

高等农业院校试用教材

有机化学

(农林牧各专业用)

广西农学院
河南农学院 合编
湖南农学院



广西人民出版社

高等农业院校试用教材

有机化学

(农、林、牧各专业用)

广西农学院
河南农学院 合编
湖南农学院

广西人民出版社

高等农业院校试用教材

有 机 化 学

(农、林、牧各专业用)

广西农学院

河南农学院 合编

湖南农学院

☆

广西人民出版社出版

(南宁市河堤路14号)

广西新华书店发行 广西民族印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/16 19.5印张 457千字

1983年12月第1版 1983年12月第1次印刷

印 数1—16,900册

书号: 7113.480 定价: 1.95元

前 言

本书是根据一九八一年十二月在保定召开的全国农口高等院校有机化学教学研讨会所制定的《有机化学》教学大纲编写的，供农学、植保、果树、蔬菜、畜牧、兽医、蚕桑、林学、土化等专业试用，也可供有关院校及农业科技工作者参考。

全书包括烃类，烃的衍生物，天然有机化合物等主要内容。有关波谱的基本知识另设专章讨论，各院校可根据实际情况自行处理。

本书从目前农业院校的教学实际出发，既引进了新的理论和知识，又控制了一定的深度和广度。全书着重介绍有机化学的基础知识和基本理论，并以现代价键理论和电子效应为主线，辅以分子轨道理论来阐明各类化合物的结构和性质之间的关系。主要反应历程穿插结合在讲授各类化合物的反应时加以介绍。并将构象、顺反异构等内容提前安排，以利于学生尽早树立有机化合物的空间概念，较深入地理解化合物的结构和反应历程。在介绍各类化合物中，也注意到与专业实际的联系。

本书由广西农学院骆汝聪任主编，河南农学院陈西河任副主编。参加编写工作的有（以下按编写章节顺序排列）章自高、胡增颐（以上为河南农学院）、黄绍高、肖畴阡、邹永圻（以上为广西农学院）、余维德、孙厥貽、唐明远（以上为湖南农学院），最后由骆汝聪、陈西河、余维德、肖畴阡、章自高等定稿。

本教材是在“三院校”领导的关怀和支持下完成的。在编写过程中，也得到“三院校”有关教师的帮助。肖畴阡同志为本书的整理和出版做了很多工作。初稿完成后，我们组织了审议，参加审议的兄弟院校代表有王得众（四川农学院）、叶秀莲（江苏农学院）、伍颜贞（华南热带作物学院）、刘凤楼（百泉农专）、刘道平（郑州牧专）、李淑华（天津农学院）、李德修（豫西农专）、陈文铨（山西农业大学）、陈清泉（湖南农学院常德分院）、张宗涛（吉林农业大学）、杨贤辉（江西农业大学）、钟秀珍（广西农垦职工大学）、郭绍英（河北农业大学唐山分校）、廖晖（湖南农学院衡阳分院）、霍安宗（贵州农学院）（以上按姓氏笔划为序）。与会代表对本书稿提出了许多宝贵意见和建议，在此表示衷心感谢。广西农学院沈耐贤、周显祥、文元生等同志为本书的缮写和绘图做了大量的工作，在此一并表示谢意。由于我们水平有限，加以成稿时间仓促，书中缺点错误在所难免，敬希读者批评指正。

编 者

一九八三年十月

目 录

第一章 绪 论	(1)
一、有机化学及其与农业科学的关系	(1)
二、有机化学的结构理论简介	(2)
三、共价键的属性	(8)
四、有机化合物的特性	(10)
五、研究有机化合物的一般程序和方法	(11)
六、有机化合物的分类	(11)
第二章 烷烃和环烷烃	(15)
§ 2—1 烷 烃	(15)
一、烷烃的同系列及同分异构现象	(15)
二、烷烃的命名	(19)
三、烷烃的分子结构	(20)
(一) 烷烃的结构特点	(20)
(二) 烷烃的构象	(21)
四、烷烃的物理性质	(23)
五、烷烃的化学性质	(25)
六、氯代反应历程	(26)
七、有机反应中的过渡状态理论及其能量关系	(28)
八、天然界的烷烃	(29)
§ 2—2 环烷烃	(29)
一、环烷烃的分类和命名	(30)
二、环烷烃的物理性质	(30)
三、环烷烃的化学性质	(31)
四、环烷烃的分子结构	(31)
(一) 环的大小与稳定性的关系	(31)
(二) 环烷烃的顺反异构	(32)
(三) 环己烷的构象	(33)
第三章 烯烃、炔烃、二烯烃	(37)
§ 3—1 烯烃和炔烃	(37)
一、烯烃和炔烃的结构	(37)

