

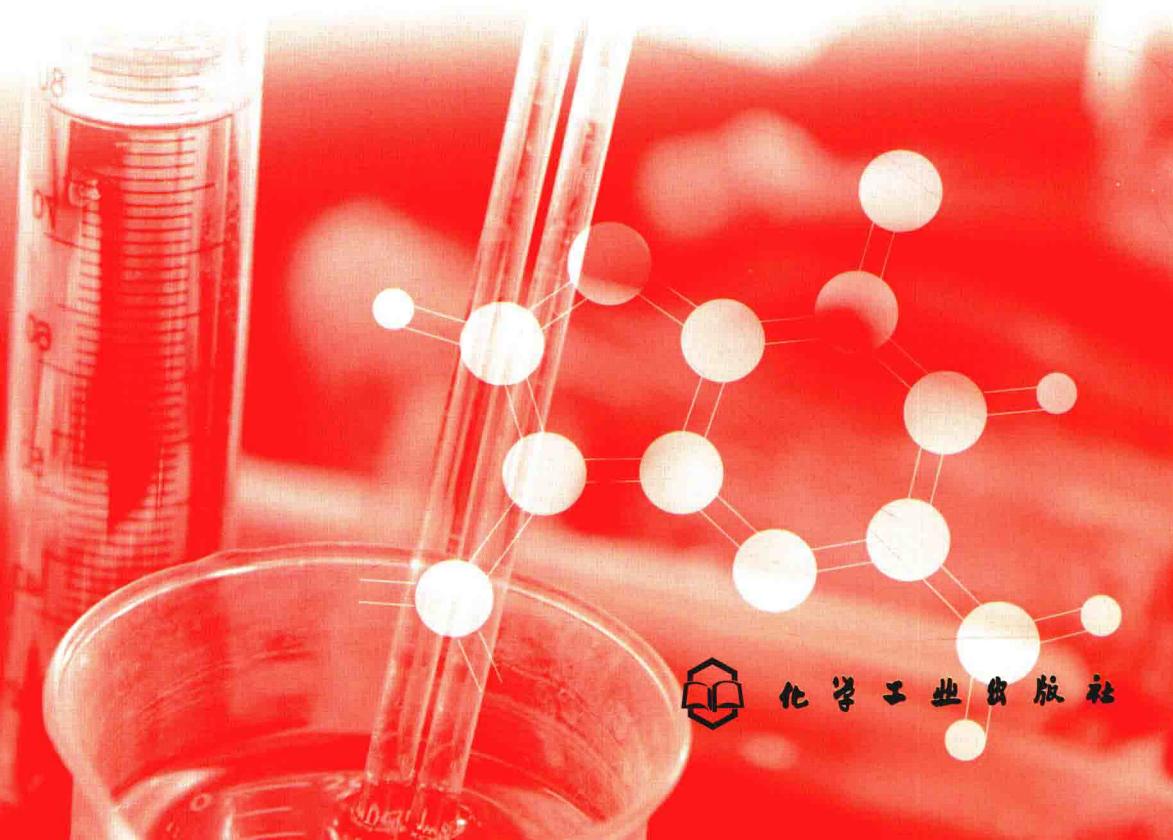


普通高等教育规划教材

# 有机化学

Organic Chemistry

郝红英 编著



化学工业出版社

普通高等教育规划教材

# 有机化学

Organic Chemistry

郝红英 编著



化学工业出版社

·北京·

## 图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/郝红英编著. —北京: 化学工业出版社, 2016.12

ISBN 978-7-122-28486-0

I. ①有… II. ①郝… III. ①有机化学-高等学校-教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 267992 号

---

责任编辑: 刘丽宏

文字编辑: 陈雨

责任校对: 王静

装帧设计: 刘丽华

---

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 12 $\frac{1}{4}$  字数 279 千字 2017 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

