

有机化学

课 前 介 绍

主讲教师：冯燕 副教授 E-mail: fy70@163.com

2017年安徽大学“青年教师教学基本功竞赛”一等奖

2018年获安徽省“教坛新星”称号

安徽大学 化学化工学院

课件共享邮箱：

anhuihengyan@ahu.edu.cn

密码：fy123456

教材： 有机化学（第三版，2018年）

高占先 主编

高等教育出版社出版

配套辅导教材： 有机化学学习指导(第二版)

姜文凤 高占先/编

高等教育出版社出版

参考书目：1.基础有机化学（上,下，第四版）
邢其毅 主编

2.有机化学（上,下，第四版）
胡宏纹 主编

3.有机化学 伍越寰 主编

学好有机化学的几个重要环节

1. 课前预习
2. 听课、记笔记
3. 整理、归纳、总结
4. 做习题（巩固）—— 非常重要！！
5. 讨论及答疑 —— 提出一个问题往往比解决一个问题更重要。

切记：不要死记硬背
不要临时抱佛脚

教学安排

➤ 上半学期：第一章 ~ 第八章

(其中：第2章 命名 第三章 同分异构现象
分解到各对应章节中讲解)

➤ 下半学期：第九章 ~ 第十二章

注：1. 第四章谱学内容不讲

2. 第十三章 ~ 第二十一章内容不讲

考试和成绩

- 期末考试一次
- 课堂练习多次
- 成绩评定的主要因素：平时成绩和期末考试成绩（3:7）

平时成绩评定的因素：作业完成情况

课堂练习成绩（1-2次）

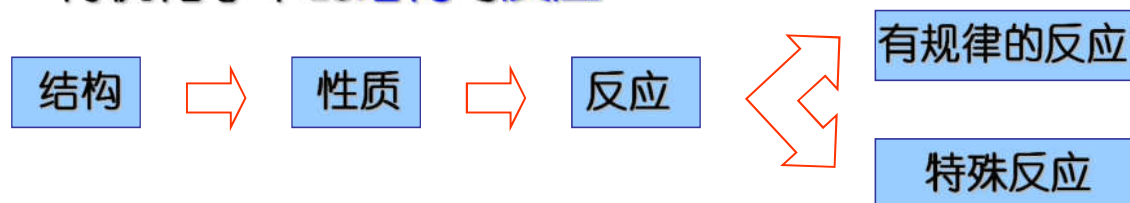
出勤率和学习态度等

关于习题

- 每章课程结束后，根据教学内容安排一定量的练习
- 未布置的习题自行完成
- 鼓励完成课堂布置思考题

学习中应注意的几个方面

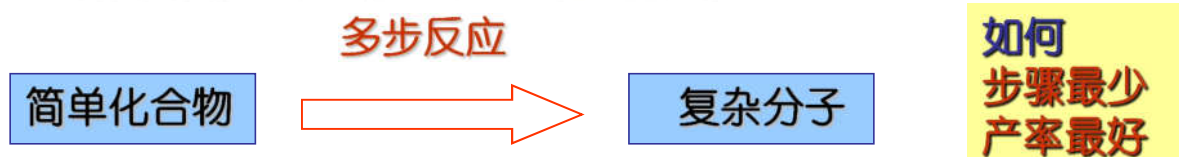
1. 有机化学中的结构与反应



2. 有机反应和反应机理



3. 有机反应中的应用—有机合成



请自学课本第18章—有机合成基础

第一章 绪 论

主要内容

有机化学和有机化合物

有机化合物的结构特征

有机化合物研究方法和分类

有机反应类型和溶剂的分类

第一节 有机化学的发展

有机化合物和有机化学

有机化合物的发展过程

有机化合物的特点

有机化学展望

一. 有机化合物和有机化学

生命力论与早期的有机化学 (1828年之前)



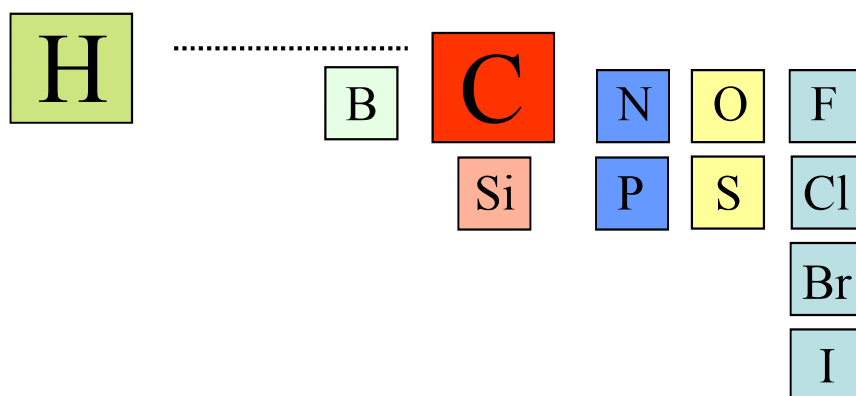
最早的有机化合物来自
于动植物体 (有机体)

生命力论 (Vitalism) 认为：

有机化合物只能在一种神秘的“生命力”支配下才能产生, 是不可能由简单的无机化合物在实验室中合成的。

有机化合物 —— 含碳化合物 —— 碳氢化合物及其衍生物

有机化合物中常见的元素



有机化学 (Organic Chemistry)

—— 研究有机化合物的组成, 结构, 性质
及其变化规律的科学

二. 有机化学的发展过程

1. 天然产物的提取和加工阶段

随着分离提纯技术的进步，在18世纪末，瑞典化学家舍勒先后分离出酒石酸、柠檬酸、尿酸、乳酸等等。

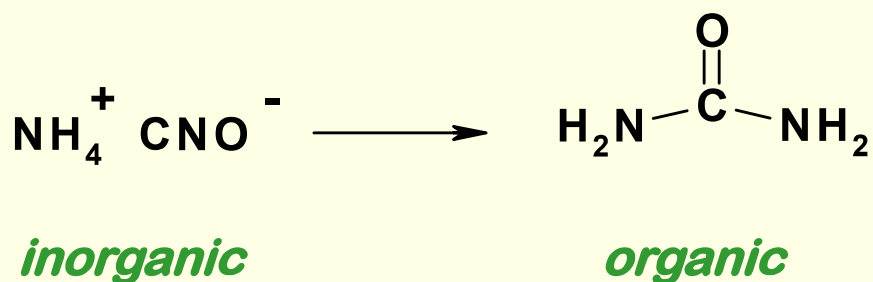
2. 人工合成有机物阶段

“生命力”论者认为有机物是由有机体内的生命力制造出来的，在实验室里不可能用人工方法制造出有机物。

1828年 德国化学家维勒由无机物氰酸铵合成出有机物尿素。

Wöhler Friedrich (German) 的实验 (1828年)

