

高等院校教材

# 有机化学

徐建明 主编



第二军医大学出版社

## 内 容 简 介

本书为高等院校选用材料(医科类)之一。全书共分 14 章，按官能团分类，从各类化合物的分子入手，着重阐明化合物的结构和性质。作者在编写时尤其注意介绍了与医学及军事医学相关的化合物的性质和用途。本书最后一章还简明介绍了有机波谱学的基础知识。每章附有关键词和习题。

本书可作为医学院校本科生的基础教材，也可以供相关专业人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/徐建明主编. —上海：第二军医大学出版社，2006. 2

ISBN 7-81060-582-8

I . 有… II . 徐… III . 有机化学—医学校—教材 IV . O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 002862 号

## 有 机 化 学

主编 徐建明

责任编辑 刘军政

第二军医大学出版社发行

(上海翔殷路 800 号 邮政编码 200433)

全国各地新华书店经销

上海崇明裕安印刷厂印刷

开本：787×1092 mm 1/16 印张：21.25 字数：537 千字

2006 年 2 月第一版 2006 年 2 月第一次印刷

ISBN 7-81060-582-8/O · 005

定价：40.00 元

## 前　　言

本书是在第二军医大学等四所军队医学院校骨干教师多年教学实践的基础上共同编写而成。根据本科临床医学和麻醉学专业的培养目标，本书在强调有机化学基本理论和基础知识的同时还吸收了国内外近几年出版的医学院校有机化学教材中的部分新内容。在使本书的文字简明扼要、确切易懂的同时，本书注重对问题分步解析，环环相扣，以启发学生积极思维，举一反三，触类旁通。

有机化学的内容极为丰富，很难在有限的篇幅内介绍全部内容。本书以各类化合物的分子结构和官能团作为切入点，揭示它们的性质，并将结构和性质关系的阐述贯穿全书。同时以经典理论为主，适当介绍一些现代理论和最新发展。编者力求使本书内容丰富而又不面面俱到，既重视基础知识的传授也介绍最新成果。考虑到近年来医学发展趋势和军事医学的特殊需要，把“含硫、含磷及含砷的有机化合物”作为独立的一章介绍。本书各章之后附有习题，供学生预习或复习之用。另外，本书还有配套辅导教材《有机化学学习指导》，内容包括：各章的内容提要，练习题及参考答案等。

本书有关的化学术语以科学出版社出版的《英汉化工词汇》（2000年第四版）为准；化合物命名依据中国化学会《有机化学命名原则》（1980）。

在本教材编写过程中，承蒙南方医科大学（原第一军医大学）游文玮教授、第三军医大学李怀德教授以及第四军医大学张生勇教授和孙晓莉教授给予指导和协助，在此一并表示感谢。

编　者

二〇〇六年一月

# 目 录

<b>第一章 绪 论 .....</b>	1
<b>第一节 有机化合物和有机化学 .....</b>	1
<b>第二节 有机化合物的结构 .....</b>	3
一、凯库勒结构式理论 .....	3
二、经典共价键理论 .....	4
三、现代共价键理论 .....	5
四、共价键的性质 .....	7
五、分子间作用力 .....	10
六、共价键的断裂方式 .....	10
<b>第三节 有机化合物的分类和构造式的表示 .....</b>	11
一、根据官能团分类 .....	11
二、根据碳架分类 .....	11
三、有机化合物构造式的表示法 .....	13
<b>第四节 有机化合物的结构确证 .....</b>	13
一、分离提纯 .....	14
二、元素定性和定量分析 .....	14
三、实验式和分子式的确定 .....	14
四、有机化合物的结构测定 .....	14
<b>第五节 有机酸碱的概念 .....</b>	15
一、勃朗斯德酸碱理论 .....	15
二、路易斯酸碱理论 .....	16
<b>关键词 .....</b>	17
<b>习题 .....</b>	18
<b>第二章 链 烃 .....</b>	19
<b>第一节 链烃的结构、异构现象和命名 .....</b>	19
一、链烃的结构 .....	19
二、共轭二烯烃的结构 .....	21
三、链烃的异构现象 .....	22
四、链烃的命名 .....	26

