

第一章 绪论

一、化学：是研究物质组成、结构、性质及其变化规律的科学。

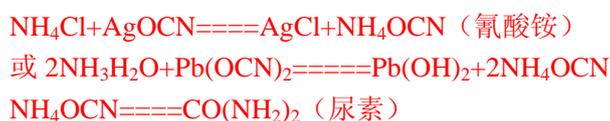
有机化学：研究碳氢化合物及其衍生物的化学。

二、有机化学的产生和发展。

2-1 有机化学的产生和发展

在一百多年前还没有有机化学。那时人们对有机物质的了解仅仅停留在它们的来源、提取、和药性上，对有机物的化学组成和性质全然无知。认为无机化学和有机化学的区别是以研究矿物和研究动植物为界的。前者若用适当的方法可由元素人工制备，组成或成分也易于确定，而后者则无论怎样也不能人工合成，难于分析、精制，因而人们认为生物体内存在着一种天然的神秘力（生命力），只有在这种力的作用下才能产生出来。

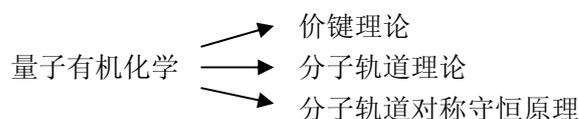
1824 年，著名的德国化学家维勒成功的合成了尿素。所谓尿素，本是在动物体内生成的典型有机物。人工合成尿素的成功，彻底地摧毁了生命力论。从而消除了有机物和无机物地根本差异。具体反应式如下：



在以后的工作中，各国化学家又制取了一大批新的有机化合物，诸如糖类、油脂类、有机酸类、生物碱类，并对它们的化学组成进行了分析。彻底摧毁了“生命力”学说，开创了有机合成的新时代。

然而有机化学真正成为一门独立的科学是在有机化学结构理论建立以后才完成的。在 19 世纪后期形成的，有代表性的如下：Kekule 和 Couper 于 1858 年分别提出了碳的价学说，碳碳成链学说；Vont Hoff 和 Le Bel 于 1874 年提出了四面体构型学说；Butlerov（布特列洛夫）1861 提出了化学结构地系统概念；Von Boeyuer 1885 年提出环状化合物的张力学说。

20 世纪以来，随着量子力学的引入分析手段和计算机的广泛应用



价键理论 分子轨道理论 分子轨道对称守恒原理 揭示了化学键的微观本质。

有机化学

- 有机合成——天然物的合成
- 有机分析
- 有机立体化学
- 量子有机化学
- 生物有机化学

三、有机物的特点

1、易燃—— $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

- 2、m.p 低<400°C
- 3、难溶于水
- 4、反应速度较慢，要加热，加催化剂，副反应多

四、有机化学的重要性，从分子水平上去研究

农业 ——也需要了解植物，粮食内部的分子变化过程——除草剂，农药，转基因植物

医药 ——有机化学是生命科学的基础，它可以告诉我们生物体是怎样在分子水平上变化的，从而帮助我们设计出针对各种疾病的药物。

染料等精细化学品，电子工业中的液晶

高分子单体

生命活动——有机化学是生命科学的基础，它可以告诉我们生物体是怎样在分子水平上变化的，从而帮助我们设计出针对各种疾病的药物。

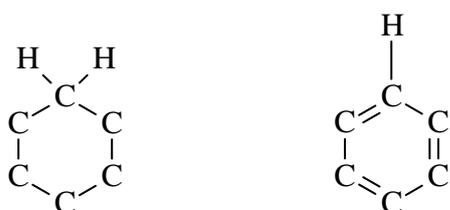
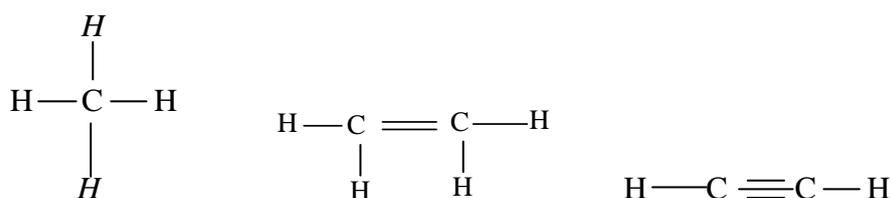
五、怎样学习有机化学

