

基础有机化学

汪 波 彭爱云 黄志纾



高等教育出版社

基础有机化学

汪 波 彭爱云 黄志纾



高等教育出版社·北京

内容提要

本书是为综合性大学和师范院校近化学类专业编写的基础有机化学教材。全书分三部分,包括有机化合物的结构与性质、有机化学反应和生物有机化合物,共十九章,书后有附录及参考文献。

本书也可供相关专业用于少学时有机化学课程教材。

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学/汪波,彭爱云,黄志纾主编. --北京:高等教育出版社,2019.6

ISBN 978-7-04-051629-6

I. ①基… II. ①汪…②彭…③黄… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 058767 号

JICHU YOUJI HUAXUE

策划编辑 曹 瑛

责任编辑 曹 瑛

封面设计 张 志

版式设计 马敬茹

插图绘制 黄云燕

责任校对 张 薇

责任印制 尤 静

出版发行 高等教育出版社

社 址 北京市西城区德外大街 4 号

邮政编码 100120

印 刷 北京新华印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16

印 张 27

字 数 650 千字

购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598

网 址 <http://www.hep.edu.cn>

<http://www.hep.com.cn>

网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>

<http://www.hepmall.com>

<http://www.hepmall.cn>

版 次 2019年 6 月第 1 版

印 次 2019年 6 月第 1 次印刷

定 价 50.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物 料 号 51629-00

前言

有机化学是化学及化学相关专业的一门重要基础课。本书在古练权、汪波、黄志纾和吴云东等编著的普通高等教育“十一五”国家级规划教材《有机化学》的基础上精简、改编而成,可供近化学类专业的本科生学习使用。

古练权等编著的《有机化学》,按照有机化合物的结构与性质的关系及有机化学的反应类型来安排教学内容和顺序,是一部在编写理念、章节结构和内容安排等方面都有所创新的有机化学教材。2008年11月由高等教育出版社出版后,在本校全面推广使用,也获得部分兄弟院校的选用。十年来的实践证明,这种按照有机化合物的结构与性质的关系及有机化学的反应类型来安排有机化学教学方式,能更好地体现有机化学的规律性、系统性和理论性,有助于引导学生在较高的层面上学习和理解有机化学知识,也可以帮助学生在较短的学时里更好地掌握有机化学的核心原理。但同时,我们也深刻认识到,对于近化学类专业的学生而言,该书内容偏多、难度要求偏高、针对性不够。因此,迫切需要一本基于该书内容之上,适当精简并适当调整和补充的新书。

在征求了古练权老师和吴云东老师的意见,并得到他们的大力支持和鼓励后,我们开始了本书的编写工作。在此对他们的理解和支持表示崇高的敬意和衷心的感谢!

本书在沿用《有机化学》基本框架的基础上,主要做了如下调整:

① 将全部有机化合物的命名独立成章,即第二章有机化合物的命名,并且采用了中国化学会最新的《有机化合物命名原则 2017》。希望这样的编排有助于针对不同专业需要而进行取舍。

② 合并饱和烃与不饱和烃的结构与性质为一章,即第三章碳氢化合物的结构与性质。系统讨论烷烃、烯烃、炔烃和芳香烃的结构、立体化学、稳定性、物理性质和化学性质。

③ 删除了《有机化学》第六章的色谱内容,将第六章改写为有机化合物的波谱性质。

④ 将不饱和碳-碳键的加成反应调整到第八章,即放在第七章有机化学反应的基本问题之后。这样的顺序已经经过多年的教学实践,学生较易接受。

⑤ 删除了《有机化学》第十五章重排反应和周环反应,以及第十六章多步骤有机合成等内容。

⑥ 在第二部分有机化学反应的系统讨论中,即第七章到第十四章,特别注意结合生命科学、医学等相关实例进行讨论,希望能帮助学生将有机化学基本原理运用于未来相关学科理论知识的学习中。

本书共分三部分。

第一部分包括第一章到第六章,系统介绍有机化合物的结构理论与结构特征、命名、物理性质、化学性质及光谱学性质。本部分是学习有机化学的基础,也是本书学习的难点,应予特别关注。本部分的学习有四个重点:

① 既要从价键理论和分子轨道理论出发理解有机分子的成键特征,也要从杂化轨道理论出

发全面掌握有机化合物的立体结构及其表达方法。建议采用模型或者化学绘图软件予以辅助教学。

② 深入理解构成有机化合物骨架的烃类化合物稳定性及其影响因素,并从分子轨道理论出发理解共轭烯烃的稳定性及各种芳香分子和芳香离子的特殊稳定性。

③ 全面理解和掌握各类化合物的酸碱性质及其影响因素,这将对第二部分有机化学反应的学习大有裨益。这是因为很多化学反应性质都可以用化合物的酸碱性强弱进行分析。

④ 全面理解和掌握各种基团的电子效应和空间效应,为后续的学习打好基础。

第二部分包括第七章到第十四章,根据反应类型对有机化学反应进行系统讨论。本部分的学习重点是理解和掌握各类有机化学反应的规律,包括有机化学反应的机理、反应活性、选择性和立体化学特征等。由于是按照有机化学反应类型分章节编排的,所以,每一章都可能涉及各种不同类型的有机化合物,从而帮助学生全面系统地把握类似结构特征的有机化合物的反应异同点。建议学习中务必加强对比分析,力求掌握核心原理和基本规律。

第三部分包括第十五章到第十八章,着重介绍脂、糖类、氨基酸、多肽和蛋白质,核苷酸和核酸等生物分子的结构、性质及功能。本部分内容对于理解有机化学与生命科学的交叉和融合,学习如何应用有机化学的理论和方法解决生命科学中的化学问题至关重要;也是学习其他相关课程,如生物化学、化学生物学、药物化学、食品化学、营养化学及环境化学等的重要基础。

有机化学课程内容是一个完整的体系。本书按照有机化合物的结构与性质的关系及反应类型的新体系安排有机化学基本内容,每一章都是后续章节的基础,前后内容一环紧扣一环。因此,循序渐进地掌握每一章的内容十分重要。

与本书体系相关的课件和授课录像等资料可以在爱课程网的国家级精品资源共享课“有机化学”(中山大学,汪波)上查看。

作者在撰写过程中,得到了中山大学教务部、化学学院领导和老师们的关心和帮助,特别是张利、朱庭顺、周磊、庞冀燕、朱克龙、李乐和柯卓峰等老师给教材的编写提出了很多宝贵的意见和建议。张伟雄、冯华杰和杨贤锋三位老师协助了绘图工作。南京大学朱成建教授对本书进行了仔细审阅,并提出了很好的修改建议。高等教育出版社陈琪琳、鲍浩波和曹瑛在本书编写过程中给予了许多帮助。在此一并致以最诚挚的感谢!此外,还要感谢教育部国家级精品资源共享课“有机化学”建设项目和中山大学教材建设基金对本书编写的支持。

由于作者水平有限,错漏之处在所难免。本着探索和学习的愿望,希望通过本书与广大同行交流,更希望大家提出宝贵意见,使之不断改进和成熟,以进一步提高有机化学的教学水平和教学效果。

