



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



卫生部“十一五”规划教材

全国高等医药教材建设研究会规划教材

全国高等学校教材

供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

有机化学

第 7 版

主 编 吕以仙

副主编 陆 阳



人民卫生出版社

普通高等教育“十一五”国家级规划教材
卫生部“十一五”规划教材
全国高等医药教材建设研究会规划教材

全国高等学校教材

供基础、临床、预防、口腔医学类专业用

有机化学

第 7 版

主 编 吕以仙

副主编 陆 阳

编 者 (以姓氏笔画为序)

邓 健 (南华大学)

叶 玲 (首都医科大学)

刘俊义 (北京大学医学部)

刘晓冬 (吉林大学)

吕以仙 (北京大学医学部)

李柱来 (福建医科大学)

余 瑜 (重庆医科大学)

陆 阳 (上海交通大学医学院)

张喜轩 (中国医科大学)

张静夏 (中山大学)

张鲁雁 (复旦大学)

庞 华 (山东大学)

罗美明 (四川大学)

夏淑贞 (华中科技大学)

人民卫生出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/吕以仙主编. —7 版. —北京:
人民卫生出版社, 2008. 6

ISBN 978-7-117-10066-3

I. 有… II. 吕… III. 有机化学-医学院校-教材
IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 042010 号

本书本印次封底贴有防伪标。请注意识别。

有机化学

第 7 版

主 编: 吕以仙

出版发行: 人民卫生出版社(中继线 010-67616688)

地 址: 北京市丰台区方庄芳群园 3 区 3 号楼

邮 编: 100078

网 址: <http://www.pmph.com>

E - mail: pmph@pmph.com

购书热线: 010-67605754 010-65264830

印 刷: 潮河印业有限公司

经 销: 新华书店

开 本: 787×1092 1/16 印张: 20.5

字 数: 550 千字

版 次: 1978 年 10 月第 1 版 2008 年 6 月第 7 版第 49 次印刷

标准书号: ISBN 978-7-117-10066-3/R·10067

定价(含光盘): 39.00 元

版权所有, 侵权必究, 打击盗版举报电话: 010-87613394

(凡属印装质量问题请与本社销售部联系退换)

全国高等学校五年制临床医学专业 第七轮 规划教材修订说明

全国高等学校五年制临床医学专业卫生部规划教材从第一轮编写出版至今已有30年的历史。几十年来,在卫生部的领导和支持下,以裘法祖院士为代表的一大批有丰富临床和教学经验、有高度责任感的老教授和医学教育家参与了本套教材的创建和每一轮的修订工作,使我国的五年制临床医学教材不断丰富、完善与更新,形成了一套课程门类齐全、学科系统优化、内容衔接合理的规划教材。本套教材为推动我国医学教育事业的改革和发展做出了历史性巨大贡献。正如老一辈医学教育家亲切地称这套教材是中国医学教育的“干细胞”教材;由她衍生出了八年制和研究生两套规划教材。今天,全国一大批在临床教学、科研、医疗第一线的中青年教授、学者继承和发扬了老一辈的优良传统,积极参与了本套第七轮教材的修订和建设工作,并借鉴国内外医学教育教学的经验和成果,不断完善和提升编写的水平和质量,已逐渐将每一部教材打造成了精品,使第七轮教材更加成熟、完善和新颖。

第七轮教材的修订从2006年5月开始,其修订和编写特点如下:

●在全国广泛、深入调研基础上,总结和汲取了前六轮教材的编写经验和成果,尤其是对一些不足之处进行了大量的修改和完善,并在充分体现科学性、权威性的基础上,更考虑其全国范围的代表性和适用性。

●依然坚持教材编写“三基、五性、三特定”的原则。

●内容的深度和广度严格控制在五年制教学要求的范畴,精练文字压缩字数,以更适合广大五年制院校的要求,减轻学生的负担。

●在尽可能不增加学生负担的前提下,提高印刷装帧质量,根据学科需要,部分教材改为双色印刷、彩色印刷,以提升教材的质量和可读性。

●适应教学改革的需求,实现教材的系列化、立体化建设,本轮大部分教材配有《学习指导与习题集》、《实验指导》、《教师用书》以及配套光盘等,且与教材同期出版。

第七轮教材共52种,新增1种,即《急诊医学》。全套教材均为卫生部“十一五”规划教材,绝大部分为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,分两批于2008年出版发行。

