

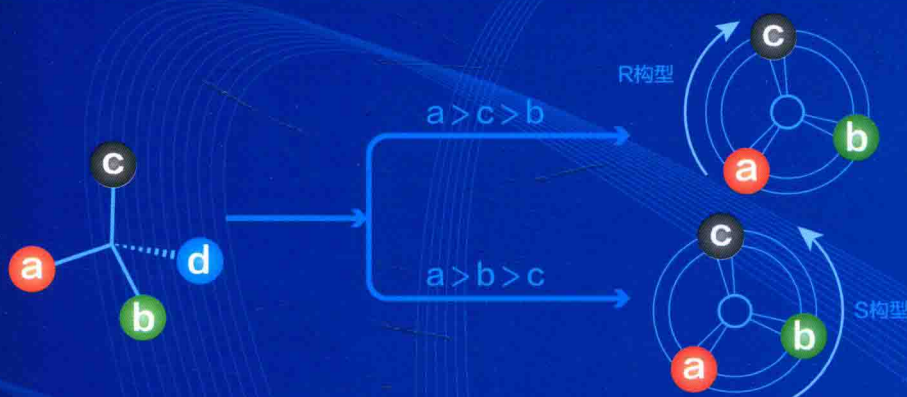
高等学校“十三五”规划教材

有机化学

张晓梅 主编

陈红 王传虎 李长江 副主编

YOUJI HUAXUE



化学工业出版社

高等学校“十三五”规划教材

有机化学

张晓梅 主编

陈 红 王传虎 李长江 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

《有机化学》共 14 章，以官能团为主线，采用脂肪族和芳香族混合体系编写，系统介绍了基本有机化合物的结构、性质、制备方法及相关反应的反应机理，每章都有一定数量的习题和探究性思考题，各章之后还有相关的延伸阅读材料。

《有机化学》适用于化学、化工、生物、农业、环境科学及材料等专业的本科教学，特别适用于应用型本科相关专业有机化学课程的教学，还可作为从事与有机化学相关的工作人员参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

有机化学/张晓梅主编. —北京: 化学工业出版社, 2016.9
高等学校“十三五”规划教材
ISBN 978-7-122-27337-6

I. ①有… II. ①张… 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 (2016) 第 131941 号

责任编辑: 宋林青 江百宁
责任校对: 宋 玮

加工编辑: 李 玥
装帧设计: 关 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 23½ 字数 590 千字 2016 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 45.00 元

版权所有 违者必究

前言

有机化学是化学、化工、医药、生物、材料、环境、农学等专业的一门重要基础课。近年来,随着高等院校教学改革的推进,国内出版了多种类型的《有机化学》教材,且都各有特点和优点。自2014年始,以高级应用型人才培养为主要任务和目标的应用型本科教育,获得高度重视。但是,目前还没有针对应用型本科有机化学基础课程的教材。经与合肥学院、蚌埠学院和黄山学院的同行们交流探讨,大家普遍认为有必要根据应用型本科人才的培养特点,编写一本取材适当、内容精炼、重点突出,能引导读者借助教育教学资源共享体系自主学习的《有机化学》教材,并于2014年年底着手编写。

本书以官能团为主线,采用传统的脂肪族和芳香族混合体系编写,将有机化合物结构表征(红外光谱、核磁共振氢谱、质谱及紫外光谱)基本方法集中列于第2章中,在各类化合物物理性质介绍中,以思考题的形式引导读者将有机物的波谱性质与结构联系起来。

在教材内容上删旧添新,在选材和举例上注重实践性。强化基本概念、基本知识和基本理论,以点(知识点)带面(由该知识点衍生的相关反应、条件及应用),以理论(反应机理)为指导举一反三。减少对有机反应实例的描述,减少繁复的理论叙述,减少有机化合物制备与性质方面的内容重复;力求做到对大多数读者而言,能够学到有机化学的基本内容,对学有余力者,可在教材内容基础上进一步扩展,进一步提高。

