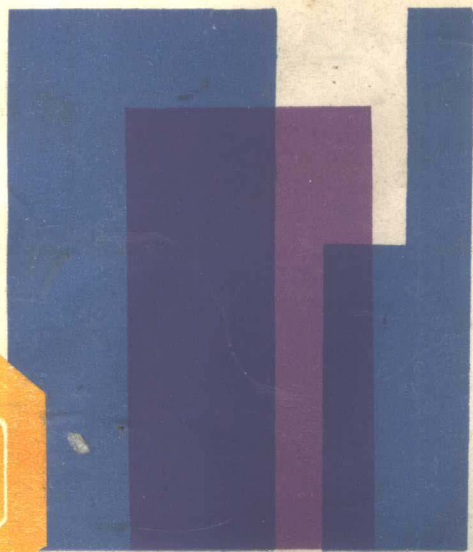


881788

高等学校试用教材

有机化学

蔡素德 主编



中国建筑工业出版社

高等学校试用教材

有机化学

蔡素德 主编

中国建筑工业出版社

本书内容以有机化学的基本知识、基本原理为主，按官能团体系，把脂肪族化合物和芳香族化合物合在一起编写。主要内容包括：有机化合物的特点、结构理论和分类，饱和烃，不饱和烃，脂环烃，芳香烃，卤代烃，醇，酚，醚，醛和酮，羧酸及羧酸衍生物，含硫有机化合物，含氮有机化合物，杂环化合物，碳水化合物和蛋白质，合成高分子化合物并附有实验方法和要求。

高等学校试用教材

有机化学

蔡素德 主编

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

开本：787×1092毫米 1/16 印张：17 字数：414 千字

1989年7月第一版 1989年7月第一次印刷

印数：1—4,170册 定价：3.40元

ISBN7-112-00618-X/TU·437

(5774)

前 言

本书根据给水排水专业“有机化学教学基本要求”编写而成。它是给水排水专业的基础理论及基础技术课教材。也可以作高等学校建筑工程类城市燃气, 建筑材料等专业的教材, 还可供环境工程专业试用。

为了使学生在较少学时数的情况下, 学好“有机化学教学基本要求”规定的内容。本书以基本知识、基本原理为主, 按官能团体系, 把脂肪族化合物和芳香族化合物合在一起编写。全书重点是结合各类有机物质的结构讨论主要性质, 制备方法极少。有的制备是通过某些物质的化学性质而引伸出来的。

本书的特点除保持有机化学一定的系统性外, 还适当结合了建筑工程类各有关专业。并包括实验内容, 每章后附有习题。

本书按“有机化学教学基本要求”规定为50~60学时, 其中实验内容建议不低于20%, 注有※号者, 可根据不同专业和总学时情况适当选学。

本书承蒙华东化工学院徐寿昌教授主审, 提出许多宝贵意见, 并经给水排水及环境工程类专业教材编审委员会推荐出版。编者谨向徐寿昌教授, 编委会的同志们致以衷心的感谢。

本书初稿还承重庆建筑工程学院有机化学教研组及其他兄弟院校部分同志试用和指正, 特此表示谢意。

本书由重庆建筑工程学院蔡素德主编, 参加实验内容编写工作的还有赵纯兰, 罗东华, 王茹, 龙绪兰等同志。

在本书编写过程中, 承张凌生, 叶晓芹和许思农等同志担任缮写和绘图工作, 特此表示感谢。

限于编者水平, 错误与不妥之处在所难免, 敬希各校教师和读者予以批评指正。

编 者

1988年8月

于重庆建筑工程学院

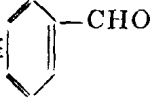
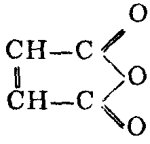
目 录

