

21

世纪高等院校教材

有机化学

周 乐 主编



科学出版社

www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

有机化学

周 乐 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书针对应用化学专业和一些对有机化学知识要求较高的非化学专业学习的需要,深入研究和广泛吸收国内外经典教材的优点,并结合编者多年的教改成果编写而成。

全书共分 21 章。第一至第十五章是本书的重点。第一章属于基础理论部分,主要包括从高中化学、大学化学原理和无机化学到有机化学的过渡性和共性的基础理论知识,以及学习有机化学所必需的一些基础理论知识。第二至第十四章(第三、第七章除外)主要按照官能团分类来分别介绍各类有机化合物的结构和性质。第三章和第七章分别介绍立体化学和有机化合物结构的波谱分析。第十五章根据反应类型重点介绍周环反应。第十六章介绍各类有机化合物的制备方法,主要介绍各单官能团之间的相互转化,既是对前面各章知识的复习,又是对各章知识的综合应用。第十七至第二十章分别介绍四类重要的生物大分子。第二十一章简单介绍合成高分子化合物。

本书在每章末都介绍了与之相应的或与有机化学有关的一些拓展性知识,其目的是提高读者学习有机化学的兴趣,了解有机化学的应用及其发展方向。

本书可作为高等院校应用化学、医学、农药、生物技术、生物工程和制药工程等专业本科生的基础课教材,也可供自学者和工程技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/周乐主编. —北京:科学出版社,2009

21 世纪高等院校教材

ISBN 978-7-03-022040-0

I. 有… II. 周… III. 有机化学—高等学校—教材 IV. O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 157302 号

责任编辑:丁 里 沈晓晶 / 责任校对:张 琪

责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2009 年 1 月第一次印刷 印张:37 1/4

印数:1—4 500 字数:713 000

定价:52.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(环伟))

《有机化学》编写委员会

主 编 周 乐(西北农林科技大学)

副主编 朱 玮(西北农林科技大学)

李炳奇(石河子大学)

白红进(塔里木大学)

曹长年(青海大学)

吉保明(洛阳师范学院)

马希汉(西北农林科技大学)

郭 珍(青海师范大学)

编 委 (按姓氏拼音排序)

白红进(塔里木大学)

曹长年(青海大学)

曹会兰(渭南师范学院)

耿会玲(西北农林科技大学)

郭 珍(青海师范大学)

黄华鸣(洛阳师范学院)

黄家兴(中国农业大学)

吉保明(洛阳师范学院)

李炳奇(石河子大学)

刘文杰(塔里木大学)

马柏林(西北农林科技大学)

马希汉(西北农林科技大学)

汪玉秀(西北农林科技大学)

王俊儒(西北农林科技大学)

王 俏(延安大学)

杨金凤(石河子大学)

杨新娟(西北农林科技大学)

周 乐(西北农林科技大学)

周文明(西北农林科技大学)

朱 玮(西北农林科技大学)

前 言

近十几年来,应用化学作为一个新兴专业得到了迅猛发展。目前,无论是开设应用化学专业的高校,还是应用化学专业的在读学生都已超过了传统的化学专业。但是,应用化学的相关教材建设却远远落后于专业自身的发展。目前大多数学校应用化学专业所使用的有机化学教材都是化学专业的教材,还有个别学校采用的是生物类或工科类的教材。对于应用化学专业来说,这些教材的内容不是太多、太深,就是太少、太浅。因此,迫切需要加强应用化学专业的教材建设。这是编写本书的原因之一。另外,随着各学科快速发展,学科间的交叉、融合也日益加强。有机化学知识越来越多地渗透到与有机化学密切相关的生物类、医学、药学和制药工程、材料等专业中。针对这些专业对现用有机化学教材提出的意见、建议和要求,我们认为有必要对这些与有机化学关系密切的专业进行分类和分层次教学,以适应和满足这些专业的不断发展对有机化学知识的需要。这是我们编写本书的第二个原因。

