

College of Chemical Engineer and Material Science

有机化学

Organic Chemistry

主讲教师 杨振平

Tel: 18858190408



第一章 绪 论

- 有机化合物和有机化学
 - 有机化合物的特性
 - 分子结构和结构式
 - 共价键
 - 分子间相互作用力
 - 酸碱的概念
 - 有机化合物的分类

重点:特性、分子结构和结构式、共价键、酸碱概念、分子间

相互作用力。

难点:共价键、酸碱概念、分子间相互作用力。



1. 有机化学的发生和发展

疾醫中 瓦流樂釋 酒 漿故 食醫中 酒 類故設在醫 師泉醫 謂之官 酒 同故 日 之長音義醫 月令仲冬其器園 酒 胡為牛 《周礼》中记载, 当时的人们 官 酒 士 已会制酒。 其四對但 **瓦意** 奚三百 馬而則職 C₂H₅OH 也酒式日 令釋 亦毛畜云 制酒 日 奄 畜之其治曰汪 杂 共江初粉 翔 子 州 古 職釋良音在養故之 有口反羊此萬在等 注 女酒女奴曉酒 在精氣 以鵬 醫皆 音和 官須 禾胡 供云 腫業 醫掌 疏 事醫 開 釋崗治畜雅 厳 諸 四上城口 徒 馬畜雅其畜 曆政 也則又野歐野 種曲云案



乃通者音	1 學言立之	五十上豆就 不下公之不 盡大豆所謂		欽定四是	醢 八更 人 在 為 里	晓人	避故故又月四 凌納出早取之 陰冰之晚水日
整性主作 底 高但 流	人女鹽區	盛夫四盛之 臨十十非豆 而六侯止人	寶為名而 注	会制西		C _C _OH	其蚤默羔祭
直成五程 而產直 連直之直 類必直人	十人奚四十	言辦三中問 五腰十四郎 人脱二豆鄭	選 為云	制醋		C_OH C	非
在須以在此也物鹽者則具	人注女醢	並贈豆 西答立 之 是 五 不 五 五 五 五 五 五 五 五 五 五 五 五 五 五 五 五 五	即立者演亦是中上	女奴曉醢	人注醢豆	注云洋門口邊	與二常也即用此為
與職公常共	女奴晓醯	職数上豆於 基大百 作 多夫二十 其	實人產	音義	不	竹口寶 本是 女題女奴	今校 既以 郵建 規 見 土一出十 寒月之二



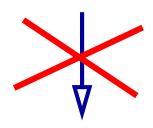
與黑相 幸氏 畫饋之事於 無者同問 謂之章白與 病為 驯 而 長 則其聲舒而 茜草 黼 遠聞疏 黑與青謂之做 染色 ~謂之赤西方謂 、青與白相次 青與赤 大釋 小田 得此 五采備 所乃 文 上之

三病



作为一门独立的学科,有机化学奠基于18世纪中叶。

无机化合物 ----- from nonliving sources



有机化合物 ------ from living organisms

1806年,贝采利乌斯 (瑞典) 首次引用了"有机化学"

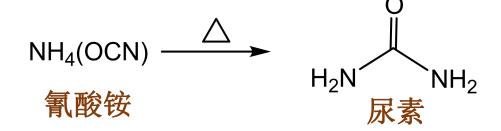






F.Wöhler

■ 1828年



实验结果给生命力学说有力的反击

- 1845年,柯尔柏(H.Kolber,德国)合成醋酸(木炭、硫磺、氯、水等).
- **1854**年,贝罗特(M.Berthelot,法国)合成油脂......

这一发现引起了巨大轰动,因为脂肪是细胞组织内的物质,它的人工合成意味着"生命力理论"被彻底地推翻,有机化学进入了新时代。



有机化学进入了迅速发展时期,建立了经典的有机结构理论

1857年, **A.**Kekulé (德国) □ 碳的四价理论;

1865年, **A.Kekulé** (德国) □ 苯的环状结构;

1874年,J.H.van't Hoff(荷兰) J.A.Le Bel(法国)

| 旋光异构体(立化学的开端)

• • • • •

19世纪末,有机化学理论有了很快的发展

1916年,G.N.Lewis □⇒共价键的概念□⇒化学键的电子理论

1931年,L. Pauling 等 □ 价键理论

进一步阐明了分子的共价键的本质和电子结构



罗伯特·伯恩斯·伍德沃德(Robert Burns Woodward)等完成了叶绿素、胆固醇及VB₁₂......的全合成。

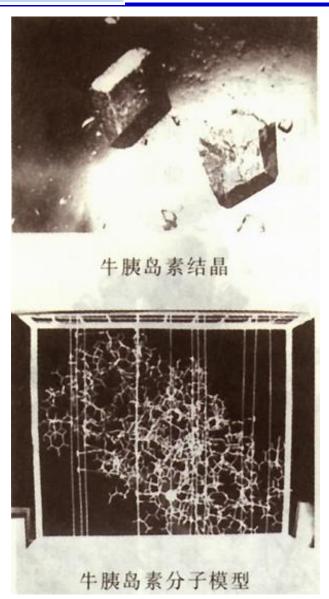
H2NOC HaNOC MHT Me. 维生素 B12

1965年获诺贝尔化学奖

维生素B₁₂有181个原子,结构极为复杂, 受强酸、强碱、高温的影响均会分解, 给人工合成造成极大的困难。伍德沃德 组织了14个国家的110位化学家,历时 11年,协同攻克了维生素B₁₂的人工合成 有机合成化学重新进入了繁荣时代。

