

前 言

高等有机化学是用物理、化学和数学的方法来研究有机化学的一门学科，主要包括有机化合物的结构与性能的关系及有机反应机理这两大领域。

有机化合物的物种结构与其反应性能之间的关系一直是高等有机化学的主要研究内容之一，运用近代结构理论和各种分析手段已使我们能很好地阐明化学键的本质和许多物种的结构。诱导效应、共轭效应、场效应、立体效应及构型、构象和配位，氢键、溶剂效应及量子化学的研究都大大深化了人们对有机物结构与反应性能的系统了解，为理解和探索有机反应机理及有机合成化学提供了必要的理论基础。

反应机理的研究是有机化学发展的一个基本要求，也是有机反应的核心和本质。现今人们正试图运用各种科学理论和分析方法去弄清某个化学反应的全过程，反应途径，过渡态和中间体的结构、性质、能量及与反应有关的热力学和动力学参数和环境，结构效应对反应的影响等诸问题。

除上述这两大部分内容外，也有人把合成各种具有特殊结构和性能，在理论上有意义的非天然产物的内容也归入高等有机化学的一个方面。

高等有机化学是一门富有生命力的年轻学科。涉及许多新的物质、新的反应和新的理论，在深度和广度方面它都有引入注目的发展。除了适应有机化学中各种新老问题的要求外，它还不断渗透到其它以有机化学为基础的学科领域。

本书是基础有机化学的后续教材，作者从培养应用型人才和适于自学参考出发，力求做到取材合理够用，论述清晰，理论适中，加强应用，并能体现新颖性和系统性。书中第一章到第四章是有关结构和性能反应，第五和第六章是有特征的两类反应机理，第七和第八章论述有机光化学和金属有机化学基础，第九章讨论研究有机反应机理的一般原理。本书突出如何运用物理的和化学的实验方法来正确处理分析高等有机化学所涉及到的基本概念和问题，并将它们结合在各有关主题内加以论述，让读者在学习有关知识的同时得到和增强发现问题、提出问题并解决问题的能力。在了解和熟悉了本书所介绍的知识基础上，对于书中并未专题深入论述的其它一些具体的有机反应，如加成、消除、取代、重排、氧化还原等，由于它们多为叙述性的，读者是能够通过阅读相关参考书目得以理解和掌握的。

书中精选摘录了 300 多篇自 80 年代以来发表的国内外有代表性的评述性论文和 300 多篇原始性研究论文。读者对某个专题感兴趣时，将可通过阅读这些文献得到更为宽广坚实的专门知识和实验技巧。

本书可供大专院校的应用化学和化学专业及有关专业的高年级学生和研究生作教材或教学参考或自学用书，也可供有关科研人员参考。本书编写过程中得到中科院院士上海有机化学研究所戴立信教授和华东理工大学钱延龙教授的热情鼓励以及华东理工大学研究生处、教务处的关心支持，在此一并致以衷心的感谢。

高等有机化学范围广泛，发展迅猛，可谓日新月异。限于作者水平，书中可能有些观点不当甚至错误之处，诚盼读者批评指正。

荣国斌

于华东理工大学 1994. 12

目 录

1. 芳香性.....	(1)
1.1 芳香性化合物的特点	(1)
1.2 苯的结构和共振结构式	(3)
1.3 芳香性的判据.....	(10)
1.4 环状共轭多烯、轮烯和带电荷环体系的芳香性	(12)
1.5 稠环芳性、杂芳性和 Y-芳性	(16)
1.6 同芳性.....	(19)
参考文献	(22)
2. 酸和碱	(25)
2.1 酸碱概念的近期发展.....	(25)
2.2 酸度的测定.....	(27)
2.3 影响酸碱强度的因素.....	(30)
2.3.1 极性效应.....	(30)
2.3.2 立体效应.....	(33)
2.3.3 周期表中的位置.....	(34)
2.3.4 杂化轨道.....	(34)
2.3.5 氢键.....	(35)
2.3.6 溶剂化效应.....	(35)
2.4 魔酸.....	(37)
2.5 软硬酸碱理论.....	(39)
2.6 酸碱催化的反应.....	(42)
参考文献	(43)
3. 立体化学	(46)
3.1 同分异构体的分类.....	(46)
3.2 对称元素和手性.....	(47)
3.3 外消旋体和内消旋体.....	(48)
3.4 构型的表示和命名.....	(49)
3.5 构象分析和不含手性碳原子的手性分子.....	(53)
3.6 碳环化合物的立体异构.....	(59)
3.7 顺反异构体.....	(63)
3.8 对映体构型的测定.....	(64)
3.9 手性有机化合物的制备.....	(65)
参考文献	(67)
4. 活泼中间体	(70)

4.1 碳正离子.....	(70)
4.1.1 碳正离子的结构.....	(70)
4.1.2 碳正离子的生成和稳定性.....	(71)
4.1.3 非经典碳正离子.....	(75)
4.1.4 邻基参与效应.....	(79)
4.2 碳负离子.....	(89)
4.2.1 碳负离子的结构.....	(89)
4.2.2 碳负离子的生成和稳定性.....	(91)
4.2.3 碳负离子和互变异构现象.....	(95)
4.2.4 二可负离子的反应选择性.....	(97)
4.2.5 离子对.....	(99)
4.3 自由基	(102)
4.3.1 自由基的结构	(102)
4.3.2 自由基的生成和稳定性	(103)
4.3.3 自由基的反应	(106)
4.3.4 自由基的检测	(114)
4.4 卡宾和苯炔	(116)
4.4.1 卡宾的结构	(116)
4.4.2 卡宾的产生和不同电子状态的性质	(117)
4.4.3 卡宾的反应	(121)
4.4.4 苯炔	(125)
参考文献.....	(128)
5. 周环反应.....	(135)
5.1 分子轨道和对称元素	(135)
5.2 电环化反应	(136)
5.3 σ -迁移反应	(146)
5.4 环加成反应	(151)
参考文献.....	(159)
6. 单电子转移反应.....	(162)
6.1 单电子转移和极性历程	(162)
6.2 常见的单电子转移反应	(163)
6.3 自由基链式亲核取代反应	(167)
参考文献.....	(173)
7. 有机光化学.....	(175)
7.1 有机光化学的基本概念	(176)
7.1.1 激发态	(176)
7.1.2 电子激发的选择定则	(178)
7.1.3 激发态行为	(178)
7.1.4 激发态分子的反应	(181)

7.2 烯烃的光化学	(183)
7.2.1 顺反异构化反应	(183)
7.2.2 烯烃的光加成反应	(185)
7.2.3 光重排反应	(186)
7.3 苯化合物的光化学	(188)
7.3.1 苯的激发态和光加成反应	(188)
7.3.2 芳环光取代反应	(189)
7.3.3 芳环化合物的光激发侧链重排	(191)
7.4 酮的光化学反应	(191)
7.4.1 酮的激发态	(191)
7.4.2 Norrish I 型反应	(192)
7.4.3 Norrish II 型反应	(193)
7.4.4 与烯烃的加成反应	(194)
7.4.5 烯酮的光化学	(195)
7.5 光氧化和还原与消除反应及亚硝酸酯的光解	(196)
7.6 光激发的单电子转移反应	(199)
参考文献	(202)
8. 金属有机化学	(206)
8.1 有机金属化合物的结构	(207)
8.1.1 离子键型	(208)
8.1.2 共价键型	(208)
8.1.3 缺电子键型	(208)
8.1.4 过渡金属—碳键	(209)
8.2 有机金属化合物的制备	(216)
8.2.1 金属元素与烃类或卤代烃的反应	(216)
8.2.2 金属有机化合物和卤代烃及另一种元素卤代物的反应	(217)
8.2.3 金属元素的交换反应	(217)
8.2.4 烯(炔)烃的插入反应和取代反应	(218)
8.2.5 小分子配位反应	(218)
8.2.6 分解反应	(219)
8.2.7 碳环键合的配体络合物	(219)
8.3 有机金属化合物的命名及稳定性和反应性	(220)
8.4 过渡金属有机化合物的基元反应	(222)
8.4.1 配体的配位和介离	(223)
8.4.2 氧化加成反应	(225)
8.4.3 还原消除反应	(229)
8.4.4 插入和反插入反应	(230)
8.4.5 配体和外来试剂的反应	(232)
8.5 过渡金属有机化合物的催化循环过程	(235)

8.6 过渡金属卡宾络合物	(240)
参考文献	(242)
9. 有机反应机理和测定方法	(244)
9.1 机理和反应的类型	(244)
9.2 与反应有关的热力学和动力学要求	(245)
9.3 稳定性、反应性和反应进程的控制	(249)
9.4 测定有机反应历程的方法	(252)
9.4.1 产物和付产物的鉴定	(253)
9.4.2 中间体产物的确认	(253)
9.4.3 催化作用	(254)
9.4.4 同位素标记	(255)
9.4.5 动力学同位素效应	(255)
9.4.6 立体化学	(257)
9.4.7 动力学方法	(257)
9.5 线性自由能关系	(261)
参考文献	(268)
参考书目	(270)
主题索引	(271)
英文字母缩写索引	(278)
希腊字母索引	(279)
人名英文索引	(280)
英文文献缩写索引	(282)

1. 芳香性^[1]

苯这一化合物是 Faraday 于 1825 年首次从照明气中分馏得到的, 1845 年在煤焦油中也分离得到了同一产物并开始对它的一些反应性能进行了考察。由于苯是具有挥发性的且有特殊的香味, 人们就称它为“芳香的物质”。在有机化学发展过程中, 化学家们主要把有机化合物分为脂肪族和芳香族两大类, 后者最初是指从各种香树脂中提取出来的具有芳香气味的物质, 这些化合物经研究发现它们都含有苯环, 因此把含有苯环的有机化合物称为芳香化合物。随着人类认识的发展, 发现许多无苯环结构的化合物也带有芳香味, 而不少带苯环结构的化合物却并无所谓的芳香味。芳香这一名称含义与原有意义已不再相符合了, 人们对芳香性这一概念也开始有了逐步深刻的认识。1865 年, Kekulé 提出了著名的苯的六角环状结构式, 其表现形式与环己三烯相同, 并正式引入了芳香性这一术语来描述苯及与苯有关的化合物的理化性质。此后, 芳香性化学引起了人们极大的兴趣^[2]。时至今日, 对苯的结构及性能的研究仍是有机化学家和结构化学家、理论化学家们研究的主要课题之一^[3]。

1.1 芳香性化合物的特点^[4]

一般所谓的芳香性化合物大多具有下列几个特点:

(1) 较高的碳/氢比例 许多芳香族化合物都有较高的碳/氢之比, 如苯 C_6H_6 和萘 $C_{10}H_8$ 。相对而言, 在脂肪族化合物中, 除少数几个化合物和炔烃外, 绝大部分的碳/氢比例都较低。

(2) 键长的平均化 芳香性分子具有比正常的碳碳双键的键长 ($1.35 \text{ \AA}$) 稍长的双键和比正常的碳碳单键的键长 ($1.54 \text{ \AA}$) 稍短的单键。无芳香性的多烯分子中单键和双键的键长特征很明显, 分别为 $1.44 \sim 1.48 \text{ \AA}$ 和 $1.34 \sim 1.36 \text{ \AA}$, 芳香性分子的碳碳键长处于 $1.36 \text{ \AA}$ 和 $1.43 \text{ \AA}$ 之间。苯环中六个碳碳键长彼此相等, 均为 $1.395 \text{ \AA}$, 环中并无单键双键之分。

(3) 分子的共平面性 具有芳香性的分子的一个显著特征是环上原子的平面性或几乎平面性的排列。有平面结构的化合物并不都是有芳香性的, 但芳香性总是伴随着一定程度的平面性。苯环的六个碳原子和六个氢原子都在一个平面里。〔18〕-轮烯是近乎平面的, 而〔16〕-轮烯是非平面的, 前者是一个芳香性分子, 后者并无芳香性。

(4) 共轭能 化学家常用氢化热或燃烧热的数据来说明分子的基态能学问题。苯的氢化热是 208 kJ/mol , 而环己烯的氢化热是 119 kJ/mol 。如果环己烯的双键是苯的定域化 π 体系的模型, 则苯与假想的模型分子——定域的环己三烯分子——相比较具有特殊的稳定化能值。其值为:

$$3 \times 119 - 208 = 149 \text{ (kJ/mol)}$$

从燃烧热测定得到的结果与此相仿, 其它的芳香性化合物都有此种特殊的稳定性。据此, 人

们认为与假设的环己三烯结构不一样，苯环上的六个 π 电子不是定域从属于某个碳原子上的，而是在所有的碳原子上离域而相互交盖，并由于这些 π 电子的离域而得到稳定。其稳定化的程度可用离域能或共轭能表示。只要分子是有芳香性的，它必定由于电荷离域而具有正的共轭能，反之，反芳香性分子和非芳香性分子则由于电荷离域而分别具有负的和零共轭能。

(5) 特征光谱 近代物理方法和光谱技术的发展为了解和判断芳香性的特征提供了有力的测试手段。芳香体系的振动光谱和电子光谱与脂肪族体系及简单的共轭体系有明显的差异。如苯环的紫外光谱上有184nm, 202nm (K带) 和254nm (B带) 三个特征峰；红外光谱上分别在3000~3100, 1600, 1570, 1500, 1000~1100 cm^{-1} 等区域及指纹区有特征峰。 $^1\text{H-NMR}$ 谱上则是芳香性分子表现出特殊现象的最明显标志。我们知道，质子的化学位移(δ)随其周围电子云密度大小而不同，电子云密度越大，则 δ 越小。当苯分子处在垂直于其平面的外加磁场 H^0 作用下，离域的 π 电子在一定方向上产生环电流，又因环电流而建立起一个垂直于分子平面的次生磁场(或称感应磁场) H' ， H' 在苯环外侧是增强外加磁场 H^0 的，而在环内侧，即苯环的上下方，是对抗 H^0 的，因此在环平面的上下形成两个对称的锥体屏蔽区域，在该区域内的质子将在高磁场区域出现信号(δ 较小)。环外质子则由于处在去屏蔽区而在低场出现信号(δ 较大)。如苯环质子的 δ 在7.27，而环己烯上的烯质子的 δ 在5.58，两者的区别较明显。在[18]-轮烯 $_{20}$ ，它的12个外向氢(Ha)的 δ 在9.28，而环内氢(Hb)的 δ 在-2.99处出现， $\Delta\delta$ 值很大(12.27)，充分反映出环电流对外磁场产生的作用。这种在外加磁场下产生环电流反过来又影响分子的磁场环境的现象已成为非常重要的检验芳香性的特征之一。



(6) 化学性质 早期所谓芳香性即是指苯的化学反应性的总称，认为具有芳香性特征的分子都是一些具有特殊稳定性的结构不易破坏的环状化合物。芳香分子不易被化学试剂破坏，如甲苯易氧化为苯甲酸但环结构难以改变。虽然芳香族化合物中的碳环都含有不饱和键，但它们似乎具有饱和性，很难发生加成反应，一般仅发生取代反应，这和一般的烯烃化合物明显不同。

上述这些特征并不是每一个芳香性化合物全部都有的，可以看出，由于芳香性化合物所显示的性质范围如此广泛，以致很难用一个简单的定义把上述各性质统一归纳起来，迄今为止也还没有找到一个为有机化学家们都同意的有关芳香性的简单定义，尽管独特的理化性能和光谱性质是芳香性的主要表现形式⁽⁵⁾。从发展来看，对芳香性的认识是从现象到本质的一个过程，相应地，从强调化学反应性性能的“化学定义”过渡到强调分子基态性质的“物理定义”。早期人们的认识根据化学定义而来，即一个化合物在化学性质上类似于苯则被认为是芳香性的，但后来把特殊稳定性的概念及分子能量较低的性质和芳香性联系了起来。“物理定义”即某化合物在基态与其相应的参考化合物相比如果由于电荷离域而具有较

低的能量，它就被认为是有芳香性的。在一些经典的芳香化合物中，如苯系化合物，这两种定义的体现是较为一致的。但在说明非苯化合物的芳香性问题时这两种定义常出现相违。如环戊二烯负离子的化学性质很活泼，与苯的化学行为相去甚远，但从物理定义看，它具有较大的正共轭能而完全可归于芳香性体系中去。实际上，这两种定义并无平行的性质。从“化学定义”出发，一个化合物的化学反应性能取决于进行化学变化时分子和它所涉及的反应所到达的活化过渡态之间的活化自由能之差。如果这个差值小，化学反应性必然大，这与分子处于基态的情况不同。然而从“物理定义”来看，芳香性化合物意味着它比相应的参考化合物能量上稳定而不是指它对化学试剂也是稳定的，亦即考察的是其基态性质。故而我们在涉及芳香性问题时要注意把按化学反应性能解释的概念和按热力学稳定性解释的概念加以区别。由于物理定义的观点已为芳香性的热力学和实验数据的发展而得到加强，现今它已经得到大力提倡而变得更为流行和应用。尽管如此，芳香性的判据也并未脱离化学行为。总的看，对芳香性概念的理解，性质上从既涉及分子的基态性质又涉及活化过渡态性质的观察转变到只涉及分子基态性质的观察，结构上则从臆测的推理性的判别发展到理论上和实验上的直接判别。

1.2 苯的结构和共振结构式

人们早就知道，苯的分子式是 C_6H_6 ，六个氢是一样的，既不易被氧化也难以被饱和；其单取代的产物只有一种，相同基团二、三、四取代的产物各有三种，而五和六取代的产物也只有一种。尽管共轭环己三烯的结构式能相当满意地解释一些现象，也能从苯可由三分子乙炔聚合制备得到说明，但它仍有相当的不足之处。首先，这种结构式不能解释为什么有烯键而又有反常的饱和性，其次，它不能说明为何取代产物的数目如上所述只有这些，因为如果真是共轭环己三烯结构，则相同基团邻二取代物应有两种而非观察到的只有一种。



为此，有人提出苯中的单双键不是固定不变的而是围绕着碳原子在“摆动”，因尔只得到一种邻二取代物，这一设想得到实验事实的证实，如邻二甲苯经臭氧化反应水解后可生成乙二醛、丙酮醛和丁二酮的混合物，它们之间的比例近乎为 3 : 2 : 1，这与双键摆动所引出的结果相吻合，但仍难以解释第一个问题。

随着科学认识和实验技术的发展提高，通过 X-射线及电子衍射和光谱的研究，现在我们知道^[6]，苯具有平面正六边形结构，每两个相邻碳原子之间的距离是一样的，分子中每个碳原子都以 sp^2 杂化轨道分别与一个氢和两个碳以 σ 键结合，三个 σ 键之间的夹角都是 120° ，每个碳还剩下一个 p 电子，处于和苯环平面相垂直的 p 轨道上。这六个 p 轨道相互重叠发生离域，由于苯分子的对称性，电子云平均分布在整個环上，形成一个连续不断的大 π 键。因而人们有时认为应把环己三烯中的三个烯键连起来用一个圆圈来表示 π 电子的离域作用，即将苯的结构式用  表示。现在这种表示形式已常见于各种文献和教科书

中,但这样的结构式也有其不足之处,对苯或有六个相同取代基团的衍生物而言是较好的,而对于像苯酚、硝基苯等类衍生物则不太恰当。因为这些取代基的邻、对、间位碳原子上的电子环境是不一样的,用圆圈不能反映出来。同样,若将萘的结构式也写成 ,

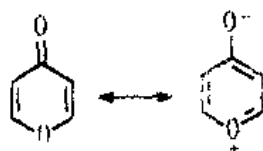
是否会误解为由两个 π 体系所组成的呢?实际上这是一个 $\pi_{10}^{\text{体系}}$ 体系。相对而言,用 Kekulé 的共轭环己三烯结构表示式对反应性质、电荷分布状况、分子偶极矩等指标都能给出较好的定性解释。因此 Kekulé 结构式仍是一个值得保留的结构式,也常见于文献图书资料中。但是我们要记得它所表示的并非交替排列的三个单键和三个双键,而是六个等同的碳碳 σ 键和一个包括 6 个碳原子,6 个 p 电子的环状共轭 π 键结构。在一些较复杂的分子中,为求得能系统地表示出它们的结构,也有用环己三烯来命名和代表苯的部分结构的,但这并不多见。

可以看出,现在一般常用的有机化合物结构式并不是一种十全十美的化学符号,它并不能确切地表现出有些物种的本性,如苯的性质无论用  还是  都难以充分表达。因此,怎样描写苯的结构成了一个难题。

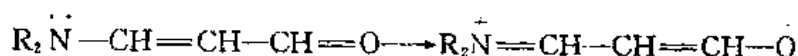
我们知道,有机化合物这一庞大的体系是通过较为简单的几个规则建立起来的,组成有机分子和表达有机分子结构所用“元件”并不多,在经典的研究过程中尽管涉及到原子的数目、种类及结合方式,但整个发展过程很少用上复杂的数学工具。结构式实际上仅是分子结构在纸面上的一种表达形式,如我们用两根线表示双键,虚线表示价键的平均化,弯箭头表示电子的转移等等。但结构是分子的客观真实状态,含有各种组成要素。有机化合物的许多性质如原子间键长短、键角大小等均无法只用简单的几条线在平面图形上表达出来。建立完全符合客观实际的模式或结构式将是一个无限接近的过程。因此,用何种方式来指示分子的真实结构是个形式问题,重要的是这种形式所提示的内容能否尽量较完善地反映分子结构的本质。

用单、双键表示两原子借助电子两两配对从而结合成分子,这种结构式只考虑单键或双键而不承认有介乎这二者键之间的可能性。在表达官能团或同系列等概念时,这样的经典结构式是很有用的。但是,也有不少化合物的实际性质和其经典结构式所能表达的性质有很大差别,用物理方法测定的结果也证明经典结构式有问题。

Arndt 在研究吡喃酮的过程中发现它并无典型的双键和羰基性质,它能和强酸成盐,其它性质也与开链的 α, α' -不饱和酮不一样。因此人们有理由认为环系中的氧桥和分子中其它部分有相互作用,其结合方式和苯环相似,而真实的结构应介于下面两个经典结构式之间:



Lowry 也注意到通过电子对的转移能够把一个非极性的结构转变成一个偶极结构,如:

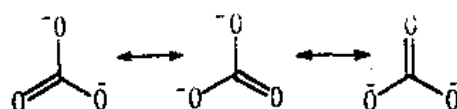


早期认为,这种电子转移并不代表分子的常态而是一个分子在发生化学变化时的活化。In-

gold 则首次指出这种机制在常态时就能存在于这类分子中。电子对的实际分配介于分子的非极化和极化结构之间，称之为“中介效应”。有这种特性的分子称为中介分子。如果一个分子不存在中介效应，则电子对在原子间的分配与根据原子价的要求而写出的式子完全相同。在中介分子中，电子对将沿着静电场方向转移直到相当于真正分子的结构产生，此时体系到达能量最低点，电子对的分配介于分子的非极化结构和另一个极化结构之间。

共振论正是 Pauling 于 30 年代在前人的大量理论和化学实践基础上根据量子力学的共振概念作为价键理论的补充而提出的⁽⁷⁾。1926 年，Heisenberg 倡导量子力学理论，在论述氢原子的量子状态时指出，可以应用类似共振的如两个音叉和谐振动的经典处理方法。Heitler-London 利用量子力学的共振来处理氢分子。Pauling 则将此概念推广应用到更复杂的有机分子的共价键处理中，他以价键理论为基础，在量子力学变分法的基础上求得分子的能量，对分子的键能和稳定性作出合理的解释。但他也发现，当处理像苯一类分子时，若用单一价键结构式确定的变分函数求出的理论值总是高于实验值，根据某一系统在几个状态间变化可以使体系稳定的原则，他提出可以用几个结构式来表示这些分子，利用几个结构式确定分子的轨道变分函数，由此得出的能量值可以降低并接近于实验值，从而对体系的稳定性也给以合理的解释，并逐步使共振理论与量子化学结合发展成为较有系统的理论。在应用于结构描写时共振理论认为，在价键规则许可的范围内，当一个分子可以写出一个以上的结构式时，则任何一个单独的经典价键结构式都不能正确地反映出真正的结构来（如苯的结构），这就需要写出越多的合理的结构式越好，每一个结构式实际上代表一个并不存在的极限体，分子的真实结构是这些可能的极限体的杂化体。也就是说，当用一个经典的价键结构式不能正确地反映出分子的真实状态时，可以用多种经典结构的叠加（共振）来近似地模拟真实分子，目的是为了了解决“不能有把握地用一种价键结构式归于某一分子”的困难，指出分子是在“若干个价键结构之间共振”的。这些价键结构式之间的差别仅是键或电子状态的不同，原子核的位置在所有的结构式中都是相同的，在这种情况下，电子将具有比一个结构式时更为广泛的运动自由度，即产生共振。

我们来看 CO_3^{2-} 的结构式，它可以写出三个不同的形式：



我们知道，碳氧双键 $\text{C}=\text{O}$ 比碳氧单键 $\text{C}-\text{O}$ 短，但在 CO_3^{2-} 中，所有的碳氧键都有相等的长度，其中并不存在一个比另一个长或短的现象，这三个结构式中都有一个碳氧双键 $\text{C}=\text{O}$ 和两个碳氧单键 $\text{C}-\text{O}$ ，但没有一个是正确的。因为没有一个是代表 CO_3^{2-} 的真正结构，那么怎样来描述 CO_3^{2-} 呢？

Pauling 提出，可以用上面三个结构式的杂化来表示 CO_3^{2-} 的结构，即一个真正的 CO_3^{2-} 是具有这三个假定的共振结构的杂化体。这些共振结构式并不代表一个真正的分子或离子的结构，它们仅仅在理论上成立而决不能被分离得到。对 CO_3^{2-} 而言，每一个碳氧键在一个结构式中是双键而在另两个结构式中是单键，但真正的碳氧键是杂化的，处于单键和双键之间，并且更接近单键，不妨可以称其为部分双键，它必定很像 $1\frac{1}{3}$ 键，当然所有的碳氧键都是相等的，正如实验告诉我们，碳氧键长都是 1.31Å 。我们通过双箭头符号“ $\longleftrightarrow$ ”将它

们联系起来。这里我们决不要把双箭头符号或共振理解为物种是从一种共振结构式流向另一种共振结构式。因为共振结构式所代表的结构仅存在于纸面上，它们并不实际存在甚至连瞬时存在都没有。Pauling 指出，应用共振结构式来描述一个物种所用的几种结构式是假想出来的，并不真正存在。

从描述 CO_3^{2-} 的三个共振结构式中我们可以注意到两点：

- (1) 每个共振结构式中的原子都符合和满足 Lewis 结构式；
- (2) 从一种结构式转变到另一种共振结构式时只是改变电荷而核的位置始终不变，也就是说，每个共振结构式就是将在一个共振结构式中存在的电子在共振体系中转移出来后形成另一个经典结构式，电子的运行引起分子的共振效应。共振分子是这个分子的所有共振结构的共振杂化体，真实分子结构的波函数(ψ)是各个共振结构波函数(ϕ)的线性组合：

$$\psi = C_1\phi_1 + C_2\phi_2 + \dots + C_n\phi_n$$

式中 C 是系数，等价的共振结构系数相同，不等价的系数不同。系数越大，该共振结构反映物种的性质也越多，或称为贡献越大。

共振结构不是任意指定的，它必须基本符合能量近似、配对电子数相等和构型相等三个条件，这与原子轨道线性组合的三原则即能量近似、电子云最大重叠和对称性匹配相仿，都是由量子力学原理所规定的，为实现波函数有效组合所需要的。此外，共振结构式反映出的性能还应得到实验事实的支持。

下面几点对于我们怎样用共振结构式来描写一个分子是有用的。

- (1) 我们用双箭头符号“ $\leftrightarrow$ ”来连结多个经典结构，双箭头即共振之意，仅是一个数学符号，相当于线性组合中的“+”，意味着将合理指定的经典结构加以综合而提出分子的真实结构。这些经典结构又称共振结构或极限结构，它们必须符合价键结构，但并不具有客观真实性，因为在基态时，它们从未存在过。

- (2) 写共振结构时，我们只能合理移动电子，原子核的位置在所有的共振结构中都必须以保留而一致，即构型不变原则。在大多数共振中并不涉及 σ 键而只是以不同的方式改变 π 电子或未共享电子。就是说，只要移动 π 电子或未共享电子就能写出某个分子的各个共振结构。

如 $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\overset{+}{\text{CH}_2}$ ，而 $\text{CH}_2=\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 则不是这一物种的共振结构，因为 H 移动了位置。

- (3) 所有的共振结构都应有合理的经典结构，即必须服从价键规则，各共振结构之间的能量也应大致相等。如 CH_3OH 不能写成 $\text{CH}_3=\overset{+}{\text{O}}\text{H}$ ，因为此时碳成了五价。

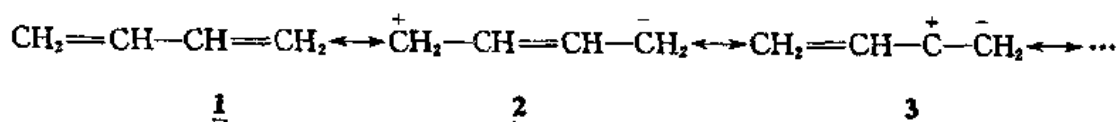
- (4) 各共振结构的配对电子数及未成对电子数不变。一个共振结构中配对的电子数不能分开成为两个未成对的单电子，如丁二烯的几个共振结构中不会出现双游离基式。

共振论以共振结构及贡献大小反映电荷离域情况，一个共振结构只表示离域的一种极限，电子的离域意味着体系能量降低。真实分子的离域范围实际上要比任何一种共振结构更广。因此，它比任何一个我们能够写出的结构更为稳定，物种具有共振时比没有共振时要稳定。共振结构数目越多，意味着离域范围越广，物种也越稳定。共振结构中比较稳定的，即

具有较低能量的极限式对共振杂化体(即真实结构)的贡献也较大,反映真实分子的性质也越多。共振杂化体只代表一个物种,具有它本身特定的物理和化学性质而与任何一个共振结构的性质不同,但我们可以用一个或几个贡献较大的共振结构来说明真实分子的性质。以能量最低,稳定性最高的共振结构为标准,真实分子即共振杂化体所降低的能量叫共振能。共振能可以通过量子化学方法计算,但一般可用热化学方法测定其经验值。如烯丙基碳正离子要比下面任何一个共振结构所指出的更稳定: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+ \leftrightarrow \text{CH}_2^+=\text{CH}-\text{CH}_2$,这是两个伯碳正离子,实际上烯丙基碳正离子比一般的仲碳正离子还要稳定,人们把这种由于电荷离域而获得的稳定化称为共振稳定化,能量差即为共振能。共振结构之间能量上差别越小,共振能越大。共振结构等同时能量相同。共振能量越大,共振稳定化作用也越大,这是共振论的一个很重要的结论。

我们可以根据有机化学的实践知识对各种可能的共振结构中哪些最为重要即最为稳定和合理作出判断。

(1) 没有分离电荷的结构式总比具有分开相对电荷的结构具有更低的能量,也就是说,共价键数目多的共振结构比共价键数目少的结构能量低、稳定。如对乙烯而言, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_2^+=\text{CH}_2^-$ 相比能量极高,以至可以认为前者对共振杂化体基本上无贡献。两相反电荷的距离越近也越不稳定。



上面三种结构式中, 1 最稳定, 2 又比 3 稳定一些。

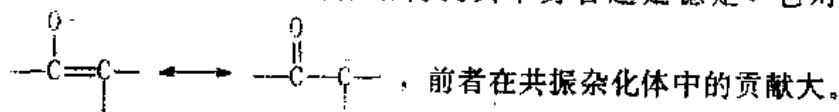
(2) 虽然共振时总是引起电荷密度的重新分配,但共振结构中带的电荷数越多越不稳定。如 $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \overset{+}{\text{Cl}}=\text{CH}-\overset{-}{\text{CH}}_2$ 后者是不稳定的。

(3) 电负性大的原子上带有负电荷的结构比电负性小的原子带负电荷的共振结构稳定。

如 $\begin{array}{c} \text{O}^- \\ | \\ -\text{C}=\text{C}- \end{array} \leftrightarrow \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ -\text{C}-\text{C}- \end{array}$, 前者比后者稳定,但这也并非绝对,要视其它影响因素大小而定。

(4) 为保证 p 轨道的有效重叠,能写出共振结构的离域体系中被非定域电子所涉及的原子必定是位于同一平面或接近于同一平面的。位阻效应常常减少或阻止共振结构的产生。如 2,3-二叔丁基丁二烯表现出一个非共轭的二烯性质,较大体积的两个相邻叔丁基使结构扭曲并阻止了两个双键共平面,因此, C(2) 和 C(3) 的 p 轨道并不交盖,离域(共振)受到阻碍。

(5) 一个物种能写出的能量较低的共振结构式越多,电子的离域也越大,该物种相对而言也越稳定。等价的共振结构对共振杂化体有等价的贡献。如 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2^+$ 和 $\text{CH}_2^+=\text{CH}-\text{CH}_2$ 是等价的,有同样的稳定性并对杂化有相等的贡献。在不等价的共振结构中,一个共振结构就其本身看越是稳定,它对杂化体的贡献也越大。如:



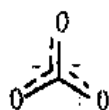
(6) 原子上的孤电子对或单电子配位于邻近原子而形成双键时产生的共振结构也可使体系得到稳定, 如烯丙基、苄基体系等。

由此可见, 苯的结构可以用几个共振结构式来表示:



这些共振结构中, 只有前两个能量较低, 稳定性也较高, 其它的共振结构对共振杂化体即真实分子的贡献很小, 可以略去, 所以苯基本上只是前二者的杂化体。

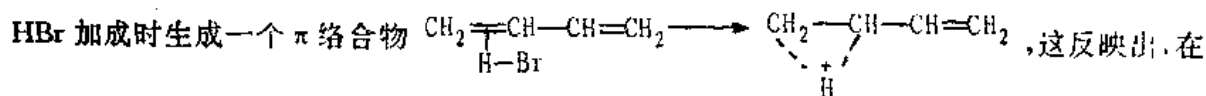
对 CO_3^{2-} , 我们可以用两个方式来描写它的真实结构, 一是写出所有的共振结构式并让我们形成杂化的概念和想象。另一方法是用一个非经典结构式来代表杂化, 如



作为一个一般规则, 当一个键在所有的结构式中都能存在时用实线表示, 当一个键仅存在于某个或几个但不是全部的结构式中时用虚线表示。因此在所有的碳氧间均有实线和虚线相连, 这指出它们是属于单键和双键之间的键, δ 表示少于一个真正的电荷, 这里每个氧上均有 $2/3$ 个负电荷。

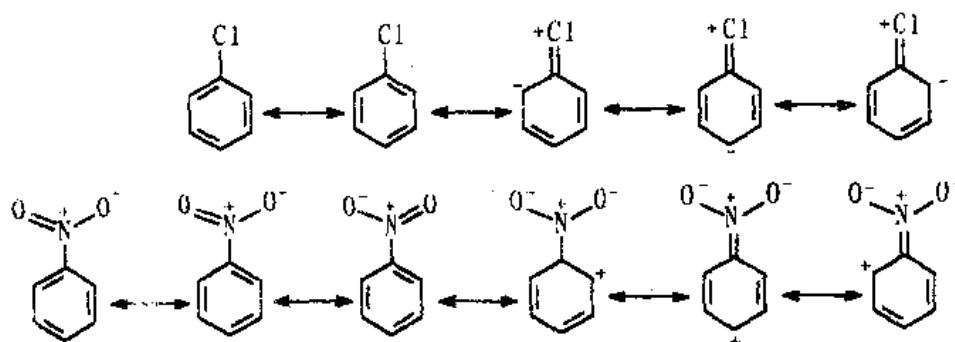
要注意共振的概念与互变异构完全不同, 二者之间有着本质上的差别。互变异构体是两个具有不同结构的物种的混合物, 是原子在各结构之间迅速移动的结果。但共振结构所表达的物种只有一个, 它是由于电子而非原子在各个极限体之间迅速移动的结果。异构是在两个真实物种间进行, 反应要越过高能量的活化过渡态, 而共振反映的是一个物种, 该物种由于共振而获得额外的稳定化。

从前面的讨论中, 我们已经知道共振结构并不是分子的真实结构, 但二者之间存在着内在联系。共振结构在一定程度上反映出分子的电子云分布状况及由此表现出的性质特征, 因此共振结构在这个意义上说具有相对真实性。如丁二烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$ 与



亲电试剂存在下, 丁二烯是有定域的二烯结构, 如共振结构式所示的那样。而 1,4-双自由基的共振结构的相对真实性也可由丁二烯在光照下环化生成环丁烷的反应中得到说明。因此, 在一定的条件下, 分子的真实结构很可能接近某一共振结构。共振结构也反映出分子中电子运动状态的变化, 它注意分子的定域结构和离域结构在一定条件下的相互转化, 并利用共振和变化来反映真实结构的本质, 下面的例子可以说明共振结构理论的科学性和合理性。

烷基氯代物的偶极矩约在 2.14D , 氯苯的偶极矩为 1.56D ; 硝基烷的偶极矩为 3.29D , 而硝基苯的偶极矩却更大, 为 3.93D 。分析一下它们的共振结构可以看出, 在氯苯的一些共振结构中偶极矩向量的取向与另一些更重要的共振结构相反, 而在硝基苯的共振结构中, 电负性大的硝基接受来自苯环的离域电荷使偶极矩取向更大。



同样分析也可以得到为什么在芳香族亲电取代反应中硝基是间位取代基而氯是邻对位取代基的解释。我们在其它各章内容的学习中还会用到共振结构的分析方法。许多理论和实验事实已经表明，共振论的应用在有机化学及生物化学中是非常成功的。

共振理论突破了 Butlerov 在 19 世纪提出的描写一个分子仅用一个结构式的旧框框，又维护了分子结构的单一性，并通过共振结构的直观模型、共振能及共振论的量子力学等分析方法，用简捷的原理和手段得到复杂分子的能量及电荷分布等参数，其精确程度可达到与高级分子轨道方法相近的结果。在认识分子结构和性能方面把经典的化学结构理论推前了一大步，是化学结构理论的一个合理发展。

共振理论和布氏结构理论并无本质上的区别，它们都认为一个分子只能有一个结构，但怎样正确描写这个结构应该随不同的分子有所不同，或者是一个单一的经典价键结构就可以了，或者需要用共振结构才能更好表达出来。共振论使用了化学家所熟悉的化学语言和经典的结构要素提供了某些能被化学家直接应用的直观的物理模型，在解释分子的物理和化学性能上是较为简明有效的，诸如分子的酸碱性强弱、偶极矩和键长的大小、光谱特性及预测反应条件、产物分布及相对稳定性等都显示出共振理论的优点。

共振结构理论采用近似的经典结构的杂化来模拟一个真实分子应该是合理的。但共振结构理论也有其不足之处，作为价键理论的一个分支，它说明不了按双电子二中心键概念不能解释的结构问题。又如共振论认为，一个物种能写出的共振式越多越稳定，然而环丁二烯和环辛四烯等分子也似乎可写出一定的共振式，事实上它们是不稳定的，分子中不含离域键。双环〔5.3.0〕-癸五烯是有芳香性的，但同系物双环〔5.5.0〕和双环〔3.3.0〕都无芳香性，因此共振结构理论关于共振产生稳定化的概念有时意义不明确，在选择参与共振的结构时有着一定程度的主观任意性，对此，共振论已提出“共振结构数”的概念加以补充解释。用结构计数方法计算求得的共振结构数目和实际可能写出的共振结构数目一致，算得的共振能也有较高的精确性。如环丁二烯的共振结构数目按“共振结构数”方法计算为零。此外，共振论也不能说明立体化学的问题，它虽然注意到电子云分布的某些特点，但尚未从本质上揭示化学结构的整体。Pauling 本人也指出，“共振论远非完善，大部分还是粗略的”。但毫无疑问，共振论的提出给人们认识物质世界提供了一个全新的理解工具，大大丰富了有机化学的理论世界，而且表达的方式简单，使用了有机化学家们所熟悉的语言和工具，因此得到广泛的应用。共振论与分子轨道理论相辅相成，它们都是有机化学工作者在描述化学结构和反应时常用的理论工具。

1.3 芳香性的判据

随着量子力学在化学中的推广应用, 和对各种芳香化合物波谱性质的进一步认识, 根据芳香性化合物的一般特点, 为从结构上揭开芳香性的秘密创造了条件。现在我们知道, 芳环上每个碳原子上的 p 轨道轴相互平行发生交盖重叠构成所谓芳香大 π 键, 所有的 π 电子完全失去了它们的定域性, 成为环绕整个环平面上下运动的电子流, 这种芳香大 π 键又称为非定域键或离域键, 由于芳香大 π 键中的 π 电子离域的结果导致体系能量降低, 键长平均化和环的热稳定性增加, 即产生芳香性。

现在, 多数化学家判别一个物种是否有芳香性的判据主要通过 π 电荷离域有关的物化性质及量子力学的处理, 前者诸如键长、偶极矩的测量和诱导环电流的存在证明及 X-射线衍射方法等, 其中较为成熟的是核磁共振中化学位移的数值并已用来作为有争议的物种是否有芳香性的判别和仲裁 (但也有不少学者不同意这一看法)。NMR 也有力地支持了由分子轨道和其它量子化学计算方法所提出的同芳性等概念, 但其不足之处是芳环上质子的 δ 值和烯烃质子的 δ 值由于取代基或其它因素的影响有时会发生重叠交叉, 这给判别带来一定困难。此外, 物理方法的判别仅限于已经合成得到的物种, 对于尚未得到的物种或由于限制而不便进行测定的物种就难以发挥作用。

用量子化学方法对芳香性作出判据的理论主要有下面几个:

共振论: 这是基于价键理论的共振稳定化作用而定义的, 为了克服对环丁二烯等 $4n$ 元环体系的判别错误, 它定义为只有那些包含奇数个 π 电子对的环状共轭体系将具有正的共振能并有芳香性。

REPE 理论:^[6] 这是运用 Hückel 分子轨道理论计算了几十个环状多烯烃的单个 π 电子共轭能 (REPE) 后得出的结论。即 REPE 大于零的化合物是有芳香性的 (即热稳定性高于相当的非环共轭体系), 反之, 若 REPE 等于或小于零的体系是非芳香性或反芳香性的。从 REPE 正值的大小对芳香性的强弱能作出比较判断, 是半定量性的理论指标。

二倍规则: 环状共轭多烯烃中其 π 电子数恰好等于其成键轨道数二倍的那些物种将是有芳香性的, π 电子数大于或小于其成键轨道数二倍的那些物种不可能有芳香性。二倍规则的理论基础也是 Hückel 的简单分子轨道法。

Hückel 的 $4n+2$ 规则^[7]: 在芳香性理论中, Hückel 的 $4n+2$ 规则起着非常重要的作用, 其内容为“在由 sp^2 杂化碳原子组成的平面单环体系中, 含有 $4n+2$ 个 π 电子的体系将具有与惰性气体相类似的闭壳层结构, 从而显示出芳香性”。这一规则系根据 Hückel 分子轨道理论推译出来的, 是评价芳香性的一个研究最为成功的基本规则。

从分子轨道能级计算发现, 当平面单环体系中的成键轨道数目为 $2n+1$ 时, 如果有 $4n+2$ 个 π 电子数刚好能给满成键轨道从而具有类似惰性气体的电子排布, 则将具有最大的成键能而变得稳定, 图 1-1 是根据 Hückel 分子轨道理论推导出的 3~10 员环单环平面共轭体系的分子轨道能级图和分子轨道数。

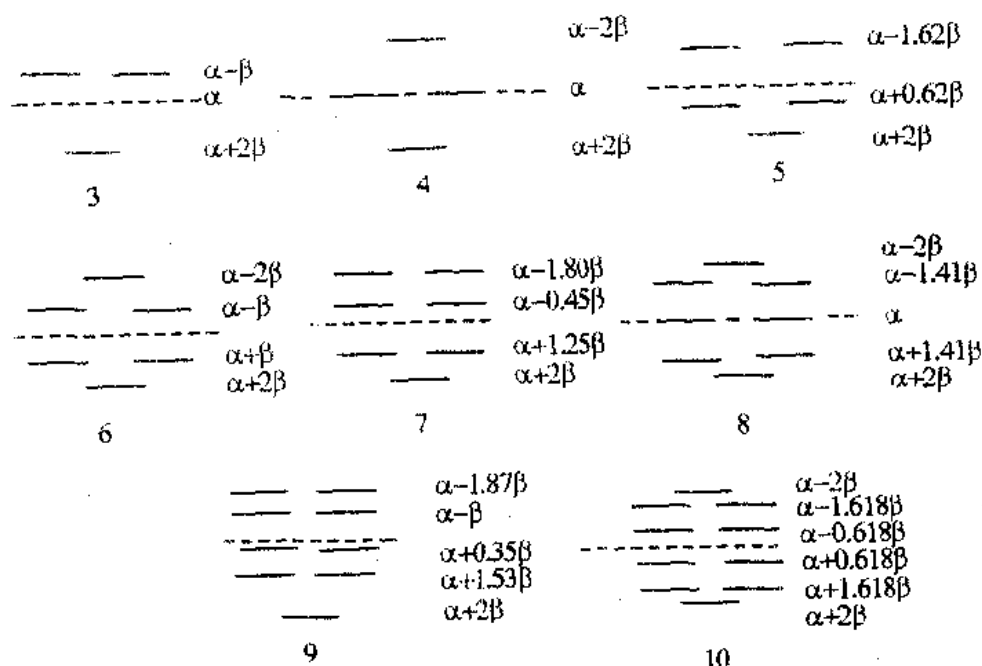
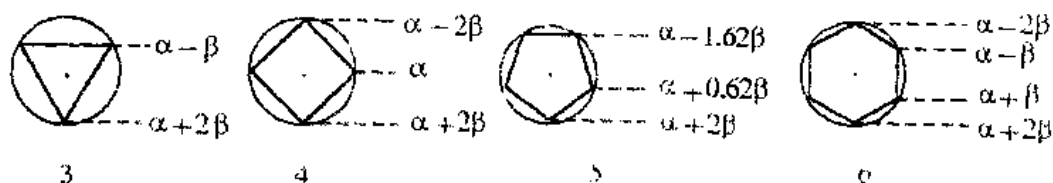


图 1-1 单环共轭体系的分子轨道能级图

图 1-1 中在虚线之下者为成键轨道，在虚线之上者为反键轨道，在虚线水平的为非键轨道。因为 β 是负值， α 是原子轨道能量，故而轨道能量为 $\alpha + x\beta$ 者，其能量比原来的原子轨道能量低，称为成键轨道，而能量为 $\alpha - x\beta$ 或 α 的则分别为反键和非键轨道。分子的稳定性从这张图上可以得到说明，基态时，电子优先进入能量低的分子轨道，根据 Hund 规则，若有两个能量相同的轨道（简并轨道），电子倾向于占有尽量多的分子轨道。可以看出，在不同的环体系中显然只有 $4n+2$ 个 π 电子才是填满成键轨道的体系，而具 $4n$ 个电子的体系，则由于肯定有电子会进入反键或非键轨道，即处于较高能量状态而呈现反芳香性或非芳香性。如苯的六个 π 电子分别填入所有的三个成键轨道，而环丁二烯中的四个 π 电子则填入一个成键轨道和两个非键轨道。在应用 $4n+2$ 规则时要注意的是所讨论的单环体系必定是平面的或接近平面的，这样 π 电子的离域才是有效的，当环上的原子间存在空间的排斥作用而破坏环的平面时， $4n+2$ 规则是不适用的。

还可以用图来表示并说明 Hückel 规则。对一个具有 K 个原子组成的共轭环体系的分子轨道能级，在一个半径 2β 的圆内画出具有 K 个顶角的内接正多边形，使其一角向下位于圆圈的最低点，该内接正多边形每一个角所处的位置恰好正比于分子轨道能级的高低，低于水平直径的角顶是成键分子轨道，高于水平直径的角顶是反键分子轨道，在此水平直径上的是非键分子轨道。可以看出，在所有的平面单环共轭体系中都有一个能量最低的成键轨道。而能量较高的成键和非键轨道是成对出现的，能量最高的反键轨道数目当环原子是奇数时有两个，环原子是偶数时有一个。此外还可以看出，除充满能量较低的成键轨道电子数是 2 个外，充满其它成键轨道和非键轨道的数目都需要 4 个，即只有 π 电子数是 $4n+2$ 时才能充满成键轨道或成键和非键轨道，构成闭壳层电子结构，使体系稳定，具有芳香性。



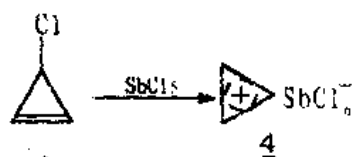
随着实验事实的积累, $4n+2$ 规则不断得到验证并扩展到非苯体系, 它能较好地阐明为何芳香性化合物能具有特有的稳定性。当人们不用实验也不用理论计算来估价芳香性时, 方便地应用 $4n+2$ 规则可以达到这一目的。

1.4 环状共轭多烯、轮烯和带电荷环体系的芳香性

Hückel $4n+2$ 规则的普遍意义可以从环状的中性和带电共轭多烯体系所表现出来的性质得到进一步说明。

三元环的 π 体系中, 相当于 $n=0$ 时, 有 2 个电子可以填入成键轨道, 应有芳香性。这种情况相当于环丙烯正离子, 60 年代合成得到了环丙烯正离子化合物, 它的性质表明环丙烯基正离子确实是稳定的, 这是一个最小的环状芳香离子^[10]。

化合物 4 在室温无水条件下是一个稳定的白色固体, 在 $^1\text{H-NMR}$ 上 $\delta 11.1$ 处出现一个单峰。这反映出正电荷均等地离域在环中的三个碳上, 每个碳利用一个 sp^2 轨道与 H 的 $1s$ 轨道重叠形成 C—H 键, 在三元环平面内, 两个相邻碳的 sp^2 相互重叠组成弯键形成 C—C σ 骨架, 而垂直于分子平面的 $2p$ 电子构成一个 π 体系。



环丙酮是一个不稳定的化合物, 在室温时就会聚合, 然而环丙烯酮却相对是较稳定的, 显然, 这里有着其它的原因。可以理解为羰基的极化为三元环 π 体系符合 Hückel 规则提供了条件, 因为

它可以存在着下列偶极形式而呈现芳香性, 使体系稳定, 偶极矩和 $^1\text{H-NMR}$ 的实验数据也证实了这一点。



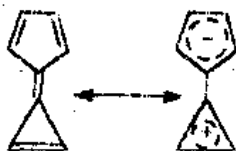
实验也告诉我们, 环丙烯基自由基或负离子是反芳香性的, 从分子轨道图中可以看出, 它们都将有电子进入反键轨道而变得不稳定。

环丁二烯这一看似简单的分子却使有机化学家困惑了许多年, 直到 1965 年才有报告从环丁二烯三羰基铁络合物出发能捕获到环丁二烯, 实验表明, 在惰性气体介质中 8K 温度下尚可记录到它的红外光谱, 然而在 35K 时即发生二聚或反应生成二炔, 表明它是一个很不稳定的分子, 也证明了早在 30 年代根据 $4n+2$ 规则所作出的其性质与苯完全不同的预言是正确的。

环丁二烯是 $4n$ 体系中最重要典型，在这个分子中尽管双键也处于共轭排列，却并不具有像苯那样的特殊稳定作用，从分子轨道能级图上可以明白，这是由于它有两个电子进入了非键轨道之故^[11]。而环丁二烯二价正离子或二价负离子的几个衍生物已经合成成功，¹H-NMR 表明环上的电荷是分散离域的。

环戊二烯有较强的酸性 ($pK_a=15$)^[12]，这反映出其共轭碱环戊二烯负离子是较为稳定的。丙烯的 pK_a 为 36，所以环戊二烯有如此高的酸性并不是来自于负离子的 p 轨道和 π 轨道的共轭，应该说是由于芳香性之故，它符合 $4n+2$ 规则，6 个 π 电子平均分布在 5 个碳上，¹H-NMR 上的 $\delta 5.57$ 处显示出一个简单的信号。但同时环戊二烯负离子又有很强的供电性，这是最早被认识的第一个具有芳香性的负离子。

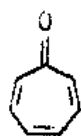
当环戊二烯和环丙烯相连时组成一种称之为杯烯的结构，许多取代杯烯已制备成功，这是一种由具有潜在的负电荷和正电荷而组成的芳香体系。虽然正负电荷分离要求能量增加，但 Hückel 芳香体系使能量降低，这两方面的平衡决定了它的相对稳定性^[13]。



环戊二烯负离子与一些过渡金属可以生成一类完全新颖的具有夹心结构和特殊性质的金属有机化合物，如二茂铁 ($C_5H_5)_2Fe$ ，对它的 X-射线结构分析表明，两个环平面是平行的，相隔 3.4 Å，环上的所有 C—C 键长相等 (1.440 Å)，碳和铁之间是特殊的配键形式，距离也全是等同的，¹H-NMR 上的 δH 在 4.06 处。它像苯一样耐酸耐碱，在环上也可以发生亲电取代，因此从“化学定义”看这是一个有芳香性的化合物。二茂铁及其衍生物在理论和实际应用上均有着非常重要的价值 (详见第八章第 4 节)。

正如预料的那样，环戊二烯正离子与环戊二烯负离子大不一样，这是一个不稳定的反芳香性的物种。

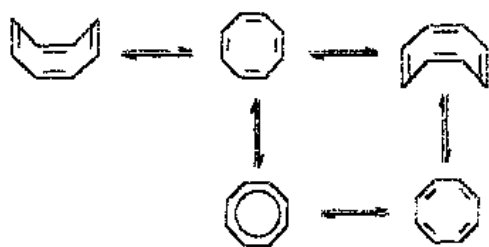
根据 Hückel 规则，环庚三烯失去 H^+ 后形成的 8π 电子负离子是反芳香性的，而失去 H^- 形成的 6π 电子正离子将具有芳香性。早在 1891 年，Merling 在研究环庚三烯与溴的反应时就得得到一个难溶于乙醚的黄色晶体，直到 1954 年，才由 Doering 正确指出，这个晶体是一个盐类化合物，由环庚三烯正离子 (草鎓离子) 和溴离子组成。草鎓离子因含有 $4n+2$ 个 π 电子而具有特殊稳定性。在 ¹H-NMR 上 δ 出现在 9.18 处 (s)。它也易于和各种亲核试剂反应。与环丙烯酮一样，草酮也是一个有芳香性的化合物^[14]。



环庚三烯的 pK_a 值达 36，显示其共轭碱是一个不稳定的体系，可以看出，这是由于它有 $4n\pi$ 电子体系之故^[15]。

对环辛四烯的结构研究表明，它并不存在 8 个 p 电子离域产生的环电流， p 电流不能达到充分交盖重叠，离域作用大为降低，出现交替的单键-双键结构。环辛四烯也不是一个 C—C 键角为 135° 的平面结构，因为在这样的平面排布中所得到的共振能远不能克服角张力带来的影响，X-衍射结构分析表明，环辛四烯是一个马鞍型结构，这一结构还可以通过定域的平面过渡态进行构象翻转和电荷离域的平面过渡态进行的键位移两种形式而处在不断变化之中，后者比前者需

要更高的活化自由能，这也意味着因离域化在这里反而会产生去稳定化作用^[16]。



环辛四烯二价正离子和二价负离子都符合 $4n+2$ 规则，它们都有芳香性。

环壬四烯负离子也满足 $4n+2$ ，它是 $10\pi/9C$ 芳香离子，在 ^1H-NMR 上在 δ 7.0 处出现单峰，显示出具有反磁环电流效应，但环壬四烯的 pK_a 值比环戊二烯大，环壬四烯负离子的热力学稳定性也要比环戊二烯负离子的小。

通常把 $n \geq 5$ 的大环共轭多烯 $(CH=CH)_n$ 称为轮烯^[17]，命名时把环上所含的碳原子数放在方括号内作为字前，后面加上轮烯，中间以破折号相连。这些化合物能否存在以及与苯比较，它们的芳香性质如何也是有机化学家长期关心的问题之一。可以看出，轮烯已可允许反式双键进入环中，它不能取全顺式结构，因为这样将产生严重的 $C-C$ 角张力，而在具有顺、反烯烃结构的模式中由于环内氢原子造成的拥挤和张力也有可能使它们不能或难以达到平面结构，这样将导致 π 电子离域程度的降低或完全消失而影响它们的稳定性。

轮烯的另一个特征是它们都是一些构象容易相互转变的分子，在光或空气作用下有些易于分解。就化学性质而言， $[4n]$ -轮烯和 $[4n+2]$ -轮烯两个系列间的差别不是太大，故用经典芳香性定义来判别它们有无芳香性不够适宜，较为常用并被接受的判据是它们的磁性，尤其是 ^1H-NMR 中的化学位移值。

在具体阐述轮烯的芳香性和稳定性之前我们先介绍一下有机化学中常见的张力问题^[18]。一般认为有机化合物中产生张力的因素主要有非键作用和偏离最佳值的键长、键角及扭转角度的改变这四项。分子总是要采用使其总能量为最低的几何形状，最低能量的几何形状仍有一定张力。张力的产生即是由于分子的非理想几何形状所造成。

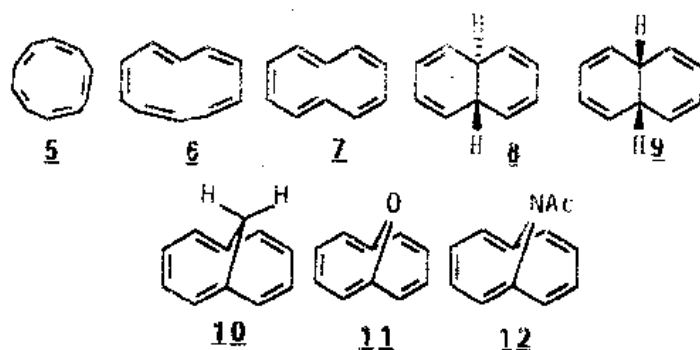
我们知道，范德华半径是原子核与原子外沿间的距离，是一个原子没有成键时的半径。两原子间吸引力最大时，两原子核间的距离即为范德华半径之和。两个非键合的原子（团）由于几何原因而相互靠近。当它们之间的距离小于两者的范氏半径之和时，这两个原子（团）的电子云就要相互排斥引起体系能量升高（ E_{ns} ）。两个用化学键连的原子核之间的距离等于平衡键长时能量最低。由于几何原因必须使分子中某个键长改变并偏离平衡键长时也将引起能量升高（ E_l ），同样原因由于几何排列使键角和扭转角的变化偏离平衡值时也会引起体系的能量升高，它们分别用 E_θ 和 E_τ 表示，在环状化合物中后两个因素是常见的。这四个改变体系能量的因素作用大小次序为：

$$E_{ns} > E_l > E_\theta > E_\tau$$

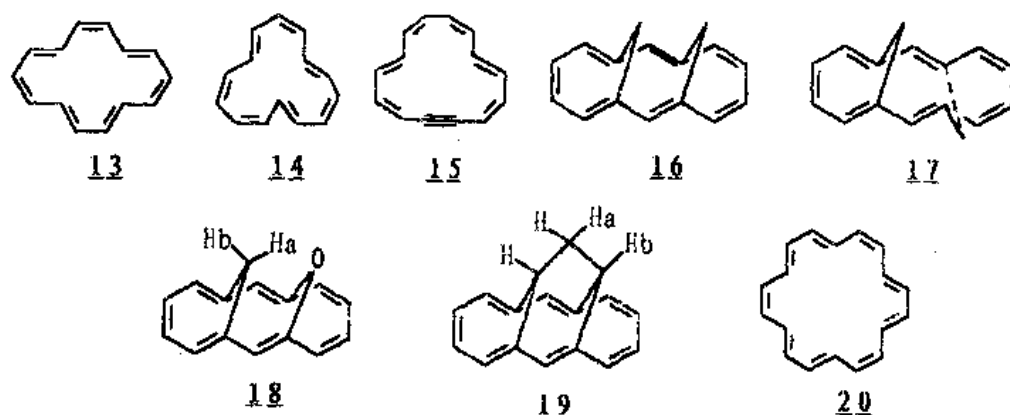
扭转角变化时引起的能量升高数值最小，也就是说即使扭转角变化较大体系能量升高

的数值相对也不是太大。但键角和键长的变化会引起分子能量较大的升高，而压缩范氏半径引起的能量升高数值最大。当分子由于几何原因使两个非键合的原子（团）靠得太近时，它们相互排斥的结果大多使扭转角改变以减小非键作用，如果单靠扭转角度变化还不足以使两个靠得太近的原子（团）分开，则某些键角和键长就会发生变化使这两个原子（团）能够容纳在有限的空间内而尽量减少范德华半径之和的变化。虽然至今尚未完全搞清楚这些影响因素的确切特性，但分子的总能量和其几何形状直接有关是无可置疑的。

我们再来看轮烯的问题，除全顺式构型5外，[10]-轮烯还可有单反式6和双反式7两种构型异构体，前二者因为仍有相当程度的角张力而都是不稳定的非平面分子，仅能在低温下存在，且易异构化为相应的9,10-二氢萘8和9。7中所有的键角都是 120° ，因此不存在角张力，但实际上至今人们尚未得到，这是由于位于1位和6位上的氢之间的相互位阻干扰特别严重产生很大的非键作用而使它完全失去平面性而难以存在。因此，这种非芳香性是非平面性而引起，人们想到，如果有适当的架桥基取代这两个环内氢将能使它变成周边 10π 平面分子体系。合成得到的1,6-甲撑-[10]-轮烯10的 $^1\text{H-NMR}$ 表明，周边部分的烯属质子在 $\delta 7.5\sim 6.8$ 处，架桥甲撑基质子 δ 在 -0.5 处，这说明在10中存在离域化环状 π 电子体系，因而是芳香性的。以杂原子为架桥基的 10π 周边共轭体系化合物11、12也已合成成功，它们的周边质子在 $\delta 7.6$ 处出现信号，X-衍射测定表明这类环中的C—C键长是相等的⁽¹⁹⁾。



[14]-轮烯的内腔要比[10]-轮烯大，故环内氢的干扰相对较小，已知它有两种较稳定的处于平衡中的构型异构体13和14，13中在 $^1\text{H-NMR}$ 上环内氢的 δ 在0.0而环外氢在 $\delta 7.6$ 处。然而这一分子仍不是平面的，分子环内氢之间还有一定紧迫，故仍不够稳定，也易被光和空气所破坏。在[14]-轮烯中引入叁键得到15也可使环内氢的相互立体干扰得以消除从而使分子得到稳定，而叁键的额外 π 电子并不加入芳香体系，仅以定域 π 键存在。人们设想对[14]-轮烯也可用两个架桥基来取代环内氢如16和17，架桥基之间的关系可有顺式和反式两种排布，前者存在桥基间的空间排斥作用但有利于6、7、8位碳上的 p 轨道平行排列。为了考查架桥基立体排斥的逐渐减少对环上 π 电子离域的影响，人们又合成了顺式-1,6-氧撑-8,13-甲撑桥式[14]-轮烯18。16至今尚未得到，在17中，烯基氢的 δ 在 $6.2\sim 6.4$ ，架桥基上氢的 δ 在 $1.9\sim 2.6$ 处，这显示出由于 p 轨道扭曲的结果产生的反磁环电流还较小，而在18中，环上氢的 δ 在 $7.3\sim 7.8$ 处，架桥基Ha的 δ 在0.98，Hb在 -1.4 ；当再用一个甲撑基代替架桥亚甲基氢得到19，19中烯烃氢在 $7.6\sim 7.9$ 处，Ha在 -0.61 ，Hb在 -1.2 处，这完全显示出预期的使周边共轭碳原子大体上形成平面的效果⁽²⁰⁾。



[18]-轮烯 20 内部的空穴相当大,足以容纳环内的六个氢,使它们之间的相互干扰作用减到最小程度,X-衍射结构分析表明,这个分子几乎是平面的且有中心对称,它较为稳定可以减压蒸馏,在 $^1\text{H-NMR}$ 上环外氢在 δ 9.28,环内氢在 δ -2.99,充分说明它含有反磁环电流,是个芳香性分子。但它的化学行为也有点像多烯,如在剧烈条件下可以与 Br_2 加成,与顺丁烯二酸酐发生 Diels-Alder 加成反应等⁽²¹⁾。

[22]-轮烯是一个不稳定的化合物,低温(-90°)测得其 $^1\text{H-NMR}$ 上环外氢和环内氢的 δ 分别在 8.5~9.6 和 -0.4~-1.2 处。对去氢的[26]-轮烯和[30]-轮烯的磁性质研究表明,它们也都有反磁环电流的特性。最近,含氮杂环的[26]-轮烯已经得到⁽²²⁾。

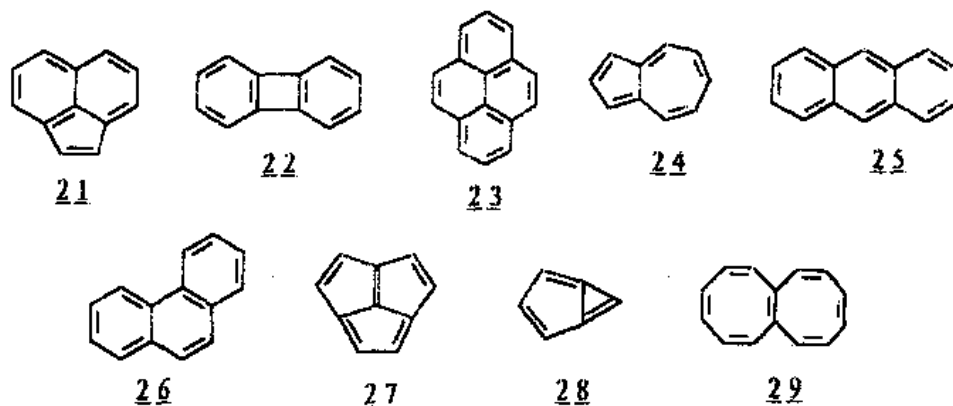
[12]、[16]、[20]和[24]-轮烯都有预料的 $4n\pi$ 电子体系特性和顺磁环流,它们都是一些反芳香性的不稳定的化合物,被认为是有芳香性的轮烯离子中可以见到的有[12]-轮烯二价负离子及[16]-轮烯二价正或负离子及[17]-轮烯负离子等,它们有 14 或 18π 电子。轮烯体系中直到[38]-轮烯也已制得,它的分子结构中有单桥和叁键相连。

需要指出的是,芳香性、非芳香性和反芳香性等都是定性概念,尽管有些判据涉及量的概念,但也仅适用于同一方法下的结果比较,判据过多也造成了混乱。实际上分子越大,包括环数越多,无论是芳香性还是反芳香性的特征表现越弱,它们也越接近非芳香性。正如前面曾提到的,用物理的判别标准比化学的判别标准要更明确。[14]-轮烯和[22]-轮烯都不稳定,从化学性质上看根本谈不上芳香取代问题,所以是没有芳香性的。但从物理性质上看,它们都可测出环电流,说明它们是有芳香性的。为此,有人把通过考察化学亲电取代反应所确定的芳香性称为经典的或狭义的芳香性,而把通过测定环电流所确定的芳香性称为现代的或广义的芳香性。

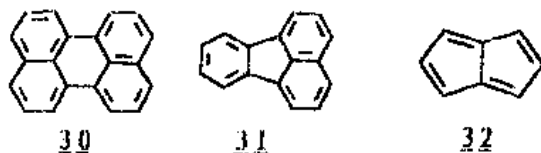
1.5 稠环芳性、杂芳性和 Y-芳性

一般, $4n+2$ 规则只适用于平面单环体系而不适用于稠环体系⁽²³⁾,如萘 21 、偶苯 22 和蒽 23 各含有 12 和 16 个 π 电子,属 $4n$ 体系,但它们均表现出芳香性,而双环[6.2.0]癸五烯的 π 电子数为 10,却表现出反芳香性,为解决此问题曾提出不少修正方法,但尚无简单的判断规则。许多场合下只能用分子轨道法经计算后确定成键轨道、非键轨道和反键轨道的

数目来看能否形成封闭的 π 电子壳层而确定。对较为简单的多环体系,其中没有三个以上的环所共用的原子,如果 π 电子数为 $4n+2$,则可以判别该体系是芳香性的。据此,我们可以看出,蔡、萸 24 有10个 π 电子,蒽 25 、菲 26 有14个 π 电子,它们都有芳香性的。化合物 27 虽也有10个 π 电子,但量子力学计算表明它具有六个成键轨道,要再得到两个电子后才能形成封闭电子壳层,它是反芳香性的。还有一个问题需要考虑的即是由于环碳角张力和环的非平面性会使体系的能量大为增加,如双环[3.1.0]己三烯 28 和辛搭烯 29 都不是芳香性的。



苯环的并联似乎如石墨一样可以无限连续下去形成多苯稠环^[24],这些化合物包含有在整个多环体系中离域化的 π 体系,量子化学的处理表明,多苯稠环的共振能随并联数目的增加而降低。苯环和苯环间以单键联结的体系中苯环相互共轭,它们的共振能和热稳定性要比苯环的高,两个苯环间的键长也比一般的C—C单键短,偶苯 22 由于含有一个类似环丁二烯的中心环使它具有有一些特殊的性质。北 30 ,萤蒽 31 等的中间桥键并未引起整个体系芳香性质的变化,它们是维持分子平面性整体所必需的^[25]。

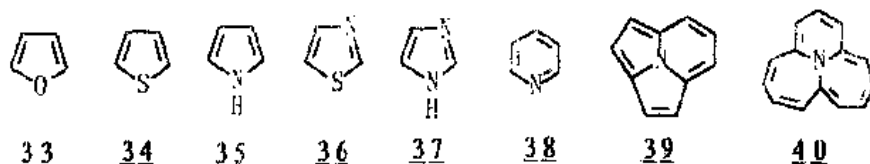


萸 24 是一个稳定的天蓝色晶体,故又称蓝烃,许多萸的衍生物可以从植物油中得到^[26]。如果我们不看桥键,它符合 $4n+2$ 规则,它的偶极矩为1.08D,因此可以认为其分子结构存在着由环戊二烯负离子和环庚三烯正离子组合的共轭结构。 $^1\text{H-NMR}$ 表明它具有五员芳环和七员芳环的特征,化学性质也与活泼的芳香物相似。亲电取代易在五员环上发生,而亲核取代则在七员环上发生,它还可溶于 H_2SO_4 或 HCl 水溶液,因为此时能产生环庚三烯正离子体系。尽管如此,萸的芳香稳定性与其异构体蔡相比较要小得多,部分原因是它的 σ 骨架张力之故,从量子化学处理也得出相似的结论。

戊塔烯 32 可以看成是 σ 桥连的平面环辛四烯,它属于 $4n$ 体系,不具备封闭的电子壳层,故缺乏共振稳定化,是反芳香性的分子。迄今为止只制备成功带取代基的戊塔烯衍生物,对它们的性质研究也表明戊塔烯是反芳香性的。

杂芳香性化合物是环上有杂原子取代的具有 $4n+2$ 个 π 电子并显示芳香特点的化合物,它可以分为两类,一类是利用体系中杂原子上未共享电子对的一些化合物,如呋喃 33 、

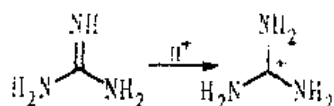
噻吩 $\underline{34}$ 、吡咯 $\underline{35}$ 、噻唑 $\underline{36}$ 、咪唑 $\underline{37}$ 等，这些化合物中的氧、氮或硫原子上的未共享电子对和二烯部分的四个 π 电子结合得到一个 6π 电子的 $4n+2$ 非定域体系，它们的芳香性大小与杂原子上未共享电子对所处的轨道及二烯中 π 体系 p 轨道的相对能量值有关。噻吩最强，咪唑的芳香性相对最弱，而它的双烯特征也较强，故也较易发生 Diels-Alder 反应。



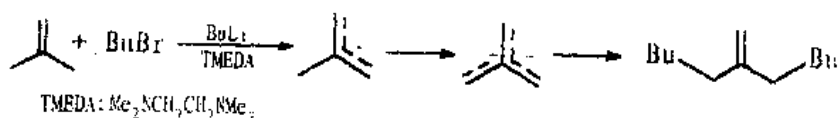
另一类杂环化合物如吡啶 $\underline{38}$ ，其杂原子上的未共享电子对并未参与芳香性稳定化作用，此外还有些以氮为中心原子的周边共轭体系如环〔3.2.2〕 $\underline{39}$ ，环〔4.4.3〕 $\underline{40}$ 也都是些稳定的芳香化合物。其中心氮原子与构成环的几个碳原子键合成单键，键指向中心并将环拉紧，这样不仅容易成为平面结构的环，而且环内氢的排斥也被消除了而单键对周边 π 电子体系也无显著影响，所以这类分子也具有芳香稳定性⁽²⁷⁾。

苯和轮烯等同系物由于具有特定的封闭电子层结构，当符合 $4n+2$ 规则时 π 电子沿环离域而赋予体系一定的稳定化作用。但后来发现在某些交叉的共轭体系中也有芳香性特征，这就突破了环状结构的限制。

胍是最强的有机碱之一，其碱性强度可与无机氢氧化物相比，质子化后生成的胍正离子是最稳定的碳正离子之一，在沸水中也可稳定存在。量子化学计算发现它的共振能比苯还大，从分子轨道能级看，它也和苯一样，有三个成键轨道正好被6个 π 电子填满形成一个封闭的电子壳层，在这个体系中正离子所具有的芳香性是由于通过中心原子而不是周边环的 π 电荷离域来实现的，这样的离域称为Y-离域，这样的芳香性称为Y-芳香性⁽²⁸⁾。

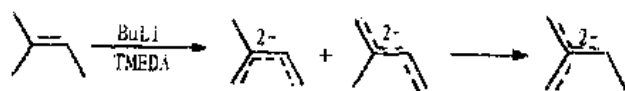


三亚甲基甲烷曾是一个想象的分子，它有4个 π 电子，基态是一个叁线态双自由基，其分子轨道和环丁二烯相似，人们设想若在其分子中加入两个电子就能形成6个 π 电子的封闭层结构，这一想法已由实验结果得到证实⁽²⁹⁾。



我们知道，要在同一共轭体系的诸碳原子上连续加入两个电子时会由于电荷的排斥作用而产生困难，但上述反应的双锂化却很快能够完成。双烷基化产物是直接由三亚甲基双负离子而来，显然由于芳香性的稳定化作用克服了双负离子上电荷的排斥作用，三个亚甲基碳相距较远，它们的 p 电子只能通过中心碳原子离域而相互交盖。后来人们又做了下列

类似反应，并发现反应时先生成线型共轭双负离子再逐渐异构化为热力学更稳定的交叉型双负离子，后者比前者稳定则是由于它是一个交叉共轭的 6π 电子的 Y-芳香体系^[30]。



芳香性的特征之一是体系有反磁环电流，因此质子的化学位移值 δ 与电荷密度间有一定关系，对于 6π 电子体系—环戊二烯负离子、苯、环庚三烯正离子、环辛四烯双正离子等，每个碳原子上的电荷密度和它们与苯的化学位移差值 $\Delta\delta$ 之间呈线性关系，具有 Y-芳香性的三亚甲基甲烷双负离子虽谈不上有反磁环电流，但也属 6π 体系，它的电荷密度和 $\Delta\delta$ 也能较好的符合这一线性关系，这也是其具有芳香性的一个间接证明。目前还只有 6π 电子通过中心离域的 Y-芳香体系被认识，应该说通过适当组合形成更大的 Y-芳香性体系也是可能的。

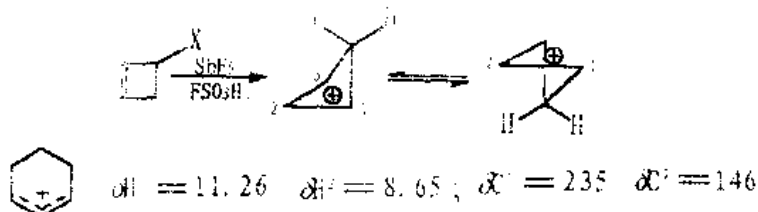
1.6 同 芳 性^[31]

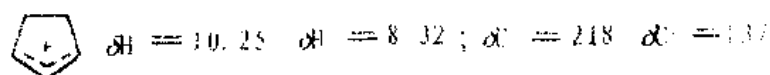
同芳性是对芳香性概念的一个补充和扩展，指越过一个或几个饱和原子形成的稳定的环状共轭多烯。它也服从 Hückel 规则，但在离域的 π 体系中插入了另外具有饱和中心的原子，不过其几何构型允许 p 轨道跨过这个隔离的间隙而仍能相互重叠。人们发现，在某些环状正离子中并无正统的芳香体系的 σ 骨架，也无连续的 p 电子轨道排列，但当体系由于不相邻碳上 p 轨道部分重叠且具有 $4n+2$ 电子的环状排列时也会呈现出芳香特性来，称为同芳性。在同芳体系中，虽然也遵守 $4n+2$ 规则，但它有外加原子存在，该外加原子将破坏非定域 π 体系的物理连续性却不影响非定域体系的存在并同样显示作用，也就是说，外加原子在这里既不参加也不破坏离域的 π 体系。同芳性这一概念可从同共轭中延伸得到，同共轭是指 p 轨道的交盖或共轭可以跳跃一个或几个饱和碳原子而产生，这种交盖与一般的 π 键或 σ 键都不同，介于二者之间。同芳体系中跳跃一次的叫单同芳，依次有二或三个同共轭者分别称为双同芳或叁同芳。



同芳内基碳正离子 2- 双同环戊二烯负离子 1, 3- 双同环庚三烯正离子

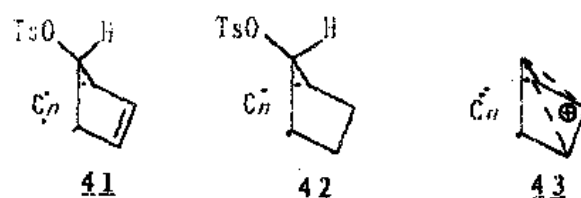
环丁烯衍生物在低温脱去一个负离子基后形成的碳正离子不是一个平面的环丁烯碳正离子而是一种 2π 电子同芳体系，即生成单同环丙烯碳正离子^[32]。





从 NMR 上看, 单同环丙烯碳正离子 2 位氢和碳的化学位移与环戊烯或环己烯碳正离子相比都移向低场 ($\delta H^2=9.72$, $\delta C^2=188$), 而 1 位 3 位氢及碳的化学位移都移向高场 ($\delta H^1=\delta H^3=7.95$, $\delta C^1=\delta C^3=130$) 这说明 1 位和 3 位上的 p 轨道跳过了饱和 4 位碳原子而发生交盖产生同共轭, 因而正电荷较多移向 C(2)。在单同环丙烯碳正离子中还存在着两种折弯结构间的构象平衡, 据认为这种结构能使碳正离子得到稳定。

对反式 7-降冰片烯对甲苯磺酸酯 **41** 及其类似物在乙酸中的溶剂解研究显示, 它要比相应的饱和类似物 **42** 快得多, 桥的弯折程度越大, 溶剂解相对速度增加也越大, 这可解释为由于反应中有 π 键的参与形成了较为稳定的双同芳香碳正离子 **43** 的结果⁽³³⁾。



下面是 **41** 和 **42** 在乙酸中的溶剂解相对速度大小⁽³⁴⁾:

π	1	2	3
41	$10^{14.7}$	10^{11}	$10^{6.3}$
42	10^5	1	10^3

在适当的结构体系中, 由于环丙烷的参与还可形成叁同环丙烯基碳正离子 **44**⁽³⁵⁾。

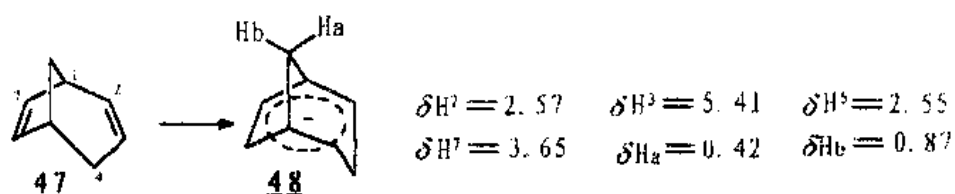


在 **44** 的 NMR 上, C(1), C(3), C(5) 的氢出现在 δ 1.15 处, C(2), C(4) 和 C(6) 的平伏氢的 δ 在 2.94, 而直立氢的在 0.20, 这显示出反磁环电流的存在影响到 e 键和 a 键氢的环境, 而 ^{13}C 仅呈现两种类型的碳原子信号。这里 C(1)、C(3)、C(5) 上的 p 轨道各自跳跃一个饱和碳原子即 C(2)、C(4)、C(6) 而相互交盖。

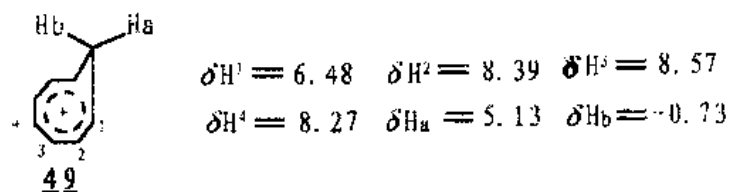
三环酯 **45** 与 SbF_5/SO_2ClF 在低温作用下给出一个对称的碳正离子, ^{13}C -NMR 仅呈现三类碳原子, 因此这里存在着在两个离域结构间的快速平衡, 我们用五配位棱锥式构型来表示这一离域的三同芳碳正离子 **46**⁽³⁶⁾。



双环[3.2.1]-2,6-辛二烯47与 B_2OK 作用产生负离子48, 48中的亚甲基及6位和7位质子均在高场, 而3位质子在低场。这说明负电荷未定域在4位碳或 $\text{C}(2)\sim\text{C}(4)$ 烯丙基负离子上而是离域到2, 3, 4和6, 7位的碳上, 即乙烯体系和烯丙基体系之间的两个饱和碳 $\text{C}(1)$ 和 $\text{C}(5)$ 并未完全把这两个体系隔开, 而生成了双同环戊二烯负离子, 这也是一种 6π 电子同芳体系^[37]。



单同环庚三烯碳正离子是同芳体系中研究较早的一类, 它也比其它的同芳离子来得更稳定。将环辛四烯溶解在浓硫酸中, 其中一个双键加上一个质子而生成同芳草鎓离子49, 像草鎓离子一样, 这是6个 π 电子分布在7个碳上的体系, 第8个碳是 sp^3 杂化, 为了让 p 轨道能有效重叠形成封闭环, 这一桥式亚甲基碳差不多垂直于环平面之上, $^1\text{H-NMR}$ 清楚地显示出存在着一个反磁环电流效应^[38]。

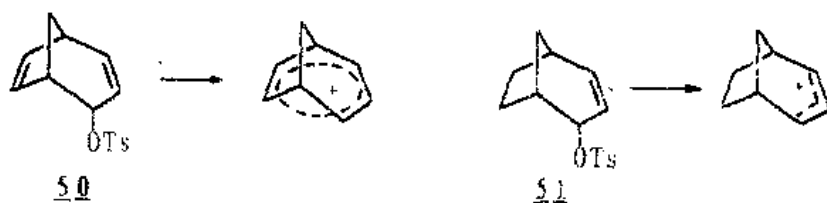


不少1, 3或1, 4-双同环庚三烯正离子也已被研究观察, 一般说同共轭次数越多, 中间介入的饱和碳原子越多, 同共轭效果越差, 最终降低到不能形成同芳体系。总之, 只要分子几何形态适宜, 又有 $4n+2$ 个 π 电子, 那么 $\pi(p)$ 电子或 σ (环丙烷)电子就有可能通过空间相互作用, 即产生同共轭而使 π 电子离域并赋予体系一定的稳定性, 诱导反磁环电流产生同芳性现象, 这种类型的 π 电子离域有时也称之为非经典碳正离子离域。

目前对同芳性的评价标准还很不完善, 主要是通过NMR及反应动力学的特征加以判别确认, 但缺乏X-衍射结构分析数据。无法确切估价同芳体系中的键长、键角及其几何形态。迄今为止, 显示同芳性的常常为离子, 中性的同芳性化合物是否存在还缺乏有力的证据。

我们知道, 芳香化合物是由于 π 电子离域而得到稳定。而有些分子或离子却会由于 π 电子离域而变得更不稳定, 这种由于 π 电子离域而相当大地使能量升高的体系称为反芳香性体系^[39], 如环丙烯负离子和环戊二烯正离子都属于这种情况, 环戊基碘在丙酸中用

AgNO₃ 处理迅速发生溶剂解反应, 同样条件下环戊二烯基碘代物完全不发生溶剂解反应^[40]。可以概括地讲, 任何 $4n\pi$ 电子的环体系都是反或非芳香性的。环丁二烯的高度活泼性不仅仅是张力所致, 因为与环丙烯相比较, 它的张力肯定比环丙烯小, 但后者是可以存在的。环丁二烯的这种高度活泼性只能用反芳香性来解释, 但最近已观察到室温下产生的环丙烯基负离子^[41]。同样, 有同芳香性概念也有反同芳香性概念提出, 双环 [3.2.1] 辛二烯酯 **50** 的溶剂解比相应的单烯酯 **51** 要慢 100 倍, 这可能是由于产生的中间体碳正离子是反同芳香性的环戊二烯正离子, 故而不稳定的也难以生成。



分子总是趋向于使其能量处于最低状态以保持较好的相对稳定性, 反芳香性使体系的能量升高。因此分子会改变平面性以破坏反芳香性, 如环辛四烯那样, 真正具有反芳香性的分子存在的可能性是很小的, 它们会转化成其它结构形式。

参 考 文 献

- [1] 王文清编. 芳香性和非芳香性化合物. 北京: 高等教育出版社, 1985
- [2] a) Garatt P J. Pure Appl Chem. 1986, 58: 1
b) Bickelhaupt F. ibid. 1990, 62: 373
- [3] a) Christl M, Braun M, Muller G, Angew Chem Int Ed Engl. 1992, 31: 473
b) Janoschek R. ibid. 1992, 31: 476
- [4] Schaad L S, Hess Jr B A. J Chem Educ. 1974, 51: 640
- [5] 唐海忠. 大学化学. 1991, 5: 23
- [6] Potgieter J H. J Chem Educ. 1991, 68: 280
- [7] a) 陈祖福, 曹居东, 魏云宝, 刘云. 大学化学. 1989, 1: 17
b) 潘道皑, 熊汉缙. 化学通报. 1983, 4: 56
c) 唐有祺. 化学通报. 1986, 11: 12
d) 袁履冰. 有机化学. 1984, 315
e) 丁忠源. 化学通报. 1980, 5: 53
f) 黄化民编. 共振论简介. 北京: 高等教育出版社, 1993
- [8] Schaad L J, Hess Jr B A. J Chem Educ. 1974, 51: 640
- [9] a) 封建康, 郭福泰. 大学化学. 1991, 1: 22
b) 胡秀贞. 化学通报. 1992, 7: 48
- [10] a) West R, Sado A, Tobey S W. J Amer Chem Soc. 1966, 88: 2488
b) Breslow R, Groves J T, Ryan G. ibid. 1967, 89: 5048. 1974, 13: 425

- [11] Maier G. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1988, 27: 309
- [12] Streitwieser Jr A, Nebenzahl L L. *J Amer Chem Soc.* 1976, 98: 2188
- [13] Shaad L J, Hess Jr B A. *J Chem Educ.* 1974, 51: 640
- [14] Bertelli D J, Andrews Jr T G. *J Amer Chem Soc.* 1969, 91: 5280
- [15] Wasielewski M R, Breslow R. *J Amer Chem Soc.* 1976, 98: 4222
- [16] Paquette L A. *Tetrahedron.* 1975, 31: 2855
- [17] a) Soundheimer F. *Acc Chem Res.* 1972, 5: 81
b) 李媛, 孙晓云. *有机化学.* 1993, 570
- [18] a) Wiberg K B. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1986, 25: 312
b) Stirling C J M. *Tetrahedron.* 1985, 41: 1613
c) Bachrach S M. *J Chem Educ.* 1990, 67: 907
- [19] Chiang C C, Paul I C. *J Amer Chem Soc.* 1972, 94: 4741
- [20] Vogel E. *Pure Appl Chem.* 1971, 28: 355
- [21] Calder I C, Garratt P J, Longuet-Higgins H C, Sounderheimer F, Wolovsky R. *J Chem Soc C.* 1967, 1041
- [22] Wessel T, Franck B, Moller M, Rodewald U, Luge M. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1993, 32: 1148
- [23] 张建功. *大学化学.* 1989, 1: 26
- [24] a) 傅相锴. *化学通报.* 1983, 11: 33
b) Dias J R. *Acc Chem Res.* 1985, 18: 241
c) Balaban A T. *Pure Appl Chem.* 1980, 52: 1409
d) Stein S E. *Acc Chem Res.* 1991, 24: 350
- [25] Baird N C. *J Chem Educ.* 1971, 48: 509
- [26] Jones J A, Alger T D, Grant D M, Litchman W M. *J Amer Chem Soc.* 1970, 92: 2386
- [27] Atwood J L, Hrcir D C, Wong C, Paudler W W. *J Amer Chem Soc.* 1974, 96: 6132
- [28] a) 薛价猷. *化学通报.* 1983, 11: 27
b) Gund P. *J Chem Educ.* 1972, 49: 100
- [29] Klein J, Medlik A. *J Chem Soc Chem Commun.* 1973, 275
- [30] Mills N S. *J Amer Chem Soc.* 1981, 103: 1263
- [31] a) 薛价猷. *有机化学.* 1983, 415
b) Winstein S. *Q Rev Chem Soc.* 1969, 23: 141
- [32] Olah G A, Staral J S, Spear R J, Liang G. *J Amer Chem Soc.* 1975, 97: 5489
- [33] a) Diaz A, Brookhart M, Winstein S. *J Amer Chem Soc.* 1966, 88: 3133
b) Diaz A, Fulcher J. *ibid.* 1974, 96: 7954
- [34] a) Winstein S, Shatavsky M. *J Amer Chem Soc.* 1956, 78: 592
b) Gassman P G, Patton D S. *ibid.* 1969, 92: 2160

- [35] a) Breslow R. J Amer Chem Soc. 1957, 79: 5318
b) Winstein S, Sonnenberg J. *ibid.* 1961, 83: 3235
c) Masamune S, Sakai M, Kemp—Jones A V, Nakashima T, Can J Chem.
- 1974, 52: 855
d) Jorgensen W L. Tetrahedron Lett. 1976, 3029
- [36] Masamune S, Sakai M, Kemp—Jones A V, Ona H, Venot A, Nakashima T.
Angew Chem Int Ed Engl. 1973, 12: 769
- [37] a) Goldstein M J. J Amer Chem Soc. 1967, 89: 6357
b) Trimitsis G B, Tancay A. *ibid.* 1975, 97: 7193
- [38] a) Keller C E, Pettit R, J Amer Chem Soc. 1966, 88: 606
b) Childs R F. Acc Chem Res. 1984, 17: 347
- [39] a) Breslow R. Pure Appl Chem. 1971, 28: 111
b) Lloyd D, Marshall D R. Angew Chem Int Ed Engl. 1972, 11: 404
- [40] Lossing F P, Traeger J C. J Amer Chem Soc. 1975, 97: 1579
- [41] Sachs R K, Kass S R. J Amer Chem Soc. 1994, 116: 783

2. 酸 和 碱^[1]

酸碱概念的发展在化学的进展过程中占有相当重要的地位，并与有机化合物的分析鉴定、分离提纯及有机合成化学和有机理论的发展密切相关，酸碱概念是化学变化中应用最为广泛的概念之一，也是我们认识有机化合物结构和性能关系的一个范本。

2.1 酸碱概念的近期发展^[2]

进入 20 世纪之际，对酸碱概念的认识有了较大深入和发展，具代表性的有下面几个观点。

2.1.1 水-离子论

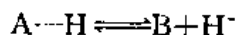
这是 Arrhenius 在 1889 年提出来的。他从电离学说出发，认为凡在水中能电离产生 H^+ 的物质为酸，产生 OH^- 的为碱，酸和碱中和发生反应生成盐和水。该理论很快为大家所接受，但它把酸和碱的范围限制在水溶液中，而且不包括那些不产生 H^+ 或 OH^- 的物质，这就大大限制了酸碱的范围。如 HCl 气体可否算酸，液氨中的氨基钠是否是碱，碱金属溶于乙醇后显示出强碱性但并无 OH^- 等等，因此这一理论显然有其局限性。

2.1.2 溶剂论

如果把以水为溶剂的个别现象推广到一般情况，就产生了溶剂论。Franklin 在 1905 年提出，能离解出与溶剂相同的正离子者为酸，离解出与溶剂相同的负离子的物质是碱，中和作用是正负离子相结合的反应并生成溶剂分子。在水溶剂体系中，正负离子即分别为 H^+ 和 OH^- ，而在液氨中则分别是 NH_4^+ 和 NH_2^- 。 NH_4Cl 和 $NaNH_2$ 可在液氨中产生 NH_4^+ 或 NH_2^- ，因此 NH_4Cl 是酸， $NaNH_2$ 是碱。由于各种溶剂电离出的正负离子不同，因而有多种不同的酸和碱，这就把概念推广到具普遍意义的任何溶剂体系了。但它仍未能说明无溶剂或在溶剂中不能电离时的物质是否是酸还是碱。它以溶剂为基准来讨论物质的酸碱性却未从酸碱本身出发进行观察说明，论证方式转弯抹角，且在各种溶剂中水是广泛而普遍使用的，故而溶剂论的影响还远不如离子论。

2.1.3 质子论^[3]

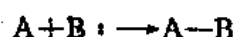
1923 年 Brönsted 提出，凡是能放出质子的物质为酸，而能与质子结合的物质即为碱。酸放出质子后即产生该酸的共轭碱，同样所有的碱也有着共轭酸。



从质子论可以看出,一个物质是酸还是碱实际上是相对而言的,视反应对象不同而不同,如甲醇在浓酸中接受质子,属于碱;它与强碱作用可放出 H^+ , 因此属于酸。酸的强度就是它给出质子的倾向。同样,碱的强度也就是它接受质子的倾向。一个酸越是强,它的共轭碱越是弱,不同强度的酸碱之间可以发生反应,反应方向是质子从弱碱转移到强碱。因此质子论大大扩展了酸碱的一般范围,得到了广泛应用。

2.1.4 电子论⁽⁴⁾

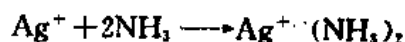
与 Brönsted 同时, Lewis 从化学键理论出发提出了一个更广泛的酸碱理论。它以接受或放出电子对作为判别,定义能接受电子对的物质为酸而能提供电子对的物质为碱,因此酸和碱又可分别称之为电子对受体和供体,酸碱反应实际上是形成配位键的过程,生成酸碱加合物。



因此,在有机反应中的亲电试剂都能看作是 Lewis 酸,常见的如 H^+ 、 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $SnCl_4$ 等,而亲核试剂则都是 Lewis 碱。Lewis 理论把更多的物质用酸碱概念联系起来了,是近代电子理论的化学基础。由于大部分反应,尤其是极性反应都可以看作是电子供体 D 和电子受体 A 的结合,所以大部分有机反应也都可纳入酸碱反应来加以研究讨论。

电子供体一般可分为 n -和 π -供体两种,含有未共用电子对的物质是 n -供体,如 ROH, RNH_2 等等,含 π 电子的不饱和化合物如烯烃、芳烃等为 π -供体。它们都是广义的 Lewis 碱。也称 π -碱。 BF_3 、 $AlCl_3$ 、 Ag^+ 等具有空轨道可以接受电子对,为 Lewis 酸,而三硝基苯,四氰基乙烯等含有缺电子 π 键也是能接受电子对的,称之为 π -酸。因此,分子中电子云密度低的部位都可看作是酸,而电子云密度高的部位可以看作是碱。

人们对酸碱概念的认识随着化学实践的发展而不断深入,从质子酸到 Lewis 酸、 π -酸等的发展大大扩展了酸碱范围,其中电子论所包括的范围最为广泛,在各种溶剂体系、络合物化学、有机金属化合物、极性有机反应中均可得到应用和说明。这是因为它的定义并不是着眼于某个元素(如氢元素)而是归之于一种分子的电子结构,由于配位键普遍存在于化合物中,酸碱加合物几乎无所不包。这就极大地扩展了酸碱范围。但电子论也有其不足之处,首先它不像质子论那样有一个统一的 pK_a 值可以作为定量比较强度之用, Lewis 酸碱的强弱和反应对象密切相关,供(吸)电子能力越强,碱(酸)性越强,但缺乏定量标准⁽⁵⁾。其次它涉及的范围过于广泛,几乎包括了所有的试剂和化合物,这也产生不便,如通常不被视作酸的 Ag^+ ,按 Lewis 理论可以认为是酸,因为它能接受电子



而一些经典的质子酸,如 HAc, H_2SO_4 等在一般反应条件下仅放出 H^+ 而未接受电子对,因此不能纳入 Lewis 酸,而只能视作 Lewis 酸碱络合物,这又妨碍了它的推广使用。现在在一般意义上谈及酸或碱的含义时多是指质子论定义的酸和碱,而使用 Lewis 酸碱这一名称本身也意味着它和一般的酸碱不一样。

质子论和电子论所定义的酸含义既有相似之处又有区别。它们都能和碱作用,与指示剂作用也显示出基本相同的颜色反应;也有相似的催化作用,如三聚乙醛解聚, H^+ 和 BF_3 ,

都能与氧结合而产生吸电子作用而使反应发生。但当反应过程中包括有质子的转移或在某些有机反应如 Friedel-Crafts 反应中它们的作用是不相同的也不能互换。有时二者合用时催化效果非常明显,如 HF 和 BF_3 合用成为很强的催化剂可把质子转移给很弱的碱及烯烃、芳烃等等。然而,质子酸与碱作用后生成盐, Lewis 酸与碱反应后生成的是络合物或加成产物: Lewis 酸的立体体积要比质子大得多,在许多场合下会显示出立体效应而质子却几乎反映不出立体影响。

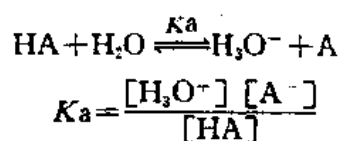
质子论和电子论对碱的定义大致相同, Lewis 碱之所以能接受质子也是由于它有未共用电子对之故。实际上,能与质子结合的物质绝大多数也是能和 Lewis 酸结合的,如 NH_3 , Et_2O , $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ 等。

2.1.5 正负理论^[6]

该理论认为酸是放出正离子或与负离子结合接受电子的物种,碱是放出负离子或与正离子结合供给电子的物种,该理论比电子论定义的酸-碱范围还要大,几乎包括了所有的有机反应,这样不易掌握个别特征,反而难以使用,故该理论的应用和影响不大。

2.2 酸度的测定^[7]

利用 Brønsted 的质子论,一个酸的强度在水中可由下列平衡确定,这里水既是溶剂又是碱。



准确的酸度常数 K_a 应通过活度计算得到,但在非常稀的水溶液中可以用浓度项来代替, K_a 可以作为各种酸的强度比较的尺度,为方便起见一般用 $\text{p}K_a$ 代替 K_a 。

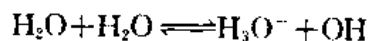
$$\text{p}K_a = -\lg K_a = \text{pH} - \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

为取得一个连续的酸碱标度,碱的强度也可用 $\text{p}K_a$ 统一表示,即测量碱的共轭酸的酸度。



$$K_a = \frac{[\text{B}][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{BH}^-]}$$

水本身既是一个酸也是一个碱,它的 $\text{p}K_a$ 值可由下式测得:



$$K_a = \frac{[H_3O^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad pK_a = -15.74 \quad (25^\circ C)$$

中等强度的酸或碱可以在水溶液中测量它们的强度，但由于水本身也具有酸或碱的作用，因此当一个酸的酸性比 H_2O 还要弱时，则这个酸产生的 H_3O^+ 比水自身通过质子传递产生的 H_3O^+ 还要少，根本无法在水中测量由这个弱酸产生的 H_3O^+ 。另一方面，若一个酸的酸性比 H_3O^+ 还要强，则此时它在水中不能实际存在，因为它们全部被 H_2O 转变成 H_3O^+ 了，所以比 H_3O^+ 更强的酸在水中好像都有同样强度，无法比较出它们之间的差别。这两种情况就产生了所谓的“拉平效应”。也就是说，只有比 H_2O 强比 H_3O^+ 弱的酸才可在水中测量强度。若一个酸比 H_3O^+ 还要强，则就要找一个比水弱的碱来作介质，让强酸在这个介质中只能部分电离从而区别出它们的相对强度来。因此，水对于酸性强度起了一种拉平效应，所有强度大于 H_3O^+ 的酸都被调整到 H_3O^+ 本身的强度了。显示这种特性的溶剂称为拉平溶剂。可以看出，为了确定各种强酸的相对强度，必须在碱性和电离能力很弱的溶剂中测量，这样的溶剂称为辨别溶剂。乙腈是一种很弱的碱，也是一种很弱的酸，这使它成为一种很好的辨别溶剂。如在水中 HCl 和 HBr 都是一样的强酸，而在无水乙酸中它们都只能部分电离，测量电导可以比较出一些强酸的强度是：



Hammett 采用一系列弱碱根示剂来测量强酸介质的酸度，并引入酸度函数 H_0 的概念代替 pH 来表示它们的强度^[1]。这些弱碱与其共轭酸之间的平衡只有质子转移过程。



$$pK_a = -\lg \frac{a_{H^-} \cdot a_{B_1}}{a_{B_1H^-}} = \lg \frac{a_{B_1H^-}}{a_{B_1}} - \lg a_{H^-} = \lg \frac{[B_1H^-]}{[B_1]} - \lg a_{H^-} - \frac{\gamma_{B_1}}{\gamma_{B_1H^-}}$$

再在同一溶剂体系中测量第二个碱，同样可有上述关系式

$$pK'_a = \lg \frac{[B_2H^-]}{[B_2]} - \lg a_{H^-} - \frac{\gamma_{B_2}}{\gamma_{B_2H^-}}$$

$$pK_a - pK'_a = \lg \frac{[B_1H^-]}{[B_1]} - \lg \frac{[B_2H^-]}{[B_2]} + \lg \frac{\gamma_{B_1H^-} \cdot \gamma_{B_2}}{\gamma_{B_2H^-} \cdot \gamma_{B_1}}$$

如果这两个碱具有相同的电荷和结构，则

$$\frac{\gamma_{B_1H^-}}{\gamma_{B_1}} = \frac{\gamma_{B_2H^-}}{\gamma_{B_2}}$$

所以

$$pK_a - pK'_a = \lg \frac{[B_1H^-]}{[B_1]} - \lg \frac{[B_2H^-]}{[B_2]}$$

Hammett 定义 $H_0 = -\lg a_{H^-} - \frac{\gamma_B}{\gamma_{BH^-}}$ 它对于任何一个溶剂体系都有一个定值，实际上反映出溶剂介质给出质子的能力。如果在稀水溶液中，活度系数为 1，此时 H_0 和 pH 实际上是一样的了。

浓度项 $\frac{[B_1H^-]}{[B_1]}$ 是可以测量的，而 $pK_a = H_0 - \lg \frac{[B]}{[BH]}$ ，因此，若我们知道某一个碱在某溶剂中的 pK_a 值，则在同一溶剂体系中测定另一个结构相似的弱碱（使它们的活度系数

之比相等)。利用上述等式就可以知道第二个碱的 pK_a 值了。再将第二个弱碱和第三个更弱的结构相似的弱碱在另一较强的酸溶剂中测量则利用上述等式又可以求出这较强酸的 H 和第三个弱碱的 pK_a 。以此类推,即可求得很强酸的酸度函数和很弱碱的 pK_a 。这一方法又叫做成对比较法和重叠指示剂法。可以看出,为使这样的处理有效,确定 H 。所用的一系列弱碱应该有相似的结构以便使它们的活度系数比为 1,而这一条件在介电常数较大的溶剂体系中是有效的。由上可知,若用其它类型的弱碱为指示剂则又可得到强酸的另一套 H 值,各种 H 。的出现也告诉我们在溶剂—溶质相互作用方面还有许多工作要做。同样原理也可以测得弱酸(强碱)的酸度函数 H_- 。

需要指出的是, H 。并不是氢离子的浓度或活度的数值。如前所述, H 。是表征借用弱碱指示剂测定溶液中质子转移到底物上的能力。如 80% 和 90% 的硫酸水溶液的酸百分浓度相差不是太大,即氢离子浓度差别不大,然而它们的酸度函数相差约为 1.5, 对一个有机反应的速度影响差别也可能很大。

由上述方法测得的酸度主要由平衡常数(电离常数)测得,所以称之为热力学酸度,这是一种最常用的方法。另一个较少用到的是利用氢—氘交换来测量质子是否易被夺去的动力学方法,二者之间存在着一种线性关系。可以看出,在各种类型的溶剂中都同样正确、而且既可以适用于平衡状态,又可适用于动力学场合的单一酸碱标度是没有的。

下表给出有代表性的酸的 pK_a 值。

某些类型的酸的 pK_a 值

酸	碱	pK_a
$ArSO_3H$	$ArSO_3^-$	-6.5
$CH(CN)_3$	$C(CN)_3^-$	-5
H_3O^+	H_2O	-1.74
RCO_2H	RCO_2^-	3~5
$ArSH$	ArS^-	7
$CH_3COCH_2COCH_3$	$CH_3COCHCOCH_3$	9
NH_4^+	NH_3	9.3
$ArOH$	ArO^-	10
R_2CHNO_2	$R_2CNO_2^-$	10
R_3NH^+	R_3N	10
RSH	RS^-	10
$CH_2(CN)_2$	$CH(CN)_2^-$	11
$CH_3COCH_2CO_2R$	$CH_3COCHCO_2R$	11
$CH_3SO_2CH_2SO_2CH_3$	$CH_3SO_2CHSO_2CH_3$	12
$CH_2(CO_2R)_2$	$CH(CO_2R)_2^-$	13
H_2O	OH^-	15.74
环- C_6H_5	环- $C_6H_5^-$	16
$RCONH_2$	$RCONH^-$	17
CH_3OH	CH_3O^-	17
R_3COH	R_3CO^-	18

续上表:

酸	碱	pK _a
ArCOCH ₂ R	ArCOCHR	19
RCOCH ₂ R	RCOCHR	20
RCH ₂ CO ₂ R	RCHCO ₂ R	24
R ₂ CHCN	R ₂ CCN	25
HC≡CH	HC≡C ⁻	25
ArNH ₂	ArNH ⁻	26
Ar ₃ CH	Ar ₃ C ⁻	32
NH ₃	NH ₂ ⁻	34
ArCH ₃	ArCH ₂ ⁻	35
CH ₃ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	36
H ₂ C=CH ₂	H ₂ C=CH ⁻	37
C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ ⁻	37
环-C ₃ H ₄	环-C ₃ H ₃ ⁻	39
CH ₄	CH ₃ ⁻	40
环-C ₄ H ₆	环-C ₄ H ₅ ⁻	45

2.3 影响酸碱强度的因素

对于一个有机物的酸解离反应, 可以用下式表示:



其酸性强度可以用平衡常数 K 来表征。根据热力学公式可以得到在一定温度下酸解离的平衡常数 K :

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT = (T\Delta S^\circ - \Delta H^\circ) / RT$$

许多情况下酸性强度主要和反应物 (HA) 及产物 (A^-) 的相对稳定性 (焓) 有关, 但随测定条件的不同, 焓变项对酸性的贡献也会很大, 甚至超过焓变项, 得到仅用结构效应难以解释的实验结果。

判别一个酸是强还是弱, 可以有两个方法, 一是从它们的结构来推断电离 H^+ 的难易; 二是分析电离前后两个物种的相对稳定性大小。影响酸碱强度的因素很多, 其中结构和溶剂的影响较大, 有时温度也是一个不可忽略的因素, 如乙酸的酸度小于草酸, 但若在较高的温度则次序就颠倒了, 这种现象在一些酸度相仿的同系物中有时可以看到。除特别注明外, 测量酸度一般大都是在 25℃ 时进行的。

一个物种的结构可以以许多方式影响到其酸度, 其中主要是电子和空间因素。在许多情况下几个效应同时产生影响, 虽然较难确切区别出每种效应对酸度的影响贡献到底有多大, 但大体上我们可以从下面几点加以考察⁽⁹⁾。

2.3.1 极性效应

在多原子分子中, 由于相互结合的原子电负性不同, 一个键产生的极性将影响到分子

中的其它部位,使分子的电子云密度分布发生一定程度的改变。通常极性效应指与一个标准取代基(常常指氢)相比较,某个取代基(团)对一个反应中心能够产生静电力的所有作用方式,即涉及到键的极性改变和电子云密度的变化。原则上它可以分为诱导效应和场效应及共轭效应三种。

2.3.1.1 诱导效应

诱导效应常用“ I ”表示,在讨论其方向时以氢原子为标准,斥电子的原子(团)的诱导效应表现在其本身将带有微量正电荷,故用“ $+I$ ”表示;反之,吸电子的原子(团)产生的诱导效应可用“ $-I$ ”表示。诱导效应又可分为静态诱导效应(I_s)和动态诱导效应(I_d)两种,前者指未反应时分子本身存在的诱导效应;后者指当某个外来极性分子接近该分子时引起分子电子云改变的效应,这一改变效应的大小取决于分子本身的可变因素和外界电场极化能力。是一种在化学反应时才表现出来的暂时性质。静态诱导效应和动态诱导效应的作用在多数情况下是方向一致的,对反应起到致活作用。但二者起源不同,极化效果也不同,静态诱导效应始终存在于分子中,但不会引起化学反应,动态诱导效应有致活作用,可引起化学变化,但能否发生化学反应还要看极化度和外加影响的大小。

有机化合物中表现出“ $-I$ ”效应的原子(团)有 X (卤素), $-\overset{+}{N}R_3$, $-\overset{+}{N}O_2$, $-\overset{+}{C}N$, $-\overset{+}{C}O_2H(R)$, $-\overset{+}{C}OH(R)$, $-\overset{+}{O}H(OCOR)$, $-\overset{+}{C}_6H_5$, $-\overset{+}{N}O$, $-\overset{+}{C}H_2Ph$, $-\overset{+}{C}H\equiv\overset{+}{C}H_2$, $-\overset{+}{C}\equiv\overset{+}{C}H$ 等,其中 $-\overset{+}{N}R_3$, $-\overset{+}{N}O_2$, $-\overset{+}{C}N$ 和 F 的效应较强,同一族中自上而下效应减弱,同周期中自右至左也是减弱的,如 $-F > -Cl > -Br > -I$; $-\overset{+}{N}R_3 > -\overset{+}{P}R_3 > -\overset{+}{As}R_3$; $-F > -OH > -NH_2$; $-\overset{+}{O}R_2 > -\overset{+}{N}R_3$ 。同类中带正电荷或原子团中有多偶极者和不饱和程度较大者,“ $-I$ ”效应也较强,如 $-\overset{+}{N}R_3 > -\overset{+}{N}O_2 > -\overset{+}{N}R_2$; $=O > -OR$; $-\overset{+}{C}\equiv\overset{+}{C}H(R) > -\overset{+}{C}H\equiv\overset{+}{C}HR$; $=N > =NH > -NH_2$ 。

有机化合物中表现出“ $+I$ ”效应的主要是烷基和一些带负电荷的原子(团) $-O^-$, $-\overset{-}{C}O_2^-$ 等, $-\overset{-}{Se}CH_3$, $-\overset{-}{Si}Me_3$, $-\overset{-}{SO}_2$, $-\overset{-}{Br}_2$, $-\overset{-}{Hg}Cl$ 也有此效应。它们在同一族中自下而效应减弱,同周期中自右到左则是增强的。如 $-O^- > -S^- > -Se^- > -Te^-$; $-\overset{-}{N}R > -O^-$ 。通过离解常数、偶极矩及反应速度的测定可以比较诱导效应的强度,而某原子(团)的诱导效应不是固定不变的,分子中其它原子和外界因素如溶剂等也有影响。

比较下面三个乙酸衍生物的酸性大小:

	$H-CH_2-CO_2H$	$O_2N-CH_2-CO_2H$	F_3C-CO_2H
pK_a	4.76	1.68	0.23

可以看出在乙酸 α 位上引入吸电子基团使乙酸的酸性增加,且吸电子基团的吸电性越强酸性也越强。这可从两个方面来解释,吸电子基团的存在使羧酸中 $-O-H$ 中的键的电子比乙酸更靠近氧,这样氢周围的电子云较少而易于失去;其次,吸电子基团从带负电荷的 $-\overset{-}{C}O_2^-$ 基上可以吸引电子从而分散负电荷起到稳定作用。

再比较下面三个氯代丁酸的酸性:

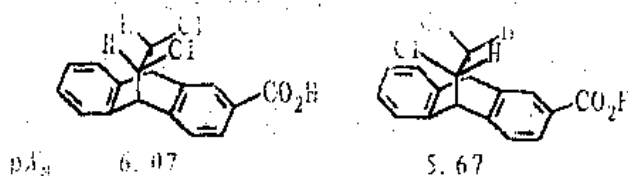
	$\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CHClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHClCO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
pK _a	4.52	4.06	2.84	4.90

随着吸电性的氯和负电中心羧基键联距离的增加,“-I”效应约按距离的三次方逐渐减弱,诱导效应随键距离增加而降低是一个普通规律。

2.3.1.2 场效应和共轭效应

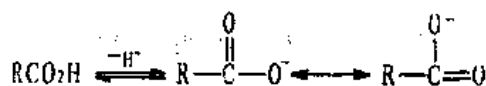
空间效应理论指出,分子中取代基的组成原子的半径大小及所处位置的不同能直接或间接与有关官能团发生分子内或分子间的相互作用,对平衡态、稳定性和反应速度有影响,通常这种作用可分为一级(直接)和二级(间接),又因取代原子团接合程度不同可分为空间阻碍和空间张力。随着构象分析的建立,空间效应在50年代开始已逐步形成更系统的学说。

在下面两个化合物中,氯原子通过键联的距离对羧基的影响相同,C—Cl键上Cl是带 δ^- 的,羧基电离后产生 CO_2^- ,但前者氯和羧基在空间的距离要比后者近,因此,相较后者而言,在前者 Cl^- 和 CO_2^- 的相互排斥作用通过空间影响稍大,因此相对的会不利于羧基的电离,反映出前者的酸性稍弱^[10]。

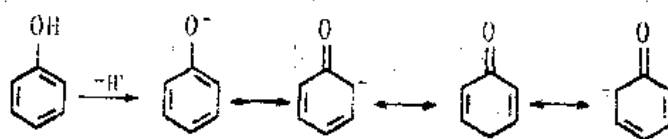


这种通过空间产生的传递静电作用的一种诱导效应有时也称为场效应^[11]。场效应的影响可能比诱导效应更为广泛,它是原子(团)在空间对另一端反应中心产生的影响。其大小与距离平方成反比,和诱导效应的方向既可相同也可能相反。

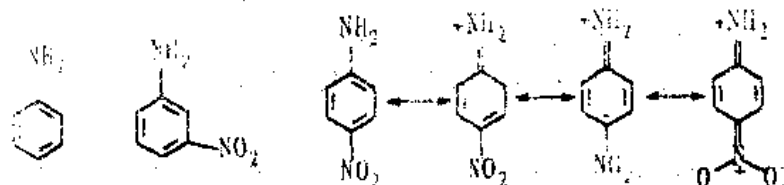
使酸稳定而使其共轭碱不稳定的共轭(共振)效应将导致酸性降低,反之,使碱稳定的共轭效应使酸性提高。如羧酸的酸性比醇强,这可以从氧上的负电荷能得以平均分散到两个氧上的共振得到说明,这和静电学定律“带电体系的稳定性随电荷分散而增大”是一致的。



苯酚的酸性比醇大,也是由于苯氧离子上的负电荷可以通过共轭效应得以分散到苯环上而稳定之故。



苯胺上如带有硝基则由于硝基的“-I”效应使其酸性增加,但和间位取代硝基相比较对位硝基的影响更大,这里除了“-I”效应外还有共轭效应在起作用,而间位硝基取代则只有“-I”效应存在。



比较甲氧基取代的苯甲酸衍生物,间位取代物的酸性比母体苯甲酸强可以从甲氧基的“-I”效应得到说明,但在对位取代的情况下甲氧基除了有“-I”效应外还有供电共轭效应存在,二者相比,后者的影响更大,羧基对位的甲氧基和羧基中的羧基共轭的结果使-OH的电子云向羧基方向转移的趋势减弱,-OH中的氢原子离解能力减小,故对位甲氧基苯甲酸的酸性比苯甲酸还弱。处在间位的甲氧基仅和苯环共轭而不能与羧基中的羧基共轭,因此不产生共轭效应。

共轭效应用“C”(或“R”)表示,与诱导效应一样,吸电子的原子(团)产生的共轭效应用“-C”表示,斥电子的原子(团)产生的共轭效应用“+C”表示。表现出“+C”效应的有X(卤素)和N、O、S等原子(团),它们产生效应的大小次序为 $-F > -Cl > -Br > -I$; $-OR > -SR$; $-NR_2 > -OR > -F$; $-O^- > -OR > -OR_2$;这主要由于孤对电子所处的p轨道大小在不同的原子中有所不同,参与共轭的各原子之间的p轨道大小越是接近,肩并肩重叠越多,共轭越强,氟和碳处在同一周期中,共轭效应最有效,尽管氟

