

超共轭效应对有机化合物结构和反应性的影响

吕萍*, 王彦广

浙江大学化学系, 杭州 310027

摘要: 超共轭效应是基础有机化学教学中的一个重要知识点, 是基团诱导效应和共轭效应的补充和发展。本文通过基础有机化学教学中的常见实例, 分析和阐述了多种超共轭效应对有机化合物及中间体结构稳定性和相对反应性的贡献。

关键词: 轨道方向性; 共轭效应; 超共轭效应; 结构稳定性; 相对反应性

中图分类号: G64; O6

Effect of Hyperconjugation on the Structural Stability and Reactivity of Organic Compounds

Ping Lü *, Yanguang Wang

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, P. R. China.

Abstract: Hyperconjugation is a main concept in teaching of fundamental organic chemistry and it is the extension of inductive and conjugative effect of substituents. This mini-review summarizes various types of hyperconjugations and their contributions to the structural stability and relative reactivity of organic compounds.

Key Words: Orbital orientation; Conjugation; Hyperconjugation; Structural stability; Relative reactivity

有机反应的本质是电子从富电子中心流向贫电子中心, 导致旧共价键断裂和新共价键形成, 从而形成新的有机化合物。电子的流动受原子核的束缚, 在一定的轨道中进行, 轨道是有形状和方向性的。有机化合物以含碳化合物为基础, 碳有三种经典杂化轨道(sp^3 , sp^2 和 sp 杂化轨道), 分别采用四面体型、平面型和直线型几何构型。换句话说, 碳原子的核外电子运动受这些轨道的形状和方向约束, 当电子从富电子中心流向贫电子中心的时候, 以轨道方向性重叠为前提, 发生合理的、有效的电子流动, 引起旧键的断裂和新键的生成, 形成新的有机化合物。

有机化合物及中间体的结构稳定性和电子离域运动有着密不可分的关系。和有机反应相类似, 当结构中存在合理的、有效的电子离域运动的时候, 电荷得到有效分散, 结构得到稳定。如苯分子中 π 键电子的离域运动使得苯比己-1,3,5-三烯稳定, 比孤立的三个双键更稳定。这种共轭体系上 π 电子的离域运动使得共轭体系中的 C—C 键的键长得到平均化, 结构得到稳定。成键电子除了 π 成键电子之外, 还有 σ 成键电子。通常来讲, π 电子在共轭体系上发生离域, 而 σ 键上的电子是定域的。虽然 σ 电子是定域的, 但对有机化合物及中间体的结构稳定性也起到了不可低估的作用。

超共轭效应指的是 σ 键上电子(或非键轨道上的孤对电子)和邻位空的 p 轨道(或 σ 反键轨道、 π 反键轨道)之间的相互作用, 形成更低能级的分子轨道, 使得有机化合物及中间体的结构得到相对

稳定的现象。应用超共轭效应原理,可以解释有机结构中的端基效应、邻位交叉效应、 β -硅基效应、烯烃相对稳定性、碳正离子相对稳定性、碳自由基相对稳定性等等,还可以解释有机反应的相对反应性和立体选择性。

1 共轭效应和超共轭效应

1.1 共轭效应和超共轭效应的种类

基团的电子效应(electronic effect)通常指的是诱导效应(inductive effect)和共轭效应(conjugative effect)。诱导效应指的是由形成共价键的两个原子的电负性(electronegativity)差异而导致的定域共享电子(localized electrons)对发生偏移的现象,电负性较大的原子更倾向于接受电子,从而带有部分负电荷(partial negative charge),而电负性较小的原子则带有部分正电荷(partial positive charge);共轭效应指的是离域电子(delocalized electrons)在共轭体系上作离域运动而引起的电荷重新分布现象。共平面 p 轨道相互平行重叠形成共轭体系是电子发生离域的基础。如图 1 所示,能满足 p 轨道间平行重叠的有 p - p 共轭、 p - π 共轭、 π - π 共轭等。

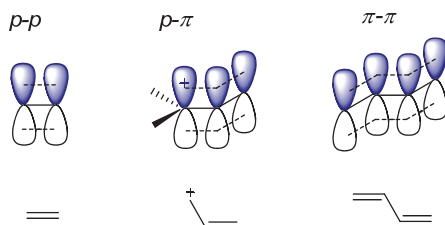


图 1 三种常见的基于 p 轨道平行重叠的共轭体系及实例

超共轭效应(hyperconjugative effect)是 σ 成键轨道(bonding orbital)或非键轨道(non-bonding orbital)参与的一种共轭。与上述基于 p 轨道平行重叠的共轭体系不同的是: σ 键电子或杂原子上的非键电子是定域的,利用 σ 成键轨道或非键轨道与邻位缺电子的 p 轨道或 σ 反键轨道(anti-bonding orbital)或 π 反键轨道发生部分重叠,成键轨道或非键轨道上的电子对缺电子性的轨道进行补充,从而电荷得到分散,结构得到稳定。如图 2 所示,常见的能发生超共轭效应的有 σ - p 超共轭、 σ - σ^* 超共轭、 σ - π^* 超共轭、 n - p 超共轭、 n - σ^* 超共轭、 n - π^* 超共轭等。

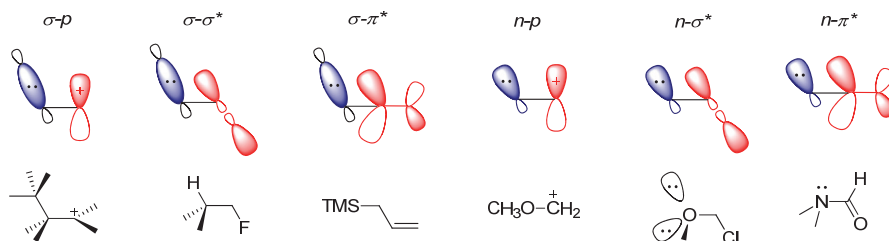


图 2 常见的超共轭效应类型及实例

超共轭效应分为三类:正超共轭效应、负超共轭效应和中性超共轭效应(图 3)。由相邻的 σ 成键轨道和空的 p 轨道或 π^* 反键轨道之间相互作用产生的超共轭效应定义为正超共轭效应(positive hyperconjugation);反之,由相邻的满的 p 轨道或 π 成键轨道和 σ^* 反键轨道之间相互作用引起的超共轭效应定义为负超共轭效应(negative hyperconjugation)。正、负超共轭效应的相同之处在于电子给体

(electron donor)和受体(electron acceptor)是明确的,即电子流动的方向是明确的,并都将在原来的基础上形成部分双键和部分单键的特征。对于中性超共轭效应(neutral hyperconjugation)来讲,电子给体和受体可以是不确定的,体系中存在两个方向的超共轭效应,因此也称之为双向超共轭效应(two-way hyperconjugation)。

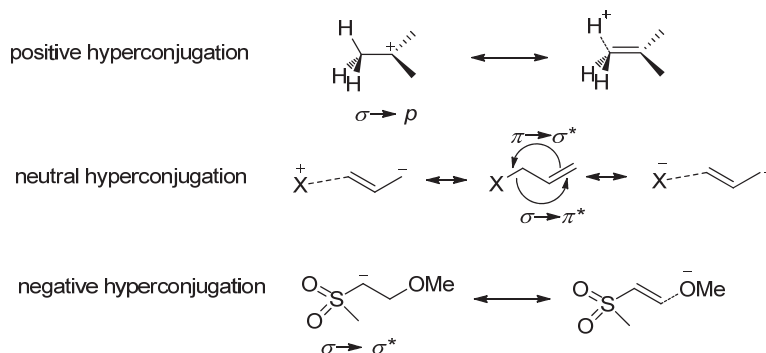


图3 正、中性和负超共轭效应

1.2 超共轭效应的前线分子轨道理论描述

共轭和超共轭的稳定化作用可以用前线分子轨道(Frontier Molecule Orbital, FMO)进行描述。当两个 p 轨道平行重叠形成 π 键时,形成两个能级,即 π 成键轨道和 π^* 反键轨道,一个能级升高,一个能级降低;2个电子填充在能级低的轨道,能量降低(图4)。

