

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

简明有机化学

范望喜 董元彦 王 旭 秦中立 主编



科学出版社

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

简明有机化学

范望喜 董元彦 王 旭 秦中立 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

为了适应学科发展和教学改革的需要,体现“应用型”、“技术型”人才的培养目标,本书的编写突出简明、实用的特点,努力使教材具有可读性、通用性、趣味性。本书共 14 章,包括脂肪烃、芳香烃、卤代烃、醇、酚、醚及醛、酮、醌、羧酸及其衍生物、含氮有机化合物、杂环化合物与生物碱、对映异构等内容,介绍有机化合物的命名、组成、结构与性质之间的关系,适当涉及反应机理。每章配有阅读材料和习题,便于学生自学。

本书可作为高等学校大生物专业类(含生物、食品、制药、化学、轻化工、环境、园林等)等专业少学时有机化学课程的教材,也可供其他对有机化学感兴趣的读者阅读。

图书在版编目(CIP)数据

简明有机化学/范望青等主编. —北京:科学出版社,2014.1

应用型本科高等院校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-03-030501-6

I. ①简… II. ①范… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第315863号

责任编辑:赵晓霞 / 责任校对:郑金红

责任印制:阎磊 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2014年1月第一版 开本:787×1092 1/16

2014年1月第一次印刷 印张:15 1/2

字数:404 000

定价:38.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

《简明有机化学》编写委员会

主 编 范望喜 董元彦 王 旭 秦中立

副主编 周淑晶 何 睿 张 舟

编 委(按姓名汉语拼音排序)

董元彦 范望喜 何 睿 黄晓琴 黄中梅

李文明 秦中立 宋美荣 王 旭 王桂艳

张 莉 张 舟 张瑞仁 周淑晶

前 言

有机化学是研究有机化合物来源、制备、结构、性质、应用及有关理论的科学,是碳氢化合物及其衍生物的化学。它包括有机合成化学、天然有机化学、生物有机化学、材料有机化学、元素有机化学、金属有机化学、物理有机化学、有机分析化学及应用有机化学等分支。

今天的有机化学正处于富有活力的发展时期,其趋势和特点与生命科学、材料科学及环境科学密切相关。分子识别与分子设计正渗透到有机化学的各个领域;选择性反应,尤其是不对称合成,已成为有机化学的热点和前沿领域。有机化学作为理工科大学的重要基础课,将为深入学习生物、材料、环保、医药卫生、食品、交通、化工、航天等专业课程打下坚实的基础。“千里之行始于足下”,扎实的基础知识是思维能力的源泉。有机化学中的每个反应、每一种实验现象的获得,几乎都浸透了前人辛勤劳动的汗水。有人为之奋斗一生,甚至献出了生命,这些通过实践总结出来的经验是人类的宝贵财富。一些基本知识至今仍具有十分重要的价值,选择性地学习,继承这些宝贵的知识和经验是非常必要的,它们是创新思维的基础和源泉。只有熟练掌握有机化合物的性质与结构之间的关系,并在脑中形成有效的积累,才有可能利用这些总结出来的规律去分析问题、解决问题。

随着化学学科的迅猛发展,其内容越来越多,使得化学教学体系中有限的课堂时间与不断膨胀的课程内容之间的矛盾日益突出。为了解决这个矛盾,体现“应用型”、“技术型”人才的培养目标,结合我校本科教学改革取得的成果,联合中国农业大学、佳木斯大学、河南农业大学等经验丰富的一线教师编写了这本面向本科院校大生物专业类(含生物、食品、制药、化学、轻工、环境、园林等)的《简明有机化学》。

本书编写主要突出以下两点:

(1) 突出简明和实用的特点,体现“必需、够用”原则。本书内容紧密结合大生物专业类要求,强化与后续课程的衔接及专业需要;适当淡化了一些理论性较深和适用性不强的内容,降低了起点和难度,使学生容易理解和掌握。例如,对于一些化学反应的机理,本书并没有深入讨论,但对一些常识性的基础知识,与专业密切相关的内容则浓墨重彩,真正体现“实用为主,够用为度,应用为本”的要求。

