

高等学校教材

有机化学

(第二版)

胡宏纹 主编

·上册·

高等教育出版社

内 容 提 要

本书是原南京大学化学系有机化学教研室编《有机化学》的修订版。全书共分上、下两册出版,内容包括各类有机化合物的结构、物理性质、反应及其机理、用途,共价键性质,对映异构,测定结构的物理方法,以及天然产物。

本修订版的编写方式和内容安排与第一版有所不同。一些基本概念和理论都尽可能提前讲,以便后面各章反复应用。并采纳了较新的命名方法及理论和基本事实相结合的叙述方法,通俗易懂,利于掌握。全书内容适量,并附有问题和习题,方便教学。

本书可供综合性大学化学系作教材使用,也可供其他各院校有关专业选用。

高等学校教材

有机化学

第二版

上册

胡宏纹 主编

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

开本 787×1096 1/16 印张 25.25 字数 570 000

1978年9月 第1版~ 1996年5月第2版 1990年5月第1次印刷

印数 0001— 1,400

ISBN7-04-002713-5/O·863

定价 4.80 元

内 容 提 要

本书是原南京大学化学系有机化学教研室编《有机化学》的修订版。全书共分上、下两册出版,内容包括各类有机化合物的结构、物理性质、反应及其机理、用途,共价键性质,对映异构,测定结构的物理方法,以及天然产物。

本修订版的编写方式和内容安排与第一版有所不同。一些基本概念和理论都尽可能提前讲,以便后面各章反复应用,并采纳了较新的命名方法及理论和基本事实相结合的叙述方法,通俗易懂,利于掌握。全书内容适量,并附有思考题和习题,方便教学。

本书可供综合性大学化学系作教材使用,也可供其他各院校有关专业选用。

高等学校教材
有 机 化 学
(第 二 版)
下 册
胡宏纹 主编

高等教育出版社出版
新华书店总店北京科技发行所发行
河北省香河县印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 23 字数 520 000
1979 年 4 月第 1 版 1990 年 10 月第 2 版 1990 年 10 月第 1 次印刷
印数 0 001—1 540
ISBN7-04-003131-0/O·966
定价 4.45 元

高等学校教材

有机化学

(第二版)

下册

胡宏纹 主编

高等教育出版社

第二版前言

本书第一版于1978年出版,十年来国内的教学条件、教学水平和对教材的要求都有很大的变化,为了适应当前形势的要求,这一版差不多是重新编写的。

第一版出版以后,我们收到了许多批评和建议,在改写中,我们尽可能地采纳了这些意见,改正了第一版中出现的错误和缺点,为此,谨向有关同志表示衷心感谢!

在这一版中,一些基本概念和理论都尽可能提前介绍,以便在后面各章中反复应用,希望读者对有机化学中最基本的内容有较深的印象,在此基础上有阅读其他参考书的能力。这样做的缺点是前九章分量较重,难度较大。希望在教学过程中考虑到这个问题,把这几章的进度适当放慢。

高等学校理科教材编审委员会有机化学编审小组和高等教育出版社于1987年10月召开了审稿会,在王积涛教授主持下对本书初稿提出了详细的修改意见,使我们避免了许多错误,谨表示衷心感谢。由于编者水平所限,修改稿中一定还有不少错误和缺点,希望读者批评、指正。

段康宁同志参加了初稿第二、五、六、七、八、九各章的部分工作。

编 者

1989年3月

第一版前言

本书是根据 1977 年 10 月高等学校理科化学类教材会议制定的《有机化学》教材编写大纲编写的,供综合大学化学系作试用教材,也可供其他院校参考。

本书共分三部分。上册为第一部分,内容包括共价键的性质,各类有机化合物的结构、物理性质、反应和用途,立体化学及测定结构的物理方法。下册包括第二部分有机反应的历程和第三部分天然产物及高分子化合物。对这种编写方法,我们还缺乏实践经验,每一章的问题、习题及内容提要的选择和安排是否妥当,也有待于教学实践的检验。

本书的编写工作是在南京大学化学系有机化学教研室参加基础课教学的同志积极协助下进行的,由胡宏纹、段康宁、陈伟兴和陈子涛执笔。

本书初稿经《有机化学》教材审稿会审查。参加审稿的单位有南开大学、北京大学、吉林大学、复旦大学、武汉大学、中山大学、四川大学、兰州大学、厦门大学、中国科技大学、北京师范大学和上海师范大学等校。会上代表们对书稿提出了详细的修改意见,其他一些兄弟院校的同志也提出了不少的建议。在此,我们表示衷心的感谢。限于编者水平,加以成稿时间仓促,书中缺点错误在所难免,希望提出批评指正。

