

有机理论与药物分析

刘立群 编著

人民卫生出版社

有机理论与药物分析

刘立群 编著

人 民 卫 生 出 版 社

R 914.1

6.5

有机理论与药物分析

刘立群 编著

人民卫生出版社出版

(北京市崇文区天坛西里10号)

金堂县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米 16开本 $28\frac{1}{2}$ 印张 4插页 667千字

1984年9月第1版 1984年9月第1版第1次印刷

印数: 00,001—8,300

统一书号: 14048·4639 定价: 3.85元

[科技新书目71—83]

前 言

《有机理论与药物分析》是应用有机分子结构理论来探讨药物分析机理的一部理论性专著。药物分析从某种程度上讲，主要是对有机化合物的官能团进行分析，它与有机理论有着密切的联系。因此将两者联系起来作为一种探索性的论述是可以的，也是有现实意义的。希望它能对药物分析和有机分析工作者在理论上有一些启发和帮助。

全书共分十五章，第一章介绍有机药物的结构理论，系统地阐述了原子结构、价键学说、分子结构及分子轨道等理论；并对药物分子结构及其酸、碱性质的关系作了探讨。第二至七章讨论药物分析的常见反应，如呈色反应、成盐反应、络合反应、氧化-还原反应等；此外，还论述了有机化学中常用的分解和合成反应。第八至十章论述了含氮、含硫、含氧官能团药物分析法。第十一至十五章为光谱分析，并重点介绍了紫外和红外吸收光谱、核磁共振谱、质谱等。本书在编写过程中力求理论联系实际，首尾应接各有重点，既有理论亦有实例，以便读者参考和应用。

本书承南京药学院副院长安登魁教授、北京大学邢其毅教授审阅并提出了很多宝贵的意见。其中紫外、红外吸收光谱曾请湖南医药工业研究所高级工程师刘益群提过意见。初稿在增订过程中曾得到卫生部药品检验所副所长周海钧研究员、涂国士研究员的赞助和支持。最后承北京医学院管作武、华美两位讲师在统稿过程中帮助做了很多工作。缪鉴秋同志协助抄写和校对了全稿。对此，谨向以上各位同志致以恳切的谢忱。

应用有机理论对药物分析进行探讨尚处于尝试阶段，有些问题要系统论述还有一定的困难，故只能近似地联系；有些例举也存在是否确切的问题。正由于这些原因，加之本人水平有限，本书难免有些缺点或错误之处，亟待得到批评指正，以臻逐步完善。

刘立群

34

目 录

第一章 有机药物分子结构的基本理论	1
第一节 原子结构	1
一、原子结构的基本理论.....	1
二、元素电子结构周期表.....	3
三、电负性.....	6
第二节 分子结构	8
一、化学键.....	8
二、极性分子和非极性分子.....	15
三、离子和分子的极化.....	16
四、分子间的力.....	17
五、分子轨道理论简介.....	18
第三节 有机药物分子结构中原子间相互影响和作用	26
一、诱导效应.....	27
二、共轭效应.....	30
第四节 有机药物的酸、碱性质与分子结构的关系	34
一、分子结构与酸、碱性质.....	35
二、酸、碱性在药物分析中的应用.....	38
三、酸、碱理论最近的进展.....	45
第二章 药物颜色反应与分子结构的关系	53
第一节 概述	53
第二节 颜色反应的基本理论	53
一、共轭体系与颜色的变化.....	54
二、共轭体系两端引入供电子基或吸电子基时颜色的变化.....	65
三、共轭体系分子的离子化引起的颜色变化.....	67
四、形成内络合物时引起颜色的变化.....	74
第三节 有机药物的结构和颜色的关系与几种不同学说的进展	90
第三章 成盐反应	97
第一节 金属离子与药物生成盐的反应	97
一、成盐反应的决定性因素——分子的电离.....	99
二、成盐反应过程中溶剂的作用.....	101
三、金属离子的性质对成盐反应的影响.....	107
第二节 有机酸、碱试剂与药物生成盐的反应	113
一、溶解度的改变.....	114
二、溶解度的降低、沉淀的形成.....	116
三、应用有机试剂测定含氮碱性药物含量.....	124