作者

2018年12月于中山大学

目 录

绪论	1
0.1 认识有机化学	1
0.2 有机化学与相关学科的关系	2
0.3 有机化学与环境	3
习题	3

第一部分 有机化合物的结构与性质

第一章 有机化合物结构基础	7	3.7 分子间的非共价作用与烃类化合物的物理性质	76
1.1 原子结构与价键理论	7	习题	81
1.2 有机化合物结构的表示方法	10	第四章 含杂原子特性基团化合物和有机酸碱理论	84
1.3 杂化轨道理论	13	4.1 卤代烃的结构与物理和化学性质	84
1.4 分子轨道理论简介	19	4.2 含 C—O、C—N 单键化合物的结构与物理和化学性质	87
1.5 电负性与键的极性	22	4.3 含 C=O、C=N、C≡N 键的化合物结构与性质	89
1.6 有机分子的基本骨架和特性基团	24	4.4 有机化合物的酸碱性	92
1.7 化学键的断裂方式与反应活性中间体的基本结构	27	4.5 含硫、含磷特性基团化合物	105
习题	29	4.6 杂环化合物的结构与性质	106
第二章 有机化合物的命名	33	4.7 有机金属化合物	108
2.1 碳氢化合物的命名	33	习题	108
2.2 含氮、氧、卤素特性基团化合物的命名	45	第五章 分子的手性与旋光异构	112
2.3 杂环化合物的命名	49	5.1 旋光活性	112
2.4 有机金属化合物的命名	49	5.2 含一个手性碳原子的分子	113
习题	50	5.3 含有两个及两个以上手性碳原子的手性分子	122
第三章 碳氢化合物的结构与性质	53	5.4 环状化合物的构型异构问题	123
3.1 烷烃的结构	53	5.5 不含手性碳原子的手性分子	124
3.2 烷烃的稳定性与化学反应特性	62	5.6 手性化合物的性质	127
3.3 不饱和烃的结构与化学反应特征	63	5.7 手性识别与对映异构体的拆分	127
3.4 共振理论简介	67	5.8 潜手性中心与潜手性面	128
3.5 芳香性与 Hückel 规则	71		
3.6 分子轨道理论对共轭烯烃结构及芳香性的阐述	74		

5.9 有机化合物同分异构小结	129	6.3 红外光谱	140
习题	131	6.4 核磁共振谱	146
第六章 有机化合物的波谱性质	134	6.5 紫外-可见光谱	157
6.1 质谱	134	6.6 综合分析	161
6.2 电磁波与波谱技术	139	习题	163

第二部分 有机化学反应

第七章 有机化学反应的基本问题	171	反应实例	223
7.1 反应的热力学基本原理	171	9.9 亲核取代反应在药物合成中的应用	224
7.2 反应的动力学基本原理	172	9.10 利用亲核取代反应构建碳-碳键	227
7.3 有机反应的活性中间体	175	9.11 1,2-环氧化合物的开环反应	229
7.4 烷烃的自由基卤代反应	179	习题	231
习题	185	第十章 消去反应	235
第八章 不饱和碳-碳键的加成反应	188	10.1 消去反应的机理	235
8.1 烯烃和炔烃的加成反应活性	188	10.2 E2 反应	236
8.2 烯烃与 HX 的亲电加成	189	10.3 E1 反应	240
8.3 烯烃与水和醇的亲电加成	194	10.4 E2/E1 的竞争	244
8.4 烯烃与卤素和次卤酸的亲电加成 反应	194	10.5 E2/S _N 2 的竞争	245
8.5 烯烃与其他亲电试剂的反应	196	10.6 E1/S _N 1 的竞争	246
8.6 烯烃的自由基加成反应	200	10.7 E1cB 反应和似 E1cB 反应	247
8.7 炔烃的亲电加成反应和亲核加成 反应	200	10.8 其他消去反应	248
8.8 共轭二烯烃的亲电加成	203	习题	250
8.9 共轭二烯烃的 Diels-Alder 反应	204	第十一章 氧化还原反应	253
习题	207	11.1 催化氢化还原	253
第九章 sp ³ 杂化碳原子的亲核取代 反应	210	11.2 金属氢化物的负氢还原	257
9.1 亲核取代反应能否进行的酸碱性 判断依据	210	11.3 电子-质子还原	259
9.2 亲核取代反应的 S _N 1 和 S _N 2 机理	211	11.4 羰基的脱氧加氢还原	261
9.3 S _N 1 和 S _N 2 反应的立体化学特征	213	11.5 醇的氧化	262
9.4 影响 S _N 1 和 S _N 2 反应活性的因素	215	11.6 不饱和烃的氧化反应	266
9.5 S _N 1 和 S _N 2 反应的竞争	219	11.7 醛、酮的氧化反应	268
9.6 S _N 1 反应中的碳正离子重排与 邻基参与	220	11.8 胺的氧化反应	269
9.7 分子内亲核取代反应	222	11.9 酚和醌的氧化还原反应	270
9.8 生命与医学科学中的亲核取代 反应	223	习题	271
		第十二章 芳环的亲电取代、亲核取代 反应及芳环取代基的反应	274
		12.1 苯环的亲电取代反应及其机理 分析	274
		12.2 取代基对苯环亲电取代反应的影响	