在教材内容安排上,循序渐进。将探究性的思考题分散呈现在教学内容之后,作为前述内容的进一步拓展,引导读者对前述内容进行深入或广泛地理解和了解,部分思考题需要读者在文献调研基础上进行解答,可培养自主学习能力,力争使读者在打好基础的同时,能力上也有适当的提升。思考题还可以作为授课教师对授课内容的补充。在每章之后,安排了阅读材料,收编与章节内容相关的理论或应用发展,以拓展知识面,激发读者的学习热情。

在本书编写过程中,安徽理工大学张晓梅教授负责全书的编排、统稿及第2章的编写;安徽理工大学的马祥梅副教授负责编写第1章;合肥学院的陈红副教授、司靖宇副教授和李少波讲师等负责编写第4、5、10及14章;蚌埠学院的王传虎教授、吴景梅副教授、邵燕芳副教授、朱银邦讲师和周丽讲师等负责编写第6、11、12及13章;黄山学院的李长江副教授、张毅副教授、郑祖彪讲师及兰艳素老师等负责编写第3、7、8及9章。

感谢安徽理工大学、合肥学院、蚌埠学院、黄山学院及化学工业出版社的大力支持。特别感谢化学工业出版社的编辑在出版、编辑、校对等方面给予的指导和帮助。感谢所有关心、支持和帮助我们的人!

由于编者水平所限,书中难免有不妥之处,敬请使用本书的师生和读者批评指正。

编者

2016. 2. 2

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的结构	2
1.2.1 共价键的形成	2
1.2.2 共价键的性质	7
1.2.3 有机化合物的分子结构	8
1.2.4 分子间作用力	9
1.3 诱导效应、共价键的断裂与有机反应类型	10
1.3.1 诱导效应	10
1.3.2 共价键的断裂方式与有机反应类型	12
1.4 有机化学中的酸碱概念	13
1.4.1 酸碱电离理论	13
1.4.2 酸碱质子理论	13
1.4.3 酸碱电子理论	13
1.5 有机化合物的特性和分类	14
1.5.1 有机化合物的特性	14
1.5.2 有机化合物的分类	15
延伸阅读 有机化学文献	16
习题	18
第 2 章 有机化合物结构测定	19
2.1 概述	19
2.2 波谱分析基本原理	21
2.2.1 电磁波和电磁波谱	21
2.2.2 分子能级与分子吸收光谱	21
2.3 红外吸收光谱	22
2.3.1 红外光谱的产生和红外光谱图	22
2.3.2 分子振动和化学键的红外吸收频率	23
2.3.3 影响特征吸收频率的因素	26
2.3.4 典型有机物的红外光谱	27
2.3.5 红外光谱测定时试样的准备	35

2.3.6 红外吸收光谱的应用·····	35
2.4 核磁共振谱 ·····	36
2.4.1 核磁共振的产生·····	36
2.4.2 化学位移及其影响因素·····	38
2.4.3 自旋偶合和自旋裂分·····	41
2.4.4 各类质子的化学位移·····	42
2.4.5 核磁共振氢谱的应用·····	42
2.5 质谱简介 ·····	44
2.6 紫外吸收光谱 ·····	46
2.6.1 紫外吸收光谱的产生及其表示方法·····	46
2.6.2 电子跃迁及吸收带类型·····	46
2.6.3 有机化合物的紫外吸收光谱及影响因素·····	48
2.6.4 紫外吸收光谱的应用·····	51
延伸阅读 2002 年诺贝尔化学奖之质谱分析法 ·····	51
习题 ·····	52

