

前 言

“有机化学”是环境工程、环境科学、给水排水专业本科学生的一门专业基础课。

多年来编者一直为环境工程、环境科学、给水排水等专业本科学生讲授有机化学课程，本书是根据专业特点、教学大纲及多年的教学经验，对丰富的有机化学材料进行了仔细筛选后编写的，总学时为48~60，其中课堂教学40~50学时，实验8~12学时。在保证涵盖基本知识、基本内容的前提下，书中尽量选择常见的有机污染物作为例子进行讨论。同时为了使学生更多地了解典型有机化合物的英文名称，书中还穿插了典型有机物的英文名称。

本书是按照学生容易接受的方式，即按官能团分类的方式编写的，将具有特定化学性质、含特定官能团的化合物编写在相同章节，以便于学生归纳、记忆及复习总结。

本书包括15章课堂讲解内容及8个有机化学实验两大部分。第1章绪论部分，主要讲解有机化合物的一些共同性质、共同的结构特征等。第2章~第13章的每一章内容，基本上是关于具有相似结构的一类化合物的相关知识，在讨论每一类化合物时，是按照化合物的官能团结构及其性质、异构现象、化合物命名、物理性质、化学性质、重要化合物及其有关这类化合物的污染问题的顺序编写的。第14章介绍了立体化学的基础知识，第15章介绍了高分子化学的基础知识。在介绍各类重要化合物时，尽量多地选择对环境影响较大的有机化合物。每章后的习题可以看作是对每章内容的总结。

本书由聂麦茜任主编，郭育涛任副主编。第1章由西安建筑科技大学环境与市政工程学院朱维晃编写；第4章，第10章由西安建筑科技大学环境与市政工程学院聂麦茜编写；第11章、第12章、第14章由西安建筑科技大学理

学院郭育涛编写；第5章、第6章、第7章由西安工程大学环境与化工学院杨敏鸽编写；第2章、第3章、第13章等由西安科技大学建筑土木工程学院万琼编写；第8章、第9章、第15章由长安大学环境科学与工程学院赵红梅编写；16.1、16.2.1、16.2.2、16.2.7、16.2.8节由西安建筑科技大学环境与市政工程学院温晓玫编写；16.2.3~16.2.6节由西安建筑科技大学环境与市政工程学院蒋欣编写。

由于作者水平有限，错误和不当之处敬请读者指正。另外，为了提高教学质量，衷心希望学生在使用本教材时，能够提出宝贵的建议和意见，以利于再版时完善。

编 者

2007年12月于西安

目 录

1 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.1.1 有机化合物及其特点	1
1.1.2 有机化学及其任务	2
1.2 有机化合物的结构特点	3
1.2.1 有机分子结构的基本原则	3
1.2.2 碳原子成键的基本方式	4
1.2.3 共价键的性质	7
1.3 有机化合物的分类	10
1.3.1 无环化合物	11
1.3.2 碳环化合物	11
1.3.3 杂环化合物	11
习题	12
2 饱和烃	13
2.1 烷烃的来源及重要性	13
2.2 烷烃的异构现象及命名	13
2.2.1 烷烃的异构现象	13
2.2.2 烷烃的命名	14
2.3 烷烃的性质	15
2.3.1 烷烃的物理性质	15
2.3.2 烷烃的化学性质	16
2.4 自由基反应机理	18
2.5 烷烃的污染及其危害	19
习题	20
3 不饱和烃	21
3.1 烯烃	21
3.1.1 烯烃的异构及命名	21
3.1.2 烯烃的性质	23
3.2 炔烃	28
3.2.1 炔烃的异构、命名及物理性质	28
3.2.2 炔烃的化学性质	28

3.3 二烯烃	31
3.3.1 二烯烃的分类和命名	31
3.3.2 共轭二烯烃的结构及共轭效应	31
3.3.3 共轭二烯烃的化学性质	32
3.3.4 天然橡胶、合成橡胶及橡胶生产应用中的污染问题	34
3.4 共振论与共轭效应的几种形式	35
3.4.1 共振论	35
3.4.2 共轭效应的几种形式	36
3.5 含不饱和键脂肪烃的共性	38
3.6 石油烃的污染及其危害	39
3.6.1 石油类物质在水体中的迁移过程	39
3.6.2 环境中石油烃的污染及其危害	40
习题	41
4 芳烃	44
4.1 苯的结构	45
4.2 苯的同系物的异构、命名及物理性质	46
4.2.1 苯的同系物的异构和命名	46
4.2.2 苯及其同系物的物理性质	47
4.3 苯及其同系物的化学性质	47
4.3.1 取代反应	47
4.3.2 氧化反应	50
4.3.3 加成反应	51
4.4 苯环上取代基的定位规则	51
4.4.1 苯环上取代基的类型	51
4.4.2 定位规则的解释	52
4.4.3 芳环上定位规律的应用	54
4.5 多环芳烃和稠环芳烃	55
4.5.1 联苯	55
4.5.2 萘	56
4.5.3 蒽	57
4.5.4 菲	58
4.6 多环芳烃的污染及其危害	58
4.6.1 多环芳烃的污染源及其污染途径	58
4.6.2 环境中多环芳烃的污染状况及其危害	59
习题	60
5 卤代烃	62
5.1 卤代烃的分类、异构及命名	62