反应活性与定位规律	279	亲核加成	310
12.3 多环芳烃的亲电取代反应	285	13.6 羧酸及其衍生物的亲核取代反应	311
12.4 芳香杂环化合物的亲电取代反应	287	习题	317
12.5 芳环的亲核取代反应	288	第十四章 羰基 α-取代反应和	
12.6 芳香重氮盐的制备与反应	291	缩合反应	320
习题	294	14.1 烯醇、烯醇离子的形成与结构	320
第十三章 羰基化合物的亲核加成和		14.2 羰基化合物的 α -卤代反应	325
亲核取代反应	299	14.3 酮和酯的烷基化反应	327
13.1 羰基的亲核加成反应概述	299	14.4 羟醛加成和羟醛缩合	329
13.2 与含氧、含硫亲核试剂的亲核		14.5 酮和酯的酰基化反应	332
加成反应	302	14.6 Michael 反应和 Robinson 环合反应 ...	335
13.3 与含氮亲核试剂的亲核加成反应	305	14.7 β -二羰基化合物的反应及其在有机	
13.4 与含碳亲核试剂的亲核加成反应	307	合成中的应用	337
13.5 α, β -不饱和羰基化合物的		习题	339
第三部分 生物有机化合物			
第十五章 脂	347	17.1 氨基酸	381
15.1 蜡、甘油三酯和磷脂	347	17.2 肽	392
15.2 甾族、萜类和前列腺素类化合物	354	17.3 蛋白质	395
习题	358	习题	397
第十六章 糖类	360	第十八章 核苷酸和核酸	399
16.1 单糖的结构与性质	360	18.1 核酸的结构单元分子——核苷酸	399
16.2 糖苷和双糖的结构与性质	372	18.2 核酸的结构	409
16.3 多糖简介	375	18.3 核酸的性质	412
习题	379	18.4 多聚核苷酸的合成	412
第十七章 氨基酸、多肽和蛋白质	381	习题	414
附录	417		
附录一 主要类型有机化合物的 pK_a 范围表	417		
附录二 常见典型化合物的 pK_a 值	418		
全书参考文献	421		

绪 论

0.1 认识有机化学

人类赖以生存的大自然是一个充满生机勃勃的世界。从太空看我们的家园——地球,映入眼帘的是一个美丽的蓝色星球。这个星球的表面,覆盖着各种各样的植被,生活着多种不同的动物和微生物。太阳提供了这个星球所有生命活动所需要的光和能量,地球独有的水和大气层提供了生命活动所必需的基本物质条件。

生命赖以形成、进化和发展的物质基础是有机化合物(**organic compounds**)。例如,生命得以在相对稳定的环境下运行依赖于细胞膜的全方位保护。细胞膜由有机化合物磷脂分子构成双分子层,镶嵌在其中的跨膜蛋白及这些蛋白质上的糖链和糖脂等都是有机化合物,它们负责细胞内外的物质运输,具有免疫识别功能。而令这个世界的生物得以繁衍、代代相传的生命遗传物质脱氧核糖核酸(DNA)也是有机化合物。

人们很早就开始认识有机化合物了。1675年, Lemery 在《化学教程》一书中将化学研究的对象——物质,根据来源分为三类,即矿物、植物和动物。进一步发现,来自植物和动物的化合物在组成上有着共同之处。1770年,瑞士化学家 Bergmann 首先提出了“有机”(organic)与“无机”(inorganic)的区别。“有机物质”意味着来自生命体的物质。当时的化学权威瑞典科学家 Berzelius 提出了生命力的概念,认为有机物质只能在生物体内受特殊力量——生命力——的作用才能产生出来。这个思想在相当长的时间里影响和统治着有机化学界。

1828年,德国化学家 Wöhler 用无机盐氰酸铵合成了尿素,这是人类第一次从无机化合物人工合成了有机化合物。之后,1845年, Kolbe 合成了醋酸;1854年, Berthelot 合成了脂肪。至此,“生命力论”彻底被打破。同时,在化合物组成的定量分析和有机基团取代学说等研究过程中,人们逐渐认识到有机化合物的组成元素限于碳、氢、氧、氮和硫等少数几种。到了19世纪50年代前后,进一步发现碳是有机化合物的基本元素。因此, Gmelin 和 Kekulé 等科学家提出用“碳化合物化学”来定义有机化学(**organic chemistry**)。而且,碳化合物化学这一概念一直沿用至今。