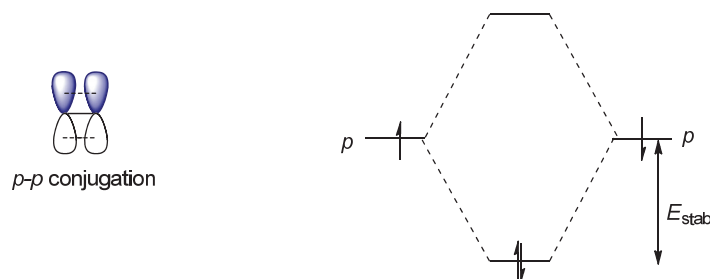


图4 π 键的 FMO 描述

当 $\sigma(\text{C}_{sp^3}-\text{H})$ 成键轨道和邻位空的 p 轨道重叠产生正超共轭的时候,也会形成两个能级,两个电子填充在低能级,产生的超共轭稳定化能和轨道重叠程度的平方成正比,和 σ 键的 HOMO 与 p 轨道的 LUMO 能级差成反比,如图5所示。在这样的正超共轭效应中接受 σ 键电子的 p 轨道是非键轨道,当用 π^* 反键轨道或 σ^* 反键轨道接受电子时,重组的分子轨道能级不仅和接受电子的反键轨道能级相关,而且和接受电子的成键轨道能级相关。

结合原子的电负性、共价键的键能和键长,超共轭效应中单键、双键、碳负离子、孤对电子给出电子的能力如图6所示。

超共轭效应中碳正离子、单键、双键、三键接受电子的能力如图7所示。

由此可见,共轭和超共轭描述的都是电子离域带来的结构稳定性。共轭针对的是共轭体系上电子的离域运动,超共轭针对的是成键电子或非键电子发生部分离域导致的结构稳定性,它们之间没有本质上的区别。下面我们将以超共轭效应为主线,通过实例说明超共轭效应在有机化学教学中的

重要性, 供基础有机化学教学之参考。

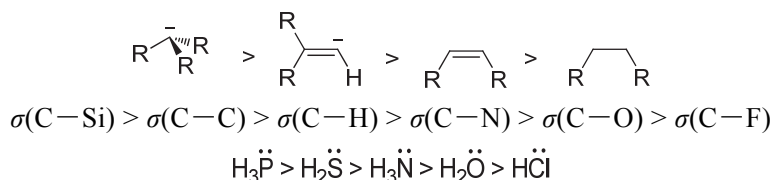
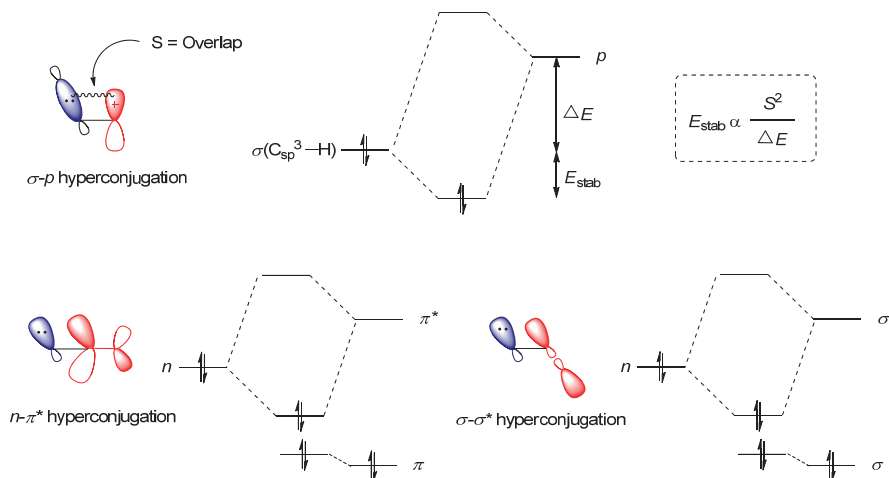


图 6 超共轭效应中的给电子能力

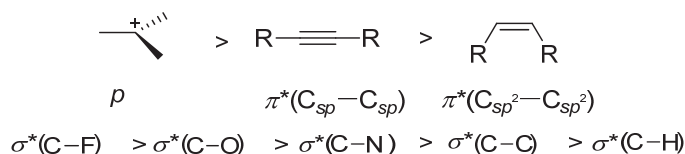


图 7 超共轭效应中的得电子能力

2 超共轭效应在基础有机化学教学中的实例分析

2.1 超共轭效应在烷烃构象分析中的应用

乙烷构象中, 交叉式构象(staggered conformer)比重叠式构象(eclipsed conformer)稳定(图 8a), 直链烷烃的优势构象呈 Zigzag 型。有关这一现象的解释, 人们普遍接受的是在乙烷的重叠式构象中, 存在着空间排斥力(repulsion strain)和静电作用力(electrostatic force) (图 8b)。空间排斥力指的是重叠式构象中相邻基团的体积大小导致的空间位阻(steric hindrance); 静电作用力指的是成键电子对之间的静电排斥, 它将迫使 σ 键发生扭转, 因此静电作用力也称为扭转力(torsional strain)。由于这两个力的存在, 使得乙烷构象中重叠式构象比交叉式构象拥有更高的分子势能, 相差约 $12.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的势能^[1]。

1939 年, Mulliken^[2]提出乙烷交叉式的稳定构象是由于结构中的超共轭效应所导致的; 2001 年, Pophristic 和 Goodman^[3]对乙烷构象进行了理论计算研究, 进一步证明了交叉式构象的相对稳定性主要来自于相邻两个处于反式共平面的 C—H 键之间所产生的中性超共轭效应(图 8c), 文中还提出如果排除超共轭效应, 重叠式构象是优势构象的结论。如图 8d 所示, 若两个相邻的 $\sigma(\text{C}-\text{H})$ 键处于

反式共平面(antiperiplanar)的构象, 一个 σ 成键轨道上的电子对可以有效补充到另一个相邻的、空的 σ^* 反键轨道上去, 反之亦然。超共轭效应的结果使得碳氢键被削弱, 键长增长; 碳碳键拥有更多的双键性质, 键长缩短。同年, Weinhold^[4]结合超共轭效应引起的电子部分离域和碳碳部分双键的特征, 提出乙烷的旋转能垒可以看成 σ 电子的超共轭共振稳定化能, 虽然比 π 电子共轭稳定化能弱, 但和 π 电子引起的共轭效应是一样的重要, 并提出了超共轭效应表示方式(图 8c)。