二、烯烃和炔烃的异构现象及命名	(39)
(一) 异构现象	(39)
(二) 命名	(40)
(三) 含 $>C=C<$ 结构化合物的顺反异构	(40)
三、烯烃和炔烃的物理性质	(42)
四、烯烃和炔烃的化学性质	(43)
(一) 加成反应	(43)
(二) 氧化反应	(46)
(三) 聚合反应	(47)
(四) 金属炔化物的生成	(47)
五、亲电加成反应历程	(48)
§ 3—2 二烯烃	(50)
一、二烯烃的分类和命名	(51)
二、共轭二烯烃的结构与共轭效应	(51)
三、共轭二烯烃的性质	(52)
(一) 1,4 加成反应	(52)
(二) 双烯合成	(53)
§ 3—3 蒽 类	(54)
第四章 芳香烃	(58)
一、芳香烃的分类和命名	(58)
二、苯的结构	(60)
三、单环芳香烃的性质	(62)
四、苯环的亲电取代定位规律	(68)
(一) 取代定位规律	(68)
(二) 取代定位规律的理论解释	(69)
五、萘的结构和性质	(71)
(一) 稠环芳烃	(71)
(二) 萘的结构	(72)
(三) 萘的性质	(73)
六、非苯芳烃和休克尔规则	(74)
第五章 卤代烃	(77)
一、卤代烃的分类和命名	(77)
二、卤代烃的性质	(78)
(一) 卤代烃的物理性质	(78)
(二) 卤代烃的化学性质	(79)
(三) 亲核取代反应历程	(80)
(四) 消除反应历程	(82)
(五) 取代反应与消除反应的竞争	(84)
三、卤原子的化学活性与卤代烃结构的关系	(84)

四、个别卤代烃	(86)
第六章 醇、酚、醚	(91)
§ 6—1 醇	(91)
一、醇的结构、分类及命名	(91)
二、醇的物理性质	(92)
三、醇的化学性质	(94)
(一) 羟基中氢的反应	(95)
(二) 羟基被卤原子取代	(95)
(三) 脱水反应	(96)
(四) 酯化反应	(97)
(五) 氧化和脱氢	(99)
四、个别醇	(100)
五、硫醇	(101)
§ 6—2 酚	(103)
一、酚的分类和命名	(103)
二、酚的物理性质	(103)
三、酚的化学性质	(105)
四、个别酚	(108)
§ 6—3 醚	(109)
一、醚的分类和命名	(109)
二、醚的物理性质	(110)
三、醚的化学性质	(111)
(一) 钡盐的生成	(111)
(二) 醚键的断裂	(111)
(三) 过氧化物的生成	(111)
四、个别醚	(112)
第七章 醛、酮、醌	(115)
§ 7—1 醛和酮	(115)
一、醛、酮的分类和命名	(115)
二、醛、酮的物理性质	(116)
三、醛、酮的化学性质	(117)
(一) 羰基上的加成反应	(117)
(二) 氧化还原反应	(121)
(三) α -氢的反应	(122)
四、亲核加成反应历程	(124)
五、个别醛、酮	(126)
§ 7—2 醌	(128)
一、醌的结构和命名	(128)
二、醌的性质	(128)

