

文章编号 :1007-649X(2001)01-0014-04

论电子和空间效应对有机物性质和反应的影响

章亚东,王自健,高晓蕾

(郑州工业大学化工学院 河南 郑州 450002)

摘 要 :对有机物分子或中间体内原子或基团间的电子效应 即诱导效应、共轭效应、超共轭效应 ,以及空间效应进行了研究和分析 ,重点探讨了上述效应对有机物或中间体稳定性 ,以及对亲电、亲核和自由基等类型反应取向的影响 ,结果表明 :电子效应对有机物或中间体稳定性及反应活性有较重要的影响 ,空间效应亦有重要的影响 ,有时甚至是主要的影响因素。

关键词 :电子效应 ;空间效应 ;有机物性质 ;反应

中图分类号 :TQ 201 文献标识码 :A

有机物在进行化学反应时 ,决定其反应取向最主要的因素是反应物自身结构。“结构决定性”指的就是反应物有什么样的结构就会具有什么样的反应活性 ,就会发生什么样的反应 ,有机物性质及反应活性与其结构存在着本质联系 ,因此通过对有机物的结构研究 ,就不难掌握有机物的性质 ,从而预测其反应活性。本文重点讨论电子效应和空间效应对有机物性质及反应活性的影响。

1 电子效应

有机化合物的反应与其分子内共价键上电子云的分布状态也即共价键的极性有关。共价键的极性传递所表现的分子中原子之间的相互影响一般称为电子效应。它包括诱导、共轭和超共轭效应 3 种 ,其影响顺序为 :共轭效应 > 超共轭效应 > 诱导效应^[1]。

1.1 诱导效应

分子内原子或基团因电负性不同而产生的吸引或排斥电子的静电作用即为诱导效应(inductive effects) ,常用 I 表示。吸供电子的诱导效应分别为 $-I$ 和 $+I$ 效应。 I 效应只涉及电子云分布状况及键的极性的改变 ,一般不引起整个电荷的转移、价态的变化。其强弱随距离增加而减弱 ,一般经过 3 个原子以后 I 效应已经很弱。 I 效应不仅可以沿 σ 键链传递 ,也可以通过 π 键传递。 I 效应的强度主要取决于官能团中心原子相对电负性的大小。

在反应过程中 ,当进攻试剂接近反应物分子

时 ,因外界电场的影响 ,会使共价键上电子云分布发生改变 ,极性发生变化 ,这便是动态 I 效应。在化学反应过程中动态因素往往起着主导作用。

1.2 共轭效应

在单双键(叁键)交替排列或具有未共用电子对的原子与双键(叁键)直接相连的体系中 ,电子云不再定域在成键原子之间 ,每个成键电子不仅受到成键原子的原子核的作用 ,而且也受分子中其它原子核的作用 ,电子发生离域 ,这种由于电子离域 ,使键长平均化 ,使体系能量降低的特殊结构体系被称为共轭体系 ,该体系内原子之间强烈相互作用的电子效应即称为共轭效应(conjugative effects) ,亦称为 C 效应。

C 效应的传递是靠电子离域进行的 ,一个共轭体系不论有多大 ,距离有多远 ,其影响强度是不变的。共轭链愈长 ,电子离域往往愈充分 ,体系能量愈低愈稳定 ,键长平均化的趋势也愈大。

1.3 超共轭效应

除了 $\pi-\pi$ 和 $p-\pi$ 典型的共轭体系外 ,有些 σ 键和 π 键 , σ 键和 p 轨道 ,甚至 σ 键和 σ 键之间也显示一定程度的离域现象 ,而组成特殊的共轭体系 ,一般称为超共轭(hyperconjugation)体系 ,如 $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$, $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 等体系中存在超共轭效应 ,其中前者为 $\sigma-\pi$ 超共轭体系 ,后两者为 $\sigma-p$ 超共轭体系。超共轭效应的强弱与 α 位 $\text{C}-\text{H}\sigma$ 键的数目成正比 ,这种 σ 键愈多 ,超共轭效应就愈显著 ,并使体系稳定性增加。

