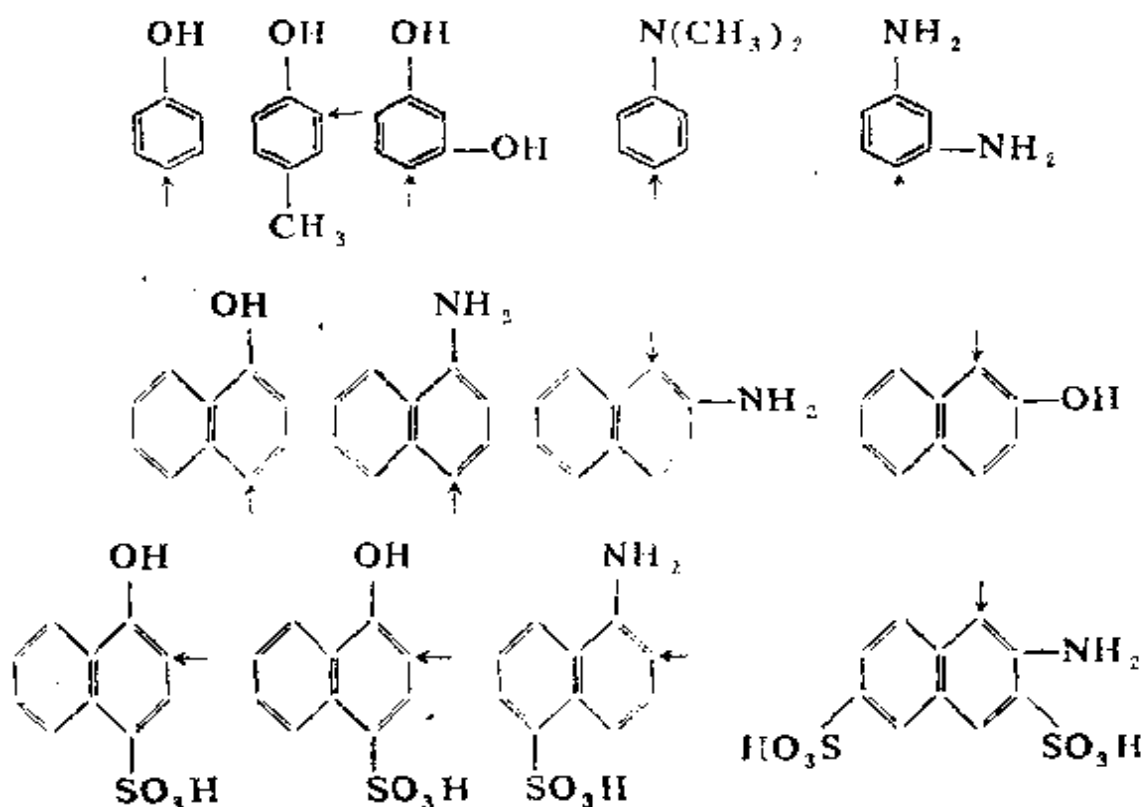
此外,若酯的分子内含有某些基团如羟基时,它能与酯基形成

分子内氢键,加速酯的水解速度。

九、氢键对偶合反应的影响

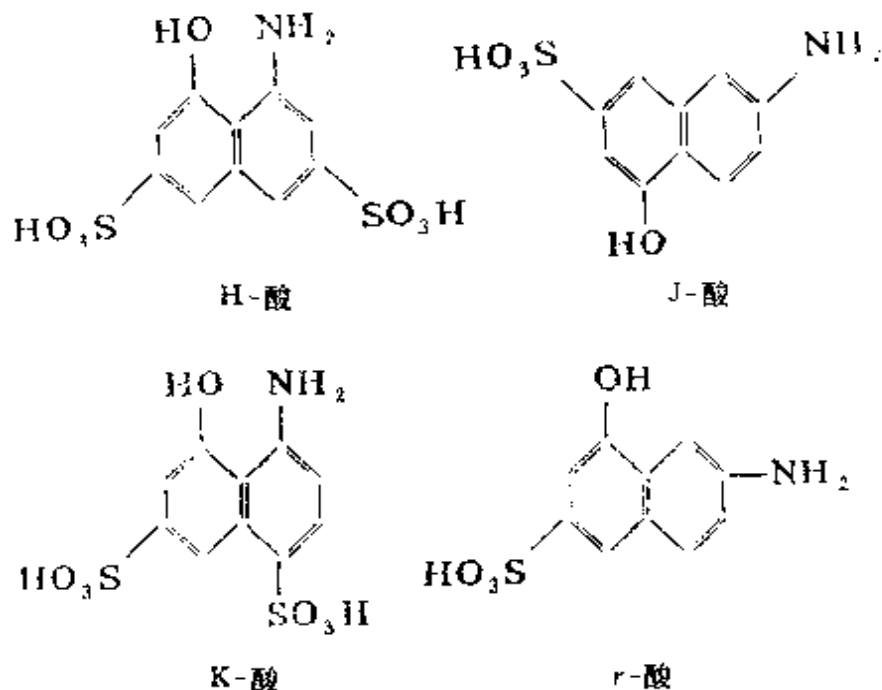
芳香族重氮盐与酚类、芳胺类、氨基萘酚磺酸类等化合物的反应是制备偶氮染料的重要反应,此反应称为偶合反应或偶联反应。参加偶合反应的重氮盐叫重氮组分,酚或芳胺等叫偶合组分。

偶合时,重氮基一般进入偶合组分的氨基或羟基的对位,当对位被占据或有空间阻碍时则进入羟基或氨基的邻位。一些偶合组分的偶合位置用箭头表示如下。



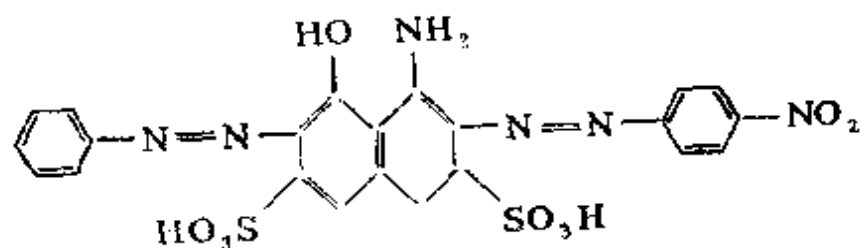
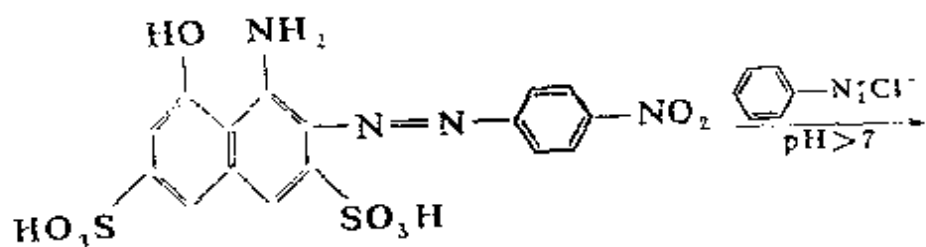
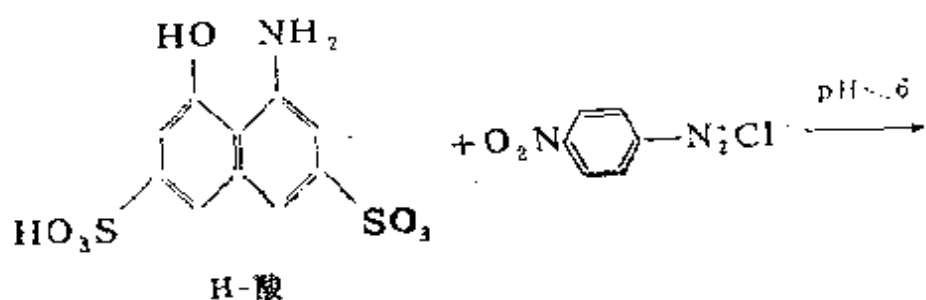
偶合反应与介质有关。酚类通常在弱碱性介质中进行。芳胺类则通常在弱酸性介质中进行。若偶合组分是氨基萘酚磺酸类化合物时,如H-酸、J-酸、K-酸和γ-酸(见下页图)。

分子中既含有羟基又含有氨基,因此,偶合时溶液的PH值将直接影响重氮基所进入的位置。在碱性介质中,重氮基主要进入羟

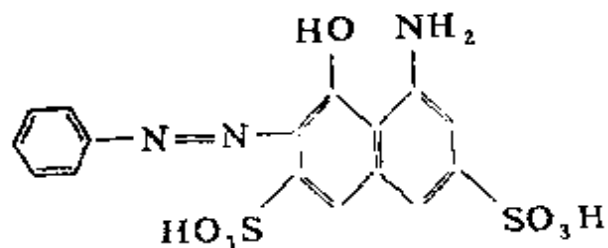
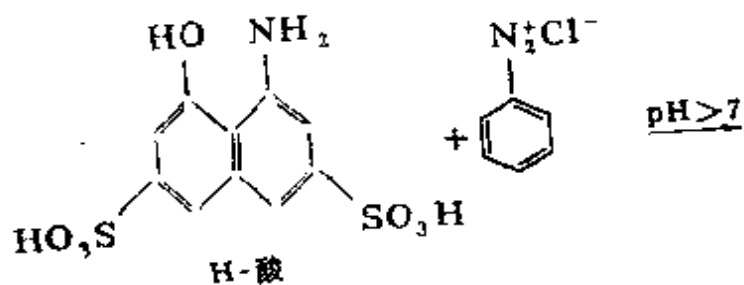


基所决定的位置,在酸性介质中,主要进入氨基决定的位置。这里是指经过一次偶合生成单偶氮染料的情况。若想合成双偶氮染料,必须偶合二次,此时溶液的 pH 值的选择非常重要。H-酸、J-酸和K-酸等可经过二次偶合生成双偶氮染料,但必须先酸性介质中偶合生成单偶氮染料。相反,若先在碱性介质中偶合,再在酸性介质中进行偶合,则第二次偶合反应不能发生,只生成单偶氮染料。例如,H-酸先在酸性条件下与对硝基苯胺的重氮盐偶合,重氮基进入氨基的邻位;然后在碱性条件下,与苯胺重氮盐偶合,重氮基进入羟基的邻位,生成用于染棉毛的染料——萘酚蓝黑(见下页上图)。

反之,若将 H-酸先在碱性条件下与苯胺重氮盐偶合,再在酸性条件下与硝基苯胺的重氮盐偶合,则第二次偶合不能进行,只生成单偶氮染料(见下页下图)。



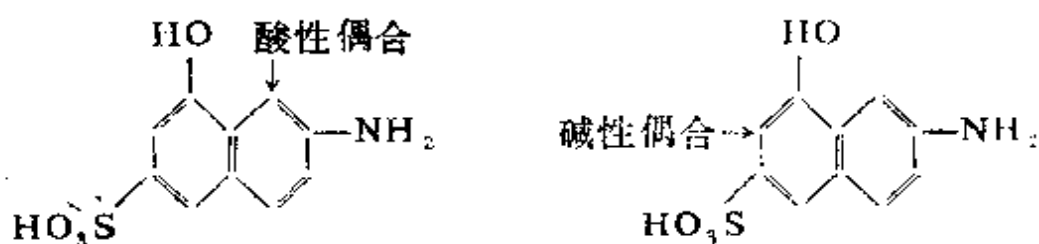
萘酚蓝黑



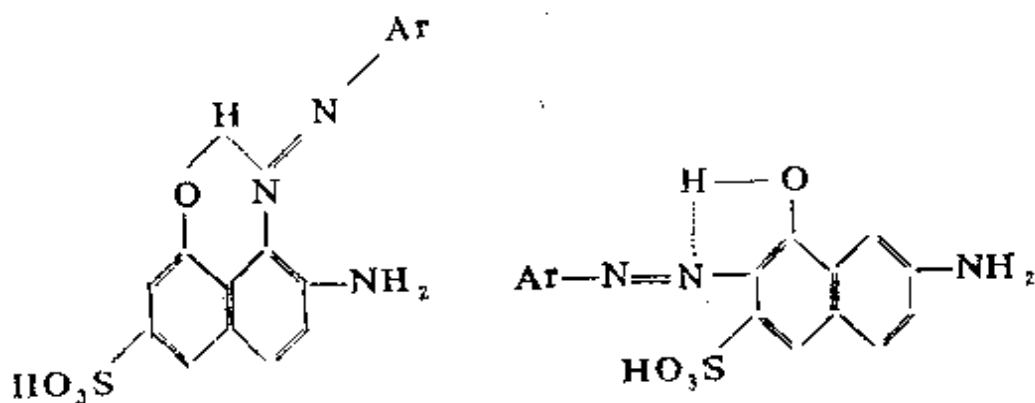
这是因为-NH₂的供电性远比-O⁻小,偶氮基又是一个弱的吸电基,难以和弱的亲电试剂——重氮盐正离子发生第二次偶合反应。另外,第一次偶合后的产物因羟基与偶氮基处于邻位可以形成分子

内氢键而较稳定,使羟基的定位作用减弱,也是影响第二次偶合的原因之一。

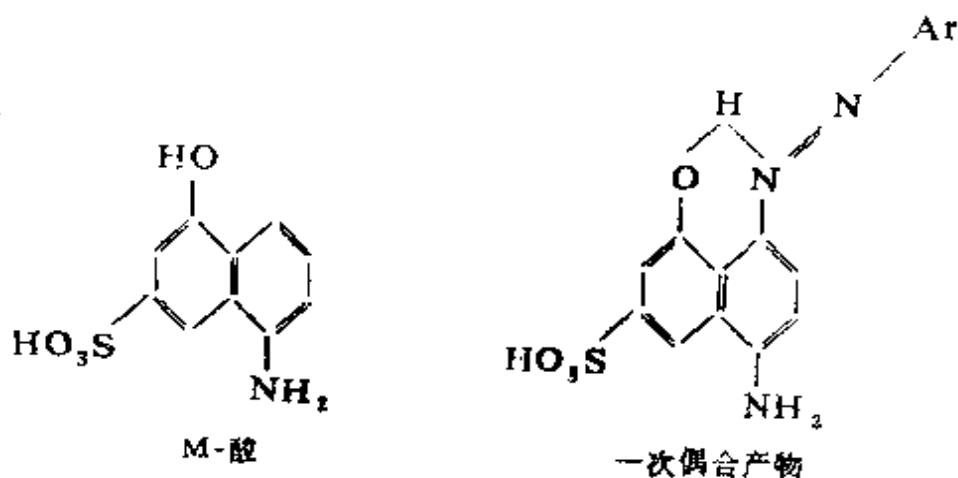
分子中含有氨基和羟基的萘系化合物,可以发生两次偶合反应。为了实现两次偶合,一般应首先于酸性介质中然后再于碱性介质中依次进行偶合。但这条规则并不完全适用于所有这类化合物。例如,r-酸无论在酸性介质中还是碱性介质中只发生一次偶合。



因为第一次偶合的产物,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,即使也在酸性条件下进行偶合,所得偶合产物因形成分子内氢键,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。

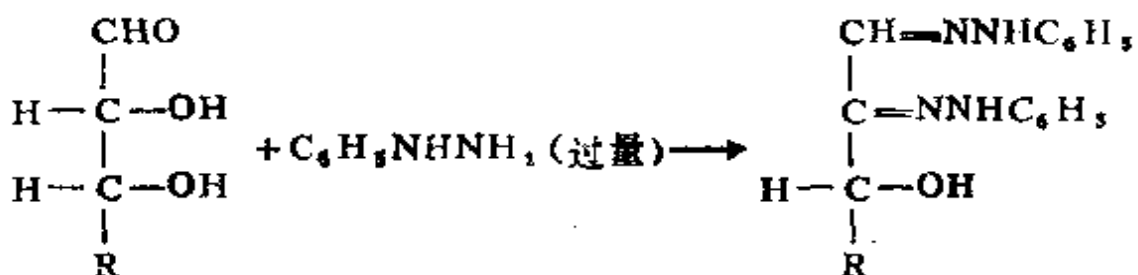


M-酸与r-酸相似,即使先在酸性条件下偶合,也只能偶合一次,生成单偶氮染料,也是由于羟基和偶氮基形成分子内氢键的缘故。

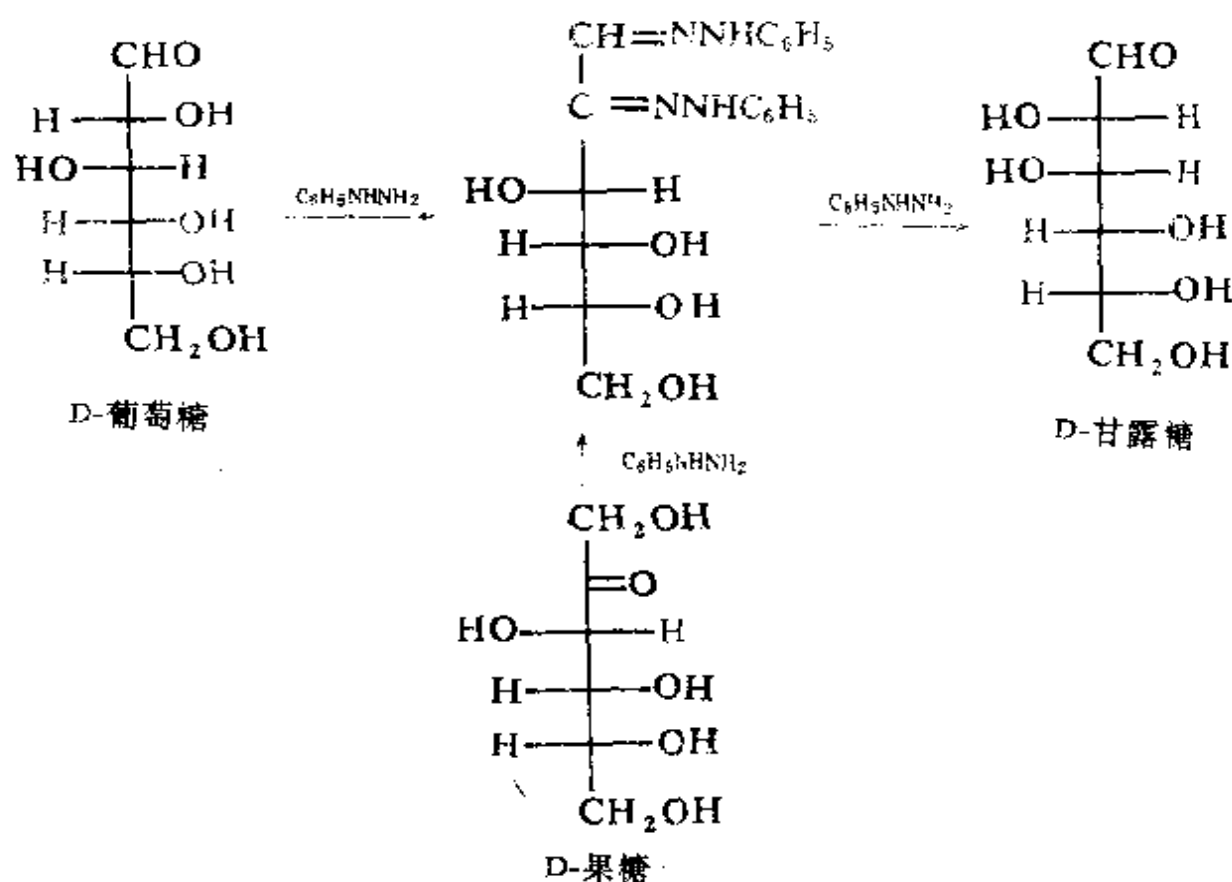


十、氢键在成脎反应中的作用

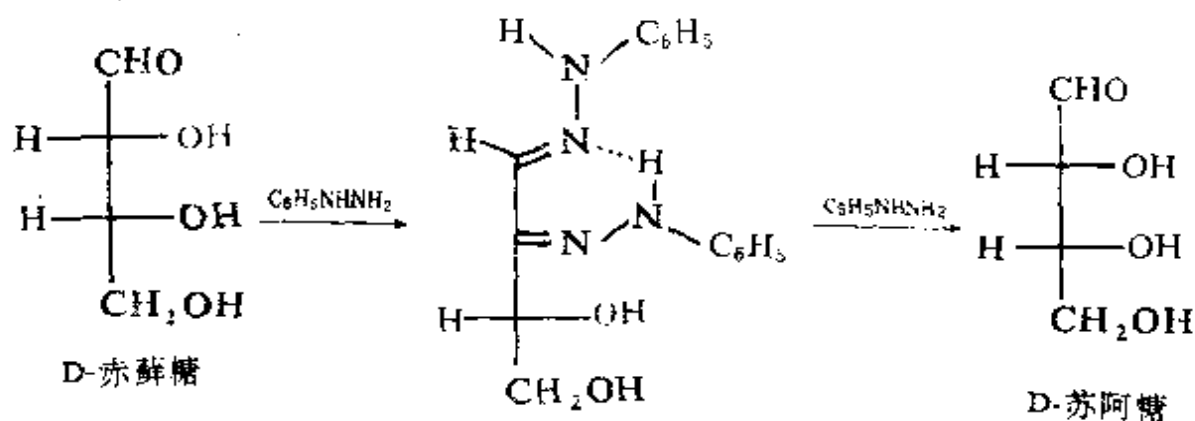
醛糖和酮糖与过量苯肼作用，生成一种不溶于水的黄色结晶，称为脎。



反应发生在羰基及其 α -碳原子上。若几种糖与过量苯肼反应生成相同的脎，则除羰基的碳原子和 α -碳原子外，其余碳原子的构型应该是相同的。例如，D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-果糖，它们与过量苯肼反应生成相同的脎，表明它们的 C-3、C-4 和 C-5 构型是相同的。

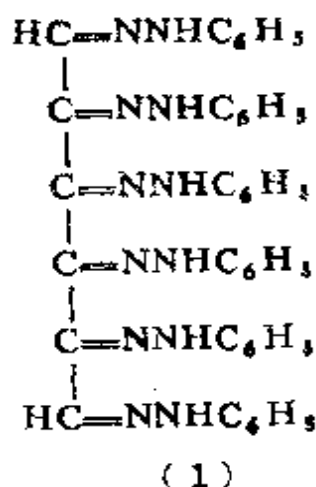


在糖脎分子中,含有两个相邻的碳氮双键,其优势构象按一般规律应该是 S-反式构象,实际却不是。S-顺式是优势构象,因为六元环状的分子内氢键使 S-顺式构象稳定,故一般把糖脎写成 S-顺式形式。

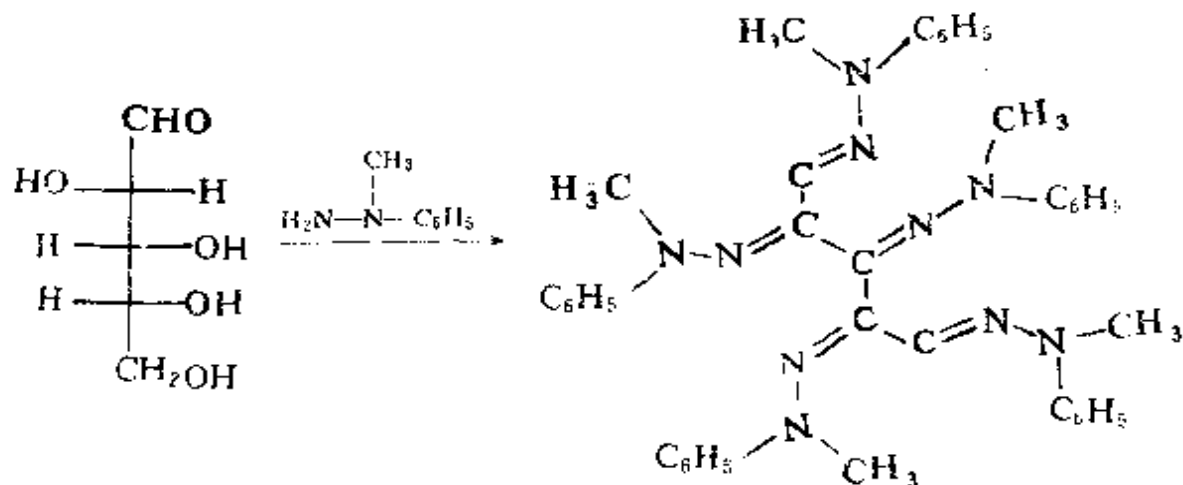


醛糖或酮糖与苯肼生成脎后,若苯肼过量,类似的反应能否继续进行? 如果反应物是己糖,与苯肼的反应若能继续进行,最后产

物将是阿卡脲：



实际上并没有生成这种衍生物，原因还不十分清楚。其中一种解释是，由于脲形成分子内氢键，稳定性增加，若脲继续和苯肼反应，势必破坏稳定的六元环，因此反应不能继续进行。这种解释还意味着，形成氢键的氮原子上的氢原子如果被甲基取代，则脲分子中将不存在氢键，这时脲可以继续和苯肼反应。实际上，糖和 1-甲基-1-苯基肼 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)\text{NH}_2$) 反应，产生相应(1)的甲基化的产物。例如，D-阿拉伯糖与过量 1-甲基-1-苯基肼在乙醇稀乙酸溶液中反应，生成相应的甲基苯基阿卡脲结晶：



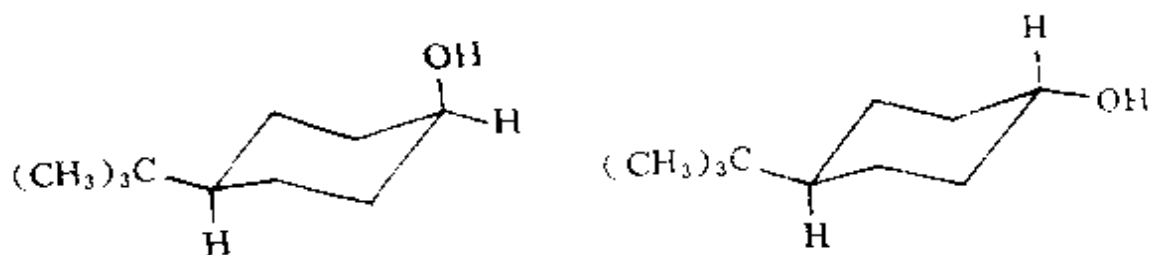
这一反应对丙糖、丁糖和戊糖产率良好，而已糖则反应速度很慢，产率也很低。

十一、氢键对环己烷衍生物“环外反应”活性的影响

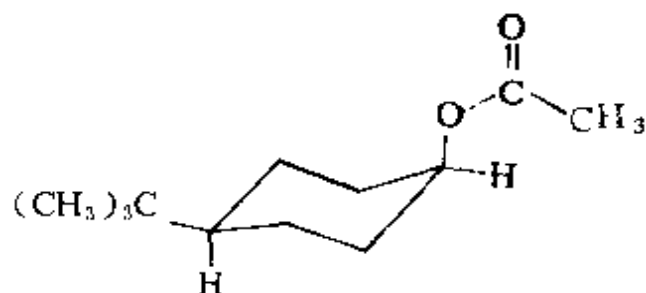
环己烷衍生物的反应,按反应官能团的位置分为“环内反应”和“环外反应”两类。“环内反应”是指环上双键的加成、环上氧的氧化、环上亲核取代和消除反应等。“环外反应”是指环己醇类的酯化及其酯的水解、环己烷羧酸的酯化及其酯的水解反应。

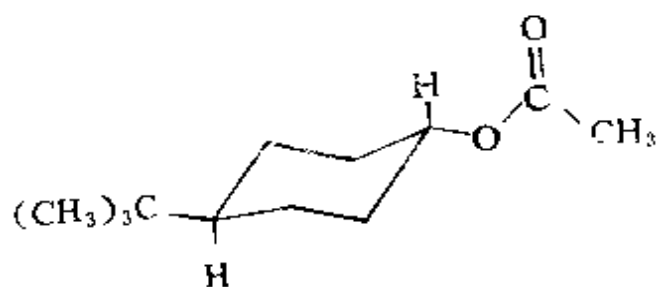
由于环己烷易于翻转, α -取代基和 e -取代基的位置不能固定,为了比较它们的反应速度,描述的是带有大取代基的不能翻转的体系或稠合的环体系。

环己烷衍生物的“环外反应”无论是酯化还是酯的水解反应,一般是 e 键的反应比 α 键快,其原因是 e 键的空间位阻比 α 键小。例如,顺和反-4-叔丁基环己醇的酯化反应速度比是1:3.7。



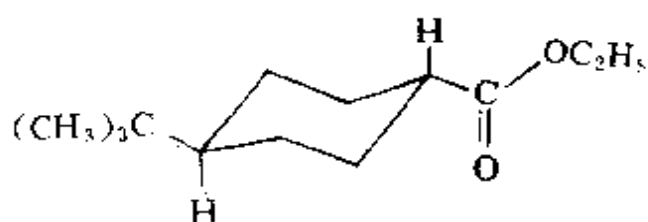
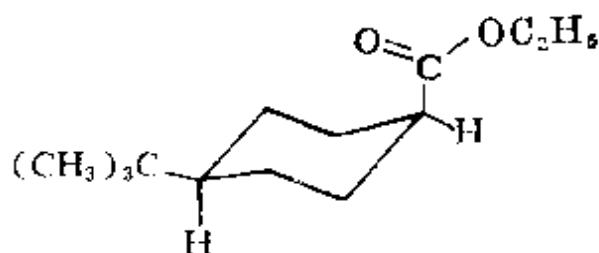
顺和反-4-叔丁基环己醇的乙酸酯,在 40°C 和二氧六环水溶液中的水解速度之比是1:6.7。



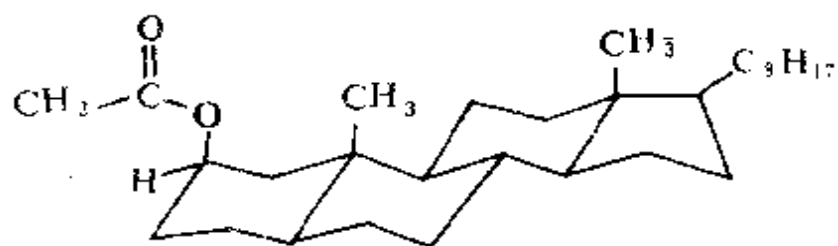


顺和反-4-叔丁基环己烷羧酸乙酯的水解反应速度之比是 1 :

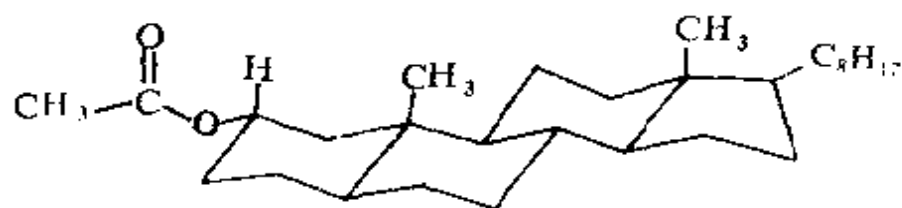
20。



双环化合物的“环外反应”也具有类似情况。例如, 2 β -胆甾(烷)醇乙酸酯(I)的水解反应速度只有 2 α -异构体(II)的八分之一。

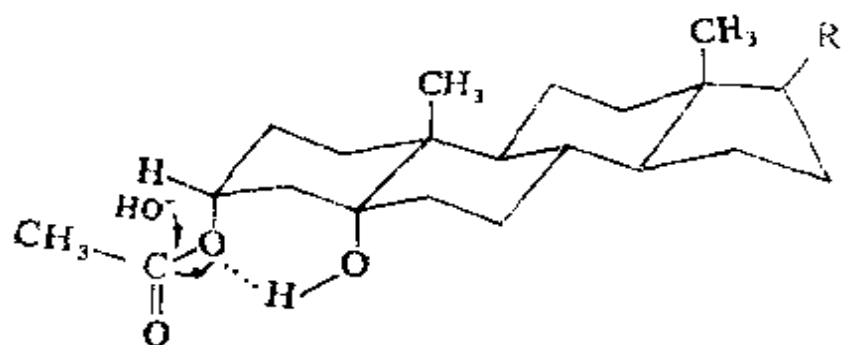


(I)

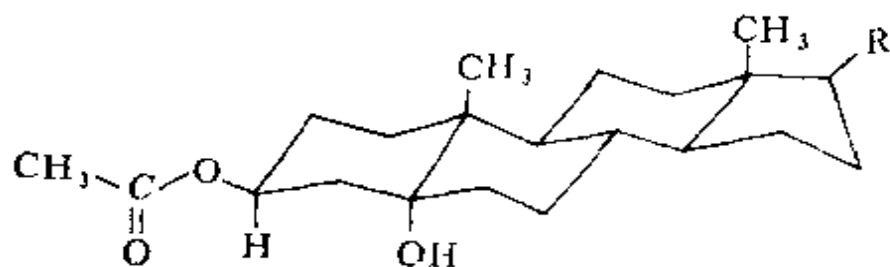


(I)

原因是处于 α 键上的19-甲基的空间阻碍作用造成的。即由于19-甲基较大的体积阻碍着亲核试剂的进攻,因此反应速度减慢。但是当分子中存在着能形成氢键的基团时,氢键的形成能明显影响反应速度。例如,3 α -乙酰氧基-5 α -胆甾-(烷)-5-醇(1)(或5 α -羟基-3 α -乙酰氧基胆甾烷)的水解反应则比其3 β (II)异象体约快4倍。



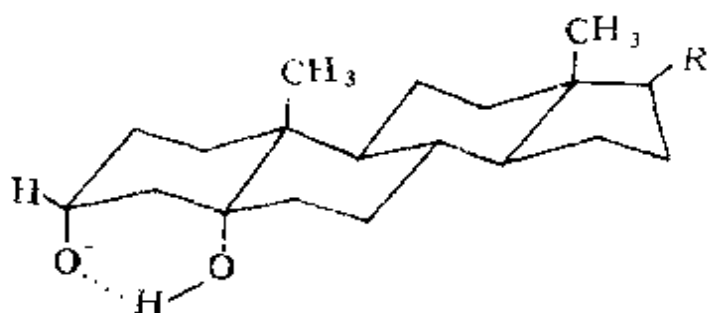
(I)



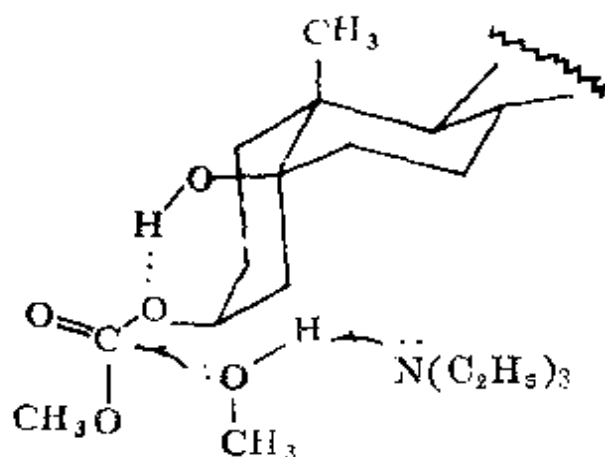
(II)

在(I)中,乙酰氧基与处于顺式的羟基形成分子内氢键,活化了乙酰氧基中的羰基,从而加速了水解反应。同时,水解后生成的

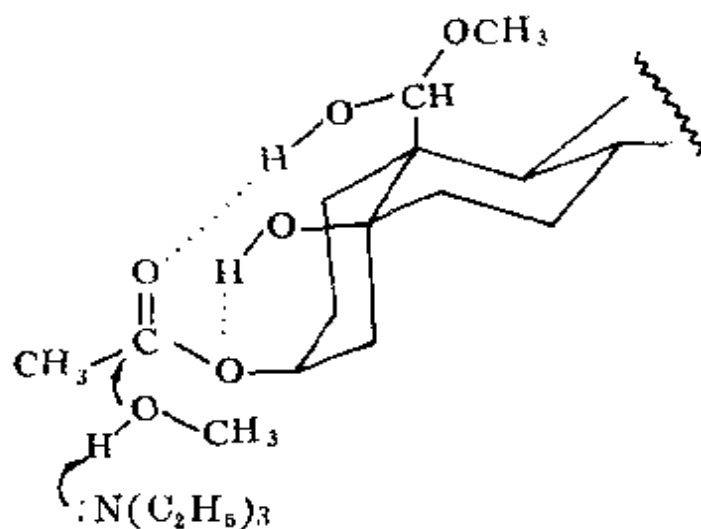
烷氧基负离子,与顺式的羟基能形成分子内氢键,提高稳定性,这是造成其水解反应速度快的另一原因。



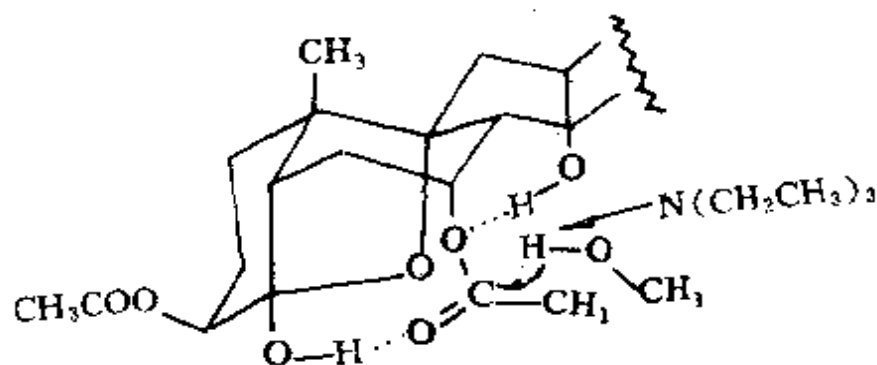
对于这两个异象体,若反应条件改变,反应速度的差别有可能改变。例如,上述两个异象体分别溶于甲醇-三乙胺中,不仅都容易发生酸碱催化的溶剂解反应,而且5B的明啷醇的乙酸解反应比其5a异构体反应快500倍。



与此类似,在三乙胺-甲醇-氯仿的缓冲溶液中,化合物(Ⅲ)和(Ⅳ)的甲醇解反应,不但顺式羟基形成的分子内氢键加速了溶剂解反应;同时分子内半缩醛羟基能与酯羰基形成分子内氢键,也提高了溶剂解反应速度。因此,它们的甲醇解速度都比只能形成一个分子内氢键的化合物(Ⅰ)快,比化合物(Ⅱ)更快。



(I)

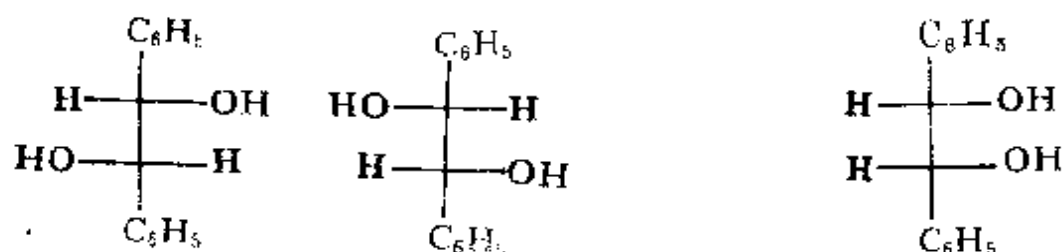


(II)

十二、氢键在确定分子构型中的作用

具有两个相同手性中心的化合物(如 2,3-二羟基丁二酸)有三种立体异构体,即左旋体、右旋体和内消旋体。左旋体同右旋体是对映体,它们同内消旋体是非对映体。等量的左旋体和右旋体可组成外消旋体。外消旋体能够被拆开。据此道理,我们能确定分子的构型。1,2-二苯基-1,2-乙二醇($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5$)的构型就是基于此道理确定的。1,2-二苯基乙二醇有两个相同的手性碳原子,它以熔点是 121°C 和 139°C 的两种形式存在。实验发现,熔点是 121°C 的能够拆分成两个旋光相反的异构体;熔点是 139°C 的

不能被拆开。因此,可以确定,熔点是 121°C 的物质是外消旋的 1,2-二苯基乙二醇;熔点是 139°C 的则是内消旋的 1,2-二苯基乙二醇。



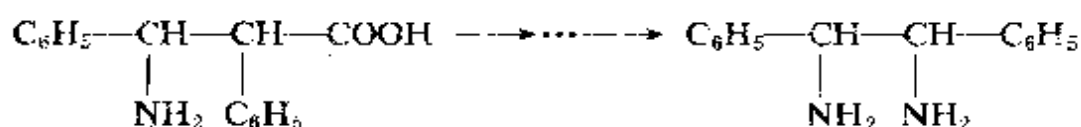
m. p 121°C

外消旋体

m. p 139°C

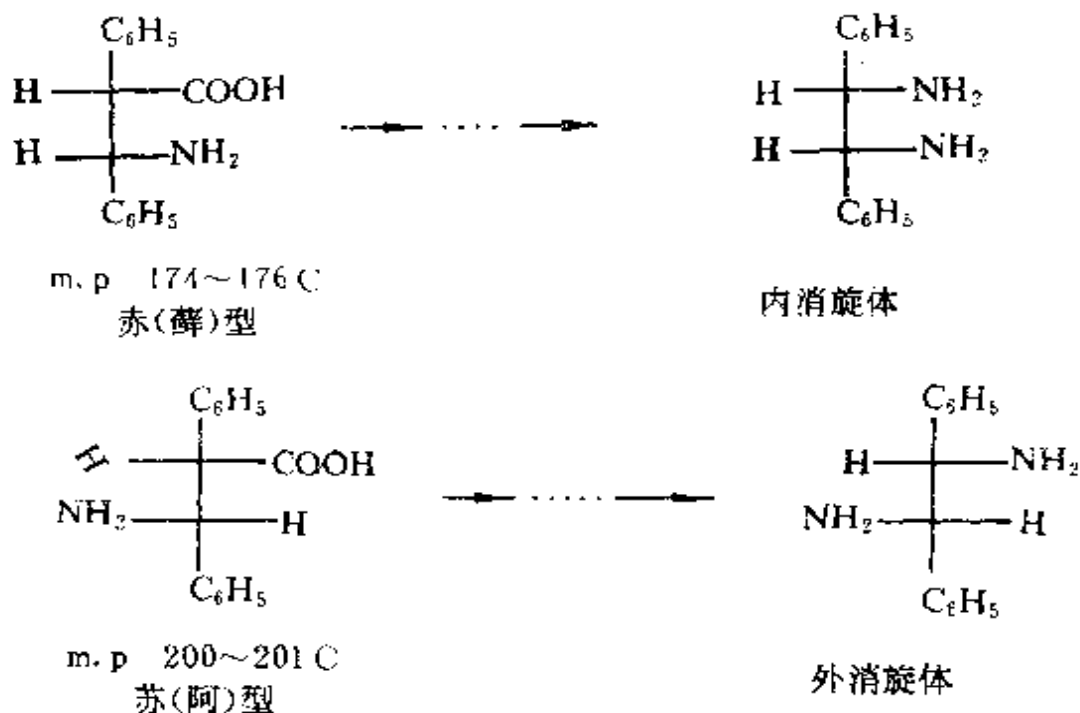
内消旋体

具有两个不相同手性中心的化合物存在二对对映体,每一对都可用相应的方法被拆开。这样,按照上述方法就不能确定它们的构型。为此,可把研究的化合物转换成具有两个相同手性中心的化合物,按照上述方法确定转换过程后具有两个相同手性碳原子的化合物的构型,再根据其转换过程的对应关系,确定具有两个不相同手性中心的化合物的构型。例如,3-氨基-2,3-二苯基丙酸经过一系列化学反应转换成 1,2-二苯基乙二胺:



其中包括,先保护氨基,将羧基转换成酰氯,再转换成叠氮化合物,再进行 Curtius 重排反应,只有 Curtius 重排涉及到手性中心,可是 Curtius 重排保持了原来的构型。这样,原来两个不相同手性中心的化合物经一系列反应转换成两个相同手性中心的化合物,而且,其中一个手性中心的构型未变,另一个手性中心保持了原来的构型。1,2-二苯基乙二胺以外消旋体和内消旋体的两种形式存在。内消旋体必是原来的赤(藜)型转换生成的,外消旋体则是由原来的苏(阿)型产生的。实验证明,熔点是 174~176°C 的 3-氨基-2,3-二苯基丙酸转换生成的 1,2-二苯基乙二胺不能被拆开,熔点是 200~201°C 的 3-氨基-2,3-二苯基丙酸生成的 1,2-二苯基乙二胺能被

