

有机化学

Organic Chemistry



教材及主要参考书：

■ A. 教材：《基础有机化学》

邢其毅 主编

高等教育出版社

(第二版)



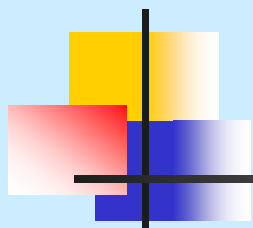
B. 主要参考书

■ 1. 《有机化学》

R.T. Morrison, R.N. Boyd 主编

复旦大学化学系有机化学组译

科学出版社

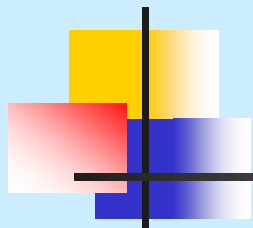


- 2. «Introduction to Organic Chemistry»

Andrew Streitwieser

(University of California , Berkeley)

Macmillan Publishing Company



■ 3、《有机化学》

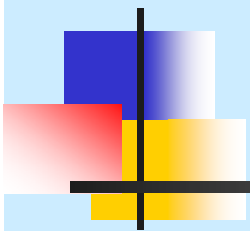
黄化民主编

吉林大学出版社



C. 习题集:

- 1. 《有机化学习题精解》 樊 杰
- 2. 《有机化学纲要与习题》 丁新腾
- 3. 《有机化学学习指导》 R.T Morrison
- 4. 《有机化学提要与习题》 李如松
- 5. 《有机化学例题与习题》 齐万山



§ 1

绪论



§ 1.1 有机化学发展简史

- 1. 有机化学概念的提出：
 - **19世纪以前**：人们把自然界的物质分成——动物、植物和矿物三大类
 - **19世纪初期**：把来源于动物、植物的物质称作**有机物**——有生命的物质；把来源于矿物的物质称作**无机物**——无生命的物质。

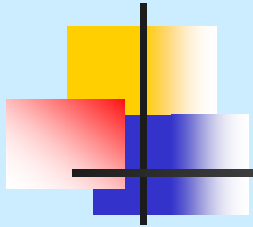


■ **定性分析表明：**一般只含有C、H、O、N、S、P等很少的几种元素

■ **定量分析表明：**元素种类虽少，但原子数目非常多。如：醋酸和硬脂酸都仅含C、H、O三种元素，但醋酸有8个原子；硬脂酸(十八碳酸)有56个原子

■ **同分异构现象：**元素的种类和数目相同，但却是不同的化合物。

■ 如：乙醇与二甲醚；丙酮和丙醛



- 一切现象都与无机物的现象不同，出现了一系列用无机理论无法解释的矛盾：
- A. 组成元素的单一性与化合物性质多样性之间的矛盾；
- B. 元素种类的稀少与构成分子的原子数目众多之间的矛盾；
- C. 原子种类的有限性与形成化合物数目的无限性之间的矛盾

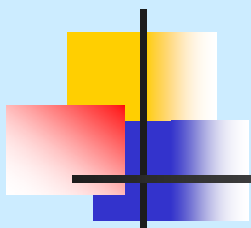
1806年：

瑞典化学家柏则里(J. Berzelius)，为区别于无机物及无机化学，第一个提出了有机化学的概念：**研究有机物的化学为有机化学**，并提出了第一个说明有机物产生的学说——生命力论(活力论)，认为：**一切有机物只有在生命力存在下才能形成，从无机物不能合成有机物**

1828年：

德国化学家维勒(F. Wohler)，在合成异氰酸胺时意外地合成了尿素





1845年：柯尔伯(Kolbe H.) 合成 CH_3COOH

1854年：柏赛罗(Berthelet M.) 合成油脂

1848年：葛美林(Gmelin L.) 提出新有机化学
概念：

有机化学是研究碳化合物的化学

1874年：肖莱马(Schorlemmer C.) 完善了有机化学
概念：有机化学是研究碳氢化合物及其
衍生物的化学

有机化合物—碳氢化合物及其衍生物

2. 有机化学发展趋势

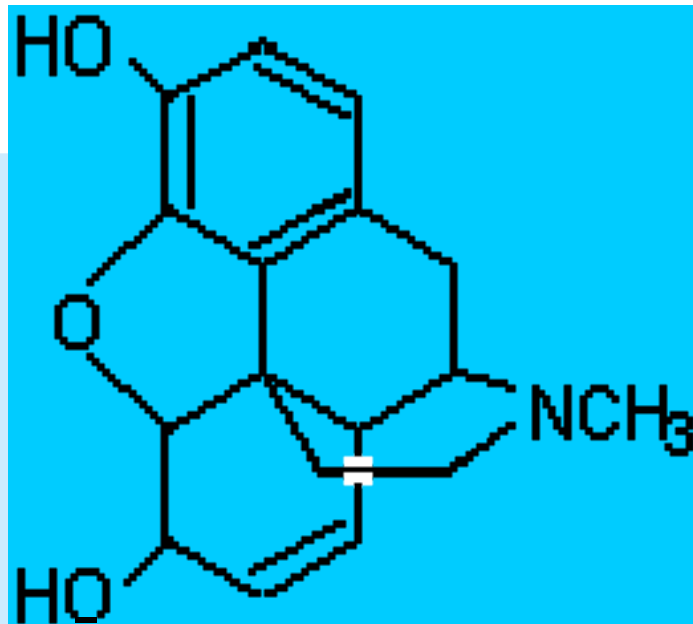
A. 定性 --- 定量

德国人李比希(1803—1873)留学法国盖-吕萨克实验室工作, 1823年与维勒各自分离了一种氰酸, 盖-吕萨克认为分子式相同, 提出同分异构概念, 并创立结构化学

1824年李比希回到德国, 在吉森大学建立有机化学研究所, 开始了定量分析工作, 发明CuO燃烧法测定C、H

8. 分离 --- 合成

1805 分离得到第一个生物碱——吗啡



但到1952才鉴定结构。

C. 事实 → 理论

在积累了大量的实验事实之后，人们开始对有机化学的机理进行了总结研究，并创建了一系列有机化学基本理论。

D. 有机化学的次级学科

有机化学

- 有机合成化学
- 有机分析化学
- 天然有机化学
- 金属有机化学
- 物理有机化学



§ 1.2 有机化合物的特性

■ 1. 数量多：>900万种

主要原因：同分异构现象及立体异构现象

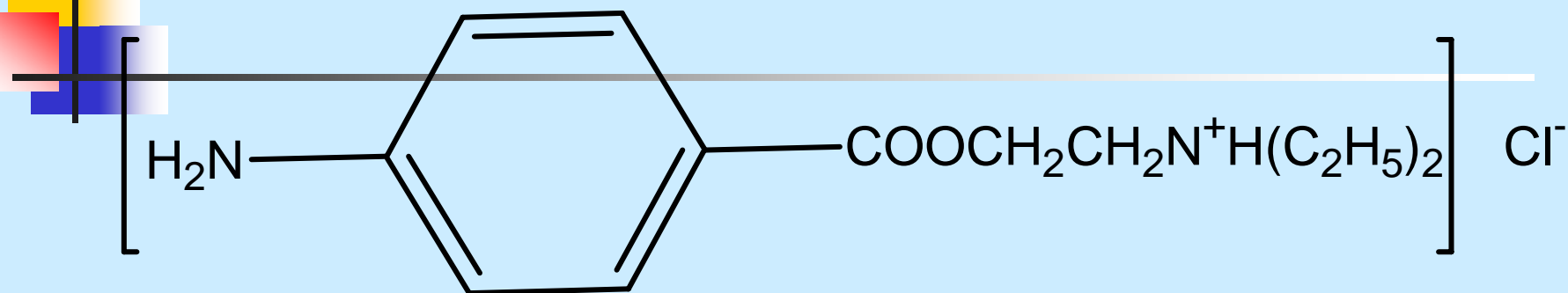
同分异构体——分子式相同，但结构和性质不同的化合物

如： C_2H_6O 有两种异构体 乙醇和二甲醚

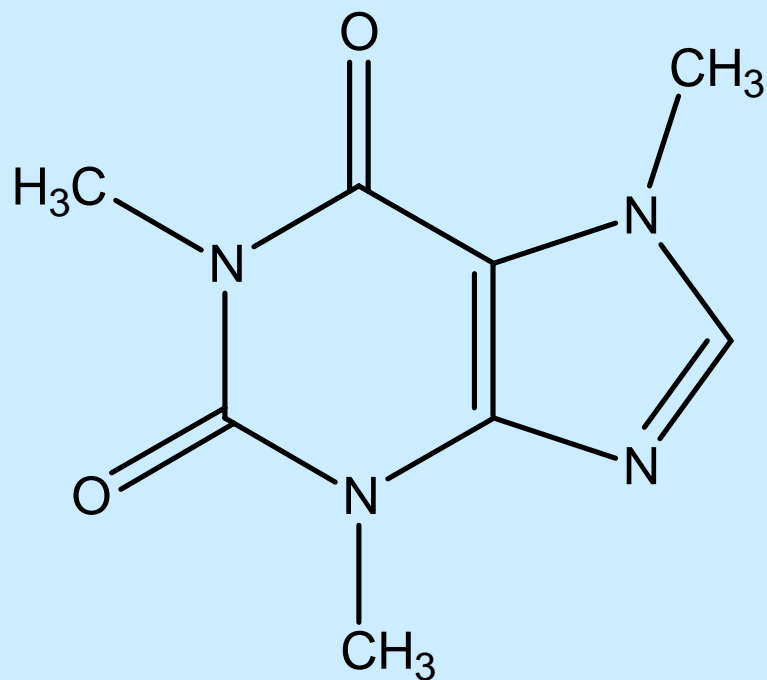
$C_{10}H_{22}$ 有75种同分异构体

$C_{20}H_{42}$ 有366319种同分异构体

2. 结构复杂:



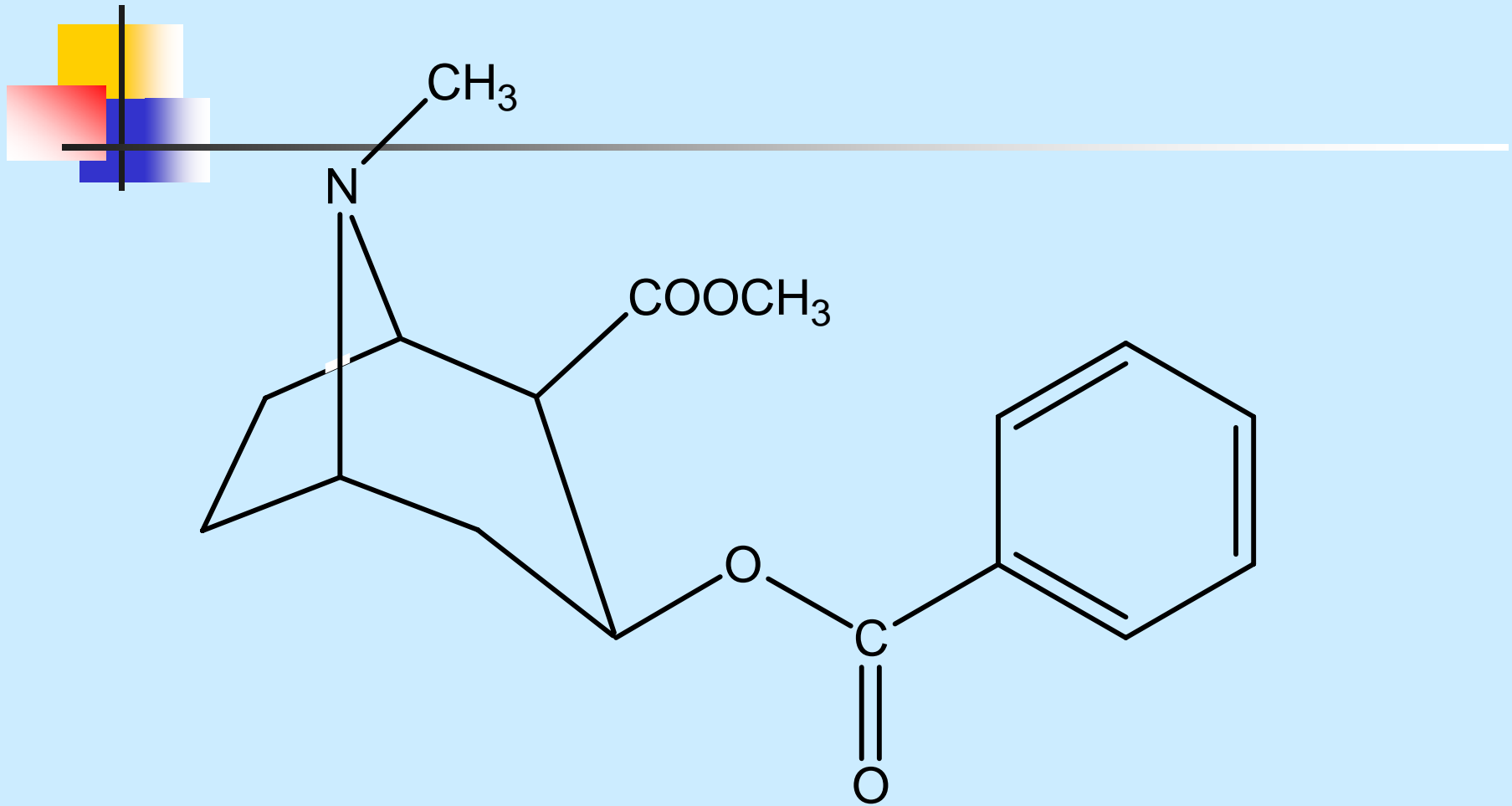
盐酸普鲁卡因



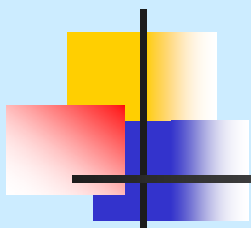
1,3,7-三甲基-2,6-二氧嘌呤

1,3,7-trimethyl-2,6-dioxgen-purine

咖啡因 Caffeine



可卡因 (Cocaine)



■ 3、易燃烧：

绝大多数有机物易燃，(但也有例外， CCl_4 是灭火剂)

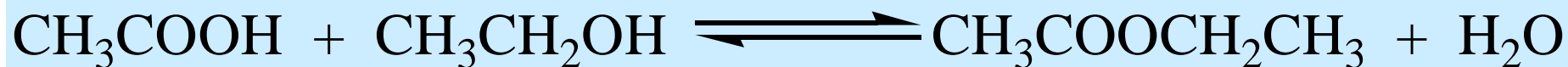
4、熔点低：

大多数有机物的熔点 $< 400^\circ\text{C}$ ，一般以气态、液态或低熔点的固态存在

5、难溶于水, 易溶于有机溶剂

6、反应速度慢:

(乙酸乙酯放置十年才达到平衡)



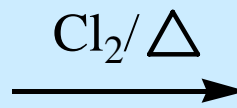
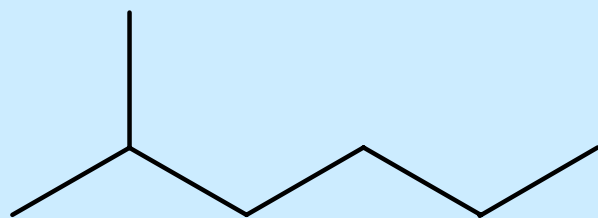
常采取加热、加催化剂等方法

加快反应速度

7、反应复杂, 副反应多:

反应部位不局限在分子的某一部分,

可以几个部位同时反应



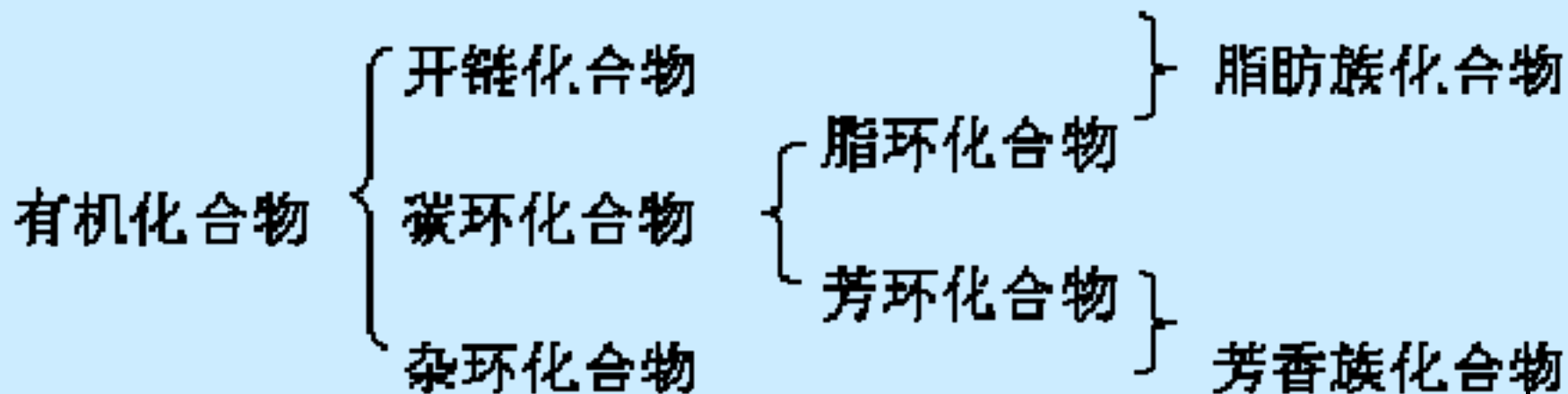
仅一氯代产物就有六种

若再考虑立体异构则有九种



§ 1.3 有机化合物的分类

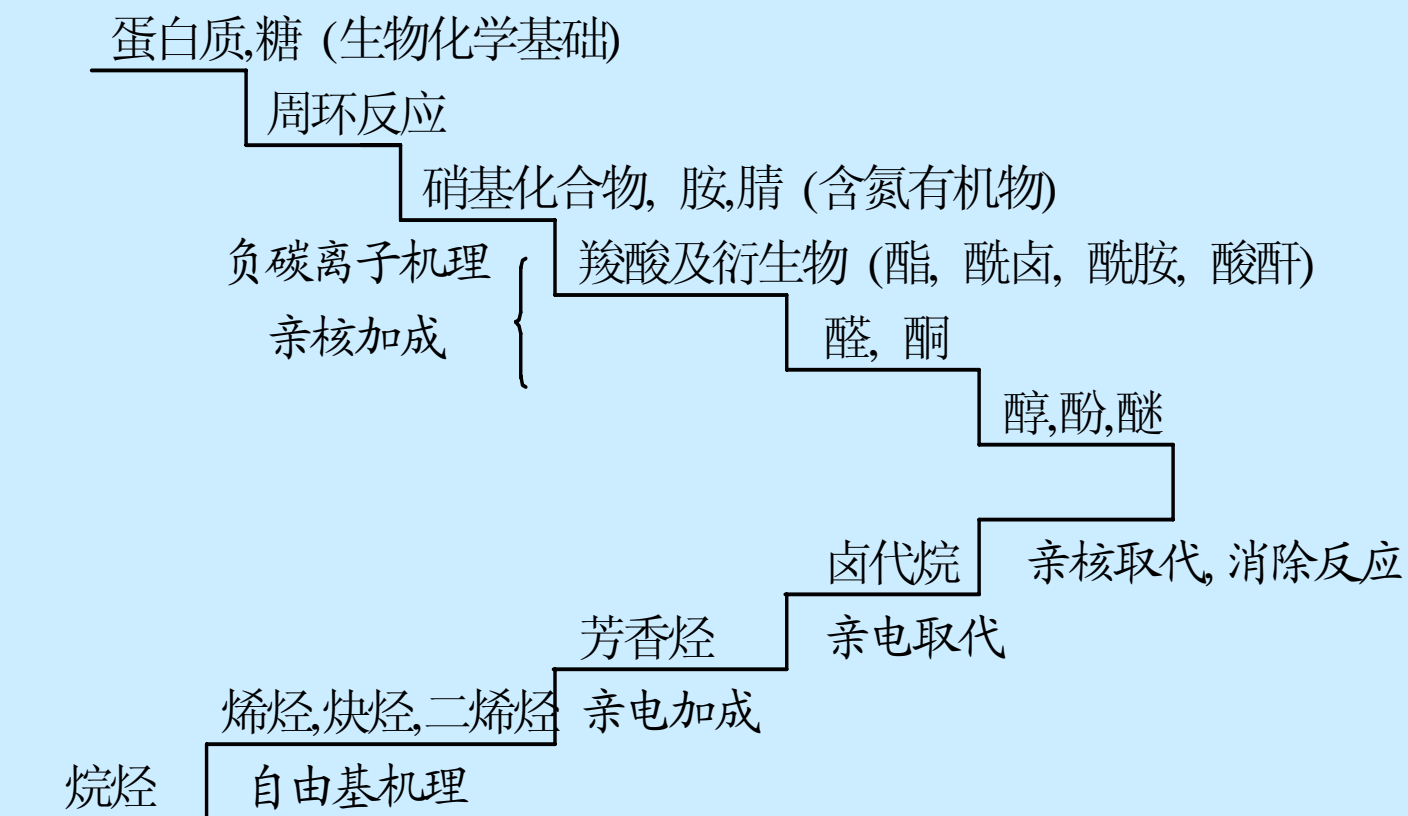
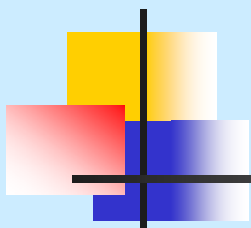
1、按照碳链分类：





