

高等医药院校教材
(供医学、儿科、口腔、卫生专业用)

有机化学

第二版

徐景达 主编

人民卫生出版社

高等医药院校教材

(供医学、儿科、口腔、卫生专业用)

有机化学

第二版

徐景达 主编

编者 (按执笔章节先后为序)

徐景达 魏俊杰 严桑和

陈泽乃 姚天荣 葛怀诚

陶海鹏 刘次伯 商维邦

范垂昌

编审小组

组长 徐景达

副组长 丁绪亮

成员 杨晟 严桑和 范垂昌

杨秀岑 刘次伯

人民卫生出版社

有 机 化 学

第 二 版

徐 景 达 主 编

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京市崇文区天坛西里 10 号)

人 民 卫 生 出 版 社 印 刷 厂 印 刷

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行

787×1092毫米 16 开本 25印张 4 插页 574千字

1978年10月第 1 版 1985年 5 月第 2 版第 9 次印刷

印数: 330,701—362,700

统一书号:14048·3655 定价: 3.45元

前 言

这是一本供高等医学院校学生学习有机化学用的教科书。它是1978年10月吉林医科大学主编的《医用基础化学》下册的第二版（其上册易名为《基础化学》由丁绪亮主编）。本版是根据卫生部1981年10月在武汉召开的全国高等医学院校医学专业教材编审委员会成立会议的精神，以及1982年制定的医用化学教学大纲的要求，在汲取了本书第一版问世以来广大师生及读者的意见和建议的基础上修订而成的。

鉴于中学化学水平的提高和医学发展的需要，这版教材在分子轨道理论的应用、反应过程中能量的变化、有机化学反应机理、立体化学知识等方面与第一版教材相比都有所加强。关于杂环化合物的处理，几年来不少教师反映，杂环化合物作为独立一章讲授繁简程度难以处理，所以本版试采取分散到有关章节里讲授，这样改编是否完美妥当，还有待实践中总结。命名原则是依据1960年中国科学院编译出版委员会名词室公布的《有机化学物质的系统命名原则》、1980年中国化学会有机化学名词小组关于《有机化合物命名原则》（1980年修订草案）、《英汉生物化学词汇》（1980年版），并参考了IUPAC命名规定。关于医用高分子和波谱学知识在教学大纲中本没作要求，编者在教材审定时，认为这些知识同医学生是有密切关系的，因而分别作为一章列于本书，对此，各校可根据具体情况决定取舍。

值此本书就要再版之际，我们要向对第一版教材提出许多宝贵意见和建议的广大读者表示诚挚的谢意。由于我们的水平所限，一定还会有许多不当之处，敬希批评指正。

编 者

1983年5月

目 录

第一章 绪论	1
一、有机化合物和有机化学的概念	1
二、有机化合物结构的特点	2
三、有机化合物性质的特点	9
四、研究有机化合物的步骤和方法	10
五、有机化合物结构式的表示方法	11
六、有机化合物的反应类型	13
七、有机化合物的分类	14
习题	16
第二章 链烃	18
第一节 烷烃	18
一、烷烃的结构	18
二、烷烃的同系列和通式	19
三、烷烃的同分异构现象	20
四、烷烃的命名法	24
五、烷烃的物理性质	27
六、烷烃的化学性质	29
七、几种常用的烷烃混合物	33
第二节 烯烃	34
一、乙烯的结构	34
二、烯烃的同分异构现象	35
三、烯烃的命名法	36
四、烯烃的物理性质	37
五、烯烃的化学性质	38
六、烯烃的亲电加成反应机理	39
七、诱导效应	40
第三节 二烯烃	41
一、二烯烃的结构类型	41
二、1, 3-丁二烯的结构及其分子轨道	42
三、共轭体系和共轭效应	44
四、二烯烃的命名法	44
五、二烯烃的加成反应	44
第四节 炔烃	45
一、炔烃的结构特征	45
二、炔烃的同分异构现象和命名法	46
三、炔烃的物理性质	46
四、炔烃的化学性质	47
习题	49

