

SPT SPT 高等院校教材

医科类

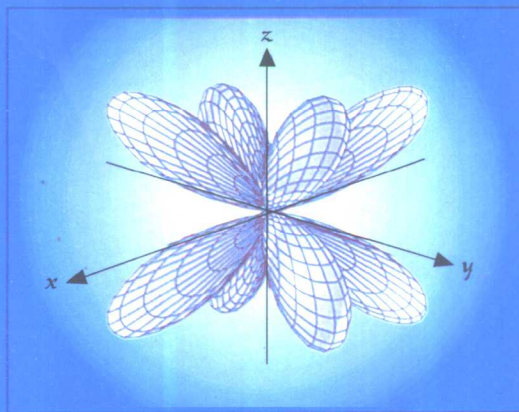
有机化学

高等院校教材

有机化学

张生勇 主编

游文玮 廖永卫 副主编



版
社

科学出版社

高等院校教材

有机化学

张生勇 主编

游文玮 廖永卫 副主编

科学出版社

2001

内 容 简 介

本书为高等院校选用教材(医科类)之一。

本书由中国人民解放军第一、二、四军医大学联合编写,总结了三所军医大学有机化学课程的教学经验。全书共分十三章,按官能团分类,从各类化合物的分子结构入手,着重阐明化合物的结构和性质。作者在编写时尤其注意介绍了与医学相关的化合物的性质和用途。本书最后一章还简明介绍了波谱学的基础知识。

本书可作为医学院校本科生的基础课教材,也可供相关专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

有机化学/张生勇主编. -北京:科学出版社,2001.2(高等院校选用教材)

ISBN 7-03-008962-6

I.有… II.张… III.有机化学-高等学校-教材 IV.O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 81747 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

源海印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001 年 2 月第 一 版 开本:710×1000 1/16

2001 年 2 月第一次印刷 印张:25

印数:1—10 000 字数:477 000

定价:30.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈杨中〉)

《有 机 化 学》

编 委 会

主 编 张生勇

副主编 游文玮 廖永卫

成 员 朱秋华 孙晓莉 姜 茹
 徐建明 谢 扬

前 言

本教材是在中国人民解放军第一、第二和第四军医大学等三所学校多年教学实践的基础上集体编写的。在强调有机化学基本理论和基础知识的同时还吸收了国内外近几年出版的有机化学教材的新内容。在使本书的文字简明扼要、确切易懂的同时,对问题分步解析,环环相扣,以启发学生积极思维,举一反三,触类旁通。

有机化学的内容极为丰富,很难在有限的篇幅内介绍全部内容。本书以各类化合物的分子结构作为切入点,阐明它们的性质。结构和性质的关系贯穿全书,以经典理论为主,适当介绍了一些现代理论和最新进展。作者力求使本书内容丰富而又不面面俱到,重视基础知识的同时也介绍最新成果和发展趋势,与医学及军事医学紧密结合。本书各章之后附有习题,供学生预习或复习之用。

本书有关的化学术语以科学出版社出版的《英汉化学化工词汇》(2000年第四版)为准;化合物命名依据中国化学会《有机化学命名原则》(1980年)。

在这本教材即将出版之际,我们无法忘记第一军医大学的屠锡源教授和崔铭玉教授、第二军医大学的李鸿勋教授、第三军医大学的李怀德教授以及第四军医大学的孙淑芬教授、许自超教授和骆文博教授所给予的鼓励和支持。他们的敬业精神堪称楷模,他们丰富的教学经验和深厚的学术造诣使我们受益匪浅。由于他们对本书的关切、指导和通力合作,才使得本书得以顺利出版。

集体编写教材虽然可以集百家之长,但也带来一些不利因素,如各人编写风格不尽相同,各章内容也难以平衡,甚至会出现重复或遗漏。虽经各方多次协调和修改,正、副主编也尽了最大努力,但由于我们水平有限,谬误和疏漏之处难以避免。由于时间仓促,未能编写索引,给使用这本教材带来不便,敬请谅解。诚请使用这本教材的教师和广大读者给予批评指正,编者不胜感谢。

