

高等学校推荐教材

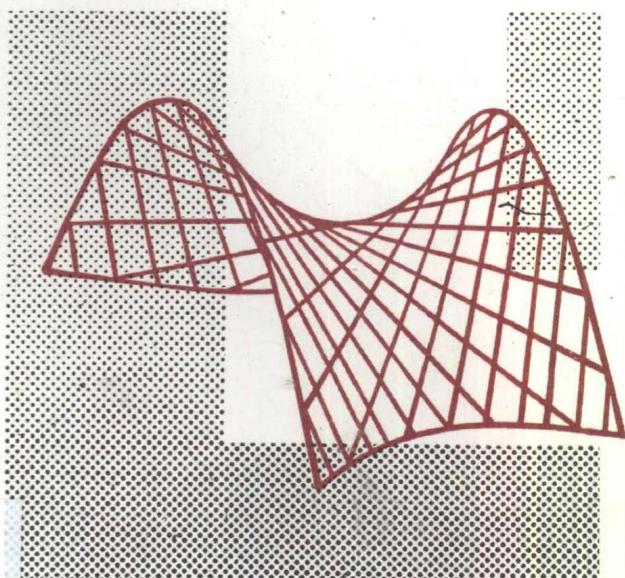
有机化学

(第二版)

蔡素德 主编

蒋展鹏 主审

● 中国建筑工业出版社



15
062-43
C14a(2)

高等学校推荐教材

有机化学

(第二版)

蔡素德 主编

蒋展鹏 主审

中国建筑工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/蔡素德主编 蒋展鹏 主审. —2版. —北京:
中国建筑工业出版社, 2001
高等学校推荐教材
ISBN 7-112-04876-1

I. 有… II. ①蔡…②蒋… 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(2001)第 075206 号

第二版教材以烃及烃的几大衍生物为核心, 将开链烃中必须掌握的基础知识(分类、同分异构及命名)集中编写, 在各章节中不同程度的更新了一些内容, 同时增加了一些生物化学、立体化学的选读材料, 以 12 章的篇幅, 系统讲述了有机化合物的特点、结构和分类, 饱和烃、不饱和烃、脂环烃、芳香烃及烃的卤素衍生物, 醇、酚、醚、醛、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, 氨基酸、蛋白质、合成高分子化合物以及部分有机化学实验, 各章附有适量的习题。

本书可供给给排水、环境工程、城市燃气、建筑材料等专业教学用书, 也可供相关科研、技术人员参考。

高等学校推荐教材

有机化学

(第二版)

蔡素德 主编

蒋展鹏 主审

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)

新华书店总店科技发行所发行

北京建筑工业印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 毫米 1/16 印张: 19¼ 字数: 465 千字

2002 年 1 月第二版 2002 年 1 月第六次印刷

印数: 11,771—15,270 册 定价: 23.50 元

ISBN 7-112-04876-1

TU·4353(10355)

版权所有 翻印必究

如有印装质量问题, 可寄本社退换

(邮政编码 100037)

本社网址: <http://www.china-abp.com.cn>

网上书店: <http://www.china-building.com.cn>

前 言

本书自 1989 年出版以来,已过十几年。为了适应有机化学学科的不断发展和教学改革的不深入及建工类各专业(给水排水、环境工程、城市燃气、建筑材料等)教学计划的修订、学分制的推行,为了进一步加强教材建设、提高教学质量,我们对全书作了系统的修改,使之成为更具有建工特色,更适合给水排水等专业使用的教材。

修订后的教材是以烃及烃的几大衍生物为核心,将开链烃中必须掌握的基础知识(分类、同分异构及命名)集中编写,这一部分可作自学内容,通过课堂讨论或作业来检查自学效果。另外在各章节中不同程度的更新了一些内容,修改了某些叙述不当之处。同时增加了一些生物化学、立体化学的选读材料。结合专业的知识是穿插在各章有关内容里。各章均有习题,最后是实验内容。

