

現代有機化學概論

邱承美 編著

科文出版社出版

現代有機化學概論

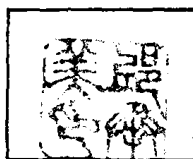
邱承美 編著

江苏工业学院图书馆
藏 书 章

科文出版社出版



版權所有



翻印必究

中華民國六十八年五月初版

現代有機化學概論

定價：160元

編著者：邱承美
發行人：邱承美
出版者：科文出版社

地址：板橋市南雅西路二段 110 巷 45 號

電話：9 6 1 3 7 0 0

郵政劃撥賬戶第 17391 號

承印者：紅葉彩色印刷廠
板橋市振興里萬安街 6 號

行政院新聞局出版事業登記證局版台業字第 0309 號

前 言

現代有機化學是以量子力學為基礎的解釋的有機化學。它所告訴你的，已不再單單是化學變化中發生了那一些事實，而是在這些變化中，化學反應究竟是怎樣進行的；你所獲知的，也不只是一些化學變化所表現的現象，而是這些化學變化所內蘊的本質。這種由現象的瞭解，進而到本質上的認識，在有機化學發展的里程上，確實是一項重大突破。有了這一成就，我們就能夠對所遇到的一切化學變化，依其反應機轉，作有系統有條理的瞭解，使有機化學不再是單靠死記硬背的學科。不但如此，更重要的是，我們得以藉此一成就，對那些未曾遇到的化學變化，或想要使之進行的化學變化，可以合理地推斷或預測其能否發生，如何發生，發生在分子的那一部位。這樣大大活化了有機化學的內容。

科學在日新月異地突飛猛進，有機化學也因為新事物的不斷發現與發明，新理論新觀念的不斷創議，使它的內容也在不斷地更迭，推舊出新，以應合新趨向新潮流的時代需求。現代有機化學概論一書，也就在這種客觀情勢下，參考國內外最新有機化學教科書及有關文獻編纂而成。因為有機化學所涵蓋的內容如此繁複，所涉及的理論又相當廣泛，故資料的取捨，理論體系的邏輯，必須作到嚴謹扼要，且具有代表性，始能給學者以整體概念。基於這一點，本書在取材上力求新穎，體系力求完整，陳述力求簡明，觀念力求明確，分章斷節脈絡一貫，循序漸進，使學者對每一事實的說明不致有孤立堆砌之感，理論以及觀念的介入，也不會有突如其來之弊，冀以在輕鬆愉快的研習中，接受了有機化學的基礎知識。

有機化學，不管是對主修化學的化學系，或如理、農、工、醫、藥等以有機化學為必修的其他科系，都是屬於基礎學科；也就說，有機化學是為其他更專門性學科或應用學科打基礎，作準備的一科。有了有機化學的知識，就可以進一步研習生物化學、醫藥化學、食品化學、石油化學、纖維化學，以及其他有關高深理論的純理的學科。所以它的內容必須能貫通上述各科的範圍，不致令人有南轅北轍，互不相關的感覺。這在本書編寫時，給予了相

當的注意。例如，反應系中能的變化、化學動力學等重要概念，本書均就定性的角度去作概括性的剖釋；而對能改變的測定與計算等定量的問題，則留待物理化學去研討，這樣分工協作，當可使學者對一切化學事實具有一套完整的知識。對於生物源的有機化合物，如醣類、脂肪、蛋白質、激素及核酸等，其敘述的重點，只在於靜狀的說明，以及對其分子的認識與實驗室中的反應而已；至其生體內的變化、生物合成及生理功能等，則留待生物化學去討論，如此銜接，當不致有重複疏漏之弊。

