

高·等·学·校·教·材

材料有机化学

C A I L I A O Y O U J I H U A X U E

吕海霞 主 编
李宝铭 温 娜 副主编



化学工业出版社

高等学校教材

材料有机化学

吕海霞 主 编

李宝铭 温 娜 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

《材料有机化学》按照有机化合物官能团编排,将饱和烃(烷烃和环烷烃),不饱和烃(烯烃,炔烃和二烯烃),芳烃,卤代烃,醇、酚、醚,醛、酮、醌,羧酸及其衍生物, β -二羰基化合物等各自设章,较系统地阐述了各类有机化合物的分类、命名、性质、重要的反应机理、来源和用途等。专章介绍了合成高分子聚合物的基本概念、结构、合成、性质及重要应用,着重强化了结构与性质之间的关系。在每一章拓展知识部分还介绍了与材料类专业或生产生活紧密相关的化学知识,以拓展学生知识面。

《材料有机化学》可作为高等学校材料类等相关专业的教材,也可作为其他专业的学生、教师及科技工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

材料有机化学/吕海霞主编. —北京:化学工业出版社, 2016.11
高等学校教材
ISBN 978-7-122-28307-8

I. ①材… II. ①吕… III. ①材料科学-应用化学-
高等学校-教材 IV. ①TB302

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 240906 号

责任编辑: 窦 臻 林 媛
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 王晓宇

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

787mm×1092mm 1/16 印张 17 字数 416 千字 2017 年 1 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: 42.00 元

版权所有 违者必究

19 世纪初,瑞典化学家贝采利乌斯提出“有机化学”的概念,它是作为“无机化学”的对立物而命名的。当时许多化学家相信,有机化合物只能够在生物体中产生,而不能在实验室里合成。直至 19 世纪 20 年代,德国化学家维勒利用氰水解合成草酸,又无意中用加热的方法使氰酸铵转化为尿素,这说明有机化合物是可以通过人工合成的。此后,越来越多的有机化合物不断地在实验室中合成出来。目前,有机化学作为一门研究有机化合物的基础学科,已经成为化学学科及相关学科如化工、材料、医药、农林、环境、生命等的重要基础。因此,建设好这门课程的教材,对提高高校相关学科的人才培养质量具有重要的实际意义。

材料科学是一门涵盖物理、化学、电子、生物等诸多研究领域的交叉学科,其专业的设立是为了培养符合国民经济和科学技术发展需求,具备材料科学相关的基础知识、实践技能,能够从事材料科学与工程基础理论研究,新材料、新工艺和新技术的开发,具有高综合素质及创新能力的“知识-能力结合型”人才。随着教学改革的不断深入,各高校都本着加强专业基础、拓宽专业口径的原则,积极拓展专业方向,培养既掌握材料科学与工程的基础知识,又知晓有机高分子功能材料专业知识的复合型工程技术人才。特别是中国作为“华盛顿协议”的正式成员,正在持续构建与国际实质等效的工程教育专业认证体系。因此,我们根据材料科学与工程类专业特点和工程教育专业认证的要求,并结合编者多年从事有机化学教学积累的经验,在广泛吸收兄弟院校有机化学教材优点的基础上,编写了本书。

本教材既考虑到课程自身的系统性,又注意教学时限和专业要求,在内容上,力求简明扼要,通俗易懂,实用够用,注重基础知识的讲授,删除一些理论性较强、较难及实用性不强的内容;在编排上,以官能团为主线,以结构和性质的关系为重点,力图做到重点突出、文字简练。在每一章后面介绍了与材料类专业或生产生活紧密相关的化学知识,以拓展学生知识面,增加趣味性。同时,加强习题的基础性、探究性和创新提高性,使学生更好地理解 and 掌握有机化学的基本理论和基础知识,提高分析和解决复杂工程问题的能力,为后续课程的学习和

