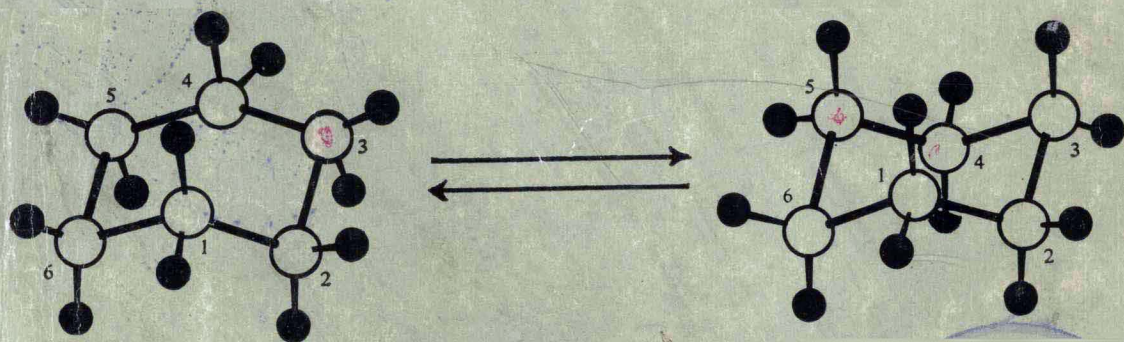


高等学校教材

有机化学

傅建熙 主编



天则出版社

高等学校教材

有机化学

傅建熙 主编



天则出版社

有机化学

傅建熙 主编

*

天则出版社出版

(陕西杨陵·邮箱1号)

西北农业大学印刷厂印刷

陕西省新华书店发行

*

787×1092 23印张 500千字

1990年7月第1版 1992年12月第1次印刷

印数1~6600册

ISBN 7-80559-276-4/0·11

定价:9.50元

序

本书是对1981年保定“全国农口高等学校有机化学教学研讨会”所制定的教学大纲作了认真修改后而编写的,可以作为农林院校和其他生物学科各专业本科生的教材,也可以作为农林科技工作者及函授生的自修用书。

本教材自始至终以有机化合物的结构为纲,突出了结构和性质的相关性;着重对每类化合物的结构和性质之间的关系进行较系统地解析,力求从结构的角度阐明每类有机化合物为什么会具有某些性质,进而引导学生用理解的方法和解析的方法学习有机化学知识,尽量避免死记硬背。同时,也有助于教师进行启发式教学。

鉴于理论有机化学在认识和研究有机化合物中的地位和作用,也为了使学能更好地理解和研究生物体内的化学变化,在编写中,我们特别重视对有机化学的近代理论、主要反应机理和立体化学等的介绍,力求解决每类反应是如何发生的这个重要化学课题。

为了便于教师讲授和学生自学,本教材在编排上尽可能地做到思想性、系统性、规律性、适用性和先进性;力求做到由浅入深、循序渐进、深入浅出和逻辑性强。同时,为了更好地说明结构和性质的相关性以及全书中突出以结构为纲的原则,以利于加深学生的“结构”意识,在第一章中安排了“有机化合物的结构式及其表示法”一节,在第二章中安排了“有机化合物的结构和性质相关规则”一节;而在每一章中都相应编排了“结构和性质相关分析”一节。这是一种新的尝试,可能有缺欠和不全面之处,但是,这种新的编排体系,无疑将有助于培养学生分析问题和解决问题的能力。

有机化学的发展极为迅速,有机化合物的数量与日俱增。为了不使教材篇幅过大,同时又要在有限的篇幅里将必需的有机化学知识介绍给学生,本教材除了注意编排方式和技巧外,特别注意精选教材内容,既考虑到有机化学的完整性,又从生物科学的实际需要出发进行选材。此外,也注意了概念清晰、准确;语言文字简练、易懂

等。

为了加深理解和有助于牢固掌握所学内容,同时,也使各专业的教学在作业上有选择的余地,本书的习题量较多,特地编写了本教材的配套习题集,另行出版。

本书所列出的物理常数主要选自《Lange's Handbook of Chemistry》(12th ed., 1979, McGRAW—HILL BOOK COMPANY)和印永嘉主编的《大学化学手册》(第一版, 1985, 山东科学技术出版社), 以及中国医药公司上海化学试剂采购供应站编的《试剂手册》(第二版, 1985, 上海科学技术出版社)。

