

# 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

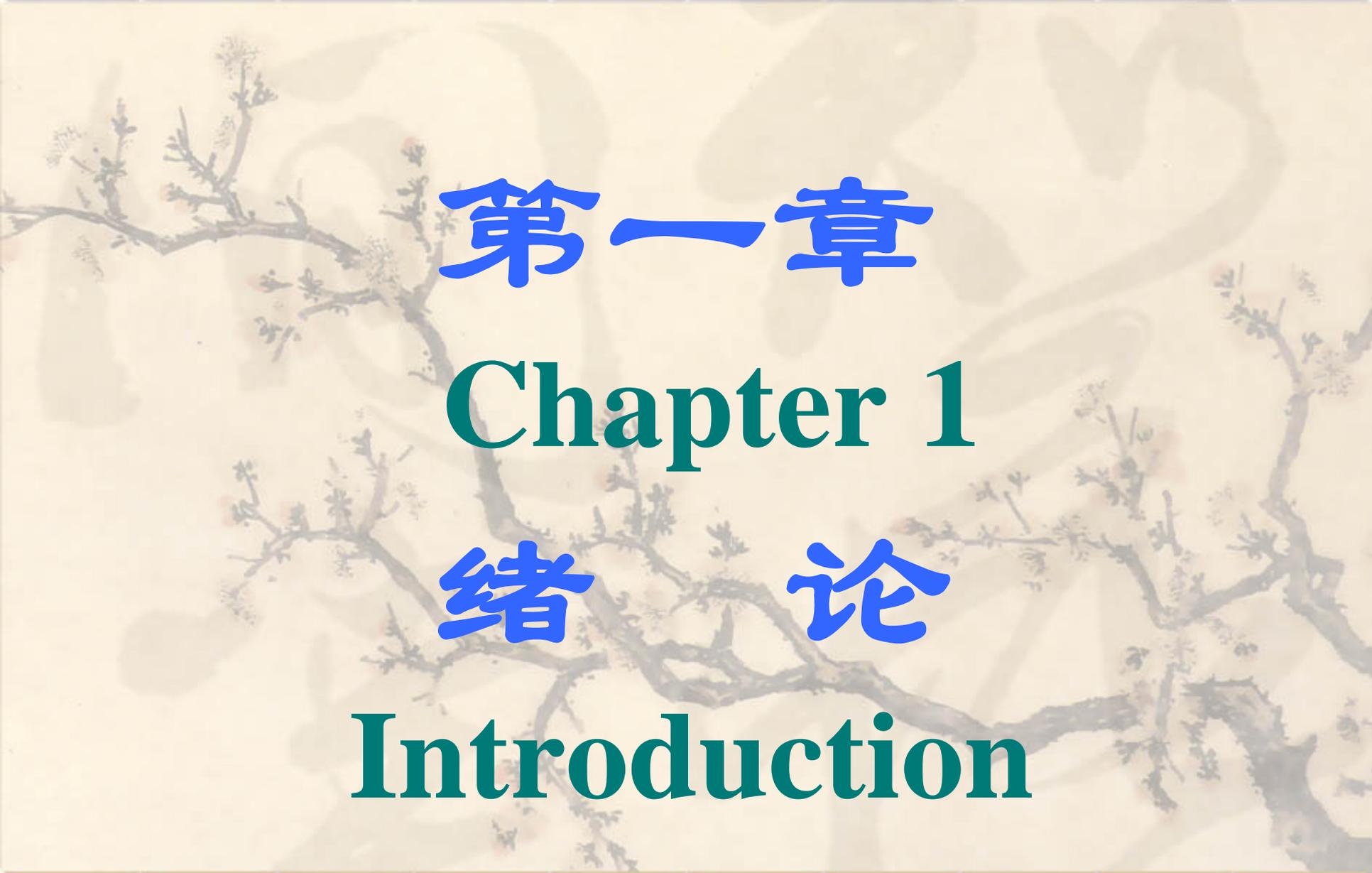


# 主要参考书及资料

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)。

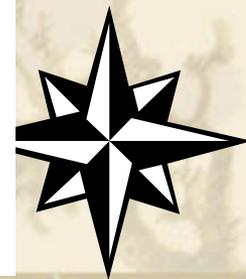
What is Organic Chemistry? 什么是有机化学?

## 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

VB<sub>12</sub>: C<sub>63</sub>H<sub>90</sub>N<sub>14</sub>PCo

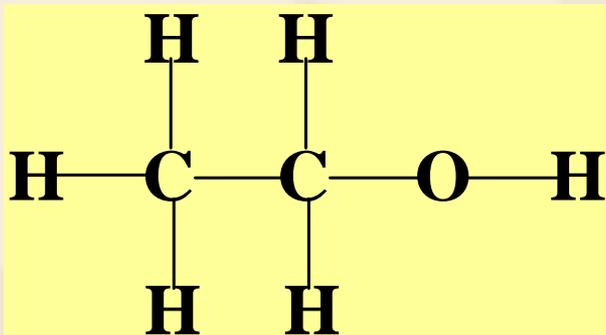
有机化合物在700万种以上

同分异构现象 (Isomerism):

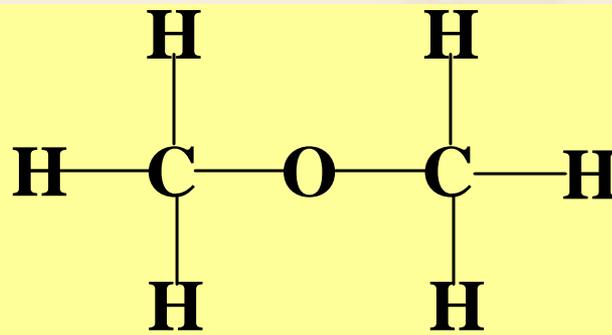


# 同分异构现象

❖ 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;