2. 按官能团分类:

- 官能团: 能代表某一类化合物的特殊物理、化学性质的原子或基团
- 可分为: 烷烃、烯烃、炔烃、卤代烃
芳烃、醇、酚、醚、醛、酮
羧酸等等。

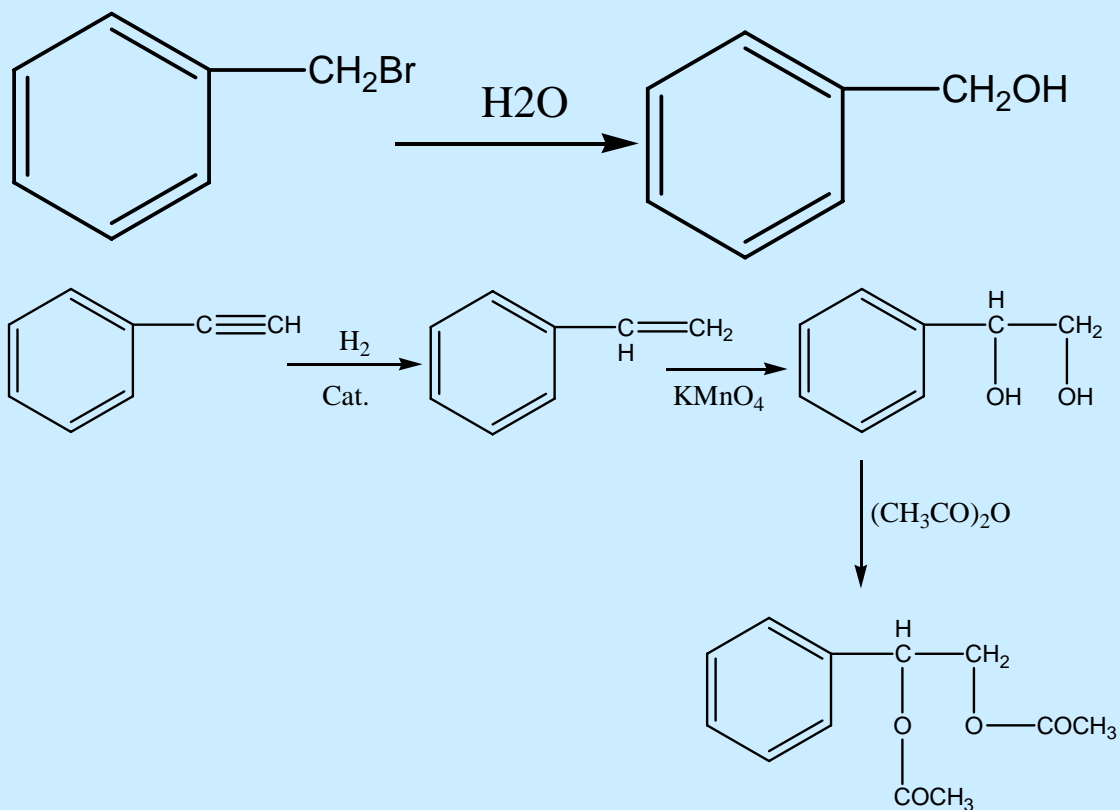


§ 1.3 有机化学反应的分类

1. 按反应类型分类:

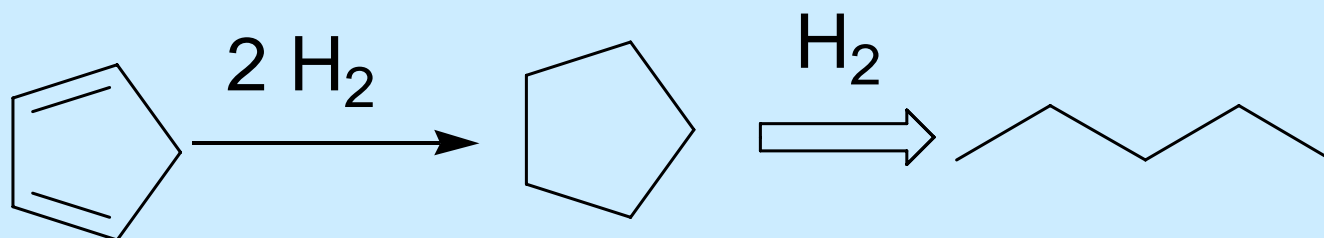
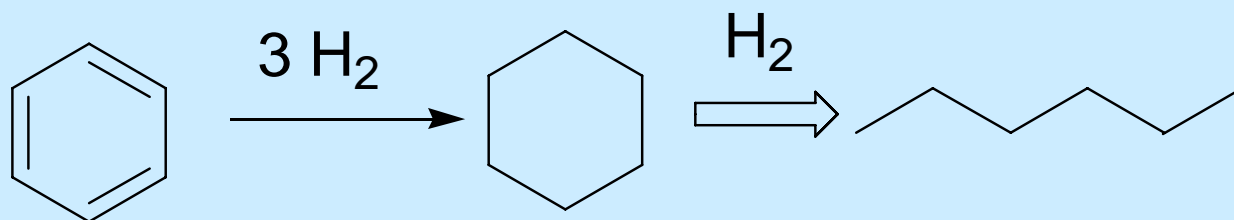
- A. 取代反应: 分子中的原子或基团被其它的原子或基团所替代的反应。

■ 如:



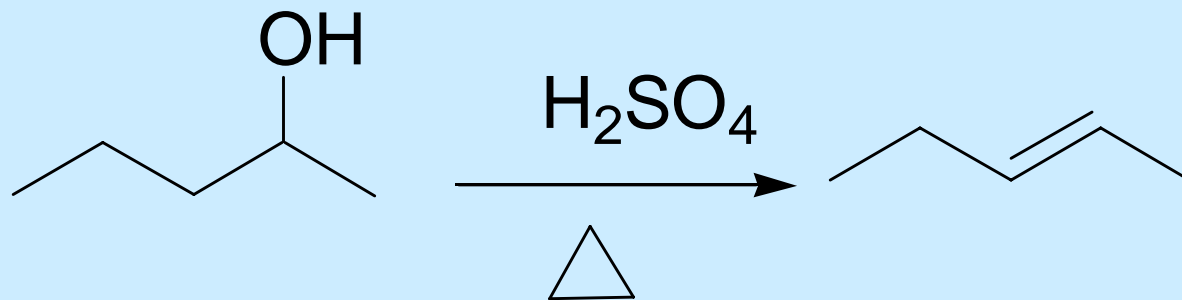
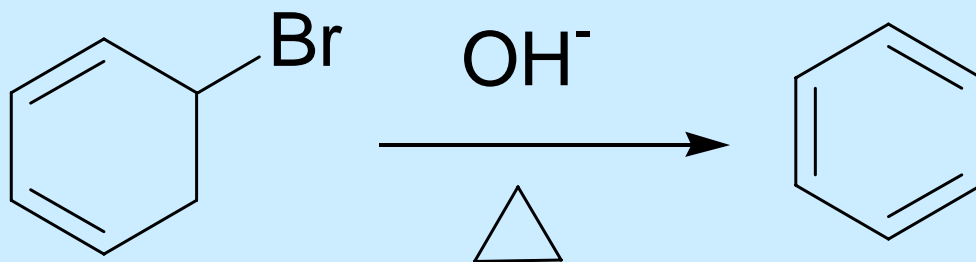
8. 加成反应：由不饱和度相对较高的化合物变成不饱和度相对较低的化合物的反应。

不饱和度：使化合物变成开链的饱和烃，理论上所需的氢分子的个数



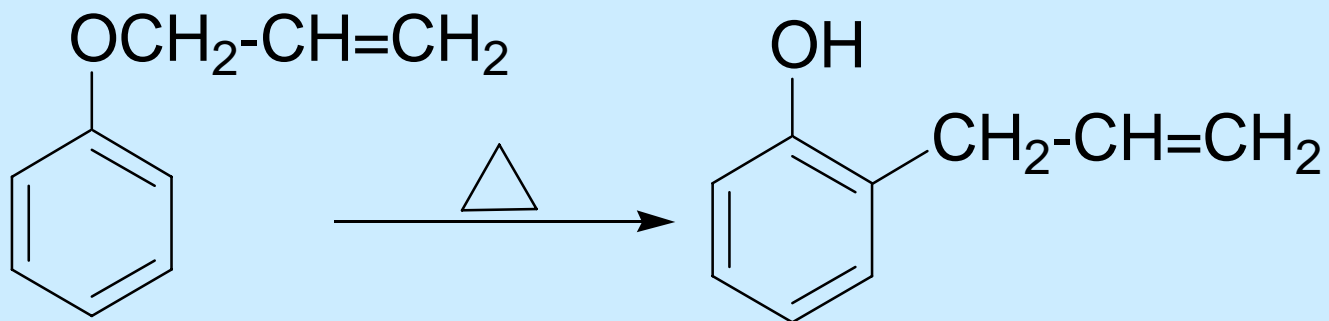
c. 消除反应:

- 由不饱和度相对较低的化合物变成不饱和度相对较高的化合物的反应。

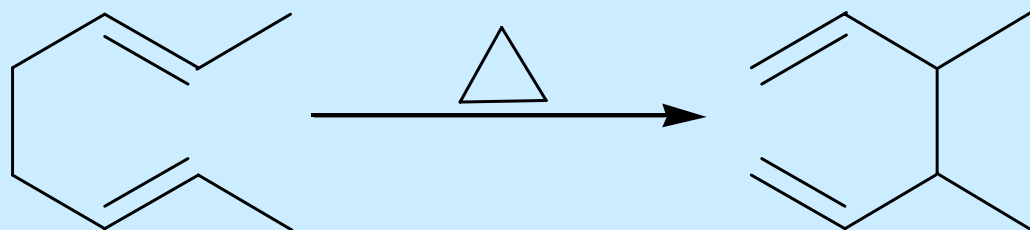


D. 重排反应:

- 仅仅是碳骨架发生变化的反应



Claisen重排反应

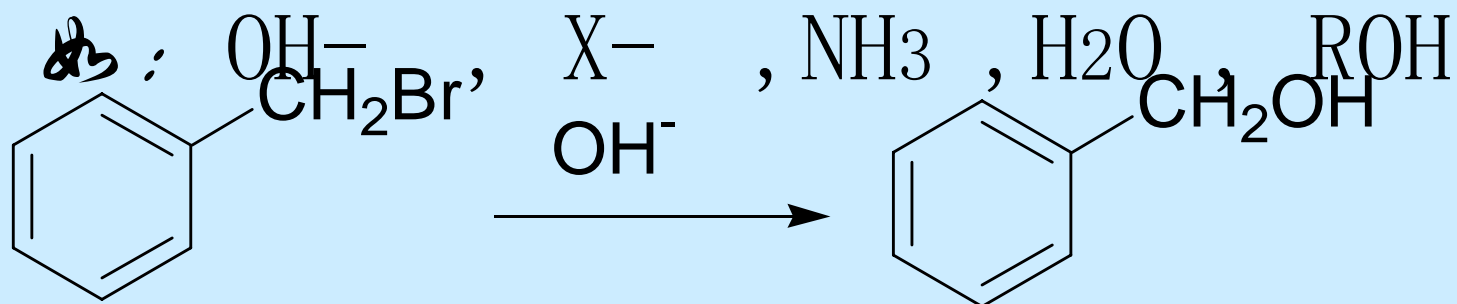


Cope重排反应

2. 按进攻试剂的种类分类:

■ A. 亲核反应:

进攻试剂为亲核试剂(即富电子的试剂)



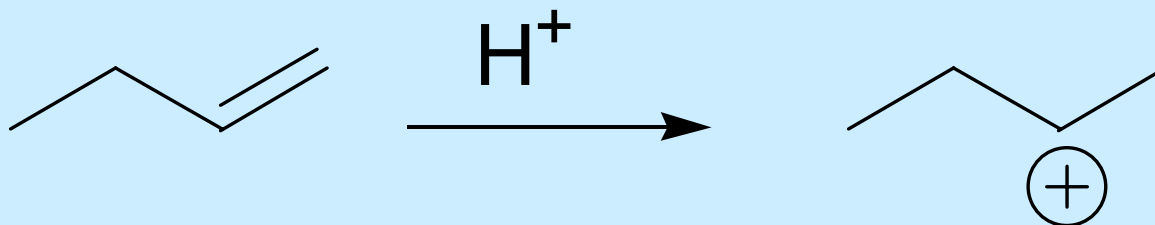
特点: 反应物提供成键轨道, 进攻试剂提供成键电子



8. 亲电反应:

进攻试剂为亲电试剂(即缺电子的试剂)

如: H^+ , C^+ , X^+



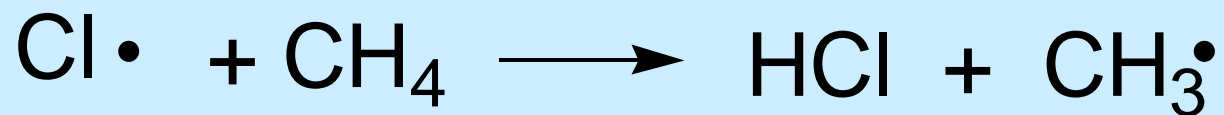
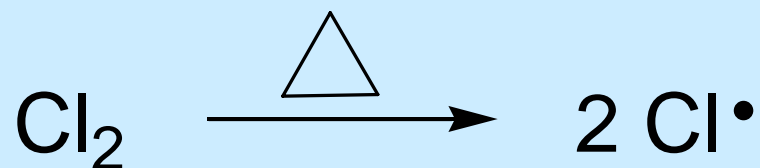
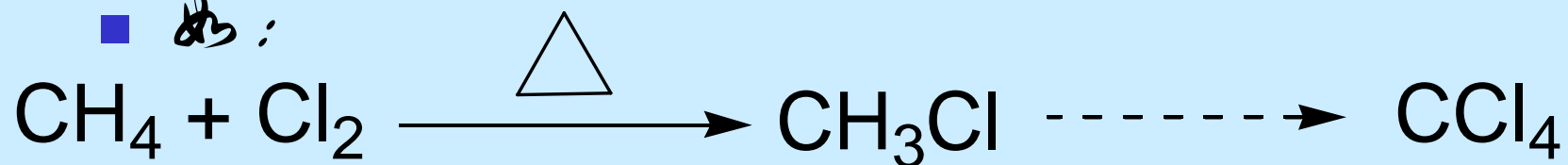
特点: 反应物提供成键电子, 进攻试剂提供成键轨道



C. 游离基反应:

- 进攻试剂为游离基(即自由基)

- 如:





§ 1.4 有机化学结构理论

1. 电子理论:

要点: A. 化学键是由电子的配对形成的

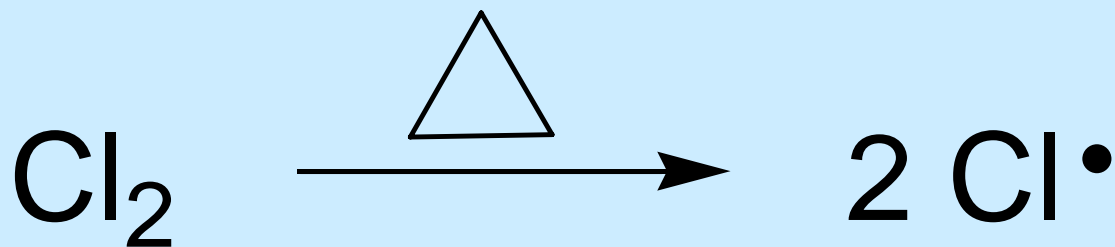
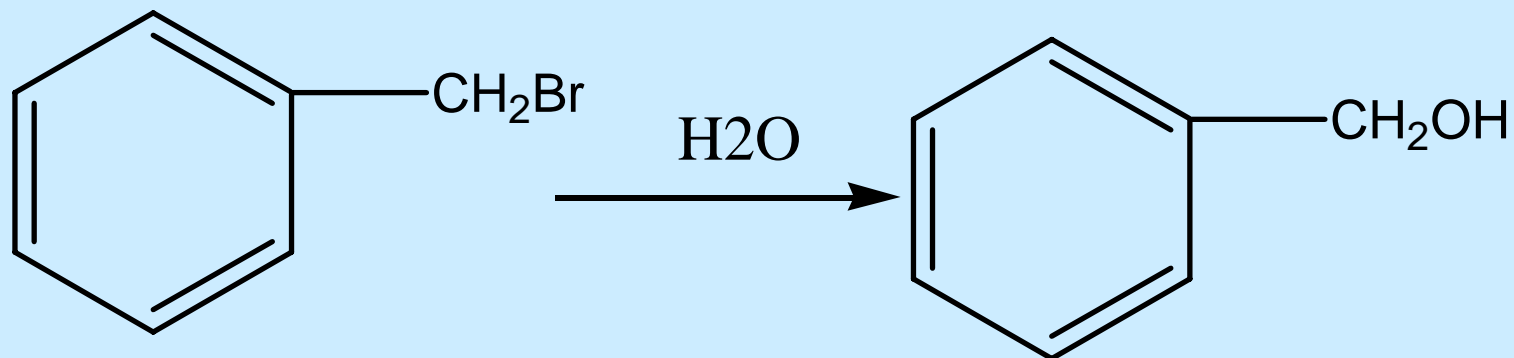
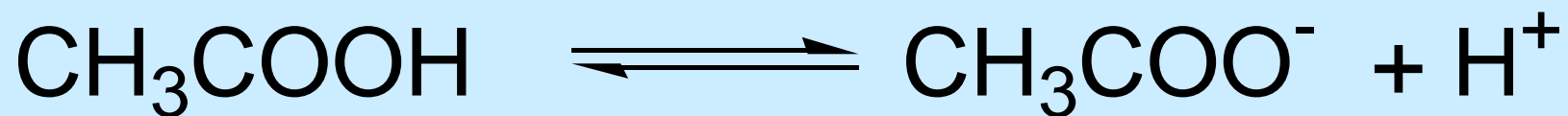
B. 参与反应的原子可失去或得到电子

C. 化学键可断裂, 方式有两种:





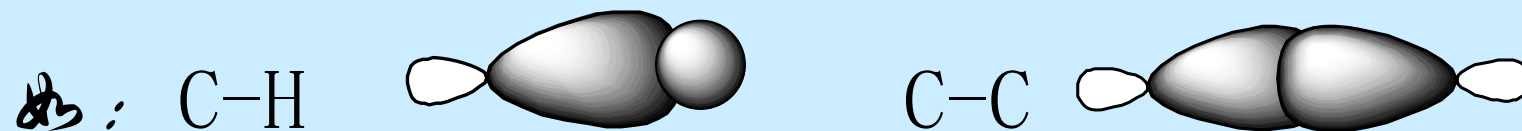
如：





2. 价键 (VB) 理论:

要点: A. 化学键是由原子轨道的交盖形成的

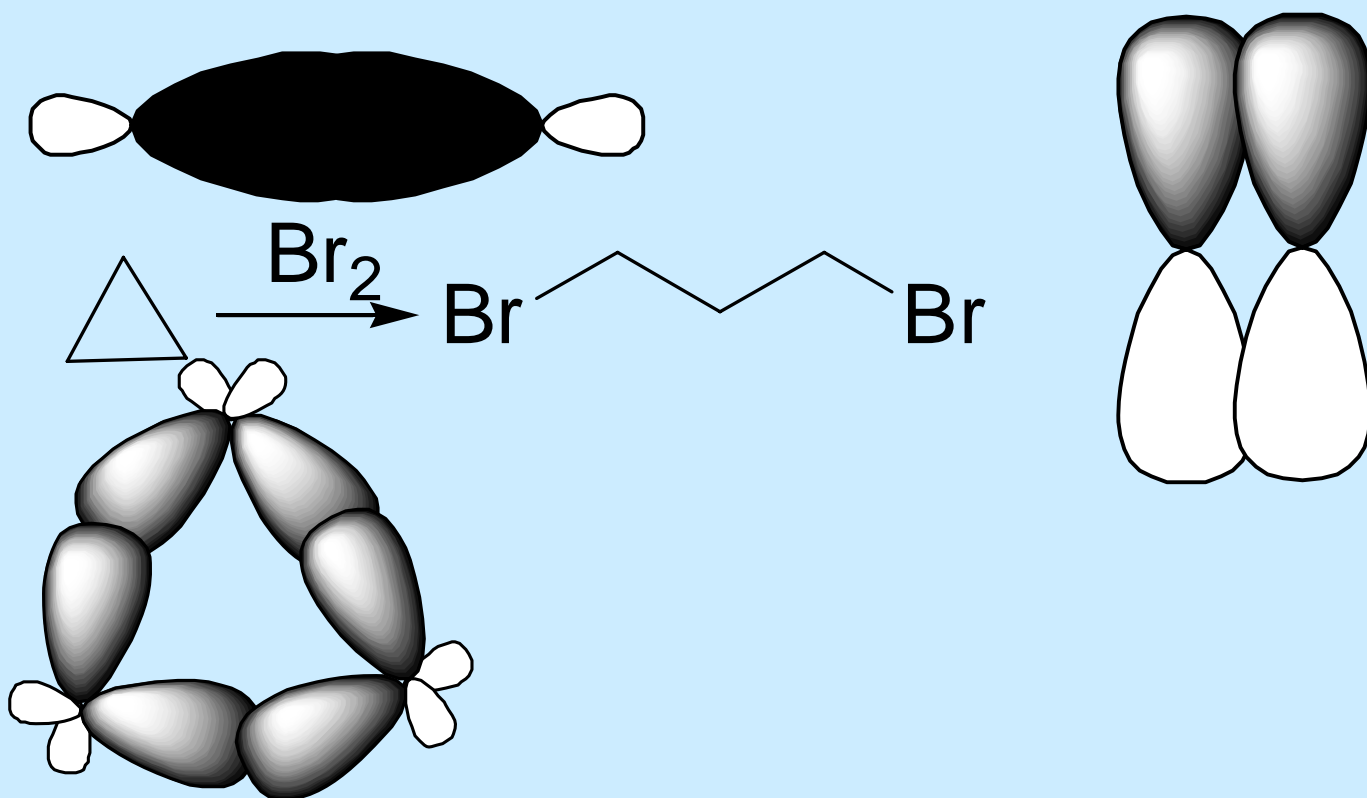


B. 共价键具有方向性和饱和性

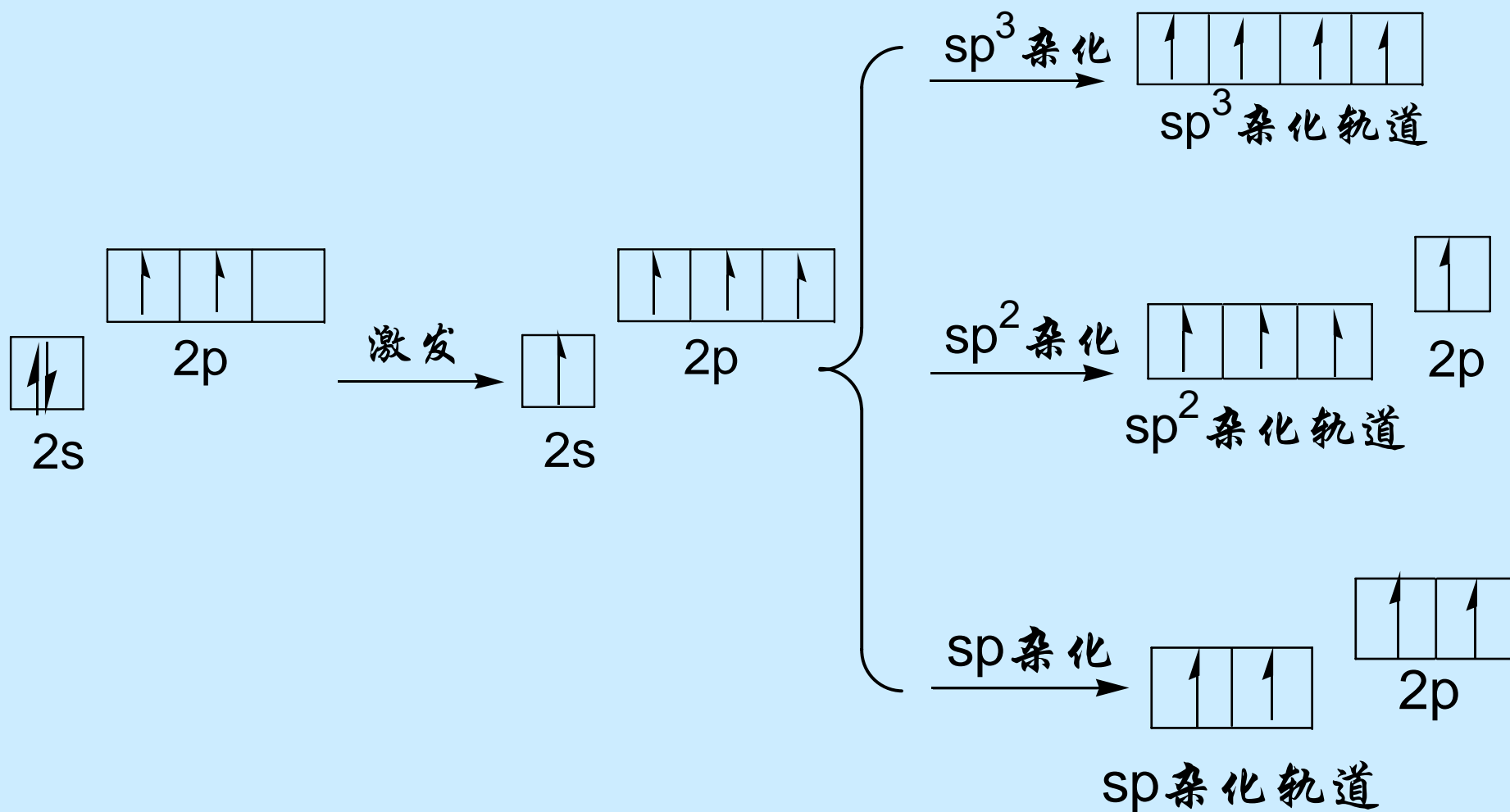


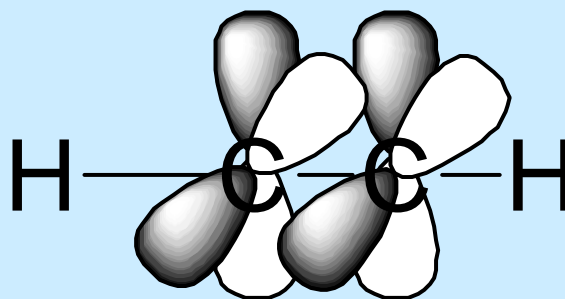
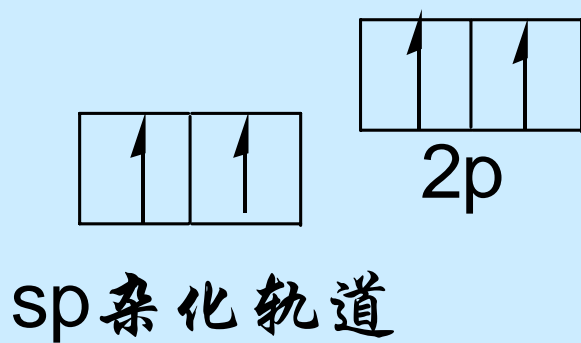
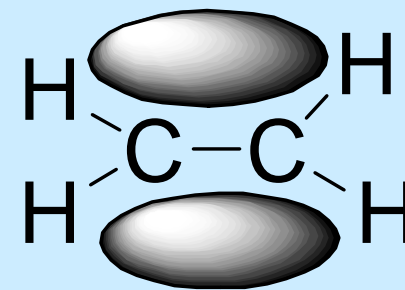
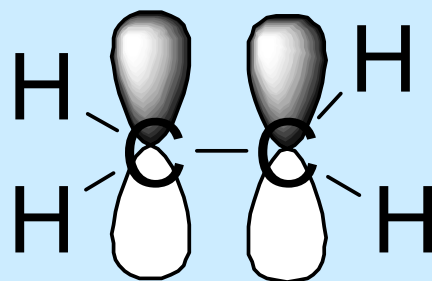
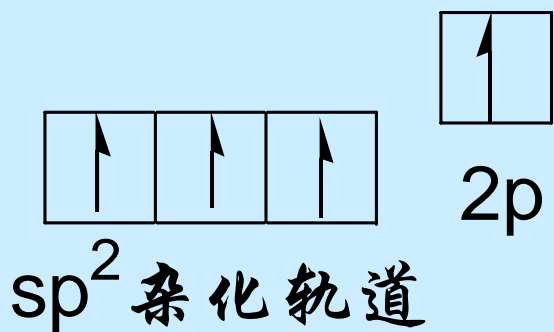
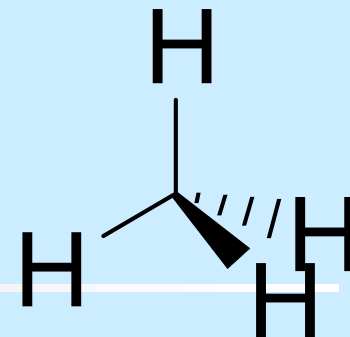
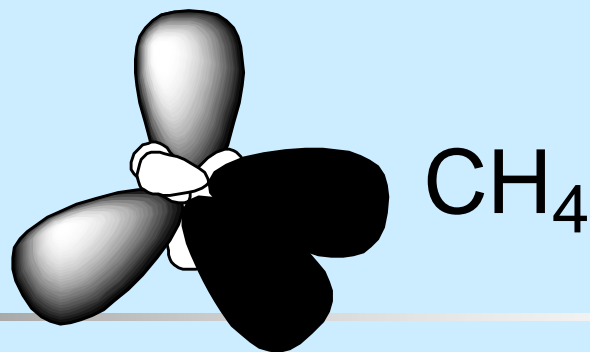
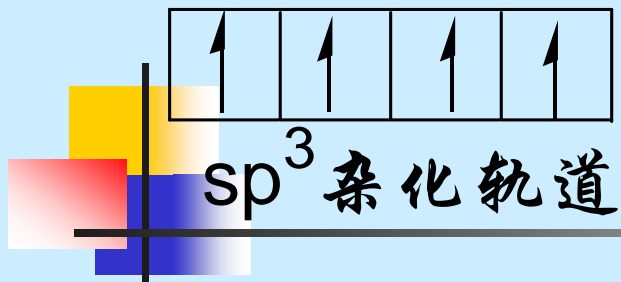
c. 轨道的交盖趋向于最大化

交盖程度越高形成的化学键越稳定
反之，交盖程度越低形成的化学键则越不稳定



D. 能量相近的原子轨道可以发生杂化
而生成能量相同的杂化轨道



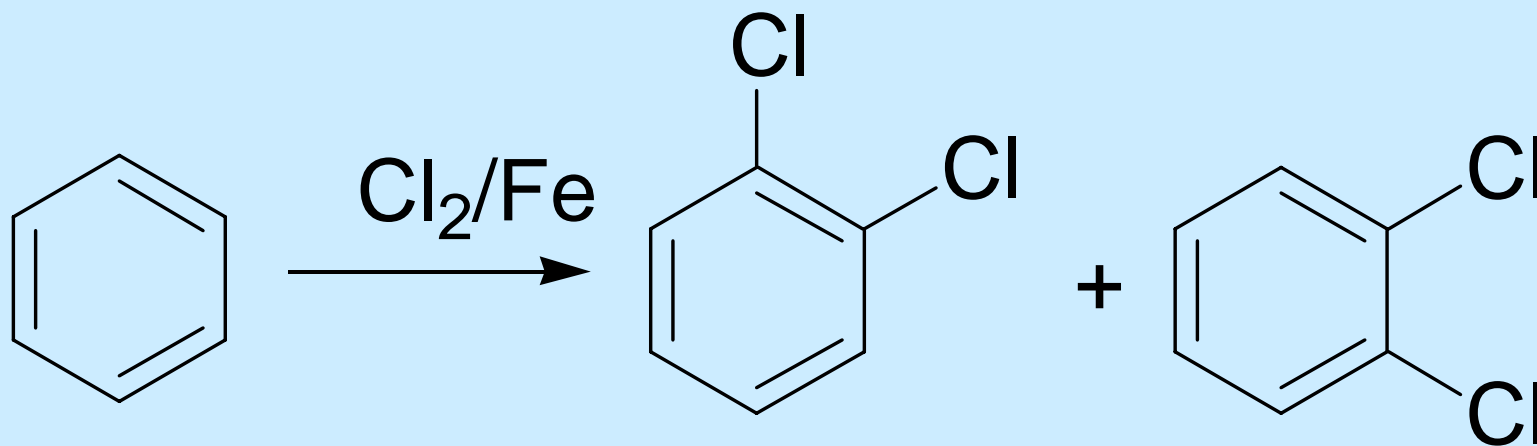


- 
-
- 价键理论核心思想——定域
 - 价电子定域在两个原子之间
(无法解释共轭状态)



3. 共振论:

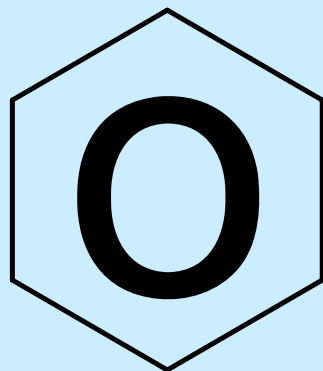
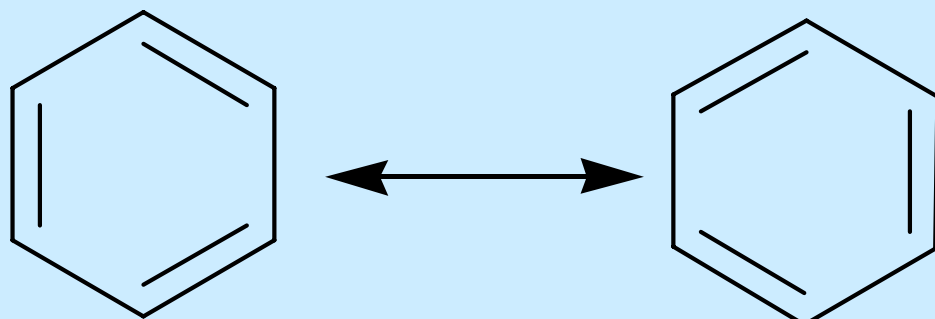
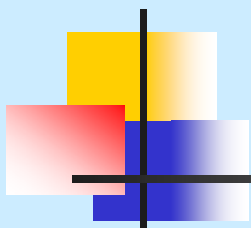
- 提出: 由 L.Pauling 于 1931~1933 年提出





要点:

- A、用经典的价键结构式不能描述的分子的真实结构，可用几个或多个价键式描述
- B、分子的真实结构可认为是几个或多个价键式的杂化体
- C、称经典的价键结构式为共振（结构）式
- D、共振（结构）式是人们假想的，不是真实存在

