

有机化学

Organic Chemistry

多媒体课件

云南师范大学化学化工学院

*(College of Chemistry and
Chemical Engineering, Yunnan
Normal University)*

毕韵梅



教材

胡宏纹主编，《有机化学》第三版，上、下册，北京：高等教育出版社，2006

主要参考书及资料

1. 云南师范大学化学化工学院，《有机化学习题答案》，2002
2. 云南师范大学化学化工学院，《有机化学自测题》，2002



主要参考书及资料

3. 邢其毅、徐瑞秋、周政、裴伟伟, 《基础有机化学》第三版, 上、下册, 北京: 高等教育出版社
4. **Carey A. F., Organic Chemistry, Fourth Edition. Boston: McGraw-Hill Higher Education. 2000**
5. **McMurry J. Fundamentals of Organic Chemistry, Fifth Edition. China Machine Press. 2006**

有机化学省级精品课程网址

<http://09yjhx.jpkc.ynnu.edu.cn/>



第一章

Chapter 1

绪论

Introduction



Table of Contents

- § 1.1 有机化合物和有机化学
- § 1.2 有机化合物的结构
- § 1.3 有机化合物中的共价键
- § 1.4 有机化合物的结构测定
- § 1.5 官能团和有机化合物的分类

§ 1.2 有机化合物的结构

一、凯库勒结构式

二、离子键和共价键

§ 1.3 有机化合物中的共价键

一、共价键理论

二、共价键的属性

三、共价键的断裂及有机反应的分类

§ 1.4 有机化合物的结构测定

§ 1.5 官能团和有机化合物的分类

§ 1.1 有机化合物和有机化学 (Organic Compounds and Organic Chemistry)

一、有机化合物

有机化合物——碳化合物(carban compound)。

What is Organic Chemistry? 什么是有机化学?

The Chemistry of Carbon Compounds

碳化合物化学

无机金属盐（例如碳酸盐）和二氧化碳除外

(excludes inorganic metal salts such as carbonates and cyanides and excludes carbon dioxide)



组成有机化合物的元素：C、H、O、N、X、S、P等。

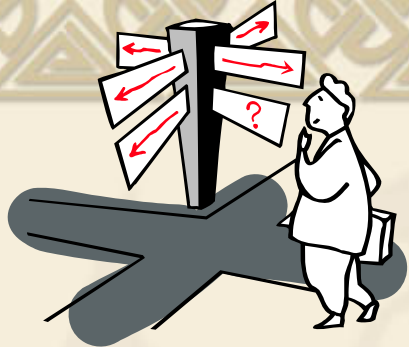
有机化合物的特点：

1. 结构复杂，数目繁多

VB₁₂: C₆₃H₉₀N₁₄PCo

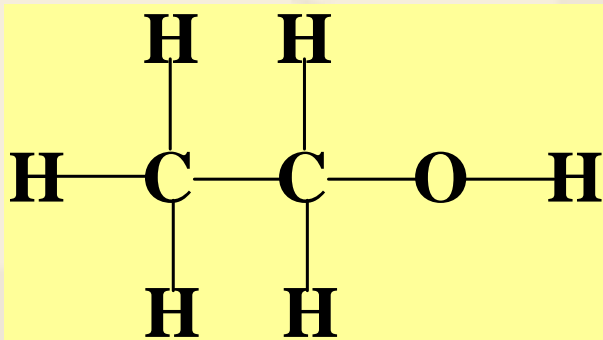
有机化合物在700万种以上

同分异构现象 (Isomerism):

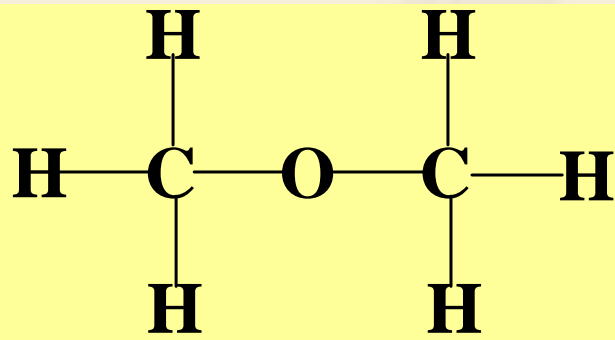


同分异构现象

❖ 同分异构现象：具有相同分子式但结构不同的化合物称为同分异构体(isomer)，这种现象称为同分异构现象。如：分子式： C_2H_6O 存在乙醇和甲醚两种同分异构体



乙醇



甲醚

有机化合物要用结构式 (structural formulae) 表示

2. 易燃烧, 挥发性大;

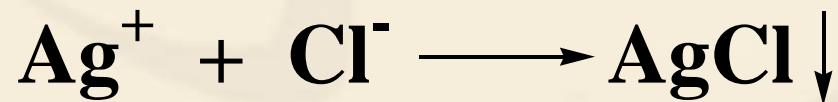
3. 熔点 (melting point, m.p.) 低

固体有机物 m.p. $< 400^{\circ}\text{C}$

NaCl m.p. 801°C

4. 难溶于水, 易溶于有机溶剂

5. 反应速度较慢、副反应多



若无催化剂,
16年才达平衡

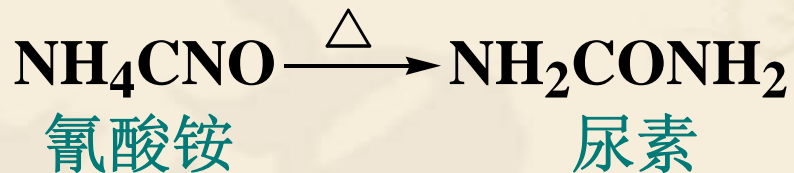
书写有机反应方程式, 常用箭头而不用等号, 也无需配平。

二、有机化学的产生和发展

初期（19世纪中叶以前）：利用、分离、提纯、元素分析。

1777年，瑞典化学家Bergman将从动植物体内得到的物质称为有机物，以示区别于有关矿物质的无机物。—— 生命力学说(vital force theory)

1828年，德国化学家F. Wohler:



❖ 1854年Berthelot合成了油脂，生命力学说被彻底推翻。有机化学成为一门学科。



中期（19世纪中叶——20世纪初）：简单合成时期和经典结构理论创立时期。

随着Lavoisier和Liebig有机分析方法的建立，合成方法和结构理论得到了发展。1857年，Kekule和Couper独立提出了碳四价理论；1865年Kekule提出了苯的结构式；1874年，van't Hoff和Le Bel分别提出了碳四面体结构学说；1885年，Von Baeyer提出张力学说。



