

合理推断有机反应机理的艺术（样稿）

Robert B. Grossman（著）

李 毅（译）

序

译序

这是一本有机化学入门书，译自 R. B. Grossman, *The Art of Writing Reasonable Organic Reaction Mechanisms*, 2nd ed., Springer. (2003)

对于有机化学、药物化学和生物化学专业的研究生以及高年级本科生来讲，推导和判断有机反应机理十分重要。本书的目的就是讲述怎样合理推断有机反应机理。因此，本书有别于有机化学基础课教材或参考手册。在本书中，我们简单回顾了有机分子结构、反应动力学与热力学、Brønsted 酸碱反应理论和机理分类等基础知识，讨论了基本的极性、周环和自由基反应机理，探讨了金属有机反应机理，并简要介绍了混合机理。

本书样稿下载地址：

http://liyi.freeshell.org/books/taowm_sample.pdf

答案下载地址：

<http://www.springer.com/chemistry/organic/book/978-0-387-95468-4>

鉴于水平有限、时间仓促，谬误在所难免，恳请读者指正。

李毅[†]

2007 年 6 月 15 日

[†]Email: <liyi@freeshell.org>

原序

致学生

本书旨在帮助读者学习怎样合理推断有机反应机理。**机理**用来解释在给定的反应条件下化合物 **A** 怎样转变为 **B**。想像一下,如果有人问你,从纽约出发,去洛杉矶该怎么走(整个反应)?或许你会告诉他,经新泽西、宾西法尼亚、圣路易斯、丹佛,穿越西南部可以到达西海岸(机理)。当然你可能还会描述更多细节,比如交通方式(反应条件)、中间逗留的城市(中间体)、多绕的道(副反应)和沿途不同路段的速度(反应速率)。把这段对话拓展一下,从纽约到洛杉矶的路不止一条;同时,从纽约到洛杉矶,并非每一条别人告诉你的路线都是可信的。同样道理,一个反应可能不止一个机理。本书的一个目的就是教你去辨别一个机理是否合理。

学习合理推断有机反应机理十分重要,因为机理是有机化学思想的精髓。对从事有机化学的人来讲,理解和记忆很多零碎的反应根本不可能,而把它们分成有限的几种基本机理类型远远不够。用公式表达机理假设、描述有机反应怎样进行也是发现和优化新反应所必需的手段。

本书的总目标是让你熟悉常见反应机理的分类和样式,并给出一些你以前或许从未接触过的推断反应机理的工具。每章的主体内容讨论常见的机理路线并提出实用的机理书写技巧。

对每一类机理的讨论都有做过和没做过的题目。有些常犯的错误和误区让不少学生头疼。这些地方在文中标记如下:



请注意这样标记的段落!

留意一下这些提示,考试时很多考点都在这些细节上,每年都有学生为此丢分。

有时,你会看到两边缩进的段落——就像现在看到的这个。这些段落一般要么是附带说明,要么是处理一些形式上的东西、次要点和特例,还有在教科书内容之外对主题的拓展。

每章后面都有习题以开拓视野、发散思维。要学会推断反应机理,唯一的途径就是**做习题**!如果不做习题,你永远也学不会这些东西。这些题目不同,难度各异。经典的有机反应大多被涵盖于其中,包括一些“人名反应”。所有的例子都来自文献,更多题目可以从其它教科书上找到。可以咨询图书管理员,也可以从下面提到的书中找到。

详细答案作为一卷单列出来,可以从 Springer-Verlag 免费下载¹。答案是 PDF 格式的文件,可以用免费的阅读器 Adobe Acrobat Reader²打开。

¹<http://www.springer-ny.com/detail.tpl?isbn=0387985409>

²<http://www.adobe.com/>

做习题时不要看答案，这非常重要。会欣赏《傲慢与偏见》这本小说并不等于能写一本这样的小说，写反应机理也是这样。如果你只有看过答案才能完成题目，那你必须过些天把它们再做一遍。记住，在考试中你将不得不直接面对这些题目。如果你在家都不能闭卷完成这些作业，又怎么指望在考试中答上来呢？

本书假定你已学完（并记得）两学期基础有机化学课程。你应该熟悉杂化轨道理论、立体化学，知道怎样描述有机物的结构。你无需记得具体的反应——如果记得那更好。如果你发现自己在有机基础比较薄弱或者一些重要概念已经想不起来了，那么你应该回过头复习那些东西。温故而知新，没什么可害羞的。Pine 的 *Organic Chemistry*, 5th ed., (McGraw-Hill, 1987) 和 Scudder 的 *Electron Flow in Organic Chemistry* (John Wiley & Sons, 1992) 都可以作为本书所需基础内容的补充读物。

本书并不打算教你具体的合成步骤、反应或策略。书中很少让你去描述特定反应的产物。本书也不打算教你物理有机（比如机理用实验证实或证伪）。在学习怎样根据实验确定反应机理之前，你应当学会在第一时间用什么判定一个机理是否合理。同位素、Hammett 值³、动力学分析 ... 等等容易遗忘的东西都需要从其它教科书中学习。

教科书偶尔也会出错，再所难免，本书也不例外。本书的勘误表发布在网上⁴，如果你发现还有错误没列出来，请和我联系⁵。作为感激和奖励，你将被作为具有探究精神的读者列在这个网页上。

有机、生物和药物化学的研究生和高年级本科生会发现，读本书所获得的知识对于研究生阶段的学习——特别是累积考试和职业生涯都很有帮助。在企业工作的学士和硕士们会发现本书对他们也很有用。

Robert B. Grossman
Lexington, Kentucky
2002 年 1 月

³Hammett 方程

$$\log K = \log K_0 + \sigma\rho$$

表示反应速率和反应物结构定量关系。芳香化合物中，不含取代基的反应物的反应速率常数为 K_0 ，则引入取代基后，反应速率变为 K 。其中 K 和 K_0 为反应常数， σ 为取代常数。 ρ 值越大，电负性越强。这个 ρ 被称为 **Hammett 值**。

⁴<http://www.chem.uky.edu/research/grossman/textbook.html>

⁵Email: <robert.grossman@uky.edu>

致教师

中级有机化学教科书一般分两类，一类从知识面上拓宽，加入更多合成、机理、物理有机和一些介绍文献的东西；另一类很细致，几乎囊括了物理有机和有机合成的全部内容。许多书都可以归入以上两类。不过我认为，能教学生怎样合理推断反应机理的书屈指可数。Carey 和 Sundberg 的 *Advanced Organic Chemistry, Part A*, 4th ed. (New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000)，Lowry 和 Richardson 的 *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3rd ed. (New York: Addison Wesley, 1987)，和 Carroll 的 *Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry*, (Monterey CA: Brooks/Cole Publishing Co., 1998) 都是讲物理有机的。它们主要教学生阐释反应机理的实验基础，并不把怎样合理地推断反应机理放在首位。Smith 和 March 的 *March's Advanced Organic Chemistry*, 5th ed. (John Wiley & Sons, 2001) 用很大篇幅讲机理，但它侧重合成，不像教科书，更像参考书。Scudder 的 *Electron Flow in Organic Chemistry*, (John Wiley & Sons, 1992) 机理讲的很好，但更适合用于基础有机化学而不是中级有机化学课程。Edenborough 的 *Writing Organic Reaction Mechanisms: A Practical Guide*, 2nd ed. (Bristol, PA: Taylor & Francis, 1997) 是一本很好的自学用书，但不是用美国英语写的。Miller 和 Solomon 的 *Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry*, 2nd ed. (New York: Academic Press, 1999) 在目的和方法两方面最接近本书。本书是除 Miller、Solomon 合著的书与 Edenborough 的书之外的又一选择。

有些反应表面上不同，实质上机理一样，有些转变过程表面上相似，实质上机理却不同，现有的教科书常常在这些问题上犯错。例如，在一些教科书中，取代羰基和亲核芳环取代常被放在不同的章节讲述——尽管本质上二者机理相同。相比之下，本书按机理类型，而不按宏观上的转变来组织内容。这种非常规的组织结构是从 Miller 和 Solomon 那里学来的。这样比用传统的结构能更好的教学生怎样推断合理的反应机理，大概是因为所有机理最重要的第一个反应步骤常常与反应条件紧密相关，而不是整个转变过程。本书的第一章概述了一些基础概念，像 Lewis 结构、共振结构、芳香性、杂化轨道理论和酸性；讲述了怎样识别亲核、亲电和离去基团；讲述了判定常见反应机理类型的实用方法和需要解释的特殊转变过程。接下来的五章讨论了 [碱性条件下的极性反应](#)、[酸性条件下的极性反应](#)、[周环反应](#)、[自由基反应](#) 与 [过渡金属催化和过渡金属为媒介的反应](#)，对每一类反应给出了典型例子和常见模式，同时也提到处理机理问题时应注意的问题。

本书不是物理有机教科书。本书的目的很单纯，就是教学生面对没有见过的反应怎样想出合理的反应机理。化学工作者都知道，对于一个反应常常可以写出不止一种合理的机理。例如，对很多取代反应都可以写出 S_N2 和单电子转移机理，[2+2] 环加成光化学反应可以写成一步协同机理，也可以写成两步自由基机理。对这些情况，我的看法是，在学习分析机理细节对机理做必要修改之前，学生应该逐渐很好地掌握简单的和足够多的常见反应机理。我尽量教学生怎样自己

推断合理的机理，而不是教他们记住不同反应的所谓“正确”机理。

本书和其它书籍的另一个重要的不同点是内容包括 [第六章《过渡金属催化和过渡金属为媒介的反应》](#)。近年来，金属有机在有机化学各个领域用途广泛，对有机化学工作者而言，很多金属有机反应机理的知识，比如金属催化氢化、Stille 偶联、Suzuki 偶联、烯烃复分解、... 等等，都不可或缺。许多金属有机化学教科书讨论了这些反应的机理，但普通学生、包括有机化学专业本科生到毕业前也许都没有修过金属有机化学相关课程。总之，本书是第一个讨论这些重要问题的有机化学机理书。

古人云，“一叶障目，不见泰山”。在本书的每一章节，我尽量让读者居高临下，尽量阐明如何用一些概念把不同的反应统一起来。这种想法会带来一些不常见的结论。例如，在 [第三章《酸性条件下的极性反应》](#)，质子化的羰基化合物被描述成碳正离子，以利于表述它们怎样进行其它碳正离子的三个基本反应（亲核加成、分解和重排）。自由基阴离子也不完全按常见的习惯书写，以强调其在 $S_{RN}1$ 反应中的反应性。

由这种想法也会产生不常见的组织结构。 $S_{RN}1$ 反应和卡宾反应放在 [第二章《碱性条件下的极性反应》](#) 一起讨论。大多数讲机理的书讨论 $S_{RN}1$ 反应的同时也讨论别的自由基反应，卡宾常在讨论碳正离子时一起讨论，因为他们有相似之处。我决定把这些反应放在 [第二章《碱性条件下的极性反应》](#) 是因为这本书侧重教推断反应机理的实用方法。并不期望学生们看到一个反应就能马上知道其机理包括一个缺电子的中间体。我们期望的是，机理从原料和反应条件中自然而然的产生。 $S_{RN}1$ 反应常常在强碱条件下进行，就像处理许多包含卡宾的内容一样，这类反应放到 [第二章《碱性条件下的极性反应》](#)。然而，Favorskii 重排放到 [第四章《周环反应》](#)，尽管反应是在碱性条件下发生的，但本书中侧重其主环缩环一步的周环本质。

除了与 Woodward-Hoffmann 规则相关的内容外，没有花太大篇幅去讨论立体化学。对分子轨道理论做的简短阐述也仅出现在 Woodward-Hoffmann 规则相关的部分。我认为在关注诸如立体化学、分子轨道理论这些构成大厦的必要元素之前，学生应该首先掌握书写机理的基本原则。个别授课老师可能希望从自己的口味和学生的接受能力出发，对立体电子效应多加强调。

把这些基础问题都放在 [第一章](#) 并不好。后来我决定把一些重要问题放在对有机化学做简单介绍时粗略的提一提，对一些经常混淆的概念做详细讨论。前提是对 Lewis 结构和电子转移有个基本了解。我觉得 Weeks 的练习册 *Pushing Electrons: A Guide for Students of Organic Chemistry*, 3rd ed. (Saunders College Publishing, 1998) 对学习电子转移的初学者很有用。如果看 Weeks 的书觉得不够快，还可以去看另一本介绍有机化学的书：Joseph M. Hornback 的 *Organic Chemistry*, (Brooks/Cole, 1998)。

本书中所用人称不太规范，第二人称用的比较多，在有的地方偶尔也用第一人称，原子、分子都被拟人化了。本书的这些风格不少是在讲课过程中加进去的，

但我深深的感觉到，概念拟人化和循循善诱的诠释会帮助学生拿自己做比方、从自身出发考虑问题，从而更容易理解概念。我依然记得上物理有机课时，我的老师问：“如果你是一个电子，你会怎样做？”，当他问了那个问题后，机理就很容易解决了。第三人称和被动语态当然在科研论文中占很大比重。但是如果我们想鼓励学生主动思考，而不是对他们讲那个问题应该是怎样的，我们就应该尽量尝试教会学生用本能去判断一条途径是否合理。

本书没有列出参考文献是有原因的。其一是，最重要的文献都有大量的反应，但这些反应的机理却很少被写出来，就算有的被写出来，常常很粗略，关键的细节往往被省略掉了。另一个原因是，如前所述，本书的目的不是教学生正确的机理，而是教学生怎样用他们已有的知识、基本概念和基本机理类型写出合理的机理。我的看法是，这本书列参考书用处不大，也没多大教育意义。然而，一些普通读者会注意书后是否提到去哪里查机理信息。

除第六章《过渡金属催化和过渡金属为媒介的反应》外，本书所有章节可以作为一学期的课程。

现在这本书的第二版改正了两个重大错误（芳烃重氮盐离子的取代、Wittig反应为何能够进行）和第一版的一些小错误。第五章自由基反应被重新安排到链式（§5.2 链自由基反应）和非链式反应（§5.4 其它自由基反应）部分。第六章过渡金属催化和过渡金属为媒介的反应不再分开处理，而且加了一些内容、解决了一些行文中出现的问题。一些材料被分到不同章节。另外，减少了斜体的使用，特别是在常见错误的提示上。

在这里，我要感谢我在肯塔基大学和在国内、国外许多公司和大学的同事和学生，感谢他们对本书第一版的热情支持，他们的反响之强烈出人意料。我希望他们对这本书的新版同样满意。

Robert B. Grossman

2002 年 1 月

目 录

序	iii
译序	iii
原序	v
致学生	v
致教师	vii
目录	xi
表格目录	xv
插图目录	xvii
第一章 基础知识	1
§1.1 有机化合物的结构和稳定性	1
§1.1.1 书写结构的惯例: Grossman 规则	1
§1.1.2 Lewis 结构: 共振结构	3
§1.1.3 分子构型: 杂化	11
§1.1.4 芳香性	15
§1.2 Brønsted 酸碱	18
§1.2.1 pK_a 值	19
§1.2.2 互变现象	22
§1.3 动力学和热力学	22
§1.4 机理书写起步	25
§1.5 按宏观变化分类	28
§1.6 机理分类	29
§1.6.1 极性机理	30
§1.6.2 自由基机理	43
§1.6.3 周环反应机理	46
§1.6.4 过渡金属催化和过渡金属为媒介的反应机理	47
§1.7 小结	48
§1.8 练习题	48
第二章 碱性条件下的极性反应	57
§2.1 $C(sp^3)$ -X 上 σ 键的取代和消除 (I)	58
§2.1.1 S_N2 取代机理	58
§2.1.2 E2 和 E1cb β 消除机理	58
§2.1.3 预测取代还是消除	58
§2.2 π 键的亲核与亲电加成	58

§2.2.1	羰基加成	58
§2.2.2	共轭加成: Michael 加成	58
§2.3	$C(sp^2)$ -X 的 σ 取代	58
§2.3.1	羰基碳上的取代	58
§2.3.2	双键上的碳和芳基碳上的取代	58
§2.3.3	金属的插入: 卤素-金属交换	58
§2.4	$C(sp^3)$ -X 上 σ 键的取代和消除 (II)	58
§2.4.1	$S_{RN}1$ 取代机理	58
§2.4.2	消除加成机理	58
§2.4.3	单电子转移机理	58
§2.4.4	金属的插入: 卤素-金属交换	58
§2.4.5	α -消除: 卡宾 (Carbenes) 的形成与反应	58
§2.5	碱促进的重排	58
§2.5.1	$C \rightarrow C$ 迁移	58
§2.5.2	$C \rightarrow O \rightarrow N$ 迁移	58
§2.5.3	$B \rightarrow C \rightarrow O$ 迁移	58
§2.6	两个多步反应	58
§2.6.1	Swern 氧化	58
§2.6.2	Mitsunobu 反应	58
§2.7	小结	58
§2.8	练习题	58
第三章	酸性条件下的极性反应	59
§3.1	碳正离子	59
§3.1.1	碳正离子稳定性	59
§3.1.2	碳正离子的形成: 质子化的角色	59
§3.1.3	典型的碳正离子反应: 重排	59
§3.2	$C(sp^3)$ -X 的取代和 β -消除	59
§3.2.1	S_N1 和 S_N2 取代机理	59
§3.2.2	E1 β -消除机理	59
§3.2.3	预测取代还是消除	59
§3.3	亲核的 $C=C$ π 键上亲电加成	59
§3.4	亲核的 $C=C$ π 键上取代	59
§3.4.1	亲电芳香取代	59
§3.4.2	胺经由重氮盐的芳香取代	59
§3.4.3	脂肪族的亲电取代	59
§3.5	小结	59
§3.6	练习题	59
§3.7	亲电的 π 键上亲核加成与取代	59

§3.8 小结	59
§3.9 练习题	59
第四章 周环反应	61
§4.1 简介	61
§4.1.1 周环反应的分类	61
§4.1.2 环状多烯的分子轨道	61
§4.2 电环化反应	61
§4.2.1 典型反应	61
§4.2.2 立体专一性	61
§4.2.3 立体选择性	61
§4.3 环加成反应	61
§4.3.1 典型反应	61
§4.3.2 区域选择性	61
§4.3.3 立体专一性	61
§4.3.4 立体选择性	61
§4.4 σ -重排	61
§4.5 烯类反应	61
§4.6 小结	61
第五章 自由基反应	63
§5.1 自由基	63
§5.1.1 闭壳类自由基的形成	63
§5.1.2 典型反应	63
§5.1.3 链和非链机理	63
§5.2 链自由基反应	63
§5.2.1 取代反应	63
§5.2.2 加成和分解反应	63
§5.3 非链自由基机理	63
§5.3.1 光化学反应	63
§5.3.2 芳香环化	63
§5.4 其它自由基反应	63
§5.4.1 1,2-阴离子重排: 孤电子对反转	63
§5.4.2 三线态卡宾 (Carbenes) 和乃春 (Nitrenes)	63
第六章 过渡金属催化和过渡金属为媒介的反应	65
§6.1 过渡金属化学介绍	66
§6.1.1 书写结构的几个惯例	66
§6.1.2 计算电子	66

§6.1.3	典型反应	66
§6.1.4	计量反应与催化机理	66
§6.2	加成反应	66
§6.2.1	后过渡金属氢化和加氢金属化 (Pd, Pt, Rh)	66
§6.2.2	加氢酰化 (Co, Rh)	66
§6.2.3	加氢钨化 (Zr)	66
§6.2.4	烯烃聚合	66
§6.2.5	烯的环丙化, 环氧化和环氮化 (Cu, Rh, Mn, Ti)	66
§6.2.6	烯烃的双羟化和氨基化 (Os)	66
§6.2.7	烯和炔的亲核加成 (Hg, Pd)	66
§6.2.8	共轭加成 (Cu)	66
§6.2.9	还原偶联 (Ti, Zr)	66
§6.2.10	Pauson-Khand 反应 (Co)	66
§6.2.11	Dötz 反应 (Cr)	66
§6.2.12	金属催化的环加成和环三聚反应 (Co, Ni, Rh)	66
§6.3	取代反应	66
§6.3.1	氢解反应	66
§6.3.2	卤代烷的酰化反应	66
§6.3.3	Heck 反应	66
§6.3.4	亲核试剂与 $C(sp^2)$ -X 之间的偶联反应: Kumada, Stille, Suzuki, Negishi, Buchwald-Hartwig, Sonogashira, 和 Ull- mann 反应 (Ni, Pd, Cu)	66
§6.3.5	烯丙基的取代	66
§6.3.6	钨催化的烯亲核取代: Wacker 氧化	66
§6.3.7	Tebbe 反应 (Ti)	66
§6.3.8	钴-炔复合物 (Cobalt-Alkyne Complexes) 中的炔丙基取代	66
§6.4	重排反应	66
§6.4.1	烯的异构化 (Rh)	66
§6.4.2	石蜡油和炔烃的复分解 (Ru, W, Mo, Ti)	66
§6.5	消除反应	66
§6.5.1	醇的氧化 (Cr, Ru)	66
§6.5.2	醛的脱羧反应 (Rh)	66
§6.6	小结	66
§6.7	习题	66
第七章	混合机理问题	67
索 引		69

表格目录

1.1	常见基团缩写	2
1.2	酰基和磺酰基的区别	3
1.3	带偶数电子原子的形式电荷	4
1.4	带奇数电子原子的形式电荷	4
1.5	一些有机酸的近似 pK_a 值	19
1.6	离去基离去能力近似顺序	38