第七轮 教材目录

1. 医用高等数学 / 第5版 主编 张选群
2. 医学物理学 / 第7版 主编 胡新珉
3. 基础化学 / 第7版 主编 魏祖期
4. 有机化学 / 第7版 主编 吕以仙
5. 医学生物学 / 第7版 主编 傅松滨
6. 系统解剖学 / 第7版 主编 柏树令
7. 局部解剖学 / 第7版 主编 彭裕文
8. 组织学与胚胎学 / 第7版 主编 邹仲之 李继承
9. 生物化学 / 第7版 主编 查锡良
10. 生理学 / 第7版 主编 朱大年
11. 医学微生物学 / 第7版 主编 李凡 刘晶星
12. 人体寄生虫学 / 第7版 主编 李雍龙
13. 医学免疫学 / 第5版 主编 金伯泉
14. 病理学 / 第7版 主编 李玉林
15. 病理生理学 / 第7版 主编 金惠铭 王建枝
16. 药理学 / 第7版 主编 杨宝峰
17. 医学心理学 / 第5版 主编 姚树桥 孙学礼
18. 法医学 / 第5版 主编 王保捷
19. 诊断学 / 第7版 主编 陈文彬 潘祥林
20. 医学影像学 / 第6版 主编 吴恩惠 冯敢生
21. 内科学 / 第7版 主编 陆再英 钟南山
22. 外科学 / 第7版 主编 吴在德 吴肇汉
23. 妇产科学 / 第7版 主编 乐杰
24. 儿科学 / 第7版 主编 沈晓明 王卫平
25. 神经病学 / 第6版 主编 贾建平
26. 精神病学 / 第6版 主编 郝伟
27. 传染病学 / 第7版 主编 杨绍基 任红
28. 眼科学 / 第7版 主编 赵堪兴 杨培增
29. 耳鼻咽喉-头颈外科学 / 第7版 主编 田勇泉
30. 口腔科学 / 第7版 主编 张志愿
31. 皮肤性病学 / 第7版 主编 张学军
32. 核医学 / 第7版 主编 李少林 王荣福
33. 流行病学 / 第7版 主编 王建华
34. 卫生学 / 第7版 主编 仲来福
35. 预防医学 / 第5版 主编 傅华
36. 中医学 / 第7版 主编 李家邦
37. 计算机应用基础 / 第4版 主编 邹赛德
38. 体育 / 第4版 主编 裴海泓
39. 医学细胞生物学 / 第4版 主编 陈誉华
40. 医学分子生物学 / 第3版 主编 药立波
41. 医学遗传学 / 第5版 主编 左伋
42. 临床药理学 / 第4版 主编 李俊
43. 医学统计学 / 第5版 主编 马斌荣
44. 医学伦理学 / 第3版 主编 丘祥兴 孙福川
45. 临床流行病学 / 第3版 主编 王家良 王滨有
46. 康复医学 / 第4版 主编 南登崑
47. 医学文献检索 / 第3版 主编 郭继军
48. 卫生法 / 第3版 主编 赵同刚
49. 医学导论 / 第3版 主编 文历阳
50. 全科医学概论 / 第3版 主编 杨秉辉
51. 麻醉学 / 第2版 主编 曾因明
52. 急诊医学 主编 沈洪

全国高等学校临床医学专业第五届教材评审委员会

名誉主任委员 裘法祖

主任委员 陈灏珠

副主任委员 龚非力

委员 (以姓氏笔画为序)

于修平 王卫平 王鸿利 文继舫 朱明德 刘国良 李焕章 杨世杰

张肇达 沈悌 吴一龙 郑树森 原林 曾因明 樊小力

秘书 孙利军

第7版前言

《有机化学》第7版的修订是依据全国高等医药教材建设研究会和卫生部教材办公室于2006年8月在北京召开的临床医学专业本科规划教材主编人会议精神为指导；倾听了部分院校师生的意见与建议；参阅了国内外近年出版的有机化学和相关学科的教科书及其有关的文献的基础上，优化了原第6版教材的内容。

新版教材的修订，仍然突出以学生为本，力求达到使学生在有限的时间内，能学到更多更有用的基础理论、基本知识和基本技能；有利于培养学生的应用能力和创新能力。为达到此目的，除了在文从字顺，精练文字，控制字数外，主要作了以下几点变更：