由氰酸铵（无机物）制得尿素（有机物）



尿素的人工合成证明了可以在实验室里制备有机化合物，有机化合物与无机化学物间无截然的界限。

1840年柯尔伯合成了醋酸，1850年贝特洛合成了油脂类物质。至此，“生命力”学说被彻底否定，有机化学进入合成时代。

3. 有机理论体系建立阶段

- ※ 1865年，凯库勒提出有机碳的四价学说。
- ※ 1874年，范托夫和勒贝尔提出饱和碳原子的四面体构型学说。
- ※ 1885年，拜尔提出了张力学说。
- ※ 1917年，路易斯提出电子对理论。
- ※ 二十世纪三十年代，建立了量子化学，出现了诱导效应、共轭效应及共振论。
- ※ 二十世纪六十年代，现代物理方法应用到有机分子结构测定。
- ※ 近年来，有机化学界使用计算机进行有机合成的设计工作。

三. 有机化合物的特点：

1. 组成复杂, 数目繁多 (同分异构体多)
2. 对热不稳定, 易燃烧 (极少数例外)
3. 熔点较低 (一般在400℃以下)
4. 易溶于有机溶剂, 难溶于水 (有例外)
5. 易分解
6. 反应慢, 副反应多

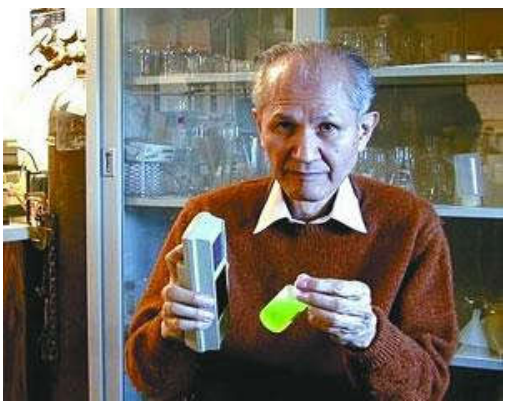
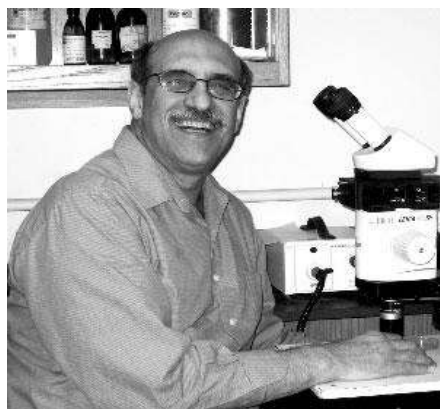
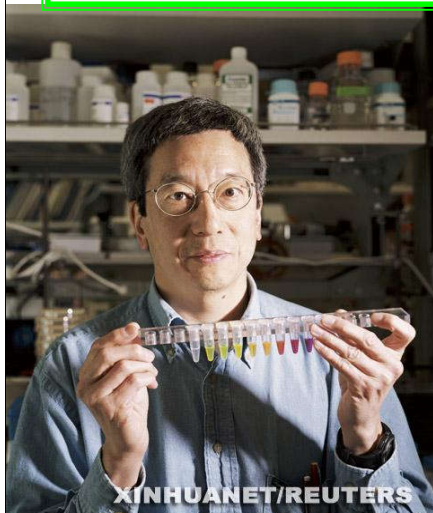
四. 有机化学展望：与其他学科相互交叉和渗透

1. 天然有机化学
2. 物理有机化学
3. 量子有机化学
4. 有机合成化学
5. 元素有机化学
6. 金属有机化学

2000年以来的与生物学科有关的Nobel 化学奖

- 2002年诺贝尔化学奖授予美国科学家约翰·芬恩与日本科学家田中耕一“发明了对生物大分子的质谱分析法”；另一项是瑞士科学家库尔特·维特里希“发明了利用核磁共振技术测定溶液中生物大分子三维结构的方法”。
- 2003年诺贝尔化学奖授予美国科学家彼得·阿格雷和罗德里克·麦金农，以表彰他们在细胞膜通道方面做出的开创性贡献。
- 2004年诺贝尔化学奖授予以色列科学家阿龙·切哈诺沃、阿夫拉姆·赫什科和美国科学家欧文·罗斯，以表彰他们发现了细胞是如何摧毁有害蛋白质的（即泛素调节的蛋白质降解）。
- 2006年诺贝尔化学奖授予美国科学家罗杰·科恩伯格，以奖励他在“真核转录的分子基础”研究领域作出的贡献，他第一个成功地将脱氧核糖核酸（DNA）的复制过程捕捉下来。

2008年Nobel化学奖-发现和改造绿色荧光蛋白基因-报道基因



美籍华裔科学家**钱永健**的主要贡献是利用水母发出的绿光的化学物来追查实验室内进行的生物反应。
美国生物学家**马丁·沙尔菲**的主要贡献在于向人们展示了绿色荧光蛋白作为发光的遗传标签的作用。
日本有机化学家兼海洋生物学家**下村修**于1962年从一种水母中发现了荧光蛋白，被誉为生物发光研究第一人。

由于绿色荧光蛋白用紫外线一照就发出鲜艳绿光，研究人员将绿色荧光蛋白基因插入动物、细菌或其他细胞的遗传信息之中，让其随着这些需要跟踪的细胞复制，可“照亮”不断长大的癌症肿瘤、跟踪阿尔茨海默氏症对大脑造成的损害、观察有害细菌的生长，或是探究老鼠胚胎中的胰腺如何产生分泌胰岛素的 β 细胞。

