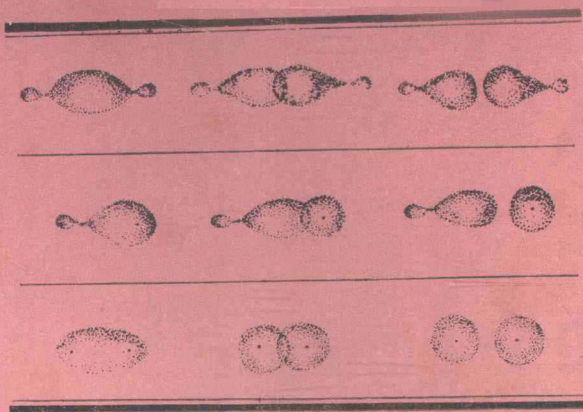


全国高等林业院校试用教材

有机化学

北京林业大学 主编



中国林业出版社

全国高等林业院校试用教材

有 机 化 学

北京林业大学 主编

林业类各专业用

中国林业出版社

全国高等林业院校试用教材

有机化学

北京林业大学 主编

林业类各专业用

中国林业出版社出版 (北京西城区刘海胡同7号)

新华书店北京发行所发行 遵化县人民印刷厂印刷

787×1092 毫米 32 开本 18.25 印张 286 千字

1988 年 8 月第 1 版 1988 年 ° 1 次印刷

印数 1—6,000 册 价 3.65 元

ISBN 7-5038 0220-v/U·\006

前 言

本教材是根据1980年全国高等林业院校制定的有机化学教学大纲以及1981年12月全国农口有机化学研讨会上制定的教学大纲的精神,在保持学科的系统性和完整性的基础上,结合林学生物类型各专业特点进行编写的。除供林学生物类型各专业作教材外,并可供农、牧、渔各专业(包括本科函授班)教学参考。

全教材共分十五章。内容包括烃、烃的衍生物、天然化合物三部分。在编排上,以各类官能团的结构为基础,将结构、性质与反应历程三者紧密结合。介绍某些理论的目的,是为了使学生能更好地掌握各类有机物的特性,和它们相互转变的可能性与规律性。为了分散难点,对结构理论、电子效应以及立体化学等内容的安排,尽可能地提前,并分散在各有关章节。教材最后编写了天然有机物的研究方法一章,扼要介绍了从天然物样品中提取、分离和分析天然有机物的程序和手段,为从事林业生物科技工作者提供基本知识。

高等林业院校林学等生物类型各专业,对有机化学内容的要求不尽相同。因此,本教材在内容的选编上,着重于基本要求,同时为了照顾各专业要求,内容力求广泛一些。各院校不同专业在使用本教材时,对部分章节中加有“*”号的内容,可以根据具体情况,有所侧重或取舍。

本教材是由北京林业大学柴慧瑛(第二、三、七章)、杨涵贞(第五、九、十章)主编;南京林业大学温毓英(第四、六、十二章),东北林业大学韩永臻(第十一、十三章)、郭廷翹(第十四章),西北林学院张付舜(第一、九、十五章)等同志共同编写的。原稿经多次讨论修改,最后由西北林学院吴仲禄教授、北京师范大学王传淑副教授审阅定稿。

本教材在编写与修改过程中,承蒙各兄弟院校任课教师关怀帮助(恕不一一列举姓名),提出了很多宝贵意见。在此,表示深切谢意。

由于编写时间仓促,加之编者水平有限,不足或错误之处,敬希读者提出批评、指正。

编 者

1985年9月

目 录

第一章 绪 论	1
第一节 有机化学研究的对象及与生物科学的关系	1
一、有机化学研究的对象 (1) 二、有机化学与生物科学 (1)	
第二节 有机化合物的结构	2
一、碳原子的特性和有机化合物的结构 (2) 二、有机化合物的分类 (4)	
第三节 共价键	6
一、共价键理论 (6) 二、共价键参数 (9)	
第四节 分子间力和有机化合物的物理性质	12
一、分子间作用力和氢键 (13) 二、分子间力和物理性质的关系 (13) 三、有机化合物的特性 (14)	
习 题	15
第二章 开链烃	16
第一节 饱和烃	16
一、烷烃的命名 (17) 二、烷烃的结构 (19) 三、烷烃的物理性质 (22) 四、烷烃的化学反应 (23)	
第二节 不饱和烃	25
一、不饱和烃的命名 (25) 二、不饱和烃的结构 (26) 三、顺反异构现象 (27) 四、不饱和烃的物理性质 (28) 五、不饱和烃的化学反应 (28) 六、二烯烃 (34)	
习 题	38
第三章 环状烃	40
第一节 脂环烃	40
一、脂环烃的分类和命名 (40) 二、脂环烃的性质 (41) 三、环烷烃的结构 (43) 四、环烷烃的构象及顺反异构 (44)	
第二节 芳香烃	46
一、单环芳烃的分类、异构现象及命名 (46) 二、苯的结构 (47) 三、单环芳烃的性质 (48) 四、稠环芳烃 (54) 五、非苯系芳烃 (55)	
习 题	56
第四章 卤代烃	58
一、卤代烃的分类和命名 (58) 二、卤代烃的物理性质 (59) 三、卤代烃的化学反应 (60) 四、反应历程 (61) 五、卤代烯烃和卤代芳烃的特性 (64) 六、个别化合物 (67)	

