

有机化学

基础

蓝仲薇 李 瑛 陈 华 肖友发 编著



海洋出版社

有机化学基础

蓝仲薇 李 瑛
陈 华 肖友发 编著

海洋出版社

2004 年·北京

图书在版编目(CIP)数据

有机化学基础 / 蓝仲薇等编著. —北京:海洋出版社, 2004.8

ISBN 7-5027-6177-2

I. 有... II. 蓝... III. 有机化学—高等学校—教材
IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 081191 号

责任编辑: 柴秋萍

责任印制: 刘志恒

海洋出版社 出版发行

<http://www.oceanpress.com.cn>

(100081 北京市海淀区大慧寺路 8 号)

北京季蜂印刷有限公司印刷 新华书店发行所经销

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月北京第 1 次印刷

开本: 787mm × 1092mm 1/16 印张: 38

字数: 800 千字 印数: 1~2 500 册

定价: 55.00 元

海洋版图书印、装错误可随时退换

第一版序言

《有机化学基础》一书,是在四川大学化学系总结有机化学课程历年教学经验,并吸取国内外同类书籍的优点编写成册的。编者本着对课程与学科的目的和要求的理解,根据鼓励教师编写不同风格 and 特点教材的精神,应教学、科研、生产战线同事的要求,将历年使用的讲义与讲稿,进行精心的删改与整理付诸出版,以便于交流并就正于同行,这是值得欢迎的。当前国内外有机化学教科书名目繁多,且大都各有其优点。但本书无论在基本内容的选材上,在深度与广度的要求上,以及在章节顺序的安排上,均有其特色。

现代有机化学已经具有相对健全的理论基础。有机分子的结构早已脱离“电子对”或机械模型的阶段,进入以量子力学为基础的电子层结构图景的时代。对于有机反应的认识,已不再满足于由反应物经中间物到产物的简单过程,而逐渐有可能深入了解各基元反应的过渡态。本书力求在近代结构理论的基础上,以叙述的方式使学者认识各种反应机制,为学者建立一种以历程为理解反应的思想,即所谓 Mechanistic thinking,以便更好地找出貌似千差万别的反应的共同特征。这样,既可减轻学者的记忆负担,又可增强他们学习的兴趣与动力。在这一点上,我认为本书是成功的。

本书特别注意在起始章节就直接引入各种现代理论,以便学者尽早熟谙各种概念作为理解反应历程的基础。

此外,本书对波谱及周环反应等均作了较为深入的介绍。对共振论及芳香过渡态理论的概念与原理,也作了较为深入的阐述。本书在后面的章节,对生命过程中的有关反应与化合物,作了一定深度的介绍。鉴于化学科学,特别是有机化学同生物科学的结合日益紧密,适当加强这方面的内容是必要的。近代

有机化学所涉及的材料特别丰富,要作出适当的取舍是颇为困惑的问题。在篇幅与学时有限的情况下,编者作出了恰当的取舍。摒弃了一些相对过时的内容,而保持一些必要内容的深度与广度,做到深入浅出,我想这会便于学者建立概念、总结规律。

总之,本书作为基础化学教科书,在编著方式上具有独特的风格。我相信它将起到和其他同类书籍相辅相成的效果。既可为学习有机化学的学生提供一本精练的教科书,也可为科技人员起参考书的功用。

赵华明

1998 年于四川大学

第一版前言

根据鼓励教师按个人的不同教学经验和对本门课程的不同认识,编写各种风格和特点教材的精神,本书在参考了国内外同类书籍的基础上,结合本人教学实践,将原讲义改编而成。由于自己水平有限,加上时间仓促和篇幅的限制,在选材内容和编排上都可能存在不少问题,甚至可能存在错误,希望本书读者能提出宝贵意见并予以批评指正,但愿本书能对读者有所帮助。本书编写过程中,得到四川大学校系领导支持和许多同志帮助,有机化学教研组赵华明教授、肖森副教授给予了很多指导,并进行了部分审阅,汪庆华、肖友发、匡德忠、刘维江等老师以及组内其他教师给予了大力帮助,在此表示衷心感谢。