<b>第二节 链烃的性质</b>	31
一、链烃的物理性质	31
二、链烃的化学性质	33
<b>第三节 链烃的反应历程和电子效应</b>	39
一、反应历程	40
二、诱导效应和共轭效应	44
<b>关键词</b>	46
<b>习题</b>	46
<b>第三章 环 烃</b>	49
<b>第一节 脂环烃</b>	49
一、脂环烃的分类和命名	49
二、环烷烃的结构	50
三、十氢萘的构象和构型	54
四、脂环烃的性质	54
五、萜类化合物	56
<b>第二节 芳 香 烃</b>	58
一、苯的结构	59
二、苯同系物的异构现象和的命名	60
三、苯及其同系物的性质	61
四、苯环上取代反应的定位规律	68
五、苯及其主要同系物	71
<b>第三节 多环芳香烃</b>	72
一、萘	72
二、蒽和菲	73
三、致癌烃	74
<b>第四节 非苯芳香烃和休克尔规则</b>	74
一、环丙烯基正离子	75
二、1,3-环戊二烯基负离子	75
三、1,3,5-环庚三烯基正离子(离子)	75
四、环丁烯基二价正离子及1,3,5,7-环辛四烯基二价负离子	76
五、薁	76
六、轮烯	76
<b>关键词</b>	77
<b>习题</b>	77
<b>第四章 立体化学</b>	81
<b>第一节 同分异构现象的分类</b>	81

一、构造异构 .....	81
二、立体异构 .....	82
第二节 物质的旋光性 .....	82
一、平面偏振光 .....	82
二、旋光性和比旋光度 .....	83
第三节 化合物的旋光性与其结构的关系 .....	83
一、镜像、手性及对映体 .....	83
二、分子的对称性和不对称碳原子 .....	85
三、外消旋体 .....	85
第四节 旋光异构体的构型 .....	86
一、费歇尔投影式 .....	86
二、构型的表示方法 .....	87
第五节 含多个手性碳原子的分子 .....	90
一、含两个不相同的手性碳原子的分子 .....	90
二、含两个相同手性碳原子的分子 .....	90
三、含 n 个手性碳原子的分子 .....	91
四、不含手性碳原子的手性分子 .....	92
五、环状化合物的旋光异构 .....	93
第六节 手性有机化合物的制备 .....	93
一、外消旋体的拆分 .....	94
二、不对称合成 .....	94
第七节 立体异构的重要性 .....	95
关键词 .....	96
习题 .....	96
<b>第五章 卤代烃 .....</b>	<b>99</b>
第一节 卤代烃的分类和命名 .....	99
一、卤代烃的分类 .....	99
二、卤代烃的命名 .....	100
第二节 卤代烃的性质 .....	101
一、卤代烃的物理性质 .....	101
二、卤代烃的化学性质 .....	102
第三节 亲核取代反应历程 .....	106
一、双分子亲核取代历程( $S_N2$ ) .....	106
二、单分子亲核取代历程( $S_N1$ ) .....	107
三、卤代烃的类型与卤原子的种类对反应活性的影响 .....	108
第四节 $\beta$ -消除反应历程 .....	108

一、双分子消除反应(E2) .....	109
二、单分子消除反应(E1) .....	110
三、消除反应与取代反应的竞争 .....	111
<b>第五节 重要的卤代烃 .....</b>	<b>111</b>
一、三氯甲烷 .....	111
二、氯乙烷 .....	111
三、二氟二氯甲烷 .....	111
四、氟烷 .....	111
五、四氟乙烯 .....	111
六、氟尿嘧啶 .....	112
七、氟康唑 .....	112
<b>关键词 .....</b>	<b>112</b>
<b>习题 .....</b>	<b>112</b>
<b>第六章 醇、酚、醚 .....</b>	<b>115</b>
<b>第一节 醇 .....</b>	<b>115</b>
一、醇的分类和命名 .....	115
二、醇的物理性质 .....	117
三、醇的化学性质 .....	118
四、重要的醇 .....	125
<b>第二节 酚 .....</b>	<b>127</b>
一、酚的分类和命名 .....	127
二、酚的物理性质 .....	128
三、酚的化学性质 .....	128
四、重要的酚 .....	131
<b>第三节 醚 .....</b>	<b>133</b>
一、醚的结构、分类和命名 .....	133
二、醚的物理性质 .....	133
三、醚的化学性质 .....	134
四、1, 2-环氧化物 .....	135
五、冠醚 .....	135
<b>关键词 .....</b>	<b>136</b>
<b>习题 .....</b>	<b>136</b>
<b>第七章 醛、酮、醌 .....</b>	<b>138</b>
<b>第一节 醛 和 酮 .....</b>	<b>138</b>
一、醛和酮的结构和分类 .....	138
二、醛和酮的命名 .....	138