有機化學既然是一門基礎學科，所以它的內容應該能夠提供學者以基本的必需知識為準則。對一個修讀有機化學的學生，首要之務，是對各種化合物的名稱與其構造的關係，要有徹底瞭解。在任何場合，每看到一個化合物的構造式就能寫出它的名稱；或者，給你一個化合物的名稱，你就能寫出它的構造式。因此，本書每一章，開始必先不厭其煩地說明化合物的命名方法。這是必備的基本訓練，因為科學的陳述，必須藉助於每一學科自己的一套語言——詞彙，如果你不能徹底瞭解並純熟應用這套語言，那麼你就不能從文獻中吸取別人的經驗，甚至聽不懂別人所講的話。基於同一理由，本書對每一觀念的介入，亦必先明辨所用詞彙的含意。

對各種化合物，不論是實驗室中的研究工作也好，工廠中的實際生產也好，所涉及的，絕不只化學反應的本身，往往牽扯到如何使一種化合物淨化、分離以及物性測定等物理處理；因此，本書對各類化合物的物理性質，亦給予相當的重視。但，對物理性質的陳述，却避免化學手冊一樣的數據的羅列，而把重點放在物理特性與分子構造的關係上，使學者養成在數據的整理與觀察中，去發現一種化合物的物性，也和化學性質一樣，如何因化學構造而受到特定的影響。

對於化學變化，本書仍依傳統方式，就化合物的類別，依次以烴、醇、醛、酸、酯、醯胺、胺以至氨基酸、蛋白質、醣類及其有關衍化物等為經，作系統縷述；並以反應類型為緯，對反應機轉作深入探討。例如，在烷烴一章中，詳細介紹了光化學反應中的游離根機轉，烯烴章中說明各種加成反應，炔烴章中剖白了加成聚合。取代反應、放出反應、氧化還原反應與其他特殊的反應類型及其機轉，均分別在適宜章節中，作突出的介紹。對功能基的反應，更特別注意其反應特徵、作用部位與方式以及其如何受周圍化學環境的影響。另外，對各類化合物之間的關係，彼此的異同，亦必從根本上找出其類緣關係。這樣，當你讀完了有機化學以後，你對有機世界就可有一系統的整體的概念，而不是堆滿了一腦子的個別有機化合物，或有機反應。

有機化學雖然不是應用學科，但和其他純理的科學一樣，最後終究要，而且必定會歸結到應用範疇中去。所以，本書也在適當的章節中，把編寫的內容引伸到應用科學的領域內，例如，在烴類幾章的敘述中，扼要地引介了石油化學、塑膠與纖維工業的概貌；醇、醛、酮及酸等各章中，也重點地羅列了一些重要化合物的工業生產方法。蛋白質一章中，簡述了蛋白質的特殊分析與合成技術。這不但是因為這些技術給有機化學與分析化學帶來了新的面貌，同時，它也帶着同學朝向分子生物學的領域跨進了一步。這一些都是前面所說的，有機化學要達成它引導學者向各種更專門性的學科過渡的使命。

還有，作為一個科學工作者，不能把自己的學問孤立起來，單單以追求自己研究領域中的發展，就算滿意了；同時，還要放眼於發展的本身給社會人群帶來怎樣的後果。就科學本身來講，科學昌明固然提高人類的生活水準，但，無可諱言地，也為人類帶來了一些困擾，例如，逐漸迫使人們注意的環境污染問題，就是其中一例。不論你是從事工業生產，或是醫藥衛生等任何部門的工作，這些問題都是不容忽視的。因此本書也對此一問題，引用最近資料，作簡單論列，目的無他，只是在提醒學者注意，還有這一方面的工作與研究，有待我們去努力。

事物是發展的，就一本能夠經得起時代考驗的著作而言，一定是時代發展需要的產物，當它誕生後也應該再順應發展的趨向而充實，而茁壯，所以本書一開始就衷心期望接納各方面的指導、建議與批評，搜集更新更多的資料，隨時作必要的修訂，就像一個有生命的有機體一樣，不斷地朝向更完美的方向發展。這一些都得有賴於先進專家們的不吝珠玉，賜予指教與批評，如此則作者感戴不盡矣！

