

有机化学

上册

(药学系试用教材)

江西中医学院

一九七三年二月

毛主席语录

教育必须为无产阶级政治服务，必须同生产劳动相结合。

一九五八年的一次讲话

马克思主义的哲学认为十分重要的问题，不在于懂得了客观世界的规律性，因而能够解释世界，而在于拿了这种对于客观规律性的认识去能动地改造世界。

《实践论》（一九三七年七月）

《毛泽东选集》第一卷第二七三页

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

转摘自《周恩来总理在第三届全国人民代表大会第一次会议上的政府工作报告》，一九六四年十二月三十一日《人民日报》

目 录

第一章 绪论	(1)
一 有机化学和其他科学	(1)
(一)有机化学的定义	(1)
(二)有机化合物的特性	(2)
(三)有机化学是许多科学的基础科学	(2)
二 化学结构学说	(3)
(一)化学结构学说和化学结构式	(3)
(二)四面体学说和化学键	(4)
(三)电子学说和共价键	(5)
(四)量子力学和共价键	(9)
三 有机化合物的分类	(16)
四 研究有机化合物的方法	(16)
(一)有机化合物的精制	(16)
(二)物理常数的测定	(17)
(三)元素的定性分析	(17)
(四)元素的定量分析	(18)
(五)实验式与分子式的确定	(19)
(六)分子结构的测定	(20)
(七)表示分子结构的化学式	(21)
五 我国有机化学的新进展	(22)
第二章 脂烃	(24)
一 烷烃	(24)
(一)同系列和异构现象	(24)
(二)烷烃的命名法	(25)
(三)烷烃的制法	(26)
(四)烷烃的物理性质	(26)
(五)烷烃的化学性质	(27)
(六)个别烷烃	(30)
二 烯烃	(31)
(一)烯烃的命名法	(32)
(二)乙烯的结构	(33)
(三)烯烃的制备	(34)

目 录

(四) 烯烃的物理性质	(34)
(五) 烯烃的化学性质	(34)
(六) 个别烯烃	(37)
三 炔烃与双烯烃	(38)
I 炔烃	(38)
(一) 炔烃的通式	(38)
(二) 炔烃的结构	(38)
(三) 炔烃的命名和异构现象	(39)
(四) 炔烃的制备	(39)
(五) 炔烃的物理性质	(40)
(六) 炔烃的化学性质	(40)
(七) 炔烃的用途	(42)
II 双烯烃	(42)
(一) 双烯烃的通式	(42)
(二) 双烯烃的分类	(42)
(三) 双烯烃的制备	(43)
(四) 共轭双键的特殊性质	(43)
第三章 卤 烃	(47)
(一) 卤代烷	(48)
(一) 卤代烷的制备	(48)
(二) 卤代烷的物理性质	(48)
(三) 卤代烷的化学性质	(49)
(二) 不饱和卤烃	(51)
(三) 个别卤化物	(52)
第四章 醇与醚	(56)
(一) 饱和一元醇	(56)
(一) 饱和一元醇的命名法	(56)
(二) 饱和一元醇的来源与制备	(57)
(三) 饱和一元醇的物理性质	(59)
(四) 饱和一元醇的化学性质	(60)
(五) 乙醇	(62)
(二) 二元醇和多元醇	(62)
(一) 乙二醇	(62)
(二) 甘油	(63)
(三) 醚	(63)
(一) 醚的制备	(64)
(二) 醚的性质	(64)
(三) 乙醚和环醚	(65)

四 硫醇和硫醚	(66)
(一) 硫醇	(66)
(二) 硫醚和砜	(67)
第五章 醛与酮	(70)
一 饱和醛酮	(70)
(一) 醛酮的命名法	(70)
(二) 醛酮的制备	(71)
(三) 醛酮的物理性质	(71)
(四) 醛酮的化学性质	(71)
(五) 个别醛酮	(78)
二 不饱和醛酮	(80)
(一) 不饱和醛酮的一般反应	(80)
(二) 个别不饱和醛酮	(81)
第六章 脂肪酸及衍生物	(84)
一 饱和一元羧酸	(84)
(一) 饱和一元羧酸的命名法	(84)
(二) 饱和一元羧酸的来源与制法	(85)
(三) 饱和一元羧酸的物理性质	(86)
(四) 饱和一元羧酸的化学性质	(86)
(五) 个别饱和一元羧酸	(90)
二 羧酸的衍生物	(91)
(一) 酯	(91)
(二) 酰卤	(94)
(三) 酸酐	(96)
(四) 酰胺	(98)
三 饱和二元羧酸及碳酸衍生物	(102)
(一) 饱和二元羧酸的制备	(102)
(二) 饱和二元羧酸的物理性质	(103)
(三) 饱和二元羧酸的化学性质	(103)
(四) 个别饱和二元羧酸	(107)
(五) 碳酸衍生物	(110)
四 不饱和羧酸	(114)
(一) 不饱和羧酸的一般制法	(115)
(二) 不饱和羧酸的性质	(115)
(三) 个别不饱和羧酸	(116)
(四) 油脂、蜡及合成洗涤剂	(118)
第七章 取代羧酸	(122)
一 卤代酸	(122)

