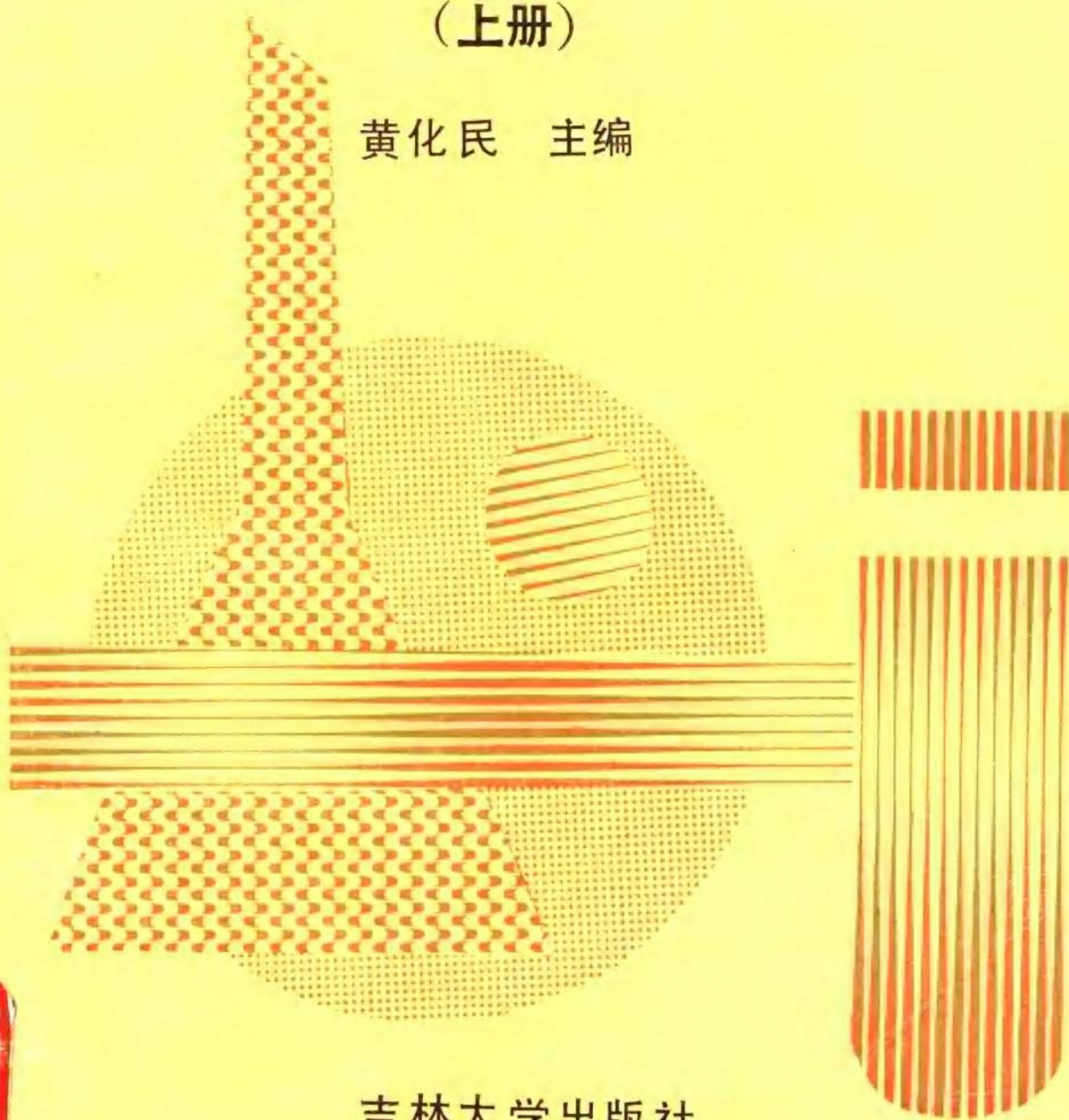


有机化学

(上册)

黄化民 主编

吉林大学出版社



有机化学

(上册)

黄化民 主编

编写人员

黄化民 张玉山 徐之雒

王淑芳 刘福安 张景文

吉林大学出版社

有 机 化 学 (上册)

黄化民 主编

吉林大学出版社出版
(长春市东中华路29号)

吉林省新华书店发行
吉林大学印刷厂印刷

开本: 787×1092毫米 1/16

1992年7月第1版

印张: 20.875

1992年7月第1次印刷

字数: 475千字

印数: 1—1500册

ISBN 7-5601-1218-8/O·131

定价: 5.75元

前 言

在80年代的10年中，我们在教学上主要使用过两本教材，即R.T.Morrison等著《有机化学》和邢其毅等编《有机化学》。这两本教材的共同优点是内容丰富，取材新颖，特别是注意对有机化学规律的阐述。但对基础课教学来讲，显得篇幅太多。根据教学需要，有机教研室几位从事过有机化学教学的老师组织起来，重新编写了这本适合有机化学教学要求的教材。

本书由黄化民教授主编，参加编写的有黄化民（一、八、十六章）、张玉山（六、七、十四章）、徐之雒（五、九、十五章）、王淑芳（四、十七、十八章）、刘福安（二、三、十一章）及张景文（十、十二、十三章）。在编写中保持了原使用教材的理论深度，并特别注意了以下几个问题。

1. 有机化合物可以看做是烃及烃的衍生物或烃的多官能团衍生物，为此本书在体系上分成三大部分，即烃，烃的含卤、氧、氮原子官能团的衍生物及专题（多官能团或专章）来进行编写。

