

BabyChem 基础有机化学

讲解视频

<https://www.bilibili.com/video/BV11U4y1x7GL>

笔记的 github 项目地址

<https://github.com/Benzyl-titanium/BabyChem>

手写笔记下载

github

<https://github.com/Benzyl-titanium/BabyChem/releases/tag/organic-chemistry>

百度网盘

https://pan.baidu.com/s/1IuL5xB4cNHc0-oXTphjq_g?pwd=73va

进度表

2025 年 5 月 21 日

☒ 第一章

☒ 1.1-1.3

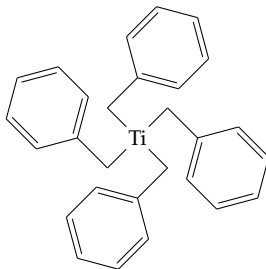
☒ 第二章

☒ 2.1-2.5

☒ 第三章

☒ 3.1

☐ 3.2-3.4



目录

第一章	1	2.1.1 电负性	9
1.1 确定一个物质的 Lewis 结构式 . . .	1	2.1.2 极性键与部分电荷 $\delta + / -$. .	9
1.1.1 简单分子	1	2.1.3 杂化效应	9
1.1.2 简单自由基	1	2.1.4 偶极, 偶极矩	9
1.1.3 简单离子	1	2.2 有机反应的本质	10
1.1.4 标记形式电荷	2	2.2.1 分子间作用阻碍三种形式 . .	10
1.1.5 “复杂”分子的 Lewis 结构式	2	2.2.2 两种途径使反应发生	10
1.1.6 总结	2	2.2.3 总结	12
1.2 原子轨道, 价层 e^- , 杂化轨道 . . .	3	2.3 $Nu : ^\ominus$ & E^\oplus	12
1.2.1 什么是轨道 (orbital)	3	2.3.1 回归两个反应	12
1.2.2 价层电子互斥理论	5	2.3.2 做出下列普适化定义	13
1.2.3 定量地描绘空间结构	5	2.3.3 用新的理论观点, 讨论一个反应	14
1.3 价键理论, 分子轨道理论	6	2.4 前线轨道理论简介	15
1.3.1 充满轨道与空轨道	7	2.4.1 哪些轨道常作 $Nu:$ 的 HOMO	15
1.3.2 孤对电子的分子轨道	7	2.4.2 哪些轨道作为 HOMO/ E^\oplus .	17
1.3.3 σ 轨道与 π 轨道	7	2.5 画机理	18
1.3.4 简单的轨道能量关系	8	2.5.1 形式电荷的真实意义	18
第二章	9	2.5.2 箭头表示什么	19
2.1 电负性, 偶极矩, 杂化效应	9	2.5.3 推电子原则	20

第一章

1.1 确定一个物质的 Lewis 结构式

确定一个物质的 lewis 结构式 → 机理: 载体

物质 $\left\{ \begin{array}{l} \text{中性分子} \\ \text{自由基 (中性): 特殊自由基: } \cdot\ddot{\text{Cl}}\cdot \text{ 氯自由基} \\ \text{离子 (带电)} \end{array} \right.$

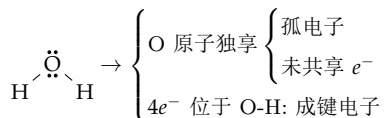
形成过程中发生了 e^- 的转移/迁移

1.1.1 简单分子

依据: 简单原子核外的电子排布 + Lewis 电子配对 学说

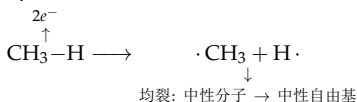
氧 $+8 \quad 2 \quad 6 =$ 原子核 + 核外电子
原子实 + 价层电子

八隅体规则: 尽量配出 $8e^-$ 稳定结构 (II 周期)



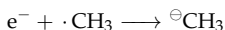
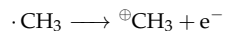
1.1.2 简单自由基

$\left\{ \begin{array}{l} \text{配对法} \rightarrow \text{两个电子配对成化学键} \\ \quad \quad \quad (\text{使满足八隅体规则的原子尽可能多}) \\ \text{结构未知推导法: 均裂思想} \end{array} \right.$

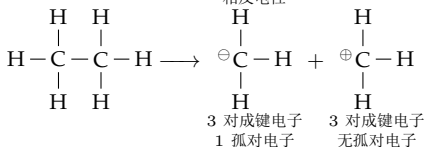


1.1.3 简单离子

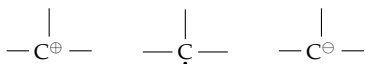
离子形成一定有电子的转移 $\left\{ \begin{array}{l} \text{中性物质得 } e^- \rightarrow \text{阴离子}^\ominus \\ \downarrow \\ \text{自由基} \\ \uparrow \\ \text{中性物质失 } e^- \rightarrow \text{阳离子}^\oplus \end{array} \right.$



异裂思想: $\text{A}-\text{B} \xrightarrow{\text{异裂}} \text{A}^\oplus + \text{B}^\ominus$
相反电性



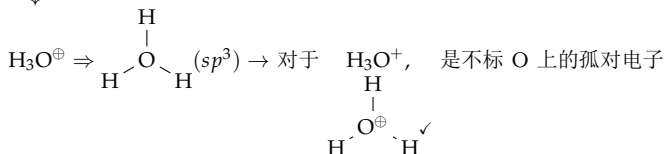
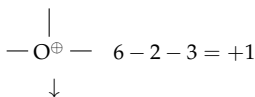
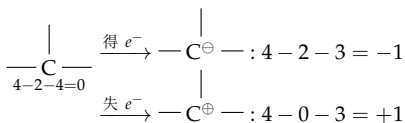
1.1.4 标记形式电荷



