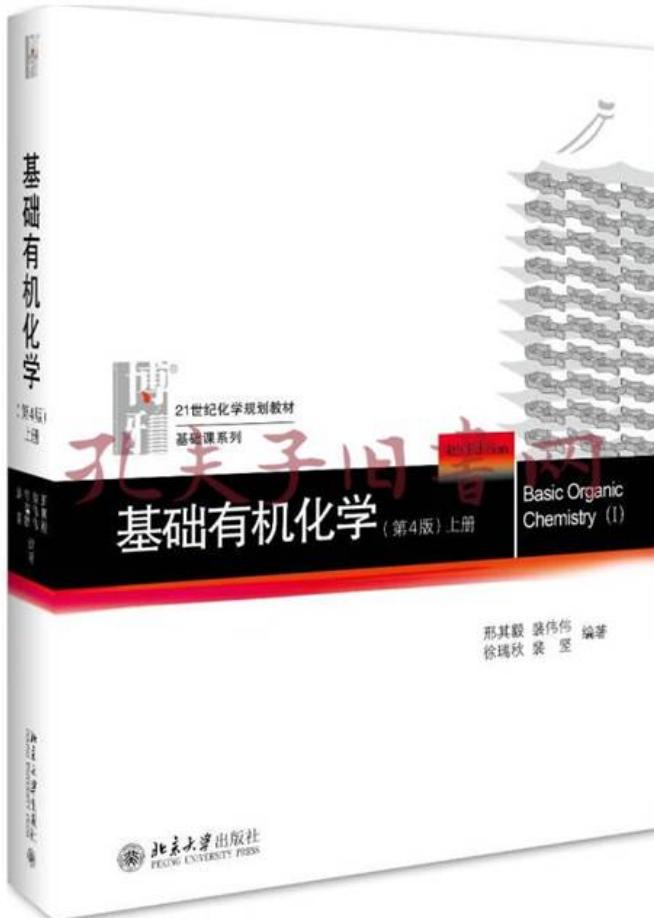


《有机化学（一，上）》课程教学简介

(2) 参考书

1、《基础有机化学（上、下册）》，
邢其毅等编著（自1980出版后一
直在北京大学作为教材及考研参
考书，2020年再版，有配套的习
题解答书）。



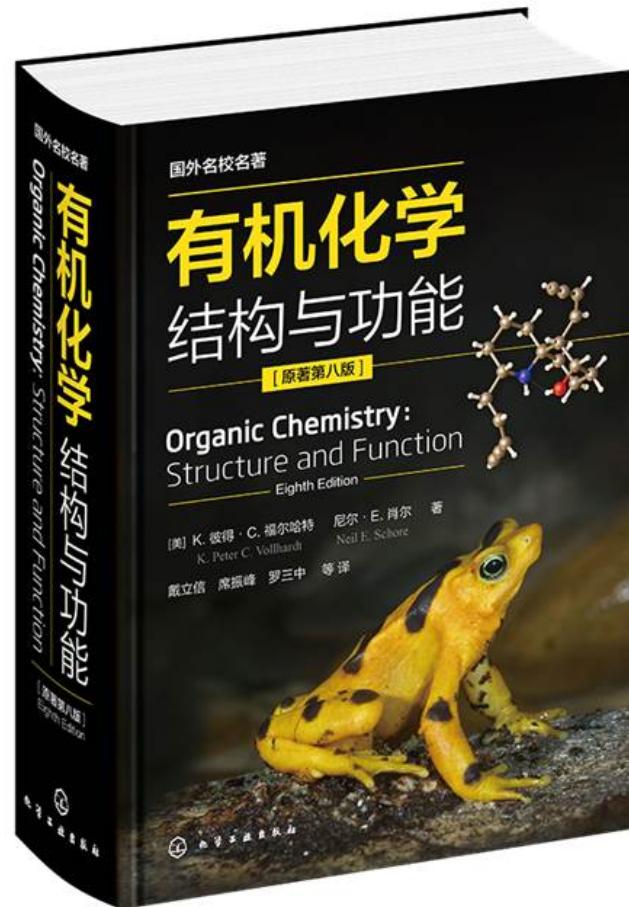
《有机化学（一，上）》课程教学简介

2、《有机化学：结构与功能》，K. P. C.

Vollhart等著，戴立信、席振峰、罗三中等译。

“强调有机分子的结构（电子及空间结构）
决定其功能，即决定了有机分子的物理性质
及化学反应性”

“强调机理学透要比死记硬背强得多”



《有机化学（一，上）》课程教学简介

- 3、《有机化学（上、下册）》，胡宏纹编著自（自1979年出版后一直在南京大学、浙江大学等高校作为教材及考研参考书，2013年再版）。
- 4、《有机化学学习纲要、习题、解答》，丁新腾等编。

“学以致用”——体验攻克难点的激动时刻，尽享解答的满足感和成功感！





第一章 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

1.2 有机化合物的分子结构

1.3 有机化合物的电子效应

1.4 研究有机化合物的一般步骤

1.5 有机化合物的分类



1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

1.1.1 有机化合物和有机化学的起源

早期人们认为：有机化合物是从有生命的物质中得到的，以区别于从矿物中得到“无机物”。例如：乙醇，可从葡萄发酵液中获得。

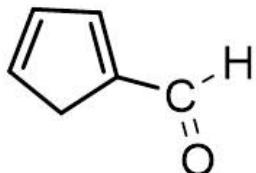


Red wine



1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性



α -呋喃甲醛
(俗名: 糠醛)

最初来源: 米糠 + 稀酸 $\xrightarrow{\text{共热}}$ 糠醛



糠醛 $\xrightarrow{\text{水解}}$ 植物纤维原料中的戊聚糖 $\xrightarrow{\text{脱水}}$



- (1) 1821年, Doebernier首先发现了糠醛;
- (2) 1922年, 美国QuakerOats公司首先实现了糠醛的工业化, 主要应用于木松香脱色和润滑油精制方面, 实现了糠醛在工业领域的应用;
- (3) 20世纪40年代开始, 糠醛广泛应用于合成橡胶、医药、农药等领域。

多选题 4分

下列哪些化合物是可以从自然界中获得的？

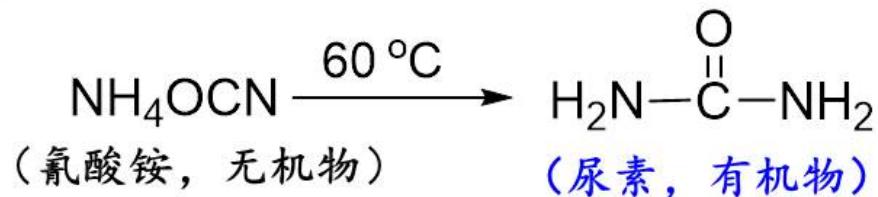
- A 醋酸
- B 甲酸
- C 糜醛
- D 草酸



1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

1828年，德国化学家维勒发现：



尿素：第一次不依赖于任何动物的肾、通过无机物人工合成的有机化合物。

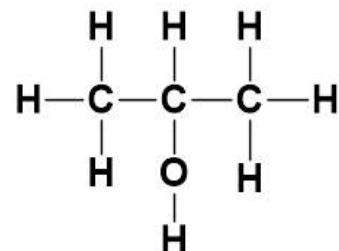
有机化合物(organic compounds) 一般是指含碳原子的化合物。绝大多数有机化合物都含有碳和氢这两种元素，故有机化合物也可以看作是碳氢化合物和它们的衍生物(derivative)。