- 1、化合物量大——分类型掌握，找官能团
- 2、反应多——机理、电子转移的方向、正负相吸
- 3、命名：抓规律，比较官能团氧化态的前后。

1.2 有机化合物的结构

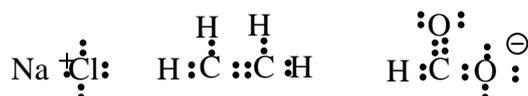
一. 凯库勒式——构造式

要点：C 四价，C 原子可相互连成碳链或成环。可分为单、双、叁键，也参与其它元素连接。



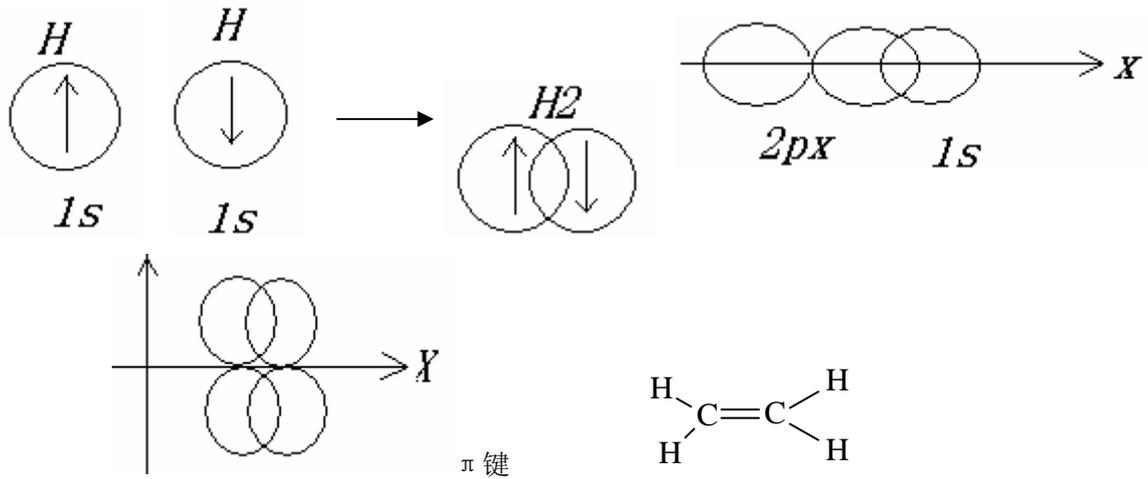
同分异构：

二. 路易斯式——八隅体



三. 价键理论

1. 共价键的形成可以看成是原子轨道的重叠或自旋相反的单电子配对的结果。



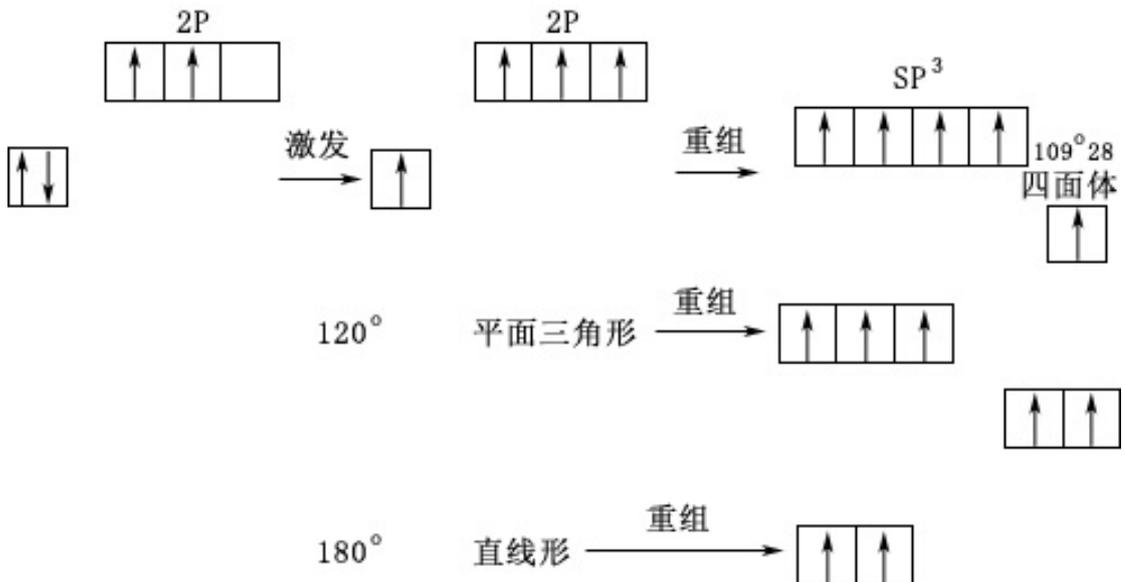
2. 共价键的饱和性：原子的价键数目同等于它的未成键的电子数。比如 C 四价、O 两价、H 一价

