

[美] J.M. 克莱姆 D.J. 克莱姆

有机化学要论

(上册)

山东农学院有机化学教研室译

有机化学要论

有机化学要论

(上册)

[美] J.M. 克莱姆 D.J 克莱姆 著

山东农学院有机化学教研室译

1982.12.

有机化学要论

(下 册)

[美] J.M. 克莱姆 D.J 克莱姆著

山东农学院有机化学教研室译

1982.12.

前 言

任何著者在编写一本新的基础有机化学教科书时，都相信自己能比其它已经出版的教科书有所改进，我们也不例外。我们编写本书的主要目的，是想把有机化学的重要课题压缩在五百页篇幅之内。第二是要把书本搞得尽量少依靠教师和其它辅助读物的帮助。三是介绍足够的生物化学知识，用以阐明实验室和细胞内的化合物及其化学反应的异同处。虽然，接受本书讲授的学生专业不同，但其中大部分是面向生物科学的。为此，将重点放在与生命过程最有关系的那些有机化学方面是合理的。

大量相互有关的有机化学结构理论的威力，一方面在各类有机化合物中、另一方面也在有机反应中表现出来。书中各章循常规按化合物的类别由简至繁编排。前四章主要讨论化学键的本质在烃类结构、反应及其物理性质方面的表现。在这几章中，其它各类化合物是作为烃类衍生物，以及已为学生们熟悉的简单无机化合物的衍生物来介绍的。第五章讨论醇、酚、醚，它们都是水的简单有机衍生物。第六章论及卤代烃、磷酸酯、硫酸酯、硫醇、硫醚，又都是简单无机酸的有机衍生物。这六章所论述的各类化合物，主要通过简单的取代、加成和消除反应而相互转变。因而可以利用反应机理相似的反应类别，将一个个反应归纳成若干反应类型。

在学习到第七章时，已对许多化合物及其反应进行了充分的讨论。这使我们能够透彻地论述手征性和动态立体化学的问题。这类问题一经提出，立体化学的课题就在此后的讨论中一再出现。第八章和第九章讨论羧酸及其类似物：酰氯、酯和脂肪。从这些化合物和它们之间的相互转变，又提出了第十章中的胺、酰胺、蛋白质的相似性。第十一章为醛、酮和它们的氧化、还原以及缩合等反应，还把这些化合物和以前讨论过的化合物联系起来。这些中间章节为比较和对照有机、生物物质的结构和反应打下了基础。随着本书逐步深入，尽管有机化学的事实和理论是交替讨论的，但生化部分仍直接依附于前述的有机部分，而不是前述的生化部分。

从第十二章到第十五章依次讨论芳环取代、碳水化合物、碳链增长反应、有机波谱

学。由于这些课题的特殊性，各章间并无联系，故可按任何次序进行学习。

著者力图使本书内容尽可能独立完整，除非深入探讨，一般不列标题。书中分散的习题便于学生逐节检查自己的知识。每章末尾的习题主要依靠整章的知识，以及前几章的内容来解答。习题的难度逐步加大，接近末尾的难度更大。为了便于学生检查自己的答案是否正确，书后附有全部习题的答案。各章末尾还附有本章重要课题和重要反应的小结，以便学生能够综合复习本章内容。

另外还为学生编写了《学习辅导》帮助学习本书。本教科书和《学习辅导》互为补充，好比双方对话。因而，《学习辅导》所提出的一系列问题，正为本书延伸提供了答案的线索。反过来，对本书中比较难以解答的习题，《学习辅导》又启发了人们的思路。《学习辅导》中对问题的提出是苏格拉底(Socratic)式的。并预先指出书中主要内容的发展。本书习题的设计，在于使学生能对自己的进步和知识运用进行自我鉴定。

著者感谢新汉普夏大学(University of New Hampshire)的约培尔(J.J.Uebel)教授和加利福尼亚大学(University of California)的汉柯克(K.G.Hancock)教授对本书全部手稿的审阅，及其给予的许多建设性评语和建议。一些评论家的评语亦有助于本书初期构思的形成。著者能和编辑丽奇(L.Rich)女士共事感到高兴。她对本书始终如一地关注，对促成本书的完成大有帮助。最后，如果没有本书合著者之间的急切求成和通力合作，本书的完成也是不可能的，在此一并致谢。

洛杉矶·加利福尼亚

J.M. 克莱姆 D.J. 克莱姆

1977年9月

目 录

第一章 有机化合物中的原子、轨道和价键

1.1	展望	1
1.2	碳化合物	2
1.3	小分子的电子结构和 结合法则	3
1.4	小分子在三维空间的形状	4
1.5	成键的原子轨道和分子 轨道观点	6
1.6	碳的原子轨道	7
1.7	官能团	9
1.8	有机化合物的分类	10
1.9	极性共价键	11
1.10	极性化合物	13
1.11	氢键	13
1.12	分子间引力对物理性质 的影响	14