三、醛和酮的物理性质 .....	140
四、醛和酮的化学性质 .....	141
五、重要的醛和酮 .....	151
<b>第二节 醛 .....</b>	<b>153</b>
一、醛的命名 .....	153
二、醛的结构 .....	154
三、醛的性质 .....	154
<b>关键词 .....</b>	<b>155</b>
<b>习题 .....</b>	<b>155</b>
<b>第八章 羧酸及其衍生物、取代羧酸 .....</b>	<b>158</b>
<b>第一节 羧 酸 .....</b>	<b>158</b>
一、羧酸的结构和分类 .....	158
二、羧酸的命名 .....	159
三、羧酸的物理性质 .....	160
四、羧酸的结构 .....	161
五、羧酸的化学性质 .....	162
六、重要的羧酸 .....	169
<b>第二节 羧酸衍生物 .....</b>	<b>170</b>
一、羧酸衍生物的命名 .....	170
二、羧酸衍生物的物理性质 .....	171
三、羧酸衍生物的化学性质 .....	172
四、重要的羧酸衍生物 .....	175
<b>第三节 取代羧酸 .....</b>	<b>176</b>
一、羟基酸 .....	177
二、氧代酸 .....	183
<b>关键词 .....</b>	<b>187</b>
<b>习题 .....</b>	<b>187</b>
<b>第九章 有机含氮化合物 .....</b>	<b>191</b>
<b>第一节 胺 .....</b>	<b>191</b>
一、胺的结构、分类和命名 .....	191
二、胺的制备 .....	193
三、胺的物理性质 .....	193
四、胺的化学性质 .....	194
五、重要的胺及其衍生物 .....	198
<b>第二节 重氮化合物和偶氮化合物 .....</b>	<b>199</b>
一、重氮化合物和偶氮化合物的结构 .....	199

二、重氮盐的化学性质 .....	200
<b>第三节 酰 胺 .....</b>	<b>201</b>
一、酰胺的结构和命名 .....	201
二、酰胺的性质 .....	202
三、重要的酰胺及其衍生物 .....	204
<b>第四节 杂环化合物 .....</b>	<b>205</b>
一、杂环化合物的分类和命名 .....	206
二、杂环化合物的结构 .....	207
三、吡咯和吡啶的性质 .....	208
四、重要的含氮杂环化合物及衍生物 .....	208
<b>第五节 生 物 碱 .....</b>	<b>210</b>
一、生物碱的概念 .....	210
二、生物碱的分类和命名 .....	211
三、生物碱的一般性质 .....	211
四、常见的生物碱 .....	211
<b>关键词 .....</b>	<b>214</b>
<b>习题 .....</b>	<b>214</b>
<b>第十章 含硫、含磷及含砷的有机化合物 .....</b>	<b>216</b>
<b>第一节 含硫有机化合物 .....</b>	<b>216</b>
一、硫醇 .....	216
二、硫醚 .....	218
三、磺酸及其衍生物 .....	220
<b>第二节 含磷、含砷的有机化合物 .....</b>	<b>223</b>
一、含磷的有机化合物 .....	223
二、含砷的有机化合物 .....	226
<b>关键词 .....</b>	<b>227</b>
<b>习题 .....</b>	<b>228</b>
<b>第十一章 脂类化合物 .....</b>	<b>229</b>
<b>第一节 油脂和蜡 .....</b>	<b>229</b>
一、油脂 .....	229
二、蜡 .....	233
<b>第二节 磷 脂 .....</b>	<b>234</b>
一、卵磷脂 .....	234
二、脑磷脂 .....	235
三、(神经)鞘磷脂 .....	236
四、糖脂 .....	237

<b>第三节 岩族化合物</b>	237
一、岩族化合物的结构和命名	237
二、重要的岩族化合物	239
关键词	245
习题	245
<b>第十二章 糖类</b>	247
<b>第一节 单糖</b>	248
一、单糖开链结构及构型	248
二、单糖的环状结构和变旋光现象	250
三、葡萄糖的优势构象	253
四、果糖	253
五、单糖的物理性质	254
六、单糖的化学性质	254
<b>第二节 低聚糖和多糖</b>	259
一、双糖	259
二、环糊精	262
三、多糖	263
<b>第三节 糖蛋白和血型</b>	265
一、糖蛋白	265
二、糖与血型物质	266
关键词	267
习题	268
<b>第十三章 氨基酸、多肽、蛋白质和核酸</b>	269
<b>第一节 氨基酸</b>	269
一、氨基酸的结构、分类和命名	269
二、氨基酸的物理性质	272
三、氨基酸的化学性质	272
<b>第二节 多肽和蛋白质</b>	275
一、多肽的结构和命名	275
二、蛋白质	276
<b>第三节 核酸</b>	281
一、核酸的组成	281
二、核酸的结构和分类	283
三、核酸的性质	286
四、三磷酸腺苷(ATP)	288
关键词	289

