

有机化学A1

许 毓

xyu@ustc.edu.cn

第一章 绪论

一、有机化合物和有机化学

1. 有机化合物
2. 有机化学
3. 有机化学的发展与研究热点

二、有机化合物的结构

1. 离子键、共价键和配价键
2. 价键理论
3. 分子轨道理论
4. 共振论
5. 共价键的键参数
6. 分子间作用力
7. 有机化合物的分类

三、共价键的断裂和有机反应类型

四、酸碱理论

一. 有机化合物和有机化学

1. 有机化合物：碳化合物、碳氢化合物及其衍生物。

有机化合物有**2000多万种**(主要通过人工合成)，

无机物只有**几十万种**。

特性：

1. 分子组成复杂（例：VB₁₂ C₆₃H₉₀N₁₄O₁₄PCo）
2. 易燃烧
3. 熔点低
4. 难溶于水，易溶于有机溶剂（相似相溶原理）
5. 反应速度比较慢
6. 反应产物复杂，常伴有副反应发生，故收率低
7. 异构现象普遍存在（分子式相同的不同化合物叫异构体，这种现象叫**异构现象**。如构造异构、顺反异构、对映异构、构象异构等）

2. 有机化学：研究有机化合物来源、制备、结构、性能、应用以及有关理论、变化规律和方法学的一门科学。

三项内容：分离、表征、反应和合成

[分离] 从自然界或反应产物通过蒸馏、结晶、吸附、萃取、升华等操作分离出单一纯净的有机物。

[表征] 对分离或合成的有机物进行化学和物理行为的了解，阐明其结构和特性。

[反应和合成] 从某一有机化合物(原料)经过一系列反应转化成一已知的或新的有机化合物(产物)。

3. 有机化学的发展及其研究热点

“有机化学”(Organic Chemistry)的发展

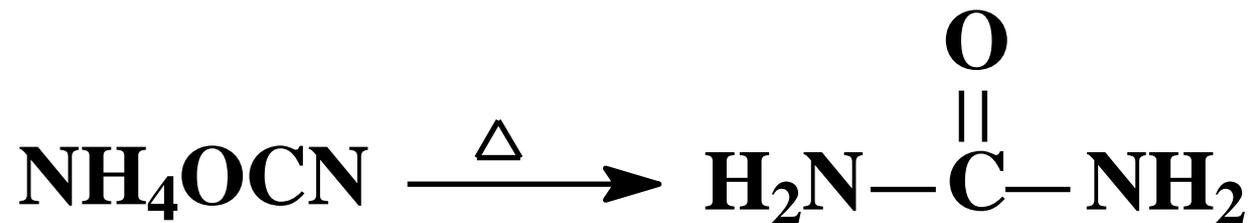
有机化学作为一门科学是在19世纪产生的，但是有机物在生活和生产中则由来已久。

最初是从天然产物中提取有用成分：植物中提取染料、药物和香料；甘蔗中提取蔗糖；

以后发展了天然产物的加工：木材的干馏

在十八世纪末，已得到一系列纯粹的化合物：酒石酸、柠檬酸、苹果酸、没食子酸、乳酸、尿酸、尿素等

1828年，德国化学家魏勒(Wöhler,F.)制尿素：



1845年，柯尔伯(H. Kolber) 制得**醋酸**；

1854年，柏赛罗(M. Berthelot)合成**油脂类化合物**；

尔后，布特列洛夫合成了**糖类化合物**；

.....

有机化学真正成长为重要的科学分支，则是在一系列的
理论发展和技术的近步实现以后的事：

1865年，德国化学家Kekule发展了**有机物结构学说**；

1874年，荷兰化学家Van't Hoff和法国化学家Le Bel
提出：**饱和碳原子的四个键指向以碳为中心的四面体的
四个顶点**；

1917年，美国化学家Lewis提出**共价键电子理论**；

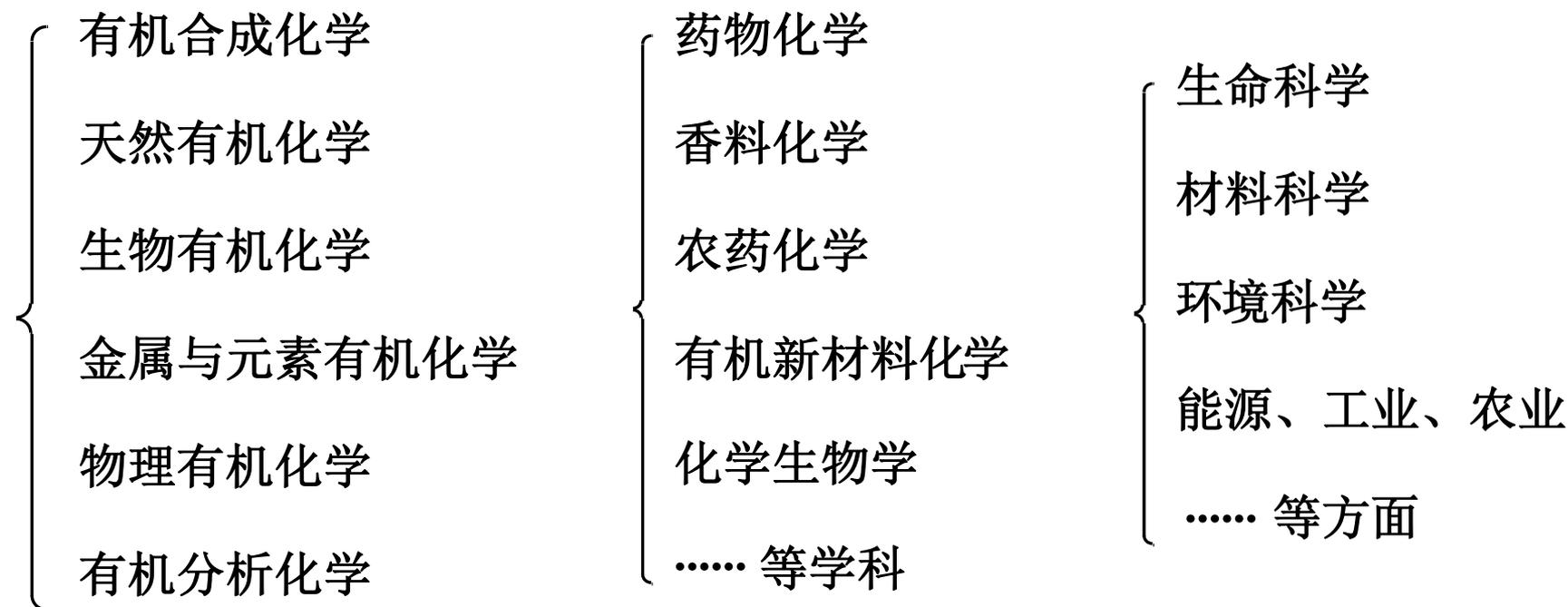
1931年，美国化学家Pauling提出**杂化轨道理论**；

1950's ,美国化学家Woodward 和Hofmann合作提出
分子轨道对称性守恒理论。

.....

200年来，有机化学从经验的摸索总结发展为定量计算，从分离天然来源发现新有机物发展为在理论指导下合成出千百万种自然界不存在的化合物，有机化学实验技术的进步也促使它成为一门系统的学科。

• 有机化学是一门迅速发展的学科



Nobel Prize in chemistry

1901~2000年，诺贝尔化学奖共92项，其中有机化学方面的化学奖56项，占化学奖61%。

2001-2020，诺贝尔化学奖共20项：

- ◆ 2001, 2005, 2010年奖给了有机化学领域。
- ◆ 2007年，奖给了固体表面化学领域。
- ◆ 2011年，奖给了无机化学领域，发现准晶体。
- ◆ 2013年，奖给了理论化学领域，开发多尺度复杂化学系统模型。
- ◆ 2016年，分子机器的设计和合成。
- ◆ 2019年，发展锂电池
- ◆ 其余12项都奖给了与生物相关的领域。



William S. Knowles

美国，已退休



Ryoji Noyori

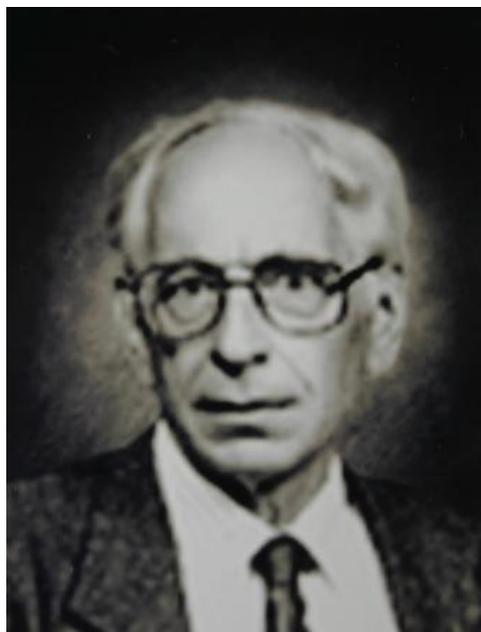
日本名古屋大学



K. Barry Sharpless

美国，Scripps研究所

**2001年诺贝尔化学奖：“手性催化氢化反应”，
“手性催化氧化反应”**



法国科学家伊夫-肖万(Yves Chauvin)

法国石油研究所



美国科学家理查德-施罗克(Richard R. Schrock)

麻省理工学院



美国科学家罗伯特-格拉布(Robert H. Grubbs)

加州理工学院

2005年诺贝尔化学奖：烯烃复分解反应



美国科学家理查德·赫克

日本科学家根岸荣一

日本科学家铃木章

2010年诺贝尔化学奖： “钯催化交叉偶联反应”

当代有机化学发展的重要趋势之一：**与生命科学的结合。**

- 1981 ~ 2000，诺贝尔化学奖有**8项**颁给了与生命科学有关的项目，2001-2020，诺贝尔化学奖有**12项**颁给了与生命科学有关的项目；
- 有机化学的**价键理论、构象理论、各种反应及其反应机理**成为现代生物化学和化学生物学的理论基础；
- 在蛋白质、核酸的组成和结构研究、顺序测定方法的建立、合成方法的创建等方面，有机化学为分子生物学的建立和发展开辟了道路；
- 确定**DNA**为生物体遗传物质，是由生物学家和化学家共同完成；

有机化学发展的重要趋势之一：与材料科学的结合：

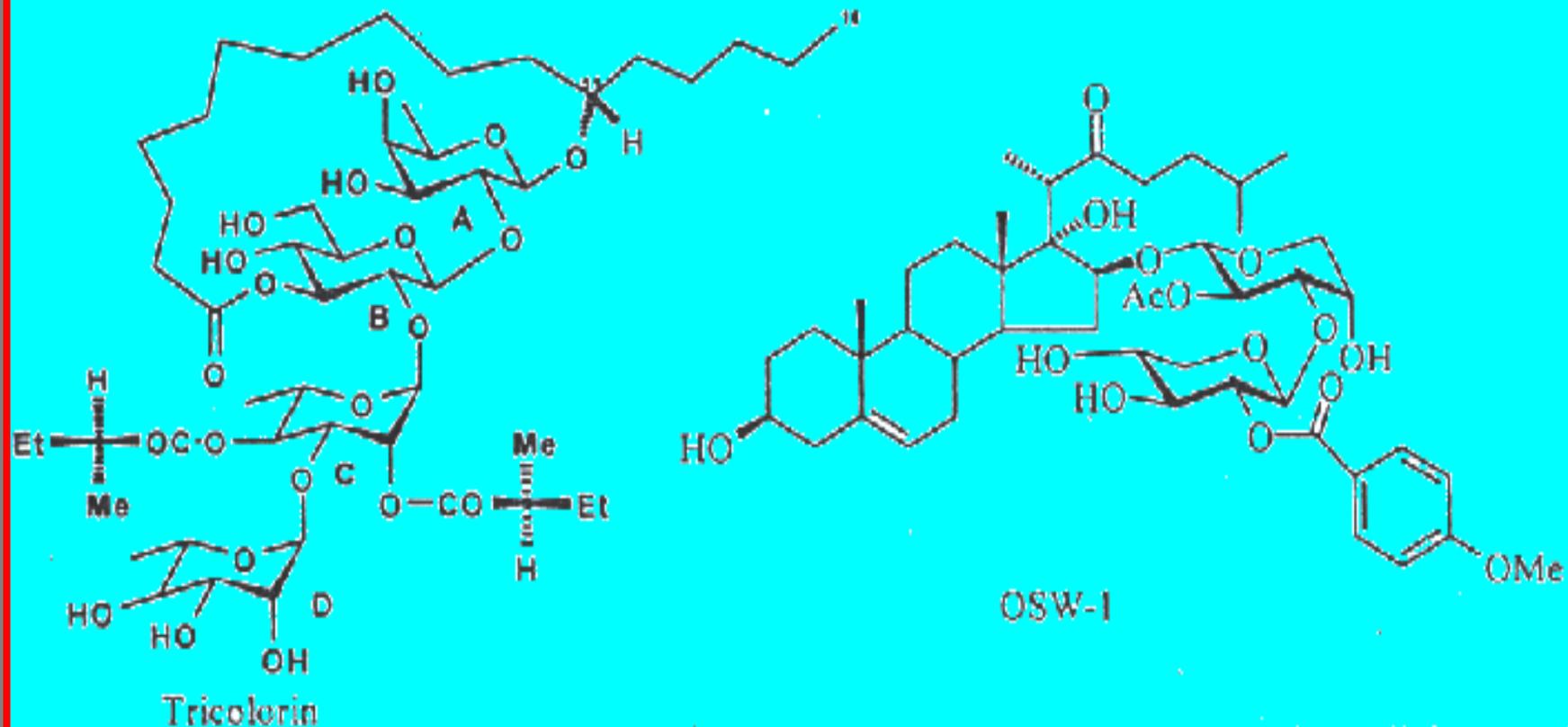
1. 化学结构种类多；
2. 能够有目的地改变功能分子的结构，进行功能组合和集成；
3. 能够在分子层次上组装功能分子，调控材料的性能。

