

超共轭与立体电子效应

洪 鹄* 黄兆和 柴正祺 张沅琚

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要: 回顾了超共轭概念的起源与发展, 简述了超共轭效应在立体电子效应中的重要地位及其对于分子构象和反应活性的重要影响, 并对乙烷的优势构象成因进行了讨论。

关键词: 超共轭; 乙烷构象

中图分类号: G64; O6

Hyperconjugative and Stereoelectronic Effect

HONG Hu* HUANG Zhao-He CHAI Zheng-Qi ZHANG Yuan-Jin

(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: In recent years, hyperconjugation is considered as the main reason why ethane prefers cross conformation. In this article, we review the history of hyperconjugation theory, a significant part of stereoelectronic effect. Furthermore, we explore the relationship between conformation analysis, reactivity and hyperconjugation, demonstrate the significance in probing molecular structure, and also make a discussion about the hyperconjugation explanation for the preference of ethane in cross conformation.

Key Words: Hyperconjugation; Ethane conformation

1 前言

1939年, 罗伯特·S·马利肯^[1]首次提出超共轭这一概念。他观察到, 随着烯烃上的烷基增多, 吸收光谱移向长波方向。这种红移常见于丁二烯等一般的共轭化合物中。他首次提出这些取代烯烃的氢化热较低的原因是由于超共轭。

随着有机化学与理论化学的发展, 超共轭效应作为立体电子效应的重要组成部分, 被广泛用于分析分子的构象与反应性, 并被用以诠释经典构象分析理论所无法解释的异头碳效应(anomeric effect)、旁式效应(gauche effect)、 β -硅基效应(beta-silicon effect)等。

2001年, Pophristic和Goodman^[2]发表文章, 认为真正导致乙烷采取交叉构象的原因是超共轭作用而不是空间位阻, 引发了学界的热烈讨论。

本文对超共轭的本质与效应作了详尽分析, 并运用大量实例详述了超共轭效应用于解释某些特殊现象的独到之处, 同时对学界关于乙烷构象产生原因的讨论作了回顾和总结。

2 超共轭

2.1 超共轭的本质

超共轭的本质是分子内的成键或非键电子轨道与反键电子轨道之间的作用。

*通讯作者, 2015级本科生, Email: eeeqxxtg@pku.edu.cn

2.2 超共轭的影响因素

立体电子效应属分子轨道理论，故超共轭也须符合能量相近和最大重叠原理。可以想见，受体反键轨道的能量一定高于给体成(非)键轨道(图1)。因此，反键轨道一定时，成(非)键轨道能量越高，轨道重叠越好，则超共轭越强；成(非)键轨道一定时，反键轨道能量越低，轨道重叠越好，超共轭越强。

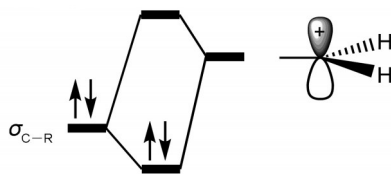


图1 超共轭效应的分子轨道表示

下面以B—C—A分子片段为例进行简要分析。C—A*轨道作为受体，B杂原子的孤对电子轨道为给体。首先比较A为H或C的情况。C电负性大于H，故C—C*轨道的能量低于C—H*轨道，因此C—C*是比C—H*更好的电子受体。然后比较B为N或O的情况。N电负性比O低，因此N的孤对电子轨道能量比O高，故N的孤对电子轨道是更好的给体。

演绎后可知，同一周期原子与碳原子成键的反键轨道能量随原子序数(电负性)增大而降低，成为更好的受体；同一周期杂原子的孤对电子能量随原子序数(电负性)增大而降低，成为更弱的给体。

然而，不同周期的原子因为其电子结构和半径的不同，不能直接由电负性比较。同一族的元素，从上到下，电负性降低，但 σ 反键轨道的能量也降低。这是因为同一族的元素，从上到下，体积变大，轨道匹配性减弱，成键变得困难，使得 σ 成键轨道的能量升高，由轨道组合时的对称性可知 σ 反键轨道的能量降低。由此可见，C—X中 σ 反键轨道能量的顺序是由电负性与成键轨道能的平衡决定的(图2)^[3]。

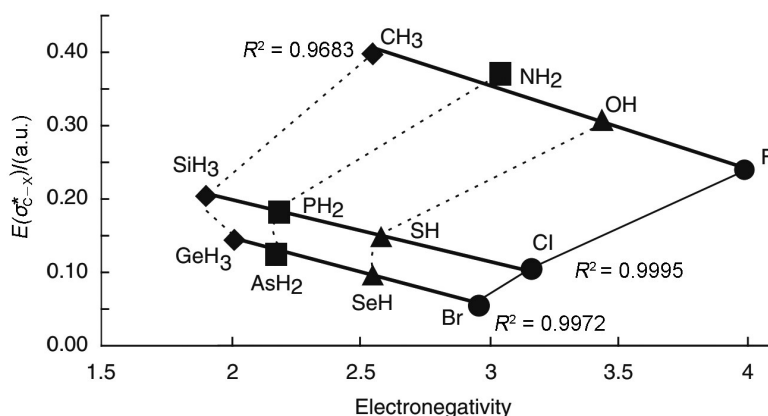


图2 σ 反键轨道能量与电负性的关系^[3]

轨道能量除了与元素相关，还与原子的杂化方式有关，如图3所示。 s 轨道的能量低于 p 轨道，因此杂化轨道中 s 成分越高，能量越低，如 sp^2 轨道能量低于 sp^3 ，导致 sp^3 - sp^3 成键轨道是比 sp^3 - sp^2 成键轨道更好的给体，而 sp^3 - sp^2 反键轨道是比 sp^3 - sp^3 反键轨道更好的受体^[4]。

2.3 超共轭效应的广泛应用

满占轨道与邻近的反键轨道间的相互作用，会使得存在这类相互作用的构象具有特殊的稳定性。

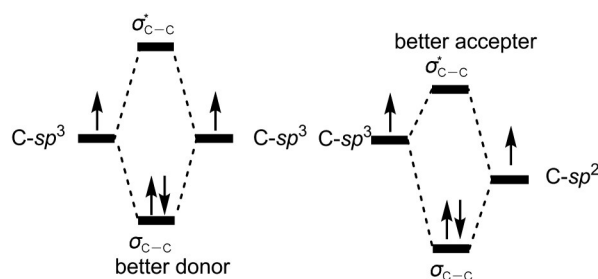


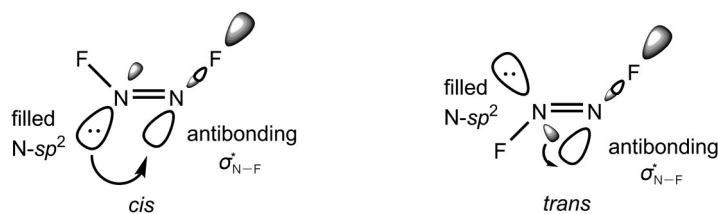
图3 不同杂化方式对轨道相互作用的影响

2.3.1 N₂F₂的优势构象

N₂F₂有顺式和反式两种构型(图4)。按照经典的价键理论,顺式构象中N的两对孤对电子位于双键的同一侧,产生了较大的斥力,因此反式构象更加稳定。

图4 N₂F₂的两种构型

但实验测得顺式构象的能量比反式构象低 12 kJ·mol⁻¹,这是因为顺式构象中, N-*sp*²的非键电子轨道与 $\sigma_{\text{N-F}}^*$ 的重叠更好^[4]: 根据轨道最大重叠原理,顺式构象更好的轨道重叠可提供更大稳定化能,故顺式构型更稳定(图5)。同时,实验测得顺式构象中 N=N 距离为 120.9 pm, N-F 为 140.9 pm;反式构象中 N=N 键长稍长,为 122.4 pm, N-F 键则稍短,为 139.8 pm,这与超共轭效应的解释相吻合。HOMO 与 LUMO 的相互作用使得体系更倾向于形成三键,从而使 N=N 距离减小,电子离域到空的反键轨道上,削弱了 N-F 键,从而使 N-F 距离增大。

图5 两种构型的 N₂F₂ 的超共轭效应^[4]

2.3.2 两种不同构型甲基二亚胺 N-H 键振动频率的变化

顺式甲基二亚胺 N-H 键的振动频率比反式低 129 cm⁻¹,表明顺式 N-H 键被削弱了。究其原因,是因为另一侧的 N 的非键轨道可以与 $\sigma_{\text{N-H}}^*$ 发生作用,使得 $\sigma_{\text{N-H}}^*$ 被部分填充,降低了 N-H 的键级,从而使波数降低^[5]。且由于最大重叠原理,顺式构型下作用远强于反式,因此顺式 N-H 波数低于反式(图6)。

2.3.3 异头碳效应与外异头效应

异头碳效应(anomeric effect)^[6,7]是与超共轭相关的记录、研究得最充分的效应。传统的构象理论认为环己烷上的大基团应倾向于处于 e 键上以减小空间位阻。1955 年 Edward 首次在吡喃糖中发现,当环己烷环上有 O、N、S 等杂原子, C(1) 上有卤素(F, Cl, Br)、烷氧基、酰氧基等吸电子基团时,体

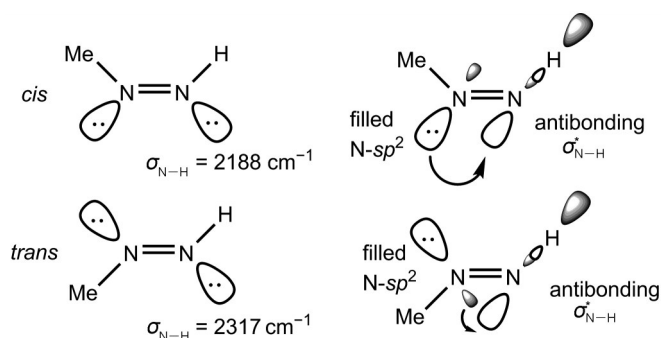


图6 甲基二亚胺的两种构型与其所对应的超共轭效应

积较大的基团倾向于处于 α 键上。显然，传统的构象理论无法有效地解释这一实验现象。

当我们用超共轭效应进行解释时，首先要明确相互作用的HOMO和LUMO。事实上，这里超共轭效应的电子受体有两个，一个是C—H键的 σ^* 轨道，一个是C—O键的 σ^* 轨道，因为 σ^*_{C-O} 能量更低，超共轭效应更强，因此我们主要考虑C—O键的 σ^* 轨道为LUMO，环上氧的孤对电子为HOMO。当甲氧基处于直立键时，HOMO和LUMO轨道重叠性更好，孤对电子离域到C—O反键轨道，使得分子更加稳定(图7)。