有机化学 (organic chemistry) 是研究碳氢化合物及其衍生物的化学

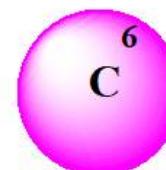


1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构



“一个共价单键或
一条短线代表一价”



H	1	C	2
Li	3	Be	4
Na	11	Mg	12
K	19	Ca	20
Rb	37	Sc	21
Cs	55	Ti	22
Fr	87	V	23
Ba	88	Cr	24
		Mn	25
		Fe	26
		Co	27
		Ni	28
		Cu	29
		Zn	30
		Ga	31
		Ge	32
		As	33
		Se	34
		Br	35
		In	36
		Sn	49
		Sb	50
		Te	51
		I	52
		Xe	53
			54
			55
			56
			57
			58
			59
			60
			61
			62
			63
			64
			65
			66
			67
			68
			69
			70
			71
			72
			73
			74
			75
			76
			77
			78
			79
			80
			81
			82
			83
			84
			85
			86
			87
			88
			89
			90
			91
			92
			93
			94
			95
			96
			97
			98
			99
			100
			101
			102
			103
			104
			105
			106
			107
			108
			109
			110
			111
			112
			113
			114
			115
			116
			117
			118
			119
			120
			121
			122
			123
			124
			125
			126
			127
			128
			129
			130
			131
			132
			133
			134
			135
			136
			137
			138
			139
			140
			141
			142
			143
			144
			145
			146
			147
			148
			149
			150
			151
			152
			153
			154
			155
			156
			157
			158
			159
			160
			161
			162
			163
			164
			165
			166
			167
			168
			169
			170
			171
			172
			173
			174
			175
			176
			177
			178
			179
			180
			181
			182
			183
			184
			185
			186
			187
			188
			189
			190
			191
			192
			193
			194
			195
			196
			197
			198
			199
			200
			201
			202
			203
			204
			205
			206
			207
			208
			209
			210
			211
			212
			213
			214
			215
			216
			217
			218
			219
			220
			221
			222
			223
			224
			225
			226
			227
			228
			229
			230
			231
			232
			233
			234
			235
			236
			237
			238
			239
			240
			241
			242
			243
			244
			245
			246
			247
			248
			249
			250
			251
			252
			253
			254
			255
			256
			257
			258
			259
			260
			261
			262
			263
			264
			265
			266
			267
			268
			269
			270
			271
			272
			273
			274
			275
			276
			277
			278
			279
			280
			281
			282
			283
			284
			285
			286
			287
			288
			289
			290
			291
			292
			293
			294
			295
			296
			297
			298
			299
			300
			301
			302
			303
			304
			305
			306
			307
			308
			309
			310
			311
			312
			313
			314
			315
			316
			317
			318
			319
			320
			321
			322
			323
			324
			325
			326
			327
			328
			329
			330
			331
			332
			333
			334
			335
			336
			337
			338
			339
			340
			341
			342
			343
			344
			345
			346
			347
			348
			349
			350
			351
			352
			353
			354
			355
			356
			357
			358
			359
			360
			361
			362
			363
			364
			365
			366
			367
			368
			369
			370
			371
			372
			373
			374
			375
			376
			377
			378
			379
			380
			381
			382
			383
			384
			385
			386
			387
			388
			389
			390
			391
			392
			393
			394
			395
			396
			397
			398
			399
			400
			401
			402
			403
			404
			405
			406
			407
			408
			409
			410
			411
			412
			413
			414
			415
			416
			417
			418
			419
			420
			421
			422
			423
			424
			425
			426
			427
			428
			429
			430
			431
			432
			433
			434
			435
			436
			437
			438
			439
			440
			441
			442
			443
			444
			445
			446
			447
			448
			449
			450
			451
			452
			453
			454
			455
			456
			457
			458
			459
			460
			461
			462
			463
			464
			465
			466
			467
			468
			469
			470
			471
			472
			473
			474
			475
			476
			477
			478
			479
			480
			481
			482
			483
			484
			485
			486
			487
			488
			489
			490
			491
			492
			493
			494
			495
			496
			497
			498
			499
			500

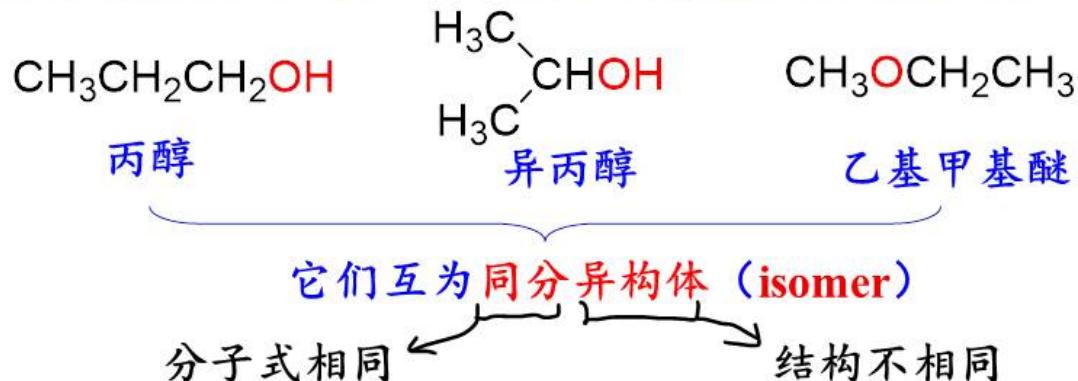
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lu