(2) 条理性强,便于教学。本书在内容编排上符合教学规律,条理清晰、层次分明,便于教师组织教学和学生巩固复习。每章编写了适量的习题,方便学生复习与自学。

参加本书编写的有:武汉生物工程学院董元彦、秦中立(第1、6、14章)、范望喜(第2、7、8章);佳木斯大学的王旭、周淑晶、王桂艳、张瑞仁(第3、4、10章);中国农业大学的张莉(第13章);河南农业大学的何睿、宋美荣、李文明(第5、9、11章);湖北职业技术学院的张舟(第12章);武汉生物工程学院的黄晓琴、黄中梅两位老师参与了本书的校对工作。全书由范望喜统稿。

在本书编写过程中,参考了其他相关教材、论文的研究成果,在此向参考文献的作者表示感谢!鉴于编者水平,书中难免有疏漏和不足之处,敬请读者赐教指正。

编 者

2013年9月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化学的产生和发展	1
1.2 有机化合物的特点	1
1.3 有机分子构造式的表示方法	3
1.4 有机化合物的分类	4
1.5 共价键的基本理论	5
1.5.1 价键理论	5
1.5.2 杂化轨道理论	6
1.5.3 共价键及其性质	7
1.6 有机化学反应类型	9
1.7 有机化学中的酸碱理论	10
1.8 有机化合物的研究方法	12
阅读材料	12
习题	13
第 2 章 饱和烃	15
2.1 烷基	15
2.2 烷烃的命名	16
2.3 烷烃的结构	17
2.4 烷烃的构象	18
2.4.1 乙烷的构象	18
2.4.2 正丁烷的构象	20
2.5 烷烃的物理性质	20
2.6 烷烃的化学性质	21
2.6.1 氧化	21
2.6.2 裂化与裂解	22
2.6.3 异构化	22
2.6.4 卤代	22
2.7 烷烃的来源及用途	24
阅读材料	25
习题	26
第 3 章 不饱和烃	27
3.1 烯烃	27
3.1.1 烯烃的结构	27
3.1.2 烯烃的命名	28
3.1.3 烯烃的物理性质	29

3.1.4 烯烃的化学性质	30
3.1.5 自然界的烯烃	37
3.2 炔烃	37
3.2.1 炔烃的结构	38
3.2.2 炔烃的命名	38
3.2.3 炔烃的物理性质	39
3.2.4 炔烃的化学性质	39
3.2.5 几种常见的炔烃	42
3.3 二烯烃	42
3.3.1 二烯烃的分类	43
3.3.2 二烯烃的命名	43
3.3.3 1,3-丁二烯的结构	43
3.3.4 1,3-丁二烯的化学性质	44
阅读材料	46
习题	46
第4章 环烃	48
4.1 环烷烃	48
4.1.1 环烷烃的分类与命名	48
4.1.2 环烷烃的结构	49
4.1.3 环烷烃的物理性质	52
4.1.4 环烷烃的化学性质	52
4.2 芳香烃	53
4.2.1 芳香烃的分类与命名	53
4.2.2 苯的结构	54
4.2.3 苯的物理性质	56
4.2.4 苯的化学性质	57
4.2.5 芳环上取代基的定位效应	61
4.2.6 稠环芳香烃	63
4.2.7 非苯芳香烃	66
阅读材料(一)	67
阅读材料(二)	67
习题	68
第5章 对映异构	70
5.1 偏振光和物质的旋光性	70
5.2 旋光度和比旋光度	71
5.3 分子的手性和对映异构	72
5.3.1 分子的手性	72
5.3.2 分子的对称性	73
5.4 含一个手性碳的化合物的对映异构	74
5.4.1 构型的表示方法	74
5.4.2 构型的标记方法	75