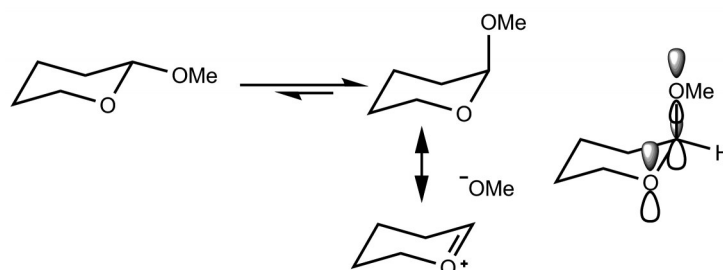


图7 异头碳效应的超共轭诠释

为了用实验进一步证明上述解释的合理性，有人设计了图8中的分子。根据作者的解释，电子由HOMO流入LUMO后，直立C—Cl键的键级被削弱得更厉害，因此键长应当更长。实际实验观察到该分子中，直立C—Cl键的键长大于平伏C—Cl键的键长。由此，超共轭效应对异头碳效应的解释与实验测量结果取得了一致。

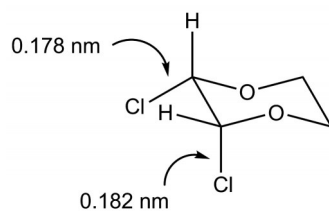


图8 设计分子

归纳一下，异头碳效应对分子的稳定作用主要有以下三点：分子的偶极矩减小；C—X键反键轨道的能量降低；增强了C—O键，使其更倾向于双键。

更深入的研究还发现了外异头效应(exo-anomeric effect)的存在(图9)。分子中取代基上氧的孤对

电子倾向于与环己烷中的碳氧键呈反式，取代基倾向于与环己烷中的碳氧键处于邻位而非对位，最后的俯视图更直观地反映了这一点。氧的孤对电子占据的 sp^3 轨道相比于C—O成键轨道更接近LUMO，且具有更好的给电子性，因此这里我们把环上的 σ_{C-O}^* 作为LUMO，取代基上氧的孤对电子作为HOMO，同样由轨道最大重叠原理解释了该效应。

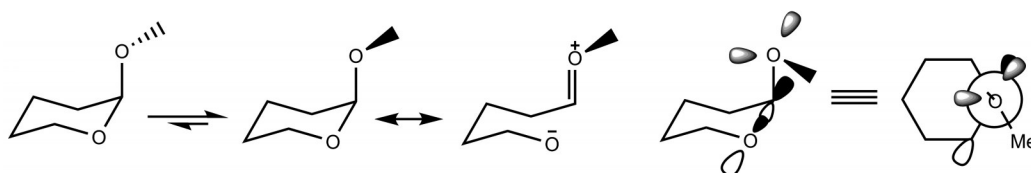


图9 外异头效应

两种构型能量差 $\Delta E = -16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

下面讨论一个更有趣的问题。

Alabugin 教授等^[8]用 GAUSSIAN 98 软件，以 6-31G 为基组，计算出了不同杂原子取代时 β -C 上平伏与直立 C—H 键的键长。研究发现，与原始环己烷相比，直立的 C—H 键键长基本上都减小，而平伏的 C—H 键键长既有增大也有减小，这暗示了异头碳效应还需要进行进一步的分析。

首先，由于杂原子的孤对电子有两种取向，C—H 键亦有两种取向，所以可能涉及的超共轭效应或分为 4 类(图 10)，其中(a)称为 W 效应，(b)称作犁效应，先前已有过研究。

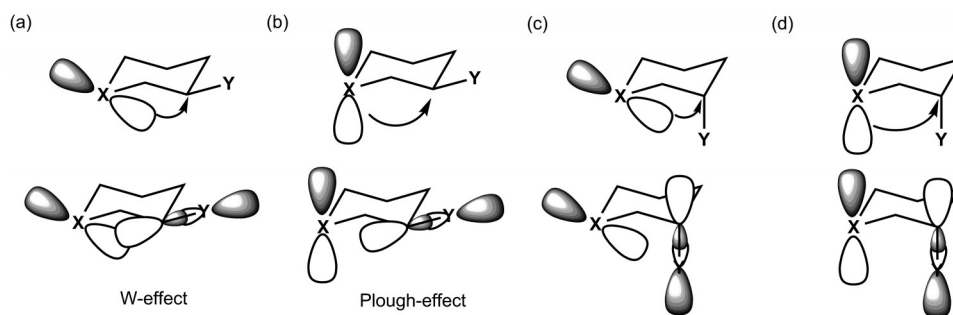


图 10 四种取向的超共轭效应

以单原子杂环己烷(O、S、Se、N)为例分别研究这 4 种效应带给分子体系的稳定化能，根据 NBO (自然键轨道理论)的能量计算公式，以 F_{ij} (第 i 个和第 j 个 NBO 轨道的 Fock 矩阵元)作为衡量超共轭效应大小的量度，结果如表 1 所示。

表 1 杂原子分别为 O、S、Se、N 时超共轭效应贡献的稳定化能*

杂原子	$F_{ij}/(\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1})$			
	(a)	(b)	(c)	(d)
O	3.58	11.55	5.21	0.88
S	1.57	11.42	5.02	4.64
Se	0.234	12.79	4.86	5.03
N	11.33	7.91	0.94	5.02

*1 kcal·mol⁻¹ = 4.187 kJ·mol⁻¹

可见，在 O、S、Se 杂的环己烷中(b)类型的轨道作用(即犁效应)最强，在 N 杂的环己烷中，(a)类型的轨道作用(即 W 效应)最强。(c)、(d)类型的轨道相互作用小是易于理解的。(c)与(a)相比，X 的孤

对电子是与C—H键反键轨道的中部而非尾部发生重叠，由图10可形象地发现轨道的对称性不匹配，从而导致相互作用减弱。而(d)可看作经典异头碳效应中孤对电子的朝向转变了 180° ，显然难以和C—H反键轨道发生有效的重叠。因此我们主要讨论(a)、(b)作用与杂原子的关系。

文献认为(a)、(b)作用的不同之处在于选择哪一个轨道成为HOMO。N的平伏孤对电子由于有一定的倾斜度，与C—H反键轨道的重叠在几何上要优于N的直立孤对电子，因此N杂环己烷主要发生(a)类型的轨道相互作用。在解释O主要发生(b)类相互作用的原因时，文献中将O的孤对电子的两个 sp^3 杂化轨道等效为 sp 杂化轨道和 p 轨道，试图通过 p 轨道是更好的给电子轨道说明O直立孤对电子的超共轭作用更强，从而说明O主要发生(a)型作用(图11)。但我们认为，对于O的轨道的等效处理没有给出很好的理论依据，未能从本质上给出两对孤对电子 p 成分差异如此巨大的解释。因此，我们尝试通过分子轨道图的类比，从轨道形状和取向的角度给出我们的解释。



图11 杂环己烷中孤对电子的作用

(a) N, W; (b) N, 犁; (c) O, W; (d) O, 犁

图12、图13分别是水和氨的分子轨道图。图14为O的两对孤对电子和N的孤对电子所占据的轨道形状。尽管O的HOMO-1轨道是由 $2s$ 和 $2p_y$ 轨道组成的，但它的轨道形状与HOMO轨道相似，且轨道能量接近，因此HOMO-1轨道中 $2s$ 的成分较少，O的两对孤对电子可看作均填在O的 $2p$ 轨道组成的非键轨道上且HOMO轨道和HOMO-1轨道均与H—O—H平面正交。将其与四氢吡喃环类比，O的