编 者

2000年12月

目 录

第一章 绪论	1
习题	13
第二章 链烃	15
第一节 链烃的结构、异构现象和命名	15
第二节 链烃的性质	32
第三节 链烃的反应历程和电子效应	42
习题	50
第三章 环烃	54
第一节 脂环烃	54
第二节 芳香烃	64
第三节 多环芳香烃	83
第四节 非苯型芳香烃和休克尔规则	87
习题	90
第四章 立体化学	95
习题	110
第五章 卤代烃	112
第一节 卤代烃	112
第二节 含砷的卤代烃	123
习题	125
第六章 醇、酚、醚	127
第一节 醇	127
第二节 酚	139
第三节 醚	145
第四节 硫醇和硫醚	149
习题	153
第七章 醛、酮、醌	156
第一节 醛和酮	156
第二节 醌	176
习题	178

第八章 羧酸及其衍生物、取代羧酸	181
第一节 羧酸	181
第二节 羧酸衍生物	195
第三节 取代羧酸	203
习题	215
第九章 有机含氮化合物	219
第一节 胺	219
第二节 重氮化和偶联反应	230
第三节 酰胺	233
第四节 含氮杂环化合物	240
第五节 生物碱	247
习题	250
第十章 脂类化合物	252
第一节 油脂	252
第二节 磷脂和糖脂	257
第三节 甾族化合物	265
习题	277
第十一章 碳水化合物	279
第一节 单糖	280
第二节 低聚糖	296
第三节 多糖	301
第四节 苷	308
习题	312
第十二章 氨基酸、蛋白质、核酸	314
第一节 氨基酸	314
第二节 肽	325
第三节 蛋白质	327
第四节 核酸	339
习题	348
第十三章 波谱学基本知识	351
第一节 紫外-可见光谱	352
第二节 红外光谱	359
第三节 核磁共振谱	368
第四节 质谱	382
习题	387

第一章 绪 论

一、有机化学和有机化合物

(一)有机化学

有机化学(organic chemistry)是研究有机化合物(organic compound)的来源、制备、性质、应用以及有关理论和方法学的科学。有机化学分为以下六大分支:

1. 有机合成化学

有机合成化学是有机化学的核心,主要是研究各种各样的基元反应,发现新的反应或用新的试剂、技术提高已有的反应效率和选择性,以合成人们所需的各类有机化合物。

2. 天然有机化学

天然有机化学是研究动植物(包括海洋、陆地和微生物的次级代谢产物)及生物体内源性生理活性物质的有机化学。其目的在于发掘有生理活性的天然化合物,作为发展新药的先导化合物或者直接投入应用。

3. 生物有机化学

生物有机化学研究核酸、蛋白质和多糖三大生物大分子化合物在生物体内的化学反应、相互间的作用以及它们与各种小分子化合物的相互作用。

4. 元素有机化学和金属有机化学

①元素有机化学:有机磷、有机氟、有机硼和有机硅是元素有机化学主要的研究对象。

②金属有机化学:主要研究金属有机化合物的合成、结构、反应性能以及新基元反应的开发。

5. 物理有机化学

物理有机化学主要是通过现代物理实验方法与理论计算方法研究有机分子的结构及其物理、化学性能之间的关系,阐明有机化学反应机理。研究有机化学反应途径的宏观和微观细节是物理有机化学的核心课题之一。

6. 有机分析化学

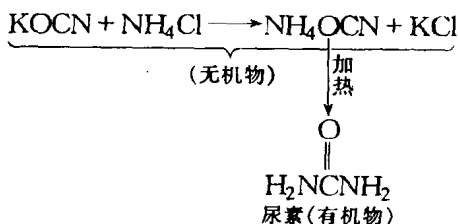
有机分析化学是用化学或物理学(仪器分析)方法对有机物进行分离和结构分析。分离和分析紧密结合是有机分析化学的一大特点。

作为医科院校的有机化学教材,本书对上述六个方面的内容都有所涉猎。只

是根据基础医学后续课程和临床医学的需要,仅讨论有机化学的基本概念和基础知识。

(二)有机化合物

大约在 17 世纪,人们把自然界的物质分为动物、植物和矿物三大类,把来源于动植物的物质叫作有机化合物,把从无生命的矿物中获得的物质叫作无机化合物。因为动植物体中的物质与生命有密切的关系,它们往往会随着生命的死亡而腐败变质,所以从前人们认为它们是“有机”的,故称为有机化合物。实际上,有机化合物不一定都来自有机体,它们也可以在实验室中人工合成出来。第一个人工合成的有机化合物叫尿素,它是德国化学家韦勒(Wöhler)于 1892 年将氰酸钾和氯化铵加热制得的:



后来,大量的研究证明,有机化合物的元素组成中都有碳,所以人们就把含碳的化合物叫作有机化合物。除了碳以外,绝大多数的有机化合物都含有氢元素,有的还含有氧、硫、氮、磷和卤素等元素,所以也有人把碳氢化合物及其衍生物叫作有机化合物。但有些含碳的化合物,如一氧化碳、二氧化碳、二硫化碳、碳酸盐及金属氰化物等,由于它们的性质与无机化合物相似,因此习惯上仍把它们归于无机化合物。这样,有机化合物和有机化学的“有机”二字,已不再反映其固有的涵义,只是由于习惯上的原因,迄今仍沿用罢了。但是,由于有机化合物在组成、结构、性质和数目等方面有着下列明显的特点,所以有必要同无机化合物加以区别。

1. 组成有机化合物的元素种类少,但化合物数目繁多

有机化合物数目繁多,在大约 1800 万种化合物中,绝大多数为有机物,而且新合成或被新发现的有机化合物还在与日俱增。由碳以外的其他 100 多种元素组成的无机化合物的总数,还不到有机化合物的十分之一。

有机化合物之所以数目众多,主要有两个原因:①碳原子彼此之间能够以共价键用多种方式结合,生成稳定的、长短不同的直链、侧链或环状化合物;②碳是元素周期表中第二周期第四主族元素,具有四个价电子,不仅能与电负性较小的氢原子结合,也能与电负性较大的氧、硫、卤素等原子形成化学键。

虽然有机化合物的数目繁多,但组成有机化合物的元素种类并不多。绝大多数有机化合物只是由碳、氢、氧、氮四种元素组成。

2. 熔点较低,热稳定性差,容易燃烧

有机化合物的熔点通常比无机化合物要低,一般的有机化合物在 300℃ 以下就熔化。与典型的无机化合物相比,有机化合物一般对热不稳定,有的甚至在常温下就能分解;有的虽在常温下稳定,但一放在坩埚中加热,即碳化变黑;有的可以完全燃烧;有的在燃烧后就化为灰烬。这是识别有机化合物的简单方法之一。

3. 难溶于水,易溶于有机溶剂

多数的有机化合物在有机溶剂中容易溶解,而在水中溶解度很小。但是,当有机化合物分子中含有能够和水形成氢键的羟基、羧基、氨基、磺酸基时,该有机化合物也可能溶于水。

4. 反应速率一般较小,往往有副反应发生

有机化合物的反应速率较小,往往需要加温或在催化剂存在下反应方能进行,有时还需加压。反应产率较低,除了主产物外,还常有副产物生成,产物复杂。

二、有机化学与医学

在全部的医学课程中,有机化学是一门基础课,为有关的后续医学课程奠定理论基础,为生物化学、生物学、免疫学、营养学、药理学、遗传学、卫生学以及临床诊断等提供必要的基础知识。研究医学的主要目的,就是为了防病、治病。医学研究的对象是组成成分复杂的人体。组成人体的物质除水和一些无机盐外,绝大部分都是有机物,例如,构成人体组织的蛋白质、与体内代谢有密切关系的酶、激素和维生素、人体贮藏的养分——糖原、脂肪等。这些有机化合物在体内进行着一系列复杂的变化,维持着体内新陈代谢作用的平衡。

我们预防疾病所用的洗涤剂、消毒剂,大部分为有机物;而治疗疾病所用的药物绝大多数也是有机物。要了解这些有机物的结构、性能和毒性等,就必须学习有机化学知识。对于军医来讲,还有必要了解一些化学毒剂的结构、特性,从而掌握预防和解毒的方法。

有机化学既是一门成熟的传统学科,也是一个非常活跃的具有创造性的中心学科。随着科学技术的发展,科学研究再没有严格的学科界线,许多重大的科学问题都需要运用多学科交叉的知识来解决。就生命科学中的许多化学问题而言,如:催化性核酸及其修饰物的合成与性能;催化特定反应的催化性抗体的制备与性能;寡糖及其缀合物在细胞识别信息传递中的作用机理;化学信息分子的分离、结构测定、合成及它们的传递机理;生物膜的化学模拟;酶的化学改造和模拟;生命的人工合成、遗传基因的控制;癌症、艾滋病的治疗等都是目前需要探索的重大课题,而这些问题的解决都离不开有机化学。