(一) 卤代酸的制备	(122)
(二) 卤代酸的性质	(123)
(三) 个别卤代酸	(124)
二 羧基酸	(125)
(一) 羧基酸的制备	(125)
(二) 羧基酸的性质	(126)
(三) 个别羧基酸	(127)
三 羧基酸	(129)
(一) 乙酰乙酸乙酯的制备	(129)
(二) 乙酰乙酸乙酯的性质	(130)
(三) 乙酰乙酸乙酯在有机合成上的应用	(133)
第八章 旋光异构现象	(135)
一 偏振光	(136)
二 比旋光度	(138)
三 旋光异构体的表示方法	(139)
四 相对构型与绝对构型	(140)
五 空间的重排及外消旋化	(141)
六 外消旋体的分离或拆开	(143)
七 不对称合成	(144)
第九章 碳水化合物(糖)	(146)
一 单糖	(146)
(一) 单糖的结构	(146)
(二) 单糖的化学性质	(151)
(三) 个别单糖	(157)
二 低聚糖	(159)
(一) 蔗糖	(160)
(二) 乳糖	(161)
(三) 麦芽糖	(161)
三 多糖	(161)
(一) 淀粉	(162)
(二) 肝糖	(163)
(三) 纤维素及其衍生物	(163)
第十章 脂肪族含氮化合物	(166)
一 胺	(166)
(一) 概述	(166)
(二) 胺的制法	(167)
(三) 胺的性质	(169)
(四) 个别胺	(172)

二 氰化物.....	(174)
第十一章 氨基酸和蛋白质.....	(177)
一 氨基酸.....	(177)
(一)氨基酸的来源与制备.....	(178)
(二)氨基酸的性质.....	(180)
二 蛋白质.....	(183)
(一)多肽.....	(183)
(二)蛋白质的结构和分类.....	(183)
(三)蛋白质的性质.....	(184)
(四)蛋白质的鉴别.....	(185)
(五)酶的概念.....	(185)

第一章 绪 论

一、有机化学和其他科学

(一) 有机化学的定义

动植矿三界物质，就其化学组成而言，无不遵守周期律，遵守化学定律，同时物质又是运动不息的，此为物质的共性。物质取决于化学组成和化学结构的运动形式（物理的、化学的、生理的和药理等等一并包括在内。）和运动形式的转化，则为物质的个性。生物界物质和非生物界物质，两者之间没有区别，又有区别。没有区别，在于一个共性，而有区别，则在于各个不同的个性。由元素的运动过渡到非生物界物质的运动，和由元素的运动过渡到生物界物质的运动，其运动形式是有简单和复杂、低级和高级之分，又是由简单到复杂、低级到高级的。化学现象如此，而生命现象和思维活动则更复杂更高级。在这个问题上（即对待有机物质和有机化学），曾经有过不同的观点。唯心论者认为，有机体产生有机物质系由生命力所左右，而非化学力之所能及，经过五十多年的斗争，才获解决。

观点不同，对有机化学下的定义，自亦不同。我们认为有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这个定义的法提，比较正确，因为反映了碳元素在自然界里的自相联结，以及和其他元素联结的规律，从而说明了有机化学的内容。我国无产阶级文化大革命前，还流行着另一个定义，即有机化学是碳化合物的化学。这个定义是在上世纪中叶那个历史时期提出的，适应于当时科学水平，发挥了一定的作用。原来只是单纯地从分析结果（生物界物质都含有碳和氢，兼含氧、氮、硫和磷等元素）的观点出发，表面上反映了碳在周期表中的突出地位，实际上把碳和其他元素等同看待，没有体现出碳的自然规律性，存在着形式逻辑的缺点。