5.1.1 卤代烃的分类	62
5.1.2 卤代烃的同分异构现象及命名	62
5.2 一卤代烃的性质	63
5.2.1 一卤代烃的物理性质	63
5.2.2 一卤代烃的化学性质	65
5.3 对环境有重要影响的卤代烃	69
5.3.1 三氯甲烷	69
5.3.2 四氯化碳	69
5.3.3 卤代脂肪烃化合物	69
5.3.4 三氯苯	70
5.3.5 二氯二氟甲烷	70
5.3.6 多氯联苯	70
5.4 卤代烃的污染及其危害	70
5.4.1 卤代烃的污染源	70
5.4.2 环境中卤代烃的污染状况及其危害	71
习题	72
6 醇、酚、醚	74
6.1 醇	74
6.1.1 醇的分类、异构及命名	74
6.1.2 醇的物理性质	75
6.1.3 醇的化学性质 (以一元醇为主)	76
6.1.4 重要的醇	79
6.2 酚	81
6.2.1 酚的命名	81
6.2.2 酚的物理性质	82
6.2.3 酚的化学性质	83
6.2.4 重要的酚类	87
6.3 醚	87
6.3.1 醚的命名及物理性质	87
6.3.2 醚的化学性质	89
6.4 醇、酚、醚对环境的污染与危害	90
6.4.1 环境中醇和醚的污染及危害	90
6.4.2 环境中酚类物质的污染及危害	90
习题	91
7 醛和酮	94
7.1 醛、酮的分类、异构、命名及物理性质	94
7.1.1 醛和酮的分类、异构及命名	94

7.1.2 醛、酮的物理性质	95
7.2 一元醛、酮的反应	95
7.2.1 加成反应	96
7.2.2 α -氢的反应	100
7.2.3 还原和氧化反应	102
7.3 重要的醛、酮及醛、酮的污染和危害	104
7.3.1 重要的醛、酮	104
7.3.2 醛、酮的污染及其危害	105
习题	106
8 羧酸及其衍生物	108
8.1 羧酸	108
8.1.1 羧酸的分类和命名	108
8.1.2 羧酸的结构	109
8.1.3 羧酸的物理性质	110
8.1.4 羧酸的化学性质	111
8.2 羧酸衍生物	116
8.2.1 羧酸衍生物的命名	116
8.2.2 羧酸衍生物的物理性质	117
8.2.3 羧酸衍生物的化学性质	117
8.3 油脂和蜡	120
8.3.1 油脂	120
8.3.2 蜡	122
8.4 对环境有重要影响的羧酸及其衍生物	122
8.4.1 聚- β -羟基烷酸酯	122
8.4.2 邻苯二甲酸酯	123
8.4.3 富里酸和腐殖酸	123
8.4.4 农药及其他化合物	123
8.5 水体中羧酸及其酯的污染	124
8.5.1 废水中的羧酸及其酯	124
8.5.2 天然水中的羧酸	125
习题	125
9 含硫有机化合物	128
9.1 硫醇、硫酚和硫醚	128
9.1.1 硫醇及硫酚	128
9.1.2 硫醚	130
9.2 磺酸	131
9.2.1 芳香族磺酸的制法	132

9.2.2 芳香族磺酸的性质	132
9.3 表面活性剂概念	136
9.3.1 阴离子表面活性剂	136
9.3.2 阳离子表面活性剂	137
9.3.3 两性表面活性剂	137
9.3.4 非离子型表面活性剂	137
9.4 含有机硫化合物的废水	138
习题	138
10 含氮有机化合物	140
10.1 硝基化合物	140
10.1.1 硝基化合物的命名、结构及物理性质	140
10.1.2 硝基化合物的化学性质	141
10.2 胺类化合物	143
10.2.1 胺的分类、命名及其官能团的结构	143
10.2.2 胺的物理性质	144
10.2.3 胺的化学性质	145
10.2.4 重要的胺	151
10.3 腈	153
10.3.1 腈的命名	153
10.3.2 腈类化合物的性质	153
10.3.3 丙烯腈	154
10.4 重氮和偶氮化合物	155
10.4.1 芳香族重氮盐的制备	155
10.4.2 芳香族重氮盐的性质	156
10.5 有色物质的结构特征	159
10.6 含氮有机化合物废水	159
10.6.1 含酰胺类化合物废水及其危害	159
10.6.2 含腈类化合物的废水及其危害	160
10.6.3 含硝基类化合物的废水及其危害	160
10.6.4 含胺类化合物的废水及其危害	161
10.6.5 印染废水简介	161
习题	161
11 碳水化合物	164
11.1 糖的定义与分类	164
11.2 单糖	165
11.2.1 单糖的链式结构和构型	165
11.2.2 单糖的环状结构	166