1.1.2 有机化合物的特性

(1) 数目庞大

因为碳原子相互结合的能力很强；碳原子又可以与其他原子如氢、氧、氮、硫、卤素、磷和多种金属成键，且原子间的组合键连方式多种多样。

同分异构现象（isomerism），即有相同分子式但结构不相同，不是同一个化合物的现象普遍存在。例如：分子式同为 C_3H_8O 的异构体有：

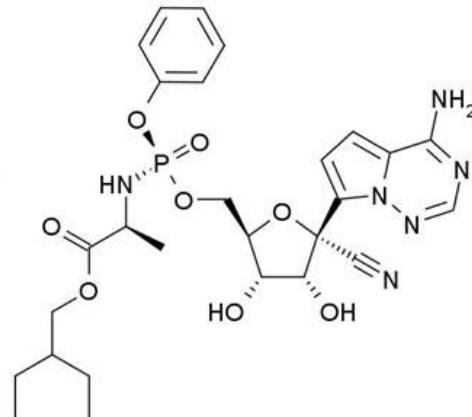


1. 绪论

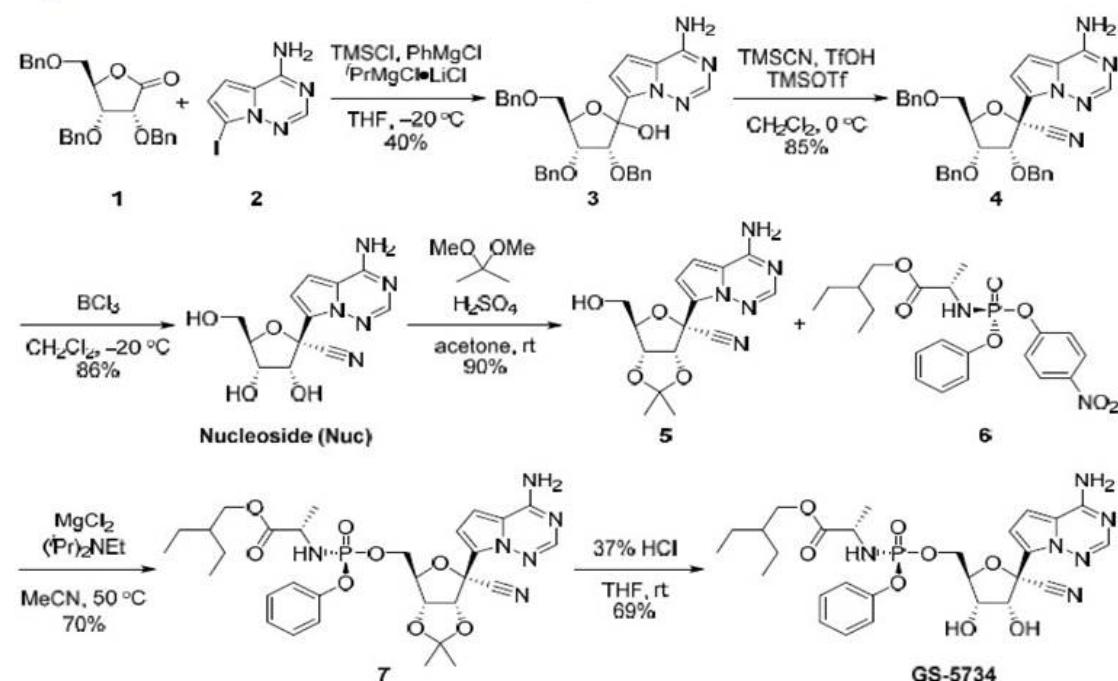
1.1 有机化学和有机化合物的特性

(2) 结构复杂

例如：针对新型冠状病毒的备选药物——瑞德西韦 (remdesivir)



Remdesivir的化学结构式



Remdesivir的合成

1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

(3) 易燃烧



燃烧的可燃冰

有不易燃烧的有机物？



灭火剂
阻燃剂

多卤代烃一般难燃或不燃

(4) 熔点、沸点低

(5) 热稳定性差 许多有机化合物在 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ - $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时逐渐氧化、分解

(6) 难溶于水 绝大多数的有机化合物难溶或者不溶于水。

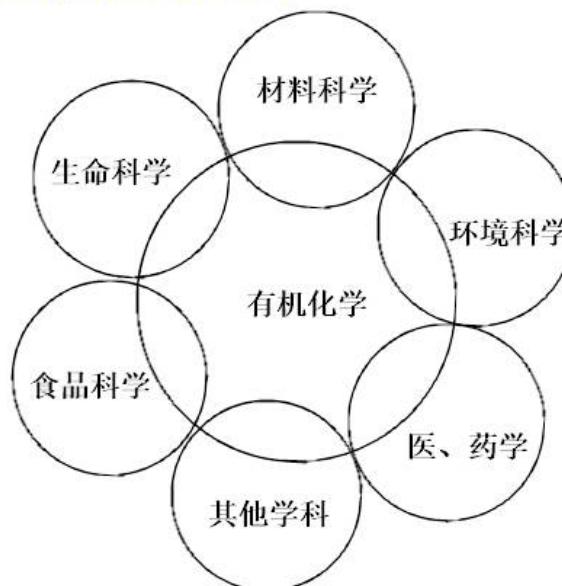
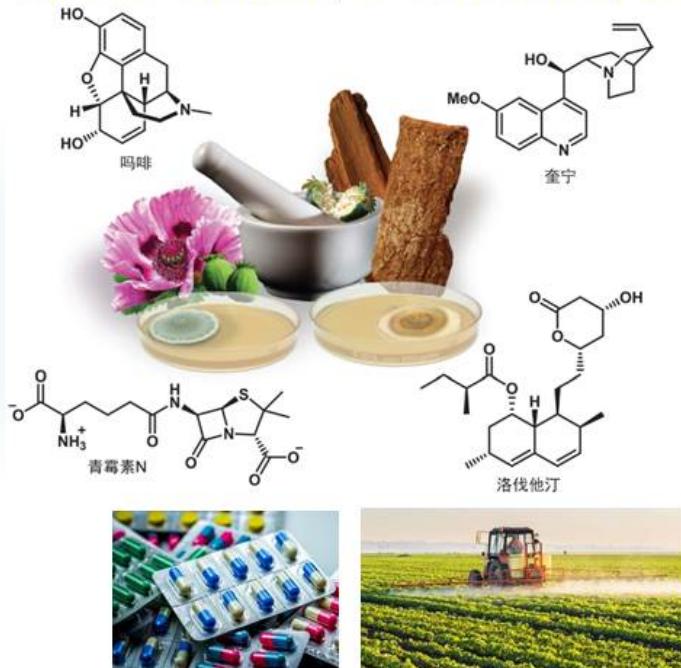
(7) 反应慢、副反应多

1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

1.1.3 有机化学的重要作用

有机化学就是研究有机化合物的结构、性质、合成和转变的化学，它与人们的生活、国民经济和国防建设等方面都息息相关。



OLED

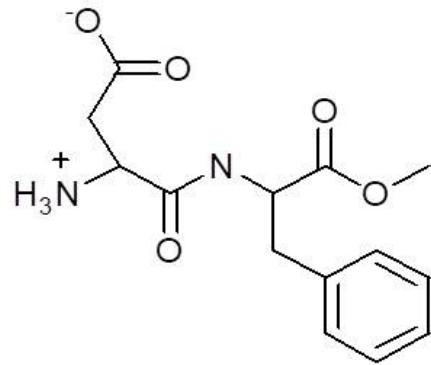


LCD

1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

例如：阿斯巴甜——商业上最早使用的合成有机化合物之一



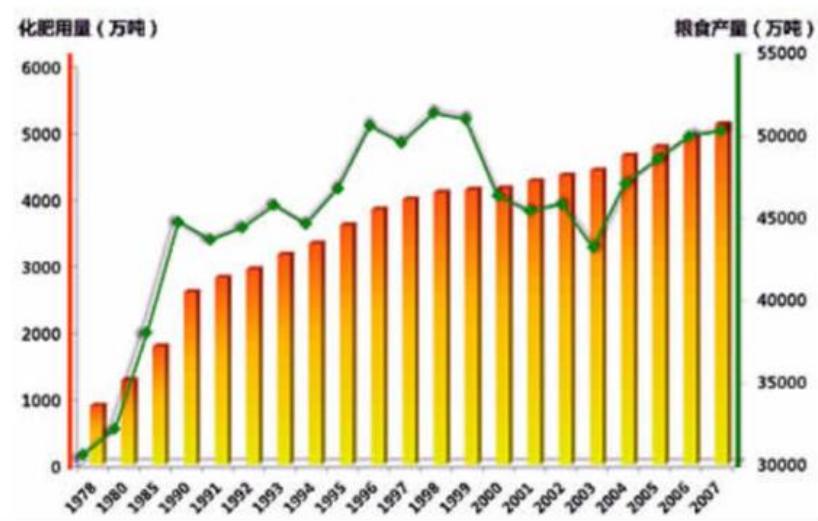
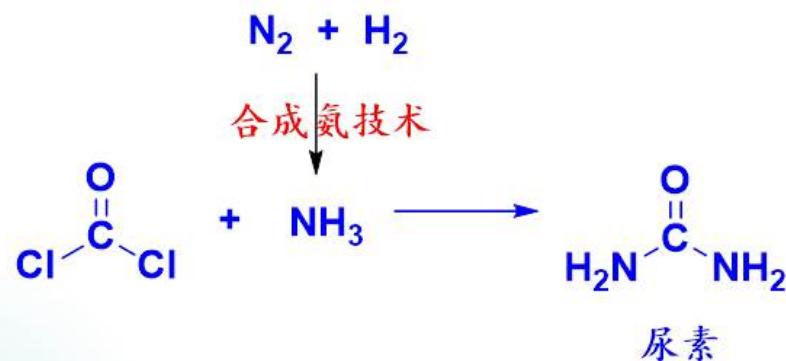
天冬氨酸苯丙氨酸甲酯
(阿斯巴甜)