收稿日期 2000-11-12 ;修订日期 2001-01-05

作者简介 :章亚东 (1965-) 男 ,河南省正阳县人 ,郑州工业大学副教授 ,博士研究生 ,主要从事精细化工领域理论和工程数据方面的研究。

2 电子效应的影响

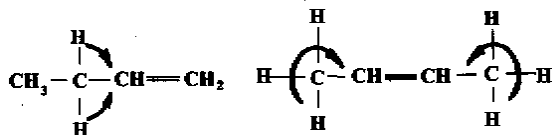
电子效应是主要的结构效应,对有机物结构有重要影响.现从以下几方面探讨电子效应对有机物或中间体结构稳定性和反应活性的影响.

2.1 对有机物或中间体结构稳定性的影响

在有机化学的学习过程中,常会遇到一些结构稳定性问题,或判断反应的取向,或预测反应的主要产物.这都要求首先能够根据反应的历程写出可能形成的活性中间体,然后分析其结构中的电子效应,找出最稳定的中间体.由该中间体继续反应,就得到反应的主产物.

[例1]比较1-丁烯、2-丁烯和1,3-丁二烯的稳定性.

解:在1-丁烯和2-丁烯分子中存在着超共轭效应和 I 效应,其中超共轭效应是较强的影响因素, I 效应对它们的稳定性影响不大.由于1-丁烯分子中存在2个 $C-H\sigma$ 键的 $\sigma-\pi$ 超共轭效应,2-丁烯分子中存在6个 $C-H\sigma$ 键的 $\sigma-\pi$ 超共轭效应,因此后者稳定性比前者大.

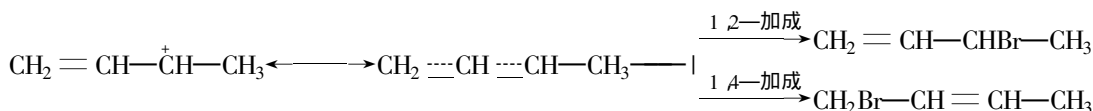


1,3-丁二烯中存在更强的 $\pi-\pi$ 效应,因此1,3-丁二烯体系能量更低、更稳定.

[例2]比较甲基、乙基、仲丙基和叔丁基等碳正离子或自由基或负离子的稳定性.

解:这4个碳正离子中,除甲基正离子外,依次分别有三个、二个、和一个 $-CH_3$ 的 $+I$ 效应,以及9个、6个、3个 $C-H\sigma$ 键的 $\sigma-p$ 超共轭效应,而甲基正离子无任何电子效应.上述电子效应都向中心碳原子提供电子,使正电荷分散而增加稳定性.

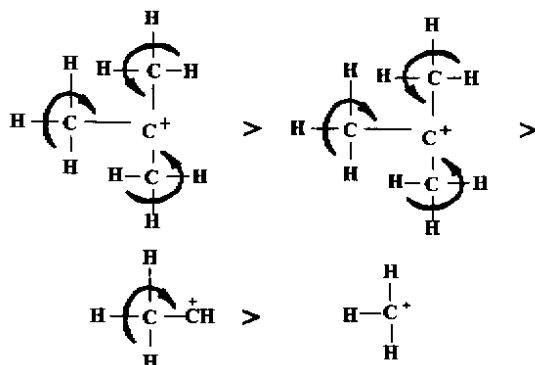
因此,它们的稳定性顺序如下排序.同理,具有上述结构自由基的稳定性顺序亦如此.



静态 C 效应是共轭体系分子基态时固有的性质,可以促进也可以阻碍反应的进程,而动态 C 效应只存在反应过程中,有利于反应进行时才能发生.

2.3 对亲核型反应的影响

亲核型反应包括 $C-X$ 或 $C-O$ 的取代和



但具有类似上述结构的碳负离子的稳定性次序正好相反,则是:

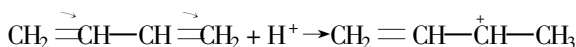


这是因为碳负离子结构需要分散其负电荷,但由于结构中 $-CH_3$ 的存在,其 $+I$ 效应及 $\sigma-p$ 超共轭效应,使其负电荷更为集中,因此稳定性降低.

