

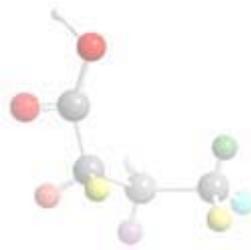
第一章 绪论

Introduction





1.1 有机化学与有机化合物





有机化学

Organic chemistry

有机化学是一门研究有机化合物的组成、结构、性质及合成的科学。





有机化合物

Organic compounds

- 有机化合物就是碳的化合物。
- 组成有机化合物的元素很简单，常见的有 **C, H, N, O, S, P, X**
- 有机化合物和无机化合物之间并没有一个严格的界限。
- 习惯上仍把碳本身和一些简单的碳化合物看作是无机化合物。





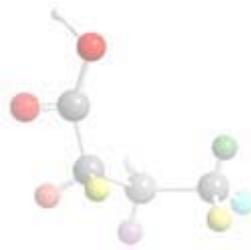
有机化合物的特性

- 分子组成复杂
- 容易燃烧
- 熔点低，一般在 400°C 以下
- 难溶于水
- 反应速率比较慢，副反应较多



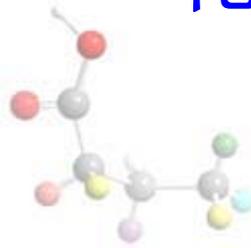


1.2 有机化学的产生和发展





- 十九世纪初产生，至今约200年的时间。
- 1777年，瑞典化学家Bergman将化合物分为“无机化合物(Inorganic compounds)”和“有机化合物(Organic compounds)”两大类。
- 1808年瑞典化学家Berzelius首先使用“有机化学”(Organic chemistry)这个名词。





1. 有机化合物的提纯

- 十八世纪末，化学家们已经得到了一系列纯的有机化合物。
- 代表人物是瑞典化学家舍勒(Scheele, 1742~1786)，他一生发现、提纯了不少有机化合物。





2. 有机元素分析的发展

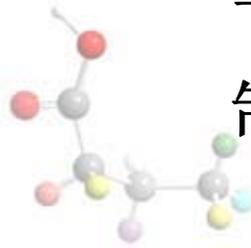
- 燃烧理论应用于有机化合物的分析
- 杜马定氮法
- 碳氢分析成为精确的定量分析技术





发展中的波折

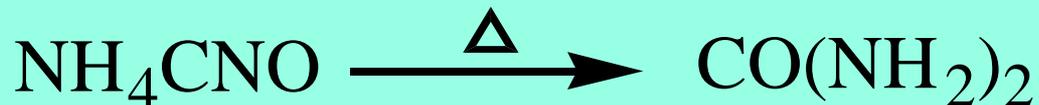
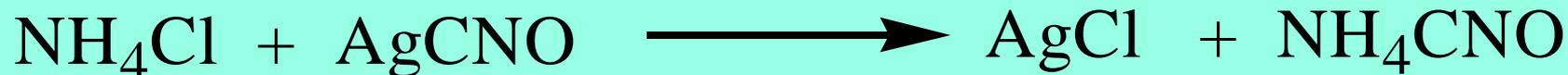
- ▶ 十八世纪中叶至十九世纪初，生命力论 (**Vitalism**) 在有机化学界占统治地位。生命力论认为：
 - ▶ 有机化合物与无机化合物在性质上的差别是因为有机化合物含有“生命力(**Vital force**)”。
 - ▶ 有机化合物只能在生命体内借助于“生命力”产生，而不能象无机化合物那样在工厂或实验室里制造。





3. 有机合成

➤ **Wohler**由氰酸铵加热合成了尿素:

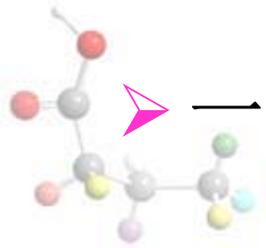


➤ **1845年 Kolbe**合成了醋酸

➤ **1854年 Berthelot**合成了油脂

➤ **1861年 布特列洛夫**合成了糖

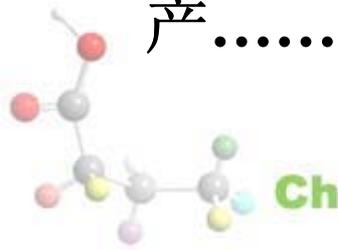
➤ 一百多年来人工合成的有机化合物超过**2000**万种





4. 有机化学的成就

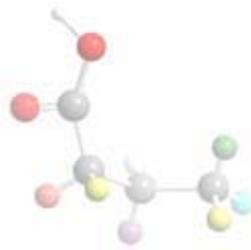
- 得到了**2000**多万种有机化合物，其中多数是人工合成的
- 建立了一套系统地鉴定和测定有机化合物的方法
- 逐步建立和完善了有机化学的理论体系
- 研究领域涉及化工、农用化学品、医药、功能性有机物、有机结构测定、生命有机化学
- 应用范围：化学化工、材料科学、食品科技、医药卫生、生命科学、环境保护、能源交通、航空航天、农业生产.....





1.3 绿色化学

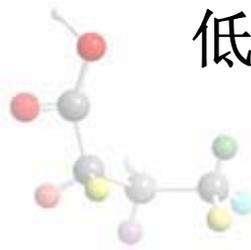
Green Chemistry





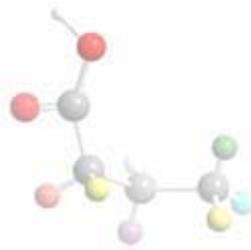
什么是绿色化学

- 绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学或清洁化学。
- 它要求任何一个化学有关的活动（包括化学原料的使用、化学和化学工程以及最终产品）对人类的健康和环境都应该是友好的。
- 绿色化学的理想在于不再使用有毒、有害的物质，不再产生废物。
- 它强调从源头上消除污染，提倡合理利用资源和能源，降低生产成本，符合可持续发展要求。