编 者

1998年2月

第二版前言

《有机化学基础》一书,自 1999 年出版以来,一直作为四川大学化学学院化学和应用化学专业本科生教材,同时也作为报考化学学院研究生入学考试的参考书。在此期间,有机化学在理论上、技术上都有了长足的发展和进步,有机化学的教学方法和手段也与时俱进,发生了深刻的变化,作者在教学实践中已深感该教材有修改和再版的必要。

再版修改在理念上,坚持科学的教育观,加强基础,重视应用,坚持循序渐进的认识论,构建以结构机理为中心,以性能讨论为重点的格局。在内容的处理上,进行了认真筛选和必要的补充,对不适当的教学内容予以摒弃,如铊化反应等,对近代反映有机化学发展的新成果、新观念予以引进介绍,在考虑信息量的同时,力求做到少而精。在编排顺序上,前后章节作了一些调整,将有机化学的难点和重点之一的立体化学进一步提前,并加强在后续章节中的联系与应用,使学生能有反复学习、巩固和提高的机会,最终达到突破难点之目的。

为便于学生自学和培养学生分析、提出和解决问题的能力,本书不仅在每章后编写了习题,而且在书末附有解题的思维途径或参考答案。

本书在第一版基础上作出的修改,力求与时代同步,但由于作者水平所限、时间仓促,错误或不足之处在所难免,请鉴谅。在本书的修订过程中,得到了四川大学化学学院及有机化学教研室师生的支持与帮助,在此表示衷心的感谢。

编 者

2004 年 4 月

目 录

第一章 绪 论	(1)
第一节 有机化学和有机化合物	(1)
第二节 有机化合物的结构	(2)
第三节 化学键	(3)
第四节 有机化合物的分类	(12)
第二章 烷 烃	(15)
第一节 烷烃的同系列、同分异构和命名	(15)
第二节 烷烃的构象	(18)
第三节 烷烃的物理性质	(20)
第四节 烷烃的反应	(21)
第五节 烷烃的来源和制备	(27)
习 题	(28)
第三章 立体化学	(30)
第一节 平面偏振光与物质的旋光性	(30)
第二节 对映异构现象与分子结构的关系	(32)
第三节 含一个手性碳原子的化合物、对映体和外消旋体	(36)
第四节 构型的表达式和命名	(37)
第五节 含两个以上手性碳原子的化合物	(40)
第六节 环状化合物的立体异构	(43)
第七节 其他手性分子	(45)
第八节 外消旋体的拆分和外消旋化	(48)
第九节 不对称合成	(50)
习 题	(51)
第四章 烯烃和环烷烃	(54)
烯 烃	(54)
第一节 烯烃的结构和异构现象	(54)
第二节 烯烃的命名	(55)
第三节 烯烃的物理性质	(56)
第四节 烯烃的反应	(57)
第五节 烯烃的来源和制法	(74)
环烷烃	(75)

第六节 环烷烃的分类、命名和异构现象	(75)
第七节 环烷烃的性质	(76)
第八节 环张力	(77)
第九节 环烷烃的构象	(78)
习 题	(81)
第五章 炔烃和二烯烃	(84)
炔 烃	(84)
第一节 炔烃的结构、异构现象和命名	(84)
第二节 炔烃的物理性质	(85)
第三节 炔烃的反应	(85)
第四节 炔烃的制法	(91)
二烯烃	(92)
第五节 共轭二烯烃的物理性质	(93)
第六节 共轭二烯烃的反应	(94)
第七节 丁二烯的结构和共轭效应	(96)
第八节 1,2-加成和 1,4-加成 速度和平衡	(100)
习 题	(102)
第六章 芳香烃和苯	(104)
第一节 苯的结构和共振论概念	(104)
第二节 芳烃的分类、命名和物理性质	(108)
第三节 苯系芳烃的亲电取代反应	(109)
第四节 亲电取代反应机理、同位素效应	(115)
第五节 苯环上亲电取代定位理论	(117)
第六节 烷基苯侧链的反应和苯的加成反应	(124)
第七节 苯系芳烃的来源和制备	(126)
第八节 多苯芳烃	(128)
第九节 非苯芳香体系, Hückel 规则	(134)
习 题	(138)
第七章 卤代烃	(141)
第一节 卤代烃的分类、命名和物理性质	(141)
第二节 卤代烃的反应	(143)
第三节 亲核取代反应机理及其影响因素	(147)
第四节 亲核取代反应的立体化学	(156)
第五节 消去反应机理及其影响因素	(160)
第六节 消去反应的择向和立体化学	(163)
第七节 α -消去反应、卡宾	(166)
第八节 有机金属化合物及其反应	(168)