当前研究的热点领域：

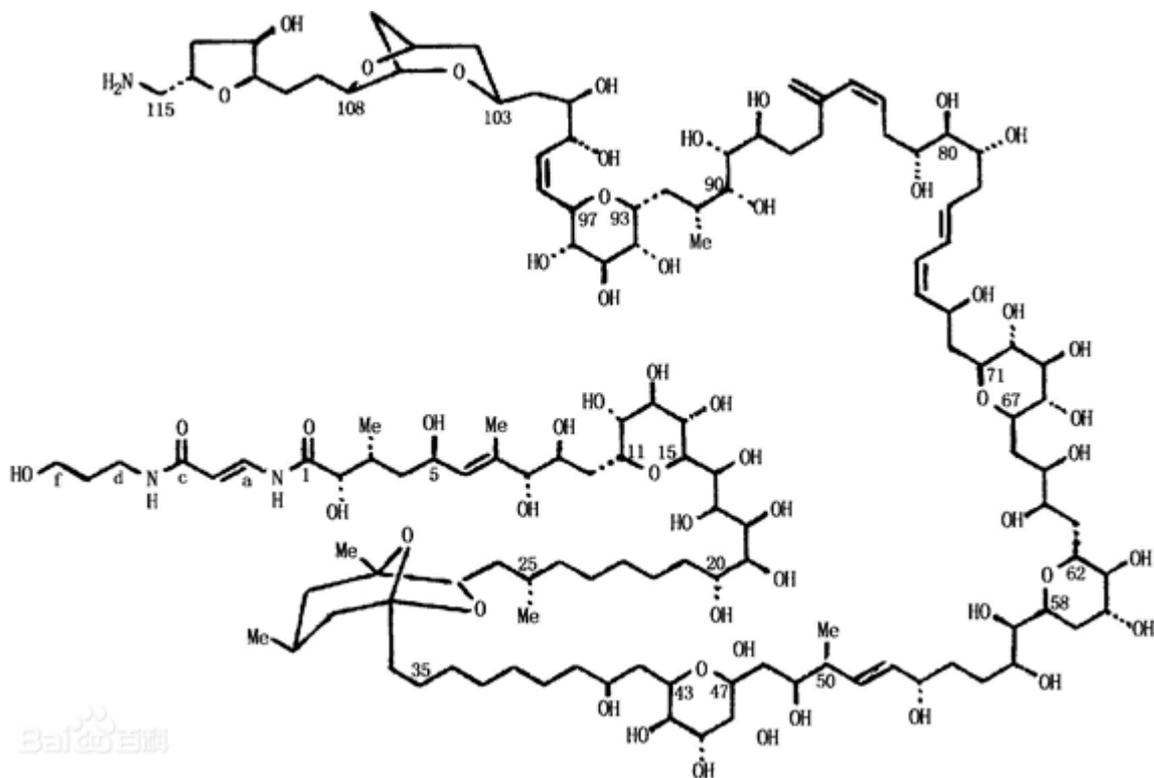
1. 具有潜在光、电、磁等功能的有机分子的合成和组装
2. 分子材料中的电子、能量转移和一些快速反应过程的研究；
3. 研究分子结构、排列方式与材料性能的关系，发展新的分子组装的方法，探讨产生特殊光电磁现象的机制；
4. 探索新型分子材料在光电子学和微电子学中的应用等

有机合成化学

树脂糖苷(Tricolorin)及高抗癌活性的甾体皂甙(OSW-1):



1989年美国Harvard大学kishi教授等完成海葵毒素(palytoxin)的全合成。

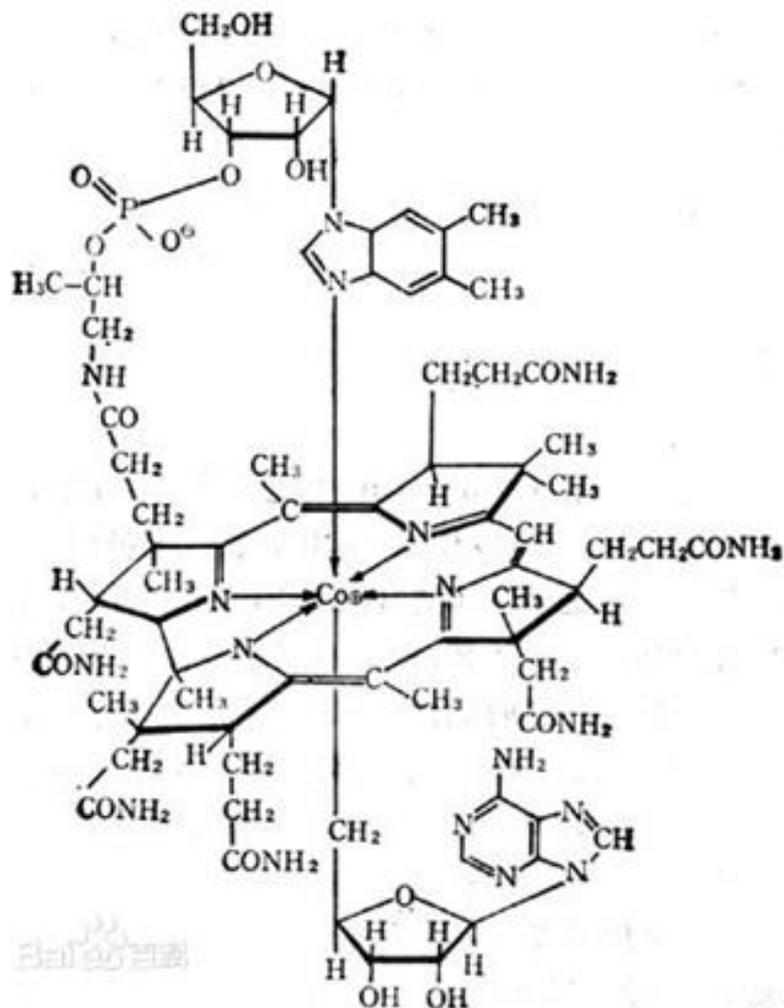


最早是从海葵中分离出来，分子式 $C_{129}H_{223}N_3O_{54}$ ，

其卵的毒性最大，1g卵所含毒素可杀死10万只20g体重的小白鼠，

它是迄今为止在非蛋白毒素中毒性最强的化合物，具有抗癌、溶血等多种生物活性。

Woodward于1973年完成VB₁₂全合成



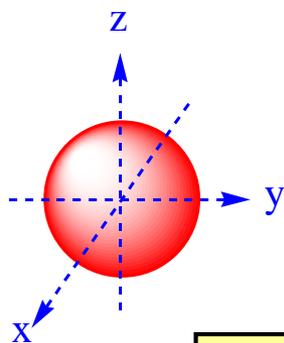
Robert Burns Woodward

二. 有机化合物的结构

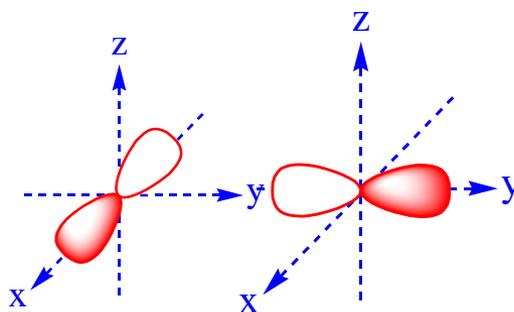
原子结构：原子核和核外电子组成

- 原子轨道：

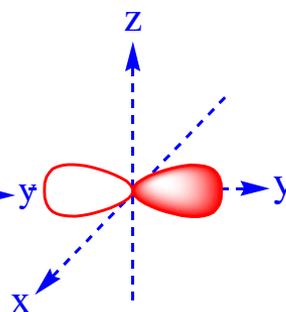
- ♥ 原子内电子围绕原子核运动出现几率最大的空间区域。
- ♥ 处于不同能层的电子有着不同的轨道：**s**、**p**、**d**、**f**、...
- ♥ 不同的轨道有着不同的空间伸展方向。