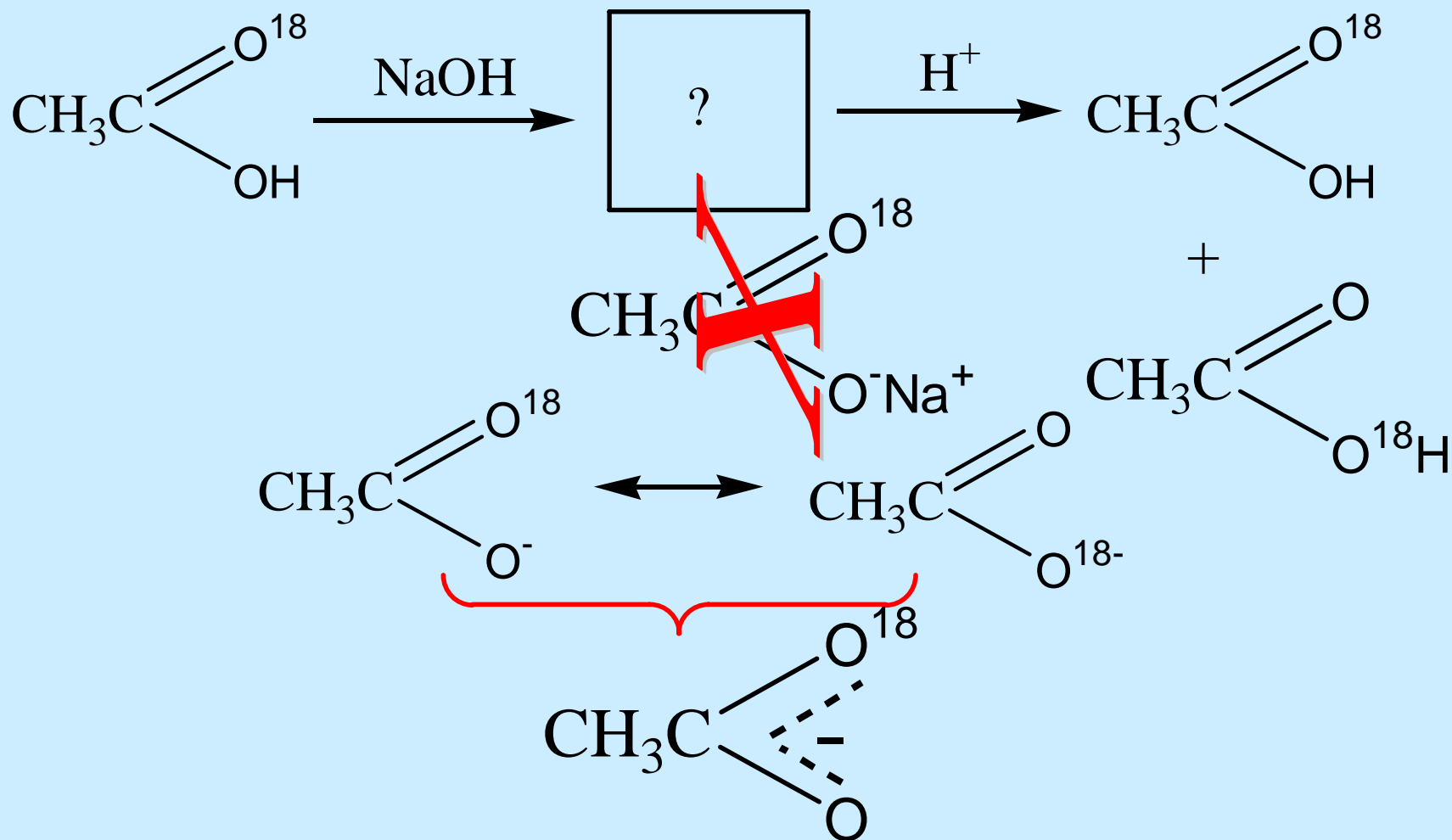


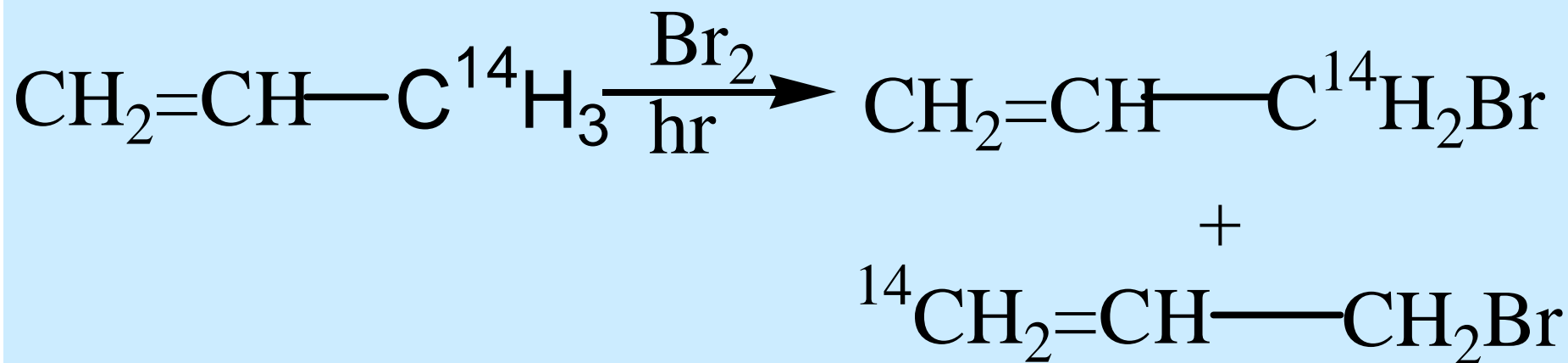
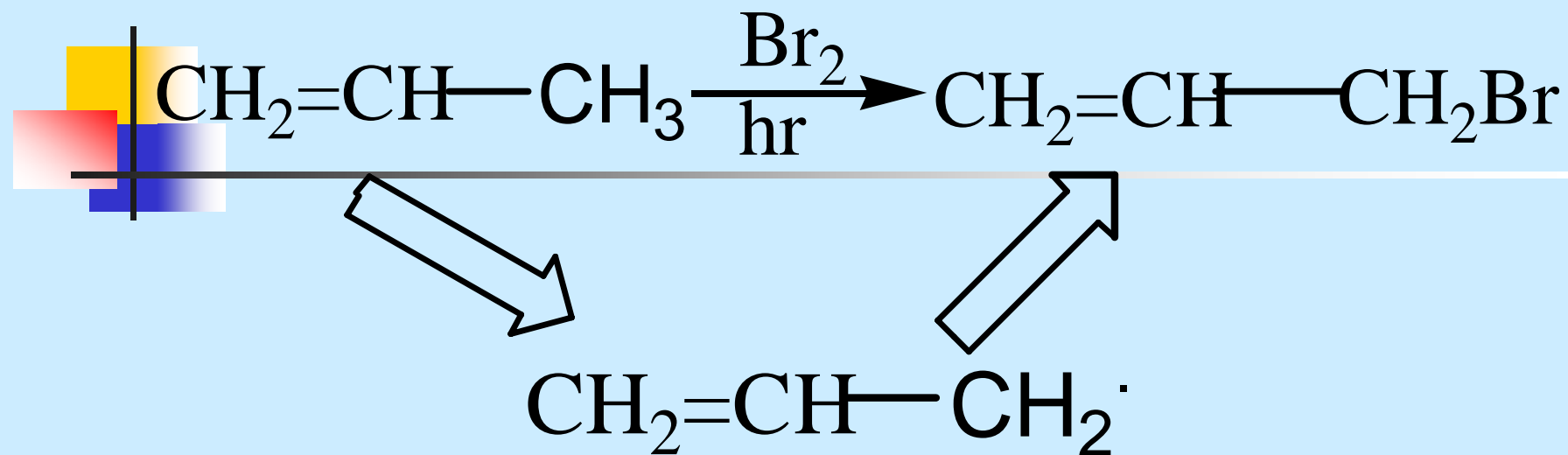


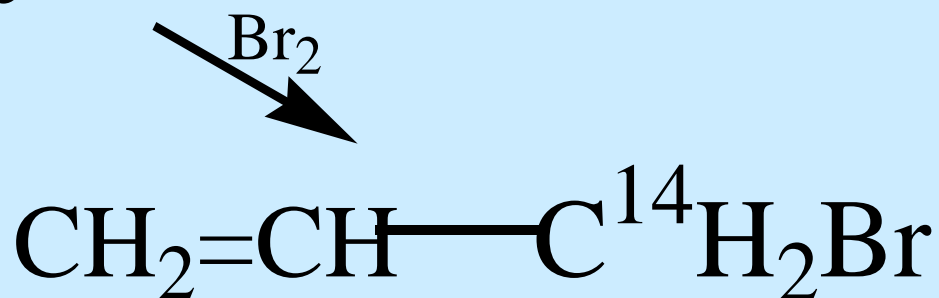
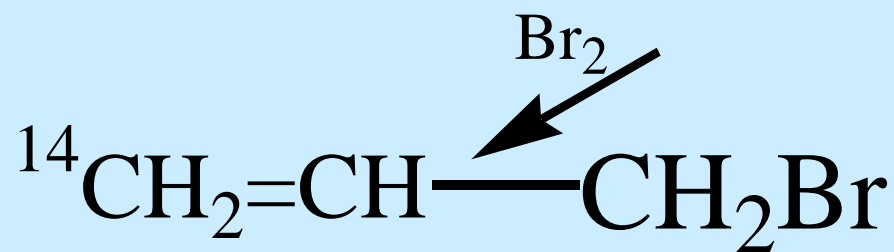
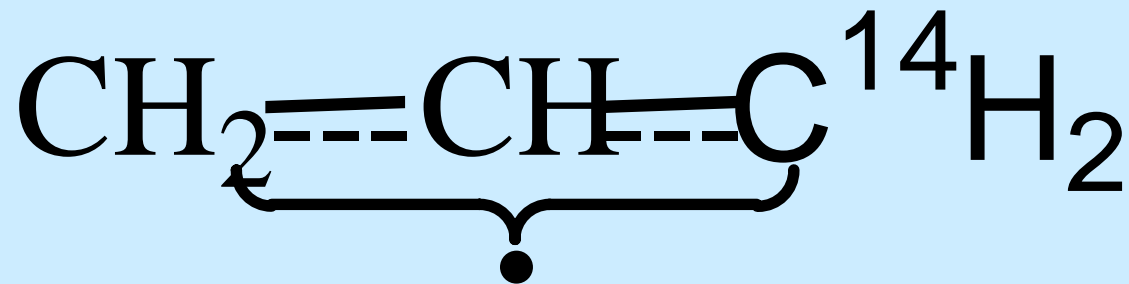
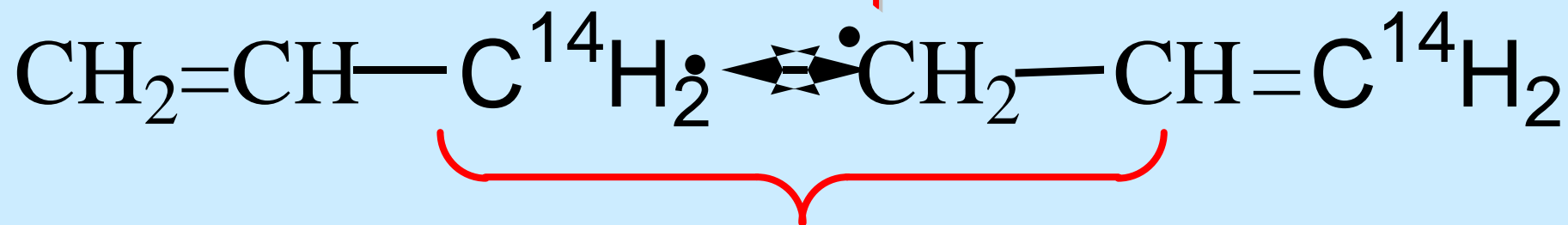
共振（结构）式的四个基本原则

- A、核不动：共振式中原子核的位置不能移动
- B、数不变：未配对电子数及配对电子数不变
- C、能量低：表观能量低的共振式对杂化体贡献大
- D、共平面：所有参与共振的原子应在同一平面

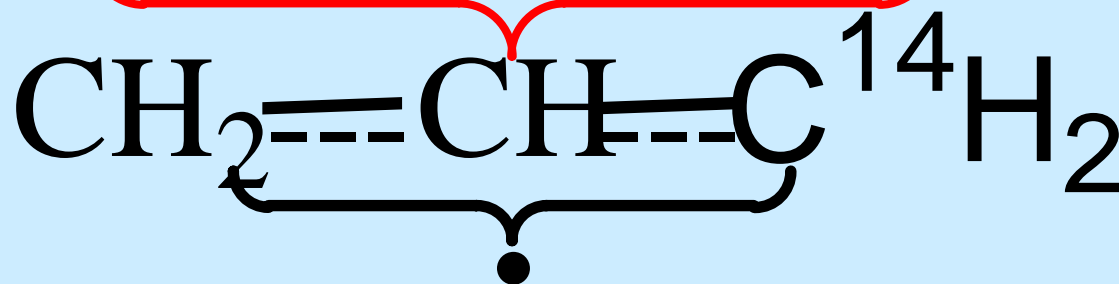
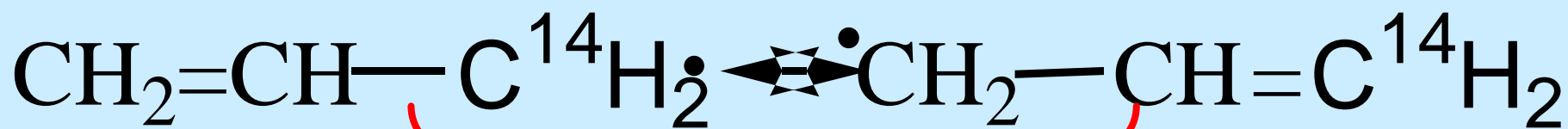
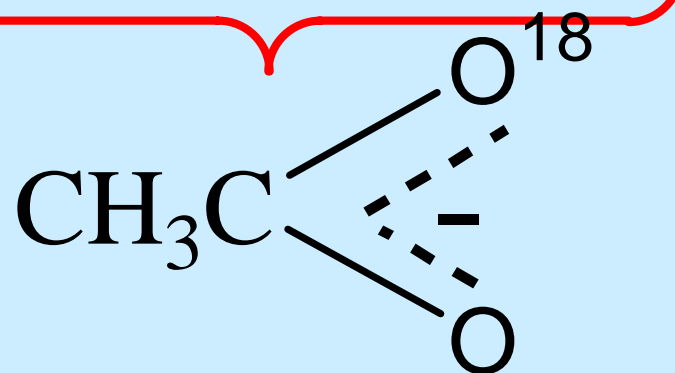
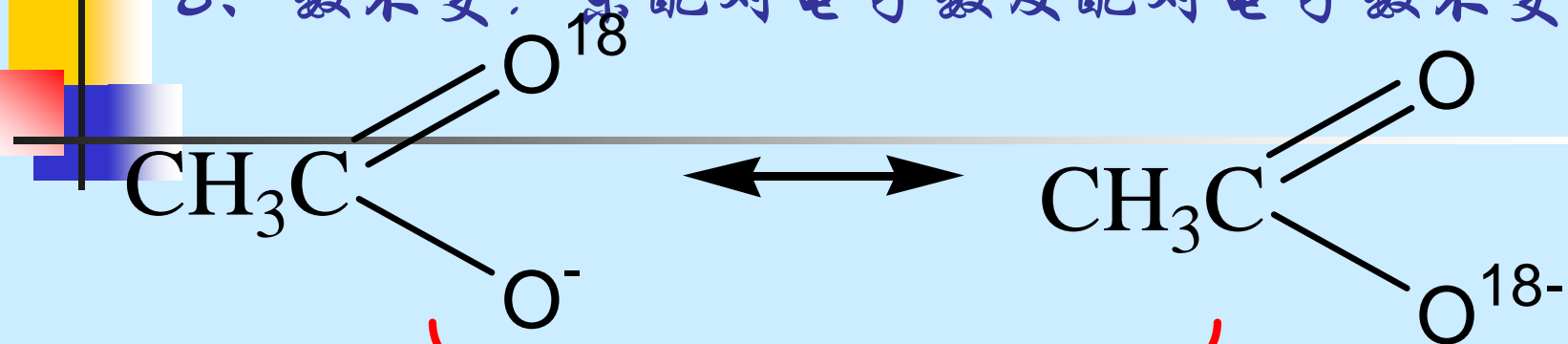
A、核不动：共振式中原子核的位置不能移动

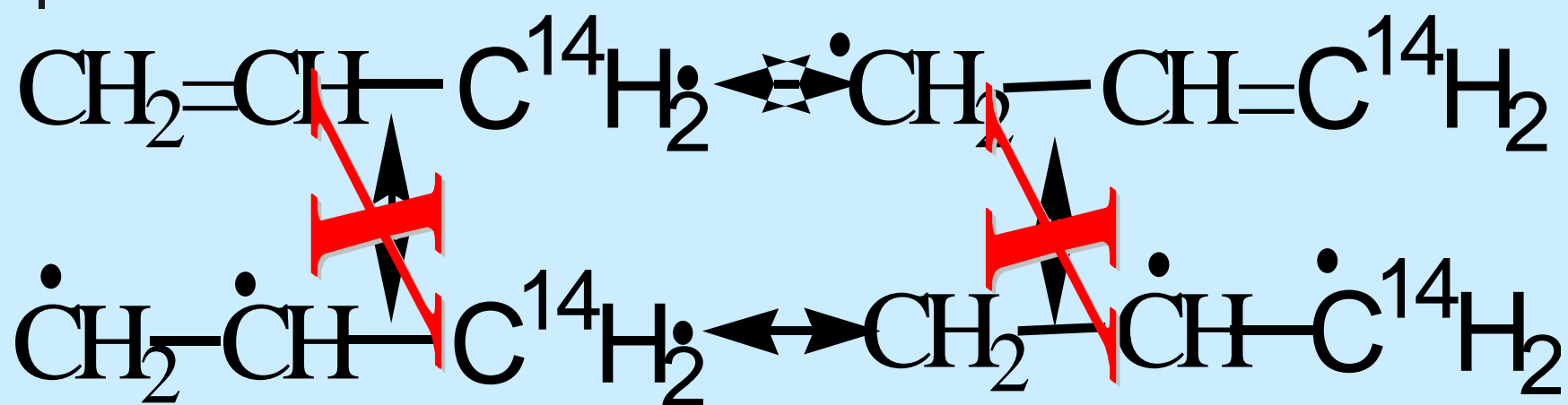
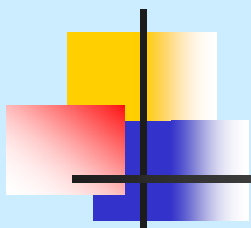




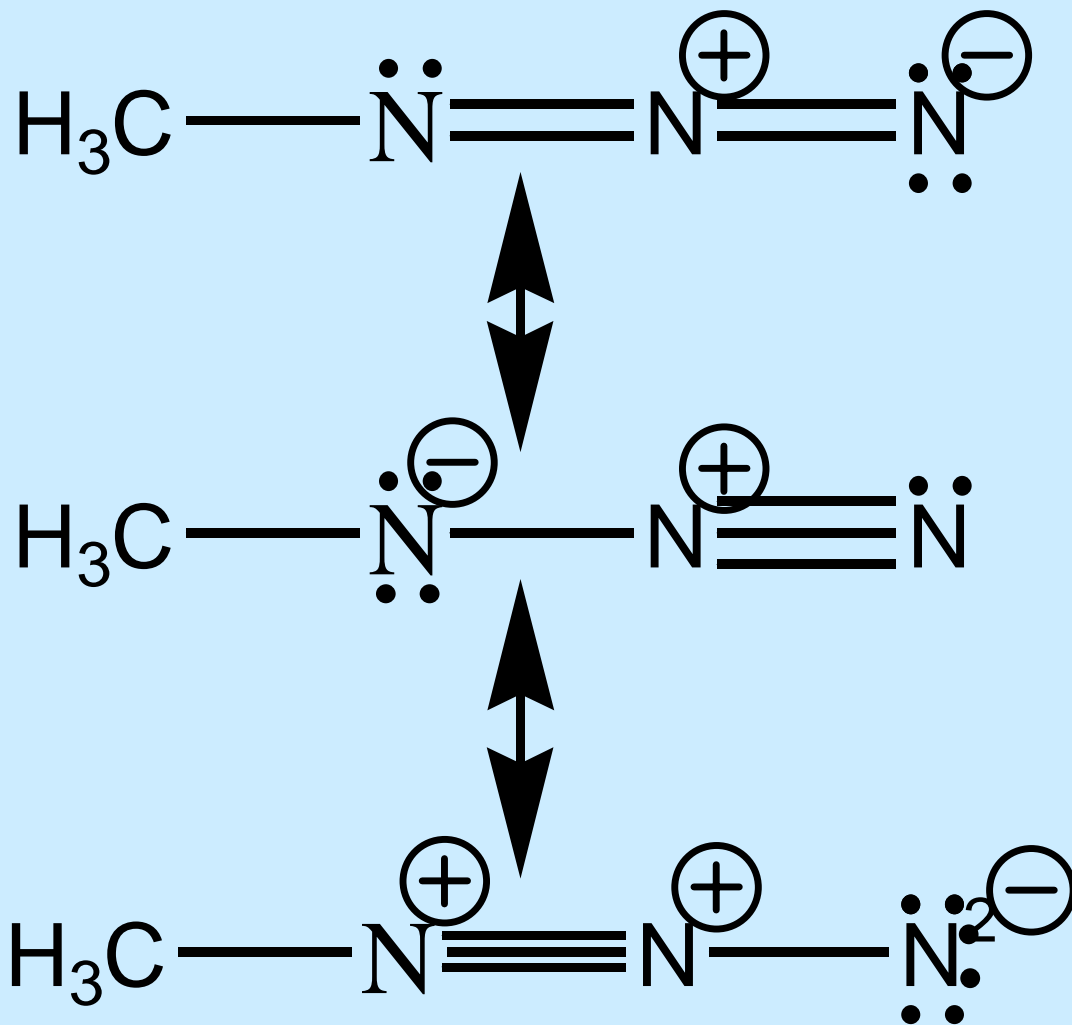


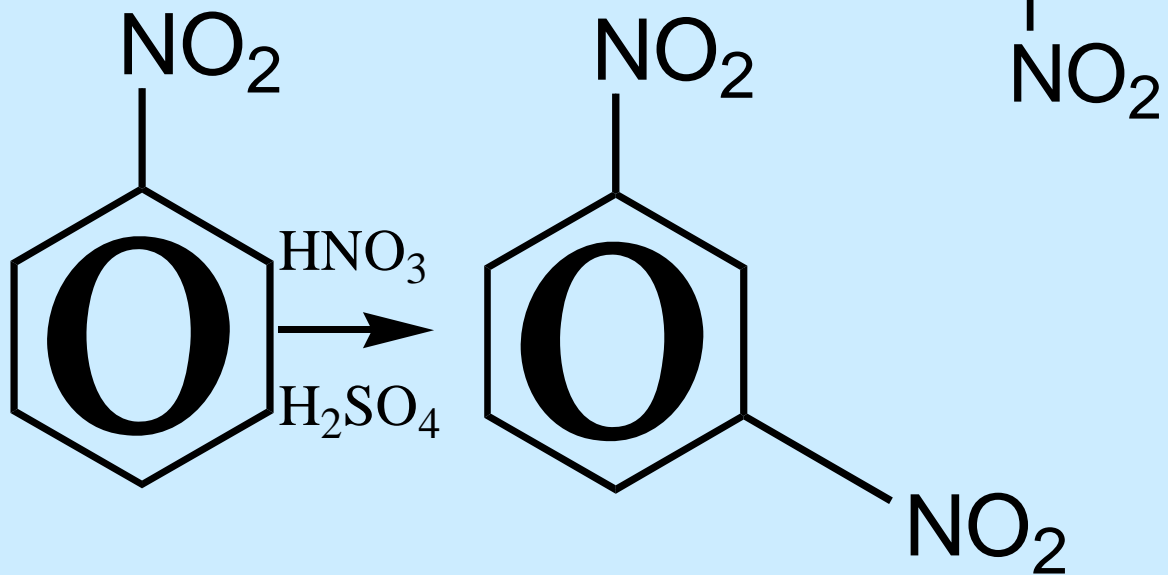
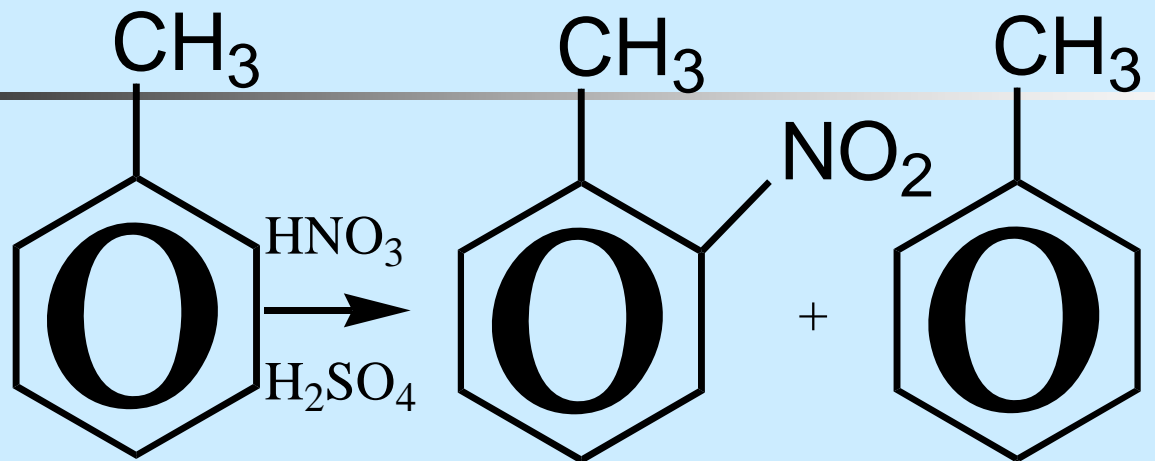
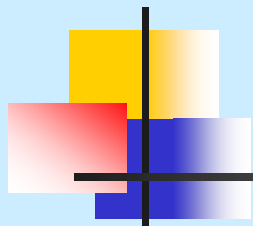
8. 数不变：未配对电子数及配对电子数不变

