



高等院校网络教育系列教材

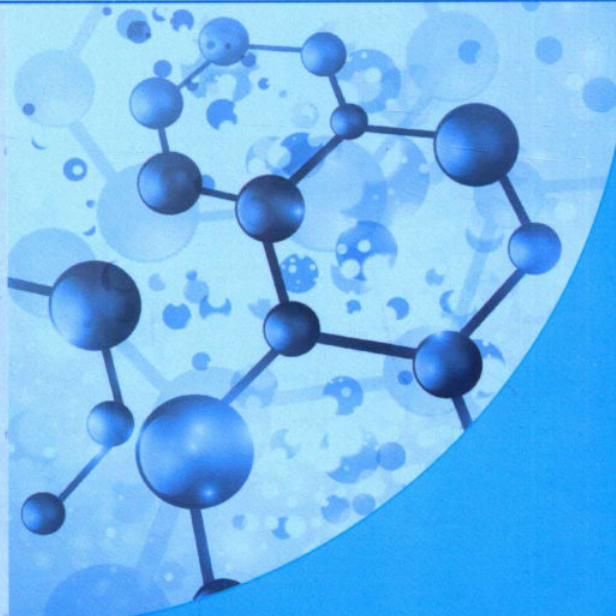
(含二维码扫描视频学习资料)

Organic Chemistry
(2nd Edition)

有机化学

(第二版)

许 胜◎主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS



高等院校网络教育系列教材

附赠(CIP)二维码五半图

第二版前言

有机化学

(第二版)

(含二维码扫描视频学习资料)

许胜◎主编



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

·上海·

图书在版编目(CIP)数据

有机化学:含二维码扫描视频学习资料/许胜主编.
—2版.——上海:华东理工大学出版社,2018.11
高等院校网络教育系列教材
ISBN 978-7-5628-5619-1

I. ①有… II. ①许… III. ①有机化学—高等学校—
教材 IV. ①062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 233514 号

内容提要

本书共有 8 章,包括绪论、有机化合物的命名、立体化学、烃类化合物的性质、有机含氧化合物的性质、有机含氮化合物的性质、生命有机化合物的性质、有机化学的展望等。

本书适合于化学、化工、食品、制药、材料、生物工程等相关专业的网院学员使用,也适用于高职高专的学生及其他自学者。

项目统筹 / 周 颖

责任编辑 / 牛 东 赵子艳

装帧设计 / 戚亮轩

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:021-64250306

网址:www.ecustpress.cn

邮箱:zongbianban@ecustpress.cn

印 刷 / 上海长鹰印刷厂

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 17

字 数 / 390 千字

版 次 / 2018 年 11 月第 2 版

印 次 / 2018 年 11 月第 1 次

定 价 / 49.00 元

版权所有 侵权必究

第二版前言

2012年,应华东理工大学网络教育学院要求,编者结合长期教学经验,按照网络教育的特点编撰了网络教材《有机化学》,承蒙荣国斌教授审稿,教材得以顺利出版。6年来,不少使用者从不同角度提出了很多宝贵的意见和建议,编者感激不尽。

近年来,借助于新兴的网络技术,网络教育的教学理念、教学方法以及教学手段都在革新,传统的教师录像讲课、学生在线点播的教学方式已经不能满足远程教育的要求,教学方法的落后严重制约了成人学员学习的积极性,因此,改革教学方法,更新教学手段,运用网络技术把有机教学中的教学难点:化合物三维结构、反应历程和反应现象的视频资料,通过 APP 或者扫描二维码的方式与传统的纸质课本相结合,读者可以随时在智能终端上播放相关课件,彻底实现以现代网络为中心的全新的学习模式。为此,更新教材、制作必要的视频资料以及构建数据机房,是发展当代网络教育的必由之路,也是优质教育资源共享,传播价值观的重要手段。为此,编者受华东理工大学网络学院邀请,对 2012 年出版的网络教材进行改版。