11.2.3	单糖的物理性质	168
11.2.4	单糖的化学性质	168
11.2.5	非碳水化合物的单糖	171
11.3	二糖	172
11.3.1	蔗糖	172
11.3.2	乳糖	173
11.3.3	麦芽糖	173
11.3.4	纤维二糖	173
11.3.5	海藻糖	174
11.4	多糖	174
11.4.1	淀粉	174
11.4.2	纤维素	176
	习题	178
12	蛋白质	179
12.1	蛋白质的化学组成	179
12.1.1	蛋白质的组成	179
12.1.2	氨基酸的分类和构型	179
12.1.3	氨基酸的化学性质	181
12.2	肽	183
12.2.1	肽的分类、结构及名称	183
12.2.2	多肽的化学性质	184
12.2.3	活性肽	184
12.3	蛋白质的化学概念及分类	185
12.3.1	蛋白质的化学概念	185
12.3.2	蛋白质的分类	185
12.4	蛋白质的结构	185
12.4.1	蛋白质一级结构	186
12.4.2	蛋白质的三维结构	186
12.5	蛋白质的性质	188
12.5.1	蛋白质的两性解离	188
12.5.2	蛋白质的胶体性质	188
12.5.3	蛋白质的腐败	189
	习题	190
13	杂环化合物	191
13.1	杂环化合物的分类、命名及结构	191
13.1.1	分类和命名	191
13.1.2	结构和芳香性	192

13.2 重要的杂环化合物及其性质	193
13.2.1 吡啶	193
13.2.2 呋喃、噻吩、吡咯	196
13.2.3 喹啉、异喹啉	197
13.2.4 吲哚、咪唑和噻唑	198
13.2.5 参与核苷酸组成的杂环 - 嘌呤及嘧啶	199
13.3 杂环化合物的污染及其危害	199
习题	200
14 立体化学	202
14.1 手性分子和对映异构体	202
14.1.1 手性分子的特性与特点	202
14.1.2 手性碳原子和手性分子的分类	203
14.2 具有手性碳原子的手性分子	203
14.2.1 含有一个手性碳原子的手性分子	203
14.2.2 对映异构体构型的标记法	204
14.2.3 构型与旋光方向	205
14.2.4 对映体的物理及化学性质特点	206
14.2.5 具有两个手性碳原子的手性分子	206
14.3 不含手性碳原子的手性分子	207
14.3.1 含有其他手性中心的手性分子	207
14.3.2 不含手性中心的手性分子	207
习题	208
15 合成高分子化合物	209
15.1 概述	209
15.2 高分子化合物的合成及性能	210
15.2.1 高分子化合物的合成方法	210
15.2.2 高分子化合物的一般性质	211
15.3 主要的高分子化合物	212
15.3.1 工程塑料	212
15.3.2 有机玻璃	213
15.3.3 聚四氟乙烯	214
15.3.4 环氧树脂	215
15.3.5 离子交换树脂	216
习题	217
16 实验部分	218
16.1 有机化学实验室基础知识	218

16.1.1	实验室的安全	218
16.1.2	有机化学实验室常用的玻璃仪器	221
16.2	有机化学实验	222
16.2.1	官能团的性质实验 (I) (实验一)	222
16.2.2	官能团的性质实验 (II) (实验二)	226
16.2.3	己二酸制备 (实验三)	228
16.2.4	乙酰苯胺制备和提纯 (实验四)	230
16.2.5	乙酰水杨酸 (阿司匹林) (实验五)	233
16.2.6	溴乙烷的制备 (实验六)	234
16.2.7	有机化合物的物理性质实验 (实验七)	235
16.2.8	综合设计性实验 (实验八)	237
参考文献	239

1 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

1.1.1 有机化合物及其特点

有机化合物 (organic compound) 是含碳的化合物及其衍生物, 有机化合物中除碳 (carbon) 外, 还含有氢 (hydrogen) 元素。此外还含有常见的元素如氧 (oxygen)、氮 (nitrogen)、卤素 (halogen)、硫 (sulfur)、磷 (phosphor) 及一些金属元素。但一些简单的含碳化合物如 CO_2 、 CO 、 HCN 等, 其性质与典型的无机化合物 (inorganic compound) 相似, 一般把它们看作无机化合物。

若要对有机化合物下定义, 我们可以说: 有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物 (derivative)。或者说, 有机化合物是指烃 (hydrocarbon) 及其衍生物。

典型的有机化合物与典型的无机化合物在性质上有明显的差别, 碳原子处于周期表的第二周期, 恰在电负性极强的卤素和电负性极弱的碱金属之间, 所以碳化合物具有不同于无机化合物的以下特点:

(1) 分子组成复杂: 很多有机物在组成上与无机物相比要复杂得多, 例如从自然界分离出来的维生素 B_{12} , 它的组成是 $\text{C}_{69}\text{H}_{90}\text{N}_{14}\text{O}_{14}\text{PCo}$, 而无无机物往往是由几个原子组成。

(2) 易燃烧: 除少数外, 一般的有机物都易燃烧。若分子中只含有碳氢两种元素, 则燃烧的最终产物是二氧化碳和水, 我们常利用这一性质区别有机物和无机物。把样品放在一小块白金片上, 在火焰上慢慢加热, 假若是有机物的话, 立即着火或炭化变黑, 最终完全烧掉, 白金片上不留残余物 (residues)。大多数无机物不能点燃, 也不能燃尽。

(3) 熔点和沸点低: 有机物在室温下常为气、液或低熔点固体。很多无机物是固体, 其晶体是由离子排列而成的, 带电荷的正负离子间以静电相互吸引, 若要破坏这一有规则的排列需要比较高的能量, 因此它们的熔点一般表现得比较高。非离子型化合物与离子型化合物完全不同, 其原子间是由共价键结合起来的, 因而所形成的晶体或一般性固体的结构单位是分子, 而不是离子, 只要克服了分子与分子之间的结合力 (范德华力, Van der Waals attraction), 这类化合物所形成的晶体或一般性固体就能熔化。由于分子间的作用力与离子间的结合力相比, 通常要弱得多, 所以很多有机物熔点较低, 实验室中便于测定。多数纯有机物都有一定的熔点, 因此鉴别有机物时, 熔点是一个非常重要的参数。

沸腾是个体分子或带相反电荷的离子从所组成的液体中脱离的过程。当温度达到某一点时, 质点的热能大到足以克服液体内束缚它们的内聚力时, 沸腾就发生了。非离子型化合物与离子型化合物不同, 在液态时它们的单位仍然是分子, 由于这种分子间的作用力弱, 即“偶极-偶极”相互作用和范德华力要比“离子-离子”间作用力更容易克服, 因而, 在很低温度下就可以沸腾, 所以有机化合物的沸点都较低。

液体分子之间通过氢键结合在一起时, 这种液体常称为缔合液体。要破坏氢键, 需要较大

的能量,所以,当分子量相同或相近,并且偶极矩也相同时,具有氢键的化合物所形成的液体的沸点显得异常的高。

一般来说,分子越大,范德华力越强,当其他条件(化合物的极性大小、氢键)相同时,有机化合物的沸点随着分子量的增大而升高。有机化合物的沸点一般很低,最高的也很少超过 350°C 。温度再升高时,分子内部的共价键开始断裂,于是分解与沸腾会同时发生。因此,为了减少有机化合物的分解,在蒸馏时常常在减压条件下进行。

(4) 难溶于水:有机化合物在水中的溶解度,是影响其在水体中存在状态的最重要的性质之一。许多有机化合物的水溶性很低,其溶解度可低到每毫升水中几毫克甚至几微克。对某些芳香烃化合物来说,随着芳香环上非极性取代基的增多或随着环的增多,在水中的溶解度也随之下降。

溶解度是指固体或液体化合物的结构单元(离子或分子)彼此分离,固体或液体分子之间的空隙被溶剂分子穿插占据的过程。在溶解时必须要有足够的能量克服固体或液体的离子或分子之间的作用力。当溶质-溶剂分子之间的作用力大于溶质-溶质、溶剂-溶剂分子之间的作用力时,溶质能够溶于溶剂。一般来说,要克服离子晶体间巨大的静电引力,需要很大的能量。只有水或其他极性很大的溶剂才能明显地溶解离子化合物。要溶解离子化合物,同时溶剂必须有很高的介电常数。水是一种极性很强,介电常数(dielectric constant)很大的液体,对于离子型化合物,水是一种理想的溶剂。水能使正负离子溶剂化。

非极性化合物在水中的溶解度,主要取决于它们的极性。非极性或弱极性的化合物易溶于非极性或弱极性的溶剂。有机物质一般极性较弱或者完全没有极性,根据相似相溶原理,很多有机物不易溶解于水。因为水分子与水分子之间的作用力(有很强的偶极-偶极相互作用力,即氢键)大于水分子与有机物之间的作用力。但不是说完全不溶,极性大的有机物,在水中也有一定的溶解度。有些天然水体中就溶有有机物,例如克疟病和大骨节病区天然水体中就溶有腐殖酸——一种络合能力及吸附能力均很强的有机物质。许多废水中都能监测到溶解态的有机化合物。也有少数有机物在水中的溶解度很大,例如乙醇和丙三醇能与水以任意比例混溶。

(5) 反应速率比较慢:我们知道无机反应中,离子反应、酸碱反应都是快速反应,有时是瞬间便能完成的,但有机反应往往是缓慢的,有时需要几十小时甚至几十天才能完成。因此在进行有机反应时,为加速反应,常采用加热、催化剂,或用光照等手段。当然也有少数有机反应进行得相当快,例如有机炸药的爆炸等。