1.4 有机化合物的分类及 异构现象





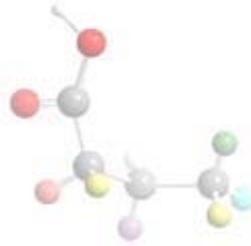
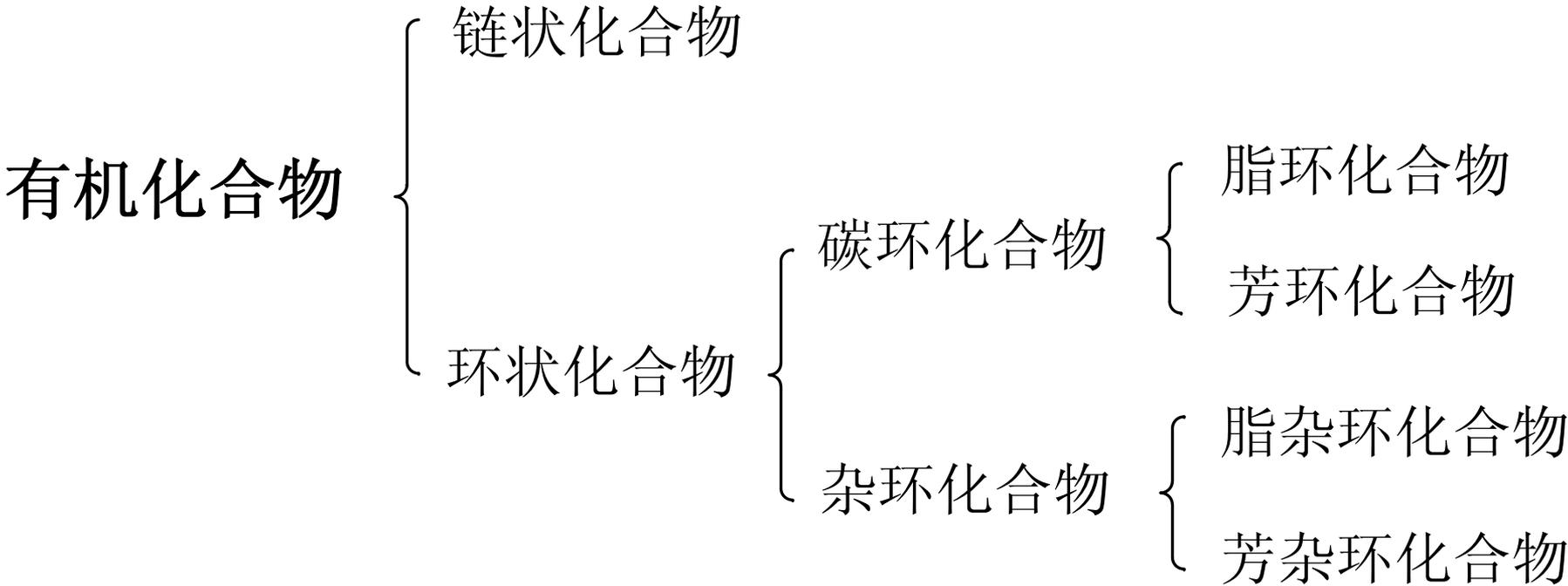
1. 有机化合物的分类

- (1) 按碳架分类
- (2) 按官能团分类





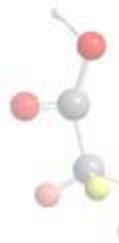
(1) 按碳架分类





(2) 按官能团分类

化合物类型	官能团		化合物类型	官能团	
烷烃		无	醛或酮	$\text{C}=\text{O}$	羰基
烯烃	$\text{C}=\text{C}$	烯键	羧酸	$-\text{CO}_2\text{H}$	羧基
炔烃	$\text{C}\equiv\text{C}$	炔键	腈	$\text{C}\equiv\text{N}$	氰基
芳烃		芳环	磺酸	$-\text{SO}_3\text{H}$	磺基
卤代烃	$\text{X}(\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$	卤素	硝基化合物	$-\text{NO}_2$	硝基
醇或酚	$-\text{OH}$	羟基	胺	$-\text{NH}_2$	氨基
醚	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	醚键	亚胺	$=\text{NH}$	亚氨基





2. 有机化合物的同分异构现象

同分异构

构造异构

碳架异构

位置异构

官能团异构

互变异构

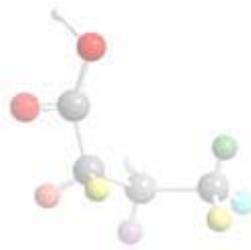
立体异构

构型异构

几何异构

旋光异构

构象异构





3. 有机化合物的结构

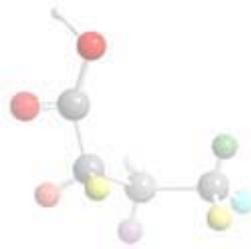
- 分子结构：分子中原子相互结合的顺序和方式
- 离子键
- 共价键
- 键长
- 键角





共价键

- 通过电子对的共用而形成的化学键
- 共价键是碳化合物的典型化学键
- 非极性共价键：相同两个原子所形成的共价键。
- $\text{H}—\text{H}$ $\text{Cl}—\text{Cl}$
- 极性共价键：由于成键原子间电负性不同而导致电子云在成键原子间的非对称分布。



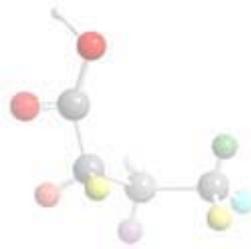


偶极矩

➤ 偶极矩(μ): 电荷量 q (正或负) 与两电荷重心间距离 d 的乘积。是一个向量。

➤
$$\mu = qd$$

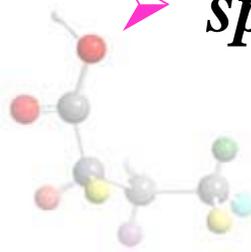
➤ 单位: μ : D(Debye)





