

高等医药院校教材

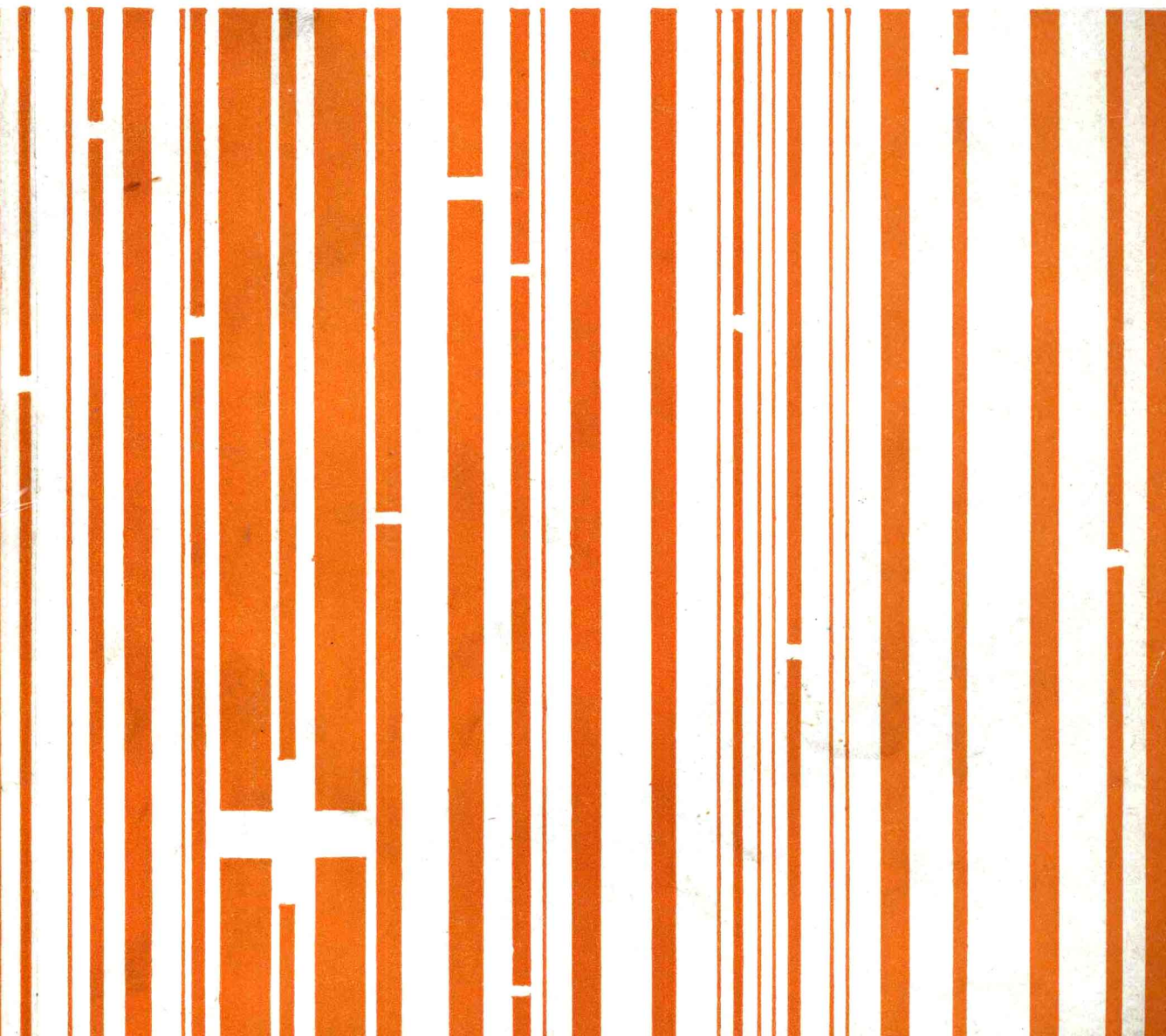
供基础、预防、临床、口腔医学类专业用

有机化学

第三版

徐景达 主编

人民卫生出版社



高等医药院校教材

(供医学、儿科、口腔、卫生类专业用)

有机化学

第三版

徐景达 主编

徐景达 (白求恩医科大学)

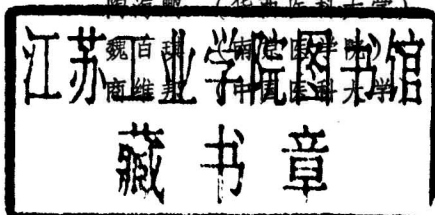
魏俊杰 (白求恩医科大学)