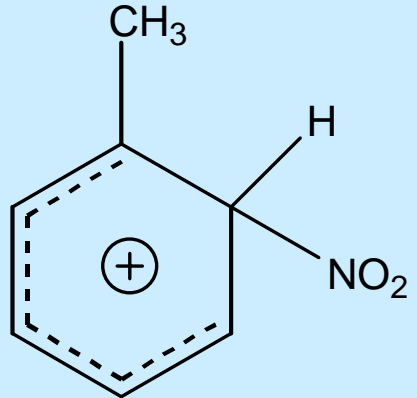
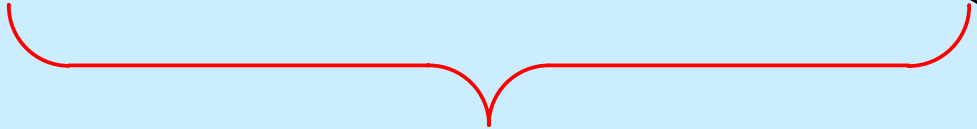
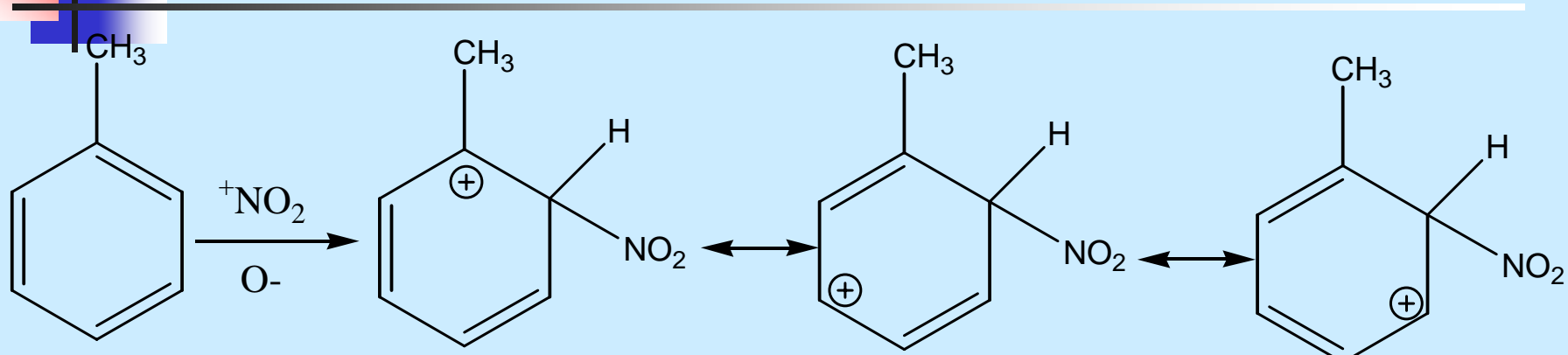
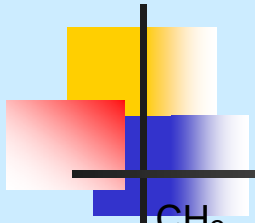


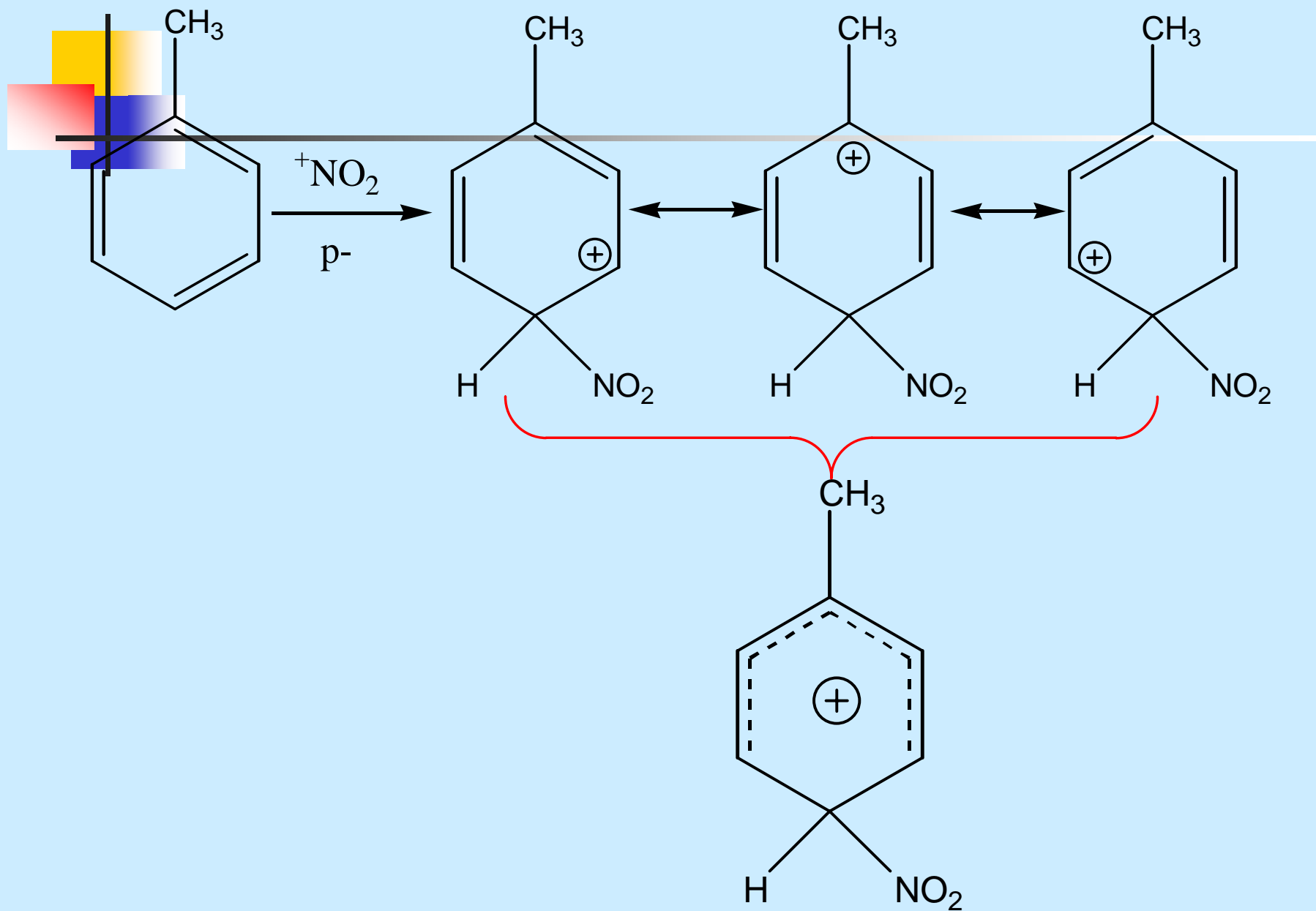


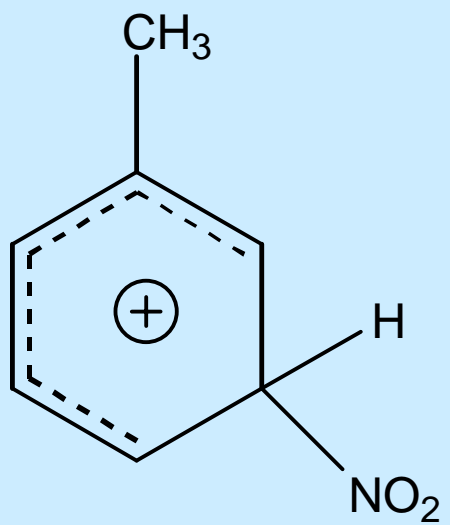
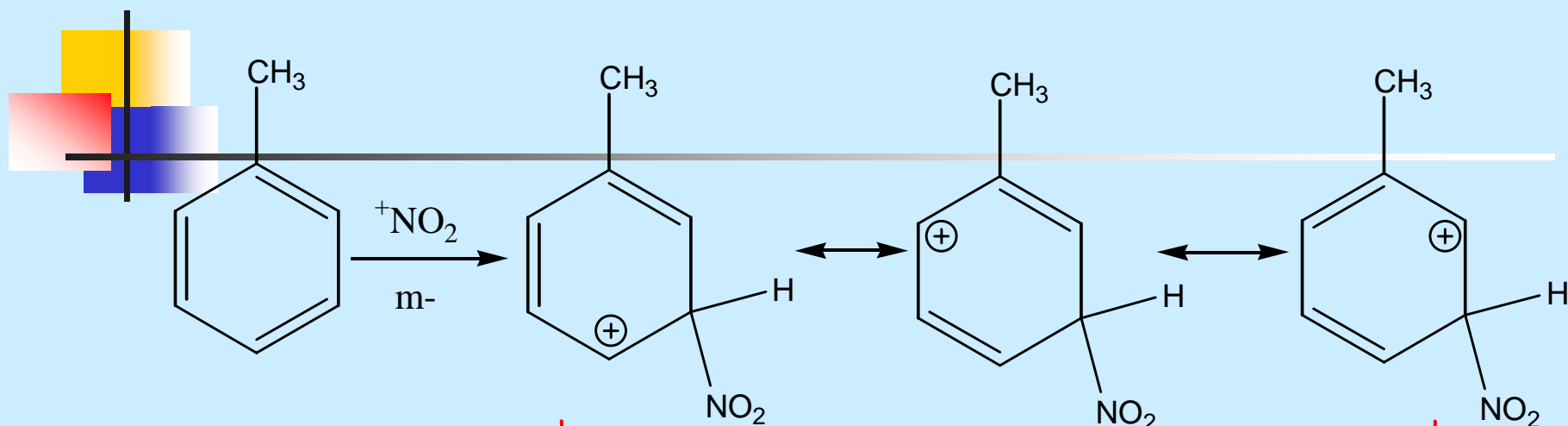
c. 能量低: **表观**能量低的共振式
对杂化体贡献大

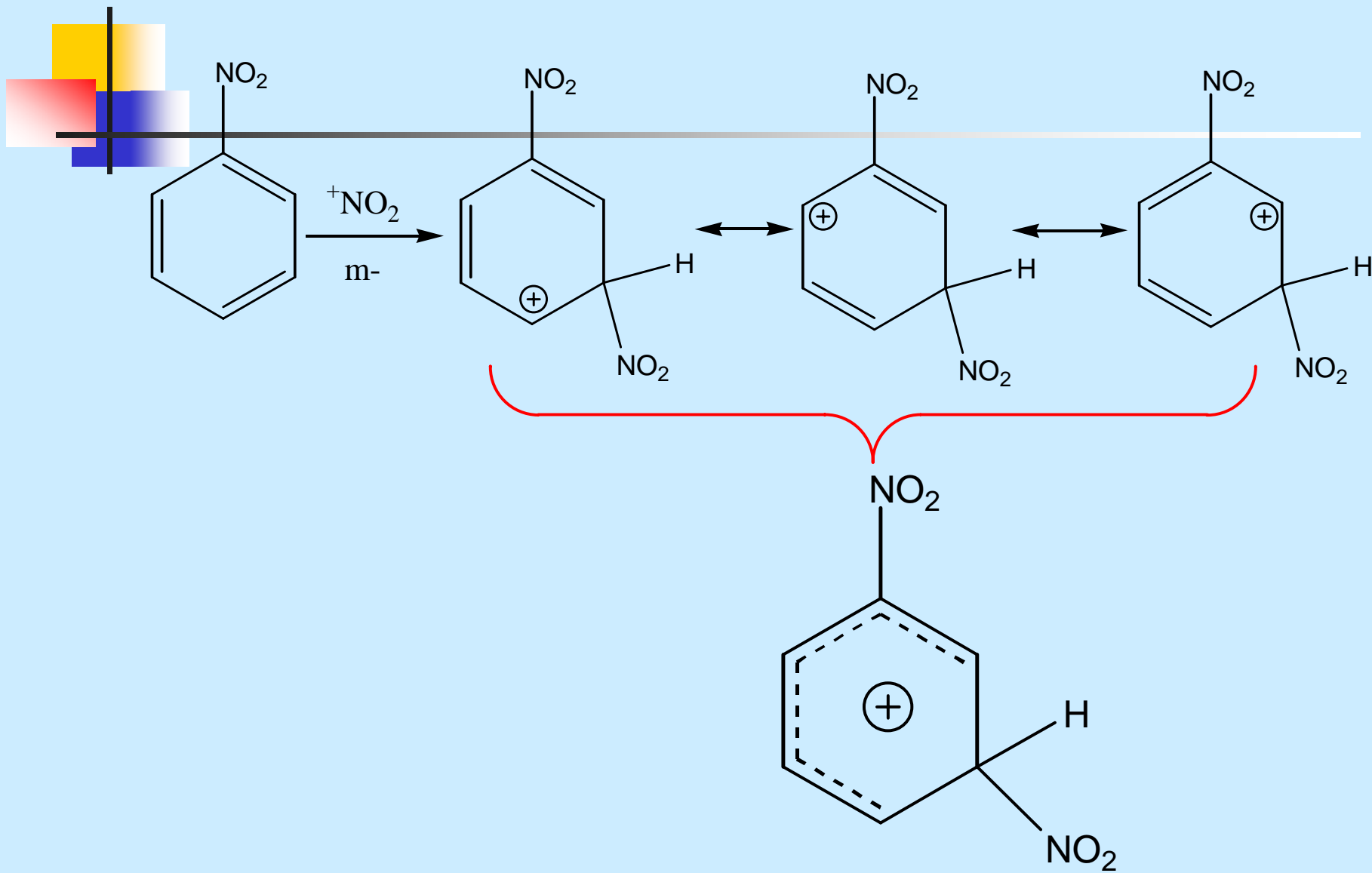


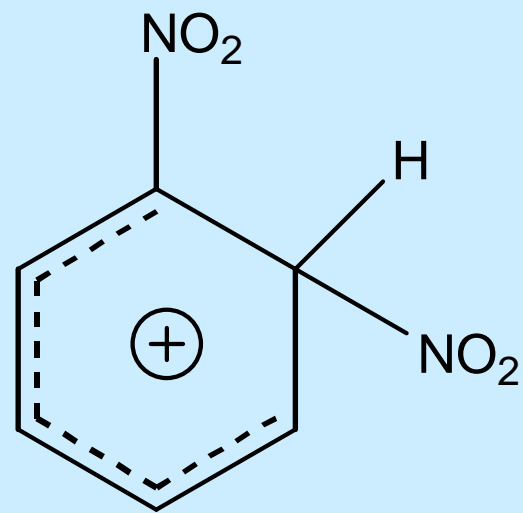
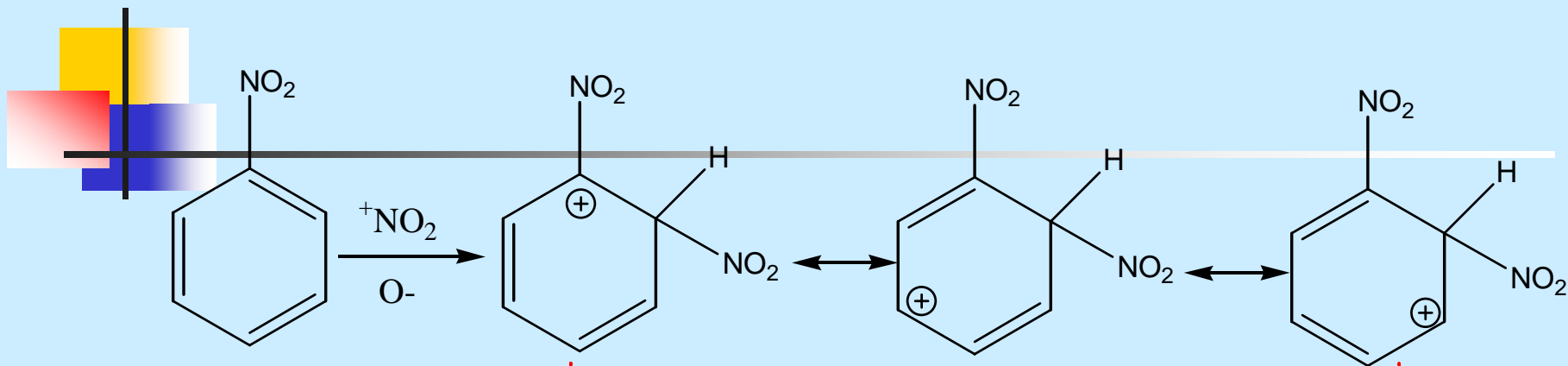