键长

- 成键原子核间的距离
- 杂化类型对键长影响:
- 对于 C—C 键键长
- $sp^3 > sp^2 > sp$

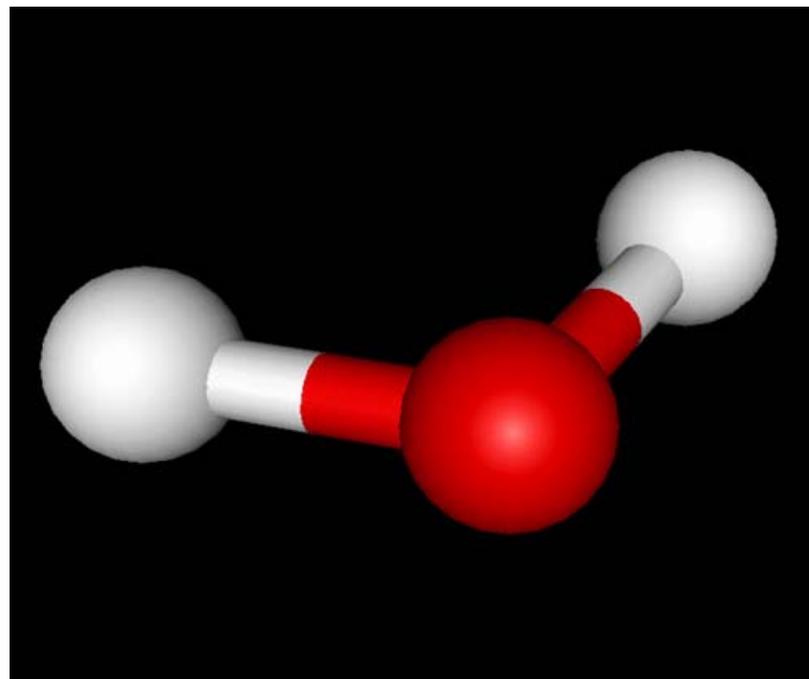
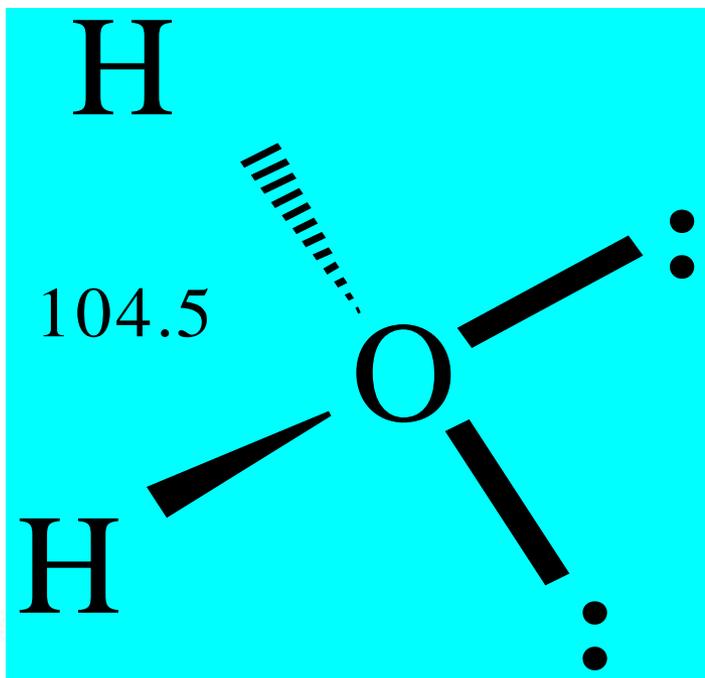




键角

➤ 分子中同一个原子所形成的两个共价键间的夹角。

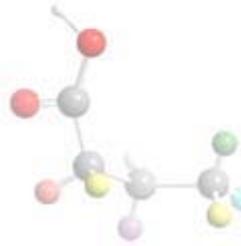
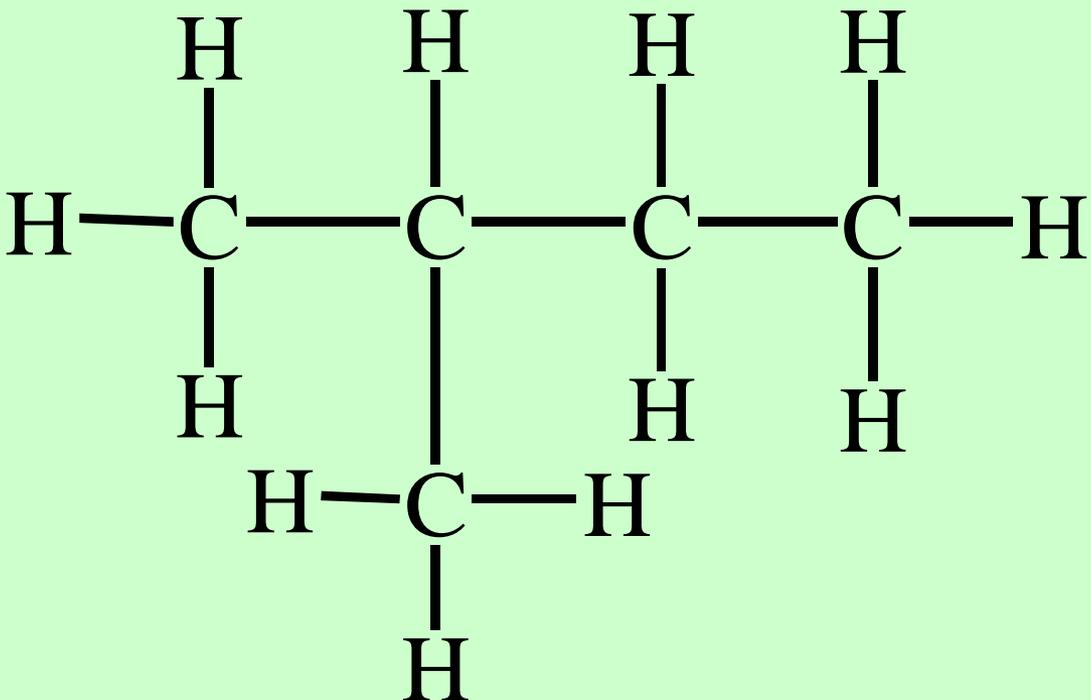
➤ H_2O