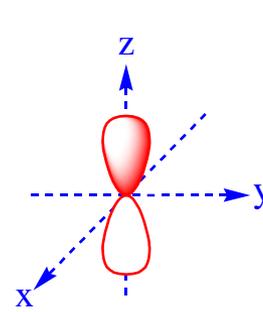
s-轨道



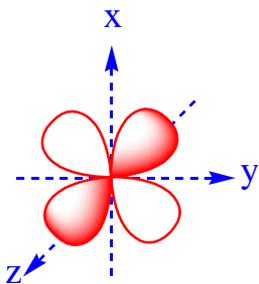
p_x -轨道



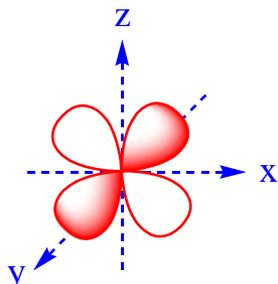
p_y -轨道



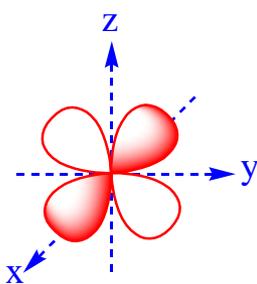
p_z -轨道



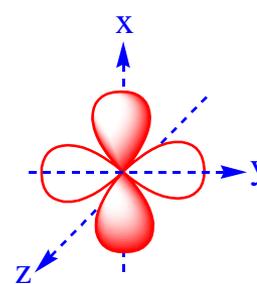
d_{xy} -轨道



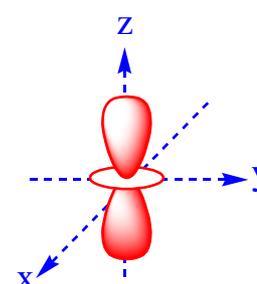
d_{xz} -轨道



d_{yz} -轨道



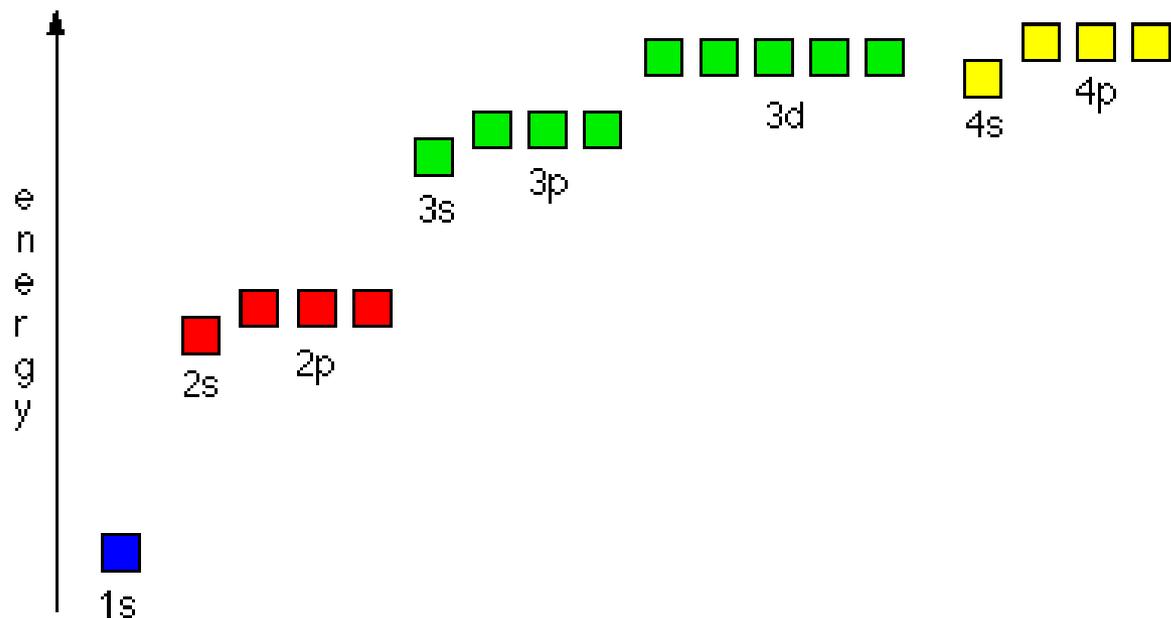
$d_{x^2-y^2}$ -轨道



d_{z^2} -轨道

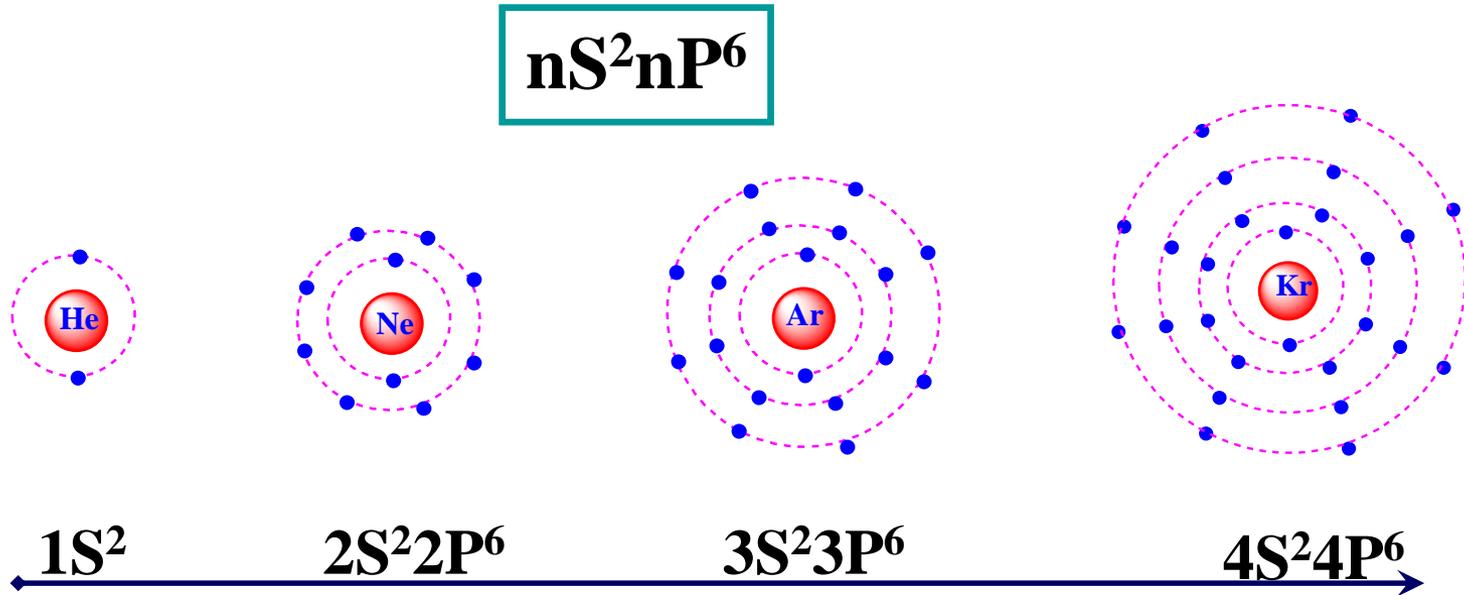
原子轨道中电子的排布规律:

- 能量最低原理
- Pauli不相容原理
- Hund规则



八电子规则

惰性气体很稳定,其原子最外层具有8个电子。

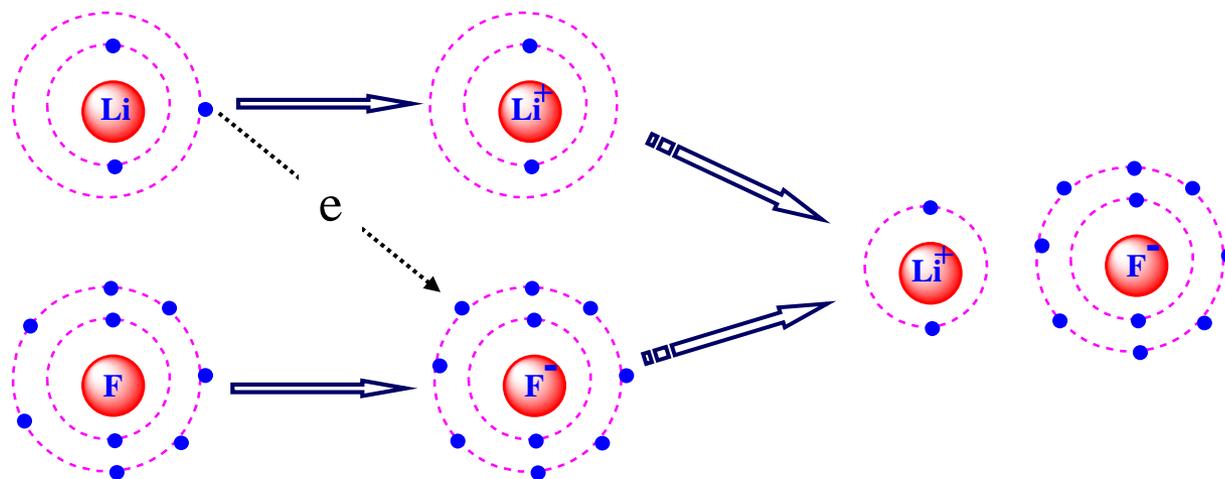


当原子间相互作用(化合)形成分子时,倾向于使最外层电子满足惰性气体原子最外层的电子结构。

1. 离子键、共价键、配位键

离子键：通过电荷的转移而形成的两种带相反电荷的离子，它们之间存在静电吸引力，这种力称为离子键。

醋酸钠分子中 CH_3COO^- 和 Na^+ 之间的化学键就是离子键。

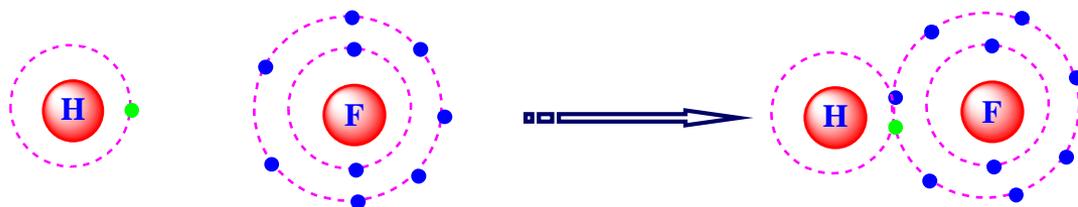


- ✦ 成键原子间电负性相差较大
- ✦ 成键原子外层电子结构接近于八隅体（外层电子排布为 $8e$ ）
- ★ 活泼的金属与活泼的非金属间常通过离子键作用形成分子。

离子键的表示： LiF , Li^+F^- ； NaCl , Na^+Cl^-

共价键:

成键原子的电负性相差不是很大，难以通过价电子转移达到外层八电子的结构，成键原子间可通过**共享电子对**的方式达到外层八电子的结构。这种通过成键原子间各提供一个电子而共用一对电子形成的化学键称为共价键。



共价键的表示:

共价键所共用的一对电子

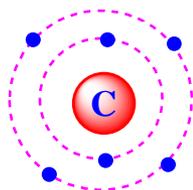
◆ 可用两点 “ : ” 来表示; **H:F**

◆ 也可用短横 “ — ” 来表示。 **H—F**

称之为**电子式或Lewis结构式**

有机化合物中碳原子的化学键

碳，第二周期，第四主族， $1S^22S^22P^2$



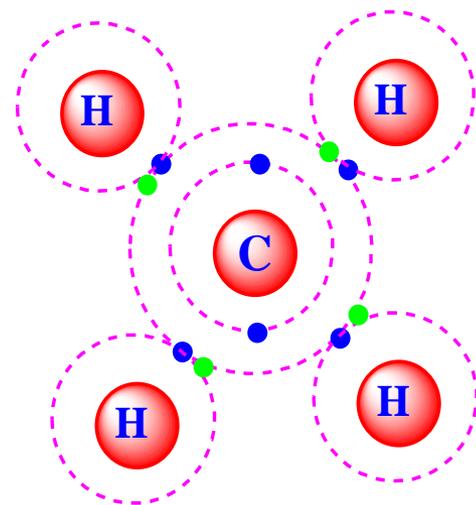
既难失去四个电子 $\rightarrow C^{+4}$
也难得到四个电子 $\rightarrow C^{-4}$

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



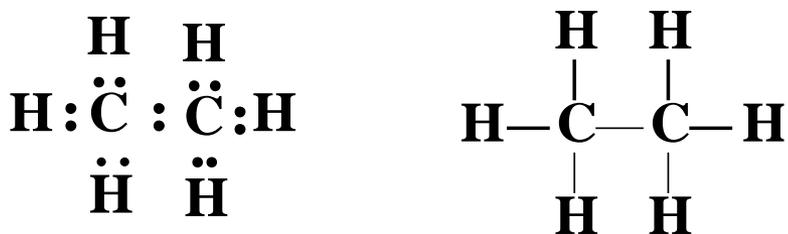
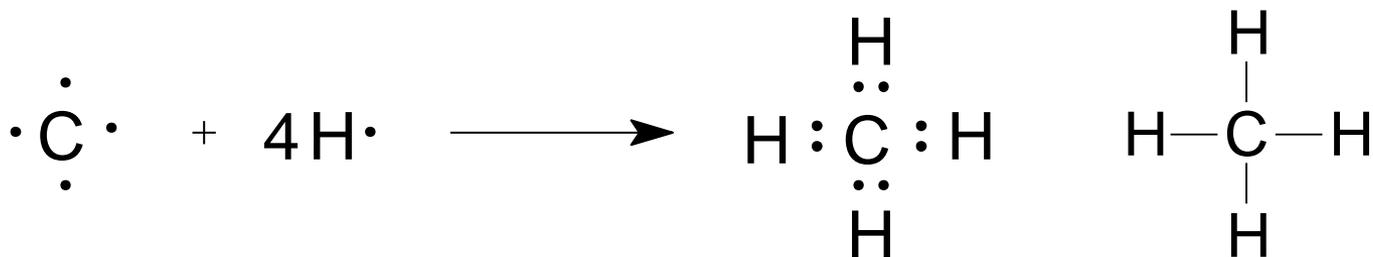
CH_4



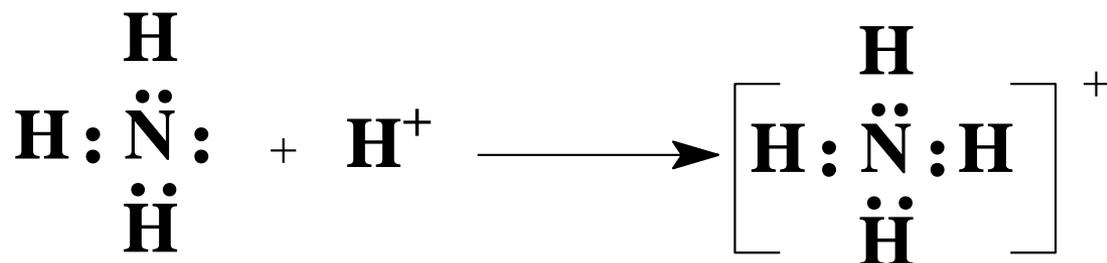
一对电子把两个原子结合在一起形成的键，称为**共价键**。

共价键也是一种静电引力，是键电子和两个核之间的吸引力。

Lewis结构式



配价键：它是一种**特殊**的共价键，形成键的电子对在成键以前是属于一个原子的。



供给电子对的原子叫给予体；接受电子对的原子叫接受体；生成胺离子后，4个N-H键完全是相同的，彼此之间没有差别。

这就是1916年Lewis提出的**共价键理论**。

Lewis共价键理论的成就与不足

- 成就

- ★ 比较合理地解释了离子键与共价键的区别；
- ★ 解释了形成共价键的原子间可以根据共用电子对的数目形成单键、双键或三键。

- 不足

- ? 为什么共享一对电子就可以促使两个原子结合在一起；
- ? 单键、双键和三键的差别；
- ? 分子的形状。

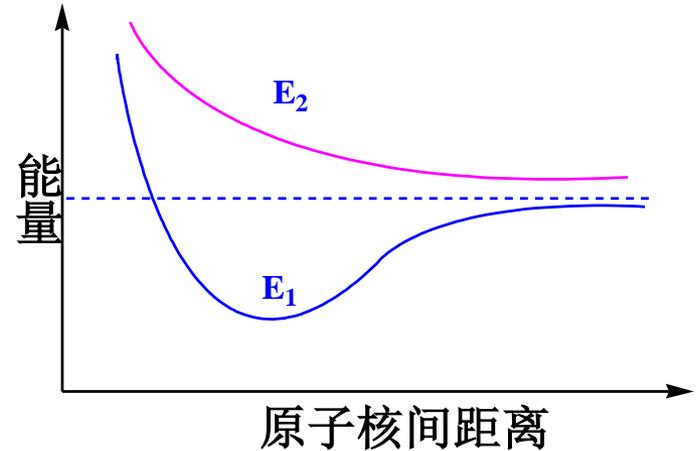
2. 价键理论 (Valence Bond Theory, VB)