比食糖甜**300倍**，纯的阿斯巴甜是安全的，是一种能挽救糖尿病人的“救生员”，市场价值每年超过**5亿美元**。

1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性



以氮气、氢气为原料的合成氨技术是**20世纪最重要的发明**，以合成氨为原料的各类氮肥结束了人类完全依靠天然氮肥的历史（**1918和1930年度诺贝尔化学奖**）。

1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性



安全、合理的
使用绿色农药！

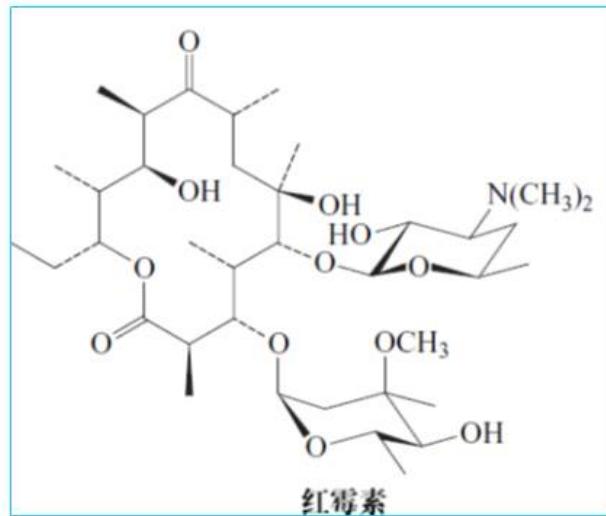
CH_3Br : 昆虫/土壤熏蒸剂

合成农药为现代农业也作出了巨大贡献。如果不施用农药，世界粮食产量将因受病、虫、草害的影响而损失 $1/3$ 。以美国为例：若不施用农药，农作物和畜产品将减少 30% ，而农产品的价格将上涨 $50\% \sim 70\%$ ，会造成世界性的饥荒。

1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

红霉素：合成化学的一个奇迹



1952年首次在菲律宾的土壤样品中发现了一种名叫链霉菌的菌株，由它产生的红霉素具有完全不同的作用方式。它是一个大环内酯，能够干扰细菌中合成细胞壁蛋白质工厂的核糖体——抗生素。

1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

2001年诺贝尔化学奖得主：**合成我们的未来**



William S. Knowles



Ryoji Noyori



K. Barry Sharpless

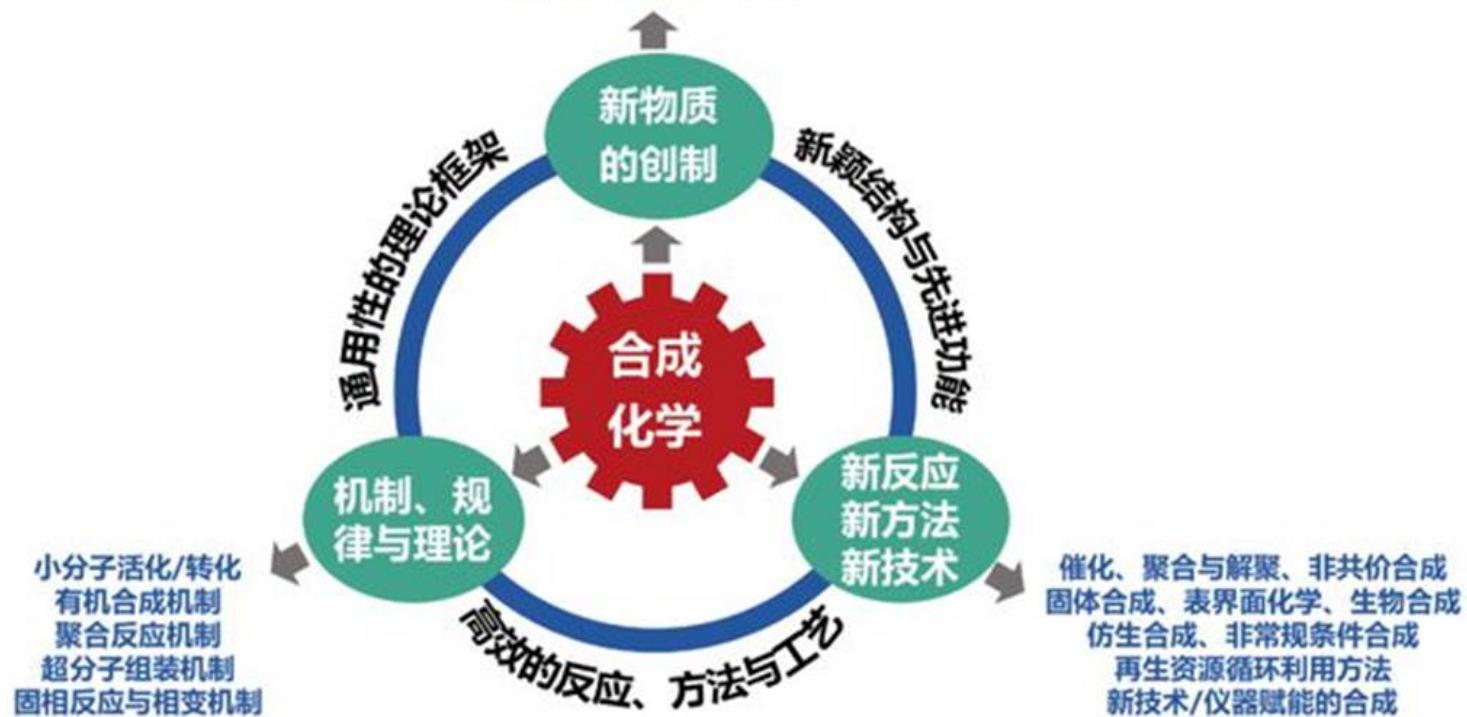
日本名古屋大学的野依良治教授：

化学是现代科学的中心化学，而合成化学则是化学的中心。

1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

张绍东, 卢红成, 康强, 黄艳, 付雪峰: 元素化学、金属配合物、生物活性/天然产物
团簇、高分子、超分子、纳米结构
固体结构、晶态多孔结构



1. 绪论

1.1 有机化学和有机化合物的特性

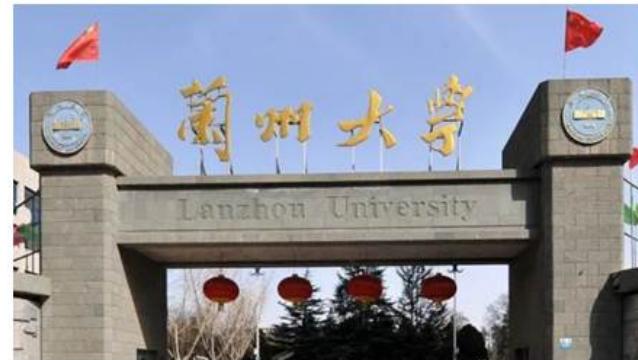
课题组研究生毕业就业近况：



复星医药CMC苏州中心



“有前（钱）途”