本次改版秉持上一版的思想,为了方便学员利用业余时间学习,本教材把必要的理论知识划分为若干个模块,每个模块内容相对独立,内容精炼,便于短时间内学习,涉及化合物结构、性质的内容,还有相关的视频资料可以随时在线观看;每章节前附有简短的序言,对本章涉及内容的背景进行了介绍;每章节前都标明了本章要求掌握的学习目标,每一个知识点都配有例题、自测题,相关的题目都附有启示以及答案;每章节末附有知识点总结以及思考题目,同样有启示以及答案;重要的反应方程式用粗体字表示;全书结尾处附有重要的概念索引,方便学员快速查阅;部分章节还附有阅读内容,介绍有机化学最新的发展成果、有机化学研究成果在工业的实践应用情况以及必要的安全生产知识。

与传统有机化学教材相比,本教材文字内容精简,而代以相关的图片、表格;每个知识点都配有自测试题,以便于检查学习效果;全书所有题目均配有答案以及解题指导,这些习题与网络练习题、阶段练习题相互衔接,方便学员完成网上作业。

本教材对上一版内容进行了合并、精简,全书共有 8 章(含绪论),绪论介绍了碳原子的不同杂化方式以及碳原子的三种成键方式;第二章结合新的命名法,介绍有机化合物的分类与命名。依据官能团分类法,介绍了每一大类化合物的命名方法;第三章是立体化学,重点为手性概念/立体化学次序规则以及 R/S 标记,并增加手性药物与生命等阅读内容;第四章介绍了烃类化合物的来源与性质,对烷烃、烯烃、二烯烃、环烷烃、炔烃、卤代烃、芳香烃的化学性质进行了介绍,以阅读内容的方式介绍了工业炼油、裂解制备烯烃的进展;第五章对醇、酚、醚、醛、酮、羧酸以及其衍生物性质及制备做了介绍,对羰基的亲核加成反应理论进行了简化处理,增加了有关阅读内容;第



六章分别介绍了硝基化合物、胺类化合物、重氮、偶氮化合物的工业生产方法以及应用,删去了 Hofmann 降解历程以及卡宾内容,增加染料相关知识。对涉及生命科学的含氮杂环化合物做了介绍;第七章对糖类、氨基酸、蛋白质的性质做了简单介绍,并附乳制品中蛋白质含量的检测方法等阅读内容;第八章为有机化学发展展望,介绍了新材料、新药物等新兴学科的发展。全书配有关键词索引,方便学员学习、复习使用。

本书适合于化学、化工、食品、制药、材料、生工等专业的网院学员使用,也适用于高职高专的学员以及其他愿意自学有机化学的人士阅读。

鉴于分析化学已经介绍了波谱解析的相关知识,本教材不再涉及红外、紫外、质谱、核磁等相关原理知识的教学,仅对利用波谱表征有机化合物的结构内容做了简单介绍。

就在本书付印之际,中国化学会发布新的命名规则,因此按照新的命名规则对本书中化合物名称进行了部分修改,以求做到新旧命名规则的平稳过渡。

本教材的出版得到了华东理工大学网络教育学院的大力支持,华东理工大学出版社也对本书的付梓付出了努力,在此一并感谢。

由于编者水平有限,加之时间仓促,错误在所难免,因此,恳请各位老师、学员在使用、学习过程中及时指出,不胜感谢。

本书中除了化学方程式,其他照片来自新华网、百度网、北方网等网络资源,一并致谢,特此说明。

编者

2018年5月于华东理工大学

前 言

编者从事有机化学教学工作已有 20 年,其中网络学院的有机化学教学工作已有 8 年。在长期的教学实践中编者发现,国内现有的有机化学教材不太适合网络学院的学员使用,有限的几本针对网络学院学员使用的教材,其编写模式基本上照搬全日制学校的教材,只是某些章节降低了理论难度,但其指导思想仍然是要求学员进行系统性的理论学习,重点掌握有机化合物的结构、性质、反应机理等内容,教学内容的编排模式也是为全日制学生在教师授课指导情况下服务的,只能适用于课堂教学的集体学习模式,而没有考虑到网络学院学员的实际情况——他们属于在职人员,忙于工作和家庭,彼此处于分散状态,很难组织起来统一授课,因此学习主要依靠自学,缺乏必要的师生面对面的交流机会和同学间的相互讨论,这种学习上的心理孤独感进一步加大了学习难度,所以过于理论化、系统化的教学内容不适合他们自学。另一方面,由于网院学员的学习时间零散,多数人只是抽空看书,而现有教材系统化的教学内容编排要求在学习时间安排上以“课时”为单位,这同样不符合网络学员的实际状况。

