

## 二、理论进展

大约在 1916 年 G·N·路易斯开始引用电子对表示共价键概念，于是表示原子之间键的横线开始代表电子对。这样路易斯和西奇维克的早期想法很快就扩大到有机化合物的特征上。

因为某些种类的化合物较另一些更活泼，因为某些官能团比另一些更活泼，因为溶剂、试剂和催化剂常常具有反应方向性，所以显而易见，电子对键是造成各种分子内力和分子间力的原因。路易斯认识到了这一点，当时他指出：在  $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  和  $\text{Cl}-\text{Cl}$  那样的化合物中，两原子间存在一个共有电子对键，而在许多化合物中，由于存在不相等的共有电子对键而出现永久极化——例如  $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$ 、 $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$ ——产生了偶极矩。

R·鲁宾逊 (Robinson, 1886 - 1975) 和 C·K·英戈尔德 (Ingold, 1893—1970) 考察了电子在有机反应中可能起的作用，特别是在电子密度很高和很低的范围内对产生反应中心所起的可能作用。英戈尔德十分注意这个问题并建立了一种现已被广泛采用的分类方法。量子力学也已用来获得电子密度的静态分布、量子态和共振能。这里鲍林起了重要的作用，其他许多人也作出了贡献。自然，许多化学家对定量处理的方法表示遗憾，但即使是他们，也已经能对极性、电子吸引和相对电负性等定性概念有所了解。

英戈尔德采用了诱导效应和互变异构效应的概念，并认识到除了产生电子密度差异的永久效应外，其中每种效应都是因环境影响而起动力反应。他研究了邻近基团的性质，以便了解它们对永久极化和动力极化（一般是诱导效应 [ ]）的影响。他同时也评价了双键和三键体系内的互变异构效应 [ ]），在这些体系中，一个原子由于需要力图由不饱和中心吸引一个电子或者释放一对电子以便产生一个重键。用这种方法，就可以解释芳香环上羟基和氨基具有邻位和对位定向取代那样一些问题。

试剂已按它们的相关特性而作了分类。路易斯酸碱概念已证明在这项工作中是特别有用的。拉普沃思建议根据试剂是否类似于阴离子或阳离子而把它们分类作类阴离子 (anionoid) 和类阳离子 (cationoid)。鲁宾逊对这一建议作了补充。英戈尔德引用了“亲核”试剂或“亲电子”试剂一词，用于那些把电子给予受体原子核或与受体原子核共享电子的试剂。

对这些概念已进行了广泛的详细研究，由于实验和理论的发展提供了与结构有关的原始材料，使得这些概念得到了充实和提高。在有机反应理论的发展中，化学成键观点的发展是特别重要的。而分子轨道理论、 $\pi$ -键和共振论的贡献则都具有特别重要的意义。

英国化学家英戈尔德，历任利兹大学有机化学教授 (1924—1930)、伦敦大学学院化学教授 (1930—1961)。由于发表了 400 篇论文，以及作为经典教科书《有机化学结构和机理》的作者，英戈尔德成为英国化学界的领导人物之一。他的整个工作的目的就是了解有机反应的机制，特别是消去反应和取代反应的动力学。1926 年他引入了稳变异构现象的思想，这在他的著名论文《有机反应电子理论原理》中作了充分解释。这类似于鲍林在 30 年代提出的共振论概念。它的基本思想是：如果一个分子存在两种电子结构，那么它的标准状态既不是这一个也不是那一个，而是某种“混合式”。这个理论由于测量适当分子的键长而得到证实。

