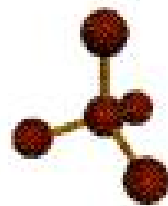


有机化学

第一章 绪论



University of Science and Technology of China

§ 1. 有机化学的研究对象

一、有机化合物与有机化学

有机——有生命的机体中得到的物质



含有**C**和**H**——研究**碳化物**（或**碳氢化物**）



及其**衍生物**的**化学**

有些还含氮、氧、磷、卤素——沿用“有机”

二、有机化学

何以成为一门独立的学科

地球上现在有**103**种元素

为什么将碳化物单独分开?

1. 有机物数目特别多, 且增加很快

1880年	12,000种	CA统计 (大学化学, 2001, 3, 1-6)
1910	150,000	
1940	500,000	65-70, 年均新增26.2万个
1961	1750,000	1995-2000 年均新增130万个

有机物总数 2600万 (2000/10)

为什么如此众多？

C-C共价连接→链、分支、环、双、叁键... 每种不同的排列就是一种化合物（异构）。

2.有机物有广泛、巨大的用途：

药物，香料，燃料，杀虫剂，杀菌剂，洗涤剂.....

液晶、非线性光学材料、有机半导体、超导材料...

有机化学——生物学和医学的基础。

3.有机物与无机物性质上的差异：

有机物

- ①. 易燃
- ②. 易挥发，
常温下多为气体，液体
或低熔点固体（ $m.p.<400^{\circ}\text{C}$ ）
- ③. 大多不溶于水，
溶于有机溶剂
- ④. 反应较慢，
副反应多，产率较低

无机物

- 不燃
- 大多数难熔化的固体
 $m.p.>600^{\circ}\text{C}$
- 较易溶于水
- 瞬间完成，产物单一
产率~100%

因此研究方法不同

§ 2. 共价键

C, 第二周期, 第四主族元素

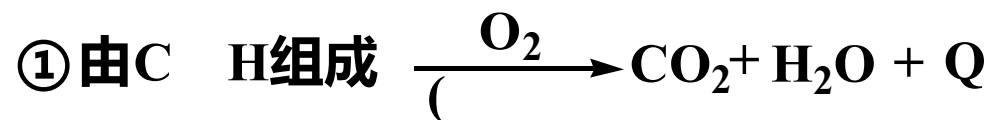
既难失去四个
电子 $\rightarrow C^{+4}$

也难得到四个
电子 $\rightarrow C^{-4}$

与其它的原子共享四对电子,
达到外层8电子的稳定结构。

共价键

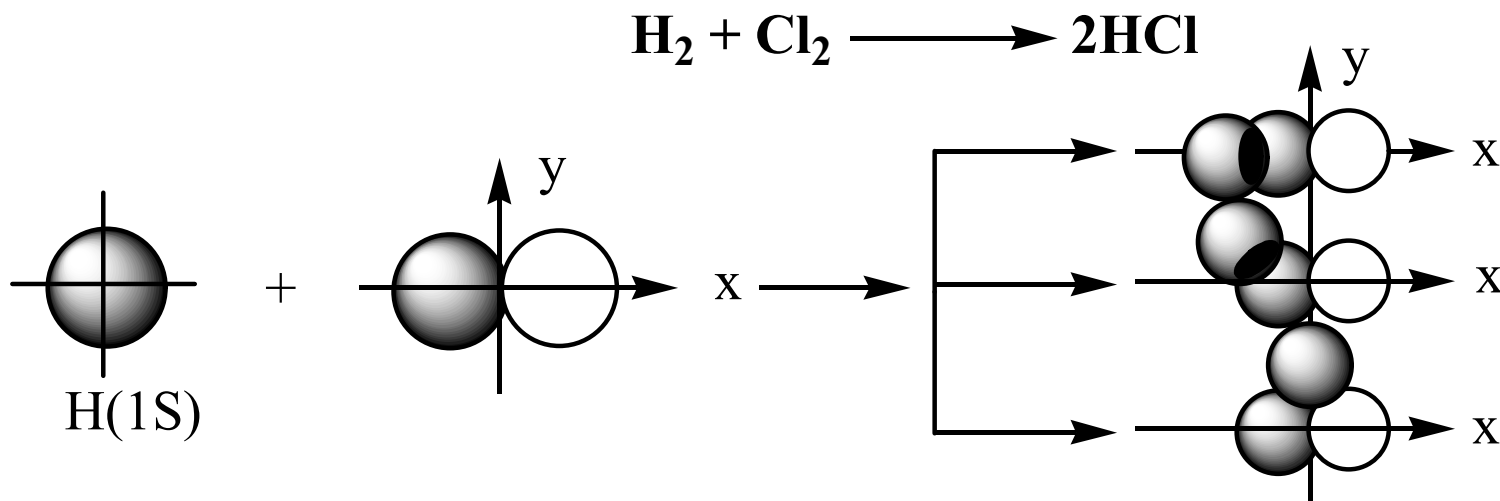
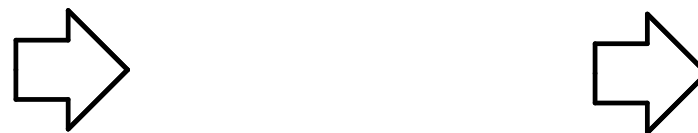
有机物与无机物的显著差别是由其组成和结构决定的