基于上述情况,结合编者在长期的教学实践中搜集到的学员的反馈信息,编者认为,对于已经工作在化学工业(或与化学相关的行业)一线的学员来说,他们迫切需要了解的,不是过于高深的有机结构理论,也不是过于抽象的反应机理推导,而是对他们的工作有一定理论指导的化学知识以及必要的有机化合物的性质。因此,编者认为有必要针对网络学院学员的实际情况编写一本有机化学教材。

为方便网络学员利用业余时间学习,本教材把必要的理论知识划分为若干模块,每个模块内容相对独立,内容精炼,便于短时间内学习完毕;书页留白,便于学员做作业、记笔记、写心得;每章前面都标明了本章要求掌握的学习目标;每章前附有简短的序言,对本章涉及内容的背景进行了介绍;每一个知识点都配有例题、自测题,相关的题目都附有启示及答案,以便检查学习效果;每章结尾附有知识点总结以及思考题目,题目同样有启示及答案;全书结尾处附有重要的概念索引,方便学员快速查阅。除此以外,部分章节还附有阅读内容,介绍有机化学最新的发展成果、有机化学研究成果在工业实践中的应用情况以及必要的安全生产知识。

本书共有 10 章,绪论介绍了碳原子的不同杂化方式以及碳原子的三种成键方式,删除了分子轨道理论内容;第 2 章介绍有机化合物的分类与命名,依据官能团分类法,介绍了每一大类化合物的命名方法;第 3 章是立体化学,重点介绍了手性概念以及含两个手性碳化合物的命名,增加了手性与生命等阅读内容;第 4 章介绍了烃类化合物的来源与性质,对烷烃、烯烃、二烯烃、环烷烃、炔烃的化学性质进行了介绍,以阅读内容的方式介绍了工业炼油、裂解制备烯烃的进展;第 5 章介绍了卤代烃的性



质,对影响亲核取代反应的因素等内容进行了精简,而对格氏试剂的生成与应用作为阅读内容进行了介绍;第6章为芳香烃,删除了共振论、亲电取代机理的影响因素等理论知识,增加了烷基苯工业发展等内容,简介了富勒烯以及碳纳米管等阅读内容;第7章为含氧化合物,分别对醇、酚、醚、醛、酮、羧酸以及衍生物的性质、制备作了介绍,对羰基的亲核加成反应理论进行了简化处理,增加了有关阅读内容;第8章为含氮化合物,分别介绍了硝基化合物、胺类化合物、重氮、偶氮化合物的工业生产方法以及应用,删去了霍夫曼(Hoffmann)降解历程以及卡宾内容,增加染料相关知识;第9章是关于杂环化合物的简单介绍,对咪唑、噻吩、吡咯、吡啶的亲电取代等内容进行了合并处理,增加了常识简介等阅读材料;第10章对糖类、氨基酸、蛋白质的性质做了简单介绍,并附乳制品中蛋白质含量的检测方法等阅读知识。书中附有“*”的内容是供学有余力的同学准备的,不作为考核内容。