第一章 绪论	1
第一节 有机化合物和有机化学	1
第二节 有机化合物的特点	2
第三节 有机化合物结构理论简介	3
一、有机分子结构的两个基本原则	3
二、共价键的性质	5
第四节 建筑工程与有机化学	8
第五节 有机化合物的分类	9
习题	11
第二章 饱和 烃(烷 烃)	12
第一节 烷烃的天然来源及其重要性	12
第二节 烷烃的一般概况	13
一、烷烃的通式和同系列	13
二、烷烃的同分异构现象	13
三、烷烃的命名	15
第三节 烷烃的结构	17
一、甲烷的正四面体结构和碳原子的 sp^3 杂化轨道	17
二、 σ 键的形成及特点	18
※三、乙烷的构象	19
第四节 烷烃的性质	20
一、烷烃的物理性质	20
二、烷烃的化学性质	22
(一) 氧化反应	22
(二) 热裂反应	22
(三) 取代反应	23
三、甲烷氯代反应历程	24
习题	26
第三章 不 饱 和 烃	29
第一节 烯烃	29
一、烯烃的结构	29
(一) 乙烯的平面结构及 sp^2 杂化 轨道	29
(二) π 键的形成及 其特点	30
二、烯烃的同分异构现象和命名方法	31
三、烯烃的性质	35
(一) 烯烃的物理性质	35
(二) 烯烃的化学性质	35

第二节 炔烃和二烯烃	43
一、炔烃	43
(一) 炔烃的同分异构和命名	43
(二) 炔烃的结构	43
1. 乙炔的直线型结构及 sp 杂化轨道	43
2. 叁键的形成	44
(三) 炔烃的性质	45
1. 炔烃的物理性质	45
2. 炔烃的化学性质	45
二、二烯烃	49
(一) 二烯烃的分类与命名	49
1. 累积二烯烃	49
2. 共轭二烯烃	49
3. 孤立二烯烃	49
(二) 共轭二烯烃的结构及共轭效应	50
(三) 共轭二烯烃的性质	51
1. 1,2-加成和1,4-加成	51
2. 双烯合成(狄尔斯-阿尔德反应)	51
3. 聚合反应	52
(四) 天然橡胶与合成橡胶	52
习题	53
第四章 脂环烃	56
第一节 脂环烃的一般概况	56
一、脂环烃的分类, 同分异构及命名	56
二、环的稳定性	58
第二节 脂环烃的性质	59
一、加成反应	60
二、氧化反应	61
三、取代反应	61
第三节 环己烷	61
一、环己烷的概况	61
二、环己烷的构象	62
习题	64
第五章 芳香烃	65
第一节 苯的结构	66
第二节 苯的同系物的异构现象及命名	67
第三节 芳香烃的性质	68
一、取代反应	69
(一) 卤化反应	69
(二) 硝化反应	70
(三) 磺化反应	71
(四) 付列德尔-克拉夫茨(Fridel-Crafts)反应	72

二、氧化反应·····	74
三、加成反应·····	74
第四节 苯环上亲电取代反应的定位规律·····	75
一、定位基分类·····	75
(一) 邻对位定位基·····	75
(二) 间位定位基·····	76
二、邻对位定位基对苯环的影响及它们的定位效应·····	76
三、间位定位基对苯环的影响及它们的定位效应·····	77
四、二元取代苯的定位规律·····	78
五、定位规律的应用·····	78
第五节 多环芳烃和稠环芳烃·····	79
一、联苯·····	79
二、萘·····	80
(一) 萘的结构·····	80
(二) 萘的性质·····	81
三、蒽·····	83
四、菲·····	83
五、其他稠环芳烃·····	84
习题·····	84
第六章 卤代烃·····	87
第一节 卤代烃的分类, 同分异构及命名·····	87
一、卤代烃的分类·····	87
二、卤代烃的同分异构和命名·····	87
第二节 卤代烃的性质·····	89
一、卤代烃的物理性质·····	89
二、卤代烃的化学性质·····	89
(一) 取代反应·····	90
(二) 消除反应·····	91
(三) 与金属的反应·····	92
※三、卤烷的亲核取代反应历程简介·····	93
第三节 卤代烯烃和卤代芳烃·····	95
一、分类·····	95
二、化学性质·····	95
三、结构·····	96
第四节 重要的卤代烃·····	97
一、三氯甲烷 CHCl_3 ·····	97
二、四氯化碳 CCl_4 ·····	98
三、三氯苯 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}_3$ ·····	98
四、氯乙烯 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ ·····	98
五、二氟二氯甲烷 CCl_2F_2 ·····	98
习题·····	99
第七章 醇、酚、醚·····	101

