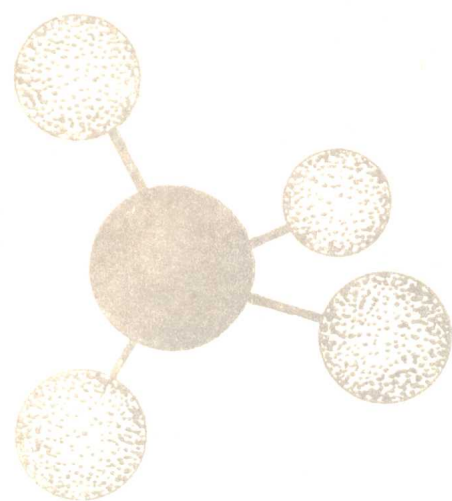


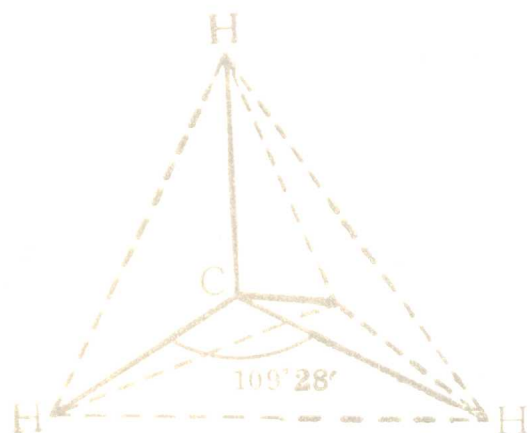
基础有机化学

JI CHU YOU JI HUA XUE



北京医学院有机化学教研组

编 译



人民卫生出版社

基础有机化学

北京医学院有机化学教研组

蔡孟深 李庚新 董领娇 马灵台 岳保珍
程铁明 华 美 吕以仙 孙敬芹 张佩瑛

编译

人民卫生出版社

内 容 简 介

本书共二十二章，篇幅不大而内容丰富，有结构与性质、基本有机化合物类型、制备方法、基本反应以及立体化学等。理论观点较新，基本知识较广，并注意联系医药卫生、生物化学等实际。叙述深入浅出，便于自学，可作为医学院校教材或教学参考书。

基 础 有 机 化 学

北京医学院有机化学教研组 编译

人民卫生出版社出版

(北京市崇文区天坛西里10号)

人民卫生出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 33 $\frac{1}{2}$ 印张 4插页 771千字

1983年1月第1版第1次印刷

印数：1-12,700

统一书号：14048·4295 定价：3.50元

编译者的话

为了医学院校医学、儿科、口腔、卫生等专业有机化学的教学需要，针对我国实际，我们以美籍学者 Zimmerman H. 等编著的《Elements of Organic Chemistry》为蓝本编译了此书。

本书篇幅不大，内容丰富，观点较新，具有当前有机化学的发展水平，可作为医学、儿科、口腔、卫生专业学生使用的教材。本书特点之一是在讨论一个新概念后，立即给出解题示范，并提出问题让学生自己思考解答。这对培养学生独立思考问题，分析问题，解决问题的能力是有利的。另一特点是坚持必要的重复，着重复习了普通化学的有关内容，能让学生更好地了解有机化学的重要概念。在具体材料的取舍过程中，有意识地紧密联系医药卫生、生物化学等专业实践，是本书的又一特点。

为了便于教学，本书增编了“杂环化合物”和“波谱学在有机化学中的应用”两章，以及部分有关构象的内容。

在翻译过程中，力求文字通畅，符合原意。人名、地名（除常见者外）仍用英文，便于读者查阅国外资料。科技术语及化合物命名力求和中国科学院编译出版委员会名词室所编的《化学化工词汇》的命名统一，但对其中一些陈旧的译名（例如 mole 译为克分子，现改为摩尔），国际上已改动的命名法（例如 butadiene-1, 3-改为 1, 3-butadiene 等），以及目前尚未统一的新名词和新术语，则在第一次出现时加注原文。

本书由蔡孟深、李庚新、董领娇负责编译，参加编译工作的还有马灵台、岳保珍、程铁明、华美、吕以仙、孙敬芹、张佩璞。

书中氨基酸、肽、蛋白质和核苷酸等三章的译稿曾承北京医学院生物化学教研组周爱如等审阅和指正。

本书编译过程中，承王序教授和刘维勤教授对材料取舍、译文校订给予有力的指导和帮助，在此表示由衷的感谢。

由于我们水平有限，不当之处，敬希读者批评指正。

一九八二年

F13-30/38

序

《基础有机化学》一书是作为有机化学的初级教程而编写的。本书尤其适合于对生物学、药学、医疗实验室技术、口腔卫生学、护理学、牙科学、医学和其他与健康有关的科学等方面有兴趣的学生的需要。

为了使《基础有机化学》作为一本教科书，我们采用了全面的和系统的方法安排内容，并在编写过程中经常考虑到是为学生使用的。作者认为，就学生而言，多次的解释以促进理解比单凭记忆更为有益，因此在讨论一个新的概念后，立即给出解题示范，并提出些问题，让学生自己解答。在每节末尾，我们总结本节的重要原理，并在适当的地方坚持重复前面讨论过的重要概念，而不只是让学生复习参考前面某一段。在本书中还复习了酸、碱及缓冲等问题，严格地说，这些都是普通化学课程的内容，但是我们相信这样做才能彻底理解有机化学和生物化学方面出现的概念，而使学生重新回忆这些问题是必要的。