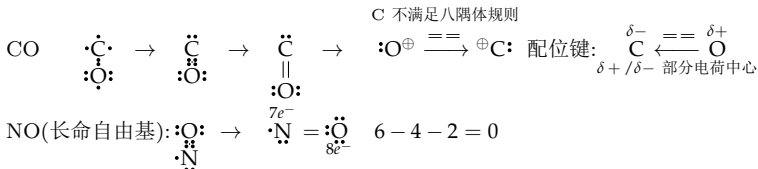
形式电荷 (与真实电荷有区别), 某些情况真的只是“形式电荷”

公式: 形式电荷 = 主族序数 - 不包括单电子的未共享电子数 - $\frac{1}{2}$ 成键电子数

化学键数
也会把单电子看作化学键

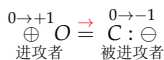
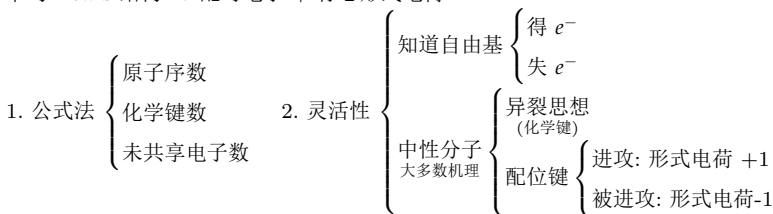


1.1.5 “复杂”分子的 Lewis 结构式

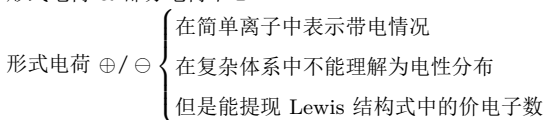


1.1.6 总结

书写 Lewis 结构 \rightarrow 配对电子 + 标志形式电荷



形式电荷 & 部分电荷中心



部分电荷中性 $\delta + / \delta -$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{物理意义: 表示每个原子实的电性 (静电势)} \\ \text{在简单体系中可以使用电负性来预测} \\ \text{如今常使用计算软件表征分子的静电势} \end{array} \right.$

1.2 原子轨道，价层 e^- ，杂化轨道

原子轨道简述，价层电子互斥理论，杂化轨道理论

以 H_2O 的 Lewis 结构式为例 $\begin{array}{c} \text{H} \quad \ddot{\text{O}} \quad \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{优点: 知道较为确切成键情况} \\ \text{成键的本质?} \rightarrow \text{Lewis} \rightarrow \text{VBT} \rightarrow \text{MO} \\ \text{缺点: 运动范围未知} \rightarrow \text{单原子} \rightarrow \text{多原子分子} \\ \text{分子的 空间结构?} \rightarrow \text{轨道} \\ \downarrow \\ \text{杂化 VSEPR} \end{array} \right.$

1.2.1 什么是轨道 (orbital)

原子轨道理论 (AOT)

什么是 轨道 (orbital)

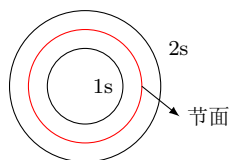
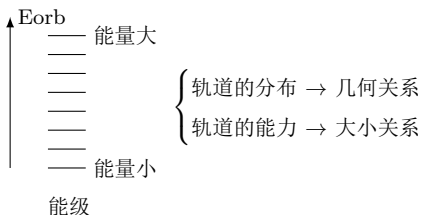
Bohr: 电子围绕原子核的稳定 形象 轨道 上运动

现代意义 解 Schrödinger 方程 \rightarrow 轨道 \rightarrow 分布

$$H = \underset{\text{动能}}{T} + \underset{\text{势能}}{V}$$

$$H|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle$$

Ψ : 波函数 \rightarrow 描述电子的“运动”



1.2.1.1 轨道的分布

在笛卡尔坐标系的 $\frac{\text{几何表示}}{\text{不同的区域}}$ $\left\{ \begin{array}{l} \text{形态不同} \\ \text{符号不同} \\ \text{(颜色)} \end{array} \right.$ 是否拥有节面 (相位)

正相位 $\Psi > 0$
 $\longrightarrow x$

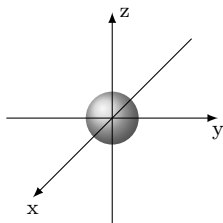


图 1.1: s 轨道的几何分布

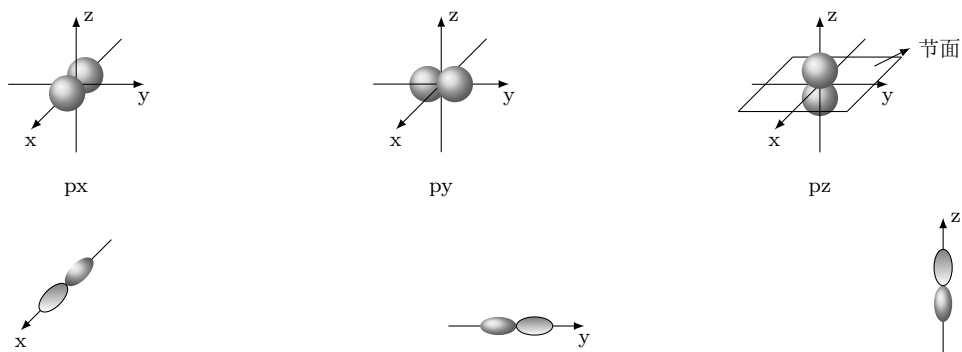
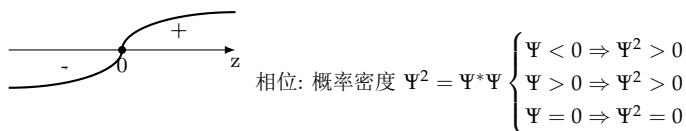