提出了有机化学反应中的"<mark>轨道对</mark> <mark>称性守恒原理"</mark>,成为现代理论有机化 学和量子化学的重大成就之一。





1965年,我国科学家首次人工合成了结晶牛胰岛素。这是人类历史上第一次人工合成生命的蛋白质。标志着人类在认识生命和探索生命的征途中,迈出了关键的一步。



20世纪中下期,近代科学技术有了很好的发展。

波谱技术、色谱技术、近代实验技术(微波、超声波)......



核磁共振、X-射线单晶衍射,以及高分辨 质谱等先进分析技术广泛应用于有机化 学,这对有机化合物的分离提纯、结构 测定、反应机理的研究、有机合成技术 的改进都起到了十分重要的促进作用。



2. 有机化合物和有机化学的含义

1865年, Kekülé 和 Gmelin 将"有机化合物"定义为"含碳的化合物", "有机化学"即为"研究含碳化合物的化学"。事实上许含碳化合物并不是有机物。

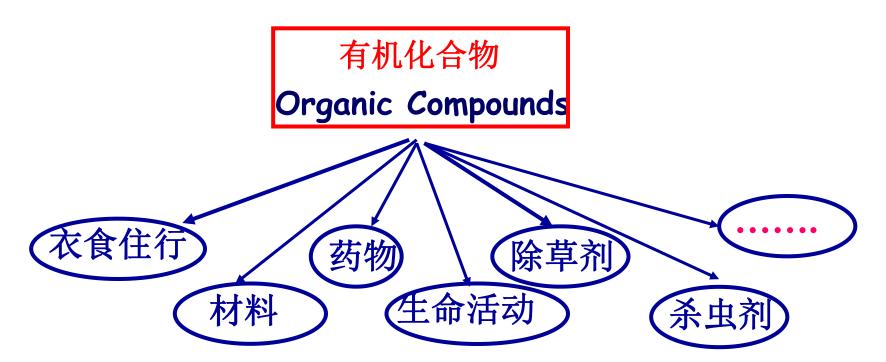
肖莱马的定义: "有机化合物"是"碳氢化合物及其衍生物", "有机化学"即为"研究碳氢化合物及其衍生物的化学"。

分类的关键:

"性质"!

而不是"组成"







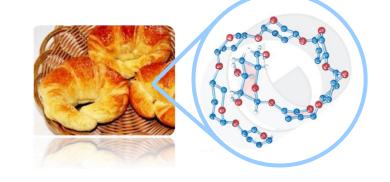


人类的三大主要食物

脂肪,蛋白质和糖类



与我们的生活密切相关



- 衣物 (丝、棉、麻、毛......染料.....) 化妆品
- ■药品



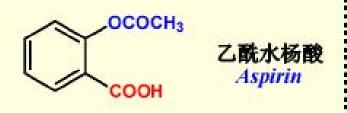
农药

■ 能源 (石油、煤、天然气等)

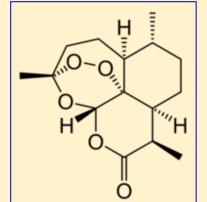
■ 建筑材料

■橡胶和塑料制品









青蒿素 Artemisinin C₁₅H₂₂O₅





软质隐形眼镜常用以下材料制成: 聚甲基丙烯酸羟乙酯





一般的航天服分为五层:

第一道为内衣层

轻、软、有弹性,能传热、又能透气。

第二道为调温层

新技术"热管液体调温",管中流有一种液体

第三道为加压层

用特种橡胶制成的密封充气层。

第四道为约束层

约束成衣服外形,同时协助最外层抵御 微小陨石的袭击。它还有极好的隔热效能, 阻止内外热量交流。

第五道为保护层

用特殊合成纤维制成的高强度"防弹衣"。



有机化学 是一门迅 速发展的 学科 有机合成化学

天然有机化学

生物有机化学

金属与元素有机化学

物理有机化学

有机分析化学

药物化学

香料化学

农药化学

有机新材料化学

····· 等学科

生命科学

材料科学

环境科学

化学生物学

能源、工业、农业

******等方面

有机化学的基本原理、研究方法和实验手段 已成为推动诸多相应学科发展的必备基础。



☞ 昨天的有机化学改变了你我的生活;

☞ 今天的有机化学将不可能变为可能:

明天的有机化学将充满理想、创新、机 遇和成功。



第一章 绪 论

- 有机化合物和有机化学
- 有机化合物的特性
 - 分子结构和结构式
 - 共价键
 - 分子间相互作用力
 - 酸碱的概念
 - 有机化合物的分类

重点:特性、分子结构和结构式、共价键、分子间相互作用力

难点: 共价键、分子间相互作用力

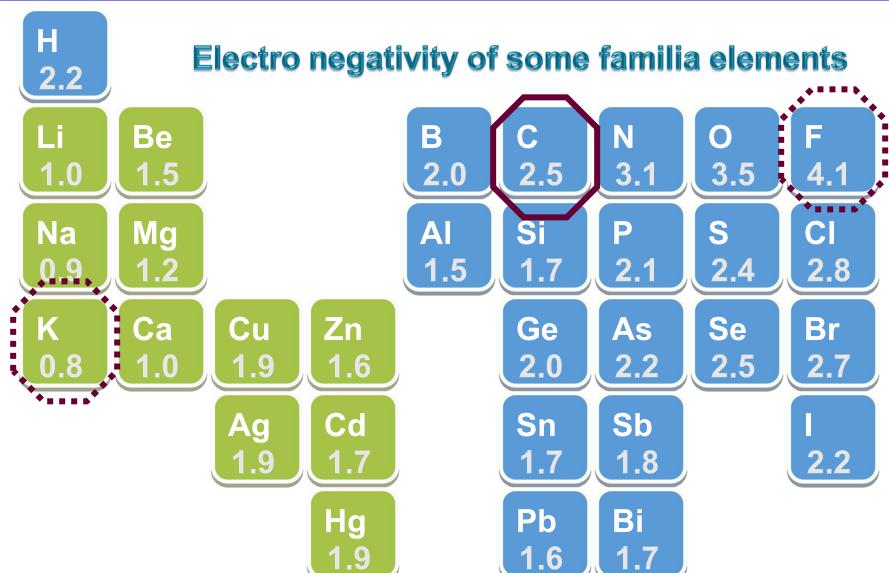


目前人类已知的有机物达5000多万种, 有机化合物数量远远超过无机物。

- 为什么会有如此多的有机化合物?有机化合物中的核心元素"碳元素"
- 碳元素为什么如此特殊?









C

1s²2s²2p² 12.01

既不容易得电子, 也不容易失电子 第二周期

第四主族(IVA)

0.8 **2.5** 4.1

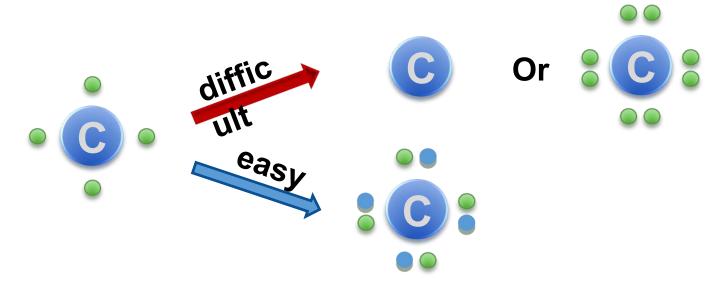
K C F

Electro negativity

电负性



碳原子外层有四个电子:



总之: 碳原子既不易得电子, 又不易失电子

□□□□> 以共价键结合



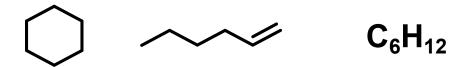
结构上

1、碳通常以共价键与其它原子相连

2、自身成键能力强

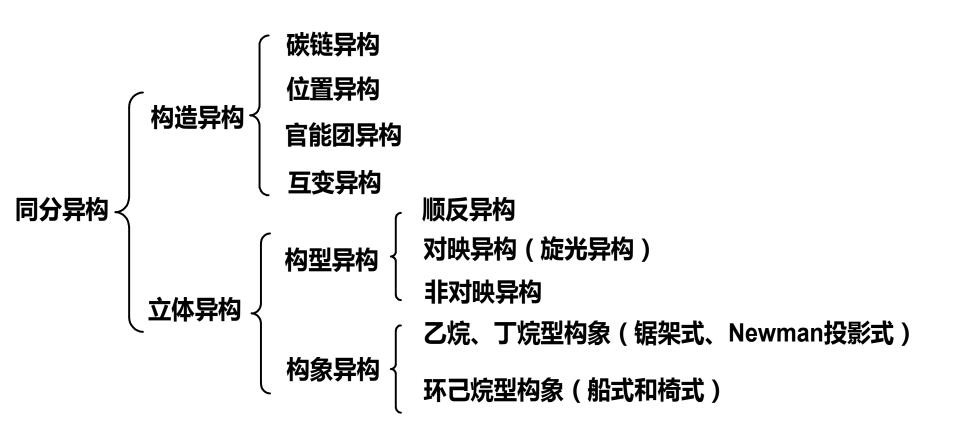
$$C-C$$
 $C=C$ $C\equiv C$

3、同分异构现象普遍存在



同分异构现象: 分子式相同而结构不同的现象称为同分异构现象。







化学性质

物理性质

Chemical Properties

稳定性不如无机物 Less stable 易燃 Inflammation 反应速度慢 Low reaction rate 副反应多 Frequent side reaction

Physical Properties

Low melting point 熔点低
Low boiling point 沸点低
High volatility 挥发性大
Often insoluble 多数难溶于水
Density often lower than water
比重一般比水小