本书适合于化学、化工、食品、制药、材料、生工等相关专业的网院学员使用,也适用于高职高专的学员及其他自学者。

本教材的出版得到了华东理工大学网络教育学院的大力支持,在此表示感谢。

由于编者水平有限,加之时间仓促,错误在所难免,因此,恳请各位老师、学员在使用和学习过程中及时指出,不胜感谢。

目 录

第 1 章 绪论	1
序	1
1.1 有机化学发展简史	1
1.1.1 有机化学与有机化合物	1
1.1.2 有机化合物的特点	2
1.1.3 有机化学的研究内容	3
1.2 碳的杂化方式	3
1.2.1 碳的 sp^3 杂化以及成键方式	3
1.2.2 碳的 sp^2 杂化以及成键方式	5
1.2.3 碳的 sp 杂化以及成键方式	6
习题	7
第 2 章 有机化合物的命名	9
序	9
2.1 有机化合物分类	9
2.1.1 概念介绍	9
2.1.2 碳原子在碳链中的排行	11
2.2 有机化合物的命名	11
2.2.1 习惯命名法	11
2.2.2 俗名以及商业名称	12
2.2.3 有机化合物系统命名法一般原则	12
2.2.4 环烃的系统命名	15
2.2.5 醚的系统命名	20
2.2.6 醛、酮衍生物系统命名	21
2.2.7 含氮化合物系统命名	21
习题	23
第 3 章 立体化学	25
序	25
3.1 立体化学的概念	25
3.2 构象异构	26
3.3 顺反异构	28
3.4 对映异构	29



3.5	对称因素与手性	30
3.6	分子构型的纸面表示方法	32
3.7	手性分子构型的 R/S 命名法	34
3.8	手性现象对于生命的意义	38
3.9	手性化合物的合成与拆分	38
	习题	40
第 4 章 烃类化合物的性质		43
	序	43
4.1	烷烃的性质	43
4.1.1	烷烃的物理性质	43
4.1.2	烷烃的化学性质	44
4.1.3	烷烃卤代反应历程	45
4.1.4	烷烃的来源以及制备方法	48
4.1.5	脂环烃结构	48
4.1.6	环烷烃的化学性质	49
4.1.7	环烷烃的构象	50
4.2	不饱和烃的性质	51
4.2.1	烯烃的性质与工业制备方法	51
4.2.2	共轭二烯烃的性质	55
4.2.3	炔烃的性质	59
	阶段习题	61
4.3	卤代烃的性质	64
4.3.1	卤代烃分类	65
4.3.2	卤代烃的亲核取代反应	65
4.3.3	亲核取代反应历程	67
4.3.4	卤代烃的消除反应	71
4.3.5	卤代烃的消除反应与取代反应的竞争	73
4.3.6	卤代烃与金属的反应	74
4.3.7	卤代烃的制备方法	75
	习题	77
4.4	芳香烃的性质	79
4.4.1	苯的结构	79
4.4.2	单环芳烃的物理性质	81
4.4.3	单环芳烃的化学性质	82
4.4.4	多苯烷烃的性质	90
4.4.5	萘的性质	92
4.5	非苯芳烃性质	95
	阶段习题	98



第5章 有机含氧化合物的性质	99
序	99
5.1 醇的结构、性质以及制备方法	99
5.1.1 醇的结构和分类	99
5.1.2 醇的性质	100
5.1.3 醇的制备	107
5.1.4 阅读材料: 硫醇的制备与性质	109
5.1.5 多元醇的性质	110
5.2 醚的结构与性质	110
5.2.1 生成钯盐	110
5.2.2 醚键断裂	111
5.2.3 阅读材料: 醚的过氧化物检测以及去除	111
5.2.4 环醚性质	111
5.3 酚的性质	112
5.3.1 酚的结构与物理性质	112
5.3.2 酚的化学性质	113
5.3.3 酚的制备方法	117
5.4 醛、酮的性质	118
5.4.1 醛、酮的结构与物理性质	118
5.4.2 醛、酮的化学性质	119
5.4.3 醛、酮的制备方法	129
5.5 羧酸以及衍生物的性质	129
5.5.1 羧酸的性质	129
5.5.2 羧基酸的性质	138
5.5.3 羧酸衍生物的性质	140
5.5.4 β -二羰基化合物的合成与性质	148
5.6* 不饱和羰基化合物的性质	156
5.6.1 烯酮($\text{RCH}=\text{C}=\text{O}$)类化合物的性质	157
5.6.2 α, β -不饱和醛酮的性质	158
习题	160
第6章 有机含氮化合物的性质	162
序	162
6.1 硝基化合物的合成和性质	163
6.1.1 硝基化合物的分类、结构和物理性质	163
6.1.2 硝基化合物的制备	164
6.1.3 硝基化合物的化学性质	164
6.2 胺的合成与性质	168
6.2.1 胺的分类、结构与物理性质	168
6.2.2 胺的化学性质	170