根据应用化学和其他相关专业的特点和需要,同时结合我们多年的教改成果,并且广泛吸收国内外经典教材的优点,我们在编写本书的指导思想、编排体系和教学内容上都有较大的改革和突破,具体体现在以下几方面:

(1) 在满足学生对有机化学知识需求的同时,将提高学生的自学能力、培养学生分析问题和解决问题的能力作为首要目的。不仅要求学生知道是什么,更重要的是要求学生知道为什么。为此,将“有机化合物的构性相关规则”应用并贯穿于所有章节,以培养学生逐渐掌握以结构为中心的分析问题和解决问题的习惯和能力,避免学生养成过分依赖死记硬背的习惯。

(2) 在内容和编排体系上不过分追求其完整性,而是以有利于教学和学生自学为主要目的。例如,在介绍各类单官能团化合物和一些重要合成反应(如周环反应)之后,在第十六章引入以单官能团转换为主的“有机化合物的制备”。这种编排不同于其他现有教材的各章单独介绍的做法,不仅可以避免有些合成反应(如伍尔兹反应)的过早出现,还可以收到对前面各章内容的复习和总结的效果。更重要的是,有助于学生了解各种官能团之间的相互联系以及系统掌握一些常见的有机合成反应。又如,基于羰基 α -H和 α -C的共性,在介绍醛、酮、羧酸和羧酸衍生物之后,在第十三章集中介绍“羰基 α -取代反应和羰基缩合反应”。这样编排不仅便于老师和学生对不同类型的羰基化合物 α -位反应进行比较、归纳和总结,掌握各类羰基化合物 α -位反应的共性和差异,也可避免同一反应类型在不同章节

的重复介绍,同时也突出了羰基 α -位反应在有机合成中的重要性,解决了“醛和酮”一章内容过多的问题。基于同样的考虑,在本书第九章中,将醇和酚的性质也编排在一起来介绍。

(3) 突出以共价键理论和电子效应理论为基础,以构性相关规则为指导和基本程序,以反应机理为重点的基本特色。对于不重要或不是很清楚的反应机理一般不介绍,对重要、明确且具有一定普遍性的反应机理则一定讲清、讲透。例如,对于亲核取代反应机理的介绍在本书中占据了较大的篇幅,而对于不饱和烃的常规催化氢化反应、醇/酚类的氧化反应等机理一般不做介绍或一带而过。

(4) 为了便于双语教学,本书对一些常见且重要的化学名词都给出了相应的英文名称。

(5) 为了提高学生学习有机化学的兴趣和拓宽知识面,本书在每章末附加了一些供学生自学的内容。主要包括三个方面:与有机化学密切相关的分支学科的介绍,如绿色化学、组合化学、超分子化学、抗体酶学、有机合成化学、不对称合成技术等;有机化合物的分离技术,如色谱技术;与相关章节密切相关的重要化合物的介绍,如生物碱、黄酮、 β -内酰胺类抗生素、维生素 C、维生素 D 等。

本书是由西北农林科技大学、中国农业大学、石河子大学、青海大学、青海师范大学、延安大学、塔里木大学、渭南师范学院和洛阳师范学院九所院校的二十位教师共同编写的。参加本书编写的人员有:周乐(第一章、第七章)、王俊儒(第二章)、马希汉(第三章、第四章)、朱玮(第五章)、马柏林(第六章)、郭珍(第八章、第十八章)、王俏(第九章)、曹长年(第十章、第十三章)、曹会兰(第十一章)、黄华鸣(第十二章、第二十一章)、白红进、刘文杰(第十四章)、杨金凤(第十五章)、周文明(第十六章)、李炳奇(第十七章)、汪玉秀(第十九章)、黄家兴(第二十章)。吉保明、杨新娟和耿会玲负责在各位老师编写的基础上对本书的习题和自学内容部分进行编审,同时担任书稿的校对工作。全书由周乐统稿,并负责英文审校。