邱承美 識

目 錄

第一章 緒論.....	1	鹵化.....	38
第二章 化學鍵結與分子構造...	3	磺化.....	44
原子的電子構造—軌域理論.....	3	硝化.....	44
鍵的形成(見第十五章).....	10	氧化與去氫.....	45
離子鍵或其鹽.....	11	製備方法.....	45
共價鍵.....	11	烷基鹵化物與 Grignard 試劑反	
原子軌域的混成.....	14	應.....	45
碳單鍵.....	14	烷基鹵化物的還原.....	46
碳雙鍵.....	16	Wurtz 反應.....	48
碳三鍵.....	18	Wurtz - Fittig 反應.....	48
鍵能與鍵距.....	18	酸及其鹽的去羧.....	49
鍵極性與鍵極化.....	20	Kolbe 合成.....	50
電陰性.....	20	石油與石油化學.....	50
鍵極性.....	21	煉油.....	50
極化.....	23	污染.....	54
共振.....	23	第四章 環烷烴.....	57
共振理論.....	23	命名與構造.....	57
第三章 烷烴.....	28	構形分析.....	57
命名及構造表示.....	28	化學反應.....	61
IUPAC 命名法則.....	32	製備方法.....	61
構形分析.....	33	甲烯對烯烴的加成.....	61
構形.....	33	環閉鎖.....	62
影響構形安定性的因素.....	35	融合環化合物.....	63
物理性質.....	36	第五章 烯烴.....	65
化學反應.....	38	命名與構造.....	65
燃燒與燃燒分析.....	38	物理性質.....	66
		製備方法.....	68

石油的裂解	68	共軛二烯	104
醇的去水	68	共軛二烯的安定性	104
烷基鹵化物的去氫鹵	72	共軛二烯的製備	105
磷二鹵化物的去鹵	74	共軛二烯的加成——1,4-加成	105
化學反應	75	Diels-Alder 反應	108
接觸加氯	75	聚合作用	110
鹵素的嗜電子性反式加成	77	加成聚合	110
鹵化氫的加成	79	共聚聚合	115
次鹵酸的加成	81	縮合聚合	115
H ₂ SO ₄ 的加成	81		
不對稱試劑的反—Markov-nikoff 加成	82	第八章 芳香烴	117
氯硼化	84	命名及構造	117
氧化	86	芳香環的安定性與共振能	121
臭氧化	89	芳香系取代與加成	123
第六章 炔烴	92	嗜電子性芳香系取代	124
命名	92	鹵化	124
物理性質	92	硝化	125
化學反應	92	磺化	126
終末質子的酸性	92	Friedel-Crafts 烷化	127
加成	95	Friedel-Crafts 酰化	129
氫硼化	97	芳香系取代的定位與難易	131
自身加成	97	共振與誘導效應	133
氧化	97	立體效應	135
製造方法	98	芳香陽離子中間物的安定性	136
磷二鹵化物的去氫鹵	98	高次取代的原則	137
鎢二鹵化物的去氫鹵	99	合成上的應用	138
第一烷基鹵化物與乙炔化鈉反應	99	第九章 有機鹵化物	142
乙炔的工業來源	100	命名	142
第七章 共軛二烯	103	製備方法	143
		烴類的鹵化	143
		由醇、醛及酮製備鹵化物	145

