

有机化学

讲课教师：刘晨光

旗山校区卢嘉锡楼

406liuchengguang@fzu.edu.cn

教材：

※ 徐寿昌主编，《有机化学》（第二版），高等教育出版社

主要参考书：

※ 邢其毅等《基础有机化学》（第二版），高等教育出版社

※ 任意一本“有机化学学习指导及习题集”

理论教学 48 学时



1、绪论	2学时
2、烷烃	4学时
3、烯烃	4学时
4、炔烃和二烯烃	3学时
5、脂环烃	2学时
6、芳烃	5学时
7、立体化学	3学时
8、卤代烃	4学时

9、醇、醚、酚	5学时
10、醛酮	5学时
11、羧酸和羧酸衍生物	5学时
12、含氮有机化合物	5学时
13、杂环化合物	2学时

期中考试
习题课



1、 绪论

1.1 有机化合物和有机化学

1.2 有机化合物的表示方法

1.3 有机化合物的结构

1.4 有机化合物中的酸碱理论

1.5 有机化合物的分类



1.1 有机化合物和有机化学

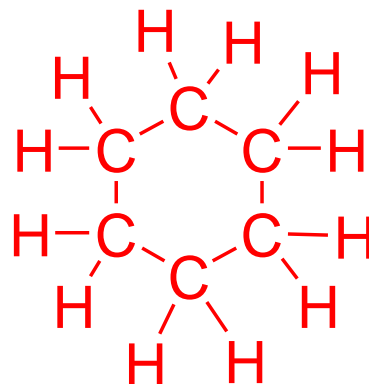
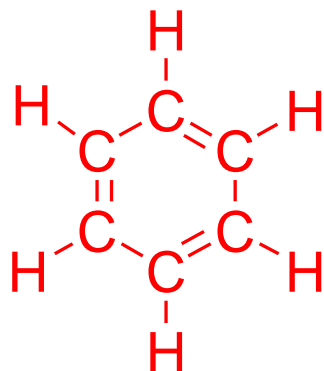
定义

有机化合物：一定含碳，主要含有碳氢的化合物。

有机化学：关于碳化合物的化学。

有机化合物中都含有碳，除碳之外，绝大多数有机化合物还含有氢。

例： CH_4 CH_3CH_3 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ $\text{CH}\equiv\text{CH}$

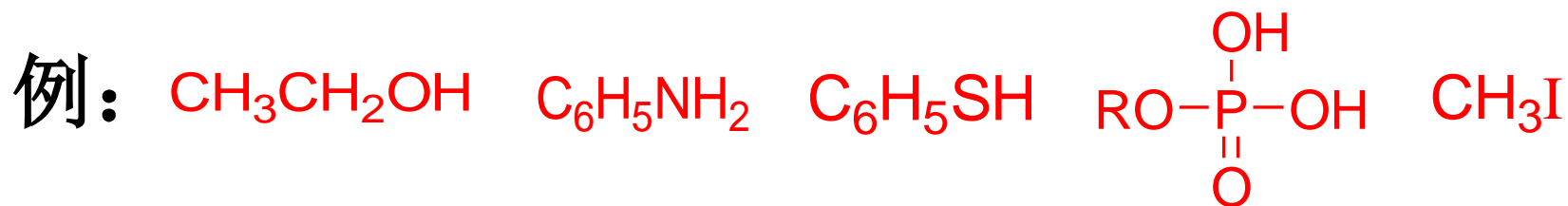




1.1 有机化合物和有机化学

除了C和H以外，有机化合物还可含有杂原子，如O、S、N、P、X（卤素）。

氨基酸 核酸



研究的内容：从理论上解释有机物的结构与性质（物理、化学性质）之间的关系及规律，各类有机物的相互转变及合成方法。
例如水中有有机物氧化降解



有机化学的发展及重要性

1) 有机化学的发展

最初，有机物质是从动植物有机体内得到的。

生命力说

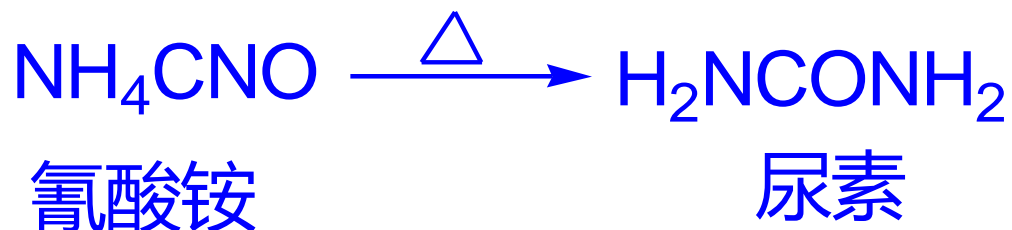
从动植物有机体中得到的叫**有机化合物**。

从矿物中得到的叫**无机化合物**。

有机化合物和有机化学

有机化学发展史：

1828年：德国 韦勒（Wohler）合成了尿素



说明有机化合物可以在实验室里由无机化合物合成。

虽然生命力不是区分有机物和无机物的原因，但由于有机化合物同当时知道的无机化合物在性质和研究方法上都有所不同，因此**有机化学**这个名称仍然保留下来。



有机化学发展史：理论

1848年：德国 葛美林（Ginelin）

对有机化学提出了新的定义：
碳化合物化学就是有机化学。

1865年：德国 凯库勒（Kekule）

绝大多数有机化合物中碳为四价，在此基础上发展了有机化合物结构学说。

1874年：荷兰 范霍夫（VanHollf）和法国 勒贝尔(LeBel)

