

21世纪高等院校教材

有机化学

王文平 主编



科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材

有机化学

王文平 主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书重点阐述了有机化学的基本知识、基本反应和基本理论,强化其结构与性质之间的关系,并介绍了学科前沿及学科交叉知识等。

本书共 21 章,在内容编排上把有机化合物的命名及有机化学反应机理设为单独的章节进行介绍,便于学生学习和掌握。按官能团采用脂肪族和芳香族混编体系。各章后配有习题。

本书可作为工科类普通高等院校化学、化工专业的本科生教材,也可供相关专业教师参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/王文平主编. —北京:科学出版社,2010.8

21 世纪高等院校教材

ISBN 978-7-03-028810-3

I. ①有… II. ①王… 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 (2010) 第 168332 号

责任编辑:陈雅娴/责任校对:赵桂芬

责任印制:张克忠/封面设计:耕者设计工作室

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>

北京市农林印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2010 年 9 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2010 年 9 月第一次印刷 印张:24 3/4

印数:1—4 000 字数:585 000

定价:43.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

前 言

有机化学是化工、能源、材料、食品、生物、制药、环境等学科的重要基础。本书以工科院校中这些学科相关专业的本科生应掌握的有机化学基本概念、基本方法和基本理论为框架编写，力求做到知识新颖、体系完整。

有机化学的基本内容由结构、反应和合成三部分组成，因此本书对每一类物质的研究主要集中于结构、反应和合成三个方面。在编排上采用官能团编排的方式，突出有机化合物官能团对化合物性质的重要性。针对难点内容，本书选编了适当的例题，帮助学生理解基本概念及运用知识解决实际问题。尽管有人认为对有机化学反应机理的学习易分散在各章节之中，但我们认为反应机理分类是比较严格的，过于分散易造成概念上的偏差，因此本书把反应机理的研究集中于一章讨论，各反应机理的应用也会出现在有关章节。另外，有机化合物的命名和波谱分析也分别设为独立章。

本书由合肥工业大学、南昌航空大学、安徽建筑工程学院、安徽工程大学的有机化学教师共同编写。编写分工如下：王文平(第1、4、6章)，李有桂(第2、3、8、10、14、16、19章)，夏静静(第4、17、21章)，丁纯梅、丁玉洁(第5章)，张泽(第7章)，宋庆平(第9章)，袁仕祯(第11章)，柴多里(第12、13章)，王芬华、李芳(第15章)，黄智敏(第18章)，高建纲(第20章)。

由于编者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2010年4月

目 录

前言

第 1 章 绪论	1
1.1 有机化学及其重要性	1
1.2 有机化合物中的化学键——共价键	2
1.2.1 价键理论	3
1.2.2 分子轨道理论	4
1.2.3 共振论简介	5
1.2.4 共价键的属性	6
1.3 研究有机化合物的一般方法	8
1.4 有机反应的类型	9
1.5 有机化合物的分类	10
1.5.1 根据碳的骨架分类	10
1.5.2 按官能团分类	11
习题	12
第 2 章 烷烃	14
2.1 烷烃的同系列、通式和同分异构现象	14
2.2 烷烃的结构	17
2.2.1 碳原子的正四面体构型和 sp^3 杂化	17
2.2.2 烷烃的构象	19
2.3 烷烃的物理性质	22
2.3.1 物质的状态	22
2.3.2 熔点和沸点	22
2.3.3 相对密度、溶解度和折光率	23
2.4 烷烃的化学性质	24
2.4.1 卤代反应	25
2.4.2 烷烃的燃烧——氧化	26
2.4.3 热解反应	27
2.5 烷烃的来源和用途	28
2.6 环烷烃	29
2.6.1 环烷烃的物理性质	29
2.6.2 环烷烃的结构	29