本书由西北农业大学、石河子农学院、宁夏农学院和八一农学院等四所院校的有机化学教师共同编写的。参加本书编写的人员有傅建熙(主编)、龚报森、王先庚、张玉林、赵永金、李再峰、陈红、张连义和安宝珠等同志。

在本书编写过程中,得到西北农业大学教务处有关领导和有机化学教研组杨建明、周乐和周文明等同志的帮助,在此一并表示感谢。

限于编者水平,错误难免,恳切希望读者批评指正。

编者

1992年5月

目 录

preface

第一章 绪 论.....	(1)
第一节 有机化学的研究对象.....	(1)
第二节 有机化合物的特性.....	(2)
第三节 有机化合物中的化学键.....	(3)
第四节 有机化合物的结构式及其表示方法	(13)
第五节 有机化合物分子中的官能团和有机化合物的分类	(15)
第六节 酸碱的电子理论	(17)
第七节 有机化学与农业科学的关系	(18)
第二章 开链烃	(20)
I 烷 烃 <i>alkane</i>	(20)
第一节 通式和同系列	(20)
第二节 命名	(20)
第三节 烷烃的异构现象和构象	(23)
第四节 有机化合物的结构和性质相关规则	(26)
第五节 烷烃的结构和性质相关分析	(27)
第六节 烷烃的性质	(29)
II 烯烃和炔烃 <i>alkene and</i>	(32)
第一节 分类和命名	(33)
第二节 烯烃和炔烃的同分异构现象	(34)
第三节 结构和性质相关分析	(37)
第四节 烯烃和炔烃的性质	(41)
第五节 共轭二烯烃及其反应性能	(51)
第六节 萜烯类	(55)
III 开链烃的代表化合物	(60)
第一节 石油及其加工产品	(60)
第二节 乙烯和植物的内源激素	(61)
第三章 碳环烃	(62)
I 脂环烃	(62)
第一节 命名	(62)
第二节 结构和性质相关分析	(64)
第三节 环烷烃的性质	(66)
第四节 环烷烃的立体化学	(68)
II 芳香烃	(71)

第一节	分类和命名	(71)
第二节	苯的结构和性质相关分析	(73)
第三节	单环芳香烃的性质	(77)
第四节	取代苯的定位规律	(81)
第五节	稠环芳香烃	(85)
第六节	芳香性及休克尔(Hückel)规则	(87)
第四章	旋光异构	(89)
第一节	物质的旋光性质	(89)
第二节	旋光性与分子结构的关系	(91)
第三节	含手性碳原子化合物的旋光异构	(93)
第四节	不含手性碳原子化合物的旋光异构	(98)
第五节	旋光异构体的性质	(100)
第六节	在某些有机化学反应中的立体化学	(100)
第五章	卤代烃	(104)
第一节	分类和命名	(104)
第二节	结构和性质相关分析	(105)
第三节	卤代烃的性质	(108)
第四节	卤原子的化学活泼性与卤代烃结构的关系	(114)
第五节	卤代烃的个别代表化合物	(116)
第六章	醇、酚、醚	(118)
I	醇	(118)
第一节	分类和命名	(118)
第二节	结构和性质相关分析	(119)
第三节	醇的性质	(121)
II	酚	(128)
第一节	分类和命名	(128)
第二节	结构和性质相关分析	(129)
第三节	酚的性质	(131)
III	醚	(134)
第一节	分类和命名	(134)
第二节	结构和性质相关分析	(135)
第三节	醚的性质	(136)
IV	醇酚醚的个别代表化合物	(139)
第七章	醛、酮、醌	(142)
I	醛和酮	(142)
第一节	醛、酮的分类和命名	(142)
第二节	结构和性质相关分析	(143)
第三节	醛、酮的性质	(147)