有机化学是矿冶相关领域的一门基础理论课程。本书以基础知识和基本原理为主，理论部分分散在各有关章节阐述，各章均附有习题。

全书分为 12 章，按照官能团分类的方式编写。第 1 章绪论，主要介绍有机化学的发展史以及有机物的结构特点。第 2 章到第 4 章以及第 6 章到第 11 章分别介绍不同官能团的化合物，包括：烷烃，不饱和烃，环烃，卤代烃，醇、酚和醚，醛和酮，羧酸及其衍生物，含氮有机化合物，含硫和含磷有机化合物。第 5 章为对映异构，介绍有机化合物的立体化学结构，便于理解化合物的结构和反应机理。第 12 章介绍糖类化合物，包括单糖、寡糖和多糖，其中重点介绍天然多糖的结构、物理性质、化学性质和重要化合物的应用。各章内容体系基本按照化合物的结构、物理性质、化学性质、反应机理、重要化合物等内容编写，主要根据分子轨道理论、现代价键理论和电子效应来阐述各类化合物的结构和性质，并从化合物结构的分析入手，注重讨论其结构与化学性质和应用之间的关系。

本书注重各学科之间交叉渗透，贴近生产和生活，将生活中的有机化学以及有机化学的新成果引入书中。

对矿物加工领域和冶金领域涉及到的有机化合物药剂的基本理论和实际应用进行了介绍。

本书的编写和出版得到了北京科技大学“十二五”教材建设经费的资助。

由于编者水平有限，书中难免会有疏漏，敬请批评指正。

编著者

# 目录

## 第1章 绪论

001

1.1 有机化学研究对象 .....	001
1.1.1 有机化合物和有机化学 .....	001
1.1.2 有机化学的产生和发展 .....	001
1.1.3 有机化学的研究内容 .....	002
1.1.4 有机化合物的特点 .....	002
1.1.5 研究有机化合物的一般步骤 .....	003
1.2 有机化合物的分类 .....	003
1.2.1 按照碳链分类 .....	003
1.2.2 按照官能团分类 .....	004
1.3 共价键的一些基本概念 .....	004
1.3.1 共价键的基本理论 .....	004
1.3.2 共价键的基本参数 .....	008
1.3.3 共价键的断裂 .....	010
1.4 有机化学对各行业领域的重要性 .....	011
习题 .....	012

## 第2章 烷烃

013

2.1 烷烃的同系物及同分异构体 .....	013
2.1.1 同系物 .....	013
2.1.2 同分异构体 .....	014
2.2 烷烃的命名 .....	015
2.2.1 普通命名法 .....	015
2.2.2 系统命名法 .....	015
2.3 烷烃的结构、乙烷和丁烷的构象 .....	018
2.3.1 碳原子的 $sp^3$ 杂化 .....	018
2.3.2 甲烷的正四面体结构 .....	018

2.4	烷烃分子的模型和表示方法 .....	019
2.4.1	模型 .....	019
2.4.2	楔形式 .....	019
2.4.3	锯架式 .....	019
2.5	乙烷和丁烷的构象 .....	020
2.5.1	乙烷的构象 .....	020
2.5.2	丁烷的构象 .....	021
2.6	烷烃的物理性质 .....	022
2.7	烷烃的化学性质 .....	024
2.7.1	氧化反应 .....	024
2.7.2	异构化反应 .....	024
2.7.3	热裂反应 .....	025
2.7.4	自由基卤代反应 .....	025
2.8	烷烃的自由基取代反应机理 .....	027
2.8.1	甲烷的氯代反应机理 .....	027
2.8.2	烷烃结构对卤代反应的相对活性的影响 .....	028
2.8.3	卤素对卤代反应的相对活性的影响 .....	029
2.8.4	过渡态理论 .....	029
2.9	自然界中的烷烃 .....	031
2.10	烷烃在矿冶领域中的应用 .....	032
习题	.....	032