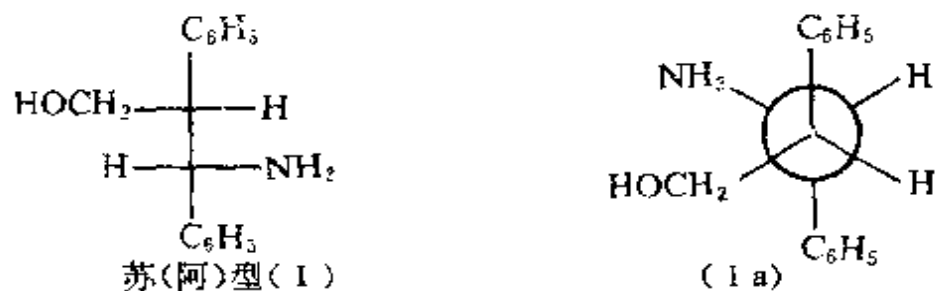
拆开成旋光相反的化合物,即熔点是 174~176°C 的 3-氨基-2,3-二苯基丙酸生成的 1,2-二苯基乙二胺是内消旋型的,相应的 3-氨基-2,3-二苯基丙酸是赤(藜)型的;而熔点是 200~201°C 的 3-氨基-2,3-二苯基丙酸生成的 1,2-二苯基乙二胺是外消旋体,相应的 3-氨基-2,3-二苯基丙酸是苏(阿)型的。

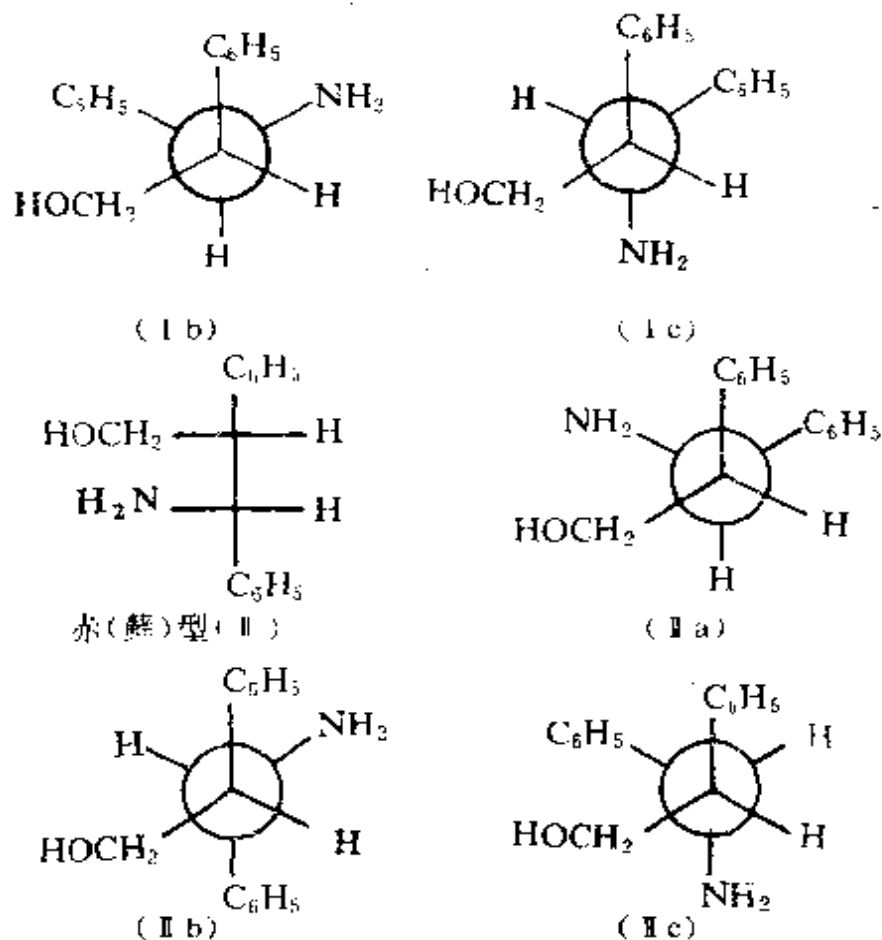


还可以根据能否形成分子内氢键确定 3-氨基-2,3-二苯基丙酸的构型。能否形成分子内氢键可以从红外谱图上判定。3-氨基-2,3-二苯基丙酸经氢化铝锂还原产生 3-氨基-2,3-二苯基丙醇。



3-氨基-2,3-二苯基丙醇的赤(藜)型和苏(阿)型构象如下:



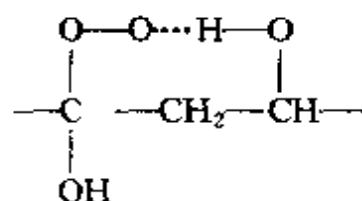


对于苏(阿)型的构象异构体,在构象式(I_a)中,存在分子内氢键,且庞大的苯基又互相远离;在构象式(I_b)中,存在三个邻位交叉式,庞大的苯基也处于邻位交叉式;在构象式(I_c)中,能形成分子内氢键,但庞大的苯基相距较近。由此看出,在这三种构象式中(I_a)最稳定,(I_b)最不稳定。因此,苏(阿)型的异构体以单一构象式(I_a)存在。而赤(藜)型的异构体则以构象(II_a)和(II_b)同时存在,因为分子内氢键使(II_a)稳定,庞大的苯基互相远离使(II_b)稳定。

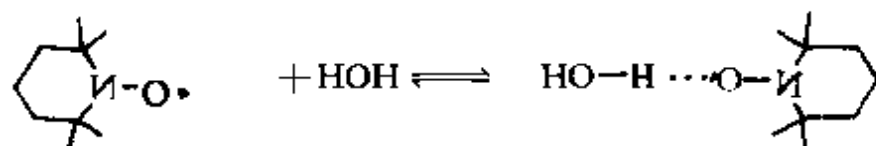
研究氨基醇的红外光谱发现,从熔点 200~210℃的氨基酸得到的氨基醇在 3100~3500cm⁻¹区间显示比较强的分子内氢键的吸收带,因此确认,这个氨基醇是苏(阿)型的。又由于氨基酸经氯化铝锂还原生成氨基醇的反应不涉及手性中心构型的改变,因此,熔点是 200~201℃的氨基酸也是苏(阿)型的。

十三、氢键对自由基的影响

已知氢键的形成,是由于构成极性共价键 A—H 中的 A 原子与 H 原子电负性不同,使 A—H 变成了偶极子,A 带有部分负电荷。H 带有部分正电荷,因此带有部分正电荷的 H 原子可以和具有未共用电子对、电负性较强的 B 原子形成氢键 A—H...B。由此人们要问,杂原子上具有自由价的自由基是否也能够形成氢键?回答是肯定的。即,在某些情况下,杂原子上具有自由价的自由基也能够形成氢键。例如,过氧自由基可以与分子内羟基上的氢原子形成氢键:



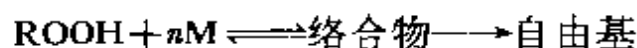
这种设想,已被 2,4-二甲基戊烷和 2,4-戊二醇的自动氧化得到证实。又如,氮氧自由基能与羟基溶剂中的羟基上的氢原子形成氢键,这已被电子自旋共振谱所证实。



与其它化合物相似,形成氢键后的自由基与未形成氢键的自由基相比,也有许多不同之处。

1. 氢键对自由基生成的影响

自由基的生成亦可借助氢键的作用。例如,按自由基历程进行的氢过氧化物的双分子反应,当氢过氧化物与另一个氢过氧化物、醇、酸或吡啶等起反应时,这类双分子反应,常常通过反应物分子间生成络合物的中间阶段进行:



式中 M 代表氢过氧化物、醇、酸、吡啶等。

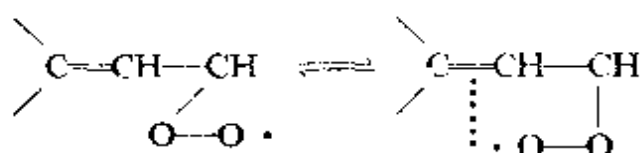
上式中络合物的形式,是借助氢过氧化物与另一过氧化物、醇、酸或吡啶形成氢键进行的。最后,络合物分解生成自由基。由此可以看出,反应物之间形成氢键,促使了自由基的生成。

2. 氢键对自由基活性的影响

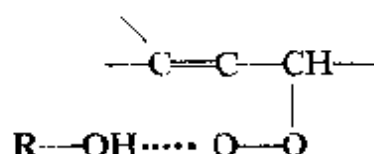
一般说来,自由基形成氢键后其活性降低。例如, $\text{H}-\text{O}-\text{O}\cdot$ 过氧自由基之间的再化合反应,在有机溶剂中的反应速度常数比在水中的高,因为 $\text{H}-\text{O}-\text{O}\cdot$ 过氧自由基能与水以两种形式形成氢键:



因此阻碍了过氧自由基之间的再化合。而在有机溶剂中,因不能形成氢键故彼此间容易再化合。形成氢键的自由基活性降低的根本原因,是由于空间阻碍造成的,因溶剂化分子会阻止自由基之间和自由基与其它分子之间的反应。但是,并非在所有情况下自由基形成氢键后其活性均降低。例如,2-甲基-2-戊烯用过氧化物的氧化反应,该反应首先生成 2-甲基-2-戊烯的过氧自由基,由于后者存在着分子内 π 键,可以形成 π 络合物:



但当有醇存在时,醇能与该过氧自由基形成氢键,而破坏了 π 络合物:

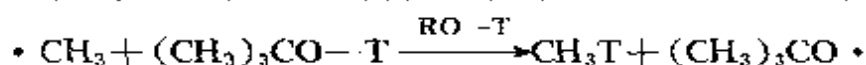


因此氢键化的自由基比分子内形成 π 络合物的过氧自由基更活泼。

3. 氢键对自由基反应的影响

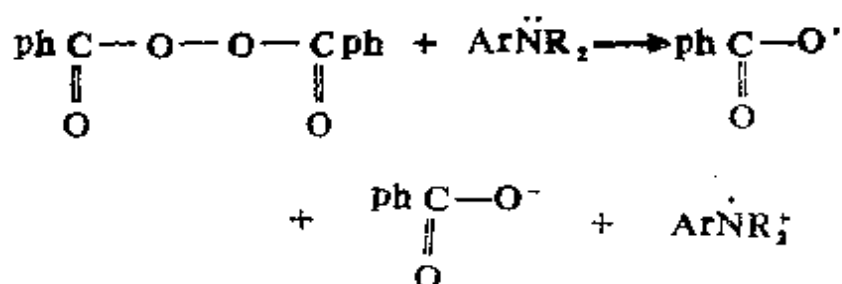
氢键对自由基反应的影响已被一些实验所证实。例如,在下列

自由基取代反应中,甲基自由基提取了氟化的叔丁醇的氟:



在此反应中,若用庚烷进行稀释,反应速度并未降低,相反,反应的相对速度常数 $k_{\text{O}-\text{T}}/k_{\text{C}-\text{H}}$ 增大 ($k_{\text{C}-\text{H}}$ 是 $\cdot\text{CH}_3$ 与庚烷的仲 C-H 键反应的速度常数)。其原因是由于叔丁醇中的氟因与叔丁氧自由基形成氢键 ($\text{RO}-\text{T}\cdots\cdot\text{OR}$),使键合后氟的活性降低。实验结果表明,在 90℃ 时,该醇的浓度从 $8.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变到 $2.275 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,则 k 从 1.02×10^{-2} 增大到 14.3×10^{-2} 。计算结果也表明,形成氢键而缔合的 $\text{O}-\text{T}\cdots\text{O}$ 键中的 T,不再与甲基自由基反应,只有游离 $\text{O}-\text{T}$ 键中的 T 才能起反应。

又例如,过氧化物与胺类的反应,已知二酰基过氧化物能与脂肪胺或芳香胺迅速反应,其中过氧化二苯甲酰与叔烷基芳胺的反应已被用于自由基聚合的引发作用上。反应按下式进行:



若采用氢过氧化物与胺类反应,则比二酰基过氧化物与胺类的反应慢,因为氢过氧化物能与胺形成氢键,若使反应进行,除原来需要的能量外,还必须增加破坏氢键所需的能量,因此反应速度减慢。

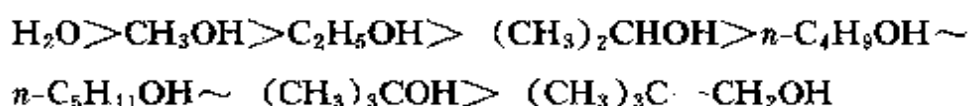
第五章 氢键对均相化学

平衡状态的影响

第一节 氢键对有机化合物酸性的影响

一、脂肪醇

醇从某种意义来说也是一种酸，但其酸性比水还弱。在溶液中，醇的酸性顺序是：



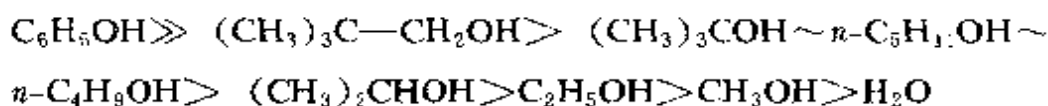
原因是，在溶液中，已经证实烷基是供电基。当 α -碳原子上连有较大或较多的烷基时，由于其供电能力增加，使烷氧基负离子的负电荷更加集中因而不稳定，不利于烷氧基负离子生成，故酸性降低。



同时，从醇分子整体来看，在 α -碳原子上，供电基增多使氧原子上电子云密度增大，从而不利于O—H键的断裂，即不利于 RO^- 、 H^+ 的生成，故醇的酸性减弱。但这种影响与前者相比，处于次要地位。另外，值得注意的是，氢键在稳定烷氧基负离子方面起着非常重要的作用。 RCH_2O^- 和 R_3CO^- 相比，由于前者的空间位阻较小，在液相中，它容易与醇分子形成分子间氢键。这种氢键的存在使负离子稳定，相比之下， RCH_2O^- 比 R_3CO^- 容易生成，即 RCH_2OH 酸性比 R_3COH 强。

然而，醇在气相中的酸性顺序与在溶液中的酸性顺序恰好相

反：



在气相时，由于没有溶剂参与，因此，不存在溶剂效应，化合物能够显示出其本来的酸性。从上面所列出的醇的酸性次序中可以看出，在气相，乙醇、异丙醇和叔丁醇的酸性依次增加。这些醇所含的碳原子数不同，而且是 α -碳原子上的甲基依次增加。另外，正戊醇与2,2-二甲基-1-丙醇相比，它们虽然都是伯醇，且所含碳原子数相同，但后者的酸性较强。从结构上看，2,2-二甲基-1-丙醇的 α -碳上所连接的是叔丁基，它比正戊醇的 α -碳原子上所连接的正丁基在空间上占有较大体积。一般说来，较大和较多的烷基能使醇的酸性增加，叔醇比伯醇的酸性较强。其原因是，在气相烷基是吸电基，较大或较多的烷基能够分散氧原子上的负电荷，从而稳定了烷氧基负离子，有利于烷氧基负离子生成，故酸性增强。另外，对醇分子而言， α -碳原子上连有吸电基愈多或愈强时，由于吸电子能力的增大，使得O—H键更容易断裂，因此，醇的酸性增强。但这种影响与前者相比是次要的。许多研究表明，在气相中，当烷基与饱和的 sp^3 杂化碳原子相连时为吸电基，除上述醇类在气相中的酸性强度顺序证明了这点以外，也曾利用偶极矩的测定和动力学方法得到了证实。

在液相中烷氧基负离子因与醇分子形成氢键而得到稳定，使醇的酸性增强。如果烷氧基负离子能够与溶剂分子形成分子间氢键，也会观察到醇的酸性增强的现象。某些简单脂肪醇溶解于水中时，在强极性的水作用下，容易离解成离子。同时，水与负离子形成的氢键又强有力地稳定了负离子，使其酸性增强。在非质子溶剂如二甲基亚砜中，负离子不能被溶剂通过氢键所稳定，因此，醇在二甲基亚砜中的酸性比在水中弱得多。参见表5—1。

表 5—1 水和某些醇在不同溶剂中的 pK_a 值

化 合 物	pK_a	
	水中	二甲基亚砜中
H_2O	15.7	27.5
CH_3OH	16	27.9
CH_3CH_2OH	18	28.2
$(CH_3)_2CHOH$	18	29.3
$(CH_3)_3COH$	18	29.4

二、羧酸

羧酸羧基中的氢原子离解后，羧基中氧原子的未共用电子与碳氧双键共轭，增加了负离子的稳定性，促进羧基中的氢原子离解为氢离子，而呈酸性。



影响羧酸酸性的因素很多。任何能使羧酸负离子比酸更加稳定的因素都使酸性增大；相反，使羧酸负离子不稳定的因素都使酸性减弱。对脂肪酸而言，吸电子基使其酸性增强。参看表 5—2。

表 5—2 羧酸的 pK_a

化合物	pK_a	化合物	pK_a
$HCOOH$	3.75	$1CH_2COOH$	3.17
CH_3COOH	4.76	$Cl_2CHCOOH$	1.26
FCH_2COOH	2.59	Cl_3CCOOH	0.63
$ClCH_2COOH$	2.87	F_3CCOOH	0.23
$BrCH_2COOH$	2.90		

吸电基对酸性的影响，依吸电基与羧基的距离不同而异，见表 5—3。

表 5—3 氯代丁酸的 pK_a

化 合 物	pK_a
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.82
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCOOH}$	2.86
$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{COOH}$	4.05
$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	4.52

供电基使羧酸根负离子不稳定，酸性减弱。当羧基连有不同的供电基时的 pK_a 值列于表 5—4 中，它们均比甲酸的酸性弱。当羧基的 α -碳上连接的供电基（如甲基）愈多，酸性愈弱。

表 5—4 甲酸中氢被一系列烷基取代后生成羧酸的 pK_a

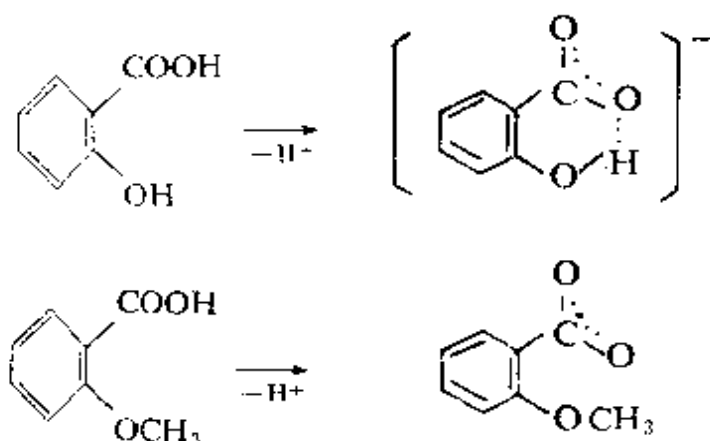
化 合 物	pK_a
HCOOH	3.75
CH_3COOH	4.76
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	4.87
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	4.86
$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$	5.05

取代基对芳香酸的酸性也有类似影响。 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 等供电基使苯甲酸酸性变弱；而 $-\text{Cl}$ 、 $-\text{NO}_2$ 等吸电基使苯甲酸酸性变强。取代苯甲酸的 pK_a 列于表 5—5 中。

表 5-5 取代苯甲酸的 pKa

取代基	邻	间	对
H	4.20	4.20	4.20
NO ₂	2.21	3.49	3.42
Cl	2.92	3.83	3.97
CH ₃	3.91	4.27	4.38
OH	2.98	4.08	4.57
OCH ₃	4.09	4.09	4.47

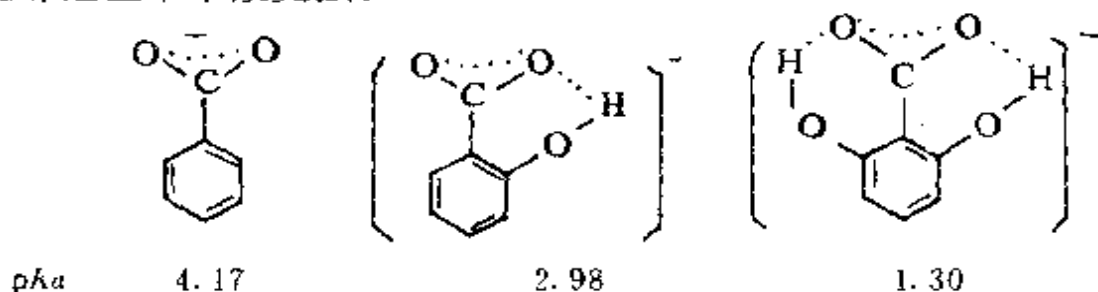
从表 5-5 还看到，羟基苯甲酸的酸性和甲氧基苯甲酸相比，邻位异构体间的差别较大，邻羟基苯甲酸比邻甲氧基苯甲酸的酸性强 12 倍，间和对异构体间的差别很小。这主要是由于邻羟基苯甲酸负离子通过形成分子内氢键被极大地稳定，而邻甲氧基负离子因不能形成分子内氢键则稳定性较差之故。



虽然未离解的邻羟基苯甲酸也能象它的负离子那样生成分子内氢键，但负离子中带有负电荷的氧与氢原子生成的氢键相比中性分子要强，致使负离子比中性分子更稳定，促进了负离子的生成。间和对羟基苯甲酸负离子不能形成分子内氢键，故酸性较弱。

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，2,6-二羟基苯甲酸的酸性比邻羟基苯甲酸更强。



既然羧酸根负离子被氢键所稳定，使酸性增强，那么，在质子溶剂中，若羧酸根负离子能被溶剂通过分子间氢键稳定，将同样观察到羧酸酸性增强的现象。乙酸在质子溶剂如水和醇中，溶剂与负离子形成氢键，负离子被强烈溶剂化，稳定性提高。因此，质子溶剂有利于乙酸的离解。非质子溶剂如1,4-二氧六环不能与乙酸根负离子形成氢键，故不能促进乙酸的离解。在1,4-二氧六环-水混合溶剂中，随着水含量减少，酸性减弱。如表5—6所示。

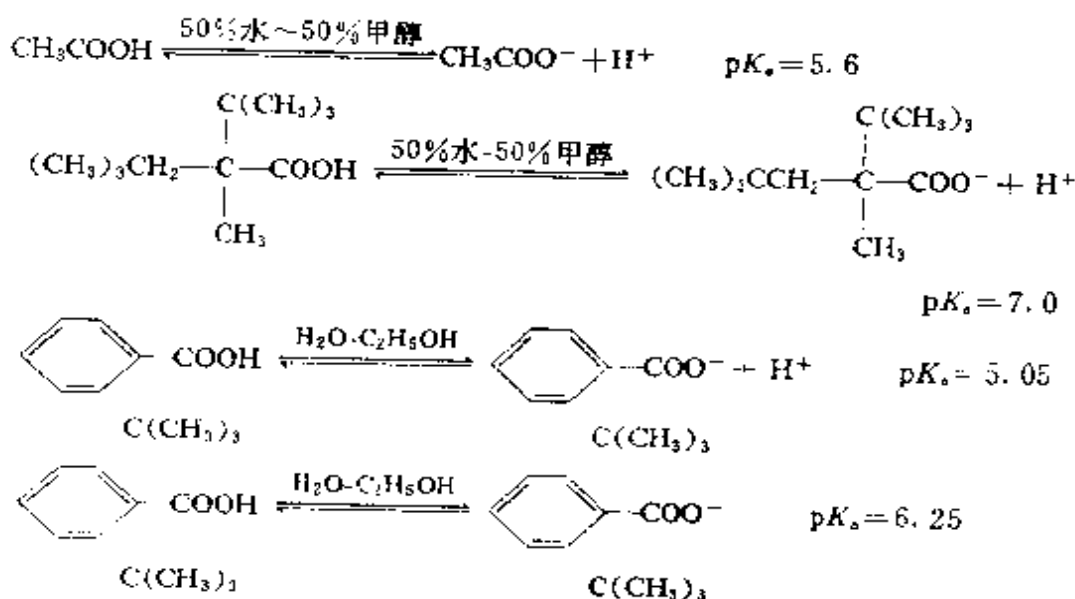
表 5—6 在不同溶剂中乙酸的 $\text{p}K_a$

溶 剂	$\text{p}K_a$
水	4.8
10%甲醇-90%水	4.9
20%甲醇-80%水	5.1
20%1,4-二氧六环-80%水	5.3
45%1,4-二氧六环-55%水	6.3
70%1,4-二氧六环-30%水	8.3
82%1,4-二氧六环-18%水	10.1
苯	太小

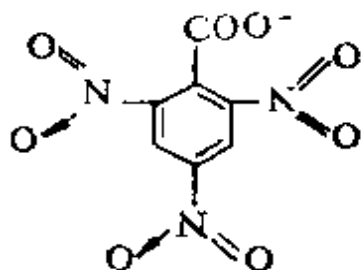
同理，羧酸在水中的酸性比在醇中强。在一般情况下，羧酸在水中的酸性比在醇中的约强 $10^4 \sim 10^5$ 倍。

羧酸在质子溶剂中的酸性除与溶剂性质有关外，还与羧酸结

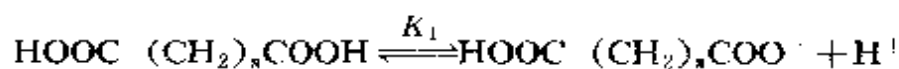
构有关，即与羧酸根负离子和质子溶剂形成氢键的能力有关。在质子溶剂中，羧酸的空间位阻对其负离子形成氢键的能力也有影响。空间位阻较大时，阻碍了溶剂与负离子形成氢键，酸性减弱。例如在50%水-50%甲醇中，乙酸的pKa是5.6，体积庞大的2,4,4-三甲基-2-叔丁基戊酸的pKa是7.0。在水-乙醇溶剂中，苯甲酸的pKa是5.05，2,6-二叔丁基苯甲酸的pKa是6.25。



另外，羧酸根负离子与质子溶剂形成氢键的能力还与电荷的分散程度有关。在2,4,6-三硝基苯甲酸的负离子中，由于共轭效应，电荷分散，消弱了它与质子溶剂形成氢键的能力，使不同溶剂对其稳定性的影响都较小，致使2,4,6-三硝基苯甲酸在水中和乙醇中电离常数相差1500倍；而一般情况下，羧酸在水中的酸性比在醇中强 $10^4 \sim 10^5$ 倍。



二元酸有两个离解常数 K_1 、 K_2 ：



羧基的强吸电性使另一个羧基的酸性增强。如乙酸的 $\text{p}K_a$ 是 4.76，草酸的 $\text{p}K_a$ 是 1.27，丙二酸是 2.85。随着两个羧基之间的距离变大，羧基吸电性对酸性的影响愈来愈小，其离解常数接近一个不变的数值。当第一个羧基离解成羧基负离子后，负离子使第二个羧基离解困难。因此， K_2 比 K_1 小得多，且丙二酸以上二元酸的 $\text{p}K_a$ 均较乙酸大。具体数据见表 5—7。

表 5—7 二元酸的 $\text{p}K_{a1}$ 和 $\text{p}K_{a2}$

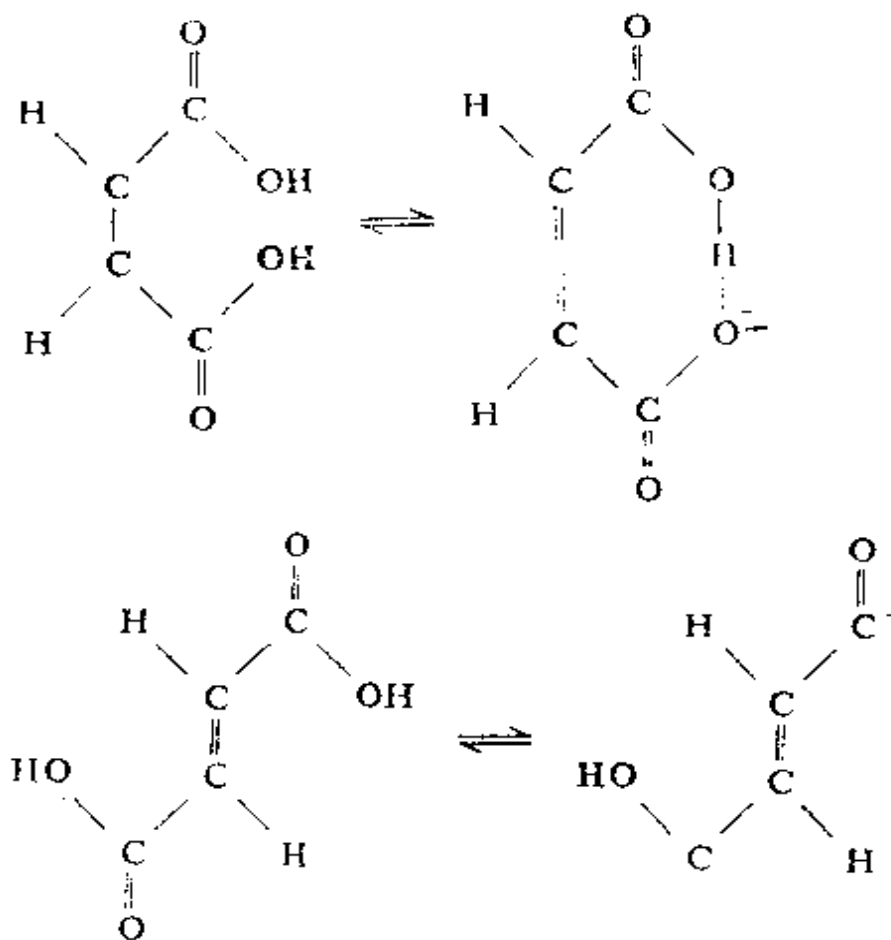
名 称	结 构 式	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$
草酸	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	1.23	4.19
丙二酸	$\text{HOOCCH}_2\text{COOH}$	2.83	5.69
琥珀酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	4.16	5.61
戊二酸	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	4.34	5.41
马来酸	Z- $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	1.83	6.07
富马酸	E- $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	3.03	4.44

值得注意的是，丁烯二酸两个异构体的酸性，其 $\text{p}K_a$ 值如下：

	$\text{p}K_{a1}$	$\text{p}K_{a2}$
顺丁烯二酸(马来酸)	1.83	6.07
反丁烯二酸(富马酸)	3.03	4.44

顺丁烯二酸的第一个电离常数比反丁烯二酸大，第二个电离常数则比反丁烯二酸小。其原因除场效应起作用外，还因为顺丁烯二酸一价负离子能形成分子内氢键，反丁烯二酸一价负离子则不能。氢

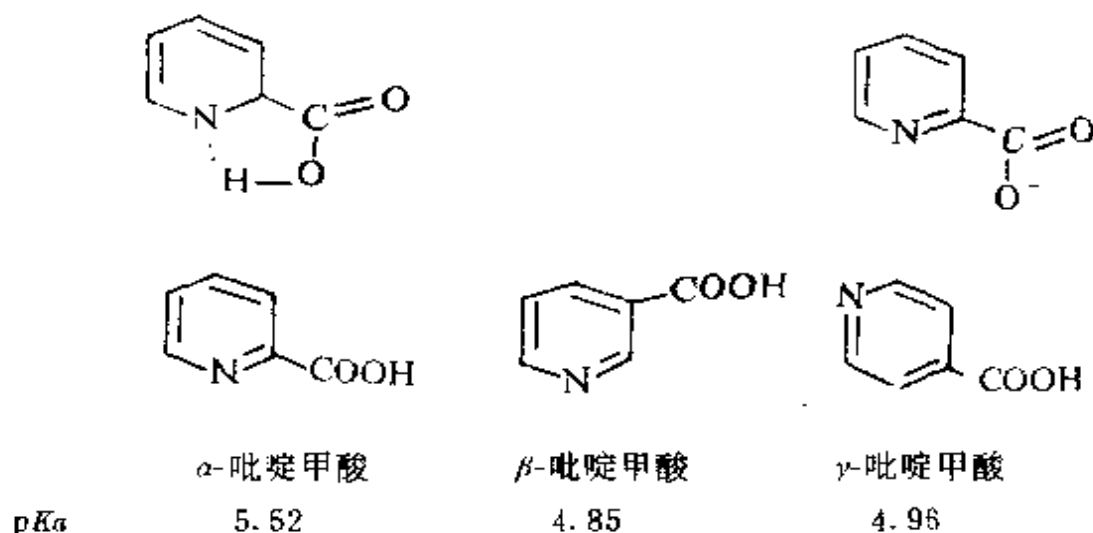
键使顺丁烯二酸一价负离子容易生成,故顺丁烯二酸的第一个电离常数比反丁烯二酸大。分子内氢键使顺丁烯二酸一价负离子不容易离解成二价负离子,因而不能形成分子内氢键的反丁烯二酸一价负离子则容易离解成二价负离子,因此,分子内氢键使顺丁烯二酸的第二个电离常数比反丁烯二酸小。



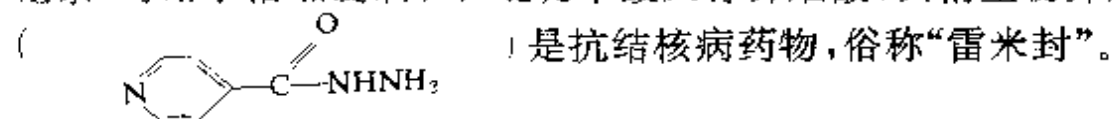
三、吡啶甲酸

以上讨论的都是氢键稳定了烷氧基负离子或羧酸根负离子,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。



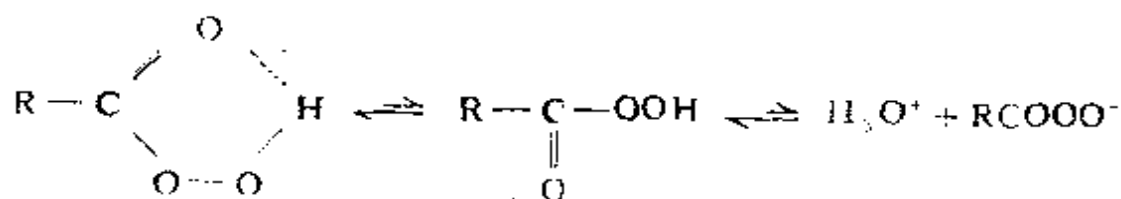
吡啶甲酸的三个异构体都可以由相应甲基吡啶氧化得到。 β -吡啶甲酸还可以从烟碱氧化制备，因此，又称烟酸。烟酸是一种维生素，可用于治癞皮病。 γ -吡啶甲酸又称异烟酸，其衍生物异烟肼



四、过氧(羧)酸

有机过氧酸虽只较相应羧酸多一个氧原子，但两者性质却相差很多。有机过氧酸主要能用作氧化剂，而羧酸则不能。前面已讨论过，羧酸与过氧酸相比，由于前者形成分子间氢键，而后者形成分子内氢键，因此羧酸的沸点比相应的过氧酸高。过氧酸形成分子内氢键这一特性，不仅影响其沸点，而且对其酸性亦产生影响。

有机过氧酸由于通过氢键在分子内成环，因而较难与水通过氢键电离成氢离子，如下式所示：



因此，有机过氧酸的酸性比相应的羧酸弱。例如，甲酸和过甲酸的 pK_a 值分别为 3.7 和 7.1；乙酸和过乙酸的 pK_a 值分别为 4.76 和 8.2。有机过氧酸的酸性比相应羧酸弱得多，这一性质已被用来在实验室提纯过氧酸。例如，间氯过苯甲酸结晶中常含有间氯苯甲酸而影响其使用。为了除去间氯苯甲酸，可用磷酸盐缓冲剂水溶液 ($\text{pH}=7.5$) 洗涤，由于间氯苯甲酸的酸性比磷酸盐缓冲剂的酸性强，而间氯过苯甲酸的酸性比磷酸盐缓冲剂的酸性弱，因此洗涤后间氯苯甲酸以盐的形式被除去，所得固体为纯净的间氯过苯甲酸。

值得注意的是，过氧酸由于形成分子内氢键而以单体形式存在，但在具有相当碱性含有氧原子的溶剂中，如醚、酯和酰胺作溶剂时，过氧酸则是以氢键与溶剂缔合的单体存在，而不是以分子内氢键缔合的结构存在。

第二节 氢键对有机化合物碱性的影响

一、脂肪胺

在气相，由于没有溶剂分子参与，有机分子的碱性为分子的内在性质，其强弱用质子亲合力大小表示。质子亲合力可以通过高压质谱、离子迴旋加速共振技术和双脉冲共振技术来测量。质子亲合力越大，接受质子的能力越强，碱性越强。一些化合物的质子亲合力列于表 5-8 中。

表 5--8 一些化合物的质子亲合力

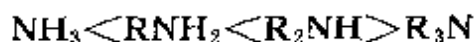
化 合 物	质子亲合力 (kJ · mol ⁻¹)
NH ₃	845.6
CH ₃ NH ₂	890.3
(CH ₃) ₂ NH	919.6
(CH ₃) ₃ N	936.3
C ₂ H ₅ NH ₂	882.0

其它一些脂肪胺的碱性由强到弱的顺序是：



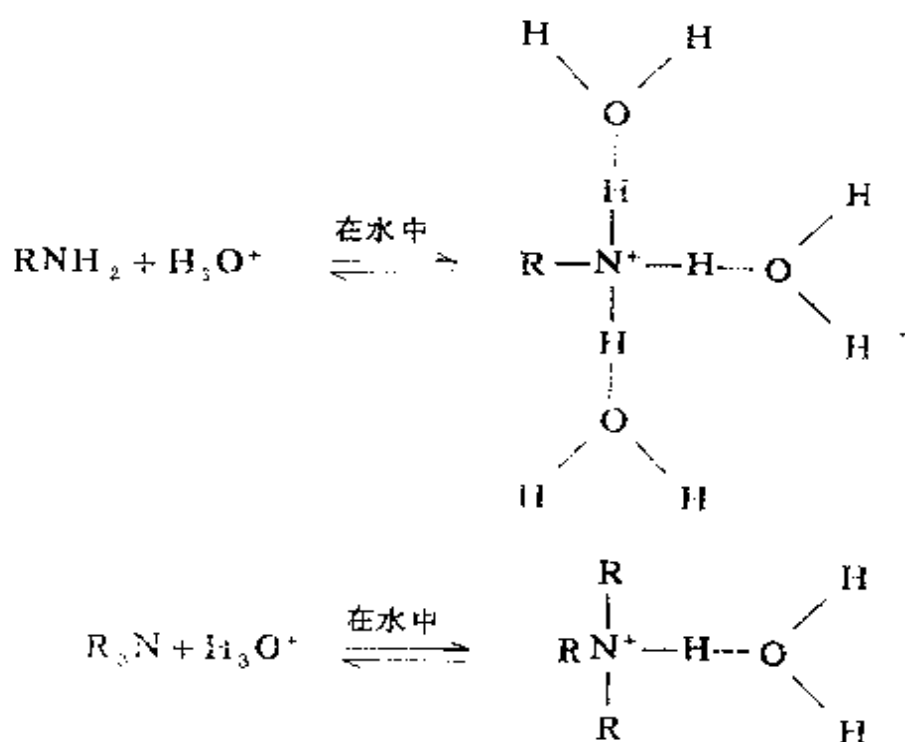
从结构上考虑，伯胺、仲胺和叔胺，氮原子上供电性取代基依次增加，取代基越多，氮原子上电子云密度越大，越易接受质子，碱性越强。对胺接受质子生成的铵正离子，伯胺、仲胺和叔胺接受质子生成 RNH_3^+ 、 $R_2NH_2^+$ 和 R_3NH^+ 正离子，取代基越多，越有利于正电荷的分散，铵正离子越稳定。因此，取代基越多的胺，碱性越强。

在液态，由于溶剂和溶质的相互作用，有机分子的碱性属于相的整体性质。在水溶液中，脂肪胺的碱性顺序是：



对一般烷基而言，叔胺的碱性总是比仲胺小。

在液态，胺分子接受质子生成铵正离子，铵正离子与质子溶剂通过形成氢键被溶剂化；胺虽然也能发生溶剂化，但铵正离子与胺相比，会被更大程度溶剂化。

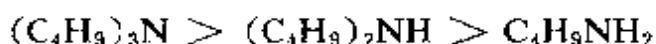


铵正离子上烷基越多，通过诱导效应，正电荷越分散，铵正离子越稳定；但是铵正离子上烷基越多，氢越少，通过与溶剂形成氢键稳定正离子的能力越弱，这两个相反作用的结果使仲胺的碱性最强。一些脂肪胺在水中的碱性数据列于表 5—9 中。

表 5—9 一些脂肪胺在水中的碱性

化 合 物	pK _b (25°C)
NH ₃	4.75
CH ₃ NH ₂	3.38
(CH ₃) ₂ NH	3.27
(CH ₃) ₃ N	4.21
CH ₃ CH ₂ NH ₂	3.36
(CH ₃ CH ₂) ₂ NH	3.06
(CH ₃ CH ₂) ₃ N	3.25

有些溶剂如氯苯，对脂肪胺碱性的影响和水不同。铵正离子与氯苯不能形成氢键，这样，尽管不同类型的铵正离子中含有的能形成氢键的氢原子数目不同，但它们与氯苯通过离子-偶极相互作用产生的溶剂化差异不明显。因此，在氯苯中，主要是烷基的诱导效应提高了铵正离子稳定性。烷基越多，铵正离子越稳定，胺的碱性越强。在氯苯中，丁胺的碱性顺序是



而丁胺在水中的碱性则为：

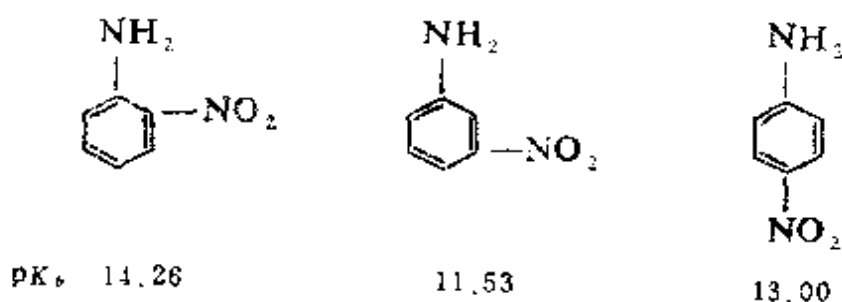
	$\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{NH}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{N}$
$\text{p}K_b$	3.39	2.72	4.13

二、芳香胺

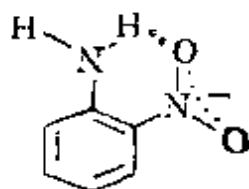
芳香胺的碱性在气相和液相也是不相同的。在气相，苯胺的碱性比氨强（见表 5—8）。随着氮原子上芳基增多，氮原子上的电子云密度增大，碱性增强。另外，苯基供电结果，使生成的芳胺正离子更加稳定。

在液相，苯胺的碱性比氨弱得多。这是由于芳胺中的氮原子上未共用电子对在轨道和芳环中 π 电子轨道形成 $p-\pi$ 共轭，使氮原子上的电子云向苯环转移，氮原子上电子云密度减少，接受质子的能力减弱，碱性减弱。在二苯胺中，氮上的未共用电子对同时受二个苯环的影响，氮上电子云密度降低更多，碱性更弱。同理，三苯胺的碱性比二苯胺更弱。例如 NH_3 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ 和 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ 的 $\text{p}K_b$ (25°C) 分别为 4.76、9.40 和 13.8。

取代的芳胺，通常是苯环上连有供电基，碱性增强，连有吸电基则碱性减弱。但是，当取代基处于氨基的邻位时，情况比较复杂。碱性的强弱不仅受电子效应的影响，还要受空间效应和溶剂化（氢键的作用）的影响。例如，在硝基苯胺的三种异构体中，其 $\text{p}K_b$ 值分别为：