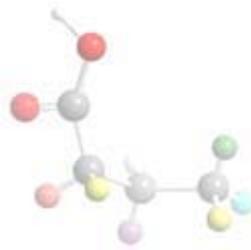
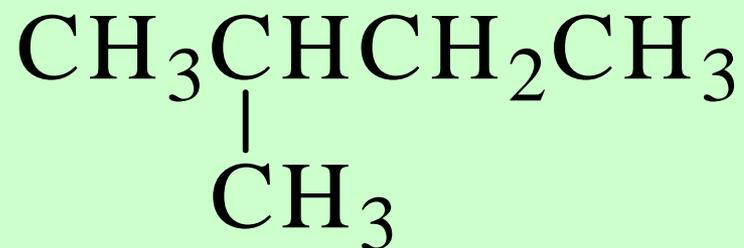
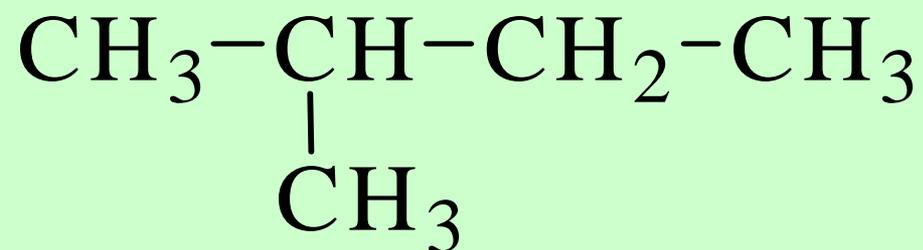
4. 有机结构式的表示方法

(1) 蛛网式



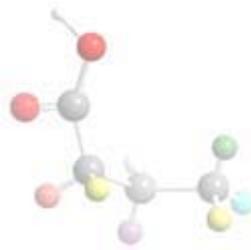
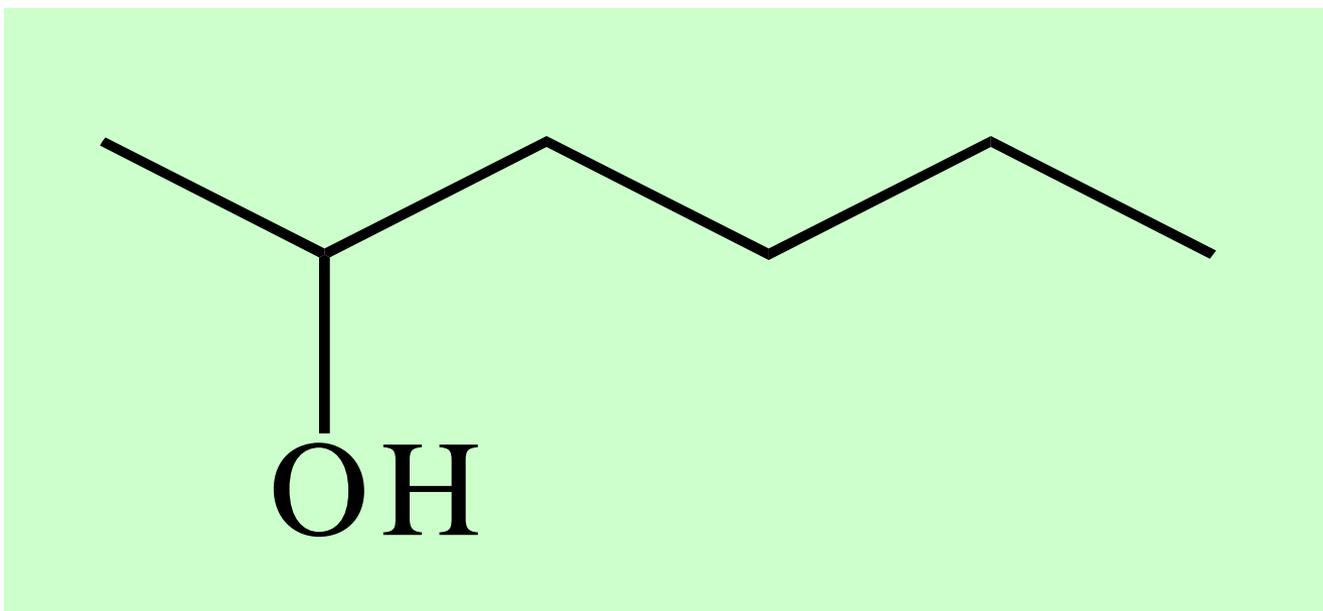