氟的介入·····	147	由烯烴製 1,2-二醇·····	179
一般反應·····	148	烷基與丙烯基鹵化物的水解	179
嗜核性取代— S_N1 與 S_N2 取代		酯的水解·····	179
·····	148	醚的斷裂·····	179
嗜核性芳香系取代·····	153	Grignard反應與醇的製備·····	179
有機金屬試劑的形成·····	155	Grignard 試劑的製取·····	179
定性分析·····	158	Grignard 試劑的構造·····	180
第十章 醇·····	161	第一醇的合成·····	180
命名及構造·····	161	第二醇的合成·····	182
物理性質·····	162	第三醇的合成·····	183
化學反應·····	165	以Grignard試劑製備醇的過程中	
金屬鹽的形成·····	165	可能與空氣發生的副反應	186
醚的形成·····	166	硫醇·····	187
酯的形成·····	167	第十一章 酚·····	190
鹵化物的形成·····	169	命名·····	190
醇的去水·····	171	物理性質·····	191
醇的氧化·····	173	化學性質·····	191
醇類的工業來源·····	175	酚的酸性·····	191
醇的製備·····	176	醚的形成·····	192
烯烴的水化·····	176	酯的形成·····	193
烯烴的氫硼化·····	177	酚的氧化·····	193
有機金屬化合物與羰基化合物的		酚性烴基的移除·····	194
反應·····	177	嗜電子性芳香系取代·····	195
Grignard 試劑與環酯類反應		酚的製備·····	196
·····	177	磺酸鹽的融合·····	196
Grignard 試劑的氧化·····	178	經由偶鎂鹽製取·····	196
羰基化合物以金屬氫化物的還原		經由 Grignard 試劑製取··	197
·····	178	在活化烴上的置換·····	197
環酯以金屬氫化物的還原··	178	Claisen 再排·····	197
羰基化合物的接觸氫化·····	178	第十二章 醚·····	201
醛及酮的Meerwein-Poundorf-		命名·····	201
Oppenauer 還原·····	178		

製備方法·····	202	Clemmensen還原·····	233
Williamson 合成·····	202	Wolff-Kishner 還原·····	234
由醇合成對稱醚·····	203	羰基化合物的二分子還原與併醇 —併酮再排·····	235
環氧化物的製取·····	203	醛的分子間氧化—還原·····	236
醚的反應·····	205	Cannizzaro 反應·····	236
醚的斷裂·····	205	Tishchenko 反應·····	237
氧化乙烯的環開放·····	206	羰基氧原子的取代·····	237
酚性醚的芳香系取代·····	208	二鹵化物的形成·····	237
醚的不活潑性·····	208	烴烯基的形成·····	237
醚作為溶劑·····	208	醛的製備·····	238
硫醚、硫氧化物及碲·····	209	第一醇的氧化·····	238
第十三章 醛與酮·····	211	甲苯的氧化·····	239
命名·····	211	終末學二鹵化物的水解·····	240
物理性質·····	211	酸鹵化物的還原·····	240
羰基的特徵·····	213	第一鹵化物經由銨鹽的水解·····	241
對羰基的嗜核性加成·····	214	睛的還原·····	242
氰化氫的加成·····	214	經由 Grignard 反應製取·····	242
水及醇的加成·····	216	酮的製備·····	243
亞硫酸氫鹽的加成·····	218	第二醇的氧化·····	243
氫及其有關分子的加成·····	219	鏈內學二鹵化物的水解·····	243
活性甲基與甲烯基的加成·····	223	酸鹵化物與有機鎘化合物的反應 ·····	243
α - 碳上的反應·····	226	酸鹵化物與二烷基銅鋰的反應·····	244
α - 碳原子的鹵化·····	226	Friedel-Crafts 醯化·····	245
與芳香環的反應·····	228	五及六員環的環狀酮·····	245
羰化合物的聚合·····	229	α, β - 不飽和醛及酮·····	246
醛及酮的氧化·····	231	第十四章 羧酸·····	251
醛的自家氧化·····	231	命名·····	251
被其他氧化劑的氧化·····	231	物理性質·····	253
醛及酮的還原·····	233	羧酸的酸度·····	255
接觸加氫·····	233	共軛對酸度的效應·····	255
以金屬氫化物的還原·····	233		
Ponndorf 還原·····	233		