第二章 结构理论应用于饱和烃及其衍生物

2.1	烷烃	18
2.2	结构异构体	22
2.3	烷烃的系统命名法	23
2.4	分子的构象	24
2.5	烷烃的来源和用途	27
2.6	简单烷基的名称	28
2.7	烷烃衍生物的结构 异构现象	29

2.8	环烷烃	31
2.9	环状化合物的异构现象	33
2.10	环己烷的构象	34

第三章 结构理论应用于不饱和化合物

3.1	不饱和烃—烯烃和炔烃	41
3.2	不饱和烃的几何图形	42
3.3	烯烃的立体异构现象——顺 反异构	46
3.4	芳香化合物	49
3.5	碳酸根离子和正胍离子	52
3.6	碳氧双键—醛和酮	53
3.7	羧酸类化合物	54
3.8	有机酸和碱	56
3.9	不饱和大分子	59

第四章 烯烃和炔烃

4.1	烯烃、二烯烃和多烯烃的 来源与用途	63
4.2	烯烃的命名	65
4.3	烯烃的氢化	67
4.4	极性试剂与烯烃加成	69
4.5	不对称烯烃加成的 定向作用	71
4.6	卤素与烯烃加成	73
4.7	烯烃的其它加成反应	74
4.8	炔烃	76
4.9	炔烃的反应	77

4.10	萜烯	79
------	----	----

第五章 醇、酚、醚

5.1	醇的来源和用途	90
5.2	醇的命名法	92
5.3	醇的物理性质	95
5.4	醇作为酸和作为碱	95
5.5	醇的C—O断键反应	96
5.6	醇脱水成烯烃	99
5.7	醇的制备法	100
5.8	酚	102
5.9	酚的酸性	105
5.10	醚	106
5.11	环氧乙烷类 (环氧化物)	106
5.12	环氧乙烷类(环氧化物) 的反应	108
5.13	留类化合物	109

第六章 卤代烃及其有关化合物

6.1	卤代烃的来源和用途	116
6.2	卤代烃的命名	117
6.3	卤代烃的取代反应	119
6.4	亲核取代和消除反应的 历程(机理)	121
6.5	从卤代烃生成烯烃	124
6.6	卤代烃的制备	125
6.7	醇的衍生物——磷酸酯 和磷酸酯	126
6.8	萜烯生物合成中的取代 反应	128
6.9	硫醇、硫醚和二硫化物	130
6.10	生物的甲基移换反应	132

第七章 手征性分子

7.1	贝壳、皮鞋和螺丝钉	139
-----	-----------	-----

7.2	对称面	140
7.3	异构类型的复习	142
7.4	对映异构体	143
7.5	光学活性	146
7.6	绝对构型及其标记法	147
7.7	外消旋体	148
7.8	非对映异构体	149
7.9	外消旋体的拆分	150
7.10	内消旋体	151
7.11	动态立体化学	154
7.12	亲核取代反应的 立体化学	155
7.13	碱引起的消除反应的 立体化学	158

第八章 羧酸和酰氯

8.1	羧酸的来源和用途	163
8.2	羧基官能团	164
8.3	羧酸的命名	165
8.4	羧酸的物理性质	168
8.5	氢键	169
8.6	羧酸的成盐作用	170
8.7	羧酸的酸度	170
8.8	结构对羧酸酸度的影响	171
8.9	羧酸转变为酰氯	173
8.10	羧酸的合成方法	173
8.11	希腊字母标位命名法	174
8.12	羟基酸	175
8.13	前列腺素	176
8.14	酰氯	177
8.15	酰氯的命名	177
8.16	酰氯的成酯反应	178
8.17	酰氯与其它羧酸衍生物 取代反应的历程	179
8.18	由酰氯形成酰胺的反应	181
8.19	酰氯的其它取代反应	182
8.20	二元羧酸	184
8.21	羧酸酐	186

第九章 酯和脂肪

9.1	酯的来源和用途	194
9.2	酯基	195
9.3	酯的命名	195
9.4	酯的碱性水解	196
9.5	酯交换反应	198
9.6	酯转变为酰胺	199
9.7	酯被氢化铝锂还原成醇	199
9.8	硫酸酯	200
9.9	硫酸酯的反应	200
9.10	羧基官能团的相对 活泼性	201
9.11	酯的酸催化水解和 酸的酯化	202
9.12	催化作用的实质	203
9.13	脂肪和磷脂	204
9.14	肥皂、洗涤剂和其它 乳化剂	207
9.15	生物磷酸酯	210
9.16	生物酯的形成	212

