

# 有机化学

教材：《有机化学》人卫出版社，陆涛等编著。

主要参考书：

- 1 《有机化学学习笔记》科学出版社，刘在群编著
- 2 《有机化学》科学出版社，鲁崇贤等
- 3 《有机化学》南开大学出版社，王积涛等
- 4 《有机化学习题精解》科学出版社，H. 迈斯利克等著，余远斌等译。

# 要求:

按时完成作业

能熟练使用计算机

能熟练运用相关化学软件,

如: Chemdraw、Chemwindow等

联系方式: [tanghm@gzmu.edu.cn](mailto:tanghm@gzmu.edu.cn)

# 第一章 绪论

- 1.1 有机化合物和有机化学 4
- 1.2 有机化合物的结构理论及重要参数 10
- 1.3 有机化合物的分类和表示方法 47
- 1.4 有机酸碱理论简介 51

## § 1.1 有机化合物和有机化学

有机化合物：含碳的化合物！？

一、有机化合物的性质特征：

1. 数量众多：随连接的方式和次序的不同可形成同分异构体。
2. 易燃烧：绝大多数易燃烧生产 $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 。少数含卤素较多的有机物不能燃烧。有些含硝基的化合物可发生爆炸性分解。

3. 有较低的熔、沸点：分子间的吸引力主要为范德华力，是有机化合物的物理常数之一。
4. 一般不溶于水而溶于油：有机化合物一般为共价键形成，极性很小。但当分子结构中含有极性较大的官能团时，如糖、有机酸碱等，可以溶于水等极性溶剂。
5. 有机化合物的化学反应慢且负反应多：反应是旧键的断裂和新键的形成，因此需要能量活化→慢。活化中心多→负反应多。

## 二、有机化合物的研究方法

研究一种新的有机化合物，一般要经过下列程序和方法：

1. 分离提纯，包括：蒸馏、重结晶、升华、柱层析等手段
2. 检验纯度，测定熔点、沸点、折光率、波谱分析 薄层色谱等
3. 实验式和分子式的确定，通过元素分析、波谱分析等
4. 结构式的确定 通过波谱分析等

有机化学：研究碳氢化合物及其衍生物的化学！

研究有机化合物的结构与性质的关系。

作为一门学科其历史不超过**200**年。

### 三、有机化学发展史：

1. 1828年，德国化学第一次用无机化合物人工合成有机物尿素，可视为有机合成化学的开始；
2. 1858年，碳的四价概念和碳碳可以相互结合成链的学说的提出；
3. 1865年，Kekule确定了苯的结构（芳香结构理论的建立）
4. 1874年，提出碳原子的四面体构型学说，建立了有机立体化学的基础，并阐明了旋光异构现象。

5. 1885年，提出了环状化合物的张力学说，至此建立了有机化学经典结构理论。

6. 1916年，共价键的电子理论（八偶体学说）。

7. 现代物理方法的应用：

分离技术——色谱法（薄层、柱、气相、高压液相）；  
测定技术——四谱、X-射线可以确定一些复杂有机分子的化学结构，推动了学科的进一步发展。

## § 1.2 有机化合物的结构理论及重要参数

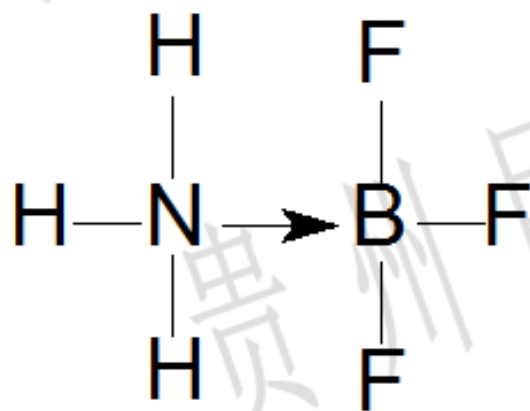
### 一、基本概念

**化学键：**分子内部原子间的作用力，键的极性影响化学反应活性。

**共价键：**原子间共享电子对（使其最外层的轨道形成类似惰性气体原子的稳定电子层结构）而形成的化学键。共享一对、两对、三对电子分别形成单键、双键和三键。

离子键：依靠正、负电荷吸引而形成的化学键（在无机化学中应用广泛）。

配位键：即配位共价键，是由一方提供电子对，另一方提供可与电子对所在轨道相互重叠的空轨道所形成的化学键。如：



## 二、碳原子的价键特点和杂化轨道

### 1、碳原子的价键特点：

大量事实都证实有机化合物中碳原子为四价，可以其它原子或自身形成单键、双键或叁键。

碳原子核外电子排布为： $1S^2 2S^2 2P_x^1 2P_y^1$ 。碳原子最外层有4个电子： $2S^2 2P^2$ ，即碳原子在基态时，只有两个未成对电子。根据价键理论应为两价。