插图目录

1.1	容易混淆的结构	1
1.2	难以混淆的结构	1
1.3	Ts-	2
1.4	TsO-	2
1.5	立体化学键的表示	3
1.6	欧洲和美国画锥形线的不同习惯	3
1.7	重氮甲烷的共振结构	6
1.8	缺电子原子接受新键	7
1.9	邻近 π 键的缺电子原子	7
1.10	邻近 π 键的自由基	7
1.11	芳香化合物中 π 键交替变动	8
1.12	π 电子移向电负性更大的原子	8
1.13	孤电子对或空轨道与 π 轨道正交	8
1.14	电负性大的原子愿意共享但不愿被夺走电子	9
1.15	磷和硫的价电子层超过八电子	11
1.16	分子的平面结构和三维立体结构	11
1.17	s 轨道和 p 轨道	12
1.18	两两正交的轨道和相互垂直叠加的三个 p 轨道	12
1.19	成键轨道和反键轨道	13
1.20	两原子两电子成键、两原子四电子成键	13
1.21	sp^3 杂化和四面体构型	14
1.22	sp^n 杂化轨道的构型和能量	15
1.23	6 个 C 原子的 p 轨道构成苯环的 π 键	16
1.24	由 C、H 构成的芳环	16
1.25	芳杂环	17
1.26	芳香性鎓离子	17
1.27	反芳香性化合物	18
1.28	具有部分芳香性和反芳香性的化合物的共振结构	18
1.29	α,β -不饱和羰基化合物去质子	21
1.30	丙酮、烯醇互变体	22
1.31	自发反应和非自发反应	23
1.32	反应速率与自发	23
1.33	动力学和热力学产物	24
1.34	异丁烯与盐酸反应的过渡态	25
1.35	反应箭头上下试剂、溶剂和催化剂的书写	26

1.36	箭头上下分号或带括号数字的表示	26
1.37	EtO^- 比 AcO^- 的碱性和亲核性都强	33
1.38	常见极性非质子溶剂	34
1.39	Lewis 酸亲电试剂	36
1.40	π 键亲电试剂	36
1.41	σ 键亲电试剂	37
1.42	σ 键亲电试剂自发断开 C-X 键	37
1.43	E 电负性太高, E-X 键不会断开	37
1.44	烯烃的 β -C 被供电子基取代	39
1.45	典型的极性反应机理: 第一步、氢离子亲电	40
1.46	典型的极性机理: 第二步、氯离子亲核	41
1.47	酯交换反应	41
1.48	酯交换碱性机理	42
1.49	酯交换酸性机理	42
1.50	极性机理的 pK_a 规则 ($pK_a - pK_b < 8$ 时, 热力学上不利, 但有足够的速度完成机理; $pK_a - pK_b > 8$ 时, 热力学上不利, 但速度不足以完成机理。)	43
1.51	从宏观上看链式反应	44
1.52	链引发	44
1.53	链转移	44
1.54	链终止	44
1.55	周环反应的主要特点	47

第一章 基础知识

§1.1 有机化合物的结构和稳定性

如果说科学是用来描述宇宙的语言，那么 Lewis 结构 —— 表示有机化合物所用的点、线和字母 —— 就是有机化学的词汇，反应机理就是用这些词汇讲述的故事。就像学习任何一种语言一样，为了相互沟通，有必要了解一下如何正确使用有机化学词汇。有机化学的语言规则有时看似反复无常、或者像是硬性规定，例如，你也许会觉得很难理解为什么 RCO_2Ph 是一个带有端氧原子的结构的缩写，而 RSO_2Ph 却是一个带两个端氧原子结构的缩写，还有为什么用 \longleftrightarrow 而不用 \rightleftharpoons 来表示共振。其实在这些方面有机化学同别的自然语言，比如英语、法语或汉语没什么不同，它们也都有硬性规定。（你想过为什么说我、你、我们和他们行走要用 walk，而说他、她行走要用 walks 吗？）而且，就像你为了懂英语所做的那样，如果你想让你所讲的机理的故事更容易懂（例如，写出机理），你必须学会使用正确的有机化学语法和句法 —— 无论这些规定多么乏味和武断。作为介绍性的内容，这一章让你熟悉“说”有机化学时的一些规则和习惯。也许其中不少内容在先修的有机化学课上已经学过，所以比较熟悉，但还是有必要在这里重申。

§1.1.1 书写结构的惯例：Grossman 规则

画有机结构时，碳原子上的氢常常略去不写（另外，杂原子上的氢也常常略去不写）。不要忘记它们的存在！



别忘了没画出来的氢原子。

如果你忘了氢原子，你会很容易混淆异丁烯和三级丁基离子。就此提出一个规则：

Grossman 规则 永远记得画出邻近反应中心的所有键和氢原子。

在这里花时间画氢原子，在推断机理时将会得到极大回报。



图 1.1 容易混淆的结构

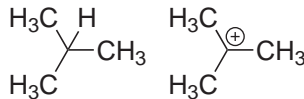


图 1.2 难以混淆的结构

在有机化合物中一价基团常用缩写表示。其中部分缩写见表 1.1。Aryl 可以用来表示苯基、取代苯基，或芳杂环基团，如呋喃基 (furyl)，吡啶基 (pyridyl) 或吡咯

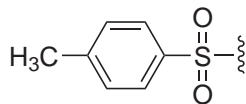
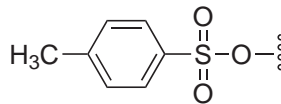
表 1.1 常见基团缩写

Me	methyl	CH ₃ —	Ph	phenyl	C ₆ H ₅ —
Et	ethyl	CH ₃ CH ₂ —	Ar	aryl	(see text)
Pr	propyl	CH ₃ CH ₂ CH ₂ —	Ac	acetyl	CH ₃ C(=O)—
<i>i</i> -Pr	isopropyl	Me ₂ CH—	Bz	benzoyl	PhC(=O)—
Bu, <i>n</i> -Bu	butyl	CH ₃ (CH ₂) ₃ —	Bn	benzyl	PhCH ₂ —
<i>i</i> -Bu	isobutyl	Me ₂ CHCH ₂ —	Ts	tosyl	4-Me(C ₆ H ₄)SO ₂ —
<i>s</i> -Bu	<i>sec</i> -butyl	(Et)(Me)CH—	Ms	mesyl	CH ₃ SO ₂ —
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butyl	Me ₃ C—	Tf	triflyl	CF ₃ SO ₂ —

基 (pyrrolyl)。*Tosyl* 是对甲苯磺酸 (*p*-toluenesulfonyl) 的缩写, *mesyl* 是对甲磺酸基 (methanesulfonyl) 的缩写, *triflyl* 是三氟甲基磺酸基 (trifluoromethanesulfonyl) 的缩写, TsO[−], MsO[−] 和 TfO[−] 分别是常见离去基甲苯磺酸盐 (tosylate)、甲磺酰 (mesylate) 和三氟甲基磺酸盐 (triflate¹) 酸根的缩写。



几组容易混淆的缩写: Ac(含一个氧原子)和 AcO(含两个氧); Ts(两个氧原子)和 TsO(三个氧原子); Bz(苯甲酰基, Benzoyl)和 Bn(苯甲基, benzyl)²。

图 1.3 Ts[−]图 1.4 TsO[−]

有时分子式的写法不同也容易使读者混淆。下面很重要, 是本书所用的写法。



磺 (RSO₂R) 和酯 (RCO₂R) 尤其容易被弄混。

立体化学的表述方法也值得一提。笔划粗或重的键表示取代基的方向离开纸面指向你。楔形虚键表示取代基离开纸面背向你。有时虚线键和楔形虚键的作用一样, 但主要用来表示快要断裂的部分键 (比如过渡态), 而不是立体化学。弯曲线或波浪线表示既在立体中心又是立体化学键, 比如下面例子的其中一个, 取代基有的指向你, 有的背向你。普通键用来表示其立体化学尚不明或与立体化学无关。

¹全拼: trifluoromethanesulfonate

²在文献中经常有人分不清 Bz 和 Bn。

表 1.2 酰基和磺酰基的区别

RCOR (ketone)	RSOR (sulfoxide)
RCO ₂ R (ester)	RSO ₂ R (sulfone)
RCHO (aldehyde)	RSO ₃ R (sulfonate-ester)

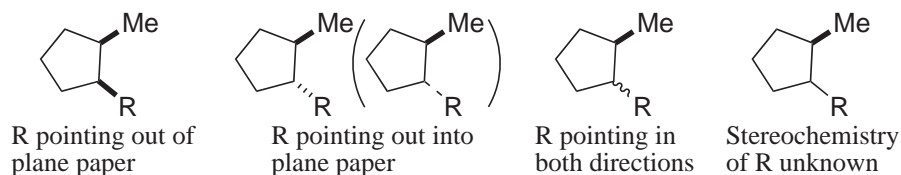


图 1.5 立体化学键的表示

粗线和虚线表示的键可以画成锥形（楔形）或非锥形。一般习惯用锥形线表示绝对立体化学，而非锥形线表示相对立体化学。欧洲和美国的化学工作者对如何表示取代位置习惯不一，美国一般用锥形尖的一端表示，欧洲则习惯用钝的一端表示。请牢记表示立体化学的这些习惯并不是全世界通用的！个别作者会用一些与标准不一致的“方言”。如果遇到，要理解作者要表达的意思。

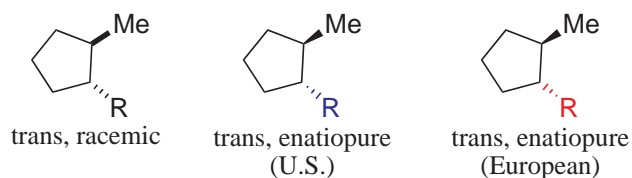


图 1.6 欧洲和美国画锥形线的不同习惯

§1.1.2 Lewis 结构：共振结构

Lewis 结构的概念和惯例在先修课程中已经讲过，这里不再重复。画 Lewis 结构在某些方面常常容易犯错，但不管怎么说，这是计算形式电荷比较合理的方法。

表 1.3 带偶数电子原子的形式电荷

原子	一个键	二个键	三个键	四个键
C		0 ^a	+1 (no 1p) ^b -1 (one 1p)	0
N, P	0 ^c	-1	0	+1
O, S	-1	0	+1	0 或 +2 ^d
卤素	0	+1		
B, Al			0 ^b	-1

^a卡宾 (Carbene)^b有空轨道^c乃春 (Nitrene)^d参见下表 1.4 和关于硫的讨论

表 1.4 带奇数电子原子的形式电荷

原子	无键	一个键	两个键	三个键
C			0	+1
N, P		0		+1
O, S		0	+1	
卤素	0	+1		

法。任何原子的形式电荷都可以按下式计算：

$$(\text{形式电荷}) = (\text{原子的价电子数}) - (\pi \text{ 键} + \sigma \text{ 键数}) - (\text{未共用价电子数})$$

这个计算公式是通用的，不过太教条。实际上形式电荷通常一眼就能看出来。C 一般有四个键、N 有三个、O 有两个、卤素原子有一个，有足够数目的常规键则不带形式电荷。如果你看到一个原子所连键的数目不合常规，马上就能得出它的形式电荷。例如，看到有两个键的一个 N 马上可以给出形式电荷为 -1。常用元素的形式电荷已在表 1.3、表 1.4 中列出。很少发现一个非金属原子带 ±2 或更高的形式电荷，尽管硫原子有时带 ±2 价的电荷。

带四重键的硫原子上形式电荷容易弄错。带两个单键和一个双键的硫原子（比如 DMSO³中的硫原子）有一个孤电子对和形式电荷，但有四个单键而没有孤电子对的硫原子，其形式电荷为 +2。带有全部六个键的硫原子没有形式电荷也没有孤电子对，一个键的磷原子也没有形式电荷和孤电子对。后面将对硫和磷的 Lewis 结构进行详细讨论。

之所以称之为形式电荷是有原因的。形式电荷在描述有机化合物的语言中比

³即 Me₂SO

描述其它化学学科用处更大。(考虑到电负性元素常有正的形式电荷的情况, 比如在 $\overset{+}{\text{NH}}_4$, H_3O^+ , $\text{Me}\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}_2$ 中) 形式电荷在保证反应过程中不发生电子得失非常有用, 但用它们来描述反应性时并不可信。例如, $\overset{+}{\text{NH}}_4$ 和 $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3$ 的中心原子上都有形式电荷, 但在反应性上却截然不同。

要理解化学反应性, 必需把注意力从形式电荷转移到有机化合物中原子的其它性质上, 比如电负性、缺电性和亲电性。

- 电正性 (或电负性) 是一种元素性质, 它很大程度上依赖于那种元素的成键形式。
- 缺电性是指原子价电子层缺少电子以致于不能全充满形成八隅体 (对氢而言两电子算全充满)。
- 亲电性是指原子有能量相对较低的空轨道⁴。



电负性、缺电性、亲电性和形式电荷各自独立, 不能混淆。

CH_3^+ 和 NH_4^+ 中的 C 和 N 都有形式正电荷, 但是 C 缺电子, N 不缺。 $\bullet\text{CH}_3$ 和 BF_3 中的 C 和 B 都缺电子, 但都没有形式电荷。B 显电正性, N 显电负性, 但 BH_4^- 和 NH_4^+ 的中心原子都缺电子, 它们都是稳定离子。 CH_3^+ 、 CH_3I 和 $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ 都是亲电的, 但只有 CH_3^+ 中的 C 缺电子。 $\text{Me}\overset{+}{\text{O}}=\text{CH}_2$ 带形式正电荷, 但亲电的是 C, 而不是 O。

对于每个 σ 键组成的结构, π 键和非成键电子常常有好几种不同的分布方式。这些不同的分布方式叫**共振结构**。共振结构是单个化合物的另一种描述。每个共振结构对化合物的真实结构都有一些贡献, 但任何一个共振结构都不是真实结构。点、线和字母组成描述分子的语言, 有时一个词并不够用, 描述一个分子结构的完整情形会用到许多不同的词。实际上, 共振结构是为方便描述化合物不得已而用的、人为制造的概念。

一个化合物的真实电子构型是不同共振结构的加权平均, 可以画出来 (共振杂化)。其中, 每个共振结构所占的比例与它在描述共振结构时的重要性有关, **优势共振结构**分量最重。两种可能的共振结构之间用单线双箭头连接 \longleftrightarrow 。



单线双箭头 (\longleftrightarrow) 仅用来表示共振结构, 不要和表示化学平衡的双线双箭头 (\rightleftharpoons) 混淆了。

再提一下, 共振结构是单个化合物的不同描述。两个共振结构之间不存在类似化学平衡的相互转化。千万不要那样理解!

⁴亲电性的更多细节将在本章稍后讨论。



图 1.7 重氮甲烷的共振结构

能量较低的化合物其共振结构比能量较高的能更好的描述其电子环境。这也是判断任意 Lewis 结构的哪个共振结构更稳定的依据。

1. 周期表第一行的原子 (B、C、N、O) 没有哪个的价电子层可以超过八个电子。(八隅体规则不太适用于 P, S 这些主族元素, 更不适用于过渡金属元素。)
2. 所有原子被八个电子包围着的共振结构, 其能量问题低于其中一个或更多原子缺电子的共振结构。
3. 电荷极化的共振结构通常比正负电荷中心重合的共振结构能量更高。
4. 如果电荷被极化了, 电负性大的原子应该得到形式负电荷, 电正性大的原子应该得到形式正电荷。

这些规则按重要性顺序排列。例如, 考虑 $\text{Me}\ddot{\text{O}}^{\ominus}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{Me}\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{CH}_2$ 。在描述这个化合物的基态时, 第二个共振结构比第一个更重要, 其所有原子都符合八隅体规则 (规则 2), C 的电正性比 O 高, 所带形式正电荷也高 (规则 4)。另一个例子, $\text{Me}_2\text{C}=\text{O} \longleftrightarrow \text{Me}_2\overset{\oplus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{O}} \longleftrightarrow \text{Me}_2\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\oplus}{\text{O}}$ 。因为使得一个电负性的元素更缺电子, 所以第三个结构重要性最小。第二个结构比第一个结构的重要性小, 因为有电荷极化 (规则 3) 和缺电子的原子 (规则 4)。然而, 第二个结构对丙酮基态电子结构的描述更接近全面。

有机化学工作者所说的共振结构基本上是统一的, 不同的是 π 键和孤电子对的位置。 σ 键环境保持不变。如果两个结构的 σ 键环境不同, 那应该是异构体, 不是共振结构的一种表述。

怎样从给出的 Lewis 结构画出共振结构?

- 看与孤电子对连接的缺电子原子。孤电子对可以作为 π 键与缺电子的原子共享。注意共享电子对以后形式电荷的变化! 也要注意接受新键的原子必须是缺电子的。



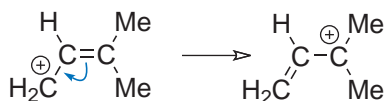
图 1.8 缺电子原子接受新键



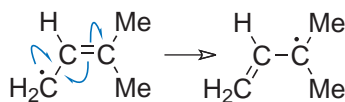
形式正电荷与原子是否能接受新键无关。

弯箭头表示电子怎样从一个共振结构转移到新的共振结构中。箭头完全是形式上的，电子并不会真的从一个地方移动到另一个地方，因为真实的化合物是不同共振结构加权平均的结果，而不是不同共振结构的平衡混合态。弯箭头有助于你在画不同共振结构时不少画或多画电子。

- 看邻近 π 键的缺电子原子。 π 键上的电子可以移动到缺电子的原子上，形成一个新的 π 键，原来 π 键末端的原子则会变得缺电。再提一句，注意形式电荷的变化！

图 1.9 邻近 π 键的缺电子原子

- 看邻近 π 电子的自由基。孤单电子和 π 键上的单电子可以形成新的 π 键。 π 键的其它电子移向末端原子，形成一个新的自由基。形式电荷不变。

图 1.10 邻近 π 键的自由基

鱼钩箭头表示单电子的转移。

- 看邻近 π 键的孤电子对。孤电子对移向 π 键， π 键移向 π 键另一端的原子。带孤电子对的原子有没有负的形式电荷都可以。

画杂原子的结构时,如果缺少孤电子对,原子上所带负的形式电荷可以被看作孤电子对。这时,弯箭头往往始于一个正的形式电荷,而不是孤电子对。

- 在芳香化合物中, π 键常常发生交替变动,形成新的共振结构,键总数、孤电子对或未成对电子、缺电子原子、以及形式电荷都会不发生变化,但已经不是同一个结构了。

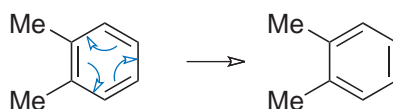
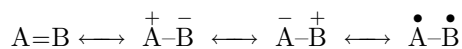


图 1.11 芳香化合物中 π 键交替变动

π 键的两个电子可以被平均或不平均分配到两个原子上,形成这些键:



这个过程往往形成能量更高的结构。当 π 键在两个不同原子中间时, π 键的电子对会移向其中电负性更大的原子。

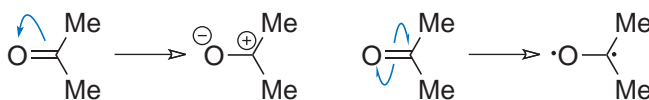


图 1.12 π 电子移向电负性更大的原子

画共振结构时还有两个重要规则需要记住:

- 孤电子对或空轨道不会影响 π 键,因为二者是相互正交的。这种情形下的共振结构常常看着就觉得别扭。

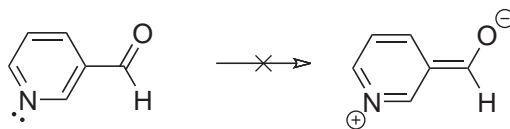
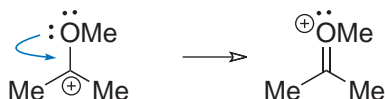


图 1.13 孤电子对或空轨道与 π 轨道正交

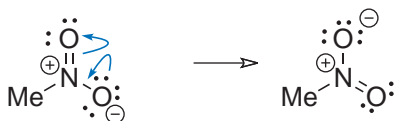
- 两个共振结构必须有相同的电子数(当然原子数更要相同)。两个共振结构中各自的形式电荷总和必须相等。

- 四价的 C 或 N (如, 季铵盐) 没有孤电子对和 π 键, 所以它们不参与共振。
- 电负性大的原子, 如 O、N 必须达到八隅体。有没有形式电荷不是问题。就像银行和钱的关系一样, 电负性原子希望它们的电子被共享, 但不能忍受电子被别人占有。

an electronegative atom is happy to share its electrons, even if it gains a formal positive charge ...



and it can give up a pair of electrons if it get another pair from another source ...



... but it will not give up a pair of electrons entirely, because then it would become electron-deficient.