第九节	卤代烃的制法	(172)
第十节	多卤代烃	(173)
习 题		(174)
第八章	醇、酚、醚	(177)
第一节	醇的分类和命名	(177)
第二节	醇的物理性质	(178)
第三节	醇的反应	(180)
第四节	醇的制法	(196)
第五节	酚及其反应	(197)
第六节	苯酚的来源和制法	(209)
第七节	醚的分类、命名和物理性质	(213)
第八节	醚的反应	(214)
第九节	醚的制法	(220)
第十节	硫醇、硫醚和硫酚	(223)
习 题		(227)
第九章	醛、酮、醌	(231)
第一节	醛、酮的结构、命名和物理性质	(231)
第二节	醛、酮羰基的加成反应	(234)
第三节	α -碳原子上活性氢的反应	(249)
第四节	醛、酮的其他缩合反应	(259)
第五节	氧化还原反应	(265)
第六节	共轭不饱和醛、酮的反应	(276)
第七节	一元醛、酮的制法	(281)
第八节	醌	(284)
习 题		(289)
第十章	羧酸及其衍生物	(293)
第一节	羧酸的命名和物理性质	(293)
第二节	羧酸的反应	(295)
第三节	二元羧酸的性质	(307)
第四节	羧酸的制法	(308)
第五节	羧酸衍生物的命名和物理性质	(311)
第六节	羧酸衍生物的反应	(313)
第七节	乙烯酮	(335)
第八节	油脂、磷脂和蜡	(336)
第九节	取代酸	(339)
第十节	β -二羰基化合物在合成上的应用	(348)
习 题		(350)

第十一章 含氮化合物	(355)
第一节 硝基烷和芳香族硝基化合物	(355)
第二节 胺的结构、命名和物理性质	(357)
第三节 胺的反应	(361)
第四节 季铵盐和季铵碱	(367)
第五节 芳胺的取代反应和 N-取代苯胺重排	(371)
第六节 胺的制法	(374)
第七节 脂肪族重氮化合物、重氮甲烷	(381)
第八节 重氮盐及其在合成上的应用	(385)
第九节 染料和颜色	(394)
习 题	(396)
第十二章 测定有机化合物结构的物理方法	(400)
第一节 质谱的基本原理	(400)
第二节 分子量和分子的测定	(402)
第三节 质谱法推测分子结构	(405)
第四节 紫外光谱的基本原理	(410)
第五节 各类化合物的电子跃迁	(411)
第六节 紫外光谱与有机物的结构	(414)
第七节 影响紫外吸收的因素	(415)
第八节 红外光谱与分子的振动	(416)
第九节 振动频率与力常数	(417)
第十节 各类基团的吸收位置	(418)
第十一节 影响红外谱带位置的因素	(420)
第十二节 核磁共振谱的基本原理	(422)
第十三节 化学位移	(424)
第十四节 化学位移与结构的关系	(427)
第十五节 自旋-自旋偶合、峰的裂分	(430)
第十六节 更复杂的 NMR 谱	(436)
第十七节 动态核磁共振谱	(438)
习 题	(439)
第十三章 周环反应	(442)
第一节 周环反应的类型	(442)
第二节 分子轨道的对称性及对称守恒原理	(443)
第三节 分子轨道相关图	(445)
第四节 前线轨道理论	(447)
第五节 芳香过渡态理论	(459)
习 题	(461)