5.5 含两个手性碳的化合物的对映异构·····	76
5.5.1 含两个不相同手性碳的化合物的对映异构·····	76
5.5.2 含两个相同手性碳的化合物的对映异构·····	77
5.6 几种特殊的对映异构·····	78
5.6.1 环状化合物的对映异构·····	78
5.6.2 联苯型化合物·····	78
5.6.3 丙二烯型化合物·····	79
5.7 对映体的性质及生物活性·····	79
5.8 反应中的立体化学·····	80
阅读材料·····	80
习题·····	81
第6章 卤代烃 ·····	83
6.1 卤代烃的分类和命名·····	83
6.1.1 卤代烃的分类·····	83
6.1.2 卤代烃的命名·····	83
6.2 卤代烃的物理性质·····	84
6.3 卤代烃的化学性质·····	85
6.3.1 亲核取代反应·····	85
6.3.2 消除反应·····	86
6.3.3 与金属的反应·····	87
6.3.4 还原反应·····	88
6.4 亲核取代反应机理·····	89
6.4.1 S_N2 机理·····	89
6.4.2 S_N1 机理·····	90
6.5 消除反应机理·····	90
6.5.1 $E2$ 机理·····	90
6.5.2 $E1$ 机理·····	91
6.6 不饱和卤代烃的化学性质·····	91
6.6.1 卤素原子的反应活性·····	91
6.6.2 不饱和键的反应活性·····	93
6.7 几种重要的卤代烃·····	93
阅读材料·····	94
习题·····	95
第7章 醇、酚、醚 ·····	97
7.1 醇·····	97
7.1.1 醇的分类和命名·····	97
7.1.2 醇的物理性质·····	99
7.1.3 醇的化学性质·····	100
7.1.4 几种重要的醇·····	104
7.2 酚·····	106
7.2.1 酚的分类和命名·····	106

7.2.2 酚的物理性质	106
7.2.3 酚的化学性质	107
7.2.4 几种重要的酚	111
7.3 醚	113
7.3.1 醚的分类和命名	113
7.3.2 醚的物理性质	114
7.3.3 化学性质	114
7.3.4 几种重要的醚	116
阅读材料	117
习题	118
第8章 醛、酮、醌	120
8.1 醛和酮	120
8.1.1 醛、酮的分类和命名	120
8.1.2 醛、酮的物理性质	121
8.1.3 醛、酮的化学性质	122
8.1.4 几种重要的醛、酮	131
8.2 醌	133
8.2.1 醌的分类和命名	133
8.2.2 醌的性质	134
8.2.3 几种重要的醌	135
阅读材料	136
习题	137
第9章 羧酸及其衍生物、取代酸	140
9.1 羧酸	140
9.1.1 羧酸的分类和命名	140
9.1.2 羧酸的物理性质	141
9.1.3 羧酸的化学性质	142
9.1.4 几种重要的羧酸	147
9.2 羧酸衍生物	149
9.2.1 羧酸衍生物的命名	149
9.2.2 羧酸衍生物的物理性质	150
9.2.3 羧酸衍生物的化学性质	151
9.2.4 几种重要的酯	153
9.3 取代酸	156
9.3.1 羟基酸	156
9.3.2 羧基酸	160
阅读材料	162
习题	163
第10章 含氮、磷的有机化合物	165
10.1 含氮有机化合物	165
10.1.1 硝基化合物	165

10.1.2 胺	166
10.1.3 酰胺	172
10.1.4 腈	174
10.1.5 其他含氮化合物	175
10.2 含磷有机化合物	177
10.2.1 含磷有机物的分类和命名	177
10.2.2 有机磷农药	178
阅读材料	180
习题	181
第 11 章 杂环化合物与生物碱	183
11.1 杂环化合物	183
11.1.1 杂环化合物的分类和命名	183
11.1.2 杂环化合物的结构	184
11.1.3 杂环化合物的化学性质	185
11.1.4 几种重要的杂环及其衍生物	187
11.2 生物碱	191
11.2.1 生物碱的存在与命名	191
11.2.2 生物碱的一般性质	192
11.2.3 生物碱的提取方法	192
11.2.4 几种重要的生物碱	193
阅读材料	195
习题	196
第 12 章 脂类	198
12.1 油脂	198
12.1.1 油脂的组成和结构	198
12.1.2 油脂的物理性质	199
12.1.3 油脂的化学性质	199
12.2 类脂	201
12.2.1 磷脂	201
12.2.2 甾体化合物	201
12.3 肥皂和表面活性剂	203
12.3.1 肥皂的组成及乳化作用	203
12.3.2 表面活性剂	203
阅读材料	204
习题	205
第 13 章 碳水化合物	206
13.1 碳水化合物的定义和分类	206
13.2 单糖	206
13.2.1 单糖的结构	206
13.2.2 单糖的物理性质	208
13.2.3 单糖的化学性质	208