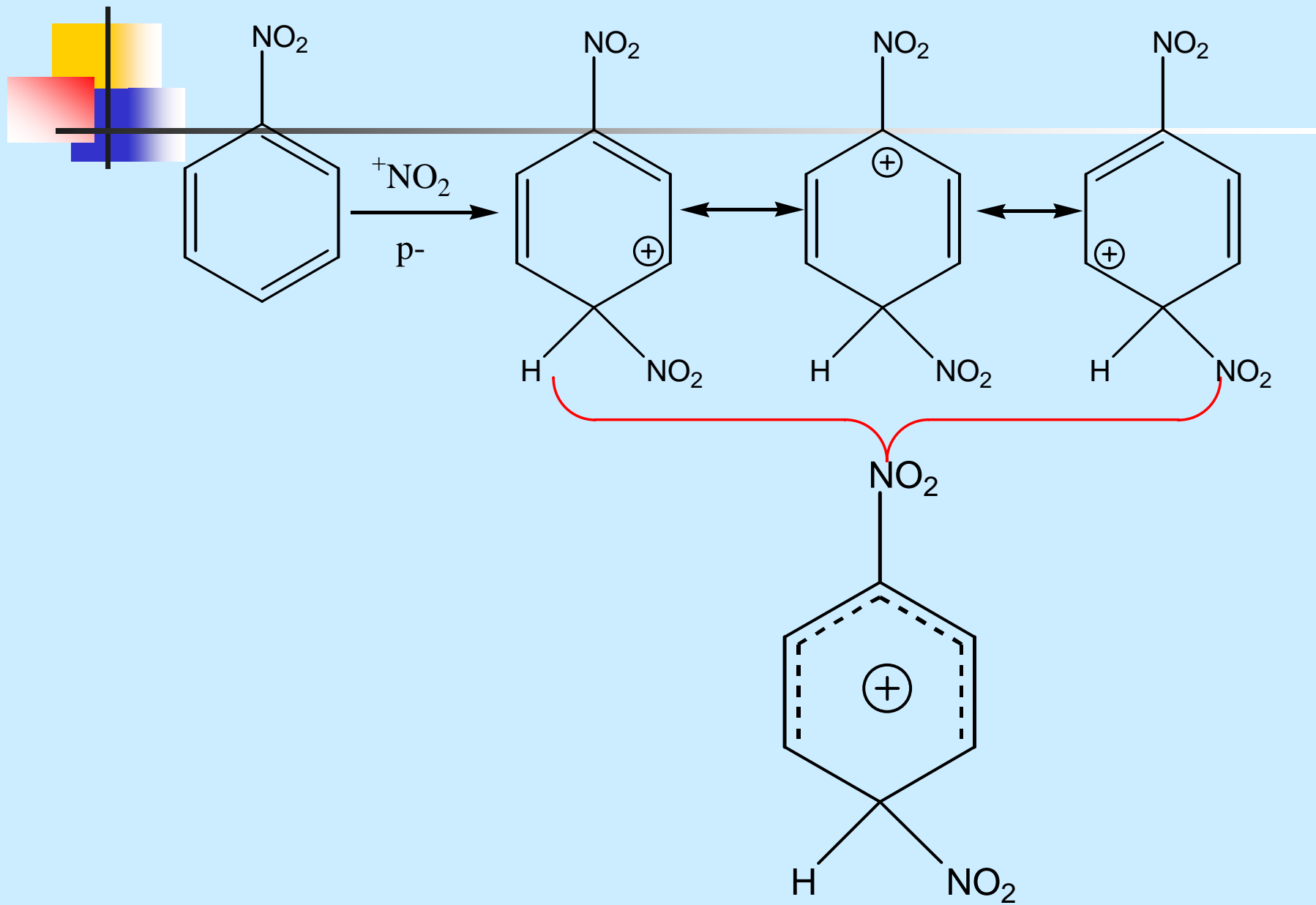




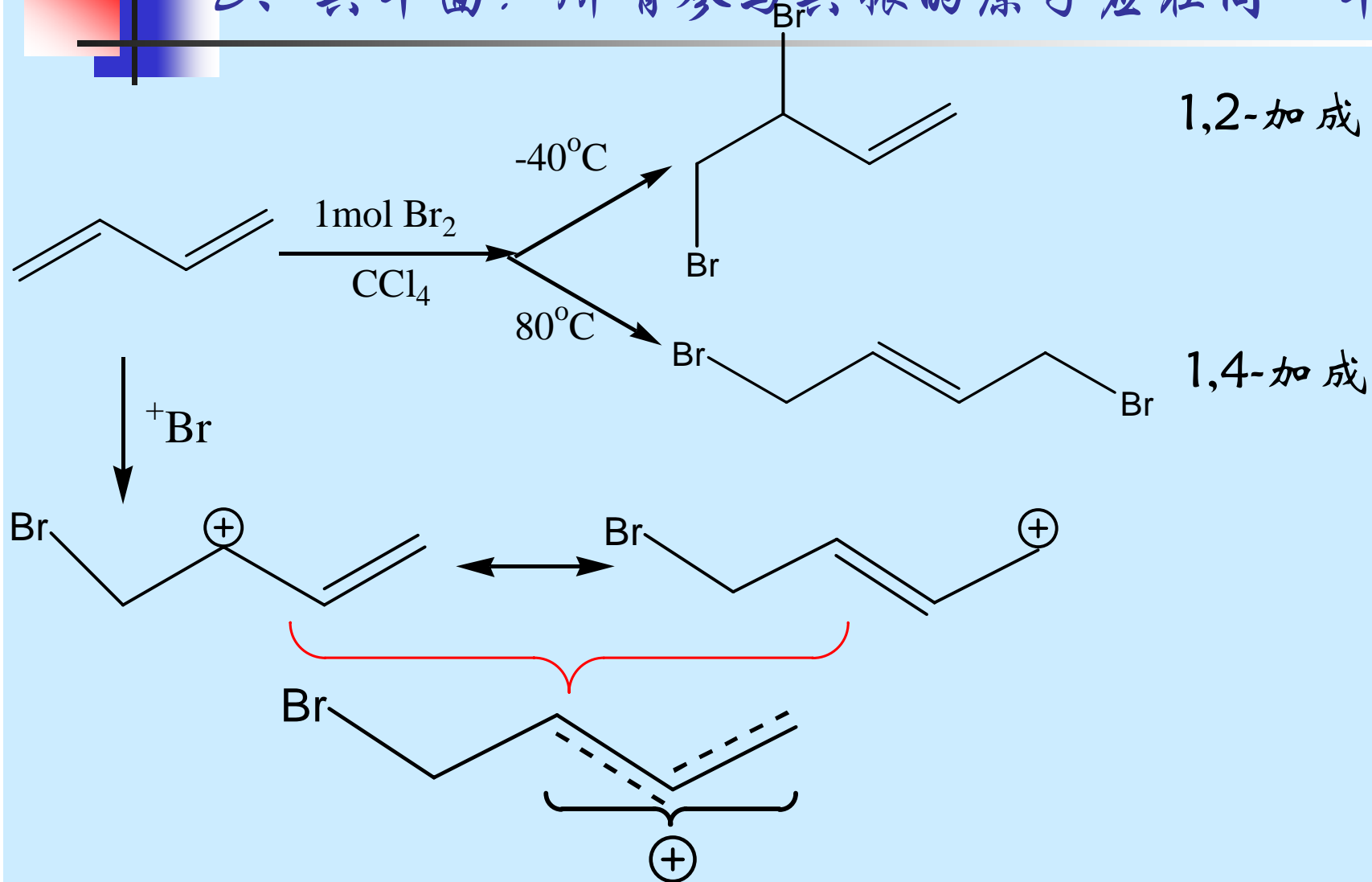


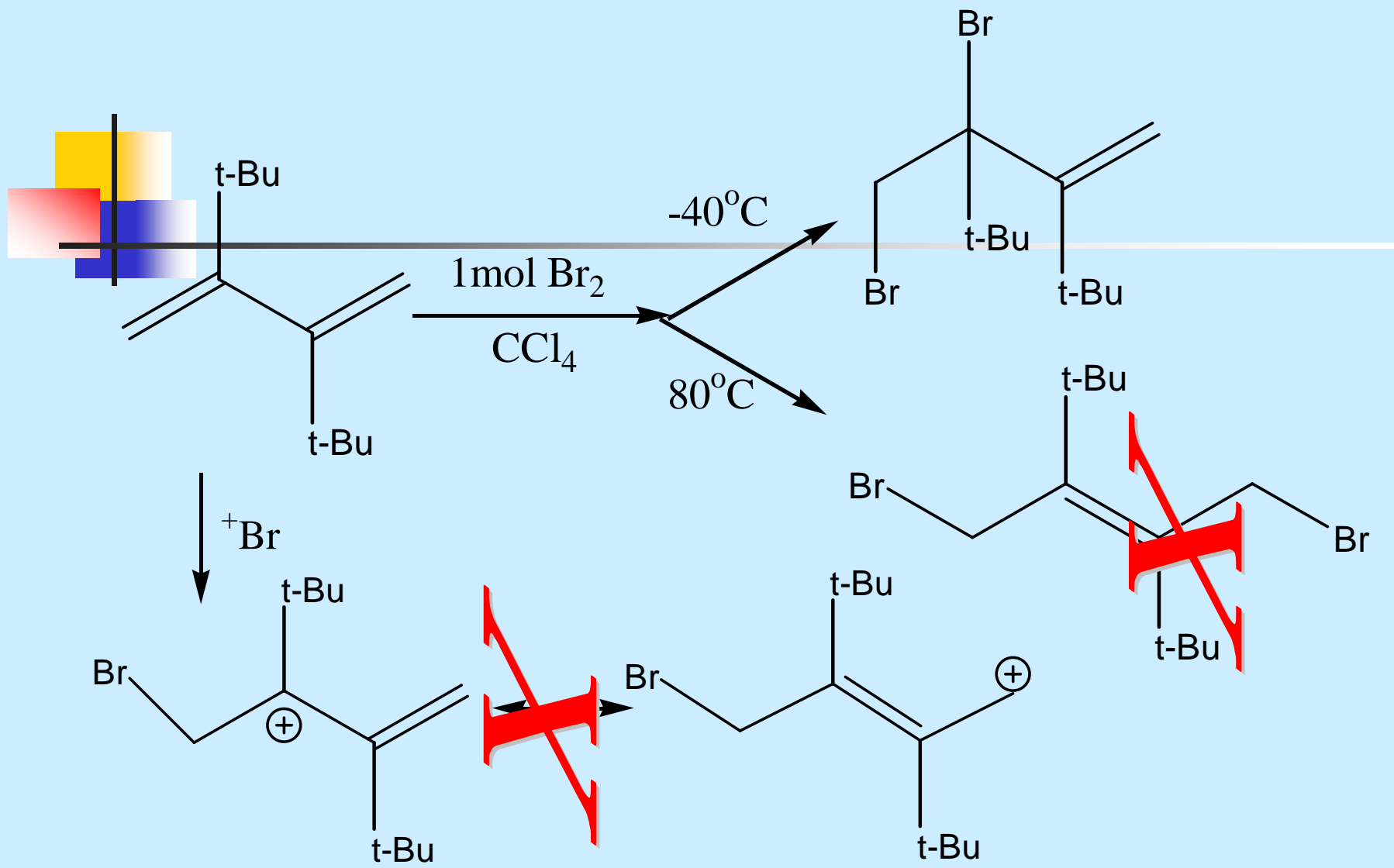






D、共平面：所有参与共振的原子应在同一平面



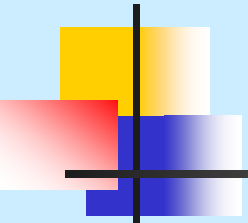


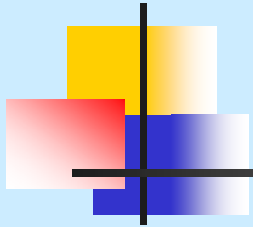
共振论内容概述

a. 真实结构是由经典结构式叠加而成

1,3-丁二烯 C₄H₆ 写成路易斯经典结构式

- $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2 \leftrightarrow \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\text{CH}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$
- $\leftrightarrow \overset{-}{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}=\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \leftrightarrow \overset{-}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- $\leftrightarrow \overset{+}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{-}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\overset{+}{\text{C}}\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\overset{-}{\text{C}}\text{H}_2$
- $\leftrightarrow \text{CH}_2=\overset{-}{\text{C}}\text{H}-\overset{+}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2$

- 
-
- 写共振极限式的原则：
 - 原子顺序不动
 - 未成对电子数相同
 - 共振极限式稳定性原则：
 - 电荷分散稳定
 - 共价键多稳定



- b. 等价的极限结构构成的体系具有共振稳定作用
- c. 参与共振的极限结构式越多越稳定
- **共振论核心思想**——用不存在的(虚拟)结构描述真实的结构。



4. 分子轨道理论

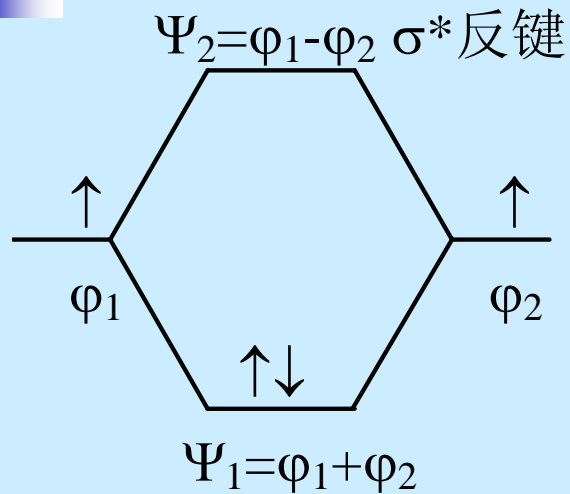
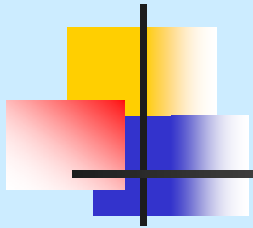
A. 分子轨道理论基本内容

a. 分子轨道中电子的运动状态用波函数 Ψ 表示

b. 分子轨道 (Ψ) 是由原子轨道 ($\varphi_1, \varphi_2, \dots$) 的线性组合而成

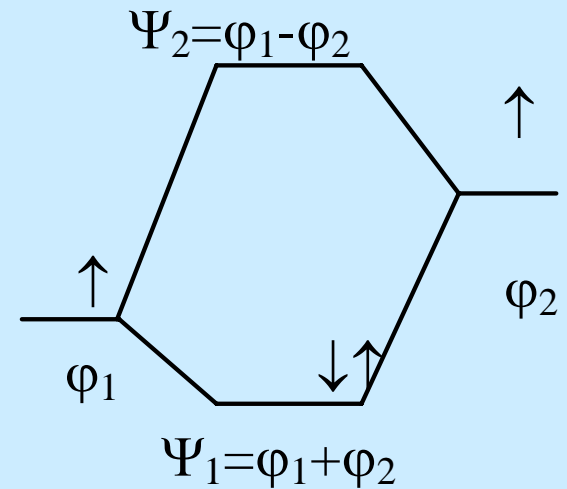
c. 线性组合的条件

- ● 能量相近 —— 一个档次
- ● 最大重叠 —— 倾其所有
- ● 对称相同 —— 志趣相同



原子轨道

分子轨道



原子轨道

- 分子轨道理论核心思想——**离域**
 价电子为整个分子所共享

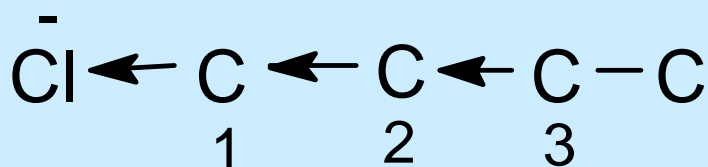


§ 1.5 电子效应和空间效应

- 进行有机反应时，反应活性受到分子中的原子或基团的影响，一般有两种方式：
- **a. 电子效应**：原子或基团对反应中心的电子有效性的影响，具体分三种效应：
 - 诱导效应，共轭效应，超共轭效应
- **b. 空间效应**：原子或基团对反应中心的拥挤程度的影响

1. 诱导效应 (I效应)

a. **定义**: 凡是因原子的电负性差异或基团的极性差异而引起的电子沿着分子链向某一方向传递的电子效应, 均称为诱导效应



静电引起的短程永久效应

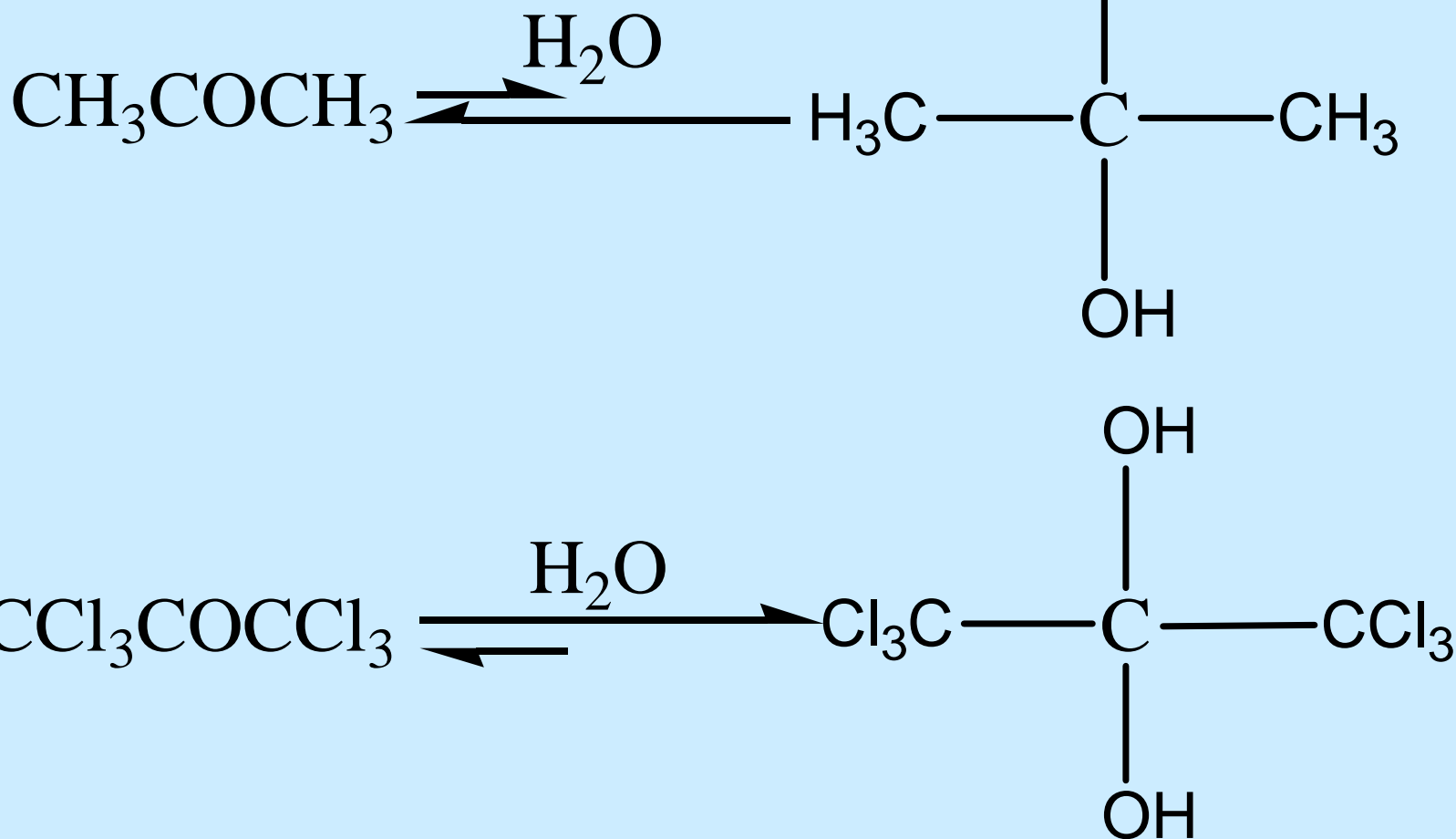
■ **分类**: 1) 吸电子诱导效应 (-I)

