

(美) R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

有机化学

上册
(第二版)

科学出版社

062
M87
(2)1

362393

有机化学

上册

(第二版)

【美】R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研室 译

丁新腾 校



科学出版社

1992

082
4187
2212

335182

有机化学

下册

(第二版)

〔美〕 R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研室 译

丁新腾 校



科学出版社

1992

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

全书分三部分,共 35 章,第一部分为基础部分,包括结构与性质、基本有机化合物类型、制备和性质、基本反应、立体化学等。第二部分为生物分子,包括糖类、氨基酸和蛋白质及分子生物学等。第三部分为专题部分,包括共轭加成、轨道对称性及杂环化合物等。中译本分上、下两册出版。上册是第一章至第十八章。

本书是原版的第四版的中译本,内容丰富,取材新颖,叙述深入浅出,是一本很有参考价值的基础读物。

R.T.Morrison and R.N.Boyd
ORGANIC CHEMISTRY
(4th ed.)
Allyn and Bacon, 1983

有 机 化 学

上 册

(第 二 版)

【美】R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研室 译

丁新鹏 校

责任编辑 尚久方 胡华强

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码 100007

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1980 年 6 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16
1992 年 8 月第 二 版 印张: 41 3/4
1992 年 8 月第六次印刷 插页: 精 2
印数: 平 41251—43650 字数: 978 000
册 22891—27340

ISBN 7-03-002516-4/O·472 (平)

ISBN 7-03-002517-2/O·473 (精)

定 价 平 装: 25.70 元
纸面精装: 28.70 元

DY72/18

(京)新登字 092 号

内 容 简 介

全书分三部分,共35章。第一部分(第一至二十六章)为基础篇,包括结构与性质、基本有机化合物的类型、制备和性质、基本反应、立体化学等。第二部分(第二十七至三十一章)为生物分子篇,包括糖类、氨基酸、蛋白质以及分子生物学等。第三部分(第三十二至三十五章)为专题篇,包括共轭加成、轨道对称性及杂环化合物等。中译本分上、下两册出版,上册为第一至十八章,下册为第十九至三十五章,每章均有问题和习题,问题答案在下册。

本书为英文第四版的中译本,内容丰富,取材新颖,叙述深入浅出,是一本很有参考价值的基础读物。

R. T. Morrison, R. N. Boyd

ORGANIC CHEMISTRY

(4th ed.)

Allyn and Bacon, 1983

0772/16
有机化学

下册

第二版

【美】R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 著

复旦大学化学系有机化学教研室译

丁新贻 校

责任编辑 胡华强

科学出版社出版

北京黄城根北街16号

邮政编码: 100703

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983年5月第一版 开本: 787×1092 1/16

1992年11月第二版 印张: 30

1992年11月第三次印刷 插页: 精2

印数: 平 21551—23900 字数: 702 000

精 13851—15250

ISBN 7-03-002623-3/O·491 (平)

ISBN 7-03-002624-1/O·492 (精)

平 装 18.50 元
定价: 纸面精装 21.50 元

中译本第二版译者前言

本书原版本自 1959 年问世以来,由于内容丰富,格局新颖,素材翔实,笔调流畅而倍受读者的欢迎,为数众多的美国大学纷纷采用本书作为有机化学课程的教材,20 多年来几度再版,可谓风靡一时,久盛不衰。

我们曾于 1978 年将本书的 1973 年原文第三版译成中文以飨读者。译本于 1980 年由科学出版社出版,作为中译本的第一版,出版后颇受国内读者的欢迎和好评。无论来自我们自己的教学活动中的切身感受或来自同行或学生的意见,都反映中译本对于有机化学的教学活动有很多裨益,是一本非常有用和受到好评的教学参考书。

自中译本初版问世以来,时隔 10 年,有机化学又有了长足的进步;新反应、新方法、新化合物在不断涌现;对于有机反应的理论研究在不断深入;新的概念在不断形成和提出;有机化学和其它学科特别是生物学领域在不断接近和渗透;生物学在分子水平上就是有机化学这一概念已为广大学者所接受。因此,无论是修习化学专业的学生,或是修习生物学、医学、药学专业的学生都亟需有一本能反映当今有机化学新面貌的入门教科书,使他们得以事半功倍地掌握当今有机化学的基础知识和领略一些有机化学的最新发展的趋向。