2. 国内已出版的教材对有机物的命名全部分散到各章去讲，这样，对于有机物整体的命名原则，特别是官能团顺序原则及化学介词常无适当位置。本书把命名的部分内容集中在绪论中叙述，使对有机物命名原则从一开始就能有初步的整体概念，而具体的命名方法，仍留在各章叙述。

3. 立体化学在有机结构理论的研究中，占有越来越重要的位置，本书把立体化学作为一章，提前到烷烃后边论述。

4. 共振论在有机化学理论中的作用几乎已被各国的有机化学家所承认，本书对这部分内容给予了更多的重视。

5. 波谱学在有机物分析中的作用是大家共识的，为了能尽早运用波谱学知识分析有机物，我们提前把这一章放在烃的后边来叙述。

本书初稿写成后进行了认真的互相审查，其中波谱部分又经孙允秀、李叶芝两位老师的审查。根据审查提出的意见编者进行了认真、仔细的修改，最后由黄化民教授统一整理、补充、修改和定稿。限于编者的水平，加以成稿时间仓促，书中缺点错误在所难免，希望提出批评指正。本书上册插图由傅国梁同志绘制，谨此表示谢意。

编 者

1990年8月

目 录

第一章 绪 论	(1)
1.1 有机化学的产生和定义.....	(1)
1.2 有机化合物特性及研究有机化学的重要意义.....	(2)
1.3 有机物的结构理论.....	(4)
1.4 电子效应和空间效应.....	(24)
1.5 有机反应的分类.....	(25)
1.6 有机化学反应历程的研究方法.....	(27)
1.7 有机化合物的分类.....	(28)
1.8 有机化合物的命名.....	(30)
第二章 烷 烃	(33)
2.1 烷烃的结构.....	(33)
2.2 烷烃的同分异构.....	(35)
2.3 烷烃的命名法.....	(42)
2.4 烷烃的物理性质.....	(44)
2.5 烷烃的化学性质.....	(47)
2.6 烷烃的卤代反应历程.....	(51)
2.7 烷烃的来源和制法.....	(58)
第三章 立体化学基础	(60)
3.1 有机化合物的异构现象和分类.....	(60)
3.2 对映异构现象.....	(60)
3.3 含有一个手性碳原子的对映异构.....	(64)
3.4 含有二个不相同手性碳原子的对映异构.....	(70)
3.5 含有二个相同手性碳原子的对映异构.....	(71)
3.6 烷烃卤代反应的立体化学.....	(73)
3.7 外消旋体的拆分.....	(76)
第四章 烯烃和二烯烃	(78)
4.1 烯烃和二烯烃的结构.....	(78)
4.2 烯烃和二烯烃的命名.....	(81)
4.3 烯烃和二烯烃的立体异构.....	(82)
4.4 烯烃的物理性质.....	(85)
4.5 烯烃的加成反应.....	(86)
4.6 烯烃的亲电加成反应历程.....	(95)
4.7 硼氢化 - 氧化反应.....	(105)
4.8 烯烃的游离基加成反应.....	(109)

4.9	羟汞化-脱汞反应	(111)
4.10	与卡宾和类卡宾的加成	(113)
4.11	烯烃的氧化反应	(117)
4.12	烯丙基氢的卤代和烯丙基共轭体系	(121)
4.13	烯烃的聚合反应	(126)
4.14	共轭二烯烃的反应	(129)
第五章	炔 烃	(137)
5.1	炔烃的结构	(137)
5.2	炔烃的命名	(138)
5.3	炔烃的物理性质	(138)
5.4	炔烃的化学性质	(139)
5.5	乙 炔	(145)
5.6	炔烃的制备	(146)
第六章	脂 环 烃	(147)
6.1	脂环烃的分类和命名	(147)
6.2	脂环烃的性质	(149)
6.3	环的稳定性与拜尔(Baeyer)张力学说	(151)
6.4	环己烷及其衍生物的构象分析	(153)
6.5	脂环化合物的立体异构现象	(158)
6.6	蒎 类	(160)
6.7	甾族化合物	(164)
6.8	脂环化合物的来源和制法	(166)
第七章	芳 香 烃	(168)
7.1	芳烃的结构	(168)
7.2	芳烃及其衍生物的异构现象和命名	(172)
7.3	芳烃的物理性质	(175)
7.4	芳烃的亲电取代反应	(175)
7.5	芳香亲电取代反应历程	(185)
7.6	芳香亲电取代的定位效应	(190)
7.7	定位效应的理论解释	(194)
7.8	芳烃的其他反应	(198)
7.9	芳烃的来源	(203)
7.10	非苯芳烃	(204)
第八章	有机化合物的波谱分析	(208)
8.1	电磁波谱的一般概念	(208)
8.2	紫外光谱	(209)
8.3	红外光谱	(213)
8.4	核磁共振	(220)

8.5 质 谱	(233)
第九章 卤代烃	(240)
9.1 卤代烃的分类和命名	(240)
9.2 卤代烃的物理性质	(241)
9.3 卤代烃反应	(242)
9.4 亲核取代反应历程	(251)
9.5 亲核取代反应立体化学	(253)
9.6 影响取代反应的因素	(255)
9.7 S_N1 反应和分子重排	(263)
9.8 S_N1 反应的离子对历程	(264)
9.9 消除反应, E1 和 E2 历程	(265)
9.10 芳香卤代烃亲核取代反应	(272)
9.11 卤素对烃基反应活性的影响	(276)
9.12 卤代烃的制备	(278)
9.13 重要的卤代烃	(279)
第十章 醇、酚、醚	(281)
10.1 结构、分类、命名及波谱分析	(281)
10.2 物理性质	(284)
10.3 化学性质	(286)
10.4 醇、酚、醚的制法	(319)