1. 增强了直观感 全书主要的图和结构式都尽量采用双色显示，有的图还增添了图注。对抽象难懂的文字内容也尽量附加图示，使复杂的内容简明化。

2. 突出了两个结合点 一是有机化学与医学的结合点；二是课堂讲授与学生自学内容相结合。各章内容的选取既保持基础有机化学内容的系统性，又恰如其分地突出了与医学课程的联系。第十九章“代谢途径中的辅酶”，以通俗易懂的方式介绍几种参与机体代谢反应的辅酶结构和最主要的功能，此章内容是衔接基础有机化学与生物化学乃至其他医学课程的纽带。第十四章增加了一节“维生素”。附录一增添了“多官能团有机化合物的命名”。此三部分内容均为自学内容。全书内容的前后次序排列注重知识的循序渐进。因此，深信自学者应该能作到“无师自通”。

3. 为避免相关学科间重复内容，第十七章中删除了蛋白质的三级结构和四级结构。

4. 为了扩大学生的知识面，增强阅读能力，在第二~十八章内以文本框的形式插入了与正文内容有关的扩展知识，作为自阅材料。内容和篇幅较原第6版有所变化。

5. 在正文卷末增加了各章插在正文中的“问题”和章末习题的参考答案。有些题，如鉴别题和推结构式的题以及合成题等的答案往往不是唯一的。当你的答案与本书不一致时，不要轻易否定自己的答案，要追根究底，弄个明白，也许你的答案更可取。

6. 体现了教材的系列化和立体化建设。第7版有机教材除了编写了主教材外，还同步编写了与主教材内容相匹配的《有机化学学习指导与习题集》，制作了《有机化学配套光盘》。另外，还编写了适合医药院校使用的《有机化学实验》。

本书在编写过程中得到了北京大学医学部、上海交通大学医学院和福建医科大学等单位的大力支持，在此一并表示衷心地感谢！

由于我们水平有限，本书难免有不妥之处，敬请同行专家和广大师生及其他读者批评指正。

主编

2008年1月

第一章 绪论 1

- 第一节 有机化合物和有机化学 / 1
- 第二节 共价键 / 2
 - 一、路易斯共价键理论 / 2
 - 二、现代共价键理论基本要点 / 3
 - 三、碳的杂化轨道 / 3
 - 四、共价键的属性 / 5
- 第三节 分子的极性和分子间的作用力 / 6
 - 一、分子的极性 / 6
 - 二、分子间的作用力 / 7
- 第四节 有机化合物的功能基和反应类型 / 8
 - 一、功能基 / 8
 - 二、有机化合物反应类型 / 8
- 第五节 有机酸碱概念 / 9
 - 一、勃朗斯德酸碱理论 / 9
 - 二、Lewis 酸碱 / 10
- 第六节 确定有机化合物结构的步骤与方法 / 10
 - 一、分离纯化 / 10
 - 二、元素分析 / 11
 - 三、确定实验式和分子式 / 11
 - 四、结构式的测定 / 11
- 第七节 分子轨道和共振理论的基本要点 / 12
 - 一、分子轨道 / 12
 - 二、共振理论 / 13
- 习题 / 13

第二章 烷烃和环烷烃 15

- 第一节 烷烃 / 15
 - 一、烷烃的结构 / 15
 - 二、烷烃的构造异构和命名 / 16
 - 三、烷烃的构象异构 / 18
 - 四、烷烃的物理性质 / 22
 - 五、烷烃的化学性质 / 23
- 第二节 环烷烃 / 25
 - 一、环烷烃的命名 / 25
 - 二、环烷烃的结构与稳定性 / 26
 - 三、环烷烃的性质 / 26
 - 四、环烷烃的构象 / 27



第三章 烯烃和炔烃 32

第一节 烯烃 / 32

- 一、烯烃的结构 / 32
- 二、烯烃的异构现象和命名 / 33
- 三、烯烃的物理性质 / 36
- 四、烯烃的化学性质 / 36
- 五、共轭烯烃 / 45

第二节 炔烃 / 49

- 一、炔烃的结构 / 49
- 二、炔烃的异构和命名 / 49
- 三、炔烃的物理性质 / 50
- 四、炔烃的化学性质 / 50

习题 / 52

第四章 芳香烃 55

第一节 苯及其同系物 / 55

- 一、苯的结构 / 55
- 二、苯的同系物的命名 / 56
- 三、苯及其同系物的物理性质 / 57
- 四、苯及其同系物的化学性质 / 58
- 五、苯环亲电取代的定位效应 / 60