编 者

一九七八年八月于南京

目 录

第一章 绪论1	§ 5.7 有机金属化合物.....110
§ 1.1 有机化合物和有机化学.....1	第六章 烯烃115
§ 1.2 有机化合物的结构.....3	§ 6.1 烯烃的结构、异构和命名.....115
§ 1.3 原子轨道和分子轨道.....6	§ 6.2 烯烃的相对稳定性.....119
§ 1.4 有机化合物的结构测定.....11	§ 6.3 烯烃的制法.....121
§ 1.5 官能团和有机化合物的分类.....12	§ 6.4 烯烃的物理性质.....130
第二章 烷烃15	§ 6.5 烯烃的反应.....131
§ 2.1 烷烃的同系列和异构.....15	§ 6.6 烯烃的工业来源和用途.....149
§ 2.2 烷烃的命名.....20	第七章 炔烃和二烯烃152
§ 2.3 烷烃的构象.....22	§ 7.1 炔烃的结构、异构和物理性质.....152
§ 2.4 烷烃的物理性质.....27	§ 7.2 炔烃的反应.....154
§ 2.5 烷烃的反应.....30	§ 7.3 炔烃的制法.....161
§ 2.6 烷烃的卤化.....35	§ 7.4 乙炔.....163
§ 2.7 烷烃的来源和用途.....41	§ 7.5 共轭作用.....164
第三章 环烷烃44	§ 7.6 共振式.....173
§ 3.1 环烷烃的异构和命名.....44	§ 7.7 共轭二烯烃.....176
§ 3.2 环烷烃的物理性质和化学反应.....46	§ 7.8 累积二烯烃.....183
§ 3.3 环烷烃的来源和用途.....48	第八章 芳烃187
§ 3.4 环的张力.....48	§ 8.1 苯的结构.....187
§ 3.5 环己烷的构象.....51	§ 8.2 苯衍生物的异构、命名及物理性质.....192
§ 3.6 取代环己烷的构象分析.....54	§ 8.3 苯环上的亲电取代反应.....196
§ 3.7 其他单环烷烃的构象.....59	§ 8.4 苯环上取代反应的定位规律.....203
§ 3.8 多环烃.....61	§ 8.5 烷基苯的反应.....215
第四章 对映异构66	§ 8.6 单环芳烃的来源和用途.....218
§ 4.1 旋光性.....66	§ 8.7 多环芳烃.....219
§ 4.2 手性.....68	§ 8.8 有手性的芳烃.....229
§ 4.3 分子的手性与对称性.....70	§ 8.9 卤代芳烃.....233
§ 4.4 含一个不对称碳原子的化合物.....76	§ 8.10 休克尔规律.....239
§ 4.5 含几个不对称碳原子的开链化合物.....82	第九章 核磁共振谱、红外光谱和质谱246
§ 4.6 碳环化合物的立体异构.....87	§ 9.1 核磁共振谱.....246
第五章 卤代烷90	§ 9.2 红外光谱.....258
§ 5.1 卤代烷的命名.....90	§ 9.3 质谱.....263
§ 5.2 一卤代烷的结构和物理性质.....91	第十章 醇和酚268
§ 5.3 一卤代烷的化学反应.....93	§ 10.1 醇的结构、命名和物理性质.....268
§ 5.4 亲核取代反应的机理.....97	§ 10.2 一元醇的反应.....273
§ 5.5 一卤代烷的制法.....107	§ 10.3 一元醇的制法.....282
§ 5.6 卤代烷的用途.....108	§ 10.4 二元醇.....291