第十四章 杂环化合物	(464)
第一节 含一个杂原子的五员杂环化合物——呋喃、噻吩、吡咯	(464)
第二节 呋喃和吡咯的衍生物——卟啉环系	(471)
第三节 含一个杂原子的六员杂环化合物——吡啶	(473)
第四节 吡啶衍生物及其生物碱	(479)
第五节 含一个杂原子的苯并五员杂环化合物——吡啶环系	(481)
第六节 含一个杂原子的苯并六员杂环化合物——喹啉、异喹啉环系及其生物碱	(484)
第七节 含两个以上杂原子的杂环化合物——唑、噁、嘌呤、喋啶等环系	(490)
习 题	(497)
第十五章 碳水化合物	(500)
第一节 单糖的结构和构型	(500)
第二节 单糖的环状结构, 苷的形成	(502)
第三节 重要的单糖和重要的配糖物	(506)
第四节 单糖的反应	(509)
第五节 单糖的构型测定及环大小测定	(515)
第六节 二 糖	(517)
第七节 多 糖	(519)
习 题	(522)
第十六章 氨基酸、蛋白质和核酸	(524)
第一节 氨基酸的物理性质和反应	(524)
第二节 氨基酸的合成	(527)
第三节 氨基酸的构型及外消旋体的拆分	(530)
第四节 多肽的结构及其测定	(531)
第五节 多肽的合成	(535)
第六节 蛋白质	(539)
第七节 核 酸	(541)
第八节 核酸的功能	(544)
习 题	(545)
第十七章 萜类、甾族化合物	(548)
第一节 萜类化合物的存在和结构	(548)
第二节 重要的萜类化合物	(549)
第三节 甾族化合物的结构和反应	(553)
第四节 重要的甾族化合物	(555)
第五节 前列腺素(Prostaglandins 简称 PG)	(558)
第六节 生源合成	(559)
习题参考答案	(561)

第一章 绪 论

第一节 有机化学和有机化合物

有机化学是化学的一个分支,是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。最早,根据来源而分类化学物质,将来自动、植物体的物质,称为有机物(有生命的物质);来自矿物体的物质,称为无机物(无生命的物质),并认为有机物质只能由一种神秘的“生命力”来创造。这个曾经把科学引入歧途的“生命力论”,在一个时期内曾阻碍了科学的前进,但在生产的大力发展和科学实验事实大量积累的基础上,人们已经彻底批判了这种错误的理论,从而使科学得以大大前进。

“有机”和“无机”的名称虽然沿用下来,但已失去其本来意义。有机物和无机物之间可以相互转换,其间并无严格的分界线,更没有不可逾越的鸿沟。有机化学仍然作为化学的一个分支学科,是由于它与无机化学相比较,无论在组成、结构、特异性质和研究对象等方面都有差异。

从性质上看,有机化合物具有易着火、易燃烧,高温时易分解、沸点低、熔点低、难溶于水、反应速度慢、副反应多等特点,而无机化合物在以上性质方面则恰好相反,这种性质上的差异,与其组成、结构的差异紧密相关。

从组成上看,无机化合物几乎涉及了周期表上全部元素,而有机化合物,除了碳、氢是主要元素外,最常见的还有氧、氮、卤素、硫、磷等少数几种元素。但由这样几种元素组成的有机化合物的数目非常庞大,它远远超过无机化合物的数目(目前估计有机化合物的数目已有千万种,还在迅速增加)。有机物的结构非常复杂,分子中所含的原子数目可多达几十甚至几百。例如,维生素 B_{12} 的分子式是 $C_{63}H_{90}CoN_{14}O_{14}P$ 。这样众多的原子,它们以什么顺序、什么方式连接,其中的一些原子是否构成了特定的基团,它们能否被合成、如何合成以及它们表现出的物理和化学特性是什么,所有这些问题,就构成了有机化学的丰富内容和有机化学的特殊任务。

随着科学的发展,有机化学和其他化学分支虽有其各自研究的内容,但近年来它们之间却表现出越来越不可分割的联系,它们是相互渗透而又彼此促进的。在此情况下,产生了各种交叉学科,如金属有机化学、物理有机化学、生物有机化学等。因此,无论今后从事化学的哪一个分支工作,都必须具备有机化学的基础知识。