第一节 醇	101
一、醇的分类, 同分异构及命名	101
二、醇的物理性质	103
三、醇的化学性质	105
(一) 与活泼金属作用	105
(二) 与氢卤酸作用	106
(三) 脱水反应	106
(四) 酯的生成	107
(五) 氧化与脱氢	108
四、重要的醇	108
(一) 甲醇 CH_3OH	108
(二) 乙醇 (酒精) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	109
(三) 乙二醇 (甘醇) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	110
(四) 丙三醇 (甘油)	110
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	
第二节 酚	111
一、酚的分类和命名	111
二、酚的物理性质	112
三、酚的化学性质	112
(一) 酚羟基的反应	112
(二) 芳环上的反应	115
(三) 氧化反应	118
四、重要的酚	118
五、含酚废水	120
第三节 醚	120
一、醚的命名	120
二、醚的性质	121
(一) 物理性质	121
(二) 化学性质	122
三、重要的醚	123
(一) 乙醚 $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	123
(二) 环氧乙烷	123
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	
习题	125
第八章 醛和酮	128
第一节 醛和酮的分类, 同分异构和命名	128
一、醛和酮的分类及同分异构现象	128
二、醛和酮的命名	128
第二节 醛和酮的性质	129
一、醛和酮的物理性质	129
二、醛和酮的化学性质	130
(一) 羰基上的加成反应	130

(二) α -氢的反应	134
(三) 氧化反应	136
(四) 还原反应	136
(五) 歧化反应	137
第三节 重要的醛酮	138
一、甲醛 HCHO (蚁醛)	138
二、苯甲醛  (苦杏仁油)	139
三、丙酮 $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	139
习题	139
第九章 羧酸	142
第一节 羧酸的分类和命名	142
第二节 羧酸的性质	143
一、羧酸的物理性质	143
二、羧酸的化学性质	145
(一) 酸性	145
(二) 羧酸衍生物的生成及其性质	146
(三) 羧基的还原	150
(四) 脱羧反应	150
(五) 烃基上 α -氢的取代反应	150
第三节 重要的羧酸和羧酸衍生物	151
一、甲酸 (或蚁酸) HCOOH	151
二、乙二酸 (或草酸) 	151
三、丙烯酸 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	152
四、五倍子酸 (或没食子酸)	152
五、顺丁烯二酸酐 (或马来酸酐) 	153
六、丙二酸二乙酯 (丙二酸酯) $\text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$	153
七、蜡和油脂	154
习题	156
第十章 含硫有机化合物	157
第一节 硫醇和硫醚	157
一、硫醇	157
(一) 一般概况	157
(二) 硫醇的性质	157
(三) 造纸废液中的硫醇	158
二、硫醚	159