有机化学的领域非常庞大，确定其中哪些为了满足学生的需要而应加以描述，哪些为了不使学生负担过重应当舍去，是一个困难问题。本书的选材，着重与生物化学有关的有机化学方面的内容。在讨论适当的有机化学论题后，接着就安排了与生物系统化学有关的章节。

如果没有很多人的帮助和鼓励，这个任务是不能很好完成的。加利福尼亚州立大学(Northridge)的 Paul Kinedinst 教授审阅了大部分手稿，并给予直率的和尖锐的评论，对此，作者致以深厚的谢意。还有，我们的同事 Alfieri 和 Polowczyk 教授的鼓励及 Gaglione、Riley 和 Stein 教授对手稿提出的意见，我们谨此一并致谢。

I. 齐默尔曼

H. 齐默尔曼

目 录

第一章 一般原理 1	习题..... 90
§ 1-1 历史发展..... 1	第四章 双烯烃、聚烯烃和炔烃 93
§ 1-2 有机化学：现代的定义..... 2	§ 4-1 双烯的结构和命名..... 93
§ 1-3 碳元素的特性..... 2	§ 4-2 双烯烃的性质和制备..... 94
§ 1-4 原子结构..... 3	§ 4-3 共轭双烯烃的稳定性..... 95
§ 1-5 电子构型..... 4	§ 4-4 共振论..... 96
§ 1-6 化学键：八隅体原则..... 6	§ 4-5 共轭双烯烃中的共振..... 96
§ 1-7 Lewis 电子记号示图..... 10	§ 4-6 共轭双烯烃的亲电加 成：1,4加成..... 97
§ 1-8 单键、双键和三键..... 11	§ 4-7 共轭双烯烃的聚合反 应：聚烯烃..... 100
§ 1-9 键强度和键长..... 12	§ 4-8 炔烃..... 103
§ 1-10 有机分子的形状： 原子轨道的杂化..... 13	§ 4-9 炔烃的结构..... 103
§ 1-11 分子式和结构式..... 19	§ 4-10 炔烃的命名..... 104
§ 1-12 简化结构式(示性式)..... 20	§ 4-11 炔烃的物理性质..... 105
§ 1-13 异构现象和官能团..... 22	§ 4-12 乙炔的工业来源及 应用..... 106
§ 1-14 有机反应类型..... 22	§ 4-13 炔烃的制备..... 107
习题..... 23	§ 4-14 末端炔烃的酸度..... 111
第二章 烷烃 25	§ 4-15 酸和碱的复习..... 111
§ 2-1 烷烃的结构和异构现象..... 25	§ 4-16 炔烃的反应..... 113
§ 2-2 烷烃的构象..... 28	习题..... 117
§ 2-3 烷烃的命名..... 29	第五章 苯和芳香化合物 121
§ 2-4 烷烃的来源..... 35	§ 5-1 苯：迷惑不解的化合物..... 121
§ 2-5 烷烃的物理性质..... 38	§ 5-2 苯的结构：Kekulé 的 建议，部分地解决了 苯的结构..... 122
§ 2-6 烷烃的制备..... 39	§ 5-3 苯的结构：共振的描述..... 124
§ 2-7 烷烃的反应..... 43	§ 5-4 苯的结构：分子轨道 的描述..... 125
§ 2-8 环烷烃..... 49	§ 5-5 苯的稳定性：共振能..... 127
习题..... 54	§ 5-6 芳香性的特征： $4n+2$ 规则..... 128
第三章 烯烃 58	§ 5-7 芳香化合物的命名..... 130
§ 3-1 烯烃的结构..... 58	§ 5-8 芳香化合物的来源..... 136
§ 3-2 烯烃的命名..... 59	
§ 3-3 几何异构现象..... 64	
§ 3-4 物理性质..... 65	
§ 3-5 烯烃的合成..... 66	
§ 3-6 烯烃的反应..... 74	
§ 3-7 聚合反应..... 88	