有机化学与人类的生产和生活关系十分密切,国民经济的方方面面无不涉及

有机化学,例如:合成纤维、燃料、染料、黏合剂、塑料、涂料、表面活性剂、洗涤剂、助剂、新型材料等,都和有机化学息息相关。在医药、农药、香料、有机功能材料、石油产品深加工、农林牧资源和工农业废弃物再利用等领域,有机化学的重要作用更加突出。很难想象,在人类生活中的哪一个方面是不受有机化学影响的。这种密切的关系在这门内容丰富的课程中也有充分的反映。

三、有机化合物的来源与分类

(一)有机化合物的来源

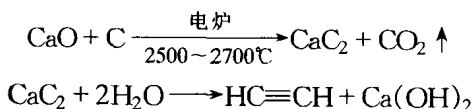
动物、植物、煤和石油是有机化合物的主要天然来源。

1. 动植物

最初,有机化合物主要来自动植物。通过提炼或加工,从动植物中可以得到许多有用的有机物质,例如染料、药物、油脂、香料、橡胶等。随着科学技术的发展,人们可以合成出种类繁多的有机化合物,而且在某些性能上比天然产物还好。然而,现在仍有许多有机化合物主要来自于动植物,例如从植物中可以提取蔗糖、木糖、葡萄糖、薄荷醇等;通过水解毛发可以得到半胱氨酸;从动物的脏器中可以提取许多有用的激素。所以,我们仍不能忽视动植物作为有机化工原料的重要性。对数量庞大的农副产品的深度加工和综合利用,无疑会促进我国国民经济的发展。

2. 煤

煤是有机化合物的主要来源之一。煤的干馏产物是煤焦油和焦炭,前者是芳香族化合物的主要来源之一。焦炭可制成电石(碳化钙, CaC_2),后者与水作用生成乙炔,它是有机合成的一种基本原料:



在催化剂的存在下,煤可以直接催化加氢制成人造石油。我国科学家经过多年努力,在这一领域的研究已达到国际先进水平。

另外,焦炭在高温下与水蒸气作用生成水煤气($\text{CO} + \text{H}_2$),它们是合成甲醇、乙酸和人造石油的原料。

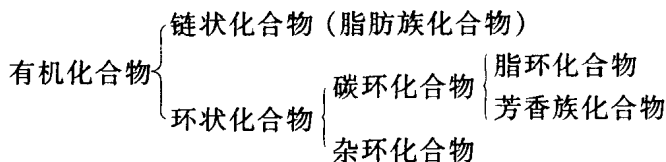
3. 石油

石油是目前有机合成最主要的原料。近40年来,随着石油工业的发展,以石油为原料的有机合成工业正在飞速发展,形成了石油化学工业(简称石油化工)。

石油的主要成分是烷烃、环烷烃和芳香烃等,同时,石油的有些馏分还可以通过高温裂解变成许多有用的物质。所以,基本的有机原料,如乙烯、丙烯、丁二烯、苯、甲苯、二甲苯和萘等都可以直接或间接地从石油中获得。

(二)有机化合物的分类

1. 按照形成有机分子结构骨架的碳原子的结合方法分类



链状化合物之所以被称为脂肪族化合物,是因为最早它是从有长链结构的脂肪酸和脂肪中分离出来的,因此被认为是链状化合物的代表。芳香族化合物是具有苯环的一类化合物。在有机化学发展的初期,这类化合物是从树脂或香脂中得到的,它们大多数都具有芳香气味,所以称为芳香族化合物。但是具有苯环的化合物不一定都有芳香气味,而有芳香气味的化合物也不一定含有苯环。所以,芳香族化合物这个称呼已失去了它们原有的涵义。现在把具有“芳香性”的化合物叫芳香族化合物,它们一般都含有苯环。所谓芳香性,就是指环稳定、不易被氧化、易起取代反应、难起加成反应的性质。许多杂环化合物也具有芳香性。

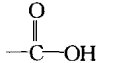
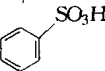
2. 按官能团分类

有机化合物的化学性质除了和它们的碳骨架结构有关外,主要取决于分子中某些特殊的原子或原子团。这些能决定化合物基本化学性质的原子或原子团叫官能团(functional groups)。由于含有相同官能团的化合物性质基本相似,所以可以把官能团作为一个主要标准对有机化合物进行分类,以便于学习。常见有机化合物的类别及其官能团见表1-1。