图 1.2: p 轨道的几何分布

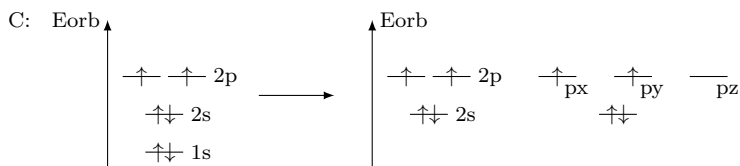


相位为 0 $\begin{cases} \Psi_1 = 0 \\ \Psi + \Psi_2 = 0 (\Psi_1 > 0, \Psi_2 < 0) \end{cases}$ $\begin{cases} \Psi^2 > 0 & \text{电子有分布} \\ \Psi = 0 & \text{电子不会出现} \end{cases}$

节点/节面

1.2.1.2 轨道的能量

单原子: $E_{1s} < E_{2s} < E_{2p} < E_{3s} < E_{3d} \dots$



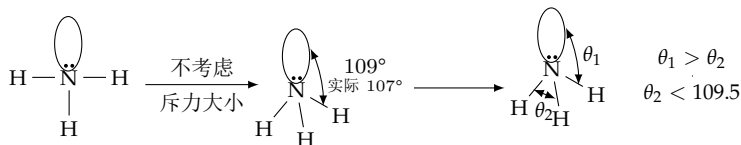
1.2.2 价层电子互斥理论

互斥: 用定性的手段去解释空间结构

斥: 远离配基 (基团) \rightarrow 满足斥力协调

{ 中心原子 (相对)
 { 配基 (基团)
 (孤对电子)

斥力因素: $F_{\text{孤对-孤对}} > F_{\text{孤对-成键}} > F_{\text{成键-成键}}$



1.2.3 定量地描绘空间结构

{ 定量地描绘空间结构
 { 巧妙运用“轨道”概念

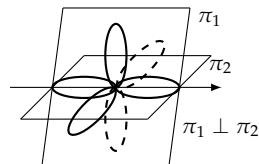
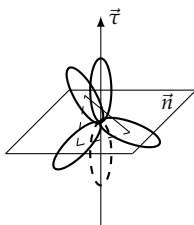
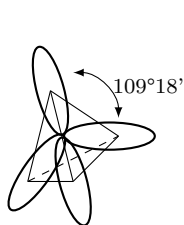
\Rightarrow 杂化轨道

{ 杂 \rightarrow 运用几种类 (s,p)
 { 化 \rightarrow 重新组合 s,p \rightarrow 2 条轨道

{ 判断杂化方式 ($sp, sp^2, sp^3, sp^2d, sp^3d, sp^3d^2, sp^3d^3$)
 { 有机 无机
 { 轨道的几何关系

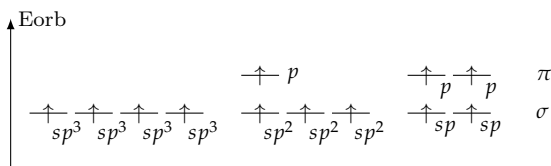
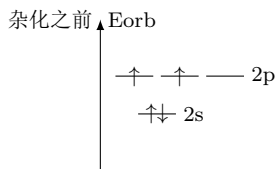
价层电子对数 $= \frac{1}{2} (\text{中心原子主族序数} + \overset{\sigma-1}{\pi-1} \text{配体数} + \overset{\oplus+1}{\ominus-1} \text{阴正阳负})$

$$m \begin{cases} m = 4, sp^3 \\ m = 3, sp^2 \\ m = 2, sp \end{cases} \quad \begin{aligned} \oplus CH_3 &= \frac{1}{2} (4 + 3 - 1) = 3 \Rightarrow sp^2 \\ \ominus CH_3 &= \frac{1}{2} (4 + 3 + 1) = 4 \Rightarrow sp^3 \end{aligned}$$



$$AX_n: {}^n Lp = \overset{\text{价层电子对数}}{\uparrow} m - \overset{\text{配体}}{\downarrow} n$$

孤对电子数



按实际成键方式填电子

1.3 价键理论，分子轨道理论

杂化轨道理论只解决了中心原子的杂化问题，化学键的本质仍然没有说明

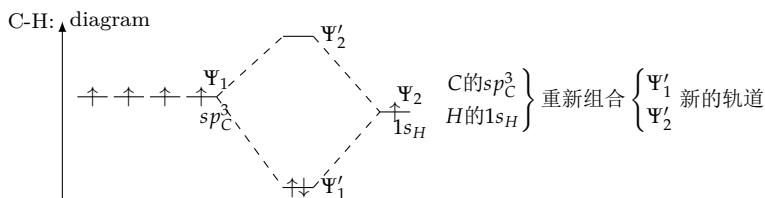
提论 $\begin{cases} \text{VBT} & \text{价键理论} \Rightarrow \text{“交换电子”} \rightleftharpoons \text{共振} \rightarrow \text{共振论} \leftarrow \text{Lewis 结构式} \\ \text{MOT} & \text{分子轨道理论} \end{cases}$

在有机中，往往把 VBT 与 MOT 结合起来，并侧重于 MOT 的应用

共价键

↑

原子之间通过共享电子成键 \rightarrow 为什么倾向成键 $\xrightarrow{\text{本质}}$ 成键后能量降低



由于组合生成的轨道已经包含于分子中 \therefore 叫“分子轨道”

$E_{\Psi_2'} > E_{\Psi_1'}$ $\begin{cases} e^- \text{ 在 } \Psi_1' \text{ 中, 能量有降低倾向} \rightarrow \text{CH 共享电子} \rightarrow \text{形成 C-H 键} \\ e^- \text{ 在 } \Psi_2' \text{ 中, 能量有升高倾向} \rightarrow \text{瓦解 C-H 键} \end{cases}$

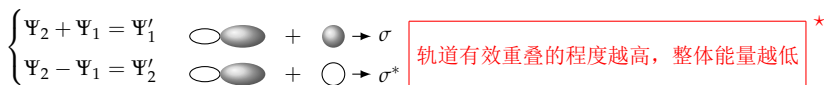
$\Psi_1: \sigma_{C-H}$ (C-H 成键 σ 轨道)

$\Psi_2: \sigma_{C-H}^*$ (C-H 反键 σ 轨道)