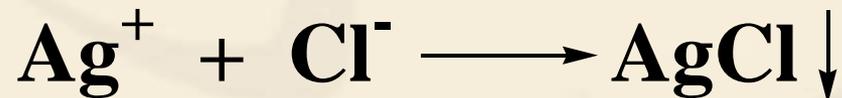
3. 熔点 (melting point, m.p.) 低

固体有机物 m.p.  $< 400^{\circ}\text{C}$

NaCl m.p.  $801^{\circ}\text{C}$

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

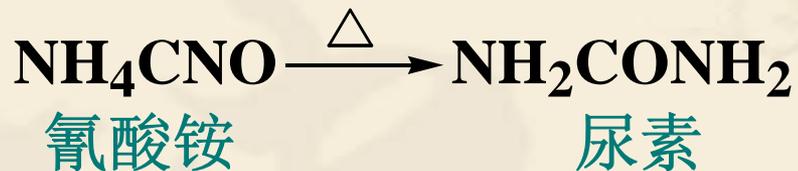
书写有机反应方程式, 常用箭头而不用等号, 也无需配平。

## 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、 $\text{VB}_{12}$ 、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。

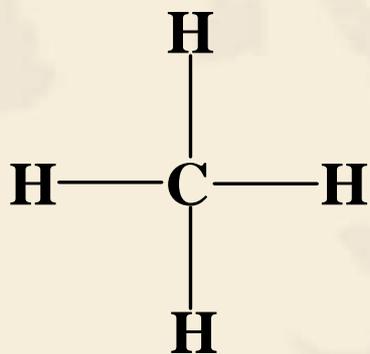


## § 1.2 有机化合物的结构

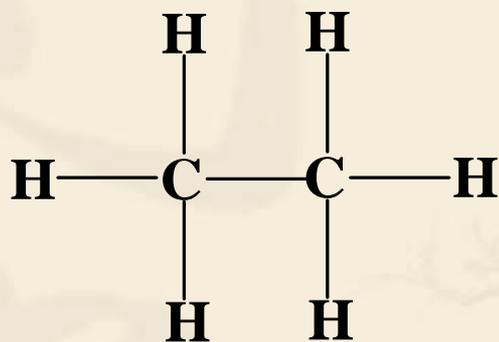
### (Structure of Organic Compound)