本书按修改后的“教学基本要求”定为 45~55 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。

全书承蒙清华大学蒋展鹏教授主审,提出许多宝贵意见,并经建设部高等给水排水工程学科专业指导委员会审查后推荐出版。编者谨向蒋展鹏教授、专业指导委员会的同志们致以衷心的感谢。

本书由重庆建筑大学蔡素德教授主编。参加编写的有赵纯兰、罗东华、龙绪兰。梁建军绘图。

限于编者水平,书中的错误和不妥之处一定仍然存在,敬希各校师生和读者批评指正。

编 者

2001 年元月

于重庆建筑大学

第一版前言

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。

为了使学生能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。本书以基础知识、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申出来的。

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45~55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专业教学指导委员会推荐出版。编者谨向徐寿昌教授,指导委员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。

由于编者水平有限,错误与不妥之处在所难免,敬希各校师生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
1.1 有机化合物和有机化学	1
1.2 有机化合物的特点	1
1.3 有机化合物的结构	3
1.3.1 有机分子结构的两个基本原则	3
1.3.2 共价键的性质	5
1.4 有机化学反应的基本类型	7
1.5 有机化合物的分类	8
1.5.1 按碳的骨架分类	8
1.5.2 按官能团分类	9
1.6 有机化学与建筑工程	9
习 题	10
第二章 烃	12
2.1 开链烃的概况	12
2.1.1 开链烃的含义、分类及通式	12
2.1.2 同系列和同系物	13
2.1.3 开链烃的同分异构现象和命名方法	13
2.2 饱和烃(烷烃)	22
2.2.1 烷烃的结构及 σ 键的形成	22
2.2.2 烷烃的性质	25
2.2.3 烷烃的天然来源及其重要性	30
2.3 不饱和烃	31
2.3.1 烯烃的结构及 π 键的形成	31
2.3.2 烯烃的性质及诱导效应	33
2.3.3 炔烃的结构及叁键的形成	41
2.3.4 炔烃的性质	42
2.3.5 共轭二烯烃的结构及共轭效应	47
2.3.6 共轭二烯烃的性质	48
2.3.7 天然橡胶与合成橡胶	49
2.4 脂环烃	50
2.4.1 脂环烃的分类、同分异构现象及命名	50
2.4.2 环的稳定性	52
2.4.3 脂环烃的物理性质	53
2.4.4 环烷烃的化学性质	53
2.4.5 环烯烃的化学性质	55
2.4.6 环己烷	56

2.5 芳香烃	58
2.5.1 苯的结构	59
2.5.2 苯的同系物的异构现象及命名	60
2.5.3 芳香烃的性质	61
2.5.4 苯环上亲电取代反应的定位规律	68
2.5.5 多环芳烃和稠环芳烃	72
习 题	78
第三章 烃的卤素衍生物	85
3.1 卤代烃的分类、同分异构现象及命名	85
3.1.1 卤代烃的分类	85
3.1.2 卤代烃的同分异构现象	85
3.1.3 卤代烃的命名	86
3.2 卤代烃的性质	87
3.2.1 卤代烃的物理性质	87
3.2.2 卤代烃的化学性质	88
3.3 卤代烯烃和卤代芳烃	95
3.3.1 分类	96
3.3.2 化学性质	96
3.3.3 双键或芳环位置对卤原子活性的影响	97
3.4 重要的卤代烃	99
3.4.1 三氯甲烷	99
3.4.2 四氯化碳	99
3.4.3 氯乙烯	100
3.4.4 二氟二氯甲烷	100
3.4.5 氯化石蜡	100
习 题	100
第四章 醇、酚、醚	103
4.1 醇	103
4.1.1 醇的分类、同分异构及命名	103
4.1.2 醇的物理性质	105
4.1.3 醇的化学性质	107
4.1.4 重要的醇	111
4.2 酚	113
4.2.1 酚的分类和命名	113
4.2.2 酚的物理性质	114
4.2.3 酚的化学性质	115
4.2.4 重要的酚	121
4.3 醚	123
4.3.1 醚的命名	123
4.3.2 醚的性质	124
4.3.3 重要的醚	126
习 题	127
第五章 醛和酮	130