在我们看来,R.T. 莫里森和 R.N. 博伊德所编的第四版《有机化学》(1983 年出版)是可以满足上述需要的合适的候选者。正如作者在序中所述,编写这本第四版本的目的是使它现代化,跟上时代的步伐。事实上,作者也确实在原文第三版的基础上对内容作了重大更新和改造:对讲述基本原理的那一部分进行了重大改组,对许多重要的专题讨论部分进行完全或近乎完全的重写,此外还增添了许多新内容,包括现代的合成方法、新试剂和过渡金属络合物在有机合成中的应用,诸如相转移等新技术的介绍和应用,主体-客体关系的介绍和对乙烯基正离子的讨论等等。不仅如此,原文第四版中还非常注意把貌似无关的各别性质归结到同一个基本因素上,向读者指明各种事实和概念之间的内在联系。毋庸置疑,阅读这本原文第四版不仅可以摄取比第三版更多的有机化学新内容,还可比以往较为清楚地对构成有机化学这门学科的基础进行窥视。鉴于上述种种理由,我们认为有必要将原文第四版译成中文以飨读者,这就是第二版中译本的由来。

第二版中译本的翻译仍沿用第一版中译本中所规定的原则:力求文字通顺,符合原意;人名、地名(除常见者外)仍用英文;科技术语及化合物的命名一般按科学出版社出版的“英汉化学化工词汇”(第三版,1982 年)的规定译出。

参加中译本第二版翻译工作的有:丁新腾(序,第 7,9,15,16,27 章,答案)、吴世晖(第 18,19 章)、贾韵仪(第 10,17 章)、章道道(第 4,14 章)、谷珉珉(第 25,26,32 章)、姚子鹏(第 6,11 章)、周安襄(第 8,12 章)、薛志元(第 33 章)、杨楚耀(第 5,13 章)、林子森(第 30 章)、顾莎菲(第 1 章)、李承瑞(第 2,3 章)、孙猛(第 35 章)、卢兴樑(第 34 章)、胡家璵(第 28,29 章)、陈国斌(第 21,22,24 章)、张生勇(第 20,23 章)、复旦大学生化教研室(第 31 章)。李勋参加部分抄写、整理工作。全书由丁新腾进行校阅。

序

编写这本第四版的主要目的是使本书现代化：尽可能地使这本入门教科书反映出今日有机化学的趋向。在我们看来，过去 10 年的化学文献显示了一个清楚而又明确的轮廓；即有机化学的发展绝非杂乱无章，而是沿着某些明显的路线在前进着。一些貌似互不相关的研究领域，一经仔细考察，即可发现它们不过是同一基本概念的不同应用而已。给学生讲述当今的有机化学，这是我们的职责所在。因此我们打算把这些概念识别出来，并将其建造成供本书所用的一种新构架——一种我们得以将新、老材料都能系于其上的新构架。

为实现我们的目的，我们对第一部分，亦即讲述基本原理的那一部分进行了重大改组，而对许多重要的专题讨论部分则完全或近乎完全地加以重写。

当今有机化学中最惊人的趋向也许能反映出一个正在成长而变得实在的事实，那就是，决定一个反应进程的最有力的因素乃是相互起反应的原子在位置上的并列，我们可将其称为邻近基团效应，但它却比这一名词的经典用法又有更加广泛得多的含义。教师花费很多时间于极化效应的讲述，这肯定是对的，但连结在苯环上的一个甲基所致的这种效应对硝化速率的提高可能仅只 30 倍而已。而对于一种能使反应以百万甚至更高倍数加快的效应，我们是千万不可予以忽视或将其降低成某一专题的一部分来加以处理的。与处在外围的试剂相比，一个邻近基团所带来的好处是惊人的，而且基于一个很简单的理由，因为邻近基团就在那里，就在同一个分子里，就在一个恰当的位置上以便使反应得以发生，发生具有特殊立体化学的反应，发生速率被非凡地加快的反应。如在经典的实例中所见到的，试剂和底物可能是连结在相邻两个碳上的。它们也可能是被一个过渡金属抓住在一起的，成为一种络合物，它给有机化学家提供了前所未有的强有力的催化剂。它们也可能是被一种酶抓住在一起的，虽然仅仅是暂时的，但只要发生这种情况，它们便成了同一个庞大分子的两个部位，因此实际上就是邻近基团。