表 1-1 常见有机化合物的类别及其官能团

名称(类别)	官 能 团		例 子	备 注
	结 构	名 称		
烷烃	$\begin{array}{c} & \\ -C & -C- \\ & \end{array}$	(单键)	CH_3-CH_3 乙烷	烷烃不含有官能团*
烯烃	$\begin{array}{c} \diagup & \diagdown \\ C & =C \\ \diagdown & \diagup \end{array}$	双键	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 乙烯	
炔烃	$-C\equiv C-$	三键	$\text{CH}\equiv\text{CH}$ 乙炔	
芳香烃	$\left(\text{C}_6\text{H}_6 \right)$	(苯环)	 苯	苯环不是官能团,但在芳香烃中具有官能团的性质
卤代烃	$-X \text{ (F, Cl, Br, I)}$	卤素	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 氯乙烷	

续表

名称(类别)	官能团		例 子		备 注
	结 构	名 称			
醇或酚	—OH	羟基	CH ₃ CH ₂ OH	乙醇	羟基和碳相连的化合物称为醇
				苯酚	羟基直接和苯环相连的化合物叫酚
醚	C—O—C	醚键	CH ₃ CH ₂ OCH ₂ CH ₃	乙醚	
醛或酮		羰基	CH ₃ CHO	乙醛	羰基上有氢原子的化合物叫醛
				丙酮	羰基上没有氢原子的化合物叫酮
羧酸	 (或—COOH)	羧基	CH ₃ COOH	乙酸	
硝基化合物	—NO ₂	硝基	CH ₃ NO ₂	硝基甲烷	
磺酸	—SO ₃ H	磺酸基		苯磺酸	
胺	—NH ₂	氨基	CH ₃ NH ₂	甲胺	
腈	—CN	氰基	CH ₃ CN	乙腈	

* 由碳和氢组成的烷烃,其中的碳碳键都是单键。烷烃没有官能团,但它被看作是所有有机化合物的母体,各种含有官能团的化合物都是它的氢原子被官能团取代而衍生出来的,所以有官能团的化合物可以看作是烷烃的衍生物。例如,乙醇可以看作是乙烷分子中的H原子被—OH取代而生成的。

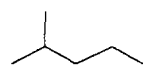
四、有机化合物的分子结构

(一)分子式和构造式

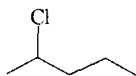
分子式是以元素符号表示物质分子组成的式子。例如乙醇(CH₃CH₂OH)的分子式为C₂H₆O。但是它不能表明分子的结构。由于有机化合物同分异构现象很普遍,如C₂H₆O也可以是二甲醚(CH₃OCH₃),因此,分子式在有机化学中应用甚少,而常采用构造式。能表明分子中各原子间的排列次序和结合方式的式子叫作构造式(constitutional formula)。它在有机化学中应用最多,在推测和说明有机物性质时极为重要。其书写方法为:每一个单键(一对电子)用“—”表示,双键(两对电子)用“=”表示,以此连接分子中各原子。这种方法称为价键式,这是常用的表示方法,但为了书写方便起见,常略去短线,称为简写式。例如:

名称	价键式	简写式
乙醇	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
甲醚	$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \quad \text{H} \end{array} $	CH_3OCH_3

还有一种更简化的表示方法,不标出碳氢两种元素符号,碳碳间只用短线连接,除小环分子外,连接时,两个相邻的碳键互为 120° 角,若有其他原子或基团时,则需要标出。此法主要标出碳骨架的连接方式,故一般称为“骨架式”。此式一般常用于环状化合物,例如:



2-甲基戊烷



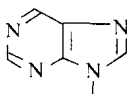
2-氯戊烷



环戊烷



苯



嘌呤



环丙烷

不论是价键式、简写式还是骨架式都是分子结构的表达方式,都称为构造式。

如何写构造式呢?写构造式时,首先必须了解组成分子各元素的化合价。其次,根据分子式计算不饱和度,以此来判断化合物分子中是否含有重键以及是环状还是链状化合物。

不饱和度通常用 Δ 或 Ω 表示,它可通过下式计算:

$$\Delta = 1 + n_4 - \frac{n_1 - n_3}{2}$$

式中 n_1 、 n_3 和 n_4 分别代表分子中一价、三价和四价元素的原子数,而两价元素的存在与否与分子的饱和度计算无关。不饱和度值及其含义见表 1-2。

表 1-2 不饱和度值及其含义

Δ	含 义
0	链状的饱和化合物, 无双键或环
1	一个双键或一个环
2	①两个双键; ②两个环; ③一个双键和一个环; ④一个三键
3	①一个三键和一个双键; ②三个双键; ③三个环; ④两个双键和一个环; ⑤一个双键和两个环; ⑥一个三键和一个环

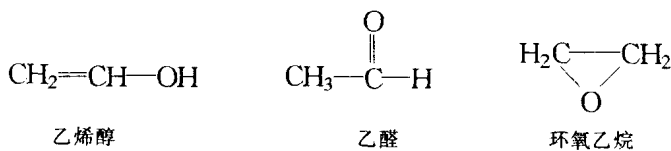
例: 写出分子式为 C_2H_4O 的构造式。

解: 先计算不饱和度:

$$\Delta = 1 + 2 - \frac{4 - 0}{2} = 1$$

由表 1-2 可知, 分子中应有一个双键或一个环。如含一个双键, 则构成分子的可能骨架是 $C \equiv C - O$ 或 $C - C \equiv O$; 如含一个环, 则骨架应为 $\begin{array}{c} C - C \\ | \quad | \\ O \end{array}$ 。

因此, C_2H_4O 可能的构造式为:



事实上, 乙烯醇不稳定, 很容易异构化为乙醛。所以, C_2H_4O 只有两个异构体乙醛和环氧乙烷, 它们互为官能团异构体。

(二) 化合物的构型和构型式

构造式只能在平面上表示分子中各原子的排列次序和结合方式, 是二维的。但是, 分子结构是立体的, 应当用三维表示法。例如, 最简单的有机化合物甲烷 (CH_4), 它的四个 $C-H$ 键空间原子分布是, 碳原子位于正四面体的中心, 四个氢原子分别位于正四面体的四个顶点上。四个 $C-H$ 键相当于碳原子中心与四个顶点的连线, 它们之间的夹角为 $109^\circ 28'$ (图 1-1)。

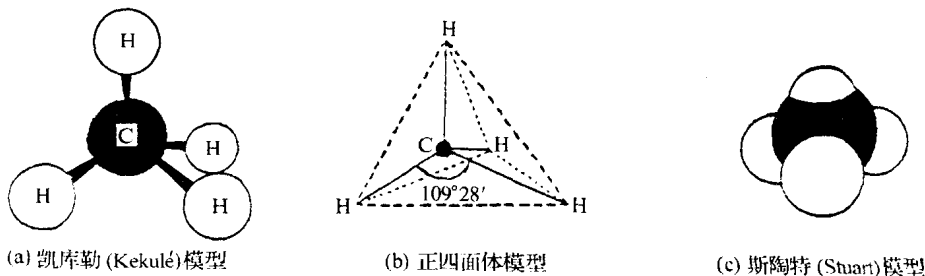


图 1-1 甲烷的空间构型模型

在具有确定结构的分子中,各原子在空间的排布叫作分子的构型(configuration)。为了在平面上表示有机化合物分子的立体结构,通常把两个纸平面上的键用实线表示,把在纸平面前方的键用粗实线或楔形实线表示,在纸平面后方的键用虚线或楔形虚线表示(图 1-2)。这种三维式就是构型式。