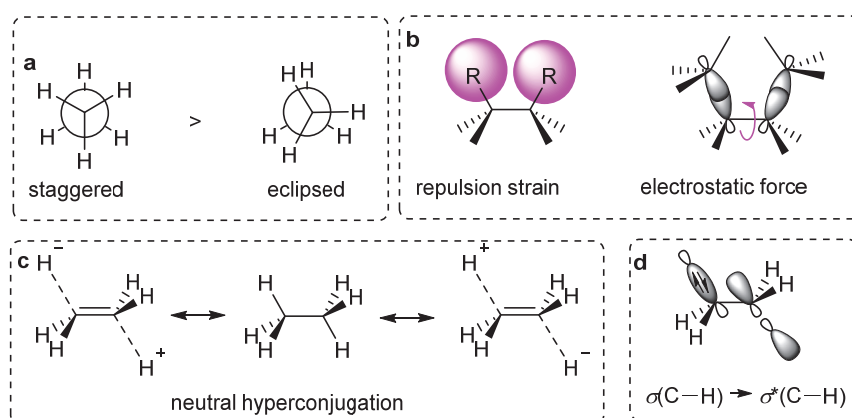


图 8 乙烷构象分析

- a) 交叉式和重叠式相对稳定性; b) 重叠式构象中的空间排斥力和静电排斥力;
c) 交叉式构象中的中性超共轭效应; d) 给体和受体轨道的空间取向

当烷烃相邻碳原子有 X、Y 取代, 且 Y 的电负性大于 X 时, 处于反式共平面的 $\sigma(C_{sp^3}-X)$ 和 $\sigma^*(C_{sp^3}-Y)$ 之间发生有效重叠; X 和 Y 之间的电负性差值越大, 两个轨道能级差别越大, 超共轭效应就越强。如图 9 所示, 在 1,2-二氟乙烷中的邻位交叉式构象(gauche conformer)中, 存在两个 H-C-C-F 的反式共平面, 由于 H 和 F 的电负性差别特别大, 相应地, $\sigma(C_{sp^3}-H)$ 和 $\sigma^*(C_{sp^3}-F)$ 轨道能级差别比较大, 两个较强的超共轭效应抵消了由相邻 C-F 键产生的偶极-偶极相互作用力(即静电作用力), 邻位交叉式比对位交叉式(anti-staggered conformer)稳定 $2.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分子中 C-C 单键旋转能垒为 $25.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[1]。正是由于这个原因, 直链烷烃取 Zigzag 构象, 而氟代直链烷烃取螺旋构象。这种现象称之为烷烃的邻位交叉效应(gauche effect)。对于 1,2-二氯乙烷而言, 由于氯的电负性小, 超共轭效应相对较弱, 静电排斥、空间位阻等因素占主导地位, 导致 1,2-二氯乙烷的对位交叉式构象比邻位交叉式稳定 $5.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 分子中 C-C 单键的旋转能垒为 $41.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[1]。

在二甲氧基甲烷的邻位交叉式中, 一个氧原子孤电子对所占的非键轨道可以和邻位的 $\sigma^*(C-O)$ 轨道发生重叠而产生负超共轭效应, 使得邻位交叉式比对位交叉式更稳定(图 10)。这种现象称之为端基效应(anomeric effect)。

环己烷的椅式构象中有两种 C-H 键, 一种是平伏键(equatorial bond), 另一种是直立键(axial bond)(图 11)。由于相邻直立键的 C-H_{ax} 键能形成有效的中性超共轭效应, 故直立键的 C-H_{ax} 键被弱化, 具有较长的键长, 在 ^{13}C NMR 中则显示有较小的 $^1J_{C-H}$ 的耦合常数值, 即 $^1J_{C-H_{ax}}$ 小于 $^1J_{C-H_{eq}}$, 差值 3.6 Hz, 这一现象称之为 Perlin 效应(Perlin Effect)^[5]。氧杂环己烷中由于处于直立键上的氧孤电子对可以和 $\sigma^*(C-H_{ax})$ 之间产生电子流方向明确的负超共轭效应, 使得 Perlin 效应更为明显, 耦合常数的差值为 11.2 Hz。

孤对电子参与的端基效应在糖的环状结构中非常普遍, 即当糖类化合物成吡喃苷的时候, 倾向

于将烷氧基放在直立键的位置上。如图 12 所示,一个 D-型己醛糖形成甲苷的时候, α -糖苷键(α -form)比 β -糖苷键(β -form)稳定。当甲氧基在平伏键上时,氧原子上的非键轨道 n 和 $\sigma^*(\text{C}-\text{O})$ 轨道之间形成外向型端基效应(exo anomeric effect)的超共轭效应;当甲氧基在直立键上时,结构中存在两种超共轭效应,及内向型端基效应(endo anomeric effect)和外向型端基效应。内向型端基效应远比外向型端基效应作用强,因为环内双键的相对稳定和 $\sigma^*(\text{C}-\text{OCH}_3)$ 的更低能级。所以,当 D-型己醛糖形成甲苷的时候,倾向于将甲氧基放在直立键上,即优先形成 α -糖苷键(α -form)。

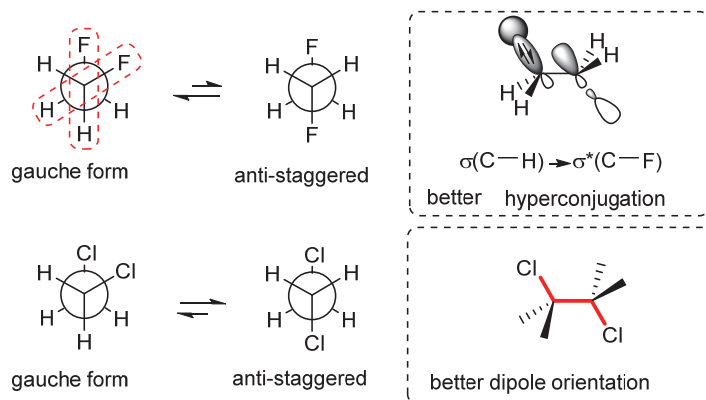


图 9 1,2-二氟乙烷和 1,2-二氯乙烷构象及它们的相对稳定性

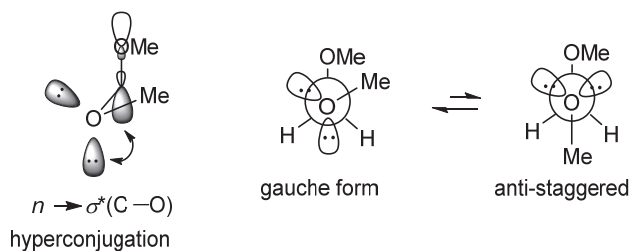


图 10 二甲氧基甲烷构象分子

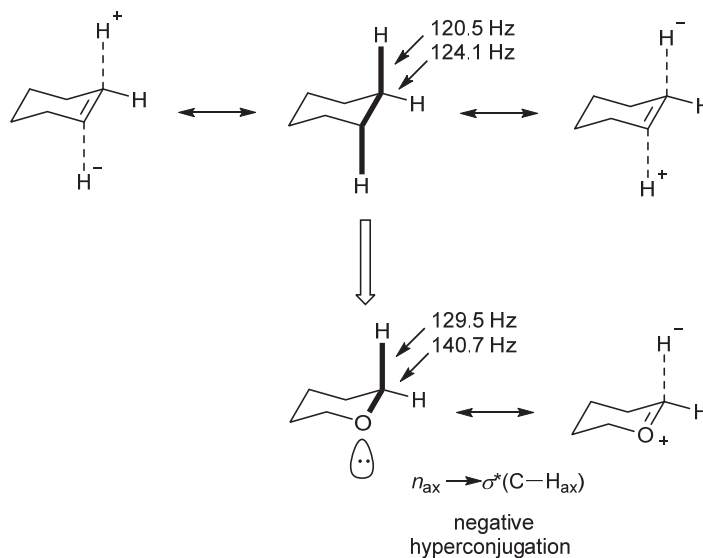


图 11 环己烷和氧杂环己烷中的超共轭效应

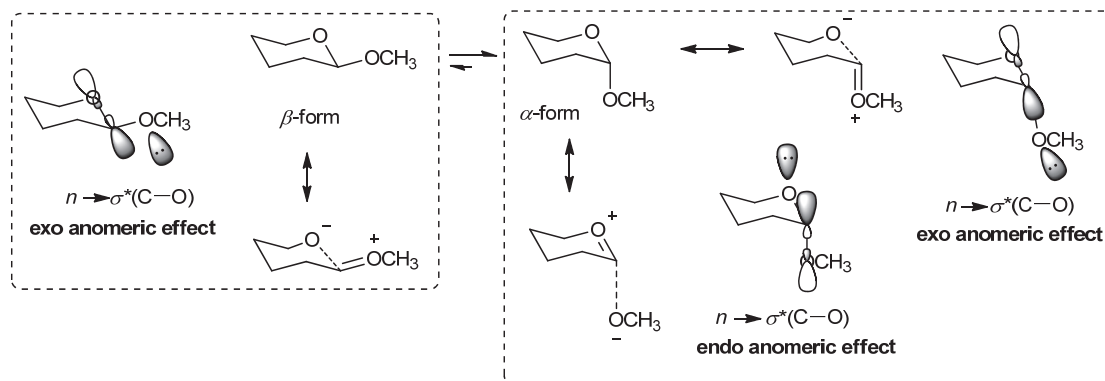


图 12 糖类化合物的端基效应

从以上分析得知，烷烃结构中超共轭效应的强弱除了依赖于轨道的给出电子能力和接受电子能力影响因素之外，还极大地依赖于给体轨道和受体轨道的空间取向。当结构中最优电子给体之轨道和最优电子受体之轨道处于反式共平面的构象关系时，即电子给体轨道和电子受体轨道的二面角为 180° 时，拥有最优的超共轭效应，这一现象称之为主要立体电子效应规则(main stereoelectronic rule)^[5]。