唯心派的观点，恰恰和我们相反，他们提出什么元素在生物界中是服从另外一种与非生物界中不同的规律。大为生命力学说制造理论根据，于是下的定义是：有机化学是“植物物质和动物物质的化学或是在生命力影响下所制成的物质的化学。”他们的反对者唯物派奋起从事人工合成，虽然制出了许多有机物，但并没有摧毁对生命力学说的信仰，唯心派仍坚持说：“化学力和生命力绝对相反，因此，化学家所起的作用和有生界的作用方向相反；……”，这就是说实验室永远制不出有机化合物来。面临这种情况，唯物派不得不拿起最锐利的武器——绝对合成，即自元素开始做起，这些元素它们不可能从生物“继承”生命力，以给予生命力学说以彻底的打击。当醋酸、尿素和乙炔……等典型有机化合物一个接着一个走出实验室大门，唯物主义终于在有机化学中赢得了胜利。

有人问：“有机化学这个名称为何现在还沿用它？”我们的回答是：有机化学正因为它

用辩证唯物论武装了自己，解除了它在历史上形而上学的内容，没有被扼杀于摇篮，回到自己青春征途上，沿用原名，正理所当然。

(二) 有机化合物的特性

1. 已知的有机化合物的数目，将近百万，并且每年有以三万个新化合物诞生的速度不断增加，而无机化合物则不过五万。有机化合物所以数目如此巨大，是因为碳原子具有特殊性，能够自相联结，形成各种开链和闭链，并又呈现异构现象——同分异构、结构异构、几何异构、旋光异构和旋转异构等现象。但是最近三十年来，无机多聚物的合成（ $[\text{SiH}_2]_n$ 、 $[\text{GeH}_2]_n$ 、 $[\text{SnMe}_2]_n$ ……）证明元素中没有一个能象碳原子那样自相联结成长链的论点，已不可靠，正如人们已不再迷信惰性气体之再惰了一样。

2. 有机化合物由于组成元素的自然规定，几乎皆能燃烧，而无机化合物则多不能燃烧。一般而言，有机化合物不溶于水，不导电，其中固体有熔化而不分解者，少有超过 400°C 的范围（注意近代耐高温塑料），许多有机化合物又对热、光比较敏感，容易分解变质，此也有别于无机化合物。

3. 无机化合物一般属于离子键的结构，由电离形成离子而进行反应，速度极快，瞬间完成，诸如中和、沉淀、氧化和还原等反应，还可获得100%的产率。有机化合物属于共价键的结构，实际上有机化学反应一般也是离子反应，就是说由共价键的运动形式过渡到离子键的运动形式，非需热能，非需催化，非需时间，则无以完成，同时又因其他诸种因素，反应产率能达理论产量的80%已算很好。工业上生产，往往因产率有百分之一、二之差，就决定着某工艺的成效。

有机化学和无机化学分科独立研究，理由岂止上述而已。

(三) 有机化学是许多科学的基础科学

有机化学在一系列其他科学中的地位，首先是在于研究在生物体生命活动中起着重要作用的最复杂的有机化合物，从而从普通化学中分出，与无机化学并肩分科而决定的，因此有机化学和生物学互为亲缘科学，于是有机化学又为生物化学、植物化学、林业化学和中草药化学等的基础科学。再者，如药物合成化学、染料化学、高分子化学……等等，都运用有机化学的原理和方法，各循其研究的对象和目的，所以说有机化学是许多科学的基础科学。

有机化学的重要，并不止于上述一节。试看有机物质之具有多种多样的实际应用，便不难明瞭有机化学对于人类衣食住行是不可缺少的。诸凡粮棉油的增产及收藏和病虫害防治用药；卫生健康、公害防治用药，计划生育用药，抗癌、抗菌药，一般疾病防治用药；化学纤维，合成橡胶，塑料，油漆，印染，食品，化妆，酿造，文教体育用品……等等相应的工业。而石油工业和煤焦油工业又是提供许多工业原料的工业，所有这些工业，无一不以有机化学的理论为基础为指导。不难看出，有机化学在发展国民经济上所起的作用之如何巨大和深远。

化到新的运动形式。诸如这种分子内原子大改组另联结的现象，在化学运动中全部各种运动形式是常见不鲜的。

自然科学和社会科学一样，从来就存在着两种哲学世界观，在第一节里讨论的关于有机物的合成和有机化学定义等问题方面，这里在对待结构式和结构理论问题方面，同样地也存在着两种不同的观点。。

反对上述唯物论观点的唯心派认为，这些式子，“决不能表示结构（即原子在生成的化合物中的位置），这一点值得特别强调，因为很奇怪地，至今某些化学家还坚持着一种观点，认为借助于化学变化的研究，可以有把握地导出物质的结构，并且可以用化学式表示这种结构（即原子的分布）……”唯心论者用不同的式子表示同一物质，例如用八个式子表达乙酸的可能反应，这完全是以希望表示这个物质的那一种变化为转移。这种多结构论，当然是错误的。