---

习题 .....	290
<b>第十四章 有机波谱学基础知识</b> .....	292
第一节 紫外-可见光谱 .....	293
一、基本原理 .....	293
二、影响紫外光谱的因素 .....	296
三、紫外光谱在有机化学中的应用 .....	297
第二节 红外光谱 .....	299
一、分子振动和红外光谱的产生 .....	299
二、红外光谱图 .....	300
三、某些官能团在红外光谱图中的位置 .....	301
四、红外光谱的解析 .....	305
第三节 核磁共振谱 .....	307
一、概述 .....	307
二、核磁能级和核磁共振 .....	308
三、化学位移 .....	309
四、NMR 谱图 .....	313
五、自旋-自旋偶合 .....	314
六、核磁共振谱的应用 .....	315
七、电子顺磁共振谱 .....	319
第四节 质    谱 .....	319
一、基本原理 .....	319
二、质谱图 .....	320
三、质谱中常见的几种离子峰 .....	321
四、裂解的一般规律 .....	321
五、质谱的应用 .....	323
关键词 .....	324
习题 .....	324

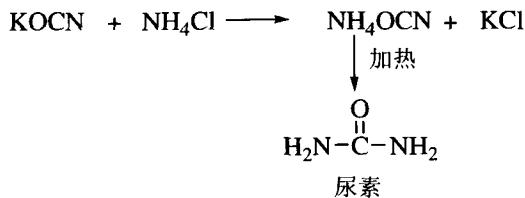
# 第一章 绪 论

## 第一节 有机化合物和有机化学

从化学组成上看，有机化合物(organic compound)都含有碳元素，是“含碳化合物”；除了含有碳元素外，绝大多数还含有氢元素，许多还含有氧、氮、硫和卤素等元素。所以更确切地说，有机化合物是“碳氢化合物及其衍生物”。有机化学(organic chemistry)就是研究有机化合物的学科，研究内容涉及有机化合物的各个方面，包括有机化合物的结构、理化性质、合成方法、反应机理和结构与性质之间的相互关系等。

有机化合物广泛存在于自然界，在漫长的历史进程中，人类对有机化合物的认识也是对自然界认识的一部分，也遵循着辩证唯物主义的认识论：实践、认识、再实践、再认识和逐渐由浅入深，由表及里。在人类早期的生活和生产实践中，人们逐渐探索知道了从动植物中提取加工可得到一些有用的物质，如糖、酒、染料和药物等。18世纪末已得到了许多纯的化合物，如酒石酸、尿酸和乳酸。将这些化合物与从矿物中得到的化合物相比，人们认为前者来自有生命的动植物的有机体，这些化合物只有在“生命力”影响下才能产生，而后者来自无生命的矿物质。为区别这两类不同来源的化合物，把它们分别称为有机化合物和无机化合物。

人类为了生存和生活，从利用有机化合物逐渐过渡到制造有机化合物。1828年德国化学家韦勒(F. Wöhler)将无机化合物氰酸钾和氯化铵加热制得第一个有机化合物尿素。随后化学家们相继合成了一些有机化合物，从此打破了只能从有机体取得有机化合物的禁锢，开辟了人工合成有机化合物的新时代。



随着科学技术的发展，今天有机化合物已有数千万种。人们以自然界存在的或合成的有机化合物为先导化合物(leading compound)，改造它们的化学结构，合成出各种各样的更具良好性能的衍生物，以满足人类的需要。同时，除了以本书内容为主的基础有机化学外，有机化学已产生许多分支，如主要研究有机化合物合成方法的合成有机化学；主要研究有机药物的结构、合成方法和性质的药物(有机)化学；主要研究动植物(包括海洋、陆地和微生物的次级代谢产物)体内有机化合物结构和性质的天然有机化学；主要研究有机化合物反应机理的物理有机化学；主要研究除含碳、氢外还含有金属元素、磷、氟或硼等元素的有机化合物的元