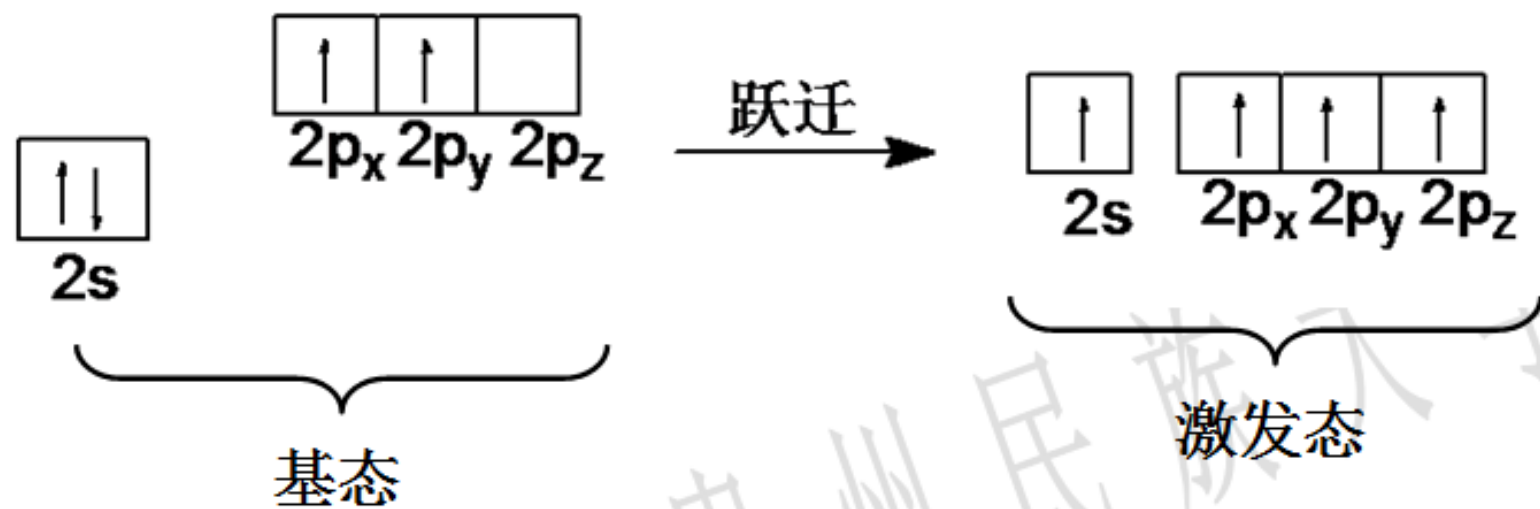
## 2、杂化轨道

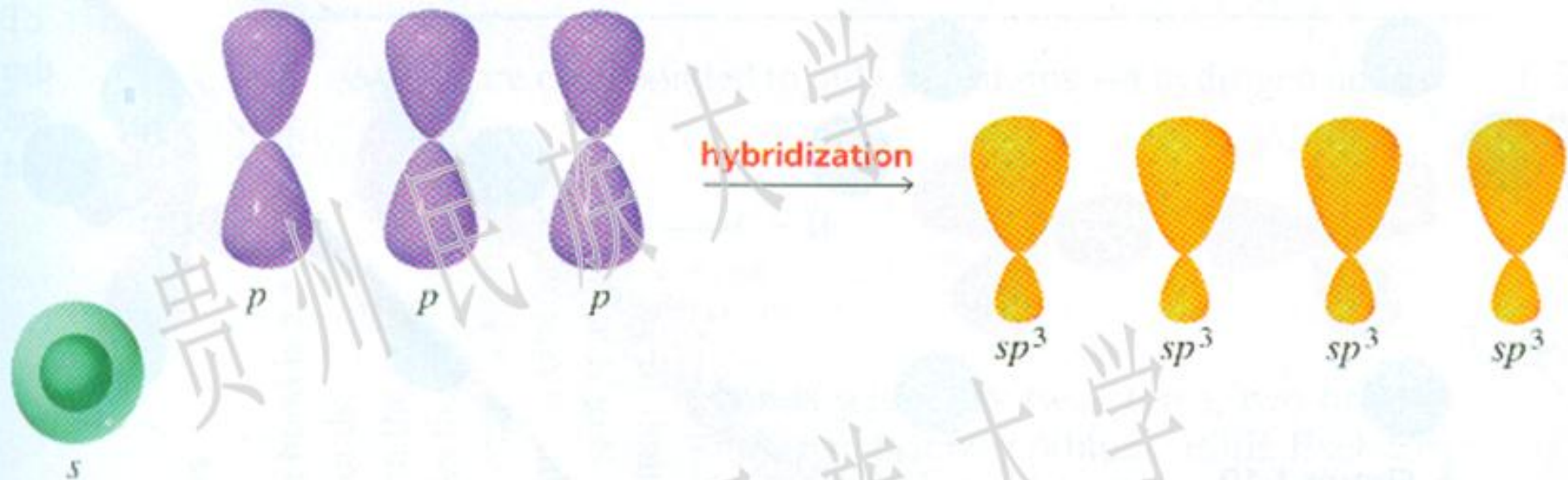
1931年鲍林提出了原子轨道杂化理论。

杂化轨道理论认为：碳原子在成键的过程中首先要吸收一定的能量，使 $2s$ 轨道的一个电子跃迁到 $2p$ 空轨道中，形成具有四个单电子的碳原子激发态。

# 1) 碳原子的 $sp^3$ 杂化

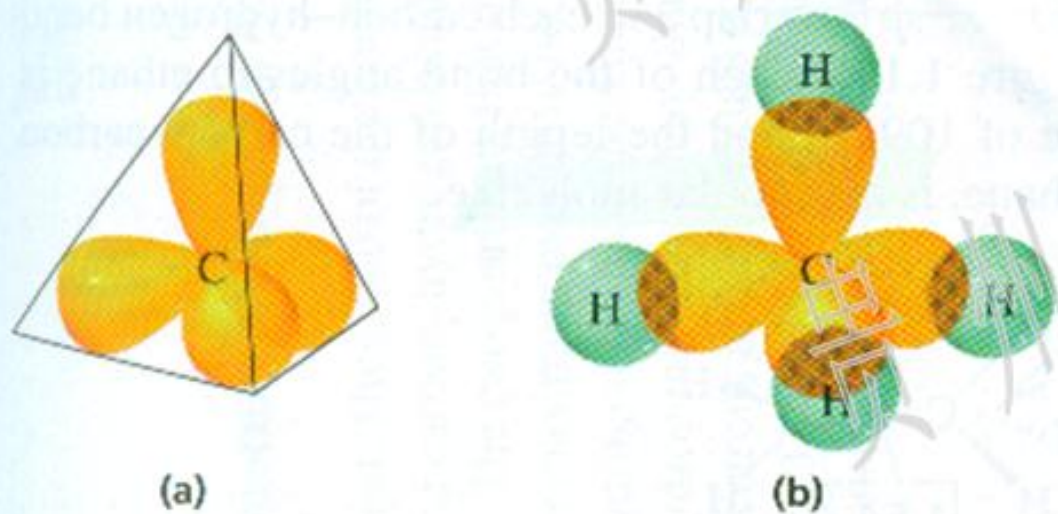
四价碳原子在成键时，四个原子轨道形成四个能量等同的新轨道，称为杂化轨道。能量介于二者。





▲ **Figure 1.8**

An  $s$  orbital and three  $p$  orbitals hybridize to form four  $sp^3$  orbitals.



◀ **Figure 1.9**

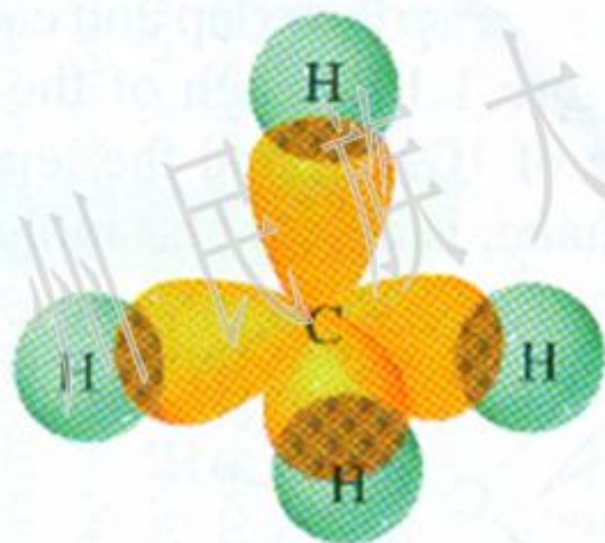
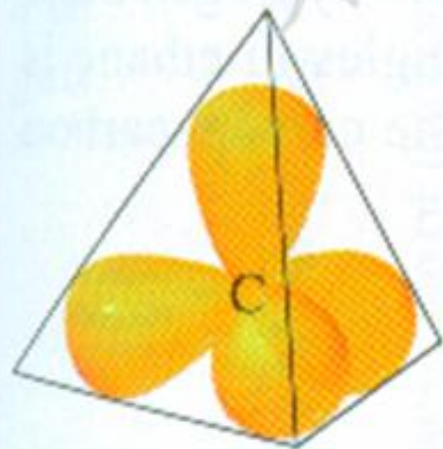
(a) The four  $sp^3$  orbitals are directed toward the corners of a tetrahedron, causing each bond angle to be  $109.5^\circ$ .