§ 10.5 酚的结构、命名和物理性质.....	295	§ 12.4 醛酮与碳亲核试剂的加成反应.....	347
§ 10.6 一元酚的反应.....	297	§ 12.5 羰基加成反应的立体化学.....	351
§ 10.7 二元酚和多元酚.....	303	§ 12.6 醛和酮的酮-烯醇平衡及有关反应.....	353
§ 10.8 醇和酚的来源和用途.....	305	§ 12.7 醛酮的还原和氧化.....	364
第十一章 醚	311	§ 12.8 一元醛酮的制法.....	367
§ 11.1 醚的结构、命名和物理性质.....	311	§ 12.9 醛酮的来源和用途.....	369
§ 11.2 醚的反应.....	314	§ 12.10 二羰基化合物.....	371
§ 11.3 醚的制法.....	318	第十三章 不饱和醛酮及取代醛酮	377
§ 11.4 环醚.....	321	§ 13.1 α, β -不饱和醛酮	377
§ 11.5 醚的来源和用途.....	330	§ 13.2 醌.....	381
第十二章 醛酮	333	§ 13.3 羟基醛酮.....	386
§ 12.1 一元醛酮的结构、命名和物理性质.....	333	§ 13.4 酚醛和酚酮.....	389
§ 12.2 醛酮与氧亲核试剂的加成反应.....	338	§ 13.5 紫外光谱.....	392
§ 12.3 醛酮与氮亲核试剂的加成反应.....	343		

目 录

第十四章 羧酸399	§ 17.5 胺的制法..... 531
§ 14.1 一元羧酸的结构和命名..... 399	§ 17.6 胺的用途..... 540
§ 14.2 一元羧酸的物理性质..... 401	§ 17.7 二胺、不饱和胺和取代胺.....540
§ 14.3 羧酸的酸性 403	§ 17.8 季铵盐和氢氧化四烷基铵544
§ 14.4 酰化反应..... 407	§ 17.9 胺和铵盐的立体化学550
§ 14.5 一元羧酸的其他反应..... 410	习题..... 552
§ 14.6 一元羧酸的制法..... 413	第十八章 其他含氮化合物554
§ 14.7 一元羧酸的来源和用途..... 416	§ 18.1 硝基化合物..... 554
§ 14.8 二元羧酸..... 418	§ 18.2 重氮化合物..... 562
习题..... 424	§ 18.3 芳基重氮盐..... 568
第十五章 羧酸衍生物426	§ 18.4 偶氮化合物..... 574
§ 15.1 羧酸衍生物的结构和命名..... 426	§ 18.5 叠氮化合物..... 578
§ 15.2 羧酸衍生物的物理性质..... 429	习题..... 579
§ 15.3 羧酸衍生物的水解反应..... 434	第十九章 含硫、磷和硅的化合物581
§ 15.4 羧酸衍生物的其他反应..... 445	§ 19.1 含硫化合物..... 581
§ 15.5 烯酮..... 457	§ 19.2 含磷化合物..... 589
§ 15.6 羧酸衍生物的用途..... 459	§ 19.3 有机硅化合物..... 593
§ 15.7 原酸酯..... 460	第二十章 杂环化合物597
§ 15.8 过酸和二酰基过氧..... 461	§ 20.1 吡咯、呋喃和噻吩597
§ 15.9 异腈..... 465	§ 20.2 吲哚..... 606
习题..... 466	§ 20.3 含两个以上杂原子的五元杂环..... 609
第十六章 不饱和羧酸和取代羧酸469	§ 20.4 吡啶..... 613
§ 16.1 不饱和羧酸..... 469	§ 20.5 喹啉和异喹啉..... 620
§ 16.2 卤代酸..... 474	§ 20.6 含氧的六元杂环..... 624
§ 16.3 醇酸..... 477	§ 20.7 含两个以上氮杂原子的六元杂环..... 626
§ 16.4 酚酸..... 484	第二十一章 碳水化合物630
§ 16.5 羧基酸..... 487	§ 21.1 单糖的结构、构型和构象..... 631
§ 16.6 β -酮酸酯..... 489	§ 21.2 单糖的反应..... 639
§ 16.7 乙酰乙酸酯合成法和丙二酸酯合成法..... 496	§ 21.3 葡萄糖的结构..... 645
§ 16.8 迈克尔反应..... 499	§ 21.4 低聚糖..... 647
§ 16.9 碳酸衍生物..... 501	§ 21.5 多糖..... 651
习题..... 511	§ 21.6 糖的衍生物..... 653
第十七章 胺512	习题..... 655
§ 17.1 胺的结构和命名..... 512	第二十二章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸657
§ 17.2 一元胺的物理性质..... 514	§ 22.1 氨基酸..... 657
§ 17.3 胺的碱性..... 518	§ 22.2 多肽..... 665
§ 17.4 胺的反应..... 522	§ 22.3 核酸..... 680