第3章 烷烃和环烷烃 ·····	56
3.1 烷烃的通式和构造异构 ·····	56
3.1.1 烷烃的通式、同系列和同系物·····	56
3.1.2 烷烃的同分异构现象·····	56
3.2 烷烃的命名 ·····	57
3.2.1 烷烃中碳原子和氢原子的类型·····	57
3.2.2 烷基及其名称·····	57
3.2.3 烷烃的命名法·····	58
3.3 烷烃的结构 ·····	60
3.4 烷烃的构象 ·····	61
3.4.1 乙烷的构象·····	62
3.4.2 正丁烷的构象·····	63
3.5 烷烃的物理性质 ·····	63
3.6 烷烃的化学性质 ·····	65
3.6.1 烷烃的取代反应·····	66
3.6.2 烷烃的氧化反应·····	70
3.6.3 烷烃的异构化、裂化反应·····	70
3.7 环烷烃的构造、分类和命名 ·····	71
3.7.1 环烷烃的构造和分类·····	71
3.7.2 环烷烃的命名·····	72
3.8 单环烷烃的结构和稳定性 ·····	73
3.8.1 环丙烷·····	73
3.8.2 环丁烷和环戊烷·····	73

3.8.3 环己烷	74
3.8.4 环烷烃的稳定性	76
3.9 环烷烃的性质	77
3.9.1 物理性质	77
3.9.2 化学性质	77
3.10 烷烃和环烷烃的来源和制备	78
3.10.1 烷烃和环烷烃的来源	78
3.10.2 烷烃和环烷烃的制备	79
延伸阅读 可燃冰	79
习题	80

第4章 单烯烃 83

4.1 烯烃的结构	83
4.1.1 碳碳双键的组成	83
4.1.2 π 键的特性	84
4.2 烯烃的异构现象和命名	84
4.2.1 烯烃的构造异构	84
4.2.2 烯烃的命名	85
4.2.3 烯烃的顺反异构及其命名	85
4.3 烯烃的物理性质	88
4.4 烯烃的化学性质	88
4.4.1 催化加氢	88
4.4.2 亲电加成反应	90
4.4.3 硼氢化反应	96
4.4.4 自由基加成反应	98
4.4.5 氧化反应	98
4.4.6 α -H 卤化反应	100
4.4.7 聚合反应	101
4.5 烯烃的来源	101
延伸阅读 自然界中的烯烃——昆虫信息素	102
习题	103

第5章 炔烃和二烯烃 106

5.1 炔烃的结构和命名	106
5.1.1 炔烃的结构	106
5.1.2 炔烃的异构现象和命名	107
5.2 炔烃的物理性质	107
5.3 炔烃的化学性质	108

5.3.1	炔氢的反应	108
5.3.2	亲电加成反应	109
5.3.3	亲核加成反应	112
5.3.4	还原反应	112
5.3.5	氧化反应	113
5.3.6	聚合反应	113
5.4	炔烃的来源	114
5.5	二烯烃	115
5.5.1	二烯烃的分类和命名	115
5.5.2	共轭二烯烃的结构	116
5.5.3	共轭体系与共轭效应	117
5.6	共轭二烯烃的化学性质	119
5.6.1	共轭二烯烃的 1,2-加成和 1,4-加成	119
5.6.2	共轭二烯烃的 1,4-加成反应机理	119
5.6.3	双烯合成——Diels-Alder 反应	121
5.6.4	聚合反应与合成橡胶	122
延伸阅读 共轭二烯烃类聚合物的氢化改性		123
习题		124

第 6 章 芳香烃

6.1	苯分子的结构	126
6.1.1	苯的凯库勒式	126
6.1.2	苯分子结构的近代概念	127
6.2	芳烃的命名	128
6.2.1	苯的异构现象和命名	128
6.2.2	多环芳烃的命名	130
6.3	单环芳烃的物理性质	131
6.4	单环芳烃的化学性质	131
6.4.1	亲电取代反应	131
6.4.2	苯环上的加成反应和氧化	138
6.4.3	苯环侧链上的反应	139
6.5	苯环上亲电取代反应定位规律	140
6.5.1	两类定位基	140
6.5.2	亲电取代反应定位规律的理论解释	141
6.5.3	二取代苯的定位规律	144
6.5.4	定位规律在有机合成上的应用	145
6.6	芳烃的来源	146
6.7	稠环芳烃	147