### 第3章 不饱和烃

034

3.1	烯烃 .....	034
3.1.1	烯烃的结构与命名 .....	034
3.1.2	烯烃的物理性质 .....	036
3.1.3	烯烃的化学性质 .....	037
3.1.4	烯烃的制备方法 .....	043
3.1.5	重要的烯烃 .....	043
3.2	炔烃 .....	044
3.2.1	炔烃的结构与命名 .....	044
3.2.2	炔烃的物理性质 .....	045
3.2.3	炔烃的化学性质 .....	045
3.2.4	重要的炔烃——乙炔 .....	048
3.3	二烯烃 .....	048
3.3.1	二烯烃的分类与命名 .....	048

3.3.2 1,3-丁二烯的结构 .....	049
3.3.3 1,3-丁二烯的化学性质 .....	049
3.3.4 重要的二烯烃 .....	051
习题 .....	051

## 第4章 环烃

053

4.1 脂环烃 .....	053
4.1.1 脂环烃的分类和命名 .....	053
4.1.2 脂环烃的结构 .....	054
4.1.3 脂环烃的物理性质 .....	054
4.1.4 脂环烃的化学性质 .....	055
4.1.5 环己烷及其衍生物的构象 .....	055
4.2 芳香烃 .....	057
4.2.1 苯的结构与命名 .....	057
4.2.2 苯的物理性质 .....	059
4.2.3 苯的化学性质 .....	059
4.2.4 苯环上取代基的定位效应 .....	062
4.2.5 重要的环烃 .....	064
4.2.6 环烃在矿冶行业中的应用 .....	064
习题 .....	065

## 第5章 对映异构

067

5.1 物质的旋光性 .....	067
5.1.1 平面偏振光和旋光性 .....	067
5.1.2 旋光性物质和旋光度 .....	068
5.2 手性和分子结构的对称因素 .....	068
5.2.1 手性和手性分子 .....	068
5.2.2 手性分子的判别 .....	069
5.3 含一个手性碳原子化合物的对映异构 .....	070
5.3.1 对映体 .....	070
5.3.2 Fisher (费歇尔) 投影式 .....	070
5.3.3 构型的 R、S 命名规则 .....	072
5.3.4 外消旋体 .....	073
5.4 含两个手性碳原子化合物的对映异构 .....	073
5.4.1 含两个不相同手性碳原子的化合物 .....	073

5.4.2 含两个相同手性碳原子的化合物	074
5.5 不含手性碳原子化合物的对映异构	075
5.5.1 丙二烯型化合物	075
5.5.2 单键旋转受阻碍的联苯型化合物	076
5.5.3 含有其他手性中心的化合物	076
习题	077

## 第6章 卤代烃

078

6.1 卤代烃的分类与命名	078
6.1.1 分类	078
6.1.2 命名	078
6.2 卤代烃的物理性质	079
6.3 卤代烃的化学性质	079
6.3.1 亲核取代反应	080
6.3.2 消去反应	081
6.3.3 与金属的反应	082
6.4 亲核取代反应机理	083
6.4.1 双分子亲核取代反应机理	083
6.4.2 单分子亲核取代反应机理	084
6.4.3 影响亲核取代反应的因素	085
6.5 消去反应机理	087
6.5.1 单分子消去反应机理	087
6.5.2 双分子消去反应机理	088
6.6 氯代甲烷用途	088
6.7 卤代烷在矿冶领域中的应用	089
习题	089

## 第7章 醇、酚、醚

091

7.1 醇	091
7.1.1 醇的分类、命名和结构	091
7.1.2 醇的物理性质	092
7.1.3 醇的化学性质	093
7.1.4 重要的醇	096
7.1.5 醇的制备方法	097
7.2 酚	098