有机化合物种类繁多、数目庞大,且性质、功能各异,其关键在于碳原子结构的特殊性。碳原子可以与其他碳原子结合,可以是开链的,也可以成环,可以有碳-碳单键,还可以有碳-碳双键或三键。同时,碳原子还可以与多种其他元素的原子如氧、氮、硫、磷、卤素,甚至金属原子结合,这些不同元素的原子带给有机化合物结构和性质的多样性。

同分异构现象(**isomerism**)指分子组成相同却具有不同性质的一种现象,是有机化合物的一个重要特点。有机化合物的同分异构是多层次的:分子的组成相同,分子内原子间的相互结

合方式和(或)顺序不同是最基本的一种同分异构,即构造异构;如果原子的相互连接方式和顺序相同,而在空间的立体排布不同,则属于构型异构;此外,还有一种异构现象是构象异构。因此要深刻理解有机化合物的性质,必须很好地从分子构造、构型和构象三个层次上把握有机化合物的结构特点(详见第三章和第五章)。

0.2 有机化学与相关学科的关系

有机化合物结构的多样性是其性质和功能多样性的基础。经过自 17 世纪开始至今的发展,有机化学已经成为化学中的一门重要的分支学科。这不仅因为有机化学的原理对于理解生命中的化学转化至关重要,而且因为人类社会的延续和发展都离不开这些结构和功能丰富多样的有机化合物。可以说人类的衣食住行都离不开多种性质和功能各异的天然的或合成的有机化合物。例如,糖类、脂肪和蛋白质及维生素等提供了人类生存的物质保障;食用调味品和食品添加剂令食物更加美味可口;天然纤维和合成纤维提供了各种舒适保暖的衣物;而天然的与合成的染料令人们的穿戴美丽多彩;复合材料使家具、办公用品更加坚固耐用、美观大方;石油燃料释放大量的能量,为现代化交通提供动力,推动着时代高速前进;各种天然和合成药物保障了人类的健康;信息技术时代的计算机硬件设施及人类探索宇宙的飞行器等领域中,有机化合物也扮演着非常重要的角色。

因此,有机化学学科是现代科学技术的重要基础学科。与有机化学密切相关的学科包括生命科学、医药学、农业科学、石油化工、材料科学、食品和日用化工等。有机化学与这些学科的交叉和渗透,对其发展起到重大推动作用;这些学科发展过程中提出的有机化学问题,也是未来有机化学发展的重要资源和动力。

以有机化学与生命科学关系为例,可以十分清楚地看到有机化学是研究生命现象的理论基础和研究工具,有助于阐明生命现象的本质。

19 世纪 70 年代, van't Hoff 和 Le Bel 碳原子四面体构型学说的建立,成为理解生命分子不对称性的基础。Fischer 对糖类立体化学和肽合成化学的贡献是这两大类重要生命分子化学的奠基石, Fischer 也因此而获得 1902 年的 Nobel 化学奖。Fischer 在 19 世纪末提出的酶作用锁-钥学说已成为当今生物分子之间相互识别、相互作用的理论基础。20 世纪 50 年代, Pauling 建立了多肽的构象,为今天蛋白质结构功能研究及蛋白质全新设计奠定了基础。同时期, Todd 已经阐明了核糖核酸(RNA)和脱氧核糖核酸(DNA)的化学结构,为 Crick 提出 DNA 双螺旋结构铺平了道路。20 世纪 60 年代, Merrifield 发明了多肽固相合成法,使得长片段肽和寡核苷酸的合成成为现实。有机分析、有机分离方法在生命科学中起到了重要的作用。色谱的运用帮助 Sanger 成功地阐明了胰岛素两个主链的化学结构,该成果获得 1958 年 Nobel 化学奖。离子交换色谱、气相色谱、高效液相色谱等技术的出现使得蛋白质一级结构的测定工作达到了高速、超微量和自动化的程度。

另一方面,应该注意这样一个事实:生命科学研究经过从个体到组织到细胞到亚细胞单位的过程,现在已经全面进入分子水平。而有机化学的对象则从早期的小分子碳化合物发展到大分子,继而进入超分子化学阶段。科学的发展已经进入一个新的相互渗透、相互交叉、相互融合