特别感谢西北农林科技大学傅建熙教授给予本书的关心,并进行了认真的审稿。同时,还要感谢中国农业大学张署生教授和青海师范大学王建朝教授对本书的大力支持和热情帮助。另外,在本书编写过程中,得到了西北农林科技大学教务处和理学院的大力支持,在此也一并表示感谢。

由于编者水平所限,书中错误和不妥之处在所难免,恳望专家和读者批评指正。

编 者

2008 年 9 月于陕西杨凌

目 录

前言

第一章 有机化学导论	1
第一节 原子结构与化学键	1
第二节 极性共价键与酸碱理论	9
第三节 有机化合物的结构表示	15
第四节 官能团与有机化合物的分类	18
第五节 电子效应	21
第六节 有机反应概述	24
第七节 有机化合物的构性分析	33
第八节 有机化合物的结构、性能与功能	34
习题	35
绿色化学简介	37
第二章 烷烃和环烷烃	38
第一节 烷烃与同分异构现象	38
第二节 烷烃的命名	40
第三节 烷烃的结构与性质	45
第四节 环烷烃	56
第五节 烷烃的立体化学	63
第六节 环烷烃的构象	67
习题	74
石油化学简介	76
第三章 立体化学	78
第一节 手性分子及其光学活性	78
第二节 手性分子的判定	81
第三节 手性分子的构型及其表示	84
第四节 含多个手性碳的化合物	87
第五节 不含手性碳的手性分子	89
第六节 潜手性碳和潜手性面	91
第七节 旋光异构体的理化性质	93
第八节 外消旋体的拆分	94

第九节 天然手性分子的生物活性	95
习题	96
手性药物简介	97
第四章 烯烃	99
第一节 烯烃的分类和命名	99
第二节 烯烃的构造异构和几何异构	100
第三节 烯烃的结构与性质	103
第四节 共轭二烯烃的结构与化学性质	126
第五节 同分异构现象小结	133
习题	134
有机反应式的书写	137
第五章 炔烃	138
第一节 炔烃的分类和命名	138
第二节 炔烃的结构与性质	139
习题	147
天然炔类化合物简介	148
第六章 卤代烃	150
第一节 卤代烃的分类和命名	150
第二节 卤代烃的结构与性质	152
习题	180
氟效应在药物分子设计中的应用	182
第七章 有机化合物结构的波谱分析	184
第一节 电磁波和吸收光谱	184
第二节 紫外-可见光谱	185
第三节 红外光谱	189
第四节 核磁共振波谱	193
第五节 质谱	207
习题	213
保罗·劳特伯与核磁共振成像技术	214
第八章 芳香烃	216
第一节 芳香烃的分类和命名	216
第二节 苯的结构与芳香性	220
第三节 芳香烃的结构与性质	226
第四节 亲电取代反应的取代基效应	241
第五节 定位规律在有机合成设计中的应用	248

习题	249
色谱技术简介	252
第九章 醇、酚、醚	254
第一节 分类和命名	254
第二节 结构与性质	257
第三节 冠醚简介	274
第四节 硫醇和硫化物	274
习题	277
天然黄酮类化合物简介	279
第十章 醛和酮	280
第一节 醛和酮的分类与命名	280
第二节 醛、酮的结构与性质	282
习题	296
抗体酶及其在有机化学中的应用	297
第十一章 羧酸	299
第一节 羧酸的分类与命名	299
第二节 羧酸的结构与性质	300
习题	310
组合化学	311
第十二章 羧酸衍生物	313
第一节 羧酸衍生物的分类与命名	313
第二节 羧酸衍生物的结构与性质	314
习题	333
超分子化学简介	333
第十三章 羰基 α-取代反应和羰基缩合反应	335
第一节 羰基 α -取代反应	335
第二节 羰基缩合反应	344
习题	350
有机合成艺术	351
第十四章 胺	353
第一节 胺的分类和命名	353
第二节 胺的结构与性质	355
第三节 季铵盐类表面活性剂	382
习题	385
生物碱简介	387