四、有机成盐试剂萃取测定原理·····	125
五、其他成盐试剂展望·····	127
第四章 络合反应 ·····	134
第一节 生成内络合物的反应·····	134
一、络合物的结构类型及其性能·····	134
二、金属离子与络合物结构类型的关系·····	137
第二节 生成络合物的反应·····	141
一、络合物概论·····	141
二、影响混合络合物形成的若干因素·····	144
第三节 络合物反应在药物鉴别上的应用·····	146
第五章 氧化-还原反应 ·····	159
第一节 概述·····	159
一、氧化-还原电位·····	161
二、标准氧化电位·····	161
三、标准氧化电位的应用·····	165
四、标准氧化电位的测定·····	166
五、氧化-还原平衡常数·····	168
第二节 影响氧化-还原反应的因素·····	170
一、氢离子浓度对氧化-还原反应的影响·····	170
二、改变平衡常数对氧化-还原反应的影响·····	172
第三节 氧化-还原反应在药物分析上的应用·····	173
一、药物分子结构与氧化-还原性能·····	173
二、氧化-还原滴定过程中指示剂的选择·····	185
三、有机药物氧化-还原反应式的配平法·····	187
第六章 有机药物分析过程中合成、分解反应 ·····	189
第一节 化学活动性·····	189
第二节 有机药物的化学反应与活化能·····	189
第三节 有机反应的类型·····	192
第四节 反应级数·····	194
一、一级反应·····	195
二、二级反应·····	196
三、不同级数反应的比较·····	199
四、温度对反应速度的影响·····	200
第五节 亲电反应与亲核反应·····	200
一、亲电反应·····	200
二、亲核反应·····	202
三、硬软酸碱原理与化合物的化学活性·····	203
四、试剂对分子性质的影响·····	204
第七章 合成、分解反应 ·····	206

第一节 取代反应·····	206
一、脂肪族化合物取代反应·····	206
二、芳香族化合物取代反应·····	211
第二节 缩合反应·····	222
第三节 酯化反应及酰化反应·····	228
一、酸与醇发生的酯化反应·····	230
二、醇与酞酐发生的酰化反应·····	230
三、酞氯与环己胺发生的酰化反应·····	231
第四节 水解反应·····	231
一、酯类化合物的水解·····	232
二、酰胺类化合物的水解·····	233
三、环酰胺类化合物的水解·····	234
四、内酯环类化合物的水解·····	235
五、缩氨基脲类化合物的水解·····	235
第五节 裂解反应·····	236
一、酸、碱试剂引起的裂解反应·····	237
二、氧化试剂或还原试剂引起的裂解反应·····	238
第六节 热分解反应·····	239
一、氧化裂解反应·····	239
二、还原裂解反应·····	241
三、碱熔融法·····	242
四、热裂解反应·····	242
第八章 含氮官能团药物分析法·····	246
第一节 硝基和亚硝基类药物·····	246
第二节 脂肪族、芳香族胺类药物·····	250
一、脂肪族、芳香族伯胺盐·····	252
二、脂肪族、芳香族仲胺盐·····	255
三、脂肪族、芳香族伯、仲胺盐·····	257
四、有机胺盐类·····	259
五、伯、仲、叔胺盐的区别试验·····	263
六、伯、仲、叔脂肪胺混合物分别测定·····	264
第三节 取代氨基类药物·····	265
一、二甲基氨、甲基氨类药物·····	265
二、亚甲基氨类药物·····	266
三、二乙基氨类药物·····	267
第四节 含氮杂环类药物·····	267
一、哌嗪类药物·····	267
二、吡啶及其衍生物类药物·····	268
三、吡啶类及四氢化-β-吡啶类药物·····	272