陈伯毅 (重庆医科大学)

陈泽乃 (上海第二医科大学) 编写

姚天荣 (上海第二医科大学)

陶海鹏 (华西医科大学)



人民卫生出版社

第二版前言

这是一本供高等医学院校学生学习有机化学用的教科书。它是1978年10月吉林医科大学主编的《医用基础化学》下册的第二版（其上册易名为《基础化学》由丁绪亮主编）。本版是根据卫生部1981年10月在武汉召开的全国高等医学院校医学专业教材编审委员会成立会议的精神，以及1982年制定的医用化学教学大纲的要求，在汲取了本书第一版问世以来广大师生及读者的意见和建议的基础上修订而成的。

鉴于中学化学水平的提高和医学发展的需要，这版教材在分子轨道理论的应用、反应过程中能量的变化、有机化学反应机理、立体化学知识等方面与第一版教材相比都有所加强。关于杂环化合物的处理，几年来不少教师反映，杂环化合物作为独立一章讲授繁简程度难以处理，所以本版试采取分散到有关章节里讲授，这样改编是否完美妥当，还有待实践中总结。命名原则是依据1960年中国科学院编译出版委员会名词室公布的《有机化学物质的系统命名原则》、1980年中国化学会有机化学名词小组关于《有机化合物命名原则》（1980年修订草案）、《英汉生物化学词汇》（1980年版），并参考了IUPAC命名规定。关于医用高分子和波谱学知识在教学大纲中本没作要求，编者在教材审定时，认为这些知识同医学生是有密切关系的，因而分别作为一章列于本书，对此，各校可根据具体情况决定取舍。

值此本书就要再版之际，我们要向对第一版教材提出许多宝贵意见和建议的广大读者表示诚挚的谢意。由于我们的水平所限，一定还会有许多不当之处，敬希批评指正。

编者

1983年5月

第三版前言

本教材是供高等医学院校的医学、儿科、口腔、卫生等专业使用的《有机化学》(第三版)教科书。它是根据1987年5月卫生部在成都主持召开的“高等医学院校医学专业教材编审会议”的精神,参照五年制临床医学专业的授课要求,并兼顾七年制临床医学专业的需要而编写的。

本版教材总结了第二版问世以来各校使用的经验,并鉴于有机化学本门学科和医学发展的需要,在内容和章节的编纂上做了较大的增补和变动。全书由原来的十四章改为十八章。顺反异构和对映异构、杂环化合物、天然有机化合物分列独立的三章。有机化学中的波谱方法在修订中加以充实与扩展列为第七章,成为课程的必修内容。删去了第二版教材中的“高分子化合物”一章,增添了一定量的共振论内容,以便于理解有机物的分子结构和反应历程。为引导学生复习思考,除在各章末尾编有“习题”外,还在各章中间编入若干“问题”。本书以小号字编排部分作为参考内容。

参加本版教材编写的有白求恩医科大学徐景达(主编,并编写第一、四、十八章)和魏俊杰(编写组秘书,并编写第二、三、五章),重庆医科大学陈伯毅(编写第六、十五章),上海第二医科大学陈泽乃(编写第七、八章)和姚天荣(编写第九、十章),华西医科大学陶海鹏(编写第十一、十四章),南京医学院魏百琪(编写第十二、十三章),中国医科大学商维邦(编写第十六、十七章)。书中增加的图式由白求恩医科大学丁一等绘制。

在编写过程中,承蒙白求恩医科大学、华西医科大学和扬州医学院的领导及有关同志的大力支持;重庆医科大学严樂和教授、西安医科大学刘次伯教授,华西医科大学孙振贤副教授和扬州医学院孙映芬副教授对本书提出了许多宝贵的意见;在此谨向上述各校领导和诸位同志一并致谢。

修订后的教材如有不妥之处,敬希广大师生和读者赐教。

编 者

1989年5月

目 录

第一章 绪论	1
一、有机化合物和有机化学	1
✓ 二、有机化合物的结构和共价键	2
三、有机化合物的特性	13
四、研究有机化合物的步骤和方法	14
五、有机化合物结构式的表示方法	14
六、有机化合物的反应类型	17
七、有机化合物的分类	18
习 题	20
第二章 烷烃	22
第一节 烷烃的结构	22
一、烷烃的分子结构	22
二、烷烃的同系列和通式	23
三、烷烃的同分异构现象	24
第二节 烷烃的命名法	28
一、普通命名法	28
二、系统命名法	30
第三节 烷烃的性质	32
一、烷烃的物理性质	32
二、烷烃的化学性质	34
第四节 几种常用的烷烃混合物	38
习 题	39
第三章 烯烃和炔烃	41
第一节 烯烃	41
一、乙烯的结构	41
二、烯烃的同分异构现象	42
三、烯烃的命名法	43
四、烯烃的物理性质	44
五、烯烃的化学性质	44
六、烯烃的亲电加成反应机理	46
✓ 七、诱导效应	47
第二节 二烯烃	49
一、二烯烃的结构类型	49
二、1,3-丁二烯的结构及其分子轨道	50
✓ 三、共轭体系和共轭效应	52
四、二烯烃的命名法	52
五、1,3-丁二烯的加成反应	52
第三节 炔烃	53