第十五章 周环反应	389
第一节 周环反应的类型	389
第二节 分子轨道理论和周环反应	391
第三节 电环化反应	392
第四节 环加成反应	397
第五节 σ 迁移反应	403
习题	410
维生素 D 简介	411
第十六章 有机化合物的制备	413
第一节 烃类的制备	413
第二节 含氧化合物的制备	419
第三节 含氮化合物的制备	436
第四节 卤代烃的制备	441
习题	446
有机合成简介	447
第十七章 碳水化合物	449
第一节 分类与命名	449
第二节 糖的立体化学和费歇尔投影式	450
第三节 单糖的环状结构	453
第四节 单糖的结构与性质	456
第五节 双糖	464
第六节 多糖	467
第七节 其他重要的糖	470
第八节 细胞膜表面的多糖和糖疫苗	471
习题	473
维生素 C 简介	474
第十八章 氨基酸、多肽和蛋白质	476
第一节 氨基酸的分类与命名	476
第二节 氨基酸拆分	479
第三节 氨基酸的结构与性质	480
第四节 肽	484
第五节 蛋白质	490
第六节 酶	497
习题	500
手性合成技术	501

第十九章 油脂和类脂	503
第一节 油脂和蜡的结构	503
第二节 油脂和蜡的性质	506
第三节 类脂	510
第四节 萜类化合物和甾族化合物的生物合成	521
习题	523
生物柴油简介	524
第二十章 杂环化合物和核酸	526
第一节 杂环化合物的分类与命名	526
第二节 五元芳杂环的结构与性质	529
第三节 六元芳杂环的结构与性质	535
第四节 稠杂环	540
第五节 核酸和核苷酸	544
第六节 DNA 的序列测定	547
第七节 DNA 的化学合成	548
习题	550
β -内酰胺类抗生素简介	551
第二十一章 合成高分子化合物	553
第一节 概述	553
第二节 高分子的结构和性能的关系	557
第三节 有机高分子的合成	562
第四节 高分子的应用与发展	574
习题	580
功能高分子材料简介	581
主要参考文献	582

第一章 有机化学导论

第一节 原子结构与化学键

一、原子结构

原子是由原子核和核外电子组成的,其半径约为 10^{-10} m。其中,原子核是由带正电荷的质子和电中性的中子组成的,因此,原子核整体上带正电荷。相对于原子而言,原子核体积非常小,半径 $10^{-14} \sim 10^{-15}$ m,但其却几乎包含了原子所有的质量。电子的质量对于原子来说可以忽略不计。电子在距离原子核 10^{-10} m 以内的范围内绕原子核运动。

不同原子是用其原子核中的质子数来表示的,即原子序数。原子的质量数则是原子核中的质子数和中子数之和。具有相同原子序数但原子质量不同的原子互称同位素。通常所说的某元素相对原子质量是指该元素天然存在的各种同位素的相对原子质量按照其天然丰度比进行计算后所得的平均值。

(一) 原子轨道

按照量子化学的原子模型,原子核外特定电子的运动行为可以用薛定谔方程来表示。薛定谔方程的解称为波函数或轨道,常用希腊字母 ψ 表示。

波函数的平方(ψ^2)可以绘制成三维空间图像,这个三维图像所包围的空间即表示对应电子在核外运动的区域,这就是我们通常所说的原子轨道(atomic orbital)。但是电子在其轨道的不同空间位置出现的概率是不相等的,如果在电子运动的区域内用小点的密集程度表示电子运动出现的概率大小,则原子轨道就变成了不同运动状态的电子的分布形状,即电子云。

原子轨道有 4 种类型:s、p、d、f,其中 s 轨道和 p 轨道与有机化学关系最密切。不同的原子轨道具有不同的三维空间形状。s 轨道为球形,p 轨道为纺锤形或哑铃形;d 轨道共有 5 个,其中 4 个在一个平面上形成苜蓿叶形状,第 5 个 d 轨道像一个拉长哑铃垂直于上述平面且在中间部位带有一个圆环。