四、噻啉及异噻啉类药物·····	274
五、苯基吡唑酮类药物·····	276
六、环六亚甲基四胺类药物·····	278
七、嘌呤类药物·····	279
八、托烷衍生物类药物·····	280
第五节 其他含氮类药物·····	283
一、乙基氮类药物·····	283
二、胍基类药物·····	283
三、 α -氨基乙酸类药物·····	284
四、氨基甲酸酯类药物·····	285
第六节 未知含氮类药物鉴别法·····	288
一、氮元素的鉴定·····	288
二、未知含氮类药物官能团鉴别法·····	288
第九章 含硫官能团药物分析法·····	290
第一节 含硫药物的结构基团与分类·····	290
第二节 硫醇类药物·····	294
第三节 硫醚和二硫化物类药物·····	297
第四节 砒和磺酸类药物·····	301
第五节 磺酰胺类药物·····	305
第六节 硫脲类药物·····	307
第七节 吩噻嗪类药物·····	309
第八节 含硫官能团药物的鉴别和测定·····	312
第十章 含氧官能团药物分析法·····	317
第一节 含羰基类的药物·····	317
一、含羰基的药物·····	319
二、不饱和的环二酮类药物·····	322
三、羧酸及羧酸酯类药物·····	325
第二节 含甲氧基和乙氧基类药物·····	326
一、含甲氧基类药物·····	326
二、含乙氧基类药物·····	326
第三节 含醇、酚羟基类药物·····	326
一、多羟基苯酚类药物·····	329
二、酚类激素新的分光光度法·····	331
三、含酚羟基的生物碱和肾上腺素荧光测定法·····	331
四、含羟基类药物经乙酰化后呈色测定法·····	331
五、醇、羟基类药物酯化后碱滴定法·····	332
第四节 醇酮类药物·····	334
一、烯醇酮类药物·····	334
二、醇、酮基甾体激素类药物·····	334

三、糖类——多醇羟基醛酮·····	337
第五节 含氧杂环类药物·····	340
一、环氧乙烷类药物·····	340
二、黄酮类药物·····	342
三、内酯类药物·····	345
四、强心甙类药物·····	348
第十一章 吸收光谱与有机药物结构的关系·····	355
第一节 光的一般性质·····	355
第二节 物质的吸收光谱·····	356
第三节 分子吸收光谱与分子结构的关系·····	356
一、电子光谱·····	357
二、振动光谱·····	357
第十二章 紫外吸收光谱·····	358
第一节 概述·····	358
第二节 分子结构与紫外吸收光谱的关系·····	359
一、环状共轭多烯化合物·····	360
二、含 α 、 β 不饱和羰基化合物·····	362
三、含 α 、 β 不饱和酸、酯类化合物·····	363
四、芳香族化合物·····	363
五、芳香醛、酮、酸、酯化合物·····	364
六、骈环芳香化合物·····	365
第三节 紫外吸收光谱在药物分析上的应用·····	371
第四节 立体结构与紫外吸收光谱的关系·····	375
第五节 常用溶剂对紫外吸收光谱的影响·····	377
第十三章 红外吸收光谱·····	378
第一节 概述·····	378
一、伸缩振动·····	378
二、变角振动·····	378
第二节 红外吸收谱带与分子振动能级的关系·····	379
第三节 振动理论 (Hooke 定律)·····	379
第四节 分子结构与基团频率的关系·····	381
一、基团振动波数所属的区域·····	381
二、各种基团的主要红外特征吸收峰·····	382
三、各种基团红外特征吸收谱带图·····	385
四、各种基团的红外特征吸收谱带 (补充资料)·····	385
第五节 影响红外特征谱带的因素·····	410
一、外部因素·····	410
二、内部因素·····	411
第六节 红外吸收光谱的解析·····	412