习题	137	§ 9-3 危险性	212
第六章 苯和芳香族化合物的反应	140	§ 9-4 醚的制备	212
§ 6-1 亲电性芳香取代：一 般的反应历程	140	§ 9-5 醚的反应	217
§ 6-2 催化剂在亲电性芳香 取代中的作用	141	§ 9-6 环醚	218
§ 6-3 卤化	143	§ 9-7 醚的应用	219
§ 6-4 烷基化	144	§ 9-8 环氧化合物	220
§ 6-5 酰化	147	§ 9-9 环氧化合物的反应	221
§ 6-6 硝化	148	习题	223
§ 6-7 磺化	149	第十章 醛和酮(第一部分)	226
§ 6-8 芳香化合物的其他反应	149	§ 10-1 醛的结构和命名	226
§ 6-9 二元取代苯：定位规律	153	§ 10-2 酮的结构和命名	228
§ 6-10 二元取代：反应性能	158	§ 10-3 羰基	230
§ 6-11 芳香化合物的合成 设计	160	§ 10-4 物理性质	231
习题	163	§ 10-5 醛类和酮类的制备	233
第七章 醇	165	§ 10-6 重要醛、酮的用途	239
§ 7-1 结构和命名	165	习题	241
§ 7-2 醇的分类	167	第十一章 醛和酮(第二部分)	243
§ 7-3 醇的物理性质	169	§ 11-1 醛和酮的氧化反应	243
§ 7-4 醇的反应	172	§ 11-2 还原反应	245
§ 7-5 醇的制法	182	§ 11-3 加成反应	246
§ 7-6 重要醇的来源和用途	189	§ 11-4 涉及烯醇阴离子的 反应	259
§ 7-7 硫醇及其有关化合物	192	习题	268
习题	193	第十二章 立体化学	271
第八章 酚	196	§ 12-1 立体异构	271
§ 8-1 结构	196	§ 12-2 平面偏振光	271
§ 8-2 命名	196	§ 12-3 光学活性及其测量	272
§ 8-3 物理性质	197	§ 12-4 比旋光度	274
§ 8-4 酚类的酸度	199	§ 12-5 化合物的光学活性 和结构的关系	275
§ 8-5 酚的盐类	201	§ 12-6 外消旋混合物	277
§ 8-6 酚类的制备方法	202	§ 12-7 推断立体异构体的 数目	277
§ 8-7 酚类的反应	204	§ 12-8 内消旋化合物	278
§ 8-8 酚类与健康	207	§ 12-9 拆解	279
习题	208	§ 12-10 Fischer 投影式	280
第九章 醚和环氧化合物	210	§ 12-11 R、S 构型表示法	282
§ 9-1 结构和命名	210	§ 12-12 立体异构的重要性	283
§ 9-2 物理性质	211	习题	285

第十三章 糖类化合物 ·····286	§ 15-2 酸酐·····350
§ 13-1 定义·····286	§ 15-3 酯：来源与应用·····353
§ 13-2 分类·····287	§ 15-4 酯的物理性质·····356
§ 13-3 单糖的物理性质·····290	§ 15-5 酯的制备·····356
§ 13-4 变旋现象·····290	§ 15-6 酯的反应·····359
§ 13-5 葡萄糖的环状结构·····292	§ 15-7 酰胺·····363
§ 13-6 五元环状糖·····295	习题·····367
§ 13-7 单糖的一般化学反应·····297	第十六章 类脂化合物 ·····370
§ 13-8 单糖的特殊反应·····303	§ 16-1 类脂的分类·····370
§ 13-9 生物氧化·····306	§ 16-2 简单类脂·····371
§ 13-10 重要的戊糖和己糖·····309	§ 16-3 复合类脂·····377
§ 13-11 双糖·····309	§ 16-4 衍生的类脂·····379
§ 13-12 多糖·····313	§ 16-5 类脂的分析·····386
§ 13-13 糖代谢：总的概述·····316	习题·····388
§ 13-14 现代的纤维素技术·····317	第十七章 胺类及其他含氮化合物 ·····390
§ 13-15 未来的纤维素技术·····318	§ 17-1 胺类的结构与分类·····390
习题·····318	§ 17-2 命名·····391
第十四章 羧酸 ·····320	§ 17-3 物理性质·····394
§ 14-1 羧酸的结构·····320	§ 17-4 胺类的碱性·····396
§ 14-2 命名·····321	§ 17-5 胺类的制备·····397
§ 14-3 物理性质·····323	§ 17-6 胺类的反应·····403
§ 14-4 酸度·····325	§ 17-7 生源胺与生物碱·····411
§ 14-5 酸的强度·····325	§ 17-8 在食物中的含氮化 合物·····418
§ 14-6 酸度常数 K_a ·····326	习题·····419
§ 14-7 K_a 的意义·····326	第十八章 杂环化合物 ·····422
§ 14-8 pK_a ·····327	§ 18-1 杂环化合物的分类 和命名·····422
§ 14-9 pH ·····328	§ 18-2 五元杂环化合物的 结构和化学性质·····425
§ 14-10 缓冲体系·····329	§ 18-3 六元杂环化合物的 结构和化学性质·····430
§ 14-11 Henderson-Hasselbach 方程·····330	§ 18-4 稠杂环·····432
§ 14-12 羧酸根阴离子的共 振稳定作用·····332	习题·····434
§ 14-13 羧酸的制备·····334	第十九章 氨基酸、肽及蛋白质 (第一部分)·····437
§ 14-14 羧酸的反应·····336	氨基酸·····437
§ 14-15 几种重要的羧酸的 来源和用途·····344	§ 19-1 结构及分类·····437
习题·····345	§ 19-2 必需氨基酸·····441
第十五章 羧酸衍生物 ·····348	
§ 15-1 酰氯·····348	