约束孤对电子的能力最强,表现出“-C”效应的有 $-NO_2$ 、 $-CN$ 、 $-COR$ 、 $-CO_2R$ 等。共轭效应的强度还与组成该体系的原子的性质和价键状态及空间配置等因素有关,不是恒定不变的。

诱导和共轭效应产生的原因不同,前者系由于原子(团)的电负性的影响,后者则取决于共轭体系的存在;在传导途径上前者是沿 σ 键,后者是沿共轭体系;在电量影响上,前者每经过一个 σ 键递减1/3,经3根 σ 键后诱导效应基本无影响了,而后者则几乎不变可一直传达到共轭体系链的另一端;至于电性影响,前者的正(负)电性在传递过程中是不变的,后者则出现交替传递的现象。

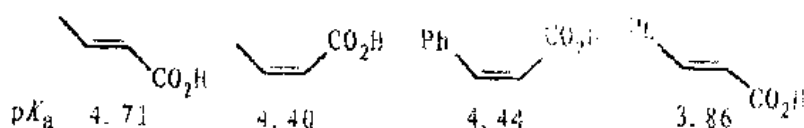
2.3.2 立体效应^[12]

立体效应一词在有机化学中使用相当普遍,虽然有时含糊不清,但含义是确切的,指原子(团)处于它们的范德华半径所不许可的范围时产生的一种排斥作用。过渡态中立体效应大于基态时则体系必须提供额外能量来克服这种差别,导致反应速度下降。质子很小,因此在质子转移过程中直接的立体障碍较少见到,然而立体的挤压可以间接影响由共振效应引起的酸度大小。苯甲酸的酸性受到苯环供电共轭效应影响,邻位叔丁基苯甲酸的酸性

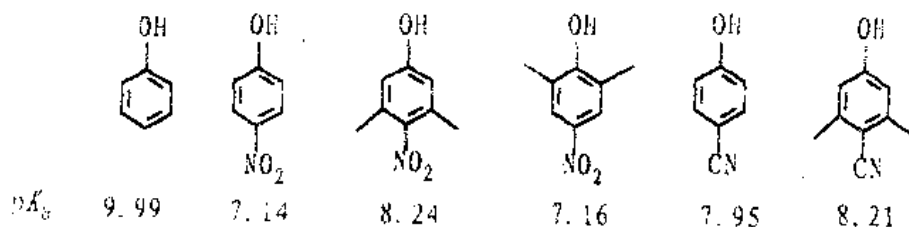
要比对位叔丁基苯甲酸强 10 倍，这是由于在羧基的邻位存在着的这一庞大的基团使羧基和苯环的共平面性相对对位取代物而言得到削弱，从而使苯环的供电共轭效应减弱，实际上所有的邻位取代苯甲酸的酸性都要比对位取代异构体强。

2-甲基吡啶的碱性大于吡啶，这是由于甲基的供电子效应。但当它们与 Me_3B 作用时表现出的碱性次序却相反，这是由于 Me_3B 的分子体积较大的结果，该效应也称为面张力。同样，与质子酸作用时的碱性次序大小为 $\text{Me}_3\text{N} > \text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{NH}_3$ ，而与体积相对较大的 Lewis 酸 Me_3B 作用时碱性次序变为 $\text{Me}_2\text{NH} > \text{MeNH}_2 > \text{Me}_3\text{N} > \text{NH}_3$ ，这也是立体效应的结果。

在 α, β -不饱和烯酸的顺反异构体中，一般可以看到较大的取代基和羧基处在同侧时酸性较强，这也是由于邻近基团的空间接近，相互挤压使羧基和烯烃相对不易处在同一平面内而使共轭作用受到破坏而致。



从下面几个取代苯酚衍生物的酸度大小可以看出，在 3 位和 5 位引入两个甲基均能使酸性下降，因为这两个甲基的空间效应阻碍了分子的平面排布而破坏了氮原子的 P 电子轨道和苯环的 π 电子轨道的平行性使其难以发生共轭。但降低的程度不一样，与硝基相比，氰基的线型结构使它受空间影响要小得多，表现出共轭效应降低的程度也小。而在硝基苯酚的 2 位和 6 位引入甲基则对酸性的影响较小，因为此时它们并未干扰破坏硝基和苯环的共平面性，也就不会影响到硝基的吸电子共轭效应。

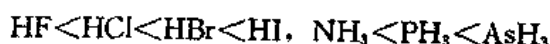


2.3.3 周期表中的位置

同一周期的元素从左到右依次酸性增加碱性降低，这是由于从左到右电负性逐渐增大的缘故，因此酸性增加有下列次序：



同族元素自上而下也是依次酸性增加碱性降低的，这是由于自上而下不同元素的体积逐渐变大，极化度增加。 F^- 比 I^- 小得多，负电荷相对集中，对质子的吸引大得多，故而酸性增加有下列次序：



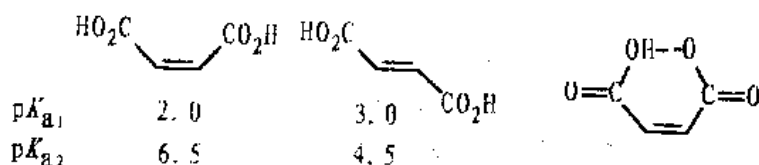
2.3.4 杂化轨道

当主量子数相同时， s 轨道比 p 轨道有较低的能量，因此一个杂化轨道若具有较多的 s

成分它的能量就较低，对负电荷的吸引也较强。碳负离子处在 sp 轨道上就要比位于 sp^2 上的稳定。同样，处在 sp^2 轨道上的碳负离子要比处在 sp^3 上的稳定。炔烃和 HCN 都有较强的酸性，因为电离出质子后的碳负离子都处在 sp 轨道上。而烷烃的去质子就很困难，C—H 键的活化也是有机化学上的一个具有实用意义的课题。如乙炔、乙烯和乙烷的 pK_a 值分别是 25、36.5 和 42。

2.3.5 氢键⁽¹³⁾

氢键指与电负性原子共价结合的氢与另一个原子所形成的第二根键。它在溶剂溶质的相互作用中特别重要。羟基、羧基和酰胺基是最重要的质子供体基团，醇、醚、羰基中的氧，胺和杂环中的氮及卤素是常见的受体，分子内的氢键对酸性强度的影响很大，比较顺、反-丁烯二酸的酸性大小可以发现，顺式异构体的 pK_{a1} 要比反式的大一个数量级，因为它电离出一个质子后生成的羧基负离子由于相邻氢键的存在而能得到分散负电荷的作用，但第二个质子则又由于氢键的原因使其难以离去。



同样的情况也可以在邻羟基苯甲酸和对羟基苯甲酸的情况中看到，前者的酸性要比后者大得多，这也是由于前者离去一个质子后能生成分子内氢键的原因。

2.3.6 溶剂化效应⁽¹⁴⁾

除了上面这些结构特征带来的影响外，当外界条件改变时，同一物种的酸性强弱也会受到改变，除了温度外，外界条件中溶剂的影响较大。最明显的一个情况是溶剂的碱性越强，酸也越易给出质子，乙酸在水中是弱酸，在液氨中则完全解离，成为强酸。

溶剂化作用是指每一个被溶解的分子或离子被一层或松或紧地受束缚的溶剂分子所包围的现象，一般说离子越小电荷越多，受到的溶剂化作用越强。当溶剂为水时，溶剂化现象也称为水化作用。

溶剂的分类除了按结构因素和惰性、质子性、酸碱性等外还常可按照物理常数如熔点、沸点、蒸气压、蒸发热、折射率、密度、粘度，表面张力，偶极矩、电导率、极化度、介电常数等的大小来进行，其中以介电常数的大小来分类的标准用得较多，介电常数表示某种溶剂分离出电荷的能力和使它的偶极定向的能力，介电常数大 ($\epsilon > 15$) 的溶剂可作为离解性溶剂称之为极性溶剂，如 C_2H_5OH (24.3)， CH_3COCH_3 (20.7) HCO_2H (58.5) H_2O (78.5) 等，介电常数小于 15 的称之为无极性或非极性溶剂，如 C_6H_6 (2.28) $(C_2H_5)_2O$ (4.34) $CHCl_3$ (4.81) CCl_4 (2.24) 等。对于离子性物质，介电常数大的溶剂易于使溶质分离成离子而有利于它们的溶解。

要注意溶剂的极性和大小与分子的极性和大小含义有所不同，用极性来表示溶剂的特性，迄今并无确切定义。作为极性，人们可以有不同的理解，如分子的极性可以用偶极矩来定义，偶极矩为零的分子是没有极性的，偶极矩越大，分子的极性也越大。甲苯 ($\mu = 0.370$) 是极性分子，但属非极性溶剂 ($\epsilon = 2.38$)，溶剂的极性虽然可以用介电常数来分类，

但它应该包括溶剂和溶质分子间一切相互作用力(库仑力、定向力、诱导力、色散力、氢键、电荷转移等等)所产生的那些分子性质总和。但引起溶质发生化学变化的一切相互作用,如质子化、络合、氧化还原等等不属此溶剂化范围,另外还要注意极性和极化是两个不同的概念。分子的极性是内在的固有特性,是由于分子中电荷分布不均匀而呈现的,可用分子中各个键的极性矢量之和即偶极矩来测得。极化则是指在外界电场影响下,分子内正负电荷中心发生位移,即偶极矩变化的现象。这种使分子极化而形成的偶极矩也称为诱导偶极矩,它仅在有外界电场时才存在,电场消失则诱导偶极矩也消失了,自然也谈不上极化了。

人们常把溶剂当成惰性载体处理,认为溶剂只是有时以被动方式来参与反应,如作为一个质子供体等等,但事实并非如此,溶质和溶剂分子间的相互作用对溶质的性质和反应过程可产生重大影响。现在能够对发生溶剂化作用的方式进行形象的描述也可能对溶剂影响反应速率和平衡的情况进行定量研究,但仍缺少能把这两方面联系在一起并进行一般的定量预测的基本理论,对溶剂效应的理解也还是有限的,尽管如此,利用溶剂化效应的概念已可能解释一些实验现象,结果也是令人满意的。

分子结构对有机化合物酸碱性的影响在气相或液相中都是一样的。但在气相中是测定孤立分子,而在液相中被测定的是被溶剂介质分子包围的分子,即溶剂化分子,有时溶剂化作用是非常大的,从而使酸碱性强弱差别很大。苯酚在水中的 pK_a 和乙酸值相差 6 左右,而在气相时,两者数值相近,这是由于乙酸根 $CH_3CO_2^-$ 能有效地在水中溶剂化,但在气相中却失去了溶剂化使其酸性降低,但在苯酚的情况下,苯酚负离子 $C_6H_5O^-$ 上的负电荷可以共轭离域,因此其溶剂化作用的影响较弱,在 DMSO 中这二者的酸性也相近。

乙酸的酸性在乙醇中只有在水中的百万分之一,但苦味酸 2, 4, 6-三硝基苯酚的酸性在水中比在乙醇中仅增强约 1500 倍。同样,这也是由于它的负离子是高度离域的,因此溶剂化作用的强度要小得多的关系。

在取代甲胺系列中,气相中的碱性强弱次序是:



这与甲基的 +I 诱导效应相一致,但在水溶液中,它们的碱性强弱次序表现为:



这是由于氮上的氮接受质子成为 $\equiv NH^+$ 后与水发生溶剂化效应而得到稳定 $\equiv N-H \cdots OH_2$, 氮上的氢越多,溶剂化作用越强。甲基取代氢后将使氮离子失去溶剂化效应得到的稳定性,从而导致上述碱性强弱的变化⁽¹⁵⁾。水与其它化合物相比,有强烈的倾向使离子和极性溶剂溶剂化,特别是氢键能强烈影响存在于水中的物种的酸碱性。

从上我们可以知道,实际上存在着两类酸度⁽¹⁶⁾,一种是在气相中测定的内在酸度,这由其本身结构决定,反映出分子和游离的离子性质。二是液相酸度,往往存在溶剂化效应。在某些情况下,溶剂化效应要比分子结构带来的影响还要大。可以看出,当一个碱被溶剂化比它的共轭酸被溶剂化作用更强时,是有利于酸性增强的。溶剂化效应和分子大小、电荷的非定域化、溶剂的性质和氢键等多种因素都有关,只有全面加以考虑才能较好说明酸性强弱的起因。

这里再介绍一下关于烷基的供(吸)电性问题⁽¹⁷⁾。以前总认为烷基是推电子的,如甲酸的酸性比乙酸强,伯碳负离子比叔碳负离子稳定等等,但实际上,烷基在不同的分子中

既可表现出供电性，有时却也表现出吸电性。这除了和位阻、超共轭、溶剂化效应等因素有关外还与和它直接相连的原子(团)的电负性有关。若这些原子(团)的电负性大，则烷基表现出供电性，反之，若这些原子(团)的电负性小，烷基会表现出吸电性。如在碱和质子的结合反应中，生成阳离子如 $R_3\overset{+}{N}H$, $R_2\overset{+}{O}H$ ，此时这些原子上都带正电荷，电负性很大，烷基在这里表现出供电性使阳离子得到稳定、碱性增强，因此表现出的碱性次序是 $R_3N > R_2NH > RNH_2$ 。在酸的解离过程中，形成 R_2N^- , RO^- ，这里的原子都带负电荷，电负性小，此时烷基就表现出吸电性。烷基越大，接受负电荷的非定域容量也大，分子的酸性也强。用量子化学的计算方法结果也支持这一观点。从另一方面看所有的烷基均比氢容易极化，无论邻近的电荷是正是负，烷基都能使它稳定。所以，烷基的数量越多，体积越大，诱导效应越大。如，各种醇在气相状态下的酸性强弱次序为：



这也是说，烷基既能稳定正电荷也能稳定负电荷，且稳定效应随着烷基的大小和复杂程度增加而加大。总之，烷基的诱导效应是各种因素综合的结果，在多数情况下，烷基是表现出推电子性的。

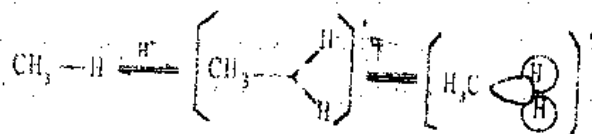
2.4 魔 酸^[18]

60年代的一圣诞前夜，Olah的一个学生好奇地将一支蜡烛放入 FSO_3H 和 SbF_5 的混合物中，却发现蜡烛被溶解掉了。蜡烛是由一些性质很稳定的高级脂肪烷烃混合物组成的，能够溶解蜡烛的这一介质必定具有某种未知的独特因素，为此，他们将这种强酸称之为魔酸。现在人们把酸性比100%的硫酸还要强的酸称之为超强酸，把那些能溶解蜡烛的超强酸称为魔酸，但多数情况下魔酸和超强酸可同样对待^[19]。

100% H_2SO_4 的酸度函数 H_0 是 -11.93，一些常见强酸的酸度函数分别为：
 HNO_3 (-6.37) H_3PO_4 (-4.5) HF (-11.5) $HClO_4$ (-13.0) $H_2SO_4 \cdot SO_3$ (-14.1)
 CF_3SO_3H (-15) HF/SbF_5 (7/1, -15.3) FSO_3H (-15.6) FSO_3H/SbF_5 (1/1, -18)
 HF/SbF_5 (1/1, -20) FSO_3H/SbF_5 (1/4, -20.6)

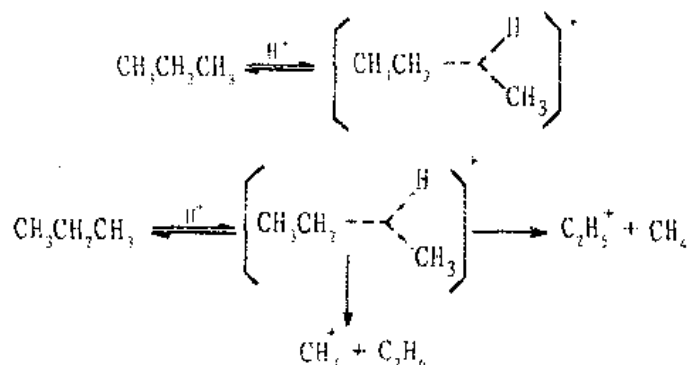
超强酸作为极强的质子给予体与一般酸一样，但它们可以在较低温度下使用，副产物少，产率高。另一突出之点是它除了可以将质子给以一般的 n -或 π -受体外，还能给予所谓的 σ -受体。也就是说，一般的单键如 $C-C$ 或 $C-H$ 键对超强酸也表现出碱性，即所谓的 σ -碱性。超酸与 n -受体发生作用是将质子给以原子，而与 σ -键作用则与 π -键作用一样是给以键。

当魔酸与 $C-C$ 键或 $C-H$ 键作用时，原来的 σ -键上的电子对即与质子的空轨道作用而生成二电子三中心键^[20]：



我们可以用三原子间三叉相交的虚线代表二电子三中心键，但必须注意这与一般的价键结构式不同，勿误解为在虚线的交界点有碳原子存在，这里仅是表示三原子间只有一对电子存在。

像这样所得到的碳正离子如 CH_3^+ , C_2H_5^+ 有很高的活性，它们会继续变化，处于三原子间的一对电子将移向其中两个原子之间而使其余一个原子（团）以正离子的形式放出。因此反应会有三种途径，或是逆反应仍给出烷烃和质子，或是放出 H_2 或烷烃生成烷基碳正离子：



利用各种光谱技术特别是 NMR 技术显示出与超强酸反应的 σ 键活性次序为叔碳—氢 > 碳—碳 > 仲碳—氢 >> 伯碳—氢，但立体效应也有影响。

由于魔酸和 σ -键的反应，我们已知有两种类型的碳正离子。一种是经典的碳正离子如 CH_3^+ , C_2H_5^+ ，人们把它们称之为卡宾碳正离子，这类碳正离子在带正电的碳原子外有 6 个电子形成三个共价键。另一种是非经典的碳正离子如 CH_3^+ , C_2H_5^+ 等，这类碳正离子在带正电的碳原子外有 8 个电子，但其中一对电子形成三中心键，碳处于五配位状态，人们把它们称之为卡宾碳正离子，相当于氧鎓离子，铀离子，中心原子是高于其正常价数的正离子。要注意的是像 C_2H_5^+ 这样的卡宾碳正离子会有两种形式 $\left[\text{CH}_3 \cdots \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]^+$ 或 $\left[\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdots \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \end{array} \right]^+$ ，而 C_2H_5^+ 则只有一种可能的形式存在，碳正离子则可泛指两者，这些命名已被广泛使用。

经典的碳正离子为人们较早熟悉，但它们大多较为活泼，难以深入研究。超强酸的制备和发现为研究稳定的可较长时间存在的碳正离子创造了条件，这是由于此时存在的阴离子如 SbF_6^- 之类的亲核性极小之故。用魔酸使人们了解了不少碳正离子的生成、结构和反应过程。在魔酸介质中还可以形成各种新无机离子，碳酸也可质子化形成 $\text{C}(\text{OH})_2^+$ ，芳烃在超

酸中生成其共轭酸 ，许多同芳性化合物也是在超酸中才得以形成并得到研究的。

除实验室用于基础理论研究外，魔酸在工业上也已用作饱和烃的降解、聚合、异构化、硝化、氧化、芳烃的氢化、烷基化等过程的催化剂。由于它的活性高，因此反应常可在低温下进行。除液体魔酸外，一些固体魔酸也已问世并得到应用。固体魔酸由载体和魔酸两部分组成，载体可以是石墨、合金、离子交换树脂、聚合物等。与液体魔酸相比，固体魔酸使用方便易于回收，不腐蚀容器，特别适于工业应用^[21]。

2.5 软硬酸碱理论^[22]

60年代, Pearson 在研究亲核反应时发现某些亲电中心如 RCO^+ 、 H^+ 等很易和某些不易极化的亲核试剂如 F^- 、 OH^- 等反应, 而另一些亲电中心如 RCH_2^+ 、 Br^+ 等则易于和一些易极化的亲核试剂如 I^- 、 CN^- 等反应。根据许多络合物的大量实验资料及亲电试剂、亲核试剂间相对亲和性的大小, 他提出了酸碱的硬度和软度的概念。该理论先是运用于无机配合物中, 后认识到有机化合物也是可以按作为酸、碱两部分来处理, 而一旦将酸和碱分为软和硬两部分, 便出现了有关 Lewis 酸碱络合物稳定性的一条较简单的规则, 即硬酸优先和硬碱结合, 软酸优先和软碱结合。简而言之: 硬亲硬、软亲软。

前已提及, Lewis 碱的定义和 Brønsted 质子碱的定义一样, 但 Lewis 酸除了质子给予体外还包括了大量的其它物质, 特别是金属正离子、碳正离子、缺电子化合物及卡宾之类和具有低空 d 轨道的化合物如高价卤素之类。虽然 Lewis 酸的强度没有和质子酸的 PK_a 标度相类似的独立的标度, 然而, 许多年来配位化学家就已清楚, 金属和配体之间的相互作用可分为截然不同的两类, NH_3 , H_2O 和 F^- 与碱或碱土金属离子牢固络合, 但和较重的金属离子如 Hg , Pt 却仅有微弱的络合, 而硫和磷化物与较重卤素离子的络合状况却与上相反。亦即, 如以 H_2O 为标准碱, Hg 的酸性比 Mg 弱, 而以 H_2S 为标准碱, 则 Hg 的酸性比 Mg 强。Pearson 对此给以一定的理论总结, 提出软组份是体积较大、易极化和带有较小组份的电荷; 硬组份则是体积较小、不易极化且带较多电荷的组份。

酸碱的硬度或软度的特性可定性表述为:

硬酸 具有较高的正电荷, 亲电中心的原子较小, 极化度低, 电负性高, 用分子轨道理论描述是 LUMO 的能量高。常见的硬酸如 H^+ , 碱金属正离子, 碱土金属正离子, Al^{3+} , Fe^{3+} , BF_3 , RCO^+ 等。

硬碱 亲核中心的原子电负性高, 极化度低, 难以被氧化。用分子轨道理论描述是 HOMO 的能量较低。常见的硬碱如 F^- , OH^- , AcO^- , Cl^- , CO_3^{2-} , ROH , RO^- , NH_3 , RNH_2 , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} 等。

软酸 具有较低的正电荷, 亲电中心的原子较大, 极化度大, 电负性低, 常见的软酸如过渡金属离子 Cu^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , Pt^{2+} , Hg^{2+} , BH_3 , I_2 , Br_2 、 π -酸、卡宾等。它们的 LUMO 能量低。

软碱 亲核中心的原子电负性低, 极化度大, 易被氧化。它们的 HOMO 的能量高, 常见的软碱如 R_2S , I^- , $(\text{RO})_3\text{P}$, CN^- , CO , PhH , H^- , SR^- 等。但是由于酸碱的软度和硬度是难以明确划分的, 因此有不少可以纳入交界类型。一般在周期表中的元素从左到右是硬度增加的, 如 $\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{NH}_2^- > \text{CH}_3^-$, 同族元素自上到下是硬度减少的, 如 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$, 这可粗略的从元素的电负性大小即抓电子能力差异得到说明。同一试剂的不同部位的软硬性也可从原子的电负性出发考虑, 一般讲电负性较大的原子一端为硬端, 如 $-\text{CN}$ 中 N 一端是硬端而 C 一端是软端; $-\text{NO}_2$ 氧一端是硬端, N 一端是软端。对亲电中心, 则中心部位的电正性越强越硬, 如酰基碳要比烷基碳硬; 在不同的卤代烃中, 卤素电负性越大, 它所连的碳也越硬, 等等。

由于软硬酸碱理论是从大量实验资料作出的概括，描述较为粗略也无统一的定量标准，只是一个说明客观现象的定则，同样一个原子的软硬度也不是固定不变的，随其电荷数改变而变。如 Fe^{3+} 和 Sn^{4+} 是硬酸， Fe^{2+} 、 Sn^{2+} 为交界酸； Cu^+ 为硬酸， Cu^{2+} 为交界酸； SO_3^{2-} 为硬碱； SO_3^- 为交界碱，而 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 为软碱。连结基团不同，软硬性也有较大变化。当酸碱结合时，它们的电子结构和软硬程度也会随之变化。一般软碱可使与它结合的酸软化，因为软碱易极化，它与酸结合后使酸硬度变小。同样硬碱极化性小，电负性大，它和酸结合后使酸硬度增加，它们的加合物也易进一步和硬碱结合，这种硬-硬、软-软的群集现象也称之为类聚作用。 BF_3 是硬酸， BH_3 是软酸， BMe_3 是交界酸。 BF_3 易于和硬碱结合，如 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ；而 BH_3 则易于和软碱结合，如 $\text{BH}_3 \cdot \text{SMe}_2$ 。硬碱 F^- 使 B 硬化，软碱 H^- 使 B 软化了。

软硬酸碱理论所谓的“亲”或“优先结合”包含着两层意思，一是指生成的产物稳定性高，二是指这样的反应化学速度快。但是软或硬的概念和强或弱的概念完全不是一回事，不要把它们相提并论，二者之间也无必然的联系。

通过建立如下平衡可建立一套粗略的软硬酸碱标度：

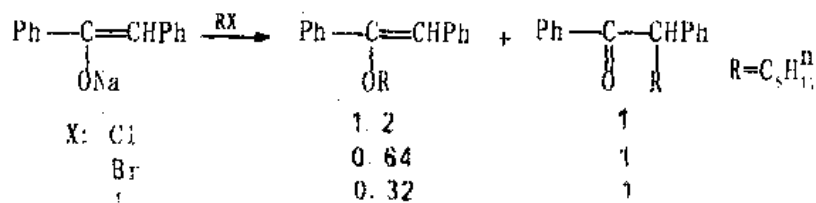


硬酸硬碱在轨道上的电子比较紧凑不易极化变形，故性质趋于“硬”，而软酸软碱则与此相反，分子外层电子轨道上较为散漫，易极化变形，故性质趋于“软”。上述平衡中，硬碱倾向于与硬酸 H^+ 反应，平衡移向左边，软碱则使反应趋向右边。Pearson 最初的分类完全是经验性的，从分子轨道理论来理解，软酸软碱的相互作用主要是共价作用，软碱有较低电负性，故它们能提供电子（最高已占轨道 HOMO 能量高），而软酸有低空轨道（最低未占轨道 LUMO 能量低），它们相互之间微扰作用较为有利。而硬酸硬碱相互作用主要是离子或强极性分子间的静电作用，它们力图有较小体积以利二者能更紧密接近增加库仑引力，增大电荷量同样也使硬度增加，如 Fe^{3+} 比 Fe^{2+} 更硬。硬酸的 LUMO 较高，而硬碱的 HOMO 较低。软硬组份之间的相互作用太弱，硬组份的前线轨道对于强的共价相互作用不是太高就是太低，而软组份的较大体积和可极化性又使静电引力降到最小。

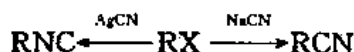
软硬酸碱理论的最大成就在于应用，能被用来说明和解释许多化学现象，在溶解度规律、配体选择、催化剂选择、电极吸附，络合物化学等方面均已得到很好应用。

自然界中矿物存在的形式中，金属和碱土金属等多以氧化物、卤化物和碳酸盐、硫酸盐形式存在，这可用 O^{2-} 、 X^- 、 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等都是硬碱及碱（土）金属是硬酸来解释。另一方面，软金属 Cu、Ag、Zn、Pb、Hg、Co、Ni 等则多以硫化物形式存在，这也是由于 S^{2-} 是软碱之故。 HF 、 H_2SO_4 和 HNO_3 分别要比 HI 、 H_2SO_3 、 HNO_2 稳定也是同样道理。下面几个例子说明软硬酸碱理论在有机化学中的应用，特别在关于稳定性、选择性、化学活性和反应速度等方面都很有价值⁽²³⁾。

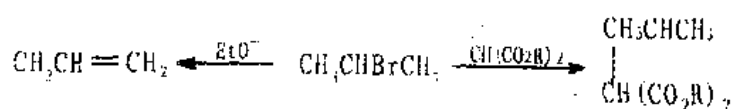
烯醇化合物和烷基化试剂的反应发生在氧或碳上的比例可以从软硬酸碱原理得到说明。



随卤素的不同，反应的选择性表现很大区别，这里反映出卤代物上与卤素相连的碳越硬，越易在较硬的氧一端反应，若卤代物改为 $\text{ClCH}_2\text{OCH}_3$ ，则几乎全部在氧上反应。这就为我们在同样的条件下寻找选择性好的试剂提供有利的参考。在 CN^- 中， N^- 端是较硬的，当 RX 与 AgCN 反应时，由于 Ag^+ 易和卤素作用从而增加了卤代烃中 α -碳的硬度得到异腈，而在一般情况下 RX 与 NaCN 作用是得到腈的。

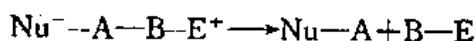


在取代和消除竞争反应中，用硬碱将有利于消除反应，因为与 α -碳相比， β -H 是较硬的酸，而软碱则有利于发生取代反应，如 EtO^- 和 $\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})_2$ 的碱性强度差别不大，但它们与同一底物反应的结果却不一样。前者是硬碱，主要发生消除反应，后者是软碱，主要发生取代反应。



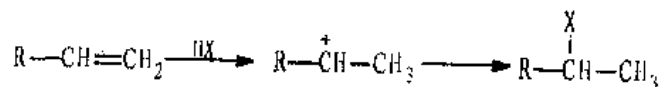
金属催化剂 Pt 、 Ni 等是软酸，在它们的表面吸附软碱不饱和烃从而可以起到催化加氢作用，当气体中含有低氧化态的 P 、 As 、 Sb 、 Te 、 Se 等物质时，由于它们也是软碱，会牢固地吸附到催化剂金属的表面形成稳定的酸碱络合物，掩盖了吸附中心而使催化剂中毒。因此在反应介质中应去除这些杂质，而氧气、氮气等硬碱则对催化剂是无害的。

根据 Lewis 酸碱理论，一般的化合物可以看成是酸碱络合物，因此如果化合物的酸中心 A 和碱中心 B 同时分别和亲核试剂及亲电试剂作用，而它们的软硬度又适当的话，则是很有利于反应发生的。



醚类化合物中氧是硬碱，碳是软酸，与 HI 作用时，硬酸 H^+ 进攻氧，软碱 I^- 进攻碳，反应较顺利。若用 H_2SO_4 来反应，则由于 HSO_4^- 也是硬碱，它与软酸碳的结合就较差，因此 H_2SO_4 不适用于醚的裂解。

在烯烃的加成反应中，软性基团 $\text{C}=\text{C}$ 由于烷基的影响极化为两部分。电子云增强的部分带负电荷为碱，电子云减弱的部分为酸。与 HX 反应时 H （酸）加到碱端生成硬酸碳正离子，第二步 X （碱）与碳正离子结合，由于 X 的软硬度不同，因此反应活性是 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。



从上述所举的几个例子中可以看出, 软硬酸碱理论在有机化学中的应用是多方面的也是十分有效的。Pearson 将 Lewis 酸和碱的强度和硬度作为表征每一个酸和碱的两个参数。对于一个简单的酸碱反应 $A+B \rightleftharpoons A:B$, 其平衡常数是四个参数的函数

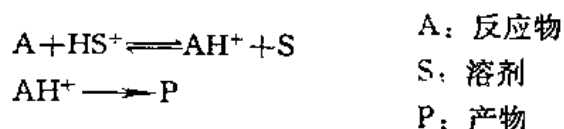
$$\lg K = S_A S_B + \sigma_A \sigma_B$$

S 和 σ 分别指酸和碱的强度和硬度。在建立酸碱软硬度的定量标度方面也已经有不少工作^[24], 有的从处理实验数据和一般性质出发, 有的以离子半径、电离势、电极电位、极化率、键参数等为基础, 但尚无一个统一的定量标度。此外, 硬硬相亲或软软相亲产生额外的稳定化能也仅是相对意义, 也有些被认为是软硬结合的化合物也是很稳定的, 如 CH_4 可以归属为硬酸 (H^+) 和软碱 (CH_3^-) 或硬酸 (CH_3^+) 与软碱 (H^-) 的结合。影响化合物稳定性的主要因素除了软硬度相当外, 强度是另一个很重要的因素, 如果酸和碱两部分都很强, 则它们的结合肯定是稳定的, 如 H_2 就是一个例子。尽管如此, 应该说软硬酸碱理论作为一个规律还是非常有用的。

2.6 酸碱催化的反应^[25]

酸和碱是许多反应的催化剂, 其实质就是质子的转移, 它们的作用常是降低反应的活化能从而加速反应。与一般的催化反应不同, 许多有机反应若无酸或碱作催化剂则完全不发生, 酸碱催化的反应可经由两条不同的途径。一条称之为一般的酸碱催化反应, 另一条是特殊的酸碱催化反应。

在溶剂 S 中, 一个酸催化的反应可以分为两步:



在一般的酸催化反应中, 反应速度不仅由于 HS^+ 的浓度增加而加大, 而且也随着其它酸的浓度的提高而增加, 即能被各种质子给予体催化。如在水中, 不光 H_3O^+ 有催化作用, 其它羧酸的存在和浓度增加也能使反应加速, 反应第一步是决速步骤。在特殊的酸催化反应中, 决速步骤之前发生对底物快速而可逆的质子化, 反应只和溶液中实际存在的 HS^+ 浓度成正比, 其它给质子性酸的存在和浓度对反应无关。如在水中, 则反应速度仅和 pH 值有关, 加入其它酸对速度没有影响。

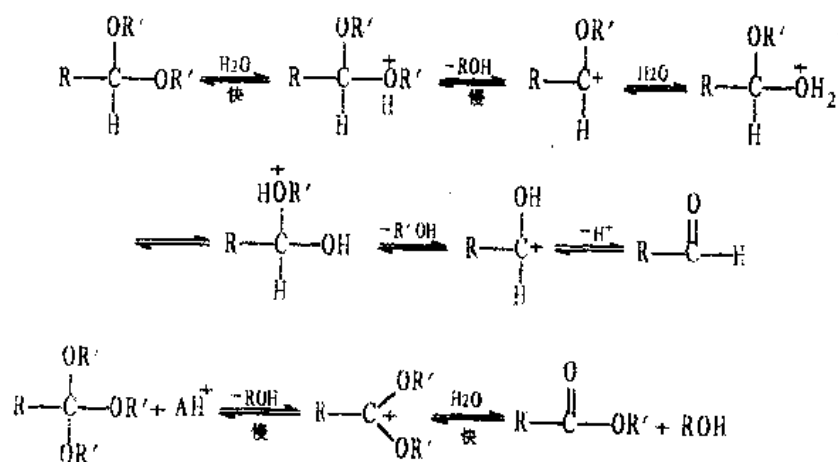
催化剂的酸性强度和其催化能力可以用 Brönsted 催化方程式表示 (式中 k_a 是酸的离解常数, k 是该酸催化的反应速度常数)

$$\lg k = \alpha \lg k_a + C$$

这是一个较早发现的线性自由能关系式, α 称为 Brönsted 斜率, 反映出该反应对酸催化

剂的敏感度,其值在 0~1 之间,若接近 0,意味着在过渡态时质子转移很少,若接近 1,则意味着在过渡态时质子差不多已经完全转移了。

特殊的和一般的酸催化反应在原则上并无什么不同,我们可以将反应速度对缓冲溶液的浓度作图,斜率为零的是特殊的酸催化反应,因为此时反映出反应速度仅与 $[H_3O^+]$ 有关,故测得的反应速度是一样的。如为一般的酸催化反应,所测得的斜率是酸的催化速度常数,截距为 H_3O^+ 催化的反应速度常数,也就是说,一般的酸催化反应的速度在相同的 pH 浓度下也会由于总的酸浓度的增加而加大。在实际应用上它可以帮助我们了解反应历程。如果反应是被特殊的酸所催化,则前述的两步反应中第二步是决速步骤。如缩醛的水解反应速度与催化剂酸的形式无关,仅取决于溶剂化质子的浓度,反应若在甲酸中,则取决于 $HC(OH)_2^+$;若在液氨中,则取决于 $[NH_4^+]$ 。而原酸酯的水解反应速度则与所有的酸的浓度有关。二者的反应过程为:



因此,缩醛的水解是特殊的酸催化反应的一个例子,而原酸酯的水解则是一般的酸催化反应。上述两类反应在动力学上分别为:

特殊酸催化作用 反应速度 = $K [SH^+] [\text{反应物}]$;

一般酸催化作用 反应速度 = $K_1 [SH^+] [\text{反应物}] + K_2 [AH^+] [\text{反应物}] + \dots$;

式中 AH^+ 是除质子化溶剂外的其它质子给予体,该类反应中最强的酸催化效果也最好。

参 考 文 献

- [1] a) 沈宏康. 有机酸碱. 北京: 高等教育出版社, 1983
- b) 任有达. 酸碱理论及其在有机化学中的应用. 北京: 人民教育出版社, 1979
- [2] 汪群拥, 尹大兰. 大学化学. 1991, 1: 13
- [3] 邵学俊. 化学通报. 1978, 11: 46
- [4] a) Jensen W B. Chem Rev. 1978, 78: 1
- b) 刘祁涛, 姜卉, 王魁. 化学通报. 1992, 12: 1
- c) Calvin M. J Chem Educ. 1984, 61: 14

- [5] 刘祁涛. 化学通报. 1981, 4: 1
- [6] 赵尊生, 姚凤仪. 化学通报. 1986, 4: 20
- [7] Cookson R F. Chem Rev. 1974, 74: 5
- [8] Yates k, McClelland R A. Prog Phys Org Chem. 1974, 11: 323
- [9] a) Taft R W. Prog Phys Org Chem. 1983, 14: 247
b) Bolton P D, Hepler L G. Quart Rev. 1971, 25: 521
- [10] Grubbs E J, Fitzgerald R, Phillips R E, Petty R. Tetrahedron. 1971, 27: 935
- [11] a) 李菊仁. 化学通报. 1987, 12: 13
b) 周宛屏. 化学通报. 1992, 6: 51
c) Reynolds W F. Prog Phys Org Chem. 1983, 14: 165
- [12] Scheiner S. Acc Chem Res. 1985, 18: 174
- [13] a) Etter M C. Acc Chem Res. 1990, 23: 120
b) Hibbert F. ibid. 1984, 17: 115
c) Wilson E B, Smith Z. ibid. 1987, 20: 257
d) Legon A C. Chem Soc Rev. 1990, 19: 197
e) 冯云龙, 江旭亮. 化学通报. 1991, 11: 46
- [14] a) Reichart G. 有机化学中的溶剂效应. 唐培, 谢周, 陈之基, 林吉文译. 北京: 化学工业出版社, 1987
b) 黄大荣. 化学通报. 1986, 7: 55
c) 党酉胜. 化学通报. 1985, 10: 65
- [15] Brauman J T, Riveros J M, Blair L K. J Amer Chem Soc. 1971, 93: 3914
- [16] a) Taft R W, Bordwell F G. Acc Chem Res. 1988, 21: 463
b) 黄大荣. 化学通报. 1984, 1: 44
- [17] a) 曾沼帆, 杨萃. 化学通报. 1984, 4: 62
b) 曾广植. 有机化学. 1981, 382
- [18] a) Olah G A. Top Cur Chem. 1979, 80: 19
b) Gillespie R J, Peel T E. Adv Phy Org Chem. 1971, 9: 1
- [19] 刘治, 何波. 大学化学. 1989, 2: 35
- [20] McMurry J E, Lectka T. Acc Chem Res. 1992, 25: 47
- [21] 宗汝实. 化学通报. 1981, 3: 40
- [22] a) Pearson R G. J Chem Educ. 1987, 64: 561
b) Ho T L. Chem Rev. 1975, 75: 1
c) 何子乐. 有机化学中的软硬酸碱原理. 北京: 科学出版社, 1987
- [23] a) 宋小平, 韩长日. 化学通报. 1986, 9: 46
b) 王远良. ibid. 1989, 2: 51
c) 孟胜祥. ibid. 1981, 3: 1
d) Ho T L. Tetrahedron. 1985, 41: 3
- [24] a) 王远良. 化学通报. 1991, 4: 13

- b) 潘志权, 饶嗣平, 任建国, 秦子斌. *ibid.* 1993, 7: 6
- [25] Jencks W P. *Chem Rev.* 1972, 72: 705

3. 立 体 化 学^{〔1〕}

立体 (Stereo) 一词来源于希腊文 Stereos, 意为固体或体积, 因此立体化学也就是空间化学, 研究立体化学是从有机化合物开始且已成为有机化学不可缺少的主要内容了。

化学本质上是关于分子的科学, 化学家们利用分子结构的概念来解释所观察到的物质变化的现象。1797 年 Proust 提出定比定律; 1832 年 Berzelius 创造了同分异构一词。1848 年 Pasteur 首次把酒石酸钠铵外消旋体拆分; 1861 年 Butlerov 提出化学结构学说, 说明同分异构的产生是由于化学结构上的不同所致; 1874 年 van't Hoff 建立了碳四面体结构学说, 创立了立体化学的理论基础; 稍晚些时候, LeBel 为解释旋光性产生的原因也独立提出了相似的设想。1931 年 Pauling 提出的杂化轨道理论解决了价键的方向性问题, 从理论上回答了甲烷的正四面体构型问题。化合物的结构特征基本上取决于分子中原子间相互连接的键的性质和它们在三维空间的排布, 立体化学论述的就是化合物的三维结构及其在化学转化中的联系和结果, 包括静态和动态的两种。研究立体异构现象及其产生的不同原因为静态的立体化学; 研究空间结构对化学性质、反应速度、方向及历程等产生的影响为动态的立体化学。

3.1 同分异构体的分类

分子式相同的不同的化合物叫异构体, 这种现象称为同分异构现象, 异构现象的存在表明同一个分子式可以代表许多不同的化合物。所以有机化合物不能简单地用分子式表示而只能用结构式。不同的有机化合物可以有相同的分子式但具有不同的分子结构 (结构式)。

同分异构可以分为构造异构和立体异构两大类。

3.1.1 构造异构

构造异构指分子中由于原子互相连接的方式和次序不同而产生的同分异构体。它又可以分为:

- (1) 碳架异构 如正丁烷和异丁烷;
- (2) 位置异构 如正丁醇和2-丁醇;
- (3) 官能团异构 如乙醇和二甲醚; 互变异构如酮式和烯醇式也是官能团异构的一种。

3.1.2 立体异构

立体异构是指分子的构造相同, 但由于分子中原子在空间的排列方式不同而引起的同分异构体^{〔2〕}。它又可以分为:

- (1) 构象异构 指在不断开键的情况下仅仅通过单键的旋转或翻转而造成的原子在空间的不同排列方式, 如乙烷的重叠式和交叉式等。一般讲, 分子的构象可以无穷多个。

(2) 构型异构 经过断键和再成键的过程造成的原子在空间的不同排列方式,如顺-2-丁烯和反-2-丁烯。构型异构又可分为顺反异构和光学异构两种,凡是双键的两个烯烃碳上都各带有两个不同的原子(团)就有顺、反异构现象。光学异构是由于对偏振光作用产生差异而形成,它可以分为对映异构和非对映异构,对映异构指两个异构体彼此互为物体和镜像的关系即物像不能重合而产生的异构现象。如左旋和右旋2-丁醇;非对映异构指在含有不止一个手性原子的两个异构体中,部分为物体和镜像关系,部分为相同立体关系的两个异构体,如顺和反-1,2-二甲基环己烷,它们既是顺反异构也是光学异构,而烯烃仅有顺反异构而无光学异构。

构象异构也可有对映和非对映两种光学异构。

根据 IUPAC (国际纯粹和应用化学联合会) 的建议,以往常用的几何异构和旋光异构两词不再使用,统一用顺反异构和光学异构来表示。结构一词按 IUPAC 的建议除了指分子的构造外还应包括分子的构型和构象。在晶体结构中,这个词的涵义较为明确,指晶体中原子、离子或分子在空间的排列情况。以往有机化学中常用结构一词代替构造一词使用,现在我们应该明确,结构的涵义比构造要更为广泛和深入,如物质结构、原子和电子结构等等,而分子的结构也应包括分子的构造和构型及构象。只有当上述三点都已清楚无误的情况下分子的结构才算明白了。

3.2 对称元素和手性^[3]

对称一词原意为匀称和完美,其含义也不断有所延伸和扩展。如今可以定义为一种能经过某种交换而保持不变的性质(大小,形状和相对位置)。

对称图像是一个能经过不改变其中任何两点间距离的操作后得以复原的图像,这样的操作称为对称操作,对称操作据以进行的几何元素称为对称元素。在进行对称操作前后分子图像中原来在某处有什么现在该处仍有什么。

分子中的对称元素有下列几种:

简单对称轴 (C_n) 当一条直线穿过一个分子并使这个分子以该条直线为轴旋转 $2\pi/n$ 角度后仍能与原来分子中的各原子(团)的空间排列相同,即分子的空间形象复原。该直线是为这个分子的简单对称轴。

对称面 (σ) 如果一个分子的所有原子都处在一个平面上,或有一个穿过分子并能把它分成互为物体和镜像两部分的平面,该平面称为这个分子的对称面。

对称中心 (i) 如果在所有穿过分子中心的直线上离中心等距离处都有相同的原子(团)则此中心为对称中心。

交替对称轴 (S_n) 当一个分子围绕一个穿过此分子的轴旋转一定角度后 ($2\pi/n$),再把垂直于此轴的平面作为镜面而得到的镜像与原来的物体分子完全一样,该轴为这个分子的交替对称轴。

任何分子都有 C_1 对称元素,而有无 C_n 轴也不能对分子有无手性作出判断,如内消旋酒石酸和光活性的酒石酸都有 C_2 轴。一般含有交替对称轴的分子也常同时含有对称平面 σ 或对称中心 i ,只具有 n 重交替对称轴的分子很少见。可以看出,当分子中有对称面,对称中心或 S_4 时,其实物和镜像的分子是一样的,二者可以完全重合;当分子中没有对称面或

对称中心，除极个别的例外，其实物和镜像就不能叠合，如同左右手关系，称之为手性。

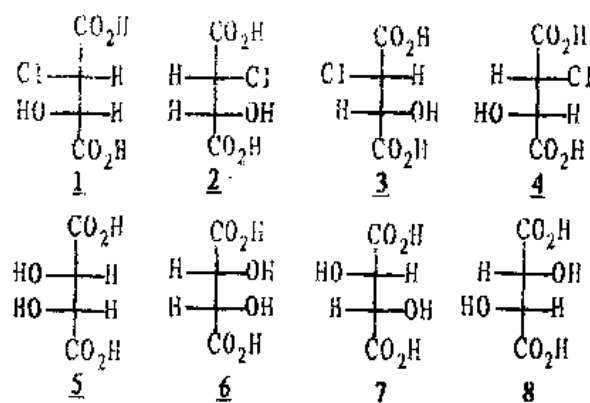
连有四个不相同原子(团)的碳原子称为手性碳原子，常用 *C 表示，如果分子中某一碳原子上连有两个相同的原子(团)，其中的一个给另一个原子取代后该碳原子能成为手性原子时，这碳原子称为前手性碳原子^[4]。如在 CH_3CH_2CHO 中，羰基 α -碳上的一个氢若换成不是氢，或甲基或醛基的另一个原子(团)，这个碳原子就可能成为手性原子，所以丙醛的 α -碳是前手性的，而 β -碳就不是的。

只含有一个手性碳原子的分子必定是有手性的，而含有多个手性碳原子的不一定都有手性，所以不能根据分子中是否有手性碳原子来判别分子是否有手性；同样道理，大多数具有旋光活性的分子都含有手性原子，有时人们会从分子中是否有手性原子来判别它是否有旋光性，实际上这并不正确，内消旋酒石酸分子5中有两个手性原子却无旋光活性，而1,3-二氯丙二烯并无手性原子却有旋光活性。因此判断一个分子有无旋光活性要分析它是否含有对称面或对称中心，有对称面和对称中心的就不会有旋光活性。

要注意手性分子和手性原子是两个概念，它们之间并无必然联系。分子中有手性原子未必分子一定是手性的，而没有手性原子的手性分子也是有的。此外，人们还习惯于把没有任何对称因素如 C_n 、 m 、 i 和 S_n 的分子称为不对称分子，把物像不重合的但仍含有某种对称因素的称为非对称分子或手性分子。所有的不对称分子都是手性分子，但是手性分子不一定是非对称分子，如(+)和(-)-酒石酸都是手性分子，但它们并不被称为非对称分子，因为它们都有 C_2 对称轴。

3.3 外消旋体和内消旋体

一般，分子中的不对称碳原子越多，光学异构体的数目也越多，许多情况下，含有 n 个手性原子的化合物就可以有 2^n 个光学异构体，如2-氯-3-羟基丁二酸有4个光学异构体。



1和2, 3和4是互为对映体关系，对映体之间的熔点和沸点及在非手性溶剂中的溶解度都相同，但在手性环境中，对映体的性质并不相同，如对偏振光的旋转方向不同，在手性溶剂中的溶解度也不同，与手性物质的反应速度不一样；在手性催化剂存在下对映体之间与非手性试剂的反应速度也不一样。如1和2的熔点都是 $173^\circ C$ ，但1是左旋的，2是右旋的，虽然它们的旋光度相等，都是 $[\alpha]_D = 31.3^\circ$ (EtOAc)。同样，3和4的熔点也相同，都是 167° ，旋光度相等 $[\alpha]_D = 9.4^\circ$ (H_2O)，但3是右旋的，4是左旋的。当将两个对映体等量混合后就

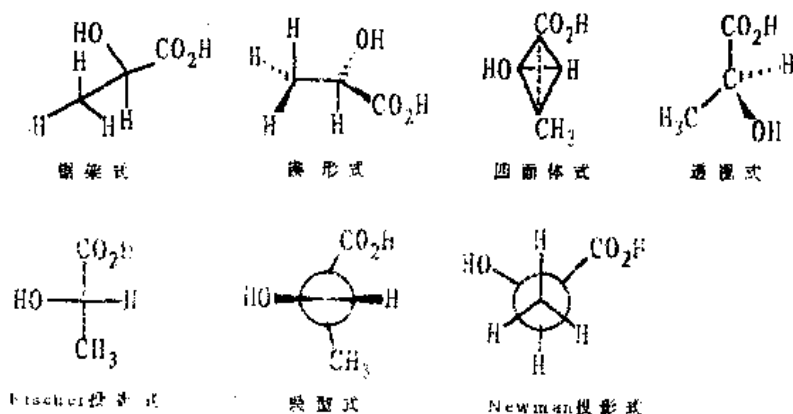
组成了外消旋体，外消旋体的旋光活性消失了，它的晶体结构和纯的对映体不同。故溶解度、熔点、比重等物理性质都不相同，如1和2的外消旋体的熔点是146℃，3和4的外消旋体的熔点是153℃。外消旋体的溶解度比光活性化合物的低，说明外消旋体更为稳定，1:1的对映体的混合物比每一个孤单的对映异构体在晶格中排列得更紧密，这和一对左右体放在箱中比全是左或右体能装得更紧密更好是有点相似的。

酒石酸分子中也有2个手性碳原子，也有4个可能的光学异构体。5和6看上去也是对映关系，但实际上它们是同一分子，即相互可以重叠的。在5或6中可以找到一个对称面或对称中心，它们都是无手性的分子，当然也没有旋光性，像这种有手性碳原子而又不是手性的分子称为内消旋体。5或6与7或8是互为非对映异构体关系，它们的分子中有部分重叠而部分是对映关系，就像1或2与3或4的关系一样。与对映体不同，非对映异构体之间的物理性质和化学性质各不相同。

内消旋体和外消旋体都无旋光活性，但本质上是不相同的，前者是一个单纯的分子，而后者是两个互为对映体的手性分子的混合物，所以外消旋体是可能拆开分的，而内消旋体只有一种分子，是无法拆分的。

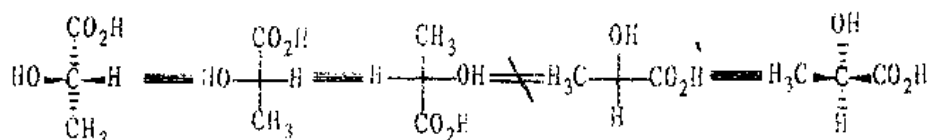
3.4 构型的表示和命名

分子结构是三维立体的，要在一个二维的纸平面上表示出一个三维分子来，可以采用下列几个方式⁽⁶⁾：



锯架式、楔形式、模型式或四面体式都能较形象地表达出原子在空间的相互关系，然而它们书写不方便，尤其后两者较少在文献中看到。投影式是较为常用的一种表示方式，要注意的是在Fischer投影式的使用中有一定约定俗成的规则，规定将主碳链上下放且伸向后面，上下两个基团等程度与纸面向后倾斜，横放的另两个基团是必定指向前面的，位于水平位置也与平面等程度倾斜，无论我们在阅读文献或要表示立体结构式用到投影式时必须牢牢记住在投影式或十字式中竖键基团总是伸向纸背面，而横键基团总是指向前面的，尽管它们都是用细实线表示。由此也可看出，投影式是用平面分子代表三维结构，所以它不能脱离纸面任意翻转。它们在纸面上旋转180°后表示出的构型并未变化，但若旋转90°或270°时，它们代表的就不再是原物而成为对映体了（因为原来横放指向前面的官能团此时成为竖放而指向后面了）。这一点与透视式不同。透视式中，手性碳原子在纸平面上，以细实线与手性碳原子相连接的原子也在这个平面内，以虚线相连的原子在这个平面的后方，以楔形

实线相连的原子在这个平面的前面，四个基团的空间排列已经固定了，不会因为透视式的转动而有所改变。书写 Newman 投影式时，后面的碳原子用圆圈表示，前面的碳原子用点表示（即三条直线的交点，不必专门点上一个点），不完全的线表示原子连在后面的碳原子上。可以看出，楔形式较为接近于所要表达的分子立体形象的真实状态，Newman 式最能确切地表达出两个直接相连的碳原子上的各个基团在空间所处的位向和关系，因为连接两个碳原子的单键可以自由旋转，所以一个式子仅是该立体异构体的多种表示方式之一。Fischer 投影式所描述的立体结构全是重叠式构象，即各基团全部是相互重叠的，达到了分子内基团间最拥挤的程度。然而分子的真正形象却很少是这个样子，更倾向于各个基团相互错开一个 60° 角成为交叉式的稳定构象式，这种构象的能垒最低。在表示只含有一个手性碳原子的化合物时，用 Fischer 投影式表示其立体结构是很适宜的，并得到最多应用。可以看出，Fischer 式实际上是把 Newman 式的重叠形加以“平板化”的表示方法。因此，旋转 Newman 投影式上的原子（团）使成重叠形式再加以平板化即可得到 Fischer 投影式。



对于含有手性原子的化合物如何用一个确切明朗的方法来命名它，或者看到一个光学异构体的命名怎样就能作出它空间构型的图象来呢？1956年，Ingold、Cahn 和 Prelog 等人提出了优先规则来解决这一问题。该规则定义：将手性碳原子上相连的四个原子基团按原子序数排列，当观察这个手性原子时，使眼睛、手性碳原子和优先次序最小的原子在同一条直线上，将四个基团中原子序数最小的放在后面，另外三个基团离眼睛最近并位于同一平面上，按原子序数由大到小的方向，若是顺时针的则定义其构型为 R，若是逆时针的则定义其构型为 S。该定义已为大家所公认并接受应用⁽⁶⁾。

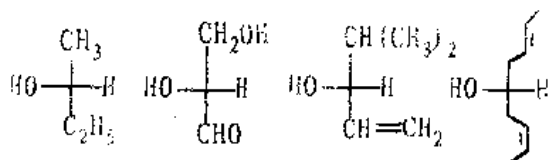
在决定取代基团的大小优先性时有一些细则：

(1) 如果和手性原子相连的两个基团的原子是相同的，则比较基团中的第二个原子。如 $-C_2H_5$ 要比 $-CH_3$ 优先。

(2) 重键可以看作多次和同一原子的结合，如 $-CHO$ 看作是碳和氧的二次相连，所以 $-CHO$ 要比 $-CH_2OH$ 优先；

(3) 同位素较重的原子和不饱和基团优先。如 D 比 H 优先， $-CH=CH_2$ 比 $-CH(CH_3)_2$ 优先。

(4) 在互为立体异构中，顺式或 R 型比反式或 S 型优先。



判别 R/S 时，保持 sp^3 碳的正四面体构型再来判别是关键，如上面 4 个化合物都是 R-构型。

手性分子极化率的各向异性使右旋或左旋偏振光通过时的传播速度不同而在旋光仪上表现出旋光性，旋光性大小和四个取代基团间的极化性大小有关⁽⁷⁾。旋光方向可用“+”或“-”表示。“+”为右旋，“-”为左旋。它们只表示旋光性物质对平面偏振光的旋光方向

而无其它意义，手性分子必定产生旋光性，但有少数手性分子并无旋光活性，有些手性分子在某些波长的光段也无旋光活性。但有旋光性的分子必定是手性分子，对映异构体就是旋转能力相同但旋光方向相反的两个异构体。以前也曾用拉丁字母 *d* 表示右旋，*l* 表示左旋，现已不复使用这两个字母来表示旋光方向了。一个物质的旋光度用比旋光 $[\alpha]$ 表示，它和旋光仪中读到的旋光度 α 有下列关系：

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l \cdot c}$$

l 是盛液管长度，用分米 dm 表示，*c* 是溶液的浓度，用每毫升所含物质的克数表示，也可是纯粹的液体样品。比旋光测定时，其数据取决于许多因素，化合物的性质、浓度或密度，光通过路径的长度、温度、溶剂及波长等都有影响，其中浓度和光通过的长度是主要的，它决定了光束所经过的手性分子的多少，旋转角度的大小是上述各种因素的综合结果。某一个化合物的旋光度最好能作为一个常数，因此人们用比旋光度而不是实际上在某条件下所测得的旋光度来表示，所以在描述一个物质的比旋光时需要表达清楚，如 $[\alpha]_D^{25} = +52.5^\circ$ (H_2O , 1)。

D 是最常用的光源钠光灯的 *D* 线，其 $\lambda = 5896 \text{ \AA}$ 。

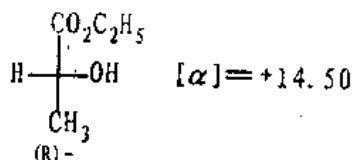
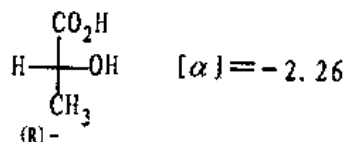
比旋光的符号和大小可反映出原料和产物之间的立体关系，在研究反应机理和有机合成化学中很有用。*e.e* 值是对映体过量百分数的意思，它表示一个对映体超过另一个对映体的百分数，是常见的一个表示样品光学纯度的单位。

$$e.e\% = R\% - S\%$$

文献上也有以旋光纯度 (O.P) 表示样品光学纯度的，它以实测得的比旋光度和已知的最大比旋光度的比值表示。对绝大多数化合物而言，比旋光度和浓度之间呈线性关系，故 O.P 和 *e.e* 的意义相同。非对映异构体过量则用 *d.e* 表示。

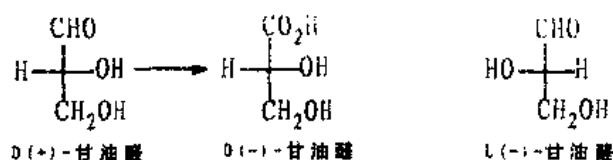
单一对映体的样品是旋光纯的，如 (S)-2-丁醇的比旋光为 $+13.52^\circ$ ，若一个混合 2-丁醇的比旋光为 $+6.76^\circ$ ，该样品的旋光纯度为 $+6.76 / +13.52 = 50\%$ ，这反映出样品中 (+)-对映体和 (±)-外消旋体各占 50%，并非 (+) 和 (−) 各占 50%，*e.e* 值也是 50%。

在旋光仪上测不出旋光度的样品可能是外消旋体、内消旋体或是没有手性的分子，也可能样品的浓度很小或样品的旋光度太小或所用光波不配难以测出。这里要注意的是旋光方向和构型之间并无直接联系，它们是两个不同的概念，也就是说旋光方向相同的化合物，它们的构型并不一定相同。如：



可见，旋光方向在旋光仪上是容易测定的，但测定分子的构型就不那么容易，如果样品是未知的话，从旋光仪上的观察并不能提供我们构型的确切信息。因此长期来手性分子绝对构型的测定一直难以解决。对于手性化合物，构型上（不是旋光方向上）的联系是本质的联系，为了把手性化合物在构型上联系起来，人们设想需要先选出一个标准作为指定构

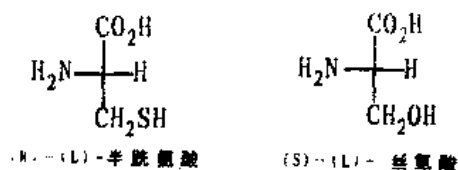
型, 然后进行关联。Fischer 等人选择 (+)-甘油醛作为构型的标准, 把右旋的甘油醛投影式定为氧化态较高的一CHO在上, $-\text{CH}_2\text{OH}$ 在下, $-\text{H}$ 在左, $-\text{OH}$ 在右, 并以 D 命名。上下碳链不变, 定义 $-\text{OH}$ 在左, $-\text{H}$ 在右的为 L, 此时测得的旋光度是 “-” 的。

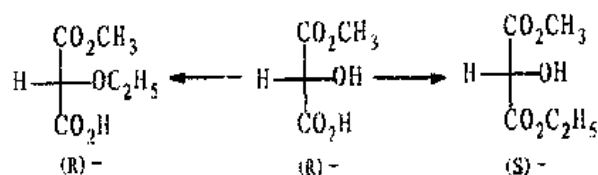


一个光活性化合物反应时, 只要手性原子上的键不断裂, 空间构型就能保持不变, 这样, 许多手性分子的相对构型就可以通过化学反应与甘油醛联系起来后得到确定, 如 (-)-甘油酸可以从 (+)-甘油醛氧化所得。反应前后与手性原子相连的各个基团的相对位置并未变化, 所以 (-)-甘油酸的构型和 (+)-甘油醛相同也是 (D)-型, 这即为构型的关联, 尽管这两个化合物的旋光方向相反。由于这样得出的构型都是通过人为规定的 D 或 L 相关联而得出的, 因此也叫相对构型。构型 L/D 和旋光方向 +/- 是两个不同的概念也无必然联系, 不可混为一谈⁽⁶⁾。

相对构型的方法使用了许多年, 1951年, Bijvoet 应用一种特殊的 X-衍射方法成功地测得了 (+)-酒石酸钠的绝对构型⁽⁷⁾。由于酒石酸及许多光活性化合物的相对构型已经通过各种化学方法得到确认, 结果发现 Fischer 任意指定的 (+)-甘油醛的官能团相对空间关系恰好就是它所表达出来的相对构型。也就是说, 当初任意指定的 D-(+)-甘油醛的构型和它的实际构型完全一致, 这样许多其它的通过甘油醛相关联确定的相对构型也可以被肯定与绝对构型是一致的了。对大多数化学家感兴趣的是了解产物和反应物的构型是否相同, 即化学转化过程。

综上所述, D/L 构型是任意指定的相对构型, 当初它不可能正确无误地指明分子的实际空间关系。由于历史的原因, D/L 法目前仍广泛地应用于糖化学和 α -氨基酸的命名, 在 α -氨基酸中同样将 $-\text{CO}_2\text{H}$ 放在上面, 其它基团放在下面, $-\text{H}$ 在右, $-\text{NH}_2$ 在左的为 L, 所有从蛋白质水解得到的手性氨基酸的 α -碳构型都是 L 型。D/L 的命名由化学转变相关联, 但许多手性化合物是难以通过化学反应相关联的。R/S 法则由几何构型来确定, 二者之间无必然联系。R/S 法的优点是能用一个能普遍应用的方法从构型可以毫不含糊地命名手性分子, 从手性分子的命名也可准确无误地表示出它的空间图象即构型来。现在 R/S 命名法则和顺序规则的优先原则已为大家所普遍采纳。但同样要注意的是, 构型相同的分子旋光性方向不一定相同, R/S 构型也不一定相同。也就是说, 构型相同的两个化合物, 它们的名称并不一定都是同样的 R 或 S, 完全有可能一个是 R 而另一个是 S。

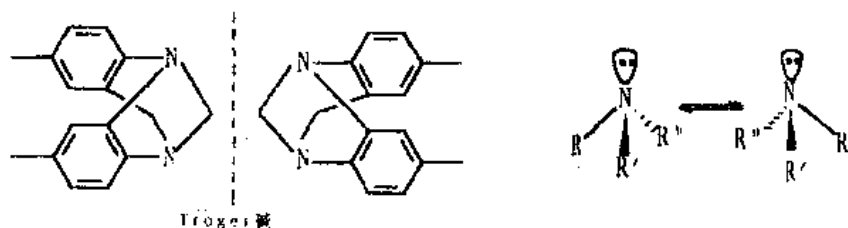




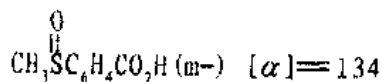
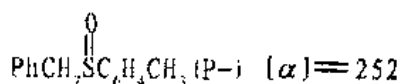
关于结构和旋光方向之间的关系,是一个100多年来未能解决的问题,多数人认为二者之间应该有一定的关系,但是目前还没能完全认识并给以解决。这虽有点遗憾,但也是非常令人感兴趣的一个难题^[10]。

3.5 构象分析和不含手性碳原子的手性分子

除不对称碳原子可以造成手性分子外,与碳同族的 Si, Ge 键联有四个不同的基团时也能成为手性分子。季胺盐和季磷盐具有四面体构型也有光学异构体存在^[11]。如果把胺在氮原子上的孤对电子也当作“虚”原子对待,则和三个不同基团结合的叔胺就成为一个手性分子, N 是手性原子。然而叔胺上氮原子的构型会迅速反转变化的,其互变异构体即使在低温下也无法将其拆分开来,至今尚未分离出具有这种光活性的叔胺。但若能把这三个不同的基团固定起来使其不能来回翻转的话,则有可能分离出它们的光学异构体来。事实证明了这一点,如 Tröger 碱在室温时就能进行拆分^[12]。



将亚砷 S 上的孤电子对也作为“虚”原子看,也应有对映异构体存在的可能^[13]。事实的确如此,不对称的亚砷和硫鎓盐都被拆分过,显然这里的构型反转互变需较高能量,据测算约为100~160kJ/mol,而胺的反转只需约10~30kJ/mol。



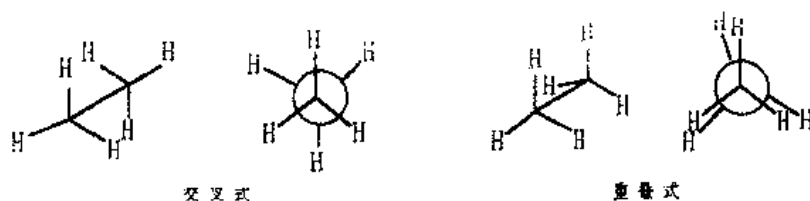
其它原子如 P, B, As, Cu, Zn, Pd, Pt, Sn, Se 等形成的不对称化合物也有立体异构现象并已被拆分过。

长时间来人们一直认为有机分子中的 C—C 单链是可以自由旋转的,即不受阻碍。1922年发现某些联苯类衍生物也具有旋光性,这使人们认识到单链的转动在一定条件下是会受到阻碍的。1936年, Pitzer 指出即使乙烷这样的分子其 C—C 转动也需要克服一定的

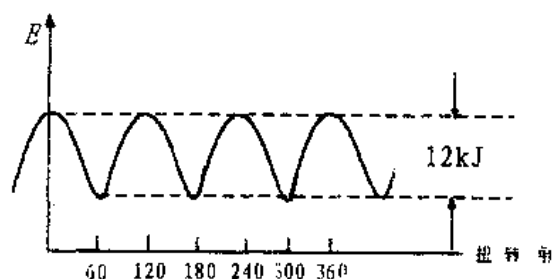
能障并非完全自由进行。这就产生了构象这一概念。乙烷的 C—C 旋转既非自由的也非完全受阻的，其扭转张力只有 12kJ/mol 左右，由于分子的热运动和碰撞产生的能量就可使 C—C 键旋转，从统计的角度看，室温下每存在 1000 个能量最低的交叉式构象分子就另外还有 5 个能量最高的重叠式构象分子存在。在 -170℃ 时则全部以交叉式分子存在了。

构象分析^[14]涉及到因单键旋转而产生的分子中原子(团)在空间的不同分布，一根单键旋转虽可产生无数的构象异构体，但一般仅考虑较有特征的能量最大或最小的有限几个。单键旋转所需能量的大小与各基团间立体位阻和电子云间的相互作用有关。

乙烷分子中两个极端的构象异构体中是由 H—C—C—H 组成的扭转角为 60° 的交叉式和扭转角为 0° 的重叠式：



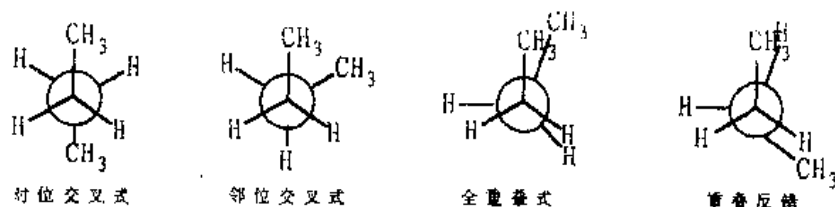
重叠式是具有最高能量的构象，而交叉式则能量相对最低。重叠式和交叉式之间的无数个构象形式称为扭曲式。在所有的构象异构体中，交叉式异构体是占优势的一种，其它的构象异构体也都有一定程度存在。



乙烷的旋转势能图

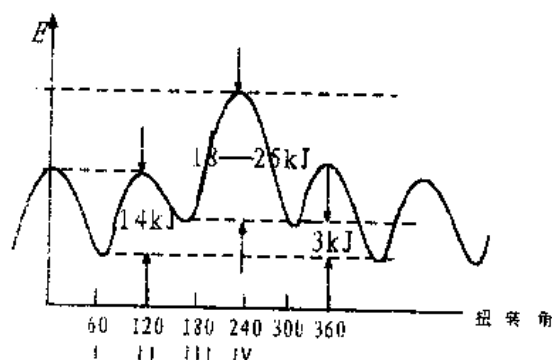
乙烷中的一个氢被其它原子(团)取代后，旋转能垒增大，碳和取代基团间的键长及基团体积大小对旋转能垒的增加影响较大如氯乙烷和碘乙烷的旋转能垒分别为 15.5 和 14.2kJ/mol。

在正丁烷分子中，具有邻位交叉、对位交叉和重叠反错和全重叠四种特殊的构象异构体^[15]。



可以发现，对位交叉式和全重叠式是内消旋化合物，非手性的，而邻位交叉和重叠反错式都有对映异构体存在。对位交叉式是正丁烷分子中最为稳定的一个构象异构体，全重叠式构象异构体的稳定性最小。但是，在有些分子中，分子内氢键经常会导致优先选择邻位

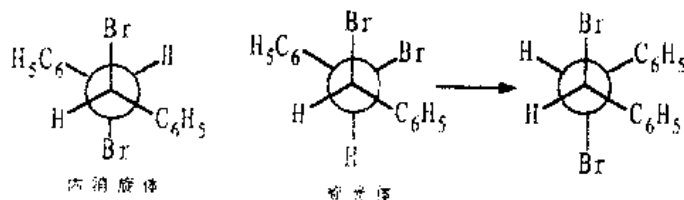
交叉式，如乙二醇，特别在相邻的原子上有极性基团或未共享电子对时，有利于它们排列在邻位交叉位置。该现象称为邻位交叉效应。如1-氯丙烷中也是邻位交叉式构象比对位交叉式略占优势，据分析，这是由于甲基和氯之间的距离接近于它们的范德华半径之和，它们之间有着起稳定作用的伦敦力^[36]。



正丁烷 C(2)-C(3) 键旋转势能图

I: 对位交叉 II: 重叠反错 III: 邻位交叉 IV: 全重叠

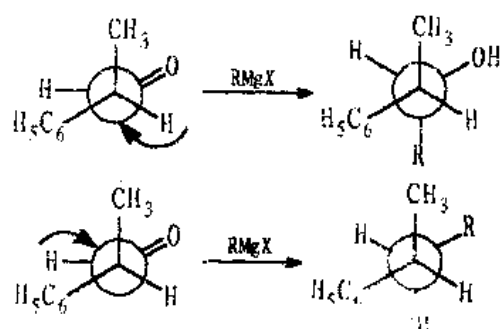
正丁烷体系中也难以离析出单一的构象异构体来，因为它们之间相互转化的能垒仍很低。这类化合物的构象不同，在物理性质和化学行为上也都能反映出差别来。如二溴茛 (C₆H₅CHBrCHBrC₆H₅) 是乙烷的取代衍生物，两个乙烷碳原子上都连有相同的三个基团：Br, C₆H₅, H。在内消旋体中，两个苯基和两个溴原子均处于对位交叉的构象占优势，是最稳定的构象。而在旋光体中，两个苯基处于对位是较稳定的，此时两个溴原子位于顺式位置。内消旋体的熔点(237°)比旋光体(114°)高，在乙醚中的溶解度是前者(1:1025)比后者(1:37)低，内消旋体的两个溴原子的距离(4.50 Å)比旋光体(3.85 Å)大。在化学行为上这两者也表现出不一样的性质，在 KI/丙酮溶液中脱溴时，内消旋体的反应速率比旋光体大100倍，这是因为此时脱溴是 E2 反应，前者两个溴原子的反式排列构象有利于反式消除，而旋光体则必须吸收一定能量，克服能障，从较稳定的构象旋转到两个溴原子处在反式的构象后发生反应。反应过渡态中将造成两个苯环相互靠近，与前者相比，这里空间张力较大，不利于反应的进行。



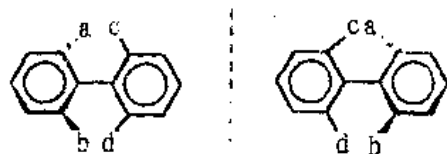
构象分析是碳的四面体结构理论之后立体化学的另一极其重要的发展。构型规定了分子中原子的相对位置，而构象分析正确地指出了它们在分子中所倾向的实际地位和取向。化学反应过程中旧键的断裂和新键的形成，进攻试剂及离去原子(团)的去向都和试剂及被作用物的构象密切相关。当它们反应时，有一定立体形象的试剂和反应物必定要处于合乎要求的空间位置才有利于键的断裂和形成，新产生的产物分子的立体化学也必定取决于该

反应的过渡态构象。因此，正确的构象分析对于控制反应是非常重要而有用的⁽¹⁷⁾。

许多以往难以解释的一些化学现象和反应机理均可以从构象分析中得到答案，它还能说明甚至预测在某些不对称合成中所形成的占优势的产物立体结构和立体化学过程，推论最有利的过渡状态。如 α -苯基丙醛与格氏试剂反应得到的立体异构体产物中赤式成分总比苏式成分多。从构象来分析，在原料的不对称碳原子上除了醛基外还连着依次大小不同的三个基团苯基、甲基和氢，分子中占优势的构象是最大的基团苯基与醛基氧原子处在反式交叉地位。此时格氏试剂进攻醛基时可能通过两条途径，由靠近氢原子的一边袭击得到赤式产物，由靠近甲基的一边袭击时得到苏式产物，和甲基相比，氢原子的体积和空间阻碍都比较小。因此格氏试剂通过前一条途径，即从靠近氢原子的一边与醛基反应是比较有利的，故生成较多的赤式产物⁽¹⁸⁾。



苯在202nm处有一个较强的UV吸收，联苯UV的最大吸收 λ_{max} 在248nm处，这显示出由于联苯分子中两个苯环处在一个共轭体系中，使 λ_{max} 向长波方向移动。当在联苯分子的邻位引入取代基则将影响到两个苯环的共平面性，UV上表现出 λ_{max} 向短波区移动。如2-甲基联苯 λ_{max} 为236nm，2,2'-二甲基联苯的 λ_{max} 为224nm。如果邻位基团足够大，以致两个苯基的自由旋转受到阻碍而使两个苯环不能处在同一平面上时，若又由于两个苯环上的取代基对于通过中心单键并垂直于苯环的平面来说都是不对称的话，这就使这个联苯衍生物具有非对称因素，而有可能拆分出光学异构体来，这种由C—C单键的旋转受到阻碍而造成的光学异构体被称之为阻转异构体⁽¹⁸⁾。



产生阻转异构的条件是：

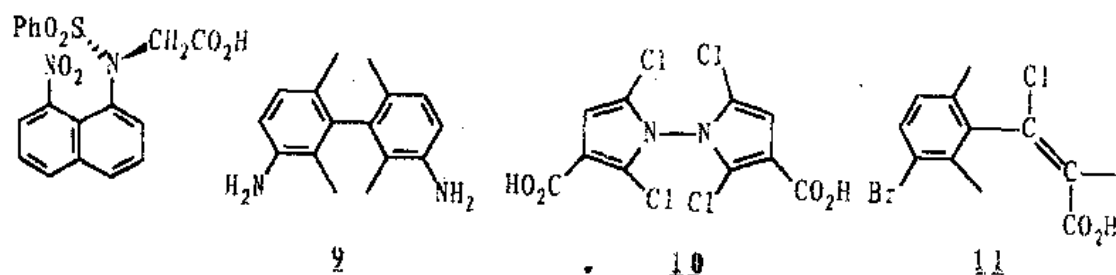
(1) 由单键联结的两个基团除各有一个对称面外再无其它对称因素（该对称面包括结合这两个基团的那个单键）。在联苯的情况下，两个苯环各含有一个经过单键的对称平面即苯环平面本身，当a与b不相同，c和d也不相同时，就再也找不出其它对称因素了。即 $a \neq b$ 和 $c \neq d$ 是关键，或 $a = b$ ，但在它们的邻位还有不相同的取代基。

(2) 当两个基团的唯一对称面不能成为一个连续的平面时, 即连接这两个基团的单键自由旋转受到阻碍而使整个分子不具有对称平面, 在联苯的情况下 a、b、c、d 要足够大, 妨碍了两个苯环平面处在同一平面的构象排布。

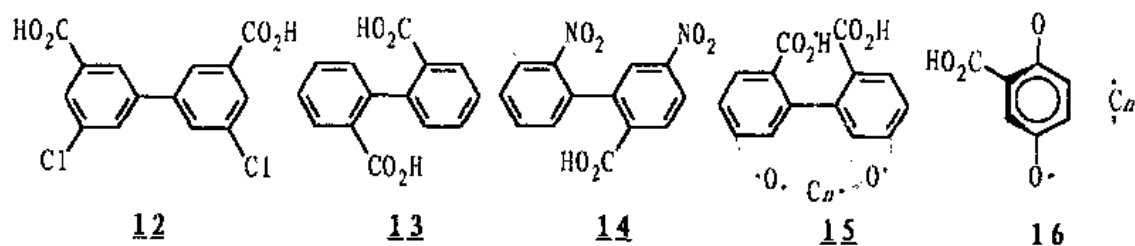
符合了上述这两个条件, 不论这两个基团是同种还是异种, 包括碳环、杂环、非环都会出现阻转异构现象。

联苯衍生物的阻转异构与取代邻位氢原子的四个原子(团)的大小密切相关。一般情况下, 当 2, 2' 两个取代基和碳的距离之和超过 2.90 Å 时就有可能在室温时拆分到它们的光学异构体。原子团的障碍次序是 $I > Br > CH_3 > Cl > NO_2 > CO_2H > NH_2 > OCH_3 > OH > F > H$, 与这些原子团的大小次序一致, 这表明取代基的大小是决定阻转异构体稳定性的主要因素, 当取代基只是 F 和 OCH_3 等较小的基团时, 在室温时仍不能妨碍它们自由旋转, 当取代基至少有两个羧基或氨基再加两个非氢取代基时可以拆分出光学异构体来, 但它们仍较易消旋。当至少有两个硝基取代再加上两个非氢取代基时可容易地将它们拆分开来。如果取代基足够大, 即使在每个苯环的邻位上只有一个取代基时也能阻碍两个苯环间单键任意转动而产生对映异构。2, 2'-联苯二磺酸就是手性分子。萘的衍生物也有同样现象, N-苯磺酰-8-硝基萘甘氨酸可拆分出旋光异构体, 8位无硝基取代时不能拆分, 无对映异构现象。

联苯衍生物中的邻位取代基起到了破坏连续平面对称性和阻碍单键旋转的作用, 破坏连续平面对称性的作用也可由其它位置的取代基来实现, 如:



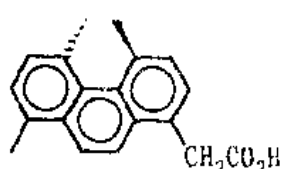
在9、10和11中, $-NH_2$, $-CO_2H$ 和 $-Br$ 都各自起到了破坏除苯环平面外的对称因素的作用, 而邻位甲基取代起到了阻碍旋转的作用。这一作用是无法由其它位置的基团取代来产生的, 如12、13、14 3个化合物均无光学异构体。



14中由于两个苯环仍可处于同一平面而无光学异构现象, 若将它们用多亚甲基键联起来, 使它们的旋转被限制在 180° 以内, 当羧基处于同侧时两个苯环不能共平面相处而产生光学异构, 如15 ($n \leq 9$) 其形状犹如提篮, 苯环为底, 有一个手性面。在16中, 当醚环较小时 ($n \leq 8$), 苯环绕单键旋转受阻, 羧基被较小的醚环所挡转不过去, 此时分子就没有对称面和对称中心, 也产生手性。当 $n=9$ 时, 能够拆分光学异构体但较快消旋化, 而 $n=10$ 时, 可自

由旋转不再出现手性⁽¹⁹⁾。

菲环中，当在4和5两个位置引入甲基时，两个甲基的体积已足够大以致它们的相互立体作用使其不能容纳在一个菲环平面内，使一个甲基只能在另一个甲基的上面或下面，引起菲环扭曲，整个分子像螺钉中的一圈不再有对称平面，如17，这是由于分子的扭曲而产生的手性。云螺烯18也是这种类型的化合物，其比旋光度可达3600⁽²⁰⁾。

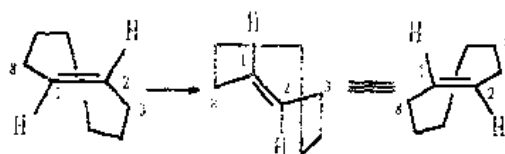


17



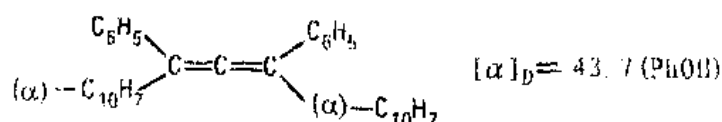
18

反式环辛烯分子中既无对称面也无对称中心，碳链只能处于双键平面的上方或下方，这是一个有手性的分子。手性面是双键碳及两个直接与双键相连的亚甲基碳和与双键碳相连的两个氢所在平面。整个分子也相当于一个篮子，4个亚甲基组成的碳桥相当于篮子的提梁⁽²¹⁾。



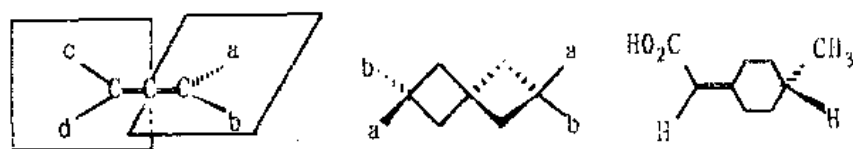
双键平面围绕 C(8)—C(1)键和 C(2)—C(3)键按顺时针方向旋转，旋转难易取决于环的大小，环较大时，此类旋转较易发生而产生外消旋。反式环辛烯对于这类热外消旋化作用是较为稳定的，室温时不能发生。

单一烯键导致的几何异构体都含有烯键平面对称因素而使烯类化合物失去光学活性。在丙二烯类分子中，中间碳是 sp 杂化，两个相邻双键所在平面相互垂直，当两端碳原子分别被不同的基团取代时，该丙二烯衍生物就会产生光学异构体而有可能得到拆分⁽²²⁾。早在1874年，van't Hoff 根据碳的正四面体结构就作出了这个科学论断，虽然直到1935年才从实验室中得到第一个旋光纯的丙二烯样品。

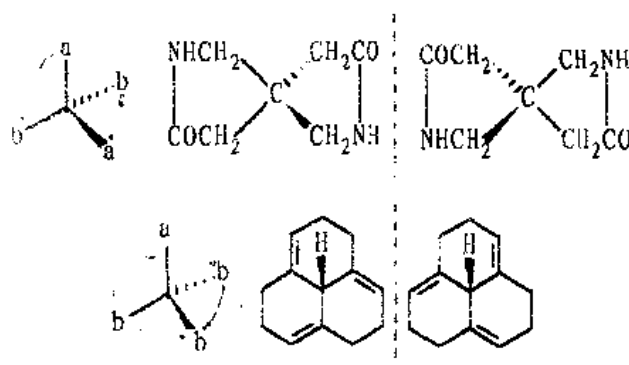


可以看到，当丙二烯端基碳原子上的两个原子（团）相同，如 $a=b$ 或 $c=d$ 时，分子内就会具有对称平面而不再出现光学异构体了。对丁三烯衍生物而言，与简单烯烃一样即使取代基各不相同，但由于分子中有对称平面存在而只会产生顺反异构现象。

从丙二烯又可扩展到取代螺环和有环外双键的化合物，它们的手性起因于两边的基团分别位于两个相互垂直的平面上，这两个非连续的平面都不能作为一个统一的平面将分子分为对映的两部分。



Caabb 型分子中有一个 C_2 和两个对称面，故一般无手性。但若将 a 和 b 都用桥连接起来， C_2 对称轴虽仍保留不变，但对称面已经不复存在，整个分子仍有手性。尽管中心碳原子不是不对称碳原子，却也是手性中心。同样，Caaab 型分子有一个 C_3 和 3 个对称面。如将它们用不对称的桥 ($\rightarrow$) 联接起来， C_3 不变，但对称面也已不复存在。中心碳原子虽不是不对称碳原子，但也同样是手性中心，整个分子有手性。



使用一些专门的更细致的规则，这些不含不对称碳原子的手性分子的构型也可按顺序优先规则来规定“R”或“S”构型^[23]。

3.6 碳环化合物的立体异构^[24]

上世纪末，Baeyer 就提出了碳环的张力学说，Sachse 提出六元无张力环学说，即环不在一个平面内就可以保持正常的键角。对碳环化合物的研究显示，环丙烷的环是平面的，三个碳都在同一平面内，但环丁烷和环戊烷不一样，它们是快速振动互变的非平面构象极限式的混合物，因为在它们的平面构象里，所有的 CH_2 都处在重叠式构象，因此非键张力使它们成为皱褶构象，尽管这会增加键角张力但总的张力减小。四或五元环的各种构象不是静止的，低能级的振动连续不断地使扭变部分沿着环改变位置。环丁烷主要以“蝴蝶式”构象存在¹⁹，其中两翼之间的夹角为 20° ^[25]；环戊烷有两种皱褶式构象，一种是扭曲式²⁰，其中三个碳原子在一个平面里，另外两个碳原子分别处于该平面的上下；另一种是信封式²¹，其中相邻四个碳原子在一个平面内。信封式构象能量较低，稳定性也较好^[26]。

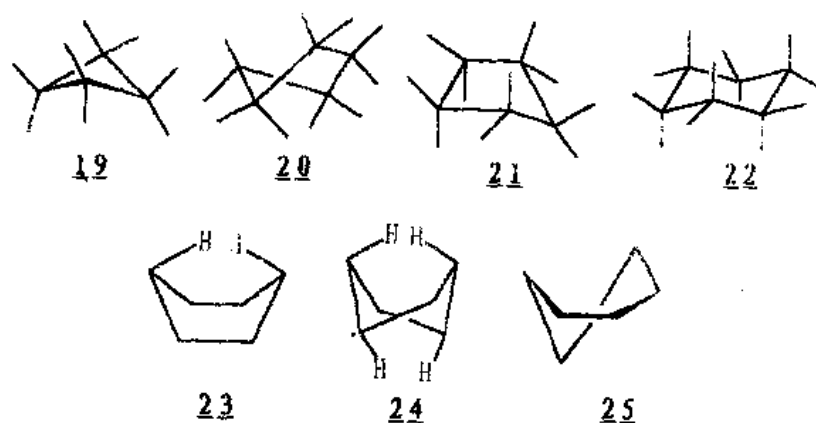
环丁烷、环戊烷的平面式和皱褶式之间的能量差很小。对环己烷的构象研究得较多，因为许多天然产物分子的结构中包含有六元环结构。如果环己烷呈平面状，则 C—C—键角也为 120° ，但每个氢和其相邻的氢都将是重叠的，取这样结构的构象内能很高极不稳定。因此，可预料环己烷环将以非平面折叠的形式存在，其最稳定的构象是椅式²²，其中所有的

键都是交叉式，这样既没有角张力也没有扭转张力，是能量最低、最稳定的构象结构。分子中C—C键长为1.528Å，C—H键长为1.119Å，C—C—C角为111.05°，扭转角56°（在理想的椅式构象中应为60°）^[27]。

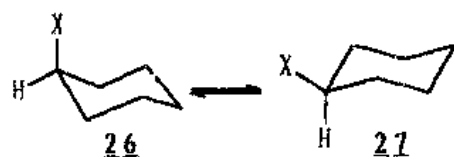
环己烷的另一种没有角张力的构象是船式23。船式构象中两个C—C键是重叠式，其扭转张力和乙烷分子相似，1,4-和2,3-氢之间也有范德华张力，而1,4-头上两个氢之间的距离较短，相距仅1.83，比两个氢原子的范氏半径之和2.40Å小，因此存在较大的非键张力，远不如椅式稳定。

将船式构象的C(2)和C(5)向上，C(3)和C(6)向下，这样H(1)和H(4)斜着离开，而H(3)和H(6)相互靠近，当H(1)—H(4)和H(3)—H(6)距离相等时即得到另一个较船式能量稍低的第三个无角张力的扭船式构象24。扭船式可以通过船式转换成另一个对映异构体的扭船式^[28]。

六元环转环过程中具角张力和扭转张力较大的一个构象是处在能量最大位置上的半椅式构象25。在半椅式构象中有四个碳原子处在同一平面。22与23之间能量差为29kJ/mol，与24之间为23kJ/mol，与25之间相差46kJ/mol。不同的构象之间可以相互转变，包括从椅式、经半椅式、扭船式到船式再经扭船式、半椅式到另一个椅式，也可不经过船式构象而发生反转^[29]。



环己烷椅式构象中的C—H键有两种类型，其中六个C—H键彼此基本平行，离垂直轴外偏约7°，以直立键或竖键、a键表示。另六个C—H叫平伏键或横键、e键，它们近似地处于由三个间隔的碳原子所组成的平面内。a键和e键之间的H—C—H键角接近109°28′，约为107°30′，处于几无张力状态。在一个碳原子上的a键和e键可以经过环的翻转相互转换，即由一种椅式转到另一种椅式，此时原来处在a键的氢转为处于e键，而另一个同碳上的e键氢则转为a键取向。这种转换是一种快速过程，室温下转换速度为10⁴~10⁵次/秒，

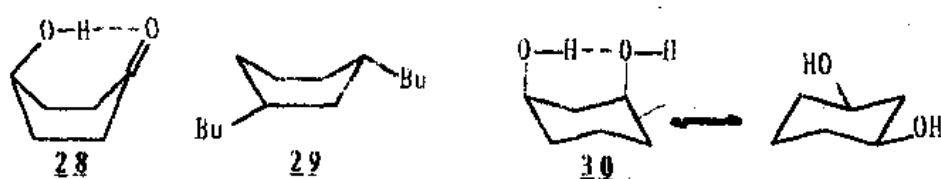


在 $^1\text{H-NMR}$ 研究中, 室温下12个H在 $\delta 1.14$ 处出现一个单峰, 低温时 -67° 开始出现裂峰到 -110° 时清楚地显示出两个分开的单峰 $\delta 1.64$ (e-H) 和 $\delta 1.15$ (a-H)。因此对取代环己烷来说, 有可能出现取代基占有e键或占有a键的两种构象26和27。在26中, 取代基X与环的距离比27远, 也没有27中X取代基与相邻C—3和C—5上a键氢的非键张力大, 所以这种构象是较为稳定的⁽³⁰⁾。取代基越大, 占有e键的比例也越高, 如甲基环己烷中有95%以e键连接甲基而在叔丁基环己烷中则全是e键连接叔丁基的。在多取代的环己烷中总是以占有较多e键向位的为优势构象, 其中又以作用较大的基团优先占有e键为一般规律。这也称之为Barton规则。

叔丁基占有e键定向的强大优势, 使它在研究环己烷体系时成为非常有用的基团, 但要注意构象的优势取向并不是构象固定的同义语, 叔丁基使平衡大大偏向于其取e键一边, 但并未阻止构象翻转, 环翻转作用依然存在, 不要认为该体系就固定在一中构象上了。

常见基团的这种位于e键向位的优势顺序一般有下列规律⁽³¹⁾: $\text{Bu}^t > \text{苯} > \text{环己烷} > \text{异丙基} > \text{正烷基}$, $\text{NH}_2 > \text{HO}_2\text{C} > \text{NO}_2 > \text{OH} > \text{X}$, AcO , $\text{MeO} > \text{HO} > \text{I} > \text{Br}$, $\text{Cl} > \text{F}$, $\text{CN} > \text{H}$ 。可以看出, 体积是一个因素, 其中又得看取代基有效体积的大小, 即直接与环相连的那个原子周围的环境大小。如—OH及其衍生物, 关键是氧, 所以衍生物间差别不是太大。电负性也是一个因素, 硝基的体积比氨基大, 但其作用反而小; 卤素间的差别也不明显。乙基和异丙基相差不大, 而叔丁基却显示出极强的e键取向性能, 原因是前二者总还是可能是一个H指向3a—或5a—H, 而在叔丁基情况下总只能是一 CH_3 基团指向这两个a键H。溶剂也有一定作用, 如—OH在质子性溶剂中由于氢键使有效体积增加更大。一般说来, 烷基基团总是倾向于平伏键排列, 而极性取代基的体积大小对键的取向不是那么敏感。

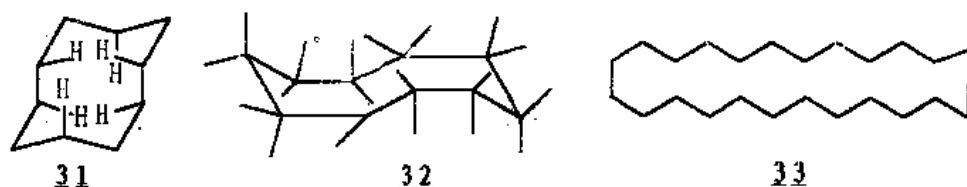
当考虑取代环己烷的构象稳定式时还需注意其它影响因素, 如1, 4-二取代基可以形成分子内氢键时, 船式构象会更稳定28; 反式1, 3-二叔丁基若取椅式构象则必会有一个取代基处在a键; 而取船式构象则都能处于e键向位29, 顺式1, 3-环己二醇由于分子内氢键则取a键向位更有利30。浓度有时也有影响。



在杂原子 (O, N, S) 取代环己烷中, α -电负性取代基主要占有a键构象, 这称之为异头效应⁽³²⁾, 同样现象在亚甲基取代环己烷和环己酮衍生物体系中也能观察到。用 $A^{(1,3)}$ 张力、偶极-偶极相互作用、双键-非键共振等概念可解释此现象。

中环的张力要比环己烷的大。由小环(3,4)到普通环(5,6,7)到中环(8~11)到大环的张力次序是 $3 > 4 > 5 > 6 < 7 > 8 < 9 < 10 > 11 > 12$ ⁽³³⁾, 在各种环的张力中, 小环的角张力和扭转张力较大; 普通环的角张力很小, 而扭转张力较为重要; 中环表现出较大的柔韧性, 有能量上大致相等的很多构象, 存在着跨环张力、大角张力和扭转张力。其中环葵烷的张力最大, 主要是由于某些跨环氢之间的空间障碍。如环葵烷可看作由两个环己烷的椅式构象通过各自的1,3-a,a键连在一起的十元环31, 环内有6个H。处于对面的两个H相距仅1.84 Å,

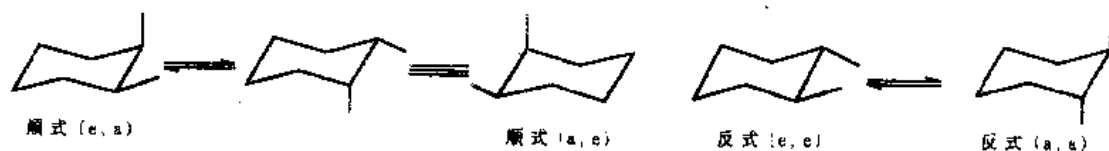
因此存在跨环张力，扩大键角以改变构象可以缩小这种非键张力，因此环葵烷的优势构象是32，体现出键角张力和非键张力之间的妥协。而大环物中环中间的孔洞足够大，环是足够柔韧的，跨环氢之间不发生干扰，容易产生交叉构象，非键张力也能减到很小。如环廿四烷33由两列平行的碳链组成曲折的环结构，链基本上可以自由转动，也没有固定的构象。因此，除三元环外，其它环烷烃的环都不是平面的而是折叠形的，这是各种张力协调的结果。



由于环的存在，限制了环中 C—C 单键的转动。因此，当环上的氢原子被其它原子(团)取代时能出现立体异构。在考虑中小环的立体异构现象时可以将它们视作不活动的具有平面环构型的体系，得出的结论和实际情况是完全一致的。因此，一元取代环丙烷是无旋光性的，因为它有一个对称平面，在两个碳上有不同的取代基时，则会产生顺反异构和光学异构现象；当这两个取代基相同时，则只有顺反异构体，一对对映体和一个内消旋体。如果取代基在同一个碳原子上，则不论取代基相同或不同，分子都是非手性的。

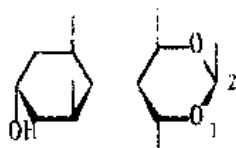


1, 2-二取代的环丁烷情况与环丙烷相似。1, 3-二取代的环丁烷存在一个对称平面，故只有顺反异构而无光学异构。具有两个相同取代基的顺-1, 2-二取代环己烷也是如此，从构象式看似乎缺乏对称因素，但一种构象在常温时能迅速地经反转成为与原来构象成镜像的另一种构象，由于这两个对映体能量相等，在平衡体系中含有量相等，故光活性彼此抵消，这与将它作为平面构象来考虑得出的结论是完全一致的。反式异构体是有对映体的。两个反式异构体 (e, e) 和 (a, a) 虽为非对映体，但平衡强烈地偏向前者。



同样分析可以看出，两个相同取代基的1, 3-顺式环己烷是有对称面的。反式异构体则可拆分出一对对映体，1, 4-二取代物则只有顺反异构体而无光学异构体了。

命名环状化合物时用词头顺-或反-，而不用 Z/E 法。当带有多个不同取代基时，可选定一个取代基为参考基，它在环中占有最小位次，以 r 表明并使与 r-取代基顺位的取代基以较小位次。如反-3, 5-二甲基-r-1-环己醇的结构式和2, 4, 反-6-三甲基-1, 3-二氧杂环己烷的命名。

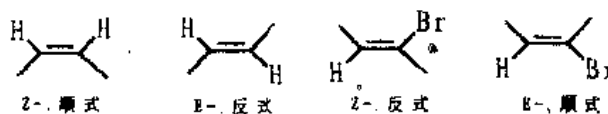


环的平面表示方法还可以用平面投影式。此时从环平面的上方向下看，向上伸的取代基团用楔形线相连，向下的原子(团)用虚线相连。粗的一端表示离观察者较近。利用平面投影式很容易看出各个取代基的顺反关系。



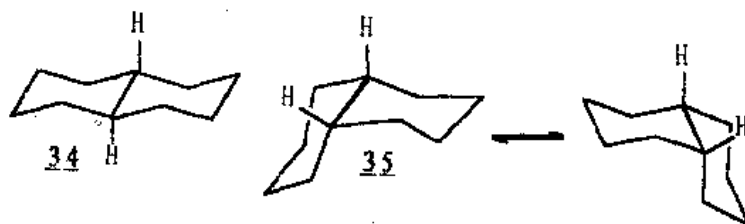
3.7 顺反异构体

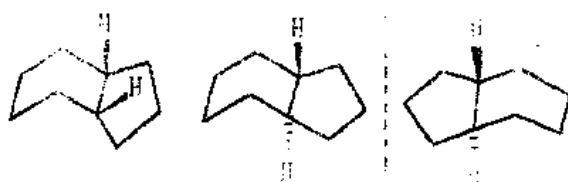
顺反异构也是立体异构中的一种，但它不呈现光学活性(除非有其它手征性条件)，异构体之间的物理化学性质各不相同。 $C=C$ 双键是最常见的顺反异构，按照R/S优先规则可以将顺反异构体命名为E-(反式)和Z-(顺式)。虽然仍有用词头顺或反的，当两个相同基团在同侧的为顺式，但顺/反和E/Z在许多情况下会不一致，所以应该用统一的E/Z来命名烯烃的顺反异构。



一般顺式异构体的偶极矩较大，在惰性溶剂中的溶解度也较大，熔点低，化学性质也较活泼，但常有例外。这与取代基的性质有关。如1,2-二卤乙烯除二碘化物外都是顺式异构体更稳定一些。实际上除了体积因素产生的斥力之外基团之间的电子因素和引力也有影响。许多情况下，在光或热作用下异构体会转化而成为顺反异构体的混合物。在稠环体系中，当两个环1,2-并联时会产生顺反异构体，当环太小时，反式并联是难以实现的。十氢萘中，反式异构体的两个环己烷体系通过两个 $e-e$ 键合而成 34 ，顺式异构体是通过两个 $e-a$ 键稠合成 35 ，前者不存在环己烷环系中椅式构象的相互反转，分子是刚性的，环之间不能转变为 $a-a$ 键合，但顺式异构体可以发生 $ea \rightleftharpoons ae$ 的转换而成为不能相互重叠的对映体关系的两个构象 $^{(34)}$ 。这两个异构体中，顺式异构体中两个并联碳上的氢相对较近，有非键张力，因此不如反式稳定。

当两个不同的环并联时，如二氢化茚顺式异构体是内消旋的，反式异构体则有对映体存在，是外消旋的。

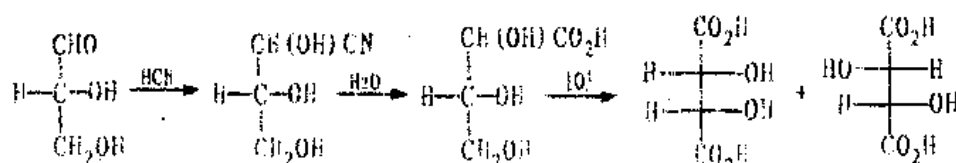




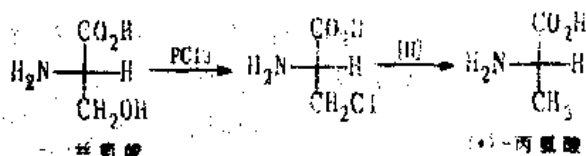
3.8 对映体构型的测定⁽³⁵⁾

从前面的讨论中可以看出，一般的测定有机化合物分子结构的化学方法无法给出分子的绝对构型，虽然它们用在化合物的构型联系上是较为成功的，X-射线衍射技术可用来直接地确定原子在分子中的位置。它是仪器分析方法中测定分子结构最强有力的工具，用量较少，并能独立解决问题，结论一般较为可靠，也可同时测定分子中所有不对称碳原子的绝对构型。但对于液体样品或难以得到单晶的样品就不能应用此技术了。此外，要注意有的化合物在晶体中的构象和其在液体或溶液中的构象也不是完全相同的。

通过已知历程的化学转变把未知构型的化合物和已知构型的化合物相联系是一个很好的方法。如酒石酸的构型通过 X-射线衍射法已被确定，可以把它作为标准和甘油醛类化合物联系起来。



从(+)-甘油醛出发，得到 S, S-(-)-酒石酸和内消旋酒石酸，原来(+)-甘油醛上的一个手性碳原子总是和(-)-酒石酸中的一个(S)-手性碳原子具有相同的构型，因此(+)-甘油醛的构型应为 R 构型。



从(-)-丝氨酸出发可以反应得到(+)-丙氨酸，后者的构型由 X-衍射方法确定为 S 构型，因此(-)-丝氨酸的构型也是 S。

利用化学转变的方法来确定光学异构体的构型的先决条件是手性碳原子上的四根键在反应中不受破坏，见上面几个例子。但是如果知道了转变过程中手性碳原子的立体化学是保持还是翻转的话，也可用到手性碳原子上的键受到断裂的反应。如醇和 SOCl_2 反应得到氯化物，用乙醚作溶剂可以得到构型保持的产物，而如果用吡啶为溶剂则得到构型翻转的产物。

旋光光谱和圆二色光谱⁽³⁶⁾也是测定光学异构体立体结构的一个好方法。在不同的波长下

测量化合物的旋光度, 所得到的曲线反映出左旋圆偏振光和右旋圆偏振光在这一介质中传播的速度不同, 得到旋光谱(ORD)。在这一介质中被吸收的程度对左或右旋圆偏振光也不相同, 此时可以得到圆二色谱(CD), 它们都反映出分子手性对光的作用。从这两个光谱的特征曲线上可以得到有关手性分子的立体化学结构信息。对于某一类化合物, 如果已经找到了它们的谱线和结构之间关系的规律, 如环己酮和“八区律”, 就可以应用这规律在类似化合物的谱线上分析出手性分子的构型来。如尚未找到此类规律, 就要用对比方法, 即用结构已知的尽可能手性相似或相反的化合物与未知物进行谱线比较来确定未知物结构。

还有一些规则也已用于讨论旋光方向和结构之间关系, 利用核磁共振谱比较对映体手性碳原子上基团的化学位移差值及色谱保留时间和红外光谱等方法也可以对构型进行测定, 但都不够精确和方便, 缺乏共性。

3.9 手性有机化合物的制备

天然存在的手性化合物有不少品种, 主要有生物碱、氨基酸、糖、碳水化合物、有机酸等, 人们常用它们为起始原料制备其它有用的手性化合物, 除此之外, 要想得到一个纯的光学异构体, 可以利用下面几个方法。

(1) 对映异构体拆分^[97] 很早人们就利用拆分对映异构体的方法来得到纯的光学异构体, 但一般用肉眼辨识挑选不仅操作困难, 而且只限于两种对映体的晶形是有明显区别的, 因此该法实例并不多见。有一种较为实用的是所谓播种法, 即在外消旋体饱和溶液中加入一种纯的光学异构体晶种, 优先结出这种对映体来, 母液经浓缩再用另一种对映体的晶体为晶种, 反复进行可以达到一定的拆分目的。

(2) 非对映异构体 我们知道, 非对映异构体的物理性质是不相同的。因此用一个光学异构体试剂与外消旋体作用后生成两个非对映异构体, 利用溶解度、沸点、蒸汽压、吸附特性等物理性质的不同, 将它们拆分开来后再分别回复到原来组成这一外消旋体的对映体组份。这样的光学异构体试剂又称为拆分剂, 应用这样的拆分方法, 要注意在非对映异构体的形成和分解过程中, 被拆分的化合物的原有构型需得到保持, 两个非对映异构体要易于分离, 拆分剂要具有性能好, 易于回收和反复使用及旋光纯度高等优点。如酸的拆分可用光活性的碱, 像天然的生物碱和合成得到的光学纯的胺类等, 也有用光学纯的醇来用作拆分剂的, 但效果不如碱。碱的拆分常用天然的光活性酸等等。有些光活性吸附剂对光学异构体的吸附性能不一样, 也可用作拆分手段, 如以乳酸用作色谱柱的吸附剂可以拆分 Troger 碱。各种色谱用于拆分非对映异构体是常见的方法, 如用手性柱直接分离对映体, 用非手性柱间接分离非对映异构体等。

非对映异构体的动力学拆分^[98]。对映体与某个手性试剂反应时, 两个异构体的反应过渡态之间不呈实物和镜像关系, 因此反应活化能也各不相同, 反应速度自然也不同, 因此挑选合适的手性试剂有可能利用动力学控制来得到某一个对映异构体。如用不足量的 (+)-金鸡纳酸和 (±)-α-苯乙胺作用, 未反应的 (+)-胺异构体的含量明显增加。

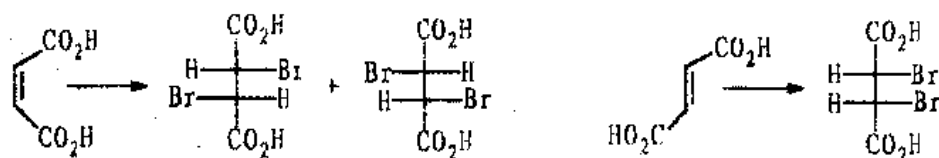
生物化学法也可用于非对映异构体拆分, 某些微生物和霉菌能够和对映体中的某一个较快反应, 如酵母与 (D, L)-氨基酸反应时 L-对映体很快消耗掉余下 D-对映体, 因此这一方法实际上也是利用生物化学手段进行的动力学拆分, 不过生物化学方法虽然得到的对映

体纯度较高,但有另一半对映体被毁掉而无法回收,此外反应时相对得量较少,因为生化方法常需在稀溶液中进行。

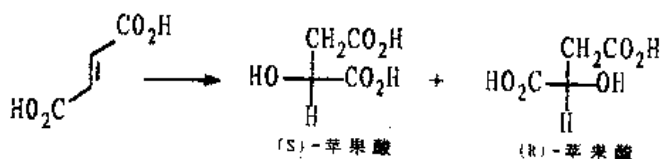
(3) 不对称转换和合成 在一定条件下,如热、光和化学试剂作用下的光学纯的化合物转变为外消旋的过程称为外消旋化。一个光活性不稳定的化合物在消旋化时达到两个对映体含量各为50%的平衡,但若有手性外界环境(如催化剂、溶剂)或分子内部的手性影响时,消旋化的结果会产生某个对映体含量较多的混合物。如(D)-(+)-葡萄糖的变旋作用中达到平衡状态时 β -型的比例要大于 α -型。

前面讨论的方法都是从消旋体出发,如果可以利用化学反应将某个化合物中的一个前手性原子转变为手性原子同时生成不等量的光学异构体产物,则是得到手性分子的最佳途径,像这种反应物分子整体中的一个对称的结构单位被一个试剂转化为一个不对称的单位而产生不等量的立体异构体产物的反应称为不对称合成^[39]。一般需要在参加反应的化合物或催化剂中有一个是有手性的,这样使反应中的两个过渡态成为非对映关系,它们的活化能差就决定着产物的对映体过量^[40],也可利用非对称的溶剂介质和圆偏振光等物理因素来达到不对称合成的目的。它们总是由于基团的相对大小和所处空间相对位置及构象的差异而导致不同立体异构产物在产率上的差别。使用光学纯异构体为原料试剂或催化剂来制备手性化合物也是另一类主要方法,只要原料易得,反应中手性原子的构型可以得到控制,而只利用物理条件,如圆偏振光作用下就能得到光学异构体的方法被称为绝对不对称合成。

在一个可能生成多种立体异构体的反应中,某一类立体异构体产物含量较多的反应称为立体有选择性反应,如环己烯和溴的加成反应结果反式二溴产物的含量大于顺式加成产物即是一例。用不同的立体异构体为原料产生不同的立体异构体产物的反应称为立体专一性反应,如顺丁烯二酸与溴反应生成2,3-二溴丁二酸的外消旋体混合物,而反式异构体原料反应得到内消旋体加成产物,这类反应就是立体专一性反应。



因此,立体专一性的反应必定是立体有选择性反应,而立体有选择性反应不一定是立体专一性的;而称之为立体专一性反应的必定是以某个立体异构体为反应物,不然不可能称为立体专一性的反应^[41]。如丙炔和溴加成主要生成反式1,2-二溴丙烯,这只是立体有择反应而非立体专一性反应。酶催化的反应则都是立体专一性的,如反丁烯二酸水合反应生成(R/S)-苹果酸外消旋体,但在反丁烯二酸酶催化下从反丁烯二酸只得到(S)-苹果酸。



近年来, 有机立体化学在研究内容和方法手段上都取得了飞速发展。这主要表现在包括酶过程在内的合成控制和分离技术已有令人鼓舞的进展; X-衍射技术和光谱技术已日益普遍用于分子结构和绝对构型的测定; 量子化学预测各种分子结构和它们的反应性能的研究促进了有机立体化学的理论发展, 研究有机化合物的三维空间结构与性能之间的关系已经在许多领域导致重要的实际应用, 对药物化学、生物化学等生命科学及有光、电、磁特殊性能的有机和高分子材料科学的发展产生了深刻的影响。

参 考 文 献

- [1] a) 叶秀林. 立体化学. 北京: 高等教育出版社, 1982
- b) Kagan H. 有机立体化学. 庞开译. 长春: 吉林人民出版社, 1983
- c) Gunstone F D. 立体化学入门. 陈良译. 北京: 化学工业出版社, 1982
- d) Marpies B A. 初等有机立体化学和构象分析. 杨勒作译. 北京: 化学工业出版社, 1991
- e) 冯海嶷. 有机立体化学. 北京: 高等教育出版社, 1983
- f) 陈良. 化学通报. 1989, 2: 49
- g) 尤田耙. 手性化合物的现代研究方法. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993
- [2] a) 王宗睦. 化学通报. 1978, 3: 168
- b) Cross L C, Klyne W. Pure Appl Chem. 1976, 45: 13
- [3] a) Noyori R. Chem Soc Rev. 1989, 18: 187
- b) Brand D J, Fisher J. J Chem Educ. 1987, 64: 1035
- [4] Hirschmann H, Hanson K R. Tetrahedron. 1974, 30: 3649
- [5] Signorella S, Sala L F. J Chem Educ. 1991, 68: 105
- [6] a) Cahn R S, Ingold S C, Prelog V. Angew Chem Int Ed Engl. 1966, 5: 385
- b) Prelog V, Helmchen G. ibid. 1982, 21: 567
- c) 张立芳. 化学通报. 1985, 12: 39
- d) 叶凤阁, 张国彬. ibid. 1985, 12: 41
- e) 周宛屏, 孙维林. ibid. 1985, 12: 44
- [7] a) O'Loane J K. Chem Rev. 1980, 80: 41
- b) 吴国祯. 化学通报. 1993, 9: 21
- [8] a) Brook M A. J Chem Educ. 1987, 64: 218
- b) 尹玉英. 大学化学. 1992, 6: 12
- [9] Bijvoet J M, Peerdeman A F, Van Bommell A J. Nature. 1951, 168: 271
- [10] a) 尹玉英. 化学通报. 1993, 10: 1
- b) 周治华, 汤杰, 乔兴忠, 戴金水. ibid. 1987, 1: 11
- [11] Belloli R. J Chem Educ. 1969, 46: 640
- [12] Prelog von V, Wieland P. Helv Chim Acta. 1944, 27: 1127
- [13] Mikolajczyk M, Drabowicz J. Top Stereochem. 1982, 13: 333

- [14] a) Seeman J I. *Pure Appl Chem.* 1987, 59: 1661
 b) 陈仰和. *化学通报.* 1991, 3: 54
 c) Dale J. *Top Stereochem.* 1976, 9: 199
 d) 叶秀林. *化学通报.* 1986, 4: 1
- [15] Kingsbury C A. *J Chem Educ.* 1979, 56: 431
- [16] Wolfe S. *Acc Chem Res.* 1972, 5: 102
- [17] Anh N T. *Top Curr Chem.* 1980, 88: 145
- [18] a) Forster H, Vogtle F. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1977, 16: 429
 b) Oki M. *Top Stereochem.* 1983, 14: 1
- [19] Blomquist A T, Stahl R E, Mainwald T, Smith B H. *J Org Chem.* 1961, 26: 1687
- [20] a) Martin R H, *Angew Chem Int Ed Engl.* 1974, 13: 649
 b) Martin R H, Baes M. *Tetrahedron.* 1975, 31: 2135
- [21] Cope A C, Pawson B A. *J Amer Chem Soc.* 1965, 87: 3649
- [22] Rossi R, Diversi P. *Synthesis.* 1973, 25
- [23] a) Krow G. *Top Stereochem.* 1970, 5: 31
 b) 袁云程, 高大彬, *化学通报.* 1985, 12: 47
- [24] a) Ingold K U, Walton J C. *Acc Chem Res.* 1989, 22: 8
 b) Perkins R R. *J Chem Educ.* 1988, 65: 860
- [25] Legon A C. *Chem Rev.* 1980, 80: 231
- [26] Fuchs B. *Top Stereochem.* 1978, 10: 1
- [27] a) Geise H J, Buys H R, Mijhoff F C. *J Mol Structure.* 1971, 9: 447
 b) Robinson D L, Theobald D W. *Q Rev Chem Soc.* 1967, 21: 314
- [28] Anderson E W. *Top Curr Chem.* 1974, 45: 139
- [29] a) Hirsch J A. *J Amer Chem Soc.* 1967, 89: 4345
 b) Kellie G M, Riddell F G. *Top Stereochem.* 1974, 8: 225
- [30] Jensen F R, Bushweller C H, Beck B H. *J Amer Chem Soc.* 1969, 91: 344 3223
- [31] Robinson M J T. *Pure Appl Chem.* 1971, 25: 635
- [32] a) Juaristi E, Cuevas G. *Tetrahedron.* 1992, 48: 5019
 b) 周文富, *大学化学.* 1991, 6: 47
 c) 荣国斌, 马新建, 苏克曼. *有机化学.* 1992, 596
- [33] Dunitz J D. *Pure Appl Chem.* 1971, 25: 495
- [34] Jensen F R, Beck B H. *Tetrahedron Lett.* 1966, 4523
- [35] a) Klyne W, Scops P M. *Prog Stereochem.* 1969, 4: 97
 b) Dale J. *Top Stereochem.* 1976, 9: 199
- [36] Legrand M, Rougier M J. *旋光谱和圆二色谱.* 陈荣峰, 胡靖, 田植, 林素凤, 赵永德, 常俊标译. 郑州: 河南大学出版社, 1990
- [37] a) Wilen S H. *Top Stereochem.* 1971, 6: 107