三、个别醌	(129)
第八章 羧酸和取代酸	(133)
§ 8—1 羧 酸	(133)
一、羧酸的分类和命名	(133)
二、羧酸的物理性质	(134)
三、羧酸的化学性质	(135)
(一) 酸性与成盐反应	(136)
(二) 羧酸衍生物的生成	(137)
(三) 脱羧反应	(138)
(四) α -氢的卤代	(138)
四、个别羧酸	(139)
§ 8—2 羧酸的衍生物	(141)
一、酰氯、酸酐、酯的性质	(142)
(一) 物理性质	(142)
(二) 化学性质	(142)
二、酯化和酯水解的历程	(144)
(一) 酯化反应的历程	(144)
(二) 酯的水解历程	(144)
§ 8—3 取代酸	(145)
一、羟基酸	(145)
(一) 羟基酸的化学性质	(146)
(二) 生物体内重要的羟基酸	(147)
二、羧基酸	(150)
(一) 羧基酸的概述	(150)
(二) 酮酸的特性	(150)
第九章 旋光异构	(155)
一、物质的旋光性	(155)
(一) 偏光	(155)
(二) 旋光度	(156)
(三) 比旋光度	(157)
二、旋光性与分子结构的关系	(158)
(一) 手性和手性分子	(158)
(二) 手性与对称因素的关系	(160)
三、含有一个手性碳原子化合物的旋光异构	(161)
(一) 对映体	(161)
(二) 外消旋体	(162)
(三) 费歇尔 (Fischer) 投影式	(162)
四、旋光异构体构型的表示法	(163)
(一) D/L 标记法	(163)

(二) R/S 标记法	(164)
五、含有两个手性碳原子化合物的旋光异构	(166)
(一) 含有两个不相同手性碳原子的化合物	(166)
(二) 含有两个相同手性碳原子的化合物	(167)
六、动态立体化学	(169)
(一) S_N2 的立体化学	(169)
(二) 亲电加成反应的立体化学	(170)
(三) $E2$ 的立体化学	(170)
 第十章 含氮有机化合物	(173)
§ 10—1 胺	(173)
一、胺的定义、分类和命名	(173)
二、胺的结构	(175)
三、胺的物理性质	(175)
四、胺的化学性质	(176)
(一) 碱性及成盐反应	(176)
(二) 烃基化、季铵盐和季铵碱的生成	(177)
(三) 酰基化反应	(178)
(四) 与亚硝酸的反应	(178)
(五) 芳胺的一些特性	(179)
五、个别胺及其衍生物	(181)
六、有机物的颜色与结构的关系	(182)
(一) 生色团和助色团	(182)
(二) 有机物的颜色与结构的关系	(183)
§ 10—2 酰胺	(184)
一、酰胺的定义、结构和名称	(184)
二、酰胺的物理性质	(184)
三、酰胺的化学性质	(185)
(一) 酰胺的酸碱性	(185)
(二) 水解反应	(186)
(三) 脱水反应	(186)
(四) 霍夫曼(Hofmann)降级反应	(186)
四、碳酸的酰胺	(187)
§ 10—3 硝基化合物	(189)
一、硝基化合物的结构和命名	(189)
二、硝基化合物的性质	(189)
(一) 硝基化合物的还原	(190)
(二) 硝基化合物的互变异构	(190)
 第十一章 杂环化合物和生物碱	(192)
§ 11—1 杂环化合物	(192)

一、杂环化合物的分类和命名	(192)
二、杂环化合物的结构和性质	(194)
(一) 杂环化合物的结构	(194)
(二) 杂环化合物的性质	(194)
三、几类重要的杂环化合物及其衍生物	(197)
(一) 呋喃及其衍生物	(197)
(二) 吡咯及其衍生物	(197)
(三) 吡啶及其衍生物	(199)
(四) 喹啉及其衍生物	(200)
(五) 苯并吡喃及其衍生物	(200)
(六) 嘧啶和嘌呤的衍生物	(202)
§ 11—2 生物碱	(204)
一、生物碱的一般性质	(204)
二、生物碱举例	(204)
第十二章 油脂和类脂化合物	(208)
§ 12—1 油 脂	(208)
一、油脂的存在	(208)
二、油脂的组成和结构	(208)
三、油脂的性质	(210)
(一) 油脂的物理性质	(210)
(二) 油脂的化学性质	(211)
四、肥皂和表面活性剂	(214)
(一) 肥皂的乳化作用	(214)
(二) 表面活性剂	(215)
§ 12—2 类脂化合物	(216)
一、磷脂	(216)
二、蜡	(219)
三、甾族化合物	(220)
(一) 甾族化合物的立体异构	(220)
(二) 甾族代表化合物	(222)
第十三章 碳水化合物	(225)
§ 13—1 单 糖	(226)
一、单糖的分类	(226)
二、单糖的构型	(227)
三、单糖的环状结构	(229)
(一) 变旋现象	(229)
(二) 单糖的环状半缩醛结构	(229)
(三) 哈武斯透视式	(230)
(四) 环的构象	(232)