第十章 胺、酰胺和蛋白质

10.1	胺的来源和用途	219
------	---------	-----

10.2	胺的命名	221
10.3	胺的物理性质	223
10.4	胺作为有机碱	223
10.5	胺的反应—新C—N 键的形成	225
10.6	胺的制备	226
10.7	酰胺的来源和用途	228
10.8	酰胺的命名	229
10.9	酰胺官能团	230
10.10	酰胺的酸性和碱性	231
10.11	酰胺的水解	232
10.12	鞋胺的制法	232
10.13	氨基酸	233
10.14	α -氨基酸—组成蛋 白质的单位	234
10.15	蛋白质	237
10.16	蛋白质中氨基酸次序 的定测	238
10.17	蛋白质的化学合成	241
10.18	酶的作用：胰凝乳蛋白 酶催化酰胺水解	243
10.19	蛋白质的结构	246

本书中的人名、某些化学术语和化合物名称的英文原名请参阅书后附录
“中英词汇索引”

目 录

第十一章 醛 和 酮

- 11.1 醛和酮的来源及用途255
- 11.2 羰基官能团256
- 11.3 醛和酮的命名法258
- 11.4 羰基化合物的反应
机理259
- 11.5 羰基化合物与水、醇
的加成260
- 11.6 羰基化合物与氨或胺的
反应263
- 11.7 与氢氰酸加成——形成
新的碳碳键265
- 11.8 α -碳连有氢的羰基化合
物的反应268
- 11.9 酮—烯醇平衡269
- 11.10 羟醛缩合反应271
- 11.11 羰基化合物的氧化
和还原272
- 11.12 醛和酮的制备方法274
- 11.13 含羰基和含羟基化合物相
互转变的生物氧化还
原体系275
- 11.14 吡哆醛和氨基酸的
亚胺反应277

第十二章 芳香环的化学反应

- 12.1 苯的历史——芳香性288
- 12.2 芳香化合物的来源

与用途290

- 12.3 苯的离域能292
- 12.4 芳环亲电取代的
一般机理293
- 12.5 硝化反应293
- 12.6 溴代反应295
- 12.7 傅—克烷基化和酰基
化反应295
- 12.8 磺化反应297
- 12.9 苯衍生物取代反应的定位
效应298
- 12.10 重氮离子301
- 12.11 染料和色素303
- 12.12 芳基卤代物—芳环的亲核
取代反应305

第十三章 碳水化合物 和含糖化合物

- 13.1 碳水化合物314
- 13.2 单糖315
- 13.3 单糖的非对映异构体315
- 13.4 葡萄糖的半缩醛和糖苷
的缩醛318
- 13.5 单糖的其它反应321
- 13.6 葡萄糖的生物合成（通过
丙糖缩合）323
- 13.7 二糖324
- 13.8 多糖325
- 13.9 辅酶结构中D-核糖
N-糖苷327

13.10 多核苷酸—核酸(DNA 和RNA)	330
13.11 在多肽链的生物合成中, t-RNA作为反应物.....	332
13.12 DNA 的双螺旋结构	334

第十四章 增碳反应

14.1 有机金属化合物	340
14.2 由卤代烷和卤代芳烃制备 格林纳试剂	342
14.3 格林纳试剂与羰基化合物 的反应	343
14.4 格林纳试剂与酯的 反应	345
14.5 烯醇式钠盐	346
14.6 羟醛缩合作用	348
14.7 克莱森酯缩合及其 逆反应	349
14.8 生物合成中的酶催化克莱 森缩合作用	351
14.9 通过 β -酮酯分解的脂肪酸 降解作用	353
14.10 丙二酸酯反应和脱羧	

作用

14.11 生物合成中的丙二酸	356
14.12 柠檬酸循环	357
14.13 乙烯基聚合作用	358

第十五章 有机化合物的波谱

15.1 波谱学和分子结构	368
15.2 紫外—可见光谱	369
15.3 红外光谱	371
15.4 核磁共振谱	372
15.5 NMR谱中信号的数目.....	373
15.6 NMR信号的位置: 化学位移	374
15.7 信号的强度: 质子 的数目	375
15.8 信号的裂分: 相邻质子数目	376
15.9 烃类的波谱	378
15.10 醇、醚、卤代烷和胺 的波谱	379
15.11 羧酸、醛和酮的波谱	381
习题答案	386
中英词汇索引	467
译后记	480