I	醌.....	(157)
	第一节 醌的命名.....	(157)
	第二节 结构和性质相关分析.....	(158)
	第三节 醌的化学性质.....	(158)
II	醛、酮、醌的个别代表化合物.....	(159)
第八章	羧酸、羧酸衍生物和取代酸	(162)
I	羧酸.....	(162)
	第一节 分类和命名.....	(162)
	第二节 结构和性质相关分析.....	(163)
	第三节 羧酸的性质.....	(166)
II	羧酸衍生物.....	(172)
	第一节 羧酸衍生物的命名.....	(172)
	第二节 羧酸衍生物的性质.....	(173)
III	取代酸.....	(177)
	第一节 命名.....	(178)
	第二节 取代酸的性质.....	(179)
IV	羧酸、羧酸衍生物和取代酸的个别代表化合物	(181)
第九章	含氮化合物.....	(191)
I	胺类.....	(191)
	第一节 分类和命名.....	(191)
	第二节 结构和性质相关分析.....	(193)
	第三节 胺的性质.....	(196)
	第四节 个别代表化合物.....	(201)
II	重氮盐和偶氮化合物.....	(203)
	第一节 重氮盐的反应.....	(204)
	第二节 几种指示剂和染料.....	(205)
	第三节 有机化合物的颜色与分子结构的关系.....	(206)
第十章	含硫和含磷有机化合物.....	(208)
I	含硫有机化合物.....	(208)
	第一节 含硫化合物的分类和命名.....	(208)
	第二节 硫醇和硫酚.....	(209)
	第三节 磺酸.....	(212)
	第四节 磺胺类药物.....	(213)
	第五节 有机硫杀菌剂.....	(214)
	第六节 离子交换树脂.....	(215)
II	含磷有机化合物.....	(217)
	第一节 膦酸和膦酸酯类化合物.....	(218)
	第二节 磷酸酯类和硫代磷酸酯类化合物.....	(219)

第十一章 杂环化合物及生物碱	(222)
I 杂环化合物.....	(222)
第一节 分类和命名.....	(222)
第二节 单环杂环化合物的结构和性质相关分析.....	(224)
第三节 杂环化合物的性质.....	(229)
第四节 呋喃的衍生物.....	(233)
第五节 噻吩的衍生物.....	(234)
第六节 吡咯的衍生物.....	(235)
第七节 三唑类的衍生物.....	(236)
第八节 吡啶的衍生物.....	(236)
第九节 苯并吡喃的衍生物.....	(237)
第十节 嘧啶的衍生物.....	(239)
第十一节 嘌呤的衍生物.....	(239)
II 生物碱.....	(240)
第一节 定义和提取方法.....	(240)
第二节 生物碱的一般性质.....	(241)
第三节 个别代表化合物.....	(241)
第十二章 碳水化合物	(244)
I 单糖.....	(244)
第一节 单糖的结构.....	(245)
第二节 结构和性质相关分析.....	(251)
第三节 单糖的性质.....	(255)
第四节 重要的单糖及其衍生物.....	(264)
II 双糖.....	(267)
第一节 还原性双糖.....	(267)
第二节 非还原性双糖.....	(268)
III 多糖.....	(270)
第一节 淀粉.....	(270)
第二节 糖元.....	(272)
第三节 纤维素.....	(273)
第四节 果胶质.....	(274)
第五节 粘多糖.....	(275)
第六节 甲壳素.....	(276)
第十三章 氨基酸、蛋白质和核酸	(278)
I 氨基酸.....	(278)
第一节 分类和命名.....	(278)
第二节 结构和性质相关分析.....	(280)
第三节 氨基酸的性质.....	(283)

I	蛋白质	(290)
第一节	蛋白质的元素组成	(290)
第二节	蛋白质的结构	(291)
第三节	蛋白质的性质	(293)
第四节	蛋白质的分类	(297)
II	核酸	(298)
第一节	核酸的组成	(299)
第二节	核酸的性质	(302)
第十四章	油脂和类脂化合物	(303)
I	油脂	(303)
第一节	油脂的结构和组成	(303)
第二节	结构和性质相关分析	(305)
第三节	油脂的性质	(306)
II	类脂化合物	(308)
第一节	磷脂	(308)
第二节	蜡	(309)
第三节	甾族化合物	(310)
III	肥皂及表面活性剂	(314)
第一节	肥皂及其乳化作用	(314)
第二节	合成表面活性剂	(315)
第十五章	光谱法在有机化学中的应用简介	(317)
第一节	电磁波和吸收光谱	(317)
第二节	质谱(MS)法	(318)
第三节	红外光谱(IR)法	(322)
第四节	紫外光谱(UV)法	(326)
第五节	核磁共振谱(NMR)	(330)
	主要参考书	(339)
	人名索引	(341)
	物质索引	(342)