13.3 二糖	211
13.3.1 还原性二糖	211
13.3.2 非还原性二糖	213
13.4 多糖	214
13.4.1 淀粉	214
13.4.2 纤维素	215
13.4.3 糖原	216
阅读材料	216
习题	218
第14章 氨基酸、蛋白质和核酸	220
14.1 氨基酸和多肽	220
14.1.1 氨基酸的分类及命名	220
14.1.2 氨基酸的构型	221
14.1.3 氨基酸的性质	222
14.1.4 多肽	224
14.2 蛋白质	224
14.2.1 蛋白质的组成和分类	224
14.2.2 蛋白质的结构	225
14.2.3 蛋白质的性质	227
14.3 核酸	229
14.3.1 核酸的组成	229
14.3.2 核酸的结构	231
14.3.3 核酸的生物学功能	231
阅读材料	232
习题	232
参考文献	234

第 1 章 绪 论

1.1 有机化学的产生和发展

自然界的物质一般划分为无机化合物(inorganic compound)和有机化合物(organic compound)两大类。化学史上人们将那些从动植物体(有机体)内所获得的物质称为有机化合物,即在一种神秘的“生命力”支配下才能产生的、与无机化合物性质截然不同的一类物质,如酒、醋、尿素、吗啡等。在 19 世纪初以前,人们一直认为有机化合物是不可能用人工合成的方法制备出来的,这种“生命力学说”使有机化合物的人工合成在当时成为禁区。

1828 年,德国化学家韦勒(Wöhler)在实验室用无机化合物氰酸铵合成了有机化合物尿素,冲破了“生命力学说”对有机化学发展的束缚。



这一事实证明了有机化合物的合成不需要“生命力”的作用,有机化合物与无机化合物之间没有不可逾越的鸿沟。随后,其他科学家相继合成了乙酸、油脂等多种有机化合物,从此“生命力学说”被彻底否定,有机化学得到了迅速发展,成千上万的药物、染料、结构十分复杂的蛋白质、核酸都被人工合成出来,开辟了人工合成有机化合物的时代。

有机化学是研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。有机化合物主要包括烃及其衍生物。有机化学的发展促进了石油化学、基本有机合成、高分子科学、生命科学、环境科学、能源科学和医学等众多学科领域的发展,从而使人类拥有现代的物质文明。

有机化学是有机化工、生命科学的基础,有机化合物是构成生物体的主要物质。例如,植物细胞壁的纤维素、半纤维素和木质素,动物结构组织中的蛋白质、核酸、酶,动植物体内储藏的油脂、糖类,植物的花、果实的颜色和气味等物质,中草药的药用成分,昆虫信息素等。生命现象中的遗传、新陈代谢、能量转换和神经活动等都是生物体内一系列有目的的有机化学反应。由于分子生物学是从分子水平上解释生命现象,揭示生命运动的规律,人们必须从有机化合物分子的结构、性质和相互转换来研究探索,因此有机化学是分子生物学的基础。

1.2 有机化合物的特点

有机化学作为化学学科的一个重要分支,是由有机化合物自身的结构和性质所决定的。

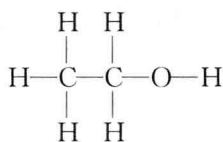
1. 数量庞大,结构复杂

我们知道,构成无机化合物的元素超过 100 种,但是无机化合物仅有十几万种。构成有机化合物的元素主要有 C、H、O、N、S、P、X(卤素)等 10 余种,但是有机化合物的数量却非常庞大。据估计,目前有机化合物已超过 2500 万种,而且数量与日俱增。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,从而形成同分异构现象。