饱和碳原子的四个键指向以碳为中心的四面体的四个顶点，开创了有机化合物的立体化学。



有机化学发展史：理论

1917年：美国 路易斯（Louis）

用电子对来说明化学键的生成。

1931年：德国 休克尔（Huckel）

用量子化学的方法讨论共轭有机分子的结构和性质。

1933年：英国 英果（Ingold）等

用化学动力学的方法研究饱和碳原子上亲核取代反应机理。



有机化学发展史：合成

牛胰岛素的合成，1965年 中国

世界上第一个合成的结晶蛋白质。由中科院上海生化研究所，上海有机所，北京大学等协作，历时六年九个月完成，是中国自然科学基础研究的重大成就。



有机化学发展史：合成

牛胰岛素的合成，1965年 中国

1953年，美国 奥德（V. du Vigneand）
合成了第一个天然多肽激素 1955年诺贝尔化学奖

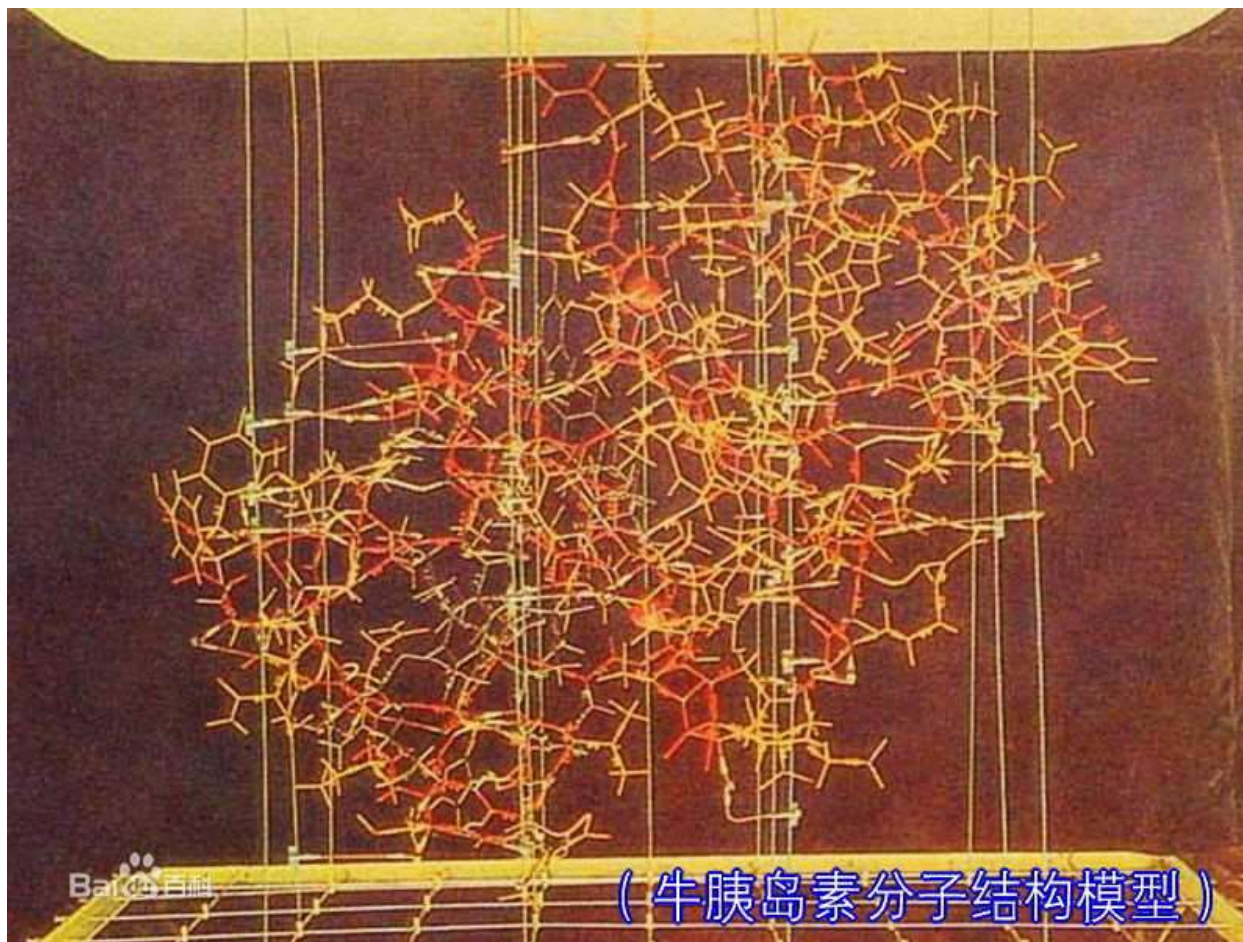
1953年，英国桑格 F. Sanger
测定了牛胰岛素的一级结构 1958年诺贝尔化学奖