②

③

一、价键理论



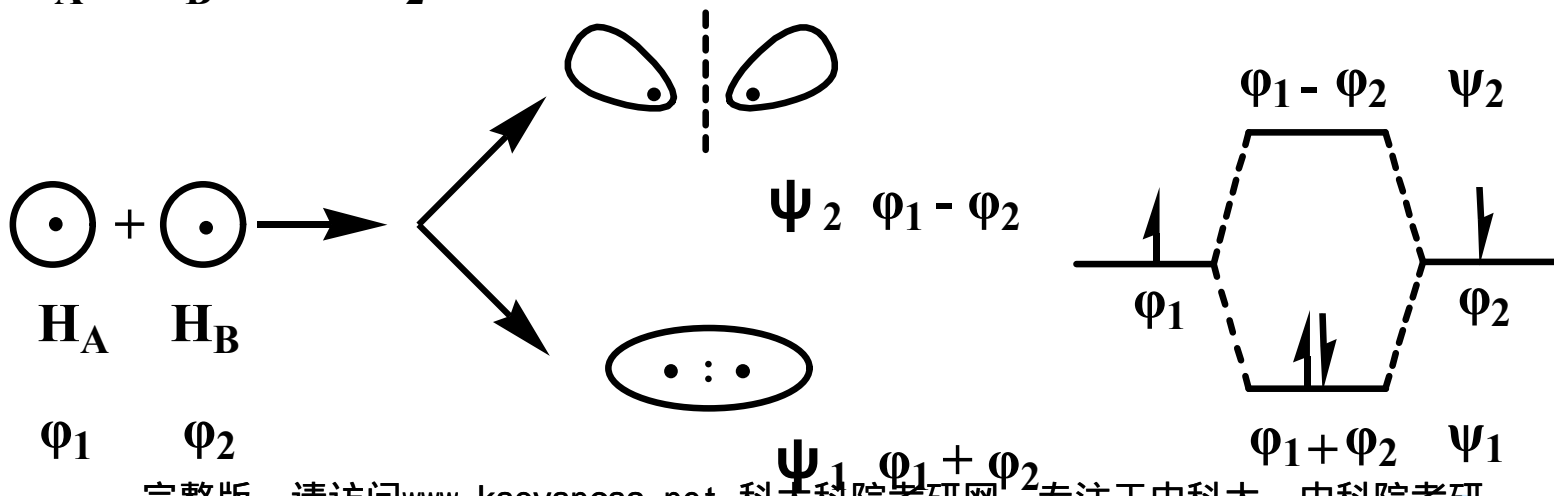
二、分子轨道原理

从分子的整体出发研究分子中每个电子的运动状态



形成化学键——电子在整个分子中的运动（离域键）

分子轨道——由能量相近的原子轨道线性组合而成。

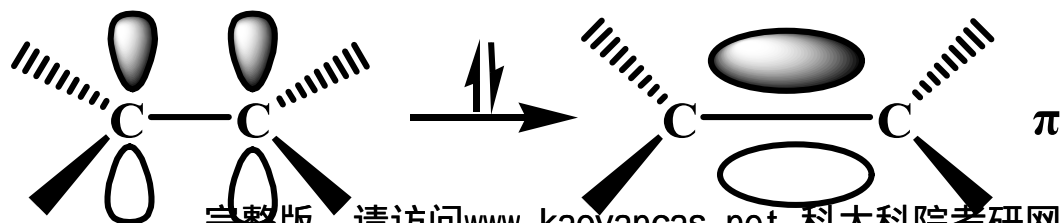
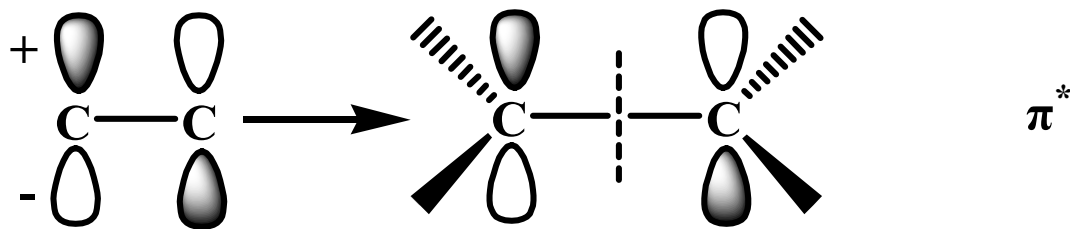


电子在分子轨道中的填充顺序

遵循 { 能量最低原理
泡里不相容原理
洪特规则

此外还遵循成键三原则:

{ 最大重叠
能量相近
对称性匹配



三、表征共价键的参数

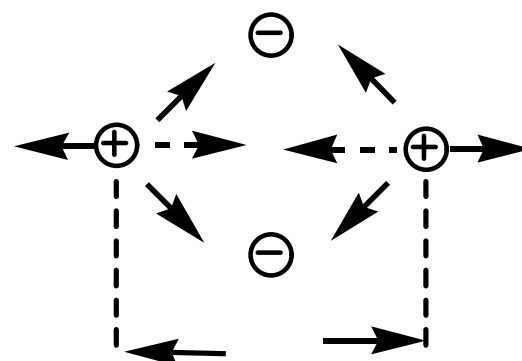
1. 键长

两原子核与核间
