

有机化学教程

上海交通大学化学化工学院

第一章 绪论

化学：是研究物质组成、结构、性质及其变化规律的科学。

有机化学：研究有机化合物的组成、结构、性质及其变化规律的科学。

研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

有机化合物：

含碳化合物，除碳之外主要是氢，其次为氧、氮、硫、磷和卤素等。碳氢化合物及其衍生物。

1.1 有机化学的产生和发展

最初, 从动植物有机体得到有机物

如, 糖, 染料, 酒, 醋,

1769-1785, 取得了许多纯的有机物

如, 酒石酸, 柠檬酸, 尿酸, 吗啡

1772-1777, 拉瓦锡(Lavoisier A)

燃烧的概念(有机物由C、H、O组成)

1806, 柏则里(Berzelius J)

有机物组成、“有机化学”名词的引入

1828, 韦勒(Wohler)

成功的合成了尿素

1845, 柯尔伯(Kolbe M)

合成了醋酸

1854, 柏赛罗(Berthelot H)

合成了油脂

从此, 有机合成进入了合成的时代



不纯物



组成, 结构全然无知



大部分有机物的组分是
碳, 氢, 氧, 氮



区别于矿物质
生物体内神秘的生命力



生命力学说的否定的开始



生命力学说的彻底否定

1824年，著名的德国化学家维勒成功的合成了尿素。所谓尿素，本是在动物体内生成的典型有机物。人工合成尿素的成功，彻底地摧毁了生命力论。从而消除了有机物和无机物地根本差异。具体反应式如下：



氰酸

异氰酸



在以后的工作中，各国化学家又制取了一大批新的有机化合物，诸如糖类、油脂类、有机酸类、生物碱类，并对它们的化学组成进行了分析。彻底摧毁了“生命力”学说，开创了有机合成的新时代。

有机化学真正成为一门独立的科学是在有机化学结构理论建立以后才完成的。于**19**世纪后期形成，有代表性的如下：

1. **Kekule**和**Couper**于**1858**年分别提出了碳的四价学说，碳碳成链学说；
2. **Vont Hoff**和**Le Bel**于**1874**年提出了四面体构型学说；
3. **Butlerov**（布特列洛夫）**1861**提出了化学结构的概念；
4. **Baeyer** **1885**年提出环状化合物的张力学说。

有机物的特点 (与无机物相比)

- ❖ 易燃 \longrightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ❖ m.p 低 $< 400^\circ\text{C}$
- ❖ 难溶于水
- ❖ 反应速度较慢，要加热，加催化剂，副反应多

有机物的特点 (与无机物相比)

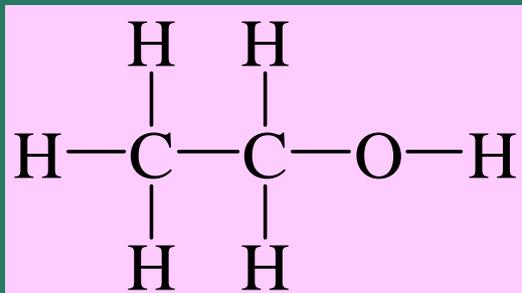
- ❖ 易燃 \longrightarrow $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ❖ m.p 低 $< 400^\circ\text{C}$
- ❖ 难溶于水
- ❖ 反应速度较慢，要加热，加催化剂，副反应多

有机化合物与无机化合物性质上的差异主要是由分子中化学键的性质不同所造成的

有机物—— 共价键

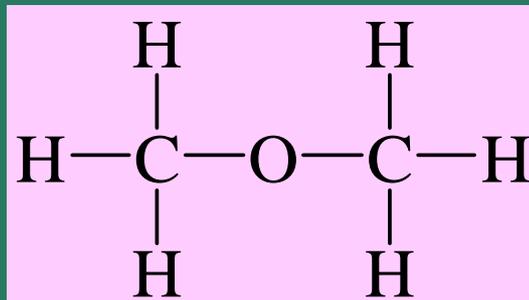
无机物—— 离子键

同分异构 (isomer)



乙醇

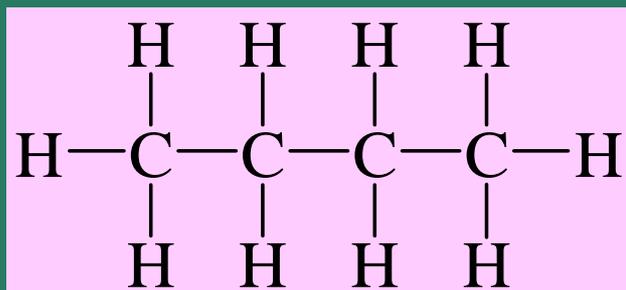
液体, 沸点78.5度
与Na反应放出氢气



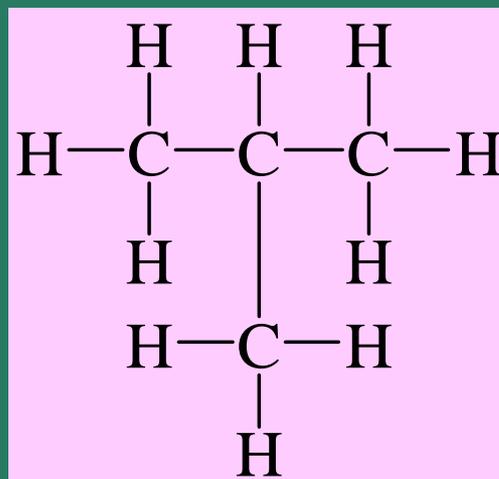
甲醚

气体, 沸点-25度
不与Na反应

同分异构 (isomer)



正丁烷



异丁烷

有机化学的重要性，从分子水平上去研究

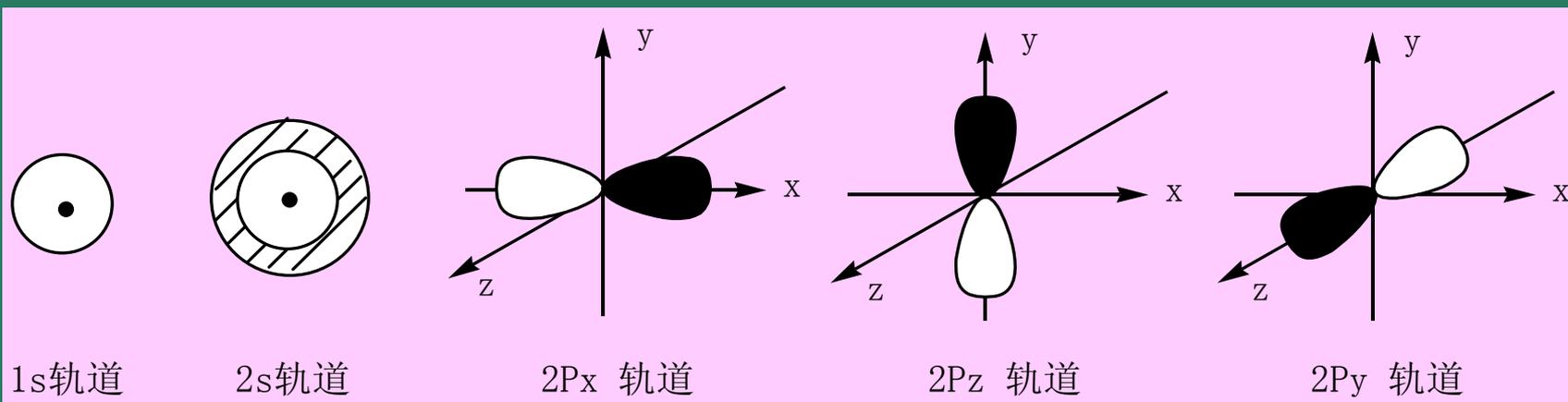
- ❖ 农业 ——也需要了解植物，粮食内部的分子变化过程——除草剂，农药，转基因植物
- ❖ 医药 ——有机化学是药物合成的基础，它可以告诉我们生物体是怎样在分子水平上变化的，从而帮助我们设计出针对各种疾病的药物。
- ❖ 染料等精细化学品，电子工业中的液晶
- ❖ 高分子单体
- ❖ 生命活动——有机化学是生命科学的基础，组成生物体的物质大部分是有机物。研究有机化学对于在分子水平上研究生物体的组织结构和生命现象十分重要。