习 题	68
第五章 醇、酚、醚	70
第一节 醇	70
一、醇的分类和命名 (70) 二、醇的物理性质 (71) 三、醇的化学反应 (73) 四、个别化合物 (78)	
第二节 酚	80
一、酚的分类和命名 (81) 二、酚的物理性质 (82) 三、酚的化学反应 (83) 四、个别化合物 (86)	
第三节 醚	88
一、醚的分类和命名 (88) 二、醚的物理性质 (89) 三、醚的化学反应 (90) 四、冠醚 (91) 五、个别化合物 (92)	
第四节 硫醇、硫醚	93
一、硫醇 (94) 二、硫醚 (95) 三、个别化合物——大蒜素 (96)	
习 题	97
第六章 醛、酮、醌	99
第一节 醛、酮	99
一、醛、酮的分类和命名 (99) 二、醛、酮的物理性质 (101) 三、醛、酮的化学反应 (102) 四、个别化合物 (108)	
第二节 醌	110
一、醌的结构和命名 (110) 二、醌的性质 (111)	
习 题	112
第七章 羧酸及取代酸	114
第一节 羧酸	114
一、羧酸的分类和命名 (114) 二、羧酸的物理性质 (115) 三、羧酸的化学反应 (116) 四、个别化合物 (118)	
第二节 羧酸衍生物	121
一、羧酸衍生物的命名 (121) 二、羧酸衍生物的物理性质 (121) 三、羧酸衍生物的化学反应 (122)	
第三节 碳酸、磷酸衍生物	125
一、碳酸衍生物 (126) 二、磷酸衍生物 (127)	
第四节 取代酸	128
一、羟酸 (129) 二、羧基酸 (132)	
习 题	134
第八章 旋光异构	137
第一节 旋光异构	137
一、手性和对映体 (137) 二、对映异构体的性质——光学活性 (138) 三、对映异构体的表示方法和命名 (140) 四、非对映体、消旋体和旋光异构体数目 (142) 五、其它类型	

的手性化合物 (144) 六、光活性化合物的来源和外消旋体的拆分 (145)	
第二节 立体化学	146
一、烯烃亲电加成反应 (146) 二、消除反应 (147) 三、亲核取代反应 (148)	
习 题	149
第九章 含氮化合物	151
第一节 胺	151
一、胺的分类和命名 (151) 二、胺的物理性质 (153) 三、胺的化学 反应 (154) 四、个 别化合物 (159)	
第二节 重氮及偶氮化合物	160
一、重氮甲烷 (161) 二、芳香族重氮盐 (161)	
第三节 肟和异肟	163
一、肟和异肟的命名及结构 (164) 二、肟和异肟的化学 反应 (164)	
习 题	165
第十章 杂环化合物和生物碱	168
第一节 杂环化合物	168
一、杂环化合物的分类和命名 (168) 二、杂环化合物的结构 (171) 三、杂环化合物的性 质 (172) 四、重要的杂环化合物 (175)	
第二节 生物碱	180
一、生物碱的提取 (181) 二、生物碱的一般性质 (182) 三、个别化合物 (182)	
习 题	185
第十一章 脂 类	187
第一节 油脂	187
一、油脂的组成与结构 (187) 二、油脂的性质 (189) 三、表面活性剂 (191)	
第二节 类脂	192
一、磷脂 (192) 二、蜡 (195)	
习 题	195
第十二章 糖 类	197
第一节 单糖	198
一、单糖的构型 (199) 二、单糖的环状结构 (200) 三、单糖的性质 (203) 四、重要的 单糖 (210)	
第二节 低聚糖	212
一、蔗糖 (212) 二、海藻糖 (212) 三、麦芽糖 (213) 四、纤维二糖 (213) 五、棉 籽糖 (214) 六、落叶松糖 (214)	
第三节 多糖	215
一、淀粉 (215) 二、糖元 (218) 三、纤维素 (218) 四、半纤维素 (219) 五、其 它多糖 (220)	
习 题	221