兰州大学药学院



科伦药业苏州研究院



常州合全药业有限公司

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

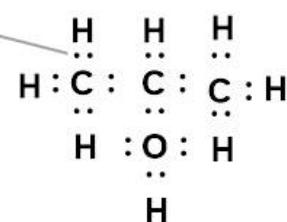
1.2.1 化学结构与构造式的写法

构造 (constitution)：分子中各个原子的连接次序和键合方式。

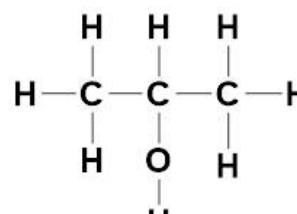
构造式 (constitution formula)：表示分子构造的化学式，代表着分子中原子的种类、数目和排列次序。

构造式的四种表达方法：

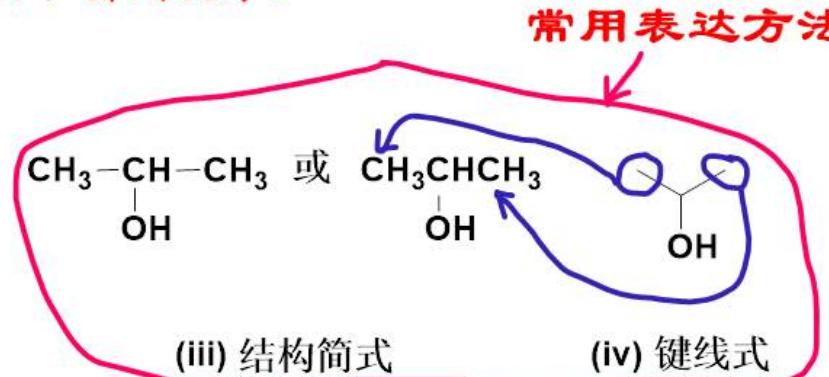
共价单键



(i) Lewis 结构式



(ii) 蛛网式



共价键是构建有机化合物最主要的化学键，可分为单键、双键、三键等。

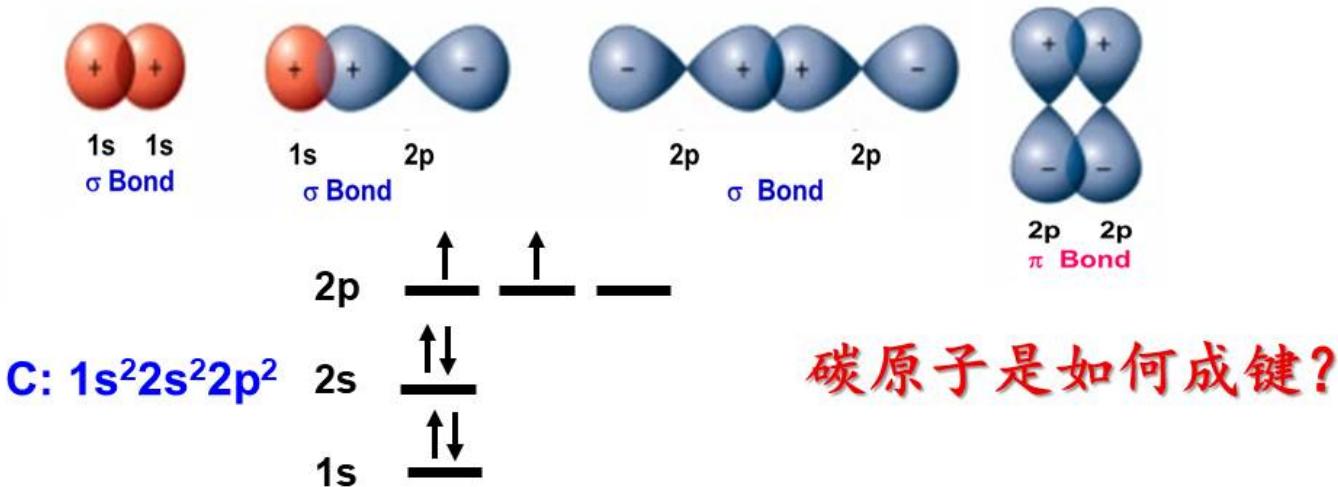
1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

1.2.2 价键理论

共价键的形成可看作是原子轨道的重叠或电子配对的结果。

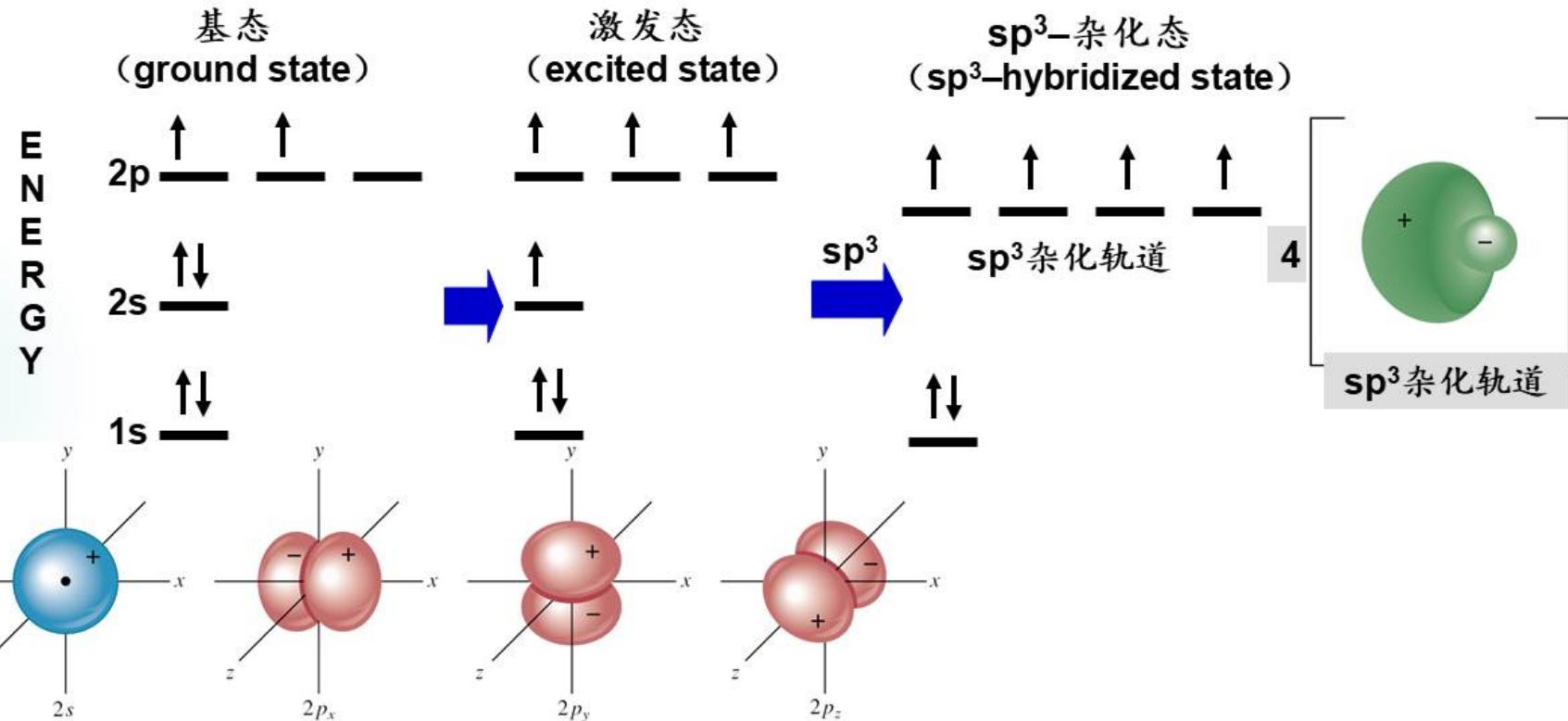
“重叠的部分越大，所形成的共价键越牢固。”