素有机化学；将有机化学的理论和方法用于研究核酸、蛋白质和多糖等生物分子的生物有机化学。这些都说明了有机化学多年来发展的繁荣昌盛。随着生物技术日新月异的发展，有机化学与各生物学科相互交叉、相互渗透，正在或将要形成许多新的学科分支。这也说明了有机化学在当今科技发展中的重要性。

随着有机化合物种类的增多，今天有机化合物的概念已不是原来的含义，只是习惯性地使用。有机化合物的现代定义应是除一氧化碳、二氧化碳和碳酸及碳酸盐无机物外的一切含碳化合物。有机化合物数目众多的原因在于组成有机化合物的基本元素都是碳，碳原子的最外层有4个电子，要完全失去这4个电子或得到4个电子以形成稳定的外层电子结构都很困难，所以碳原子通常是与其他原子形成共用电子对，即通过形成共价键相结合。在有机化合物中，碳原子不仅可与其他原子以共价键相结合，而且碳原子之间也可以共价键相结合，形成数目不等的链状或环状化合物。相对分子量可以从几十、几百到几百万不等。这些以共价键相结合的含碳化合物与主要以离子键相结合的无机化合物相比，表现出一些共同的特点：

1. 可燃性 大多数有机化合物都可以燃烧，燃烧时一般是先炭化变黑，最后生成二氧化碳和水，若含有其他元素，则生成其氧化物。这是区别有机物和无机物(不燃烧)的最简单方法。

2. 熔点较低 固体有机化合物的熔点通常比无机化合物要低，很少有超过400℃的。这是由于在有机化合物的晶体中，分子间作用力主要是范德华力。熔点是一个有机化合物的特征之一，可用于鉴别有机化合物或判定其纯度。

3. 难溶于水，易溶于有机溶剂 有机化合物一般极性较小，而水的极性较大。根据“相似相溶”原则，有机化合物一般难溶于水，易溶于有机溶剂。但当有机化合物分子中有能和水形成氢键的基团如羟基、羧基、氨基、磺酸基或离子基时，该化合物在水中溶解度增大。

4. 反应速率一般较小，往往有副反应发生 有机化合物一般发生分子间反应，反应速率决定于分子间的有效碰撞，速度较慢，往往需要加热或在催化剂存在下进行，有时还需要加压。有机化学反应除了主反应外，常伴有一些副反应，结果是除了主产物外，还常有副产物生成，产物组成复杂。

有机化学与人类的生产和生活密切相关，例如合成纤维、燃料、塑料、涂料和洗涤剂等都和有机化学息息相关。在医药、农药、香料、有机功能材料、石油产品深加工、农林牧资源和工农业废弃物再利用等领域，有机化学的重要作用更加突出，在人类的生活中几乎所有方面都与有机化学相关联。但是，人类在生产和使用化学产品的同时，也对我们的环境造成了很大的污染。从20世纪下半叶起，人们逐渐认识到环境污染的严重性和危害性，提出了绿色化学(green chemistry)的概念，许多国家开始了绿色化学的研究，成立了专门的研究机构和组织，并设立了各种奖项奖励对治理环境污染做出突出贡献的组织和个人。

有机化学是医学课程中的一门重要基础课，为生物化学、生物学、免疫学、营养学、药理学、遗传学、卫生学以及临床诊断等提供必要的基础知识。有机化学也是研究生命科学不可缺少的化学基础，组成人体的物质除了水分子和无机离子外，几乎都是由有机化合物分子组成的，如核酸、蛋白质、多糖、激素、维生素和脂肪等；机体的生命过程，正是这些生物分子遵循有机化学的反应规律相互作用的结果，如酶与底物的结合、核酸的合成与功能、糖蛋白和糖脂等在细胞识别信息传递中的作用机理。因此只有掌握了有机化合物的结构与性质