6.7.1 稠环芳烃的结构和命名	147
6.7.2 萘、蒽和菲的物理和化学性质	148
6.7.3 一些致癌稠环芳烃	151
6.8 芳香性和非苯芳烃	151
6.8.1 芳香性和休克尔规则	152
6.8.2 非苯芳烃	152
6.9 重要的化合物	153
延伸阅读 最简单的芳香烃之苯的发现	155
习题	155
 第7章 对映异构	159
7.1 对映异构现象与分子结构	159
7.1.1 对映异构现象的发现	159
7.1.2 手性和对称因素	160
7.2 物质的旋光性	161
7.2.1 平面偏振光和旋光度	161
7.2.2 旋光仪和比旋光度	162
7.3 对映体和含一个手性碳的对映异构	163
7.3.1 对映体和外消旋体	163
7.3.2 构型的表示方法——费歇尔投影式	164
7.3.3 构型的标记	165
7.4 含多个手性碳原子化合物的对映异构	166
7.4.1 含两个不同手性碳原子的化合物	166
7.4.2 含两个相同手性碳原子的化合物	167
7.4.3 含三个及以上手性碳原子的化合物	167
7.5 含有其他手性中心的化合物	168
7.6 外消旋体的拆分	168
延伸阅读 手性药物沙利度胺	170
习题	171
 第8章 卤代烃	173
8.1 卤代烃的结构、分类和命名	173
8.1.1 卤代烃的结构	173
8.1.2 卤代烃的分类	174
8.1.3 卤代烃的命名	174
8.2 卤代烃的物理性质	175
8.3 卤代烃的化学性质	175
8.3.1 亲核取代反应	176

8.3.2	消除反应	177
8.3.3	与金属反应	178
8.4	卤代烃的亲核取代反应机理	180
8.4.1	双分子亲核取代 (S_N2) 反应	180
8.4.2	单分子亲核取代 (S_N1) 反应	182
8.4.3	亲核取代反应影响因素	183
8.5	消除反应	187
8.5.1	单分子消除 ($E1$) 反应	187
8.5.2	双分子消除 ($E2$) 反应	187
8.5.3	消除反应影响因素	188
8.6	卤代烯烃和卤代芳烃	190
8.6.1	分类和命名	190
8.6.2	化学性质	190
8.7	卤代烃的制备	191
8.7.1	由烃制备	191
8.7.2	由醇制备	191
8.7.3	卤素置换	192
延伸阅读	DDT	192
习题		193

第9章 醇、酚和醚 196

9.1	醇的结构、分类和命名	196
9.1.1	一元醇的结构	196
9.1.2	醇的分类	196
9.1.3	醇的命名	197
9.2	醇的物理性质	198
9.3	醇的化学性质	199
9.3.1	醇的酸、碱性	199
9.3.2	醇与活泼金属的反应	200
9.3.3	醇的亲核取代反应	201
9.3.4	醇的脱水反应	203
9.3.5	醇成酯的反应	204
9.3.6	醇的氧化和脱氢	204
9.3.7	多元醇的特殊性质	206
9.4	醇的制备	207
9.4.1	由烯烃制备	207
9.4.2	卤代烃的水解	207
9.4.3	羰基化合物的还原	208
9.4.4	羰基化合物与有机金属试剂反应	209