#### 一、凯库勒结构式 (Kekulé Structure Formulae)

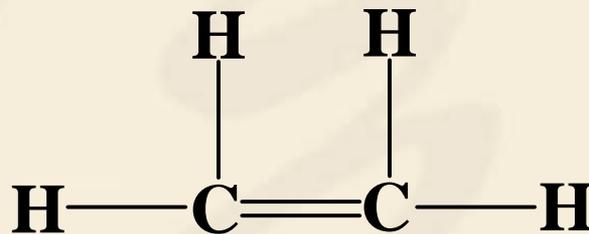
在有机化合物中：碳为四价、氢为一价、氧为二价、氮为三价。



甲烷



乙烷



乙烯

结构简式：



乙烷



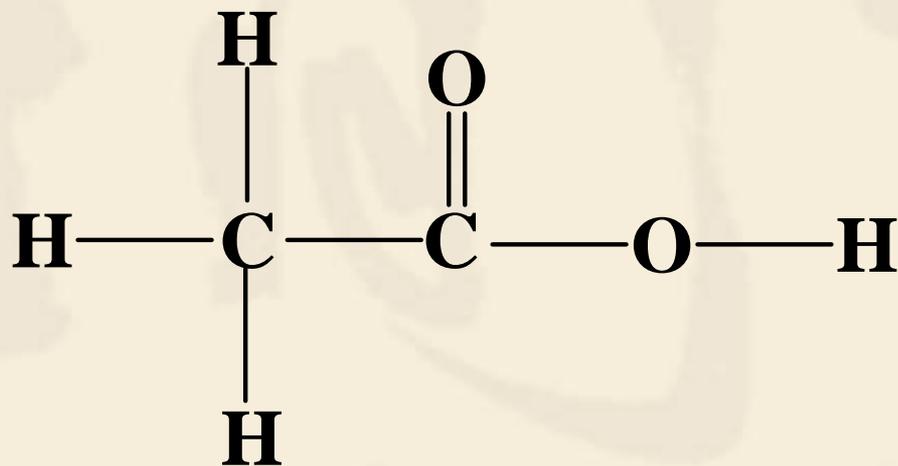
乙烯



乙酸

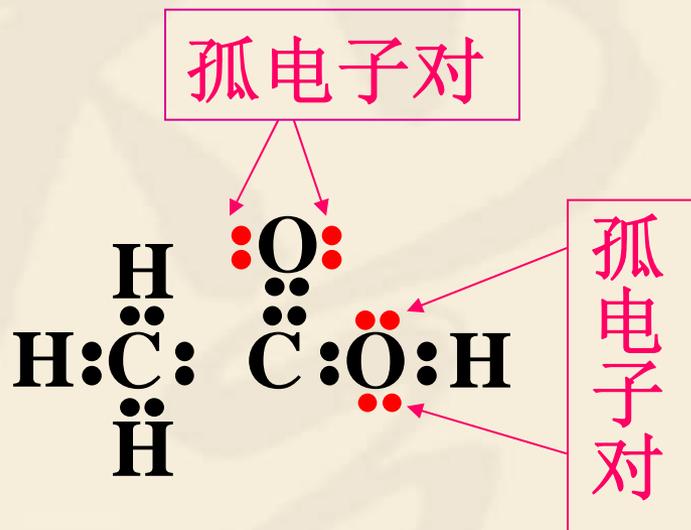
**Kekulé式**只表示有机化合物分子中原子互相连接的顺序

## 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)。

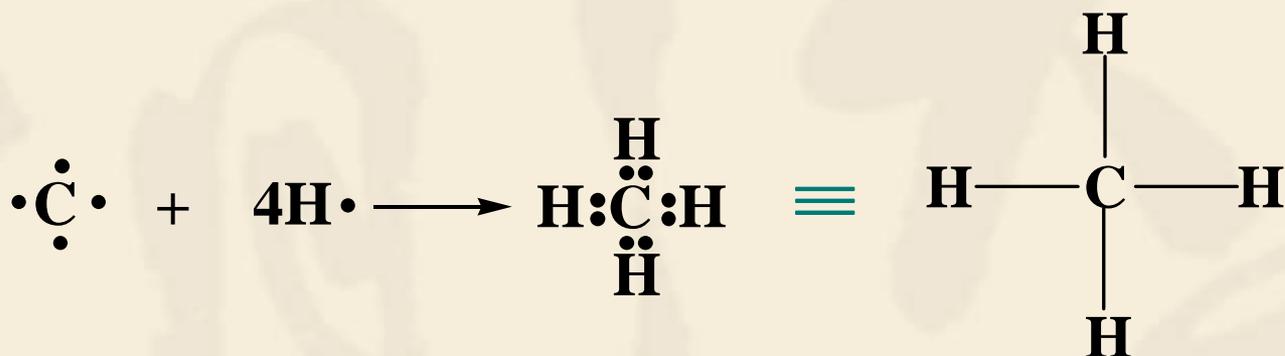


# ***A SIMPLE COVALENT BOND***

Bonded pair



## 共价键 (COVALENT BOND)



路易斯式

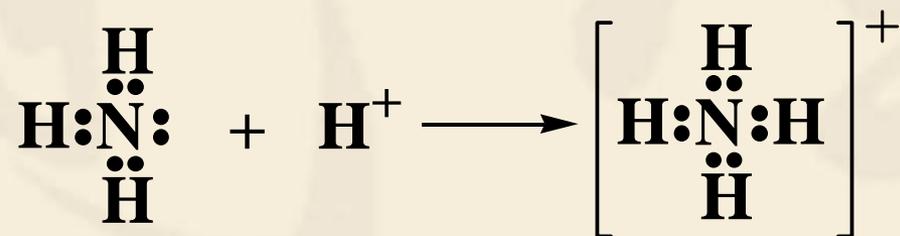
凯库勒式

**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<sub>x</sub>)

H-Cl

## 2. 分子轨道 ( **Molecular Orbital, MO** ) 法

假设:

- 1) 分子轨道 (  $\psi$  ) : 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。

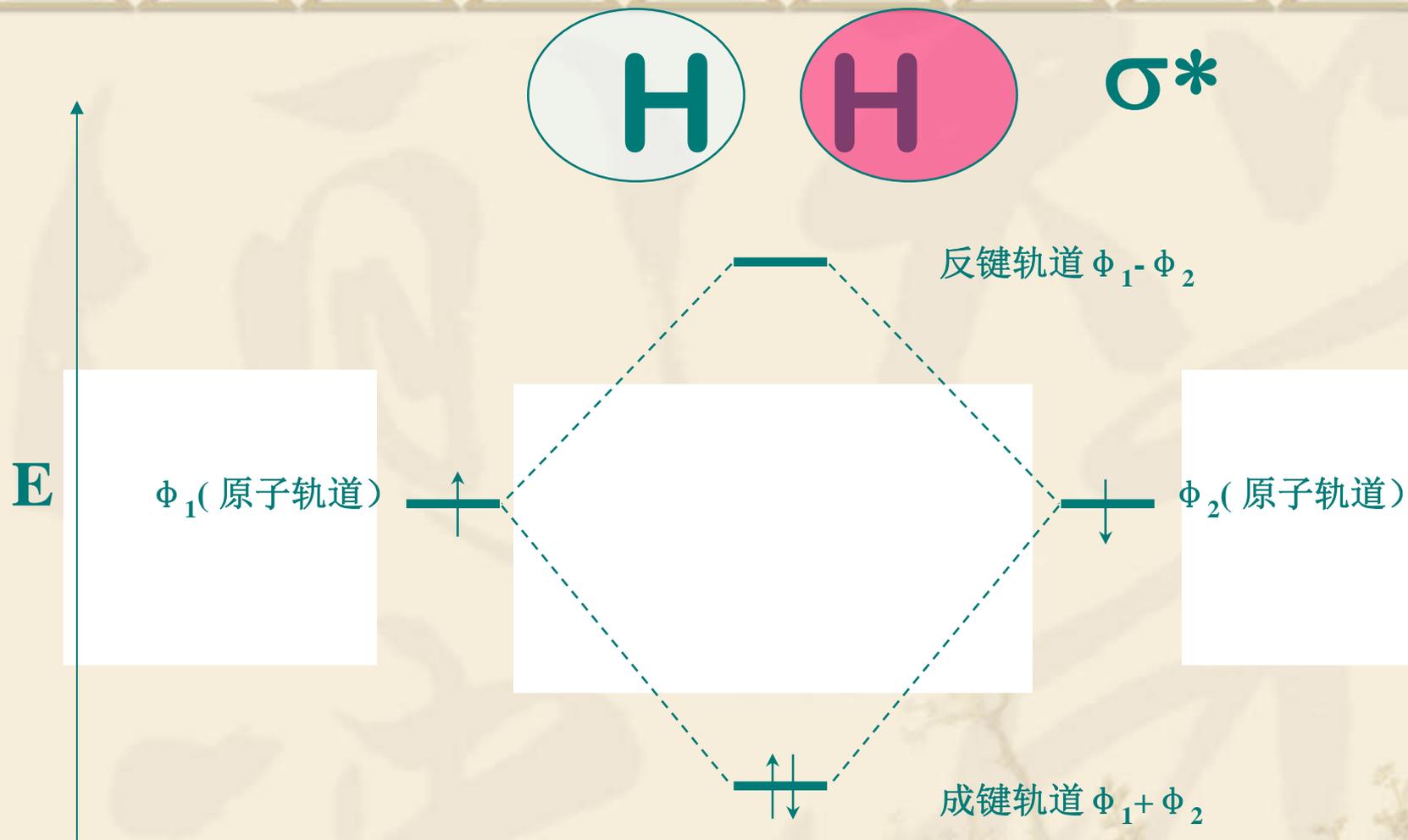
原子轨道(  $\phi$  ): 原子中电子的运动状态。

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 