由于有机化学已经进展到了它和生物化学之间的豁缝的边缘，因此对立体化学基本概念的了解就变得很有必要了。要使一个合成的化合物具有生物活性，就必须在制备它时使用一定程度的立体选择性，以满足其在生物反应中的立体专一性。如果学生想知道怎样可以借助使用 Wilkinson 催化剂的氢化反应来制取有旋光性的氨基酸，或想知道怎样可用一种氧化酶来区分乙醇的两个貌似等同的 α -氢，他们就必须通晓对映异构的和非对映异构的配位体和面的概念。

人们已愈来愈意识到次级键合的重要意义。它的重要性远远超过学生们以前所知道的各种力——将不同分子或同一分子的不同部分结合在一起的离子-离子、离子-偶极、偶极-偶极以及范德华力。他们必须认识到，使一种溶质溶于一种溶剂时的同一种力也能造就 DNA 双螺旋，也能使酶得以抓住一个底物。最好在讲述溶剂化作用时作为开端，对它进行阐述。对于无任何溶剂存在时，亦即气相时的离子型反应的讨论，已为我们提供了一种标准，我们可用这个标准来衡量溶剂化作用对有机反应的影响，而且可以直接

地阐明它们比任何其它因素所致的影响都大得多。一种溶剂的存在能使一个卤代烷异裂的活化能降低 130 千卡以上；它也同样影响一个 S_N2 反应，但方向相反，使反应减慢 10^{20} 倍。当我们通过相转移法使一个负离子型的亲核试剂进入一个非极性溶剂中时，其实我们正在向着 S_N2 反应的那种“理想”介质，即气相迈进一步。

我们的新处理法的一个要点是在第六章就推出亲核取代反应。由于很早就把这一反应加以引出，因此我们在讲授以醇类和卤代烃为起始原料的有机合成时就很实际了。正碳离子的化学可用直接的方式加以提出：它们通过异裂反应而形成，以及它们与亲核试剂相结合或有时经过重排后再与亲核试剂相结合而发生反应。键的异裂离解能给予各种正碳离子以相对的稳定性，并提供了一种可供测量溶剂的巨大效应的标准。化学反应性的三个基本因素在这里作介绍：电荷的分散，协同地发生键的形成和键的断裂，还有位阻效应。研究有机反应机理用的一些工具在此被引入：动力学首次被引入，而立体化学自从在第四章被介绍后的不久即在此处得到了应用。

第六章中的亲核取代反应开拓了通向其它反应的道路。我们因而得以在第七章中系统地讲述消除反应，动力学和立体化学则继续得到运用，同位素效应和同位素交换反应在这里进行介绍。邻近基团效应可在第十一章中的醇的反应中引出。在这章中我们可以讲解离去基团本质的改变对于化学反应性的改变的重要性：借助羟基转变成磺酸酯，或借助于那个最简单而又用得最广的催化手段即质子化反应来加以说明。

由于亲核取代反应，消除反应和加成反应均已引出，于是就推出新的一章，第九章。在第九章中，以把碳-碳双键视作一个取代基为依据，对共轭效应进行统一讨论。在此对共振论作了介绍，并一并介绍了烯丙型游离基和烯丙型正离子的各种杂化态的证据：稳定性和形成的容易性，烯丙基重排和 1,4- 加成，以及波谱中所显示出来的位置等当性。

然后，在关于芳香族-脂肪族化合物这一章中，我们同样将芳基视作取代基加以处理，并看看它对于那里所讨论的各种反应的影响。在那一点上，我们在芳基的极化效应上再加述了它作为一个邻近基团的作用——以另一种方式进行，此中它向缺电子的碳提供电子。

我们比以前都更为强调反应速率及其取决于能量变化的根本重要性。在任一反应容器中，分子在盲目地彼此乱撞。原则上，对它们来说有许多选择的余地：有发生许多竞争反应之可能。实际上究竟会发生哪种反应则取决于这些竞争反应的相对速率。总的说来，分子倾向于发生它们易于进行的反应。为了让学生了解这一点，我们像以前一样在此引进了化学反应过程这一概念，使用了尽可能简单的例子：烷烃的卤代反应。由于不存在溶剂所造成的复杂性，反应物、过渡态、以及产物均可直截了当加以列出；能量的变化——以及这些变化对于反应速率的影响——均可得到精确的讨论。在这样的背景下，学生得以在第六章中为继续深入学习作好充分的准备，以便进而学习溶液化学中所必需的更复杂的体系。

本书还增添了许多其它新内容：现代化的合成方法；有机铜和有机锂试剂在碳-碳键形成反应中的日益增长的应用，碳-碳叁键作为有机合成中的结构建造块的应用的出现；氢化反应、聚合反应及羰基合成法中所用过过渡金属络合物催化剂；相转移反应；冠醚及主体-客体关系；以及对乙烯型正离子的讨论等。