7.2.1 酚的结构和命名 .....	098
7.2.2 酚的物理性质 .....	098
7.2.3 酚的化学性质 .....	099
7.3 醚 .....	101
7.3.1 醚的分类、命名和结构 .....	101
7.3.2 醚的物理性质 .....	102
7.3.3 醚的化学性质 .....	102
7.3.4 环氧化合物 .....	103
7.3.5 醚的制备方法 .....	104
7.4 醇、酚、醚在矿冶行业中的应用 .....	105
7.4.1 萃取剂 .....	105
7.4.2 起泡剂 .....	105
7.4.3 融合剂 .....	106
7.4.4 捕收剂 .....	106
习题 .....	106

## 第8章 醛和酮

108

8.1 一元醛和酮的结构、命名、物理性质 .....	108
8.1.1 醛和酮的结构与命名 .....	108
8.1.2 醛和酮的物理性质 .....	109
8.2 醛和酮的化学性质 .....	110
8.2.1 醛和酮的亲核加成反应 .....	110
8.2.2 醛和酮羟基上的反应 .....	113
8.2.3 醛和酮的氧化与还原反应 .....	115
8.3 一元醛和酮的制备方法 .....	116
8.3.1 醇的脱氢和氧化 .....	116
8.3.2 Fiedel-Crafts 酰化反应 .....	117
8.3.3 用烯烃和炔烃制备 .....	117
8.4 醛和酮化合物在矿冶领域中的应用 .....	117
习题 .....	117

## 第9章 羧酸及其衍生物

120

9.1 羧酸 .....	120
9.1.1 羧酸的分类与命名 .....	120
9.1.2 羧酸及羧酸盐的结构 .....	120

9.1.3 羧酸的物理性质	121
9.1.4 羧酸的化学性质	123
9.1.5 羧酸的制备方法	127
9.1.6 羧酸的重要代表物	127
9.2 羧酸衍生物	128
9.2.1 羧酸衍生物的分类与命名	128
9.2.2 羧酸衍生物的物理性质	129
9.2.3 羧酸衍生物的化学性质	129
9.3 羧酸类有机物在矿冶领域中的应用	131
9.3.1 萃取剂	131
9.3.2 抑制剂	132
9.3.3 捕收剂	132
习题	133

## 第10章 含氮有机化合物

135

10.1 硝基化合物	135
10.1.1 硝基化合物的分类、结构和命名	135
10.1.2 硝基化合物的物理性质	136
10.1.3 硝基化合物的化学性质	136
10.1.4 硝基对芳香族硝基化合物取代基的影响	138
10.2 胺	139
10.2.1 胺的分类、命名和结构	139
10.2.2 胺的物理性质	140
10.2.3 胺的化学性质	141
10.2.4 芳香胺的特殊反应	145
10.2.5 胺的制备方法	147
10.3 重氮化合物和偶氮化合物	148
10.3.1 重氮化合物的化学反应	148
10.3.2 偶氮化合物	149
10.4 含氮化合物在矿冶领域中的应用	149
10.4.1 重要的胺类萃取剂	149
10.4.2 用于浮选工艺的脂肪胺	150
10.4.3 醚胺	150
10.4.4 含肟基的捕收剂	150
10.4.5 N-烷基氨基羧酸、N-烷酰基氨基羧酸的捕收剂	150
习题	151

11.1 硫、磷原子的成键特征 .....	153
11.2 含硫有机化合物 .....	154
11.2.1 含硫有机化合物的结构与命名 .....	154
11.2.2 硫醇和硫酸 .....	156
11.2.3 硫醚 .....	158
11.2.4 磺酸及其衍生物 .....	158
11.3 含磷有机化合物 .....	161
11.3.1 含磷化合物的分类 .....	161
11.3.2 含磷化合物的命名 .....	161
11.3.3 脲的氧化反应 .....	162
11.3.4 季𬭸盐的生成 .....	162
11.3.5 有机磷农药 .....	162
11.4 含硫、磷化合物在矿冶领域中的应用 .....	163
11.4.1 烷基硫酸钠 .....	163
11.4.2 烃基磺酸钠 .....	163
11.4.3 烃基膦酸(酯) .....	163
11.4.4 黑药 .....	164
11.4.5 黄药 .....	164
11.4.6 黄原酸酯类捕收剂 .....	165
11.4.7 硫基化合物 .....	165
习题 .....	165

