

## 超共轭效应对乙烷、肼和过氧化氢的稳定性和稳定构象的影响

许家喜<sup>1,\*</sup>, 麻远<sup>2</sup>

<sup>1</sup>北京化工大学化学学院, 北京 100029

<sup>2</sup>清华大学化学系, 北京 100084

**摘要:** 乙烷、肼与过氧化氢分别是同周期元素与氢组成的、结构相似的三种物质, 但它们的稳定性却依次明显减弱, 且稳定构象也不相似, 现行教材中没有很好地解释造成它们稳定性和稳定构象不同的原因。本文通过分析 $n-\sigma^*$ 的超共轭效应为这三种物质稳定性的变化规律提供了一种可能的解释, 同时, 也解释了肼和过氧化氢不以对位交叉构象存在的原因。将超共轭效应拓展到解释无机物稳定性和稳定构象上。

**关键词:** 乙烷; 肼; 过氧化氢; 稳定性; 构象; 超共轭效应

**中图分类号:** G64; O624

## Influence of Hyperconjugation on the Stability and Stable Conformation of Ethane, Hydrazine, and Hydrogen Peroxide

Jiayi Xu<sup>1,\*</sup>, Yuan Ma<sup>2</sup>

<sup>1</sup> College of Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China.

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084, China.

**Abstract:** Ethane, hydrazine, and hydrogen peroxide are three structurally similar substances composed of the elements from the same period with hydrogen, respectively. However, their stability significantly decreases in a sequential manner, and their stable conformations are also dissimilar. These differences have not been explained adequately in the current textbooks. This article provides a possible explanation for the variation in stability among these substances by analyzing their  $n-\sigma^*$  hyperconjugation. Additionally, it elucidates the absence of *anti*-conformation in hydrazine and hydrogen peroxide. The hyperconjugation theory is extended to illustrate and to discuss stability and stable conformation of inorganic compounds.

**Key Words:** Ethane; Hydrazine; Hydrogen peroxide; Stability; Conformation; Hyperconjugation

超共轭效应已广泛用于解释有机化合物的构象及有机反应中间体的稳定性<sup>[1]</sup>。如1,2-二氟乙烷以邻位交叉构象存在就是由于 $\sigma_{C-H}-\sigma_{C-F}^*$ 键的超共轭效应主导, 而糖类化合物中的异头碳效应则是由于 $n-\sigma_{C-X}^*$  ( $X = F, Cl, OR$ )键的超共轭效应引起的。一级、二级和三级碳正离子和自由基的稳定性依次增加是由于 $\sigma_{C-H}-p$ 超共轭效应的依次增多<sup>[2]</sup>。乙烷、肼与过氧化氢是由同周期元素碳、氮、氧分别与氢结合组成的、结构相似的三种物质, 但是, 它们的稳定性却依次减弱, 稳定构象也不相似。乙烷以交叉构象为稳定构象<sup>[2]</sup>, 而肼和过氧化氢却不是以对位交叉构象为稳定构象<sup>[3]</sup>。现行教材中对它们稳定性和稳定构象的差别都没有给出很好的解释。本文通过分析不同1,2-二卤乙烷的稳定构象入手,

收稿: 2024-02-23; 录用: 2024-04-03; 网络发表: 2024-04-24

\*通讯作者, Email: jxxu@mail.buct.edu.cn

基金资助: 《有机化学》和《中级有机化学》一流课程建设项目

进而分析肼和过氧化氢中的 $n-\sigma^*$ 超共轭效应，为乙烷、肼与过氧化氢这三种物质稳定性的变化提供了一种可能的解释，同时，也解释了肼和过氧化氢不以对位交叉构象存在的原因，将超共轭效应拓展到解释无机物的稳定性和稳定构象上。