如何重新组合 \Rightarrow 原波函数线性组合 (LCAO)

推论: 若 e^- 填到了 σ 上, 有形成化学键的倾向 (成键本质)

若 e^- 填到了 σ^* 上, 有瓦解化学键的倾向 (断键本质)



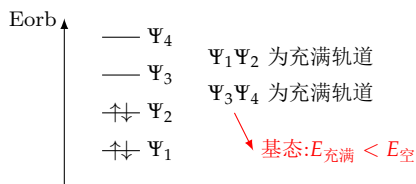
正相位 + 正相位 } 有效重叠 → 解释为什么在“轴向” σ 键
 程度最大

关于分子轨道理论的几大概念

注：一个分子有几条化学键 \Rightarrow 几组分子轨道

我们一般分析“某条化学键”的分子轨道

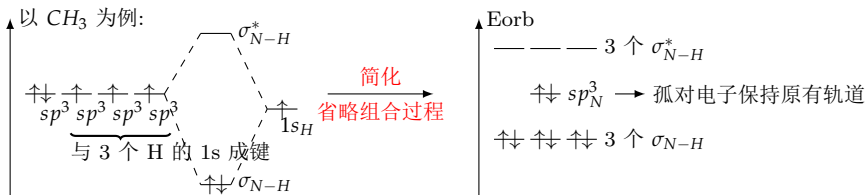
1.3.1 充满轨道与空轨道



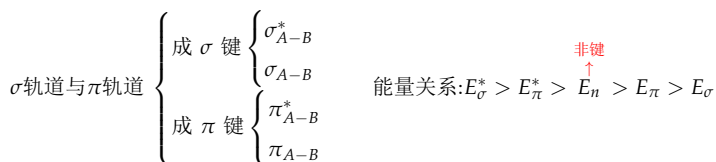
1.3.2 孤对电子的分子轨道

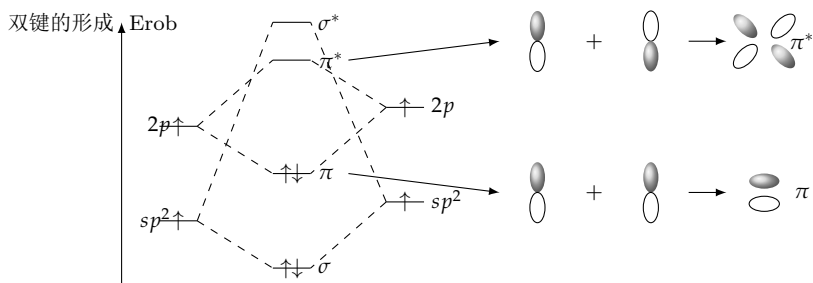
孤对电子的分子轨道 \rightarrow 孤对电子不参与成键，可以叫做“非键”

以 CH_3 为例：

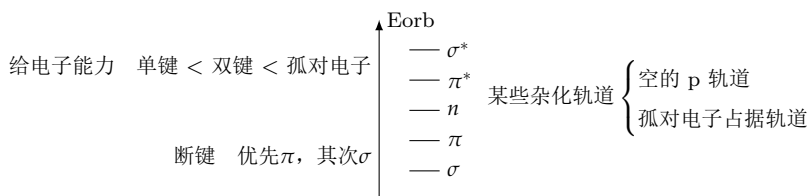


1.3.3 σ 轨道与 π 轨道

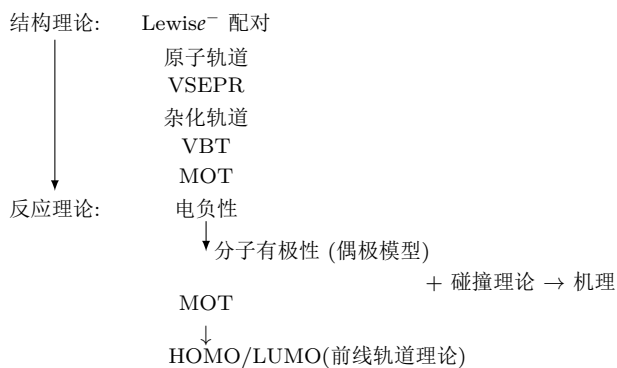




1.3.4 简单的轨道能量关系



该关系为之后介绍某些反应为什么能量能够发生提供理论基础



第二章

2.1 电负性, 偶极矩, 杂化效应

2.1.1 电负性

电负性 $\underline{\text{def}}$ 原子对键合电子的吸引能力大小
(χ) 成键电子 抢 e^- 能力

(1) 横向 核电荷 \uparrow 吸引力 \uparrow $\chi \uparrow$

$$\Rightarrow \chi_F > \chi_O > \chi_N > \chi_C$$

(2) 纵向: 外层 e^- 数 (不变) 层数 \uparrow 吸引力 \uparrow $\chi \uparrow$

$$\Rightarrow \chi_F > \chi_{Cl} > \chi_{Br} > \chi_I$$

2.1.2 极性键与部分电荷 δ^+ / δ^-

$A - B$ $\chi_A \neq \chi_B \rightarrow$ 电子云偏移 $\rightarrow A-B$ 为极性键
相差大

若 A 与 B 的 χ 值相差不大, 则为非极性键 无 δ^+ / δ^-

2.1.3 杂化效应

杂化效应 (比较 $-C \equiv CH$, $-CH=CH_2$, $-CH_2CH_3$ 的电负性)
 sp sp sp

从 $sp \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3$ 杂化指数 $i \uparrow \rightarrow p$ 轨道成分 $\uparrow \rightarrow$ 电子云靠程度 $\downarrow \rightarrow$ 电负性 \downarrow