第十三章 蛋白质	224
第一节 氨基酸	224
一、氨基酸分类、命名和结构 (224) 二、氨基酸的物理性质 (226) 三、氨基酸的化学反 应 (226)	
第二节 蛋白质	229
一、蛋白质的组成和分类 (229) 二、蛋白质的结构 (230) 三、蛋白质的性质 (234) 四、酶 (237)	
第三节 核酸	239
一、核酸的组成和类型 (239) 二、核酸的结构 (242)	
习 题	243
第十四章 萜类和甾体化合物	245
第一节 萜类	245
一、单萜 (246) 二、其它萜类化合物 (250) 三、橡胶 (252)	
第二节 甾体化合物	253
一、甾体化合物的母体结构与立体异构 (253) 二、甾醇 (255) 三、甾体激素 (256) 四、胆汁酸 (257)	
习 题	257
第十五章 天然有机化合物的研究方法	259
第一节 研究天然有机化合物的一般程序	259
第二节 查阅文献方法简介	259
第三节 预试	260
一、感官观察 (260) 二、试管法 (260) 三、点滴法或薄层法 (260)	
第四节 天然化合物的提取、分离和纯化	261
一、提取 (261) 二、分离和提纯 (261)	
第五节 天然有机化合物的鉴定	265
一、初步检查 (265) 二、测定物理常数、元素分析 (265) 三、溶度试验 (266) 四、分 类试验 (266) 五、制备衍生物 (267)	
第六节 波谱法在测定分子结构中的应用	267
一、紫外吸收光谱 (UV)(267) 二、红外吸收光谱 (IR)(270) 三、核磁共振谱 (NMR) (275) 四、质谱 (MS)(281)	

第一章 绪 论

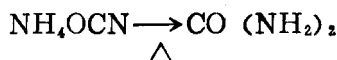
第一节 有机化学研究的对象及与生物科学的关系

一、有机化学研究的对象

有机化学是研究有机化合物（简称有机物）的结构、性质和它们之间的相互关系及其合成与应用的化学。绝大多数有机物主要是由碳、氢两种元素组成的，其次是氧、氮、磷、硫、卤素等元素，因此，有机化合物可以说是碳氢化合物及其衍生物。

有机物和人类生活有着极为密切的关系。两千多年前，人们就加工和利用一些由自然界取得的有机物。例如：我们的祖先，很早就掌握了酿酒、造纸、制醋和用靛蓝、茜红植物染料染色的生产技术。人类利用有机物的历史虽然很长，但对有机物的涵义，是随着科学的发展，才逐步有了正确的认识。

十七世纪中叶，化学家将自然界的所有物质按来源分为动物、植物和矿物三类。以后发现有些物质如油脂，在植物和动物体内都存在，于是又将这两类合为一类，统称为有机物质。1806年瑞典化学家贝采留斯（J. Berzelius）首先引用了有机化学这个名称，他认为有机物只能在生物体内受一种特殊的“生命力”作用才能产生，而不能用人工方法合成。随着科学的发展，于1828年德国化学家武勒（Wöhler）将无机物氰酸铵加热，得到尿素：



尿素的人工合成，动摇了“生命力”学说。随后，醋酸、脂肪、糖等有机物相继由人工合成。这些事实说明：无机物与有机物之间，并没有不可逾越的鸿沟。

从冲破“生命力”学说至今，只有一百多年的历史，现在不仅能合理利用本来就存在于石油、煤、动植物体内的有机物，还能合成许多复杂天然有机物，例如生物碱、激素以及具有一定活性的蛋白质。此外，也能合成人们需要的具有特定性能的有机高分子物质，如塑料、合成纤维等。所以说有机化学及其工业与我们的社会生产和生活有着极为密切的关系。

二、有机化学与生物科学

生物体是一个复杂的多物质体系。一棵植物从种子发芽、植株生长、开花结实以致成材，它们的发育进行得如此复杂而有秩序，这些是与其化学组成时刻不停地进行着各种变

化(新陈代谢)分不开的。因此,生物体的生命现象,在某种意义上可以说是各种物质进行化合、分解与转化的过程。而生物体的化学组成,除水和少量无机离子外,绝大部分是有机物。当前生物科学已发展到分子生物学、遗传工程学的领域,要从分子水平探索生命现象的本质,必须了解这些天然有机物的组成、结构和性质,从而认识生物生长发育的本质和规律性,甚至通过某些化学改变来控制生物生长发育的动向。