邻硝基苯胺的碱性比其它两个异构体的碱性都弱，原因除了硝基与氨基距离较近受硝基强的吸电子诱导效应的影响之外，还与硝基的氧原子与氨基的氢原子因形成氢键而降低了氨基氮原子上的电子云密度有关，故邻位异构体的碱性较弱。



其它一些取代苯胺的碱性如表 5—10 所示。

表 5—10 某些取代苯胺的碱性

取代基	pK_b		
	邻	间	对
H	9.40	9.40	9.40
OH	9.28	9.83	8.50
OCH ₃	9.48	9.77	8.66
CH ₃	9.56	9.28	8.90
NO ₂	14.26	11.53	13.00
Cl	11.35	10.48	10.02

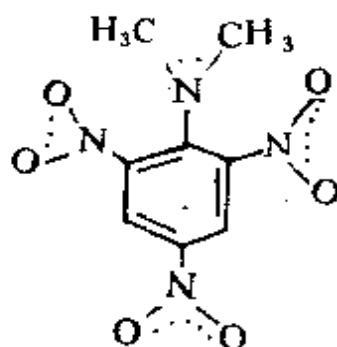
从表 5—10 看出，由于取代基及其位置不同，各种影响因素所起的作用不尽相同，因此对取代苯胺碱性有不同程度的影响。邻取代苯胺的碱性，通常比其相应的对位异构体弱。原因除电子效

应和空间效应的影响外，如果邻位取代基能与氨基生成氢键，则氢键的形成在某些取代苯胺中也产生了重要影响。又如，2,4,6-三硝基-N,N-二甲基苯胺比2,4,6-三硝基苯胺的碱性约大4万倍，表明了氢键的重要作用。在氮原子上引入甲基，虽然由于甲基的供电诱导效应可以增加胺的碱性，但这种影响较小。这可从苯胺、N-甲基苯胺和N,N-二甲基苯胺的 pK_b 值看出：

	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5NHCH_3$	$C_6H_5N(CH_3)_2$
pK_b	9.40	9.60	9.62

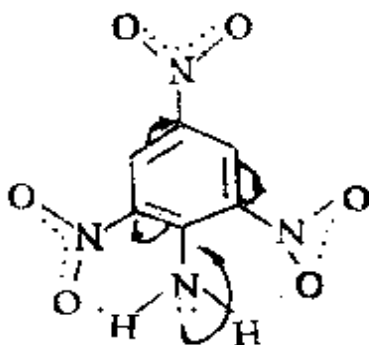
上述 pK_b 值说明，只从甲基的供电诱导效应来考虑2,4,6-三硝基-N,N-二甲基苯胺的碱性较2,4,6-三硝基苯胺强是不够的，更主要的原因是空间效应和氢键在两个化合物中起着重要作用。

在2,4,6-三硝基-N,N-二甲基苯胺分子中，由于较大的二甲氨基〔 $(CH_3)_2N-$ 〕与两个邻位的较大硝基之间存在空间相互干扰，为了解除这种非键张力，通过C—N键的旋转，使氮原子上两个甲基不再与苯环处于同一平面，而是分布在环的上下。这样，氮原子上未共用电子对所处的轨道不再与苯环的 π 轨道平行，三个硝基通过苯环与氮原子上未共用电子对也就不再是共轭体系了。因为硝基的吸电子共轭效应不复存在，主要是通过它们的诱导效应来减弱氨基氮原子上的电子云密度——碱性。但在2,4,6-硝基苯胺中，由于氨基（ $-NH_2$ ）较小，它与邻位的两个硝基之间不





存在相互干扰，另外，由于邻位硝基中的氧原子与氨基上的氢原子生成了氢键，使与苯环直接相连的原子都在同一平面上，所有的 p 轨道都保持平行，因此，三个硝基强大的吸电子共轭效应使氮

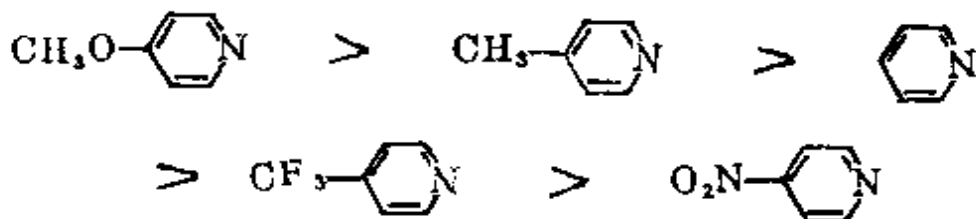
基氮原子上的电子云密度大大降低，碱性减弱。



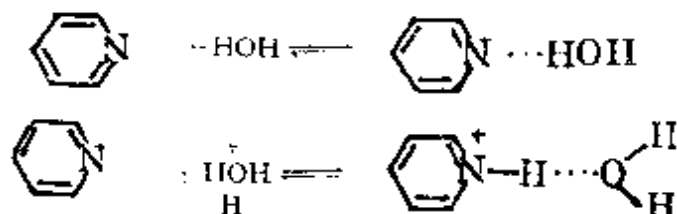
三、杂环碱

在气相，吡啶和吡咯的碱性都比氨大，而在水溶液中，都比氨的碱性小。例如在水相中 NH_3 、、 的 $\text{p}K_b$ 分别为 4.76、8.96 和 13.6。

各种 4-取代的吡啶衍生物在气相的碱性由强到弱的顺序是：

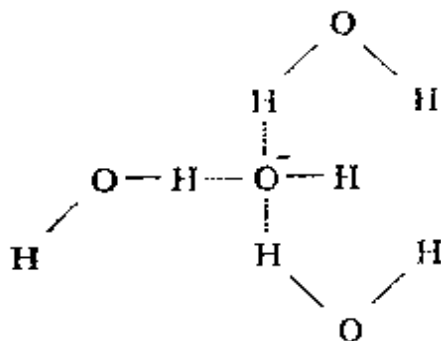


这个顺序和它们在水溶液中的顺序相同。不同之处是在气相中，取代基对吡啶衍生物碱性的影响比在水溶液中的影响大。原因是极性取代基的影响经过空间传递比经过水溶液传递更有效。另外，在水溶液中，吡啶环上氮原子与水分子形成氢键，它已经轻微质子化了。吡啶环质子化后生成的吡啶正离子的酸性氢也能与水分子形成氢键，因此，使水分子不能充分进攻其环上的氮原子。



这样，吡啶环受水溶液影响，其质子化程度没有和气相中质子化程度大。

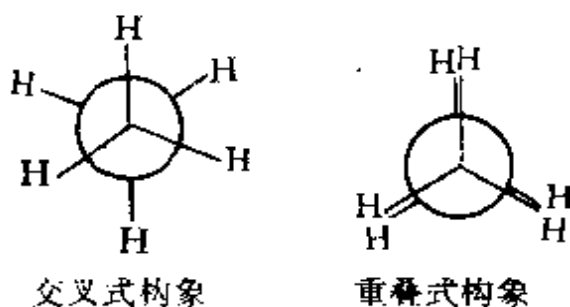
溶剂通过形成氢键不仅影响有机分子的碱性，同样也影响 OH^- 的碱性。例如， OH^- 在二甲基亚砷中的碱性比在水中强。这也说明了溶剂化的重要性。在水中， OH^- 通过和水分子形成氢键而被强烈溶剂化，即在 OH^- 的周围包有一层溶剂分子。在二甲基亚砷中， OH^- 不能和溶剂分子形成氢键，而是裸露于溶剂中，因此， OH^- 在二甲基亚砷中的碱性比在水中强。 OH^- 在水中的溶剂化表示如下：



第三节 氢键对有机化合物分子构象影响

一、链状化合物分子的构象

在讨论氢键对有机化合物分子构象影响前，有必要先回顾一下简单的链状化合物——乙烷和丁烷的构象。在乙烷分子中，两个甲基沿碳碳单键相对旋转时，可以产生无数个构象，其中，重叠式构象和交叉式构象是两个极限构象。乙烷的重叠式和交叉式构象可用纽曼（Newmman）投影式表示：



重叠式构象最不稳定，交叉式构象最稳定。因为在重叠式构象中，两个碳原子上的氢原子之间和碳氢键轨道上的 σ 电子对之间的距离最近，相互作用力最大（这种作用力称为非键张力和扭转张

力), 所以能量最高, 最不稳定。而在交叉式构象中, 两个碳原子上的氢原子之间和碳氢键轨道上的 σ 电子对之间的距离最远, 相互间作用力最小, 因而能量最低, 最稳定。重叠式能量比交叉式大约高 $12.54\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。一般在室温条件下, 分子具有的动能已超过乙烷分子重叠式与交叉式能量差, 这样, σ 键可以自由旋转, 平衡混合物中交叉式比重叠式要多很多, 即交叉式是乙烷分子的优势构象。

对于正丁烷, 沿 C_2-C_3 之间 σ 键键轴相对旋转时, 产生了三个极限的交叉式构象 (I、III 和 III') 和三个极限的重叠式构象 (II、II' 和 IV)。如图 5-1 所示。

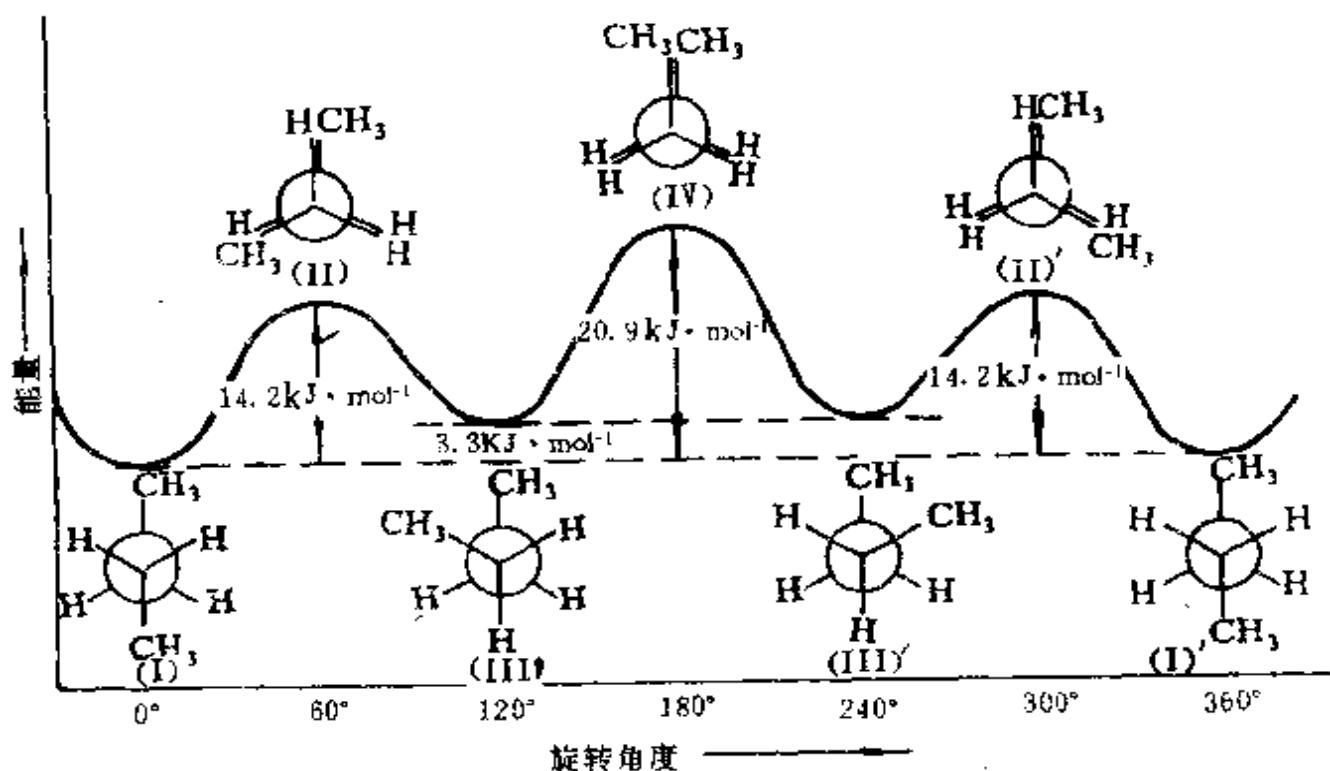
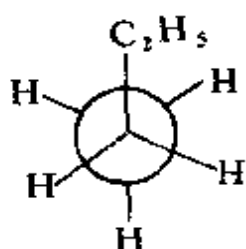


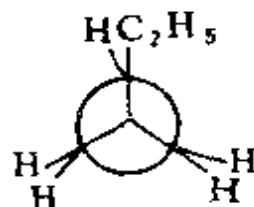
图 5-1 正丁烷不同构象的能量曲线图

其中, (I) 为对位交叉式构象, 能量最低, 最稳定; (III) 和 (III') 为邻位交叉式构象, 能量较低, 较稳定; (II) 和 (II') 为部分重叠式构象, 能量较高; (IV) 为全重叠式构象, 能量最高, 最不稳定。在常温下, 大多数丁烷分子以对位交叉式构象存在, 全重叠式实际上是不存在的。

另外，正丁烷还可以沿 C_1-C_2 之间的 σ 键键轴进行相对旋转，又可产生不同的构象。



(V)



(IV)

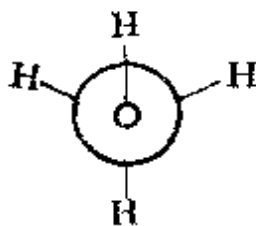
从上述构象式也可以看出，(V)式相当于乙烷交叉式构象中，一个氢原子被乙基取代，因此也是稳定的构象。(VI)式是不稳定构象。

从上述讨论可知，有机分子围绕不同的 σ 键键轴旋转时，将产生不同的构象。

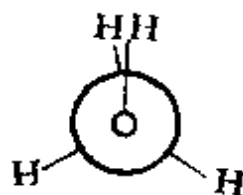
在一般情况下，链状非极性有机分子的构象取决于扭转张力和非键张力。但是，对于具有两个和两个以上极性基团或原子的一些分子，情况就比较复杂。因为在这些分子中，任何一个典型构象的总能量还受偶极-偶极和氢键的显著影响，如果只考虑扭转张力和非键张力是不能预言优势构象的。例如，醇类化合物的构象就是这样。下面仅讨论氢键对有机化合物构象的影响。

1. 醇的构象

在讨论醇的构象时，通常可从两个不同角度出发考虑，因此，得到两类不同的构象。一类是围绕醇分子中 $C-O$ 键键轴旋转产生的构象，一类是围绕醇分子中 C_a-C_b 键键轴旋转产生的构象。例如，在甲醇中，围绕 $C-O$ 键键轴旋转可产生如下两种极限构象：



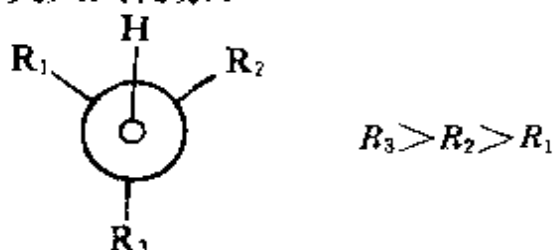
(I)



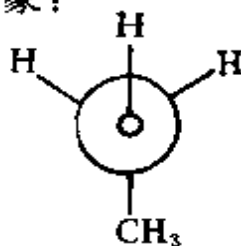
(II)

构象式 (I) 和 (II) 中的小圆圈代表氧原子。构象 (I) 是交叉式构象，由于羟基中的氢与 α -氢相距较远，相互影响较小，因此交叉式构象是稳定构象。(II) 式是重叠式构象，与乙烷的重叠式构象相似，也是不稳定构象。由于它们的内旋转能垒很低 ($4.47\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)，因此，常温下仍可相当自由地旋转。

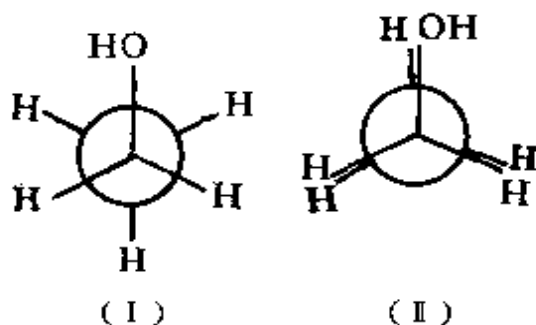
对于其它的醇，仍考虑围绕 C—O 键键轴旋转的构象时，若 α -碳上连接的三个原子或基不同时，其最稳定构象，是 O—H 中的 H 处于两个较小取代基之间的交叉式构象：



例如，乙醇最稳定的构象是如下的交叉式构象：

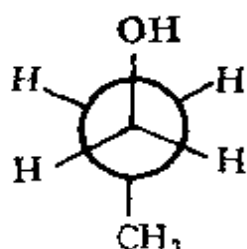


除甲醇外，其它醇的构象，还可以考虑围绕 C_{α} — C_{β} 键键轴旋转的构象。例如，乙醇围绕 C_{α} — C_{β} 键键轴旋转产生的极限构象如下：



上述 (I) 为稳定的交叉式构象，(II) 是不稳定的重叠式构象。

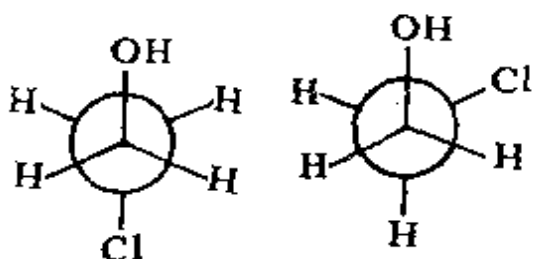
若乙醇的 β 碳原子上有取代基时，其稳定的构象，通常也是 OH 处于两个较小取代基之间。例如，丙醇最稳定的构象如下：



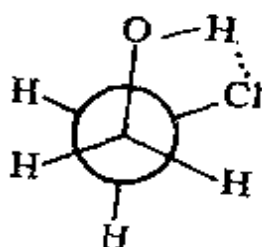
然而，影响构象稳定的因素，除范德华力外，还有偶极-偶极相互作用、氢键和溶剂等。当其它影响因素起主导作用时，稳定的构象也会有所改变。

(A) 氯乙醇

氯乙醇比较稳定的构象式如下：



若只从立体效应考虑，对位交叉式构象应占优势。但事实上，邻位交叉式比对位交叉式稳定，因为在邻位交叉式中，氯和羟基通过氢键形成了稳定的五元环，能量降低大约 $62.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

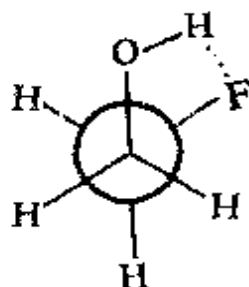


另外，若从是否容易生成氢键考虑，重叠式构象似乎更容易形成氢键。但在重叠式中，羟基和氯距离太近，立体效应使正常的键长和键角改变，使能量有所增加。因此，重叠式构象仍然是不稳定的，只有能形成分子内氢键的且立体效应较小的邻位交叉式构象是氯乙醇最稳定的构象。

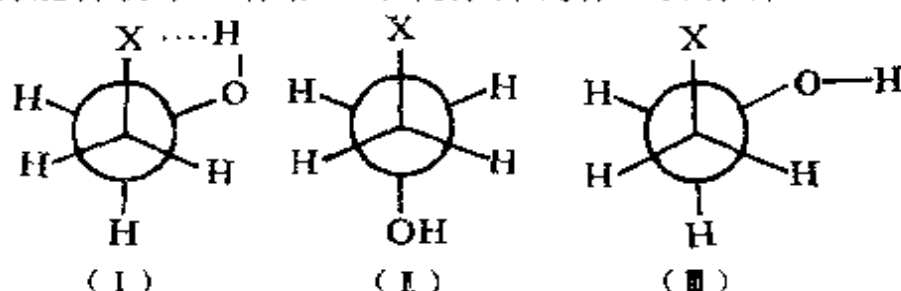
(B) 其它 β -取代乙醇

通过氯乙醇构象的讨论可知，由于氯能与羟基中的氢形成分

子内氢键，因此最稳定的构象是邻位交叉式。如果乙醇的一个β氢被能与羟基氢形成分子内氢键的基团取代，其优势构象是否也是以邻位交叉式为主？回答是通常如此。例如，2-氟乙醇，由于氟能与羟基氢形成较强的分子内氢键，2-氟乙醇几乎完全以邻位交叉式构象存在。



与氯乙醇、2-氟乙醇类似的化合物还有：2-溴乙醇、2-氰基乙醇和2-甲氧基乙醇等。它们的共同特点是在β碳原子上连有强吸电基，这些基团中的溴、氯、氧原子能与羟基的氢原子形成氢键，预计邻位交叉式构象将占优势。事实与预料相同。在这类化合物的构象平衡混合物中，存在三个构象异构体（异象体）：

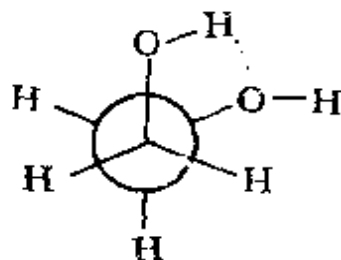


形成分子内氢键的邻位交叉式 (I) 是最稳定的；没有形成氢键的邻位交叉式 (III) 是最不稳定的构象；对位交叉式 (II) 稳定性居中。但这种结论并不是绝对的。例如，2-硝基乙醇无论在固态、液态、还是在气相中，对位交叉式 (II) 和邻位交叉式 (I) 同时存在。这是由于分子内形成的氢键很弱之故。相反，其分子间的氢键是较强的。2-硝基乙醇与2-溴乙醇、2-氯乙醇相比较，具有较低的挥发性，也进一步说明了在2-硝基乙醇中，分子间氢键是足够强的。

	2-硝基乙醇	2-溴乙醇	2-氯乙醇
bp (°C)	198	150	129

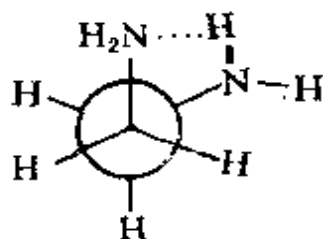
(C) 乙二醇

乙二醇是乙烷的 1, 2-二取代物, 且羟基比氢原子的体积大, 其稳定的构象应是对位交叉式, 但当两个羟基相距较近时, 与氯乙醇相似, 亦可生成分子内氢键, 因此, 能形成分子内氢键的邻位交叉式构象为乙二醇的优势构象。

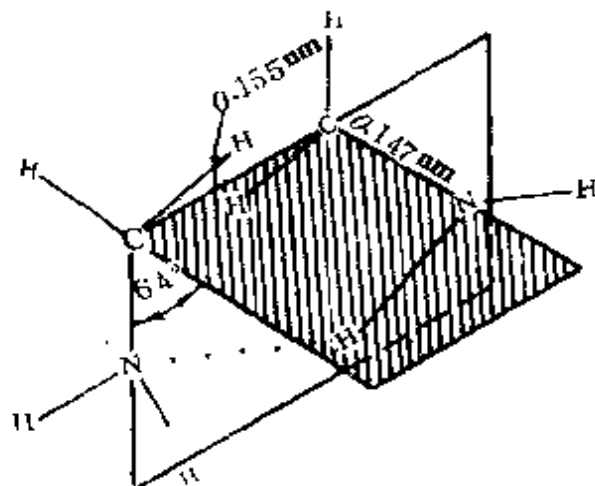


2. 乙二胺的构象

和乙二醇相似, 乙二胺的优势构象也是能形成分子内氢键的邻位交叉式构象。

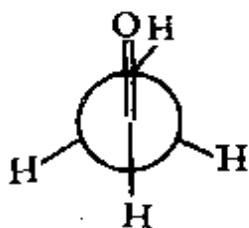


乙二胺在气相时, 其优势构象——形成分子内氢键的邻位交叉式构象已被电子衍射实验证明, 其几何参数如下:



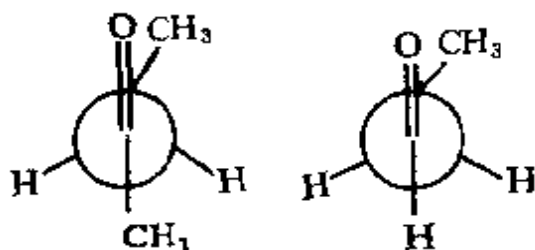
3. 羰基化合物的构象

在乙醛分子中，围绕羰基碳原子和甲基碳原子的碳碳单键旋转的构象中，羰基的氧原子和 α -氢原子处于近似重叠式的构象是优势构象。



乙醛

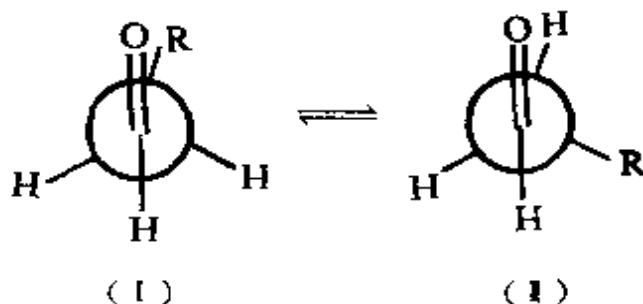
其它 α -取代的衍生物，如丙醛和 2-丁酮，其占优势的构象，也是甲基与羰基氧原子处于近似重叠的位置。



丙醛

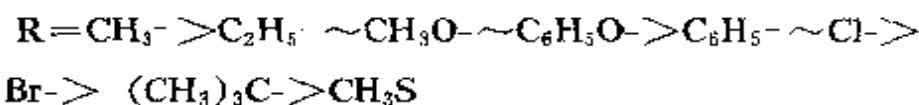
丙酮

在多数情况下， α 位的取代基都是与羰基氧原子处于近似重叠位置。但是，随着取代基电负性和体积的增加，取代基随之逐渐远离羰基氧原子。 α -取代乙醛的构象平衡如下：

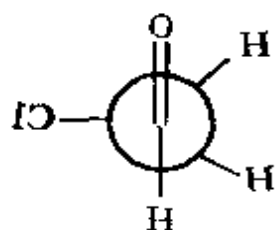


当 R 分别为下列基团时，构象 (I) 的稳定性和含量按如下次序

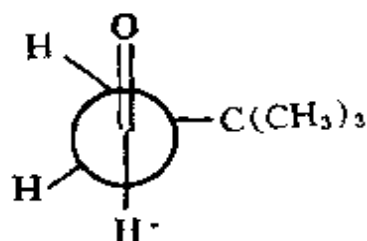
逐渐下降，构象 (II) 的稳定性和含量逐渐上升：



例如， α -氯（溴）乙醛和 β ， β -二甲基丁醛的优势构象，是氯（溴）和叔丁基远离羧基氧原子的构象。

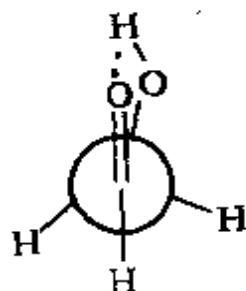


α -氯乙醛



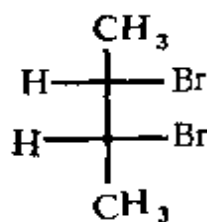
β ， β -二甲基丁醛

但是，当 α 位的取代基是羟基 ($-\text{OH}$) 或氨基 ($-\text{NH}_2$) 等能与羰基氧原子形成氢键的基团时，则其优势构象是羟基（或氨基等）和羰基氧原子处于近似重叠位置。这种构象因生成氢键而稳定。

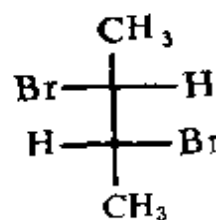
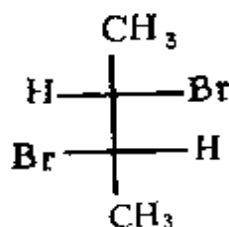


4. 其它饱和键状化合物的构象

含有两个相同手性碳原子的化合物如 2,3-二溴丁烷，存在三个立体异构体，其中有二个对映异构体和一个内消旋体。

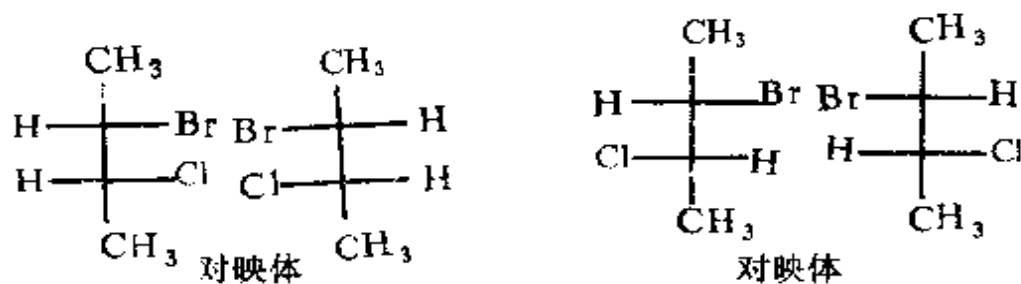


内消旋体

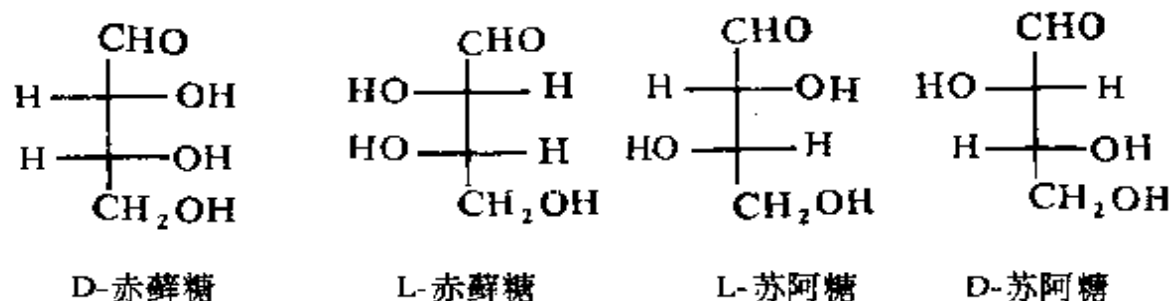


对映体

含有两个不相同手性碳原子的化合物如 2-溴-3-氯丁烷，存在四个立体异构体，其中二对对映体。

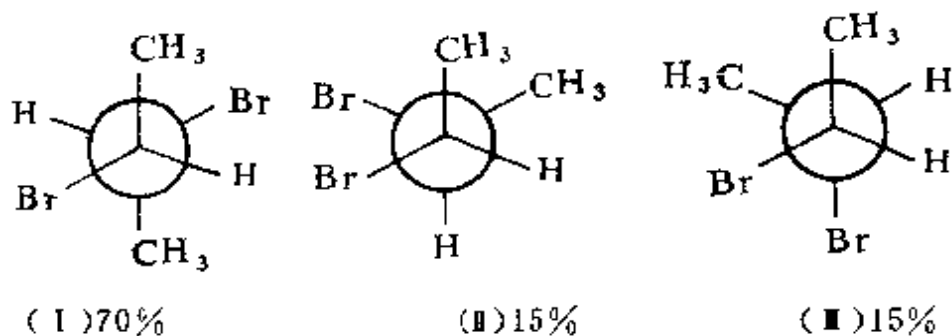


含有两个手性碳原子的化合物,其构型常用赤型和苏型表示。使用费歇尔投影式表示时,两个相同或相似的基团处于碳链同侧的表示为赤型,连于异侧的则表示为苏型。赤型和苏型是表示该化合物与赤藓糖和苏阿糖在结构上的联系。

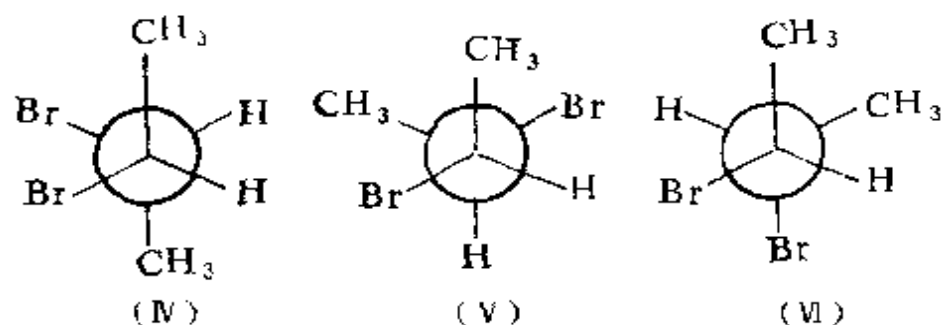


若用构象式表示时,则是在全重叠构象中,必须至少有两阻相同的或相似的基团重叠在一起,称为赤型;另一个差向异构体则是苏型。赤型和苏型是非对映异构体。每个非对映异构体都有它各自占优势的构象。

观察 2, 3-二溴丁烷的构象异构体,在赤型的三个构象异构体中,构象式 (I) 是相同的基团处于对位,有两个邻位交叉;在构象 (II) 和 (III) 中,相同的基团处于邻位,有三个邻位交叉。因此构象 (I) 比构象 (II)、(III) 稳定,为赤型的优势构象。



在苏型的三个构象异构体中:

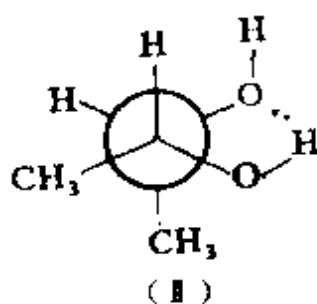
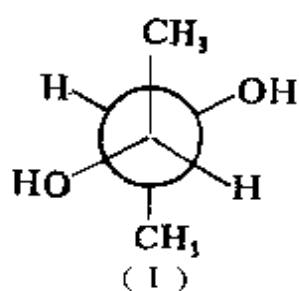


存在着不同取代基的不同数目的邻位交叉的相互作用,究竟那个异构体稳定,取决于它们之间相互作用的结果。在2,3-二溴丁烷的构象异构体中,Br和Br间的相互作用是 $6.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, CH_3 和 CH_3 间的相互作用是 $10.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, CH_3 和Br间相互作用是 $30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据这些数据可以计算出各异构体的能量。见表5-11。从表中看出,构象(I)和构象(IV)能量最低;分别是赤型和苏型的稳定构象。一般情况是,赤型和苏型的稳定构象是最大取代基处于对位交叉的位置。但是,当取代基之间存在特殊的相互作用如氢键时,则常出现例外。如2,3-丁二醇分子,其赤型的构象异构体(I),尽管两个大的基团处于对位交叉,但它也不是赤型的稳定构象。而两羟基能形成分子内氢键的邻位交叉式构象(II)为赤型的稳定构象。同理,能形成分子内氢键的构象(III)是苏型的稳定构象。

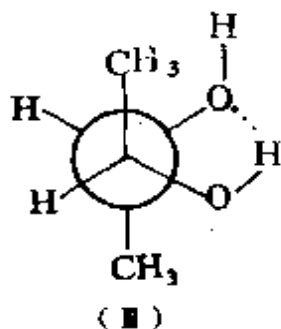
表5-11 2,3-二溴丁烷各个构象异构体的能量

构象异构体		非键间作用类型及数目			总能量 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
		Br和Br	CH_3 和Br	CH_3 和 CH_3	
内消旋体	(I)	0	2	0	6.0
	(II)	1	1	1	20.3
	(III)	1	1	1	20.3
外消旋体	(IV)	1	2	0	12.6
	(V)	0	2	1	16.7
	(VI)	1	0	1	17.3

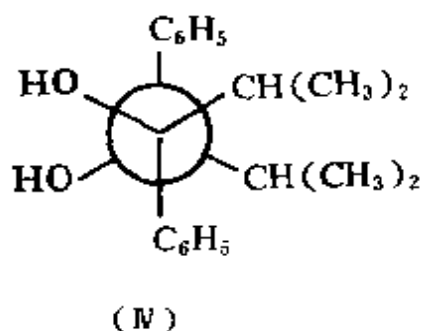
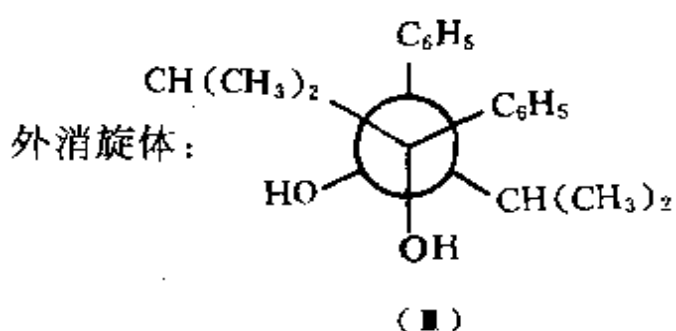
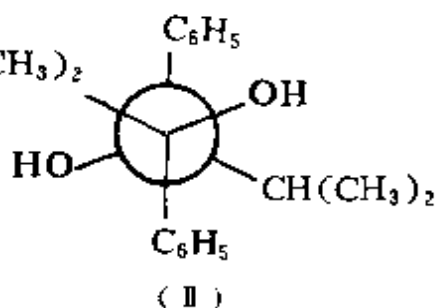
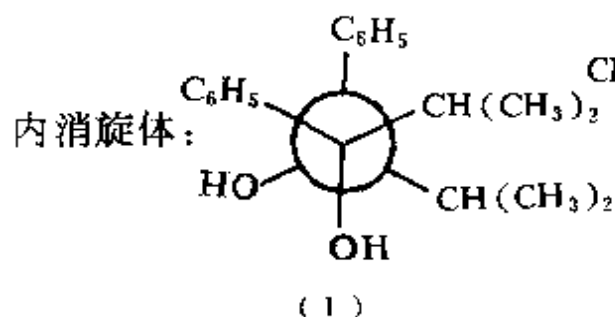
赤型:



苏型:

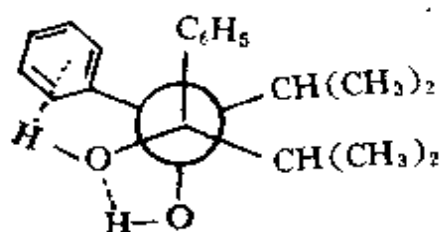


与2,3-丁二醇相似,氢键在苯基异丙基频哪醇的非对映异构体的平衡中,同样起着一定的作用。对于该化合物,每一个非对映体有两个构象异构体:



在上述(I)、(III)和IV式中,两个羟基处于邻位交叉,能生成分子内氢键。当其中一个羟基与苯环处于邻位交叉时,除了羟基之间生成氢键外,羟基与苯环之间亦能形成氢键,苯环是氢接受

体，例如内消旋体的构象异构体（I）如下所示：



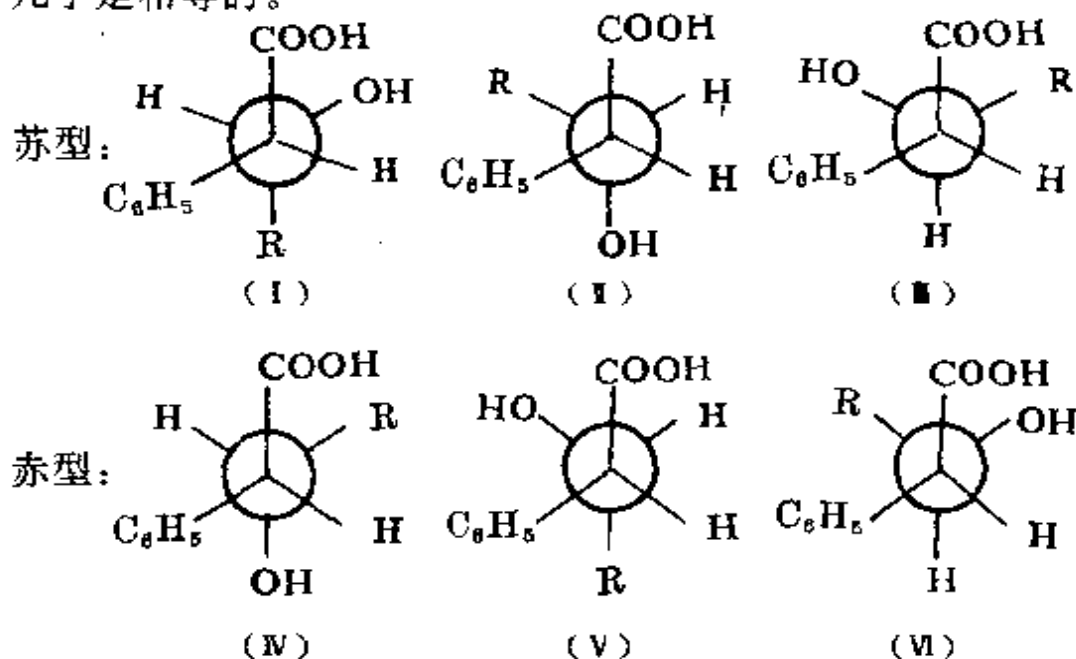
比较复杂的苏型和赤型化合物，当两个相邻的手性碳原子上的取代基有可能形成分子内氢键时，它对提高分子稳定性的作用是不能忽视的。下面举几个不同类型的化合物加以说明。

(A) β -羟基酸的构象

人们对下述类型的 β -羟基酸的苏型和赤型构象进行了许多研究工作：



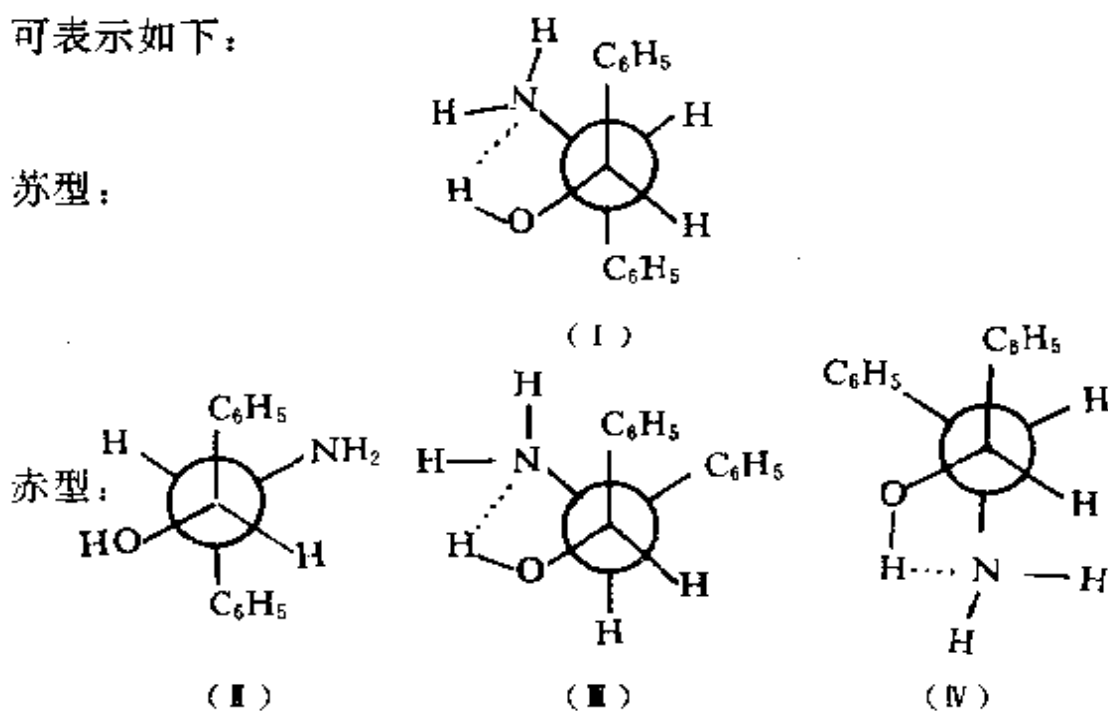
通过红外、质谱等方法，指出在苏型的平衡混合物中，存在三个构象异构体，其中（I）是稳定构象；而赤型的三个构象异构体几乎是相等的。



