

# 有机化学

——全国高等农林专科统编教材

刘凤楼 主编

● 农学类、林、牧、医等专业用

● 农业出版社



全国高等农林专科统编教材

# 有 机 化 学

刘凤楼 主编

农学类、林、牧、医等专业用

农 业 出 版 社

(京) 新登字060号

全国高等农林专科统编教材

有机化学

刘凤楼 主编

责任编辑 田桂山

农业出版社出版 (北京市朝阳区农展馆北路2号)  
新华书店北京发行所发行 农业出版社印刷厂印刷

787×1092mm 16开本 22印张 501千字

1993年10月第1版 1993年10月北京第1次印刷

印数 1—5,200册 定价 10.30 元

ISBN 7-109-02381-8/O·60

## 前　　言

有机化学是高等农林专科学校各有关专业的一门重要基础课，是理论与实践并重的课程。它为学生学习专业基础课、专业课及从事工作奠定必要的基础。

农林专科教育是高等农林教育的一个重要层次。为了适应高等农林专科教育发展的需要，根据高等农林专科教育的培养目标、培养规格和有机化学课程的基本要求，在全国高等农林专科基础课程教材委员会的领导下，依据有关编写教材的指导思想，编写了供高等农林专科学校有关专业使用的《有机化学》。

全书共分十三章。在内容的选编上，既注重了农林专科教育的针对性和实用性，又保持了本课程必要的系统性；既注重了本课程的基本概念、基本知识、基本规律的讲述，又着眼于有机化学新的发展，为学生开拓新的知识领域，奠定必要的基础。本书以共价键的基本概念和电子效应及基本规律为基础，着重讲述各类有机化合物性质与结构相互依存的内在关系。本书除对烃及其衍生物较系统的讲述外，还对生物体内广泛存在的脂类、碳水化合物、蛋白质、核酸等也进行了较多的论述。为了适应分子生物学发展的需要，对立体化学的有关知识和有机化合物的几个典型的反应历程也作了适当介绍。

本书面向教学实际，力求深入浅出，循序渐进，适应多渠道办学的需要。本书按50学时左右安排理论教学，除供高等农林专科教学使用外，还可作为其它专科学校有关专业及农、职中学教师的参考用书。为了便于学生自学，本书每章后均附有内容提要，归纳全章重点内容，以利学生复习巩固。本书采用法定计量单位，并基本上采用了1980年修定后的《有机化学命名原则》。书后还附有实验实习内容。编写实验实习时，注重了高等农林专科学校实验时数少、农村学生多，中学实验机会少，基本操作技能低，学校设备不足等特点，为了加强学生基本操作的训练，在编写时，实际操作方面的内容较多，叙述的较详细，性质实验较少；有关的原理说明力求浅显易懂，简明扼要，便于学生自学。为了强调预习。实验前要求学生写出预习报告，并在实验内容后附有预习思考题。为了降低实验成本，尽量选价格低廉的试剂和药品。

本书完成初稿后经华西医科大学药学院蔡纯一教授（主审）和福建农学院陈文铨教授在百忙之中审阅了全稿。全书插图由张家口农专李庆忠工程师和河南职业技术师院陶建中讲师绘制，在实验编写过程中，绵阳农专肖儒剑老师做了大量的修改和整理工作，并绘制了插图，在此一并致以衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中错漏和不当之处敬希读者批评指正。