一、炔烃的结构特征	53
二、炔烃的同分异构现象和命名法	54
三、炔烃的物理性质	55
四、炔烃的化学性质	55
习题	57
第四章 环烃	59
第一节 脂环烃	59
一、脂环烃的分类和命名	59
二、脂环烃的性质	62
三、环烷烃的结构	63
第二节 单环芳香烃	66
一、芳香烃的分类	67
二、苯的结构	68
三、苯同系物的异构现象和命名方法	71
四、单环芳香烃的性质	72
五、苯及其主要同系物	80
第三节 多环芳香烃及非苯型芳香烃	81
一、稠环芳香烃	81
二、非苯型芳香烃	86
习题	89
第五章 顺反异构和对映异构	92
第一节 顺反异构	92
一、碳碳双键化合物的顺反异构	92
二、脂环化合物的顺反异构	97
三、顺反异构体性质上的差异	97
第二节 对映异构	98
一、分子的手性和对映异构体	98
二、对映异构体的光学活性和旋光仪	102
三、对映异构体的命名法	106
四、含有多于一个手性碳原子的分子的立体异构	108
五、立体异构体的化学反应	110
习题	111
第六章 卤代烃	115
第一节 卤代烃的分类与命名	115
第二节 卤代烃的性质	116
一、物理性质	116
二、化学性质	117
第三节 重要的卤代烃	130
习题	131
第七章 有机化学中的波谱方法	133
第一节 吸收光谱的一般原理	133

一、波长、频率和波数·····	133
二、电磁波能量的吸收·····	134
第二节 紫外光谱·····	134
一、基本概念·····	134
二、电子跃迁·····	136
三、吸收谱带·····	137
四、应用·····	139
五、共轭二烯类紫外吸收波长的计算·····	142
第三节 红外光谱·····	143
一、基本概念·····	143
二、分子的振动·····	144
三、峰数、峰位和峰强·····	145
四、主要区段和特征峰·····	146
五、解析和应用·····	148
第四节 核磁共振谱·····	150
一、核的自旋和共振·····	150
二、核磁共振仪·····	151
三、电子屏蔽效应·····	152
四、NMR 的主要参数·····	153
五、图谱的解析和应用·····	157
六、碳谱简介·····	159
第五节 质谱·····	161
一、基本原理·····	161
二、质谱图的组成·····	163
三、高分辨质谱的概念·····	166
第六节 四谱联用·····	166
一、四谱的各自特点·····	167
二、四谱联用的一般程序·····	167
三、应用实例·····	168
习题·····	169
第八章 醇、酚、醚·····	172
第一节 醇·····	172
一、醇的结构、分类和命名·····	172
二、醇的制取·····	174
三、醇的物理性质和波谱性质·····	177
四、醇的化学性质·····	179
五、医药上常见的醇·····	184
第二节 酚·····	185
一、酚的结构、分类和命名·····	185
二、酚的制取·····	186
三、酚的物理性质和波谱性质·····	187
四、酚的化学性质·····	189

五、一些与医药有关的酚·····	191
第三节 醚 ·····	193
一、醚的结构、分类和命名·····	193
二、醚的制取·····	193
三、醚的物理性质和波谱性质·····	195
四、醚的化学性质·····	197
五、醚的应用和冠醚的概念·····	198
习 题·····	199
第九章 醛、酮、醌 ·····	201
第一节 醛、酮、醌的结构和命名·····	201
一、醛、酮、醌的结构·····	201
二、醛、酮、醌的命名·····	202
第二节 醛、酮、醌的物理性质和波谱性质·····	204
一、物理性质·····	205
二、波谱性质·····	205
第三节 醛、酮、醌的制备·····	206
一、羟基氧化·····	206
二、炔烃加水·····	207
第四节 醛、酮、醌的化学性质·····	207
一、亲核加成反应·····	207
二、半缩醛和缩醛的形成·····	210
三、醛和酮的烯醇化·····	210
四、 α -碳原子上活泼氢的反应·····	211
五、还原和氧化·····	213
第五节 醛和酮的检出·····	215
一、羰基试剂·····	215
二、品红亚硫酸试剂·····	216
第六节 一些与医学有关的醛、酮、醌化合物·····	216
习 题·····	219
第十章 羧酸及其衍生物 ·····	221
第一节 羧酸·····	221
一、羧酸的结构、分类和命名·····	221
二、羧酸的制备·····	223
三、羧酸的物理性质和波谱性质·····	224
四、羧酸的化学性质·····	226
五、一些与医学有关的羧酸·····	231
第二节 羧酸衍生物·····	232
一、酯·····	233
二、酰卤·····	235
三、酸酐·····	237
四、酰基转移反应·····	238