Nobelpriset i kemi 2009



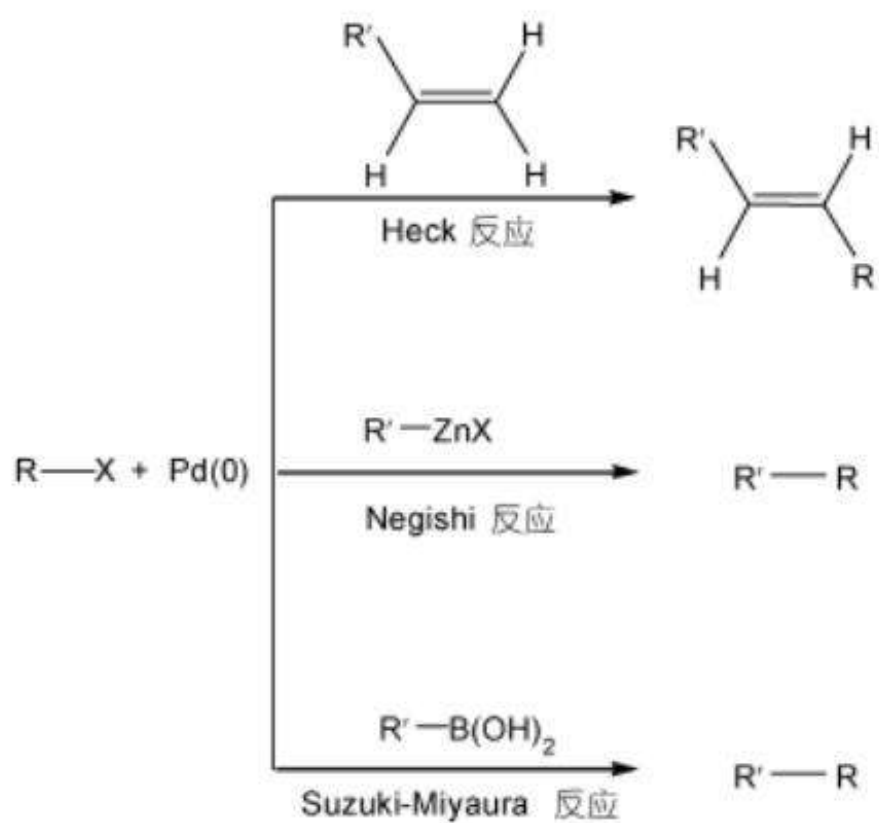
英国剑桥大学科学家文卡特拉曼·拉马克里希南（左）、美国科学家托马斯·施泰茨（中）和以色列科学家阿达·约纳特因

“对核糖体结构和功能的研究”

“**核糖体**”扮演着生命化学工厂中“**工程师**”的角色：它翻译出DNA所携带的密码，进而产生不同的蛋白质，分别控制人体内不同的化学过程。三位科学家采用**X射线蛋白质晶体学**的技术，标识出了构成核糖体的成千上万个原子。不仅让我们知晓了核糖体的“外貌”，而且**在原子层面上**揭示了核糖体功能的机理。”

2010年诺贝尔化学奖——钯催化交叉偶联反应

- 制造复杂的有机材料，需要通过化学反应将碳原子集合在一起。但是碳原子本身非常稳定，不易发生化学反应。解决该问题的一个思路是通过某些方法让碳的化学性质更加活泼，更容易发生反应。
- 美国科学家理查德·赫克(Richard F. Heck)、日本科学家根岸英一(Ei-ichi Negishi)和铃木章(Akira Suzuki)解决了这一难题。目前“钯催化交叉偶联反应”（包括1972年Heck反应，1977年Negishi反应和1979年Suzuki反应）技术已在全球的科研、医药生产和电子工业等领域得到广泛应用。



R, R' 为芳基或烯烃基或烷基

图 1 Heck 反应、Negishi 反应和 Suzuki-Miyaura 反应式

例如抗肿瘤药物Discodermolide最初于1990年科学家在加勒比深海的海绵Discodermia dissoluta中提炼出的,其结构式如图所示.与紫杉醇相比,Discodermolide的水溶性好,药效强,其最重要的特点是Discodermolide不会产生多向抗药性,而且与紫杉醇合用还会增加疗效.

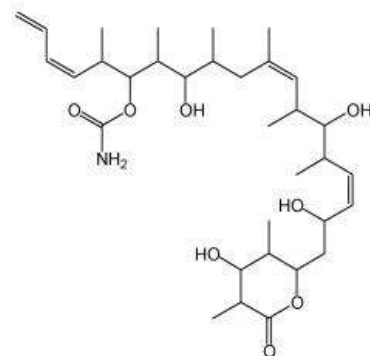


图 14 Discodermolide 的结构式^[89]

但是限制Discodermolide 进行研究和成为临床抗癌药的一个重要因素就是它的供应问题,它从加勒比深海的海绵中分离出来的产率仅为0.002%,这远远不能满足研究的需要,更达不到临床所需. Schreiber研究小组在1996年报道了Discodermolide 的全合成方法,其中的关键步骤包含 Negishi 反应.如今,经过许多研究小组的努力,科学家已经开始将Discodermolide 进行临床测试.

目前25% 的合成药品都由这3 种反应中的一种制成,因此,他们的发明对制药工业具有举足轻重的影响.

第二节 有机化合物的结构特征

共价键的形成

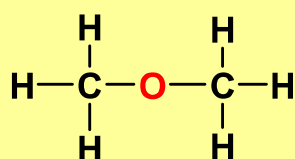
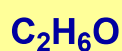
共价键的基本属性

分子间作用力

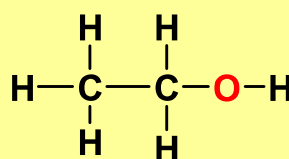
诱导效应

酸碱的概念

有机化合物的结构：指分子的组成、分子中原子相互结合的顺序和方式、价键结构、分子中电子云分布、三维结构和分子中原子或原子团之间相互影响等。



甲醚



乙醇

一. 共价键的形成及经典结构理论

(一) 经典结构理论

- **八隅体 (Octet):** 原子总是倾向获得与惰性气体相同的价电子排布 (价电子层达到2个或者8个电子的稳定结构)
- **离子键 (ionic bond):** 原子间通过电子转移产生的正负离子相互结合而成键
- **共价键 (covalent bond):** 原子间通过共用电子对相互结合而成键 (电子共享)