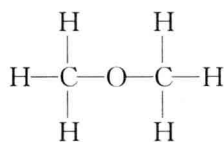
同系列(homologous series)和同分异构现象是有机化学中的普遍现象,也是造成有机化合物数量庞大的主要原因之一。

具有相同的分子通式,结构相似,化学性质也相似,物理性质随着碳原子数的增加而有规律地变化的化合物系列称为同系列。同系列中的化合物互称为同系物(homolog)。在同系列化合物中,相邻两个同系物之间的结构式相差的一个结构单元称为系差。例如,甲烷(CH_4)、乙烷(CH_3CH_3)、丙烷($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$)互为同系物,系差为 $-\text{CH}_2-$ 。

有机化学中,一个分子式可以代表许多不同的有机化合物。例如,分子式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 可代表乙醇($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)或二甲醚(CH_3OCH_3),它们的结构和性质各不相同。这种分子式相同而结构不同,其性质也各异的不同化合物称为同分异构体(isomer)。乙醇和二甲醚就是一对同分异构体。同分异构现象在有机化学中普遍存在。



乙醇



二甲醚

显然,一个有机化合物含有的碳原子数和原子种类越多,分子中原子间的可能排列方式也越多,它的同分异构体也越多。例如,分子式为 C_4H_{10} 的同分异构体只有 2 个(丁烷和异丁烷),而分子式为 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ 的同分异构体可达 75 个。丁烷和异丁烷的异构现象是由分子中各原子间相互结合的顺序不同而引起的,这种异构现象称为构造异构(constitutional isomer)。

2. 物理特性

大多数有机化合物分子间只存在着微弱的范德华(van der Waals)力,所以熔点、沸点比较低。有机化合物的熔点一般在 400°C 以下,而且它们的熔点和沸点随着相对分子质量增加而逐渐升高。一般来说,纯粹的有机化合物都有熔点、沸点。因此,熔点和沸点是有机化合物非常重要的物理常数。

有机化合物的极性都比较小,有的甚至等于零。因此,大多数有机化合物在水中的溶解度都很小(或不溶于水),但它们易溶于与自身极性相似或结构相近的溶剂中(如乙醚、苯、烃类或油脂等)。这就是“相似相溶”规律。

大多数有机化合物是非电解质,不能导电。

3. 化学特性

除少数例外,大多数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。

大多数有机化合物之间的反应要经历旧共价键断裂和新共价键形成的过程,所以有机化合物反应速率通常很慢,有的甚至需要几十小时或更长时间才能完成。因此,常采用催化剂、光照射和加热等措施以加速反应。

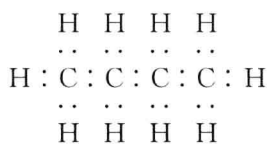
有机化合物分子大多是由多个原子组成的,所以在有机化学反应中,反应中心往往不局限于分子的某一固定部位,常可以在几个部位同时发生反应,得到多种产物,而且生成的初级产物还可能继续发生反应,得到进一步的产物。因此,在有机化学反应中,除了生成主要产物外,通常还有副产物生成。

1.3 有机分子构造式的表示方法

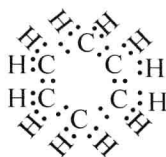
表示有机化合物分子中原子的排列次序和成键方式的结构式称为有机化合物的构造式(constitutional formula)。除特别说明或需表示立体结构外,一般用构造式表示化合物的结构。构造式有以下三种表示形式。

1. 电子式

将有机化合物中原子之间共用的价电子(共用电子对)用“·”或“×”表示的式子称为电子式,又称路易斯(Lewis)式。例如



丁烷

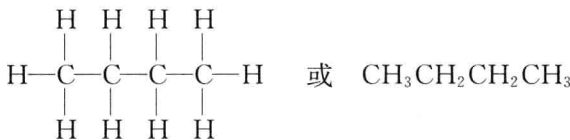


环己烷

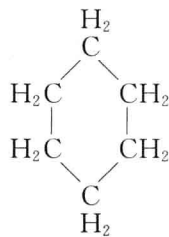
电子式的优点是能直观地反映分子中各成键原子的价电子情况,缺点是书写比较困难。

2. 蛛网式

将有机化合物中原子之间的共用电子对用短线表示的式子称为蛛网式,又称凯库勒(Kekulé)式。一条短线表示一对共用电子。蛛网式是有机化学中最常用的表示有机化合物结构的方法,短线有时可省略。例如