原子的核外电子是以原子轨道形式分层分布的,一般来说,电子层数越大,其轨道能量也越高。每一个原子轨道层可包含若干个原子轨道,不同原子的相同原子轨道层所含有的原子轨道数是相同的且是一个定数,如第一层只含有 1 个 s 轨道,表示为 1s,第二层含有 4 个原子轨道,即 1 个 s 轨道、3 个 p 轨道,分别表示为

2s、2p。每一个原子轨道最多只能容纳 2 个电子,因此,每一个原子轨道层最多所能容纳的电子数是其所含原子轨道数的 2 倍,如第二原子轨道层共有 4 个原子轨道,则该层最多能容纳的电子数就是 8。

同一原子轨道层上常常存在能量相同的若干个原子轨道,这些轨道称为简并轨道,如第二层上的 3 个 p 轨道。同一层上的各个简并轨道尽管能量和形状都相同,但各自在空间的分布取向是不相同的。s 轨道在每一层上只有一个,故没有简并轨道,其形状为球形,其空间分布是以原子核为球心。除了第一层外,其他各层都有 3 个 p 轨道,其空间取向是每一个 p 轨道分别分布于一个三维坐标系的坐标轴上。

(二) 电子填充

核外电子具有最低能量状态时称为基态(ground-state)。在基态时,核外电子的填充是按照能量由高到低的次序依次配置的。这种电子的最低能量配置称为基态电子构型(ground-state electron configuration)。电子的填充遵循以下 3 个规则:

(1) 最低能量轨道优先填充。其填充的先后次序为 $1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s$ 。

(2) 只有自旋方向相反的两个电子才能填充到一个原子轨道,称为泡利不相容原理(Pauli exclusion principle)。

(3) 当电子填充几个能量相同的简并轨道时,每一个轨道上优先填充一个自旋方向相同的电子,称为洪德规则(Hund's rule)。

例如,氢原子只有 1 个电子,在基态时这个电子优先填充在能量最低的 1s 轨道上。碳原子核外有 6 个电子,在基态时核外电子的配置为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$ 。

二、化学键

(一) 化学键理论的发展

1858 年,凯库勒(Kekulé)和库珀(Couper)各自独立地提出,在所有有机物中碳原子都有 4 个“亲和单位”(affinity unit),也就是今天所说的 4 个价键。当碳原子与其他原子形成稳定化合物时总是形成 4 个共价键。凯库勒进一步说,不同碳原子间还可以通过相互成键而形成原子链。在凯库勒-库珀理论提出之后不久,埃伦迈尔(Erlenmeyer)提出了乙炔中存在碳碳叁键,布朗(Brown)提出了乙烯中存在碳碳双键,这就形成了原子间的重键理论。1865 年,凯库勒再次提出碳链两端的碳原子可以通过成键形成原子环。

尽管凯库勒-库珀理论在描述碳原子的四价本质方面是正确的,但却只属于二

维平面理论。1874年,范特霍夫(van't Hoff)和勒贝尔(Le Bel)提出了碳原子四价的三维空间理论。他们认为碳原子的4个共价键在空间的取向不是随意的,而是具有特定的立体取向。勒贝尔进一步指出与碳原子成键的4个原子处在正四面体的顶角,碳原子位于正四面体的中心。

(二) 化学键的本质

原子为什么要形成化学键?这是因为成键前各自独立的原子的总能量较成键之后形成的化合物的能量高,也就是说成键之后形成的化合物是一个能量较低的稳定系统。或者说,原子通过成键可以释放出的一部分能量使自己变得更加稳定。相反,若要打断一个化学键,则必须给化合物一定的能量。