怎样学习有机化学

- ❖ 化合物量大——分类型掌握，找官能团
- ❖ 反应多——机理、电子转移的方向、正负相吸
- ❖ 命名：抓规律，比较官能团氧化态的前后。

1.2 有机化合物的结构

原子轨道:



原子的电子构型

- (1) 每个轨道最多只能容纳两个电子,且自旋相反配对(**Pauli W**不相容原理).
- (2) 电子尽可能占据能量最低的轨道,即能量最低原理.原子轨道离核愈近,受核的静电吸引力愈大,能量也愈低(**1s<2s<2p<3s<3p<4s**)
- (3) 有几个简并轨道而无足够的电子填充时,必须在几个简并轨道逐一地各填充一个自旋平行的电子后,才能容纳第二个电子(**Hund F**规则).

什么力量使原子结合在一起？

为什么两个氢原子共用一对电子比两个各带着一个电子的孤立的氢原子要稳定得多？

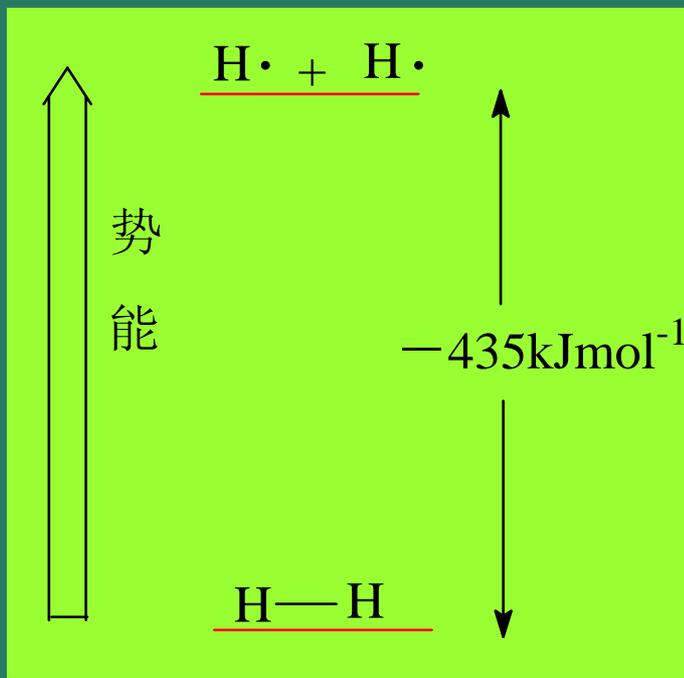
原子如何通过电子对共用形成共价键呢？



- 分子内部存在势能——化学能（分子内存在吸引与排斥力）
- 能量越高的体系越不稳定（如山上的积雪）

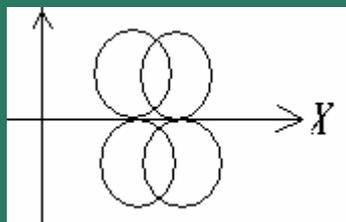
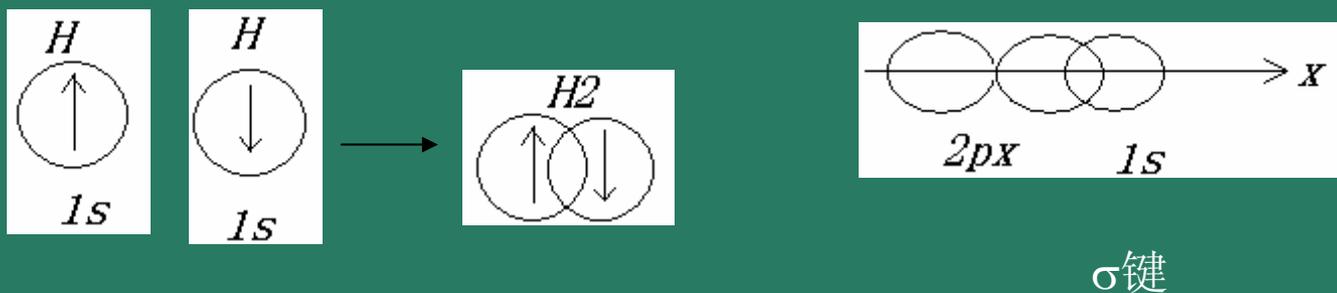
1927年,海特勒(W. Heitler)和伦敦(F. London)
(运用量子力学对原子和分子的研究成果)提出了价键理论

例如:

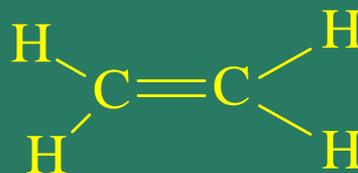


价键理论

1. 共价键的形成可以看成是原子轨道的重叠或自旋相反的单电子配对的结果。



π 键



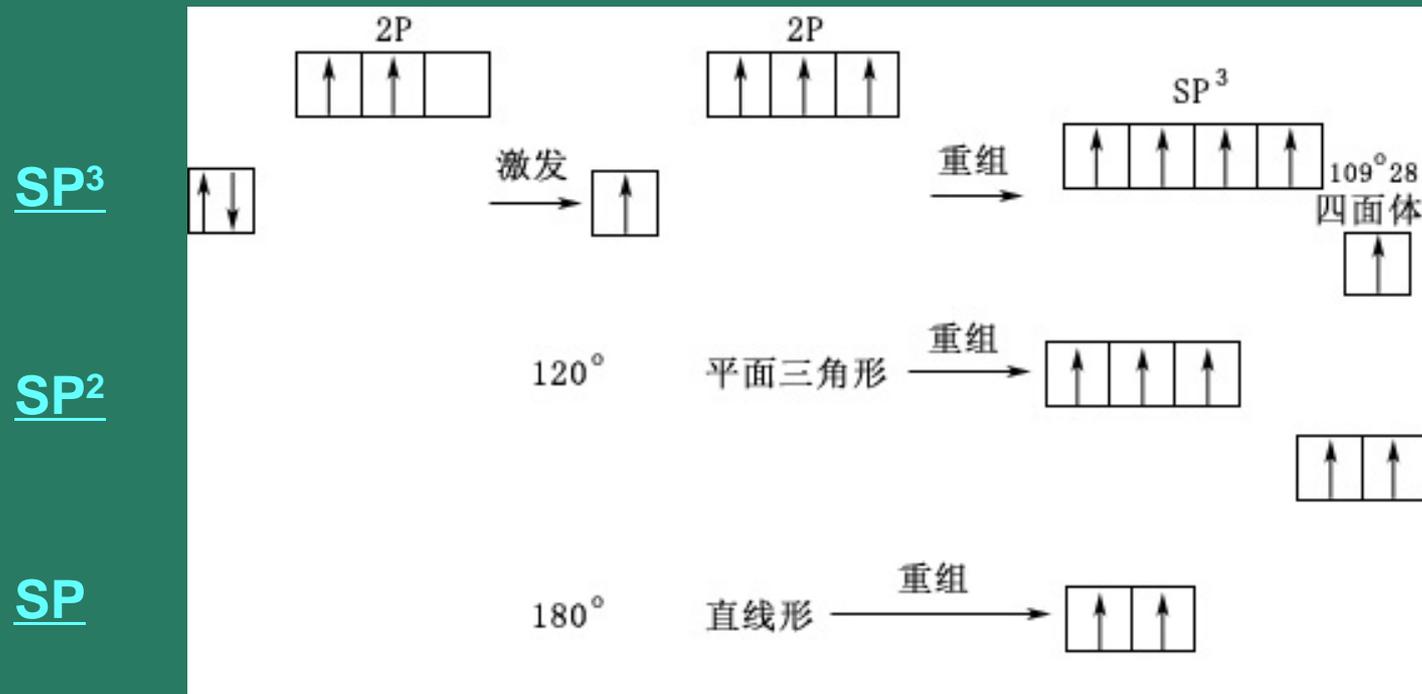
2. 共价键的**饱和性**：原子的价键数目同等于它的未成键的电子数。比如C四价、O两价、H一价