C: $1s^2 2s^2 2p^2$

- 最外层4个价电子
- 中等电负性
- 可通过与其它原子共享电子满足八隅体（成共价键）

单键 —— 由一对共享电子形成的键

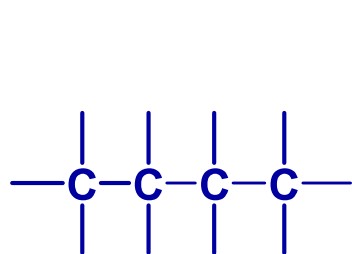
双键 —— 由两对共享电子形成的键

叁键 —— 由三对共享电子形成的键

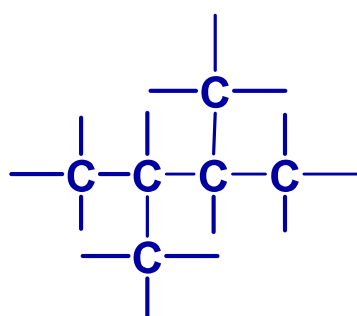
有机分子中的化学键 —— 共价键

共价键具有**饱和性**:元素原子的共价数等于该原子的未成对电子数。(C原子外层4个电子,最多可以形成4个共价键.)

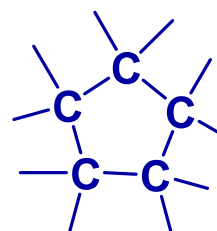
共价键具有**方向性**:电子云重叠越多,形成的键越强.



直链



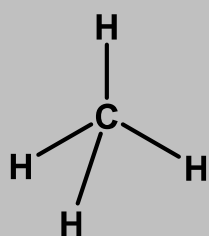
带侧链



环状

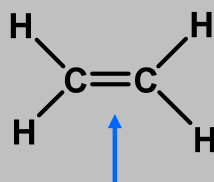
（二）杂化轨道理论与有机分子结构

杂化轨道理论：成键之前原子轨道进行了重组，s轨道和p轨道结合而形成杂化原子轨道，从而使电子对在空间上相距最远，并使得两个原子核之间的成键区域中的电子密度最大。



C-H键长度相等

四面体型分子



有一根键较活泼

平面型分子

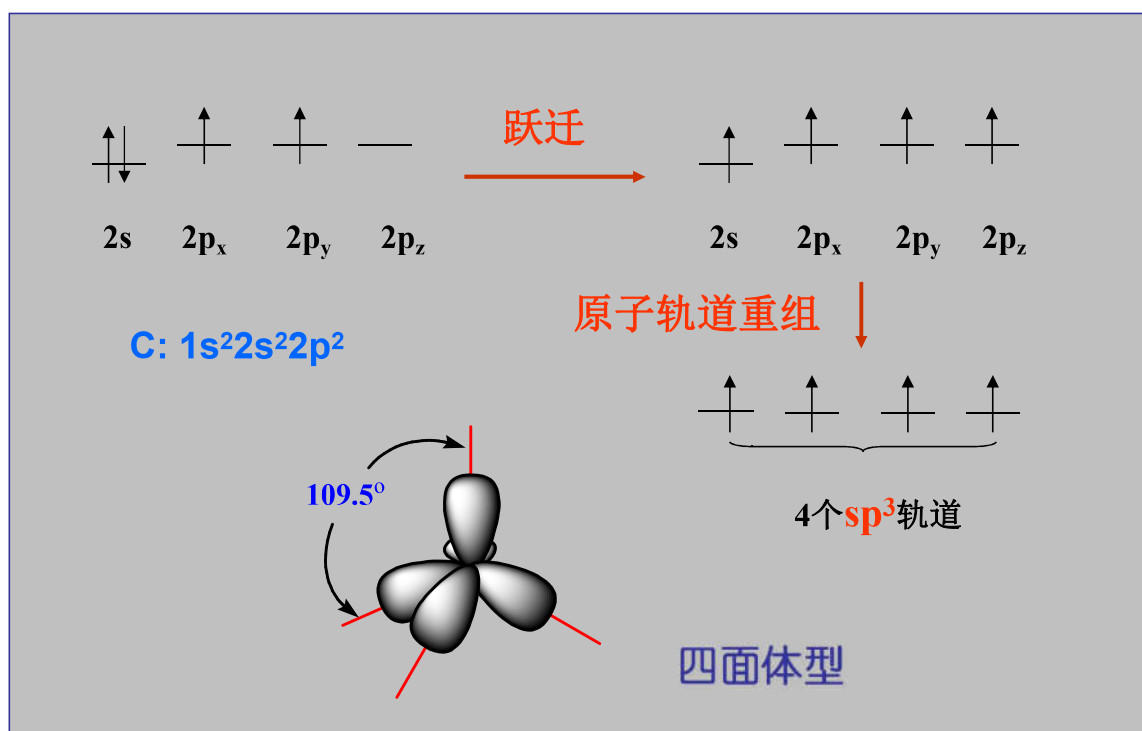


有两根键较活泼

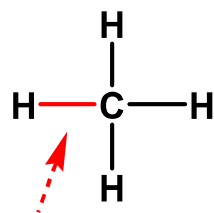
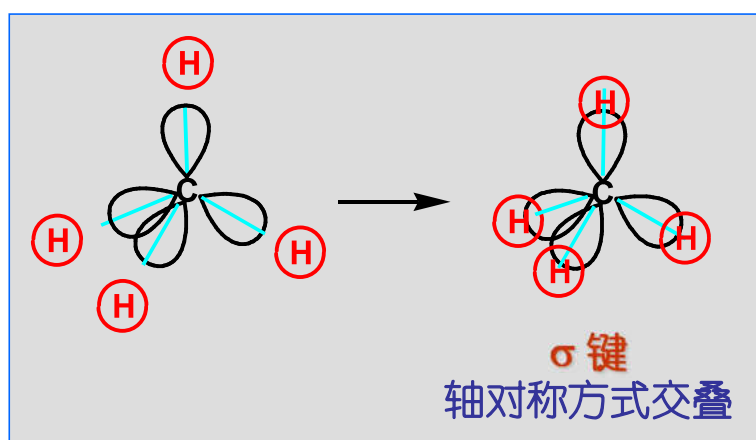
直线型分子