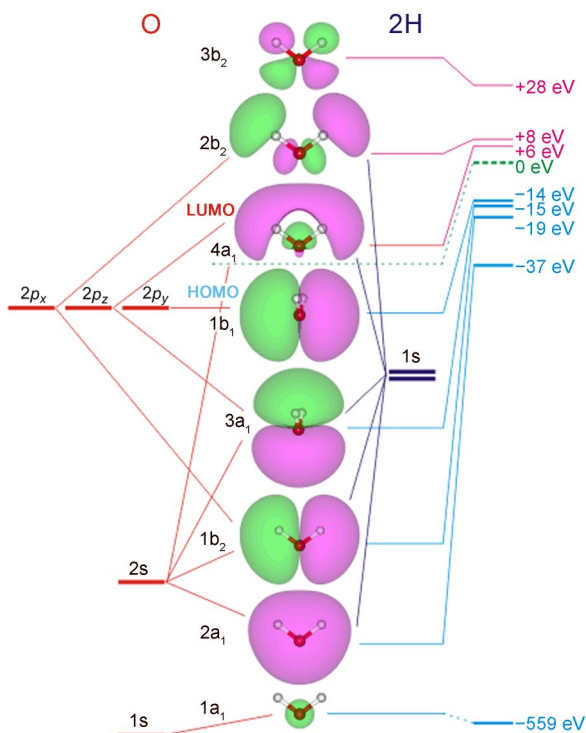


图12 水的分子轨道图

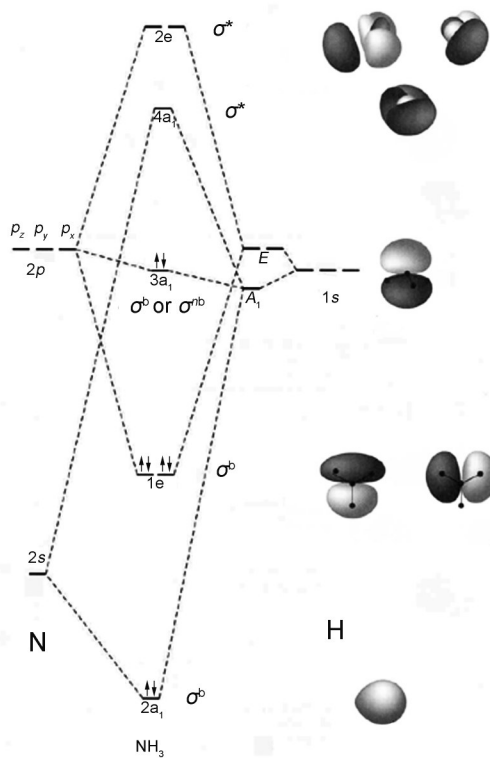


图13 氨的分子轨道图

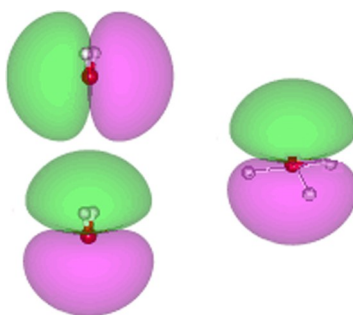


图14 O的两对孤对电子(左)和N的孤对电子(右)所占据的轨道形状

两对孤对电子所在轨道一个是直立的, 一个是与平伏C—H键几乎平行的; 平行的轨道无法与 $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 有效重叠, 超共轭效应很小; 而直立的孤对电子由于孤对电子斥力的存在, 键角张大, 可以与 $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 形成较大重叠。对于N来说, 孤对电子所在轨道的取向与价键理论中的位置一致, 因此在四氢吡喃中, 平伏孤对电子所在HOMO轨道是倾斜的, 在与 $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 作用时比直立孤对电子重叠得更多; 直立孤对电子由于没有受到像O中那么大的电子斥力, 基本保持竖直, 与 $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 重叠小。以上分析与文献中通过NBO分析计算出的分子轨道作用示意图相一致^[8]。

由此我们用与文献不同的解释与文献的计算结果取得了一致, 成功解释了N、O分别采用不同的孤对电子获得较大的超共轭效应的原因。同理可得S、Se, 并且在同一族中随电负性的减小, HOMO轨道中的电子更加弥散, 能形成更好的重叠并具有更好的给电子性, 因此O、S、Se的(b)类型相互作用能量是递增的, 这与表1的计算结果也是一致的。

2.3.4 Gauche效应

胍是人们熟悉的化合物之一。若仅考虑孤对电子间的相斥作用, 显然相对于扭转式构象, 反式构象中孤对电子间的距离更远、作用力更小, 因此反式应更加稳定。但实际情况则是扭转式构象的能量低于反式构象(图15)。

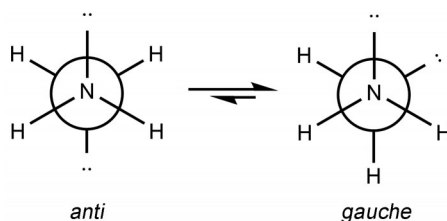


图15 胍的两种构象

从图16可以看出, 当N原子上的孤对电子与另一个N原子与H形成的N—H键处于反式位置时, 孤对电子(HOMO)与N—H键的 σ^* 反键轨道(LUMO)间会相互作用, 电子在HOMO和LUMO间离域, 填充到了能量更低的轨道上, 使得整个体系的总能量降低。当N—H键与另一侧的N—H键处于反式位置时, N—H键的 σ 成键轨道(HOMO)与另一侧的N—H键的 σ^* 反键轨道也会发生部分重叠, 组成能量更低的轨道。

孤对电子作为HOMO、 σ^* 反键轨道作为LUMO时稳定化能大于 σ 成键轨道作为HOMO、 σ^* 反键轨道作为LUMO时的稳定化能。当胍处于反式构象时, 两侧各有一N—H键的 σ 成键轨道与另一侧N—H键的 σ^* 反键轨道发生部分重叠, 构成两组超共轭。当胍处于扭转式构象时, 两个N原子上的孤对电子都与N—H键的 σ^* 反键轨道部分重叠, 获得的稳定化能更大, 此时体系的总能量相对更低, 因此胍的

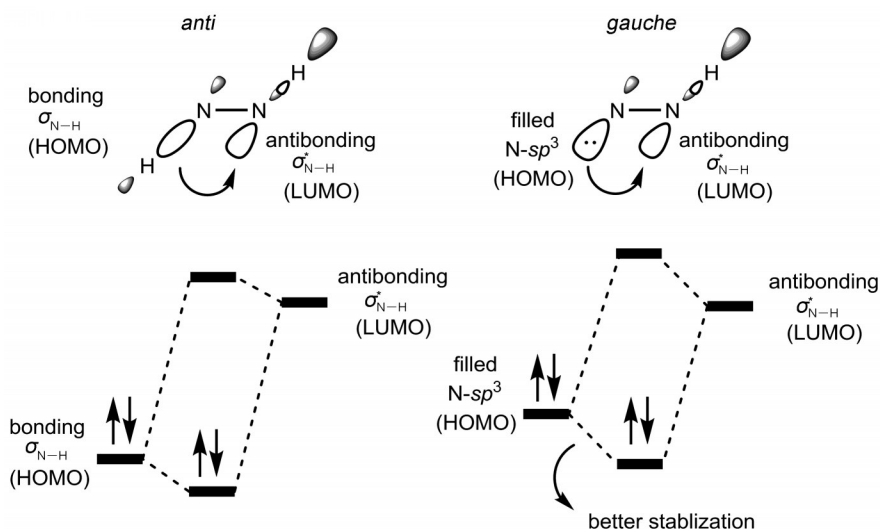
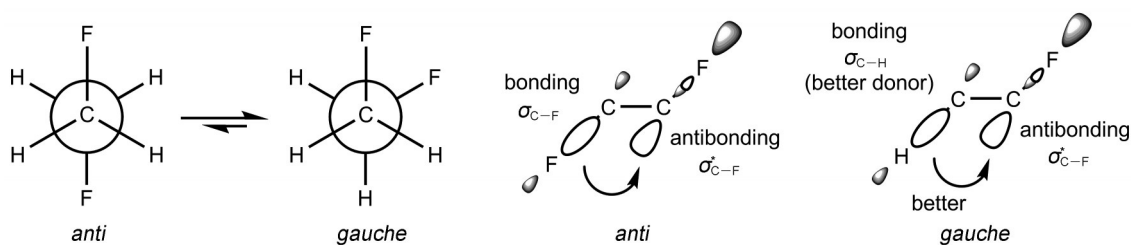


图 16 肼中两种构象的超共轭效应

此构象更稳定。这一类相互作用的化合物构象的影响称为 **Gauche 效应**^[4]。

类似的，过氧化氢中也存在 **Gauche 效应**。它有对交错式和邻交错式两种构象，在邻交错式构象中，两个氧原子上各有一对孤对电子与另一侧的 σ_{O-H}^* 反键轨道部分重叠，相对于对交错式获得更多稳定化能，使得体系的总能量更低。

Gauche 效应不仅仅存在于 σ^* 反键轨道和孤对电子间，同样可能存在于 σ 成键轨道与 σ^* 反键轨道之间。如图 17 所示，1,2-二氟乙烷是一个较为典型的例子，它的稳定构象有邻交错式和对交错式两种。邻交错式中，C—H 键 σ 成键轨道与处于反式位置的 C—F 键的 σ^* 反键轨道相互部分重叠，组成了能量更低的轨道，电子填充到该轨道中放出部分能量，体系获得稳定化能，使得这一构象更稳定^[9]。

图 17 1,2-二氟乙烷的两种构象与各自的超共轭效应(*gauche*更优)^[9]

丁烷的构象分析中也包含 **Gauche 效应**的影响，但丁烷位阻效应占主导，**anti** 构象为主，势能关系图见图 18^[10]。

2.3.5 超共轭对羰基化合物键角与键振动频率的影响

如图 19 所示，红外光谱(IR)表明，丙酮中碳氧键的伸缩振动频率为 1720 cm^{-1} ，1,1,1-三溴丙酮中碳氧键的伸缩振动频率为 1750 cm^{-1} ，1,1,1-三氟丙酮中碳氧键的伸缩振动频率为 1780 cm^{-1} 。当丙酮一侧甲基上的 H 全部被卤素取代时，碳氧双键的伸缩振动频率相对于丙酮增大，且取代的卤素电负性越大，伸缩振动频率增大越多。这种现象的产生同样也是由于超共轭的存在^[11]。

碳氧键中的氧原子为 sp^2 杂化，有两对孤对电子。考虑与取代基团 X 位于碳氧双键的不同侧的孤对电子。这对孤对电子的方向与 C—X 键接近平行，因此也与 C—X 键的 σ^* 反键轨道平行。孤对电子可以和 C—X 键的 σ^* 反键轨道相互重叠，使得碳氧键的键级增加，C—X 键键级降低。X 射线单晶衍射

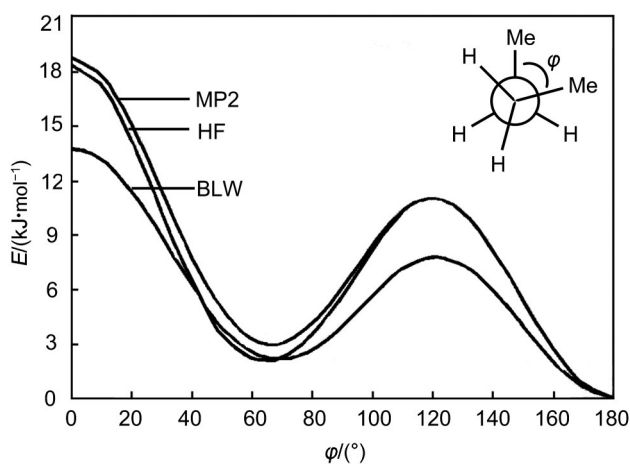


图 18 丁烷势能与扭转角的关系

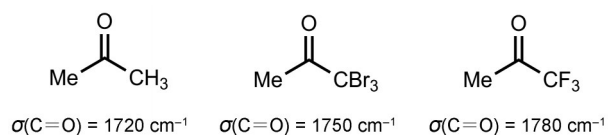


图 19 羰基振动频率的递变

证实，C—X键发生扭转，X—C—O键角变小，说明如图20所示的超共轭现象存在。

同时，如图21所示，当X为H时，C—H键的伸缩振动频率为 2730 cm^{-1} ；将羰基氧更换为带有两个烷基取代基碳，C—H键的伸缩振动频率增大为 3050 cm^{-1} 。孤对电子与C—H键 σ^* 反键轨道的共轭削弱了C—H键，使得醛中的C—H键键能降低，伸缩振动频率降低。这一现象也证明了该超共轭的存在。