3. 共价键的**方向性**：如上图。

强调电子云的重叠（电子定域于成键的两原子之间）

4. **杂化轨道**：能量相近的轨道杂化重组。

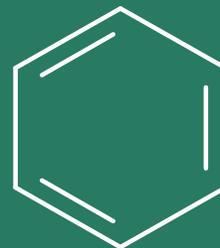
Eg. C $1S^2 2S^2 2P^1_x 2P^1_y 2P^0_z$



价键理论的局限性在于它只能用来表示两个原子相互作用而形成的共价键,即分子中的价电子,是被定域在一定的化学键的两个原子核区域内运动(电子定域),因此对单键,双键交替出现的多原子分子形成的共价键(共轭双键)就无法形象地表示,出现的现象也无法解释



分子轨道理论



分子轨道理论

概述

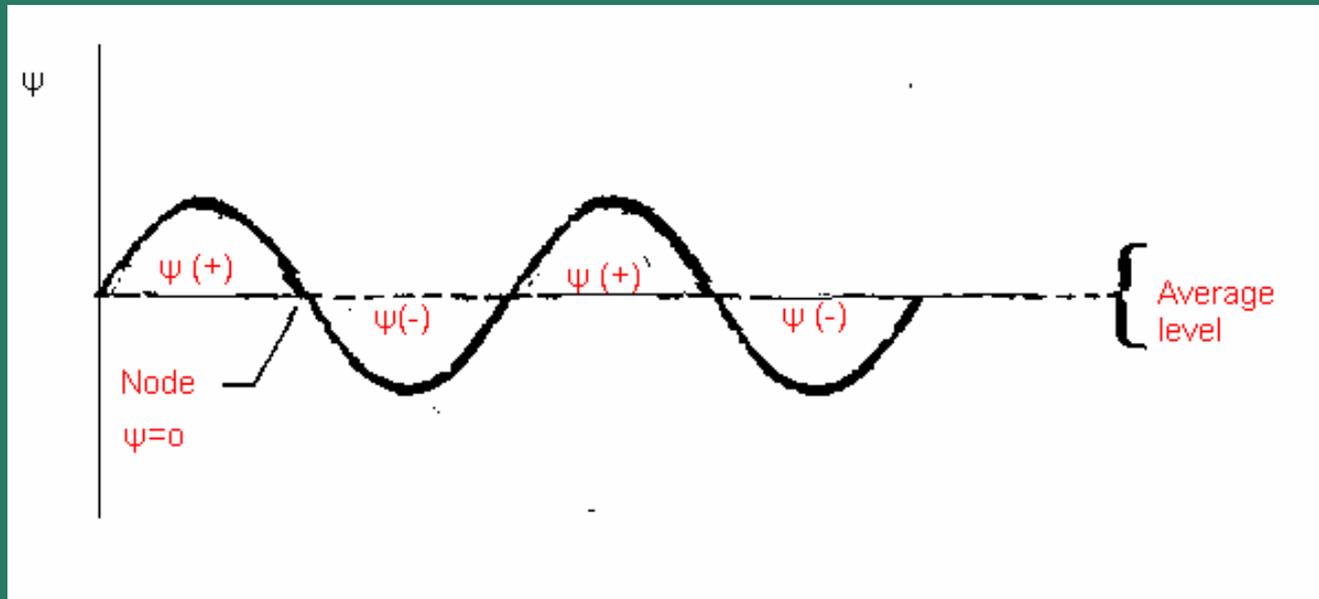
- ❖ 从分子的整体出发，考虑问题
- ❖ 分子轨道是电子在整个分子中运动的状态函数，用 Ψ_{MO} 表示。
- ❖ 每个分子轨道具有一定的能级，电子根据能量最低原理，**Pauli**不相容原理和**Hund**法则逐级排列在整个分子的轨道中。
- ❖ 电子不定域，组合为围绕整个分子运动的分子轨道。
- ❖ 分子轨道由原子轨道线性组合而成。

LCAO. (Linear Combination of Atomic Orbital)

分子轨道理论的创始者:

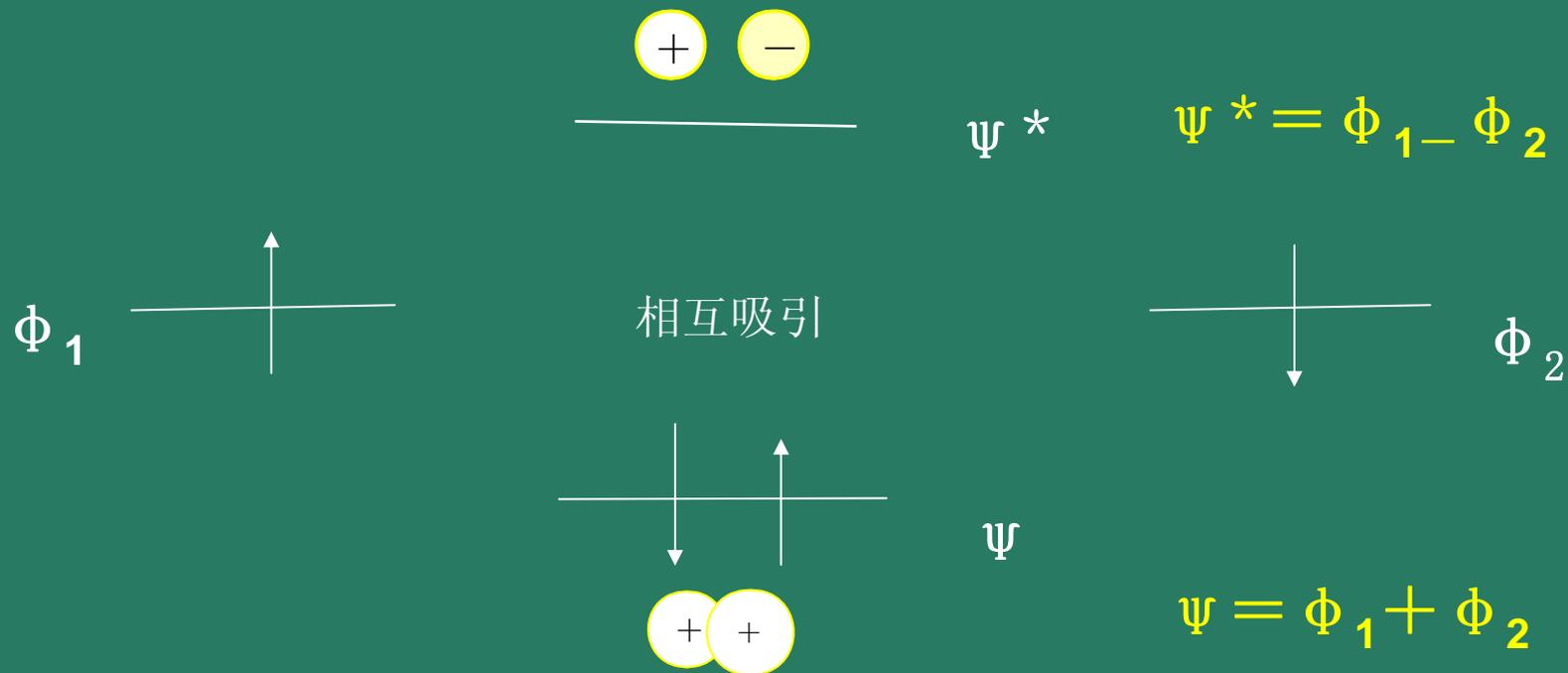
- ❖ Erwin Schrödinger ----分子的波动性, 波函数 Ψ (核外电子的状态)
- ❖ Werner Heisenberg---- 量子化的概念
- ❖ Paul Dirac