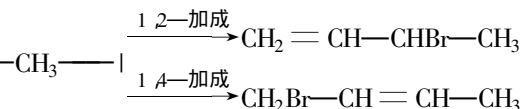
2.2 对亲电型反应的影响

亲电型反应包括 $C=C$ 上加成和芳环上取代等反应,这些反应的取向及反应活性与反应物的电子效应密切相关.亲电型反应一般为两步完成,活性中间体碳正离子的稳定性决定反应的取向,供电的电子效应使电子云密度升高,有利于亲电试剂的进攻,活性升高,反之亦反.如硝基苯分子中有 $-NO_2$ 的 $-I$ 效应,钝化了苯环,且使其邻、对位电子云密度降低较多,相比之下,其间位电子云密度较高,故亲电取代反应发生在其间位.这也可从反应生成的活性中间体 σ -络合物(碳正离子)的稳定性进行解释^[2].

1,3-丁二烯与 HBr 的亲电加成反应时,由于受 H^+ 外电场的影响,电子云沿共轭链发生转移,出现正负交替分布的状况,这是动态 C 效应.



反应过程中产生的碳正离子活性中间体,由于发生相当于烯丙基的 $p-\pi$ 共轭离域而稳定并产生了1,2-加成和1,4-加成两种可能.



$C=O$ 的亲核加成-消除反应.因亲核反应的关键是亲核试剂对反应物缺电子部位的进攻,所以反应物中心原子缺电子程度愈高,就愈易接受亲核试剂的进攻,反应就愈易进行.一般说来,吸电子的电子效应使亲核型反应活性升高,而供电子的电子效应使反应活性降低.但如果反应的决速

步骤不涉及亲核试剂的进攻,如 S_N1 反应,而是活性中间体碳正离子的稳定性决定反应速率,那么取代基的电子效应对反应活性的影响就恰好相反。

[例 3] 比较 $RCOCl$, $RCOOCOR'$, $RCOOH$, $RCONH_2$ 水解反应的活性。

解 此 4 个化合物水解反应按亲核加成-消除历程进行^[3], 反应的关键是亲核试剂 H_2O 对羰基碳原子(以下简称羰基)的亲核进攻, 羰基上的电正性愈高, 就愈易接受 H_2O 的进攻, 相应的反应活性就愈高。4 个离去基团与羰基相连的原子 Cl , N , O 均具有较大的电负性, 因此对羰基都具有 $-I$ 效应; 同时, 这些原子上都有孤对电子可与 $C=O$ 发生 $p-\pi+C$ 效应, 可使 $C=O$ 上电子云密度升高。对于酰氯, Cl 原子的 $-I > +C$, 总结为吸电子的电子效应, 使羰基电正性升高, 因此酰氯的水解反应活性最高。对于酯来说, O 原子的 $+C > -I$ 总的表现为供电子的电子效应, 羰基的电正性降低, 因此其水解活性较低。而酰胺的 N 原子电负性小于氧原子, 即 N 原子的 $-I$ 效应小于 O 原子的 $-I$ 效应, 同时因为 N 原子的 p 轨道性质与羰基的 p 轨形状更为接近, 二者交盖程度好, $p-\pi+C$ 效应更强, 因此其羰基的电正性更小, 水解反应活性更低。酸酐的情况与酯类似, 但由于 O 原子上的孤对电子要与两个 $C=O$ 发生 $p-\pi$ 共轭, 使 $+C$ 效应减小, 即 $-I > +C/2$, 因此总的电子效应为吸电子性, 这使得其羰基的电正性高于酯的。因此酸酐的水解活性高于酯, 但与酰氯相比, 由于 Cl 原子与碳原子之间的 p 轨道交盖为 $3p-2p$ 交盖, 交盖程度很小, $+C$ 效应很弱, $-I$ 效应较高, 其水解活性高于酸酐, 因此上述 4 个化合物水解反应活性为 $RCOCl > RCOOCOR > RCOOR' > RCONH_2$ 。事实上, 酯、酰胺的水解活性很弱, 不能自发进行, 需在催化下才能反应。而酰氯水解反应非常剧烈, 遇潮湿空气即能迅速进行。