有机合成工业的发展速度是惊人的。以煤、煤焦油、电石、石油为原料,可以合成农药、塑料、纤维、橡胶和染料等生活用品,成为人类生活中不可缺少的物质。有机农药自四十年代开始大量生产并广泛使用以来,已成为植物保护的重要手段;七十年代农药工业的发展,在很大程度上是围绕解决农药在生产和使用过程中的污染问题;随着现代科学技术的发展,生物防治、昆虫性外激素、保幼激素、拒食剂等新途径的综合防治更有利于病虫害的控制。为了正确使用这些有机物,也应当了解这些物质的结构和性能。

为了开发与合理利用自然资源,探讨植物与外界环境条件之间的关系,以及植物体内的新陈代谢变化,经常要对某些天然有机物进行提取、分离和检测,这就需要很好地认识这些天然有机成分,以及掌握现代分离分析新技术。

总之,有机化学是学习生物科学的重要基础理论之一,已日益成为研究生物科学的重要工具。

第二节 有机化合物的结构

一、碳原子的特性和有机化合物的结构

(一) 碳原子的特性

有机物的数量很多,种类繁多,目前已知的约有七百万种。少数几种元素组成的有机物,数量远远超过元素周期表中绝大部分元素组成的仅几万种的无机物,这主要是由于碳原子的结构特性决定的。

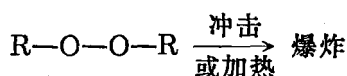
碳处在元素周期表中第二周期第四主族,位于典型金属和非金属之间。位置居中的碳,

表 1-1 鲍林的电负性值

H 2.1							↑大
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		Ge 1.7	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	
Rb	Sr		Sn	Sb	Te	I	
0.8	1.0		1.7	1.8	2.1	2.5	小↓

原子半径和核的引力, 决定了它的电负性也居中 (表1-1)。它既难失去四个价电子, 也难得到四个电子, 以形成稳定的电子层结构, 所以有机物主要是共价化合物。

碳原子不仅能与其它原子形成共价键, 而且多个碳原子之间也能形成稳定的碳-碳共价键, 如聚乙烯分子链中, 碳原子可达几十万个。而与碳同周期的其它元素的共价化合物, 便不太稳定。如:



共价键的稳定性可用键能来量度。从表1-2中可以看出 C—C 键的键能最高, 说明它最稳定。

表 1-2 同类原子间的键能(kJ/mol)

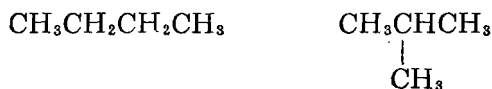
H 435.9							
Li 102.9	Be 322.2	B 329.7	C 345.6	N 217.6	O 196.6	F 156.9	

由于碳原子的原子半径较小, 除能以单键结合成链状或环状外, 还可以成双键或叁键紧密地结合。而与碳同族的硅, 由于原子半径增大, 结合过近, 便产生拥挤不稳定, 如 $\text{Si}-\text{Si}$ 非常不稳定, 只能以单键形式存在。同样道理, 同周期的氧, 可以与碳形成稳定的 $\text{C}=\text{O}$ 双键, 但第三周期与氧同族的硫, 则和碳形成不很稳定的 $\text{C}=\text{S}$ 双键。

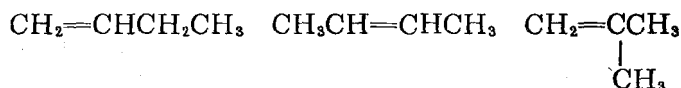
由于碳原子与碳原子之间有较强的结合能力, 同时又可以有多种不同的结合方式, 这是碳化合物数量多的一个重要原因。

(二) 有机化合物的结构和结构式

有机物分子中原子间连接的次序和方式称为有机化合物的结构。具有相同分子式, 由于结构不同引起的异构现象, 叫结构异构。如四个碳原子的链烷烃, 有两种不同的结构异构体:



含有四个碳原子的链烯烃有三种异构体:



异构体的数目, 随碳原子数的增加而增多 (表1-3)。

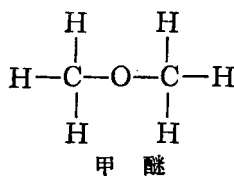
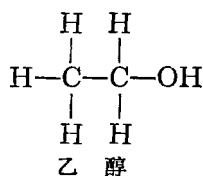
以上只是就 C—C 键连接成开链化合物的异构体而言, 若再考虑 C—C 键连接成环状的结构, 则异构体数目将更多。

从上述结构中可以看出, 分子碳架的不同排列, 和不饱和键 (官能团) 在碳链中的不

表 1—3 链长和异构体数目的关系

碳 原 子 数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
链 烷 烃 异 构 体	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75
链 烯 烃 异 构 体		1	1	3	5	13	27	66	153	377