6.2.3	胺的制备	178
6.3	季铵盐和季铵碱	179
6.3.1	季铵盐	179
6.3.2	季铵碱	180
6.4	重氮和偶氮化合物	182
6.4.1	芳香族重氮盐的性质	183
6.4.2	芳香族重氮盐的化学性质	183
*6.5	脘与异脘	188
	阶段习题	189
6.6	含氮杂环化合物的性质	191
6.6.1	三元、四元杂环化合物的性质	192
6.6.2	五元杂环化合物	192
*6.6.3	糠醛的化学性质	198
6.6.4	阅读材料:吡咯的重要衍生物	198
6.6.5	六元杂环化合物的性质	199
*6.7	稠合杂环性质	204
6.7.1	吡啶	204
6.7.2	喹啉	205
6.7.3	嘌呤	206
6.7.4	噻唑	207
	阶段习题	208
第7章 生命有机化合物的性质		210
	序	210
7.1	糖类化合物的简介	210
7.1.1	葡萄糖结构的确定	211
7.1.2	葡萄糖的化学性质	213
7.1.3	二糖的性质	215
7.1.4	多糖的性质	216
7.2	氨基酸的性质	217
7.2.1	氨基酸的等电点	218
7.2.2	氨基酸的化学性质	218
7.2.3	氨基酸的一般合成方法	219
7.3	蛋白质的结构与性质	219
7.3.1	蛋白质的结构	219
7.3.2	蛋白质的性质	222
7.4	生命遗传物质	222
7.4.1	核酸的组成	222
7.4.2	DNA 结构	224
7.4.3	阅读材料:基因工程简介	224



习题	225
第 8 章 有机化学的展望	228
序	228
8.1 绿色化学兴起	228
8.1.1 什么是绿色化学	228
8.1.2 绿色化学与原子经济学	228
8.1.3 绿色化学在工业上的应用	229
8.2 新催化剂	231
8.2.1 过渡金属催化剂	231
8.2.2 有机催化剂	232
8.2.3 碳基催化剂	234
8.3 新药物	235
附录一 常见有机化合物的物化常数	239
附录二 常见可燃物质的爆炸极限	245
附录三 常见有机名词缩写	248
附录四 各章习题答案	251
参考文献	260

第 1 章

绪 论

序

俗话说开门七件事,柴米油盐酱醋茶,除了水和盐,其余的都是有机化合物,人类利用有机化合物满足自身需要,有机化合物不仅维持了人类的日常生活,而且为人类生息繁衍以及社会发展创新提供了坚实的基础。本章立足于现代化学理念,介绍有机化学发展的历史,解读奇妙的碳化学。

学习目标

要求掌握的概念: 有机化合物,碳的四面体结构。

要求理解的基础理论: 碳原子杂化方式以及三种典型的碳碳键。

1.1 有机化学发展简史

1.1.1 有机化学与有机化合物

拓展阅读 机,指的是生命,通过“生机勃勃”“生机盎然”这些成语,就明白“有机化合物”最初的意思是指有生命的动植物制造的化合物。

地球上出现有机化合物已经有几亿个年头了。事实上,不仅仅是人类,基本上所有的动物以及大部分微生物所需要的能量物质都要依靠植物或者动物提供。人类利用有机化合物的历史悠久,吃的粮食、蔬菜、水果、肉类、蛋禽,穿的棉、麻、丝、绸、毛等各种材质的衣服,日常生活使用的各种塑料制品等,都属于有机化合物范畴,它们的共同特点是:含碳的化合物,或者碳烃化合物及其衍生物,还可以含 O、N、P、S 等元素。

研究有机化合物的结构、性质、合成、反应机理及化学变化规律和应用的科学就是有机化学。

自测题 1-1 下列物质中哪些不是有机化合物?