[例 4] 说明 CH_3X , CH_3CH_2X , $(CH_3)_2CHX$, $(CH_3)_3CX$ 发生 S_N1 反应的差别。

解 S_N1 反应的关键步骤是 $C-X$ 键的断裂后所形成 C^+ 的能量如何, 能量愈低, 愈稳定, 生成的速率就愈快, 相应的反应活性就愈高。上述化合物 $C-X$ 键断裂后分别形成的甲基、乙基、仲丙基和叔丁基正离子, 其稳定性依次增大, 故这些化合物的 S_N1 反应活性为 $CH_3Cl < CH_3CH_2Cl < (CH_3)_2Cl < (CH_3)_3Cl$ 数据

2.4 对自由基型反应的影响

自由基反应包括自由基取代反应和加成反应。因为自由基型反应均经历链引发、链增长、链终止 3 个阶段, 且反应的限速步骤都是烷基自由基生成这一步, 因此凡有利于烷基自由基稳定的电子效应就有利于反应的进行。

[例 5] 比较烷烃进行自由基卤代反应时, 甲烷 H 原子, $1^\circ H$, $2^\circ H$, $3^\circ H$ 原子的活性。

解 烷烃自由基卤代反应决速步骤是生成烷基自由基, 能量愈低, 愈稳定的自由基生成速率愈快, 相应的 H 原子的活性就愈高。由于烷基供电子效应的影响, 烷基自由基的稳定性顺序为 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \cdot CH_3$, 因此其上 H 原子的活性顺序为 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{甲烷 } H \text{ 原子}$ 。

[例 6] 预测 $CH_3CH_2\cdot$ — CH_2CH_3 发生自由基卤代反应的主要产物。

解 $CH_3CH_2CH=CH_2$ 发生自由基卤代反应时, 可能生成的活性中间体 $CH_3\dot{C}HCH=CH_2$ 和 $\dot{C}H_2CH_2CH=CH_2$, 前者因存在 $p-\pi C$ 效应、甲基的 $+I$ 效应和 $\sigma-p$ 超共轭效应而较稳定, 因此决速步骤生成 $CH_3\dot{C}HCH=CH_2$ 且会发生共振: $CH_3\dot{C}HCH=CH_2 \leftrightarrow CH_3CH\dot{}CH=CH_2$

得到卤代产物: $CH_3CHXCH=CH_2$ 和 $CH_3-CH=CH-CH_2X$ 。乙苯发生自由基卤代反应时可能生成的自由基是 $\cdot CHCH_3$ 和 $\cdot CH_2CH_3$, 前者因存在 $p-\pi C$ 效应、甲基的 $+I$ 效应和 $\sigma-p$ 超共轭效应而稳定, 因此限速步骤主要生成 $\cdot CHCH_3$, 其反应主要产物为 $\cdot CHXCH_3$ 。

3 空间效应及其影响

有机物的性能除受电子效应影响外, 还受到原子或基团之间的空间阻碍影响。这种通过空间因素体现的原子或基团之间的相互影响即称为空间效应或立体效应。空间效应的强弱与原子或基团的体积有关, 体积愈大, 则空间阻碍愈大, 空间效应就愈强, 反之亦反。空间效应与电子效应同时存在时, 共同影响有机物的结构与性能, 有时甚至会起主导作用。

3.1 对活性中间体的影响

当 sp^3 杂化的碳原子上连有体积较大 3 个基团时, 基团之间相互排斥作用使体系能量升高, 稳定性降低。当离解为 sp^2 杂化碳原子, 即形成碳正离子或自由基时, 键角由 109.5° 增大到 120° 时基

团之间的拥挤将被大大缓解.基团的体积愈大,这种缓解所带来的能量降低就愈多,离解就愈有利,活性中间体就愈易形成.所以碳正离子或自由基的稳定性随中心碳原子级别的升高而增大.