2.6.3 环烷烃的化学性质	30
2.6.4 环己烷的构象	31
习题	32
第3章 有机化合物的命名	34
3.1 俗名及缩写	34
3.2 普通命名法	34
3.2.1 烷烃	35
3.2.2 卤代烃	36
3.2.3 醇、酚、醚	36
3.2.4 醛、酮	37
3.2.5 含氮有机化合物	37
3.3 IUPAC 命名法	38
3.3.1 有机化合物的立体构型和官能团优先顺序	38
3.3.2 脂肪烃类化合物的命名	42
3.3.3 芳烃类化合物的命名	45
3.3.4 醚和胺的命名	48
3.3.5 羧酸衍生物的命名	49
3.3.6 杂环化合物的命名	49
习题	51
第4章 反应机理	56
4.1 导言	56
4.1.1 基本概念	56
4.1.2 反应机理分类	56
4.2 取代反应	58
4.2.1 烷烃自由基取代	58
4.2.2 苯环亲电取代	58
4.2.3 卤代烃亲核取代	62
4.2.4 芳卤亲核取代反应机理	65
4.3 加成反应	67
4.3.1 烯烃加成	67
4.3.2 羰基化合物亲核加成	71
4.4 消除反应	72
4.4.1 卤代烃 β -H 消除	72
4.4.2 亲核取代与消除反应的影响因素	76
4.5 缩合反应	78
4.5.1 羟醛缩合反应	78
4.5.2 克莱森酯缩合反应	80
4.6 重排反应	81

4.6.1 贝克曼重排	81
4.6.2 克尔提斯反应	82
4.6.3 霍夫曼重排	82
4.6.4 频哪醇重排	83
4.6.5 弗里斯重排	84
习题	84
第5章 烯烃	87
5.1 烯烃的结构和异构	87
5.1.1 烯烃的结构	87
5.1.2 烯烃的异构	88
5.2 烯烃的制法	89
5.3 烯烃的物理性质	90
5.4 烯烃的化学性质	91
5.4.1 催化加氢	91
5.4.2 烯烃的亲电加成反应	92
5.4.3 烯烃与溴化氢的自由基加成反应	96
5.4.4 硼氢化反应	96
5.4.5 氧化反应	97
5.4.6 α -H 的反应	99
习题	100
第6章 炔烃	103
6.1 炔烃的结构	103
6.2 炔烃的物理性质	103
6.3 炔烃的化学性质	104
6.3.1 炔烃的加成反应	104
6.3.2 炔烃的氧化反应	107
6.3.3 炔氢的反应——炔氢的酸性	107
6.3.4 炔烃的聚合反应	109
6.3.5 偶联反应	109
习题	109
第7章 二烯烃	112
7.1 二烯烃的定义、分类	112
7.2 累积二烯烃	113
7.3 共轭二烯烃的结构	114
7.4 共轭体系和共轭效应	116
7.4.1 共轭体系	116
7.4.2 共轭效应	119
7.5 共轭二烯烃的性质	120

7.5.1 物理特性	120
7.5.2 1,2-加成和1,4-加成反应	120
7.5.3 双烯合成	123
习题	125
第8章 芳香烃	127
8.1 芳烃的结构和芳香性	127
8.2 苯及其衍生物的物理性质	132
8.3 苯及其衍生物的化学性质	133
8.3.1 亲电取代反应	133
8.3.2 氧化反应	137
8.3.3 加成反应	138
8.3.4 伯奇还原反应	139
8.4 苯环上取代基的定位效应和规律	139
8.4.1 定位基的分类	139
8.4.2 苯环上取代反应定位规律的解释	140
8.4.3 定位效应的其他影响因素	144
8.4.4 引入第三个取代基的定位规律	146
8.4.5 定位规律的应用	146
8.5 芳烃的来源	148
8.6 萘	149
8.6.1 萘的结构	149
8.6.2 萘的性质	150
8.7 蒽和菲	154
8.8 致癌烃	155
习题	156
第9章 立体化学	159
9.1 手性和对映体	159
9.2 旋光度和比旋光度	161
9.2.1 旋光度	161
9.2.2 比旋光度	162
9.3 含一个手性碳原子化合物的对映体	163
9.4 构型的表示、确定和标记	163
9.4.1 构型的表示	163
9.4.2 D/L 标记法	164
9.4.3 R/S 标记法	165
9.5 含多个手性碳原子的对映异构	166
9.5.1 含两个不相同的手性碳原子的对映异构	166
9.5.2 含两个相同手性碳原子的对映异构	167