四、单糖的性质	(233)
(一) 差向异构化	(234)
(二) 氧化反应	(234)
(三) 还原反应	(236)
(四) 成脎反应	(237)
(五) 成酯反应	(238)
(六) 成苷反应	(239)
(七) 呈色反应	(239)
五、重要的单糖和糖的衍生物	(240)
§ 13—2 双 糖	(243)
一、还原性双糖	(243)
二、非还原性双糖	(244)
§ 13—3 多 糖	(246)
一、淀粉	(246)
二、糖 元	(249)
三、纤维素	(249)
四、半纤维素	(251)
五、果胶质	(251)

第十四章 蛋白质和核酸

§ 14—1 α -氨基酸	(254)
一、组成蛋白质的氨基酸	(254)
(一) α -氨基酸的命名和分类	(254)
(二) α -氨基酸的构型	(257)
(三) 动物必需的氨基酸	(258)
二、氨基酸的物理性质	(259)
三、氨基酸的化学性质	(260)
(一) 两性性质及其等电点	(260)
(二) 氨基的反应	(261)
(三) 羧基的反应	(262)
(四) 氨基和羧基都参加的反应	(263)
§ 14—2 蛋白质	(264)
一、蛋白质的分类	(264)
二、蛋白质的结构	(265)
(一) 蛋白质分子中氨基酸的连接方式和一级结构	(265)
(二) 蛋白质的构象	(267)
(三) 稳定蛋白质构象的副键	(270)
三、蛋白质的理化性质	(271)
(一) 蛋白质的水解	(271)
(二) 蛋白质的胶体性质	(272)
(三) 蛋白质的两性性质	(272)

(四) 蛋白质的沉淀	(273)
(五) 蛋白质的变性	(274)
(六) 蛋白质的颜色反应	(274)
§ 14—3 核 酸	(275)
一、核酸的化学组成	(275)
(一) 核酸的元素组成	(275)
(二) 核酸的水解产物	(275)
二、单核苷酸的结构	(276)
(一) 核苷	(276)
(二) 核苷酸	(276)
(三) 生物体内游离的核苷酸	(277)
三、脱氧核糖核酸的结构	(277)
(一) DNA的一级结构	(277)
(二) DNA的二级结构	(278)
 第十五章 有机化合物的波谱知识	(282)
一、有机物分子对电磁波的吸收	(282)
二、紫外及可见光谱 (UV、VIS)	(284)
(一) 基本原理	(284)
(二) 紫外光谱的应用	(286)
三、红外吸收光谱 (IR)	(287)
(一) 分子振动和红外光谱	(287)
(二) 有机官能团的红外光谱	(289)
(三) 红外光谱的应用	(290)
四、核磁共振谱 (NMR)	(291)
(一) 基本原理	(291)
(二) 化学位移	(293)
(三) 自旋偶合与自旋裂分	(294)
五、质谱 (MS)	(296)
(一) 基本原理及仪器	(296)
(二) 质谱图	(297)
附录: 专用名词缩写索引	(299)

第一章 绪 论

一、有机化学及其与农业科学的关系

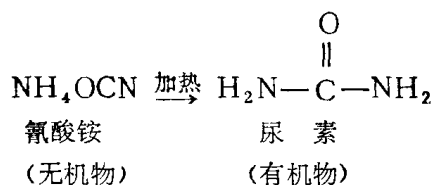
当学习一门学科的开始，简要地了解它的发展历史是必要的。有机化学能发展成为一门独立的学科进入科学领域，虽然可以追溯到人类极早的活动历史，但是化学家们一般都把1828年作为划时代的里程碑而载入有机化学史册。所以我们常说有机化学只有150多年的历史，比之无机化学的历史要短得多。