波函数示意图:



相同位相的波函数彼此叠加, 不同位相的波函数相互抵消

LCAO. Linear Combination of Atomic Orbitals)

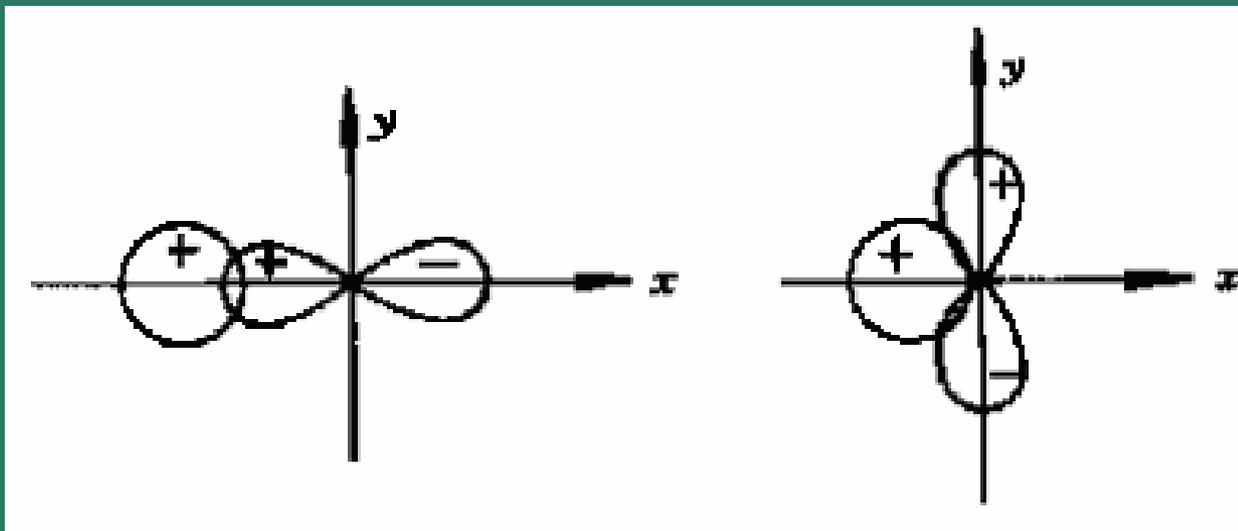


分子轨道的数量等于构成它的原子轨道的数量

[back](#)

原子轨道组合成分子轨道的条件

- ❖ 能量相近。
- ❖ 原子轨道重叠程度越大越稳定。
- ❖ 对称性相同，位相相同。
- ❖ 一般常用价键法描述分子的 σ 键部分，用分子轨道法描述 π 键部分。



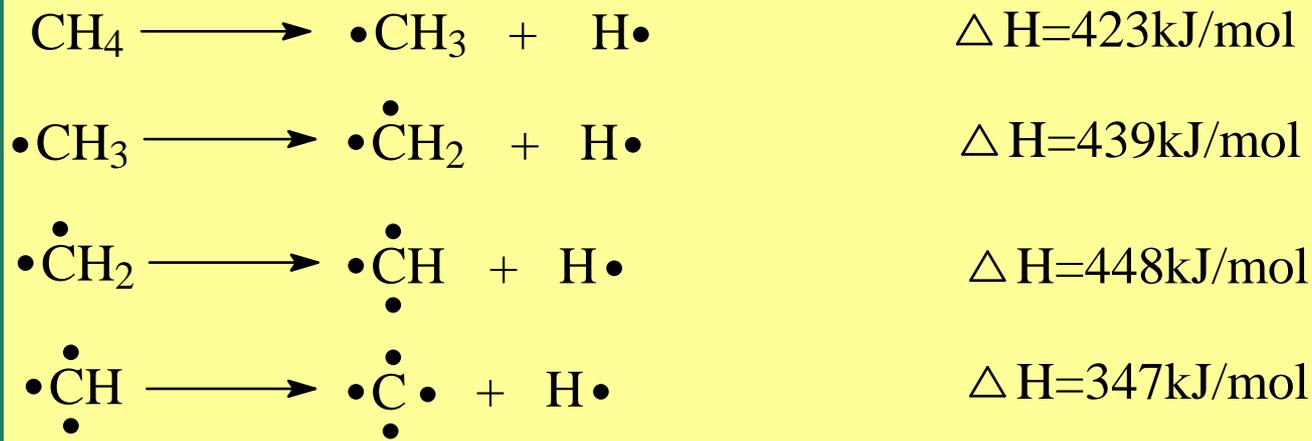
轨道与 P_y 无效重叠，位相不一致
乙烯分子中的 π 分子轨道

1.3 共价键的性质

键长 两原子的核间距。

键角 两共价键之间的夹角。

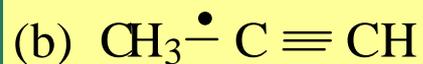
键能 化学键强度的主要衡量标准。形成共价键时所放出的能量与把分子拆成原子所吸收的能量。



而C—H的键能为 $(423+439+448+347) / 4 = 414\text{kJ/mol}$

问题1.3

1. 对指定的碳碳键按键长增加的次序排列下列各组化合物:



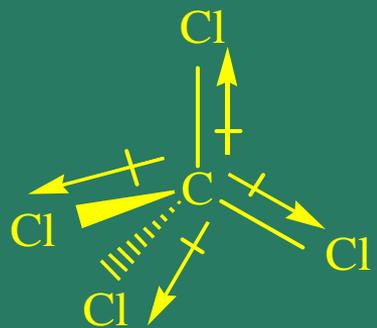
(a) : (2) > (3) > (1) (b) : (2) > (3) > (1)

偶极矩

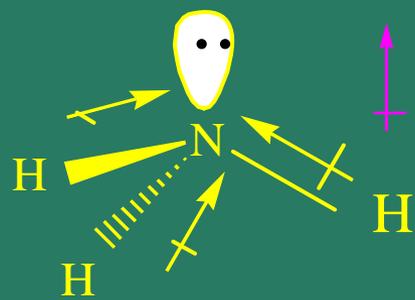
- 双原子分子—非极性共价键
- 不同原子分子—极性共价键
- 键的极性用偶极矩来量度。
- $m = q \cdot d$ (单位: Debye)
- Eg. $\text{H} \longrightarrow \text{Cl} \quad m = 1.03\text{D}$
- 多原子分子的极性由各个共价键的偶极矩的向量和来决定。
- Eg. $\text{CCl}_4 \quad m = 0.0 \text{ D}$