另有唯心派认为，“我不能建立关于分子中元素原子互相联系的方法的任何概念，一般说来，化学家永远不能获得这一概念。”“化学化合物中原子的空间配置，无论我们肉体的眼睛和精神的眼睛都永远不能看见。”这种不可知论，当然也是错误的。下一节我们将开始讨论立体化学问题。

在本世纪三十年代里，继电子学说之后，量子力学建立伊始，在化学结构学说方面，却出现了中阶论、中介论和共振论，就本质而言，三论实为一论，都是继承结构不可知论或多结构论的衣钵。拿共振论来讲，据说物质分子的真实结构，存在于共振结构之间，即共振于它们之间，问谁个是真实结构，共振论者不知道，说是在想象中。共振论、中介论、中阶论在全世界泛滥至广，流毒也深，严重地阻碍着理论有机化学的发展。我国建国之初，中国化学学会曾经开展过对共振论的批判，以肃清其流毒。

(二) 四面体学说和化学键

1. 碳原子的四面体和化学结构式

按照四面体学说(1874, J. A. Le Bel—J. H. Vant Hoff) 碳原子的四个价系指向以碳原子实为中心的四面体四个顶点。如果碳原子和四个相同原子如和氢原子化合，则四个键的分布对称，夹角相等，都是 $109^{\circ}28'$ ，用虚线把顶点连结起来，便是甲烷 CH_4 的正四面体形状。如果碳原子和四个不相同的原子化合，四个键的分布显然不对称，夹角也不相等，大于和小于 $109^{\circ}28'$ 的都有，划出的形状则是不规则的四面体。须知碳原子的四面体并非真实存在，而系虚构，但是它确反映了碳原子四个价在三度空间分布的情况，有利于了解分子的内部。

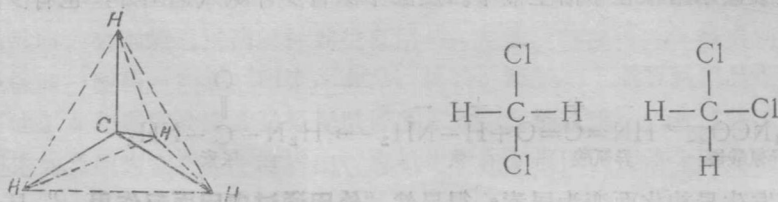
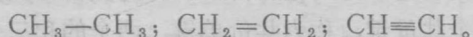


图1-1

前面讲过，化学结构式是理性式，那末要问，二氯甲烷 CH_2Cl_2 实际上没有异构体，为何理性式反而有两个？所问正道出四面体学说价值所在，请作一个甲烷四面体模型，四个氢原子可任意取换两个氯原子，放于纸上，按所问的两个理性式子翻动着观察，原来是一个东西两个投影。这就是立体化学。立体化学在其历史上开先河的第一幕。它既充实了化学结构学说的内容，也增添了有机化学的篇章，不过前二十多年，立体化学几乎专以立体异构现象为研究主旨。所谓“立体异构体”，即是化学结构相同而原子在三度空间排列有异的这样的异构化合物。今天的立体化学已不再局限于以静态概念研究构型（不对称碳原子上的、双键上的和环上的空间排列）的范畴，开辟以动力观点研究构象（绕碳碳单键旋转的排列）的问题。构象分析确是理论有机化学中一大发展。

2. 碳碳单键和多键（双键和叁键）的几何形象

化合物中四价的碳原子，它们的自相联结有各以一价联结，各以两价联结和各以三价联结，分别称为碳碳单键、碳碳双键和碳碳叁键。碳碳单键不能再和其他原子联结，称为饱和键，其化合物称为饱和化合物。多键则能再和其他原子联结，可以由叁键过渡到双键，由双键过渡到单键，称为不饱和键，其化合物称为不饱和化合物。最简单的典型例子为：乙烷、乙烯和乙炔。它们的结构式可分别写为：



按照四面体学说，不论单键或多键的碳原子，几何形象都是四面体，认为乙烷分子是两个四面体，各以一个顶点相连，表示一个单键，乙烯分子是各以一个棱边相连，表示一个双键，乙炔分子是各以一个平面相连，表示一个叁键。三者由此得出的立体结构如图1—2。