碳原子的几种轨道杂化

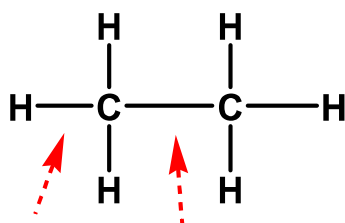
1. sp^3 杂化



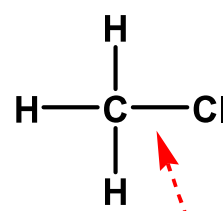
- 甲烷(CH_4)的
成键示意



σ 键($\text{sp}^3\text{-s}$)

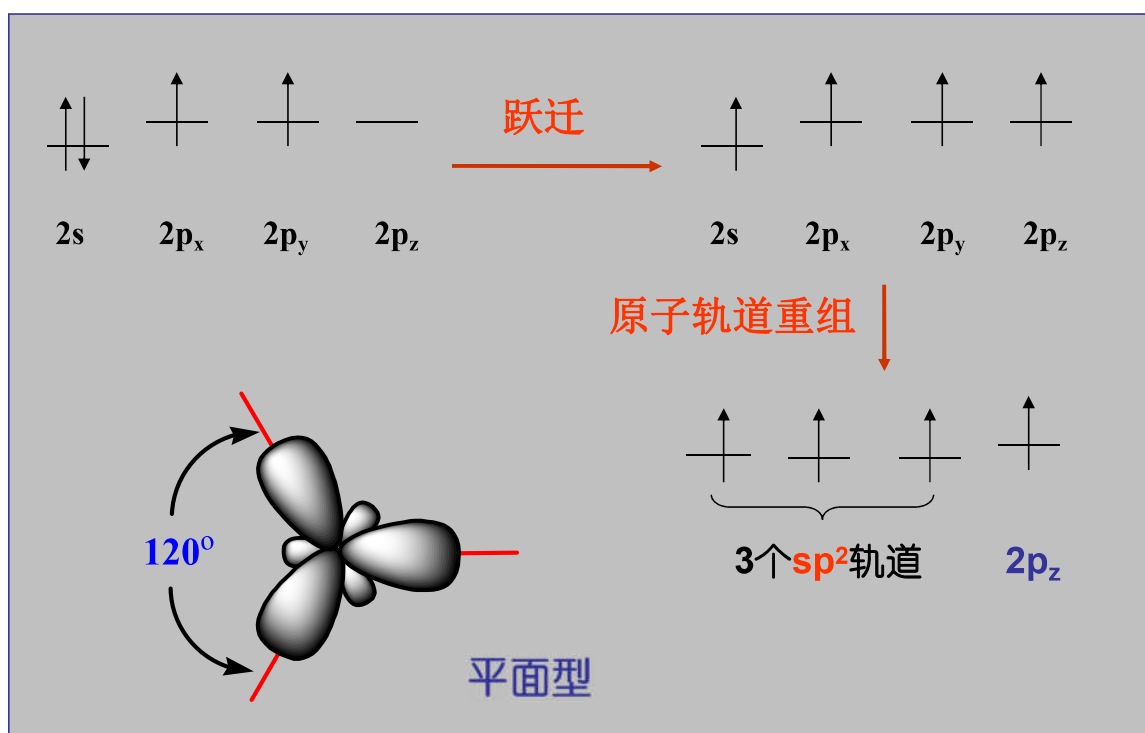


σ 键($\text{sp}^3\text{-s}$) σ 键($\text{sp}^3\text{-sp}^3$)

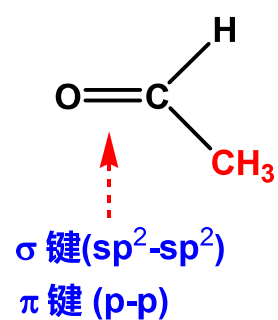
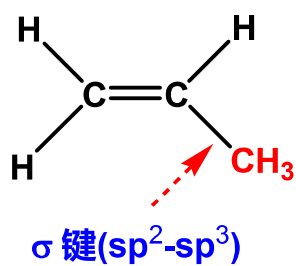
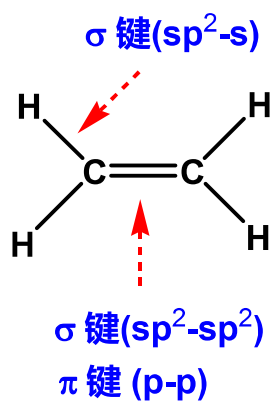
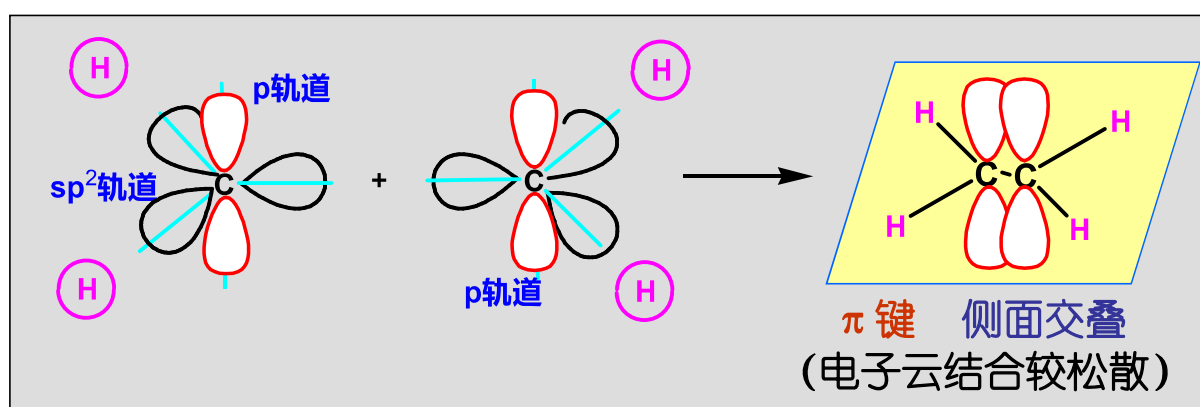


σ 键($\text{sp}^3\text{-p}$)