然而光是加入新材料是不够的。还必须向学生指明他们所学到的各种事实和概念之

间所存在的联系。他们必须懂得,当我们愈来愈了解真正所发生的反应时,一些表面上看来无联系的性质可被证明实际上只是同样的基本因素的不同表现形式。在亲核取代反应中,一个甲氧基不论是通过共振或是通过邻近基团效应来加快正碳离子的形成,其中都包含着同一个特性:即氧原子有乐于承担一对电子的特性,也就是它的碱性——同样这一碱性能赋予甲氧基有能力使一个芳核活化而起亲电取代反应。当邻近的一个芳基介入时,它就作为内部的一个亲核试剂而进行反应——而它自己则经受了芳香族亲电取代反应。在溶剂化作用中,溶剂所起的作用随底物而异,也随溶剂而异,但其中都包含着两个基本因素,两个和经典的 S_N2 和 S_N1 反应中一样的因素——电荷分散和亲核进攻;只是这两个因素之间的平衡在变动而已。

加入生物学领域的有机化学家正在日益增加;生物学家对有机化学的利用正在日益增加。不论学生们的最终目标是什么,他们全都从未像今天那样地需要有机化学基本原理方面的基础训练;我们把帮助提供这种基础训练视为我们的首要任务。同时,学生应该认识到,生命过程取决于有机分子的简单的化学行为。一种酶的非凡的催化效力涉及两件事,一是相转移,即底物被转移进入一种不同的介质内,也就是酶的内部;另一则是邻近基团效应。当抗生素无活菌素(nonactin)输送一个离子通过细胞膜以打乱细胞内的离子平衡时,其作用完全像一个转移蛋白所发挥的正常功能;而这两种情况都包含着存在于冠醚和正离子之间的同样的主-客体关系:主体和客体之间的键合是一样的,所起的作用也是一样的——将一个正离子带进非极性的介质内。某些烷烃的致癌作用可以归结成为几种熟知的化合物的一种熟知的反应:即含氮的碱对一种环氧化合物的亲核进攻。生物学,在分子水平上,就是有机化学。我们试图让学生看到这一点——不只在有关生物分子的各章中,而且在凡是举出实例的任何地方。

从这本基础教材中,一个学生应该记住的最重要的东西是构成有机化学的基础的格局。时至今日,这个格局比以往都更为明朗了,把它显示于学生面前,正是这本书的目的所在。

R. T. 莫里森

R. N. 博伊德

目 录

第一部分 基 本 原 理

第 一 章	结构和性质.....	1
第 二 章	甲烷 活化能 过渡态.....	35
第 三 章	烷烃 游离基取代反应.....	62
第 四 章	立体化学.....	99
第 五 章	脂环化合物 环烷烃.....	134
第 六 章	卤代烷 脂肪族亲核取代反应.....	158
第 七 章	烯烃 I. 结构与制法 消除反应	219
第 八 章	烯烃 II. 碳-碳双键的反应 亲电加成和游离基加成	270
第 九 章	共轭和共振 二烯烃.....	329
第 十 章	醇 I. 制法和物理性质	382
第十一章	醇 II. 反应.....	408
第十二章	醚和环氧化物 醚.....	450
第十三章	炔烃.....	470
第十四章	芳香性。苯.....	485
第十五章	芳香族亲电取代反应.....	502
第十六章	芳香-脂肪族化合物 芳烃及其衍生物	529
第十七章	波谱学和结构.....	573
第十八章	醛和酮 亲核加成反应.....	624

目 录

第十九章 羧酸	661
第二十章 羧酸的官能团衍生物 酰基上的亲核取代反应	693
第二十一章 负碳离子 I. 醇醛缩合和 Claisen 缩合	733
第二十二章 胺 I. 制法和物理性质	756
第二十三章 胺 II. 反应	777
第二十四章 酚	816
第二十五章 芳香族卤代物 芳香族亲核取代反应	846
第二十六章 负碳离子 II. 丙二酸酯合成法和乙酰乙酸酯合成法	870

第二部分 生 物 分 子

第二十七章 脂肪	886
第二十八章 碳水化合物 I. 单糖类	899
第二十九章 碳水化合物 II. 双糖和多糖	938
第三十章 氨基酸和蛋白质	957
第三十一章 生物化学过程 分子生物学	984