❖ 现代（20世纪—）以量子力学为基础的现代结构理论的建立、现代物理测试方法、复杂天然物的合成，有机合成工业。

结构理论：共价键理论、分子轨道理论、对称守恒原理

不对称合成、复杂天然物的合成、生物系统的模拟如叶绿素、血红素、胆固醇、 VB_{12} 、牛胰岛素的全合成（中国、1965年）



三、有机化学的研究内容

1. 天然产物的研究
2. 有机化合物的结构测定
3. 有机合成
4. 反应机理的研究

四、怎样学好有机化学

1. 复习无机化学中的有关内容
2. 要特别注意结构、性能和应用的关系，对各类官能团的基本性质和重要反应作必要的记忆；
3. 重视基础理论的学习（如共价键理论、电子效应、立体化学、重要的反应机理等）；
4. 及时完成作业，注意归纳总结，提高知识的综合应用能力和解题能力。

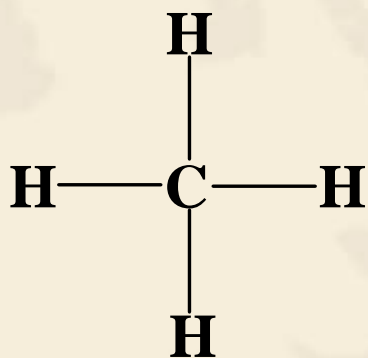


§ 1.2 有机化合物的结构

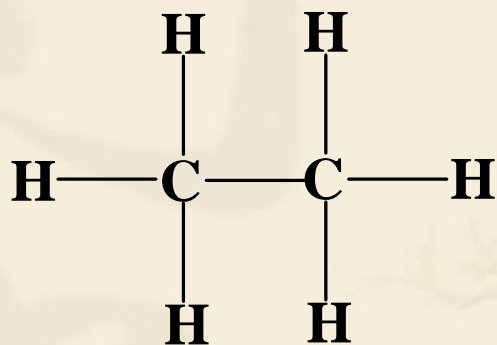
(Structure of Organic Compound)

一、凯库勒结构式 (Kekulé Structure Formulae)

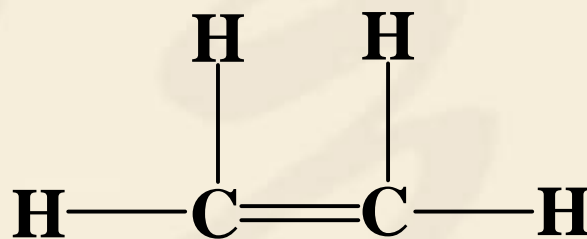
在有机化合物中：碳为四价、氢为一价、氧为二价、氮为三价。



甲烷



乙烷

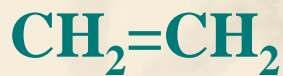


乙烯

结构简式：



乙烷



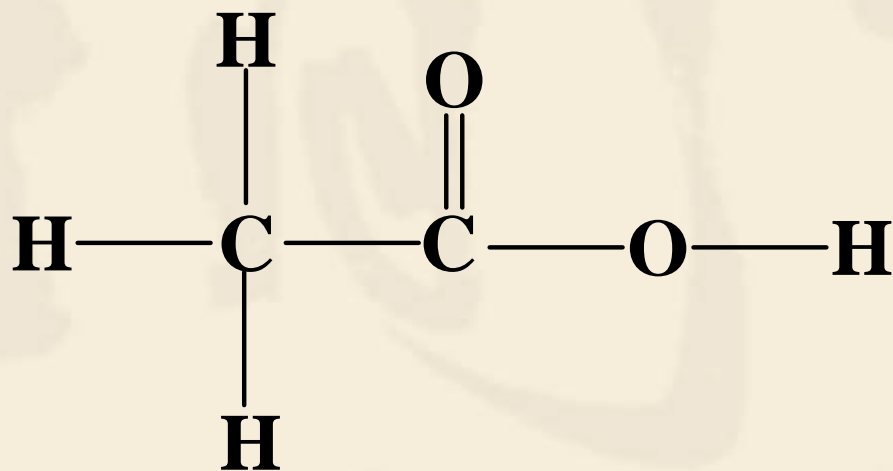
乙烯



乙酸

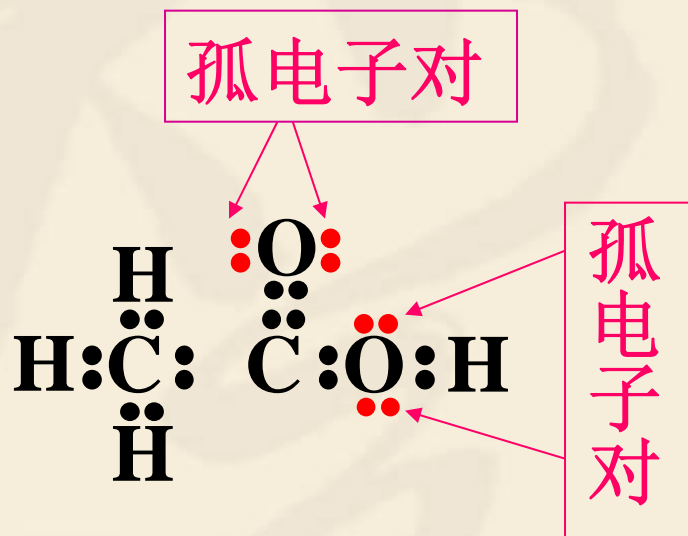
Kekulé式只表示有机化合物分子中原子互相连接的顺序

二、路易斯结构式(Lewis Structure Formulae)



凯库勒式

(Kekulé Structure
Formulae)



路易斯式

(Lewis Structure
Formulae)

三、离子键和共价键(Ionic bond and Covalent bond)

- 有机化合物中常见的化学键 (Chemical Bond)

- ◆ 离子键 (Ionic bond)

- ◆ **Electron is fully transferred from metal to non-metal.** (电子完全从金属转移到非金属)。

- ◆ **Bonding is by electrostatic attraction.** (通过静电诱导结合)。

离子键 *Ionic Bonding*



Sodium Atom
(钠原子)

Fluorine Atom
(氟原子)

Sodium ion
(钠离子)

Fluoride ion
(氟离子)

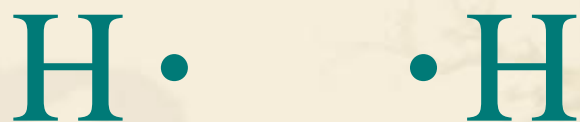
Attraction between the two ions
is *electrostatic -- Ionic Bond*
(两个离子之间通过离子键结合)

醋酸钠 $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$ 离子键

◆ 共价键 (*COVALENT BOND*)

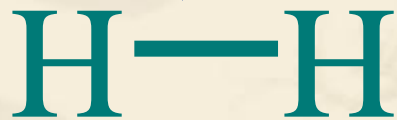
A SIMPLE COVALENT BOND (简单共价键)

