

导 论



1.1 反应机理

关于有机反应的理解

这是一本关于有机分子反应的书，目前已知的含碳化合物已难以确切计数，而每天有更多的被发现和创造出来。由于每个化合物都可以进行许多可能的反应，所以有机分子有可能有庞大数目的反应。

因此理解有机化学是一个非常困难的任务，除非相对较少的基本过程能导致许多种类的反应。这些过程能够组合起来后得到一个总的所看到的反应。这些反应初看起来，似乎是神秘的，甚至是不可能的。幸运的是，仔细地加以分析常常会揭示出即使是看起来最神秘的反应也像舞台上魔术师玩的秘密那样，是相当简便的，

这本书主要的作用是帮助你分析魔术师的秘密，本书的每一章后面都有习题，要求你先解开隐藏在有些有时看起来非常奇怪的有机反应后面的秘密。这些问题通常的形式是要求你“给下面的反应提出合理的反应机理”。

在你能够解决这些问题之前，你必须清楚这样三件事情：一个反应机理的含义；一个反应机理含义的提出或写出；如何才能决定一个机理是否合理。

反应机理

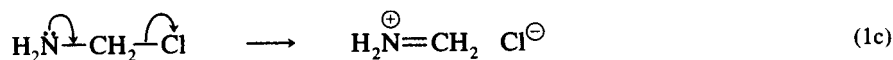
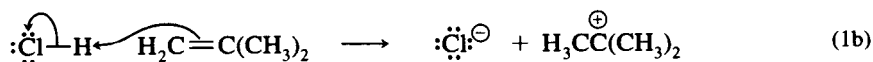
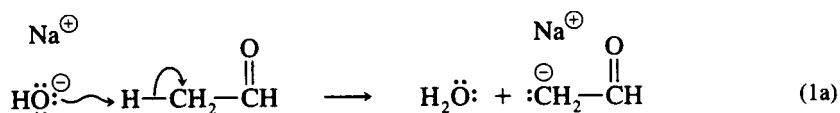
一个反应的机理包括从反应原料转变成产物的过程中所发生的所有事情。因此，从原理上，写出（或画出）一个机理意味着要描写在反应过程中发生的一切。不过，要提供一个精确的描述几乎是不可能完成的，然而，一个反应机理的描述至少要包括反应过程的一些关键要点的信息。

一个反应机理的表述应当表明反应是否是简单的一步或者是几个连续反应的步骤。如果超过一步，当然本书中所有反应机理习题都是超过一步的，这个表述应当包括每一步反应的方程式（确认一个反应序列中的每一步，充分描述反应机理了。）

每个反应机理中的某一步产物又涉及到随后一步反应的被称为整个反应的中间体。因此，确认在反应产物形成中的中间体是任何反应机理描述中的至关重要的部分。

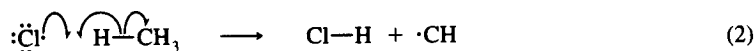
除了确定反应中间体以外，一个反应机理通常还包括从原料至产物过程中分子中电子结构变化的描写。这个描述是用弯箭头来完成的，在化学方程式中的弯箭头同代表起始原料转变成产物的箭头（或代表它们平衡的双箭头）是相完全不同的。弯箭头表示一对电子在位置上的变化，这个箭头从参加反应的一对电子开始。如果这对电子在起始原料是一根键，而在产物中形成了一个新键，那么这个箭头应该从代表原始那根键的线条的中心开始，终止至指向形成新键的那个位置。如果这些电子在产物中变成非键（非共享）的电子对，这个箭头应该指向接受这对非键电子的原子。

本书中非共享电子对经常表示为成双的点。不过在分子式中通常不需要特别指明非共享电子对的存在。例如，在每个中性的或负电荷的氧、氮或卤素原子上的非共享电子对的存在是容易理解的，（例如，在方程式 1c 上，氯离子的未共享电子对就没有表示出来。）弯箭头可以从带有未共享电子的原子开始，即使这些电子没有被特别表示出来。

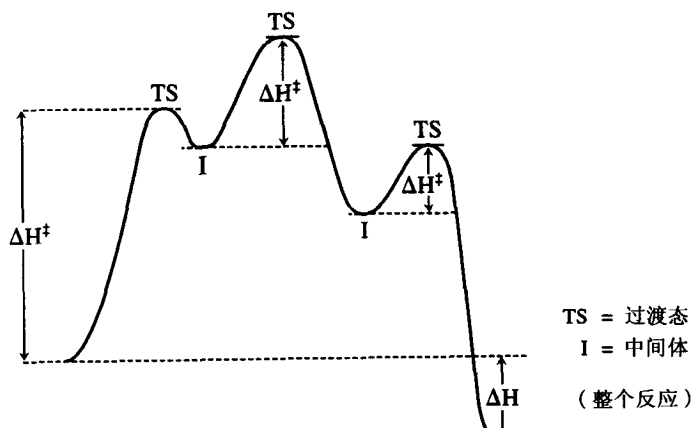


弯箭头使用的一些实例

在自由基反应的单电子的移动通常是用带倒钩的“钓钩”来表示，如方程式 2 中甲烷与氯原子的反应。



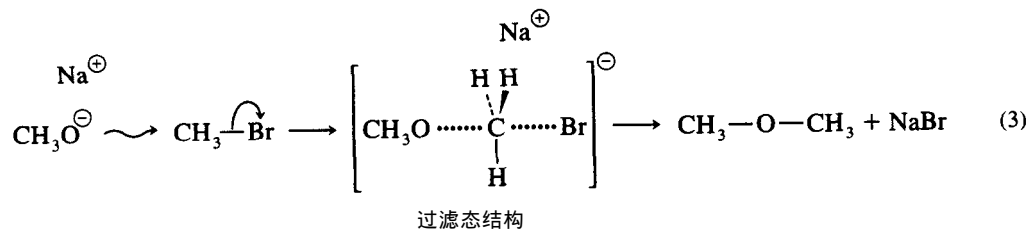
反应机理的讨论经常包括对反应过程中每一步 或者，至少要包括对最慢的或决速步骤中的在每个反应或多于一步的反应中的每一步能量最高点就是过渡态。根据反应过渡态，可以决定这个反应的进行是否需要很高的活化能 (ΔH^\ddagger) 而比较困难 或者与此相反。