同位置,是产生结构异构的两个因素。此外,不同的官能团之间也可以产生异构体,例如分子式为 C_2H_6O 的化合物,有两种异构体:

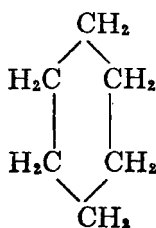


这是有机物数量多的另一个重要原因。

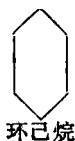
由于异构现象普遍存在,分子式已确定的有机物,往往包括多种可能的异构体。因此,必须用结构式表示某一具体化合物。上述乙醇和甲醚的结构式中,短线表示成键原子共用的一对电子,这种写法称为蛛网结构式。由于写法很麻烦,常用简式(示性式)表示,如:



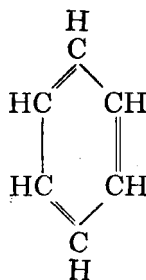
有时还略去 C、H,用更为简明的键线式。如:



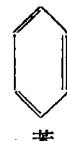
写作



环己烷

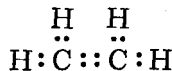
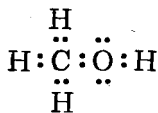
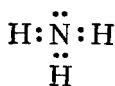


写作



苯

若用小圆点表示价电子的结构式叫路易斯(G. N. Lewis)结构式,又称为电子式,如:



原子中的未共用电子对,往往影响化合物的性质,所以常常写出,如上式中的氧、氮原子。

二、有机化合物的分类

为了研究和学习上的方便,根据一定原则,对数量繁多的有机物进行系统分类是必要的。按照分子的碳架不同,有机物可以分为三类:

(一) 开链化合物

分子中的碳架是直链的或带有支链,如前述含四个碳原子的链状化合物的各种异构体。因含碳数目多的开链化合物最初是在油脂中发现的,所以开链化合物又称脂肪族化合物。

(二) 碳环化合物

由碳原子组成的环状化合物。又分为脂环族和芳香族化合物两类。脂环族化合物的性质类似脂肪族化合物。如:

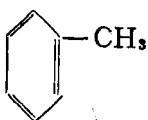


环己烷

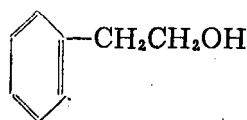


环戊烯

芳香族化合物是分子中含有一个或多个苯环,它们在性质上和脂肪族不同。由于最初是从有芳香味的树脂得到的,所以称为芳香族化合物。例如:



甲 苯



苯乙醇

(三) 杂环化合物

分子中含有由碳原子和其它原子(常是 N、O、S)组成的环。例如:



吡啶



呋喃



噻吩

有机物的结构和性质是有机化学研究的重要内容。而上述分类法,并不能反映结构与性质的联系。实验证明,有机反应主要发生在分子的官能团上,官能团是决定分子主要性质的原子或基团。相同的官能团,可以发生类似的反应。因此,也常按照有机物分子的官能团进行分类。官能团的分类如表1—4。

表 1—4 重要官能团的分类

化合物类别	官 能 团 特 征		化合物类别	官 能 团 特 征	
	结 构	名 称		结 构	名 称
烯 烃	>C=C<	双 键	醛	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—H} \end{array}$	醛 基
炔 烃	$\text{—C}\equiv\text{C—}$	三 键	酮	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—} \end{array}$	酮 基
卤 代 烃	—X	卤 素	羧 酸	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{—C—OH} \end{array}$	羧 基
醇、酚	—OH	羟 基	腈	$\text{—C}\equiv\text{N}$	腈 基
醚	—C—O—C—	醚 键	胺	—NH_2	氨 基
硫 醇	—SH	巯基(硫氢基)	硝基化合物	—NO_2	硝 基
硫 醚	—C—S—C—	硫 醚 键	磺 酸	$\text{—SO}_3\text{H}$	磺 酸 基

第三节 共 价 键

一、共价键理论

有机化合物是共价化合物。共价键的形成，目前有两种理论，即价键理论和分子轨道理论。

(一) 价键理论

价键理论认为，两原子的未成对且自旋方向相反的电子，它们通过原子轨道的重叠相互配对。轨道重叠后，电子云密度更多地集中在两原子核中间的区域（即重叠的范围内），同时受两核的吸引，当两核间的距离缩小至一定程度，即吸引力与斥力达到平衡时，体系的能量最低，形成了共价键。原子的未配对电子数，通常就是它的原子价数。一个原子的未配对电子，如果已经配对，它就不能再和其它原子的未成对电子配对，这是共价键的饱和性。例如：氢原子的 $1s$ 电子，已与氟原子的 $2p$ 电子配对，就不能再与第二个氟的电子配对。电子云的重叠程度愈大，体系能量降低愈多，形成的共价键愈稳定，因此，除 s 态电子云外，对其它状态的原子轨道，要尽可能在电子云密度最大区域内重叠，这是共价键的方向性。例如： p_x 轨道只能沿 x 轴的方向和 s 轨道重叠成键（图1—1）。