A pair of electrons is shared between the two bonded atoms. (两个成键原子间共用一对电子)。

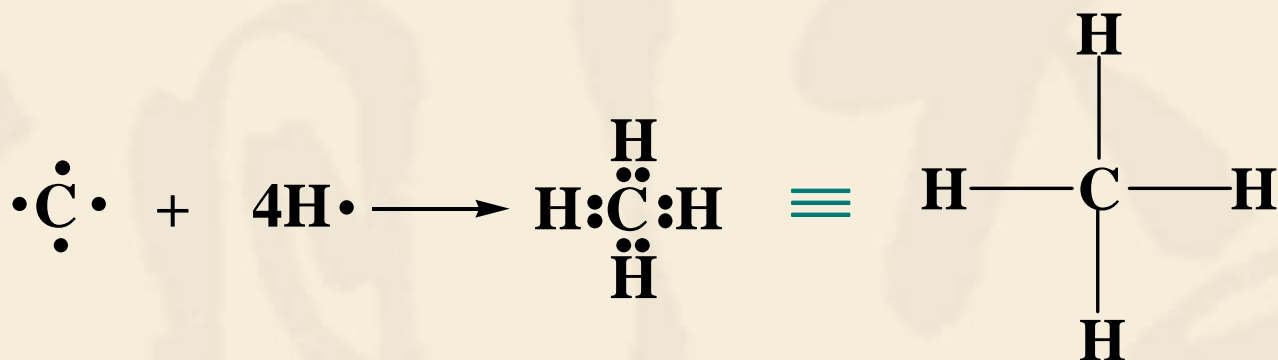


A SIMPLE COVALENT BOND

Bonded pair



共价键 (COVALENT BOND)



路易斯式

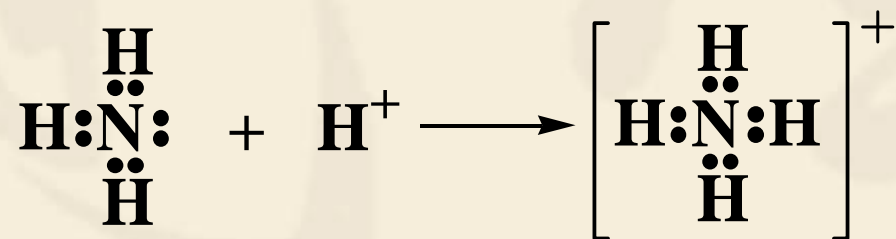
凯库勒式

Bonds in Organic Molecules are covalent bonds.

有机分子中的化学键多为共价键

◆ 配价键 (Coordinate bond)

形成键的电子对在成键以前是属于一个原子的。



给予体：供给电子对的原子。

接受体：接受电子的原子。

§ 1.3 有机化合物中的共价键 (Covalent bonds in Organic Compounds)

一、共价键理论(Covalent Bond Theories)

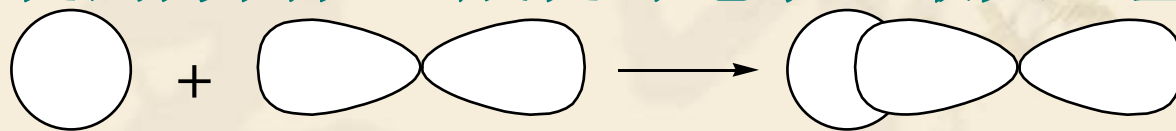
1. 价键 (valent bond, VB) 法

1) 价键的形成看成是原子轨道的重叠或电子配对的结果。两个原子的未成对电子，若自旋相反，就能配对。



2) 共价键的饱和性： 原子价键数=未成对电子数

3) 共价键的方向性： 成键时电子云最大重叠。



H(1s)

Cl(3p_x)

H-Cl

2. 分子轨道 (**Molecular Orbital, MO**) 法

假设:

- 1) 分子轨道 (ψ) : 分子中电子的运动状态。
- 2) 分子轨道可以用原子轨道的线性组合来表示。

化学键由原子轨道重叠产生。

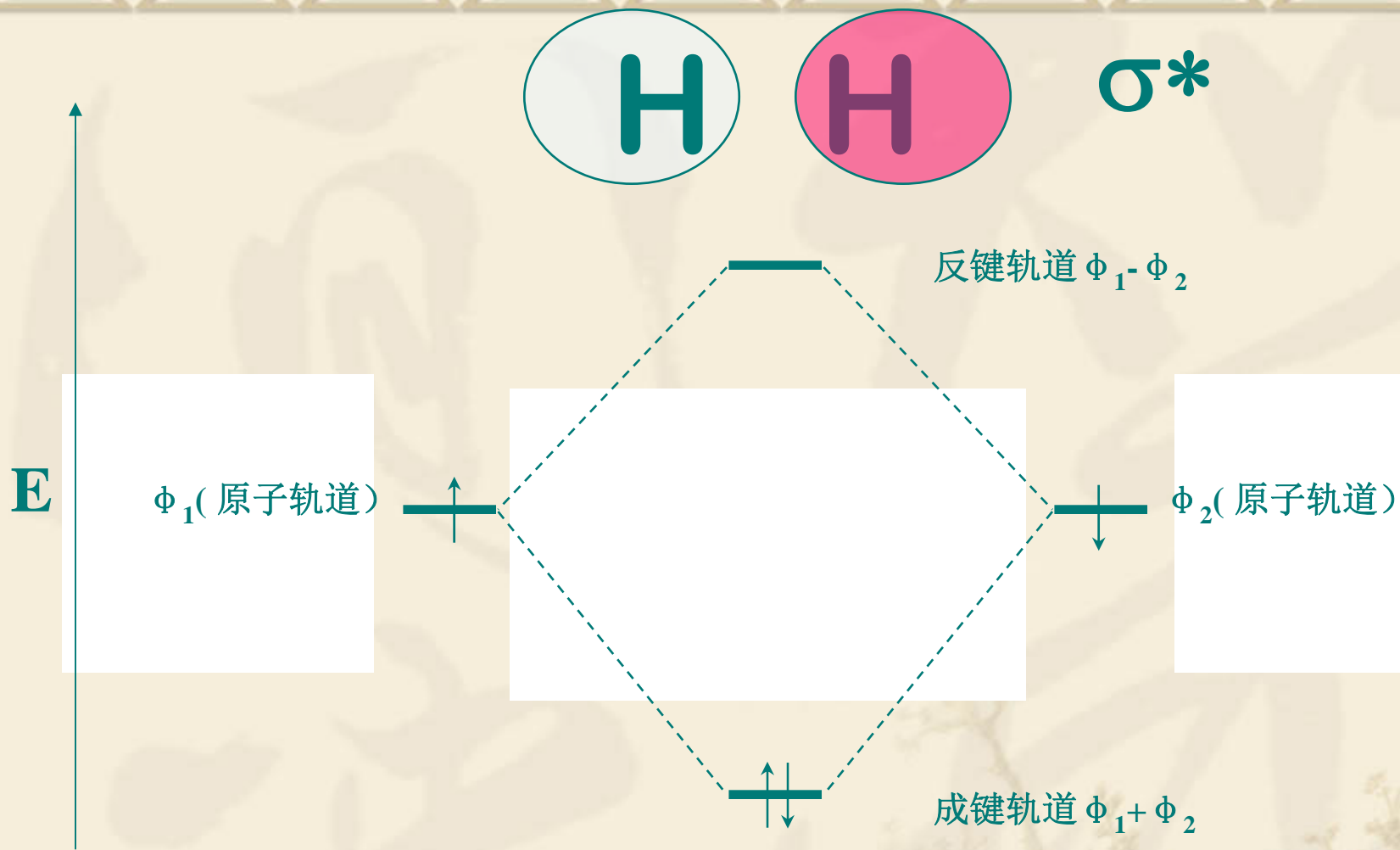
原子轨道(ϕ): 原子中电子的运动状态。

分子轨道数=参加线性组合的原子轨道数 

能量:

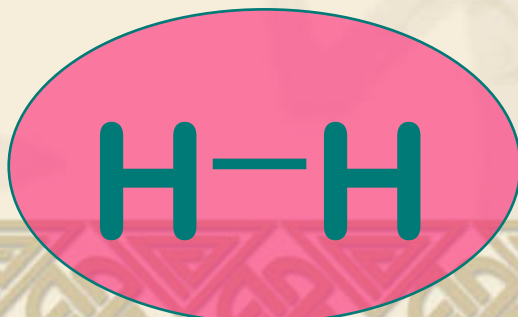
成键轨道(**bonding orbital**) < 原子轨道(atomic orbital)

反键轨道(**antibonding orbital**) > 原子轨道 



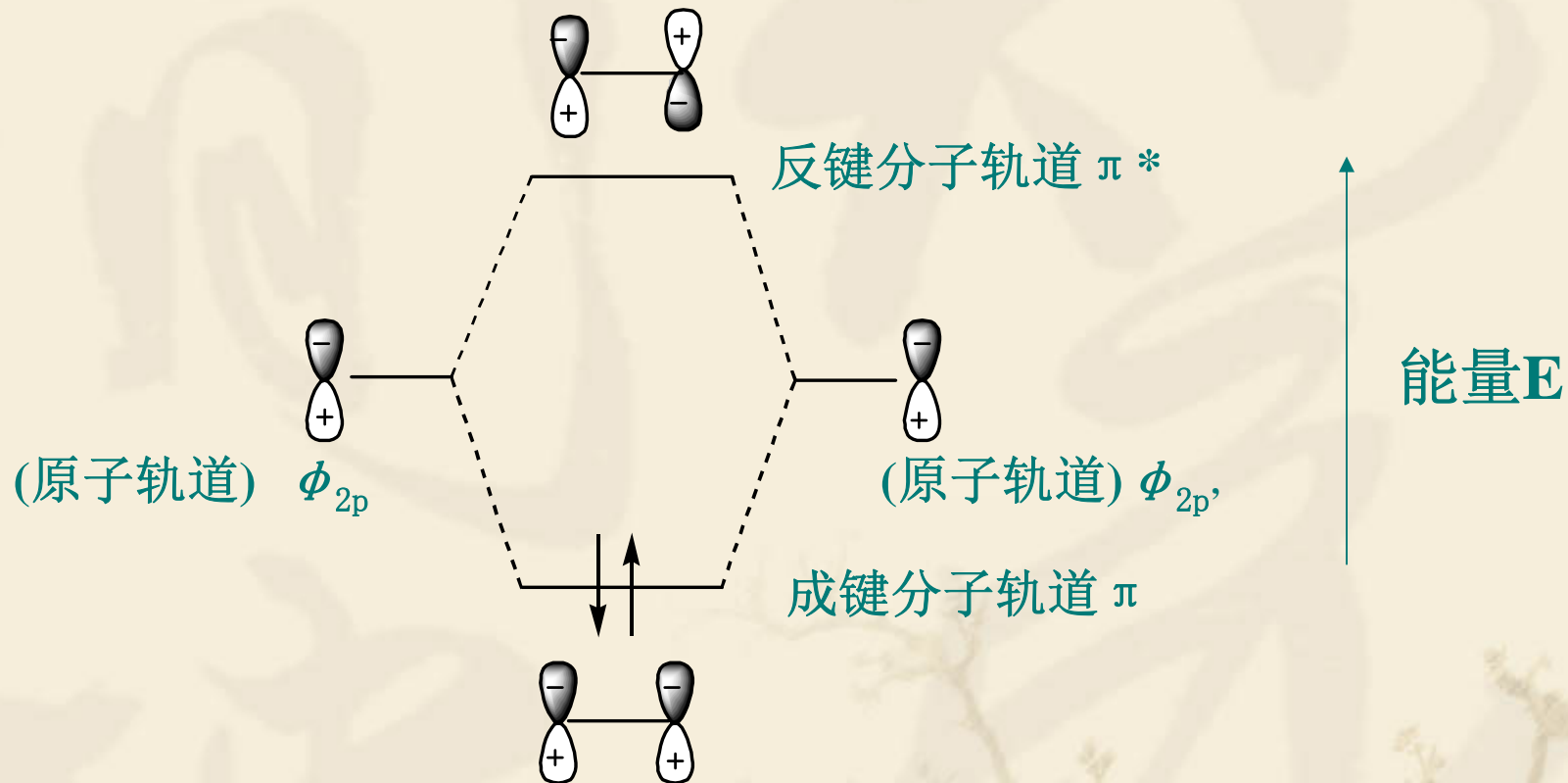
σ^*

氢分子的分子轨道



σ