- b) Wilen S H, Collet A, Jacques J. *Tetrahedron*. 1977, 33: 2725
- c) 周锡瑞. *化学通报*. 1979, 1: 24
- [38] 冯维春, 王东. *化学通报*. 1993, 1: 25
- [39] Seebach D. *Angew Chem Int Ed Engl*. 1990, 29: 1320
- [40] 张弢, 吴永仁. *化学通报*. 1987, 12: 18
- [41] Bartlett P A. *Tetrahedron*. 1980, 36: 3

4. 活泼中间体^[1]

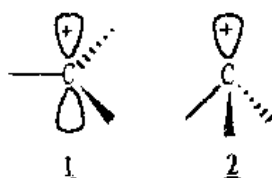
活泼中间体是由反应物衍生得到的，除了协同反应外，最终的有机反应产物都是由中间体反应后产生的。因此，对中间体的研究是了解有机反应历程的一个重要基础。最常见的活泼中间体有碳正离子、碳负离子、自由基和卡宾、苯炔等五类，它们的生存期都不长，下面分别介绍。

4.1 碳正离子^[2]

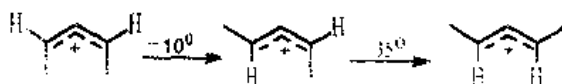
碳正离子是指碳原子带有正电荷的三价化合物，对碳正离子的研究是最早且最深入的，被称为物理有机化学的基础，许多有机反应历程的研究概念和方法都起始于碳正离子的研究工作。

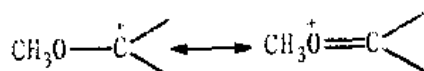
4.1.1 碳正离子的结构

因为碳正离子是具有六个价电子的缺电子物种，它的成键形式可以采取下面两种情况，一是碳原子以 sp^2 杂化轨道和三个原子（团）成键，呈平面型结构，有一个空的 p 轨道垂直于该平面¹，另一种情况是碳原子以 sp^3 杂化轨道和三个原子（团）成键，呈棱锥型结构，空着一个未占的 sp^3 杂化轨道²。



比较这两种可能的结构形式，¹中与碳正离子相连的三个原子（团）空间相隔较远，且它们位于 sp^2 杂化轨道中，其 s 成份较²中位于 sp^3 杂化轨道中的为多，在溶液中的话，空 p 轨道两侧都能够受溶剂化影响而得到稳定。故而¹的结构形式比²要稳定一点。对 $(CH_3)_3C^+$ 的红外和拉曼光谱的观察发现它具有 C_{3v} 对称性，与已被证明是具有平面结构的 $(CH_3)_3B$ 相似。在烯丙基碳正离子体系中， π 体系和碳正离子上空空的 p 轨道要达到有效交盖，三个 sp^2 碳和五个取代原子的共平面排列是最为有利的，这样才能使正电荷有效离域。同样，平面形的碳正离子才能最大程度和具有未共用电子对的相邻原子共轭。



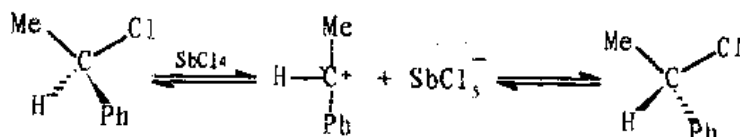


从上面的说明可以知道，绝大多数的碳正离子的结构都是平面形的。下面的几个实例是例外，这是由于它们都不能形成空的 p 轨道形式，如 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}^+$ ，乙炔正离子是线形结构，有一个空的 sp 杂化轨道，苯基正离子 C_6H_5^+ 则有一个空的 sp^2 杂化轨道，但它们都很难生成，因为空轨道与 π 体系相互垂直，正电荷得不到分散。桥头碳正离子，如 1-原冰片基碳正离子 3 几乎不能形成，据测定，1-氯双环(2.2.1)庚烷的乙醇解速度比叔丁基氯慢 10^{13} 倍。但是在形成桥头环化物的环足够大的情况下，生成桥头碳正离子还是可能的，因为此时它们能够取平面或近乎平面的构型，如 1-金刚烷碳正离子 4：⁽³⁾

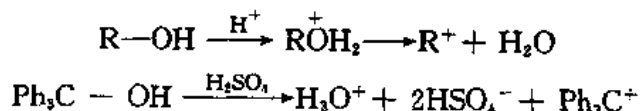


4.1.2 碳正离子的生成和稳定性

离解是形成碳正离子的一个主要方法，离解时，与碳原子相连的基团带着一对电子离去，苯磺酰基和它的对位取代衍生物及卤离子是常用的较好的离去基团，这些离去基团的亲核性都很弱。卤代物中的卤离子还可以在 Ag^+ 或 Lewis 酸存在下脱去而生成碳正离子，如 α -氯代乙苯在 SnCl_4 存在下发生消旋化的过程就是经过碳正离子中间体的。



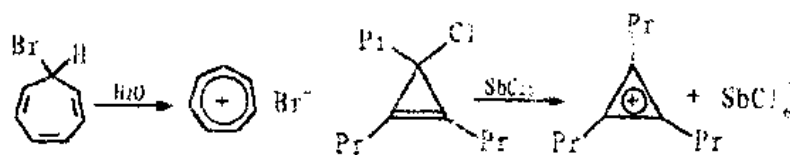
OH^- 是一个较强的亲核试剂，因此它不是一个好的离去基团，所以醇本身较难形成碳正离子，但质子化后可以促进它们解离，因为此时生成的离去基团 H_2O 是一个很弱的亲核试剂：



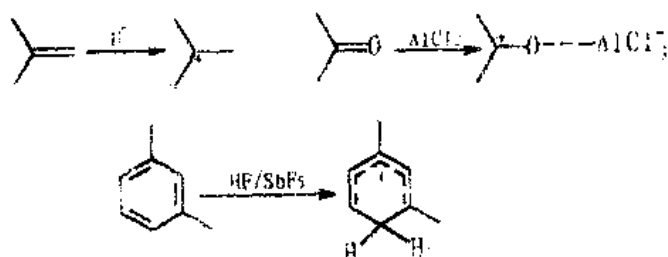
亚硝酸脱胺是生成碳正离子的另一个方法，反应中首先生成重氮离子而后脱氮产生碳正离子。



重氮盐在水中就能生成碳正离子，且有较大的稳定性，这是由于它们有芳香性之故。同样原因，环丙烯正离子也是较容易生成的。



另一类产生碳正离子的方法则是质子或其它带有正电荷的原子(团)或 Lewis 酸对不饱和体系的加成。如在各种不同的超酸介质中得到了许多不同的碳正离子。



大多数碳正离子都是很活泼的, 因此是短寿命的。它们存在于反应过程中的证据主要来源于动力学和立体化学。影响碳正离子稳定性的主要有下列因素⁽⁴⁾。

4.1.2.1 溶剂效应

溶剂在促进碳正离子形成的离解过程中起着重要作用, 很大方面这是由于溶剂的极性和使碳正离子得到稳定的溶剂化效应。如叔丁基溴在水液中解离生成叔丁基碳正离子需 82kJ/mol 能量, 而在气相中则需要 820kJ/mol 才行。

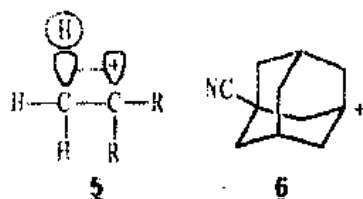
4.1.2.2 诱导效应

一般的烷基碳正离子稳定性次序是叔碳正离子最稳定, 仲碳正离子次之, 伯碳正离子最不稳定。伯碳正离子的寿命极短, 至今尚未发现使其得到稳定的较好方法。CH₃F 或 C₂H₅F 用 SbF₅ 处理均未能产生相应的伯碳正离子, 低温下它们形成络合物 RF · SbF₅, 室温下则会转变为叔碳正离子。

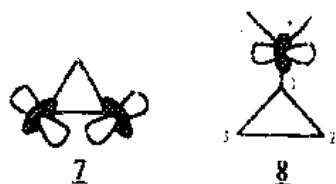


伯或仲碳正离子重排为叔碳正离子的例子很多。烷烃在超酸中能够生成碳正离子, 实验表明, 超酸从烷烃中夺取 H⁺ 最容易的是叔氢原子, 最难的是伯氢原子, 甚至正丁烷也只产生叔丁基碳正离子, 这即是由最初生成的伯或仲碳正离子重排而来的。叔碳正离子的稳定性可以用超共轭效应和场效应来解释。叔碳正离子⁵ 缺电子碳上的空 p 轨道可与相邻的多个碳上的 C—Hσ 键在侧面相互交盖而使正电荷离域得到稳定。烷基的推电子效应则使碳正离子上的电荷密度增大, 减少了该碳上的净正电荷, 实际上使正电荷分散到 α-碳上去了。

金刚烷碳正离子⁴ 的稳定性要比其衍生物⁶ 大, 这是由于在⁶ 中 CN 基的极性效应, 使 C (3) 上带 δ⁺, 从而产生一定的场效应相应降低了碳正离子的稳定性。这里通过直接键联的诱导效应是很弱的。



碳正离子上存在环丙基可使其稳定性大为增加，这是由于环丙基环上的弯曲轨道和碳正离子上的空 p 轨道可以发生共轭(重叠)的原因，在环丙基环上的 C—C 键 sp^3 轨道交叠不是沿直线分布，而是呈弯曲状(香蕉状)，环内 C—C 键角并非 $109^\circ 28'$ ，但也不是如图所示的 60° ，而是约 90° 左右，环上的杂化键也不是 sp^3 而是由两个 sp^3 杂化键交迭，键型也是介于 σ 和 π 之间且更类似于 π 键，它们的轨道形态如 7 所示，图上箭头指向电子云密度中心，偏离于连线轴 21° 左右而形成所谓的弯曲键。在环丙基二甲基碳正离子 8 中，C(1)—C(4) 键和三元环平面垂直，C(4) 上空 p 轨道平行于环平面，此时有两种情况，若空的 p 轨道与 C(2)—C(3) 键平行，则环丙基上的一个氢和一个甲基靠得稍近，此时两个甲基的化学环境不同，在 $^1\text{H-NMR}$ 上出现不同位移的峰，这种结构称之为平行式结构，若空的 p 轨道与 C(2)—C(3) 键垂直，则在化学环境上这两个甲基并无不同，在 $^1\text{H-NMR}$ 上只出现一个峰，这是垂直式结构。结果表明，二甲基环丙基碳正离子是平行式结构，正电荷向环丙基上三个碳原子离域，C(1)—C(2) 键和 C(1)—C(3) 键有助于稳定碳正离子⁽⁶⁾。

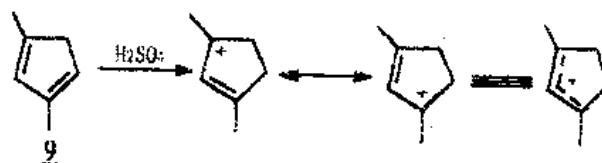


通过共轭体系分散正电荷也能大大稳定碳正离子，如烯丙基碳正离子、苄基碳正离子、甲氧基碳正离子等等，甲氧基氯甲烷的溶剂解速度要比氯甲烷快得多，这即是由于离解后产生的碳正离子可被相邻的甲氧基所稳定之故。

由于共轭效应和电负性等因素，连于碳正离子上的原子(团)对碳正离子稳定能力的大小次序为



化合物 9 在浓硫酸中形成单键的碳正离子在 $^1\text{H-NMR}$ 上只见到三组峰，分别是 6 个甲基氢和 4 个亚甲基氢及一个烯键氢，说明这个较为稳定的烯丙基碳正离子存在着如下式所示的共振结构⁽⁶⁾。

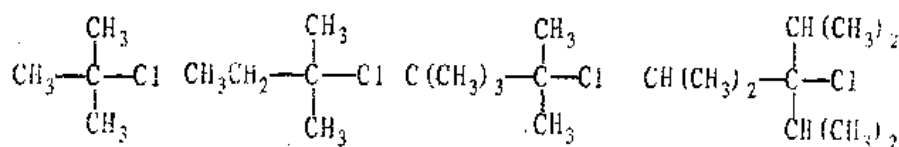


4.1.2.3 芳构化效应

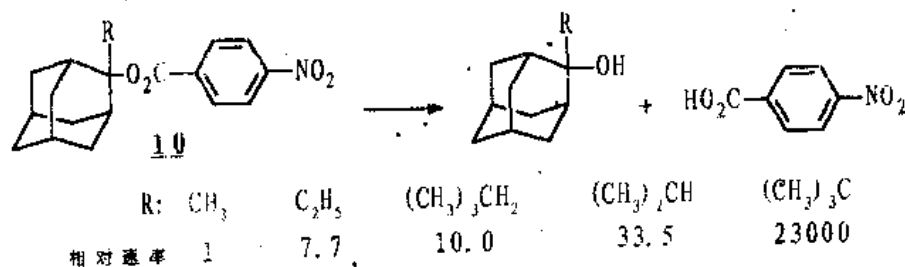
前已提及，能够形成芳香结构的碳正离子都是较稳定的。

4.1.2.4 空间因素⁽⁷⁾

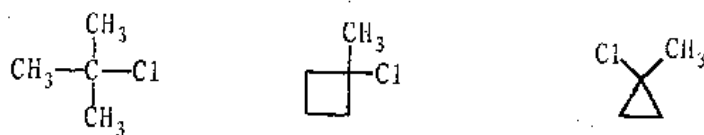
碳正离子是取平面构型的，但在有不同取代基的碳正离子中该平面构型并非是对称性取 120° 的。如在异丙基碳正离子中，两个甲基之间的斥力使它们之间的键角比 120° 大。基团越大，它们之间不成键的相互作用也越大，这种作用被称之为背张力，有时又称之为后张力。当有背强力的卤代烃发生解离形成碳正离子时，它们的键角从 109° 变为 120° ，从而降低了基团间的后张力而有利于解离反应的进行，下面 4 个叔氯代烷在丙酮水液中解离的相对速率依次分别为 1.0；2.06；2.43 和 6.94⁽⁸⁾。



2-烷基-2-金刚烷-对硝基苯甲酸酯 **10** 的相对水解速率随烷基不同而不同。这些分子中，几乎没有不同基团间电子效应的影响差别，空间因素或后张力是主要的影响作用。⁽⁹⁾

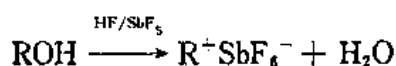


某些在几何形态上有约束的分子，离解会使张力增加⁽¹⁰⁾。如下面三个叔氯代烷的水解反应中，甲基环丙基氯代烷的水解速率最小，这是由于在水解前的氯代烷中要求 C—C 键角为 109° ，离解为碳正离子后键角要求变为 120° ，这与原来三元环的 90° 键角相比增加了张力，故对发生水解反应是很不利的。这种张力被称之为内张力。



与一般的环丙基碳正离子不易形成相仿，因结构关系难以成为平面的桥头碳正离子也是很难形成的。

碳正离子相对稳定性的定量大小可以利用测量它们的生成热、溶剂解速度常数及光谱技术等方法来进行。碳正离子的生成热越大，这种碳正离子越不稳定。如 CH_3^+ 的生成热是 1100kJ/mol ，而 $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ 只有 800kJ/mol 左右。也可用超强酸在低温下测量碳正离子的反应热。放热越多，生成的碳正离子越稳定。



R:	(CH ₃) ₂ CH	(CH ₃) ₃ C	Ph ₂ CH	Ph ₃ C
$-\Delta H$ (kJ/mol)	67	97	162	184

下面是几个苄基氯化物在乙醇中的溶剂解速率。

	PhCH ₂ Cl	p-BrC ₆ H ₄ CHPhCl	PhCH(CH ₃)Cl	Ph ₂ CHCl	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ CHPhCl
$k(10^5/\text{s})$	0.0314	1.90	3.75	5.75	534

几个取代叔氯丁烷在乙醇/水中的溶剂解速率

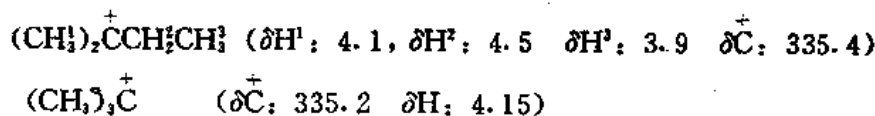
(CH ₃) ₃ CRCl	R:	CH ₃ —	C ₂ H ₅ —	C ₃ H ₇ —	(CH ₃) ₂ CH—	(CH ₃) ₂ C—
$k(10^5/\text{s})$		1.00	0.94	0.53	0.73	322

叔氯丁烷在不同的溶剂中的溶剂解相对速率

	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH (80%) / H ₂ O
k	1.00	1.22	2100

从上面这些实验结果可以看出, $p-\pi$ 共轭效应和溶剂的极性对碳正离子的稳定性影响是较大的, 溶剂化也与空间位置有关, 较大的溶剂分子是难以使较大的碳正离子中心有效溶剂化的。此外, 背张力促进溶剂解的作用也特别明显, 而烷基的供电子效应和超共轭效应的影响差别并不大。

利用超强酸还可以在低温下观察到碳和氢的化学位移值, 由于碳正离子高度的缺电性, 它的质子和碳均处于低场。如:

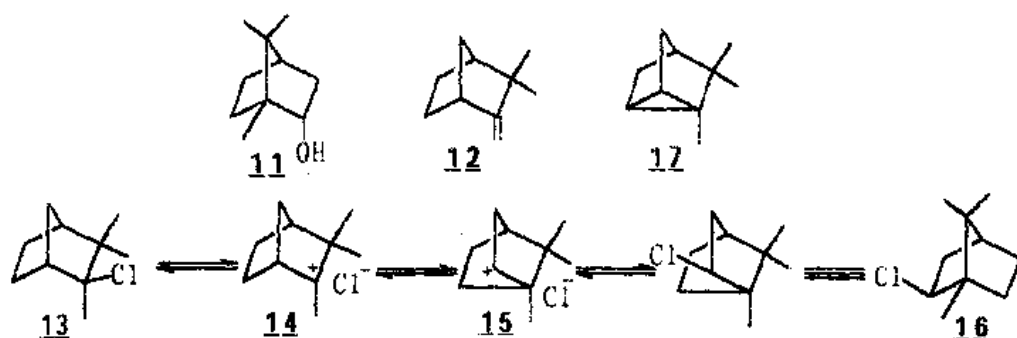


4.1.3 非经典碳正离子⁽¹¹⁾

非经典碳正离子最早是在 50 年代描述环丙基甲基碳正离子时首次提出的, 这一概念很快为许多有机化学工作者所接受并引起非常活跃的学术争论。

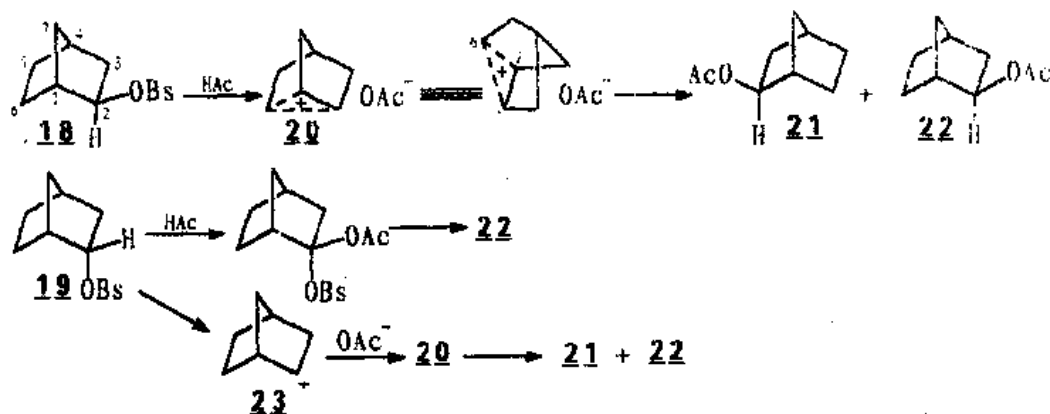
在经典的碳正离子中, 一个仅包括二电子二中心键的 Lewis 结构所代表的正电荷是定域在一个碳上或者与未共用电子对或者与在烯丙基位置的双键或叁键共轭而离域的。在非经典的碳正离子中, 包括二电子三中心键的正电荷通过不在烯丙基位置的双键或叁键甚至单键而发生离域。

在有机化学的发展过程中, 对 Wagner-Meerwein 重排机理的阐明是一个非常有意义的工作, 它大大地丰富了人们对碳正离子一些基本知识的了解。早在上世纪末, Wagner 就说明了在龙脑¹¹脱水成为蒾烯¹²的过程中包括有碳架的异构化重排, Meerwein 后来进一步发现蒾烯氯代物¹³重排为异氯代蒾¹⁶时的反应速率随溶剂介电常数的增大而加快, 一些能与 Ph₃CCl 形成离子复合物的金属氯化物如 AlCl₃、SnCl₄ 等均可加速这一重排作用, 从而推论反应是经过碳正离子¹⁴和¹⁵的。



对上述反应的深入研究发现其反应速率是叔氯丁烷的 6000 倍,为解释这一异乎寻常的加速效应人们提出反应中碳正离子的结构如17所示,这个二电子三中心的结构似乎是介于14和15之间的过渡态,然而由于17上的电荷离域使它处于反应过程中能量的最低点,因此可以不必考虑14或15而直接以17作为中间体过程,17的稳定化导致溶剂解反应加速。为区别正电荷局限在指定碳上的经典碳正离子14和15及正电荷离域在三个碳之间的碳正离子17,后者即被称为非经典碳正离子⁽¹²⁾。

外型的光学活性的对溴苯磺酸-2-原冰片酯18在乙酸中溶剂解给出两个等量的外型乙酸酯的外消旋体混合物,无内型异构体生成。18的反应速度比内型异构体原料19快 350 倍;19的反应产物也是外型乙酸酯,但产物可保留一点光学活性,构型转化的产物22多约 8%。以手性18为原料反应,回收的原料中有部分消旋,但以手性19为原料反应,回收的原料中无消旋现象⁽¹³⁾。

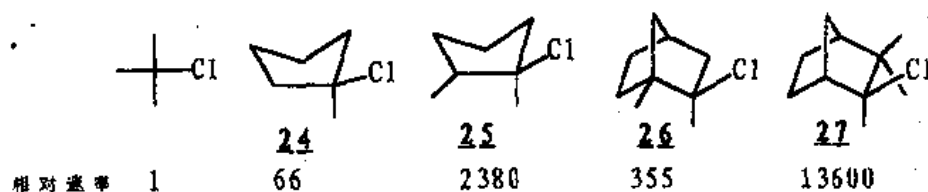


人们认为在18中 C(1)—C(6) 的 σ 键由背后进攻有助于离去基团的消去,反应经过非手性的非经典碳正离子20,在中间体20中,具有一个通过 C(4)—C(5)—C(6) 和 C(1)—C(2) 键中点的对称面,C(1)和 C(2)的位置相当,受到亲核进攻的机会相同,且都是从环外方向接受进攻,因此得到的是外型的外消旋体。而在19中, C(1)—C(6) σ 键并不处于离去基团的背后地位,因此无助于离去基团的消去, C(1)—C(7) 键虽然可以帮助离去,但这样会形成比原料分子张力大得多的四元环正离子体系而受到抑止。因此19的溶剂

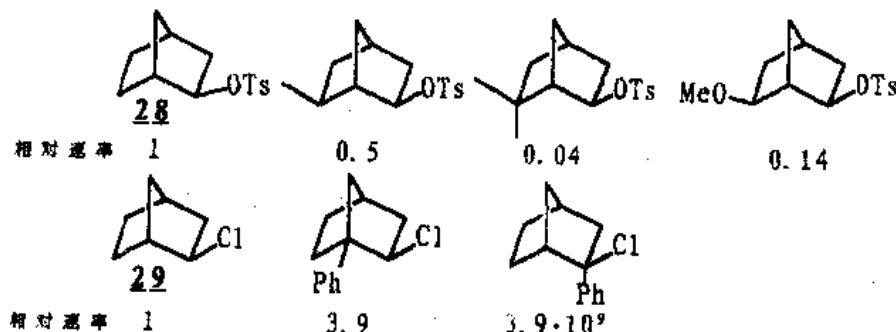
解反应中有可能部分是经由 S_N2 过程生成 22，也有部分是离去基团消去后生成定域电荷的经典碳正离子 23 再经非经典碳正离子 20 得到产物，总的反应结果是 22 的含量比 21 要多。18 离解较快，涉及离子对历程，它的内部返回使回收的原料发生部分外消旋。内向化合物 19 的溶剂解速度较慢，涉及溶剂分子的参与，无内部返回，故无外消旋化现象。

非经典碳正离子这一概念很快为有机化学工作者所接受，并被很好地用来解释一些实验现象，如在同芳性和邻助效应等的说明中都用到这一概念。但也有不少学者对此表示异议，他们认为像 20 这样的结构应是过渡态结构，而非中间态结构，即反应中并不存在非经典碳正离子中间体，对实验结果的解释他们提出了自己的看法⁽¹⁴⁾。

比较下列几个化合物的乙酸溶剂解反应相对速率：

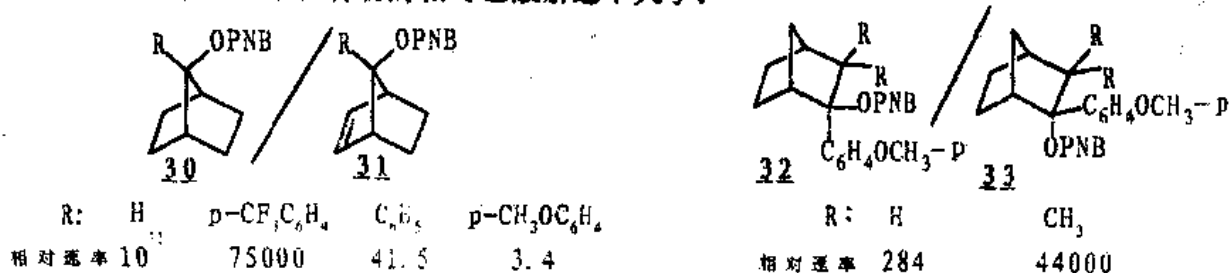


可以看出，27 的溶剂解速率仅比结构相似的 25 快 5.7 倍，尽管在 25 中并不存在所谓的在 27 中有的 C(1)—C(6) σ 键促进效应，而与 26 相比较，27 的反应速率要快 38 倍，尽管 26 也有 C(1)—C(6) σ 键，26 和 27 的区别仅在于 26 中无两个邻位甲基。比较 24 和 25 的反应速率，也要相差 36 倍之多，这些实验事实似乎提示我们，立体因素或背张力的存在是影响反应速率的更主要因素。下面二组乙酸解实验的相对速率结果也表明 C(1)—C(6) σ 键参与效应在某些情况下并不可靠⁽¹⁵⁾。



如果存在 C(1)—C(6) σ 键的促进反应，则在 C(6) 上连有推电子基团时应可观察到反应速率增加，但当在 28 的 C(6) 上连上甲基或甲氧基时，反应速率反而降低了。而与 29 相比，C(1) 上有苯基取代对反应速率的影响远小于在 C(2) 上的取代。若存在非经典碳正离子，则预料 C(1) 上有苯基取代后也应大大加快速度的。

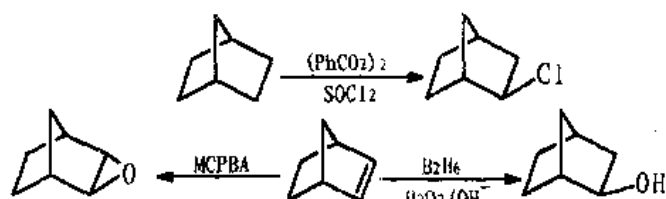
再比较下列几个化合物的相对乙酸解速率大小：



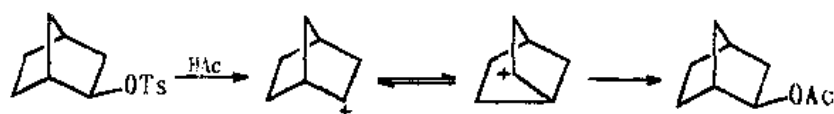
比较上面这些数据^[16]，可以发现当碳正离子中心连有不同的供电子或吸电子苯基时，**31** 中的 π -键参与效应结果大不一样，当苯基对位有强推电子甲氧基存在时， π -参与几乎被抑止，也就是说， π -参与只有在需要时才会产生作用。从这一实验结果再来观察下面几个化合物的乙酸解相对反应速率^[17]：

NMR 光谱已经证明，2-苯基原冰片上 C(2) 叔碳正离子是经典的碳正离子，但比较 **32** 和 **33** 的相对反应速率，当 R 为 H 时，二者比值为 284，这与 **18** 及 **19** 的比值 350 相仿，因此，他们认为 **18** 比 **19** 快，并不一定有 C(1)—C(6) σ 键的协助电离作用。当 R 为 CH₃ 时，即在碳正离子中心的邻位引入较大的基团时，它们的差值大大增加了，这再次说明了空间效应是确实存在的一个主要影响因素。**32** 和 **33** 的溶剂解速率的变化与相应的 σ^+ 取代基常数作图，均给出线性的 Hammett 图形， ρ 值非常接近，这也表明它们的溶剂解具有同样的机制。

因此，有些学者认为，在 **18** 和 **19** 中所观察到的外/内型原料引起的反应速率的差别不是由于在 **18** 中存在的 C(1)—C(6) σ 键促进作用，而主要是由于在内型原料 **19** 中位阻效应妨碍离去基团离去使速率变慢而造成的。当外型离去基团离去时，几个原来在分子中存在的离去基团和邻位取代基团之间的重叠式构象得到改变，非键作用变小，但当内型离去基团离去时，这些作用反而增加从而不利于离去基团离去，因而造成反应速率的降低。至于得到的产物总是外型取向，他们认为这是因为中间体碳正离子 C(6)—C(1)—C(2) 部分的 U 型结构妨碍了从内部靠近。此外，在原冰片体系中得到外型产物也是很为普遍的现象，如下面几个反应。

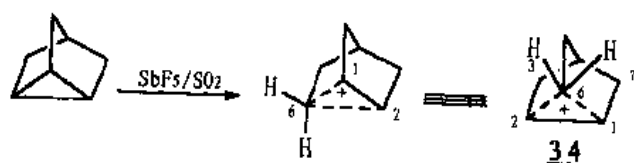


此外，如果经典碳正离子发生重排的平衡速度要比被亲核试剂截获的反应速度快时也能解释为何反应的结果总是得到外消旋的外型产物^[18]：



虽然在溶剂解条件下是否真有 C(1)—C(6) σ 键参与形成的非经典碳正离子中间体 **20** 存在还有不少争论，但几乎绝大多数学者都认为在内型异构体反应时是没有这种效应参与的，此外，当在离去基团所在的碳原子上连有能使碳正离子得到稳定的取代基时，至少不是全部就是局部不需要这种 C(1)—C(6) σ 键参与反应进行。

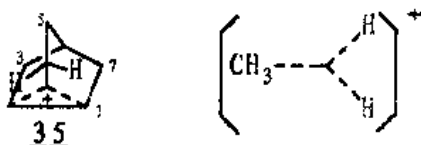
在某些条件下已可借助 NMR 谱观察分析到非经典碳正离子的存在^[19]：



上述物种的 ^{13}C -NMR谱如下:

T	C(1)	C(2)	C(6)	C(4)	C(3)	C(5)	C(7)
-78°C	92	92	92	37.7	31.3	31.3	31.3
-150°C	125.3	125.3	22.4	33.4	48	28	48

可以看出,在-78°C时,正电荷在C(1)、C(2)和C(6)之间的平衡较快,无法分开,这三个碳原子都有离域的正电荷,均处于低场,又因接有四个氢原子,因此都显示出五重峰。在更低的温度下,这三个碳的位移开始分开,此时C(1)和C(2)仍是四配位,它们是等当性的,C(6)似乎为五配位,但四配位的碳比五配位的碳缺电更明显,因此C(1)和C(2)在低场,C(6)因五配位趋向高场。对这些结果的说明符合二电子三中心键的假说。也有不少学者认为34的结构式应写成与甲烷碳正离子相似的形式,如35所示。据认为,34的五配位非经典碳正离子结构有可能比经典的三配位碳正离子结构稳定,经典结构中C(2)上的亲电性碳在几何关系中有利于和有张力的C(1)—C(6) σ 键相互作用,产生与 CH_3^+ 类似的质体, CH_3^+ 在电子轰击质谱中是常见的。



更低温(5K)的 ^{13}C -NMR观察表明只有如35所示的一种结构而无快速的经典碳正离子重排时会出现的另外两种结构模式,这说明五配位的非经典碳正离子是可以存在的,但是这并不能证明在前述的各种溶剂解反应中也确实存在非经典碳正离子,因为测量所用条件不同。

至今,我们实际上已接触到三种类型的碳正离子了。静态的经典碳正离子如叔丁基碳正离子;快速平衡的静态经典碳正离子^[20]和非经典的桥式碳正离子35。它们之间还有难以确认的两可情况。仪器分析的结果有时给出并不太明确的信息,难以判断非经典的桥式碳正离子与处于平衡状态的经典碳正离子之间的差别。对于非溶剂化的原冰片碳正离子理论上的计算结果也有不少争论商讨之处。总之,众说不一,问题的解决还有待进一步探讨。对有关碳正离子结构的学术讨论极大地丰富了人们对有机化合物静态及动态结构的认识和对有机反应历程的深入理解。

4.1.4 邻基参与效应^[21]

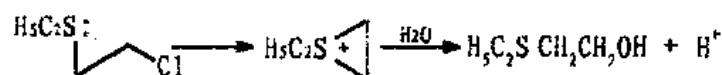
邻基参与效应是指在分子中的亲核取代基参与了在同一分子中另一部位上的取代反应,此时反应的动力学和立体化学会受到强烈的影响。

分子作为一个整体,每一个原子(团)都是相互制约互有影响的,不同的取代基官能团或原子对分子中反应中心的影响除了电子和立体效应外有时还能产生一些直接作用,即能够部分或全部地与反应中心成键形成过渡态或中间体影响反应过程。1939年, Lucas 和 Winstein 在研究 3-溴-2-丁醇与 HBr 反应时首次提出邻基效应这一概念,现在人们普遍认为邻基效应在取代、消除、重排等反应过程中是普遍存在的一种现象。

凡是有邻基参与作用的反应过程一般有下列特点。

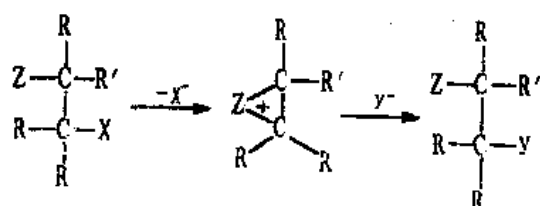
(1) 反应速度明显加快 试剂与反应物发生反应时二者必须进行有效碰撞才能成键, 当试剂接近反应中心形成过渡态络合物时活化熵 $\Delta S^\ddagger$ 将明显减小, 邻基参与的反应中由于取代基处于有利位置使反应熵变很小从而明显降低活化自由能 $\Delta G^\ddagger$ 。

β -氯代二乙基硫醚的水解反应速度比相应的氧醚快 10000 倍以上, 由于硫的给电子能力强, 可极化度也比氧大, 亲核性强, C—S 键也比 C—O 键长, 当它处于与反应中心相对有利的位置时, 分子内先发生反应的几率要比分子间有效碰撞大得多。即由于硫的参与而大大有助于氯的离去并形成张力较大的三元环硫鎓中间体, 它又很快水解开环生成产物 β -羟基-二乙基硫醚。

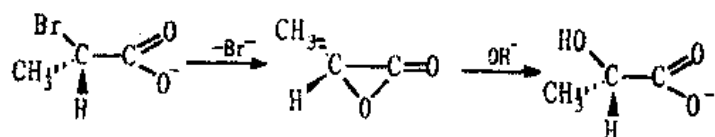


人们把由于邻基参与而使反应加快的现象称为邻基协助或邻基促进。要注意的是在某些反应中若邻基参与不是发生在反应的快速步骤或溶剂化效应大时就不会或很少能看到邻基协助或促进现象。

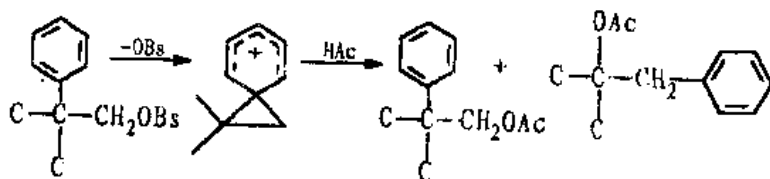
(2) 反应中心的立体化学得到保留 邻基效应是经由分子内的分步过程, 反应中桥状离子由于超共轭作用和桥联作用使正电荷得到广泛分散, 这样比带有定域的开链正离子稳定故易于生成而使反应明显加快, 又由于经过二次 $\text{S}_\text{N}2$ 过程, 总的结果在反应中心不发生构型转化。



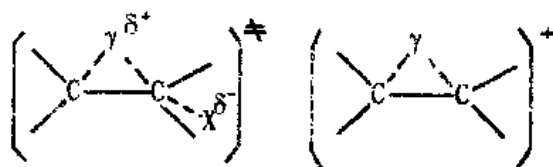
光活性 α -溴代丙酸在浓 NaOH 溶液中主要得到构型转化水解产物, 但在稀 NaOH 溶液并有 Ag_2O 存在时得到构型完全保持的水解产物, 反应过程如下所示⁽²²⁾。



(3) 生成分子重排产物 由于邻基效应生成桥状离子, 第二步亲核试剂的进攻方向既是连有离去基团的碳原子也可以是参与桥环的另一个碳原子, 故而在邻基参与的反应中能观察到重排产物生成。



被认为能发生邻基参与的过程中有两点是需要关注的，一是邻基参与是在正离子中心完全形成之后才发生，还是迁移与离去基的离去同时发生，即反应是两步还是一步过程，一步过程的过渡态具有桥式结构。二是邻基参与过程是否仅是过渡态或沿反应途径会形成一个碳正离子中间体⁽²³⁾。

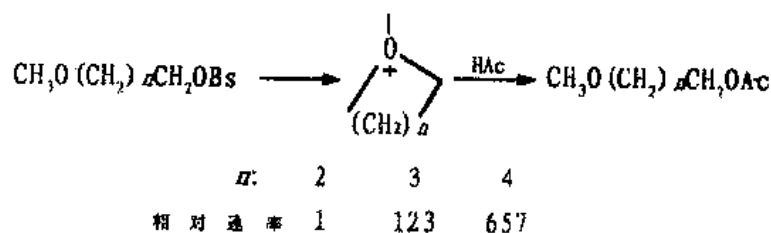


能发生邻基参与效应的基团包括一系列具有未共享电子对的原子(团)及有 π 键的芳基、烯烃等不饱和基团，某些C—C σ 键甚至C—H σ 键也有这类作用，它们分别被称之为 n 、 π 和 σ 参与。

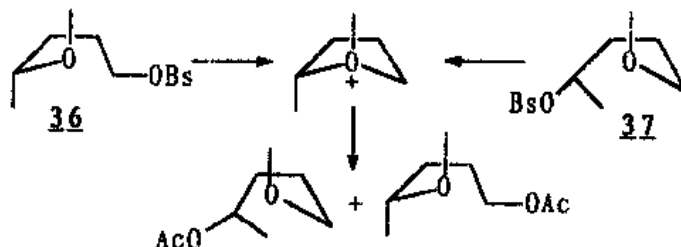
4.1.4.1 n -参与

这是已知的最大量的一种参与，包括那些具有未共享孤对电子的原子和这些原子所形成的官能团。如O、S、N、I、Br、Cl等。

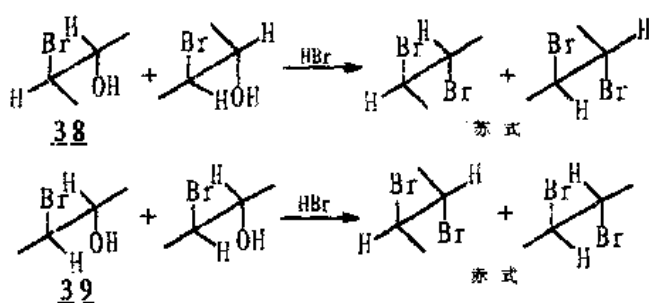
对溴苯磺酸4-甲氧基丁酯和5-甲氧基戊酯的乙酸解速度要比相应的3-甲氧基丙酯快，这可归因于前两个化合物中存在着较有效的氧原子邻基参与效应，后者若发生邻基参与则由于会生成四元环而产生一定的张力作用故不如前二者有效。生成环状过渡态的能量取决于焓变和熵变，焓变数值和过渡态中的张力能有关，对普环有利，而熵变值取决于过渡态中旋转自由度受限制的原子数，对小环有利。二者综合的结果得到如下的相对速率大小值⁽²⁴⁾。



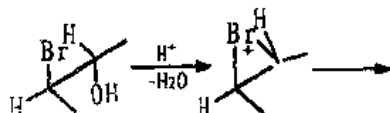
对溴苯磺酸-4-甲氧基戊酯 36 和相应的5-甲氧基-2-戊酯 37 乙酸解给出同样比率产物的混合物，这说明反应过程中由于烷氧基的邻基参与效应二者生成的是同样的中间体⁽²⁵⁾。



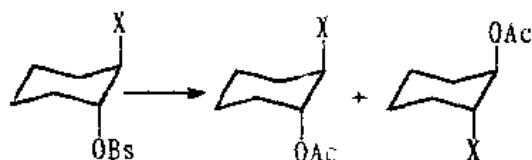
卤素参与的反应是最早发现的邻基参与效应反应，从苏式的3-溴-2-丁醇 38 与HBr发生取代反应后生成苏式2,3-二溴丁烷外消旋体，而从赤式的原料 39 出发则得到2,3-二溴丁烷的内消旋体。



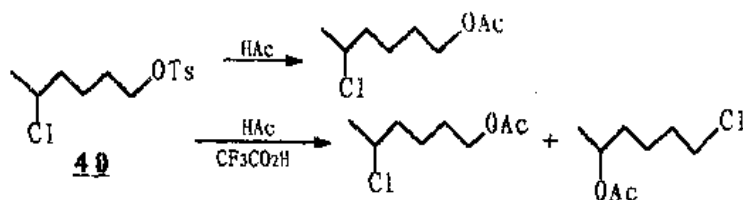
反应的结果产物保持了原料的构型，如果没有邻位溴原子的参与作用而生成开链碳正离子的话，则 Br⁻ 可以从碳正离子的任何一面进攻，这将导致同量的立体化学保持和反转。更令人信服的证明是若由苏(赤)式原料中的单一异构体出发得到的也是外(内)消旋体产物，这说明反应过程中是存在有溴原子参与产生的对称溴鎓中间体离子的。



卤素的邻基参与能力大小为 $I > Br > Cl$ ，这与它们的亲核能力大小次序是一致的。如反式的对溴苯磺酸-2-卤代环己醇酯的乙酸解速率和顺式的原料相比，不同的卤素反映出不同的反应速率比率。以 X 为氯，反式和顺式原料的相对乙酸解反应速率为 1，当 X 为氧乙酰基、溴和碘时的相对速率之比则分别为 670、270 和 1000000，反式原料得到反式构型保留的产物，从旋光纯原料出发得到的是外消旋产物。但从顺式原料出发则主要得到反式产物，因为此时的反应主要是通过 S_N2 完成的而无邻基参与作用⁽²⁶⁾。



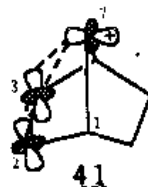
氯是一个很弱的亲核基团，它的邻基参与只有在溶剂不发生干扰的时候才显示出来。如对甲苯磺酸-5-氯-2-己酯 **40** 在乙酸中溶剂解时氯并未参与正离子的生成，在亲核性较弱的三氟乙酸中乙酸解时氯的邻基参与成为反应的主要途径⁽²⁷⁾。



4.1.4.2 π-参与

前面曾经介绍过化合物 **31** (R=H) 的乙酸解速度要比相应的饱和化合物 **30** 快 10¹¹ 倍，且产物构型得到保持，这里仅用烯烃的诱导效应是难以解释的。实验结果表明双键是

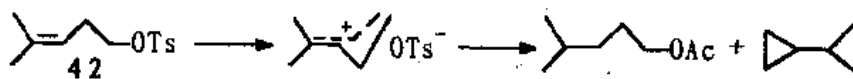
有助于离去基团离去的, 即 2, 3-位的双键 π 电子向 7 位上的空 p 轨道作用形成环丙烯型正离子 41。⁽²⁸⁾ 同时实验结果也指出, 这种参与作用只有在对它有所需求时才会反映出来, 如当 R 为 $C_6H_5OCH_3$ (P) 时, 31 的反应速度仅比相应的饱和物原料快 3.4 倍。反应过程中 C(7) 保持原来的构型, 位于等分 C(2)—C(3) 键的平面上, 与双键的两边都有同烯丙基参与作用, 因此 C(7) 上的 p 轨道与双键的每个 p 轨道有等同的重叠。但当 31 (R—H) 的顺式异构体在乙酸解时, 双键并不处于能有效发生参与作用的位置上, 反应速度比反式异构体慢 10^7 倍, 得到构型反转的产物。



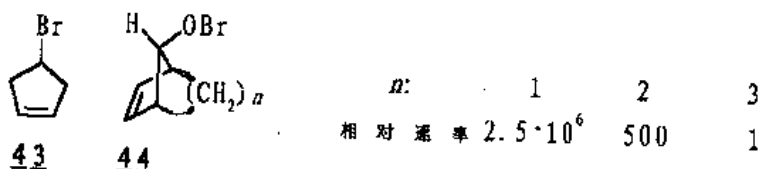
在烯丙基碳正离子中, 所有的 p 轨道间的重叠是 π 性质的, 对称轴平行方向重叠, 在高烯丙基碳正离子中, p 轨道间的重叠在 C(3)—C(4) 间是 π 性质的, 而在 C(3)—C(1) 间的重叠则是部分 π 和部分 σ 性质的, 对称轴是轴向重叠的。



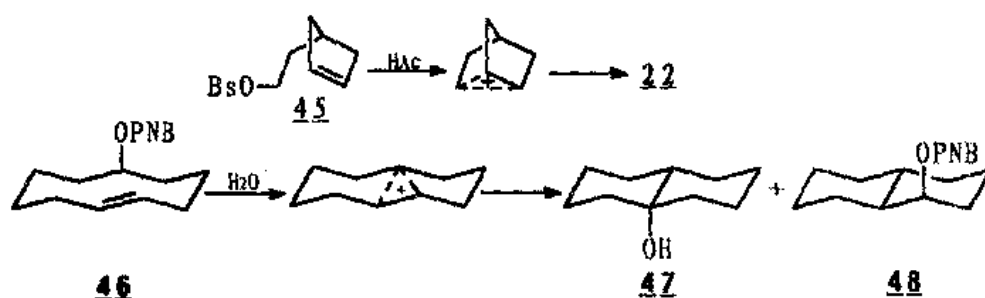
对甲苯磺酸 4-甲基-3-戊烯酯 42 的乙酸解比相应的对甲苯磺酸乙酯快 1200 倍, 且有重排产物生成。



高烯丙基参与的邻基效应需要一定的几何结构要求, 双键 π 轨道与反应中心碳上 p 轨道的相对位置必须形成一个折叠环。4-溴环戊烯 43 溶剂解时并未发现有此类参与作用, 可能此时参与成键的张力能大于参与所能获得的稳定能之故, 从化合物 44 的三个衍生物相对乙酸解速率大小可以看出, 比较这些折叠的五元环时发现, π 键与形成的碳正离子距离越短, 参与作用越大⁽²⁹⁾。



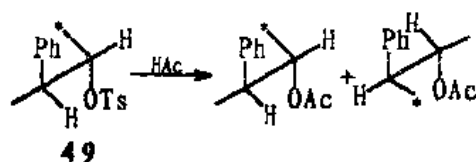
比高烯丙基反应中心离开更远的烯烃只要空间位置适当也可产生邻基参与效应, 如: 对溴磺酸-(2-环戊-3-烯)-乙酯 45 的乙酸解速度也要比相应的饱和物原料快 95 倍。且产生重排产物外型乙酸原冰片酯 22。这实际上也是一条通过 π 路线得到的非经典原冰片正离子⁽³⁰⁾。



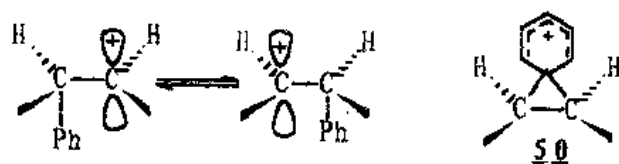
46 的水解速度比相应的饱和物快 1500 倍，产物为反-1-萘醇**47** 和重排产物**48**，反映出反应中形成了环丙烯基碳正离子中间体⁽³¹⁾。

π -参与的邻基效应随 π 电子所处的轨道能量降低而减弱，芳香基团、主要是苯基的邻基参与效应比一般的双键弱，大多数情况下只有位于 β 位的芳基才有此效应。

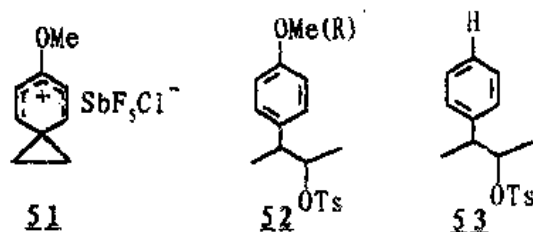
苏式的对甲苯磺酸 3-苯基-2-丁酯**49** 在乙酸中溶剂解得到 96% 苏式异构体产物的外消旋体和少量烯烃。同样，若从赤式原料出发则得到保持赤式构型的产物。若两个甲基中有一个碳用同位素标记，则发现产物中同位素标记碳发生如下等量分布⁽³²⁾：



有理由认为，通过开链状的碳正离子是不能解释这些结果的，这里或者是通过一个快速平衡的不发生分子内 C—C 单键旋转的经典离子对，在这样的平衡中，由于空间因素，Ph 和 OTs 只有彼此处于反式时离解才会发生，又由于苯基的移动而阻止了溶剂分子从 OTs 背面进攻，从而导致反应的立体专一性。或者是形成一个苯基桥连的对称苯鎓离子**50**。从苏式原料形成的苯正离子是非手性的，有对称面，所以给出外消旋产物，而从赤式原料形成的苯正离子是手性的，故给出手性产物。未反应的苏式原料发生消旋，赤式原料回收仍可保持手性，这说明苯正离子与离去基负离子组成离子对，负离子回返得到原料⁽³³⁾。

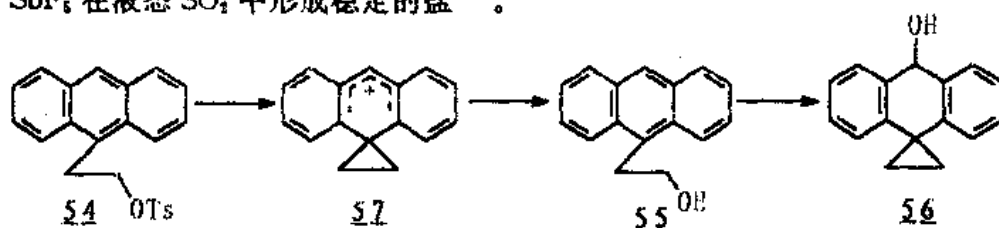


已有证明，苯鎓离子特别是苯基上带有推电子基团的苯鎓离子在超酸介质中是稳定的，NMR 测试表明它们和苯环亲电取代反应的中间体相似，有些苯鎓离子也可以成盐而分离出来，如**51**⁽³⁴⁾。

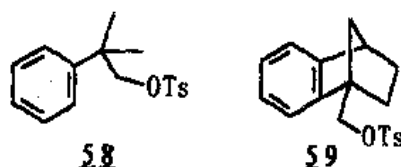


当然, 苯鎓离子能在超酸介质中存在并不能证明它在溶剂解反应中也是存在的, 但下面一些实验现象可以说明一些问题。如52发生乙酸解时的反应速度要比53快80倍, 比对甲苯磺酸-2-丁酯要快2000倍左右。

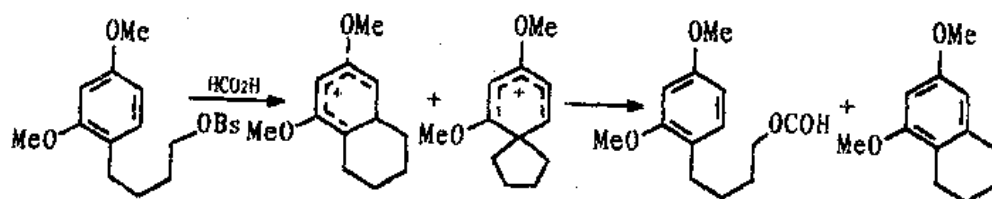
化合物54水解生成55和56, 56的生成是经过苯鎓离子中间体57的一个有力证明, 57也可以和 SbF_5 在液态 SO_2 中形成稳定的盐^[35]。



β -苯基发生的邻基参与效应对反应速度和产物构型的影响是较为复杂的, 苯基邻对位取代基和溶剂的作用都较大。反应可以经过邻基参与效应 (K_A) 和一个一般的 S_N2 (K_S) 过程, 实验证明, $\text{PhCH}_2\text{CH}(\text{OTs})\text{CH}_3$ 在各种溶剂中溶剂解时 K_A/K_S 比值增加的次序为 (%): $\text{EtOH}(7)$ 、 $\text{HAC}(35)$ 、 $\text{HCO}_2\text{H}(85)$ 、 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}(100)$, 这反映出, 在乙醇中 β -苯的邻基效应是非常小的, 在亲核活性很小的 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 中, 反应主要是经过邻基参与过程的^[36]。58和59相比, 乙酸解速度要快800倍, 59中的苯环是无法参与反应的, 离解后形成的空 p 轨道不能和苯基上的 π 电子云重叠, 因此速度的差别可以归因于苯基的邻基参与。同样, 在52中当 R 为 OCH_3 时能大大加快反应, 构型保持, 但当 R 为 NO_2 时, 产物的构型却发生了转化。因此, 在讨论 β -苯基的邻基参与效应时要注意各种因素的影响, 不要根据某一实验结果而轻率地作出一般结论。

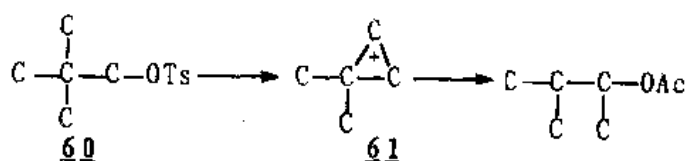


远距离的苯基参与反应也有报道:

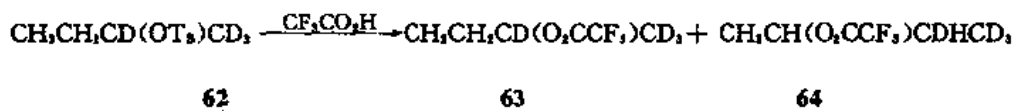


4.1.4.3 σ -参与^[37]

上一节内容中我们曾介绍过在原冰片体系中 $\text{C}(1)-\text{C}(6)$ σ 键的参与作用, 在开链体系中对 $\text{C}-\text{C}$ σ 键能否起到邻基参与的问题也已有不少研究, 如化合物60乙酸解得到重排产物, 反应中可以得到少量环丙烷衍生物, 说明有61生成的可能。但61究竟是过渡态还是中间体尚未定论, 新键的生成和旧键的断裂是否协同发生也有疑问^[38]。



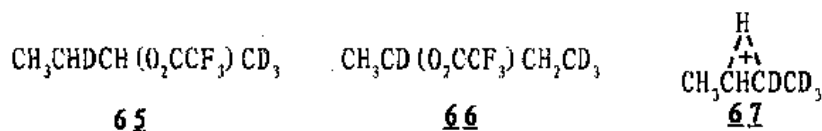
化合物62在 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ 中溶剂解得到两个等量的产物:



如果反应中没有 C—H 上 H 的邻基参与, 则产物应该只有63, 另一方面, 如果反应中只包括开链的碳正离子并发生 H 的迁移时, 则应该有下面 4 个碳正离子的平衡:

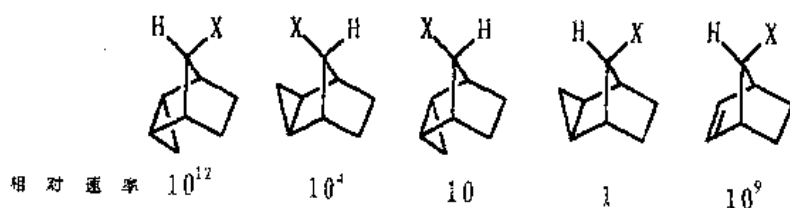


这样, 产物中除63和64外还应有65和66,

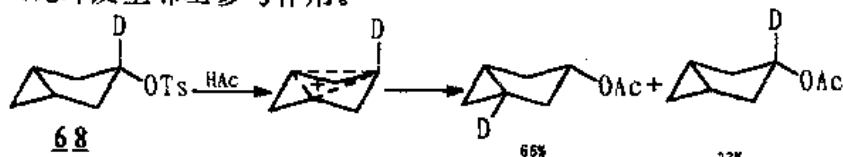


实验结果指出只有63和64生成, 因此反应中有桥式离子67生成, 而后溶剂等量进攻 2 位和 3 位得到产物⁽³⁹⁾。

环丙烷环和双键的性质有相似之处, 因此在适当的位置环丙烷也能发生邻基参与效应。如在下面几个三环 [3.2.1.0^{2,4}] 辛烷衍生物 ($\text{X}=\text{OB}_2$) 的乙酸解反应中, 反应速度以环丙基和离去基团 X 处于 endo-trans 为最快, 其影响甚至比双键还有效, 此时环丙烷从离去基团的背后进攻, 供电性的环丙烷弯曲键与碳正离子上的空 p 轨道发生正交共轭⁽⁴⁰⁾。



化合物68乙酸解反应, 产物中 D 平均分布于 C(1)、C(3)和 C(5)处, 说明反应中是形成了桥连离子, 即三元环发生邻基参与作用。

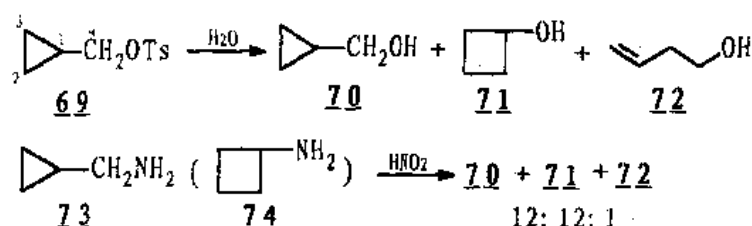


环丙基甲基碳正离子体系中环丙基的 σ -邻基参与作用非常明显, 化合物69的水解速度比对甲苯磺酸乙酯快 500 倍, 且生成异构化产物, 这提示我们反应过程中生成了由环丙烷参与的碳正离子, 形成由 C(4)上的空 p 轨道和由 C(1)—C(2) 或 C(1)—C(3) σ 键作用的三

中心键。这种碳正离子又称之为双环丁鎓离子,正电荷分布于中心键的三个原子之间,亲核试剂进攻 C(4) 得正常产物, C(1) 得环丁醇, C(2) 和 C(3) 得烯丙基甲醇。C(4) 上的空 p 轨道垂直于 C(2)—C(3) 键, 正电荷可向 C(1)—C(2) 键或 C(1)—C(3) 键离域, 但不会向 C(2)—C(3) 键离域。也有不少学者提出, 环丙基甲基体系的溶剂解形成的不是双环丁鎓离子, 而是如 8 所示的等分环丙基甲基正离子⁽⁴¹⁾。



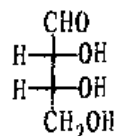
从化合物 73 或 74 出发得到相同比例的产物混合物, 这表明它们经过同样的环丙基甲基正离子, 烯丙基甲基对甲苯磺酸酯在 98% 甲酸中溶剂解, 得到相似比例的上述混合物组成⁽⁴²⁾。



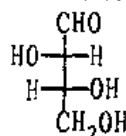
一般的环丁基碳正离子的重排是较为常见的, 但稳定的环丁基碳正离子如 1-苯基环丁基碳正离子并不发生重排。

大部分碳正离子为寿命很短的活泼中间体, 它很快进一步发生与碳负离子的结合或消除、加成和重排反应⁽⁴³⁾。近年来较引人注意的与碳正离子相关的带正电荷碳的活泼中间体有不饱和碳正离子 (烯、炔、芳基), 酰基碳正离子和金属键合的碳正离子等等。

[附 1] 赤式苏式的命名来源于糖。早期的立体化学在很大程度上是由研究糖的化学而发展起来的, 赤藓糖和苏阿糖是糖中含有两个手性碳原子的最简单的典型化合物, 凡具有两个相邻手性碳原子的化合物其构型均可用这两个糖来比较, 在费歇尔投影式中两个相同或相似的基团在同一侧的与赤藓糖的构型相同, 即称之为赤式; 两个相同或相似的基团不在同一侧的与苏阿糖的构型相似, 即称为苏式。二者是非对映异构体关系。

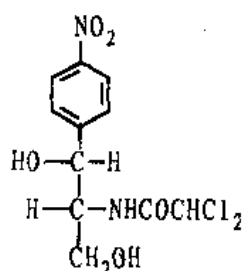


(2R, 3R) - (D) - (+) - 赤藓糖

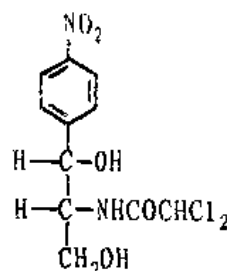


(2R, 3R) - (L) - (-) - 苏阿糖

—氯霉素 (1-对硝基苯-2-二氯乙酰基-1, 3-丙二醇) 的两种非对映异构体:

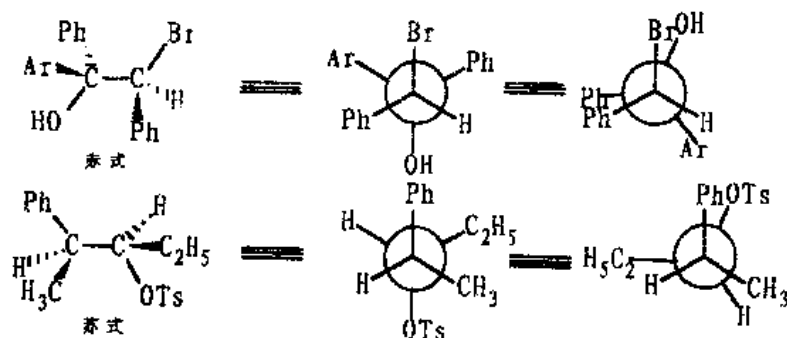


(D) - (-) - 苏型



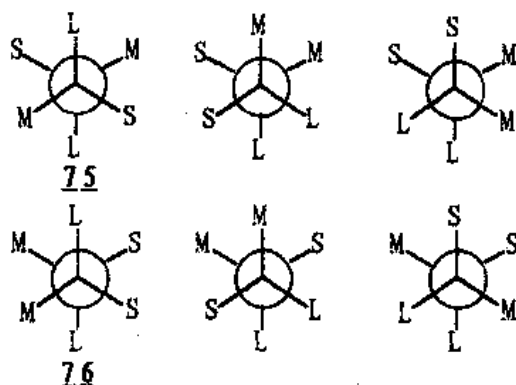
(L) - (+) - 赤型

另一种习惯的方法是令分子中两个相邻不对称碳原子上参与反应的官能团彼此重叠，其余两组原子（团）若相同—相同（相似）原子（团）重叠者为赤式，反之为苏式。

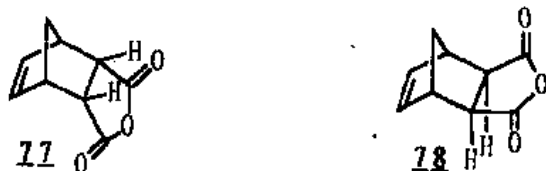


用赤式和苏式来描述有机分子不仅可以指出它们的构型，而且在研究动态立体化学过程中，对于了解非对映异构体与构象之间的关系及产物稳定性的判别上会更清楚和方便。从不同大小的基团立体相互考虑， $(M-M) + (S-S) > 2(M-S)$ ，故赤式往往比苏式稍稳定一点。

赤式异构体的三种构象式中，75 最为稳定；苏式异构体的三种构象式中76 最为稳定。

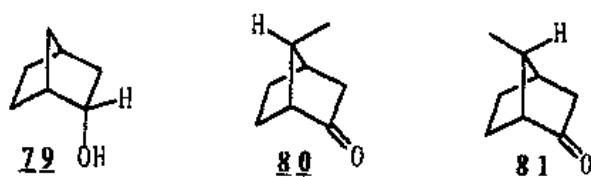


〔附 2〕 内型和外型。桥环体系中主桥的选择按下列原则：① 含杂原子；② 含较少的原子；③ 饱和的桥；④ 取代基较少或取代基按优先规则较小。下面的两个化合物中， $-CH_2-$ 的主桥和两个 H 在环的同一面，或者说不主桥上的取代基（此处为酸酐）与所参照比较的桥平面（此处为主桥平面），不在同一侧的称为内型，如77，反之为外型，如78。



另一种解释为内型是表示取代基接近于两个未取代的桥中较长的桥，如内—降冰片79（上例中带烯基桥）。外型则表示取代基接近于两个未取代的桥中较短的桥（上例中即主桥）。如果两个桥中的一个桥含有官能团，则内型指该取代基接近于官能团，外型指二者距

离相对远一点, 如内-7-甲基-2-降樟脑80和外型异构体81。



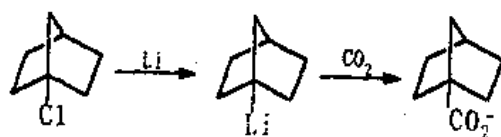
4.2 碳负离子

4.2.1 碳负离子的结构

碳负离子是一个具有未共享电子对的三价碳原子, 也是一个最早被确认的活性中间体。在许多有机反应中, 常产生于如互变异构、芳香族亲核取代、E1CB 等反应中。碳负离子有两个合理的结构形式, 一个是取平面状态的 sp^2 杂化构型, 孤电子对处于空的 p 轨道中; 另一种取角锥形的 sp^3 杂化构型, 孤电子对位于空的 sp^3 轨道中。二者相较, 角锥形结构中的孤电子对位于含 25% s 成分的杂化轨道中, 与平面状态的杂化结构型相比孤电子对更靠近原子核, 故能量较前者位于 p 轨道中的低。另一方面, 在角锥形构型中, 孤电子对和另三对与碳负离子键连的成键电子之间的斥力也相对比在平面形构型中的小。因此, 碳负离子在更多场合下是取角锥形构型的。

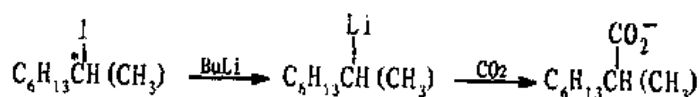


与碳正离子不同, 角锥形桥头碳负离子是很容易生成的⁽⁴⁴⁾。

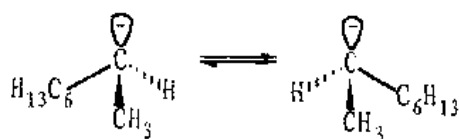


如果碳负离子是角锥形的, 则当碳负离子连有三个不同的基团的话, 碳负离子似乎能够成为不对称的中心而应显示出手性。但实际上发现, 它与不对称胺一样, 很易快速反转, 除了环丙烷体系和少数例外, 都得不到光活性的碳负离子。如光活性的格氏试剂, 一般只有环丙基衍生物才可以得到。

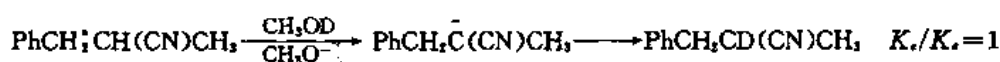
从制备光学活性的 2-辛基锂的研究表明, 在 -78°C 时尚有 60% 保持构型, 40% 反转构型, 而到 0°C 时完全外消旋化了⁽⁴⁵⁾。



这表明, 由 C-Li 解离产生的光活性碳负离子在室温时会快速反转形成一个角锥形的碳负离子平衡物。



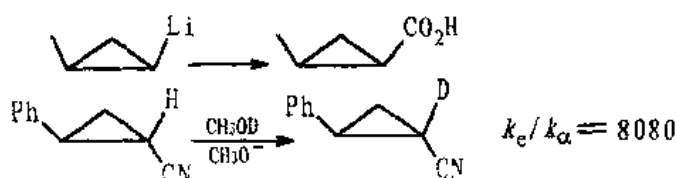
在下面的碱催化的 H—D 交换反应中也同样可以看到碳负离子的反转现象^[46]。



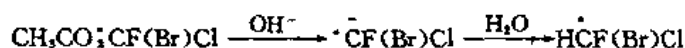
k_e : H—D 交换的速率常数 k_a : 外消旋化的速率常数

当 $k_e/k_a=1$ 时表明是一个外消旋化过程, 比值为 0.5 时, 构型完全转化, 比值无穷大时则表明反应中构型得到完全保持。上述反应是一个外消旋化过程。

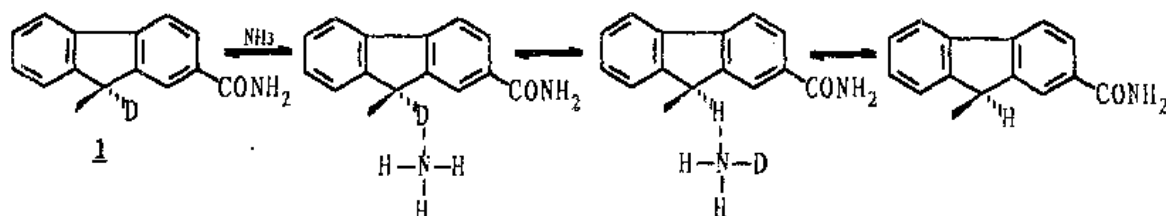
三元环碳负离子中, 构型转化的能垒大为提高。环丙烷中键角在构型发生反转时须经过 120° 的平面配布, 转化时必定伴随着张力的增加。因此, 环丙烷碳负离子的构型一般可以保持不变^[47]。



碳负离子上连有吸电子基团时也使翻转能垒提高, 如下列反应水解后仍得到手性保持的产物。



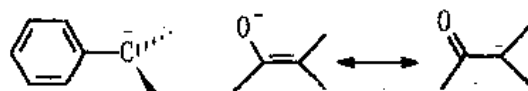
产生碳负离子所用的碱和溶剂对碳负离子的立体化学也有影响。对光活性的 9-甲基苄 **1** 进行 H—D 交换的研究表明, 当反应在 THF 中进行并以 NH_3 或伯胺为碱时, 主要得到构型保留的产物 $k_e/k_a=148$, 这是由于在 THF 类低极性和低介电常数的溶剂中生成的碳负离子和铵离子紧密成对, 去质子和再质子化在同一边同一铵离子上发生。此时碳负离子是平面性的。但当反应在极性较大的溶剂 DMSO 中时, 溶剂化的离子对占优势, 每进行一次交换都发生完全的外消旋化^[48]。



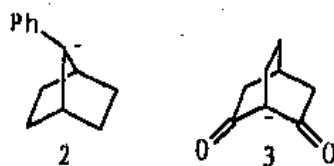
当 **1** 在高极性和低质子浓度溶剂中生成碳负离子时, 也易产生消旋化现象。如化合物 $\text{PhCD}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)$ 在以 $\text{Bu}'\text{OK}$ 为碱的 $2\text{MBu}'\text{OH}/\text{DMSO}$ 中反应, 由于 DMSO 较大的极性, 使离子对解离, 得消旋化产物, $k_e/k_a=1$ 。当在极性质子溶剂如甲醇以甲醇钠为碱反应时, 此

时质子可以很方便地从溶剂中得到，质子从一边离去时，从另一边又可协同发生取代，此时得到部分反转产物， $k_r/k_s=0.84$ 。

当碳负离子连有如苯基、羰基、氰基、硝基等吸电子基团时，由于这些基团能与碳负离子发生共轭并分散负电荷，因此当碳负离子取 sp^2 杂化构型时， p 轨道上的负电荷能与相邻基团的 π -轨道在侧面发生最大程度的轨道重叠，体系能量降低，负电荷离域最好。此时，取平面构型的碳负离子将是稳定的。 $k_r/k_s=1$ 的实验结果可以说明这一推断。



碳负离子的这种平面状结构还受到溶剂化和阳离子对的影响。7-苯基降冰片烷基阴离子 2 的结构当反离子是 K^+ 或 Cs^+ 时是平面状的，反离子是 Li^+ 时仍为角锥形的。这可能是因 Li^+ 的极化率高，静电稳定化作用强，C (7) 上的电荷定位较好，较大共价性的 $Li-C$ 键的存在使碳负离子仍为角锥形的，但 3 中的桥头负碳离子则由于桥头的结构关系仍取角锥形 sp^3 杂化构型，也不能与羰基组成共轭体系，故而酸性很小。

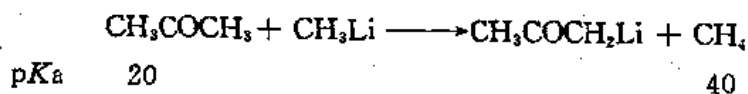


4.2.2 碳负离子的生成和稳定性

从碳上移去一个质子或不带成键电子的原子团是生成碳负离子的最一般方法，当不存在能使负电荷离域的取代基团时，从 $C-H$ 键上夺走质子是非常困难的。



用碱夺取碳上的氢是一个简单的酸碱反应，碳上的氢转移速度相对较慢，碳负离子的生成速度常是动力学控制，选用什么样的碱则需比较它们的 pK_a 值，即试剂和反应物的酸性大小。

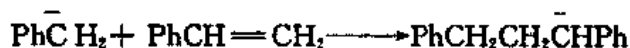
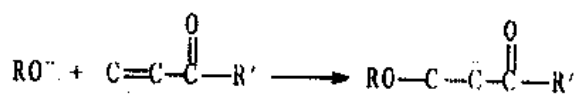


但 CH_3^- 、 EtO^- 、 NH_2^- 之类的碱既有亲质子性又有亲核性，因此将它们作碱来夺取质子时常会发生亲核加成等副反应。叔丁基氧负离子和负氢离子是一些较好的亲质子碱，它们的亲核性也差。

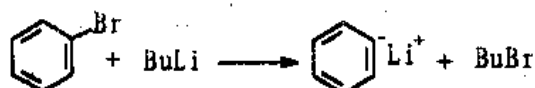
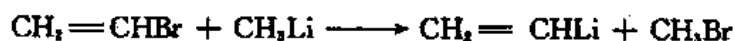
Pr_2NLi^+ (LDA)， $(Me_3Si)_2NLi^+$ 等碱称为非亲核性碱，因为它们的空间障碍较大，故而缺乏亲核性不易进攻碳原子但却易于接受质子，这些非亲核性碱在有机合成上用处很大。我们在用解离方法来产生碳负离子时要注意选用适当类型的碱，避免在形成碳负离子的同时发生亲核加成等副反应发生。

亲核试剂对不饱和键的加成也可得到碳负离子，许多场合下双键碳上连有羰基、酯基或苯基等吸电子基团和共轭基团，试剂加到远离取代基的双键碳上，得到的碳负离子比原

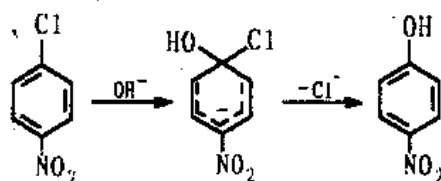
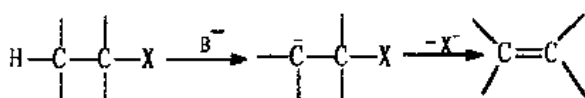
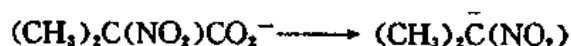
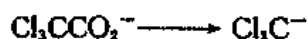
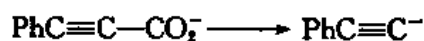
来的亲核试剂要来得稳定。



金属-卤素交换反应也能生碳负离子：



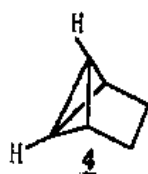
在脱羧反应，芳香族亲核取代和 E1CB 等反应中均会产生碳负离子。



影响碳负离子稳定性的因素主要有以下几点^[49]。

4.2.2.1 s-特性效应

碳负离子中负电荷所在的轨道含有 s 成份越多，碳负离子越稳定。因此，一般的碳负离子取角锥形结构。四面体碳上的 C—H 键中 s 特性的多少与角张力有关。环状化合物中，结合在小环里的键角较小，张力较大。环内 C—C 键的 s 成份较一般的 sp^3 少，这是因为 p 轨道的键角为 90° ，比 sp^3 的 $109^\circ 28'$ 小之故，环外的 C—H 键上 s 成份则要多一点，以有利于减低一定的张力。因而小环负碳离子的稳定性有下列顺序，从三元环到四元、五元、六元环依次降低，三环 [3.1.0] 4 中位于小环上的两个叔碳原子上的氢最易离去^[50]。



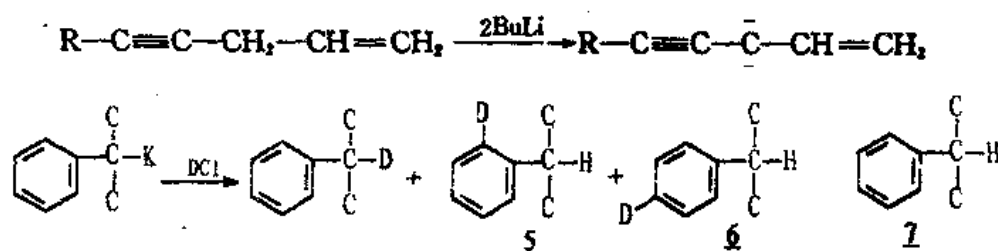
4.2.2.2 诱导效应

简单烷烃碳负离子的稳定性次序和碳正离子相反，是伯>仲>叔。连有吸电子基团的碳负离子是比较稳定的。含 N、O、S 等的原子团连在碳负离子上时除了具有吸电子诱导效应外，电荷向这些原子的离域对稳定所起的作用也很大⁽⁶¹⁾。取代基对碳负离子稳定性作用的大小次序大致为：



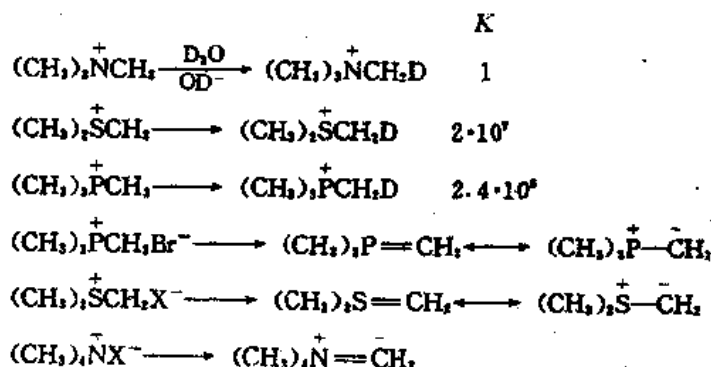
烷基去质子反应的活性次序为 $\text{CH}_4 > \text{RCH}_3 > \text{R}_2\text{CH}_2 > \text{R}_3\text{CH}$ ，这里除了电子效应外，空间效应起了较大作用，取代基越多，使碱对 α -氢进攻时受到的位阻也越大，反应越不易。

Ph_2C^- 和 Ph_3C^- 都是很稳定的碳负离子，可以在溶液中长期保存。 $(\text{C}_6\text{Cl}_5)_3\text{CBu}_4\text{N}^+$ 甚至与水和醇都无作用，同时位于双键和叁键邻位的亚甲基可以形成双负电荷碳负离子。

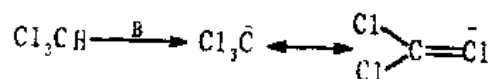


5 和 **6** 的产生并非简单的亲电取代，而是由于苺基负碳离子上的电荷共轭分散到苯环而致。**7** 在同样条件下反应就无 **5** 和 **6** 生成。

虽然共轭诱导效应一般是指 p 轨道之间的交叠，但 p 轨道和 d 轨道之间的交叠也是非常重要的⁽³²⁾。比较下列三个镧离子的 H-D 交换速率可以看出，尽管带正电的氮镧盐的吸电子效应大于带正电的磷和硫，但由于磷和硫均具有较低能量的 d 轨道，相邻碳负离子上的负电荷可以离域到磷或硫的 $3d$ 空轨道上形成 $p-d \pi$ 重叠而使碳负离子得到稳定，但在氮原子上并无 d 轨道可以接受电子对。



同样原因，尽管 F 比 Cl 的吸电子效应更强一些，但三氟甲烷的离子化要比氯仿慢得多，因为氟并无 d 轨道来形成 $p-d$ 交叠。



4.2.2.3 芳香性

具芳香性的碳负离子是较为稳定易于生成的,如环戊二烯负离子,环辛二烯双负离子也是可以生成的。

4.2.2.4 溶剂化效应

不同的溶剂对不同的带电碳原子的稳定化作用不同,碳正离子的溶剂化是通过带孤电子对的偶极作用而发生的,碳负离子的溶剂化则是通过氢键实现的,故而极性的非质子溶剂能溶剂化正离子但不能有效溶剂化负离子。负离子在极性的非质子溶剂中更活泼。苯乙炔在乙醚中的 pK_a 值是16,环己烷中为21,二甲亚砜中是27。

碳负离子的稳定性与其对应酸的强度直接有关,对应酸越弱,碳负离子的碱性越大,其稳定性越小,故测定对应酸的强度可用于了解碳负离子稳定性的次序。碳负离子研究的一个重要方面是其母体烃的 pK 值的测定,DMSO、环己胺等溶剂可以用来产生碱性很强的碳负离子,用电化学方法可以测量酸性极弱的烃类的 pK 值,对很活泼的碳负离子而言,其对应酸的酸性很弱,此时可通过金属烷化物和烃的平衡关系利用金属-卤素交换反应来测量比较碳负离子稳定性大小⁽⁵³⁾。



酸 RH 越强, RLi 存在的比例也越大,即碳负离子越稳定越易和 Li 而不是 I 结合,测量平衡常数 K 就可知道 RH 和 $R'H$ 的相对酸性,选择适当的 RH 和 $R'H$,直到可以跟一个已知 pK 值的 RH 比较。通过这一方法测得的碳负离子的稳定性次序为:

乙烯>苯>环丙基>乙基>丙基>异丁基>新戊基>环丁基>环戊基

下列相似的方法也可用来比较



碳负离子越稳定越易和电正性的 Mg 结合,通过上述反应得到的碳负离子稳定性次序为:⁽⁵⁴⁾

苯>乙烯>环丙基>甲基>乙基>异丙基

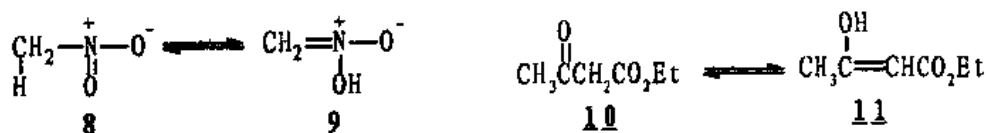
从这两个不同的方法测得的稳定性次序能够较好吻合,这说明简单的碳负离子稳定性是甲基>伯碳>仲碳>叔碳>。 β 碳上支链的增加会因场效应而降低碳负离子的稳定性,环丙基碳负离子的稳定性较大则与它环外的键具有较多的 S 特性有关。

测定碳负离子稳定性大小的另一近似方法是用 KND_2/ND_3 测定 $C-H$ 键中 H/D 交换速率的大小。这里测得的实际上是动力学速度,涉及速率大小的度量,是哪个化合物给出质子快而非平衡点⁽⁵⁵⁾。当碳负离子的浓度小到不易测定时就很难再用热力学平衡方法测定酸性,此时用动力学的方法就比较好。二者的次序在许多情况下是一致的,但也有例外,如硝基甲烷和乙酰乙酸乙酯的热力学酸度相近,但在动力学酸度上,后者比前者快1万倍。硝基甲烷存在硝基式和假酸式的互变异构,质子的离去和接受都较慢,但一旦离去后形成的碳负离子的负电荷离域较好。在乙酰乙酸乙酯中,亚甲基上的氢受到相邻羰基和酯基的吸电子诱导效应作用酸性增大,质子的离去和接受较为容易,形成的碳负离子的负电荷也能较好离域。在比较碳负离子的热力学和动力学酸性时发现了反离子效应、离子对、溶剂间转移

自由能等多种因素对烃类酸性的影响, 相转移催化技术产生高度活泼的碳负离子, 反应也能在水和有机溶剂的混合体系中进行, 被成功地用于许多新的有机合成反应。

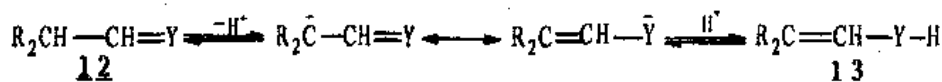
4.2.3 碳负离子和互变异构现象

互变异构是同分异构体之间的可逆性相互转变的现象。这样的异构在许多条件下均能发生。表现在电子分布上有改变和一个相对流动的原子(团)在分子的位置中有改变。许多情况下可移动的原子是氢, 故此现象又称质子转移。如硝基甲烷和乙酰乙酸乙酯在酸或碱的催化下的假酸/硝基式和酮/烯醇式的互变。

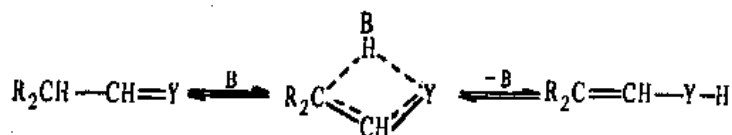


利用同位素标记的溶剂和立体化学等方法对质子迁移过程作了大量研究, 结果发现这一过程中主要存在两种极限机理^[24]。

第一种情况是一个单分子的互变异构过程, 质子的离去和再接受是两步分开的过程, 反应涉及一个碳负离子中间体, 分子先失去质子, 而后再接受质子, 此时是一个分子间的反应。

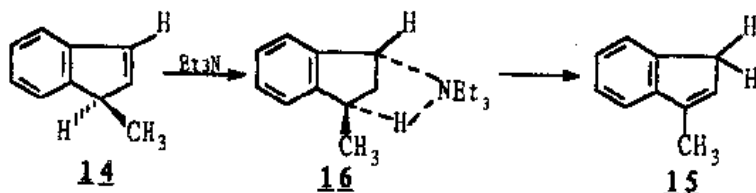


第二种情况是一个双分子的互变异构过程, 质子的离去和再接受是在分子内部的转移, 协同发生。反应过程中并不存在碳负离子中间体。



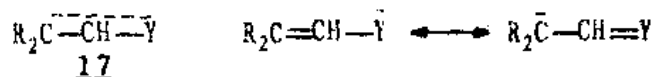
化合物的酸性越强, 其产生的碳负离子越稳定, 在质子迁移过程中涉及碳负离子中间体的机率越大。许多化合物如 β -二酮, β -酮酯、脂肪族硝基化合物等均较易发生分子间历程的质子迁移反应。

14和**15**之间的互变异构是分子内质子转移的一个反应, **14**的光学活性消失的速率和互变异构的速率是相同的, 反应若在 D_2O 中进行并无氘代产物, 因此反应中没有碳负离子中间体, 反应经过像**16**那样的桥式过渡态。



互变异构体是截然不同的两个化合物, 如**8**和**9**, **10**和**11**, **14**和**15**等等。尽管它们之间容易相互转化, 但在化学上是可以区分的, 也能够设法作为纯的形式将它们个别分离出来。像

12和13这样的互变异构是以17那样一个离域的碳负离子为基础的,但17并未指出负电荷落在Y还是C上更多一点,因此像17那样的式子也不能让人满意,但表达简洁,运用共振结构式则能突出一定条件下分子结构变化中的状况,并可借此分析反应性能和反应方向。



也有不少质子迁移过程同时兼有分子内和分子间的反应,反应历程在很大程度上与所用催化剂酸或碱的种类及溶剂类型有关。

在互变异构体的平衡点研究中对酮和烯醇式的互变较为深入,它们各自的含量可以用化学方法或光谱方法加以确定^[97]。如在乙酰乙酸乙酯的平衡中,红外光谱上可以看到酮式中的羰基峰(1718cm⁻¹)和酯羰基峰(1742cm⁻¹)及烯醇式中的酯羰基峰(1650cm⁻¹);¹H-NMR谱上可以看到酮式结构中亚甲基氢(3.5)的化学位移和烯醇式中的烯基氢(6.0)及烯醇氢(12)的化学位移。利用积分值可以定量判别它们的比例。

简单的羰基化合物中烯醇式含量很少,分子中含有与烯键共轭的基团时有利于烯醇式的存在,酮基比酯基更有利于烯醇式^[98]。如下面几个有代表性化合物的烯醇式含量:

CH₃COCH₃(0.00015%) CH₃(CO₂Et)₂(0.0077%) NCCH₂-2CO₂Et(0.25%)
环己酮(1.2%) CH₃COCH₂CO₂Et(0.8%) CH₃COCHPhCO₂Et(30.0%)
α-环戊二酮(76.4%) PhCOCH₂COCH₃(89.2%)

吸电子诱导反应提高了酮式亚甲基上氢的离解倾向因而降低了酮式稳定性。苯基的存在增加了共轭链也增加了烯醇式含量。如果能形成分子内氢键导致烯醇式极性降低并形成一个具有紧密而弯曲的构象分子时则使烯醇式含量大为增加。有时通过精密分馏就能把烯醇式和酮式分离出来,一般情况下烯醇式的沸点比酮式的低,尽管它含有羟基。

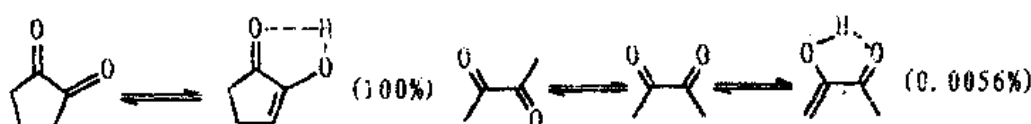


溶剂对互变异构的影响也较大,特别在能形成分子内氢键的互变异构体中,如2,4-戊二酮在各种溶剂中的烯醇式含量(%)为:

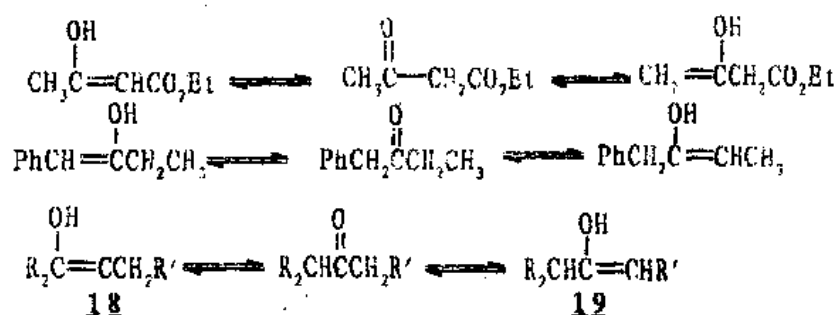
H₂O (1.8) CH₃CN (58) 纯液态 (76.4) 己烷 (92) 气态 (92)

可以看出,在非极性溶剂中烯醇式的含量和在气相中的相同,比其自身作为溶剂(即纯液态)的比例还要高,而在极性大的溶剂中烯醇式含量大为降低。这是由于极性溶剂的溶剂化效应对酮式是较为有利的。水相中,水和酮式的羰基生成分子间氢键从而代替并破坏了烯醇式中的分子内氢键的稳定性。

下面两个化合物中,尽管丁二酮取烯醇式时也会产生分子内氢键,但是当它取酮式时分子构象主要处于S-反式,此时,两个电负性氧彼此离得较远而使两个羰基的偶极矩相互抵消。在α-环戊二酮中,不管取酮式或烯醇式都已被环固定为顺式构象,酮式构象中两个羰基偶极矩相互排斥而取烯醇式时却能因分子内氢键而得到稳定。因此这两个化合物的烯醇式含量相差很大。



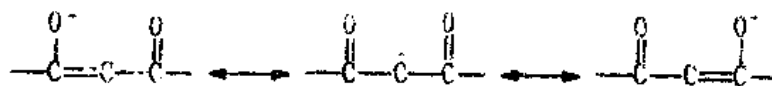
当酮式和烯醇式的互变异构反应中有多种选择时，位于多个吸电子基团之间的C—H上的氢酸性较大而离去的速度也快。生成的碳负离子也稳定。当酮式和烯醇式互变异构反应中无吸电子基团的影响，在反应受动力学控制时，由于空间位阻的关系主要生成支链少的烯醇，如19的含量比18多。



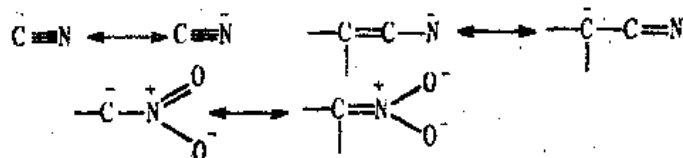
在热力学控制的情况下，18和19之间互变达到平衡，此时支链多的烯醇热力学更稳定一些，故18的相对含量又更多一些。

4.2.4 二可负离子的反应选择性

丙二酸酯、 β -酮酸酯和 β -二酮失去氢后产生的碳负离子可分别在三个部位上得到负电荷中心，亲核进攻时会得到不同的产物⁽⁵⁹⁾。

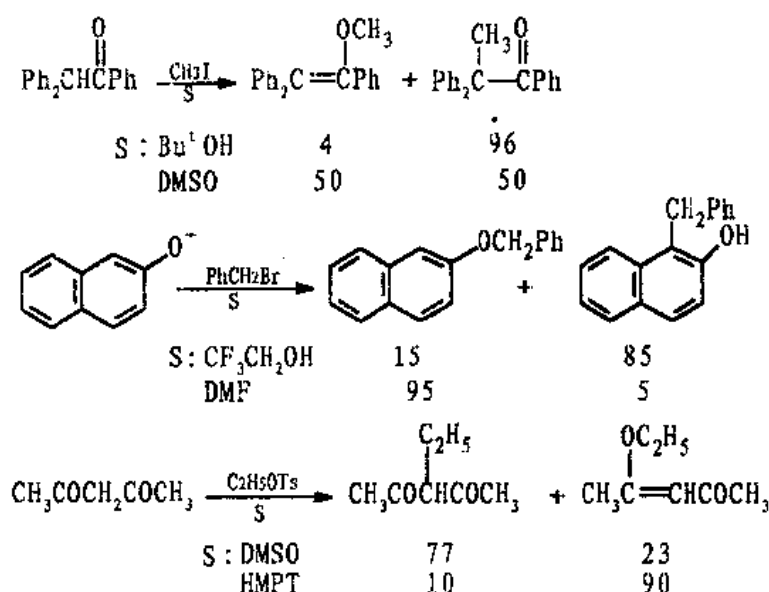


$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCR}_3$ 和 $\text{RCH}_2\text{COCH}_2\text{R}'$ 之类结构的化合物和 2 mol 碱作用时也会得到 $\text{C}^-\text{H}_2\text{COC}^-\text{HCOCR}_3$ 和 $\text{R}^-\text{CHCOC}^-\text{HR}'$ 这样的二可负离子。此外在腈基、烯胺、硝基等官能团的反应过程中也均有二可选择性问題。

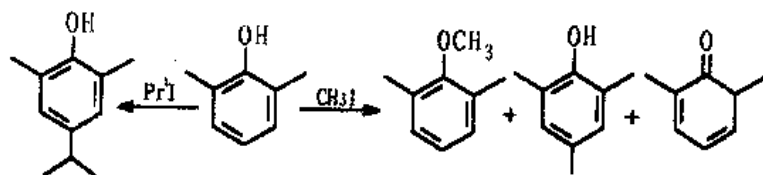


有许多因素对二可负离子中哪个部位更易受到亲电进攻产生影响，如反应溶剂、温度、试剂特性、不同的阳离子和立体障碍等等都能影响反应的选择性。当反应受热力学控制时，是碱性更大的部位更易于进攻；当反应受动力学控制时情况较复杂。软硬酸碱原理在这里有一定指导意义。阳离子的体积越大，越有利于解离出自由的烯醇负离子，也有利于在氧一端上发生反应。此外，在质子性溶剂中，由于溶剂化效应和氢键的作用，反应有利于在电负性小的原子一端发生，当溶剂由质子性极性溶剂变为非质子性极性溶剂时反应将有利于在

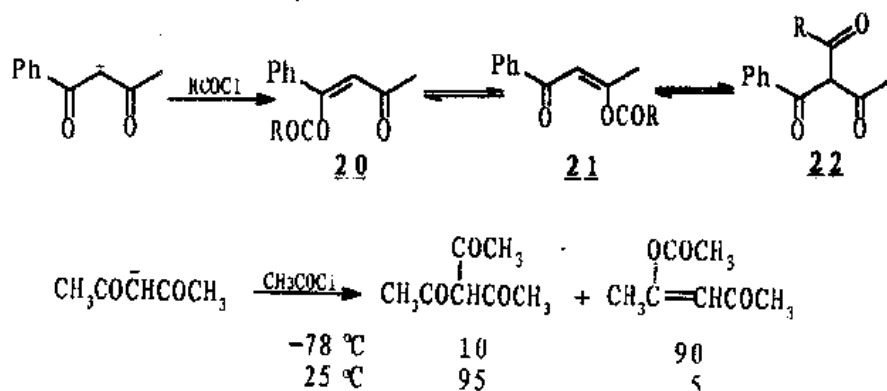
电负性大的原子一端上发生⁽⁴⁰⁾。



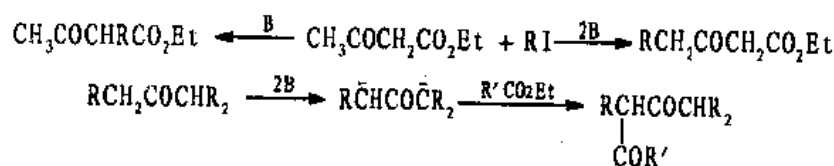
二可负离子上不同部位的位阻效应也对反应部位的选择性产生很大影响。



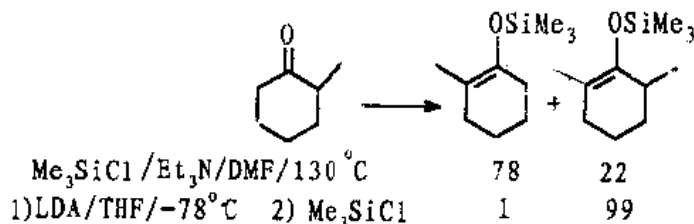
提高反应温度有利于生成更稳定的能量较低的反应产物，如苯乙酰丙酮负离子与酰氯作用在一般的反应条件下主要生成烯醇酯 $\underline{20}$ ，温度升高则生成另一类烯醇酯 $\underline{21}$ ，在更高的温度下主要得到 C-酰基化三酮产物 $\underline{22}$ 。



乙酰乙酸乙酯在1mol 碱作用下烷基化反应主要在亚甲基碳上发生，但在2mol 碱作用下反应发生在酸性更大的甲基碳上⁽⁴¹⁾。不对称的酮与碱作用后，在取代基少的一侧空间位阻小，氢原子酸性大，易于反应。



利用不同的碱使不对称酮的烯醇化发生在不同的位置上继而可以进行选择性有利的亲核反应。如用有位阻的 LDA 脱质子化再与 Me_3SiCl 反应主要生成动力学稳定的取代基较少的烯醇醚，用三乙胺处理主要得到热力学稳定的烯醇醚。

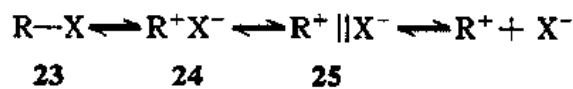


4.2.5 离子对⁽⁶²⁾

碳负离子有活泼和稳定之分，前者出现于碱性溶液中，广泛存在于 H—D 交换、E1CB 消除反应及 α -消除等反应过程中，后者则往往与金属和有机试剂以离子对的形式出现。

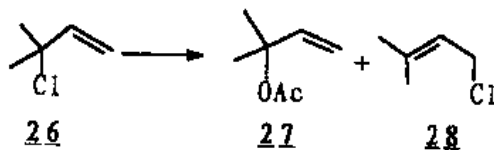
无论是碳正离子还是碳负离子都不可能在溶液中自由存在，它们之间会组成离子对或发生溶剂化。溶剂、浓度、温度、压力、反离子和附加物的存在与否都能对离子对的生成及其形式产生影响。如在 THF 中，9-苄基钠在 -80°C 其 UV 谱在 355nm 形成紧密离子对，在室温时，UV 位移到 371nm 成为溶剂隔开的离子对，但溶液无明显的导电性，说明仍无游离碳负离子存在⁽⁶³⁾。

根据 Winstein 所提出的离子对学说，中性物质 23 在溶剂中逐步成为紧密的离子对 24、溶剂分隔的离子对 25 和游离的离子。



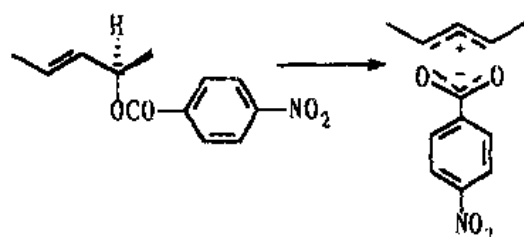
在溶液中，底物 $\text{R}-\text{X}$ 23 被溶剂化，在溶剂笼中， $\text{R}-\text{X}$ 分子电离首先成紧密离子对 24，此时， R^+ 离子和 X^- 离子之间已经不存在共价键，它们之间通过静电引力紧密地挨在一起，并无溶剂分子将它们隔开，而仍是作为一个整体被溶剂化的。接着，24 进一步生成溶剂隔开离子对 25，这里的转化主要依赖于溶剂对正离子溶剂化的能力大小。此时， R^+ 离子和 X^- 离子之间一般是被一个溶剂分子隔开，同时作为一个整体被溶剂化，25 再离解生成离解的离子或自由的离子 R^+ 和 X^- ，此时，它们已分别被溶剂化，不再组成离子对。上述过程中，从 23 到 24 称为电离 (Ionization)，25 离解 (Dissociation) 为自由离子，二者涵义是不同的。它们的逆过程都叫做返回 (Return)。

3-氯-3-甲基丁烯 26 乙酸解时除得到溶剂解产物 27 外还有重排异构体产物 28。但在溶剂中添加 Cl^- 对产物分布并未影响，这说明 26 离解后的离子并未离开烯丙基体系， Cl^- 在分子内部发生转移⁽⁶⁴⁾。

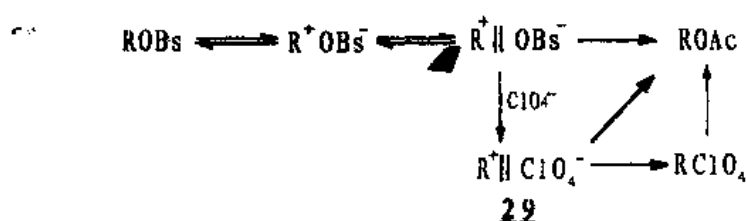


光活性的对硝基苯甲酸-1, 3-二甲基烯丙酯在水-丙酮溶液中的消旋化速度比溶剂化速

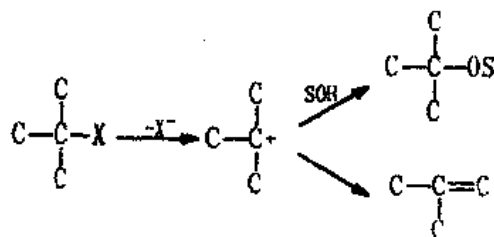
度快5倍，加入同离子盐并不影响反应速度，有标记的对硝基苯甲酸存在时也不参与反应，这表明反应是经过离子对而进行的，反应过程中无自由离子存在^[66]。



利用盐效应可以说明溶剂分离离子对的存在，L-对溴苯磺酸-3-对甲氧苯基-2-丁酯乙酸解时加入非亲核性的高氯酸盐可以提高高解速度，这即是由于高氯酸离子能够与溶剂隔开的离子对25作用，使25回到24的可逆反应受到影响，结果是生成了溶剂隔开的高氯酸离子对29，由29也可直接产生溶剂解产品，或生成高氯酸酯后再受到溶剂进攻也得到乙酸酯^[66]。



我们知道，如果两个反应经过同一中间体，则它们的产物应该是相同的，利用这一原理也可以来检测一下是否有自由离子存在。叔卤代物溶剂解，如果产生的叔丁基正离子是自由离子，即离去基团对叔丁基正离子无作用的话，则离去基团应对后续反应不产生影响，因此它们发生取代反应或得到消除产物的比例是一定的。



X \ SOH	H ₂ O	EtOH	HAc
Cl	7.6	44.2	73
Br	6.0	36.0	69
I	6.0	32.8	
⁺ SM ₂ ClO ₄ ⁻	6.5	17.8	12

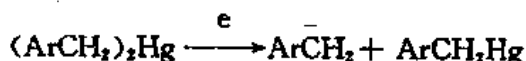
上表数据是叔丁基衍生物溶剂解时生成烯烃产物的百分比例，可以看出，由于水的溶剂化离子的能力最强，产物分布确实与离去基团无多大关系，但在离子化能力较弱的溶剂中，产物分布与离去基团密切相关，这表明，此时并无自由离子存在，离去基团和叔丁基

正离子有缔合，故能影响碳正离子的反应性质。

在某个反应中，哪一种形式的离子对起主导作用，取决于反应物的分子结构及溶剂极性。如果离解生成的碳正离子的稳定性足够大，则其易于成为 $\underline{25}$ 和与负离子平衡的自由正离子 R^+ ，离解能力强的溶剂也有利于这二者。如碳正离子的稳定性差而溶剂又是强亲核性的，则在 $\underline{24}$ 时就会发生反应，得到构型转化和外消旋产物。与 $\underline{25}$ 的反应结果得到构型保持或转化产物，自由正离子反应时则完全得到外消旋化产品。

碳负离子在亲核取代反应和加成反应中的活性也和质子转移的情况一样，依赖于离子对的状态。如在 THF 溶液中，二苯乙醇型负离子以锂作为抗衡离子对时，向 $C=C$ 双键加成的反应比钠离子快。这可能是由于 THF 是一种使体积小的正离子更好溶剂化的溶剂，有利于 $\underline{24}$ 向 $\underline{25}$ 的转化。当用二氧六环为溶剂时，以钠离子为抗衡离子对的反应性高于锂盐，这可归因于二氧六环并不是一个很好的对正离子溶剂化的溶剂。可以预期，在紧密离子对 $\underline{24}$ 中，正离子越大越有利电离和离解的过程。又如在 β -二酮的碱金属盐与碘甲烷进行的亲核取代反应中，甲基化的速度与各种抗衡离子的离子对的离解度有关，说明反应是通过碳负离子进行的。加入冠醚这样的正离子络合剂，使 β -羟基烯醇烷基化速度增加，氧烷基化产物也由9%增加到50%⁽⁴⁷⁾。

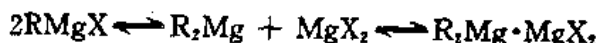
用脉冲辐射的方法将电子与汞化物作用可放出自由的碳负离子，



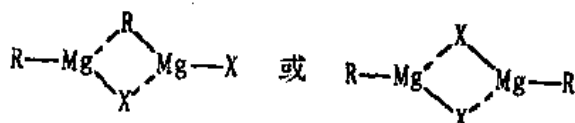
观察自由碳负离子从质子性溶剂中夺取质子的反应结果，显示离子对比自由离子更易和质子供体反应。不同的碱金属离子对中，钠离子对最快，锂离子对反应最慢，很可能前者是溶剂隔开的，后者是紧密的离子对结构，在溶剂隔开的离子对中，有利于质子的转移和将负离子转移给阳离子。

碳负离子和金属之间形成的极性共价键如 RLi 和 R_2Mg 等是最常见的，在不同的溶剂和浓度及各种温度下它们的结构都不一样。如 RLi 在烃类溶剂中常以六聚体和四聚体存在，但聚合度受到各种条件影响，烷基的体积大，或负电荷的离域化程度增加都会促使聚合度减小。 RLi 的反应性随聚合度的降低而增大，但溶剂的影响也不可忽视。一般，电子给予体溶剂能降低聚合度。外加的电子供体也有同样效果，因为它们同样能促进分开的 Li^+ ，并增加了碳负离子的反应活性，如在烷基锂的反应中加入四甲基乙二胺 $Me_2NCH_2CH_2NMe_2$ (TMEDA) 对反应有很强的促进作用。该叔胺能与锂螯合，使烷基负离子更活泼。

格氏试剂的真实结构也是一个很复杂的问题，固体的结构和在不同的溶剂、不同的浓度中的结构都不相同，可有单体或二聚、三聚等多种形式，许多情况下是下面一个平衡体的混合物⁽⁴⁸⁾：



后者的结构可能是：



碳负离子主要可发生亲核加成、亲核取代和各种重排反应，在有机合成中碳负离子的

产生和反应是非常重要的基本反应。

4.3 自由基^[69]

具有未配对电子的原子、分子、原子团等物种称为自由基。它们是中性的，不带电荷。许多原子是有未配对电子的，Na、Cl 等均是，有些分子如 NO、NO₂ 也有单电子，氧分子在基态时有两个未配对的单电子，因此也是一个双自由基结构。

4.3.1 自由基的结构

碳自由基有七个电子，它也有两个可能的结构形式，简单的烷基自由基是平面或近平面状的，碳为 sp^2 杂化，未配对孤电子占有空的 p 轨道，因此 p 轨道垂直于 sp^2 杂化轨道、即与分子平面垂直，所以此种结构的自由基是非手性的。除了平面形结构外，有一些自由基的结构是角锥形的，碳为 sp^3 杂化，未配对孤电子占有空的 sp^3 轨道。自由基这两种结构形式之间的能量水平相差不大，一般认为平面形的稍稳定一点，但也有的认为角锥形的更应该稳定一点。

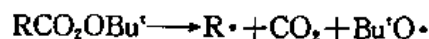


三苯甲基自由基由于三个苯环的邻位氢之间的空间效应所致不能取平面形结构，三个苯环相对于由三根 σ 键组成的平面扭转成一定角度而为螺旋桨状。但此一扭转并不影响 π 键之间的相互重叠。邻位二甲基取代的三苯甲基自由基偏离平面的角度更大。若将邻位基团用醚氧键连接起来消除掉邻位氢的位阻效应后可使该自由基成为稳定的平面形结构^[70]。

对四种过氧叔丁酯热分解的动力学研究表明，反应速度随烷基的不同而不同且有下列倾向：

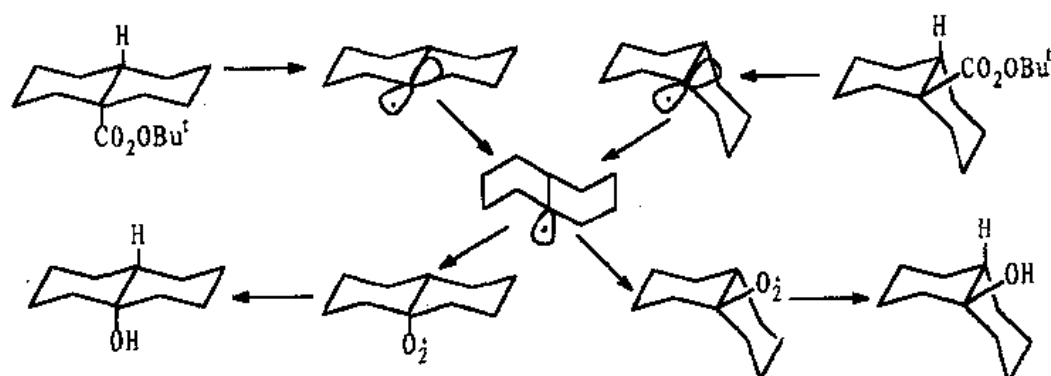
叔丁基 > 金刚烷基 > 1-双环[2.2.2]辛基 > 1-双环[2.2.1]庚基，

如果反应是按协同的两个键断裂形式进行，则可以把生成自由基的相对速度看成是自由基的相对稳定性大小的反映。因此这一实验结果表明，倾向于平面排列的烷基自由基是更稳定的^[71]。

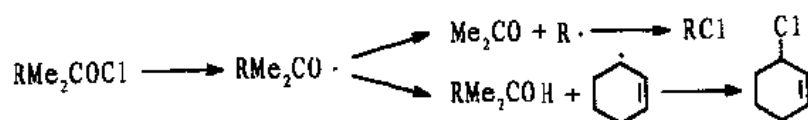


顺和反式 9-十氢化萘过氧甲酸叔丁酯在氧存在下分解再经锂铝氢还原得到醇。反式原料得到的反/顺式醇的比例与氧的浓度无关，反式醇为主要产品，但从顺式原料出发得到的顺/反式醇的比例与氧的浓度有关，氧压越高，顺式醇的比例越大。从结构上可以看出，由反式酯得到的中间体反式十氢萘基自由基的结构只要少许扭曲就可转变为平面构象，但从顺式酯得到的中间体顺式十氢萘基自由基要转变为平面形构象时需有一个椅式环翻转的过程。这一过程相对于高浓度氧与自由基反应所需时间要慢，故而生成的顺式醇在高浓度氧存在时是主要产品。当氧的浓度不高时它有足够的时间改变构象。从这一实验结果看，平

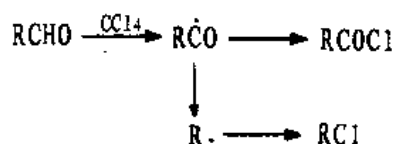
面形的1-十氢萘自由基结构要相对稳定一点⁽⁷²⁾。



取代叔丁基次氯酸受热分解发生碎片化,在环己烯存在下有两条反应途径。或是得到氯化物或是得到环己烯氯。两个产物的比例实际上反映出离解出的各种不同自由基的稳定性相对大小,自由基越稳定越容易生成,产生的氯代烷也多⁽⁷³⁾。



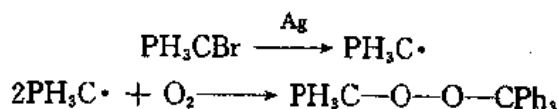
用该法得出自由基相对稳定性次序是异丙基>乙基>1-降冰片基~甲基。表明角锥形自由基相对不够稳定。但也有相反的实验结果,如:



结果表明,当R分别是叔丁基,1-双环[2.2.2]辛基和1-金刚基时,两产物RCI/RCOCl之比分别为12.3, 15.2和30.5,角锥形自由基的稳定性又大一点。因此,自由基的结构不像碳正离子或碳负离子那样有一个主要的选择排列。一般认为简单烷基自由基接近于平面,复杂的烷基自由基大多为一个快速反转的角锥形结构。对乙烯基自由基的研究表明,这也是一个容易翻转的弯曲的质体,反应结果难以保留原料的立体化学。

4.3.2 自由基的生成和稳定性

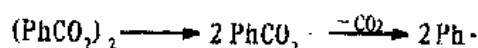
本世纪初, Gomberg 用纯银处理溴代三苯甲烷得到一个白色固体,该固体溶于醚中呈黄色,振荡并和空气接触后黄色消失,放置一段时间又复出现黄色。这是最早报道自由基存在的一个现象,尽管当时关于自由基的说明还不能为许多化学家所接受。



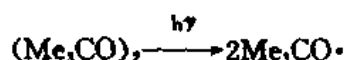
稍后, Peneth 通过热解四甲基或四乙基铅得到甲基或乙基自由基存在的实验证明。他在减压下将四甲基铅的蒸汽通过一根石英玻璃管,若在一端加热,此时出现铅镜,这是四

甲基铅裂解成自由基的反应, $\text{Me}_4\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb} + 4\text{CH}_3\cdot$ 。若在其前方约30cm处加热,亦会出现铅镜,但是原先生成的铅镜消失,实际上此时Pb又和 $\cdot\text{CH}_3$ 反应生成四甲基铅。但若在离铅镜30cm更远的前方加热,则原先已出现的铅镜不会再消失了,因为此时裂解产生的甲基自由基在到达该铅镜前已经自身二聚 $2\text{CH}_3\cdot \longrightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 。如果反应在一端先生成锌镜,同样在其前方加热四甲基铅也可看到锌镜消失并检测到 Me_4Zn 的生成。这些实验充分说明了反应过程中甲基自由基的生成及其反应性质。根据气体流速、两端距离及金属镜消失所需时间可以测量出甲基自由基的半衰期约为 $6 \times 10^{-5}\text{s}$ 。

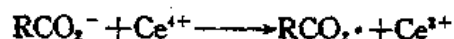
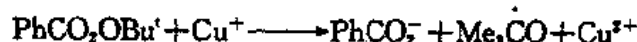
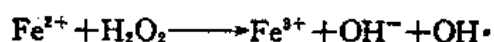
如今热解仍是产生自由基的一个主要方法,常见的易于热解产生自由基的化合物主要有三类,除了上面提到的Pb、Hg等金属化合物外还有偶氮和过氧两大类化合物。



除了热解外,光解和电解也是常用的方法。根据不同的共价键能,适当调节光源和波长,即使在低温下也可产生所需自由基。光解法比热解法有更好的专一性,生成速度也易于控制。



通过共价键的氧化还原反应,从电子自旋成对的分子中得到或给出一个电子也都导致自由基的生成。许多过渡金属离子高价态时有氧化性,低价态时有还原性,这些氧化还原反应的发生一般只需较低能量,故能在室温甚至更低的温度下发生作用。 Fe^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+} , Pb^{4+} , Ce^{4+} 等是常用的能引发自由基的金属离子⁽⁷⁴⁾。



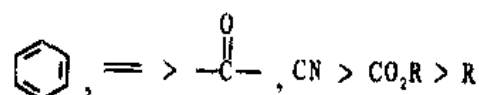
键的离解能(D)可用来衡量自由基的相对稳定性大小,离解能指断裂某一共价键所需能量,是分子中键均裂时产生的反应热。D值越大,形成的自由基越不稳定。



从结构来看,影响自由基稳定性的一般有下列因素⁽⁷⁵⁾。

4.3.2.1 诱导效应

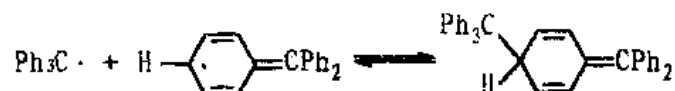
由于超共轭效应的影响,一般的自由基的稳定性次序为叔>仲>伯。与共轭体系如烯烃,苯基、硝基、氰基等相连都可使孤单电子离域而得到稳定。和碳正离子相仿,与氧或氮等相连的碳自由基也是较稳定的。取代基对自由基稳定化能力的大小一般有如下次序:



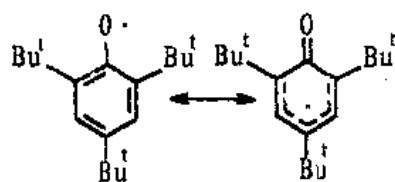
三苯甲基自由基比一般的自由基稳定得多，而对其确切结构的认识却经历了很长的时间，长期来人们一直认为存在下面的平衡：



但是，对 UV, NMR 光谱的观察表明，三苯甲基自由基的二聚物是一个环己二烯衍生物，并非简单的甲基碳之间的偶联，二聚物中一个三苯甲基碳加到另一个自由基中苯基的对位上，因此，室温下二者之间的平衡组成是⁽⁷⁶⁾。

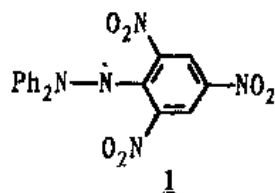


许多酚类化合物在冷的干醚中氧化，可以生成不稳定的酚氧自由基，2,4,6-三叔丁基苯酚自由基由于单电子与苯环离域又由于有较大的邻位叔丁基位阻效应而表现出是一个非常稳定的自由基，它可以被离析出来，IR 上显示出 1660cm^{-1} 的羰基吸收峰。

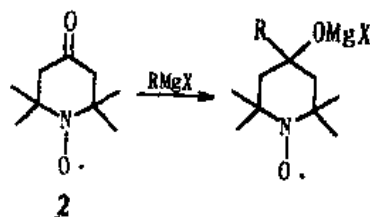


这一自由基能够与不稳定的自由基结合生成稳定的分子，因此可用于自由基淬灭剂或阻聚剂，但在一般条件下，它不会与有机化合物分子反应。

N,N-二苯基-N-苦味基肼基自由基 $\mathbf{1}$ 是紫色晶体，由于存在有庞大的空间位阻，再加上三个硝基的诱导影响，使它可以以固体状态存在并保存数年不变，它不发生二聚，与一般的氮自由基不同并不和 NO 反应，虽然仍能与碳自由基作用。



2,2,6,6-四甲基六氢吡啶-4-酮氧化氮自由基 $\mathbf{2}$ 甚至可以在分子中的其它部位发生格氏反应而不影响自由基结构⁽⁷⁷⁾。

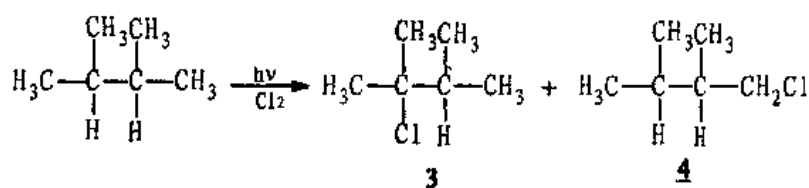


4.3.2.2 空间因素

叔碳原子自由基的稳定性之所以较大，除了有超共轭电子效应外，空间因素也有一定作用。自由基中心碳原子所连的基团较大时可以使自由基中心的张力得到一定消除。此外，较大的空间位阻因素也不利于自由基发生反应。双叔丁基甲基自由基在低温（-30℃）无氧的稀溶液中是足够稳定的，这也是空间因素的影响之故。

4.3.2.3 溶剂效应

溶剂效应对自由基的影响不似对离子那么大。溶剂若能与自由基络合不但会增加它们的稳定性而且会改变它们的某些反应性质。下列反应：



在 CS_2 中反应, $3/4=106$, 而在苯中反应时, 比值变为 49.