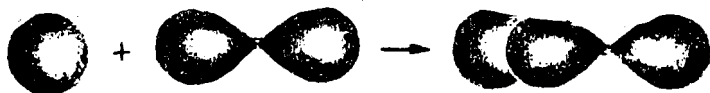


图1—1 s 轨道和 p_x 轨道成键图

价键理论还认为，为了提高成键能力，能量相近的原子轨道可以进行杂化。碳原子的电子排布是 $1s^2 2s^2 2p^2$ ，当碳与四个氢原子组成甲烷分子时，碳原子为了提供四个未成对电子，先要激发一个 $2s$ 电子到空的 $2p$ 轨道上，然后再使一个 $2s$ 轨道和三个 $2p$ 轨道混杂，重新分配，组成四个能量相等形状相同的 sp^3 杂化轨道。它们的对称轴方向指向正四面体

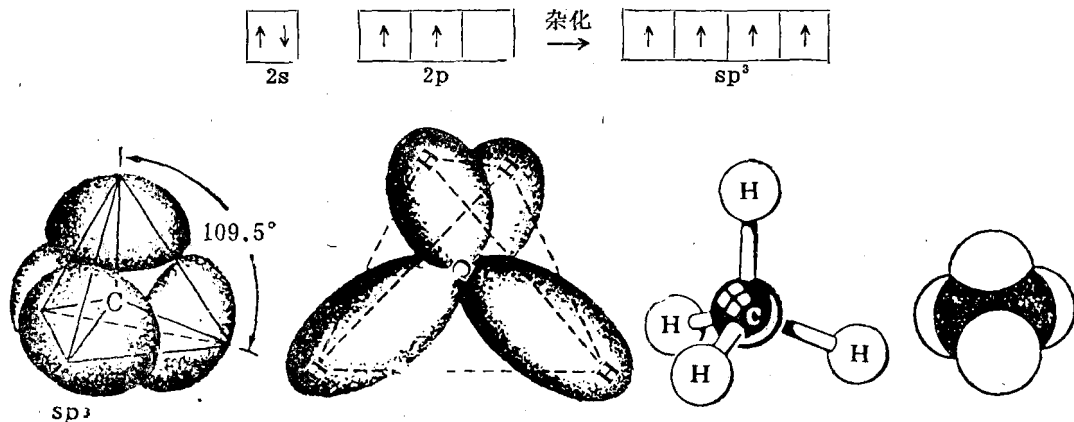


图1—2 sp^3 杂化轨道和甲烷分子

的四个顶角。对称轴之间的夹角是 109.5° 。在甲烷分子中，氢原子的 $1s$ 轨道，沿碳原子的 sp^3 轨道方向进行重叠，形成 $C-H$ 键，每个 $C-H$ 键的键长相等（图1—2）。为了形象地表示分子，常按照分子的实际立体形象做成球棒模型或合乎原子大小和键长比例关系的比例模型。

原子轨道（或杂化轨道）进行最大重叠形成共价键时，由于重叠方式不同，形成不同类型的共价键。

1. σ 键 在 H_2 分子中，两个氢原子的 $1s$ 轨道重叠形成了共价键，轨道重叠后呈椭圆形，长轴在两个氢核的联线上，截面是圆形的。这种沿两原子核联线（键轴）形成的共价键，称为 σ 键。在 σ 键中，成键两原子核之间电子云密度最集中，对两核的引力最大，因此， σ 键具有较大的稳定性。成键原子绕键轴作相对旋转时，并不影响电子云重叠程度，也就是 σ 键可以绕键轴自由旋转。有机物分子中的单键，一般都是 σ 键。 σ 键可由 s 、 p 杂化轨道等组成。图1—3中列举 σ_{s-s} 、 σ_{s-sp^3} 、 $\sigma_{sp^3-sp^3}$ 键的形成。