2.2 超共轭效应对碳碳双键/碳氧双键稳定性的贡献

主要立体电子效应规则同样适用于二氟乙烯结构稳定性的分析。1,1-二氟乙烯比 *cis*-1,2-二氟乙烯稳定 $39.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[5]，是因为结构中存在孤对电子参与的端基效应，即氟原子上孤对电子可以分散到 $\sigma^*(\text{C}-\text{F})$ 反键轨道上去(图 13)。*cis*-1,2-二氟乙烯比 *trans*-1,2-二氟乙烯稳定 $5.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，是因为顺式结构中产生起主导超共轭效应的 $\sigma(\text{C}-\text{H})$ 和 $\sigma^*(\text{C}-\text{F})$ 处于反式共平面的空间取向，符合主要立体效应规则。顺式烯烃比反式烯烃更稳定的这种现象也称之为顺式效应(*cis*-effect)。同理，*cis*-1,2-二氯乙烯比 *trans*-1,2-二氯乙烯稳定，但差值变小。随着电负性继续减小，顺、反-1,2-二溴乙烯的结构稳定性差别不大。

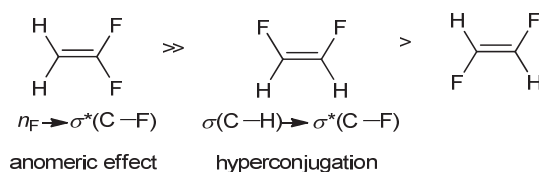


图 13 二氟乙烯的相对稳定性

烯烃的氢化热数据告诉我们，碳碳双键上的取代基越多双键越稳定。如乙烯、丙烯、*trans*-丁-2-烯的氢化热分别为 -136.0 、 -126.8 、 $-114.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[5]，每增加一个甲基将增加 8.4 – $12.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的稳定性。我们可以用邻位 $\text{C}-\text{H}$ 和 $\text{C}=\text{C}$ 双键之间的超共轭效应对这一现象进行解释。

丙烯分子中，当甲基中的一个 $\text{C}-\text{H}$ 键和 $\text{C}=\text{C}$ 重叠时，该构象异构体称为重叠式(eclipsed)；当甲基中的一个 $\text{C}-\text{H}$ 键和邻位烯烃上的 $\text{C}-\text{H}$ 键重叠时，该构象异构体称为等分式(bisected)，重叠式比等分式稳定 $8.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[1]。如图 14 所示，虽然重叠式和等分式中均存在 2 个 $\sigma(\text{C}-\text{H})$ 和 $\pi^*(\text{C}=\text{C})$ 和 2 个 $\pi(\text{C}=\text{C})$ 和 $\sigma^*(\text{C}-\text{H})$ 的超共轭作用，但重叠式中存在的超共轭效应更类似于乙烷的交叉式构象，和等分式相比，具有更强的超共轭效应。当烯烃上取代基增多的时候，这种邻位 $\text{C}-\text{H}$ 键对双键稳定性的贡献也逐渐增多，因此，双键上取代基越多双键越稳定。丙炔中也存在同样的超共轭效应，也正因为如此，丙烷、丙烯和丙炔中 $\text{C}-\text{C}$ 单键的键长分别为 0.153 、 0.151 和 0.147 nm ^[6]。

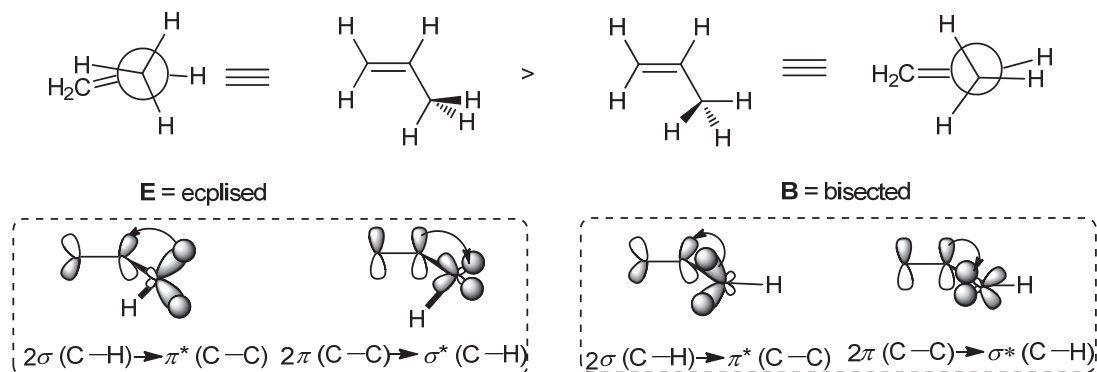


图 14 丙烯构象分析及它们的相对稳定性

当丁-1-烯中的 C_2-C_3 单键旋转的时候, 旋转能垒为 $5.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1]。如图 15 所示, 极限结构由重叠式(**E1** 和 **E2**)和等分式(**B1** 和 **B2**)两类所组成, 重叠式比等分式更稳定; **E2** 和 **B2** 中分别存在烯丙基-1,3-排斥力和烯丙基-1,2-排斥力, 势能比相应的 **E1** 和 **B1** 高。当烯基氢被甲基取代时, 2-甲基丁-1-烯的旋转能垒将增加 $5.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1], 烯丙基-1,2-排斥力变得更加明显。

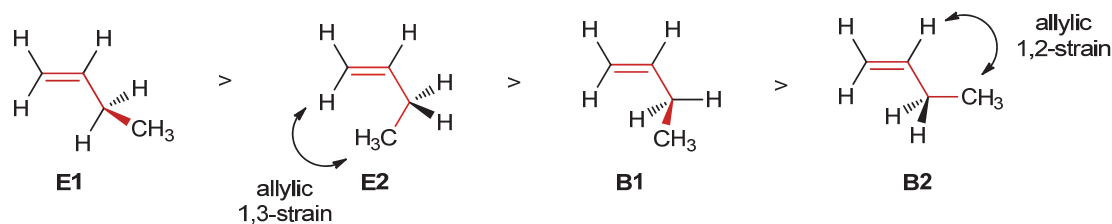


图 15 丁-1-烯构象及它们的相对稳定性

当丁-1,3-二烯结构中的 C_2-C_3 单键自由旋转时, 产生如图 16 所示的四种极限结构, 即单键反式、扭曲式、单键顺式和垂直式, 其旋转能垒为 $24.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [5]。单键反式、扭曲式和单键顺式结构中均存在 $\pi-\pi$ 共轭体系, 比垂直式稳定; 三种结构中由于扭曲式和单键顺式存在 1,4-位氢之间的排斥力, 单键反式最稳定。值得注意的是, 垂直式结构中存在的 $\sigma(C_{sp^2}-C_{sp^2})$ 和 $\pi^*(C=C)$ 、 $\pi(C=C)$ 和 $\sigma^*(C_{sp^2}-C_{sp^2})$ 的超共轭效应作为单键旋转所需能量之补充, 有效降低了单键自由旋转的能垒。