第三章 环烃	51
第一节 脂环烃	51
一、脂环烃的分类和命名	51
二、脂环烃的性质	53
三、环烷烃的结构	55
四、多环脂烃	58
第二节 芳香烃	61
一、苯的结构	62
二、苯同系物的异构现象和命名方法	65
三、芳香烃的性质	66
四、苯及其主要同系物	74
第三节 多环芳香烃和非苯型芳香烃	74
一、稠环芳香烃	74
二、非苯型芳香烃	79
习题	82
第四章 烃的卤代物	84
第一节 分类和命名	84
一、分类	84
二、命名	85
第二节 性质和亲核取代反应历程	85
一、物理性质	85
二、卤烷的化学性质和亲核取代反应历程	86
三、卤代烯烃和卤代芳烃的取代反应	93
第三节 重要烃的卤代物	94
一、氯乙烷	94
二、三氯甲烷	94
三、四氯化碳	94
四、四氯乙烯	95
五、氟烷	95
六、二氟二氯甲烷	95
七、氯苯乙烷	95
八、六氯环己烷	95
九、氯乙烯和聚氯乙烯	96
十、四氟乙烯	96
习题	96
第五章 醇、酚、醚	98
第一节 醇	98
一、醇的结构和分类	98
二、醇的命名法	99
三、醇的制备方法	100
四、醇的物理性质	101
五、醇的化学性质	102

六、醇的重要代表物	108
第二节 酚	112
一、酚的分类和命名	112
二、酚的电子结构	112
三、酚的化学性质	113
四、重要的酚	116
第三节 醚	117
一、醚的分类和命名	117
二、醚的一般性质	118
三、乙醚	118
四、环醚和冠醚	119
第四节 硫醇和硫醚	121
一、硫醇的结构和性质	121
二、硫醚的结构和性质	122
习题	123
第六章 醛、酮、醌	125
第一节 醛和酮	125
一、醛和酮的结构	125
二、醛和酮的命名	126
三、醛和酮的制备	126
四、醛和酮的物理性质	127
五、醛和酮的化学性质	127
六、个别醛和酮	136
第二节 醌	139
一、醌的结构	139
二、醌的命名	140
三、重要的醌类化合物	141
习题	142
第七章 羧酸及其衍生物	145
第一节 羧酸	145
一、羧酸的结构、分类和命名	145
二、羧酸的制备	146
三、羧酸的物理性质	146
四、羧酸的化学性质	147
五、重要的羧酸	153
六、顺反异构和 Z-E 构型命名法	155
第二节 羧酸衍生物	158
一、结构和命名	158
二、化学性质	160
三、蜡	163
四、个别羧酸衍生物	163
习题	165

第八章 取代羧酸	168
第一节 羟基酸	168
一、羟基酸的结构和命名	168
二、羟基酸的性质	169
三、个别羟基酸	172
第二节 酮酸	175
一、酮酸的结构和命名	175
二、酮酸的化学性质	175
三、酮式-烯醇式互变异构现象	176
四、个别酮酸	179
第三节 旋光异构现象	182
一、旋光异构及其在医学上的意义	182
二、偏振光和旋光性	182
三、旋光度和比旋光度	184
四、产生旋光异构现象的原因	184
五、相对构型和绝对构型	188
六、R、S 构型	189
七、外消旋体的拆分	194
习题	195
第九章 有机含氮化合物	197
第一节 胺	197
一、胺的分类和命名	197
二、胺的结构	199
三、胺的制备	201
四、物理性质	202
五、化学性质	203
六、重要的胺及其衍生物	213
第二节 酰胺	214
一、命名	214
二、酰胺的物理性质	215
三、酰胺的化学性质	215
四、重要的酰胺及其衍生物	217
第三节 含氮杂环化合物	221
一、杂环化合物的分类和命名	222
二、杂环化合物的结构	223
三、吡咯和吡啶的性质	224
四、重要的含氮杂环化合物	226
第四节 生物碱	229
一、生物碱的意义	229
二、生物碱的分类和命名	229
三、生物碱的一般性质	229
四、生物碱的提取方法	230