9.5 几种重要的醇	209
9.6 酚的结构、分类和命名	211
9.7 酚的物理性质	211
9.8 酚的化学性质	213
9.8.1 酚的酸性	213
9.8.2 酚羟基的反应	214
9.8.3 芳环上亲电取代	214
9.8.4 酚与甲醛和丙酮的反应	216
9.9 酚的制备	216
9.10 醚的结构、分类和命名	218
9.11 醚的物理性质	219
9.12 醚的化学性质	219
9.12.1 醚键的断裂	219
9.12.2 醚的自动氧化	220
9.12.3 1,2-环氧化合物的开环反应	220
9.13 醚的制备	221
9.14 几种重要的醚	223
9.15 硫醇、硫酚和硫醚	225
9.15.1 硫醇、硫酚和硫醚的物理性质	226
9.15.2 硫醇、硫酚和硫醚的化学性质简介	226
9.15.3 硫醇、硫酚和硫醚的制法	227
延伸阅读 固体酒精及其制备方法	228
习题	228

第10章 醛和酮	232
10.1 醛、酮的结构	232
10.2 醛、酮的分类和命名	233
10.3 醛、酮的物理性质	234
10.4 醛、酮的化学性质	235
10.4.1 羰基的亲核加成反应	235
10.4.2 α -H 的反应	241
10.4.3 氧化反应	243
10.4.4 还原反应	244
10.5 醛、酮的制备	246
10.5.1 醇的氧化或脱氢	246
10.5.2 由烃及卤代烃制备	246
10.5.3 由羧酸衍生物还原到醛	247
10.6 α, β -不饱和醛、酮	247
10.6.1 亲核加成反应	247

10.6.2 亲电加成反应	248
10.7 醌	248
10.8 重要的醛、酮	249
延伸阅读 大气中醛酮类羰基化合物	250
习题	250
第 11 章 羧酸及其衍生物	254
11.1 羧酸的结构、分类及命名	254
11.1.1 羧酸的结构	254
11.1.2 羧酸的分类	255
11.1.3 羧酸的命名	255
11.2 羧酸的物理性质	256
11.3 羧酸的化学性质	257
11.3.1 羧酸的酸性及影响因素	258
11.3.2 羧酸中羰基的反应	260
11.3.3 羧基的还原反应	262
11.3.4 羧酸的脱羧反应	262
11.3.5 α -H 氢的卤代反应	263
11.4 羧酸的制备	264
11.5 几种重要的羧酸	266
11.6 羟基酸	267
11.6.1 羟基酸的命名	267
11.6.2 羟基酸的性质	268
11.6.3 羟基酸的制备	269
11.7 羧酸衍生物	270
11.7.1 羧酸衍生物的结构和命名	270
11.7.2 羧酸衍生物的物理性质	271
11.7.3 羧酸衍生物的化学性质	272
11.7.4 羧酸衍生物的制备	280
11.8 乙酰乙酸乙酯和丙二酸二乙酯的性质及在合成中的应用	280
11.8.1 乙酰乙酸乙酯及其在合成中的应用	281
11.8.2 丙二酸二乙酯及其在合成中的应用	282
11.9 油脂和蜡	284
11.9.1 油脂的组成和结构	284
11.9.2 油脂的性质	284
11.9.3 蜡	285
11.10 碳酸衍生物	285
延伸阅读 生物可降解高分子材料聚酸酐	288
习题	289

第 12 章 有机含氮化合物	292
12.1 硝基化合物	292
12.1.1 硝基化合物的结构	292
12.1.2 硝基化合物的分类和命名	292
12.1.3 硝基化合物的物理性质	293
12.1.4 硝基化合物的化学性质	293
12.1.5 硝基化合物的制法	296
12.2 胺	296
12.2.1 胺的结构	296
12.2.2 胺的分类和命名	297
12.2.3 胺的物理性质	298
12.2.4 胺的化学性质	299
12.2.5 季铵盐和季铵碱	305
12.2.6 几个重要的胺	307
12.2.7 胺的制法	308
12.3 重氮化合物和偶氮化合物	310
12.3.1 芳香族伯胺的重氮化反应	310
12.3.2 重氮盐的化学性质	310
12.3.3 偶氮化合物	314
12.3.4 重氮甲烷	315
延伸阅读 表面活性剂和相转移催化剂	316
习题	317