## 1 1,2-二卤乙烷的构象

早期，人们分析有机化合物构象的稳定性或者主要存在形式时，主要通过分析空间位阻来进行。自从发现1,2-二氟乙烷以邻位交叉构象存在，以及糖类化合物中存在异头碳上取代基处于直立键构象稳定的异头碳效应以后，开始考虑电子效应对不同构象稳定性的影响<sup>[1]</sup>。研究发现1,2-二氟乙烷的邻位交叉构象稳定是由于存在 $\sigma_{C-H}-\sigma_{C-F}^*$ 键的超共轭效应。氟原子半径较小，在1,2-二氟乙烷中，其位阻效应不起主导作用，超共轭电子效应起主导作用。由于F的电负性比H大， $\sigma_{C-F}^*$ 键是比 $\sigma_{C-H}^*$ 键更好的电子受体，而 $\sigma_{C-H}$ 键是较 $\sigma_{C-F}$ 键更好的电子给体。在对位交叉构象中，存在两组较弱的 $\sigma_{C-F}-\sigma_{C-F}^*$ 超共轭效应和四组普通的 $\sigma_{C-H}-\sigma_{C-H}^*$ 超共轭效应，对该构象没有很强的稳定作用。而在邻位交叉构象中，存在较强的 $\sigma_{C-H}-\sigma_{C-F}^*$ 超共轭效应、普通的 $\sigma_{C-H}-\sigma_{C-H}^*$ 超共轭效应和较弱的 $\sigma_{C-F}-\sigma_{C-H}^*$ 超共轭效应各两组，其中两组较强的 $\sigma_{C-H}-\sigma_{C-F}^*$ 超共轭效应对稳定该构象起主导作用。因此，1,2-二氟乙烷以邻位交叉构象存在。旋转势能分析表明，1,2-二氯乙烷和1,2-二溴乙烷由于氯和溴原子的半径都比较大，且由于氯和溴的电负性都比氟小，与 $\sigma_{C-F}^*$ 相比， $\sigma_{C-Cl}^*$ 和 $\sigma_{C-Br}^*$ 都是较弱的电子受体，它们与 $\sigma_{C-H}$ 键形成的超共轭效应不强。因此，在1,2-二氯乙烷和1,2-二溴乙烷中，空间位阻起主要作用，它们都是以对位交叉构象为主要存在形式<sup>[4]</sup> (图1)。空间位阻和超共轭效应综合作用的结果决定乙烷衍生物的稳定构象存在形式。

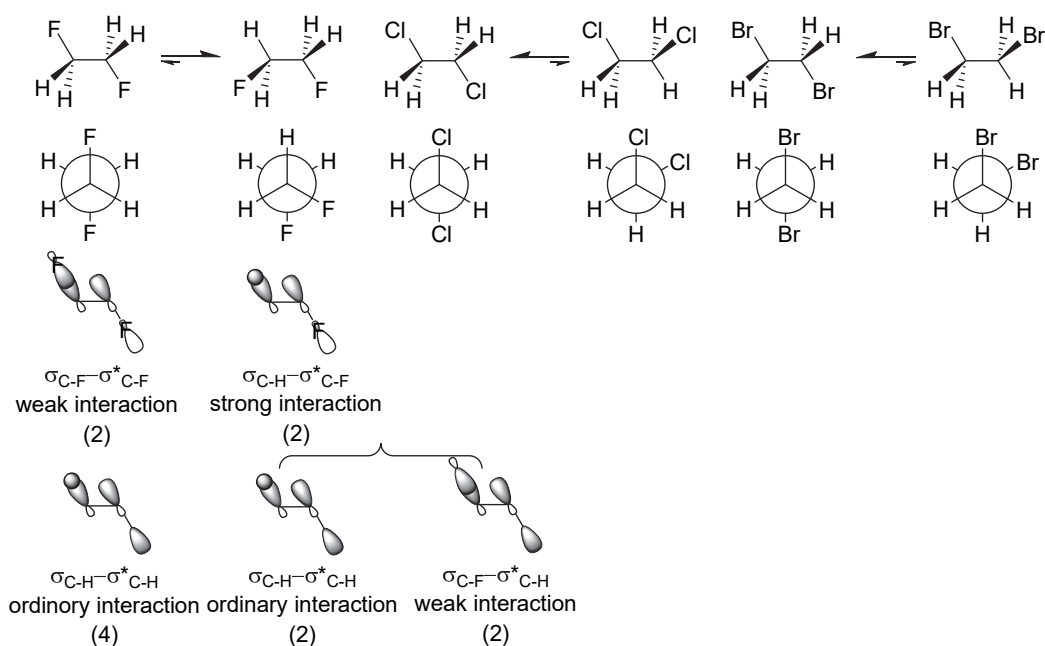


图1 1,2-二卤乙烷的构象

## 2 乙烷、肼与过氧化氢的稳定性与稳定构象

乙烷的构象虽然简单，但导致其稳定构象的主要因素也争论了多年<sup>[5,6]</sup>。量子化学计算表明在其交叉构象中存在重叠较好的反式 $\sigma_{C-H}-\sigma_{C-H}^*$ 超共轭效应，对稳定该构象有利；而在其重叠式构象中，顺式的 $\sigma_{C-H}-\sigma_{C-H}^*$ 超共轭效应重叠较弱，不利于该构象稳定。鉴于氢原子比较小，因此，提出是反式 $\sigma_{C-H}-\sigma_{C-H}^*$ 超共轭效应，而非空间位阻，决定了乙烷的稳定构象是交叉构象<sup>[5]</sup>。随后的进一步研究又