(一) 一般概况	159
※(二) 造纸废液中的硫酸	159
第二节 磺酸	160
一、芳香族磺酸的制法	160
二、芳香族磺酸的性质	161
(一) 磺酸基中羟基的取代反应	161
(二) 磺酸基的取代反应	163
(三) 芳环上的取代反应	164
※三、表面活性剂概念	165
(一) 阴离子表面活性剂	165
(二) 阳离子表面活性剂	166
(三) 两性表面活性剂	166
(四) 非离子型表面活性剂	166
习题	167
第十一章 含氮有机化合物	168
第一节 硝基化合物	168
一、一般概况	168
二、硝基化合物的性质	169
(一) 酸性	169
(二) 还原反应	169
(三) 芳香族硝基化合物环上的取代反应	171
第二节 胺	172
一、胺类的一般概况	172
二、胺的结构	173
三、胺的性质	174
(一) 胺的物理性质	174
(二) 胺的化学性质	174
四、重要的胺	180
五、季铵盐和季铵碱	183
第三节 腈	184
一、一般概况	184
二、腈类化合物的性质	184
三、丙烯腈	185
第四节 重氮和偶氮化合物	185
一、一般概况	185
二、重氮化反应	186
三、重氮盐的性质	186
※第五节 物质的颜色和物质结构的关系简介	189
习题	191
第十二章 杂环化合物	194
第一节 杂环化合物的一般概况	194
一、定义	194

二、杂环化合物的分类和命名	194
第二节 五元杂环化合物	196
一、呋喃、噻吩、吡咯的结构	196
二、呋喃、噻吩、吡咯的性质	196
(一) 取代反应	196
(二) 加成反应	197
(三) 吡咯的酸碱性	198
第三节 六元杂环化合物	199
一、吡啶的结构	199
二、吡啶的性质	199
(一) 取代反应	200
(二) 弱碱性	200
(三) 氧化与还原反应	200
第四节 稠杂环化合物	201
一、吲哚	201
二、喹啉	202
三、嘌呤	202
习题	203
第十三章 碳水化合物、蛋白质	205
第一节 碳水化合物	205
一、单糖	205
(一) 葡萄糖和果糖的直链结构式	206
(二) 葡萄糖和果糖的环式结构	207
(三) 单糖的性质	208
二、二糖	212
(一) 麦芽糖	212
(二) 纤维二糖	212
(三) 蔗糖	213
三、多糖	213
第二节 蛋白质	215
一、氨基酸	215
(一) 氨基酸的一般概况	215
(二) 重要的氨基酸	216
(三) 氨基酸的性质	217
二、蛋白质	220
(一) 蛋白质的组成和结构	220
(二) 蛋白质的性质	221
(三) 蛋白质的腐败	223
习题	224
第十四章 合成高分子化合物	226
第一节 概述	226
第二节 高分子化合物的合成及性能	228

一、高分子化合物的合成	228
(一) 加成聚合反应	228
(二) 缩合聚合反应	228
二、高分子化合物的一般性质	229
第三节 个别高分子化合物	230
一、聚氯乙烯	230
二、工程塑料	231
三、有机玻璃	232
四、聚四氟乙烯	233
五、环氧树脂	234
※第四节 离子交换剂	235
一、一般概况	235
二、离子交换树脂	237
(一) 离子交换树脂的种类	237
(二) 离子交换树脂的合成	239
(三) 离子交换树脂的一般性能及应用	241
思考题	241
实验部分	242
一、化学实验的一般知识	242
二、有机化学实验常用的玻璃仪器	243
三、实验预习和实验报告的基本要求	245
四、实验内容	245
实验一 芳香烃的性质	245
实验二 官能团的性质(一)	248
实验三 乙酸乙酯的制备	252
实验四 甲基橙的制备	255
实验五 官能团的性质(二)	257

第一章 绪 论

第一节 有机化合物和有机化学

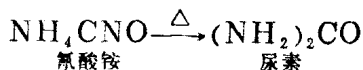
有机化学的研究对象是有机化合物或有机物。组成有机化合物的元素主要为碳元素。绝大多数的有机化合物中还含有氢元素，除碳、氢元素以外许多有机化合物中尚含有氧、氮、硫、磷、卤素和金属等元素。

关于有机化合物和有机化学的含义有两种说法。一种是把含碳的化合物称为有机化合物，认为有机化学是研究含碳化合物的化学。但一氧化碳，二氧化碳，碳酸盐及金属氰化物等含碳的化合物仍属无机化合物范围；另一种把有机化合物看作是碳氢化合物及其衍生物。如甲烷，乙烯，苯，萘等，它们的分子中都含有碳元素和氢元素，这些物质都属于有机化合物。认为有机化学是研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