9.6 环状化合物的对映异构	168
9.7 不含手性碳原子的对映异构	168
9.8 外消旋体的拆分	169
习题	170
第 10 章 卤代烃	172
10.1 卤代烷	172
10.1.1 卤代烷的物理性质	172
10.1.2 卤代烷的化学性质	173
10.2 卤代烯烃	177
10.3 卤代芳烃	179
10.3.1 氯苯	179
10.3.2 苯氯甲烷	180
10.4 多卤代烃	180
习题	182
第 11 章 核磁共振谱、红外光谱和质谱	184
11.1 电磁波谱的概念	184
11.2 红外光谱	185
11.2.1 分子的振动形式和红外光谱	185
11.2.2 有机化合物基团的特征吸收	185
11.2.3 红外谱图解析实例	187
11.3 核磁共振谱	188
11.3.1 核磁共振谱的原理	188
11.3.2 化学位移	190
11.3.3 自旋偶合和自旋裂分	193
11.3.4 ^1H -NMR 谱解析举例	196
11.3.5 ^{13}C -NMR	198
11.4 紫外吸收光谱	199
11.4.1 紫外光谱的基本概念	199
11.4.2 紫外光谱图	200
11.5 质谱	202
11.5.1 质谱分析概述	202
11.5.2 质谱图	203
11.5.3 离子主要类型	203
11.5.4 质谱图的解析	204
习题	206
第 12 章 醇和酚	208
12.1 醇和酚的分类、构造异构	208
12.1.1 醇和酚的分类	208

12.1.2 醇和酚的构造异构	209
12.2 醇和酚的制法	209
12.2.1 醇的制备	209
12.2.2 酚的制备	210
12.3 醇和酚的物理性质	211
12.3.1 醇的物理性质	211
12.3.2 酚的物理性质	212
12.4 醇和酚的化学性质	213
12.4.1 醇的化学性质	213
12.4.2 酚的化学性质	218
习题	222
第 13 章 醚和环氧化合物	226
13.1 醚和环氧化合物的分类、构造异构	226
13.1.1 醚和环氧化合物的分类	226
13.1.2 醚和环氧化合物构造异构	226
13.2 醚和环氧化合物的制法	227
13.2.1 醚的制备	227
13.2.2 环氧化合物的制备	227
13.3 醚和环氧化合物的物理性质	227
13.4 醚和环氧化合物的化学性质	228
13.4.1 醚的化学性质	228
13.4.2 环氧化合物的化学性质	229
13.5 冠醚	231
习题	233
第 14 章 醛、酮和醌	234
14.1 醛、酮	234
14.1.1 醛、酮的结构	234
14.1.2 醛、酮的分类	234
14.1.3 醛、酮的物理性质	235
14.1.4 醛、酮的化学性质	236
14.1.5 醛、酮的制备	246
14.2 醌	247
14.2.1 醌的命名与结构	247
14.2.2 醌的制备	248
14.2.3 醌的化学性质	248
习题	250
第 15 章 羧酸及其衍生物	252
15.1 一元羧酸的结构及分类	252

15.1.1 一元羧酸的结构	252
15.1.2 一元羧酸的分类	253
15.2 一元羧酸的物理性质	253
15.3 羧酸的制法	254
15.3.1 氧化法	254
15.3.2 水解法	255
15.3.3 格氏试剂合成法	255
15.3.4 其他合成法	256
15.4 羧酸的化学性质	256
15.4.1 羧酸的酸性	256
15.4.2 羧酸衍生物的生成	259
15.4.3 α -氢的卤代	259
15.4.4 羧酸的反应	260
15.4.5 脱羧反应	260
15.5 羟基酸	261
15.5.1 羟基酸的分类、命名和物理性质	261
15.5.2 化学性质	262
15.6 二元羧酸	263
15.6.1 二元羧酸的物理性质	263
15.6.2 二元羧酸的制备	263
15.6.3 二元羧酸的化学性质	264
15.7 羧酸衍生物的结构和物理性质	265
15.7.1 羧酸衍生物的结构	265
15.7.2 羧酸衍生物的物理性质	267
15.8 羧酸衍生物的化学性质	268
15.8.1 酰基化合物的亲核加成-消除反应	268
15.8.2 羧酸衍生物的氨解	270
15.8.3 羧酸衍生物与格氏试剂的反应	271
15.8.4 还原反应	271
15.8.5 酰胺的特殊反应	272
习题	273
第 16 章 β-二羰基化合物	277
16.1 乙酰乙酸及其酯	277
16.1.1 乙酰乙酸	277
16.1.2 乙酰乙酸乙酯	277
16.2 丙二酸二乙酯在有机合成中的应用	281
16.2.1 合成取代乙酸	282
16.2.2 合成二元羧酸	282