从事科技工作打好必要的专业基础。

本教材共 13 章，第 1~5 章由温娜编写，第 6~9 章由吕海霞编写，第 10~13 章由李宝铭编写，全书由吕海霞主编并进行统稿。

在编写过程中编者参考了国内外教材，并引用了其中的一些图表、数据和习题等。在此谨向他们表示衷心的感谢！

由于编者水平有限，书中难免有不当之处，敬请广大读者批评指正。

编者

2016 年 5 月



第 1 章 绪论 1

1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的分类	2
1.2.1 按基本骨架分类	2
1.2.2 按官能团分类	3
1.3 有机化合物中的共价键	3
1.3.1 价键理论	3
1.3.2 碳原子的杂化轨道理论	4
1.3.3 分子轨道理论	6
1.3.4 共价键的键参数	6
1.4 有机化学反应的基本类型	8
1.4.1 共价键断裂方式	8
1.4.2 有机反应的类型	9
拓展知识 有机化合物与人们的生活	9
习题	10

第 2 章 饱和烃（烷烃和环烷烃） 11

2.1 烷烃	11
2.1.1 烷烃的通式及异构现象	11
2.1.2 烷烃的结构	13
2.1.3 烷烃的命名	15
2.1.4 烷烃的物理性质	18
2.1.5 烷烃的化学性质	20
2.1.6 烷烃的来源和用途	25
2.2 环烷烃	26
2.2.1 环烷烃的分类及命名	26
2.2.2 环烷烃的异构现象	27
2.2.3 环烷烃的物理性质	31
2.2.4 环烷烃的化学性质	31
2.2.5 环烷烃的来源及制备	33

拓展知识一 火箭的动力——推进剂	33
拓展知识二 一种新型烈性炸药——八硝基立方烷	34
习题	35
第3章 不饱和烃（烯烃、炔烃和二烯烃）	38
3.1 烯烃和炔烃	38
3.1.1 烯烃和炔烃的结构	38
3.1.2 烯烃和炔烃的同分异构现象	39
3.1.3 烯烃和炔烃的命名	40
3.1.4 烯烃和炔烃的物理性质	44
3.1.5 烯烃和炔烃的化学性质	45
3.1.6 烯烃和炔烃的来源和制法	56
3.1.7 重要的烯烃和炔烃	57
3.2 二烯烃	58
3.2.1 二烯烃的分类、命名及结构	58
3.2.2 共轭二烯烃的化学性质	62
3.2.3 共轭二烯烃的用途	66
拓展知识 导电有机聚合物	66
习题	68
第4章 芳烃	70
4.1 芳烃的分类、同分异构及命名	70
4.1.1 芳烃的分类	70
4.1.2 芳烃的同分异构及命名	71
4.2 苯的结构	73
4.3 单环芳烃的物理性质	75
4.4 单环芳烃的化学性质	76
4.4.1 苯环上的反应	76
4.4.2 烷基苯侧链上的反应	82
4.5 苯环上亲电取代反应的定位规则	83
4.5.1 两类定位基	83
4.5.2 二取代苯亲电取代的定位规则	85
4.5.3 定位规则的应用	86
4.6 多环芳烃	87
4.6.1 萘	87
4.6.2 其他多环芳烃	88
4.7 重要的芳烃的用途和来源	89
拓展知识 多环芳烃与癌症	90

习题	90
----------	----

第 5 章 对映异构	94
-------------------------	-----------

5.1 异构体的分类	94
5.2 分子的手性和对称性	95
5.2.1 手性	95
5.2.2 对称面	96
5.2.3 对称中心	97
5.3 物质的旋光性	97
5.3.1 偏振光与旋光性	97
5.3.2 旋光仪与比旋光度	98
5.4 构型的表示及标记方法	99
5.4.1 构型的表示方法	99
5.4.2 构型的标记方法	100
5.5 含有一个手性碳原子化合物的对映异构	102
5.6 含两个手性碳原子化合物的对映异构	103
5.6.1 含有两个不同手性碳原子的构型异构	103
5.6.2 含有两个相同手性碳原子的构型异构	103
5.7 手性分子的药物作用	104
拓展知识 对映异构现象在药物上的应用	106
习题	107

第 6 章 卤代烃	109
------------------------	------------

6.1 卤代烃的分类和命名	109
6.1.1 卤代烃的分类	109
6.1.2 卤代烃的命名	109
6.2 卤代烃的制备方法	110
6.2.1 由烃卤代制备	111
6.2.2 由不饱和烃与卤素或卤化氢加成	111
6.2.3 由醇制备	112
6.2.4 由卤素的置换制备	112
6.3 卤代烃的性质	113
6.3.1 卤代烃的物理性质	113
6.3.2 卤代烃的化学性质	113
6.4 亲核取代反应历程	116
6.4.1 单分子亲核取代反应 (S_N1) 机理	117
6.4.2 双分子亲核取代反应 (S_N2) 机理	117
6.4.3 影响亲核取代反应的因素	118