一个三步反应的能量示意图

不象反应中间体，过渡态不可能被分离。根据定义，它们只存于能量山的峰顶，没有障碍阻止它们立即滚下山形成反应产物或者中间体或者回到起始原料。

尽管对于有机反应来说，关于过渡态结构的知识（至少是想法）在理解机理时是非常重要的，但通常你不能指望把对过渡态的描述作为你提出的反应机理的一部分。其中一个原因是过渡态通常涉及部分形成或部分断裂的键。遗憾的是，还没有真正好的方法已发展出来来代表分子的部分键，能做的最好的方法是用虚线来代表部分的键。不过，考虑到方程式 3 甲醇钠与溴甲烷的反应 (S_N2 取代反应) 中过渡态的表述，虚线意味着碳-氧键正在部分地形成，而碳-溴键正在部分地断裂，这是否意味这二个键在过渡态中是“一半”形成的？（还有，“一半形成”的意思是什么？）或者是一根键中的 75% 或 95% 已形成，而另一根键大部分已断裂？这个虚线符号究竟代表什么？



我们将忽略这些问题，来考虑一个完整的反应机理，它将能给出所有的反应中间体和在一个化学变化中发生的所有电子运动。

微观可逆性

微观可逆性原理指出任何一个反应的正向与反向是通过完全相同的路径的。简单地说就是，在一个反应平衡中，在一个方向中最低能量的路线肯定也是反方向中的最低能量路线。因此，在正反应中的每一个中间体同样也存在于逆反应的机理中。（当然，只有这两个反应条件一致时，微观可逆性原理才适用，即使反应条件的微小变化也可能导致反应机理的改变。）

确认合理的反应机理

假设某一个反应要通过几步过程，我们怎么来确定这些步骤？

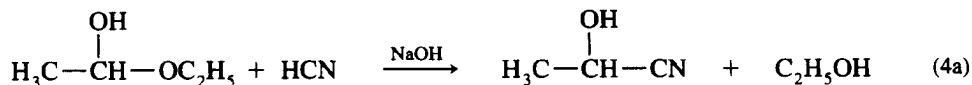
在描述一个化学反应的可能机理时需要遵循一个基本的原则。任何化合物的每一步反应都应该是在该反应条件下此类化合物的通用反应。（象律师一样，化学家也是根据先例来证明他们的设想。）

上面我们已经提到，存在着数目繁多的可能的化学反应。其中有许多反应看起来相当非同寻常，即使第一眼看上去不是不可能的。但是，非常重要的是要避免在反应机理中提出不一般的步骤。如果一个提出的机理有新的、“有趣的”反应步骤，以前见的次数不多，这个机理往往是不正确的。实际上几乎所有看起来不同寻常的化学反应都是众所周知的常规反应结合的结果。

在以前的课程中，你学过了许多重要的有机过程。许多种类的有机反应中有不少你以前没见到过，也可以通过把你以前学过的反应简单组合起来来解释。

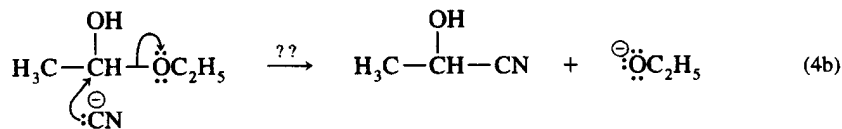
提出反应机理

放弃不合理机理 让我们给一个简单的反应 一个你以前可能没见过的写出一个合理的机理：

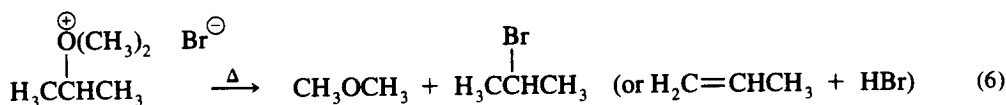
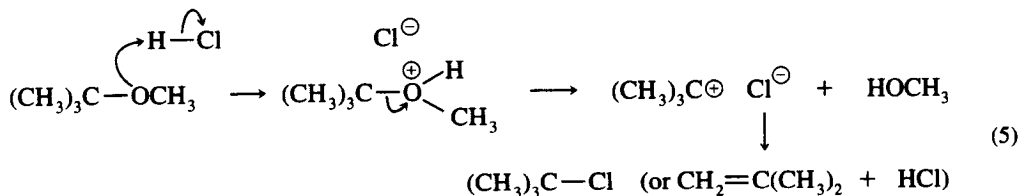


新类型的反应现在仍然在被发现。不过，在化学家愿意接受他们是非常新的以前，要有令人信服的证明新反应不能用已知过程的组合来解释。

因为方程式 4a 的反应总结果是一个乙氧基被氰基取代，提出一个 S_N2 机理（方程式 4b）也许是可以接受的。



不过，任何 S_N2 反应的必要条件是被亲核试剂所取代的基团必须是一个好的离去基团。只有一小部分的负离子，强酸的所有共轭碱，可以在典型 S_N2 反应中（或者 S_N1、E1 和 E2 中）作为离去基团。这些基团包括氯离子，溴离子和碘离子，除了硫酸根的衍生物，例如苯磺酸根负离子，中性分子，例如水和醇，也可以在酸催化的 S_N1 和 E1 反应成为好的离去基团（如方程式 5）。醚也可以在酸性、碱性环境以的 S_N2 和 E2 反应中作离去基团（如方程式 6）。除了少量的负离子或分子能作为离去基团，通常你可以放弃涉及亲核取代反应或消除反应的机理。



