

细 说 氢 键

江苏省苏州市吴江平望中学 215000 谢振巍

1. 氢键的形成及其本质

与吸引电子能力极强的元素(F、O、N等)相结合的氢原子,由于键的极性太强,使共用电子对极大地偏向于吸引电子能力强的原子,而氢原子几乎成了不带电子、半径极小的带正电的核,它会受到相邻分子中吸引电子能力强、半径较小的原子中孤对电子的强烈吸引,而在其间表现出较强的作用力,这种作用力就是氢键。一般表示为 $X-H\cdots Y$,其中氢原子与 Y 原子之间的结合力就是氢键(以 $H\cdots Y$ 表示)。

氢键本质上也是一种静电作用,其键能一般在41.84 kJ/mol以下,比化学键的键能要小得多,比分子间作用力稍强,所以通常人们把氢键看作是一种比较强的分子间作用力。

一般分子形成氢键必须具备两个基本条件:

(1) 分子中必须有一个与吸引电子能力很强的元素形成强极性键的氢原子。

(2) 分子中必须有带孤对电子、吸引电子能

力强、原子半径小的元素。符合此条件的主要有N、O、F等几种元素。

2. 氢键与共价键及分子间作用力的关系

氢键与共价键及分子间作用力的不同点主要表现在以下两个方面:

(1) 饱和性和方向性: 分子中每一个 $X-H$ 键只能与一个另外分子中有强吸引电子能力的原子 Y 形成氢键,即一个氢原子不能同时形成两个氢键。这是由于氢原子非常小,其周围没有足够的空间与第二个 Y 原子结合,此为其饱和性。

同时, $X-H\cdots Y$ 在同一直线上,由于氢原子很小, Y 一般有孤对电子,其方向在可能的范围内要与氢键的键轴一致。只有当 $X-H\cdots Y$ 在同一直线上,作用力才最强烈,此即其方向性。而分子间作用力却没有方向性与饱和性。

(2) 适应性和灵活性: 这和分子间力相似而与共价键不同。物质在具备形成氢键的条件下,将尽可能多地生成氢键以降低物质的能量,即氢

▷是 sp^3 杂化。

3. 将中心原子与配位原子按上述杂化情况写成 σ 键。

4. 再由中心原子与配位原子剩余的外层电子,按生成大 π 键的三个条件来考虑是否可能生成大 π 键。当然也可能生成双原子间的 π 键。

例1 OF_2 的分子结构。

从实验结果知其键角为 109° 左右,所以中心氧原子采取的是 sp^3 不等性杂化(如图2所示):

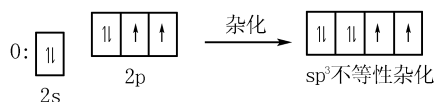
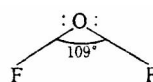


图2

氧原子给出 sp^3 杂化轨道上的2个成单电子与配位原子氟形成 σ 键;氧原子其余4个电子为两对孤对电子处在2个 sp^3 不等性杂化轨道中,这样再无多余的电子与氟原子化合。

由于此 sp^3 不等性杂化轨道与氟原子的p轨道不在同一个平面上,所以不能形成大 π 键。所以 OF_2 结构式如图3所示。



例2 O_3 的分子结构。

经测定知O—O间键长为127.8 μ m,在单双键之间,键角为 $116^\circ 49'$,所以中心原子采取的是 sp^2 不等性杂化。(如图4所示)



图4

由于符合形成大 π 键条件,所以可形成三原子四电子离域 π 键(Π_3^4),分子结构式如图5所示。

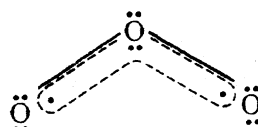


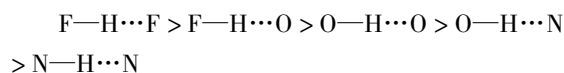
图5

(收稿日期:2015-09-15)

键生成最多原理。在有氢键物质的内部,会始终有一定数量的氢键存在。

3. 氢键的键能与键长

氢键的键能是指破坏 $H \cdots Y$ 键所需要的能量。氢键的强弱与 X 和 Y 的吸引电子能力强弱有关,吸引电子能力越强氢键越强;氢键的强弱还与 Y 的半径大小有关,半径越小就越能接近 $X-H$,所成氢键也就越强。因此 $F-H \cdots F$ 是最强的氢键, $O-H \cdots O$ 次之, $O-H \cdots N$ 又次之, $N-H \cdots N$ 更次之。常见氢键的强弱顺序为:

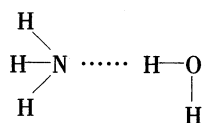


元素氯的吸引电子能力虽然很强,但氯的原子半径也很大,所以氢键 $O-H \cdots Cl$ 很弱。

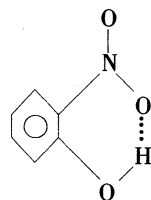
氢键的键长是指 $X-H \cdots Y$ 中 X 与 Y 原子的核间距离。在 HF 缔合而成的 $(HF)_n$ 缔合分子中,氢键的键长为 255pm ,而共价键 ($F-H$ 间) 键长为 92pm 。由此可得出 $H \cdots F$ 间的距离为 163pm 。可见氢原子与另一个 HF 分子中的氟原子相距是较远的。

4. 氢键的分类

氢键可分为分子内氢键和分子间氢键两大类。一个分子的 $X-H$ 键与另一个分子的 Y 相结合而成的氢键,称为分子间氢键。例如,水、液氨、甲酸等存在分子间氢键。除这种同类分子间的氢键外,不同类分子间也可形成氢键,例如:



在某些分子如邻硝基苯酚中羟基 $O-H$ 也可与硝基的氧原子形成氢键:



这种一个分子的 $X-H$ 键与它内部的 Y 相结合而成的氢键,称为分子内氢键。由于受环状结构中其它原子的键角的限制,分子内氢键 $X-H \cdots Y$ 不能在同一条直线上,分子内氢键的形成会使分子钳环化。

显然,分子的缔合作用,是由于分子间氢键的形

成;分子的钳环化,则是由于形成分子内氢键所致。

5. 氢键的形成对化合物性质的影响

氢键的形成对化合物的物理和化学性质具有重要影响。

(1) 对熔点、沸点的影响

分子间氢键的形成使物质的熔沸点升高。液体气化,必须破坏大部分分子间氢键,要使晶体气化,也要破坏一部分分子间氢键,这都需要较多的能量。所以形成了分子间氢键的化合物的熔沸点要比没有形成氢键的同类化合物的熔沸点要高。如氧族元素 H_2Te 、 H_2Se 、 H_2S 随相对分子质量的减小,分子间作用力减弱,因而熔沸点依次降低。然而 H_2O 由于分子间氢键的形成,分子间作用力骤然增强,从而改变了本族氢化物熔沸点依次降低的趋势,熔沸点猛升,卤族中的 HF 和氮族中的 NH_3 也有类似情况。

分子内氢键的形成使物质的熔沸点降低。例如邻、间、对硝基苯酚的熔点分别为: 45°C 、 96°C 、 114°C 。为什么间位、对位硝基苯酚的熔点较高,而邻硝基苯酚的熔点较低呢?这是由于间位、对位硝基苯酚中存在分子间氢键,熔化时必须破坏其中的一部分氢键,所以熔点较高;而邻硝基苯酚中已构成分子内氢键,不能再形成分子间氢键了,所以熔点较低。

(2) 对溶解度的影响

如果溶质分子与溶剂分子之间可以形成氢键,则溶质在极性溶剂中的溶解性增大;如果溶质分子钳环化,即形成分子内氢键,则在极性溶剂中的溶解度降低。如邻硝基苯酚和对硝基苯酚二者在水中的溶解度之比为 0.39 ,显然前者溶解度较小,这是因为邻硝基苯酚的羟基通过氢原子能与其邻位上硝基的氧原子钳环化,形成分子内氢键,就不能再同水中的氧原子形成分子间氢键,因此溶解度小;而对硝基苯酚的羟基,能同水的氧原子形成分子间氢键,促使其在水中的溶解,因此溶解度大。钳环化的化合物在非极性溶剂中的溶解度,与上述情况相反。

(3) 对酸性的影响

若苯甲酸电离常数为 K ,则其邻、间、对位羟基取代物电离常数分别为 $15.9K$ 、 $1.26K$ 和 $0.44K$;若左右两个邻位均有羟基则电离常数为 $800K$,这是由于邻位羟基与邻位羧基氧原子形成氢键,减弱了羧基氧原子对氢的吸引力,从而增加了羧基中氢原子的电离度。

(收稿日期: 2015-08-10)