第一章 绪 论

- 有机化合物和有机化学
- 有机化合物的特性
- 分子结构和结构式
 - 共价键
 - 分子间相互作用力
 - 酸碱的概念
 - 有机化合物的分类

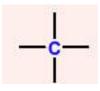
重点:特性、分子结构和结构式、共价键、分子间相互作用力

难点: 共价键、分子间相互作用力

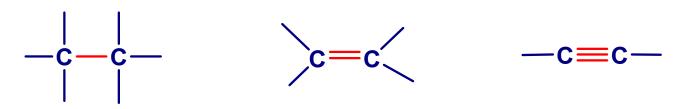


三、分子结构和结构式

- 1.分子中原子之间相互连接的顺序和方式叫做分子的结构。
 - a. 碳是四价的, tetravalent



b. 碳与碳之间可以形成多种化学键



Single bond

Double bond

Triple bond

有机化合物的性质不仅取决于元素的组成和性质,还取决于分子的结构。



三、分子结构和结构式

2. 表示分子结构的化学式叫结构式。

CH₃CH₂CH₂OH

OH

Dash formula

短线式

Condensed formula

缩简式

Bond-line formula

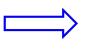
键线式



三、分子结构和结构式

键线式需要注意的问题:

- □ H、C可省去不写, 其它元素不可省略
- 口 端点与拐角各代表 一个碳原子
- □ 单线代表单键,双 线代表双键, 叁线 代表叁键
- ロ 甲烷、乙烷、乙烯 和乙炔等一般不用 键线式表示



$$\Rightarrow$$



第一章 绪 论

- 有机化合物和有机化学
- 有机化合物的特性
- 分子结构和结构式
- 共价键
 - 分子间相互作用力
 - 酸碱的概念
 - 有机化合物的分类

重点:特性、分子结构和结构式、共价键、分子间相互作用力

难点: 共价键、分子间相互作用力

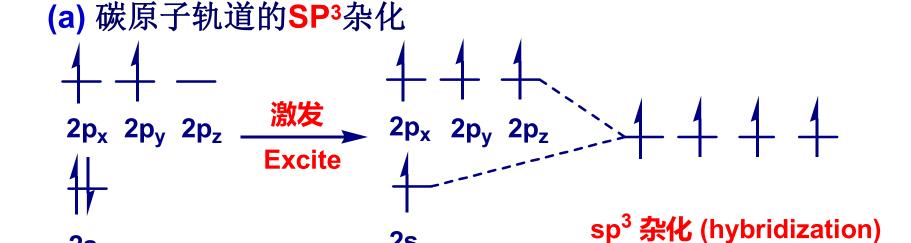


2s

四、共价键*

1. 共价键(Covalent Bonds)的形成

(1) 价键理论 (见书P4-7) (2) 分子轨道理论 杂化轨道:能量相近的原子轨道进行杂化(叠加重组),组成能量 相等的几个新轨道。孤立碳原子的外层电子构型: $2s^22p_x^12p_y^12p_z^0$