烷氧基负离子是醇的共轭碱，它不是强酸，因此，它们通常不是 S_N2 反应（或在 S_N1、E1 或 E2 反应）中的离去基团。* 例如，乙醚不能和氰化钠 S_N2 反应。因此，象方程式 4a 那样，乙氧基负离子被氰基负离子取代的话，一定会被划分为新的，因此也是高度可疑的过程。

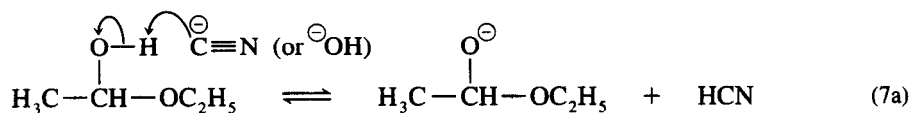
提出一个合理的机理 怎样你才能为方程式 4a 所示的反应选择一个合理的机理？不要一开始就想得到反应产物。反而应该注重于起始原料，选择在该反应条件下它们最可能进行的反应。然后对你提出的反应产物，有必要时也可对第二个反应或更后的反应产物做同样的事。你将发现一些最为熟悉的步骤序列导致真正的反应产物出现。**

烷氧基负离子可以在烷基锂之类强碱的作用下在 E2 反应中成为离去基团。

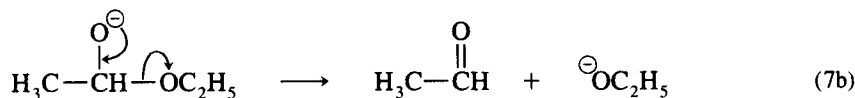
可能有几种合理机理来解释一个反应，从中挑选并确定正确的机理通常需要巧妙的和长时间的实验工作。

如果在一个可能机理中存在几种合理的候选机理可供选择时，你必须选择一种可能的机理，然后去看会导致什么结果。如果不能得到你想尝试去解释的产物形成时，你只好回头再去看其他的一些可能机理。（有时，一个要求写出某一特定产物形成的机理问题并不是说它是用于这个反应中唯一的，或者是主要的产物的。）

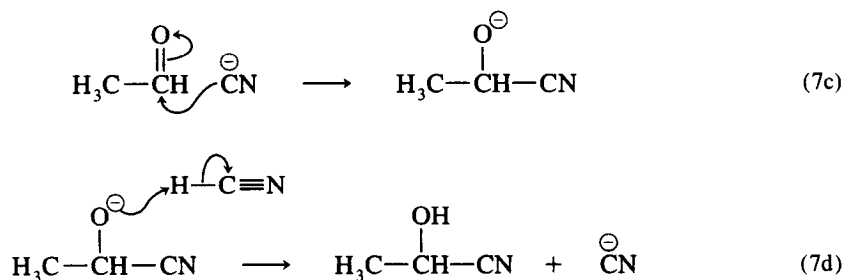
让我们对 4a 反应中应用此步骤。幸运的是，只存在一种合理的起始反应能发生，如方程式 7a 所示，起始有机化合物是一个醇，通过和氰负离子或其它碱反应能部分转化成其负离子：



不要管这个反应看起来不能得到所需产物的事实。想一想，这个新的负离子能起什么反应，当然，它能得到一个质子回到醇，但很明显，这导致什么也没有发生。唯一的另一个反应是这个负离子可以让烷氧基负离子离去得到一个醛（方程式 7b）：



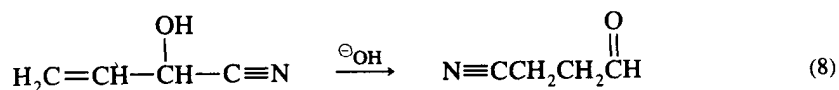
这时可以发生几种可能的反应。不过，可能最明显的是，氰根离子加成到羰基上（方程式 7c）。现在，一个酸-碱反应（方程式 7d）将能得到产物和再生的氰根离子：



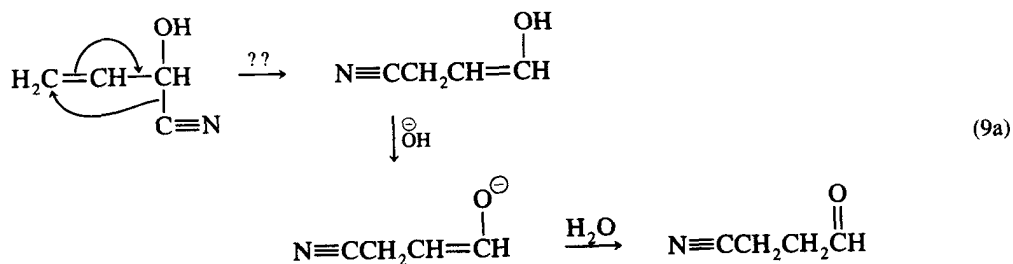
方程式 4a 反应可以描述为通过反半缩醛的形成（方程式 7a 和方程式 7b）再紧接着氰醇加成的反应。对于那些有经验的有机化学家，他们熟悉这两个反应机理的命名，这些反应过程就可以为整个反应的机理提供一个很好的简要的描述。