编　者

1990年6月10日

# 目 录

<b>第一章 绪论 .....</b>	<b>1</b>
<b>第一节 有机化学的研究对象.....</b>	<b>1</b>
一、有机化合物与有机化学 .....	1
二、有机化合物的一般特点 .....	2
三、有机化学与农业科学的关系 .....	3
<b>第二节 共价键.....</b>	<b>3</b>
一、原子轨道 .....	3
二、共价键理论 .....	4
三、共价键的属性 .....	7
<b>第三节 有机化合物的分类 .....</b>	<b>9</b>
一、根据碳架分类 .....	10
二、根据官能团分类 .....	11
<b>内容提要 .....</b>	<b>11</b>
<b>习题 .....</b>	<b>12</b>
<b>第二章 开链烃.....</b>	<b>13</b>
<b>第一节 烷烃.....</b>	<b>13</b>
一、烷烃的同系列和同分异构现象 .....	13
二、烷烃的命名 .....	14
三、烷烃的结构与构象 .....	17
四、烷烃的物理性质 .....	20
五、烷烃的化学性质 .....	22
六、自然界的烷烃 .....	23
<b>第二节 烯烃 .....</b>	<b>24</b>
一、乙烯的结构 .....	24
二、烯烃的命名和异构现象 .....	25
三、烯烃的物理性质 .....	27
四、烯烃的化学性质 .....	28
五、诱导效应与马氏规律的解释 .....	31
六、自然界的烯烃 .....	33
<b>第三节 炔烃 .....</b>	<b>33</b>
一、乙炔的结构 .....	33
二、炔烃的命名和异构现象 .....	34
三、炔烃的物理性质 .....	34
四、炔烃的化学性质 .....	35

<b>第四节 二烯烃</b>	36
一、二烯烃的分类与命名	36
二、1,3-丁二烯的分子结构	37
三、共轭体系与共轭效应	38
四、1,3-丁二烯的化学性质	38
<b>第五节 菁类化合物</b>	40
一、概念和分类	40
二、单菁	40
三、倍半菁	41
四、二菁	42
五、四菁	42
<b>内容提要</b>	43
<b>习题</b>	44
<b>第三章 环烃</b>	46
<b>第一节 环烷烃</b>	46
一、环烷烃的分类和命名	46
二、环烷烃的物理性质	47
三、环烷烃的化学性质	47
四、环烷烃的稳定性与分子结构的关系	48
五、环烷烃的顺反异构和环己烷的构象	49
<b>第二节 芳香烃</b>	51
一、芳香烃的分类与命名	52
二、苯的分子结构	53
三、单环芳烃的物理性质	55
四、单环芳烃的化学性质	55
五、苯环上亲电取代的定位规律	59
六、稠环芳烃	61
七、休克尔规则与非苯芳烃	65
<b>内容提要</b>	66
<b>习题</b>	66
<b>第四章 卤代烃</b>	69
<b>第一节 卤代烃的分类和命名</b>	69
一、分类	69
二、命名	69
<b>第二节 卤代烃的性质</b>	70
一、物理性质	70
二、化学性质	71
三、卤原子的化学活性与卤代烃结构的关系	73
<b>第三节 亲核取代反应历程和消除反应历程</b>	75
一、亲核取代反应历程	75
二、消除反应历程	77

第四节 重要的卤代烃 .....	78
内容提要 .....	80
习题.....	80
<b>第五章 醇、酚、醚</b> .....	82
第一节 醇 .....	82
一、醇的分类和命名 .....	82
二、醇的物理性质 .....	83
三、醇的化学性质 .....	84
四、个别化合物 .....	87
五、硫醇 .....	88
第二节 酚 .....	89
一、酚的分类和命名 .....	89
二、酚的物理性质 .....	90
三、酚的化学性质 .....	92
四、个别化合物 .....	94
第三节 醚 .....	96
一、醚的分类和命名 .....	96
二、醚的物理性质 .....	97
三、醚的化学性质 .....	97
四、个别化合物 .....	98
五、硫醚 .....	99
内容提要 .....	99
习题.....	100
<b>第六章 醛、酮、醌</b> .....	102
第一节 醛和酮 .....	102
一、醛、酮的分类和命名 .....	102
二、醛、酮的物理性质 .....	103
三、醛、酮的化学性质 .....	104
四、个别化合物 .....	111
第二节 醌 .....	112
一、醌的结构和命名 .....	112
二、醌的性质 .....	113
三、个别化合物 .....	114
内容提要 .....	115
习题.....	116
<b>第七章 羧酸和取代酸</b> .....	118
第一节 羧酸 .....	118
一、羧酸的分类和命名 .....	118
二、羧酸的物理性质 .....	119
三、羧酸的化学性质 .....	120
四、个别羧酸 .....	124