因此，我们可以认为取代酮类化合物存在如图22所示的共振式。

显而易见，当X基团的吸电子性越强时，右侧的共振式稳定性越高。因此当X基团吸电子性越强

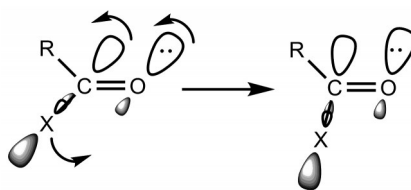


图 20 羰基化合物的超共轭

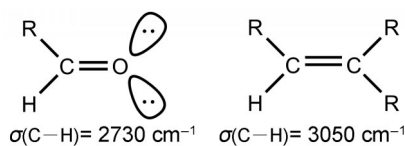


图 21 醛和取代烯烃中C—H键振动频率

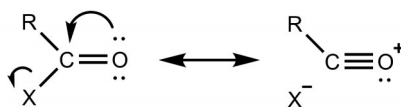


图 22 取代酮类化合物的共振式

时，碳氧键的平均键级越高，伸缩振动频率越高。这就解释了这一小节开头处所提到的1,1,1-三取代丙酮的碳氧键伸缩振动频率的变化。

2.3.6 超共轭对酯的构象的影响

如图23所示，酯类化合物存在 Z 型和 E 型两种构象。烃氧基中的烃基与羰基氧位于碳氧单键的同侧为 Z 型，在异侧为 E 型。特别地，当 R 和 R' 基团都为 H 时，该化合物为甲酸，同样有 Z 型和 E 型两种构象。在这一对构象异构体的相互转化中，平衡大大偏向于 Z 型构象。比如对于甲酸， Z 型到 E 型的转化的吉布斯自由能 $\Delta G^\ominus = +8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，不利于 E 型。若仅考虑位阻影响，由于 H 原子远小于羰基氧，因此羟基上的 H 位于 $C-H$ 键一侧，也即 E 型时，位阻更小，更加稳定。但这一论断与事实矛盾，这说明立体电子效应对其构象有影响。

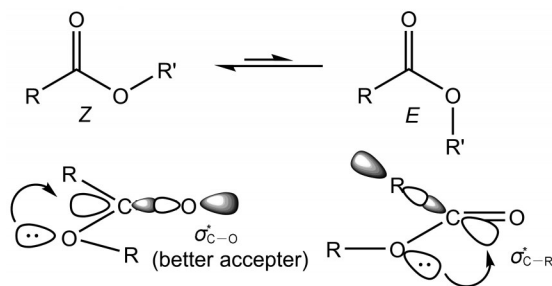


图23 酯类(或羧酸)化合物的两种构象及相对应的超共轭效应

现在考虑烃氧基中氧在酯基平面内的一对孤对电子(图24)。在 Z 型构象中，这对孤对电子与羰基碳氧键的 σ^* 反键轨道平行，两者发生部分重叠，使得体系获得额外的稳定化能。而在 E 型构象中，孤对电子与 $C-R$ 键的 σ^* 反键轨道平行，这两者相互作用使得体系获得稳定化能。由于 R 是一个烃基，吸电子能力差，所以显然 $C-O$ 键是比 $C-R$ 键更好的电子受体， Z 型将获得更多的稳定化能，故 Z 型构象更优。可见，酯的 Z 型构象大大优于 E 型构象，但是内酯由于环张力的存在，只能为 E 型构象。这使得氧上孤对电子难以与 $\sigma_{C=O}^*$ 发生超共轭，羰基碳的电正性增加，更容易受到亲核进攻。

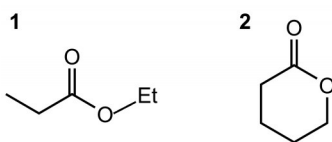


图24 正丙酸乙酯(1)与5-环戊内酯(2)

图24是一个例子。5-环戊内酯(2)比正丙酸乙酯(1)更易受到亲核进攻，且2的 α -H的酸性强于1的 α -H。在二甲亚砜溶剂中，2的 α -H pK_a 约为25，而1的 α -H pK_a 约为30。其原因在于1中孤对电子与 $\sigma_{C=O}^*$ 的作用削弱了 $C-O$ 键，使羰基更加富电子，降低了 α -H的酸性；在2中O上的孤对电子更多地与 σ_{C-R}^* 作用，使得烯醇式获得额外稳定化能， α -H电离后形成的负离子更稳定。

超共轭效应还影响小环内酯的键角大小。如图25所示，小环内酯的 α 和 β 两个键角有一定的规律。显然 α 总是大于 β ，并且 α 与 β 的差随着碳数的增加而减小。原因在于羰基氧的孤对电子能够分别与碳碳单键和碳氧单键的 σ^* 反键轨道作用，组成新的能量更低的轨道。

由于氧的电负性更大，使得碳氧单键的 σ^* 反键轨道是更好的电子接收者，因此左侧的孤对电子趋于与 $C-O$ 键平行的趋势，比右侧孤对电子趋于与 $C-C$ 键平行的趋势更大，因此 α 角总是大于 β 角。

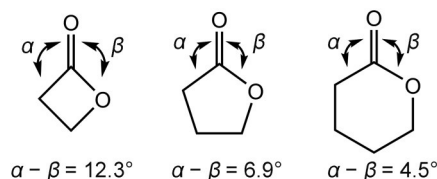


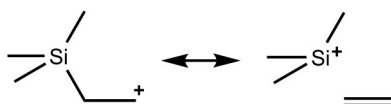
图25 小环内酯化合物键角的递变

由于碳氧单键被削弱地更多, 因此存在相对稳定的形如 $^-\text{O}-(\text{CH}_2)_n-\text{C}\equiv\text{O}^+$ 的共振式, α 角趋向 180° , 同样可以得出符合这一现象的解释。

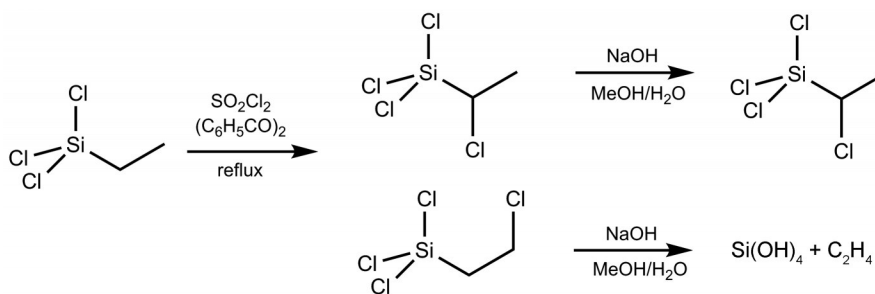
2.3.7 硅、锡的超共轭效应

共轭效应是通过间隔的共轭双键将电荷离域的, 双键的共轭范围即是共轭效应的作用范围; 超共轭效应一般也是邻位作用。然而, 超共轭效应在某些原子, 特别是Si、Ge、Sn存在时也具有一定的延展性, 下面我们以硅、锡为例, 探讨这些原子对 β 位、 γ 位、 δ 位碳正离子的稳定作用。

β -硅基效应指的是硅原子对 β 碳正离子的稳定作用(图26)。它可以用C-Si成键轨道与空的 p 轨道的超共轭效应来解释。

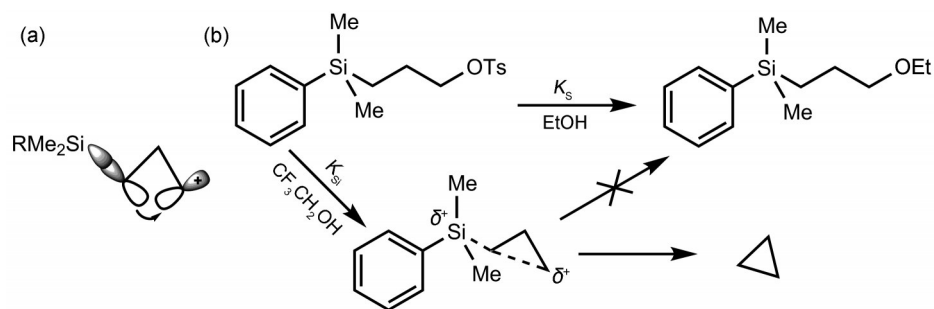
图26 β -硅基效应

β -硅基效应的研究是由如图27所示的反应开始的^[12]。乙基三氯硅烷进行自由基型的氯代反应, 产生 α 位取代产物和 β 位取代产物(二者比值为1:2.5); 用氢氧化钠分别处理这两种产物时发现, α 位取代产物中硅上的氯全部水解, 而 α 位上的氯不受影响, β 位取代产物则发生 β -消除反应。这说明 β -硅基的存在使得消除反应更容易进行(β 位碳正离子更稳定)。

图27 β -硅基效应之研究

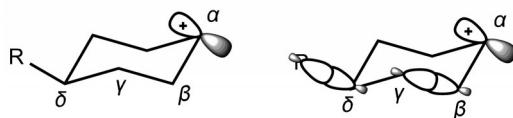
另一个说明硅稳定 β 位正电荷的例子是, 三甲基硅基甲胺的共轭酸的酸性($\text{p}K_a = 10.96$)弱于2,2-二甲基丙胺的共轭酸的酸性($\text{p}K_a = 10.21$), 可见C-Si成键轨道的超共轭作用抑制了四级铵的电离。

γ -硅基效应指的是在某些化合物中, 若硅原子的 γ 位是一个离去基团(以 OCH_3 为例), 特别是当Si-C键与C-O键处于W型时, 随着基团的离去, C-Si成键轨道的小瓣能与逐渐变空的 p 轨道作用, 分散了正电荷, 从而使反应速率加快, 这也反映了此类反应中离去基团的离去是决速步骤(图28)。Mizue Fujio等^[13]以图28中反应物为研究对象, 在不同的溶剂条件、不同的苯环上取代基条件下探究了该化合物的两种反应途径。 K_s 代表着溶剂解主导的反应速率, K_{si} 代表着 γ -硅基效应主导