电子云的吸引力



两原子核之间的
排斥力

达到平衡时的距离



键长越短——核与核间电子云吸力越强



电子云集中于两核之间 → 轨道重叠大

反之: 则键弱, 不稳定



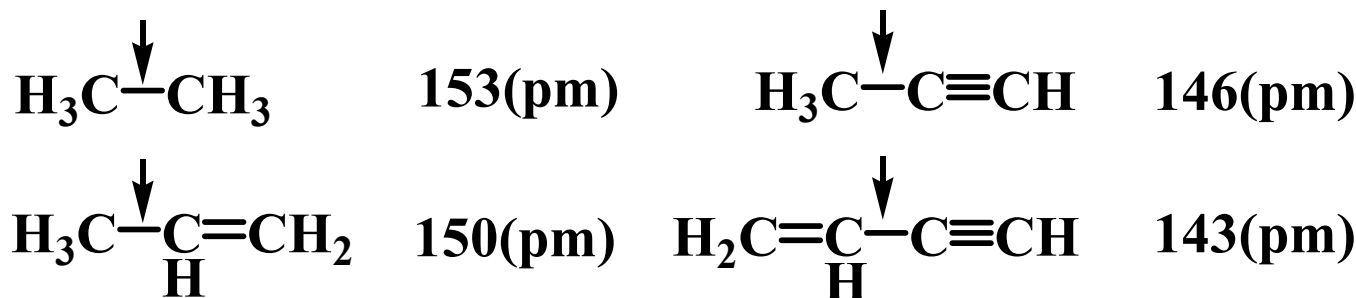
不同的共价键, 键长不同

键牢固、稳定

表1.1 一些常见的共价键的键长

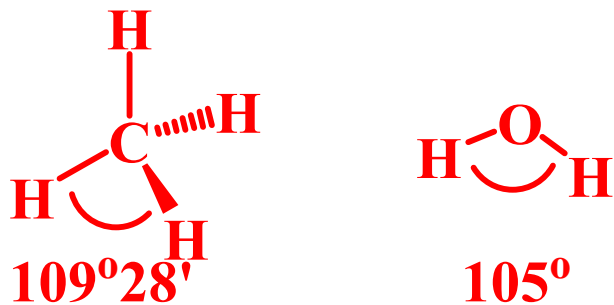
键	键长(pm)	键	键长(pm)	键	键长(pm)
C-H	109	C-O	143	C=C	134
N-H	103	C-F	141	C=N	130
O-H	97	C-Cl	176	C=O	122
C-C	154	C-Br	194	C≡C	120
C-N	147	C-I	214	C≡N	116