第二十三章 类脂、萜类化合物、甾族化合物和生物碱	688
§ 23.1 类脂类.....	688
§ 23.2 萜类化合物.....	692
§ 23.3 甾族化合物.....	698
§ 23.4 脂肪酸、萜类和甾族化合物的生物合成.....	702
§ 23.5 生物碱.....	710
第二十四章 周环反应	713
§ 24.1 电环化反应.....	713
§ 24.2 环加成.....	721
§ 24.3 σ 迁移反应.....	724

第二十五章 ^{13}C核磁共振谱	729
§ 25.1 ^{13}C 核磁共振谱的特点.....	729
§ 25.2 ^{13}C 的化学位移.....	732
§ 25.3 ^{13}C 核磁共振谱的用途.....	735
第二十六章 有机合成	736
§ 26.1 碳络.....	736
§ 26.2 官能团.....	741
§ 26.3 构型.....	745
§ 26.4 合成路线.....	747
习题.....	750
索引	751

第一章 绪 论

§ 1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物

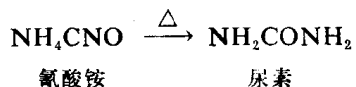
有机化合物 (organic compounds) 就是碳化合物。绝大多数有机化合物中都含有氢。有机化合物中除碳和氢以外, 常见的元素还有氧、氮、卤素、硫和磷。碳本身和一些简单的碳化合物, 如碳化钙、一氧化碳、金属碳化物、二氧化碳、碳酸盐、二硫化碳、氰酸、氢氰酸、硫氰酸和它们的盐, 仍被看作是无机化合物。

已知的有机化合物有几百万种, 它们的性质千变万化, 各不相同。但对多数有机化合物可以作一个非常粗略的描述: 有机化合物一般能燃烧, 挥发性较大, 固体有机化合物的熔点在 400°C 以下, 常不溶于水。有机化合物的反应速度一般较慢, 通常需要加热使反应加快, 并常伴有副反应发生, 产率很少能达到 100%, 能达到 85—90% 已经很好了。有机化合物的这些性质与其结构有关, 分子中原子一般以共价键相连。

1.1.2 有机化学的发生和发展

有机化学作为一门科学是在十九世纪产生的, 但是, 有机化合物在生活和生产中的应用则由来已久。最初是从天然产物中提取有用的成分。例如: 从植物中提取染料、药物和香料, 从甘蔗中提取蔗糖等等。以后又发展了天然产物的加工, 例如: 将木材干馏, 从而得到一些由天然产物转变来的化合物。在十八世纪末, 已经得到一系列纯粹的化合物, 如酒石酸、柠檬酸、苹果酸、没食子酸、乳酸、尿酸、草酸、尿素等。这些从动植物来源得到的化合物有许多共同的性质, 但与当时从矿物来源得到的化合物相比, 则有明显的区别。在十九世纪初曾认为这些化合物是在生物体内生命力的影响下生成的, 所以有别于从没有生命的矿物中得到的化合物。因此, 把前者叫做有机化合物, 而后者则称为无机化合物。从此有了有机化合物和有机化学的名称。

1828 年德国化学家韦勒 (F. Wöhler) 将氰酸铵的水溶液加热得到了尿素:



说明有机化合物可以在实验室里由无机化合物合成, 随后其他一些有机化合物也从无机化合物合成出来。

虽然生命力不是区分有机化合物和无机化合物的原因, 但由于有机化合物同当时知道的无机化合物在性质和研究方法上都有所不同, 因此, 有机化学这个名称仍然保留下来。

在十九世纪初期已经发展了定量测定有机化合物组成的方法,并分析了许多有机化合物,发现其中都含有碳,大多数还含有氢。在十九世纪中期以后,开始把有机化合物看作是碳化合物,有机化学看作是碳化合物的化学,这也是目前通用的有机化学的定义。

1865年德国化学家凯库勒(A. Kekulé)指出:在绝大多数有机化合物中碳为四价,在此基础上,发展了有机化合物结构学说,结构学说对有机化学的发展起了很大的推动作用。

1874年荷兰化学家范特霍夫(J. H. van't Hoff)和法国化学家勒比尔(J. A. Le Bel)提出:饱和碳原子的四个价指向以碳为中心的四面体的四个顶点,开创了从立体观点来研究有机化合物的立体化学(stereochemistry)。