图28 γ -硅基效应(a)和不同溶剂下 γ -硅基效应(b)对反应的影响

的反应速率。实验发现，当用乙醇这类亲核试剂作溶剂时，产物中环丙烷的产率很低，主要是取代产物，说明此时 S_N2 机理主导；而用三氟乙醇这类亲核性弱而离子性强的溶剂时，产物中环丙烷的产率很高，说明此时 γ -硅基参与的特殊 S_N1 机理占主导。同时，当苯环上的取代基为给电子基团时，环丙烷的产率要高于以H和吸电子基团为取代基时的产率，这是因为给电子基团帮助稳定了超共轭效应下硅和碳上的正电荷，使得过渡态更加稳定。由此可见，了解 γ -硅基效应，并以此为依据控制反应条件可以选择性地进行反应。

δ 效应又称双重超共轭效应，顾名思义，两次超共轭效应使得中间的 σ 轨道起到“桥连”的作用，从而使得 δ 位的取代基能够稳定碳正离子，提供的稳定化能取决于具体的取代基和轨道的性质(图29)。

图29 δ 效应(双重超共轭效应)

Lambert等^[14]发现在三氟乙醇中，顺式异构体和反式异构体采取了不同的反应机理进行取代反应(图30)。顺式为 S_N2 机理，反式为 S_N1 机理并有E1的消除产物；且相比于顺式，反式的反应有明显的加速。

图30 δ 效应的实验证据

他们通过同位素动力学效应确定了反式异构体中的 δ 效应稳定了产生的碳正离子。实验分别测得了 α -氘代底物的反应速率 k_D 与非氘代底物的反应速率 k_H ，发现 $k_H/k_D = 1.19$ 。离去基团的离去对于中心原子是一个“从紧到松”的过程，因为C-H键比C-D键长，所以非氘代底物中C更易发生由 sp^3 杂化到 sp^2 杂化的转变，氘代底物的反应速率往往低于非氘代底物(其他非氢同位素往往不用于同位素效应的测量，一般只有H/D会使反应呈现较大的、可测的动力学速率差异)。通常， S_N1 反应的 $k_H/k_D = 1.08-1.25$ ， S_N2 反应的 $k_H/k_D = 0.95-1.06$ 。由此可见，反式异构体的 S_N1 机理是 δ 效应稳定碳正离子的结果。以 δ 效应为依据调控底物构象可加快反应速率。

2.3.8 超共轭芳香性

超共轭还可能带来超共轭芳香性。越来越多的证据显示,一些饱和碳原子也能参与共轭甚至带来芳香性。

一个最好的例子来自 5,5-双取代环戊二烯(图 31)。当取代基的电负性越来越大(1-2-7-8),环上的单双键键长差距也增大;反之,如果取代基电正性增大(1-4-5-6),环上的单双键键长明显平均化。这一事实显示,似乎 $\sigma_{\text{H-C-H}}$ 轨道能够参与到整个环的共轭体系之中:在电正性足够大的基团取代时,这个轨道便能给共轭体系提供两个电子,形成类似 π_3^2 的共轭而具有芳香性;反之,电负性大的基团取代时,体系接近 π_4^2 ,为反芳香性^[15]。

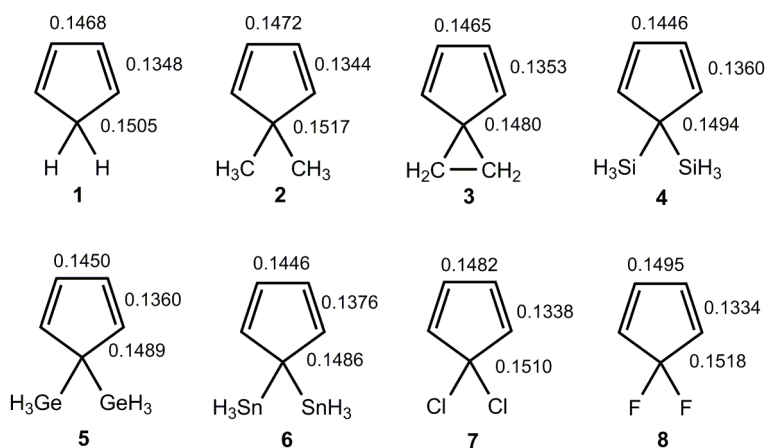


图 31 5,5-双取代环戊二烯^[15]
键长单位为 nm

文献中还给出了别的证据。作者设计了如图 32 所示的反应,并以此反应的反应热来评价体系的芳香性,又用 NICS (核无关的化学位移)衡量反磁环电流的大小,并发现以上两组数据具有很好的线性关系(图 33)。这进一步证明了超共轭芳香性的存在。

其他文献中提供了更多的证据^[16]。所研究的体系中都带有双烯结构,其与亲双烯体的反应活性能

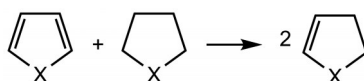


图 32 芳香性验证反应

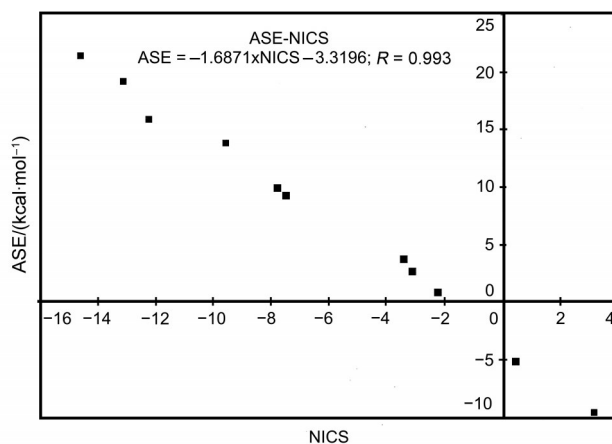


图 33 图 32 所示反应的反应热与 NICS 的关系^[15]

从侧面说明体系的芳香性，反应活性越高，芳香性越差。由图 34 可见，5-F 环戊二烯的反应活性要比 5-TMS 环戊二烯高许多，这意味着 TMS 取代的环戊二烯稳定性更强，具有一定的芳香性。

也有文献对类似的体系作了研究，发现若把吸电子取代基看作空轨道，把给电子取代基看作满占轨道(2e)，则休克尔规则仍然适用^[17](图 35)。

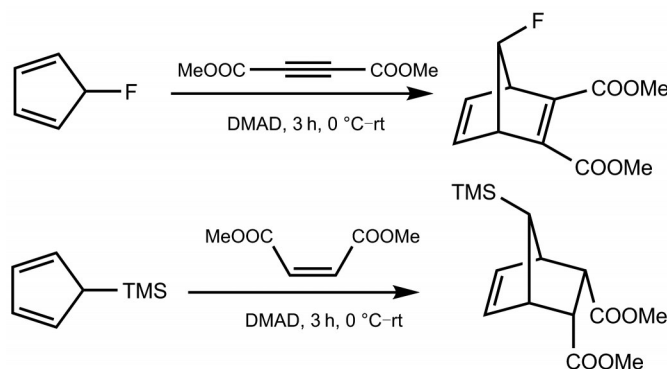


图 34 取代环戊二烯 Diels-Alder 反应活性

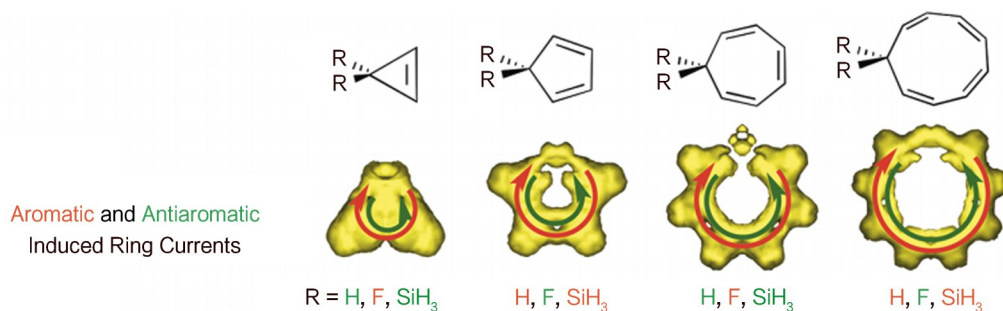


图 35 几个类似体系中亚甲基取代基对超共轭芳香性的影响^[17]

3 乙烷的构象分析

传统观点认为，乙烷之所以取交错式优势构象的原因在于重叠式比交错式有更大的空间位阻，会引发更大的库仑斥力，因此交错式能量更低；较新的观点认为，超共轭效应，而不是库仑斥力(位阻)，才是交错式更优的主要原因。然而仍有部分学者认为位阻才是主因，并提出了自己的证据。在研究乙烷构象分析的过程中，推进了理论与计算方法的发展，而其研究成果预计将在分析不同的分子现象如聚物流变学和蛋白质折叠等时有重要的作用。

3.1 传统观点

传统观点用空间位阻来解释优势构象。重叠式 H 之间的距离比交错式要小，因而库仑斥力比交错式要大，故重叠式的能量高于交错式，交错式为优势构象。

3.2 超共轭观点

1979 年，Brunckla 和 Weinhold^[18]用键轨道线性组合分子轨道法计算，发现超共轭效应也是乙烷取交错构象的原因之一——成键-反键相互作用对乙烷的重叠式构象和交错式构象有不同的影响(图 36)(原文献中的图有误，图 36 引自文献^[9])。

图 36 中显示了一个成键和一个反键轨道分别以反式(左)和顺式(右)排列。它们的成键-反键相互作用的构象并不对称，因此顺式和反式的相互作用显然是不同的。在交错式构象的作用中，成键轨道和反键轨道分别来自两个处于反式的 C—H 键，而重叠式构象的作用中，成键轨道和反键轨道分别来自两个处于顺式的 C—H 键。反式的轨道重叠是合适的同号重叠，而顺式的重叠较为不利。对轨道重叠