五、重要的生物碱	230
习题	234
第十章 脂类及甾族化合物	237
第一节 油脂	237
一、油脂的组成	237
二、油脂的物理性质	239
三、油脂的化学性质	239
第二节 磷脂和糖脂	241
一、卵磷脂	242
二、脑磷脂	242
三、神经磷脂	243
四、糖脂	243
第三节 甾族化合物	244
一、甾族化合物的结构	244
二、甾族化合物的种类	247
习题	254
第十一章 碳水化合物	255
第一节 单糖	255
一、葡萄糖的结构	256
二、果糖的结构	260
三、单糖的旋光异构体	261
四、单糖的物理性质	262
五、单糖的化学性质	262
六、重要的单糖及其衍生物	267
第二节 寡糖	271
一、二糖	271
二、血型物质中的寡糖	274
第三节 多糖	275
一、多糖的结构	276
二、重要的多糖	276
习题	281
第十二章 氨基酸、蛋白质和核酸	283
第一节 氨基酸	283
一、氨基酸是蛋白质水解的最终产物	283
二、氨基酸的分类和命名	283
三、氨基酸的结构与构型	287
四、氨基酸的理化性质	288
五、氨基酸的分离与鉴定	293
第二节 肽	295
一、肽的组成和命名	295
二、多肽中氨基酸排列顺序的测定	297
三、多肽的合成	299

第三节 蛋白质	301
一、蛋白质的元素组成	301
二、蛋白质的分类	301
三、蛋白质的结构	303
四、蛋白质的沉淀与变性	309
五、蛋白质的显色反应	312
六、蛋白质的分离与提纯	312
七、几个重要的结合蛋白	313
第四节 核酸	317
一、核酸的水解和组成	317
二、多核苷酸的结构	321
三、单核苷酸的衍生物	323
四、遗传密码与蛋白质的生物合成	325
习题	327
第十三章 医用高分子化合物	329
第一节 概述	329
一、高分子化合物的一般概念	329
二、高分子化合物的合成方法	330
三、高分子化合物的分类和命名	333
第二节 高分子化合物的物理性质和化学性质	333
一、高分子化合物的物理性质	333
二、高分子化合物的化学性质	335
第三节 高分子化合物在医学上的应用	337
一、几种常用的医用高分子材料	337
二、医学上几种常用的高分子试剂	341
习题	345
第十四章 有机化学中波谱学基本知识	346
第一节 紫外光谱 (UV)	346
一、电子跃迁与紫外光谱的产生	346
二、紫外光谱图	350
三、紫外光谱与分子结构的关系	352
第二节 红外光谱 (IR)	357
一、分子振动与红外光谱的产生	358
二、红外光谱图	358
三、红外光谱解析	360
第三节 核磁共振光谱 (NMR)	368
一、核的自旋与核的共振	368
二、电子屏蔽效应	369
三、化学位移与标准氢核	370
四、峰面积与氢核数目	371
五、自旋偶合与自旋裂分	371
六、化学位移与化合物的结构关系	372

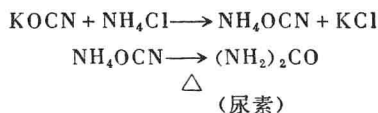
第四节 质谱 (MS)	373
一、质谱图	373
二、离子峰的类型	374
习题	377
中英文名词对照表	380

第一章 绪 论

一、有机化合物和有机化学的概念

在历史上，人们曾把自然界物质分为动物、植物和矿物三大类，并且把来源于动物和植物的物质称为有机化合物（简称有机物）；而把来源于矿物的物质则称为无机化合物（简称无机物）。这样，就把有机化合物与无机化合物截然分开了，认为二者是相互不联系的。有机化合物被认为是“具有生机的物质”，在实验室里无法合成它，非借助动物、植物的所谓的“生命力作用”不可。于是竟错误地提出了“生命力”学说，认为有机化合物只能靠这种“生命力”来合成。这种错误观点致使人们在相当一个时期内不能揭露有机化合物的本质。

但是，于1928年德国化学家维勒(F. Wöhler)在实验室里用无机化合物氰酸钾和氯化铵合成氰酸铵，然后加热获得了有机化合物尿素（又称脲），它是哺乳动物尿中的成分。其合成的反应过程如下：