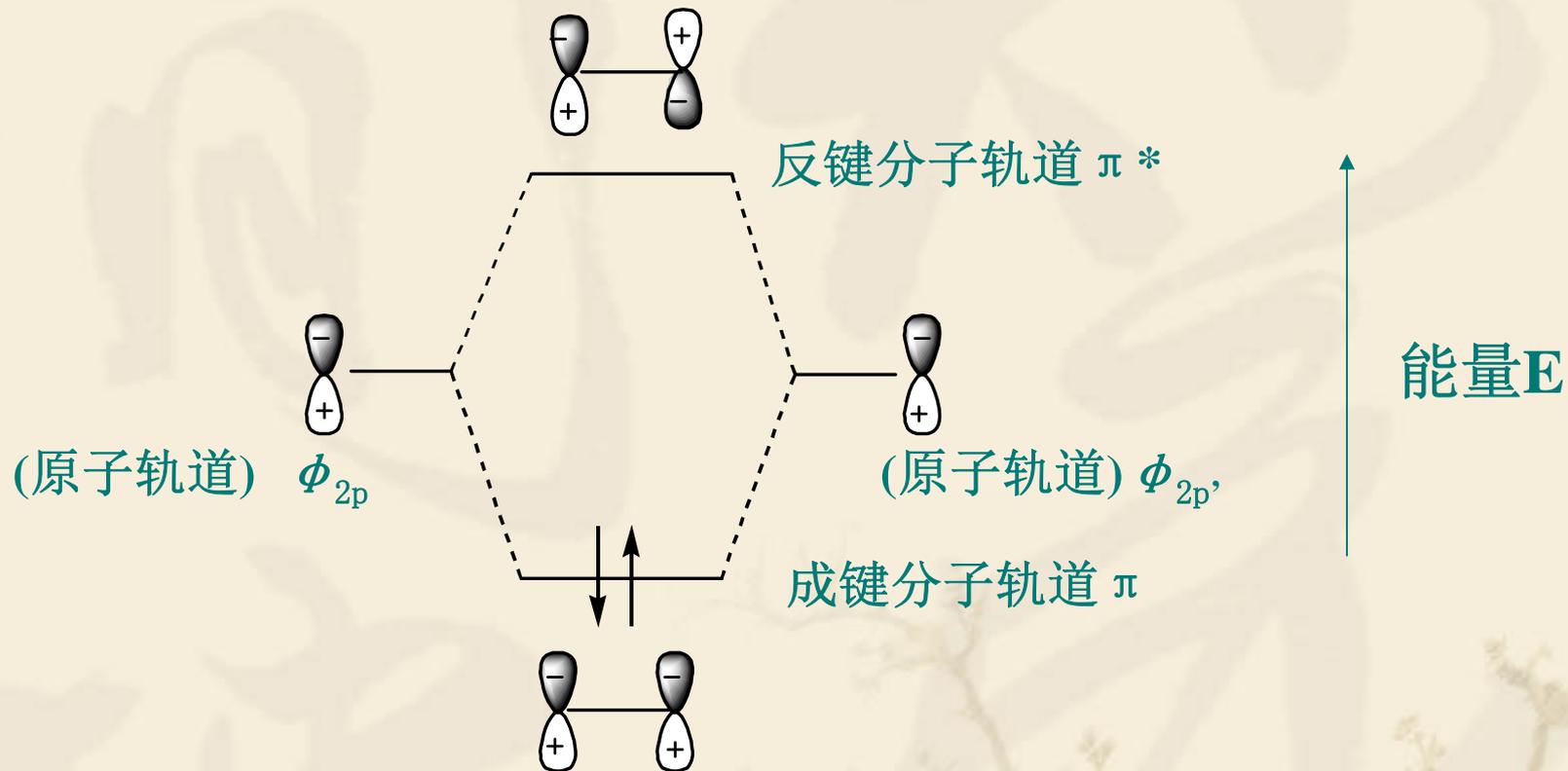
$\sigma^*$



$\sigma$

氢分子的分子轨道

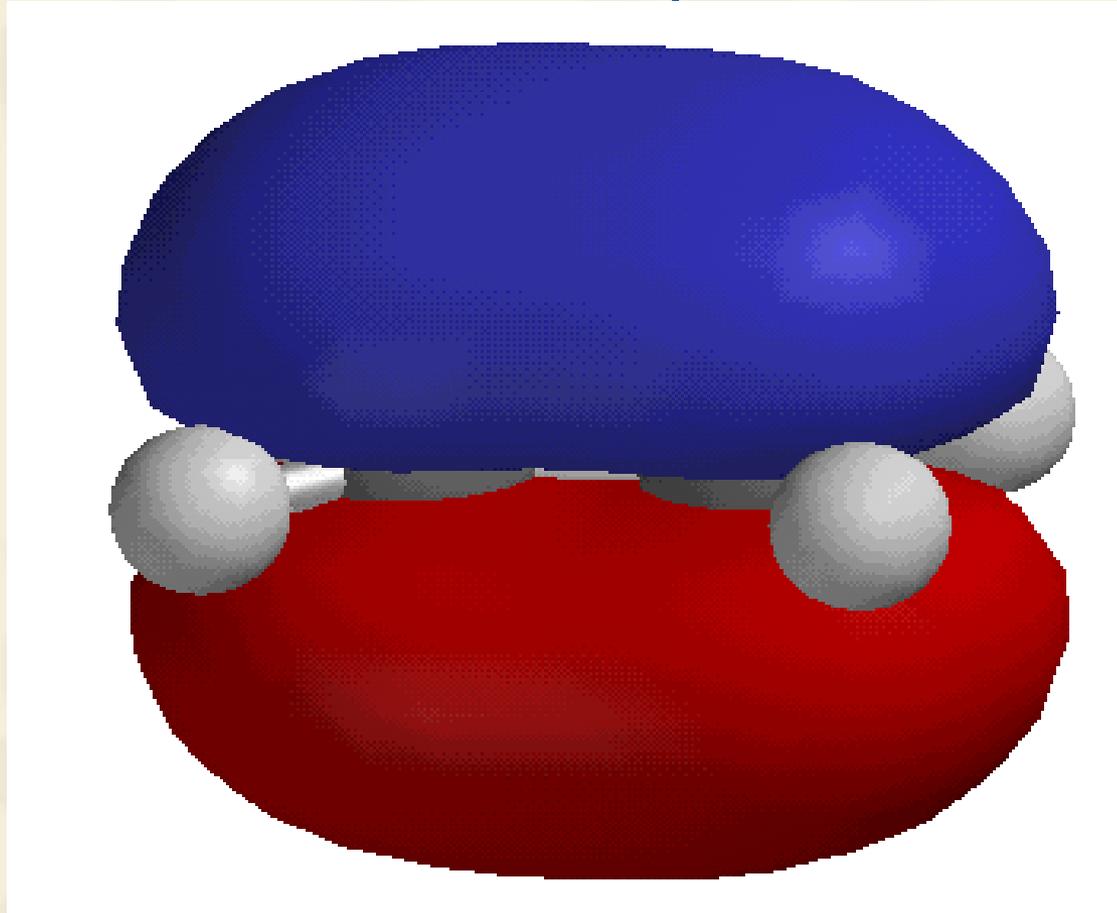




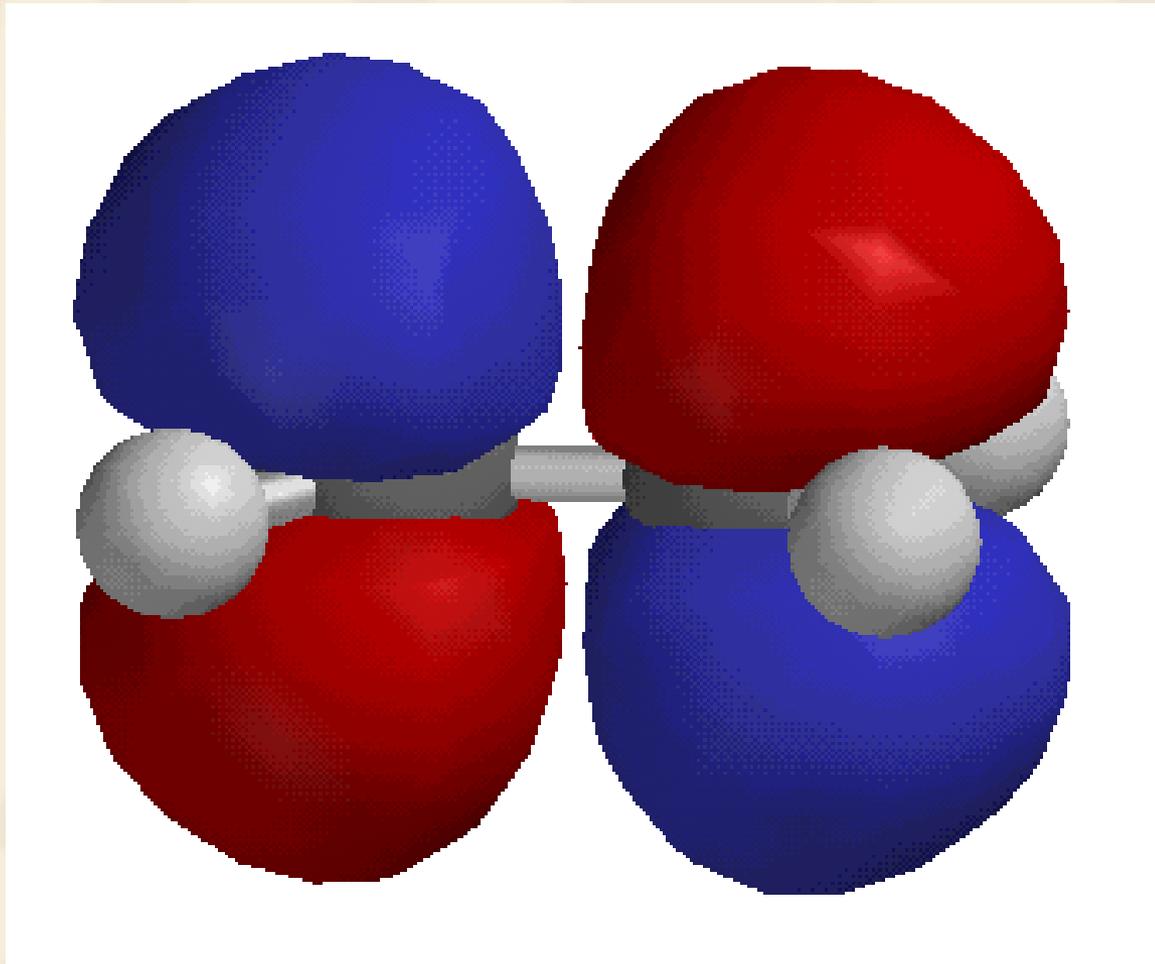
乙烯分子中的  $\pi$  键

# $\pi$ -键 ( $\pi$ -Bond)

成键分子轨道 (Bonding molecular orbital)