第一章 有机化合物中的原子、 轨道和价键

人类是好奇的，否则再也提不出有机化学所要回答的问题。这些问题原先集中在想要理解生命的过程，和“器官”的功能，因而采用**有机化学**的名称。由于器官中经常遇到碳和氢的化合物，有机化学就成为与研究碳和氢化合物有联系的科学了。随着科学发展，许多含碳和氢的化合物已经从实验室中合成，它们和从“器官”提出的一模一样。也有许多制品与**天然化合物**无关。有些合成涉及无机的原料，但大多数是从某种碳、氢化合物转变为第二、第三种等等。既然化合物的性质与它来自“天然”或“非天然”无关，那么有机化学这个名称就有更广泛的涵义，而现在指的是**含碳和氢化合物的化学**。

“有机”两字恰当地反映出实验室化学和细胞化学之间密切关系的延伸。细胞中产生的、碳的生命演变化合物，和实验室中制成的这些化合物，都受同样的化学法则所控制。这本书就在于描述碳和氢的化合物，以及控制它们变化的法则。

1.1 展 望

在不同温度下，物质显示不同的组织特征。大约在 $100,000^{\circ}\text{K}$ 以上，组成等离子区的电子和原子核是稳定的；只能在这种温度下，才能结合成为原子；原子则只能在几千度温度以下才能形成分子。有机化合物中的普通化学键是：碳碳键、碳氢键、碳氧键、碳氮键、碳硫键和碳卤键。这些键只能在绝对零度至大约 1000°K 的范围内稳定。与活体系有关联的演变有机化合物只能在温度变化大约为 260°K 至 373°K 时才能产生和利用，较高温度下往往不稳定。已经设计并且合成能在大约 773°K 温度下稳定的“非天然”有机化合物。但这是明显的例外，因为大多数有机化合物在低得多的温度下就会分解。

有机化合物的分子有多大？甲烷（天然气的主要组分）是最小分子之一，它的直径大约为 $0.000,000,03\text{cm}$ 。聚乙烯是最大分子之一，它的长度大约为 $0.000,09\text{cm}$ 。微小的酶分子（一种生命机器）的直径大约为 $0.000,000,3\text{cm}$ 。肉眼能够看到的地球上物体的大小范围为 10^{-2} 至 10^{10}cm 。即使借助于电子微视镜，我们能清楚看出的也只是最大的有机化合物，因而并不能充分提供有关分子结构的很多资料。

有机化合物从哪里来？很明显，氢和氮是合成重元素的“原子基本原料”。许多大行星的大气层主要由 H_2 、 He 、 CH_4 （甲烷）、 CO 、 CO_2 、 N_2 、 NH_3 和 H_2O 组成。根据实验室试验，当这些气体的混合物通过放电火花（人工闪电）时，可以形成大量有机化合物。闪电连同从太阳来的紫外光，有可能在这个行星上产生有机化合物的“汤”。后者在行星生存的45亿年中的最初25亿年期间累积着，生命就从这种“汤”中发生，它将大气从还原性（无氧）转变为氧化性。由此发展起来的细胞利用紫外光并消耗二氧化

碳、水和“汤”中的有机化合物，而放出氧。又从氧形成臭氧 O_3 ，后者可以滤去大气中的大量紫外辐射，这种辐射已经燃烧掉原先形成的有机“汤”。

从还原性大气转变为氧化性大气，是在这个行星大约25亿龄至30亿龄这段期间进行的，同时伴随微生物对有机“汤”的消耗。地质和化石的证据均表明，简单细菌水平的生命存在远在距今32亿年之前。自从生命和有机化合物的有序合成密切联系，演变的有机化学已有大约32亿年之久。与此相反，实验室有机化学只有大约150年的历史。用于实验室的有机化合物来源是石油、天然气和煤。它们原先也来自生命过程，是一些化石燃料。

刚才指出，作为科学的有机化学只有大约150年历史。它是一门经验科学，它的发展寄托于千百万分散的实验室观察。这些观察是按有机化学结构理论来解释的，因而使这一学科成为可理解和可传授。结构理论使用较以往任何理论更严谨的方式来阐明大量孤立事实。千百万已知有机化合物的每一种结构，正象一座超微的瑰丽大教堂，它的各个部分都显示着严密的建筑杰作。这个理论的奥妙在于用几条简单概念，能够说明错综复杂的现象，并且能对尚未制成但能制成的千万种化合物作出预言。许多有机化学家凭借结构理论，在他一生中设计并合成了数百种新的有机化合物。