维勒的这种发现开始使“生命力”学说遭到了冲击。继此之后，人们陆续人工合成了许多有机化合物，如醋酸、糖和油脂等。许多事实证明，有机化合物与无机化合物之间并不存在一条不可逾越的鸿沟，它们都遵循着一般的化学规律。这样，“生命力”学说终于彻底被否定了。

后来，通过大量研究证明，组成有机化合物的元素都含碳，另外，绝大多数有机化合物还含氢元素，有的尚含有氧、硫、氮、磷和卤素等元素。总的说来，有机化合物中所含的元素种类不象无机化合物那样多。

由此可见，有机化合物和有机化学的涵义就不得不发生改变。当前，对有机化合物和有机化学的定义有两种提法：一种提法是，认为碳化合物就是有机化合物，研究碳化合物的化学称为有机化学；另一种提法是，认为碳氢化合物及其衍生物是有机化合物。这是因为有机化合物分子中的氢原子往往可被其它基团所取代，而衍生出来许许多多的其它有机化合物。所以，研究碳氢化合物及其衍生物的化学称为有机化学。

但应指出，一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐类及金属氰化物等，由于它们的性质与无机化合物相似，故习惯上仍属无机化合物。

综上所述，有机化合物和有机化学的“有机”二字，已反映不了它固有的涵义，只不过由于习惯上的原因，迄今还在沿续使用它罢了。严格地讲，有机化合物应该称为碳化合物；而有机化学则应该称为碳化合物化学。

从十九世纪后期至二十世纪的今天，有机化学这门科学随着社会生产力的发展和科学技术的进步，它的面貌日新月异，无论在理论上或应用方面都得到了飞跃的发展。它对国民经济各个领域，以及其它学科如化学工业、医药工业都发挥着十分重要的作用。

有机化合物的来源，一方面直接从动植物中提取、分离获得，发现一些新型的而具有实际意义的化合物，进行半合成或全合成。另一方面，主要以石油、天然气、煤和电石等原料合成社会上需要的物质，如药物、化学纤维、塑料、橡胶等等。由此可见，有机化学的发展直接或间接地促进其它有关学科的发展。

在整个的医学课程中，有机化学是一门普通基础课。它为有关的后续医学课程奠定理论基础，医学中许多形态学和机能学等学科都需要有机化学的知识。研究医学的目的，总的说来就是防病、治病，为人类的健康服务，而研究的对象又是组成成分复杂的人体。人体的组成成分除水和一些无机盐类外，绝大部分都是有机化合物。而这些有机化合物在体内进行着一系列的化学变化，来维持体内新陈代谢的正常平衡，例如生物化学中的糖、脂肪和蛋白质的代谢等。为了防病、治病，除研究病因外，还要研究药物的化学结构与其作用的关系，即药物的构效关系，而药理学所研究的对象绝大多数又是有机化合物。其它如生理学、微生物学、免疫学、遗传学、卫生学以及临床的诊断学等都需要有机化学的知识。

基础医学的某些学科，例如药理学在四十年代仅以整体器官和组织水平来研究药物与机体的相互作用。但近些年来已深入到分子水平，形成了分子药理学，更进一步发展为量子药理学。其它有些学科也是如此，如出现了分子生物学、量子生物学、分子生物化学等等。这样，由宏观发展到微观，逐渐揭露生命现象的本质，以及发生疾病的病因等。所有这些问题往往都涉及到蛋白质、核糖核酸和脱氧核糖核酸的结构与其功能间的关系等问题，若想研究这些问题，就必须以一定的有机化学知识作为基础。可见，学习这门有机化学课程是非常必要的。