12.1 单糖 .....	167
12.1.1 单糖的结构和命名 .....	167
12.1.2 单糖的化学反应 .....	168
12.2 低聚糖 .....	169
12.2.1 纤维二糖 .....	169
12.2.2 麦芽糖 .....	170
12.2.3 乳糖 .....	170
12.3 多糖 .....	170
12.3.1 纤维素 .....	171
12.3.2 淀粉 .....	174

12.3.3 壳聚糖 .....	176
12.4 多糖类物质在矿冶领域中的应用 .....	178
12.4.1 抑制剂 .....	178
12.4.2 絮凝剂 .....	178

参考文献

179

索引

180

# 第1章

## 绪论

### 1.1 有机化学研究对象

#### 1.1.1 有机化合物和有机化学

有机化学的研究对象是有机化合物（简称为有机物）。由于有机化合物都含有碳元素，因此有机化合物也称为碳化合物。1848年德国化学家Gmelin（葛美林）首先提出有机化学的定义：“研究碳化合物的化学”。1874年Schorlemmer（肖莱马）发展了此定义，将其表述为：“有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学”。两种说法的本质是一样的。

#### 1.1.2 有机化学的产生和发展

##### 1.1.2.1 有机化学的萌芽时期

从19世纪初到1858年提出价键的概念之前是有机化学的萌芽时期。学科的产生和发展都是与当时的社会生产水平和科学水平相联系的。有机化学作为一门学科产生于19世纪初，但是人类应用有机物的历史却非常久远。18世纪人类掌握了有机物的分离和提纯技术，并开始由生物体取得较纯的有机物。例如，1769年开始瑞典化学家舍勒分离出了酒石酸、乳酸、尿素，1828年德国化学家维勒用 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 溶液处理 $\text{AgCN}$ 合成氰酸铵( $\text{NH}_4\text{OCN}$ )时得到尿素。而尿素原来只能从哺乳类动物尿中分离而得，这无意中的发现惊动了化学界。从此以后，有些化学家的思想开始从“生命力”论的禁锢中解放出来。之后系列有机化合物的相继合成，使得“生命力”论逐渐被化学家们所摒弃，有机化学逐渐形成一门科学。

但是，当时在解决有机化合物分子中各原子是如何排列和结合的问题上，化学家们遇到了很大的困难。最初，他们采用“二元说”来解决有机化合物的结构问题。“二元说”认为一个化合物分子可分为带正电荷部分和带负电荷部分，二者靠静电力结合在一起。早期的化学家依据某些化学反应认为，有机化合物分子由在反应中保持不变的基团和在反应中起变化的基团按异性电荷的静电力结合。但此学说本身有很大矛盾。

##### 1.1.2.2 经典有机化学时期

从1858年价键学说的建立到1916年价键电子理论的引入，是经典有机化学时期。

1858年，德国化学家凯库勒和英国化学家库珀等提出价键的概念，并第一次用“—”表示“键”。他们认为有机化合物分子是由组成其的原子通过键结合而成的。由于在所有已知的化合物中，一个氢原子只能与一个别的元素的原子结合，氢就被选作“价”的单位。一种元素的价数就是能够与这种元素的一个原子结合的氢原子的个数。凯库勒还提出在一个分子中碳原子之间可以互相结合这一重要的概念。

在此期间，对于有机化合物分子中各原子是如何排列和结合的问题，“类型说”占有很重要地位。这个学说在建立有机化合物体系中起了很重要的推动作用，它把当时杂乱无章的各种化合物归纳到一个体系内，并预言了很多新的化合物，而这些新的有机物在后来一一被发现。