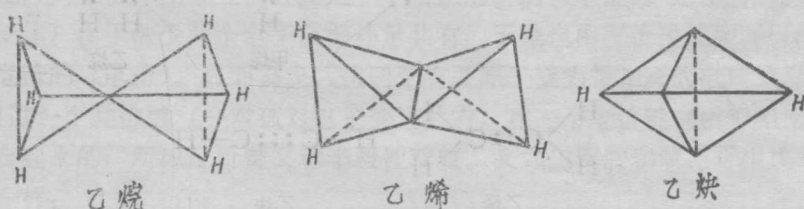


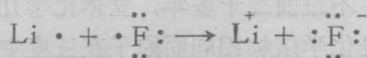
图1—2 三种烃的立体结构图

然而近代物理学研究证明，乙烷这类饱和化合物中碳原子属于四面体型，乙烯乙炔这类多键不饱和化合物中的碳原子分别属于平面三角型和直线型，双键中的两个键，叁键中的三个键，并非等同于两个或三个单键，待后讨论。历史上这种机械论，现在应该抛弃不用。

（三）电子学说和共价键

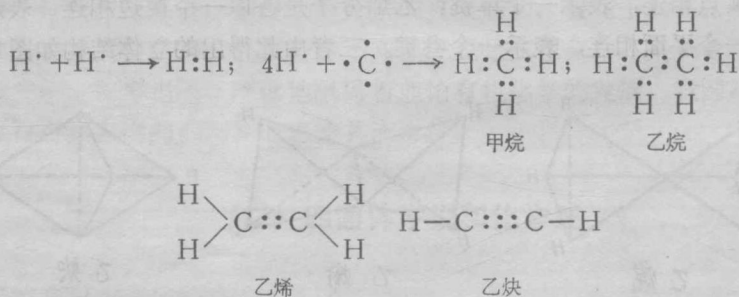
1. 电价键：在周期律和电子的相继发现，以及原子学说的建立，原子价便有了它自己的物理学的基础，从而可以解释原子间如何化合而联结（化学键）等问题，人们对微观世界的认识又前进了一步，为什么这样说？原子价电子学说（1916—1919, Lewis, Langmuir, Kossel等）确反映了元素原子的化学运动客观存在的多种形式。元素原子都具有一种共同的自然倾向，即是由不稳定的价电子层向稳定的八电子层或双电子层（惰气电子层）过渡，通过价电子的运动而过渡，运动形式不同，两原子化合联结的化学键当然性质上也就不同。现

在先讲第一种价电子的运动形式，请看周期表，左边的元素原子最易失去电子，右边的最易接受电子，例如 LiF 的生成，便是通过一个电子的转移，Li 失去一个价电子，F 接受这个价电子，前者因而获得双电子层，后者因而获得八电子层，各由中性原子转化成为带电荷的离子：



一个是正一价，一个是负一价。通过电子转移而实现的化合价，称为电价（离子价）；由电价形成的化学键，称为电价键（离子键）。电价键即是阴阳两离子间互相作用的静电吸引力。

2. 共价键：一般而言，两原子的电负性（详后）相差越大，越容易发生电子转移而化合的形式运动，上面讲的周期表左边元素原子最易失去电子和右边的最易接受电子，就是这个缘故，诸如 H_2 、 N_2 、 Cl_2 和 CH_4 等分子的形成，绝非电子转移而产生电荷相反的离子——氢负离子 (H^-) 和氢正离子（质子 H^+ ），必然属于另外一种形式的化学运动：两原子各出一个电子，分摊成对，两方共有，这也是化合，是亦由价电子层转化而成双电子层或八电子层。通过电子分摊而实现的共有电子对（化合价），称为共价；由共价（共有电子对）形式的化学键，称为共价键；一个共价键，称为共价单键，两个的和三个的，称为共价双键和共价叁键。

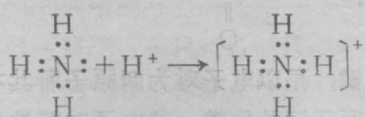


碳几乎都是生成共价键化合物。由碳原子的电子结构 $(1\text{S})^2(2\text{S})^2(2\text{P})^2$ 看，两个 2S 电子已成对，只 2P 两个电子是单个的，可以用为价电子，碳应为二价；但碳总是四价，可见 2S 和 2P 都参加化合，如何成为四价的碳，待后叙述。甲烷分子的生成，是由四个氢原子各摊一个电子，碳原子摊出四个电子，形成四对共有电子对。每个氢原子拥有一个双电子层（如氦 He），碳原子拥有一个八电子层（如氖 Ne）。