§ 19-3 立体化学: D-及L-族···441	§ 20-13 蛋白质的代谢·····479
§ 19-4 离子性质·····442	习题·····481
§ 19-5 pKa 氨基酸的滴定·····443	第二十一章 核苷、核苷酸及核酸 ···483
§ 19-6 等电点pI·····447	§ 21-1 DNA 及 RNA 的水解
§ 19-7 氨基酸的分离·····448	产物·····483
§ 19-8 氨基酸的合成·····451	§ 21-2 糖组分·····484
§ 19-9 氨基酸的反应·····452	§ 21-3 含氮碱基·····484
§ 19-10 氨基酸的颜色试验···455	§ 21-4 核苷·····486
习题·····455	§ 21-5 核苷酸·····487
第二十章 氨基酸、肽及蛋白质	§ 21-6 核酸·····491
(第二部分)·····457	§ 21-7 核酸及蛋白质合成·····498
肽·····457	§ 21-8 遗传密码·····502
§ 20-1 肽键: 肽的分类·····457	§ 21-9 突变·····503
§ 20-2 双缩脲试验·····458	习题·····503
§ 20-3 天然存在的肽·····459	第二十二章 光谱分析在有机化
§ 20-4 肽的结构测定: 蛋	学中的应用 ·····506
白质的一级结构·····460	§ 22-1 光谱与分子结构·····506
§ 20-5 肽的合成·····468	§ 22-2 紫外光谱·····507
§ 20-6 保护基及活化基·····471	§ 22-3 红外光谱·····511
蛋白质·····473	§ 22-4 核磁共振谱·····514
§ 20-7 蛋白质、肽及氨基	§ 22-5 烃的光谱·····518
酸的通性·····473	§ 22-6 醇、醚、卤烃及胺
§ 20-8 蛋白质的特殊性质·····474	的光谱·····519
§ 20-9 蛋白质的三维形态·····476	§ 22-7 醛、酮、羧酸的光谱···521
§ 20-10 蛋白质的二级结构·····476	§ 22-8 质谱·····522
§ 20-11 蛋白质的三级结构·····477	习题·····529
§ 20-12 蛋白质的四级结构·····479	

第一章 一般原理

有机化学是涉及大量天然物质和合成物质的独特的学科。这些物质直接关系到人类的衣、食、住、行。利用有机化学可以制造出无数在生活、健康和生产方面不可缺少的产品，这是一门对国民经济起着决定性作用的科学。我们穿的衣服、开动机器的石油产品、纸、橡胶、木材、塑料、油漆、化妆品、杀虫剂、维生素和药物等等都是有机化合物。组成人体器官的化学物质，供给人体营养的食物以及在人体中发生的化学反应，实质上也是有机物质和有机反应。有机化学是医学、生物学和许多其他与化学有关的学科如护理学、口腔卫生学、医学实验室技术等的重要基础课程。几乎不可能设想在我们生活中有哪一方面是不受有机化学的影响的，这种密切关系明显地反映在这门激动人心的和富有生气的课程中。

什么是有机化学呢？在给出一个现代的定义之前，首先应追溯这门学科的历史发展。

§ 1-1 历史发展

有机化合物的研究虽然只是在近代才有较多的发展，但古代人早已认识到许多有机化合物的应用和演变。例如，圣经中的诺亚知道如何从葡萄发酵做醇类饮料，并懂得其对人体的影响；古埃及人利用植物和动物的提取物制备墨水、染料和药物，如用靛蓝和茜素作木乃伊裹布的染料。

古犹太人祈祷者披巾上的蓝颜色是从一种珍贵的地中海鱼中提取出来的。然而，由于自然界存在的有机化合物结构复杂，致使对它们的研究远远落后于无机化合物。此外，中世纪的炼金术士狂热于寻求一种把碱金属变为金子的方法，这是促进无机化合物研究的另一因素。尽管他们的研究最终失败了，但对无机化合物的知识大大地推进一步，而有机化合物方面的知识却没有得到相应的增长。由于有机化合物和无机化合物的明显差异，早期化学家们将其分为两类。法国化学家 Lérémy 在 1685 年出版的 *Cours de Chyme* 一书中，将所有物质按其来源分为植物、动物或矿物。“有机的”和“无机的”两个词也用于这些分类中。他把从生物体（植物或动物）中获得的物质定义为有机化合物；无机化合物则认为从非生物体或矿物中得到的。古代化学家无论多么努力地试验，但在有机化合物的合成工作中从未取得成功，并且很快地丧失兴趣。由于他们的失

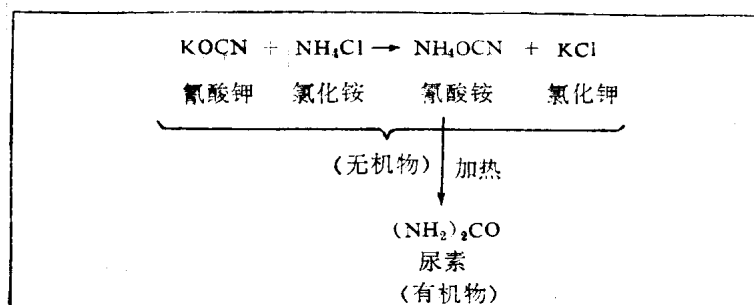


图 1-1 Wöhler 的尿素合成法，一个以无机物为原料制备的有机物

败导致建立了有机化合物只能存在于生物体中,并由生物体制造,而绝不能从无机物制造的理论,这个理论称作生命力学说。人们认为在活的有机体中一定有一些能产生有机化合物的特殊力量。1828年 Göttingen 大学德国教授 Friedrich Wöhler 从已知的无机物氰酸铵 NH_4OCN 成功地合成了尿素——在哺乳动物尿中的一种有机物,这一事实给生命力学说一个有力的冲击。事实上, Wöhler 的最初目的是要把氰酸钾和氯化铵两种无机物质共热制备氰酸铵。他所进行的反应如图 1-1 所示。