二、有机化合物结构的特点

大量科学实验证明，有机化合物与无机化合物之间是彼此相互联系的，它们都遵循着化学上的共同规律。但是，由于碳元素在周期表中处于第ⅣA族的首位，这就决定了有机化合物具有与无机化合物不同的某些特点。例如，碳元素的原子价在有机化合物分子中常表现为四价，碳原子的原子核对其价电子有一定的控制能力，因此当碳原子与其它原子结合时，往往不易得失电子，而以共用电子对的方式相互结合。所以，有机化合物多是以共价键结合的化合物。虽然某些有机化合物的分子具有极性，但它们并非象典型的无机化合物那样，是以离子键结合的化合物，而有机化合物多以中性分子存在，并且它们的分子之间只依靠范德华力作用着，而不是象典型无机化合物（如无机盐类）那样，是以正、负离子间的较强的静电引力结合着。因此，有机化合物在结构上具有一些特点，也致使在性质上与无机化合物有所不同。下面简单复习一下有关共价键的问题。

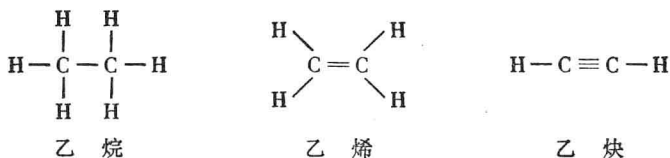
（一）共价键

根据量子力学，现代共价键理论有两种：其一，认为形成共价键的电子只处于成键两原子的区域内，这就是所谓的共价键理论，也称为电子配对法。其二，认为形成共价键的电子在整个分子内运动，这就是分子轨道法。关于分子轨道法将在以后有关章节中讨论，在此从略。

电子配对法：共价键理论认为，当成键原子若分别具有未成对电子，且它们自旋方向相反，两个原子靠近时，未成对电子就能互相配对，引起原子轨道的重叠，于是在两核间就出现了电子云密度较大的区域（也可称电子云密集区）。由于电子云密集于两

核之间，所以，一方面它降低了两核间的正电荷排斥；另一方面也增加了两核对电子云密度较大区域的吸引，这样，均有利于体系的能量降低，从而形成了稳定的共价键。

从键的形式来分，共价键具有单键、双键和叁键。当成键原子各有一个未成对电子，且自旋方向相反，互相配对可形成单键，若成键原子各有两个或三个未成对电子，互相配对就可形成双键或叁键。例如：



另外，由于原子轨道重叠方式的不同，共价键又可分为 σ 键和 π 键两种类型。成键的轨道以“头碰头”方式互相重叠，这时所形成的共价键，原子轨道及其重叠部分都沿着键轴（即两核间的连线部分）以圆柱形对称分布，在两核间电子云密度最大，这样的共价键称为 σ 键，例如，s-s、s-p、p-p等轨道都可形成 σ 键。若由两个互相平行的P轨道从侧面以“肩并肩”方式互相重叠，其重叠部分不是以圆柱形对称分布，而是它具有一个对称面，并通过键轴垂直地分布着，这样的共价键就称为 π 键。例如乙烯分子中碳碳双键除具有一个 σ 键外，还有一个 π 键。

由于 σ 键是以“头碰头”重叠而成，它的重叠程度比 π 键“肩并肩”的重叠程度大，所以 σ 键比 π 键牢固。因此， σ 键不易断裂，性质较稳定，可以单独存在于两原子之间，且两原子之间只能有一个 σ 键。而 π 键则易断裂，性质较活泼，它在两原子间不能单独存在，只能与 σ 键共存，常出现在具有双键或叁键的有机化合物分子中。

杂化轨道理论：在讨论有机化合物共价键的过程中，常常提出“杂化轨道理论”，这是由化学家鲍林(L. Pauling)所提出的一种理论。它圆满地解决了用“电子配对法”无法解释的事实。在讨论有机化合物共价键中，常常遇到以下三种杂化轨道：

sp^3 杂化轨道例如甲烷，经X射线衍射等方法测得甲烷 CH_4 分子的空间构型为正四面体。碳原子位于正四面体的中心，以共价键结合四个氢原子，它们分别居于正四面体的顶点，构成四个碳氢键，这四个键都是等同的，其键角互为 $109^\circ 28'$ ，键长为 $1.09 \text{ \AA}$ ，键能为 99.5 千卡/摩 。例如甲烷的空间构型模型：