5.1 醛、酮的结构、分类和命名	130
5.2 醛、酮的物理性质	131
5.3 醛、酮的化学性质	132
5.3.1 亲核加成反应	132
5.3.2 α -氢的反应	137
5.3.3 氧化反应	139
5.3.4 还原反应	140
5.3.5 歧化反应	140
5.4 重要的醛酮	141
5.4.1 甲醛	141
5.4.2 苯甲醛	142
5.4.3 丙酮	142
习 题	142
第六章 羧酸及羧酸衍生物	145
6.1 羧酸的分类和命名	145
6.2 羧酸的物理性质	146
6.3 羧酸的化学性质	148
6.3.1 酸性	148
6.3.2 羧酸衍生物的生成	149
6.3.3 羧基的还原	152
6.3.4 脱羧反应	152
6.3.5 烃基上 α -氢的取代反应	152
6.4 羧酸衍生物命名	153
6.5 羧酸衍生物的物理性质	154
6.6 羧酸衍生物的化学性质	156
6.6.1 亲核取代反应	156
6.6.2 与格氏试剂反应	157
6.6.3 还原反应	157
6.6.4 酰胺的特殊反应	158
6.7 重要的羧酸和羧酸衍生物	159
6.7.1 甲酸	159
6.7.2 乙二酸	159
6.7.3 丙烯酸	160
6.7.4 五倍子酸	160
6.7.5 顺丁烯二酸酐	161
6.7.6 蜡和油脂	161
6.7.7 丙二酸二乙酯	162
习 题	164
第七章 含硫有机化合物	166
7.1 硫醇和硫醚	166
7.1.1 硫醇	166
7.1.2 硫醚	168
7.2 磺酸	169

7.2.1 芳香族磺酸的制法	169
7.2.2 芳香族磺酸的性质	170
※7.3 表面活性剂的概况	174
7.3.1 阴离子表面活性剂	174
7.3.2 阳离子表面活性剂	175
7.3.3 两性表面活性剂	176
7.3.4 非离子型表面活性剂	176
习 题	176
第八章 含氮有机化合物	178
8.1 硝基化合物	178
8.1.1 一般概况	178
8.1.2 硝基化合物的性质	179
8.1.3 芳香族硝基化合物环上的取代反应	181
8.2 胺	182
8.2.1 一般概况	182
8.2.2 胺的结构	183
8.2.3 胺的性质	184
8.2.4 重要的胺	190
8.2.5 季铵盐和季铵碱	193
8.3 腈	194
8.3.1 一般概况	194
8.3.2 腈类化合物的性质	194
8.4 重氮和偶氮化合物	195
8.4.1 一般概况	195
8.4.2 重氮化反应	196
8.4.3 重氮盐的性质	196
※8.5 物质的颜色和物质结构的关系简介	199
习 题	201
第九章 杂环化合物	203
9.1 杂环化合物一般概况	203
9.1.1 定义	203
9.1.2 杂环化合物的分类和命名	203
9.2 五元杂环化合物	205
9.2.1 呋喃、噻吩、吡咯的结构	205
9.2.2 呋喃、噻吩、吡咯的性质	205
9.3 六元杂环化合物	208
9.3.1 吡啶的结构	208
9.3.2 吡啶的性质	208
9.4 稠杂环化合物	210
9.4.1 吡啶	210
9.4.2 喹啉	211
9.4.3 嘌呤	212
习 题	213