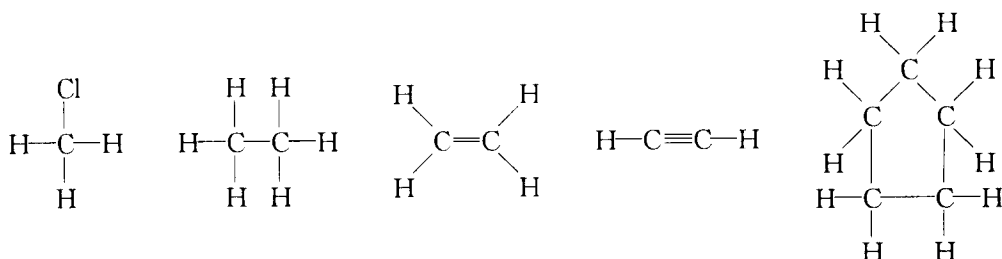
第二节 有机化合物的结构

一、经典结构学说

1857~1861 年间, A. Kekulé, A. Couper 及 A. Бутлеров 等人先后提出并在以后巩固起来的关于有机化合物的经典结构理论, 其基本内容可归纳为以下几点。

(1) 分子中, 原子间不是杂乱无序的堆积, 而是严格按照一定顺序, 一定方式, 以一定的作用力连接而成。

(2) 有机化合物中, 碳原子是四价。碳原子不仅可以和别的原子连接成键, 也可以互相连接成键。不仅形成单键, 也形成双键或三键; 由此连接成链或成环。例如:



以上表示分子中原子的种类、数目以及相互连接顺序的式子称为构造式。式中短线代表价键。

(3) 组成分子各原子之间是相互联系、相互影响的, 各原子或原子团的化学性质也随其在不同分子中所受的影响和作用不同而改变。直接相连的原子间的相互影响是主要的和强烈的, 非直接相连的原子之间也有较弱的影响。

(4) 物质的性质, 不仅决定于其组成, 而且决定于其结构。例如, 乙醇和甲醚, 虽然都具有分子式为 C_2H_6O , 但在常温下乙醇是液体, 甲醚是气体, 它们是不同的物质。

有机化学中, 分子式相同, 结构不同, 从而具有不同性质的现象是普遍存在的。这种现象称为同分异构现象。由于原子间连接顺序不同产生的同分异构体, 称为构造异构体。同分异构体的存在是导致有机化合物数目巨大的主要原因。

二、结构理论的发展

随着科学实践和生产的发展, 结构理论也在下面几方面得到相应的发展。

1874 年, 化学家 J. H. Van't Hoff 和 J. A. Lebel 首次提出了碳原子的立体概念。他们根据大量事实, 证明与碳原子相连接的四个原子或原子团不处于同一平面上, 而是处在以碳为中心的四面体的四个顶点, 从而建立了分子的立体构型。分子中, 原子在空间的特定排列方式称为构型。图 1-1 是碳原子的四面体结构。

为了易于了解分子的立体形象, 常借助于各种模型, 最常见的是棍球模型, 如图 1-2(a)。用各色小球代表各种原子, 棍代表价键, 四根长度相等的短棍, 正好指向以碳原子为中心的正四面体的四个顶点, 通过棍球模型可清晰地看出分子的几何对称性。比例模型图 1-2(b) 则能更精确地表示分子中各原子间的立体关系。它保持着各原子的体积和核间距离(键长)和键之间夹角的特定比例关系, 有机化合物都可用分子模型来表示分子中各原子的空间排列状况。

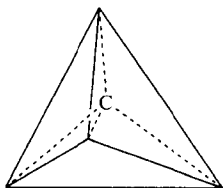
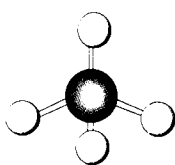
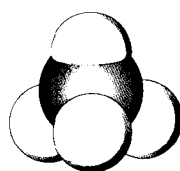


图 1-1 碳原子的四面体模型



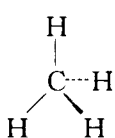
(a)
棍球模型



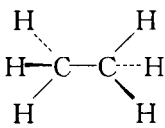
(b)
比例模型

图 1-2 甲烷的模型

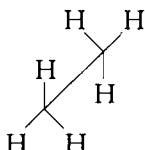
构型式的书写,常用不同的透视式,如具有楔线—虚线键的伞形式、锯架式。更为简便的是这种立体形象的平面投影式。



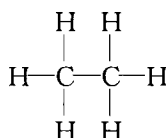
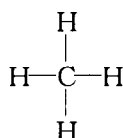
伞形式