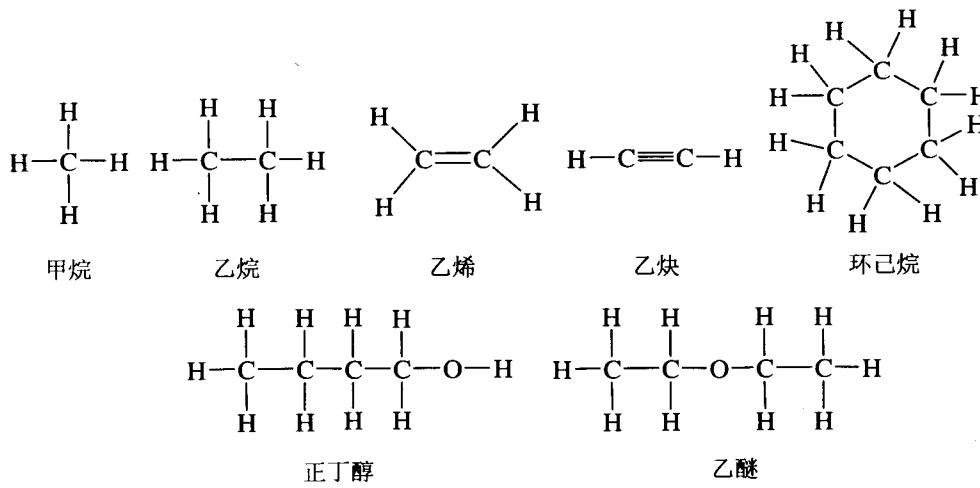
的关系，才能认识蛋白质、核酸和多糖等生命物质的结构和功能，为今后解释和探索生命的奥妙奠定基础。

## 第二节 有机化合物的结构

有机化合物的结构决定其性质，反之从性质也可推测化合物的结构，结构和性质的关系是有机化学的精髓。有机化合物的结构是指分子的组成、分子中各原子相互结合的顺序和方式、价键结构、分子中电子云分布、三维结构和分子中原子或原子团之间相互影响等，这些理论是在长期研究有机化合物结构和性质的过程中逐渐形成和发展起来的。

### 一、凯库勒结构式理论

19世纪后期凯库勒(A. Kekulé)和古柏尔(A. Couper)在前人有关结构学说的基础上，分别提出了有机化合物分子中原子间相互结合的几个基本原则：碳原子为4价，氢为1价，氧为2价等；碳原子除能与其他元素结合外，碳原子之间还可以单键、双键和叁键相互结合成碳链或碳环，使分子中各原子最外电子层都达到稳定状态。有机化合物可用化学式表示，如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔和环己烷等，从理论上阐明了产生同分异构体(isomers)的原因，如 $C_4H_{10}O$ 有两个同分异构体，丁醇和乙醚，两者分子式相同，但是两个不同的化合物，差别在于分子内原子间相互结合顺序不同。以下这些化学式代表了分子中原子的种类、数目和彼此结合的顺序和方式，称为Kekulé结构式(这些结构式现称为构造式)。



20世纪初，有机化学家认识到构造式只能在平面上表示分子中各原子的排列次序和结合方式，是二维的，并不能代表有机化合物分子结构的真实情况，应当用三维表示法表示有机化合物的分子结构。荷兰化学家范霍夫(J. H. Van't Hoff)和法国化学家贝尔(J. A. Le Bel)根据这些有关立体化学的初步认识和某些化合物的旋光性提出了饱和碳原子的四面体结构[图1-1(a)]。在甲烷分子中，碳原子处在四面体的中心，四个氢原子处在四面体的四个顶点上[图1-1(b)]。这一结论现可用杂化轨道理论予以解释。

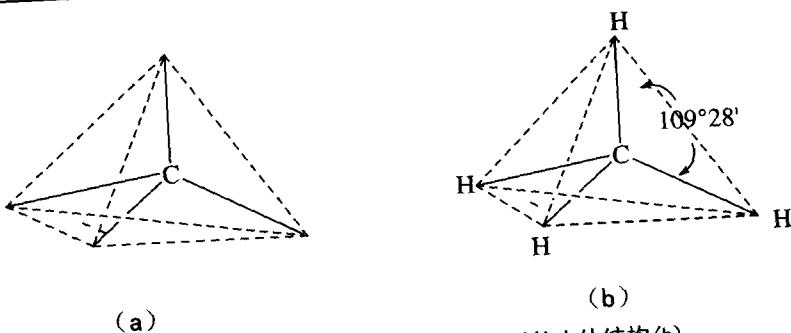
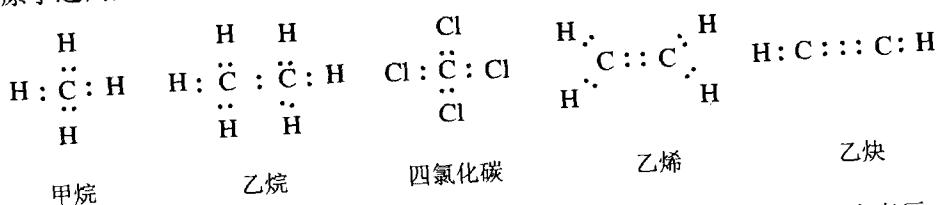