对我们一生最重要的物质，除水和氧外，就是含碳化合物。后者是我们躯体的主要组成成分，也是我们的食物、燃料、木材、做衣服的天然纤维和合成纤维、地毯、家具设备、天然橡胶和合成橡胶、塑料、纸张、肥皂、洗涤剂、染料和某些色素的主要成分。这些物质有的通过演变化学反应而生成，有的由人们设计而制成，它们都分担着对我们有用的化学性质和物理性质。

人们还改变了天然产物的性状以满足需要。例如食物、橡胶，又如天然纤维：棉、麻、毛、丝，只改变其物质性状以符合使用。另外，许多染料、药物、塑料、合成纤维和合成橡胶则由化学家从小分子建造起来的。

有机化学和生物化学之间并无明确界限。含碳化合物在实验室和细胞内的变化很相似。通常，生物化合物分子较大和结构较复杂，但在任何简单反应中，大分子发生变化的部分并不比小分子复杂。本书目的之一是提出一些化合物的结构，并对化学家在实验室发现的、和在生物体系中演变的化学反应进行对比。

1.2 碳化合物

碳原子能形成坚固的碳碳键和碳氢键。在各种元素中，碳是唯一能和相同原子形成稳定连续链的元素，这种链是稳定化合物的脊椎。它使上万种仅含碳和氢的烃类化合物的存在成为可能。按烃类化合物分子大小排列，可从气体甲烷、乙烷到塑料聚乙烯。

CH_4	CH_3-CH_3	$\sim (CH_2-CH_2-CH_2-CH_2) \sim$
甲烷分子量16， 分子直径0,000,000,03cm	乙烷分子量28	聚乙烯分子量约100,000 最大长度约0,000,09cm

碳还能和氧、氮、硫、氟、氯、溴和碘形成坚固的键，出现了各种各样的结构和性质。碳化合物结构所服从的原理与无机化合物，如水、氨、硫化氢、氯化氢、硫酸等的

结构原理相同。

1. 各种元素的电子结构决定它和其它元素形成化合物时的价键数和价键类型。
2. 组成分子的各原子在分子中有一定空间排布, 这种排布决定分子的形状, 亦可由元素的电子结构预言其形状。

现在就从复习那些适用于一切化合物的原理入手, 开始对有机化学的学习。

1.3 小分子的电子结构和结合法则

给定元素的电子结构决定它的各个原子在化合物中与其它元素形成的价数。各原子总要在它占用的最高能级匹配足够电子, 成为稀有气体的稳定电子结构。

氢原子通过与其它原子共用一对电子, 填充第一能级 (这里总共持有两电子), 从而获得氦的稳定电子图形。这种在原子间以共用一对电子形成的化学键叫做共价键。

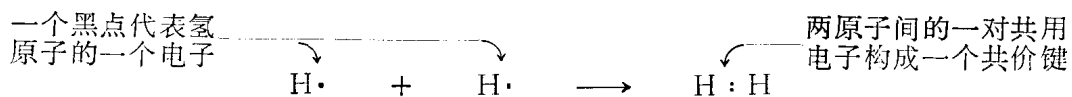


图1.1 表示周期表中前三周期各元素的价电子数 (最高占用能级中的电子数)。从图可看出, 氧需要两电子填满它的最高占用能级, 成为八电子。一种方法是与两个其它原子通过共用电子对形成两个共价键来获得, 如水

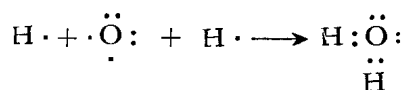
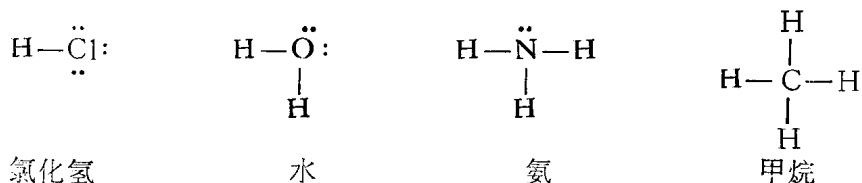


图1.1 前三周期各元素的电子结构

最高占用能级的电子数	1	2	3	4	5	6	7	8
第一能级	H	He						
第二能级	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
第三能级	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
							Br	
							I	

一原子与其它原子形成的共价键数, 与填充它最高能级所需最多电子数相等。氮 $\cdot \ddot{\text{N}} \cdot$ 能与三个氢形成三个共价键; 碳 $\cdot \ddot{\text{C}} \cdot$ 能与四个氢形成四个共价键; 氯 $\cdot \ddot{\text{Cl}} \cdot$ 只能形成一个共价键。所形成化合物的结构式既指出有关原子的数目, 又指出与其它原子直接连接的氢原子数。



