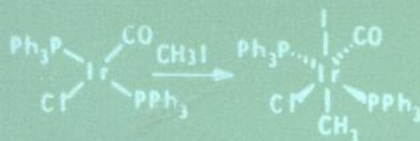
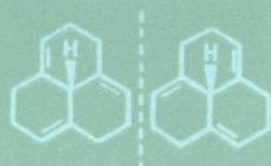
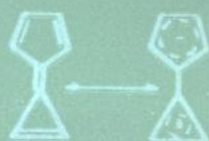


高等有机化学基础

荣国斌 编著

Fundamentals of Advanced Organic Chemistry



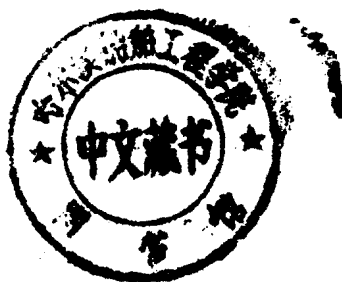
华东理工大学出版社

062
R64

381275

高等有机化学基础

荣国斌 编著



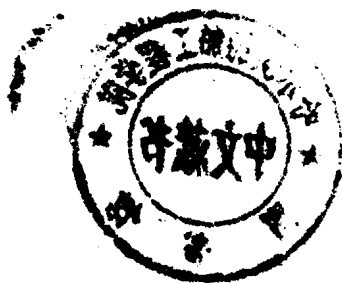
华东理工大学出版社

内 容 提 要

本书共分九章，涉及芳香性、酸和碱、立体化学、活泼中间体、周环反应、单电子转移反应、有机光化学、金属有机化学和有机反应机理及测定方法。全书附有 600 多篇综述性和原始性研究文献，书末附有主题索引及英语人名和文献索引。

本书可供应用化学专业、化学专业及相关专业的高年级学生和研究生学习高等有机化学时作教材或参考用书和自学提高之用，也可供有关科研工作者参考。

(沪)新登字 208 号



0472/26 (1)

高等有机化学基础

荣国斌 编著

华东理工大学出版社出版发行

上海市梅陇路 130 号

邮政编码 200237

新华书店上海发行所发行经销

上海中行印刷厂常熟分厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 18.25 字数 441 千字

1994 年 12 月第 1 版 1994 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—2000 册

ISBN 7-5628-0528-8/O · 37 定价:20.00 元

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瞩目的发展。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 Å) 稍长的双键和比正常的碳碳单键的键长 (1.54 Å) 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 1.44~1.48 Å 和 1.34~1.36 Å，芳香性分子的碳碳键长处于 1.36 Å 和 1.43 Å 之间。苯环中六个碳碳键长彼此相等，均为 1.395 Å，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近乎平面性的排列。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^i ， H^i 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。故而在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_6 体系所组成的呢?实际上这是一个 π_{10} 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。

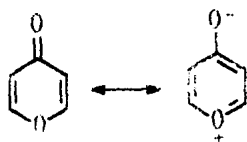
可以看出,现在一般常用的有机化合物结构式并不是一种十全十美的化学符号,它并不能确切地表现出有些物种的本性,如苯的性质无论用  还是  都难以充分表达。

因此,怎样描写苯的结构成了一个难题。

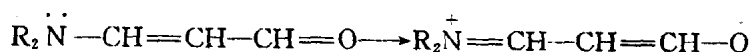
我们知道,有机化合物这一庞大的体系是通过较为简单的几个规则建立起来的,组成有机分子和表达有机分子结构所用“元件”并不多,在经典的研究过程中尽管涉及到原子的数目、种类及结合方式,但整个发展过程很少用上复杂的数学工具。结构式实际上仅是分子结构在纸面上的一种表达形式,如我们用两根线表示双键,虚线表示价键的平均化,弯箭头表示电子的转移等等。但结构是分子的客观真实状态,含有各种组成要素。有机化合物的许多性质如原子间键长短、键角大小等均无法只用简单的几条线在平面图形上表达出来。建立完全符合客观实际的模式或结构式将是一个无限接近的过程。因此,用何种方式来指示分子的真实结构是个形式问题,重要的是这种形式所提示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

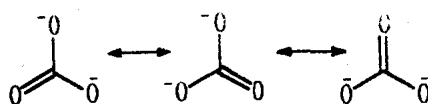


早期认为,这种电子转移并不代表分子的常态而是一个分子在发生化学变化时的活化。In-

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，在论述氩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了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出合理的解释，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“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 $1/3$ 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 1.31 \AA 。我们通过双箭头符号“ \leftrightarrow ”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轭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 $\text{CH}_3-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3-\text{CH}=\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$ ，而 $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 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 $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_3=\overset{-}{\text{O}}\text{H}$ ，因为此时碳成了五价。

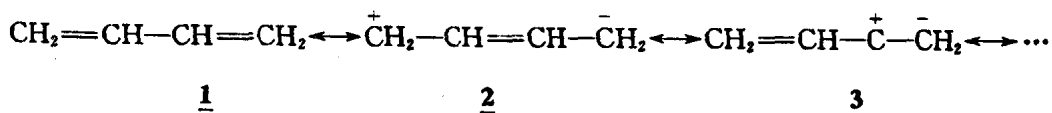
(4) 各共振结构的配对电子数及未成对电子数不变。一个共振结构中配对的电子数不能分开成为两个未成对的单电子，如丁二烯的几个共振结构中不会出现双游离基式。

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: $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$,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, $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$ 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。

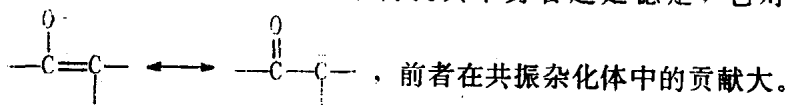
(2) 虽然共振时总是引起电荷密度的重新分配,但共振结构中带的电荷数越多越不稳定。如 $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \overset{+}{\text{C}}\text{l}=\text{CH}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$ 后者是不稳定的。

(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 $\overset{\ominus}{\text{O}}-\overset{\ominus}{\text{C}}=\overset{\ominus}{\text{C}} \leftrightarrow \overset{\ominus}{\text{O}}=\overset{\ominus}{\text{C}}-\overset{\ominus}{\text{C}}$, 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 $\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2$ 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:



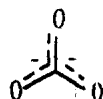
(6) 原子上的孤电子对或单电子配位于邻近原子而形成双键时产生的共振结构也可使体系得到稳定, 如烯丙基、苄基体系等。

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 与

HBr 加成时生成一个 π 络合物 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{H}-\text{Br}} \text{CH}_2-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$, 这反映出, 在

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取向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。