$$\Rightarrow \chi_{-C \equiv CH} > \chi_{-CH=CH_2} > \chi_{-CH_2CH_3}$$

杂化效应: 某相同原子的电负性会被杂化形态影响

2.1.4 偶极, 偶极矩

偶极矩 记 $\overset{+}{\delta} \longrightarrow \overset{-}{\delta}$

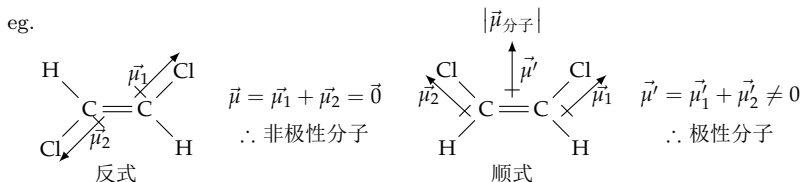
B-A 为极性键, 其中 A 带 δ^+ , B 带 δ^-

定义矢量 $\vec{\mu}$ 由 $\delta^+ \rightarrow \delta^-$ 大小 $|\vec{\mu}| = q |\vec{r}|$ 即 $\vec{\mu} = q \vec{r} \rightarrow \begin{cases} |\vec{\mu}|_{\text{键}} = 0 & \text{非极性键} \\ |\vec{\mu}|_{\text{键}} \neq 0 & \text{极性键} \end{cases}$

称 $\vec{\mu}$ 为 A-B 的键偶极矩

分子偶极矩: 若分子各键偶极矩矢量记为 $\vec{\mu}_1, \vec{\mu}_2, \vec{\mu}_3, \dots, \vec{\mu}_n$

$$\text{记分子偶极矩 } \vec{\mu} = \sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i \quad \text{矢量合成} \quad (2.1)$$



2.2 有机反应的本质

2.2.1 分子间作用阻碍三种形式

取向+诱导+色散
↑
阻碍 = 外层电子的库仑斥力 + 分子间作用力 + 轨道作用
(大) (小) (大)

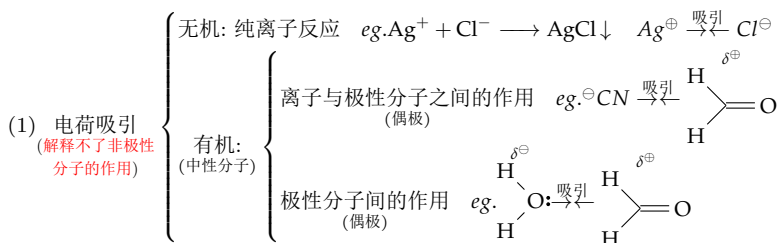
↓

克服阻碍的最小能 E_{min} (活化能 E_A)

↓ 分子间有效碰撞 ⇒ 克服阻碍 ⇒ 反应发生

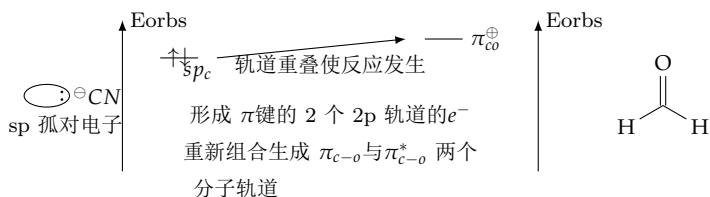
克服阻碍 = “净” 电荷吸引 + 轨道作用
(反应) (1) (2)