锯架式



平面投影式



分子的立体概念建立后,结构理论的进一步发展,逐步揭示了分子中原子间相互影响的实质。20 世纪 20 年代提出了相互影响的电子效应;继后,提出和发展了空间效应,从而揭示出取代基通过空间的相互作用及其对有机分子的反应性能的影响。50 年代,根据原子或原子团围绕键轴旋转所引起的原子或原子团在空间的不同排布,形象地提出了构象概念,并从构象的观点讨论分子的稳定性和构象与反应性能的关系。60 年代发展起来的溶剂理论,又进一步揭示出溶剂对反应速度和反应机理的影响。

结构理论的迅速发展,不断地揭示有机物结构和反应性能的依赖关系。现代物理方法对结构的测定,正推动着结构理论的进一步发展。因此,可以认为有机化学目前和今后的任务是:应用现代技术和量子化学理论,以探讨结构和性能的依赖关系及各种因素对反应进程和速度的影响,推动有机化学在理论上和实践中的发展。

第三节 化学键

分子中相邻原子间存在的主要的和强烈的相互作用力叫化学键。离子键、金属键和共价键是化学键的三大类型。

一、原子轨道与电子构型

核外电子的运动与宏观物体的运动有本质区别。电子与光一样,既具有微粒性,也具有波动性。对于这种波粒二象性,需要用描述微观粒子运动的规律来研究它,即用量子力学的方法研究它。按照量子力学原则,不可能把一个电子的能量和它的位置同时准确的测定出来,因此不可能绘出一个电子绕核运动的精确轨道。著名科学家 Schrodinger(薛定谔)用量子力学方法作出了根据能量来描述一个电子运动的波动方程式。通过 Schrodinger 方程的解可得到描述原子中电子运动状态的波函数 Φ ,每一个波函数都对应于电子的一个确定能

值。根据波函数就能找到核外运动着的电子出现在空间的一个最大可能的区域。电子运动最可能出现的区域称为原子轨道。对于多电子原子,在一定状态下,每一单个电子都有自己的原子轨道和确定的能量值。不同原子轨道其形状和大小也不相同,例如, s 轨道是球形, p 轨道是哑铃形, p 轨道有三个: p_x, p_y, p_z ,其能量相等,对称轴互相垂直,如图 1-3 所示。

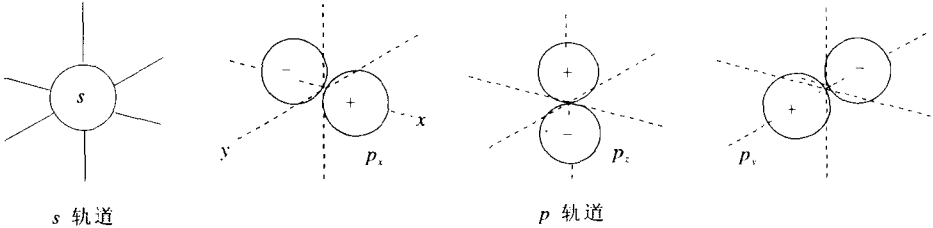


图 1-3 原子轨道

图中的“+”、“-”号是波相符号,它表示在该坐标区域的波函数 Φ 是正值或负值。波函数的平方(Φ^2)代表电子在核外空间某点(x, y, z)处出现的几率密度。如果把一个电子看成一团带负电荷的“云”,则“云层”厚的区域表明电子出现的几率大,“云层”薄的区域表明电子出现的几率小。电子云的形状与原子轨道的形状相似, s 电子云是球形对称的, p 电子云是哑铃形对称的, p 电子云集中在原子核两边的哑铃形区域内,不存在正、负号,两瓣中间原子核所在处电子云密度为零。

原子核外的电子按一定规律排布:

(1)Pauli(鲍里)不相容原理:每一个原子轨道中不能容纳两个完全相同的电子,最多只能容纳两个自旋相反的电子,即配对电子。

(2)能量最低原理:电子尽可能占据能量最低的轨道。离核愈近的轨道受核的静电引力愈大,能量愈低,因此 $E_{1s} < E_{2s}$ 。在第二壳层中有 $2s$ 轨道和 $2p$ 轨道,其形状和能量都不相同, $E_{2s} < E_{2p}$,所以电子在遵守 Pauli 原理的前提下,首先填满 $1s$ 轨道,然后进入 $2s$,再进入 $2p$ 轨道。