衍生物 是指烃分子中的氢原子被其它的原子或原子团置换而衍生出来的另一种化合物。如一氯甲烷，甲醇，硝基甲烷，四氯化碳等都是甲烷的衍生物。它们都属于有机化合物。目前知道的有机化合物已约有四百余万种。

最初认为有机化合物是指由动植物有机体内取得的物质。例如：糖，酒，醋，染料等。早在历史记载以前，人类就知道利用它们了，这些有机物质都不是纯的，不是一个化学单体。经过长时期不断地实践，才渐渐掌握了提纯它们的方法，制出了比较纯的产品。在提纯过程中，建立了处理有机物质的系统方法。

人类使用有机物质虽已有很长的历史，但是对纯物质的认识和取得都是比较近代的事情，直到十八世纪末期才开始从动植物中取得一系列较纯的有机物质。如先后分离出了酒石酸、草酸、乳酸、吗啡等。并测定出了有机化合物的组成，这些对于有机物的认识更加深入了一步。但对于有机体内如何形成有机物尚缺乏认识，有些学者提出了“生命力”论，认为有机物只有神秘的“生命力”在生物体内才能制造，决不可能在实验室中用化学方法从无机物制得。“生命力”论者把有机合成划为禁区。但科学总是前进的，1828年德国化学家维勒（F. wöhler）冲破了“生命力”论的束缚，在实验室里将无机物氰酸铵溶液蒸发，得到了有机物尿素。



经维勒工作之后，先后合成了醋酸、油脂、糖等。证明有机物和无机物之间没有不可逾越的鸿沟，人工合成有机物是完全可能的。“生命力”论终被抛弃。

解放后，我国科学事业迅速得到发展，在科学研究方面，1965年我国成功地在世界上首次用化学方法实现了具有生物活性的蛋白质—牛胰岛素的合成，为人工合成蛋白质迈出了极为重要的一步。从本世纪六十年代开始相继用人工合成了叶绿素，维生素 B₁₂，前列腺素等重要的生理活性物质。我国有机化学研究工作正在一条广阔的战线上展开。从复杂

的天然产物如美登木的全合成、抗癌植物喜树化学成分等的研究到金属有机化学和物理有机化学等领域，都已取得一定的进展。

第二节 有机化合物的特点

有机化合物是含碳的化合物。碳原子处于周期表的第二周期，恰在电负性极强的卤素和电负性极弱的碱金属之间，这个特殊的位置决定了有机化合物的一些特殊性质。一般地讲，有机化合物与无机化合物比较，有以下特点：

一般有机物都容易燃烧。例如酒精，汽油，乙炔，纤维素等都容易燃烧。而无机物一般不易燃烧。因此，人们常用引燃的方法判断一个化合物是有机化合物还是无机化合物。

有机化合物一般难溶于水，而易溶于非极性或极性小的有机溶剂中。

有机化合物熔点低，一般不高于 400°C 。它们的沸点也比无机化合物低，一般不超过 350°C 左右。若温度再高时，则分解。

有机化合物的反应速度慢，一般常需要加热或加催化剂来加速反应。

有机化合物的反应复杂，常有副反应发生。有机反应往往并不按照某一反应式定量地进行。一个有机反应若能达到60~70的理论产量，就算是比较满意的反应了。

以上所列举的几个特点只是有机化合物的一般特性，并不是绝对的标志。某些有机化合物如四氯化碳不但不能燃烧而且可作灭火剂。又如糖，酒精，醋酸等也是非常容易溶于水的。有些有机物发生反应的速度也很快，甚至以爆炸形式进行。因此，在认识有机化合物的共性时，也要注意它们的个性。