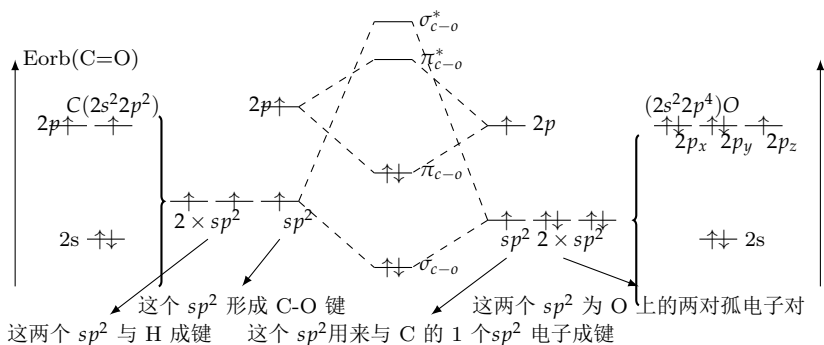
2.2.2 两种途径使反应发生



(2) 轨道重叠 orbsoverlap 对有机反应的解释

(反应 1) Rxn1 离子与极性分子的作用 $\text{CN}^{\ominus} + \text{HCHO}$





形成 C-O σ 键的两个 sp^2 轨道重新组合生成两个分子轨道

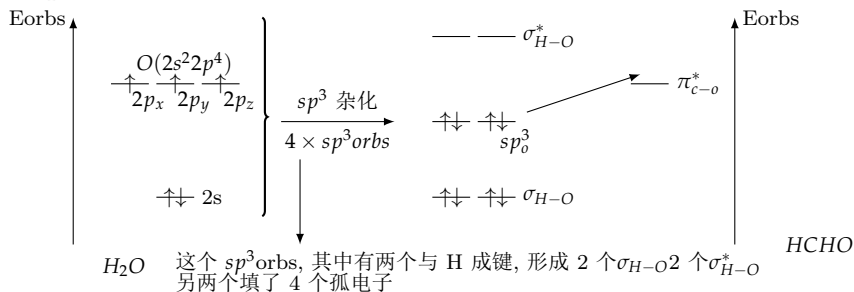
分别为 $\sigma_{c-o}, \sigma_{c-o}^*$

由于 $\ominus CN$ 的 sp 轨道上的 L.P 与 C=O 上的 π_{c-o}^* 空轨道相互作用

使两分子接触并突破了活化能 E_A , 使反应发生

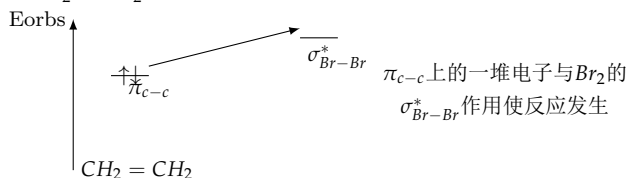
Rxn2 H_2O 与 $HCHO$ 的作用

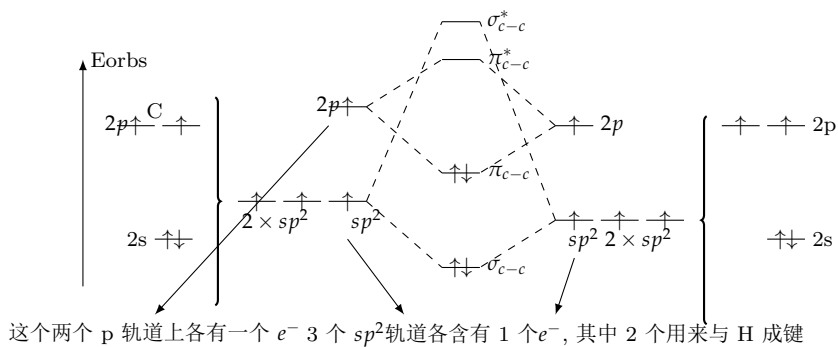
对 H_2O 的分子轨道处理



Rxn3 $CH_2 = CH_2$ 与 Br_2 的第一步反应

对 $CH_2 = CH_2$ 的分子轨道处理





形成 2 个 π 轨道 $\begin{cases} \pi_{c-c}^* \\ \pi_{c-c} \end{cases}$ 一个与相邻 sp^2 的 C 成键形成 $\begin{cases} \sigma_{c-c}^* (empty) \\ \sigma_{c-c} (filled) \end{cases}$

轨道重叠理论可以理解反应的发生

2.2.3 总结

大多数反应依靠轨道重叠相互作用发生，而只有少数反应依靠电荷吸引

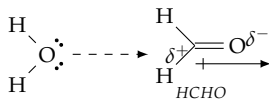
因此，用轨道重叠作用解释反应的发生具有代表性

2.3 $Nu:^- & E^+$

亲核试剂与亲电试剂

Nucleophile & Electrophile

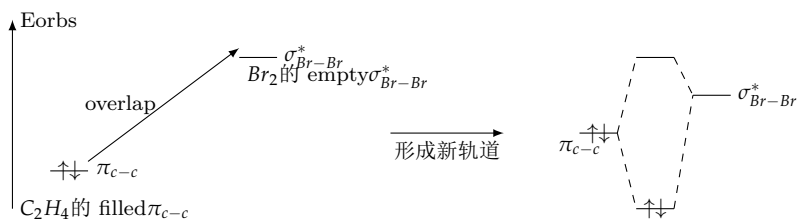
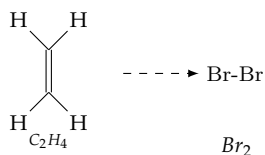
2.3.1 回归两个反应



分子轨道理论观点



H_2O 中的 O: 给电子 (donates electrons)
 $HCHO$ 中的 C: 收电子 (accepts electrons)



2.3.2 做出下列普适化定义

* 反应中提供 e^- 作为亲核试剂 (Nu:) 反应中接受电子作为亲电试剂 (E^\oplus)

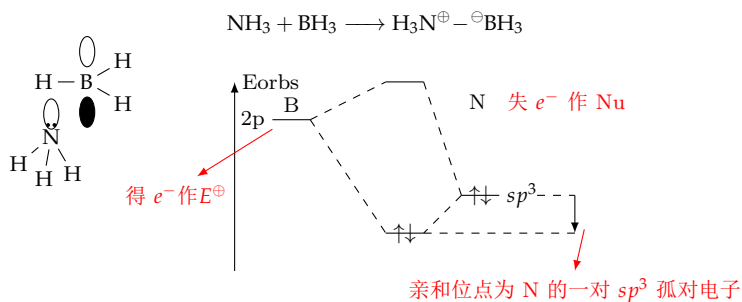
↓
一对 e^-

↓
形式正电荷

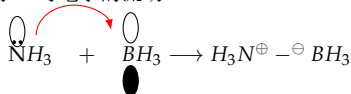
用“弯曲箭头”表示电子 (一对) 流动



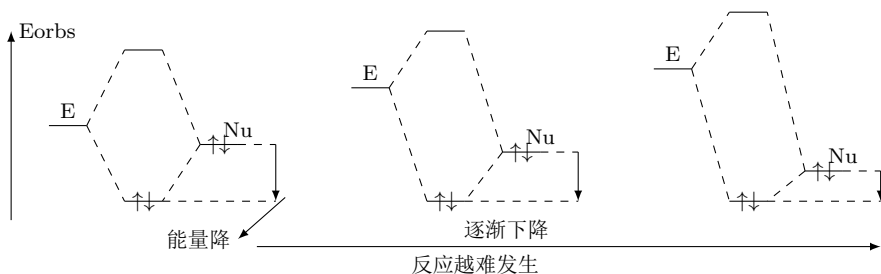
2.3.3 用新的理论观点，讨论一个反应



若用弯曲箭头表示一对电子的流动



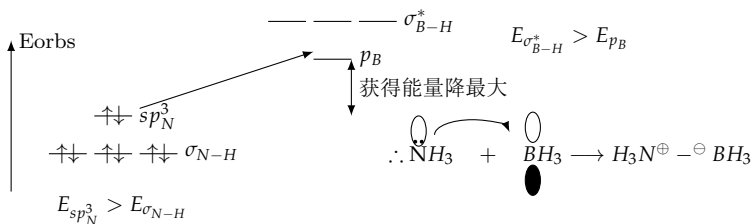
则可以表示为



亲核试剂与亲电试剂作用，两轨道重叠会有 “能量降”

↓
越打越有利于反应发生

close in energy but 能量降的大小取决于轨道间的接近程度，
越接近获得的能量降越大!