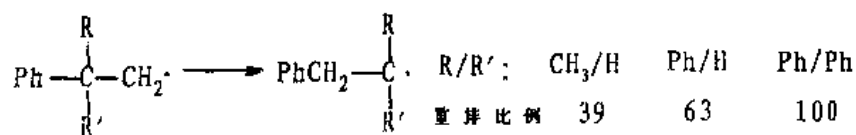
4.3.3 自由基的反应^[78]

自由基反应一般有几个特点。反应常在光或有易于产生自由基物种的催化剂引发下发生；反应常会有一个诱导期，而溶剂对反应的影响较小，且无论在气相还是液相，自由基均能反应；此外，芳环的自由基反应并不服从一般的定位规律。自由基反应在相当一段时期内被认为缺乏良好的选择性，因而也难有理想的产率，自80年代以来上述情况有了显著改变。应用于有机合成的自由基反应越来越多。

从反应类型来看，自由基反应有下列形式。

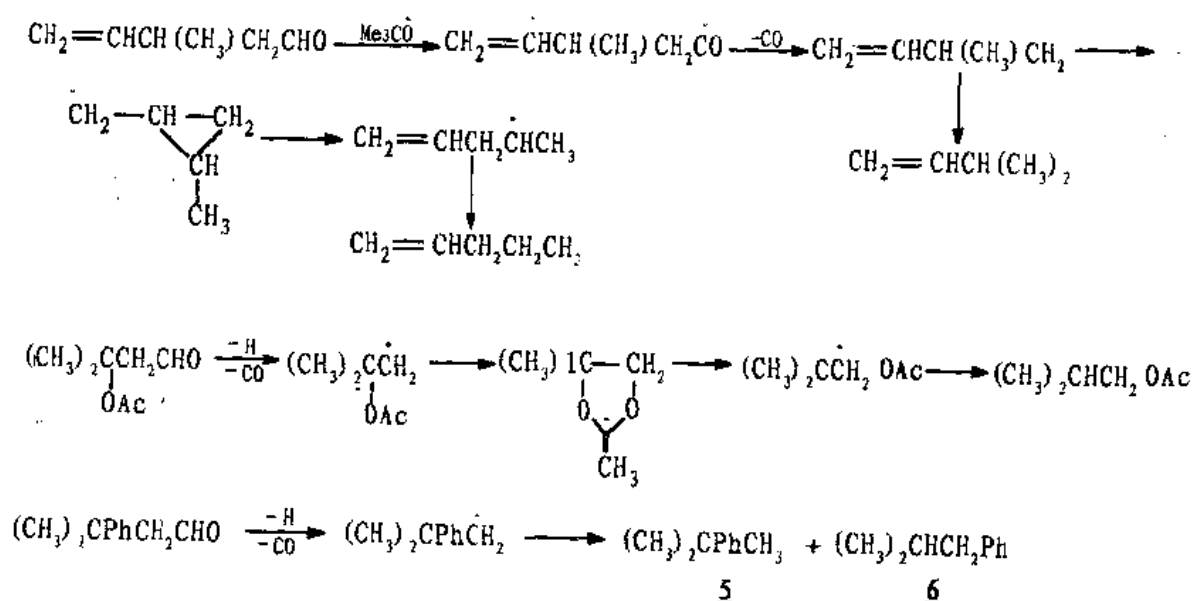
4.3.3.1 重排和碎片化反应

自由基的稳定性比碳正离子小，与碳正离子相比，自由基的重排不如碳正离子那么容易发生。从分子轨道分析，发生1, 2-重排时通过三中心过渡态，类似于环丙基的情况。两个碳的 p 轨道和迁移基团的 p 轨道重叠形成三个分子轨道，其中一个成键轨道，两个是反键轨道。碳正离子重排涉及2个电子，都在成键轨道，故重排是常见的。碳负离子在重排时涉及4个电子，其中有2个电子将处于两个简并反键轨道上，能量很高，因而碳负离子的1, 2-重排几乎从未发现过。相对而言，自由基的1, 2-重排涉及到一个电子进入反键轨道，能量上不如碳正离子，但比碳负离子稍好，在条件有利时，如空间因素或重排后有利于单电子的离域时重排还是可以发生的。此外，高温也有利于重排反应发生，低温或有其它竞争反应共存时，1, 2-重排的产物就减少。伯仲自由基之间及仲叔自由基之间的能量差不大，所以重排的推动力也很小，加上其它一些快速竞争反应等诸因素，最终使自由基的重排反应不多，而烷基和氢在一般情况下是不发生像正离子那样的1, 2-重排反应的⁽⁷⁹⁾。如下面这一自由基化合物不同取代基 R 和 R' 引起重排的比例也不同。

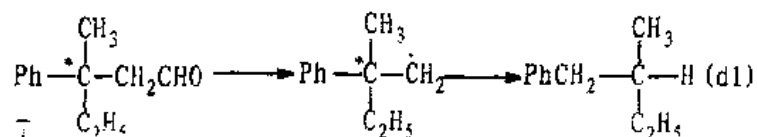


$$\text{CCl}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{CCl}_2\dot{\text{C}}\text{HCH}_2\text{Br} \longrightarrow \text{CCl}_2\text{CCl}(\text{H})\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Br} \longrightarrow \text{HCCl}_2\text{CCl}(\text{H})\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{Br}$$

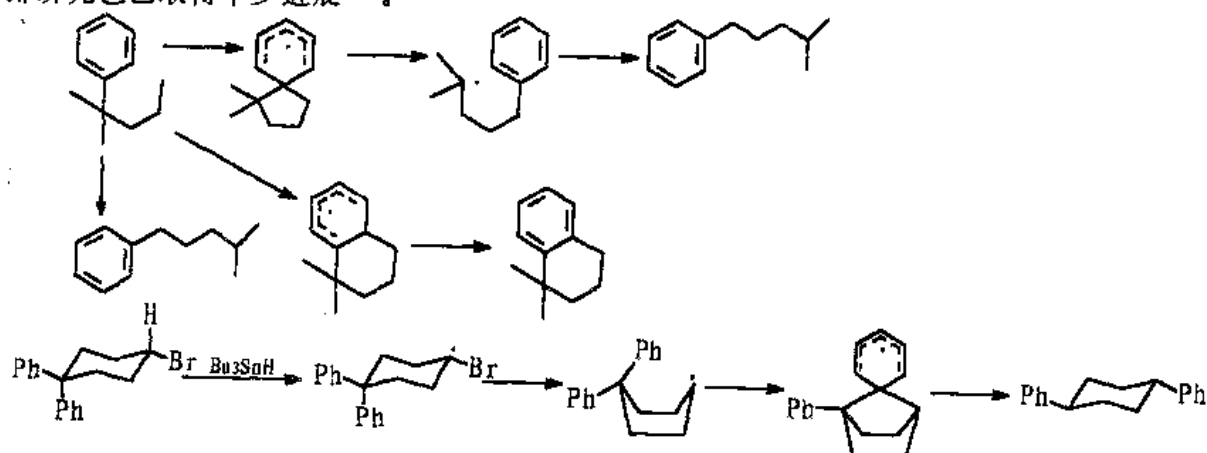
上面这一反应的结果虽然是从仲自由基重排为伯自由基⁽⁸⁰⁾，但重排后的伯自由基中接有两个氯取代基，氯具有 *d* 轨道可以使自由基上的未共用单电子离域从而使体系得到稳定，因此上面的这一重排过程在能量上还是有利的。

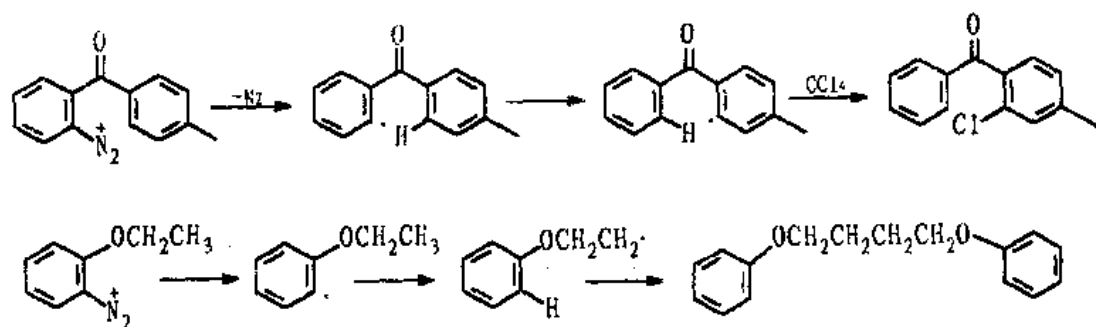


上面反应中⁽⁸¹⁾⁽⁸²⁾, 重排产物**6**的比例约60%, 但若体系中存在很强的质子供体硫醇 PhCH_2SH 时, **6**只占到2%, 苯基的1, 2-重排受到抑止⁽³³⁾。从手性原料**7**出发, 得到的产物是外消旋化的⁽⁸⁴⁾。

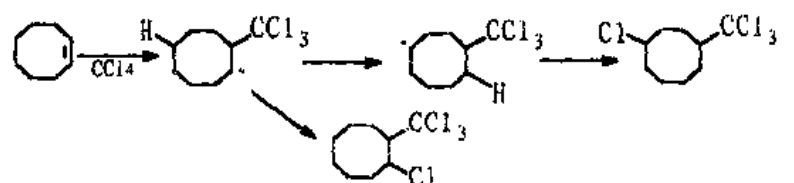


与1, 2-重排相比, 自由基的1, 4-或1, 5-重排较为常见^{[85][87]}。立体选择性的自由基重排研究也已取得不少进展^[86]。

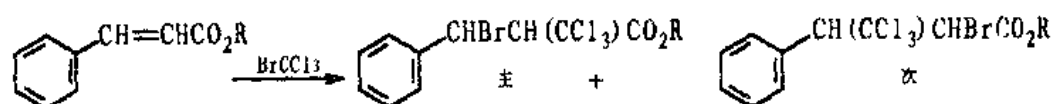




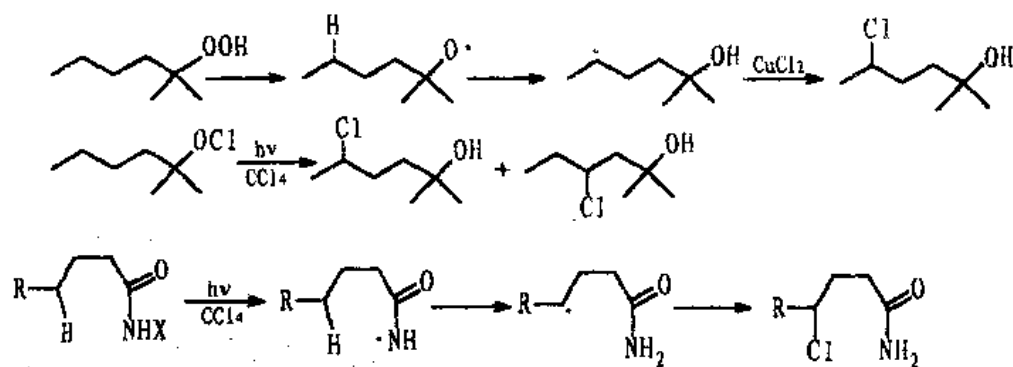
在中环的自由基反应中还常发生氢的跨环迁移⁽⁸⁸⁾，如：



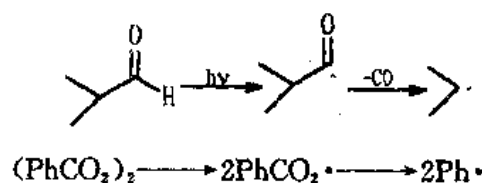
三氯甲基自由基是一个相当稳定的自由基，不发生夺氢反应而易于和双键加成。



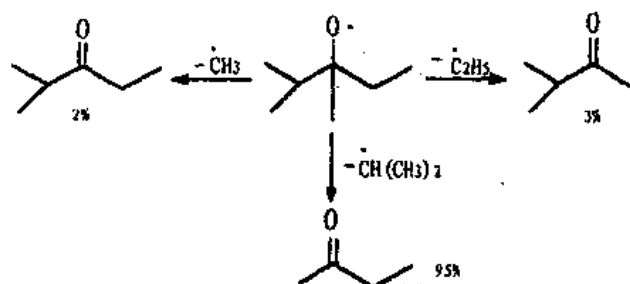
1, 5-重排还常见于氧、氮等杂原子上⁽⁸⁹⁾。



前面许多自由基的引发反应中已涉及到碎片化反应，其中脱羧和脱羰是常见的反应。

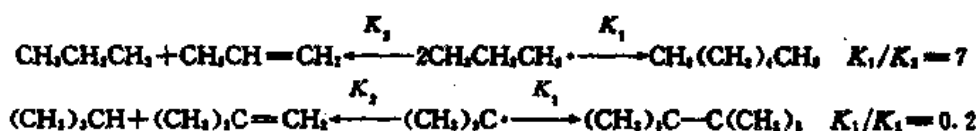


烷氧基游离基的 β -开裂反应是易于发生的，裂分朝着有利于生成最稳定的自由基方向进行。



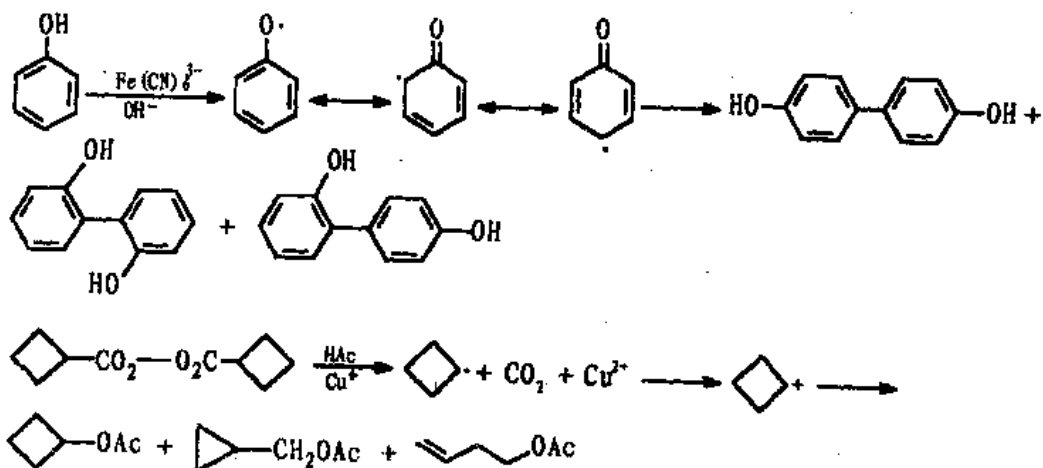
4.3.3.2 自由基的结合和歧化反应

自由基之间的结合和歧化是自由基反应的常见反应之一，前者可视为均裂反应的逆过程，后者则是涉及到一个自由基上的 β -H 迁移到另一个自由基上同时生成烷烃和烯烃化合物。这两个反应的结果都导致自由基的消亡，故也是结束自由基链反应的一个终止步骤。除非存在空间位阻或其它因素，大多数自由基终止反应中的结合过程比歧化过程更为有利。



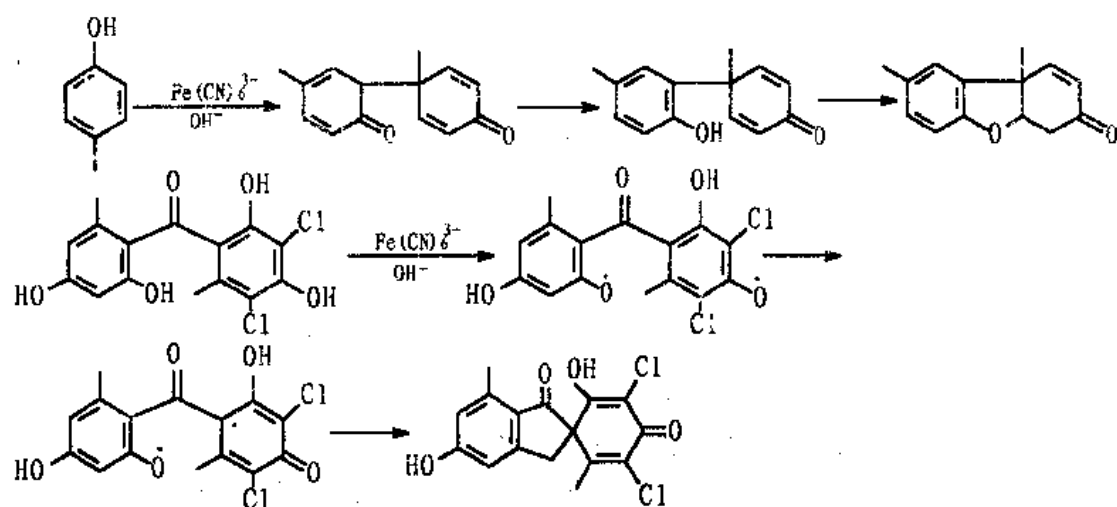
4.3.3.3 氧化还原反应

在适当的氧化剂或还原剂存在下，自由基可氧化为正离子或还原为负离子。



上面的这一反应包括 Cu^+ 将单电子转移到过氧化物中氧的 LUMO 轨道导致 $\text{O}-\text{O}$ 键均裂，生成的环丁基自由基在 Cu^{2+} 存在下被还原为环丁基正离子，再在 HAc 存在下得到产物和重排产物。

酚在碱性 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{OH})_6$ 存在下发生的自由基反应可以模拟许多生物合成途径。



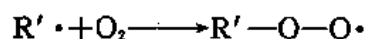
在光或某些催化剂如油溶性的金属和氧化物、过氧化物等存在下产生的自由基很易和氧作用生成氢过氧化物、过氧化物等产物，这称之为自由基的自氧化反应^[90]。自氧化反应一般指有机化合物与空气或氧气之间发生的不燃烧的氧化反应。这是由于氧的特殊结构的结果。分子氧有两种状态，高能的单线态氧并不具有孤单电子。基态三线态氧则有两个未成对电子，它们的自旋方向相同，因此是一个双自由基，易于和自由基结合，反应速度很快。

自氧化反应的一般历程为：

引发剂 $\longrightarrow \text{R}\cdot$



增长： $\text{R}-\text{O}-\text{O}\cdot + \text{R}'\text{H} \longrightarrow \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{H} + \text{R}'\cdot$



终止： $2\text{R}-\text{O}-\text{O}\cdot \longrightarrow \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{R} \longrightarrow \text{R}-\text{O}-\text{O}-\text{R} + \text{O}_2$

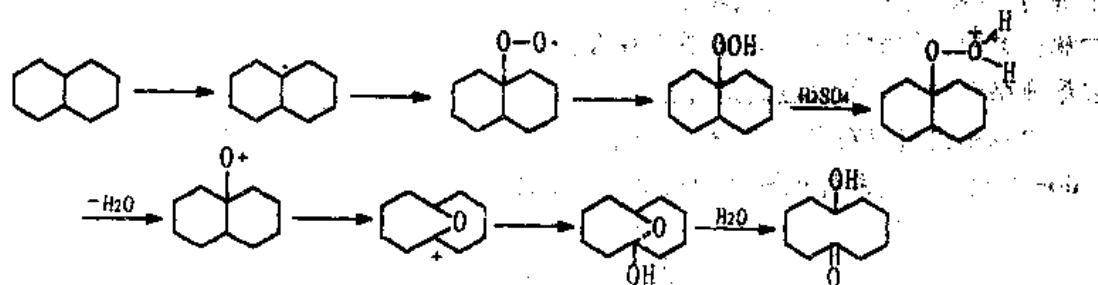
增长过程中的氢容易被夺去，过氧自由基具有明显的洗极性，较富电子的或产生特别

楚, 乙醚过氧化物易进行齐聚反应生成 $C_2H_5O-(CH_2-CH(CH_3)-O-O)_n-H$ 。这些过氧化物的沸点较高, 因此

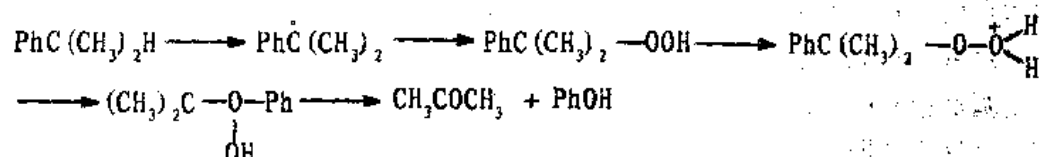
在处理乙醚, 四氢呋喃等溶剂时切忌蒸得太干, 以免局部过氧化物浓度过大引起意外。氯仿自氧化后易产生有毒的光气, 故一般的氯仿溶液中常外加少量乙醇, 乙醇本身不易自氧化, 有易被夺取的氢, 生成的自由基活性低, 不会再与反应物分子作用引发一个新的自由基链反应, 因此是一个很好的自由基反应链终止剂, 一些酚、芳香胺、硫化物等抗氧剂也具有类似的性质, 因而用作自由基自氧化反应的抑止剂。



自氧化反应会引起不少讨厌的副反应, 橡胶、塑料、油脂的老化, 干性, 变质等也是自氧化过程的结果, 包括分子键的断裂、双键的氧化和聚合等化学过程。但过氧化物自由基的夺氢反应选择性较好, 位于叔碳原子、烯丙基碳原子、苄基碳原子上的氢相对活性较高, 易于被夺去, 控制得当就能产生一个有用的反应。如从十氢萘自氧化就能得到6-羟基环萘酮。

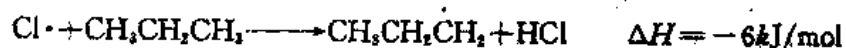


异丙苯自氧化反应的结果可以产生苯酚和丙酮, 这一反应已实现了工业应用。

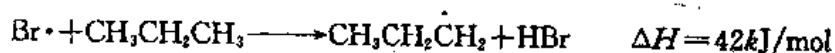


4.3.3.4 提取、加成及链反应

自由基可以从分子中夺取一个原子从而生成另一个自由基, 那一个原子被提取要看自由基的活性, 键的高解能、溶剂、位阻和温度等反应因素而定。如:



这是一个放热反应, 氯自由基夺取仲碳上的氢热力学上更为有利。



这是一个吸热反应, 溴自由基也是夺取仲碳上的氢时在热力学上更为有利。自由基夺取

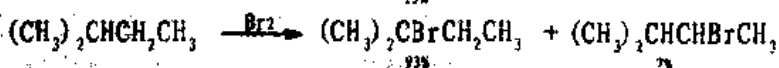
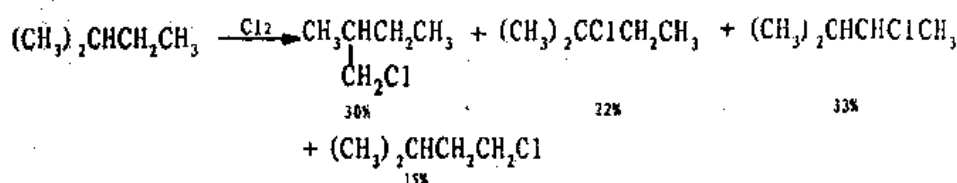
各类氢的活性次序一般为：

苄基 > 叔 > 仲 > 伯 > 甲基 > 芳基，

夺取氢的各种卤素自由基的活性次序为：

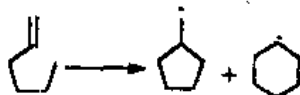
$F > Cl > Br > I$ ，

活性越大，反应选择性越低。



异戊烷中叔碳氢原子被氯自由基提取的比例是伯碳氢原子的5倍，而被溴自由基提取时，比例成为1600倍。从中也可看出，氯自由基的活性比溴自由基要活泼得多，故选择性也差。当溶剂能与自由基络合时，自由基的活性降低，与此同时反应选择性增加了。如2, 3-二甲基丁烷与 Cl_2 在光照下发生自由基氯代反应，若无其它溶剂（即反应物本身为溶剂），叔氯取代物和伯氯取代物的比例为4；若在苯中反应，比例增大到10以上，这是由于氯原子和苯环可以形成络合物从而使反应的选择性更大了。

自由基也可以在分子内发生加成和消除反应并可环化生成稠环，在环上产生 exo-和 endo-产物，对这两种位置选择性反应的描述称之为 Baldwin 规则⁽⁹¹⁾。

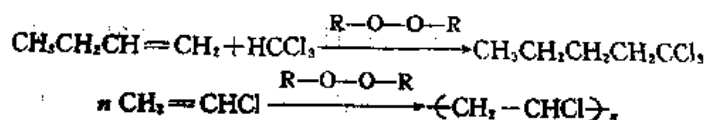


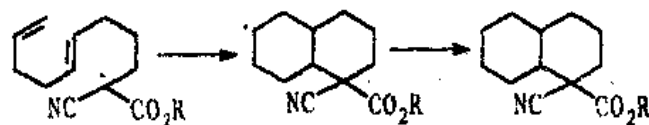
因为自由基有一个未成对的电子，它们与具有不饱和键的分子进行加成反应将再产生另一个自由基，该自由基又能和另一分子再反应，这样自由基和分子反应就能形成链反应，这是自由基反应的最大特征之一，并可区别于其它离子性的活性中间体，且大部分自由基反应都是链反应过程⁽⁹²⁾。

一般说来，一个自由基的链反应包括：

- (1) 引发 在此过程中产生自由基；
- (2) 链增长 在此过程中自由基和分子间发生反应；
- (3) 链终止 此时，自由基彼此结合或歧化导致自由基消失。

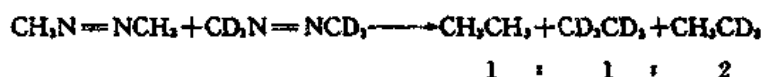
链反应可以大致分为聚合和非聚合两大类反应，在聚合反应中，一个引发的自由基加到烯烃分子上产生一个新的自由基，这个新的自由基再加到另外一个烯烃分子上，如此一直发生链增长直到终止。而非聚合的链反应中，引发产生的自由基与反应底物作用产生新的自由基，该自由基再从反应底物中提取一个原子得到产物并产生另一个自由基，链增长过程中并不生成聚合产物。



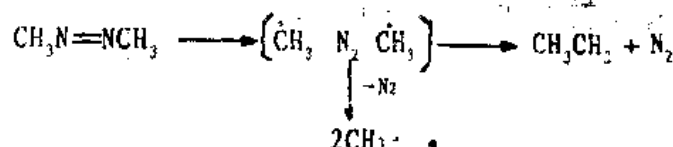


4.3.3.5 挠着的自由基反应

偶氮甲烷和全氘代偶氮甲烷的混合物在气相条件下加热反应生成乙烷、三氘乙烷和六氘乙烷的混合物，从产物比例可以知道，甲基自由基和三氘甲基自由基在形成产物前是杂乱混合的⁽⁹⁹⁾。

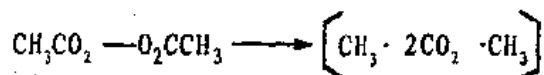


但上述反应若在异辛烷溶剂中反应则无三氘乙烷生成，这个实验事实反映出，液相中的自由基对在一定的时间内是挠在一起的，这时它们会相互结合，但若一旦分开，成为较自由的自由基时它们就能产生一系列其它新的反应。

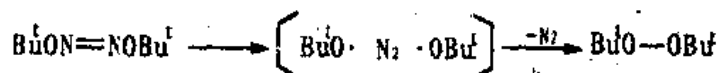


由母体分子共价键均裂产生的自由基对和异裂产生的离子对一样，最初是被溶剂分子包围着的，即所谓溶剂笼。这种被溶剂包围而组成的笼内自由基对不会立即分离，而是紧密结合在一起，经过一段时间后相互结合而生成的产物称为笼产物，该效应称为笼效应。笼效应的结果是使一部分自由基失去活性，不能再在溶剂中发生其它反应。扩散出溶剂笼的自由基能够与加入的自由基清除剂反应生成稳定的共价产物，但在笼内的自由基即使有过量的清除剂亦不会与之反应而仍彼此结合或歧化，清除剂是一种能迅速和其它自由基反应的自由基或良好的氢供体分子如硫醇之类分子。

笼效应的大小和产生自由基的反应物结构、溶剂粘度、反应温度及压力等条件有密切联系。如过氧化双乙氧的笼效应要比偶氮甲烷小，因为此时笼内产生的在甲基自由基中的插入分子 CO_2 的体积比 N_2 大，故整个笼体积大而不稳定⁽¹⁰⁰⁾。



溶剂粘度越高，笼效应越大。常压气相反应一般不存在笼效应，在高压下反应有利于笼效应。提高反应温度显然是不利于笼效应的。

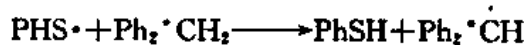
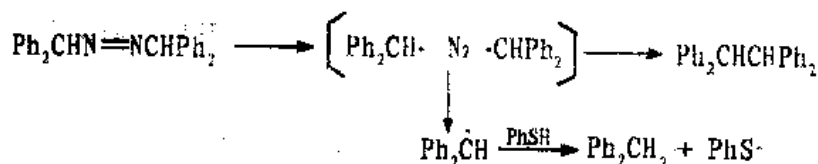


上述反应在己烷中反应，笼产物达6%，而在粘性较大的石蜡油中反应时，笼产物可达68%。

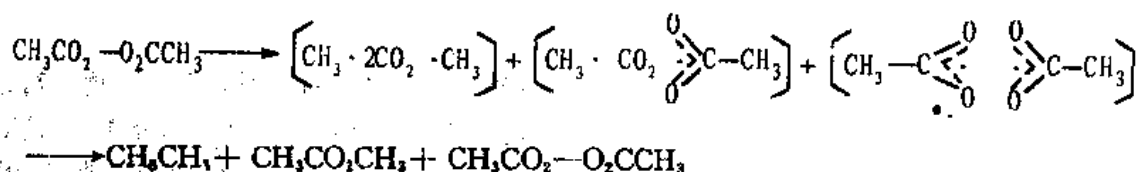
利用捕获剂（清除剂）捕获从笼中逸出的自由基可以告诉我们哪些产品是在笼中产生的，哪些产品是由逸出笼外的自由的游离基产生的。笼产物与捕获剂的浓度无关，而笼外自

由基生成的产物含量与捕获剂浓度密切相关。

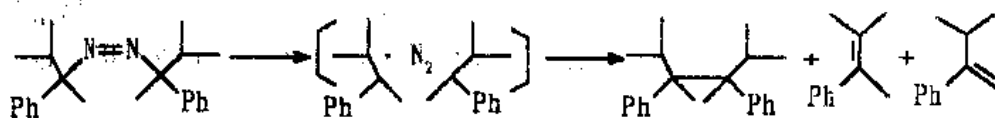
偶氮双二苯甲烷在甲苯中热分解得到唯一产物 $\text{Ph}_2\text{CHCHPh}_2$ ，但在硫酚存在下可生成另一产物 Ph_2CH_2 。在 ^{14}C 标记的溶剂 $\text{Ph}_2^{14}\text{CH}_2$ 中反应，得到的 $\text{Ph}_2\text{CHCHPh}_2$ 并无 ^{14}C 标记，说明此时并无自由基交换反应发生。但若存在硫酚，随硫酚浓度增加四苯烷产率逐渐降低，直到仅20%，还有少量 ^{14}C 标记产物 $\text{Ph}_2^{14}\text{CHCHPh}_2$ 生成，从这些结果可以看到笼效应的影响并得到一些定量的笼效应结果^[96]。



过氧化乙酸酐热解反应后可生成乙烷和乙酸甲酯，如果用 ^{18}O 标记羰基氧，则在回收原料中可发现在酯氧上有标记。说明过氧化乙酸酐能在三个地方发生断裂，生成下面几个笼着的自由基对^[96]。



对内消旋和 d1-偶氮双-3-甲基-2-苯基-2-丁烷在笼中分解的自由基性质研究表明，常温下它们都给出等量的内消旋和 d1-化合物及歧化产品，这个实验事实指出，笼着的游离基可以在笼中结合成产品之前自由旋转，当反应在低温进行时 (-196°C) 则不再观察到键自由旋转后反应的产物，立体构型不变^[97]。



4.3.4 自由基的检测

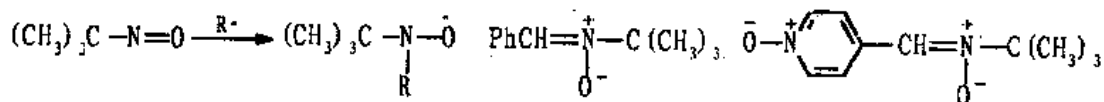
自由基的活性较强，很易和各种物种反应，因此可以用一些有特征的化学反应来检测出自由基的存在。如一个反应对酸和碱及溶剂极性大小的影响都很小，却易被过氧化物、金属盐等自由基引发剂或光所引发，又易被酚、芳香胺等自由基淬灭剂所抑止，则常提示出这是一个自由基参与的化学反应。又如在反应体系中加入甲苯，若有自由基产生，则由于甲苯具有易被夺去的苄基氢而生成苄基自由基，反应产物中会检测出苄基自由基的二聚产物 1,2-二苄乙烷。此外，生成自由基的溶液并不遵守 Beer 光吸收定律，稀释溶液后颜色反而会加深，因为此时解聚产生的自由基数量反而多了。用冰点法测定分子量的实验结果也会与理论值不符。用紫外和可见光谱也可检定和研究自由基的存在。

电子具有自旋性质并由自旋产生一个磁矩，因此自旋的电子可以看作是一个小磁体，在外磁场的作用下，电子自旋对外磁场有一个平行或反平行的方向，故其能级会裂分为两个值，产生能差 ΔE ，当一个一定能量的电磁辐射引发从低能级到高能级的激发时，则会实现共振产生吸收光谱，即电子自旋共振光谱（也称顺磁共振）^[98]。自由基本身具有一个未成对的孤单电子，故而有自由基存在时可利用顺磁共振检测到它的存在。

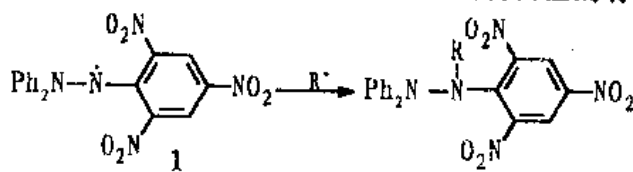
可以看出，电子自旋共振（ESR）和核磁共振（NMR）有相似之处，都是由于外磁场而引起的影响，不过一个是作用于自旋的电子，另一个是作用于核而已，电子不仅可以和外磁场相互作用，还可以和自旋量子数为 $+\frac{1}{2}$ 的原子核作用。这种相互作用也导致能级的分裂；作用大小也可以测得。因此，与 NMR 一样，电子自旋共振在邻近质子的影响下也会产生自旋分裂，使谱线出现超精细裂分。谱线上的裂分距离称为超精细裂分常数，其值与电子和原子核的作用有关而与外磁场无关。谱线裂分的数目可由 $2I+1$ 估算， I 是各种原子核的自旋量子数。（对 H、 ^{13}C 、 ^{19}F 等而言， I 为 $\frac{1}{2}$ ，对 ^2H 、 ^{14}N 等， I 为 1）。如果有 n 个等价质子的共振分裂，则有 $2nI+1$ 条裂分谱线。如甲基自由基 $\cdot\text{CH}_3$ 在电子自旋共振谱上的信号裂分为 4 条 $(2 \times 3 \times \frac{1}{2} + 1)$ 。苯基自由基受苯环上六个等价质子的影响可裂分为 7 条。当受到一种类型的 n 个质子和另一种类型的 m 个质子共振影响时则会出现 $(2nI+1)(2mI+1)$ 条谱线。如乙基自由基有 12 条谱线 $(2 \times 2 \times \frac{1}{2} + 1)(2 \times 3 \times \frac{1}{2} + 1) = 12$ ；蔡基负离子自由基有 4 个 α 质子和 4 个 β 质子，在电子自旋共振谱上出现 25 条谱线。

采用电子自旋共振技术可以测定自由基的生成和淬灭速率，包括它们的寿命和动力学行为，故而为研究自由基的结构和化学性质提供了一种很实用的工具。它的灵敏度也较高可测出浓度低至 10^{-10}mol 量的自由基。但应用此技术时仍需有足够数量的自由基。尽管已经有许多技术如高能幅能分解，高强度闪光光解，快速流动、低温冷冻等改进方法，但它们所需的设备昂贵、操作麻烦，一般难以广泛使用。1968 年，自旋捕捉技术发明以后，对探测高活性低寿命的自由基提供了一个简便而又极为有效的方法^[99]。该方法的应用原理较为简单，用一种反磁性化合物（自旋捕捉剂）与不稳定的自由基反应，生成一种相对较为稳定的能被电子自旋共振谱检测到的自由基。这一新的自由基又称为自旋加合物。

亚硝基化合物或 N—O 化合物是典型的捕捉剂^[100]。常见的如 2-甲基-2-亚硝基丙烷，由它和另一个自由基 R·所生成的自旋加合物中 R 基团直接与氮相连，它的电子自旋共振谱上可给出由 R 基团引起的超精细裂分谱，因此对鉴定 R 的结构非常有利。苯基叔丁基氮氧化物也具有良好的稳定性和很高的捕获能力。



化合物 1 与自由基可很快反应生成无色或淡黄色的 1,1-二苯基苦味酰基肼衍生物产物，因此根据颜色的变化用比色法可以定性及定量检测出自由基的存在及其浓度。



化学诱导动态核极化效应(CIDNP)也是一种研究反应过程中产生自由基中间体的方法之一^[101]。在溶液中当一根共价键均裂为一对自由基时,它们被溶剂分子的笼所包围,此时,依赖于不同的核自旋态,两个未配对电子的定向取单线态或三线态。单线态的相互作用有较高的再结合倾向,三线态则扩散至笼外的机会较多,其结果导致在不同的产物中核自旋状态的不正常分布。由于中间体自由基中孤单电子会影响质子的核自旋定向,使自由基中的质子发生极化作用,这种质子的极化现象可保留若干时间(几分钟)。在质子的核磁共振谱上表现出特殊强度。若低能态中的极化质子数目多,将有强的NMR吸收波谱,反之,若高能态中极化质子数目多,在高辐射影响下,处在高能态的极化质子回到低能态,会产生强的NMR发射波谱。但要注意,能观察到CIDNP效应可以说反应中涉及到自由基,但当无此现象时,不能断定就没有自由基中间体的存在,因为不是所有的自由基都能呈现此现象。

涉及自由基参与的反应是有机化学的基本反应之一,但其起步晚于离子型反应。二次世界大战初期对合成橡胶和合成汽油的需求大大刺激了自由基反应的初期发展,而后其研究领域大为扩展,逐步确立了它在有机化学中的特殊战略地位,有关新的自由基反应研究的报道不断涌现,与其它学科的交叉渗透又形成了一些有深远意义的边缘研究领域。例如与生物学相结合的生物自由基反应,已知许多原生或次生的自由基均可以造成细胞膜或DNA的损伤,其中最引人注意的是含氧的自由基如羟基自由基、超氧负离子自由基、脂类过氧化物自由基对机体的损伤。许多研究显示,衰老、癌的诱发和增殖、关节炎、血管疾病及某些化学物质引起的损伤等疾病亦可能与生物自由基有关,从分子水平上阐明这些现象的本质和机理将为认识生命现象的本质提供有用的信息,为增进健康、防治疾病奠定一定理论基础,故具有重大理论意义和应用前景。又例如在有机光化学反应、高分子化学的链式反应及与金属有机化学交叉衍生出的众多元素自由基如Si, Sn, P, Ge等,大气环境化学及有机电化学反应均和自由基化学密切相关。此外,自由基环化、加成、取代、引发等反应在有机合成上有多方面应用,而且不少已经实现了工业化生产。具有合成价值的新的自由基反应机理研究,为新的有机合成设计与新的分子结构设计提供了理论依据,自由基反应所具有的化学、区域以及立体选择性已取得不少进展。双自由基可以在环状化合物的均裂、分步的周环反应及酮的光化学Norrish I型裂解等反应中发生,两个自由基中心的自旋相关作用,单线态和三线态双自由基的化学性质及反应机理的研究也是一个引人注目的领域。

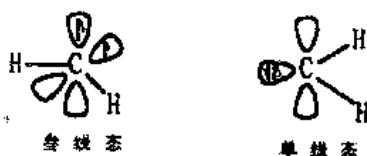
4.4 卡宾和苯炔

卡宾是指电中性的二价碳化合物。碳原子有4个可用的原子轨道,卡宾中碳只用了两个成键轨道和两个基团结合,还有两个剩余的空轨道容纳两个未成键电子。因此这是一个极为活泼仅瞬间存在的活性中间体,比一般的离子或自由基更不稳定。卡宾系列中最简单的是亚甲基卡宾 :CH_2 ,其它的卡宾都可看作是取代的亚甲基卡宾,根据IUPAC的命名规则卡宾用Ylidene(叉)来命名,如 :CX_2 dihaloylidene; $\text{CH}_3\text{CH:}$ ethylidene; 但人们已习惯于用俗名,将取代基放在卡宾名称的前面,如二卤卡宾、甲基卡宾等等,通常讨论的卡宾即亚甲基卡宾。

4.4.1 卡宾的结构^[102]

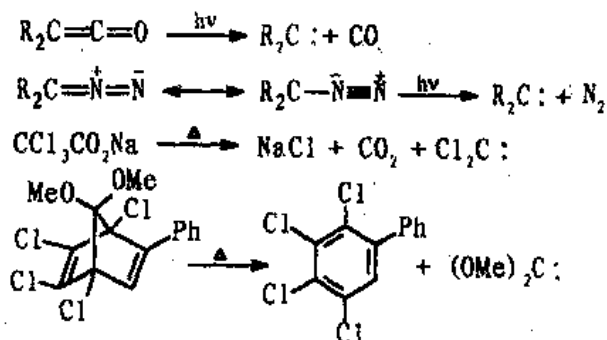
在卡宾中,两个非键电子容纳在两个空轨道中,因此有两种选择。一种情况是中心碳取

sp 杂化, 两个 sp 轨道和两个配体成键, 余下两个 p 轨道各被一个电子占有, 它们自旋平行, 好像是一个双自由基。实际上也是可以用电子自旋共振仪测出两个自旋相同的孤单电子, 从光谱上看像是两个部分重叠的二重峰即三重峰。因此具有此种结构的卡宾又称为叁线态 (T), 它的几何形态根据理论计算和实验测定表明并非线形而是具有键角为 136° 的弯曲形。另一种情况是中心碳取 sp^2 杂化, 三个 sp^2 杂化轨道中的两个和配体成键, 第三个 sp^2 轨道容纳两个未成键电子, 另外空有一个 p 轨道, 这是减少这三对电子间斥力的最佳方式。处在 sp^2 轨道中的这一对未成键电子自旋方向相反, 在光谱上看是单峰, 故称之为单线态 (S)。卡宾处在单线态中的几何形态也并非 120° 而是 103° 。实验指出, 叁线态卡宾比单线态能量上要稳定约 35kJ/mol 。其它卡宾的结构究竟是单线态还是叁线态与取代基的电负性有关, 取代基的电负性越大, 越有利于分子取单线态, 如一氟卡宾和二氟卡宾都是单线态更稳定一些。烷基取代基的影响与氢相仿, 带孤对电子的取代基有稳定单线态的作用。

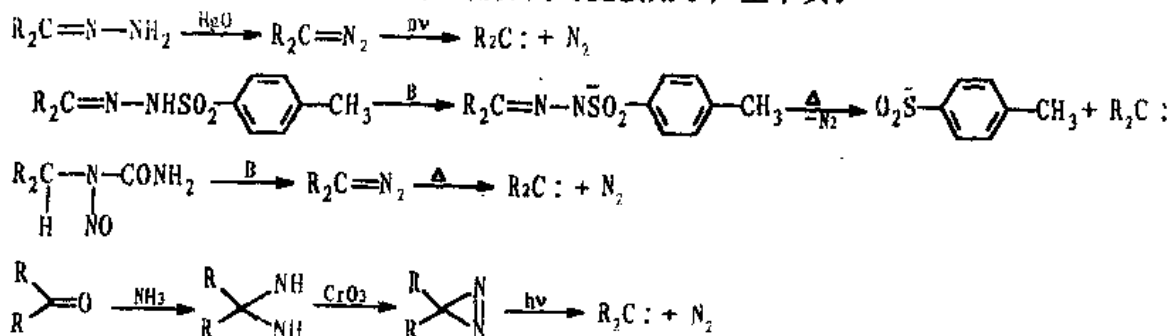


4.4.2 卡宾的产生和不同电子状态的性质

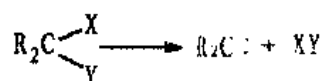
卡宾可以通过两种常用类型的反应而生成, 一是经由活泼分子, 如烯酮、重氮化合物等等的热解或光解反应。



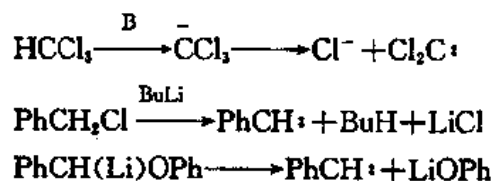
某些重氮化合物处理时有困难, 可通过产生重氮化合物的前身得到重氮化合物后不经分离来得到卡宾。如从脞类化合物通过氧化可得到重氮化合物; 对甲苯磺酰脞先转变成钠盐或锂盐, 然后再热解脱氮生成卡宾; N -亚硝基- N -烷基和碱反应也可制得重氮化合物, 这些方法得到的中间体重氮化合物均无需分离可直接用于产生卡宾。



另一类常用的方法是在同一碳原子上经一步或二步反应消去两个取代基,即 α -消除反应得到卡宾。该方法特别适用于卤代卡宾的制备⁽¹⁰³⁾。



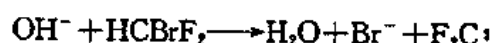
尤其当X是卤素, Y是Li, Zn, Sn等金属时。



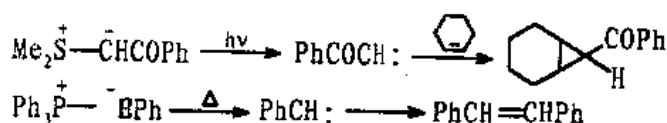
从卤仿制备卡宾的反应难易程度不同。卤素的电负性大,增加了 α -H的酸性,也增加了中间体碳负离子的稳定性,但前面已经提到碳负离子的稳定性除了与诱导效应有关外,还和卤素在d轨道上接受负电荷的能力有关。当卤素的3d轨道和碳的2p轨道侧面相互交盖时负电荷可以离域到卤素上而使碳负离子稳定。卤素中,碘的交盖最为有效。上述这两种效应综合的结果,使卤仿制备卡宾的第一步反应活性次序为:



反应第二步生成二卤卡宾,二卤卡宾的稳定性与卤素对于缺电子碳的供电子能力密切相关。卤素中给出电子的共轭效应能力是 $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$,因此生成二卤卡宾的这一步中卤素含有F时最为有利。但由于离去能力是 $\text{I} > \text{F}$,因此总的结果是 HCF_2I 比 HCF_2F 更容易产生二氟卡宾。由卤仿产生二卤卡宾的反应中影响因素较多,某些反应也可能并未经过碳负离子中间体这一步,而是同时协同消除两个原子(基)而生成卡宾。



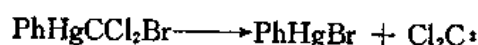
除了上面这两大类最常见的制备方法外,还有些反应过程也是经由卡宾中间体的。如某些磷、氮或硫的内盐盐和烯烃反应生成环丙烷即是一例。



某些环丙烷类化合物经过光解也会产生卡宾。



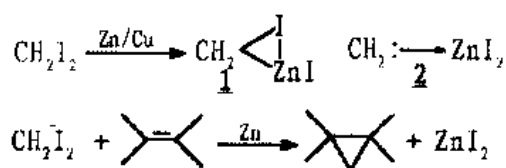
三卤甲基汞衍生物在缓和条件下分解也是形成二卤卡宾的一个方法。



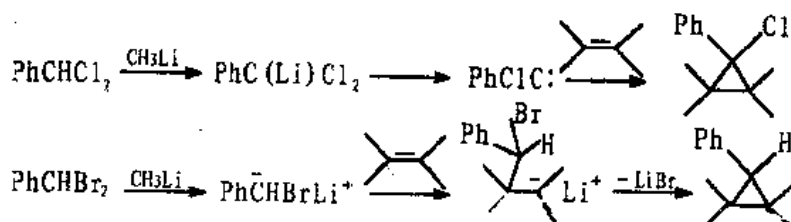
二氟卡宾的生成也可采用类似方法,用碘离子分解金属化合物。



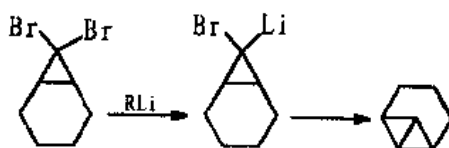
有不少化合物和中间体可以看成是卡宾和金属离子之间某种程度的键合，如 α -卤代有机锌、锂、汞等化合物，当它们与烯烃反应时得到与卡宾反应相似的结果，但反应过程中并无真正的卡宾中间体存在，这类化合物称之为类卡宾 (Carbenoid)^[104]。类卡宾化合物的反应活性比真正的卡宾低，因此反应选择性好，也不会产生插入等副反应，它们仅与烯烃加成得到三元环化合物，二碘甲烷和 Zn/Cu 合金在无水乙醚中生成碘甲基锌碘化物 ICH_2ZnI ，其结构为 **1** 或 **2**，可视为亚甲基和碘化锌的络合物。与卡宾中的碳相似，类卡宾中的碳显示出较高的亲电性能，与烯烃反应只产生三元环而无插入副产物，产率也较高，是生成三元环化合物的一个好方法，常被称之为 Simmons-Smith 反应，在合成化学上占有重要地位^[105]。



烷基锂卤化物的 α -消除反应，可以经过两条截然不同的反应途径。它可以先脱去质子再脱去卤素生成自由卡宾。或者发生金属-卤素的交换反应，生成类卡宾化合物中间体。溴和碘衍生物常按后面的一条途径进行反应^[106]。

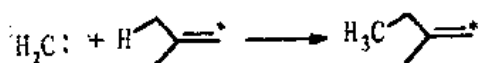


在后面这一反应途径中，溴化锂仅在和烯烃反应时才被消除，整个过程并无自由 PhCH: 存在。某些锂卤化合物曾被离析过，据认为，低温碱催化的脱卤反应有利于金属-卤素的交换历程，有烯烃存在时，其分解速度提高，二者之间直接发生反应，应用经过金属-卤素交换的类卡宾反应来合成高张力的小环体系是一个很重要的反应^[107]。

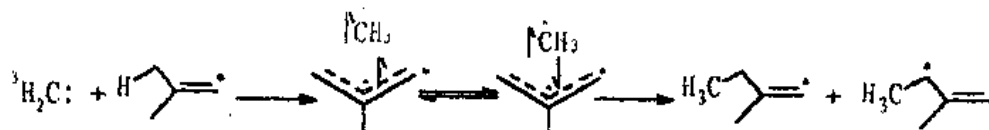


卡宾化学中一个重要的基本问题就是在反应中包含了卡宾什么样的自旋结构状态，通过精巧的机理测定技术和方法，尤其对立体化学和区域选择性的探讨，有机化学家们可以辨别反应是经由单线态还是叁线态。作出这种区别的基础在于这样一个科学的前提，即叁线态因含有两个未成对的电子，反应是分步进行的；而单线态中所有的电子均已成对，反应是以协同方式进行的^[108]。

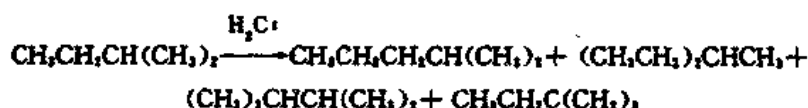
卡宾一个重要的反应是对 C—H 键的插入。单线态的插入反应是协同一步的，用同位素 ^{14}C 标记实验证明反应时并无游离基中间体。



而叁线态卡宾反应是分步的，涉及到烯丙基自由基中间体，故会得到重排产物，反应通过提取—再结合的历程，得到产物之前必须经过电子自旋反转历程⁽¹⁰⁹⁾。

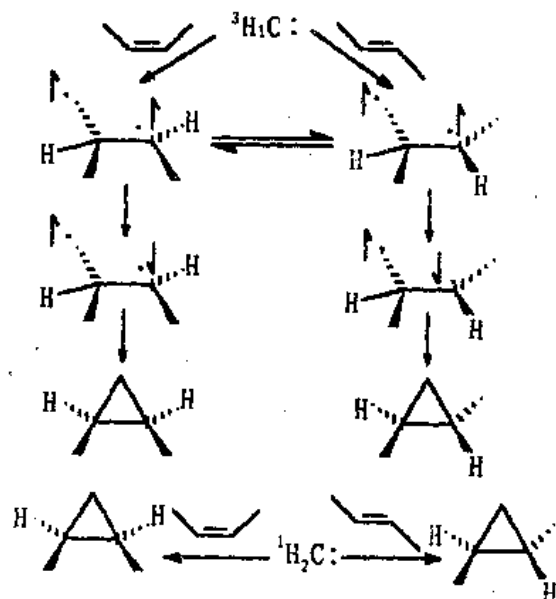


此外，单线态卡宾对各种不同的 C—H 键插入反应的选择性小，如与异戊烷反应时对叔碳—氢的插入最有利，对伯碳—氢的插入最不容易，但叔、仲、伯碳—氢键插入的选择性仅为 1.5:1.2:1.0。而叁线态卡宾与异戊烷反应的结果显示对叔、仲、伯碳—氢键插入的选择性为 7:2:1⁽¹¹⁰⁾。

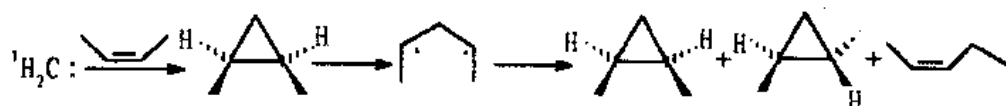


对不对称碳原子上 C—H 键插入的研究表明，单线态卡宾反应的结果视反应条件不同而得到外消旋体或构型保留的产物，而叁线态卡宾反应的结果得到的总是外消旋体。

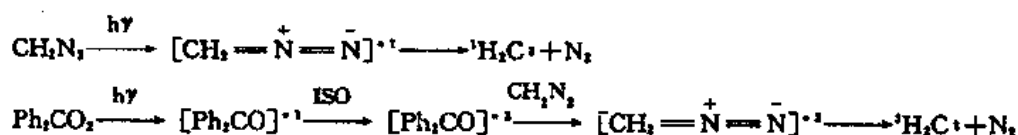
比较单线态和叁线态的环加成反应可以进一步对它们作出判别，因为单线态的反应是一步协同进行的，它和烯烃生成的环丙烷中能够保持原来烯烃所具有的立体化学。而叁线态反应的结果使反应物的立体构型不再能保持，这同样是由于叁线态卡宾反应时开始只能形成一根键，故而产生一个 1,3-双游离基中间体，此时存在着键的旋转和电子的自旋反转之间的竞争，电子的自旋反转是形成第二个键所必须的，而键的旋转将使反应物立体化学的特征消失。大部分情况下，C—C 键的旋转速度要大于电子自旋状态的反转速度。因此单线态卡宾和顺或反二取代乙烯环加成反应后仍得到顺或反式的二取代环丙烷，而叁线态卡宾无论和顺式或反式二取代乙烯发生环加成反应均得到顺和反式的二取代环丙烷的混合物⁽¹¹¹⁾。



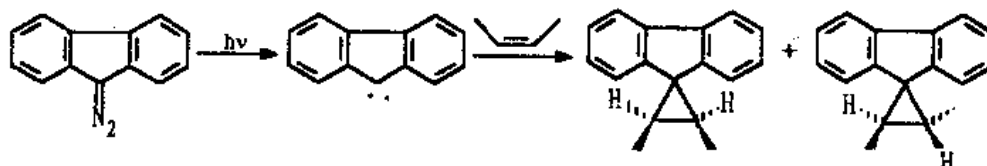
运用上述方法对卡宾的自旋状态作出判别时要注意到这样一种情况,即由于卡宾无论发生环加成还是插入反应,都是强烈的放热反应,产物分子常会带有大量过剩的内能,当这些过量的内能不能被带走消散时,如在低压气相条件下并无溶剂分子来分散热量,此时产物分子很有可能吸收热量后处于激发状态而发生热分子反应,造成分子构型的转化或其它副产物,这会掩蔽真正的单线态卡宾反应的立体化学结果。



大部分卡宾在刚诞生时是具有单线态结构的,尤其在光解条件下更是如此。当叁线态比单线态稳定时,在反应体系中若存在惰性气体,则由于单线态分子与惰性气体碰撞而损失能量并衰变为叁线态。此外,如果反应体系中有叁线态光敏剂存在时引发反应,则叁线态激发态光敏剂会诱导产生叁线态卡宾。



如想控制单线态卡宾的反应,可以在反应体系中加入氧气,氧气是叁线态淬灭剂,因此,氧气的存在抑制了叁线态反应。此外,若反应体系中存在大量的反应物的话,则生成的卡宾发生系间窜越衰变为叁线态的可能性减少,反应将主要是单线态卡宾的作用^[112]。



上面的这一反应体系中若有全氟苯存在,则会得到顺式和反式加成产物的混合物,反式产物的比例随着全氟苯的增多而增多,最终无论是以顺或反式丁-2-烯为原料,得到的顺式和反式加成产物的比例都达到14:86。这反映出反应刚诞生时的单线态卡宾随着与惰性溶剂全氟苯碰撞次数的增加而叁线态的含量也逐渐增加,叁线态反应所造成的产物顺/反的比例是由热力学稳定性所控制的。

4.4.3 卡宾的反应

从卡宾的结构中可以看出,单线态卡宾既有碳负离子孤电子对的性质,又具有碳正离子空 p 轨道的特征,而叁线态卡宾则具有双自由基的特点。一般来说,由于卡宾碳上只有六个电子,是属于缺电子型化合物的,它的反应也确实是以亲电性为主,可归于软酸一类。但是,如果卡宾结构中有电子离域到空 p 轨道的话,则其亲电性可以降低甚至消失而反映出亲核性来,如二甲氧基卡宾就具有一定程度的亲核性。又如在环丙烯或环庚三烯基卡宾中,由于空的 p 轨道可以成为离域的体系部份,这样使卡宾碳的缺电性在芳香 π 体系中能够得到分散,这种离域的卡宾不再是强烈亲电的了,而与带吸电子基团的烯烃也可以很好地反

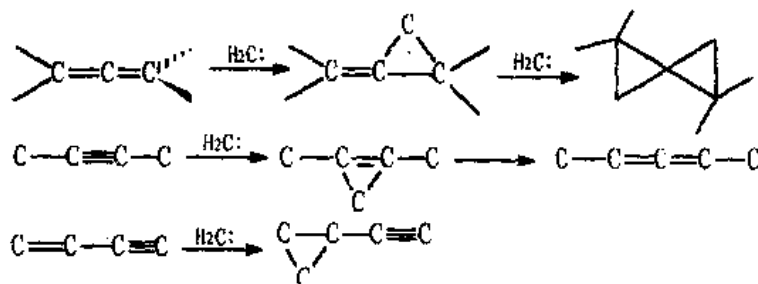
应了⁽¹¹³⁾。



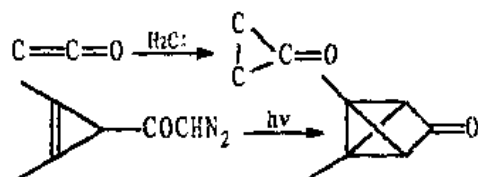
卡宾的稳定性很差，非常活泼，可以发生许多特征性的反应。

4.4.3.1 加成反应⁽¹¹⁴⁾

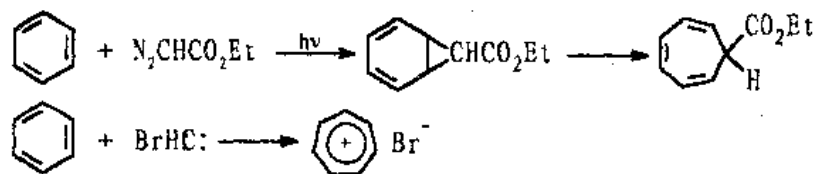
卡宾对重键加成生成三元环化合物是一个非常重要的反应，也是卡宾在合成化学中的主要用途，结果好像是卡宾碳原子插入碳碳双键，反应的立体化学结果对了解卡宾的结构和反应历程能提供有力的证明⁽¹¹⁵⁾。



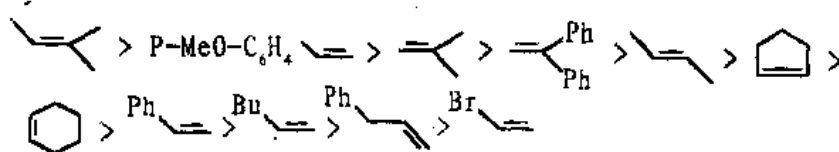
上式反映出卡宾对双键的加成比对叁键的加成更为容易，但二氯卡宾却易于进攻叁键⁽¹¹⁶⁾。



卡宾和芳香族体系的加成反应较为少见，只有在合适的条件下才能发生，一般要求较为活泼的卡宾，如卡宾、卤代、烷氧基、羧酸基取代卡宾与具有烷氧基、杂原子等活化的芳香族化合物反应，得到的环加成产物往往发生重排扩环生成环庚三烯衍生物⁽¹¹⁷⁾。



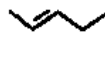
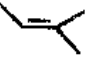
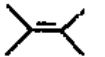
二溴卡宾 CBr_2 与不同烯烃的加成速度顺序为（从大到小）：



这一活性次序与亲电性的溴化反应，即溴对烯烃的加成活性相同，但与三氯甲基自由基对烯烃的加成反应相比表现出完全不同的相对活性次序。因此 $\cdot\text{CBr}_2$ 反应时反映出具有六电子特征 的亲电性而与自由基特性不同，其结构态似应是单线态。 $\cdot\text{CCl}_2$ 、 $\cdot\text{CClH}$ 、 $\cdot\text{CHCO}_2\text{Et}$ 也有相似的亲电活性，得到的加成产物也能保留反应物的立体特性。下表是 Br_2 、 $\cdot\text{CBr}_2$ 和 $\cdot\text{CCl}_2$ 对烯烃加成的相对活性。

			
Br_2	1.0	0.6	1.9
$\text{Br}_2\text{C}\cdot$	1.0	0.4	3.2
$\text{Cl}_2\text{C}\cdot$	1.0	1.9	0.17

二氯卡宾与烯烃加成的相对活性也与二溴卡宾相仿，如：

				
0.086	1.0	5.8	14.2	52.0

二苯卡宾和不同烯烃反应的相对活性显示出与一般的自由基加成反应表现出的特性一致，所以二苯基卡宾 $\cdot\text{CPh}_2$ 是一个叁线态。

不同的二卤卡宾的稳定性次序为：



这与卤素原子的 π 供电效应的强弱相符但与各卤代自由基的稳定性次序相反：

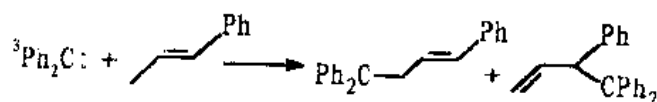


二卤卡宾是以单线态形式存在的，卡宾带有孤电子对的取代基时，由于取代基可将其 π 电子提供到单线态卡宾碳上的空 p 轨道而使单线态结构稳定。一般认为，卡宾上取代基的电负性越大， σ 轨道中的 s 成分越多， p 轨道的能量和 σ 轨道的能量差别越大，将越有利于单线态结构。

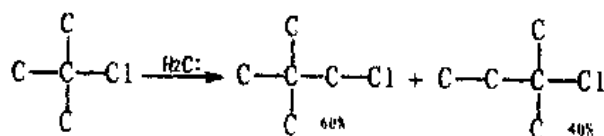
除了碳碳重键外，卡宾和碳氮、碳磷、偶氮等重键也能发生加成反应，生成三元杂环化合物。

4.4.3.2 插入反应

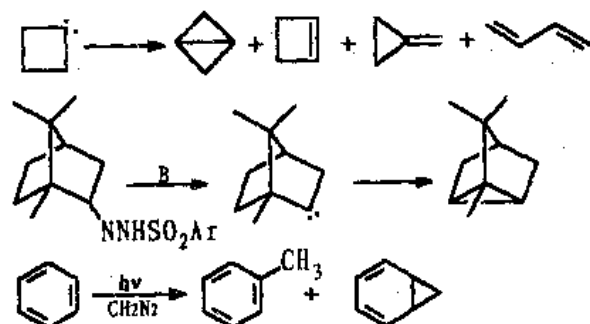
具有高度反应活性的卡宾可以插入 $\text{C}-\text{H}$ 键，反应时单线态卡宾是协同过程，选择性较差，叁线态卡宾是一个双自由基过程，选择性较强。



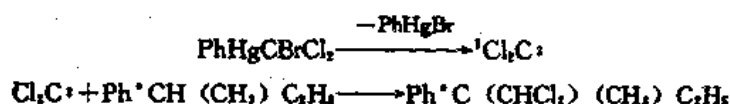
除 $\text{C}-\text{H}$ 键外，卡宾也可插入 $\text{C}-\text{X}$ 键或 $\text{C}-\text{O}$ 键且速度往往更快。但很少会插入 $\text{C}-\text{C}$ 键。



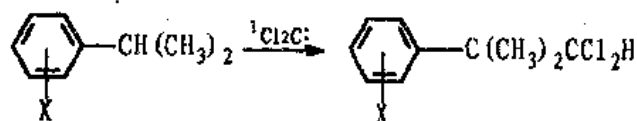
分子内常比分子间插入易于发生，一般能发生分子内插入反应，就不发生分子间反应，这一反应可以用来得到不少有一定张力的环状化合物。分子内插入有一定选择性，各种 C—H 键和卡宾中心的距离起着一定作用。在各种反应的可能性受到几何因素而限制的情况下，卡宾的插入反应在合成上是有意义的⁽¹¹⁸⁾⁽¹¹⁹⁾⁽¹²⁰⁾。



从卡宾对不对称碳上的 C—H 键的插入结果看，一般叁线态卡宾生成消旋化产物，单线态则有可能得到构型保留产物，这与反应条件有一定关系。用汞化物为前体而产生的单线态二氯卡宾与光学活性的 2-苯基丁烷反应，得到构型保留的产物。

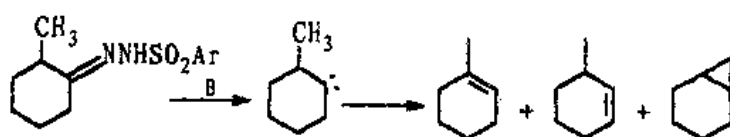


同法产生的二氯卡宾与取代异丙苯的插入反应中可以得到该反应的 Hammett 常数 ρ 值为 -1.19，这表明 $\text{:Cl}_2\text{C:}$ 是具有亲电性的。过渡态中有相当程度的 C—H 键断裂，同时被插入的碳氢键碳上带有部分正电荷，单线态卡宾是通过空的 p 轨道起反应的，因此具有亲电性。

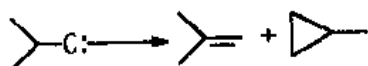


4.4.3.3 重排反应

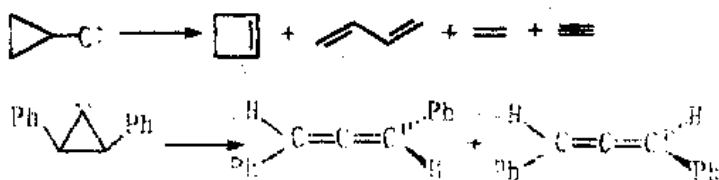
卡宾的重排反应与其它活性中间体的重排不同，单线态卡宾可通过重排直接形成稳定的分子。最常见是氢迁移成烯，重排反应的结果排除了许多分子间的反应并且与分子内的插入反应发生竞争⁽¹²¹⁾⁽¹²²⁾。



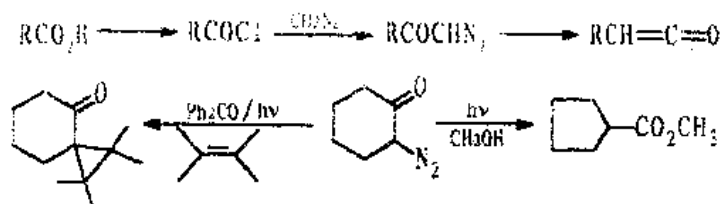
卡宾发生1,2-重排后生成稳定的烯烃。相邻基团迁移能力次序与碳正离子不同，氢>芳基>烷基。



上述反应中的两个产物均可视为分子内插入反应结果，环状卡宾随环大小和实验条件不同能进行更为复杂的重排⁽¹²³⁾。

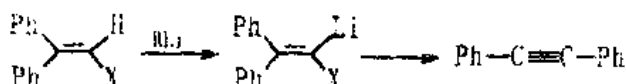


重氮酮转变成乙烯酮的 Wolff 重排反应既有协同脱氮过程也有经过卡宾中间体的重排过程⁽¹²⁴⁾。



后面的反应显示出，叁线态卡宾更易于发生分子间环加成反应而无重排产物生成。

二芳基乙烯基卤代物在碱的作用下可重排生成二芳基乙炔。



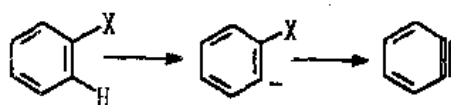
除了上面这些常见的反应类型外，卡宾还可以与中性分子（如溶剂）作用，也可与负离子反应。它的二聚反应很难发生，特别在溶液中，因为活性大，卡宾的浓度又小，在两分子卡宾相遇共聚以前已经发生了分子内反应或与其它作用物分子反应而消耗掉了。

4.4.4 苯炔⁽¹²⁵⁾

具有碳—碳叁键的苯环结构的化合物是苯炔。在苯炔分子的叁键中一个是 σ 键，一个是参与苯环共轭体系的 π 键，另一个是两个 sp^2 杂化轨道借侧面重叠形成的 π -键，这一个 π 分子轨道垂直于苯环上原有的大 π 分子轨道，与苯环处在同一平面内，它们不与苯环的共轭 π 键重叠，因此对苯环的 π 共轭键无干扰，由于这两个 sp^2 轨道的重叠远远弱于苯环上的六个 p 电子之间的重叠，因此苯炔的这个键很弱极易断裂而显示出很强的化学活性。理论计算得出苯炔“叁键”的键长1.290 Å，比正常的芳核键长短，故设想它由相邻的 sp^2 重叠是较合理的。

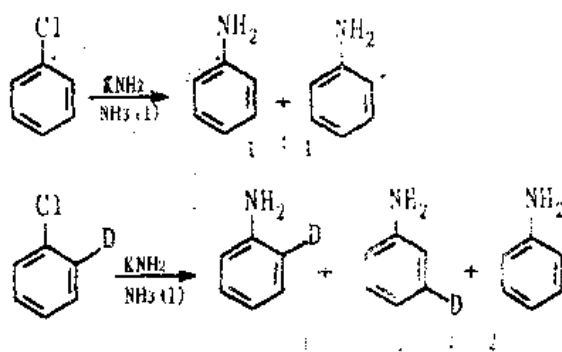


可以通过不少反应途径来制得苯炔，常见的是通过脱掉芳核上相邻电负性和电正性的基团来产生⁽¹²⁵⁾。

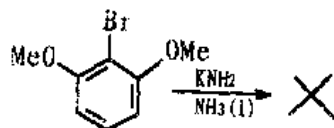


上述这一脱相邻卤化氢的反应中，卤原子诱导相邻质子离去的效应强弱次序为 $F > Cl > Br > I$ ，而离去基的容易程度是 $I > Br > Cl > F$ ，在非质子性溶剂中与有机碱金属作用，氢的酸性强弱起关键作用。反应结果表明，总的效应显示出在液氨中用氨基钾为碱时，溴苯的反应最快，氯苯最慢，但差别不是很大。经协同消除的机理也有其可能。

在标记的¹⁴C-氯苯用强碱处理时，可以看出反应结果不仅有正常位置的亲核取代产物，还有邻位取代的异构产物存在⁽¹²⁷⁾⁽¹²⁸⁾。



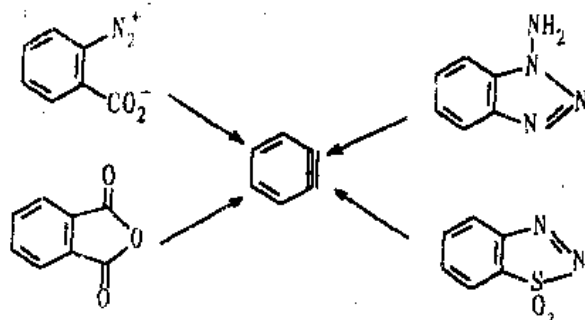
当卤代芳烃的两个邻位基团均被取代时则无取代产物生成。



两个相邻基团均被同位素氘取代时，反应速度明显变慢。质子在决速步骤除去，同位素效应为 $k_H/k_D = 5 \sim 6$ 。这些实验事实都说明了反应中产生了苯炔中间体。

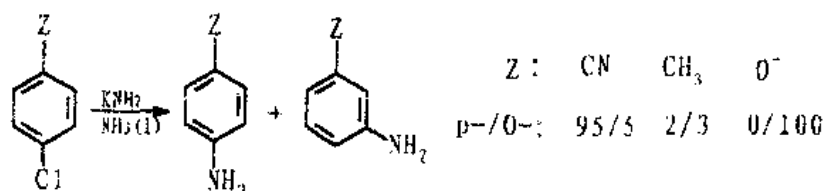
邻二卤代物通过有机锂或有机镁化合物也极易生成苯炔。这类反应中氟化合物较为活泼，如邻氟溴苯生成邻氟溴化苯基镁，温度超过零度就发生消除生成苯炔，这是由于氟的电负性诱导使相邻金属—碳键削弱而有利于形成苯炔，而间位的氟代溴苯是可以生成较稳定的格氏试剂的。

2-羧基重氮苯和其它两性离子盐及环状化合物也易热解生成苯炔。

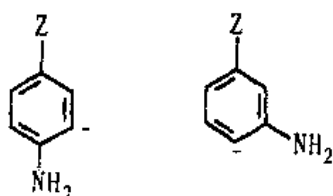


脂肪族的开链炔烃化合物成为环状时显然会产生一定的张力，如果环相当大，则尚可分离制得，小于环壬炔的环状炔烃将有较大的张力，最小的环辛炔已分离制得，发现它是极易聚合的。因此六元环的苯炔活性是非常大的。

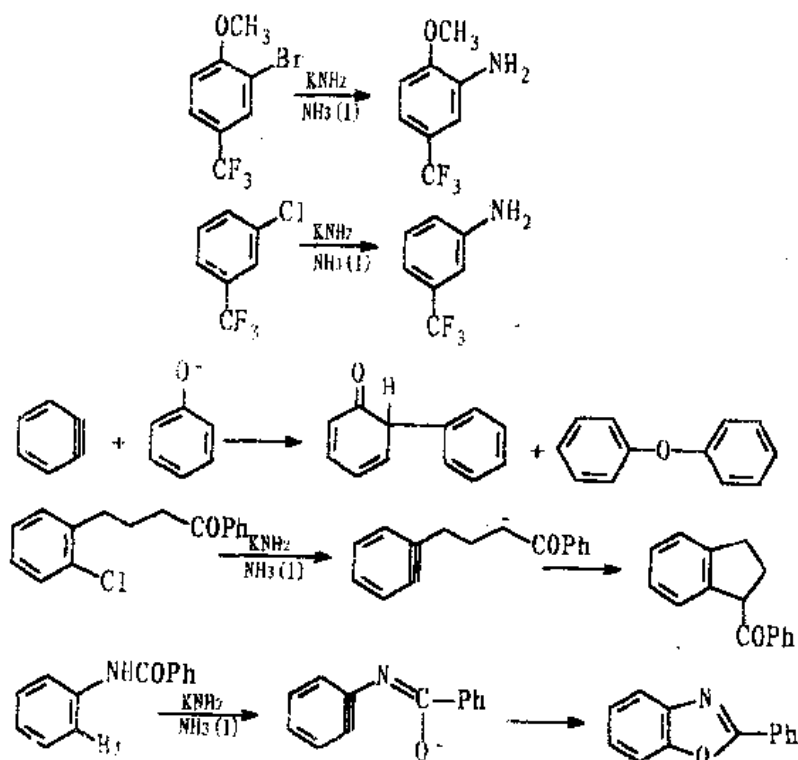
苯炔的反应总是涉及到对“叁键”的加成，从而在产物中恢复芳香结构。氨基、卤离子、氰基、烷（芳）基负离子等均易对芳炔发生亲核加成。如果苯炔上已有取代基，同样产生定位效应。下列反应中不同的取代基 Z 给出不同比例的对位和间位氨基取代产物^[129]。



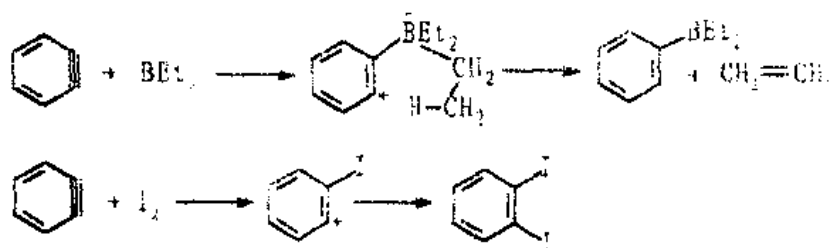
可以看出，氨基进入的位置受到取代基诱导效应的影响，由于取代基的诱导作用，氨基进入后将以所产生的负电荷处在能量上最有利位置的异构体为主，这里基团的共轭效应影响较小，因产生的负电荷所处的 sp^2 轨道并不能和芳环的大 π 轨道重叠。



从中间体结构分析，当 Z 是吸电子基团时，氨基进入对位，在间位产生负电荷与 Z 的键连距离要比另一种形式短，这是有利于能量降低的。当 Z 是推电子基团时，则氨基进入间位更为有利，此时在距离 Z 基团更远的对位产生负电荷。

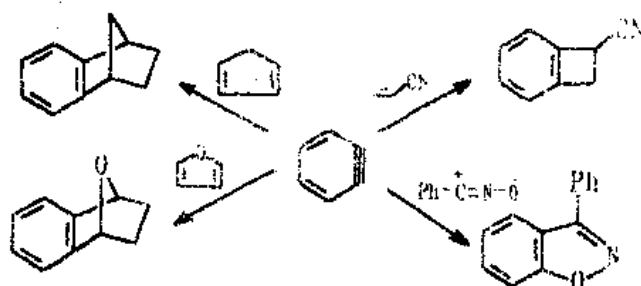


苯炔也能和亲电试剂发生加成反应。

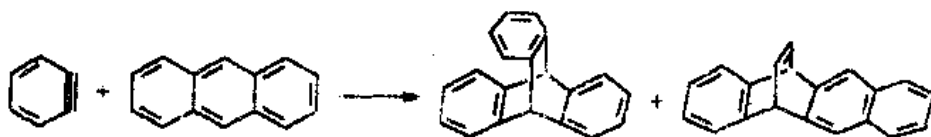


除了加成反应外，苯炔还能自身发生二聚、三聚等反应，生成联苯撑和苯并[9,10]菲，但三聚产物并不是经由二聚产物而来，因为若将取代联苯撑加入到反应混合物中时，它并不结合到三聚的苯并[9,10]菲中。

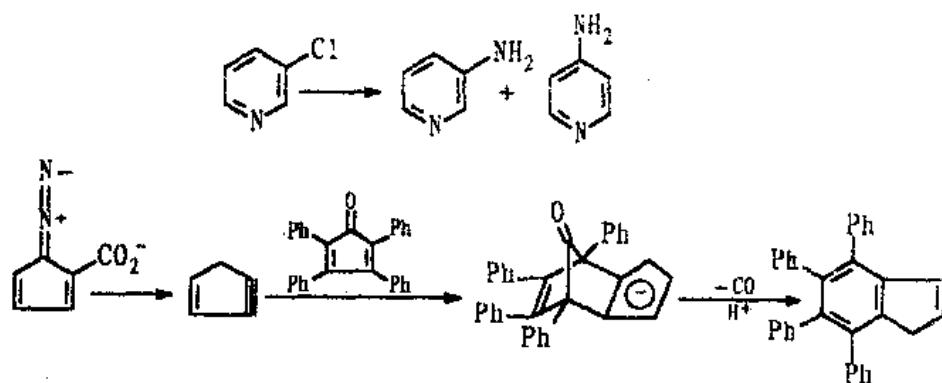
苯炔与烯烃的加成是苯炔十分突出的反应，它表现出是一个很强的亲双烯体，能与许多二烯物发生 Diels-Alder 加成反应⁽¹³⁰⁾，与有张力的或带吸电子基团的烯烃发生环加成反应。1,3-偶极化合物与苯炔加成也是一种合成杂环化合物的有用方法之一。



苯炔与萘反应形成色烯及其异构体是鉴定苯炔存在的一个标准反应⁽¹³¹⁾。



杂环和非苯芳香物也可以生成苯炔类似物。



参 考 文 献

[1] a) 穆光照. 有机活性中间体. 北京: 科学出版社, 1988

- b) 高鸿宾. 有机活性中间体. 北京: 高等教育出版社, 1987
- c) 洪琳. 有机反应活性中间体. 北京: 高等教育出版社, 1990
- [2] a) Traynham J G. *J Chem Educ.* 1989, 66: 451
- b) Kramer G M. *Adv Phys Org Chem.* 1975, 11: 177
- c) Saunders M, Jimenez—Vazquez H A. *Chem Rev.* 1991, 91: 375
- [3] Schleyer P von R, Fort Jr R C, Watts W E, Comisarow M B, Olah G A. *J Amer Chem Soc.* 1964, 86: 4195
- [4] a) Creary X. *Chem Rev.* 1991, 91: 8
- b) 王宗睦, 刘福安. *化学通报.* 1983, 11: 60
- c) 林振散. *化学通报.* 1983, 7: 46
- d) Shubin V G. *Top Curr Chem.* 1984, 116/117: 267
- [5] a) Schleyer P von R, Dine van G W. *J Amer Chem Soc.* 1966, 88: 2321
- b) Weigert F J, Roberts J D. *ibid.* 1967, 89: 5962
- [6] Deno N C, Richey Jr H G, Friedman N, Hodge J D, Houser J J, Pittman Jr C U. *J Amer Chem Soc.* 1963, 85: 2991
- [7] 曹展忠, 谭树荣. *大学化学.* 1991, 5: 37
- [8] a) Brown H C, Fletcher R S. *J Amer Chem Soc.* 1949, 71: 1845
- b) Peters E N, Brown H C. *ibid.* 1975, 97: 2892
- [9] Fry J L, Engler E M, Schleyer P von R. *J Amer Chem Soc.* 1972, 94: 4628
- [10] Brown H C, Ravindranathan M, Peters E N, Rao C G, Rho M M. *J Amer Chem Soc.* 1977, 99: 5373
- [11] a) Barkhash V A. *Top Curr Chem.* 1984, 116/117: 1
- b) 张滂. *有机化学.* 1982, 241
- c) Grob C A. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1982, 21: 87
- [12] Hogeveen H, Kruchten van E M J A. *Top Curr Chem.* 1979, 80: 89
- [13] a) Winstein S, Trifan D. *J Amer Chem Soc.* 1952, 74: 1147, 1154
- b) Grob C A. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1982, 21: 87
- [14] a) Dewar M J S, Olah G A, Prakash G K S. *Acc Chem Res.* 1985, 18: 292
- b) Kirmse W. *ibid.* 1986, 19: 36
- c) Brown H C. *ibid.* 1986, 19: 34
- [15] Brown H C, Chloupek F G, Rei M—H. *J Amer Chem Soc.* 1964, 86: 1248
- [16] Winstein S, Shatavsky M. *J Amer Chem Soc.* 1956, 78: 592
- [17] Brown H C, Takeuchi K, Ravindranathan M. *J Amer Chem Soc.* 1977, 99: 2684
- [18] Brown H C, Ravindranathan M. *J Amer Chem Soc.* 1978, 100: 1865
- [19] a) Saunders M, Schleyer P von R, Olah G A. *J Amer Chem Soc.* 1964, 86: 5680
- b) Coates R M, Fretz E R. *ibid.* 1977, 99: 297
- c) Olah G A. *Acc Chem Res.* 1976, 9: 41
- [20] Olah G A, Demember J R, Commeyras A, Bribes J L. *J Amer Chem Soc.* 1971, 93: 459

- [21] a) 张黼. 有机化学选论 (第二辑). 北京: 高等教育出版社, 1987, 23
b) Capon B. *Q Rev Chem Soc.* 1964, 18: 45
c) 杜宝山, 岑仁旺. 化学通报. 1983, 3: 43
- [22] Winstein S, Lucas H J. *J Amer Chem Soc.* 1939, 61: 1576
- [23] Harris J M. *Prog Phys Org Chem.* 1974, 11: 89
- [24] a) Heine H W, Miller A D, Barton W H, Greiner R W. *J Amer Chem Soc.* 1953, 75: 4778
b) Richardson W H, Golino C M, Wachs R H, Yelvington M B. *J Org Chem.* 1971, 36: 943
- [25] Allred E L, Winstein S. *J Amer Chem Soc.* 1967, 89: 3991
- [26] Winstein S, Grunwald E, Buckles R E, Hanson C. *J Amer Chem Soc.* 1948, 70: 816
- [27] Peterson P E. *Acc Chem Res.* 1971, 4: 407
- [28] Winstein S, Shatavsky M. *J Amer Chem Soc.* 1956, 78: 592
- [29] Hess Jr B A. *J Amer Chem Soc.* 1969, 91: 5657
- [30] Lawton R G. *J Amer Chem Soc.* 1961, 83: 2399
- [31] Goering H L, Closson W D. *J Amer Chem Soc.* 1961, 83: 3511
- [32] Cram D J. *J Amer Chem Soc.* 1952, 74: 2129
- [33] a) Brown H C, Morgan K J, Chloupek F. *J Amer Chem Soc.* 1965, 87: 2137
b) Koptying V A. *Top Curr Chem.* 1984, 122: 1
- [34] Ramsey B G, Cook Jr J A, Manner J A. *J Org Chem.* 1972, 37: 3310
- [35] Brown H C, Kim C J. *J Amer Chem Soc.* 1971, 93: 5765
- [36] Schadt F L, Lancelot C J, Schleyer P von R. *J Amer Chem Soc.* 1978, 100: 228
- [37] Olah G A. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1973, 12: 173
- [38] Yamataka H, Ande T, Nagase S, Hanamura M, Morokuma K. *J Org Chem.* 1984, 49: 631
- [39] Allen A D, Ambidge I C, Tidwell T T. *J Org Chem.* 1983, 48: 4527
- [40] Haywood-Farmer J. *Chem Rev.* 1974, 74: 315
- [41] a) Roberts D D. *J Org Chem.* 1965, 30: 23
b) Roberts D D, Snyder Jr R C. *ibid.* 1979, 44: 2860
c) Sarel S, Yovell J, Sarel-Imber M. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1968, 7: 577
- [42] a) Mazur R H, White W N, Semenov D A, Lee C C, Silver M S, Roberts J D. *J Amer Chem Soc.* 1959, 81: 4390
b) Peters E N, Brown H C. *ibid.* 1973, 95: 2397
- [43] Ahlberg P, Jonsall G, Engdahl C. *Adv Phys Org Chem.* V. 1983, 19: 223
- [44] Winstein S, Traylor T G. *J Amer Chem Soc.* 1956, 78: 2599
- [45] a) Letsinger R L. *J Amer Chem Soc.* 1950, 72: 4842
b) Ashby E C. *Acc Chem Res.* 1974, 7: 272
- [46] Peoples R R, Grutzner J B. *J Amer Chem Soc.* 1980, 102: 4709
- [47] a) Walborsky H M, Impasto F L, Young A E. *J Amer Chem Soc.* 1964, 86: 3283

- b) Walborsky H M, Turner L M. *ibid.* 1972, 94: 2273
- [48] a) Wong S M, Fisher H P, Cram D J. *J Amer Chem Soc.* 1971, 93: 2235
b) Chu K C, Cram D J. *ibid.* 1972, 94: 3521
- [49] a) Streitwieser Jr A. *Acc Chem Res.* 1984, 17: 353
b) 刘增勋. *化学通报.* 1984, 8: 1
- [50] Closs G L, Closs L E. *J Amer Chem Soc.* 1963, 85: 2022
- [51] Beak P, Reitz D B. *Chem Rev.* 1978, 78: 275
- [52] Morris D G. *Surv Prog Chem.* 1983, 10: 189
- [53] Applequist D E, O'Brien D H. *J Amer Chem Soc.* 1963, 85: 743
- [54] Dessy R E, Kitching W, Psarras T, Salinger R, Chen A, Chivers T. *J Amer Chem Soc.* 1966, 88: 460
- [55] a) Streitwieser Jr A, Boerth D W. *J Amer Chem Soc.* 1978, 100: 755
b) Jones J R. *Surv Prog Chem.* 1973, 6: 83
- [56] Taullec J. *Adv Phys Org Chem.* 1982, 18: 1
- [57] 刘铸晋, 荣国斌. *化学学报.* 1987, 45: 598
- [58] a) Hart H. *Chem Rev.* 1979, 79: 515
b) Hart H, Sasaoka M. *J Chem Educ.* 1980, 57: 685
- [59] a) Harris T M, Harris C M. *Org React.* 1969, 17: 155
b) Jackman L M, Lange B C. *Tetrahedron.* 1977, 33: 2737
c) Kaiser E M, Petty J D, Knutson P L A. *Synthesis.* 1977, 509
- [60] Kornblum N, Seltzer R, Haberfield P. *J Amer Chem Soc.* 1963, 85: 1148
- [61] a) Huckin S N, Weiler L. *J Amer Chem Soc.* 1974, 96: 1082
b) Thompson C M, Green D L C. *Tetrahedron.* 1991, 47: 4223
- [62] a) Hogen-Esch T E. *Adv Phys Org Chem.* 1977, 15: 154
b) 张黯. *有机化学选论 (第二辑).* 北京: 高等教育出版社, 1987, 2
- [63] Chan L L, Smid J. *J Amer Chem Soc.* 1967, 89: 4547
- [64] Young W G, Winstein S, Goering H L. *J Amer Chem Soc.* 1951, 73: 1958
- [65] Goering H L, Pombo M M. *J Amer Chem Soc.* 1960, 82: 2515
- [66] Winstein S, Klinedinst Jr P E, Robinson G C. *J Amer Chem Soc.* 1961, 83: 885
- [67] Cambillau C, Sarthou P, Bram G. *Tetrahedron Lett.* 1976, 281
- [68] a) Ashby E C. *Q Rev Chem Soc.* 1967, 21: 259
b) Ashby E C, Laemmle J, Neumann H M. *Acc Chem Res.* 1974, 7: 272
c) Rogers H R, Hill C L, Fujiwara Y, Rogers R J, Mitchell H L, Whitesides G M. *J Amer Chem Soc.* 1980, 102: 215
- [69] a) Huang R L, Goh S H, Ong S H. *自由基化学.* 穆光照, 甘立雅, 陈敏为译. 上海: 上海科学技术出版社, 1983
b) 穆光照. *自由基反应.* 北京: 高等教育出版社, 1985
c) Walling C. *J Chem Educ.* 1986, 63: 99
- [70] Ruchardt C. *Top Curr Chem.* 1980, 88: 1

- [71] Lorand J P, Chodroff S D, Wallace R W. *J Amer Chem Soc.* 1968, 90: 5266
- [72] Greene F D, Lowry N N. *J Org Chem.* 1967, 32: 875
- [73] Greene F D, Savitz M L, Osterholtz F D, Lau H H, Smith W N, Zanet P M.
J Org Chem. 1963, 28: 55
- [74] Uri N. *Chem Rev.* 1952, 52: 375
- [75] a) Viehe H G, Janousek Z, Merenyi R. *Acc Chem Res.* 1985, 18: 148
b) 程津培, 赵永昱, 袁跃锋. *化学通报.* 1993, 6: 18
- [76] Laakamp H, Nauta W A, Macleau C. *Tetrahedron Lett.* 1968, 249
- [77] Rozantsev E G, Sholle V D. *Synthesis.* 1971, 190: 401
- [78] a) Griller D, Wayner D D M. *Pure Appl Chem.* 1989, 61: 717
b) Ramaiah M. *Tetrahedron.* 1987, 43: 3541
c) Boche G. *Top Curr Chem.* 1988, 146: 1
d) Porter N A, Giese B, Curran D P. *Acc Chem Res.* 1991, 24: 296
- [79] Rickatson W, Stevens T S. *J Chem Soc.* 1963, 3960
- [80] Nesmeyanov A N, Freidlina R Kh, Kost V N, Khovlina M Ya. *Tetrahedron.* 1961, 16: 94
- [81] Slauch L H. *J Amer Chem Soc.* 1965, 87: 1522
- [82] Lewis S N, Miller J J, Winstein S. *J Org Chem.* 1972, 37: 1478
- [83] Friedlina R Kh, Terent'ev A B. *Acc Chem Res.* 1977, 10: 9
- [84] Ruchardt C, Trautwein H. *Chem Ber.* 1965, 98: 2478
- [85] Winstein S, Heck R, Laporte S, Baird R. *Experientia.* 1956, 12: 138
- [86] Giese B, Zehnder M, Roth M, Zeitz H-G. *J Amer Chem Soc.* 1990, 112: 6741
- [87] Knivila H G. *Acc Chem Res.* 1968, 1: 299
- [88] Traynham J G, Couvillon T M. *J Amer Chem Soc.* 1967, 89: 3205
- [89] a) Brun P, Waegell B. *Tetrahedron.* 1976, 32: 517
b) Barton D H R. *Pure Appl Chem.* 1967, 15: 1
- [90] Betts J. *Q Rev Chem Soc.* 1971, 25: 265
- [91] a) Baldwin J E, Lusch M J. *Tetrahedron.* 1982, 38: 2939
b) 王宗睦. *化学通报.* 1987, 12: 45
c) 田来进, 傅芳信. *化学通报.* 1993, 10: 28
d) Curran D P, Rakiewicz D M. *Tetrahedron.* 1985, 41: 3943
e) RajanBabu T V. *Acc Chem Res.* 1991, 24: 139
- [92] a) Monroe M, Abrams K. *J Chem Educ.* 1985, 62: 467
b) Giese B. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1983, 22: 753
- [93] Lyon R K, Levy D H. *J Amer Chem Soc.* 1961, 83: 4290
- [94] Taylor J W, Martin J C. *J Amer Chem Soc.* 1966, 88: 3650
- [95] Wang C H, Cohen S G. *J Amer Chem Soc.* 1957, 79: 1924
- [96] Pryor W A, Smith K. *J Amer Chem Soc.* 1970, 92: 5403
- [97] Barelett P D, McBride J M. *Pure Appl Chem.* 1967, 15: 89

- [98] a) 徐广智. *csr 波谱基本原理*. 北京: 科学出版社, 1978
b) Bunce N J. *J Chem Educ.* 1987, 64: 907
- [99] a) 张自义, 魏陆林. *有机化学*. 1988, 300
b) 崔凯荣, 张长见. *化学通报*. 1986, 2: 29
c) 张建中, 赵保路, 张清刚. *自旋标记 csr 波谱的基本理论和应用*. 北京: 科学出版社, 1987
- [100] Janzen E J. *Acc Chem Res.* 1971, 4: 31
- [101] a) Bethell D, Brinkman M R. *Adv Phys Org Chem.* 1973, 10: 53
b) Wan J K S, Elliot A J. *Acc Chem Res.* 1977, 10: 161
c) 陈邦钦. *化学通报*. 1980, 12: 25
d) 乌力吉木仁. *ibid.* 1994, 5: 20
- [102] Harrison J F. *Acc Chem Res.* 1974, 7: 378
- [103] a) Bethell D. *Adv Phys Org Chem.* 1969, 7: 153
b) 许临晓, 于同隐, 陶凤岗, 吴世晖. *中国科学 B*. 1988, 2
- [104] a) Padwa A, Krumpe K E. *Tetrahedron.* 1992, 48: 5385
b) Kobrich G. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1967, 6: 41
- [105] Simmons H E, Cairns T L, Vladuchick S A, Hoiness C M. *Org React.* 1973, 20: 1
- [106] Closs G L, Moss R A. *J Amer Chem Soc.* 1964, 86: 4042
- [107] a) Paquette L A, Wilson S E, Henzel R P, Allen Jr G R. *J Amer Chem Soc.* 1972, 94: 7761
b) 陶凤岗, 许临晓, 徐积功. *科学通报*. 1984, 2: 91
- [108] Forrester A R, Sadd J S. *J Chem Soc. Perkin Trans. I.* 1982, 1273
- [109] Doering W von E, Prinzbach H. *Tetrahedron.* 1959, 6: 24
- [110] Seyferth D, Cheng Y M. *J Amer Chem Soc.* 1973, 95: 6763
- [111] Woodworth R C, Skell P S. *J Amer Chem Soc.* 1956, 78: 4496, 1958, 81: 3383
- [112] Jones Jr M, Rittig K R. *J Amer Chem Soc.* 1965, 87: 4015
- [113] Christensen L W, Waali E E, Jones W M. *J Amer Chem Soc.* 1972, 94: 2118
- [114] a) MOss R A. *Acc Chem Res.* 1989, 22: 15
- [115] Doering W von E, Coburn Jr J E. *Tetrahedron Lett.* 1965, 991
- [116] Rothgery E F, Holt I J, Mcgee Jr H A. *J Amer Chem Soc.* 1975, 97: 4971
- [117] Doering W von E, Knox L H. *J Amer Chem Soc.* 1953, 75: 297
- [118] Friedman L, Schechter H. *J Amer Chem Soc.* 1960, 82: 1002
- [119] Schapiro R H, Duncan J H, Clopton J C. *J Amer Chem Soc.* 1967, 89: 1442
- [120] Russell G A, Hendry D G. *J Org Chem.* 1963, 28: 1933
- [121] Wilt J W, Wagner W J. *J Org Chem.* 1964, 29: 2788

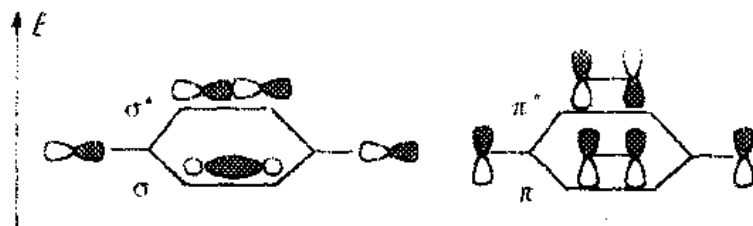
- [122] Philip H, Keating J. *Tetrahedron Lett.* 1961, 523
- [123] Smith J A, Shechter H, Bayless J, Friedman L. *J Amer Chem Soc.* 1965, 87: 659
- [124] a) Fenwick J, Frater G, Ogi K, Strasz O P. *J Amer Chem Soc.* 1973, 95: 124
b) Meier H, Zeller K—P. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1975, 14: 32
- [125] a) Kauffmann T. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1965, 4: 543
b) Fields E K, Meyerson S. *Adv Phys Org Chem.* 1968, 6: 1
- [126] Bunnett J F, Kearley Jr F J. *J Org Chem.* 1971, 36: 184
- [127] Bottini A T, Roberts J D. *J Amer Chem Soc.* 1957, 79: 1458
- [128] Roberts J D, Semenov D A, Vaughan C W, Carlsmith L A. *J Amer Chem Soc.* 1956, 78: 611
- [129] Caubere P, Lalloz L. *Bull Soc Chim Fr.* 1974, 1996
- [130] a) Ford W T, Radue R, Walker J A. *Chem Commun.* 1970, 966
b) Bowne A T, Christopher T A, Levin R H. *Tetrahedron Lett.* 1976, 4111
- [131] Klandermann B H. *J Amer Chem Soc.* 1965, 87: 4649
- [132] a) Kauffmann T, Wirthwein R. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1971, 10: 20
b) Martin T C, Bloch D R. *J Amer Chem Soc.* 1971, 93: 451

5. 周环反应

一个化学反应从历程来看,有的是一步完成的,有的是多步完成的。反应过程中新键的生成和旧键的断裂同时发生,反应只经过一个过渡态而没有离子或自由基等中间体过程的基元反应称为协同反应。亲核取代反应中的 S_N2 , 亲核试剂和碳原子间新键的形成和离去基团与旧键之间的裂解是同时形成的,消除反应的 $E2$ 机理中,进攻试剂夺取 β -H, 离去基团带着一对电子离去的同时在两个碳原子间也生成了双键。一些电环化反应, 环加成反应, σ -迁移反应等也是协同反应的一种,但这些反应的一个共同点是反应经过一个环状过渡态而进行的,故称之为周环反应⁽¹⁾。因此周环反应是协同反应中的一种,而协同反应不一定是周环反应,二者不可混淆。

5.1 分子轨道和对称元素

两个原子轨道线性组合形成两个分子轨道,电子不再定域于个别原子而是运动于整个分子,在这两个新的分子轨道中,当两个原子轨道以相同的位相作用发生加合而互相重叠时,这样形成的分子轨道中电子密度在两个原子间增高,形成稳定的化学键,轨道的能量要比原来的原子轨道的能量低,称之为成键轨道。如果两个原子轨道以相反的位相重叠,此时在这两个原子轨道之间产生排斥作用,电子在绝大部分时间中处于离核较远的空间而在两原子间形成一个电子密度为零的节面,这样就难以形成稳定的化学键,所形成的分子轨道的能量要比原来原子轨道的能量高,这样的分子轨道称之为反键轨道。如两个 p_z 轨道轴向重叠可分别组成成键 σ 和反键 σ^* 轨道,两个 p_z 轨道横向重叠则分别生成成键 π 和反键 π^* 轨道。



电子在原子中的行为难以确切表述,我们可以用几率分布的办法加以解决,描述电子密度的分布或轨道的数学与描述波的体系相似,所得到的电子密度分布看起来和三维驻波一样也有节点⁽²⁾。每当几率分布通过一个节点时电子波改变符号,符号在这里的涵义是指瓣函数的位相正负而与电荷无关,它们只是数学符号,但提供我们可靠的信息指出轨道是怎样结合的。

化学键的有效生成需要满足三个基本原则,即① 能量近似原则,它指出当参与成键的原子轨道的能量相差很大时,不能生成有效的化学键,而要形成有效的化学键则要求原子

轨道的能量越相近越好；② 最大重叠原则，它指出当两个原子的核间距离在一定距离时，它们的重叠程度最好，这时形成的化学键最牢固；③ 对称性原则，它指出只有对称性相同的原子轨道才能组成分子轨道。三条原则中，对称性原则是最关键的，决定两个原子轨道能否结合成为分子轨道。而前两条原则则是化学键结合的效率问题。

前面我们已经看到，原子轨道和分子轨道除了用数学上的波函数表示外，也可以用形象化的几何图形来表示，这种图形能够把轨道特性之中最重要的对称性很明显地表现出来。对 π 和 σ 分子轨道而言，它们都有三种对称元素（图 5-1）。第一个对称元素是镜面 m_1 ，它是垂直并平分键的一个平面， σ 和 π 成键轨道对 m_1 是对称的，可用 S 表示，而 σ^* 和 π^* 反键轨道对 m_1 是反对称的，用 A 表示。第二个对称元素是镜面 m_2 ，它是穿过并平分键的一个平面， σ 和 σ^* 是对称的， π 和 π^* 对 m_2 是反对称的。第三个对称元素是通过 m_1 和 m_2 两平面交线的二重旋转轴 C_2 ， σ 和 π^* 对 C_2 是对称的，而 σ^* 和 π 对它言是反对称的。

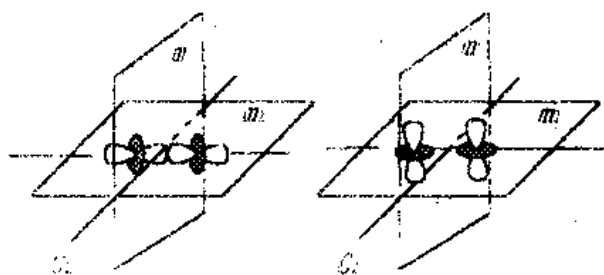


图 5-1 σ 和 π 键的三个对称元素

分子的结构、性质与对称性密切相关⁽³⁾，在周环反应的整个过程中，对称元素始终起着支配作用。同面和异面的概念也常见于分子轨道的性质描述，这是相应于顺式/反式而提出的。对 σ 而言，反应在中间瓣或两侧瓣反应是同面的 (σ_s)，反应在中间一瓣和另一侧瓣间发生是异面的 (σ_a)；对 π 键而言，反应在同侧的是同面 (π_s)，反应在两侧发生是异面 (π_a)，对单一 p 轨道而言，反应在同侧发生称为 ω -同面 (ω_s)，反应在两侧发生称为 ω -异面 (ω_a)。

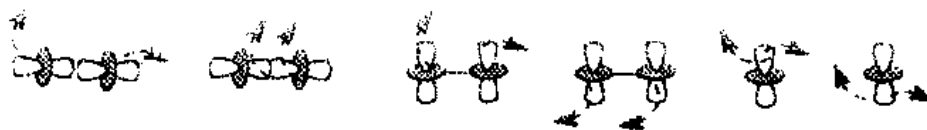


图 5-2 同面的 σ 、 π 和 ω 过程

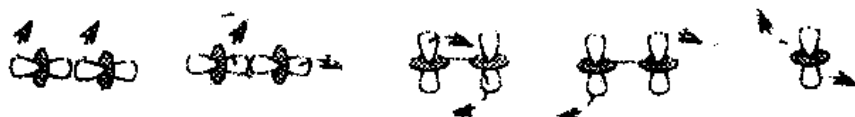
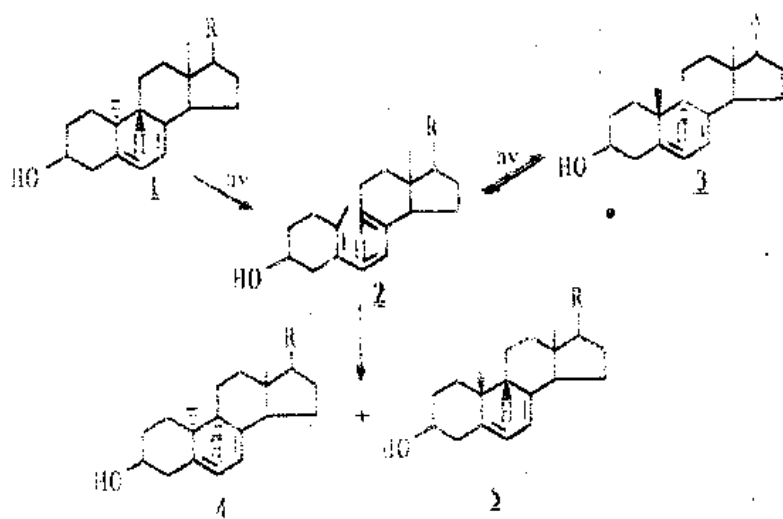


图 5-3 异面的 σ 、 π 和 ω 过程

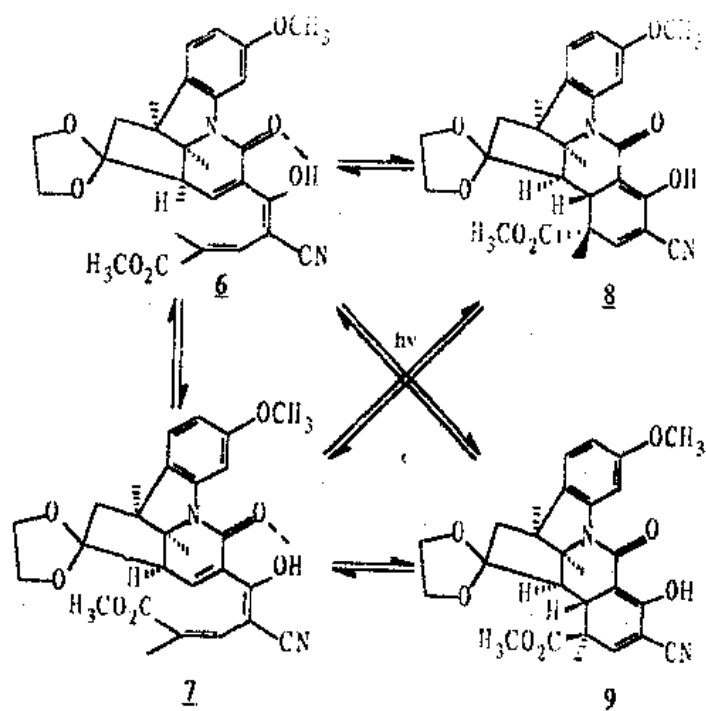
5.2 电环化反应

人们早就知道有一些被称为无机制的反应，它们对酸碱催化或溶剂效应几乎影响，虽

然可以了解它们的电子转移结果,但难以确切解释过程和机制。1961年,人们在研究维生素D化学中发现光甾醇经光化学开环生成预钙化甾醇 2 ,后者在光作用下能可逆地转化为麦角甾醇 3 ,而 2 在加热时关环生成焦钙化甾醇 4 和异焦钙化甾醇 5 。对己三烯这类共轭三烯在加热和光反应过程中关环得到的不同立体化学结果,已有人提出可能和分子轨道的对称性有关,但未进一步研究下去发展成系统的理论,故未能引起人们更多更深的注意。



Woodward 在研究维生素 B_{12} 的合成过程中,也观察到类似的现象, 6 加热时关环生成 8 和 9 的混合物,后两者的区别仅在于 CH_3 和 CO_2CH_3 的空间地位不同,进一步研究发现 6 受热时只发生定向立体关环生成 8 , 9 并非由 6 直接而来,是 6 异构化为 7 后再发生定向立体关环,它们之间通过热或光的相互转化过程也得到了较仔细的观察。Woodward 认识到这里的反应受到分子轨道对称性的控制,他与量子化学家 Hoffmann 合作,在总结了许多类似反应的规律后提出了分子轨道对称守恒的基本思想^[40]。

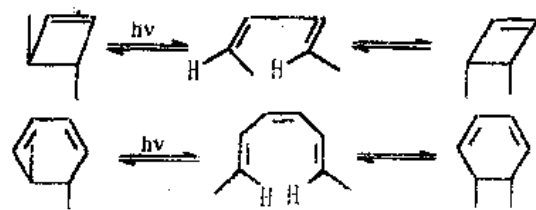


分子轨道对称守恒原理指出,当反应物和产物的分子轨道对称性一致时,反应就容易发生,称为对称性允许的反应,当对称性不一致时,反应就难以发生,称为禁阻的反应。有两种方法,即前线轨道理论和分子轨道能级相关图可应用于分子轨道对称守恒的分析。