第七节 定量分析及杂质检查·····	417
第十四章 核磁共振谱 ·····	420
第一节 基本原理·····	420
一、核的自旋和旋进·····	420
二、核的共振和弛豫·····	421
第二节 化学位移·····	423
第三节 偶合常数·····	428
第四节 核磁共振谱在药物定量分析上的应用·····	430
一、绝对测量法（内标法）·····	430
二、相对测量法·····	431
三、外标法·····	431
四、峰高或峰位测量法·····	432
第十五章 质谱 ·····	434
第一节 概述·····	434
一、基本原理·····	434
二、离子源和离子流强度·····	436
三、分辨率·····	436
第二节 质谱峰·····	437
一、分子离子峰·····	437
二、碎片离子峰·····	438
三、同位素峰·····	444
四、亚稳峰·····	446
第三节 质谱法在药物分析上的应用·····	447
一、药品鉴别法·····	447
二、混合药品分析法·····	448
三、药品纯度检测·····	449
四、药品定量分析·····	449

第一章 有机药物分子结构的基本理论

第一节 原子结构

一、原子结构的基本理论

1911年 Rutherford 发现原子核后, 科学家认为原子核是由质子 (即氢原子核) 和电子组成。至 1932 年 Chadwick 对铍射线的研究, 证明它是一种粒子流, 这种粒子不带电, 质量和质子差不多, 称为中子。同年 Иваненко 发表了关于原子核组成的新概念, 之后逐渐形成原子结构的学说, 即原子核是由中子和质子组成, 原子核的质量等于质子和中子质量的和, 其大约为整数称为原子量, 质子数等于核的阳电荷, 即原子的原子序数。原子核的周围有沿着轨道转动着的电子, 又称核电荷, 它决定着原子的化学性质。

原子核外的电子不断围绕着原子核旋转。1913 年 Bohr 提出电子在原子核外分层分布的概念, 解释了原子光谱等一系列的问题, 并假定原子核外的电子是以一定的圆形轨道绕着原子核运动, 电子所处的轨道代表着一定的能量, 离核较远的能量较高, 离核最近的能量最低。

Sommerfeld 应用光谱分析所观察到的现象, 补充和发展了 Bohr 学说, 他指出电子轨道除圆形外, 尚有以椭圆形的轨道运动的。

Bohr 理论主要缺点是没有能反映电子运动的真实情况, 原子和电子都是极微小的质点, 它们具有微粒性和波动性, 它们的运动不能用经典力学的观点来处理。至 1924 年 Broglie 提出了运动着的物质的微观质点具有波动和微粒的两重性。1925~1926 年先后观察到电子、质子等的衍射现象, 证实了微观质点运动过程中的波动性质, 于是就有可能对原子中电子运动状态作较正确的描述。

根据量子力学的计算, 原子中每一个电子都有一定的能量值。主量子数 n 是总能量的函数, 每一个电子有它一定形状的运动轨迹; 副量子数 l (又称角量子数) 决定动量矩的大小和电子运动轨迹, 这个电子的轨迹与其它电子的轨迹在空间有着确定的相对的位置; 磁量子数 m 给出电子运动轨迹在空间的相对位置和电子“轨道”的个数; 自旋量子数 s 代表电子自旋的两个方向。每一个电子有一定的自旋方向, 一个是顺时针方向, 一个是逆时针方向, 通常分别用箭头 $\uparrow$ 和 $\downarrow$ 表示, $\uparrow\downarrow$ 则表示自旋方向相反的一对电子。每个运动着的电子必须在上列 4 方面均有确定的数值。有了这 4 个量子化条件, 就可分辨出这个电子属于哪一层、哪一组“轨道”的空间位置和自旋的方向。

量子力学中所谓的电子“轨道”, 与 Bohr 所称的电子轨道有性质上的不同。它是意味着高速度运动着的电子在空间某一点出现的或大或小的可能性。即电子围绕着原子核周围的一个区域内平均起来最常出现的几率。目前已常用电子云或电子球这样较能反映客观情况的概念, 替代了电子轨道和电子按着固定路线运动的概念。电子是粒子而不是波动, 但它不同于宏观的粒子, 它们的运动具有波动的性质, 故不能用普通描述粒子运动的轨道, 而必须以电子云概念表示。电子云密度是指电子的几率密度的空间分布。