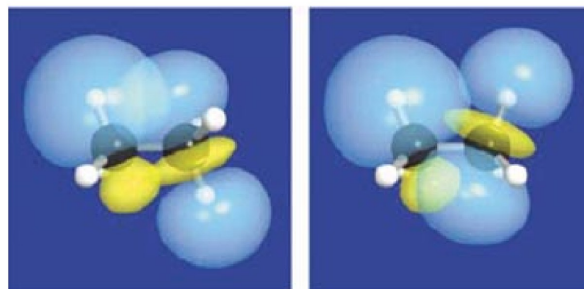


图36 乙烷交错式(左)和重叠式(右)的超共轭效应

的简单考虑(正确地)显示, 反式成键-反键作用比顺式更强(稳定化作用更强)。计算证明反式相互作用比顺式强约60%, 因此交错式比重叠式得到了更好的稳定化。虽然在绝对意义上差异不大, 但这顺序与能垒一致。这里存在一个假设: *anti/syn* 超共轭比 *gauche* 超共轭更为重要, 因此 *anti* 超共轭可代表交错式, *syn* 超共轭可代表重叠式。这一假设在 Goodman、Gu 和 Pophristic 三位教授^[19]1999年的研究中被证明(表2)。由表2可以看到, 事实中交错式C—C键长更短, 而移除所有超共轭效应后交错式键长反而更长(这也为交错式超共轭更强提供了佐证); 仅移除 *anti/syn* 超共轭, 交错式键长仍然较长; 而若仅移除 *gauche* 超共轭, 则重叠式的C—C键更长。可见 *syn/anti* 超共轭的影响更大。表2中同时包含了交错式和重叠式的键长数据。交错式C—C键长为0.15240 nm, 重叠式键长为0.15385 nm。

表2 移除不同超共轭对碳碳键长的影响(nm)^a

Deleted $\sigma_{C-H} / \sigma_{C-H}^*$ interaction	Staggered C—C (equil.)	Eclipsed C—C (top)	$\Delta C-C$ (top-equil.)
C ₁ —H ₁ /C ₂ —H ₂ (<i>anti/syn</i> , 6pairs)	0.16190	0.15785	−0.00405
C ₁ —H ₁ /C ₂ —H ₃ (<i>gauche/gauche</i> , 12pairs)	0.15410	0.15866	0.00456
All 18 pairs	0.16423	0.16295	−0.00128
No deletion	0.15240	0.15385	0.00145

^a所有计算源于 HF/6-11G(3df,3pd)

经过进一步的研究, Pophristic 和 Goodman^[2]提出了更为激进的观点。他们2001年在 *Nature* 杂志发表文章, 称根据他们的研究, 乙烷之所以取交错式构象的主因不是位阻效应, 而是超共轭效应。

影响构象稳定性的因素被他们分为泡利交换能、库仑斥力、超共轭三种效应。

泡利交换能是一种当原子相互靠近使得电子状态数增加所致的稳定化能。文中强调, 电子对间有限的斥力的单纯加和远不及总交换斥力, 这主要是因为电子对间的斥力引起了一个多米诺效应, 影响到了别的电子。因此交换能致斥力必须被视为 all-electron 现象(所有电子的影响都应被考虑), 库仑斥力也是如此。

他们采用了一种巧妙的计算方法计算交换能: 移除泡利交换能, 观察此时体系的能量随扭转角的变化; 如果无效或者更有利于交错式构象, 则该效应不是乙烷取交错式构象的原因; 如移除该效应使得交错式构象不再是优势构象, 即可说明该效应是主因。移除泡利交换能后, 发现这更有利于交错式构象, 故判定泡利交换能不利于交错式, 计算结果如图37所示。

电子的总能量变化可以通过下式确定: $\Delta E = \Delta T + \Delta V_{ee} + \Delta V_{nn} + \Delta V_{ne}$ 。其中, ΔT 为振动能; e 表示电子, n 表示核。 ΔV_{ee} 和 ΔV_{nn} 分别表示电子-电子相互作用能与核-核相互作用能, 这两项代表库仑斥力; ΔV_{ne} 表示核-电子相互作用能, 代表超共轭效应。

库仑斥力对甲基方向的影响可以通过比较其扭转角与刚性旋转(纯旋转, 所有骨骼弯曲冻结)、部分放松旋转(包括C—C键延长)和完全放松旋转(所有骨骼弯曲都被考虑)三个模型的相关性来估计(表3)。

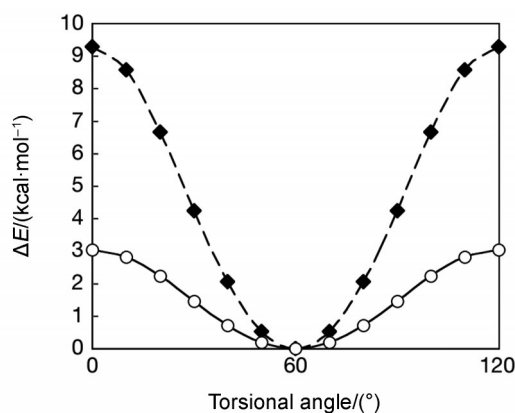


图 37 乙烷能量随扭转角的变化

实线表示实际的乙烷，虚线表示移除泡利交换能的乙烷^[2]表 3 不同的骨架放松方式下核-电子相互作用能 ΔV_{ne} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)*

$D_{3d}(S) \rightarrow D_{3d}(E)$	Step I	Step II	Step III	FR
<i>a</i> category (σ)	17.2	643	-7.98	650
<i>e</i> category (π)	-109.6	293	18.06	205.8

*Step I 为刚性旋转，Step II 为 C—C 键伸长，Step III 为甲基的变形，FR 为完全放松旋转

对于刚性旋转模型，电子-电子和核-核库仑斥力都随着扭转角增加而逐渐增加，直到重叠；当 C—C 键延长也被考虑时，两种斥力却都减少了(图 38)。

因此，中央 C—C 键伸展减少了在单纯旋转中积累了的张力，从而大大降低了静电斥力的能量。因此，库仑斥力无法解释为何乙烷分子更适于交错式。

超共轭效应与分子轨道的对称性有很大关系。交错式的分子轨道和重叠式分子轨道分别是 $(1a_{1g})^2(1a_{2u})^2(2a_{1g})^2(2a_{2u})^2(e_g)^4(3a_{2u})^2(e_u)^4$ ，和 $(1a_1')^2(1a_2'')^2(2a_1')^2(2a_2'')^2(e'')^4(3a'')^2(e')^4$ 。在此，*a* 种轨道的贡献代表 σ 作用，*e* 种轨道的贡献代表 π 作用。最高的两个占有轨道 a_{1g} 和 a_{2u} 均有很大的 $2s$ 、 $2p$ 的成分，对 C—C 键的强度作重要贡献。而一对简并 LUMO 轨道在成分上与别的 σ 轨道非常不同，有很多的 $1s$ 轨道成分。这 4 个轨道与甲基之间的超共轭效应最为相关。

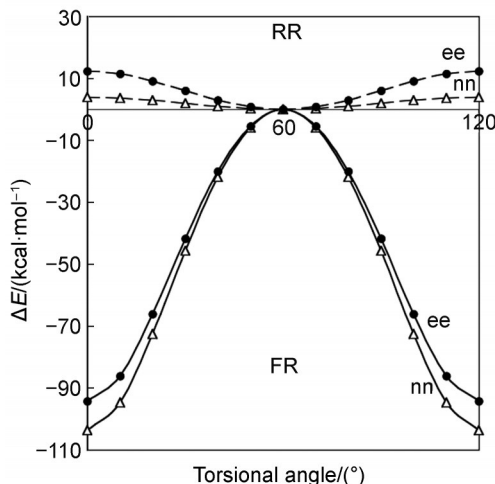


图 38 乙烷能量随扭转角的变化

nn 表示核-核相互作用；ee 表示电子-电子相互作用；RR 表示刚性旋转；FR 表示完全放松旋转^[3]

在完全放松的情况下,从交错式旋转至重叠式, ΔV_{nc} 有一个大的增加,即稳定性大减——无论是 $\Delta V_{\text{nc}}(\sigma)$ 还是 $\Delta V_{\text{nc}}(\pi)$ (表3)。表3中进一步将乙烷的结构变化分为旋转、C—C键拉伸、甲基弯曲三步骤。在 Step I (刚性旋转步骤)中, σ 的对称性(包括C—C键的强度)对 ΔV_{nc} 贡献很小;在 Step II (C—C键拉伸步骤)中, σ 和 π 对 ΔV_{nc} 的贡献都很大,其中 σ 为主。只与甲基弯曲相关的 Step III 是微不足道的。

由此得到了一些明确的结论。第二步的 $\Delta V_{\text{nc}}(\sigma)$ 与完全放松旋转时的 $\Delta V_{\text{nc}}(\sigma)$ 相似。实际上,纯旋转模型对超共轭效应的近似是不恰当的,因为它忽略了C—C键的削弱,而这控制着 σ 轨道对 ΔV_{nc} 的贡献。另一方面,在 Step I (刚性旋转步骤)中, π 能级放出了能量。在乙烷中,只有两种类型的超共轭效应:相邻甲基间的与单个甲基内的。只有 π 轨道的重叠才能使相邻甲基发生超共轭效应。总体的结论是,对 ΔV_{nc} 的全面的分子轨道分析说明了超共轭效应对旋转能垒的重要性,这独立于任何定域轨道模型。

自然键轨道理论(NBOs)提供了更详尽的分析手段。定域的成键轨道几乎都是两个电子占据的,定域的反键轨道几乎是空的。因此一个独立的超共轭效应可以被表述为选择后的成键轨道与反键轨道的电子转移,这使得精确地找到影响优势构象的特定超共轭效应成为可能。在此,自然键轨道不是用来为超共轭效应对交错式构象更多的稳定性提供证据的;它的价值在于把全部的超共轭效应划分为相邻甲基间的与单个甲基内的,从而揭示哪一个电荷转移作用起决定性作用。如果移除了一个特定的电荷转移作用,乙烷的优势构象发生了改变,那么就说明该特定的电荷转移作用是控制乙烷优势构象的因素。