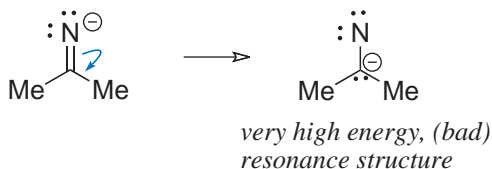
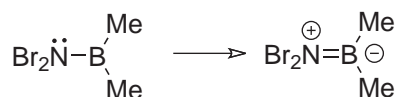


图 1.14 电负性大的原子愿意共享但不愿被夺走电子

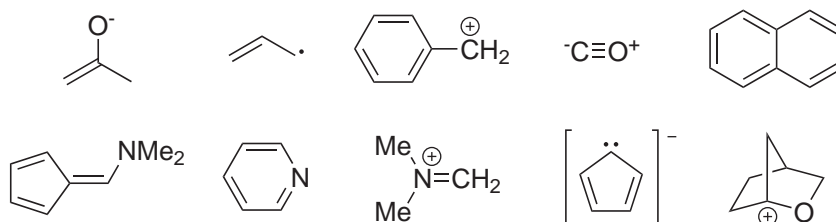
- 如果你给一个已经达到八隅体的原子一、二个电子, 无论它是否带形式电荷, 那么这个原子上的另一个键必须断。例如, 硝酸灵 ($\text{PhCH}=\text{N}^+\text{R}-\text{O}^-$) 中 N 达到八隅体结构。如果 $\text{C}=\text{N}$ π 键从 N 移向 C, O 上的孤电子对就可以过来形成新的 $\text{N}=\text{O}$ 键, 如 $\text{PhCH}=\text{N}^+\text{R}-\text{O}^- \longleftrightarrow \text{Ph}\text{CH}^-\text{N}^+\text{R}=\text{O}$ 。在第二个共振结构中, N 保持其八隅体结果和正的形式电荷。
- **Bredt 规则** 在桥接的双环化合物中, 由于环张力的作用, 不大可能形成桥头原子和相邻原子之间的 π 键, 除非双环中的一个八元环或更大的环 (环张力作用很小)。

具有这种 π 键的共振结构对解释化合物结构没有什么帮助。

问题 1.1 下面两个共振结构中, 哪个用来描述此化合物的基态更好?



问题 1.2 为以下化合物写出尽可能多的共振结构。



次优的共振结构常常能给出理解化合物反应性的关键信息。例如，丙酮的次优共振结构告诉我们，羰基碳有弱的缺电性，容易被富电子试剂进攻。这一点我们以后详细讨论。

一般来说，能量较低的共振结构多的化合物能量低。

看到一个结构就知道其共振结构，这对画有机反应机理非常重要。如果你需要强化这方面的技能，最好去看看 Daneil P. Weeks 的 *Pushing Electrons*, 3rd ed. (Saunders College Publishing, 1998) 前三章。

在有机化学中，化合物的端氧进攻硫或磷再普通不过了。共振结构中硫和磷有扩展其价电子层的能力，（启用能量较低的 $3d$ 轨道）提供八个以上电子。用这些扩展了的价电子层描述很容易产生混淆，例如，DMSO 的结构看上去和丙酮类似，但 DMSO 中的 S 有一个孤电子对，而丙酮中的 C 是缺电子的。极性共振结构能更好的描述这些化合物的基态，但化学工作者很难改变老习惯。无论在什么情况下，当你看到 $\text{S}=\text{O}$ 或 $\text{P}=\text{O}$ 的 π 键时，你应该知道共价电子层有可能被扩展到八电子以上了，这样你看到的已经不是通常意义上的 π 键了。

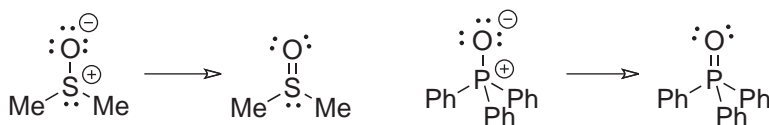


图 1.15 磷和硫的价电子层超过八电子

§1.1.3 分子构型：杂化

分子是三维立体的。在写反应机理时，必须考虑到有机化合物的三维立体结构。常会出现这样的情况：从平面图看似合理的东西，如果考虑到反应的立体空间性质，则会清楚的发现全然不合理，反之亦然。

This tricyclic compound looks horribly strained ... *... until you look at its three-dimensional structure!*

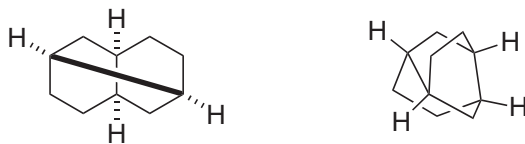


图 1.16 分子的平面结构和三维立体结构

有机化学工作者用原子的杂化轨道理论给分子构型赋予理性、来理解分子构型。杂化轨道理论是 Lewis 理论和分子轨道理论的牵强组合，事实上这个理论的基础并不牢靠。然而，杂化轨道理论在结构和反应性上应用很广泛，有机化学工作者们用它分析结构和反应性更为理性，因为它在使用和理解上都比较简单，而且能解决问题。

在讨论杂化轨道理论之前，我们先回顾一下分子轨道 (MO) 理论的基本概念。下面的讨论点到为止，并不展开。

不像早期核理论所说的，电子像行星绕恒星那样绕原子核运动。为容易理解，打个比方，电子绕核运动像夏天的傍晚一群昆虫嗡嗡围着脑袋一样。再进一步，我们无法给出一只昆虫的具体位置；我们只能大致描述能找到昆虫的区域，比如，在离嘴和鼻孔之间不远的空中。同样，我们也得不到电子的确切位置；只能借助数学工具用轨道方程来描述能量一定的电子在特定区域出现的概率。实际上，几率是对空间位置所在轨道的值求根得到的。

有机化学工作者最关心的是像 C, N, O 这样有四个原子轨道(AO)的原子，一个 *s* 轨道、三个 *p* 轨道，每个轨道包括一或两个电子。*s* 价层轨道比 *p* 价层轨道能量低。*s* 轨道呈球形，几个 *p* 轨道都呈哑铃形且两两正交（并不交迭），如图 1.17 所示。一个 *p* 轨道有两个瓣；在数学方程中这两个瓣被分别表示为一正一

负（这里的正负号不能和电荷的正负混淆）。

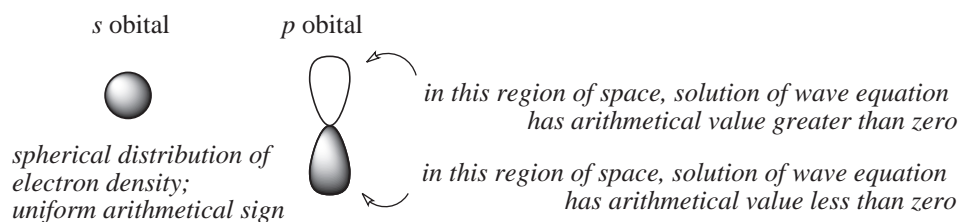


图 1.17 s 轨道和 p 轨道

每个 p 轨道描述了一种电子分别沿 x, y, z 轴的分布，所以三个 p 轨道相互正交，但是当三个 p 轨道两两正交并叠加在一起时，电子的分布又可以用球形表示。

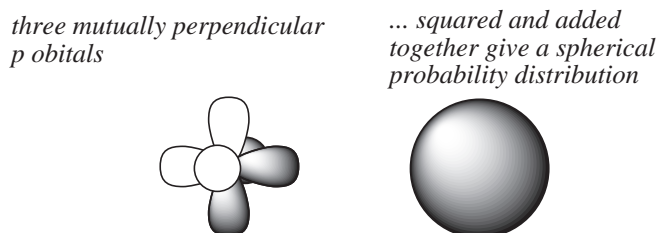


图 1.18 两两正交的轨道和相互垂直叠加的三个 p 轨道

重原子可能还有 d 和 f 价层轨道，这里暂不涉及。

当两个原子空间距离很近时，每个原子上电子的能量和几率分布随其它核的存在而改变。描述电子几率分布和能量的原子轨道 (AO) 是简单的数学方程，所以，两个空间相近原子轨道的相互作用在数学上表示为原子轨道方程的加减，然后得到两个新方程，叫分子轨道(MO)。同相叠加得到的原子轨道组合——**成键分子轨道**，其能量低于任何一个最初的原子轨道。反相叠加得到的原子轨道组合——**反键分子轨道**，其能量高于任何一个最初的原子轨道。实际上，反键轨道的不稳定性远大于成键轨道的稳定性。

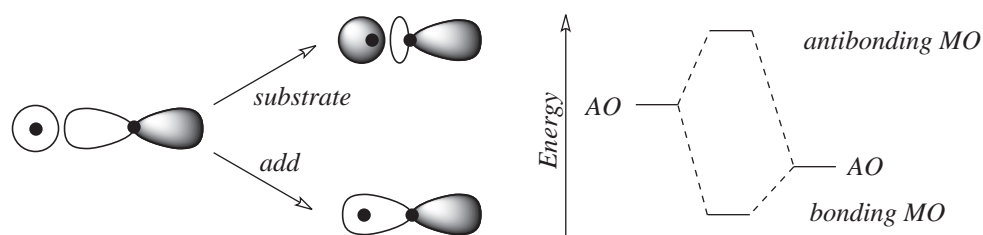


图 1.19 成键轨道和反键轨道

为什么两个原子轨道同时起正面和负面作用？物理角度的解释是，两个原子轨道描述的是四个电子在空间的分布。两个原子轨道相互作用，此时的方程必需依然描述四个电子的空间分布。因此，两个原子轨道通过相互作用得到两个分子轨道，三个原子轨道相互作用得到三个分子轨道。

当两个原子轨道相互作用时，如果每个原子轨道都有一个电子，这两个电子都能进入成键的分子轨道。由于组合之后的总能量低于之前，这就形成了一个新的化学键。相反，如果每个原子轨道被全充满，那么两个电子进入成键轨道，另两个电子进入反键轨道；总能量增加了，原子互相排斥，不会形成新键。

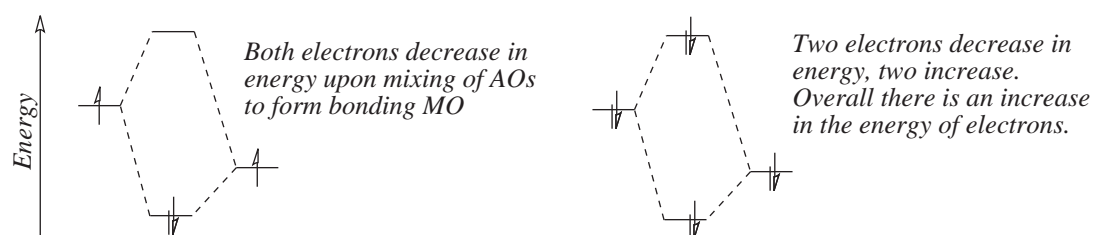


图 1.20 两原子两电子成键、两原子四电子成键

主族元素的价电子在四个价电子轨道上。例如，一个 C 原子有四个价电子。每个电子都能进入任何一个价层轨道。四个半充满的原子轨道可以和四个其它原子的原子轨道相互作用形成四个键。O 和 C 不同，O 有六个价层电子，但只有两个半充满的轨道，所以它只有两个键。

考虑 CH_4 ，虽然下面的示意图不太完整，如果 C 用一个 s 和三个 p 原子轨道与 H 形成四个键，有人会觉得其中的一个 C-H 键应该和其它三个不同。事实上并不是这样，大量检测数据证明 CH_4 四个键没有任何区别。为什么会这样？因为 CH_4 的四个键是均等的，C 的四个原子轨道是简单的数学函数，有机化学工作者假定那四个原子轨道是平均的，它们杂化以后形成四个新的均等的原子

轨道,叫做 sp^3 杂化轨道(因为每个杂化轨道由一个 s 轨道和三个 p 轨道组成)。原来的四个原子轨道合在一起描述电子的球形分布,当这个球形被分成四个均等的 sp^3 轨道,形成一个正四面体。

sp^3 hybrid orbital
large lobe is used in bonding



Tetrahedron array of sp^3 orbitals
(back lobes omitted for clarity)

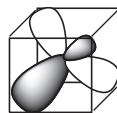


图 1.21 sp^3 杂化和四面体构型

原子轨道可以通过另两种方式杂化。一个 s 轨道和两个 p 轨道被平均给三个新的杂化轨道,余一个不变的 p 轨道,这个过程被称为 sp^2 杂化。还有一种,一个 s 和一个 p 原子轨道被平均给两个新的杂化轨道,余两个不变的 p 轨道,这个过程被称为 sp 杂化。

小结一下,三种杂化方式有以下特征:

- sp^3 杂化: s 轨道和 p 轨道平均化产生四个能量相等的 sp^3 轨道。四个轨道分别指向四面体的四个角,互成 109° 。每个 sp^3 轨道的能量是从 s 原子轨道到 p 原子轨道能量的 $\frac{3}{4}$ 。
- sp^2 杂化: s 轨道和两个 p 轨道平均化产生三个能量相等的 sp^2 轨道,余一个 p 轨道不变。三个杂化轨道共面、指向等边三角形的三个顶点,互成 120° ,未杂化的 p 轨道与杂化轨道平面正交。每个 sp^2 轨道的能量是从 s 原子轨道到 p 原子轨道能量的 $\frac{2}{3}$ 。
- sp 杂化: s 轨道和一个 p 轨道平均化产生两个能量相等的 sp 轨道,余两个 p 轨道不变。两个 sp 轨道互成 180° 。两个未杂化的 p 轨道与 sp 杂化轨道所在直线两两相互正交。每个 sp 轨道的能量介于 s 原子轨道和 p 原子轨道的能量之间。

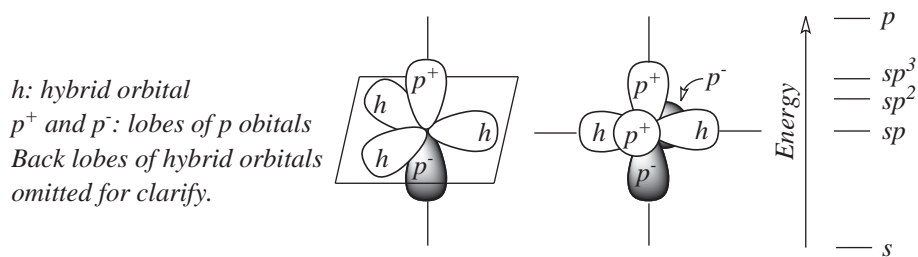
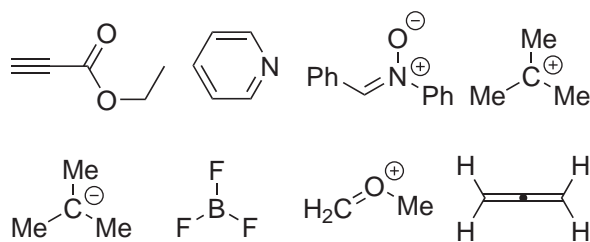
图 1.22 sp^n 杂化轨道的构型和能量

图 1.22 画得比较简单。 sp^3 、 sp^2 和 sp 杂化轨道的实际形状并不像上面画的那样。更好的图见 Lowry 和 Richardson 的 *Mechanism and Theory in Organic Chemistry*, 3rd ed. (Addison Wesley, 1987)。

如何确定原子的杂化轨道? 杂化轨道用来形成 σ 键, 来容纳不参加共振结构的孤电子对; p 轨道用来形成 π 键, 来容纳参加共振结构的孤电子对, 它们常常被用作空轨道。要确定一个原子的杂化轨道, 算一下未用在共振结构中的孤电子对总和, 以及 σ 键的数目 (比如, 连在原子上的)。总和是 4, 则采用 sp^3 杂化。总和是 3, 则采用 sp^2 杂化。总和是 2, 则采用 sp 杂化。

问题 1.3 确定下列结构中 C, N, O 原子的杂化轨道 (最后一个结构⁵中的黑点表示一个 C 原子):



当考虑一个原子的杂化时, 认识到 p 轨道也可以参与杂化轨道很重要。认识到杂化会影响原子的反应性, 这也很重要! 这一点以后会多次提到。

§1.1.4 芳香性

化合物是否稳定与其是否有环状连续交迭的 p 轨道有关。这样的化合物应该有一个单双键交替的环, 或者环由 π 键和孤电子对、空轨道组成。如果环状轨

⁵联烯 (Allene)

道构型中有奇数个电子对，那么化合物很稳定（与带两个氢的非环状系统相比），则称化合物具有**芳香性**(aromatic)。如果含偶数个电子对，则化合物特别不稳定，则称化合物具有**反芳香性** (antiaromatic)。如果不是连续交迭的 p 轨道组成的环状轨道构型，芳香性理论不适用，则称化合物具有**非芳香性** (nonaromatic)。

最简单的例子是苯。苯的每个 C 原子都是 sp^2 杂化的，所以每个 C 原子都有指向与苯环平面正交方向的 p 轨道，如图 1.23 所示。六个 p 轨道构成环状结构。每个 C 原子向其 p 轨道贡献一个电子，所以整个系统共有三对电子。因为三是奇数，所以苯具有芳香性。实际上，苯的能量比结构相似的 1,3,5-环己三烯小 35 kcal/mol。

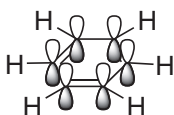


图 1.23 6 个 C 原子的 p 轨道构成苯环的 π 键

除了苯以外，还有许多芳香性的碳氢化合物。不少是由苯环并在一起组成的。它们在一个环状结构中都有奇数对电子。

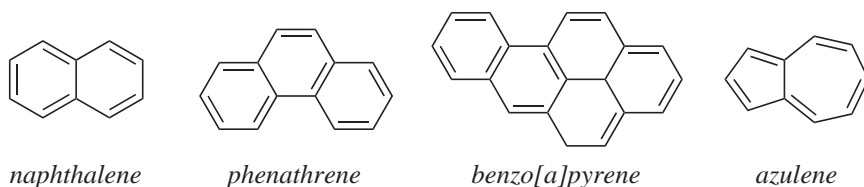


图 1.24 由 C、H 构成的芳环

呋喃、噻吩、吡咯和吡啶都是杂环芳香化合物（芳杂环）的例子。其中有些（呋喃、噻吩、吡咯）的杂原子给芳环系统贡献一个孤电子对，然而别的化合物（如吡啶）中的杂原子不贡献孤电子对。你可以通过考察孤电子对授体对杂原子杂化的影响来判断一个杂原子对芳香系统贡献了多少个孤电子对。举个例子，如果吡啶中的 N 用它的孤电子对参与共振，那么它应当采用 sp 杂化（ $N=C$ π 键需要一个 p 轨道，用于共振结构的孤电子对），但 sp 杂化需要 180° 的键角，在这个化合物中是不可能的。因此 N 原子必需 sp^2 杂化，N 的孤电子对必需在与环状 p 轨道正交的杂化轨道中。对于吡咯则相反，如果 N 原子用它的孤电子对参与共振，N 原子必需 sp^2 杂化，这是合理的。因此吡咯中的 p 轨道被 6 个电子占有（两个 $C=C$ 的 π 键中各出一对，另两个来自 N 的孤电子对），吡咯是芳香性的。

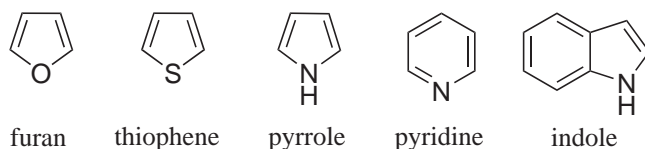


图 1.25 芳杂环

问题 1.4 呋喃的 O 原子怎样杂化? 孤电子对存在于哪种轨道中? 共振结构中有多少孤电子对?