五、个别化合物·····	240
习题·····	241
第十一章 取代羧酸 ·····	244
第一节 羟基酸·····	244
一、羟基酸的结构和命名·····	244
二、羟基酸的性质·····	245
三、重要羟基酸·····	249
第二节 酮酸·····	254
一、酮酸的结构和命名·····	254
二、酮酸的化学性质·····	254
三、酮式-烯醇式互变异构现象·····	255
四、重要酮酸·····	258
第三节 前列腺素和白三烯·····	261
一、前列腺素的命名和结构·····	261
二、前列腺素在生物体内的形成和生理功能·····	263
三、白三烯·····	263
习题·····	264
第十二章 含氮和含硫有机化合物 ·····	266
第一节 胺·····	266
一、胺的分类和命名·····	266
二、胺的结构·····	268
三、胺的制备·····	269
四、胺的物理性质和波谱性质·····	270
五、胺的化学性质·····	272
六、重要的胺及其衍生物·····	278
第二节 重氮化合物和偶氮化合物·····	279
一、重氮化合物的结构·····	280
二、重氮化合物的化学性质·····	280
三、偶氮化合物和偶氮染料·····	283
第三节 酰胺·····	285
一、酰胺的命名·····	285
二、酰胺的物理性质·····	285
三、酰胺的化学性质·····	286
四、重要的酰胺及其衍生物·····	286
第四节 含硫有机化合物·····	290
一、硫元素的电子构型和成键特征·····	290
二、含硫有机化合物的主要类型和命名·····	290
三、硫醇·····	292
四、硫醚·····	293
五、磺酸、磺胺及磺胺类药物·····	294
习题·····	296
第十三章 杂环化合物 ·····	298

第一节 杂环化合物的分类和命名	298
第二节 五元杂环化合物	299
一、结构	299
二、性质	300
三、重要的五元杂环化合物及其衍生物	301
第三节 六元杂环化合物	304
一、吡啶的结构	304
二、吡啶的性质	305
三、吡啶的重要衍生物	306
四、嘧啶及其衍生物	307
第四节 稠杂环化合物	308
一、吲哚及其衍生物	308
二、喹啉及其衍生物	308
三、嘌呤及其衍生物	309
习题	310
第十四章 脂类	312
第一节 油脂	312
一、油脂的组成、命名和结构	312
二、油脂的物理性质	315
三、油脂的化学性质	315
第二节 磷脂和糖鞘脂	317
一、磷酸甘油酯的组成和命名	317
二、主要的磷酸甘油酯	318
三、鞘磷脂	320
四、脑苷脂	321
习题	322
第十五章 碳水化合物	323
第一节 单糖	323
一、单糖的分类	323
二、单糖的结构	324
三、单糖的物理性质	337
四、单糖的化学性质	338
五、重要的单糖衍生物	344
第二节 寡糖	346
一、二糖	347
二、寡糖链	350
第三节 多糖	352
一、淀粉与糖元	352
二、纤维素	356
三、粘多糖	357
习题	358

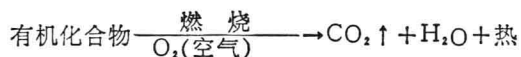
第十六章 氨基酸和蛋白质	360
第一节 氨基酸	360
一、氨基酸是蛋白质水解的最终产物	360
二、氨基酸的分类及命名	362
三、氨基酸的结构与构型	364
四、氨基酸的理化性质	365
五、氨基酸的分离与鉴定	371
第二节 肽	373
一、肽的组成和命名	373
二、多肽中氨基酸排列顺序的测定	375
三、多肽的合成	378
第三节 蛋白质	380
一、蛋白质的元素组成	380
二、蛋白质的分类	381
三、蛋白质的结构	382
四、蛋白质的两性电离和等电点	389
五、蛋白质的沉淀与变性	389
六、蛋白质的显色反应	392
七、蛋白质的分离与提纯	392
八、几个重要的结合蛋白	393
习题	396
第十七章 核酸	399
第一节 核酸的分类	399
第二节 核酸的水解和组成	399
一、核酸的水解	399
二、核酸的组成——核苷和核苷酸	400
第三节 单核苷酸的衍生物	403
第四节 核酸的结构	404
一、核酸的一级结构	404
二、核酸的二、三级结构	406
第五节 核酸的性质	409
第六节 遗传密码与蛋白质的生物合成	410
习题	411
第十八章 天然有机化合物	413
第一节 萜类化合物	413
一、萜的分类和命名	413
二、重要的萜类化合物	415
第二节 甾族化合物	420
一、甾族化合物的结构和命名方法	420
二、重要的甾族化合物	422
第三节 苷类	426