从方程式 7a 到 7d 是方程式 4a 反应的一个合理的机理，这个机理之所以合理，是由于每一步都是普通的常规反应。

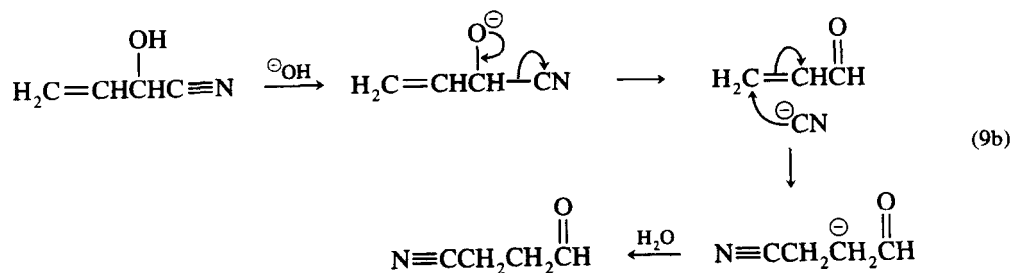
另一个例子 让我们用前面提出机理的步骤来解释另一个碱催化的反应。



我们可以简单地考虑通过氰基的烯丙位迁移，紧接着碱催化的烯醇重排来形成产物。



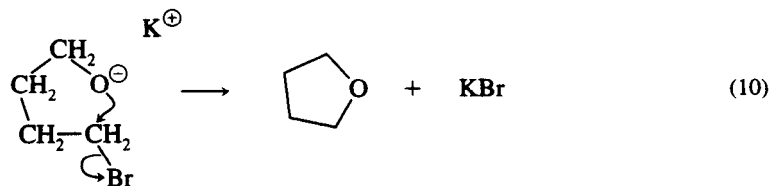
不过，你也许不能确定氰基是否可以那样移动。（实际上是不能的，这将在第四章讨论。）事实上，在每步都有常见过程的先例下要寻找替代的机理并试图加以证明是非常困难的。实际上，方程式 8 可以用逆氰醇反应，接着氰根离子对共轭羰基进行共轭加成反应来解释。



方程式 9b 所示机理是合理的，因为每步都是有着许多先例的普通反应。当然，它是合理的并不意味着它就是正确的——尽管在这个例子中很难提出可供替代的其他合理的机理。

更多有关离去基团 你也许迷惑为什么烷氧基负离子和氰根负离子可以分别从半缩醛负离子中（方程式 7b）和氰醇负离子中离去（方程式 9b）。乙氧根还是氰根负离子都不是强酸的共轭碱，因此都不是列在前面讨论过的好的离去基团的名单中。

前面所讨论的好的离去基团名单可用于几类具体的反应，在 S_N1 和 $E1$ 反应中离去基团的离去并不特别需要亲核试剂的帮助；在 S_N2 和 $E2$ 反应中，其离去基团被外面的亲核试剂或碱取代（或消除）。（这个名单还可用于分子内取代反应，如方程式 10 所示，其亲核试剂没有与带有离去基团的原子键合。）



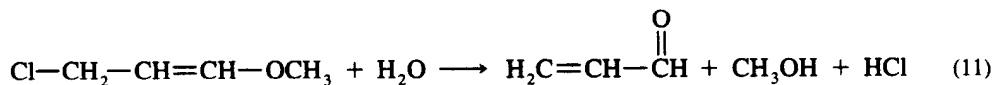
这个情况与方程式 7b 中所表示的反应非常不同，其中离去基团与带负电荷原子连在同一原子上，因此离去基团的离去，产生了一个新的 π 键。这类反应比外来亲核试剂的取代或外来碱的消除要容易发生得多。

离去基团被连在同一碳原子带负电荷的原子所取代是很容易发生的。事实上，列出那些不能作为离去基团的基团比能作为离去基团的基团要容易，在反应中不能作为离去基团的普通基团只有烷基碳负离子和氢负离子。^{*} 除此之外，几乎通常所有的负离子-氟根负离子，氢氧根负离子、烷氧基负离子、烯醇负离子，当它们被连在同一碳原子上的带负电荷原子取代时都可作为离去基团。

1.2 电子离域和共振

共振论

杂化结构 如果不引入共振论，任何反应机理的讨论都是不全面的。如方程式 11 中所示反应，这个反应产物似乎与起始原料没有太大关系，而且反应非常快，而大多数伯卤代烷和大多数醚在相同条件下都不反应。

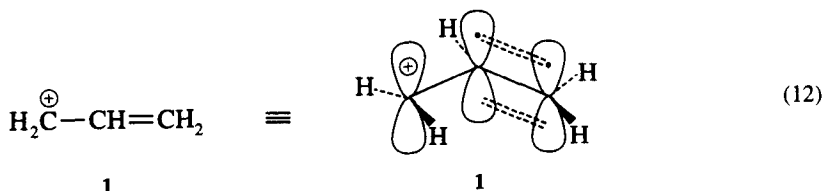


幸运的是，共振论对反应产物的形成以及快的反应速度提供了一个简单的解释。

在特殊情况下，即使是非常强的碱也可以作为离去基团。（见第 8 章，第 232~233 页。）

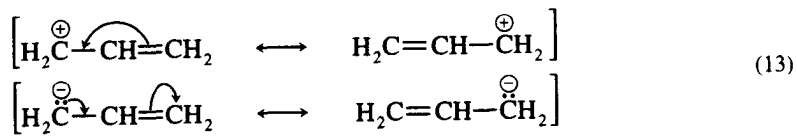
共振论源自于价键理论，一个结合几种可能电子结构波函数而成的对分子进行的近似量子力学波函数的数学方法。² 定性原理是从该想法衍生出来的，可处理标准方法描述单一结构（路易斯）的分子和离子结构式时造成的缺陷。

例如，考虑与一个双键相连的一个带正电的亚甲基（烯丙基正离子）。尽管标准的路易斯结构式 **1** 表示只有一个碳原子带正电荷，这个 π 键轨道与空的 p 轨道非常近，实际上这个 π 电子与 3 个 p 轨道重叠，这些电子和它们形成的键可以说是离域的，这两个 π 电子不仅仅在两个碳原子上，更该说是由 3 个碳原子共享，对于烯丙基负离子，四个电子被这 3 个碳原子所共享。