观察苏型的构象异构体发现，在（I）中，四个较大基团处于邻位交叉式，且不能形成分子内氢键；构象（II）虽然能形成分子内氢键，但也存在四个大基团处于邻位交叉式；构象（I）不但只有二个大基团处于邻位交叉式，而且能形成分子内氢键，因此，构象（I）比（II）和（III）稳定，是苏型的优势构象。在赤型的三个构象异构体中，（IV）有二个大基团处于邻位交叉式，且不能形成分子内氢键，（V）和（VI）都能形成分子内氢键，但有四个大基团处于邻位交叉式，总的说来，三个构象异构体稳定性相差不多，其含量接近。由此看出构象异构体的含量不仅与其能否形成氢键有关，而且与取代基大小有关，当取代基很大时，无论苏型还是赤型均倾向于大取代基处于对位交叉式，尤其苏型化合物更明显。

(B) β -羟基胺 (β -氨基醇)

氢键对羟基胺构象的影响类似于 β -羟基酸。如 2-羟基-1,2-二苯基乙胺(或称 2-氨基-1,2-二苯基乙醇)的苏型和赤型的构象式可表示如下：



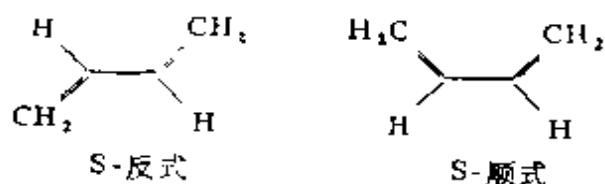
苏型的异构体以单一的优势构象（I）存在，因为体积较大的苯基处于对位交叉，互相远离，而且氨基和羟基之间形成分子

内氢键,使其构象最稳定。而赤型异构体以三个构象同时存在,其原因与 β -羟基酸相同。

从以上讨论可以看出,比较复杂的苏型和赤型化合物的构象异构体的稳定性,与其构象中的取代基之间的非键相互作用有关。一般情况是,体积较大的取代基优先倾向对位交叉的取向。同时,相邻取代基之间形成的分子内氢键,增加了分子的稳定性,对确定化合物的优势构象起很重要作用。但是,分子内氢键能否生成,还与分子中存在的其它取代基有关,即与其它取代基的空间因素有关,而在一些情况下,空间因素对能否形成分子内氢键起着决定性作用。因此,在考虑比较复杂的苏型和赤型化合物的稳定构型时,要全面考虑,不能忽视任一个影响因素。

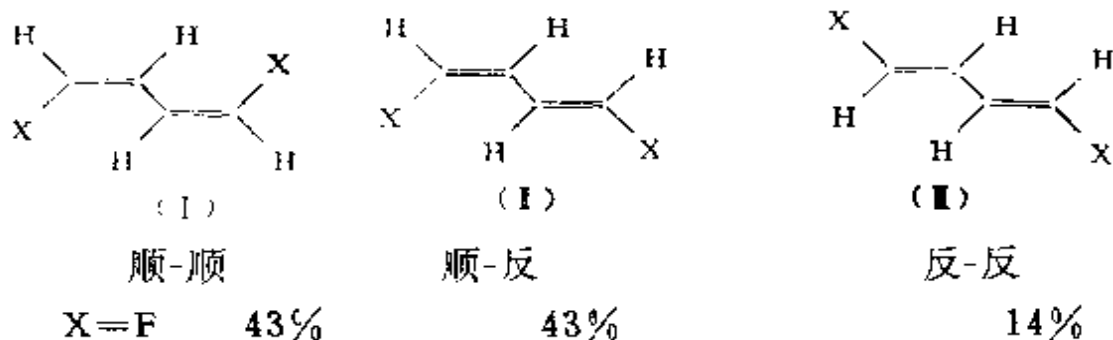
5. 1,4-二卤-1,3-丁二烯的构象

1,3-丁二烯存在下面两种构象:



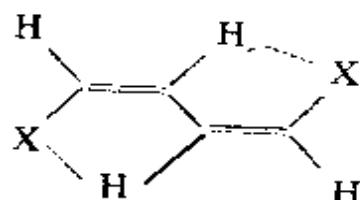
S-顺式和S-反式是指相对单键而言。1,3-丁二烯的S-反式构象比较稳定,S-顺式是不稳定的构象。两者能量差是 $20\sim 30\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

对1,4-二卤-1,3-丁二烯的构象研究指出,S-反式构象是稳定构象。但在S-反式构象中,由于双键的顺、反不同,在平衡混合物中,存在三个构象异构体(I)、(II)和(III)。在苯溶液中,当温度为 100°C 并有百分之一的碘存在时,其平衡组成如下:



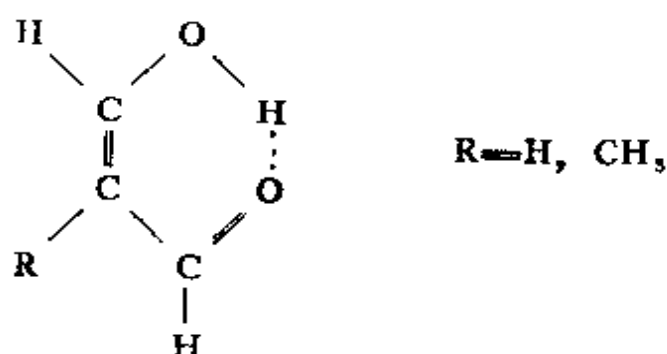
X=Cl 51% 40% 9%

其中 (I) 是最稳定的异构体, 即 S-反式且两个双键都是顺式的异构体最稳定。因为在 (I) 中, 卤原子和氢原子通过生成氢键形成了两个并联的五元环。



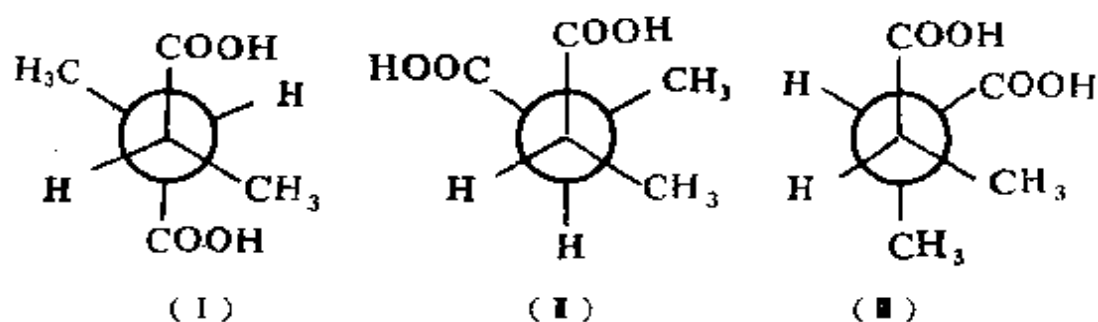
此例属于 $C_{sp^2}-H$ 中的氢原子所形成的氢键。这类氢键见第六章。

与 1, 3-丁二烯不同, 在丙二醛及其衍生物的烯醇式中, 不是 S-反式而是 S-顺式构象较稳定, 因为 S-顺式构象被分子内的氢键固定。例如:



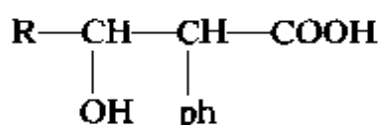
二、溶剂对链状化合物构象平衡的影响

在一些化合物的构象平衡中, 不仅受溶剂极性的影响, 而且与溶剂能否和异象体形成氢键有关。例如, 赤型 α, α' -二甲基琥珀酸的构象如下:

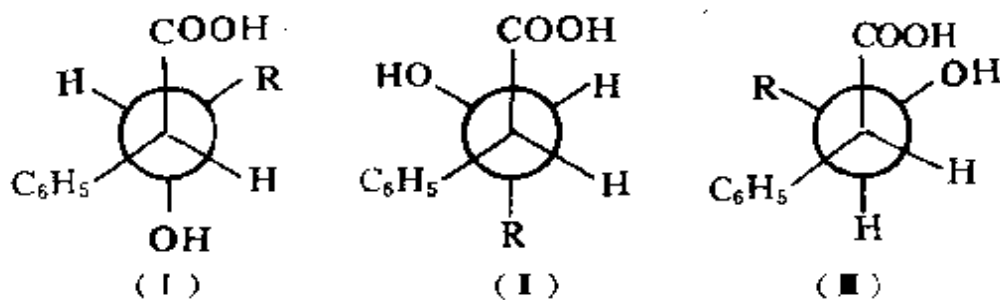


影响这三种构象稳定性大小的因素除邻位作用和氢键外, 还

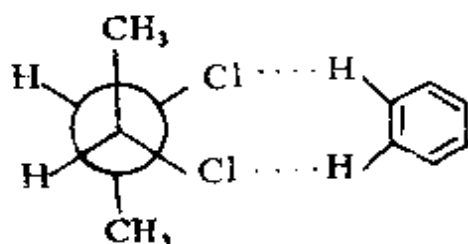
有溶剂的影响。构象 (I) 的邻位作用比 (II) 和 (III) 小，但后两者可以形成分子内氢键。因此它们的稳定性相差不大。但当溶剂不同时，其百分含量不同。如构象 (I) 在水、丙酮和吡啶中的百分含量分别为 50、65、65。构象 (I) 在极性较大溶剂中的含量比极性小的溶剂中的含量少，因为增加溶剂的极性可以减少异象体内极性基团之间的排斥力，故用极性大的水代替极性较小的丙酮作溶剂时，构象 (II) 和 (III) 的含量增加。若溶剂能与异象体形成氢键，则能改变构象平衡。例如，在下列 β -羟基酸中：



在能与异象体形成氢键的溶剂中，赤型的构象平衡移向构象 (I)，因为构象 (II) 和 (III) 虽然能形成分子内氢键而较稳定，但在这种溶剂存在下，分子内氢键可以被分子间氢键代替，此时构象 (I)、(II) 和 (III) 均可能形成分子间氢键。又由于构象 (I) 邻位作用小，因此平衡移向构象 (I)。



若溶剂只与异象体之一作用，则溶剂对此化合物的构象平衡有较强影响。例如，用苯作溶剂，2,3-二氯丁烷的构象平衡移向两个氯原子处于邻位交叉式构象，因为该构象可能与苯缔合：



与前面的情况相似，溶剂对 2,3-二氯丁烷内消旋体的构象平衡亦有影响，增加溶剂的极性，对位交叉式构象减少。例如，它在四氯化碳和乙腈中，对位交叉式构象的百分含量分别为 63 和 33。

三、环状化合物的构象

1. 取代环己烷的取代基构象能

环己烷上的取代基在 a 键和 e 键上时，两种环己烷衍生物具有不同的能量，它们的能量差称为该取代基在环己烷中的构象能。构象能愈大，该取代基处于 a 键时的能量愈高，愈不稳定。

取代基的构象能与取代基大小有关。烷基的构象能，随着烷基体积的增加而增加。甲基、乙基、异丙基和叔丁基构象能分别是 $7.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $7.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $9.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $23.1\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。构象能又不是简单取决于取代基的大小，主要是取决于取代基有效体积的大小，即直接和环己烷环相连的那个原子四周环境的大小。例如， $\text{HO}-$ 、 $\text{CH}_3\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}-$ 、 $\text{P}-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{O}-$ 等，尽管取代基总体积不同，但它们的构象能差别不大（见表 5—12），因为它们直接与环己烷相连的原子都是氧原子。

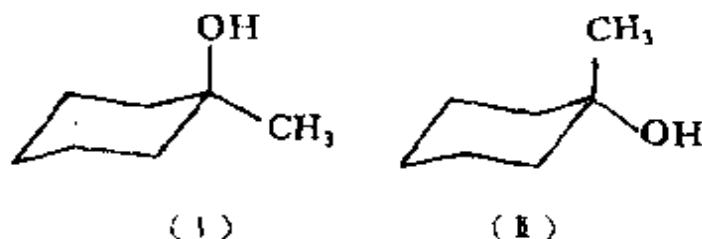
电荷也影响构象能。例如 $-\text{COOH}$ 和 $-\text{COO}^-$ 相比，负离子和相邻原子的电子云之间排斥增加， $-\text{COO}^-$ 有较大的构象能。同理，三氟甲基的构象能也大于甲基。

一些取代基的构象能还取决于所使用的溶剂。在质子溶剂中，若取代基和溶剂形成氢键，相当于增加了取代基的有效体积，构象能增加。例如， $-\text{NH}_2$ 在非质子溶剂中，构象能是 $5.0\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；在质子溶剂中，则为 $6.7\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OOC}-$ 取代的环己烷，在异辛烷中，它的构象能是 $4.36 \sim 4.48\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在乙酸中则是 $5.28\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。一些取代基构象能列于表 5—12 中。

表 5-12 环己烷环上取代基的构象能

取代基	构象能 (kJ · mol ⁻¹)	取代基	构象能 (kJ · mol ⁻¹)
CH ₃	7.1	CH ₃ COO	2.5
CF ₃	8.8	p-CH ₃ C ₆ H ₄ SO ₂ O	2.1
C ₂ H ₅	7.3	COOH	5.7
(CH ₃) ₂ CH	9.0	COO ⁻	8.0
(CH ₃) ₃ C	23.1	+NH ₃	8.0
C ₆ H ₅	13.0	+N(CH ₃) ₃	10.1
F	0.6	OH 在非质子溶剂中	2.2
Cl, Br, I	1.7	在质子溶剂中	3.7
CH ₃ O	2.5	NH ₂ 在非质子溶剂中	5.0
CH ₃ CH ₂ O	3.8	在质子溶剂中	6.7

利用构象能可以预测构象平衡。例如，1-甲基环己醇存在两种构象：



从表 5-12 可知，甲基和羟基的构象能分别是 7.1 和 2.2kJ · mol⁻¹。这表明，甲基优先占据平伏键，因此，1-甲基环己醇主要以构象 (I) 存在。实验表明，在平衡体系中，构象 (I) 占 70%，构象 (II) 占 30%。

2. 环己烷衍生物的构象

环己烷的稳定构象是椅式构象。从一个椅式构象翻转成另一个椅式构象所经过的不同构象以及对应的能量关系如图 5-2 所

示。

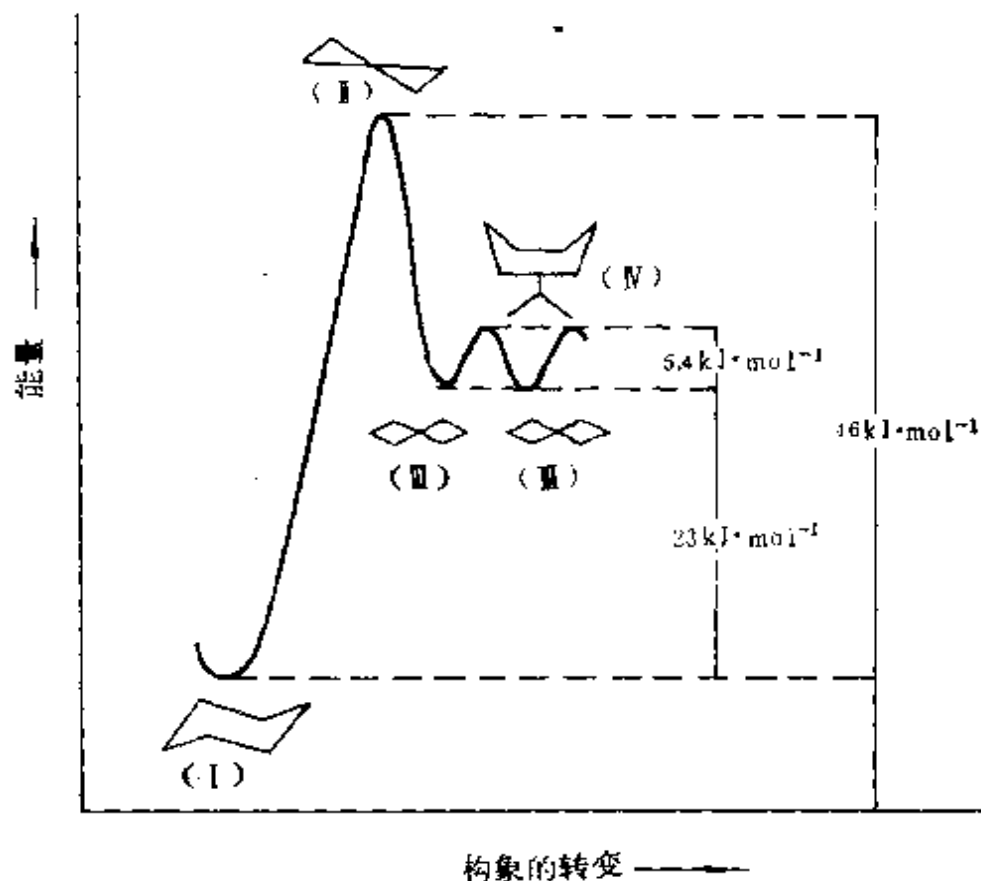


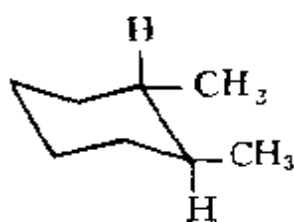
图 5-2 环己烷的构象转换过程与能量的关系

在图 5-2 中, (I) 是椅式构象。(II) 是半椅式构象, 是能量最高、最不稳定的构象。(II) 和 (II') 是扭船式构象; (IV) 是船式构象。扭船式能量比船式低, 比椅式高许多。常温下处于相互转变的动态平衡体系。主要以稳定的椅式构象存在。

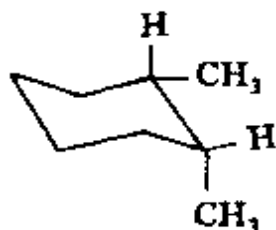
环己烷的一元取代衍生物, 在一般情况下, 取代基在 e 键的构象占优势。因为取代基在 e 键时, 与相邻碳原子上的碳架处于对位交叉式, 而取代基在 a 键时, 与相邻碳原子上的碳架处于邻位交叉式。如甲基环己烷, 95% 是甲基处于 e 键的构象。取代基愈大, 取代基处于 e 键者愈多。如叔丁基环己烷, 99.9% 以上是叔丁基处于 e 键的构象。



环己烷的二元取代衍生物，一般情况总是双 e 键取代的构象比相应的双 a 键取代的构象稳定。如反-1,4-二甲基环己烷，两个甲基处于 e 键的构象比处于 a 键的构象稳定：

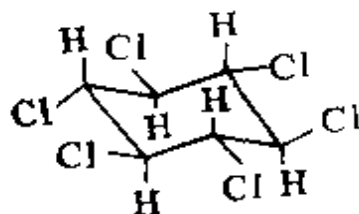
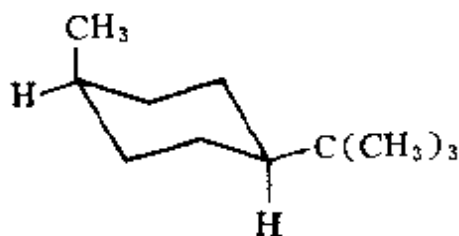


顺-1,4-二甲基环己烷的稳定构象为一个甲基在 a 键，另一个甲基在 e 键。

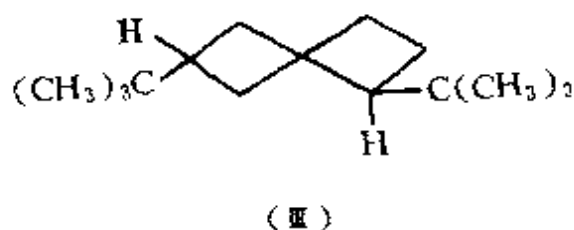
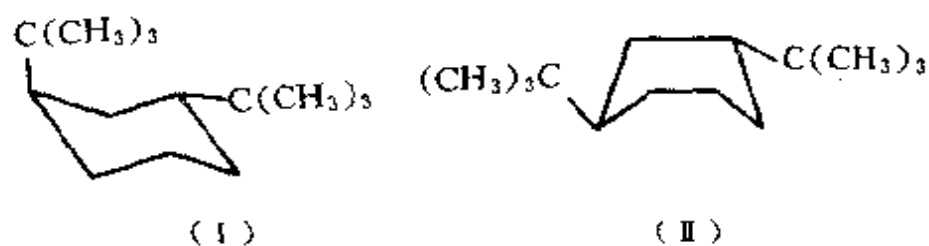


若取代基不同时，异构体的稳定性则由较大基团决定。例如顺-4-叔丁基-1-甲基环己烷，叔丁基在 e 键的构象稳定（见左下图）。

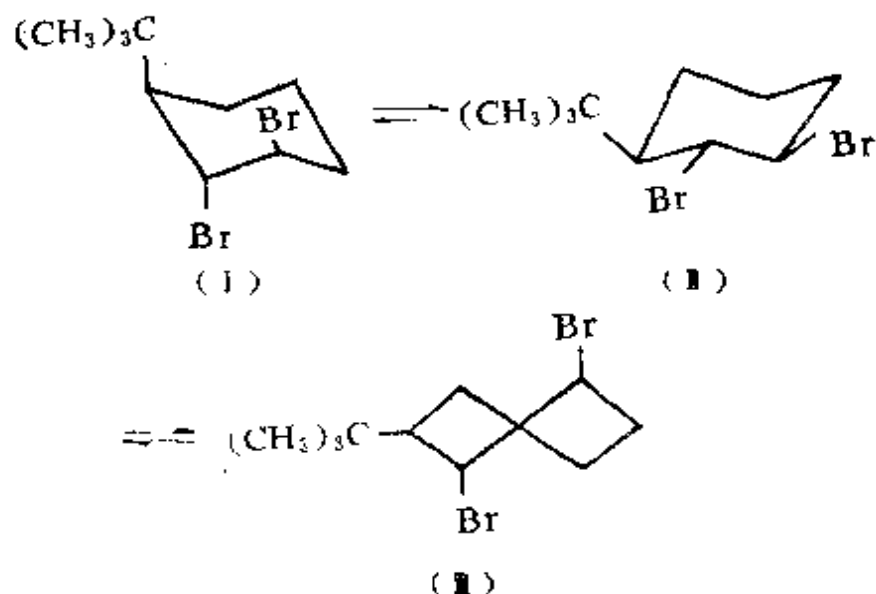
多取代的环己烷，e 键取代最多的一般是最稳定的构象。例如，1,2,3,4,5,6-六氯环己烷有八种异构体，其中六个氯都处于 e 键的异构体，能量最低，最稳定（见右下图）。



但是，也有一些特殊的情况。例如，在反-1,3-二叔丁基环己烷的椅式构象（I）中，一个体积大的叔丁基处于a键，使分子增加了大约 $25\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 能量，若翻转成（II），两个叔丁基都处于e键，该构象比较稳定。也有人认为，更可能以较稳定的扭船式（III）存在。

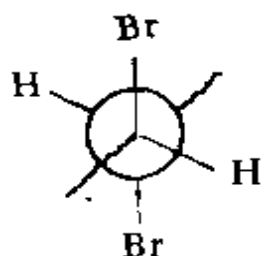


又如，r-1-反-2-二溴-顺-3-叔丁基环己烷的构象平衡：



在构象（I）中，三个取代基都在a键，能量较高。在构象（II）中，叔丁基和溴原子之间的相互作用，以及溴原子之间的偶极-偶极排斥作用，使椅式构象（II）也不稳定；在构象（III）中，扭

船式能量虽高，但两个溴原子之间的偶极-偶极相互作用消失，两个溴原子和组成环的原子处于对位交叉式，故反而稳定。



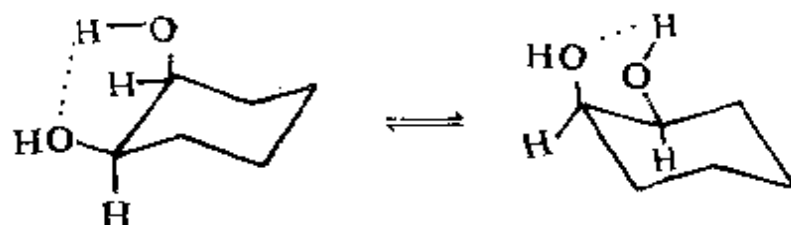
对位交叉式

影响环己烷衍生物构象稳定性的因素很多，除了已经叙述的立体因素和偶极-偶极间相互作用外，还有分子内氢键、桥环、环醚和溶剂等因素。这里只就分子内氢键对环己烷衍生物构象稳定性的影响讨论如下。

(A) 环己二醇类的构象

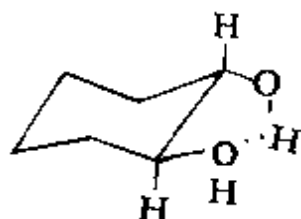
在环己二醇分子中，由于两个羟基的相对位置不同，有 1,2-, 1,3-, 和 1,4- 三个官能团位置异构体。同时，两个羟基既可处于顺式亦可处于反式，因此每一种官能团位置异构体中又有两个顺反异构体。对于如此众多的异构体，每一异构体的异构体的稳定性是不同的。下面分别讨论。

在顺-1,2-环己二醇的构象中，环己烷呈椅式，两个羟基一个在平伏键，一个在直立键，由于两个羟基距离较近，约为 0.249nm，且二面角 O—C—C—O 为 60°，可以形成氢键，故此构象为该二醇的稳定构象。



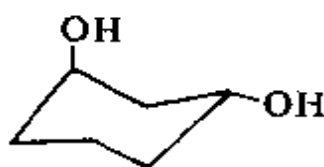
由于分子内氢键的形成，使得两个羟基更加接近，因此，顺-1,2-环己二醇的环变得比较平，容易发生构象转换。

反-1,2-环己二醇与其顺式体不同，两个羟基可以都连接在 e 键上，也可以都连接在 a 键上。与二取代环己烷相同，两个羟基都连接在 e 键上的是稳定构象。不仅如此，又由于两个羟基相距约 0.249nm，也能形成分子内氢键，故该构象为稳定构象，而处于 a 键上的两个羟基不能形成分子内氢键。



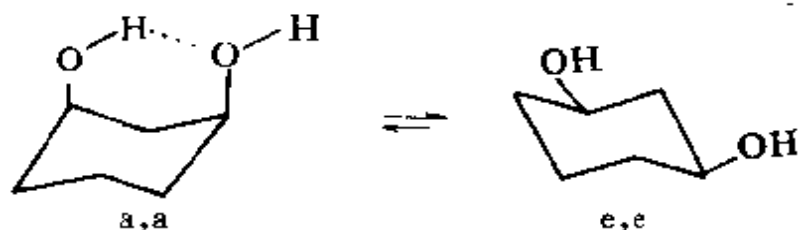
与顺式体不同，反-1,2-环己二醇因形成分子内氢键，两个羟基更靠近，使得环己烷更曲折而不利于构象转换。

与 1,2-环己二醇不同，反-1,3-环己二醇，两个羟基之间的距离较远，不能形成分子内氢键。顺-1,3-环己二醇，两个羟基在 e 键时，也不能形成分子内氢键。若两个羟基在 a 键时，虽能量较高，但两个羟基之间的距离约为 0.251nm，可形成分子内氢键，以致该构象为稳定构象。



a, e

反-1,3-环己二醇



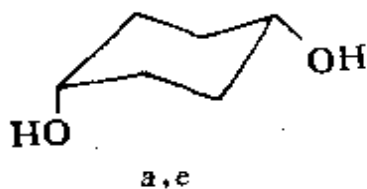
a, a

e, e

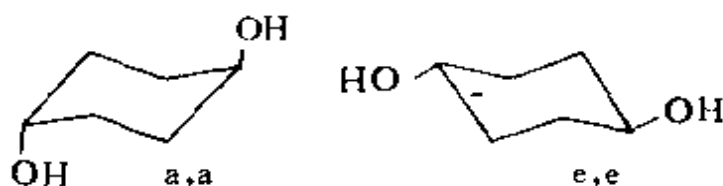
顺-1,3-环己二醇

与反-1,2-环己二醇相同，顺-1,3-环己二醇亦因形成分子内氢键，环更曲折，不利于构象转换。

顺和反-1,4-环己二醇的椅式构象,两个羟基之间的距离都比较远,均不能形成分子内氢键。

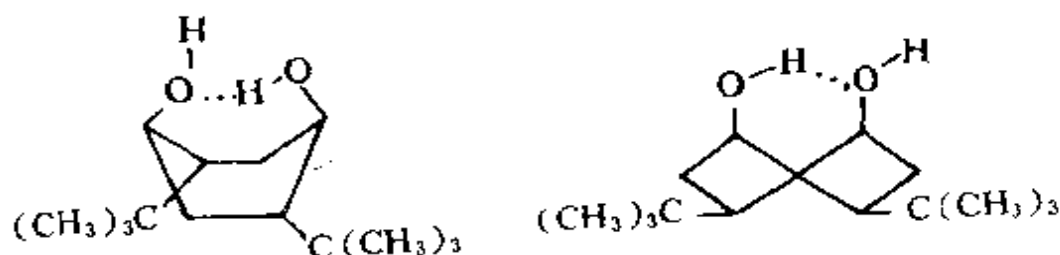


顺-1,4-环己二醇



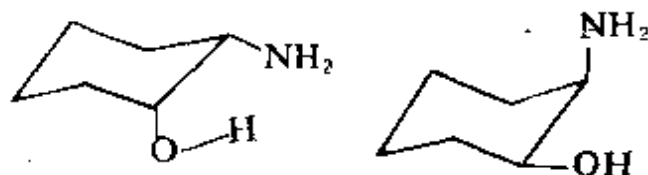
反-1,4-环己二醇

但1,4-环己二醇的船式或扭船式构象,有可能形成分子内氢键。如2,5-二叔丁基-1,4-环己二醇的构象,经红外光谱数据证明,含有船式和扭船式构象。其构象如下所示:



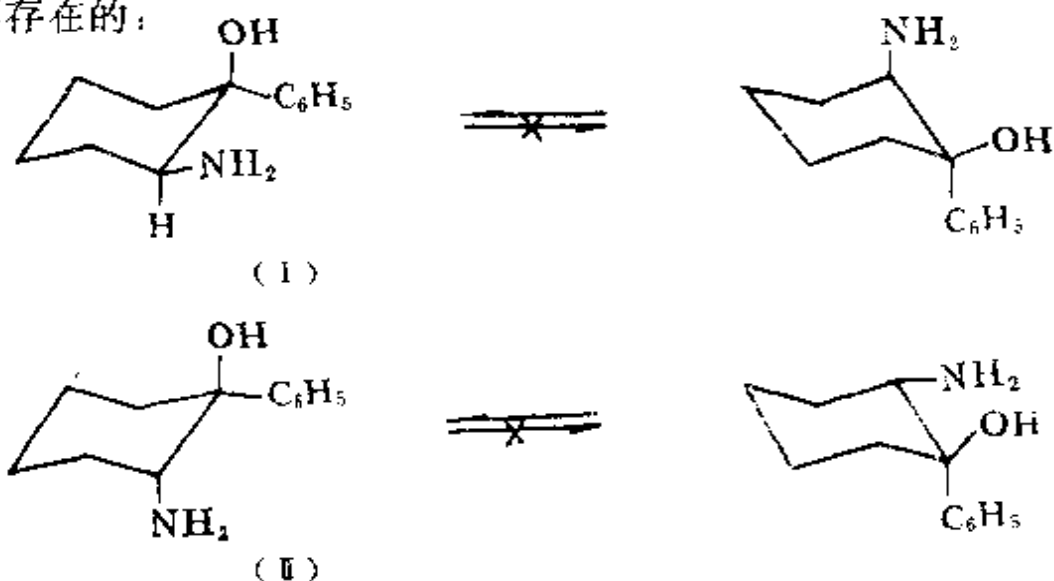
(B) 2-氨基环己醇的构象

与1,2-环己二醇相同,2-氨基环己醇亦有顺反异构体,但又与1,2-环己二醇不同,对于顺-2-氨基环己醇有两种可能的构象:



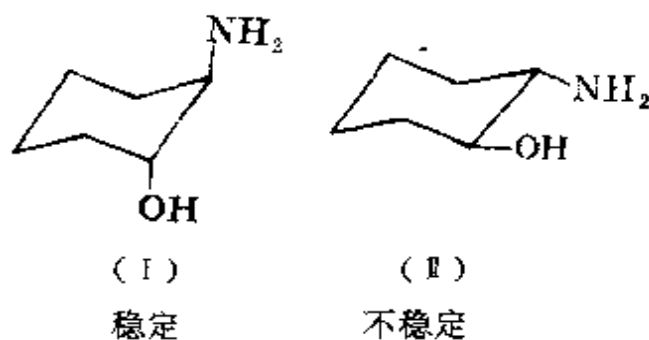
从取代基的构象能来看,羟基构象能($3.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)比氨基构象能($5.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)小,羟基处于a键、氨基处于e键的构象是较稳定的构象。不仅如此,当羟基处于a键、氨基处于e键时,它们之

间的二面角 (O—C—C—N) 为 60° ，可以形成分子内氢键，从而增加了该构象的稳定性。分子内氢键的形成已被顺-2-氨基环己醇的红外光谱证实，在红外光谱中含有束缚的羟基。在 2-氨基环己醇的构象中，分子内存在氢键，除了从红外光谱中含有束缚的羟基峰判断外，另一个实验亦很有说服力。即，在 1-苯基-2-氨基环己醇的顺反异构体中，只有顺式异构体能够形成分子内氢键，因为苯基的构象能较大 (约 $12.5\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 而处于 e 键，下列平衡是不存在的：



即顺式体的构象 (I) 和反式体的构象 (II) 是稳定的。在构象 (I) 中，如前所述，羟基和氨基之间的二面角为 60° ，可以形成分子内氢键。但在构象 (II) 中，两面角为 180° ，不能形成分子内氢键。因为二面角越小，越容易形成分子内氢键，且形成的氢键越强。二面角为零度时，最容易形成氢键。

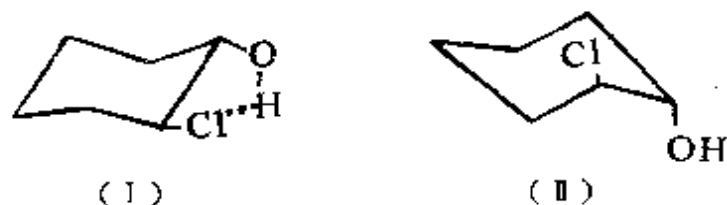
对于反-2-氨基环己醇，显然羟基和氨基处于 e 键的构象是稳定的。



正如前述的理由，在反-2-氨基环己醇中，构象（I）能形成分子内氢键，而（II）则不能。

（C）2-氯环己醇的构象

在2-氯环己醇的构象中，构象（I）的氯和羟基都处于e键上，能形成分子内氢键，但偶极-偶极之间的排斥作用降低了它的稳定性。在构象（II）中，氯和羟基都在a键上，构象能较大，且不能形成分子内氢键，但也不存在偶极-偶极之间排斥作用。从总体上考虑，两种构象能差值不大，因此，它们同时存在于平衡中。由此可见，分子内氢键对环己烷衍生物构象稳定性的影响，并不永远起主导作用，而只是影响因素之一。

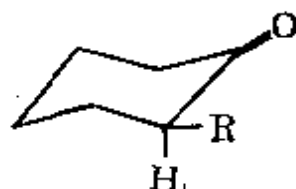


（D）环己酮的构象

环己酮的稳定构象是：



α -取代环己酮的稳定构象，与取代基体积的大小关系很大。 α -甲基环己酮、 α -乙基环己酮和 α -异丙基环己酮，它们的稳定构象都是烷基取e键的构象，其差别是，随着烷基体积的增加，烷基取e键的倾向愈来愈小。

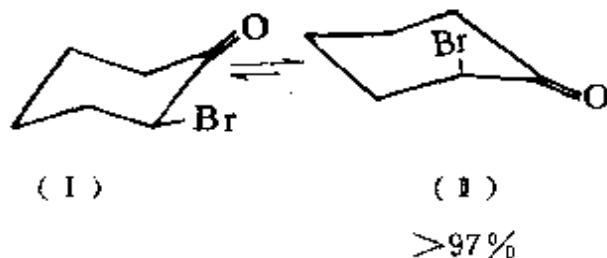


在 α -甲基环己酮、 α -乙基环己酮和 α -异丙基环己酮的构象中，烷基取e键的百分含量分别是90%、85%和65%。这是由于在环己

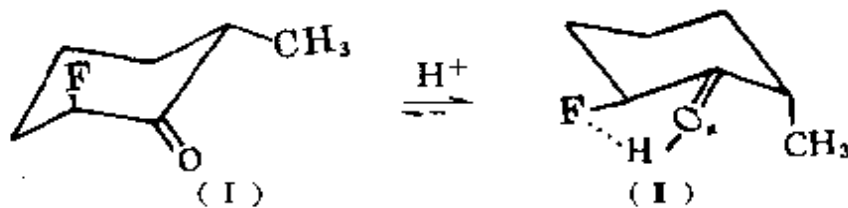
酮构象中，羰基和其 α -碳原子上的 e 键相距较近，随着 α -碳原子上 e 键的烷基体积的增大，相互作用力增大，构象不稳定性增加，含量逐渐减少。



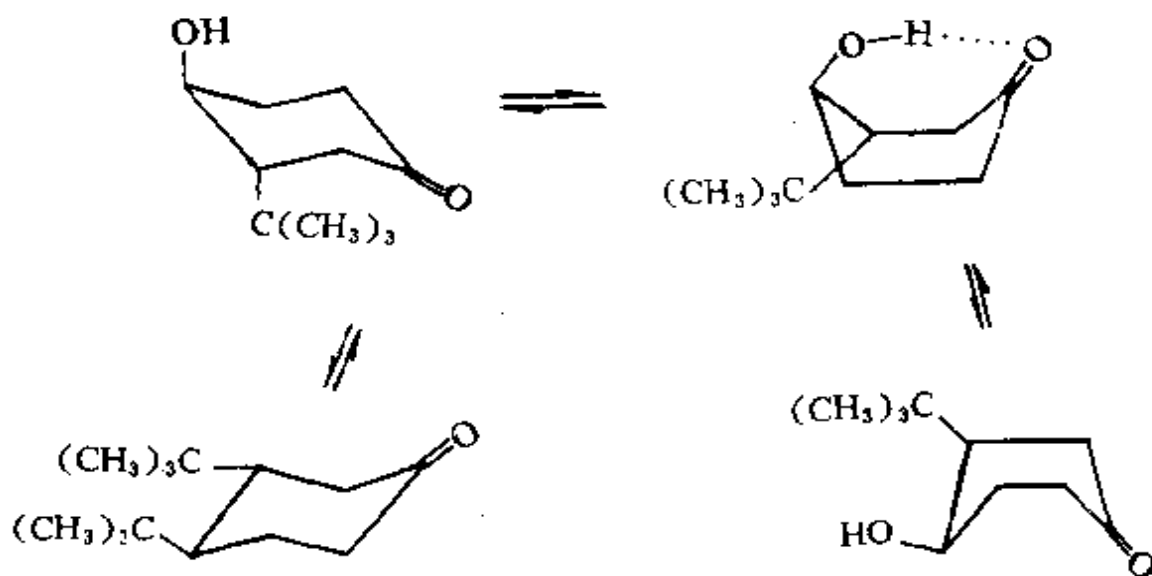
另外，取代基电负性的大小也影响 α -取代环己酮构象的稳定性。在 α -卤代环己酮中，当卤原子在 e 键时，偶极-偶极的相互作用使构象 (I) 不稳定，而卤原子在 a 键的构象 (II) 为稳定构象。



外界条件也强烈影响 α -卤代环己酮构象的稳定性。例如，在“超（强）酸”的条件下，环己酮的羰基接受质子，即质子化。质子化的 α -卤代环己酮可形成分子内氢键，提高了分子的稳定性，例如，2-氟-6-甲基-环己酮的羰基质子化后，形成分子内氢键的构象 (I) 为其稳定构象。



分子内氢键有时也可使环己酮的椅式构象成为较“不稳定”的构象。例如，在 4-羟基-3-叔丁基环己酮的椅式构象中，4-位上羟基和羰基不能形成分子内氢键。若它以船式构象存在，可形成分子内氢键。尽管船式构象不稳定，但分子内氢键增加了分子的稳定性，故在 4-羟基-3-叔丁基环己酮存在的构象平衡中，也有船式构象。

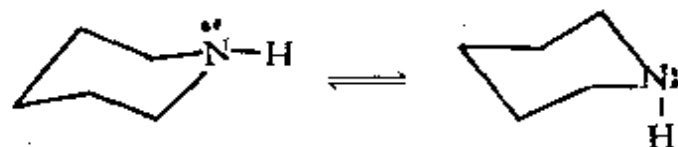


3. 六元杂环化合物的构象

六元杂环化合物中最常见的杂原子为氧、硫、氮。其中，含有一个杂原子的化合物有哌啶和四氢吡喃等；含有二个杂原子的化合物有1,3-二氧六环等。影响六元杂环化合物构象稳定性的因素与环己烷相类似，氢键也是不可忽视的重要因素。不仅环上取代基之间形成的分子内氢键影响分子构象的稳定性，而且环上杂原子（O、N、S等）上未共用电子对与环上处于适当位置的某些基团如羟基、氨基等形成的氢键，对分子的稳定性也起着非常重要的作用。这种例子是很多的。下面描述的是这种氢键对六元杂环化合物构象的影响。

(A) 哌啶

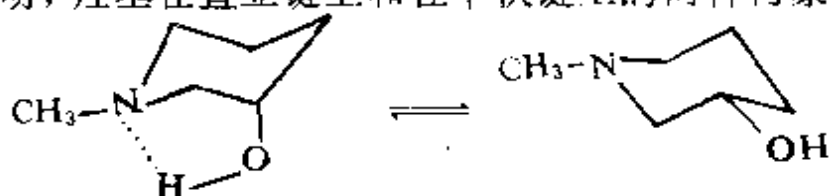
哌啶的船式构象和椅式构象之间能量差是 $20\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，哌啶优先采取椅式构象，是毫无疑问的。



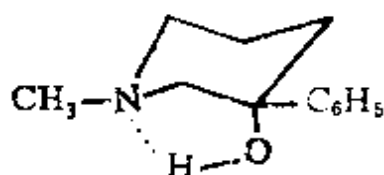
然而氢原子还是未共用电子对占据氮原子上的平伏键位置的各种证据还不一致。偶极矩和红外光谱数据指出，氢原子在平伏键

上的构象是优势构象；而核磁共振谱数据则指出，氢原子的直立键取向是可信赖的。尽管这样，对 N-烷基哌啶构象的判断却是一致的，即烷基占据平伏键的位置。

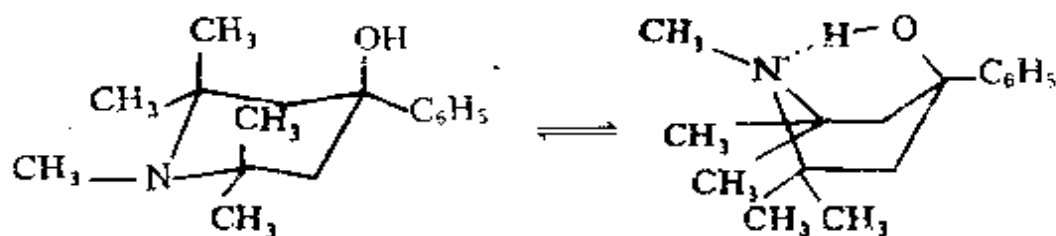
取代的哌啶，取代基是占据直立键还是占据平伏键的位置，取决于取代基的性质。若取代基能够与环上的氮原子形成氢键，那么，在考虑取代哌啶的构象时，取代基与环上的氮原子形成氢键的构象是不能忽视的，有时甚至可以成为稳定构象。例如，N-甲基-3-羟基哌啶的红外光谱显示了有自由羟基和缔合羟基的吸收带，这表明，羟基在直立键上和和平伏键上的两种构象同时存在。



3-苯基-3-羟基哌啶只有羟基在直立键上形成分子内氢键的构象。这里体积较大的苯基优先在平伏键上，羟基在直立键上，以形成分子内氢键，使分子稳定。



多取代的 4-羟基哌啶，如 1,2,2,6,6-五甲基-4-苯基-4-羟基哌啶，直立键上众多的取代基使椅式构象被扭曲得很厉害，而分子内氢键又使船式稳定。因此，该化合物不是以椅式构象为稳定构象，而是椅式构象和船式构象同时存在。