上列分子式中，元素符号间的短线代表形成共价键的两原子间的电子对。未共用电子对——非键电子对——以两黑点表示。

全书各章在阐述若干节段后，插有一些习题。习题提出当情况与书中所述有微小差别时原理的应用，作为测验对以上节段内容的理解程度。一定要认真做好习题，才算完成每一节段的学习。

作出全部习题的答案。有机化学是用笔和纸的课目，又是一门实验科学。一定要象训练用眼阅读那样，训练你的手去书写。书后附有全部习题的答案。要十分细心地将你的答案与书中答案逐一核对。

习题1.1 写出下列化合物的电子结构，用短线代表成键电子对，用两黑点代表非键电子对：

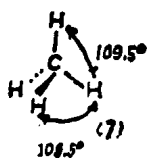
- a) 溴化氢 b) 氟化氢 c) 硫化氢 d) 磷化氢 PH_3
e) 四氯化碳 CCl_4 (与甲烷相似)

1.4 小分子在三维空间的形状

很难相信，象这样超微观的分子还具有形状。正如我们熟悉的宏观物体，大多数化合物的分子也占有三维空间。分子的大小和形状取决于原子间的距离，和同一原子上两个价键所形成的角度。

相互成键的两个原子核距离叫**键长**。稳定的键长表示正电荷原子核的斥力，正好抵消正核与负电子间引力时的最低能量。在任何化合物中，相同两原子间测得的键长相当恒定。如碳碳键长为 $1.54 \text{ \AA}$ 、碳氢键长较短为 $1.09 \text{ \AA}$ 、碳氧键长约为 $1.43 \text{ \AA}$ 。

同一中心原子的两个价键之夹角叫**键角**。键角和键长的大小决定成键原子的空间排列和分子的三维形状。甲烷中各个 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 的键角为 109.5° 。照这样排列，成键电子对之间相距将尽可能地远。因而各个氢也相距尽可能远。



实线代表在纸面的价键
尖线代表伸向纸面上的价键
虚线代表伸向纸面下的价键

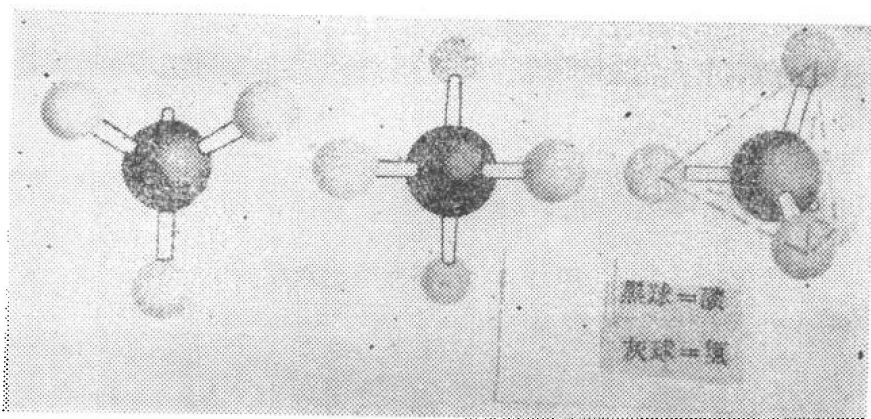
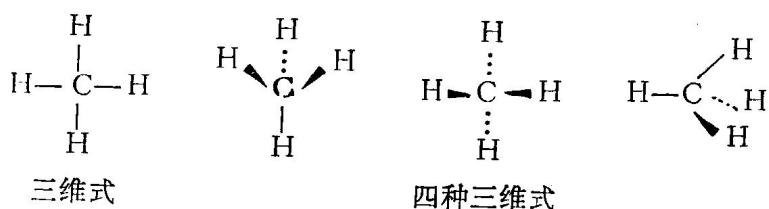
甲烷的三维结构式

围绕中心原子形成的四个相等键角只能是 109.5° 。这就是由一个碳键连四个其它原子时，任何两个键的特征键角。但键角偏离标准值的程度要比键长的改变大得多，对碳原子最常用的键角数值约为 109° 。

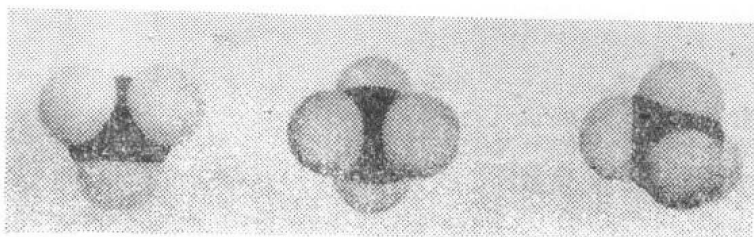
与四个原子键连的碳叫**四面体碳**。因为四个价键指向正四面体的四个顶角，而碳位于四面体的中心。图 1.2 是以三种观察角度表示的甲烷分子的三维结构式，以及同上角度看到的球棒模型和比例模型。