1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

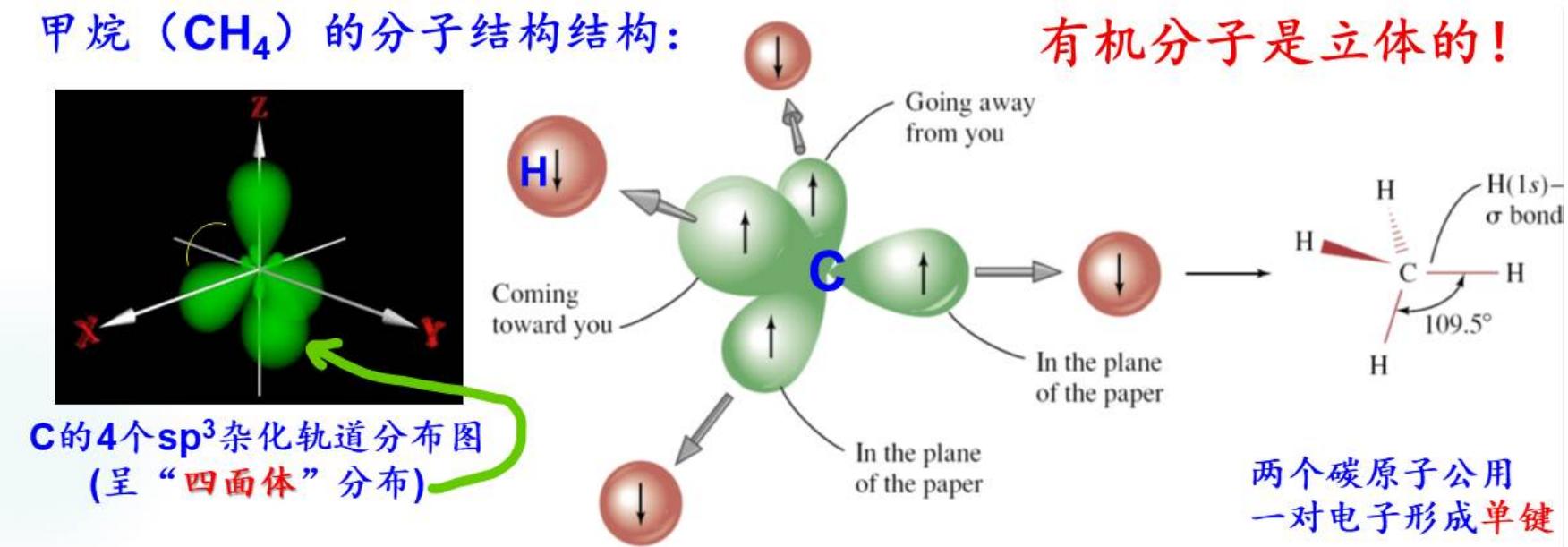
C: sp^3 杂化成键，一个2s轨道和3个2p轨道杂化形成4个等价的 sp^3 杂化轨道。



1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

甲烷 (CH_4) 的分子结构：

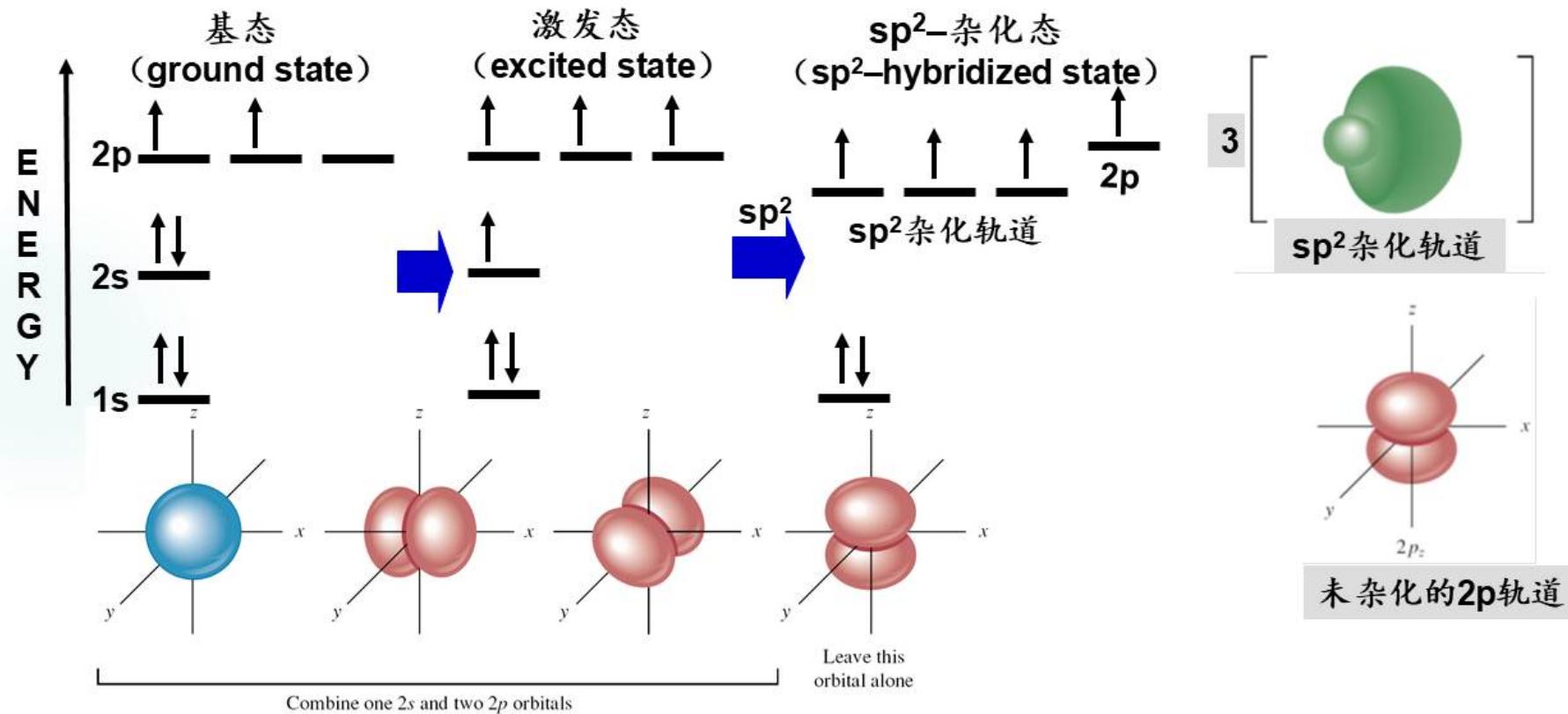


甲烷 (CH_4) 分子结构：一个碳原子的4个 sp^3 杂化轨道分别与4个氢原子的1s轨道形成4个 σ 键，四个氢原子在正四面体的四个顶点，碳原子在正四面体的中心。