不幸的是，单单用一个结构式看起来不是一个好的能用来表示这种结构的分子或者离子的。共振的方法可以克服这个缺陷，利用几个路易斯结构的组合来表示带有离域键的分子或离子的真实结构。单独的结构称为共振结构式或经典结构式，两个路易斯结构是同一分子或离子的共振结构的结果通常可用在它们之间放一个双箭头来表示。

对于带有离域键的分子或离子的共振结构需要包括每个重要的结构式，只要简单地变化 π 电子或烯丙基正离子和烯丙基负离子的共振结构式就可得到。（弯箭头通常在转化共振结构式到另一种共振结构式时很有帮助。）



烯丙基正离子和烯丙基负离子的共振结构式

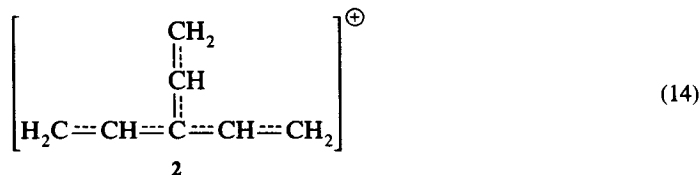
真实的结构是所有这些共振结构式的杂化体，其代表真实分子的程度取决于这些单独结构的相对能量。某一特定共振式（如果它的确存在）的能量越低，它就越接近所代表的真实结构。[因为烯丙基正离子的两个共振结构是没有区别的，因此对真实结构贡献一致，这个正电荷被 C(1)和 C(3)同等共享。]

需要强调指出的是，共振结构仅仅只是用来补偿描述离域键的困难的工具，共振结构从来没有单独地存在过。例如，在烯丙基正离子中的电子，不会在 C(1)和(3)中翻转，总是 C(1)和 C(2) 半个键，C(2)和 C(3)之间半个键，总是 C(1)和 C(3) 各半个正电荷。

双头箭头用于表示共振并不是很理想的，因为它非常接近于表示反应的起始原料与产物之间平衡的双箭头。不要被双头箭头误解，因为共振结构没有真实的存在，在它们之间从来不存在平衡。每个共振结构仅仅是提供一些必要的信息来描述一个带

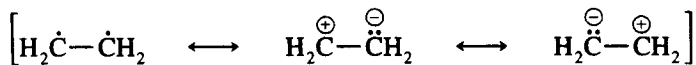
有离域键分子的杂化结构。

为了避免为一个简单的分子或离子画几个共振结构，离域键有时可用虚线来代表，这种方法也许缺点比优点多，比如正离子 **2** 的虚线结构，你能轻易地看出哪个碳子带正电荷吗？如果你能做到的话，也许是由于你已在头脑中有了这个离子的四个共振结构了。

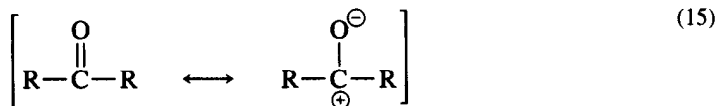


重要和不重要的结构式 能量上比其它结构（假如它们以单一结构真实存在）高得多的共振结构被认为是“不重要的”，它们对杂化结构的贡献可以忽略。不幸的是，在共振结构中哪个“重要”和哪个“不重要”上经常搞混。

首先，我们仅需要考虑对于某一特定分子结构中有最多数量化学键的共振结构。比如，乙烯可被认为只有一个重要的共振结构，双自由基的和两极的共振结构，它们都比双键结构少一根键，能量太高可以被忽略。（羰基的两极共振结构在说明醛、酮的性质时是非常有用的，它们通常被认为是重要的。羰基的偶极性质也可以根据诱导效应来解释，不需要重要的共振贡献。*）

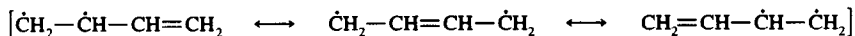


乙烯不重要的共振结构式



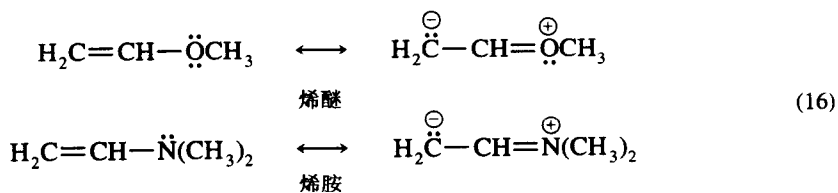
酮的非极性共振结构式和偶极共振结构式

共轭双烯和双烯的“双自由基”共振结构经常被引用来解释跟孤立的双键分子相比，带有共轭双键的分子要稳定的多。不过，也有认为这些结构不重要，而是认为共轭多烯的稳定性是由于跟双键相连的 sp^2-sp^2 单键的键强度。³

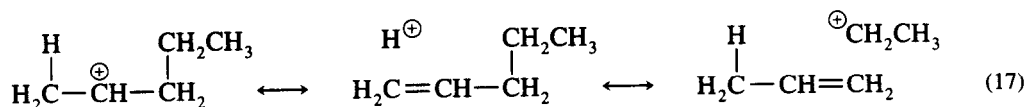


1, 3-丁二烯的“双自由基”共振结构式

与缺乏最大数量键的结构相比，可画出的每个共振结构如果没有损失一个或更多的键也被认为是重要的。例如，对于烯醚和烯胺偶极共振结构来说，肯定不如非极性结构稳定，不过，它们有同样数量的键，因而也是重要的。这可从¹³C和¹H NMR谱图上得到证明。在那些谱中，在偶极结构中带负电荷的碳原子和那些碳原子上的氢原子的峰比典型的双键碳原子和氢原子将要在高场出现。



超共轭共振结构涉及的不是 π 键而是 σ 键的离域作用，通常不包含在中性分子的重要共轭结构中。不过烷基对碳正离子有可观的稳定化作用，这个作用通常归因于超共轭，而不是诱导作用，烷基对自由基的稳定化作用类似地也归结于超共轭作用。