1917年美国化学家路易斯(G. N. Lewis)用电子对来说明化学键的生成。1931年休克尔(E. Hückel)用量子化学的方法来解决不饱和化合物和芳烃的结构问题。1933年英国化学家C. K. Ingold等用化学动力学的方法研究饱和碳原子上亲核取代反应的机理。这些工作对有机化学的进一步发展都起了重要作用。

1.1.3 有机化学的研究内容

有机化学的研究内容非常广泛,至少包括以下几方面。

1.1.3.1 天然产物的研究 从天然产物中分离、提取纯粹的有机化合物,从有机化学发生开始,一直是一个非常活跃,并且成绩很大的研究领域。随着实验和分析技术的进步,已经能够分离含量极少的天然产物,如维生素、激素、植物生长素、昆虫信息素等。

1.1.3.2 有机化合物的结构测定 由天然产物中分离或用合成方法得到的有机化合物都要经过结构测定,了解它们与其他有机化合物之间的关系或研究有机化合物的结构与性质之间的关系。以前结构测定全靠化学方法,测定一个复杂的天然产物的结构需要多年的艰苦工作。现在,广泛利用近代的物理方法来测定有机化合物的结构所需的样品量和时间都大幅度减少。

1.1.3.3 有机合成 从天然产物中分离的有机化合物经过结构测定以后,就可以根据结构,按照一定的方法从容易得到的原料合成。例如:靛蓝是一种从植物中提取的染料,测定了它的结构以后,发展了工业生产的方法,完全取代了天然的靛蓝。通过合成不但可以验证天然产物结构的正确性,还可以得到一系列与天然产物结构相似的化合物,从中筛选出性能更好的产物,进一步发展为工业产品。在已知的几百万种有机化合物中大部分是合成产物。许多工业部门,如染料、医药、农药、洗涤剂等都是建立在合成工作的基础上建立起来的。天然产物的合成,新化合物的合成以及合成方法都是有机合成研究的内容。

1.1.3.4 反应机理的研究 反应机理的研究可以加深对有机反应的理解,有助于合理地改变实验条件,提高合成效率。通过反应机理的研究还可以了解结构与反应活性之间的关系。

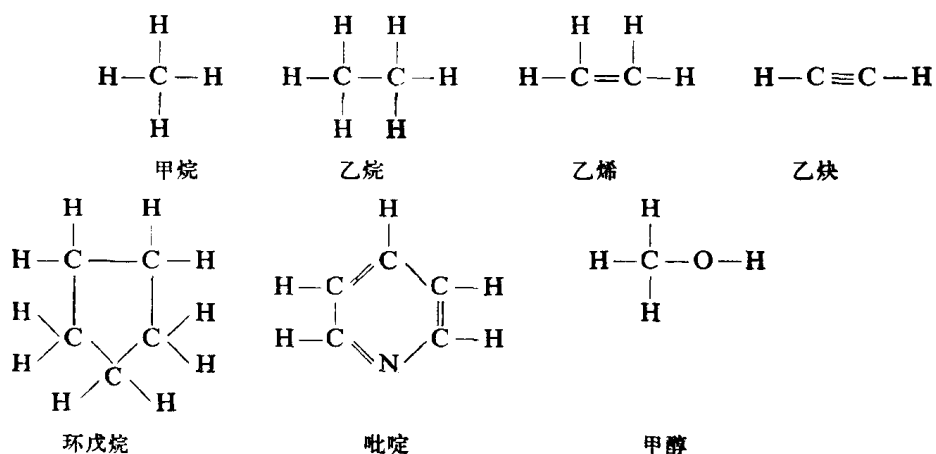
化学科学是一个整体,它的各个分支,如无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、生物化学等是互相联系,互相渗透,互相促进的。无论从事化学中哪一个领域的工作,都必须具备有机化学的基础知识。如无机化合物的分离和分析中用到的有机化合物愈来愈多;络合物中的络合剂大部分是有机化合物;发展很快的有机金属化合物化学则是无机化学和有机化学之间的边缘学科。