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

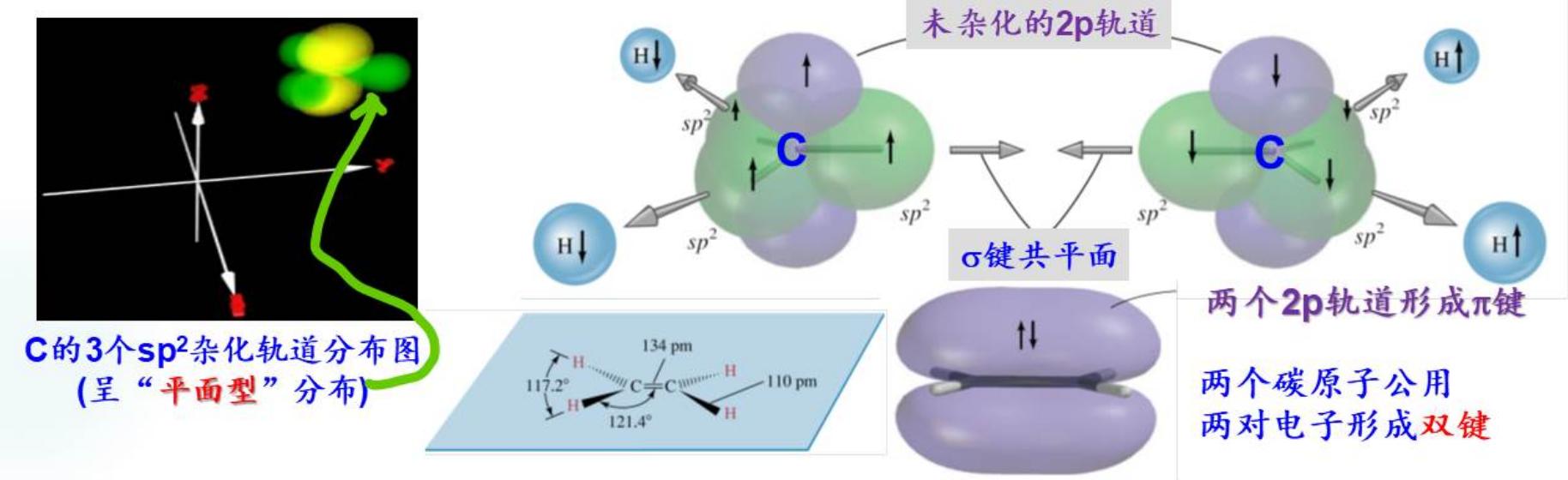
C: sp^2 杂化成键，一个2s轨道和2个2p轨道杂化形成3个等价的 sp^2 杂化轨道。



1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) 的结构：

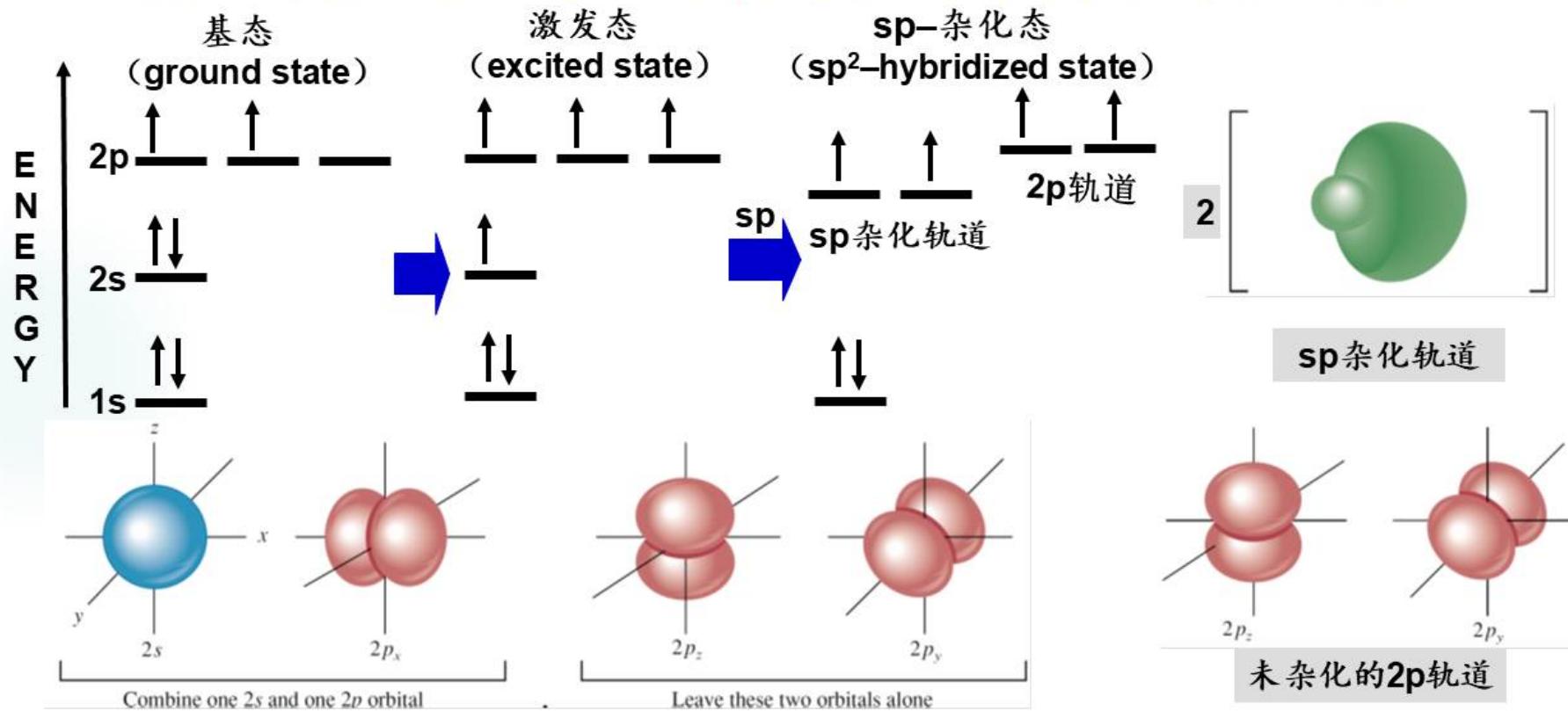


乙烯分子结构：一个碳原子的3个 sp^2 杂化轨道分别与2个氢原子的 $1s$ 轨道、另一个碳原子的 sp^2 杂化轨道形成3个 σ 键，两个碳原子的未杂化 p 轨道形成一个 π 键，四个氢原子在一个平面上，乙烯分子是平面型的。