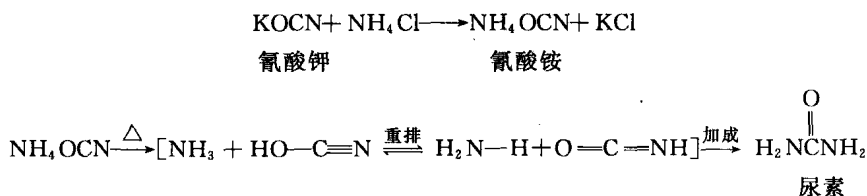
16.2.3 合成环烃羧酸	282
习题	283
第 17 章 有机含氮化合物	284
17.1 硝基化合物	284
17.1.1 硝基化合物的结构	284
17.1.2 硝基化合物的制备	285
17.1.3 硝基化合物的物理性质	286
17.1.4 硝基化合物的化学性质	286
17.2 胺	290
17.2.1 胺的分类	290
17.2.2 胺的物理性质	291
17.2.3 胺的化学性质	292
17.2.4 胺的制法	301
17.3 重氮化合物和偶氮化合物	304
17.3.1 重氮化反应	304
17.3.2 芳香重氮盐	305
17.3.3 偶氮化合物	309
17.4 腈	310
17.4.1 腈的物理性质	310
17.4.2 腈的化学性质	310
习题	311
第 18 章 有机含硫、磷、硅化合物	313
18.1 有机硫化物	313
18.1.1 有机硫化物中硫原子的成键特征	313
18.1.2 常见的有机硫化物的分类和命名	314
18.1.3 硫醇和硫酚	314
18.2 有机磷化合物	317
18.3 有机硅化合物	317
18.3.1 有机硅化合物的结构和命名	317
18.3.2 卤硅烷	318
习题	319
第 19 章 杂环化合物	321
19.1 杂环化合物的分类	321
19.2 含一个杂原子的杂环化合物	321
19.2.1 含一个杂原子的五元杂环化合物	321
19.2.2 含一个杂原子的六元杂环化合物	326
19.3 含两个杂原子的杂环化合物	332
19.3.1 含两个杂原子的五元杂环化合物	332
19.3.2 含两个杂原子的六元杂环化合物	332
19.4 稠环杂环化合物	333
19.4.1 吡啶	333

19.4.2 喹啉	334
习题	335
第 20 章 糖类化合物	339
20.1 概述	339
20.2 单糖	340
20.2.1 单糖的结构	340
20.2.2 单糖的物理性质	346
20.2.3 单糖的化学性质	347
20.3 二糖	352
20.3.1 蔗糖	352
20.3.2 麦芽糖	353
20.3.3 纤维二糖	354
20.3.4 乳糖	354
20.4 环糊精	355
20.5 多糖	356
20.5.1 淀粉	357
20.5.2 纤维素	358
20.5.3 甲壳素和壳聚糖	359
20.5.4 糖原	360
习题	361
第 21 章 氨基酸、蛋白质和核酸	362
21.1 氨基酸	362
21.1.1 α -氨基酸的构型、分类	362
21.1.2 α -氨基酸的物理性质	364
21.1.3 α -氨基酸的化学性质	364
21.2 蛋白质	368
21.2.1 蛋白质的分类	369
21.2.2 肽与蛋白质的结构	369
21.2.3 蛋白质的理化性质	372
21.2.4 酶	375
21.3 核酸	375
21.3.1 核酸的组成	375
21.3.2 (单)核苷酸——核酸的基本结构单位	376
21.3.3 核酸的结构	377
21.3.4 核酸的性质	379
习题	380
参考文献	381