<b>第二节 羧酸衍生物</b>	126
一、羧酸衍生物的命名	126
二、物理性质	127
三、化学性质	127
四、酯化反应历程	128
<b>第三节 取代酸</b>	129
一、羟基酸	129
二、羧基酸	134
<b>内容提要</b>	137
<b>习题</b>	138
<b>第八章 旋光异构</b>	141
<b>第一节 物质的旋光性</b>	141
一、偏振光与旋光性物质	141
二、旋光仪与比旋光度	142
<b>第二节 旋光性与分子结构的关系</b>	143
一、手性与手性分子	143
二、对称因素与手性碳原子	144
<b>第三节 含一个手性碳原子化合物的旋光异构</b>	145
一、对映体	145
二、外消旋体	146
三、旋光异构体构型的表示式	147
四、旋光异构体构型的标记法	148
<b>第四节 含两个手性碳原子化合物的旋光异构</b>	151
一、含两个不相同手性碳原子的化合物	151
二、含两个相同手性碳原子的化合物	152
<b>内容提要</b>	154
<b>习题</b>	155
<b>第九章 胺和酰胺</b>	158
<b>第一节 胺</b>	158
一、胺的分类和命名	158
二、胺的结构	159
三、胺的物理性质	160
四、胺的化学性质	160
五、个别化合物	165
<b>第二节 酰胺</b>	166
一、概述	166
二、酰胺的物理性质	167
三、酰胺的化学性质	167
四、碳酸的酰胺	168
<b>内容提要</b>	170
<b>习题</b>	170

---

<b>第十章 杂环化合物和生物碱</b>	.....	172
<b>第一节 杂环化合物</b>	.....	172
一、杂环的分类和命名	.....	172
二、杂环的结构	.....	175
三、杂环的化学性质	.....	177
四、重要杂环化合物及其衍生物	.....	181
<b>第二节 生物碱</b>	.....	189
一、生物碱概述	.....	189
二、生物碱的一般性质	.....	189
三、生物碱的提取方法	.....	189
四、重要的生物碱	.....	190
<b>内容提要</b>	.....	192
<b>习题</b>	.....	193
<b>第十一章 油脂和类脂</b>	.....	197
<b>第一节 油脂</b>	.....	197
一、油脂的存在	.....	197
二、油脂的组成和结构	.....	197
三、油脂的性质	.....	199
四、肥皂和表面活性剂	.....	202
<b>第二节 类脂</b>	.....	204
一、磷脂	.....	204
二、蜡	.....	207
三、甾体化合物	.....	208
<b>内容提要</b>	.....	212
<b>习题</b>	.....	212
<b>第十二章 碳水化合物</b>	.....	213
<b>第一节 单糖</b>	.....	213
一、单糖的构型	.....	214
二、单糖的环状结构	.....	216
三、单糖的性质	.....	221
四、重要的单糖及其衍生物	.....	225
<b>第二节 二糖</b>	.....	228
一、还原性二糖	.....	228
二、非还原性二糖	.....	229
<b>第三节 多糖</b>	.....	230
一、淀粉	.....	231
二、糖元	.....	233
三、纤维素	.....	233
四、半纤维素	.....	234
五、果胶质	.....	235
<b>内容提要</b>	.....	236

习题 .....	237
<b>第十三章 蛋白质和核酸 .....</b>	<b>238</b>
第一节 $\alpha$ -氨基酸 .....	238
一、 $\alpha$ -氨基酸的结构、分类和命名 .....	239
二、 $\alpha$ -氨基酸的构型 .....	241
三、 $\alpha$ -氨基酸的性质 .....	241
第二节 蛋白质 .....	245
一、蛋白质的结构 .....	245
二、蛋白质的性质 .....	250
三、蛋白质的分类 .....	253
第三节 核酸 .....	254
一、核酸的水解 .....	255
二、构成核酸的基本单位——单核苷酸 .....	255
三、核酸的一级结构 .....	258
四、核酸的空间结构 .....	259
内容提要 .....	261
习题 .....	262