例如：

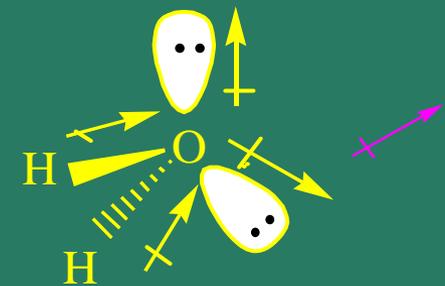
$u=0.00$ D



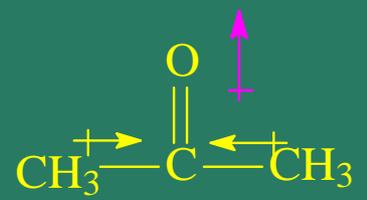
CCl4



NH3



H2O



$u=0.00$ D



\rightarrow

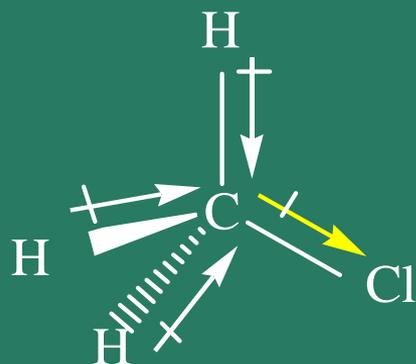
2. 下列化合物分子中是否有偶极矩？若有用(\rightarrow) 标明极性方向。

(1) CH_3Cl (2) C_3H_6 (3) CH_3OCH_3 (4) CH_3OH

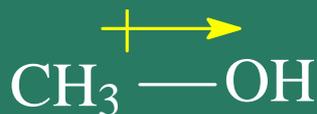
3. 比较下列各组化学键的极性大小。

(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ (2) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (3) CF_4

2.



$\mu = 0$



3. 化学键极性为： $\text{C}-\text{F} > \text{C}-\text{O} > \text{C}-\text{N}$
 分子极性为：(2) > (1) > (3)

共价键的断裂方式:

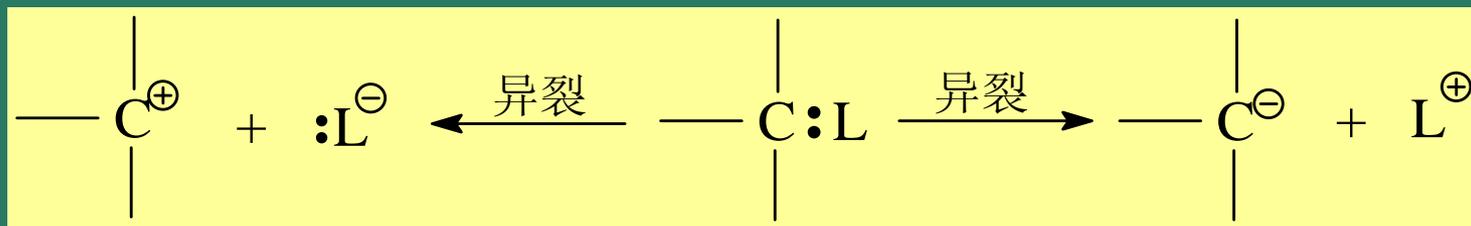


自由基反应一般是在光或热的作用下进行。



异裂反应一般在酸、碱的催化下,或在极性溶剂中进行。

当成键两原子之一是碳原子时,异裂既可生成碳正离子,也可生成碳负离子:



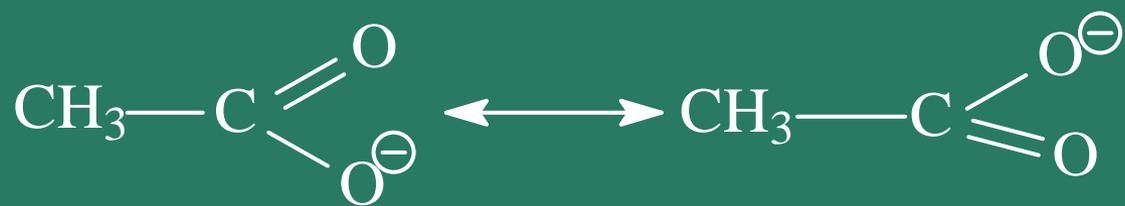
4. 共振论——共振式

电子离域现象可以用共振论来进行描述。不能描述出电子离域的情况，在此双键已不是简单的双键，单键也不是简单的单键。



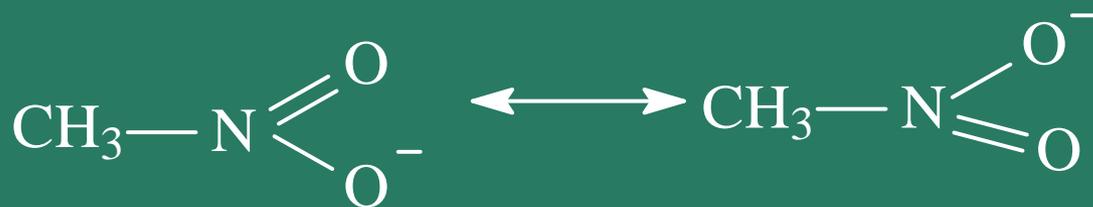
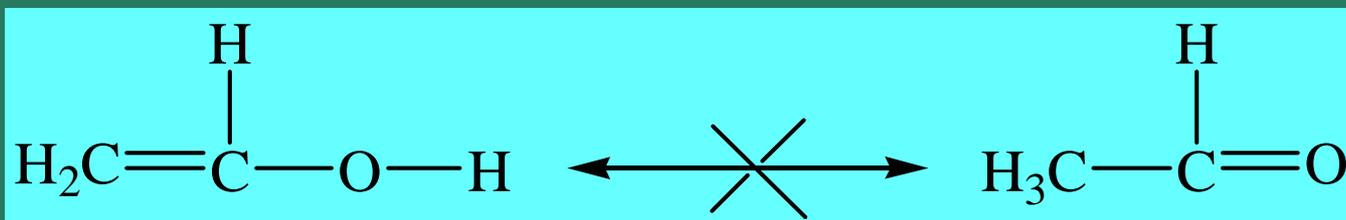
为了解决用经典结构式表述复杂的离域体系所产生的矛盾，L.Pauling提出了共振论。

1. 共振论是价键理论的延伸和发展，以经典结构式为基础。
2. 有些共振式的结构是虚构的、想像的。
3. 分子中真实的结构是可能的极限结构的叠加，是经典结构的共振杂化体。共振杂化体的能量比任何经典结构式的能量低。



书写共振式应该注意：

1) 原子位置不变，仅在于电子排布的改变。

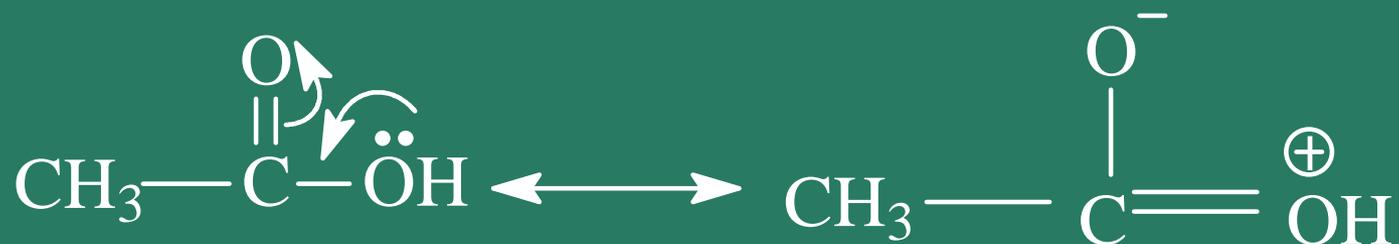


2)各经典结构式中，配对的和未配对的电子数目不变



3) 能量较低的经典结构式贡献较大。

(没有电荷分离, 共价键多的较稳定)