第 13 章 杂环化合物	320
13.1 杂环化合物的分类和命名	320
13.2 五元杂环化合物	321
13.2.1 五元单杂环化合物	321
13.2.2 糠醛	325
13.2.3 吡啶	327
13.2.4 含二个杂原子的五元环	327
13.3 六元杂环化合物	328
13.3.1 六元单杂环	329
13.3.2 喹啉	331
13.3.3 异喹啉	333
13.3.4 嘧啶和嘌呤	334
13.4 生物碱	335
13.4.1 生物碱的概念	335
13.4.2 生物碱的性质	335

13.4.3 重要的生物碱.....	336
习题	337
第 14 章 糖、氨基酸和蛋白质	339
14.1 糖类	339
14.1.1 糖类化合物的来源和分类.....	339
14.1.2 单糖.....	340
14.1.3 低聚糖.....	344
14.1.4 多聚糖.....	346
14.2 氨基酸	348
14.2.1 氨基酸的结构、分类和命名.....	348
14.2.2 氨基酸的性质.....	350
14.2.3 肽.....	351
14.3 蛋白质	353
14.3.1 蛋白质的元素组成和分类.....	354
14.3.2 蛋白质的结构.....	354
14.3.3 蛋白质的性质.....	355
延伸阅读 蛋白质组学	357
习题	358
参考文献.....	360

第 1 章

绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

自然界存在的物质从化学组成上可分为无机物 (inorganic compound) 和有机物 (organic compound) 两大类。无机物是指除碳元素以外的元素所形成的化合物, 但碳的氧化物、碳酸盐以及金属氰化物等含碳的小分子化合物, 因其与无机化合物性质更接近, 通常被划归无机化合物的范畴。有机物就是含碳化合物, 绝大多数还含有氢元素, 有些有机物还可能含有氧、氮以及磷和硫等元素; 同时分子中的氢原子还可以被其他的原子或原子团所替代, 从而衍变出更多的有机化合物。因此, 从组成上讲, 有机化合物就是碳氢化合物及其衍生物, 结构上可把碳氢化合物看作是有机化合物的母体, 其他的有机化合物看作是这个母体的氢原子被其他原子或基团取代而衍生得到的化合物。

18 世纪末人们已经能够从天然产物中分离出有机化合物 (如乳酸、草酸等)。当时许多人深信有机物是在生物体内生命力的影响下而产生的, 不能在实验室里由无机物合成。直到 1828 年, 德国化学家维勒 (F. Wöhler, 1800—1882) 首次用无机物氰酸铵 (NH_4OCN) 加热合成了有机化合物尿素 [$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$], 打破了只能从有机物中取得有机化合物的观念, 在对生命力论的否定过程中, 起到了决定性的作用。此后, 随着合成方法的改进和发展, 越来越多的有机物不断地在实验室被人工合成出来, 其中很多是在与生物体内迥然不同的条件下合成出来的, 如 1845 年, 德国的柯尔柏 (A. W. M. Kolbe, 1818—1884) 合成了乙酸 (CH_3COOH); 1854 年, 法国的贝特罗 (M. E. P. Berthelot, 1827—1907) 合成了油脂; 1861 年俄国化学家布特列洛夫 (A. M. Butlerov, 1828—1886) 用多聚甲醛与石灰水合成了糖类物质, “生命力”学说才渐渐被彻底否定, 有机化合物再也不是只能从有机体中获得的产物。随着合成方法的改进和发展, 越来越多的有机化合物不断地被用人工的方法合成出来, 有机物和无机物之间的界线随之消失。由于历史和习惯的原因, “有机”这个名词仍被沿用。“有机化学” (organic chemistry) 是 1806 年首次由瑞典化学家贝采里乌斯 (J. J. Berzelius, 1779—1848) 作为“无机化学”的对立物而提出的, 是研究有机化合物的组成、结构、性质及变化规律、合成方法及其应用的科学。