誘導效應·····	257	酸的酯化·····	276
化學性質·····	259	由酯製取·····	276
羧酸的還原·····	259	由酸鹽與烷基鹵化物製取·····	277
去羧·····	260	由偶氮甲烷製取甲基酯·····	277
α -碳的鹵化·····	263	聚酯的製備·····	278
羧酸的製備·····	265	分子內酯化·····	278
腈的水解·····	265	物理性質·····	279
酯、酸鹵化物及醯胺的水解·····	265	化學性質·····	280
有機金屬的碳化·····	265	水解及皂化·····	280
丙二酸酯合成·····	266	氨解或胺解·····	281
乙醯醋酸酯及腈基醋酸酯合成 ·····	266	傳酯作用·····	281
Arndt-Eistert 反應·····	266	還原成醇·····	282
第一醇及醛的氧化·····	267	Grignard 反應·····	282
烯烴的氧化·····	267	α -氫的反應·····	283
甲基酮的氧化·····	267	在酯的烷基上的反應·····	284
Cannizzaro 反應·····	267	二、酸鹵化物·····	284
Baeyer-Villiger 氧化·····	267	製備方法及命名·····	284
不飽和羧酸·····	268	物理性質·····	285
雙鍵的移動·····	268	化學性質·····	285
雙鍵的加成·····	268	水解·····	285
內酯的形成·····	269	酐的形成·····	286
二元羧酸·····	270	與硝酸銀反應·····	287
二元羧酸的酸性·····	270	三、酐·····	287
二元羧酸的熱行為·····	270	物理性質·····	287
第十五章 羧酸衍化物·····	273	製備及命名方法·····	287
一、酯·····	273	化學反應·····	289
命名·····	273	四、醯胺·····	289
製備方法·····	274	製備方法·····	290
Fischer 酯化·····	274	由酸鹵化物製取·····	290
第三醇的酯化·····	274	酐的 Beckmann 再排·····	291
立體障礙酸或醇的酯化·····	275	聚醯胺·····	292
		化學反應·····	292
		水解·····	292

去水·····	292	胺的反應·····	314
還原成胺·····	293	與亞硝酸反應·····	314
Hofmann 降解·····	294	與氯化磺醯反應·····	316
五、亞醯胺、內醯胺與脛	295	第四經化胺的形成與 Hofmann	
亞醯胺·····	295	放出作用·····	317
內醯胺·····	296	胺的製備·····	319
脛·····	297	不飽和氮化合物的還原·····	319
六、腈·····	298	醛及酮的還原性胺化·····	320
製備方法·····	298	胺或氨的烷化·····	321
HCN 對 C - C 不飽和鍵的加成		Gabriel 合成法·····	322
·····	299	Hofmann 再排·····	322
醯胺或胺的放出反應·····	299	二、芳香性偶氮鹽·····	323
化學性質·····	299	偶氮鹽的取代·····	324
水解與醇解·····	299	氫·····	325
加成·····	300	羥基·····	325
烷化·····	300	鹵素和氰基·····	326
七、酯質·····	301	硝基·····	327
中性脂肪·····	301	胼基·····	327
油或脂肪不飽和程度的測定	302	苯基·····	327
皂化·····	302	偶氮離子的偶合與偶氮染料··	328
清潔劑·····	303	偶氮染料·····	328
蠟·····	304	三、雜環胺·····	330
磷脂質·····	305	鹼度·····	330
類固醇·····	305	烷化及醯化·····	332
固醇類·····	306	嗜電子性取代·····	322
膽酸·····	306	嗜核性取代·····	336
類固醇激素·····	307	吡啶陽離子的嗜核性加成·····	336
第十六章 胺及其衍化物·····	310	噻嗪類·····	337
一、胺·····	310	吡啶類·····	337
構造及命名·····	310	噻啉類·····	338
物理性質·····	311	嘌呤與蝶啶·····	338
胺的鹼性·····	312	四、胍鹼·····	339
		五氫吡咯胍鹼·····	339