<b>有机化学实验实习 .....</b>	<b>264</b>
<b>第一部分 有机化学实验的一般知识 .....</b>	<b>264</b>
一、有机化学实验须知 .....	264
二、有机化学实验的安全知识 .....	265
1. 实验室安全守则 .....	265
2. 事故的预防和处理通则 .....	265
3. 有机化学实验室急救常识 .....	266
三、有机化学实验常用的玻璃仪器 .....	267
(一) 普通玻璃仪器 .....	267
(二) 标准磨口玻璃仪器 .....	267
四、仪器的洗涤、干燥和装配原则 .....	269
(一) 仪器的洗涤 .....	269
(二) 仪器的干燥 .....	270
(三) 仪器装配的原则 .....	271
五、加热和冷却 .....	271
(一) 加热 .....	271
(二) 冷却 .....	271
六、塞子的选择、钻孔及玻璃管的加工 .....	273
(一) 塞子的选择和钻孔 .....	273
(二) 玻璃管的加工 .....	274
(三) 玻璃管插入塞子的方法 .....	275
七、实验预习报告、实验记录和实验报告的书写 .....	275
<b>第二部分 有机化学基本操作实验 .....</b>	<b>277</b>

实验一 重结晶提纯法——粗苯甲酸的提纯	277
实验二 熔点的测定——用毛细管法测定苯甲酸的熔点	280
实验三 普通蒸馏及沸点的测定——用常量法测定乙醇的沸点	282
实验四 简单分馏——50%乙醇的分馏	286
实验五 水蒸气蒸馏——苯胺的纯化	288
实验六 减压蒸馏——粗糠醛的精制	293
实验七 柱色谱——亚甲基蓝和甲基橙的分离	297
实验八 纸色谱——果糖和葡萄糖的分离	299
实验九 薄层色谱——果糖和蔗糖的分离	301
实验十 旋光度的测定——用旋光仪测定葡萄糖溶液的浓度	304
实验十一 折光率的测定——用阿贝折光仪测定乙醇的折光率	306
<b>第三部分 有机化合物的合成实验</b>	<b>308</b>
实验十二 乙酸乙酯的制备	308
实验十三 乙酰苯胺的制备	310
实验十四 4-氯苯氧乙酸的制备	311
实验十五 己二酸的制备	313
实验十六 阿斯匹林的制备	314
<b>第四部分 天然有机化合物的提取实验</b>	<b>316</b>
实验十七 从茶叶中提取咖啡因	316
实验十八 粗脂肪的提取	318
实验十九 从松脂中提取松节油	319
<b>第五部分 有机化合物的性质实验</b>	<b>320</b>
实验二十 醇、酚、醛、酮的性质	320
实验二十一 羧酸及其衍生物的性质	324
实验二十二 碳水化合物的性质	326
实验二十三 蛋白质的性质	329
<b>附录</b>	<b>332</b>
一、常用化学元素国际原子量表	332
二、我国化学试剂的规格等级	332
三、一些常见有机化合物的物理常数	333
四、常用干燥剂的性能及应用范围	334
五、常用酸碱溶液的密度、浓度及其配制	335
六、水的饱和蒸气压(1—100°C)	335
七、常用有机溶剂的纯化	336
八、专用名词缩写索引	337

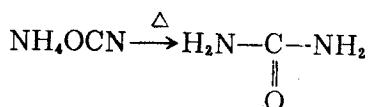
# 第一章 絮 论

## 第一节 有机化学的研究对象

### 一、有机化合物与有机化学

有机化学的研究对象是有机化合物。它是研究有机化合物组成、结构、性质及其变化规律和应用的化学。有机化合物在国民经济中占有非常重要的地位，人类的生产、生活、科学的研究都离不开有机化合物。蛋白质、淀粉、纤维素等天然高分子化合物，合成纤维、塑料、植物生长调节剂、激素、高能燃料等都是有机化合物。有机化合物在自然界分布非常广泛，而且每年还将合成一定数量的有机化合物。