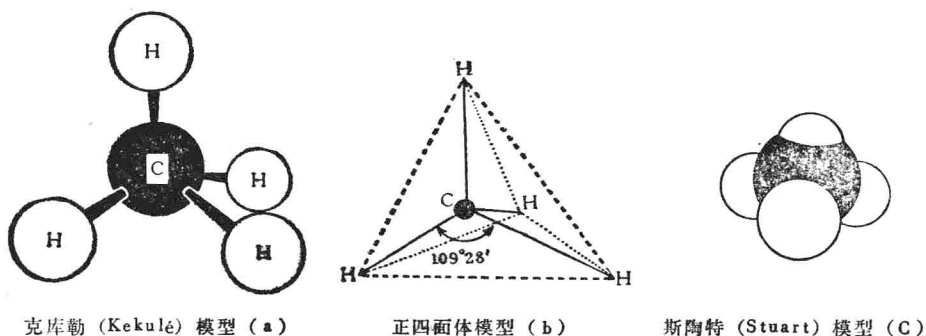


图 1-1 甲烷的空间构型模型

碳原子基态的电子层结构是 $1s^2$ 、 $2s^2$ 、 $2p_x^1$ 、 $2p_y^1$ ，碳原子核外最外层的电子只有

两个未成对电子，与其它原子结合时只能形成两个共价键，这与事实不符。因此，杂化轨道理论认为，当形成甲烷分子时，碳原子 $2s$ 轨道上的一个电子激发到 $2p_z$ 的空轨道上去，这样就形成了 $1s^2$ 、 $2s^1$ 、 $2p_x^1$ 、 $2p_y^1$ 、 $2p_z^1$ 的电子层结构。碳原子由基态到激发态时电子层结构的变化如下图所示：

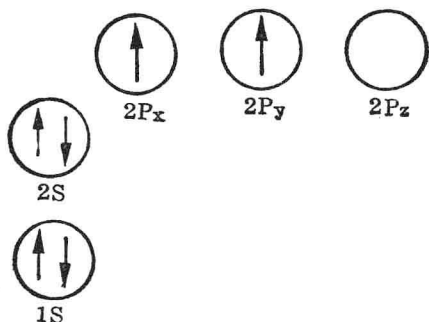


图 1-2 碳原子的电子层结构(基态)

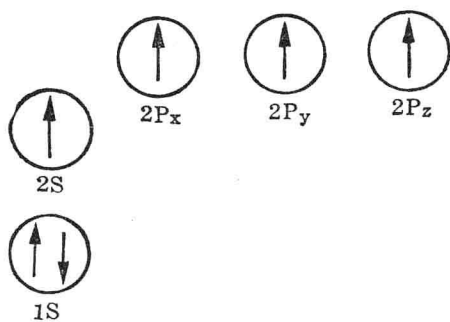


图 1-3 碳原子的电子层结构(激发态)

从能量的角度来看，在形成甲烷分子时，碳原子的一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 轨道时所需的能量可被成键时释放的能量所补偿而且有余。这样激发的结果使碳原子核外最外层具有四个未成对电子，与其它原子结合时理应形成四个共价键，但这四个键是不等同的，当然就不能形成甲烷的正四面体空间构型，这与事实不符。为了解决这个矛盾，于是杂化理论又提出，碳原子的一个 $2s$ 和三个 $2p$ 轨道互相混合，然后重新组合和分配，形成四个能量相等的新轨道，形成新轨道的过程称为杂化，所形成的新轨道称为杂化轨道，因为是一个 s 轨道和三个 p 轨道杂化而成的，所以在此称为 sp^3 杂化轨道。每个 sp^3 杂化轨道中含有 $\frac{1}{4}$ 的 s 轨道成分和 $\frac{3}{4}$ 的 p 轨道成分，这样使 sp^3 杂化轨道的形状变成一头大，一头小（如图 1-4）。 sp^3 杂化轨道的大头表示电子云密集区域大些，如成键时此大头的电子云区域的重叠程度就要比未杂化的 s 轨道或 p 轨道都大，因此 sp^3 杂化轨道所形成的共价键就比较牢固。

甲烷分子中的每一个 $C-H$ 键都是由碳原子的一个 sp^3 杂化轨道和一个氢原子的 $1s$ 轨道沿着键轴方向重叠而成 sp^3-s 键。这四个键是等同的，形成正四面体的空间构型，键角又互为 $109^\circ 28'$ ，这样使杂化轨道之间相互排斥力最小，能量也降低，体系也随之稳定。