何柯葉濕素·····	339
莨菪鹼、東莨菪鹼與古柯因·····	340
吡啶及六氫吡啶鹽鹼·····	340
胡椒鹼、毒芹鹼及石榴皮鹼·····	340
菸鹼·····	340
喹啉與異喹啉鹽鹼·····	341
奎寧與辛可寧·····	341
毒蕈鹼與罌粟鹼·····	341
嗎啡·····	341
吡啶鹽鹼·····	342
番木鱉鹼·····	342
麥角鹽鹼·····	342
蛇根木鹼·····	342
五、核酸·····	342
構造·····	343

第十七章 光學異構與立體化學····· 348

光學活性的測定·····	349
旋光分子的表示·····	350
消旋混合物的分離·····	354
經由對稱異構鹽或衍化物的分離·····	355
酶分離法·····	356
化學反應的立體特異性·····	357
不對稱中心的創造·····	357
組態的反轉·····	358
組態的保存·····	358
幾何立體特異性·····	359

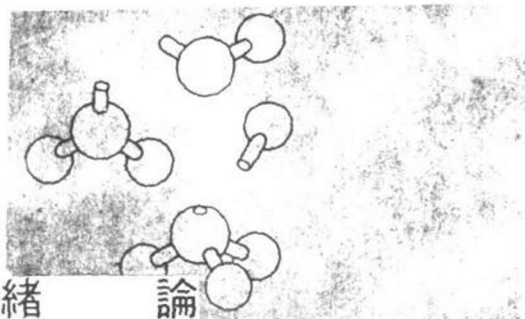
第十八章 氨基酸、胜及蛋白質····· 361

一、氨基酸·····	361
------------	-----

命名及構造·····	361
物理性質·····	364
化學反應·····	365
氨基酸的合成·····	365
Gabriel 合成法·····	367
Stecker 合成法·····	368
丙二酸酯合成法·····	368
經由六甲烯四胺合成·····	369
二、胜及蛋白質·····	369
胜鍵的合成·····	370
構造測定·····	371
部份與全部水解·····	373
酶水解·····	374
氨基終末端分析·····	374
羧基終末端分析·····	376
蛋白質的物理構造及性質·····	376

第十九章 醣類····· 381

名稱及分類·····	381
單糖·····	381
雙糖·····	381
多糖·····	383
單糖的絕對組態·····	383
D系醛糖與D系酮糖·····	383
糖類的反應·····	387
還原·····	387
氧化·····	388
苯脲與脎的形成·····	389
順-1,2-二醇的反應·····	390
糖碳鏈的加長·····	391
糖碳鏈的減短·····	392
酯及醚的形成·····	392
雙糖·····	393



第一章 緒論

在開始學習有機化學時，往往都先要想知道「甚麼是有機化學」對於這一個有機化學定義的問題，有一些學者，越來越不願意給你一個正面的明確的答案；或許，在他向你解釋了大半天之後，才告訴你「等你讀完了有機化學之後，你就會知道有機化學到底是怎樣的一門學問了。」

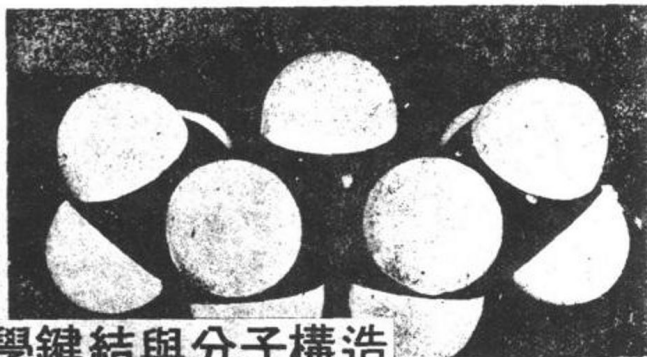
過去曾有些學者對有機化學下過一番定義，譬如，在有機化學發展的早期，只知道有機化合物（organic compounds）都是由生活有機體（living organism）得來的碳化合物，因此，有機化學也就被認為是研究生活有機體的化學。這也就是 organic 一字的由來。直到十九世紀，這一觀念，還仍然被大多數科學家深信不疑，相信像糖（sugar）、酒精（alcohol）與脲（urea）等有機化合物，只有藉生活有機體的「生命力（vital force）」才能合成。當時，一位敢於向傳統觀念挑戰的科學家 Friedrich Wöhler，於 1828 年不憑藉生命力，而在實驗室中由無機物——硫酸銨（ammonium sulfate）及氰酸鉛（lead cyanate）合成了有機化合物——脲， $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 。其後，又有 Hermann Kolbe 與 Frankland 在 1845 年由氫氧化鉀（potassium hydroxide）及乙腈（acetonitrile）合成了醋酸（acetic acid），再加上其他對有機化合物的更多瞭解，才徹底擊潰了生命力的理論。