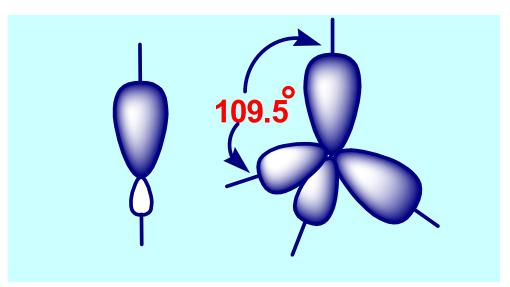


2s

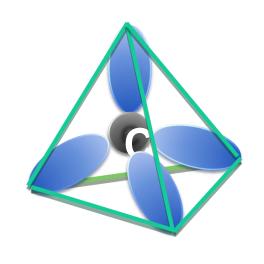
1/4 s 和 3/4 p 轨道的成分



1. 共价键的形成



正四面体Tetrahedron



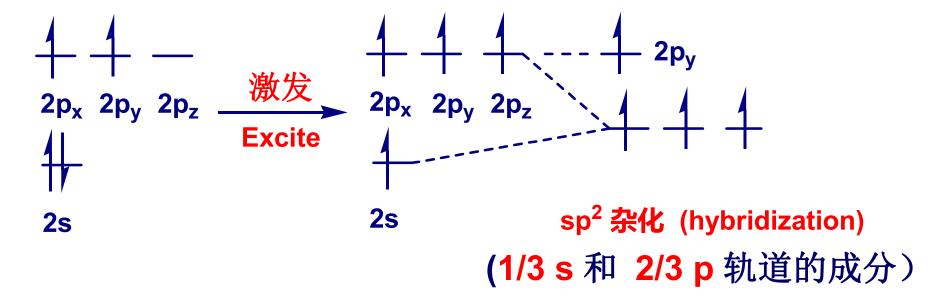
碳原子的SP3杂化轨道

四个SP³杂化轨道的对称轴分别指向正四面体的四个顶点,对称轴彼此间的夹角109.5°。因此在空间取向上四个SP³杂化轨道呈现一个正四面体。



1. 共价键的形成

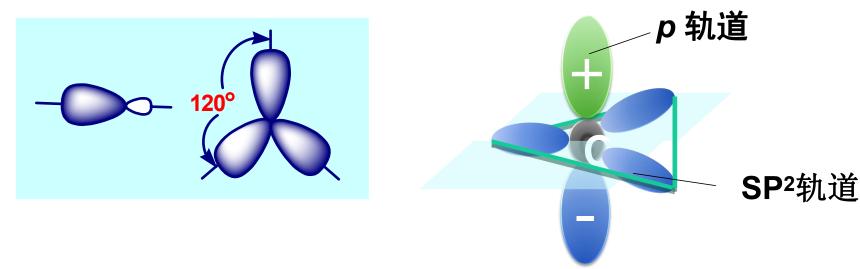
(b) 碳原子轨道的SP2杂化



一个2S轨道和两个2P轨道进行杂化,形成三个能量相等的SP²杂化轨道。



1. 共价键的形成



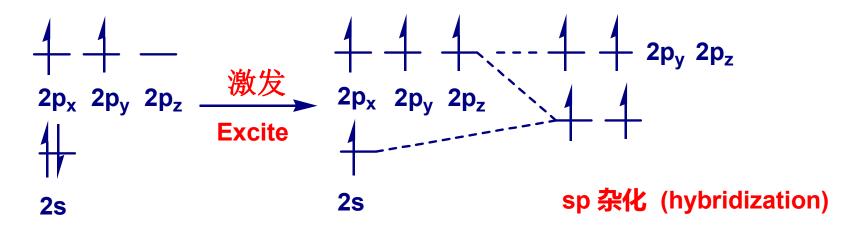
碳原子的SP2杂化轨道

三个SP²杂化轨道的对称轴分别指向等边三角形的三个顶点,对称轴间的夹角为120°,因此在空间取向上三个SP²杂化轨道呈现一个平面三角形。而未参与杂化的一个P轨道与此平面处于垂直取向。



1. 共价键的形成

(c) 碳原子轨道的SP杂化

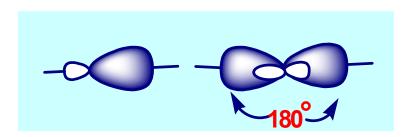


(1/2 s 和 1/2 p 轨道的成分)

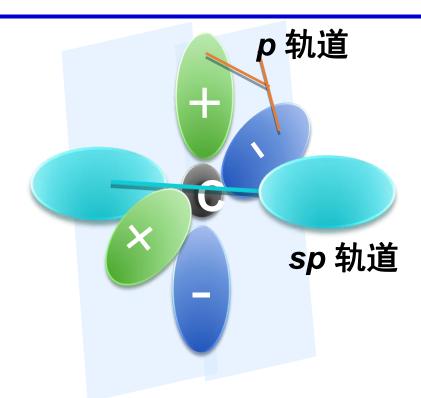
一个2S轨道和一个2P轨道进行杂化,形成两个能量相等的SP杂化轨道。



1. 共价键的形成



碳原子的SP杂化轨道

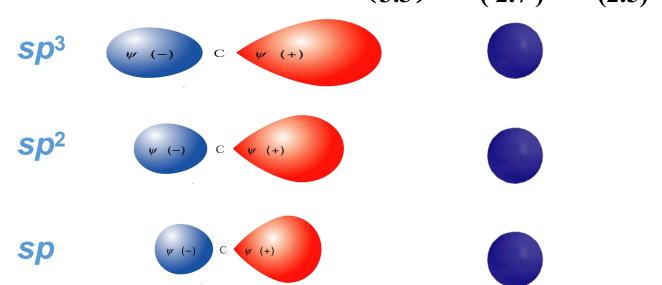


两个SP杂化轨道的对称轴间的夹角为180°因此在空间取向上两个SP杂化轨道呈现一条直线。而未参与杂化的两个P轨道互相垂直,并且垂直于SP杂化轨道。



1. 共价键的形成

不同杂化态碳原子的电负性差异: SP > SP² > SP³ (3.3) (2.7) (2.5)



sp杂化形式的轨道成键后,两成键原子间电子云密度最大的 区域最偏向该碳原子,可视为sp杂化的碳原子的电负性最大。

即:s成分越多的杂化形式,可视为电负性越大



共价键的键参数:

Bond Length 键 长

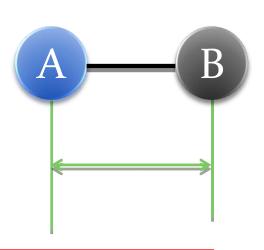
Bond Energy 键 能 Bond Angel 鍵 角

> Polarity 键的极性



a. 键长 (bond length): 成键的两个原子核之间的平均距离。

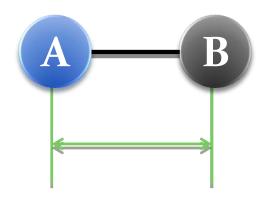
(形成共价键的两个原子之间存在着一定的吸引力和排斥力,使原子核之间保存着一定的距离,此距离为键长。)