如表4所示,当把所有的电荷转移都移除时,优势构象不再是交错式,而是重叠式。不仅如此,仅移除相邻甲基的超共轭作用时,优势构象也是重叠式。如果只移除单个甲基内的超共轭效应,优势构象没有发生转变,仍为交错式,可见相邻甲基间的电荷转移是使分子采取交错式构象的原因。这也证明,是超共轭效应使得乙烷以交错式构象为优势构象。

表4 甲基间与甲基内部超共轭对构象的影响

移除超共轭作用	扭转角/(°)	对应构象
不移除	60.0	S
移除全部超共轭	0	E
移除甲基间超共轭	0	E
移除甲基内部超共轭作用	60.0	S

这些直接的结构优化证明了邻位超共轭决定乙烷取交错式构象,验证了1979年 Brunck 和 Weinhold 两位教授的研究结论。排除位阻效应的一个关键是将骨架扩张作为一个因素来决定交错结构,明确C—C键在由交错式转向重叠式时有伸长。

结论: 1) 泡利交换能和甲基的弯曲基本可以忽略。2) 交错式键长更短,比重叠式库仑斥力更大,但能形成更好的超共轭,总体仍占优。3) 仅当键长固定在交错式构象的长度时,库仑斥力因素才有利于交错式构象。因此,超共轭效应,而不是位阻(库仑斥力),才是乙烷取交错式构象的主因。

3.3 空阻派之反驳

超共轭说被提出后,引发了广泛争议。有反驳者坚持空间阻碍效应是造成乙烷交错式构象更稳定的主要原因。反驳者认为超共轭学说者采用的NBO分析过度高估了定域轨道的能量,使得超共轭效应过高。

Mo 等^[20]采用 ab initio VB (从头计算的价键理论)和 BLW (块定域波函数方法)进行了分析计算。ab initio VB 是一个理想的用于导出 SCF (自洽场)优化的定域波函数的方法,但由于计算时间过长,之前

从未被用于乙烷中超共轭现象的研究。Mo的实验室最近发展了一种更高效的计算算法并用于研究乙烷中的超共轭效应，其特别之处在于用VB的方法来导出定域波函数。此外，他们比较了ab initio VB和BLW分析的结果，发现空间位阻和超共轭效应都显著影响了乙烷的构象，使得交错式更优。然而其中主要的因素是空间位阻。超共轭效应仅使交错式的能量降低了约4 kJ·mol⁻¹，仅贡献了交错式与重叠式能量差(12 kJ·mol⁻¹)的三分之一(图39)。

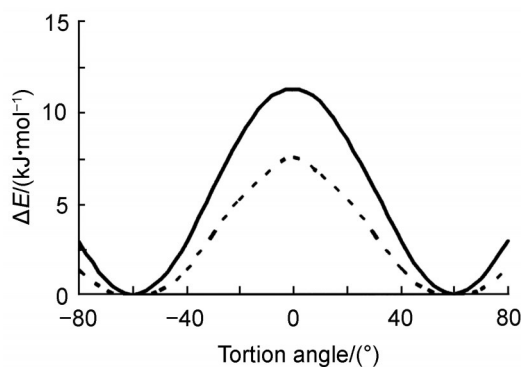


图39 乙烷能量随扭转角的变化

实线表示考虑超共轭效应；虚线表示移除超共轭效应

VB理论对转动势垒的解释：由共振理论，乙烷可以由一个共价的结构式和18个分立的离子型结构的总和来描述。超共轭提供的稳定化能即所有共价型和离子型的共振式的叠加，与电荷定域的共价结构式间的能量差。Mo的小组用HF/6-31G(d)计算，得到交错式和重叠式最低能量下的结构信息，基于此用6-31G(d)和6-311G(d,p)基组对定域电子和离域电子进行了价键理论的计算。在VB-SCF水平上用6-31G(d)和6-311G(d,p)基组计算分别得出乙烷的转动势垒为11.3 kJ·mol⁻¹和11.7 kJ·mol⁻¹，与实验测得的12.0 kJ·mol⁻¹和其他理论的结果相一致。

表5列出了使用VB-SCF/6-31G(d)模型，在绝热体系中对乙烷考虑超共轭与否的转动势垒的差异所计算出的离域能结果。数据表明基组对超共轭能量计算的影响可忽略。

表5中数据表明，超共轭效应仅贡献了3.8到4.1 kJ·mol⁻¹的稳定化能，约占总能量差的33%。而当不考虑超共轭效应时，乙烷仍有7.5 kJ·mol⁻¹的转动势垒。由此可见，超共轭效应和空间位阻同时影响乙烷的构象选择，但空间位阻仍占主导地位(约2/3)。而NBO分析得出的交错式和重叠式的超共轭稳定化能分别为20.9和23.4 kJ·mol⁻¹，远高于VB计算得的超共轭稳定化能(4 kJ·mol⁻¹)，且高于乙烷的转动势垒(12 kJ·mol⁻¹)。(原文献中此处表示，“这造成重叠式构象比交错式构象还稳定11.3 kJ·mol⁻¹这样与预期相反的结论”，意义不明。)文献认为，超共轭派计算时所得的超共轭离域能之大属于异常，ab initio VB才是合理方法。

BLW计算：Mo的小组设计了排除ab initio VB-SCF中的同一个甲基内超共轭相互作用的计算方法。如果将乙烷的对称点群由D_{3d}(交错式)或D_{3h}(重叠式)降至C_s，以H1C1C2H4平面为基准平面(图40)，

表5 在HF/6-31G(d)优化结构下使用ab initio VB方法计算的总的超共轭能量(E_{hc})及其对转动势垒的贡献*

Basis set	ab initio VB			NBO analysis		
	E _{hc} (e)	E _{hc} (s)	ΔE _{hc}	E _{hc} (e)	E _{hc} (s)	ΔE _{hc}
6-31G(d)	-43.1	-46.9	3.8	-136.8	-160.2	23.4
6-311G(d,p)	-50.7	-54.8	4.1	-137.7	-158.6	20.9

*能量的单位为kJ·mol⁻¹

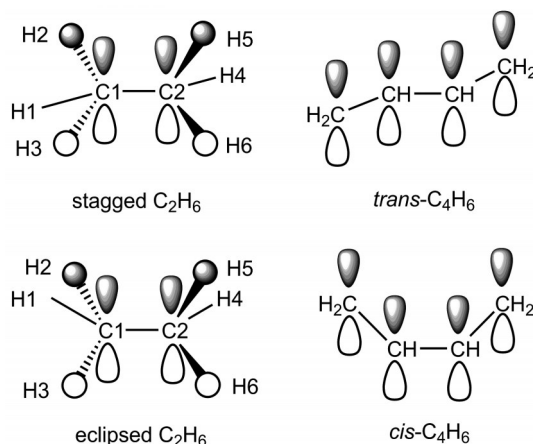


图 40 乙烷用 BLW 方法计算的前处理
近似于丁二烯中的大 π 键体系

超共轭现象可以看做是两个甲基基团的 p 轨道之间的相互作用，与丁二烯中的大 π 键相似，因此可以用 BLW 进行计算，结果如表 6 所示。

表 6 使用 BLW 方法算得的离域能(E_{del})以及交错式和重叠式超共轭能的差别(ΔE_{hc})^{*}

Basis set	Ethane			Butadiene		
	$E_{\text{del}}(e)$	$E_{\text{del}}(s)$	ΔE_{hc}	$E_{\text{del}}(cis)$	$E_{\text{del}}(trans)$	ΔE_{del}
6-31G(d)	-11.7	-13.3	3.2	-36.9	-42.5	5.6
6-311G(d,p)	-14.3	-16.1	3.5	-40.2	-45.5	5.3

^{*}能量单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

用 6-31G(d)和 6-311G(d,p)基组计算得，乙烷交错式中超共轭贡献的稳定化能比重叠式多 3.2 和 3.5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，与上述 VB 理论的计算结果相符。且 BLW 分析中排除了同一甲基内部的超共轭作用，说明官能团内部的转动对超共轭能量的影响微乎其微，可以忽略，进一步证明了 VB 理论计算的准确性。

由于电子弛豫的存在，尤其是 C—C 键的影响，乙烷的转动势垒并不必然是超共轭与空间位阻的加和，因此位阻的影响应独立计算。Mo 的小组冻结了所有轨道来进行研究。他们首先获得了 SCF 最优化的交错式的最优 VB 函数，然后改变扭转角，并固定所有键不再进行 SCF 最优化来重新计算电子的能量。由于所有轨道都是被冻结固定的，因此能量的改变只能源于两个甲基间电子的互斥作用，而这正是空间位阻的来源。

表 7 列出了上述计算得到的从交错式扭转至重叠式的总能量改变。净的空间位阻能量差为 7.4 到 7.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，与绝热条件下 VB 的计算相符合。他们认为超共轭观点者对静电相互作用及其与 C—C 键长关系的分析得到了重叠式中过高的空间阻力。

Mo 的小组总结道，超共轭效应和空间位阻效应共同造成乙烷的交错式构象比重叠式构象更加稳定，但空间位阻的影响约占三分之二，而超共轭仅约占三分之一，因此仍是空间位阻为主导因素。

表 7 使用 *ab initio* VB 方法算得的从交错式到重叠式构象转换的空间位阻能量差

Basis set	$\Delta E_{\text{steric}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	$\Psi(\text{staggered})^a$	$\Psi(\text{eclipsed})^b$
6.31G(d)	7.8	7.4
6.311G(d,p)	7.8	7.4

^a使用优化 VB 方法计算交错式；^b使用优化 VB 方法计算重叠式

3.4 评 价

超共轭效应和空阻效应两方观点虽有相左，亦有共通。双方都认为超共轭效应有利于交错式构象，争执的焦点在于超共轭效应对于旋转能垒的贡献多少；其次，双方都把超共轭效应划分为相邻甲基间的超共轭效应与同一个甲基中的超共轭效应，并认为同一个甲基中的超共轭效应的影响是微乎其微的；再次，双方都注意到了旋转过程中分子的变化(包括C—C键的伸长、分子骨架的放松等)，这是传统的观点中不曾考虑的。