有机化合物的内涵是什么呢？17世纪中叶，由于科学技术水平的局限性，当时把来自动物和植物的物质称为有机物质，即“有生机”之物，把来自矿物的物质称为无机物质。动物和植物都是具有生命现象的有机体，于是给有机化合物赋予了一种神秘的色彩，认为有机化合物不可能用人工的方法合成，而只有在“生命力”的支配下才能制造。这种“生命力”论曾一度影响着有机化合物的发展。随着生产和科学的研究水平的提高，在实验室里相继合成了许多有机化合物。特别值得一提的是，1828年德国化学家魏勒(Wöhler)，首次在实验室里将无机物氰酸铵溶液蒸发得到了有机物尿素。



这一事实冲破了“生命力”论的束缚，使有机化合物得以新的发展。

由于化学分析技术的提高，根据对大量有机化合物元素分析的结果，可知组成有机化合物的元素中必然含有碳，绝大多数都含有氢，有些还含有氧、氮、硫、磷、卤素等元素。据此，关于有机化合物和有机化学的涵义有两种说法：1851年凯库勒(Kekulé)把碳化合物称为有机化合物，故认为有机化学是研究碳化合物的化学；1874年肖莱马(K. Schöberlemer)把碳氢化合物及其衍生物称为有机化合物，故认为有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。他们的定义，科学地概括了有机化合物的组成。“有机物”这个名词已失去了原意，只是习惯上沿用而已。

这里需要注意的是，有些简单的含碳化合物，如：一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐等，它们虽然含有碳，但在性质上都和典型的无机物相似，通常放在无机化学里讨论。

我国古代对天然有机化合物的利用，如植物染料、酿酒、制醋等方面做出了卓越贡献。有机化学作为一门科学，形成于19世纪。进入本世纪60年代，一些结构相当复杂的有机化合物，如维生素B<sub>12</sub>等陆续合成。特别是1965年我国首次用化学方法合成具有生物活性的

牛胰岛素，这标志着我国有机化学的研究进入一个新的时期。1981年我国科学家又完成了酵母丙氨酸转移核糖核酸的合成，为探索生命奥秘展示了前景。

然而，有机化合物的研究是相当繁重的工作。无论是从自然界获取的还是合成的有机化合物，都不是纯净的，需要进行分离提纯。对于未知物则还需要通过定性和定量分析确定其元素组成，然后通过分子量的测定确定分子式，最后确定其结构式。在过去测定化合物的元素组成和结构时，基本上是采用经典的化学方法，研究工作难度很大。近些年来可以用有机化合物元素自动分析仪，快速测定出化合物的元素组成及各元素原子的重量比；可以用紫外光谱法、红外光谱法、核磁共振法、质谱法等现代物理方法，准确地、快速地确定有机化合物的结构。这些近代测试分析方法应用到有机化学的研究以后，推动和加速了有机化学研究前进的步伐。

## 二、有机化合物的一般特点

组成有机化合物的元素比较少，主要是碳和氢两种元素，而碳又是它的特征元素。碳原子由于结构的特殊性，在碳原子和其它原子或碳原子之间在形成化学键时常以共价键结合。由于碳原子彼此结合的能力较强，碳原子之间可以结合成链状，也可以结合成环状。碳原子彼此结合的多样性，是有机化合物产生同分异构现象、结构复杂、数目庞大的重要原因。由于有机化合物的组成主要是碳元素，而且通常以共价键结合，因而导致有机化合物在性质上与无机化合物有明显的差异。但这些差异也是相对而言的，不能作为有机化合物的绝对标志。

1. 熔、沸点低 大多数有机化合物在常温下是气体、液体或低熔点的固体。因为有机化合物是共价分子，分子之间的作用力主要是色散力，要比正负离子间的作用力弱得多。有机化合物的熔点常在400℃以下。例如无机盐氯化钠的熔点为808℃，而有机化合物尿素的熔点则为132.7℃。

2. 容易燃烧 有机化合物一般都可以燃烧，而无机化合物大多数不易燃烧，这是因为碳和氢容易与氧结合生成能量较低的二氧化碳和水。只含碳和氢两种元素的有机化合物燃烧后，最终产物是二氧化碳和水，很少留有灰分。这也是用来区别有机化合物与无机化合物最简单的方法。