(b) An orbital picture of methane, showing the overlap of the  $sp^3$  orbitals of carbon with the  $s$  orbital of a hydrogen. (For clarity, the smaller lobes of the  $sp^3$  orbitals are not shown.)

$\sigma$  键：一种轨道与轨道之间以“头碰头”方式重叠，原子轨道的轴与键轴相重合，形成的共价键。

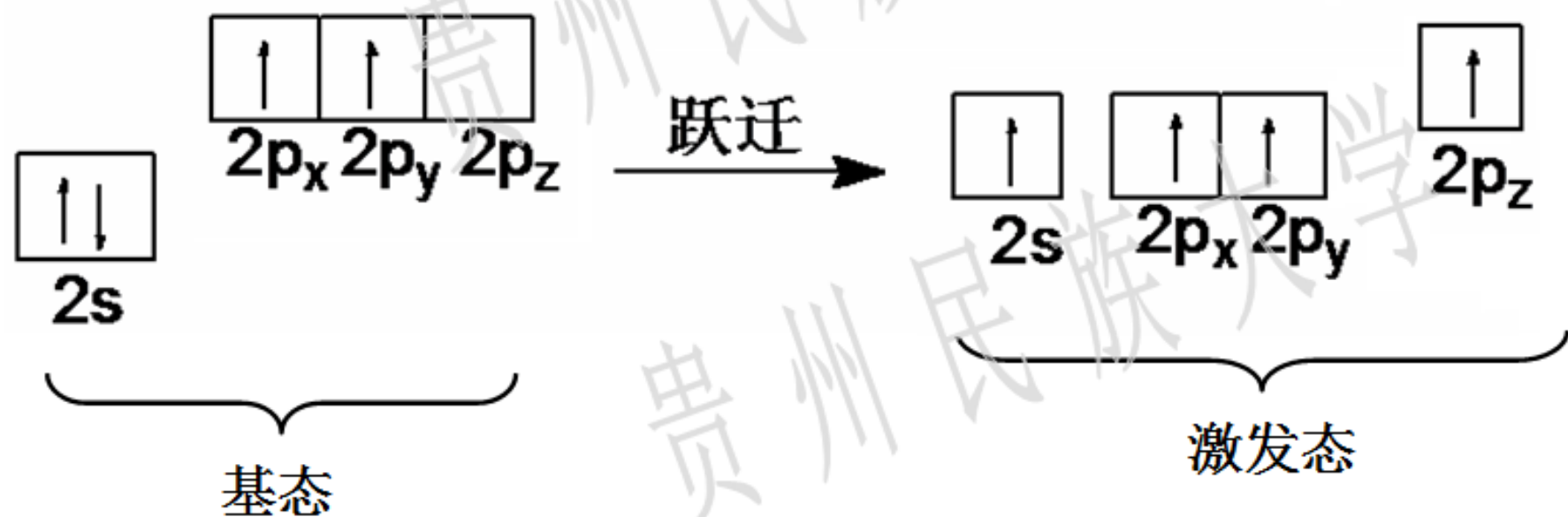
两个原子之间只能形成一个  $\sigma$  键。 $\sigma$  键的电子云重叠程度大，键能较大。电子云沿键轴对称分布呈圆柱形。

$\sigma$  键特点：可绕键轴旋转；在外界条件影响下不易被极化



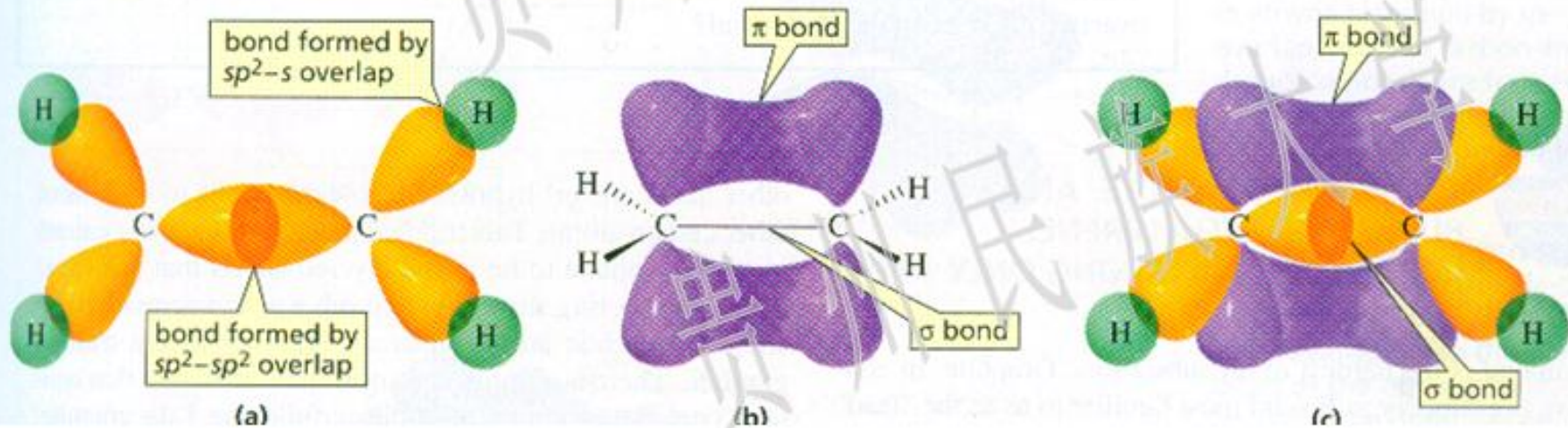
## 2) 碳原子的 $sp^2$ 杂化

三价碳原子在成键时，四个原子轨道形成三个能量等同的新轨道，称为杂化轨道。能量介于基态 $2s$ 和 $2p$ 之间，还有一个原子轨道保留着 $2p$ 轨道的能量。