# $\pi^*$ -反键分子轨道(Antibonding Orbital)



## 二、共价键的属性(Parameter of covalent bond)

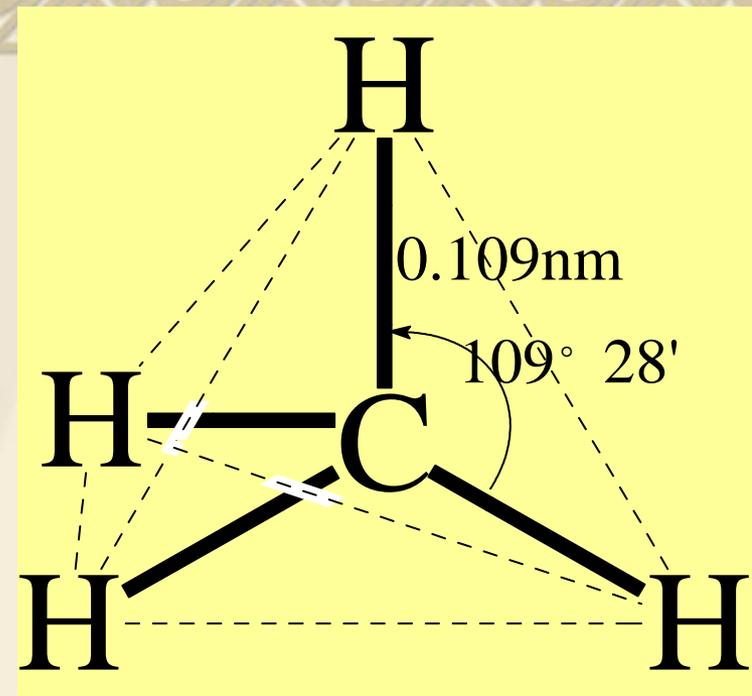
1. 键长(Bond length): 形成共价键的两个原子核之间的平均距离。单位: 纳米 (nm)。