第 1 章 绪 论

1.1 有机化学及其重要性

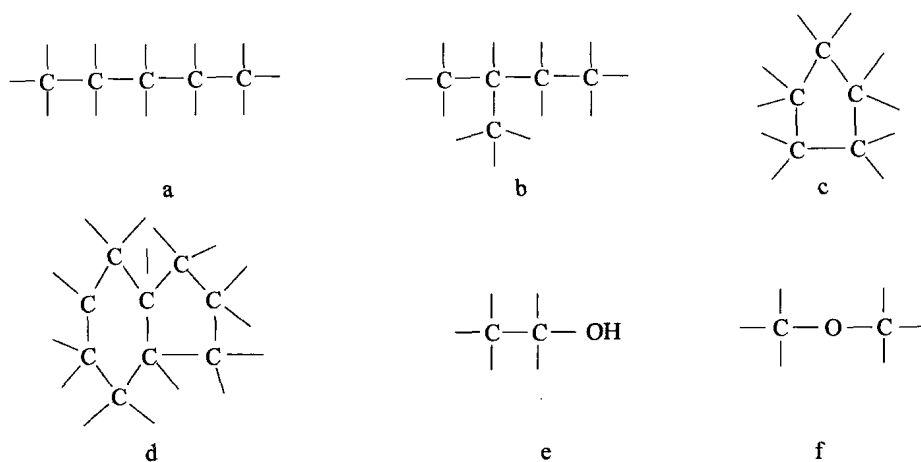
“有机”这个名称是历史上遗留下来的。当时,人们根据化合物的来源把它们划分为无机物和有机物两大类:从矿物中得到的化合物称为无机物,而从动、植物有机体中得到的化合物称为有机物。远在几千年前,人类就能够加工和利用许多有机物质,如酿酒、制醋、造纸、使用中草药医治多种疾病等,但这些有机物都是不纯的。直到 18 世纪末期,随着工业生产的发展和科学技术的进步,人类才从动、植物中取得一系列较纯的有机物质。例如,1773 年罗勒(Rouille)首次从哺乳动物的尿中取得纯的尿素,随后人们又从葡萄汁中取得酒石酸,从柠檬汁中取得柠檬酸,从尿中取得尿酸,从酸牛奶中取得乳酸,从鸦片中取得吗啡等。当时人们还不能从本质上认识有机物,对于有机物在有机体中如何形成尚缺乏认识。有些学者认为有机物只能在生物体中神秘的“生命力”的影响下制造,无论如何不能用人工的方法由无机物合成,这就是所谓的“生命力”论,它严重地阻碍了有机化学的发展。通过生产实践和科学实验,人们终于用人工方法由无机物合成了一些有机物。例如,1828 年德国化学家维勒(F. Wöhler)在实验室中从无机物氰酸铵制得了有机物尿素。反应如下:



1845 年柯尔柏(H. Kolbe)合成了乙酸,1854 年贝特洛(M. Berthelot)合成了油脂等,证明人工合成有机物是完全可能的,“生命力”论被彻底否定。这在有机化学发展史上是一个重大突破,消除了无机物与有机物之间的界限,从而开辟了人工合成有机物的时代。1850~1900 年,成千上万的药品、染料合成出来。近年来每年出现的新的有机化合物为 10 万~15 万种。据统计,目前已知的有机物数目已达 1100 万种以上,而无机物大约只有几十万种。

在 19 世纪初期发展了定量测定有机化合物组成的方法,人们分析了许多有机化合物,发现其中都含有碳,大多数还含有氢。在 19 世纪中期以后,人们开始把有机化合物看作碳化合物,有机化学看作碳化合物的化学,这也是目前通用的有机化学的定义。

把有机化学作为一门独立的学科来研究,其主要原因之一是碳化合物的数目非常庞大。究其原因,首先是构成有机化合物的碳原子相互结合的能力特别强,一个有机化合物分子中的碳原子数目可以很大;其次是其连接的方式(可以是碳与碳,也可以是碳与其他元素)是多种多样的,可以是直链的、支链的或者环状的。例如:



以上每个式子代表不同的化合物,但是 a 和 b (e 和 f)是具有相同分子式的不同化合物,称为同分异构体,这种现象称为同分异构现象。同分异构现象的普遍存在也是有机化合物数目特别多的原因之一。