第十章 碳水化合物	214
10.1 单糖	214
10.1.1 单糖构型的 D/L 标记法	214
10.1.2 单糖的结构	215
10.1.3 单糖的性质	218
10.2 二糖	222
10.2.1 麦芽糖	222
10.2.2 蔗糖	223
10.2.3 纤维二糖	223
10.3 多糖	224
10.3.1 淀粉	224
10.3.2 纤维素及其衍生物	225
习 题	227
第十一章 氨基酸 蛋白质	229
11.1 氨基酸	229
11.1.1 氨基酸的一般概况	229
11.1.2 氨基酸的性质	230
11.1.3 肽	232
11.2 蛋白质	234
11.2.1 蛋白质的组成	234
11.2.2 蛋白质的结构	236
11.2.3 蛋白质的性质	237
※11.2.4 蛋白质的腐败	239
习 题	240
第十二章 合成高分子化合物	242
12.1 概述	242
12.2 高分子化合物的合成及性能	244
12.2.1 高分子化合物的合成	244
12.2.2 高分子化合物的一般性质	244
12.3 个别高分子化合物	246
12.3.1 聚氯乙烯	246
12.3.2 工程塑料	247
12.3.3 有机玻璃	248
12.3.4 聚四氟乙烯	249
12.3.5 环氧树脂	250
12.4 离子交换剂	251
12.4.1 一般概况	251
12.4.2 离子交换树脂	253
思考题	257
选读材料 I 立体化学简介	258
I.1 偏振光与旋光性物质	258
I.2 旋光仪与比旋光度	259

I.3 光学异构现象与分子结构的关系	260
I.3.1 分子的对称性、手征性与光学活性	260
I.3.2 含一个具有手征性碳原子的化合物	261
I.3.3 构型的表示法、构型的确定和标记	262
I.3.4 含两个不相同手征性碳原子的化合物	266
I.3.5 含两个相同手征性碳原子的化合物	267
I.3.6 环状化合物的立体异构	269
I.3.7 不含手征性碳原子化合物的立体异构	269
I.4 构型的转化与外消旋化	270
选读材料 II 核酸	272
II.1 概述	272
II.2 核酸的组成及核糖、脱氧核糖的结构	272
II.2.1 核酸的组成	272
II.2.2 戊糖的结构	273
II.2.3 杂环碱	273
II.2.4 核苷	273
II.2.5 核苷酸	274
II.3 核苷的生产	274
II.4 核酸的功能	275
实验部分	276
1 化学实验的一般知识	276
2 有机化学实验常用的玻璃仪器	277
3 标准磨口仪器	278
4 实验中的基本操作	281
5 实验预习和实验报告的基本要求	284
6 实验内容	284
实验一 乙酸乙酯的制备	284
实验二 无水乙醇的制备	286
实验三 甲基橙的制备	287
实验四 有机物的性质试验	288
参考资料	296

第一章 绪 论

1.1 有机化合物和有机化学

化学是研究物质的组成、结构、性质及其变化规律的科学。物质就其组成和性质来说可以分为无机化合物和有机化合物两大类。无机化合物大多是从矿物中得到的物质,如金属、食盐、氧气等,而有机化合物在人们不能合成之前都是来自动物植物,如酒、糖、醋、油脂、尿素等。它们的分子组成中都含有碳元素。动物植物都是有生命力的“有生机之物”,从它们得到的化合物与无机化合物在组成及性质上有明显的差别,最早人们就指来源于动物植物体的物质为有机化合物。后来,随着科学实践的进展,用无机化合物为原料合成出了一些有机化合物,从此有机化合物和无机化合物不再因来源而划分,而是以其组成中特有的碳元素为它们的特征。所以,有机化合物就是含碳化合物。

有些简单的含碳化合物、如二氧化碳、碳酸和碳酸盐等,由于它们的结构和性质与一般的无机化合物相似,习惯上将它们归属于无机化合物。

另外,有机化合物的组成中除都含有碳元素外,绝大多数还含有氢元素,有的还含有氧、硫、氮及卤素等元素,故有机化合物(有机物)也可以看做是碳氢化合物及其衍生物。有机化学就是研究此类化合物的结构、性质、合成、变化、应用及与此相关理论的一门学科。