1925年 Pauli 根据原子光谱现象和门捷列夫周期系中每一周期元素的数目, 提出一个规则。在同一电子轨道上, 有两个电子存在时, 它们必须是相反自转成一对“电子对”, 否则就互相排斥。这又称为不相容原理: “原子中任何两个电子具有整组完全相同量子数的量子状态, 是不可能允许在原子中存在的。”即任何一个原子中, 各个电子的4个量子数不能完全相同。“任何一个原子轨道只能被两个电子所占据, 而这两个电子必须自旋相反。又称配对电子。”

依照量子力学的初步概念, 原子核周围的电子, 根据每个电子特有的4个量子数, 在原子核的四周空间各点以大小不同的几率出现。电子最常出现的地方, 电子云的密度最大, 运动着的电子使原子核蒙上了一层带有阴电荷的云。

主量子数 n 相当于某一轨道的能级, 它的数值相当于电子层的层次, n 值愈大, 其能级也愈高, 靠近原子核的电子能级较低, 亦较为稳定。通常 $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$, 以字母 K, L, M, N, O, P 表示, 它分别代表从原子核向外依次的电子层。

同一层的电子因所处能级的不同, 又可将一个电子层划分为一个或几个电子亚层 (又称电子组)。每个亚层代表着一定的能级, 依次用 s, p, d, f 等符号表示, 它相当于 $l=0, 1, 2, 3$ 。每一电子层所含的亚层数最多与该层的主量子数相等。例如 K 层的主量子数 $n=1$, 所以只有一个亚层 s 。L 层的主量子数为 2, 故有 s, p 两个亚层。为了区别不同电子层的亚层, 常把所属电子层的主量子数标在亚层符号的前面。例如 $1s$ 表示第一层的 s 亚层; $2p$ 表示第二层的 p 亚层。

每一亚层有着不同数目的电子轨道, 例如 $s, 1; p, 3; d, 5; f, 7$ 。每一轨道可容纳自转方向相反的两个电子, 通常各亚层所能容纳最大的电子数可以用 s^2, p^6, d^{10}, f^{14} 等来表示。

从各组电子能量 E 来看, 它只和主量子数 n 有关。依次按 s, p, d, f 而增大。

原子中电子层若干量子数和容纳最多电子数:

电 子 层 n	K 1	L 2		M 3			N 4			
电子亚层 l	s 0	s 0	p 1	s 0	p 1	d 2	s 0	p 1	d 2	f 3
m	0	0		0		-2	0			-3
			-1		-1	-1		-2		
			0		0	0		-1		
			+1		+1	+1		0		
					+2	+2		+3		
“轨道”数, 2l+1	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
各组最多电子数 2×(2l+1)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14
各组最多电子数2×n²	2	8		18			32			

例如: $E(3d) > E(3p) > E(3s) > E(2p) > E(2s)$ 。

根据量子力学计算和从表上可以看出, s 电子亚层只有 1 个电子轨道, 电子云以原子核为中心, 呈球形对称分布, 没有方向性。p 电子亚层有 3 个不同方向的电子轨道, 电子云分布以原子核为中心呈哑铃状, 切面呈“8”形, 两个球形部分分处在原子核两边。d 电子亚层有 5 个不同方向的电子轨道, f 电子亚层有着 7 个不同方向的电子轨道。当主量子数 $n = 1$ 时, K 电子层只有 1 个电子亚层, 即 1 个 s 轨道。 $n = 2$ 时, L 电子层有 s、p 两个亚层, 4 个电子轨道。即 1 个 s 轨道, 3 个 p 轨道。 $n = 3$ 时, M 电子层有 s、p、d 三个亚层, 9 个电子轨道。即 1 个 s 轨道, 3 个 p 轨道, 5 个 d 轨道。 $n = 4$ 时, N 电子层有 s、p、d、f 四个亚层, 16 个电子轨道。即 1 个 s 轨道, 3 个 p 轨道, 5 个 d 轨道, 7 个 f 轨道。