2- 戊基正离子的一些超共轭共振结构

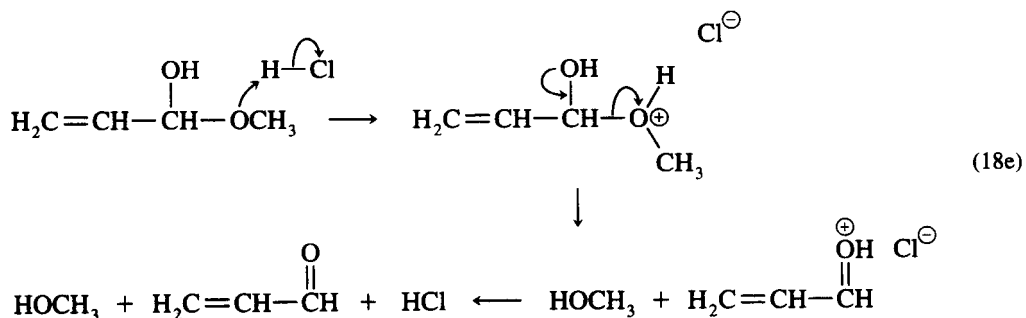
尽管超共轭作用有时被称为“非键共振”，但超共轭作用不涉及键的断裂。通常真实的结构是所有共振结构的杂合体。因为 σ 键的共振结构与 π 键的共振结构重要（因为 σ 键有更大的键能）。因此真实的结构与 σ 键的结构更接近，但是那些键中的电子被拉向空的或半空的轨道。

应用共振结构 用几种共振结构的杂化体来代表化学结构看起来是非常粗糙的方法，但是对于化学家来说是理解和预测带离域键的分子和离子性质的相当好的方法。它不是绝对可靠的，近几年来已被补充和部分被分子轨道理论所修正（第二章中讨论）。不过，定性的共振理论对于化学家思考和理解许多有机反应仍然是非常必要的手段。

在利用共振结构与预测有机反应的可能产物和提出合理的机理时有两个基本原则要遵守：

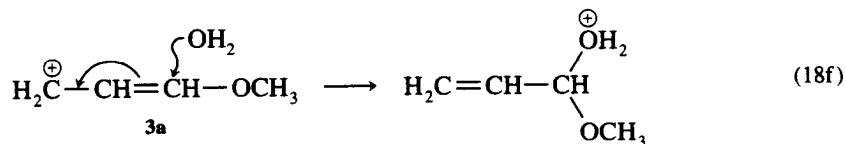
1. 对于参加反应的每个分子或离子画出它们所有重要的共振结构。
2. 设想每个共振结构都是单独的，带有完成的键和电荷，写出从每个结构可能得到的反应产物，每个这种产物都是真实分子或离子的可能产物。

反应 18d 的产物经快速检验后发现是一个半缩醛；在酸性溶液中半缩醛很快转化为羰基化合物。（溶液已变为酸性的，是因为在方程式 18c 和 18d 所示反应中所形成的氯化氢。）



通常，一些看起来也许（或者也许不，取决于你的化学教育程度）相当令人惊奇的反应，只是一个相当普通反应的组合的结果。提出机理的关键是根据规则 1 来操作，在考虑后续步骤时画出所有的共振结构来。