1958-1965年

中国合成世界上第一个合成的结晶蛋白质，是自然科学基础研究的重大成就

有机化学发展史：合成

牛胰岛素的合成，1965年 中国





有机化学发展史：合成

牛胰岛素的合成， 1965年 中国

世界上第一个合成的结晶蛋白质。由中科院上海生化研究所，上海有机所，北京大学等协作，历时六年九个月完成。

维生素B₁₂的合成， 1976年

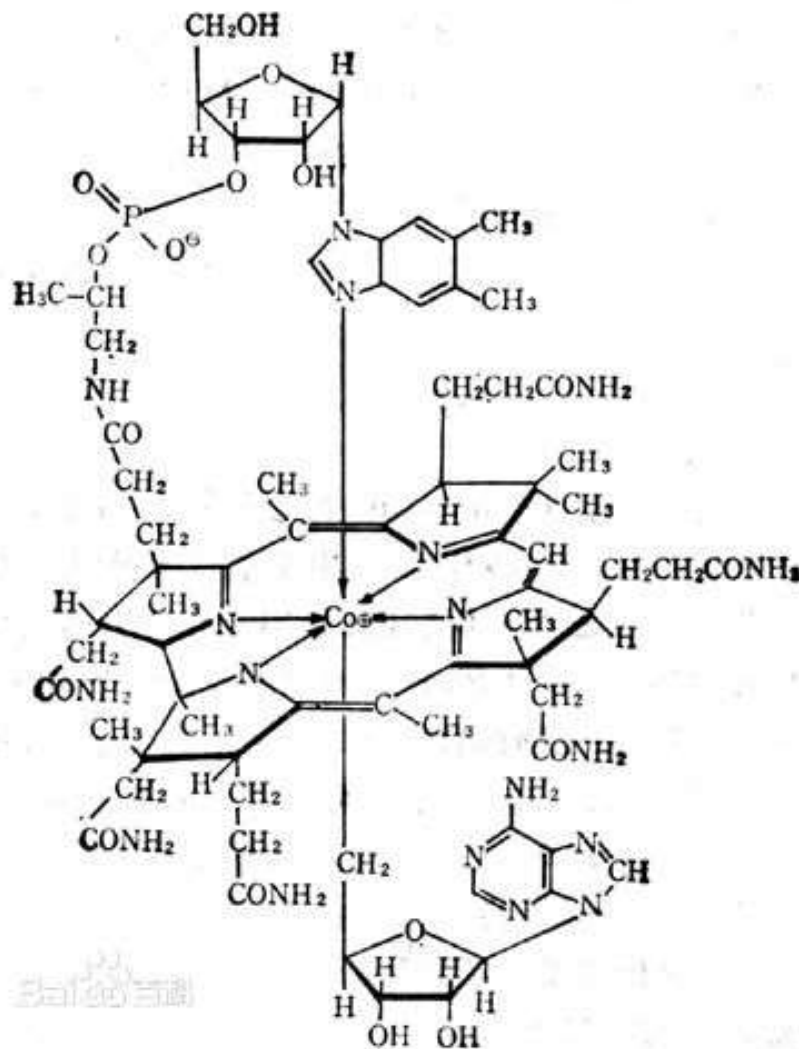
通过90多步反应，经过11年，世界著名化学家 Woodward等100多名参与。



有机化学发展史：合成

维生素B₁₂的合成， 1976年， Woodward主导

- 181个原子，空间呈魔毡状分布，性质极为脆弱，强酸、强碱、高温的作用都会分解；
- 拼接式合成方案；
- 分子轨道对称守恒原理（1981 诺贝尔化学）



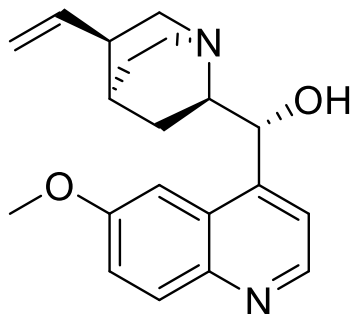


R. B. Woodward 有机合成之父



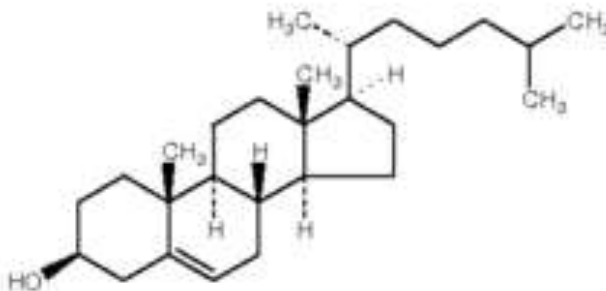
伍德沃德, R. B.