3. 难溶于水 大多数有机化合物难溶于水或不溶于水。因为大多数有机化合物是非极性或弱极性分子，而水分子的极性较强。根据“相似相溶”物质溶解性经验规律，大多数有机化合物则难溶解于水，而易溶于有机溶剂。酒精虽是有机化合物，但它含有较强的极性基团，因而可以和水混溶。

4. 反应较慢 有机化合物之间反应比较慢。因为有机化合物起反应时需要经过共价键的断裂和形成过程，只有当分子具有一定能量时才能起反应。而无机化合物是离子之间的反应，瞬时即可完成。所以有机化合物反应时常常需几小时甚至几十小时才能完成或达到平衡。但有些有机化合物反应也相当快，如炸药。

5. 反应较复杂 有机化合物一般反应比较复杂，而且常有副反应发生。因为有机化合物分子结构比较复杂，能起反应的部位较多，在进行反应时，常不局限于在某一个部位进行，除了主要部位进行反应外，还有其它部位发生反应。因而有机化合物之间的反应除了

主要反应外，常伴随着副反应，反应产物中还存在一些副产物。所以，有机化合物之间的反应定量完成的很少。

### 三、有机化学与农业科学的关系

农业科学是以生物科学为基础的综合性科学。而生物科学则是以研究生命现象和规律为基础的学科。在构成具有生命现象的动、植物有机体中，除水以外，其主要组成是有机化合物，其中蛋白质是生命的物质基础，脱氧核糖核酸是生物遗传的基础物质。分子生物学则是从分子水平探索生命现象本质的学科，而这些分子主要是有机化合物分子。从诸如此类的关系看出，学习和研究农业科学，必须运用有机化学的理论、知识及研究方法，深入探讨构成生物体各种有机化合物的结构、性质及其在生物体内运动和变化的规律，从而达到控制这些过程的目的。农业科学与有机化学有着十分密切的关系。因此，有机化学是学习和研究农业科学的重要基础学科。

此外，农副产品的加工和利用，科学地使用化肥和农药等，都需要有扎实的有机化学基础知识和必要的基本技能。

同时，有机化学的研究和发展，不断为农业生产提供新型农用塑料、化肥、高效低毒农药、生长素、信息素等农用物资，促进农业生产的发展，提高农作物的产量；农业生产的实践也将不断为有机化学提出新的研究课题。农业科学与有机化学互相促进，共同发展。所以，学习有机化学既有现实的必要，又有长远的应用前景。因此，要根据有机化合物结构与性质的内在联系，学习好有机化学的基本理论、基本知识及基本技能，为学习好农业科学打下一个良好的基础。

## 第二节 共价键

共价键是有机化合物分子结构中的主要键型，在大多数有机化学反应中都要涉及共价键的断裂和形成。共价键的理论和有关知识，是认识有机化合物结构、性质及其变化的基础。为此对一些基本概念作一简单介绍。

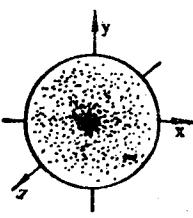
### 一、原子轨道

原子是由原子核和在核周围高速运动的电子组成。电子具有波粒二象性，它的运动服从量子力学用能量来描述的波动方程。通过对波动方程的解，可以求出描述电子在原子核外运动状态的波函数，用 $\psi$ 表示。这些波函数就称为原子轨道。

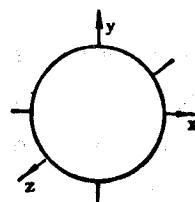
电子在原子核外单位空间体积内出现的几率，叫几率密度，用 $\psi^2$ 表示。电子云是几率密度形象化的表示方法。用黑点的疏密表示电子在核外空间的几率密度大小，电子出现几率大的地方，黑点较密，电子出现几率小的地方黑点较疏。这样表示的结果，犹如“云”一样，故称电子云。用黑点表示电子在核外空间出现几率密度大小的图像，叫电子云图。

原子轨道的类型不同，有能量、大小、形状和位相的区别。原子轨道的位相用正、负号来区别，正、负号不代表电荷。电子云图和原子轨道形状相似，只是稍“瘦”一些，且无正、负号之分。