图1.2 从三种角度观察甲的烷子模型

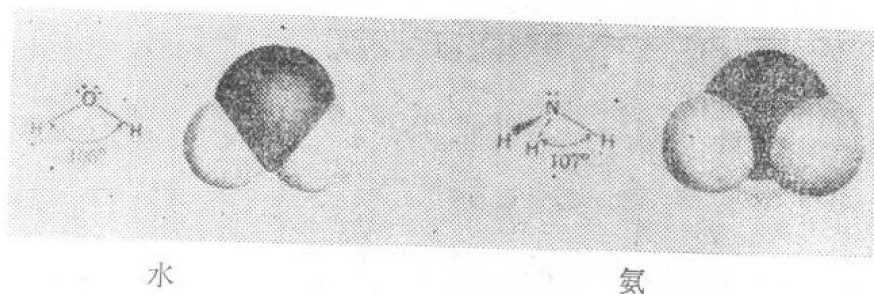


球棒模型能清晰表示两个C—H键(棒)所形成的键角。但与原子大小对比,键长却过分夸大。虚线标出的正四面体,碳在中心,氢在四个顶角。



比例模型能表示出原子的相对大小和原子间的精确距离,但看不出键角。

水分子中的H—O—H键角 105° ,氨分子中H—N—H键角为 107° ,都略小于甲烷的H—C—H键角。水分子中的三原子必然位于同一平面,而不在同一直线。氨的四原子构成象三脚架的三维图象。注意甲烷、水和氨有近似的键角,各有四对电子围绕中心原子。



重要的是应当在学习中训练你的手画出你眼睛见到的式子。现在练习写出简单结构式,将会增强你掌握大分子结构的能力。

习题1.2 用二维式和甲烷那样的三维式写出下列化合物的结构。

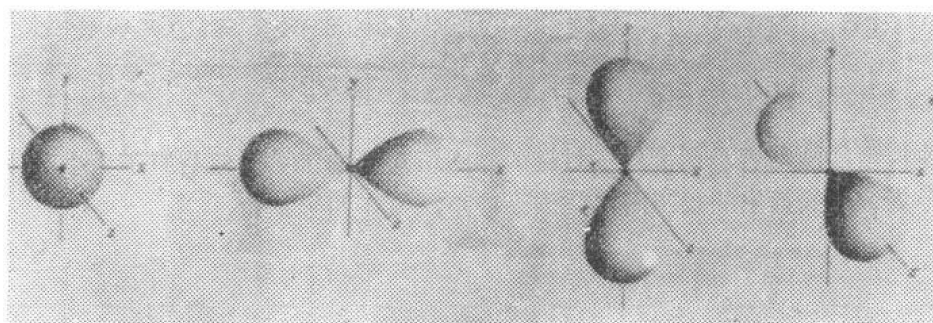
- a) 甲烷 CH_4 b) 铵离子 NH_4^+ (氮为四面体)
c) 四氯化碳 CCl_4 d) 氯仿 CHCl_3

1.5 成键的原子轨道和分子轨道观点

围绕原子核的周围, 被单一或成对电子占有的空间叫原子轨道。轨道的形状和大小因所占轨道的能级而异。轨道的形状、大小和位置可根据电子发射光谱从量子力学的计算推导出来。

第一电子能级有一个 s 轨道, 由一或二个电子占有, 叫 $1s$ 。第二电子能级有四个轨道, 即一个 s 和三个 $p(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)$ 。 s 轨道和 p 轨道的形状如图1.3和1.4所绘。