哈佛大学教授
20岁获得博士学位（学士到博士
只有1年时间）
1965年，有机合成方面的杰出贡
献荣获**诺贝尔化学奖**；

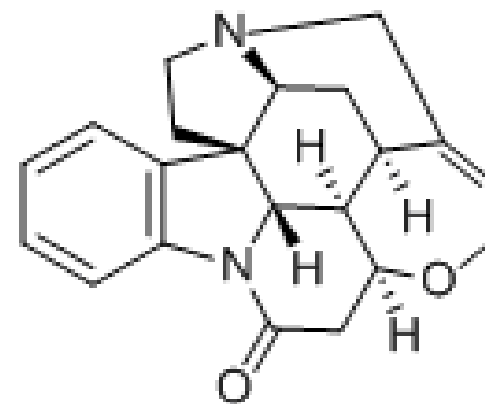


奎宁（金鸡纳碱）
抗疟疾

1944年



胆固醇



马钱子碱



有机化学发展史：合成

牛胰岛素的合成， 1965年 中国

世界上第一个合成的结晶蛋白质。由中科院上海生化研究所，上海有机所，北京大学等协作，历时六年九个月完成。

B_{12} 的合成， 1976年， Woodward主导

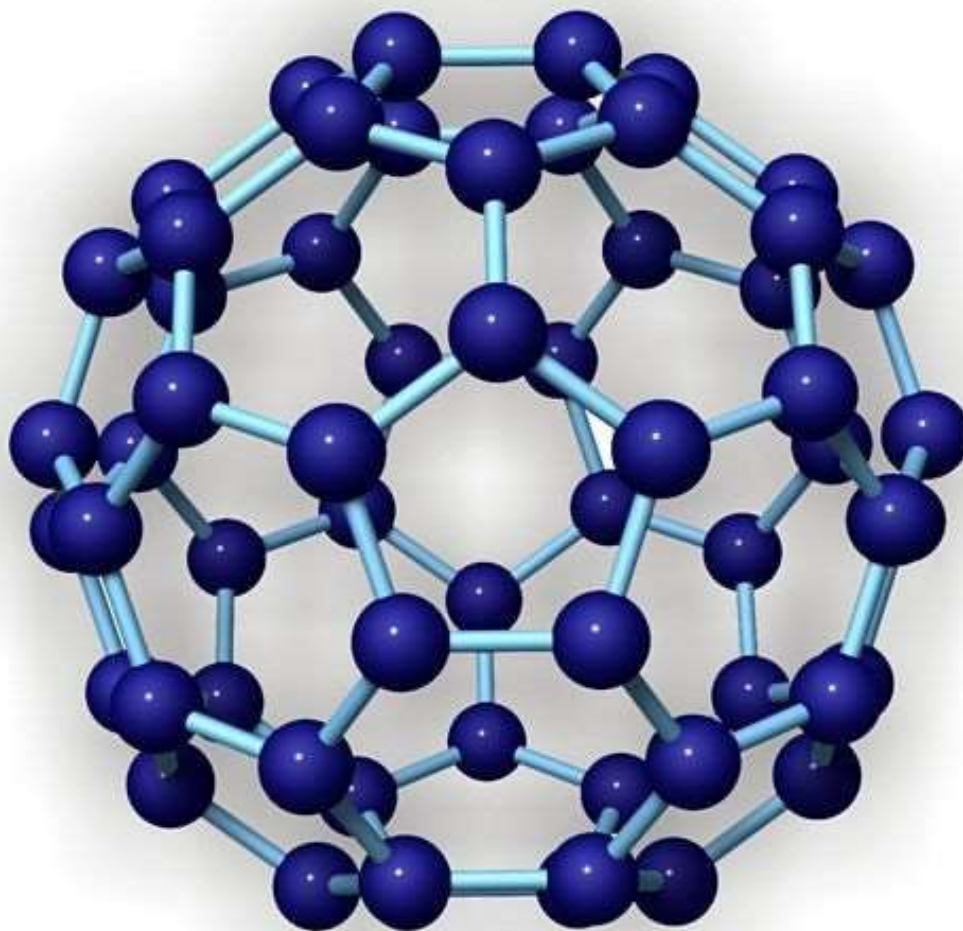
通过90多步反应，经过11年，世界著名化学家100多名参与。

C_{60} 的合成（碳球分子的合成）



C_{60} 富勒烯、足球烯：

球状结构（笼状结构）球面上由五圆环和六圆环组成，球面里由一个大 π 键连接，90年代合成出来。





有机化学的发展及重要性

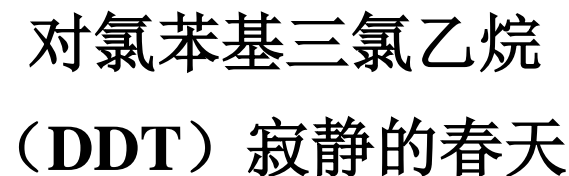
2) 有机化学的重要性

有机高分子材料和人类生活有着极为密切的关系。

合成纤维 “尼龙”：己二胺与己二酸反应，制得轻柔结实的聚酰胺纤维。

合成橡胶：制备它们的单体都是有机化合物。合成的橡胶机械强度远远超过天然橡胶，而且克服了天然橡胶受热发粘、冷却变脆的缺点。

2) 有机化学的重要性: 生活





有机化学的发展及重要性

2) 有机化学的重要性

有机化学是应用学科的基础

生命化学、材料化学、金属有机化学、配位化学等均与有机化学相关。

98届化学诺贝尔奖中（1901-2006，其中有8届未颁发），有70届的内容与有机化学有关。



有机化合物的特点

(1) 同分异构现象

例: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ b.p. $78.5\text{ }^\circ\text{C}$
 CH_3OCH_3 b.p. $-23.6\text{ }^\circ\text{C}$