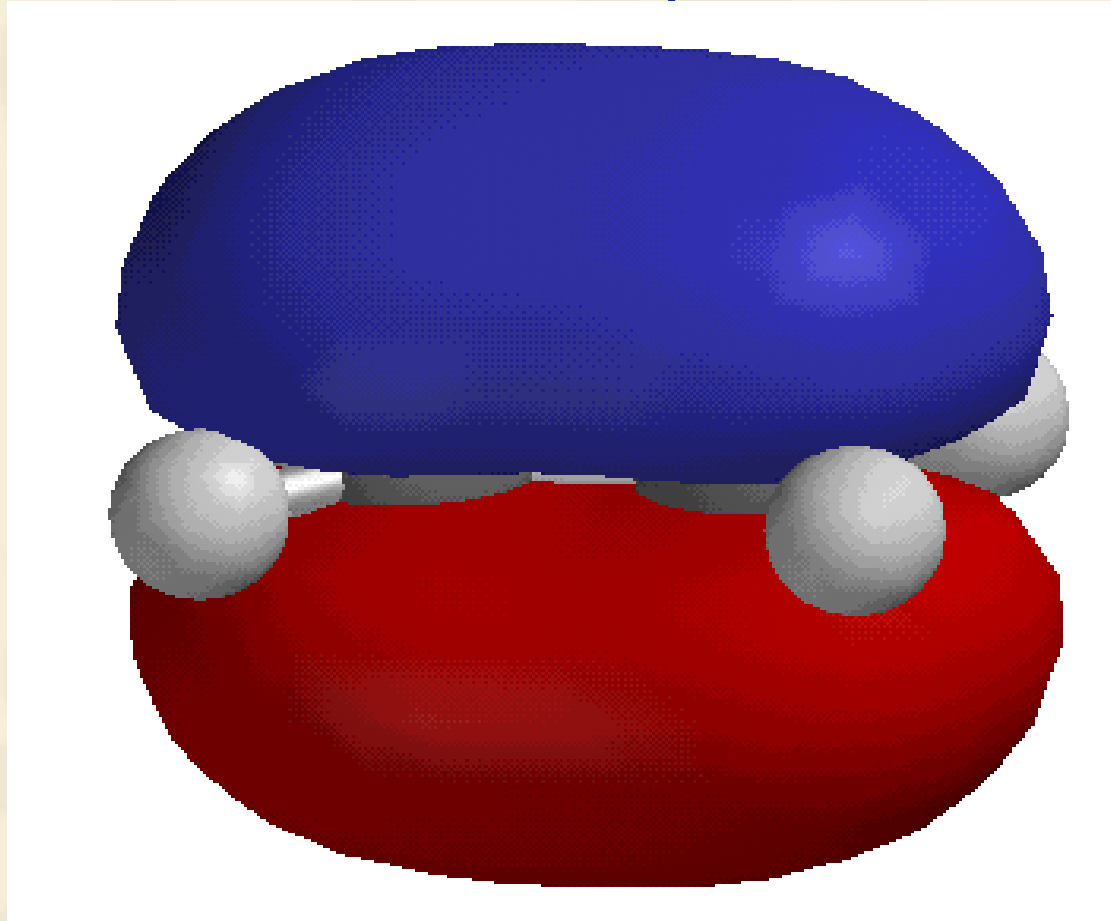




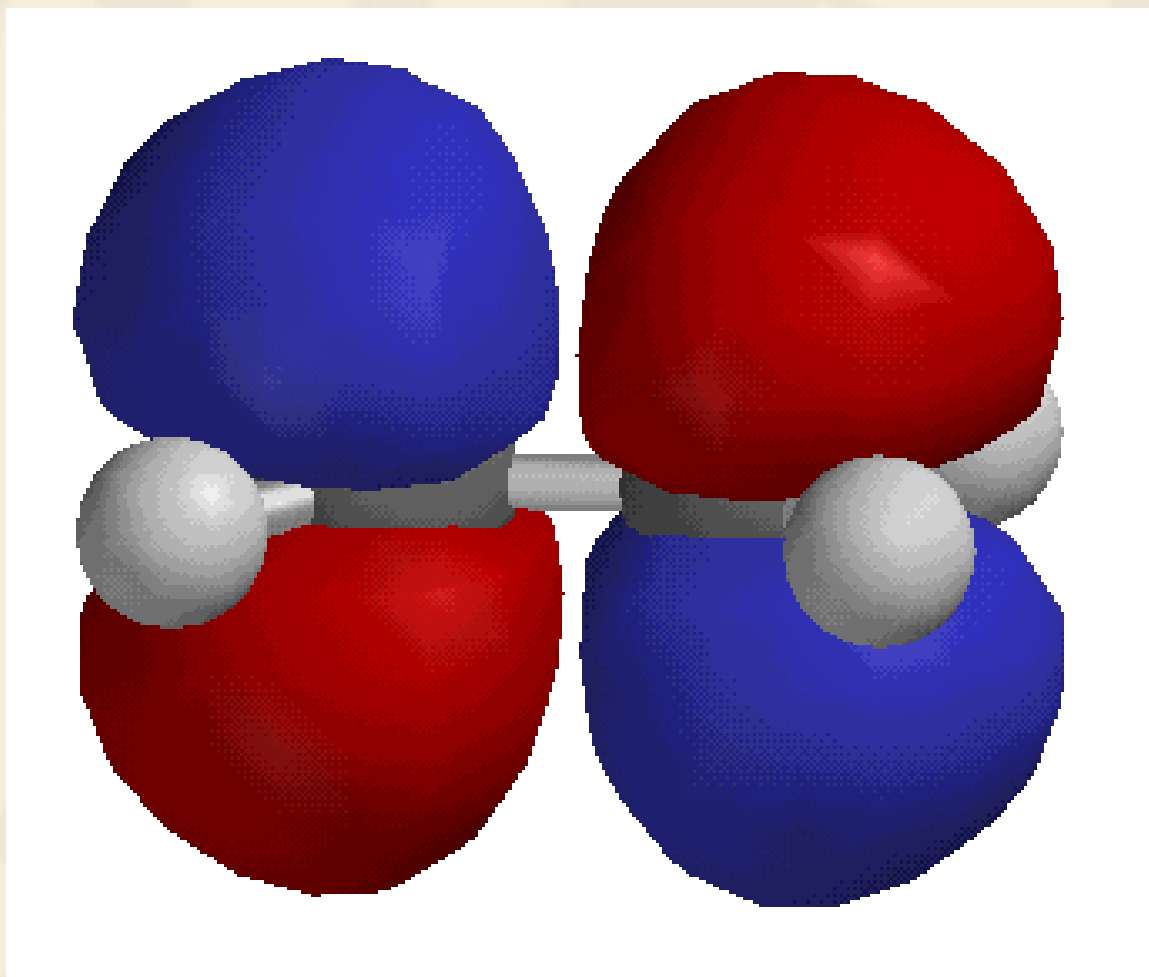
乙烯分子中的 π 键

π -键 (π -Bond)

成键分子轨道 (Bonding molecular orbital)



π^* -反键分子轨道(Antibonding Orbital)



二、共价键的属性(Parameter of covalent bond)

