

卫生部规划教材

高等医药院校教材  
供基础、临床、口腔医学类专业用

# 有机化学

第四版

徐景达 主编



人民卫生出版社

高等医药院校教材

供基础、临床、口腔医学类专业用

# 有机化学

第四版

徐景达 主编

徐景达(白求恩医科大学)

魏俊杰(白求恩医科大学)

范俊源(湖南医科大学)

邱宗荫(重庆医科大学)

陈泽乃(上海第二医科大学)

孙振贤(华西医科大学)

王慧才(山东医科大学)

宛英敏(中国医科大学)

编写

人民卫生出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化学/徐景达主编. —4版. —北京: 人民卫生出版社, 1995.6

ISBN 7-117-00018-X

I. 有… II. 徐… III. 有机化学-医学院校-教材 IV. 0  
62

中国版本图书馆CIP数据核字(94)第12618号

## 有 机 化 学

第 四 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)

遵化市物资印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 16开本 22+1印张 4插页 511千字  
1978年10月第1版 1997年4月第4版第23次印刷  
印数: 603 481—633 480

ISBN 7-117-00018-X/R·19 定价: 18.30元

著作权所有, 请勿擅自用本书制作各类出版物, 违者必究

## 第四版前言

第四版《有机化学》是根据1993年5月在济南召开的“临床医学专业教材评委会第三届第四次会议暨临床医学专业第四轮教材主编人会议”的精神编写、修订而成的。本教材属国家规划教材之一，是培养医学专业五年制本科教育，从事临床医疗工作的通科医师的教科书。

有鉴于此，为了上述培养对象对有机化学知识的所需，又考虑有机化学与医学的联系，以及学科发展的现状，因此在内容、章节组织和编写、修改等方面，对第三版《有机化学》进行了较大的删改和变动。例如，全书由原来的十八章改为十七章，删去天然有机化合物一章，将该章的有关内容简要地分别编入其它有关章节中。又删去第三版教材中的共振论及部分章节中的波谱性质，但仍保留“有机化学的波谱方法”一章，作为本版教材的第十七章，排在卷末。另外，在本版教材中适当地增加了与基础和临床医学有关的、新进展的有机化学内容。第三版教材中的有机反应历程仍适当地加以阐述，使学生掌握有机物的分子、电子理论，以适应现代分子医学的需要。每章中又编入一些问题和习题，便于培养学生的独立思考和独立解决问题的能力。全书中主要的科学术语均附英文，故在卷末不另编英文索引。对外国人名也不另译成中文，直接使用外文。关于计量单位一律采用法定计量单位。有机物的化学名称也遵循我国的有机化学命名原则。

在编写、修订本版教材过程中，始终贯彻国家教委所提出的编写教材“五性”原则，即思想性、科学性、先进性、启发性和适用性。并力求编写内容做到深入浅出，各章内容联系密切，使全书内容融会贯通一体化。

参加本版教材编写的有白求恩医科大学徐景达（兼主编，并编写第一、四章）和魏俊杰（兼编写组秘书，并编写第二、三章），湖南医科大学范俊源（编写第五、九章），重庆医科大学邱宗荫（编写第六、十四章），上海第二医科大学陈泽乃（编写第七、八、十七章），华西医科大学孙振贤（编写第十、十三章），山东医科大学王慧才（编写第十一、十二章），中国医科大学宛英敏（编写第十五、十六章）。

在编写、修订过程中，承蒙卫生部教材办公室、人民卫生出版社编辑部、贵阳医学院和白求恩医科大学等单位的领导和有关同志的大力支持。在此谨向上述各单位的领导及诸位同志一并致谢。