从起始原料的任何一个共振结构实际上都能得到反应产物，因为这些共振结构是真实的分子或离子的不同代表，如方程式 18f 所示的利用共振结构 3a 的反应。

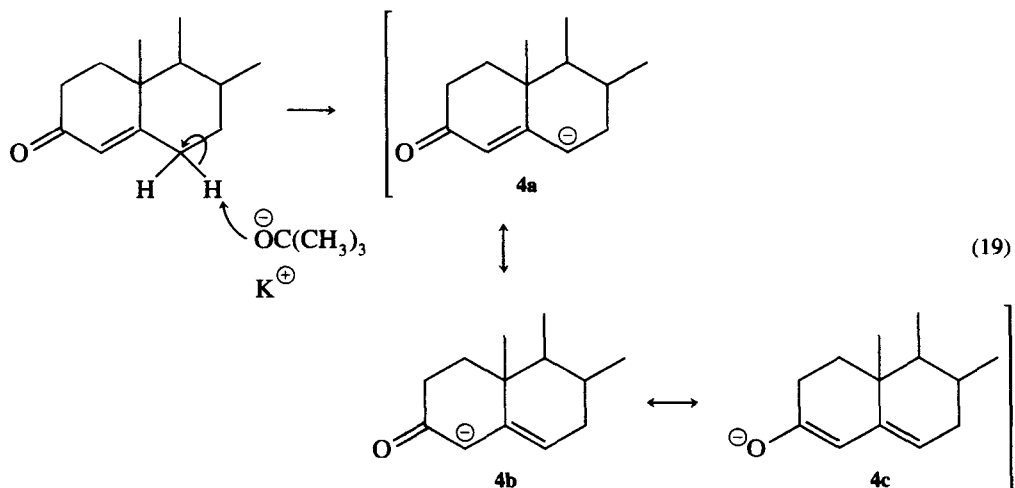


除非你已经有了写有机反应机理的丰富经验，不然的话从写出每一个共振结构开始还是最好的做法。

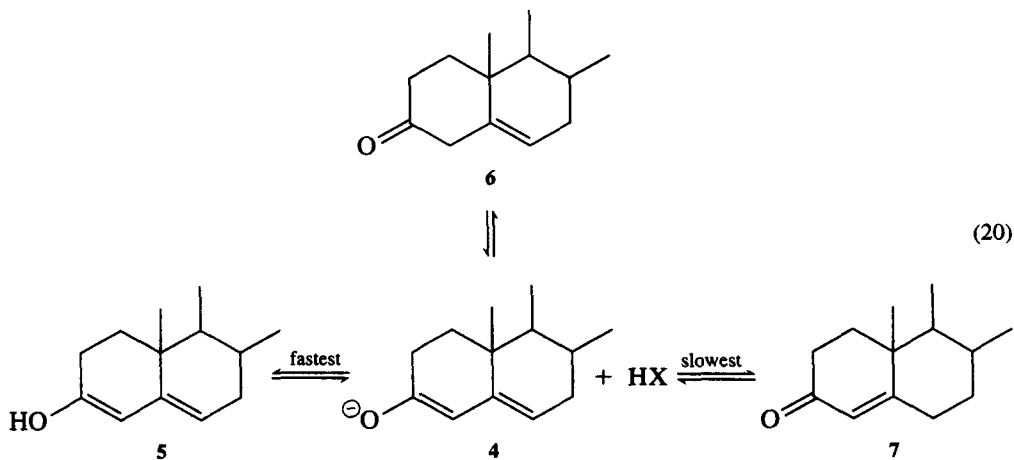
真正形成的是哪个产物 对于这一点，我们不得忽视方程式 18c 和方程式 18d 显示出得到的是不同的产物。在这个反应中，生成了两种产物。但对于有几种共振结构的起始原料或中间体，这不一定是真的。

应用共振理论的规则 2 可说明如何去预测从一个带有离域键的分子或离子的反应的可能产物。不过，它不能预测哪些是真正生成的，或者比例是多少。不幸是的，对于有几种重要共振结构的分子或离子的反应，从数种合理的可能性中，没有简单的可靠的规则的去预测哪些产物会生成。

例如考虑像 4 这样的烯醇双负离子的质子化，整个反应中溶液仍保持碱性。

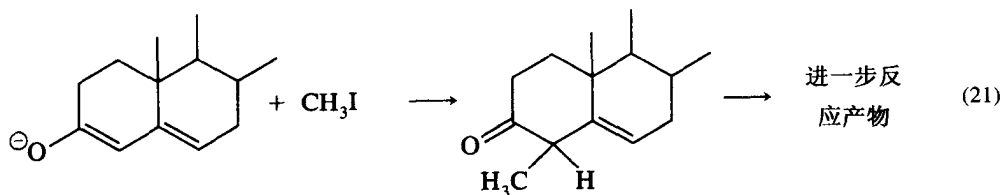


仔细的研究发现，反应的动力学（最快形成的）产物是烯醇 **5**，⁴ 不过与其阴离子的快速平衡导致烯醇转化为酮 **6**，最终几乎全部转化为较稳定的热力学稳定产物共轭酮 **7**。因此，从每一种共振结构的质子化反应都能得到产物，但每种产物的相对数量取决于反应时间和反应条件。



如同 **4** 的质子化反应中，来自于起始原料的主要共振结构的动力学产物并不罕见。不过，那远不是一个通常的规则，例如，在负离子 **4** 与碘甲烷的反应（方程式 21）中，生成的产物是羰基的 α -碳原子烷基化的产物，而并非氧原子的烷基化产物（ γ -碳原子没有烷基化反应发生）。在另一方面，这个负离子的酰基化反应，通常发生在氧原子上，而不是碳原子上。

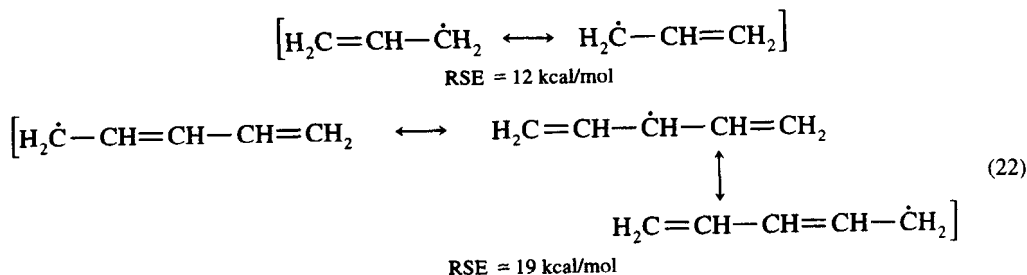
对于这些反应的不同过程有合理的解释。不过，对于这些带有离域键的分子或离子的反应的产物的相对收率没有通用的规则可以可靠地预测。从事有机合成的化学家是必须要预测他们所做反应的主要产物的，然而，他们也只是知道以往在类似反应中所得到的产物是什么。



共振稳定化作用

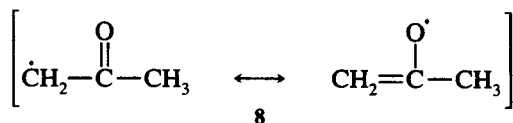
共振能 带有离域键的分子或离子通常比最低能量的共振结构稳定（也就是能量较低），这个真实结构与最低能量的共振式之间的能量差被称为共振稳定化能，或简称共振能 RSE)。

一个分子或离子的共振能部分取决于可能的共振结构的数量。也就是说，任何分子（或离子）比数量较少共振结构的类似分子有更大的共振能。如烯丙基自由基的共振能大约为 12kcal/mol，而环戊二烯自由基的共振能约为 19kcal/mol。



共振稳定能的数值也取决于各种共振结构的相对稳定性，不同共振结构的能量越接近，电子的离域程度越大，共振能也越大。例如 α -酮基自由基 **8** 的共振稳定化作用比烯丙基自由基差得多，尽管难以对共振能给出某一个数值。^{7,8}