3.2 对构型、构象稳定性的影响

一般说来,烯烃反式异构体较稳定^[4].这是因为反式异构体的两大基团相距较远,空间排斥作用较小,体系能量降低.二取代环丙烷、环丁烷、环戊烷衍生物,通常是反式异构体较稳定.

空间效应对构象稳定性的影响也尤为突出.如在丁烷的 4 种典型构象中,对位交叉式的两个甲基相距最远,空间排斥作用最小,因而能量最低、最稳定.同样,1,2-二氯乙烷的最稳定构象也是对位交叉式.再如环己烷有两种典型的无张力构象——船式和椅式.因船式构象的两个船头氢之间的距离较近(0.183 nm),空间排斥作用较强,能量较高,而椅式构型的直立氢之间的距离较远(0.25 nm),空间作用很小,能量较低.所以,环己烷的椅式构象为优势构象.

3.3 对亲核取代反应活性的影响

亲核取代分为 S_N1 和 S_N2 两种历程. S_N1 反应的活性主要取决于碳正离子的稳定性,因空间效应愈强,对于形成 C^+ 就愈有利,故空间效应有利于 S_N1 反应.相反, S_N2 反应的活性取决于过渡态的能量,空间效应愈强,过渡态的能量就愈高,就愈不易形成.因此空间效应使 S_N2 反应的活性降低.事实上, S_N2 反应过程空间效应强于电子效应的影响,是主要影响因素.

3.4 对亲核加成反应的影响

如醛、酮的亲核加成反应的难易不仅与试剂

的亲核性大小有关,也与羰基化合物的结构有关.当羰碳上连有供电的烷基时,除使羰碳电正性降低,不利亲核试剂的进攻外,烷基结构的空位效应对羰碳活性的影响也甚大.在加成过程中,羰碳由原来 sp^2 杂化的三角形平面结构变成了 sp^3 杂化的正四面体结构.因此,当羰碳所连基团体积较大时,由于加成后基团间比较拥挤,立体障碍使这种加成难以进行.故有醛、甲基酮能与 $NaHSO_3$ 加成,而非甲基酮就难于进行.

4 结束语

电子效应对有机物的结构稳定性及反应活性有重要的影响,因此,在解决有机化学的具体问题时,要首先考查反应物的电子效应,分清这些效应的类别、作用,再结合有机反应历程,就不难预测它们的反应活性和反应取向.空间效应对有机物结构稳定性及反应活性亦有较重要影响,有时甚至起主导作用.

参考文献:

- [1] 恽魁宏.高等有机化学[M].北京:高等教育出版社,1990.
- [2] 张铸勇.精细有机合成单元反应[M].上海:华东理工大学出版社,1996.
- [3] 徐寿昌.有机化学[M].北京:高等教育出版社,1982.
- [4] 邢其毅,徐瑞秋,周政.基础有机化学[M](上).北京:高等教育出版社,1988.

On Electronic and Steric Effects and Their Influences on Property and Reaction Activity of Organic Compounds and Intermediates

ZHANG Ya - dong , WANG Zi - jian , GAO Xiao - lei

(College of Chemical Engineering ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002 ,China)

Abstract Organic compounds' structure determines its property , reaction activity and regioselective and so on . This paper explains electronic effects between atoms groups in organic molecules and intermediates such as , inductive effects , conjugative effects and hyperconjugation , and also expounded steric effects . Influences of the above - mentioned effects on stability of organic compounds and intermediates , eletrophilic , nucleophilic and free radicals reaction activity and regioselective and so on are analysed and studied . Results show that electric effects play the most important role in stability , basic property , reaction activity and regioselective of organic compound and intermediate , and steric effects also have much important influence , and it may be some time primal .

Key words :electronic effects ; steric effects ; organic compound 's property ; reaction activity