要了解原子是如何形成化学键的,就必须首先了解原子的一些有关特性。根据元素周期律可知,原子的最外层即价电子层具有8个电子(电子八隅体, electron octet)时,原子将具有特殊的稳定性,如零族的稀有气体。自然界所有的物质或系统都有从不稳定状态转变为稳定状态的趋势,原子也不例外。因此,每一元素的原子都有通过失去或获得电子的方式而变成与距离它最近的稀有气体原子相同的电子结构的趋势,这一趋势决定该元素的一切化学性质。例如,第一主族的碱金属原子选择失去一个s层电子变成具有稀有气体原子电子结构的稳定阳离子,而第七主族的卤素原子则选择获得1个电子而变成具有稀有气体原子电子结构的稳定阴离子。当碱金属原子和卤素原子相遇时,碱金属原子要失去的电子数刚好等于卤素原子要获得的电子数,此时两个原子之间便可发生电子的转移,从而形成一个稳定的阳离子和一个稳定的阴离子,两个离子通过静电作用结合在一起,形成离子化合物。这种阴、阳离子间通过静电作用而形成的化学键就是离子键(ionic bond)。

对于具有相同稀有气体原子电子结构的不同离子来说,离子所带电荷越多,其稳定性将越差。因此,对于处于第二周期中部的碳原子($1s^2 2s^2 2p^2$)来说,无论是失去4个价电子形成四价阳离子,还是获得4个外来电子形成四价阴离子,都不能形成稳定的离子。事实上,碳原子在与其他原子成键时既不是失去电子,也不是获得电子,而是与其他原子共享电子,从而获得具有稀有气体原子的稳定电子结构。这种通过电子共享而形成的化学键就是共价键(covalent bond),最早由路易斯(Lewis)于1916年提出。

(三) 共价键理论

为了解释共价键是如何形成的,化学家提出了两种理论:价键理论(valence bond theory)和分子轨道理论(molecular orbital theory)。两种理论各有优缺点,因此,人们趋向于用两种理论解决不同的具体问题。

1. 价键理论

价键理论认为,当两个原子要成键时,每一个原子的价电子层必须具有未成对的单电子,且两个电子的自旋方向相反。当两个原子相互靠近到一定程度时,它们的单电子所在的原子轨道发生部分重叠(又称交盖)。在原子轨道的重叠区域,两个原子的单个价电子发生配对,成对后的电子便被双方原子所共享,至此便形成了共价键。显然,价键理论涉及原子价电子层的未成对电子。

原子轨道的重叠过程是一个放热过程。原子之间靠得越近,轨道的重叠部分就越多,放热也就越多,所形成的共价键也就越稳定。但是,原子之间是不能无限靠近的。随着原子逐渐靠近,原子核之间的相互排斥力也随之增大,由此导致体系的能量也随之升高。因此,成键原子之间存在一个最佳距离。在最佳距离时,体系的能量最低,共价键最稳定。在最稳定状态下,成键原子核之间的距离称为键长,其单位用 $\text{nm}(10^{-9} \text{ m})$ 表示。

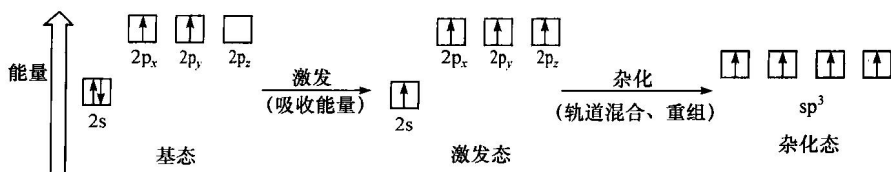
由于配对后的电子对只能存在于两个原子轨道的重叠区,故成键电子具有域性。配对后的电子不能再同时与其他单电子配对,也就说一个单电子只能参与一个化学键的形成,因此共价键具有饱和性。两个原子轨道在相互重叠时总是选择能够形成最大程度重叠区域的方向进行重叠,只有这样才能形成最稳定的共价键。这就是共价键的方向性。例如, s 轨道与 p 轨道重叠成键时,一般情况下总是选择沿着 p 轨道的轨道轴方向成键。