地球上所有的生命体中都含有大量的有机物, 有机物对人类的生命、生活和生产有极其重要的意义。在有机化学发展的初期, 主要研究从动、植物体中分离有机化合物。19 世纪中期到 20 世纪初, 有机化学工业逐渐转变为以煤焦油为主要原料, 合成染料的发现使染料、制药工业蓬勃发展, 推动了对芳香族化合物和杂环化合物的研究。20 世纪 30 年代以后, 以

乙炔为原料的有机合成兴起。20 世纪 40 年代前后，有机化学工业的原料又逐渐转变为以石油和天然气为主，发展了合成橡胶、合成塑料和合成纤维工业。由于石油资源将日趋枯竭，以煤为原料的有机化学工业必将重新发展。目前，从自然界发现和人工合成的有机物已经超过 3000 万种，且新的有机物仍在不断地被发现和合成出来。

1.2 有机化合物的结构

1.2.1 共价键的形成

化学键 (chemical bond) 是分子内原子间强烈的相互作用力。在有机化合物中，普遍存在的化学键是共价键 (covalent bond)。

1916 年，美国化学家路易斯 (G. N. Lewis) 提出了共价键的概念，认为分子中每个原子应具有稀有气体原子的稳定电子层结构。共价键是分子中成键原子间通过共用电子对而达到了稀有气体的电子层结构，共用一对电子形成单键，双键和叁键相应于两对和三对共享电子。

Lewis 理论虽然能够描述分子结构，但不能说明共价键形成的实质。1927 年，德国物理学家海特勒 (W. H. Heitler) 和伦敦 (F. W. London) 用量子力学处理 H_2 分子时，得到图 1-1 所示的体系能量与两个氢原子核间距之间的关系。当两个氢原子相互接近形成氢分子时，整个系统的能量要比两个氢原子单独存在时低，系统能量达到最低时，核间距 $r_0 = 74\text{pm}$ ，如果两个氢原子继续靠近，原子核间斥力逐渐增大，系统的能量升高。因此， r_0 是形成稳定的化学键时两个氢原子的平衡距离。此处原子核间距小于两个氢原子的半径之和 (约 106pm)，说明形成氢分子后两个氢原子的 $1s$ 轨道有重叠。量子化学对氢分子形成过程的解释说明了共价键的本质是原子轨道 (atomic orbital) 的重叠。

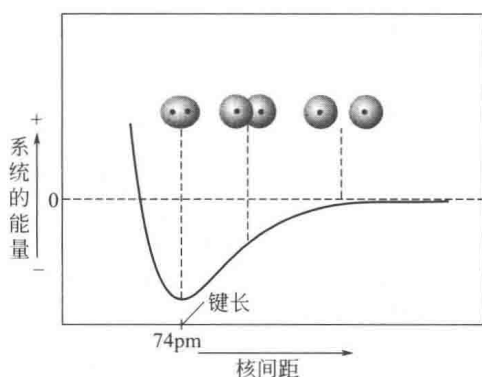


图 1-1 核间距与能量之间的关系

定的化学键时两个氢原子的平衡距离。此处原子核间距小于两个氢原子的半径之和 (约 106pm)，说明形成氢分子后两个氢原子的 $1s$ 轨道有重叠。量子化学对氢分子形成过程的解释说明了共价键的本质是原子轨道 (atomic orbital) 的重叠。