键长越短 →轨道重叠大 → 键牢固、稳定

键长越长 →轨道重叠小 →键不牢固、不稳定





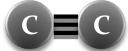
Average Bond length



0.154 nm



0.134 nm



0.120 nm



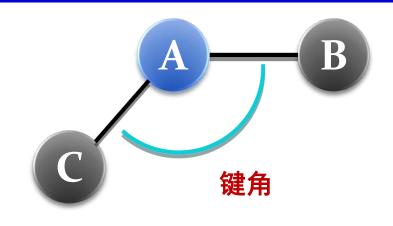
0.109 nm

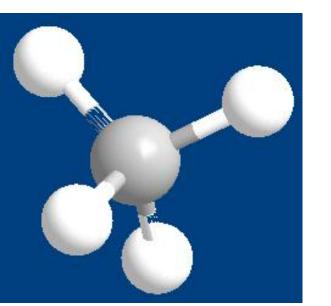


b. 键角 (Bond Angle):

键角:两个共价键之间的夹角

反映了分子的空间结构





HCX bond angle

例: CH₄ 109.5°



c. 键能 (Bond Energy):

分子中共价键断裂或生成时所吸收或释放能量的<mark>平均值,</mark>是该化学键强度的一种量度。是决定一个反应能否进行的 基本参数。

键能越大,化学键越牢固,含有该键的分子越稳定

①双原子分子: 键能即是键的解离能。

(分子中某一个键断裂或生成时所吸收或释放的能量称为解离能)



②多原子分子: 键能则泛指分子中几个同类型键的解离能的 平均值。

$$CH_4$$
 → • CH_3 +•H D_1 = 434.7 kJ/ mol
• CH_3 → • CH_2 +•H D_2 = 443.1 kJ/ mol
• CH_2 → • CH_3 +•H D_3 = 441.1 kJ/ mol
• CH_2 → • CH_3 +•H D_3 = 338.6 kJ/ mol

 \overline{D} = 414.9 kJ / mol



d. 键的极性 (Bond Polarity)和诱导效应 (inductive effect)

相同原子形成共价键时

电子云对称分布在两个原子核之间 两核正中位置电子云密度最大 正电荷中心与负电荷中心相重叠

H-H, CI—CI 电子云对称分布于两核之间, 非极性

不同原子形成共价键时

电子云偏向于电负性大的原子,呈现部分负电荷 (δ^{-})

 δ^+ δ^- H—CI 电负性不同,有极性



- ■键的极性与成键原子的电负性相关
- 成键原子电负性差值越大,键的极性就越大 常见元素电负性:

H	C	N	O	F	Cl
2.2	2.5	3.1	3.5	4.1	3.2
Br	I	S	P	Si	В
2.7	2. 2	2. 4	2. 1	1.7	2.0

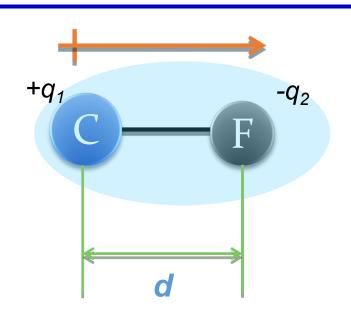


共价键的极性: 以偶极矩 (μ) 来度量。

偶极矩 (Dipole moment)

$$\mu = q \cdot d$$

单位: C·m(库[仑]·米)