N 的 sp^3 与 B 的 empty p 能量差最小

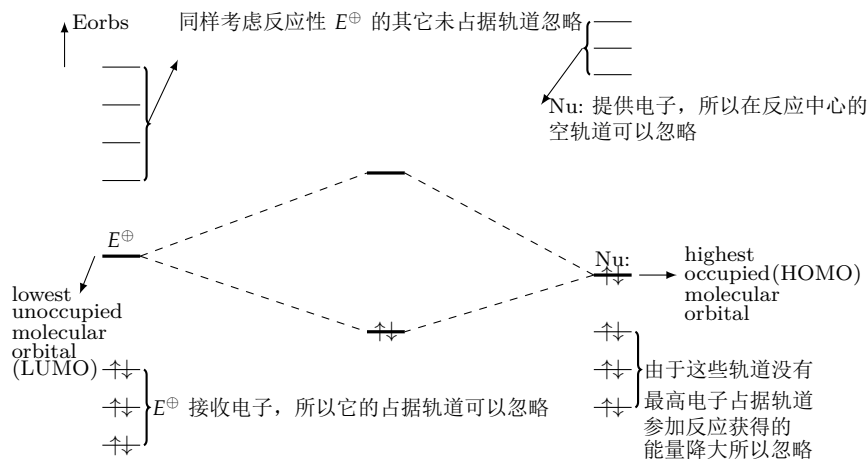
以上就是前线轨道理论 HOMO/LUMO 的基础

2.4 前线轨道理论简介

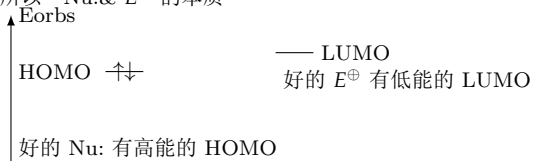
Review: Nu: 与 E^{\oplus} 能量越相近的轨道作用形成新轨道, 新轨道相对于原轨道的能量降越大

一般的亲核试剂与一般的亲电试剂

不止一条 orb



所以 Nu: & E^{\oplus} 的本质



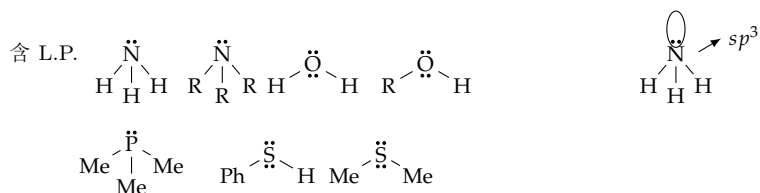
Nu: E^{\oplus}

推论: 以后我们只要谈 Nu: 只关注 Nu: 的 HOMO
谈 E^{\oplus} 只关注 E^{\oplus} 的 LUMO

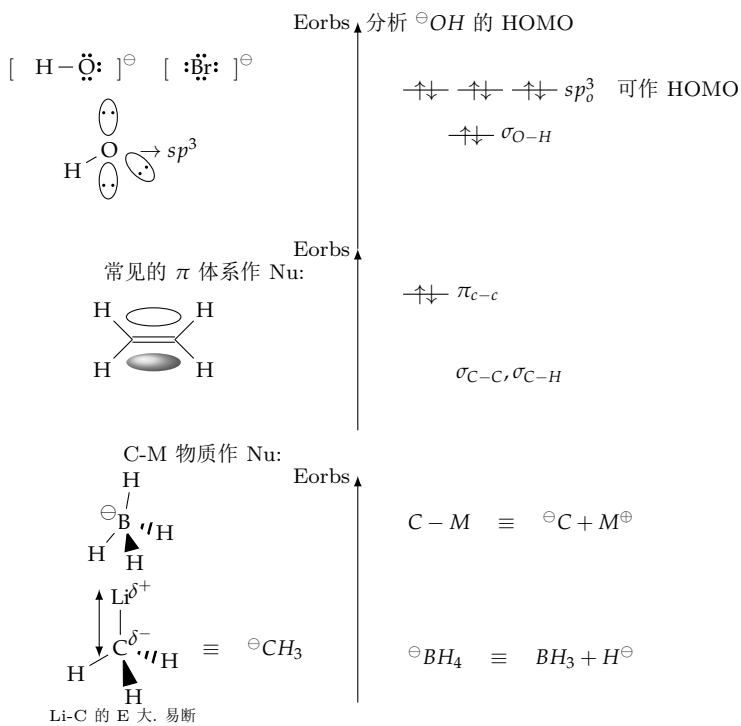
2.4.1 哪些轨道常作 Nu: 的 HOMO

哪些轨道/结构常作 Nu: 的 HOMO

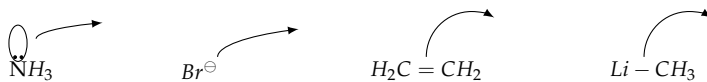
孤对电子所占据的轨道可作 HOMO



常见的阴离子也可以作 Nu:



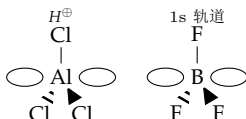
Nu: 给出电子的过程可表示为



2.4.2 哪些轨道作为 HOMO/ E^{\oplus}

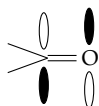
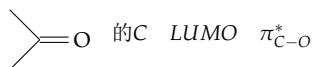
哪些轨道 & 结构作为 HOMO/ E^{\oplus}