3. 共价键的方向性：如上图。

强调电子云的重叠（电子定域于成键的两原子之间）

4. 杂化轨道：能量相近的轨道杂化重组。

Eg. C $1S^2 2S^2 2P^1_x 2P^1_y 2P^0_z$



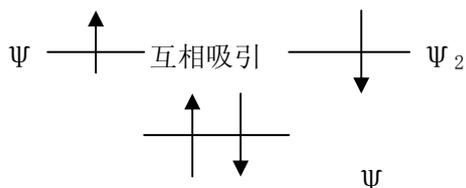
四. 分子轨道理论

1. 概述

- 1) 从分子的整体出发，考虑问题
- 2) 分子轨道是电子在整个分子中运动的状态函数，用 ψ_{uo} 表示。
- 3) 每个分子轨道具有一定的能级，电子根据能量最低原理，Pauli 不相容原理和 Hund 法则逐级排列在整个分子的轨道中。
- 4) 电子不定域，组合为围绕整个分子运动的分子轨道。
- 5) 分子轨道由原子轨道线性组合而成。

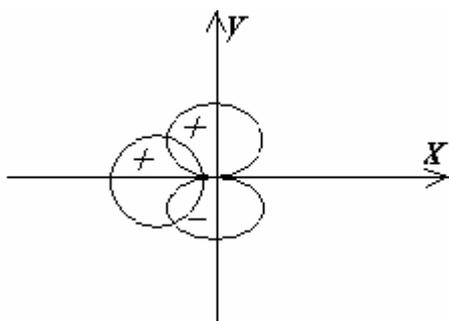
(LCAO. Linear Combination of Atomic Orbitals)

ψ^*



2. 原子轨道组合成分子轨道的条件

- 1) 能量相近。
- 2) 重叠程度越大越稳定。
- 3) 对称性相同，位相相同。



S 轨道与 Py 无效重叠，位相不一致

P9 乙烯分子中的 π 分子轨道

一般常用价键法描述分子的 δ 键部分，用分子轨道法描述 π 键部分。

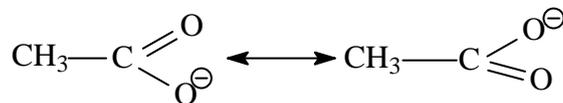
五. 共振式

电子离域现象可以用共振论来进行描述。



为了解决用经典结构式表述复杂的离域体系所产生的矛盾，L. Pauling 提出了共振论。共振论是价键理论的延伸和发展，是以经典结构式为基础的，但也有些共振式的结构是虚构的、想像的。分子中真实的结构是可能的极限结构的叠加，是经典结构的共振杂化体。共振杂化体的能量比任何经典结构式的能量低。

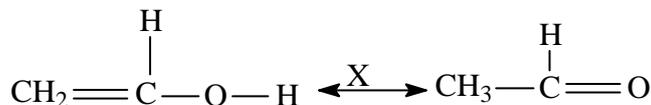
Eg:

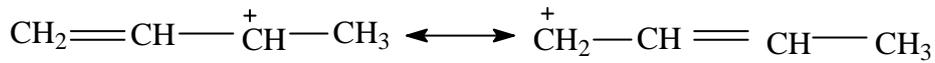
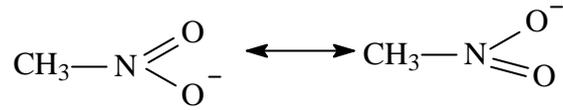


书写共振式应该注意：

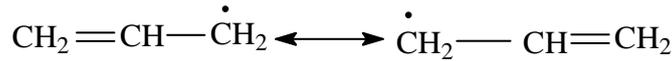
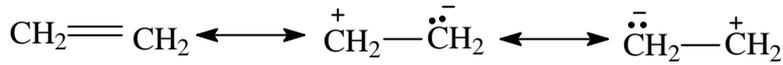
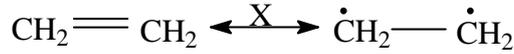
- 1) 原子位置不变，仅在于电子排布的改变。