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$: 75种异构体

同分异构现象的存在, 是有机化合物众多的主要原因, 因此, 有机物要用**结构式**表示, 而**不能用分子式**表示。



有机化合物的特点

(2) 易燃

大多数的有机物都可以燃烧，有些有机物如汽油等很容易燃烧。

例：乙醚、汽油、甲烷（沼气）等。

(3) 熔点低

有机化合物熔点比较低，而无机化合物熔点较高。

例： NaCl m.p. 801°C b.p. 1478°C

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ m.p. -136.4°C b.p. 12.2°C

主要原因： NaCl 化学键是离子键，而有机化合物的晶体一般是由较弱的分子间的引力维持所致。



有机化合物的特点

(4) 大多难溶于水

根据**相似相溶**原理，水是极性分子，而有机物大多是非极性分子或极性较弱的分子。

(5) 反应速度慢



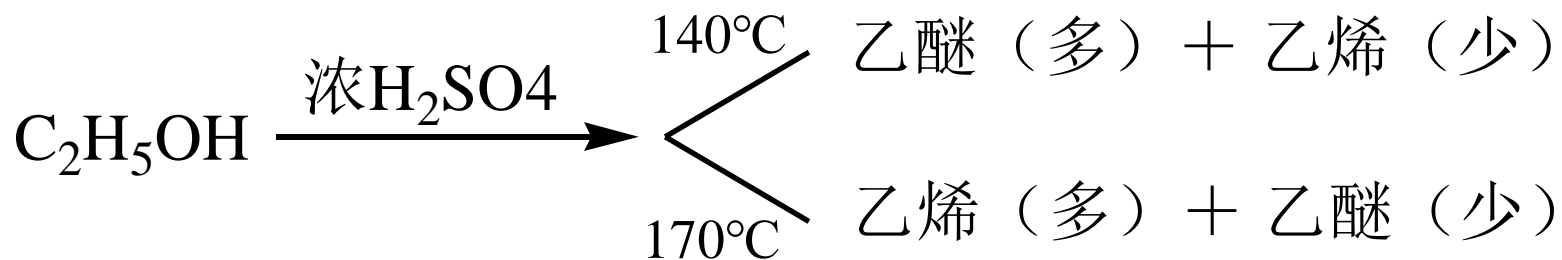
RCl要和**Ag⁺**反应，首先要打开**R-Cl**键，使氯转变为离子型，才能与**Ag⁺**反应。



有机化合物的特点

(6) 副反应多

有机分子组成复杂，反应时有机分子的各个部分都会受到影响，即反应时并不限定在分子某一部位。因此一般有主产物、副产物。主产物产率达到70-80%就是比较满意的反应



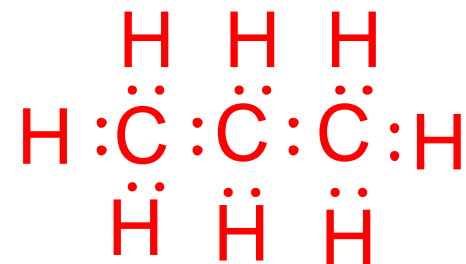
有机硫化物氧化生成砒和亚砒



1.2 有机化合物的表示方法

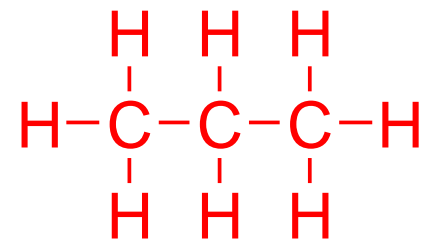
1. 路易斯电子结构式

用一对电子表示一个共价键



2. 价键式（凯库勒式）

用一根短线表示一个共价键

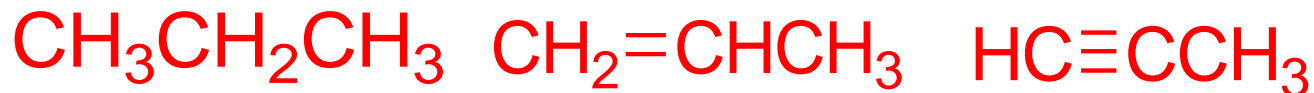




1.2 有机化合物的表示方法

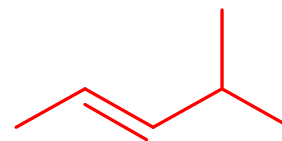
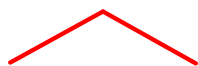
3. 简写式

将碳碳、碳氢之间的键线省略，双键、三键保留下来。



4. 键线式

省略碳、氢元素符号，只写碳碳键；相邻碳碳键之间的夹角画成 120° 。注：双键、三键保留下来。





1.3 有机化合物的结构

化合物的结构决定其化学性质

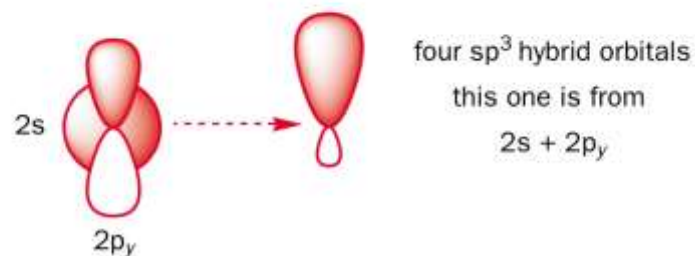
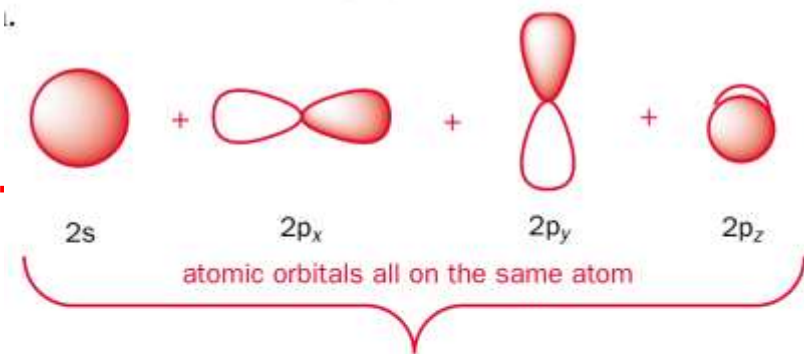
(一) 经典结构理论

价键理论:

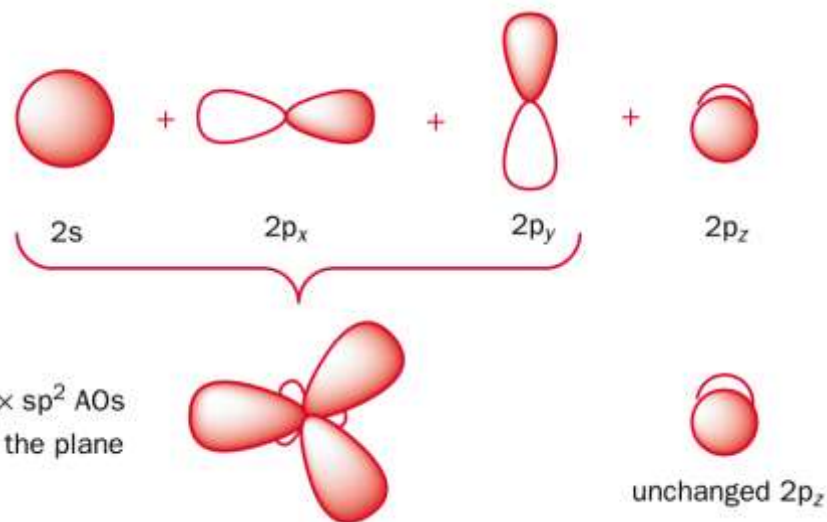
形成共价键，必须能量相近原子轨道在一定的方向上相重叠，自旋相反的两电子在重叠区域内共有（具有饱和性，方向性），重叠越多越稳定。

能量相近的原子轨道可进行杂化，组成能量相等的杂化轨道。

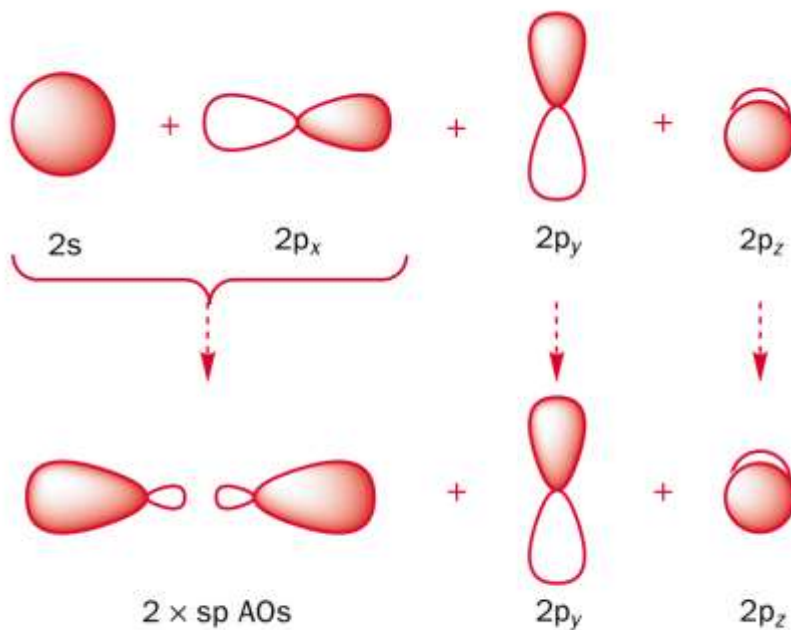
例如： sp^3 杂化 sp^2 杂化 sp 杂化



sp^3 杂化: $1/4 s + 3/4 p$ CH₄



sp^2 杂化: $1/3 s + 2/3 p$ CH₂=CH₂



**sp 杂化:
 $1/2 s + 1/2 p$
乙炔**

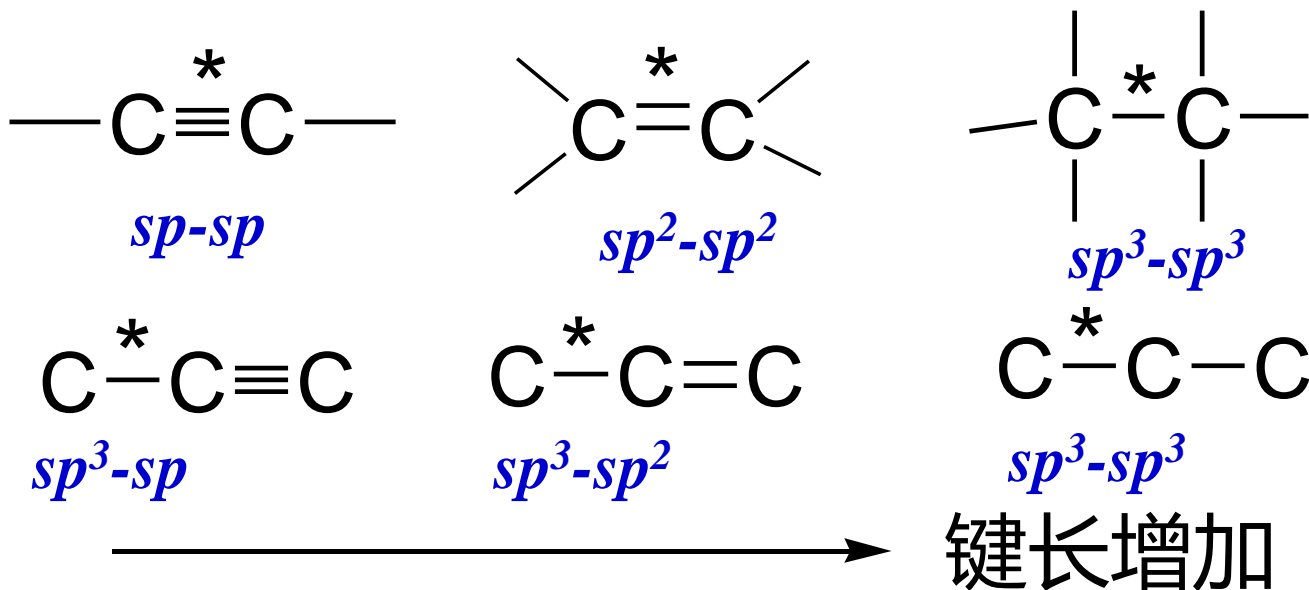


1.3 有机化合物的结构

(二) 共价键的属性 (P_6)