6.5 消除反应历程	120
6.5.1 单分子消除反应 (E1) 机理	120
6.5.2 双分子消除反应 (E2) 机理	121
6.5.3 消除反应的取向	121
6.5.4 影响消除反应的因素	121
6.6 亲核取代和消除反应的竞争	122
6.6.1 烷基结构的影响	122
6.6.2 进攻试剂的影响	123
6.6.3 溶剂的影响	123
6.6.4 反应温度的影响	123
拓展知识 卤代烃对人类生活的影响	124
习题	125

第7章 醇、酚、醚

7.1 醇	130
7.1.1 醇的分类	130
7.1.2 醇的命名	130
7.1.3 醇的制备	131
7.1.4 醇的物理性质	134
7.1.5 醇的化学性质	135
7.2 酚	139
7.2.1 酚的分类	139
7.2.2 酚的命名	140
7.2.3 酚的制备	141
7.2.4 酚的物理性质	142
7.2.5 酚的结构和反应性分析	143
7.2.6 酚的化学性质	144
7.3 醚	146
7.3.1 醚的分类和命名	146
7.3.2 醚的制备	147
7.3.3 醚的物理性质	148
7.3.4 醚的化学性质	149
拓展知识 双酚 A 型环氧树脂	151
习题	152

第8章 醛、酮和醌

8.1 醛、酮	156
8.1.1 醛、酮的分类和命名	156

8.1.2	醛、酮的制备	157
8.1.3	醛、酮的物理性质	158
8.1.4	醛、酮的化学性质	159
8.1.5	α, β -不饱和醛酮的加成反应	167
8.2	醌	168
8.2.1	醌的结构和命名	168
8.2.2	醌的制备	168
8.2.3	醌的物理性质	169
8.2.4	醌的化学性质	169
拓展知识 有机玻璃简述		170
习题		170

第 9 章 羧酸及其衍生物 174

9.1	羧酸	174
9.1.1	分类和命名	174
9.1.2	羧酸的制法	175
9.1.3	羧酸的物理性质	176
9.1.4	羧酸的化学性质	177
9.2	羧酸衍生物	181
9.2.1	羧酸衍生物的分类和命名	181
9.2.2	羧酸衍生物的物理性质	183
9.2.3	羧酸衍生物的化学性质	183
拓展知识 聚酯塑料 (PET) 的制备		187
习题		187

第 10 章 β -二羰基化合物及有机合成 192

10.1	酮-烯醇互变异构	192
10.1.1	酮式和烯醇式	192
10.1.2	酮式-烯醇式互变异构的机理	193
10.2	β -二羰基化合物的合成	194
10.2.1	克莱森缩合	194
10.2.2	混合克莱森缩合	195
10.2.3	狄克曼成环	195
10.2.4	酮和酯的缩合反应	195
10.3	β -二羰基化合物在有机合成中的应用	196
10.3.1	酮的合成	196
10.3.2	乙酰乙酸乙酯的应用	196
10.3.3	丙二酸二酯的应用	197

10.3.4 迈克尔加成	198
10.3.5 浦尔金反应	199
10.3.6 克脑文格反应	200
拓展知识 二次有机气溶胶	201
习题	201

第 11 章 含氮、磷化合物 203

11.1 胺	203
11.1.1 胺的分类和命名	203
11.1.2 胺的结构	204
11.1.3 胺的波谱性质	204
11.1.4 胺的物理性质	206
11.1.5 胺的碱性	206
11.1.6 季铵盐的相转移催化作用	208
11.1.7 胺的合成	208
11.1.8 胺的化学性质	211
11.2 芳香硝基化合物	217
11.2.1 芳香硝基化合物的结构	218
11.2.2 芳香硝基化合物的物理性质	218
11.2.3 芳香硝基化合物的化学性质	218
11.3 有机磷化合物	220
11.3.1 有机磷化合物的分类和命名	220
11.3.2 有机磷化合物的合成	221
11.3.3 磷叶立德的合成	222
11.3.4 磷叶立德的反应	223
11.3.5 威蒂格 (Wittig) 反应	224
拓展知识 2,4,6-三硝基甲苯	225
习题	225