第二节 稠环芳香烃 / 63

- 一、萘 / 63
- 二、蒽和菲 / 65
- 三、致癌芳香烃 / 65

第三节 芳香性: Hückel 规则 / 66

- 一、Hückel 规则 / 66
- 二、非苯型芳香烃 / 66

习题 / 67

第五章 立体化学基础: 手性分子 70

第一节 手性分子和对映体 / 71

- 一、手性 / 71
- 二、手性分子和对映体 / 71
- 三、对称面和非手性分子 / 72
- 四、判断对映体的方法 / 72

第二节 费歇尔投影式 / 73

第三节 旋光性 / 74

- 一、偏振光和旋光性 / 74
- 二、旋光度与比旋光度 / 74



第四节	外消旋体 / 76
第五节	非对映体和内消旋化合物 / 77
	一、非对映体 / 77
	二、内消旋化合物 / 77
第六节	构型标记法 / 78
	一、D/L 构型标记法 / 78
	二、R/S 构型标记法 / 79
第七节	无手性碳原子的对映体 / 80
第八节	外消旋体的拆分 / 81
第九节	手性分子的来源和生物作用 / 82
	一、手性分子的来源 / 82
	二、手性分子的生物作用 / 82
	习题 / 84

第六章 卤代烃 85

第一节	分类和命名 / 85
第二节	物理性质 / 86
第三节	化学性质 / 86
	一、卤代烷的亲核取代反应 / 86
	二、卤代烷的消除反应 / 89
	三、不饱和卤代烃的取代反应 / 92
	四、卤代烃与金属反应 / 93

习题 / 94

第七章 醇 硫醇 酚 96

第一节	醇 / 96
	一、醇的结构、分类和命名 / 96
	二、醇的物理性质 / 97
	三、醇的化学性质 / 99
	四、甲醇、乙醇的功能与毒性 / 102
第二节	硫醇 / 103
	一、硫醇的结构与命名 / 103
	二、硫醇的物理性质 / 104
	三、硫醇的化学性质 / 104
第三节	酚 / 106
	一、酚的结构、分类和命名 / 106
	二、酚的物理性质 / 107
	三、酚的化学性质 / 107