一、苷的定义及分类.....	426
二、苷的理化性质.....	426
三、重要的苷类化合物.....	427
第四节 生物碱	433
一、生物碱的概念.....	433
二、生物碱的一般性质.....	433
三、常见的生物碱.....	434
习题	437

第一章 绪 论

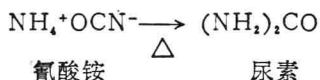
一、有机化合物和有机化学

从古代开始,人们就利用有机化学的方法从植物中取得药物和染料等,也从动物体内存在的油脂来制取肥皂等等。一直到 18 世纪,人们对自然界存在的物质进行了系统的探索。到 18 世纪末期,人们将自然界的物质分为两大类,一类物质来源于矿物,它们不能燃烧,称为无机化合物(简称无机物, inorganic compound);而另一类物质则来源于动物、植物生物体内,它们能够燃烧,一般在燃烧时最后生成二氧化碳和水。这类物质



称为有机化合物(简称有机物, organic compound)。这样,就把有机化合物与无机化合物截然分开了,认为二者是互不联系的。有机化合物被认为是“具有生机的物质”,在实验室里用人工方法不能合成制取,非借助动物、植物的所谓的“生命力作用”不可。于是竟错误地提出了“生命力学说”,认为有机化合物只能靠这种“生命力”来合成。这种错误观点致使人们长期不能揭露有机化合物的本质。

但是,1828 年德国化学家 Wöhler F. 在实验室里偶然地浓缩氰酸铵(无机物)溶液,生成尿素(有机物),尿素是哺乳动物尿中的成分。



人工合成尿素的发现,开始使“生命力学说”遭到了冲击。继此之后,人们陆续人工合成了许多结构复杂的化合物,如糖和油脂等。许多事实证明,有机物与无机物之间并不存在什么界限,而它们都遵循一般的化学规律,二者是相互联系着的。从此,“生命力学说”被彻底否定了。

后来,通过研究证明,组成有机化合物的元素均含有碳元素,一般还含有氢元素,有的还含有硫、氮、磷和卤素等元素。一般说来,有机化合物主要是碳元素与上述几种元素相互结合的化合物。但今天看来,碳元素并非只限于与上述几种元素结合,而是除了周期表上零族元素以外的绝大多数元素皆能结合,而形成一系列的元素有机化合物。

由此可见,必须科学地对有机化合物和有机化学下个定义。一般对有机化合物和有机化学的定义有两种提法:一种认为有机化合物就是碳化合物,研究碳化合物的化学称为有机化学(organic chemistry);另一种认为有机化合物是碳氢化合物及其衍生物。这是因为有机化合物分子中的氢原子往往可被其它的原子或基团所取代,从而衍生出来许许多多的其它有机化合物。所以,研究碳氢化合物及其衍生物的化学称为有机化学。后者的提法更确切些,因此近年来经常使用这个定义。但应指出,一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐类及金属氰化物等,由于它们的性质与无机化合物相似,故习惯上仍列为无机化合物。

综上所述,有机化合物和有机化学的“有机”二字,已反映不了它固有的涵义,只不

过由于历史上习惯的原因，迄今仍在沿续使用它罢了。

从 19 世纪后期至 20 世纪的今天，有机化学这门科学随着社会生产力的发展和科学技术的进步，它的面貌日新月异，无论理论上或应用方面都得到了飞跃的发展。它对国民经济各个领域，以及其它学科如化学工业、医药工业等都起着十分重要的作用。有机化合物的来源，一方面从动植物中直接提取和分离，发现一些新型的而具有实际意义的化合物；另一方面，主要以石油、天然气、煤和电石等为原料合成各种物质，如药物、化学纤维、塑料及橡胶等等。由此可见，有机化学的发展直接或间接地促进其它有关学科的发展。