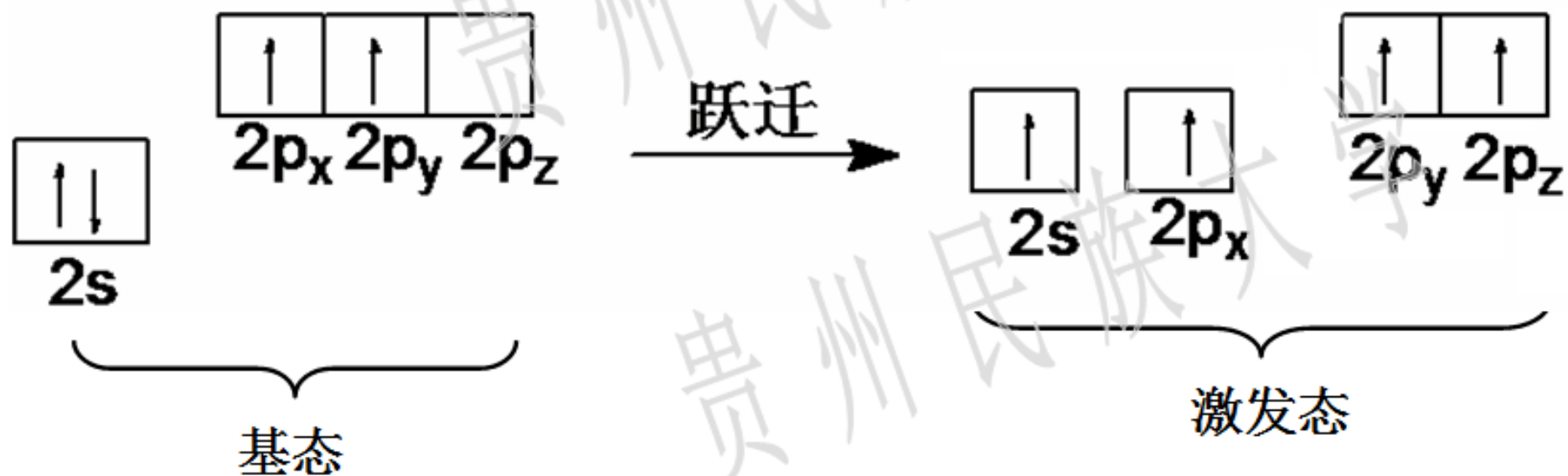
$\pi$  键：两个  $p$  轨道的对称轴互相平行，可从侧面“肩并肩”地重叠形成的共价键。

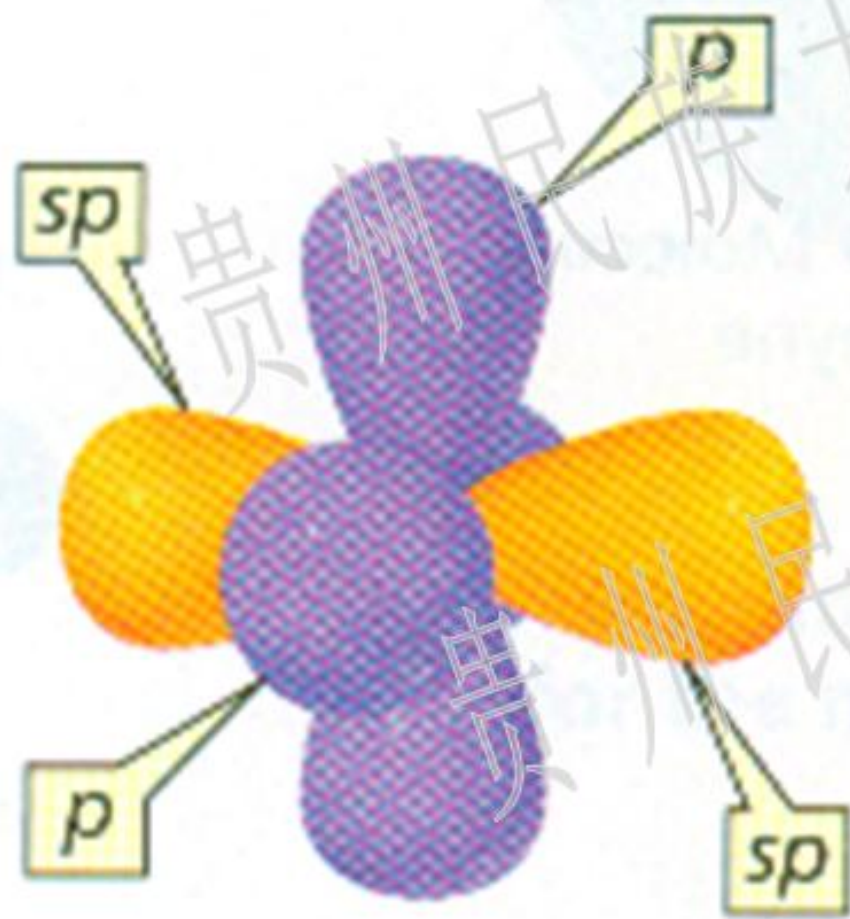
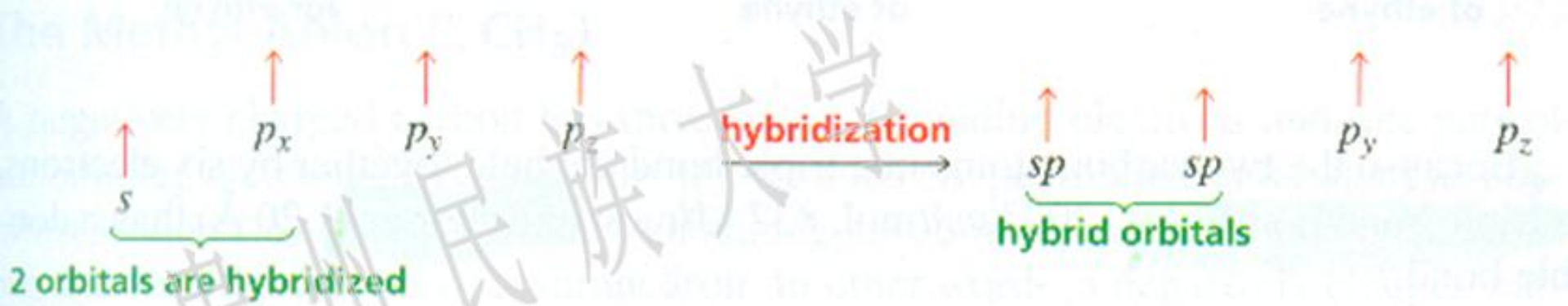
$\pi$  键特点：不能单独存在；不能绕键轴旋转；电子云重叠程度较小，键能较小；在外界条件影响下易被极化，易断裂。