衍生物是指烃分子中的氢原子被其他的原子或原子团取代而衍生出来的另一种化合物,称为衍生物。如一氯甲烷、甲醇、硝基甲烷等都是甲烷的衍生物。

有机化学是化学的一个重要分支,它成为一门独立的科学,是化学科学发展的必然结果。有机化合物与无机化合物之间并无明显的绝对界限,但有机化合物还是具有它的特性。

1.2 有机化合物的特点

有机化合物是含碳的化合物。碳原子处于元素周期表的第二周期,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。又如蔗糖,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。分子的立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。以共价键形成的化合物,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则地排列着的。例如氯化钠晶体中的 Na^+ 与 Cl^- 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、负离子之间仍然相互制约着,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,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,所以当它与另一试剂作用时,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,这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。

1.3 有机化合物的结构

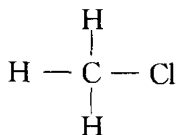
1.3.1 有机分子结构的两个基本原则

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。这种不同的结合叫做结构。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结构的基本问题。

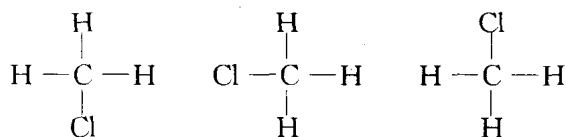
1. 碳原子是四价元素,无论在简单的或复杂的化合物里,碳原子和其他原子的数目总是保持着一定的比例。例如:在甲烷(CH_4)、四氯化碳(CCl_4)、氯仿(CHCl_3)中都是由一个碳原子与四个其他原子结合。若认为每一种原子都有一定的“化合力”,把这种力叫作价。定氢为一价,则碳在上面几个化合物中就必定是四价的。

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,就必须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:



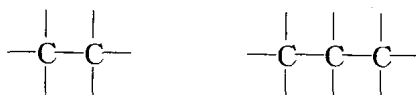
假若碳原子的四个键不相等的话,则下面所写的三个化合物应有别于上面的化合物。



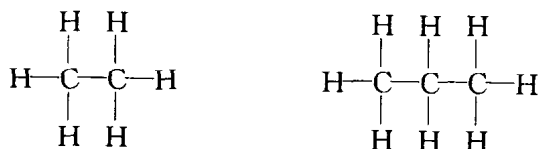
但事实证明,含有一个碳原子,三个氢原子及一个氯原子的化合物只有一个。也就是说 CH_3Cl 这个化合物没有异构体。因此我们必须承认碳原子的四个价键是相等的。若承认这个事实,则上面四个式子就应该完全相同,不管氯原子写在上、下、左、右,都是一样的,仅是写法不同而已。

2. 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他元素的原子结合,而且自己也可以各用一个单位的化合力相互结合起来,这样重复结合下去,可以形成很长的碳链。如:

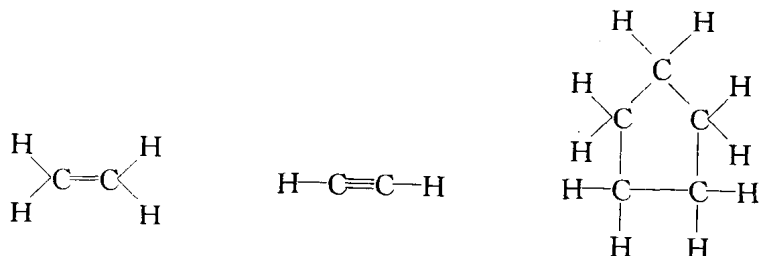


假若剩下的每个价键都和氢相结合就得到 $\text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8 \cdots$ 。因此这些化合物可用如下方式写出,从中可以看到每一个化合物中碳原子都仍是四价的:

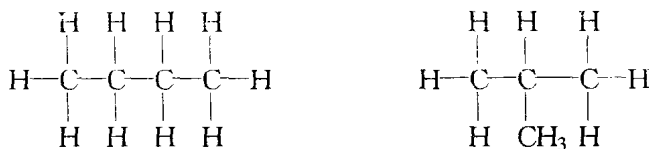


上面式子除了说明每一分子中所含的碳原子和氢原子的数目外,还说明了碳和氢结合的方式,也就是说它们代表着分子中原子的种类、数目和排列的次序,因此把它们叫做结构式。结构式中的每一条线代表一个价键,故把每一条线叫做键。如果两个原子各用一个价键相结合,这种键叫做单键。