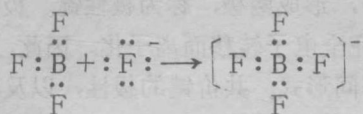
3. 配价键：由氮原子的电子结构 $(1\text{S})^2(2\text{S})^2(2\text{P})^3$ 看，有三个 2P 轨道，各含一个电子，每个轨道都可各加一个电子成对，由此，氮有三个共价。两个 2S 电子不用于形成三价氮，称为“孤对电子”，但是也作价电子用，以形成配（位共）价键。氧的电子结构为 $(1\text{S})^2(2\text{S})^2(2\text{P})^4$ ，有一个 2P 轨道其中电子已经成对，另两个 2P 电子是单个的，由此，氧除有两个共价外，还有两对孤对电子（两个 2S 电子和两个 2P 电子），所以氧也有可能用其孤对电子（之一）以形成配（位共）价键。

何谓配（位共）价键？是共价键的一种特殊形式，不是通过双方原子各摊一个电子，配对共有，而是单由一方独摊一对电子，作为共有。例如氨和强离解性的酸 H^+X^- 的质子相结

合，生成铵离子：

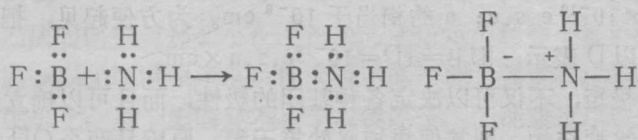


新产生的N—H共价键，除去形成的过程不同外，和原来氨分子中的三个N—H共价键完全相同。再如三氟化硼和氟离子反应，生成氟硼酸离子：

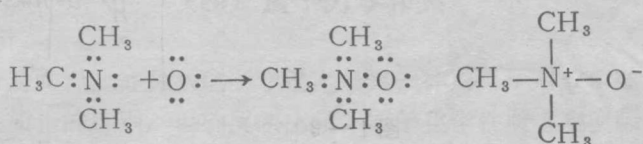


新生成的B—F共价键，也是除去形成过程不同外，和其他三个并无差别，就像在对称结构的铵离子中的情况一样。

配价键还可以由两种分子化合而形成，例如：

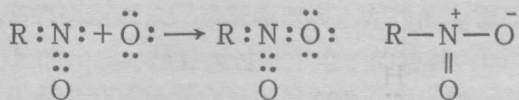


由上面所举例子表明：氨分子的氮原子（电子给予体）由于独摊一对孤对电子作为共有，乃由三价过渡到五价，而第五价必然是一个带正电荷的（电价）。三氟化硼分子中的氟原子（电子接受体）由于缺少两个电子获得补足共有，于是也由三价过渡到五价，而第五价则必然是带负电荷的（电价）。显而易见，这两个有关原子变为带相反的电荷（形成一个偶极），并且是通过一个共价键（一对孤对电子变为共有）和一个电价键（由于相反电荷的静电吸引）而结合起来的，所以配价键又称半极性双键。又如三甲胺和氧化合生成氧化三甲胺，情形也是一样：



请看氧化三甲胺分子中的氮原子，有 $\frac{8}{2} = 4$ 个电子属于它自己的，即相当于带4个负电荷，这样，该原子实就由原来净有电荷+5，通过电子共有，现在却剩+1（即第五价——电价）。氧原子有6个电子是它原来独自所有，另有一个电子是它和氮形成共价键而来的，即是说氧原子相当于带7个负电荷，这样，该原子实就由原来的净有电荷+6，两相平衡，结果是-1（第二价——电价）。氮原子实上的+1，氧原子实上的-1，称为表现电荷。所谓表现电荷，就是原子实上正电荷数和平分共有电子后的负电荷数两者间平衡的结果。表现电荷说明了半极性双键形成的来龙去脉。

至此，我们可以设想：亚硝基化合物和氧化合，同样生成半极性双键，变为硝基化合物。硝基中氮的第五价仍然是一个电价键。



4. 共价键的极性：共价单键、双键和叁键，是以电子对为两原子所共有为特征，试问究竟平均共有抑不平均共有，后果如何？相同原子间共价键，其电子对不偏靠任何一方，呈“中性”，称为非极性键。例如 H_2 、 N_2 、 O_2 ……等，在正常情况下，并无任何反应能力。相异原子间共价键，其电子对则偏靠一方，不呈“中性”，电子对偏靠的一方原子带部分负电荷(δ^-)，另一方原子则带部分正电荷(δ^+)，形成两极，称为极性键。极性共价键，不同于电价键，前者虽然两极分化(极化)，但未完全电子转移而离子化。因此，极性共价键是典型共价键和典型电价键的各种程度不同的中间形式。共价键的极性，以及其相应的偶极和偶极矩，是分子的内因属性之一，故称为固有极性、固有偶极和固有偶极矩。所谓偶极矩 μ 实为分子两极的电力矩，为向量质，是电荷 e 和电荷间距离 a 的乘积。

$$e^+ \xleftarrow{a} e^- \quad \mu = e \times a$$

e 为电荷单位是 $4.8 \times 10^{-10} \text{ e.s.u.}$ ； a 约相当于 10^{-8} cm 。为方便起见，把 $10^{-18} \text{ e.s.u.} \times \text{cm}$ 称为德拜(Debye)，以 D 表示，即 $\mu = 1D = 10^{-18} \text{ e.s.u.} \times \text{cm}$ 。