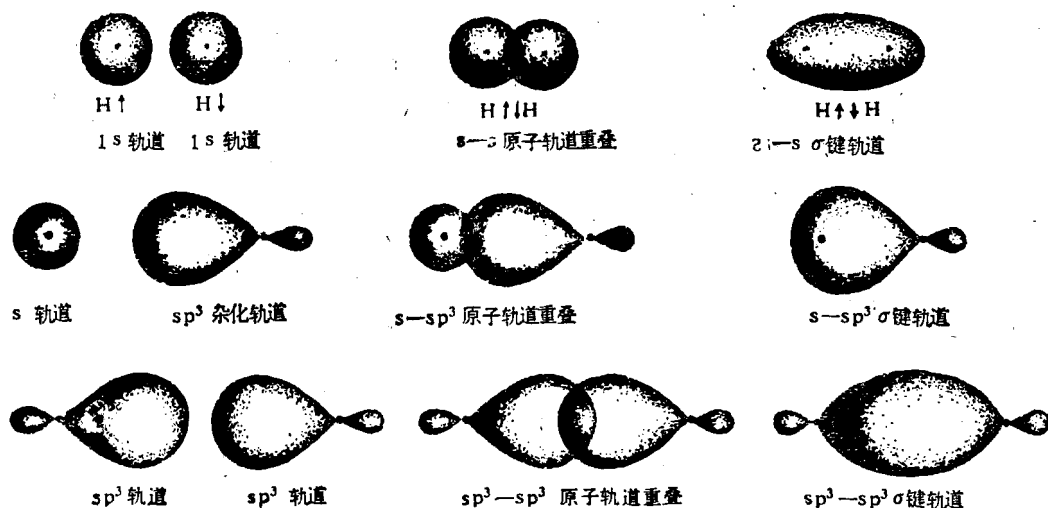


图1—3 不同原子轨道重叠形成的 σ 键

2. π 键 两原子 p 轨道的对称轴彼此平行，从侧面重叠形成的键，称为 π 键（图1—4）。通过键轴有一个对称面。在 π 键中，电子云密集于键轴的上、下两侧，两核对电子的束缚力较小，电子云流动性较大，所以 π 键不如 σ 键稳定。有机物分子中的 $>C=C<$ 、 $C=O$

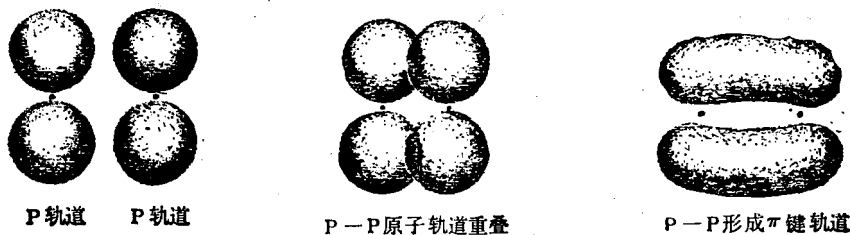


图1—4 原子轨道重叠形成 π —键

等双键，和 $\text{—C}\equiv\text{C—}$ 、 $\text{—C}\equiv\text{N}$ 等叁键中，分别有一个或二个 π 键。

在 π 键中，当成键原子绕键轴旋转时，两个p轨道的重叠将被削弱，以至 π 键断裂，这就是说成键原子不能绕 π 键自由旋转，因而产生了分子中原子或基团在空间的不同排布。

现将 σ 键和 π 键的特征比较于表1—5。

表 1—5 σ 键与 π 键的比较

σ 键	π 键
存 在 情 况	
(1) 可以单独存在	必须与 σ 键共存
(2) 存在于任何含共价键的分子中	仅存在于双键和三键中
成键原子轨道的重叠和电子云分布情况	
(1) 两成键原子轨道沿键轴方向重叠，重叠程度较大	两成键原子轨道相互平行从侧面重叠，重叠程度较小
(2) 分布呈椭圆形	分布呈块状
(3) 有对称轴	有一个含键轴的对称面
(4) 对称轴上电子云最密集	电子云较扩散，对称面上电子云密度为零
键 的 情 况	
(1) 键能较大	键能较小
(2) 可沿键轴自由旋转	不能旋转
(3) 键的极化性较小	键的极化性较大

由上述可知，在原子轨道中，一个电子只受到一个核的吸引而存在。在分子中，同是这个电子，由于轨道的重叠，将受到两个核的吸引而存在，比在原子中更稳定。这种共用电子和原子核间更强的静电引力，就是共价键强度和分子稳定性的由来。

(二) 分子轨道理论

分子轨道理论，放弃了成键电子局限于成键两原子之间的主张，它认为电子应属于整个分子所有，电子在整个分子中运动的空间范围称为分子轨道 (Molecular orbital, 简写为 MO)，可用波函数 ψ 来描述。分子轨道是由能量相近的原子轨道组合成的，一般来说，有几个原子轨道就可以组成几个分子轨道，其中能量低于原子轨道的称为成键轨道，能量高于原子轨道的称为反键轨道，成键轨道和反键轨道的数目相等。