丁烷



环己烷

3. 键线式

将有机化合物中碳原子和氢原子及碳氢键省略不写,仅用短线表示碳碳键的式子称为键线式。例如



丁烷



环己烷



丙醇

键线式或蛛网式表示有机化合物的构造式比较简单、直观、方便。

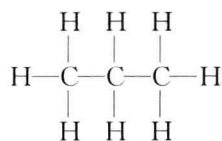
1.4 有机化合物的分类

有机化合物结构复杂,种类繁多,一般可按以下两种方式分类。

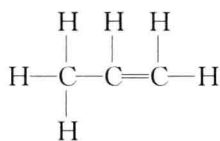
1. 按碳架分类

按碳架分类,可以将有机化合物分为三类:开链化合物、碳环化合物和杂环化合物。

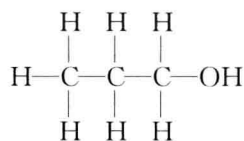
(1) 开链化合物。在开链化合物中碳原子互相结合形成链状。例如



丙烷



丙烯



丙醇

(2) 碳环化合物。在碳环化合物中碳原子互相结合形成环状。根据是否具有芳香性(aromaticity),碳环化合物又可分为脂环化合物和芳香化合物。

脂环化合物:



环己烷



环戊烯

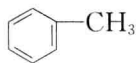


环己烯

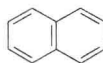
芳香化合物:



苯



甲苯



萘

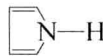
(3) 杂环化合物。在杂环化合物中环上除了碳原子还有其他原子。例如



呋喃



噻吩



吡咯

这种分类方法是从有机化合物的母体(或碳骨架)结构形式出发,即按链状和环状来分,但并不反映化合物的性质特征,也不反映结构的本质。

2. 按官能团分类

官能团又称功能团(functional group),是指有机化合物分子中主要发生化学反应的原子或原子团。含有相同官能团的化合物在化学性质上基本是相同的。一些常见官能团列于表 1-1。

表 1-1 有机化合物类别与常见官能团

有机化合物类别		官能团	有机化合物类别		官能团
烯烃		双键	醇和酚	—OH	羟基
炔烃	—C≡C—	叁键	醚	C—O—C	醚键
卤代烃	—X(F, Cl, Br, I)	卤素	醛和酮		羰基

续表

有机化合物类别	官能团		有机化合物类别	官能团	
羧酸	—COOH	羧基	腈	—CN	氰基
羧酸酯	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—O—OR} \end{array}$	酯基	偶氮化合物	—N=N—	偶氮基
胺	—NH ₂	氨基	硫醇和硫酚	—SH	巯基
硝基化合物	—NO ₂	硝基	磺酸	—SO ₃ H	磺酸基

1.5 共价键的基本理论

有机化合物分子中的原子都是以共价键结合起来的,从本质上讲,有机化学是研究共价键化合物的化学。因此,要学习有机化学应先了解有机化学中普遍存在的共价键。

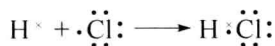
对共价键本质的解释,常用的是价键理论、杂化轨道理论和分子轨道理论。本书对分子轨道理论不作阐述。

1.5.1 价键理论

1. 共价键的形成

共价键的形成是原子轨道的重叠或电子配对的结果,如果两个原子都有未成键电子(又称单电子),并且自旋方向相反,就能配对形成共价键。

例如,一个氢原子可与一个氯原子形成一个 H—Cl 键而生成氯化氢。



由一对电子形成的共价键称为单键(single bond),用一条短直线表示。如果两个原子各用两个或三个未成键电子构成共价键,则称为双键(double bond)或叁键(triple bond)。