### 1.1.2.3 现代有机化学时期

随着物理学的发展，在物理学家发现电子并阐明原子结构的基础上，德国物理学家柯塞尔和美国物理化学家路易斯于1916年提出价键的电子理论。他们认为：各原子外层电子的相互作用是使各原子结合在一起的原因。其中，相互作用的外层电子如果从一个原子转移到另一个原子，形成离子键；两个原子如果共用外层电子，则形成共价键。通过电子的转移或共用，使相互作用的原子的外层电子都获得惰性气体的电子构型。这样，价键的表示法中用来表示价键的“—”，代表两个原子共用的一对电子。

1927年以后，英国物理学家海特勒等用量子力学处理分子结构问题，建立了价键理论，为化学键提出了一个数学模型。在人们对有机物的元素组成和性质有了一定认识的基础上，1857年凯库勒和库帕分别独立地指出有机化合物分子中碳原子都是四价的，而且相互连接成碳链，这一观点成为有机化学结构理论基础。1865年凯库勒提出了苯的构造式。1874年范特霍夫和勒贝尔分别提出碳四面体学说，建立了有机化合物的立体结构概念，说明了旋光异构现象。至此，经典的有机结构基本理论建立起来。

20世纪初，在物理学新成就的推动下，量子力学原理和方法引入化学领域后，建立了量子化学，使化学键理论获得理论基础，阐明了化学键的微观本质，从而出现了诱导效应、共轭效应的理论及共振论等有机化学的重要理论。

### 1.1.3 有机化学的研究内容

在有机化学发展初期，有机化学工业的主要原料是动、植物体，有机化学主要研究从动、植物体中分离出的有机化合物。19世纪中到20世纪初，有机化学工业逐渐以煤焦油为主要原料。由于科学和技术的发展，有机化学与各个学科互相渗透，形成了许多分支边缘学科，比如生物有机化学、物理有机化学、量子有机化学、海洋有机化学等。有机合成主要研究从较简单的化合物或元素经化学反应合成有机化合物，物理有机化学是定量地研究有机化合物结构、反应性和反应机理的学科，有机分析即有机化合物的定性和定量分析，使有机化学研究内容得到了极大丰富。

### 1.1.4 有机化合物的特点

虽然有机化合物组成元素少，只有C、H、O、N、P、S、X（卤素F、Cl、Br、I）

等，但是所形成的有机化合物种类繁多、数目庞大，目前已知的有 3000 多万种，而且还在不断增加。有机化合物种类和数目之所以庞大，主要原因包括有机化合物中原子之间结合的方式多种多样，如单键、双键、三键、链状、环状等；另外，同分异构现象在有机化学中是相当普遍的，如构造异构、构型异构、构象异构等。

绝大多数有机物的熔点都较低，一般不超过 400℃，其热稳定性比无机物差。具有可燃性，燃烧产物多数为二氧化碳和水。

除少数分子内含有较强极性基团可溶于水外，绝大多数有机物水溶性差，可以溶于有机溶剂，如酒精、汽油、乙醚、苯、四氯化碳等。

有机化学反应速率较慢，而且产物复杂。有机物反应多为分子间的反应，速率慢，而且可能在分子的几个部位同时发生反应，通常伴随有副反应，导致产物复杂。

## 1.1.5 研究有机化合物的一般步骤

### 1.1.5.1 合成有机物

按照优化的实验方案，合成目标有机物。

### 1.1.5.2 分离、提纯

由于有机合成反应中副反应多，无法一次性得到纯的目的产物，因此反应产物需要经过分离和提纯。分离提纯有机物的方法很多，如萃取、重结晶、蒸馏、升华、色谱分离等。

### 1.1.5.3 纯度分析鉴定

利用纯的有机物具有固定的熔点、沸点、密度、折射率等物理常数的特性进行检验，如差示扫描量热法、经典的热力学分析方法以及气相色谱分析等方法。

### 1.1.5.4 分子式的确定

提纯后的有机物必须确定其分子式。首先，定性分析该化合物由哪几种元素构成，再定量分析各种元素的含量，确定最简单实验式；然后通过测定其分子量，结合实验式，最终确定其分子式。