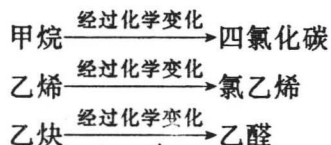
第一章 绪 论

第一节 有机化学的研究对象

自然界的化合物,不管它们的种类多么繁多,数量多么庞大,在化学上,我们均可以按其组成和性质,把它们分为两大类:一类为无机化合物,一类为有机化合物。像我们以前所认识的盐酸、硫酸、氢氧化钠、氧化镁、食盐、碳酸钙等等,都属于无机化合物。而像我们吃的饭菜、穿的衣服和鞋袜、用的纸张、以及大多数中西药物等都是有机化合物构成的。在自然界,有机化合物不但广泛存在,而且同人类的关系极为密切,其密切的程度可以引用恩格斯的一句名言来说明,他说:“生命是蛋白质存在的一种形式。”蛋白质又是什么呢?正是有机化合物。近十几年里发展起来的“分子生物学”进一步说明,生命现象是分子(主要是有机分子)的形成、运动及变化的过程。所以一切生物过程,都离不开有机化合物。当然,有机化合物的存在,绝不仅限于生命过程,随着合成化学的发生和发展,人们可以用无机的或有机的原料合成出自然界存在的或不存在的许多有机化合物来,例如,甲醇、乙醇、苯胺、塑料、合成纤维、药物、香料、油漆和染料等等。

什么叫有机化合物呢?在科学地回答这个问题之前,我们首先应该知道有机化合物是由哪些元素组成的。

一些简单的有机化合物,例如,甲烷(CH_4)、乙烯(C_2H_4)、乙炔(C_2H_2)、苯(C_6H_6)、四氯化碳(CCl_4)、氯乙烯($\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$)、酒精($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$)、醋酸($\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$)、葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)等等都已为我们所熟悉。这些化合物的元素组成,有一个共同特点:都含有碳元素。所以格梅林(Gmelin)等人认为,有机化合物就是碳的化合物,有机化学是研究碳化合物的化学。但是一氧化碳、二氧化碳和碳酸盐等含碳的化合物,仍属于无机化合物。另外,从上面所列出的化合物的分子式还可以看出,有机化学中所指的含碳化合物,绝大部分都含有氢,而许多有机化合物除了含碳、氢外,还含有氧、氮、硫、磷和卤素等。所以薛勒迈尔(Schörllemmer)等人认为,有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物,有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。这里,碳氢化合物的衍生物是指由碳氢化合物经过化学变化而演变出来的一系列新的化合物,例如:



四氯化碳看作是甲烷的衍生物;氯乙烯看作是乙烯的衍生物;乙醛看作是乙炔的衍生物。

甲烷、乙烯、乙炔统称为母体化合物。

在化学上,通常把只含有碳、氢两种元素的化合物,简称为烃,因而有机化合物亦谓烃及其衍生物,有机化学就是研究烃及其衍生物的科学。

问题 1—1 下列物质中,哪些是有机物质? 哪些是无机物质?

NH_4HCO_3 , CaC_2 , $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, CS_2 , $\text{NH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{NH}_2$, $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$, $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ 。

第二节 有机化合物的特性

与无机化合物相比,有机化合物一般具有如下特性:

一. 数量庞大,结构复杂

如前所述,构成有机化合物的元素种类不多,但是有机化合物的数量却非常庞大。据估计,现在世界上有机化合物的数量已达四百多万种以上,而且这个数量还在日益剧增。另一方面,虽然构成无机化合物的元素种类超过一百种,但是迄今所知道的无机化合物仅有十几万种。

有机化合物存在的数量与其结构的复杂性有密切的关系。构成有机化合物主体的碳原子,不但数目可以很多,而且相互结合能力很强,可以连接成不同形式的链或环。除此而外,在各类有机化合物中,都普遍存在着同分异构现象等。正是这些原因,造成了有机化合物结构的复杂性。