把有机化学作为独立学科的另一原因是,典型的有机化合物同典型的无机化合物在性质上有显著的差异,研究有机化合物需要使用一些特殊的研究方法。性质上的差异主要表现在有机物可燃,熔、沸点低,难溶于水,易溶于有机溶剂,反应速率慢,反应复杂且常有副反应发生,异构现象普遍存在等。

有机化学是一门非常重要的学科。正如前面所提到的,有机化学涉及的物质(包括天然的和合成的)数目之多是任何一门学科所不能比拟的。这些有机物质对人类的生活、国民经济以及其他学科的发展,都起着非常重要的作用。

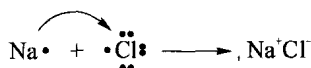
1.2 有机化合物中的化学键——共价键

造成有机物和无机物性质上差异的原因在于有机物中把碳原子和其他原子连接起来的化学键的本质。

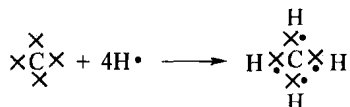
物质的化学性质主要取决于分子的性质,而分子的性质又由分子的内部结构所决定。所谓分子的结构,通常包括三方面的内容:一是分子中原子的排列次序;二是分子的空间构型(分子在空间里呈现的一定的几何形状称构型);三是相连两个原子的键合关系——化学键(分子中将原子结合在一起的力称化学键)。化学键的键型是决定物质性质的关键因素,因此着重讨论有机化合物分子中原子间的相互作用,即化学键问题。

1916 年,柯塞尔(W. Kossel)和路易斯(G. N. Lewis)分别提出了两种化学键的概念——离子键和共价键。这两种键都是从原子要达到一个稳定的(稀有气体)电子构型这一趋向而形成的。典型的无机物分子中的化学键是离子键。当活泼的金属原子(Na)和非金属原子(Cl)相互作用时,由于彼此的电负性相差较大,于是彼此间发生电子转移,其结果是 Na 的价电子转给了 Cl 原子而成为带正电荷的 Na^+ , Cl 原子获得电子成为带负电荷的 Cl^- 。这时正、负离子之间的吸引和排斥(包括正、负离子的静电相互吸引,电子与电

子、原子核之间的相互排斥)达到暂时平衡,整个体系的能量降低到最低点,于是正、负离子之间就形成了稳定的化学键——离子键。

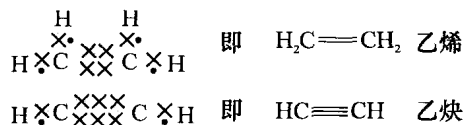


有机化合物是含碳化合物,但对于碳来说它外层有四个价电子,必须失去或接受四个电子才能达到稀有气体的电子构型,这显然很困难。因此,当碳原子和其他元素形成化合物时,为了达到稳定的电子构型,它是采取和其他元素共用电子对的方式结合,这就是共价键。共价键也是一种静电吸引力,是成键电子和两个核之间的吸引力,如一个 C 和四个 H 形成四个共价键,这样就使 C 和 H 分别达到氦和氢的电子构型:



也可简写为 CH_4 , 甲烷。

如果两个原子间共用两对、三对电子,便形成双键和叁键。例如:



这就是 1916 年路易斯提出的共价键理论。共价键是有机化合物分子中最普遍的一种典型键。路易斯的共价键理论比较正确地反映了离子键和共价键的区别,但它并没有揭示共价键的真正本质,无法解释为什么共享一对电子就可以促使两个原子结合在一起,以及有机化合物结构中的许多具体问题,如碳碳单键、双键和叁键的差别以及分子的立体形象等。例如,甲烷分子为什么不是平面的,而是呈正四面体结构等。直到 1927 年海特勒(W. Heitler)和伦敦(F. London)应用量子力学处理氢分子的结构,才开始了近代共价键理论研究,它揭示了共价键的本质问题。但是用量子力学处理分子时,所用的微分方程比较复杂,经过一些不同的合理的假设进行简化计算,形成了共价键的两个稍有区别的理论:价键理论和分子轨道理论。两者最根本的区别是:价键理论把形成化学键的电子只限于成键的两个原子之间的区域,这与路易斯的价键概念很相似,不过有了量子力学的理论根据,提出了一些成键的条件;分子轨道理论则认为原子形成分子时,原子的全部电子都对成键有贡献,只是其中有些电子起主要作用,并且形成化学键的电子是在整个分子中运动的。这两种理论各有其优点,下面对它们分别作简单介绍。