2. 共价键的特点

在形成共价键时,一个单电子只能和另一个单电子配对成键,称为共价键的饱和性(saturation)。

成键时,两个单电子所在的原子轨道发生重叠。以氢原子与氯原子的成键为例,氢原子的 s 轨道和氯原子的 p 轨道重叠成键时可按图 1-1 所示的三种情况进行。其中,按(1)所示进行时轨道重叠程度最大,形成的共价键最牢固;按(2)所示进行时轨道重叠程度较小,形成的共价键不够牢固,易断裂;按(3)所示进行时轨道重叠程度几乎为零,不能形成共价键。由此可见,两个成键轨道只有沿着一定的方向进行重叠时,才能有最大的重叠度,形成稳定的共价键,称为共价键的方向性(orientation)。

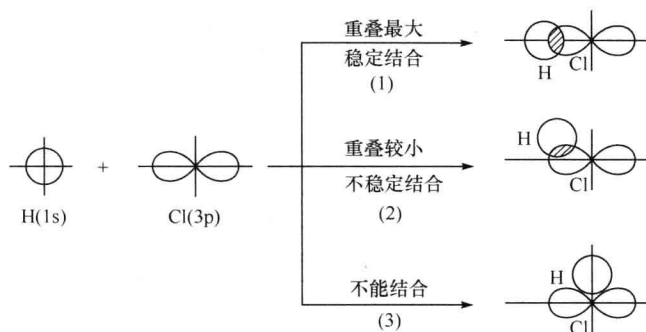
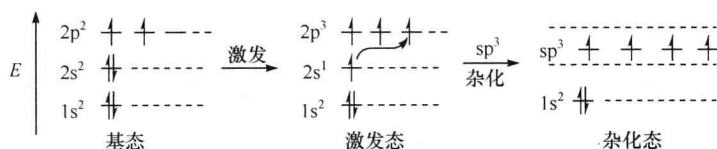


图 1-1 s 轨道和 p 轨道的三种重叠情况

1.5.2 杂化轨道理论

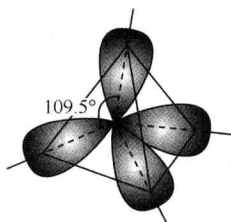
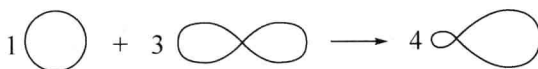
基态碳原子的电子构型为 $1s^2 2s^2 2p^2$, 如图 1-2 所示。碳原子的价电子层上有 2 个单电子。按照价键理论, 1 个碳原子与其他原子(如 H)只能形成 2 个共价键, 即形成分子式为 CH_2 的化合物, 而这与实际不相符。所以, 鲍林(Pauling)于 1931 年在前人研究的基础上提出了杂化轨道理论(hybrid orbital theory)。

图 1-2 碳原子的 sp^3 杂化过程

在分子的形成过程中, 成键原子中几种能量相近的原子轨道相互影响, 混合后重新组合成新的原子轨道的过程称为轨道杂化, 杂化后形成的轨道称为杂化轨道。

轨道的杂化一般先是基态原子的价层电子跃迁至能量相近的空轨道, 从而形成激发态, 随后能量相近的原子轨道重新组合形成杂化轨道。现以碳原子为例予以说明。

由图 1-2 可知, 基态碳原子的 1 个 $2s$ 电子跃迁到空的 $2p$ 轨道, 形成激发态。随后具有单电子的 $2s$ 轨道和能量相近的 3 个 $2p$ 轨道重新组合形成 4 个相同的杂化轨道。由图中的能量线(虚线)可以看出, 新的杂化轨道的能量比 $2s$ 轨道高, 而比 $2p$ 轨道低。这种由 1 个 s 轨道和 3 个 p 轨道进行的杂化称为 sp^3 杂化, 可简单表示为

图 1-3 sp^3 杂化的碳原子的空间构型

从电子云的形状来看, 球形的 s 轨道与哑铃形的 p 轨道杂化后形成了“一头较大一头较小”的杂化轨道。这种特殊的电子云形状与其他原子成键时可有更大的重叠度。

4 个 sp^3 杂化轨道由于相互之间的排斥力自然地形成了正四面体结构, 如图 1-3 所示。碳原子位于体心, 2 个轨道间的夹角为 109.5° 。