2. 原子轨道杂化理论

按照价键理论,碳原子的价电子层只有两个未成对的单电子($2p_x^1, 2p_y^1$),由此预测碳原子只能形成两个共价键。但是,我们已经知道甲烷分子中的碳原子是四价的,即形成了 4 个共价键,且 4 个共价键完全相同,并分别指向以碳原子为中心的正四面体的顶角。为了解释这一问题,1931 年鲍林(Pauling)在价键理论的基础上提出了原子轨道杂化理论,简称杂化理论。杂化理论实际上是价键理论的进一步丰富和完善。

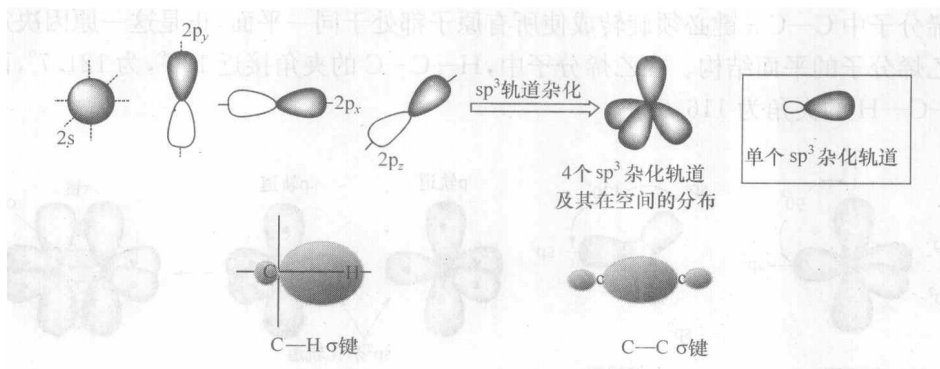
杂化理论认为,在原子的电子层中,几个不同类型能量相近的原子轨道在需要的时候可以通过相互混合和重组,形成数目相等且各自完全相同的原子轨道。不同原子轨道相互混合和重组的过程称为轨道杂化(hybridization),新形成的原子轨道称为杂化轨道(hybrid orbital)。对于甲烷中的碳原子来说,其成键过程中的轨道杂化可以用图 1.1 表示。

碳原子的 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道能量相近,可以发生轨道杂化。杂化之前,原子首先吸收能量,导致 $2s$ 轨道上的 1 个电子被激发并跃迁至没有电子排布的 $2p_z$ 空轨道,同时跃迁的电子发生自旋方向的改变,这种状态称为原子的激发态。然后,激

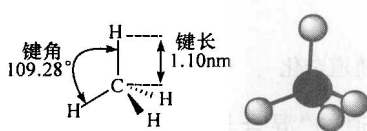
图 1.1 碳原子的 sp^3 轨道杂化

发态的 1 个 $2s$ 轨道和 3 个 $2p$ 轨道立即进行轨道的“混合与杂化”，形成 4 个具有相同能量的简并杂化轨道，用 sp^3 表示，其中右上角的数字表示参与杂化的原子轨道数目。杂化之后，碳原子的价电子层中就含有 4 个未成对的电子，此时碳原子可以参与形成 4 个共价键。与杂化前的原子轨道相比，杂化轨道的能量、形状、半径以及在空间的取向均发生了变化。其中，轨道形状的改变大大提高了其成键能力，这就是原子进行轨道杂化的原因。各杂化轨道的空间取向是由轨道间排斥力最小原则控制的，是各轨道间相互排斥力达到平衡的结果。

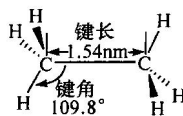
(1) 碳的 sp^3 杂化与甲烷的结构。 sp^3 轨道的形状像一个不对称的哑铃，其中只有较大的一瓣才能参与成键，且能与其他原子轨道形成更大程度的重叠，即形成更强的共价键。根据轨道间排斥力最小原则，4 个 sp^3 轨道在空间的相对取向是各杂化轨道较大的一瓣分别指向以碳原子为中心的正四面体的顶角(图 1.2)。当 4 个氢原子与 sp^3 杂化的碳成键时，每个氢原子沿着一个 sp^3 轨道的对称轴，用 $1s$ 轨道与碳原子的 sp^3 轨道较大的一瓣进行头对头地轨道重叠。这种由原子轨道以“头对头”重叠方式所形成的共价键称为 σ 键。这样，甲烷分子的 4 个氢原子就分别处在以碳原子为中心的正四面体的 4 个顶角，任何两个 $H-C$ 键之间的夹角都是 $109^\circ 28'$ 。这种同一原子形成的不同共价键之间的夹角称为键角。键长和键角决定了分子的立体结构。两个碳原子的 sp^3 轨道之间也可以发生“头对头”地重叠而形成 $C-C$ σ 键，其形状如图 1.2 所示。