人类与大自然有着不可分割的联系。人类既生活在大自然，又依赖于大自然，而且时时刻刻都在观察、认识、利用和改造着自然环境中的一切。人类在与大自然联系的漫长岁月中，对自然界各种事物的认识逐渐在由浅入深，由片面到比较全面的过程中发展起来，并积累了大量资料。在这些资料中就包含着有机化学方面的丰富内容。例如，人类赖以生存的鸟、兽、鱼类等肉类食品（即主要称为蛋白质的物质），植物的根、茎、叶、果实之类（即主要称为碳水化合物的物质），人类早已利用了的染料、酒、醋、食糖、蚕丝等自然物质，以及我国医药的发展等等，都可说明这个问题。

随着人类活动的发展，呈现在人们面前的大量事实促使人们：一方面为了如何区分它们并给予名称，另一方面为了如何更好地利用、改造它们而辛勤劳动。自然界的物质几乎都是混杂在一起的，但生产上所需要的常是纯净物质。随着生产技术和生产工具的不断改进，人们终于克服了种种困难，在逐步掌握物质性质的基础上得到了纯净物质。这是科学技术上一个很大的进展。它对于识别和利用物质是极为重要的。这正是化学发展过程的缩影。

在实践的基础上，把物质区分为无机物和有机物，是化学科学上一个很大的进步。这种区分当时主要是根据无机物来源于无生命现象的物质，有机物来源于有生命现象的动、植物体而确定的。可是在化学发展的前期，无机物逐渐地都被人工合成出来了，而大量的有机物却一直未被人工合成出来，只能从自然界获得存在的物质。就在当时这种环境条件下，逐渐形成了一种认识：认为有机物的产生是与动、植物所具有的特殊现象——生命现象——根本相关的；而生命现象的表现又是由动、植物体中含有一种假想的“生命力”所决定的。因此，得出如下结论：有机物是“生命力”创造出来的。这就是当时流行的“生命力学说”的核心。按照这种认识，有机物不可能被人工合成出来。应该指出，“生命力学说”是错误的，因为它把事物的本末倒置了，把生命现象神秘化了，完全陷入了不可知论的深渊。错误的思想必然阻碍科学的前进。正确的思想一旦突破了错误思想的束缚，科学才得以继续向前发展。

1828年，德国化学家伍勒(F. Wöhler 1800—1882)在实验室把无机物氰酸铵(NH_4OCN)经过简单的加热制造出尿素。尿素是高等动物的产物，是公认的典型有机物，现在从无机物把它制成了，这就是有机化学的一个具有重大意义的突破。其变化过程简示于下：



这是一连串重大突破的开始。此后，在 1845~1848 年间，H. Kolbe 制出了醋酸，1854 年 M. Berthelot 制成了油脂。接着苹果酸、柠檬酸等，也被陆续制出。到 1861 年糖被制成，终于把“生命力学说”彻底否定了。在冲出“生命力学说”牢笼以后，有机化学才得以顺利向前发展。

有机化学这个名词，是根据它所研究的对象——有机化合物而提出来的。而有机化合物在组成上有一个共同的特征，都含碳元素。因此可给有机化学概括为：“有机化学是研究含碳化合物的科学”。在此基础上，随着认识的深化，对有机化学又概括了一个更好的概念：“有机化学是研究碳、氢化合物及其衍生物的科学”。应当指出：任何概念和定义都不能毫无遗漏地阐明一个完整的事物，关键在于掌握它的实质。而且由于今天人工已经合成了许许多多非天然存在的有机物质，“有机化学”的含义已脱离了原始的意义而大大地扩展了，所以在今天，它只是一门科学的代表名称而已。

农业科学的实质，归根结底就是探讨生命现象及其规律的科学。这就要求人们必须了解组成生物体的各种有机化合物的结构和性质，它们在生物体内的合成、分解和转化，各种肥料和饲料的营养价值及它们进入有机体前后的变化，各种药剂的结构、性质及其对有机体的影响等等。而要认识这些过程的本质和规律，并通过各种途径能动地去运用和控制它们，就得掌握必要的有机化学知识和技能。

目前生物科学正从分子水平来认识生命现象的本质。《分子生物学》、《遗传工程学》等的诞生和飞速发展，将使生物科学和农业科学日新月异，呈现崭新的面貌。可以预料有机化学将会发挥它更大的作用。

由此可见，有机化学与农业科学和生物科学密切相关。高等农业院校把有机化学定为重点基础课程之一就是这个道理。对于一个未来的农业科学工作者来说，应当明确，学好有机化学是学好农业科学和生物科学的必备条件。