Hilbert and London

氢气分子为例（量子力学的一种假设）：



实际情况是两种极端的叠加。



当两个原子核达到一定距离时，由于电子交换，总能量比两个分开的原子能量低，从而形成稳定的共价键。

此键具有特定的键长和键能，计算结果与实验结果非常接近，此法称为**价键法**。

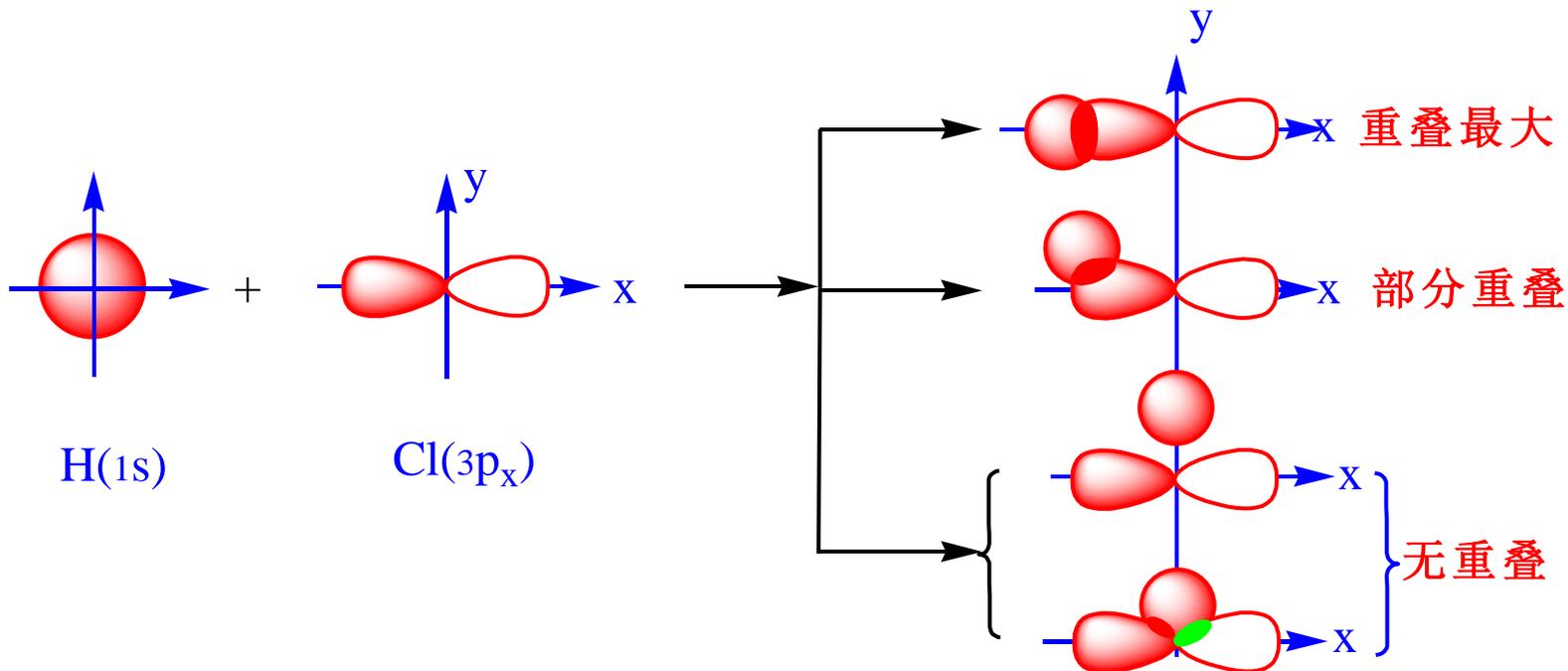
此方法认为两个原子各出一个电子成键，又称为**电子配对法**。

两个电子自旋反平行，接近过程中能量降低，吸引力大于排斥力；两力相等时，体系能量最低，原子结合形成共价键（如右上图）。

两原子都有未成对电子
且它们的自旋相反

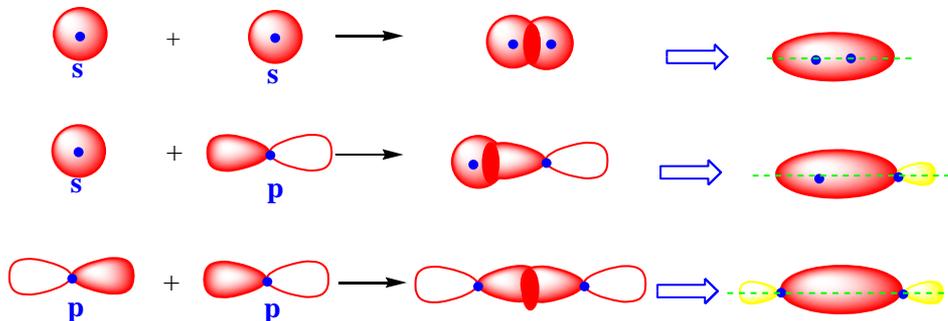
原子轨道重叠
(电子匹配)

成键 (定域键)



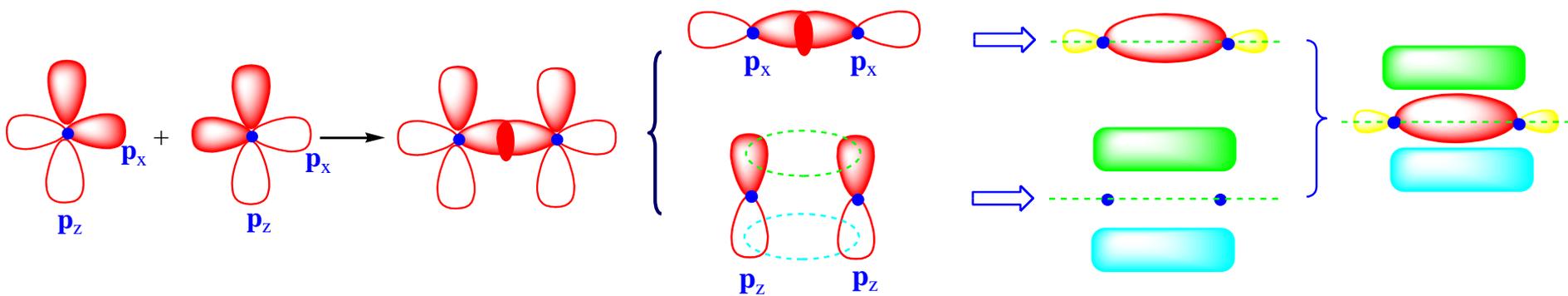
两种不同的成键方式

- Sigma 键 —— σ



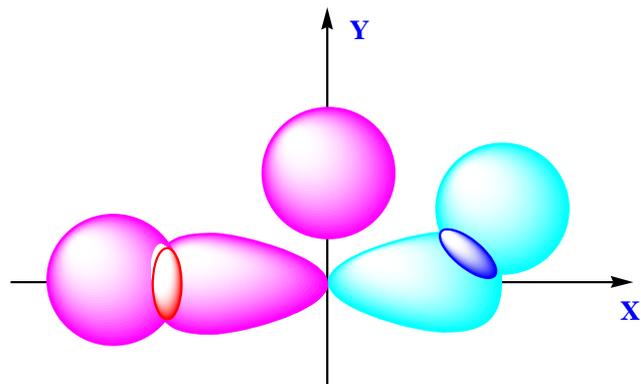
成键轨道沿键轴方向以头碰头方式重叠, 成键电子云围绕键轴呈轴对称分布.

- Pi 键 —— π



成键轨道沿键轴方向以肩并肩方式重叠, 成键电子云沿键轴呈平面对称分布.

价键理论要点



S轨道与P轨道重叠的方向性

- **自旋方向相反的未成对电子**互相接近时才能形成稳定的共价键；
- 有几对自旋方向相反的未成对电子对就可以形成几个共价键,没有未成对电子则不能形成共价键;若未成对电子已经配对,它就不能再与其它原子的未成对电子配对成键—**共价键的饱和性**;
- 形成共价键实质上是电子云的重叠,成键时**电子云重叠越多**则形成的键越强,因而 σ 键比 π 键强.成键时要尽可能在电子云密度最大的地方重叠—**共价键的方向性**.
- 能量相近的原子轨道可进行杂化,组成能量相等的杂化轨道(以后讲)

价键理论的成就与不足

- * **成就:**
 - 阐明了共价键的本性;
 - 对问题的说明较形象, 易理解和接受。
- * **不足:**
 - ? 电子配对后应呈反磁性, 而氧气却具有顺磁性?
(有未成对电子的物质具有顺磁性)
 - ? 有机共轭分子的问题?

例如:

$\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$ 两个双键, 氢化热 -236.6 kJ/mol

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 一个双键, 氢化热 -136.7 kJ/mol

不是二倍 ?

3. 分子轨道理论

分子轨道：分子中电子的运动状态，即**分子轨道**，用波函数 ψ (Ψ) 表示，

分子轨道近似用**原子轨道** ϕ (Φ)**的线性组合**来表示。

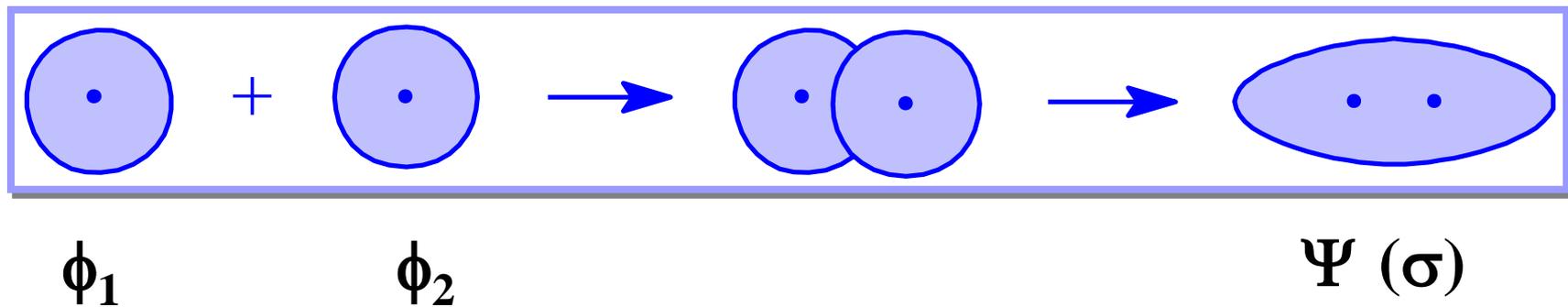
组合时：轨道数目不变：原子轨道数目等于分子轨道数目。

轨道能量改变：低于、高于或等于原子轨道能量。

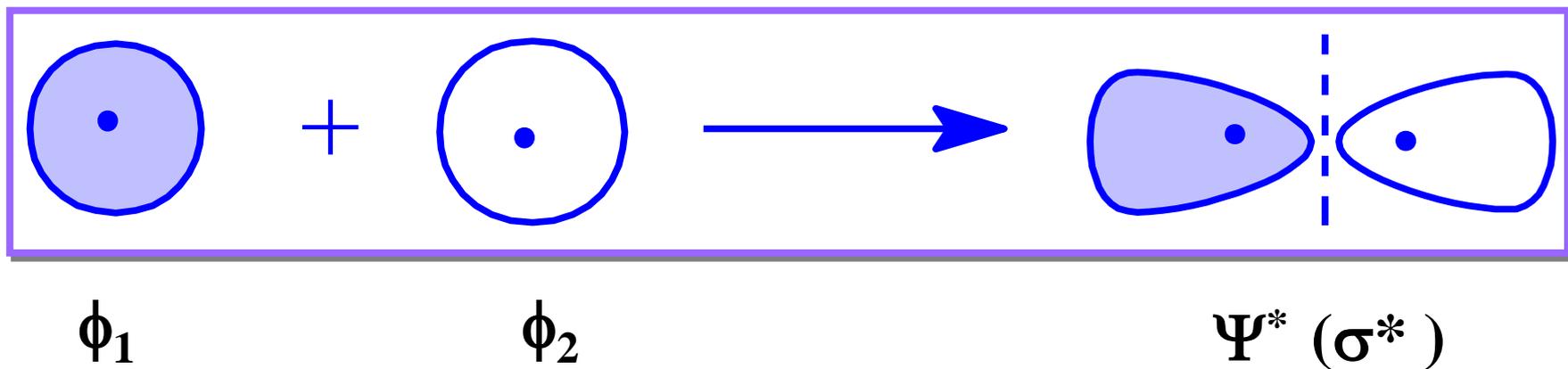
$$\Psi_{\text{成键}} = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$$