某些带电荷的化合物也有芳香性。卓鎗离子(tropylium) 和环丙烯阳离子中缺电子的 C 呈 sp^2 杂化并有一个空的 p 轨道。卓鎗离子中有一个由包含三对电子的七个 p 轨道组成的环状结构。环丙烯阳离子中有一个由包含一对电子的三个 p 轨道组成的环状结构。因此, 这两个离子都具有芳香性(注意: 环丙烯本身是非芳香化合物, 因为它不含由 p 轨道组成的环状结构!)。相似的, 环丙二烯阴离子中的带孤电子对的 C 原子呈 sp^2 杂化, 其孤电子对可用于共振结构; 结构是, 环丙二烯阴离子有一个由包含三对电子的一个 p 轨道组成的环状结构, 所以它也具有芳香性。

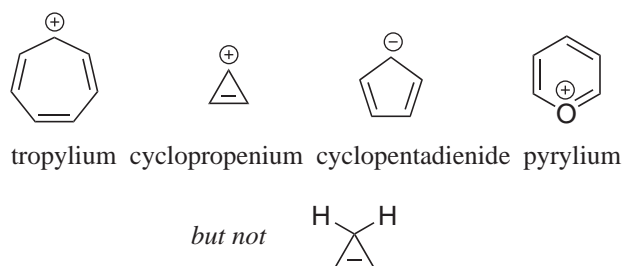


图 1.26 芳香性鎗离子

和它们的非环类似物相比, 反芳香性化合物特别不稳定。环丁二烯仅在惰性环境和非常低的温度下才可以分离。在二氢邻二氮杂苯中, 两个 N 上的孤电子对与两个 $C=C$ π 键组成一个能量很高的八电子体系。环戊二烯离子能量也很高, 因为其中有包含两对电子的五个 p 轨道组成的环状结构(包含缺电 C 上的 p 空轨道)。环辛四烯(cyclooctatetraene), 一眼就能看出它是反芳香性的, 把它弯成浴盆状使 p 轨道不连续交迭可以避免其反芳香性。

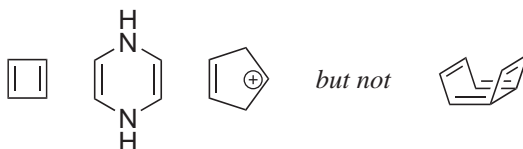
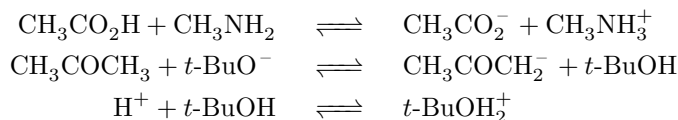


图 1.27 反芳香性化合物

有些化合物由于较小的芳香或反芳香共振结构存在而具有部分芳香性或反芳香性。环庚三烯酚酮(Tropolone or cycloheptadienone)比想像中的高度不饱和酮更稳定,因为其 C^+-O^- 共振结构具有芳香性。从另一个角度考虑,环庚三烯酚酮极度不稳定,因为其 C^+-O 共振结构具有反芳香性。

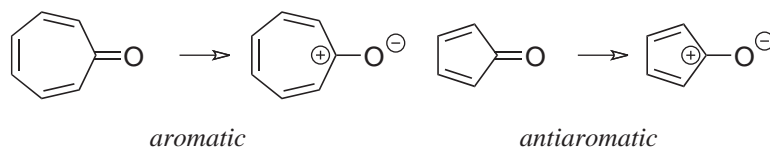


图 1.28 具有部分芳香性和反芳香性的化合物的共振结构

这里给一个估计芳香性判断稳定性的思路,考虑 1,3-戊二烯和 1,3-环戊二烯。这两个化合物都是非芳香性的。1,3-戊二烯去质子得到一个非芳香化合物,但 1,3-环戊二烯去质子得到一个芳香化合物。环戊二烯的酸性 ($\text{p}K_a = 15$) 比 1,3-戊二烯高二十个数量级,和水的酸性相当。在没有芳环的位置构建一个芳环,这为许多有机反应提供了重要动力。

芳香化合物的电子数越小,对由芳香性所致的稳定性贡献越大。萘(Naphthalene)是一个 10 电子芳香系,它比 6 电子的芳香系稳定性差。而且,所有 C 芳香系比 N、O、S 等杂芳香系稳定得多。

§1.2 Brønsted 酸碱

酸碱反应包括从 Brønsted 酸向 Brønsted 碱的质子传递。

下面是几个酸碱反应的例子:

有几点需要指出:

表 1.5 一些有机酸的近似 pK_a 值

CCl_3COOH	0	EtOH	*17
MeCOOH	*4.7	MeCONH_2	17
$\text{pyrH}^+{}^a$	*5	$t\text{-BuOH}$	19
PhNH_3^+	5	CH_3COCH_3	*20
HCN	9	$\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$	23
$\text{NCCH}_2\text{COOEt}$	9	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	*25
Et_3NH^+	*10	CH_3COOEt	*25
PhOH	10	CH_3CN	26
CH_3NO_2	10	CH_3SOCH_3	31
EtSH	11	NH_3	*35
$\text{MeCOCH}_2\text{COOEt}$	11	$\text{C}_6\text{H}_6, \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	*37
$\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$	*14	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	37
H_2O	*15	alkanes	*40-44
cyclopentadiene	*15		

^apyr = pyridine

1. 碱应该是带负电荷或呈电中性，酸应该是电中性或带正电荷。
2. 酸碱反应是平衡反应。这种平衡也许会靠近一边，但依然是平衡的。
3. 反应方程式的两边各有一个酸和一个碱。
4. 这个平衡不能与共振结构混为一谈。
5. 质子转移反应常常速度很快，尤其是在杂原子间转移时。



质子 H^+ 不能与氢原子（或自由基） $\text{H}\cdot$ 或氢负离子 H^- 混淆。

§1.2.1 pK_a 值

酸性强弱用 pK_a 值定量。氢卤酸 HX 的 pK_a 用下式定义：

$$pK_a = -\log \frac{[\text{H}^+][\text{X}^-]}{[\text{HX}]}$$

pK_a 越大，化合物酸性越弱。你应该逐渐认识到，不同类型化合物的 pK_a 值是有差别的，结构的变化对 pK_a 值也会产生影响。记住表 1.5 中打星号的值，这对建立酸碱相对性的认识非常重要。

有时你会看到某种化合物的其它 pK_a 值，尤其是烷烃。由于存在溶剂效应，化合物的 pK_a 值会发生戏剧性的变化。 pK_a 值还受温度和

测量方法的影响。推断有机反应机理时, 酸性物质之间会有些许不同, 表 1.5 给出的值基本可以满足写机理时的要求。对酸性的更多详细讨论请参考物理有机的教科书。

下面是从表 1.5 中的数据得出的一些规律:

- 如果其它条件不变, 沿周期表向右 (比较: $\text{CH}_4\text{NH}_3\text{H}_2\text{O}$), 酸性逐渐增强, 电负性也随之增大。
- 如果其它条件不变, 沿周期表向下, (比较: EtOH 和 EtSH), 酸性逐渐增强, 分子尺寸也随之增大。这个趋势和电负性的趋势正好相反, 这是因为 H 原子的 s 轨道较小, 与相连原子的共价轨道的交迭增幅很小。



只有酸的质子直接进攻杂原子时电子云交迭才起作用, 否则以诱导效应为主。

- 如果其它条件不变, 对给定原子, 带正形式电荷的比电中性的酸性强 (比较: NH_4^+ 和 NH_3)。然而, 并非所有带正电荷的都比电中性的原子酸性强 (比较: R_3NH^+ 和 CH_3COOH)。反之, 带负形式电荷的原子碱性更强。
- 当诱导效应下推电子基团与 A 结合后, HA 的酸性增强; 当诱导效应下吸电子的基团与 A 结合后, HA 的酸性减弱 (比较: CCl_3COOH 和 CH_3COOH 、 H_2O 和 EtOH)。
- 对于不带电的酸, 其酸性随空间体积增大而减弱 (比较: EtOH 和 $t\text{-BuOH}$)。随着共轭碱空间位阻增大, 溶剂化效应对抑制碱的极化作用和氢键作用的能力逐渐减弱。结果是共轭碱的能量越来越高, 而酸的能量越来越低。

诱导效应通常被当作为什么 $t\text{-BuOH}$ 的酸性弱于 EtOH 的原因。实际上, 在气相中, 溶剂效应不起作用。 $t\text{-BuOH}$ 比 EtOH 的酸性更强。溶剂效应对判断液相中化合物的酸性很重要, 对多数化合物起作用, 但却常常被忽略, 因为溶剂效应难以定量。



受位阻的影响, 质子从酸向碱转移的速率不知不觉中变慢了。而立体空间增大导致酸性变弱则是一个基态的、热力学效应。

- 当共轭碱的孤电子对因为共振稳定化以后, HA 酸性变得更强 (比较: PhOH 和 EtOH , PhNH_3^+ 和 Et_3NH^+ , $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 烷烃)。当孤电子对发生离域移向羰基时, HA 的酸性变得特别强, 如果能离域到两个羰基, HA 的

酸性则更强（比较：烷烃、 CH_3COCH_3 和 $\text{CH}_2(\text{COOEt})_2$ ）。最常见的阴离子稳定化基团是 $\text{C}=\text{O}$ ，硝基（如 $-\text{NO}_2$ ）和磺基（如 $-\text{SO}_2\text{R}$ ）也是很好的阴离子稳定化基团（比较： CH_3NO_2 、 CH_3COCH_3 和 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$ ）。硝基比羰基更有利于稳定阴离子是因为有更大的诱导效应。

- 对于给定的原子 A，A-H 键 s 的成份越多，其酸性越强。就是说， $\text{A}(\text{sp})-\text{H}$ 的酸性强于 $\text{A}(\text{sp}^2)-\text{H}$ ，更强于 $\text{A}(\text{sp}^3)-\text{H}$ （比较： pyrH^+ 和 R_3NH^+ ； $\text{HC}\equiv\text{CH}$ 、苯和烷烃）。sp 杂化的原子共轭碱的孤电子对比 sp^3 杂化的原子共轭碱的电子对能量低。
- 对非芳香性的 HA 来说，如果它的共轭碱有芳香性，那么它的酸性更强（比较：环戊二烯和丙烯）。反过来，如果一个化合物质子化以后芳香性很小，那么它的碱性一定很弱（比如：吡咯）。

你可以用这些规律和酸性常数表 1.5 去估计你从未见过的化合物的 pK_a 值。 pK_a 值很重要，因为有机反应的第一步常常是质子转移，有了 pK_a 值你就能判断出哪个化合物的质子最有可能发生转移。

羰基化合物也许是最重要的有机酸，所以值得指出影响其酸性强弱的因素。羰基化合物的酸性主要从它的共振结构 $\text{R}_2\text{C}^+-\text{O}^-$ 中得到。基团 R 通过接受孤电子对、超共轭效应或诱导效应稳定化其共振结构的能力越强，其羰基化合物的能量越低。其 C^+-O^- 共振结构虽然不如其烯醇结构重要，但大部分却和其烯醇结构能量相当。因为化合物的酸性是通过质子化式和去质子化式的不同能量来判断的。目前看来，羰基化合物的酸性与其能量密切相关：羰基化合物的能量越低，其酸性越弱（这个规律也有特例）。化合物的酸性递增顺序如下：



α, β -不饱和羰基化合物的 α -C 上酸性不是特别强。

$\text{C}=\text{O}$ 的 π 键更喜欢与 $\text{C}=\text{O}$ 的 π 键共轭且共面，所以 $\text{C}-\text{H}$ 的 σ 键与 $\text{C}=\text{O}$ 的 π 键不交迭。 α -C 上发生去质子之前会有一个不利的构象转换。 α, β -不饱和羰基化合物的酸性较低，与其饱和化合物的酸性规律相反，一般认为，当其它条件不变时， $\text{C}(\text{sp}^2)$ 比 $\text{C}(\text{sp}^3)$ 酸性强。

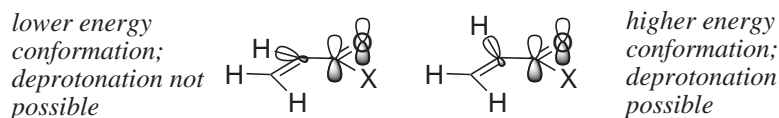


图 1.29 α, β -不饱和羰基化合物去质子

讨论碱性常常比讨论酸性容易一些。在本书中, 碱的 pK_b 被定义为其共轭酸的 pK_a ⁶。例如, 按本书的定义, NH_3 的 pK_b 是 10 (因为 NH_4^+ 的 pK_a 是 10), pK_a 是 35。碱的浓度与其共轭酸的强弱直接相关。使酸性增强的因素会让碱性减弱, 使酸性减弱的因素会让碱性增强。例如, EtS^- 比 EtO^- 的碱性弱, 而 EtSH 比 EtOH 的酸性强。

§1.2.2 互变现象

丙酮 ($\text{Me}_2\text{C}=\text{O}$) 去质子, 得到一个化合物, 其中有带孤电子对和负形式电荷的 C。可以画出 O 上带孤电子对和负形式电荷的共振结构。其真实结构是阴离子, 当然是这些共振结构的加权平均。如果阴离子进攻 H^+ , H 和 O 或 C 都可以成键。和 C 成键得到丙酮, 和 O 成键得到烯醇 (enol)。烯醇和丙酮不同的只是 H 加的位置以及相关的 π 系统。丙酮和烯醇被称为互变体 (tautomers)。

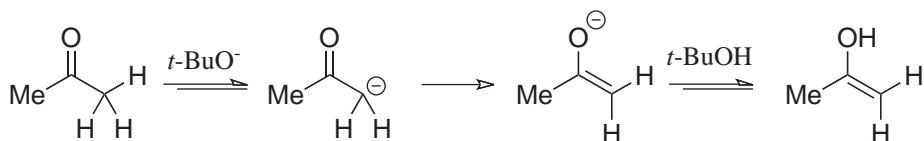


图 1.30 丙酮、烯醇互变体

互变体互为异构体。互变体 σ 键的分布各不相同, 和共振结构有很大不同。最重要的一类互变体是羰基 - 烯醇互变体, 如图 1.30 所示。互变现象是在酸碱环境下迅速转换的一种化学平衡, 不要和共振结构混淆, 共振结构根本不是化学平衡。

§1.3 动力学和热力学

能量和速率是反应机理中很重要的方面。一个反应可以用自发或非自发、快或慢、可逆或不可逆来描述。这些术语是什么意思?

一个自发反应是指自由能 (ΔG°) 低于 0 的反应 (产物的自由能低于反应物的自由能)。当 $\Delta G^\circ > 0$ 时, 反应是非自发的。反应的自由能与反应的焓 (ΔH°) 和熵 (ΔS°) 可由式

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

联系起来。在实际应用中, 常常不用自由能, 而用焓来判断反应是自发还是非自发。因为 ΔH° 容易测量, 而且在常见温度 ($< 100^\circ\text{C}$) 下, 大多数反应的 $T\Delta S^\circ$

⁶这与标准定义

$$pK_b = 14 - pK_a \text{ (共轭酸)}$$

不符。这里 14 来自 H_2O 的解离常数。如果用这个标准定义, 同一个性质就会有两个不同数值, 很不方便。注意不要不加思索在其它书中也使用本书的定义, 不然可能造成混乱。

与 ΔH° 相比数值小得多, 不会影响判断。 $\Delta H^\circ < 0$ 的反应是放热的; $\Delta H^\circ > 0$ 的反应是吸热的。

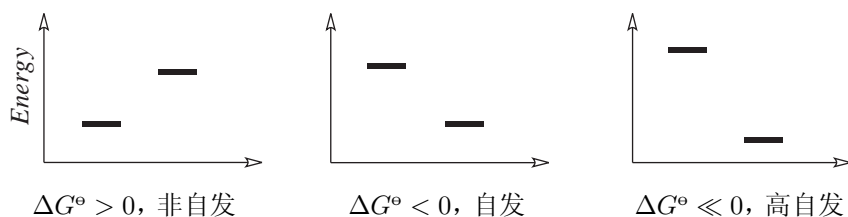


图 1.31 自发反应和非自发反应

当然, 反应物需要经过一个能垒才能变成产物, 如果没有能垒, 产物不可能存在! 反应物到达能垒顶端所需的能量叫活化能 (ΔE_a)⁷。在能垒顶端时, 既可以回到反应物又可以转化为产物, 这叫过渡态 (TS)。反应的速率取决于活化能的大小, 而不是反应物和产物之间的能量差。活化能低的反应速率快, 活化能高的反应速率慢。



反应速率 (取决于 E_a) 和整个反应的能量 (取决于 ΔG°) 互不相关。

速率快的非自发反应和速率慢的自发反应都是可能的。前者如水与丙酮的加成, 后者如汽油与 O_2 在室温下反应生成 CO_2 和水。产物的能量不会对活化能产生实质上的影响。

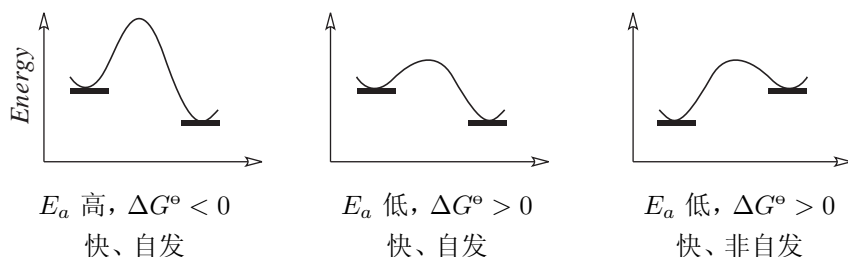


图 1.32 反应速率与自发

当一个反应的正向速率和反向速率相等时称为可逆反应。原则上所有的反应都是可逆反应, 但实际上, 有些反应的平衡点过于靠近产物, 以致于在平衡时检测不到反应物。基于此, 约定平衡常数 (K) 低于 10^3 或更低时, 认为反应不可逆。如果不断除去平衡反应混合物中反应物或产物一方的气态物质、不溶物或低沸点物质, 可以使反应不可逆的进行下去 (**Le Châtelier 原理**)。当反应物和产物或两种不同产物平衡时, 其比率可从其自由能的差异判断出来; 如果其平衡尚未建立, 那么它们的比率就不一定与自由能的差异有关。

⁷原著用 ΔG^\ddagger 表示活化能, 中文教科书常用 E_a 表示。



如果从一个反应得到两种产物，转化快的（动力学产物）不一定是能量低的（热力学产物）。

例如，马来酐和呋喃反应得到一个三环化合物。如果监测反应进程会发现：开始得到空间拥挤、能量较高的顺式产物；随着反应继续进行，顺式产物转变为空间不太拥挤、能量较低的反式产物。动力学产物随时间逐渐消失的原因是它和反应物、热力学产物三者之间的平衡，一旦平衡建立起来，能量较低的热力学产物就占优势。然而，动力学产物和热力学产物不平衡的情况也不少，这些情况下就无法观察。在其它情况下，热力学产物常常也是能较快产生的。有机化学的一个有趣之处在于设计能得到单一的动力学或热力学产物的条件。

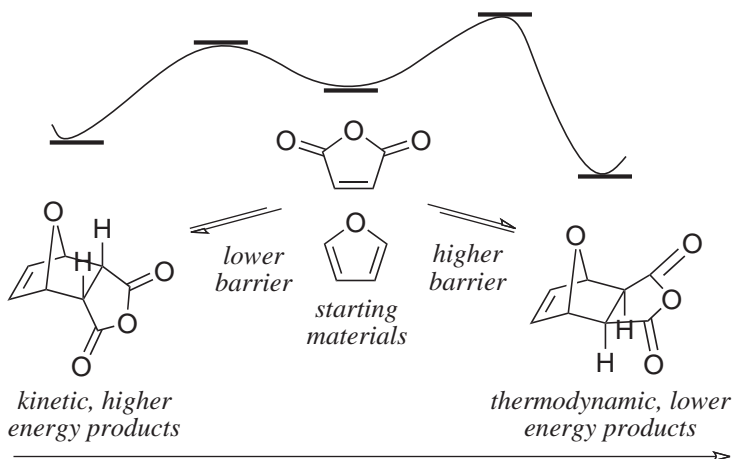


图 1.33 动力学和热力学产物

开始时，得到等量的动力学和热力学产物。然而，当系统的能量不够高时，动力学产物与反应物、热力学产物建立平衡，最终完全转化为热力学产物。

很多反应要经过不稳定、存在时间较短且能量较高的中间体（比如，卡宾）。中间体在反应能量坐标图上表现为一个波谷。和过渡态不同，过渡态是反应能量坐标图上的一个峰。过渡态存在时间比分子振动周期还要短，所以不能分离得到；然而中间体存在时间的超过分子振动周期的 5 倍，较短的达到毫秒级，较长的以分钟计。有些反应没有中间体，有些却有不止一个。

要得到过渡态的信息比较困难，因为它们存在的时间太短（大约只有 $10^{-14}s$ ）但是过渡态提供的信息对了解相对比率极为重要。**Hammond** 假设规定，过渡态在结构上可以取两种基态化合物（反应物、中间体或产物）中过渡态之前或之后能量较高的一种。所以化合物能量越高，结构与过渡态越接近。例如，考虑

异丁烯和盐酸的反应。这个反应会经过一个能量较高的中间体——碳正离子。形成碳正离子的一步决定反应速度。Hammond 假设认为形成碳正离子的过渡态与碳正离子的能量直接相关，因此反应速率与碳正离子的稳定性有关。

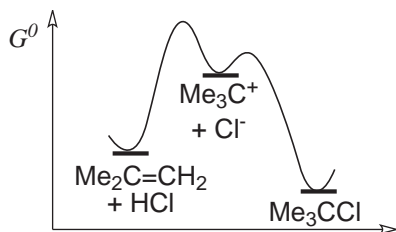


图 1.34 异丁烯与盐酸反应的过渡态



Hammond 假设把过渡态的结构、能量与过渡态前后两个基态结构中能量较高的联系起来了。

基于这个原因，放热反应的过渡态不易与其产物相比，因为在放热反应中，产物的能量低于反应物的能量。

在有机化学中，稳定是个模棱两可的说法。当我们说一个化合物“稳定”时，有时是说它的能量 (ΔG°) 低。比如，它是热力学稳定的。有时所说的“稳定”是指转变为其它化合物的能垒 (ΔG°) 较高。比如，它是动力学稳定的。举个例子，苯和四(叔丁基)戊烷非常稳定。前者在动力学和热力学上都稳定，然而后者是动力学稳定、热力学不稳定。一些特定种类的化合物，像半缩醛是动力学不稳定而热力学稳定的。通常，“稳定”多指“动力学稳定”，但你自己应该知道那是什么意思。如果觉得不对劲，应该能反应上来。

§1.4 机理书写起步

书写有机反应的三个习惯性特点有时会让学无所适从。第一、写在反应箭头上下的是计量的试剂，有时是催化剂，而有时只是溶剂。第二、有机反应常常是不平衡的。有些问题无关紧要，像盐、水或气态产物在箭头右边常常略去不写（在左边常不省略）。是否平衡将有助于判断整个反应、缩小写反应机理的选择范围。第三、写在箭头右边的产物常常是在溶剂操作之后得到的。溶剂操作把产物由离子变为中性。对这些惯例需要有一定了解。