1.键长: 稳定分子中两个原子核之间的距离。
受整个分子的影响, 会改变。

C—C: 0.154nm





1.3 有机化合物的结构

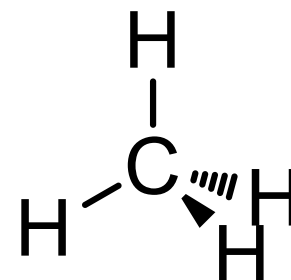
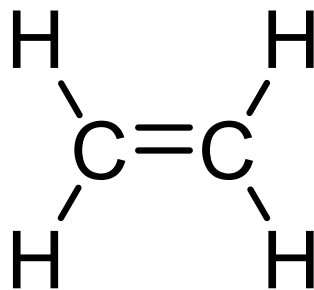
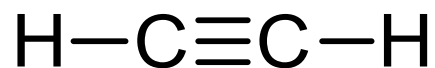
2. 键角： 分子中共价键之间的夹角。

反映了分子的空间构型。

$C_{sp}: 180^\circ$,

$C_{sp^2}: 120^\circ$,

$C_{sp^3}: 109.5^\circ$





1.3 有机化合物的结构

3. **键能**：将成键原子分开，使其成为原子状态所需的能量

离解能：共价键离解所需的能量，对于多原子分子，不同于键能。

离解能指的是离解特定共价键的键能

键能泛指多原子分子中几个同类型键的离解能的平均值

C—H的键能为415.2kJ/mol,大小反映了键的强弱。



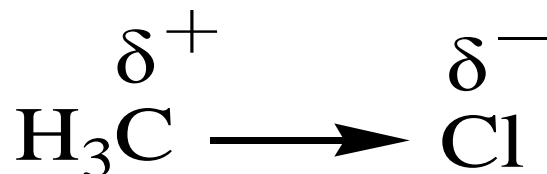
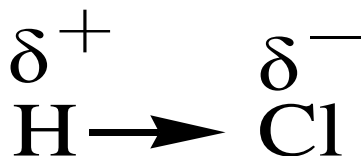
1.3 有机化合物的结构

4. 键的极性:

相同原子形成的共价键，成键电子云是对称分布于两个原子之间，此**共价键无极性**。如H—H，Cl—Cl

不同的原子结合成共价键，由于两个原子对于价电子的引力不完全一样，这种由于电子云的不完全对称呈现**极性的共价键**。

用 δ^- 或 δ^+ 来表示极性共价键的原子带电情况，或用箭头表示





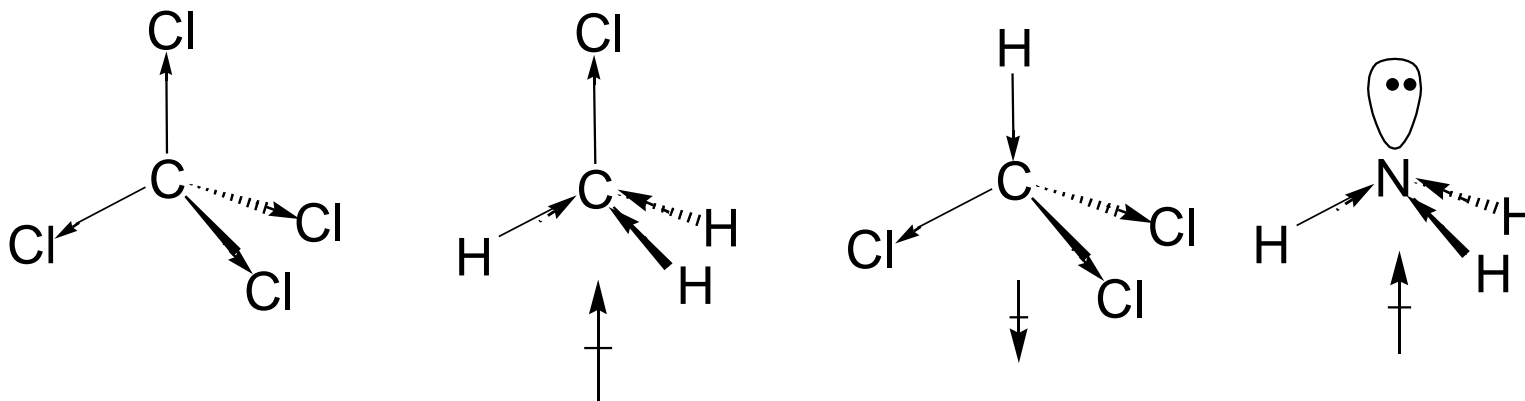
1.3 有机化合物的结构

极性共价键的电荷分布不均匀，正电中心与负电中心不相重合，构成了一个偶极。

偶极矩 μ 值的大小表示一个键或一个分子的极性。

双原子分子，键的极性就是分子的极性。

在多原子组成的分子中，分子的偶极矩是分子中各个键的偶极矩的向量和。





1.3 有机化合物的结构

5、共价键的断裂方式和反应类型

化学反应是旧键的断裂和新键的形成。

断裂方式：

均裂 $A:B \longrightarrow A\cdot + B\cdot$ 自由基，每个原子各保留一个电子

异裂 $A:B \longrightarrow A^+ + B^-$ 正负离子，两个电子都被B原子抢走

反应类型：

均裂： 自由基反应 高温或非极性溶剂

异裂： 离子型反应 低温或极性溶剂

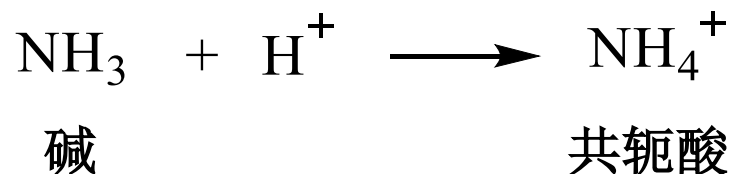
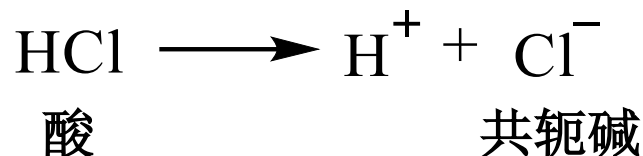