同一类型的共价键键长在不同化合物中也有差别:



2. 键角——共价键之间的夹角

\downarrow
反应分子中原子在空间排列的形象



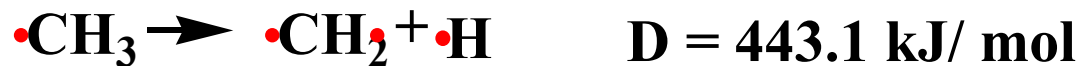
3. 键能——键的牢固程度

共价 双原子分子:



对共价型多原子分子 —— \bar{D}

例



$$\bar{D} = 414.9 \text{ kJ/mol}$$

不同化合物中同类键的第一离解能也可能不同：



用于预估一个化学反应在能量上的可能性：

例：



-183.9 kJ/mol (放热) => 能量上可行

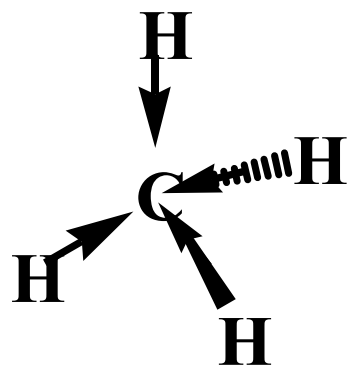
从能量上推测：上述反应有分子的内在因素；
但推断一个反应能否进行，要看 E_A ，而不是 ΔH

4.键矩——衡量键的极性

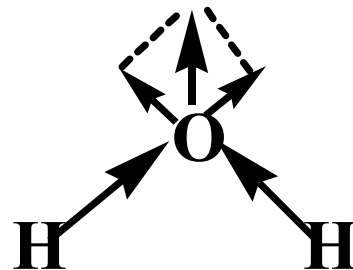
电子云对称分布于两核之间如： H-H ， $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ ，非极性，无键矩。

$\delta \quad \delta$
 $\text{H-Cl} \quad \mu = q \times d \text{ (Debye)}$ 电负性不同，有极性。