(6) 发生副反应:在有机反应进行时常伴有副反应发生,这是因为有机分子是由较多的原子结合而成的一个复杂分子,所以当它和一个试剂发生反应时,分子间各个部分都可能受到影响,因此有些反应的产物是复杂的混合物,有机反应能达到 $60\% \sim 70\%$ 的理论产量,就是比较满意的反应了。

1.1.2 有机化学及其任务

有机化学是含碳化合物的化学,是化学学科的一个分支,它的学科内容是研究有机化合物的性质、分子结构、合成方法、有机化合物之间的相互转变规律,以及根据这些事实、资料归纳出来的规律和理论等。

有机化学是属于一门基础学科,它的主要任务是不断发现新的有机化合物,认识有机化合物的新性质,寻找新的有机合成路线,认识新规律(有机化合物性质和结构之间的关系规律,有机反应历程等)。

有机化学与人类生活密切相关,自从有机化学成为一门学科以后,人们系统地了解了有机分子的结构,并可以按照具有某一性能 of 分子结构,合成与之完全相同或与之类似的分子,后

者的性能可以与原来的分子完全相同或更好一些。自从我们掌握了物质世界的转换技巧以后，物质世界发生了一场大革命，许多东西改变了旧有的面貌，例如我们把石头、石油、水、空气和盐等变为布匹，这是几百年前人类不可想象的事情。有机化学与人民生活密切相关，随着它的不断发展，人类的生活发生了很大的变化，各种有机制品的出现，给人类生活带来了极大的方便，例如有机染料的出现，使我们生活变得绚丽多彩；高分子化合物的出现，使我们的生活变得方便而新奇。一百多年来，合成有机化学显示了无与伦比的威力，制造出了多种多样的自然界没有的东西（大约有 50 万种），但有机化工的发展也给人类带来了不利的一面，比如：有些有机物是有毒的，生活污水、化工工业污水中的有机物使江河、空气都遭到了严重的污染，甚至远在南极的动植物体内都发现了某些有机毒物。大量的异生化合物（即人工合成的，xenobiotics）进入了环境水体，由于其结构的复杂性及生物陌生性，在短时间内，很难由水体自净而离开水体，从而带来很多环境问题。如果人类对污染问题不给予应有的重视和加以严格控制，我们将会把这个有生命的星球带回到亿万年以前那个荒凉死寂的情形中去。所以，有机化学还面临着一个极其迫切的重要课题：能不能将这些有毒分子转化成无毒分子？能不能有效地从“三废”中回收有用之物质？这类问题虽然已有不少得到了解决，但是从总体来看，工作还只是刚刚开始，尤其是存在于环境中的、难以转化的有毒有机物的污染问题，亟待研究解决。

1.2 有机化合物的结构特点

1.2.1 有机分子结构的基本原则

要研究有机化合物的性质，只知道其分子式（molecular formula）、实验式（empirical formula）是不够的，因为往往好几个有机化合物都具有相同的分子式，而它们的物理、化学性质却很不相同，这就是有机分子的同分异构现象（后续章节将讲到）。

在 19 世纪后期对有机化合物的结构已进行了大量的研究工作，得出了两个极为重要的结论，也就是有机分子结构的两个基本原则。

(1) 碳原子是四价的：在简单或复杂的有机化合物中，碳原子和其他原子的数目总保持着一定的比例，例如甲烷（ CH_4 ）和四氯化碳（ CCl_4 ）。以上几个化合物中碳原子是四价的，但有很多有机化合物如 C_2H_6 、 C_3H_8 等，从表面上看，碳原子的价态似乎不是 4，其实这类化合物中碳原子的价态仍为 4，可以利用下列原则来解释这种分子结构的方式。

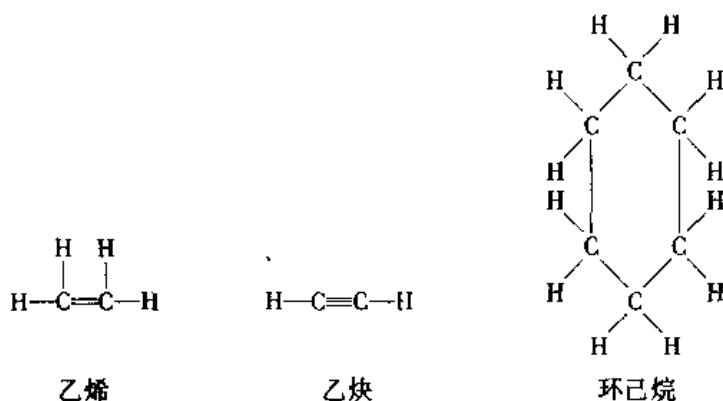
(2) 碳原子可以互相结合成碳链或碳环，也可以与别的元素的原子结合成杂环或链烃的衍生物，碳原子可以以单键、双键或叁键互相联结或与别的元素的原子相联结。在 C_2H_6 、 C_3H_8 分子中，碳碳结合形成链，碳的其余价键与氢结合。