§ 1-2 有机化学: 现代的定义

继 Wöhler 实验后,以无机物为原料合成了不少有机化合物,这个发展最终导致彻底推翻生命力学说。因此,有机化学和无机化学必须有一个新的定义。

从很多有机化合物中可以看到,它们在组成上有一个共同点,即都含有碳元素。今天,人们认为有机化学是研究绝大多数含碳化合物的学科。从石油和煤两个大的天然储藏所中可以提取许多有机物。石油和煤是植物和动物长期腐烂而形成的。

§ 1-3 碳元素的特性

碳在众多的元素中仅是排在第十二号的元素。在地壳、海洋和大气中碳含量低于 0.1%,但其化合物的数目远远超过所有已知的无机化合物。已知的无机化合物约有九万,而有机化合物却超过一百万,并且每年都要合成出成千上万的新有机物,因而把碳化合物的研究独立成为一门学科就不足为奇了。

碳元素具有什么特征?为什么能形成如此众多的化合物呢?问题的回答有赖于碳原子的结构。碳在周期表中的位置属 IV A 族,表明碳是四价。为了满足电子的八隅体,碳

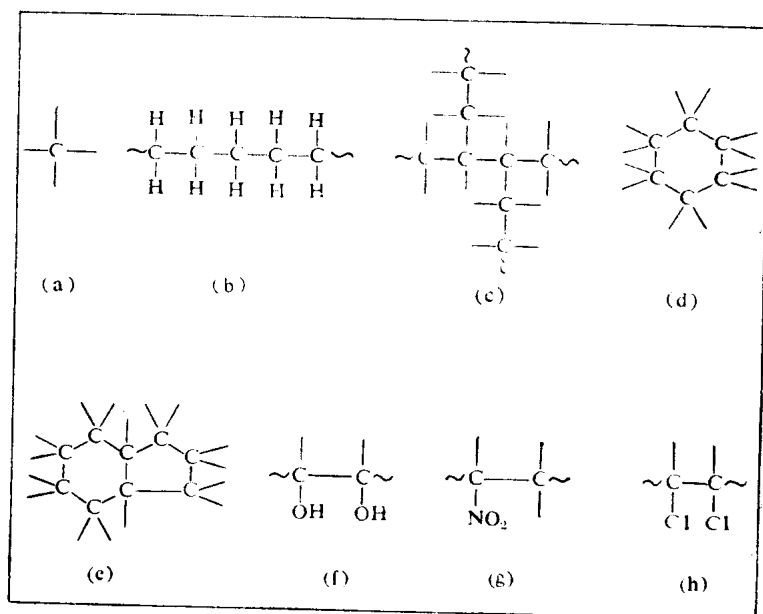


图 1-2 (a) 四价碳原子的表示法 (b) 很多碳原子在一直链排布中的结合 (c) 碳在支链中的结合 (d - e) 碳在不同形状、大小环中的结合 (f - h) 除氢外碳和其他元素的结合

必须与碳或其他元素形成四个价键，于是碳就形成许多各种大小、形状和结构的化合物。如图 1-2 所示。

原子之间不同的连接方式形成不同的化合物。每个化合物都有其特有的物理和化学性质，我们所了解的有机化合物的很多性质都来自它们结构的测定。在讨论化合物性质与结构的关系之前，首先复习一下原子结构和化学键。

§ 1-4 原子结构

A. 电子层和原子轨道

根据电子理论，原子是由带正电荷的核和围绕核周围的电子组成，负电荷总数等于核内正电荷数，后者又称作原子序数。

从光谱研究可知，电子分布在核周围半径不断加大的连续电子层（或能级）中，如图 1-3 所示。

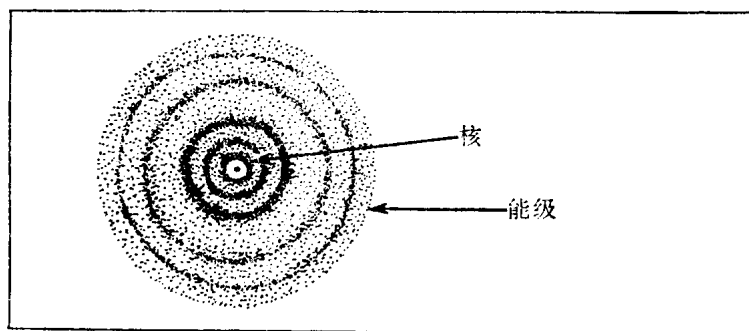


图 1-3 在原子核周围的能级图解

为识别能级，每一能级用一指定字母和数（称主量子数）表示。第一层为K层，主量子数 n 等于 1 ($n=1$)；第二层为L层，主量子数 $n=2$... 等等。第一层能量比第二层低，共有七层，能量依次增加。它们的指定字母和主量子数示于图 1-4 中。