今天，研究生活有機體的化學，已不再是有機化學的範圍，而變成了生物化學（biochemistry）的研究對象。至於 organic 一字仍然還被保留下來，這純係文字上的沿用，其所代表的定義，却與其創始時候的完全不同。就目前的瞭解，此一名稱所概括的只不過是一大類的含碳化合物而已。現在，一般的，把有機化學認為是研究碳化合物的化學（chemistry of the compounds of carbon）。我們曉得，這種說法仍然並不是十分完善的，因為在有機化合物中，並不只是僅僅含有碳；而含碳的化合物，也並非全部都是屬於有機化合物。但，無論如何，我們在有機化學中所研究的，却都是以碳為主所鍵結成功的物質，不妨就接受此一說法，來對有機化學的內涵，作一籠統的認識。

2 現代有機化學概論

早期的有機化學，只是對個別化合物的性質、製法及名稱等的陳述，其後，由於知識的累積，將如此繁多的化合物分門別類，加以系統整理，增加了我們對有機化合物的整體瞭解，找出了其間的共通性與特徵性，並逐漸使我們從現象的瞭解，進入本質上的認識。有機化學也就由敘述的漸漸過渡到解釋的。現代有機化學，自量子力學確立之後，更能夠讓我們探索化學反應中化學鍵結（chemical bonding）的變化，以及影響此種鍵結的各種因素，因此，就此一意義而言，有機化學勿寧是研究碳與碳或碳與其他元素間化學鍵結以及隨伴這種鍵結所產生的各種化學的、物理的與物理化學的現象的科學。

任何一門科學，其本身並不是孤立的，而是與其他學科相互關連，難以分割的，尤其是在各種科學知識極度成長的今天，各學科間的嚴格界限，更是越來越模糊，譬如在傳統的無機、有機、分析、物理與生物化學的分類中，已經出現了中間跨越的學科，如有機金屬（organometallic）、物理有機（physical organic）以及生物有機（bioorganic）化學等，均在這些中間地帶上發展出來的。在應用方面，有機化學更是牽扯廣泛，諸如醫藥、塑膠、合成纖維、營養等與人生息息相關的技術，亦莫不與有機化學具有密切關係，可視為有機化學在應用方面的延伸。基於此一瞭解，我們在學習有機化學時，必須融會其他學科的知識，確立對有機化學的基本認識，然後再放眼於其對各方面的實際應用。



第二章 化學鍵結與分子構造

有機化學的中心課題，既然是碳元素的化學鍵結，而鍵結的形成與斷裂乃發生於構成原子（atoms）的電子（electrons）之間，是故，對於有關原子的電子構造（electronic structure of atoms）無疑的是學習有機化學的初步。

原子的電子構造——軌域理論

由原子光譜分析與量子力學（quantum mechanics）所提供的知識，告訴我們，原子中的電子係處於不連續的能階（energy levels）中。雖然，原子中電子的精確位置（position）與動量（momentum），依 Heisenberg 測不準原理（uncertainty principle）而無由得知，但仍可藉量子力學的數學處理，獲知一電子在已知容積（volume）中位置或然率的統計形相。電子在已知能狀態下密度分佈或然率（probability density distribution），稱為該電子的軌域（orbital）。軌域的形狀，決定於恆定或然率的輪廓表面。這種以或然率所描敘的電子軌域，就好像沒有明確邊界的雲一樣，所以有時候被稱為電子雲（electron cloud）。