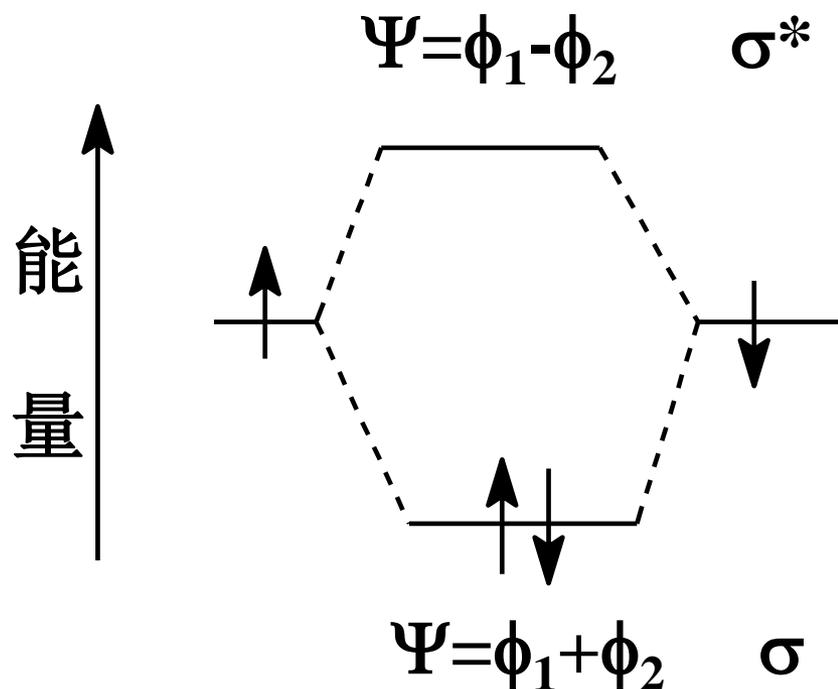
$$\Psi_{\text{反键}} = c_1\phi_1 - c_2\phi_2$$

成键轨道:



反键轨道:





分子轨道中电子填充
遵循:

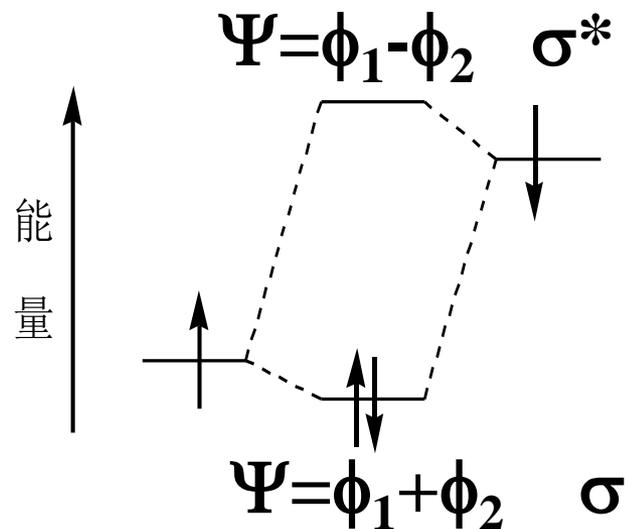
- 能量最低原理
- Pauli不相容原理
- 洪特规则

成键轨道能量比原子轨道能量低，反键轨道能量比原子轨道高；

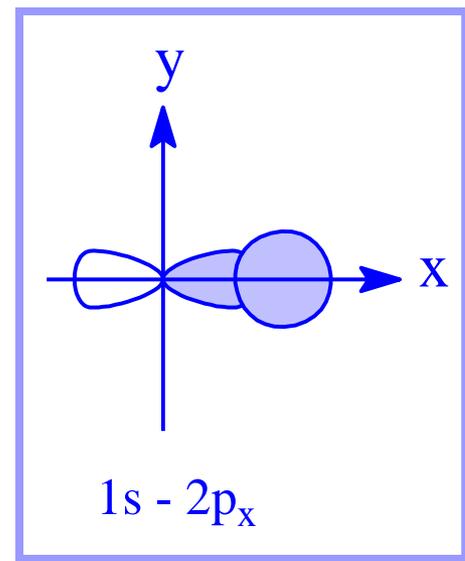
电子从原子轨道进入成键分子轨道，形成化学键，体系能量降低，形成稳定分子。

原子轨道组合成分子轨道还有**三个**必备条件：

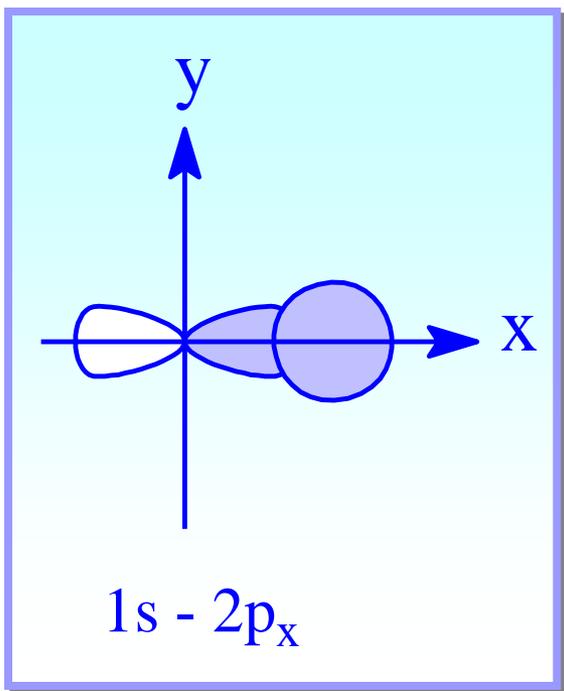
能量相近：指组成分子轨道的两个原子轨道能量比较接近，这样才能有效成键。



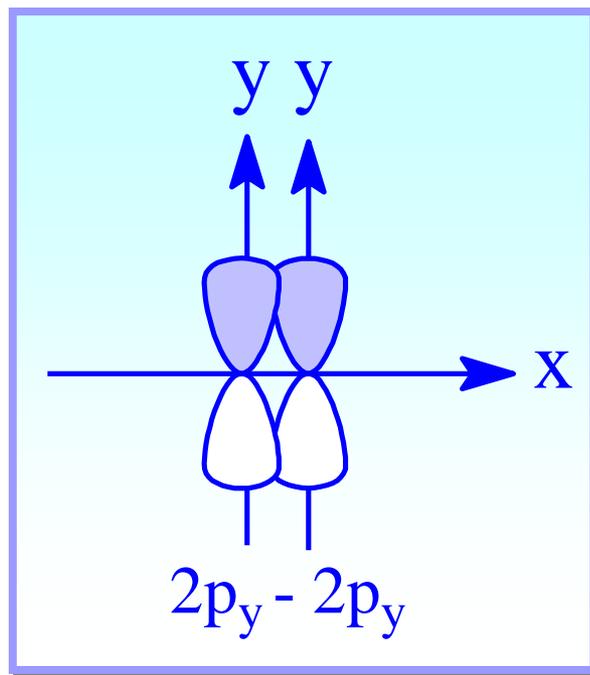
电子云最大重叠：两个原子轨道在重叠时必须有一定方向，以便使重叠最大，最有效，组成的键最强



对称性匹配：原子轨道在不同的区域有不同的波相，相同的波相重叠，能有效成键，不同的波相重叠，不能有效成键。



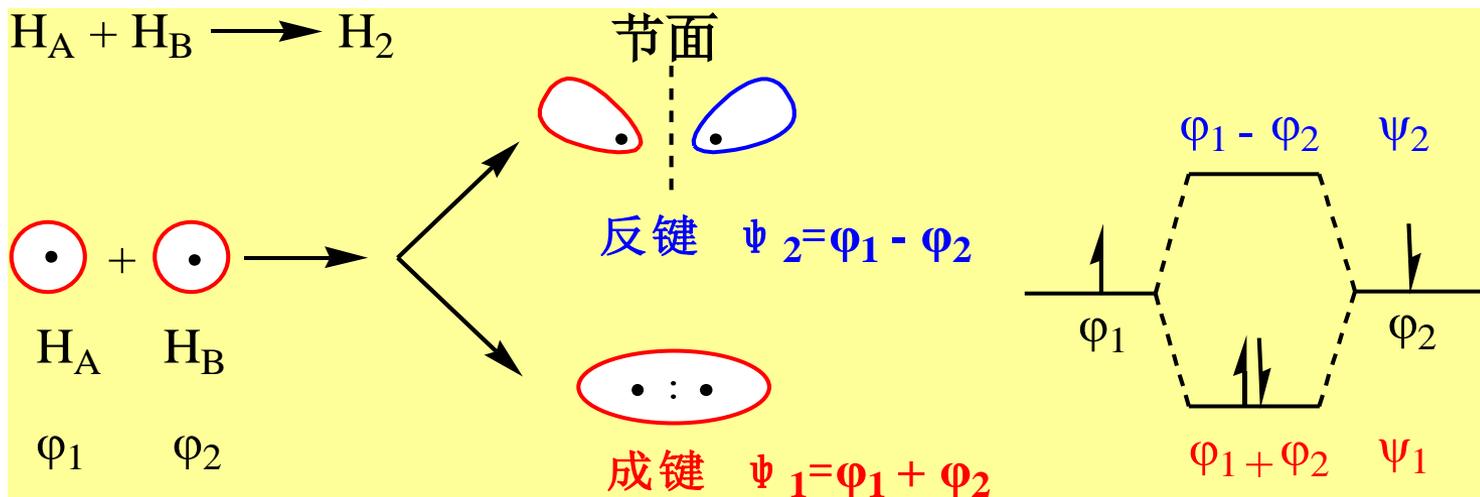
σ 键



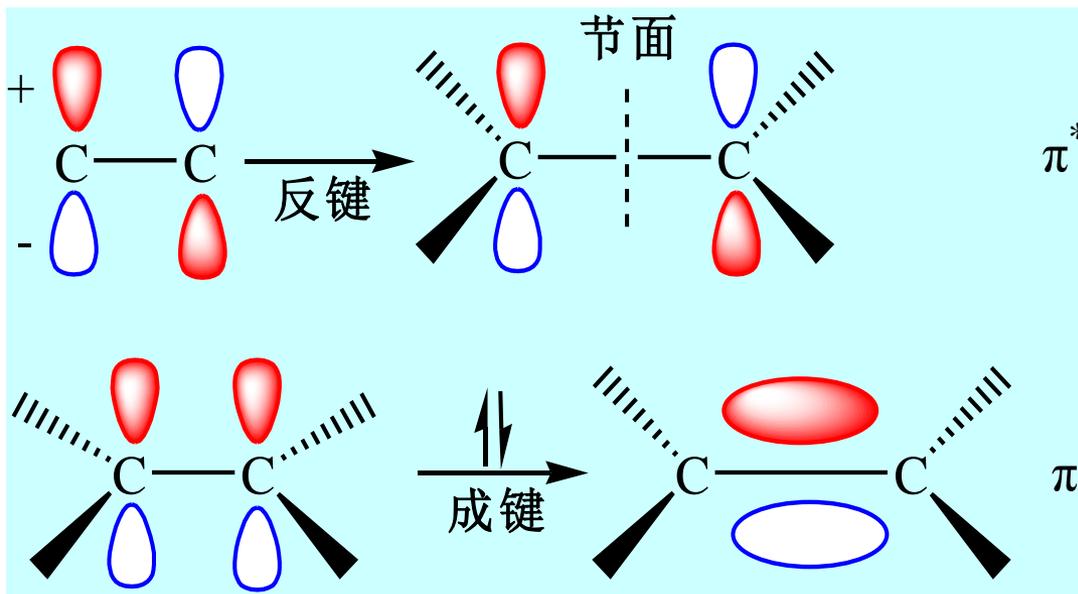
π 键

成键轨道与反键轨道电子云特征:

σ 键



π 键



分子轨道理论解释氧分子的顺磁性问题：

O_2 , 分子轨道中电子的排布如下：



- ◆ π_{2py}^* 及 π_{2pz}^* 轨道有两个自旋平行的单电子，故氧分子具有顺磁性。（有未成对电子的物质具有顺磁性）
- ◆ 可以解释丁二烯的氢化热问题（电子离域，共轭）
（第四章解释）