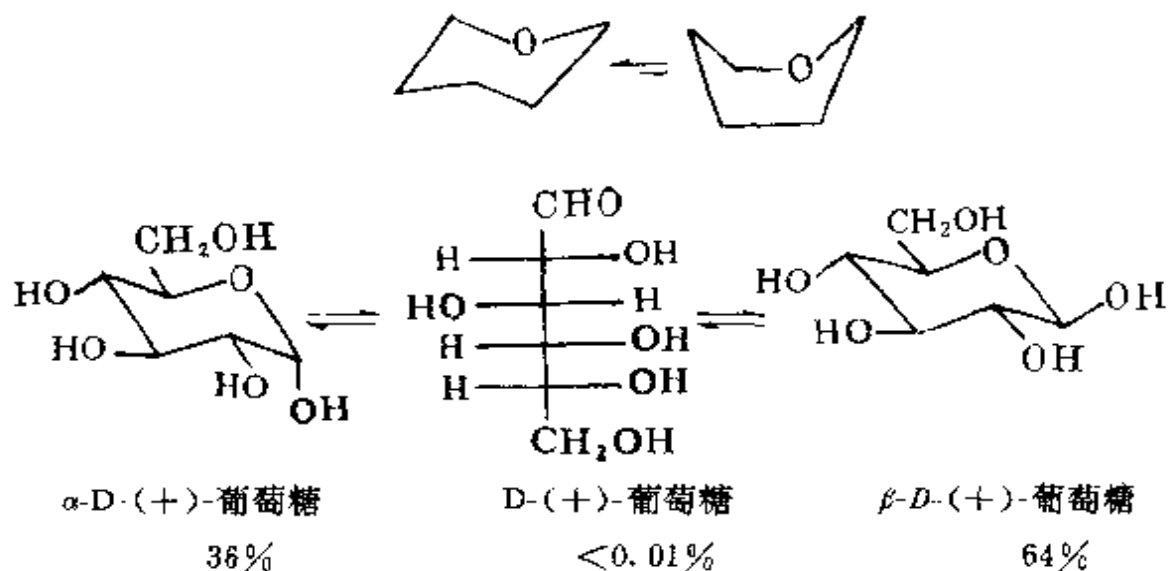


相应地去甲基化后的化合物不存在分子内氢键，哌啶环以椅式构象为稳定构象。红外光谱也显示出有游离的羟基。

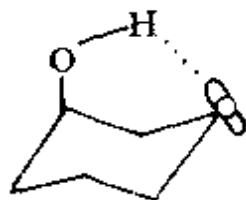


(B) 四氢吡喃

四氢吡喃的椅式构象也比船式构象稳定，以椅式构象存在的例子在自然界中比较普遍。例如，葡萄糖的 δ -氧环式结构的稳定构象是椅式。在水溶液中，以椅式存在的 α 和 β 两种异构体平衡时分别约占36%和64%，而开链式是极少的。

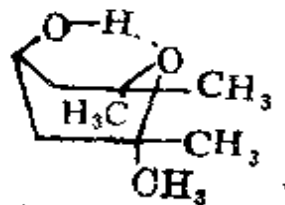


在许多情况下，四氢吡喃环上直立的羟基能与环上氧原子形成氢键，故羟基处于直立键的构象常常是四氢吡喃的稳定构象。3-羟基四氢吡喃就是一个实例。3-羟基四氢吡喃分子能够形成分子内氢键，已被红外光谱所证实。



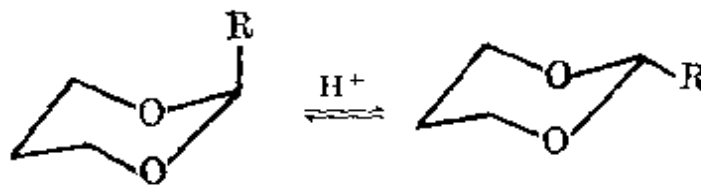
在某些情况下，分子内氢键甚至可以使四氢吡喃的船式构象成为稳定构象。多取代的四氢吡喃和多取代的4-羟基哌啶相类

似，当它以椅式构象存在时，直立键上众多的取代基使其椅式构象不稳定。若以船式构象存在时，则可以形成分子内氢键，因此，多取代的 4-羟基四氢吡喃，如在 2,2,6,6-四甲基-4-羟基四氢吡喃的构象平衡混合物中，也存在船式构象。分子内氢键也已被红外光谱所证实。



(C) 1,3-二氧六环

对 1,3-二氧六环的构象比对任何一个其它杂环化合物研究得都多。这是因为 1,3-二氧六环非常容易用醛或酮与二醇作用来合成，而且它的核磁共振谱很容易辨认。核磁共振谱表明，1,3-二氧六环的稳定构象也是椅式构象。在酸性条件下，2-取代的 1,3-二氧六环存在如下构象平衡：



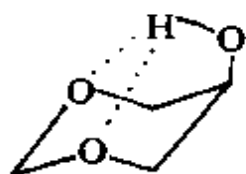
人们通过平衡实验确定了 1,3-二氧六环环上取代基的构象能，如表 5—13 所示。

表 5—13 1,3-二氧六环环上各种取代基的构象能

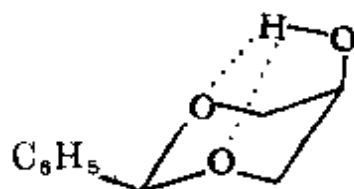
取代基	构象能(kJ·mol ⁻¹)	温度(°C)	溶剂
2-CH ₃	3.98	25	乙醚
2-CH(CH ₃) ₂	4.17	25	乙醚
4-CH ₃	2.9	25	乙醚
5-CH ₃	0.80	25	乙醚
5-C(CH ₃) ₃	1.36	25	乙醚

取代基	构象能(kJ · mol ⁻¹)	温度(°C)	溶剂
5-OCH ₃	0.89	28	四氯化碳
5-OC ₆ H ₅	0.83	50	乙醚
5-Br	1.35	25	氯仿
5-CN	0.21	30	乙醚
5-CO ₂ CH ₃	0.82	30	乙醚
5-CO ₂ CH ₃	0.22	27	乙腈
5-OH	-0.915	80	环己烷
	-0.51	80	异丙醇
	-0.50	80	叔丁醇
	-0.27	80	乙二醇二甲醚

由表 5—13 看出, 只有 5-羟基在所研究的各种溶剂中构象能都是负的。这说明不管溶剂的性质如何, 5-羟基都具有处于直立键的优势。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。



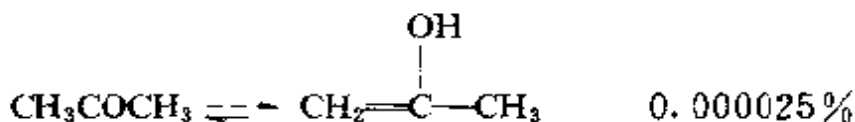
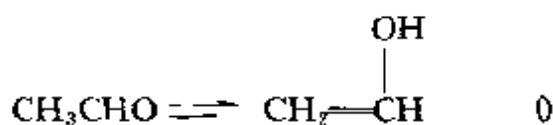
顺-2-苯基-5-羟基-1,3-二氧六环是羟基处于直立键的一个实例。



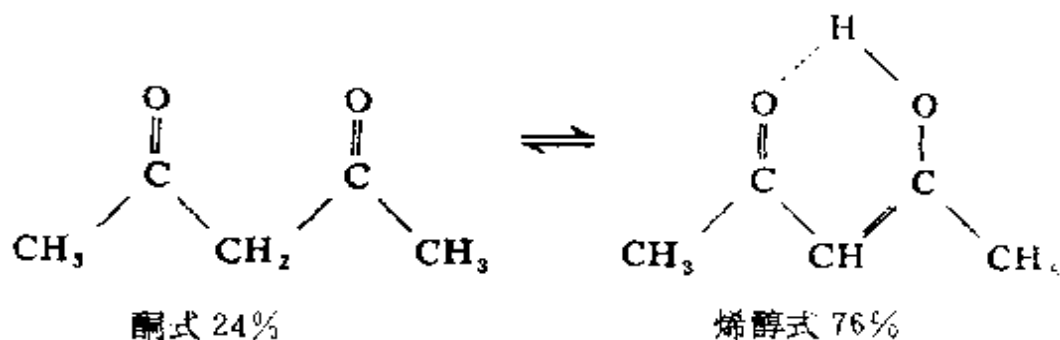
第四节 氢键对互变异构平衡的影响

一、酮-烯醇互变异构平衡

大多数简单的单羰基化合物的烯醇式都不稳定,主要以酮式存在,例如:

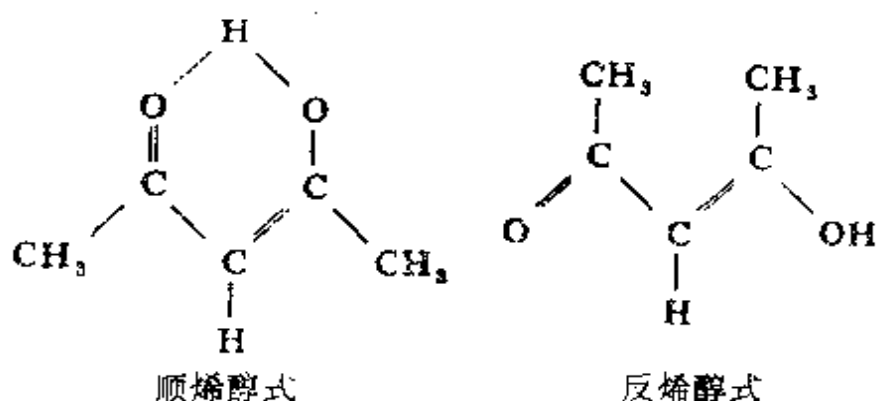


与此相反,开链的 1,3-二羰基化合物(β -二羰基化合物),如 β -二醛、 β -醛酮、 β -二酮和 β -酮酸酯等,烯醇式含量较多甚至非常大。例如,在 2,4-戊二酮(β -戊二酮)的酮-烯醇平衡中,烯醇式占 76%。

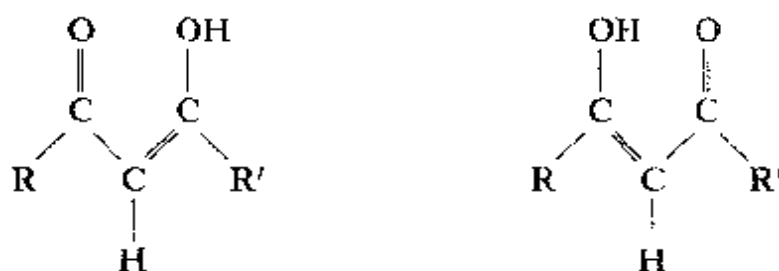


烯醇式含量高的原因,一方面是由于乙酰基的吸电子效应增加了酮式化合物中 α -氢原子的活泼性,降低了酮式结构的相对热力学稳定性;另一方面是由于烯醇式中碳碳双键和碳氧双键共轭,发生了电子的离域,降低了分子能量;以及烯醇式通过分子内氢键形成了一个较稳定的六元环。

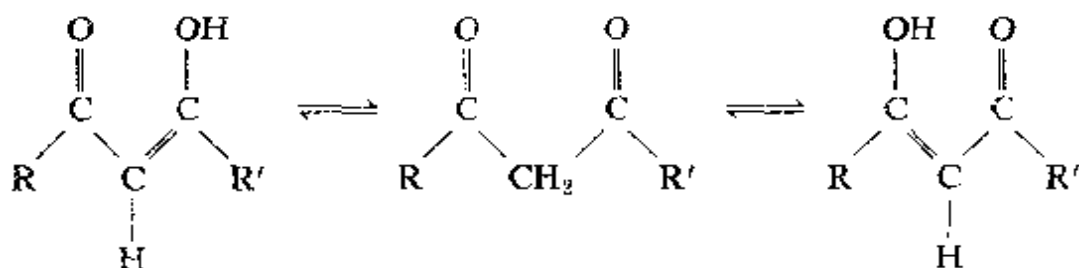
开链的 β -二羰基化合物的烯醇式可能有顺烯醇式和反烯醇式。



顺烯醇式通过形成分子内氢键生成一个较稳定的六元环,反烯醇式则不能。因此,在 β -二羰基化合物的平衡混合物中,实际上含有酮式和顺烯醇式。当 β -二羰基化合物的两个烃基不同时,如 $\text{RCOCH}_2\text{COR}'$ 中($\text{R} \neq \text{R}'$),顺烯醇式有两个:



因此,在开链的 β -二羰基化合物的平衡混合物中,含有酮式和两个顺烯醇式。

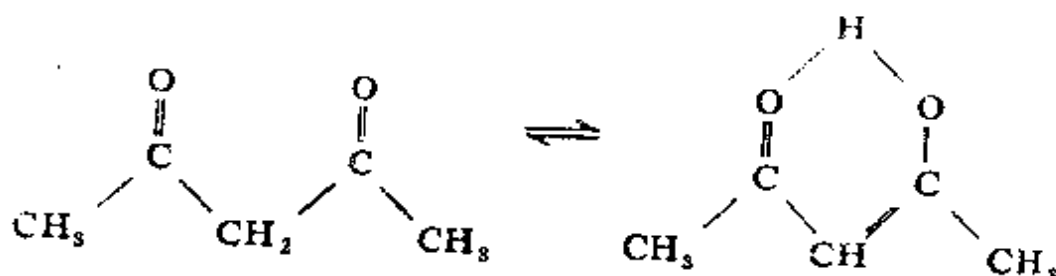


1. 二羰基化合物互变异构平衡

(A) 开链 1,3-二羰基化合物

溶剂对酮式-烯醇式互变异构平衡的影响,从不同方面进行的研究表明溶剂非常重要。如果溶剂是质子溶剂如水和醇等,溶剂与酮式的羰基形成分子间氢键,烯醇式羰基形成的分子内氢键阻止

了烯醇式与溶剂形成分子间氢键,平衡移向酮式,烯醇式含量减少。如乙酰丙酮,水溶液中约含 84%的酮式和 16%烯醇式异构体;而在乙烷中,则主要以烯醇式存在,且完全以顺烯醇式存在。



水:	84%	16%
己烷:	8%	92%

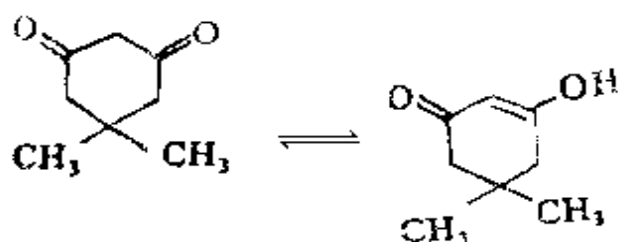
人们用H-NMR谱测得乙酰乙酸乙酯于不同溶剂中烯醇式含量,再次证明在质子溶剂中,烯醇式含量减少,参见表 5—14。

表 5—14 乙酰乙酸乙酯于不同溶剂中的烯醇式含量
(33±2°C, 0.1 摩尔浓度)

溶 剂	烯醇百分含量	溶 剂	烯醇百分含量
气态	42.6	乙醇	10
正己烷	39	氯仿	7.5
四氯化碳	28	甲酸	5.8
二硫化碳	20	乙酸	1.9
苯	16		

(B) 环状的 1,3-二羰基化合物

环状的 1,3-二羰基化合物,当环是四到六元环时,空间因素的限制,不存在顺烯醇式,而是反烯醇式。反烯醇式不可能形成分子内氢键,因此,质子溶剂对其平衡混合物组成的影响与以上情况相反。例如,5,5-二甲基-1,3-环己二酮,在质子溶剂水中,含 95%烯醇式,而在环己烷中,烯醇式不足 2%。

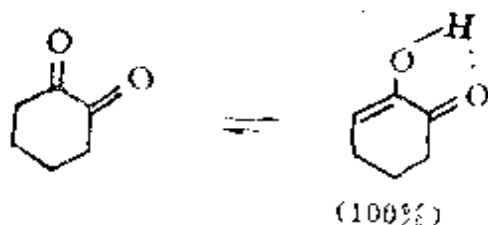


(C) 环状 1,2-二羰基化合物

在环己酮的酮-烯醇互变异构平衡中,烯醇式含量很小。



而 1,2-环己二酮几乎以 100% 的烯醇式存在。



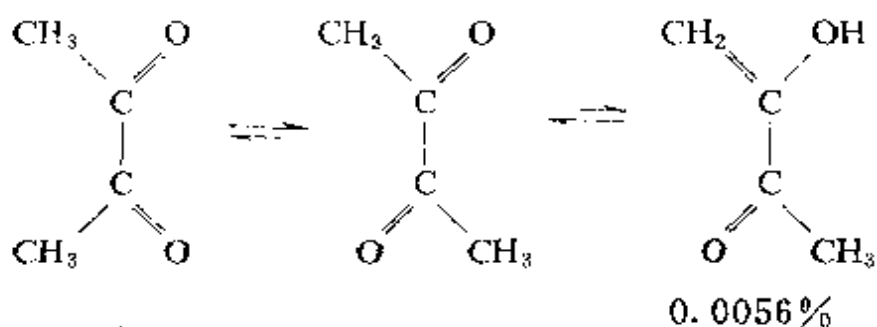
其原因是,在 1,2-环己二酮中,两个羰基的偶极指向是相同的,两个极性基团之间的排斥增加了分子能量;而在烯醇式异构体中,两个羰基之间的排斥已不存在,分子能量降低,同时,稳定的五元环状的分子内氢键是烯醇式稳定的另一原因。

同理,1,2-环戊二酮也几乎以 100% 的烯醇式存在。



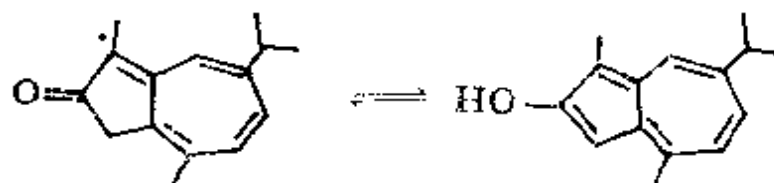
(D) 开链的 1,2-二羰基化合物

开链的 1,2-二酮中,两个羰基之间的相互排斥也使分子不稳定,但是它可以通过围绕两个羰基之间的 σ 键的旋转减小或消除这种排斥。因此,开链的 1,2-二酮主要以酮式存在,烯醇式含量很少。例如,在丁二酮的平衡中,烯醇式只有 0.0056%。



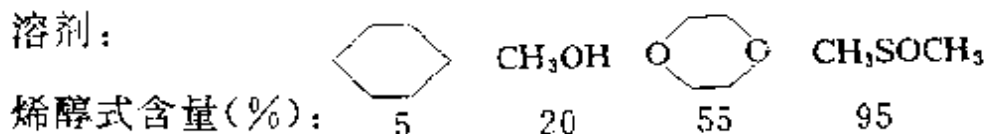
2. 单羰基化合物的互变异构平衡

大多数单羰基化合物的烯醇式含量非常小,以致难以可靠地测定其在平衡中的含量。但某些单羰基化合物如果烯醇式具有较大的共轭体系,分子的稳定性提高,烯醇式含量将相应增加,且非常显著地受溶剂的影响。2-羟基-7-异丙基-1,4-二甲基萘的平衡就是一个引人注目的实例。

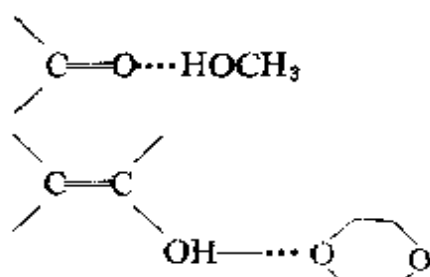


质子溶剂如甲醇,与酮式羰基形成氢键,有利于酮式;极性非质子溶剂如1,4-二氧六环、二甲基亚砜,与烯醇式羟基形成氢键,稳定了烯醇式。因此,在极性非质子溶剂中,烯醇式含量增加。

溶剂:

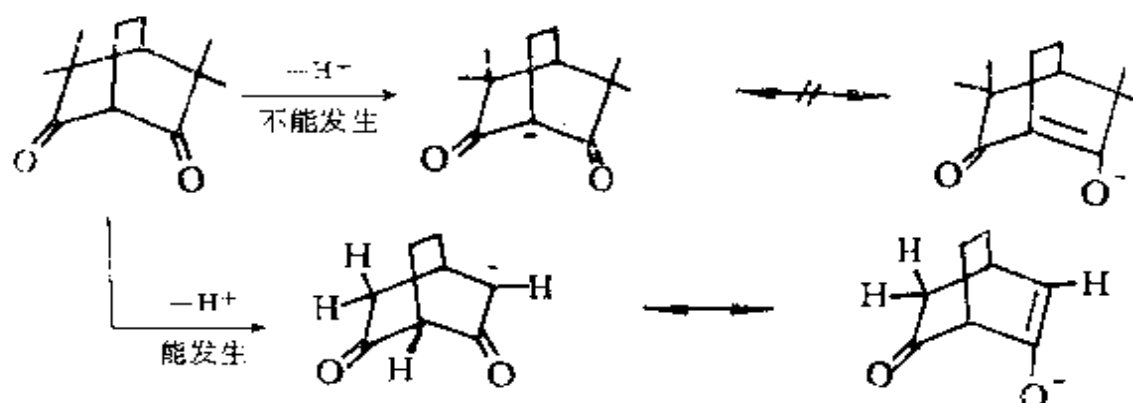


其氢键可用简式表示如下:



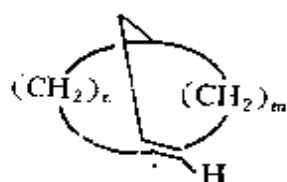
需要指出,某些酮形成烯醇式,并不是 α -氢原子都能被烯醇

化。如下列结构中的桥头氢原子是不能烯醇化的。

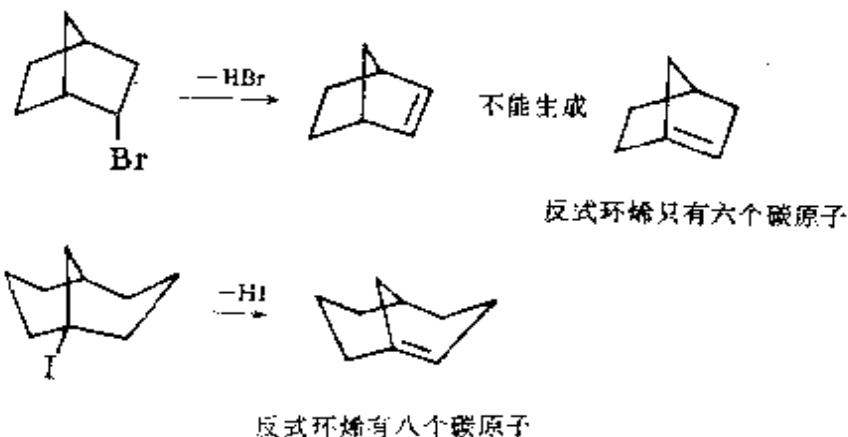


因为形成烯醇后的两个邻接碳原子的 $2p-2p$ 轨道的交盖非常重要。而桥头上的 p 轨道和与桥头相连的碳原子上的 p 轨道的交盖是有限制的。在小的桥环体系中,由于环的角张力较大,桥头碳原子不能形成平面构型,故不能形成双键。这一点与 Bredt 规则完全一致^[31]。

[注] Bredt 规则:在较小的二环体系中进行 β -消除反应时,桥头碳原子通常不能形成双键,只有当双键所在的反式构型的环(下图中由 $(\text{CH}_2)_n$ 和 $(\text{CH}_2)_m$ 所组成的环)至少有八个原子时,桥头碳原子才能形成双键。

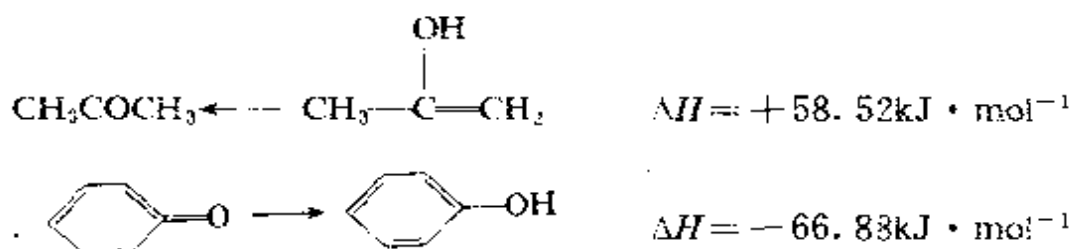


例如

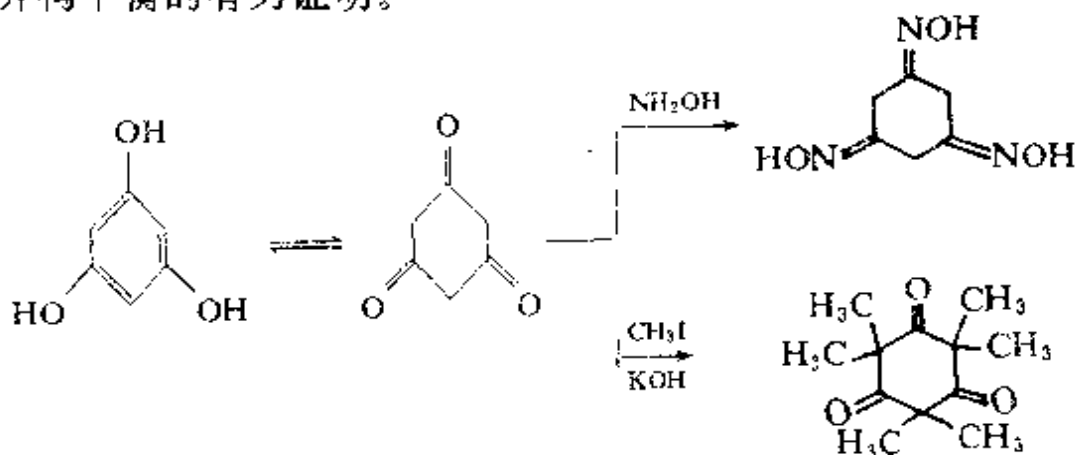


二、酮-酚互变异构平衡

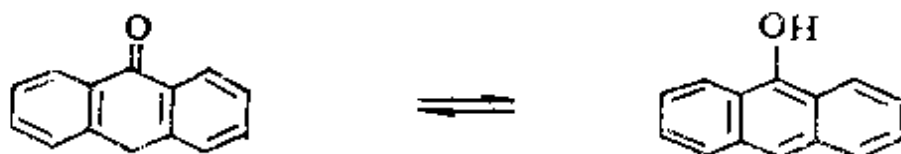
苯酚不同于大多数简单的单羰基化合物的烯醇式，它非常稳定。因为在苯酚中，保留了离域的苯环，分子能量低；在其酮式(2,4-环己二烯-1-酮)中，离域程度大而稳定的苯环结构被破坏，故稳定性减小。



酮和酚均是工业生产的重要原料，因此，曾深入研究酮-酚互变异构，其衍生物也被广泛应用。例如，1,3,5-苯三酚与羟氨反应，生成1,3,5-环己三酮三肟；与碱性的碘甲烷反应，生成六甲基-1,3,5-环己三酮。此实验是1,3,5-苯三酚与1,3,5-环己三酮存在互变异构平衡的有力证明。

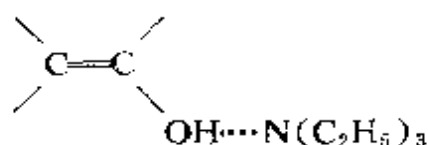


对于9-蒽酮与9-蒽酚的酮-酚互变异构平衡：

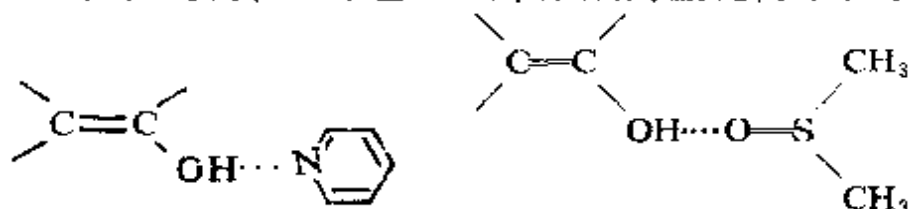


在气态及惰性溶剂中，平衡极大地偏向酮式。例如，在 20℃ 的苯溶

剂中,烯醇式酚含量只有 0.25%。但滴加三乙胺到酮式的苯溶液中,由于三乙胺和溶液中的酚形成氢键,则平衡逐渐移向烯醇式——酚。其氢键用简式表示如下:

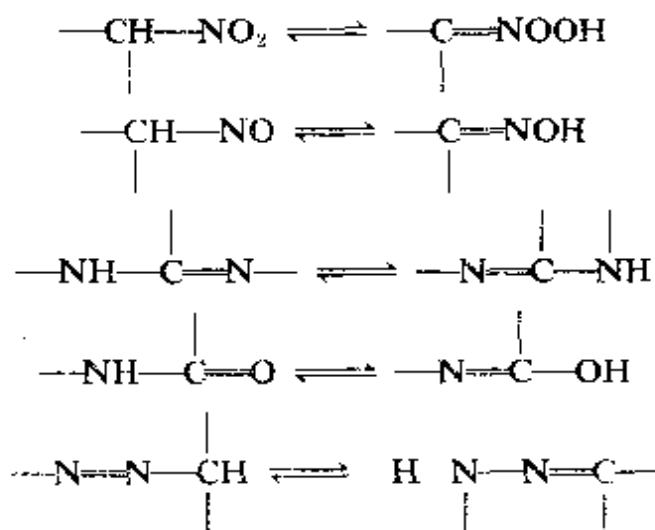


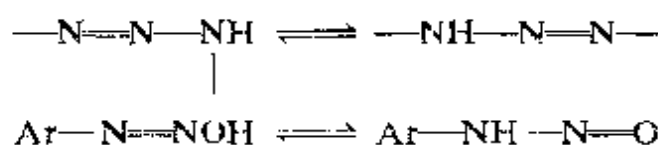
在其它能与酚形成氢键的溶剂中,酚的含量都很高。例如,在吡啶中,9-蒽酚含量是 50%(40℃);在二甲基亚砜中,则为 73%(40℃)。在吡啶和二甲基亚砜中形成的氢键简单表示为:



三、其它类型的互变异构平衡

含有 α -氢的其它类型化合物,如硝基化合物、酰胺等和羰基化合物类似,也存在着类似的互变异构平衡。例如:

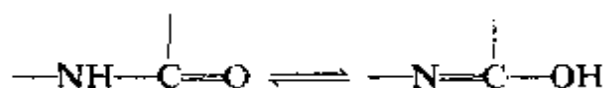




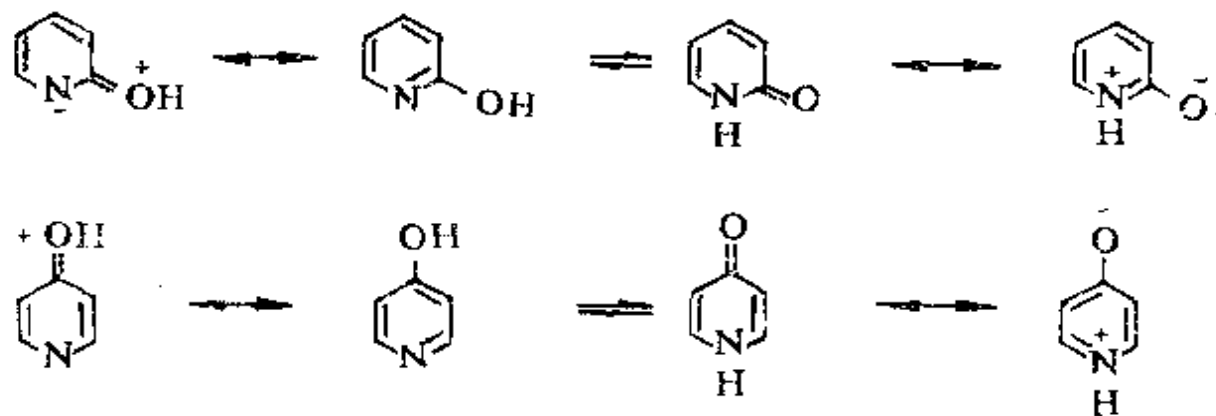
此外,还有链-环系、醛-半缩醛等类型的互变异构平衡,这些互变异构平衡混合物组成,与互变异构体结构有关,外界条件如溶剂也显著影响其组成。

1. 内酰胺-内酰亚胺互变异构

内酰胺-内酰亚胺的互变异构,用通式表示如下:



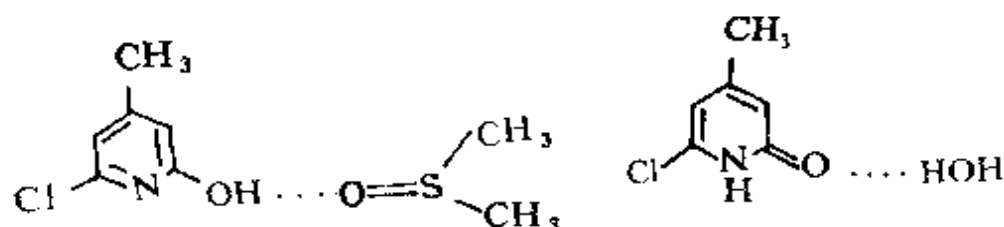
2-或4-羟基吡啶与2-或4-吡啶酮的互变异构是内酰胺与内酰亚胺互变异构的重要实例。



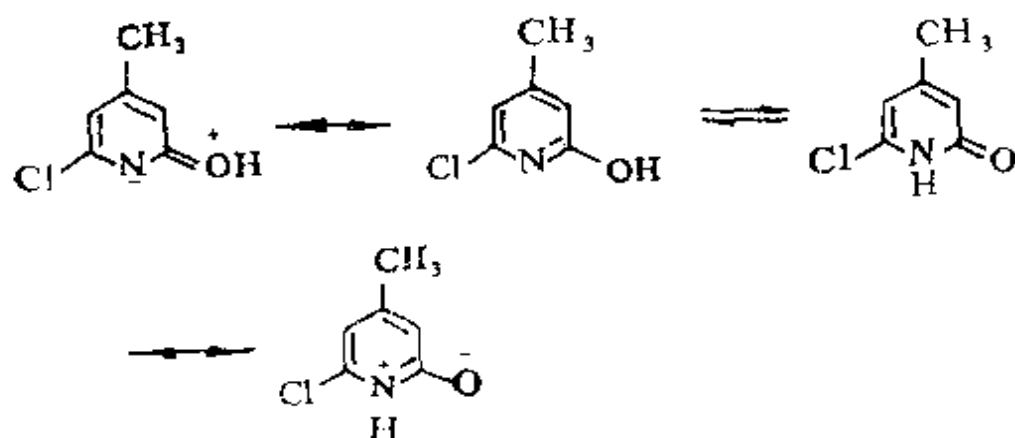
2-或4-羟基吡啶一般以酮式为主。在酮式的共振结构式中,电负性大的氧原子为负。电负性较小的氮原子为正。在羟基吡啶的共振结构式中,电负性大的氧原子为正,电负性较小的氮原子为负。在这些共振结构式中,氧原子为负、氮原子为正的共振式稳定,主要以此种形式存在。

羟基吡啶含有羟基,吡啶酮含有氨基,羟-基和氨基都能与接

受质子的溶剂形成氢键。羟基较氨基易给出质子。因此,在接受质子的溶剂如二甲基亚砜中,羟基吡啶优先与溶剂形成氢键,其含量增加。然而在提供质子的溶剂如水中,则是吡啶酮优先与溶剂形成氢键,含量增加。其氢键用简式表示如下:



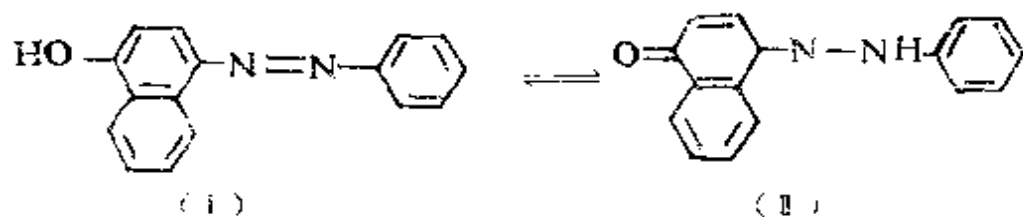
又如,6-氯-4-甲基-2-羟基吡啶,在二甲基亚砜中,羟基吡啶以96%优势存在。在水中,吡啶酮则占优势。



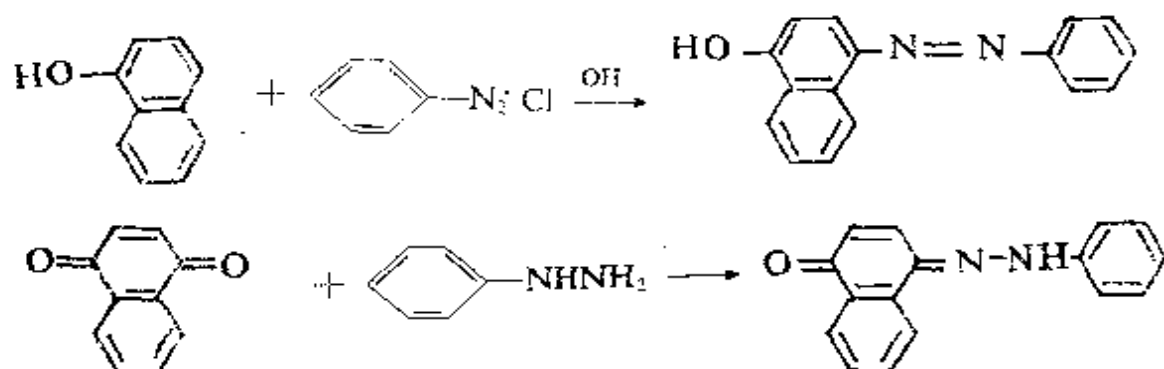
2. 偶氮-踪互变异构

许多芳香族偶氮化合物是偶氮染料,用于棉、毛、麻、丝及合成纤维的染色。偶氮染料主要由重氮盐和酚或芳香胺等偶合制备。偶氮染料中,在偶氮基的邻位或对位含有 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等时,染料的颜色加深。

某些含有羟基和氨基的偶氮染料存在偶氮-踪互变异构。例如,4-苯基偶氮基-1-萘酚(I)和其踪(II)的平衡如下:

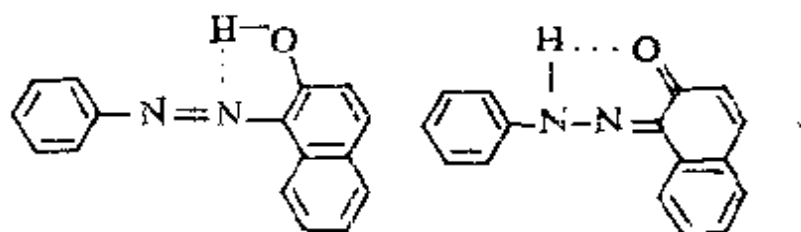


这两个互变异构体均已被合成,分别由氯化重氮苯与 1-萘酚偶合和苯肼与 1,4-萘醌缩合产生:



在二甲基亚砷或丙酮溶液中,溶剂与易给出质子的羟基形成氢键,稳定了偶氮式(I),H-NMR光谱法测定的结果也表明,只以偶氮式(I)存在。在下列溶剂中,脞式(II)含量增大,增大的顺序为:乙酸>50%乙醇水溶液>氯仿>苯>正己烷。这是由于乙酸提供质子能力最强,易与脞式(II)形成氢键的缘故。

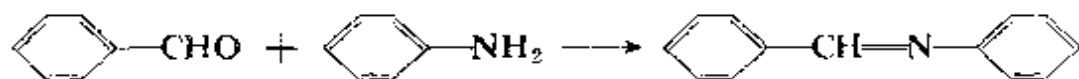
对羟基或氨基偶氮化合物互变异构倾向较大,而邻羟基或氨基偶氮化合物互变异构倾向很小,因为邻位有羟基或氨基时,无论是偶氮式,还是脞式,都因可形成分子内氢键而稳定。



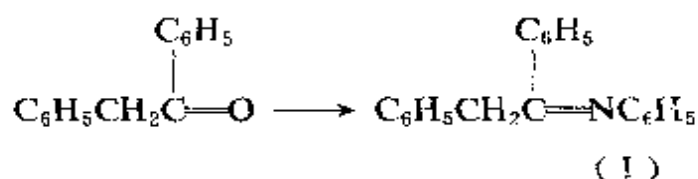
3. 亚胺-烯胺互变异构

含有 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}- \\ \diagdown \end{array}$ 的化合物为亚胺。取代的亚胺 $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{N}-\text{R} \\ \diagdown \end{array}$

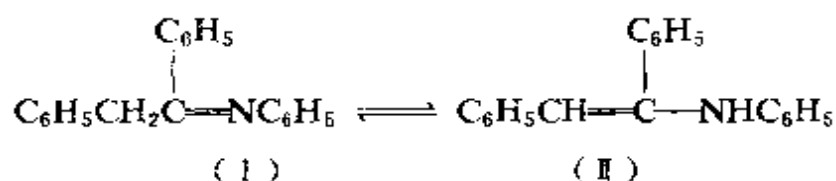
又叫薛夫碱,是不稳定的。但若在 $\begin{matrix} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \end{matrix}$ 碳上或氮上连有一个或一个以上的芳基,则是稳定的化合物。如苯亚甲基苯胺是由苯甲醛和苯胺生成的稳定化合物。



又如二苯乙酮和苯胺反应,生成亚胺化合物(I):

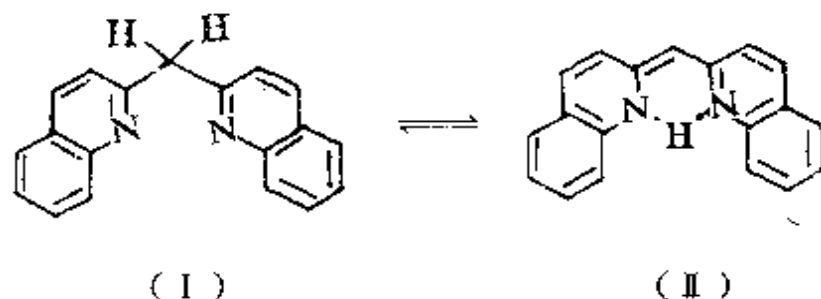


亚胺分子含有活泼的 α -氢原子时,如上式(I),则亚胺分子中活泼的 α -氢原子转移到氮原子上,生成烯胺(II),这种互变异构称为亚胺-烯胺互变异构:



接受质子的溶剂与烯胺(II)形成氢键,有利于烯胺式。例如,在四氯化碳溶液中,烯胺(II)含量是31%(35°C),在吡啶中是47.5%(55°C),在二甲基亚砜中则是67%(55°C)。

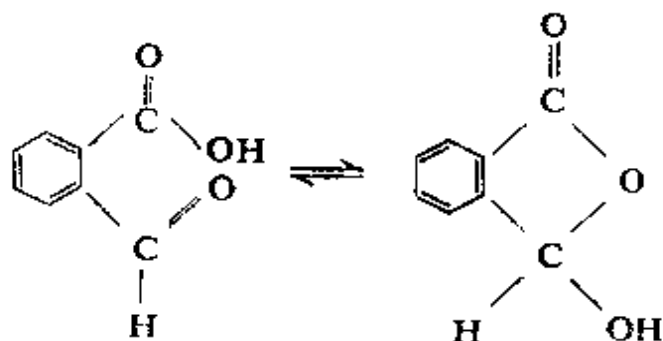
亚胺-烯胺互变异构的另一个例子是二-(2-喹啉)甲烷,它形成的亚胺-烯胺互变异构平衡如下:



(I)是无色的。(II)形成了分子内氢键,分子是共平面的,有颜色。通过颜色的变化可看出平衡移动。质子溶剂如甲醇,与(I)形成氢键,致使在甲醇中,平衡移向无色的化合物(I)。

4. 链-环互变异构

与醛和醇加成反应生成半缩醛及缩醛的反应相似,邻甲酰基苯甲酸分子中的羟基也可和羰基发生分子内的缩合反应,生成苯酐。它们之间的平衡为链-环互变异构平衡:



邻甲酰基苯甲酸和苯酐分子中都含有羟基,都能与接受质子的溶剂形成氢键,但是,邻甲酰基苯甲酸易给出质子,因此,在接受质子的溶剂如二甲基亚砷中,邻甲酰基苯甲酸优先与溶剂形成氢键,苯酐的含量仅5%,而在十氢化萘中,苯酐的含量则为90%(20℃)。

第六章 碳氢基形成的氢键

在 A—H 中，当 A 为 F、O 和 N 时，电负性较大，A—H 键的极性较强，A—H 中的氢原子能与电负性较强的原子形成氢键。在 C—H 基中，一般情况下，氢原子形成氢键的可能性很小。但是，当分子中存在某些吸电子基时，C—H 键被高度活化，C—H 中的氢原子也能形成氢键。下面就不同杂化状态碳原子的 C—H 基中氢原子形成氢键的情况分别简述如下。

一、 sp^3 杂化碳原子的 C—H 基形成的氢键

1. 三氯甲烷

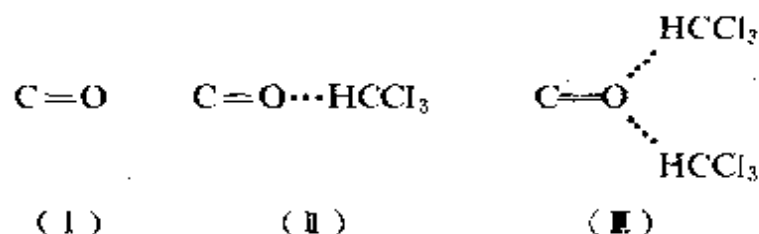
在三卤甲烷分子中，由于三个卤原子吸引电子，氢原子具有一定正电荷，致使其也能与电负性较大的原子如氧、氮和氟等形成氢键。三卤甲烷 C—X 键（C—F 键除外）的极性中，以 C—Cl 键极性最大，因此，三氯甲烷中 C—H 基形成氢键的能力较三溴甲烷和三碘甲烷强，故对三氯甲烷 C—H 基形成的氢键研究较多。

三氯甲烷 C—H 基的氢原子和氢受体分子（电子给予体）经氢键可形成 1:1 型络合物，也可形成高比例络合物。形成高比例络合物的一种情况是，氢受体如乙酸乙酯、二甲基甲酰胺和 1,4-二氧六环等，它们的分子中都含有两个具有未共用电子对的原子，都能和两个三氯甲烷分子经氢键缔合成 2:1 型络合物。



形成高比例络合物的另一种情况是，氢受体分子中仅含有一个具有未共用电子对的原子。例如丙酮 CH_3COCH_3 中含有氧原



子，但它具有两对未公用电子对，每一对都可和三氯甲烷分子形成氢键，这样，氧原子可以和两个三氯甲烷分子缔合。三氯甲烷丙酮溶液的红外谱图表明，羰基有三个不同的伸缩振动吸收峰，相对于下面三种类型键：



(I) 是三氯甲烷与酮中羰基经一个氢键形成的 1:1 型络合物；
 (II) 是两个三氯甲烷分子与酮中羰基经两个氢键形成的 2:1 型络合物。

三氯甲烷和氢受体分子经氢键缔合时，三氯甲烷中 C—H 基的伸缩振动吸收峰发生相应的移动，移动值 $\Delta\nu_1$ 能够测量 (ν_1 是其气态的伸缩振动频率)。表 6-1 列举了三氯甲烷分子与不同氢受体分子形成氢键时，C—H 基伸缩振动频率变化。

表 6-1 三氯甲烷和氢受体分子经氢键缔合时 C—H 伸缩振动频率的变化

氢受体	$\frac{\Delta\nu_1}{\nu_1} \times 10^4$	溶 剂
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$	60	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	89	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$
	69	
CH_3COCH_2	53	CH_3COCH_3
$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$	19	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_3$
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{CO}$	44	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	0	气相
	366	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	385	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	42	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$

三氯甲烷与氢受体分子形成氢键也影响氢受体分子的振

动光谱。实验发现，丙酮和乙酸乙酯的羰基吸收峰接近 1760cm^{-1} 处，但当它们与三氯甲烷经氢键缔合时，其羰基吸收峰则向低频区移动。乙醚和 1,4-二氧六环的 C—O 吸收峰分别在 1240 和 875cm^{-1} 处，当它们与三氯甲烷形成氢键时，也分别向低频区移动。某些氢接受体分子与三氯甲烷经氢键缔合时羰基伸缩振动频率的变化列于表 6—2 中，其中 $\nu_s(\text{C}=\text{O})$ 是氢接受体分子未形成氢键时的羰基伸缩振动吸收峰， $\Delta\nu_s$ 是氢接受体分子与三氯甲烷形成 1:1 或 2:1 络合物时羰基伸缩振动频率的变化值。

表 6—2 三氯甲烷与氢接受体分子经氢键形成 1:1 和 2:1 络合物时羰基伸缩振动频率的变化

氢接受体	$\nu_s(\text{C}=\text{O})$ cm^{-1}	$\frac{\Delta\nu_s}{\nu_s} \times 10^4$	$\frac{\Delta\nu_s}{\nu_s} \times 10^4$	溶 剂
		1:1	2:1	
丙酮	1722	26	66	环己烷
环己酮	1724	41	104	环己烷
4-庚酮	1721	52	90	己烷
2,2,4,4-四甲基-3-戊酮	1691	59	106	己烷
乙酸乙酯	1750	61	104	三氯甲烷
二甲基乙酰胺	1674	78	185	己烷
甲基乙酰胺	1687	119		三氯甲烷
1,3-二甲基尿素	1668	102	204	己烷

三氯甲烷与氢接受体分子形成氢键还影响三氯甲烷质子的核磁共振谱。人们测量了三氯甲烷从一种介质改变到另一种介质时，三氯甲烷质子化学位移的差别，发现随着介质的不同其差别不同。如三氯甲烷所用介质从己烷改变到庚烷时，三氯甲烷质子的化学位移值没有变化，但从己烷改变为二甲基亚砜时，其化学位移的差值却为 1.50。这是因为三氯甲烷与烃分子不能形成氢键，而与二

甲基亚砷则能形成氢键,因此质子的化学位移发生了变化。三氯甲烷分子与其它氢受体分子经氢键缔合时,化学位移的变化值列于表 6—3 中。

表 6—3 介质对三氯甲烷化学位移的影响

开始的介质	最后的介质	化学位移的差别(ppm)
己烷	庚烷	0
环己烷	石油醚	0.01
己烷	辛烷	0.03
己烷	三氯甲烷	0.29
己烷	乙腈	0.46
环己烷	吡啶	1.282
己烷	甲烷	1.63
己烷	二乙胺	1.48
己烷	三乙胺	1.24
环己烷	二甲基甲酰胺	1.182
环己烷	丙酮	0.85
环己烷	乙醚	0.72
己烷	1,4—二氧六环	0.75
环己烷	二甲基亚砷	1.50

2. 二氯甲烷

在三氯甲烷分子中,三个氯原子活化 C—H 键, C—H 基中的氢原子能形成氢键。对于 H_2CCl_2 中 C—H 基的氢原子能否形成氢键,人们做了大量实验,其中很有说服力的实验是,二氯甲烷在各种溶剂中溶解性的实验。实验表明,二氯甲烷在不能经氢键自身缔合的溶剂如醚、酯和 N,N-二甲基酰胺中,具有较高的溶解度;在能经氢键而缔合的溶剂如醇和羧酸中,溶解度较低;而在较弱

缔合的溶剂如 N-取代酰胺和脲中，溶解度居中，具体实验数据列于表 6—4 中。

表 6—4 二氯甲烷在各种溶剂中的溶解度(32.4℃)

溶 剂	溶解度(mol · mol ⁻¹)
苯甲醚	0.328
1,4-二甲氧基环己烷	0.442
3,6,9-三氧代-十一烷	0.520
2,5,8,11,14-五氧代-十五烷	0.602
磷酸三苯酯	0.412
苯酚	0.130
乙酸	0.174
丙酸	0.218
甲酰胺	0.038
甲基甲酰胺	0.202
二甲基甲酰胺	0.261
甲基乙酰胺	0.269
二甲基乙酰胺	0.452
苯甲醛	0.349
环己酮	0.421
2,4-戊二酮	0.394
2,5-己二酮	0.434

二氯甲烷在不能通过氢键而自身缔合的溶剂中，具有高溶解度的原因是：二氯甲烷 C—H 基中的氢原子与溶剂分子中具有未共用电子对的原子（如醚中氧原子）形成了 C—H…O 型氢键。而在能经氢键缔合的溶剂（如醇等）中，溶剂本身形成的氢键 O—H

...O 很强, 二氯甲烷与溶剂形成的氢键 C—H...O 较弱, 因此, 溶剂本身之间易形成氢键, 而溶剂与二氯甲烷之间较难形成氢键, 致使二氯甲烷在这种溶剂中的溶解度降低。由于二氯甲烷分子中氢原子的活性较低, 溶剂本身易形成氢键者较难与二氯甲烷形成氢键, 这一事实可被二氯甲烷在 α, ω -二腈化合物中的溶解度得到进一步证实。

二氯甲烷在一系列 α, ω -二腈化合物中的溶解度随着碳链的增长而增加。其原因是一个氰基的亚甲基上的氢原子还受到另一氰基的影响而被活化, 能与氰基氮原子形成氢键, 发生自身缔合作用。随着碳链的缩短, 自身缔合作用加强, 而与二氯甲烷形成氢键的能力减弱, 二氯甲烷在其中的溶解度降低。 α, ω -二腈化合物增长时, 一个氰基的亚甲基受另一氰基的影响减弱, 自身缔合作用随之减弱, 二氯甲烷与溶剂经氢键的缔合作用加强, 溶解性增加, 具体数据见表 6-5。

表 6-5 二氯甲烷在 α, ω -二腈化合物中的溶解性(32°C)

溶 剂	溶解性(mol · mol ⁻¹)
戊腈	0.452
辛腈	0.405
丁二腈	0.158
戊二腈	0.261
己二腈	0.316
癸二腈	0.435

研究二卤甲烷和氢受体分子形成的氢键对二卤甲烷中质子化学位移的影响时, 人们测定了二卤甲烷在不同溶剂中化学位移的差别。发现在同一组溶剂中, 二卤甲烷中质子化学位移的差别比相应的三卤甲烷的差别小, 而且在二卤甲烷中, 二氯甲烷和二溴甲烷中质子化学位移的差别比二碘甲烷稍大。见表 6-6 中数据。

表 6—6 溶剂对二卤甲烷中质子的化学位移的影响

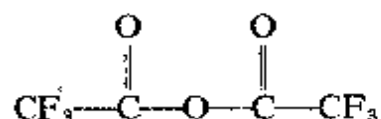
二卤甲烷	开始的介质	最后的介质	化学位移差别(ppm)
H ₂ CCl ₂	庚烷	1,4-二氧六环	0.47
	气相	乙腈	0.66
	环己烷	二甲基甲酰胺	0.52
	气相	丙酮	0.64
	环己烷	二甲基亚砷	0.59
H ₂ CBr ₂	气相	乙腈	0.64
	环己烷	二甲基甲酰胺	0.50
	气相	丙酮	0.65
	环己烷	二甲基亚砷	0.60
H ₂ Cl ₂	气相	乙腈	0.42
	环己烷	二甲基甲酰胺	0.26
	气相	丙酮	0.40
	气相	二甲基亚砷	0.50

3. 单取代的甲烷

一般情况下,甲基上的氢原子很难形成氢键。但是,当某些吸电子取代基和甲基碳原子相连时,活化了甲基上的 C—H 键,甲基上的氢也能形成氢键。例如,在乙酸酐分子中:



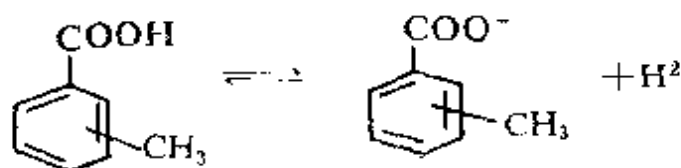
吸电子的羰基直接和甲基相连,活化了甲基的 C—H 键,甲基上的氢和另一乙酸酐分子中的氧形成氢键,沸点较高,为 139℃。又如三氟乙酸酐:



尽管分子量比乙酸酐高,但由于没有氢原子,不能形成分子间氢键,故沸点比乙酸酐还低,为 20℃。同理,乙酰氯($\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$)

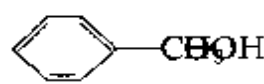
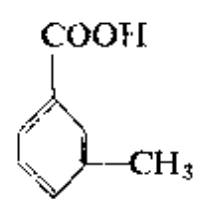
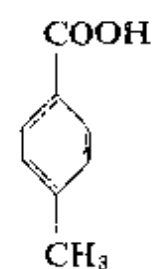
的沸点(51℃)也比三氟乙酰氯($\text{CF}_3\text{---}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{---Cl}$)的沸点(0℃)高。

与此类似,苯环上甲基邻位的基团若能活化甲基 C—H 键时,甲基上的氢也能形成氢键。例如,在甲基苯甲酸电离平衡中:



甲基被羧基和羧酸根负离子活化,在酸和其阴离子中,只有邻位异构体甲基上的氢才能生成氢键,但阴离子生成的氢键比中性分子强,故邻甲基苯甲酸电离常数较不能形成氢键的间位和对位异构体大。

$$K(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})/K(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})$$

	1.97
	0.87
	0.68

二、 sp^2 杂化碳原子的 C—H 基形成的氢键

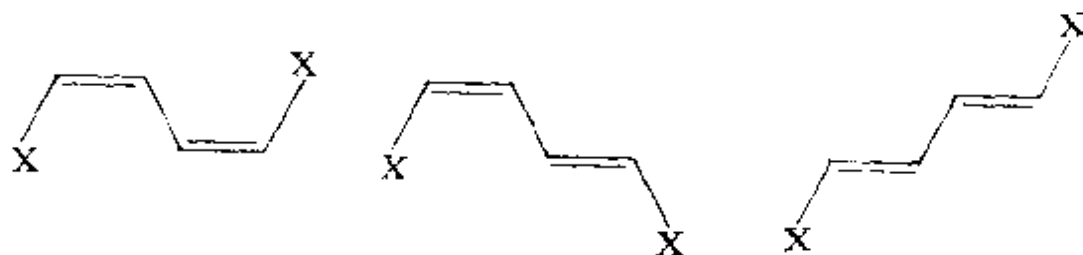
1. 烯烃

烯烃中 sp^2 杂化碳原子的 C—H 基若被吸电子的原子或基活化时, C—H 基中的氢原子也能形成氢键。例如, 在卤化乙烯的四氯化碳溶液中加入二甲基亚砷或吡啶, C—H 基的伸缩振动波数减少, 而一个新的峰或肩峰出现。这是由于烯烃中 sp^2 杂化碳原子的 C—H 基中的氢原子与二甲基亚砷或吡啶形成了氢键的原因。频率变化的具体数值列于表 6--7 中。

表 6-7 卤代烯烃在二甲基亚砷和吡啶中 C—H 伸缩振动频率的变化

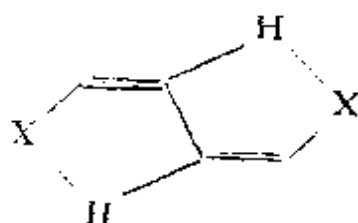
卤代烯烃	$\frac{\Delta\nu}{\nu} \times 10^4$	
	$0.95 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 二甲基亚砷	$2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 吡啶
HCCl=CHCl(反)	107	110
HCCl=CHCl(顺)	58	75
HCCl=CHCl ₂	133	146
HCB ₂ =CB ₂	130	170
HC(CCl ₂)=CCl ₂		208

1,4-二卤-1,3-丁二烯(HCCl=CH—CH=CHCl)的热力学平衡体系, 含有三个较稳定的几何异构体。在 1% 碘的苯溶液中, 热力学平衡组成如下:



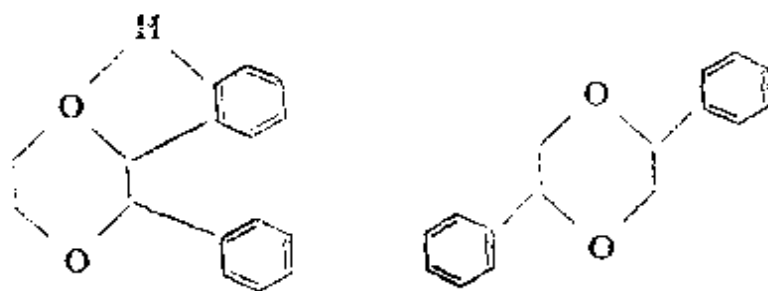
	顺-顺 (I)	顺-反 (II)	反-反 (III)
X=F	43%	43%	14%
X=Cl	51%	40%	9%

其中 (I) 是最稳定构象。因为 (I) 中 sp^2 杂化碳原子上的氢原子与卤原子形成氢键，且又为稳定的五元环（见第五章第三节）。



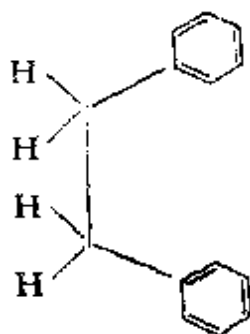
2. 芳香化合物

对芳烃中 sp^2 杂化碳原子的 C—H 基能否形成氢键，人们作了大量实验。实验指出，2,3-二苯基-1,4-二氧六环的顺式异构体在 315nm 有弱的紫外吸收带，而反式异构体没有。2,5-二苯基 1,4-二氧六环和 1,2-二苯基乙烷也没有。顺式异构体之所以有弱的紫外吸收带是由于苯环上 sp^2 杂化碳原子上的氢原子与二氧六环上的氧原子形成了分子内氢键。



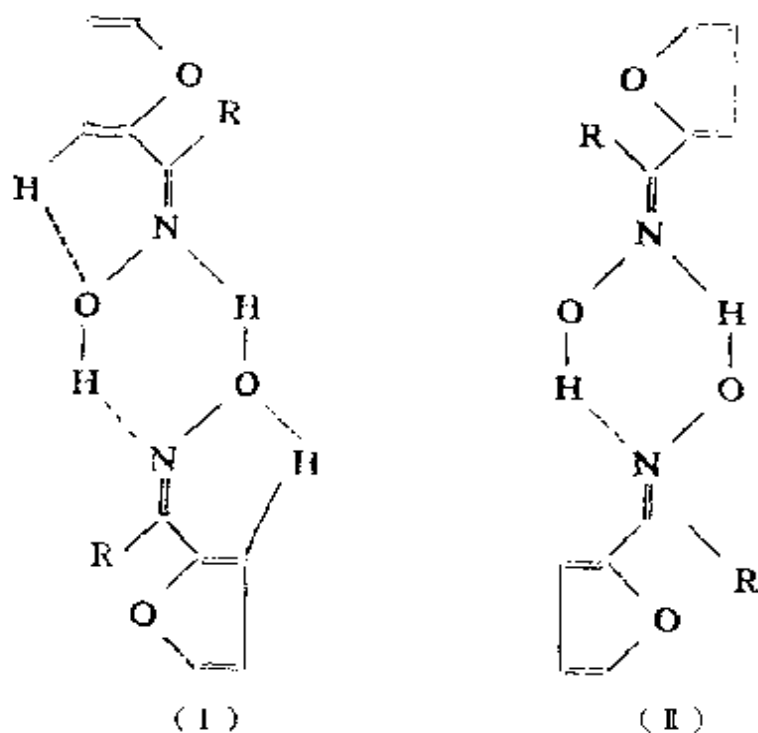
顺-2,3-二苯基-1,4-二氧六环

2,5-二苯基-1,4-二氧六环



1,2-二苯基乙烷

含有杂原子（如氧原子）的芳杂环化合物，与环上 sp^2 杂化碳原子相连的氢原子也能形成氢键。如在下列顺式异构体（I）中，呋喃环上的 sp^2 杂化碳原子上的氢原子和分子内的氧原子形成了氢键。在反式异构体（II）中，由于空间因素，不能形成这种类型的氢键。（I）中这种氢键已被光谱数据所证实。



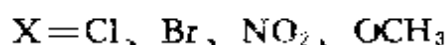
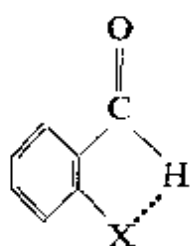
3. 醛

一般结构的醛如乙醛和对氯苯甲醛， sp^2 杂化碳原子上的氢原子难于形成氢键，乙醛和对氯苯甲醛的四氯化碳溶液的红外谱图与它们的二甲基亚砷溶液 ($0.95\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 和吡啶溶液 ($2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 的红外谱图比较，甲酰基的 C—H 伸缩振动吸收峰没有差异。这是乙醛和对氯苯甲醛的甲酰基中 C—H 基的氢原子与二甲基亚砷分子和吡啶分子之间没有形成氢键的很好证据。

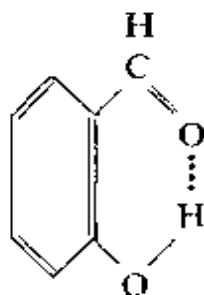
当甲酰基和吸电基（如三氯甲醛）相连时，吸电基活化了甲酰基中的 C—H 基，C—H 基上的氢原子有可能形成氢键。三氯乙醛分子在四氯化碳溶液中，甲酰基中 C—H 伸缩振动在 2938cm^{-1} 有吸收峰；在吡啶的四氯化碳溶液中，于 2805cm^{-1} 有 C—H 伸缩振动吸收峰。这是因为，在三氯乙醛分子中，三氯甲基活化了甲酰基中 C—H 键，C—H 基上的氢原子能和吡啶分子中氮原子形成氢键，其吸收峰向低频区移动。

2-取代的苯甲醛能否形成分子内氢键，人们争论较激烈。2-甲

基苯甲醛的甲酰基上的 C—H 基伸缩振动吸收峰在 2725cm^{-1} 。在大多数 3-、4-位取代的苯甲醛中，甲酰基中 C—H 伸缩振动吸收峰在 $2720\sim 2745\text{cm}^{-1}$ 范围内。但是，当 2-位有 Cl、Br、 NO_2 和 OCH_3 时，C—H 伸缩振动吸收峰波数较高，在 $2745\sim 2765\text{cm}^{-1}$ 范围。产生差异的原因是 2 位上的取代基与甲酰基 C—H 中的氢原子形成分子内氢键的缘故。



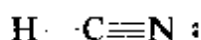
2-羟基苯甲醛中没有形成 C—H \cdots O 这种氢键，却存在另一种更强的分子内氢键：



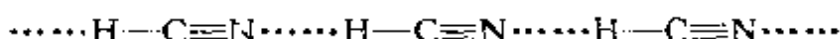
三、 sp 杂化碳原子的 C—H 基形成的氢键

1. HCN

在氢氰酸分子中，碳原子和氮原子都是 sp 杂化，氮原子的未共用电子对在 sp 轨道上。



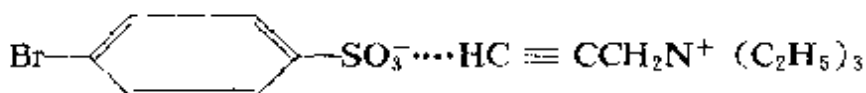
氢氰酸分子中，碳原子是极性共价键，H—C 键的偶极矩是 $3.8 \times 10^{-30}\text{cm}$ ，氢氰酸分子的偶极矩是 $9.780 \times 10^{-30}\text{cm}$ 。氢氰酸分子中氢原子可以和另一分子中氰基的氮原子形成氢键，即氢氰酸分子可以以头尾相连的方式发生强烈的自身缔合作用。



X 衍射的结晶学证明, 氢氰酸分子无论在高温还是在低温, 都以头尾相结合方式存在。其它实验还证明, 甚至在气相, 也有一定程度的缔合作用。

2. 炔烃

实验证明, 炔烃中 sp^2 杂化碳原子的 C—H 基中的氢原子也能形成氢键。例如, 在对溴苯磺酸三乙基丙炔基铵分子中, 炔烃中 sp 杂化碳原子的 C—H 基中的氢原子和对溴苯磺酸中磺酸基上氧原子经氢键缔合, 形成氢键时的键长和键角数据如下:

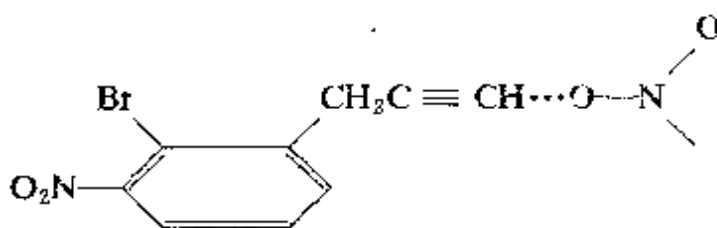


$$r(\text{C}\cdots\text{O}) = 336\text{pm}$$

$$r(\text{H}\cdots\text{O}) = 238\text{pm}$$

$$\angle\text{C}-\text{H}\cdots\text{O} = 154^\circ$$

另一个例子是:



$$r(\text{C}\cdots\text{O}) = 339\text{pm}$$

$$r(\text{H}\cdots\text{O}) = 239\text{pm}$$

$$\angle\text{C}-\text{H}\cdots\text{O} = 156^\circ$$

炔烃中 sp 杂化碳原子的 C—H 基中, 氢原子和氢受体分子形成的氢键使炔烃在氢受体中的溶解度比较大。例如, 乙炔在 2-乙氧基-3-氧代戊烷中的溶解度 (0.200) 比在环己烷中的溶解度 (0.0175) 大得多。乙炔在其它溶剂中溶解性列于表 6—8 中。

表 6—8 乙炔在各种溶剂中的溶解度

溶 剂	溶解度(mol · mol ⁻¹)		温度(°C)
	测量值	计算值	
2-乙氧基-3-氧代戊烷	0.200	0.04	-10
2,4-二氧代戊烷	0.192	0.04	-10
乙醛	0.177	0.04	-10
乙酸乙酯	0.168	0.04	-10
甲酸甲酯	0.142	0.04	-10
乙酸	0.015	0.0245	18
乙醇	0.0151	0.0245	18
苯	0.0252	0.0342	4
苯胺	0.0223	0.034	4
丙酮	0.092	0.038	0.15

在表 6—8 中,乙炔在各种溶剂中的溶解度除测量值外,还有从 Raoult's 规律得到的计算值。在一些溶剂如醚、酮和酯中,乙炔溶解性的测量值比计算值高。因为在这些溶剂中,乙炔分子的 C—H 基与溶剂分子形成了 C—H…O 型氢键。在另一些溶剂如乙醇和乙酸中,乙炔溶解性测量值比计算值反而小。因为在这些溶剂中,溶剂分子经 O—H…O 型氢键发生强烈缔合作用,而乙炔分子与溶剂分子间的 C—H…O 型氢键较 O—H…O 型氢键弱,故溶解度的测量值反而比计算值低。

第七章 天然化合物中的氢键

第一节 蛋白质结构中的氢键

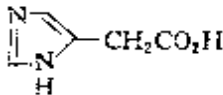
蛋白质是很重要的一类天然有机物,它在生命现象中起重要作用。在机体内承担着各种生理作用和机械功能,其作用非常复杂,主要有两方面:一是组织结构的作用,例如,骨胶蛋白组成腱、骨;角蛋白组成指甲、毛发、皮肤等。另一方面,蛋白质起生物调节作用,例如,胰岛素调节葡萄糖的代谢,各种酶对生物化学反应起催化作用等。

蛋白质由C、H、O、N、S等元素组成,有些还含有P、Fe等元素。蛋白质的结构复杂、分子量很大,通常在10000以上。蛋白质水解生成分子量大小不等的肽链和氨基酸。肽链进一步水解亦生成氨基酸。因此,蛋白质水解的最终产物是氨基酸,并且都是 α -氨基酸。蛋白质水解得到的重要氨基酸列于表7-1。

表7-1 蛋白质中几种重要的氨基酸

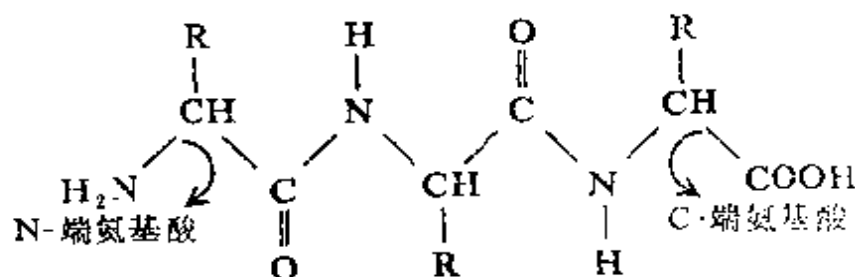
结构式	名称	简写
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H}-\text{CH}-\text{CO}_2 \end{array}$	甘氨酸(glycine)	甘(gly)
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	丙氨酸(alanine)	丙(ala)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	缬氨酸(valine)	缬(val)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	亮氨酸(leucine)	亮(leu)

结 构 式	名 称	简 写
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	异亮氨酸 (isoleucine)	异亮 (ile)
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{CH}_3\text{SCH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	蛋氨酸 (methionine)	蛋 (met)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \quad \text{NH} \\ / \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	脯氨酸 (proline)	脯 (pro)
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H} \end{array}$	苯丙氨酸 (phenylalanine)	苯丙 (phe)
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \\ \\ \text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$	色氨酸 (tryptophan)	色 (trp)
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HOCH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	丝氨酸 (serine)	丝 (ser)
$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_3\text{CHCHCO}_2\text{H} \end{array}$	苏氨酸 (threonine)	苏 (thr)
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HSCH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	半胱氨酸 (cysteine)	半胱 (cys)
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	酪氨酸 (tyrosine)	酪 (tyr)
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	天门冬酰胺 (asparagine)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{天冬 (asn)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2)-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	谷酰胺 (glutamine)	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{谷 (gin)} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{HOCCH}_2-\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	天门冬氨酸 (aspartic acid)	天冬 (asp)
$\begin{array}{c} \text{HOOCCCH}_2\text{CH}_2\text{CHCOOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	谷氨酸 (glutamic acid)	谷 (glu)

结构式	名称	简写
$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CHCOOH} \end{array}$	赖氨酸(lysine)	赖(lys)
$\begin{array}{c} \text{NH} \quad \quad \quad \text{NH}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \text{NH}_2\text{CNH}(\text{CH}_2)_3\text{CHCO}_2\text{H} \end{array}$	精氨酸(arginine)	精(arg)
	组氨酸(histidine)	组(his)

一、蛋白质的一级结构

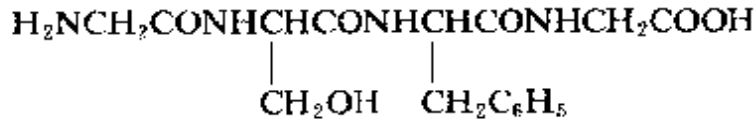
蛋白质水解生成分子量大小不等的肽链。在肽链中，氨基酸是以酰胺键相连。通常把二个氨基酸以酰胺键联接的链称为二肽；三个氨基酸以酰胺键联接的链称为三肽；多个氨基酸产生的这种链则称为多肽。通常，分子量低于 1000 的称为多肽，大于 10000 的称为蛋白质。多肽中的氨基酸可能相同，也可以完全不相同。多肽的结构表示如下：



在多肽中，凡保留游离氨基的部分称为 N-端，保留游离羧基的部分称为 C-端。书写多肽的结构，通常把 N-端写在左边，C-端写在右边。命名时，以 C-端氨基酸为母体，把肽中其它氨基酸的酸字改成“酰”字，接着在肽中的顺序写在母体名称之前。为了书写方便，也常用简式表示。例如：



甘氨酸丙氨酸 或甘·丙(gly·ala)



甘氨酸丝氨酸苯丙氨酸甘氨酸

或甘·丝·苯丙·甘(gly·ser·phe·gly)

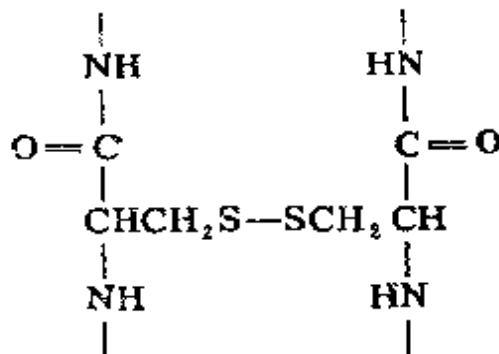
蛋白质分子链中氨基酸的组成、数目和排列顺序是蛋白质的最基本结构,叫做一级结构或初级结构。蛋白质的一级结构非常重要,它决定了蛋白质链的构象及更复杂的结构。因此,蛋白质一级结构的测定是研究蛋白质结构与功能的重要基础。

二、蛋白质的二级结构

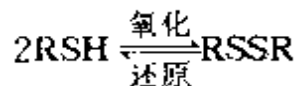
蛋白质的二级结构是指多肽链的空间排列方式,即多肽链主链的构象。影响多肽链构象的因素很多,除多肽链的组成和排列顺序外,主要有以下四种非共价键。

1. 二硫键

蛋白质肽链上的二个半胱氨酸链能够形成二硫键:



二硫键的生成是半胱氨酸中 SH 基温和氧化的结果,二硫键也很容易被还原。



两个半胱氨酸之间产生的二硫键可以在同一链上产生,也可以在不同链上产生。图 7-1 表示的是牛垂体后叶催产素中的二硫键。这是同一链上的二硫键。它使肽链盘卷起来了。图 7-2 表示的是牛胰岛素中 A 链和 B 链之间的二硫键。它把两个链连到一起了。二硫键对蛋白质结构的稳定性具有重要意义。

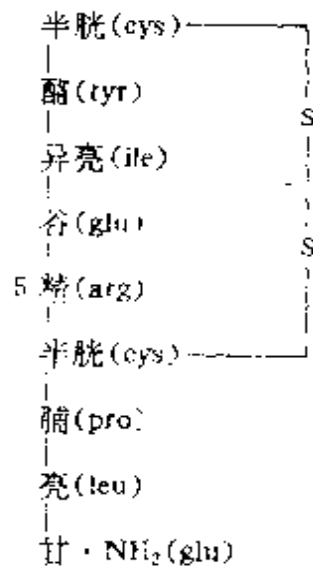


图 7-1 牛垂体后叶催产素中氨基酸的顺序和二硫键

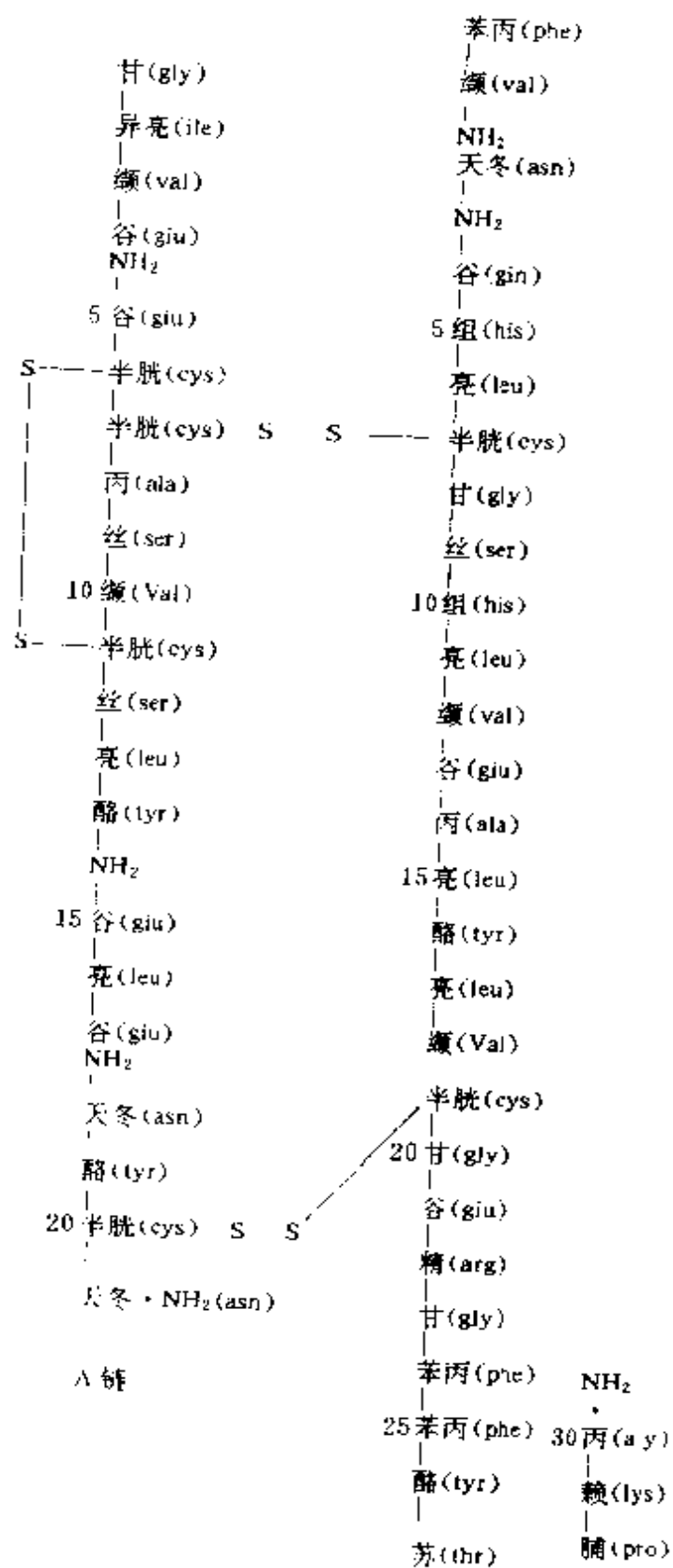


图 7—2 牛胰岛素中氨基酸的顺序和二硫键

2. 疏水键

蛋白质链中的氨基酸有的含有非极性基,如丙氨酸中的甲基、苯丙氨酸中的苯甲基。蛋白质链中的非极性基称为疏水基,它们之间的相互作用力称为疏水键。

蛋白质链中的氨基酸有的含有极性基,如丝氨酸中的羟甲基、

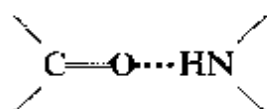
天门冬酰胺中的 $\text{H}_2\text{N}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_2$ 一基,这些极性基称为亲水基,它们和疏水键都影响蛋白质链构象的稳定性。例如,在球蛋白中,非极性侧链深入到分子内部,极性侧链排布在其表面,它们与水分子形成了氢键。氢键是球蛋白溶于水的重要原因。

3. 盐键

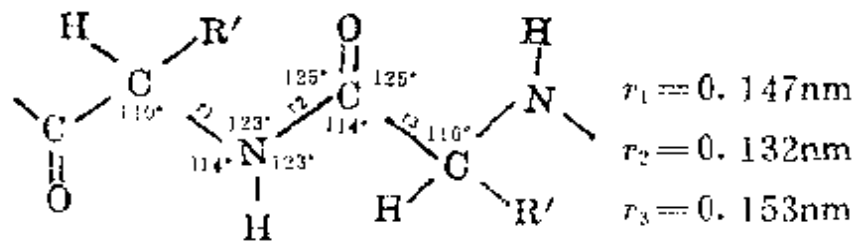
蛋白质分子中含有 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_3^+$,两个带相同电荷的基相互接近时相互排斥,使蛋白质链的构象不稳定。两个带相反电荷的基团接近时相互吸引,使蛋白质构象稳定。在合适的条件下, $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_3^+$ 能形成紧密离子对,也称为盐键,或离子键。在水溶液中, $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_3^+$ 通过与水分子形成氢键而溶剂化,它们被一层水分子包围。它们之间的静电作用力显著减小,因此,溶剂显著影响蛋白质链的构象。另外,溶液 pH 值也影响 $-\text{COO}^-$ 和 $-\text{NH}_3^+$ 的含量,即影响蛋白质的稳定构象。

4. 氢键

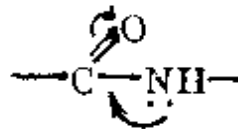
实验表明,蛋白质链上酰胺键间形成氢键。它是由一个酰胺键氨基上的氢原子与另一个酰胺键羰基上的氧原子形成的,而不是与氨基的氮原子形成的。



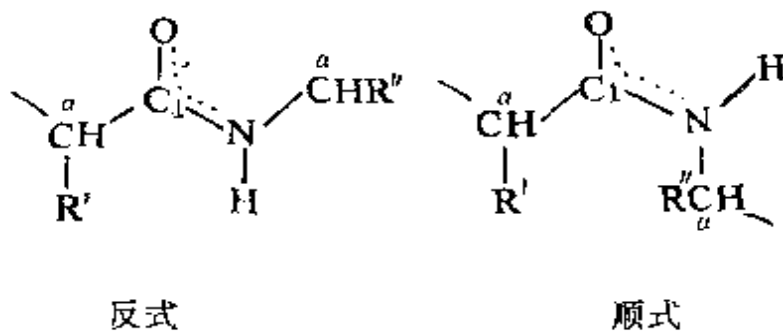
原因可从下面所描述酰胺键的结构得到解释。



X-衍射证明,酰胺键上的原子(-CONH-)都在同一平面上。酰胺键中C—N键长(0.132nm)比一般胺的C—N键长(0.147nm)要短。这是由于酰胺键中,氮原子上电子发生了离域,使C—N键具有部分双键的性质。



C—N键旋转受到一定阻碍。氮原子上电子离域的结果使氮原子上电子云密度降低,故肽链之间或链段之间形成的氢键是氮上的氢原子与羰基氧原子之间形成的,而不是与氮原子形成的。在-CONH-中,氧原子与氢原子处于反式时比较稳定。处于顺式时,由于与酰胺键相连的其它基团如下式中的R'和R等,立体位阻较大,故不稳定。



在 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH—}$ 中,虽然C—N键的旋转受到限制,但是,羰基上的C₁—C^α键、氮原子上的N—C^α键却可以自由旋转,因此,可产生多种构象异构体。

蛋白质链中含有多个 $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NH—}$ 基,能形成很多氢键,它们是使蛋白质保持稳定构象的最重要因素。蛋白质和多肽链中的氢键已被红外光谱证实。蛋白质和多肽链在接近 3300cm^{-1} 和 3100cm^{-1} 处有吸收峰,这是 N-取代酰胺 ($\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{—NHR}$) 的 -NH- 基形成的氢键的特征吸收。在接近 $1650\sim 1550\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰则是其羰基的吸收峰。

蛋白质的二级结构一般包括 α -螺旋、 β -折叠、 β -转角等结构。但不同的蛋白质其二级结构不同,有的甚至相差很大。例如,肌红蛋白分子的肽链约有 75% 是 α -螺旋结构, α -角蛋白几乎都是 α -螺旋结构,但蚕丝丝心蛋白则几乎都是 β -折叠结构。在这几种结构中,氢键起着重要的作用。下面分别讨论。

(A) β -折叠结构

蛋白质链若完全能伸展成平伸的锯齿型,则两个交替的氨基酸残基之间的距离是 0.72nm 。若链与链之间形成氢键,同时链还能完全伸展成平伸的锯齿型,则在链同侧的两个侧链之间的距离也应是 0.72nm 。如图 7-3 所示。但是,这个理想的结构一般是不可能的。只有当蛋白质完全由甘氨酸 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) 组成,即蛋白质链没有侧链时,才能伸展成平伸的锯齿型。蛋白质链中除甘氨酸外,还有其它氨基酸时,蛋白质的链即含有侧链,侧链的拥挤使这个完全平伸的锯齿型结构变为不可能,而是使蛋白质链伸展在褶纸形的面上,如图 7-4 所示。

在这种结构中,链与链之间通过氢键相缔合。链上的侧基是交替伸展在链所在褶纸形面的上方和下方。褶纸形面同侧两个侧链之间的距离小于 0.72nm ,实为 0.67nm 。蛋白质链的侧链很小或不带电荷时,肽链所在的褶纸形的面能很接近。这种结构称为蛋白质多肽链的 β -折叠。分析组成丝蛋白质的氨基酸时发现,有 15 种氨基酸,46% 的是甘氨酸,38% 是丙氨酸和丝氨酸。它们或者没有侧