在甲烷分子的四个共价键中，成键轨道是围绕着连接两个原子的轴呈圆柱形而对称分布，这种轴对称的轨道属于 σ 轨道，形成的共价键属于 σ 键。

sp^2 杂化轨道以乙烯 $CH_2=CH_2$ 为例来说明 sp^2 杂化轨道。研究结果表明，乙烯分子中当两个碳原子分别与氢原子结合时，所有的原子都在同一平面上，每个碳形成一个三角形的平面构型。

杂化轨道理论认为，当形成乙烯分子时，碳的一个 $2s$ 电子激发到 $2p_z$ 轨道中，然后由一个 $2s$ 轨道和两个 $2p$ 轨道（即 $2p_x$ 和 $2p_y$ ）进行杂化，重新形成了三个等同的 sp^2 杂化轨道。这三个 sp^2 杂化轨道的对称轴都在同一平面上，键角互为 120° ，构成了

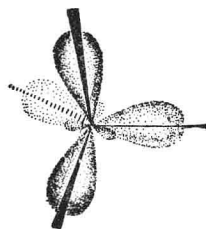


图 1-4 碳原子的 sp^3 杂化轨道状态

三角形的平面构型。此时碳原子仍保留一个电子在未杂化的 $2p_z$ 轨道上，它的对称轴垂直于 sp^2 杂化轨道的平面。如图 1-5 所示：

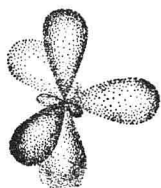


图 1-5 碳原子的 sp^2 杂化轨道及 p 轨道



图 1-6 碳原子的 sp 杂化轨道及 p 轨道

当形成乙烯分子时，成键的两个碳原子间各以一个 sp^2 杂化轨道形成一个 σ 键（即 sp^2-sp^2 ）；每个碳原子分别与氢原子形成两个 σ 键（即 sp^2-s ）。另外在两个碳原子之间由两个未杂化的 $2p_z$ 轨道形成了一个 π 键。

sp 杂化轨道以乙炔为例来说明 sp 杂化轨道。事实证明，乙炔分子中的键角为 180° ，呈直线型的构型。杂化轨道理论认为，碳原子的成键电子仅以 $2s$ 和 $2p_x$ 轨道进行杂化而形成 sp 杂化轨道，另外还剩余两个未参加杂化的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道（如图 1-6）。

在形成乙炔分子时，成键的两个碳原子间存在一个 σ 键（即 $sp-sp$ ）；每个碳原子分别与一个氢原子形成一个 σ 键（即 $sp-s$ ）。另外，两个碳原子还各有两个未参加杂化的 $2p_y$ 和 $2p_z$ 轨道，它们都分别成对平行重叠而形成两个 π 键。因此，乙炔分子中碳碳间具有一个 σ 键和两个 π 键。

综合上述三种杂化轨道内容，仍以甲烷、乙烯、乙炔为例总结如下：

甲烷 CH_4 ：杂化轨道类型为 sp^3 ，碳原子由一个 s 和三个 p 轨道杂化而成，甲烷分子中具有四个 sp^3 杂化轨道，轨道间的夹角为 $109^\circ 28'$ ，其分子几何构型为正四面体构型。甲烷分子中具有四个 σ 键。

乙烯 $CH_2=CH_2$ ：杂化轨道类型为 sp^2 ，由一个 s 和两个 p 轨道杂化而成，乙烯分子中每个碳原子具有三个 sp^2 杂化轨道，轨道间的夹角为 120° ，分子几何构型为正三角形。乙烯分子中碳碳之间具有一个 σ 键和一个 π 键。

乙炔 $CH\equiv CH$ ：乙炔分子中的每个碳原子是经过一个 s 和一个 p 轨道杂化成键的，从而构成了 sp 杂化轨道，每个碳原子具有两个 sp 杂化轨道，轨道间的夹角为 180° ，故其分子几何构型为直线形。乙炔分子中碳碳之间具有一个 σ 键和两个 π 键。