以前的教科书中曾认为是氢核的排斥导致斥力的增大，这已经被否定了，因为氢的范德华半径很小，哪怕在重叠式构象中也不会重叠，因此此处所讨论的斥力主要来自于成键电子对的排斥。

超共轭派与空阻派的计算结果差异主要源于它们所采用的计算方法。超共轭派用的是HF加NBO，空阻派用的是ab initio VB，这两种计算方法的近似处理是不同的，并且对分解计算位阻效应能量的处理也存在差异。

超共轭派用移除法计算排除了交换能的影响，用n-n与e-e相互作用计算库仑斥力，用n-e相互作用计算超共轭效应；空阻派用ab initio VB加移除法和BLW法计算超共轭效应，用冻结轨道处理库仑斥力。

我们认为，这两派的处理都有问题。

首先移除法就是不合适的。移除某种效应之后计算，别的效应会随之改变，因而整体的改变与被移除项并不一定吻合。移除法只能给出定性的结论，超共轭派用此法给交换能和甲基内超共轭的影响一个定性的结论是可以的，但是空阻派却以此法定量计算超共轭效应的贡献，误差就太大了。

其次，超共轭派用n-n与e-e作用拟合库仑斥力，用n-e作用拟合超共轭效应，也是有误差的。从他们的计算数据中，我们惊讶地发现，如果重叠式的键长与交错式相等(我们称该结构为压缩式，下同)，压缩式成为三者中最稳定的，这显然与事实矛盾(图41)。

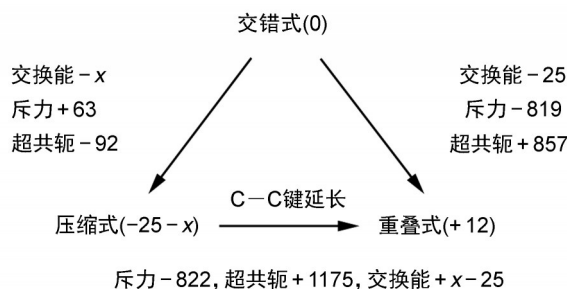


图41 乙烷三种构象的能量比较

能量单位： $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

空阻派在计算库仑斥力时，以转动势垒并非超共轭与空间位阻的加和为由，冻结了所有键和轨道来单独计算库仑斥力，这恰恰是超共轭派要反驳的。旋转过程中显然有C—C键的伸长等轨道变形，冻结轨道计算出的库仑斥力要高于实际值。空阻派还因超共轭派计算出的超共轭效应能量大于旋转能垒而认为他们过高估计了超共轭效应，但这与超共轭派的观点并不矛盾，因为他们认为库仑斥力是有助于重叠式构象的，相当于空阻为旋转能垒贡献了一个负值，那么超共轭效应稳定化能理当比旋转能垒的总能量高。

3.5 独立计算

乙烷的位阻主要来源是C—H成键电子之间的作用，因此我们可以构造一个简单的数学模型，来研究斥力对乙烷构象的影响。由于C的电负性，C—H键的电子会更往C原子处集中，因此我们将C—H键的电子近似为位于C—H键离C原子0.4倍键长的点电荷。通过空间向量计算该点电荷与另一

个甲基中三对成键电子的距离, 再根据斥力与距离的平方成反比定律, 我们就能粗略计算库仑斥力的大小。计算结果表明, 如果把C—C键长看成153 pm不变, 重叠时斥力更大; 但如果用前述数据(交错式C—C键长152.4 pm, 重叠式键长153.85 pm)时, 交错式斥力更大。

诚然, 这个模型有许多与实际不符的地方, 但我们可以从这个有缺陷但非常直观模型中认识到“重叠使排斥作用增强”的错误以及C—C键长变化对能量的显著影响, 它启发我们分子的运动是一个整体运动的过程, 用固定一部分去考虑、处理、计算另一部分的方法是有风险的。

3.6 小结

十几年后的今天, 随着计算化学的长足发展, 更精确的算法使得我们能够得到更准确的结果, 因而关于乙烷构象的学术争论已基本有了结果。现在学界基本公认, 超共轭是乙烷取交错式构象的主因。此结论已被各种算法(含ccsd等高精度算法)证明^[21](表8、表9)。

我们汇总不同计算方法下乙烷构象总能差与超共轭所致能差数据, 取中位数后进行数据处理, 得表10, 并得出如下结论: C—C键键长等结构变化是影响结论的重要因素。

如果仅旋转, 不伸长C—C键, 超共轭效应为压缩式提供更多稳定能, 但更高的斥力使得压缩式的总能量更高, 约比交错式高13.4 kJ·mol⁻¹; 在斥力作用下键长伸长使压缩式成为实际的重叠式, 总能量下降0.8 kJ·mol⁻¹, 斥力下降至基本等同于交错式, 但此时超共轭效应也下降, 弱于交错式, 因此总能量仍高于交错式12.6 kJ·mol⁻¹, 而这一部分与超共轭效应的影响基本等同。因此, 我们说超共轭效应是乙烷取重叠式构象的主因。

表8 不同计算方法下乙烷重叠式与交错式的总能量($E_{\text{总}}$)以及它们的能量差(ΔE)比较

算法与基组	$E_{\text{总}}/(\text{a.u.})$			$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	交错式 ^a	重叠式	压缩式 ^b	自由旋转	键长不变
B3LYP/aug-cc-PVDZ	-79.836082	-79.831761	-79.831509	11.3	12.0
B3LYP/6-311++G**	-79.856575	-79.852268	-79.851864	11.3	12.4
CCSD(T)/aug-cc-PVDZ	-79.597789	-79.593339	-79.592861	11.7	12.9
CCSD(T)/6-311++G**	-79.616591	-79.611857	-79.611601	12.4	13.1
MP2/aug-cc-PVDZ	-79.551122	-79.546313	-79.546064	12.6	13.3
MP2/6-311ttG**	-79.571672	-79.566764	-79.566445	12.9	13.7
HF/aug-cc-PVDZ	-79.237278	-79.232129	-79.231613	13.5	14.9
HF/6-311++G**	-79.251935	-79.247063	-79.246089	12.8	15.4

^aC—C键长经优化后的交错式构象; ^bC—C键长与交错式相同时的重叠式构象

表9 不同计算方法下乙烷的重叠式与交错式的超共轭能量($E_{\text{超共轭}}$)及其差($\Delta E_{\text{超共轭}}$)比较

算法与基组	$E_{\text{超共轭}}/(\text{a.u.})$			$\Delta E_{\text{超共轭}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	
	交错式 ^a	重叠式	压缩式 ^b	自由旋转	键长不变
B3LYP/aug-cc-PVDZ	64.273716	64.278574	64.268906	12.8	-12.6
B3LYP/6-311++G**	64.245620	64.251691	64.238814	15.9	-17.9
CCSD(T)/aug-cc-PVDZ	64.575113	64.577781	64.569175	7.0	-15.6
CCSD(T)/6-311++G**	64.527896	64.538168	64.522067	27.0	-15.3
MP2/aug-cc-PVDZ	64.574872	64.578404	64.569175	9.3	-14.9
MP2/6-311++G**	64.530909	64.535261	64.522067	11.4	-23.2
HF/aug-cc-PVDZ	64.581453	64.585931	64.566387	11.8	-39.6
HF/6-311++G**	64.534322	64.538753	64.518597	11.6	-41.3

^aC—C键长经优化后的交错式构象; ^bC—C键长与交错式相同时的重叠式构象

表 10 乙烷三种构象能量(kJ·mol⁻¹)及其成分比较

	Total Energies	Coulomb Energies	Steric Stablizations Energies
Staggered (交错)	-11.8	0	11.8
Vertical (压缩)	1.5	28.9	27.4
Adiabatic (重叠)	0.8	0.8	0

综上所述，超共轭效应是乙烷取交错式构象的主因。

4 总 结

超共轭效应为乙烷的优势构象等化学现象提供了较好的解释。相信随着理论化学与计算化学的进一步发展，超共轭效应将得到进一步的拓展应用，为有机化学甚至更广阔的领域提供更多的理论支持。

致 谢：感谢卞江老师在课题与写作过程中给予的悉心指导；感谢来天成学长在理论计算方面的无私帮助。

参 考 文 献

- [1] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1939**, *7*, 339.
- [2] Pophristic, V.; Goodman, L. *Nature* **2001**, *411*, 565.
- [3] Alabugin, I. V.; Gilmore, K. M.; Peterson, P. W. *Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 109.
- [4] Evans, D. A. *Advanced Organic Chemistry Lecture 1*, 2002. [2015-10-08]. <http://muchong.com/html/200712/664656.html>.
- [5] Craig, N. C.; Kliewer, M. A.; Shih, N. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2480.
- [6] Kirby, A. J. *The Anomeric and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*; Springer-Verlag: Heidelberg, 1983.
- [7] Jurasti, E.; Cuevas, G. *The Anomeric Effect*; CRC Press: Boca Raton, 1995.
- [8] Alabugin, I. V.; Manoharan, M.; Zeidan, T. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14014.
- [9] Wikipedia. The Gauche Effect. [2015-10-08]. https://en.wikipedia.org/wiki/Gauche_effect.
- [10] Mo, Y. *Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 164.
- [11] Corey, E. J.; John, L. O.; Sepehr, S.; Yang, S. *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7103.
- [12] Sommer, L. H.; Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68* (3), 485.
- [13] Fujio, M.; Nakashima, T.; Fujiyama, R.; Kim, H.; Tsuno, Y. *J. Phys. Org. Chem.* **2000**, *13*, 612.
- [14] Lambert, J. B. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677.
- [15] Nyulaszi, L.; Schleyer, P. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 6872.
- [16] Levandowski, B. J.; Zou, L.; Houk, K. N. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 117.
- [17] Fernandez, I.; Wu, J. I.; Schleyer, P. R. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 2990.
- [18] Brunckla, T. K.; Weinhold, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1700.
- [19] Goodman, L.; Gu, H.; Pophristic, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4268.
- [20] Mo, Y.; Wu, W.; Song, L.; Lin, M.; Zhang, Q.; Gao, J. *Angew. Chem. Int. Edit.* **2004**, *43*, 1986.
- [21] Esquivel, R. O.; Liu, S.; Angulo, J. C.; Dehesa, J. S.; Antolín, J. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4406.