例如，烯醇负离子的烷基化，质子化和酰基化反应的不同过程，可以用软硬酸碱理论（见第 13 章）或 Hammond 方程⁶来解释。

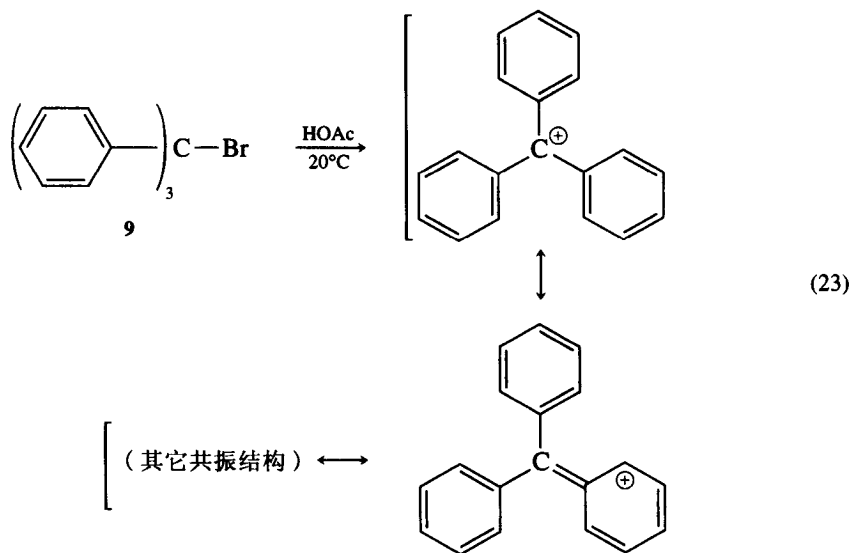


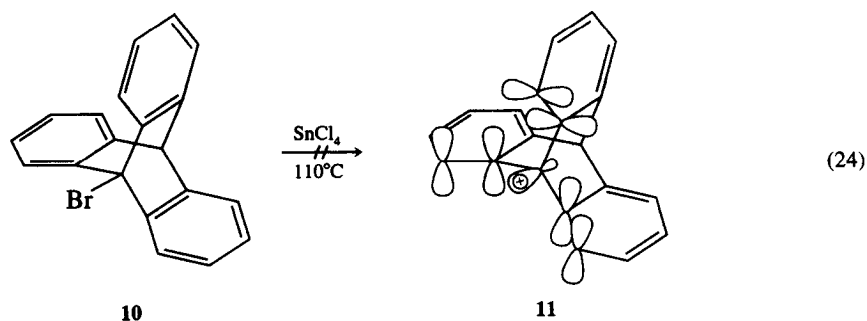
重要的是，不要混淆共振与芳香性。共振是用于键离域现象的一个普通术语，芳香性和反芳香性是全部由共轭 π 键组成的环的特殊性质。不象其它离域体系经常是由共振稳定的。芳香性和反芳香性系统的能量可能比那些最低能量共振结构低或者高，这取决于环中电子的数目。（对于芳香性讨论，见第 2 章。）

非平面 π 系统 电子为了离域到 p 轨道，这些轨道必须平行排列。如果一个或更多的轨道发生扭曲，这个系统的能量会增加。如果两个轨道正好在一定的角度，它们之间的电子离域不能发生。

在开链 π 键系统，轨道之间的非平行排列的可能性很少，由于电子离域总是降低分子或离子的能量，因此这些轨道通常处于低能状态，不过在一些环状分子中，轨道要平行排列是很难甚至是不可能的。

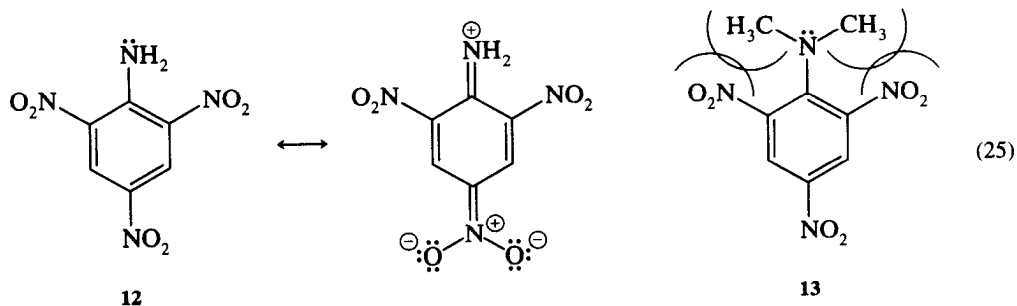
可以用三苯基溴甲烷 (9) 和 9-溴代三蝶烯 (10) 的反应性质的相当不一样来说明这个事实。





溴化物 **9** 非常容易解离生成三苯甲基正离子，因为这个正离子中的正电荷可以分散到不少于十个碳原子中。相反，**10** 与强的路易斯酸加热也不能进行离子型解离。⁸ 溴化物 **10** 反应活性的巨大缺乏也可以用这样的事实来解释，即这个正离子 **11** 的空 *p* 轨道必须与苯环系统成一定的角度（正交）。* 实际上，**11** 的空轨 *p* 轨道与邻近苯环的双键非常弱，这种共振结构也是不重要的。

有时，相邻原子的拥挤也会阻止分子中的 *p* 轨道或带有未共享电子的轨道之间的相互平行，这种现象称为共振的立体抑制。例如，2,4,6-三硝基苯胺 **12** 比 N,N-二甲基衍生物 **13** 的碱性弱 10^4 倍，¹⁰ 尽管烷基取代对苯胺的碱性影响很小。



13 中的邻位硝基阻止分子中甲基位于苯环平面的这种构型。唯有在这样的构型中，氨基中的未共享电子对才能有效地与苯环的 π 体系和硝基作用。**12** 质子化后将比 **13** 失去更多的共振能量，因此，**13** 的碱性要强得多。

使 **11** 去稳定化的另一因素是其三价碳原子不能维持一个平面结构。对于一个碳正离子来说平面结构是重要的，因为在此情况下，部分原先用于断裂在离去基团上的这个键所需能量能被从 sp^3 轨道到较低能量的 sp^2 轨道中现有三个键的电子转移而得到补偿。