习题 / 111

第八章 醚和环氧化合物 113

第一节	醚 / 113
-----	---------



一、醚的结构和命名 / 113

二、醚的物理性质 / 114

三、醚的化学性质 / 114

四、冠醚 / 116

第二节 环氧化合物 / 116

一、环氧化合物的结构和命名 / 116

二、环氧化合物的开环反应 / 117

习题 / 119

第九章 醛和酮 121

第一节 醛酮的分类和命名 / 121

第二节 醛酮的结构和物理性质 / 122

一、羰基的结构 / 122

二、醛酮的物理性质 / 123

第三节 醛酮化学性质 / 123

一、亲核加成反应 / 123

二、 α -碳及 α -氢的反应 / 127

三、氧化反应和还原反应 / 130

习题 / 131

第十章 羧酸和取代羧酸 134

第一节 羧酸 / 134

一、羧酸的结构、分类和命名 / 134

二、羧酸的物理性质 / 135

三、羧酸的化学性质 / 136

第二节 取代羧酸 / 141

一、羧基酸 / 141

二、酮酸 / 144

习题 / 146

第十一章 羧酸衍生物 148

第一节 羧酸衍生物的命名 / 148

一、酰卤的命名 / 148

二、酸酐的命名 / 148

三、酯的命名 / 149

四、酰胺的命名 / 149

第二节 羧酸衍生物的性质 / 150

一、物理性质 / 150

二、化学性质 / 150

第三节 碳酸衍生物 / 157

一、尿素 / 158

二、胍 / 158



三、丙二酰脲 / 158

习题 / 159

第十二章 胺和生物碱 162

第一节 胺 / 162

一、胺的分类和命名 / 162

二、胺的结构 / 164

三、胺的物理性质 / 165

四、胺的化学性质 / 166

第二节 重氮盐和偶氮化合物 / 170

一、重氮盐的制备及结构 / 171

二、重氮盐的性质 / 171

第三节 生物碱 / 173

一、生物碱的概念及临床应用 / 173

二、生物碱的通性 / 175

三、吗啡、可待因和海洛因的结构、功能与毒性 / 175

习题 / 176

第十三章 有机波谱学基础 178

第一节 吸收光谱的一般原理 / 178

第二节 紫外光谱 / 179

一、紫外光谱的基本原理 / 179

二、紫外光谱在有机结构分析中的应用 / 180

第三节 红外光谱 / 181

一、红外光谱的基本原理 / 181

二、红外吸收峰的位置和强度 / 182

三、各类化合物的红外光谱举例 / 183

四、红外光谱的解析 / 185

第四节 核磁共振谱 / 187

一、核磁共振基本原理 / 187

二、化学位移 / 188

三、吸收峰的面积——质子的数目 / 190

四、自旋偶合-裂分 / 191

五、 ^1H NMR 谱的解析 / 192

习题 / 194

第十四章 杂环化合物和维生素 196

第一节 芳香杂环化合物 / 196

一、芳香杂环化合物的分类和命名 / 196

二、芳香六元杂环 / 197

三、芳香五元杂环 / 200

四、稠杂环化合物 / 202



第二节 维生素 / 204

一、维生素的概念和分类 / 204

二、脂溶性维生素 / 204

三、水溶性维生素 / 205

习题 / 209

第十五章 糖类 212

第一节 单糖 / 212

一、单糖的构型和开链结构 / 212

二、单糖的变旋光现象和环状结构 / 214

三、单糖的物理性质 / 216

四、单糖的化学性质 / 216

第二节 双糖和多糖 / 219

一、双糖 / 220

二、多糖 / 222

习题 / 225

第十六章 脂类 226

第一节 油脂和蜡 / 226

一、油脂 / 226

二、蜡 / 230

第二节 磷脂 / 230

一、甘油磷脂 / 230

二、鞘磷脂 / 232

三、磷脂与细胞膜 / 232

第三节 甾族化合物 / 234

一、甾族化合物的结构 / 234

二、甾醇类 / 235

三、胆甾酸 / 237

四、甾体激素 / 238

习题 / 240

第十七章 氨基酸、多肽和蛋白质 242

第一节 氨基酸 / 242

一、氨基酸的结构、分类和命名 / 242

二、氨基酸的性质 / 245

第二节 肽 / 248

一、肽的结构和命名 / 248

二、肽键平面 / 249

三、多肽的结构测定 / 250

四、生物活性肽 / 251

第三节 蛋白质 / 252



一、蛋白质的分子结构 / 252

二、蛋白质的性质 / 254

习题 / 255

第十八章 核酸 256

第一节 核酸的分类 / 256

第二节 核苷和核苷酸 / 256

一、核酸的化学组成 / 256

二、核苷 / 258

三、核苷酸 / 259

第三节 核酸的结构和理化性质 / 259

一、核酸的一级结构 / 259

二、DNA 的双螺旋结构 / 260

三、核酸的理化性质 / 261

习题 / 262

第十九章 代谢途径中的辅酶 264

第一节 代谢的概述 / 264

第二节 酶的含义和活性部位 / 266

第三节 辅酶的结构和功能 / 266

一、 NAD^+ 和 NADP^+ / 267

二、FAD / 268

三、辅酶 A / 270

四、硫胺素焦磷酸酯 / 270

五、四氢叶酸 / 271

六、硫辛酸 / 272

习题 / 272

问题和习题的参考答案 274

主要参考文献 299

附录一 多官能团有机化合物的命名 300

附录二 一些化合物的 pK_a 302

中英文对照索引 303

本章内容是学习后续章节必备的基础知识。重点阐述碳原子的三种杂化轨道和有机化合物的 Lewis 结构式以及分子的极性和分子间的作用力；其次介绍有机化合物分类和主要的功能基及反应类型；简要介绍分子轨道理论和共振概念及确定有机结构式的步骤与方法；除此之外，还要重温共轭酸碱和 Lewis 酸碱的概念。

第一节 有机化合物和有机化学

最初化学物质来源于两个途径：一来源于无生命的矿物质中，二取之于有生命的动植物体中。化学家发现来源不同的两类化合物有着显著不同的性质。例如，来源于动植物体中的化合物，一般对热不稳定，加热易分解等特性。早期化学家根据来源不同将化合物分为无机物和有机物两大类。把从矿物中得到的化合物称为无机物；从动植物体中获得的物质称为有机物。在化学发展史的长河中曾经有过一段时期，有些化学家认为有机化合物只能来源于有生命的机体，不可能由无机物合成。然而，1828 年德国的一位年轻化学家 F. Wöhler（魏勒），在实验过程中发现典型的无机化合物氰酸铵经加热能转化成有机化合物尿素（原来从尿中分离出来的化合物）。