### 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（ $\mu$ ）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

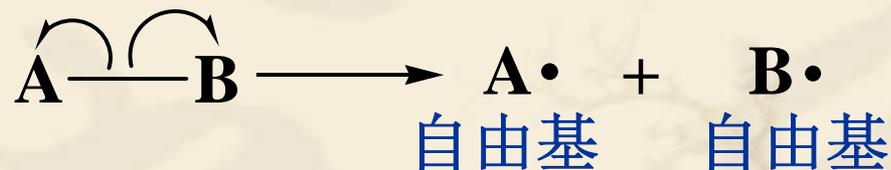
### 三、 共价键的断裂及有机反应的分类

#### 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):

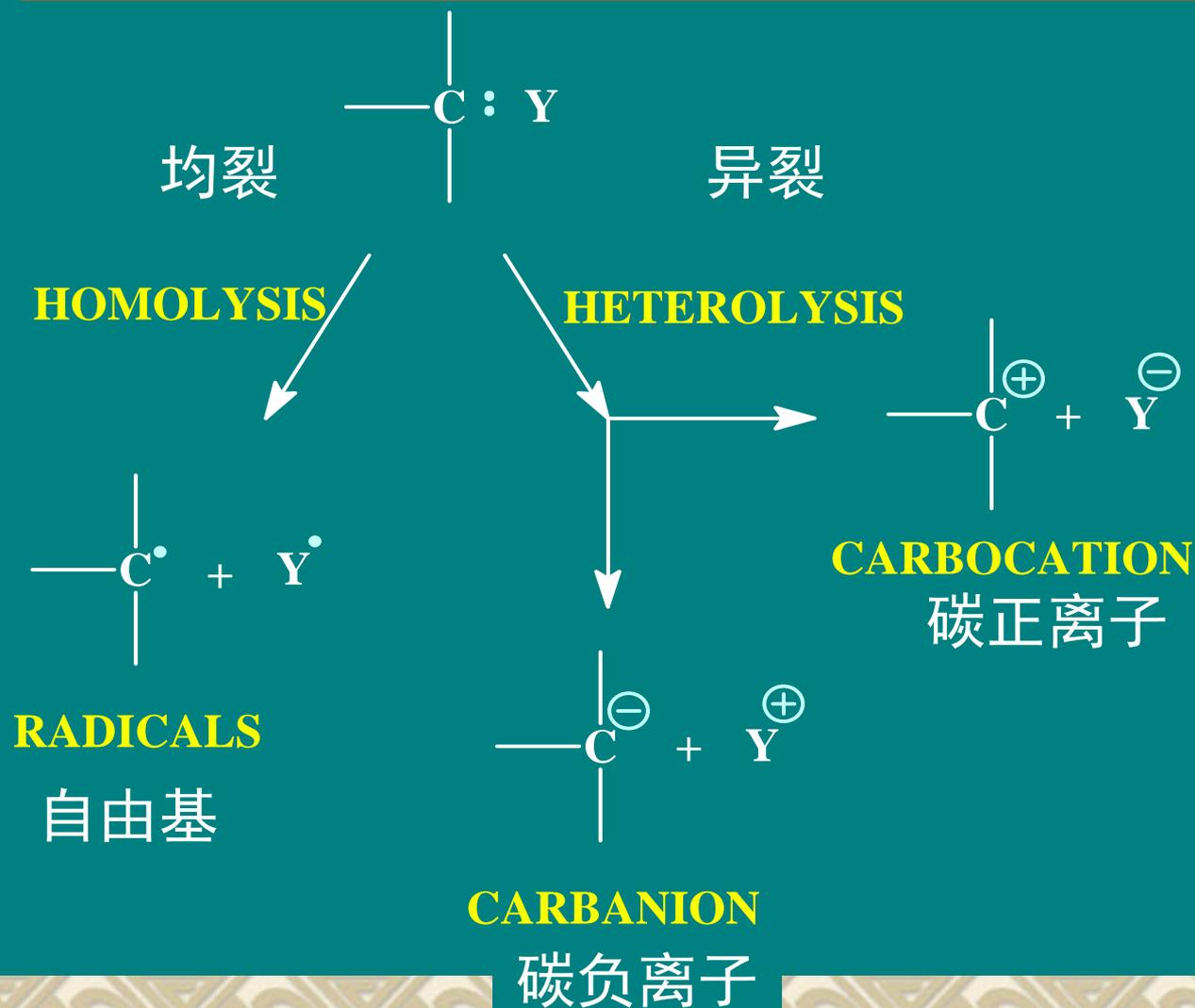


异裂反应产生正、负离子。这类反应可以认为是反应物通过共用电子对完全转移来实现的。



# BOND FISSION PROCESSES

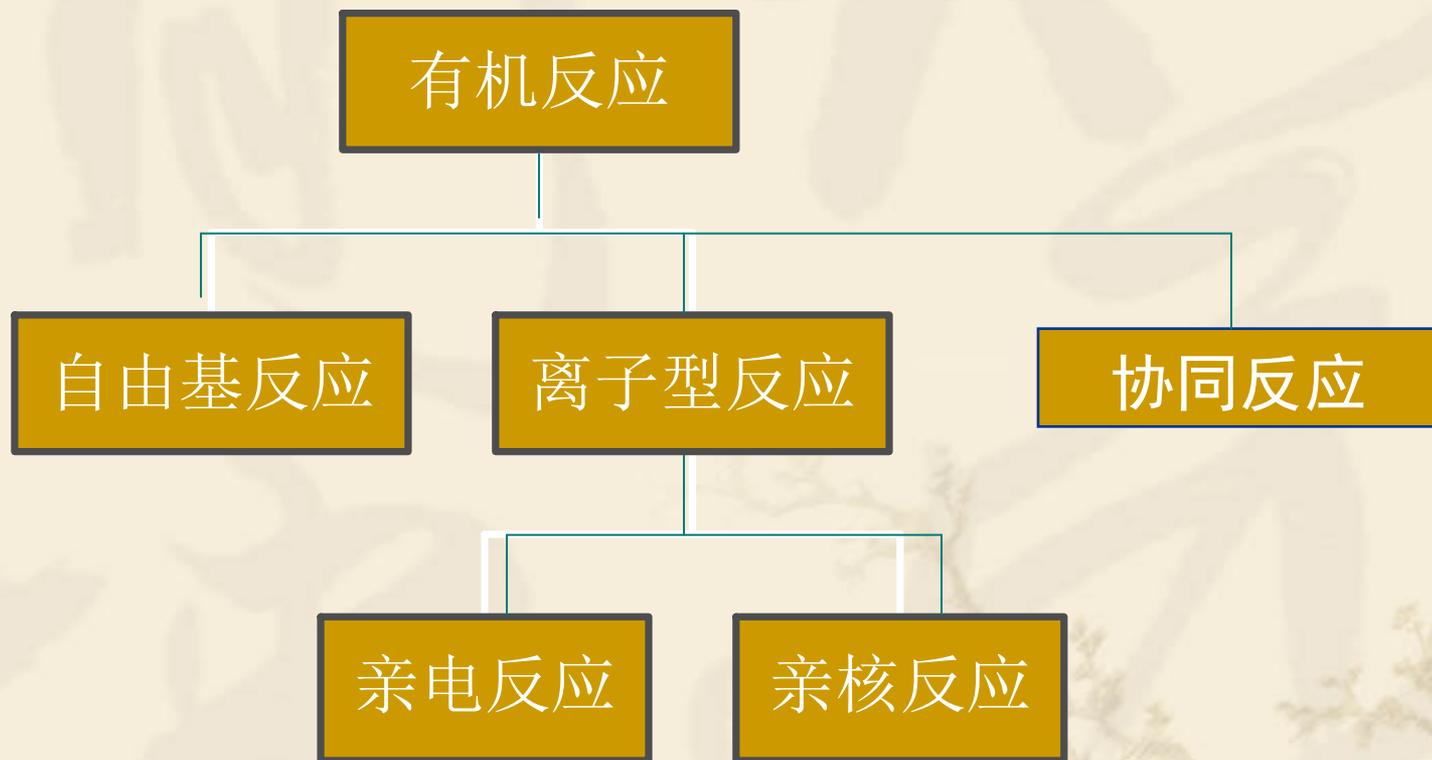
## 键断裂过程



# 有机反应的基本类型

## Types of Organic Reaction

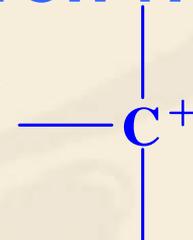
按共价键断裂和形成方式分类：



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) 。

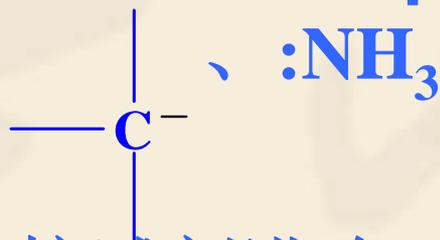
2. 离子反应(Polar reactions): 通过共价键的异裂产生离子而进行的反应 (Processes that involve unsymmetrical bond breaking and making are called polar reactions) 。