因此，有机化学是化学各专业一门重要的基础课，有机化学的基本知识和实验技能对各专业都是必需的。

§ 1.2 有机化合物的结构

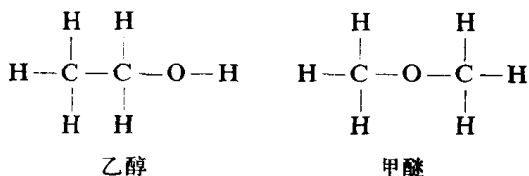
1.2.1 凯库勒结构式

在十九世纪后期对于有机化合物的结构已经进行了大量的研究工作，形成了定性的结构学说。当时已经知道：碳为四价元素，碳原子可以互相连接成碳链或碳环，也可与别的元素的原子连接成杂环，碳原子可以单键、双键或三键互相连接或与别的元素的原子相连接，在这些概念的基础上，测定了大量有机化合物的结构并采用结构式来表示。例如：



这种化学式称为凯库勒结构式。

对有机化合物中广泛存在的异构现象，也从化合物的结构上找到了原因。例如，乙醇与甲醚的分子式相同，但结构不同，因此性质也不相同。



对于分子中原子在空间的排列方式也有了一定的认识。例如，已经知道了碳原子的四面体结构，碳原子位于四面体的中心，碳原子上的四个价指向四面体的四个顶点（见图 1.1），当碳原子与

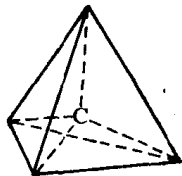


图 1.1 碳原子的四面体结构

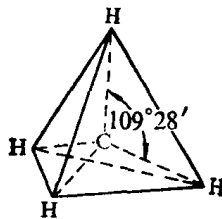


图 1.2 甲烷

四个氢原子结合生成甲烷时,碳原子位于四面体的中心,四个氢原子在四面体的四个顶点上(见图 1.2)。

为了更形象化地理解分子中各原子在空间的排列情况,通常使用各种立体模型。其中最简单的一类是用各种颜色的小球来表示不同元素的原子,用短棍来表示各原子间的价键,碳原子通常用黑色的小球表示,小球上有等距离的四个小孔,在这四个小孔中插上表示价键的短棍后,四个短棍正好指向以球心为中心的正四面体的四个顶点(由此可见,四面体的四个顶点就是以四面体的中心为中心的球面上距离相等的四点)。在小棍的另一端加上表示氢原子的黄色小球,就得到甲烷的模型[图 1.3(a)],这种模型叫做棍球模型。从棍球模型可以清楚地看出分子的几何对称性。

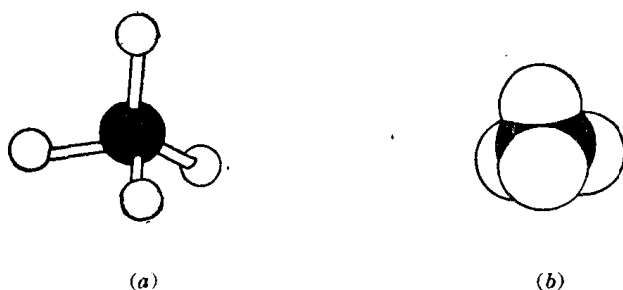


图 1.3 甲烷的模型
(a)棍球模型, (b)比例模型

另一类是各种比例模型。例如,在制作表示不同原子的小球时,使它们的大小与各种原子的体积保持一定的比例关系 [图 1.3(b)]。这类模型可以更精确地表示分子中各原子之间的立体关系。

问题 1.1 用棍球模型证明: CHCl_3 , CH_2Cl_2 和 CHCl_3 都只有一种(用绿球代表氯原子)。

问题 1.2 如碳原子的四个价排列在一个平面上,即碳原子位于正方形的中心,四个价指向正方形的四个顶点, CH_2Cl_2 可能有几种异构体?

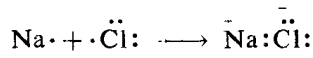
问题 1.3 如碳原子具有金字塔结构,即碳原子位于金字塔的尖端,四个价的方向与金字塔的棱边相同, CH_2Cl_2 可能有几种异构体?

1.2.2 离子键和共价键

在二十世纪初期诞生了原子结构学说,对于化学键也有了新的认识。根据原子结构学说,原子是由带正电的原子核和带负电的电子组成的。电子在原子核周围各个能量不同的电子层中运动,通常化学键的生成只与最外层的价电子有关。惰性元素原子中,电子的构型是最安定的。其他元素的原子,都有达到这种构型的倾向,因此,它们可以互相结合形成化学键。惰性元素最外层电子的数目是 8 (氦等)或 2 (氢),在一般情况下,原子互相结合生成键时,其外层电子数应达到 8 或 2。