小苏打,葡萄糖,色拉油,食盐,柠檬汁

解题分析

有些化合物虽然含有碳、氢、氧元素,如小苏打(NaHCO_3),但是它们以离子化合



物形式存在,一般不认为是有机化合物。有些化合物不含有碳,却被认为是有机化合物,如硅烷。所以,有机化合物的定义基本上按习惯确定。

答案 小苏打,食盐。

拓展阅读 人类认识到这些化合物都是有生命的动植物生产或者制造的,所以把它们称为**有机化合物**,这就是著名的“生命力”学说;那时人们认为,依靠人类的双手在实验室中是不能用无机物制备有机化合物的,直到一个叫缪勒的年轻人于1820年发现尿素可以人工制备,他在实验中制备了**尿素**——哺乳动物尿液中的物质。禁忌一经打破,有机化学的春天就来了。今天我们常见的有机化合物大部分都是人工合成的,包括一些具有生物活性的大分子物质。我国科学家合成的结晶牛胰岛素是第一个有生物活性的蛋白质。

1.1.2 有机化合物的特点

我们日常接触的化合物,80%以上是有机化合物,与无机化合物相比,有机化合物种类繁多,记录在案的超过1亿种,绝大多数有机化合物结构复杂,如同一幢布满了各种电线、管路、机器的车间大楼,看似复杂却能有效工作。

拓展阅读 CAS号(CAS Registry Number),又称CAS登录号,是某种物质[化合物、高分子材料、生物序列(Biological sequences)、混合物或合金]的唯一的数字识别号码。美国化学会的下设组织化学文摘服务社(Chemical Abstracts Service, CAS)负责为每一种出现在文献中的物质分配一个CAS号,其目的是避免一种化学物质有多种名称的麻烦,使数据库的检索更为方便。如今几乎所有的化学数据库都允许用CAS号检索。

CAS查询网站 <http://www.cas.org/index>,检索CAS号就可以知晓当今世界上化合物的准确数量。

与无机物相比,有机物多以共价键结合,它的结构单元往往是分子,其分子间的作用力较弱,因此绝大多数有机物沸点低,极易燃烧而引发巨大灾难。

近年来,造成重大生命财产损失的火灾、爆炸事故时有发生。2015年8月12日天津港危险品仓库爆炸导致165人遇难798人受伤,直接经济损失68.66亿元。据联合国统计,每年死于火灾的人数为7万多。

有机化合物的另一个特点是难溶于水,而易溶于有机溶剂——这就是相似相溶规律。

由于油污不溶于水,一旦原油泄漏,将漂浮在水面上形成大面积的油膜,隔断了空气与水体的交换,导致水体缺氧,致使大量水生动植物死亡,引发环境灾难。

无机反应一般都是离子反应,往往瞬间可完成,例如卤离子和银离子相遇时即刻形成不溶解的卤化银沉淀。有机反应一般是非离子反应,速度较慢,因此工业生产中常常采取加热、加压、催化剂等手段加速反应进行。

想想煤炭和石油的形成,经历的地质年代何其漫长。但凡事有例外,爆炸反应速度太快,人们反而设法避免。

有机反应常伴有副反应发生。有机物分子比较复杂,能起反应的部位比较多,因此反应时常产生复杂的混合物使主要的反应产物大大降低。一个有机反应若能达到60%~70%的产率,就比较令人满意了。



拓展阅读 化工厂里有一半以上的设备用于化工产品的分离提纯等后处理过程,为了不污染环境,耗费巨资处理副产物,因此,研究新型催化剂,改革生产工艺,提高反应收率,实现零排放,是绿色化学的重要任务。Green Chemistry,英国皇家化学会出版的杂志。

1.1.3 有机化学的研究内容

1. 天然产物的提取、分离、结构鉴定、开发与应用研究:分离和提取自然界存在的各种有机物,测定并确定其结构、性质。例如:食品成分、草药里面的药物成分等。

拓展阅读 中草药的现代化问题。从植物里面提取其有效成分,进行结构鉴定和药效研究,为人类健康立下汗马功劳,同时也是振兴中药的必由之路。我国科学家团队从青蒿中提取青蒿素(青蒿素的分子结构式如图1-1所示),克服了喹啉类药物的缺点,挽救了几百万人的生命,其中屠呦呦教授起到了关键作用,并因此获得了2015年度诺贝尔生理学或医学奖。