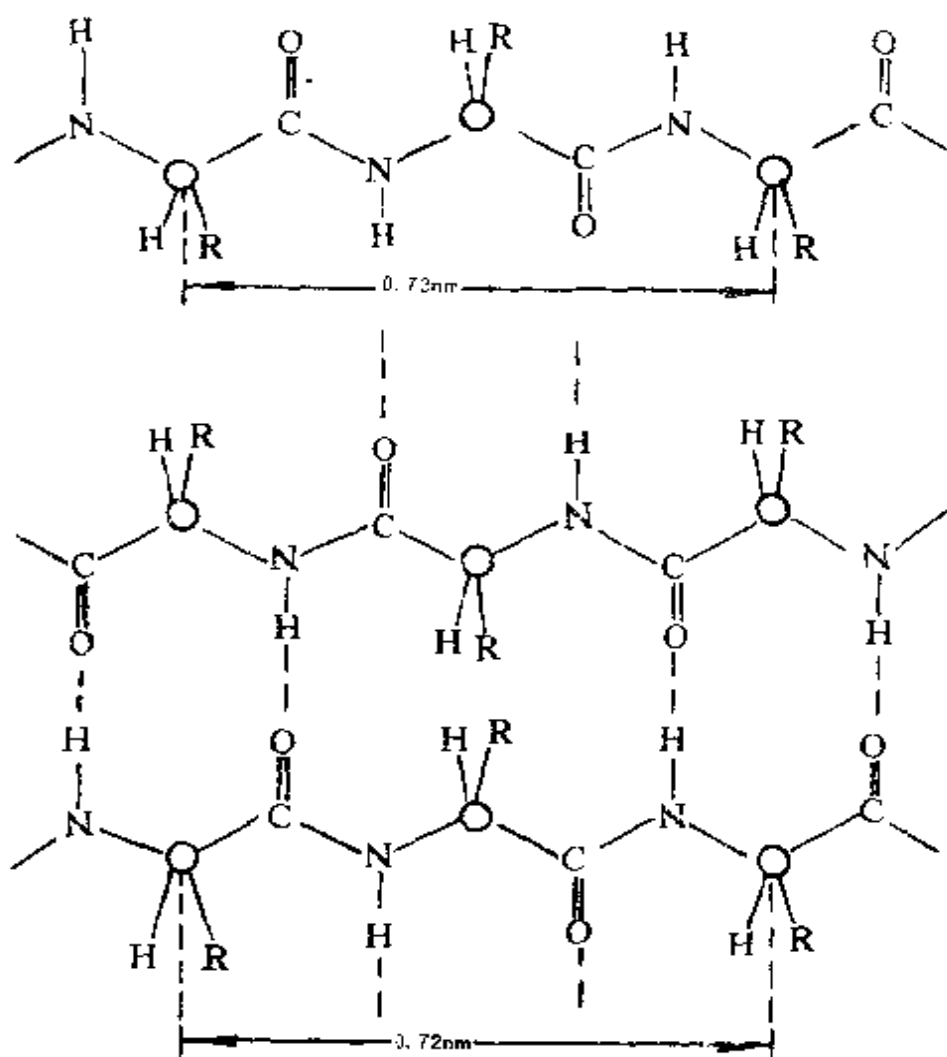


图 7—3 蛋白质链完全伸展的平面结构

链,或者侧链很小(在甘氨酸中无侧链,在丙氨酸中侧链为甲基,在丝氨酸中是羟甲基),侧链的拥挤程度不大,蛋白质链能形成稳定的 β 折叠结构。

在 β 折叠结构中,相邻的肽链依靠链间氢键联接时,肽链的排布方式有两种。一种方式是,相邻肽链的从氨基端残基走向羧基端残基的方向一样,称为平行排布;另一种是相邻肽链的从氨基端残基走向羧基端残基的方向不相同,称为反平行排布。丝(心)蛋白中的 β 折叠结构是反平行构象,而 β 角蛋白中的 β 折叠结构是平行构象,如图 7—5 所示。

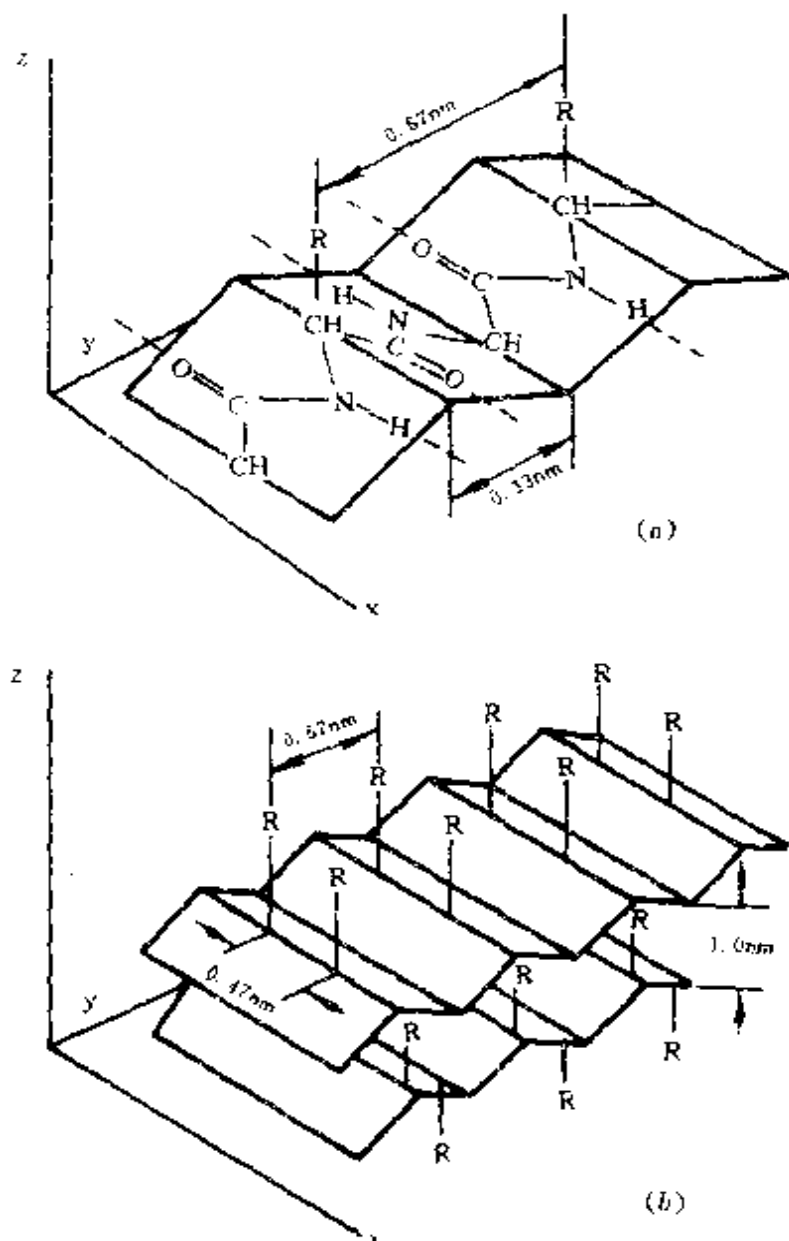


图 7-4 多肽链的 β -折叠结构

(a) 伸展的多肽链; (b) 链伸展在褶纸形面上

(B) α -螺旋结构

α -螺旋结构是蛋白质另一种二级结构,它是多肽链一种螺旋形的排布形式。肽链绕一根中轴旋转,每一氨基酸残基都沿空间的同一方向上升。每一个氨基酸残基的高度为 0.15nm 。即在

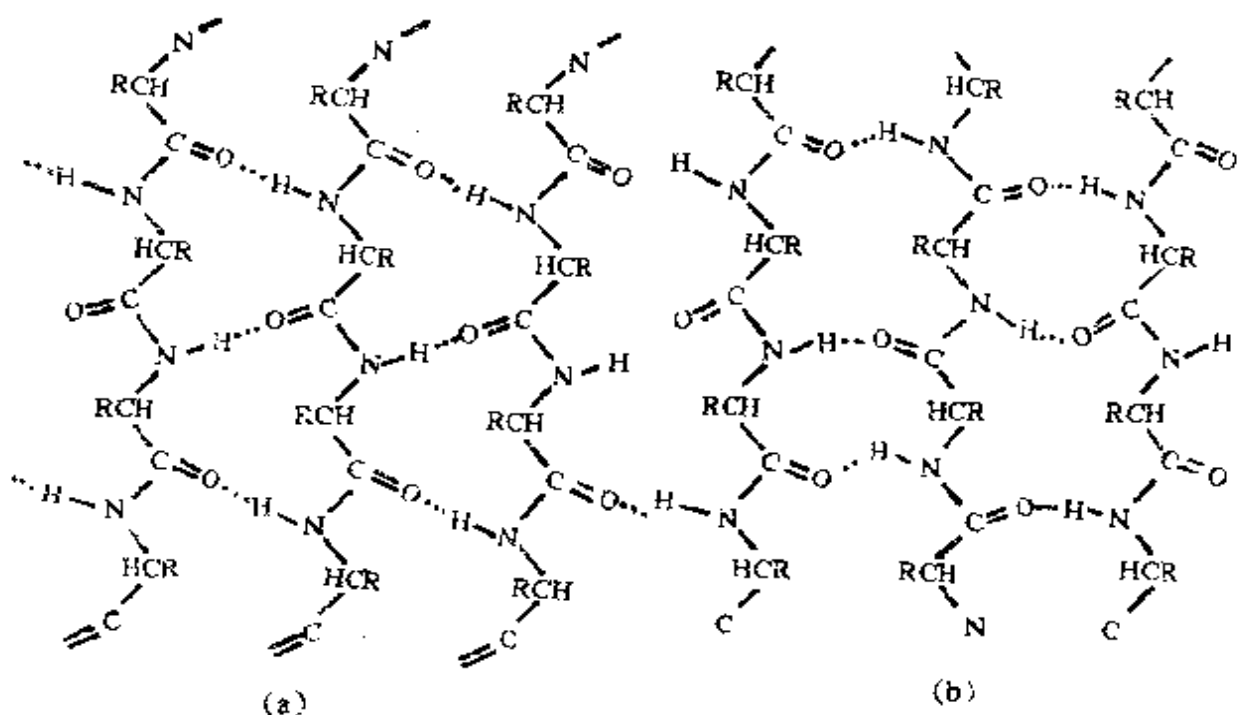
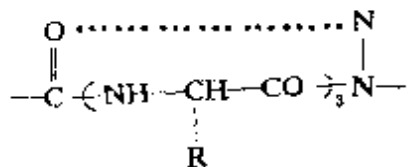


图 7-5 平行构象(a)和反平行构象(b)

—NH— $\overset{\text{O}}{\parallel}$ C—CH(R)—NH 中,从第一个氮原子到第二个氮原子,链上升了 0.15nm。一圈完整的螺旋包含着 3.6 个氨基酸残基。 α -螺旋平行于螺旋轴的螺距为 0.50~0.55nm。见图 7-6。

实验表明,在 α -螺旋中,每一个肽链上的羰基氧原子都可以和同一螺旋上第四个氨基酸残基氮上的氢原子形成氢键。螺旋体内氢键的形成示意如下:



氢键与螺旋轴之间接近平行,见图 7-7。氢键使 α -螺旋相当牢固,限制了链的自由旋转,因此, α -螺旋是刚性的。如果螺旋某

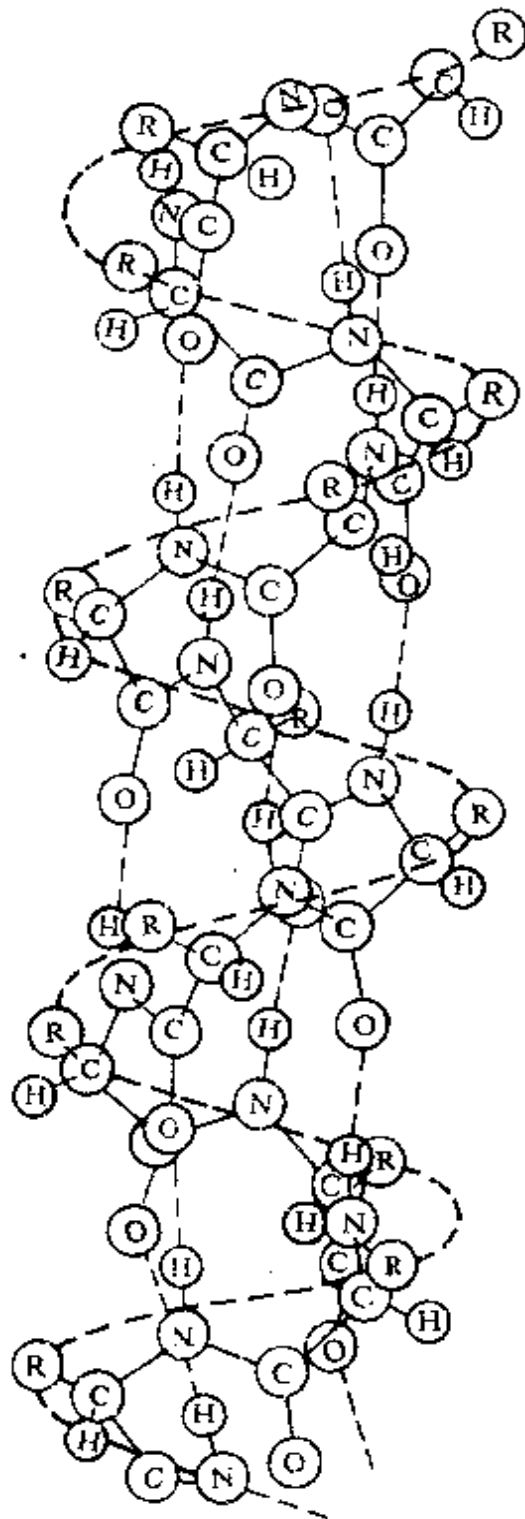


图 7-6 α -角朊的 α -螺旋结构
 部分发生自由旋转,至少有三个相邻的氢键被破坏。

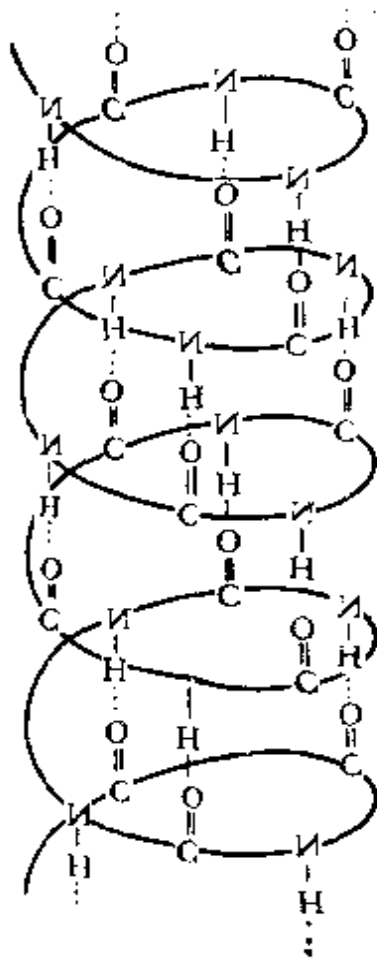
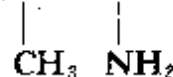


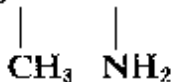
图 7—7 α -螺旋示意图

α -螺旋分右手螺旋和左手螺旋。蛋白质水解得到的氨基酸，除甘氨酸外，都具有L-构型。对L-氨基酸而言，右手螺旋比左手螺旋稳定，右手螺旋存在于自然界中。

不是所有的肽链都能形成稳定、有规律的 α -螺旋结构。螺旋的稳定性受侧链上基团大小和性质的影响。一般地讲，如果肽链的侧链不太大并且不带电荷，同一链上不同部位之间氢键使链盘卷起来，形成稳定、规则的 α -螺旋结构。否则将破坏链的有规律的螺旋结构。例如，异亮氨酸



和缬氨酸



($\text{CH}_3\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH}$)，它们的侧链较大，空间位阻破坏了 α -螺

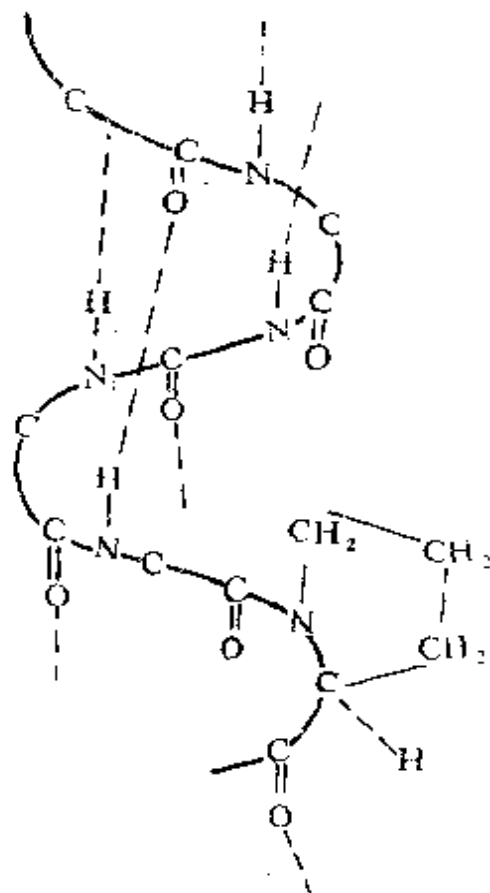


图 7—8 蛋白质的 α -螺旋结构在脯氨酸处被破坏

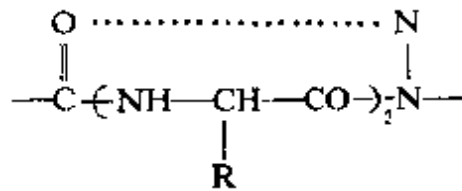
旋的稳定结构。另外,在脯氨酸中,氨基处于五元环中,在含有脯氨酸的肽链中,脯氨酸酰胺的氮原子上没有氢原子,它不能与同链羰基上的氧原子形成氢键;同时,为了减少环和螺环周围的拥挤,迫使和脯氨酸亚氨基相连的碳碳键发生扭转,于是不再具有 α -螺旋的结构,见图 7—8。

α -螺旋结构是角蛋白(如毛发)的结构特征; β -结构可以在蚕丝的丝胶蛋白中观察到。

(C) β -转角结构

β -转角结构是近年来在球状蛋白质中发现的一种结构,它广泛存在于球状蛋白质中。蛋白质分子的多肽链上经常出现 180° 回折,此回折角的结构即为 β -转角结构。它是由第一个氨基酸残基的羰基氧原子与第四个氨基酸残基氨基上的氢原子通过氢键相连而

成的,如下所示:

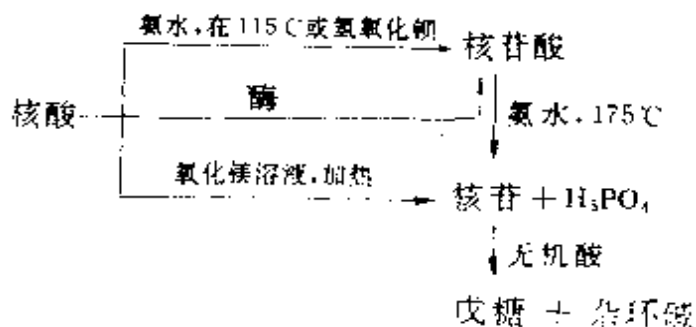


第二节 核酸结构中的氢键

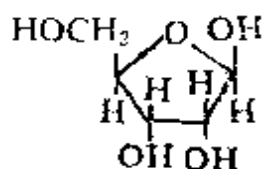
核酸是对生命现象非常重要的一种生物高分子。由于最初是从细胞核分离出来的,且又具有酸性,故命名为核酸。核酸不仅存在于细胞核中,在细胞质中也含有丰富的核酸。人、动物、植物和微生物都含有核酸,所以凡有生命的地方都存在核酸。核酸是生物遗传的物质基础。它是生物化学近来广泛研究的一个课题。本章只就核酸的结构,尤其是氢键在核酸结构中的作用简单讨论如下。

一、核酸的组成

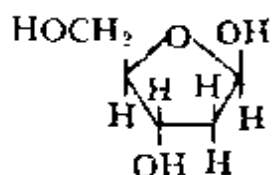
核酸水解中,因反应条件不同,水解程度不同,因而得到不同的产物。在弱碱(氨水或氢氧化钡)或在酶的催化下,核酸水解成核苷酸。温度升高,则进一步水解成核苷和磷酸。在无机酸作用下,则完全水解,生成戊糖、杂环碱和磷酸。



核酸水解得到的戊糖有两种,一种是 D-(-)-核糖,另一种是 2-脱氧-D-(-)-核糖。



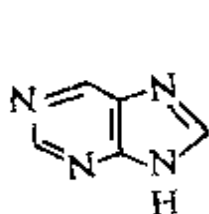
D-(-)-核糖



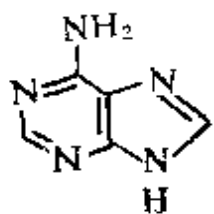
2-脱氧-D-(-)-核糖

核酸按其水解得到的戊糖不同又分成两类。水解后得到核糖的叫核糖核酸(ribonucleic acid),简称 RNA;水解后得到 2-脱氧核糖的叫脱氧核糖核酸(deoxyribonucleic acid),简称 DNA。

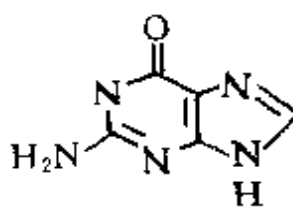
核糖水解得到的杂环碱是嘌呤碱和嘧啶碱。最常见的嘌呤是腺嘌呤和鸟嘌呤。而其它的嘌呤也已经被离析出来了,如 1-、2-和 3-甲基腺嘌呤,6-氨基嘌呤和 3-甲基鸟嘌呤。最常见的嘧啶是尿嘧啶、胸腺嘧啶和胞嘧啶。其它的嘧啶如 5-甲基胞嘧啶和 5-羟甲基胞嘧啶也已经分离出来了。



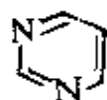
嘌呤
purine



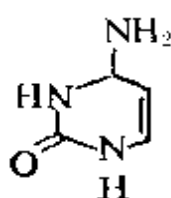
腺嘌呤
Adenine A



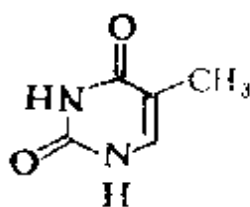
鸟嘌呤
guanine G



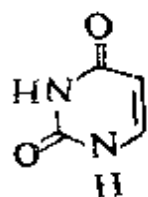
嘧啶
pyrimidine



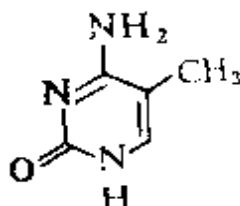
胞嘧啶
Cytosine C



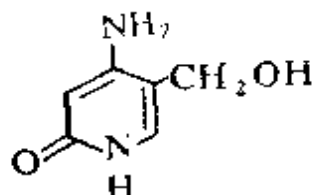
胸腺嘧啶
Thymine T



尿嘧啶
Uracil



5-甲基胞嘧啶
5-methylcytosine



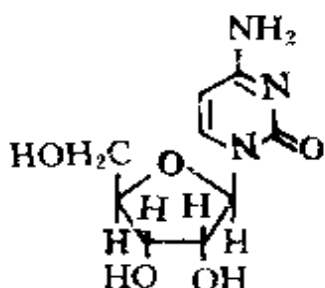
5-羟甲基胞嘧啶
5-hydroxymethylcytosid

RNA 和 DNA 都含有腺嘌呤和鸟嘌呤,另外 RNA 还含有尿嘧啶和胞嘧啶,DNA 则还含有胞嘧啶和胸腺嘧啶。有的 DNA 也含有尿嘧啶。x-衍射分析证明,这些杂环碱都具有平面结构。

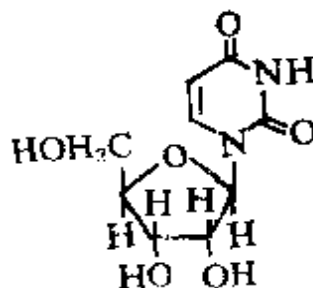
1. 核苷

戊糖和杂环碱形成的苷叫核苷。其中所有的碱基都是在糖的一位上以 β -苷键的形式和糖结合。由于 RNA 和 DNA 所含杂环碱各主要有四种,因此,它们各有四种核苷。

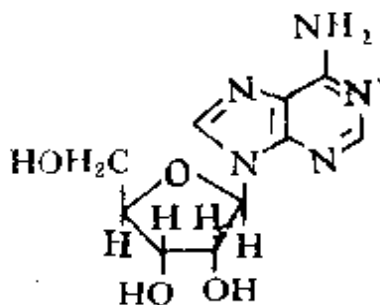
RNA 的四种核苷是:



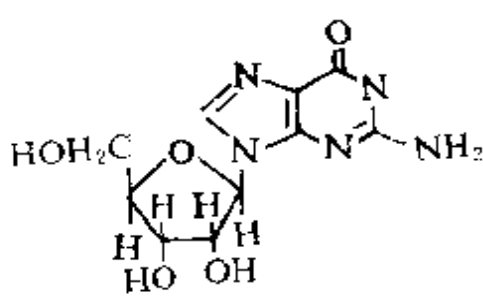
胞嘧啶核苷



尿嘧啶核苷

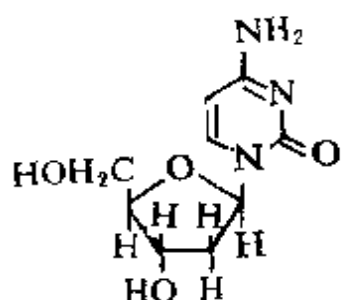


腺嘌呤核苷

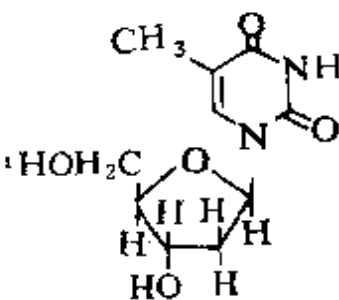


鸟嘌呤核苷

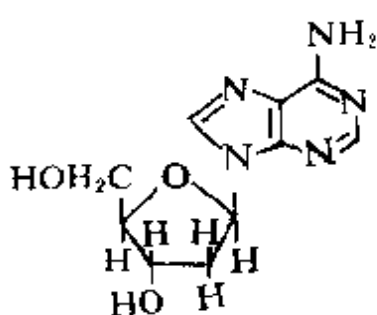
DNA 四种核苷是：



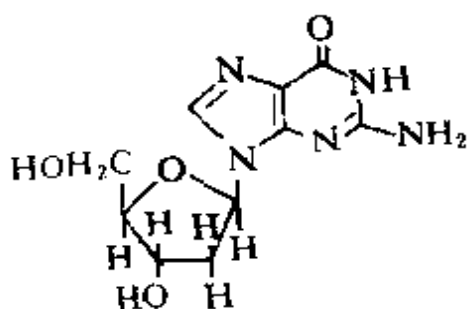
胞嘧啶脱氧核苷



胸腺嘧啶脱氧核苷



腺嘌呤脱氧核苷

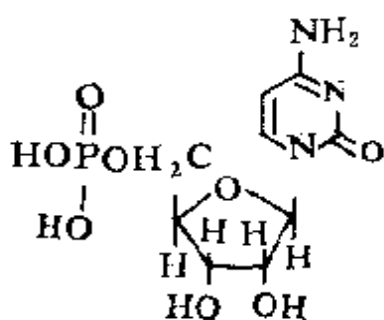


鸟嘌呤脱氧核苷

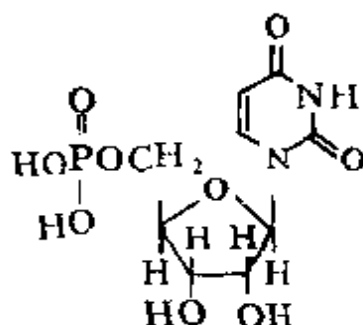
2. 核苷酸

核苷的戊糖的一个羟基与磷酸形成的酯构成核苷酸。组成 RNA 和 DNA 的四种核苷酸的结构分别如下：

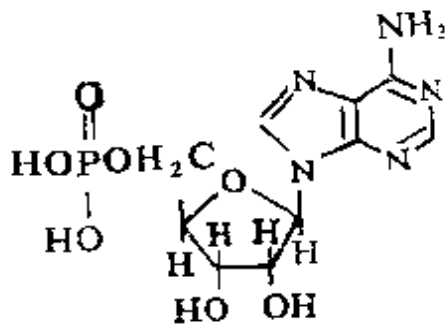
组成核糖核酸(RNA)的四种核苷酸：



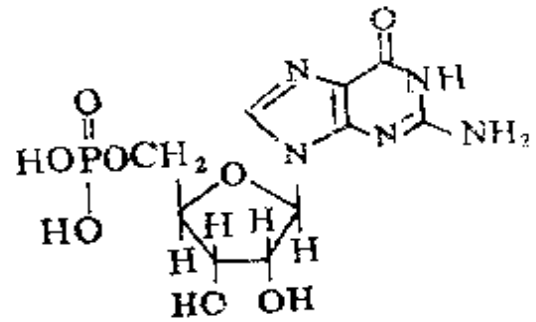
胞嘧啶核苷酸



尿嘧啶核苷酸

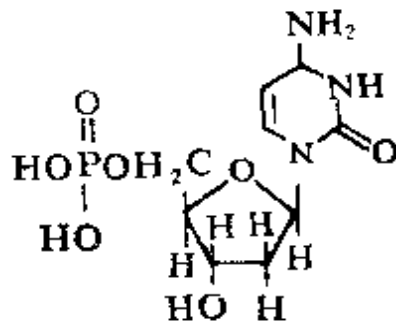


腺嘌呤核苷酸

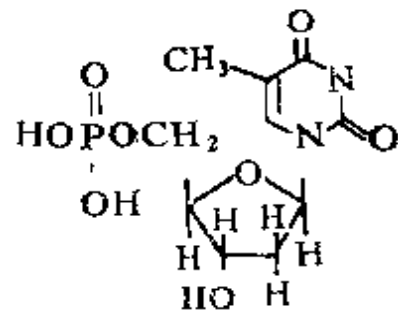


鸟嘌呤核苷酸

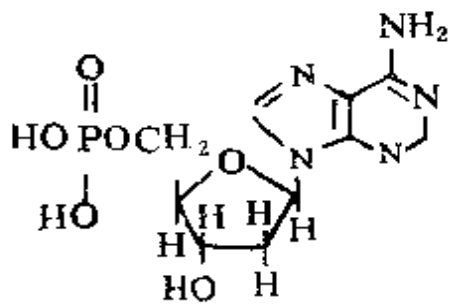
组成脱氧核糖核酸(DNA)的四种核苷酸:



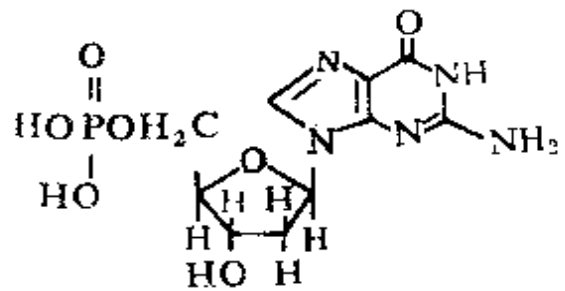
胞嘧啶脱氧核苷酸



胸腺嘧啶脱氧核苷酸



腺嘌呤脱氧核苷酸



鸟嘌呤脱氧核苷酸

在组成 RNA 和 DNA 的核苷酸中,磷酸是连在戊糖的 5' 碳原子羟基上的。因为戊糖还有几个羟基可与磷酸结合,因此,当磷酸与戊糖结合的位置不同时,可生成不同的核苷酸。如腺嘌呤核苷可生成 2'-腺嘌呤核苷酸(核酸接在 2'-碳原子羟基上),3'-腺嘌呤核苷酸和 5'-腺嘌呤核苷酸。

二、核酸的一级结构

核苷酸是核酸的基本组成单位。在核酸中,各种核苷酸之间是通过磷 3',5'-二酯键相连,即核苷酸中的戊糖 5'碳原子上的磷酸通过酯键与另一核苷酸分子中的 3'碳原子相连,如此重复形成核酸链。RNA 是由四种核糖核苷酸(胞嘧啶核苷酸、尿嘧啶核苷酸、腺嘌呤核苷酸、鸟嘌呤核苷酸)通过磷酸 3',5'-二酯键连接起来,其结构如图 7-9(a)所示。不同的 RNA 中碱基数目和排列顺序不同,这是由遗传所决定的。DNA 是由四种脱氧核糖核苷酸(胞嘧啶脱氧核苷酸、胸腺嘧啶脱氧核苷酸、腺嘌呤脱氧核苷酸、鸟嘌呤脱氧核苷酸)通过磷酸 3',5'-二酯键相连接,见图 7-9(b)。其中碱代表碱基。

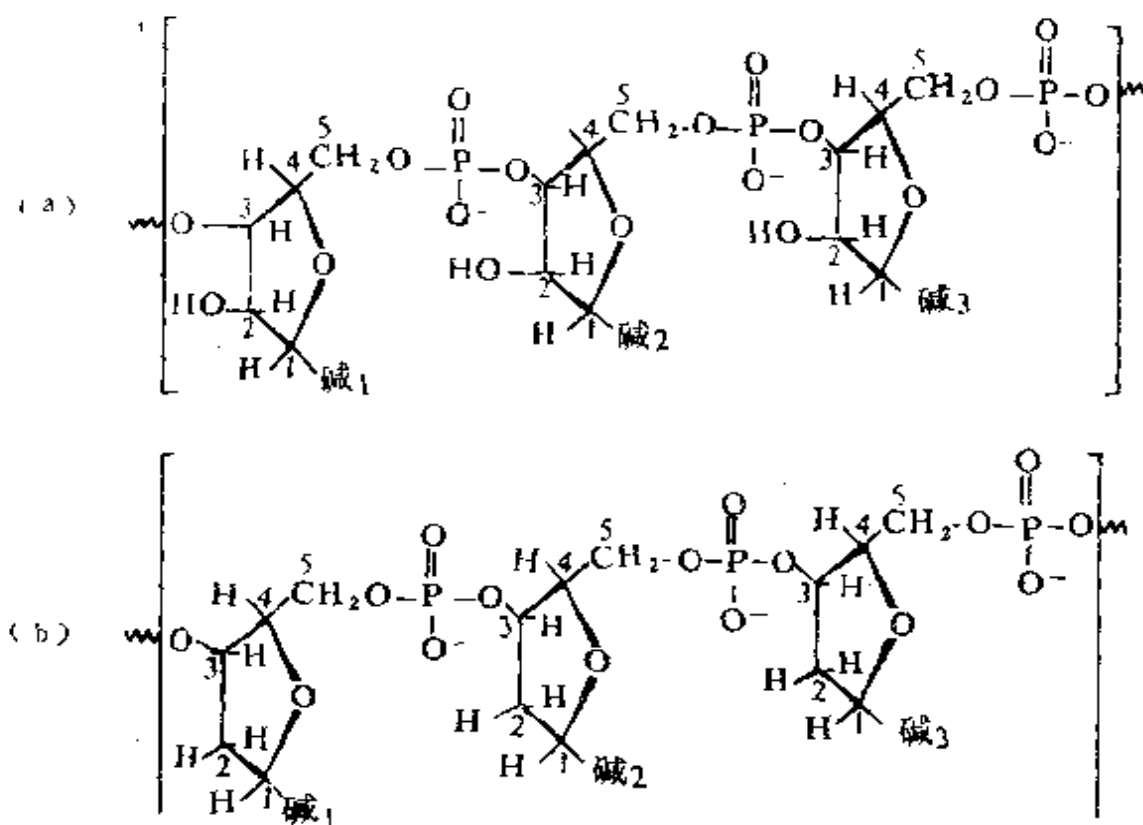


图 7-9 RNA(a)和 DNA(b)的结构

三、DNA 的空间结构

由四种脱氧核苷酸通过 3',5'-磷酸二酯键连接起来的 DNA 具有线型结构,没有分支。它是由两条多核苷酸链盘卷成右手双螺旋,两条链具有相反的指向,一条链上的嘌呤碱和另一条链上的嘧啶碱互相配对,它们之间通过分子间氢键结合在一起。嘧啶和嘌呤都在双股螺旋内侧,并垂直于螺旋轴线,这样有利于链间氢键的形成,如图 7-10 所示。

在 DNA 分子的两条链上,通常是腺嘌呤(A)和胸腺嘧啶(T)配对,即 A-T 对,它们通过两个氢键相缔合;还有鸟嘌呤(G)和胞嘧啶(C)相配对,即 G-C 对,它们则通过三个氢键相缔合。A-T 对和 G-C 对形成的氢键如图 7-11 所示。

由于腺嘌呤和胸腺嘧啶配对,鸟嘌呤和胞嘧啶配对,所以 DNA 分子中腺嘌呤和胸腺嘧啶分子数相等,鸟嘌呤和胞嘧啶分子数相等,这种现象称为碱基互补。

DNA 两条链上碱基互补在生物学上具有非常重要的意义,它具有自身复制的功能。如果将一个 DNA 和四种脱氧核苷三磷酸的混合物在 DNA 聚合酶的催化下,将产生和原先完全相同的新的 DNA。其过程一般认为是 DNA 分子两条链先分开,其中一条链作为一模板,四种脱氧核苷三磷酸与其模板按碱基互补(氢键配对)为原则,组成一个新链。新链中核苷酸的顺序与 DNA 模板中另一个链完全一样。另一条 DNA 模板同样可以产生一个新的链,所以一个 DNA 分子通过复制可以合成两个与其完全一样的 DNA 分子,如图 7-12 和图 7-13 所示。在细胞分裂过程中,母细胞内的 DNA 分子就是这样复制成两个完全相同的子代分子并分别参加到两个子代细胞中,一代一代地传下去。

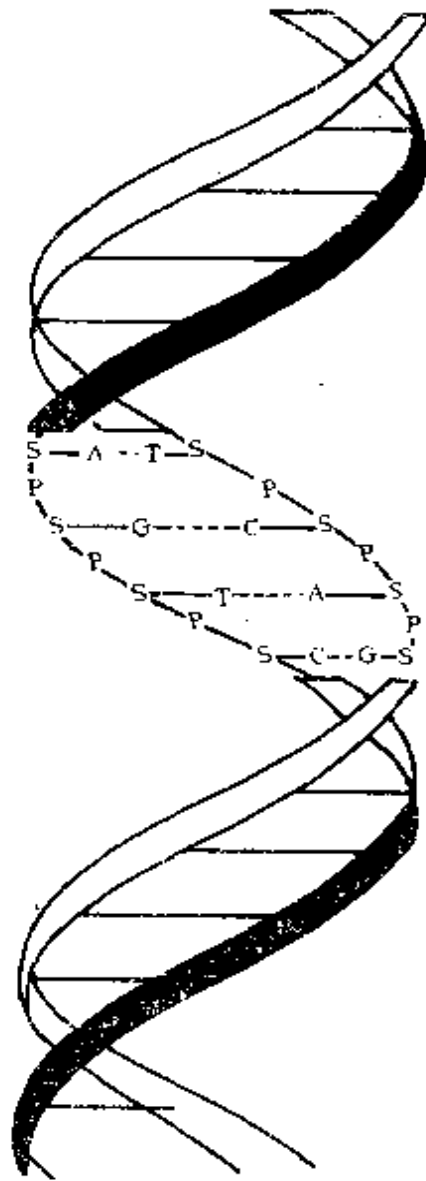
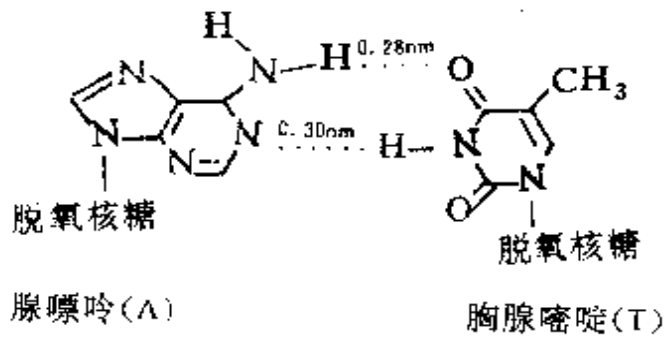
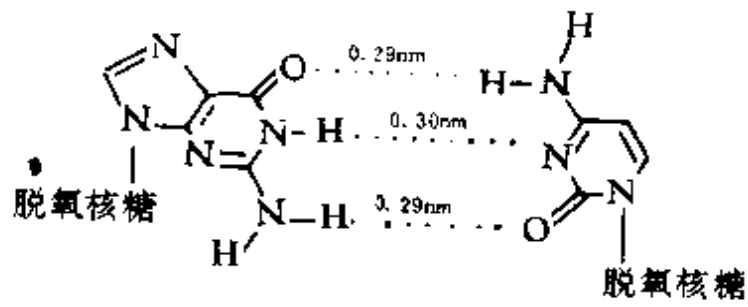


图 7-10 双螺旋模式图





鸟嘌呤(G)

胞嘧啶(C)

图 7 -11 配对碱基形成的氢键

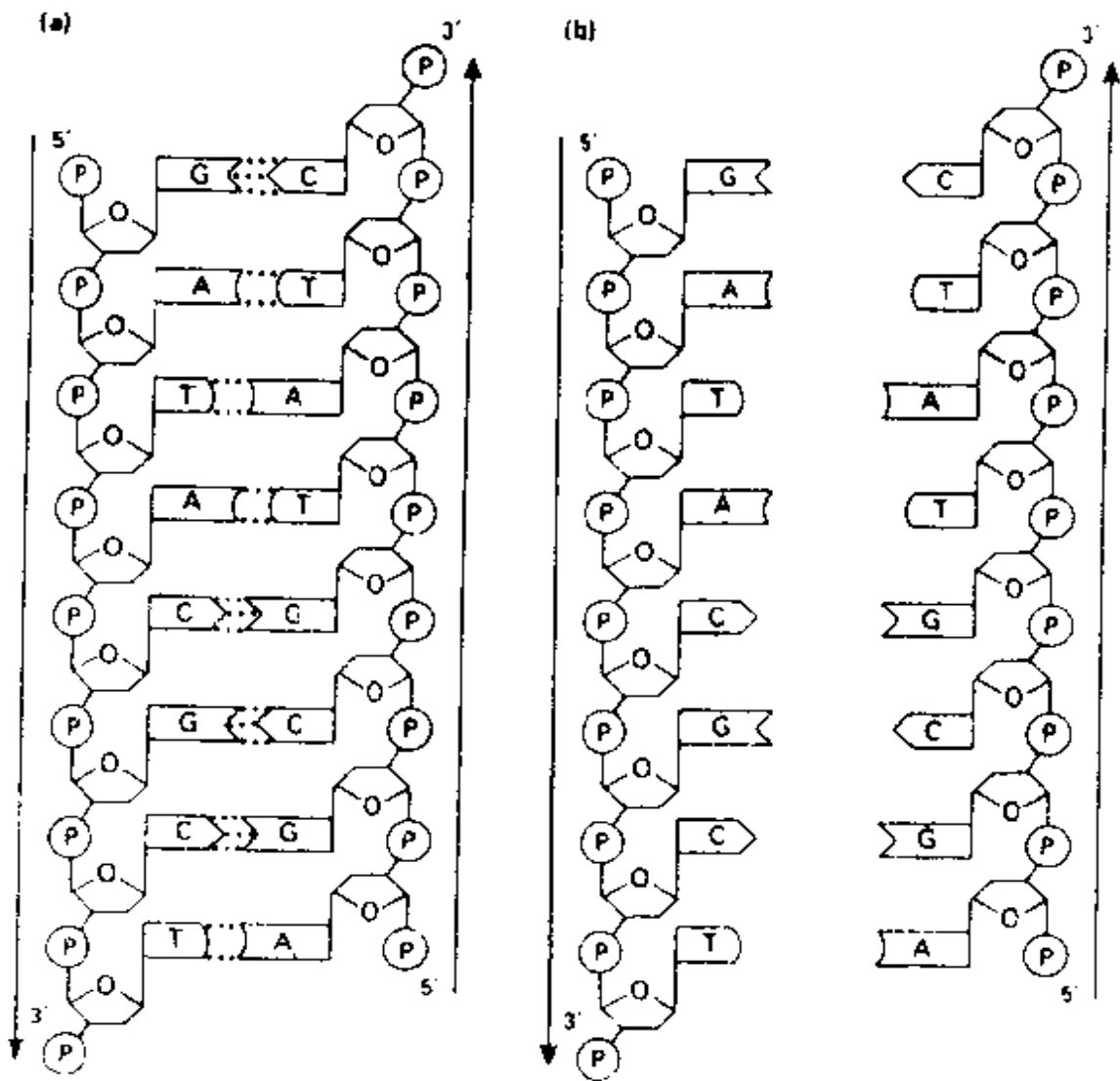


图 7—12 (a)(b)