电子层名称	主量子数 n
K	1
L	2
M	3
N	4
O	5
P	6
Q	7

↓
能量增加

图 1-4 主电子层和主量子数

一个电子层最多可容纳的电子数为 $2n^2$ ，因此，K层 $n=1$ ，电子最大数是 $2(1)^2=2$ ，L层 $n=2$ ，电子最大数是 $2(2)^2=8$ 等。

每个能级中的电子分配在轨道中，这些轨道表示一个电子在空间可能出现最多的区域，根据填充这些轨道的顺序，依次用小写字母 s 、 p 、 d 、 f 等标示。在一定的电子层中，轨道数目等于主量子数的平方 (n^2)。因此，K层只有一个轨道即 $1s$ 轨道，L层有四个轨道（一个 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道），M层有九个轨道（一个 $3s$ 、三个 $3p$ 和五个 $3d$ 轨道）。所有 s 轨道都是球形电子云； p 轨道均为沿着 x 、 y 、 z 三个坐标轴垂直定向的哑铃形电子云。如果 p 轨道在L层，可标示为 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ ；若在M层，可写成 $3p_x$ 、 $3p_y$ 、 $3p_z$ 。写在右下方的 x 、 y 和 z 是三个坐标轴。 d 轨道和更高的轨道较复杂，我们就不在这里讨论它们的形状了。 s 和 p 轨道电子云图解示于图 1-5 中。

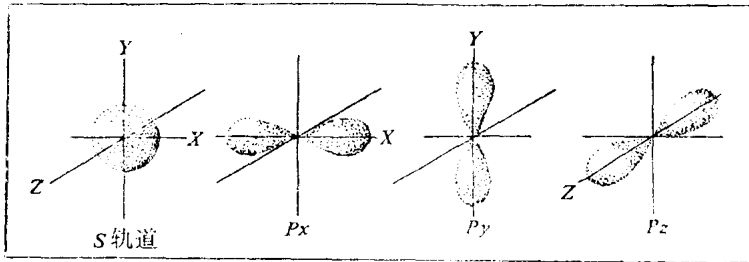


图 1-5 S 和 P 轨道电子云

B. 轨道的填充

电子首先占据低能量轨道（它们靠近核），然后填入较高能量轨道（离核较远的轨道）。前三个电子层的轨道相对能量说明于图 1-6 中。

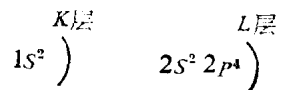
图 1-6 表明，一个电子首先占据 $1s$ 轨道，然后依次占据 $2s$ 轨道和三个相等的 $2p$ 轨道。

§ 1-5 电子构型

Pauli 不相容原理指出，每一个电子轨道最多只能有两个电子占据，而且两个电子的自旋方向必须相反。自旋相反的两个电子用反向箭头 $\uparrow\downarrow$ 表示，而平行自旋的电子则用 $\uparrow\uparrow$ 或 $\downarrow\downarrow$ 表示。按照该原理， $1s$ 、 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道等各自最多容纳两个电子。

用 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p_x^2$ 、 $2p_y^2$ 和 $2p_z^2$ 或更简单的 $1s^2$ 、 $2s^2$ 和 $2p^6$ 等标志方法表示电子分布，一个原子在其各种轨道中的电子分布称为电子构型。

例如，氧（原子序数 = 8）的电子层构型如下：



以上讨论总结于表 1-1 中。

在能量相等的三个 $2p$ 轨道中，电子是按照什么顺序填充的？Hund 规则回答了这个问题；在能量相同的所有轨道中至少有一个电子以后，一个给定轨道才能被两个电子占据。

这样，氧的 p 轨道的填充应该是：第五、第六和第七个电子首先进入三个空的 p 轨

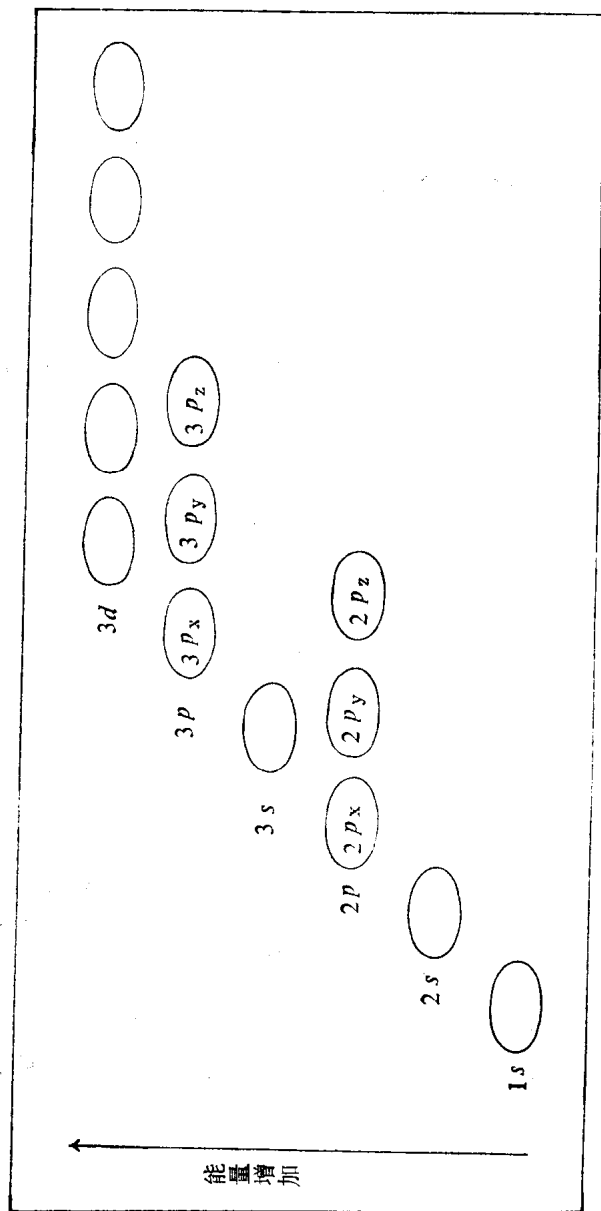
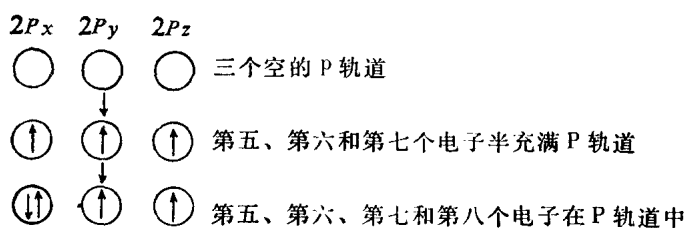