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

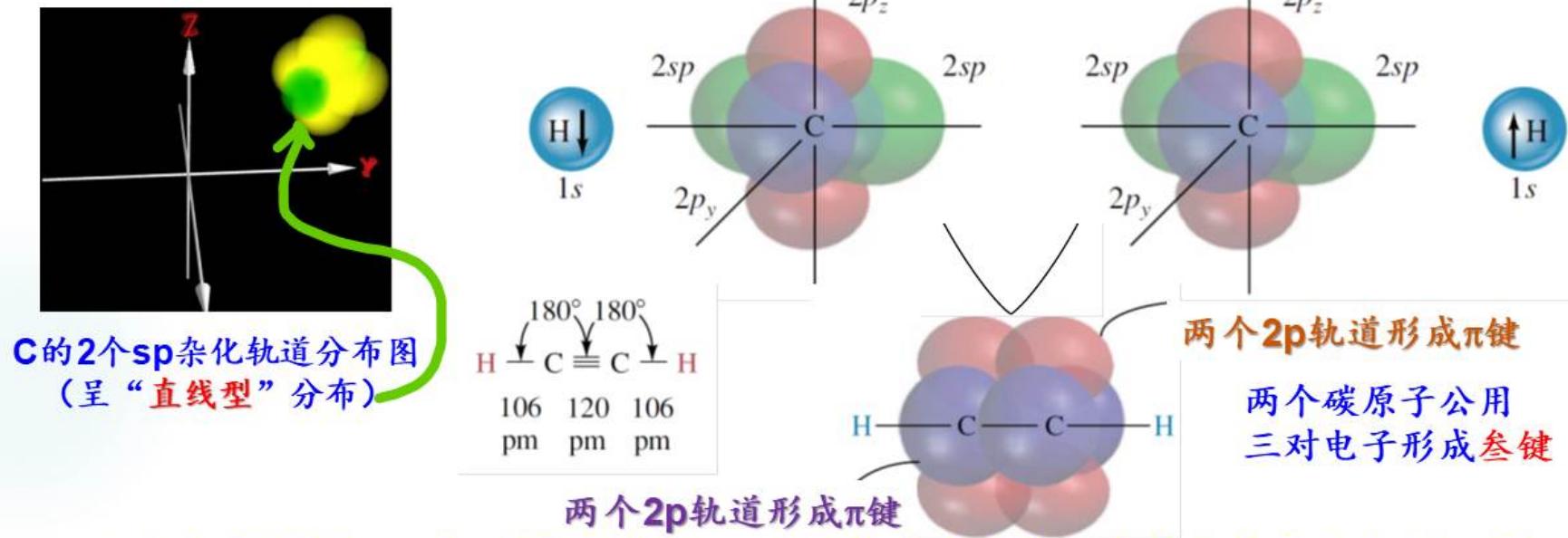
C: sp杂化成键，一个2s轨道和一个2p轨道杂化形成2个等价的sp杂化轨道。



1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

乙炔 ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) 的结构：

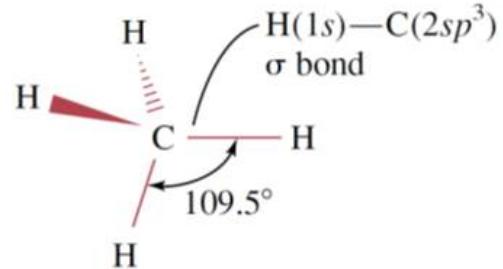


乙炔分子结构：一个碳原子的2个sp杂化轨道分别与一个氢原子的1s轨道、另一个碳原子的sp杂化轨道形成2个 σ 键，两个碳原子间通过未杂化p轨道形成2个 π 键，乙炔分子中的四个原子都处在一条直线上，乙炔分子是线型的。

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

小结：

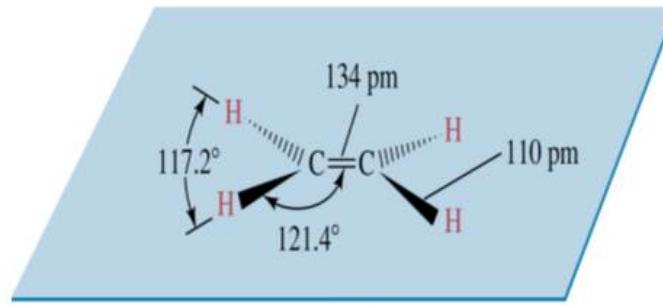


甲烷

CH_4 , 四面体结构

烷烃: $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$

两个碳原子公用一对
电子形成碳碳单键。

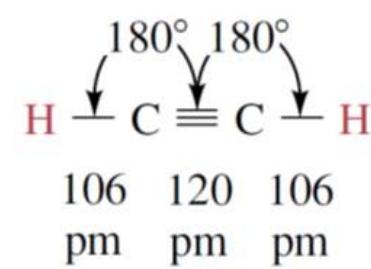


乙烯

C_2H_4 : 平面型结构

单烯烃: C_nH_{2n}

两个碳原子公用两对
电子形成碳碳双键, 它含
一个 σ 键和一个 π 键。



乙炔

C_2H_2 : 直线型结构

单炔烃: $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$

两个碳原子公用三对
电子形成碳碳叁键, 它含
一个 σ 键和两个 π 键。

有机化合物中, 碳原子是四价的, 它与其它原子的数目会保持一定的比例



1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

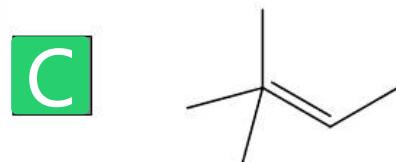
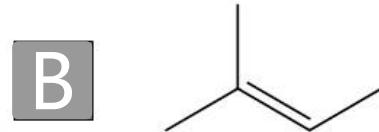
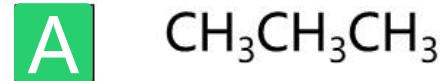
小结——根据价键理论：

共价键具有饱和性：当原子的未成对电子已经配对后，它就不能与其他原子的未成对电子再配对。

共价键具有方向性：两个原子轨道间应有最大的重叠，使电子对在原子核间出现的概率尽可能大，此时形成的共价键就强。

多选题 3分

下列表达式中，哪些是错误的？



1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

1.2.3 共价键的参数

键参数有键长、键角、键能和键的极性（偶极矩）。

1.2.3.1 键长

形成共价键的两原子核间的平衡距离称为共价键的键长(**length of covalent bond**)。键型和成键的杂化轨道发生变化时，共价键的键长也会随之发生变化。

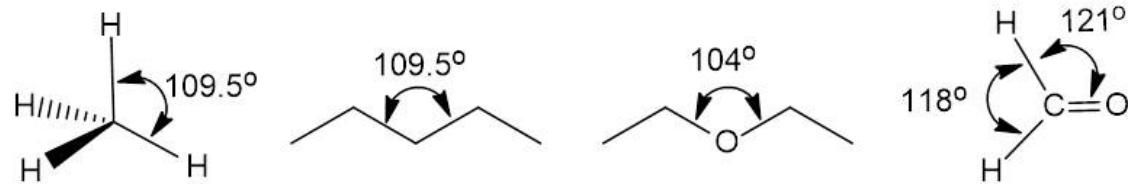
化合物	键	键长 /nm	化合物	键	键长 /nm	化合物	键	键长 /nm
甲烷	C-H	0.109	烯烃	C=C	0.134	甲醛	C=O	0.121
乙烯	C-H	0.107	炔烃	C≡C	0.120	氟甲烷	C-F	0.142
乙炔	C-H	0.105	三甲胺	C-N	0.147	氯甲烷	C-Cl	0.177
苯	C-H	0.108	尿素	C-N	0.137	溴甲烷	C-Br	0.194
烷烃	C-C	0.154	甲醚	C-O	0.144	碘甲烷	C-I	0.213

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

1.2.3.2 键角

同一原子上的两个键之间的夹角称为键角。键角的大小反映出分子的空间结构。



键角的大小跟原子在分子中的配位数及所连接的基团大小有关。在一些特定结构中，键角若变小，空间位阻（“拥挤程度”）会变大。

1. 绪论

1.2 有机化合物的分子结构

1.2.3.3 键的解离能和（平均）键能

气态A-B分子离解为A和B两个原子（气态）时所吸收的能量叫做键的解离能(BDE)。

气态时原子A和原子B结合成气态A-B分子所放出的能量称为键能(Bond Energy)。

气态的双原子分子的键能就是解离能，而多原子分子的键能与解离能并不完全一致，是同类型键解离能的平均值。

例如：甲烷(CH_4)分子中，解离第一个C-H键的解离能(CH_3-H)为 $435.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，

而第二、三、四个C-H键的解离能依次为 443.5 、 443.5 和 $338.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ；

$\text{C}(\text{sp}^3)$ -H的（平均）键能是 $415.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

键能反映出两个原子的结合强度，结合越牢固，强度越大，键能也越大。