电子在分子轨道中的分布，同样遵守能量最低原理、泡里原理和洪特规则。图 1—5 表示两个氢原子的 1s 轨道组成两个分子轨道的情况。其中成键轨道包含一对自旋相反，相互吸引的两个电子，是低能态的，称 σ 成键轨道，它的共用电子对称 σ 电子。 σ 轨道具有轴对称性，呈椭圆形。反键轨道是由一对自旋平行而互相排斥的电子组成，是高能态的，呈两个分离的鸡蛋形，用 σ^* 表示。反键轨道一般不进入电子，在激发情况下， σ 成键轨道中的电子，可以跃迁至高能态的 σ^* 轨道上，进一步激发，可发生键的断裂。

两个 p 轨道也可以相互作用组成成键和反键轨道，由于 p 轨道呈哑铃形，它有两种组合方式：一种是“头碰头”组成 σ 轨道；另一种是“肩并肩”组合，这种组合形成的分子轨道称为 π 成键轨道 (π 键) 和 π^* 反键轨道， π 成键轨道像两个冬瓜，通过键轴有一个电子云密度等于零的节面，这个节面将电子云分成上、下两半。 π^* 反键轨道像四瓣分离的瓜子，有两个节面 (图 1—6)。

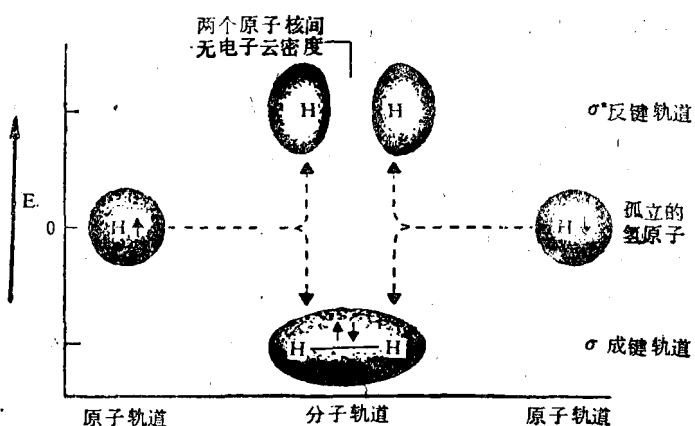


图 1—5 氢分子轨道示意图

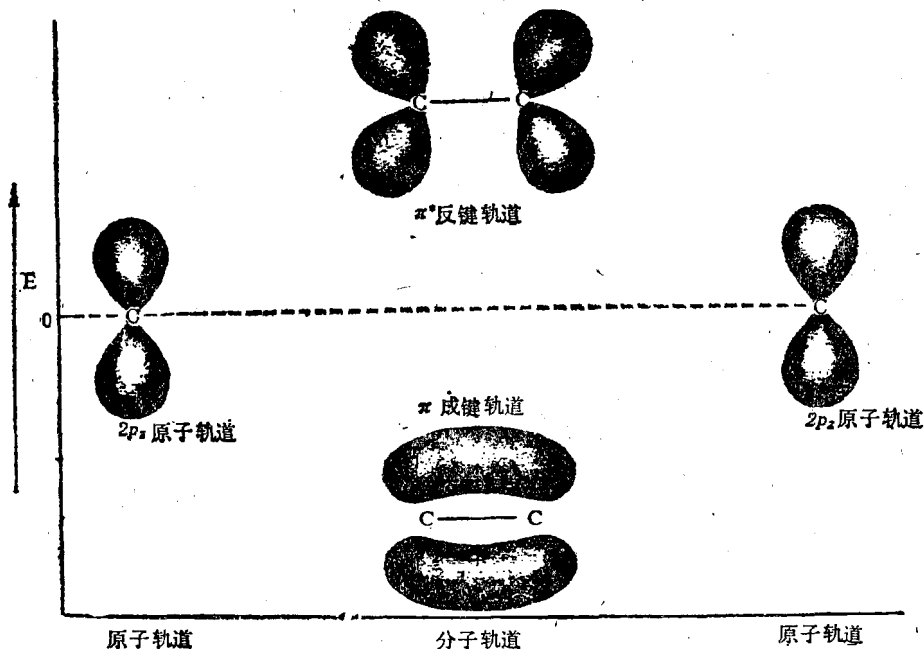


图 1—6 两个 p 轨道形成分子轨道示意图

分子轨道理论能解释价键理论所不能解释的一些事实，因此，这个理论发展很快。但目前有机化学教材中仍普遍应用简明的价键法。不过在讨论共轭分子结构时，分子轨道法则更为优越。

二、共价键参数

(一) 键 能

原子结合成分子要放出能量，同样，把分子分解为原子，也要消耗相等的能量。这种