图 1-6 前三周期元素轨道的相对能量

表 1-1 前三个电子层的电子构型

电子层名称	K	L	M
主量子数 (n)	1	2	3
最多容纳电子数目 ($2n^2$)	2	8	18
轨道数目 (n^2)	1	4	9
轨道名称和电子数目	1S ²	2S ² 2P ⁶	3S ² 3P ⁶ 3d ¹⁰

道，第八个电子再填至一个 P 轨道中。



根据 Hund 规则，周期表中第一、二周期原子的电子结构示于表 1-2 中。

表 1-2 周期表中第一、二周期元素的电子构型

符号	原子序数	电子构型
H	1	\uparrow 1S ¹
He	2	$\uparrow\downarrow$ 1S ²
Li	3	$\uparrow\downarrow$ \uparrow 1S ² 2S ¹
Be	4	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 1S ² 2S ²
B	5	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow 1S ² 2S ² 2P _x ¹
C	6	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow 1S ² 2S ² 2P _x ¹ 2P _y ¹
N	7	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow 1S ² 2S ² 2P _x ¹ 2P _y ¹ 2P _z ¹
O	8	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow 1S ² 2S ² 2P _x ² 2P _y ¹ 2P _z ¹
F	9	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow 1S ² 2S ² 2P _x ² 2P _y ² 2P _z ¹
Ne	10	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ 1S ² 2S ² 2P _x ² 2P _y ² 2P _z ²

问题 1-1 写出氯元素 (原子序数 = 17) 的电子构型。

§ 1-6 化学键：八隅体原则

为说明元素的价键，德国化学家 W. Kossel 和美国化学家 G. N. Lewis 在 1916 年提出：元素倾向获得和惰性气体 (周期表中零族) 相同的电子分布，由于惰性气体具

有完全充满的价电子层，所以稳定。除氦仅有两个价电子外，其他惰性气体在价电子层中均有八个电子（一个八隅体）。绝大多数其他元素彼此反应，以力求获得与周期表中最近的惰性气体相似的稳定价电子构型。通过电子转移完成该过程，结果形成离子键，或通过共享电子形成共价键。

A. 离子键

周期表中左右两端的元素可形成离子键。例如，钠 Na，M 层有一个电子，L 层有八个电子，钠容易失去一个电子给氯原子（M 层有七个电子）。这样，钠即获得与周期表中最接近的惰性气体氦相似的电子层构型，而氯与最接近的惰性气体氩电子层构型类似。一个电子由钠转移至氯，使钠成为带一个正电荷的钠离子 Na^+ ，($\text{Na}^0 - 1e^- \rightarrow \text{Na}^+$)，氯即成为带一个负电荷的氯离子 Cl^- ($\text{Cl}^0 + 1e^- \rightarrow \text{Cl}^-$)，两个相反电荷的离子之间通过静电引力使之结合成氯化钠 Na^+Cl^- 。这种由两个相反电荷离子彼此吸引形成的键称为离子键。