此后人们又陆续地合成了许多有机化合物。科学实验的事实打破了只能从有生命的机体中得到有机化合物的错误理念。如今，许多生命物质，例如蛋白质、核酸和激素等也都成功地合成了。由于历史的沿用，现在人们仍然使用“有机”两个字描述有机物和有机化学。不过它的含义与早期“有机”的含义有着本质上的差异。无机化合物与有机化合物在组成上也有着明显不同之处，构成无机化合物的元素有一百余种，而在有机化合物中只包含碳、氢、氧、氮、硫、磷和卤素等为数有限的几种元素。尽管组成有机化合物的元素种类为数不多，但有机化合物的数目却是十分惊人的，已达到上千万。而无机化合物却只有上百万。所有的有机化合物都含有碳元素，多数的含有氢，其次含有氧、氮、卤素、硫和磷等元素。因此，有机化合物的现代定义是指含碳的化合物称为有机化合物（organic compounds）。不过要把 CO、CO₂ 和碳酸以及碳酸盐等除外，因为它们的性质与无机化合物相同。有机化学（organic chemistry）的现代定义是研究有机化合物的结构、性能和合成方法的一门科学。

有机化学是医学课程中的一门重要基础课，也是生命科学不可缺少的化学基础。人体的组成成分除了水分子和无机离子外，几乎都是由有机分子组成的；机体的代谢过程，同样遵循有机化学反应的活性规律。因此，只有掌握了有机化合物的基础知识以及结构与性质的关系，才能认识蛋白质、核酸和酶等生命物质的结构和功能，为探索生命的奥妙奠定基础。



第二节 共 价 键

有机化合物都含有碳元素，碳的核外电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，它既不容易得到也不容易失去四个电子达到稀有气体稳定的电子构型。事实上，碳原子不仅能与氧、硫、氮、磷、氢和卤素等许多其他元素相结合，碳原子之间也能相互结合，形成长达几千个原子的长链。碳原子是以何种化学键结合成有机分子的呢？

一、路易斯共价键理论

1916 年美国化学家路易斯 (Lewis) 提出了经典共价键理论：当两个或两个以上相同的原子或电负性 (原子对成键电子对吸引力相对大小的量度) 相近的原子相互结合成分子，分子中原子间可以通过共享一对或几对电子达到稳定的稀有气体的电子构型，形成化学键。这种由共享电子对形成的化学键称为共价键 (covalent bonds)。稀有气体除氦 (He) 仅有两个价电子外，其他的价电子层中均为八个电子，路易斯共价键理论又称为八隅律 (octet rule)。有机化合物分子中，原子间主要是遵循八隅律的规则，以共价键相结合。例如：



甲烷



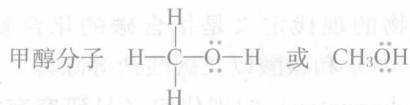
乙烯



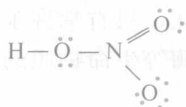
乙炔

由上可见，甲烷分子中，碳原子与 4 个氢原子共享 4 对电子，即形成 4 个共价键；乙烯分子中，2 个碳原子之间共享 2 对电子，其各自又与 2 个氢原子共享 2 对电子，因此，乙烯分子中有 6 个共价键；乙炔分子中 2 个碳原子之间共享 3 对电子，其各自又与 1 个氢原子共享 1 对电子，乙炔分子中共有 5 个共价键。在甲烷、乙烯和乙炔分子中的碳原子均达到稀有气体的电子构型 (价电子层中均为八个电子)，氢的价电子层中均为 2 个电子，符合八隅律的规则。

这种用电子对表示共价键结构的化学式称为 **Lewis 结构式**。它主要用于说明有机反应机制中电子的转移。书写 Lewis 结构式一般写成简化的 Lewis 结构式：标出化合物分子中的孤对电子 (未共享电子对)，其余的成键电子对用短直线表示，每一个短直线代表一对电子，即一个共价键。也可不写短直线，直接标出化合物分子中的孤对电子。例如，水分子和甲醇分子的简化 Lewis 结构式可分别写成下列两种形式：