二. 容易燃烧

除少数例外,几乎所有的有机化合物都能燃烧,而大多数无机化合物则不能。人们常利用这个性质来初步区别有机化合物和无机化合物。

类似于燃烧情况,在生物体内,有机化合物在某些酶或细菌的作用下,可以发生氧化分解。

三. 熔点和沸点低

与无机化合物相反,在室温下,有机化合物通常为气体、液体或低熔点的固体,例如:

	NaCl	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$
	氯化钠	(氯乙烷)
分子量	58.5	64.5
熔 点	800°C	-138.7°C
沸 点	1454°C	12.2°C

绝大多数无机化合物都是由正、负离子构成的。正负离子之间存在着静电引力。要破坏这种引力需要较大的能量,因此,一般熔点和沸点就较高;而大多数有机化合物的分子间只

存在着微弱的范德华(Van der waal)力,所以熔、沸点就比较低。

大多数有机化合物的熔点一般在 400℃以下,同时,它们的熔点和沸点随着分子量的增加而逐渐升高。一般地说,纯粹的有机化合物都有一定的熔、沸点,因此,熔点和沸点是有机化合物非常重要的物理常数。

四. 难溶于水

水是一个强极性物质,所以极性强的无机化合物和离子型化合物都易溶于水。一般有机化合物的极性都很小,有的甚至等于零,所以大多数有机化合物在水中的溶解度都很小(或甚至不溶于水),但它们易溶于极性小的或非极性的有机溶剂(如乙醚、苯、烃类或油脂等)中。这就是“相似相溶”的经验规律。

五. 不导电

大多数无机化合物的水溶液或其熔融状态都或多或少地能导电,但是大多数有机化合物是非电解质,不能导电。

六. 反应速度慢,且副反应多

无机化合物的反应一般都是离子反应,反应速度非常快,几乎无法测定,例如下列反应,可在瞬间完成:



大多数有机化合物之间的反应要发生共价键的断裂和新的共价键的形成,所以反应速度通常很慢。有的甚至需要几十小时或几十天才能完成。因此,时常采用催化剂、光照射和加热等措施以加速有机反应。

另外,有机化合物的分子大多是多个原子形成的,所以在化学反应中,反应中心往往不局限于分子的某一固定部位,常常可以在几个部位同时发生反应,得到多种产物。而且生成的初级产物还可能继续发生反应,得到进一步的产物。因此,在有机反应中,除了生成主要产物外,常常还有副产物生成。

问题 1—2 下列物质中,哪些能溶于水? 哪些能溶于苯?

CH_3COOH (醋酸), CCl_4 (四氯化碳), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ (1-庚烯), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (硬脂酸), $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ (1-己醇), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ (丙酸钠)。

第三节 有机化合物中的化学键

化学键有两种极端形式,就是离子键和共价键。离子键是由原子间电子的转移而形成的,共价键则是原子间共用电子对而形成的。大多数无机化合物的分子都是正、负离子以离子键而结合成的。有机化合物分子中的原子主要是靠共价键相结合的。正是由于化学键上的差异,造成了有机化合物和无机化合物的迥然不同的性能。

目前对共价键本质解释的理论有价键理论、分子轨道理论和杂化轨道理论等。

一. 价键理论

原子间形成的共价键可以看做是成键原子的原子轨道的交盖或电子的配对。但是,只有当两个原子都有一个未成对的电子,且自旋方向相反时,它们才能配对成键,例如,在HCl分子中,氢原子和氯原子都有一个未成对的电子,且自旋反平行,所以当它们靠近时,两个电子就配对,形成一个共价单键。如果两个原子各有两个或三个未成对的自旋反平行的电子,它们可以相互配对形成双键或叁键,例如乙烯分子就具有一个碳—碳双键,氮分子就具有一个氮—氮叁键。原子间无论形成哪一类共价键,其成键的电子只处于以此化学键相连的原子区域内。这就是说,成键电子对具有定域性。

在形成共价键时,一个电子和另一个电子配对以后,它就不能和其它电子再配对,即共价键具有饱和性,例如,在HCl分子中,氢与氯的电子已经配对,所以,就不能再与第三个电子配对了。