由于我们的学术水平和编写能力所限，在修订后的这部教材中，不妥之处在所难免，敬请广大师生和读者不吝赐教。

编 者

1994年4月

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	1
一、有机化学的概念及其与医学的关系.....	1
二、有机化合物的结构和共价键.....	2
三、研究有机化合物的步骤与方法.....	8
四、有机物分子结构式的表示方法.....	9
五、有机化合物的反应类型.....	11
六、有机化合物的分类.....	12
习题.....	14
<b>第二章 烷烃</b> .....	16
第一节 烷烃的分子结构.....	16
一、烷烃分子的化学键.....	16
二、烷烃的通式和同系列.....	17
三、碳原子的类型.....	18
第二节 烷烃的命名法.....	19
一、普通命名法.....	19
二、系统命名法.....	20
第三节 烷烃的同分异构现象.....	22
一、碳链异构.....	22
二、构象异构.....	24
第四节 烷烃的性质.....	27
一、烷烃的物理性质.....	27
二、烷烃的化学性质.....	28
三、游离基的构型及其稳定性.....	31
第五节 几种常用的烷烃混合物.....	32
习题.....	33
<b>第三章 烯烃和炔烃</b> .....	35
第一节 烯烃.....	35
一、乙烯的结构.....	35
二、烯烃的同分异构现象.....	36
三、烯烃的命名法.....	37
四、诱导效应.....	38
五、烯烃的物理性质.....	40
六、烯烃的化学性质.....	40
第二节 二烯烃.....	44
一、二烯烃的结构类型.....	44
二、二烯烃的命名法.....	45
三、1,3-丁二烯的结构.....	45

四、共轭体系和共轭效应	46
五、1,3-丁二烯的加成反应	47
第三节 炔 烃	48
一、炔烃的结构特征	48
二、炔烃的同分异构现象和命名法	49
三、炔烃的物理性质	49
四、炔烃的化学性质	50
习题	51
<b>第四章 环 烃</b>	<b>53</b>
第一节 脂环烃	53
一、脂环烃的分类和命名	53
二、脂环烃的性质	55
三、环烷烃的分子结构	57
四、萜类化合物	60
第二节 芳香烃	61
一、苯型芳香烃的分类	62
二、苯的结构	63
三、苯同系物的异构现象和命名方法	64
四、单环芳香烃的性质	66
五、苯及其主要同系物	73
六、稠环芳香烃	74
习题	79
<b>第五章 顺反异构和对映异构</b>	<b>81</b>
第一节 顺反异构	81
一、含 $C=C$ 化合物的顺反异构	81
二、脂环化合物的顺反异构	86
三、顺反异构体的性质	86
第二节 对映异构	87
一、平面偏振光和旋光性	88
二、旋光仪和比旋光度	89
三、分子的手性和对称性	90
四、Fischer 投影式	92
五、含一个手性碳原子的化合物的对映异构	93
六、对映体的构型及其命名法	93
七、含一个以上不同手性碳原子的化合物的对映异构	96
八、含有两个相同手性碳原子的化合物的对映异构	97
九、脂环化合物的对映异构	99
十、对映体的性质	99
习题	100
<b>第六章 卤代烃</b>	<b>102</b>
第一节 卤代烃的分类与命名	102

一、分类	102
二、命名	102
第二节 卤代烃的性质	103
一、物理性质	103
二、化学性质	104
第三节 重要的卤代烃	113
习题	114
<b>第七章 醇、酚、醚</b>	116
第一节 醇	116
一、醇的结构, 分类和命名	116
二、醇的制取	118
三、醇的物理性质	119
四、醇的化学性质	120
五、医药上常见的醇	125
第二节 酚	127
一、酚的分类和命名	127
二、酚的制取	127
三、酚的物理性质	128
四、酚的化学性质	129
五、一些与医药有关的酚	131
第三节 醚	133
一、醚的结构、分类和命名	133
二、醚的制取	133
三、醚的物理性质	135
四、醚的化学性质	135
五、醚的应用	137
六、冠醚	138
习题	139
<b>第八章 醛和酮</b>	141
第一节 醛、酮的结构和命名	141
一、醛、酮的结构	141
二、命名	142
第二节 醛、酮的制备	143
一、伯醇和仲醇的氧化	143
二、烯烃的臭氧化反应	143
三、芳香化合物的 Friedel-Crafts 酰化反应	144
第三节 醛、酮的物理性质	144
第四节 醛、酮的化学性质	145
一、加成反应	145
二、 $\alpha$ -碳及其氢的反应	151
三、氧化和还原反应	154