5. 有机化学中的酸碱理论

一、布伦斯特（J.N.Brönsted）酸碱质子理论

凡是能给出质子的叫做酸，凡能与质子结合的叫作碱。

酸 1		碱 2		酸 3		碱 4	
HCl	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺	+	Cl ⁻	(1)
H ₂ SO ₄	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺	+	HSO ₄ ⁻	(2)
HSO ₄ ⁻	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺	+	SO ₄ ²⁻	(3)
CH ₃ COOH	+	H ₂ O	\rightleftharpoons	H ₃ O ⁺	+	CH ₃ COO ⁻	(4)
HCl	+	NH ₃	\rightleftharpoons	NH ₄ ⁺	+	Cl ⁻	(5)
H ₃ O ⁺	+	OH ⁻	\rightleftharpoons	H ₂ O	+	H ₂ O	(6)

对于酸的强度，通常可用离解平衡常数**Ka**或其负对数**pKa**来表示，碱的强度则用**Kb**或**pKb**表示。



$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}]^+[\text{Cl}]^-}{[\text{HCl}]}$$



$$K_b = \frac{[\text{NH}_4]^+[\text{OH}]^-}{[\text{NH}_3]}$$

二、Lewis (电子) 酸碱理论:

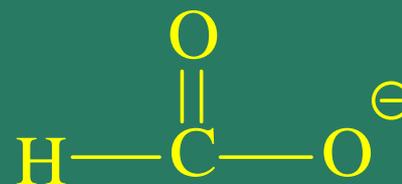
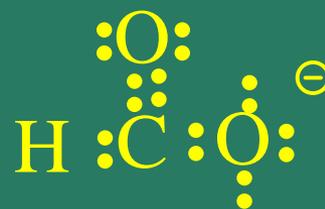
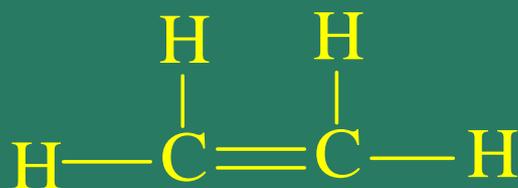
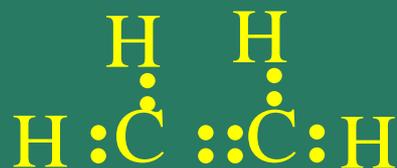
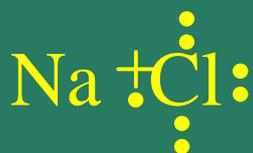


酸 碱 酸碱配合物

路易斯式 (1916) **electron-dot formulas**

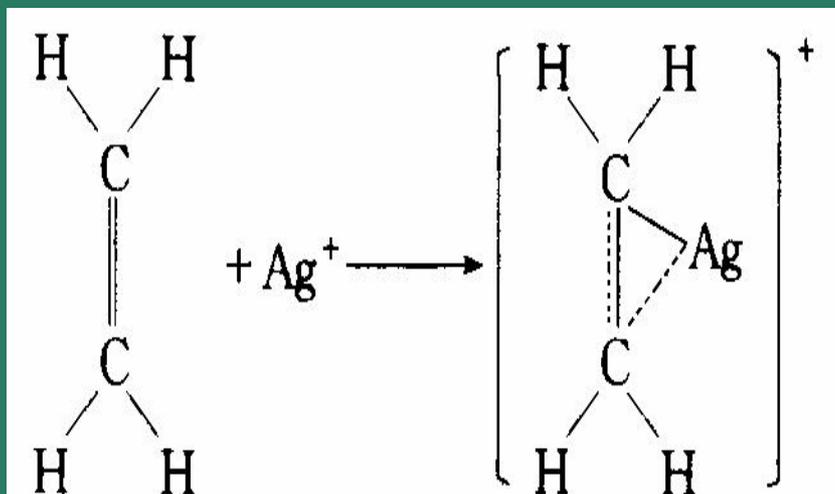
——八隅体 (用电子对表示共价键的结构式)

原子的价电子可以配对共用形成共价键,使每个电子达到“八隅体”电子构型



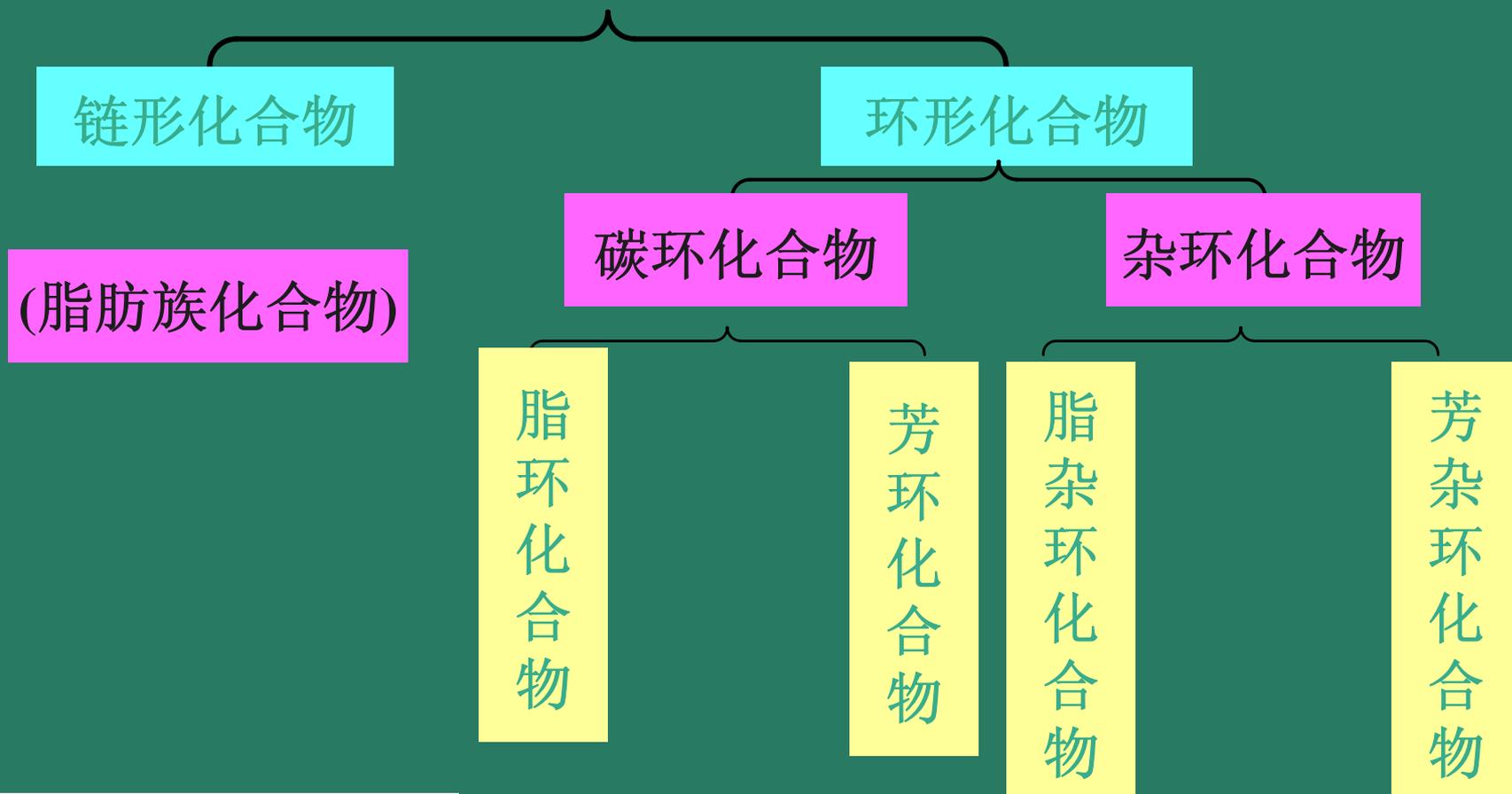
- ❖ HCl分子中 H^+ 是酸， Cl^- 是碱；
- ❖ NaOH分子中 Na^+ 是酸， OH^- 是碱；
- ❖ $MgCl_2$ 分子中 Mg^{2+} 是酸， Cl^- 是碱。