第 12 章 杂环化合物 228

12.1 杂环化合物的分类	228
12.2 杂环化合物的命名	228
12.3 吡咯和吡啶的酸碱性	230
12.4 杂环化合物的合成	230
12.4.1 五元杂环化合物的合成	230
12.4.2 六元杂环化合物的合成	232
12.5 杂环化合物的化学性质	233
12.5.1 五元杂环化合物的化学反应	233

12.5.2 六元杂环化合物的化学反应	234
拓展知识 DNA	235
习题	236

第 13 章 合成高分子聚合物 238

13.1 基本概念	238
13.1.1 高分子聚合物	238
13.1.2 单体	238
13.1.3 重复单元	238
13.1.4 端基	239
13.1.5 聚合度	239
13.2 高分子聚合物的分类	239
13.2.1 碳链、杂链和元素有机高分子聚合物	239
13.2.2 塑料、橡胶和纤维	240
13.3 高分子聚合物的命名	240
13.4 高分子聚合物的分子量和分子量分布	241
13.4.1 高分子聚合物的分子量	241
13.4.2 高分子聚合物的分子量分布	242
13.5 高分子聚合物的合成	243
13.5.1 自由基聚合	243
13.5.2 缩合聚合	245
13.6 高分子聚合物的结构	246
13.6.1 线型、支化和交联聚合物	246
13.6.2 聚集态结构	247
13.6.3 热转变温度	249
13.6.4 力学性能	250
13.7 合成高分子聚合物的应用	251
13.7.1 塑料	251
13.7.2 橡胶	253
13.7.3 纤维	253
13.7.4 涂料	254
13.7.5 胶黏剂	255
13.7.6 聚合物基复合材料	255
13.7.7 功能高分子材料	256
拓展知识 高分子材料发展史	257
习题	258

参考文献 259

第 1 章

绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

通常,有机化合物是指碳氢化合物及其衍生物。有机化合物中除了主要含有 C、H 两种元素外,还可能含有 O、N、S、P 等元素。一些具有典型无机化合物性质的碳的氧化物(如 CO 、 CO_2)、碳酸、碳酸盐、金属碳化物、氢氰酸和金属氰化物等,一般不列入有机化合物的讨论范围。

总之,有机化合物都是含碳化合物,但是含碳化合物不一定是有机化合物。

有机化合物是生命产生的物质基础,所有的生命体如脂肪、氨基酸、蛋白质、糖、血红素、叶绿素、酶、激素等都含有有机化合物。生物体内的新陈代谢和生物的遗传现象,都涉及有机化合物的转变。此外,许多与人类生活有密切相关的物质,如石油、天然气、棉花、染料、化纤、塑料、有机玻璃、天然和合成药物等,均与有机化合物有着密切联系。

有机化合物和无机化合物相比,具有如下显著的特性:

首先,有机化合物数目众多,可达几千万种,并且还在快速增加。而无机化合物却只发现数十万种,因为有机化合物的碳原子的结合能力非常强,可以互相结合成碳链或碳环。碳原子数量可以是 1、2 个,也可以是几千、几万个,许多有机高分子化合物(聚合物)甚至可以有几十万个碳原子,例如在聚乙烯分子中可以含有几十万个碳原子。此外,有机化合物中同分异构现象非常普遍,这也是有机化合物数目繁多的原因之一。

其次,有机化合物一般相对密度小于 2,而无机化合物正好相反。“相似相溶”是物质溶解性能中的一个经验规律,其本质是结构相似的分子之间的作用力比结构上完全不同的分子之间的作用力强。例如,氯化钠可溶于水而不溶于汽油中,石蜡则不溶于水而溶于汽油。这是由于水是极性分子,极性物质易溶于水,而汽油是非极性分子,它不具备拆散离子晶格的能力。有机化合物一般可溶于汽油,难溶于水。无机化合物则易溶于水。

再次,典型的有机化合物一般可以燃烧,绝大多数的无机化合物却不能燃烧。有机化合物的挥发性较大,通常是以气体、液体或低熔点固体的形式存在的。大多数有机化合物热稳定性差,熔点、沸点都较低,易受热分解,许多化合物在 $200\sim 300^\circ\text{C}$ 之间就分解。无机化合物通常不能熔化或难以熔化。例如,酒精的沸点是 78.5°C ,醋酸的沸点为 117.9°C 。而氯化钠的熔点为 801°C ,氧化铝的熔点高达 2000°C 。相比较无机化合物,有机化合物化学反应速率慢且反应复杂,副反应多。