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<sup>+</sup>、

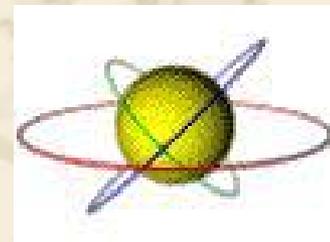


亲电反应：由于亲电试剂进攻而发生的反应。

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 $\text{CH}_2\text{O}$ 。

(经验式)<sub>n</sub> = 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)

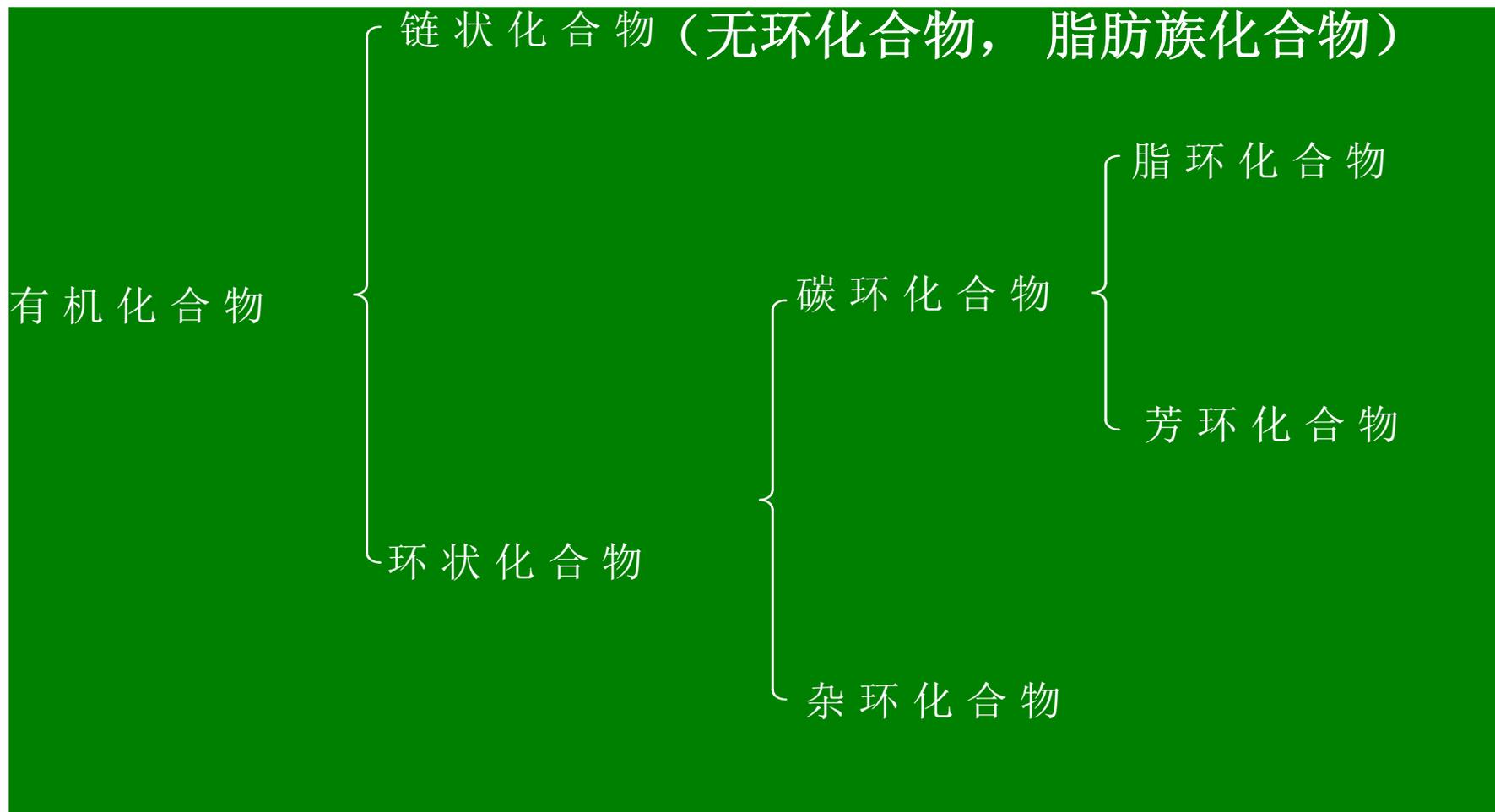
官能团(Functional groups): 决定一类化合物典型性质的原子团(A functional group is a group of atoms within a larger molecule that has a characteristic chemical behavior.)。

一、按碳架分类 

二、按官能团分类 P11

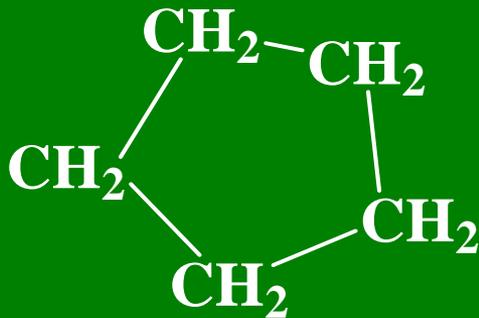


# 按碳架分类

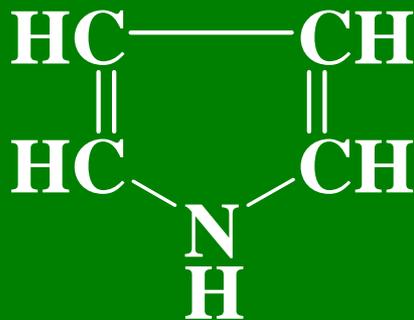




ACYCLIC  
无环化合物



CARBOCYCLIC  
碳环化合物



HETEROCYCLIC  
杂环化合物