(2) 结构简式



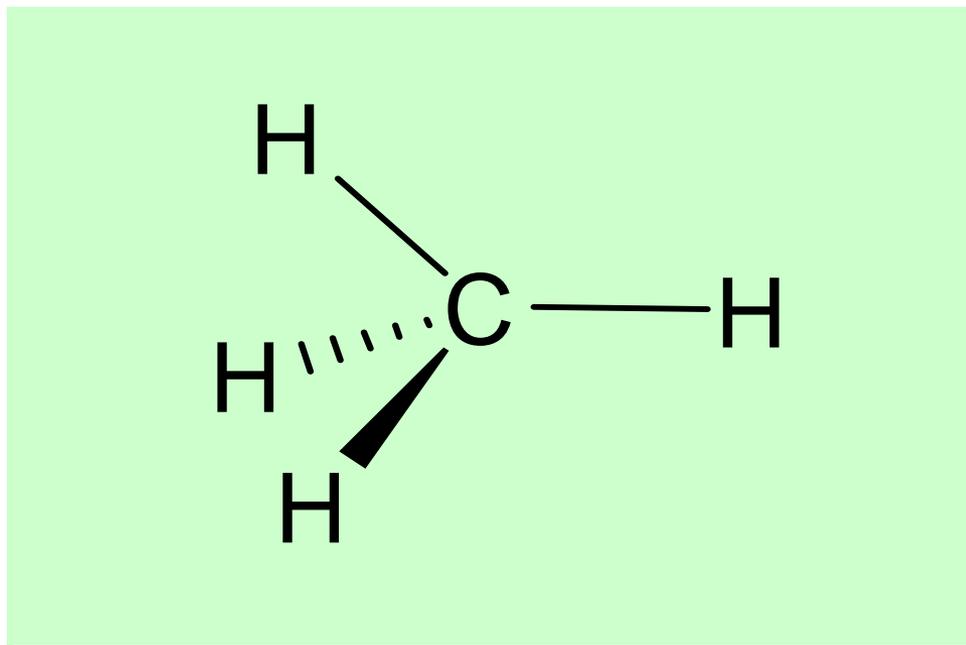


(3) 键线式





(4) 虚线—楔线式



虚线—楔线式





1.5 有机反应

Organic Reactions





1. 有机反应的分类

➤ 按化学键的变化分类

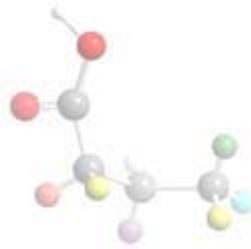
➤ 自由基型反应

➤ 离子型反应

➤ 协同反应

➤ 按反应形式分类

➤ 取代、加成、消除、分子重排、缩合、聚合、氧化、还原、酸碱反应、相转移催化反应等





2. 反应机理

Reaction mechanisms

- 一个反应的反应过程的详细描述，称为该反应的反应机理(又称为反应历程或反应机制)





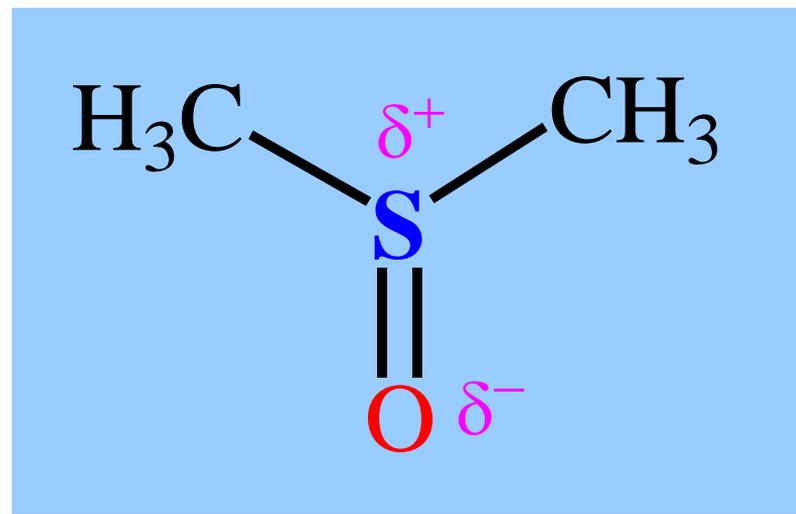
1.6 有机化学的若干预备知识





1. 溶剂的分类

- 1. 质子溶剂能与负离子形成强氢键的溶剂
- 2. 偶极溶剂(非质子性偶极溶剂)，介电常数大于15
- 3. 非极性溶剂，介电常数小于15





2. 酸碱概念

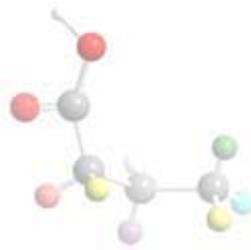
➤ **Brønsted**酸碱理论

➤ **Lewis**酸碱理论



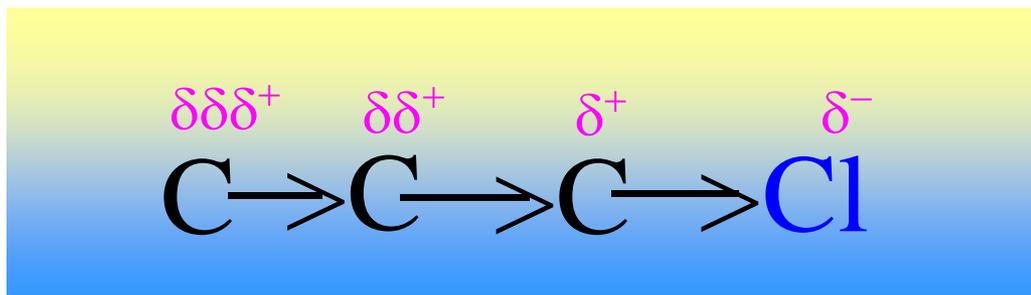


3. 有机化学中的电子效应

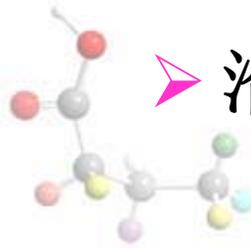




(1) 诱导效应(Inductive effects)

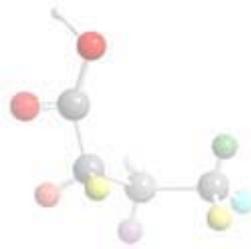
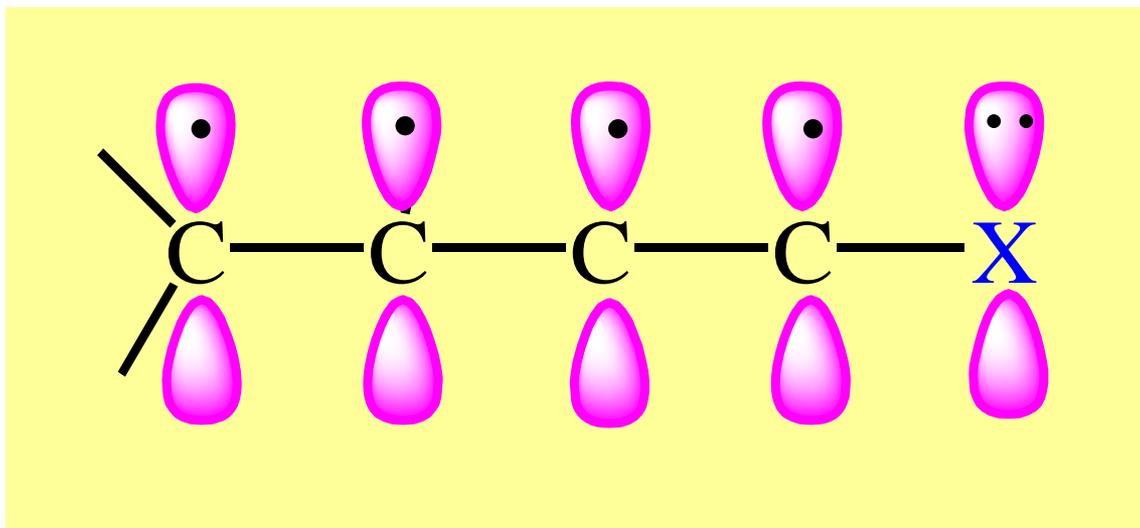
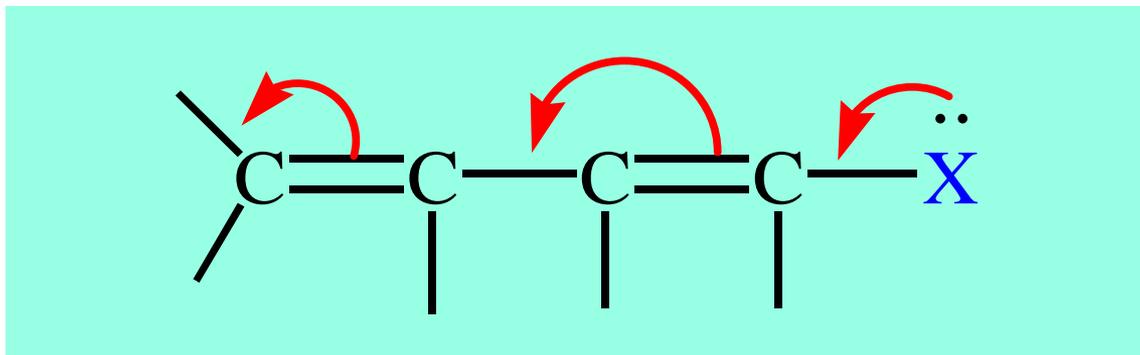