测量化合物的偶极矩，不仅可以决定各种基团的极性，而且可以确立分子的空间结构。例如水分子如果是直线型结构，则其偶极矩必然等于零，原因是两个 OH 极性键对称抵消。实际上，水分子的偶极矩 $\mu = 1.84D$ ，并以楔型而存在。如图1-3。

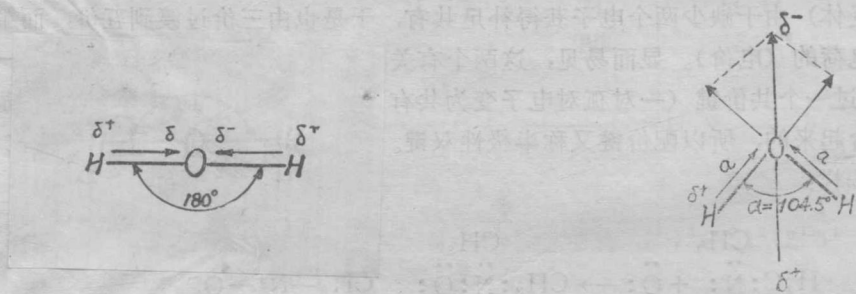


图1-3

现在把话说回来，为什么相异原子构成共价键的电子对有偏靠一方的趋向？共价键的极性取决于成键原子的电负性，即分子中原子吸引电子的能力。原子的电负性愈大，吸引电子的能力愈强。

元素原子电负性：

H2.1						
C2.5	Si1.8				
N3.0	P2.1	As2.8		
O3.5	S2.0	Se2.4		
F4.0	Cl3.0	Br2.0	I2.5

成键两原子电负性的差额愈大，键的极性愈大。显而易见，氢和碳、氮、氧及氟之间共价键的极性强度增加应如下列顺序：



C—H键虽然具有一定的极性，但就 CH_4 、 CH_3-CH_3 、 $CH_2=CH_2$ 、 $HC\equiv CH$ 等分子来说，由于对称性的存在，合并的偶极矩便等于零。如果氢原子被其他原子或原子团所取代，对称性由此破坏，含碳碳单键、双键或叁键的分子，亦相应地由非极性转化为极性，自然也就产生大小不同的偶极矩。这话看来很对，其实不竟然，请看表1—1中数据，便要发问，

表1-1

D \ X	Cl	Br
CH_3CH_2-	2.05	2.09
$CH_2=CH-$	1.66	1.48
$CH\equiv C-$	0.44	0.00

为什么卤乙烯和卤乙炔的偶极矩那么小？溴乙炔的偶极矩小到等于零？这就是教我们不能啃教条，要全面看问题。以上所讲原子电负性大吸引电子能力强就有将电子对拉向自己的一边，共价键于是发生极化，这个影响并不止于成键原子，还能通过单键传递远方，称为静态诱导效应。就拿卤乙烷为例，乙基(CH_3CH_2-)为排斥电子基，有将电子对推出离开它自己，和卤原子的影响方向一致： $CH_3CH_2 \rightarrow X$ ； $CH_3 \rightarrow CH_2 \rightarrow X$ 前式中的箭头表示C—X键的极化，后式中箭头，表示诱导效应通过单键传递。乙烯基和乙炔基($CH_2=CH-$ 及 $CH\equiv C-$)都是吸引电子基，所以和卤原子的诱导效应方向相反（都是把电子对拉向自己的一边），尽管如此卤乙烯和卤乙炔的偶极矩不能太小于卤乙烷，更不能小到零值，其中必有其他缘故，待下节讨论。

(四) 量子力学和共价键

上面讲的电子对学说，亦称八电子学说，虽然一律用电子对表示单键、双键和叁键，没有解释它们之间性质上的区别，但确实反映出元素原子化学性质客观实际性，即不论通过电子转移抑电子对共有的方式，成键原子总是趋向于八电子层或双电子层的结构为归依，这是化学上一大成就。电子学说是以电子的单一颗粒性为基础，并从静的观点而讨论物质结构的。量子力学则不然，是从电子具有双重性出发，修正了老的量子力学，并正确地加上时空观念，运用数学方法进行统计物理学研究的一门新兴科学。