在整个医学课程中，有机化学是一门普通基础课。它为有关的后续医学课程奠定理论基础，医学中一些形态学和机能学等学科都需要有机化学的知识。研究医学的目的，总的说来就是防病、治病，为人类的健康服务，而研究的对象又是组成成分复杂的人体。人体的组成成分除水和一些无机盐类等物质外，其它绝大部分都是有机化合物。而这些有机化合物在人体内进行着一系列的化学变化，以维持体内新陈代谢的正常平衡，例如生物化学中的糖、脂肪和蛋白质的代谢等。为了防病、治病，除了研究病因外，还要研究药物的化学结构与其作用的关系（即药物的构效关系），而药理学所研究的药物绝大多数是有机化合物。其它如生理学、微生物学、免疫学、遗传学、卫生学，以及临床诊断学等学科都需要有机化学的知识。

基础医学的一些学科，例如药理学在本世纪 40 年代仅以整体器官和组织、细胞水平来研究药物与机体的相互作用。但近年来已深入发展到分子水平，形成了分子药理学，更进一步发展成为量子药理学。其它如分子生物学、量子生物学，以及分子生物化学等等。这样，由宏观发展到微观，逐渐揭露生命现象的本质，以及发生疾病的病因等。所有这些问题往往都涉及到蛋白质、核糖核酸和脱氧核糖核酸的结构与其功能间的关系等问题，如果研究上述诸问题，就必须以一定的有机化学知识作为基础。可见，作为医学院的学生学习这门有机化学课程是非常必要的。

二、有机化合物的结构和共价键

大量科学实验证明，有机化合物与无机化合物之间是相互联系的，它们都遵循着化学的共同规律。但是，由于碳元素在周期表中处于第 IV A 族的首位，这就决定了有机化合物具有某些特点。例如，当碳原子与其它原子结合时，不易得失电子，而以共用电子对形成共价键的方式相互结合。虽然某些有机化合物的分子具有极性，但它们并非象典型无机化合物那样，是以离子键结合的，而有机化合物以中性分子存在，并且以范德华力、氢键等作用着。因此，有机化合物在结构上具有上述的特点，从而有机化合物在性质上与无机化合物也有所不同。

（一）共价键

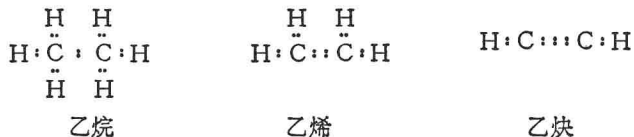
根据量子力学现代共价键理论有两种：其一，认为形成共价键的电子只处于成键两原子的区域内，这就是所谓的价键理论，也称为电子配对法；其二，认为形成共价键的电子在整个分子内运动，这就是分子轨道法。

1. 价键理论 价键理论认为，成键原子若分别具有未成对电子，且它们自旋方向相反，当两个原子靠近时，未成对电子就能相互配对，引起原子轨道的重叠，于是在两核间就出现了电子云密度较大的区域（即电子云密集区）。由于电子云密集于两核之间，所

以,一方面它降低了两核间的正电荷排斥;另一方面也增加了两核对电子云密度较大区域的吸引。这样,均有利于体系的能量降低,从而形成了稳定的共价键。以自旋相反的电子配对而形成共键的方法一般称为价键法(valence-bond method,简称V.B法),也称为电子配对法。

电子配对形成共价键时,要求两个原则,即共价键的饱和性和方向性。所谓饱和性,一般情况下,一个原子未成键的电子数目等于它的化合价。当一个原子未成键的一个电子与另外一个原子的一个电子配对后,再也不能与第三个原子结合了。例如,一个氢原子和一个氯原子进行电子配对形成共价键时,即生成氯化氢分子HCl,而这个HCl分子绝不能再与Cl原子结合生成“HCl₂”分子,这就是共价键的饱和性。另外一个原则是共价键的方向性,当两个原子成键时,双方的电子发生原子轨道的重叠,重叠程度越大键越牢固;反之,重叠程度越小,键的牢固性也越小。s电子的原子轨道在空间无一定的取向,而p电子的原子轨道在空间则有一定的取向,即x、y、z三个轴,只有沿着对称轴的方向,才能使原子轨道得到较大的重叠,所生成分子的能量也降低,使分子趋于稳定状态。例如,当氢原子与氯原子形成H-Cl共价键时,只有氢原子的1s轨道沿着氯原子3p轨道的x轴方向,才能得到最大程度的重叠。否则,沿着其它方向,重叠程度小形成不稳定的结合,或不重叠而不结合,这就是共价键的方向性。