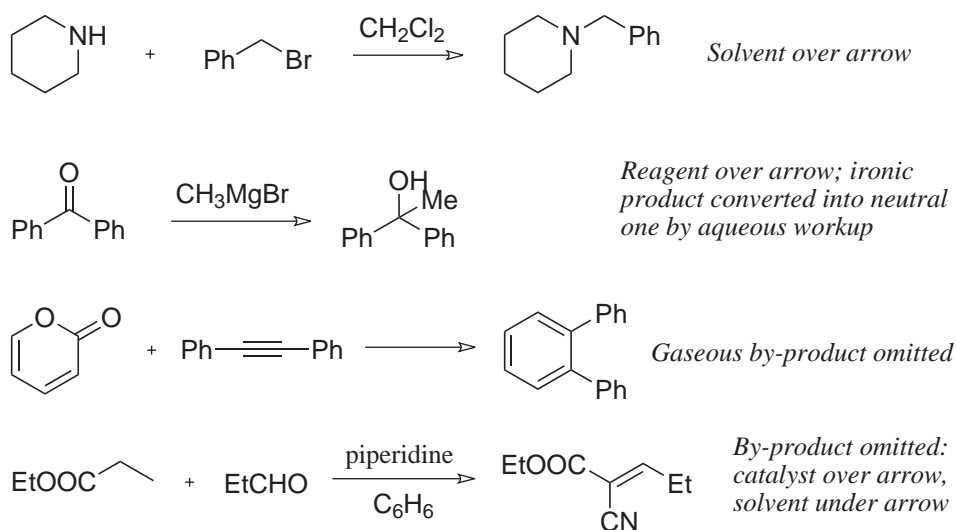


图 1.35 反应箭头上下试剂、溶剂和催化剂的书写

当试剂用分号分隔开时，意思是按顺序依次加入。有时试剂用带括号的数字排列，表示依次加入或每步反应的混和物都被处理过，每步产品都要单独分离出来再投下一步反应。

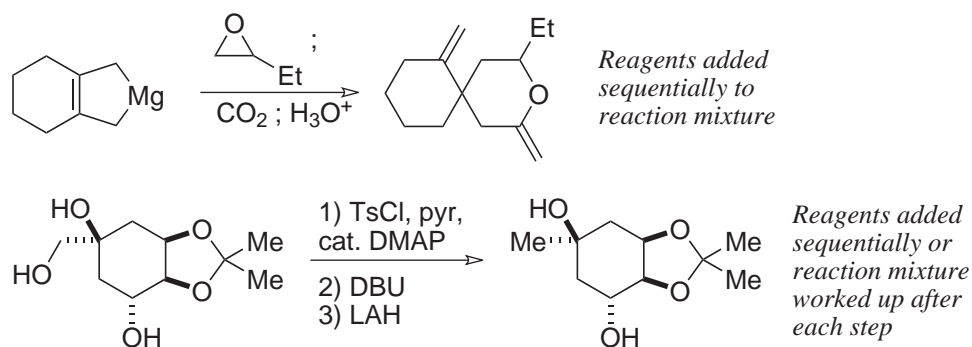
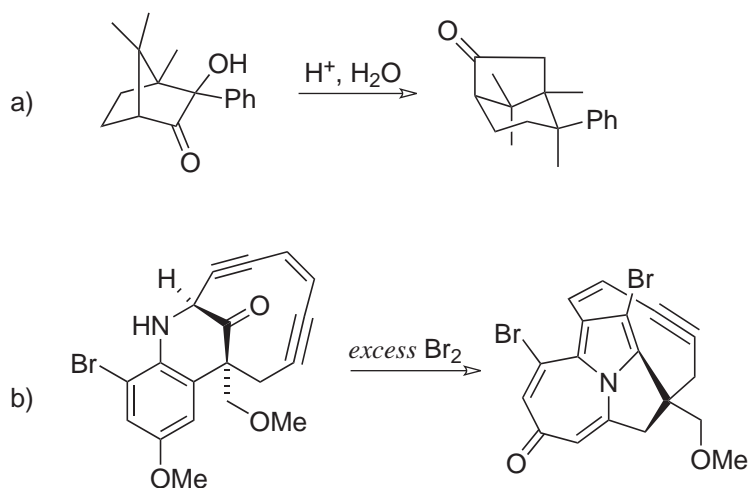


图 1.36 箭头上分号或带括号数字的表示

化学反应主要表现在键的变化，所以推断有机反应机理的过程中最重要的步骤是判断哪里断键、哪里成键。照下面的步骤做会很容易：尽可能的用数字按顺序标记出反应物中的非氢原子、分辨产物中的相同原子，用原子顺序和键的类型使有变化的键数目最小。记得给羰基 O 和酯的 O 原子写上标号，注意遵守 **书写结构的惯例：Grossman 规则**。看反应物和产物中特定 C 原子上 H 原子的数目，这会帮助你明白如何标记原子。有时配平方程式也会对 H 原子的数目提供重要线索。

很多学生不愿意花时间给原子写上标号，但是这个重要性再强调也不为过。如果你不写标号，你不容易判断出哪里断键、哪里成键。不写标号就没法写机理！写标号有助于判断，会更节省时间。

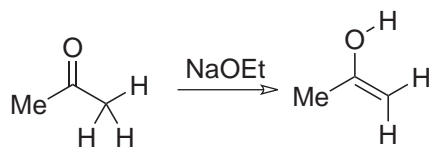
问题 1.5 配平下列反应方程式，并给反应物和产物中所有非 H 原子标号。



在你给那些原子写完标号后，列表表示非 H 原子上的 σ 键的断键和成键部位。不要列出 H 原子上连接的 σ 键所发生的成、断键！这一步便于你把注意力集中到重要问题上：从反应物到产物的键的变化。不要担心反应物和产物表面上的不同，实质上发生变化的只是原子间的化学键。有时即使只有不多的键发生变化，这时看上去产物和反应物也有很大不同。

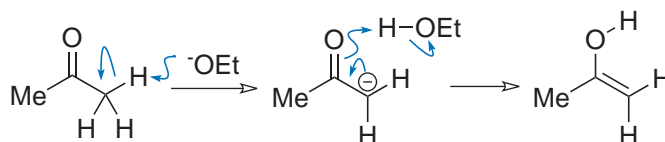
问题 1.6 列出在问题 1.5 的两个反应中发生成、断键的所有 σ 键。

为什么不把 π 键的成、断键也列出来呢？原因是 π 键的位置自然的伴随着 σ 键的断键和成键。要解释这一点，可以想想碱性条件下的丙酮和烯醇的异构。



你或许会说从反应物到产物最重要的变化是 π 键从 $C=O$ 到 $C=C$ 键的转

移。 π 键的变化确实是这样的，但这并不能给出需要执行的机理步骤。如果只考虑 σ 键，你知道需要断一个 C-H σ 键，成一个 C-O σ 键。EtOH 中碱性的 O 原子去质子，形成新的 O-H σ 键。合适的 σ 键的断键和成键完成以后， π 键自然会迁移到相应的位置。



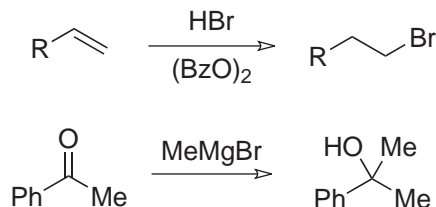
注意怎样依照 书写结构的惯例: Grossman 规则 更清楚的表示反应中 σ 键在成键和断键。

为什么不把元素-H σ 键也列在你的成断键列表中? 因为元素-H σ 键比其它类型的 σ 键成断键更容易 —— 特别是在极性反应中，你常常会看到从元素-H 键到重原子之间成、断 σ 键。在重原子间成、断键后，如果你已经得到了产物，那么注意一下有 H 原子的 σ 键。

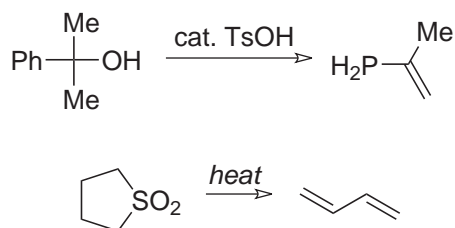
§1.5 按宏观变化分类

事实上，有些反应无法确切分类，这样看来，有机化学给人的感觉是似是而非的反应大杂烩。一个可行的处理办法是按整体的变化从宏观上分类，即按反应物和产物之间的关系来分。这样可以把反应分为四种基本类型：加成，消除，取代，重排。

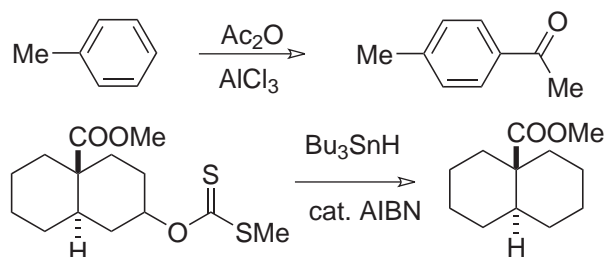
- 在加成反应中，两种反应物结合生成一种产物。通常，一种反应物中的 π 键被两个新的 σ 键代替。



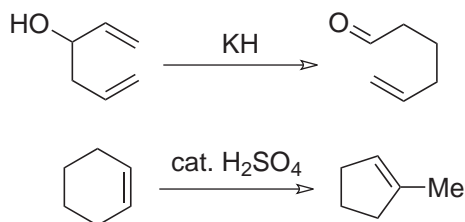
- 在消除反应中，一种反应物被分成两种产物。通常，反应物的两个 σ 键被一个新的 π 键所取代。



- 在取代反应中，反应物通过 σ 键与其它部分相连的原子或基团被另一个 σ 键所取代。



- 在重排反应中，从一种反应物得到结构不同的一种产物。



有些反应按上面的分法可以归入不止一类。比如，酯与格氏试剂反应得到醇可以归为取代反应，也可以归为加成反应。记住，分类方法是人为制定的。对于某个反应，无论之前人们把它归到哪类，反应不受影响，还是照旧进行。

§1.6 机理分类

另一种可行的方法是按照反应进行的机理进行分类。本书就是按基于机理的分类方法来组织的。然而，有一点很重要，不要只见树叶（机理步骤）、不见森林（宏观转化）。两种分类方法各有优点，应该熟练运用，游刃有余。

按反应机理有四种基本类型：极性、自由基、周环和金属催化或以金属为媒介的反应。

- 极性反应通过成对电子从电子密度高的区域（亲核）向电子密度低的区域（亲电）运动、或者从充满的轨道向空轨道运动来进行。极性反应机理还可以更进一步分为碱性条件和酸性条件两种。
- 自由基反应通过单电子的运动来进行。组成新键的电子常常来自一个半充满的轨道和一个全充满的轨道。自由基反应多是链式反应，但也有例外。
- 周环反应用成环过程中电子的运动来表示。
- 金属催化反应和金属为媒介的反应需要一个过渡金属。然而，某些过渡金属络合物（如： TiCl_4 ， FeCl_3 ）在有机反应中仅充当 Lewis 酸；别的（像 TiCl_3 ， SmI_2 ）只能用做单电子还原试剂——像 Na 和 Li 一样；这些化合物促进的反应可以分为极性酸性、周环和自由基等类型。

按机理分类和按宏观变化分类两种方法互不相干。例如，取代反应可以通过极性酸性、极性碱性、自由基、周环或金属催化机理进行，一个在极性酸性条件下进行的反应可以发生加成、取代、消除或重排。两种分类方案对判断反应的机理都很重要，因为知道机理分类和宏观变化有助于排除某些机理并想到其它的。例如，在碱性条件下，芳香取代反应的发生可以通过以下几种机理进行：亲核加成-消除、消除-加成或 $\text{S}_{\text{RN}}1$ 。如果你知道宏观变化分类和机理分类，你就有更多线索来确定具体反应。

§1.6.1 极性机理

在极性反应中，亲核试剂与亲电试剂反应。此外，大多数极性反应在酸性和碱性条件下都可以进行。

“亲核”与“亲电”既是对整个化合物而言，又是对化合物中的特定原子或官能团来说的。这里的双重含义有可能被弄混。

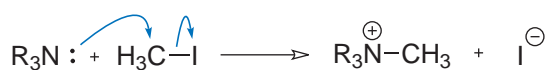
亲核与亲电的概念对于理解极性反应非常有用，但也可用于自由基和周环反应。

§1.6.1.1 亲核试剂

亲核试剂是一种化合物，这种化合物中有能量相对较高，可以产生新键的电子对。亲核原子可以是中性或负电性。亲核试剂可分为三类：孤对电子亲核试剂、 σ 键亲核试剂和 π 键亲核试剂。

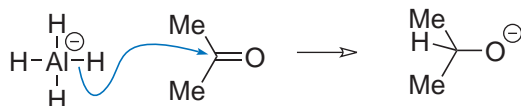
把亲核试剂分为三类完全是人为的。发生反应之前，自然界本身不会考虑亲核试剂是 π 键亲核还是孤电子对亲核。有意区分它们仅仅是为了让你容易认清亲核原子或官能团。

- 孤电子对亲核试剂包含带孤电子对的原子。孤电子对用来和一个亲电原子组成新键。醇 (ROH)、醇盐 (RO^-)、胺 (R_3N)、铵 (R_2N^+)、卤化物 (X^-)、硫醇 (RSH)、硫化物 (R_2S) 和磷化物 (R_3P) 都是孤电子对亲核试剂 —— 和羰基化合物 ($\text{X}_2\text{C}=\text{O}$) 中的 O 一样。当这些化合物发生亲核反应时，亲核原子的形式电荷增加 1 个单位。



弯箭头用来表示从亲核向亲电的电子流向。箭头的出发点应当位于提供电子对成新键的亲核试剂上。箭头末端应当指向亲电原子或位于将要形成新键的两个原子中间。

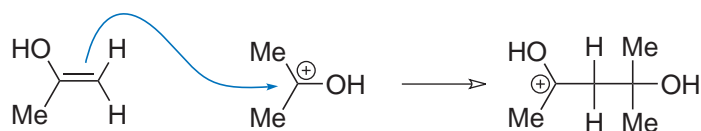
- σ 键亲核试剂包含一个金属与非金属之间的键。元素-键的电子用来形成非金属与亲电试剂之间的键。亲核原子上的形式电荷不变；金属的形式电荷增加 1 个单位。亲核原子可以是杂原子（比如 NaNH_2 中的 N 、 KOH 中的 O ）、碳（比如格氏试剂 (RMgBr)、有机锂试剂 (RLi) 和 Gilman 试剂（有机铜锂， R_2CuLi ），其中分别有 $\text{C}-\text{Mg}$ 、 $\text{C}-\text{Li}$ 、 $\text{C}-\text{Cu}$ 键）或氢（比如，金属络合物 NaBH_4 、 LiAlH_4 中的 H ）。



金属与非金属之间的键 ($\text{E}-\text{M}$) 高度极化，常常被看作离子键 (E^-M^+)；同样， $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{Li}$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{MgBr}$ 和 LiAlH_4 有时也被写成 $\text{PhC}\equiv\text{C}^-$ 、 H_3C^- 和 H^- 。通过这个近似， σ 键亲核试剂实际上也是孤电子对亲核试剂。

- π 键亲核试剂利用 π 键的电子对 —— 常常是一个 $\text{C}=\text{C}$ 键 —— 来形成 π 键与亲电原子之间的 σ 键。形式电子与 π 键的亲核原子上的电子总数不变，但是 π 键上其它原子变得缺电子，形式电荷增大 1 个单位。简单烯烃和芳烃的 π 键有弱亲核性； π 键直接进攻杂原子，例如，烯醇盐 ($\text{C}=\text{C}-\text{O}^-$)、

烯醇 ($C=C-OH$)、烯醇的酯 ($C=C-OR$) 和烯胺 ($C=C-NR_2$) 都是很好的亲核试剂。

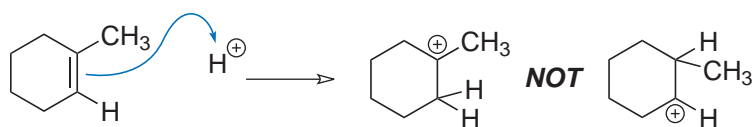
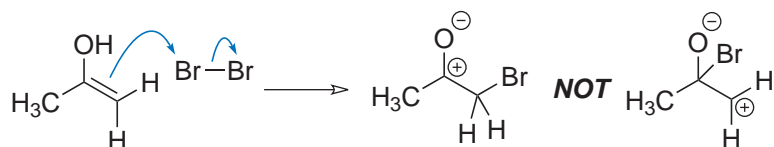


从原理上讲, 烯烃中任何一个 $C(sp^2)$ 原子都能和亲电试剂形成新键。如果烯烃上可能发生的不对称取代, 其中一个 $C(sp^2)$ 常常比另一个亲核性更强。



亲核烯烃总是与 C 这样不太可能缺电子的亲电试剂发生反应生成新键。

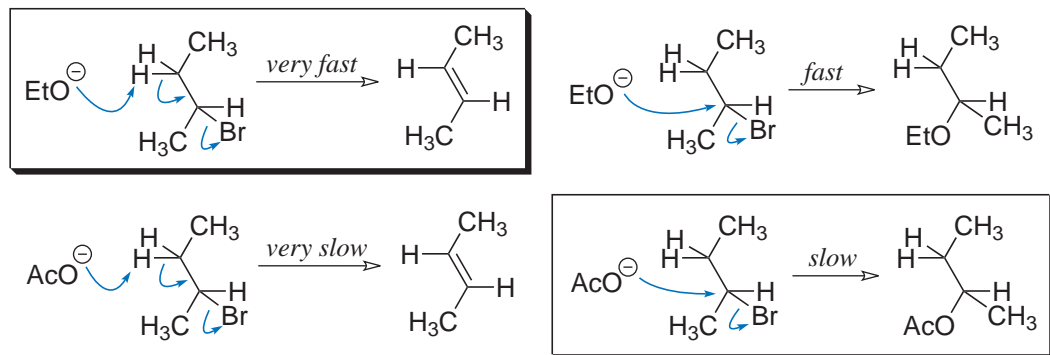
在烯烃中, 被含孤电子对的杂原子 (烯醇盐、烯胺、烯醇、烯醇酯)、 β -C (不与杂原子直接相连的碳) 直接取代的是亲核试剂, 被 α -C (直接与杂原子上相连的碳) 取代的则不是。在只有烷基发生取代的烯烃中, 被取代越少的 C 亲核性越强, 被取代越多的 C 越缺电子, 而且更甚于 π 键被亲电试剂取代的反应。



不同的化合物亲核性不同。一个化合物的亲核性通过检测其在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的水中与 CH_3Br 的 **反应活性** 来判断。亲核性与酸性有一点像, 酸性通过与 H^+ 的 **反应活性** 来判断, 但还是有些不同。 CH_3Br 不带电荷, 占空间相对较大, 有一个能量相对较高的 LUMO (最低未占有分子轨道)。而 H^+ , 从另一方面看, 带电荷, 占空间很小, 有一个能量较低的 LUMO。此外, 亲核性 (与 CH_3Br 的 **反应速率**) 是动力学性质, 而酸性 (质子与非质子化合物的平衡常数) 是热力学性质。由于这些不同, 一些碱的亲核性很弱, 反之亦然。一般的, 增大酸性同时会增大亲核性, 以下情况除外:

Q: “反应活性”
or “反应速率”?