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 C_4H_{10} 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。

1.3.2 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。

1. 键长 键长是指成键原子的核间距离。键长单位常以 $\text{\AA}$ (10^{-10}m) 表示。不同共价键的键长是不相同的。例如 C—H 键的键长为 $1.09\text{\AA}$, C—C 键的键长为 $1.54\text{\AA}$ 。表 1-1 中为常见的共价键的键长。

一些共价键的键长

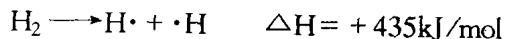
表 1-1

键	键长($\text{\AA}$)	键	键长($\text{\AA}$)
C—H	1.09	C=C	1.33
C—C	1.54	C=O	1.22
C—Cl	1.76	C≡C	1.20
C—Br	1.94	C≡N	1.30
C—I	2.14	C≡N	1.16
N—H	1.03	C—N	1.47
O—H	0.97		

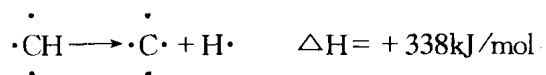
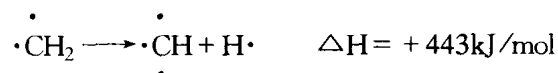
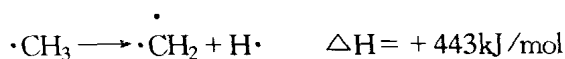
同一类型的共价键的键长在不同的化合物中可能稍有差别,因为构成共价键的原子在分子中不是孤立的,而是相互影响的。

2. 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° 。

3. 键能 共价键形成时放出的能量或共价键断裂时所吸收的能量便叫做键能。双原子分子的键能也就是它的离解能。在 1 大气压下, 25°C 时 1 摩尔的双原子分子(气态)离解为原子(气态)所需要的能量就是该分子的离解能。通常用焓变 ΔH 来表示。吸热为“+”,放热为“-”。例如



多原子分子的每个共价键的离解能是不一样的。例如甲烷中每个 C—H 键离解时的能量是不同的:



多原子分子中同类型共价键的键能是各个键离解能的平均值,如 C—H 键的键能就可以取上列甲烷各个 C—H 键离解能的平均值。

$$(435 + 443 + 443 + 338) / 4 = 415\text{kJ/mol}$$

键能是化学键强度的主要标志之一,它在一定程度上反映了键的稳定性。相同类型的共价键,键能越大,键越稳定,表示该键越牢固。

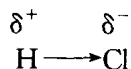
一些共价键的键能

表 1-2

键	键能(kJ/mol)	键	键能(kJ/mol)
C—C	347	C—F	485
C—H	415	C—Cl	349
C—N	307	C—Br	285
C—O	360	C—I	218
O—H	464	N—H	389

4. 元素的电负性与键的极性

元素的电负性即是该元素原子在分子中吸引电子的能力。若为相同原子形成的共价键则为非极性键,如 H_2 等;若为不相同的原子形成的共价键则为极性键。如:



因为各个原子的电负性不同,成键的电子云总是或多或少地偏向电负性较大的原子,如 HCl 中氯原子的电负性大于氢原子,成键电子云偏向氯原子,氯原子的电子云密度大些,带微量负电荷,用 δ^- 表示;氢原子电子云密度小些,带微量正电荷,用 δ^+ 表示。组成共价键的两原子,电负性相差越大,键的极性也越大。

常见元素电负性值

表 1-3

元 素	H	C	N	O	F	Al	Si	P	S	Cl	Br	I
电负性	2.1	2.5	3.0	3.5	4.0	1.5	1.8	2.1	2.5	3.0	2.8	2.6

共价键极性的的大小是用键的偶极矩来量度的。偶极矩(μ),是电荷(e)与正、负电荷中心之间的距离(d)的乘积。 $\mu = e \cdot d$,单位用德拜(Debye)D 表示。偶极矩是有方向性的,用 $\rightarrow$ 表示,箭头指向带负电荷的一端,如 HCl