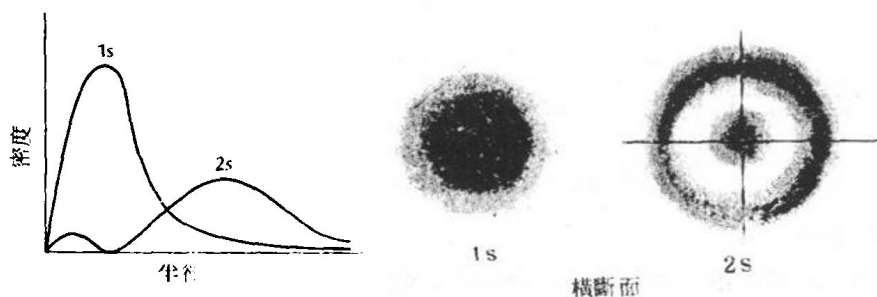


圖 2-1 1s 軌域及 2s 軌域的電子密度表示圖

在原子中的電子，受幾種力的作用——電子與電子間相互排斥，同時又受原子核中質子（protons）的吸引。因此，一電子所感受的力，決定於其

對原子核及其他電子的相關位置。一電子可能出現的最大或然率是其能夠感受最大引力而最小排斥力的位置。量子力學試圖藉數學方法來描敘電子在原子中所受到的作用力，並以一數學方程式使其與電子所具有的能相關聯。由數學處理所得的結論獲知，電子具有波樣行為。又在一些分析中，發現電子只有在某些能階中才能出現，而可知能階，又只能容納一定數目的電子，即 2, 8, 18 ……等。這一結果，給予了確定古典價鍵理論 (valence bond theory) 的八隅體法則 (octet rule) 以充份的解釋。

對每一電子能狀態或軌域，可使用四個表示電子四種不同性質的量子數

$\begin{array}{l} n=4, l=0, m=0 \\ s=+\frac{1}{2} \quad s=-\frac{1}{2} \end{array}$	$\begin{array}{l} n=4, l=1 \\ s=+\frac{1}{2} \quad s=-\frac{1}{2} \end{array} \begin{array}{l} m=+1 \\ m=0 \\ m=-1 \end{array}$	$\begin{array}{l} n=3, l=2 \\ s=+\frac{1}{2} \quad s=-\frac{1}{2} \end{array} \begin{array}{l} m=+2 \\ m=+1 \\ m=0 \\ m=-1 \\ m=-2 \end{array}$
$\begin{array}{l} n=3, l=0, m=0 \\ s=+\frac{1}{2} \quad s=-\frac{1}{2} \end{array}$	$\begin{array}{l} n=3, l=1 \\ s=+\frac{1}{2} \quad s=-\frac{1}{2} \end{array} \begin{array}{l} m=+1 \\ m=0 \\ m=-1 \end{array}$	
$\begin{array}{l} n=2, l=0, m=0 \\ s=+\frac{1}{2} \quad s=-\frac{1}{2} \end{array}$	$\begin{array}{l} n=2, l=1 \\ s=+\frac{1}{2} \quad s=-\frac{1}{2} \end{array} \begin{array}{l} m=+1 \\ m=0 \\ m=-1 \end{array}$	
$\begin{array}{l} n=1, l=0, m=0 \\ s=+\frac{1}{2} \quad s=-\frac{1}{2} \end{array}$		
s 電子	p 電子	d 電子

表 2-1 電子能狀態或軌域的表示
法及量子數的相互關係圖

來加以描敘。

(1) 主量子數 (principle quantum number) n ，為決定電子主能階 (principle level) 或電子殼 (shell) 的常數，乃 1 至 6 的整數。電子殼常以 K、L、M……大寫英文字母表示。

(2) 角動量量子數 (angular momentum quantum number) l ，為決