二、有机化学的结构理论简介

随着社会生产实践和科学研究的发展，有机化合物的数目越来越多。事实告诉我们，要掌握有机化学的根本问题——有机物的结构方式和原子之间的结合力问题，关键在于建立有机化学的结构理论。这对于解释有机化合物之间的千差万别，弄清有机化合物的基本规律是十分重要的。

(一) 有机化学的经典结构理论

1857—1861 年，凯库勒 (Kekulé)、库帕 (Couper)、布特列洛夫 (Бутлеров) 先后提出了结构理论的基本概念。其内容可大致概括如下：

(1) 分子中的原子按一定的排列顺序和一定方式相互连结着。这种排列顺序和结合方式，称为化学结构。

(2) 物质的性质不仅决定于分子的组成，而主要决定于化合物的分子结构。因此，我们可以根据其分子结构来预测物质的性质，也可以根据化合物所表现的性质来推测它的结构。

(3) 碳原子是四价的，而且四价相等。其它元素也都有各自的化合价。例如氢和氯为一价、氧为二价、氮为三价等。

(4) 碳原子之间能自相结合成链，也可以相互连接成环。碳碳之间不仅可以用单键，还可以用双键、叁键相结合。

经典的有机结构理论概括了当时的有机化学知识，使其从感性认识上升到理论认识；使看来是各不相同的千万种有机化合物按其内部结构自然形成了体系，从而解释了当时已知的许多现象。但这还不是实质性的突破，真正起重大突破作用的是1926年量子力学（又称波动力学）的兴起，才揭示了价键的本质。

（二）有机化学结构理论的近代进展

有机化学结构理论的进展，主要是围绕解决共价键的本质，以及共价键的一些性质如饱和性、方向性等发展起来的。1924年De Broglie 提出了微观粒子都具有波粒二象性的假设，从而证实了微观世界的特征是波动性和微粒性的矛盾统一。量子力学就是在这一基础上建立起来的。量子力学的基本数学方程式是薛定谔方程式，这个方程式把波动性和微粒性联系在一起，统一起来。但对本课程来说，不要求如何掌握薛定谔方程式，而是用解此方程式后得到的一些重要结论。

1. 原子轨道 (Atomic orbital, 简称A.O)

薛定谔方程式的解是一个包含空间坐标 x 、 y 、 z 的函数式，叫波函数，常以 Ψ 表示。 Ψ 既是描写核外电子运动状态的数学函数式，我们便可粗略地把它看成是在 x 、 y 、 z 三维空间里能发现该运动着的电子的一个区域。这个区域叫做原子轨道。由此可见，量子力学中所称的原子轨道与最早由Bohr提出的太阳系假说中认为每一电子都按其能量大小在离核某一定距离的球面上运动那样的“原子轨道”有着本质上的区别。必须严格地将它们区别开来。

由于电子遵循“测不准关系”而行踪不定地按一定的几率在核附近的各处出现。 $|\Psi|^2$ 正可代表在核外某一点找到电子的几率，常称为几率密度。如果将电子在不同的瞬间所出现的位置标记在一起，便可以形象地想象这许许多多的小点所构成的图形很象一团带有负电荷的“云雾”，这样的图形通常叫做电子云。电子云没有正、负号，但电子云的形状比原子轨道的形状略“瘦”一些。（一般的有机化学教材中对这两个概念常常不加严格区分）