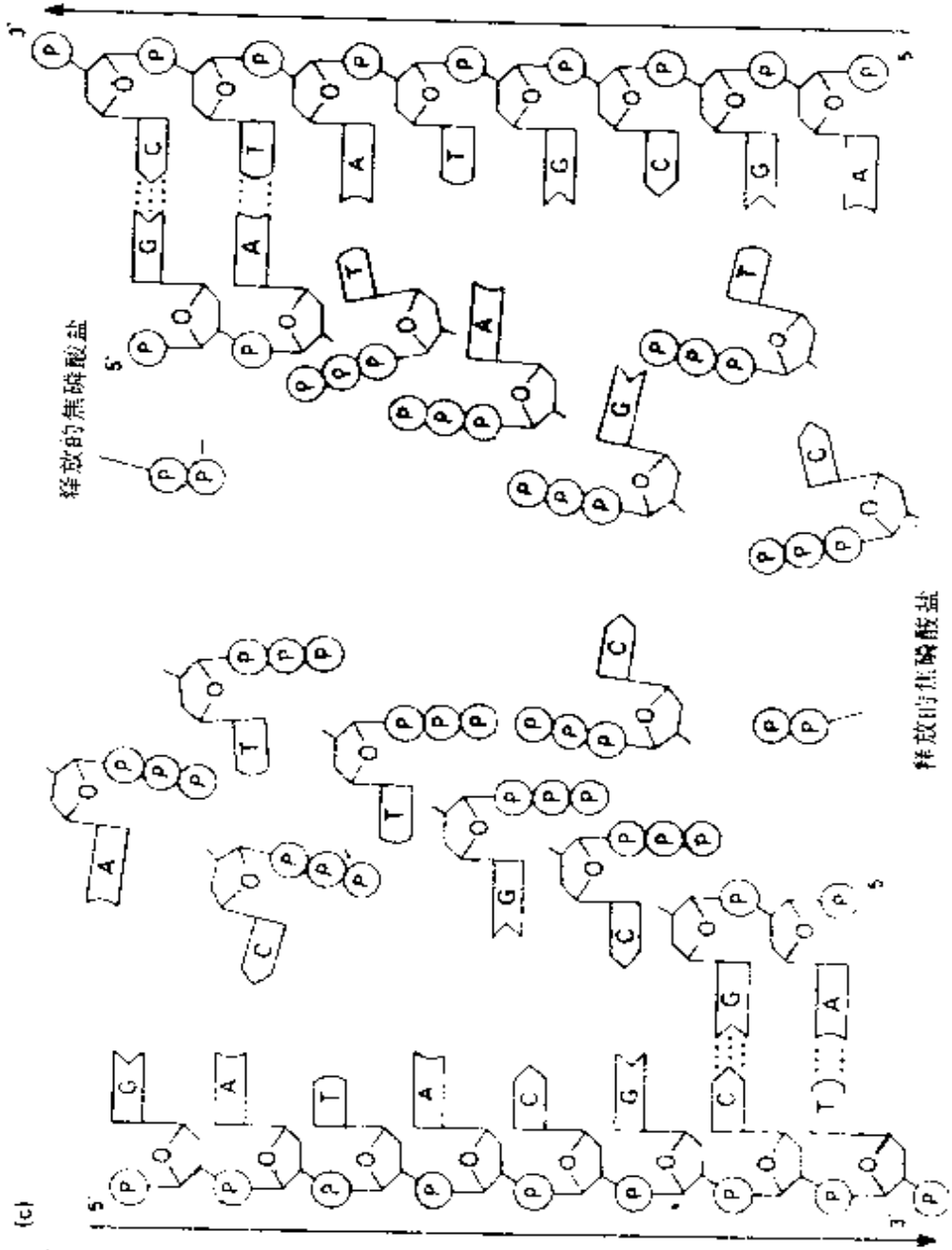


图 7-12 (c)

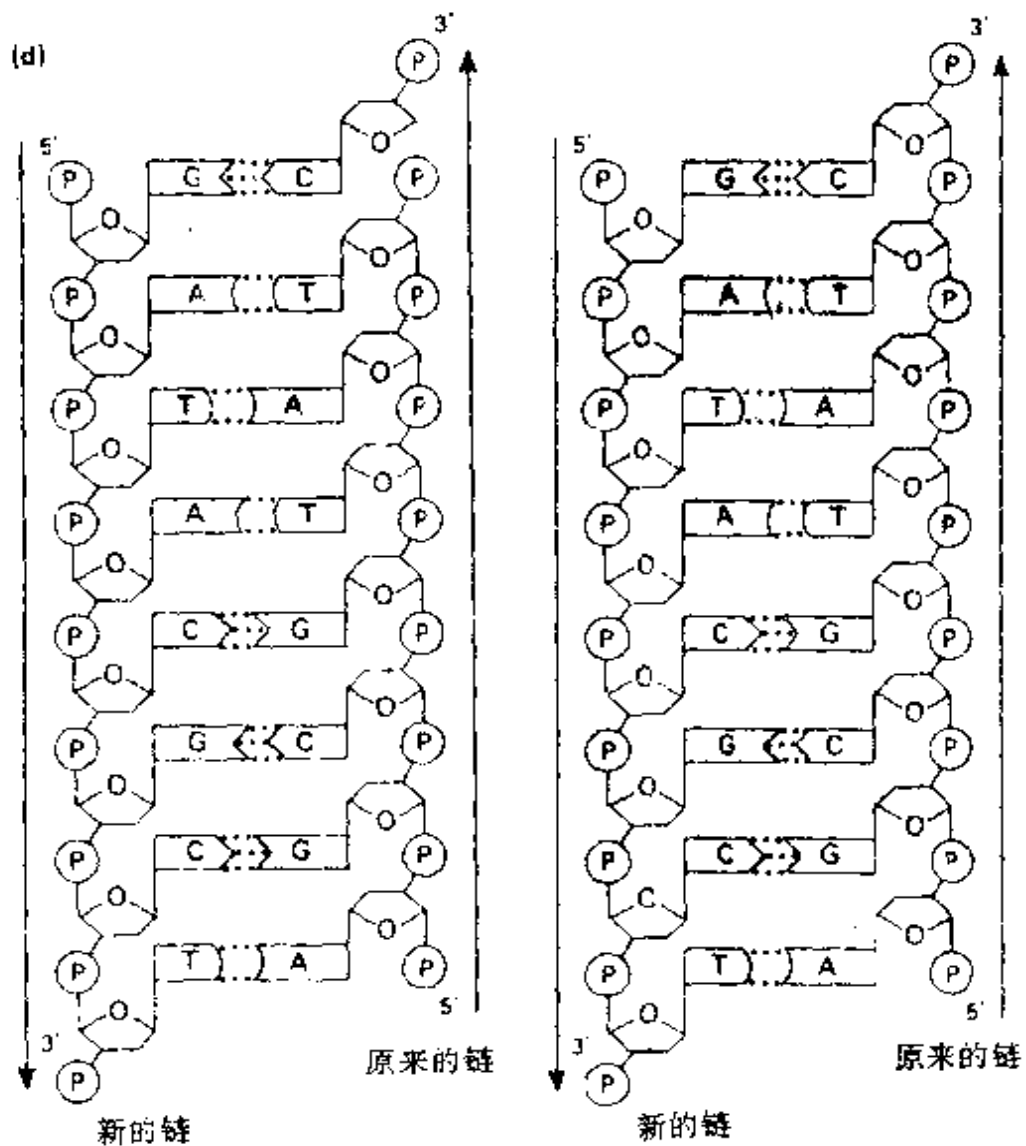


图 7—12 DNA 分子复制过程(a,b,c,d)

(a)复制前的 DNA 分子；(b)双螺旋中的氢键断开，双链彼此分开；(c)按碱基互补的原则形成新的多核苷酸链；(d)复制完成形成两个完全相同的 DNA 分子

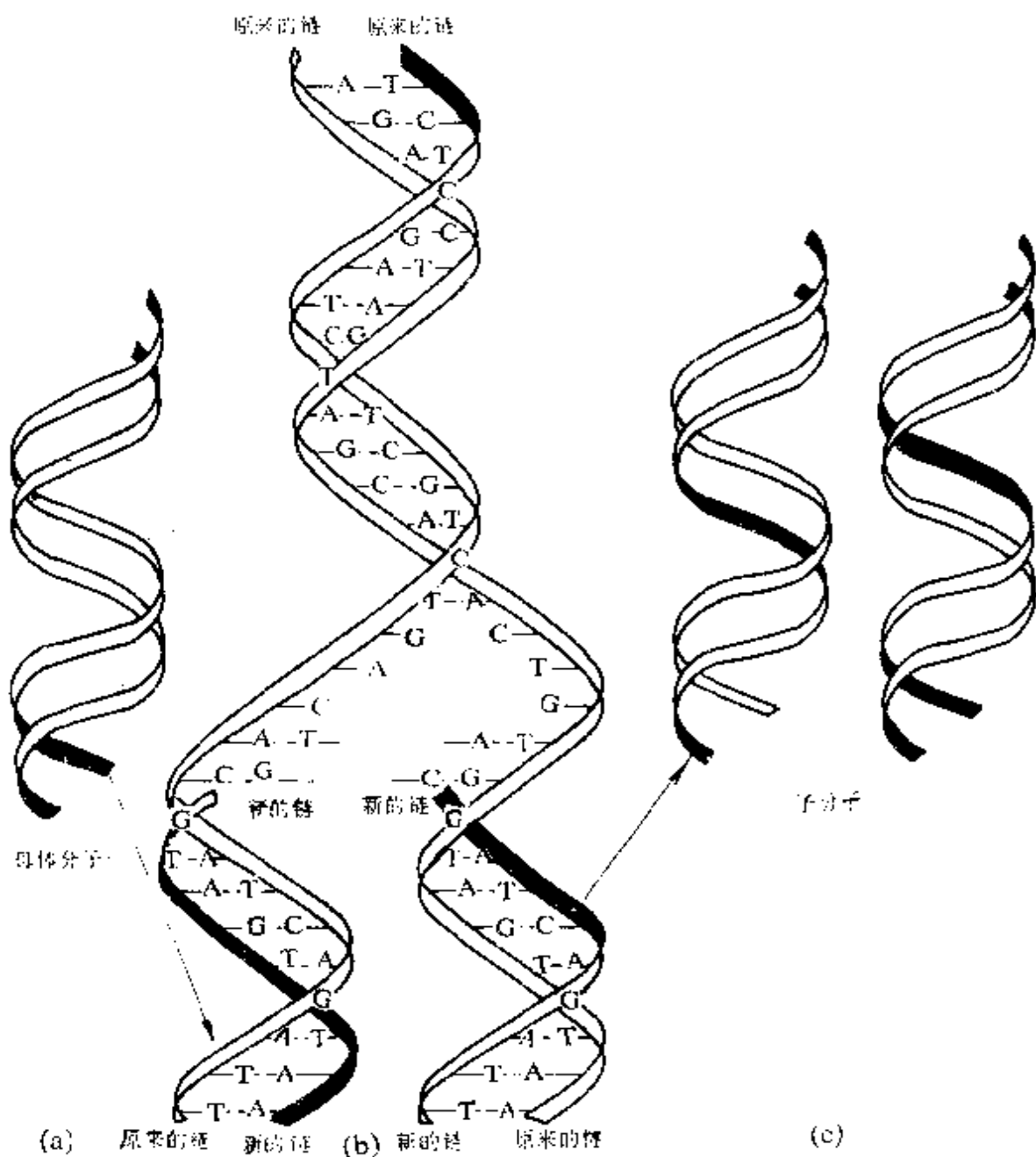


图 7-13 DNA 分子合成示意图

(a)DNA 双螺旋；(b)每一个母体链上产生一个新的链；(c)两个 DNA 分子，每一个分子含有一个原先的链和一个新链

四、RNA 的空间结构

RNA 是由四种核苷酸通过 3', 5'-磷酸二酯键而形成的多核苷酸链。常遇到的 RNA 结构, 是一条分子通过自身回折形成一定的空间构型。在回折的段中, 腺嘌呤(A)与尿嘧啶(U)、鸟嘌呤(G)与胞嘧啶(C)之间分别配对, 即 A 与 U、G 与 C 之间通过氢键连接起来, 构成象 DNA 那样的双螺旋, 形成几段双股螺旋区。但与 DNA 不同, RNA 的碱基组成不象 DNA 那样有严格的规律。在 RNA 中不是全部而是约有 40~70% 的核苷酸参与了螺旋的形成, 故 RNA 分子是含有短的不完全的螺旋区的多核苷酸链; 不能配对的碱基则形成环状突起。图 7-14 是酪氨酸转移 RNA, 它是由 79 个核苷酸形成的, 是一个很小的核酸, 有四段双股螺旋区。在每股双股螺旋区间, = 表示碱基之间通过两个氢键相缔合, ≡ 则表示通过三个氢键相缔合。I、II、III、IV 处则表示螺旋的环状突起。

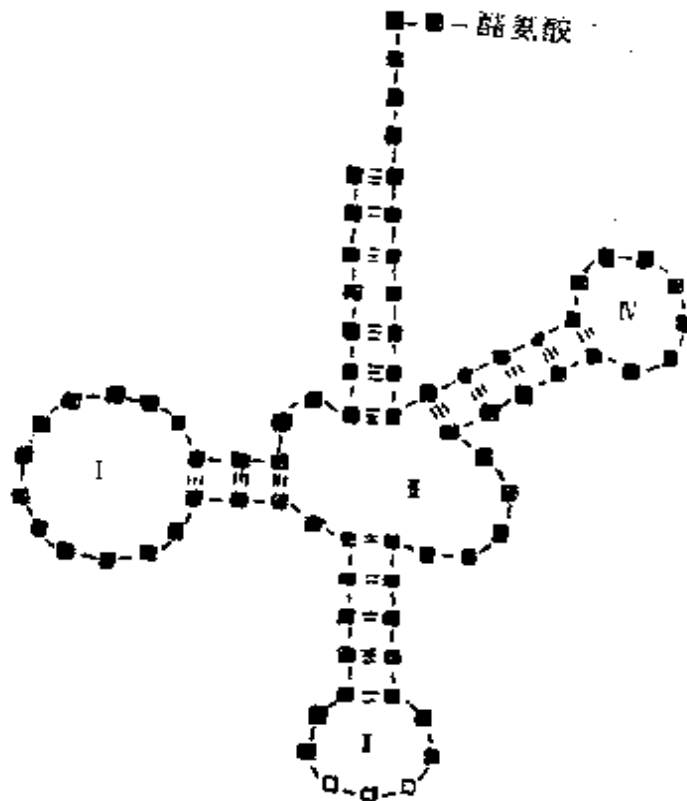
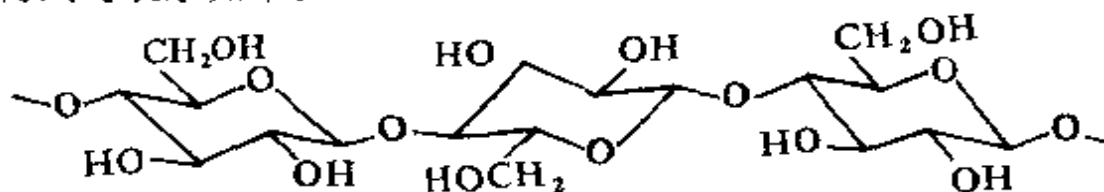


图 7-14 酪氨酸转移 RNA

第三节 纤维素中的氢键

纤维素在自然界中分布很广,是构成植物的主要成分,如棉花中约含 90%以上,木材中约含 50%。纤维素纯品不溶于水和一般有机溶剂。

纤维素是由许多葡萄糖单位通过 β -1,4-苷键连接起来的。其结构式可表示如下:



在纤维素分子链中,由于链的内旋转作用,分子中原子的相互位置发生了变化,产生各种不同的构象。以葡萄糖基中伯羟基($C_{(6)}$ 上的羟基)的旋转为例描述之。

$C_{(6)}$ 基团可简写成 $C_{(6)}-O_{(6)}$ 。 $C_{(6)}-O_{(6)}$ 键绕 $C_{(5)}-C_{(6)}$ 键旋转时,相对于在 $C_{(5)}-O_{(5)}$ 一边的叫旁式,用 g 表示;相对于在 $C_{(5)}-C_{(4)}$ 键一边的叫反式,用 t 表示。因此, $C_{(6)}-O_{(6)}$ 键绕 $C_{(5)}-C_{(6)}$ 键旋转时,相对于 $C_{(5)}-O_{(5)}$ 键和 $C_{(5)}-C_{(4)}$ 键有三种不同的构象:

- (1) gg——表示对 $C_{(5)}-O_{(5)}$ 和 $C_{(5)}-C_{(4)}$ 都是旁式;
- (2) gt——表示对 $C_{(5)}-O_{(5)}$ 是旁式,对 $C_{(5)}-C_{(4)}$ 是反式;
- (3) tg——表示对 $C_{(5)}-O_{(5)}$ 是反式,对 $C_{(5)}-C_{(4)}$ 是旁式。

见图 7-15。

纤维素分子链中伯羟基三种构象的变化,影响到分子内氢键的形成。一般情况是, tg 构象有利于形成 $O_{(2)}H \cdots O_{(6)}$ 和 $O_{(3)}H \cdots O_{(5)}$ 氢键;而 gt 构象有利于形成 $O_{(3)}H \cdots O_{(6)}$ 氢键,见图 7-16。

纤维素纤维由许多纤维素分子组成。纤维素纤维的结构是半结晶的,因此,部分结晶和部分取向是纤维素纤维的聚焦态结构的主要特征。对纤维聚焦态结构的研究,x-射线法是重要的有效方法之一。

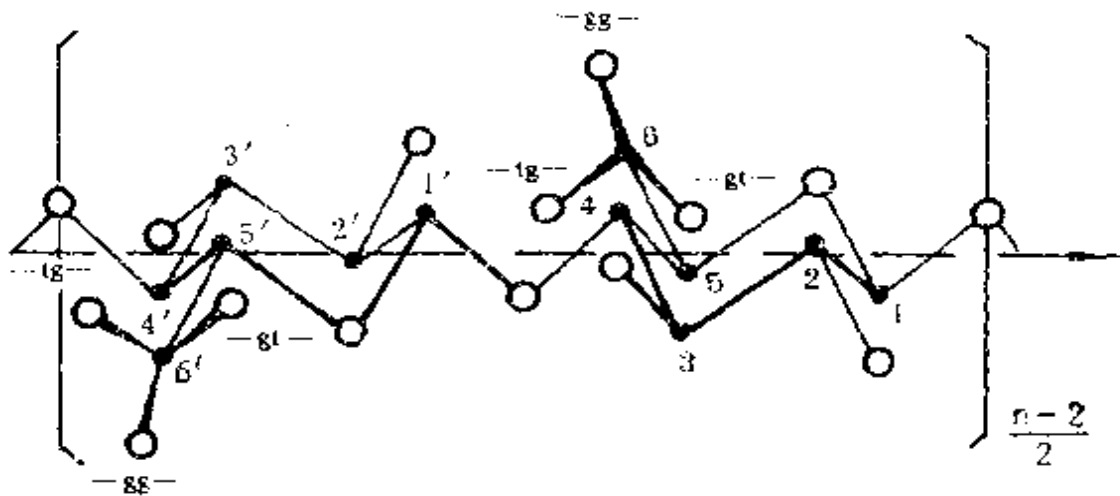


图 7—15 纤维素链的构象图式

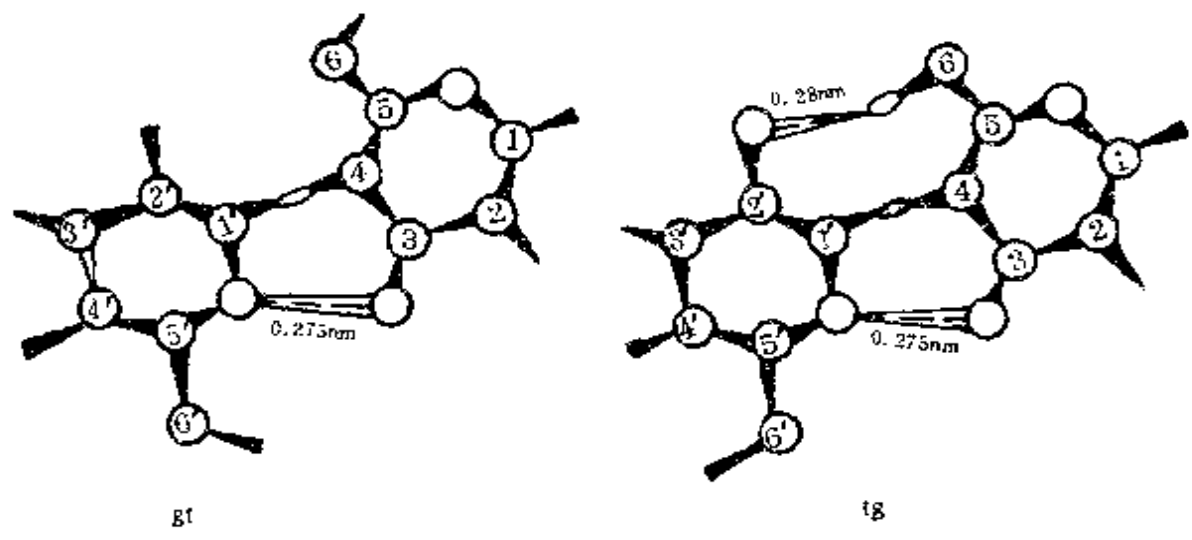


图 7—16 gt 构象

为了描述纤维素微细晶体的特征，一般常测定它的“单元晶胞”。“单元晶胞”对不同变体的纤维素是不同的。不同变体的纤维素，其化学组成相同，而 x-射线衍射图象不同。这种变体的纤维素称为结晶变体或同质多晶体。纤维素的结晶变体，有纤维素 I、纤维素 II、纤维素 III、纤维素 IV 和纤维素 V 等数种。其中纤维素 I 和纤维素 II 的结构与氢键有密切关系，现介绍如下。

一、纤维素 I 中的氢键

天然纤维素如棉、麻和木材的晶胞结构属于纤维素 I。

关于纤维素 I 的“单元晶胞”结构,约翰·布拉克威尔(John Blackwell)等人对天然纤维结构进行了广泛研究,提出了平行链模型结构,如图 7—17 所示。

该晶斜晶胞的晶胞参数为: $a=0.817\text{nm}$, $c=0.786\text{nm}$,
 $b=1.038\text{nm}$ (纤维轴), $\beta=83^\circ$ 。

平行链结构中,所有羟基都形成了氢键。由于所有 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 侧链具有 tg 构象,因此,每个基环形成两个分子内氢键, $\text{O}_{(3)}\text{H}\cdots\text{O}_{(5)}$ 氢键的键长是 0.275nm , $\text{O}_{(2')}\text{H}\cdots\text{O}_{(6)}$ 键长为 0.287nm 。这些分子内氢键分布在纤维素链两侧。另外,沿着轴相邻的链还形成了分子间氢键, $\text{O}_{(6)}\text{H}\cdots\text{O}_{(3)}$ 键长是 0.279nm ,沿着晶胞的对角线上没有氢键。纤维素 I 可看成一系列经氢键缔合的链片排列而成的,相邻的链片是错开的,所有的链有相同的方向。上述结构中的氢键如图 7-18 所示。

二、纤维素 II 中的氢键

纤维素 II 是纤维素 I 转变来的变体。例如,将浓碱作用于天然纤维素,生成碱纤维素,将碱纤维素水解,生成的纤维素就属于纤维素 II。粘胶纤维、醋酸纤维也属于纤维素 II。

安德烈斯(Andress)提出,纤维素 II 的单元晶胞也是单斜晶胞,晶胞参数为 $a=0.814\text{nm}$, $b=1.03\text{nm}$ (纤维轴), $c=0.914\text{nm}$,
 $\beta=62^\circ$ 。

约翰·布拉克威尔等人近年提出醋酸纤维、粘胶纤维的单斜晶胞尺寸参数: $a=0.801\text{nm}$, $b=1.036\text{nm}$ (纤维轴), $c=0.904\text{nm}$,并指出纤维素 II 为反平行链模型结构,见图 7—19。

与天然纤维素 I 结构不同,在纤维素 II 中,中心链的 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 处于 tg 位,对角链 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 处于 gt 位,因此,纤维素 II 中的氢键比

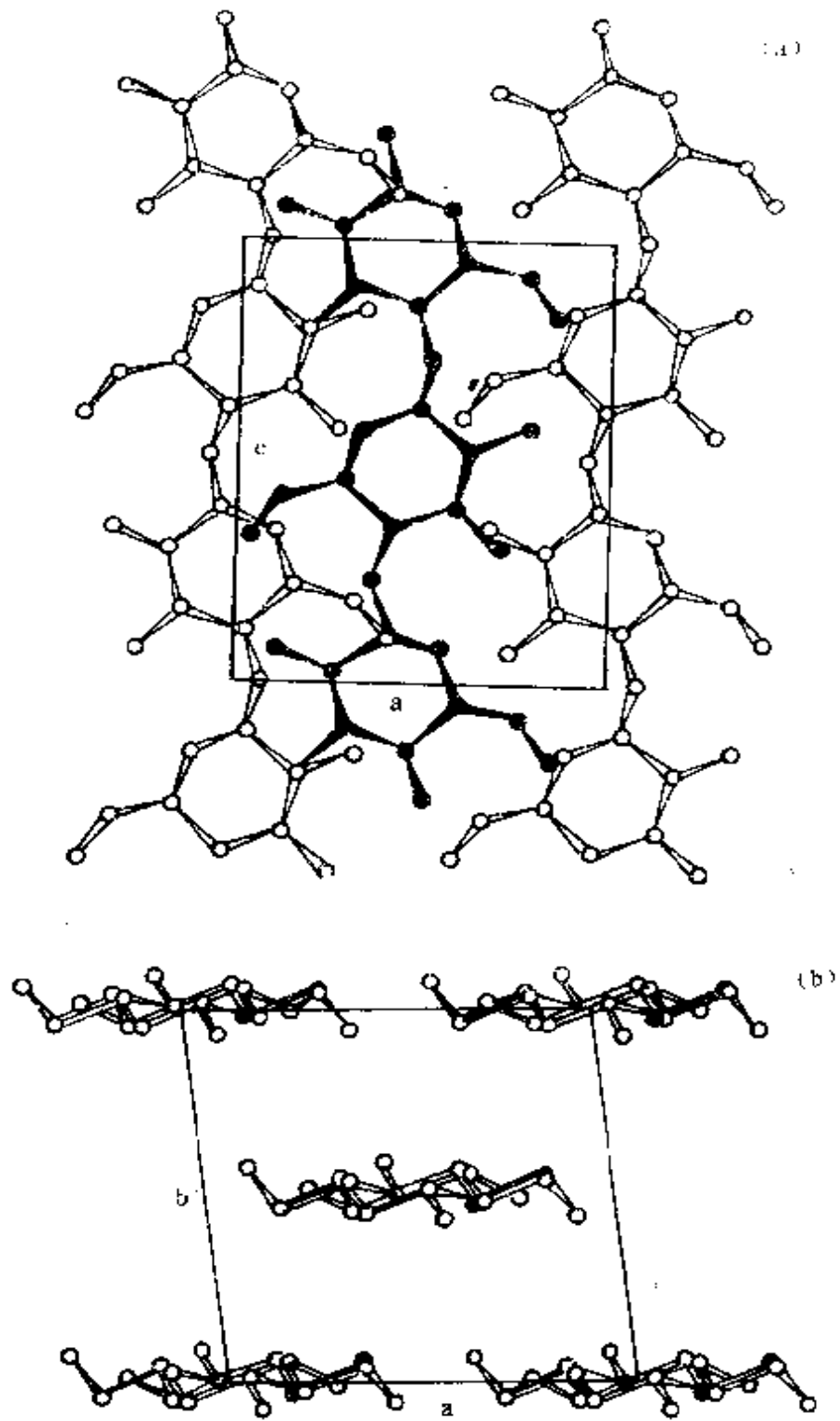


图 7—17 纤维素 I 平行链模型图
(a)*ac* 投影; (b)*ab* 投影

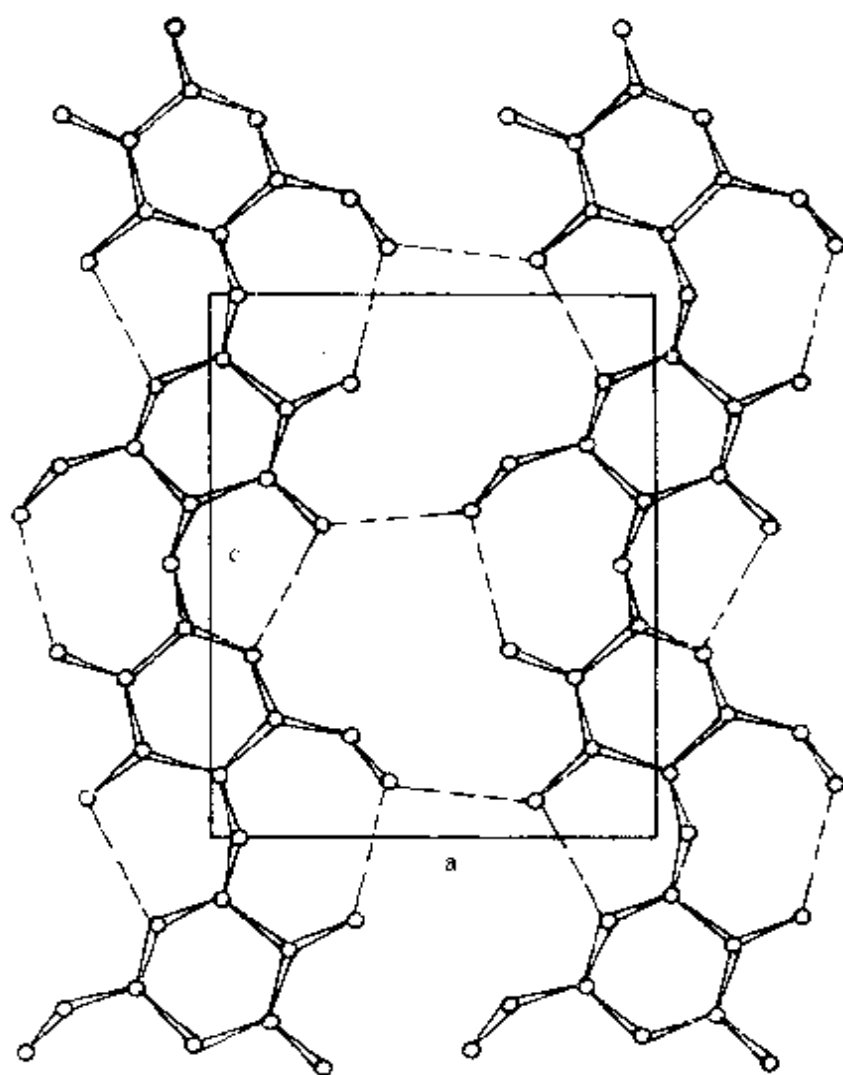
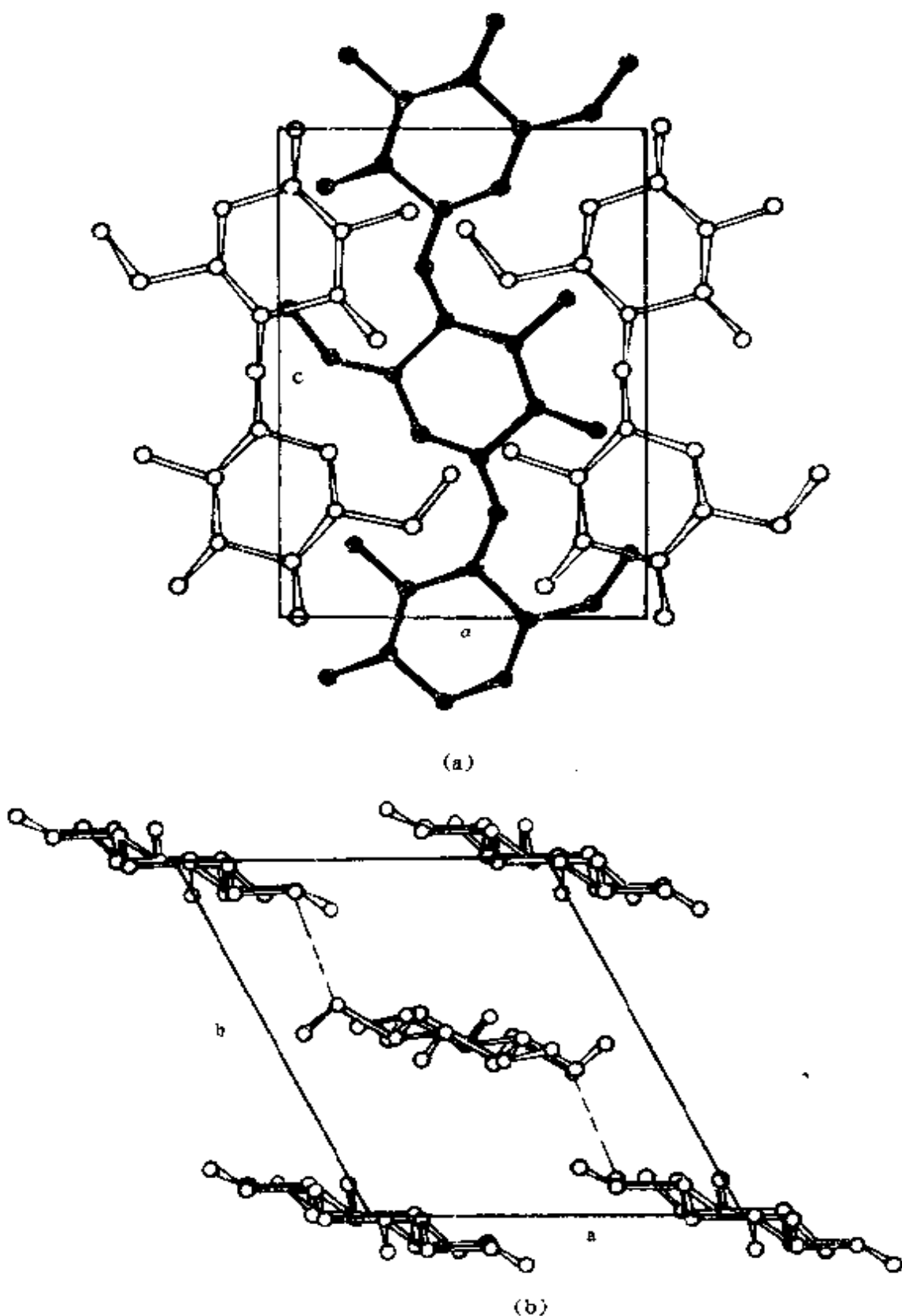


图 7—18 纤维素 I 中的氢键

纤维素 I 中氢键复杂。分子链中所有羟基都形成了氢键。中心链形成了两种分子内氢键： $O_{(3)}H \cdots O_{(5)}$ 氢键键长为 0.269nm ， $O_{(2)}H \cdots O_{(6)}$ 键长为 0.273nm 。链上的 $O_{(6)}H$ 基还与键轴方向上邻近的链形成了分子间氢键 $O_{(6)}H \cdots O_{(3)}$ ，键长为 0.267nm ，这些经氢键形成的键合链片与纤维素 I 相似，见图 7—20(a)。

对角上的分子链，每条链形成了 $O_{(3)}H \cdots O_{(5)}$ 的分子内氢键；在轴的方向上，相邻的链之间还形成了 $O_{(6)}H \cdots O_{(2)}$ 分子间氢键，键长 0.273nm 。这两种键表示在图 7—20(b) 中； $O_{(2)}H$ 基还能形成 $O_{(2)}H \cdots O_{(2)}$ 分子间氢键，即沿着单体晶胞 a 投影的对角方向，键



(b)
 图 7 19 纤维素Ⅱ反平行链模型图
 (a)*ac* 投影; (b)*ab* 投影

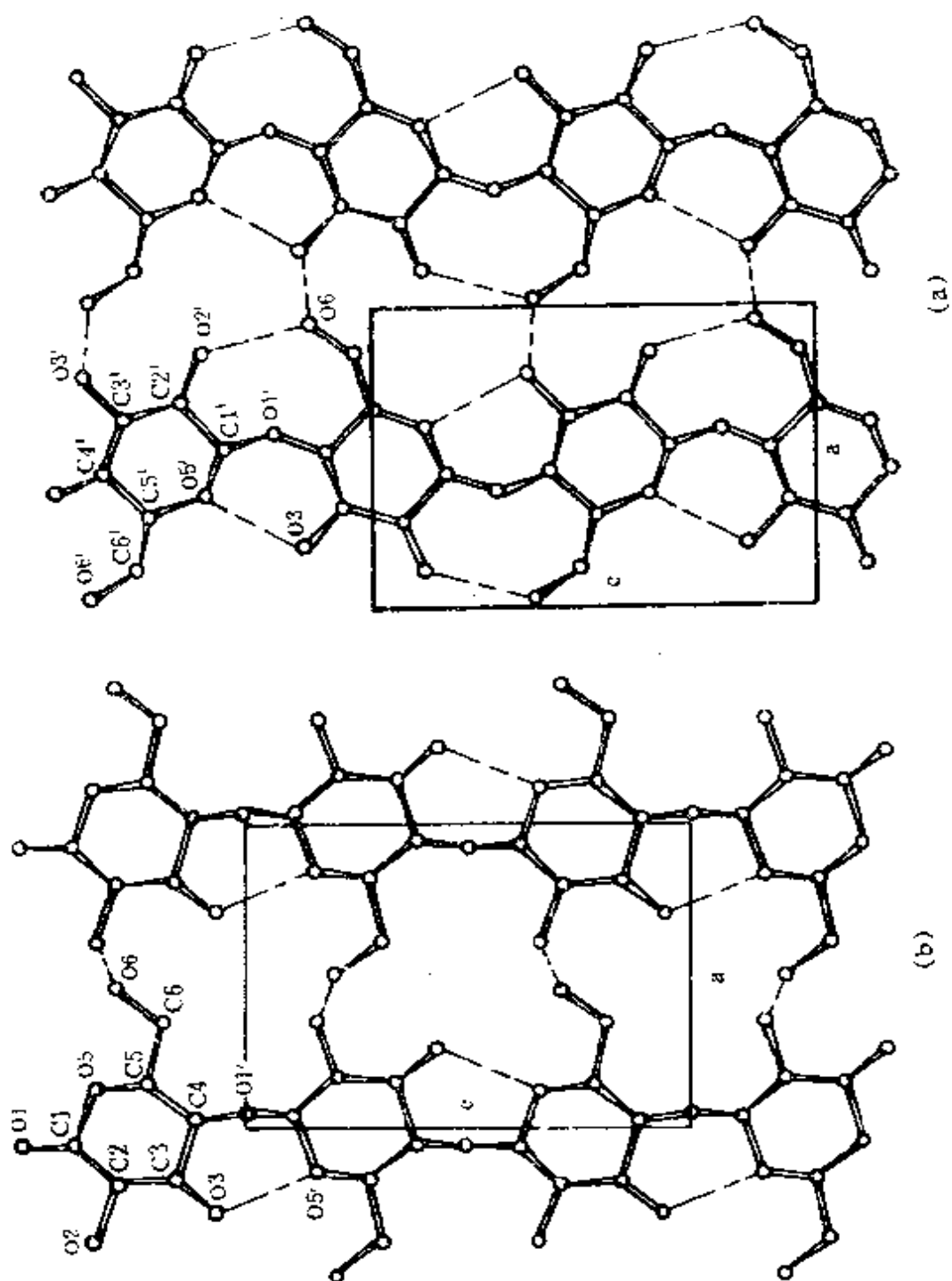


图 7—20 020 面上的氢键

长为 0.277nm, 见图 7—21。

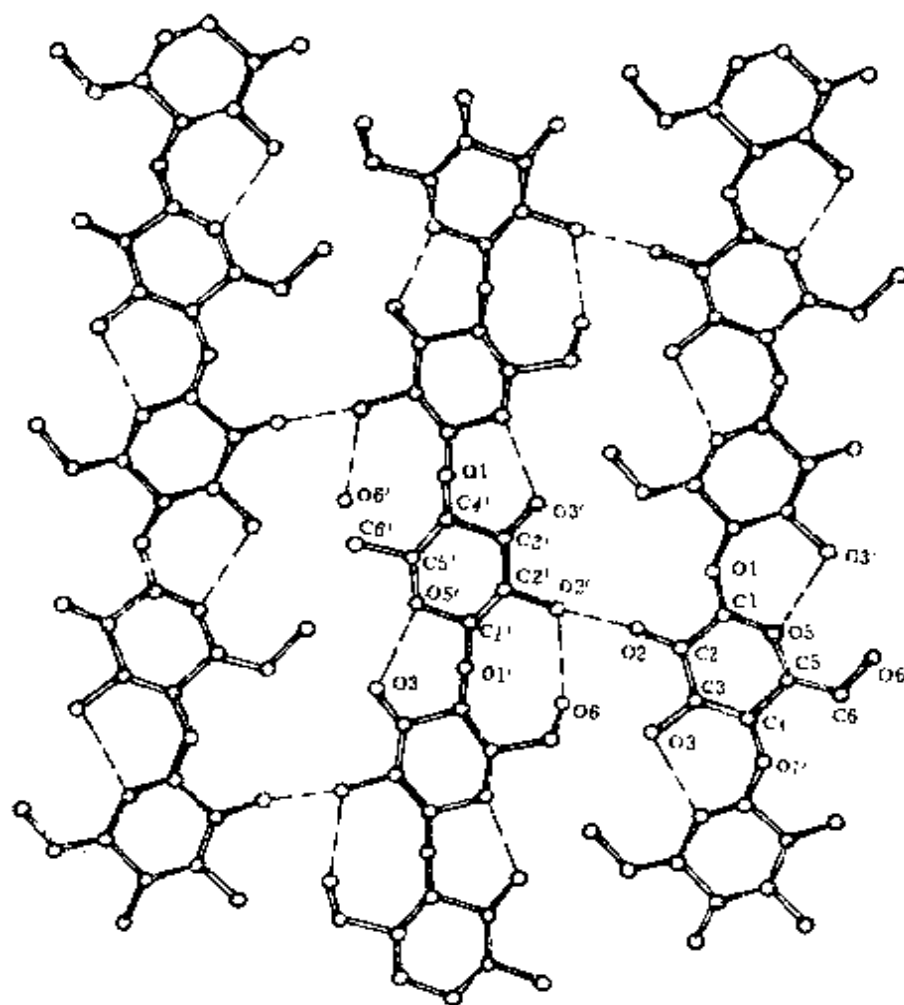


图 7- 21 反平行链在 110 面氢键

增加的分子间氢键使纤维素Ⅱ有较高的稳定性。此外,在纤维素Ⅱ中,氢键的平均长度是 0.272nm,较纤维素Ⅰ中氢键平均长度(0.28nm)短,这说明纤维素Ⅱ有更紧密的堆集,有较高的稳定性。