第一章 绪 论

1.1 有机化学的产生和定义

在19世纪以前，人类把自然界的物质分成动物、植物和矿物三大类。后来，由于动、植物来源的物质都是有生机的物质，因之在19世纪初期就把从动、植物来源的物质叫做有机物（有生机的物质），把从矿物来源的物质叫做无机物（无生机的物质）。研究有机物的化学，即研究来源于动、植物物质的化学叫做有机化学。有机化学这个名称是由当时著名的瑞典化学家柏齐利阿斯（J. Berzelius）在1806年首先利用的。这就是有机化学作为一门独立学科进行研究的开始。

有机化学作为一门学科虽然是从19世纪初期才开始的，但是人们对于有机物质的利用确是从远古时代就开始了。我们的祖先是世界上制造和利用有机物最早的民族之一，据历史记载，在四、五千年以前中华民族就开始利用植物来提取染料。例如，传说在黄帝时代就能从红花得到红色，从黄蘗中得到黄色。油脂的利用，也是从黄帝时代开始的。如，用油照明。酒精是一种有机物，可由蒸馏酒得到。大禹时代已经有酒了，战国策上说“帝女仪狄作酒而进於禹”。在同一时期，也出现了醋。其它，如造纸、造革、香料等的制造也远比其他国家为早。从对有机物质的制造与利用来看，也可以说“我们的祖国是世界文明发达最早的国家之一”。但是，在古代人类所制造的有机物绝大多数都是混合物，很少得到纯的物质。16世纪中叶，当时由于医药上的需要，为了寻找新的治疗药品，在许多完全带有偶然性的实验中，分离出来了各种纯的来源于动植物的有机物，如酒石酸、丙酮、乙醚等。这种从天然产物中分离纯有机化合物的方法和制取它们化学变化产物的各种化学知识，到18世纪已积累了许多实际材料。

对有机物进行化学分析的结果，确认了它们都含有碳、氢和氧，某些动植物来源的物质还含有氮或者硫、磷等原子。各种各样不同来源的动、植物产物，几乎都只含有这五、六种元素。进行定量分析的结果发现，分子中含有的原子种类虽然少，但原子的数目却非常之多，例如醋酸和硬脂酸都含有C、H、O三种元素，然而在醋酸分子中有8个原子，而硬脂酸是由56个原子所组成。在当时令人更难理解的是，有些不同的物质其分子中元素的种类和数目都相同，而却是属于不同的物质，如酒精与二甲醚，一切现象都与无机物的现象不同，出现了一系列不易理解的矛盾，这些矛盾归纳起来就是：1）组成化合物元素的单一性与化合物性质多样性的矛盾；2）分子中原子种类的稀少和构成分子的原子数目众多之间的矛盾；3）构成分子的原子种类的有限性与形成化合物数目的无限性之间的矛盾……。为什么会出现这么多的不易理解的现象呢？当时有不少科学家想求得答案。柏齐利阿斯注意到来源于动、植物的物质所以千差万别，是因为动、植物是有生命的。他提出，这些物质的生成是在动、植体内的“生命力”作用下才能产生，从而提出了第一个说明有机物产生的学说“生命力”学说。

“生命力”学说认为，一切有机物质的形成只有在生命力参与下才有可能。“生命力”学说引导人们从动、植物的内部去寻找形成有机物的原因。但，究竟什么是“生命力”当时并没有明确的答案。现在可以认为，所谓生命力作用下，就是今天所说的生物催化剂“酶”的作用下。如果说动、植物来源的物质是在各种“酶”参与下形成的，那么“生命力”学说有其正确的一面。但是，“生命力”学说认为只有在“生命力”存在的情况下才能合成有机物，那么无机物是没有生命力的，因而从无机物就不可能合成有机物了。从而这一学说就给新生的有机化学的发展带来了阻碍。

19世纪初期是资本主义上升时期，由于当时社会生产力的发展，也推动了对化学研究的发展。1828年柏齐利阿斯的学生德国化学家韦勒(F. Wöhler)拟用硫酸铵和氰酸钾作用合成氰酸铵时，无意中得到了尿素



尿素是当时化学家已熟知的物质，它是尿的主要成分。而尿是动物的产物。韦勒用矿物来源的氰酸铵合成了尿素，也就是说用无机物在实验室内制得了以前认为只有在动、植物体内在“生命力”存在下才能得到的产物，从而也就用事实反驳了“生命力”学说的片面和武断，为有机化学的发展开创了道路。鉴于有机物不仅是来源于动、植物产物，也可以由无机含碳化合物进行合成，在1848年格梅林(L. Gmelin)对有机化学提出了新的定义。他提出“有机化学是研究碳化合物的化学”。由于历史上的原因，有机化学这一名称一直被保留着。有机化学虽然是研究碳化合物的化学，但CO，CO₂及碳酸盐等典型的无机化合物仍在无机化学中进行研究，这些化合物不包括在有机化合物当中。对有机化学提出来新的定义前后，1845年科尔伯(H. Kolber)用木炭、硫黄、氯气和水合成了醋酸，1854年柏特洛(K. Berthelot)合成了脂肪，1861年布特列洛夫(A. M. Бутлеров)合成了第一个糖类物质。这一系列的合成都证明了无机的实验方法对于有机化学也是适用的。恩格斯在自然辩证法导言上说“自从用无机的方法造成那种向来只在生物有机体内才有的化合现象以后，化学证明了化学的法则，对于有机物和对无机物一样通用，由此无机和有机之间的鸿沟就填平掉了”。