第五节 一些与医药有关的醛和酮	157
习题	158
<b>第九章 羧酸及其衍生物</b>	161
第一节 羧酸	161
一、羧酸的结构、分类和命名	161
二、羧酸的制备	163
三、羧酸的物理性质	164
四、羧酸的化学性质	165
五、重要的羧酸	169
第二节 羧酸衍生物	170
一、酯	171
二、酰卤	173
三、酸酐	174
四、羧酸衍生物的化学性质	175
五、个别化合物	177
习题	178
<b>第十章 取代羧酸</b>	182
第一节 羟基酸	182
一、醇酸	182
二、酚酸	187
第二节 酮酸	190
一、酮酸的化学性质	191
二、重要的酮酸	192
三、酮式-烯醇式互变异构现象	194
第三节 前列腺素	197
习题	198
<b>第十一章 含氮和含硫有机化合物</b>	202
第一节 胺	202
一、胺的分类和命名	202
二、胺的结构	204
三、胺的制备	204
四、胺的物理性质	205
五、胺的化学性质	206
六、重要的胺及其衍生物	211
第二节 重氮化合物和偶氮化合物	212
一、重氮化反应	213
二、重氮盐的反应	213
第三节 酰胺	215
一、酰胺的命名	215
二、酰胺的物理性质	215
三、酰胺的化学性质	216



四、重要的酰胺及其衍生物	217
<b>第四节 含硫有机化合物</b>	<b>220</b>
一、硫醇、硫醚的结构和命名	220
二、硫醇、硫醚的物理性质	220
三、硫醇的化学性质	220
四、硫醚的氧化作用	221
习题	222
<b>第十二章 杂环化合物</b>	<b>224</b>
<b>第一节 杂环化合物的分类和命名</b>	<b>224</b>
一、杂环化合物的分类	224
二、杂环化合物的命名	225
<b>第二节 五元杂环化合物</b>	<b>226</b>
一、呋喃、噻吩和吡咯	226
二、噁唑、异噁唑、噻唑、吡唑和咪唑	228
三、重要的五元杂环化合物	229
<b>第三节 六元杂环化合物</b>	<b>231</b>
一、吡啶	231
二、嘧啶	232
三、六元杂环重要的衍生物	233
<b>第四节 生物碱</b>	<b>235</b>
习题	238
<b>第十三章 脂类</b>	<b>240</b>
<b>第一节 油脂</b>	<b>240</b>
一、油脂的组成和结构	240
二、油脂的物理性质	242
三、油脂的化学性质	242
<b>第二节 磷脂和糖脂</b>	<b>244</b>
一、磷脂	244
二、糖脂	247
<b>第三节 甾族化合物</b>	<b>248</b>
一、甾族化合物的结构	248
二、重要的甾族化合物	249
习题	254
<b>第十四章 碳水化合物</b>	<b>256</b>
<b>第一节 单糖</b>	<b>256</b>
一、单糖的分类	256
二、单糖的结构	257
三、单糖的物理性质	262
四、单糖的化学性质	263
五、重要的单糖及其衍生物	267
<b>第二节 二糖</b>	<b>270</b>

第三节 多糖 .....	272
习题 .....	275
<b>第十五章 氨基酸和蛋白质</b> .....	277
第一节 氨基酸 .....	277
一、氨基酸是组成蛋白质的基本单位 .....	277
二、氨基酸的分类和命名 .....	279
三、氨基酸的结构特点和构型 .....	280
四、氨基酸的理化性质 .....	280
第二节 肽 .....	284
一、肽的结构和命名 .....	284
二、自然界中的肽类化合物 .....	285
第三节 蛋白质 .....	288
一、蛋白质的元素组成 .....	288
二、蛋白质的分类 .....	288
三、蛋白质的结构 .....	289
四、蛋白质的重要性质 .....	296
五、几种重要的结合蛋白质 .....	300
习题 .....	302
<b>第十六章 核酸</b> .....	303
第一节 核酸的分类 .....	305
第二节 核酸的化学组成 .....	305
一、核酸的水解 .....	305
二、核酸的化学组成 .....	306
第三节 核酸的结构 .....	308
一、核酸的一级结构 .....	308
二、核酸分子的空间结构 .....	310
第四节 单核苷酸的衍生物 .....	314
第五节 核酸的一般性质和功能 .....	315
一、一般性质 .....	315
二、核酸的变性与复性 .....	316
三、基因的结构与生物变异 .....	317
习题 .....	317
<b>第十七章 有机化学的波谱方法</b> .....	318
第一节 吸收光谱的一般原理 .....	318
一、波长、频率和波数 .....	318
二、电磁波能量的吸收 .....	319
第二节 紫外光谱 .....	319
一、基本概念 .....	319
二、电子跃迁和吸收谱带 .....	320
三、在结构分析中的应用 .....	323
第三节 红外光谱 .....	324