多原子分子的偶极矩——各键的偶极矩的向量和



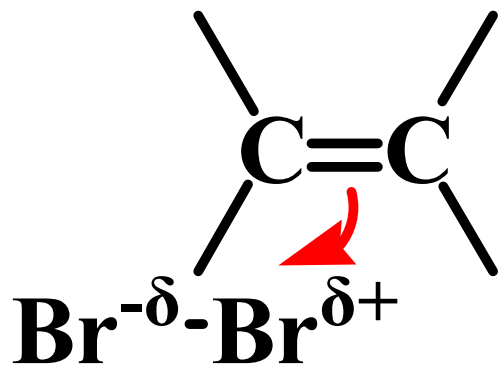
$\mu = 0$



$\mu = 1.84\text{D}$

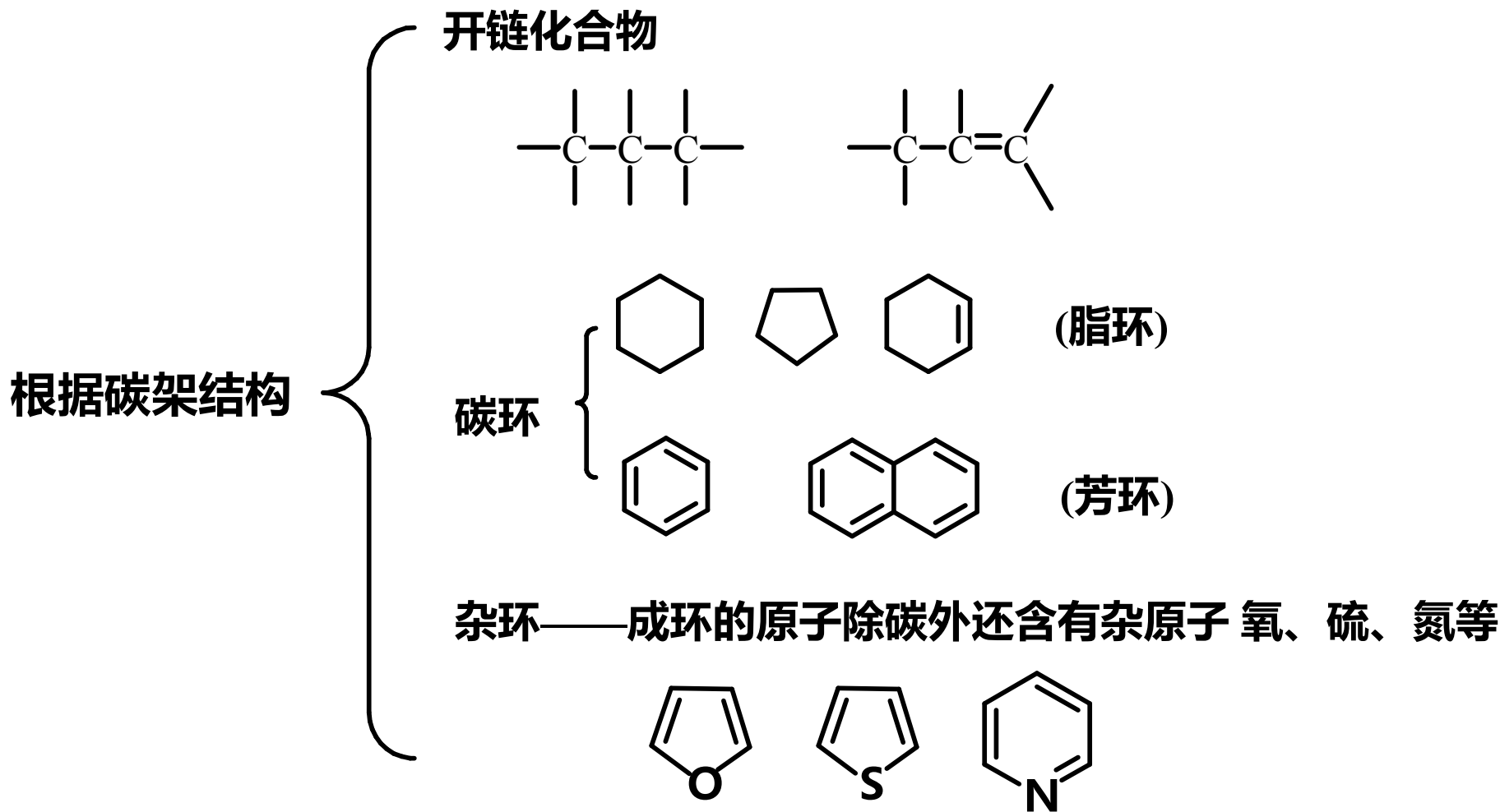
分子极性对 $\left\{ \begin{array}{l} \text{物性: 熔点、沸点、溶解度...} \\ \text{化性: 化学反应性} \end{array} \right.$ 都有影响

键的可极化性——电子云受外来电场影响而变形的特性



电子云的流动性
对动态反应性能影响更大

§ 3、有机化合物的分类



上述分类不能反映各类化合物的性质特征

反应性质主要由功能团决定 → 按功能团分类

碳架分类的基础上结合功能团分类（绝大多数教科书）

烷	$C-C-C$	醇	$R-OH$	酸	$R-COOH$
烯	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	酚	$Ar-OH$	胺	$R-NH_2$
炔	$-C\equiv C-$	醚	$R-O-R'$	腈	$R-C\equiv N$
卤代烃	$R-X$	酮	$R-\overset{O}{\parallel}C-R'$	硝基化合物	$R-NO_2$
		醛	$R-\overset{O}{\parallel}C-H$	硫醇 (酚)	$R-SH \quad Ar-SH$

§ 4、学习有机化学的方法

- 理解的基础上记忆的必要性；
- 掌握结构的特点,从结构上理解化合物的反应性就容易记住；
- 掌握一般规律，也要记一些重要的特殊性质；
- 独立完成习题的重要性；
- 实验

主要参考书:

1. Introduction to Organic Chemistry.

Andrew Streiwieser Jr. Clayton H. Heathcock.
Berkeley. CA.

2. Organic Chemistry (Third Edition 1984).

T.W. Graham Solomons. Univ. of South Florida.

3. 基础有机化学 (上、下册)

周政, 邢其毅等, 第二版. (北大)

4. 有机化学 (上、下).

胡宏纹 (南大) 第二版, 1991 (2001第13次印)

The End of Chapter 01

Thanks for Your Attention