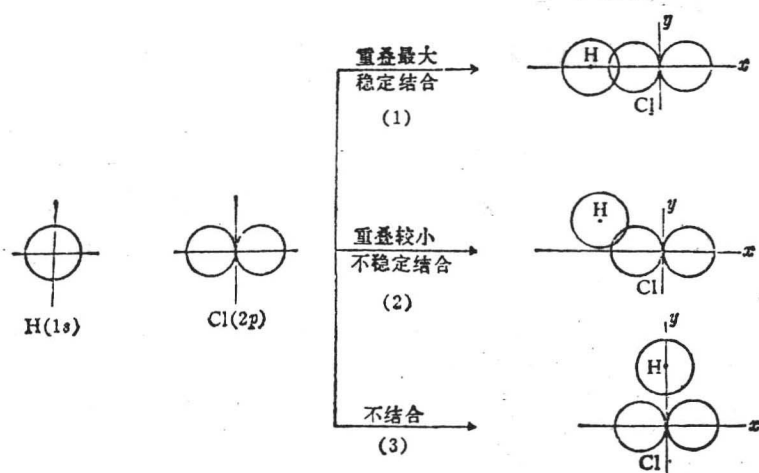


图 1—1 S 和 P 电子的原子轨道三种交盖情况

在原子轨道交盖时,交盖的程度越大,所形成的共价键越牢固。因此,要形成稳定的共价键,原子轨道只能在一定方向上进行交盖,才能达到最大程度的交盖,这就是共价键的方向性,例如,在图 1—1 中,S 轨道和 P_x 轨道在交盖时,(1)沿 x 轴接近,能达到最大程度的交盖,形成稳定的共价键;(2)沿另一方向接近,交盖较少,不能形成稳定的共价键;(3)沿 y 轴接近,不能交盖。所以 S 轨道和 P_x 轨道在交盖时,按(1)的方式进行。

二. 分子轨道理论

分子轨道理论认为,共价键的形成是成键原子的原子轨道线性组合成分子轨道的结果,处于分子轨道中的电子是围绕着整个分子运动的。成键电子的运动状态,即分子轨道,可以用波函数 ψ 来描述。

两个原子轨道可以线性组合成两个分子轨道：

$$\psi_1 = c^1 \varphi_A + c^2 \varphi_B \quad (1)$$

$$\psi_2 = c^1 \varphi_A - c^2 \varphi_B \quad (2)$$

ψ_1 和 ψ_2 为两个分子轨道的波函数， φ_A 和 φ_B 分别为原子 A 和 B 的原子轨道的波函数。 c^1 和 c^2 为两个原子轨道的特定系数。在式(1)中， φ_A 和 φ_B 的符号相同，即两个波函数的位相相同。它们相互叠加的结果，使两个原子核间波函数值增大(图 1-2)，即电子几

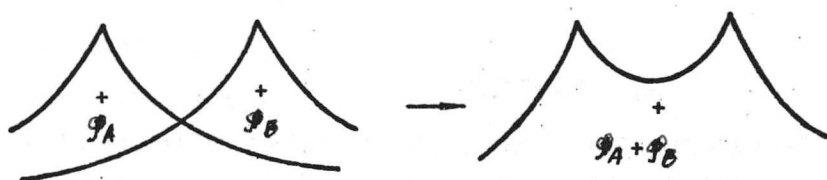


图 1-2 位相相同的波函数相互叠加结果示意图

率密度增大。两原子轨道交盖达到了最大程度，形成了稳定的共价键。因此，这个分子轨道(ψ_1)叫做成键轨道。在式(2)中， φ_A 和 φ_B 的符号相反，即两个波函数的位相不同，它们相互叠加的结果，使两个原子核间波函数值减小(或抵消)，原子轨道交盖很少或不能交盖，故不能形成化学键。这个分子轨道(ψ_2)叫反键轨道(图 1-3)。