1.2.1.1 价键理论

1930 年，斯莱特 (J. C. Slater) 和鲍林 (L. C. Pauling) 将海特勒和伦敦用量子力学处理 H_2 分子的结果加以推广和发展，建立了现代价键理论 (valence bond theory, 简称 VB 法)。该理论认为，共价键是由成键原子外层能量相近且含有自旋相反的未成对电子的轨道发生重叠形成的。而每个原子能够提供的轨道和单电子数是一定的，并且成键后的电子仍需满足泡利不相容原理，因此共价键具有饱和性。同时除了 s 轨道呈球形对称外，其他原子轨道在空间都有一定的取向，在形成共价键时，只有 s 轨道和 s 轨道之间可以在任何方向重叠，其他的原子轨道重叠只能沿着一定的方向，这样重叠的程度及核间电子云密度才最大，即共价键具有方向性。

(1) 共价键的分类

成键的两个原子核间的连线称为键轴，共价键最本质的分类方式就是根据重叠的成键轨道与键轴之间的关系进行分类。由两个原子轨道沿键轴方向“头碰头”方式重叠，导致电子

在核间出现概率增大而形成的共价键，称为 σ 键，如图 1-2(a) 所示， σ 键成键轨道间重叠程度大，键能比较大，不易断裂。若两个平行的原子轨道通过“肩并肩”（或平行）的方式侧面重叠，轨道重叠部分对于通过键轴的平面是反对称的，如图 1-2(b) 所示，这种键称为 π 键。 π 键轨道比 σ 键轨道重叠程度小，能量和电子活动性较高，是化学反应的积极参与者，因此分子总是优先形成 σ 键。

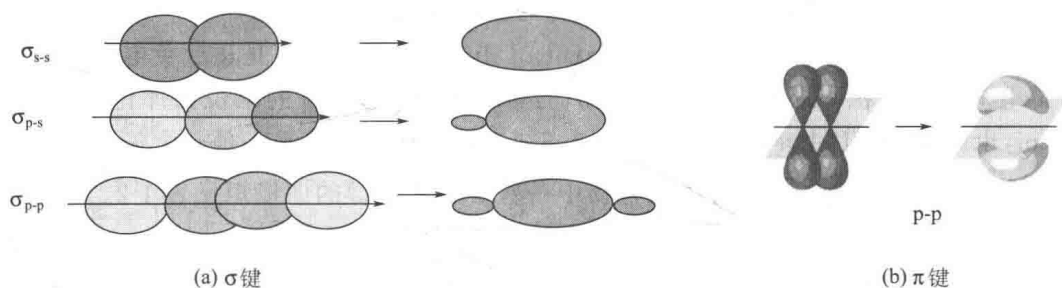


图 1-2 σ 键和 π 键的形成

(2) 共价键的极性

1932 年，鲍林 (Pauling) 引入电负性 (electronegativity) 的概念，用来表示不同元素的原子在分子中吸引电子的能力。他指定非金属性最强的氟元素原子的电负性为 4.0，然后通过计算得到其他元素原子电负性的相对大小。元素电负性数值越大，表示其原子在分子中吸引电子的能力越强；反之，电负性数值越小，相应原子在分子中吸引电子的能力越弱（稀有气体原子除外）。有机化合物中一些常见元素的电负性见表 1-1。

表 1-1 一些常见元素的电负性

IA	IIA	IB	IIIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA
H 2.1								
Li 1.0	Be 1.5			B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
Na 0.9	Mg 1.2			Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
K 0.8	Ca 1.0							Br 2.8
								I 2.5

电负性逐渐增大

电负性逐渐增大

注：元素的电负性大小是相对值，因此有多种形式，此处指Pauling提出的电负性

由于各种元素的电负性不同，路易斯在价键理论的基础上提出了共价键极性的概念。若成键原子的电负性相等，电子云在两个原子之间对称分布，正、负电荷中心重合，化学键是非极性共价键 (nonpolar covalent bond)；不同元素的原子所形成的共价键，共用电子对偏向于电负性较强的原子，正、负电荷中心不重合，电负性较大的原子带部分负电荷 (δ^-)，电负性较小的原子带部分正电荷 (δ^+)。这种电子云分布不对称的共价键称为极性共价键