- 沿周期表向下，亲核性逐渐增大，碱性逐渐减小⁸。根据这个规律， I^- 是一个强亲核试剂，而 Cl^- 的亲核性还可以， Et_2S 是很好的亲核试剂，而 Et_2O 的亲核性较差。对于阴离子（比如， I^- 和 Cl^- ），出现这个趋势的原因是质子化溶剂，像 MeOH （一般认为它有亲核性）能和较小的阴离子形成更强的氢键，使其亲核性变弱一些。这个原理的证据是，在非质子溶剂或气态条件下， Cl^- 比 I^- 的亲核性稍大（碱性也更强）一些。对于电中性亲核试剂（比如， Et_2S 和 Et_2O ），原子序数较大的，电负性较低、在空间上更容易接近（由于其键长更长），由此可以解释其亲核性顺序。
- 随着亲核试剂周围拥挤程度增大，其亲核性急剧减弱。这样，尽管 EtO^- 是强碱（ $pK_b = 17$ ），也是强亲核试剂， $t\text{-BuO}^-$ 碱性更强（ $pK_b = 19$ ），亲核性也更强。
- 电荷的离域非常有利于增强碱性，在一定程度上也有利于增大亲核性。例如， EtO^- （ $pK_b = 17$ ）与 $s\text{-BuBr}$ 的反应比它与 AcO^- （ $pK_b = 4.7$ ）温度更低，但 EtO^- 多作为碱，通过 E2 消除得到 2-丁烯（第二章），然而 AcO^- 大多作为亲核试剂，通过 $\text{S}_\text{N}2$ 反应得到 $s\text{-BuOAc}$ 。 AcO^- 的碱性与亲核性都比 EtO^- 小，所以反应只有在高温下才能发生。不过一旦反应发生，取代产物的比例将很大，因为 AcO^- 有弱碱性，而且其亲核性仅比 EtO^- 略低。同样，简单酯的烯醇盐（ $pK_b = 25$ ）和二级卤代烷——如 $i\text{-PrBr}$ 在低温首先发生消除；然而，丙二酸阴离子（ $pK_b = 14$ ）要在高温条件下才能和 $i\text{-PrBr}$ 反应，但首先发生取代。

图 1.37 EtO^- 比 AcO^- 的碱性和亲核性都强

- 由于极性非质子溶剂中缺少氢键（尤其是液态无粘性化合物），对阴离子的束缚减弱，所以阴离子在其中异常活跃，这样，其碱性和亲核性都增大，亲核性增大幅度更大。例如，由于强的溶剂化效应， F^- 在 H_2O 中反应性极

⁸ 氢化物的酸性逐渐增强

不活泼，但在 DMSO 中，易与卤代烷发生亲核反应。常见的极性非质子溶剂包括 DMSO, HMPA, DMF, DMA, NMP, DMPU 和吡啶。EtOH 和 H₂O 极性大，当然不是非质子溶剂。



因为要写机理，分清哪种溶剂是不是非极性质子溶剂比你知道其结构更为重要！

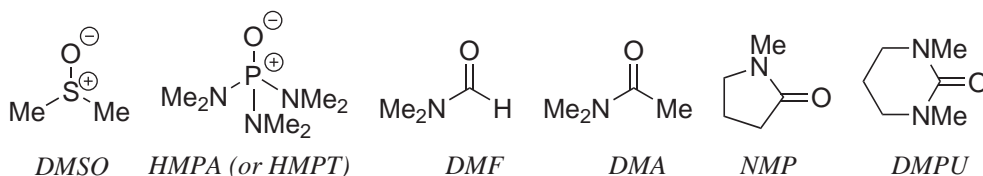
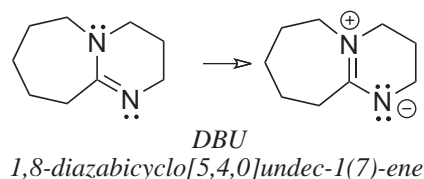


图 1.38 常见极性非质子溶剂

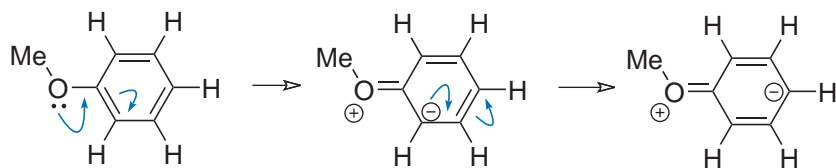
非亲核性碱在有机化学中扮演特殊角色，有必要了解一下常用的：*t*-BuOK、LiN(*i*-Pr)₂(LDA)、LiN(SiMe₃)₂(LiHMDS)、KN(SiMe₃)₂(KHMDS)、NaH、KH、EtN(*i*-Pr)₂ (Hünig 碱) 和 DBU (一种脒碱)。这些碱中大部分位阻都很大，但 DBU 和金属氢化物除外。DBU 对 1° 卤代烷有亲核性。金属氢化物由于动力学原因不具有亲核性。再重复一次，记住这些性质比记住它们的结构要重要。



有时很难分辨化合物中哪个位置亲核、哪个位置亲电。在这些情况下，遵循 Meier 规则：

Meier 规则 如果有疑问，画出所有共振结构，直到有了思路。

一般来说，从次优共振结构最容易看出化合物亲核的位置。例如，对茴香醚的共振结构，不难看出为什么亲电反应问题发生在邻位或对位，而不会发生在间位。顺便提一下，等效的，Meier 规则用来判断亲电点的位置。同样，画出共振结构以后，从次优共振结构很容易看出 Me₂C=O 的 C 是亲电点。



在碱性环境和酸性环境下亲核试剂和种类有很大不同。

- 一般碱性孤电子对亲核试剂 (RO^- 、 $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ 、 RS^- 、 R_2N^-) 仅在碱性条件下存在, 但弱碱性孤电子对亲核试剂 (卤化物、 RCO_2^- 、 RSO_3^- 、 R_2S 、 R_3P) 无论在酸性、碱性条件下都能存在。水和醇也是这样, 但在碱性条件下, 没等和亲电试剂反应它们就会脱去质子, 在酸性条件下不会去质子。在酸性条件下, 胺 (R_3N) 以铵盐存在, 铵盐缺少孤电子对, 所以它们得先经过一个不易达到的平衡过程脱去质子, 然后作为亲核试剂参加反应。
- 大多数 σ 键亲核试剂 (PhMgBr 、 MeLi 、 LiAlH_4 、 NaBH_4) 有较强的碱性, 所以在碱性条件下使用。少数 σ 键亲核试剂在酸性条件下也可以使用: 主要是 Lewis 酸亲核试剂, 比如 AlMe_3 、 ZnEt_2 、 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$; 还有一些提供 H^- 的非 Lewis 酸, 比如 $\text{NaBH}(\text{OAc})_3$ 和 NaBH_3CN 。
- 大多数 π 键亲核试剂 (比如, 烯醇、烯醇酯、烯胺、和一些简单的烷基取代烯烃和芳烃) 无论在酸性还是碱性条件下都能存在, 但烯醇盐仅在碱性条件下存在。在 π 键亲核试剂中, 只有烯醇和烯胺有足够的反应性去进攻亲电试剂, 这在碱性条件下很常见。

§1.6.1.2 亲电试剂和离去基

亲电试剂是这样一类化合物: 它们有能量相对较低的空轨道, 有利于成键。亲电试剂或呈电中性或带负电荷。亲电试剂一般分为三种: Lewis 酸亲电试剂、 π 键亲电试剂和 σ 键亲电试剂。

- **Lewis 酸亲电试剂** 有一个缺乏八隅体的 E 原子和能量较低的非键轨道 —— 常常是 p 轨道。来自亲核试剂的一对电子用来和 E 形成新键, 使 E 达到八隅体结构。E 的形式电荷减少 1 个单位。碳正离子、硼化合物以及铝化合物都是常见的 Lewis 酸试剂。

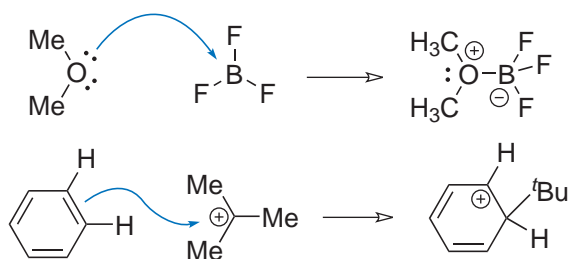
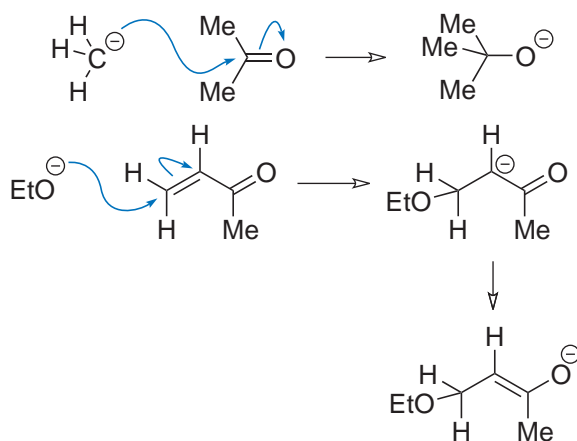
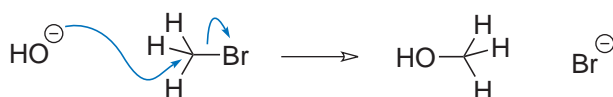


图 1.39 Lewis 酸亲电试剂

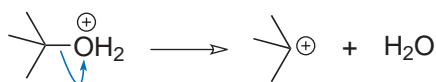
- 在 π 键亲电试剂中, 亲电原子 E 达到了八隅体, 但是只有 π 键上的原子或基团才接受成对电子。 π 键型的亲电试剂, 像 $C=O$ 、 $C=N$ 或 $C\equiv N$ 键, 都是 π 键上电负性较弱的原子亲电。和亲电原子相连的 $C=C$ 、 $C\equiv C$ 也亲电子 (如下图所示)。其它 π 键亲电试剂还有 SO_3 、 $RN=O$ 等。一个阳离子亲电试剂是列入 Lewis 酸型, 还是列入 π 键型, 视其最优或次优共振结构而定 (如: $R_2C=OOH^+ \longleftrightarrow R_2C^+-OH$; $H_2C=NMe_2^+ \longleftrightarrow H_2C^+=NMe_2$; $RC\equiv O^+ \longleftrightarrow R-C\equiv O^+$ 、 $O=N^+=O \longleftrightarrow O=N^+=O$)。当亲电试剂进攻 π 键亲电试剂时, π 键断裂, 电子迁移到 π 键的另一个原子上, 其形式电荷减少 1 个单位。

图 1.40 π 键亲电试剂

- σ 键亲电试剂有 $E-X$ 这样的结构。亲电试剂 E 达到了八隅体, 但通过 π 键与原子或原子团 X 相连, X 通常被称为离去基 (或离核试剂), 它带着 $E-X$ 键的电子离开 E 形成独立的分子结构。亲核试剂通过所带成对电子与 σ 键亲电试剂反应, 与亲电原子 E 形成新键, 其形式电荷减少 1 个单位。同时, X 带着成对电子离开 $E-X$ σ 键, 其形式电荷增加 1 个单位。在宏观上, E 的电荷不变。

图 1.41 σ 键亲电试剂

σ 键亲电试剂还可以再分成三种: E 是 C 的、E 是杂原子的和 Brønsted 酸 (其中 E 是 H)。 σ 键亲电试剂属于第一类, 包括卤代烷、硫代烃和其它类卤化物、氧鎓离子 (例如, $\text{Me}_3\text{COH}_2^+$) 和硫离子 (例如, Me_3S^+)。当缺少亲电试剂提供碳正离子时, 第一类中的 σ 键亲电试剂也可以自发断开 C-X 键。

图 1.42 σ 键亲电试剂自发断开 C-X 键

常见的第二类 σ 键试剂, 包括 Br_2 和其它卤素、过氧酸 (在 RCO_3H 中, O-O 键端氧原子是亲电原子), 以及 RSX 和 RSeX (X 是 Br 或 Cl; S 或 Se 是亲电原子)。 σ 键亲电试剂不会自发断开 E-X 键, 因为 E 常常具有很高的电负性, 不会缺电子。

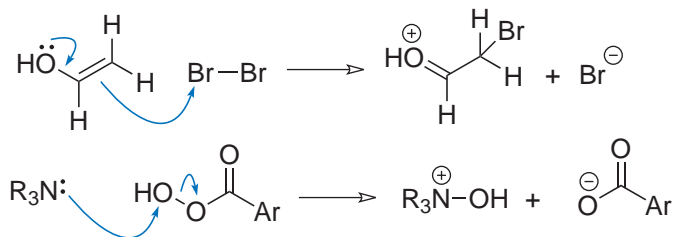


图 1.43 E 电负性太高, E-X 键不会断开

多取代的卤代烷, 如 CBr_4 、 Cl_3CCl_3 亲电位置都在卤原子而不在 C 上, 因为离去基 Br_3C^- 和 $\text{Cl}_3\text{CCl}_2^-$ 是很弱的碱——靠吸电子来获得稳定——C 原子被这些体积较大的卤素原子包围起来, 使得亲核试剂难以接近。

离去基的离去能力各不相同。离去基的离去能力与 pK_b 值的大小密切相关: 碱性越弱, 离去能力越强。通常只有非常好的离去基 (如 1.6) 才能以合理的速

表 1.6 离去基离去能力近似顺序

好的离去基	pK_b	不好的离去基	pK_b
N_2	< -10	F^-	+3
$CF_3SO_3^-$ (TfO^-)	< -10	RCO_2^-	+5
I^-	-10	$-C\equiv N$	+9
Br^-	-9	NR_3	+10
$ArSO_3^-$ (如, TsO^-)	-7	RS^-	+11
Cl^-	-7	稳定的烯醇盐	+9 或 +14
$RCOOH$	-6	HO^-	+15
$EtOH$	-2.5	EtO^-	+17
H_2O	-1.5	简单烯醇盐	+20 或 25
		R_2N^-	+35

率进行 S_N2 加成-消除反应。



H^- 、 O^{2-} 和不稳定的碳正离子是非常不好的离去基，它们永远也不会离去。

由 pK_b 值判断离去基的离去能力不总是正确的。例如，在强碱水溶液中可以水解酰胺 ($RCONR_2$)，但不能水解炔酮 ($RCOC\equiv CR$)，甚至当 $-NR_2$ 的 $pK_b = 35$ 、 $-C\equiv CR$ 的 $pK_b = 25$ 时依然如此。这似乎与表面不符，我们可以这样解释：酰胺中的 N 在离去之前已经质子化了，因此离去基其实不是 $-NR_2$ 而是 $-HNR_2$ ($pK_b = 10$)。同理， $-CN$ 的离去能力比 pK_b 显示的要低（与杂原子离去基相比）。亲电结构是否带有金属补偿离子（带相反电荷的金属离子）和反应中间体的性质也是离去能力的重要因素。

去除张力能增大基团的离去能力。例如，环氧化物和亲核试剂 Nu^- 反应很容易得到 $NuCH_2CHRO^-$ ，而烷氧基常常是不好的离去基。

你可能注意到 $C=C$ π 键能做亲核试剂也能做亲电试剂。但你能判断烯烃是亲核试剂还是亲电试剂吗？在有机化学中，烯烃就像变色龙：它们怎样反应取决于双键上带的是什么。与亲电基团（如， $-\overset{+}{C}R_2$ 、 $-COR$ 、 $-COOR$ 、 $-C\equiv N$ 、 $-NO_2$ 或 $-CH_2X$ ⁹）相连的烯烃或芳烃是亲电试剂。与亲核基团（如， RO^- 、 R_2N^- 或 $-CH_2MgBr$ ）相连的烯烃或芳烃是亲核试剂。简单烯烃和芳烃亲核试剂。



被亲电基团 β -取代（亲电试剂不直接和 C 连接）的烯烃和芳烃是亲电试

⁹其中 X 是离去基。

剂，不在 α -C 上的原因是 π 键在链端便于其电子和亲电基团相互作用。

从下面的平行反应能看出烯烃的 β -C 被供电子基取代。

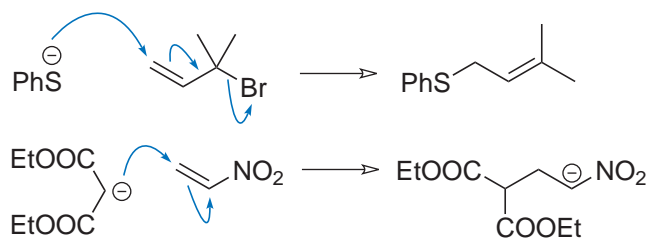


图 1.44 烯烃的 β -C 被供电子基取代

遇到足够强的亲核试剂时，烯烃可以作为亲电试剂；遇到足够强的亲电试剂时，烯烃也可以作为亲核试剂。例如，把烷基锂 (RLi) 和“亲核”烯烃乙烯中，“亲电”烯烃 2-环己烯酮的 C=C π 键和 Br_2 。这些反应可以作为阐述烯烃不固定角色的补充论据。



不要把形式电荷与亲电性弄混了！

我们来看 $\text{CH}_2=\text{O}^+\text{CH}_3$ 的结构。电负性元素 O 有一个正的形式电荷，但不缺电子，所以不能说这个 O 亲电。现在画一个共振结构， $\text{H}_2\text{C}^+-\text{O}-\text{CH}_3$ 。其中 O 是中性，正的形式电荷在 C 上，C 是缺电子的。从两个共振结构可以看出，哪个更容易被亲核试剂进攻，是 C 还是 O？对 $\text{Me}_2\text{N}^+=\text{CH}_2$ 、 Me_3C^+ 以及 $\text{PhCH}_2=\text{N}^+(\text{O}^-)$ 也可以这样考虑。



一般来说，符合八隅体且带一个正电荷的杂原子不是亲电试剂；正电性很强的原子与对与其相连的任何原子来说都是亲电的。

最容易理解的例子是 H_3O^+ ，O 带正的形式电荷，对 H 来说是亲电试剂。

卡宾 (Carbenes) 是一类存在时间很短的有机物形态，从形式上看既有亲核性也有亲电性，尽管其亲电性主导其反应性。卡宾是二价的六电子化合物 (CR_2)，带一对不共享的电子。可以把它看做 $\pm\text{CR}_2$ 或 $:\text{CR}_2$ (\pm 暗指不带形式电荷)。大家熟知的卡宾， CCl_2 是由 CHCl_3 在强碱中生成的，常用来从烯合成二氯环丙烷。一氧化碳 ($:\ddot{\text{O}}=\text{C}: \longleftrightarrow :\text{O}^+=\text{C}^-$) 和异腈 ($\text{R}-\text{N}\equiv\text{C} \longleftrightarrow \text{R}-\text{N}^+=\text{C}^-$) 可以看作十分稳定的卡宾。关于卡宾的更多细节将在第二章和第五章中讨论。

不同的亲电试剂，比较典型的在碱性或酸性条件下都有。

- Lewis 酸亲电试剂都是 Lewis 酸，所以仅在酸性条件下存在。

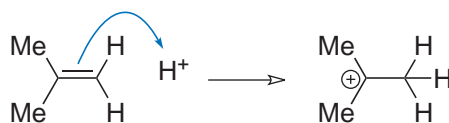


图 1.45 典型的极性反应机理：第一步、氢离子亲电

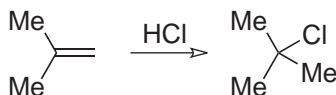


自由的 H^+ 离子和碳正离子 R_3C^+ 在酸性条件下发生的反应机理中不用写出来。

- 多数 π 键亲电试剂在酸性或碱性条件下都可以存在。在酸性条件下，尽管与亲核试剂反应之前 π 键亲电试剂常会被 Lewis 酸质子化或络合。
- 多数 σ 键亲电试剂，包括 C-X （其中 X 是离去基）和杂原子-杂原子型的，在碱性和酸性条件下都能存在。尽管在酸性条件下， C-X 型的亲电试剂常常不和亲核试剂反应。在酸性条件下，它们常常在与亲核试剂反应之前就已经转化成了碳正离子。

§1.6.1.3 典型的极性机理

异丁烯（2-甲基丙烯）与 HCl 反应生成三级丁基氯，这是典型的极性反应。



HCl 是酸；它可以离解为 H^+ 和 Cl^- 。如下图，弯曲箭头表示电子从 σ 键向电负性更大的原子的运动。



现在反应混和体系中有三种化合物。那么我们怎样表征其反应性呢？一、(H^+) 是亲电试剂，二、(Cl^- ，异丁烯) 是亲核试剂。亲核试剂与亲电试剂反应！ Cl^- 能和 H^+ 结合，但是这个反应只是第一个反应的逆过程。更多的是，异丁烯中的 π 键电子可以用来和 H^+ 形成新键，得到碳正离子。

我们注意这一步中新地方。第一、左边有净的正电荷，相应的，右边也应该有净的正电荷；第二、从左向右，电子数目和氢原子的数目都不发生变化。（记得 **书写结构的惯例：Grossman 规则!**）；第三、氢离子可以和两个 C 原子中任一个结合，但它更容易与亲核性强且取代较少的结合（记得 Markovnikov 规则!）；

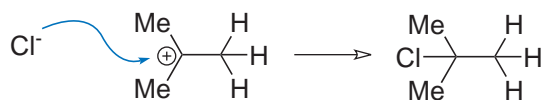


图 1.46 典型的极性机理：第二步、氯离子亲核

第四、亲核碳原子周围的电子数目（在反应物或产物的右边）不会改变反应进程。但是电子对已经被从不亲核的 C 原子上拿走了，所以在产物中这个原子是缺电子的。

碳正离子是亲电的，反应混合物中仍然有亲核试剂 (Cl^-)。在反应的最后一步， Cl^- 的孤电子对用来和碳正离子中亲电的 C 形成 σ 键。产物是 $t\text{-BuCl}$ 。

§1.6.1.4 酸性和碱性条件： pK_a 值

极性反应常常在酸性或碱性条件下发生，这两类条件下的机理各不相同。要判断通过碱性条件下的极性机理，应该看其中的碱，像胺、醇盐、格氏试剂或有机锂试剂。先前讨论的典型非亲核碱的存在是进行碱性极性机理的标志，就像盐的存在，尤其是容易形成阳离子的碱金属（如，Na、Li 和 K）或其它不反应的物质（如 Bu_4N^+ ）。要判断酸性极性机理，应该看 Brønsted 酸或 Lewis 酸。常见的 Brønsted 酸包括羧酸、对甲苯磺酸 (TsOH) 和其它磺酸、矿物酸，比如： H_2SO_4 、 HCl 、以及温和的酸性铵盐，如： NH_4^+Cl^- 或 $\text{pyrH}^+\text{TsO}^-$ （又称 PPTS）。常见的 Lewis 酸包括 BF_3 、 AlCl_3 、 TiCl_4 、 ZnCl_2 、 SnCl_4 、 FeCl_3 、 Ag(I) 盐和镧盐（如， Sc(OTf)_3 ）。在质子化溶剂中，3°卤代烷常常按极性酸性机理进行反应。