表明, 决定乙烷的稳定构象为交叉式构象的主要因素还是空间位阻, 超共轭效应对交叉式构象只起了次要作用<sup>[6]</sup>, 但二者对稳定构象的作用结果是一致的。因为 $\sigma_{\text{C-H}}$ 是较好的电子给体, 但是 $\sigma_{\text{C-H}}^*$ 并不是较好的电子受体, 导致 $\sigma_{\text{C-H}}-\sigma_{\text{C-H}}^*$ 超共轭效应不是乙烷交叉式构象的主要控制因素<sup>[6]</sup>。虽然到底是空间位阻还是超共轭效应对乙烷的交叉构象起主要作用仍在争论中<sup>[7]</sup>, 在乙烷的交叉构象中, 存在6组 $\sigma_{\text{C-H}}-\sigma_{\text{C-H}}^*$ 超共轭效应, 增加了该C—C键的键级, 因此C—C键比较强, 其键能也就较大。

肼具有较大的偶极矩( $\mu = 5.8 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ , 1.75 D), 表明其不是以对称性较高的对位交叉构象存在, 而是以邻位交叉构象存在<sup>[3]</sup>。由于与 $\sigma_{\text{N-H}}$ 轨道相比, 具有孤对电子的 $n$ 轨道是更好的电子给体, 而在邻位交叉构象中, 存在两组较弱的 $\sigma_{\text{N-H}}-\sigma_{\text{N-H}}^*$ 超共轭效应和两组较强的 $n-\sigma_{\text{N-H}}^*$ 超共轭效应, 在对位交叉构象中, 仅存在四组较弱的 $\sigma_{\text{N-H}}-\sigma_{\text{N-H}}^*$ 超共轭效应, 因此, 肼的邻位交叉构象比较稳定。相似地, 过氧化氢的偶极矩为( $\mu = 5.2 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ , 1.57 D)。在过氧化氢中, 具有孤对电子的 $n$ 轨道是比 $\sigma_{\text{O-H}}$ 轨道更好的电子给体, 过氧化氢在邻位交叉构象中存在两组较强的 $n-\sigma_{\text{O-H}}^*$ 超共轭效应, 而在对位交叉构象中, 仅存在两组较弱的 $\sigma_{\text{O-H}}-\sigma_{\text{O-H}}^*$ 超共轭效应, 因此, 再结合孤对电子的排斥作用, 过氧化氢是接近邻位交叉构象比较稳定<sup>[3]</sup>。构成乙烷、肼和过氧化氢中C—C键、N—N键和O—O键的 $\sigma$ 键都是由 $2s$ 和 $2p$ 形成的 $sp^3$ 杂化轨道, 它们具有相似的成键性能, 且碳(77 pm)、氮(70 pm)、氧(66 pm)原子的共价半径依次减小<sup>[8]</sup>, 它们理应重叠得越来越好, 形成的 $\sigma$ 键似乎应该越来越稳定。然而, 事实却相反, 乙烷、肼和过氧化氢的稳定性依次降低。结构决定性质, 它们的稳定性必定受组成它们的原子的影响, 原子外层电子的数目就是影响它们不同稳定性的重要因素之一。成键后, 碳原子无孤对电子, 氮原子有一对, 氧原子有两对。肼的稳定构象存在两组较弱的 $\sigma_{\text{N-H}}-\sigma_{\text{N-H}}^*$ 超共轭效应和两组较强的 $n-\sigma_{\text{N-H}}^*$ 超共轭效应, 过氧化氢的稳定构象中仅存在两组较强的 $n-\sigma_{\text{O-H}}^*$ 超共轭效应。超共轭效应可以增加连接其 $\sigma$ 键的键级, 从而增加该键的强度, 即稳定性和键能。因此, 肼中N—N键的键能比乙烷中C—C键的小, 比过氧化氢中O—O键的大(图2)。通过超共轭效应可以为乙烷、肼与过氧化氢的稳定性与稳定构象提供一种比较合理的解释和说明。通过孤电子对的排斥来解释肼和过氧化氢的不稳定性, 不如通过超共轭效应来解释乙烷、肼和过氧化氢的超共轭效应依次减少, 导致稳定性降低合理。也欢迎各位同行就此问题展开讨论和质疑, 通过分析和讨论, 给出更合理的解释。