既然有机化学是研究碳化合物的化学，而碳原子不过是周期表中的一个元素，为什么要把研究碳化合物的化学独立出来进行研究呢？这是因为有机化合物同一般的无机化合物相比有许多特性，另外有机化合物本身又常是重要的工业产品或基础工业的原料，有非常重要的用途。

1.2 有机化合物特性及研究有机化学的重要意义

一、有机化合物的特性

有机化合物的特性概括起来大致有以下几个方面。

1. 容易燃烧

一般的无机化合物不易燃烧，而多数的有机化合物都可以燃烧，多数的有机化合物燃烧后都产生二氧化碳和水，或者遇热分解碳化。利用这个性质可以区别有机物与无机物。

2. 熔点比较低

有机化合物通常是以气体、液体或低熔点的固体存在，受热容易分解，熔点一般不超过 400°C 。典型的无机物受热不易分解，沸点与熔点都比较高。多数的纯有机物固体都有一定的熔点，利用熔点可以鉴别有机物，它是一个很重要的物理常数。

3. 难溶于水，易溶于有机溶剂

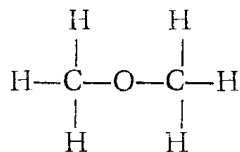
有机物质一般极性较弱或者没有极性。它容易溶解在极性很弱或者无极性的有机溶剂中，例如苯、乙醚、石油醚等。关于溶解有一个经验的规则，即“相似相溶”。水是一种极性很强的物质，所以多数有机物不溶或难溶于水中，而极性较强的无机物则比较容易溶于水中。

4. 反应速度比较慢，且常伴有副反应

无机反应多为离子反应，反应非常迅速，往往片刻即可完成，氯化钠与硝酸银在水溶液中反应，立刻生成氯化银沉淀，产物也比较单纯。有机物的反应往往比较缓慢，需要几小时，几十小时甚至几十天，有的反应，例如乙酸与乙醇生成醋酸乙酯的反应在常温下不外加催化剂需要几年才能达到平衡。因此，在进行有机反应时，常采用加热、加催化剂或其它手段，以加速反应的进行。另外，有机分子的反应部位不局限在分子的某一部分，可以有几个部位同时发生反应，因此在反应产物中除了主产物外还有由于副反应而得到的副产物，为此最终常常得到的是混合物。一个有机反应，若能达到60—70%的理论产率就算比较满意的反应了。

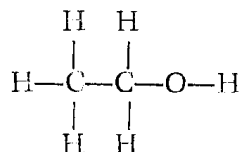
5. 同分异构体的存在

现在已知的有机物有800万种以上，而且还在不断增加，几乎每天都有新的有机化合物被合成或被发现。由几种元素组成的有机化合物所以这么多，主要是在有机化合物当中比较普遍地存在着同分异构现象。凡是具有相同的分子式而结构不同的化合物称为同分异构体。这种存在同分异构体的现象，称为同分异构现象。例如，分子式同为 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 的有机化合物就有两个，一个是气体的甲醚，另一个是液体的乙醇，甲醚和乙醇互为同分异构体。它们的区别是化学结构不同。



甲 醚

沸点 -23.6°C



乙 醇

沸点 78.5°C

同分异构现象的存在是有机化合物数目众多的原因之一。例如，分子式为 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 的物质能够存在的同分异构体将有几十万种。

有机物数目众多，且同典型的无机物有许多不同的特性，是使得有机化学成为一门独立学科的重要原因。另外也由于有机化学和有机化合物本身在科学上的重要地位和国民经济中的重要意义，因此有必要作为一门独立的学科进行研究。

二、研究有机化学的重要意义

有机化学是一门基础学科，对它的基础理论进行研究，不仅能推动这门学科本身的

发展,且亦将对其它学科的发展起到重大作用。因为有机化学是金属有机化学、物理有机化学、量子有机化学、高分子化学、生物化学、仿生学、医药化学、农业化学、国防化学、材料化学、环境化学等学科发展的重要基础,也是化学工业科学的重要基础。有机化学的发展,无疑将大大推动这些科学部门的发展。

研究有机化学除有理论意义外,有机化合物又是重要的工业原料或者本身就是工业产品。有机化学的足迹几乎遍布在国民经济的各个部门。例如,电子工业(有机导体、功能材料的应用)、通讯工业(光导纤维材料的开发)、能源工业(石油、煤的综合利用)、农药、医药工业(新药的合成与开发)、染料工业(新型染料的研制)纤维工业、塑料工业、橡胶工业中新单体的开发与研制,国防工业,基本有机合成工业等等。

在现今的社会中几乎没有任何人、任何部门能够离开有机物而能独立生存。

有机物已超过 800 万种,有千变万化的异构现象和许许多多的特性,这一切同碳化合物的特殊结构有密切的联系。

1.3 有机物的结构理论

有机化学研究的对象是碳化合物的化学,因此研究有机物的结构,归根到底是研究碳化合物的化学键是怎样形成的,有机物的结构是怎样表示的,结构与反应性能之间有什么关系等问题。

有机物结构理论的发展可以概括为经典结构理论建立阶段,电子学说建立阶段及近代有机结构理论发展阶段。从1857年凯库勒(A. Kekule)提出碳原子为4价,碳-碳键可以是单键、双键及叁键并可以成链成环开始,经过1861年布特列洛夫提出化学结构及分子中原子或原子团相互影响的概念,到1874年范霍夫(Van't Hoff)和勒比尔(Le Bel)提出碳原子的立体结构概念为止,是属于经典的有机物结构理论建立的阶段。进入20世纪以后陆续地提出了电子学说、共价键理论、共振论及分子轨道理论。