第三部分 专 题

第三十二章 α, β -不饱和羰基化合物 共轭加成	1002
第三十三章 分子轨道。轨道对称性	1021
第三十四章 多核芳香族化合物	1058
第三十五章 杂环化合物	1090
问题答案	1113

第一部分 基本原理

第一章 结构和性质

1.1 有机化学

有机化学是碳化合物的化学。

“有机”这个容易引入误解的名称是从前根据来源把化合物划分为无机和有机两类的那个时代的遗物。无机物是从矿物中得到的化合物；有机物是从动植物中，亦即是从生物体所产生的物质中得到的化合物。事实上，直至 1850 年左右，许多化学家还认为有机化合物必须来源于生物体，而决不能由无机物合成。

这些来源于生物体的化合物都有一个共同点：即都含有碳元素。就是在知道这些化合物并不一定要从生物体取得而能从实验室制取以后，为了方便，仍用有机这个名称来表示这类化合物及其类似物。无机物与有机物之间的划分就这样一直保留到现在。

今天，虽然许多碳化合物仍旧是从动植物中取得最为方便，但大多数是人工合成的。有时可由无机物如碳酸盐或氰化物来合成，但经常是从其它有机化合物来合成的。有机物有两个大原料库：即石油和煤。（从旧的概念来说，这两者都是“有机”的，是植物和动物腐败的产物。）从石油和煤可以得到简单的有机化合物。这些简单化合物又是用作制造更大更复杂的化合物的原料。

大家知道石油和煤是化石燃料，且要经过千万年的埋藏，而且是无法补充的。由于我们对动力日益增长的需要，它们——尤其是石油——正以惊人的速度被消耗着。现今，人们用不到百分之十的石油用来制造化学品，而绝大部分石油却只是为了提供能量而被烧掉。幸运的是，作为动力还有其它的来源——太阳能、地热、核能，但是我们到哪里去寻找有机原料的另一来源呢？当然，最终我们将不得不找到化石燃料的最初来源——生物，可是此处指的是直接利用，而不是经过千万年的间隔之后。生物是可以得到补充的，而且如果使用得当，它们在这个地球上生命持续的时间将与人类同样长久。同时，有人已提出建议，石油很珍贵，不容轻易烧掉。

是什么使碳的化合物与众不同，以致一定要把它们和周期表中所有其它一百多种元素的化合物区分开呢？至少，部分的回答似乎是：碳化合物的数量非常多，而且它们的分子可以很大和很复杂。

含碳化合物的数目比不含碳化合物的数目多许多倍。这些有机化合物已被分成好多类，而在无机化合物中一般是没有这种相应的分类的。

含有几千个原子的有机分子是已知的，而且即使在一些较小的分子中，原子的排列也可以是非常复杂的。有机化学的重要问题之一就是探明原子在分子中是如何排列的，也

就是确定化合物的结构。

有许多方法可以把这些复杂的分子分解开来,或将它们的原子重行排列,形成新的分子;也有许多方法可以将原子加到这些分子中去,或用新的原子取代原来的原子。有机化学的大部分工作就是要探明这些反应的内容、它们是如何发生的以及怎样利用它们来合成我们所需要的化合物。

是什么使碳与众不同,以致能形成这样多的化合物呢? 1854年 August Kekulé 在伦敦乘坐公共马车时得到了该问题的回答。

“一个晴朗的夏夜,我正乘坐末班公共马车回去,和往常一样,我坐在‘外座’。车子经过伦敦寂静的街道,它在其他时候是充满着生气的。我沉浸在梦幻之中,看! 原子在我眼前跳跃……。我不断地看到两个较小的原子如何联结起来形成一对,一个较大的如何拥抱着两个较小的;另一些较大的紧拉着三个或四个较小的;同时它们全都在一个令人晕眩的舞蹈中回旋着。我看到这些大的原子如何形成一条链……。我当晚就花了一些时间记下了至少是这些梦景的梗概。”——August Kekulé, 1890年。

碳原子能够自己相互连结起来,其连结的规模是任何其它元素的原子所不能达到的。碳原子可以形成长达几千个原子的链,或形成各种大小的环;这些链和环可以带有支链和交联。在这些链和环的碳原子上接有其他的原子,主要是氢,但也可以是氟、氯、溴、碘、氧、氮、硫、磷和许多其它的原子。(观察一下,例如,29.11节的纤维素、35.1节的叶绿素和30.8节的催产素。)