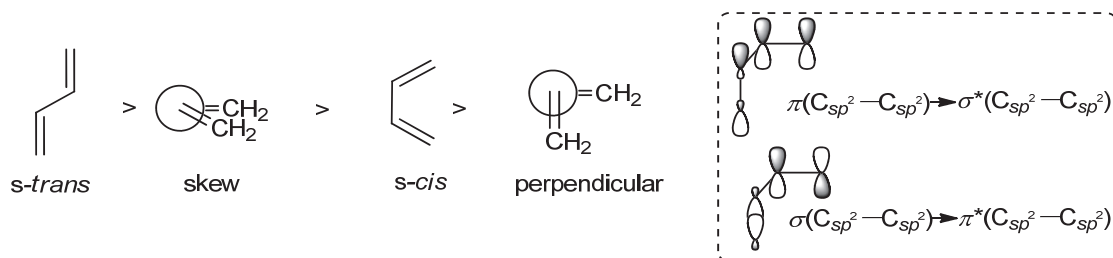


图 16 丁-1,3-二烯构象及它们的相对稳定性

和丙烯相似, 乙醛中碳碳单键的旋转也存在分子势能的变化, 由于结构中用“O”代替了“ CH_2 ”, 体积上少了两个氢原子, 其旋转能垒为 $4.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [1], 比丙烯的旋转能垒小(图 17)。

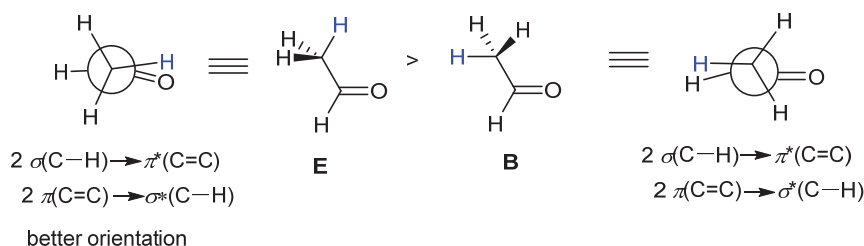


图 17 乙醛构象及相对稳定性

同理, 和丁-1-烯相比, 丙醛的重叠式比等分式稳定(图 18)。由于缺少了图 12 中的烯丙基-1,3-排斥力, 且结构中的一个超共轭效应是由于 $\sigma(\text{C-C})$ 给电子, 所以, **E1** 比 **E2** 更稳定。

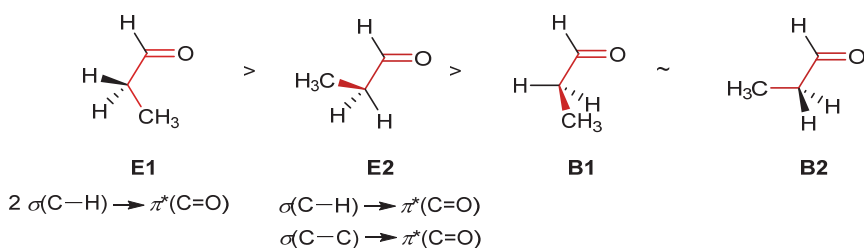


图 18 丙醛构象及相对稳定性

甲酸甲酯中主要的超共轭效应如图 19 所示。在 *s-trans* 构象中, 孤对电子和 $\sigma^*(\text{C-H})$ 的相互作用使得 C-H 键变弱, 反映在 $^1J_{\text{C-H}}$ 的耦合常数具有更小的值^[5]。

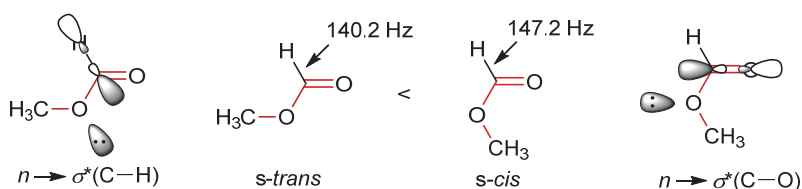


图 19 甲酸甲酯构象及相对稳定性

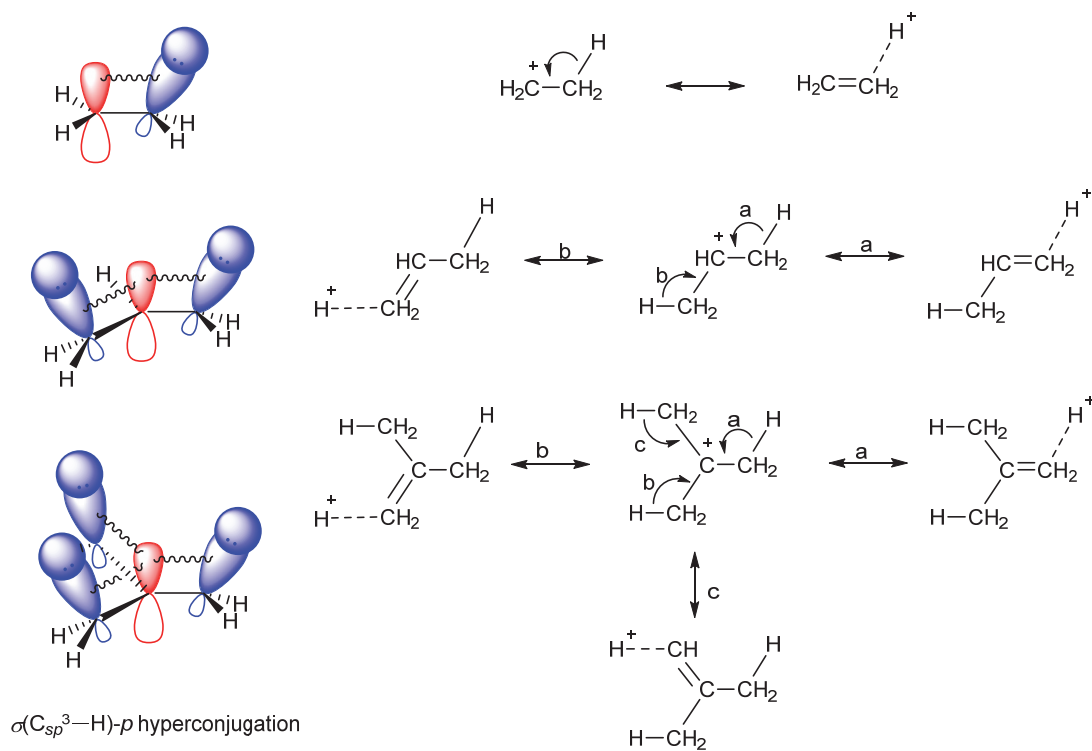
2.3 超共轭效应在解释活泼中间体相对稳定性中的应用

碳正离子是有机合成中的重要中间体, 在它的发展和研究过程中, Meerwein 和 Olah 做了里程碑性的工作。Meerwein 发现了碳正离子和碳正离子的重排, Olah 则给予了碳正离子更长的寿命。碳正离子的相对稳定性可以用气相中 R-H 异裂成 R^+ 和 H^- 的解离能(dissociation energy, DE)进行定量描述, 解离能越小, 碳正离子越稳定。如表 1 所示^[6], C-H 键解离成叔碳正离子、苄基正离子、酰基正离子的解离能相对较小, 说明这些碳正离子相对比较稳定, 而甲基正离子、烯基正离子、苯基正离子则相对不稳定。