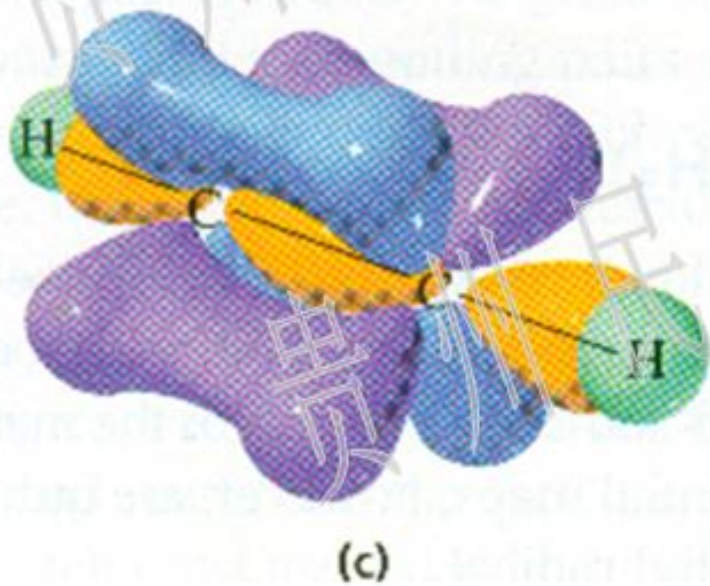
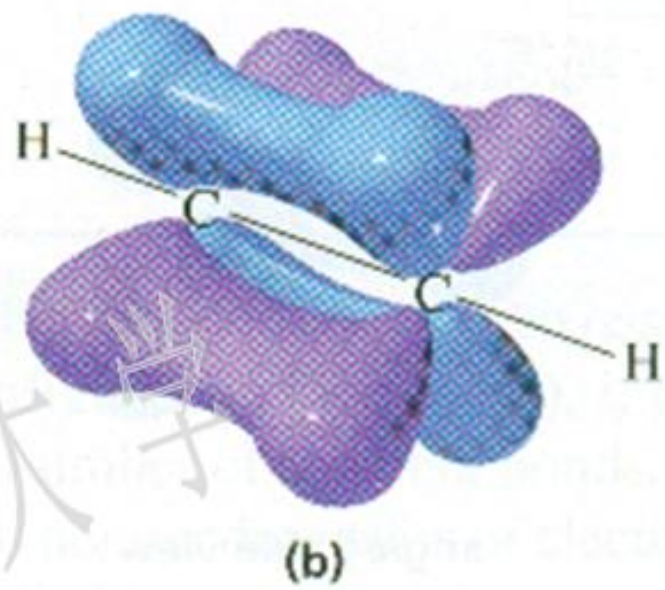
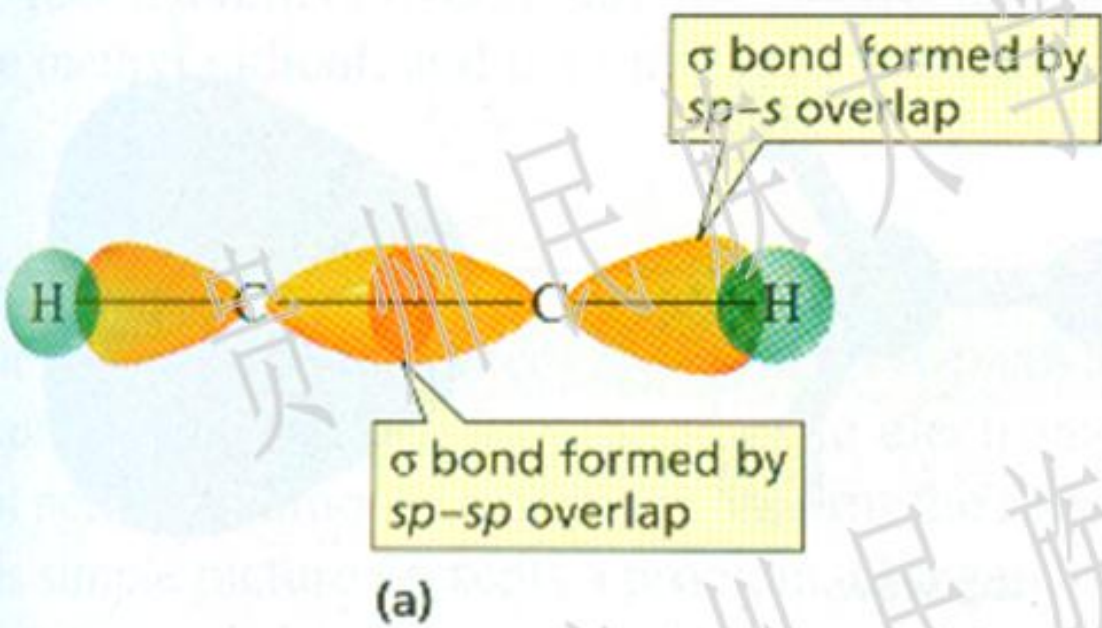


### 3) 碳原子的sp杂化

二价碳原子在成键时，四个原子轨道形成两个能量等同的新轨道，称为杂化轨道。能量介于基态2S和2P之间，还有两个原子轨道保留着2P轨道的能量。





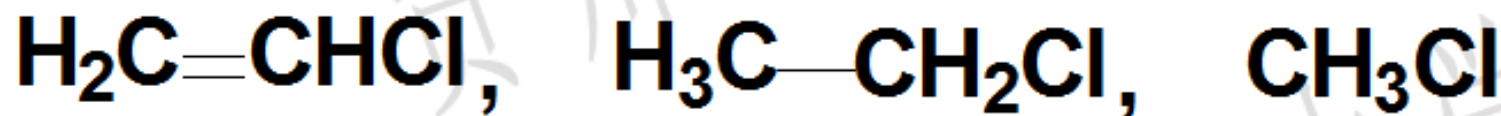


### 三、共价键的参数（键属性）

1. 键长：形成共价键的两个成键原子核之间的平均距离，单位nm。

一般情况，共价键越短，键越强，越牢固。

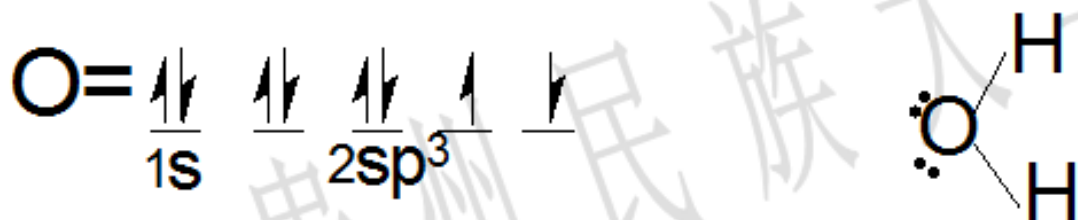
但，键在整个分子中不是孤立的，受到整个分子的影响。



在上述化合物中的C—Cl键的键长分别是1.38, 1.69, 1.76nm。

2. 键角：分子中某原子与另外两个原子形成的共价键在空间的夹角。如：

$\text{CH}_4$   $\angle\text{HCH}$  为  $109.5^\circ$  ,  $\text{H}_2\text{O}$   $\angle\text{HOH}$  为  $104.5^\circ$  ,  $\text{NH}_3$   $\angle\text{HNH}$  为  $107^\circ$