一、基本概念	324
二、分子振动的类型	325
三、峰数、峰位和峰强	325
四、主要区段和特征峰	326
五、解析和应用	328
第四节 核磁共振谱	330
一、核的自旋和共振	330
二、电子屏蔽效应	331
三、NMR的主要参数	332
四、解析和应用	335
五、碳谱简介	336
第五节 质谱	337
一、基本原理	337
二、质谱图的组成	338
三、高分辨质谱的概念	341
第六节 四谱联用	341
习题	343

# 第一章 绪 论

## 一、有机化学的概念及其与医学的关系

有机化学是研究有机化合物的一门科学。它的发展是随着研究有机化合物的历史而发展起来的。自古代开始，人们就能利用有机化学方法从动、植物界中取得自己所需的物品。18世纪后，人们对自然界的物质进行比较系统的研究和探索，总结自然界物质共有两大类。其中一类物质来自矿物，称为无机化合物（简称无机物，inorganic compound）；而另一类物质则来自动、植物生物体内，它们的特性能够燃烧，一般在燃烧时最终产物是二氧化碳和水。这类物质称为有机化合物（简称有机物，organic compound）。如此，就把有机化合物与无机化合物截然分开了，并认为二者是互不联系的。由于有机化合物来自具有生命的动、植物界，故在当时人们认为它们是“具有生命力的物质”，在实验室里不能用人工合成方法制取，而非借助动、植物的所谓的“生命力作用”不可。于是竟提出错误的“生命力学说”，认为有机化合物只能借助这种“生命力”来合成制取。由于当时受科学尚不发达历史条件所限，故这种“生命力学说”使人们长期不能正确认识有机化合物的本质。

由于科学不断发展，1828年德国化学家 Wöhler F. 在实验室里偶然地浓缩氰酸铵溶液时，人工合成了有机化合物尿素，它是哺乳动物尿中的成分。人工合成制取尿素，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结构复杂的化合物，如糖和油脂等。许多事实证明，用无机化合物也能合成有机化合物，二者之间并不存在什么界限，并且它们都遵循一般的化学规律，同时也是互相联系着的。从此，“生命力学说”被彻底否定了。

通过大量研究证明，有机化合物都含有碳元素，其它常见的元素如氧、硫、氮、磷和卤素等，但也常常含有氢元素。因此，有机化合物就是碳化合物，研究碳化合物的化学称为有机化学（organic chemistry）。但应指出，一氧化碳、二氧化碳、碳酸盐类和金属氰化物等，由于它们的性质与无机化合物相似，故习惯上列入无机化合物中。目前对有机化学概念的确切提法是，因为有机化合物分子中的碳原子常常连接氢原子，此氢原子又往往可被其它原子或基团所取代，便衍生出许多各类有机化合物。所以有机化合物便是碳氢化合物及其衍生物，于是研究碳氢化合物及其衍生物的化学称为有机化学。

在医学课程中，有机化学是一门重要的基础理论课程。例如人体的组成成分大部分都是有机化合物，而且它们在人体内进行着一系列的化学变化，以维持体内的新陈代谢的各种平衡，保证人体的健康，如糖、脂肪、蛋白质和核酸等的代谢。又如生物有机高分子化合物的核糖核酸（RNA）、脱氧核糖核酸（DNA）和蛋白质均与生命有着密切关系。目前在医学领域中，新发展的细胞生物学、分子生物学和生物工程技术等学科都离不开有机化学的基础理论和基本知识。还如，医学基础课程的生物化学、微生物学、免疫学和药理学等，此外预防医学的有关课程，以及临床化学诊断技术等都需要有机化学知识来奠定基础。

## 二、有机化合物的结构和共价键

有机化合物都含有碳元素，由于碳元素在周期表中居于第 IV、A 族的首位，故决定了有机化合物的结构具有一些特点。例如，当碳原子与其它原子结合时，不易得失电子，而以共价键互相结合。虽然有些有机化合物的分子具有极性，但是它们并非象典型无机化合物那样，是以离子键结合的，以离子状态存在；而有机化合物则以中性分子状态存在，且以范德华力、氢键等作用着。因此，有机化合物在结构上具有上述的特点，从而使有机化合物的性质与无机化合物也有所不同。例如，有机化合物易燃烧分解，若分子中仅含有碳、氢两种元素时，即生成二氧化碳和水。有机化合物遇热往往变黑，此现象称为炭化 (carbonization)，借此可简单地鉴别有机化合物与无机化合物。其它如有机化合物的熔点较低，多易溶于有机溶剂，反应速度较慢，反应产物较复杂等等。