最后,应当指出,有关有机化合物的一些共同性质,是相对大多数的有机化合物来说的,也有不少有机化合物并不具有这些共同性质。例如,四氯化碳(CCl_4)不仅不易燃烧,而且用作灭火剂;醋酸不仅可以溶于水,而且能够电离;一些特殊的高分子化合物则可以耐上千摄氏度的高温,因此可以用于宇宙航行器上;石油裂解反应不仅不慢,而且可以瞬时完

成等。

有机化合物与无机化合物性质上的这些差异，主要是由于分子中化学键的本性不同。一般有机化合物是以共价键结合起来的，而典型的无机化合物则是用离子键结合起来的。

1.2 有机化合物的分类

有机化合物的数目众多，种类繁多。有机化合物的结构与其性质密切相关，因此有机化合物按其分子结构通常采用两种分类方法：一种是按照有机化合物分子的碳架分类；另外一种是按照有机化合物分子中的官能团分类。

1.2.1 按基本骨架分类

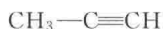
按基本骨架可以把有机化合物分为以下三类。

(1) 开链化合物

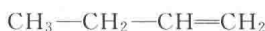
分子中碳原子相互结合成碳链，其中碳原子之间可以通过单键、双键或三键相连。例如



丁烷



丙炔



丁烯



丙醇

(2) 碳环化合物

碳环化合物是含有完全由碳原子互相组合成的环状化合物。它们又可分为两类：一类是脂环族化合物；另外一类是芳香族化合物。

① 脂环族化合物 它们可以看作是由开链化合物的碳干连接起来形成的闭合环状化合物。例如



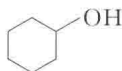
环己烷



环戊二烯



环辛烯

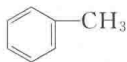


环己醇

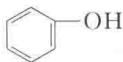
② 芳香族化合物 芳香族化合物的结构特征是大多含有由六个碳原子组成的苯环，它们的性质不同于脂环化合物，具有独特的“芳香性”。例如



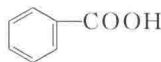
苯



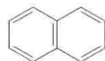
甲苯



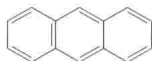
苯酚



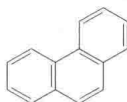
苯甲酸



萘



蒽



菲

(3) 杂环化合物

这类化合物具有环状结构，但是组成环的原子除碳外，还有氧、硫、氮等其他元素的原子。例如



呋喃



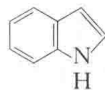
吡咯



噻吩



吡啶



吲哚(苯并吡咯)

1.2.2 按官能团分类

将含有相同官能团的化合物归属为一类，因为官能团是决定某类化合物的主要性质的原子、原子团或特殊结构。显然，含有相同官能团的有机化合物具有相似的化学性质。例如，

含有羟基（—OH）官能团的醇和酚；含有羰基（ $\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}$ —）官能团的醛和酮等。常见的官能团及其相应的化合物的类别见表 1-1。

表 1-1 常见的官能团及相应化合物的类别

官能团名称	官能团	化合物类型
碳碳双键	$\text{C}=\text{C}$	烯烃
碳碳三键	$\text{C}\equiv\text{C}$	炔烃
卤素原子	—X	卤代烃
羟基	—OH	醇、酚
醚基	—C—O—C—	醚
醛基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—H} \end{array}$	醛
羰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—} \end{array}$	酮等
羧基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C—OH} \end{array}$	羧酸
氨基	—NH ₂	胺
酰基	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R—C—} \end{array}$	酰基化合物
硝基	—NO ₂	硝基化合物
磺酸基	—SO ₃ H	磺酸
巯基	—SH	硫醇、硫酚
氰基	—CN	腈