量子力学认为电子并不是围绕原子核在圆形或椭圆形轨道上像行星绕太阳那样打圈子转（此为旧说），而认为电子是以一定波（动振）幅 ψ 于某时间 t 在一定空间区域内某位置 (X, Y, Z) 出现 $\psi(X, Y, Z, t)$ 。这个空间区域，就是电子运动的范围，具有一定的立体形状，习惯上称为原子轨道（就是电子运动的领空）。若欲电子于某时间某位置出现，则测不能准。但于某段时间，电子在运动领空内，其波幅皆有所及，状若云雾，故称电子云。一个电子的能量大小，离核的远近，以及运动的形态（轨道或领空）等，可以按照四个常数的规

定和计算，完全描绘出来。一个原子中的电子分布（原子结构），可以按照四个原则完全排列出来，这四个常数和四个原则，既是相互依赖，又是相互制约，确实反映了原子结构的客观规律。为了了解原子化合的原因、化学键的特性和分子结构，进而预测化合物的性质，势必要从原子结构学习入手。

原子结构已在无机化学中学习过，我们只需按照有机化学的要求，来作必要的复习，和概括简介，举例说明一下。所谓四个常数，即是四个量子数：

第一个称为主量子数 n ，是决定电子云（轨道或领空）大小的近似标准，亦即决定势能等级的次序。 n 的数值皆为整数，取为 1, 2, 3, 4, 5, 6 或 7（相当于 K, L, M, N, O, P 或 Q 电子层）。

第二个是副量子数 l ，关系到电子云的形状，是球形、哑铃形或梅花形等，如图 1—4 所示。

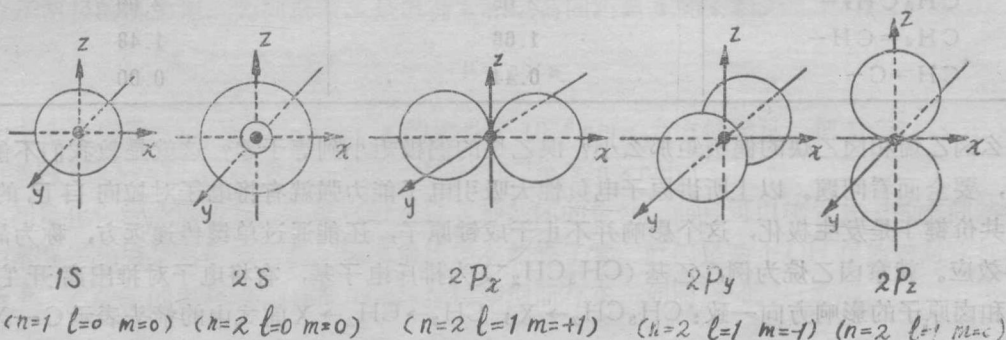


图 1—4 原子轨道示意图

图中黑点代表原子核，1S 轨道为球形，球内电子出现有 95%。2S 原子轨道也为球形，但中心有一内节，无电子出现。三个 2P 原子轨道互成直角，皆分两部份，中间为一节平面，那里无电子出现。所有这里电子轨道，皆有一个或两个电子出现其中。

$l = n - 1$ ，皆为整数，即 0, 1, 2, 3, 4...，有 S, P, d, f, g... 与之相当，代表轨道形状。例如 1S 电子，其 n 值为 1， l 值为 0；2P 电子，其 $n = 2$ ， $l = 1$ 。

第三个是磁量子数 m ，关系到电子云在空间的定向。 m 具有 ± 1 整数，即 0, ± 1 , ± 2 , ± 3 ...

第四个是自旋量子数 S ，电子除在电子轨道中运动外，还绕已轴自旋，分顺反时针方向，因此取半整数，即 $\pm \frac{1}{2}$ ，此与其他三个量子数整数不同。

前面讲的从元素到蛋白质，它们的组成无不服从周期律，无不服从化学定律，周期律是什么？原子又何如？至此，我们来学习一段毛主席语录：“对立统一规律是宇宙的根本规律。”原子中核内 Z 数单位正电荷与核外 Z 数单位负电荷这矛盾的两个方面，既对立，又统一，相互依存，在一定条件下保持相对的、动的平衡。今有空壳的原子若干个，如何分别按其原子序数 Z 将等数电子分别安排于壳中，合于自然的分布客观规律，成为中性原子？

第一个原则是：