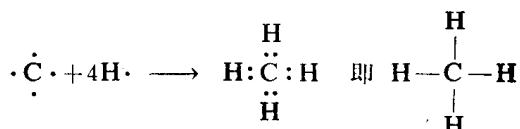
有机化合物中常见的化学键有:

离子键 钠原子只有1个价电子,氯原子有7个价电子,钠与氯作用,钠失去1个电子成为带正电的钠离子,氯得到1个电子成为带负电的氯离子。这两个离子的最外电子层中都有8个电子,都达到了最安定的构型,它们相互作用的结果,就形成了离子键:



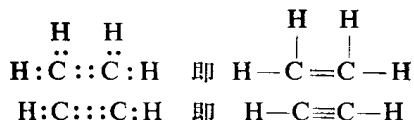
醋酸钠分子中醋酸根与钠之间的化学键也是离子键 $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ 。

共价键 碳原子和氢原子结合生成甲烷分子时,碳原子和氢原子各出一个电子,配对而形成两个原子间共用的电子对。这样生成的化学键叫做共价键。



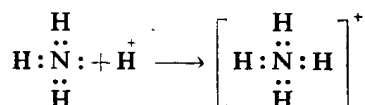
在甲烷分子中,碳原子和氢原子最外电子层中分别有8个和2个电子,都取得了最安定的构型。

两个原子间共用两对或三对电子,就生成双键或三键。



由此可见,前面用来表示键的每一短划相当于一对共用电子。

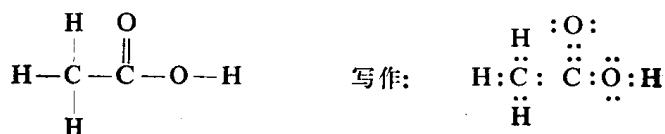
配价键 配价键是一种特殊的共价键。它的特点是:形成键的电子对在成键以前是属于一个原子的。例如,氨分子与质子结合生成铵离子时,氨分子中的孤电子对变成了氮原子和氢原子之间的共用电子对。



供给电子对的原子叫做给予体,接受电子的原子叫做接受体。生成铵离子后,4个N—H键完全是等同的,彼此之间没有差别。

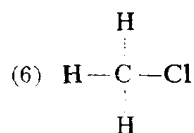
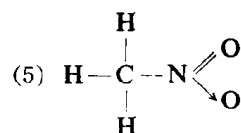
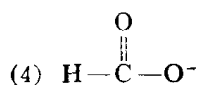
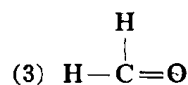
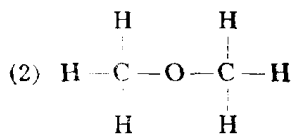
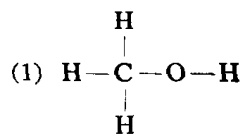
用电子对表示共价键的结构式称为路易斯结构式。书写路易斯结构式时要把所有的价电子都表示出来,周期表第二周期元素的每一个原子周围最多只能有8个电子。共价键上的电子分属于所连接的两个原子,孤电子对则属于某一个原子,这样计算出来的每一个原子周围的电子总数与原子状态的原子比较,如果少一个电子,就在元素符号上加一个正号,多一个电子则加一个负号,表示形成电荷。

将凯库勒式改写成路易斯式时,不要忘记加上孤电子对。例如:



有机化合物的一些性质与孤电子对有关。

问题 1.4 将下列凯库勒式改写成路易斯式。



§ 1.3 原子轨道和分子轨道

路易斯式有助于对有机化合物物理性质和化学性质的理解。但是，进一步理解有机化合物的结构，还需要近代价键理论的知识。

1.3.1 原子轨道

原子中电子的运动状态叫做原子轨道，用波函数 ϕ 表示。 ϕ 是电子运动状态的空间坐标的函数。例如， $1s$ 电子的波函数 ϕ 是电子与原子核之间的距离 r 的函数。

电子在某一点周围出现的几率与 ϕ^2 成正比， $1s$ 电子 ϕ^2 的数值随 r 的增大而迅速减小，并趋近于零[见图 1.4(a)]。 $1s$ 电子出现的几率最大的地方是在原子核附近，随着 $1s$ 电子与原子核之间的距离增加，其出现的几率迅速减小。换句话说， $1s$ 电子可以在原子核周围的任何地方出现，但在绝大部分时间内，是在原子核不远的地方。可以把电子的几率密度分布近似地看作轮廓不清的一团云，电子出现的几率大的地方电子云的密度大，电子出现的几率小的地方电子云的密度小。如果用点子的密度表示电子云的密度，使单位体积内点子的密度与 ϕ^2 成正比，画在纸面上，就得到图 1.4(b)，这是形象地表示原子轨道的一种方法。