从共价键的形式可分为单键、双键和叁键。当成键原子各有一个未成对电子,且自旋方向相反,互相配对形成单键;若成键原子各有两个或三个未成对电子,互相配对就形成双键或叁键。例如



另外,由于原子轨道重叠方式不同,共价键又分为σ键和π键两种类型。成键轨道以“头碰头”方式相互重叠,这时所形成的共价键,原子轨道及其重叠部分皆沿键轴(即两核间的连线部分)以圆柱形对称分布,在两核间电子云密度最大,这种类型的共价键称为σ键,例如,s—s、s—p、p—p等轨道都可形成σ键。若由两个互相平行的p轨道从侧面以“肩并肩”方式互相重叠,其重叠部分不是以圆柱形对称分布,而是它具有一个对称面,并通过键轴垂直地分布着,这样的共价键则称为π键。例如,乙烯分子中的碳碳双键具有一个σ键外,还有一个π键。

由于σ键是以“头碰头”的方式重叠而成,其重叠程度要比π键“肩并肩”的方式重叠程度大,因此σ键比π键牢固。所以,σ键不易断裂,性质较稳定,可以单独存在于两原子之间,且两原子之间只能有一个σ键。而π键则易断裂,性质较活泼,在两原子之间不能单独存在,只能同σ键共存,常出现在具有双键或叁键的有机物分子中。

杂化轨道理论:在讨论共价键过程中,常常提到杂化轨道理论,它是由美国化学家Pauling L.提出的一种理论。它圆满地解决了用电子配对法无法解释的事实。在讨论有机分子共价键过程中,常常遇到以下三种杂化轨道:

以甲烷为例来说明sp³杂化轨道。经X射线衍射等方法测得甲烷CH₄分子的空间构型为正四面体(如图1-1)。碳原子位于正四面体的中心,它以共价键结合四个氢原子,

这四个氢原子分别居于正四面体的顶点，构成四个C—H键，这四个键都是等同的，其键角互为 $109^{\circ}28'$ 。碳原子基态的电子结构是 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p_x^1$ 、 $2p_y^1$ ，碳原子核外最外层电子只有两个未成对电子，如果与其它原子结合时，就只能生成两个共价键，但是这与事实不符，碳元素的化合价是四价。因此，杂化轨道理论认为，当形成甲烷分子时，碳原子 $2s$ 轨道上的一个电子激发到 $2p_z$ 的空轨道上去，这样便形成了 $1s^2$ 、 $2s^1$ 、 $2p_x^1$ 、 $2p_y^1$ 、 $2p_z^1$ 的电子结构。碳原子由基态到激发态时电子结构的变化如图 1-2 及图 1-3 所示。

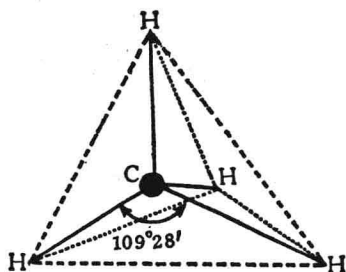


图 1-1 甲烷正四面体空间构型模型

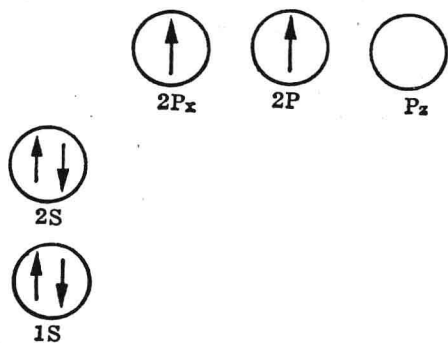


图 1-2 碳原子的电子层结构 (基态)

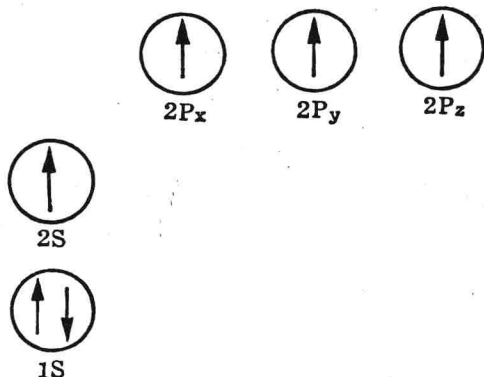


图 1-3 碳原子的电子层结构 (激发态)