图 1.3 原子轨道的形状



s 轨道对原子核各方向相等, 亦即围绕原子核成球形对称

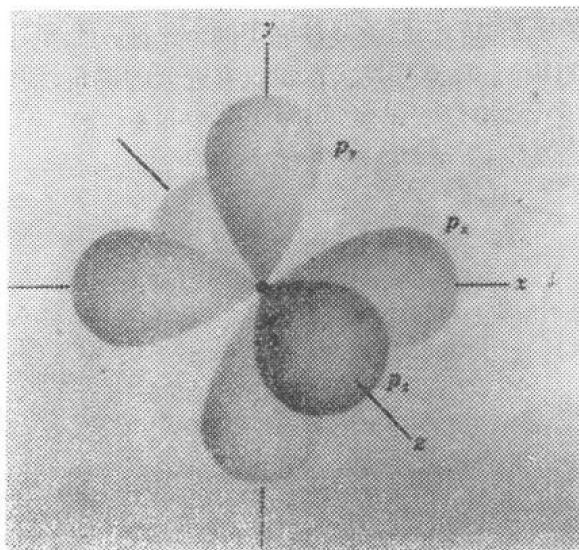
p_x 轨道为哑铃形, 位于 x 轴, 并沿此轴对称

p_y 轨道

p_z 轨道

三个 p 轨道 (p_x, p_y, p_z) 形状和大小相同, 只对原子核取向有别。

图 1.4 三个 p 轨道

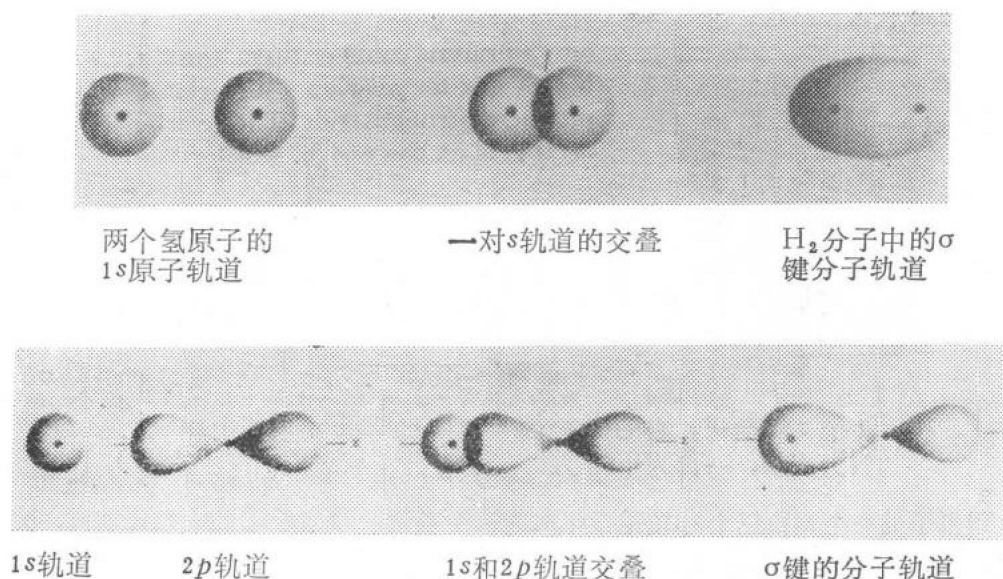


两原子依靠一种叫做键的引力相互结合。共价键依靠两原子核对同一对电子的引力，将分子中两原子结合在一起。电子对为两原子核共用。

共价键的最简单模型是一原子的原子轨道与另一原子的原子轨道发生交叠。两轨道交叠愈大，键的约束力愈强。成键的两电子受两核吸引。围绕两核被电子对占有的区域叫分子轨道，见图1.5。

氢的 $1s$ 轨道（图1.5）的优越位置是在X轴与 $2p_x$ 轨道的一端有最大交叠，因为 $1s$ 和 $2p_x$ 两轨道都沿X轴对称，成键轨道也沿X轴对称。沿连接两原子核的轴对称的成键轨道叫 σ （读Sigma）成键轨道，这个键叫 σ 键。

图1.5 利用原子轨道交叠成键



习题1.3 用原子轨道交叠和分子轨道的概念，绘出下列化合物中的价键。

- a) 氟化氢 HF b) 氟 F_2

1.6 碳的原子轨道

对于很多有机化合物，由简单原子轨道交叠形成共价键的图形不能说明由实验确定的原子排列。三个 p 轨道相互垂直（ 90° ），如果这些 p 轨道用来形成碳氢键，那么H—C—H键角应为 90° 。但甲烷具有四个（不是三个）相等的C—H键，其键角为 109.5° 。

碳原子有六电子，分布于第一和第二电子能级： $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p_x^1$ 、 $2p_y^1$ 、 $2p_z^0$ 。第一能级的两电子不参与成键。碳原子运用第二能级全部四个轨道和全部四个价电子形成四个等价的价键。用于形成这四个价键的四个轨道是等价的，是由一个 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道杂化而成的。这种杂化轨道叫 sp^3 杂化轨道。

电子对间的斥力促使电子对和由它们形成的价键围绕中心原子分布得尽可能远。这种分布使 sp^3 杂化轨道之间成为 109.5° 的角度。碳原子四个 sp^3 杂化轨道的立体图象如