### (一) 共价键

根据现代量子力学理论，共价键的理论有两种：一种是价键理论，认为形成共价键的电子仅处于成键两个原子的区域之中；另一种是分子轨道理论，认为形成共价键的电子在整个分子内运动而分布着。在此仅叙述共价键的价键理论。

价键理论认为，成键原子若分别具有未成对电子，且它们自旋方向相反，当两个原子的距离接近时，未成对电子就互相配对，引起原子轨道的重叠，于是在两核之间就出现了电子云密度较大的区域（即电子云密集区）。由于电子云密集于两核之间，故一方面使它降低了两核间正电荷的排斥；而另一方面也增加了两核对电子云密度较大区域的吸引。如此均有利于体系的能量降低，从而形成了稳定的共价键。上述共价键的形成方法一般称为价键法 (valence-bond method) 也称电子配对法。

以共价键的形式可分为单键、双键和叁键。如乙烷分子中的碳碳单键 ( $C-C$ )；乙烯分子中的碳碳双键 ( $C=C$ )；乙炔分子中的碳碳叁键 ( $C\equiv C$ )。

以原子轨道重叠方式不同可分为  $\sigma$  键和  $\pi$  键。 $\sigma$  键的特点，当成键轨道互相重叠时，沿键轴（即两核间的连线部分）呈圆柱状对称分布，在两核间的电子云密度最大，结合比较牢固，如  $s-s$ 、 $s-p$ 、 $p-p$  等轨道皆可形成  $\sigma$  键。 $\pi$  键：若由两个互相平行的  $p$  轨道互相重叠时，与  $\sigma$  键不同，其重叠部分不以圆柱状对称分布，则以一个对称面并通过键轴垂直地分布着。如乙烯分子中的碳碳双键中具有一个  $\sigma$  键外，还有一个  $\pi$  键；乙炔分子中的碳碳叁键中具有一个  $\sigma$  键外，还有两个  $\pi$  键。

形成  $\sigma$  键时，成键的原子轨道重叠程度较大，故  $\sigma$  键比  $\pi$  键牢固，不易断裂，性质较稳定，它可单独存在于两原子之间，且只能存在一个  $\sigma$  键。而  $\pi$  键不是以圆柱状分布于两原子之间，则以一个对称面垂直分布，电子云密度不密集，故  $\pi$  键较  $\sigma$  键易于断裂，性质也较活泼，在两个原子间不能单独存在，只能同  $\sigma$  键共存，它常存在于具有双键或叁键的有机物分子中。

在讨论有机物分子中的共价键时，经常涉及到杂化轨道。常见的有以下三种杂化轨道：

$sp^3$  杂化轨道：以甲烷为例。经 X 射线衍射等方法测定甲烷  $CH_4$  分子的空间构型为正四面体构型（如图 1-1）。碳原子位于正四面体的中心，以共价键结合四个氢原子，这四个氢原子分别居于正四面体的顶点，构成四个  $C-H$  键，且都是等同的，其键角互为

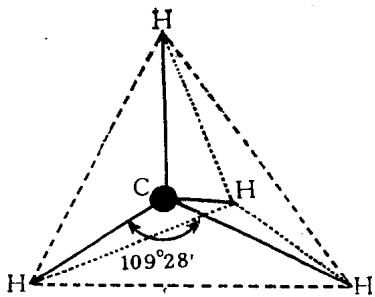


图 1-1 甲烷正四面体空间构型模型

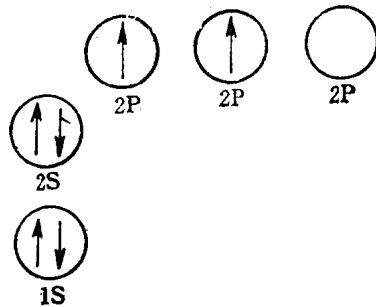


图 1-2 碳原子的电子层结构(基态)