- 诱导效应的特点：
- 由电负性不同而引起
- 不存在极性交替现象
- 沿原子链传递，随传递距离增加而迅速减弱



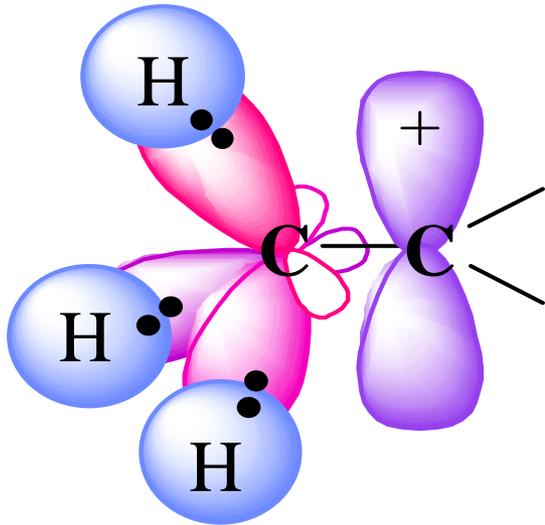


(2) 共轭效应 (Conjugated effects)

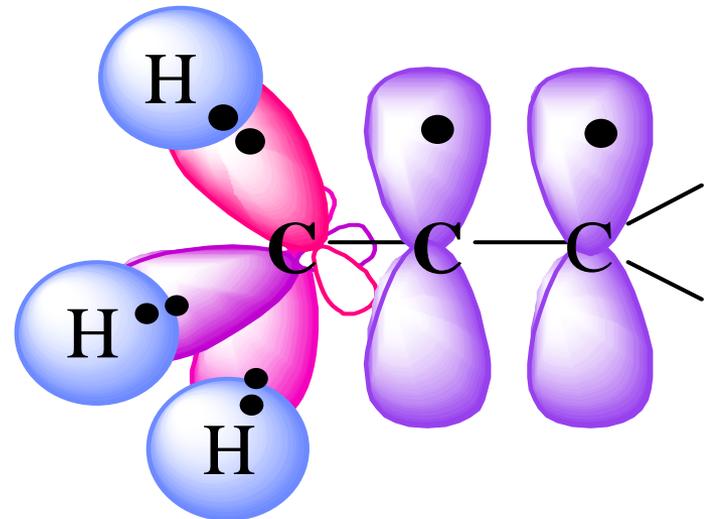




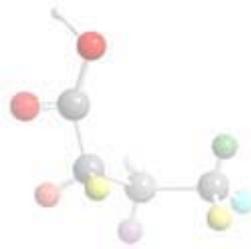
(3) 超共轭效应(Hyperconjugated effects)