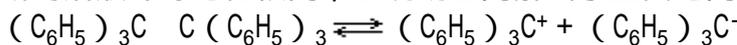
### 游离基

19 世纪中叶，在康尼查罗澄清了分子概念之后，各种被认为是游离基的化合物具有了高出预期一倍的分子量。这样，所谓的氰基、二甲胂基、甲基和乙基等游离基就成了二倍分子式的化合物，如  $(\text{CN})_2$ 、 $(\text{CH}_3)_4\text{AS}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 。在随后的几十年中，一般认为游离基是不能存在的，或至少不能分离或不能证明其存在。1897 年，J·U·奈夫从他的二价碳的观点出发，寻求证实游离基的中间物作用，但他的看法与大多数化学家的看法是不一样的。只是在这之前一年，奥斯特瓦尔德曾提出，有机游离基的性质使得分离它们成为不可能。

几年后，密执安的 M·戈姆贝格 (Gomberg, Moses 1866—1947) 合成出了四苯基甲烷。接着，他试图通过银对三苯基氯代甲烷的作用制备六苯基乙烷。所得产物未能显示预期的性质，其活性之高出乎意料，而且得到的是有色溶液。戈姆贝格的所有研究都证明它与化学式  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  不相等，但却指出了三苯基甲基  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-$  (一种三价碳的化合物) 的存在。该物易与氧气和卤素反应。戈姆贝格推想到：六个苯基位于两个碳原子周围而不发生干扰是不可能的，因此该物一定是作为游离基而存在的。像氧和碘那样的小基团易与三苯甲基化合，重新恢复碳原子的四价。

戈姆贝格继续研究一个碳原子上带有不同芳基 (即三个这种芳基与一个碳原子连接) 的化合物，观察到了游离基生成的统一模式。这些化合物总是很易与氧气、卤素和氢气反应，而且总是有色的。六苯基乙烷被证明是存在的，但溶解在极性溶剂中就会离解成黄色的三苯甲基。氮的化合物也具有类似的情况。比如，四苯基胍在溶液中会离解成  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{N}$ 。

由于应用共价键的概念，人们认识到，六苯基乙烷分子可分离成两个基团，其中每一个基团都带有一个自由电子  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$ ，这种基团能够说明产生的颜色。这些未成对电子易与氧分子或卤素分子或氢分子的未成对电子结合成对，形成共价键；或接受金属原子的一个电子形成离子化合物。六苯基乙烷在苯中形成的溶液是不导电的，但在像液态二氧化硫那样的离子化溶剂中形成的溶液却导电性很高，这说明它离解出了正负离子。



三苯甲基游离基比甲基游离基稳定性大，这已用它的共振能高来加以解释。

低分子量游离基的研究已引起相当大的注意。大约自 1950 年以来，游离基的概念一直在反应机理方面起着重大作用，特别是由于芝加哥的 M·S·卡拉什 (刘有成的老师)、密执安的 W·巴赫曼、约翰·霍普金斯大学和天主教大学的 F·O·赖斯以及穆尔海姆的 K·齐格勒的研究成果。限于篇幅这里不能一一详述。

目前自由基常被人们称为“亚分子”或“分子碎片”，具有极大的化学活性，在反应中作为不可缺少的中间体，始终贯穿并活跃在整个反应进程之中。在无机、有机、物化、辐射和大气化学等领域内，自由基存在于大量的气相反应和为数众多的凝聚相反应之中。近年来，它们在生物学过程 (如光合作用) 中的重要性也为人们所认识。但是自由基半寿期很短，这就给自由基的研究带来困难。70 年代以来，先进的实验技术已广泛用于自由基的结构、反应和特性的研究，尤其是激光诱导荧光 (LIF) 和分子束技术等，为研究半寿期极短的自由基提供了崭新的手段。自由基热化学的研究蓬勃发展。

## 反应机理

研究者们花了相当多时间去研究反应机理，但因为有机反应都是很复杂的，所以进展很慢。结果，最早的机理研究落到了结构理论的后面。

20 世纪初，拉普沃思对酮类卤化速率及类似的研究揭示了在这种酸碱催化反应中的烯醇化作用。随着动力学及反应机理的研究大大扩展了对有机反应的理解，这一研究课题已被扩大到许多领域。光化学技术、同位素示踪、极谱法、核磁共振光谱及低温技术已成了这种研究中的有效工具。