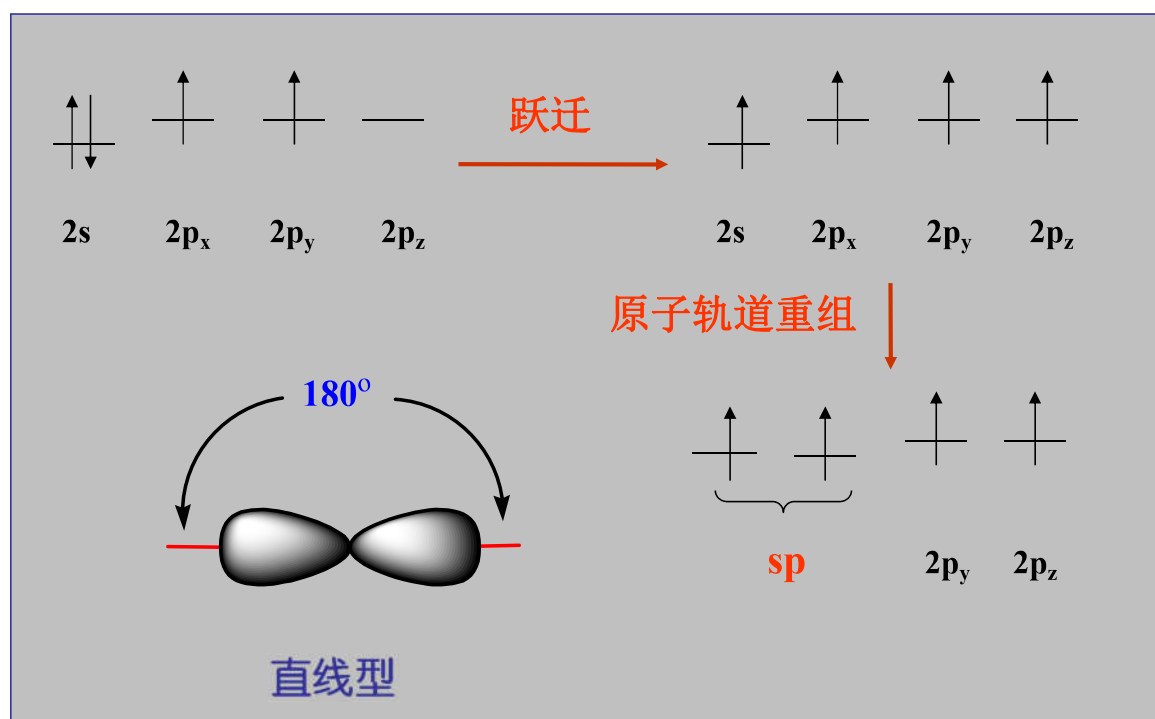
2. sp^2 杂化



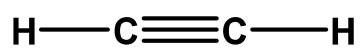
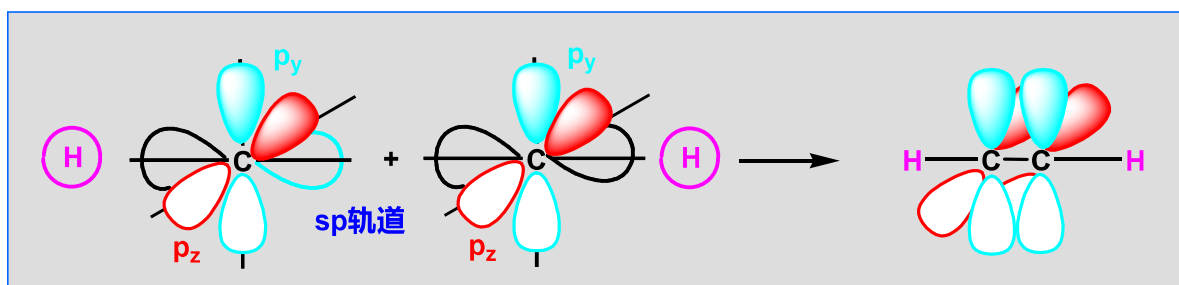
● 乙烯($\text{CH}_2=\text{CH}_2$)的成键示意



3. sp杂化

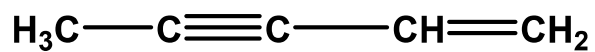


● 乙炔 ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) 的成键示意:



σ 键(sp-sp)
2 π 键 (p-p)

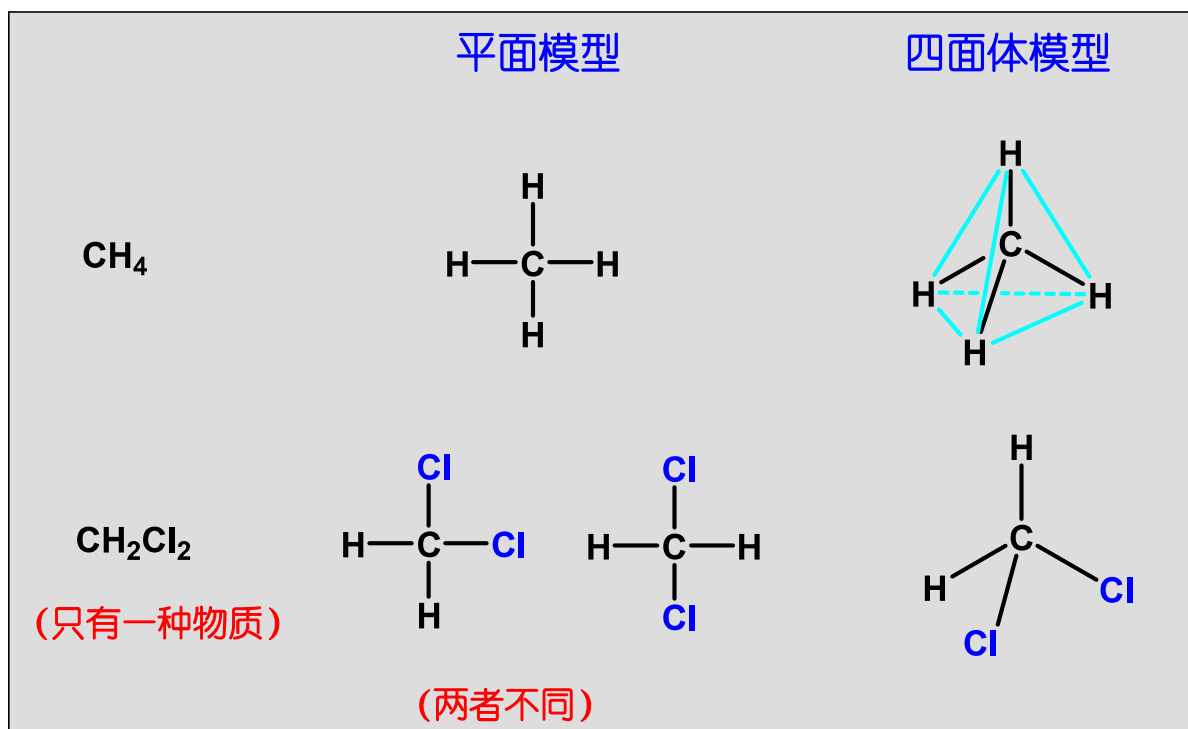
σ 键(sp-s)