的阶段。生命科学中的化学问题是未来有机化学发展的重要资源和推动力。加强对生命现象中有机化学问题的研究必然给有机化学的发展带来理论概念、研究方法和实验手段等多方面的新突破,这是有机化学新的活力所在。现代人类基因组研究和蛋白质组学取得了丰富的成果,更是离不开有机化学与生命科学的交叉、融合与发展。

0.3 有机化学与环境

目前,社会上对化学学科有误解,总认为化学学科是环境污染的制造者。诚然,在化学学科的发展过程中,由于人们认识的不全面,对生产废物的排放管理不严,对各种化学制剂的毒性、毒理等研究尚不够充分,还有对各种日用化学品过于追求其长期稳定耐用等,都成为环境污染的来源。但是,一定要用科学的辩证唯物主义认识论来全面看待化学学科。

首先,物质的毒性与其用量密切相关,如维生素是人体所必需的,但是过量食用反而不利于身体健康。

其次,并非只有合成的化合物有毒,殊不知,目前自然界所发现的毒素多种多样,如河鲀毒素(tetrodotoxin, TTX)是自然界所发现的毒性最大的神经毒素之一,海葵毒素(palytoxin)是目前发现的最强的冠状动脉收缩剂等。

最后一点尤为重要,俗话说“解铃还须系铃人”,已经发生的污染的检测治理,特别是不断研究发展新的绿色环保的有机合成方法,制造出无毒的满足人们需要的有机化学品都有赖于有机化学的进一步发展。可以说,从源头消除污染已经成为有机化学工作者的历史使命。

基于为生命科学、医药学及环境科学的青年学子成长打基础的目的,本书将尽可能结合相关学科特点,较全面系统地介绍有机化学的基本原理及其在相关学科中的应用。

习题

- 0-1 有机化学的研究主要包括哪几个方面?
- 0-2 查阅文献,了解生命科学、医学、药学中有机化学原理的运用。
- 0-3 查阅文献,了解绿色有机化学发展的概况。

第一部分

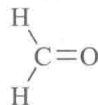
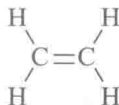
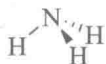
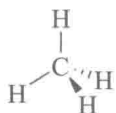
有机化合物的结构 与性质

第一章

有机化合物结构基础

(Structural Foundations for Organic Molecules)

有机化学是研究碳化合物的化学。有机化合物主要由碳、氢和少数几种元素如氧、氮、硫、磷和卤素等组成。有机化合物分子通过原子间生成化学键而得到稳定。在下面的几个常见有机化合物中,碳原子总是形成四个键,氮原子形成三个键,而氧原子和氢原子则分别形成两个和一个键。同时,甲烷的四个键形成正四面体,氨分子呈三角锥形,三个 N—H 键间夹角为 107.3° ,水分子呈 V 字形,两个 O—H 键成 104.5° ,而平面分子乙烯和甲醛中 H—C—H 键键角大约为 120° 。



为什么有机化合物有这样的成键特性呢?理解有机化合物分子中各种原子的成键特性对于进一步认识和理解有机化合物的物理性质和化学性质至关重要。

1.1 原子结构与价键理论

现代化学键理论建立在对氢原子电子结构的认识基础上。氢原子由一个带正电荷的质子和一个带负电荷的电子组成。由于质子远比电子重,可以看成电子在质子的吸引下运动(见图 1-1)。

根据量子力学原理,氢原子的电子只能在特定的原子轨道上运动,这些原子轨道有特定的能量和形状,更确切地说是电子云密度分布在原子核周围的特定区域。氢原子中的原子轨道能级如图 1-2(a) 所示,原子轨道的能量由主量子数 n 决定,当 n 由 1 增至 2、3、 $\dots$ 时,轨道能量增加,因为电子距离原子核越来越远。