原子轨道有不同类型。其大小、形状及配置方式也有别。其中以 s 和 p 轨道最关重要。

s 轨道是一个以原子核为中心的球体。但在不同的原子中它们的大小有所不同。同一原

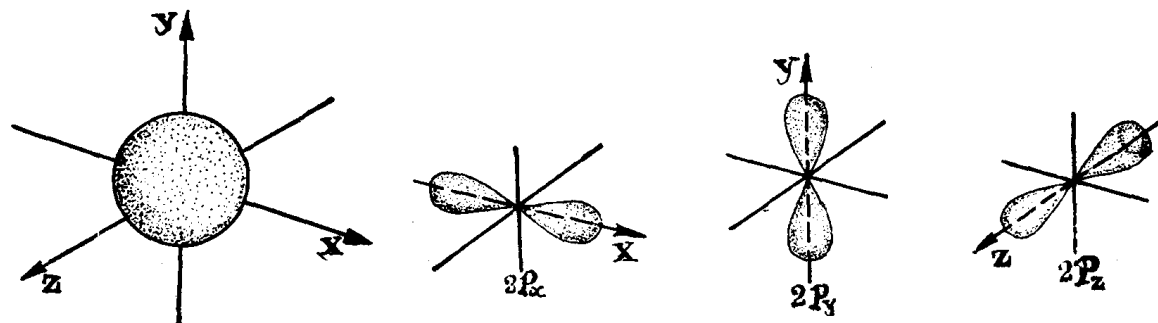


图1—1 s 电子云及 p 电子云在座标位置上的示意图

子中因能层不同（如1s、2s等），大小也不同。

p 轨道有三个能量相等的轨道，它们都呈哑铃状，原子核处在两个相切球面的中间。三个p轨道的轴相互垂直，常用 p_x 、 p_y 、 p_z 的名称来区别，这里的 x 、 y 、 z 是指相应的轴。

应该指出的是，原子轨道由于角度在各个象限的不同，角度分布时而有正、负值的区别（用+、-号表示）。正、负号表示波函数在不同位相的符号，不代表电荷。原子轨道的正、负号，在决定两个原子轨道之间是成键还是反键时，起着关键的作用。

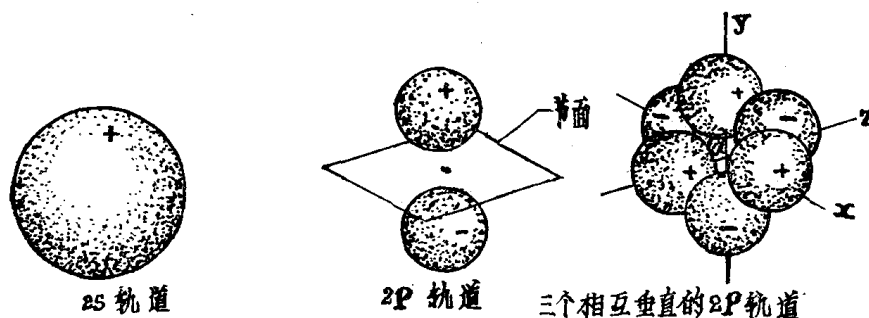


图1—2 S轨道和P轨道的角度分布示意图

2. 杂化轨道

所有的有机化合物都含有碳，下面先讨论一下碳原子的原子轨道杂化问题。

碳原子的电子构型为 $1s^2$ ， $2s^2$ ， $2p_x^1$ ， $2p_y^1$ ，有四个外层电子，其中两个是已经配对的2s电子，另外两个是未配对的2p电子。根据成对电子稳定，未成对电子容易成键的原则，碳原子应是二价的，但在大多数情况下，碳原子不是二价而是四价。这是理论与事实的一个矛盾。为了解决这一矛盾，可以假定碳原子成键时有“激发”作用存在。在碳原子中，2s和2p电子同属于一个电子层，它们的能量相差很小，在成键时，碳原子处于“激发”状态下，这时一个2s电子跃迁到空着的 $2p_z$ 轨道上去，形成四个未成对的电子，即一个s电子和三个p电子，如图1—3所示。

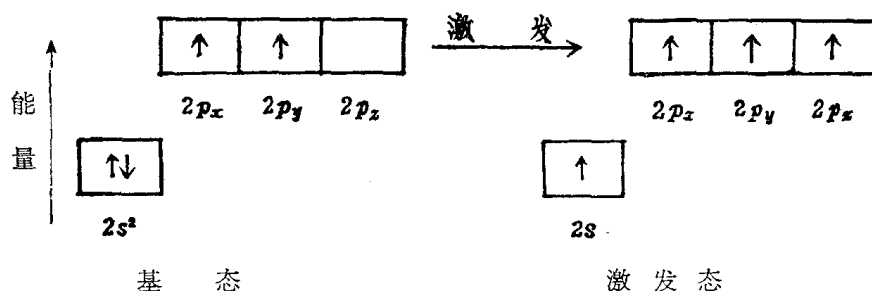


图1—3

这样的电子跃迁过程称为“激发”。跃迁所需能量可由与其它原子成键时放出的能量来补偿，使体系更加稳定，因此，碳原子激发态的生成是可能的，其特征四价得到了解释。可是这四个原子轨道中，一个是s轨道，三个是p轨道，它们不仅在空间伸展的方向不同，而且能量也有差别。如果按这种状态成键，则构成两种能量不等的共价键。但在甲烷分子中，四个C—H键是完全等同的，这又是理论和事实的一个矛盾。为了解决这一新矛盾，1931年