在有机化学里，涉及最多的是s轨道和p轨道。能量最低的1s轨道，是以原子核为中心的球体，大致情况如图1—1所示。



1s电子云密度分布图



1s轨道界面图

图 1—1 1s轨道

2s轨道与1s轨道一样是球形对称的，但比1s轨道大，能量也较高。

2p轨道有三个能量相同的 $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$ 轨道，彼此互相垂直，分别在x、y、z轴上，呈哑铃形状，图1—2为这三个轨道的示意图。

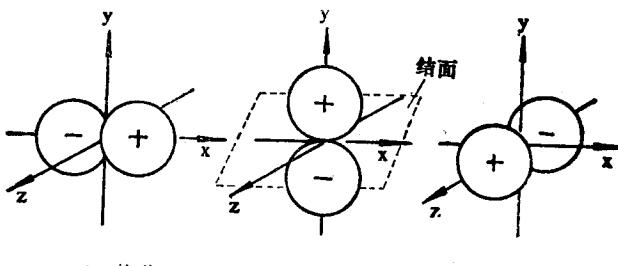


图 1—2 2p轨道

p轨道中间坐标为零处，是原子核所在地。每个p轨道有一个结面，如 $2p_y$ 轨道是围绕着y轴对称，xz平面为结面，用虚线表示。

## 二、共价键理论

20世纪30年代初期，出现了以量子力学为依据的关于共价键的两种理论，即价键理论和分子轨道理论。这两种理论从不同的角度出发，解释共价键的本质。本书只对价键理论作一简要介绍。

价键理论是将量子力学对氢分子共价键的处理，定性地推广到双原子或多原子分子的共价键，其要点简述如下：

①若分子中的原子有未成对的自旋反平行的电子时，就可以配偶成对，每一对电子就是一个共价键。原子未成对的电子数，就是它的价键数。如果一个原子的未成对电子已经配对，它就不能再与其它原子未成对的电子配对。这就是共价键的饱和性。

②两个未成对的电子配对时，原子轨道或电子云重叠越多，形成的共价键越强。因此，在形成共价键时，原子轨道或电子云要尽可能在重叠最大的方向上进行。这就是共价键的

方向性。例如氢原子的 $1s$ 轨道与氟原子的一个 $2p_x$ 轨道，要在 $x$ 轴的方向上进行最大程度的重叠，形成H—F键，即形成HF分子。如图1—3所示。

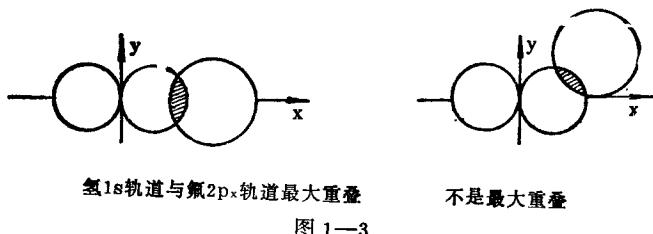
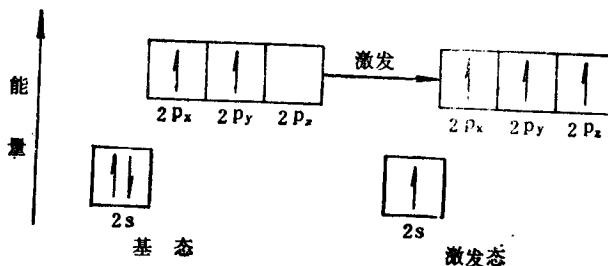


图 1—3

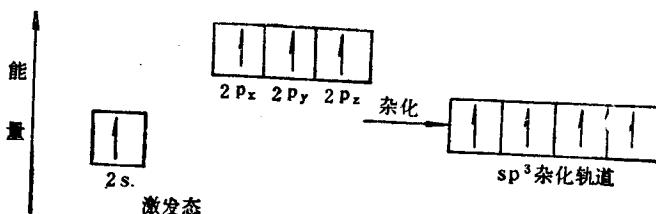
因此，从价键理论出发，可以认为共价键的本质是成键的原子轨道达到最大程度的重叠，此时原子核对电子的吸引力与原子核之间的斥力已达到平衡，体系能量降低到最低，形成稳定的共价键。