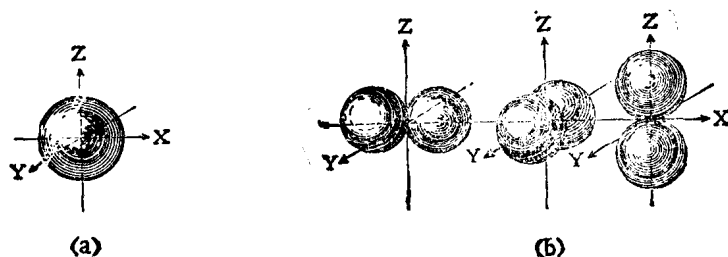


图 1-1 电子云的形态

(a) S 电子云 (b) P 电子云 (P_x 、 P_y 、 P_z)

p 电子云密度分布更确切地应画为平面上分布在原子核两端的两套等密度线, 亦可简化成为分交于核两旁的变形椭圆。

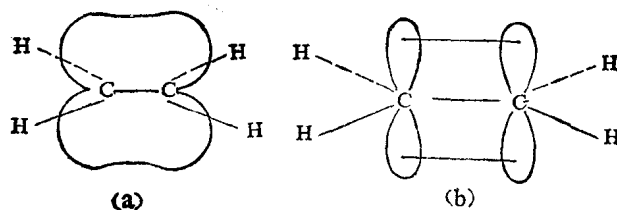


图 1-2 P 电子云轨道

“原子轨道的不同表示”近有综述性报导^[53], 详细内容可参考该文。

二、元素电子结构周期表

1943 年 Luder 首先根据元素电子所处能级高低次序提出了电子结构周期表。之后得到 Bohor、Simmons、Pauling 和 Longuest-Higgins 等的修改和补充, 至 1961 年 Eichinger 在前人工作的基础上提出一种较为完善的电子结构周期表。

每一个原子周围的电子, 由于 4 个量子数不能完全相同, 每个电子根据能量的大小分处在不同的电子层。同一电子层的电子又根据能量稍微不同又分处几个电子亚层。各亚层的电子又因为运动轨迹在空间分布的方向不同而分别地属几个“轨道”, 每一个轨道上可容纳两个自旋方向相反的电子。

主量子数较小, 靠原子核近的电子层的电子能量较低, 也较为稳定。原子最外层的

和次外层的电子，能量较高也较为活泼，是决定原子的化学和物理性质的。各亚层电子的近似能级，可参考电子结构周期表，各电子层的 s、p、d、f 亚层，所处水平位置高低不同，愈在下面的能级愈高。例如 7s、6d、5f、它们有着相近似的最高的能级。其次是 6s、6p、5d、4f、它们有着相近似的能级，但较前者能级为低。在同一行列内，6p 所处位置又较其它为低，故能级也较 6s、5d、4f 为高。同处一水平位置的几个亚层，则能级自左至右递增，例如 3d 高于 4s，4d 高于 5s。处同一亚层的电子具有相同的能级，余类推。

每一个元素原子核外电子，均按照各个电子 4 个量子数，作有规律的排列。

周期	原子序数	元素符号	电 子 结 构				
			1s	2s	2p	3s	3p
I	1	H	↑				
	2	He	↑↓				
II	3	Li	↑↓	↑			
	4	Be	↑↓	↑↓			
	5	B	↑↓	↑↓	↑		
	6	C	↑↓	↑↓	↑ ↑		
	7	N	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑		
	8	O	↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑		
	9	F	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑		
	10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	
	11	Na	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑	
	12	Mg	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	
III	13	Al	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑
	14	Si	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑
	15	P	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑
	16	S	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑
	17	Cl	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑
	18	Ar	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓

如上表，氢的原子核外有一个电子在第一能级层中，是一个 1s 电子。锂原子有三个电子，有两个在第一能级，一个在第二能级，即 $1s^2, 2s^1$ 。氮原子在第二能级中，有一对 2s 电子和三个未成对的 p 电子。氧原子在第二能级中，有一对 2s 电子、一对 2p 电子和两个未成对的 2p 电子。第三周期的硫原子第三能级的电子结构与氧原子第二能级是相同的，它们同属 VI_b，化学性质有某些类似的地方。