Eg

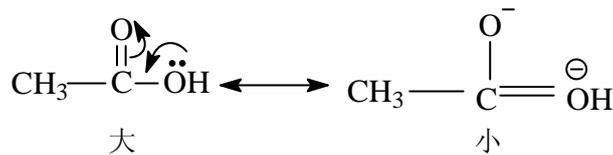




2) 各经典结构式中, 配对的和未配对的电子数目不变。



3) 能量较低的经典结构式贡献较大。(没有电荷分离, 共价键多的较稳定)



1.3 共价键的性质

一. 键长

两原子的核间距。

二. 键角

两共价键之间的夹角。

三. 键能: 化学键强度的主要衡量标准

形成共价键时所放出的能量与把分子拆成原子所吸收的能量。相对于多原子分子而言, 键能不等于键的离解能。 } P₁₀

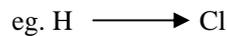
离解能是离解分子中某一个键所需要的能量。而键能是指分子中几个相同类型键的离解能的平均值。

四. 偶极矩

双原子分子——非极性共价键

不同原子分子——极性共价键

键的极性用偶极矩来量度。U=e.d (单位: Debye)

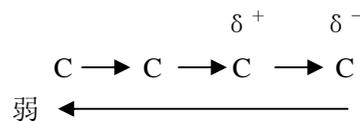


多原子分子的极性由各个共价键的偶极矩的向量核来决定。



五. 诱导效应和共轭效应

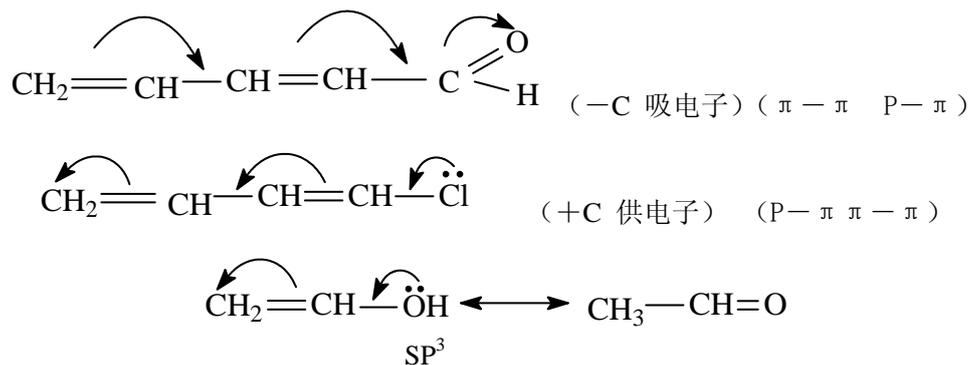
1. 诱导效应: 由于电负性差异引起, 没 δ 传递。用+I (供)、-I (吸) 表示。



2. 共轭效应

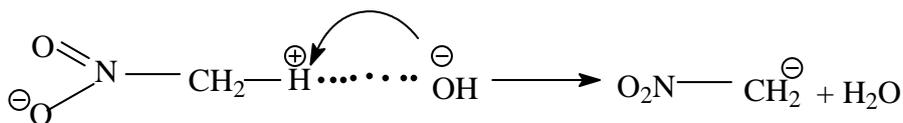
(C) 沿共轭链传递, 且无论共轭链长短共轭效应不会衰减。

电子离域



以上称为静态电子效应

动态电子效应：由外来因素引起的暂时电子云分布状态的变化，也叫可极化性。



六. 共价键的均裂和异裂

1. 均裂



2. 异裂



3. 协同反应：一步完成，通过一个假想的过渡态完成，共价键的断裂与形成同时进行。

1.4 有机物的分类

一. 按碳架分类

1. 开链化合物——脂肪族

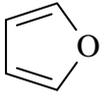
饱和	CH_3CH_3	
不饱和	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3$

2. 脂环化合物——碳环化合物

饱和	
不饱和	

3. 芳香族化合物：单环
多环
稠环

4. 杂环：含有 O、N、S

	
-------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------

二. 按官能团分类：P19 (照书讲)

作业：P9 问题 1.2

P12 问题 1.3