有机化合物之所以有这些特点与它的结构有着密切的关系：

有机物分子中的原子主要是以共价键相结合。一般来说，原子核外未成对的电子数，也就是该原子可能形成的共价键的数目。例如，氢原子外层只有一个未成对的电子，所以它只能与另一个氢原子结合形成双原子分子，而不可能再与第二个氢原子结合，这就是共价键的饱和性。

量子力学的价键理论认为，共价键是由成键原子电子云重叠形成的，这就决定了共价键有方向性。

共价键的饱和性和方向性决定了每一个有机分子都是由一定数目的某几个元素的原子按特定的方式结合形成的，每一个有机分子都有其特定的大小及立体形状。分子的主体形状与分子的物理，化学性质都有很密切的关系。有机化合物中的立体化学是近代有机化学的重要研究课题之一。

离子型化合物与共价化合物由于它们的化学键本质的不同，所以在性质上有较大的区别：在共价化合物中，极性化合物与非极性化合物在物理及化学性质上也有所差异。以供价键形成的化合物，虽然有的具有极性，但不是离子型物质而是中性分子，分子之间只存在着较弱的范德华力，而不是正、负离子间的较强的静电引力。基于结构上的差异，有机化合物与无机化合物在物理性质方面有较大的区别。

在晶体中作为结构单元的质点是规划地排列着的。例如氯化钠晶体中 Na^+ 与 Cl^- 它们彼此依靠较强的静电引力相互约束在一定的位置上。当晶体加热时，质点吸收的热能大到足以克服约束它们成规则排列的作用力时，这种有秩序的排列就被破坏，晶体便熔化而成

液态。显然要克服离子间较强的静电引力就需要相当高的温度。如氯化钠的熔点是 800°C 。

对于非离子型的有机化合物晶体来说，作为结构单元的质点分子，分子之间只有较弱的范德华力，要克服这种分子之间的作用力不需很高的能量，所以一般有机化合物的熔点较低。

离子化合物在液态时，它的单元仍然是离子，虽然它们排列得并不规则，而且运动比较自由，但是正、负离子之间仍然相应制约着，所以要克服内在的这种作用力仍然需要相当的能量，如氯化钠的沸点就高达 1440°C ，而非离子型化合物在液态时其单元是分子，所以它们的沸点要比离子型化合物低很多。在非离子型化合物中，极性分子间的作用力比非极性分子强，所以极性分子的沸点较高，如甲醇(CH_3OH)的沸点(65°C)比非极性的甲烷(CH_4 ，沸点 -161°C)要高 226°C 。

“相似相溶”是物质溶解性能中的一个经验规律。其本质是结构相似的分子之间的作用力比结构上完全不同的分子之间的作用力强，例如氯化钠可溶于水而不溶于汽油中，但石蜡则不溶于水而溶于汽油。这是由于水是极性分子，对极性物质易溶，而汽油是非极性分子，它不具备拆散离子晶格的能力。但汽油分子之间的作用力与石蜡分子之间的作用力相似，所以石蜡分子之间的作用力可被汽油与石蜡之间的作用力所代替，从而可以使石蜡分子分散于汽油中。由此可见，有机化合物的溶解性能主要取决于它们的极性。极性强的化合物易溶于极性强的溶剂中，而弱极性或非极性化合物则易溶于弱极性或非极性的溶剂中。例如，乙醇可以溶于水中而甲烷则能溶于四氯化碳中。但乙醇在水中的溶解过程与氯化钠在水中的溶解过程不同，前者呈分子状态而后者则被水拆成正、负离子。

在化学性质方面，典型的离子化合物在水溶液中以离子存在，离子之间的反应速度快，例如， Ag^+ 遇 Cl^- 立即形成氯化银沉淀，而大多数有机化合物以分子状态存在。分子之间发生化学反应必须使分子中的某个键破裂才进行。所以一般说来，大多数有机反应速度慢，需要一定的时间，有的可长达几十小时才能完成。此外，由于有机化合物分子大都是由多个原子形成的复杂分子，所以当与另一试剂作用时，分子中易受试剂影响的部位较多，而不是只局限于某一特定部位。因此在主反应之外，常伴随着不同的副反应。从而得到的产物往往是混合物。这就给研究有机反应及制备纯的有机化合物带来了许多麻烦。