1.2.1 价键理论

价键理论(valence bond theory,简称 VB 法)是量子力学对氢分子处理的结果推广到其他分子体系而发展成为量子化学中的一个重要近似方法,其要点如下:

(1) 自旋方向相反的未成对电子互相接近时才能形成稳定的共价键。假如原子 A 和原子 B 各有一个未成对电子,则可互相配对构成共价键。

(2) 如果一个原子的未成对电子已经配对,就不能再与其他原子的未成对电子配对。

(3) 形成共价键实质上是电子云重叠。成键时,两个电子的电子云重叠得越多,所形成的共价键越强。因此要尽可能在电子云密度最大的地方重叠,这就是共价键的方向性。

电子云沿键轴方向重叠而形成的键称 σ 键, σ 键的电子云是围绕键轴对称分布的。按照价键理论,当两个原子互相接近时,它们间的相互作用逐渐增强。如果它们所带的两个电子是自旋反平行的,那么两个原子间的作用是互相吸引的,而且能量降低。当两个原子核间的距离缩小到一定距离,即吸引力与排斥力达到平衡时,体系的能量达到最低。此时两个原子核之间具有较大的电子云密度,从而形成一个由两个原子核和两个电子相互吸引的较稳定状态。这时,两个原子成键而形成稳定的分子。

如果两个原子所带的电子是自旋平行的,那么它们相互接近时的作用是相互排斥的,且核间距离越小,体系能量越高,故不能形成稳定的分子,如图 1.1 中能量曲线所示。这就是价键理论对成键本质的解释,图中假设核间距离很远时体系能量为零。

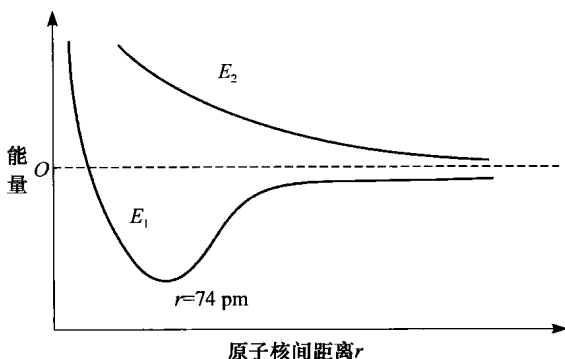


图 1.1 两个氢原子相互作用的能量曲线

可见,价键理论较好地阐明了共价键的本性。它解释了经典的路易斯共价键理论所无法解释的问题,如为什么互相排斥的电子在形成键时反而会集中在两个原子核之间,同时价键理论对问题的说明比较形象,简单明了并易于接受。但价键理论有其局限性,例如,按价键理论,电子配对后应呈反磁性,而氧分子具有顺磁性。又如,对有机共轭分子的许多问题也不能解释:1,3-丁二烯有两个双键,乙烯有一个双键,为什么 1,3-丁二烯的氢化热($-236.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)不是乙烯的氢化热($-136.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)的两倍等。在克服 VB 法的不足之后,现代发展起来的一种近似理论——分子轨道理论对上述问题有比较满意的解释。

1.2.2 分子轨道理论

根据量子力学的观点,分子轨道理论(molecular orbital theory)认为共价键可以用原子轨道重叠形成的分子轨道来描述。原子中电子的运动状态称为原子轨道,用薛定谔(Schrödinger)波动方程式的解——波函数 Ψ 表示。同样,所谓分子轨道就是分子中电子的运动状态,也可用波函数 ψ 表示。分子轨道与原子轨道相似,也有不同的能层。在基态下,分子中电子的排列从能量最低的轨道排起,按能量的增高依次排列(最低能量原理);电子将尽量占据最多的能级相同的分子轨道,且自旋方向相同(洪德规则);每个分子轨道最多只能容纳两个电子,而且自旋必须相反(泡利原理)。两者不同的是,原子轨道是单中心的,而分子轨道是多中心的,原子轨道符号用 s, p, d, f, ... 表示,分子轨道符号用 $\sigma, \pi, \dots$