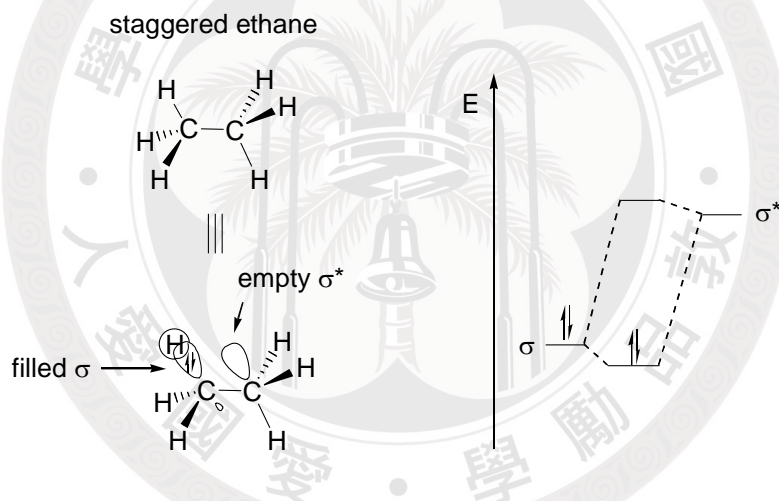


有關乙烷的相錯構形為何較為穩定

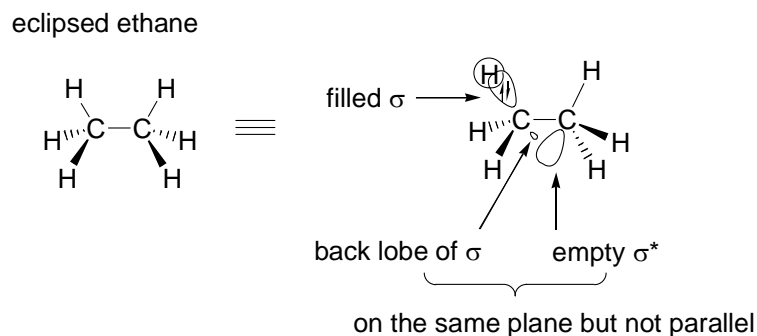
有同學問到課本圖 4.6 的意義，由於該說明有點超越初等有機的範疇，我覺得還是用書面說明較不會佔用課堂時間。

問題的背景是在討論乙烷的構形時，我告訴了各位 eclipsed 構形 (交會構形) 能量較高。一種最常見的解釋是面對面的 C-H 鍵結電子 (σ 軌域的電子) 相互排斥所導致，然而我在課堂上說過，其實它們並沒有那麼接近，所以有些學者認為這種解釋不是很理想而值得懷疑。

課本提出了另一種可能的解釋，那需要用到軌域相互作用的觀念。如下圖所示，在乙烷的 staggered 構形 (相錯構形) 中，C-H 鍵結軌域 (σ ，其中填有兩顆電子) 與旁邊的碳上之 C-H 反鍵結軌域 (空的 σ^* ；請注意它在 C-H 連線的外方) 有著**平行而且共平面**的關係，因此會類似於兩個平行而且共平面的 p 軌域所生成的 π 和 π^* 軌域一般，相互作用 (下圖的 energy diagram) 得到一點穩定的能量，我們稱這種類型的作用為 hyperconjugation (超共軛)，也可稱為 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 作用力 (pronunciation: sigma to sigma star interaction；看似由 σ 提供電子給空的 σ^*)，是一種很微弱的作用力，從能階圖亦可看出 σ 與 σ^* 的能階差異很大，因此相互作用不會很好 (我提供過另一份資料，說明相互作用的軌域能階愈接近作用愈佳，反之愈差)。



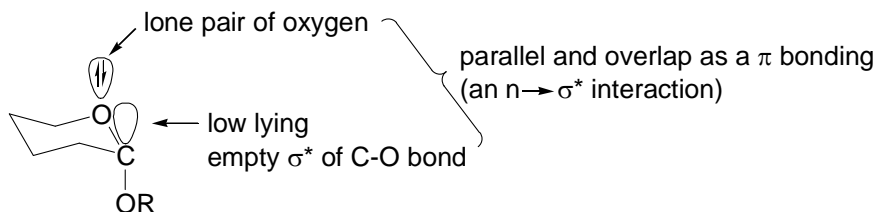
相對的，如下圖所示，在乙烷的 eclipsed 構形中，C-H 鍵結軌域看似只能用其小小的 σ back lobe 與旁邊的碳上之 C-H σ^* 作用，然而這兩個軌域雖共平面但卻未平行，所以其作用極微。



以上原因造成乙烷的 staggered 構形較為穩定。

進一步的來思考，上述的超共軛作用力很小，主要是由於 σ 與 σ^* 的能階差異很大；但是換一個場景，

當填滿電子的是未共用的孤電子對 (例如氧原子；其孤電子對所在的軌域常用 n 代表)，因為是未鍵結軌域 (non-bonding orbital)，其能階比 σ 軌域高 (參照上面能階圖)，而旁邊有 C-O 鍵的 σ^* 軌域時 (下圖)，因為 C-O 鍵的 σ^* 軌域能階比 C-H 鍵的 σ^* 軌域低 (參照上面能階圖)，此時未鍵結軌域 (n) 與 σ^* 軌域能階較接近，這種超共軛作用力就變大了，對於構形的控制以及對化學反應的影響就很重要了。例如下圖所示的結構常在醣類化合物中看到，烷氧基 (RO-) 因此原故而較喜歡位於軸向，我們未來談到醣類化合物的結構時或許會再次說明。



Often called "anomeric effect" in carbohydrate chemistry

超共軛(hyperconjugation)是一個很抽象的概念，我要等到第六章討論碳陽離子的穩定度時才會在課堂上正式介紹，請期待。

你現在應該會開始覺得分子軌域的概念，對有機化學好像很重要！