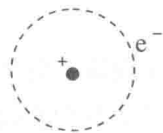


图 1-1 电子围绕核运动示意图

当 $n=1$ 时,只有一种轨道存在的可能性,即 $1s$ 轨道;当 $n=2$ 时,有两种可能轨道 $2s$ 和 $2p$;而当 $n=3$ 时,则有三种可能轨道,即 $3s$ 、 $3p$ 和 $3d$ 轨道。 s 轨道对原子核呈球形对称, p 轨道呈哑铃形,有三个不同方向,分别指向 x 、 y 、 z 轴。 d 轨道有五个,分别指向不同的方向。 s 和 p 轨道的形状如图 1-3 所示。图中 p 轨道的哑铃形两瓣颜色不同表示原子轨道波函数的位相不同。 s 轨道在不同球形面上也有不同的位相。

对于其他原子,核外电子多于一个,原子轨道与氢原子轨道类似,只不过同一主量子数的 s 轨道较 p 轨道稳定,而 p 轨道又比 d 轨道稳定[见图 1-2(b)]。总的原子轨道能级顺序为 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < \dots$ 核外电子的排布遵循能量最低原则(Aufbau principle),即优先进入能量较低

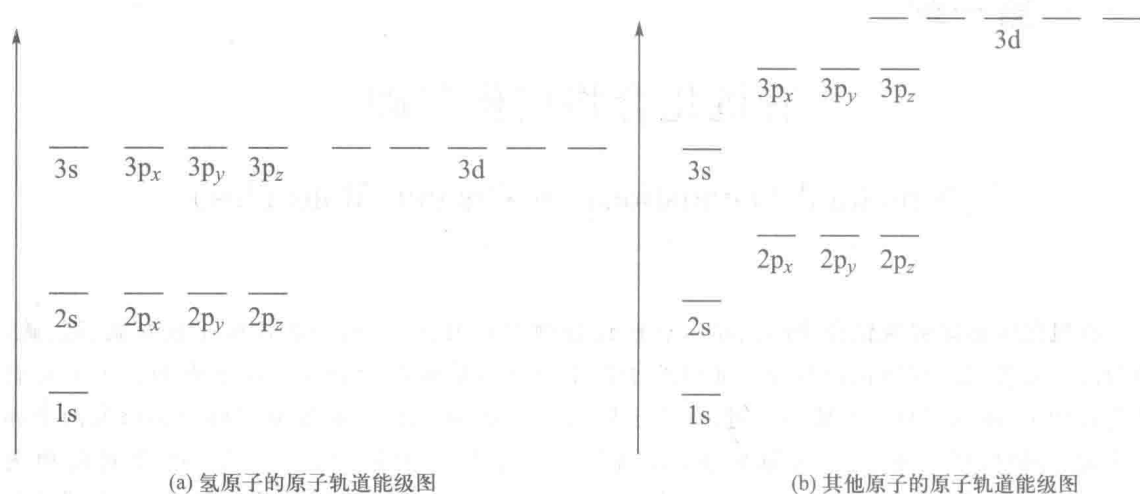
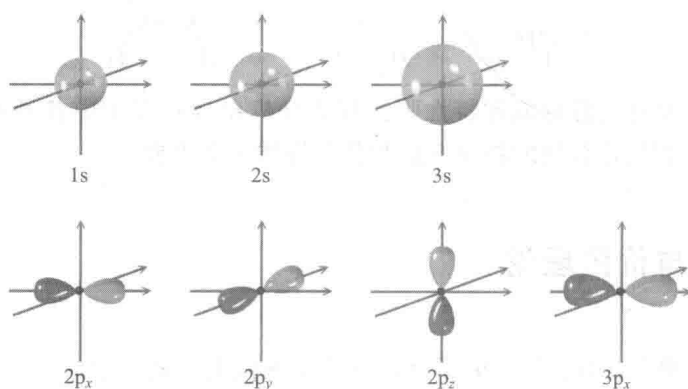


图 1-2 氢原子和其他原子的原子轨道能级图

图 1-3 $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$ 轨道和 $2p$ 、 $3p$ 轨道示意图

的原子轨道。每个轨道最多可以填充两个电子 (**Pauli 不相容原理, Pauli exclusion principle**)。当电子数目少于能量相同的轨道 (即简并轨道, **degenerate orbitals**) 数目时, 则电子占据越多的轨道越稳定, 以避免电子间的相互排斥 (**Hund 规则, Hund's rule**)。