乙醇、甲醚互为异构体，在它们的分子中，碳除了自身互相结合成链外，还可直接与氧结合成键：



此外，碳碳之间还可以以双键（double bond）、叁键（triple bond）及成环方式互相结合：



在以上各式中，除了能说明每一个分子中所含碳原子和氢原子的数目外，还能反映碳、氢及其他原子之间的结合方式和原子排列顺序。我们通常把这种式子都称为结构式（structure formula）。结构式中每一个短线代表一价，原子与原子之间以一个短线相连接所形成的键称为单键（single bond）或饱和键（saturated bond），以两个或两个以上的短线相连形成的键称为不饱和键（unsaturated bond）。

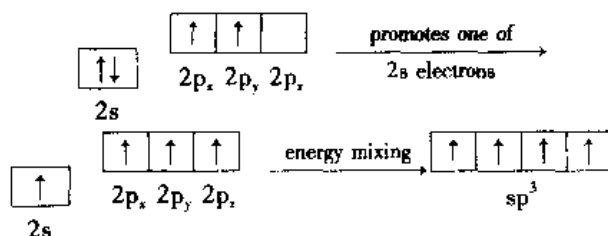
1.2.2 碳原子成键的基本方式

价键理论认为：原子核外有原子轨道（atomic orbital），其中有 s 轨道、p 轨道、d 轨道等。同一电子层上，s 轨道能量最低，其次是 p 轨道、d 轨道等。s 轨道只有一个，它可以容纳 2 个自旋相反的电子，其轨道电子云呈球形（spherical shaped）；p 轨道有三个，在三维空间里它们互相垂直，最多可容纳 6 个电子，各个方向上的 p 轨道电子云均呈哑铃形（dumbbell-shaped）。为了解释甲烷的正四面体结构，1931 年美国化学家鲍林（L. C. Pauling）提出了杂化轨道理论。杂化轨道理论认为：原子中电子所处的轨道，如果能量比较接近，在外力的影响下，不同轨道可以混合起来组成新的轨道。这种新的轨道称为杂化轨道（hybridisation orbital）。这里以碳原子为例说明：

碳原子核外的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，1s 电子为内层电子，不参与成键，2s、2p 上的电子为外层电子，它们参与成键，且碳是 4 价。碳在成键时，采用三种不同的杂化方式形成不同类型的共价键。

1.2.2.1 sp^3 杂化

我们可以用如下形式表示碳原子的 sp^3 杂化。



即：一个 s 轨道和三个 p 轨道“混合起来”进行“重新组合”形成能量相等的四个 sp^3 杂化轨道。四个 sp^3 杂化轨道的电子云形状和能量既不与 s 轨道相同，也不与 p 轨道相同，它含有 $\frac{1}{4}s$ 成分、 $\frac{3}{4}p$ 成分。 sp^3 杂化轨道能量高于 s 轨道能量，低于 p 轨道能量。其一个 sp^3 杂化轨道的

电子云形状如图1-1a所示，四个 sp^3 杂化轨道的电子云形状如图1-1b所示，每一个 sp^3 杂化轨道

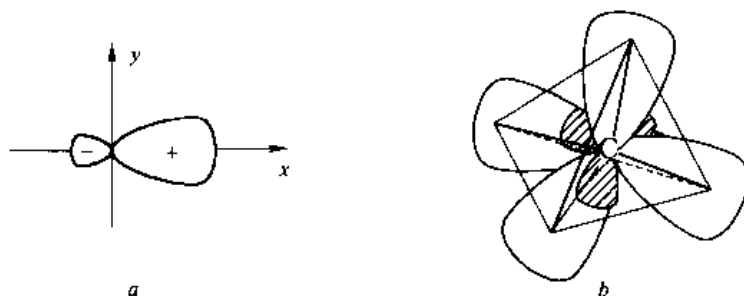


图 1-1 sp^3 杂化轨道电子云形状

a—一个 sp^3 杂化轨道的电子云形状；b—四个 sp^3 杂化轨道的电子云形状

一端指向四面体的一个顶点，另一端指向正四面体重心的碳。当四个氢原子分别沿着四个 sp^3 杂化轨道对称轴的方向接近碳原子时，氢原子的 $1s$ 轨道可以同碳原子的 sp^3 杂化轨道最大限度地“头对头”重叠 (direct overlap)，因此，生成四个 C—H 键，它们彼此之间的夹角为 109.5° ，四个 C—H 键是等同的，从而形成甲烷分子。因而甲烷分子是正四面体结构，碳处于正四面体重心，而氢则处于四个顶点上，如图1-2a、b所示。烷烃分子中，碳原子均以 sp^3 杂化方式成键。