偶极矩是矢量,带有方向性,一般以"+→"来表示,箭头表示从正电荷到负电荷的方向。

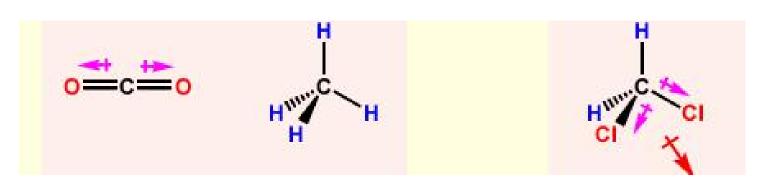


多原子分子的偶极矩是分子中各个共价键的偶极矩的矢量和

偶极矩为零的分子是非极性分子,偶极矩不为零的分子是极性 分子。偶极矩越大,分子的极性越强。



键的极性 💼 分子的极性



 $\mu = 0$ 非极性分子

 $\mu \neq 0$ 极性分子



分子的可极化性

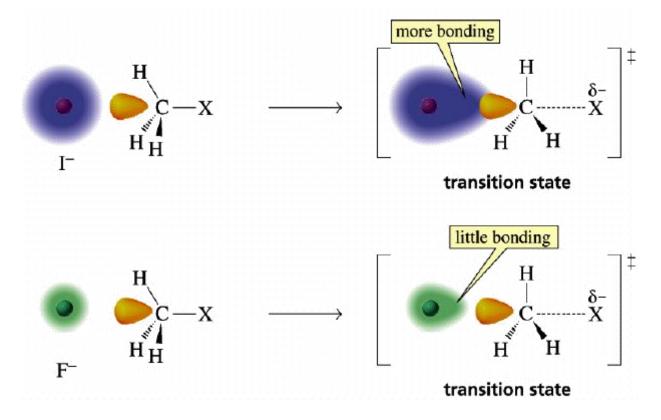
含义

一个分子,在外界电场的影响下,分子中的电荷 分布可发生相应的变化。发生这种变化的能力称 为分子的可极化性。

与反应性的关系

可极化性强的分子或电子,在外界的影响下,分子或电子易改变形状以适应反应的需要,故而易于进行反应。

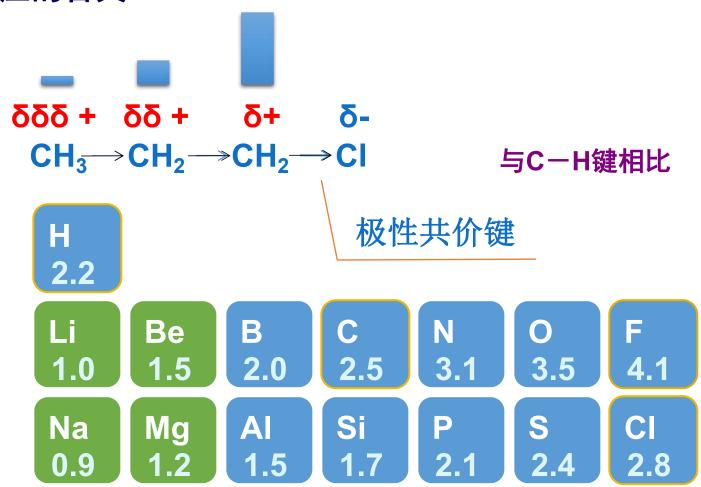




可极化性强的分子或电子,在外界的影响下,分子或电子易改变形状以适应反应的需要,故而易于进行反应。



诱导效应的含义:





诱导效应:

由于分子中原子或基团的电负性不同而引起成键电子云沿着原子链向某一方向移动的效应称为诱导效应。

σ电子的偏移:

$$\delta\delta\delta + \delta\delta + \delta + \delta - CH_2 \longrightarrow CI$$

诱导效应沿分子链传递, 并随着链的增长而迅速减弱。

一般经过三根共价键后, 可忽略不计。



诱导效应的特点:

$$\delta\delta\delta + \delta\delta + \delta + \delta - CH_3 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CI$$

- 1、静电作用,永久性效应,没有外界电场影响时也存在。 "静态诱导效应"分子的固有性质
- 2、共用电子对并不完全转移到另一原子,只是电子云密度 分布发生变化。

即:键的极性发生变化(与C-H键比较)

3、沿碳链传递,并随着链的增长而迅速减弱或消失。 经过三根共价键后,其影响就极弱,可忽略不计。



诱导效应的表示法

── 指向电子云偏移的方向。
即从电负性小的原子指向电负性大的原子。

$$\delta\delta\delta + \delta\delta + \delta + \delta - CH_3 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow CI$$



键长与键能 反映了键的强度。

并影响它们的物理性质。



■ 共价键的断裂

"均裂"

"异裂"



a. 均裂 (homolysis)------自由基型反应

b. 异裂 (heterolysis)-----离子型反应

$$A \xrightarrow{+} B \xrightarrow{-} A^{+} + B^{-}$$
 CH_{3}^{+} (碳正离子)
$$\frac{\overline{C}C}{\overline{C}C}$$
intermediates
$$CH_{3}^{-}$$
 (碳负离子)



■ 有机化学反应的基本类型

自由基反应:由自由基引起的反应

离子型反应:由碳正离子或碳负离子引起的反应

协同反应:新键形成与旧键的断裂同时发生(后述)



三类反应的主要区别

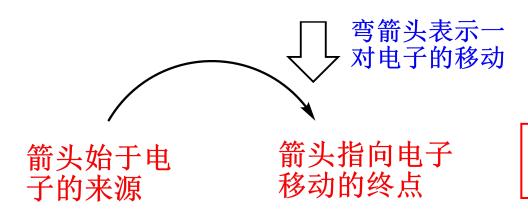
类型	断裂方式	中间体	催化剂的影响
自由基型反应	均裂	自由基	引发剂
离子型反应	异裂	正负离子	酸、碱
协同反应	协同	无	无



4.有机反应机理的表示

常用弯箭头表示电子的移动:

使用弯箭头表示一对电子的移动,用鱼钩弯箭头表示一个电子的移动。



电子的移动一般由电子云密度高的位置流向电子云密度低的位置





4.有机反应机理的表示

使用弯箭头可以表示电子移动,指出了反应中化学键或原子上的电子在反应前后的电子排列所发生的变化。可以形象地表示反应过程。

$$NH_3 + H CI \longrightarrow H + CI$$



第一章 绪 论

- 有机化合物和有机化学
- 有机化合物的特性
- 分子结构和结构式
- 共价键
- 分子间相互作用力
 - 酸碱的概念
 - 有机化合物的分类

重点: 特性、分子结构和结构式、共价键、分子间相互作用力

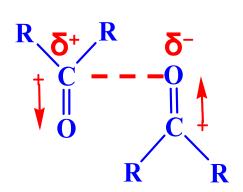
难点: 共价键、分子间相互作用力

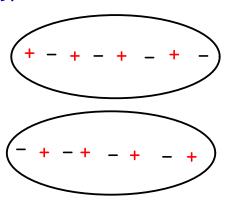


五、分子间相互作用力

a. 偶极-偶极相互作用

是极性分子间的相互作用,由一个分子带部分正电荷的一端和另一个分子带部分负电荷的一端相互吸引而产生。





偶极一偶极相互作用影响许多有机化合物的性质

b. 色散力(范氏力)又称范德华力(van der Waals forces)