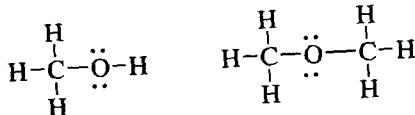
图 1-1 碳原子的四面体结构(a)和甲烷分子的立体结构(b)

## 二、经典共价键理论

1916年柯塞尔(W. Kossel)和路易斯(G. N. Lewis)提出了离子键和共价键的概念。离子键(ionic bond)是通过原子间电子转移产生正负离子，两者相互吸引所形成的化学键，无机化合物(ionic bond)是通过原子间电子转移产生正负离子，两者相互吸引所形成的化学键，无机化合物分子大多是离子键结合。而共价键(covalent bond)是成键的两个原子各提供一个电子，通过共用一对电子相互结合的化学键，有机化合物分子主要是以共价键结合。离子键和共价键的本质都是通过电子转移或共用电子对的方式达到稳定的惰性元素的电子构型，即最外层八个电子或二个电子。如甲烷、乙烷和四氯化碳等分子中，两原子间都是共用一对电子形成的一个单键；乙烯和乙炔分子中两个碳原子分别是共用两对和三对电子形成的双键和三键，碳原子和氢原子之间则是共用一对电子形成的单键。



这些电子式称为路易斯结构式，书写时一般将共价键的电子对用短横线表示，每一条横线表示一对电子。有时要标出某些原子上的未共用电子对(unshared pair of electrons)，化合物的一些理化性质往往与未共用电子对有关，虽然大多数情况下并不标出它们。



一些含有硝基化合物的情况与  $\text{HNO}_3$  一样，在其路易斯结构式中氮氧键往往带有正负分离的电荷：



### 三、现代共价键理论

路易斯价键理论未能说明共价键是如何形成的，也无法解释共价键的饱和性和方向性等事实。随着量子力学的建立，化学家们用量子力学的观点来描述核外电子在空间的运动状态和处理化学键问题，解释了共价键的本质，建立了现代共价键理论。

#### (一) 原子轨道和电子云

共价键是由成键电子所在的原子轨道重叠(overlap)形成的。s 轨道围绕原子核球形对称，p 轨道是以通过原子核的直线为轴对称分布的哑铃形，三个 p 轨道(在 x 轴、y 轴和 z 轴上各有一个轨道)能量相同，它们的对称轴相互垂直。电子云是形象化地描述电子在核外出现的几率密度，离核越近，电子云密度越高。电子云的形状与原子轨道类似。

#### (二) 价键法则

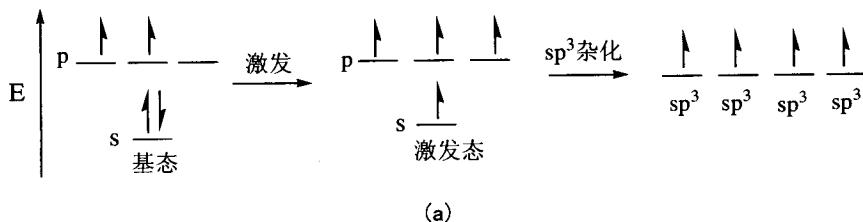
当各带一个单电子且自旋相反的两个氢原子相互接近到一定程度时，由于两个原子轨道的重叠，核间产生电子云密度较大的区域，吸引着两个原子核，使体系能量下降，形成稳定的氢分子，这种结合力就是共价键的本质。其基本要点是：(1)两个形成共价键的电子必须自旋方向相反(↑↓)。(2)共价键有饱和性，元素原子的共价数等于该原子的未成对电子数。(3)当形成共价键时，原子轨道重叠越多，形成的键越强，称最大重叠原理。因此，成键的两个原子轨道必须按一定方向重叠，以满足两个轨道最大程度的重叠，形成稳定的共价键，这就是共价键的方向性。