（二）共价键的参数

共价键的参数是物理量，通过它可以表征有机物分子中共价键的某些性质，例如键长的数据可以表示出共价键的类型， $C-C$ 为 $1.54 \text{ \AA}$ ， $C=C$ 为 $1.34 \text{ \AA}$ ， $C\equiv C$ 为 $1.20 \text{ \AA}$ 等，又通过键长的数据也可了解键的牢固性如何等等。又如通过键角的数据可以了解到有机物分子的空间构型。键能也是共价键的重要参数，它是从能量关系来反映化学键强度大小的物理量。还有，共价键的极性可用偶极矩参数表示，通过它可以探讨有机物分子中键的极性，以及整个分子的极性等，从而可以研究有机反应机理和有机物的某些性质等等。可见，共价键参数都是共价键的属性，对探讨有机物的分子结构和性质是十分重要的。

键长：当两个原子间形成共价键时，两个原子核存在着相反的两中力，一种是斥力，

使两个原子核倾向于分开；另一种是引力，两个原子核都吸引共用电子对而使两个原子结合在一起。由于分子中的原子都具有一定的核电荷，所以原子核间必然保持一定的距离，此距离称为核间距离，实际上键长就是两个原子核间的平衡距离。共价键的键长取决于原子轨道重叠的程度；键长的单位常以 Å 表示（见表 1-1）。

表 1-1 一些共价键的键长

化 合 物	共 价 键	键 长 (Å)
CH ₄	C—H	1.09
CH ₃ OH	C—O	1.43
CH ₃ OH	O—H	0.96
CH ₃ Cl	C—Cl	1.76
CH ₃ CH ₃	C—C	1.54
CH ₂ =CH ₂	C=C	1.34
CH≡CH	C≡C	1.20
(CH ₃) ₂ CO	C=O	1.22

键长决定于成键原子的性质及其结合方式。例如C—C、C=C、C≡C的性质和结合方式不同，它们的键长也彼此相异。从表 1-1 可见，C—C最长，C=C次之，而C≡C则最短，当原子结合着重键时，其键长一般比用单键结合时要短。

键长是通过衍射光谱等现代物理方法测得的。共价键的键长虽受直接或间接相连的原子影响，但同一种共价键在不同有机物分子中，其键长改变的程度并不明显，基本相似。例如，乙烯分子中的C=C键长为 1.34 Å；氯乙烯分子中的C=C键长为 1.39 Å。

键能：在一大气压下，温度 25℃时，当A、B两个原子（气态）以共价键结合生成一摩尔A—B分子（气态）时，所放出的能量，或者一摩尔A—B分子（气态）的共价键断裂，分解为A和B两个原子（气态）时所需吸收的能量，这就称为键能。一个共价键断裂时所需吸收的能量又称为共价键的离解能。对于双原子A—B分子来说，键能就等于键的离解能，但对多原子的分子，则键能和键的离解能就有所不同了。例如，甲烷分子中有四个C—H键，但每个C—H键的离解能不尽相同，所以，在这种情况下表示键能时只能表示四个C—H键离解能的平均值。例如，甲烷分子中四个C—H键离解能的总能量为 398 千卡/摩（键能的单位为千卡/摩），每个C—H键的键能应为 398/4 = 99.5 千卡/摩。因此键的离解能的数据是指离解某个特定共价键的键能，多原子分子中的同类型共价键的键能应该说是键的平均键能。

键能是表示共价键牢固程度的一种物理量，一般说来，键能越大，表示该键越牢固，不易断裂，若分子中含有这样键能大的共价键时，该分子就越稳定。表 1-2 列举了一些多原子分子的平均键能。

键能是通过热化学等方法测得的，知道键能即可了解某种反应的反应热，反过来，知道某种反应的反应热，也可计算出某种键的键能。

键角：分子中键与键之间的夹角就叫做键角。在不同分子中同类元素的原子所形成的键角不尽相同，例如甲烷分子中H—C—H键角为 109°28′，而丙烷分子中C—CH₂—C的键角则是112°。这是由于分子中各原子间互相影响的结果。