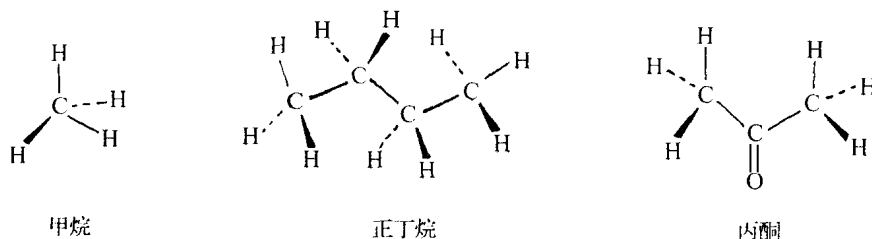


图 1-2 甲烷、正丁烷和丙酮的三维表示法

五、共价键参数

共价键参数是物理量,通过这些参数可以表征有机分子中共价键的某些性质。例如,键长、键角、键能及键的极性参数对探讨有机化合物的结构和性质是十分重要的。

(一) 键长

在正常的、未激发的分子中,各原子处于平衡位置。这时两个成键原子核中心间的距离就是该键的键长(bond distance)。它可用光谱法、X 射线法或电子衍射法测得。键长一般用纳米(nm, $1\text{nm} = 10^{-9}\text{m}$)表示,键长取决于成键的两个原子的大小及原子轨道重叠的程度。成键原子及成键的类型不同,其键长也不相同。例如, $\text{C}-\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 及 $\text{C}\equiv\text{C}$ 的键长分别是 0.154nm 、 0.133nm 和 0.121nm ,即单键最长,双键次之,三键最短。同种类型的键(如 $\text{C}-\text{H}$)还由于碳原子的杂化状态不同而不同。例如,乙烷、乙烯及乙炔中 $\text{C}-\text{H}$ 键的键长分别是 0.1112nm 、 0.1103nm 和 0.1080nm 。表 1-3 列举了一些常见共价键的键长。

表 1-3 一些常见共价键的键长

键	键长/nm	键	键长/nm
$\text{C}-\text{C}$	0.154	$\text{C}-\text{O}$	0.212
$\text{C}=\text{C}$	0.133	$\text{C}=\text{O}$	0.143
$\text{C}\equiv\text{C}$	0.121	$\text{C}-\text{N}$	0.121
$\text{C}-\text{H}$	0.109	$\text{C}=\text{N}$	0.127
$\text{C}-\text{Cl}$	0.140	$\text{C}\equiv\text{N}$	0.115
$\text{C}-\text{Br}$	0.177	$\text{N}-\text{H}$	0.104
$\text{C}-\text{I}$	0.191		

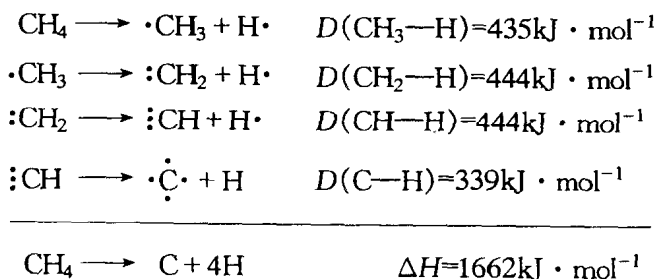
(二)键角

共价键有方向性,因此一个两价以上的原子与其他原子形成的两个共价键之间都有夹角,称为键角(bond angle)。键角的大小与分子的空间构型有关。例如,烷烃是立体分子,所以 $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ 或 $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 的键角都接近 $109^{\circ}28'$;烯烃是平面形分子, $\text{H}-\text{C}-\text{H}$ 或 $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ 的键角接近 120° ;炔烃是线形分子,所以 $\text{H}-\text{C}-\text{C}$ 的夹角为 180° 。

键角的大小是影响化合物性质的因素之一。例如,环丙烷的 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 键角比正常的 $\text{C}-\text{C}-\text{C}$ 键角小,因而具有不稳定的特性。

(三)键能和键的离解能

在 25°C 和 0.1MPa 压力下,以共价键结合的 A、B 两个原子在气态时使键断裂,分解为 A 和 B 两个原子(气态)时所消耗的能量叫作键能(bond energy)。一个共价键断裂所消耗的能量又叫共价键的离解能(D , dissociation energy)。对于双原子分子来说,键能就等于离解能。键的离解能反映了以共价键结合的两个原子相互结合的牢固程度:键的离解能愈大,键愈牢固。表 1-4 是一些化合物的键离解能。但对于多原子分子来说,键能和键离解能是两个不同的概念。多原子分子的离解能是指断裂一个键时所消耗的能量,而键能则是断裂同类型共价键中的一个键所需要的平均能量。一个分子中同一类型的共价键,其离解能并不相同。例如,断裂甲烷(CH_4)的四个 $\text{C}-\text{H}$ 键时有四种不同的键离解能(D):



不难看出,把甲烷(CH_4)离解成一个碳原子和四个氢原子需要 $1662\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量。所以, $\text{C}-\text{H}$ 键的键能为 $1662 \times 1/4 = 415.5\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。一般来说,键的离解能对我们较有用。