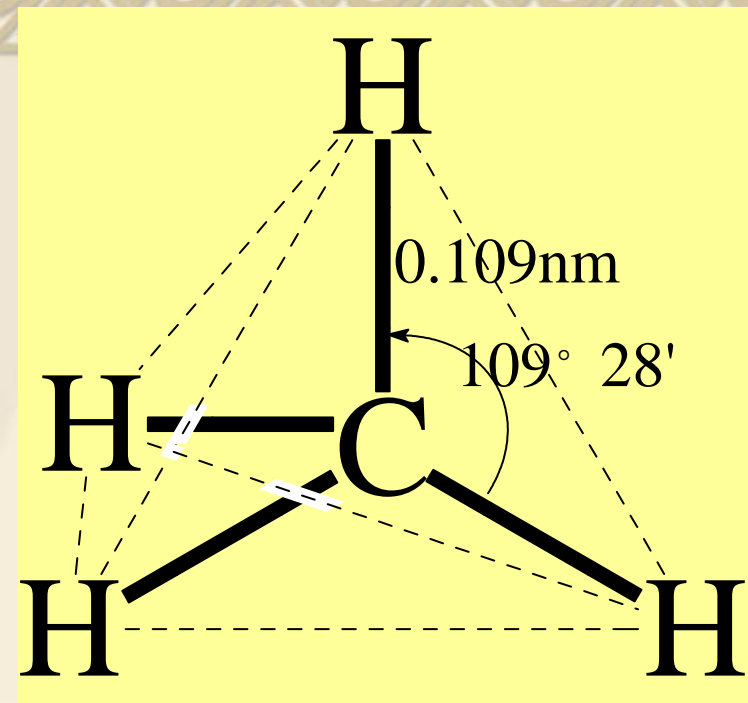
1. 键长(Bond length): 形成共价键的两个原子核之间的平均距离。单位: 纳米 (nm)。

一些共价键的键长

| 键型 | 键长(nm) | 化合物 |
|-----|--------|--------------|
| C-C | 0.154 | 乙烷 |
| | 0.153 | 丙烯、甲苯 |
| | 0.146 | 丙炔 |
| C=C | 0.134 | 乙烯 |
| | 0.131 | 丙二烯、1-丁烯-3-炔 |
| C≡C | 0.120 | 乙炔 |
| | 0.121 | 1,3-戊二炔 |
| C-H | 0.109 | 甲烷 |
| | 0.110 | 乙烷 |
| | 0.108 | 苯 |
| | 0.106 | 乙炔 |

2. 键角(Bond angle): 分子中某个原子与另外两个原子形成的两个共价键在空间的夹角。

3. 键能(Bond energy): 气态原子A和B结合成气态分子A-B时所放出的能量, 或气态分子A-B分解为气态原子A和B时所需吸收的能量。单位: (kJ/mol)。



离解能: 断开一个共价键所需的能量。

双原子分子: 键能 = 离解能 多原子分子: 键能 \neq 离解能

相同类型的键中, 键能越大, 键越稳定。

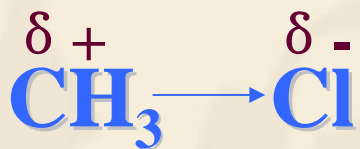
4. 键的极性(Polar covalent bonds)

元素的电负性(electronegativity): 分子中的键合原子对成键电子的吸引能力(The intrinsic ability of an atom to attract electrons in a covalent bond)。

某些元素的电负性

| 元素 | F | O | N | Cl | Br | S | I | C | P | H | B |
|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
| 电负性 | 3.9 | 3.5 | 3.0 | 3.1 | 2.9 | 2.6 | 2.6 | 2.5 | 2.1 | 2.15 | 2.0 |

电负性数值大说明该元素的原子对成键电子有较强的吸引能力。



共价键的极性大小常用偶极矩（ μ ）来表示。

$$\mu = q \times d \quad \text{偶极矩（}\mu\text{）的单位：德拜D}$$

q —— 正电荷中心或负电荷中心的电荷

d —— 正负电荷中心之间的距离

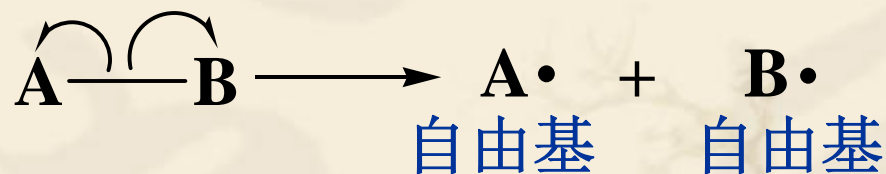
三、 共价键的断裂及有机反应的分类

Breaking of covalent bond

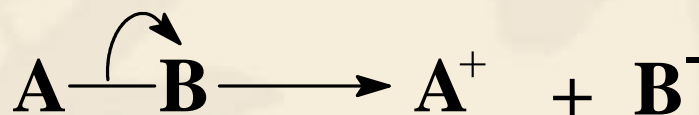
Types of organic reaction

共价键的断裂有两种可能的方式，一种是均裂(homolytic cleavage)，另一种是异裂(heterolytic cleavage)。

均裂反应形成自由基(radicals):