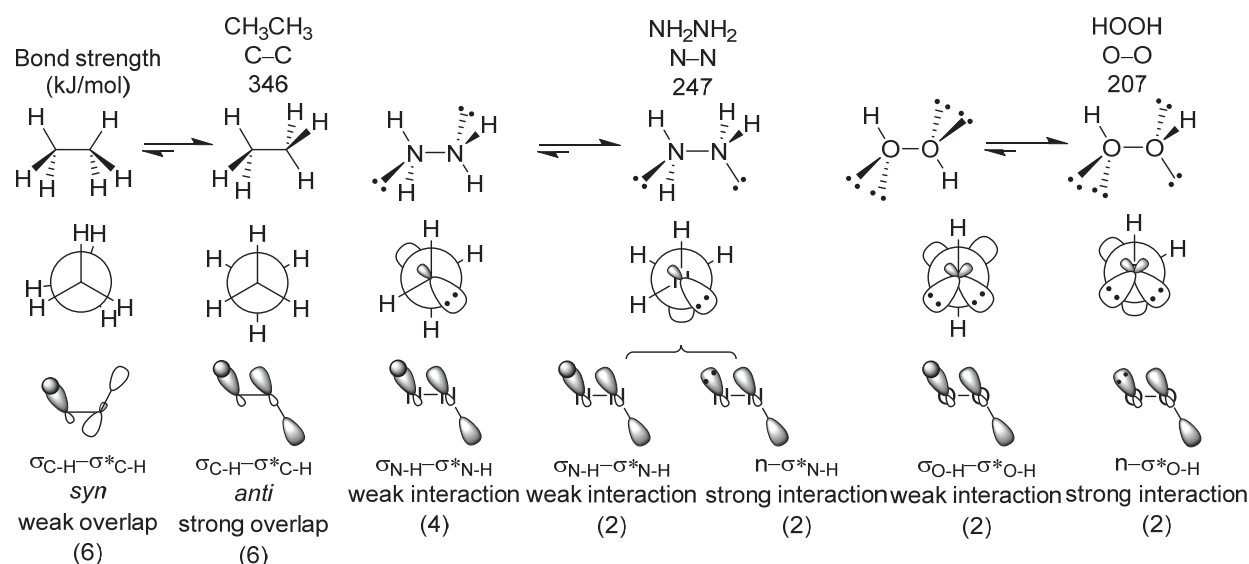


图2 乙烷、肼与过氧化氢的稳定性与稳定构象

### 3 结语

超共轭效应是有机化学中的一类主要电子效应, 反键轨道参与的超共轭效应也称为立体电子效

应, 不仅可用于分析和解释有机物构象和中间体的稳定性<sup>[1,2]</sup>, 还可以用来分析反应的化学和立体选择性<sup>[9-13]</sup>。本文通过分析肼和过氧化氢中的 $n-\sigma^*$ 超共轭效应阐述和解释了乙烷、肼和过氧化氢这三种由同一周期不同主族元素分别与氢组成的物质稳定性的变化规律, 同时, 也解释了肼和过氧化氢不以对位交叉构象存在的原因, 将超共轭效应拓展到了解释无机物稳定性和稳定构象上, 为肼和过氧化氢不如乙烷稳定的原因, 提供了一种可能的解释。

### 参 考 文 献

- [1] Lewis, D. E. *Advanced Organic Chemistry*; Oxford University Press: Oxford, UK, 2016.
- [2] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2017.
- [3] 宋天佑, 徐家宁, 程功臻, 王莉. 无机化学. 第3版. 北京: 北京大学出版社, 2015.
- [4] Nori-Shargh, D.; Boggs, J. E. *Struct. Chem.* **2011**, 22 (2), 253.
- [5] Pophristic, V.; Goodman, L. *Nature* **2001**, 411 (6837), 565.
- [6] Mo, Y. R.; Wu, W.; Song, L. C.; Lin, M. H.; Zhang, Q.; Gao, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (15), 1986.
- [7] 凌皓博, 赵佩铤, 俞寿云. 大学化学, **2024**, 39 (1), 325.
- [8] 安斯林, 多尔蒂, 著. 现代物理有机化学. 计国桢, 等译. 北京: 高等教育出版社, 2009: 24.
- [9] 许薇, 许家喜. 大学化学, **2016**, 31 (8), 60.
- [10] 许家喜, 麻远. 化学教育, **2022**, 43 (24), 115.
- [11] 许家喜, 麻远. 化学教育, **2024**, 45 (4), 121.
- [12] Wang, J. D.; Li, P. F.; Yang, Z. H.; Chen, N.; Xu, J. X. *Tetrahedron* **2016**, 72 (3), 370.
- [13] Yuan, X.; Ke, X.; Xu, J. X. *Org. Lett.* **2022**, 24 (49), 9141.