元素电子结构周期表是根据原子中电子所占的量子轨道能级高低的次序，以及核外电子数目增加次序而排列的。主量子数 n 相同的电子层都在一横斜列，前面用族数 1, 2, 3, ……7 数字标出。主量子数相同而副量子数 l 不同的各亚层电子，则 l = 0, 1, 2, 3, 分别以 s, p, d, f 垂直地标出。

表中 Cr, Cu, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Ag 在元素符号右上角有 “/” 标记，Pd 有着 “//” 标记，表示这些元素电子排列有不规则的现象。例如 $_{29}\text{Cu}$ 按其所处周

元素电子结构周期表

元素周期表

s p d f

1 H He

2 Li Be B C N O F Ne

3 Na Mg Al Si P S Cl Ar

4 K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn

5 Rb Sr Y Zr Nb Mo Tc Ru Rh Pd Ag Cd

6 Cs Ba La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb Lu

7 Fr Ra Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lw

代表元素 性质 过渡元素 铜系(上)及铜系元素 内过渡元素

1.方格上数字为电负性数值; 2.方格下数字为原子序数; 3.方格内有“•”符号者, 表示该元素电子结构排列不规则。

期表位置,应为 $3d^0 \cdot 4s^2$,但实际上增加了一个d电子,电子结构式为 $1s^2 \cdot 2s^2 \cdot 2p^6 \cdot 3s^2 \cdot 3p^6 \cdot 3d^{10} \cdot 4s^1$,故用“ λ ”表示。又如: $_{46}\text{Pd}$ 按周期表位置应为 $4d^8 \cdot 5s^2$,但实际上增加了两个d电子,电子结构式最外两层的电子为 $4d^{10}(5s^0)$,故用“ η ”表示。

元素的类型按各元素电子排列特点可分为四类:

代表性元素——这类元素最外层电子不满足，化学性质亦不相同。它们包括所有非金属及部分金属元素，在进行化学反应时，可以通过电子得失而成为稳定的惰性气体结构。

惰性气体元素——这类元素各层原子轨道皆有电子充满，故化学性质极为稳定。

过渡元素——它们都是金属元素，d 轨道电子未填满，d 电子能部分地失去，故有多氧化态，化学性质较近似。

内过渡元素——这类元素即通常长周期表中的镧系、锕系元素，它们都是金属，最外两层电子都相同，只是次内层 f 轨道电子不同，故它们的化学性质十分相似，又称为相似金属元素。

元素的性质和电子结构的关系

元素电子得失的能力，除了和原子的电子层结构有关外，还和原子核对外层电子的引力有着密切的关系。核对外层电子引力的强弱，主要与原子的核电荷数以及原子半径有关。一般地说，如果原子的电子层结构相似，核电荷愈多，原子半径愈小，则核对外层电子的引力也愈大，原子就不容易失去电子，因此，这类元素的非金属性愈强。

在每一周期开始, 元素的最外层电子数目比较少, 电子容易失去, 所以具有比较强的金属性。但随着原子序数的递增, 外层电子数依次增多, 核电荷数也依次增多, 核对外层电子的引力也逐渐增大, 失去电子的趋向相应减弱, 就愈显示非金属性。

金属性强的元素的氧化物溶于水后生成强碱，非金属性强的元素的氧化物溶于水生成强酸。两性元素它们的氧化物的水化物是两性氢氧化物。

三、电 负 性

1932年 Pauling 提出元素电负性的概念, 即原子在分子中吸引电子的能力。将近五十年来它的含义、计算方法、应用范围和理论方面都在不断发展中。王汉章^[21]对电负性作了专题的介绍。