每一种不同的原子排列就相当于一个不同的化合物,而每一个化合物有它自己特征的化学和物理性质。因此,毫不奇怪,今天已知的碳化合物的数目已超过百万了,并且每年还有几千种新的化合物制备出来。研究它们的化学成为一个专门的领域,这就并不奇怪了。

有机化学对工业极其重要:它是染料和药物、纸张和油墨、涂料和塑料、汽油和橡胶轮胎的化学;也是我们吃的食品和穿的衣服的化学。

有机化学是生物学和医学的基础。除了水以外,生物主要是由有机化合物组成的;“分子生物学”的分子是有机分子。生物学,从分子水平上来说,就是有机化学。

1.2 结构理论

“现在,有机化学几乎使我狂热。对我来说,它看来像是一个原始的热带森林,充满着最诱人的东西;也像是一个可怕的无穷尽的丛林,看来似乎无路可出,因而使人不敢入内。”——Friedrich Wöhler, 1835年。

我们如何开始研究这样一个极其复杂的课题呢? 有机化学今天是否还像 Wöhler 在一个半世纪以前所看到的那样呢? 这丛林仍旧在那里——大多还没有被开发——里面诱人的东西比 Wöhler 曾经梦见的还多。但是,只要我们不走得太远和太快,我们不必担心迷路,因为我们有一张指引图: **结构理论**。

结构理论是把千百万个化合物的无数事实集中起来并使之系统化的根据。它是这些事实得以很好地解释和理解的基础。

结构理论是关于原子如何结合在一起形成分子的概念的构架。它和原子相互连结的次序以及将原子结合起来的电子有关系,它也和这些原子所形成的分子的形状和大小,以

及电子在它们上面分布的方式有关系。

一个分子通常用一幅图或一个模型来表示——有时也用几幅图或几个模型来表示。原子核用字母或木球表示,联结它们的电子用线、点或用木棒表示。这种粗略的图或模型对我们来说,只有在理解了它们所代表的意义后才是有用的。这些图和模型,依据结构理论来解释,可以告诉我们它所代表的化合物分子的大量情况:怎样去制备它,预料它有怎样的物理性质——熔点、沸点、比重、能溶解该化合物的溶剂的种类,甚至它是否具有颜色;预料会有什么样的化学性质——哪类试剂能与之反应,将生成哪类产物,反应进行得快或慢。我们仅仅根据化合物的结构式和对这个结构式所代表的意义的理解,就可以知道我们以前从来没有遇到过的化合物的所有这些性质。

1.3 1926 年前的化学键

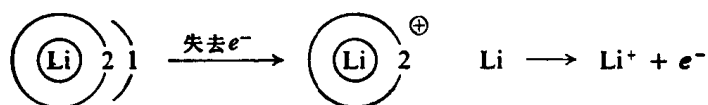
对分子结构的任何考虑都必须从化学键的讨论开始,化学键是分子中将原子结合在一起的力量。

我们首先用 1926 年前已经发展起来的理论,然后再用近代理论来讨论化学键。1926 年引进的量子力学使分子如何形成的概念起了一个惊人的变化。但是为了方便起见,常常仍旧沿用比较陈旧和简单的语言及图象表示法,虽然这些文字和图象已赋予近代的解释。

在 1916 年,提出了两种化学键: Walther Kossel (德国) 的离子键和 G. N. Lewis (加利福尼亚大学) 的共价键。Kossel 和 Lewis 的想法都基于如下的原子概念。

在一个带正电荷的原子核的周围,围绕着排列在各个同心壳层亦即不同能级上的电子。每一壳层中能容纳的电子数目有一个最大值: 第一层两个,第二层八个,第三层八或十八个等等。当外层填满时就像惰性气体那样,原子最稳定。离子键和共价键都是由于原子要达到这个稳定电子构型而形成的。

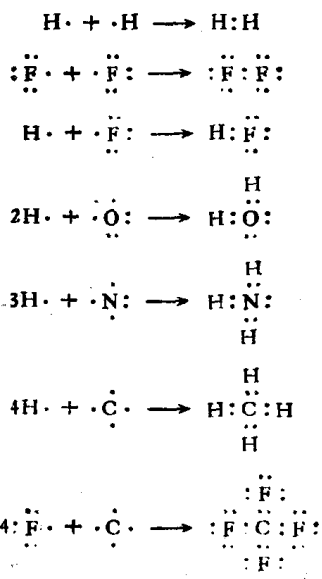
离子键是由电子转移而形成的,例如氟化锂的生成。 一个锂原子在它的内层有两个电子,在它的外层或价电子层有一个电子;失去一个电子将使锂具有一个两电子的饱和外