从能量的角度来看，在形成甲烷分子时，碳原子的一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 轨道时所需的能量可被成键时释放的能量所补偿而有余。这样激发的结果使碳原子核外最外层具有四个未成对电子，与其它原子结合时理应形成四个共价键，但这四个键是不等同的，这就不能形成甲烷的正四面体空间构型，这又与事实不符。为了解决这个矛盾，于是杂化理论又提出，碳原子的一个 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道互相混合，然后重新组合和分配，形成四个能量相等的新轨道，形成这种新轨道的过程称为杂化 (hybridization)，所形成的新轨道称为杂化轨道 (hybrid orbital)。因为是一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化而成的，所以称为 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道中含有 $\frac{1}{4}$ 的 s 轨道成分和 $\frac{3}{4}$ 的 p 轨道成分，这样，使 sp^3 杂化轨道的形状变成一头大，一头小 (如图 1-4)。 sp^3 杂化轨道的大头表示电子云密集区域大些，加强了轨道的方向性，如果成键时，此大头的电子云区域的重叠程度要比未杂化的 s 轨道或 p 轨道都大，因此 sp^3 杂化轨道所形成的共价键就比较牢固。

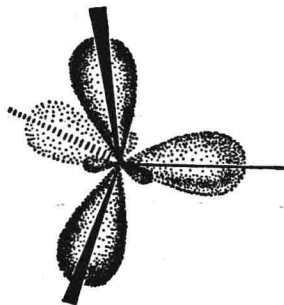


图 1-4 碳原子的 SP^3 杂化轨道状态

甲烷分子中的每一个 C—H 键都是由碳原子的一个 sp^3 杂化轨道和一个氢原子的 $1s$ 轨道沿着键轴方向重叠而成 sp^3-s 键。这四个键是等同的，形成正四面体的空间构型，键角互为 $109^\circ 28'$ ，这样，使杂化轨道之间相互排斥力最小，能量也降低，体系也随之稳定。甲烷分子中的四个共价键都属于 σ 键。

以乙烯为例来说明 sp^2 杂化轨道。研究表明，当乙烯分子中的两个碳原子分别与氢原子结合时，碳的一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 轨道中，然后由一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道（即 $2p_x$ 和 $2p_y$ ）进行杂化，重新形成了三个等同的 sp^2 杂化轨道。这三个 sp^2 杂化轨道的对称轴都在同一平面上，键角互为 120° ，构成了三角形的平面构型。此时碳原子仍保留一个电子在未杂化的 $2p_z$ 轨道上，它的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道的平面（如图1-5）。

当形成乙烯分子时，成键的两个碳原子间各以一个 sp^2 杂化轨道形成一个 σ 键（即 sp^2-sp^2 ），每个碳原子分别与氢原子形成两个 σ 键（即 sp^2-s ）。另外，在两个碳原子之间，由两个未杂化的 $2p_z$ 轨道形成一个 π 键。

以乙炔为例来说明 sp 杂化轨道。事实证明，乙炔分子中的键角为 180° ，呈直线形的构型。杂化轨道理论认为，碳原子的成键电子仅以 $2s$ 和 $2p_x$ 轨道进行杂化而形成 sp 杂化轨道，另外还剩余两个未参加杂化的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道（如图1-6）。

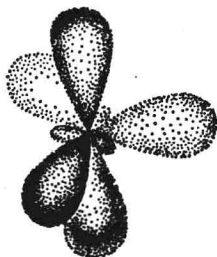


图 1-5 碳原子的 sp^2 杂化轨道及 p 轨道



图1-6 碳原子的 sp 杂化轨道及 P 轨道

当形成乙炔分子时，成键的两个碳原子间存在一个 σ 键（即 $sp-sp$ ），每个碳原子分别与一个氢原子形成一个 σ 键（即 $sp-s$ ）。另外，两个碳原子还各有两个未参加杂化的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道，它们都分别成对平行重叠而形成两个 π 键。因此，乙炔分子中碳碳间具有一个 σ 键和两个 π 键。

2. 分子轨道理论 上述价键理论的内容包括原子轨道的重叠，轨道杂化等，这说明了共价键的形成和分子空间构型等问题，对于共价键的理论起到积极的作用。但是，价键理论强调成键电子一定配对，以定域观点出发，把成键的电子对只限于成键的两个原子之间，没有把分子看作是一个整体，因此它具有局限性。

分子轨道理论是以离域观点来说明分子的整体性，认为分子中的电子不属于某个原子，而是分布于整个分子之中。于是将形成化学键的电子在分子中空间的运动状态称为分子轨道 (Molecular orbital)。分子中电子的运动状态用波函数 ψ 来描述，每个分子轨道 ψ 都有它相应的能量 E ，以形成分子轨道的能级，因此常用分子轨道的能级图来表示分子的形成。求解分子轨道 ψ 比较复杂，一般采用近似解法，常常把分子轨道看作是