eg_1 有空轨道的结构可作 E^{\oplus} , 其中空轨道作 LUMO



eg_2 强极性 π 体系的 π^* 作为 LUMO

Δ



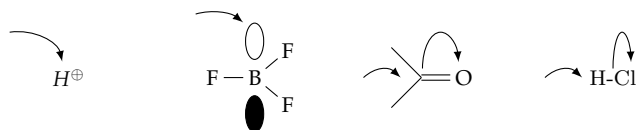
eg_3 与电负性大的原子以 σ 键相连, σ^* 可作为 LUMO

HCl 的 σ_{H-Cl}^*

H_3C-Br 的 σ_{C-Br}^*

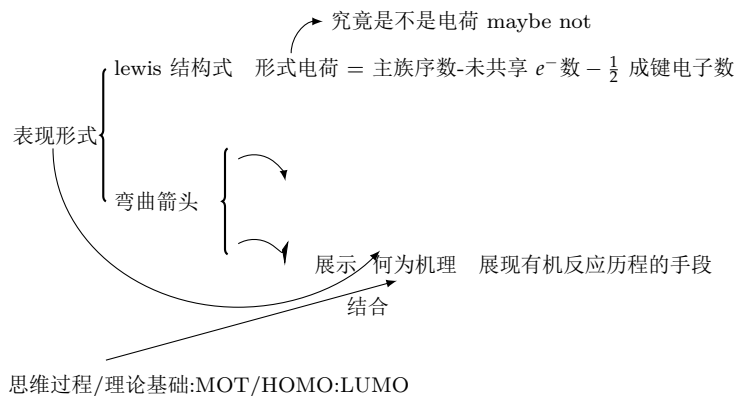
Br-Br 的 σ_{Br-Br}^*

E^{\oplus} 接受电子的过程可表示为

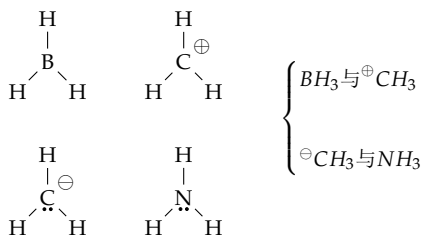


出现第 2 根箭头是第 1 根箭头作用后电子变多, 需要把电子推出去

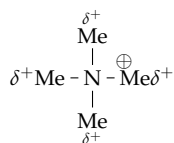
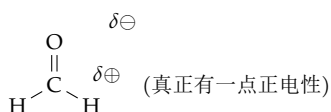
2.5 画机理



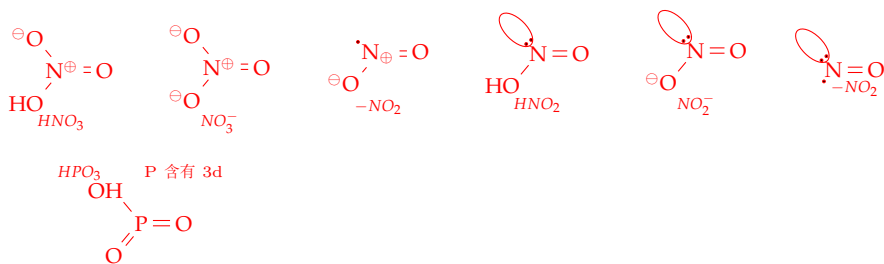
2.5.1 形式电荷的真实意义



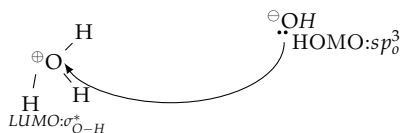
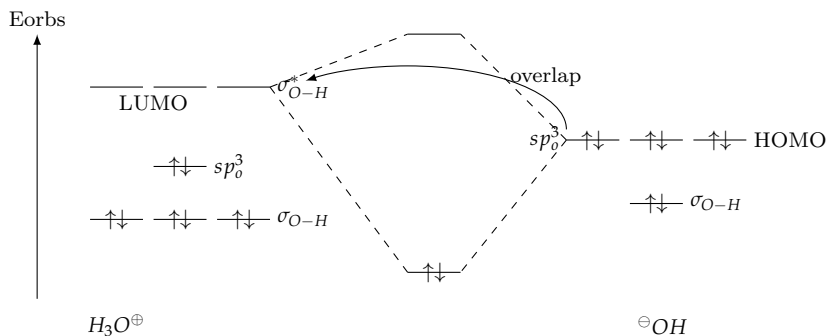
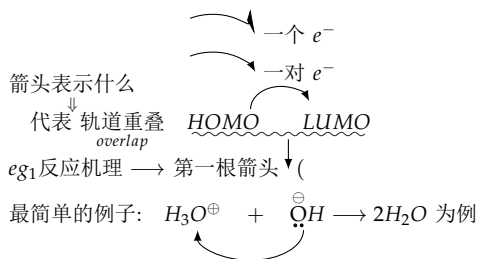
C^{\ominus} N^{\oplus}
补足电荷的记号, 不是真正的电荷



形式电荷与部分电荷中心不重合

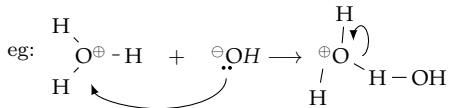


2.5.2 箭头表示什么



第一根箭头: 找到 HOMO&LUMO 并用一个箭头表示形成的新化学键

通过第一根箭头作用后，会发现某些原子电子多了，就会有第二根箭头“推走”多的电子

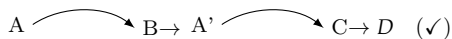
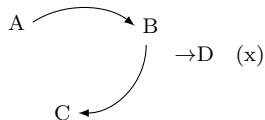


2.5.3 推电子原则

推电子原则: $\left\{ \begin{array}{l} \text{为何推: 电子过多, 装不下壳层} \\ \text{推给谁: 邻近的能装下电子的原子} \\ \text{推多少: 推成稳定结构} \\ \text{谁被推: 能量最高的 } e^- \text{ 对} / e^- \text{ 被推} \end{array} \right.$

1. 电子装不下壳层 $\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ 周期 } 8e^- \\ 3 \text{ 周期 } 18e^- \end{array} \right.$

2.3 分子反应机理 $A + B + C \rightarrow D$ 三分子发生有效碰撞概率极小



3. “箭头”贪多 正确的(合理)的机理箭头 ≤ 3 根

机理每步反应都称“基元反应”

4. 溶液相中不存在 H^{\oplus} 质子迁移用 $\text{HA}/\text{H}_3\text{O}^{\oplus}$