1.3 有机化合物中的共价键

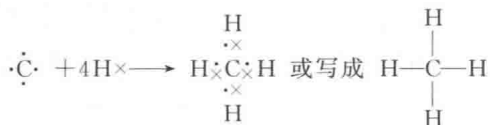
碳元素位于周期表中第ⅣA族，在有机化合物分子中是四价，因此，碳原子与碳原子或碳原子与其他原子不容易通过电子转移相互结合，而是通过共用电子对的方式即共价键相互结合。典型的有机化合物和以离子键结合的典型的无机化合物在性质上和反应性能上有显著的差异，这都是由分子中化学键的本质决定的。共价键形成的理论解释有很多，最常用的是价键理论、碳原子杂化轨道理论和分子轨道理论。

1.3.1 价键理论

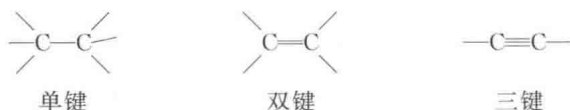
价键的形成是原子轨道的重叠或电子配对的结果，如果两个原子都有未成键电子，并且自旋方向相反，就能配对形成共价键。两原子的原子轨道重叠越多，两核间的电子云密度也越

大,形成的共价键就越牢固。因此,两原子在成键时,原子轨道的重叠,在可能的范围内,一定要采取电子云密度最大的方向;能量相近的原子轨道可以进行杂化,杂化后组成了能量相同的杂化轨道,杂化轨道的成键能力比没有杂化前要强。共价键的实质是原子轨道的重叠。

例如,碳原子可与四个氢原子形成四个 C—H 键而生成甲烷。



由一对电子形成的共价键叫做单键,用一条短直线表示,如果两个原子各用两个或三个未成键电子构成共价键,则构成的共价键为双键或三键。



在形成共价键时,一个电子和另一个电子配对之后就不能再与其他电子配对,这种性质称为共价键的饱和性。成键的两个电子的原子轨道只有在一定的方向上才能达到最大重叠,形成稳定的共价键,这就是共价键的方向性。

1.3.2 碳原子的杂化轨道理论

碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ (基态),只有两个未成对电子,这与有机化合物中碳是四价和甲烷分子呈正四面体构型等事实不符合。这些矛盾可以用碳原子的轨道杂化理论来解释。该理论认为当碳原子与碳原子、碳原子与氢原子或碳原子与其他元素的原子成键时,碳原子 $2s^2$ 上的一个电子激发到 $2p_z$ 空轨道上,形成了碳原子以杂化状态存在能量更低、更稳定的新的电子构型 $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ (激发态)。能量近似的 $2s$ 和 $2p$ 轨道重新组合成能量相等的新轨道(杂化轨道)。杂化轨道包含了原子轨道的成分,其数目等于参与杂化的原子轨道数目。杂化轨道的方向性更强,成键能力也增大。碳原子的轨道杂化一般有三种可能的类型: $2s$ 轨道和全部三个 $2p$ 轨道杂化,称为 sp^3 杂化; $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道杂化,称为 sp^2 杂化; $2s$ 轨道和一个 $2p$ 轨道杂化,称为 sp 杂化。

(1) sp^3 杂化

如果 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道杂化,则形成四个能量相同的 sp^3 杂化轨道,它们互成 109.5° 的角,每个 sp^3 轨道中有一个电子。四个氢原子分别沿着 sp^3 杂化轨道的对称轴方向接近碳原子,氢原子的 $1s$ 轨道可与 sp^3 轨道最大限度地重叠,生成四个稳定的、彼此间夹角为 109.5° 的、等同的 C—H σ 键,即形成甲烷分子。甲烷分子中的氢原子处于四面体的四个顶角上,碳原子位于四面体的中心。如图 1-1 所示。