简单地说正离子是酸，负离子是碱。



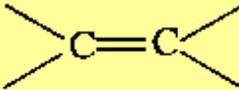
1.4 有机化合物的分类

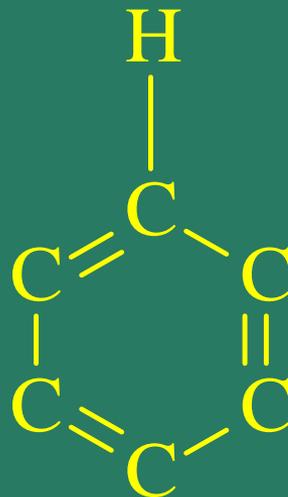
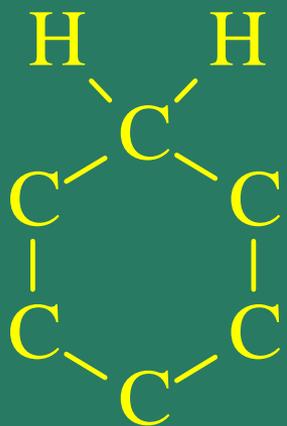
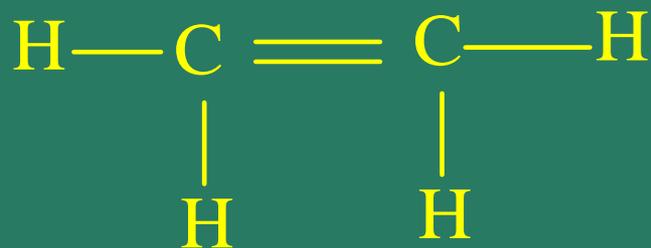
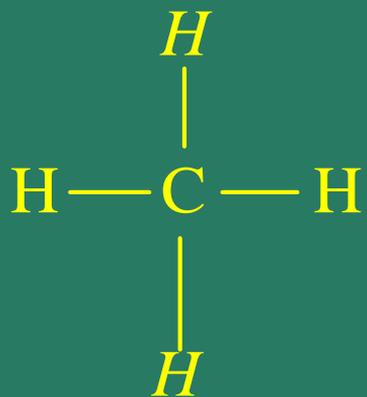
一 按碳架分类

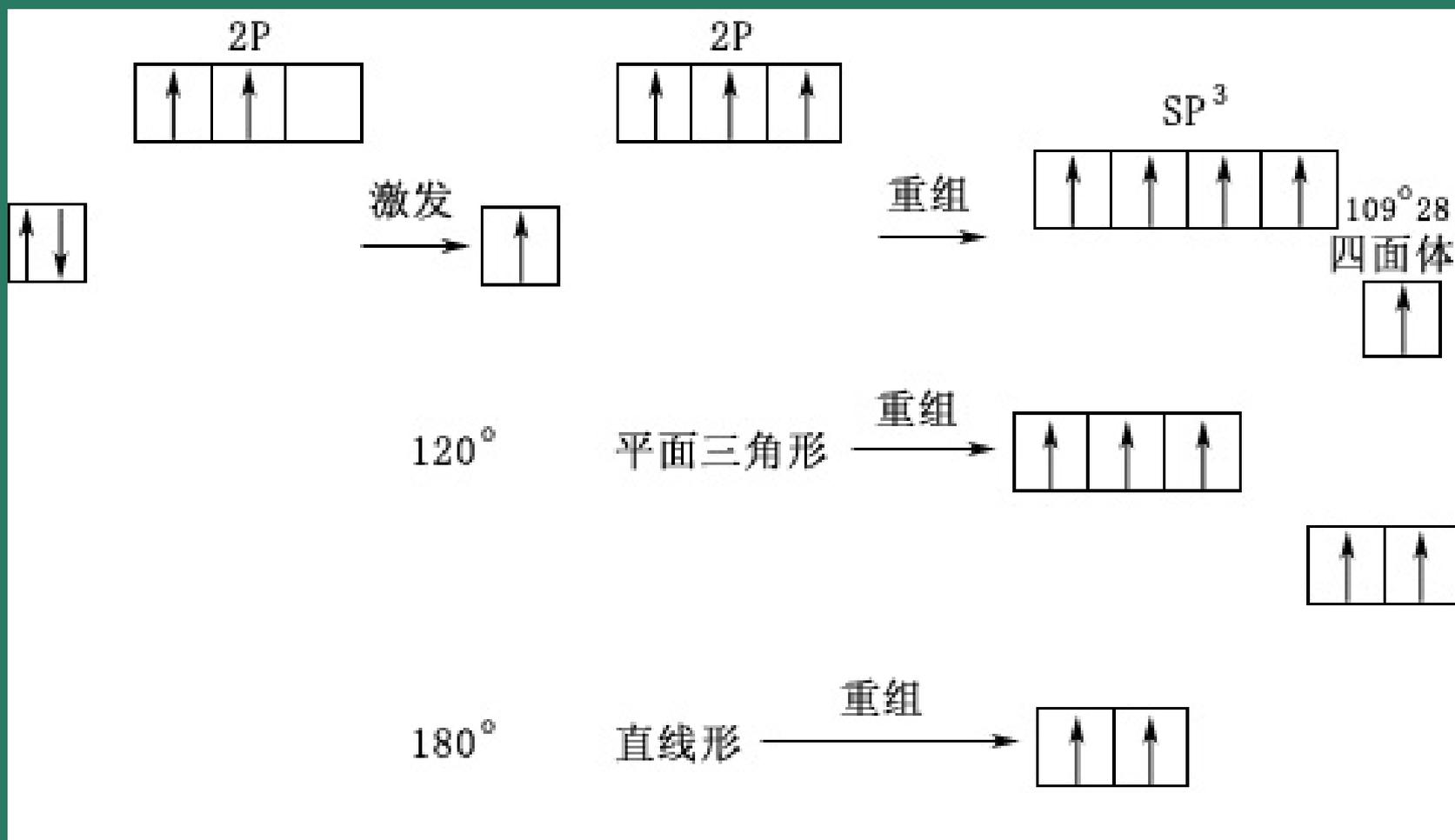


二 按官能团分类

表 1.5 一些常见的重要官能团

化合物类别	化合物举例	官能团构造	官能团名称
烯 烃	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$		双 键
炔 烃	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	三 键
卤代烃	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{X}$	$-\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	卤 原 子
醇 和 酚	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$-\text{OH}$	羟 基
醚	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	醚 键
醛	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H}$	$-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{H} (-\text{CHO})$	醛 基
酮	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	酮 基
羧 酸	$\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	$-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}$	羧 基
腈	CH_3-CN	$-\text{CN}$	氰 基
胺	CH_3-NH_2	$-\text{NH}_2$	氨 基
硝基化合物	CH_3-NO_2	$-\text{NO}_2$	硝 基
硫 醇	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{SH}$	$-\text{SH}$	硫 基
磺 酸	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_3\text{H}$	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺 酸 基