109°28'。碳原子的基态电子结构为  $1s^2, 2s^2, 2p^1, 2p^1$ ，核外最外层电子只有两个未成对电子。这与事实相违，因为碳元素的化合价是四价。为了解决这个矛盾，杂化理论认为，当形成甲烷分子时，碳原子  $2s$  轨道上的一个电子由基态激发到  $2p$  的空轨道上去，这样便形成了  $1s^2, 2s^1, 2p^1, 2p^1, 2p^1$  的电子结构。碳原子由基态到激发态时电子结构的变化如图 1-2 及图 1-3 所示。

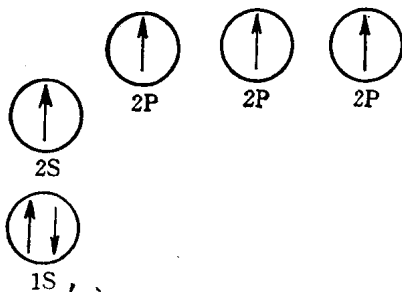


图 1-3 碳原子的电子层结构(激发态)

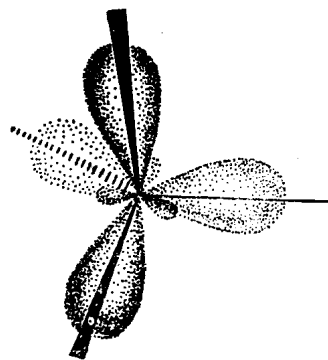


图 1-4 碳原子的  $sp^3$  杂化轨道状态

如上图所示，当碳原子与四个氢原子结合时，碳原子进行  $sp^3$  杂化，形成四个未成对电子，化合价为四价。如此，碳原子通过一个  $s$  轨道和三个  $p$  轨道杂化形成四个等价的轨道，称  $sp^3$  杂化轨道。其杂化轨道状态变成一头大、一头小，其大头表示电子云密集区大些，当成键时，此大头的电子云区域的重叠程度要比未杂化的  $s$  或  $p$  轨道都大。故  $sp^3$  杂化轨道所形成的共价键比较牢固（如图 1-4）。

甲烷分子中的每一个 C—H 键皆由碳原子的一个  $sp^3$  杂化轨道和一个氢原子的  $1s$  轨道沿键轴方向重叠形成  $sp^3-s$  键。这四个键是等价的，且具正四面体结构，使杂化轨道间互相排斥力小，能量降低，体系也较稳定。甲烷分子中的四个共价键皆属于  $\sigma$  键。

**$sp^2$  杂化轨道：**以乙烯 ( $CH_2=CH_2$ ) 为例。当乙烯分子的两个碳原子分别与氢原子结合时，碳的一个  $2s$  电子激发到  $2p$  轨道上，然后由一个  $2s$  轨道和两个  $2p$  轨道杂化，形成三个等价的  $sp^2$  杂化轨道。这三个  $sp^2$  杂化轨道的对称轴皆在同一平面上，键角互为  $120^\circ$ ，从而构成了平面构型。此时碳原子仍保留一个电子在未杂化的  $2p$  轨道上，它的对称轴垂直于  $sp^2$  杂化轨道的平面（如图 1-5）。

当形成乙烯分子时，成键两个碳原子间各以一个  $sp^2$  杂化轨道形成一个  $\sigma$  键（即  $sp^2-sp^2$ ），每个碳原子又分别与氢原子结合形成两个  $\sigma$  键（即  $sp^2-s$ ）。另外，在两个碳原子之间，由两个未杂化的  $2p$  轨道而形成一个  $\pi$  键。

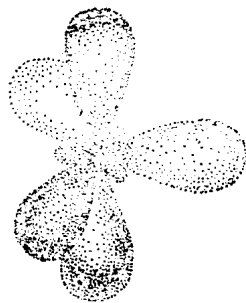


图 1-5 碳原子的 $sp^3$ 杂化轨道及P轨道

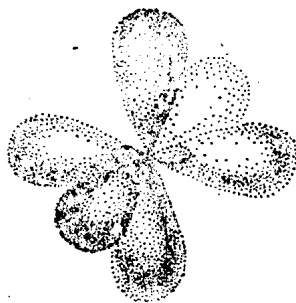


图 1-6 碳原子的 $sp$ 杂化轨道及P轨道

$sp$  杂化轨道: 以乙炔 ( $CH\equiv CH$ ) 为例。乙炔分子中的键角为  $180^\circ$ , 故呈直线形构型。碳原子的成键电子仅以  $2s$  和  $2p$  轨道杂化而形成  $sp$  杂化轨道, 另外, 还余下两个未杂化的  $2p$  轨道 (如图 1-6)。