线性共轭 π 体系两端点间发生分子内反应生成环状分子或其逆过程反应称为电环化反应,像前面两个例子中所看到的,这类反应中表现出来的立体专一性是特别令人感兴趣的。

(Z, E)-2, 4-己二烯在加热条件下生成顺-3, 4-二甲基环丁烯, 在光化学条件下反应则生成反式异构体产物^[5]。

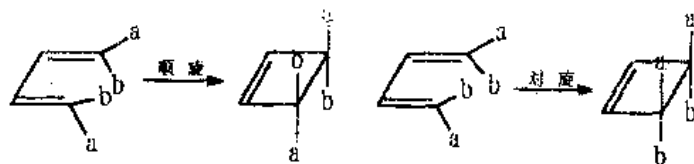
(E, Z, E)-2, 4, 6-辛三烯在加热条件下生成顺-5, 6-二甲基-1, 3-环己二烯, 在光化学条件下反应则生成反式异构体产物^[6]。



许多类似的反应结果都显示出下列规律,根据成环反应时涉及到的电子数是 $4n$ 还是 $4n+2$,反应在热化学还是光化学条件下发生,能够决定它们的环合方式或其逆过程的开环方式是顺旋过程还是对旋过程,即它们的立体化学结果是一定的并且是可以预测的。

表 5-1 电环化反应的立体选择规则

π 电子数	反应条件	立体化学
$4n$	热反应	顺旋
	光反应	对旋
$4n+2$	热反应	对旋
	光反应	顺旋



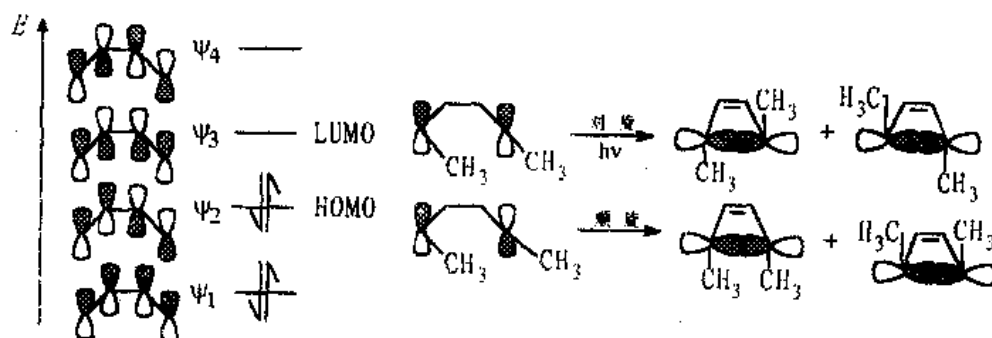
电环化反应的结果可以用分子轨道对称守恒原理来分析。以丁二烯的环化反应为例,我们先排出它的分子轨道,这是 4 个碳的线性共轭体系,即具有 4 个 π 分子轨道。除能级最低的 ψ_1 没有节点外,从 ψ_2 到 ψ_4 的节点数依次为 1, 2, 3, 各分子轨道的能量随节点数目的增加而升高,根据能量最低原理,四个 π 电子将填入 ψ_1 和 ψ_2 两个成键轨道, ψ_2 又称为最高已占轨道 (HOMO), 它表示占有电子的轨道中能级最高的那个轨道,而 ψ_3 在这里又称为最低未占轨道 (LUMO), 它表示在未占电子的轨道中能级最低的那个轨道。

在考虑丁二烯分子中 π 键内存在的三种对称元素中, m_2 对任何一个轨道都是反对称的,起不了分类作用,因此不考虑将它作为对称元素。在考虑反应物分子轨道的对称性时,

也只涉及新键形成和旧键断裂的那些分子轨道，碳原子骨架上的 σ 键在整个反应过程中基本无变化，故与它有关的分子轨道也不必考虑。对于丁二烯分子上的取代基，如在 (Z, E)-2, 4-己二烯上的两个甲基，它们基本上也未影响那些参与变化轨道的能级，因此也可不予考虑，这样我们要考虑的是在丁二烯分子中的 4 个涉及电子变化的大 π 键和在产物中新生成的两个 σ 键和两个 π 键四个分子轨道。一般有 n 个碳的共轭多烯就有 n 个 π 轨道，根据节点数依次增多，不必经过计算也可以画出共轭多烯的分子轨道及其对称性。但要注意的是，波函数对于存在的对称因素来说，不能既是对称的，又是反对称的，如假想的下面这个轨道就不可能是丁二烯的分子轨道之一。



下面我们画出 (Z, E)-2, 4-己二烯的 π 分子轨道并观察一下电环化后顺旋及对旋的反应结果。



我们知道，原子在反应中起关键作用的是能级最高的价电子。福井在 50 年代提出前线轨道和前线电子的概念⁽⁷⁾，前线轨道即指最高占有轨道 (HOMO) 和最低未占轨道 (LUMO)。他认为分子的 HOMO 对电子的束缚较为松弛，具有给电子性质也最易被激发到 LUMO 上去，而 LUMO 对电子有较强的亲和力，具电子受体性质，这两种分子轨道在化学反应中起着极为重要的作用，周环反应的立体选择规律取决于前线轨道对称性，这即是前线轨道理论 (FMO)。

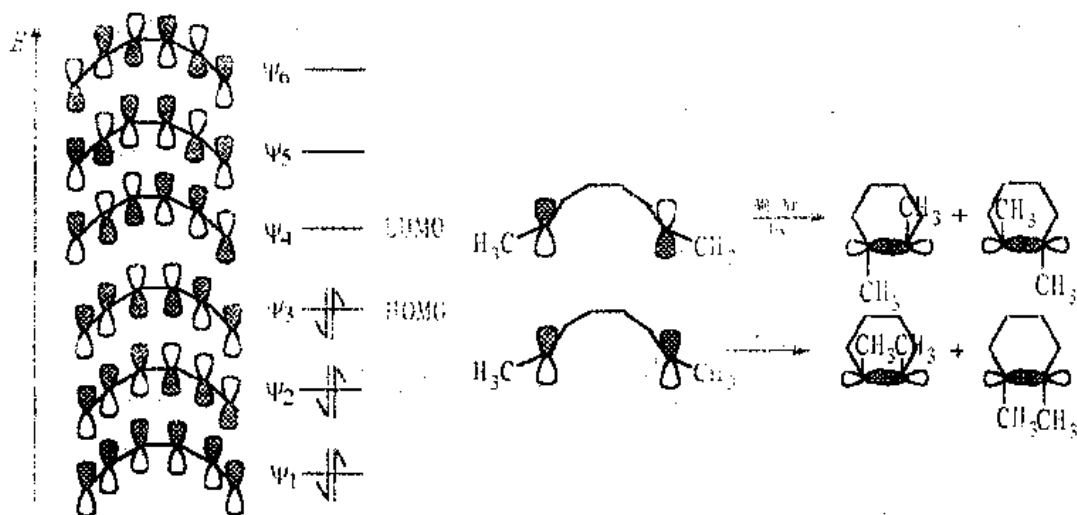
丁二烯中基态时的前线轨道是 ψ_2 ，即最高已占轨道，它在生成环丁烯过程中将在烯烃二端碳原子间生成 σ 键。在 (Z, E)-2, 4-己二烯中，C (2) 和 C (5) 上的 p 轨道逐渐变成 sp^3 轨道，重叠生成 σ 键。C (2)—C (3) 和 C (4)—C (5) 的旋转有两种可能的方式，一种是顺旋，即向同一个方向旋转，另一种是对旋，即分别向不同方向旋转。根据轨道对称性守恒原理，在协同反应中，从反应物到产物轨道的对称性保持不变，C (2) 和 C (5) 上的 p 轨道变为产物的 sp^3 轨道时， p 轨道位相为 (+) 的一瓣仍成为产物中 sp^3 轨道位相为 (+) 的一瓣。从图上可以看出，顺旋时，HOMO 上 C (2) 和 C (5) 上的 p 轨道和产物的 sp^3 轨道位相相同，+，+ 或 -，-，可以成键， p 轨道逐渐变成 sp^3 轨道，重叠程度逐渐增加，最后生成 σ 键， π 键也同时断裂，这是属于轨道对称性允许的反应。而对旋时，C (2) 上的 p 轨道或 sp^3 轨道将总是接近 C (5) 上的 p 或 sp^3 轨道中位相反的一瓣，对称性不

匹配,不能重叠成键,因此丁二烯的对旋是轨道对称性禁阻的途径。

在光照情况下,分子受到激发,基态 ψ_2 上的一个电子被激发到较高能量的一个分子轨道,即 ψ_3 。因此激发态时分子中的 HOMO 是 ψ_3 ,不再是 ψ_2 了,分子的电子组合由基态的 ψ_1^2, ψ_2^2 变为激发态的 $\psi_1^2, \psi_2^1, \psi_3^1$,此时成键的取向要根据 ψ_3 来决定,可以看出, ψ_3 两端 C(2)和 C(5)上的对称性和 ψ_2 相反,它们对旋时是可以成键的,是轨道对称性允许的,而顺旋时成了轨道对称性禁阻的,故而光化学反应的立体化学结果完全不同于热反应条件下得到的结果。

其它 π 电子数为 $4n$ 的共轭多烯烃的轨道对称性与丁二烯相似。因此,这是一条普遍规律:含 $4n$ 个 π 电子的共轭体系的电环化反应,热反应按顺旋方式进行,光反应按对旋方式进行。

2,4,6-辛三烯的分子轨道如图所示,在热反应时,最高已占轨道是 ψ_3 ,两端碳原子的相对对称性与丁二烯分子中 HOMO 上的对称性正好相反,因此,热反应条件下它以对旋方式进行的是轨道对称性允许的途径。在光反应条件下, HOMO 轨道是 ψ_4 ,两端碳原子的轨道在顺旋时才可以成键,是轨道对称性允许的途径。因此, (E, Z, E)-2,4,6-辛三烯在加热条件下生成顺-5,6-二甲基-1,3-环己二烯,在光照下生成反式异构体产物。



其它 π 电子数为 $4n+2$ 的共轭多烯烃的轨道对称性与辛三烯相似。因此,这也是一条普遍规律:含 $4n+2$ 个 π 电子的共轭体系的电环化反应,热反应按对旋方式进行,光反应按顺旋方式进行。

前线轨道理论 (FMO) 的优点显而易见,它直观简单,结论明确,也易被化学工作者所接受⁽³⁾。但我们知道,在实际反应中,大 π 体系的所有轨道都是一个整体,化学变化时显然所有 π 电子的能级和轨道都会受到影响,用 FMO 理论解释成环过程中键的旋转方式时,只考虑 HOMO,至于其它轨道在成环中的变化情况并未交代,因此考虑问题不够全面。

人们提出用轨道能级相关图 (见图 5-4, 5-5) 的方法可以理解电环化反应⁽³⁾。该方法考虑了所有参与反应的分子轨道并把注意力集中于反应物和产物的轨道对称性相关,建立了反应物分子和产物分子的轨道能级之间相互关系的转化图式,使论证简洁而逻辑严密。该方法认为在协同反应中反应物的轨道必须以对称性守恒的方式转化为产物的分子轨道。反

反应物和产物的分子轨道对称性必须由同一种对称元素分析，该对称元素且存在于整个反应过程之中，即在反应过程中分子轨道的对称性也是守恒的。如果反应物的成键分子轨道与产物的成键轨道相关，即具有同样的对称性，则这个电环化反应将是允许的；反之，若反应物的成键分子轨道与产物的反键分子轨道相关，则此反应在能量上是不利的，是禁阻的反应。

由上所述，由于反应物的分子轨道必须以对称性守恒的方式转化为产物的分子轨道。相关图中两者之间的连线方式只能是 SS 或 AA。相关时有两点需注意，一是 SS 或 AA 相连的分子轨道能量要尽可能相近，这是能量近似原则所要求的；另一点是相同对称性的连线不能相交，即两条 SS 或两条 AA 不能在相关图上交叉，因为从量子力学角度分析，在相交处附近由于它们对称性相同，能量又接近，轨道相互排斥作用很大而彼此分开，而 SS 和 AA 之间的相交，由于对称性不同，它们之间的波函数具正交性，轨道相互排斥能可以忽略不计，即相交是允许的。因此我们可以依次由下而上的将相同对称性的轨道彼此关连起来。

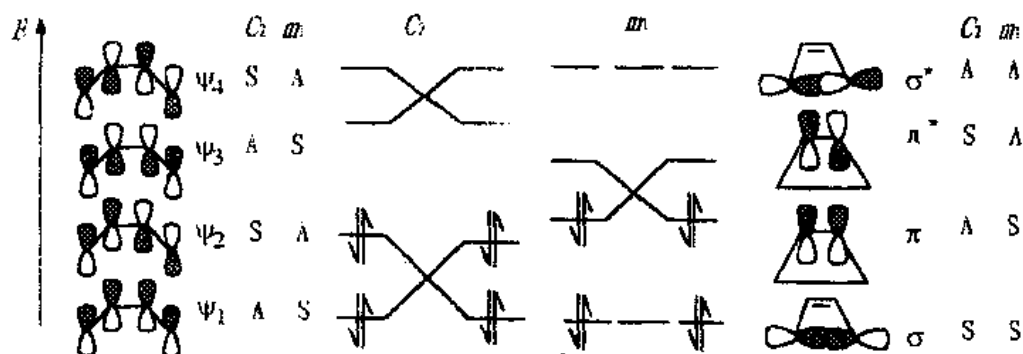


图 5-4 丁二烯分子环化反应的轨道能级相关图

在考虑了轨道的对称性之后，接着研究反应中哪根键断裂和哪个键形成并列出和这些键有关的分子轨道。仍以丁二烯分子为例，其闭环成环丁烯的反应过程中，丁二烯的两个 π 键断裂，在 C(2)和 C(3)间形成新的 π 键，C(1)和 C(4)间形成新的 σ 键。键的断裂和形成的有关轨道在丁二烯中是： $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \psi_4$ ，环丁烯中是 $\sigma, \pi, \pi^*, \sigma^*$ 。在进行顺旋的闭环过程中，只有 C_2 始终保持有效，当其两端碳原子的轨道旋转到某一角度形成过渡态时还具备有 C_2 的对称性，而此时对对称元素 m_1 ，不再具有对称性， m_1 既不呈现对称又不呈现反对称，是非对称情况。故丁二烯的顺旋闭环可以用 C_2 来分类， ψ_1 对于 C_2 是反对称的，它在整个过程中一直保持对 C_2 的反对称性而转化为产物的轨道，同样， ψ_2 对于 C_2 是对称的，它在反应过程中也一直保持对 C_2 的对称性而转化为产物的另一轨道。同样道理，当它对旋时，则应以 m_1 作为分类元素。可以发现，在顺旋情况下，保持 C_2 不变，其最明显的结果是反应物和产物之间是成键轨道和成键轨道相关，即丁二烯的 ψ_1, ψ_2 分别与环丁烯中的 π 和 σ 相关。反应物的反键轨道也只和产物的反键轨道相关，四个 π 电子在反应前后都处在对称性相同的成键轨道上，说明反应物在基态时就可以直接转化为产物的基态，这样反应途径的活化能低，故一般加热条件下就可进行反应。这是对称性允许的反应。一个允许反应的相关图上的重要特征就是反应物和产物之间分别各是成键轨道之间和反键轨道之间的相关。如果丁二烯以对旋的方式闭环反应， m_1 对称元素可以用来将轨道分类，在相关图上

可以看出, 反应物的成键轨道将和产物的反键轨道相关; 此时, 反应物若处在激发态, 即电子从 HOMO 跃迁到 LUMO 后才能转化为产物, 这样的反应途径活化能高, 只有在光照条件下才能进行, 因此丁二烯在光照条件下得到对旋闭环产物。

利用能级相关图分析, 我们同样可以发现己三烯分子发生环合反应时, 热反应条件下基态分子对旋闭环是对称性允许的反应, 而在光反应条件下处于激发态的分子顺旋闭环是对称性允许的(见图 5-5)。

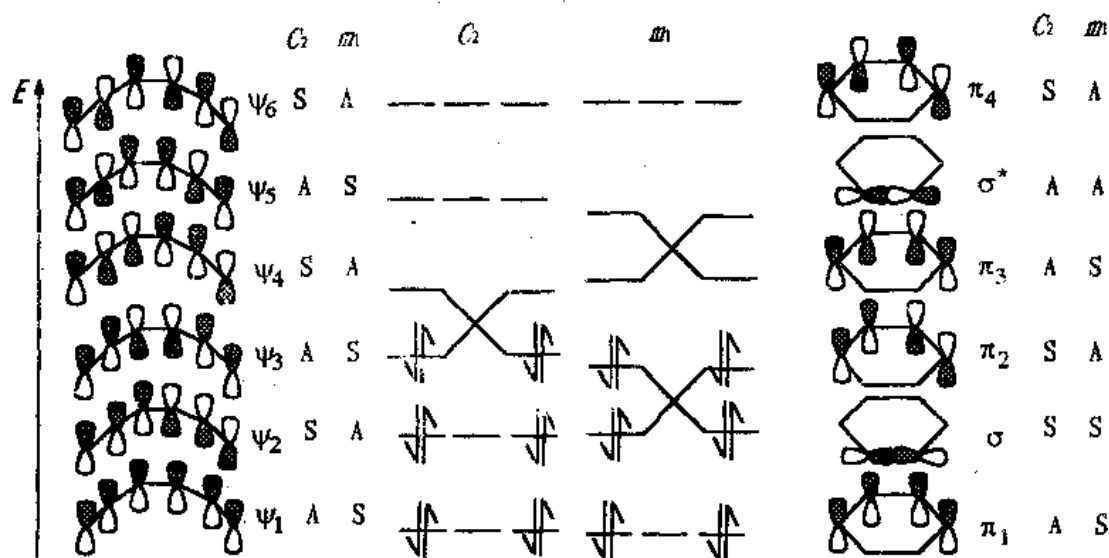


图 5-5 己三烯分子环化反应的轨道能级相关图

分子轨道对称守恒能保持化学键最大程度的键合, 这种一致性和分子轨道对称性形式在一些较为简单的体系中是常见的, 因而这一原理论述严格, 表示简洁, 但当反应物分子缺乏明显的对称因素时就较难用对称性将分子轨道分类, 自然也不容易找到它们的对称相关性。Dewar 等人在综合了量子力学的微扰理论和芳香体系理论后提出了芳香性过渡态理论^[10], 该理论不涉及分子轨道的对称性问题而从化学变化的过渡态中可能的结构变化来判断反应的难易, 所得出的结论和根据分子轨道对称守恒原理得出的完全相同。

人们认识到环状的离域 π 体系能量要比相应的链状体系低, 如 Diels-Alder 反应是通过一个类似于苯的环状过渡态而不是类似于己三烯的线形过渡态来发生的。这种类苯过渡态又称芳香过渡态是低能量的过渡态。Dewar 将该想法引入到周环反应中去并引入 Möbius 体系的概念。

Möbius 是德国的一个数学家, Möbius 带可通过将一条纸带一端扭曲 180° , 然后将二端粘合得到的简单模型来表达。我们知道, 一般的曲面将空间分成内侧和外侧两部分, 但在 Möbius 带上既无内面也无外面, 内面和外面连续相结合而成为具有一条边和一个面的几何图形。

Dewar 等人提出在周环反应中也会出现 Möbius 体系, 将一个共轭链多烯一端扭转 180° 后再连接, 在接头处就会出现一次原子轨道位相符号的改变, 相当于轨道的一个节面, 这种环状的共轭多烯即成为 Möbius 多烯, 理论上一个环状共轭多烯的大 π 键可以被类似地扭转多次而形成。人们把经过零或偶数次符号改变的体系称之为 Hückel 体系; 经过奇数次变

化的称之为 Möbius 体系。根据分子轨道理论预测，在 Hückel 多烯中当过渡态涉及到 $4n+2$ 个 π 电子时是芳香性的过渡态，这样的过渡态是稳定的，反应是允许的；当过渡态涉及到 $4n$ 个 π 电子时是反芳香性过渡态，反应是禁阻的。在 Möbius 多烯中，涉及到 $4n\pi$ 电子的过渡态是芳香性的，这样的反应是允许的，涉及到 $4n+2$ 个 π 电子的过渡态是反芳香性的，不稳定的，反应属禁阻的。结果见下表。

表 5-2 芳香过渡态理论的应用 (基态)

体 系	过渡态轨道符号反转次数	涉及电子数	
		$4n$	$4n+2$
Hückel	零或偶	反芳香性	芳香性
Möbius	奇	芳香性	反芳香性

在应用芳香性过渡态理论时，我们可以取任何一个分子轨道来判别，所得的结果完全是一样的，因此一般取符号改变次数最少的轨道来分析就可以了。仍以丁二烯分子为例，当它顺旋闭环时，分子轨道符号改变次数对 ψ_1 和 ψ_2 是一次，对 ψ_3 和 ψ_4 是 3 次，都为奇数次，因此可归于 Möbius 体系，反应涉及到 4 个 π 电子，故反应将经过一个稳定的芳香过渡态，反应是允许的。反之，当它发生对旋时，轨道符号改变次数对 ψ_1 是零次，对 ψ_2 和 ψ_3 是 2 次，对 ψ_4 是 4 次，因此可归于 Hückel 体系，反应涉及到 4 个 π 电子，反应将经过一个不稳定的反芳香性的过渡态，是禁阻的。分析己三烯体系，可以看出对旋的轨道符号改变次数都是零次或偶次，归于 Hückel 体系，涉及 6 个 π 电子，是经过芳香性过渡态的反应，因而是允许的；反之，顺旋时归于 Möbius 体系，因涉及 6 个 π 电子而为禁阻性的了。



可以看出，芳香过渡态理论的突出优点是判别不依赖于多烯分子轨道的对称守恒，判别方法也较为简单。画出一个能量最低的轨道位相符号变化次数最少的分子轨道过渡态，计算过渡态中轨道位相符号的变化次数（若一个 p 轨道的两叶都处于环体系，其符号的变化不作为变号计，即只计 p 轨道之间的符号改变）。根据变化次数的奇偶性确定这一过渡态是归于 Hückel 或 Möbius 体系，并由参与过渡态的电子数是 $4n$ 或 $4n+2$ 进而确定这过渡态是属于芳香性的还是反芳香性的，从而得出基态时反应条件是允许的还是禁阻的判断。

当反应物处于激发态时，如在光反应条件下判别过渡态是否是芳香性时，所涉及到的电子数是 $4n$ 还是 $4n+2$ 则和基态时正好相反。

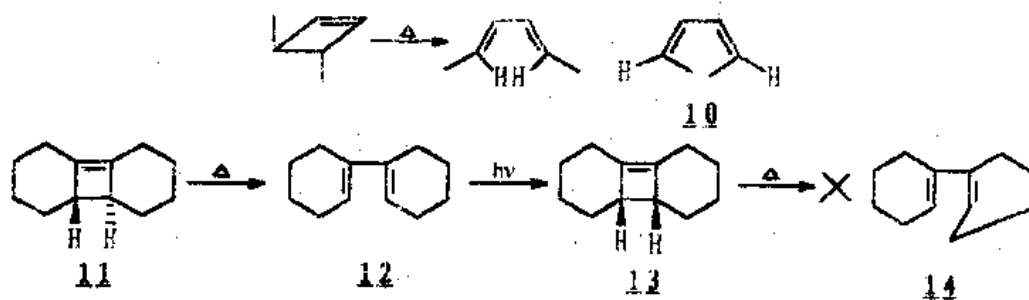
表 5-3 芳香过渡态理论的应用 (激发态)

体 系	过渡态轨道符号反转次数	涉及电子数	
		$4n$	$4n+2$
Hückel	零或偶	芳香性	反芳香性
Möbius	奇	反芳香性	芳香性

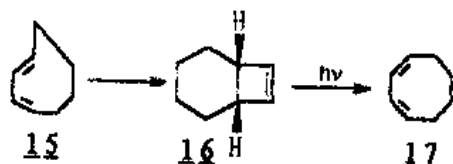
前线轨道理论、轨道对称守恒相关和芳香过渡态理论的分析都是着眼于周环反应中的能量变化，但它们对支配能量变化根源的解释是不同的。前二者认为分子轨道的对称性是否一致是决定能量变化的关键，而后者则认为过渡态中能否形成芳香性的闭合结构才是决定能量变化的根源。这些理论从不同的角度出发分析，在周环反应的立体化学选择性上都导致同样的结论，即立体化学的结果与参与反应的电子数目密切相关。它们都试图找出在周环反应中保持最大键合的因素，但在分析过程中所用工具并不相同，各有优点和不足^[11]。

需要注意的是上述这些原理仅适用于协同反应，反应过程中只出现一个过渡态络合物，对多步骤的涉及到中间体过程的复杂反应是不适用的。同时要明白，这些规则虽然能预测某个反应过程的可能性，但所谓允许的反应并不一定必定是只需最低活化能的途径。其它因素，如取代基虽不参与变化也可以忽略它们的存在，但某些取代基对化学键的变化影响是较大的。又如反应中心相互接近时，电子影响和立体影响对轨道的交叠都会产生作用，所以，允许的反应并不意味着是唯一的反应过程，很有可能其它反应途径的活化能还要有利。此外，所谓的“允许”无法预测活化能的数值大小，因此对反应的快慢不能作出判断。当反应物处于激发态时，其复杂程度远大于基态，对激发态分子的了解也比基态分子少，预言的可靠性也要小得多了。

电环化反应的大量实验事实结果与预测的是一致的，每个电环化反应都有两种顺旋或两种对旋运动方式，每两种选择的结果有时是相同的，有时是有区别的。如顺式-3, 4-二甲基环丁烯受热顺旋开环，两种方式均给出同一产品 (E, Z)-2, 4-己二烯；而反式-3, 4-二甲基环丁烯受热顺旋开环时可生成 (E, E)-2, 4-己二烯 和 (Z, Z)-2, 4-己二烯¹⁰ 两个产物，实际上得到的产物是前者，即两种运动方式中有一种为主。显然，立体效应和产物的稳定性对电环化产物的组成影响很大，较大的立体位阻效应不利于 (Z, Z)-产物过渡态的生成，这是一条在电环化反应中常见的普遍规律。

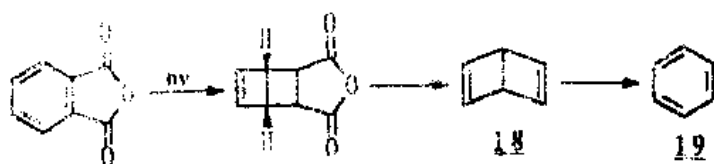


11 加热得到顺旋开环产物12，12 光照对旋闭环生成13，13 加热不再发生开环反应，因为此时反应的结果将产生一个张力很大的反式环己烯结构14 因而不能发生。



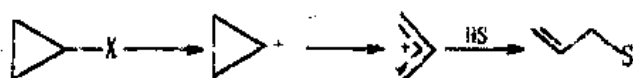
化合物16 受热难以发生开环反应，此时立体化学选择的结果将是顺式开环生成 (E, Z)-1, 3-环辛二烯15，这是一个张力很大的烯烃化合物，从其它途径制备得到的15 很易异构化为16，16 加热到 250℃ 时才慢慢生成17，但此时的反应途径不是周环反应而是一个双

自由基历程，光照时16反应能得到17⁽¹²⁾。

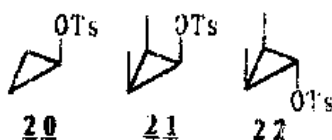


Dewar 苯18是kekule 苯19的异构体，有两个环丁烯环结构，其能量比19高得多，但实际上18转化为19的热反应在室温时的半衰期约为？天。这和电环化反应的立体选择性要求有关，异构化的周环热反应将生成不能存在的(E, Z, Z)-环己三烯，对旋运动方式则是禁阻的反应，所以18异构化到19的过程是经光激发或环丁烯开环生成双自由基再结合而生成的⁽¹³⁾。

电环化反应的立体选择规律不但适用于中性体系也适用于带电体系。含有偶数原子的体系是中性分子，具有奇数原子的体系则是正离子或负离子或自由基。环丙烷体系，如卤代环丙烷和磺酸环丙酯的溶剂解反应非常不活泼，乙酸中加热反应得到乙酸烯丙酯而不是乙酸环丙酯，据认为这可能与环中键角受到限制有关。曾考虑了如下的机理，即环丙基正离子在决速步骤中产生，然后迅速转变成烯丙基正离子，但实验表明并非如此⁽¹⁴⁾。



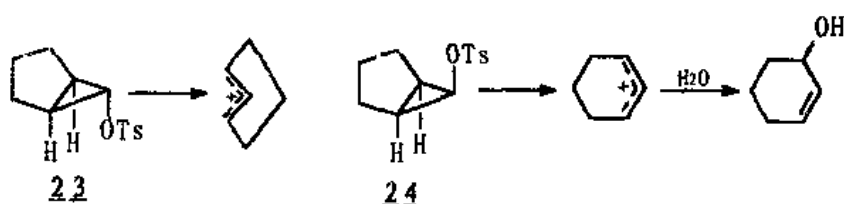
对下面三个酯的乙酸解反应速度的研究有助于我们了解这一类反应的进程机理。



20、21和22的反应速度之比为1:4:4.1×10³，如果有环丙基碳正离子生成，则21应比22快，因为21中两个顺式甲基的存在，和离去基团OTs的重叠相互作用较22大得多。这样的作用应该是有利于OTs离去的。相对速率的结果表明这些溶剂解反应中并未涉及自由的碳正离子，因此一个合理的解释是电离和开环作用是协同发生的，环丙烷打开C—C σ键，电子从C—X键的背后进攻，好像一个S_N2过程，电离时与离去基团处于反式的电子与将形成的p轨道发生最大的相互作用，开环过程涉及2个电子，因此这一种对旋作用方式是允许的反应。21反应的结果将在过渡态中形成两个彼此靠近的甲基而在能量上非常不利；22则在生成的过渡态中产生两个彼此分开的甲基而处于能量上较21有利得多的地位，故反应较21快得多⁽¹⁵⁾。

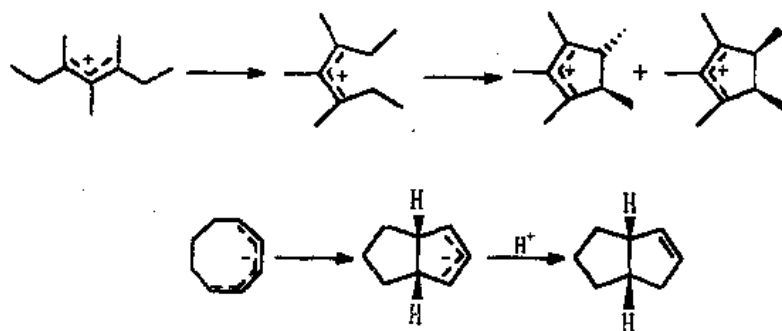


下面两个化合物同样反映出截然不同的水解速度⁽¹⁶⁾。



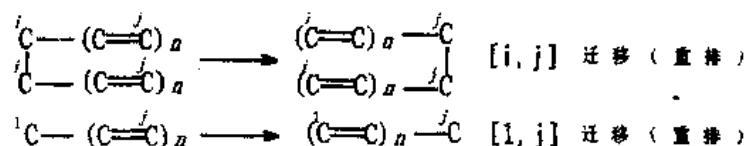
24 的水解速度是 23 的 2×10^5 倍，因为 23 水解时将形成一个反式环己烯过渡态而非常不利。

戊二烯正离子也易顺旋闭环生成环戊烯基正离子，这也是一个 4π 电子体系，但其立体专一性不如其它的体系，因为环化时分子的构象必须由 W 型排列到 U 型，这里是需要克服一定能障的⁽¹⁷⁾。戊二烯负离子是 6π 电子体系，反应时是对旋闭环的。如环辛二烯锂在 35°C 时环化符合电环化反应选择定则，虽然在一般情况下，戊二烯基负离子并不倾向环化作用。



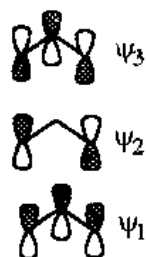
5.3 σ -迁移反应⁽¹⁸⁾

分子内 σ -迁移是一个常见的反应，它指的是在共轭烯烃的体系中一端 σ 键移位到另一端，同时协同发生 π 键的移位过程。这一反应也是经过环状过渡态而进行的，通常用 (i, j) 来标记 σ 键迁移的次序， i, j 分别指出 σ 键从原来所在的 $1, 1'$ 位置迁移到 i, j 位置， π 键则同时移位。



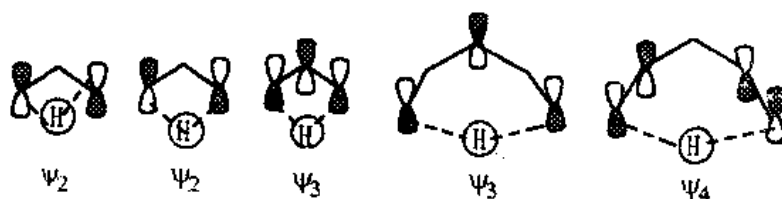
σ -迁移反应的结果不一定生成环状化合物，但它是通过一个环状过渡态实现的，因此也是周环反应的一种。反应能否发生也能够从分子轨道的对称性因素来加以分析。在 σ -迁移整个过程中，迁移基团保持在共轭 π 体系的同一面，称为同面的，另一种方式是在迁移过程中迁移基团移向 π 体系的反面，此时称之为异面的。

在 [1, 3] σ -迁移中, 过渡状态涉及到烯丙基自由基, 烯丙基 π 分子轨道的图式如左下:



对于基态下的热反应, 最重要的是最高占有轨道 ψ_2 , 若发生氢迁移时, 如果要形成键, 球面对称的 1S 氢原子若保持在共轭 π 体系的同面迁移, 则在过渡态中将发生不同位相符号重叠, 这是违反成键对称性原则的。因此这样的迁移方式是不能成键的。若要保持轨道对称性一致, 则氢原子只能发生异面反应, 从 ψ_2 的下面转移到 ψ_2 的上面,

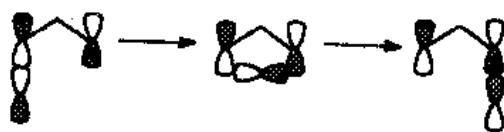
而这时所要求的几何形状是严重扭曲的, 迁移所需的活化能很高, 因此 [1, 3] 氢迁移在热反应条件下不能发生。但是在光反应条件下通过前线轨道 ψ_3 , 氢原子可以在同面发生迁移, 因此是一个对称性允许的反应。



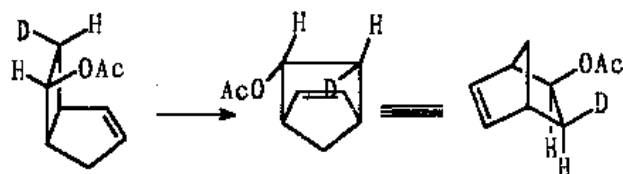
对于 [1, 5] σ -迁移, 戊二烯基的最高占有轨道是 ψ_4 , 它的对称性和烯丙基 HOMO 的 ψ_2 不同。可以看出, 氢原子发生同面迁移是对称性允许的反应, 而异面迁移成了禁阻的了, 因此, 在热反应条件下, 氢的 [1, 5] 迁移是较常见的反应。光化学反应 [1, 5] 氢迁移在 ψ_4 上将按异面历程进行, 同样由于立体效应的影响使这类反应不易发生。

庚三烯基的 HOMO ψ_4 的对称性和烯丙基的 HOMO ψ_2 相同, 在热反应条件下只有异面迁移是允许的, 此时由于包括七个碳原子的体系能够采取螺旋形式而使氢的异面迁移在几何上的限制并不显著, 因此氢的 [1, 7] 迁移是一个常见的热反应。

如果迁移的基团不是氢原子, 而是涉及到以 σ -键相连的碳原子, 则转移的碳原子在迁移过程中有可能伴随构型的保留或反转。[1, 3] 同面迁移保持构型时由于轨道对称不符合而不能发生反应, 但如迁移基团在过渡态中旋转 90° 使轨道二相位的对称性相匹配则也可得到迁移产物, 这时的反应是对称性允许的反应, 而迁移基团的构型在反应前后发生反转。



下列实验结果证实了这一设想, 反应伴随着迁移碳原子的构型转化^[19]。

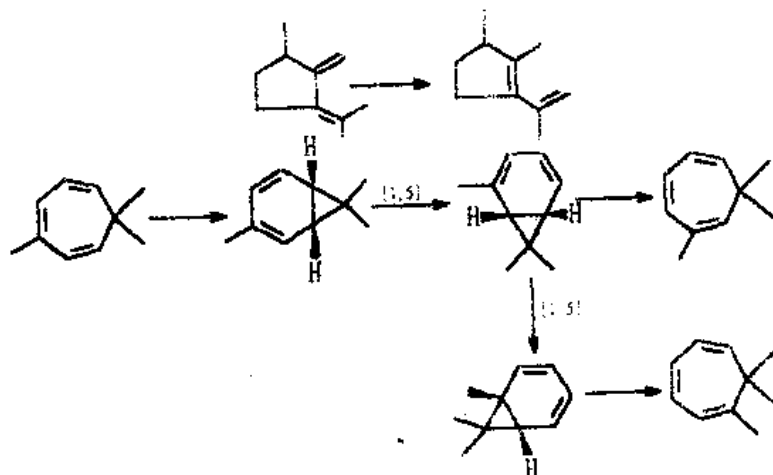


用芳香过渡态理论分析也得出同样结论。[1, 3] 迁移涉及 4 电子体系, 若同面迁移, 轨道符号反转次数为零或偶数属 Hückel 体系, 为反芳香性过渡态历程。如经异面历程, 则

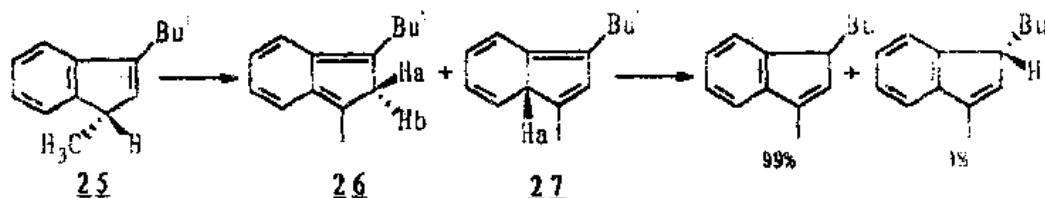
轨道符号反转次序为奇数次，归 Möbius 体系，4 电子过渡态是芳香性过渡态，因此是允许的反应。



对 [1, 5] 或 [1, 7] 迁移的分析均得到与实验事实一致的立体化学结果。下面是几个 [1, *j*] 迁移的例子⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。

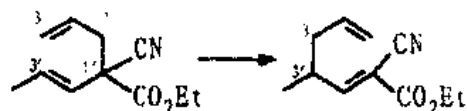


光学纯化合物 **25** 发生 [1, 5] 氢同面迁移经中间体 **26** 再发生 H_a 或 H_b 的 [1, 5] 氢迁移得到消旋产物 (99%)，若经中间体 **27** 再反应则得到有旋光活性 (1%) 的产物：⁽²²⁾



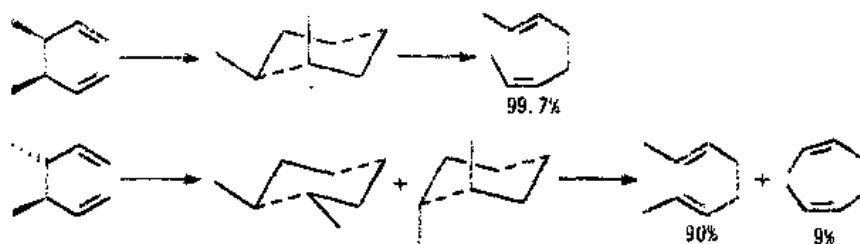
在 [i, j] σ -迁移反应中最典型的是 1, 5-己二烯的 [3, 3] σ -迁移反应，即 Cope 重排⁽²³⁾。反应结果实际上是从一种 1, 5-己二烯异构化为另一种 1, 5-己二烯。通常情况下，1, 5-己二烯可以看作两个相互作用的烯丙基自由基体系，根据前线轨道理论，它们的 HOMO 和 LUMO 都是 ψ_2 ，重排过程中两个烯丙基自由基的 ψ_2 轨道处于两个接近的平行平面之上，其两端碳原子位相相同可以重叠成键，所以热重排是对称允许的。但在光照条件下， ψ_3 成为 HOMO，它与另一方的 LUMO 反应时只能以同面-异面的方式进行，这样的反应较难发生。

本世纪 40 年代，Cope 发现下列反应：

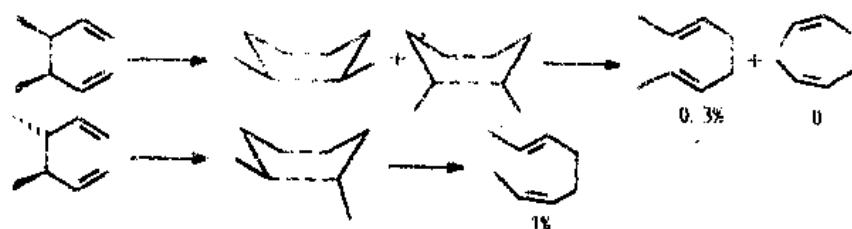


反应过程中 C(1)和 C(1')之间的 σ 键断裂，同时 C(3)和 C(3')之间生成新的 σ 键而体系中的两个 π 键也分别由 C(2)、C(3)和 C(2')、C(3')之间转移到 C(1)、C(2)和 C(1')、C(2')之

间。大量的实验事实表明，该反应是经由一个椅式六元环过渡态进行的。如从两个 3, 4-二甲基-1, 5-己二烯分子立体异构体出发分别得到不同的立体异构产物⁽²⁴⁾。



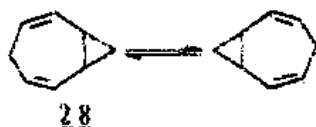
只有少量产物是经由船式过渡态而产生的。



顺式二乙烯基环丙烷极不稳定很易经 [3, 3] σ -迁移重排为环庚二烯：

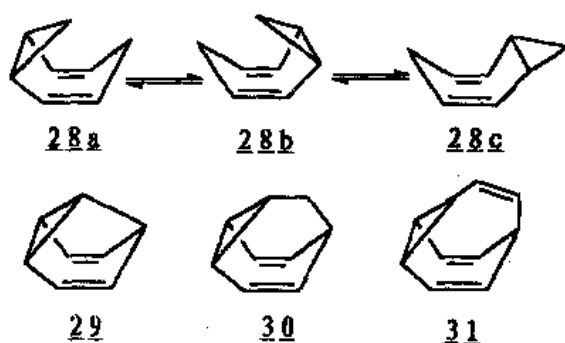


断裂的键具有高度张力，顺式关系使两个端点相互十分接近，而反式取代物则不可能形成椅式过渡态，需在高温才能发生重排，但此时已非协同机理了。如果把两个烯也参与成环，它将更容易发生重排。如类萜 **28**，从结构上看起始物和产物是完全相同的。¹H-NMR 上低温时有 4 个烯烃质子和 2 个烯丙基质子，4 个环丙基质子。温度稍高处于快速平衡时，只出现 2 个烯烃质子，另 2 个烯烃质子和 2 个环丙基次甲基质子合并，2 个环丙基亚甲基质子和 2 个烯丙基质子也合并了。这种转化常称为价键互变异构，即成键电子迅速重组过程⁽²⁵⁾。



类萜的互变异构平衡速率在 -50°C 是 1 次/s， 180°C 时 10^3 次/s，人们把这一类分子称之为流变分子。表示这些分子中原子的实际位置是波动的或流变的。

从模型上可以看出，**28** 的重排将通过 Cisoid 构型 **28a** 或 **28b** 而发生，但在平衡混合物中主要是以 transoid **28c** 存在。**28a** 或 **28b** 并不是最有利的构型，因此为要排除这一平衡，人们又设法在两端引入 σ 键 **29** 或亚甲基桥 **30** 或乙烯基桥 **31**。它们的重排速度都要快得多了⁽²⁶⁾。

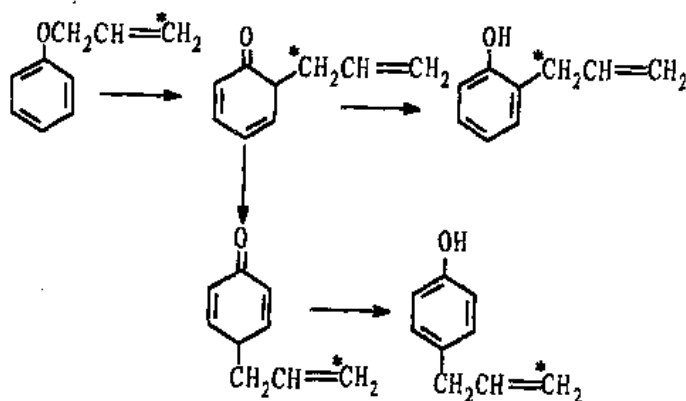


化合物31发生(3,3)- σ 迁移的次数可有10!/3之多,环丙烷环可以由任意三个相邻近的碳组成,如从4,5,10转到1,7,8或1,2,7或1,2,8等。每一个互变体与所有其它的异构体都是等性的,有着许多相等的Cope重排结构。 $^1\text{H-NMR}$ 在 -25°C 时有两组峰,面积之比为6:4,分别指出6个烯质子氢和4个烯丙基氢($\delta 5.7$ 和 $\delta 2.1$)。100 $^\circ\text{C}$ 时呈现一个单峰($\delta 4.22$),此时分不出桥环烃和烯烃氢。该重排反应的活化自由能仅为3kJ/mol左右,31的碱催化H-D交换结果发现D在统计上能分布于整个碳骨架上。

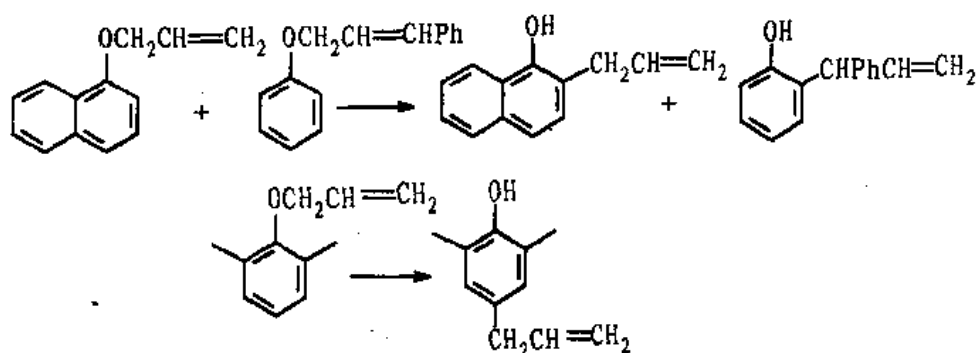
29发生价键互变异构所需克服的能障最小,它甚至在 -110°C 时仍可发生快速互变异构。不等价的价键互变异构也有报道,如^[27]:



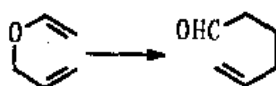
丙烯基芳基醚在热作用下的[3,3] σ -迁移重排反应又叫Claisen重排^[28],这是一个杂原子参与的Cope重排,常见于含氧杂原子,同位素标记实验说明反应经由下列历程^[29]。



二烯酮中间体可用亲双烯体顺丁烯二酸酐发生Diels-Alder反应而捕获,交叉实验证明这一重排反应是分子内而非分子间历程。如酚醚的两个邻位都被占据,则烯丙基仍可迁移到对位上。



含氧杂原子的 [3, 3] σ -迁移在脂肪族体系中也常见, 在有机合成中应用极广^[30]。



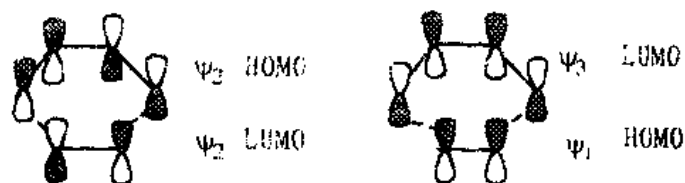
5.4 环加成反应

环加成反应一般指两个共轭体系或烯烃互相结合生成一个环状化合物的周环反应。反应中旧的 π 键断裂, 同时生成新的 σ 键和 π 键, 两个反应物中一个反应物的 HOMO 轨道和另一个反应物的 LUMO 轨道对称性相匹配, 能量接近, 电子从 HOMO 流向 LUMO。此时, HOMO 相当于将要断裂的键, LUMO 相当于将要形成的新键, 发生对称性允许的反应。反之, 若两个轨道的能量不接近或对称性不匹配, 则两个轨道的接近不能产生有效的净重叠, 反应难以发生, 为禁阻的反应。

环加成反应类型甚多, 为方便起见, 人们根据需要将它们分类。一种是按参与环化反应的各组分原子数来分。这样, Diels-Alder (以下简称 D-A 反应) 反应为 $4+2$ 反应, 烯烃的二聚为 $2+2$ 环加成。另一种是按组分分子中参与环加成反应部分的 π 电子数来分, 这样 D-A 反应为 $4\pi+2\pi$ ($4n+2$), 烯烃二聚为 $2\pi+2\pi$ ($4n$)。至于 1, 3-偶极环加成反应, 1, 3-偶极子将 4π 电子分布在三个原子上, 故 1, 3-偶极与烯烃的加成反应按第一种分类为 $3+2$ 环加成, 但按第二种分类则为 $4\pi+2\pi$ 。

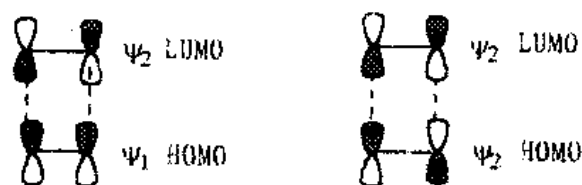
环加成反应中, 在能量上只有一个组分的 HOMO 和另一组分的 LUMO 在分子两端以成键形式相互作用时轨道重叠才是有利的。反应过程中在空间图像上同面—同面是有效的轨道重叠。绝大多数的环加成反应也都是同面—同面过程。理论上同面—异面或异面—异面方式也可进行加成, 但由于轨道扭曲、反应活化能较高, 只有少数分子是可以以这两种方式反应的。

D-A 反应是环加成反应的一个典型例子。反应在热反应条件下可以发生^[31]。根据以上说明, 反应过程或是由二烯的 HOMO ϕ_2 和烯烃的 LUMO ϕ_2 作用, 或是由二烯的 LUMO ϕ_3 和烯烃的 HOMO ϕ_1 作用, 从它们的分子轨道图形可以看出, 二者之间对称性匹配, 反应是允许的。

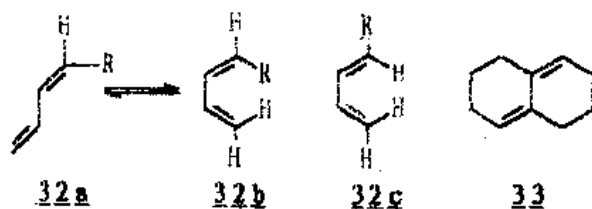


用芳香过渡态理论分析 D-A 反应,它是 6 电子体系,轨道符号反转次数为零或偶数,属 Hückel 体系,经过芳香过渡态,反应是允许的。

二分子乙烯在基态下发生 2+2 环加成反应生成环丁烯时从轨道对称性分析可以看出只能以同面—异面结合,但此时将产生严重的空间障碍和分子骨架的扭转,使形成这种过渡态的活化能极大而难以达到,因此是属于禁阻的反应。用芳香过渡态理论分析,它是 4 电子体系属 Möbius 体系,轨道符号反转次数在同面同面过程是偶次数,为反芳香性过渡态历程,属于禁阻的。但当在光反应条件下,反应物分子之一受激发跃迁到 ψ_2 ,此时一分子的 HOMO ψ_2 和另一分子的 LUMO ψ_2 对称性匹配,是允许的反应,实验事实也表明,烯烃的二聚在光照下发生^[33]。



D-A 反应在有机化学中是一个非常重要的反应^[33],分子间和分子内反应均可。就二烯分子言,它可以是开链或环状,芳香族的或脂肪族的,杂环或多烯均可;就亲双烯分子言,也可以是开链或环状的烯、炔、二烯、苯炔、偶氮及含杂原子的双键等。反应时,二烯的构象要取 s-顺型且 4 个烯烃碳处在同一平面上,这是一步环加成反应的要求,对开链二烯,这是容易实现的,但在反应活性上有较大区别。如 Z-1-取代丁二烯的 s-顺型构象 **32a** 比 s-反型构象 **32b** 的张力大,因此 Z-1-取代丁二烯分子反应时都是活性较小的,不如 E-1-取代丁二烯 **32c**,只能取反式构型的 **33** 对 D-A 反应则是完全惰性的。



在大部分正常的 D-A 反应中,二烯分子上接有推电子基团将使其活性增加,它的 HOMO 轨道能量升高,与亲双烯分子的 LUMO 轨道能量更为接近而有利于反应,使速度加快。同样,在亲双烯体分子上有吸电子基团存在则使 LUMO 轨道能量降低而与双烯的 HOMO 轨道能量靠近也使反应有利,这是一种正常的 D-A 反应,即二烯的 HOMO 和亲双烯的 LUMO 之间的能量差要比二烯的 LUMO 和亲双烯的 HOMO 之间的能量差小,反应过程是

二烯 HOMO 上的电子流向亲双烯的 LUMO。另一种 D-A 反应称为倒转型的，二烯的 HOMO 和亲双烯的 LUMO 之间的能量差要比二烯的 LUMO 和亲双烯的 HOMO 之间的能量差值大，因此反应时电子由亲双烯的 HOMO 流向二烯的 LUMO，如六氯环戊二烯和连有供电子基团的烯烃的反应，但倒转型 D-A 反应的实例不多。

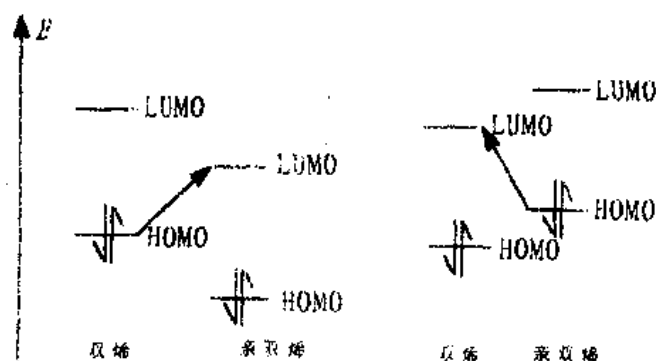
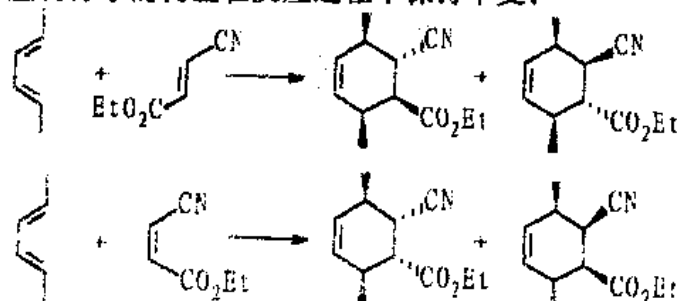
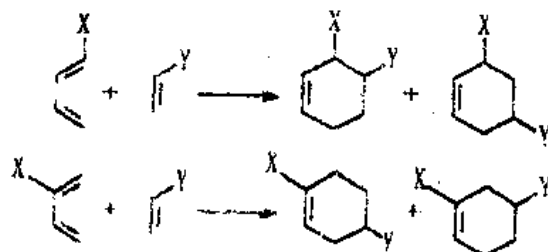


图 5-7 正常型的和倒转型的 D-A 反应轨道能级图

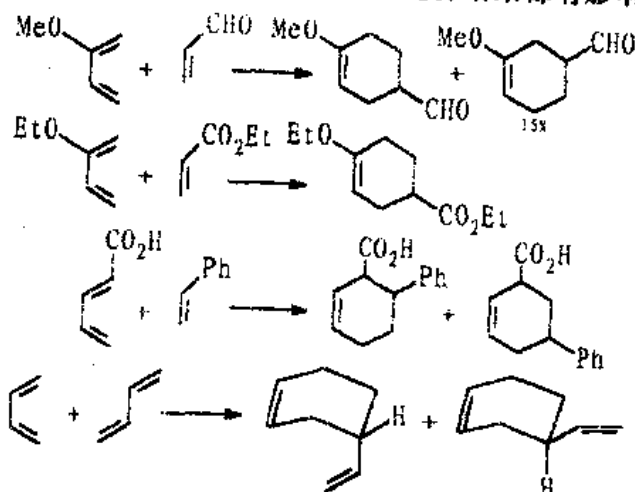
D-A 反应中，反应物分子的构型在反应过程中保持不变，



当反应物分子都带有取代基时，D-A 反应可生成一种以上产物，此时 1-取代二烯将优先得到邻位异构体，而 2-取代二烯将优先得到对位异构体，

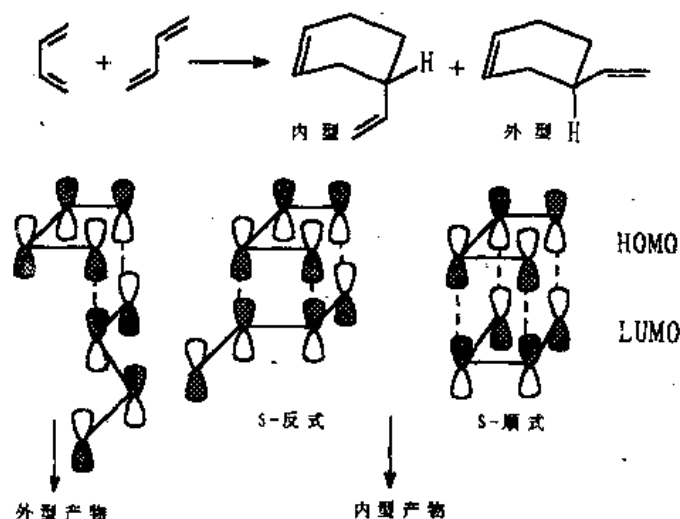


取代基、溶剂和催化剂、反应温度对上述区域选择结果都有影响。

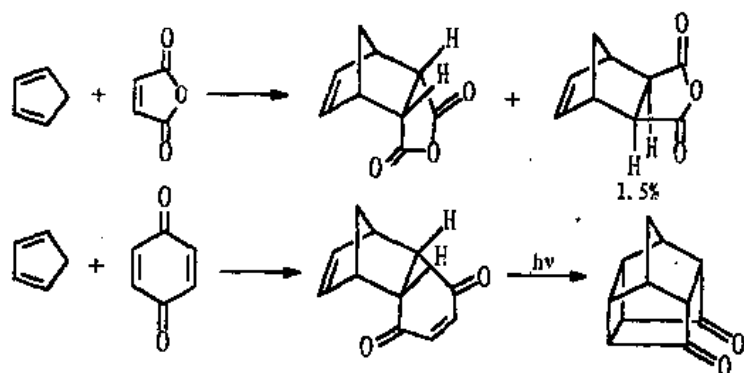


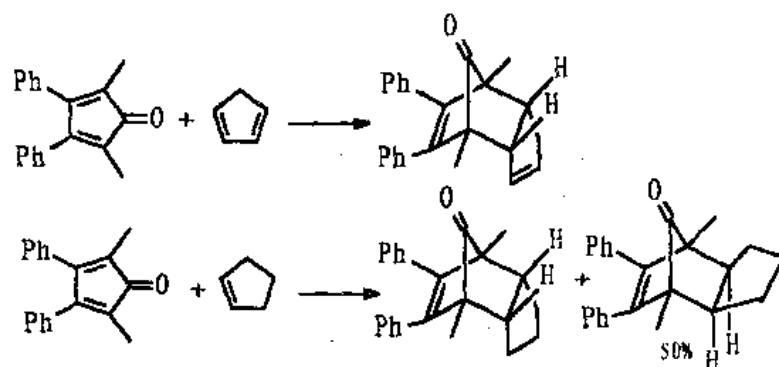
不对称的 D-A 反应可以通过在反应物分子中引入手性基团或在光活性的手性催化剂作用下得到实现⁽³⁴⁾。

除了上述区域选择性外, D-A 反应中有两种反应物分子相互接近的方式, 分别生成内型和外型产物, 尽管从热力学角度看, 外型产物要比内型产物稳定, 但在最终产物的组成中常常是内型产物占优势, 这反映出 D-A 反应也符合不饱和性最大积累规则; 如果有两种可能的异构体加合物生成, 则在过渡态中不饱和单元彼此较为靠近的那个异构体生成较快。一般认为这是由于反应中两分子间存在的轨道次级效应之故。



从上图可看出, 当两分子丁二烯靠近反应时, 二烯和亲双烯之间以内型方式接近, 除成键轨道的对称性相匹配而成键外, 不成键的轨道也因其对称性一致而能相互发生所谓次级轨道作用, 使过渡态能量相对降低。而以外型方式接近的过渡态中得不到这种额外的稳定作用。因此反应结果得到的总是以内型产物为主。当反应过渡态中无次级效应存在时, 内型优先的现象一般也就消失了。但内型优先的物理基础并不十分清楚, 可能与电子的、空间的等各种作用有关, 反应条件的影响也很大, 如溶剂的极性大小也有作用, 所以预测使用时要小心, 许多反应的结果是生成内型和外型产物的混合物。

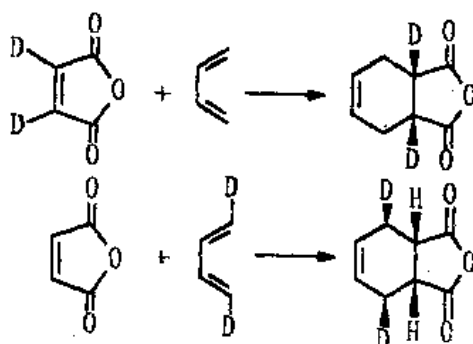




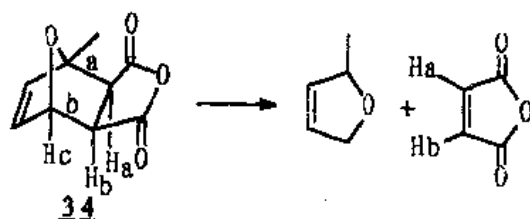
D-A 反应的机理问题长期来有较大争论, 尚未完全确定, 但一般认为绝大部分的 D-A 反应是经由周环过渡态的协同历程^[35]。下面几点实验结果事实支持这一机理。

(1) D-A 反应具有立体专一性, 反应产物保留了双烯和亲双烯的取代基团的相对立体取向关系, 只有这两个 σ -键是同时形成的, 才有可能在生成的过程中互相联系制约而保证反应的立体专一性。虽然也有可能包括两个先后独立的成键步骤, 但第二步的速度必须比在中间体中围绕 C—C 键旋转过程的速度快得多才行。用分子轨道理论的对称守恒原理来说明的话, D-A 反应是经由 $\pi 2s + \pi 4s$ 即同面—同面方式进行的。

(2) 动力学研究表明, D-A 反应的溶剂效应很小, 气相或液相反应的速率大致相同且与溶剂的介电常数大小几无直接联系, 这显示出反应不太可能是离子型机理。下面两个反应的反应速率几乎相等, 即 H/D 同位素效应很小。



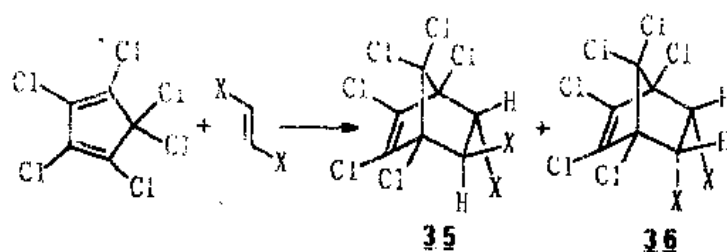
将化合物 34 中的 Ha 或 Hb、Hc 中的一个换成 D 后, 其开环反应的速率也无什么不同, 每个 H/D 效应均为 1.10 左右, 这表明过渡态中与三个氢成键的三个碳都经历了程度大致相同的重新杂化, 在过渡态中, a、b 二键是同时断裂的。据微观可逆性原理, 正反应和逆反应经由相同的过渡态, 包括相同的机理, 所以 D-A 反应也是一个协同过程^[36]。



(3) 热力学数据计算指出, 许多 D-A 反应的活化焓是一个较大的负值, 这表明从反应

物的始态到过渡态, 自由度受到了较大限制, 反应物相互之间是高度定向的, 这符合两根 σ -键是同时形成的要求, 若为分步反应, 一般不要求十分严密的排列次序。

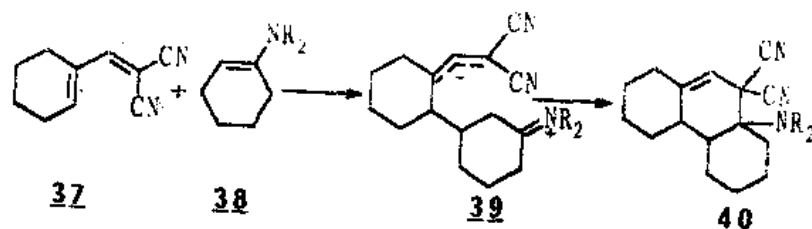
然而也有一些 D-A 反应并非是协同过程, 而是经过离子型或自由基型机理, 当协同过程受到阻碍或反应过程有特别有利于生成双自由基或偶极中间体的因素存在时, 分步机理就能和协同机理竞争以致反应完全按分步的自由基或离子型机理进行, 如下列反应:



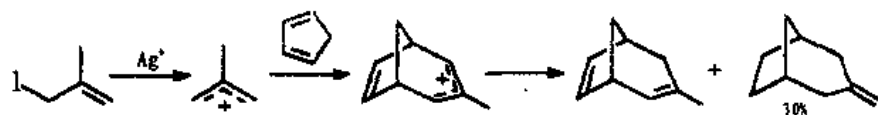
产物除正常的立体专一性加成物 35 外, 还有不正常加成的立体异物体产物 36 可被分离。它们之间的比例随 X 而不同, 只有当 X 是 CH_3 时才完全得到协同加成产物 35。当 X 是一些吸电子基团时, 缺电子的二烯六氯环戊二烯和缺电子的亲双烯反应, 它们的 HOMO 和 LUMO 之间的能差较大, 这阻碍了一步反应历程, 据认为 36 经由双自由基机理而生成。

X	Cl	CN	C_6H_5	CO_2CH_3	CH_3
<u>35/36</u>	5/95	57/43	71/29	73/27	~100

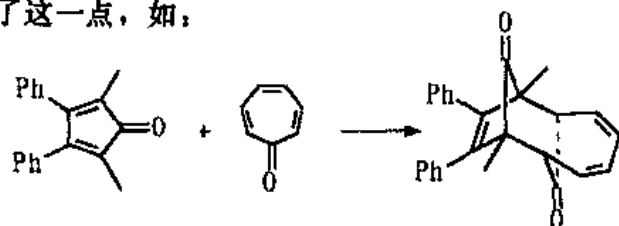
下列这一反应也经由离子型中间体过程, 37 和 38 反应在低温下可直接分离出黄色的二性离子中间体 39, 它受热后即闭环生成环加成产物 40。



4+2 环加成反应在离子性体系中也可发生^[37]。

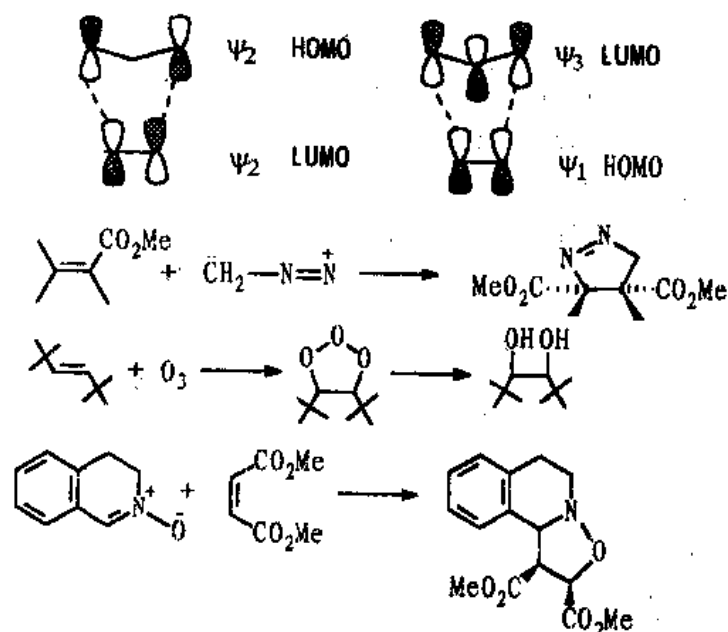


当 π 电子数为 $4n+2$ 时, 热致协同环加成反应根据轨道对称守恒原则预测也是允许的, 许多反应都说明了这一点, 如:

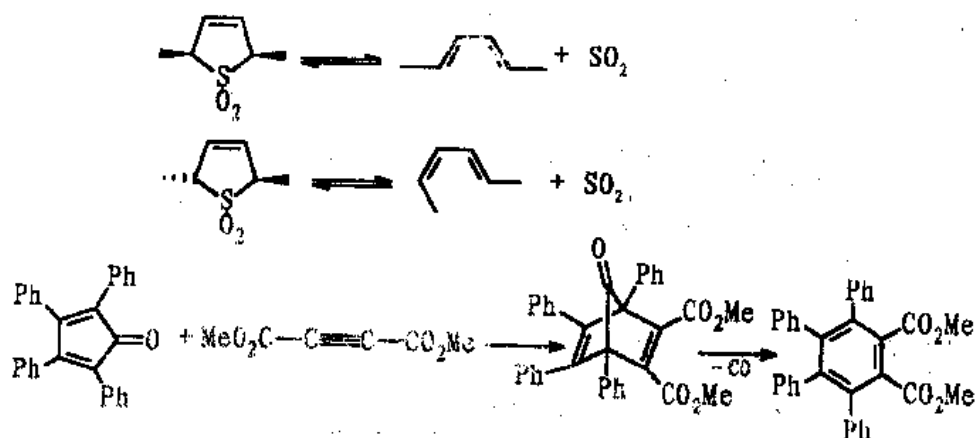


杂原子参与的 D-A 反应则可用于六元杂环化合物的制备^[38]。

50 年代发现的 1, 3-偶极环加成反应^[39]也是一个协同的 4+2 反应。1, 3-偶极分子, 如臭氧 $\text{O}=\text{O}=\text{O}$, 重氮化合物 $\text{R}_2\text{C}=\text{N}=\text{N}$ 、叠氮化合物 $\text{R}-\text{N}=\text{N}=\text{N}$ 等基本上是三原子体系, 其分子轨道和烯丙基负离子型结构类似, π 体系中有 4 个电子, 是一个离域的 π_3 体系。它们的最高占有轨道是 ψ_2 , 最低未占轨道 ψ_3 , 与不饱和化合物双烯体的 LUMO 或 HOMO 能组成对称性允许的匹配相互作用, 形成加成产物, 反应也是立体专一性的, 溶剂的极性几无影响, 具有较负的活化熵, 故也是周环反应的一种, 这一反应在杂环化合物的合成中很有意义。



某些反应中, 用来与其它原子键联的同一原子上两根 σ -键同时形成或断裂, 这些反应有立体专一性, 也经由一步周环反应机理, 称为重排反应。其历程与 D-A 反应类似, 是一种以单个原子作为相互作用的组分之一的环加成反应^[40]。

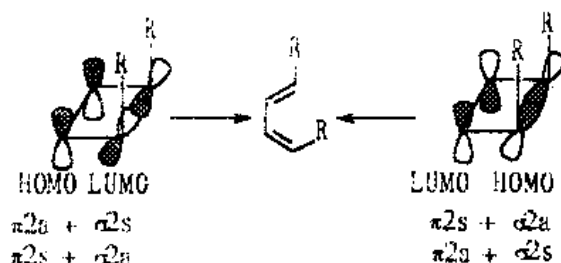


电环化反应、 σ -迁移反应和环加成反应各有其自己的特点, 从而造成在选择规则表达上的不统一, 但它们都有一个共同点, 即反应是经由环状过渡态并以协同方式一步完成的。为了找到周环反应的通则, Woodward 等人将电环化反应和 σ -迁移反应也作为一种分子内的

环加成反应来处理,同时又引进了同面/异面的概念,从而导出周环反应的选择定则——J定则:不必考虑 $(4n+2)_s$ 和 $(4n)_s$ 的组分数,当 $(4n+2)_s$ 和 $(4n)_s$ 的组分数之和 J (Judge, 判别数) 是单数时,则基态的周环反应热反应是允许的面光反应是禁阻的;如 J 为偶数或零,则基态的周环反应是热禁阻的,光反应是允许的。

如在 D-A 反应中是 $\pi 4s + \pi 2s$ 过程,表示该反应是由 4 个 π 电子体系同面和另一个 2 个 π 电子体系同面加成,此时 $(4n+2)_s = 1$, $(4n)_s = 0$, 所以 $J = 1$, 是热容许的基态反应;若是同面—异面反应 $\pi 4s + \pi 2a$, 则 $(4n+2)_s = 0$, $(4n)_s = 0$, J 值为 0, 或 $\pi 4a + \pi 2s$, 则 $(4n+2)_s = 1$, $(4n)_s = 1$, J 值为偶数 2, 这两个反应途径都是热禁阻的反应;若是异面—异面反应,即 $\pi 4a + \pi 2a$, J 值为 1, 也是热容许的基态反应,但此时立体障碍很大,几何条件的限制使异面—异面的反应是不可能的,即 D-A 反应一定是同面—同面的。同样,两分子乙烯的环加成反应,若 $\pi 2s + \pi 2s$, 则 J 值为偶数,是热禁阻的,它们只能以 $\pi 2s + \pi 2a$ 即同面—异面的形式发生,几何条件的限制同样使这一反应难以发生。

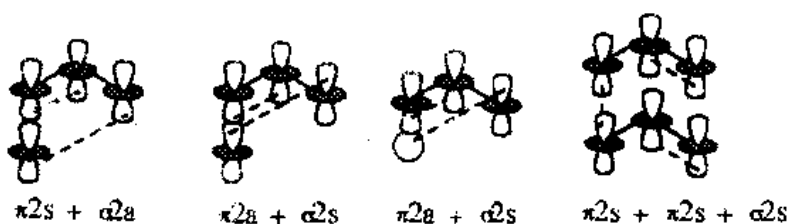
在环丁烯电环化反应中的 HOMO-LOMO 作用时,其顺旋开环可以看作是 $\sigma 2s + \pi 2a$ 或 $\sigma 2a + \pi 2s$, J 值为 1, 是热容许的:



$[1, 3]-\sigma$ 迁移则是 $\sigma 2s + \pi 2a$ 或 $\sigma 2a + \pi 2s$ 的过程,因此迁移碳原子的构型在这一过程中将发生反转。

氢只有一个 s 轨道,迁移时涉及 σ 轨道的运动方式只有 $\sigma 2s$ 一种方式,要发生热容许的周环反应,涉及 π 键的运动方式只能是异面的 $\pi 2a$, 此时 J 等于 1, 是热允许的基态反应,但此时立体障碍很大。

$[3, 3]-\sigma$ 迁移则是一个 $\sigma 2s + \pi 2s + \pi 2s$ 的过程,此时 J 等于 3, 是热容许的周环反应:



将上述规则总结,见表 5-4 和表 5-5。

表 5-4 $[p+q]$ 电环化反应的选择规则*

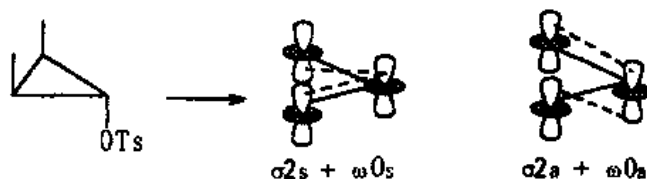
π_{p+q} 电子数	同面—同面 (或异面—异面)	同面—异面
$4n$	光容许	热容许
$4n+2$	热容许	光容许

表 5-5 $[i, j]$ σ -迁移的选择规则

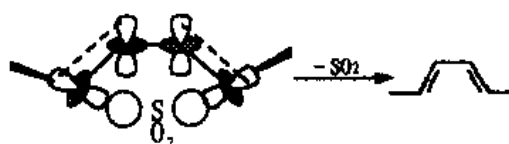
π_{i+j} 电子数	同面—同面 (或异面—异面)	同面—异面
$4n$	光容许	热容许
$4n+2$	热容许	光容许

* 大于 2 组分的电环化选择原则可用 J 定则判别

环丙基正离子的开环反应可看作 $\sigma 2s + \omega 0s$ 或 $\sigma 2a + \omega 0a$ 过程。



下面一个整变反应的例子则是经 $\sigma 2s + \pi 2s + \sigma 2s$ 过程。



同面—异面的概念以及与其有关的选择规则的提出是为弥补轨道对称守恒定则对各类周环反应的描述不一致而提出的，但此时对称守恒这个概念的本意似乎就不存在了。是否这里意味着周环反应选择性的更本质更普遍的因素不是对称性守恒而是别的与保持最大的有效键合相联系的动态因素呢，芳香过渡态理论可说是寻找这种因素的一个方法，所有这些方法和判别规则在理论上和实用上都在不断发展并接受化学实践的进一步检验。

参 考 文 献

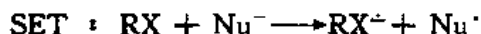
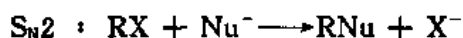
- [1] 徐之雉, 陈德芬. 化学通报. 1983, 2: 45
- [2] 赖城明, 牛树强. 化学通报. 1987, 4: 44
- [3] a) Gilchrist T L, Storr R S. 有机反应与轨道对称性. 张永敏译. 上海: 上海科学技术出版社, 1981
- b) 郭文生, 刘凤藻, 袁履冰. 大学化学. 1992, 1: 17
- [4] a) Woodward R B, Hoffmann R. Angew Chem Int Ed Engl. 1969, 8: 781. J Amer Chem Soc. 1965, 87: 2511
- b) Woodward R B, Hoffmann R. 轨道对称性守恒. 王志中, 杨忠志译. 北京: 科学出版社, 1987
- c) 李笃. 化学通报. 1977, 1: 53

- [5] Winter R E K. *Tetrahedron Lett.* 1965, 1207
- [6] Vogel E, Grimme W, Dinne E. *Tetrahedron Lett.* 1965, 391
- [7] a) 福井謙一. 化学反应和电子轨道. 李荣森译. 北京: 科学出版社, 1985
b) Fukai K. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1982, 21, 801
c) Fleming I. 前线轨道与有机化学反应. 陈如栋译. 北京: 科学出版社, 1988
d) 周文富. 化学通报. 1992, 10, 41
- [8] 刘中立, 李笃, 王玉琨. 化学通报. 1983, 10, 1
- [9] Hoffmann R, Woodward R B. *Acc Chem Res.* 1968, 1, 17
- [10] a) Zimmerman H E. *Acc Chem Res.* 1972, 5, 393
b) Herndon W C. *J Chem Educ.* 1981, 58, 371
c) 邱文元, 张优龙. 化学通报. 1988, 11, 59
d) 吴同青. *ibid.* 1987, 1, 37
e) 邱文元. *ibid.* 1986, 12, 17
f) 赵济伯. *ibid.* 1985, 10, 28
g) Dewar M J S. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1971, 10, 761
- [11] He F C, Pfeiffer G V. *J Chem Educ.* 1984, 61, 948
- [12] Liu R S H. *J Amer Chem Soc.* 1967, 89, 112
- [13] Dewar M J S, Kirschner S, Kollmar H W. *J Amer Chem Soc.* 1974, 96, 7579
- [14] Markgraf J H, Finkelstein M, Leonard K J, Lusskin S I. *J Chem Educ.* 1985, 62, 265
- [15] a) De Puy C H. *Acc Chem Res.* 1968, 1, 33
b) Schleyer P von R, Su T M, Saunders M, Rosenfeld J G. *J Amer Chem Soc.* 1969, 91, 5174
- [16] a) Whitham G H, Wright M. *J Chem Soc C.* 1971, 883
b) Sliwinski W F, Su T M, Schleyer P von R. *J Amer Chem Soc.* 1972, 94, 133
- [17] Deno N C, Pittman Jr C U, Turner J O. *J Amer Chem Soc.* 1965, 87, 2153
- [18] Spangler E W. *Chem Rev.* 1976, 76, 187
- [19] Bersen J A. *Acc Chem Res.* 1972, 5, 406. 1968, 1, 152
- [20] Molinsky J, Chollar B, Baird M D. *J Amer Chem Soc.* 1962, 84, 2775
- [21] Bersen J A, Willcott M R. *J Amer Chem Soc.* 1966, 88, 2494
- [22] Almy J, Cram D J. *J Amer Chem Soc.* 1970, 92, 4316
- [23] a) Rhoads S J, Raulins N R. *Org React.* 1975, 22, 1
b) Bartlett P A. *Tetrahedron.* 1980, 36, 3
- [24] a) Hill R K, Gilman N W. *Chem Commun.* 1967, 619.
b) Hansen H-J, Schmid H. *Tetrahedron.* 1974, 30, 1959
- [25] Gunther H, Pawliczek J B, Ulmen J, Grimme W. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1972, 11, 517
- [26] a) Schroder G, Oth J F M. *ibid.* 1967, 6, 414
b) Schnieders C, Altenbach H-J, Mullen K. *ibid.* 1982, 21, 637
c) Hoffmann R, Stohrer W-D. *J Amer Chem Soc.* 1971, 93, 6941

- [27] Boyd D R, Stubbs M E. *J Amer Chem Soc.* 1983, 105: 2554
- [28] a) Lutz R P. *Chem Rev.* 1984, 84: 205
b) Ziegler F E. *ibid.* 1988, 88: 1423
- [29] a) Ryan J P, O'Connor P R. *J Amer Chem Soc.* 1952, 74: 5866
b) Conroy N, Firestone R A. *ibid.* 1953, 75: 2530
- [30] Bleichert S. *Synthesis.* 1989, 71
- [31] Martin J G, Hill R K. *Chem Rev.* 1961, 61: 537
- [32] a) Huisgen R. *Acc Chem Res.* 1977, 10: 117
b) 傅孝恩, 陈光巨, 方德彩. *化学通报.* 1993, 8: 14
c) Muller F, Mattay J. *Chem Rev.* 1993, 93: 99
d) Becker D, Haddad N. *Org Photochem.* 1989, 10: 1
- [33] a) 胡秀贞. *化学通报.* 1989, 7: 7
b) Brieger G, Bennett J N. *Chem Rev.* 1980, 80: 63
c) Fallis A G. *Can J Chem.* 1984, 62: 183
- [34] a) 韩广甸, 温宏艳. *有机化学.* 1992, 449
b) 胡秀贞, 汤杰. *ibid.* 1989, 381
- [35] a) Sauer J, Sustmann R. *Ang Chem Int Ed Engl.* 1980, 19: 779
b) 徐贤恭, 谢周. *化学通报.* 1984, 5: 11
- [36] a) Taagepera M, Thornton E R. *J Amer Chem Soc.* 1972, 94: 1168
b) Seltzer S. *ibid.* 1965, 87: 1534
- [37] Hoffman H M R, Joy D R. *J Chem Soc. B.* 1968, 1182
- [38] a) Dannis N, Curtiss L A, Blander M. *Chem Rev.* 1989, 89: 827
b) 荣国斌. *有机化学.* 1989, 93
- [39] a) 陈庆华. *有机化学.* 1988, 193
b) Huisgen R. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1963, 2: 565
- [40] Mock W L. *J Amer Chem Soc.* 1975, 97: 3673

6. 单电子转移反应^[1]

长期来,人们一直认为有机反应中的极性反应仅涉及双电子转移的过程,如 S_N2 。然而,近 20 多年来,人们也确实发现不少过去被认为是极性途径即双电子转移的反应实际上是通过单电子转移 (SET) 进行的。现在,单电子转移过程已被认为可广泛存在于许多类型的有机反应机理之中。



6.1 单电子转移和极性历程^[2]

单电子转移反应在无机化学中是很重要的,而以往我们所讨论的大多数有机自由基反应主要是键的均裂、夺取原子及在反应的引发和增长阶段中的加成、重排、结合、歧化等各步骤的结合。实际上在一个有机分子中加上或除去一个电子而引发的反应也是很重要的且并不少见。

从广泛的意义上讲,反应若按单电子转移途径进行,则是自由基和离子型反应的结合,反应产生一类自由基型中间体。反之,若按极性途径进行,则发生双电子转移,反应不经过自由基中间体而产生新的化学键。因此人们可以通过检测自由基中间体及分析相关产物来区别这两种不同的反应途径。由于顺磁共振技术的发展,已使人们可以较好地对自由基反应过程进行观察并能找到明确的证据。

立体因素和电子因素是影响有机反应途径的主要因素。从这两种反应途径看,在结构相似的分子中立体阻碍大的两个原子(团)之间的反应将更易于发生单电子转移历程,这是因为在极性反应的过渡态中反应物分子间已经部分成键,而经单电子转移反应的过渡态并无这种作用。虽然极性反应的过渡态能量较低,但只有当两个反应物相互接近到一定距离时才能作用,如果反应物的立体位阻很大,由成键引起的过渡态能量的降低将由于立体阻碍而被部分抵销,因此不利于极性反应。而单电子转移途径对立体因素的敏感度要小得多。

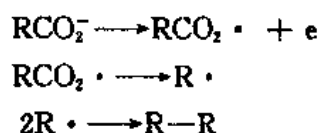
在电子因素方面,电子供体 D 与受体 A 发生单电子转移反应后,若能形成较稳定的价电子构型中间体 $D^{\cdot+}$ 或 $A^{\cdot-}$, 则是有利于单电子转移反应的。如碱金属和许多阴离子自由基都是很强的单电子还原剂,易于失去一个电子。此外,电子供体和受体的氧化还原电位的差值越大,发生单电子转移反应的倾向也越大。如稳定性较高,还原性较强的碳负离子与苯氯的反应就易于按单电子转移途径进行,而还原性较低的碳负离子的反应易于按极性途径进行。

D—A 键的强度和自由基型中间体 $D^{\cdot+}$ 、 $A^{\cdot-}$ 的离域程度对反应机理也有一定影响。D—A 键越弱，它们之间发生单电子转移的可能性也越大，硫化物的 C—S 键能较弱，故常可作为单电子还原剂参与反应； $D^{\cdot+}$ 和 $A^{\cdot-}$ 的离域程度越大，越有利于它们的稳定存在，因此也有利于单电子转移反应。

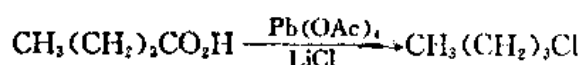
6.2 常见的单电子转移反应

单电子转移反应可以在化学试剂和光的作用及电化学条件下产生。许多无机试剂，如 $S_2O_8^{2-}$ ， $AlCl_3$ ， O_2 ， HO ， NO_2^+ ， X_2 等都表现出很强的单电子氧化性，它们与有机分子的许多反应是通过单电子氧化形成的自由基型中间体进行的。酰基过氧化物和醇金属试剂，碳阴离子（基），硫化物等也都易引发单电子转移反应。许多过渡金属离子具有不止一个比较稳定的氧化态，所以，过渡金属离子在涉及单电子转移的过程中经常被用作催化剂和试剂。

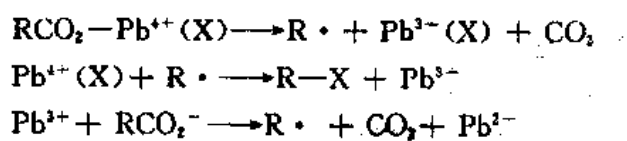
羧酸根离子的单电子氧化反应产生酰氧自由基，后者再发生一般的脱羧反应，如 Kolbe 制备烷烃的电解反应⁽³⁾：



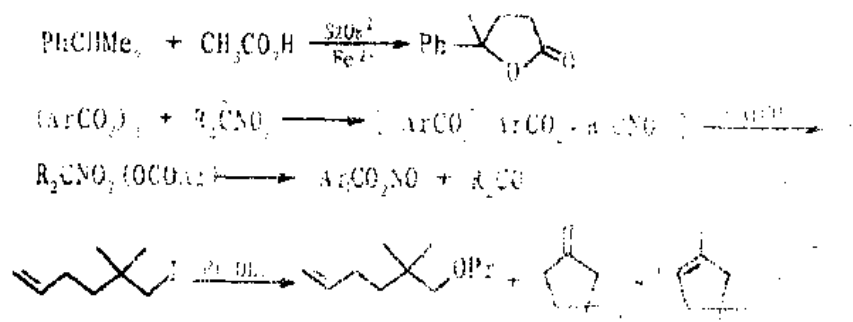
戊酸在 LiCl 存在下用四乙酸铅氧化生成氯丁烷：



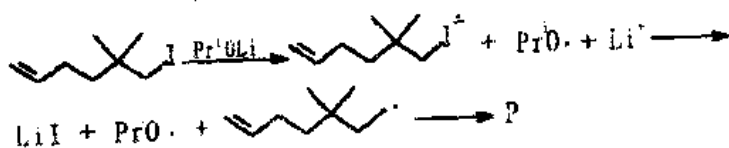
反应第一步是与 Pb^{4+} 配位的羧酸根离子氧化生成烷基自由基、 CO_2 和 Pb^{3+} ，烷基自由基从 Pb^{4+} 络合物夺走卤素生成 Pb^{3+} 质体， Pb^{3+} 分解生成 Pb^{2+} ，同时再生成一个烷基自由基使链式过程继续下去。但机理可能并不止这一条。



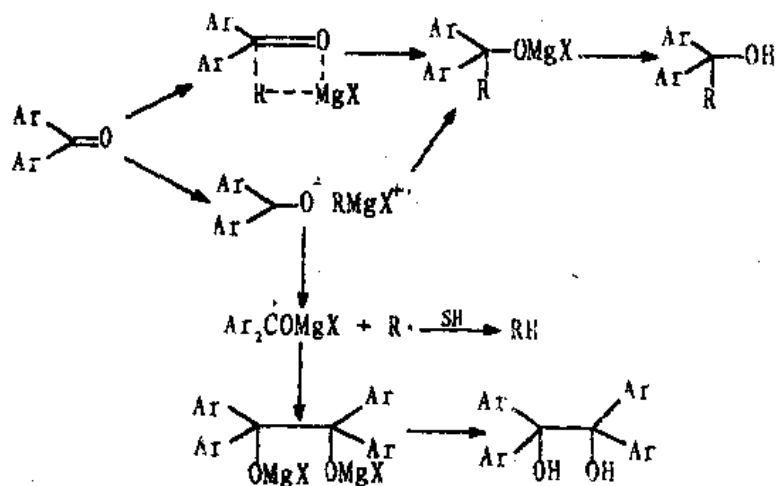
下面是几个单电子转移反应的例子⁽⁴⁾⁽⁵⁾：



后一个反应的过程据认为是⁽⁴⁾：

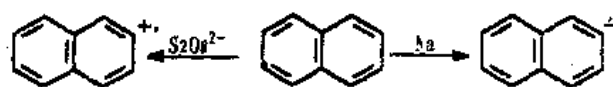


格氏反应在过去总认为是格氏试剂与羰基经过四中心过渡态的电子对机理,生成1,2-加成产物后再水解得到产物。但后来的实验事实表明,格氏试剂与酮的反应还能以另一种方式,即单电子转移机理进行。现在认为一般的烷基酮与格氏试剂的反应是一类极性反应,而二苯酮,特别是立体位阻较大的取代苯基酮的格氏反应则多数是接单电子转移反应机理进行。产物中除预期正常加成产物叔醇外还有副产物噻哪醇,产物比率取决于酮的性质、格氏试剂的用量、镍的纯度等等因素。用单晶镁制得的格氏试剂,全部产物为叔醇,而一般规格的金属镁由于总含有铁等过渡金属杂质,反应时会有噻哪醇产生。同样理由,格氏试剂的用量越多,参加反应的过渡金属杂质及副产物噻哪醇的生成也越多⁽⁷⁾。



因此在格氏试剂和酮的正常加成产物叔醇可分别由极性途径和单电子转移途径产生, 自由基离子型中间体可用顺磁共振仪测得。烷基锂、胺基锂和酮的反应亦有类似的反应过程。格氏试剂和硝基芳烃、过氧化物之间也可发生单电子转移过程。

碱金属和碱土金属及某些稀土金属也都是很强的供电子体。含有共轭 π 键的分子则具有较高的电子亲和力而易于成为负离子基；当它们与电子受体作用时又由于它亦具有较低的电离势而成为正离子基⁽⁴⁾。



碱金属溶于液氮生成一个蓝色溶液，该蓝色溶液与金属的种类无关，有顺磁性和较高的导电性，这是由于体系中存在氮合电子的关系⁽⁹⁾，氮合电子的 esr 谱是可以测定的。因此碱金属的液氮溶液常用作单电子转移反应中的电子供体。



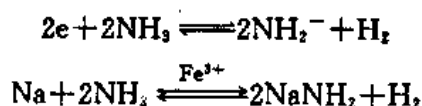
金属溶解越多,溶液的颜色也越深,但顺磁性却降低了,因为此时虽然溶剂化电子增多了,

但电子之间的配对作用同样也增加了。



溶剂化的电子有一个空腔结构，电子被限制在由溶剂化层所组成的空腔内，电子对 NH_3 的极化作用使 NH_3 上的氢指向电子，而电子对 NH_3 中氮上的孤电子对的排斥作用使电子和 NH_3 之间保持一定平衡距离，从而在电子周围形成空腔。这一结构的稳定性与溶剂性质有关，光照及杂质的存在均促使其分解或反应。在胺、醚甚至水溶液中均能产生溶剂化电子。

要注意不要混淆 $\text{Na}-\text{NH}_3$ 溶液和 $\text{NaNH}_2-\text{NH}_3$ 溶液，前者是还原剂，如上所述产生溶剂化的 Na^+ 离子和溶剂化的电子，生成深蓝色溶液。可以把非末端炔烃还原成反式烯烃。如果在这个深蓝色溶液中加入硝酸铁，在 Fe^{3+} 离子催化下， Na 与液氨生成氨基钠并放出 H_2 。这是由于 Fe^{3+} 促进这些溶剂化电子进一步反应，生成没有颜色的氨离子和氢，反应是可逆的。

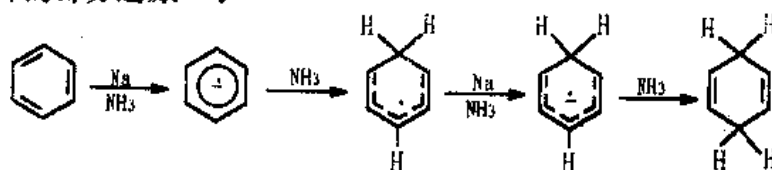


此时溶液成为无色或浅灰色的悬浮液，不再是还原剂而是强碱性试剂，能把末端炔烃转变为炔钠。



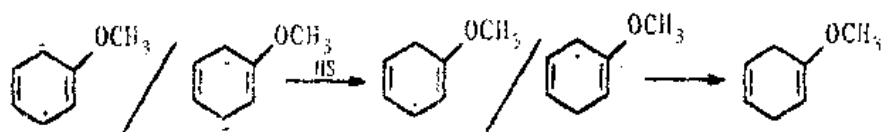
作为一个最简单的亲核试剂，溶剂化电子与双键加成生成负离子自由基，进一步反应则生成双电荷阴离子；它也可使某些单键裂解生成自由基和阴离子。由于溶剂化电子的体积较大，故反应时常显示出一定的空间选择性，如炔烃在 Na/NH_3 中还原是得到反式烯烃的，而一般非溶剂化的电子加到叁键上生成顺式烯烃。

Birch 还原即是芳香族化合物在液氨介质中用碱或碱土金属还原的一个反应，通过溶剂化电子完成芳环的部分还原⁽¹⁰⁾。

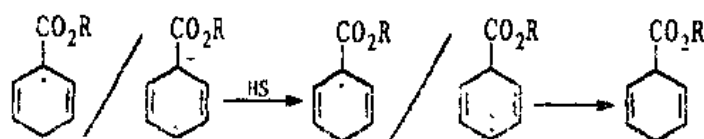


Birch 还原反应的结果是得到 1,4-还原而不是共轭的 1,3-还原产物。此现象可用最小移动原理解释，该原理指出，原子构型和电子构型变化最小的基元反应是最有利的。环己二烯基负离子上不是所有的 $\text{C}-\text{C}$ 键都具有等同的双键特征。形成 1,4-还原产物的反应过渡态能量较低⁽¹¹⁾。

单取代苯经 Birch 还原可得到两个取代环己二烯，其中的一个异构体常是主要的，这取决于取代基的电子性能，由于反应中生成负离子自由基中间体，因此吸电子取代基将有利于生成 3-取代-1,4-环己二烯，推电子取代基有利于 1-取代-1,4-环己二烯。

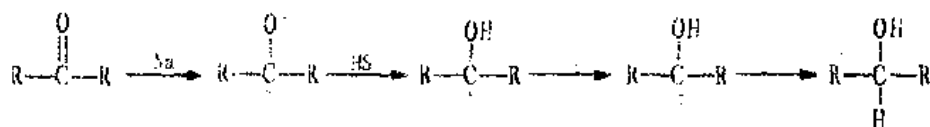


经上述中间体发生的反应中供电子基并不与环上的碳负离子直接相连，因此产物为 1-取代-1, 4-环己二烯；而经下述中间体发生的反应中吸电子基与碳负离子直接相连，从而使负电荷得到分散，使负离子自由基中间体得到稳定，生成 3-取代-1, 4-环己二烯。

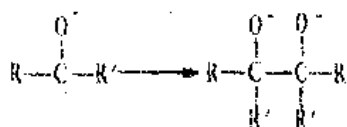


还原过程中负离子自由基的稳定性除了与取代基的电子效应有关外，与它们的立体效应也有关系，如在二甲苯衍生物中，对位取代衍生物得到的负离子中间体最稳定，邻位异构体最不稳定。

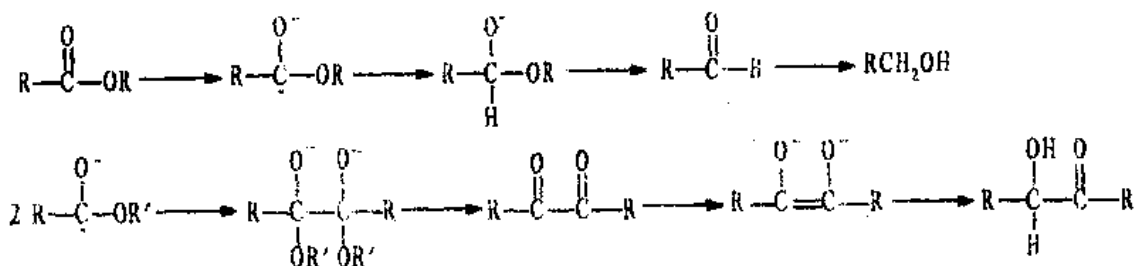
液氨中用钠还原羰基化合物的反应也是经过自由基负离子：



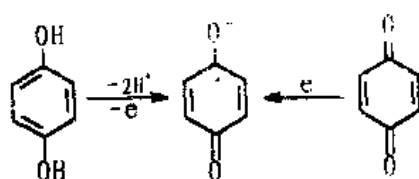
若自由基负离子较为稳定或反应中没有质子来源，则自由基负离子会二聚生成嘧啶醇类产物⁽¹²⁾。



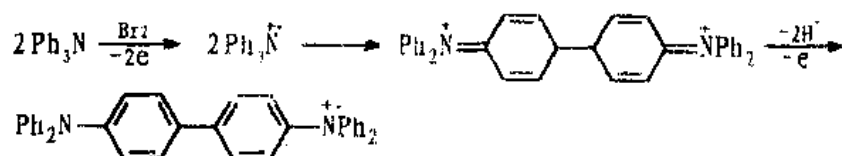
酯经相似的历程还原到醇或经二聚给出 α -羟基酮。



小心氧化氢醌或将苯醌在碱性介质中控制还原都经过单电子转移生成一种深红色的被称为半醌的自由基负离子中间体，酸化后半醌歧化形成对苯醌和氢醌的混合物。



三苯胺在卤素作用下被还原生成二聚产物 Wurster 蓝。

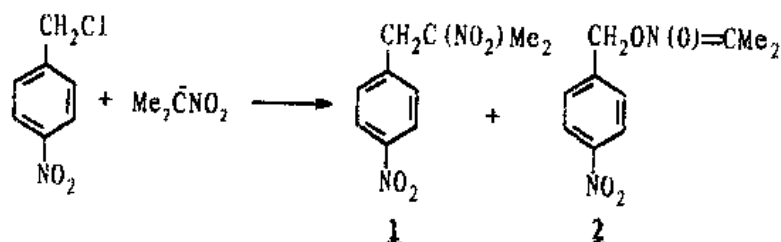


这是一个非常稳定的正离子自由基，分子中的正电荷和自由基未配对电子能高度离域分散而得以稳定。

6.3 自由基链式亲核取代反应^[13]

自由基链式亲核取代反应 ($S_{RN}1$) 是单电子转移反应中研究得较多的一类反应，不仅在理论上对理解单电子转移反应有着重要的意义，而且在有机合成上也有广阔的应用前景。 $S_{RN}1$ 类似于 S_N1 的单分子型反应，但这里不是由动力学数据来确定的。

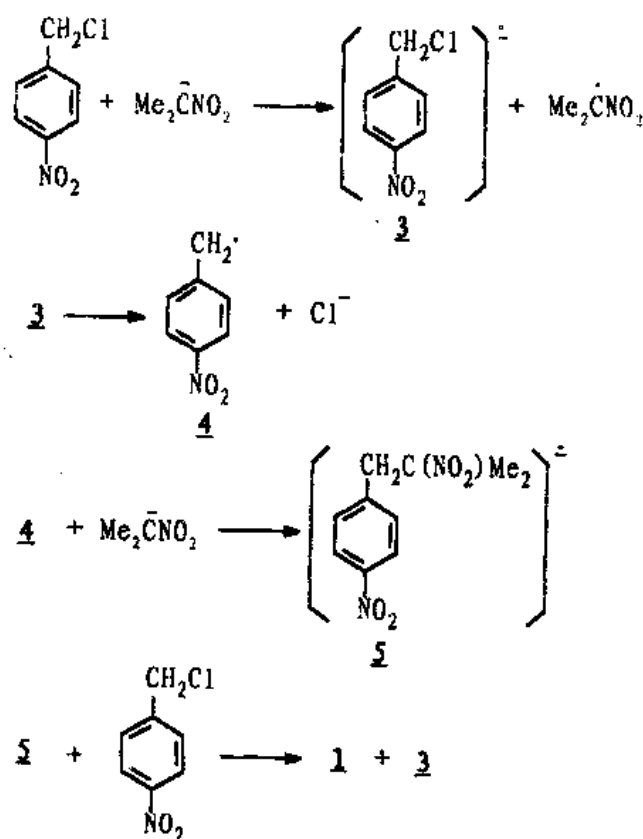
Kornblum 在研究烷烃硝基负离子与卤代烷的取代反应时，发现 C-烷基化产物不能用 S_N2 机理来解释。



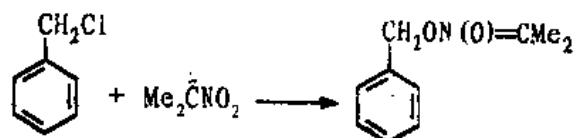
上述反应产物中 C-烷基化产物 **1** 比例占到 83%，而 O-烷基化产物 **2** 只占 1%，但是同样的反应，若以苄基氯为反应物，则反应要慢得多，且产物全为 O-烷基化产物。这反映出这两个反应是经过不同的历程的。

进一步的研究表明，上述这一反应能被电子转移试剂如钠、Li/NH₃，光照等加速，也会被氧气，二叔丁基亚硝基、对二硝基苯等自由基捕获剂所抑制。C-烷基化的速度对离去基团的性质并不敏感（虽然 Cl 的反应最好，Br 和 I 则因易于离去而能同时发生 S_N2 ），反应

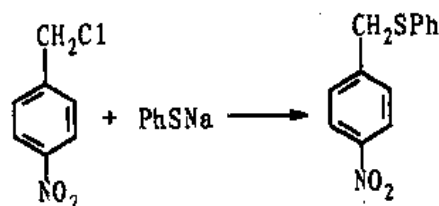
的空间位阻作用亦不明显；当离去基 X 接在手性光活性碳原子上时，得到的是外消旋体取代产物。所有这些事实都表明，反应经由一个自由基链式亲核取代机理。



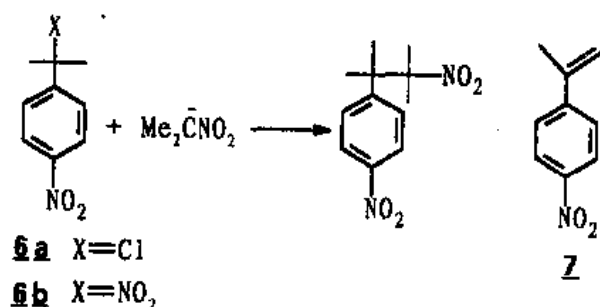
反应第一步通过单电子转移反应生成阴离子自由基3，3失去一个氯离子后产生自由基4，该自由基与亲核试剂结合形成另一个阴离子自由基5，5与反应物间再经单电子转移反应生成 C—烷基化产物1，并再生出3，反应式(2)(3)(4)是链式反应，最后一步再生出的3在反应(2)中被消耗，组成一个链循环。亲核试剂的作用不但是在第(1)步反应中供给电子，而且在第(3)步反应中起到捕捉自由基的作用。反应物中对位硝基的存在既有利于捕获电子又有利于放出电子并促使3分解。与此相应的简单苯基卤代物在上述条件下不能接受电子进行 C—烷基化，它只能以较慢的速度进行离子型 O—烷基化反应，其速度与离去基团的活性密切相关，如 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ ，为典型的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应。



饱和碳上的取代反应在不少情况下实际上是 $\text{S}_{\text{RN}}1$ 和 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理同时存在的反应。如下列反应对光和对二硝基苯并无影响，可以认为经过 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程，但在 ESR 上又可检测到自由基孤单电子信号，因此这是两个机理同时存在的竞争反应。

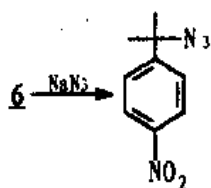


由于在伯和仲碳原子上 $S_{RN}1$ 和 S_N2 能够发生竞争反应, 因此在讨论饱和碳原子上的反应时可以用一个较难离去的基团如 NO_2 来观察可能的 $S_{RN}1$ 过程。利用叔碳原子则可以进一步避免 S_N2 机理。为此研究了下列反应:



反应物 **6a** 与各种亲核试剂如 PhSO_2Na , $\text{CH}(\text{CO}_2\text{R})_2\text{Na}$, NaNO_2 , NaCN , 萘酚钠, 环烷基胺等都能在室温下几分钟或几小时内完成, 产率可达 80% 以上, 这在一般的叔碳原子取代反应中是见不到的, 若 **6a** 中无对位硝基存在, 则产物只有消除产物 **7**。因此可以排除出另一条可能的先消除再加成的反应机理, 可以看出这些反应都是 $S_{RN}1$ 过程。

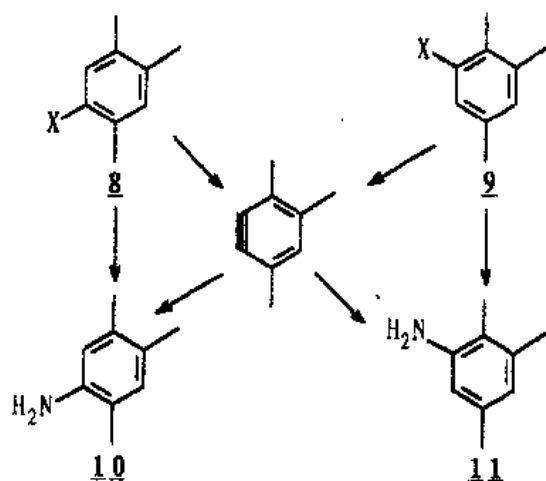
在反应 (1) ~ (4) 的 $S_{RN}1$ 机理中并无碳正离子或碳负离子中间体, 它包括了自由基和自由基阴离子中间体。因此, 作为单电子受体的自由基捕获剂将可以阻止或减缓反应, 对这一链式反应, 少量的抑止剂就可有效, 实验证实了这一点。如:



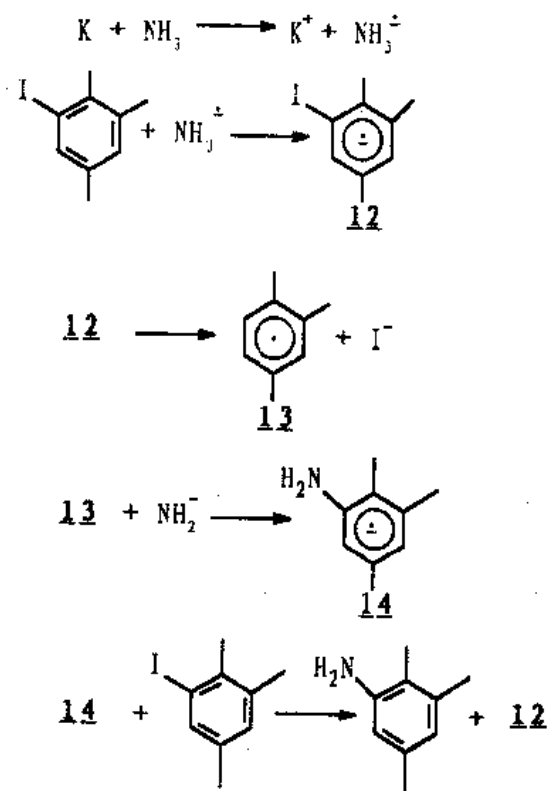
上述反应在 HMPT 中反应 75 秒即有 65% 产率, 但只要体系中存在 5% 对二硝基苯就无反应发生了。 $S_{RN}1$ 反应又应该是能够被单电子转移剂所引发的, **6b** 与 NaN_3 黑暗中无反应, 但只要有 5% 萘钠存在, 反应 1 小时后就可得到产率为 97% 产物。

根据反应 (1) ~ (4) 的模式, 快速的单电子转移亲核取代反应可以引发慢反应。下列实验事实表明的确如此, 如上所述, **6b** 与 NaN_3 在黑暗中 48 小时内都无反应, 但只要在反应体系中存在 10% 的 Me_2CNO_2 , 由于它能引发反应的第 (1) 步, 因此同样条件, 3 小时就可得到产率为 87% 的产物。饱和碳上的 $S_{RN}1$ 反应常在 DMF, DMSO 或 HMPT 等偶极非质子极性溶剂中进行, 这些溶剂有利于单电子转移途径^[11]。

芳香环上的 $S_{RN}1$ 反应也已得到广泛研究。我们知道，一般来说，芳香族化合物不受亲核试剂进攻。只有在带有强的吸电子取代基的苯环上通过 σ -络合物或在强碱作用下卤苯通过苯炔中间体来生成亲核取代产物。然而许多实验表明，单电子转移机理存在于芳香族亲核取代反应中。



两个卤代三甲苯衍生物 **8** 和 **9** 在液氨中与 KNH_2 作用，生成氨基取代产物 **10** 和 **11**。当 X 为 Cl 或 Br 时，产物比例都为： $10/11=0.68$ ，卤素种类及取代位置对这一比例均无影响，表明它们都经过同一中间体苯炔。但当 X 为 I 时，由 **8** 出发得到产物的比例 $10/11$ 是 1.6，而从 **9** 出发是 0.17，也就是说，此时 **8** 到 **10** 或 **9** 到 **11** 成了主反应，然而当在反应体系中加入自由基截捕剂四苯基肼时， $10/11$ 又都回复到 0.68 的比例。加入金属钾或光照都能加速不经过苯炔中间体的反应，光照的量子收率高达 50 以上，这些事实有力地说明了碘苯衍生物的反应经过 $S_{RN}1$ 反应过程⁽¹⁵⁾：

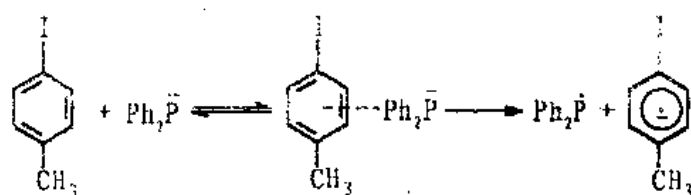


$S_{RN}1$ 的受物芳环可以是苯、萘、蒽、吡啶、噻吩、喹啉等，离去基团可以是卤素、 SPh 、 $OP(O)(OEt)_2$ 等，亲核试剂则可以是 NH_2^- 、 $\bar{C}H_2CN$ 、 $\bar{S}R$ 、 $\bar{Se}Ph$ 、 $\bar{Te}Ph$ 、 $\bar{P}Ph_2$ 、 $\bar{As}Ph_2$ 及各种烯醇离子和氮负离子等等，反应对立体位阻并不敏感，能够在液氨、乙腈、二甲亚砜等极性溶剂中进行。总结一下，芳环上的 $S_{RN}1$ 反应的通式也可表述为：



接下来我们介绍一下关于 $S_{RN}1$ 反应中的一些机理问题^[49]。

链引发阶段，即反应 (1) 或反应 (5)。凡能将一个电子供给受物使其成为阴离子自由基的过程都是链引发过程，引发的条件大致有光、碱金属还原、电极产生的电子和热引发等等，其中热引发的例子不多，卤苯是很易被溶剂化电子或电化学所还原的，产生阴离子自由基 $[ArX]^-$ 。对甲基碘苯加到红色的 $Ph_2\bar{P}K^+/DMSO$ 溶液中，颜色变成浅蓝色，估计此时生成了电荷转移络合物，后者再分解成阴离子基。



$Fe^{(1)}$ 、 Mg 、 $Pd^{(0)}$ 和许多贵金属化合物也都被用作 $S_{RN}1$ 反应的引发剂。

链增长阶段，即反应 (2) ~ (4) 和反应 (6) ~ (8)。引发后生成的阴离子自由基的活性受到本身结构、亲核试剂和环境的影响，它在受到亲核试剂进攻之前离去基团已经离去的假设可以通过将受物 ArX 与 2 个不同的亲核试剂之间发生的竞争反应来得到证实。



如果反应是 $S_{RN}1$ 过程，即经由上面所描述的过程的话，则 ArY/ArZ 的相对产率可以作为反应 (9) 和 (11) 的相对速度常数的指标。 $Ar\cdot$ 与 Y^- 或 Z^- 的相对反应活性与离去基 X 的活性无关；若反应是亲核试剂与 $[ArX]^-$ 发生取代，则应和 X 有关，特别是具有不同空间特性的亲核试剂的活性会随着 X 不同而明显变化。实验表明，两个亲核试剂 $(EtO)_2\bar{P}O$

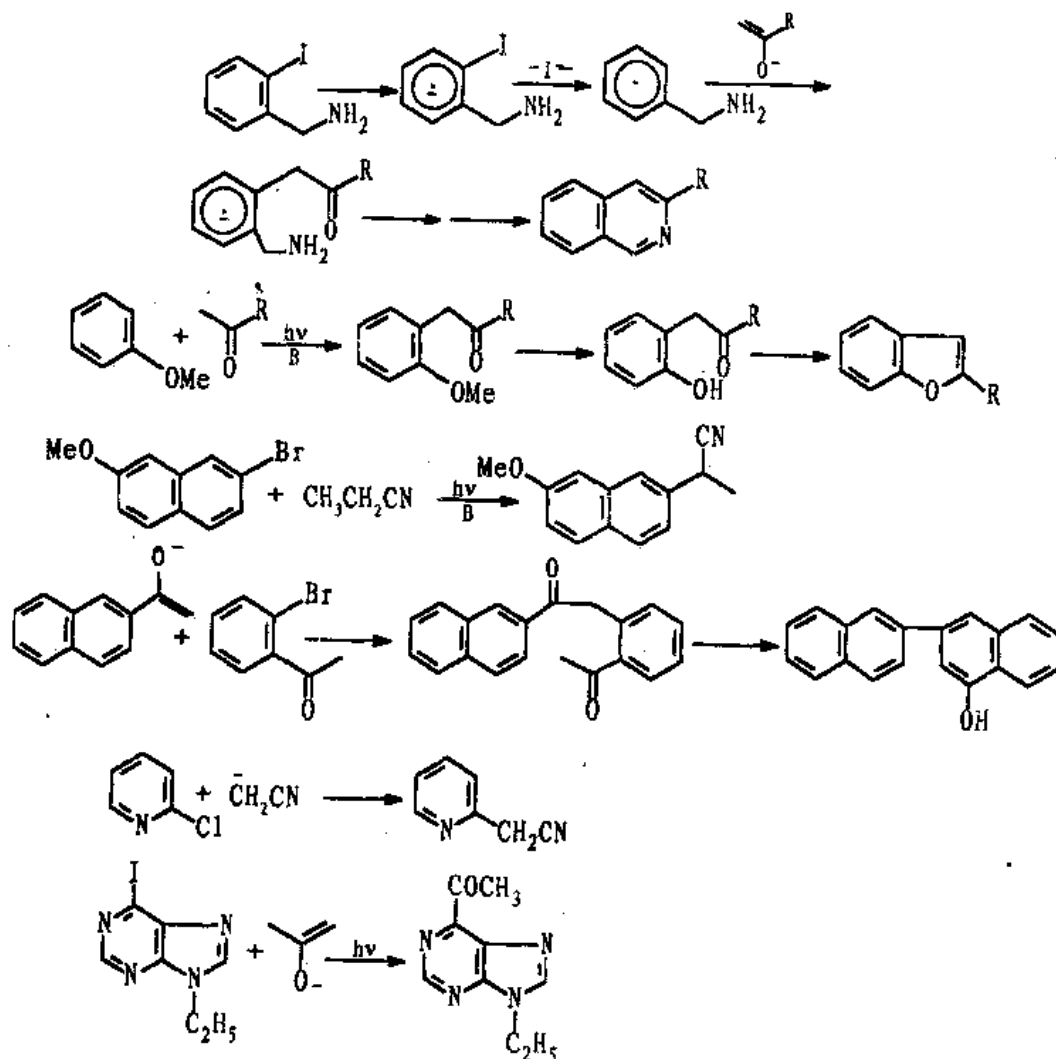
和 $CH_2=C(O^-)-CH_3$ 对六个受物 PhX ($X=F, Cl, Br, I, Ph_2S, PhNMe_3$) 的平均相对活性