如果反应在酸性条件下发生，那就不会有强碱存在！任何负电性化合物必须是弱碱（比如 Cl^- ）任何正电性化合物都是弱酸。

例如，酯交换反应在碱性和酸性条件下都能发生。

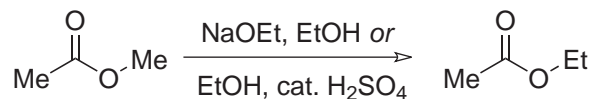


图 1.47 酯交换反应

在碱性条件下，所有化合物都以弱酸性存在。注意下面的机理省略掉了 R_2OH^+ 。

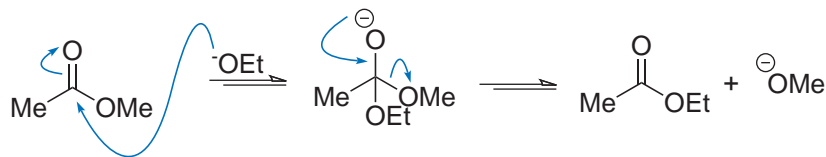


图 1.48 酯交换碱性机理

在酸性条件下，所有化合物都以碱性存在。注意在下面机理中省略了 RO^- 。

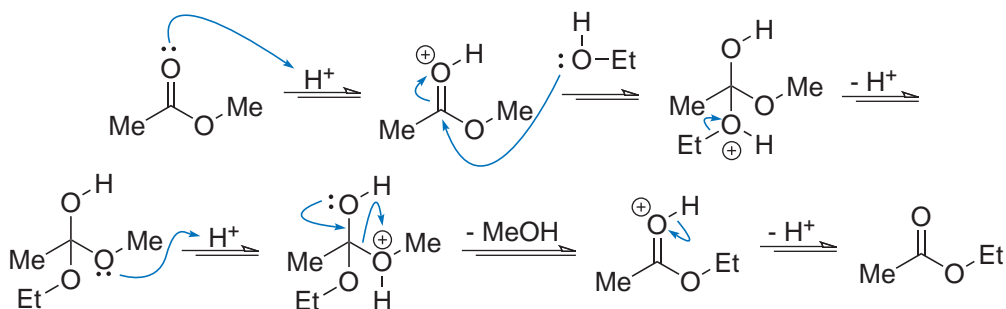


图 1.49 酯交换酸性机理

无论在何种条件下，烷氧基直接进攻酯是不合理的。直接进攻的中间产物既有 RO^+ 也有 R_2OH^+ ，使其既是酸又是碱。酸与碱共存于单一化合物的情形不可能存在，就像 NaOH 和 H_2SO_4 不能共存一样。

极性反应机理的第一步一般是质子化或去质子化。如果一个反应在碱性条件下进行，第一步看反应物中从酸上离去的质子。如果一个反应在酸性条件下进行，第一步看碱性位置质子化。

pK_a 规则 在碱与酸的 pK_a 值之差小于 8 个单位时，弱碱可以通过快速可逆反应使弱酸去质子得到较强的碱，尽管去质子在热力学上是不利的。

有了 pK_a 规则，就可以掐着指头来判断机理的去质子步骤能否顺利完成。例如， $-\text{OH}$ 可以使丙酮去质子，因为 $-\text{OH}$ 的 pK_b 仅比丙酮的 pK_a 小 5 个单位；但 $-\text{OH}$ 不能使 $\text{BuC}\equiv\text{CH}$ 去质子，因为 $-\text{OH}$ 的 pK_b 比 $\text{BuC}\equiv\text{CH}$ 的 pK_a 值差 10 个单位。同样的规则适用于质子化过程，当然，尽管这个规则对于反应是否能在酸性条件下进行并不重要，因为在这些反应中常常有强酸。

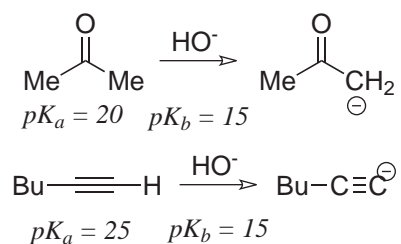
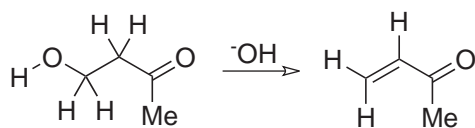


图 1.50 极性机理的 pK_a 规则 ($pK_a - pK_b < 8$ 时, 热力学上不利, 但有足够的速度完成机理; $pK_a - pK_b > 8$ 时, 热力学上不利, 但速度不足以完成机理。)

问题 1.7 HO^- 可以使 $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ 去质子, 尽管 $\text{BuC}\equiv\text{CH}$ 不能。从这里你对 $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ 和 $\text{BuC}\equiv\text{CH}$ 的相对酸性可以看出什么?

一般在一个分子中有不止一个酸性或碱性位置。请记住质子化-去质子化是极快且可逆的反应, 如果反应物有酸性或碱性位置, 并不意味着那个位置的去质子化或质子化就是你的机理的第一步。具体看题目中进行的是什么反应, 再判断哪个位置去质子。

问题 1.8 下面反应中, 哪个点酸性最强? 反应过程中哪个点去质子?



有些反应已经指明了酸性条件, 但没有酸的质子。你应该想到从三个键以外的位置去找离去基 X, 例如, $\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{X}$ 。如果存在好的亲核试剂, 那么你也应该看看亲电原子。别忘了, 达到八隅体且带正形式电荷的杂原子不亲电!

§1.6.2 自由基机理

在自由基反应中, 奇数电子的化合物较多。并非所有自由基参与的反应都是链式反应, 也并非所有的链式反应都有自由基参与, 但是二者有交集, 经常讨论的就是这个交集部分, 所以把两个放在一起讨论。

链式反应包括三部分: 链引发、链转移和链终止。

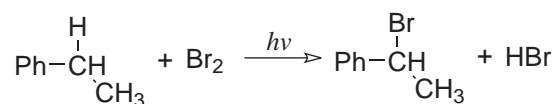


图 1.51 从宏观上看链式反应

在链引发阶段，少量计量的反应物（平衡方程所需的反应物）经过一步或多步转化成自由基。有时需要向反应混合体系中加入引发剂来促进反应。在这个例子中，引发剂不是必需的；光足以把 Br_2 ——一个计量的反应物——转化成在 σ 键均裂的自由基。

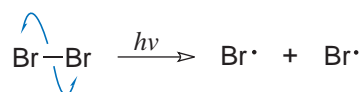


图 1.52 链引发

在链转移阶段，计量的反应物通过一步或多步转化成产物。

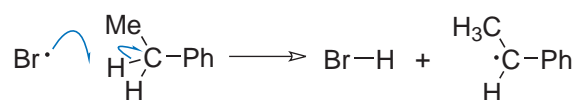


图 1.53 链转移

在链终止部分，两个自由基反应通过自由基-自由基组合或均裂生成一个或两个闭壳的化合物。

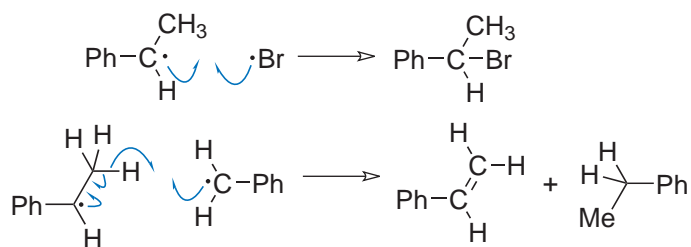


图 1.54 链终止

自由基链式反应的核心是链转移，能否写对这一步至关重要。链转移阶段有以下特点：

1. 每个链转移步骤在箭头两边都必有一个单电子化合物。(1,2-双自由基 O_2 除外。在链转移阶段,它可以和自由基组合得到一个新自由基。甚至在这种情况下,在箭头两边仍然有奇数个电子。)



链转移步骤不包括两个自由基之间的反应。在链反应过程中,仅当两个自由基之间的反应才是链终止部分。(有 O_2 的反应除外。)

2. 链反应机理的链引发阶段产生的自由基被用作链转移阶段的起始自由基。链转移阶段最后一步产物的自由基与链转移第一步起始的自由基是相同的。
3. 链转移阶段所有的步骤都写出来以后,把所有反应式两边相加,并抵消掉相同化合物,就得到只含反应物和产物的宏观反应方程式。
4. 在链转移阶段,仅表示计量的起始物或所包含的片段。



在链反应的,尽管引发剂会参加链转移部分的反应,但这在机理中并不写出。

与计量的反应物相比,自由基引发剂的浓度非常小。

5. 在链转移阶段,每一步必须是放热或接近热平衡的。如果哪个特殊步骤是吸热的,那么自由基将在那一点累积,到一定程度,他们会相互反应终止链反应过程。

上面这些链转移反应的特点对所有链式反应都是正确的,不仅包括自由基反应。

怎样知道一个自由基链式反应机理是否可行?一个关键在链引发步骤。多数自由基都非常不稳定,所以当用于合成时,它们都与相应的化合物共存。生成自由基的途径仅有有限的几个。

烷基、酰基过氧化物和 AIBN (见 第五章) 都是常见的引发剂。在光或加热条件下,这些化合物容易发生均裂得到自由基。



过氧化氢 (H_2O_2) 和烷基过氧化物 ($ROOH$) 都不是自由基引发剂。 $\bullet OH$ 自由基能量太高,在常温下不能发生均裂。

6. O_2 是稳定的 1,2-双自由基,能从有机化合物中吸引 $H\bullet$ 形成自由基,或与 Et_3B 反应得到 $Et_2BOO\bullet$ 和 $Et\bullet$ 。记住,空气中含有约 20% 的 O_2 !

7. 可见光 ($h\nu$) 有足够的能量使较弱的 σ 键, 如 Br-Br 键断裂, 或推动电子从 HOMO (常常是 π 轨道) 转移到 LUMO, 得到 1,2-双自由基。如果化合物的键足够弱 (如, C-I), 都不用有意加光源照射, 生活环境中周围的光线也足够引发自由基链式反应。
8. 弱 σ 键, 特别是杂原子-杂原子 σ 键 (O-O、N-O 等) 和应力 σ 键¹⁰ 在加热条件下都能发生均裂。

有些周环反应也需要光, 所以不要认为需要光的反应都走自由基机理。另外, 很多自由基链式反应不需要加引发剂。这些反应以后遇到的时候讨论再。

不是所有的自由基机理都是链式反应, 也不是所有的都不需要引发剂。金属还原剂 (如 Li、Na、SmI₂ (常存在于液氨中)) 和光促进的羰基重排反应走非链式自由基机理。含有弱 σ 键 (典型的如, 杂原子-杂原子键和强应力键) 的化合物在加热条件下能通过非链式自由基反应进行分子内重排。链式和非链式反应的更多讨论见 第五章。

§1.6.3 周环反应机理

辨别周环反应需要注意, 和极性反应类似, 周环反应在酸性、碱性、中性条件下都可以进行。很多反应有极性机理步骤也有周环机理步骤。另外, 有时很难指出反应物和产物之间的关系, 因为伴随着周环反应, 化合物的结构和键的类型常常发生很大变化。

下面是周环反应的主要特点:

1. 周环反应包括不止一个 π 键的形成或断裂。反应物与产物中常常有两个共轭 π 键。
2. 周环反应是立体专一的。从顺式双键出发, 可以得到一个非对映体产物; 如果从反式双键出发, 会得到另一个非对映体产物。
3. 周环反应的中间体不带电荷, 也不缺电子。因此有人开玩笑说周环反应是“无机理反应”。然而, 一个机理应该包含几个极性步骤和一个以上周环步骤, 这样, 带电荷的和缺电子的中间体其实也不少。

¹⁰ 环状结构中的张力。

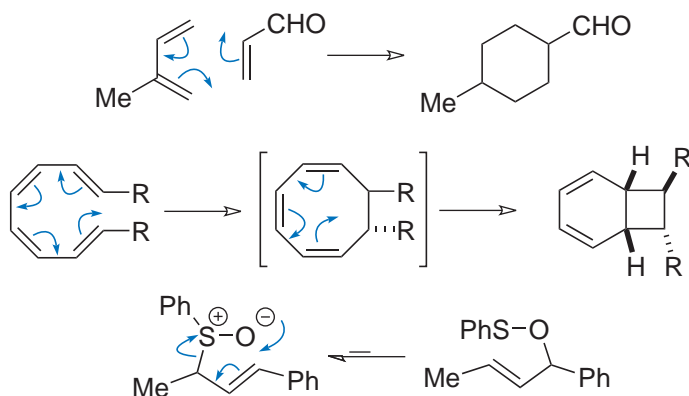


图 1.55 周环反应的主要特点

有时很难判断一个反应是否按周环反应机理进行的另一个原因是，对同一个反应可以写出自由基机理，也可以写出极性机理，而且都挺合理的。

有些周环反应需要光才能进行，或者只有在光照直才能得到一个特殊的立体化学产物。这样，光照的条件不但会让人想到自由基机理，也会让人想到周环机理。如果键的变化可以用环状结构中的电子转移来描述，那么光催化反应一般按周环机理进行。

§1.6.4 过渡金属催化和过渡金属为媒介的反应机理

很多广泛使用的有机反应机理是通过金属催化或以金属为媒介进行的。例如，分别需要 Pd、Os 或 Co 络合物的烯烃催化加氢，烯烃双氢加成，Pauson-Khand 反应。过渡金属的 *d* 轨道使得金属能进行主族元素难以进行的各种反应。当然，这并不意味着过渡金属为媒介的反应很难理解。实际上，其中有些比一般的有机反应更容易理解。在反应混合物中有过渡金属的反应是过渡金属催化或过渡金属为媒介的反应。

在一些有机反应中，过渡金属络合物只被简单的用作 Lewis 酸。这些反应可以被归为极性酸性反应，而不是过渡金属为媒介的反应。常见的 Lewis 酸过渡金属络合物包括 TiCl_4 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 AgOTf 、 ZnCl_2 和 CeCl_3 。少数过渡金属络合物用来做单电子还原或氧化的媒介，这些包括 FeCl_2 、 TiCl_3 、 SmI_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN)。用这些化合物进行的反应最好归为自由基反应。

§1.7 小结

推断机理时起步最难。下面这些简单的步骤也许对你有所帮助：

- 在反应物和产物中标出重原子。
- 列出反应物与产物中非氢原子间的成断 σ 键。不要列出 π 键和与 H 相连的键，因为在需要时，它们很容易断裂。
- 配平反应。
- 根据反应物、产物与次产物从宏观上对反应进行分类。反应是加成？消除？取代？还是重排？有些反应是其中二个或三个之间的组合。
- 从反应条件看属于哪类机理。是极性酸性条件？极性碱性条件？自由基？周环？还是金属作媒介？有些反应，特别是周环反应，可能是其中二个或多个的组合。

一旦从宏观上对反应机理归类，就会缩小机理选择的范围。例如，芳环在碱性条件下的取代一般按一或三个机理进行。

- 如果是极性机理，判断其亲核性、亲电性、成断 σ 键原子的酸性。在碱性条件下，第一步常常是酸的原子去质子，表现其亲核性。在酸性条件下，第一步应该是质子化离去基或 π 键。

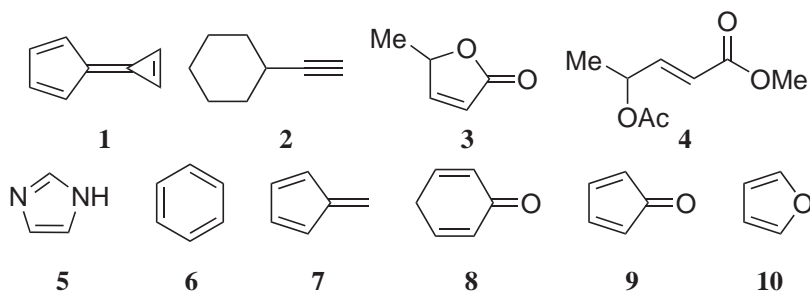
每当面对一个机理问题时，学生们常常会问，怎样知道哪个亲核试剂进攻哪个亲电试剂？会得到什么？相对直接的答案是，机理就是讲一个故事，告诉你化合物 **A** 怎样转变成 **B**。要讲这个故事，你得知道产物是什么！如果你不知道产物是什么，你的故事就像 15 个孩子玩故事接龙一样，后面的版本会离题万里。有时产物较少或得到不期望的产物，但是机理问题一般都会给你产物的。有机化学工作者当然也需要学习怎样预先判断产物，但上面所讲的技巧不是强调这个，而是帮你学习怎样推断机理。只有在某些时候会让你预先判断反应产物。

§1.8 练习题

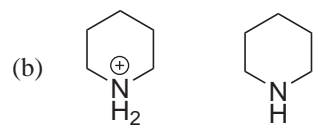
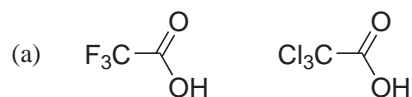
Daniel P. Weeks 在 *Pushing Electrons: A Guide for Students of Organic Chemistry*, 3rd ed. (Saunders College Publishing, 1998) 的前三章强烈建议通过在简单机理问题中画 Lewis 结构、共振结构和弯箭头重新学习推断机理的技能。


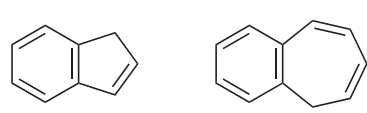
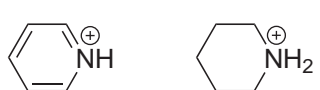
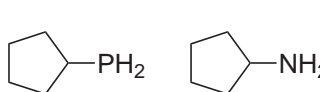


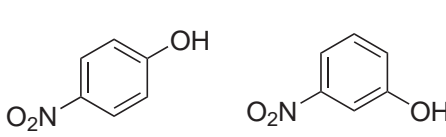
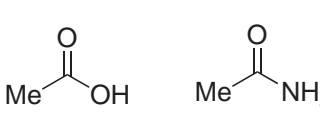

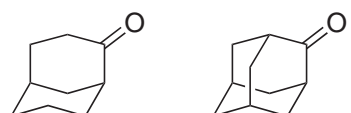
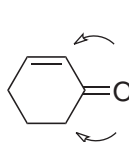
习题 1.1 解释下列现象：

1. 酰胺 (R_2NCOR) 中的 O 比 N 更亲核。
2. 酯的 C 比酮的 C 更亲电。
3. 酰氯 ($RCOCl$) 比酯的酸性更强。
4. 化合物 **1** 比它的异构体 **2** 瞬间偶极距更大。
5. 化合物 **3** 比 **4** 酸性更强。
6. 咪唑 (**5**) 的碱性比吡啶 (**6**) 强。
7. 富烯 (**7**) 的环外 C 原子亲电。
8. 环庚二烯酮 (**8**) 比大多羰基化合物更容易产生异构。(注意: 羰基化合物的异构很快, 所以这只是热力学趋势, 不是动力学趋势。)
9. 环戊二烯 (**9**) 极不稳定。
10. PhSH 与 EtSH 的 pK_a 值之差比 PhOH 与 EtOH 的小很多。
11. 呋喃 (**10**) 的 $\overset{2}{C}$ 亲电, 不是 $\overset{3}{C}$ 。

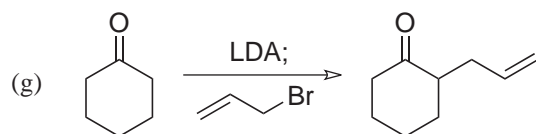
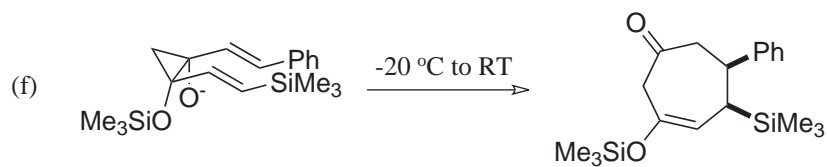
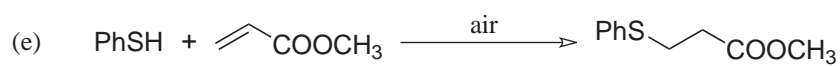
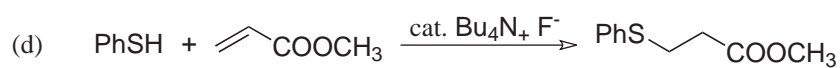
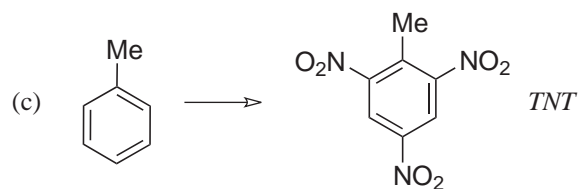
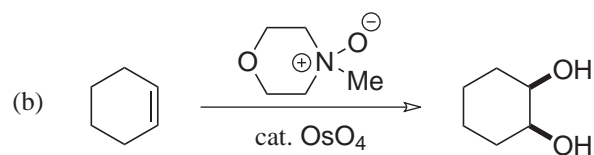
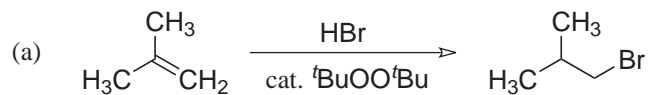


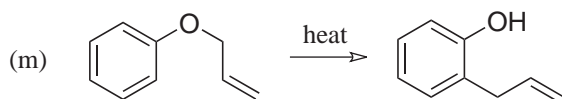
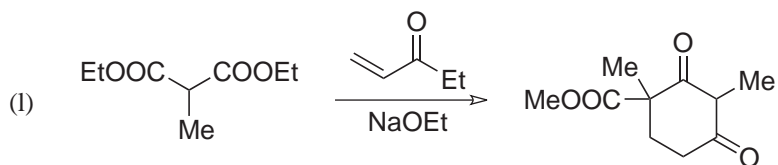
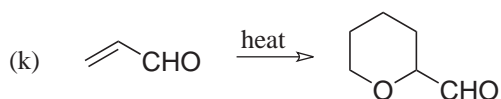
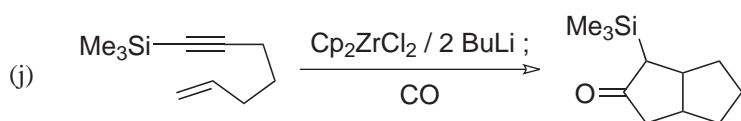
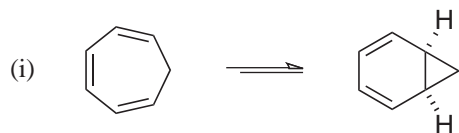
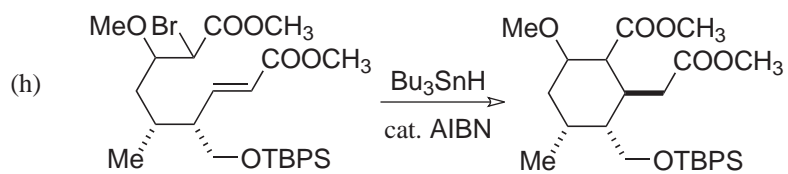
习题 1.2 指出下面哪对化合物酸性更强, 为什么?