4. 共振论简介

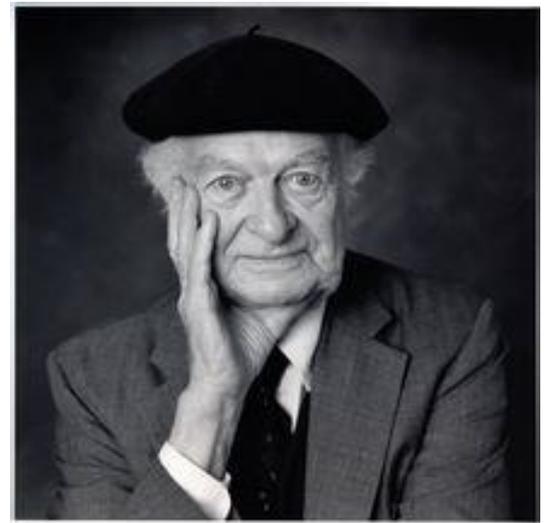
共振论是用来描述有机物的结构与性能的一种理论。

1931-1933年，Pauling在经典结构的基础上提出，基本观点：

许多不能用经典结构描述的分子，可以用几个经典结构式的组合来描述，物质的真实结构可以认为是这些结构式的杂化体（这些共振式的叠加），每个参与描写真实结构的结构式称为共振式。

这些共振式本身是不存在的，共振论是用假想的共振结构去近似的描绘真实物质结构的理论。

Linus Pauling



1901年，出生在美国俄勒冈州波特兰市；

1917-1922年，俄勒冈州农学院，学士；

1922 -1925年，加州理工学院，博士；

1926—1927年，欧洲，在Sommerfield、[玻尔](#)、[薛定谔](#)和[德拜](#)实验室工作。

1931年，提出[杂化轨道理论](#)；

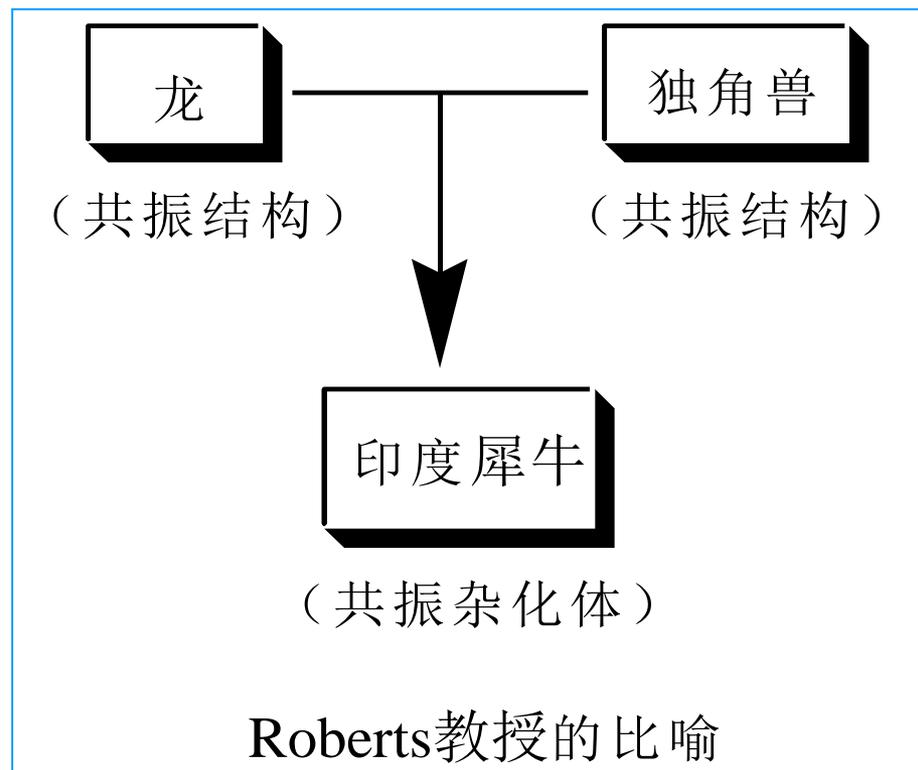
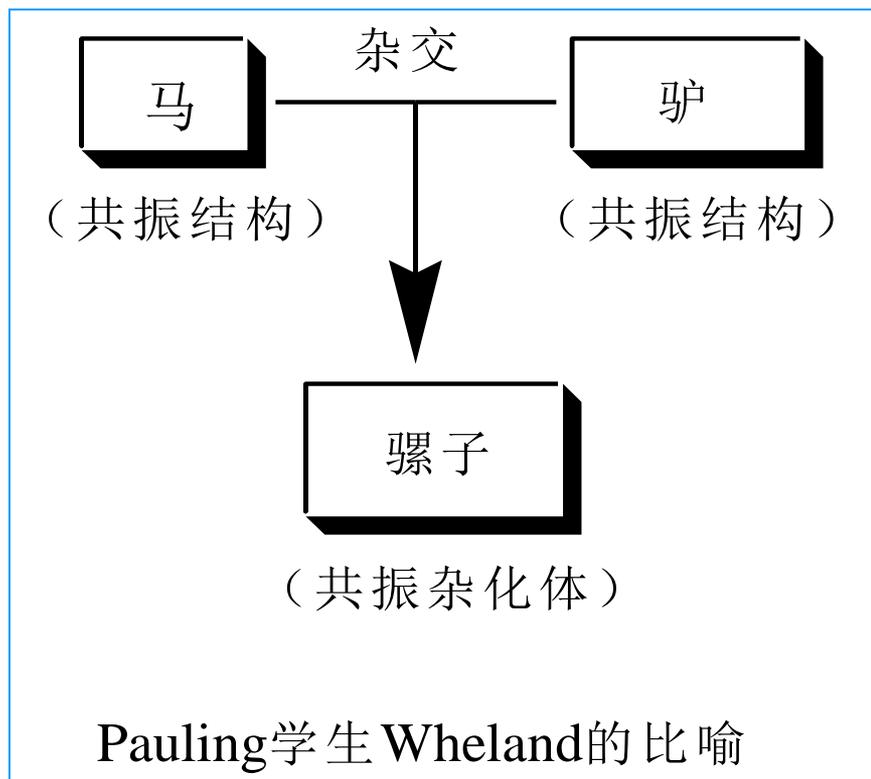
1932年，提出[电负性](#)概念；

1931-1933年，提出了[共振论](#)；

1951年，提出 [\$\alpha\$ 螺旋](#)和 [\$\beta\$ 折叠](#)是蛋白质二级结构的基本构建单元；

1954年，对[化学键理论及物质结构研究](#)的贡献，获Nobel化学奖；

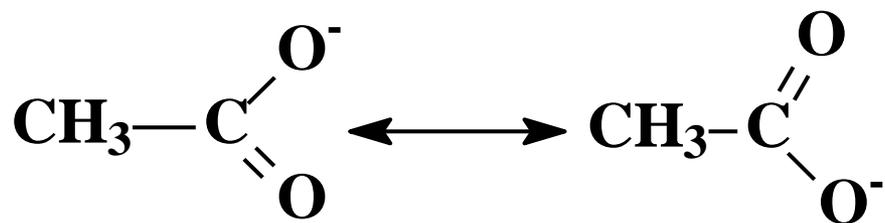
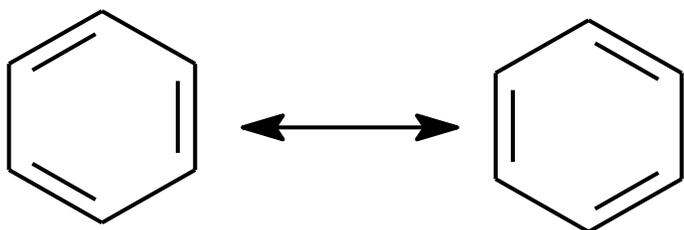
共振杂化体的形象比喻



1) 书写共振式的规则:

A. 所有的共振式都必须符合Lewis结构式。

B. 共振式中原子的排列完全相同，不同的仅是电子排列。

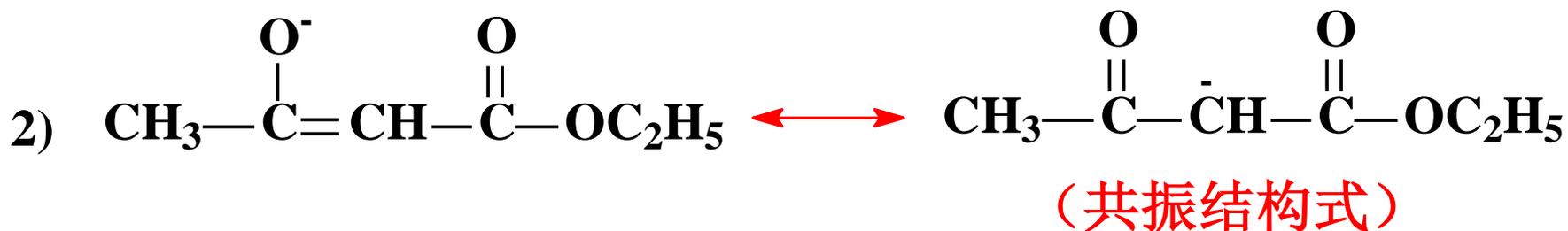


C. 共振式中成对电子数或未成对电子数应相等



思考题

指出下列各对化合物或离子是否互为共振结构式？



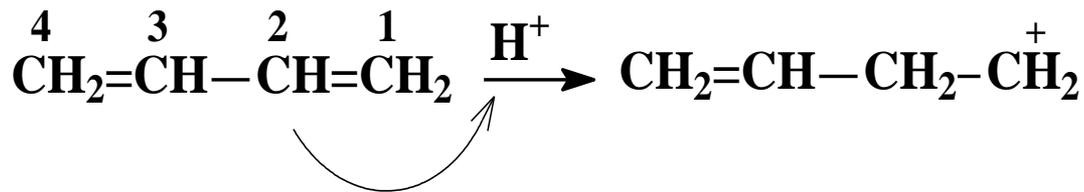
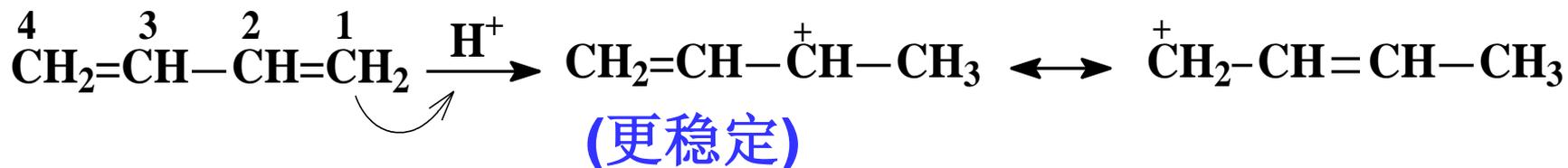
注意：符号的正确使用

2) 共振结构对杂化体的影响

A. 具有相同稳定性的共振结构参与形成的共振杂化体特别稳定



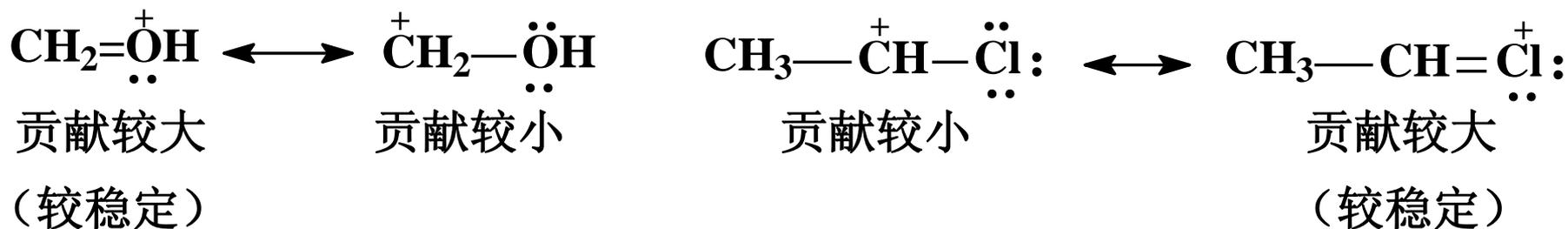
B. 参与共振的极限结构多，共振杂化体稳定



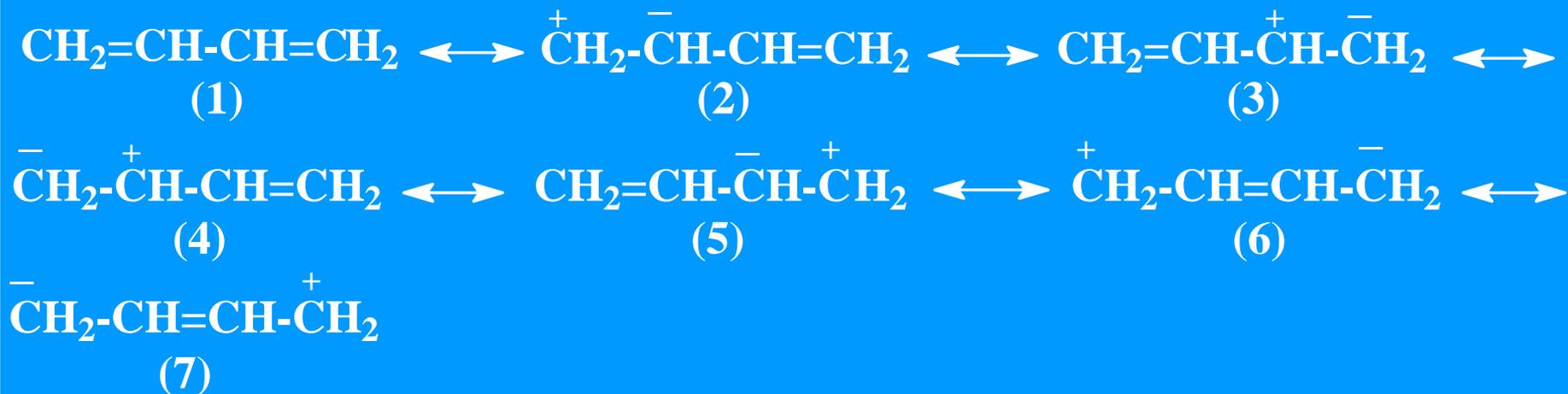
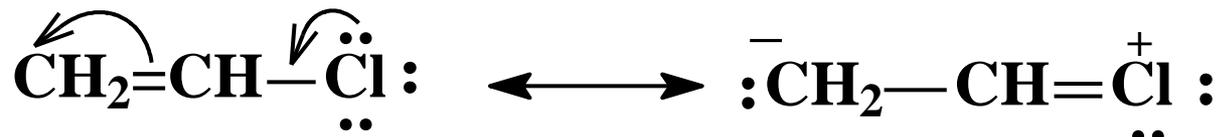
C. 越稳定的共振结构，对杂化体贡献越大。