### 1.1.5.5 结构的确定

分子式确定后，由于有机化合物中原子之间结合的方式多种多样以及同分异构现象等原因，无法了解该有机物的具体结构。可以通过物理方法和化学方法确定其结构式，包括构造、构型、构象。目前使用较多的是物理方法，如 X 衍射、红外光谱、核磁共振、质谱等分析方法。

## 1.2 有机化合物的分类

### 1.2.1 按照碳架分类

有机化合物根据碳架类型可以分为以下类型。

开链化合物：分子中碳原子相互结合而成为碳链，不成环状。

碳环化合物：由碳原子之间连接而成的环状结构。

脂肪环化合物：由开链化合物连接闭和成环。

芳香环化合物：由碳原子连接而成的特殊环状结构。

杂环化合物：具有环状结构，由碳原子和其他原子（氧、氮、硫）共同组成。

## 1.2.2 按照官能团分类

按照以上的碳链或碳环的区分方法来分类，虽然在一定程度上反映了各类化合物的结构特征，但还不能全面地反映这些化合物的特征。有机物的许多反应都是由官能团的结构引起的，具有相同官能团的化合物就有相似的化学反应，因此又可以按照有机物所含官能团进行划分。如烯烃、炔烃、卤代烃、醇、酚、醚、醛、酮、羧酸、硝基化合物、胺类化合物等。

## 1.3 共价键的一些基本概念

有机化合物是含碳的化合物，碳原子最显著的特点是以共价键与其他原子相结合。可以说，共价键是有机化学的核心。

### 1.3.1 共价键的基本理论

1916年美国化学家 Lewis（路易斯）提出了共价键学说，建立了经典的共价键理论，1927年德国化学家兼理论物理学家海特勒和伦敦首先把量子力学理论应用到分子结构中并获得成功。后来，鲍林等学者又发展了这一成果，建立了现代共价键理论 (valence bond theory)，简称 VB 理论。

1932年，美国化学家密里根和德国化学家洪特提出了分子轨道理论 (molecular orbital theory)，简称 MO 理论。1931年，鲍林为了完善价键理论 (即 VB 理论)，提出了“杂化轨道”这一概念。此概念开始仅属于价键的范畴，后来 MO 理论中也使用了这一概念。20世纪50年代，许多学者将这一概念不断深化和完善，使之成为当今化学键理论的重要内容。1932年，鲍林又提出了共价键的共振理论，也是对 VB 理论的补充。

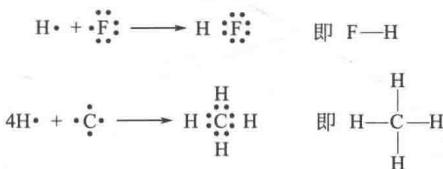
总的来说，当今公认的共价键理论主要有两种：一种是价键理论 (VB 理论)，另一种是分子轨道理论 (MO 理论)。价键理论认为成键电子只能在以化学键相连的两原子间的区域内运动。而分子轨道理论认为成键电子可以在整个分子的区域内运动。

#### 1.3.1.1 价键理论

价键理论主要内容如下：

(1) 如两个原子各有一个未成对电子且自旋方向相反，就可偶合配对成为一个共价键。如原子各有两个或三个未成对电子，则可以形成双键或三键。因此原子的未成对电子数就是其原子的价数。