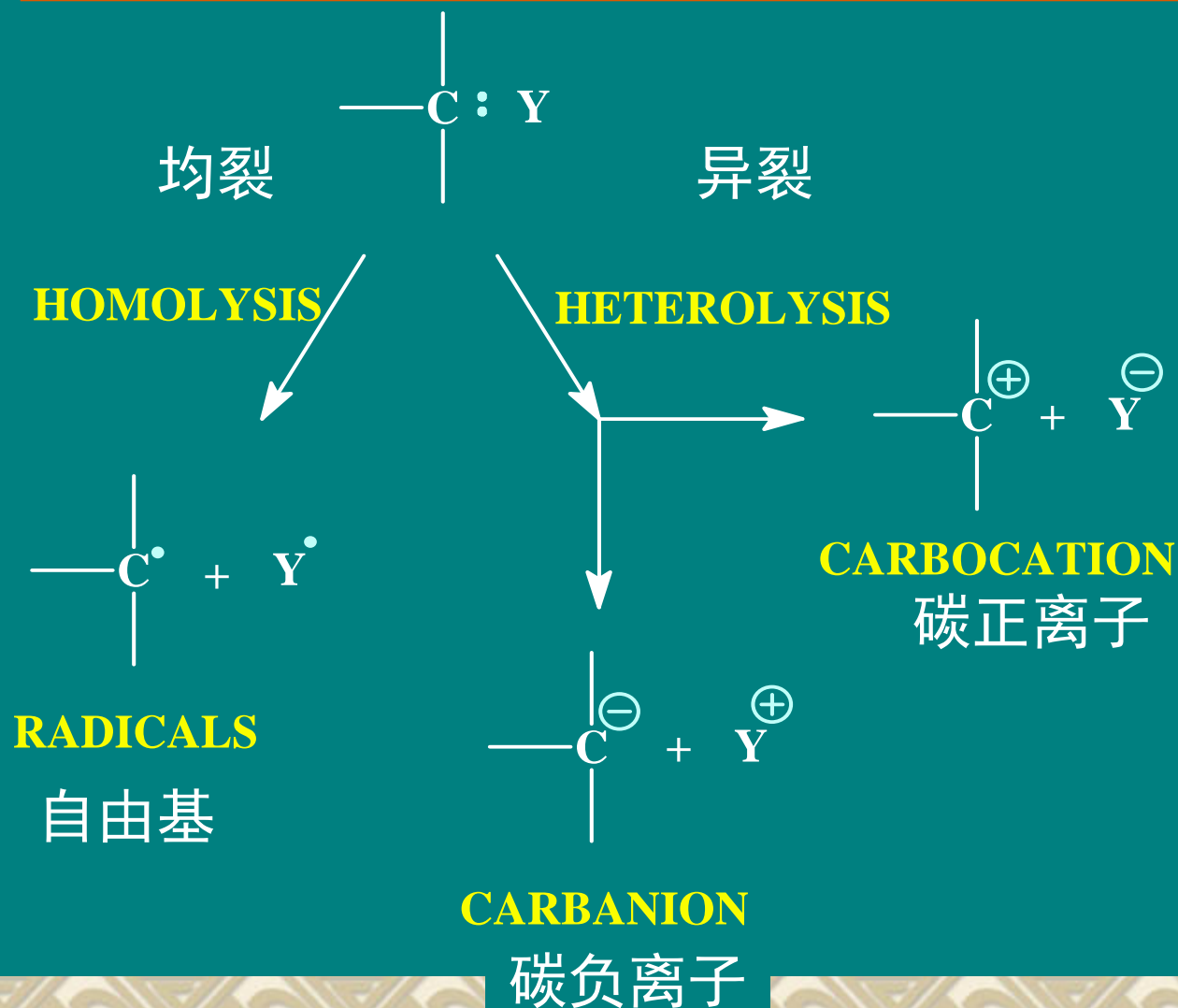


异裂反应产生正、负离子。这类反应可以认为是反应物通过共用电子对完全转移来实现的。



BOND FISSION PROCESSES

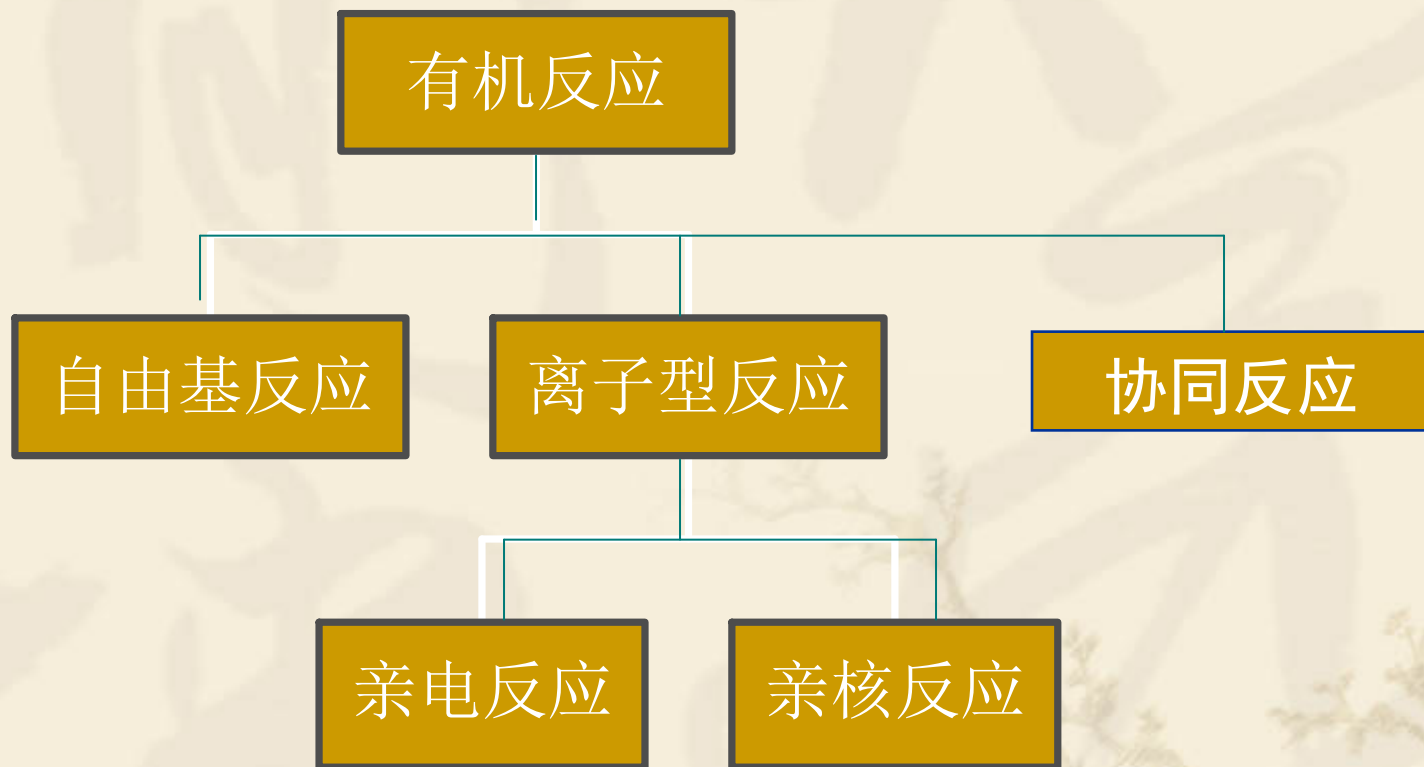
键断裂过程



有机反应的基本类型

Types of Organic Reaction

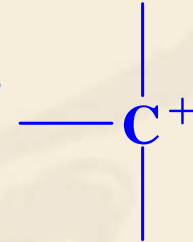
按共价键断裂和形成方式分类：



1. 自由基反应 (Radical reactions): 通过共价键的均裂产生自由基而进行的反应 (Processes that involve symmetrical bond breaking and making are called radical reactions) 。

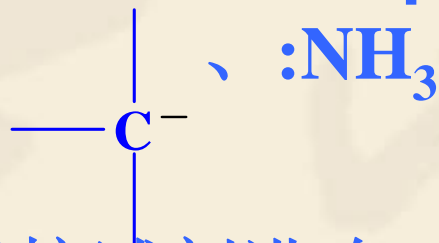
2. 离子反应(Polar reactions): 通过共价键的异裂产生离子而进行的反应 (Processes that involve unsymmetrical bond breaking and making are called polar reactions) 。

亲电试剂 (Electrophile): (An electrophile has an electron-poor atom and can form a bond by accepting an electron pair from an electron-rich atom .)在反应中接受电子的试剂。如：H⁺、

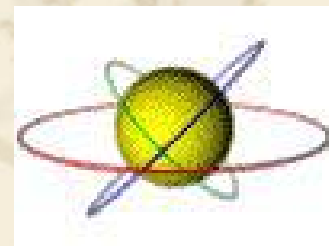


亲电反应：由于亲电试剂进攻而发生的反应。

亲核试剂(Nucleophile): (An nucleophile has an electron-rich atom and can form a bond by donating an electron pair to an electron-poor atom.)在反应中供给电子的试剂。如：