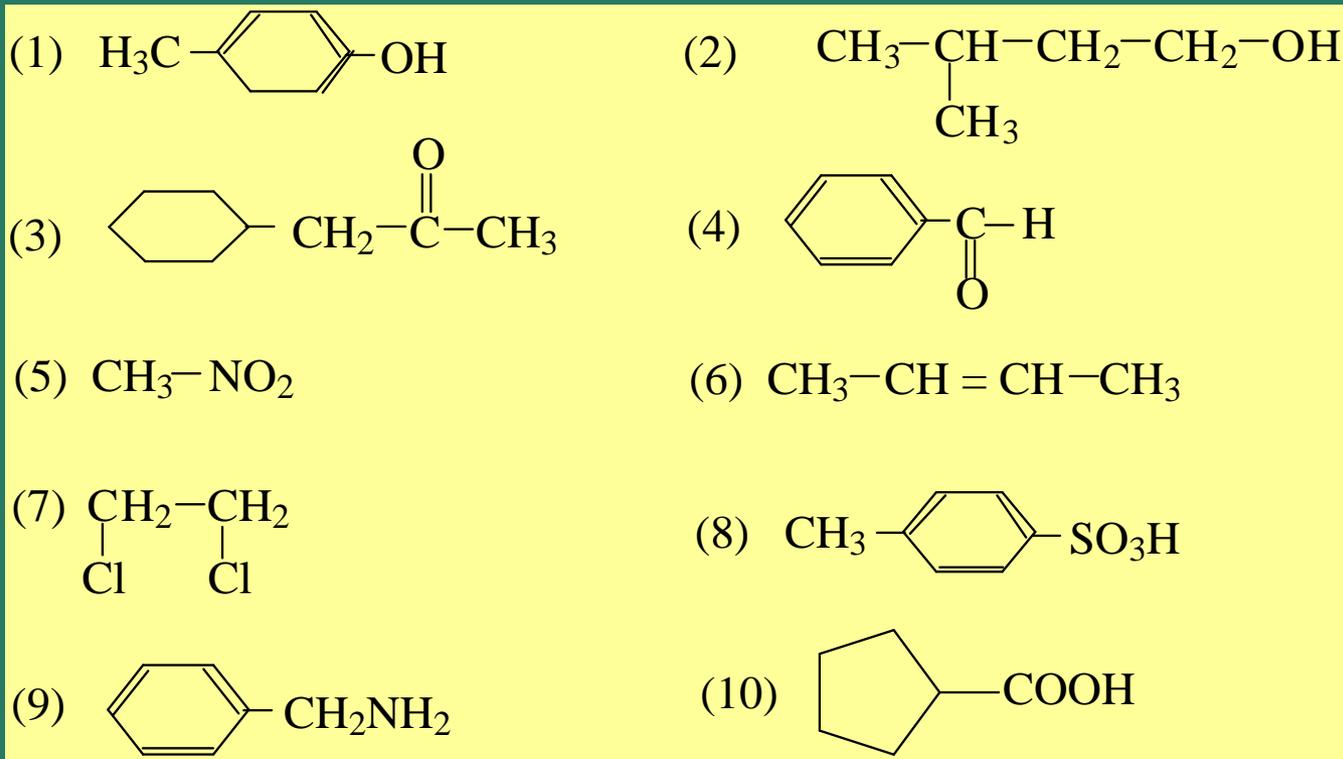




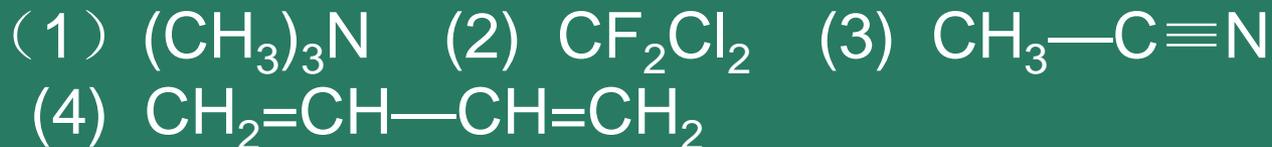
BACK

习 题

1. 指出下列化合物所含官能团的名称：



2. 下列化合物有无极性？如有，指出分子的偶极方向（用箭头指向负极）。



3. 比较 σ 键和 π 键的性质有什么不同?

4. 指出下列化合物中个碳原子的杂化状态:



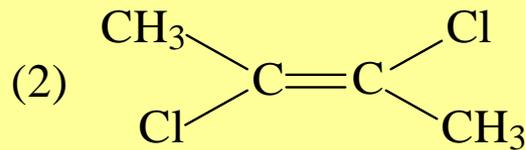
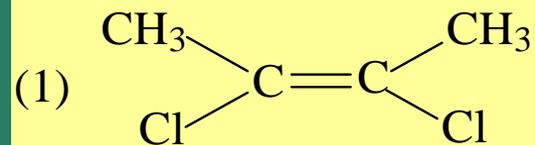
5. 指出下列化合物哪些是极性分子? 哪些是非极性分子?



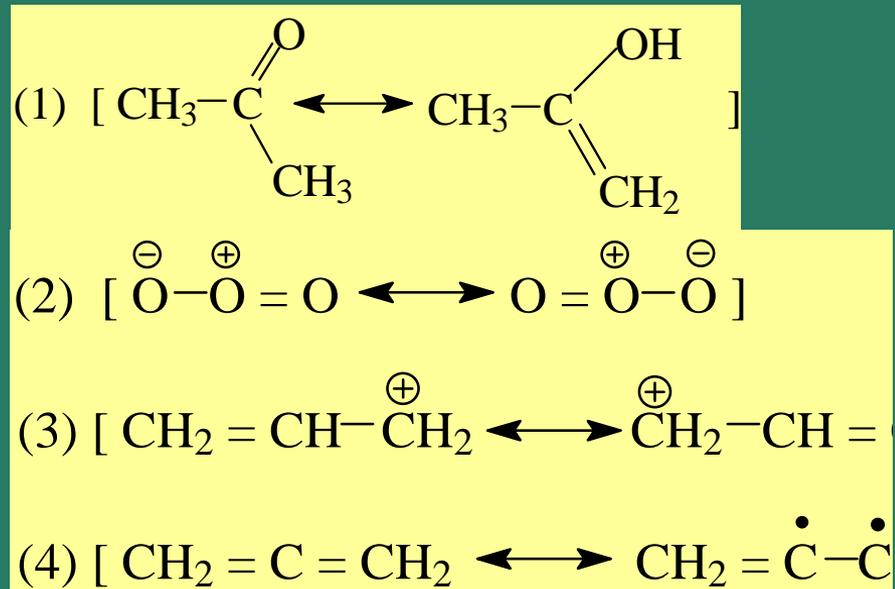
6. 下列分子或离子哪些是路易斯酸? 哪些是路易斯碱?



7. 下列化合物有无偶极距? 如有, 以箭头标明方向。



8. 下列各式中哪些是错误的？



9. 下列化合物有无偶极矩？如有，画出偶极矩方向