$\sigma-p$ 共轭



$\sigma-\pi$ 共轭





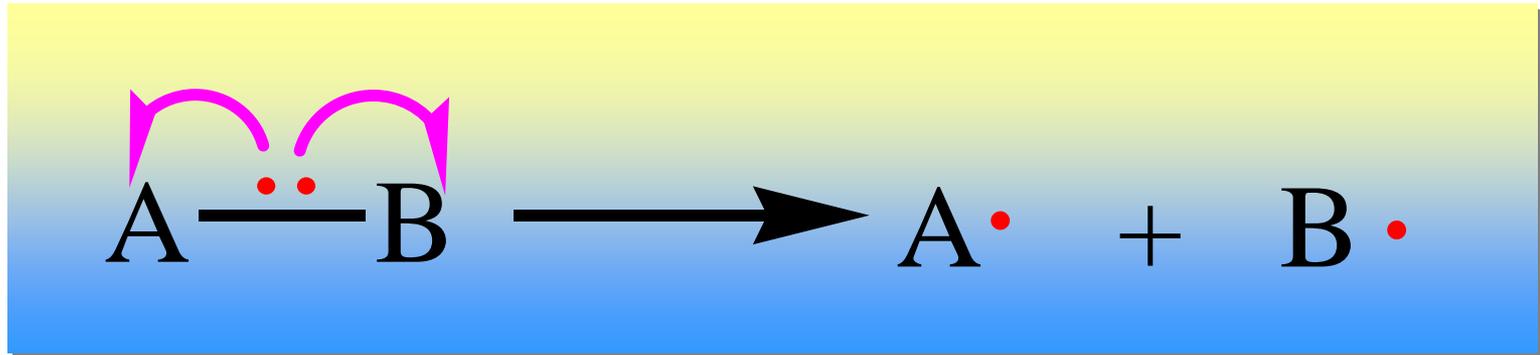
4. 有机反应中的活性中间体





(1) 烷基自由基

➤ 带单电子的原子或原子团



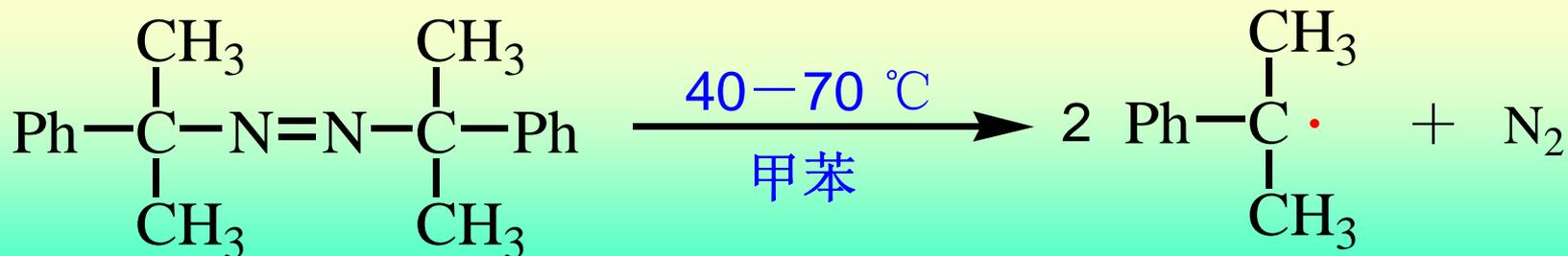
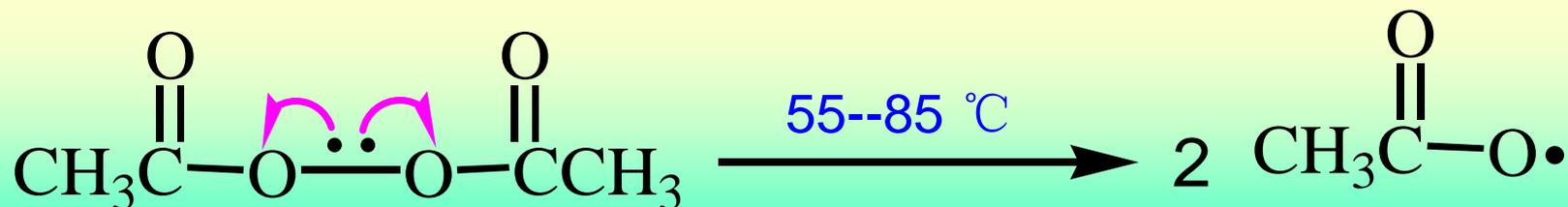
自由基(Free radical)





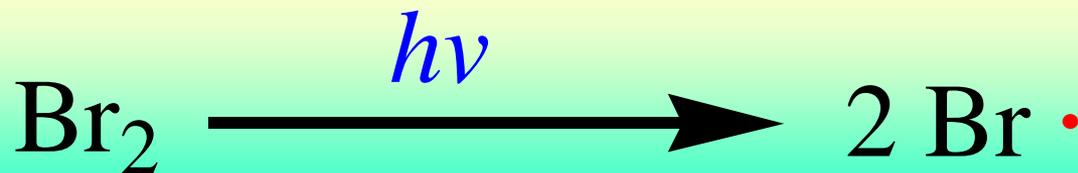
自由基的产生

► 热均裂产生

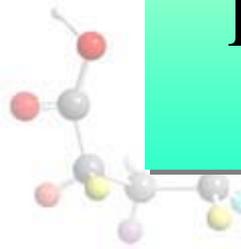
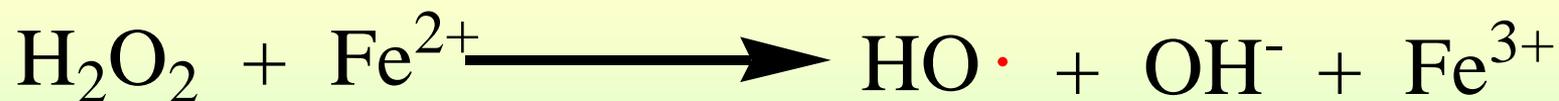




➤ 2. 辐射均裂产生

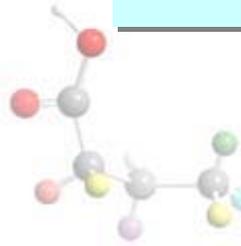
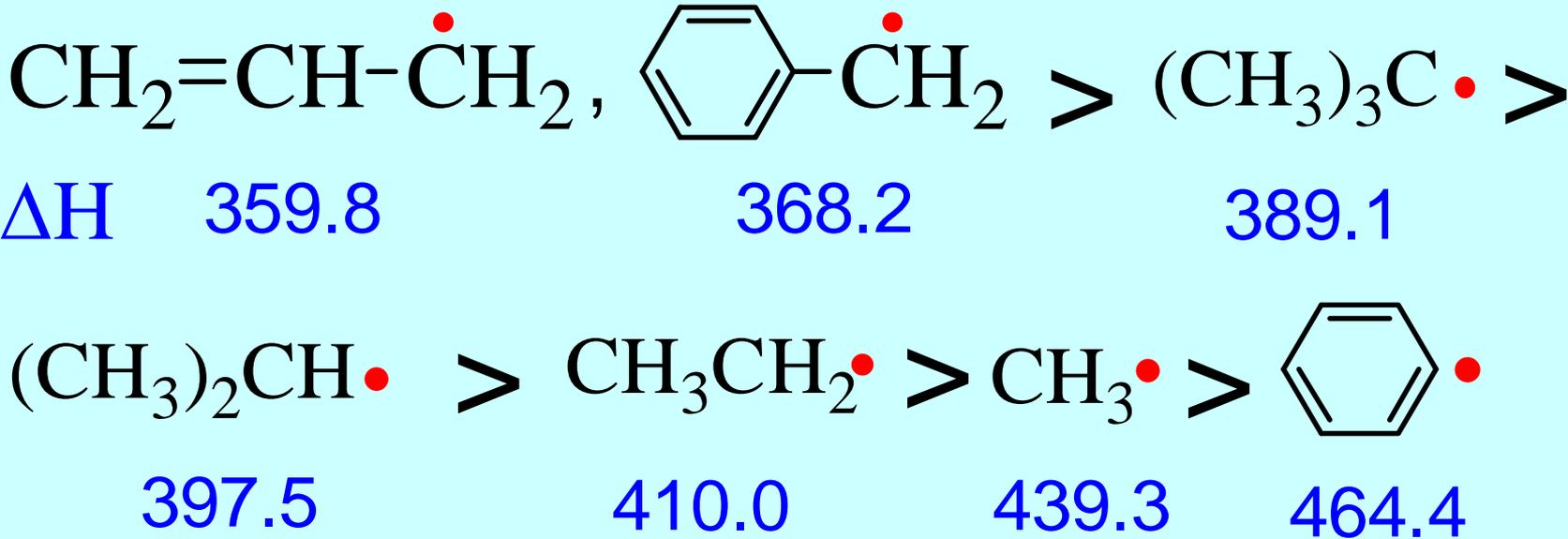