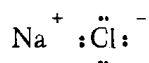
经典有机结构理论,对当前有机化学发展仍在起积极作用,其中特别是关于立体化学的概念是从三维空间说明有机结构和反应的基础,我们将在立体化学一章中详细讨论。电子学说是有机结构理论发展的重要阶段,又是近代有机结构理论发展的基础,下面我们从电子学说开始介绍。

一、电子学说

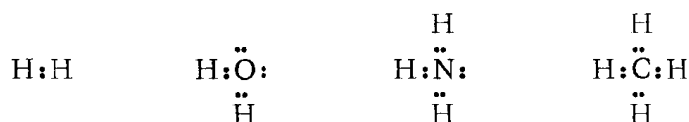
原子价的电子学说是在1914—1919年左右,由柯泽尔(Kossel)、路易斯(Lewis)和朗缪尔(Langmuir)等人创立的,它的主要内容可概括为:

1. 化学键是由电子组成。在一个带正电荷的原子核周围,围绕着各个同心壳层,亦即不同能级,排布着电子。每一壳层能容纳的电子数目有一个最大值:第一层2个,第二层8个,第三层8或18个等等,当外层填满时就像惰性气体那样,原子最稳定。可以把化学键分成为电价键(离子键)和共价键两种:

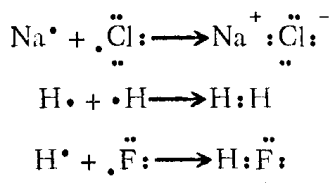
电价键是由电子转移而形成的,例如氯化钠



共价键是由电子的共享而形成的，例如氢、水、氨、甲烷等。



2. 进行化学反应时，参与反应的原子可以失去或者获得电子，使原子的外层电子结构接近惰性气体的结构，化学变化只涉及到原子实(Kernel)外的电子，即价电子的反应



原子价的电子学说第一次指出了表示原子价的短线是成对的电子，原子间的相互作用是价电子或原子核之间的相互作用。

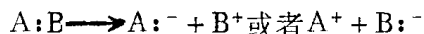
3. 共价键的均裂与异裂

共价键断裂时可能有两种方式，一种方式是成键的一对电子被平均分给A、B两个原子或原子团，成为A·与B·，这种断裂方式称为均裂。



均裂生成的带单电子的原子或原子团称为游离基，通常用R·表示，R上的点代表孤立单电子。例如，已学过的甲烷与氯的反应，就是先产生游离基进行的反应，有游离基参与的反应称为游离基反应。

共价键断裂的另一种方式是A、B两原子的一方独得全部的两个电子成为A:⁻与B⁺，或者A⁺与B:⁻



这种断裂方式称为异裂。异裂方式形成的两部分中一个是电正性的（正离子），另一个是电负性的（负离子）。一般用R⁺表示正碳离子，R⁻表示负碳离子。

经过异裂形成离子的反应称为离子型反应。

二、价键理论（VB理论）

1926年出现量子力学理论，1927年海特勒(Heitler)和伦敦(London)把量子力学运用到化学键的研究上，成功地解释了H₂的结构。后来鲍林(Pauling)把量子力学应用在碳原子上，引入了原子轨道杂化的概念，还有其他人的贡献，从而建立了价键理论。价键理论的基本要点是：

1. 价键的形成可以看成是原子轨道的重迭或电子配对的结果。

关于原子轨道在无机化学中已有介绍，让我们来看看几种原子轨道是呈什么形状的。处于最低能级的轨道称为1s轨道。这是一个以原子核为中心的球体

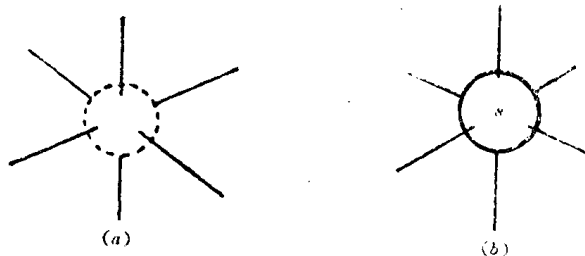


图 1-1 原子轨道：s轨道。核在中央

(如图 1-1 所示)。这个轨道没有明确的界限, 在离核一定距离以外电子存在的几率迅速降低, 因此电荷的分布可以很好地用图 1-1 a 的电子云来表示。为了简便起见, 也可以用图 1-1 b 那样来表示一个轨道, 实线所围绕的区域是电子最经常出现(譬如说 95% 时间)的地方

下一个较高的能级是 $2s$ 轨道。这也是一个以原子核为中心的球体, 它比 $1s$ 轨道大, 具有较高的能量(较低的稳定性)。因为电子和核之间的平均距离较大, 结果静电吸引力就降低了。

其次, 有三个能量相等的轨道, 称为 $2p$ 轨道(如图 1-2 所示), 每个 $2p$ 轨道都呈哑铃状, 由两瓣组成, 原子核在两瓣中间, 能量较 $2s$ 轨道高, 每个 $2p$ 轨道的轴垂直于其它两个 $2p$ 轨道的轴, 它们用 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 的名称来区别, 其中 x 、 y 和 z 是指相应的轴。