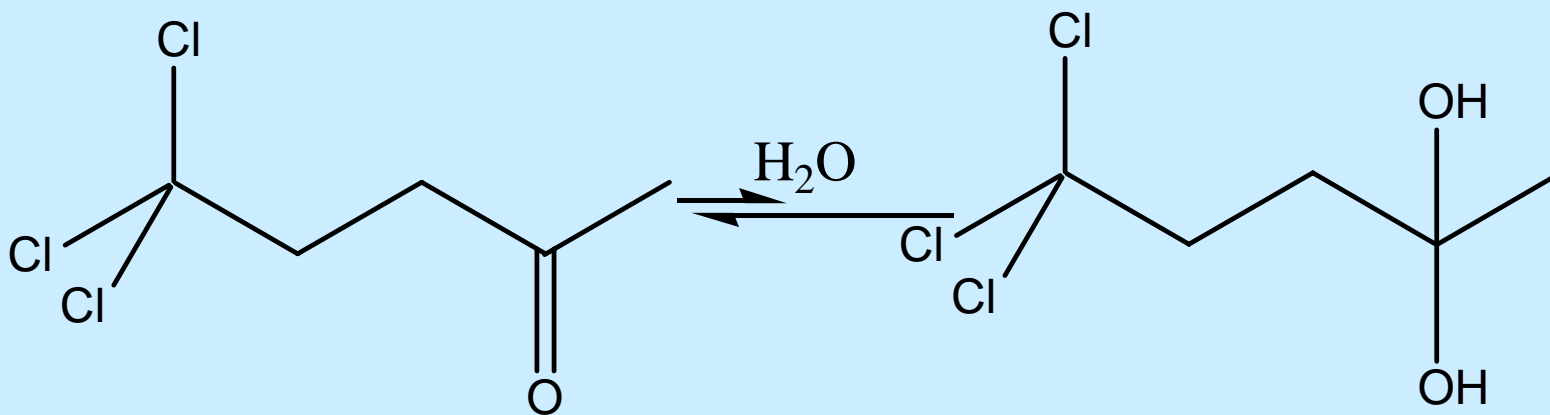
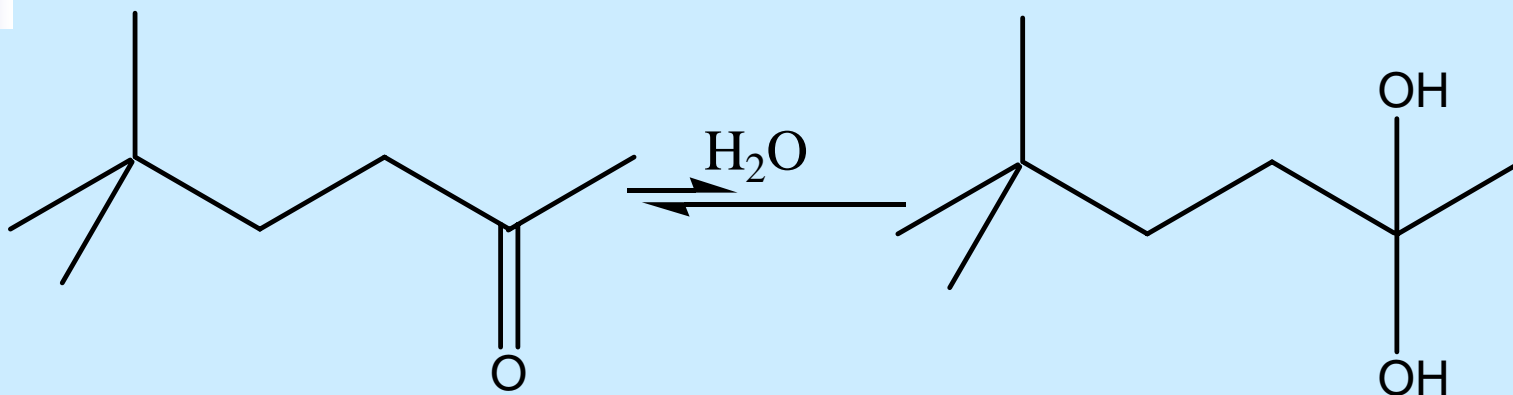
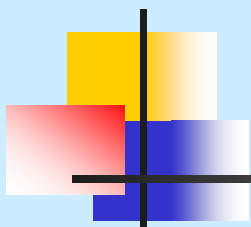
2) 推电子诱导效应 (+I)

e.g -I: -F, -Cl, -Br, -I, -OH, -NO₂, -COOH

+I: -CH₃, -CH₂CH₃, -R

c. 特点：沿 σ 键的传递急剧衰减，一般超过三个 σ 键以后影响几乎消失。

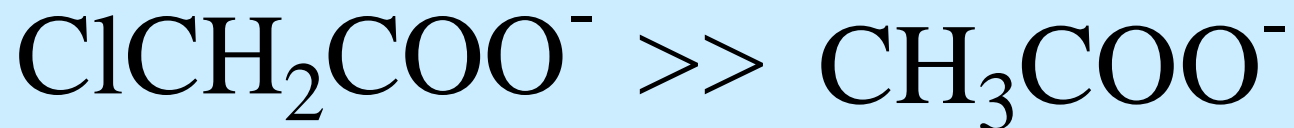
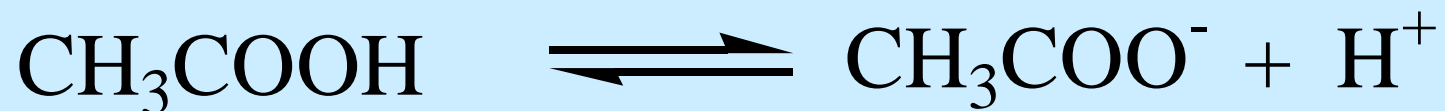
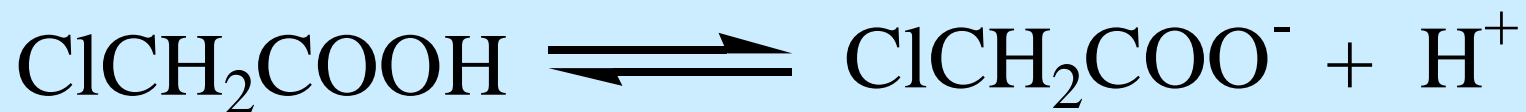




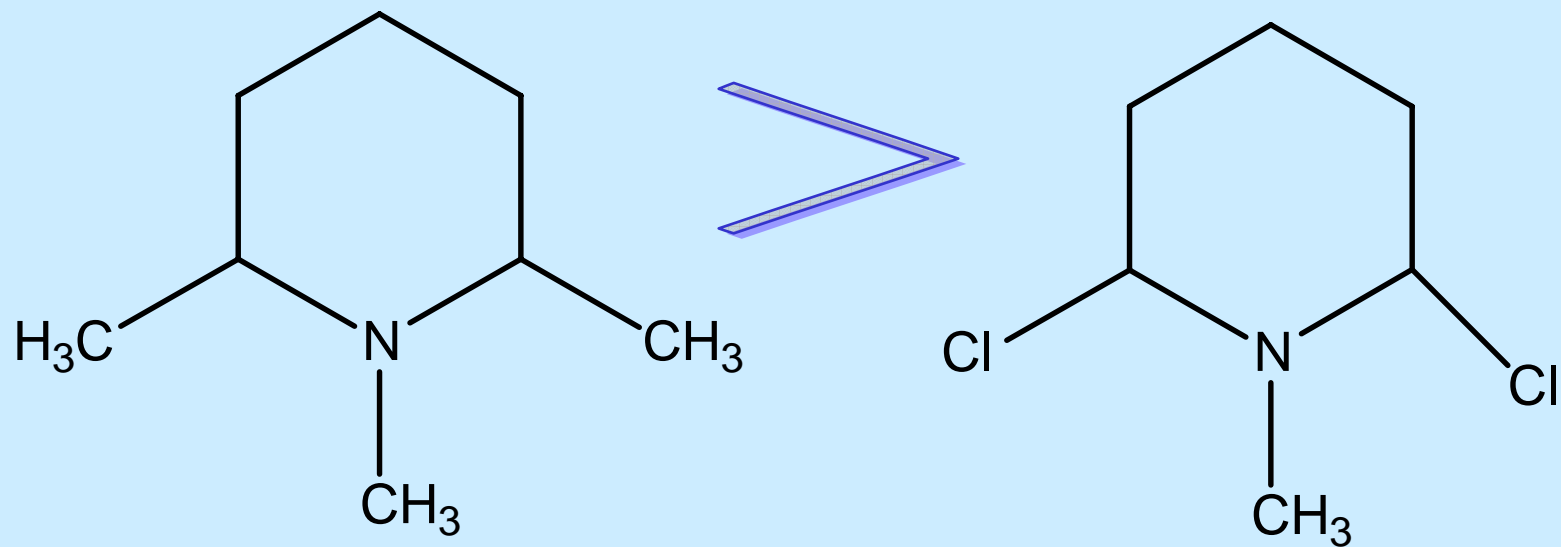


■ **酸性:** $\text{ClCH}_2\text{COOH} \gg \text{CH}_3\text{COOH}$

■ **原因:**



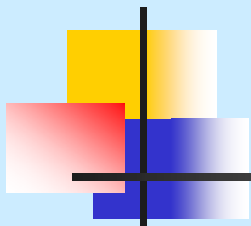
■ 碱性:



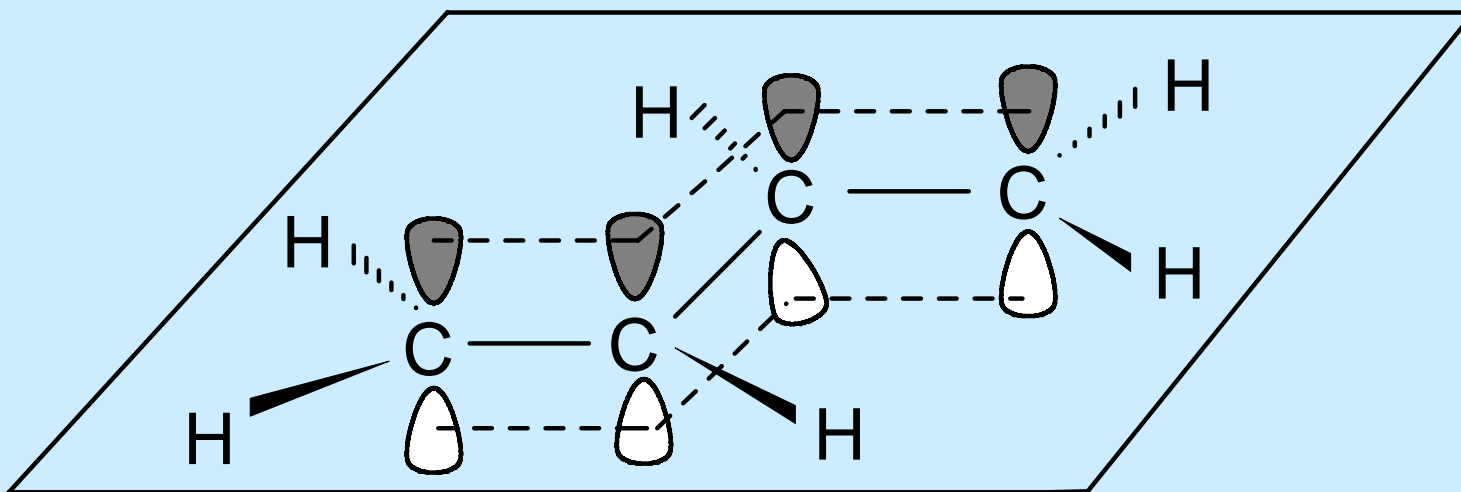


2. 共轭效应 (C效应)

- a. **定义**: 凡是因电子云密度的差异而引起的电子通过共轭体系沿着分子链向某一方向传递的电子效应, 均称为共轭效应
 - b. **分类**:
 - 1) 吸电子共轭效应 (-C)
 - 2) 推电子共轭效应 (+C)
- e.g + C : -Br, -I, -OH, -NH₂, -Ph
- C : -NO₂ , -COOH, -CN, -COR

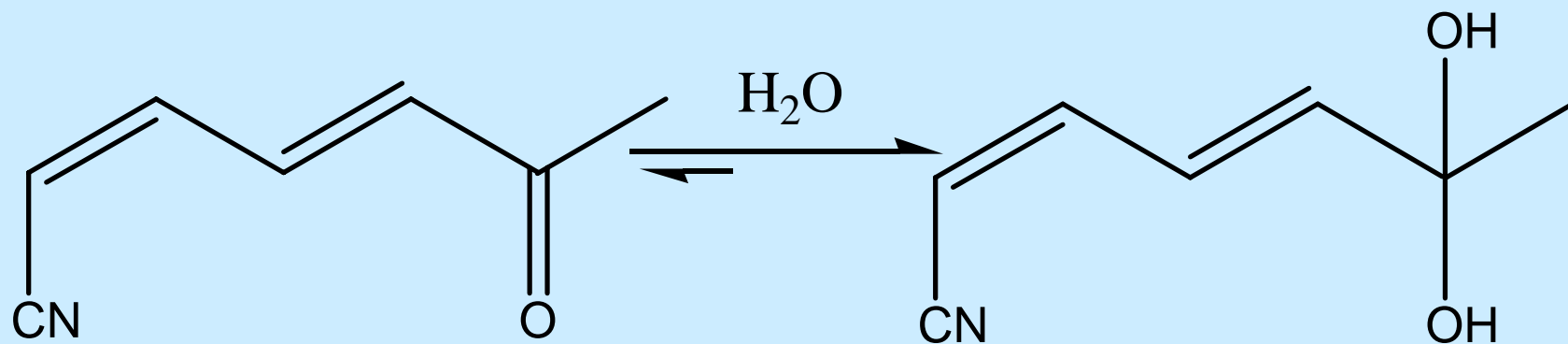
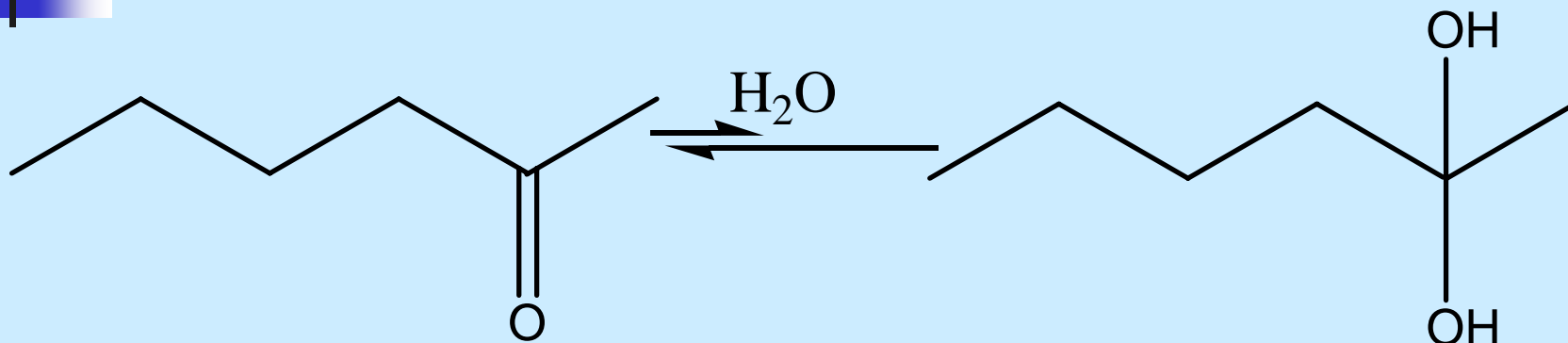


■ 电子通过共轭体系传递



π 电子的离域现象

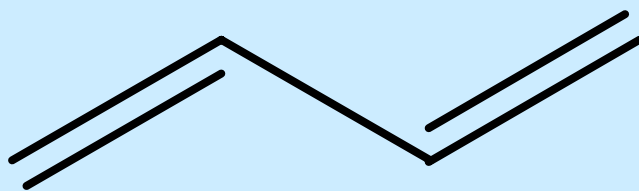
c. 特点：沿 π 键传递，不易衰减，不管共轭体系有多大，一般可贯穿整个体系



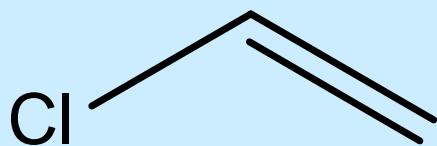


d. 共轭体系的类型:

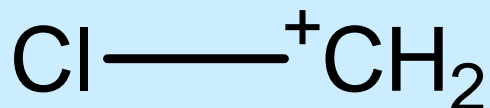
■ 1) $\pi - \pi$ 共轭:



■ 2) p - π 共轭:



■ 3) p - p 共轭:



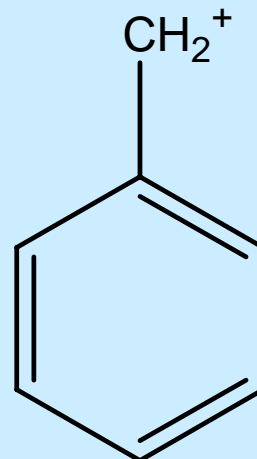
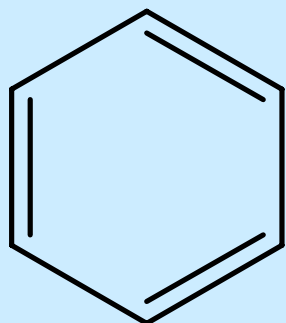
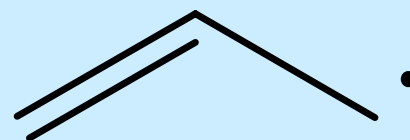
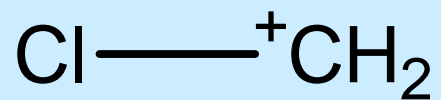
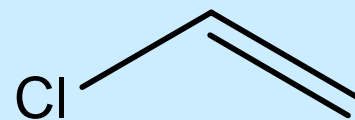
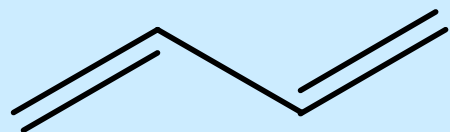
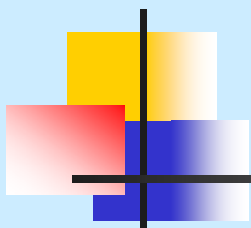


e. 共轭体系的命名:

■ Π_m^n

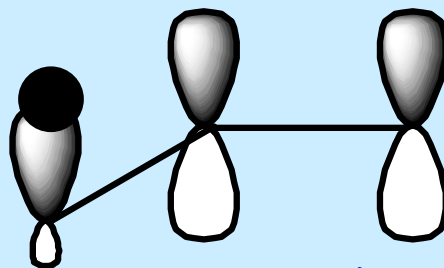
m=参与共轭的原子数

n=参与共轭的电子数

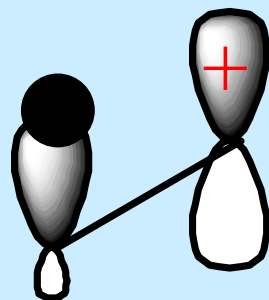


3. 超共轭效应

- a. 定义: C-H σ 键与 π 键或 p 轨道之间的共轭称为超共轭效应
- b. 分类: 1) $\sigma - \pi$ 超共轭效应

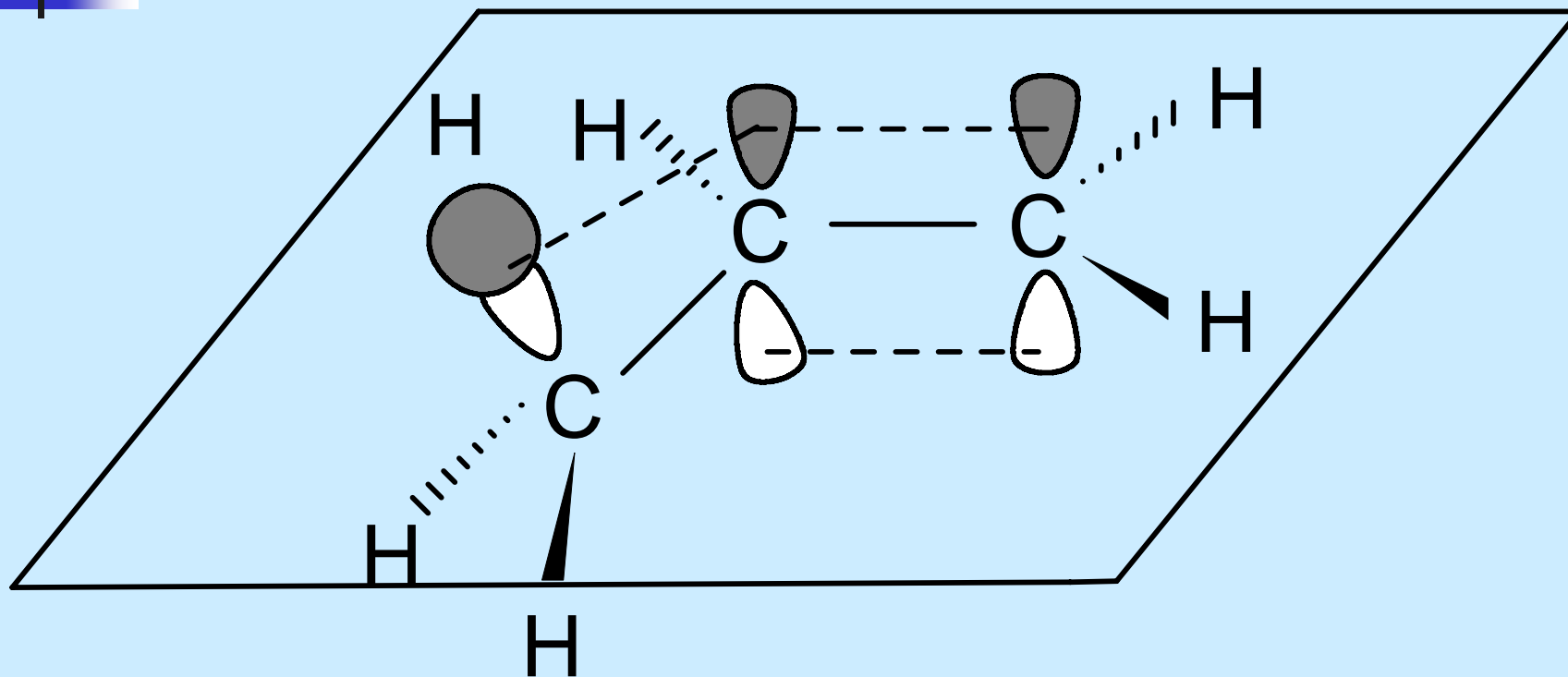


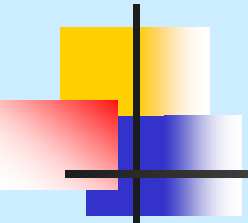
- 2) $\sigma - p$ 超共轭效应





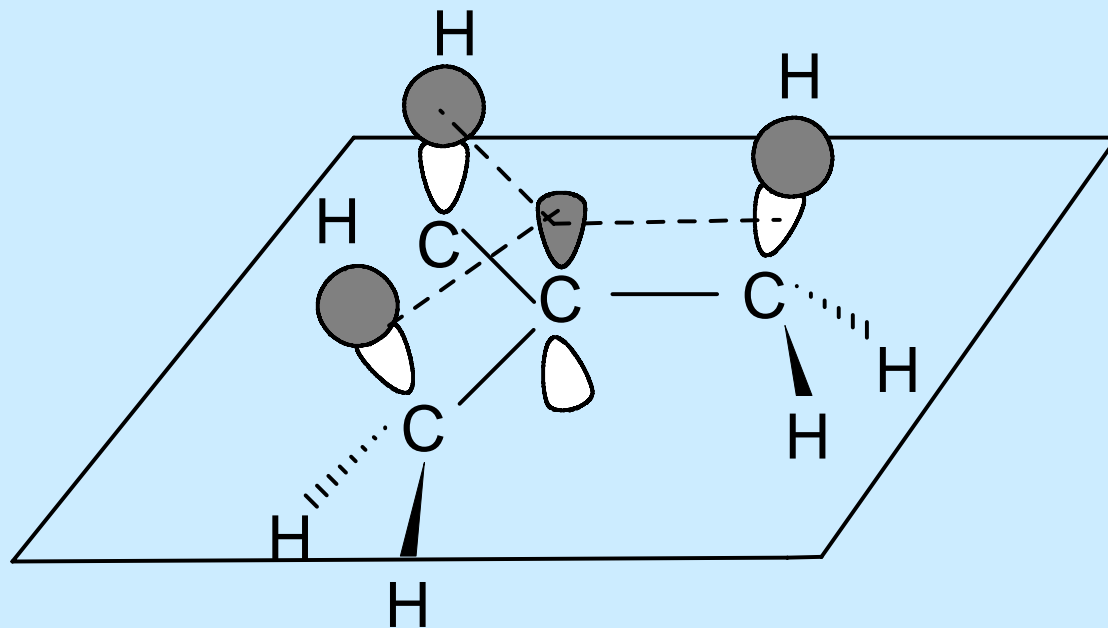
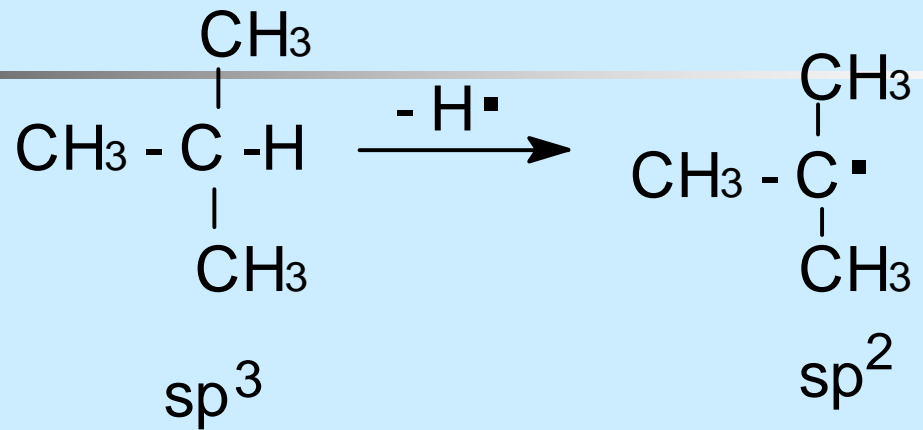
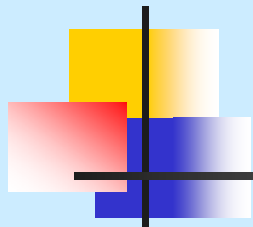
CH₃ > -CH₂R > -CHR₂ > -CR₃

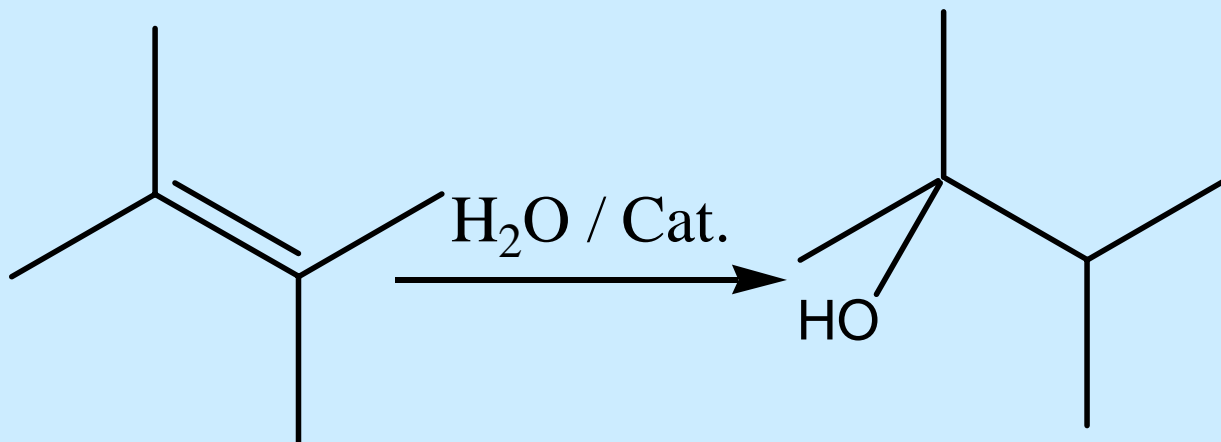
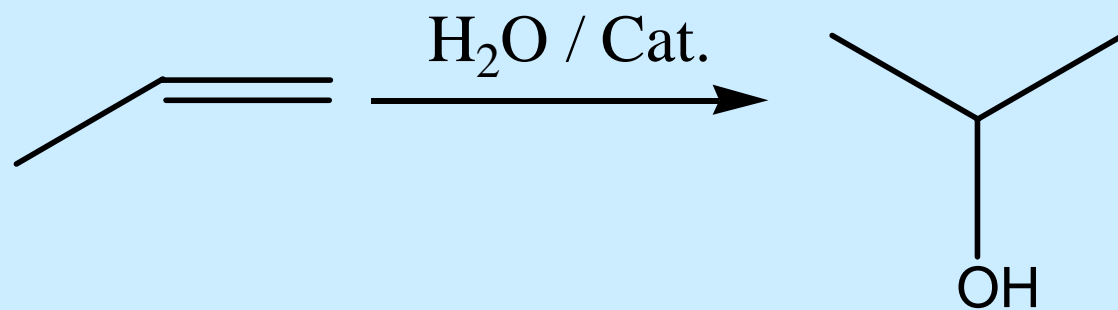
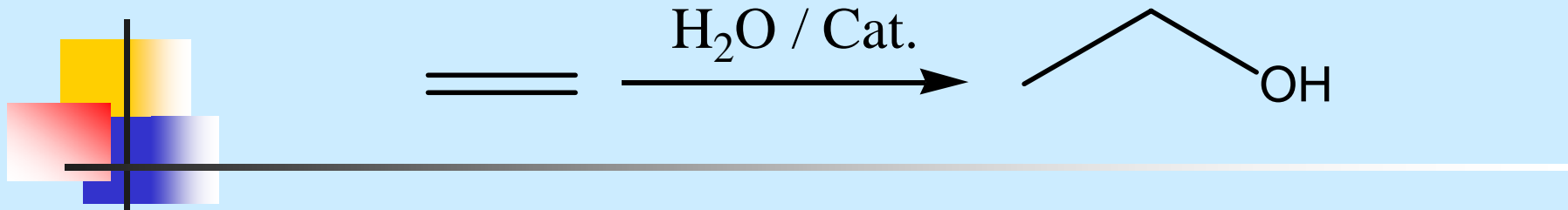


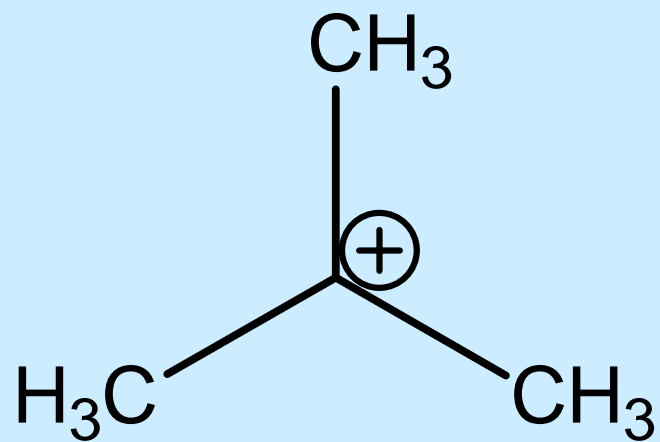
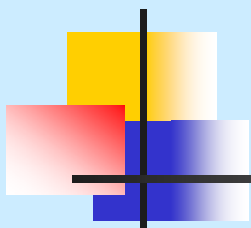


自由基 (C₄H₉)₃C· 的稳定性 —— 超共轭效应实例

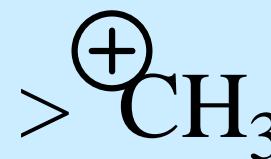
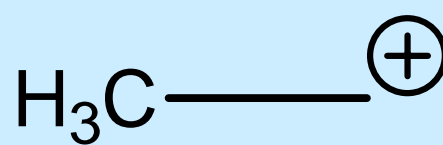
- -C₄H₉多，超共轭给电子作用强，稳定自由基结构。
- 一个自由基能否产生取决于一旦产生之后，是否有其它的因素来稳定这一结构，即结构稳定化因素。
- 自由基稳定顺序：
- $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ > \text{C}_4\text{H}_9\cdot$





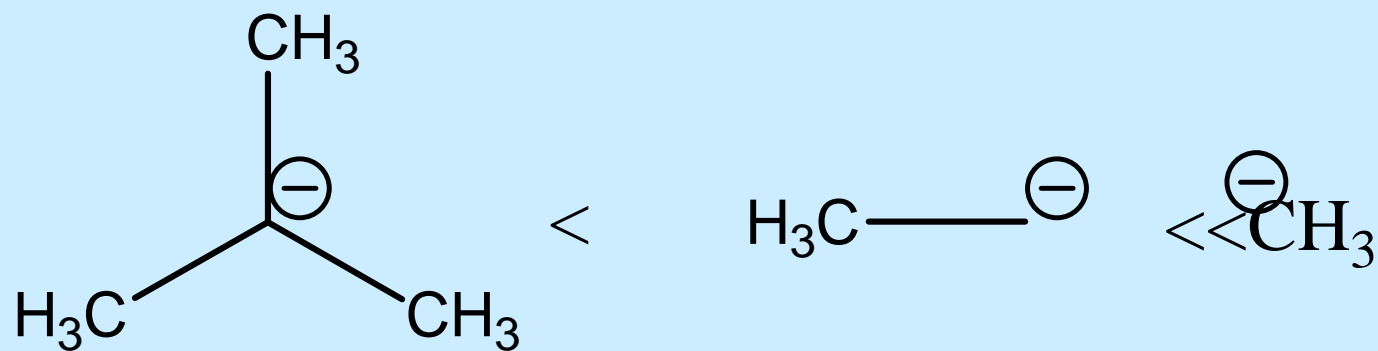
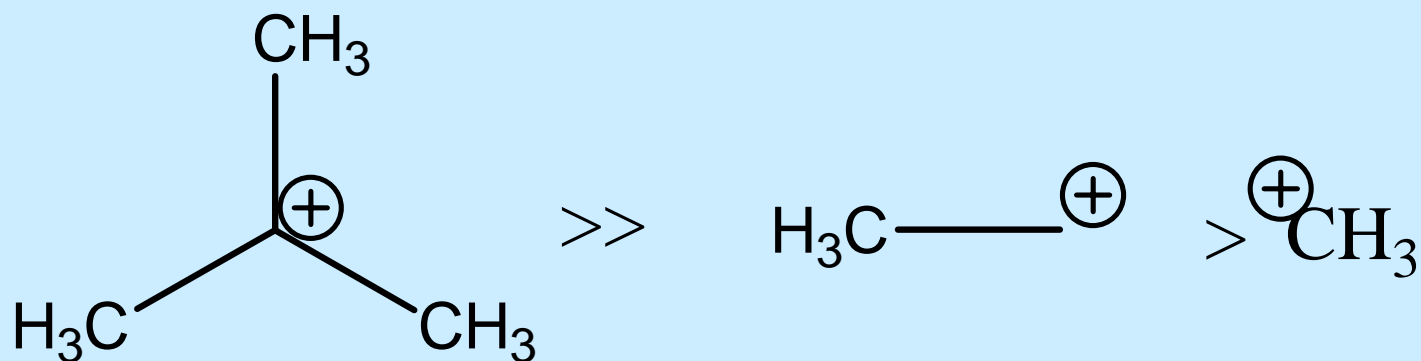


>>



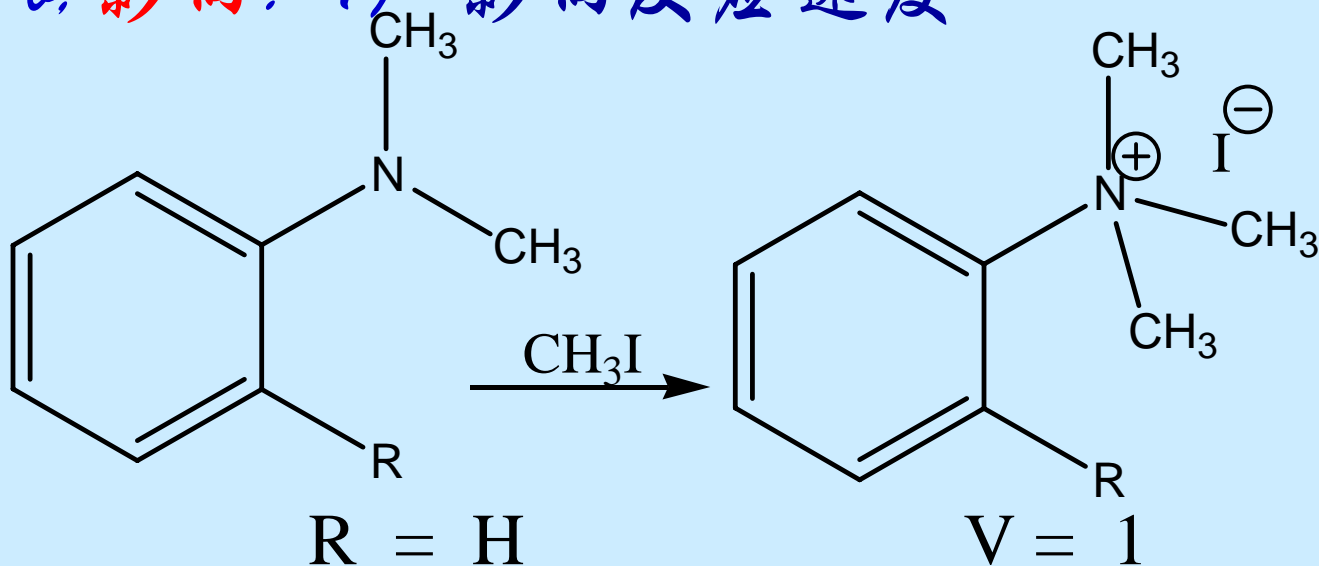
>

c. 特点：超共轭效应永远是推电子电子效应

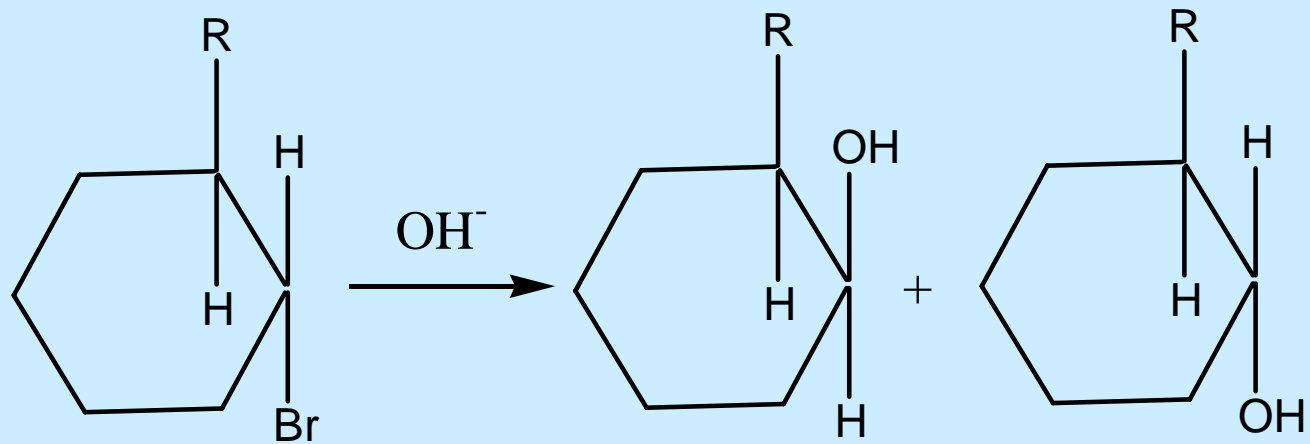
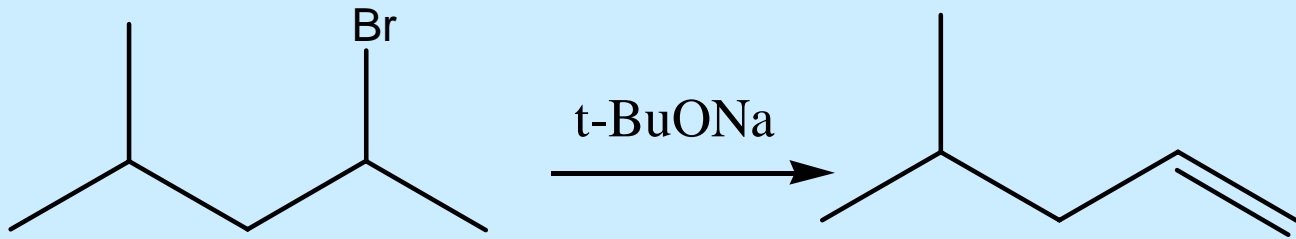
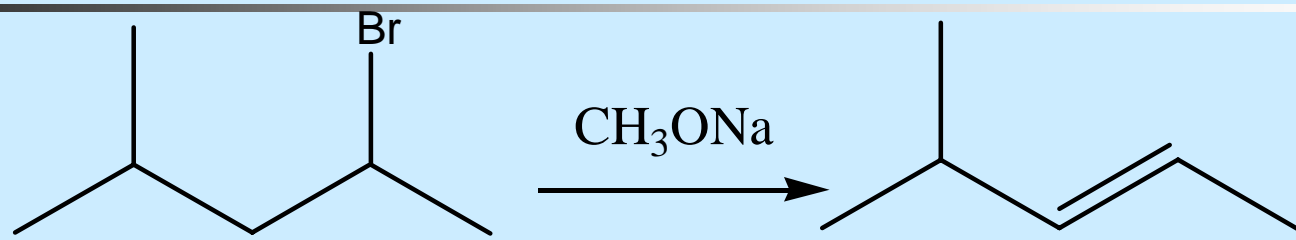
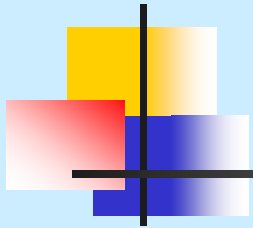


4. 空间效应

- a. 定义：原子或基团对反应中心的拥挤程度的影响
- b. 影响：1) 影响反应速度



$V = 0.0116$



2) 影响反应类型