还有一个很重要的特点，就是有机化合物中普遍存在着同分异构现象，也是造成有机化合物数目繁多的主要原因。有机化合物分子中碳原子之间可以彼此结合形成直链、支链及环状的稳定化合物，同时碳原子之间还可按不同的形式（单键、双键和叁键）相结合形成不同的稳定化合物，而无机化合物中很少有这种现象。

有机化合物结构理论简介

一、有机分子结构的两个基本原则

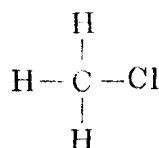
对于一个有机分子的认识，只测定它的实验式、分子量并没有得到解决，往往因为好几个有机化合物都具有相同的分子式，而它们的物理、化学性质却并不相同。这就是前面提到的同分异构现象（以后简称异构现象）。两个或两个以上的具有相同组成的物质叫做同分异构体。异构体的不同是因为分子中各个原子的结合方式不同而产生的。这种不同的结合就叫结构。一个分子中如有几十个原子，将有多少不同的结构？有机化学的结构问题

成了一大难题。到1857年凯库勒 (A·Kekule) 及 古柏尔 (A·Couper) 收集了很多资料, 同时还研究了多种碳化合物之后, 两人独立地同时得出了下面两个极重要的关于有机分子结构的基本问题。

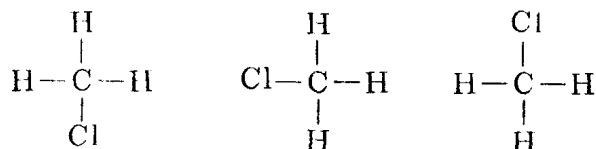
(一) 碳原子是四价的, 无论在简单的或复杂的化合物中, 碳原子和其他原子的数目总是保持着一定的比例。例如: 在甲烷 (CH_4), 四氯化碳 (CCl_4), 氯仿 (CHCl_3) 中都是由一个碳原子与四个其它原子结合。若认为每一种原子都有一定的“化合力”, 把这种力叫作价。定氢为一价, 则碳在上面几个化合物中就必定是四价的。

有很多碳氢化合物, 如 C_2H_6 , C_3H_8 等, 表面上看来碳的原子价似乎也是在变动的, 但这和碳原子四价的概念毫无抵触之处。在下面将会看到, 要解释这些化合物, 就必需用碳原子四价的观念。

他们除发现碳是四价外, 还注意到碳的四个价键是相等的。当一个碳原子和三个氢原子及一个氯原子相结合成一个化合物时, 若用一条短直线代表一价, 则这个化合物可用下式表示:



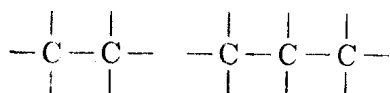
假若碳原子的四个键不相等的话, 则下面所写的三个化合物应有别于上面的化合物。



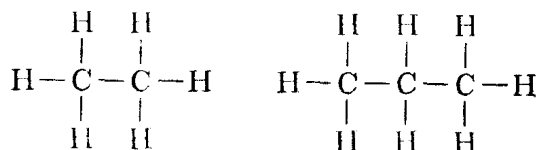
但事实证明, 含有一个碳原子, 三个氢原子及一个氯原子的化合物只有一个。也就是说 CH_3Cl 这个化合物没有异构体。因此我们必需承认碳原子的四个价键是相等的。若承认这个事实, 则上面四个式子就应该完全相同, 不管氯原子写在上, 下, 左, 右, 都是一样的, 仅是写法不同而已。