(3)Hund(洪特)规则:在能量相同的简并轨道中电子尽可能分占不同轨道,且自旋平行。

表 1-1 列出第一、二周期元素原子核外的电子排布情况。

表 1-1 第一、二周期元素的电子排布及电子构型

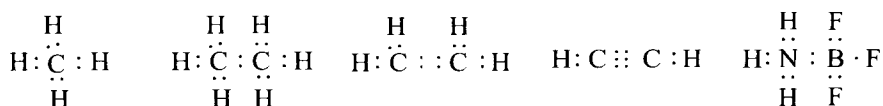
电 子 排 布	电子构型(圆括弧右上角为电子数)
	1s
H	↑ (1s) ¹
He	↑↓ 2s (1s) ²
Li	↑↓ ↑ 2s (1s) ² (2s) ¹
Be	↑↓ ↑↓ 2p (1s) ² (2s) ²
B	↑↓ ↑↓ ↑ 2p (1s) ² (2s) ² (2p) ¹
C	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ 2p (1s) ² (2s) ² (2p) ²
N	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑ 2p (1s) ² (2s) ² (2p) ³
O	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ 2p (1s) ² (2s) ² (2p) ⁴
F	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ 2p (1s) ² (2s) ² (2p) ⁵
Ne	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ 2p (1s) ² (2s) ² (2p) ⁶

二、离子键和共价键

早在 1916 年就提出了两种化学键,即 W.Kossel 的离子键和 G.N.Lewis 的共价键。前者是由电子转移,后者则是由电子共享而形成的。原子之间以什么键相连接,通常是由原子的最外层电子数目和性质决定的。周期表中各元素的原子都有失去、接受或共享电子而形成稳定的惰性气体电子构型的趋势,越靠近左边的元素,其原子越易丢失电子,靠近右边的元素的原子则易接受电子。例如,Na(1s)²(2s)²(2p)⁶(3s)¹原子容易失去一个电子,形成 Na⁺;Cl(1s)²(2s)²(2p)⁶(3s)²(3p)⁵原子容易接受一个电子形成 Cl⁻。Na⁺和 Cl⁻稳定的电子构型,因此氯化钠是以离子键相结合,所形成的化合物叫离子型化合物,无机化合物大多数是离子型化合物。

处于第二周期第四族的碳原子是组成有机化合物的基本原子。碳原子外层共有 4 电子,要达到稳定的电子构型,或得到 4 电子或丢失 4 电子,都是困难的。当碳原子与其他原子化合时,一般采取共享电子对来达到稳定的外层电子构型。例如,一个碳原子可以和 4 个氢原子结合,共享 4 电子形成甲烷,使碳和氢都能达到稳定的外层电子构型。碳和碳以及碳和其他原子大都是通过共享电子对成键。

例如:



所以价键是电子现象。结构式中一根短线代表一对电子。成键电子对为两个原子所共有,这样形成的键称为共价键。有机化合物大多是共价型化合物。两个原子间共用一对电子形成一个单键,共用两对电子形成双键,共用三对电子则形成三键。有时共享的键电子对是由成键原子的单独一方提供,如三氟化硼和氨的络合物中,氮与硼之间共享的一对电子是由氮原子单独提供的,这样形成的共价键称为配价键(一种特殊的共价键),常用“→”符号表示配价键,箭头指向的原子是电子接受体,提供电子的原子叫给予体。也可用“+”和“-”号加注于给出电子和接受电子的原子上。如下式:



缩写为 H₃N→BF₃或 H₃N⁺-⁻BF₃。显然,配价键型化合物的极性比一般共价键型化合物的极性更强。

金属键是由金属的自由电子和金属原子及离子组成的结晶格子之间的相互作用力,这样的作用力在有机化合物中一般不存在。

三、共价键的本质

离子键是靠静电引力把正负离子牢固地结合在一起,共价键又靠什么力把原子结合在一起? 1926 年量子力学引进以后,对共价键本质有了新的探讨和认识。