Pauling提出了轨道杂化概念。他认为碳原子形成四个共价键时，成键轨道并不是纯粹的 $2s$ 、 $2p_x$ 、 $2p_y$ 、 $2p_z$ 原子轨道，而是发生“杂化”重新组成能量相同的四个新轨道。这种由不同类型原子轨道“混合”起来重新组合成新轨道的过程叫做杂化。由一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化形成的四个能量相等的新轨道叫做 sp^3 杂化轨道。这种杂化方式叫 sp^3 杂化。如图1—4所示。

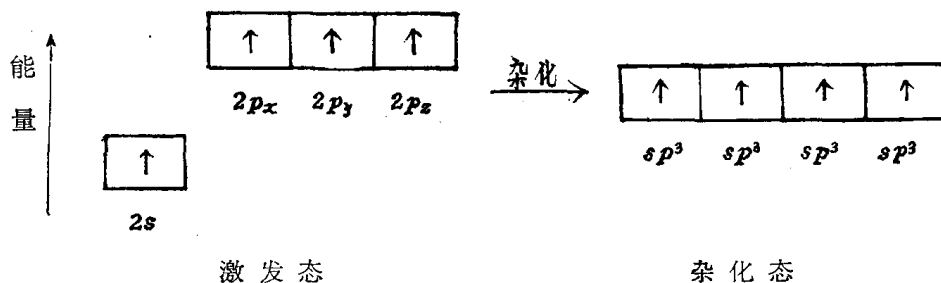


图1—4

每一个 sp^3 轨道的形状既不同于 s 轨道，也不同于 p 轨道，而是呈葫芦形，如图1—5所示。其能量相当于 $\frac{1}{4}s$ 成分和 $\frac{3}{4}p$ 成分，它们的空间取向是指向正四面体的四个顶点，对称轴间的夹角为 $109^\circ 28'$ ，其几何构型为正四面体型，如图1—6所示。所以 sp^3 杂化又称四面体杂化。这就解释了碳原子的四价为什么是等值的。



图1—5 sp^3 杂化轨道

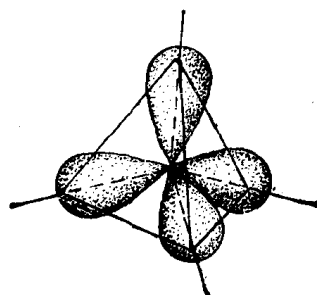


图1—6 四个 sp^3 杂化轨道示意图

共价键的形成是处于一定位置的两个原子的原子轨道相互重叠的结果。显然，对于某一对原子来说，原子轨道重叠的程度愈大，共价键就愈牢固。杂化后得到的杂化轨道的角度分布偏向某些方向，这就增加了它与其它原子轨道重叠成键的可能性，亦即杂化轨道比原来的 s 或 p 轨道成键能力增强。如果以 s 轨道的成键能力为1.0， p 轨道的成键能力为1.73，而 sp^3 杂化轨道的成键能力则为2.0，如图1—7所示。

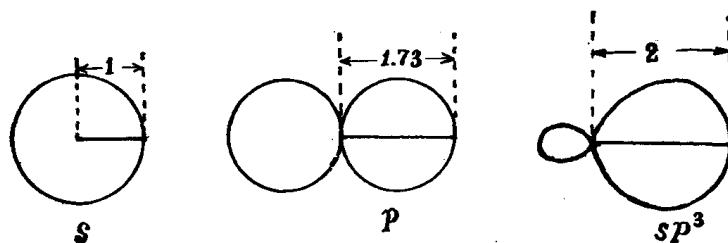


图1—7 s 电子、 p 电子和 sp^3 杂化电子成键能力示意图