亲核反应：由于亲核试剂进攻而发生的反应。



3. 协同反应(**Concerted reactions**)：反应过程中旧键的断裂和新键的形成**同时**进行，反应中**无**离子或**自由基**等**活性**中间体生成的反应。

§ 1.4 有机化合物的结构测定 (Structure Determination of Organic Compounds)

- 一、分离、提纯
- 二、纯度鉴定
- 三、元素定性分析和定量分析
- 四、经验式和分子式的确定



例：30mg某有机化合物完全燃烧后，得到44mg二氧化碳和18mg水，且测得分子量为60，试计算该有机化合物的碳、氢和氧元素的百分含量和经验式及分子式

解：

$$\text{碳质量} = 44 \times \frac{12}{44} = 12(\text{mg})$$

$$\text{氢质量} = 18 \times \frac{2}{18} = 2(\text{mg})$$

$$\text{C}\% = \frac{12}{30} \times 100 = 40$$

$$\text{H}\% = \frac{2}{30} \times 100 = 6.67$$

$$\text{O}\% = 100 - (40 + 6.67) = 53.33$$

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = \frac{40}{12} : \frac{6.67}{1} : \frac{53.33}{16} = 1 : 2 : 1$$

∴ 该有机物的经验式为 CH_2O 。

(经验式) $_n$ = 分子式

$$n = \frac{60}{30} = 2$$

∴ 该有机物的分子式为 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ 。

五、结构式的确定

X-衍射、各种光谱、核磁共振、质谱
分子结构包括构造、构型、构象。

§ 1.5 官能团和有机化合物的分类

(Functional Groups and Classification of Organic Compounds)

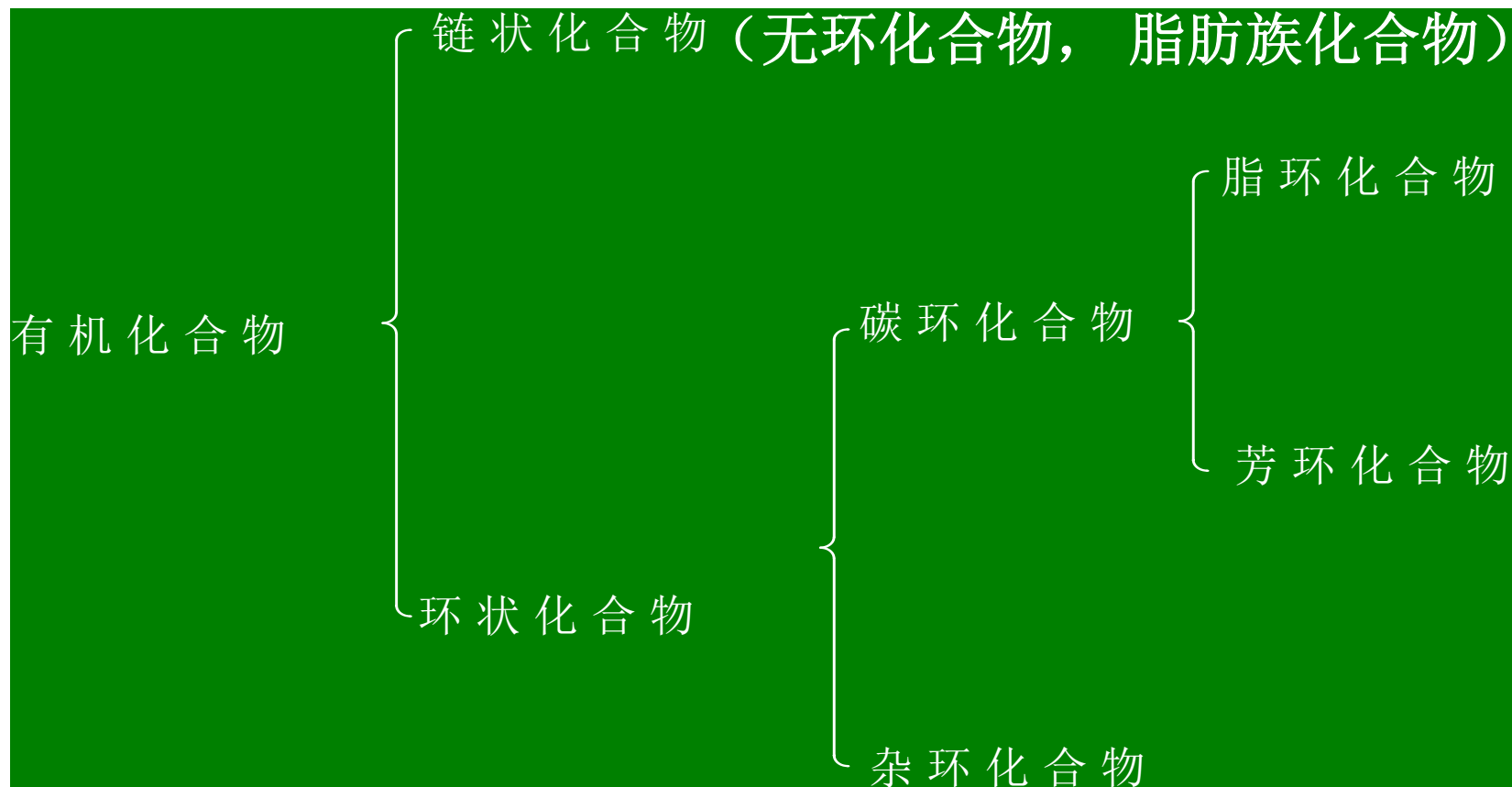
官能团(Functional groups): 决定一类化合物典型性质的原子团(A functional group is a group of atoms within a larger molecule that has a characteristic chemical behavior.)。

一、按碳架分类 

二、按官能团分类 P11

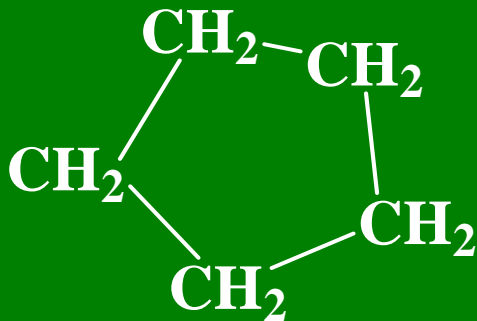


按碳架分类

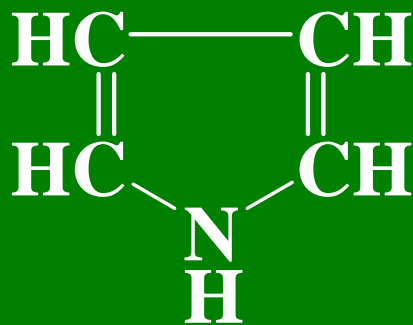




ACYCLIC
无环化合物



CARBOCYCLIC
碳环化合物



HETEROCYCLIC
杂环化合物