比值均为 1.37 ± 0.11 ，即与离去基团活性无关，因此，反应是经由 $S_{RN}1$ 机理的。同样，在两个亲核试剂 $(CH_3)_2\bar{C}NO_2$ 和 $CH_3\bar{C}(CO_2Et)_2$ 与 $[XC(CH_3)_2NO_2]^+$ 的反应中也显示出两个竞争产物之比与 $XC(CH_3)_2NO_2$ 的浓度及离去基 X 的性质都无关系，这个方法也证实了在这一反应中新的 C—C 键生成之前离去基团已经离去的设想。

关于 $S_{RN}1$ 的立体化学问题，现在一般认为反应过程中立体结构保留只发生在那些受物较难变成平面自由基的反应过程中，至于是否所有的 $S_{RN}1$ 过程都要经过锥形自由基也很难定论。

链中止阶段，液氨中反应时电子由 $[ArX]^+$ 和 $[ArNu]^+$ 转移到 $Ar\cdot$ 是链中止的主要步骤，自由基 $Ar\cdot$ 的二聚和 $[ArNu]^+$ 的碎片化也可引起链增长的钝化。当反应在有机溶剂中进行，氢原子从溶剂中的转移会成为链中止的主要过程。

人们在研究 $S_{RN}1$ 反应机理的同时也发现这一反应在有机合成中的应用价值。它有如下几个优点：易实现芳环上的多种取代反应并有高度位置选择性；可实现分子内或分子间的反应；产率一般较佳，分离方便。在天然产物和杂环化合物的合成上 $S_{RN}1$ 过程的反应应用较为广泛^[17]。



由上面的介绍可以知道,单电子转移机理在更广泛的意义上来说实际上是自由基化学和离子型反应的结合,在有机化学和生命过程中占有重要地位。某些原来认为机理已经清楚的反应现在也有不少被发现是需要修正到单电子转移机理上的,对它的深入研究在理论上和实际上都有广阔前景。在把带电中间体如碳正离子和碳负离子与电中性中间体如自由基和卡宾等结合在一起的化学中,单电子转移机理正在蓬勃发展之中。虽然有机化学中电子转移反应的研究是近年来才引起重视的新领域,但已经发现这一电子转移过程可涉及几乎所有的主要有机反应类型,显示出完全新颖的反应机理过程。

生物体系中的单电子转移反应也受到了广泛的注意。因为分子氧的稳定状态有双自由基结构而某些过渡金属如Fe, Cu等是生物体内必需的微量元素。光合作用和其它一些生物代谢过程也有单电子转移过程。氧化还原酶催化也涉及复杂的高效电子转移,近来已有各种模拟研究,使人们对生命现象的认识进一步深化,许多生物分子,如氨基酸、蛋白质、维生素、细胞色素、辅酶乃至胆固醇、激素等类脂类分子都已被证明易于发生电子转移反应。其中,电子转移络合物、电荷分离和复合及其后续反应的规律的研究都已经成为极其活跃的领域。

参 考 文 献 (6)

- [1] a) Ashby E C. *Acc Chem Res.* 1988, 21, 414
b) Chanon M. *ibid.* 1987, 20, 214
c) 龚跃法. *有机化学*. 1991, 360
- [2] a) Bunnett J F. *Acc Chem Res.* 1978, 11, 413
b) Chanon M, Rajzmann M, Chanon F. *Tetrahedron.* 1990, 46, 6193
c) Kochi J K. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1988, 27, 1227
d) Pross A. *Acc Chem Res.* 1985, 18, 212
e) Ebersson L. *Adv Phys Org Chem.* 1987, 18, 79
- [3] Coleman J P, Lines R, Utley J H P, Whalley B C L. *J Chem Soc Perkin Trans I.* 1974, 1064
- [4] Minisci F, Citterio A, Giordano C. *Acc Chem Res.* 1983, 16, 27
- [5] Zhao C X, Jiang X K, Chen G F, Qu Y L, Wang X S, Lu J Y. *J Amer Chem Soc.* 1986, 108, 3132
- [6] Ashby E C, Bae D H, Park W S, Depriest R N, Su W Y. *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 5107
- [7] a) 龚跃法, 赵成学. *有机化学*. 1988, 481
b) Kaim W. *Acc Chem Res.* 1985, 18, 180
c) Walborsky H M. *ibid.* 1980, 23, 285
d) Walling C. *ibid.* 1981, 24, 255
e) 周建峰. *化学通报*. 1992, 6, 25
- [8] a) Szwarc M. *Prog Phys Org Chem.* 1968, 6, 322

- b) Bard A J, Ledwith A, Shine H J. *Adv Phys Org Chem*. 1976, 13: 156
- [9] 贡长生, 邝生鲁. *化学通报*. 1982, 8: 53
- [10] a) Caine D. *Org React*. 1976, 23: 1
b) Rabideau P W. *Tetrahedron*. 1989, 45: 1579
c) Jochum C, Gasteiger J, Ugi I. *Angew Chem Int Ed Engl*. 1980, 19: 495
d) Birch A J, Subba Rao G. *Adv Org Chem*. 1972, 8: 1
e) 黎运龙, 何煦昌. *有机化学*. 1993, 561
- [11] a) Hine J. *Adv Phys Org Chem*. 1977, 15: 1
b) 叶秀林. *化学通报*. 1986, 4: 1
- [12] Schreibmann A A P. *Tetrahedron Lett*. 1970, 4271
- [13] a) 陈兆斌, 张昭, 夏织中. *有机化学*. 1991, 113
b) Rossi R A, Pierini A B, Paiacios S M. *J Chem Educ*. 1989, 66: 720
c) Bunnett J F. *Acc Chem Res*. 1992, 25: 2
- [14] Kornblum N, et al. *J Org Chem*. 1987, 52: 196
- [15] a) Kim J K, Bunnett J F. *J Amer Chem Soc*. 1970, 92: 7463
b) Bunnett J F. *Acc Chem Res*. 1978, 11: 413
- [16] 陈庆云. *有机化学*. 1984, 165
- [17] a) Beugelmans R, Chastanet J, Roussi G. *Tetrahedron*. 1984, 40: 311
b) 吴碧琪, 曾繁之, 葛明娟, 程新中, 吴国生. *中国科学 B*. 1990, 12: 1246
c) Beugelmars R, Bois-Choussy M, Tang Q J. *J Org Chem*. 1987, 52: 3880
d) Rossi R A, De Rossi R H. *J Org Chem*. 1976, 41: 3163
e) Nair V, Chamberlain S D. *J Amer Chem Soc*. 1985, 107: 2183

7. 有机光化学^[1]

光既有波动性，又有微粒性，根据量子理论，光能与频率有关，能量不同的光作用于有机分子时就会引起分子中不同结构层次运动状态的改变。各种类型的分子能，如核自旋的、电子的、振动的能等等都是量子化的，即只有某些能量状态是允许的，分子能被适当波长的电磁辐射光子从其低能态激发到高能态。

光化学就是研究被光激发的化学反应。虽然很早以前人们就注意到有机物的光化学反应，但由于缺少适宜的光源和分离分析上的困难，有机光化学的研究进展一直不大。自 60 年代以来，这一情况有了很大改观，随着分光技术和分析技术的进步，有机光化学得到了迅速发展，不仅积累了大量的实验资料，发现许多在基态条件下不能发生的反应，而且提出了不少理论说明，在应用上也取得了很大进步。如今，有机光化学内容非常丰富，有大量的理论问题和应用领域正在被人们探索和研究。

光化学和热化学都是属于化学领域，因此，可以用同样的一些基本理论来考虑和描述反应模式，如考虑分子中电子的分布及反应过程中电子的再组合来理解和认识化学变化过程，大体积基团的立体化学效应及服从热力学基本定律等等。光化学和热化学之间的主要区别在于分子在基态和激发态的电子分布和构型完全不同，从而导致化学性质完全不同。也就是说，光化学属于电子激发态化学，而热化学却属于基态化学。在基态情况下，热化学所需的活化能靠提高体系的温度可以达到，而光化学反应所需的反应活化能靠吸收光子供给。分子的激发态内能比较高，因此，激发态反应的活化能一般较小，因而光化学反应大多在室温或低温下就能发生，只要光的波长和强度适当就可，从反应结果来看，光反应产物种类和分布与热反应不同，这是因为热反应的通道不多，产物主要是经由活化能垒最低的那条通道，而光化学反应的机制较为复杂，能产生不同的反应过渡态和活性中间体，得到热反应所得不到的某些产物，因此也是有机合成设计的新途径。但由于光反应的分子激发态理论上可有无穷个，不过高激发态分子的寿命很短，以至来不及发生化学反应时已回到低激发态和基态。因此，光化学反应中有实际意义的激发态大多数情况下只是能量相对较低的几个激发态。尽管如此，这些激发态所处的能量位置仍高于好几种反应通道所需的活化能，再加上激发态并非唯一的，故产物的复杂及多样性也是必然的了。现在人们正在利用分子束技术和激光技术控制光能的调节，有选择地激发有机分子中某些基团的电子，使反应分子处于某个确定的能态来控制反应过程，了解反应机制。

由上可见，与加热一般只是提高分子运动的平均能量不同，光照可使处于基态的电子跃迁到内能很高的激发态，给定光波长的能量可比加热所能提供的能量大得多。如吸收 1mol 波长为 217nm 的紫外光，根据计算可得到 552kJ，这已大大超过一般 C—C 单键的键能 346kJ/mol。因此有机分子吸收光后所具有的能量常足以使共价键断裂而引发化学反应。虽然高温加热也能提供较高的能量，但此时常会引发许多副反应使化学过程更为复杂，所

以在激发态的反应应以光照为宜，而在基态进行的反应可以加热方式引发。

7.1 有机光化学的基本概念⁽²⁾

7.1.1 激发态

有机光化学反应中，光作为化学变化的能源，反应物吸收光能而得到活化，变为激发态，它在形成之后开始引起反应。

光化学所用的光范围一般在可见光 700nm 到紫外光 200nm，光能与波长有下列关系：

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

式中 E 是能量 (焦耳)； h 是 Planck 常数，单位 6.62×10^{-34} 焦耳·秒； ν 是吸收光的频率，单位 cm^{-1} (波数)； c 是光速，真空中的光速是 2.998×10^8 米/秒； λ 是吸收光的波长，单位 nm。从上式可以看出，光能大小是和波长成反比的。

要使光被吸收，分子必须有一个能量相当于来自发射源的光能量的吸收带 (能级)，Grotthuss 和 Draper 指出，只有被分子吸收的光才能引起光化学变化，更确切地说，只有在吸收光能的一个量子后，一个分子才可能发生光化学反应。有机化合物的电子吸收光谱通常有相当宽的谱带吸收，如常见的几类有机化合物的一般吸收区为 (λ : nm)：

烯 (190~200)；共轭脂环二烯 (220~250)；共轭环状二烯 (250~270)；苯乙烯 (270~300)；酮 (270~280)；苯及芳香体系 (250~280) 共轭芳香醛酮 (280~300)； α 、 β -不饱和酮 (310~330)。

可以使用许多光源，汞灯是最常用的，它主要辐射 254、313 和 366nm 的光，使用滤光器能够控制光的组成，如用 Pyrex (硬质玻璃)，它能吸收较高能量的短波辐射，因此只有波长大于 300nm 的光才会照射到反应物上。如需较高能量的辐射，可以使用石英玻璃为滤光器，它能透过 200nm 的光。有时也采用可吸收特定波长范围的光的滤光溶液来控制照射到样品上的光的波长。

分子吸收光能的过程即为激发作用。分子由基态被激发到高能级的激发态，激发作用包括分子的旋转、振动和电子能级的变化。旋转能级的改变在远红外低能量区域，振动能级要比旋转能级大几十倍，位于红外区域范围内。电子能级的激发与分子轨道能级密切相关，即一个电子从一个分子轨道激发到另一个较高能级的分子轨道，它比振动能级又高出 10 倍以上，在可见光和紫外光区域，有机光化学就是发生这一电子激发过程，当然它也伴随着旋转和振动能级的改变。波长更短的紫外光能够使分子失去电子而成为离子。

体系吸收 1mol 光子后，其能量变化为：

$$E = \frac{6.023 \times 10^{23} \times 6.62 \times 10^{-34} \times 2.998 \times 10^8}{10^{-9} \times \lambda \times 10^3} = 1.20 \times 10^5 \text{ kJ} / \lambda \cdot \text{mol}$$

可以看出，波长在 200~700nm 范围内的光是有效的，有机分子的许多键能在这一范围内，因而光激发的有机反应是有效的。要注意的是并非每一个被分子吸收的光子都能引发化学变化，这些激发作用能量也可以由于荧光、磷光或分子碰撞被损失而不引发反应。

处于基态分子中的电子一般在成键或非键轨道中都是自旋配对的。激发可以使电子从

一个分子轨道激发到一个较高能量的分子轨道。如 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $n \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 等。 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 和 $n \rightarrow \sigma^*$ 跃迁需要比较高的能量，其所需辐射波长通常比 200nm 小，如乙烷吸收光能后发生的电子跃迁只能在占有 σ 成键轨道和空的 σ^* 反键轨道之间，而要形成这样的 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 跃迁，波长将降低到 150nm 左右才行，这已进入了真空 UV 区段（空气能吸收入 200nm 以下的光，故在这个区域必须用真空系统），到目前为止，绝大多数有机光化学反应都是通过 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁进行的。

乙烯有一个 π 键和几个 σ 键，它的最高占有分子轨道（HOMO）是 π 成键轨道，最低空轨道（LUMO）是 π^* 反键轨道，乙烯吸收 190nm 的光即导致 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发态的跃迁。

丁二烯的四个 π 分子轨道中，最低的两个已占轨道是 π 轨道，能量比较高的两个是未占空轨道，它吸收 220nm 的光即导致 π_2 (HOMO) $\rightarrow \pi_3^*$ (LUMO) 跃迁。更明确的描述为 $\pi_2^+ \rightarrow \pi_3^+$ ，其它能量更高一点的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁如 $\pi_1 \rightarrow \pi_3^*$ ， $\pi_2 \rightarrow \pi_4^*$ 等等也都是可能的，只是在更短的光波处吸收。

π 体系的共轭程度越大，则 HOMO 和 LUMO 之间的能量差越小，吸收光的波长亦越长。如葱可以吸收可见紫外光（380nm），出现黄色。

激发态具有不同的多重态，多重态指在强度适当的磁场影响下化合物在原子吸收和发射光谱中谱线的数目，即电子状态多重性 M ，激发态呈现 $(2S+1)$ 条谱线： $M=2S+1$ 。S 是体系内电子自旋量子数的代数和，自旋量子数可以是 $+\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$ ，根据 Pauli 不相容原理，两个电子在同一个轨道里必须是自旋配对的，即一个电子的自旋量子数是 $+\frac{1}{2}$ （用 $\downarrow$ 表示），同一轨道内另一个电子的自旋量子数必定是 $-\frac{1}{2}$ （用 $\uparrow$ 表示），因此，同一个分子轨道内所有电子都是配对的（用 $\uparrow\downarrow$ 表示），自旋量子数的代数和等于零。多重态 M 是 1 的分子称单线态，用符号 S 表示，即分子内的所有电子都是配对排置的，大多数的分子在基态时都是单线态，但也有例外，最明显的如氧在基态时是叁线态，叁线态用符号 T 表示。叁线态分子中除所有配对电子外，还有两个自旋量子数相同的电子配置。

一个电子被激发到能级较高的轨道时，如果其仍然保持自旋方向不变，所有电子仍然自旋配对，体系将处于激发单线态。如果被激发的电子在激发时自旋方向发生了改变，不再配对，成为 $\uparrow\uparrow$ 或 $\downarrow\downarrow$ ，自旋量子数之和为 1，电子状态多重性 M 等于 3，体系成为激发叁线态⁽³⁾。叁线态也可定义为具有偶数个未成对电子的顺磁性物质，并有来自电子自旋相互作用产生的一组三个类似的电子能级，这三个不同的电子能级，在某些条件下可以观察到它们之间的跃迁，总起来称为叁线态。基态分子的电子能量最低，单线态和叁线态的基态分别用 S_0 和 T_0 表示，把一个电子从 HOMO 激发到 LUMO 时吸收最少的能量（所需光的波长较长），形成的激发态是第一激发态，第一激发单线态和叁线态的形式分别用 S_1 和 T_1 表示。从 HOMO 激发一个电子到比 LUMO 更高能级的轨道，产生比 S_1 或 T_1 能级更高的激发态，对于这些激发态人们依能级提高的次序分别用 S_2 、 S_3 ... 和 T_2 、 T_3 ... 表示。光化学中一般研究的是能量最低的激发态 S_1 或 T_1 。

如甲醛的基态电子状态是 $S_0(\pi_{CO}\uparrow\downarrow)^2(n_O\uparrow\downarrow)^2(\pi_{CO}^*)^0$ [未列入 $(\sigma_{CO}\uparrow\downarrow)^2$ 和 $(n_O\uparrow\downarrow)^2$ 四个电子和 C—H 轨道上的电子，它们受激发时未改变]， $n \rightarrow \pi^*$ 激发产生单线态 $S_1(\pi_{CO}\uparrow\downarrow)^2(n_O\downarrow)^1(\pi^*CO\uparrow)^1$ 和相应的激发叁线态 $T_1(\pi_{CO}\uparrow\downarrow)^2(n_O\uparrow)^1(\pi_{CO}^*\uparrow)^1$ 。

7.1.2 电子激发的选择定则

比较激发的单线态和叁线态的电子状态可以看出, 尽管电子处于同样的两个能量相同的轨道上, 但前者电子自旋相反有较大的排斥, 而后者电子自旋平行, 因此多数情况下叁线态的能量比单线态能量低, 正如 Hund 规则所指出的, 在原子(分子)中电子的稳定排列是具有最大的自旋多重性。

电子跃迁过程非常迅速 ($\sim 10^{-15}\text{s}$) 比分子振动 ($\sim 10^{-13}\text{s}$) 所需时间快得多, 跃迁后电子状态虽有改变但原子核的运动在这样短的时间内还来不及跟上而保持原状。由于电子跃迁存在于由任何基态的振动能级到任何激发态的振动能级, 引起电子跃迁所需的能量在一个有限的范围内变动, 故而得到一个宽的吸收带。光的吸收符合 Lambert-Beer 定律, 即

$$\lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot c \cdot l$$

式中 I_0 和 I 为入射光和透过光强度; ϵ 为摩尔消光系数, 其数值大小反映出吸收光的物质的特性及电子跃迁的可能性; c 是吸收光的物质的浓度 (mol/L); l 是溶液的厚度 (cm); A 称为吸收度或光密度。

分子中一个电子的激发形成单线态或叁线态, 其决定因素好像与外加能量有关, 但实际情况并非如此, 在一定能量条件下电子能级的激发受到某些禁忌规则支配, 其中较主要的有下列两点^[4]。首先是自旋禁忌跃迁, 即所有自旋守恒的激发过程是允许的, 如 $S_0 \rightarrow S_1$, $T_0 \rightarrow T_1$ 等, 而所有光激发的电子自旋状态改变的跃迁是不允许的(碰撞激发不在此例)如 $S_0 \rightarrow T_1$ 等。这是因为当电子自旋方向改变时将涉及电子自旋角动量的改变, 这种改变会破坏角动量守恒定律。但事实上有时候会观察到违反这一禁忌的跃迁, 这是由于该定则是基于纯的电子状态计算得来, 实际上所给定的单线态或叁线态的真正状态还包括有其它状态的某些混合性质, 这种混合性是由于电子自旋向量及振动角动量向量之间的相互作用所引起的, 称为自旋轨道偶联。如 T_1 更精确的描写应为大部分是 T_1 , 另有小部分的 S_0 , S_1 和 T_2 及其它可能的激发态等等。磁场、重原子和顺磁性物质的存在等均会增加电子状态的复杂性, 但遵守选择规则的跃迁将产生很强的吸收带 (ϵ 较大), 不遵守选择定则的跃迁不会发生或发生的几率很低 (约 10^{-6}), 在光谱中显示很弱的吸收带 (ϵ 很小)。第二条较主要的跃迁禁忌规则为对称禁忌跃迁。属于这类跃迁的分子有对称中心, 分子轨道通过其对称中心进行反射位相符号没有改变是为对称的 (g), 若为反对称 (μ), 符号改变。从 $\mu \rightarrow g$ 或 $g \rightarrow \mu$ 的跃迁是允许的, 而从 $\mu \rightarrow \mu$ 或 $g \rightarrow g$ 是对称禁阻的, 即这样的电子跃迁是不允许的。如乙烯的 π 轨道属于 μ , π^* 轨道属于 g , 所以乙烯的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 是允许的。此外轨道的空间因素, 也影响电子跃迁的有效性。即两个跃迁间的轨道能否在空间很好重叠也是一个影响因素。重叠得多, 如 π 和 π^* , 电子的跃迁是允许且易于发生的, 大多数的跃迁是 $S_0 \rightarrow S_1$, 因此 S_1 激发态是很重要的, 通过它再发生各种物理和化学过程。

7.1.3 激发态行为

一个分子从基态升到能量不同的能级较高的多重激发态时, 意味着此时分子的能量比基态的能量高。因此会具有比基态短得多的寿命。一般单线态的寿命为 $10^{-9} \sim 10^{-6}\text{s}$ (大致与 $10^{-5}/\epsilon$ 相当), 叁线态的寿命稍长, 达 $10^{-5} \sim 10^{-3}\text{s}$, 反映出自旋反转会伴随活性降低)。因

此，激发态的分子比较活泼有很快转回基态或发生化学反应的趋势。对大多数有机分子来说，电子激发态有以下几种类型： $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ，对于分子中没有 n 或 π 电子的烷烃只能有这种激发，它需要最高能量，位于远紫外区。 $n \rightarrow \sigma^*$ ，醇、胺及醚类等化合物可见到此类激发形式，它位于一般的紫外区。 $\pi \rightarrow \pi^*$ ，主要存在于烯烃和羰基化合物如酮、酯类之中， $n \rightarrow \pi^*$ ，醛、酮和酯类化合物的激发形式多含有此类。

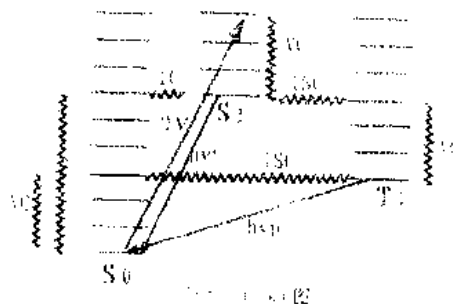
除了发生化学反应外，激发态将通过下面三个光物理过程失去激发能。

(1) 辐射去活化 有两种类型的辐射去活化，一种是荧光 (h ν f)，它由激发单线态发射产生，如 $S_1 \rightarrow S_0$ ；另一种是磷光 (h ν p) 它是从激发叁线态发射产生的如 $T_1 \rightarrow S_0$ ，发射荧光是一个自旋允许的过程，如果在激发单线态中振动能级间隔和在基态中的相同，则荧光光谱的谱带和吸收光谱的谱带是镜影关系，但实际情况由于偶极分布的不同，几何构型的不同及溶剂效应等都会改变这种关系。和 $S_1 \rightarrow S_0$ 发射的荧光相比， $T_1 \rightarrow S_0$ 发射的磷光常出现在波长比较长的区域，这是一个自旋禁阻的过程，因此磷光辐射过程相当慢，而观察荧光和磷光是鉴别激发态最直接的方法。

(2) 非辐射去活化过程^[5] 非辐射去活化也有两种类型，一种是某个状态向具有同样多重性的另一个状态间的转化，如 $S_2 \rightarrow S_1$ ，这种转化称为内部转化 (IC)，这是一个等能过程；另一种为系间窜越 (ISC)，这是由一种状态转换为具有不同多重性的另一种状态，也不损失能量。如从 $S_1 \rightarrow T_1$ 。

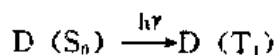
(3) 分子之间借碰撞而传递损失能量 该过程称为振动阶式消失 (VC)，振动阶式消失也称振动弛豫，它比包括电子跃迁的分子内过程快几个数量级。包括电子态变化的大多数过程发生于低振动能级，如荧光从第一激发单线态的最低振动能级发出。所有这些激发态放出能量的过程可用 Jablonski 图来表示 (见图 7-1)。

由于叁线态分子在体系中比激发单线态分子存在的时间长，叁线态分子和其它分子碰撞的几率也高，相应地，在其它因素相同的情况下，叁线态分子比激发单线态分子发生光化学反应的几率要高，这在光化学里是非常重要的^[6]。一般，辐射的去活化发生于激发态的较低振动能级，发射的能量少于吸收的能量，即发射光谱的波长较吸收光谱长，偶而也有相反的情况，此时由于在去活化作用发生之前激发态得到热能而移到较高的振动能级。在内部转换 (IC) 过程中，形成的转化状态最初处于高振动能级，然后经快速的振动阶式消失 (VC) ($\sim 10^{-10}$ s) 降低到最低振动能级。系间窜越 (ISC) 则提供了生成叁线态的最有利途径，当叁线态和单线态能量相仿时，ISC 是最有效的，如此产生的叁线态具有较高的振动能级，随之也发生 VC，因为最稳定形式的叁线态在能量上要比单线态低，故从 $T_1 \rightarrow S_1$ 的 ISC 过程是不可能的。ISC 的容易程度和效率与化合物的结构有关，激发单线态的寿命越长，越易发生 ISC，如羰基化合物常靠此途径得到叁线态的增殖作用。

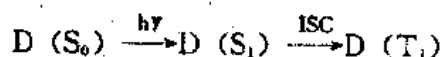


h ν : 吸收作用 ($\sim 10^{-15}$ s), h ν f: 荧光 ($10^{-9} \sim 10^{-8}$ s)
 h ν p: 磷光 ($10^{-5} \sim 10^{-3}$ s)
 VC: 振动阶式消失 ($\sim 10^{-10}$ s), IC: 内部转换, ISC: 系间窜越 ($\sim 10^{-6}$ s)

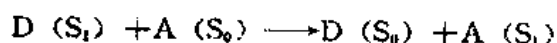
上面介绍的主要是处在电子激发态的分子通过分子内部发生的能量消失过程，除此之外，激发态失活的另一个途径是发生于分子间的过程，单线态和叁线态都能通过相互碰撞传递能量而回到基态，同时能量接受体上升到激发态。如分子 D 吸收光能变成叁线态 T_1 ，然后 T_1 态分子又把能量转移给体系中的另一个分子 A，使 A 成为 T_1 态分子而 D 分子本身又失活成为基态分子。



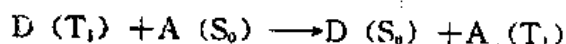
这一过程也称为敏化过程⁽⁷⁾，而激发态分子发生了去活化作用，即在能量传递过程中反应物从光所得到的激活能量并没有来得及发生光化学反应就因被别的分子夺走而散失在周围环境中，这种作用也称为淬灭作用。敏化和淬灭这二者常同时存在且在光化学反应中起着重要的作用。由于 ISC 的难易程度和化合物有关，许多化合物如烯烃不能通过本身的系间窜越来实现叁线态增殖，但是它们常常可以通过同其它处于叁线态的不同种分子间发生碰撞从而实现能量转移来得到，在该能量转移中总电子自旋和角动量不变。激发态能量给予体分子 D（敏化剂）和基态接受体分子 A（淬灭剂）之间可能有三种能量转移方式。



(1) 电子自旋守恒过程中的单线态敏化过程：



(2) 叁线态敏化过程：

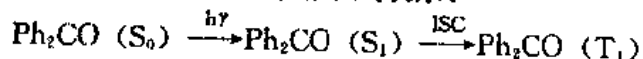


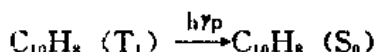
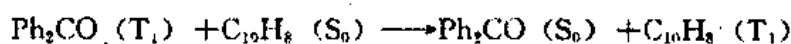
(3) 淬灭作用，叁线态淬灭剂如氧将敏化剂淬灭为基态：



当反应物分子本身的 ISC 无效时，第 (2) 条途径所示的利用分子碰撞作用的能量转移是得到反应物分子叁线态增殖的最好方法。上述几种发生能量转移的过程中，D 即是光敏剂，一个光敏剂首先自己能被光辐射所激活，在体系中有一定的浓度，在实验条件下光敏剂能比反应物更有效地吸收更多的足够量光子，并把自己激发的能量传递给反应物。作为一个理想的敏化剂，应该符合下列几个条件：首先，它的系间窜越效率必须是高的，以避免单线态能量传递的复杂性而能主要发生叁线态的能量传递。其次，其叁线态应有足够长的寿命和足够大的浓度，使其有足够的时间在体系中与反应物分子发生碰撞，完成能量传递（ $\sim 10\text{mmol/dm}^3$ ， $\sim 10^{-6}\text{s}$ ）。再则，它的叁线态能量要大于反应物受体叁线态能量约 17kJ/mol 以上，否则敏化剂是没有能力与受体之间发生能量传递的，当然，光敏剂在所用的光反应条件下还应该是化学性质稳定的，不会参加化学反应或对所需化学反应不会造成有害的副反应。

二苯酮是一个很好的叁线态光敏剂，其叁线态能量高 (287kJ/mol)，可以使许多不同类型的分子光敏化。它的系间窜越效率可高达 100%。另一些醛、酮之类的化合物也能较好满足光敏剂应具备的条件。以波长 366nm 的光照射蔡和二苯酮的混合物，只有二苯酮吸收该光能，蔡不受影响，然而却能够观察到蔡发出的磷光，说明最初二苯酮吸收的光照通过系间窜越转移给了蔡，这一能量转移可用下式表示：





一个分子形成了激发态，就为光化学反应作好了准备，但是激发态分子仍然可能发生其它的竞争途径使之变回到未起反应的起始物。如前面提到的辐射荧光和磷光，而能量一旦以光的形式辐射出去，反应物不再处于激发态，自然也就不会发生光化学反应了。激发态能量也能以振动能方式将能量转移给周围分子而不发生光辐射；此外，激发态亦会被淬灭，即反应物的光激发态将能量转移给溶液中的其它分子而丧失活性，这种分子即是淬灭剂。淬灭剂常使光激发的分子失去活性，降低光化产率。例如二苯酮和异丙醇通过光化学反应还原为二聚体苯酚，若在溶液中存在蔡，则产物大为降低，这即是由于蔡在该反应中淬灭了二苯酮激发态 T_1 之故。

由于存在着这些竞争过程，因此不是每一个被激发的分子都能发生光化学反应的，发生反应的分子相对于被激发分子的分率，称为量子产率 (ϕ)

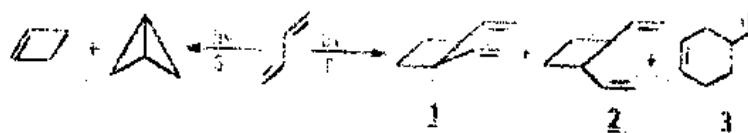
$$\phi = \frac{\text{单位时间单位体积发生反应的分子数}}{\text{单位时间单位体积所吸收的光子数}}$$

ϕ 的大小与反应物的结构及反应条件如温度、压力、浓度等有关，在许多光化学反应中， ϕ 的数值从零到 1，1 意味着每一个被激发的分子（它等于被吸收的光量子数）都变成了反应产物，如 ϕ 为 0.01，这说明每 100 个被激活的分子中只有一个分子起了光化学反应，其它的被激活分子通过辐射和非辐射途径衰退到基态，使量子产率很低。也有量子产率在 1 以上的反应，如在链反应中，一次光激发反应引发一系列反复进行的反应结果是每一个光子的吸收可以产生多个产物分子，如烷烃的自由基氧化反应 ϕ 约为 1×10^5 。

7.1.4 激发态分子的反应

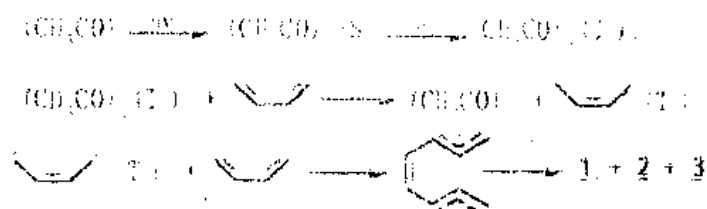
由于激发态分子的单线态和叁线态的几何构型及能量状态完全不同，它们的光化学反应结果和过程也是完全不同的。能够测得顺磁共振谱是在反应过程中存在有叁线态分子的直接证据之一。此外，反应若能被氧、二烯等叁线态淬灭剂所减慢以至不发生的话，也说明反应过程是包括叁线态激发态分子。如果反应对叁线态淬灭剂不敏感，且在光敏剂存在时会形成其它不同的产物时，则可推断反应是由单线态引发的。

丁二烯直接光解时生成闭环反应的产物，用波长大于 400nm 的可见光辐射时，无光反应引发的二聚，而同样情况下只要加入少量丁二酮就能发生下述二聚反应⁽³⁾：

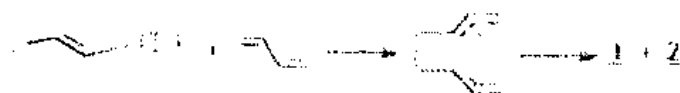


因为丁二烯不吸收大于 400nm 的光辐射，而丁二酮是能吸收这一波长的光的。它被激发为能量给予体并将能量传给丁二烯，使后者激活为叁线态分子而发生光化学反应。丁二酮由基态到单线激发态吸收 440nm 的光，相当于 272kJ，与它的第一叁线态的能量 230kJ/

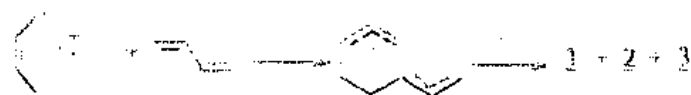
mol 相差很小, 易于发生系间窜越, 而且它的叁线态寿命较长, 有足够的时间向丁二烯转移能量, 当丁二酮浓度足够大时能够使丁二烯激活。丁二烯常态下 S-顺型占 2.5%, 其叁线态能量为 230kJ/mol; S-反型占 97.5%, 其叁线态能量为 251kJ/mol, 而其单线态能量为 477kJ/mol, 叁线态的能量远比单线态低, 由于敏化剂丁二酮和反应物 S-顺型丁二烯之间叁线态能量相等, 这就提供了由丁二酮的叁线态向丁二烯提供能量使其到达叁线态的转移条件。丁二烯二聚中间体的能量约 220kJ, 比 S-顺型丁二烯的叁线态还低, 所以从激发态丁二酮到丁二烯的叁线态及其二聚体, 这一连串过程都不用外加能量而可使光化学反应得以顺利进行。



二聚体产物的分布比例随光敏剂不同而不同, 二苯酮和苯乙酮的叁线态能量为 289 和 310kJ/mol, 因此它们也能用于激活反式丁二烯分子到叁线态。由于各种激发态中底物被激活的几何形态不同, 产物的结构也不同, 如反丁二烯的叁线态与其基态作用得到的中间体中两个烯丙基自由基都处于反式状态:



在上面的情况下两个双自由基难以环化成为环己烯衍生物, 顺式丁二烯的叁线态和反式丁二烯基态作用得到一个顺式烯丙基, 能够产生环己烯衍生物 3:

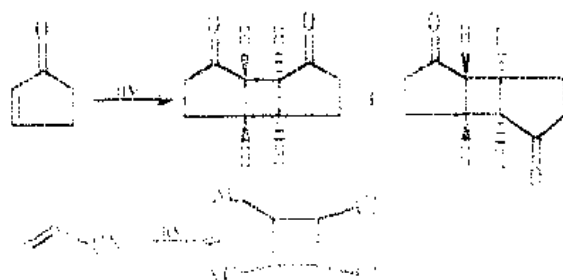


使用不同的光敏剂后得到的产物分布情况如下:

光敏剂	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>
苯乙酮	19	78	3
二苯酮	18	80	4
丁二酮	13	52	35

可以看出, 在丁二烯的光敏二聚反应中, 顺和反丁二烯的两种构象异构体生成两种形态的叁线态, 它们不能互相转变, 与关环形成环丁烷的空间要求不同, 关环形成环己烯衍生物的过程与烯丙基的空间构型密切相关。叁线态能量大的光敏剂使丁二烯主要得到环丁烷衍生物而很少得到环己烯衍生物, 叁线态能量小的光敏剂更有利于 S-顺式丁二烯分子激发, 使反应可以生成较多的环己烯衍生物。

下面两个反应体系中若存在 1, 3-戊二烯则都不再能够进行^{[9][10]}。



反应由于二烯类化合物的存在而受到抑止,这表明反应是经过叁线态过程的,除二烯外,氧也是一个最普遍适用的叁线态淬灭剂。将氧激发到它的最低单线激发态只需 95kJ/mol ,它由简并 π 反键轨道上电子自旋反转而配对产生,是一个非常有效的过程,所需能量比绝大多数有机分子的叁线态能量低(苯和蒽的 E_T 分别为 357 和 176kJ/mol)。实验表明,基态氧在每次发生分子碰撞时都能淬灭叁线态丙酮。基态氧有时也会淬灭激发态的单线态,此时产生的单线态氧常常改变反应过程。

许多重要的光化学反应在光敏剂存在下进行,其中能量的转移过程是较为复杂的,它可以传递给反应物,也能传递给不能发生反应的淬灭剂,使用同样的光敏剂在不同的反应条件下也会导致完全不同的反应结果。

有机分子吸收光后能产生三类用通常的热反应得不到的活化分子,即电子激发的单线态和叁线态及常见的振动“热”基态。人们之所以对光化学反应感兴趣主要原因即在于激发态分子是具有较高内能的,由于电子占有了反键轨道,使某些在基态条件下不能实现的化学转变过程和高度吸热的反应也成为可能。在大部分基态的热反应中只涉及到单线态反应,而在光化学反应中则还能实现叁线态的反应,产生一些在热反应中不可能生成的活性中间体来实现新的反应。处于激发态的分子振动能级极大,它的平衡核间距比基态的平衡核间距大得多,化学键断裂,被激发的分子离解,成为两个比较小的分子或两个游离基,光解形成的游离基由于它们是在激发态而与由其它途径形成的游离基性质有所不同。

光化学反应的过程有两条可能的途径。分子吸收光子后到达激发态,而后在与基态势能非常接近的地方回到基态,生成另一种基态结构并随着基态势能面到达产物。这种过程被称为非绝热光反应或热基态反应,是光化学反应的典型。第二条途径是分子吸收光子到达激发态后随着激发态势能面到达产物的激发态,而后给出一光子后回到产物基态。这种过程被称为绝热光反应。此外,大量研究结果表明,光激发是使分子到达激发态的最有效手段,但并非唯一,通过热化学方法也可以产生激发态分子,然后沿着激发态势能面到达产物的激发态,给出一光子后也回到产物基态。这种过程被称为化学发光过程。

下面我们分别介绍几类主要的有机化合物的光化学反应。

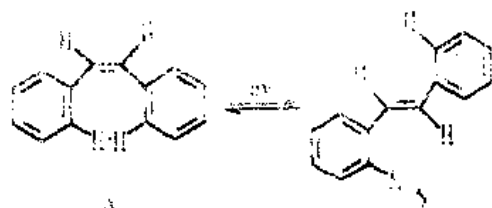
7.2 烯烃的光化学^[11]

7.2.1 顺反异构化反应

烯烃的系间窜越效率较低,因此其叁线态的反应常借助于光敏剂的存在。烯烃经热反

应异构化为顺或反式异构体时主要得到一个较大比例的热力学上更稳定的反式异构体、光反应的结果却不一样^[22]。

对顺、反-二苯乙烯的相互转变的研究为光引发顺反异构化提供了一个较好的范例^[13]。



在 313nm 光照射下，无论继续多长时间，顺式 $\underline{4}$ 或反式 $\underline{5}$ 均产生 93% 的顺式产物 $\underline{4}$ 和 7% 的反式产物 $\underline{5}$ ，这样的平衡状态被称为光稳定态。 $\underline{4}$ 的消光系数 ϵ 为 2280，而 $\underline{5}$ 为 16300，这是由于在 $\underline{4}$ 中邻位苯上的两个氢之间非成键的相互作用引起共轭体系的空间障碍，产生一定的平面畸变，增加了体系的能量，这对分子的激发态的影响更为严重，从而引起能级之间更大的分离。消光系数的差别表明，反式异构体 $\underline{5}$ 将优先被激发，因此它被异构化为顺式异构体的机会也比较多。如果顺-反和反-顺转变过程的量子效率相似（此处分别为 0.3 和 0.5），则光稳定态时将含更多的在激发波长下消光系数比较小的化合物，如上例中的 $\underline{4}$ ，这是烯烃的光激发顺-反异构化反应的一般规律。

烯烃的光激发几何异构化是经过激发单线态还是三线态尚无定则，二者均可。在激发态中两个双键 sp^2 碳原子将沿着 C—C σ 键作相对 90° 的旋转使两个 p 轨道处于相互垂直的位置，烯烃的这种激发态的垂直构型常以 P 标志。顺、反二种异构体的相互转变都要经过这一 P 构型。P 式的能量比顺或反式的三线态能量都要低，其中反式的三线态能量 (205kJ/mol) 和 P 式较接近，顺式的 (240kJ/mol) 相对较大。在敏化异构化反应中，敏化剂三线态的能量要比顺或反式的三线态能量都大，但若考虑到 P 式的存在，也可使用能量更低一点的光敏剂。从能量比较也可以看出激发反式所需能量低于顺式，故反式异构体被优先激发，平衡体系中富集更多的反式异构体的三线态，经 P 式再去活化回到基态，使体系中含有较多的顺式异构体。使用不同的光敏剂，敏化异构化产物中各组成比例并不相同，如用苊 ($E_{T1}=201\text{kJ/mol}$) 为敏化剂，产物中顺式比例可达 92%，如用三线态能量较大的苯乙酮为敏化剂，产物中顺式比例降为 59%。在直接照射时，若将光源波长过滤，使其发出的光能只能让混合物中能量较低的一个异构体被吸收，则能够促使它慢慢完全转变为另一种异构体。这样的过程也称为光促异构化，即光泵作用（见图 7-2）。

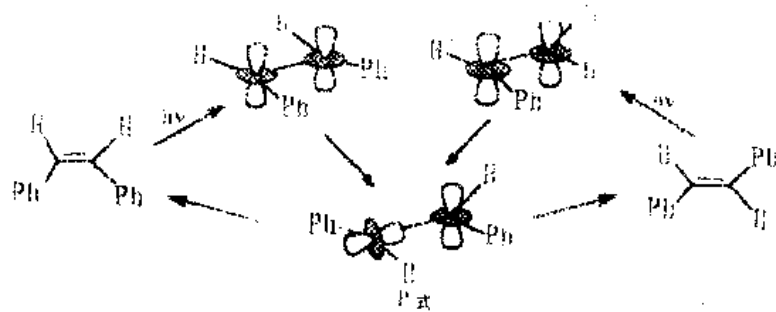
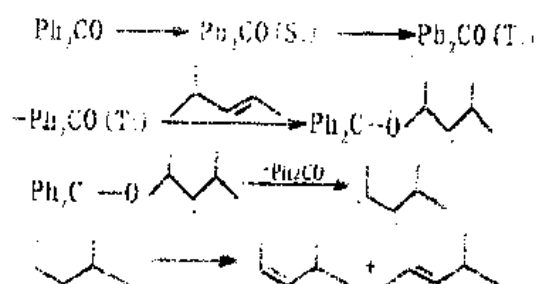
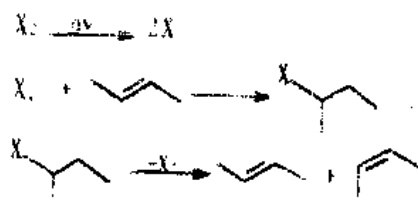


图 7-2

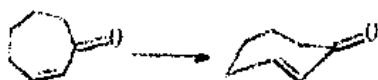
敏化异构化反应过程中除上述能量传递过程外, 还可能发生另一种过程, 由敏化剂对双键加成形成双基中间体; 双基再分解为基态敏化剂和激发态受体, 后者变为异构化产品。



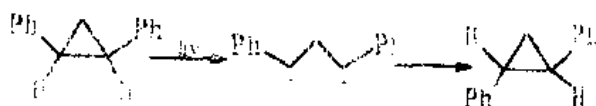
卤素光解为原子, 然后对烯烃加成再脱卤也会发生烯烃的几何异构化过程。



顺反异构化的例子很多, 除常见的各种链状烯烃外也有环状体系异构化的报导, 如环庚烯酮的反式异构体仅能在低温存在, 利用光反应可以得到⁽¹⁴⁾。

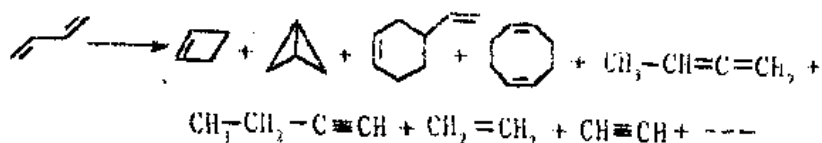


弯曲的环丙烷键的性质介于单键和双键之间, 光照时, 取代多的两个碳原子之间键发生破裂, 接着旋转闭环异构化。

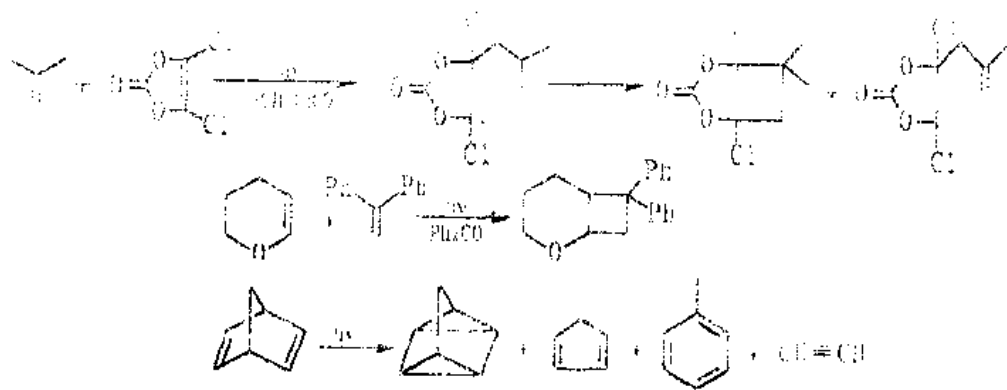


7.2.2 烯烃的光加成反应⁽¹⁵⁾

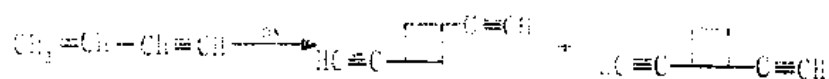
在周环反应这一章中, 我们已介绍了不少烯烃在光引发下的协同反应。共轭烯烃的光化学反应结果与激发态形式及体系的相态密切相关。单线激发态一般引起分子内过程, 而激发态三线态主要发生加成和二聚反应, 低压气相反应则易得碎片化产物。如丁二烯气相光照反应可产生环加成, 异构和碎片化等 10 多种产物, 而在环己烷液相中反应得到环丁烯和双环丁烷。



下面是几个烯烃在光引发下的反应例子，简单烯烃不吸收普通的波长大于 200nm 的光，因此直接照射对乙烯和小环烯烃的反应较难实现，增加取代基可使双键的吸收波长进入直接照射区域。在激发单线态烯烃和基态烯烃之间发生立体专一性的协同加成反应。叁线态敏化是解决某些烯烃不吸收紫外光的一个方法，而叁线态激发的烯烃对基态烯烃加成产生双自由基中间体，这导致复杂的产物组成。

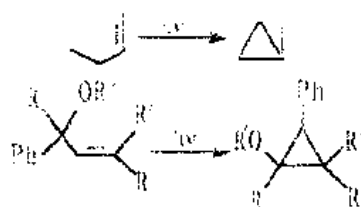


炔烃的二聚似乎是合成环丁二烯的可能途径，但是乙炔并不发生此类反应。其它炔烃的光引发也无环丁二烯衍生物生成。

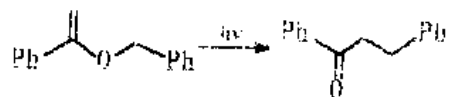


7.2.3 光重排反应

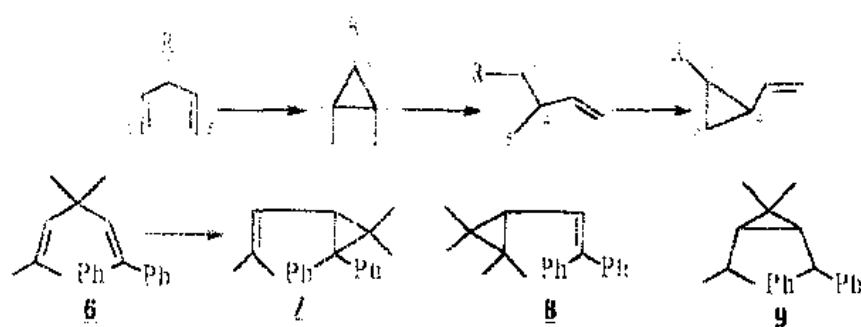
在光反应条件下通过基团迁移能从烯烃产生环丙烷，反应经过双自由基历程。



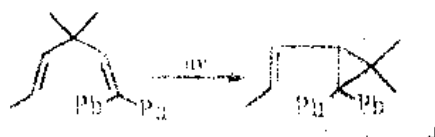
1, 3-迁移重排也是可能的。



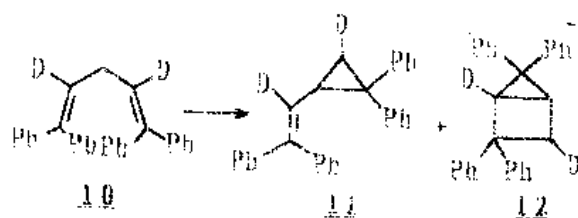
通常环状的 1, 4-二烯易发生分子内的 2+2 加成反应，而开链的 1, 4-二烯除了发生这种环加成反应外还易发生分子内关环反应，生成环丙烷衍生物。因为开链的 1, 4-二烯是两个 π 键中间夹杂一个 sp^3 杂化碳原子，因此这种分子内关环生成环丙烷衍生物的反应也称为二- π 甲烷反应^[16]，反应是由 π 键均裂关环产生双自由基中间体开始的。



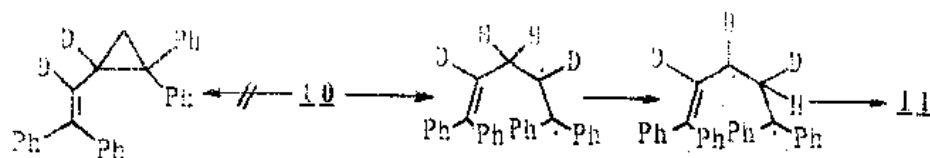
从化合物6出发, 只得到重排产物7而无8生成, 这表明共轭程度较小的 π 体系易于发生迁移, 反应中生成双自由基中间体9, 单电子与苯环 π 体系共轭使双自由基得到稳定, 反应沿着一个能量最低的途径进行。



上面的反应结果表明反应过程中 C(1)—C(2) 的立体化学保持不变。在对大量的各类二- π 甲烷分子的反应研究中发现, 当中央 sp^3 碳原子未被取代时将会发生其它反应。



上述产物中尽管有一个具有所期待的二- π 甲烷重排产物结构11, 但氘标记的位置证明了这并不是经过二- π 甲烷重排所得到的, 而是经由下列过程⁽¹⁷⁾:

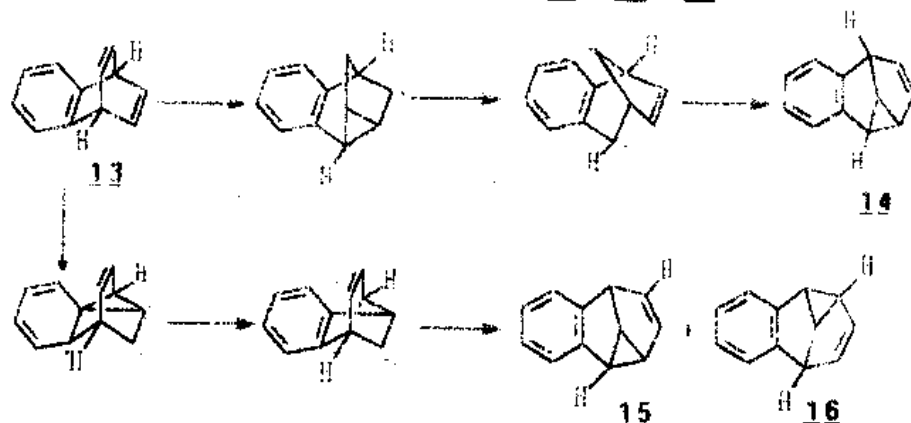


原因可能是当中央碳原子无取代基时, 则若发生二- π 甲烷重排反应会形成一个不稳定的伯碳自由基 C(3), 这在能量上是不利的。

端基碳原子上的苯基取代对二- π 甲烷反应的发生也是非常重要的。二- π 甲烷重排的反应机理较为复杂, 它可以通过单线态或叁线态进行, 有时也可视作是协同反应结果。脂环 1, 4-二烯也可以发生这一重排, 有时能用于产生新的复杂分子⁽¹⁸⁾。

在二- π 甲烷重排反应过程中, 苯环上 Kekulé 结构的双键也会参与反应, 如果在乙烯

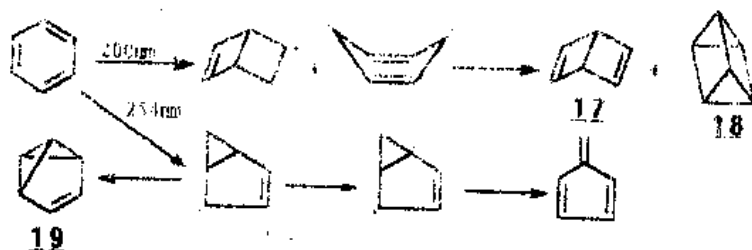
双键-乙烯双键和乙烯双键-芳香环双键之间的相互作用可以有所选择时, 则优先发生前者的重排, 这样可以避免芳香环被破坏, 使反应经过一个能量较低的过程。苯并桶烯 13 除桥头氢外, 其它脂环氢用 D 来标记, 反应结果只得到 14 无 15 和 16 生成, 证实了这一点⁽¹⁹⁾。



7.3 苯化合物的光化学⁽²⁰⁾

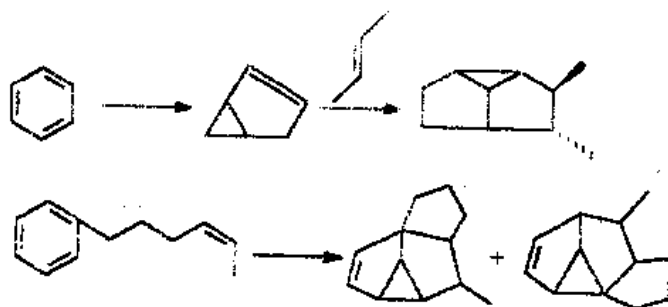
7.3.1 苯的激发态和光加成反应

苯的热化学反应是有机化学中研究得最彻底的领域之一, 但苯的光化学直到 50 年代末才开始活跃起来。苯的电子吸收在 230~270nm, 能量约为 450kJ/mol, 相当于 $S_0 \rightarrow S_1$ 跃迁, 已经远远超过了苯的共轭能 (151kJ/mol), 因此形成的产品很可能不具有芳香性了。在低于 200nm 光照射下也会得到异构化产品⁽²¹⁾。



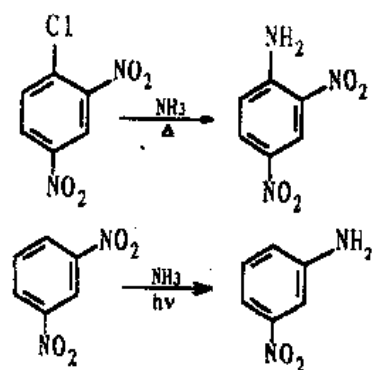
取代苯可得到具有张力的体系, 如 1, 3, 5-三叔丁基苯可以得棱烷的衍生物 17 , 由 1, 2, 4-三取代叔丁基苯则可以得 Dewar 苯衍生物 18 。盆烯 19 中有双环丙烷结构也是一个非常活泼的分子。

苯光照下产生的单线态激发态可以被烯烃捕集, 常给出 1, 3-加成立体专一性产品, 反应也可以在分子内进行, 但苯环和取代烯烃之间要间隔至少三个亚甲基⁽²²⁾。



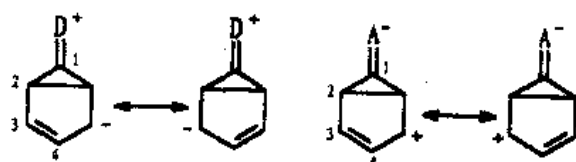
7.3.2 芳环光取代反应⁽²³⁾

在基态芳香族化合物的化学中，亲电和亲核取代反应的电子控制因素和取代模式可以用它们反应时形成的中间体稳定性来解释。而光化学活化的反应结果与热化学有着显著差别。光反应中，芳环 $\pi \rightarrow \pi^*$ 激发产生单线态后继而反应，这是主要的情况，但叁线态的反应也不少见，激发态性质的不同可能发生不同的取代模式。

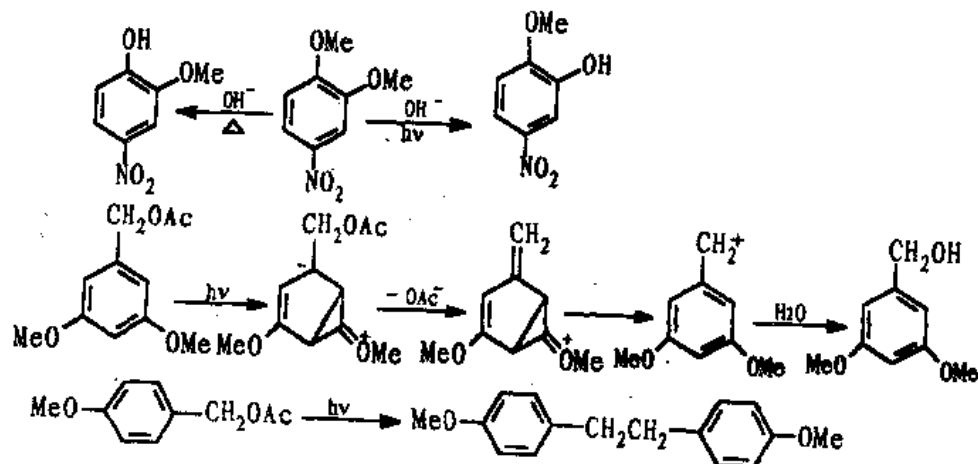


这种现象是与发生电子激发时碳环上电子密度的变化密切相关的。当一个给电子基团连接在芳香环上时，其分子轨道和苄基负离子相仿，八电子体系有七个分子轨道，光激发使一个电子从 ψ_4 跃迁到 ψ_5 ，引起环上电子密度改变，使亲核进攻发生在 C(4) 或 C(1)，亲电进攻则发生在 C(3) 或 C(2)，这与基态情况完全不同。当一个吸电子基团连接在芳香环上时则与苄基正离子相仿，体系涉及到 6 个电子，光激发使一个电子从最高占有轨道 ψ_6 跃迁到最低未占轨道 ψ_5 ，反应选择性也产生显著不同，亲核进攻发生在 C(3) 或 C(1)，而亲电进攻发生在 C(2) 或 C(4)，与基态中的情况也正好相反。

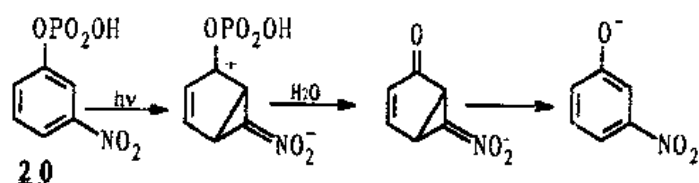
连有给电子或吸电子取代基苯的激发态价键代表式如下所示：



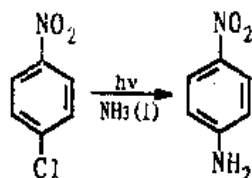
这些激发态的价键代表式为预示光取代反应结果提供了一个方法，但芳香环上发生的光取代反应类型较多，历程也较为复杂，并非都有一定的普遍规律。



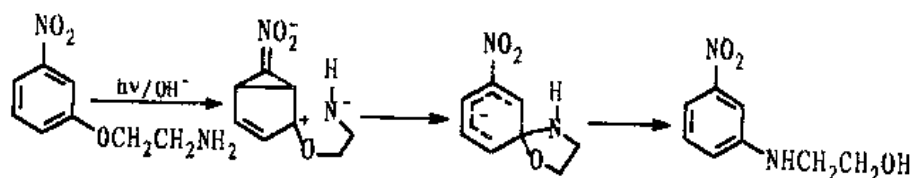
上面后两个反应中⁽²⁴⁾，水中光照乙酸 3, 5-二甲氧基苯酯很易发生溶剂解，但乙酸对甲氧基苯酯却不发生光溶剂解。这是由于前者光解形成的中间体 C—O 键断裂后形成碳正离子，激发态下的间甲氧基能共振稳定苯基碳正离子，这样，激发态下的电子密度迁移促进了溶剂解反应中的单分子解离，整个反应成为激发态下的单分子亲核取代反应。后者甲氧基在对位，无助于 C—O 键的异裂，而发生 C—O 均裂，形成苯基自由基后给出另外的非溶剂解产物偶联产品。同样理由，硝基取代在间位时能够发生磷酸酯 $\underline{20}$ 的光溶剂解反应。



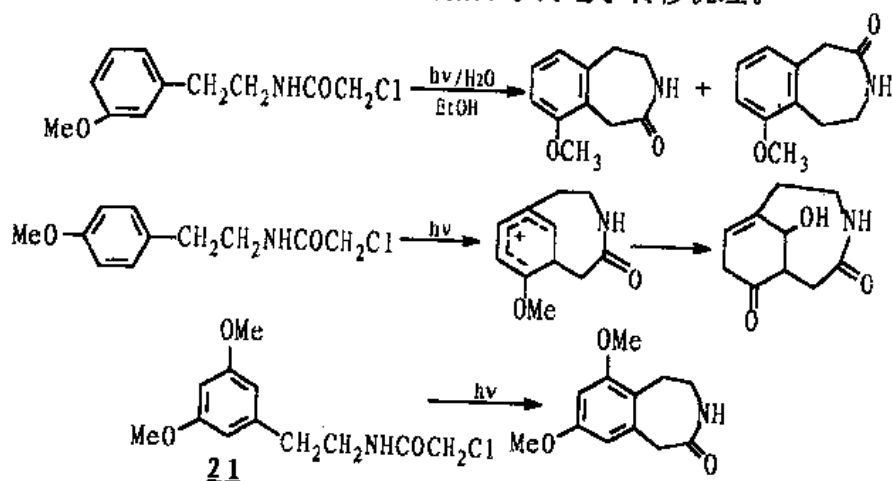
有时候也发现取代的定向作用和基态时反应相同，这很可能是形成了激发态后迅速发生内部转换为基态的高振动能级，因此得到与基态相似的反应结果。



β -硝基苯氧基乙胺发生分子内的亲核取代反应，在激发态下电子密度从苯环上硝基的间位迁移到硝基上⁽²⁵⁾。



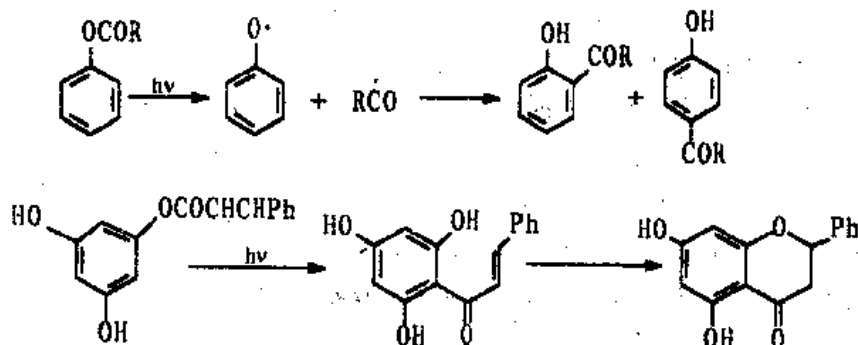
氯代乙酰胺衍生物的光环化反应也是遵循分子内电子转移机理。



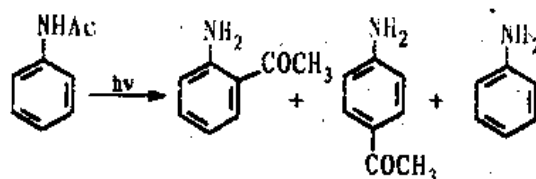
从上述反应中可以看出,似碳负离子中心总是位于甲氧基的邻对位,21是最活泼的,可以猜测激发态下负电荷密度从两个甲氧基迁移到C(2)位,促使其发生分子内亲核取代反应^[26]。

7.3.3 芳环化合物的光激发侧链重排

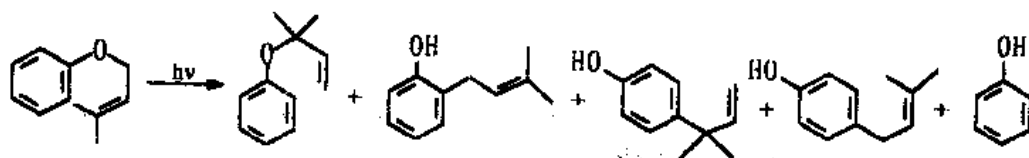
芳香酚酯在 Lewis 酸作用下高温加热发生 Fries 重排,反应按碳正离子历程。光激发的 Fries 重排虽然得到同样的重排产品,但其反应历程是经过叁线态激发态,发生 C—O 均裂,形成自由基对,在溶剂笼中自由基再结合成产物,反应是在分子内发生的^[27]。



酰基苯胺也发生同样方式的重排,形成邻和对氨基酮,反应不完全在分子内的,有分子间反应过程存在。



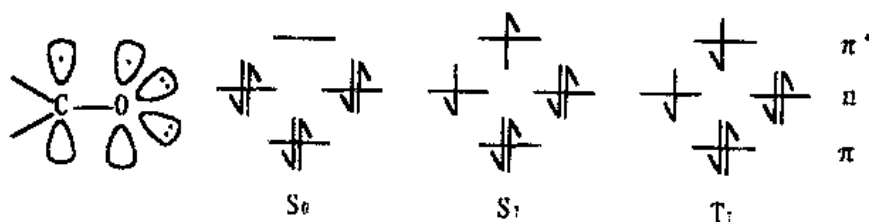
芳香基烯丙基醚在激发单线态光重排反应中也会发生键断裂形成游离基对,然后游离基对再结合生成产物的反应。



7.4 酮的光化学反应^[28]

7.4.1 酮的激发态

羰基化合物有两种类型的激发: $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 。饱和脂肪酮有4个主要吸收带,集中在155, 170, 195和280nm处,对容易得到的280nm的光而言,即相当于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,氧上非键电子中的一个电子,从定域在羰基平面中的轨道跃迁到离域在羰基之上的反键 π^* 轨道, π^* 轨道中电荷更多地离域在碳上,即在激发态时碳上的电子密度要比基态时高,而氧原子在激发态时将是电子相对不足的,如甲醛分子在基态时的偶极距为2.34D,激发态时为1.56D。



另一种激发作用为成键的 π 电子激发到反键的 π^* ，从能量上讲 $n \rightarrow \pi^*$ 比 $\pi \rightarrow \pi^*$ 有利。跃迁后羰基的激发态像二价游离基。简单的羰基化合物激发后产生几何构型的改变。如甲醛在基态时 C—O 键长 1.21 Å，单线态时为 1.32 Å，同时分子由平面状改变为角锥形，偏离平面角度约 25°。从单线态系间窜越为三线态后角度增为 35°。酮类化合物，特别是芳香酮和不饱和共轭酮的系间窜越特别有效，很易从三线态进行反应，因此也常用于光敏剂。

$n \rightarrow \pi^*$ 或 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收可以根据两个特点加以区分。第一， $n \rightarrow \pi^*$ 吸收的强度一般比 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的要低得多，后者比前者的消光系数要大几百到几千倍。第二，由于非键电子一般被强烈溶剂化，极性大的溶剂稳定化孤对电子的程度较大，因此对于 $n \rightarrow \pi^*$ 跃迁，在极性大的溶剂中能量间隔增加。也就是说，使用溶剂的极性增大， $n \rightarrow \pi^*$ 吸收将移向波长较短的区域，即为蓝移现象；反之，溶剂极性减小时， $n \rightarrow \pi^*$ 吸收转向比较长的波长。此外，气相或液相反应时吸收的波长也不一样，如丙酮的 $n \rightarrow \pi^*$ 吸收在气相时是 280 nm，液相时为 265 nm。

但由于处在 π^* 轨道上的电子的极性大于处在 π 轨道上的电子的极性，在分子溶于极性溶剂时， π^* 轨道能级的降低比 π 轨道能级的降低多一些，因此，分子在极性溶剂中的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 能差小于它在非极性溶剂中的情况，结果是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 的吸收移向长波，即为红移现象。

因此，具有 π 电子和 n 电子的有机分子可能既有红移又有蓝移的现象，一般规律是 $\pi \rightarrow \pi^*$ 位于短波长区间，且吸收强度要大得多。图 7-3、图 7-4 分别是在非极性溶剂与极性溶剂中的同一分子吸收谱示意图。

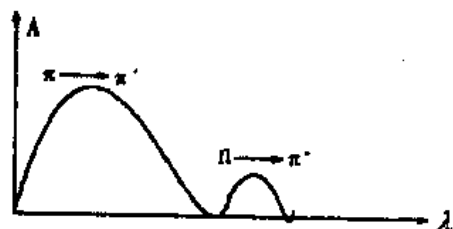


图 7-3 在非极性溶剂中的分子吸收谱示意图

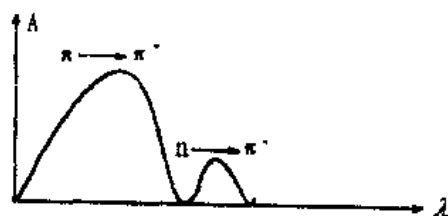
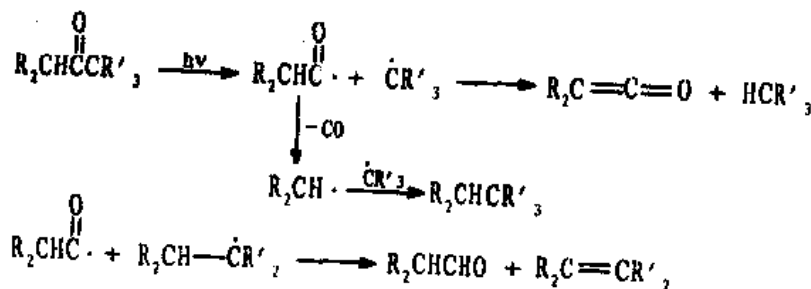


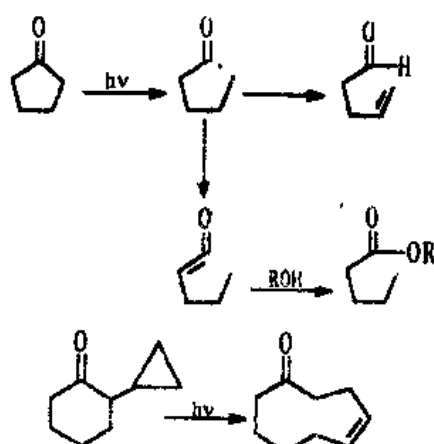
图 7-4 在极性溶剂中的同一分子吸收谱示意图

7.4.2 Norrish I 型反应

在激发态酮类化合物中，邻接羰基的 C—C 键是最弱的，因此断裂常在此发生得到酰基和烷基游离基，然后再进一步发生后续反应。在不对称的羰基化合物中，断裂在哪一边取决于生成的游离基稳定性的⁽³⁹⁾大小。

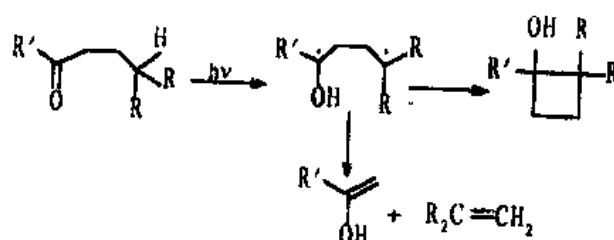


活泼中间体烯酮可用光谱方法证明，也可被亲核试剂如水、醇等捕获。当反应在溶液中进行时，除笼效应外，激发态分子也易和溶剂分子碰撞失去能量而回到基态，因此气相中反应的量子产率要高几百倍。

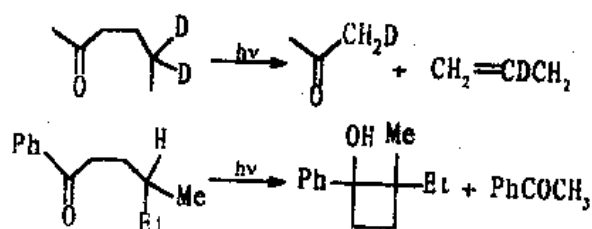


7.4.3 Norrish I 型反应

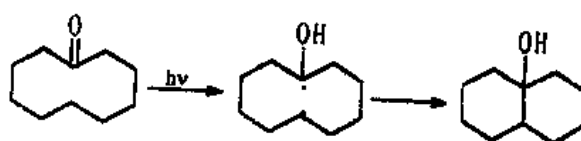
激发态羰基的另一个重要的反应是在分子内部从羰基的 γ 位置夺取氢形成羟基，然后分子在 α 、 β 处发生键断裂，生成小分子的酮和烯⁽³⁰⁾。



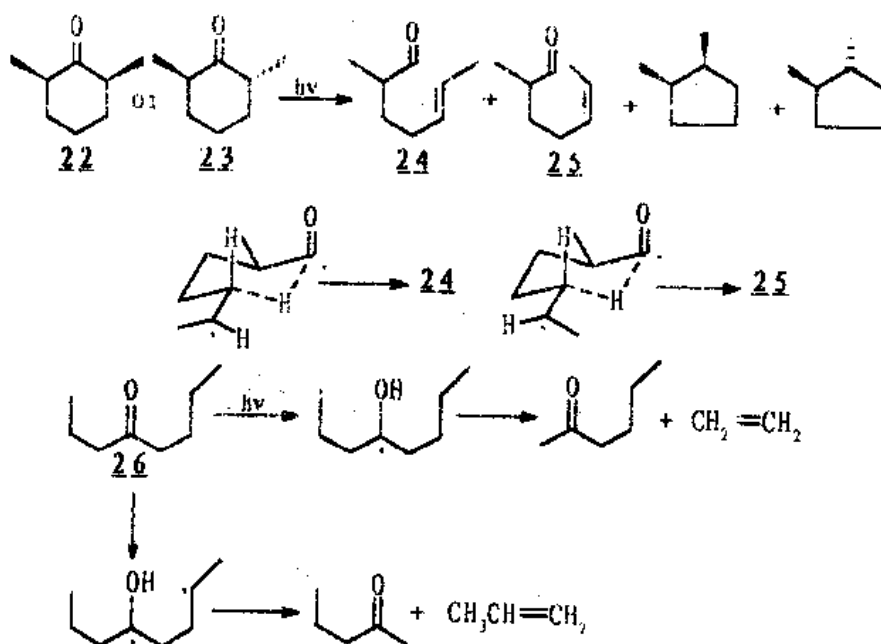
同位素标记实验证实反应是夺取 γ -氢，且利用立体化学说明反应经过了双自由基过程，从手性 4-甲基-1-苯基-1-己酮光照发生 Norrish I 型反应，回收原料时发现消旋化现象⁽³¹⁾。



除了夺取 γ -氢生成 1,4-双自由基外，只要构型许可，有时也能发生 1,6-或更远的氢转移形成稳定的双自由基中间体。

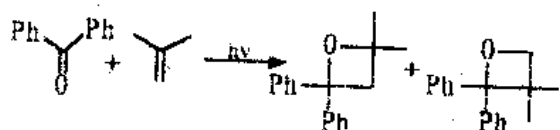


随不同的反应物结构和反应条件的不同能发生激发单线态或叁线态的 Norrish I 或 II 型反应。由于反应经过双自由基过程，羰基 α -碳的立体化学在反应过程中将难以保持，如从下面两个化合物 **22** 或 **23** 出发均得到相同的产物组成，**24** 的含量高于 **25**，这是由于在形成烯醛的过渡态中空间位阻不同。从 **26** 出发，利用叁线态淬灭剂，对它的光反应动力学数据分析显示，在单线态反应中，以 12:1 的比例优先提取仲氢，而在叁线态反应中，这一比例提高到 17:1，可以看出叁线态是比单线态更多地形成较为稳定的双自由基。

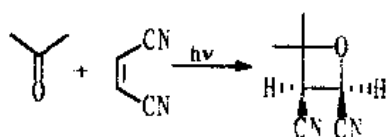


7.4.4 与烯烃的加成反应

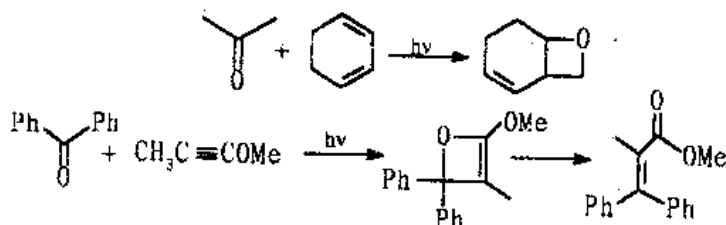
羰基化合物和富电子烯烃在光照条件下发生加成反应，形成氧杂环丁烷。反应经过激发态的酮再与烯烃加成，因此羰基激发态的能量必须比烯烃激发态能量小，以防止能量从羰基激发态转移到烯烃。反应中，羰基氧非协同地加成到烯烃的 π 体系上形成双自由基，双自由基电子自旋反转配对后形成第二个键，生成氧杂环丁烷，芳香羰基化合物的系间窜越效率好，基本上以叁线态如上所述参与反应，在烷基酮的情况下，单线态和叁线态的反应都可能发生。



丙酮对缺电子烯烃的加成反应中发生亲核进攻的可能性更大，在羰基亲核性较强的碳原子和烯烃双键的缺电子端头之间成键。丙酮与 1,2-二氰基乙烯的反应是高度立体专一性的，因此反应发生于单线态且经过似协同过程。

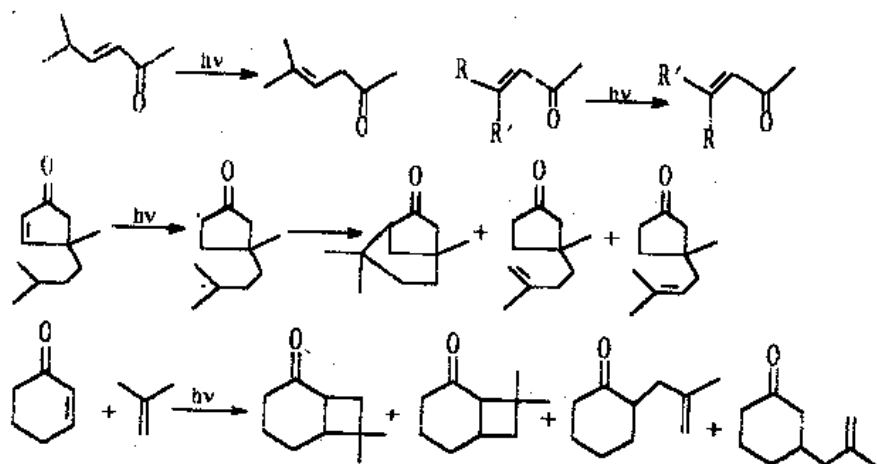


羰基化合物也能和各种二烯加成生成氧杂环丁烷，这在有机合成上很有用^[32]，但与炔烃的加成生成的氧杂环丁烯是非常不稳定的，很快重排为烯酮或酯。

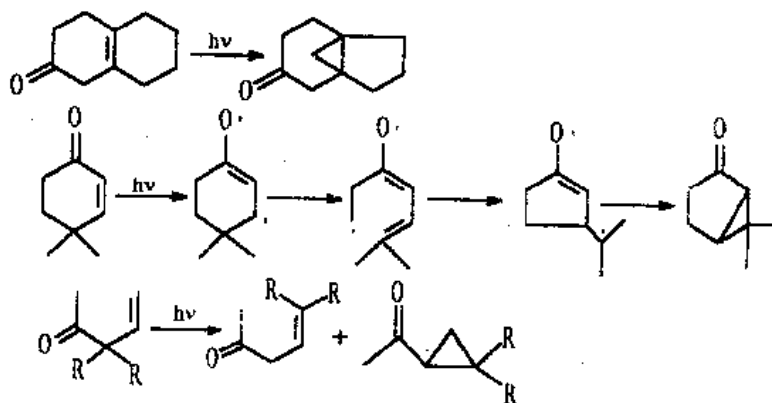


7.4.5 烯酮的光化学^[33]

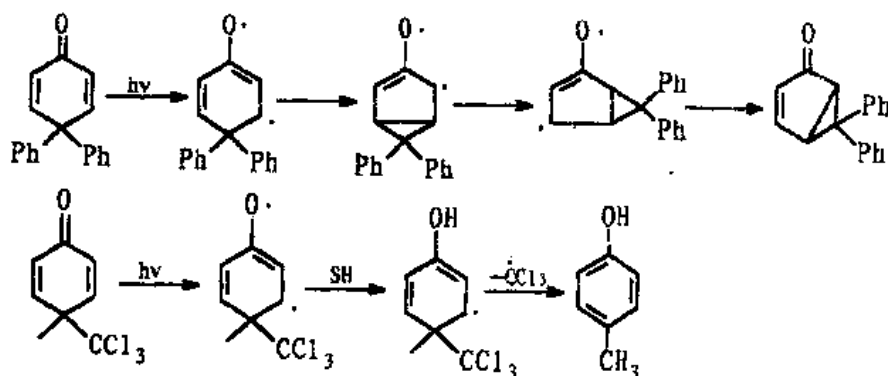
烯酮在激发态时也有 $n \rightarrow \pi^*$ 和 $\pi \rightarrow \pi^*$ 两种类型，和简单酮一样，在 $n \rightarrow \pi^*$ 态有一个缺电子的氧原子，也可以发生氢提取反应，烯酮中的羰基氧和在共轭体系端基的碳原子都能提取氢，生成游离基中间体。烯酮也能发生 Norrish I 型断裂，还可发生二聚和 2+2 环加成形成取代环丁烷或氧杂环丁烷及几何和骨架异构化等反应。



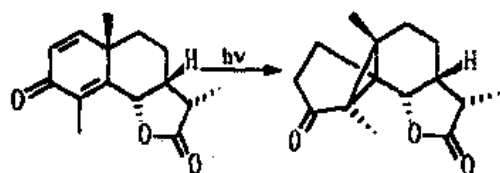
此外，烯酮化合物还能发生一些重排反应：



交叉共轭环己二烯酮的光化学也是很令人感兴趣的, 反应可能经过双自由基或偶极离子进行, 形成类似二- π 甲烷的重排结果⁽³⁴⁾。



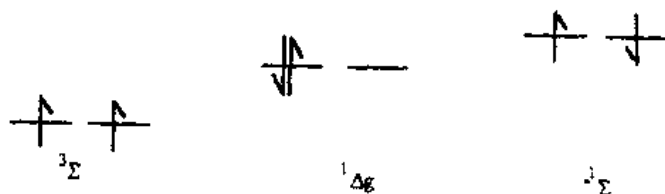
山道年光重排后形成了一个双环 [3.1.0] 环己烷骨架, 称之为光产品, 对山道年的分子构型和反应型式的研究也是有机光化学上的一个重要领域, 得到了很全面的研究观察。



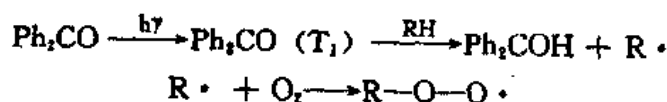
7.5 光氧化和还原与消除反应及亚硝酸酯的光解

有机物在光化学条件下常可以和氧发生反应, 生成游离基及其后续产品⁽³⁵⁾, 氧的存在还会抑止叁线态反应⁽³⁶⁾。

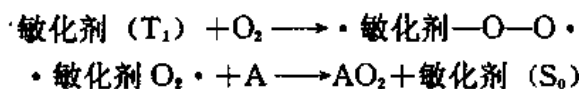
分子氧的 HOMO 是简并的, π^* 在基态时是叁线态 $^3\Sigma$, 每个轨道各有一个电子形成第一激发单线态 $^1\Delta_g$, 这是一个自旋禁阻过程, 到第二激发单线态 $^1\Sigma$ 时, 自旋成对的电子占据不同轨道。 $^1\Delta_g$ 和 $^1\Sigma$ 与基态之间的能量差分别为 95 和 155 kJ/mol, 比许多有机物的基态和叁线态之间的能量差低, 因此基态氧和叁线态分子碰撞时易引起氧分子单线态的增殖⁽³⁷⁾。



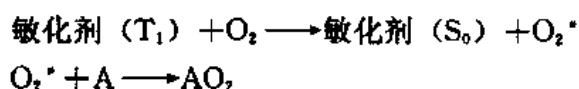
有两类有机分子和分子氧的光反应过程。第一个历程如叁线态二苯酮从有机物提取氢形成游离基, 该游离基再与氧作用:



第二个历程是被氧化的有机物分子和分子氧直接结合，即光敏氧化反应。对这一历程也有两种解释，一种认为是先生成敏化剂——氧的复合物，然后由该复合物将氧转移给有机物受体发生反应：



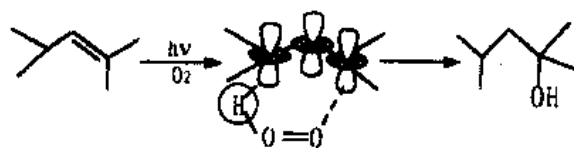
另一种观点认为是能量从敏化剂叁线态传递给氧，形成氧的激发态 $^1\Delta_g$ ，由氧的激发态 $^1\Delta_g$ 直接参与反应：



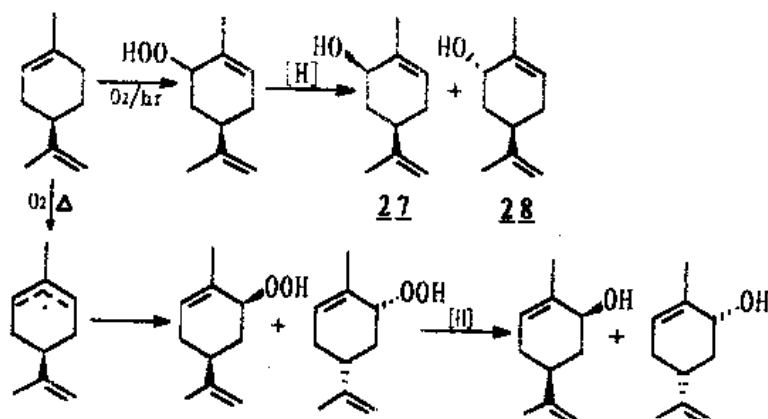
有人用化学方法如将过氧化氢或过氧酸碱性分解产生单线态氧再与受物反应，结果与光氧化反应一样给出等同的产品，立体选择性也一样，这说明化学反应和光化学反应有相似之处，第二种观点更合理一点⁽³⁸⁾。

氧杂蒽酮染料如玫瑰曙红等是常用的光氧化反应的敏化剂。氧的激发单线态预期将发生双电子反应。

氧和具有烯丙基氢的烯烃光敏化加成形成烯丙基过氧化氢，同时发生双键迁移，反应结果与“ene”反应类似⁽³⁹⁾。

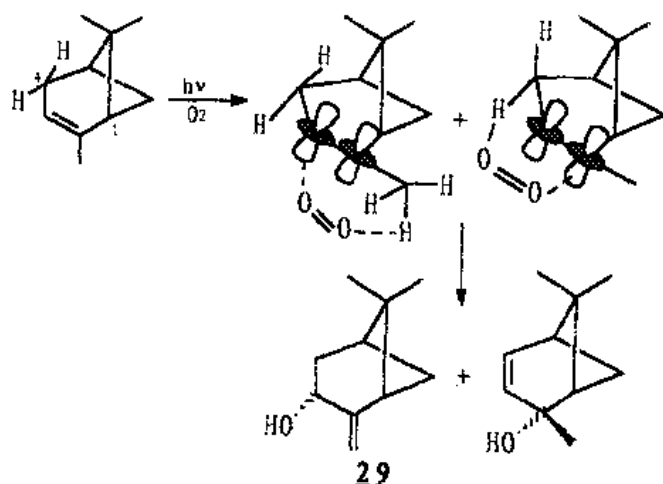


反应可能是经过协同的机理，如从(+) -柠檬烯光氧化后还原得到(一)-顺和(一)-反式醇27及28，而热氧化的结果得到的是对消旋体，这反映出热反应是按游离基历程进行，而光反应是按协同历程进行⁽⁴⁰⁾。

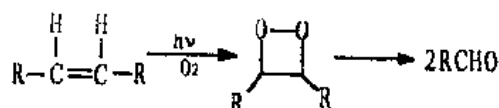


在反应选择性上，烯烃分子中的立体化学效应比电子效应更为重要，活泼氧沿着垂直于烯烃平面的方向进攻双键的 π 轨道，因此，反应时烯丙基氢和氧分子处于顺式位置，即C—H键垂直于双键平面时才有利于 γ -碳原子上的空 p 轨道与双键 π 轨道重叠。 α -蒎烯经光氧化和还原后，得到仲醇29的比例高达95%，这是由于蒎烯骨架的刚性不允许C(4)

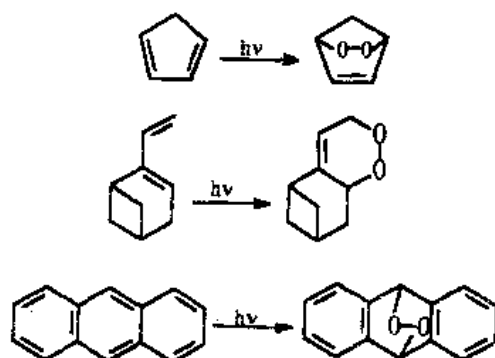
上的氢原子处于真正的直立位置, 因此氧和这两个氢原子达不到顺式排列。



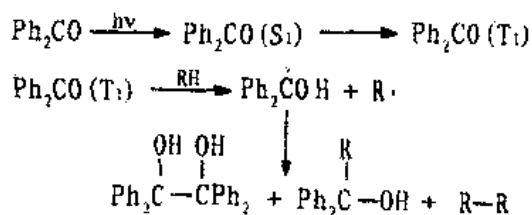
氧和烯烃发生 1, 2-加成则形成二氧杂环丁烷, 它很容易发生热分解, 故难以离析出来而得到的是羰基化合物^[41]。



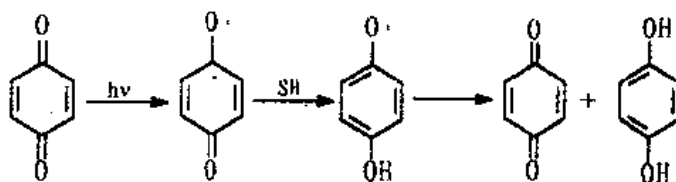
单线态氧可以和双烯发生 Diels-Alder 型反应, 生成环状过氧化物^[42,43]。多环芳香化合物也有类似反应。1, 3-二烯物的光氧化反应已成功地用于许多天然产物的合成中。



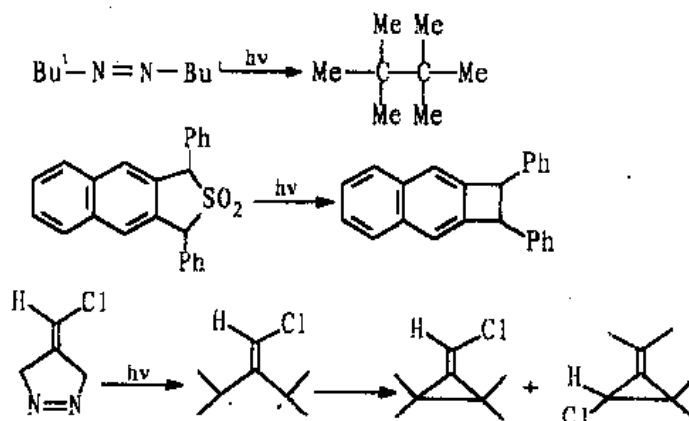
光除了能引发氧化反应外也能引发还原反应^[44], 激发态羰基发生分子内还原即 Norrish I 型反应, 由于激发态酮中的羰基氧原子一般是亲电的, 因此也能和一个适当的氢给予体反应发生分子间的氢提取。许多酮和醛在具有容易被提取的氢原子的溶剂中是能被光还原的。反应是通过 $n \rightarrow \pi^*$ 激发态羰基进行的。



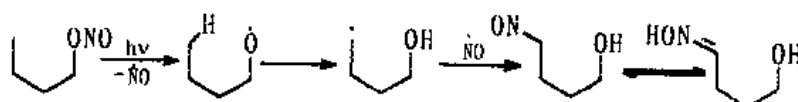
醌类光解发生还原时,激发态醌由溶剂中夺取氢生成半醌游离基歧化后得到醌和二酚。



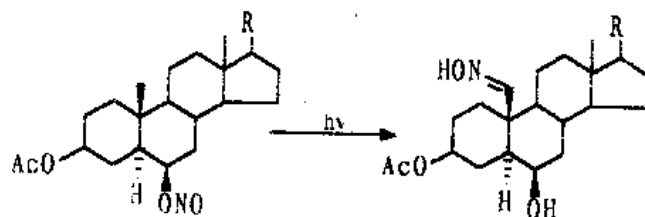
光消除反应包括那些受光激发引起的一种或多种碎片损失的光反应。除了羰基化合物引起一氧化碳的损失外,还常见分子氮和二氧化硫、氧化氮等消除。



应用光化学反应合成有机分子最成功的例子之一是 Barton 反应。光反应中有机亚硝酸酯在 220~230nm 和 310~385nm 处吸收,发生 O—N 键断裂,继之 δ -碳上的氢原子被烷氧基提取,形成碳游离基再按不同的反应途径反应。在 Barton 反应中,碳游离基和最初光化学步骤释放出来的 NO 再结合形成烷基亚硝基化合物并异构化为肟。有机亚硝酸酯光解转化成亚硝酸的反应称为 Barton 反应^[45]。反应时通常使用滤波器限制辐射光波长在 300nm 以上,以避免高能短波辐射引起有害的副反应。



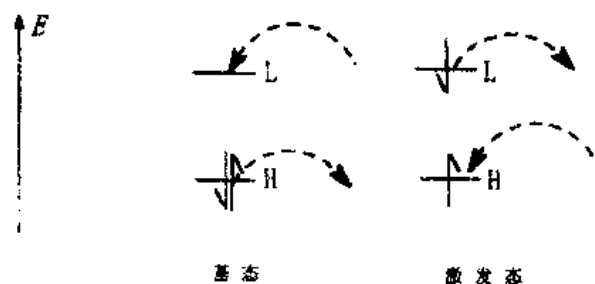
δ 位碳上有氢原子以利于发生氢原子转移是该反应的一个关键因素,利用这个反应将甾族化合物中不活泼的部位变成活泼的基团是较为成功的。



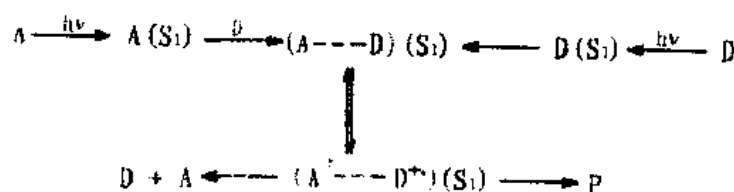
7.6 光激发的单电子转移反应^[46]

有机化合物受到光激发处于激发态时将特别有利于发生单电子转移过程,下面的示意

图可以较好说明这一点。M 为有机分子，可以看出，基态发生单电子转移时，需要供体 HOMO 的能量比反应物 LUMO 的能量高或反应物的 HOMO 能量比受体 LUMO 能量高时才会发生。而在激发态时，只要供体的 HOMO 能量比反应物的 HOMO 能量高或反应物的 LUMO 能量比受体的 LUMO 能量高就可以了，因此从能量上看，与基态相比，激发态分子更易发生单电子转移。

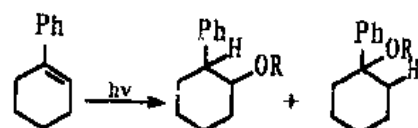


光激发产生的单电子转移所涉及的实体的确切性质尚未完全弄清，可能是一个碰撞络合物，也可能是激基双体，它们能够以荧光形式放出能量回到基态也可能发生反应而得到产物⁽⁴⁷⁾。

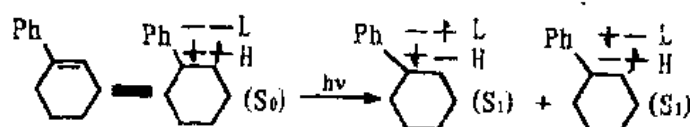


下面我们介绍几个光激发单电子转移反应例子。

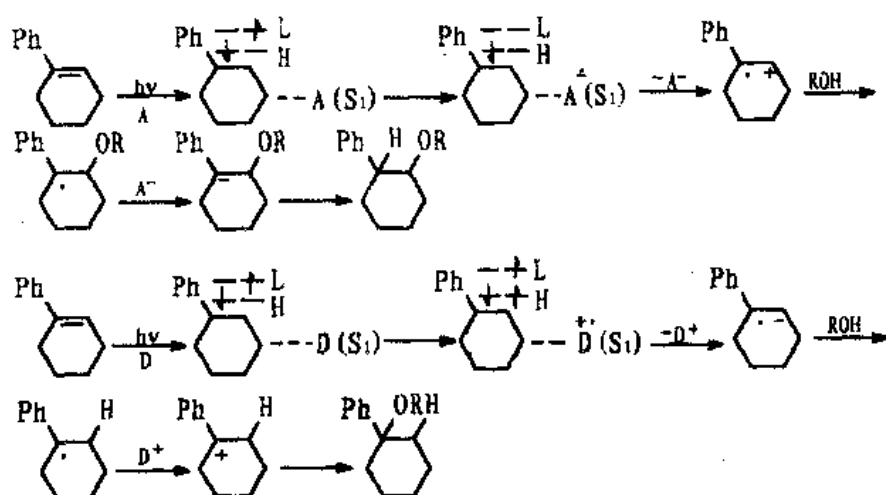
烯烃光照与醇发生加成反应，有高度化学选择性和较大的反应速度⁽⁴⁸⁾。



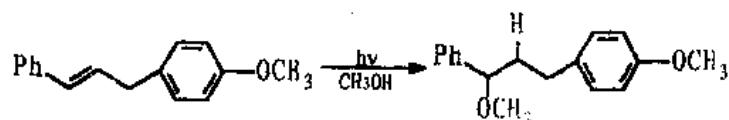
若将烯烃碳原子和连接烯烃的苯基碳原子之间的 p 轨道上的 π 电子定域化处理，则可以发现，受激发时远离苯基的碳上的 p 电子发生跃迁要比连在苯基碳上的 p 电子发生跃迁有利，因为此时节点数增加会少一点，故能量更有利。烯烃若是电子供体，则烷氧基加到远离苯基的碳上，烯烃若是电子受体，则位置选择性正好相反。在所有的情况下均可得到很高的化学选择性。



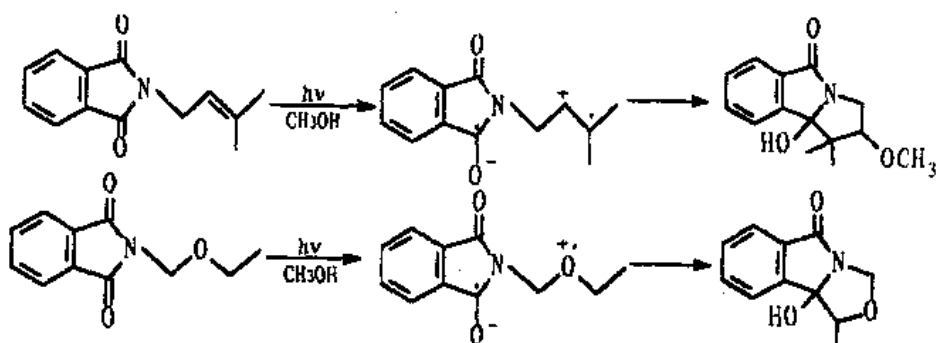
反应可能是按下列途径进行：



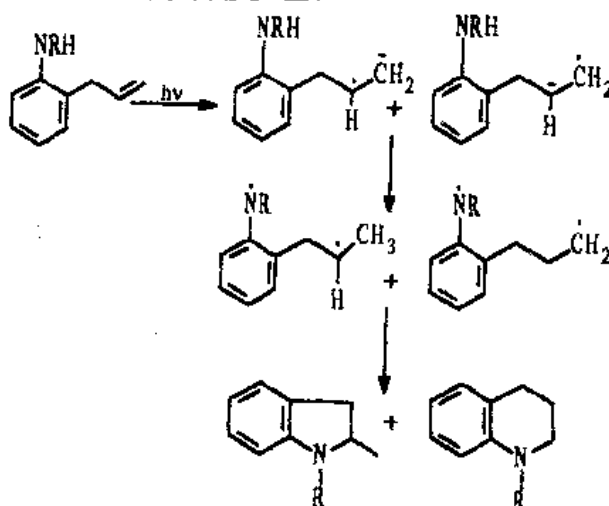
下面的例子是一个分子内反应，电子供体部分和电子受体部分在同一个分子内，光照后发生分子内单电子转移继而得到产物⁽⁴⁸⁾。



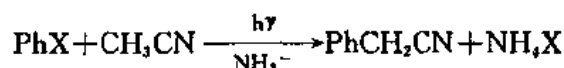
下面是邻苯二酰亚胺类衍生物的分子内环加成反应，它们都经过分子内的单电子转移过程，在某些天然产物的全合成中也曾用到此类光化学反应⁽³⁰⁾。



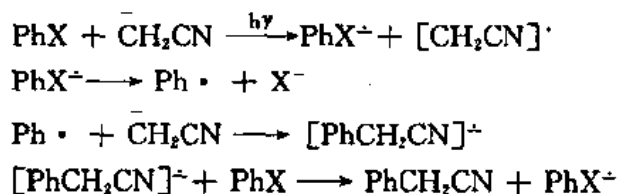
胺和烯烃之间的光激发单电子转移反应：



光引发的 $S_{RN}1$ 反应也有许多实例报道, 如:



反应过程为:



光能就像是引发剂, 引起电子转移生成阴离子自由基, 即产生自由基链增长剂从而进入反应⁽⁵¹⁾。

从上面这些简单的介绍中可以看到, 单电子转移反应在光化学中是较为普遍的一个机理过程。在有机合成中的应用也愈且广泛⁽⁵²⁾, 尽管还有许多确切的过程尚不清楚。一般认为在光化学的单电子转移反应中有两个关键因素即在碰撞络合物或激基复合物中单电子转移的几率大小及自由基离子对分离成为能够独立进行反应的自由基离子的倾向和能力是至关重要的。

有机光化学发展至今, 已取得了巨大成功和变化⁽⁵³⁾, 现代物理方法的进展对了解和鉴别有机光化学反应的详尽历程已提供了有力的手段, 但还有许多细致而深入的研究课题需要有机化学家和物理学家、量子化学家等共同合作来给以解决, 有机光化学的理论和应用前景都将是非常广阔的, 不对称的光反应也已经得到应用和发展⁽⁵⁴⁾。

参 考 文 献

- [1] a) Cowan D O, Drisko R L. 有机光化学原理. 丁树明 史永基译. 北京: 科学出版社, 1989
- b) Barltrop J A, Coyle J D. 光化学原理. 宋心琦 刘永渊 石鸿昌 张复实 沈光球译. 北京: 清华大学出版社, 1983
- c) 高振衡 有机光化学. 北京: 人民教育出版社, 1979
- [2] Turro N J, Ramamurthy V, Cherry W, Farneth W. Chem Rev. 1978, 78: 125
- [3] Turro N J. J Chem Educ. 1969, 46: 2
- [4] Koziar J C, Cowan D O. Acc Chem Res. 1978, 11: 334
- [5] Freed K F. Acc Chem Res. 1978, 11: 74
- [6] Levanon H, Norris J R. Chem Res. 1978, 78: 185
- [7] Albini A. Synthesis. 1981. 249
- [8] Dilling W L, Kroening R D, Little J C. J Amer Chem Soc. 1970, 92: 928
- [9] Eaton P E. Acc Chem Res. 1968, 1: 50
- [10] Barltrop J A, Carless H A J. J Amer Chem Soc. 1972, 94: 1951

- [11] a) Coyle J D. *Chem Soc Rev.* 1974, 3: 329
 b) Mattes S L, Farid S. *Org Photochem.* 1984, 6: 233
 c) Horspool W M. *Photochem.* 1991, 22: 169
- [12] Sonnet P E. *Tetrahedron.* 1980, 36: 557
- [13] a) Blackburn E V, Timmons C J. *Q Rev Chem Soc.* 1969, 23: 482
 b) Arai T, Tokumaru K. *Chem Rev.* 1993, 93: 23
 c) Mazzucato U, Momicchiol F. *Chem Rev.* 1991, 91: 1679
- [14] Eaton P E, Lin K. *J Amer Chem Soc.* 1964, 86: 2087
- [15] a) Swenton J S. *J Chem Educ.* 1969, 46: 7
 b) 胡秀贞. *大学化学.* 1993, 1: 29
- [16] a) Hixson S S, Mariano P S, Zimmerman H E. *Chem Rev.* 1973, 73: 531
 b) Zimmerman H E. *Org Photochem.* 1991, 11: 1. *Acc Chem Res.* 1982, 15: 312
- [17] Zimmerman H E, Pincock J A. *J Amer Chem Soc.* 1973, 95: 2957
- [18] Zimmerman H E, Grunewald G L. *J Amer Chem Soc.* 1966, 88: 183
- [19] Zimmerman H E, Givens R S, Pagni R M. *J Amer Chem Soc.* 1968, 90: 6096
- [20] a) De Schryver F C, Boens N, Huybrechts J, Daeman J, De Brackleire M.
 b) Weedon A C, *Photochem.* 1991, 22: 221
- [21] Tamelen E E van, Pappas S P, Kirk K L. *J Amer Chem Soc.* 1971, 93: 6093
- [22] a) Morrison H. *Acc Chem Res.* 1979, 12: 383
 b) Mani J, Schuttel S, Zhang C, Bigler P, Muller C, Keeae R. *Helv Chim Acta.* 1989, 72: 487
 c) Cornelisse J. *Chem Rev.* 1993, 93: 615
- [23] a) Cornelisse J. *Pure Appl Chem.* 1975, 41: 433
 b) Cornelisse J, Havinga E. *Chem Rev.* 1975, 75: 353
- [24] Zimmerman H E, Sandel V R. *J Amer Chem Soc.* 1963, 85: 915
- [25] Wubbels G G, Halverson A M, Oxman J D. *J Amer Chem Soc.* 1980, 102: 4848
- [26] Sundberg R J. *Org Photochem.* 1983, 6: 121
- [27] a) Bellus D, Hidlovic P. *Chem Rev.* 1967, 67: 599
 b) Bellus D. *Adv Photochem.* 1971, 8: 109
- [28] a) Brand J C D, Williamson D G. *Adv Phys Org Chem.* 1963, 1: 365
 b) Horspool W M. *Photochem.* 1991, 22: 59
- [29] a) Swenton J S. *J Chem Educ.* 1969, 46: 217
 b) Coyle J D, Carless H A J. *Chem Soc Rev.* 1972, 1: 465
 c) Yates P, Loutfy R O. *Acc Chem Res.* 1975, 8: 209
- [30] a) Wagner P J. *Acc Chem Res.* 1971, 4: 168. 1989, 22: 83
 b) Wagner P J, Park B S. *Org Photochem.* 1991, 11: 227

- [31] Casey C P, Boggs R A. *J Amer Chem Soc.* 1972, 94: 6457
- [32] Oppolzer W. *Acc Chem Res.* 1982, 15: 135
- [33] a) Quinkert G. *Pure Appl Chem.* 1973, 33: 285
b) Schuster D I, Lem G, Kaprinidis N A. *Chem Rev.* 1993, 93: 3
- [34] a) Zimmerman H E. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1969, 8: 1
b) Zimmerman H E, Schuster D I. *J Amer Chem Soc.* 1962, 84: 4527
- [35] a) 张建成. *化学通报.* 1983, 1: 7
b) 吴文通. *有机化学.* 1982, 379
- [36] Rigaudy J. *Pure Appl Chem.* 1968, 16: 169
- [37] a) 王则民. *大学化学.* 1991, 4: 46
b) Gorman A A, Rodgers M A J. *Chem Soc Rev.* 1981, 10: 205
c) Frimer A A. *Chem Rev.* 1979, 79: 359
- [38] Foote C S, Ando W, Wexler S, Higgins D R. *J Amer Chem Soc.* 1968, 90: 975
- [39] Denny R W, Nickon A. *Org React.* 1973, 20: 133
- [40] Schenck G O, Neumuller O, Ohloff G, Schroeter S. *Liebigs Ann Chem.* 1965, 687: 26
- [41] a) Adam W, Cilento G. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1983, 22: 529
b) Kearns D R. *Chem Rev.* 1971, 71: 395
- [42] Balci M. *Chem Rev.* 1981, 81: 91
- [43] a) Rigaudy J. *Pure Appl Chem.* 1967, 15: 169
b) Wasserman H H, Ives J L. *Tetrahedron.* 1981, 37: 1825
- [44] Cox A. *Photochem.* 1990, 21: 374
- [45] Barton D H R. *Pure Appl Chem.* 1967, 15: 1
- [46] a) Mattay J. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1987, 26: 825. *Synthesis.* 1989, 233
b) Krogh E, Wan P. *Top Curr Chem.* 1990, 156: 93
c) Willner I, Willner B. *ibid.* 1991, 159: 153
- [47] a) Rehm D, Weller A. *Isr J Chem.* 1970, 8: 259
b) Gould I R, Ege D, Moser J E, Farid S. *J Amer Chem Soc.* 1990, 112: 4290
c) Ebersen L, Shaik S S. *J Amer Chem Soc.* 1990, 112: 4484
- [48] Kropp P J. *Pure Appl Chem.* 1970, 24: 585
- [49] Maroulis A J, Arnold D R. *Synthesis.* 1979, 819
- [50] Dolby L J, Nelson S J, Senkovich D. *J Org Chem.* 1972, 37: 3691
- [51] a) Bunnett J F. *Acc Chem Res.* 1978, 11: 413
b) 吴国生, 尹鹤群, 李南生, 邱发洋, 荣国斌, 詹东亮. *化学学报.* 1989, 47: 996. *科学通报.* 1989, 34: 478
- [52] a) Yoon U C, Mariano P S. *Acc Chem Res.* 1992, 25: 233
b) Pandey G. *Synlett.* 1992, 546

[53] a) 吴国生, 刘铸晋. 有机化学. 1985, 102

b) 高元明. 化学通报. 1994, 4: 10

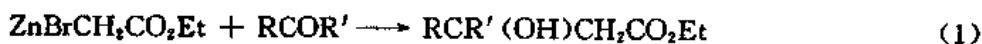
[54] a) Rau H. Chem Rev. 1983, 83: 535

b) Pira O, Pete J-P. Tetrahedron, Asymmetry. 1992, 3: 759

8. 金属有机化学^[1]

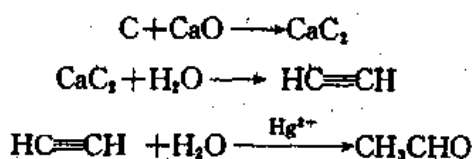
化学常被分为无机化学和有机化学两大学科,过去一般认为无机化学是研究无生命物质的化学,后者是研究有生命物质的化学。Wohler 从氰酸铵合成尿素的成功沟通了这两大类化学。随着化学和物理的发展,人为地机械地划分无机或有机化学在许多情况下已变得日益困难。现代化学的特点是化学、物理和生物、数学等学科的紧密联系,在化学学科范围内无机化学和有机化学的相互渗透促进已成为必然趋势。金属有机化学即是这二者相结合的交界学科,随着科学理论的进展和实验技术的提高,金属有机化学已成为最为活跃的化学学科之一,这是由于金属有机化学在理论上吸取了化学键、物理有机化学、络合物化学、酶化学等的理论,实践上又配合了基本有机工业、高分子化学工业、精细有机合成、环境保护及能源探索和生物、医学的要求,从而反过来又推动了化学键理论、催化理论及物理有机化学和有机合成化学的发展。

1827 年, Zeise 盐 $\text{KPtCl}_3 (\text{CH}_2=\text{CH}_2)$ 是第一个被发现的具有不饱和有机分子与金属键连的有机金属化合物,此后,二乙基锌、四乙基硅和有机钠、有机铝等化合物相继受到注意和应用。锌化物是最早用于有机合成的,如 1887 年发现的 Reformatsky 反应 (1),用于重氮化合物的取代及偶联等的 Sandmeyer 反应 (2),Gatterman 反应 (3) 和 Ullman 反应 (4) 则是经由有机铜化物的反应,它们都已先后在上世纪末得到应用。

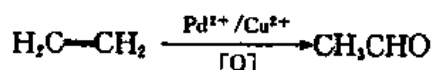


进入本世纪以来,格氏试剂及其反应极大地推动了有机化学的发展,此一时期的金属有机化学主要是通过研究新的有机反应得到发展。1930 年 Ziegler 研究了有机锂的反应, Li 在周期表中位于 Mg 的左上方, Mg 左边的 Na 太活泼,有机钠一旦生成很快与原料卤化物发生 Wurtz 偶联。Li 的活性比钠小,比镁强,可以补充有机镁的不足。50 年代,有机铝试剂被发现可用于烯烃的链增长聚合反应,经多年研究探索找到了催化剂体系 $\text{AlEt}_3-\text{TiCl}_4$ 可使烯烃在低温低压下立体定向聚合,有机金属化学已被证明无论在理论上还是在工业应用上都已是极富成果的一门学科了。1951 年,具有特殊结构和类似芳烃性质的二茂铁得到了制备和结构确证,为有机过渡金属化合物开辟了一大类新型的有机金属络合物结构。除上面提到的金属外, B、P、S、Si、Ti、V、Cr、Mn、Co、Ni、Se、Zr、Ru、Rh、Pd、Sn、W、Os、Ir、Pt、Tl、Pb 等都已常见于有机反应中了。迄今已经先后有 10 位科学家因在有机金属化学领域作出的巨大贡献而获得了 Nobel 化学奖。

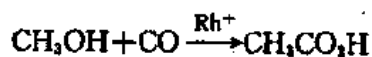
金属有机化学的发展之所以特别迅速主要有列三点原因⁽²⁾。首先,新型有机金属化合物的合成成功为价键理论的研究工作提供了大量新颖物种,使人们对这方面知识的理解有了更深的认识。其次,有机金属化合物用作试剂或催化剂在有机合成化学上取得了巨大成就,由于各种金属—碳键的选择性的反应活性,产生了许多条件温和、有优异的化学选择性和位置及立体选择性的高产率反应。除此之外,金属有机化合物在实际工业应用中的重要性也日益明显,许多塑料添加剂、抗震剂、杀菌剂、工业催化剂等都是不同种类的有机金属化合物。生物体系中也可见到各种金属酶的络合物,如在血红蛋白中有Fe,叶绿素中有Mg,维生素B₁₂中有Co等。固氮酶是一种Mo-Fe蛋白,它的分子量高达22万,但离不开一个Mo原子的作用。从有机化学工业的发展来看,早期是利用煤制得电石,产生乙炔后在汞盐催化下得到乙醛从而奠定了有机化工原料的基础,