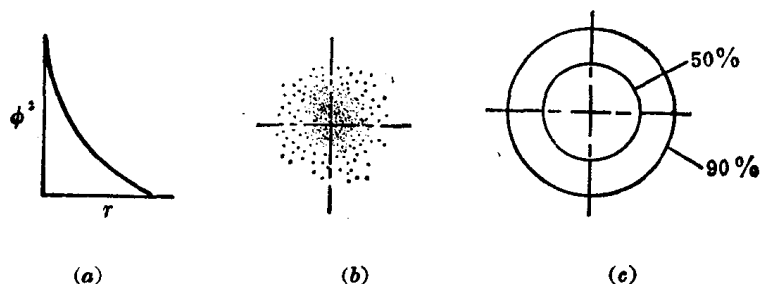


图 1.4 $1s$ 电子
(a) ϕ^2 与 r 的关系, (b) 电子云, (c) 界面

$1s$ 电子的电子云对于原子核呈球形对称分布。可以画出一个球面，使电子云在球面以内出

现的几率为 90% 或别的百分数, 如图 1.4(c) 所示。因此, 可以用界面来划出一个区域, 电子在这个区域内出现的几率很大, 在这个区域以外, 则很小。这是形象化地表示原子轨道的另一种方法。1s 轨道的界面是以原子核为中心的球面。

1s、2s、3s 电子的界面都是球形, 如电子在界面内出现的几率都是 90% (或别的百分数), 则界面的大小为: $1s < 2s < 3s$ 。这一规律也适用于 p 轨道。

p 轨道的电子云是以通过原子核的直线为轴对称分布的, 这就是说 p 轨道的电子云集中在原子核两边一定的区域内。p 轨道常用图 1.5 中的几种方法表示, 它们着重指出了 p 轨道的方向性。有三个能量相等的 p 轨道, 它们的对称轴互相垂直, 分别用 p_x , p_y 和 p_z 表示。

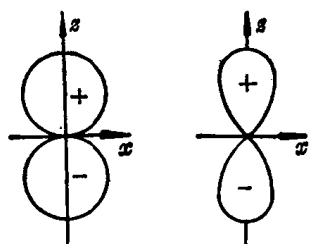


图 1.5 $2p_z$ 轨道



图 1.6 琴弦的振动

图 1.5 中的正负号表示波函数 ϕ 的符号。波函数的符号不同, 表示它的位相不同, 正如琴弦振动所产生的驻波有不同的位相一样(图 1.6)。

1.3.2 价键法

价键法是量子化学中处理化学键问题的一种近似方法, 它与另一种近似处理方法——分子轨道法是互相补充的。

根据价键法, 当两个原子互相接近生成共价键时, 它们的原子轨道互相重叠, 自旋相反的两个电子在原子轨道重叠的区域内为两个成键原子所共有, 生成的共价键的键能与原子轨道重叠的程度成正比。因此, 分子中原子的位置应能使原子轨道最大限度地重叠。

1.3.2.1 氢分子 两个氢原子的 1s 轨道互相重叠生成氢分子(见图 1.7):

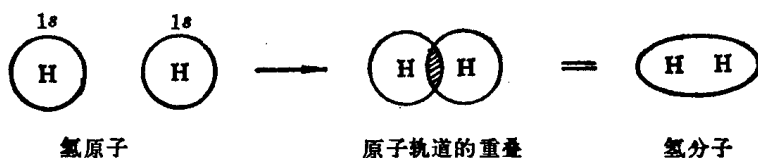


图 1.7 氢分子的生成

H—H 键的电子云是围绕键轴对称分布的, 这种类型的键叫做 σ 键。

1.3.2.2 氟分子 氟原子的电子构型为: $1s^2 2s^2 2p^5$, 2p 轨道上有一个未配对的电子, 两个氟原子的 2p 轨道互相重叠就生成 F—F 键(见图 1.8):

F—F 键也是 σ 键。

1.3.2.3 sp 杂化轨道 氯化铍分子中两个 Be—Cl 键是等同的, 它们之间的夹角为 180° ,