(二) 碳原子自相结合成链

碳原子之间可以用一价自相结合成为一个链子。即碳原子不但可以和其它元素结合, 而且自己也可以各用一个单位的化合力量相互结合起来, 这样重复结合下去, 可以形成很长的碳链。如:



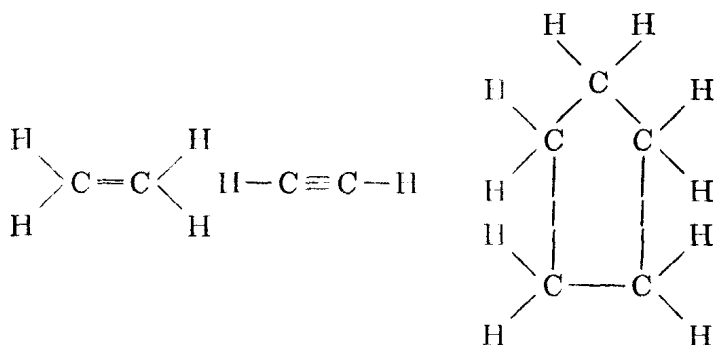
假若剩下的每个价键都和氢相结合就得到 C_2H_6 , C_3H_8 ……等。因此这些化合物可用如下方式写出, 从中可以看到每一个化合物中碳原子都仍是四价的,



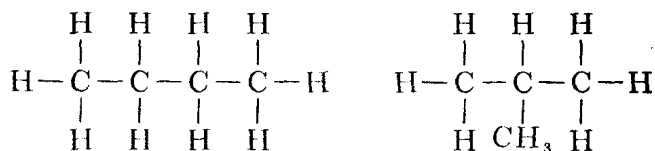
上面式子除了说明每一分子中所含的碳原子和氢原子的数目外, 还说明了碳和氢结合的方式

式，也就是说它们代表着分子中原子的种类，数目，和排列的次序，因此把它们叫做结构式。结构式中的每一条线代表一个价键，故把每一条线叫做键。如果两个原子各用一个价键相结合，这种键叫做单键。

碳与碳之间不仅可以一单键相结合，而且还可以用两个价键或三个价键彼此自相结合成碳链或碳环。



凯库勒和古柏尔推导出来的这两个基本原则，具有特殊的重要意义，不但可以看出各个原子在分子中结合的次序，解决了异构现象问题，而且可以把当时已知的绝大多数有机物质放在一个体系之内，即每一个有机化合物在这个体系之内都有它合理的位置。如C₄H₁₀这个分子，若按上面的两个基本原则，只能有两种不同的排列方式，也就是说只能有两个同分异构体。



除这两个式子以外，无论直着写，斜着写或横着写再也写不出第三个式子来。因此这个化合物只有两种异构体，事实证明也是这样。经过千百万个化合物的考验，证明这两个基本原则在绝大多数的场合下可以同样使用而无错误。

自从量子力学发展以来，在原子形成分子的概念上也有了更深的理解。有机化学中也引进了新的理论，虽然旧的还在应用，但已用现代理论对之加以解释。

共价键是有机化合物分子中最普遍的一种典型键，也就是在研究有机化合物分子时最重要的键。

二、共价键的性质

共价键的重要性质表现于键长，键角，键能和键的极性等物理量。

(一) 键长 键长是指成键原子的核间距离。键长单位常以 Å (10⁻¹⁰ 米) 表示。不同共价键的键长是不相同的。例如 C—H 键的键长为 1.09 Å，C—C 键的键长为 1.54 Å。表 1-1 中为常见的共价键的键长。

同一类型的共价键的键长在不同的化合物中可能稍有差别，因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的，而是相互影响的。

(二) 键角 两个共价键之间的夹角叫键角。例如，甲烷分子中 H—C—H 的键角为 109.5°。但在烷烃分子中因为和碳原子结合的原子团不完全相同，由于这些原子的相互影响，所以烷烃分子的键角稍有变化。例如，丙烷中的 C—CH₂—C 键角便是 112°。