硝酸是一种常见的参与有机反应的化学试剂。书写硝酸的结构要注意分子中原子间是怎么连接的，“H”是与“O”相连，并不是与“N”相连。硝酸的结构式是 HONO_2 ，而不是 HNO_3 。因此，硝酸正确的 Lewis 结构式是：





二、现代共价键理论基本要点

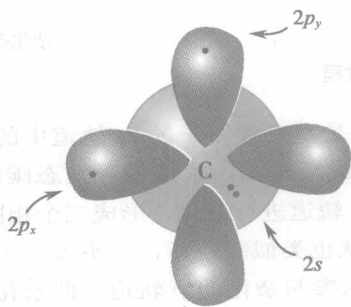
Lewis 共价键理论揭示了共价键与离子键的区别,但未能说明共价键是怎样形成的,也不能解释共价键为什么具有饱和性和方向性等诸多问题。许多化学家相继运用量子力学理论研究共价键的本质,逐渐形成了现代共价键理论,其基本要点是:当两个原子互相接近到一定距离时,自旋方向相反的单电子相互配对,使电子云密集于两核之间,降低了两核间正电荷的排斥力,增加了两核对电子云密集区域的吸引力,使体系能量降低,形成稳定的共价键;每个原子所形成共价键的数目取决于该原子中的单电子数目,即一个原子含有几个单电子,就能与几个自旋方向相反的单电子形成共价键,这就是共价键的饱和性;当形成共价键时,原子轨道重叠程度越大,核间电子云越密集,形成的共价键就越稳定。因此,共价键总是尽可能地沿着原子轨道最大重叠方向形成,这就是共价键的方向性。

三、碳的杂化轨道

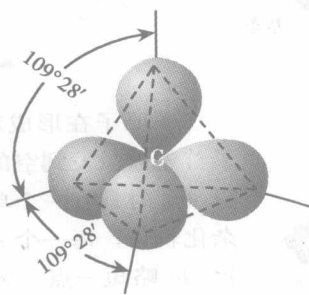
价键理论揭示了共价键的本质,但它无法解释甲烷分子(CH_4)中4个碳氢键的键角相同,均为 $109^\circ 28'$ 的事实。1931 年鲍林在价键理论的基础上,提出了杂化轨道理论 (orbital hybridization theory): 原子在形成分子时,由于原子间的相互影响,同一个原子内的不同类型、能量相近的原子轨道可以重新组合成能量、形状和空间方向与原来轨道完全不同的新的原子轨道。这种重新组合过程称为杂化,所形成的新的原子轨道称为杂化轨道 (hybrid orbitals)。在有机化合物中,碳原子的杂化形式有 sp^3 、 sp^2 和 sp 三种杂化轨道。它们的杂化过程是怎样的呢? 在基础化学中只学过碳原子的 sp^3 杂化轨道。因此,这里重温碳原子的 sp^3 杂化轨道,介绍碳原子的 sp^2 和 sp 杂化轨道。

(一) sp^3 杂化轨道

碳原子在基态 (指未与其他原子结合) 时最外层的电子构型为 $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$, 也就是说,球形的 $2s$ 轨道有两个电子,相互垂直的哑铃形的 $2p_x$ 和 $2p_y$ 轨道各有一个电子, $2p_z$ 轨道是空的 (图 1-1)。