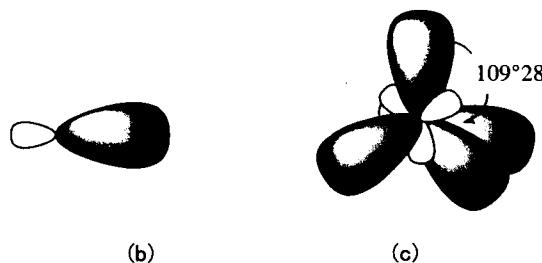
#### (三) 杂化轨道理论

碳原子的电子构型为  $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^0$ ，只有两个未成对的电子，与有机化合物中碳原子呈四价和甲烷分子呈四面体结构(图 1-1)等事实不符，20世纪 30 年代杰出化学家鲍林(L. Pauling)对价键理论的重要贡献之一是提出了杂化轨道(hybrid orbital)理论。杂化轨道理论认为，元素的原子在成键时不但可以变成激发态，而且能量近似的原子轨道可以重新组合成新的原子轨道，称杂化轨道。杂化轨道的数目等于参与杂化的原子轨道数目，并包含原原子轨道的成分。杂化轨道的方向性更强，成键的能力增大。

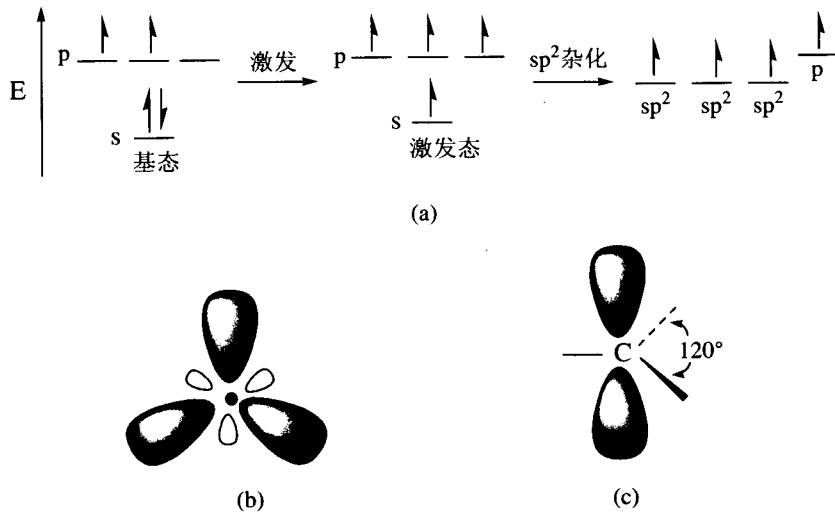
##### 1. 碳原子的 $sp^3$ 杂化

碳原子在成键过程中把一个 2s 电子激发到 2p<sub>z</sub> 空轨道，组成  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，然后一个 2s 轨道和三个 2p 轨道进行线性组合，得到四个能量相同的  $sp^3$  杂化轨道[见图 1-2(a)]，其形状一头大一头小的类葫芦形[见图 1-2(b)]，轨道轴之间的夹角为  $109^\circ 28'$ [见图 1-2(c)]。甲烷分子是由碳的  $sp^3$  杂化轨道和氢的 1s 轨道沿着轴向重叠形成的，这种方式形成的键称  $\sigma$  键，四个 C—H 键完全相同，相互间的夹角为  $109^\circ 28'$ ，整个分子呈四面体型。



图 1-2  $sp^3$ 杂化轨道(a) 碳原子的  $sp^3$ 杂化中轨道的能量变化 (b) 单个  $sp^3$ 杂化轨道 (c) 四个  $sp^3$ 杂化轨道的空间分布2. 碳原子的  $sp^2$ 杂化

碳原子在成键过程中把一个  $2s$  电子激发到  $2p_z$  空轨道，组成  $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ ，然后将碳原子激发态中  $2s$  轨道和两个  $2p$  轨道重新组合杂化，得三个能量相同的  $sp^2$  杂化轨道，它们的对称轴在同一平面上，彼此间的夹角为  $120^\circ$ ，又称平面三角形杂化，未参与杂化的  $p$  轨道与三个杂化轨道对称轴的平面垂直（见图 1-3）。

图 1-3 碳原子的  $sp^2$ 杂化(a) 碳原子的  $sp^2$ 杂化中轨道能量变化(b)  $sp^2$ 杂化轨道(c) 未参与杂化的  $p$  轨道在乙烯( $H_2C=CH_2$ )和甲醛( $HCHO$ )等分子中的碳原子都是  $sp^2$ 杂化，整个分子呈平面型。3. 碳原子的  $sp$ 杂化

碳原子激发态中  $2s$  轨道和一个  $2p$  轨道进行线性组合，可得到两个能量相同的  $sp$  杂化轨道，它们之间的夹角正好为  $180^\circ$ ，称线性杂化，两个未参与杂化的  $p$  轨道与杂化轨道对称轴的平面相互垂直（见图 1-4）。