两个或多个原子通过公用电子对而产生的一种化学键称为共价键。原子的电子可以配对成键 (共价键)，使原子能够形成一种稳定的惰性气体的电子构型。例如：

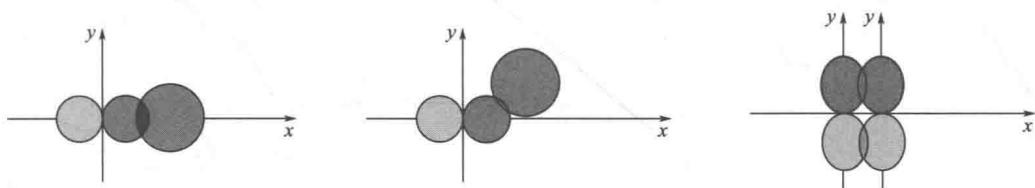


其中，由两个原子共用若干电子对形成的共价键称为双原子共价键。大多数双原子共价键的共用电子对是由两个原子共同提供的，但也有共用电子对由一个原子提供的情况，这样的共价键称为共价配键或配价键，用  $\text{A} \rightarrow \text{B}$  表示，其中 A 是电子提供者，B 是电子接受者。

(2) 如果一个原子的未成对电子已经配对了，它就不能再与其他原子的未成对电子配对，这就是共价键的饱和性。所以一个具有  $n$  个未成对电子的原子 A 可以和  $n$  个具有一个未成对电子的原子 B 结合形成  $\text{AB}_n$ 。

(3) 电子云重叠越多，形成的共价键就愈强，即共价键的键能与原子轨道重叠程度成正比。因此要尽可能在电子云密度最大的地方重叠，这就是共价键的方向性。

例如，1s 轨道与 2p 轨道在  $x$  轴方向有最大的重叠，可以成键。如图 1-1 中，图 (a) 的轨道有最大的重叠，图 (b) 不是最大的重叠。这种沿键轴方向电子云重叠而形成的轨道，电子云分布沿键轴呈圆柱形对称，称为  $\sigma$  轨道，生成的键称  $\sigma$  键。例如，s-s、s-p<sub>x</sub>、p<sub>x</sub>-p<sub>x</sub> 均为  $\sigma$  键。两个原子的 p 轨道平行，侧面电子云有最大的重叠，形成的轨道称  $\pi$  轨道，生成的键称为  $\pi$  键，如图 1-1 (c) 所示。 $\pi$  键电子云密度在两个原子键轴平面的上方和下方较高，键轴周围较低，所以  $\pi$  键的键能小于  $\sigma$  键。



(a) 1s轨道及2p轨道之间最大重叠

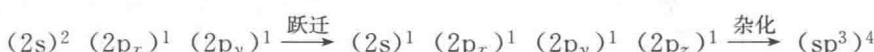
(b) 不是最大重叠

(c) p轨道在侧面有最大的重叠

图 1-1 2p 轨道与 1s 轨道及 2p 轨道之间的重叠

(4) 能量相近的原子轨道可以进行杂化，组成能量相等的杂化轨道，这样可以使成键能力更强，体系能量更低，成键后可达到最稳定的分子状态。

例如，碳原子外层  $(2s)^2 (2p_x)^1 (2p_y)^1$  四个电子，其中 2s 中一个电子跃迁到  $2p_z$  轨道中，然后四个轨道杂化：



杂化后形成四个能量相等的杂化轨道，称  $\text{sp}^3$  杂化轨道。每一个杂化轨道绝大部分电子云集中在轨道的一个方向，在杂化轨道另一个方向电子云较少，这样一个轨道的方向性就加强了，可以与另一个轨道形成更强的键。为了使杂化轨道彼此达到最大的距离及最小的干扰，碳原子的四个  $\text{sp}^3$  轨道在空间采取一定的排列方式，即以碳原子为中心，四个轨道分别指向正四面体的每一个顶点，有一定方向性。轨道彼此间保持一定的此为试读，需要完整PDF请访问：[www.ertongbook.com](http://www.ertongbook.com)