●图 1-1 基态碳原子最外层电子构型

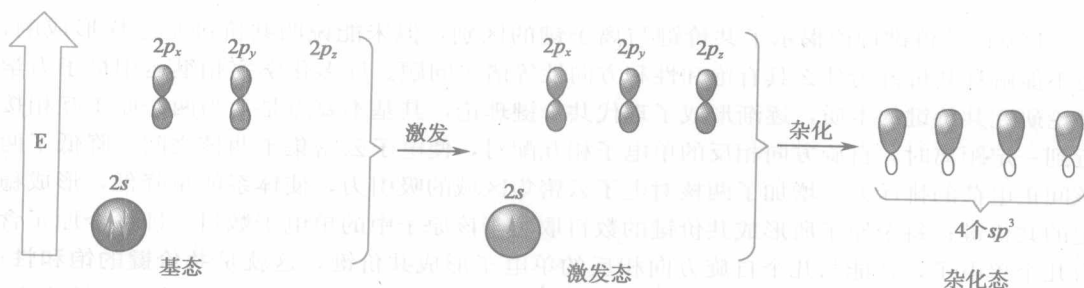


●图 1-2 sp^3 杂化碳的电子构型

如果碳原子是以基态的电子构型与氢原子成键,按照价键理论,只有 $2p_x$ 和 $2p_y$ 可以形成共价键,键角应为 90° 。实际上,在甲烷分子中的 C-H 键是四个完全等同的共价键,键角均为 $109^\circ 28'$, 这是为什么? 依据鲍林的杂化轨道理论,碳原子在与氢原子成键时,在氢原子的影响下,碳的 $2s$ 轨道 (基态时有两个自旋方向相反的电子) 中的一个电子被激发到原来空的 $2p_z$ 轨道,形成激发态。此时,一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道各有一个单电



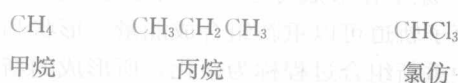
子。3个 p 轨道与一个 s 轨道进行杂化,形成4个完全相同的 sp^3 杂化轨道。每一个 sp^3 杂化轨道的形状,类似葫芦形,一头大,一头小。碳的 sp^3 杂化过程见图1-3:



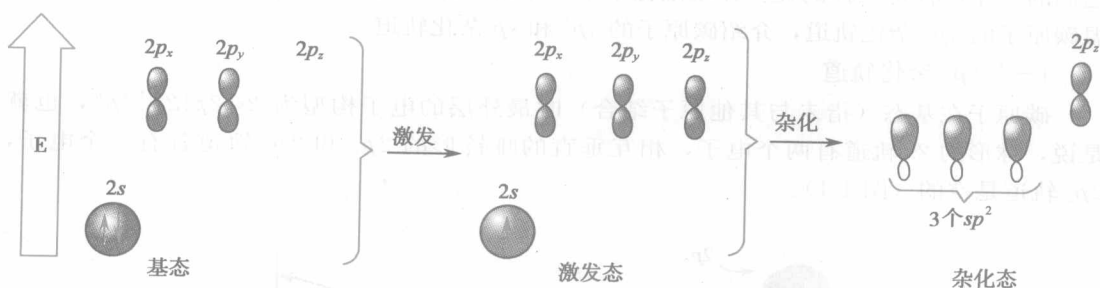
●图1-3 碳的 sp^3 杂化过程

4个 sp^3 杂化轨道在碳核周围是怎样排列的呢?碳原子核位于正四面体的中心,四个 sp^3 杂化轨道环绕在碳原子核的周围,并指向正四面体的四个顶点,相邻两个杂化轨道间的夹角均为 $109^\circ28'$,通常称为正四面体角(图1-2)。

从化合物的结构式,怎样判断哪一个碳原子是 sp^3 杂化呢?当一个碳原子与其他四个原子直接键合,该碳原子为 sp^3 杂化,即饱和碳原子均为 sp^3 杂化。例如,下列三个化合物分子中的碳原子“C”均为 sp^3 杂化。



(二) sp^2 杂化轨道

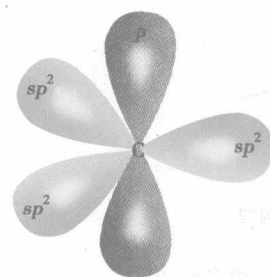


●图1-4 碳的 sp^2 杂化过程

碳原子在形成双键的过程中,也是基态碳原子的 $2s$ 轨道中的一个电子首先被激发到空的 $2p_z$ 轨道上,形成激发态,紧接着激发态碳的 $2s$ 轨道(此时只有一个单电子)与两个 $2p$ 轨道进行杂化,形成三个相同的 sp^2 杂化轨道,每一个 sp^2 杂化轨道的形状也类似葫芦形,一头大一头小,但比 sp^3 略短一点。另外,还剩下一个未参与杂化的 p 轨道。此杂化过程见图1-4:

碳原子经 sp^2 杂化之后,杂化轨道在核外是怎样排列的呢?三个 sp^2 杂化轨道处于同一平面,其夹角均为 120° ,余下的一个未参与杂化的 p 轨道垂直于三个 sp^2 杂化轨道所在的平面(图1-5)。

从化合物的结构式,怎样判断哪一个碳原子是 sp^2 杂化呢?一般,双键碳为 sp^2 杂化。例如:下列三个化合物中的双键碳“C”均为 sp^2 杂化。



●图1-5 sp^2 杂化碳的构型