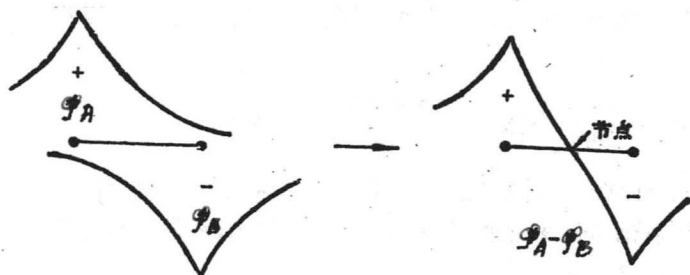


图 1-3 位相不同的波函数相互叠加结果示意图

与价键理论相似，每一个分子轨道也只能容纳两个电子。当两个电子处于成键的分子轨道 ψ_1 时，体系能量大大降低。相反，当处于反键的分子轨道 ψ_2 时，体系的能量则高于原子轨道的能量，例如，两个氢原子形成氢分子时(图 1-4)，一对自旋相反的电子处于成键轨道中，体系能量最低，氢分子处于稳定状态。由于反键轨道的能量高于原子轨道，所以，当电子进入反键轨道时，体系不稳定，氢分子将自动地离解为两个氢原子。

分子轨道是由原子轨道组合而成的，但并不是任何原子轨道都可以构成分子轨道。原子轨道组合成分子轨道必须符合成键三原则：

1. 对称性匹配原则 只有位相(或符号)相同的原子轨道才能匹配组成分子轨道，例如，一个原子的 P_x 轨道与另一个原子的 P_x 轨道都对称于 x 轴，所以二者可以相互交盖组成分子轨道。而 P_x 和 P_y 轴，由于对称轴不同，故不能形成分子轨道。

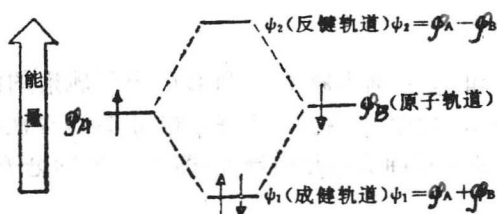
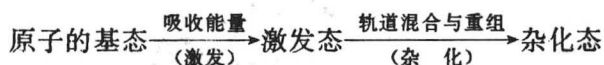


图 1-4 氢分子轨道能级图

主体原子,所以研究碳原子的电子结构、成键能力和形成的共价键特性,对阐明有机分子的结构和反应性能是非常重要的。因此,对杂化理论的介绍,我们仅限于讨论碳原子的杂化。

从碳原子基态电子结构图我们知道,碳原子的价电子层上有两个未成对的电子。按照价键理论和原子轨道理论,碳原子只能形成两个共价键,即碳是两价的。但是,在绝大多数有机化合物中,碳原子总是四价的。为了解决这类矛盾,1931年鲍林(Pauling)提出了原子轨道杂化理论。

杂化就是成键原子的几种能量相近的原子轨道相互影响和混合后重新组成复杂的原子轨道的过程。在杂化中所形成的新轨道,叫做杂化轨道。杂化可以用一个简单的公式来表示:



根据参与杂化的原子轨道数目不同,碳原子的杂化分三种:SP 杂化,SP² 杂化和 SP³ 杂化。下面以 SP³ 杂化为例来说明碳原子的杂化。首先,我们用碳原子外层(L 层)电子结构图的变化来表示这个过程:

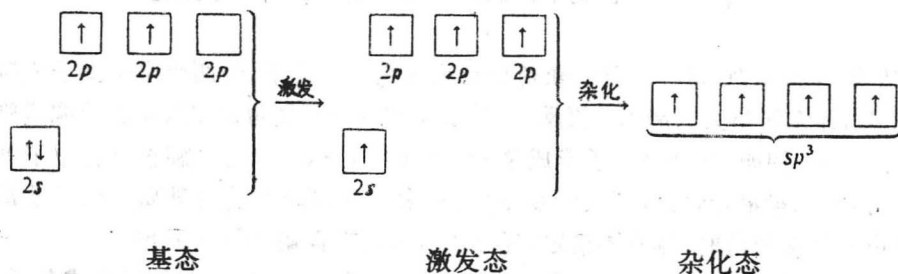


图 1-5 碳原子的 SP³ 杂化

从图 1-5 可以看出,由基态到杂化态,中间经过一个激发态。激发态是一个 2S 电子吸收能量以后跃迁到能量较高的 2P 轨道形成的。激发态具有四个原子轨道,每一个轨道