➤ 3. 单电子转移的氧化还原反应产生





自由基的稳定性





碳原子的级

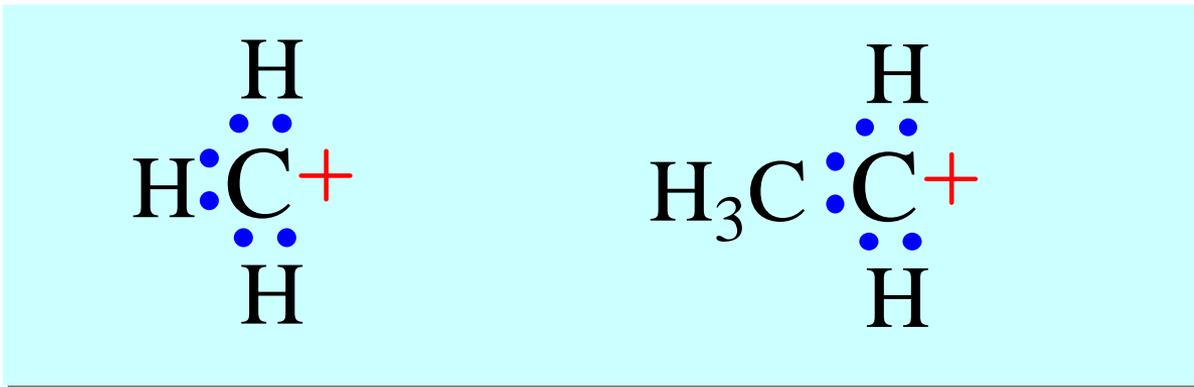
- 伯碳原子(一级碳原子), 1° : 与1个碳原子相连的碳
- 仲碳原子(二级碳原子), 2° : 与2个碳原子相连的碳
- 叔碳原子(三级碳原子), 3° : 与3个碳原子相连的碳
- 季碳原子(四级碳原子), 4° : 与4个碳原子相连的碳



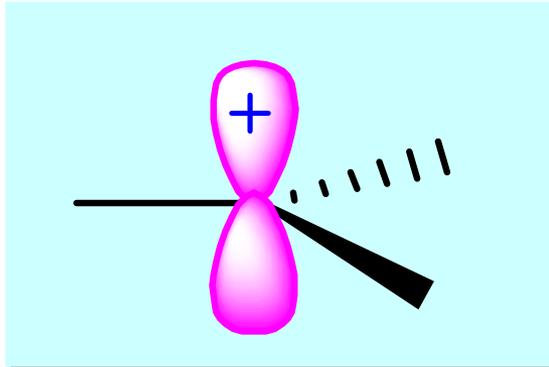


(2) 碳正离子

- 含有一个带6个电子碳原子的原子团。

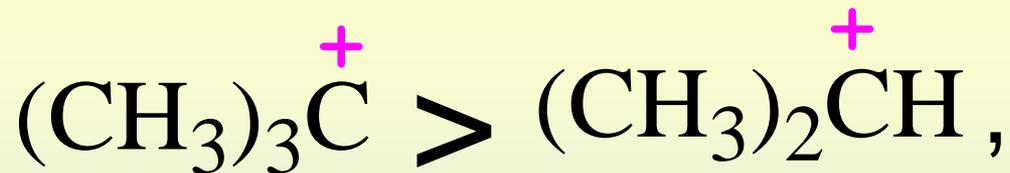


- 碳正离子的结构：中心碳原子为 sp^2 杂化，呈平面型结构。





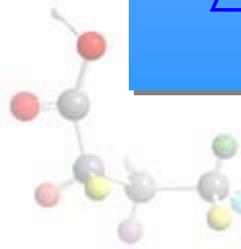
碳正离子的稳定性



$$\Delta\text{H} \quad 1105.6 \quad 1159.0$$



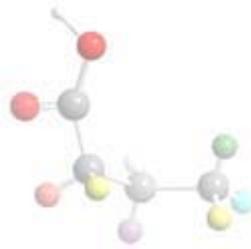
$$\Delta\text{H} \quad 1145.6 \quad 1255.5 \quad 1397.4$$





取代基的电子效应 对碳正离子稳定性的影响

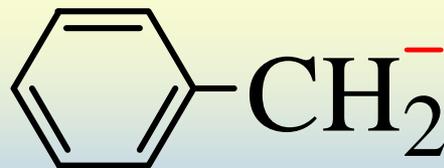
- ▶ 有利于正电荷分散的取代基使碳正离子稳定。
 - ▶ 给电子取代基使碳正离子稳定
 - ▶ 吸电子取代基使碳正离子不稳定



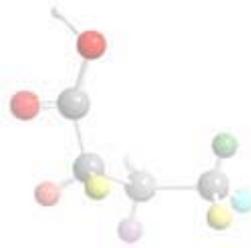


(3) 碳负离子

► **定义：**带负电荷的碳原子体系。



碳负离子





碳负离子的稳定性

碳负离子稳定性顺序：