③能量相近的原子轨道可以进行杂化，组成能量相等的杂化轨道。所谓杂化，就是原子轨道在成键时进行混杂，重新组成能量等同的新轨道，这种新轨道叫杂化轨道。

我们知道，碳原子的外层电子构型是 $(2s)^2, (2p_x)^1, (2p_y)^1$ ，有两个未成对的电子，在成键时应该是两价的，但碳原子实际上主要表现为四价。其原因就是碳原子在化合时，其中有一个 $2s$ 电子激发到 $2p$ 轨道上，即从基态跃迁到激发态。



碳原子的 $2s$ 轨道电子激发到 $2p$ 轨道上所需要的能量，可以从增加构成的两个共价键时放出的能量来补偿，使体系更加稳定。但是可以看出，激发态的四个未成对电子，在能量及方向上是不同的。然而在甲烷分子中碳原子的四个价键是等同的，也是对称的。这是因为碳原子在成键时，一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道要进行杂化，形成四个能量等同的方向对称的杂化轨道。这种由一个 $s$ 轨道和三个 $p$ 轨道进行的杂化叫做 $sp^3$ 杂化。



碳原子的四个  $sp^3$  杂化轨道在空间的排布方式是以碳原子为中心，分别指向四面体的每个顶点。每个轨道都具有一定的方向性，轨道彼此间保持 $109.5^\circ$ 的角度。这样可使每个轨道间达到最大的距离及最小的干扰。图1—4是  $sp^3$ 杂化轨道的立体形状。

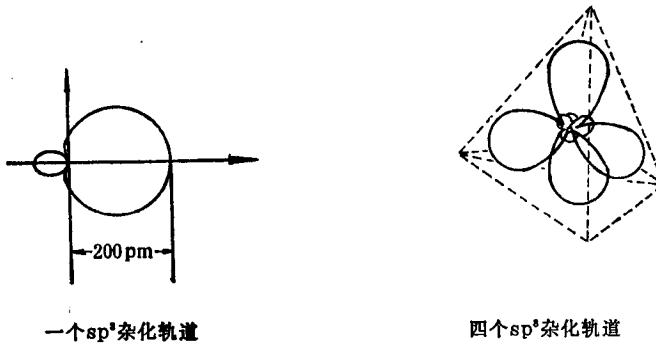
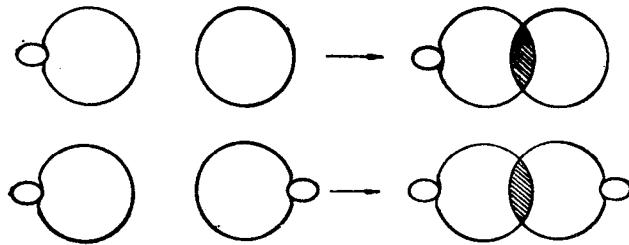


图 1—4

每个  $sp^3$  杂化轨道都是一头大而另一头小，轨道的方向性加强了，这样就增强了轨道的成键能力。计算表明：若 s 轨道的成键能力为 1，p 轨道的成键能力为 1.73，则  $sp^3$  杂化轨道的成键能力为 2.0。图1—5表示一个  $sp^3$  杂化轨道与一个 s 轨道重叠及两个  $sp^3$  杂化轨道重叠的情况。

图 1—5  $sp^3$  轨道和s轨道重叠及两个  $sp^3$  轨道重叠

碳原子的原子轨道除  $sp^3$ 杂化类型外，还有  $sp^2$  和  $sp$  杂化类型。

表 1—1 碳原子杂化轨道类型

杂化轨道类型	参加杂化的原子轨道数	2s轨道和2p轨道所占成分	杂化轨道间的角度
$sp^3$	1个2s轨道，3个2p轨道	s轨道占1/4 p轨道占3/4	$109.5^\circ$
$sp^2$	1个2s轨道，2个2p轨道	s轨道占1/3 p轨道占2/3	$120^\circ$
$sp$	1个2s轨道，1个2p轨道	s轨道占1/2 p轨道占1/2	$180^\circ$