在 $\text{H}_2\text{O}$ 中，O使用了 $SP^3$ 杂化轨道，与氢原子形成两个等价的 $\sigma$ 键，由于未共享电子对比共享电子对产生更大的排斥力，这就导致了键角的收缩（为 $105^\circ$ 而非 $109^\circ$ ）。

3. 键能：将两个成键原子拆开成原子状态时所需要吸收的能量（在多原子分子中为平均值）。

键能的大小决定于：成键的电子云重叠的程度；分子内部各原子或原子团间的相互作用。

因此，分子的能量越低，则价键破坏时所吸收的能力越大。

利用共价键键能数值可计算化学反应的反应热。

4. 键离解能：多原子分子中，均裂其中一个键（形成自由基）所吸收的能量。
5. 键的极性：不同原子形成共价键，由于成键原子的电负性不同，使电子云靠近电负性较大的一端，就会产生偶极矩，这样的键具有极性。

共价键的极性大小主要取决于成键两原子电负性值之差。

与外界条件无关，是永久的性质。

共价键的极性由偶极矩来量度。偶极矩具有方向性，规定从正至负，单位：deb (德拜)。偶极矩的大小表示一个键或一个分子的极性大小。



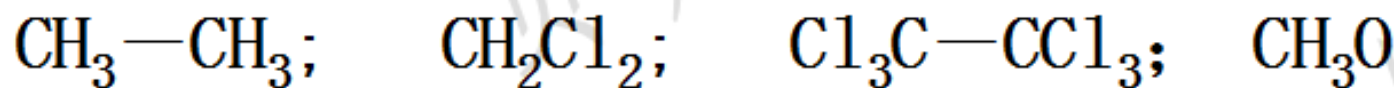
元素的电负性：原子实对外层电子的吸引能力。

原子实：原子核及内层电子（非价电子）的总称。一般情况下，原子实越小，具有的正电荷越多，吸引电子的能力越强，电负性越大。

6. 分子的极性：在多原子组成的分子中，分子的极性是分子中每个键的极性的向量和，分子的偶极矩是分子中各个键的偶极矩的向量和。

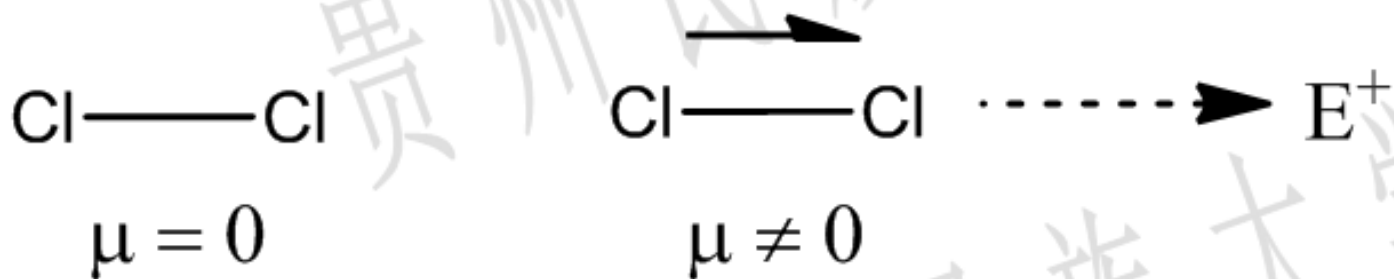
例1: 三氟化氮 ( $\text{NF}_3$ ) 和氨 ( $\text{NH}_3$ ) 分子中的N都是 $\text{SP}^3$ 杂化, 分子形状为三角锥形, 且F—N键与N—H键的电负性相近,  $\text{NF}_3$ 与 $\text{NH}_3$ 的极性哪个大? 为什么?

例2: 判断下列化合物是否为极性分子?

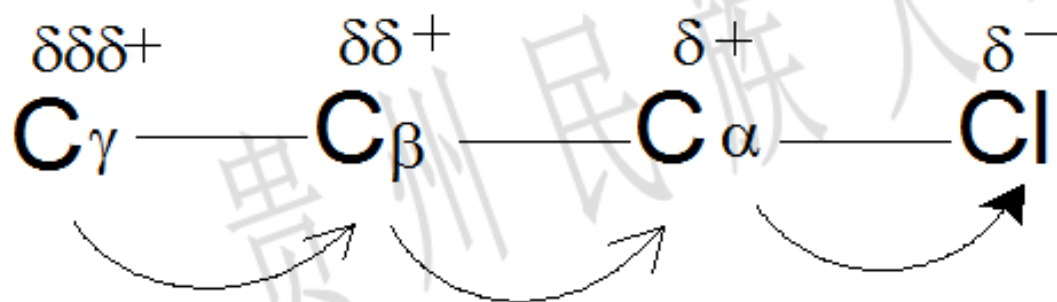


## 7. 共价键的极化和诱导效应

共价键的极化：在外电场（如试剂电场）的诱导作用下，极性或非极性共价键的电子云分布会改变，产生极性或极性增加的现象。



静态诱导效应：由于成键原子的电负性不同引起的极性效应，通过静电诱导作用沿着分子链传递而影响到分子的其他部分



动态诱导效应：分子的反应中心如果受到极性试剂的进攻，则键的电子云分布将受试剂电场的影响变化。

例：C—X键的极性大小次序是C—F > C—Cl > C—Br > C—I，而C—X键的极化性大小次序是C—I > C—Br > C—Cl > C—F，C—X键的化学活性大小次序是C—I > C—Br > C—Cl > C—F。为什么？