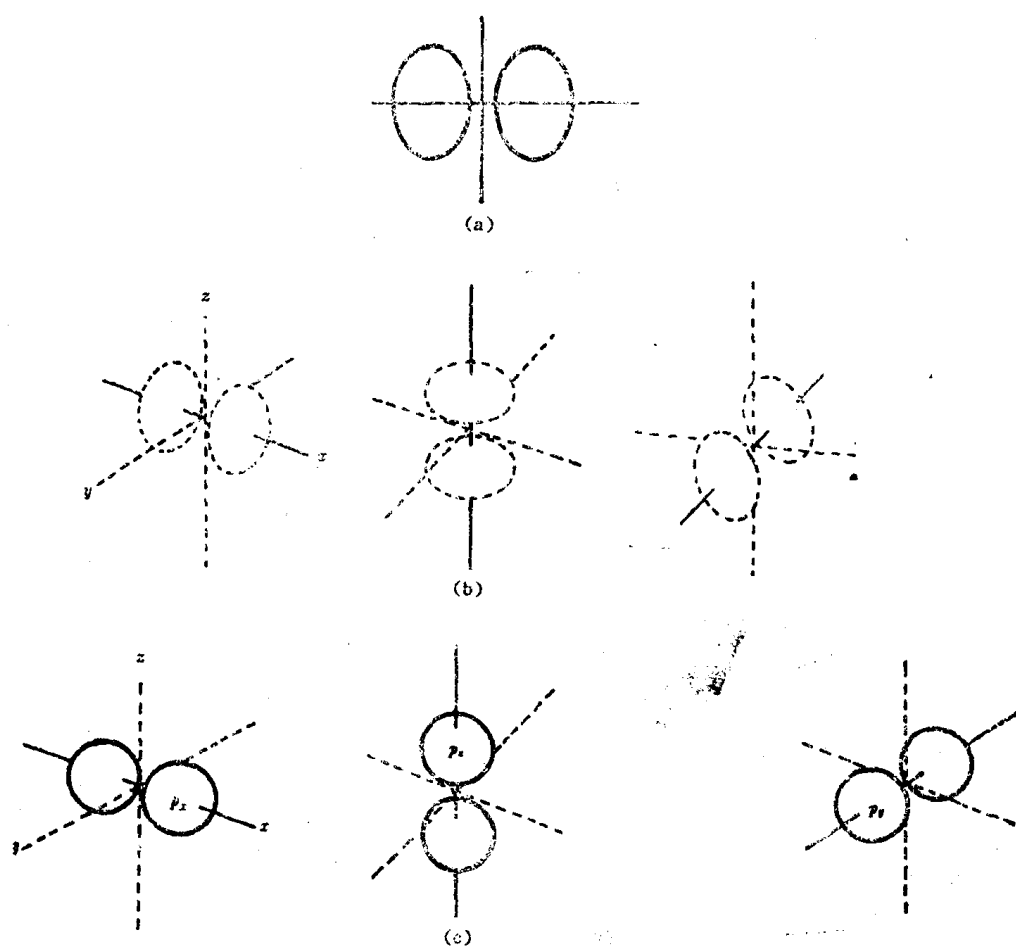


图 1-2 原子轨道: p 轨道, 轴互相垂直

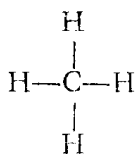
(a) 表示一个轨道的两瓣的截面

(b) 形状大致象一对变形的椭球体

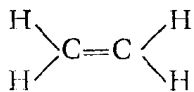
(c) 用一对不相接触的球来表示

如果分子的原子具有未成对电子, 且自旋相反, 就可偶合配对, 每一对电子成为一个共价键, 也就是原子轨道可重叠形成共价键。重叠的部分越大, 形成的共价键越牢。由一对电子形成的共价键叫做单键, 可用一条短线来表示。例如氢有 1 个 $1s$ 电子与氟

的 1 个 $2p$ 电子形成一个共价单键可表示为 $H-F$ 。如果两个原子各有 2 个或 3 个未成对电子，可以形成双键或三键



甲 烷
(单键)



乙 烯
(双键)



乙 炔
(三键)

2. 共价键的饱和性。一般来说，原子的价键数目等于它的未成对的电子数。如果一个原子的未成对电子已经配对，就不能再同其它未成对电子配对。例如，两个氯原子各有一个未成对电子 $Cl\cdot$ ，它能配对构成氯分子 $Cl:Cl$ ，它不能再同第三个氯原子的电子配对成 Cl_3 ，这就是共价键的饱和性。

3. 最大重叠原理。如果两个相互成键的原子的电子云重叠越多则形成的键越强，这就是电子云最大重叠原理。因此成键时要在电子云密度最大的地方重叠，这就是共价键的方向性。 p 电子的原子轨道在空间具有一定的取向，只有从它的某一方向互相接近时，才能使原子轨道得到最大的重叠，形成稳定的共价键。例如，氢原子的 $1s$ 轨道与氟原子的 $2p_x$ 轨道沿 x 轴互相接近，可有最大的重叠，结合成稳定的键，沿其它方向接近重叠较少，不能形成稳定的键（见图 1-3）。

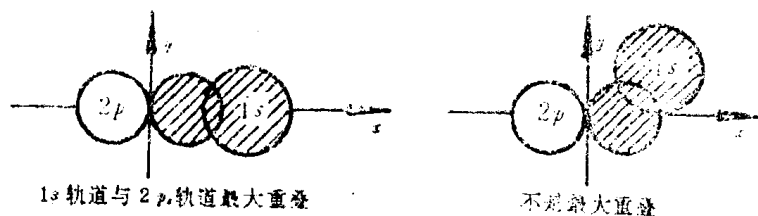


图 1-3

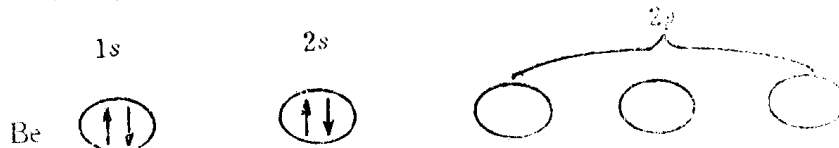
这种沿键轴方向电子云重叠而形成的轨道，电子云分布沿键轴呈圆柱对称，称为 σ 轨道（ σ 是希腊字母，相当于英文的 s ，是对称 Symmetry 的第一个字母），生成的键称为 σ 键。