层。一个氟原子在它的内层有两个电子,在价电子层有七个电子;取得一个电子将使氟具有一个八电子的饱和外层。氟化锂是由锂转移一个电子给氟而生成的;于是锂就带有一个正电荷,氟带有一个负电荷。带相反电荷的离子间的静电吸引力称为离子键。由周期表最左面的金属元素(电正性元素)和最右面的非金属元素(电负性元素)结合所形成的盐中的键便是这种典型的离子键。

共价键是由电子的共享而形成的,例如氢分子的生成。 每个氢原子有一个电子,通过

共享一对电子,两个氢都能完成它们两电子的电子层。两个氟原子,每个氟原子的价电子层各有七个电子,通过共享一对电子就可完成它们的八隅体结构。我们能够按同样方式设想 HF, H₂O, NH₃, CH₄ 和 CF₄ 的形成。这里的键合力同样也是静电吸引力,此处是指每个电子和两个核之间的吸引力。



共价键是碳化合物中典型的键,它是研究有机化学时最重要的键。

问题 1.1 下列化合物中你预料哪些是离子型的,哪些是非离子型的? 只用价电子层的电子来表示,写出每个化合物的简单电子结构。

- (a) KBr (c) NF₃ (e) CaSO₄ (g) PH₃
(b) H₂S (d) CHCl₃ (f) NH₄Cl (h) CH₃OH

问题 1.2 试写出下列各个化合物的可能的简单电子结构,假定它们是完全共价的。假定每个原子(当然,氢除外)有一个完整的八隅体,并且两个原子可以共享一对以上的电子。

- (a) H₂O₂ (c) HONO₂ (e) HCN (g) H₂CO₃
(b) N₂ (d) NO₃⁻ (f) CO₂ (h) C₂H₂

1.4 量子力学

1926 年出现了称为量子力学的理论, Erwin Schrödinger (苏黎世大学) 把它发展成为对化学工作者非常有用的形式。他作出了根据能量来描述一个电子运动的数学表示式。这些数学表示式称为波动方程式, 因为它基于电子不仅呈现粒子性而且也有波动性的概念上的。

一个波动方程式有一系列的解, 称之为波函数, 每个波函数对应于电子的不同的能级。除了最简单的体系以外, 进行数学处理是如此费时, 以致在目前——超高速计算机将在某天改变这种情况——只能得到它的近似解。虽然这样, 量子力学所给出的结果与事实非常符合, 因此, 今天它被认为是了解原子和分子结构的最有成效的近似方法。

“波动力学已经给我们指明什么在进行着, 并在可能是最深的水平上……。它吸取了实验化学

家的概念——一种想像的直觉，那是由生活在实验室的人们对他们所发现的事实悉心进行创造性的思索而产生的——它也告诉我们这些概念是怎样统一起来的；它还告诉我们，假如你需要的话，这些概念为什么都有同一的基本原理，以及这一隐藏着的联系是怎样揭示出来的。”——C. A. Coulson, 伦敦, 1951 年。

1.5 原子轨道

一个波动方程式不能确切地告诉我们在某一瞬间电子在哪里，或它运动得多快，就是说我们无法绘出围绕核的精确的轨道。它只能告诉我们在某一指定的地点找到电子的几率。

一个电子在空间最可能出现的区域称为一个**轨道**。轨道有不同的类型，它们有不同的尺寸和不同的形状，而且它们以特定的方式围绕在核的周围。一个电子所占据的轨道的类型取决于电子的能量。我们特别感兴趣的是这些轨道的形状和它们彼此间的排列，因为这些决定着——或更确切地说，这些可以方便地认为是决定着——分子中原子的空间排列，甚至可以决定它的化学行为。

可以方便地把一个电子表示为轮廓不清的一团云。我们可以把这个云想像成快速运动电子的一张模糊不清的照片。云的形状就是轨道的形状。这团云是不均匀的，在那最浓密的区域就是找到电子的几率最大的地方，也就是说在那些区域里的平均负电荷，亦即电子密度最大。

让我们来看看几种原子轨道是呈什么形状的。处于最低能级的轨道称为 $1s$ 轨道。它是一个以原子核为中心的球体，如图 1.1 所示。一个轨道没有明确的界限，因为在远离原子的地方或甚至在其它原子上发现电子的几率还是存在的，虽然这种几率很小，可是在离核一定距离以外，这种几率迅速降低，因此电荷的分布可以很好地用图 1.1(a) 的电子云来表示。为了简便起见，我们甚至可以像图 1.1(b) 那样来表示一个轨道，实线所围住的区域是电子最经常出现(譬如说 95% 的时间)的地方。