对于氢原子来说, 只有一个电子, 故该电子占据 $1s$ 轨道。这种状态称为氢原子的基态 (**ground state**), 表示能量最低。如果该电子占据 $2s$ 或 $2p$ 轨道, 原子的能量就会很高, 这时称为激发态 (**excited state**)。一般只有吸收一定能量的光子, 电子才能从基态跃迁到激发态。氢原子总是以 $1s$ 轨道与其他原子成键。

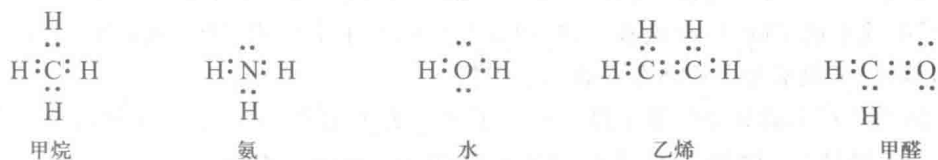
表 1-1 给出了周期表 1~18 号元素原子的核外电子排布。可以看出, 除第一周期只有两个元素氢和氦以外, 第二和第三周期均有八个元素。第二周期的元素从锂到氖, $1s$ 轨道总有两个电子, 而 $2s$ 和 $2p$ 轨道的电子数之和由 1 增加至 8。从钠到氩, $1s$ 、 $2s$ 、 $2p$ 轨道总是全满的, 而 $3s$ 和 $3p$ 轨道的电子数之和由 1 增加至 8。

表 1-1 1~18 号元素原子的核外电子排布

I A	II A	III A	IV A	V A	VI A	VII A	0
H $1s^1$							He $1s^2$
Li $1s^2$ $2s^1$	Be $1s^2$ $2s^2$	B $1s^2$ $2s^2 2p^1$	C $1s^2$ $2s^2 2p^2$	N $1s^2$ $2s^2 2p^3$	O $1s^2$ $2s^2 2p^4$	F $1s^2$ $2s^2 2p^5$	Ne $1s^2$ $2s^2 2p^6$
Na $1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^1$	Mg $1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2$	Al $1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^1$	Si $1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^2$	P $1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^3$	S $1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^4$	Cl $1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^5$	Ar $1s^2$ $2s^2 2p^6$ $3s^2 3p^6$

氢、氦、氖等惰性元素因为其最外层电子为全充满状态,即两个(氢原子)或八个电子(氦、氖原子等,也称为**八隅体,octet**),能量最低,化学性质上表现为惰性。美国化学家 Lewis 发现并提出,其他元素的原子均有通过失去电子、得到电子或者共享电子形成这种与惰性气体相同的稳定电子排布的倾向,这一规律称为**八隅律规则(octet rule)**。这是元素的原子形成化学键的基础。一般来说,次外层以内的电子处于全充满的低能状态,在原子间相互结合过程中不发生改变,这类电子称为**核心电子(core electrons)**。原子最外层电子称为**价电子(valence electrons)**,如碳原子有四个价电子。原子间通过价电子的失去、得到或者共享方式结合在一起形成稳定的分子,这种结合力称为**化学键(chemical bond)**。

原子间通过共享电子对以达到八隅体稳定结构而相互结合的化学键称为**共价键(covalent bond)**,共价键是有机化合物的主要成键方式。例如,碳原子的最外层电子有四个,它可以与四个氢原子共享四对电子形成四个化学键,如甲烷分子。氮原子和氧原子可以分别与三个和两个氢原子结合,如氨分子和水分子。除了与氢原子结合外,碳、氮、氧原子也可以与其他原子形成化学键,如碳原子与两个氢原子和一个氧原子结合得到甲醛,而在乙烯分子中,每个碳原子各自与两个氢原子结合,两个碳原子之间再共享两对电子而使每个原子都处于八隅体状态。这些分子中原子共享电子对的情况如下:



这些原子究竟是如何共享电子对形成共价键的呢?关于共价键的形成,主要有三种结构理论对此进行了合理的解释,包括经典的价键理论、杂化轨道理论和分子轨道理论,它们相互补充,分别从不同角度阐述了共价键的本质。

经典的价键理论(valence-bond theory),又称电子配对法,是最早发展起来的化学键理论。1927年,Heitler 和 London 首次用量子力学处理氢气分子,解决了两个氢原子之间化学键的本质