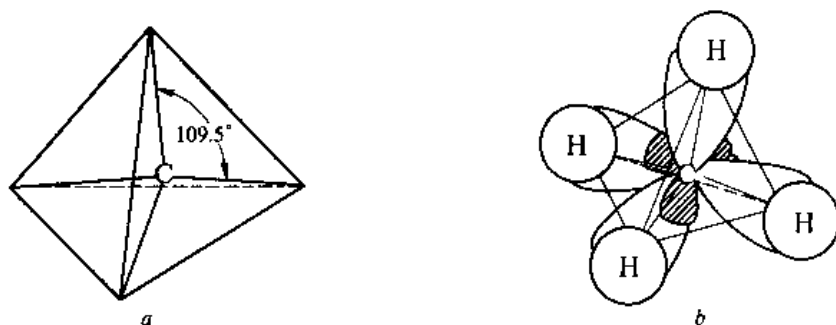
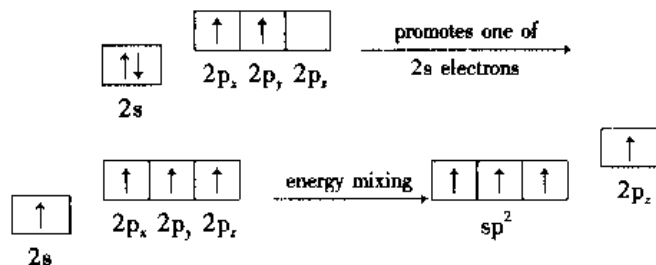


图 1-2 甲烷的正四面体结构

a—甲烷分子中 C—H 键之间的夹角；b—甲烷分子中 4 个 σ 键

1.2.2.2 sp^2 杂化

碳的 sp^2 杂化方式可表示为：



即碳的一个 $2s$ 轨道和两个 p 轨道进行杂化，形成三个等同的 sp^2 杂化轨道，每一个 sp^2 杂化轨道含有 $\frac{1}{3}s$ 成分、 $\frac{2}{3}p$ 成分，另外有一个 p 轨道没有参与杂化，它处在较 sp^2 杂化轨道高的能量状态， sp^2 杂化轨道电子云形状如图1-3a所示，碳的三个 sp^2 杂化轨道其对称轴处在同一平面内，如图1-3b及c，彼此之间的夹角为 120° 。未参与杂化的 p 轨道电子云垂直于这个平面。

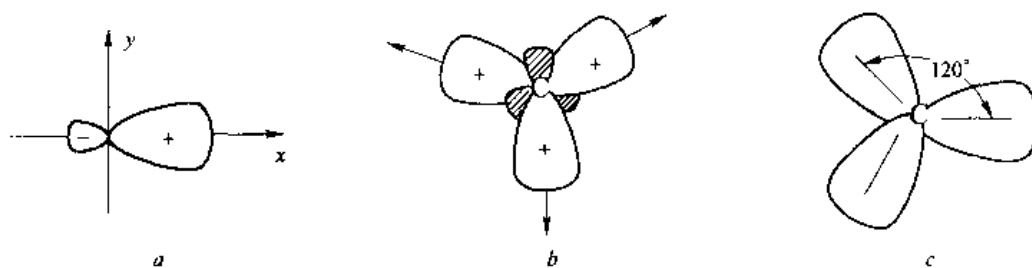


图 1-3 sp^2 杂化轨道电子云形状

a—一个 sp^2 杂化轨道的电子云形状；
b—三个 sp^2 杂化轨道的电子云形状；
c—三个 sp^2 杂化轨道之间的夹角

在乙烯分子中碳原子以 sp^2 杂化方式成键，分子中 σ 键的形成情况如图 1-4a 所示，每个碳以两个 sp^2 杂化轨道分别与两个氢原子形成 σ 键，以一个 sp^2 杂化轨道与另一个碳原子的 sp^2 杂化轨道形成一个碳碳 σ 键。乙烯分子中每个碳原子上未参与杂化的 p 轨道“肩并肩”重叠 (side-way overlap) 形成 π 键， π 键电子云处在分子平面的上下方，如图 1-4b 所示。其他烯烃分子中双键的成键情况与乙烯相似。