苄基正离子、烯丙基正离子的稳定性可以从 $p-\pi$ 共轭得到解释; 乙基碳正离子、异丙基碳正离子和叔丁基碳正离子的相对稳定性, 一方面可以从甲基的诱导给电子(+I), 分散碳的正电荷得到解释; 另一方面可以从甲基的 $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H})$ 轨道和碳正离子空的 p 轨道的部分重叠, 产生超共轭效应得到解释。 $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H})$ 成键轨道和空的 p 轨道部分重叠, 使得 σ 键上的电子能补充到空的 p 轨道上, 从而正电荷得到分散, 结构得到稳定, 如图 20 所示, 碳正离子邻位的甲基越多, 越能分散正电荷而使得碳正离子得以更加稳定。

表 1 气相中 R-H 解离成 R⁺和 H⁻的解离能

R ⁺	$D(R^+ - H^-)/(kJ \cdot mol^{-1})$
CH ₃ ⁺	1316
C ₂ H ₅ ⁺	1158
(CH ₃) ₂ CH ⁺	1043
(CH ₃) ₃ C ⁺	970
C ₆ H ₅ ⁺	1230
H ₂ C=CH ⁺	1200
H ₂ C=CHCH ₂ ⁺	1070
C ₆ H ₅ CH ₂ ⁺	1030
CH ₃ C≡O ⁺	962

图 20 乙基、异丙基碳和叔丁基碳正离子中的 $\sigma(C_{sp^3}-H)-p$ 超共轭效应

邻位 $C_{sp^3}-H$ 键可以通过超共轭效应稳定碳正离子，邻位的 $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 键也可以。如图 21 所示，1-氯双环[2.2.1]庚烷不能和亲卤试剂硝酸银作用，而 1-氯双环[2.2.2]辛烷则具有一定的反应性，其反应活性约是前者的一百万倍^[1]，1-氯金刚烷反应活性则更强。这是因为，在双环[2.2.1]庚烷正离子的结构中，桥头碳正离子的 p 轨道受几何结构的影响不能和邻位的 $C_{sp^3}-H$ 键及 $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 键发生有效超共轭，而在双环[2.2.2]辛烷正离子的结构中，虽然桥头碳正离子的 p 轨道不能和邻位 $C_{sp^3}-H$ 发生有效重叠，但三个邻位 $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 键均可以和空的 p 轨道发生有效重叠， $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 成键轨道上的电子能有效补充到空的 p 轨道上去，产生超共轭效应。金刚烷碳正离子则具有更强的超共轭效应，更好的稳定性，其六氟锑酸盐单晶可以分离得到。和金刚烷结构相比，金刚烷碳正离子中 $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 成键轨道和 p 轨道之间发生的超共轭效应使得金刚烷结构发生变形，给出电子的 $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 单键键长增长至 0.1608 nm，得到电子的 $C_{sp^3}-C_{sp^3}$ 单键键长缩短至 0.1431 nm^[7]。

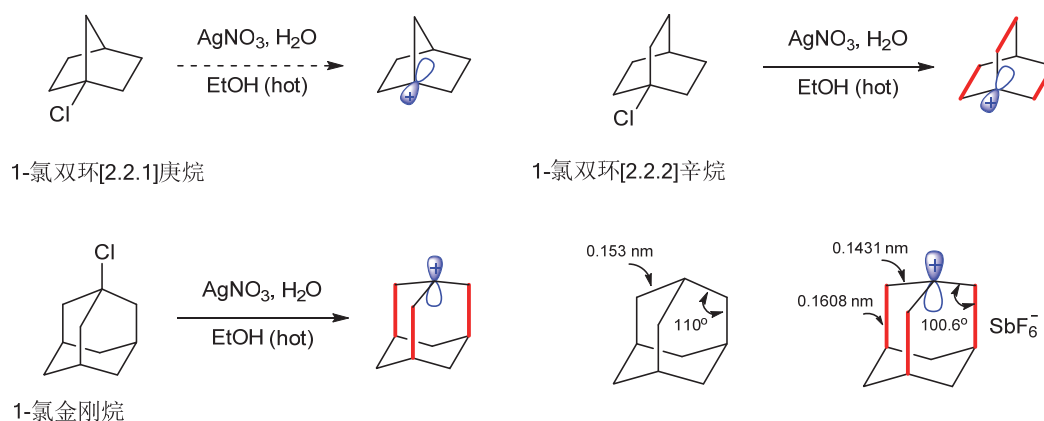


图 21 双环[2.2.2]辛烷基正离子和金刚烷基正离子中 $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3})-p$ 超共轭效应

当碳正离子的 β 位是硅的时候, 如图 22 所示, $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{Si})$ 和 p 轨道之间可以发生轨道的重叠, 产生超共轭效应。一方面, 由于硅的电负性($\text{Si}_{\text{EN}} = 1.9$)比氢的电负性($\text{H}_{\text{EN}} = 2.1$)小, $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{Si})$ 给出电子的能力比 $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H})$ 大; 另一方面, 硅基正离子的体积比质子的体积要大得多, 给出电子后的正电荷能得到更好的分散(基团的尺寸效应), 因此, $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{Si})$ 和 p 轨道之间的超共轭效应要比 $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H})$ 和 p 轨道之间的超共轭效应强得多, 比 $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{C}_{\text{sp}^3})$ 单键给出电子的能力也要强。这种超共轭效应也称为 β -硅基效应。

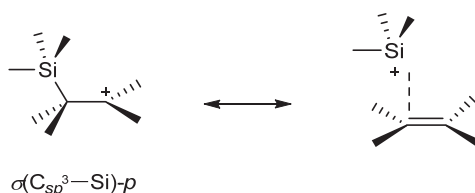


图 22 $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{Si})-p$ 超共轭效应(β -硅基效应)

图 23 所示的平行反应的相对反应速度是 β -硅基效应存在的直接证据^[8]。反应分步进行, 生成碳正离子的一步是决速步骤(rate determining step, RDS)。根据 Hammond 假说, 由于该步骤为吸能步骤, 过渡态为后过渡态, 其结构具有类碳正离子的结构特征, 相对稳定性和碳正离子相对稳定性一致。和 $\sigma(\text{C}-\text{H})$ 相比, $\sigma(\text{C}-\text{Si})$ 是更好的电子给体, 硅基取代的碳正离子具有更好的稳定性, 相关反应具有更低反应活化能, 反应速度是没有硅基取代的 10^{12} 倍。

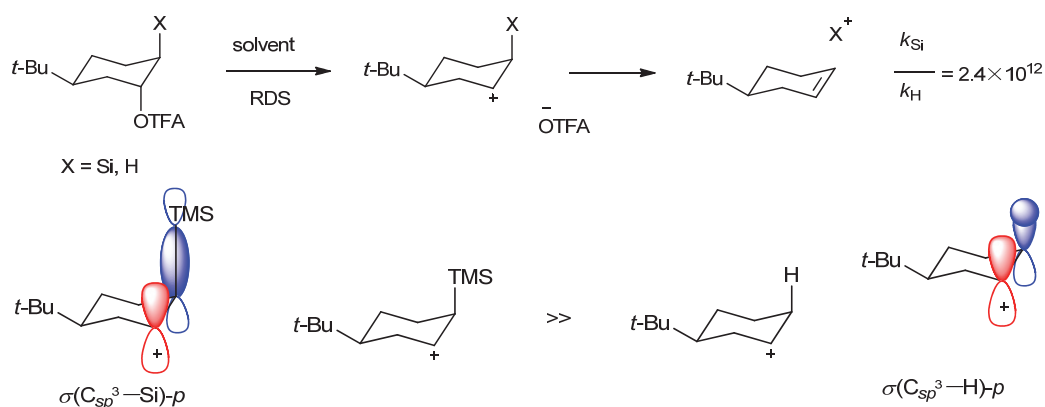


图 23 $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{H})-p$ 和 $\sigma(\text{C}_{\text{sp}^3}-\text{Si})-p$ 超共轭效应之比较

$\sigma(\text{C}_{sp^3}-\text{Si})$ 键的给电子能力, 不仅可以是 β -位, 而且可以是 γ -位、 δ -位, 称之为远程超共轭效应(through bond hyperconjugation, TB hyperconjugation) (图 24)。