1. Pauling 电负性值算法

Pauling 应用热化学法测定同种原子间的化学键能如 E_{AA} 、 E_{BB} , 它们是纯共价键。

假定 AB 分子的键能 E_{AB} , 它们亦是纯共价键, 键能具有加和性质

$$E_{AB} = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB})$$

因 AB 分子是异种原子组成的化学键, 向离子键方面过渡, 很少可能是纯共价键, 故化合物 AB 的键能实验值 D_{AB} 通常大于 E_{AB} , 其差值 (Δ) Pauling 认为是由于原子在分子中吸引电子的能力所引起的。

$$X_A - X_B = 0.208\sqrt{\Delta}$$

$$\Delta = 23.06(X_A - X_B)^2$$

X_A 、 X_B ……A、B 原子的电负性值

单键的电负性差值与其部分离子性大小间的关系:

$X_A - X_B$	离子性大小, %	$X_A - X_B$	离子性大小, %
0.2	1	1.8	55
0.4	4	2.0	63
0.6	9	2.2	70
0.8	15	2.4	76
1.0	22	2.6	82
1.2	30	2.8	86
1.4	39	3.0	89
1.6	47	3.2	92

由上表可以看出, 单键电负性差值愈大, 则离子性百分率也愈大。

元素的电负性值和一般化学性质之间的最明显联系在于金属和非金属元素的划分。金属元素的电负性小于 2, 而非金属的则大于 2。Gordy 和 Thomas 曾经指出, 在元素的功函数和其电负性之间存在着相当好的直线关系。当功函数 ψ 以电子伏特为单位时, 这种关系可表示为:

$$\psi = 2.27X + 0.34$$

看来 $X = 2$, 就近似地标志着这个分界点。

2. Sanderson 原子稳定性比值

1952 年 Sanderson 发现原子的电子密度随着它的电负性值而改变。

Pauling 的电负性值

Li 1.0	Be 1.5	B 2.0											C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2	Al 1.5											Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8(I) 1.9(II)	Co 1.8	Ni 1.8	Cu 1.9(I) 2.0(II)	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8(I) 1.9(IV)	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5
Cs 0.7	Ba 0.9	La—Lu 1.1—1.2	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8		Pb 1.8	Bi 1.9	Po 2.0
Fr 0.7	Ra 0.9	Ac 1.1	Th 1.3	Pa 1.5	U 1.7	Nb—No 1.3										

* 在某些情况下(例如碱金属的氢氧化物)可发现键能的实验值 D_{AB} 小于算术平均值 E_{AB} , 为了克服这个缺点, Pauling 提出以几何平均值 $[E_{AA} \cdot E_{BB}]^{1/2}$ 代替算术平均值 $\frac{1}{2}[E_{AA} + E_{BB}]$ 。

$$\text{原子的电子密度} \quad ED = \frac{Z}{\frac{4}{3}\pi r^3}$$

Z : 原子序数; r : 共价半径

Sanderson 为了使各种原子的 ED 值, 能够相互比较, 以某一种原子的 ED 值除以等电子惰性气体元素的 ED' 值, 这称为原子的稳定性比值 SR 。

$$SR = \frac{ED}{ED'}$$

Sanderson 的原子稳定性比值, 大体上与 Pauling 的电负性值相一致, 故亦称为电负性。他并假定形成分子时, 原子的电负性值是平均化的。

目前电负性值的计算方法, 除上述两种外, 尚有 Mulliken、李世谱、Allred 和 Rochow, Gordy 等方法, 各种方法得出的数值不完全符合, 计算单位亦有所不同, 但大体上都与 Pauling 的热化学相一致。

现在已经确定了原子电负性值随着元素的价态而改变。

虽然电负性概念应用的范围较广泛, 对每一个方面的用途往往局限性较大。

Сыркин 认为电负性的概念是从双中心键出发, 它未考虑到多中心场中多电子的运动问题, 也未考虑到存在的空间轨道, 未共用电子对, 给予体-接受体键等, 有人曾提出以原子的有效核电荷来代替电负性, 但这方面的理论尚不够成熟。

3. 电负性的应用

电负性的应用范围很广, Быков 著有专文论述了电负性与有机化合物性质的关系。王汉章在电负性一文中介绍了电负性与无机物性质的关系。但它对每个方面只能定性地应用, 而且往往是有限度的。

电负性与化学键的极性