下一个较高的能级是 $2s$ 轨道。这也是一个以原子核为中心的球体。它当然比 $1s$ 轨道大：具有较高的能量(较低的稳定性)，这是因为电子和核之间的平均距离较大，结果静电吸引力就降低了。(可以理解为将一个电子从带相反电荷的核那里移开就必须做功，也就是说，在体系中加进了能量。)

其次，有三个能量相等的轨道，称为 $2p$ 轨道，如图 1.2 所示。每个 $2p$ 轨道都呈哑铃

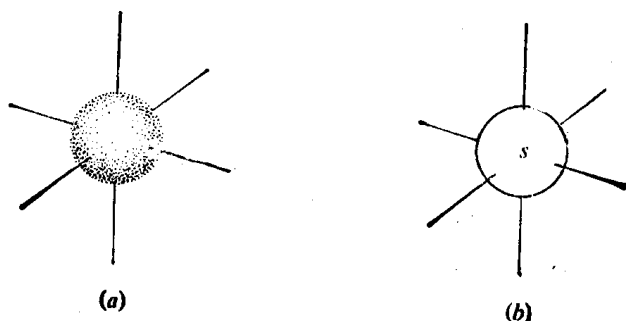


图 1.1 原子轨道： s 轨道，核在中央。

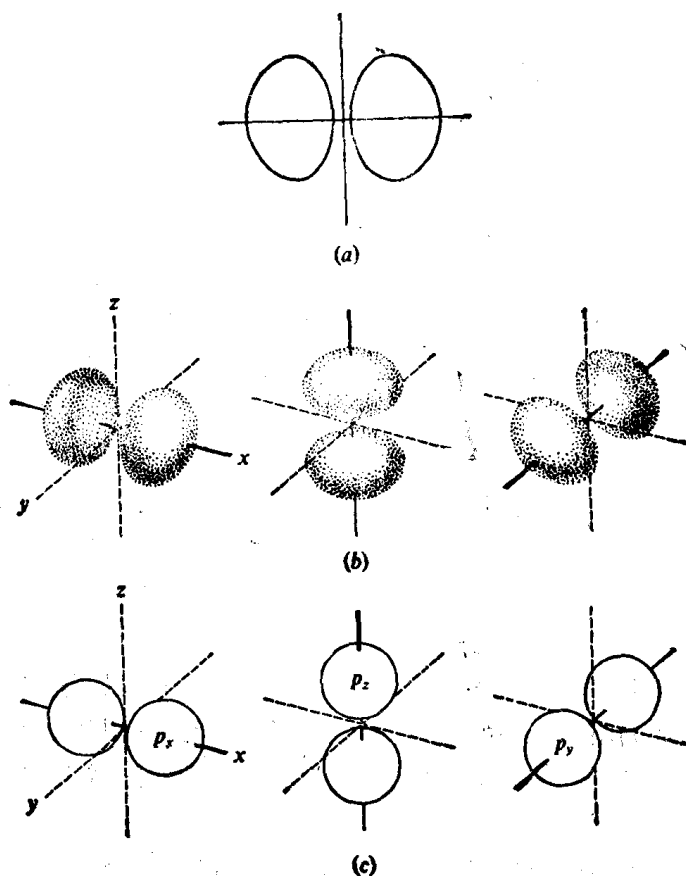


图 1.2 原子轨道: p 轨道. 轴互相垂直. (a) 表示一个轨道的两瓣的截面. (b) 形状大致像一对变形的椭球体. (c) 用一对不相接触的球来表示.

状, 它由两瓣组成, 原子核处在它们中间. 每个 $2p$ 轨道的轴垂直于其它两个 $2p$ 轨道的轴. 它们用 $2p_x$, $2p_y$ 和 $2p_z$ 的名称来区别, 这里的 x , y 和 z 是指相应的轴.

1.6 电子构型. Pauli 不相容原理

有许多“规则”来规定一个原子内电子的可能的分布方式, 也就是说, 规定了一个原子

表 1.1 电子构型

	1s		2s	2p		
H	⊙					
He	⊙⊙					
Li	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
Be	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
B	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
C	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
N	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
O	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
F	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙
Ne	⊙⊙		⊙	⊙	⊙	⊙