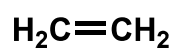
σ 键 (sp-sp²)

(三). 有机化合物的几何形象与立体结构化学

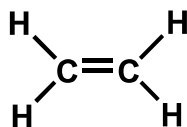
1. 烷烃：四面体型



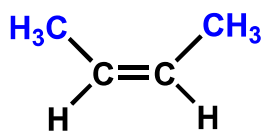
2. 烯烃：平面型



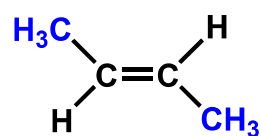
平面型



有顺反异构体
(双键不能旋转)



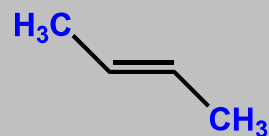
顺式



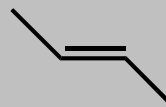
反式



or



or



键线式

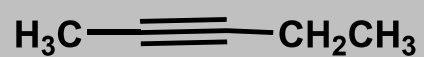
3. 炔烃：直线型



直线型



不正确的表达式

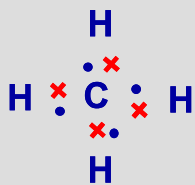
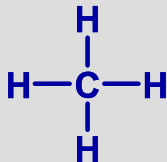
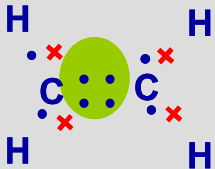
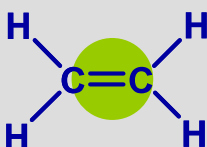




or



键线式

(四). 有机化合物结构的常用表达方式

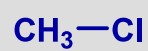
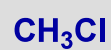
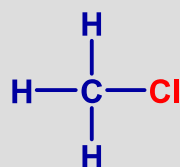
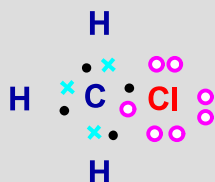
	Lewis 构造式	短线构造式	缩简构造式	
甲烷			CH_4	单键
乙烯			$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	双键
乙炔			$\text{HC}\equiv\text{CH}$	叁键

Lewis 构造式

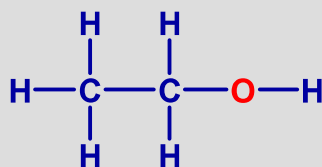
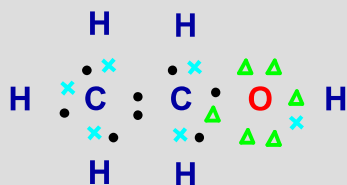
短线构造式

缩简构造式

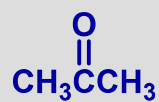
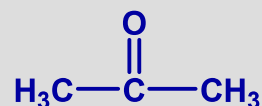
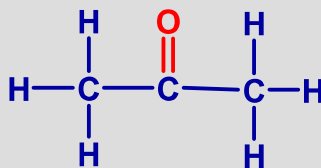
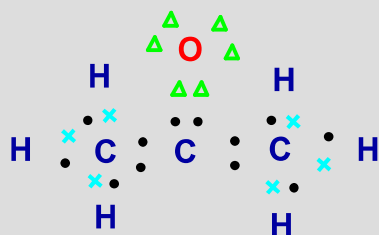
氯甲烷



乙醇

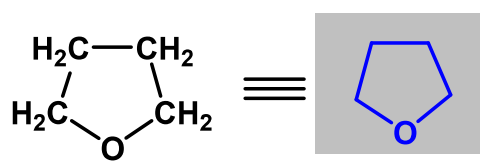
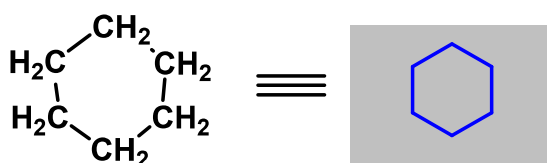
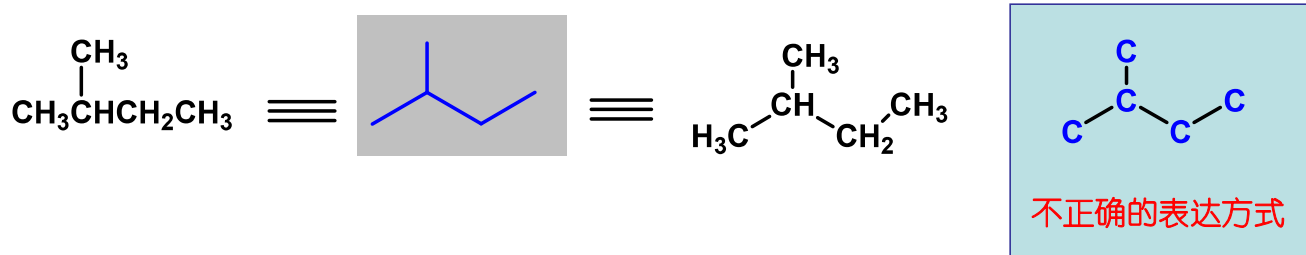
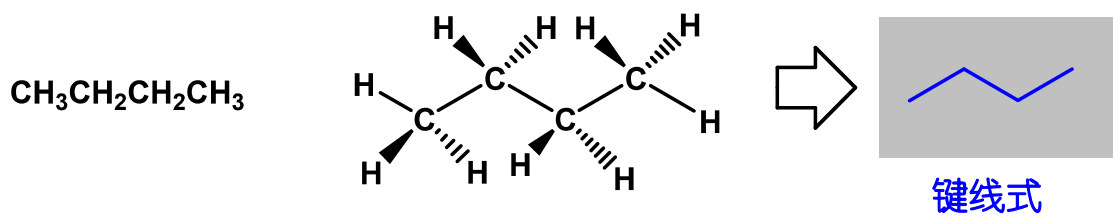