3) 如何判断共振结构的稳定性?

A. 满足八隅体的共振结构比未满足的稳定;



B. 没有正负电荷分离的共振式比电荷分离的稳定;
两个异号电荷相隔较远或两个同号相隔较近的共振结构稳定性差。



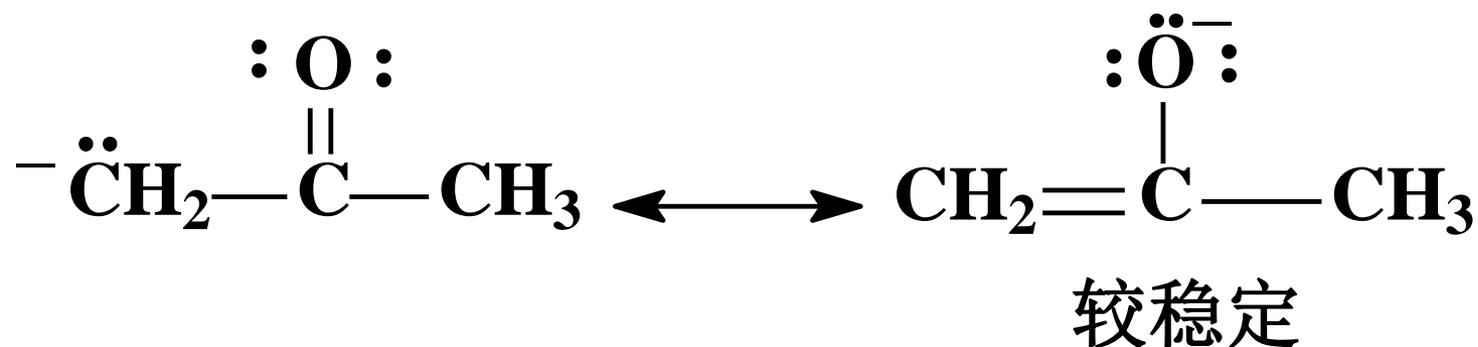
稳定性: (1) > (2)~(5) > (6) (7)

C. 共价键数目多的共振结构较稳定



较稳定

D. 在满足八隅体电子结构，有电荷分离的共振式中，电负性大的原子带负电荷，电负性小的原子带正电荷的共振结构较稳定。



- 任何一个共振结构都不能代表共振杂化体，共振杂化体（真实的结构）能量比参与共振的任何一个极限结构能量都低；
- 共振降低的能量，称**共振能**。共振能越大，体系越稳定。

共振论和分子轨道理论

共振论：是经典价键理论的补充和发展；
表达比较简单、直观；
在许多方面与实验事实相符，但有局限性。

分子轨道理论：
以量子化学为基础，
有较充足的理论根据，有定量计算作依据，理论较完善；
表达不太直观。

二者在研究反应机理，解释实验现象及分子结构上都发挥了重要作用，但在实际应用中，根据不同问题，采用不同理论，扬长避短，互相补充。

随着有机结构理论的发展，相信将会有有一个更加完善的科学的统一的理论。

5. 共价键的属性

1) **键长**：成键原子的两个原子核之间的平均距离(nm)。

	C—C	C=C	C≡C	C—H
nm	0.154	0.134	0.120	0.109

键长越短，核与核之间电子云吸引力越强，电子云集中于两核之间，轨道重叠大，键牢固，稳定。

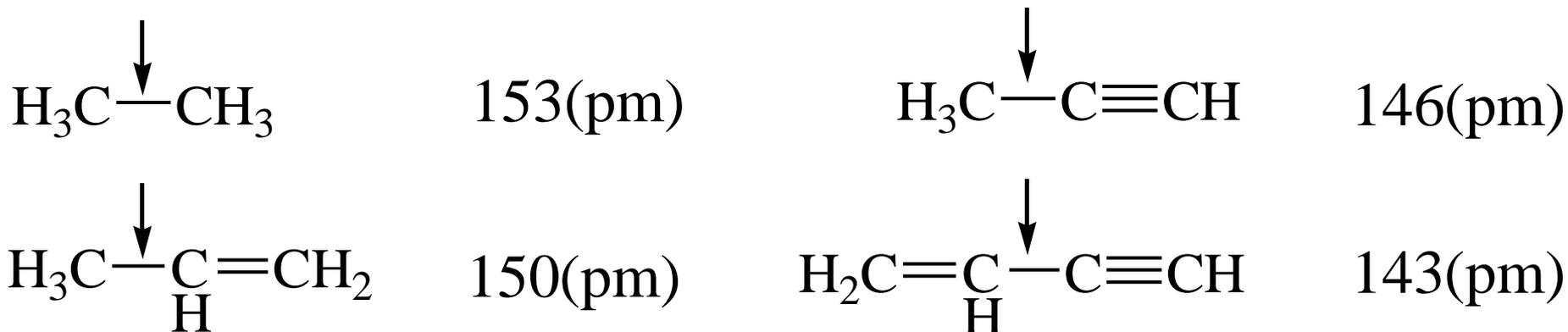
反之：则键弱，不稳定。

不同的共价键，键长不同

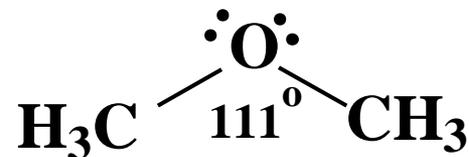
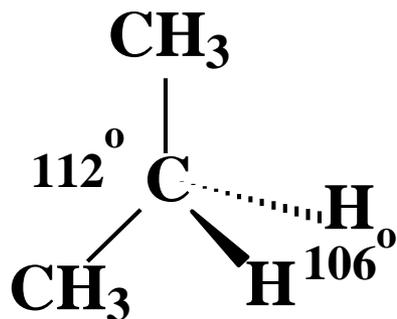
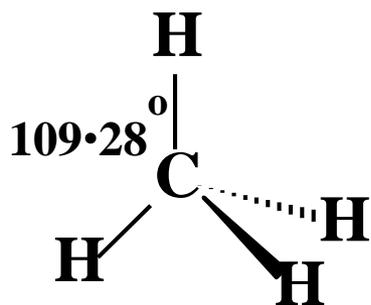
一些常见的共价键

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

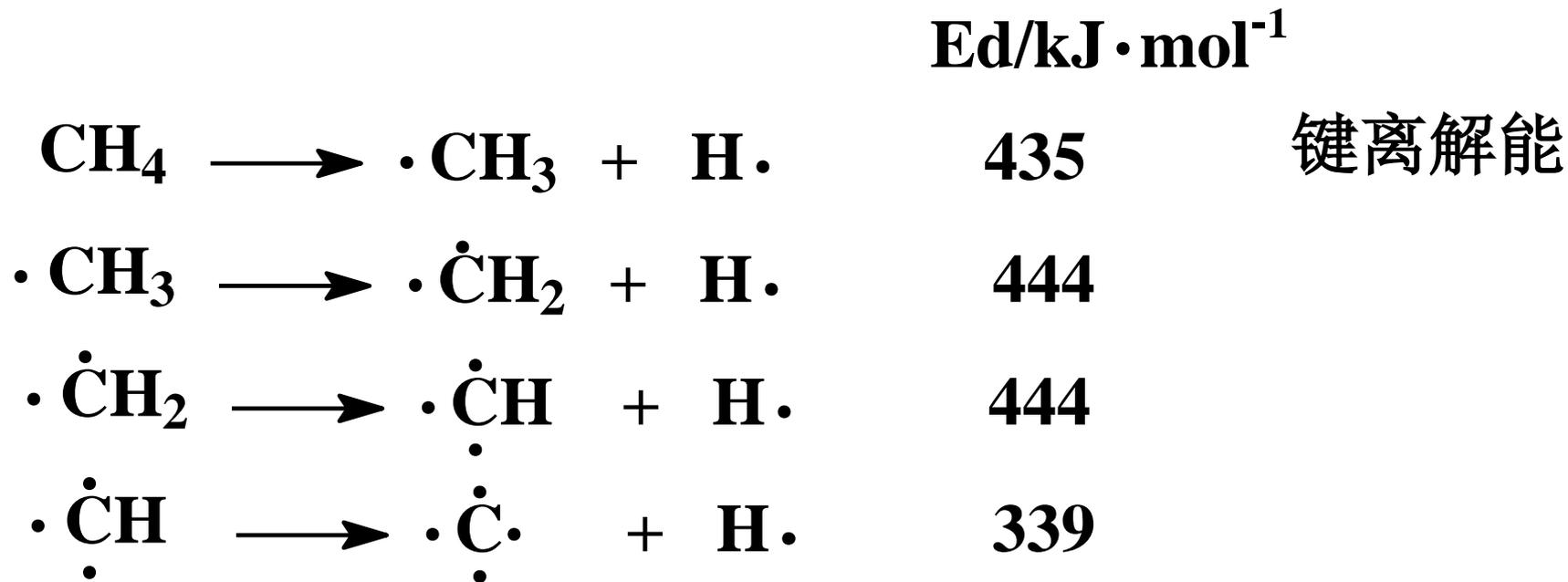
同一类型的共价键键长在不同化合物中也有差别： ?