上有一个未配对的电子。激发态能量高,不稳定,它一经形成,四个原子轨道就立即进行“混合和重组”,形成与原来不同的四个新的杂化轨道。由于这种杂化是一个S轨道和三个P轨道重新组合成的,所以叫做 SP^3 杂化。碳原子经 SP^3 杂化形成了四个均等的 SP^3 杂化轨道,每一个轨道都含有 $1/4$ S轨道和 $3/4$ P轨道的成分。

SP^3 杂化轨道的形状不同于S轨道和P轨道,因为P轨道是由位相(符号)不同的两部分组成,当它与S轨道杂化时,位相与S轨道相同的一瓣增大了,与S轨道不同的一瓣缩小了。因此,在杂化轨道中,电子在一个方向上的几率密度增大,在相反方向上则减小。下面是S轨道、P轨道和 SP^3 杂化轨道的截面形状及轨道半径长度:

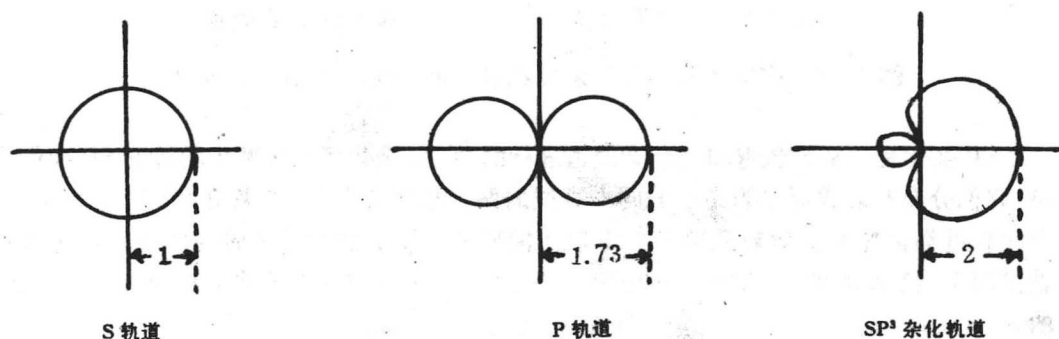


图 1-6 S 轨道、P 轨道和 SP^3 杂化轨道截面形状及轨道半径长度

从图 1-6 可以看出,杂化轨道在成键中不但加强了方向性,而且比未杂化的轨道能交盖更多,成键能力更强。

碳原子经 SP^3 杂化后,形成的四个杂化轨道的方向犹如由正四面体的中心到四个顶点连接线的方向一样,两个轨道间的夹角为 $109^\circ28'$ 。其立体图象如图 1-7 所示。甲烷分子中的碳原子就是经 SP^3 杂化后成键的。

SP^3 杂化轨道的这种空间分布使它们相互间的距离尽可能地达到了最远,所以电子之间的斥力最小,体系最稳定。由于这种杂化的立体图象类似于正四面体,因此,常把 SP^3 杂化称做正四面体杂化。

SP^2 杂化是一个S轨道和两个P轨道进行的杂化。碳原子经 SP^2 杂化后形成三个均等的 SP^2 杂化轨道。每个 SP^2 杂化轨道都含有 $1/3$ S轨道的成分和 $2/3$ P轨道的成分。这三个轨道分布在同一平面上,相互的关系犹如正三角形的三个中线的关系一样,碳原子位于正三角形的中心,每两个杂化轨道间的夹角为 120° ,因此,

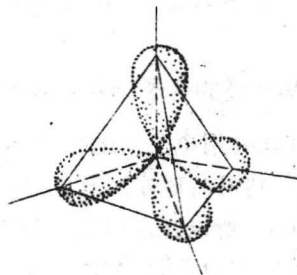


图 1-7 碳原子四个 SP^3 杂化轨道空间分布

这种杂化又称为三角杂化。碳原子剩下的一个P轨道垂直于杂化轨道所组成的平面。其空间分布如图 1-8。乙烯分子中的碳原子就是经 SP^2 杂化后成键的。