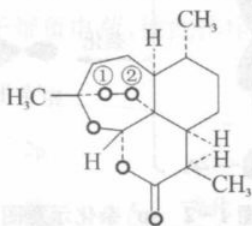


图1-1 青蒿素分子结构式

2. 关于反应机理的研究:研究有机物的结构与性质间的关系,有机反应的途径、影响反应的因素,揭示有机反应的规律,以便控制反应向有利方向发展。

拓展阅读 反应机理是无法看到的,都是依据事实推断出来的,能够解释现有实验现象,并预言类似反应的结果。有机反应非常多,但是获得公认的机理却很少。

3. 有机合成:以简单的有机物(石油、煤焦油)为原料,通过反应合成自然界存在或不存在的有机物以满足人们所需。如:维生素、药物、香料、染料、农药、塑料、合成纤维、合成橡胶等。

4. 合成反应的选择:包括化学、区域、立体选择性,以及高通量合成技术(high throughput)、组合化学(combinatorial chemistry)也受到了空前的重视。

1.2 碳的杂化方式

1.2.1 碳的 sp^3 杂化以及成键方式

组成有机化合物的元素只有简单的碳、氢、氧、氮、磷、硫、卤素等有限的几种,为什么有机化合物数量如此庞大呢?其原因就在于碳的超强的成键能力。碳几乎可以与元素周期表中任何元素成键。

化学反应说到底,就是原子核外层价电子的分分合合。碳,元素周期表中的6号元素,核外电子排布为 $1s^2 2s^2 2p^2$,只有两个未成对电子,理论上只能形成两个化学键,但是人们很早就认识到有机物中碳是四价的。美国人 Linus C. Pauling 教授创



造性地提出了“杂化”概念,解决了这个问题。

Hybridization,原意是杂交,原本是生物学名词,指不同物种间的杂交。如马和驴交配的后代被称为骡子,既像马,又像驴,但是骡子不是马,也不是驴,而是一个新的物种。

Linus C. Pauling 教授由生物学上的杂交,想到碳的 $2s$ 轨道与 $2p$ 轨道也会如此行为(我们称为杂化),结果形成了新的轨道,因为是由 $2s$ 和 $2p$ 杂化的,所以新的轨道称为 sp^3 杂化轨道。请注意,杂化前后轨道的总数目不变,但是体系的能量有所降低。具体过程为:

一个 $2s$ 轨道与三个 $2p$ 轨道杂化后,生成四个新的轨道,被称为 sp^3 轨道,每个轨道上有一个电子,电子带负电荷,彼此排斥,因此四个轨道采用在空间最远离的排布方式,见图 1-2。

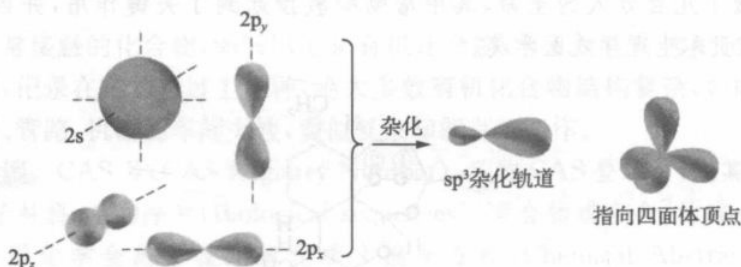


图 1-2 sp^3 杂化示意图

注:杂化轨道的形状介于 s 轨道和 p 轨道之间,能量也同样介于两者之间。骡子模样是不是介于马与驴之间呢?

图 1-2 中,四个 sp^3 轨道指向正四面体的顶点。在立体几何上,这样的结构,彼此之间的夹角是 $109^\circ 28'$ 。每个 sp^3 轨道带有一个电子,能与一个 H 形成共价键,最终得到 CH_4 ,这就是甲烷分子(图 1-3)。