丙酮



●用键线式简化结构式

省略了什么？



二. 共价键的基本属性

用于表征化学键性质的物理量称键参数。

主要指键长、键角、键能等。

(1) 键长 (bond length):

分子中成键的两原子核之间的距离称之键长。

不同的共价键具有不同的键长。

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。

常见共价键的键长

共价键	键长/pm	共价键	键长/pm	共价键	键长/pm
C-H	109	C=C	134	CC三键	120
C-C	154	C=N	128	CN三键	116
C-N	147	C=O	122	H-N	103
C-O	143			H-O	96
C-F	141				
C-Cl	177				
C-Br	191				
C-I	212				

键长数据可通过单晶X-射线衍射等实验手段测得，还可用量子力学的近似方法，从已知热力学数据算得。

(2) 键角 (bond angle):

两个共价键之间的夹角称之**键角**。

键角数据应用实例

理论上，烷烃中C都是 sp^3 杂化，键角应相同，即 109.5° 。
实际中，随分子结构不同，键角与理论值并不一致。

当分子的键角与理论（平均）值相差很大时，就会使分子出现一些特殊性质。

例如：环丙烷中，C-C-C键角(105.5°)与理论键角(109.5°)相差约 4° ，导致环丙烷性质与丙烷不同，化学性质活泼，不稳定。

(3) 键能 (bond energy):

共价键的强度用键能来衡量。形成或断裂一个共价键放出或消耗的能量，称该键的**离解能**。分子中多个同类型的键时，常用它们离解能的平均值来表示，称之为**键能** $E(\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 。

常见共价键的平均键能 (KJ/mol)

键	键能	键	键能	键	键能
O-H	464.47	C-F	485.6	C=C	611.2
N-H	389.3	C-Cl	339.1	CC三键	837.2
S-H	347.4	C-Br	284.6	C=N	615.2
C-H	414.4	C-I	217.8	CN 三键	891.6
H-H	435.3			C=O	736.7(醛)
C-C	347.4				749.3(酮)
C-O	360				
C-N	305.6				
C-S	272.1				

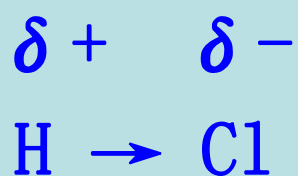
(4) 键的极性和元素的电负性:

非极性共价键 (nonpolar bond):

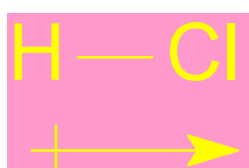
当两个相同原子形成共价键时，成键电子云是对称分布于原子之间，这样的键没有极性，称非极性共价键。

极性共价键 (polarized covalent bond):

两个不同的原子结合形成共价键时，成键电子云不完全对称而呈现极性的共价键，称极性共价键，如：



极性共价键的电荷分布不均匀，正、负电中心不相重叠，就构成了一个偶极，偶极的大小由偶极矩 μ 表示。

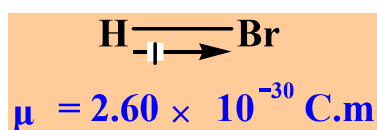


常见共价键的偶极矩

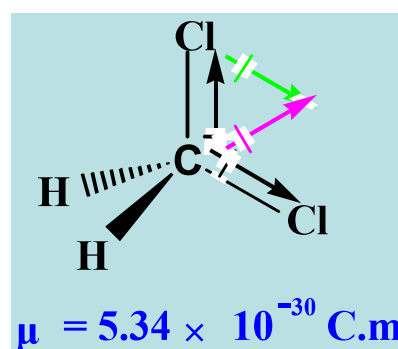
共价键	$\mu/10^{-30}\text{C.m}$	共价键	$\mu/10^{-30}\text{C.m}$	共价键	$\mu/10^{-30}\text{C.m}$
H-C	1.33	C-N	0.73	C=O	7.67
H-N	4.34	C-O	2.47	CN	11.67
H-O	5.04	C-S	3.00		
H-S	2.72	C-F	4.70		
H-Cl	3.60	C-Cl	4.78		
H-Br	2.60	C-Br	4.60		
H-I	1.27	C-I	3.97		

偶极矩是**向量**，带有**方向性**，一般以 “ $\overset{+}{\text{---}}\overset{-}{\text{---}}\rightarrow$ ” 来表示，箭头表示从正电荷到负电荷的方向。

对于**双原子分子**，分子的偶极矩就是键的偶极矩。对于**叁个或者叁个原子以上**的分子，分子的偶极矩是键的偶极矩的**向量和**。



思考： H_2O 、 CO_2 和 CCl_4 是否为极性分子？



结论：极性分子中一定包含极性共价键，包含极性共价键的分子不一定是极性分子。

元素吸引电子的能力，称为电负性 (electronegativity) 。
极性共价键就是形成共价键的两个原子具有不同电负性引起的。两原子间电负性相差越大，共价键的极性越大。

常见元素电负性值

H	C	N	O	F	Br
2.2	2.5	3.0	3.5	4.0	2.9
	Si	P	S	Cl	I
	1.9	2.2	2.5	3.0	2.6

三. 分子间作用力

1. 偶极-偶极作用力（极性分子）-永久偶极矩

极性大的分子，偶极-偶极作用力大，熔、沸点高，水溶性增强.

2. 范德华作用力（非极性分子）-瞬间偶极矩

极化度越大，分子的接触面积越大，范德华作用力越大. 熔沸点越高。

(极化度与分子内的原子对其外层电子约束的牢固程度有关，参考课本P13页)

3. 氢键：H—Y (Y原子主要是F, O, N)

要求Y原子的原子半径要小, 电负性要大并且带未共用电子对.

氢键是分子间作用力最强的(不超过 25kJ/mol), 在特定情况下, 分子之内也能形成氢键.

氢键不仅对物质的物理性质有很大影响, 而且对于蛋白质, 核酸, 多糖等许多生物高分子化合物的分子形状, 生物功能等也有极为重要的作用.

H_2O (18) 的沸点
为 100°C

CH_4 (16) 的沸点
为 -161°C