当形成乙炔分子时, 成键的两个碳原子间有一个  $\sigma$  键 (即  $sp-sp$ ), 每个碳原子又分别与一个氢原子形成一个  $\sigma$  键 (即  $sp-s$ )。另外, 两个碳原子还各有两个未参加杂化的  $2p$  轨道, 它们分别重叠而形成两个  $\pi$  键。因此, 乙炔分子中碳碳间具有一个  $\sigma$  键和两个  $\pi$  键。

## (二) 共价键的键参数

共价键的键参数包括键长、键能、键角和键的极性, 这些数据是表征共价键的某些性质的物理量, 它对分析有机物的分子结构颇有用途。

1. 键长 当两个原子形成共价键时, 核间存在相反的两种力。一种是斥力, 使两核倾向于分开; 另一种是引力, 两核皆吸引共用电子对, 使两原子结合在一起。由于分子中原子均具有一定的核电荷, 故使核间保持一定的距离, 此距离称为核间距离, 键长 (bond length) 就是两核心的平均距离。键长的单位以  $nm$  表示 (如表 1-1)。

键长取决于成键原子的性质和它们的结合方式, 例如,  $C-C$ 、 $C=C$ 、 $C\equiv C$  的结合方式不同, 它们的键长也不同。如表 1-1 所示,  $C-C$  最长,  $C=C$  次之, 而  $C\equiv C$  最短。当原子结合着双键或叁键时, 其键长均比单键短。

表 1-1 一些共价键的键长

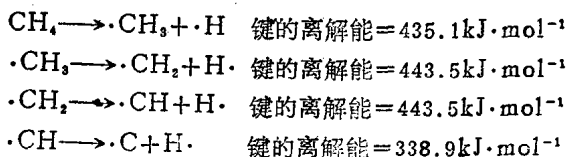
化合物	共价键	键长/ $nm$
$CH_4$	$C-H$	0.109
$CH_3OH$	$C-O$	0.143
$CH_3OH$	$O-H$	0.096
$CH_3Cl$	$C-Cl$	0.176
$CH_3CH_3$	$C-C$	0.154
$CH_2=CH_2$	$C=C$	0.134
$CH\equiv CH$	$C\equiv C$	0.120
$(CH_3)_2CO$	$C=O$	0.122

键长是通过 X 射线衍射光谱等方法测得的。共价键的键长虽受相连原子的影响, 但同一种共价键在不同分子中, 其键长的差异并不显著, 如乙烯分子中的  $C=C$  键长为  $0.134nm$ , 氯乙烯分子中的  $C=C$  键长为  $0.139nm$ 。

2. 键角 分子中键与键之间所形成的夹角称为键角 (bond angle)。在不同分子中同类元素的原子所形成的键角不尽相同,如甲烷分子中 $\angle\text{HCH}$ 为 $109^\circ 28'$ ,而丙烷分子中 $\angle\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ 则为 $112^\circ$ 。这是由于分子中各原子互相影响的结果。

键长和键角对于讨论有机物分子的空间构型具有十分重要意义。例如甲烷分子的 $\angle\text{HCH}$ 键角为 $109^\circ 28'$ ,四个 $\text{C}-\text{H}$ 的键长均为 $0.109\text{nm}$ ,这表明甲烷分子呈正四面体的空间构型。

3. 键能 当双原子分子 $\text{A}$ 、 $\text{B}$ 二原子(气态)以共价键结合生成 $1\text{mol}$   $\text{A}-\text{B}$ 分子(气态)时所放出的能量;或者 $1\text{mol}$   $\text{A}-\text{B}$ 分子(气态)的共价键断裂,分解为 $\text{A}$ 、 $\text{B}$ 二原子(气态)时,所吸收的能量称为 $\text{A}-\text{B}$ 键的离解能 (bond dissociation energy),也就是它的键能 (bond energy)。但对多原子分子来说,键能与键的离解能就不同了。例如,将 $1\text{mol}$ 甲烷分解为一个碳原子(气态)和四个氢原子时,四个 $\text{C}-\text{H}$ 键分解所吸收的热量是不同的。例如:



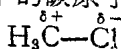
键能的单位为 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。四个 $\text{C}-\text{H}$ 键分解时所吸收的总热量为 $1661\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,一般认为分解一个 $\text{C}-\text{H}$ 键所吸收的热量为 $1661/4=415.3\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,这是一个平均值,一般称为 $\text{C}-\text{H}$ 键的键能。因此,键的离解能的数据系指离解某个特定共价键的键能。多原子分子中的同类型共价键的键能应该是键的平均离解能(如表1-2)。

表 1-2 一些常见的多原子分子中键的平均离解能

化合物	共价键	键能/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{CH}_4$	$\text{C}-\text{H}$	415.3
$\text{CH}_3\text{CH}_3$	$\text{C}-\text{C}$	345.6
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{C}=\text{C}$	610
$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$\text{C}\equiv\text{C}$	835.1
$\text{CH}_3\text{OH}$	$\text{C}-\text{O}$	357.7
$\text{CH}_3\text{Cl}$	$\text{C}-\text{Cl}$	338.9
$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{C}-\text{Br}$	284.5
$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{C}-\text{I}$	217.6

键能是表示共价键稳定性的一种物理量,一般说来,键能越大,键越稳定。

4. 键的极性和极化 当两个相同原子成键时,其电子云对称地分布于两个原子中间,这种键是无极性的。但当两个不同原子成键时,由于两种元素的电负性之差,电子云靠近电负性较大的原子,使其带部分负电荷(或称微量负电荷),一般以“ $\delta^-$ ”表示,如一氯甲烷分子中的氯原子。而电负性较小的碳原子则带部分正电荷(或称微量正电荷),一般以“ $\delta^+$ ”表示,如一氯甲烷分子中的碳原子。





这样，电子云非对称分布的共价键称为极性共价键或简称极性键(polar bond)。键的极性大小取决于成键原子的电负性之差，电负性差越大，键的极性也越大；反之，若电负性差越小，键的极性也就越小。

如上所述，在极性共价键中电荷分布是不均匀的，也就是说，正电荷中心和负电荷中心不相重合，故形成偶极。键的极性大小一般用键矩（又称偶极矩 dipole moment）表示。键矩（ $\mu$ ）即是正、负电荷中心的荷电量（ $q$ ）与正、负电荷中心间距离（ $d$ ）的乘积。如下式：

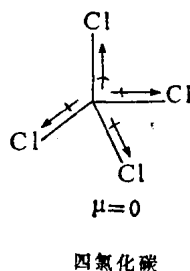
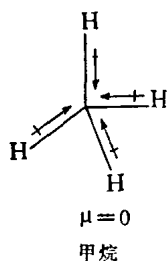
$$\mu = q \cdot d$$

键矩  $\mu$  的单位一般用 Debye (D) 表示 ( $1D = 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ )。键矩是用以衡量键极性大小的物理量（如表1-3）。

表 1-3 一些共价键的键矩

共价键	键矩/D	共价键	键矩/D
C—H	0.40	C—N	0.22
C—O	0.74	N—H	1.30
C—Cl	1.46	O—H	1.50
C—Br	1.38	C=O	2.30

键矩是一个向量，具有方向性，一般用“ $\rightarrow$ ”表示，箭头由  $\delta^+$  到  $\delta^-$ 。键矩值越大，键的极性也越大。分子极性的大小用偶极矩（ $\mu$ ）表示，它是分子中各个键键矩的向量和。例如甲烷和四氯化碳的分子中虽含极性键，但由于它们皆为对称分子，各键键矩的向量和等于零，故甲烷和四氯化碳都是非极性分子。例如：



又如一氯甲烷为非对称分子，分子中的 C—Cl 键的电荷未被抵消， $\mu = 1.46D$ ，故一氯甲烷  $\text{CH}_3\text{Cl}$  为极性分子。可见，双原子分子中键的键矩即是分子的偶极矩，但多原子分子的极性则不然，它不仅决定于键的极性，而且还决定于各键在空间分布的方向，即分子是否对称。

上述键和分子的极性皆非借助电场作用而产生的，它们均处于静态。但当极性或非极性分子处于外界电场时，电场对分子中的共价键即产生影响，引起电子云密度的重新分布，使分子中的正、负电荷中心产生位移，使原来的极性分子的极性增强；非极性分子而变为极性分子。这种由于外界电场作用而引起键的极性变化现象称为键的极化 (polarization)。因为分子中成键原子或键的类型，以及分子中原子的连接方式等不同，所以受外界电场的影响也不同，从而导致键的极化程度难易不同，这种键极化的难易程度一