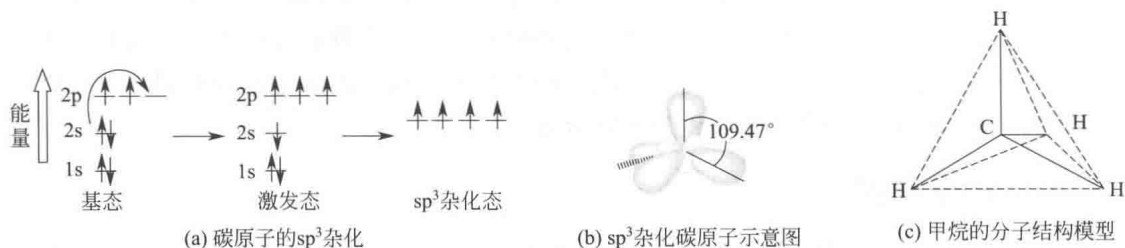


图 1-1 sp^3 杂化及甲烷分子结构

通常将进行了 sp^3 杂化轨道的碳原子称为 sp^3 杂化碳原子，烷烃分子中的碳原子均为 sp^3 杂化碳原子。

如果一个碳原子的 sp^3 杂化轨道与另一个碳原子的 sp^3 杂化轨道沿着各自的对称轴相互重叠，则形成了 $C-C\sigma$ 键。

σ 键是两个原子沿着原子轨道对称轴方向互相重叠而形成的，此种轨道的重叠程度最大，其电子云集中于两核之间围绕键轴呈圆柱形对称分布，任意成键原子围绕键轴旋转时，都不会改变两个原子轨道重叠的程度，因此 σ 键可绕键轴自由旋转。有机化合物分子中的单键都是 σ 键。

(2) sp^2 杂化轨道

如果碳原子的 $2s$ 轨道与两个 $2p$ 轨道杂化，则形成三个能量相同的 sp^2 杂化轨道，三个 sp^2 杂化轨道的对称轴都在同一平面内，互成 120° 角。碳原子还保留了 $2p_z$ 轨道未参与杂化，其对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道所在的平面。如图 1-2 所示。三个 sp^2 杂化轨道和未参与杂化的一个 $2p_z$ 轨道中各有一个未成对电子，因此碳原子仍表现为四价。三个 sp^2 杂化轨道的能量，同样高于 $2s$ 轨道而稍低于 $2p$ 轨道。

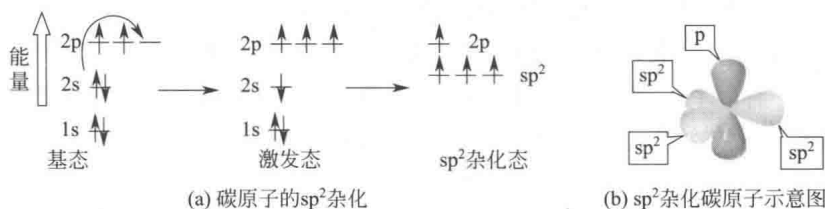


图 1-2 sp^2 杂化

通常将进行了 sp^2 轨道杂化的碳原子称为 sp^2 杂化碳原子，烯烃分子中构成碳碳双键的碳原子和其他不饱和化合物分子中构成双键的碳原子均为 sp^2 杂化。

如果碳原子的 sp^2 杂化轨道与另一个碳原子的 sp^2 杂化轨道沿着各自的对称轴方向重叠，则形成 $C-C\sigma$ 键，与此同时，互相平行的两个 p_z 轨道相互靠近，从侧面互相重叠，则形成一个 $C-C\pi$ 键。

π 键是两个原子相互平行的 p 轨道从侧面重叠形成的。其电子云分布在键轴平面的上、下方。由于 π 键没有轴对称性，所以 π 键不能自由旋转，当成键原子围绕单键旋转时，则 π 键断裂。 π 键的电子云不是集中在两个原子核之间，受核束缚力较小，易受到外界影响而极化，故 π 键比 σ 键更容易发生反应。

(3) sp 杂化

如果碳原子的 $2s$ 轨道与一个 $2p$ 轨道杂化，则形成两个能量相同的 sp 杂化轨道，其对称轴间互成 180° 角，两个 sp 杂化轨道和两个未参与杂化的 $2p$ 轨道中，各有一个未成对电子，碳原子也表现为四价。如图 1-3 所示两个 sp 杂化轨道都与 p_x 和 p_z 所在的平面垂直，

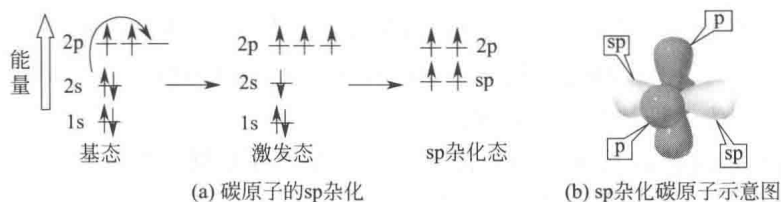


图 1-3 sp 杂化