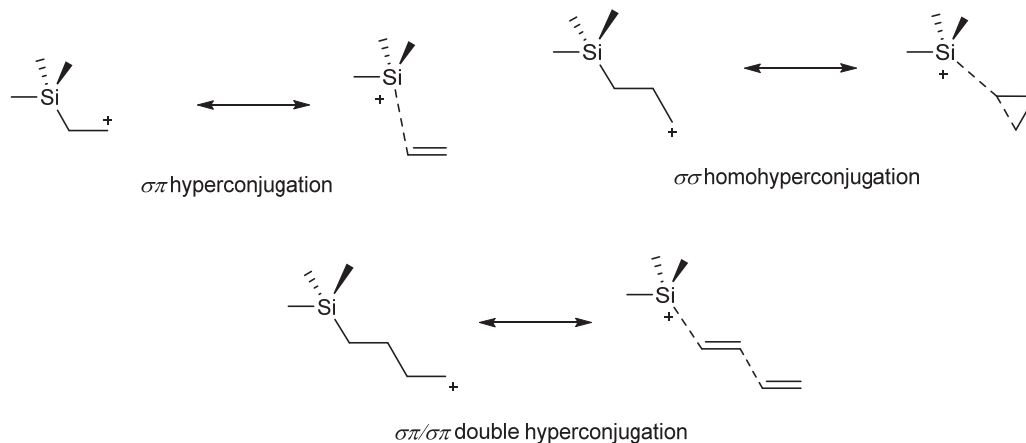


图 24 β -、 γ -和 δ -位的硅基效应(远程超共轭效应)

2004 年, Alabugin 等^[9]用 4-取代环己基碳正离子的相对稳定性定性定量描述了单键的给电子能力。当 p 轨道由直立键变为平伏键时, 4-取代环己基碳正离子的双超共轭效应(double hyperconjugation)开启, 结构得到稳定(图 25)。其能量差值($\Delta\text{SE}_{\text{eq-ax}}$)越大, 表明 $\text{C}-\text{X}$ 单键的给电子能力越强。

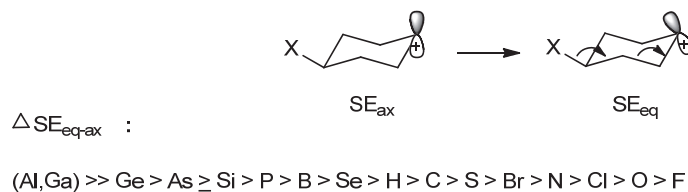


图 25 4-取代环己基碳正离子的相对稳定性

由表 1 可知, 苯基碳正离子的不稳定性仅次于甲基碳正离子, 属于非常不稳定的碳正离子。苯基碳正离子结构如图 26 所示。一方面, 受键角的影响, 邻位 $\sigma(\text{C}_{sp^2}-\text{H})$ 键和空的 sp^2 轨道之间重叠程度很小; 另一方面, sp^2 杂化碳原子的电负性比 sp^3 杂化碳原子的电负性大, $\text{C}_{sp^2}-\text{H}$ 成键轨道上的电子和 $\text{C}_{sp^3}-\text{H}$ 键相比不容易给出去, 从而电荷得不到有效分散, 苯基碳正离子相对不稳定。当苯基碳正离子的邻位是硅基的时候, 由于硅的电负性比氢小, $\sigma(\text{C}_{sp^2}-\text{Si})$ 键给电子的能力较强, 弥补了结构中键角和碳杂化类型带来的缺陷, 存在一定的超共轭效应, 电荷得到分散, 结构得到稳定。

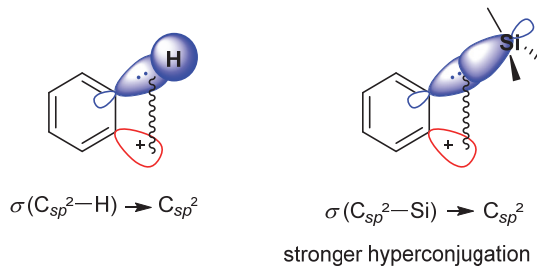


图 26 邻三甲基硅基对苯基碳正离子的稳定化作用

2017 年, Nelson 报道了 2-三甲基硅基苯基正离子的产生及捕获^[10]。如图 27 所示的碳硼烷阴离子 $[\text{HCB}_{11}\text{Cl}_{11}]^-$ 是一个十二面体,十二面体的顶角由一个 CH 和十一个硼原子组成,每个硼原子上均连有氯,其共轭酸是能结晶分离的最强质子酸,能质子化苯^[11]。在它的三苯基甲基盐和三乙基硅烷共同催化下,2-三甲基硅基氟苯可以和苯反应得到联苯。

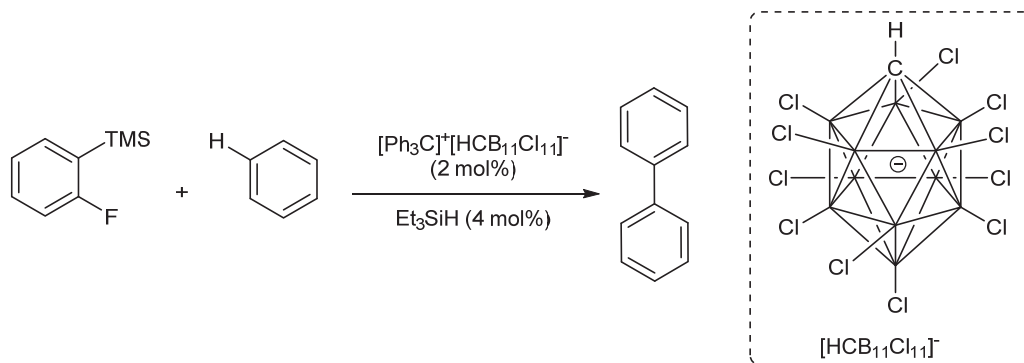


图 27 联苯的制备

mol%为摩尔百分比

联苯生成的可能机理如图 28 所示。三苯基甲基碳正离子夺得三乙基硅烷中的负氢生成三乙基硅基正离子(A),继而和 2-三甲基硅基氟苯作用产生 2-三甲基硅基苯基正离子(B)。两个因素的协同作用稳定了这一碳正离子:一是邻位 $\text{C}_{sp^2}-\text{Si}$ 键和空的 C_{sp^2} 轨道间的超共轭作用,另一个是特别稳定的超大阴离子的存在使得游离碳正离子形成成为可能。随后,苯基碳正离子被另一个苯环上的 $\text{C}_{sp^2}-\text{H}$ 键捕获得到新的苯鎓正离子(C),生成的碳正离子(C)拥有大的离域共轭体系及更好的超共轭效应,比 B 更加稳定。最后, C 解离成产物联苯和三甲基硅基正离子(D), D 进入下一个催化循环。