以上讨论总结于图 1-7 中。

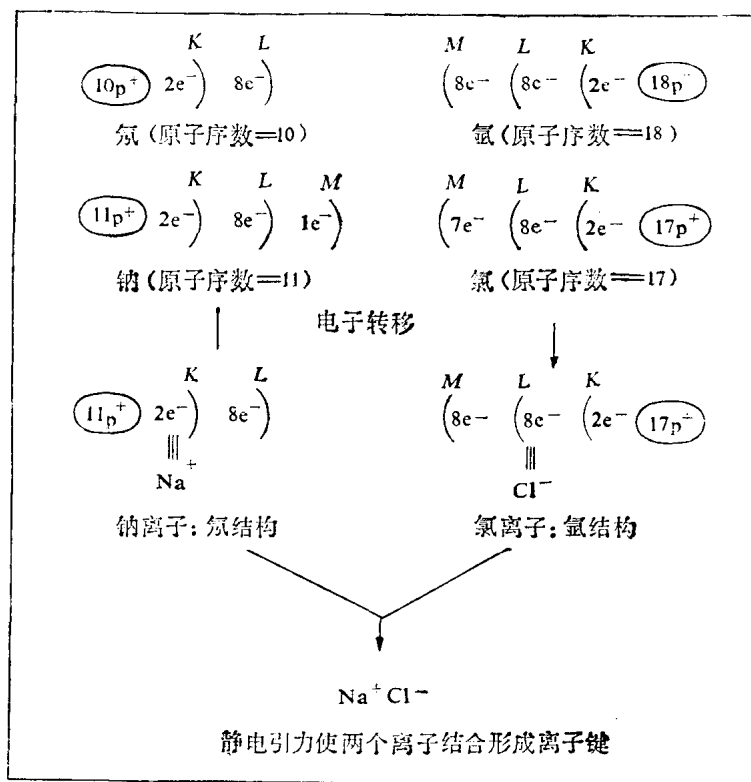
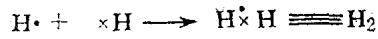


图 1-7 钠离子和氯离子间离子键的形成

B. 共价键: 分子轨道

周期表中彼此位置靠近的元素通过共享电子达到惰性气体结构；由两个原子间共享电子对形成的键称共价键。例如，两个氢原子共享其单个的 $1s$ 电子形成氢分子，所以具有与周期表中最接近的惰性气体氦的结构。



在氢分子中，电子不再围绕各自的氢原子核占据单独的原子轨道，每个氢原子的 1S 轨道彼此重叠形成一个新轨道，称为分子轨道。一个分子轨道是围绕着两个原子核的轨道。和原子轨道一样，分子轨道只能容纳两个电子，并且自旋方向相反 ($\uparrow\downarrow$)。氢分子轨道是圆柱形对称的围绕着连接两个原子核的轴，如图 1-8 (c) 所示。具有圆柱形或

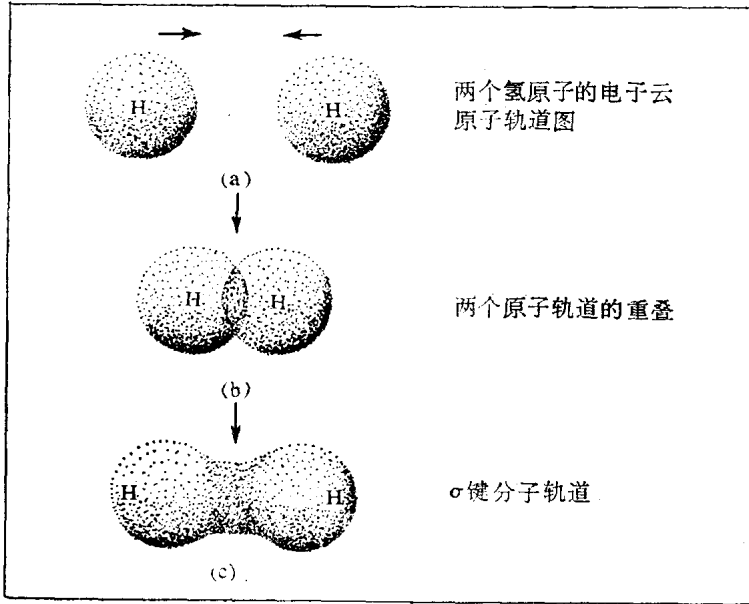


图 1-8 氢原子的原子轨道重叠，形成一个 σ 键分子轨道

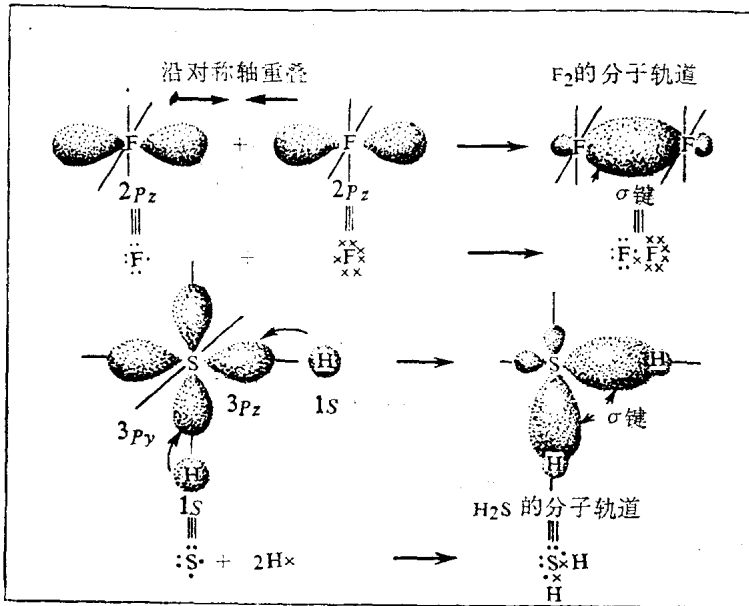


图 1-9 (a) 两个氟原子的 $2P_z - 2P_z$ 原子轨道重叠形成一个 σ 分子轨道

(b) 硫和氢的 $3P_z - 1S$ 原子轨道重叠形成一个 σ 分子轨道