上述路线由于汞盐产生的公害污染而遭淘汰,代之而起的第二条基础路线即是由石油气出发得到乙烯,乙烯经Pd-Cu复盐催化氧化得到乙醛。



这条路线自60年代初以来已成为石化工业上最重要的基本反应。考虑到能源危机的影响,这条路线有它不足之处。由于石油资源的有限,人们再次注意到贮量极为丰富的煤碳资源,切望能充分有效地利用一氧化碳。现在应用Rh催化剂,将经煤产生的合成气制得的甲醇和CO作用产生乙酸已取得成功,这条路线目前已投入大规模工业生产,被誉为有机化学工业中的第三个发展里程碑。



近40年来,超过一半以上的有机合成方法是应用有机金属化合物作催化剂来完成的,人们期望,在小分子如N₂、CO₂、SO₂和C—H键的活化应用上⁽³⁾,新颖专一的有机反应上,酶催化和均相催化、多相催化的选择上及化学键的研究等各方面都能进一步发现有机金属化学的巨大贡献。许多有机合成的专著都一致认为,没有金属的参与,就没有可能完成有效选择性的多步合成反应。

8.1 有机金属化合物的结构⁽⁴⁾

一般将含有金属—碳键(M—C)的化合物称为有机金属化合物或金属有机化合物,二者名称之间并无严格界限,研究有机金属化合物的化学为有机金属化学。也有的观点认为研究含有金属的有机化合物的化学即是有机金属化学,这样的化合物也称为有机金属化合物。显然,后者的范围更广泛。从无机化学的角度看,有机金属化合物是一类将有机物作为配体的以各种金属为中心的配位化合物,从有机化学的角度看,主要兴趣在于这些配位化合物在有机反应中的过程及有机配体的变化。有机物一旦与金属配位形成络合物则完全改变了有机物的性质,产生了与“自由”分子完全不同的反应。结构化学家对它们的制

备及化合物中特殊的多种化学键结构产生兴趣。催化学家则对它们的多种催化性能及其特点和相态进行更多的研究观察。

现已发现,除了惰性气体外,几乎所有的元素均能和碳结合,人们根据金属—碳成键的不同形式把有机金属化合物分为下面几种类型。

8.1.1 离子键型

一般可以认为电正性比碳大的元素是金属,周期表上除了位于右上角的16个非金属元素外,其余的皆为金属,电正性最大的那些金属与碳常常形成离子键。如乙基钠、乙炔钾等。离子键型和共价键型的差异在于M—C键的极性程度,这二者实际上也难以严格区分。离子键型化合物也可以被看成是一类具最大极性键的化合物。它们大多是一些白色的盐状固体,有些可以形成有规则的晶体,熔点和沸点较高,难溶于脂肪烃和芳香烃等有机溶剂,在非水溶剂中则能导电。周期表中Ⅰ_A、Ⅱ_A、Ⅲ_A族及稀土和铜系元素与碳可以形成离子键。影响离子性大小的因素主要有下面几个方面,有机金属化合物中的金属体积越大,离子性也越强,如C₂H₅Na和C₂H₅Cs相比较,后者的离子性大得多;其次,碳所处的轨道杂化态形式对离子性的影响也很大,因为轨道中s成分增加,元素的电负性相应增大,离子性也增大。如碳在sp³轨道中的电负性是2.48,在sp²中是2.75,在sp中是3.29,与氧的电负性3.5相差不远了;另外,有机基团中含有的原子种类也有关系,基团中含有的氢原子越多,碳的电负性越小,带有氧、氮、卤素等原子时使金属—碳的离子键性大为增加,CF₃MgI中的C—Mg极性极大,该化合物是难溶于乙醚的。

8.1.2 共价键型

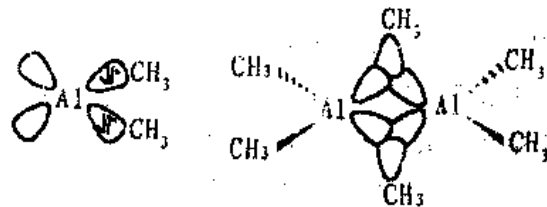
在共价键型的有机金属化合物中,成键电子对是由金属和碳各提供一个电子所组成的σ键,其中金属在周期表中的位置主要在Ⅲ_A—Ⅴ_A及Ⅰ_B和Ⅱ_B族。由于各种元素和碳的电负性大小并不一样,它们之间形成的共价键也还是带有一点极性的,共价键电子对将偏向电负性较强的元素碳。共价键型有机金属化合物的几何构型和键连基团的数量可由金属所处的杂化轨道形式来判别,如第三主族元素B、Al、Ga、In、Tl,其外层电子为ns², np¹,以sp²杂化,形成等边三角形的R₃M;第四族元素Si、Ge、Sn、Pb则以sp³杂化形式与碳形成四面体形的R₄M;第五族元素的As、Sb、Bi则取dsp³杂化轨道形式与碳形成三角双锥体形的R₅M;Ⅰ_B中的Zn、Cd、Hg等的外层电子为ns²,与碳成键时有一个s电子激发到p轨道,以sp杂化形式与碳形成线型的R₂M。同一族中的共价键型有机金属化合物中的金属—碳键能自上而下是递减的,因此这些有机金属化合物的热稳定性在同族内也是自上而下递减。如下面是第4族元素和碳键的离解能:

	Me ₄ C	Me ₄ Si	Me ₄ Ge	Me ₄ Sn	Me ₄ Pb
kJ/mol	348	293	246	217	155

8.1.3 缺电子键型

这类化合物中价电子不足,不能按正常的二电子双中心键把原子键合起来,故只能形成非经典多中心键。

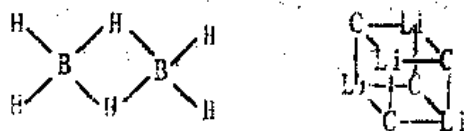
一般情况下,当甲基和金属成键时,碳 sp^3 轨道上的两个电子给以金属上的合适空轨道形成 σ 单键即双电子双中心键。在缺电子键型化合物中,一个甲基可以和两个或多个金属原子结合,如 $(CH_3)_2Al$ 中,Al 的氧化态 +3,其 $3s$ 和 $3p$ 价键轨道杂化为 4 个等价的 sp^3 轨道,两个甲基以正常的形式与其结合,得到下列结构式:



两个这样的结构单元靠拢,然后另两个甲基各以一对电子的波瓣指向两个 Al 原子间中点并键合在这两个结构单元之间形成两个双电子三中心键。在上面的结构中,铝原子和桥甲基之间的键不如与端基甲基之间的键那么牢固,但是这种结构还是非常稳定的。

乙硼烷 B_2H_6 的结构也与 $(CH_3)_2Al$ 一样,二个硼原子和六个氢原子只有 12 个价电子,如其结构排列与乙烷 C_2H_6 相同的话,则需要 14 个价电子,显然乙硼烷的价电子数不够,其理化性质与乙烷式结构也不符合,现在能够根据电子衍射和 X-射线衍射测出乙硼烷的气体和晶体结构均为桥式,桥氢和两个硼原子间只有两个价电子,也形成双电子三中心键。 $(CH_3)_2Be$ 的结构与 $(CH_3)_2Al$ 有相似之处,但它的全部甲基都处于桥键结构,是由 sp^3 杂化的铍原子和两个甲基在相邻的铍原子之间形成桥键组成的线型结构聚合物。

CH_3Li 则是体型结构聚合物,大部分情况下四聚体是其一般形式,好像是四个交叉的四面体组合,每个四面体的一个顶点是 CH_3 ,其余三个顶点是 Li,每个 CH_3 同两个 Li 之间的键结合比第三个稍强, Li 上剩余正电荷, CH_3 上剩余负电荷,一个四聚体里带正电荷的锂与一个四聚体里带负电荷的 CH_3 相互作用,是四中心双电子键。



由 Li、Be、B、Al 等组成的有机金属化合物最容易生成双电子多中心键,这是介于含碱金属的离子化合物和像 Si、Sn、Pb 等易组成 σ -键化合物之间的中间物。是一种离域的多中心键化合物。

8.1.4 过渡金属—碳键

过渡金属具有部分充满的 d 轨道,因此可以接受电子,这一特征使它们有别于其它元素。此外,它们还有一些填充了的轨道,它们也能通过给回部分电子密度到配体上参与成键,即电子从金属到配体的反馈作用,正是这种作用体现了过渡元素和非过渡金属之间的主要差别。

过渡金属元素指周期表上第 4、5、6 三个周期中由 II_B 的钪族到 I_B 的铜族元素,不包括镧系和锕系元素,共有 26 个,它们的外层价电子结构如下:

族	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B	VIII		IB	
周期									
4	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
	$3d^1 4s^2$	$3d^2 4s^2$	$3d^3 4s^2$	$3d^4 4s^1$	$3d^5 4s^1$	$3d^6 4s^1$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$	$3d^{10} 4s^1$
5	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
	$4d^1 5s^2$	$4d^2 5s^2$	$4d^3 5s^1$	$4d^4 5s^1$	$4d^5 5s^2$	$4d^6 5s^1$	$4d^7 5s^1$	$4d^{10} 5s^0$	$4d^{10} 5s^1$
6		Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
		$5d^2 6s^2$	$5d^3 6s^2$	$5d^4 6s^2$	$5d^5 6s^1$	$5d^6 6s^1$	$5d^7 6s^1$	$5d^8 6s^1$	$5d^{10} 6s^1$

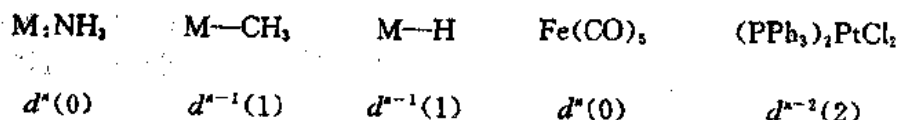
这些过渡金属的结构特点是 d 层轨道开始被电子占据, 如 Sc, 其电子特征是 $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^6, 3d^1, 4s^2$, 其最外层价电子是 3 个。由于 $3d$ 和 $4s$ 能量相差较小, 而 $4p$ 轨道能量较高, 故在该周期中电子将先逐渐填满能量较低的 $3d$ 轨道直到铜族为止, 正好填满 10 个电子。从第 5 周期再开始 $4d$ 轨道的电子占有。有一点要注意的是电子虽然先进入 $4s$ 然后再进入 $3d$, 但是这并不一定意味着 $4s$ 比 $3d$ 更为稳定, 事实上电离时常先失去 $4s$ 电子而不是 $3d$ 电子, 这个现象的产生原因是较为复杂的, 是原子内电子之间的屏蔽, 排斥及核对电子的吸引等共同影响的结果。

在理解过渡金属有机化合物结构时有几个概念是需要熟悉的, 它们常见于对过渡金属有机化合物的结构和反应描述之中。

(1) d^n 这是指过渡金属原子中 d 轨道的价电子数, 即 n 价电子总数, 过渡金属的化学性质常取决于它们所具有的 d 电子数, 在计算时, 将在能量近似的高一级 s 轨道上的电子也作为 d 电子处理, 如 $Ni^0, 3s^2, 3p^6, 3d^8, 4s^2$, 习惯上称它为 d^8 元素。在 d^n 络合物中计数电子时与络合物配体的种类也有关联, 一般仅考虑以 σ -键连的 H、X、CN、OH、R 等配体, 这些配体比过渡金属原子的电负性大, 有一个这样的配体存在, 过渡金属原子的价电子构型即成为 d^{n-1} ; 若金属原子以络离子形式存在, 则金属离子带一个负电荷的价电子构型为 d^{n+1} , 带一个正电荷的价电子构型为 d^{n-1} 。

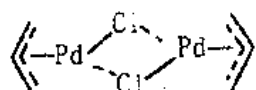
(2) 氧化态 氧化态是一个很有用的概念, 它能清楚地阐明络合物在化学反应中金属原子所起的变化。氧化态的大小定义为把配体和金属原子间的共有电子对 (σ 键电子) 被指定留给电负性更大的配体后以及把任何金属-金属键均裂后留在金属上的电荷数。氧化态有正负之分, 常用带括号的罗马数字表示在金属原子以后或用小的罗马数字在金属原子的右上角表示。

确定氧化态时有一套人为的规则, 金属原子的基态 d 电子构型为零级氧化态。当金属原子以络离子形式存在时, 前面已经提到, 当其带一个负电荷时, 电子构型为 d^{n+1} , 氧化态为 -1, 金属离子带一个正电荷, 电子构型为 d^{n-1} , 氧化态为 1。依次类推, 如 $[Co(CN)_6]^{-3}$ 中, 钴的氧化态为 2。以 σ 键与金属结合的配体如 H、X、CN、OH、R 的配体电负性比过渡金属大, 故有一个这样的配体使金属原子的氧化态 +1, 而某些给电子配体, 如 CO、 R_3N 、 Ph_3P 、RCN、RNC、NO、 $C \equiv C$ 等在确定氧化态时作为中性而不以考虑。见下面几个例子, 括号内是氧化态数值。



偶数碳原子键合的配体如乙烯、丁二烯、苯环等都是中性配体, 对氧化态无影响, 而

带电奇数碳原子键合的配体对金属的氧化态贡献一个单位。如 $K^+ [Pt(C_2H_5)_3Cl]^-$ 中的 Pt 氧化态为 2; $(C_6H_5)_3Fe(CO)_3$ 中 Fe 的氧化态为 0, 而 $(C_3H_5)_2Pd_2Cl_2$ 中 π -烯丙基是一个奇数碳键合的配体, 和氯一样带一个负电荷, 两个钯原子分享 4 个形式上的正电荷, 故 Pd 的氧化态为 2, 其结构为:



要注意氧化态的数值并不代表真正的电子得失, 也没有确实的物理意义。在 $H_2Fe(CO)_4$ 中, 尽管是有酸性的, 但仍假定氢的电负性大于铁, Fe 的氧化态

为 +2。从该例可以看出, 氧化态上电荷符号的选择是带有普遍同意接受的任意性指定的。

(3) 配位饱和与配位不饱和 过渡金属原子由于具有未充满的 d 轨道, 它有很强的趋势以配价键或 σ 键形式与一个以上的配体 (离子、分子、原子团) 组成复杂的络合物。过渡金属原子与配体络合以后获得电子, 如外层电子填满 $(n-1)d$ 、 ns 和 np 三层电子轨道而达到惰性气体 18 电子构型, 是为配位饱和络合物, 少于 18 电子构型的为配位不饱和络合物, 配位不饱和络合物的化学性质活泼, 许多有机过渡金属化合物的反应即涉及电子构型的变化, 从配位饱和到配位不饱和或与此相反。

络合物的配位数指在络合物中与金属配位的电子给予体数目。通常情况下, 配位数可以从零到 12 个, 但配位数 0 或 1 的络合物几乎不存在, 配位数大于 8 的络合物也极少见, 最常见的配位数是 4 (四面体形、平面四边形) 个、5 (正方锥形、三角双锥形) 个和 6 (正八面体形) 个。

下表是常见的配体及它们的供电子数。

供电子数	配 体
1e	H、X、R、 σ -烯丙基、 C_6H_5 、RCO
2e	η^2 -烯、 R_3N 、CO、卡宾、Py
3e	η^3 -烯丙基、环丙烯基
4e	η^4 -共轭双烯、丁二烯、环丁二烯、二烯化合物
5e	环戊二烯、茂基
6e	苯、三烯
7e	环庚三烯基
8e	环辛四烯

在过渡金属有机化学中还常见到 η 这一字母, η (hepto) 来自希腊文, 意为联系, 在其右上角的数字表示键联的碳原子数, 在考虑配体的供电子数时还必须注意键合的碳原子数目, 如以 σ 键连的 η^1 (1e) 和以 π 键连的 η^3 (3e)。环辛四烯也可以分别以 η^2 、 η^3 、 η^4 、 η^5 配位, 环戊二烯基也能以 η^3 、 η^4 、 η^5 参与配位并提供不同的电子数。对配位体讲, η 形成一个共价键, 则提供一个电子, 带孤电子对的配体则提供 2 个电子, 不饱和配体随 η 配位不同而提供 n 个电子。

烯丙基试剂和过渡金属或过渡金属络合物作用可以生成三种配位方式不同的配合物。在 σ -烯丙基络合物 $CH_2=CH-CH_2-ML_n$ 中, 烯丙基配体和普通烷基一样, 是给出一个

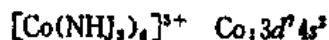
电子的配体。最为常见的是 π -烯丙基络合物，烯丙基给出三个电子与金属成键，三个碳轨道组成一个分子轨道然后与金属轨道重叠。许多过渡金属如 Ni, Pd, Pt, Fe, Co, Cr, Mo 等均可形成 π -烯丙基络合物，其中 Pd 化物研究和应用得最多。另一个较为少见的是烯丙基配体和一般烯烃一样，作为给出两个电子的配体，用 η^2 -C₃H₅ 表示。

(4) 18—16 电子规则⁽⁶⁾ 大量实验事实表明，由过渡金属形成的较为稳定的有机配合物中金属价电子壳层形式上往往是有 18 个或 16 个价电子，称之为 18—16 电子规则。这里意味着两层意思，首先一点告诉我们，具 18 或 16 价电子结构的过渡金属组成的有机配合物是比较稳定的，即过渡金属形成的有机配合物中金属原子的价电子数不会超过 18 个，而具有低于 18 个或 16 个价电子结构的过渡金属形成的有机配合物将是不稳定的。其次这一规则还告诉我们，在过渡金属有机化合物参与的反应中，各中间体的金属价电子数将是 18 或 16 个。

价电子数 (NVE) 是金属本身的价电子和配体所提供的电子数之和，如：



$$\text{Fe}^+: 6+2-1=7; (\text{CO})_2: 2+2=4; \text{C}_2\text{H}_5: 2; \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5: 5; \text{NVE: } 7+4+2+5=18$$

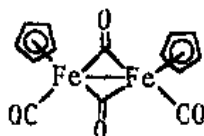


$$\text{Co}^{3+}: 7+2-3=6; (\text{NH}_3)_6: 6 \times 2=12; \text{NVE: } 6+12=18$$

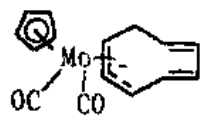
计算 NVE 时要注意配体实际存在形式，特别是是否是桥式配合物，对于多齿配体注意是 η 齿配体 (即 η)，若在溶液中则要注意溶剂是否也参与了配合。



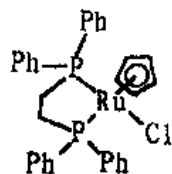
$$\text{Ni}^0: 10; (\text{C}_2\text{H}_5)_2: 4 \times 2 = 8 \quad \text{NVE: } 10 + 8 = 18$$



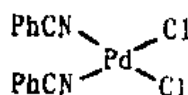
$$\begin{aligned} \text{Fe}^0: 8; \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5: 5; \text{C}\equiv\text{O}: 2; \\ \text{CO} \times 2: 1 \times 2 = 2; \text{Fe-Fe}: 1 \\ \text{NVE: } 8 + 5 + 2 + 2 + 1 = 18 \end{aligned}$$



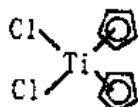
$$\begin{aligned} \text{Mo}^0: 5 + 1 - 2 = 4; 2\text{CO}: 4; \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5: 6 \\ \eta^2\text{-C}_2\text{H}_5: 4 \\ \text{NVE: } 4 + 4 + 4 + 6 = 18 \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} \text{Ru}^0: 8; \eta^5\text{-C}_5\text{H}_5: 5; \text{PPh}_2: 2 \times 2 = 4; \text{Cl}: 1 \\ \text{NVE: } 8 + 5 + 4 + 1 = 18 \end{aligned}$$

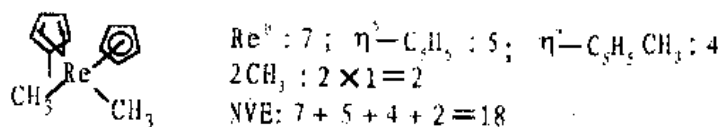


$$\begin{aligned} \text{Pd}^0: 10; 2\text{PhCN}: 2 \times 2 = 4; 2\text{Cl}: 2 \times 1 = 2 \\ \text{NVE: } 10 + 4 + 2 = 16 \end{aligned}$$

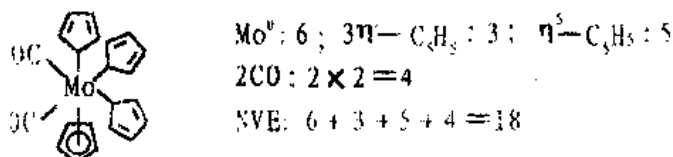


$$\begin{aligned} \text{Ti}^0: 4; 2\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5: 2 \times 5 = 10; 2\text{Cl}: 2 \times 1 = 2 \\ \text{NVE: } 4 + 10 + 2 = 16 \end{aligned}$$

18—16 电子规则受到许多实验事实的支持,对于推断过渡金属有机配合物的结构也非常有用,如 $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\text{CH}_3)_2\text{Re}(\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3)$ 要满足 18 电子规则,则配体 $\text{C}_5\text{H}_5\text{CH}_3$ 应只能提供 4 个电子, X-衍射结构测定证明了这一点。



$\text{Mo}(\text{CO})_2(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 似乎是一个 30 个价电子的配合物,但实际上 4 个环戊二烯基的贡献不一样,只有一个是 η^5 -配位,其余 3 个均是 η^1 -配位,因此仍然满足 18 电子规则, NMR 检测证明了这一点:



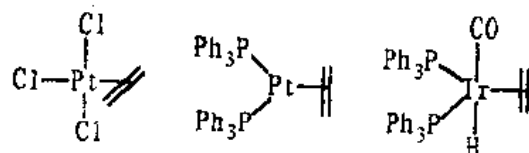
$\text{Co}(\text{CO})_4$ 是一个具有奇数电子 17 的金属有机化合物,在通常条件下不能稳定存在,溶液中形成双核配合物 $(\text{CO})_8\text{Co-Co}(\text{CO})_4$,金属键上的两个电子分别计入两个 Co 原子,则每一单核 Co 的 NVE 成为 18, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ 也是类似情况。对于原子序数为奇数的过渡金属羰基化合物除了用二聚方法来实现 18 电子结构排列外还可采用另外一个方法,即夺取一个电子成为负离子如 $\text{N}^+[\text{V}(\text{CO})_6]^-$;或与其它原子(团)形成单键结合的化合物如 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 、 $\text{V}(\text{CO})_6\text{Cl}$ 、 $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Cl}$ 等。

过渡金属络合物的 18 电子规则如同 p 区元素的 8 电子规则,有其量子化学基础。 d 区的过渡金属具有 9 个价键轨道,可以同配体组成 9 个分子轨道。每个轨道可以填充 2 个电子,所以正好可以容纳 18 个电子,此时,络合物中金属的外层电子构型和惰性气体的电子构型相似,络合物最为稳定。

除了说明结构外,18—16 电子在有机金属化合物的各种基元反应中都起到了指导性的作用,我们以后会经常接触到这一规则。

有许多过渡元素金属和碳之间的金属—碳键并不是定域的离子键或共价键,它们常常以离域化的 π -键形式存在于过渡金属有机化合物中,烯、炔和一系列含离域 π -键的环状分子或离子均可与过渡金属形成此类离域化的金属—碳键。

Zeise 盐 $\text{K}^+[\text{PtCl}_5(\text{C}_2\text{H}_4)]^-$ 中 Pt 的配位数为 4, X-衍射测定结构说明乙烯分子的中点和 PtCl_5 组成一个平面正方形, $\text{Pt-C}_2\text{H}_4$ 的键指向 2 个碳中间,而双键平面近于垂直于包括三个配体和金属的平面,称为垂直配位。在 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ 和 $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4)$ 中,双键平面位于包括 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ 和 $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2$ 所在的平面,称为面内配位。



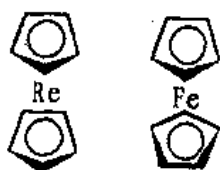
乙烯中成键 π 轨道为 2 个电子所占据, 反键 π^* 轨道空着无电子占据。Zeise 盐中 Pt^{2+} 为 d^8 构型, 未充满的 $5d_{x^2-y^2}$ 与 $6s$, $6p$ 轨道以 $ds p^2$ 杂化成平面正方形的四个等价轨道, 其中三个与 Cl 成 σ -键, 另一个接受乙烯 π 轨道上的 π 电子形成双电子三中心 σ -配键。在这三中心配键中, 乙烯是电子对的给予体, 但是乙烯的 π^* 空轨道还可以接受中心离子 Pt^{2+} 的 d_{xy} 轨道上的一对电子形成反馈 π 键, 这两个过程是协同进行的。虽然烯烃成键 π 轨道的供电子能力并不强, 但带烯烃的过渡金属有机化合物是能够稳定存在的, 其原因即在于烯烃配体提供电子给金属形成 σ -键, 而金属又反过来提供电子给烯烃配体形成 π -键。烯烃的电子密度从 π 轨道中失去而又从 π^* 轨道中得到补偿, 总的结果还是使烯烃中的双键削弱, 键长由 $1.34 \text{ \AA}$ 变为 $1.45 \text{ \AA}$ 。在具乙烯或对称的烯烃 (炔烃) 配体的有机金属化合物中重键上的两个碳原子和金属原子是等距离的。



在 π -烯丙基金属化合物中金属和键合在它上面的三个碳原子也是等距离的, 当金属带有另两个不同的配体时, 则会引起各不相同的 $\text{M}-\text{C}$ 距离。丁二烯和金属键合时, 它本身是 s -顺式的处在同一平面上, 4 个碳原子到金属的距离也几乎是相等的。

环丁二烯有两个非键 π 轨道, 每个轨道上只有一个电子, 故环丁二烯实际上是一个二价的自由基, 非常活泼。但当它们和金属成键后, 成键 π 轨道上的两个电子供给金属原子上的空 p 或 d 轨道形成 σ -键, 同时, 非键轨道上的两个电子可分别和金属原子占有的 p 或 d 轨道上的单电子结合形成两个大 π 键, 而 π^* 轨道又可从金属原子上的占有 p 或 d 轨道接受电子, 这些电子相互作用配对的结果使环丁二烯的某些有机过渡金属化合物能够稳定存在。

同样, 所有的碳原子都和同一个金属原子结合的五、六、七、八元环键合的配体也有着与环丁二烯相同的结构共性, 环是平面的, 各个碳原子和金属之间的键长也是相等的, 碳原子之间的键长也是相同的。由于环平面绕金属旋转的能垒较低, 各个环之间的相互作用影响较为重要。如二茂铁和二苯铬由于环之间的相互排斥力使它们成为交错构象, 而二茂钨中由于钨原子较大, 可以以重叠构象存在。



对二茂铁的结构研究发现, $\text{C}-\text{C}$ 键长 $1.40 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{Fe}$ 键长 $2.04 \text{ \AA}$, 偶极矩为零, 离域化的茂基 π 电子与 Fe 中未占杂化轨道 $d^2 s p^3$ 重叠成键, Fe 与茂基上的五个碳原子都有键合。二苯铬的结构与二茂铁相似, 迄今已发现许多具有这种结构的有机

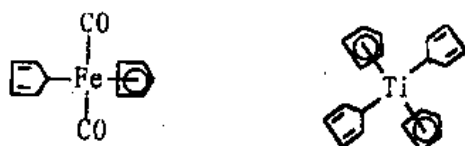
过渡金属化合物，它们又称为金属夹心型化合物，这类化合物中至少有一个 C_5H_5 环，金属处在环的 n 重对称轴上，因而等价的与环中所有的碳相结合。

在二茂金属类化合物中，只有二茂铁是稳定的，因为在这一化合物中铁的价电子数达到 18。二茂钴 $(C_5H_5)_2Co$ 和二茂镍 $(C_5H_5)_2Ni$ 中 Co 原子和 Ni 原子的价电子数分别为 19 和 20，故易于失去一个或两个电子成为离子而稳定，而在 $(C_5H_5)_2V$ 和 $(C_5H_5)_2Cr$ 中则因价电子数分别为 15 和 16，属缺电子结构，很易再与其它另外的配体络合。

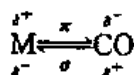
二茂铁的化学稳定性较为突出，与不饱和烃不同，它并不发生加成反应，却易于和亲电试剂发生酰化，烷基化等亲电取代反应，与甲醛和仲胺能发生 Mannich 反应，这反映出茂环上氢要比苯活泼。但它不能直接发生硝化反应和卤代反应，这会导致二茂铁发生氧化而分解^[6]。

二茂铁及其衍生物具有多种独特的性质，如对于柴油和火箭燃料具有燃烧催化作用，能节约用油减少黑烟，还可作为紫外吸收剂、抗静电剂，磁性材料、植物生长刺激剂等等，应用范围很为广泛。

这里要再次指出的是，环戊二烯作为配体能与金属分别以 σ -键或 π -键配位。如二羰基茂基茂铁 $(\eta^1-C_5H_5)(\eta^5-C_5H_5)Fe(CO)_2$ 和二茂基二茂钛 $(\eta^1-C_5H_5)_2(\eta^5-C_5H_5)_2Ti$ 上各个茂基的配位方式是不一样的。



过渡金属除了和离域化的烯烃成键外还能与其它一些小分子化合物配合成键。如 CO 上碳的孤电子对可以和过渡金属的空杂化轨道从 CO 的侧端形成 σ -配键，而金属原子已占 d 轨道上的电子又可和 CO 上空的 π^* 形成反馈 π 键，二者也是协同进行从而使键增强。因此，由于金属上的电子进入 CO 轨道导致 CO 基团带 δ^- ，从而通过 σ 轨道增强碱性，与此同时又由于电子进入金属空轨道造成 CO 基带 δ^+ ，反过来增强了它接受电子的能力，二者相互依存并相互增强。



这些反馈键的强弱可用 IR 加以研究，由于 $M \rightleftharpoons CO$ 的生成增强了 $M-C$ 键，却削弱了 $C-O$ 键，CO 上相应的 IR 伸展振动频率 ν_{CO} 降低。 ν_{CO} 值降低得越多，意味着 $M-C$ 键越强。

下面是几个有代表性的金属羰基络合物，括号内的数值是 ν_{CO} 值 (cm^{-1})。

$(C_5H_5)_2Cr(CO)_2$ (1938); $(C_5H_5)_2Mn(CO)_2$ (1974); $(C_5H_5)_2Fe(CO)_2$ (2005); $W(CO)_6$ (2017); $Fe(CO)_5$ (2035); $Ni(CO)_4$ (2066); CO (2143)。

$-C \equiv C-$, CN, Py 等也是 σ -供体和 π -受体配体，它们的给和受电子能力不同，这常常会反映到络合物的稳定性上。如 $Mo(CO)_6$ 很稳定，而 $Mo(NH_3)_6$ 不能游离存在。这是因为 CO 和 NH_3 性质不同， NH_3 受电子能力很差，是一个不好的 π 受体。在 $Mo(CO)_6$ 中，通过

电子反馈,可使电荷能很好地分散到整个络合物中而使其稳定,但在 $\text{Mo}(\text{NH}_3)_6$ 中,电荷集中于金属上而不稳定。

常见配体的 π 接受能力强弱为:



氮并没有空的 d 轨道,故 R_3N 只有氮上的孤电子对向金属配位成键,当吡啶配位时,金属上的占有轨道电子会向吡啶反键轨道反馈。 N_2 也可以和过渡金属在端基或侧基配位,金属上的 d 轨道电子可反馈到 N_2 的反键轨道,使: $\text{N} \equiv \text{N}$: 键减弱,故在吸收光谱上游离 N_2 为 2330cm^{-1} ,与金属络合后变成 $1900 \sim 2000\text{cm}^{-1}$ 。

磷由于有空的 d 轨道,因此磷也可以在提供电子对形成 σ 键的同时接受金属的反馈 π 电子。然而 As 不易接受反馈 π 电子,这可能与轨道能级有关。除了配体的因素外,在过渡金属的多种氧化态中,同样的金属原子以低价形式存在时反馈键作用更强,高氧化态的金属相对来说 d 轨道上的电子较为稳定不易反馈到配体上去。

在配体和金属的成键过程中给予和接受成分的强弱取决于不同的金属种类和同种金属的电荷密度,在 $(\text{PhH})\text{Cr}(\text{CO})_3$ 中,由于三个 CO 是很好的 π -受体,使 Cr 上的电子密度降低,从而造成苯向 Cr 原子输送电子的作用大大超过反馈作用。如果将一个 CO 基团换成一个电子给予配体 PR_3 或 $\text{P}(\text{OR})_3$,则 Cr 上的电荷密度大大增加,Cr 对苯的反馈 π 键也变得重要了。因此,可以利用不同组分的配体来调节金属的电荷密度从而影响金属和配体键的强弱,如 Pd 与 PR_3 的结合要比 PPh_3 好,与 $\text{P}(\text{OR})_3$ 配体的键合又不如 PPh_3 。

凡能形成反馈 π -键的配体称为 π -酸配体,它既有 Lewis 酸性又有 Lewis 碱性,由于反馈的 π 电子云是分布在键轴的某一平面上的,与通常的 π -键一样,故称之为 π -键。 π -酸配体有端头 π -酸配体和侧面 π -酸配体之分。在前者的情况下,金属位于 π -电子的节面上或与 π -电子的节面平行几乎成为一条直线;后者的情况下金属垂直于节面上成键。侧面的 π -酸配体成键也称之为 μ -键的。烯烃即是以一个典型的 μ -键和金属配位, π -键共用于三个原子之间。CO 则是一个典型的端头 π -酸配体。

由上面的介绍可知,有机金属化合物都有一定的结构,可包括有离子键、共价键、多中心键及离域键、反馈键等多种键型,而其结构特征则主要取决于金属的成键性质而不是有机基团。如 $(\text{C}_5\text{H}_5)^-$ 既可以形成离子键 $\text{Na}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$,也可形成共价键 $\text{Si}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ 和离域键 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 。

还有许多金属簇化合物是由几个金属原子在分子的核心彼此键联而成,如 $\text{Pt}_{38}(\text{CO})_{11}$ 是一个很大的羰基铂簇物。

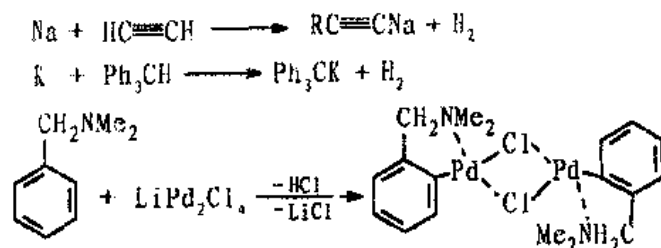
8.2 有机金属化合物的制备

有各种方法制备有机金属化合物,视金属种类和配体的不同而不同,下面介绍一些常见的方法。

8.2.1 金属元素与烃类或卤代烃的反应

活泼的金属可以直接取代烃类的活泼氢原子,过渡元素络合物在一定条件下也可取代

芳烃氢⁽⁷⁾。

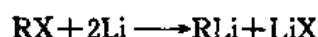


胺基的配位大大有利于此反应并使产物得以稳定。

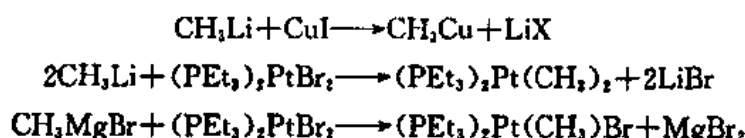
铝和 H_2 可同时加入双键生成烷基铝：



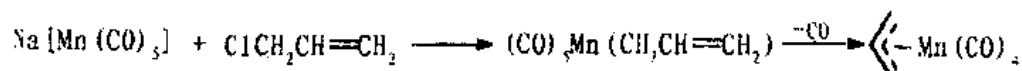
金属元素如 Li, Mg 等可以和卤代烃直接反应得到有机金属化合物，反应能量主要来自较大的 MX 生成焓，常用卤代烃为溴代物和烯丙基（苄基）氯，碘代物活性太强而易产生 Wurtz 偶联反应影响得率，金属的纯度和杂质元素的存在及金属的物理状态，不同的溶剂、催化剂和反应条件对制备反应均有一定影响。



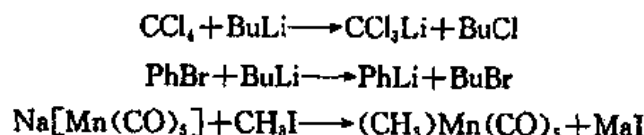
8.2.2 金属有机化合物和卤代烃及另一种元素卤代物的反应



上述这些反应中电正性较大的金属失去烷基配体并生成卤代物为反应提供推动力⁽⁸⁾。烯丙基氯和羰基金属阴离子反应可生成烯丙基金属络合物。

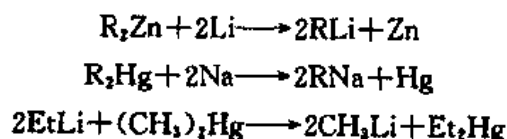


上述反应先生成 σ -烯丙基配合物，而后失去一分子 CO 并重排为 π -烯丙基络合物。



上述最后一个反应并不适用于芳基和烯基、叔烷基卤代物，不同的配体对同一金属负离子的亲核性能力是有较大影响的。

8.2.3 金属元素的交换反应

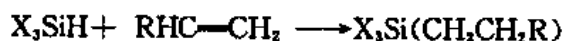


8.2.4 烯(炔)烃的插入反应和取代反应

烯烃可以插入过渡金属—氢键生成新的配体络合物：

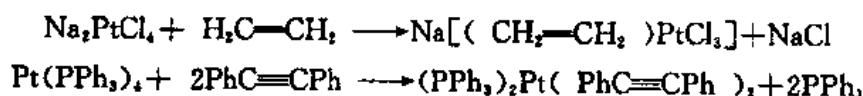


烯烃插入 Si—H 键发生硅氢化反应：



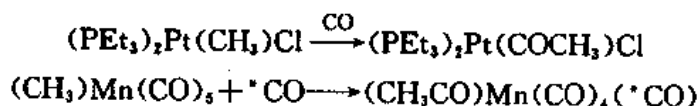
烯烃若插入 M—C 键可发生金属有机化合物的催化聚合反应。

下面是配体取代的反应实例：

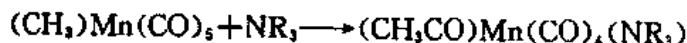


8.2.5 小分子配位反应

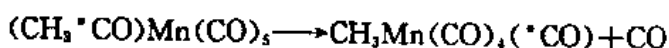
除了烯烃外，一些小分子化合物如 CO, CO₂, N₂, SO₂, CS₂ 等也可与金属配位。



用同位素标记方法对甲基五羰基锰的羰基化反应研究表明，*CO 并未进入酰基而是顺式接到锰上，因此若用其它配体也可使烷基锰转为酰基锰。实验事实亦是如此。

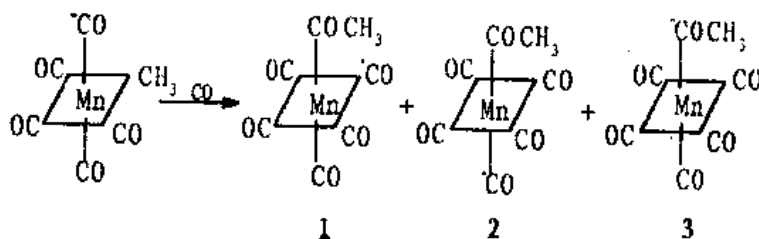


逆反应观察显示酰基上的 CO 并不放出。



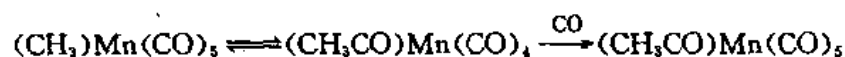
因此反应会有两种可能的途径，或者是原来分子上的 CO 插入 Mn—CH₃ 键或者是 CH₃ 发生转移得到产物。

顺式-^{*}CO—五羰基甲基锰和 CO 反应生成三个异构的乙酰基络合物，三个^{*}CO 异构体（顺或反^{*}CO/CH₃ 和^{*}COCH₃）的比例是按甲基发生 1, 2-迁移所预期的统计比例（2 : 1 : 1）分布的。



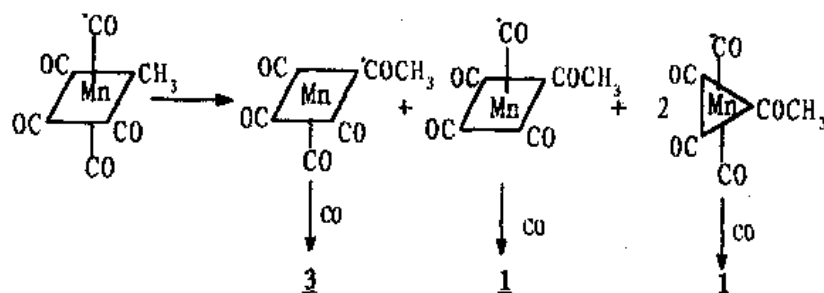
反应第一步是甲基 1, 2-迁移得到五配位的酰基络合物，然后受到进入的 CO（或其它

配体)的键合得到六配位体产物。



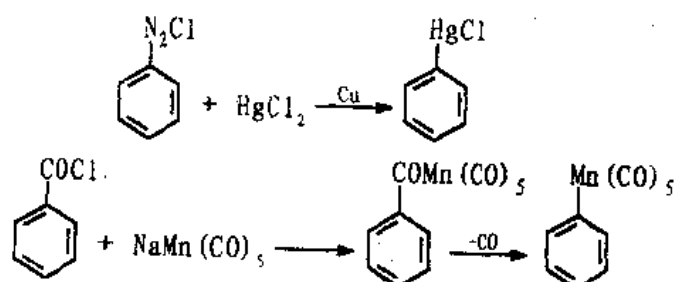
五配位体是一个正方锥或三角双锥结构,能与 CO 迅速发生键合反应,与 PPh_3 的反应则较慢。

反应第一步如果是先发生 CO 的 1,2-迁移,则产物的比例应该为 1 : 3 = 3 : 1,而无 2 产生,这与实验结果不一样,是可以否定的机理⁽⁹⁾。



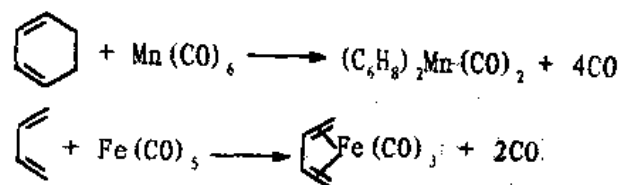
8.2.6 分解反应

酰基、羰基、芳基磺酸基和重氮化合物等均可经由分解反应脱去一分子小分子得到新的金属有机化合物。

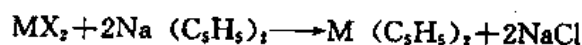


8.2.7 碳环键合的配体络合物

大多数四碳键合的配体络合物是用四碳配体与金属络合物直接反应,取代原来在金属上的配体。

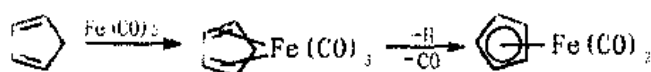


五元环的配体络合物则常用环戊二烯钠和金属卤化物反应制得:

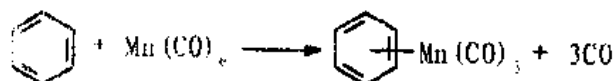


有时也可由环戊二烯和有机金属配合物作用取代掉两个其它的中性配体,然后再从环

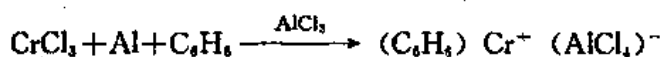
上脱去一个质子得到环戊二烯键合的金属有机化合物。



六元环的配体络合物常可直接制备：



芳烃络合物中金属的氧化态一般是低价的，故制备时也需要将高价金属还原后再反应。

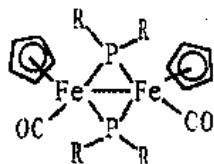


上述反应中，Al 将 Cr^{3+} ，还原为 Cr^+ 而后在 AlCl_3 催化下发生苯对 Cr^+ 键合。

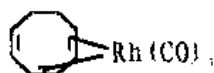
上面是一些较有代表性的制备方法，此外还可利用许多其它的制备反应如电解、裂解、重排、还原、加成等等方法来得到各类金属有机化合物。

8.3 有机金属化合物的命名及稳定性和反应性

金属有机化合物命名时，常将配体放在金属的前面，用前缀词单、双、三、四等表示配体中与金属键联的原子数，数字后配体名字前加一系 (η) 字，顺/反、外型/内型表示配体之间的空间关系。依次按阴离子配体、中性配体、阳离子配体，金属的次序来命名， μ -则表示桥基团，中间可用实心圆点隔开。



顺-二 (μ -二烷基磷) · 二羰基二环戊二烯合二铁。
 $\text{cis-}[\text{Fe}_2(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_2(\mu\text{-PR}_2)_2]$



1,2,3,4-四系-1,3,5-环辛三烯三羰基铑

与其它有机化合物的稳定性一样，金属有机化合物的稳定性和反应性之间并无直接关系，需视反应类型及反应条件和不同的溶剂体系等各种因素而定，但一般规则仍然是稳定性越小，反应性越大；稳定性越大，则反应性越小。

金属—碳键的强度反映出金属—碳键及其化合物的稳定性，虽然尚无系统而精确的金属—碳键热力学数据可供参考比较，但一般有下列几点规律性强度次序。

对同一金属： $\text{R}(\text{Et})-\text{M} < \text{Me}-\text{M} < \text{Ph}-\text{M} < \text{CF}_3-\text{M}$

在烷基中，与金属相连的不同类型碳原子的金属—碳键的稳定性是伯 $>$ 仲 $>$ 叔，这可能与空间因素有关，与叔碳原子相连的金属键受到空间立体位阻较大，妨碍了原子间的结合，也影响到分子间的各种作用力对分子稳定性所起的作用。此外还可以观察到对称的烷基化金属的活性比非对称的类似物小的一般规律。

对相同的取代基，则在 I_A I_A I_A 同族中随着原子序数的增加稳定性降低，这是由于随着原子序数的增加， $\text{M}-\text{C}$ 键的离子性成分日益增加，所形成的金属有机化合物的活性也

增大。

	Li—R	Na—R	K—R	Rb—R	Cs—R
离子性 %	43	47	52	52	57



但 B 族元素与碳之间生成键稳定性是从上到下增加的，同一周期中，自左到右也是键稳定性增加，化学活性减少。这与金属的活性顺序规则一致。

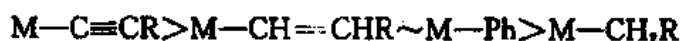


第二族 A 族中最不活泼的 R_2Be 还是要比 B 族中最活泼的 R_2Zn 的化学活性大。因此金属—碳的稳定性与金属本身的活性有很大关系，二者基本上呈平行关系。

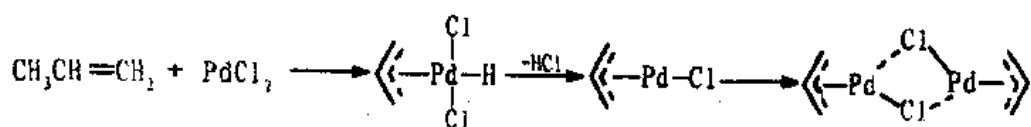
另一个可以观察到的现象即是凡有反馈键形成的金属有机化合物其稳定性也是得到提高的。前面已经提及，反馈的 π -键提高了键的多重性，增强了正常的 σ -强度。因此，芳基与过渡金属的配位比烷基有效得多。反馈键虽然是影响金属有机化合物的重要因素，但对各种不同的配体其影响作用也各不相同。CO 是弱碱性配体，它不能和 H^+ 成键，当它与过渡元素成键时，在金属上有更多的电子充满到 d 轨道创造了形成反馈键的条件，金属的氧化态越是低并且呈负值时将更有利于反馈 π -键的生成，如 $[Fe(CO)_4]^{2-}$, $[Co(CO)_4]^{2-}$, $Cr(CO)_6$ 等，此时金属—碳键是较为稳定的。

当配体为 CN^- 时，它是一个较强的碱性配体，氮的电负性比氧小， CN^- 给电子作用较强，有利于 σ 键配键，而金属上的给电子反馈 π -键由于 CN^- 上负电荷的排斥影响作用较小。

我们还可以看到，金属—碳键中碳的电负性越大，键也越稳定，即碳负离子的稳定性大小也是一个因素。



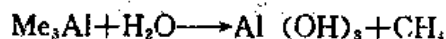
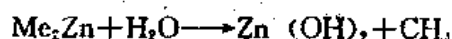
18—16 价电子规则在金属有机化合物的稳定性上起着重要作用， $Pb(CO)_4$ 是不稳定的，再与另一个配体结合后满足 18 价电子时就成为稳定的化合物如 $Pb(PPh_3)_2(CO)_2$ 。PdCl₂ 与乙烯反应生成烯丙基钯络合物，此时钯的价电子数只有 14，可能由于这个原因它倾向于形成二聚体以达到 16 价电子体系。



$(PPh_3)_3RhCl$ 的价电子数是 16，这是一个稳定的化合物，但它仍然可以再和一分子 H_2 作用生成价电子数为 18 的 $(PPh_3)_3Rh(H)_2Cl$ 。

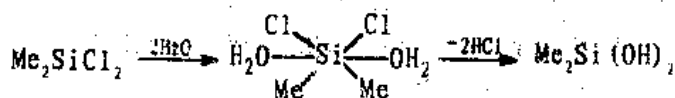
多数金属有机化合物的热力学稳定性并不大，但它们是否易于反应主要受到动力学因素控制。Si₂H₆ 中，由于 Si—Si 键能较小，易于发生分解、水解和氧化等反应，这些反应

的焓变皆为负值。乙烷则只有氧化时焓变才是负值，但活化自由能也很大，故室温下乙烷是很稳定的。对热分解而言，同族中从 C—C 到 C—Pb 核间距增大，键能递减，稳定性也越来越差。又从热力学看，所有的有机金属化合物都易于氧化，因为氧化反应生成产物 CO_2 、 H_2O 和金属氧化物，热力学稳定性增加， ΔG° 是负值。不少金属有机化合物确实在室温时对氧也不稳定，它们与碳的键合发生在低能级的轨道上。 BMe_3 极易氧化和易燃， Me_3Ga 对氧化也不稳定。 BiMe_3 也是不稳定的，同样可归因于 Bi—C 是在低能级轨道上成键的，而 N_A 的烷基化物都较稳定，可能是由于它们均具有饱和性。水解反应可看作是亲核试剂 OH^- 对金属的取代反应， I_A 、 I_A 和 Zn、Al、Ga 等的烷基化物是较易水解的。它们有一些低能级的空轨道，易接受 OH^- 的亲核进攻而水解。



在 Me_4Pb 等化合物中，正如 CCl_4 一样，碳上的 sp^3 杂化轨道均已与 Cl 成键，碳的配位数是 4，已经达到饱和再没有空的低能级成键轨道因此无水解性了。

在 Me_2SiCl_2 等化合物中，硅—碳键是低极性的，因此 Me_4Si 是稳定的，但 Si—Cl 中由于硅原子上空的 $3d$ 轨道的影响，能与水分子配位，增加了硅的配位数从而再发生水解，反应实际上分成两个部分，先与水配位，再从配位数高的中间体中消去 HCl ，两部分反应的活化能都很小，使反应很易进行。



但 Me_4Si 不发生水解，这是因为碳的电负性比 Cl 小得多，从 Si 吸引电子的能力也差得多，因此在 Me_4Si 中硅的 $3d$ 轨道能量比 SiCl_4 中的高，接受电子的能力也差，不易额外的和基团配位。

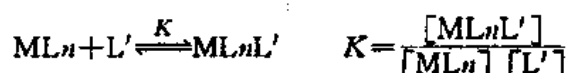
金属—碳键的极性强弱对水解速度有一定影响，Al—C 极性比 B—C 大， AlMe_3 很易水解， BMe_3 中尽管也有空的 $2p$ 轨道，但 C—B 极性弱，室温时并不水解。同样，许多中性的过渡金属有机化合物无极性也不发生水解反应。

8.4 过渡金属有机化合物的基元反应^[10]

作为一个现代化学所要求的反应，应该具有温和的反应条件和高选择性，此外还应该是无三废污染的。过渡金属有机化合物可以发生各种反应，若按反应类别，可以把它们分为若干个基元反应，同一类基元反应中会有不同的机理，因此基元反应并不是根据反应机理分类的，但有助于我们了解过渡金属有机化合物的主要反应。因为大多数过渡金属有机化合物的基本反应即使不尽相同也是类似的，因此基元反应可以注重于金属的相似性而不是根据金属本身来划分和讨论反应，这样也能预测某些未曾进行过的反应提供一些基础。将各种基元反应进行适当组合就可设计出许多有机合成反应，过渡金属络合物催化的有机合成反应就是由这些基元反应所组成的过程。

8.4.1 配体的配位和解离

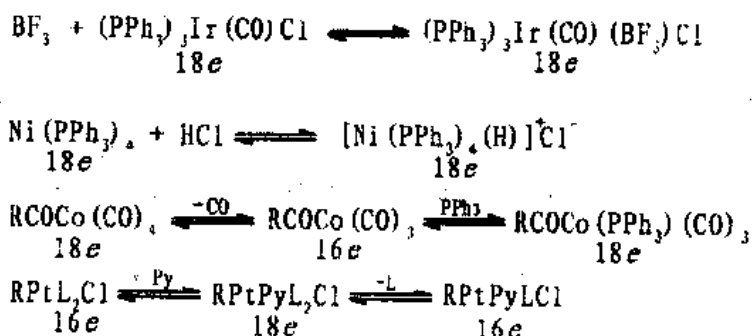
这是一个最简单的也是最常见的基元反应，从广义上看也是酸碱反应。



对一个有用的反应， K 太大或太小都不利的， K 数值太大，则配位饱和的络合物过于稳定就难以发生以后的反应， K 数值太小，则不利于配体的键合。

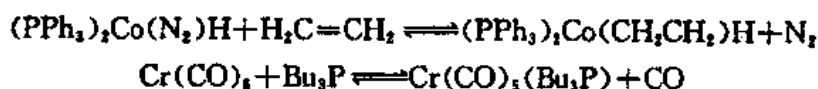
因此，该关系在络合物的反应中非常重要。具有下列性质的金属有机化合物是很有用的，即易于生成配位饱和的络合物而得以分离纯化，其中的某个配体又极易在温和的条件下解离生成配位不饱和络合物而发生反应。如 $CoH(N_2)(PPh_3)_3$ 易失去 N_2 成为 16 电子配位不饱和的络合物，接着和烯烃配位使之活化而反应。

对 18 电子的配合物，反应首先是发生配体解离，失去一个配体形成 16 电子配合物，并有空位供另一个配体发生进一步配位。对 16 电子的配合物，则首先发生配体的键合。

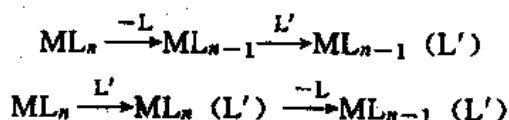


在配位及解离过程中，Lewis 酸的结合及解离不影响金属的外围电子数，但与 Lewis 碱的配位及解离时，金属的价电子数改变 ± 2 。

许多配位不饱和化合物并不能被分离得到，只是一个原地生成的活性物种，一旦形成又立刻反应得到配位饱和化合物。相当于发生了一个取代反应。



在配位和解离这一基元反应中，16 价电子配合物一般都按缔合机理而不太可能先解离一个配体来生成 14 价电子配合物，18 电子配合物的解离过程则随配体情况不同而不同。在先解离后配位的过程中，第一步解离是一个慢反应，为整个反应的决速步骤。

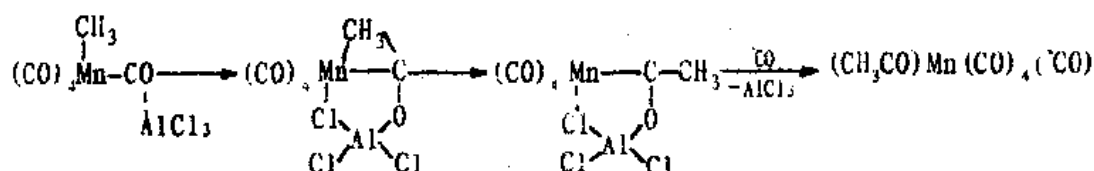


反应若有质子或 BF_3 、 $AlCl_3$ 等路易斯酸存在时离解速率可以得到大大增加。如 $Fe(CO)_5$ 与 *CO 的交换反应在三氟乙酸存在下可以快 10^4 倍。这是由于此时形成了质子化的

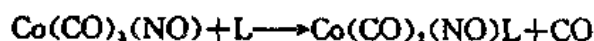
加成物, $[\text{HFe}(\text{CO})_5]^-$, 使配合物中心原子电子密度大大降低, 从而削弱了金属—碳基间的 π -反馈键作用, 加快 CO 的离解速度。又如:



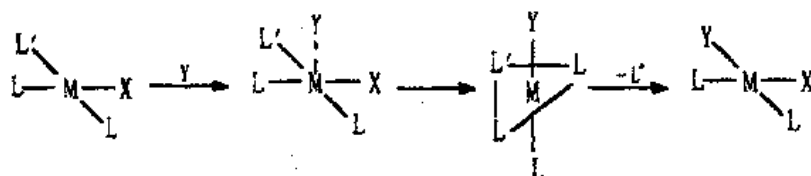
在 AlCl_3 存在下反应速率提高 10^4 倍, 其可能的机理为:



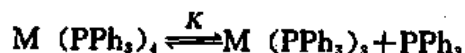
也有些 18 电子配合物的解离和配合过程是直接的缔合过程, 即发生与 $\text{S}_{\text{N}}2$ 相似的过程。如 $\text{Co}(\text{CO})_3(\text{NO})$ 和 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 相较, 配位数均为 4, 都属 18 价电子配合物, 但由于 N 的电负性比碳大, 反应时配体可以直接进攻中心原子而将电子定域到 N 上, 发生直接的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 取代。



对许多具 d^8 构型如 $\text{Ni}(\text{I})$, $\text{Pd}(\text{I})$, $\text{Rh}(\text{I})$ 的过渡金属有机化合物的研究表明, 它们都是一些四配位平面四方配合物, 金属的配位是不饱和的。取代过程中先发生缔合, 即由外加配体配位, 反应中间体可以是四方锥形或三角双锥形, 新的配体 Y 进入离去配体的位置, 配合物保持原来的几何构型。



许多催化循环反应中, 解离是引发反应的开始, 解离常数 K 与配体的空间体积及电子效应有关。如 $\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 的解离反应显示, 当配体三苯膦上的苯被其它取代基 X 取代后, 若 X 的电负性变大的话, 对磷的吸电能力也增加, 从而使 Ni 对 CO 的反馈能力减小, 有利于 CO 的解离。

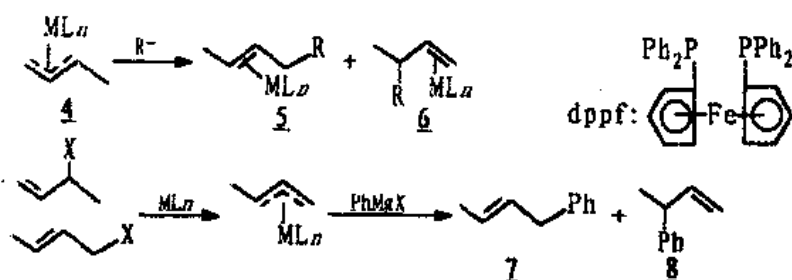


对不同的金属, 上述反应 K 大小的次序是 $\text{Pd} > \text{Pt} > \text{Ni}$, $\text{Co} > \text{Ir} > \text{Rh}$, $\text{Fe} > \text{Os} > \text{Ru}$, 这与金属的离子势次序相仿与反馈能力次序正好相反。

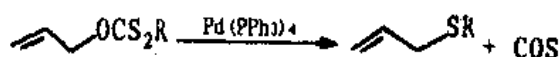


不同配体的配位能力在上述反应中是 $\text{PPh}_3 > \text{P}(\text{OEt})_3 > \text{环辛二烯}$ 。配体 PPh_3 具有较强的给电子特性, 故 PPh_3 与金属之间可以生成较强的 σ -键。但当有多个强给电子配体配位于金属时, 使中心金属负电荷积累过多也会反而减弱接受电子形成 σ -键的能力, 这样会有利于解离反应。

利用不同的金属和配体能够有效控制反应进程。

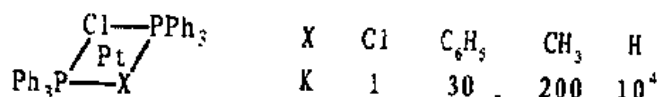


R^- 进攻 4, 可得到进攻 1 位或 3 位的不同产物 5 或 6, 当金属为 Pd 时, 由于 Pd 原子半径较大, 双键与 Pd 距离较长, 空间上允许生成双键在链中间的络合物 5, 此时得到 R^- 进攻 1 位的产物。而当金属为 Ni 时, 由于 Ni 的原子半径较小, 双键与 Ni 的距离短, 只生成空间上不十分拥挤的末端双键络合物 6。如, 当 L_n 为 dppf 时, M 为 Pd, 则产物 7: 8 = 91 : 9, M 为 Ni 时, 则 7: 8 = 19 : 81。



上述反应发生不久, 即出现放出的另一产物 COS 与 Pd 的配位产物而破坏催化活性使反应终止, 为此改用配位能力更强的 dppe ($\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_3$) 代替 PPh_3 , 阻止 COS 与 Pd 的配位, 反应即不断放出 COS 并生成产物。

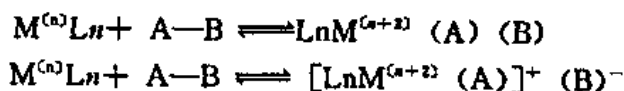
在过渡金属络合物中, 配体通过电子效应和空间效应影响到络合物的稳定性, 这二者常结合在一起难以完全分清。因为金属和配体成键所用的轨道大多有方向性, 当轨道之间的夹角为零时相互作用最大。所以两个配体互为反式位置时, 它们之间通过成键轨道的相互作用最大, 在平面四边形络合物中, 一个配体离解的速度在很大程度上取决于其反式位置上的配体, 顺式位置上的配体对其离解速率几无影响, 这种现象称之为反位效应。如 $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2(\text{X})$ 中的 Cl 被吡啶取代的相对速度, 当 Cl 和 X 处于顺式位置时几无变化, 处于反式位置时:



常见配体的反位效应是 σ 还是 π 效应占主要因素尚不清楚。氢有很高的反位效应, 使处于其反位的基团得到活化, 在催化反应中很有用。反位效应是一个动力学现象, 仅适应于平面四边形构型, 在合成设计上很有用。如要得到 $(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2$ 顺式异构体时可用 NH_3 和 PtCl_4^{2-} 作用, 因为 Cl 的反位效应比 NH_3 大, 而想制备反式异构体时应该用 Cl^- 去处理 $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 才合适。

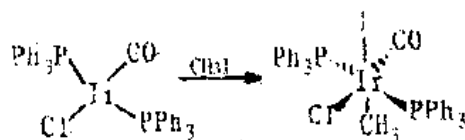
8.4.2 氧化加成反应

过渡金属有机化合物的典型氧化加成反应可由下面的方程式表示,



总的结果是配合物中心金属的配位数和氧化态都同时增加,中心原子好像同时起到Lewis酸碱的作用。这是生成 $M-C(H)$ 键的一个重要方法。

在氧化加成反应中,反应配合物中的金属不能到达最高氧化态,中心原子也必须具备两个空的配位位置即配位数不饱和。只有那些配位数不饱和的或易于达到配位数不饱和状态的金属有机化合物才能发生氧化加成反应。如 d^8 、 d^9 、 d^{10} 构型的金属或离子 (Cr、W、Fe、Ru、Os、Rh^(I)、Ir^(I)、Ni、Pd、Pt、Pd^(II)、Pt^(II)等),当它们形成饱和的配位物时,将分别以六配位的 d^2sp^3 ,五配位的 dsp^3 ,四配位的 sp^3 键合形成相应络合物。



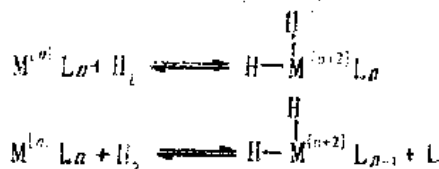
反应中 Ir 的氧化态从 +1 价,变成产物中的 +3 价,配位数由不饱和的 4 成为饱和的 6,构型也由 dsp^3 杂化的平面四边形成成为 d^2sp^3 杂化的正八面体。

还有一种单电子的氧化加成反应,反应前后金属的氧化态和配位数的变化都只有一个,此类反应并不常见。

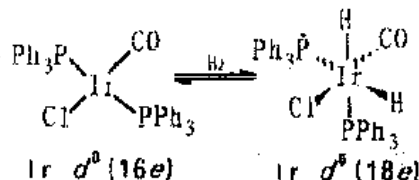


氧化加成的试剂可分为非极性或低极性的,如 H_2 、 RH 、 ArH 、 $RCHO$ 、 R_3SiH 、 R_3SnH 等,亲电性的如 HX 、 X_2 、 RX 、 RCO_2H 、 ArX 、 $RCOX$ 、 RCN 、 $SnCl_4$ 等及加成后 $A-B$ 之间仍保留键合的试剂如 O_2 、 CS_2 、 SO_2 、 $RCH=CHR$ 等等。下面举几类典型的反应。

H_2 的氧化加成。 H_2 与金属有机化合物发生氧化加成反应时是一个协同过程, $H-H$ 键断裂同时产生 $M-H$ 键。

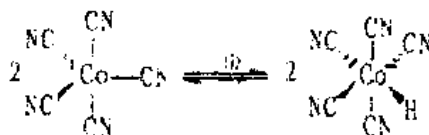


加成以顺式方式进行, H_2 由侧位而非端位靠近, H_2 的成键轨道上的电子以 σ -键与金属的空轨道键合,金属上的充满 π 轨道给电子到 H_2 的反键轨道,这个反应的同位素效应较小 (1.48),显示早到的过渡态特征,反应常得到动力学控制的顺式加成产物。

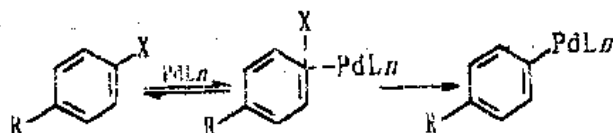


上述反应是均相催化的重要一步,催化剂加氢后成为相应的双氢络合物,这是催化反

应中真正的活性中间体并进入催化循环圈中⁽¹¹⁾。反应动力也是来源于反应物由配位不饱和到配位饱和。下面的反应中则是一个单电子氧化加成反应的例子。反应物由五配位的 d^7 络合物到产物的六配位 d^6 络合物⁽¹²⁾。

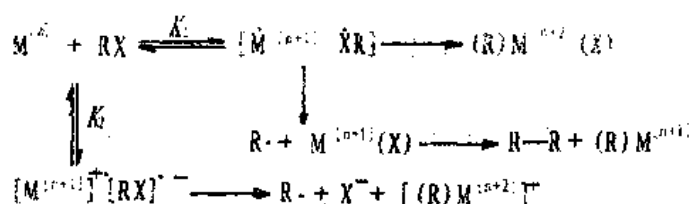


$\text{C}-\text{X}$ 键常发生反式的氧化加成反应， $\text{C}-\text{X}$ 上手性碳原子的构型会发生反转，反应经过低价金属向烷基的亲核进攻生成 $\text{M}\cdots\text{C}\cdots\text{X}$ 或三中心  过渡态。

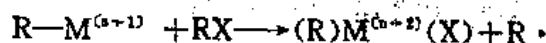
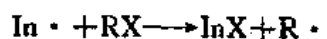


吸电子基 R 有利于这一反应，不同的卤素活性次序是 $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ 。

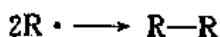
单电子转移机理在 $\text{C}-\text{X}$ 的氧化加成反应中也已观察到，可经由几种不同的形式：



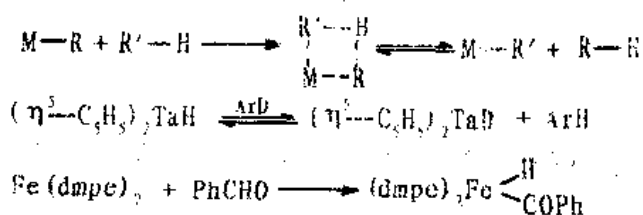
K_1 是一种笼状自由基对方式，电子转移由内界发生， K_2 是一种外界电子转移方式，所需能障一般要比经由 K_1 途径高，还有一种方式是以自由基链方式进行的。



链终止：



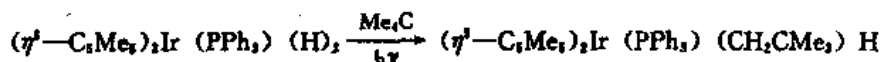
$\text{C}-\text{H}$ 键经氧化加成反应可以达到 $\text{C}-\text{H}$ 键的活化作用，反应可能经过四中心或 $\text{C}\cdots\text{M}\cdots\text{H}$ 过渡态。产物再经还原消除能产生新的产物，是有机合成反应中的一个重要课题。



dmpe: $\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$

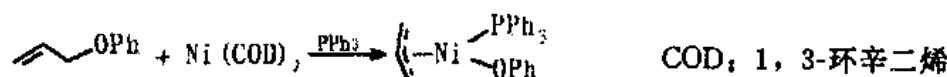
$\text{H}-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{Me}$ 、 $\text{H}-\text{CH}_2\text{COR}$ 、 $\text{H}-\text{CH}(\text{CN})\text{CO}_2\text{R}$ 、 $\text{H}-\text{CH}_2\text{CN}$ 也可发生同上的 C—H 氧化加成反应。

一些没有其它基团活化的饱和 C—H 键的氧化加成也已实现⁽¹³⁾：

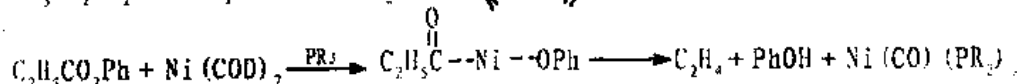
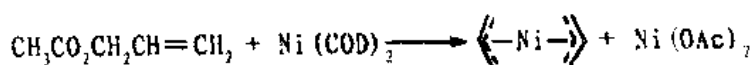
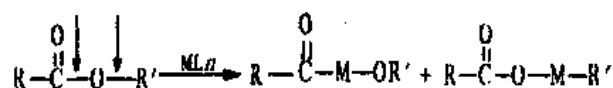


自然界中存在的碳氢化合物中含量最多的是烷烃，它们的化学性质很不活泼，要用苛刻的条件使它们活化，如高温高压的裂解氧化等等，这些反应不稳定，产物极为复杂，难以控制。因此，在温和的条件下，利用过渡金属络合物催化与烷烃络合使饱和烷烃选择性 C—H 键活化的反应引起了人们极大的兴趣，是近年来金属有机化学的一大成就。

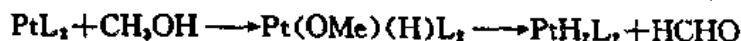
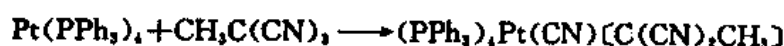
C—O 键的氧化加成：



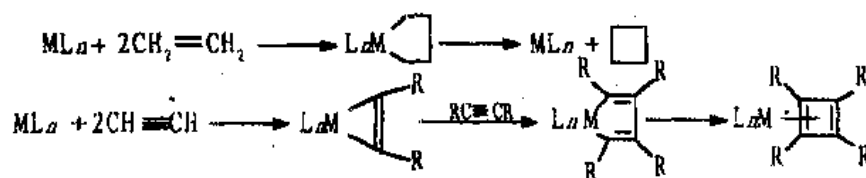
酸基上则可发生酰氧和烷氧两种加成方式：



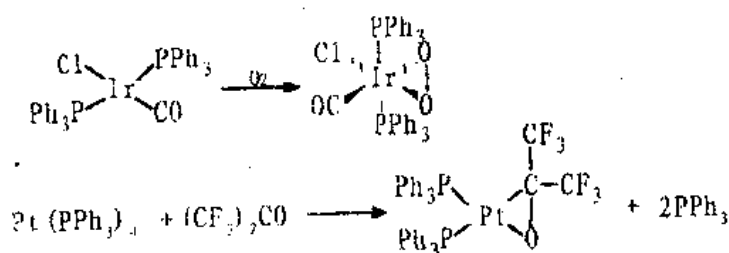
O—H 键和 N—H 键也可发生氧化加成反应，但 C—C 键的反应不易发生，需有活化基团如 CN 等存在帮助反应。C—P 键的反应也较难，C—N 键稍易一些。



还有一些氧化加成反应的结果生成金属杂环化合物，金属杂环化合物一般不够稳定继续反应得到 C—C 偶联产物。



与 O_2 发生氧化加成反应的结果，常生成三元金属杂环化合物，和某些羰基化合物反应也得到相似结构的产物。

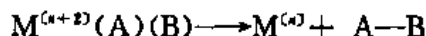


氧化加成反应实际上是金属的 HOMO 和相匹配的小分子 A—B 的 LUMO 相互作用的结果，电子从金属流向被加成物种，金属被氧化。因此，在同系列化合物中，金属的 *d* 轨道能级越高，又连有供电子配体使金属的电荷密度增大，越有利于发生氧化加成反应，如在 *d*⁸ 络合物中反应活性是 $\text{Ir}^{(I)} > \text{Pt}^{(I)} > \text{Au}^{(I)}$ ；同样，小分子 A—B 的 LUMO 能级越低，也越易和金属的 *d* 电子发生作用。

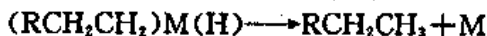
8.4.3 还原消除反应

还原消除反应也可看作是氧化加成反应的逆反应，这是一个协同过程，伴随着氧化数降低和配位数减少，相当于是过渡金属化合物的分解反应。这种反应方式是催化反应循环中放出有机产物的一个步骤，因此也是一个非常重要的基元反应。

两个配体从单个金属上消去的方式可表示为：

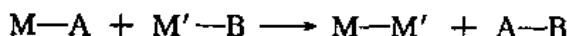


当 A、B 是烷基或芳基时，即发生偶联反应，其中有一个是氢时即发生氢化反应等等。

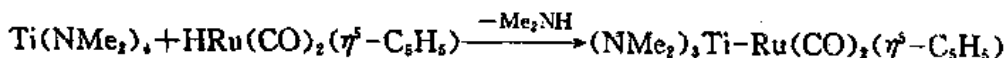


消去的两个配体在发生还原消除反应时要呈顺式的几何构型关系，反式异构体必须经顺反异构化变为顺式关系后才能发生还原消除。

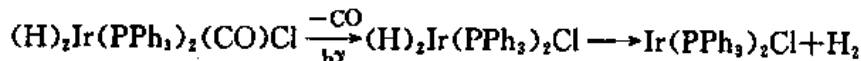
从两个金属化合物上发生消除的方式可表示为：



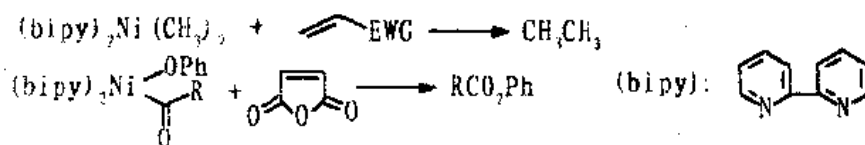
它们必须在两个不相连的金属上发生：



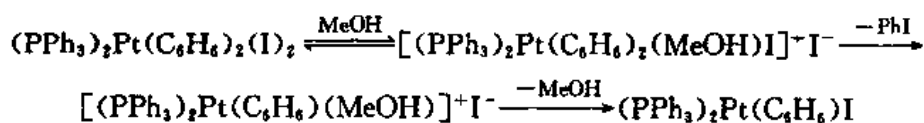
还原消除反应常需一定条件。比如金属有较高表观电荷，具有空间障碍较大的配体及产物是较为稳定的络合物等等。配体预先解离有时可以促进还原消除反应发生：



某些反应物中加入吸电子烯烃或 CO 影响它们的稳定性从而也能促进还原消除反应发生。这是由于它们和金属配位后金属向这些基团的反馈 π -键效应降低了 M—A (B) 的电荷密度，即发生活化而迅速分解。

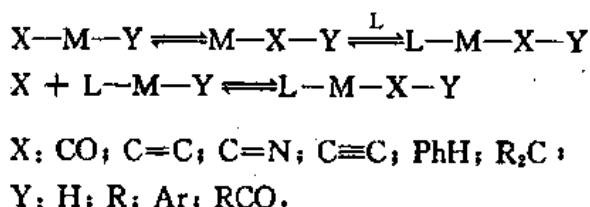


下列反应在甲醇溶剂中发生，苯溶液中则无反应，正电荷的引入增加了金属有机化合物的氧化态也促进反应的引发。

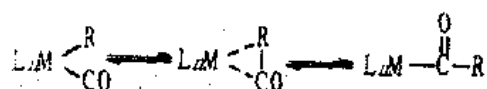


8.4.4 插入和反插入反应

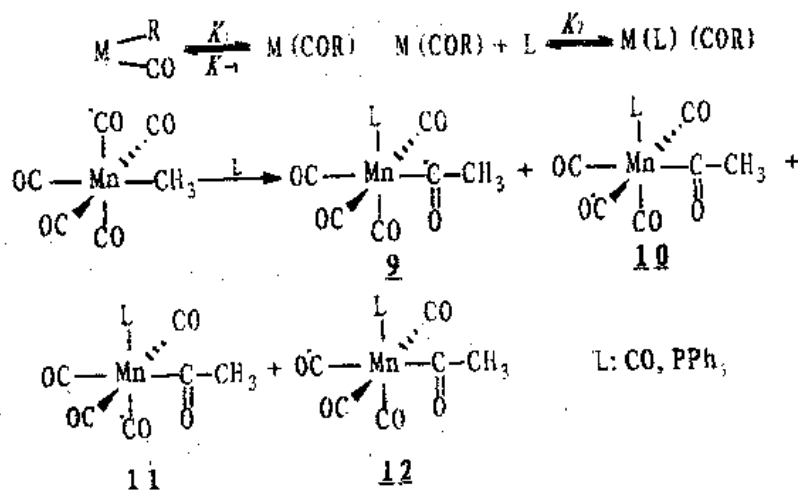
一个不饱和配体 X 插入到邻近金属的 M—Y 中去，这是 π -键化合物的反应特征，可以分为分子内和分子间两种插入反应，分子内的插入反应又称迁移插入，以区别于亲核试剂 X 对配位配体 M—Y 的分子间进攻。此时，金属上以配位键结合的配体可以插入到金属与其它原子结合的 σ -键中，结果一个配位键和一个 σ 键被一个新的 σ -键代替，金属外围的价电子数减小 2 个，但金属的氧化态并未变化。分子内插入反应的逆反应即为反插入反应。由于插入而空出的配位通常由另一个配体 L 占据。



CO 的插入和脱羰反应：

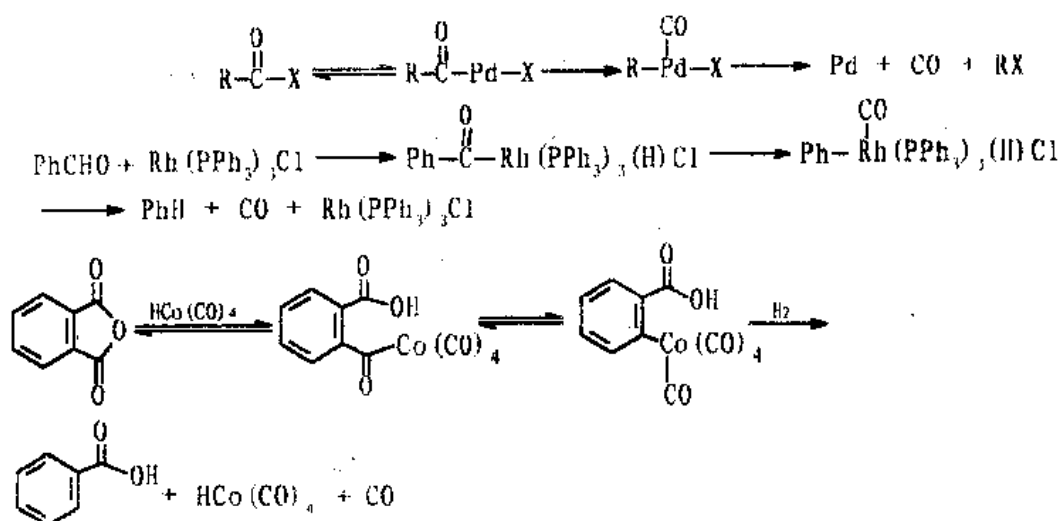


M—R 键由于 CO 的配位受到削弱导致活化。反应有两个可能的途径：即由烷基迁移发生的插入或由 CO 向烷基的插入。利用同位素标记的实验证明反应是烷基迁移的过程。

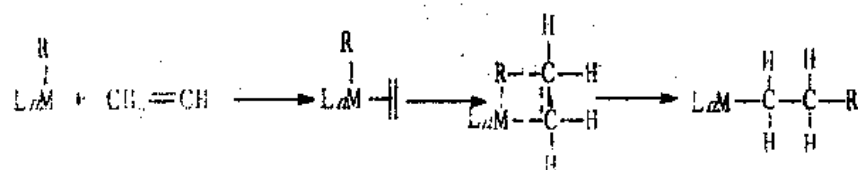


上面的这一插入反应是立体有择的，插入的几何要求是烷基和 CO 处于顺式关系，故而若是 CH_3 迁移到 CO 上，则产物应为 9 : 10 : 12 = 1 : 2 : 1，无 11，若是 CO 插入到 M— CH_3 上，则产物应为 9 : 10 : 11 = 1 : 2 : 1，而无 12 生成。实验表明生成产物的比例是前者而非后者，因此反应中发生的是烷基的迁移过程⁽¹⁴⁾。

脱羰过程是CO的反插入反应：

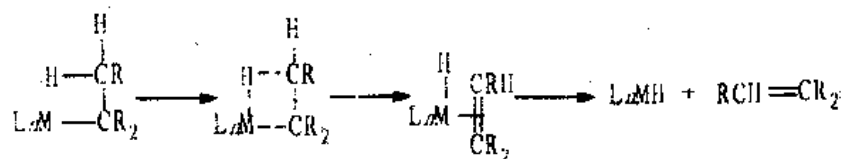


烯烃的插入及 β -消除反应。烯烃与金属配位后使 $\text{M}-\text{C}(\text{H})$ 键削弱而受到活化，烯烃本身亦因与金属配位而被活化，在 $\text{M}-\text{C}(\text{H})$ 键断裂的同时， M 和 $\text{C}=\text{C}$ 之间生成新的 $\text{M}-\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{R}(\text{H})$ 键。

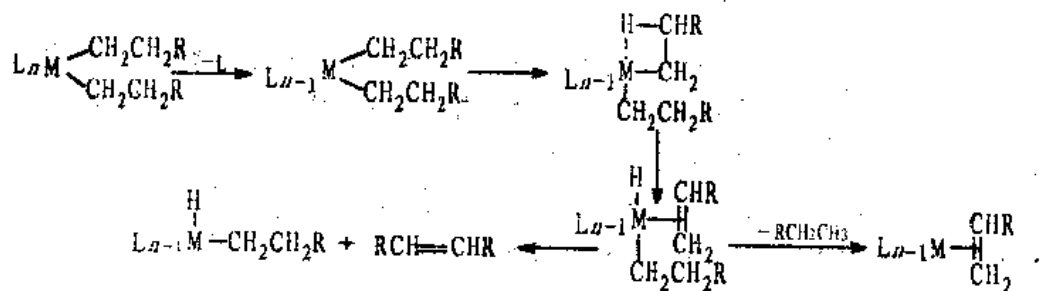


氢和烯烃的分子内迁移插入反应很易发生。事实上，同时含有氢和烯烃的金属络合物并不多见，但二者只有处在顺式的立体关系时才能快速反应。反应过程中，氢、金属和烯烃的 π 键组成一个平面，得到顺式加成产物。

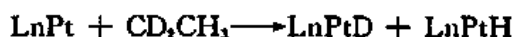
反插入反应的结果即发生 β -夺氢消除反应：



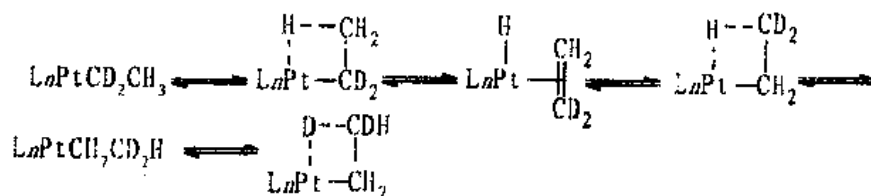
反应首先是金属有机化合物上发生配体解离留出空配位，然后发生 β -夺氢生成有机金属的烯烃配合物，最后烯烃解离，或者发生还原消除反应得到烷烃。络合物具有两个相同的烷基时分解产生一分子的烷烃和一分子的烯烃，即发生了歧化反应⁽¹⁶⁾。



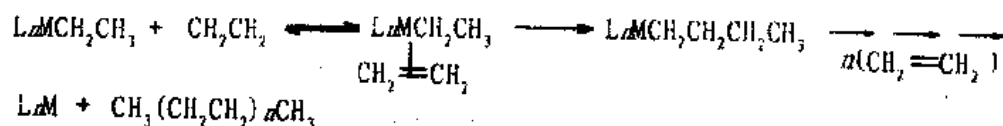
加入配体化合物如 PPh_3 等会遏制 β -消除反应, 因为此时遏止了配体的解离, 使金属无空配位来夺氢。



上述反应说明反插入过程中是存在着金属和烯烃的配位步骤的。

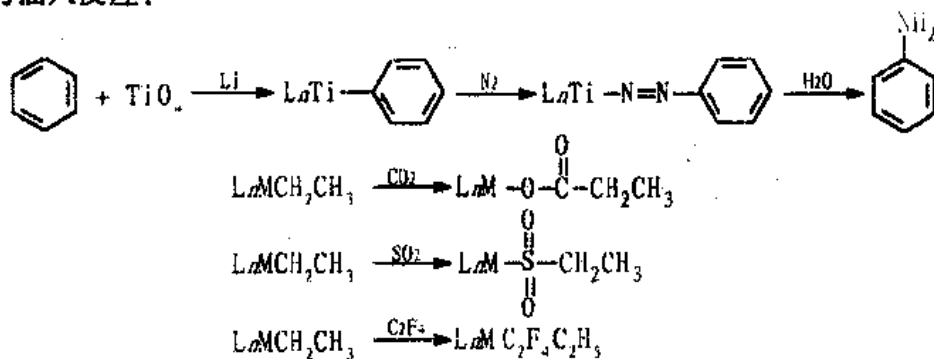


金属催化的烯烃聚合反应即是烯烃在有机金属化合物上不断配位和插入的过程。



Zigler 在研究上述反应的过程中发现在烷基铝中加入少量钛有更好的催化聚合性质, Natta 在聚丙烯的合成研究中最终了解到催化的活性金属是钛, 他们的研究工作使聚烯烃工业得到了很大的发展。

其它分子的插入反应:

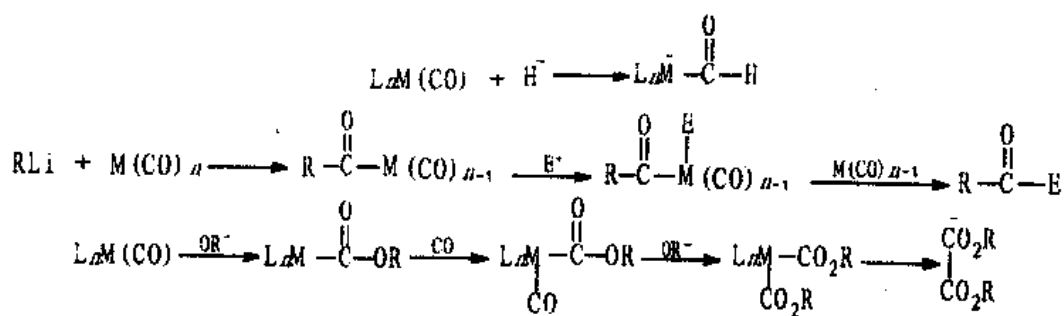


调节有机金属化合物中不同的配体可以控制反应的进程, 或者发生还原消除或者发生各种 β -氢消除反应从而达到化学选择性的目的。

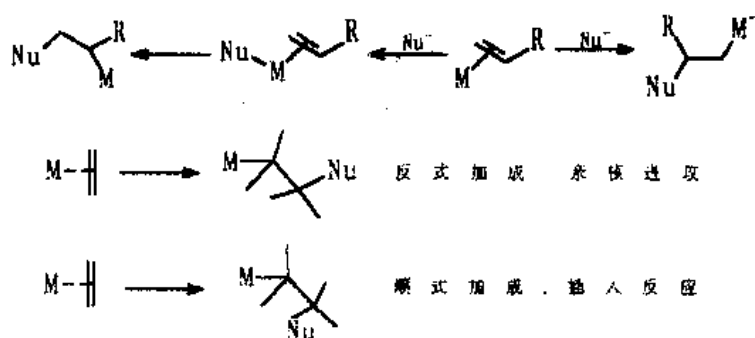
8.4.5 配体和外来试剂的反应

一些自由状态的不饱和配体, 如 CO 、烯、芳烃等都是富电子物种, 一般它们对亲核试剂是非活性的。但当它们与缺电子的过渡金属配位以后, 变得对亲核试剂也有一定活性了, 即在这些不饱和配体上可以发生不经过试剂对金属配位的直接亲核进攻。亲核试剂活性大小及其空间要求, 金属上的形式正电荷和配位饱和情况及其它配位接受金属由于亲核进攻而增加的电荷能力等因素均会影响有机化合物上配体和试剂的反应。

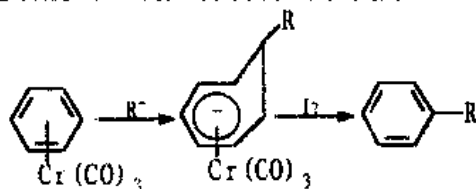
亲核试剂向配体 CO 的反应。



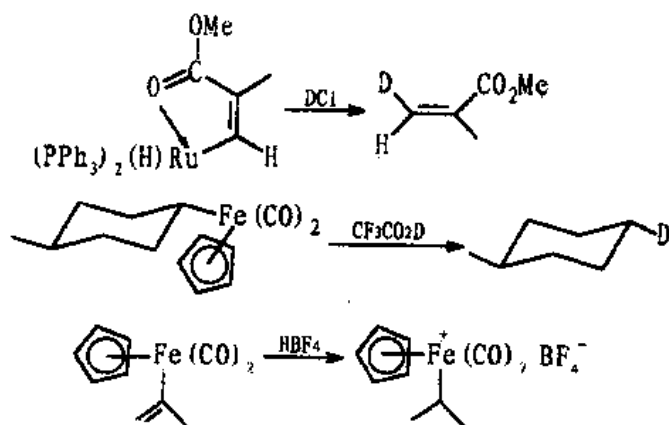
在亲核试剂向烯烃配体进攻的反应中,亲核试剂反式进攻,烯烃由 $\eta^2-\pi$ -键转为 $\eta^1-\sigma$ -键,大部分情况下进攻发生在多取代的一端,也有些亲核试剂顺式进攻金属并键联在烯烃中少取代的一端。形式上这反应和插入反应类似,但立体化学不一样,插入是顺式加成,该反应中亲核试剂从金属的另一面进攻烯烃,是反式加成。



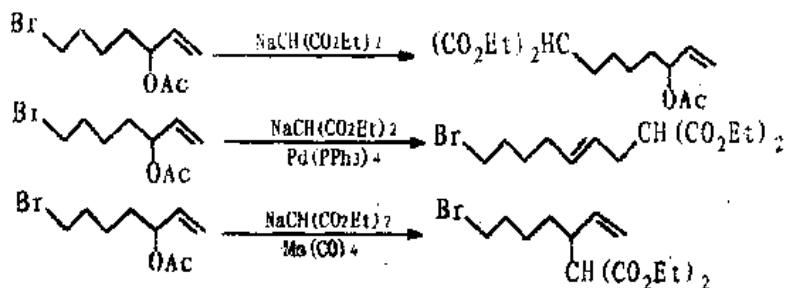
在亲核试剂向配位芳烃进攻的反应中芳烃与过渡金属配位后由于金属的吸电性影响使芳烃可以接受亲核进攻,氧化后脱去金属配合物得到取代芳烃^[16]。



亲电试剂如质子也可向与金属成 σ -键连的有机基团进攻,同时断裂金属—碳键给出保持立体化学的有机基团产物。

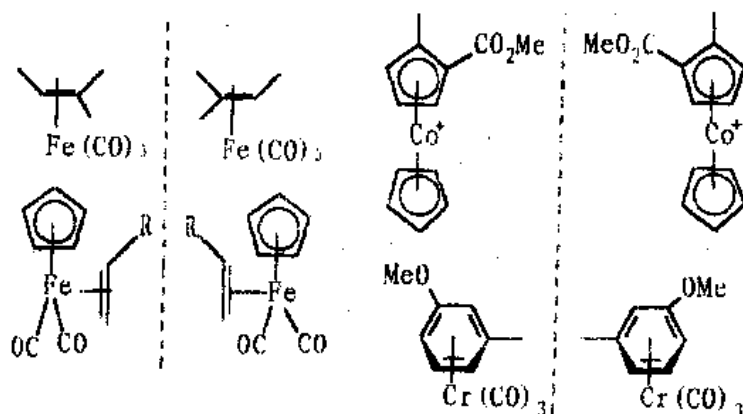


利用不同的金属有机化合物可以位置选择性地控制试剂进攻的方向。如对 π -烯丙基体系的区域选择性进攻，乙酸根是比溴离去性能差的基团，因此，无金属存在时，只发生溴的置换。但在金属作用下，生成 π -烯丙基配合物，活化了烯丙基部位，在钯作用下亲核试剂进攻取代基较少的碳，但在铂的作用下亲核试剂进攻取代基多的碳，这样，选用不同的金属就可以达到不同的区域选择性目的^[17]。

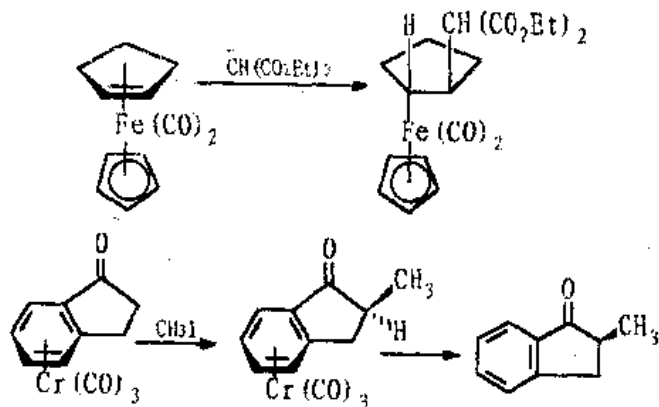


将上述这些基元反应进行适当组合就可以设计出许多有机合成反应，过渡金属络合物催化的有机合成反应就是由这些基元反应所组成的全过程。

还要提及一点不饱和配体和过渡金属配位作用中的立体效应问题，很多不饱和烃配体是前手性的，配位后会生成手性过渡金属络合物，如：

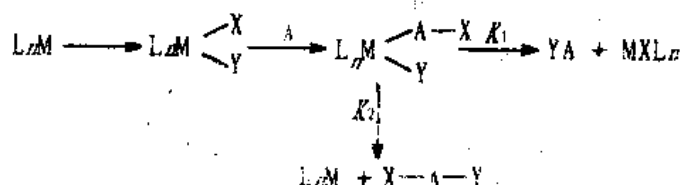


若配体上有适当的官能团，则可通过一般的有机方法来拆分这种金属络合物，在后续反应中会反映出立体选择性来，在有机合成上是很有用的^[18]。



8.5 过渡金属有机化合物的催化循环过程

化学正继续有着非常辉煌的前景,尤其在有机金属化学领域中潜在的应用能力非常之大,从上述各种基元反应中,我们可以看出,过渡金属有机化合物根据各种特性可发生多种多样的反应,主要的应用基础即在于生成金属-碳键,从而作为有机合成反应的试剂和催化剂^[10]。

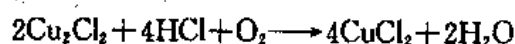
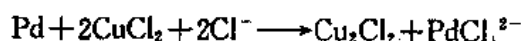


上述反应过程中, K_1 这一过程是当量反应,金属试剂 L_nM 以等摩尔比例参与反应得到产物,这样的反应并无多大用处。因为反应会需要并消耗大量贵重的金属有机化合物。但是若设法让反应按 K_2 过程进行,即得到产物后金属有机化合物能再生并再进入反应,这样,金属有机化合物实际上是催化剂,在合成反应中将起到重要作用。因此,化学计量反应和催化反应本质上并无区别,不过是作为活性物种,它们能否再循环成为起始原料是关键所在。

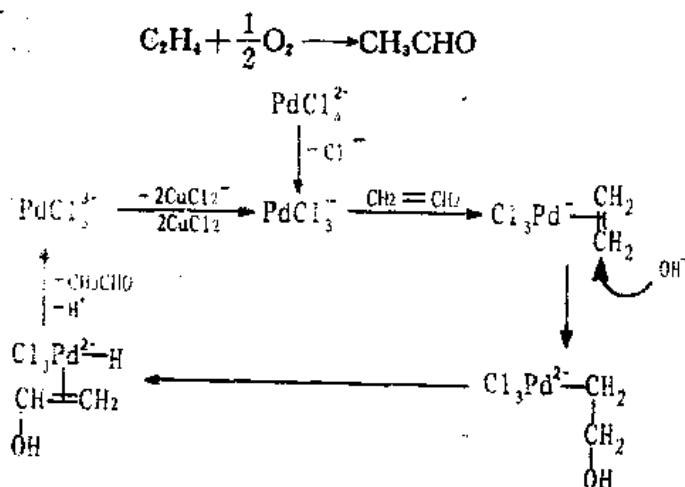
乙烯水合生成乙醛,反应可在 $PdCl_2$ 催化下进行,是早在 40 年代就发现的反应,但由于反应是当量进行, $Pd^{(II)}$ 同时被还原成金属钯,故无多大用处,得不到推广应用。



后来发现在反应体系中加入助催化剂 $CuCl_2$,将 $Pd^{(0)}$ 重新氧化为 $Pd^{(II)}$,使反应成为一个循环催化过程,反应过程中 $PdCl_2$ 再生使用,该反应才成为大规模工业生产的基础。



由于 Cu_2Cl_2 极易被氧化, $CuCl_2$ 和 $PdCl_2$ 二者结合起来便组成了一个催化体系,故净反应为:

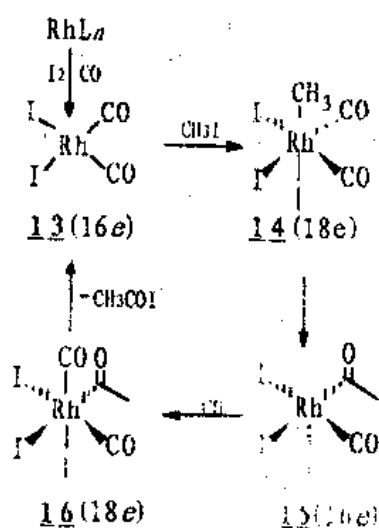


反应最初通过烯烃的反式羟钯化生成不稳定的络合物,由于钯-乙烯络合物的形成。乙

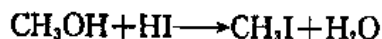
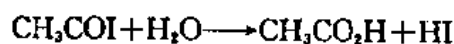
烯双键上电子云密度降低, 创造了供 OH^- 进攻的条件。然后发生 β -消去反应, 乙烯在 D_2O 中或 d_4 -乙烯在 H_2O 中被氧化, 得到的产物乙醛中含有与原料乙烯同样的氢或氘, 这些事实反映出氧化过程中质子从一个碳原子转移到同一分子内的另一个碳原子上而生成产物。

过渡金属有机化合物作为催化剂的循环反应中包含了一系列前述的各种基元反应, 中心金属在这些基元反应中发生价电子数、氧化态和配位数的相应变化, 各基元反应步骤彼此连续完成一个催化循环过程。下面举几个反应实例, 注意在以过渡金属络合物为催化剂的反应中, 具有催化活性的催化剂并不一定是作为加到反应体系中的催化剂化合物。许多型式上的催化剂在反应中会发生变化, 其过程一般为先和反应底物结合, 然后在配位场内反应, 最后产物从络合物分离, 同时催化剂得到再生完成整个催化循环过程。

甲醇和 CO 在可溶性铑盐和 HI 存在时反应产生乙酸, 该反应已实现工业化生产, 称 Monsanto 乙酸反应, 产率可达 99%, 是均相反应在技术上最成功的例子之一^[20]。

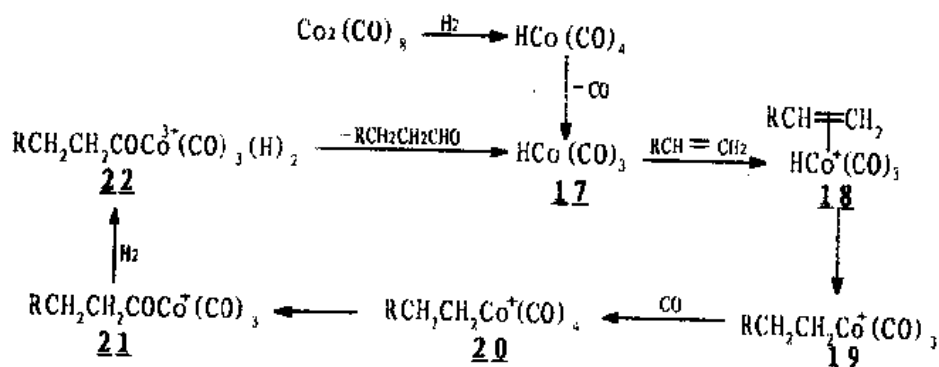
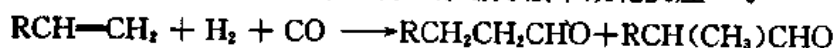


可溶性铑盐与碘和 CO 发生配体配位, 得活性物种 13, 与 CH_3I 氧化加成得到 18 电子的 14, 经分子内插入得 15, 配体 CO 再配位形成 16, 16 还原消除得到产物并产生活性催化物种 13, 完成一个循环, 再发生新一轮反应。



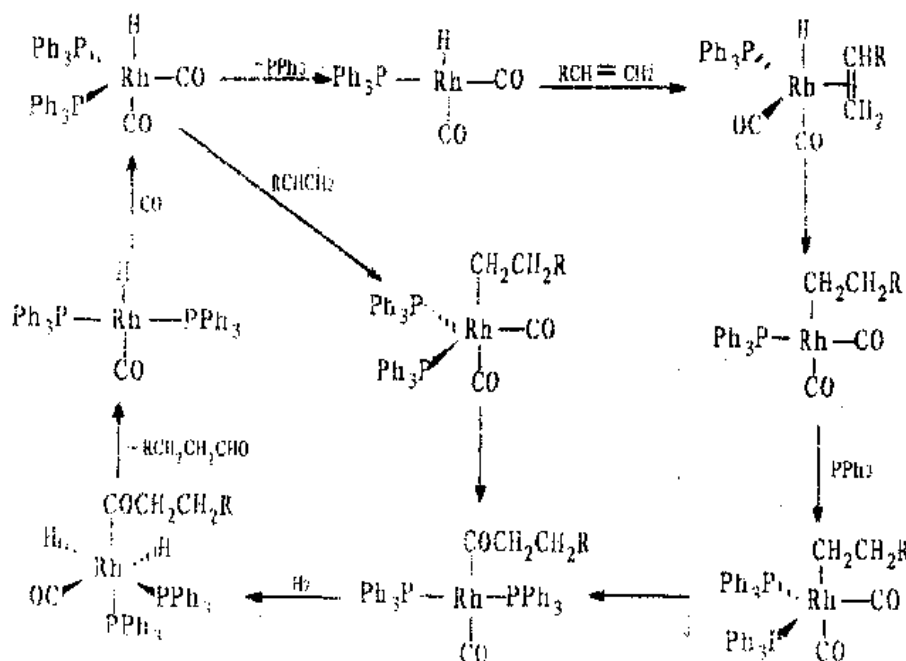
反应起始时加入一点碘就可, I_2 也起到了活化铑催化剂的作用, 故也称之为促进剂, 同样循环再生使用。

以羰基钴为催化剂, 可使烯烃、 CO 和 H_2 在一定压力下转化为比原来的烯烃多一个碳的醛, 净结果可以看成是甲醛对烯烃的加成, 称之为氢甲酰化反应^[21]。

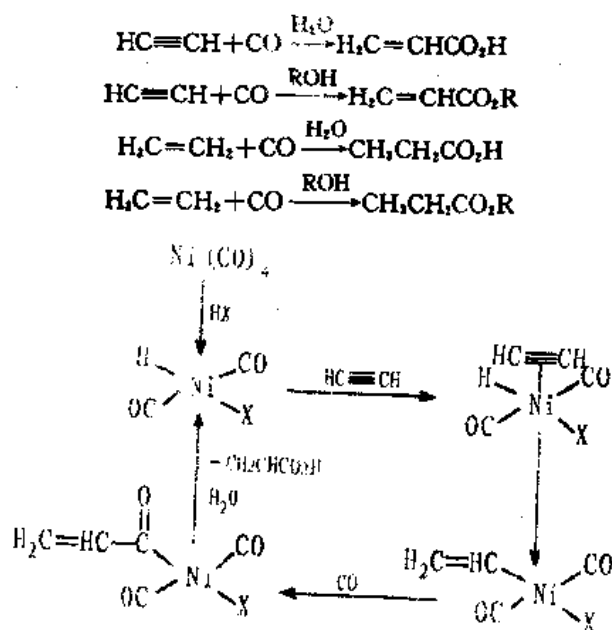


反应第一步中 16 价电子的 17 生成后进入催化循环圈, 与烯烃配位并经插入反应生成 19, 再经 CO 配体配位和分子内插入得到 21, 与氢氧化加成得到 22, 发生还原消除反应产生醛产物并再生出活性物种 17。反应容器中若 CO 压力太高, 21 也会与 CO 配合而抑制氢甲酰

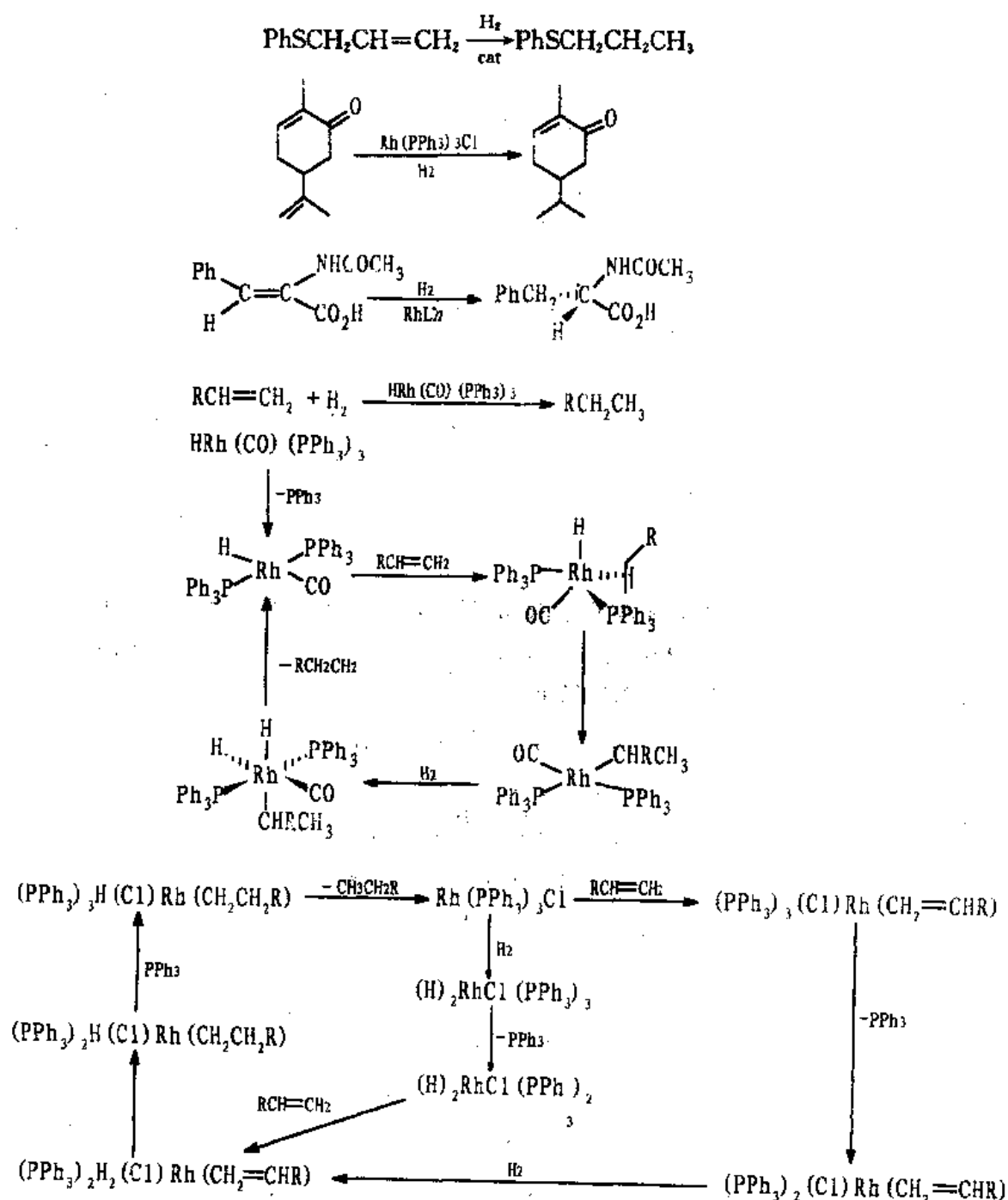
化反应, 因此必须调节好 CO 的浓度或压力。这一反应的产物除了产生链状产物外, 不对称烯烃反应的结果还会产生支链醛副产物, 因此需控制反应条件来提高反应选择性。后来发现铑催化剂 $\text{HRh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$ 也可催化此反应, 条件更为温和, 常温常压就可, 且产物基本为链状物, 产率可达 90% 以上。后面这一催化反应可能存在两种机理不同的催化循环方式, 在缔合机理中, 催化剂始终保持两个叔磷配位体, 从空间结构上看更有利于线性正构产品的生成, 这从当叔磷大大过量时产物的正/异构比例也大为增大的实验结果中可以得到说明^[22]。



羰基化反应的另一个重要例子是 Reppe 反应, 烯或炔烃在 CO 和水或醇、胺等存在下用羰基镍均相催化, 可以得到相应的羧酸或其衍生物。催化剂羰基镍先转化为配位不饱和的活性中间体镍的氢化物并由它开始催化循环^[23]。

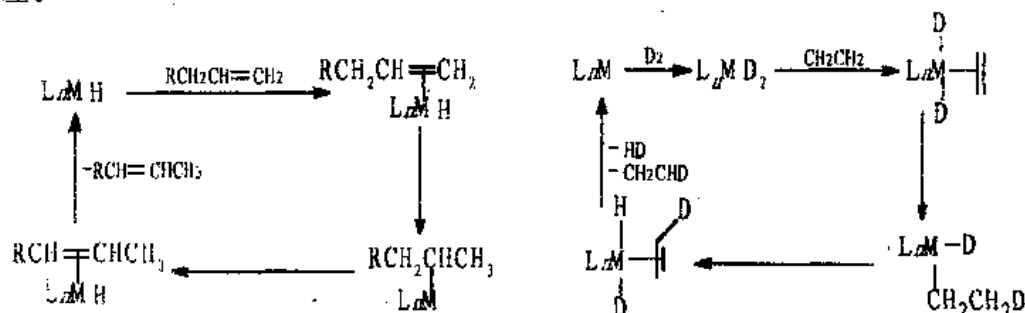


可溶性过渡金属络合物的均相催化反应在烯烃化合物的氢化反应中已得到广泛使用,其中钌和铑的络合物最为有效。 $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 可高度选择性氢化末端双键,活性高,常温常压即可,化学选择性也好,不易氢化分子内双键。反应对羰基、酯基、卤代烃、腈化物等并无影响,也可还原含硫的烯烃化合物而不会像一般的 Pd、Pt 等催化剂那样中毒失活,若使用光活性的配体还可以用于不对称合成反应⁽⁴⁴⁾。 $\text{HRu}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 和 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 等也有相似的催化机理和应用。而 $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$, 只催化氢化共轭二烯烃中的一根双键,是这个催化剂的突出优点。

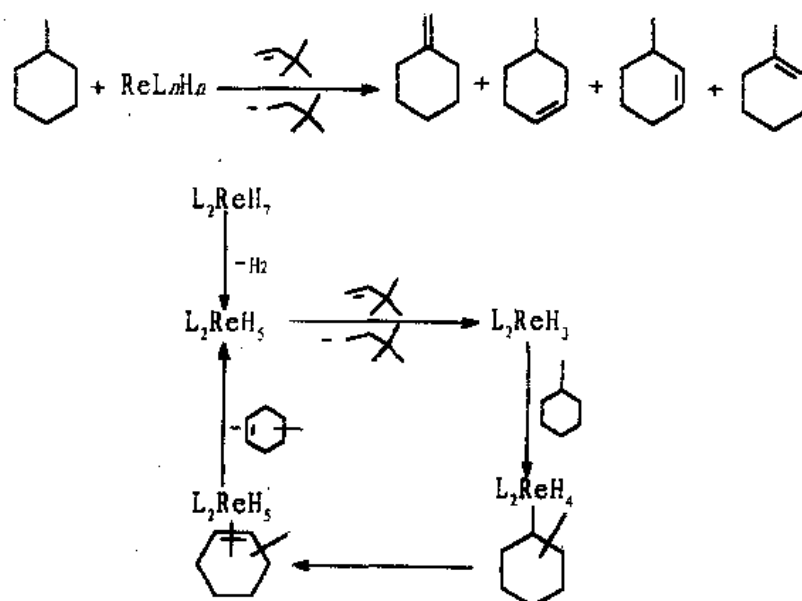


用 Wilkinsen 催化剂 $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}$ 催化的烯烃氢化反应如上式所示可有先加氢或先与烯烃配位的两条路径。都符合 18—16 电子规则, 但动力学研究显示 $(\text{PPh}_3)_2\text{RhCl}(\text{H}_2\text{C}=\text{CHR})$ 的氢化反应速度很慢, 因此反应主要途径是先氢化后与烯烃配体配合的过程⁽²⁵⁾。

有机过渡金属化合物催化的烯烃氢化反应还可产生烯烃的异构化反应和烯烃上的 H—D 交换反应。



利用有机过渡金属化合物催化的烯烃氢化反应还可实现 C—H 键的活化反应, 如下列反应中, 氧化加成可发生于碳环和终端 C—H 键上, 改变反应条件得到不同比例的产物。

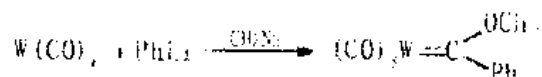


最后再简单介绍一下均相和非均相催化的问题。一个或多个反应物和催化剂处在不同相中的反应为多相或非均相催化反应, 在这类反应中, 催化剂一般是固体, 反应物是液体或气体。催化反应在催化剂的表面进行。在均相催化反应中, 催化剂和所有的反应物都处于同一相中, 一般为液相。因为多相催化剂一般较为稳定, 易于回收, 可以连续使用, 所以在工业上应用广泛, 但它们的反应活性低, 选择性差。均相催化剂的特点正相反, 反应活性高, 选择性好, 但不太稳定, 难以回收, 均相体系一般也有较大的腐蚀性。由于多相催化剂不是由单一的活性物质组成, 故难以纯化、分离、鉴定活性组分或反应中间体, 因此, 尽管长期来人们对多相催化反应已经进行了大量的研究, 但对反应历程的了解仍不多。相对而言, 均相催化反应的机理了解就较深入。长期来人们不断探索研究希望能得到一种

较为理想的新型催化剂兼具多相和均相的优点而克服或尽量避免它们的缺点，一个方法是制备将均相催化剂载于聚合物上的多相催化剂，它们在溶剂或反应物存在下，能像均相催化剂一样发挥作用，但它们又是非均相的，很易作为固相从反应体系中分离出来。

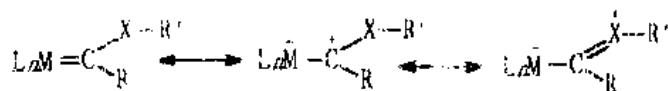
8.6 过渡金属卡宾络合物^[26]