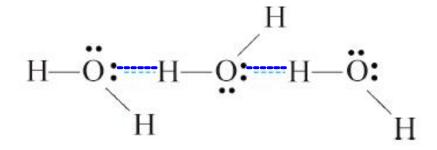
非极性分子中瞬间偶极和诱导偶极之间相反电荷之间的相互吸引力, 范氏力始终存在, 它是一种很弱的分子间力。



五、分子间相互作用力

c. 氢键

- ✓ 氢原子与一个原子半径较小且电负性较强并带未共用电子对的原子(通常是N、O、F等原子)结合时,电子云偏向电负性较强的原子,而使氢原子几乎成为裸露的质子而显电正性;
- ✓ 此时,带部分正电荷的氢原子便可与另一分子中电负性强的原子以静电力相互结合,形成氢键(hydrogen bond);
- ✓ 氢键以虚线表示





五、分子间相互作用力

许多化合物的物理性质、化学性质和立体结构均与氢键有关

CH₃OH: M = 32, 沸点(b.p.) = 65℃,易溶于水

C₂H₆: M = 30, 沸点(b.p.) = -88.6℃,不溶于水

氢键 > 偶极-偶极吸引力 > 色散力



第一章 绪 论

- 有机化合物和有机化学
- 有机化合物的特性
- 分子结构和结构式
- 共价键
- 分子间相互作用力
- 酸碱的概念
 - 有机化合物的分类

重点:特性、分子结构和结构式、共价键、分子间相互作用力

难点: 共价键、分子间相互作用力



六、酸碱的概念

1. BrΦnsted 酸碱理论

能够给出质子的分子或离子是酸,能够接受质子的分子或 离子是碱。

$$H_2O + NH_3 \longrightarrow OH^- + NH_4$$

酸: 有与电负性较大的原子相连的氢原子

碱: 有 O、N 等原子的分子或含有负电荷的离子

$$C_2H_5-O-C_2H_5$$
 CH_3-NH_2



六、酸碱的概念

b. Lewis 酸碱理论

酸是能<mark>接受一对电子</mark>成共价键的物质, 碱是可以<mark>提供一对电子</mark> 形成共价键的物质。

$$BF_3 + :O(CH_2CH_3)_2$$
 \longrightarrow $F \longrightarrow B:O$ CH_2CH_3 Acid Base



六、酸碱的概念

Lewis Acid:

B: 2s²2p¹ ~ Al: 3s²3p¹ ~ BF_3

AICI₃

sp²杂化,有一个空的**p**轨道

Lewis Base:

— 有孤电子对 :NH₃ ROH

OR , OH — 有负电荷



第一章 绪 论

- 有机化合物和有机化学
- 有机化合物的特性
- 分子结构和结构式
- 共价键
- 分子间相互作用力
- ■酸碱的概念
 - 有机化合物的分类

重点:特性、分子结构和结构式、共价键、分子间相互作用力

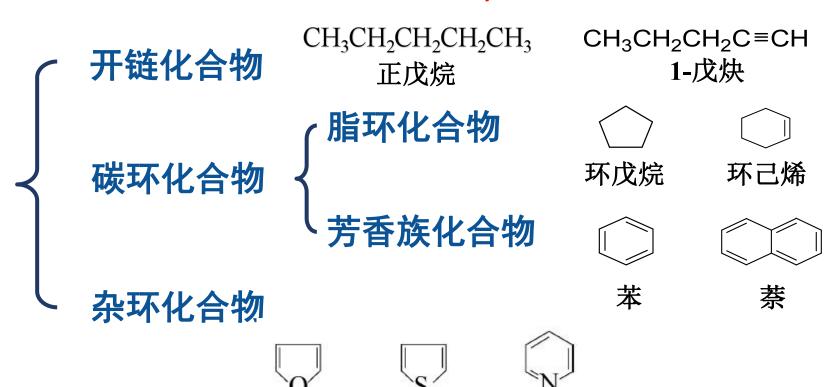
难点: 共价键、分子间相互作用力



七、有机化合物的分类

a. 根据碳骨架(Carbon Skeleton)

呋喃

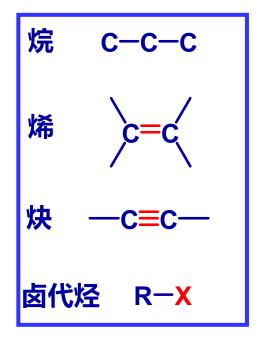


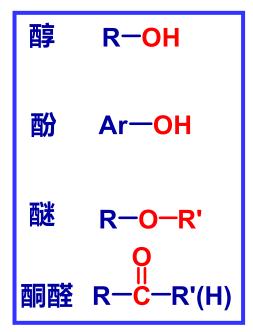


七、有机化合物的分类

b. 根据官能团 (Functional Groups)

官能团是指分子中比较活泼而易发生反应的原子或基团,它决定化合物的主要性质。含有相同官能团的化合物具有相似的性质。





酸	R-COOH
胺	R-NH ₂
睛	R-C≡N
硝基化合物	R-NO ₂
硫醇(酚)	R-SH Ar-SH



第一章 作业

P19-20: (三)、(七)