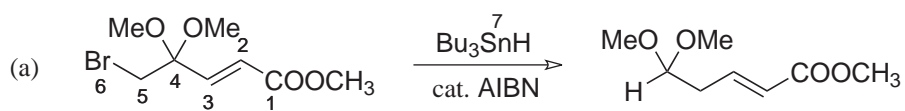
- (c) 
- (d) 
- (e) 
- (f) 
- (g) 
- (h) 
- (i) 
- (j) 
- (k) 
- (l) 
- (m) 

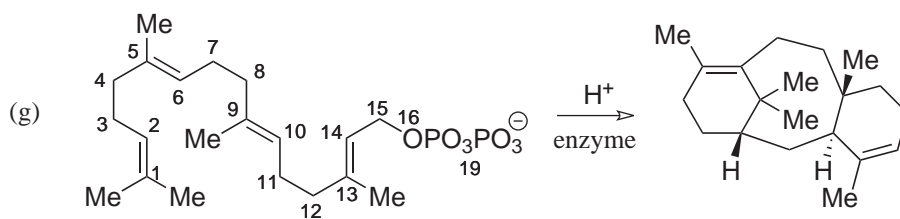
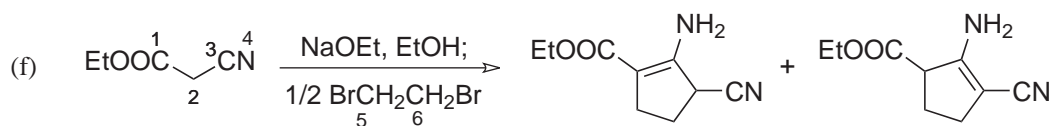
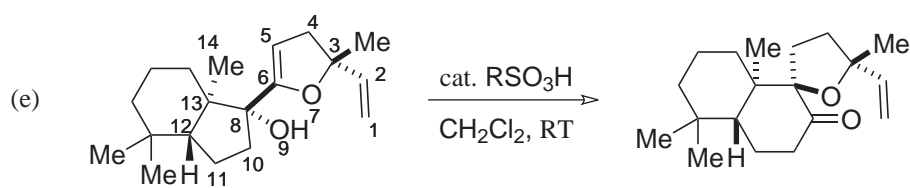
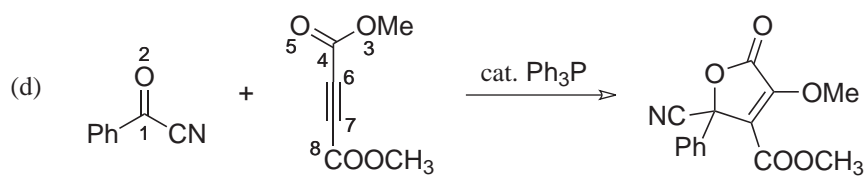
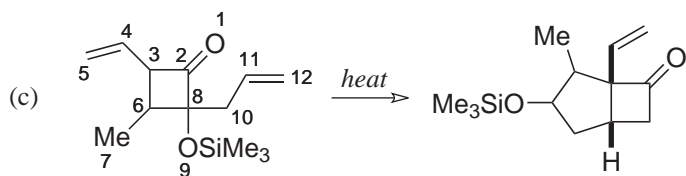
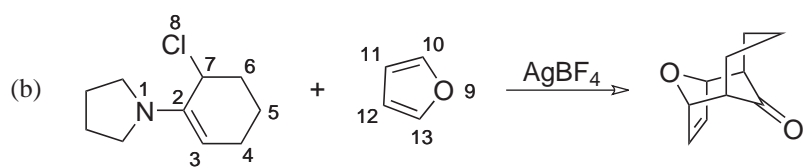
习题 1.3 判断下面的反应哪些是极性反应？哪些是自由基反应？哪些是周环反应？哪些是过渡金属催化或过渡金属为媒介的反应？如果是极性反应，判断反应条件是酸性还是碱性。

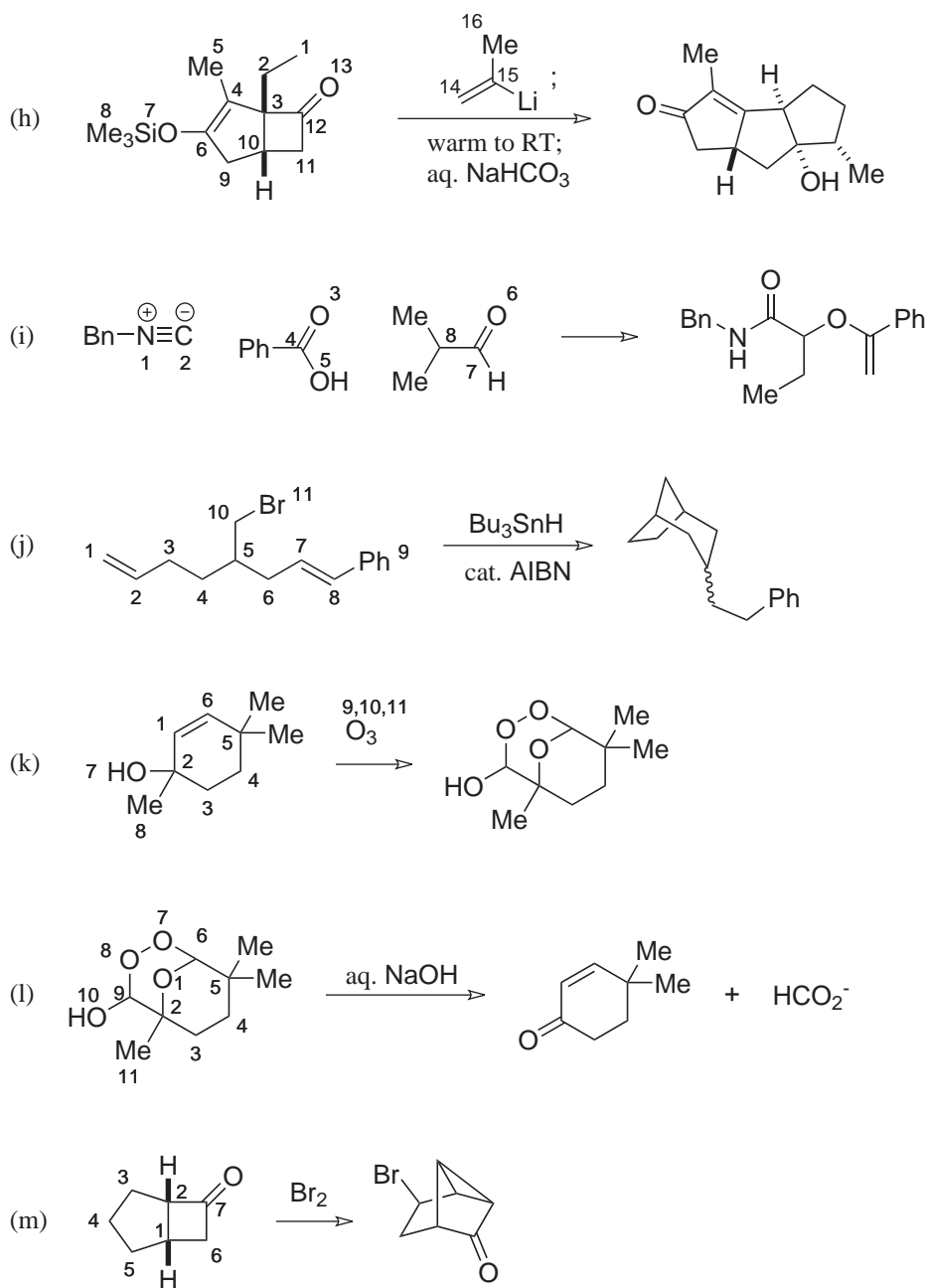




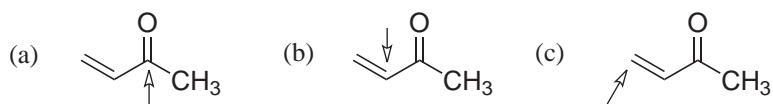
习题 1.4 在下面的反应中，多数重原子被标了出来，按极性酸性、极性碱性、周环或自由基反应对下列反应进行分类。在产物中也标出相应的原子，作一个成断键列表。假设所有反应均在溶液中进行。

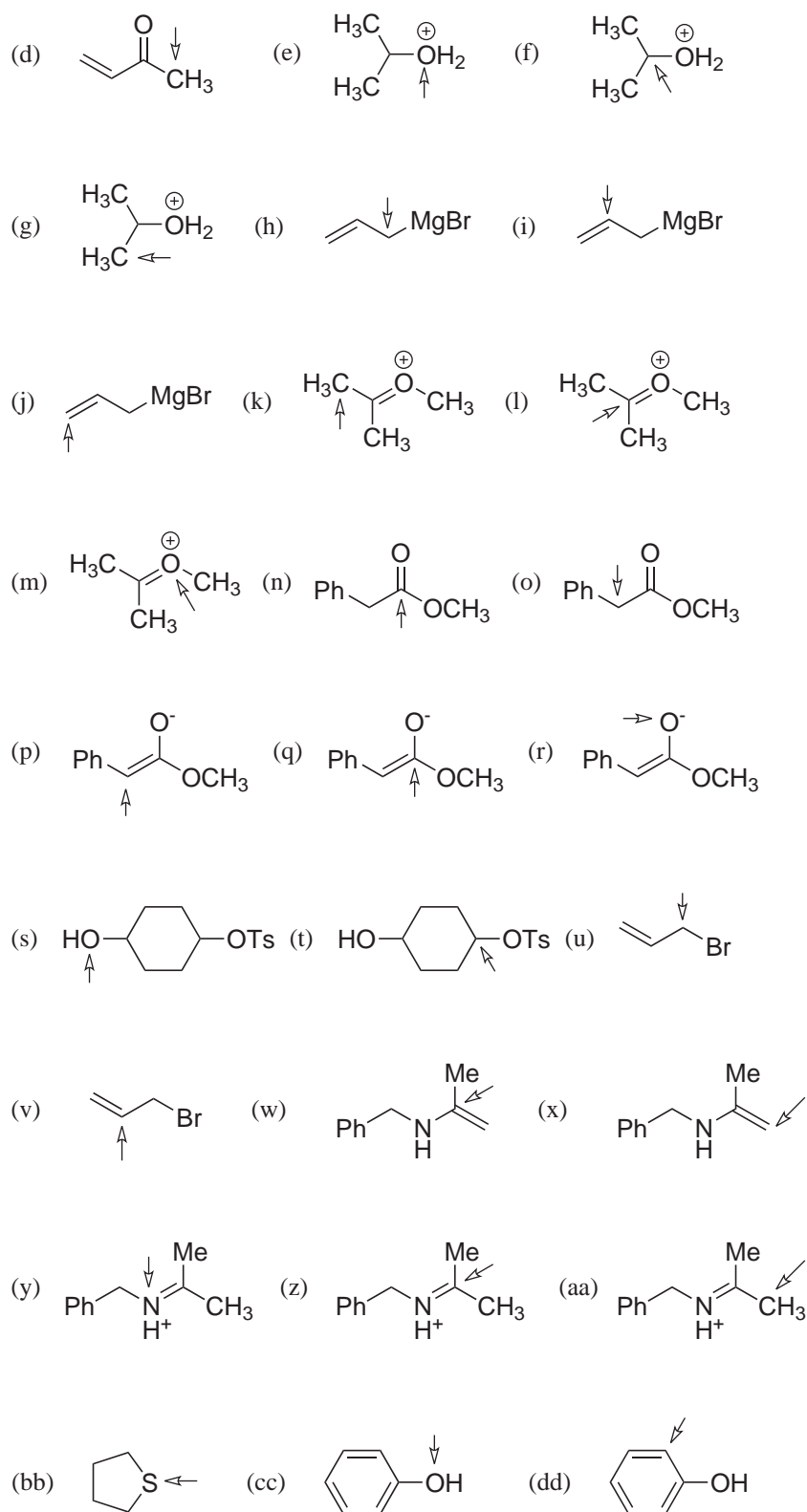


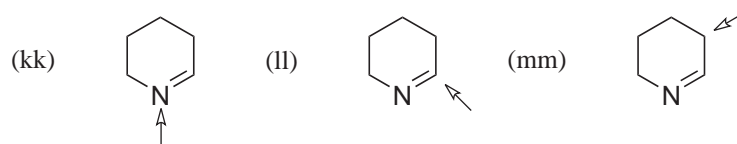
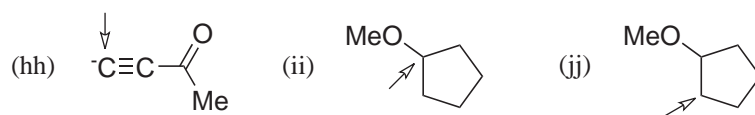
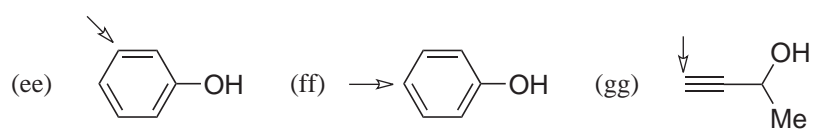




习题 1.5 下面每个结构式中都有一个原子用箭头标了出来。判断这个原子的亲核性、亲电性和酸性。有些原子不一定这些性质都有。假定认为 $pK_a \leq 25$ 才有酸性。







第二章 碱性条件下的极性反应

§2.1 $C(sp^3)$ -X 上 σ 键的取代和消除 (I)

§2.1.1 S_N2 取代机理

§2.1.2 $E2$ 和 $E1cb$ β 消除机理

§2.1.3 预测取代还是消除

§2.2 π 键的亲核与亲电加成

§2.2.1 羰基加成

§2.2.2 共轭加成: Michael 加成

§2.3 $C(sp^2)$ -X 的 σ 取代

§2.3.1 羰基碳上的取代

§2.3.2 双键上的碳和芳基碳上的取代

§2.3.3 金属的插入: 卤素-金属交换

§2.4 $C(sp^3)$ -X 上 σ 键的取代和消除 (II)

§2.4.1 $S_{RN}1$ 取代机理

§2.4.2 消除加成机理

§2.4.3 单电子转移机理

§2.4.4 金属的插入: 卤素-金属交换

§2.4.5 α -消除: 卡宾 (Carbenes) 的形成与反应

§2.5 碱促进的重排

§2.5.1 $C \rightarrow C$ 迁移

§2.5.2 $C \rightarrow O \rightarrow N$ 迁移

§2.5.3 $B \rightarrow C \rightarrow O$ 迁移

§2.6 两个多步反应

§2.6.1 Swern 氧化

§2.6.2 Mitsunobu 反应

§2.7 小结

§2.8 练习题

第三章 酸性条件下的极性反应

§3.1 碳正离子

§3.1.1 碳正离子稳定性

§3.1.2 碳正离子的形成：质子化的角色

§3.1.3 典型的碳正离子反应：重排

§3.2 $C(sp^3)$ -X 的取代和 β -消除

§3.2.1 S_N1 和 S_N2 取代机理

§3.2.2 $E1$ β -消除机理

§3.2.3 预测取代还是消除

§3.3 亲核的 $C=C$ π 键上亲电加成

§3.4 亲核的 $C=C$ π 键上取代

§3.4.1 亲电芳香取代

§3.4.2 胺经由重氮盐的芳香取代

§3.4.3 脂肪族的亲电取代

§3.5 小结

§3.6 练习题

§3.7 亲电的 π 键上亲核加成与取代

§3.8 小结

§3.9 练习题

第四章 周环反应

§4.1 简介

§4.1.1 周环反应的分类

§4.1.2 环状多烯的分子轨道

§4.2 电环化反应

§4.2.1 典型反应

§4.2.2 立体专一性

§4.2.3 立体选择性

§4.3 环加成反应

§4.3.1 典型反应

§4.3.2 区域选择性

§4.3.3 立体专一性

§4.3.4 立体选择性

§4.4 σ - 重排

§4.5 烯类反应

§4.6 小结

第五章 自由基反应

§5.1 自由基

§5.1.1 闭壳类自由基的形成

§5.1.2 典型反应

§5.1.3 链和非链机理

§5.2 链自由基反应

§5.2.1 取代反应

§5.2.2 加成和分解反应

§5.3 非链自由基机理

§5.3.1 光化学反应

§5.3.2 芳香环化

§5.4 其它自由基反应

§5.4.1 1,2-阴离子重排：孤电子对反转

§5.4.2 三线态卡宾 (Carbenes) 和乃春 (Nitrenes)

第六章 过渡金属催化和过渡金属为媒介的反应

§6.1 过渡金属化学介绍

§6.1.1 书写结构的几个惯例

§6.1.2 计算电子

§6.1.3 典型反应

§6.1.4 计量反应与催化机理

§6.2 加成反应

§6.2.1 后过渡金属氢化和加氢金属化 (Pd, Pt, Rh)

§6.2.2 加氢酰化 (Co, Rh)

§6.2.3 加氢锆化 (Zr)

§6.2.4 烯烃聚合

§6.2.5 烯的环丙化, 环氧化和环氮化 (Cu, Rh, Mn, Ti)

§6.2.6 烯烃的双羟化和氨羟化 (Os)

§6.2.7 烯和炔的亲核加成 (Hg, Pd)

§6.2.8 共轭加成 (Cu)

§6.2.9 还原偶联 (Ti, Zr)

§6.2.10 Pauson-Khand 反应 (Co)

§6.2.11 Dötz 反应 (Cr)

§6.2.12 金属催化的环加成和环三聚反应 (Co, Ni, Rh)

§6.3 取代反应

§6.3.1 氢解反应

§6.3.2 卤代烷的酰化反应

§6.3.3 Heck 反应

§6.3.4 亲核试剂与 $C(sp^2)$ -X 之间的偶联反应: Kumada, Stille, Suzuki, Negishi, Buchwald-Hartwig, Sonogashira, 和 Ullmann 反应 (Ni, Pd, Cu)

§6.3.5 烯丙基的取代

§6.3.6 钯催化的烯亲核取代: Wacker 氧化

§6.3.7 Tebbe 反应 (Ti)

§6.3.8 钴-炔复合物 (Cobalt-Alkyne Complexes) 中的炔丙基取代

§6.4 重排反应

§6.4.1 烯的异构化 (Rh)

§6.4.2 石蜡油和炔烃的复分解 (Ru, W, Mo, Ti)

第七章 混合机理问题

索 引

- 反应活性, 32
机理, v
部分芳香性, 18
 π 键亲电试剂, 40
 π 键亲核试剂, 31
 σ 亲电试剂, 40
 σ 键亲核试剂, 31
 pK_a , 19
- Advanced Organic Chemistry, vii
antiaromatic, 16
aromatic, 16
- Bredt 规则, 9
- Carey, vii
Carroll, vii
cycloheptadienone, 18
- Edenborough, vii
Electron Flow in Organic Chemistry, vii
- Favorskii, viii
- Grossman 规则, 1
- Hammett 值, vi
Hammond 假设, 24
Hornback, viii
- Le Châtelier 原理, 23
Lewis 酸亲电试剂, 39
Lowry, vii
- March, vii
March's Advanced Organic Chemistry, vii
Mechanism and Theory in Organic Chemistry, vii
Meier 规则, 34
- Miller, vii
- nonaromatic, 16
- Perspectives on Structure and Mechanism in Organic Chemistry, vii
- pKa 规则, 42
- Pushing Electrons, 10
- Pushing Electrons: A Guide for Students of Organic Chemistry, viii
- Richardson, vii
- Scudder, vii
Smith, vii
Solomon, vii
Sundberg, vii
- Tropolone, 18
tropylium, 17
- Weeks, viii, 10
Wittig, ix
- Woodward-Hoffmann, viii
- Writing Organic Reaction Mechanisms: A Practical Guide, vii
- Writing Reaction Mechanisms in Organic Chemistry, vii
- 互变体, 22
反芳香性, 16
反芳香性化合物, 17
反键, 12
分子轨道理论, 11
引发剂, 44
- 可逆反应, 23
电正性, 5
电负性, 5

加成反应, 28

动力学稳定, 25

共振结构, 5

过渡态, 23

成键, 12

自由能, 22

自由基-自由基组合, 44

自由基反应, 30

自发反应, 22

杂化轨道理论, 11

形式电荷, 4

均裂, 44

芳杂环, 16

芳香性, 16

极性反应, 30

应力 σ 键, 46

环丙烯阳离子, 17

环庚三烯酚酮, 18

取代反应, 29

非芳香性, 16

卓鎓离子, 17

金属催化反应和金属为媒介的反应,
30

周环反应, 30

孤电子对亲核试剂, 31

重排反应, 29

亲电性, 5

亲核试剂, 30

活化能, 23

热力学稳定, 25

缺电性, 5

部分反芳香性, 18

消除反应, 28

虚线键, 2

常见元素的形式电荷, 4

烯醇, 22

焓, 22

链引发, 44

链转移, 44

链终止, 44

楔形虚键, 2

酸碱相对性, 19

稳定, 25

熵, 22