4. 能量相近的原子轨道，可进行杂化，组成能量相等的杂化轨道，这样可使成键能力更强，并使体系能量降低。

(1) sp 杂化轨道

下边我们讨论一下氯化铍分子 $BeCl_2$ 。

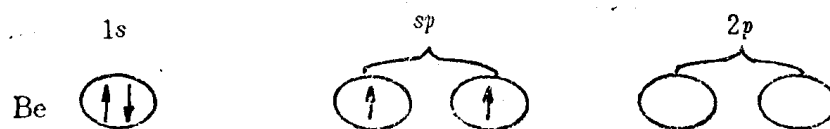
铍的电子构型为：



$2s$ 有 1 对电子，没有不成对电子。那么如何说明它能同两个氯原子成键呢？为了形成两价的铍原子，我们可以考虑把 1 个 $2s$ 电子激发到空的 $2p$ 轨道上：



成为 2 个未成对电子。于是，可以预料，铍将用 p 轨道形成一个键，再用 s 轨道形成另一个键。然而，这同事实不符，这样形成的两根键应该是不同的。事实上，氯化铍中的两根键是一样的。于是，可以把轨道进行杂化，就是把 1 个 s 轨道同 1 个 p 轨道进行组合得到一个具有方向性的 sp 杂化轨道（图 1-4），从计算中得到 ①杂化轨道比 s 轨道或 p 轨道有更强的方向性，②这两个杂化轨道是完全等值的，③两个轨道指向完全相反，两个轨道的夹角为 180° 。



sp 杂化轨道见图 1-4。

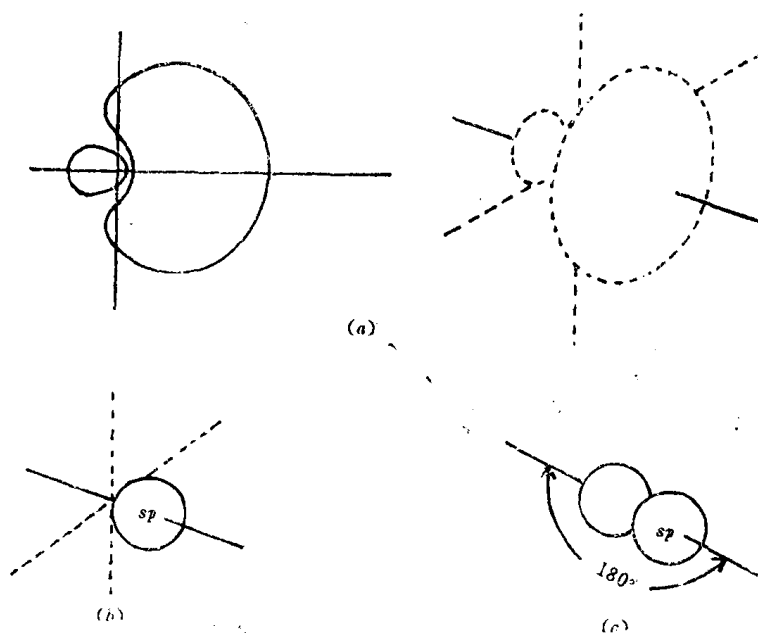


图 1-4 原子轨道： sp 杂化轨道

(a) 一个轨道的截面及近似形状，

(b) 略去小的后瓣，表示为一个球，

(c) 两个轨道，它们的轴在同一条直线上。

现以这种 sp 杂化的铍来形成氯化铍。为了使铍的 sp 轨道与氯的 p 轨道之间有最大的重叠，两个氯原子的核必须处在 sp 轨道的轴上，也就是必须处于铍原子相对的两侧（图 1-5），因此两个铍-氯键之间的夹角必须为 180° 。

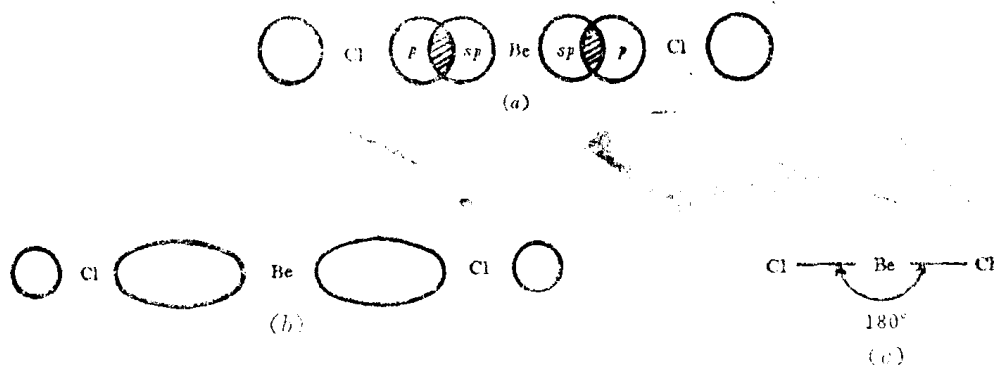


图 1-5 键的形成: BeCl_2 分子

(a) sp 轨道与 p 轨道的交迭, (b) σ 键轨道, (c) 分子的形状.