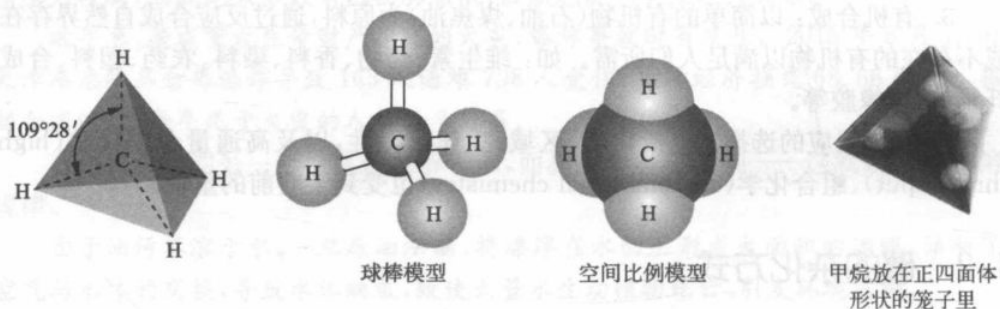


图 1-3 甲烷的正四面体结构

很多同学想象不出四面体是什么样子,请把四个等边三角形拼起来就是了,正四面体是最简单的多面体。

甲烷分子中,碳原子在四面体中间,四个氢原子在四个顶角上,任何两个 $C-H$ 键之间是 $109^\circ 28'$,这是一个高度对称的分子。

如果两个碳原子各自拿出一个 sp^3 轨道成键,剩下的 sp^3 轨道与氢原子成键,就形成了乙烷。



如图 1-4 所示,以“头对头”方式成键,称为 σ 键。 σ 键是轴对称的,可以绕着轴旋转。

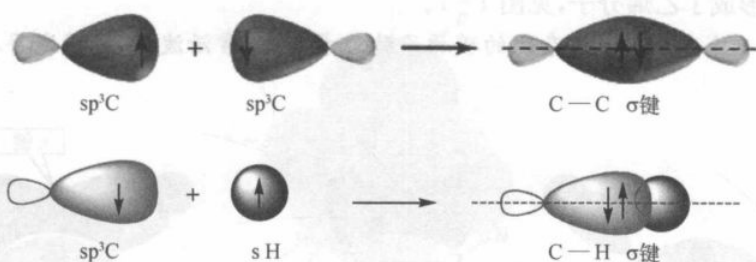


图 1-4 头对头 σ 键形成

1.2.2 碳的 sp^2 杂化以及成键方式

碳原子一个 $2s$ 轨道与两个 $2p$ 轨道杂化后,生成三个新的轨道,被称为 sp^2 轨道,每个轨道上有一个电子,电子带负电荷,彼此排斥,因此三个杂化轨道采用在空间最远离的排布方式,见图 1-5。

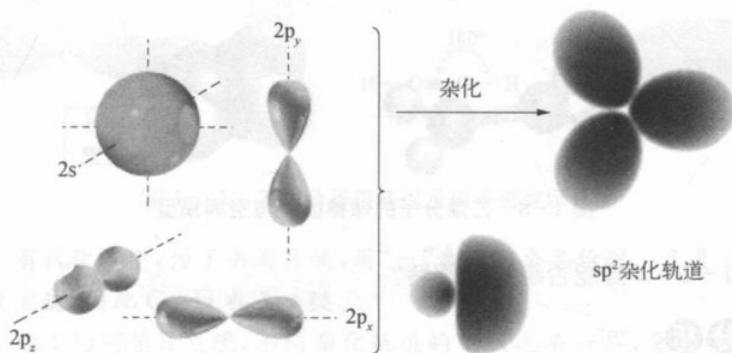


图 1-5 sp^2 杂化示意图

注:三个点在空间彼此最远离的方式就是指向正三角形顶点!

三个 sp^2 杂化轨道在平面上,彼此互成 120° 夹角,别忘了还有一个未参与杂化的 $2p$ 轨道,该轨道有一个电子,同样要与 sp^2 杂化轨道空间距离最远,因此只能采取垂直的方式排布,见图 1-6。

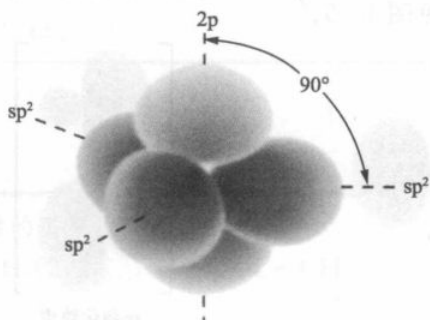


图 1-6 sp^2 杂化轨道与 $2p$ 轨道的关系示意图