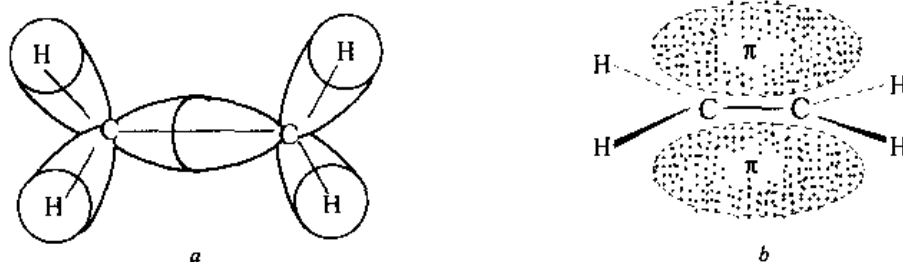


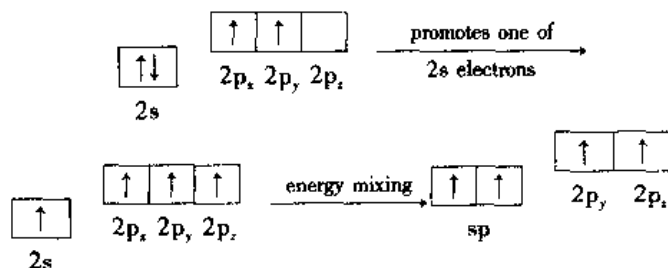
图 1-4 乙烯分子中形成化学键的情形

a—乙烯分子中的五个 σ 键；b—乙烯分子中的 π 键

所以，双键相连的碳原子都在同一个平面上。

1.2.2.3 sp 杂化

碳的 sp 杂化方式可表示为：



即 1 个 s 轨道与一个 p 轨道形成 2 个 sp 杂化轨道，2 个 sp 杂化轨道对称轴处在同一条直线上， sp 杂化轨道含有 $\frac{1}{2}s$ 成分、 $\frac{1}{2}p$ 成分， sp 杂化轨道电子云形状如图 1-5a 所示，两个 sp 杂化轨道电子云形状如图 1-5b 所示。

乙炔分子中碳以 sp 杂化轨道成键。乙炔分子中每个碳各用一个 sp 杂化轨道与氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成一个碳氢 σ 键，两个碳再各用一个 sp 杂化轨道，互相重叠形成碳碳 σ 键，如图

图 1-5 sp 杂化轨道电子云形状

a—一个 sp 杂化轨道的电子云形状；b—两个 sp 杂化轨道的电子云形状

1-6a 所示。乙炔分子中每个碳原子未参与杂化的两个 p 轨道与另一个碳原子上两个未参与杂化的 p 轨道形成两个互相垂直的 π 键。这两个 π 键的电子云围绕在两个碳原子的上下和前后方位，对称地分布在 $C-C\sigma$ 键的周围，形成一个以 σ 键为对称轴的圆筒形，如图 1-6b 所示。在有机化合物中，碳原子成键的基本方式不外这三种方式，这样所形成的键均是共价键。

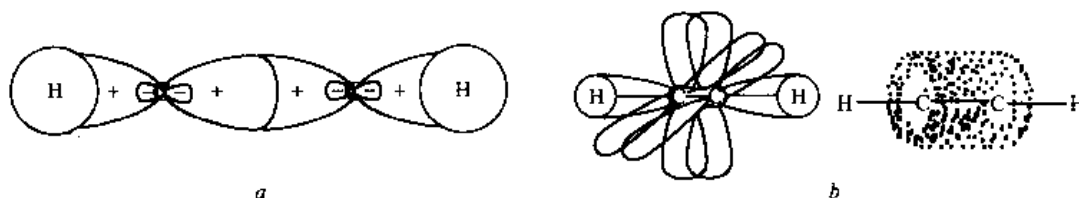


图 1-6 乙炔分子中形成化学键的情形

a—乙炔分子中的三个 σ 键；b—乙炔分子中的 π 键

与 p 轨道电子云相比，杂化轨道在能量、形状和方向性上都发生了改变，更有利于形成稳定的共价键。杂化轨道的形状既不同于 s 轨道，也不同于 p 轨道，而是电子云集中在一端，其方向性更强。

1.2.3 共价键的性质

可以说共价键 (covalent bond) 是有机化学的核心。所谓共价键即指任何两个原子通过电子云重叠 (overlap of electron clouds) (或电子共用 electrons sharing) 而形成的化学键。每一个原子在形成共价键时，目的是力图使其原子核外的价电子层达到饱和，并且保持其荷电量为零的状态。这样可以使各原子处于低能状态，从而使所形成的分子稳定。自然界中的任何物质都有一个保持其低能状态的趋势，任何物质在能够避免耗费能量的条件下，会避免消耗能量。惰性 (laziness) 是宇宙中任何物质“行为”的导向法则。低能状态就是化学物质最易采用的状态，某条件下物质的最低能态即是该物质的最稳定状态。

共价键的重要性质表现在键长、键角、键能和键的偶极矩等物理量上。

(1) 共价键的键长：共价键键长是指以共价键结合的两个原子核之间的距离。键长越长，则共价键结合力越弱，否则越强。共价键的键长主要由成键原子的性质决定。成键原子一定，键长的值大致固定不变。这是因为原子成键时会自发地、最大限度地保持其低能状态和价键的稳定状态，即最大限度地使键能达到最大值，条件允许的情况下，两个原子之间的电子云最大程度地重叠，则形成牢固的共价键。化学键的键长同时还受到其周围环境的影响，两个原子之间电子云是否是最大程度地重叠，还受制于两原子上所连接的其他原子或原子团的电子效应和空间效应，如果这两种效应有利于电子云重叠，则两原子间的共价键长会有所减小，反之会有