轨道由于杂化而使方向性增强。 p 轨道的两瓣的相位是相反的, 与 1 个 s 轨道结合相当于增大了核的一侧, 而缩小了另一侧 (见图 1-6)。

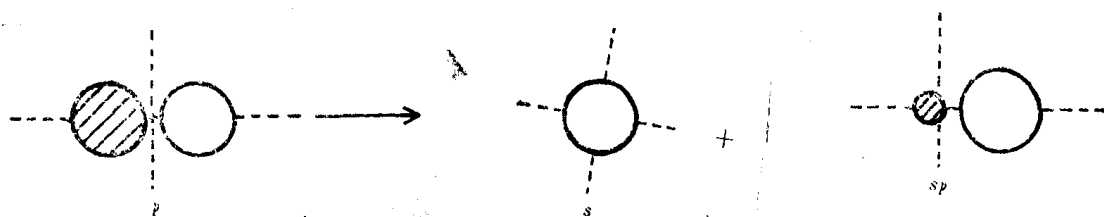


图 1-6

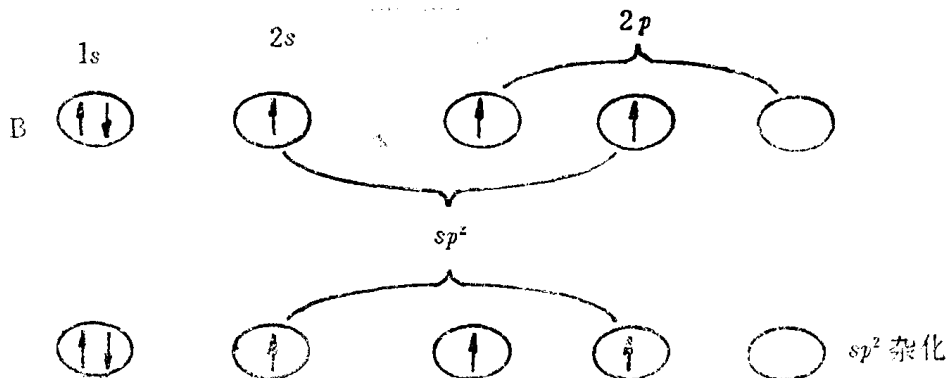
实验已证明: 氯化铍是一个线性分子, 所有三个原子都在一条直线上, 这同计算所得的结果是一致的。

(2) 关于 sp^2 杂化轨道

以三氟化硼为例, 硼只有一个未成对电子, 它占据了 1 个 $2p$ 轨道:



为了形成三个键, 需要 3 个未成对电子, 可以把 1 个 $2s$ 电子激发到 $2p$ 轨道上, 进一步形成三个彼此完全等值的方向性强的原子轨道, 再使 1 个 $2s$ 轨道同 2 个 $2p$ 轨道杂化, 这样就形成 sp^2 杂化轨道。



轨道的形状如图 1-7 所示。

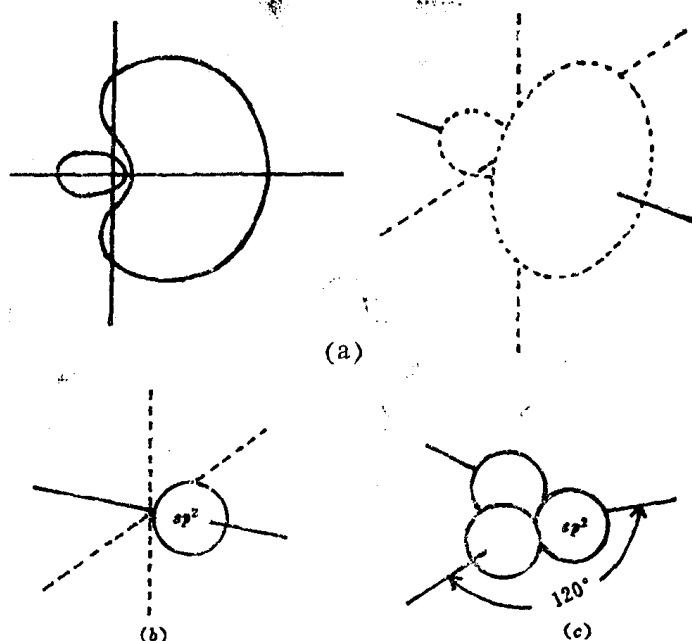


图 1-7 原子轨道： sp^2 杂化轨道

- (a) 一个轨道的截面及近似形状，完全沿一个轴的方向，
 (b) 略去小的后瓣，表示为球形，
 (c) 三个轨道，它们的轴指向正三角形的三个角。

sp^2 杂化轨道与原子核位于同一平面上，并指向正三角形的三个角，任何两个轨道间的夹角均为 120° ，是正三角形的排列。

三氟化硼分子如图 1-8 所示。实验结果同上图是一致的。

(3) 碳原子的杂化轨道

① sp^3 杂化轨道

碳原子的电子层结构是第一层有 2 个成对的 s 电子，第二层有 2 个成对的 s 电子和 2 个未成对的 p 电子：

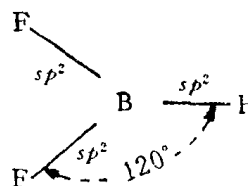


图 1-8 BF_3 分子



在形成共价键时，按理它应生成两个共价键，然而碳原子在绝大多数的情况下是 4 价的，例如甲烷。

如同前边的处理方法，可以把 1 个 $2s$ 电子激发到 $2p$ 轨道，再由 $2s$ 电子同 3 个 $2p$ 电子混合杂化形成成为 sp^3 杂化轨道。形成的 sp^3 新轨道含有 $1/4 s$ 成分和 $3/4 p$ 成分，