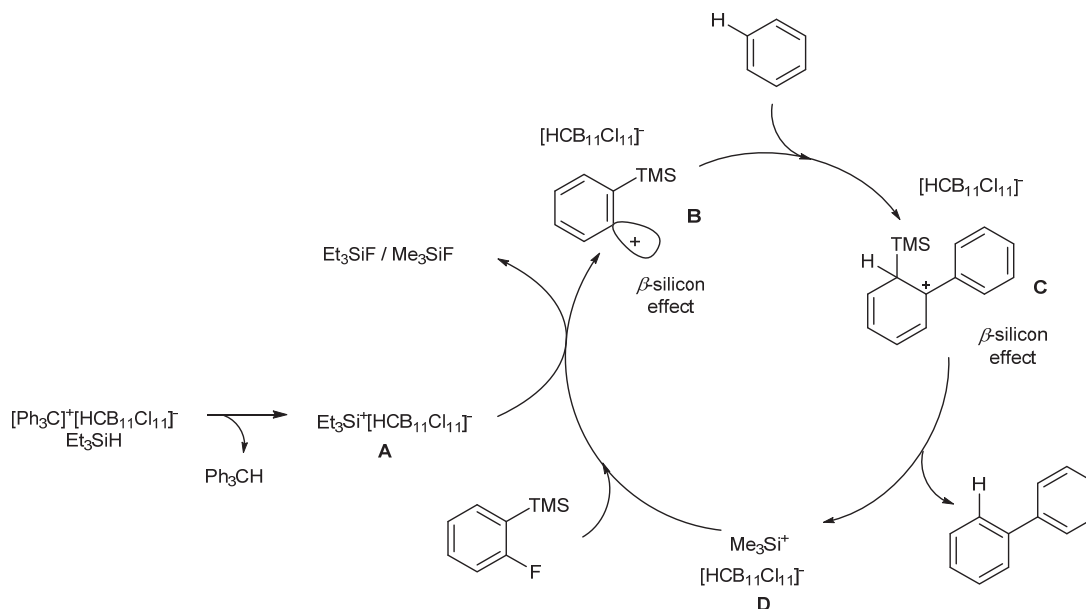


图 28 邻三甲基硅基苯基正离子(B)的形成及捕获

$\sigma(\text{C}_{sp^3}-\text{Si})$ 键参与的超共轭效应不仅可以解释 β -位碳正离子的相对稳定性,而且可以解释 β -位自由基的相对稳定性。三氯丙基硅烷的自由基氯代反应产物比例为 1:3.5:3.1,表明 β -位的 $\text{C}_{sp^3}-\text{H}$

键最活泼，其形成的自由基最稳定，其次是 γ -位(图 29)^[12]。在后续的水解反应中， β -硅基取代的氯代烃可以发生亲核取代，进一步证实了 β -硅基碳正离子较 α -硅基/ γ -硅基碳正离子稳定， β -硅基效应使得自由基反应和水解反应均具有一定的区域选择性。

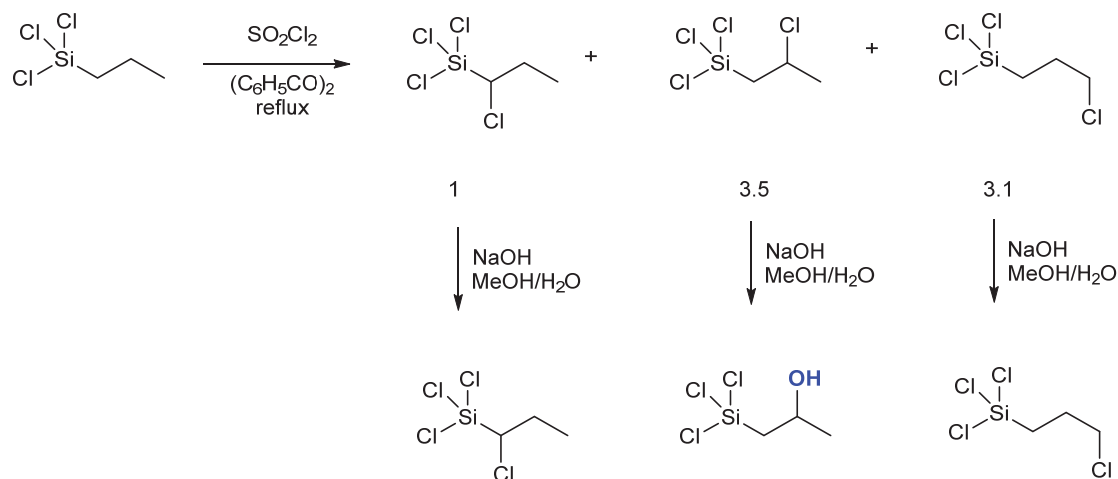


图 29 β -硅基碳自由基的相对稳定性

一般而言，自由基的相对稳定性可以从键解离能(BDE)进行推断。如下所示，甲烷、乙烷、丙烷和 2-甲基丙烷中的 C—H 均裂能(BDE)逐渐降低，甲基、乙基、异丙基、叔丁基自由基的稳定性则逐渐增大(图 30)。这是因为，自由基结构中，自由基邻位 C—H 越多， $\sigma(\text{C—H})$ 和 n 之间的超共轭效应越多，结构越稳定。

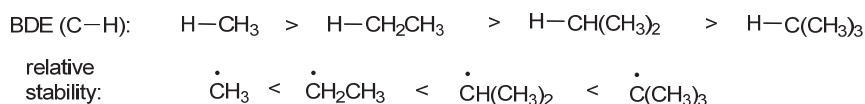


图 30 烷基自由基的相对稳定性

然而，当上述烷烃的 C—H 键换成 C—F 键时，氟甲烷、氟乙烷、2-氟丙烷和 2-氟-2-甲基丙烷中 C—F 键的 BDE 逐渐增加(图 31)。这是因为氟代烃中 $\sigma(\text{C—H})$ 和 $\sigma^*(\text{C—F})$ 的超共轭效应使氟代烃的结构得到稳定，更不容易发生 C—F 键的解离。换句话说，烷烃分子中，超共轭效应对自由基结构稳定性的贡献比对烷烃结构稳定性的贡献大；而氟代烃中，超共轭效应对氟代烷烃结构稳定性的贡献比对自由基结构稳定性的贡献大。

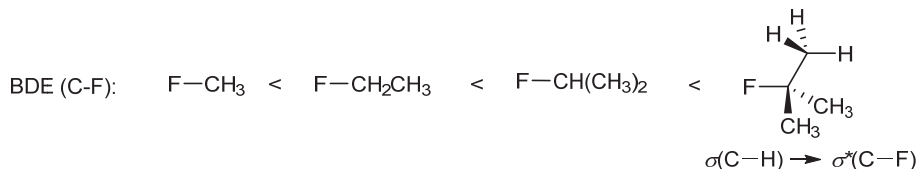


图 31 氟代烃中 C—F 键的键解离能

综上所述，如同取代基效应一样，超共轭效应在有机化合物的结构稳定性和相对反应性中扮演着非常重要的角色，渗透在基础有机化学教学中。加强这方面的讲解，有利于学生从轨道能级和轨道方向性的角度理解有机反应之本质，合理假设有机反应之机理，挑战复杂有机分子之合成。

参 考 文 献

- [1] Reusch, W. Virtual Textbook of Organic Chemistry. [2019-12-20]. <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/intro1.htm>.
- [2] Mulliken, R. S. *J. Chem. Phys.* **1939**, 7, 339.
- [3] Pophristic, V.; Goodman, L. *Nature* **2001**, 411, 565.
- [4] Weinhold, F. *Nature* **2001**, 411, 539.
- [5] a) Alabugin, I. V.; Gomes, G. dos P.; Abdo, M. A. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2019**, 9, e1389.
b) Alabugin, I. V.; Gilmore, K. M.; Peterson, P. W. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, 1, 109.
- [6] Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed.; A Wiley-Interscience Publication: New York, 2001; pp. 20, 224.
- [7] Laute, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1986**, 25, 349.
- [8] Lambert, J. B.; Zhao, Y.; Emblidge, R. W.; Salvador, L. A.; Liu, X.; So, J. -H.; Chelius, E. C. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 183.
- [9] Alabugin, I. V.; Manoharan, M. *J. Org. Chem.* **2004**, 69, 9011.
- [10] Shoa, B.; Bagdasarian, A. L.; Nelson, H. M. *Science* **2017**, 355, 1403.
- [11] a) Stoyanov, E. S.; Hoffmann, S. P.; Juhasz, M.; Reed, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 3160.
b) Körbe, S.; Schreiber, P. J.; Michl, J. *Chem. Rev.* **2006**, 106, 5208.
- [12] a) Whitmore, F. C.; Sommer, L. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 481.
b) Sommer, L. H.; Whitmore, F. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 485.