1.4 有机化合物中的酸碱理论

1、布伦斯特酸碱定义

给出质子的分子或离子为酸:

接受质子的分子或离子为碱。



酸性越强，其共轭碱的碱性越弱；

酸性越弱，其共轭碱的碱性越强。



1.4 有机化合物中的酸碱理论

2、路易斯酸碱定义

酸：具有空轨道能接受电子对的电子接受体。

如：BF₃

碱：具有孤电子对或π电子的电子给予体

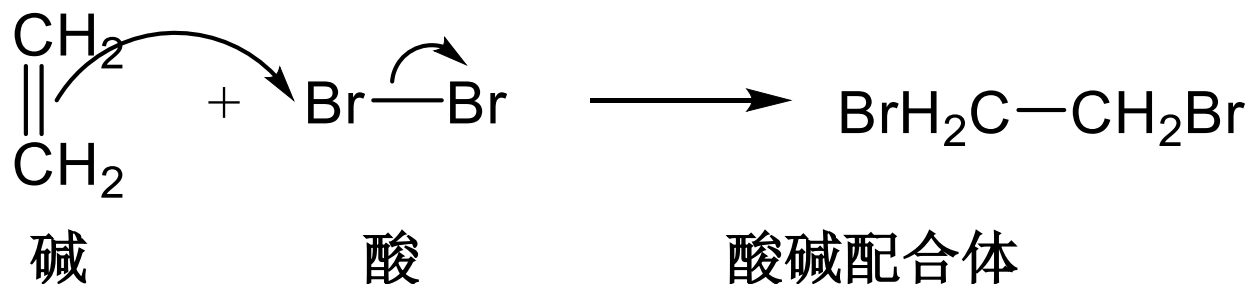
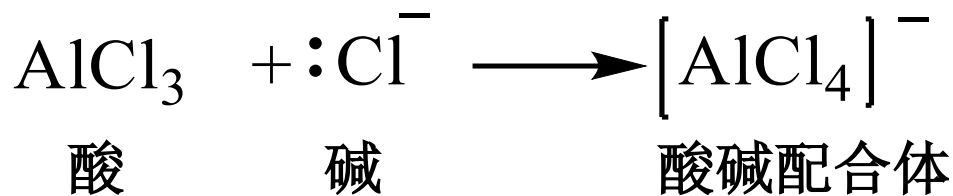
如：:NH₃, :Cl⁻

酸碱反应定义为：**碱的孤电子对或π电子通过配位跃迁到酸的空轨道中形成酸碱配合物。**



1.4 有机化合物中的酸碱理论

2、路易斯酸碱定义



Lewis酸亲近负电荷中心，具有亲电性，称为**亲电试剂**；
Lewis碱进攻正电荷中心，具有亲核性，称为**亲核试剂**。



1.4 有机化合物中的酸碱理论

2、路易斯酸碱定义

- (1) Lewis酸碱电子理论中，只有酸、碱和酸碱配合物，没有盐的概念；
- (2) 同一种物质，在不同的反应环境中，既可以做酸，也可以做碱；
- (3) 正离子一般起酸的作用，负离子一般起碱的作用。



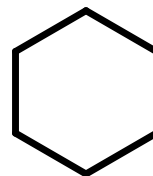
1.5 有机化合物的分类

1、按C骨架分类

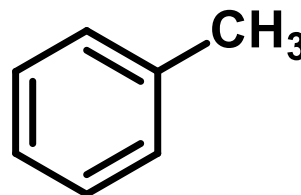
开链化合物

碳环化合物

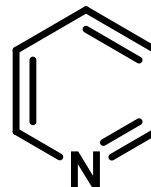
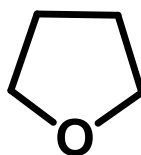
脂环族化合物



芳香族化合物



杂环化合物：由C原子和其它原子（O, S, N, P等）组成





1.5 有机化合物的分类

2. 按官能团分类

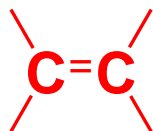
官能团：决定有机化合物特性的原子或原子团。

含有相同官能团的化合物都有相似的性质。

例：

官能团

化合物



双键

烯烃



叁键

炔烃



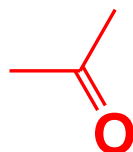
卤素

卤代烃



羟基

醇、酚



羰基

醛、酮



羧基

羧酸

理论教学 48 学时



1、绪论	2学时
2、烷烃	4学时
3、烯烃	4学时
4、炔烃和二烯烃	3学时
5、脂环烃	2学时
6、芳烃	5学时
7、立体化学	3学时
8、卤代烃	4学时

9、醇、醚、酚	5学时
10、醛酮	5学时
11、羧酸和羧酸衍生物	5学时
12、含氮有机化合物	5学时
13、杂环化合物	2学时

期中考试
习题课