图 1.2 碳原子的 sp^3 轨道形状及 σ 键的形状

当成键的碳原子和氢原子的数目比为 1 : 3 时, 氢原子的数目不能满足碳形成甲烷的要求, 此时碳原子之间可以利用剩余的一个 sp^3 轨道相互成键, 这样就形成了乙烷分子(图 1.3)。



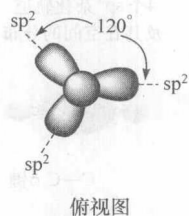
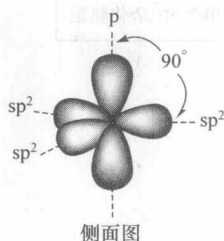
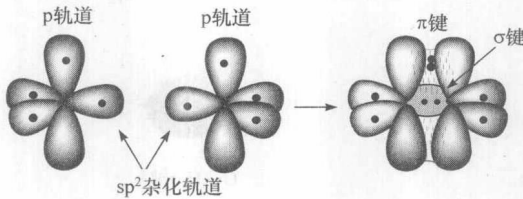
甲烷分子的球棍模型



乙烷分子的球棍模型

图 1.3 甲烷分子和乙烷分子的结构和球棍模型

(2) 碳的 sp^2 杂化与乙烯的结构。当成键的碳原子和氢原子的数目比为 1 : 2 时, 氢原子的数目不仅不能满足碳形成甲烷的要求, 也不能满足碳形成乙烷的要求。此时, 碳原子为了满足其形成 4 个共价键的要求, 采取 sp^2 杂化方式, 即 1 个 2s 和 2 个 2p 轨道进行杂化, 形成 3 个 sp^2 杂化轨道, 同时剩余 1 个未杂化的 p 轨道。 sp^2 杂化轨道的形状类似于 sp^3 杂化轨道, 但其半径较后者小一些。根据轨道间排斥力最小原则, 3 个 sp^2 轨道在空间的相对取向是分别指向以碳原子为中心的正三角形的一个角, 任何 2 个 sp^2 轨道间的夹角都是 120° 。未杂化的 p 轨道则垂直于 3 个 sp^2 轨道所在的平面(图 1.4)。其中 2 个 sp^2 轨道分别与 2 个氢原子形成 2 个 C—H σ 键, 剩余的第 3 个 sp^2 轨道则与另一个碳原子剩余的第 3 个 sp^2 轨道进行“头对头”重叠形成 C—C σ 键。每个碳原子剩余的一个未杂化的 p 轨道则选择在相互平行时通过侧面进行“肩并肩”重叠成键。这种通过 p 轨道之间“肩并肩”重叠而形成的共价键称为 π 键, 这样就形成了乙烯分子(图 1.5)。显然, 乙烯分子中的碳碳之间形成了两个共价键, 一个为 σ 键, 一个为 π 键, 两个键合起来称为双键(double bond)。为了满足两个碳原子的 p 轨道之间“肩并肩”的最大重叠, 乙烯分子中 C—C σ 键必须旋转成使所有原子都处于同一平面, 正是这一原因决定了乙烯分子的平面结构。在乙烯分子中, H—C—C 的夹角接近 120° , 为 121.7° , 而 H—C—H 的夹角为 116.6° 。

图 1.4 sp^2 杂化轨道及其 p 轨道的空间分布图 1.5 两个 sp^2 杂化原子的成键