## 四、共价键的断裂方式和有机反应类型

### 1. 共价键的均裂和游离基反应

共价键的均裂：共价键断裂时，一对成键电子平均分给两个原子或基团，形成两个带单电子的原子或基团的分离方式。



由均裂生成的带有未配对电子的原子和原子团称为游离基（自由基）。

未配对电子很活泼，很容易与其他分子作用。

由共价键均裂生成游离基而进行的反应称为均裂反应或游离基反应。

反应特征：需光和热能提供能量，或受引发剂的影响，没有明显的溶剂效应，不受酸、碱等催化剂的影响。

## 2. 共价键的异裂及离子型反应

共价键异裂：共价键断裂时，成键电子对完全转移给其中的一个原子或原子团的方式。



离子型反应：一般发生在极性分子之间，通过共价键的异裂形成的一个离子型中间体而完成的反应。

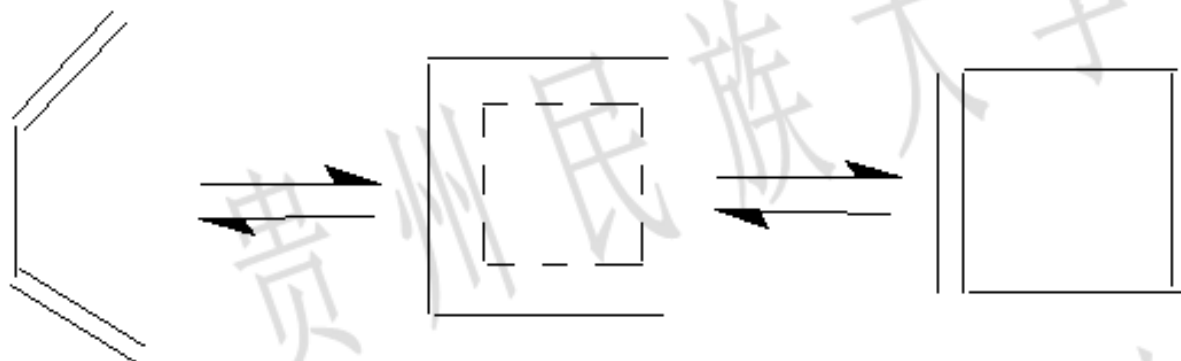
发生离子型反应的不一定是离子，也不限于带单位电荷的分子，带部分电荷的  $\delta^+$  与  $\delta^-$  之间相互吸引发生反应也属于离子反应的范围。

因此，有机化学反应中大部分都是离子反应，分子内部极化现象已成为有机反应理论的重要依据。

反应特征：受溶解极性的影响和酸、碱的催化

### 3. 周环反应（协同反应）

周环反应：反应时共价键的断裂和生成是经过多中心环状过渡态协同进行的。



反应特征：不受溶解极性影响，不被酸碱催化，不受引发剂的影响。反应时中间体呈环状

## 五、有机分子间作用力及其影响

分子间作用力是决定分子物理性质的重要因素。分子的极性影响化合物的物理性质。

有机化合物的物理性质一般包括：沸点、熔点、溶解性、相对密度和折光率等。

1. 分子间作用力包括：

a. 色散力（范德华力）：瞬时偶极矩之间的相互作用。一般色散力大小与分子的极化率和分子的接触表面正相关。

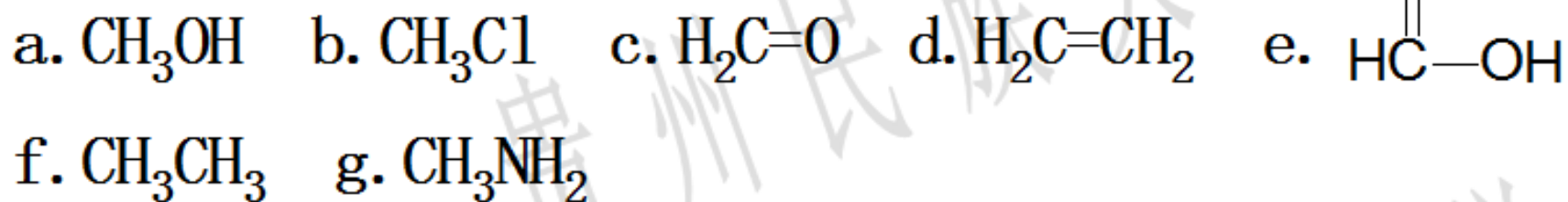
色散力没有饱和性和方向性，是大多数有机物中的分子间的主要作用力。

b. 静电力（偶极—偶极相互作用）：极性分子偶极矩间的相互作用力。只存在于极性分子之间。

c. 氢键：属静电力作用的一种，当氢原子与电负性很强的F、O、N相连时，可与另一个F或O或N原子的非共用电子对产生静电的吸引作用而形成。具饱和性和方向性。键角大多接近 $180^{\circ}$ 。

(氢键>偶极-偶极作用力>范德华力)

例：试推断下列化合物中哪些受范德华力的约束？哪些有偶极吸引？哪些受氢键的约束？



## 2. 分子间作用力对物质性质的影响

### 1) 对熔、沸点的影响:

有机物是共价化合物，其结构单位是分子，故沸点与分子量的大小、分子的极性、色散力、氢键等有关。

熔点除上述外，还与分子在晶格中排列有关。

无机物多为离子型化合物，无论是固态或液态，都是正、负离子以静电相互吸引的。因此，熔、沸点较高。

## 2) 对溶解度的影响

溶剂可分为:

I、质子溶剂: 分子内有活泼H的溶剂, 如水、醇、氨、酸等;

II、偶极非质子溶剂: 分子内有极性基团而无活泼H的溶剂, 如丙酮、二甲基甲酰胺、二甲亚砜等;

III、非极性溶剂: 分子无极性或近于无极性的溶剂, 如烃、苯、醚等。

## § 1.3 有机化合物的分类和表示方法

### 一、有机化合物的分类

#### 1. 根据碳的骨架分：

A. 开链化合物：如脂肪族化合物

B. 环状化合物：含有完全由碳原子组成的环。

a 脂环化合物， b 芳香族化合物

C. 杂环化合物：成环原子是由碳和其他原子（主要是S、O、N等）共同组成。

## 2. 根据官能团分:

官能团: 分子中比较活泼, 易发生反应的原子或原子团。

含有相同官能团的化合物, 其化学性质相似, 分为同一类。

元素有机化合物: 除氢、氧、氮、硫和卤素以外的元素

(包括金属、类金属如硼、硅、砷等) 与碳直接结合成键的有机化合物。如金属有机化合物、有机磷化合物等。

例如 格氏试剂, 三甲基硼  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$  是高能燃料

## 二、有机化合物构造式的书写

结构：包括分子的构造、构型和构象。

构造：分子中各原子相互连接的方式和次序。

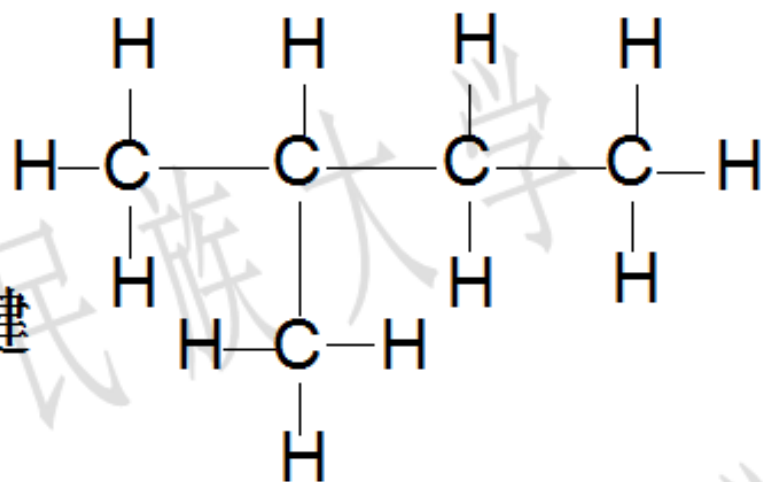
表示分子构造的化学式叫构造式。

1. 电子式（Lewis式）：用元素和电子符号表示化学构造的化学式。即每个原子最外层电子必须表示出来。



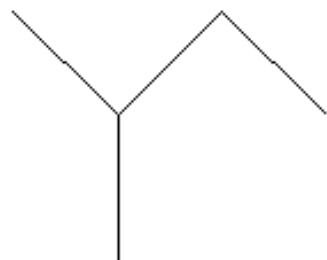
2. 蛛网式（构造式）：用元素和价键符号表示。每个元素的原子必须满足各自的化合价。