含有活泼的卡宾作为配体的过渡金属络合物称为过渡金属卡宾络合物。1964年 Fischer 第一次得到了一个稳定的过渡金属卡宾络合物，是金属有机化学中的一个重大发现^[27]。

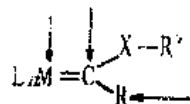


已报道能生成金属卡宾络合物的金属有 Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Hg 等，一般可把它们分为两大类。一类是在卡宾碳原子的邻位有杂原子存在的那些络合物，如 $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C} \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{Ph} \end{array}$ ，中心金属呈低氧化态并被一系列吸电子配体如 CO 等所稳定。它们常可溶于有机溶剂，具抗磁性、有亲电性，无催化活性。另一类是卡宾配体上只有碳和氢的络合物^[28]，如 $\text{MeC(H)}_2\text{Ta}=\text{C} \begin{array}{l} \text{Bu} \\ \text{H} \end{array}$ ，常见于 Ti、Zr、Ta 等金属，它们的化学性质与前一类不同，具亲核性及催化活性，也不易分离。前者称之为 Fischer 型，后者称之为 Schrock 型。

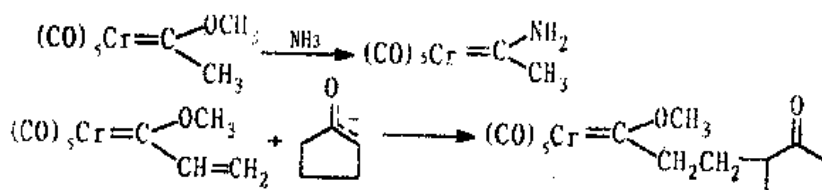
在金属卡宾络合物中，金属和卡宾之间及卡宾碳和邻位杂原子之间有部分双键特征，从 ^{13}C -NMR 上可以看出，卡宾碳是高度去屏蔽的，即带有一定正电荷特征。卡宾碳将孤对电子给金属，而后通过与金属形成 d-p 反馈键或从邻位杂原子的孤对电子中得到补偿。从结构看有三种较重要的共轭结构式存在：



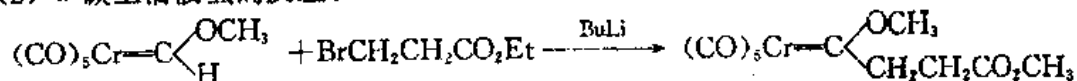
金属卡宾络合物常可由亲核试剂进攻羰基、异腈基等配体得到，也可经由 M-C 键中消去 α -碳上的 H 或经由分子内环化和卡宾配体的转移方法来制得。过渡金属卡宾络合物一般可发生下面几个代表性的反应。



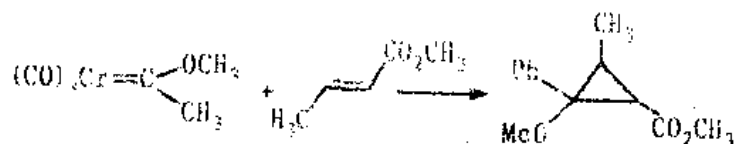
(1) 亲核试剂进攻卡宾碳，形成更稳定的亲核性更强的配体络合物。



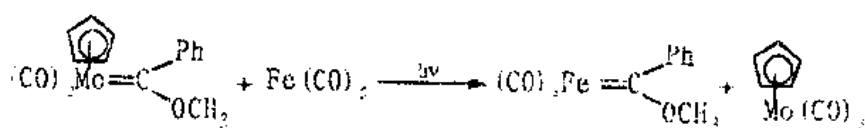
(2) α -碳上活泼氢的反应:



(3) 类卡宾反应:

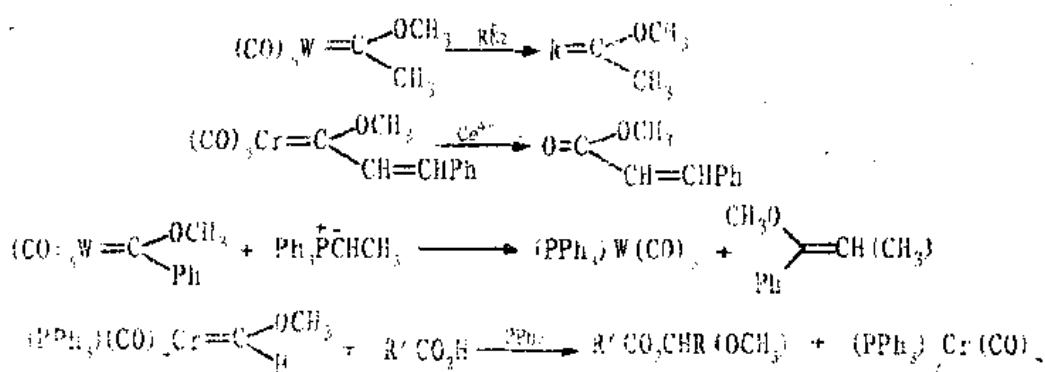


上面的反应中, 改变金属, 其异构体产物的比例也随之改变, 这表明反应中并无游离卡宾存在, 但烯烃上的取代基构型保持不变, 一般认为反应过程中一个 CO 解离, 然后烯烃配位后再异构化为金属环丁烷中间体, 经还原消除得到产物⁽²⁹⁾。

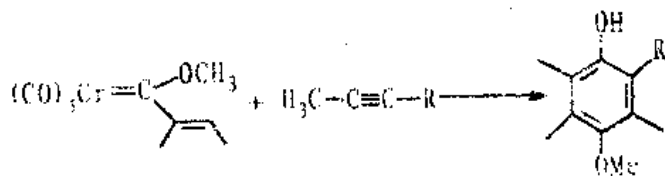


上述反应相当于发生了卡宾转移过程, 卡宾配位体从钼转移到了铁上⁽³⁰⁾。

从金属卡宾键的分解反应可得到许多有用的反应产物⁽³¹⁾。



乙烯基卡宾配合物中的卡宾, CO 配体及乙烯基的两个碳原子能与炔类化合物发生共环化反应生成金属配位的六元环芳香族化合物, 称之为羰基—卡宾转移反应⁽³²⁾。



上面所举的只是一些有代表性的反应, 过渡金属卡宾络合物在复杂天然产物的合成, 肽合成和各种催化反应中都已得到广泛应用。对其结构的测定也极大地增加了人们对化学键的认识, 因此, 对过渡金属卡宾络合物的研究在理论和应用上都有着非常重大的意义。

当前, 金属有机化学已成为近代化学的研究热点和前沿领域之一, 其发展内容虽然十分广泛, 概括起来主要有下面三个趋势。首先是有关金属有机化合物的结构、制备及其反

应性能。其次是有关金属有机化合物新型基元反应的开发研究,特别那些用于有机合成,以合成反应为目标的新反应。还有一点即是在制造新型特种材料,开辟新能源,探索生命现象和特效药物及环境保护等各领域中的促进、渗透和应用。

参 考 文 献

- [1] a) Lukehart C M. 过渡元素金属有机化学. 史启贞, 高忆慈, 薛舜卿译. 兰州: 兰州大学出版社, 1989
- b) Gladysz J A. Chem Rev. 1988, 88: 989
- c) 黄跃曾, 钱延龙. 金属有机化学进展. 北京: 化学工业出版社, 1987
- d) 日本化学会, 有机金属络合物化学. 张正之译. 北京: 化学工业出版社, 1990
- e) 王积涛, 宋礼成. 金属有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1989
- f) 郭建权, 张生勇. 有机过渡金属化学. 北京: 高等教育出版社, 1992
- [2] a) Davies S G. 过渡金属有机化学在有机合成的应用. 南开大学化学系有机化学教研室译. 北京: 化学工业出版社, 1988
- b) 黄跃曾, 钱长涛. 金属有机化合物在有机合成中的应用. 上海: 上海科学技术出版社, 1990
- c) Parshall G W, Putscher R E. J Chem Educ. 1986, 63: 189
- d) Falbe J, Bahrmann H. ibid. 1984, 61: 961
- [3] a) Ryabov A D. Chem Rev. 1990, 90: 403
- b) Rothwell I P. Acc Chem Res. 1988, 21: 153
- [4] a) 戚冠发. 有机金属化合物化学基础. 哈尔滨: 东北师范大学出版社, 1986
- b) 周科衍. 有机化学选论(第三辑). 北京: 高等教育出版社, 1989
- [5] 张启衍, 郝金库. 化学通报. 1984, 1: 7
- [6] a) Rockett B W, George M. J Organomet Chem. 1982, 237: 161
- b) 范力仁. 化学通报. 1990, 4: 41
- [7] Cope A C, Friedrich E C. J Amer Chem Soc. 1968, 90: 909
- [8] Calvin G, Coates G E. J Chem Soc. 1960, 2008
- [9] Noack K, Calderazzo F. J Organometal Chem. 1967, 10: 101
- [10] a) 陈荣梯, 张启衍, 郝金库. 化学通报. 1984, 7: 9
- b) 王序坤. 大学化学. 1991, 1: 35
- [11] Johnson C E, Eisenberg R. J Amer Chem Soc. 1985, 107: 3148
- [12] De Vries B. J Catal. 1962, 1: 489
- [13] Watson P L. J Amer Chem Soc. 1983, 105: 6491
- [14] Noack K, Ruck M, Calderazzo F. Inorg Chem. 1968, 7: 345
- [15] Whitesides G M, Gaasch J F, Stedronsky E R, J Amer Chem Soc. 1972, 94: 5258
- [16] 宗汝实. 有机化学. 1984, 245

- [17] a) Trost B M. *Acc Chem Res.* 1980, 13, 385. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1989, 28, 1173
b) Tsuji J, Minami I. *Acc Chem Res.* 1987, 20, 140
- [18] Paiaro G. *Organometallic Chem Rev.* 1970, 46, 319
- [19] Heck R F. 有机过渡金属化学. 南开大学化学系有机组译. 北京: 科学出版社, 1984
- [20] Forster D J. *J Amer Chem Soc.* 1976, 98, 846
- [21] a) Falbe J. *J Organomet Chem.* 1975, 94, 213
b) Heck R F, Breslow D S. *J Amer Chem Soc.* 1961, 83, 4023
c) Pruett R L. *Adv Organomet Chem.* 1975, 17, 1
- [22] a) Parshall G W. *J Mol Catal.* 1978, 4, 243
b) Brown C K, Wilkinson G. *J Chem Soc A.* 1970, 2753
- [23] Reppe W. *Liebigs Ann Chem.* 1953, 582, 1
- [24] a) Ojima I, Clos N, Bastos C. *Tetrahedron.* 1989, 45, 6901
b) Blystone S L. *Chem Rev.* 1989, 89, 1663
c) Brown J M. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1987, 26, 190
- [25] a) Evans D, Yagupsky G, Wilkinson G. *J Chem Soc A.* 1968, 2660
b) O'Connor C, Wilkinson G. *ibid.* 1968, 2665
c) Jardine F H. *Prog Inorg Chem.* 1981, 28, 63
- [26] a) Doyle M P. *Acc Chem Res.* 1986, 19, 348
b) Erker G. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1989, 28, 397
c) 陈家碧 殷建国. 化学通报. 1989, 5, 1
- [27] Fischer E O, Maasbol A. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1964, 3, 580
- [28] Schrock R R. *J Amer Chem Soc.* 1975, 97, 6577
- [29] Fischer E O, Dotz K H. *Chem Ber.* 1970, 103, 1273
- [30] Fischer E O, Beck H-J, Kreiter C G, Lynch J, Muller J. *Chem Ber.* 1972, 105, 162
- [31] Casey C P, Boggs R A. *J Amer Chem Soc.* 1972, 94, 6453
- [32] Dotz K H. *Angew Chem Int Ed Engl.* 1984, 23, 587

9. 有机反应机理和测定方法^[1]

反应机理也称反应历程，对反应机理的研究，是有机化学的基本内容之一。随着经典结构理论的建立和电子理论的逐步完善，通过动力学研究的方法对反应机制的阐明，有机化学开始了系统化的发展。人们对有机反应的描述不再仅仅是结构式之间的形式转换，而有了深层次的动态机制和定量内容。这样，表面上数目十分庞大的各种有机化学反应可以按几个类型归纳，从中我们可以找出反应物和产物的结构、转换机制和反应条件的内在联系。

无机反应大多是瞬间完成，而有机反应则要相当时间才能达到平衡。因此，有机反应就有历程、速度和方式等问题。一个反应方程式告诉我们反应的原料、条件及产物和副产物，除此外，它并未表明反应过程是怎样进行的、在反应中是哪个键断裂、断裂次序、每一步相对速率、原子在反应过程中的结合情况等等。一个完整的确定无误的反应机理应该告诉人们在反应物分子变为产物分子的过程中所有原子在不同时刻的准确位置，它们之间的相互关系及体系在反应过程中的结构和能量。反应过程中由分子碰撞到激烈振动从而发生旧键的断裂及新键的形成约在 10^{-13} s 左右发生，故而需要有分辨力在 10^{-14} s 以上的观察分析仪器，来了解过渡态结构，但是目前人们尚未能彻底解决此一问题^[2]，在如此短的时间内观察原子和分子运动的手段还未建立。因此无法准确标出分子中的原子在反应过程中作为时间函数的准确位置。目前关于有机反应机理的描述都没有足够的直接证据，主要还是根据一些实验结果及所观察到的现象和模型而做出的合理的理论假设和判断。我们可以说，某些证据支持某一机理，某一反应历程和某些证据是相符合的。要确定和提出一个机理需要多方面的证据并能圆满解释现有的所有实验结果。虽然对绝大多数反应过程，人们已经提出了许多机理说明，但迄今为止尚未有一个反应机理被真正证明过，被化学家公认和接受的机理或整个反应过程比较清楚的反应也还不是很多，有大量工作等待人们去探索。当某一反应历程对所有的实验事实都能作出圆满解释，并且根据该历程所作出的预测也能与实验结果相符合时，还不能认为这个历程就是完全正确的，因为只有当其它全部的可能机理都被否定后，才能得出此结论。因此，在反应机理的研究中关键的还是要举出各种各样的可能性，通常这是根据我们掌握的化学经验知识和对反应分子的直观认识来做到的。

对数目庞大的各种表面上互不相关的有机反应，通过反应机理的研究，揭示出它们的实质关系，并用少数几条原则将它们互相关联起来，从而能深入系统地掌握反应内在的规律性。更重要的是可以根据反应历程选择最适当的反应条件以提高所需产物的得率。我们对反应的了解越深入，对其加以控制的能力也越强。同时也为我们提供了新合成路线及制备新产物的根据，因此，了解反应历程，除了满足好奇心，知其然还知其所以然外，它还能导致对有机反应观察的理性化、科学化和相关化、简单化；推测某些未知反应的可能特性，改变反应条件，加快反应速率并提高反应产率。

9.1 机理和反应的类型

分子的反应性能决定于分子的化学结构,即与组成分子的原子的性质,其价键状态,结合方式,电子密度的分布及空间效应等因素密切相关。进攻试剂的性质对反应的速度和方向产生重大影响,而反应介质及反应条件也是决定反应途径和速度的基本因素。因此,对反应历程的研究也须从这三方面出发加以探讨。

涉及机理研究的领域非常之广,但有机反应总是旧键的断裂和新键的形成这一过程。根据旧键的断裂情况(新键的形成即逆反应)可以把反应机理分为三种类型:

(1)极性反应或异裂反应 键断裂时在一个碎片上留有两个电子的反应属于极性反应,极性反应常涉及到离子中间体,但更多的反应只是亲核试剂把一对电子给反应物或亲电试剂从反应物中取走一对电子,而未涉及离子中间体。近来人们还发现有不少原来认为是按极性反应途径进行的反应,实际上并未发生一对电子的转移而只是单电子转移,简称为SET反应机理。

(2)自由基反应 键断裂时每个碎片上各留有一个电子的反应机理是按自由基方式进行的。

(3)协同反应 键断裂的同时新键也已生成的反应称为协同反应,在协同反应机理中没有任何中间体存在。

从反应物和产物之间的相互关系看,尽管有机反应的数目和范围极其广大,它们仍可大致被分成下面几类:①取代反应,根据试剂类型可分为亲核取代,亲电取代和自由基取代三种;②加成反应,也可分为亲核加成、亲电加成和自由基加成,还有协同加成四种;③消除反应,可分为极性消除和协同消除,或分为 α 、 β -消除等;④重排反应,有亲核重排、亲电重排、自由基重排和协同重排四种;⑤氧化还原反应。还有些反应则是上述几种反应类型的结合。

对反应试剂来说,绝大部分是具有偶数电子的离子型试剂和具有奇数电子的游离基型试剂。对一个分子而言,通常兼具有亲电或亲核反应中心,大多数情况下其中一种是主要的,这就显示出它是属于亲电或亲核的。如 $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^+ + \text{Br}^-$,由于 Br^+ 具有较高能量,它决定了反应性质,所以 Br_2 是属于亲电试剂。在水分子中两个中心区别不大: $\text{H}-\overset{+}{\text{O}}-\text{H}$ 。亲电中心活性不大,因此在无催化剂时水不和烯烃加成,它的亲核中心活性也不大,所以水一般也不和醛酮反应。 HCN 显示出亲核活性,因为 CN^- 的能量和活性比 H^+ 大,所以 HCN 总是进攻分子的亲电中心,供给电子对和其它原子共享价键。

9.2 与反应有关的热力学和动力学要求

水只向低处流,除非有其它手段,它决不会向上跑。化学反应也是如此,要使反应能够发生,产物的自由能必须低于反应物的自由能。 $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C} + \text{D}$,A和B的标准生成自由能的总量大于产物C和D的总量之和时反应的平衡趋向右方。化学热力学告诉我们,反应系统转移到它的最稳状态(即最低自由能)的趋势及系统组分可能达到的限度。也就是说,一个化学反应能不能自发地进行,如果能自发进行,那么接下来要讨论进行到什么程

度而终止。这就是热力学所要阐述的问题——平衡问题。因此，热力学研究在化学变化或物理变化过程中从始态到终态伴随发生的能量变化。热力学第二定律圆满地解决了化学反应进行的方向和程度问题，它告诉我们反应始终态之间的焓变 ΔH 和熵变 ΔS 及自由能变化 ΔG ，但未涉及反应过程。恒温恒压下，这些热量的关系式为：

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -2.303RT \lg K.$$

对于反应 $A \xrightarrow{K} B$, $K = [B] / [A]$, 25°C 平衡时当 $[B]$ 为 99%, $[A]$ 为 1% 时, ΔG° 为 -11.42 kJ/mol, 当 $[B]$ 达到 99.9% 时, ΔG° 为 -17.1 kJ/mol, 虽然所有的有机反应原则上都是可逆的、不完全的, 不能进行到底, 实际上当反应平衡时有 99.9% 的反应物被转化为产物时就被认为这是一个很完全的反应了。知道一个反应的自由能变化, 就使对反应平衡位置的计算有了可能, 也就指出了该化学过程的可实现性。

热力学关系式中的 ΔH 是反应物和产物之间的键能差, 放热反应时 ΔH° 为负值, 吸热反应时 ΔH 为正值, 键能还和共振、结构张力、溶剂化能等因素有关。 ΔS 则是对一个体系的无序性量度, 涉及分子的平动、转动和振动方式能, 其中平动能的影响最大。体系有序性越小, S 值越大, 混乱度越大。对于某个化学反应, 可以大体粗略地从反应前后分子数的改变来判别体系有序性的变化, 反应后分子数增加的话, 混乱度也增大, 熵值增加。反之, 反应后分子数变小, 熵值也变小, 混乱度降低, 有序性增加。反应前后分子数没有改变的, 体系的熵值也基本上可以看作没有变化。可以看出, 要使反应能够自由发生, 最好是低焓变和高熵变过程, 这样可以得到较大的 $-\Delta G^\circ$, 使反应平衡点大大偏向于产物。许多有机反应的 ΔS 值较小可以忽略, 所以经常用 ΔH° 来预测反应的进行程度, 但在某些情况下, ΔS 不可忽略, 如反应物是液体而产物是气体时 ΔS 就较大, 产物的分子数小于反应物的分子数或闭环反应时的熵变对反应的影响都很重要。此外从关系式也可以看出, ΔS 的影响与温度密切相关。许多有机反应只能在高温发生即是由于温度升高时, 使 ΔS 变得重要了, 从而超过了焓变的影响。

因此, 一个化学反应的自由能 ΔG 变小是反应的推动力, ΔG 变小的数值越大, 反应的推动力也越大, 反应进行的程度也越大。

可以看出, 对于放热 ($\Delta H < 0$) 和分子数增大 ($\Delta S > 0$) 的反应, 体系的自由能变化 ΔG 必定小于零。在所有温度范围内该反应都能自发进行。对于 $\Delta H > 0$ 和 $\Delta S < 0$ 的反应则在任何温度下都不能自发进行。对于放热 ($\Delta H < 0$) 和分子数减小 ($\Delta S < 0$) 的反应, 只有 $|\Delta H| > |T\Delta S|$ 时反应才可自发进行, 此时低温是有利于反应进行的。如乙烯催化加氢的反应在常温时可以自发进行, 而高温时其逆反应乙烷脱氢成了自发的了。同样理由, 高温是有利于吸热 ($\Delta H > 0$) 和分子数增大 ($\Delta S > 0$) 的的反应的。

不少有机化合物的标准自由能数值已经得到测定, 这有助于我们预测不少反应可以进行的程度。但化学热力学只给我们指出一个反应发生的基本要求是 ΔG 为负值, 这并不能说明是否存在着一个能量上有利的潜在反应途径, 也就是说, 并没有告诉我们反应所需的时间, $-\Delta G$ 并不是反应能自动发生的充分条件, 只是一个必要条件, 如烃在室温下是稳定的, 尽管它氧化为 H_2O 和 CO_2 的反应是一个较大 ΔG 负值的反应。这就告诉我们, 一个反应若要发生, 还必须克服一个能障。也就是说, 一个化学反应还有另一个问题要注意, 即如果一个化学反应能自发进行, 那么它进行得快还是慢, 多快多慢, 这就是动力学所要讨论的

问题——速度问题。对反应速度的处理研究主要有碰撞理论和过渡态理论两种学说，碰撞理论认为，反应速度取决于产生必要碰撞的频率，分子或离子为了进行反应必须相互碰撞，除了空间因素或碰撞的方向外，碰撞的分子还必须具有足以引起反应的活化能才能反应，在熟知的 Arrhenius 方程式中， $K = A \cdot e^{-E_a/RT}$ ，前项指数 A 为碰撞和空间因素， E_a 即反应分子必须具有的活化能。另一种处理反应速度和活化能问题的方法是过渡态理论，它把基元反应作为一个连续的二步电子变迁过程，第一步是在反应途径的能量最高点生成过渡态，第二步才由过渡态分解为产物。这一步的速度极快，据理论计算约 10^{-13} s。过渡态理论指出，反应过程中总是存在一个能垒，一个基元反应的反应物先要到达能垒的顶峰变成活化络合物（或活化过渡态 TS）后才成为中间体或产物。这种情况可用图 9-1 来表示。

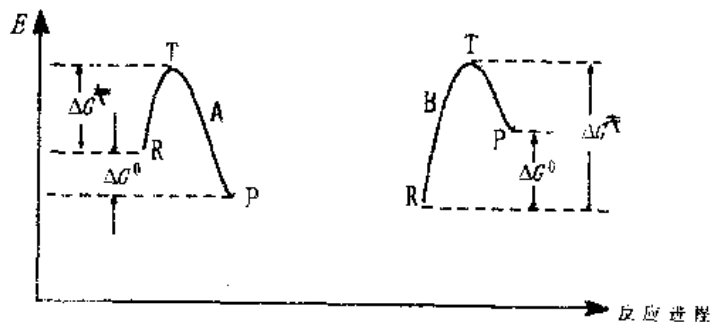
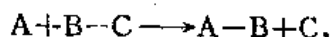


图 9-1 反应进程中体系能量的变化

图中曲线 A 表示从反应物到产物并无中间体的放热反应， ΔG° 小于零。曲线 B 则是一步吸热反应。

活化能 $\Delta G^\ddagger$ 是反应要发生时必须要克服的能障，对于放热反应，活化能大于零，对于吸热反应，活化能大于反应热。反应物吸收能量并相互靠拢到达能量最高点（A、B 二条曲线上的最高点），即所谓的活化络合物（过渡态）⁽³⁾，它和反应物、产物或中间体不同，并不是一个化学实体，无法分离和用实验观察，仅是一个有一定几何形状和电荷分布的高度不稳定状态。我们可以想象反应体系在进行反应时经过一种状态，在该状态下体系严格地按反应要求达到理想的有效碰撞，此时反应物吸收了足够所需的能量而聚集在一起并随之分解为中间体或产物。如反应：



反应开始时，体系能量在 R 点，A 进攻 B—C 中的 B 开始反应，B—C 键变弱，键长增加，共价键开始断裂过程，而 A—B 之间的键开始生成，旧键开始断裂时吸收能量较多，新键开始形成时放出的能量较少不足以补偿断键要吸收的能量，所以随着反应进行，整个体系的能量开始升高，直到最高点 T，即过渡态 $[A \cdots B \cdots C]^\ddagger$ ，随后反应继续，能量逐步下降，最后 B—C 键完全断裂，A—B 键完全形成，得到产物 P 点，图上的曲线所表示的反应途径是从反应物到产物之间活化自由能要求最低的路线，正逆反应所需能量最低的途径只有这一条，因此，这个途径为正反两个过程都提供了最低的能障，一个反应前进所经过的路径也是在同一条件下逆反应要经过的途径，这就是微观可逆原理。根据正反应研究所推出的过渡态和中间体性质方面的信息可以讨论同样条件下的逆过程（但光化学反应是例外，因为被激发的分子失去能量的方式并不一样）。由于活化络合物或过渡态只能瞬时存在，对其结构无法测定，一般我们是通过推理来得到它的某些几何图形信息的。根据 Ham-

mond 原理⁽⁴⁾,在任何一个反应步骤中,过渡态的几何图形与自由能更接近的那一边类似。如在图 9-1 中,曲线 A 所代表的反应中过渡态的几何图形更靠近反应物而非产物, B 中的情况正相反。而在涉及到有中间体的反应里,过渡态的结构更接近中间体。由于对有关中间体的结构一般比过渡态知道得多,因此我们常用中间体的知识推测有关过渡态的结构,见图 9-2。中间体位于两个过渡态之间的能量最低处,故有一定寿命,在能量曲线图上,中间体的寿命可从曲线凹陷的深度看出,凹陷得浅,暗示下一步的 $\Delta G^\ddagger$ 小,寿命短,凹陷越深,暗示中间体越稳定,寿命越长,而过渡态只有一个转瞬即逝的生存期且代表着反应途径中的能量极大值。

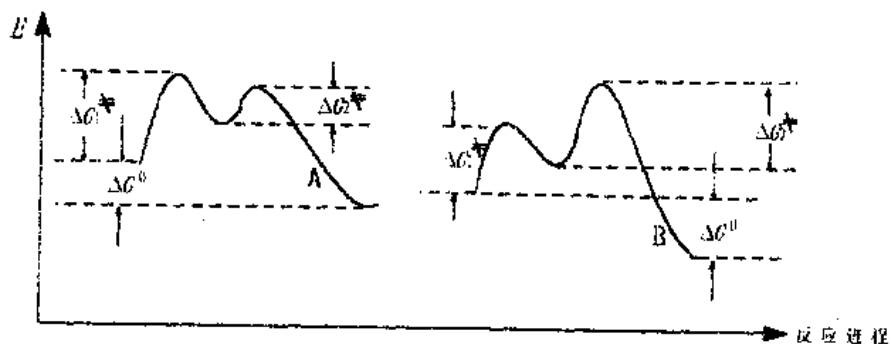
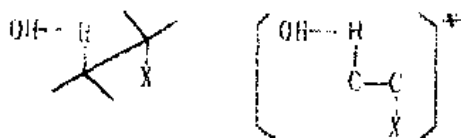


图 9-2 有一个中间体过程的反应进程和能量的关系

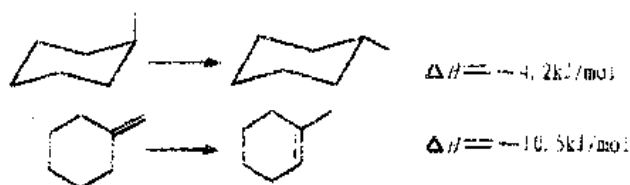
在有中间体的反应过程中,反应有两个过渡态分别位于曲线的两个高峰。在图 9-2 曲线 A 所代表的反应中,第一步反应到达过渡态 TS_1 要求较大的 $\Delta G_1^\ddagger$,与第二步相比,这是一步慢反应也是决定整个反应速度的一步;第二步反应的 $\Delta G_2^\ddagger$ 较小,这意味着中间体生成后较为容易经 TS_2 到达产物。曲线 B 所代表的反应则情况相反,第二步成为决速步骤。

根据过渡态理论,过渡态转变为中间体或产物时的速度极快,反应物和过渡态之间存在一个平衡常数 $K^\ddagger$,反应的速度依赖于 $K^\ddagger$ 。 $K^\ddagger$ 和活化自由能 $\Delta G^\ddagger$ 的关系也符合热力学函数关系式 $\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger = -2.303RT \lg K^\ddagger$ 。可以看出 $\Delta G^\ddagger$ 越大, $K^\ddagger$ 越小。所以在考虑化学反应速度时, $\Delta G^\ddagger$ 是一个最重要的概念,它决定了反应的快慢,一般, $\Delta G^\ddagger < 40 \text{ kJ/mol}$ 时反应进行较快,而 $\Delta G^\ddagger > 120 \text{ kJ/mol}$ 的反应很慢。 $\Delta H^\ddagger$ 包括反应物和过渡态之间的键能差,相当于 $E_{\text{键}}$,虽然新键的生成可补充额外的能量,但它发生在过渡态之后也就是说只影响 ΔH 而非 $\Delta H^\ddagger$ 。 $\Delta S^\ddagger$ 也是指反应物和过渡态之间的熵变,发生反应的分子只有以适当的方位相接近才显得重要而有意义。如羟基和卤代烃发生 $E2$ 反应生成烯,过渡态中羟基不但一定要靠近 H,而且这个 H 的取向必须和 X 原子成为共平面才可以, OH^- 靠近其它原子或卤代烃取其它空间排列使反应都较难发生。同样道理,大环的闭环反应不易发生,因为它要求处于端基的两个基团要相互靠近相遇,而这只是许多构象中的极少数几个构象,生成过渡态时会损失许多熵, $\Delta S^\ddagger < 0$ 。因此, $\Delta H^\ddagger$ 越小, $\Delta S^\ddagger$ 越大,则 $\Delta G^\ddagger$ 越小,对反应越有利。此外,根据结构变化最小原则,在表示过渡态时只需表示出旧键的断裂和新键的形成部分而不必涉及其余不参加反应的价键。在 $E2$ 反应中,反应涉及到 C—H 和 C—X 的断裂及 C=C 键生成,可用虚线来表示这些键的变化并表征过渡态结构。

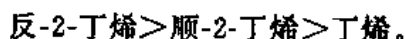


9.3 稳定性、反应性和反应进程的控制^[5]

根据过渡态理论, 反应物分子经过一个或几个能量最高的过渡态形成中间体再生成产物或由过渡态直接生成产物。反应物、过渡态、中间体和产物的热力学稳定性对反应进程和产物的分布有着重要意义。稳定性这一概念虽然被广泛使用, 但并没有严格的意义。我们知道, 能量高的稳定性低, 能量低的稳定性高。因此稳定性一般指某物种维持其状态和性质不变的能力, 也可从化合物在一定条件下缺乏活性的角度来讨论。但由于同一分子在不同反应条件下的活性差别很大, 故从活性讨论的局限更大一点。习惯上我们可以根据化学反应的能量变化 ΔH (反应热) 来比较不同分子间的相对稳定性大小。如从正辛烷异构化为 2, 2, 4-三甲基戊烷时放出约 16 kJ/mol, 这说明后者比前者在能量上低, 带支链的烷烃比直链的同分异构体稳定。同样测量反应热可以得知 e 键上的甲基比 a 键上的甲基取代环己烷稳定, 亚甲基环己烷不如甲基环己烯稳定等等。



测量从同分异构体出发得到同一产物的反应热也可得到这些同分异构体之间相对稳定性大小的信息。从丁烯和反-2-丁烯及顺-2-丁烯到丁烷放出反应热分别是每摩尔 125, 119 和 115 kJ。这表明相对稳定性的大小次序是:



表面看来, 不同的异构体反应物中不稳定者能量较高, 似乎应该比稳定的异构体有较高的反应活性。但是, 稳定性是分子在基态时能量高低的度量, 是静态的热力学性质, 而反应性是指反应活性、反应方向和反应速度等, 是动态的动力学性质, 只有在反应历程一定、反应条件也相等的情况下比较它们的稳定性和反应性才有意义。许多情况下稳定性低的异构体反应物反应活性要高。如环丙烷氢化开环在 80℃ 时进行, 环丁烷和环戊烷则分别需 200℃ 和 300℃ 以上的高温, 这是由于环张力引起它们的基态能量从环丙烷到环戊烷是从高到低的, 稳定性由低到高, 反应性则由高到低。又如羟基位于 a 键上的环己醇氧化到环己酮的反应速度要比羟基位于 e 键上的异构体快, 这也和关于稳定性及反应性的一般理解一致^[6]。但是也有一些反应表明, 稳定性低的反应物并不一定比其稳定性高的异构体有高的反应活性。

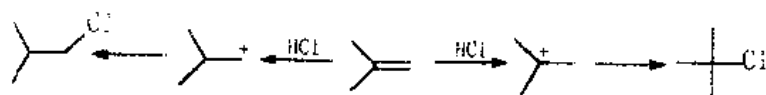
反式 4-叔丁基环己基甲酸乙酯水解的速度比顺式异构体快近 20 倍。叔丁基在环己烷上总处于 e 键, 因此前者的酯基位于 e 键而顺式异构体位于 a 键。这里的原因可能是由于在体积较大的 a 键上相对于 e 键异构体需较高的活化自由能 $\Delta G^\ddagger$ 到达过渡态, 因为 a 键取代衍生物在形成过渡态时会产生更大的空间张力, 所以也需要更大的活化能, 而且两个反

应的活化自由能之差 $\Delta G^\ddagger$ 比它们的稳定性之差 ΔE 要大, 这样 α 键取代物的反应速度就要慢一点。反之, 若反应中的过渡态比基态有较小的空间要求, 则 α 键取代物所需的活化能较少, 反应也快。酯水解过程中基态羰基上的 sp^2 杂化的碳转化为 sp^3 杂化状态时将需要较大的空间, 因此, 此时反应物之间的稳定性差别对各自反应速度的影响不是主要因素。而在环己醇的氧化反应中, 处于张力较大的 α 键羟基的铬酸酯更倾向于消除张力以得到产物, 因此反应速度较快。

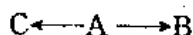
在环己烷上发生 S_N1 或 $E1$ 反应时, 当离去基位于 α 键时, 第一步生成碳正离子后将使 1, 3-竖键作用得到解除, 拥挤程度降低, 因此反应相对较快。在发生 S_N2 时, 亲核基团从 e 键进攻, 如它比离去基团大, 过渡态中空间作用较小, 同样也是离去基位于 α 键的异构体反应稍快, 相反, 若进攻基团比离去基团小, 则它从 α 键方向进攻 e 键离去基比从 e 键方向进攻 α 键离去基所需活化能低一点, 此时反映出离去基位于 e 键的快一点。当反应是 $E2$ 时, 则离去基团只有在 α, α 键即反式共平面才有利。

也有不少反应反映出反应物的稳定性和反应性之间并无一定规律, 如四种丁烯异构体与溴加成的相对反应速度是反-丁-2-烯/顺-丁-2-烯/异丁烯/丁烯为 18/27/57/1, 与氯反应时相对速率却是 50/63/58/1, 而它们的相对稳定性是反-丁-2-烯 > 顺-丁-2-烯 > 异丁烯 > 丁烯。因此在讨论反应物的稳定性和反应性时要注意反应类别、反应条件, 对不同的反应过程要给予分析比较从而作出合理说明和预测。

对反应中间体, 它越是稳定, 意味着越容易生成, 根据 Hammond 原理, 相应的过渡态也越易形成, 所以反应性也越大。也就是说, 中间体的稳定性和反应物不同, 是一种和反应活性及进程密切相关的动力学性质。如反应中可以生成两种可能的碳正离子中间体, 叔碳正离子比伯碳正离子稳定, 也容易生成, 经由叔碳正离子历程的反应产物也要比经由伯碳正离子的多。



在一定反应条件下, 一个从同一反应物出发的反应可能由于竞争反应而产生不同产物。此时应分析出生成目的物途径的诸因素, 以便控制反应条件使反应趋向目的产物而获得最佳产率。如:



若这两个反应所需能量接近, 则这两个反应途径会发生竞争, 生成各种产物。这时对产物 B 和 C, 哪个反应的反应速度快, 则经由该反应生成的产物就相对多一些, 如果从 B 或 C 回到 A 所需的活化自由能足够大, 使它们不能再回到 A。这样反应产物的比率决定于反应速度的过程称之为动力学控制。但如果反应是可逆的, 或产物之间会相互转化时, 则当反应平衡完全建立后产物的比例将决定于它们的相对热力学稳定性的大小, 这时的反应称为热力学控制的反应或平衡控制反应。由于有机反应通常不快, 常常在尚未建立起完全的平衡之前就已中止反应分离产物了, 所以得到的动力学控制的产物为多。在许多情况下, 热力学更稳定的产物也是反应速度较快形成的产物, 所以动力学控制和热力学控制反应的方

向是一致的。图 9-3 可以说明上述情况。

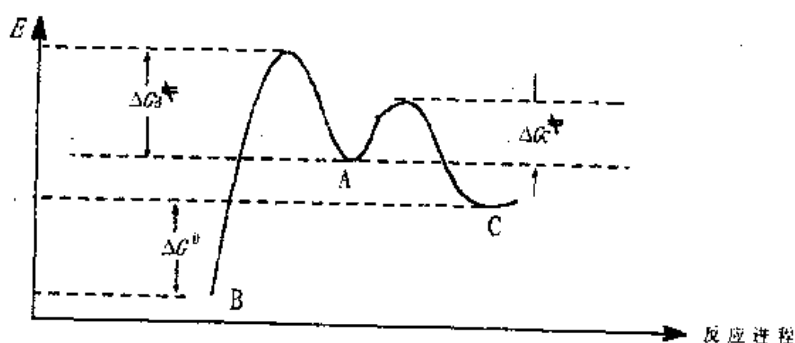
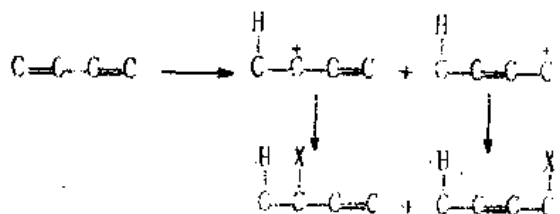


图 9-3 热力学控制和动力学控制与能量关系

B 的位能比 C 低，但 $A \rightarrow C$ 所需的 $\Delta G_C^\ddagger$ 比由 $A \rightarrow B$ 所需的 $\Delta G_B^\ddagger$ 小，因此 $A \rightarrow C$ 的反应更快一点，C 的比例也要大一点。如果反应是可逆的，即从 B 和 C 回到 A 所需的活化自由能不是太大时，则根据微观可逆性原则，在相同条件下正反应和逆反应的途径相同，所以 $C \rightarrow A$ 所需的活化能也较低，它能较快地反应到 A 再到 B，累积的结果到达平衡时 B 的比例就要大一点了。

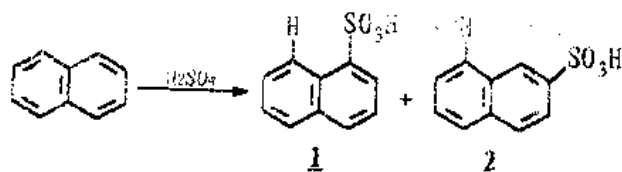
在竞争性反应进程中，温度起着极为重要的作用，不同的竞争反应对于温度改变的反应是不同的。自由活化能 $\Delta G^\ddagger$ (或 E_a) 不同，引起的反应速度随温度变化的关系也不相同，亦即温度变化对于各个竞争反应的平衡位置的影响不同，利用这一点可以用来控制反应方向。

丁二烯和 HX 加成生成 1, 2-加成和 1, 4-加成的混合物。

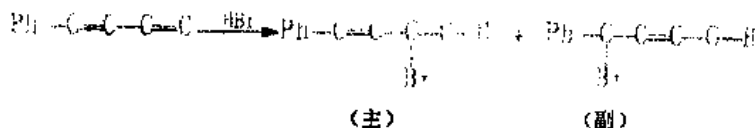


低温反应时，形成的两个中间体中经 1, 2-加成得到的中间体 $\text{H}-\text{C}-\text{C}^+-\text{C}=\text{C}$ 由于有相邻甲基的诱导效应和超共轭效应比另一中间体 $\text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}^+$ 稳定，所以反应的活化自由能低，反应速度快，产物以 1, 2-加成为主。但在产物的热力学稳定性方面，1, 4-加成产物由于有五个能与双键发生超共轭效应的 C—H 键而 1, 2-加成产物只有三个这样的 C—H 键存在，所以 1, 4-加成产物更稳定。因此当反应温度较高时或让产物在溶液中停留较长时间使平衡得以建立时产物以 1, 4-加成为主。如在 -40°C 反应，1, 2-加成产物占 80%，而在 80°C 反应时，1, 4-加成产物占到了 80%。

在芳香族取代反应中，动力学控制的和热力学控制的竞争反应也是很常见的，如：



低温反应时,逆反应不显著,以磺化反应为主。磺酸基进攻 α 位形成的活性中间体正离子比进攻 β 位形成的中间体稳定,因为前者能生成两个完整的带苯环结构的碳正离子共振式,后者只有一个带苯环结构的正离子共振式,因此反应在 α 位进行所需的活化自由能较小,反应速度快。但由于反应是可逆的,在高温反应时,成为热力学控制的过程。产物1中磺酸基和5位上的H之间有一定位阻张力,所以不如2稳定。这样,在165°反应时,2的比例达到85%,在80°反应时,1的比例达到93%。



9.4 测定有机反应历程的方法

- (1) 提出的机理应能明确解释所有已知的实验事实，同时又尽可能简单，易于重复和证明。
- (2) 基元反应（反应无任何中间体而只通过一个过渡态形成产物的过程）应是单分子或双分子的，通常情况不必考虑涉及三个以上分子的其它反应。
- (3) 机理中每一反应步骤在能量上是允许的，化学上则是合理的。
- (4) 机理应有一定的预见性，当反应条件或反应物结构改变时，应能对新反应的速度和产物变化作出正确的预测。

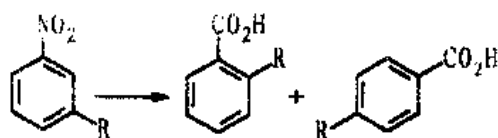
- (1) 提出一个与已有实验事实及理论知识相符的假设;
- (2) 设计并进行实验以检验所提出的机理假设;
- (3) 根据实验结果对假设进行修正或推断。

能就在其中隐藏着正确的反应历程线索提示我们去追寻。此外要注意的是对同一实验的解释可能有多种选择,与实验事实相符的反应机理也可能不止一条,为此要认真细心、去伪存真、反复推敲,以得到较为满意又令人信服的机理历程。因为客观真理不是取决于事实的收集,而是来自于对这些实验事实的正确解释。

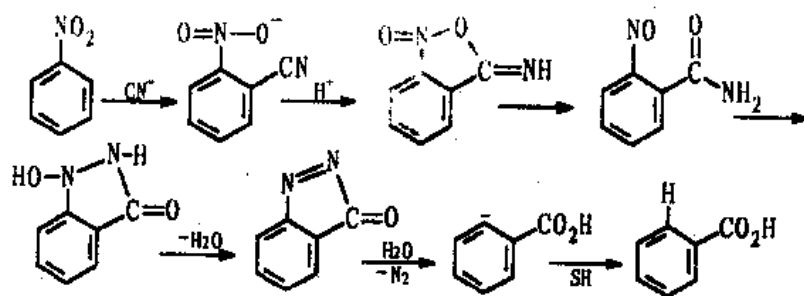
下面介绍几种常用的研究有机反应历程的方法。

9.4.1 产物及副产物的鉴定

研究反应历程首先要从反应物和产物的结构开始,对一个反应所提出的机理应能解释所有的产物和副产物及它们之间的比例。一个不能说明所有产物的反应机理显然是不成功的,或者这里提示我们反应可能经过不止一个历程。甲烷在光照射下与氯反应除产生氯甲烷外还有少量乙烷生成,所提出的机理则应该能对此作出说明。烯烃与 HX 在亲核性溶剂中起加成反应时得到溶剂分子也参与反应的产物,此外还常观察到重排产物的生成。这些结果都提示我们这一亲电加成反应是分步进行的,中间产物为碳正离子,尽管还不能给出这一中间体的详细结构信息。反丁烯二酸和溴加成得到内消旋 2,3-二溴丁二酸,而从顺式原料出发得到的产物是外消旋体,这说明反应中经过环状正离子而非开链的正离子⁽⁴⁾。取代硝基苯用 KCN/醇溶液反应可以得到取代苯甲酸,羧基取代在原来硝基所在的邻位:



多年来人们一直认为芳香腈是反应中间体,但是这样的假设说明不了为什么反应中会有 N_2 放出,显然这样的机理假设不能为人们再接受。后来人们又发现取代硝基的氢是来自于溶剂,羧基中的两个氧中一个来自原料硝基一个来自溶剂, N_2 中一半来自硝基,另一半来自氰基,从而提出了一个能更好地说明这些事实的机理⁽⁵⁾:



现在还常利用 IR、NMR、MS、GC 和旋光纯度等极为有效的仪器分析方法用于产物和副产物的分析鉴定,且并不一定要分离得到纯的化合物。

9.4.2 中间体产物的确认

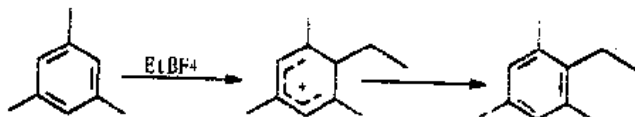
许多有机反应是多步反应,存在一个或多个中间体,不言而喻,论证中间体的存在并鉴定它们的结构,说明反应物转变为中间体及中间体转变为产物的过程将是一个合理的机理。证明一个中间体最有力的证据是将中间体分离出来并加以鉴定,如果中间体具有一定

的稳定性，这是可以办得到的。也可以从其它方法来制备所猜测的某个中间体，再让其在同样条件下反应看能否得到同样的产物。

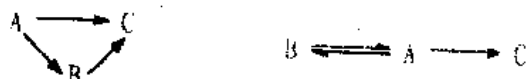
在酰胺经 Hoffmann 重排生成胺的反应中，中间体 RCONHBr 曾被离析，从其它方法得到的该化合物在相同条件下反应也能转化为产物，因此认为该反应是经过这一中间体历程进行的，从而提出机理如下⁽¹⁰⁾：



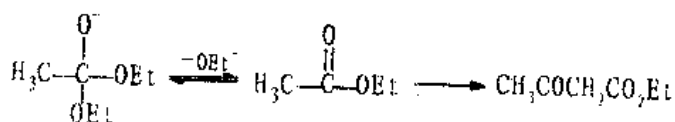
在芳香族取代反应中，亲电试剂进攻芳环形成 σ -络合物，然后离去基团（多为氢）离去，在适当条件下，中间体 σ -络合物是可以分离出来的，这也证明了这一机理的可信性。



但这里要注意的是，即使分离出某一中间体产物并在相同条件下反应能够以不低于整个反应速率转变得到与所提出的机理相一致的产物，也不能断然下结论说产物就是经由它而来。因为有可能所认为的中间体产物是副产物（B）而该副产物也能得到产物（C），实际上（C）可由反应物（A）直接产生而未必经由（B）。但此法可提供结论性的否定意见，若从（B）出发得不到同一产物（C），则可断定（B）并非反应中的中间体。也有这样的巧合，即 B 是与主反应无关的另一个平衡反应产物：



在 Claisen 酯缩合反应中，可以检测出烷氧负离子的加成物，但实际上这与缩合反应无关，尽管从它出发也能得到产物。



在许多情况下，中间体过于活泼，生存期很短，不能被分离鉴定，但仍可用一些物理方法来检测它们的存在，UV、IR、NMR、ESR、MS 等都是常见的检测方法。此时中间体的浓度必须满足检测要求，即有足够的寿命可以吸收适当放射，这与所用检测手段和仪器的性能密切相关。但中间体的寿命不能太短暂（低浓度），检测才是可能的。还有一些过于活泼或浓度较低的中间体既不能被分离也不能被检测，这时可以往反应体系中加入能与它反应的捕获剂，形成一个新的能反映出中间体特性的新产物。如卡宾中间体可用烯烃来捕获，推测有苯炔中间体的反应可以用共轭双烯捕获得到 Diels-Alder 加成物来证明⁽¹¹⁾。

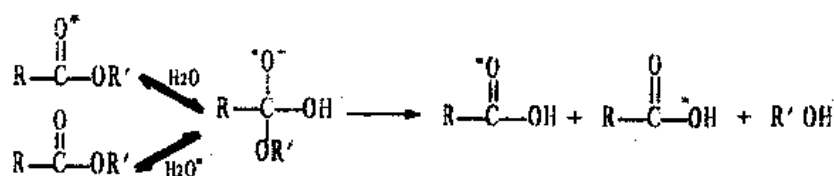
9.4.3 催化作用

催化剂能影响反应速度使正、逆反应同等加速，根据催化剂的性质及它们在反应中的作用可以获得有关反应的信息。如能被酸催化的反应常可能存在碳正离子；而被碱催化的反应则可能是涉及碳负离子的反应；被光或过氧化物所激发或高温发生的反应且能被自由基抑制剂阻止的反应则常涉及到自由基机理。如 3-溴丙烯和 HBr 加成得到 1,2-二溴丙烷，

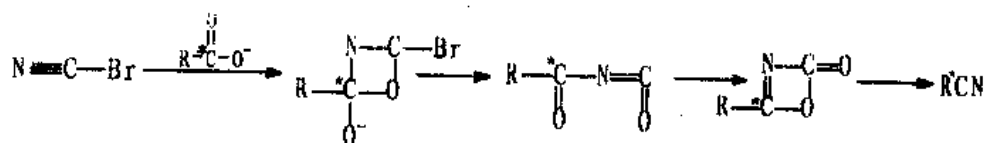
但当反应体系中有过氧化物存在,则不但反应速度大大加快,且产物是1,3-二溴丙烷,加入氢醌可阻止这一反应,这说明后者是一个自由基反应机理而前者是离子型加成机理。

9.4.4 同位素标记

同位素标记分子技术和跟踪同位素标记原子在原料,中间体及产物中的位置在追踪反应物中的价键断裂和新键的原子来源中是十分有力的工具,能得到用其它方法难以得到的机理信息。应用同位素标记方法需有固定位置的标记化合物合成和化学反应后测量标记原子位置的技术。 D 、 ^{14}C 、 ^{15}N 、 ^{18}O 等是最常用的同位素。在酯的碱性水解中,用 ^{18}O 标记的酯经水解反应回收原料后发现原料中 ^{18}O 的含量减少,而在标记的 $H_2^{18}O$ 中水解时,原来无 ^{18}O 标记的酯回收原料时会发现部分带有 ^{18}O ,这就告诉我们酯水解是生成四面体结构的中间产物而不是按 S_N2 历程进行^[12]。



羧酸盐与 $BrCN$ 反应生成腈,利用标记的 $R^*CO_2^-$ 为原料,发现标记碳在腈上,这告诉我们腈上的碳并非来自 $BrCN$,再结合其它实验事实,提出下列机理^[13]。



苯酚的烯丙醚发生 Claisen 重排反应时,利用烯丙基 α 碳原子的同位素标记,证明烯丙基是以 γ -碳原子与苯环的邻位相接,以 α -碳原子与苯环的对位相连接,说明重排是分步的^[14]。

使用同位素标记技术实验结果简单明确,但引入标记原子^[15]和分析产物中标记原子的位置并不简单,费用较高,以前常用化学方法,非常繁琐,现在则可利用波谱技术,尽管如此,该方法的应用仍受到一定限制。

9.4.5 动力学同位素效应^[16]

动力学同位素效应也是阐明反应历程的常用方法之一。用得较多的是重氢同位素效应。反应物分子中的 H 被 D 取代后,速率常会发生改变,对此可以用 k_H/k_D 反映出来。我们知道,键的基态振动能和连接键的原子质量有关。同一元素的各个同位素具有相同的电子组态,故有相似的化学性质,但不同的同位素由于中子数不同而有不同的质量,故它们的化学性质又不完全相同,虽然一般能发生同样的反应,但速率会有所不同,较重的同位素反应速率相对较慢。根据谐振子运动方程式

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

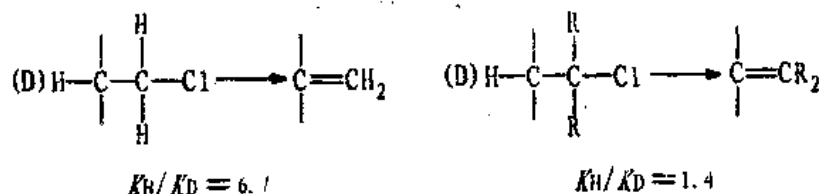
式中 μ 是折合质量, K 是力常数, m 是键联原子的质量,当折合质量 μ 变大时,如由 H 变

为D, 键的基态振动能变小(即零点能, C—H : 17.4 kJ/mol, C—D : 12.5 kJ/mol), 其离解所需的能量就要大一点, 如果 C—H 键的断裂是在决速步骤里, 则D代后速率必然变慢, 这就为确定机理提供了一种很有价值的判断方法。

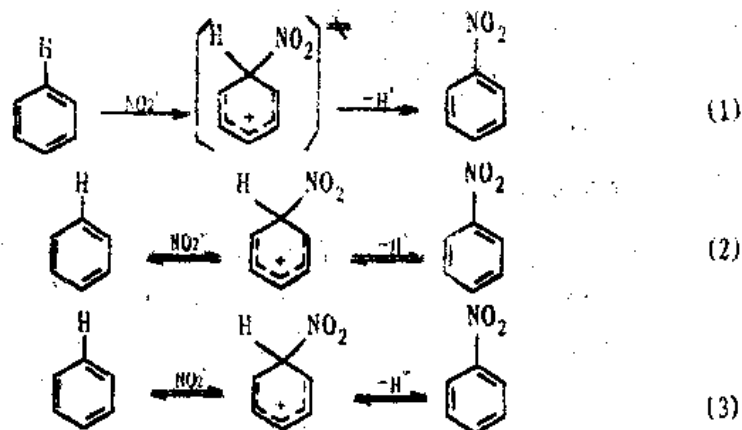
k_H/k_D 的比值大约在 1~8 左右, 与过渡态能量有关, 其大小取决于 C—H(D) 断裂的情况, 它的伸长和弯曲, 也都会反映到比值上来, 决速步骤中牵涉到 C—H(D) 断裂的则比值大, 其它的就小一点, 此外, 同样的反应其 k_H/k_D 比值还与温度有关, 温度越高, 比值越小^[17]。

如果反应中慢的一步未涉及到 C—H 键的断裂, 这时以氘原子代替氢原子的话, 即使氘原子的质量是氢原子的二倍, 整个反应速率基本上仍不会改变 ($k_H/k_D \approx 1$)。一般认为, 对称过渡态的同位素动力学效应理论值为 7, 当过渡态中键断裂程度超过或小于一半时, k_H/k_D 值就会降低。因此, 一级动力学同位素效应能对反应历程提供两方面信息。比值大于或等于 2 是 C—H 键在过渡态中正在断裂的有力证据之一; 其次, 比值的大小定性地指出了过渡态结构相对于反应物和产物的位置。比值低, 意味着 C—H(D) 键在过渡态中不是断裂得较为彻底就是非常少, 即过渡态接近于反应物或产物的结构。比值接近 7, 说明过渡态中氢与原来它成键的原子及与它新成键的原子都有相当强的成键作用。

比较下面两个同类消除反应的同位素效应比值, 清楚地提示我们这两个反应的机理是不一样的, 前者在决速步骤中涉及到 C—H(D) 键的断裂, 同位素效应较大, 是 E2 机理, 后者的同位素效应较小, 这反映出 C—H(D) 键的断裂并未在决速步骤中, 是 E1 机理。



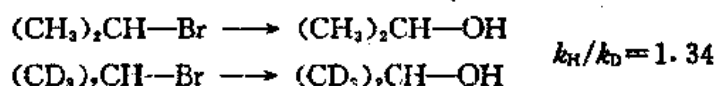
苯环的硝化反应可能三个机理:



历程 (1) 是协同反应, C—H 断裂和 C—NO₂ 的形成协同发生, 而历程 (2) 和 (3) 都是二步反应, 但决速步骤不同, 历程 (2) 中在第 2 步, 历程 (3) 则在第一步。经测定这一反应的 k_H/k_D 约在 1.3 以下, 这说明决速步骤中不会涉及到 C—H(D) 键, 故历程 (1) 和 (2) 是不可能的, 只有 (3) 是可能接受的。

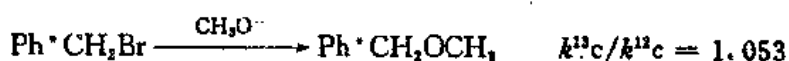
上面介绍的是在反应进行时发生断裂的键上的同位素取代的效应, 称之为一级同位素

效应。某些反应中虽未涉及到 C—H(D) 键的断裂,但也有动力学同位素效应,称为次级同位素效应。根据 D 相对于键断裂的位置,也可分为 α -和 β -效应。如下面两个反应。



这一反应中次级同位素效应的存在原因有人认为是由于 CD_3 是比 CH_3 更好的电子供体关系,但大多数人认为是过渡态中超共轭效应影响所致,因为 C—D 键比 C—H 键更为牢固,而使供电子超共轭效应降低,反应变慢,所以虽然 C—H(D) 键不破裂,但超共轭效应包括此键使碳正离子的稳定性受到影响。

$k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$ 小于 1 的效应称为颠倒的同位素效应,较为少见,在某些转变成过渡态时配位数增加的反应中可观察到此类现象,其它元素的同位素效应也很小^[16],如:



但此比值虽小,精度却较高,所以也可用来说明问题,但需较精密的仪器。

溶剂同位素效应是另一种动力学同位素效应^[17],如溶剂由 H_2O 变为 D_2O ,某些反应的速率也会变化,引起这种变化的原因可能出自下面三种情况,①溶剂本身是反应物,在决速步骤中涉及到 O—H(D) 键。②反应物分子经 H—D 快速交换成为标记分子造成 C—H(D) 键的断裂变化;③溶剂溶质的相互作用改变使过渡态能量改变从而影响反应速度。

9.4.6 立体化学

如果反应物或产物中有立体异构现象时,则从立体化学的信息可以得到有关机理的不少证明。我们可以根据化合物的构型、构象、顺反、光学异构等现象作出理性的判断,正确机理的假设也通常能很准确地预言反应的立体化学结果。在 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应中,手性化合物分子反应后得到消旋产物,而在 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应中,得到构型相反的产物,这告诉我们 $\text{S}_{\text{N}}1$ 是二步反应,有平面型的碳正离子生成,而 $\text{S}_{\text{N}}2$ 是一步反应,且亲核进攻基团从离去基团的背后进攻。酯酸酯的热解消除反应经由顺式共平面,而一般 HX 的消除经由反式共平面过程,这都是经过立体化学研究而得到的结论。

9.4.7 动力学方法^[20]

化学动力学在有机化学中的应用是研究反应历程最重要的方法之一,动力学数据可以提供大量有关反应过程的信息。动力学研究各种反应因素如浓度、压力、温度、催化剂等对反应速率的影响。通常在某一恒温条件下讨论浓度和反应速率的关系,然后确定化学反应的速度方程,求得反应级数和速度常数。通过速率常数又可以得知活化自由能和活化焓、活化熵等数值,从而了解从反应物到产物的过程中必须经过的能垒大小和特定条件下控制整个反应的步骤,从反应级数可以知道有多少分子参与决速步骤及是些什么分子参与的。这对阐明反应进程非常有用。如在某条件下联苯胺重排反应对 $[\text{H}^+]$ 是二级的,因此任何认为在决速步骤中并未涉及到两个 H^+ 的机理在这一过程中肯定是不正确的。

动力学方程指出反应中最慢的一步基元反应即决速步骤过程。它告诉我们在特定条件下反应决速步骤中过渡态的原子组成。某一反应的多步历程中若第一步是决速步骤，则后面的若干基元反应只能等第一步生成它所需的物种后才能进行，它们不会有动力学效应，这类反应较难和简单反应用动力学方法区别。若决速步骤在后面，则前面的快反应生成的中间体产物只有在慢步骤里用到时才出现在速率方程里。 $v=k[A][B]$ 告诉我们，A 和 B 将存在于决速步骤的过渡态中，只有它们有效碰撞才能形成过渡态，而碰撞频率则与它们浓度的乘积成正比。

要注意的是动力学方程并未指明过渡态中原子的排列方式，也不能提供它们结构方面的任何信息，因此动力学方程不能证明一个机理，但不符合方程式所提示的过渡态的机理则肯定是不正确的。所以，动力学方程式能起的作用是排除一些不可能的机理留下一些可能的机理，再依靠其它实验方法对这些可能的机理加以确证。比如反应物 A 和 C 生成产物 D，有下面两种可能：若反应 $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B \xrightarrow{k_2} B+C \xrightarrow{k_3} D$ 若第一步是决速步骤，则 $v=k_1[A]$ ，若第二步为决速步骤则 $v=k_2[B][C]$ ，

因为 $[A]/[B]=k_{-1}/k_1$ ，所以 $v=k_2 \cdot k_1/k_{-1} [A][C] = K_{obs} [A][C]$

如果实验结果告诉我们反应是二级的，则第一步为决速步骤的机理肯定是错误的。但若反应是这样发生的： $A+C \rightarrow D$ 得到的动力学方程也是 $v=k_3[A][C]$ ，两个方程表证出相同的级数，这两个机理在动力学上是相等的。此时要想光仅从动力学方程中得到正确的历程就不可能了。

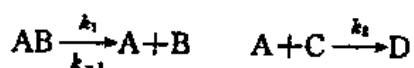
通过动力学研究，先确定各反应物的动力学级数，给出速率定律，对假设的各种可能历程进行动力学分析，通过比较，去掉与实验所得定律不相符者，保留合者。但前已提及与动力学方程相符的历程往往不止一个，故还须用其它方法检测确认，从动力学相等的几个可能机理中作出正确选择。

任何一种与反应物或产物浓度有关的而且能用来测量反应物消失或产物出现的方法都能用于测量反应速度。现在对反应进行的程度常用化学和波谱方法确定，后者能迅速而又连续地测量反应中各物种的浓度变化，从而避免化学方法在取样和分析过程中，因反应连续进行和受副反应干扰所产生的问题。UV、IR、NMR、MS、ESR、GC 及连续的 pH 测定和电导、旋光纯度、极谱等都已用于动力学分析。

除一般的单分子或双分子反应外，有机反应中还可见到下面几类反应。

(1) 假级反应 当某一反应物是溶剂体系或某反应物的浓度基本保持恒定不变，则会使动力学方程式简化。如反应 $A+B \xrightarrow{k} C$ ，动力学方程式为 $v=k[A][B]$ ，若 A 为溶剂或浓度相对于 B 大大过量，则实验观察到的是假一级反应 $v=k'[B]$ ，尽管在决速步骤中是涉及到 A 和 B 两个分子。

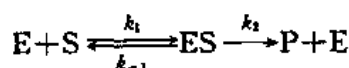
(2) 分数级反应 下列反应第二步是决速步骤。烷烃的氯化就是这类反应。



$$v=k_2[A][C]=k_2k_1/k_{-1}[AB]^{1/2}[C]=k_{obs}[AB]^{1/2}[C]$$

(3) 连串反应 生物催化的酶反应是连串反应，酶 (E) 先和底物 (S) 形成活泼的中间体络合物 (ES) 再转化为产物 (P)。反应速度 v 与 ES 复合物的浓度成正比， $[E_0]$ 是起

始浓度。



$$v = k_2 [ES] \quad [E_0] = [E] + [ES]$$

利用稳态近似处理 $\frac{d[ES]}{dt} = k_1 [S] [E] - k_{-1} [ES] - k_2 [ES] = 0$

所以 ES 复合物的稳态浓度为：

$$[ES] = \frac{k_1 [S] [E]}{k_{-1} + k_2} = \frac{k_1 [S] ([E_0] - [ES])}{k_{-1} + k_2} \quad [ES] = \frac{k_1 [E_0] [S]}{k_1 [S] + k_{-1} + k_2}$$

$$\text{所以 } v = k_2 [ES] = \frac{k_2 [E_0] [S]}{k_m + [S]} \quad k_m = \frac{k_2 + k_{-1}}{k_1}$$

当底物浓度达到能使反应体系中所有酶都结合形成 ES 复合物时，反应初始速度即达到最大 $v_{\max}$ ，酶的总浓度 $[E_0]$ 亦相于 $[ES]$ 。

上式也可表达为米曼方程式：

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{k_m + [S]} \quad v_{\max} = k_2 [E_0]$$

式中 v 是底物浓度为 $[S]$ 时的反应初始速度， $v_{\max}$ 是反应的最大速度， k_m 是酶对于特定底物的常数即米曼常数。

$$\text{当 } v = \frac{1}{2} v_{\max} \text{ 时, 即 } v = \frac{v_{\max}}{2} = \frac{v_{\max} [S]}{k_m + [S]}$$

$$\frac{1}{2} = \frac{[S]}{k_m + [S]} \quad k_m = [S]$$

因此米氏常数即反应速度是最大速度一半时的底物浓度。它是酶催化反应的特征常数，不同酶的 k_m 值不同，同一种酶对不同底物的 k_m 亦不同。 k_m 值越小，表示 $[ES]$ 复合物的分解越少，即酶和底物的亲和力越大，反之， k_m 越大，亲和力越小。大多数酶的 k_m 值在 0.01 ~ 100 之间。

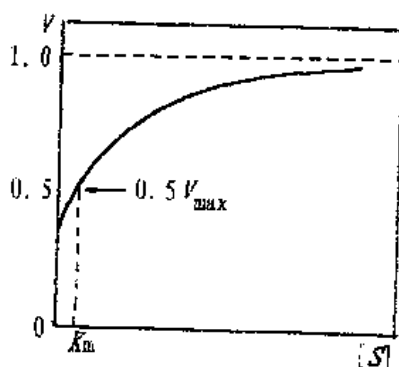


图 9-4 酶催化反应曲线

酶促反应中，反应溶液的 pH 值，温度、酶的浓度及抑制、激活等也会影响反应速度，但以底物浓度对酶催化反应的速度影响最大。当酶的浓度不变时，如图所示，反应速度随底物浓度增加而增加，但当达到一定浓度后，反应速度趋于恒定，即到达近似的最大速度，此时底物的浓度为饱和浓度。图 9-4 中所示的曲线是酶催化反应的重要特征。米氏方程对研究酶促反应动力学中酶催化速度与底物浓度之间的定量关系是非常重要的。

自由基链反应也是常见的一类连串反应。

(4) 平行反应 有机反应中常从同一反应物得到各种异构体产物，如甲氧基苯溴化可生成邻、间、对-三种取代产物，即是平行反应

的一种。

在芳香族取代反应中,为了定量表示取代基的定位效应,可以引入分速度因子(f)这一概念。 f 是指某反应中在取代苯上的一个指定位置的反应速度和在苯环上的一个位置的反应速度比值。这样的动力学测量可以根据产物中在指定位置上的产物含量来分析得到。如甲氧基苯溴化生成三种异构体的分速度分别为:

$$v_o = 2k_o [A] [Br_2] \quad v_m = 2k_m [A] [Br_2] \quad v_p = k_p [A] [Br_2]$$

式中A代表甲氧基苯,如果在反应中这三种异构体之间不会相互转化,也不会进一步转化,则

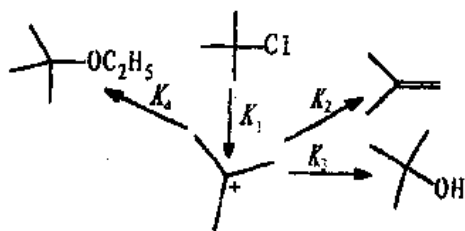
$$2k_o/2k_m/k_p = [o]/[m]/[p]$$

即可由异构体分布的量直接求得三者的相对反应速度,平行反应中各产物产量之比等于相应的反应速度之比。若知道总的反应速度常数 k ,则根据产物的量很易求得各分速度常数。

如 $k_o = \left(\frac{o/2}{o+m+p}\right) \cdot k$, 式中o、m、p各代表邻、间和对位取代产物。

以 k_p 代表苯上溴代反应的速度常数,则在一个指定的位置上的分速度常数 $k_H = k_p/6$ 。根据定义,分速度因子 $f_o = k_o/k_H$, $f_m = k_m/k_H$, $f_p = k_p/k_H$, 在甲氧基苯的溴代反应中 $f_p = 2.6 \times 10^3$, $f_m = 0.27$, 这告诉我们苯甲醚对位上的溴化比苯上一个位置的溴化快 2.6×10^3 倍,因此对受体的选择性很大,如在苯和苯甲醚的混合物中溴化时总是选择溴化甲醚的对位。从两个 f 值的大小又可看出,在苯甲醚上溴化时位置选择性也很大,对位和间位产物之比为 $2.6 \times 10^3/2 \times 0.27$ 。

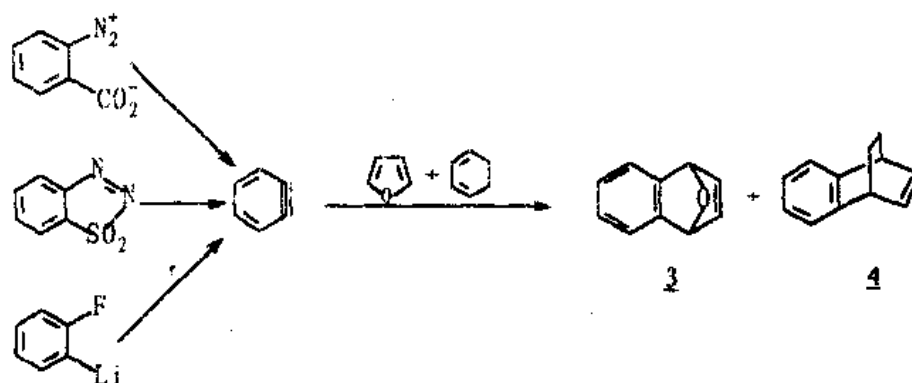
某些反应的分速度常数值不能按产物含量求得,尽管它们之比等于相应产量之比,如叔氯丁烷在乙醇/水中溶剂解:



异丁烯的含量是17%,但 k_2 并不等于总反应速度 k 的17%,因为总反应速度常数由第一步决定,当碳正离子生成后才开始平行反应,但这三个反应都是快反应且与生成中间体的速度无关。下面的反应也是一个例子。

利用平行反应中的相对速率可以帮助我们阐明某些反应是经由同一中间体产物,下面三种化合物反应后均可与呋喃

发生Diels-Alder反应,虽然认为它们系经由同一中间体苯炔,但动力学测得的绝对速率各不相同,因为它们各自生成苯炔的速度不一样,而生成苯炔是一步决速步骤。为此用呋喃和环己二烯的混合物来捕获中间体,若这些反应生成的是同一中间体,则平行反应后的分速度常数之比或产物量之比应是不变的,实验事实证明了这一点。 $\frac{3}{4}$ 在三个反应中分别是21.4, 20.8, 21.2, 这标明它们各自反应的相对速率基本相同,反应经过了同样的一个中间体。

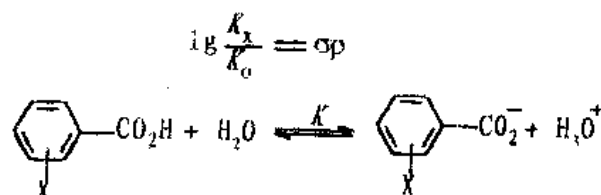


研究有机反应历程的方法较多，在许多情况下光凭一个方法或一个证据是不够的，需从各方面以多种方法加以探讨证明来得到较好的机理历程说明。有的方法能迅速证明一个历程是错误的，但并不能结论性地证明一个历程是正确的。对大多数反应虽然已经可以提出其历程，但其中的许多细节还不理解，反应所涉及的问题有许多可变因素，要深入掌握很不容易。已知有不少在不同条件下以不同机理所进行的反应，许多情况下还可以提出几个可能的历程，而每个历程都可以完全解释一切事实，因此要格外注意细节，研究越深入得到的结果越详细也越精确。

9.5 线性自由能关系^[21]

将一组数据与另一组数据相互关联起来加以整理分析并揭示出影响反应性基本因素的方法称之为相关分析。有机化学中的许多定性规则已被人们所了解和掌握，人们知道，分子结构和反应活性之间存在某种一般关系，如甲苯比苯更易硝化，硝基苯的活性还要差，但这些一般性的关系都是定性的观察，也不能用于其它反应。本世纪 20 年代以来，人们已作了很多努力，而在定量方面的研究中以 Hammett 定量关系式取得的进展为最大最重要和最有影响。

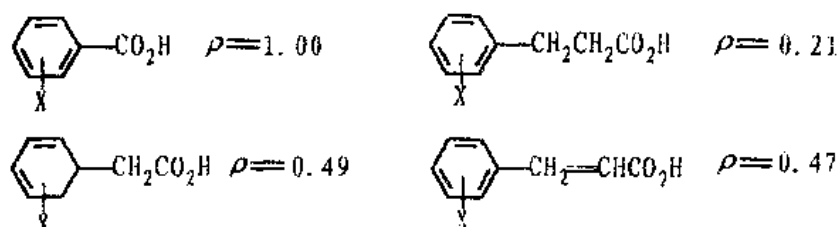
Hammett 在研究苯甲酸和一系列对位或间位取代苯甲酸的离解常数和这些酸酯的水解常数后，发现这类反应的热力学和动力学行为能用一个一般的关系式相关联，即所谓的 Hammett 方程^[22]：



式中 K_0 是苯甲酸的电离常数， K_x 是取代苯甲酸的电离常数， ρ 是反应的特征常数也称为反应常数，是表征该反应对取代基极性效应敏感度的一种量度，其数值随反应类型而变，

与取代基 X 的性质无关。正的 ρ 值反映出吸电子取代基使反应速度加快而推电子取代基使反应速度变慢。反之，吸电子基团使反应变慢时的反应出现负的 ρ 值，不管 ρ 值是正或负，它的绝对值越大，表明反应对取代基敏感性越大。通常其范围在 0 ± 4 之间，Hammett 定义苯甲酸在 25° 水溶液中的电离反应为指定的参考标准反应， ρ 值是 +1。根据过渡态理论，反应速度与过渡态的结构及电荷分布有关。 ρ 值也反映了过渡态与基态相比电荷增加或减少的情况及该反应对取代基电子效应的要求。正的 ρ 值表示反应中心在反应过程中有负电荷产生，苯甲酸乙酯碱性水解的 $\rho = 2.50$ ，反映出这一反应受取代基影响的程度比苯甲酸大，而且吸电子取代基会使反应速度加快。

除了温度影响外， ρ 值的大小还与所用溶剂有关，苯甲酸在乙醇中解离的 ρ 值为 1.96，这可解释为由于乙醇对羧酸负离子的溶剂化作用不如水，因此取代基对羧酸负离子的稳定化影响作用更大一点。此外， ρ 值也是各种因素综合传递电子能力效应的衡量，如下面几个离解反应的 ρ 值：



它表明电子效应在侧链传递中逐渐衰减，且侧链中各官能团的影响也不一样。

表 9-1 几个反应的 ρ 值 (25°)

反 应	溶 剂	ρ
$\text{ArCO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{ArCO}_2^- + \text{H}^+$	H_2O	1.00
$\text{ArCH}_2\text{CO}_2\text{H} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{CO}_2^- + \text{H}^+$	H_2O	0.49
$\text{ArOH} \rightleftharpoons \text{ArO}^- + \text{H}^+$	H_2O	2.11 ^a
$\text{ArCO}_2\text{Et} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{ArCO}_2^- + \text{EtOH}$	85% EtOH/ H_2O	2.50
$\text{ArCO}_2\text{H} + \text{MeOH} \rightleftharpoons \text{ArCO}_2\text{Me} + \text{H}_2\text{O}$	MeOH	-0.52
$\text{ArNH}_2 + \text{PhCOCl} \rightleftharpoons \text{ArNHCOPh} + \text{HCl}$	PhH	-3.21 ^a
$\text{ArCOCl} + \text{PhNH}_2 \rightleftharpoons \text{ArCONHPh} + \text{HCl}$	PhH	1.18
$\text{ArCMe}_2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{ArC}^+\text{Me}_2 + \text{Cl}^-$	90% Me ₂ CO/ H_2O	-4.54 ^b
$\text{ArCH}_2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ArCH}_2\text{OH} + \text{HCl}$	50% Me ₂ CO/ H_2O	-1.69 ^c
$\text{ArN}^+\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{ArNH}_3 + \text{H}^+$	H_2O	2.94

a: 要求使用 σ^+ 值 b: 要求使用 σ 值 c: 测量温度 60°C

σ 称为取代基常数，它取决于取代基的种类及其位置而与反应类型及反应条件无关^[23]。由 Hammett 方程式可知，只要测定苯甲酸和取代苯甲酸在 25°C 水溶液中的电离常数就能

得到某取代基的 σ 值,它定量地给出在某位置上的X在C—X键上由极性产生的诱导效应和场效应及通过大 π 体系传递的共轭效应的总量度。吸电子取代基能促进苯甲酸解离,它们的 σ 为正值,反之, σ 为负值的都是推电子取代基。

同样的取代基其 σ 值随取代位置而异,有时甚至符号也相反,如间和对羟基苯甲酸乙酯的碱性水解反应中, OH^- 对酯羰基的进攻是决速步骤,吸电子效应有利于此反应,并可稳定过渡态及带负电荷的中间体,故羟基的 $\sigma_m=0.12$,反映出羟基在间位取代是起吸电子作用。而它的 $\sigma_p=-0.37$,这反映出对位羟基既有吸电子效应又有供电子共轭效应且后者的影响更大,总的结果表征是供电子效应,对位羟基不利于稳定过渡态和负电荷中间体,水解速度要比未取代的母体化合物慢。

σ 值的大小常常可以用电子效应来解释,取代基Cl的 $\sigma_m>\sigma_p$,是因为P—Cl的推电子共轭效应抵消了它的吸电子效应。相反, NO_2 的 $\sigma_m<\sigma_p$,是因为对位的吸电子共轭效应增强了它的吸电子效应。OMe取代基的吸电子效应使 σ_m 具有正值,但对位的推电子共轭效应远大于它的电子效应,故 σ_p 是相当大的负值; NH_2 取代基和OH相仿,但绝对值更大,由于它的推电子共轭作用更大,从而使 σ_m 也成了负值。甲基的 σ 值是负的,这可以从它产生的“超共轭”作用得到解释和说明。

有了各种取代基的 σ 值后则通过Hammett方程就可以测出各种反应的 ρ 值来。

Hammett方程是一种经验关系式,它从化学热力学和动力学方面得到一些理论依据但并非严格的证明。我们知道,每个反应都有各自的自由能变化,反应物中引入取代基后会影晌反应中心的电子密度但几乎不影响体系的熵变。各反应的标准自由能变化为:

$$\begin{aligned}\Delta G^\circ &= \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ & \Delta G_x^\circ &= \Delta H_x^\circ - T\Delta S_x^\circ \\ \Delta G^{\circ 1} &= \Delta H^{\circ 1} - T\Delta S^{\circ 1} & \Delta G_x^{\circ 1} &= \Delta H_x^{\circ 1} - T\Delta S_x^{\circ 1}\end{aligned}$$

ΔG° 和 ΔG_x° 分别表示苯甲酸及取代苯甲酸的离解反应的自由能变化, $\Delta G^{\circ 1}$ 和 $\Delta G_x^{\circ 1}$ 分别表示苯甲酸乙酯和取代苯甲酸乙酯的水解反应的自由能变化。

$$\begin{aligned}\text{设 } \Delta H^\circ - \Delta H_x^\circ &= \rho^\circ & \Delta H^{\circ 1} - \Delta H_x^{\circ 1} &= \rho^{\circ 1} \\ \text{则 } \Delta G^\circ - \Delta G_x^\circ &= \rho^\circ & \Delta G^{\circ 1} - \Delta G_x^{\circ 1} &= \rho^{\circ 1} \\ \text{所以 } \Delta G^{\circ 1} - \Delta G_x^{\circ 1} &= \frac{\rho^{\circ 1}}{\rho^\circ} (\Delta G^\circ - \Delta G_x^\circ)\end{aligned}$$

这一式子表明,一类反应的自由能差值变化正比于苯甲酸离解自由能差值的变化,自由能差值之间的正比关系即为线性自由能关系。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad \lg \frac{K_x^{\circ 1}}{K^{\circ 1}} = \frac{\rho^{\circ 1}}{\rho^\circ} \lg \frac{K_x^\circ}{K^\circ}$$

上式反映出一类反应中取代基的电子效应正比于该取代基对苯甲酸离解作用的电子效应。

设 $\rho^{\circ 1}/\rho^\circ = \rho$,在Hammett标准反应中 $\frac{K_x^\circ}{K^\circ} = \sigma$,

$$\text{所以 } \lg \frac{K_x^{\circ 1}}{K^{\circ 1}} = \sigma \rho \text{ 或 } \lg \frac{K_x^\circ}{K^\circ} = \sigma \rho$$

因此,Hammett线性自由能关系式可由两个不同反应系列的自由能变化推导而得,反映出取代基电子效应的影响对由反应物到产物的自由能变化的线性关系。

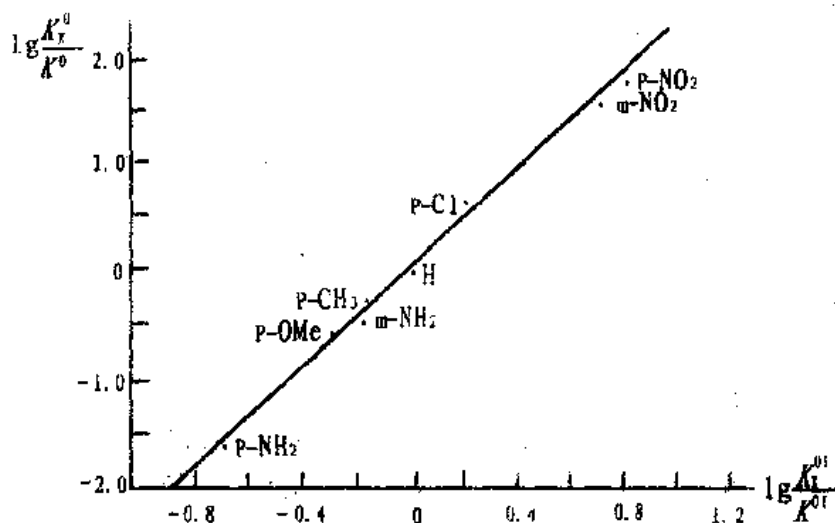
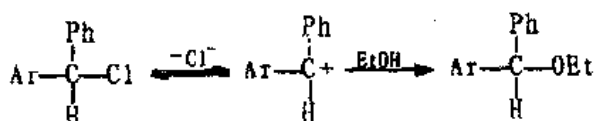
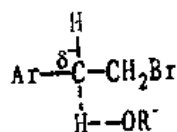


图 9-5 苯甲酸的酸解离常数和苯甲酸乙酯水解反应速度的关系

知道了一个反应的 ρ 值后, 可以利用 Hammett 方程计算该反应的速度常数。然而它最主要的应用是可以提供我们有机化合物的物理性质和某一反应机理的有关信息, 了解有关过渡态的结构及研究取代基对反应的影响。下面我们举几个例子来分析一下。

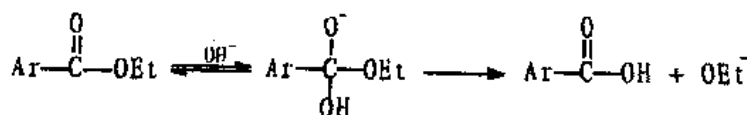


二芳基氯甲烷在乙醇中的溶剂解反应的 ρ 值为 -5.0 , 这说明推电子基有利于此反应, 很大的 ρ 值支持在反应中的决速步骤是电离成正离子的机理历程。而 ArCOCl 的乙醇解的 ρ 值为 $+1.57$, 这就告诉我们反应是双分子的历程。取代的 β -苯基溴乙烷在 RO^- 作用下发生的消除反应具有较高的 ρ 值 $+2.1$, 说明其过渡态中有较多碳负离子特性。

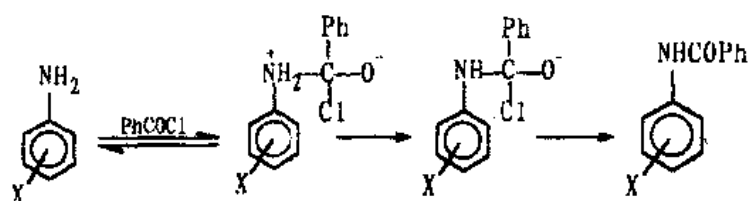


苯甲酸乙酯碱性水解也分为二步, $\rho = 2.50$, 这是二步反应中取代基综合效应的结果, 从 ρ 值看, 第一步是决速步骤, 因第二步反应中苯环上的推电子基有利于 OEt^- 的离去, 如果这一步是决

速步骤的话, 其 ρ 应为负值。



芳胺苯甲酰化反应的 ρ 值为 -2.69 , 这表明苯胺上的一对电子进攻酰氧羰基是决速步骤, 供电子基使氮正离子得到稳定, 反应机理为:



较小的 ρ 值常反映出可能涉及到一个自由基过程或很少电荷影响的过渡态结构，而 ρ 值的突然变化可能反映出取代基电子效应的变化影响到反应机理历程。

苯胺与氯甲酸乙酯的反应出现一个向上凹的折线，取代基是吸电子基时 $\rho = -1.6$ ，而推电子基时的 $\rho = -5.5$ 。推电子取代基使 $-\text{NH}_2$ 亲核性增加， k_1 变大， k_2 为决速步骤，消除反应中心为正，推电子基有利于反应加速。而吸电子基使 k_1 成为决速步骤， $-\text{NH}_2$ 在酯羰基上加成，反应中心为正。取代基的推（吸）电子性能使二步反应的决速步骤不同，但推电子基团总的使反应加快。

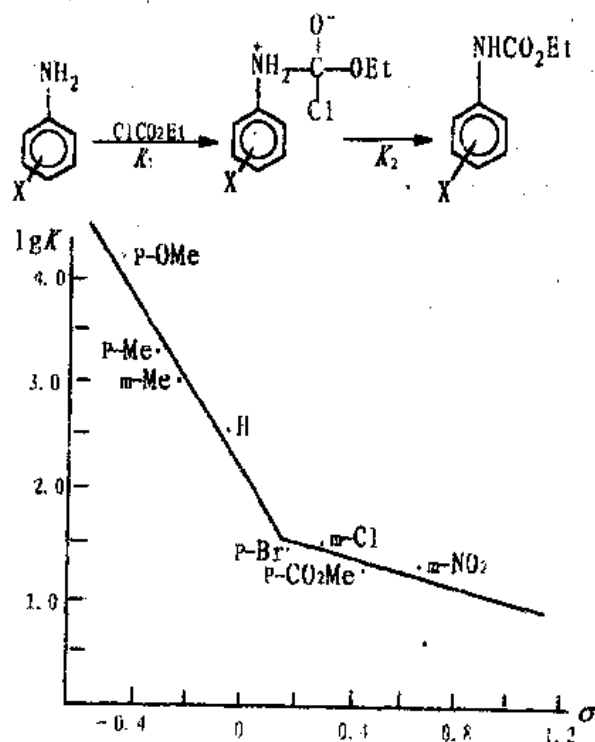
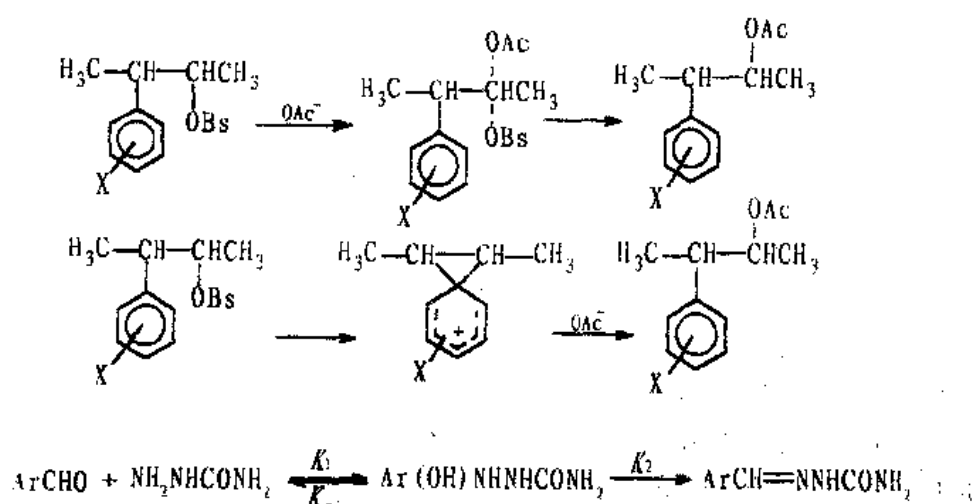


图 9-6 取代苯胺与甲酸乙酯反应的 Hammett 图

3-芳基-2-对溴苯磺酸丁酯在乙酸中溶剂解反应，在 Hammett 图上出现一个向上凸的折线， $-\text{NO}_2$ ， $-\text{CF}_3$ ， $m-\text{Cl}$ 等强吸电子基在一直线上， $\rho = -1.46$ ，表明反应被吸电子基团减速，推测反应为 $\text{S}_{\text{N}}2$ 历程。因为对溴苯磺酸是一个较好的离去基团，随它的离去 $\text{C}-\text{OAc}$ 键逐渐生成，但离去速度更快一点，反映出吸电子基不利于反应。但当取代基变为供电基团时，速度明显增加，但其 ρ 值与吸电子基团不在一条线上，向上弯曲，这告诉我们随着苯环上供电性增加使苯环也具有一定亲核性，可与 $-\text{OAc}$ 竞争进攻形成环状苯桥正离子中间体，这是一步决速步骤，接着 $-\text{OAc}$ 进攻生成乙酸解产物，这一机理也受到其它实验结果的支持。



上面的这个反应中，如果第一步为决速步骤，速度方程为：速度 = $k_1 [\text{ArCHO}] [\text{H}_2\text{NNHCONH}_2]$ ，如果第二步为决速步骤，速度方程为：速度 = $k_2 \cdot \frac{k_{-1}}{k_1} [\text{ArCHO}] [\text{H}_2\text{NNHCONH}_2] [\text{H}^+]$

氨基脲先与醛生成加成中间体，后者在酸催化下脱水生成产物。在 $\text{pH}=3.9$ 时，对于有推电子取代基的醛来说，推电子基加快了第二步反应，第一步成为决速步骤 ($\rho=3.90$)；对于有吸电子基团取代的醛来说，第二步脱水成了决速步骤 ($\rho=0.07$)。

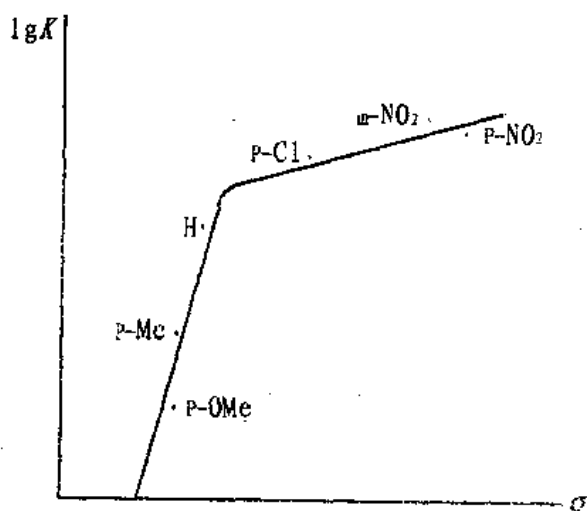


图 9-7 取代苯甲醛与氨基脲的反应 ($\text{pH}=3.9$) Hammett 图

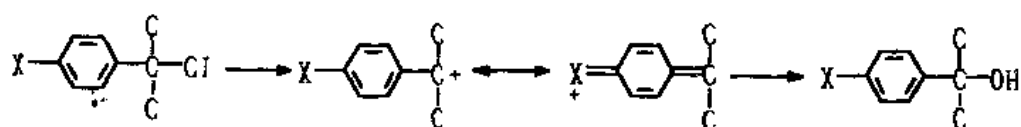
但上述反应在 $\text{pH}=1.75$ 时 ρ 值较大且为正值，即在这个 pH 下吸电子取代基对反应有加速作用，因为此时 $k_2 [\text{H}^+] \gg k_{-1}$ ，所以符合第一步是速控步骤的设想。当 pH 为 7.0 时， ρ 值仅等于 0.07，整个反应几乎不受取代基影响，此时 $k_2 [\text{H}^+] \ll k_{-1}$ ，第二步是决速步骤。取代基对第一步速度的影响是不变的，吸电子基团使 k_1 增加，而第二步反应中包括中间体的质子化，羰基碳在过渡态时带有部分正电荷，使推电子基取代后有利于水分子

的离去,这样,吸电子基和推电子基对速度的影响前后大致相当而抵消,整个反应的 ρ 值几乎为零。

从上面这些例子可以看出,如果 ρ 受取代基的影响(或 σ 受反应的影响)发生变化时,会造成它的 Hammett 图是曲线而不是直线,取代基与反应中心的直接共轭会引起 σ 的变化, ρ 的改变常是由于机理或决速步骤的改变引起的,故而弯曲的 Hammett 图往往能比正常的 Hammett 图提供更多的有关反应机理的信息,但反应机理的复杂性并不是产生偏差的唯一原因。

上面介绍的这些反应中,取代基都是位于侧链反应基团的间位或对位,反应体系中刚性的芳环不存在构象的变化,取代基与反应基团之间无空间作用,它们的拉或推电子效应是通过极化度较大的 π 体系传递。当取代基位于邻位时,则由于较为靠近反应中心不仅有静电效应还有复杂的空间效应影响,后者在各种不同的反应中程度各不相同;脂肪族化合物则由于构象变化的原因较为复杂,它们都不适用 Hammett 方程式。

对取代基效应的定量研究进一步发现,在取代基和反应中心有可能发生直接共轭作用的许多反应中原有的 σ 值也不适用。这是因为在所研究的反应中极性效应和共轭效应的相对大小与原用的标准反应苯甲酸解离不一样,它们的共轭效应对取代基效应的贡献比标准反应系列的大。在苯甲酸的解离反应中取代基是没有直达共振效应的,但下面的反应不一样。



因此,如果这些与反应中心有直接共轭作用的对应取代基仍取由取代苯甲酸电离定义的 σ 值,它们的数据点不会与原来一样,这就有必要建立另一套取代基常数 σ^+ 和 σ^- (24)。 σ^+ 是给电子共轭作用较强的对位取代基如 $-\text{OMe}$ 等,而 σ^- 是吸电子共轭作用较强的对位取代基如 $-\text{NO}_2$ 等。 σ^+ 是以上述反应在 25° 和 90% 丙酮水溶液中为标准反应。 σ^- 是以对硝基苯酚的电离为标准反应所得的数值。一般只有那些给或吸电子共轭作用较强的取代基的 σ^+ 或 σ^- 与 σ 值有差别,间位取代基因为没有直达共振效应, σ 值变化不大。

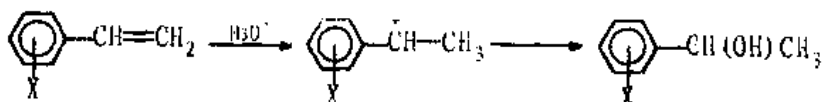
常见取代基常数⁽²⁵⁾

取代基	NMe_2	NH_2	OH	OCH_3	CH_3	C_2H_5	C_6H_5	SiMe_3	H	
σ_p	-0.83	-0.66	-0.37	-0.27	-0.17	-0.15	-0.01	-0.07	0	
σ_m	-0.21	-0.16	0.12	0.12	-0.07	-0.01	0.06	-0.04	0	
σ_p^+	-1.7	-1.3	-0.92	-0.78	-0.31	-0.30	-0.18			
σ_p^-				0.05	-0.06					

续上表

取代基	F	Cl	Br	I	CO ₂ H	COCH ₃	CN	NO ₂	N ⁺ Me ₃	N ₃ ⁻
σ_p	0.06	0.23	0.23	0.18	0.45	0.50	0.56	0.78	0.82	1.9
σ_m	0.34	0.37	0.39	0.35	0.37	0.38	0.56	0.71	0.88	1.7
σ_p^+	-0.07	0.11	0.15	0.13				0.79		
σ_m^+	0.35	0.40	0.40	0.36				0.67		
σ_p^-					0.68	0.87	0.90	1.24		3.0

因此, 当反应的 σ 值与 Hammett 方程不在一条直线上时, 除机理原因和测量误差外也很可能是由于采用了不正确的 σ 值之故, 当用另一套 σ 值可以获得较好的线性关系时, 这常提示我们过渡态中反应中心与取代基存在明显的直达共振作用⁽²⁶⁾。如取代苯乙烯水合反应的 $\rho = -3.58$, σ^+ 较好符合线性关系, 这反映出水合是分步进行的而并非协同, 因为前者的历程中在苄基碳上有正电荷与苯环共轭。对位取代基有直达共振作用影响到这一中心。一般的动力学方程是难以将这两个过程区分开来的, 因为它们都是二级反应。



Hammett 方程在有机化学中不是唯一的线性自由能关系, 现在已经知道有好几种类似的的关系式, 分别定量概括了反应物中结构的变化对反应中心活性的影响。Taft 方程则是其中处理脂肪族化合物中取代基效应和速率常数关系的另一条较好的线性式⁽²⁷⁾。Hammett 方程不适用于脂肪族化合物和邻位取代基苯衍生物, 因它们存在着较复杂的空间效应, 此外它也不能解决取代基对苯环上发生直接亲电或亲核取代反应的影响问题⁽²⁸⁾。

参 考 文 献

- [1] a) Sykes P, 有机化学反应机理指南. 王世椿译, 上海: 上海科学技术出版社, 1983
b) Carpenter B M, 有机反应机理测定的研究方法. 李崇熙, 李根译. 北京: 北京大学出版社, 1991
- [2] Zewail A H. Nature. 1990, 343
- [3] Laidler K J. J Chem Educ. 1988, 65, 540
- [4] a) Farcasill D. J Chem Educ. 1975, 52, 76
b) Hammond G S. J Amer Chem Soc. 1955, 77, 334
- [5] 李天全. 化学通报. 1989, 11, 53
- [6] Eliel E L, Schroester S H, Brett T J, Biros F J, Richer J C. J Amer Chem Soc. 1966, 88, 3327
- [7] a) Chandrasekher S. Chem Soc Rev. 1987, 16, 313

- b) 胡秀贞. 化学通报. 1994, 6, 59
- [8] Freeman F. Chem Rev. 1975, 75, 439
- [9] Ibne-Rasa E M, Koubek E. J Org Chem. 1963, 28, 3240
- [10] Wallis E S, Lane J F. Org React. 1946, 3, 267
- [11] Schaefer J P, Bloomfield J J. Org React. 1967, 15, 1
- [12] Bender M L. Chem Rev. 1960, 60, 53
- [13] Douglas D S, Burditt A m. Can J Chem 1958, 36, 1256
- [14] Bennett G B. Synthesis. 1977, 589
- [15] 范如霖, 稳定同位素标记有机合成法. 北京: 化学工业出版社, 1986
- [16] a) Scheppele S E. Chem Rev. 1972, 72, 511
b) Kwart H. Acc Chem Res. 1982, 15, 401
c) Sunko D E, Hehre W J. Prog Phys Org Chem. 1983, 14, 205
- [17] Westheimer F H. Chem Rev. 1961, 61, 265
- [18] Shiner V J, Rapp M W, Pinnick Jr H R. J Amer Chem Soc. 1970, 92, 232
- [19] Schowen R L. Prog Phys Org Chem. 1972, 9, 275
- [20] a) 赵学庄, 臧雅茹. 大学化学. 1992, 5, 29
b) Drenth W, Kwart H. 有机反应动力学, 林树坤译. 北京: 高等教育出版社, 1987
- [21] Shoter J. 有机化学中的相关分析——线性自由能关系引论. 北京: 化学工业出版社, 1990
- [22] Hammett L H. Chem Rev. 1935, 17, 125
- [23] a) Jaffe H H. Chem Rev. 1953, 53, 191
b) Swain C G, Lupton Jr E C. J Amer Chem Soc. 1968, 90, 4328
- [24] Stock L M, Brown H C. Adv Phys Org Chem. 1963, 1, 35
- [26] Schreck J O. J Chem Educ. 1971, 48, 103
- [27] Taft Jr R W. J Amer Chem Soc. 1953, 75, 4231
- [28] Hansch C, Leo A, Taft R W. Chem Rev. 1991, 91, 165

参 考 书 目

- [1] March J. Advanced Organic Chemistry, 4th Ed. 1992. John Wiley & Sons Inc. N. Y.
2d. Ed. 陶慎熹 赵景雯译. 北京: 人民教育出版社, 1981
- [2] Carey F A, Sundberg R J. Advanced Organic Chemistry 4th Ed. 1992.
Plenum Press N. Y.
a) 1st Ed. 夏炽中译. 北京: 高等教育出版社, 1983
b) 2nd Ed. 王积涛译. 北京: 高等教育出版社, 1986
- [3] 梁思懿 成本诚. 高等有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1998
- [4] 俞凌翀 基础理论有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1992
- [5] 余从焯 欧育湘 温敬铨. 物理有机化学. 北京: 北京理工大学出版社, 1991
- [6] 杜诗初 司元敏 李长轩. 高等有机化学选论. 郑州: 河南大学出版社, 1990
- [7] 恽魁宏. 高等有机化学. 北京: 高等教育出版社, 1988
- [8] 何九龄. 高等有机化学. 北京: 化学工业出版社, 1987

主 题 索 引

一划

一级动力学同位素效应 Primary isotopic dynamics	256
一般酸催化反应 General acid catalysis	42
乙烷 旋转能障 Rotary conformational energy barrier	54
乙硼烷	209

二划

二级动力学同位素效应 Second isotopic dynamics	256
二- π 甲烷重排 Di- π -methane rearrangements	186
二电子三中心键	38, 75
二茂铁 Ferrocene	13, 214
二倍规则	10
二卤卡宾	118
二苯乙烯 光化顺-反异构化 Photochemical cis/trans isomerization	184
丁二烯 光化二聚反应 Photodimerization	18
丁烷 旋转能障	55
十氢化奈 顺式/反式构型 Cis/trans configuration	63
几何异构体 Geometric isomer	47

三划

三(叁)线态 Triplet state	117, 177
三同环丙烯基碳正离子	20
三苯基甲基自由基	103, 105
小 环	61
1, 5-己二烯重排	148
山道年 Santonin	196

四划

不对称 Asymmetric	48, 66
不饱和性最大积累规则	154
五配位碳	79
互变异构 Tautomerism	95
中介 Mesomerism	5
中间体 Intermediate	248
内型 Endo	88, 154
	271

内消旋体 Mesomer	48
内张力 Internal strain	74
内部转化 Internal conversion	179
手性 Chirality	47
化学发光 Chemiluminescence	183
化学成键原则 Chemical bonding rule	135
化学诱导动态核极化 Chemically induced dynamic nuclear polarization	116
分子轨道对称守恒原理 Principle of conservation of molecular orbital symmetry	138
分子轨道能级图 Energy value diagram of MO	11
分速度因子 Partial rate factors	260
反应常数 Constant of reaction	261
反芳香性 Antiaromaticity	21
反馈作用 Back donation	209
反式 Anti	63
反键轨道 Antibonding orbital	11, 135
反对称 Antisymmetry	136
反应的热力学和动力学要求	245
六苯乙烷	105
双同芳 Bishomoaromaticity	19
介电常数 Dielectric constant	35

五划

右(左)旋偏振光	50
戊塔烯	17
可极化性 Polarizability	35
电子自旋共振 Electron spin resonance	115
电环化反应 Electrocyclic reaction	136
电离 ionization	99
四面体中间体	255
外型 Exo	88, 154
外消旋 Racemization	48
立体专一性 Stereospecific	66
立体选择性 Stereoselective	66
立体效应 Steric effect	33
蓝移 Blue shift	192
半醌 Semiquinone	167
对称元素 Symmetry element	47
对称操作 Symmetry operation	47

对旋 Disrotatory motion	138
对映异构 Enantiomer	47
异面 Antarafacial	136, 146
异头效应 Anomeric effect	61
节面 Nodal surface	135
甘油醛	52

六划

动力学拆分 Kinetic resolution	65
动力学酸度 Kinetic acidity	29
动力学和热力学控制 Kinetic and thermodynamic control	249
动力学在反应机理中的应用	257
协同反应 Concerted reaction	135
共振规则 Resonance rule	6
共振能	1, 6
共振效应	32
成键轨道 Bonding orbital	11, 135
光敏剂 Photosensitizer	180
光稳态 Photostationary state	184
光学异构 Optical isomer	47
光促异构化	184
同芳性 Homoaromaticity	19
同共轭 Homoconjugation	19
同面 Suprafacial	136, 146, 151,
同位素标记 Isotopic labeling	255
同位素效应	255
休克尔规则	10
价键互变异构 Valence tautomerism	149
价电子数 Number of valence electrons	212
自由能 Free energy	247
自旋态 Spining state	116, 177
自旋捕捉 Spin Trapping	115
自旋角动量 Spin angular momentum	178
自旋轨道偶联 Spin orbital coupling	178
自旋保留规则 Spin conservation rule	178
自氧化 Autoxidation	110
自由基链式反应 Radical chain reaction	112
自由基链式亲核取代反应 Substituted radical nucleophilic reaction	167
自由基离子 Radical ion	164
	273

抗激发	Antiexcitation	178
多重性	Mutiple	177
对位交错 (构象)	Staggered	55, 214
过渡态	Transition state	247
(轨道) 次级效应	Secondary effect	154
伍德沃德-霍夫曼规则	Woodward-Hoffmann's rule	138
决速步骤	Rate-determining step	248, 256
后张力	Back strain	74
红移	Red shift	192
米氏方程和常数		259
原冰片基	Norbonyl	76

七划

均相催化	Homogeneous catalysis	239
芳香性	Aromaticity	1, 10
芳香过渡态		142
(芳基) 参与	Participation	84
芳环上的 SRN1		170
苏式	Threo	87
赤式	Erythro	87
伯奇还原		165
杜瓦苯		145
扭转角和扭转张力	Angle and energy barrier of torsion	14
位置选择性	Regioselectivity	97, 127
场效应	Field effect	32
系间窜越	Internal crossing	179
返回	Return	99
角张力	Small-angle strain	14
角锥体翻转	Inversion of pyramidal structure	53, 89

八划

环加成反应	Cycloaddition reaction	120, 151
环反转		60
环丙基甲基碳正离子		73, 87
杯烯	Calicene	13
拉平效应	Lavelling effect	28
构造	Constitution	46
构型	Configuration	47
构象 (分析)	Conformation	54

极性	Polarity	35
拆分	Resolution	46, 65
波函数	Wave function	6, 135
定域	Located	10
非对称	Dissymmetric	48
非对映异构	Epimer	49
非芳香性	Non-aromaticity	2
非经典碳正离子	Nonclassical cation	75
非键作用	Nonbonded interaction	14
非亲核性碱	Nonnucleophilic base	91
苯(结构)		3, 10
单线态	Singlet	177
单电子转移	Single electron transformation	162, 199
邻基效应	Anchimeric assistance	79
邻位交错(构象)	Gauche	55
轮烯	Annulene	12
线性自由能	Linear free-energy	261
取代基常数 σ		262
取代基效应		30, 72, 93, 104
阻转异构	Atropisomer	56
垂直(配位)	Vertical	213
金刚烷	Adamantane	71

九划

前手性	Prochirality	48
前线轨道	Frontier orbital	139
相关图(能级)	Correlation diagram	141
相对(构型)	Related	52
活化能	Energy of activation	3, 247
(活化)熵	Entropy	248
(活化)焓	Enthalpy	248
活化络合物	Activation complex	247
诱导	Inductive	30
荧光	Fluorescence	179
顺式	Cis	63
顺旋	Conrotatory motion	138
顺磁性	Paramagnetism	115
顺序规则	Sequence rule	50
结构	Structure	47

绝对 (构型) Absolute	52
面内配位	213
面张力 Face strain	34
背张力 Back strain	74, 77
类卡宾 Carbenoid	119
氧化态 Oxidative state	210

十划

圆二色谱 Circular dichroism spectrum	56
格氏试剂 (结构)	101
振动阶式消失 Vibrational cascade	179
离子对 Ion pairs	99
离解 Dissociation	99
离域 Delocated	2
高烯丙基 Homoallylic	83
特殊酸催化反应 Specific acid catalysis	42
能级图 Energer level diagram	11
流变 (分子) Fluctual	149
(电环化) 选择规则 Selection rules	158
配位 Coordination	211, 223
配体 Ligand	223

十一划

旋光性 Optical activity	50
旋光谱 Optical rotatory dispersion spectrum	65
烷基 (供) 吸电性	36
荧光 Fluorescence	179
偶极矩 Dipole moment	35
1, 3-偶极环加成 Dipole addition	157
基元 (反应) Elementary	222, 252
笼效应 Cage effect	113
插入 Insertion	119

十二划

超酸 Super acid	37
超共轭 (效应) Superconjugation	257
超精细分裂 Superfine splitting	115
淬灭 Quenching	180
联苯基手性	56

量子产率	Quantum yield	181
氮氧自由基		115
链加成聚合		112
简并 (轨道)	Degenerated	11

十三划

零点能	Zero-point energy	256
稠环	Fused ring	16, 63
溶剂化电子	Solvent electron	165
溶剂化效应	Solvent effect	35
跨环张力	Transannular strain	61
跨环迁移	Transannular immigration	108
(跃迁) 禁忌规则	Forbidden transition rule	178
微观可逆性原理	Principle of microscopic reversibility	155, 247

十四划以上

酸性强度	Acid strengths	27
酸度函数	Acidity function	28
(经典的) 碳正离子	Carbenium ion	70
(非经典的) 碳正离子	Carbenium ion	75
稳态假定	Steady-state approximation	259
激发态	Excited state	140, 175
螯变 (反应)	Cheletropic	157
磷光	Phosphorescence	179
魔酸	Magic acid	37

英文字母缩写索引

A ^(1,2) 张力	61	de 非对映体过量	51
A 酸	25	D-A Diels-Alder 反应	151
A 电子受体	162, 180, 201	dmpe Me ₂ PCH ₂ CH ₂ PMe ₂	228
B 碱	25	dppe Ph ₂ PCH ₂ CH ₂ PPh ₂	225
B 张力	74	dppf Fe (Ph ₂ P-C ₆ H ₄) ₂	225
bipy. 2, 2'-联吡啶	229	E 反式异构体	63
C 共振效应	32	e. e. 对映体过量	51
CD 圆二色谱	65	endo 内型	88, 154
CIDNP 化学诱导动态核极化	116	esr. 电子自旋共振谱	115
cis 顺式	63, 136	EWG 吸电子基团	229
COD 1, 5-环辛二烯	228	exo 外型	88, 154
ORD 旋光谱	65	H ₀ 酸度函数	28
D 电子供体	162, 180, 201	H 焓	247
D (线)	51	HOMO 最高占有轨道	139
d 右旋	51	HSAB 硬软酸碱	39
D 构型	52	I 张力	74
d ⁿ d 轨道价电子数	210	I 诱导效应	30
IUPAC 国际纯粹和应用化学联合会	47	R 构型	50
J 判别数	158	REPE 单个 π 电子共振能	10
K 反应速率常数	258	S 构型	50
I 左旋	51	S 构象	152
L 相对构型	52	S 痕	247
l 盛液管长度	51	S 单线态	117, 177
LDA [(CH ₃) ₂ CH] ₂ NLi	91	S 自旋量子数	177
LUMO 最低未占轨道	139	S 特性效应	34, 92
MCBPA 间氯过氧苯甲酸	78	set 单电子转移	162
meso 内消旋	48	S _N 1 自由基链式亲核反应	167
M 电子状态多重性	119, 177	T 叁线态	117, 177
n 电子供体	26	TMEDA Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NMe ₂	18, 101
n (参与)	81	trans 反式	152
OBs 对溴苯磺酸酯	76	TS 过渡态	247
O. P. 旋光纯度值	51	Z 顺式异构体	63
OPNB 对硝基苯磺酸酯	78		

希腊字母索引

α 旋光值	α 旋光值	51
σ 迁移反应	σ 迁移反应	146
$\sigma, \sigma^+, \sigma^-$ 取代基常数	σ, σ ⁺ , σ ⁻ 取代基常数	267
π 酸配体	π 酸配体	216
π 供体	π 供体	26
π 参与	π 参与	82
ρ 反应特征常数	ρ 反应特征常数	261
φ 量子产率	φ 量子产率	181
μ 键	μ 键	220

人名英文索引

Alder K.	16, 128, 151, 198, 254, 260	Lambert J H.	178
Arndt F.	4	LeBerl J A.	46
Arrhenius S.	25, 247	Lewis G N.	6, 26, 39
von Baeyer A.	59	London F.	5
Baldwin J E.	112	Lowry T M.	4
Barton D H R.	61, 199	Lucas H J.	79
Beer A.	114, 178	Mannich C.	214
Berzelius J J.	46	Meerwein H.	75
Bijvoet J M.	52	Merling G.	13
Birch A J.	165	Michaelis-Menten	259
Bronsted J N.	25, 39, 43	Monsanto	236
Butlerov A M.	9, 46	Möbius A F.	142
Cahn R S.	50	Natta G.	232
Claisen L.	150, 254	Newman M S.	50
Cope A C.	148	Nobel A.	206
Crafts J M.	27	Norrish R G W.	192, 193
Dewar M J S.	142	Olah G A.	37
Diels O.	128, 151, 198, 254, 260	Pasteur L.	46
von Doering E.	13	Pauli W.	177
Draper J M.	176	Pauling L.	5, 9, 46
Faraday M.	1	Pearson R G.	39
Fischer E H.	49, 52	Peneth F.	103
Fischer E O.	240	Pitzer K S.	53
Franklin E C.	25	Prelog V.	50
Friedl C.	27	Proust J L.	46
Fries K.	191	Reformatsky S.	206
Gatterman L.	206	Reppe W.	237
Gomberg M.	103	Sachse H.	59
Grignard V.	101	Sandmeyer T.	206
Grotthus T. von	176	Schrock R R.	240
Hammett L H.	28, 78, 261	Simmons H E.	119
Hammond G S.	155, 247	Smith R D.	119
Heisenberg W.	5	Taft R W.	268
Heitler W H.	5	Ullman F.	206
von Hofmann A W.	254	Wagner E E.	75
Hoffmann R.	138	Wilkinson G.	239
Hund F.	11, 178	Winstein S.	79
Huckel E.	10, 143	Wöhler F.	206
Ingold C K.	4, 50	Wolff L.	125
Jablonaki	179	Woodward R B.	138
Kekule F A.	1, 4	Wurtz C A.	206, 217
Kolbe H.	163	Zeise W C.	206, 213
Kornblum N.	167	Ziegler K.	206, 232

英文文献缩写索引

Accounts of Chemical Research
Acta Chemica Scandinavica
Advances in Photochemistry
Advances in Physical Organic Chemistry
Angewandte Chemie International Edition in English
Bulletin de la Societe Chimique de France
Canadian Journal of Chemistry
Chemical Communication
Chemical Reviews
Chemical Society Reviews
Chemische Berichte
Experientia
Helvetica Chimica Acta
Israel Journal of Chemistry
Inorganic Chemistry
Journal of Catalysis
Journal of Chemical Education
Journal of Chemical Society, A
Journal of Chemical Society, Chemical Communications
Journal of Chemical Society, Perkin Transaction 1
Journal of Chemical Society, Perkin Transaction 2
Journal of Molecular Catalysis
Journal of Molecular Structures
Journal of Organic Chemistry
Journal of Organometallic Chemistry
Journal of Photochemistry
Journal of the American Chemical Society
Liebigs Annalen der Chemie
Nature
Organic Photochemistry
Organic Reactions
Progress in Physical Organic Chemistry
Progress in Stereochemistry
Pure and Applied Chemistry
Quarterly Reviews

Survey of Progress in Chemistry

Synthesis

Tetrahedron

Tetrahedron Letters

Topics in Current Chemistry

Topics in Stereochemistry