如：(CH<sub>3</sub>)CHCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>



短线表示一根共价键

3. 键线式（拓扑结构式）：只写出碳原子的锯齿形骨架。



碳氢元素符号省略，  
其他原子或原子团不能省略

## § 1.4 有机酸碱理论简介

### 一、无机酸碱理论

酸：在水溶液中能够电离产生 $H^+$ 的物质。

碱：在水溶液中能够电离产生 $OH^-$ 的物质。

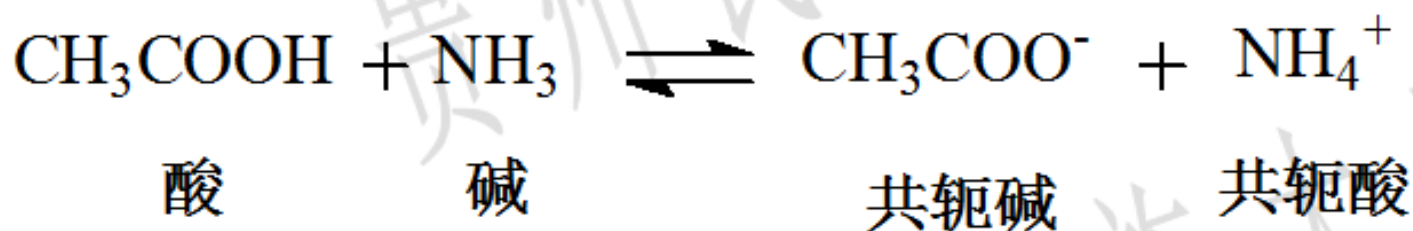
如：HCl、NaOH

## 二、质子酸碱理论

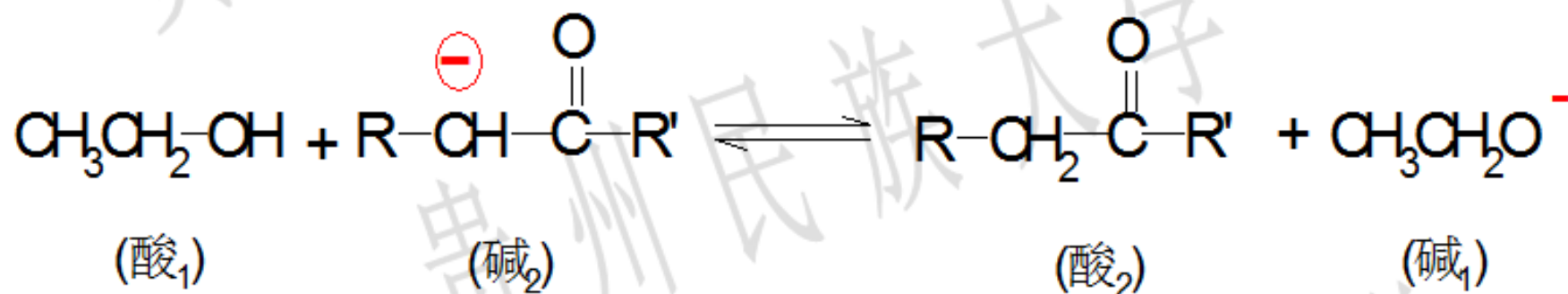
酸：凡能给出  $\text{H}^+$  的物质， $\text{HCl}$ 、 $\text{HAc}$ 等

碱：凡能接受  $\text{H}^+$  的物质， $\text{Ac}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$ 等

酸碱共轭关系：统一在质子上的对应关系



质子理论认为：任何酸碱反应都是两个共轭酸碱对之间的质子传递过程。

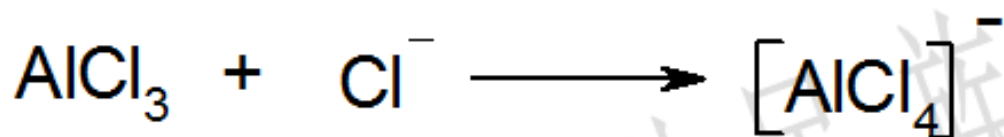
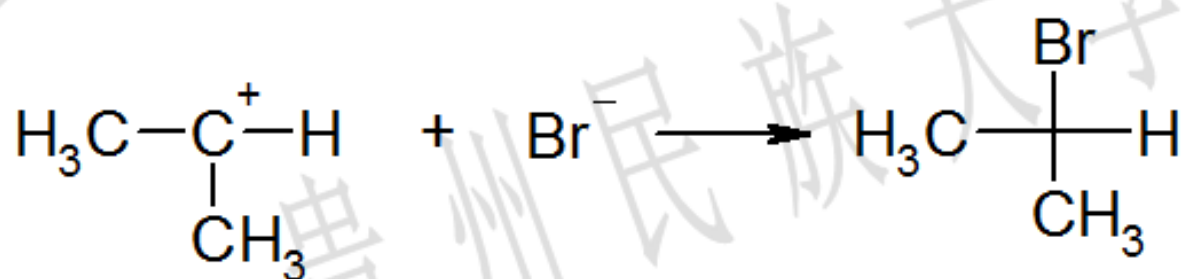


酸与其共轭碱的相互关系为：酸的酸性越强，其共轭碱的碱性越弱，反之亦然。

### 三、Lewis酸碱电子理论

酸：凡能接受电子对的物质为酸。

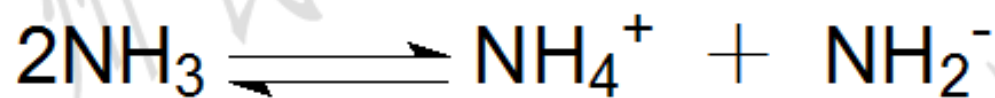
碱：凡能提供电子对的物质为碱。



酸碱反应

# 例1、回答下列问题

a. 在下列反应中， $\text{NH}_3$ 是酸还是碱？为什么？



b. 为什么 $\text{NH}_3$ 的碱性比 $\text{H}_2\text{O}$ 的强？

c. 为什么下列四种溶剂都可以看作是Lewis碱性溶剂？