2) **键角**：两个共价键之间的夹角。



3) **键能**：形成共价键过程中体系释放的能量或共价键断裂过程中体系吸收的能量。



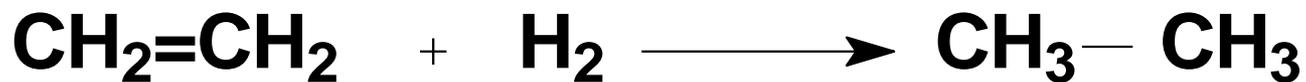
$$\text{C-H键键能} = (435+444+444+339) / 4 = 415.5 \text{ kJ/mol}$$

键能与**键离解能**的区别，键离解能是断裂分子中某一个共价键所需的能量，而**键能是一个平均值**。

键能反映共价键的强度，键能愈大则键愈强。

kJ/mol^{-1}	C—C	C—H	C—N	C—O	C—F
	347	415.5	305	360	485
	C—Cl	C—Br	C—I	C=C	C≡C
	339	285	218	610	836

我们可以利用键能来计算反应热：



$\Delta H =$ 反应物分子键能总和 - 产物分子键能总和

$$= (4 * 415.5_{\text{C-H}} + 610_{\text{C=C}} + 435_{\text{H-H}}) - (6 * 415.5_{\text{C-H}} + 347_{\text{C-C}})$$

$$= -133 \text{ kJ/mol}$$

一般把放出的热量作为负值，吸收的能量作为正值；

4) 键的极性

原子吸引电子的本领，即**电负性**；

当成键的两个原子相同时，两个原子的**电负性相同**，共用电子对均匀出现在两个原子之间，分子中正、负电荷重心重合，这种键没有极性，叫作**非极性共价键**

例： H-H ， Cl-Cl ， $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ 中的**C-C键**

当成键的两个原子不同时，两个原子的**电负性不同**，共用电子对靠近电负性较强的原子一方，分子中正、负电荷重心不重合，这种键有极性，叫作**极性共价键**

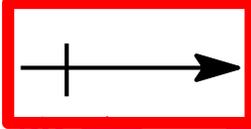
例： H-Cl ， $\text{CH}_3\text{-Cl}$ 中的**C-Cl键**

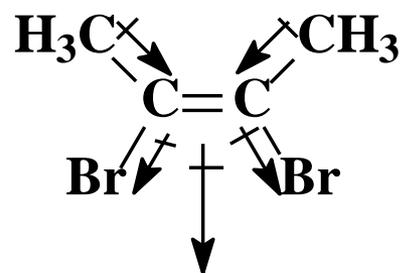
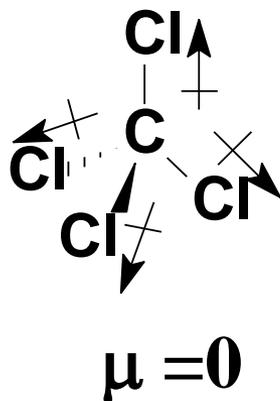
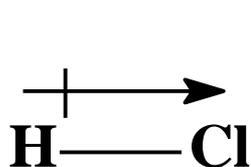
共价键的极性可以用偶极矩(μ)来表示,

$\mu = e \times d$ e 正负电荷中心所带的电荷

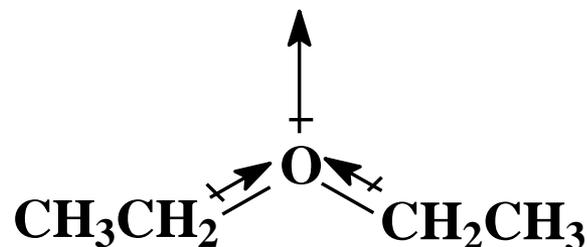
 d 正负电荷中心之间的距离

偶极矩的单位C.m(库仑.米), 以前用Debye。 $1D = 3.33336 \times 10^{-30} C.m$

偶极矩是有方向的, 用  表示, 箭头由正端指向负端, 偶极矩的大小就表示有机分子极性的强弱。



净偶极矩指向



多原子分子的偶极矩, 是各键的偶极矩向量和。

6. 分子间作用力

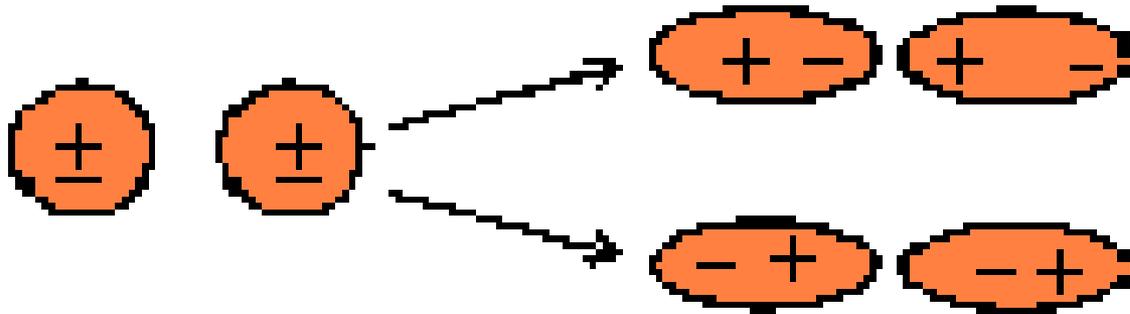
1) 偶极-偶极作用力：**极性分子间**的偶极矩之间的相互作用力。



一分子偶极正端对另一分子偶极负端的相互吸引作用。

2) 色散力

由于**非极性分子**内部的电子在不断地运动，原子核在不断地振动，使分子的正、负电荷重心不断发生瞬间相对位移，从而产生**瞬间偶极**。瞬间偶极又可诱使邻近的分子极化，故非极性分子之间由于瞬间偶极相互吸引而产生分子间作用力称为**色散力**。

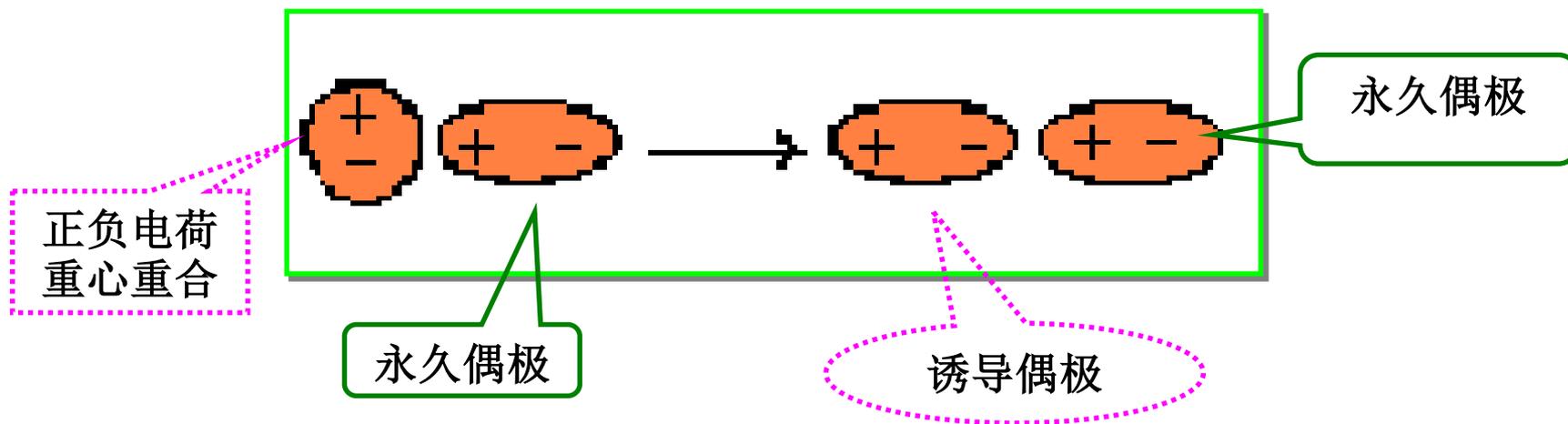


虽然瞬间偶极存在的时间很短，但是不断地重复发生，又不断地相互诱导和吸引，因此色散力始终存在。

任何分子都有不断运动的电子和不停振动的原子核，都会不断产生瞬间偶极，所以**色散力存在于各种分子之间**。

3) 诱导力

诱导力发生在**极性分子和非极性分子以及极性分子**之间。当极性分子与非极性分子接近时，因极性分子的永久偶极相当于一个外电场，可使非极性分子极化而产生诱导偶极，于是诱导偶极与永久偶极相吸引，由极性分子的永久偶极与非极性分子所产生的诱导偶极之间的相互作用力称为**诱导力**。



4) 氢键

氢原子可以同时和两个电负性很大、原子半径较小并具有未共用电子对的原子相结合。

氢键用虚线表示：**X—H----Y**

氢键的键能与元素的电负性及原子半径有关。

氢键	F—H--F	O—H--O	N—H--N	N—H--F
键能/KJ·mol	28.0	18.8	5.4	20.9

元素的电负性越大、原子半径越小，形成的氢键越强。

氢键具有方向性、饱和性。

分子间作用力大小顺序：

氢键 >> 偶极—偶极作用力 > 诱导力 > 色散力

思考题

解释下列物质的沸点为何不同？



78°C

46°C

-42°C

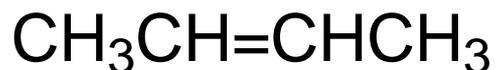
7. 有机化合物的分类

1) 按碳骨架分类

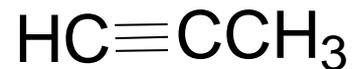
A. 开链化合物：这类化合物的碳骨架呈线性链状。包括饱和（如烷烃）和不饱和化合物（如烯烃、炔烃）两种。



戊烷



2-丁烯



丙炔



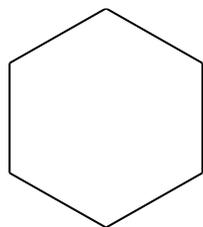
2-甲基丁烷



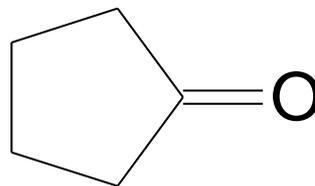
3-戊醇

B. 环状化合物：环状化合物可分为脂环化合物、芳环化合物和杂环化合物

a. 脂环化合物

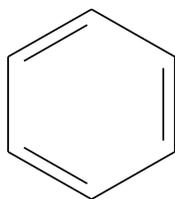


环己烷

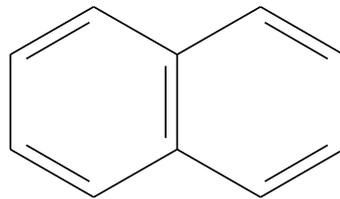


环戊酮

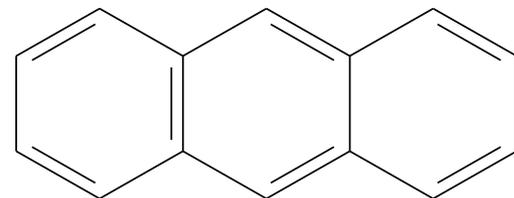
b. 芳环化合物



苯

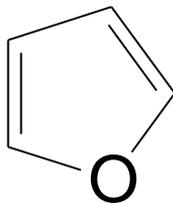


萘

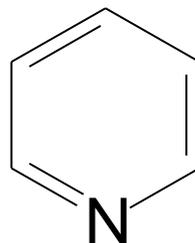


蒽

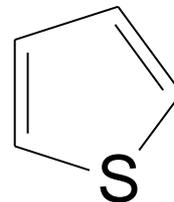
c. 芳香杂环化合物



呋喃



吡啶



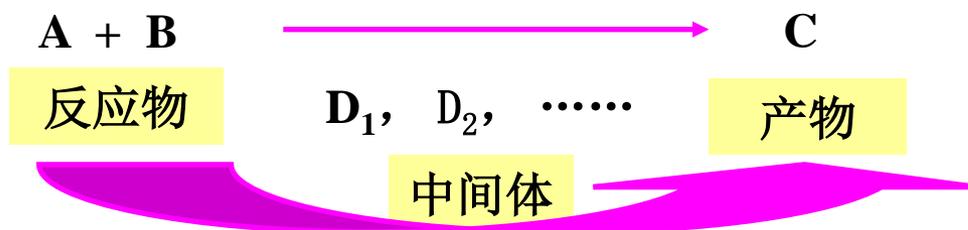
噻吩

2) 官能团分类 (特性基, 2017版)

化合物类别	官能团	化合物类别	官能团
烯烃	$\diagup \text{C}=\text{C} \diagdown$	硫醇	R-SH
炔烃	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	硫酚	Ar-SH
卤代烃	-X(F, Cl, Br, I)	羧酸	-COOH
醇	R-OH	酰卤	-COX
酚	ArOH	酯	-COOR
醚	-O-	酰胺	-CONH₂
过氧化物	-O-O-	酸酐	-CO-O-CO
醛	-CHO	胺	-NH₂
酮	-C=O	硝基化合物	-NO₂
磺酸	-SO₃H	腈	-CN

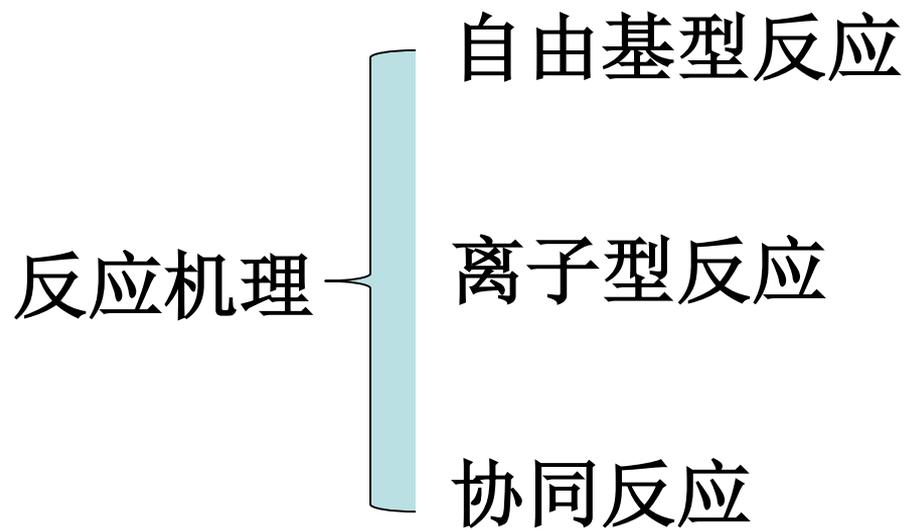
三、共价键的断裂和有机反应的类型

- 有机反应历程



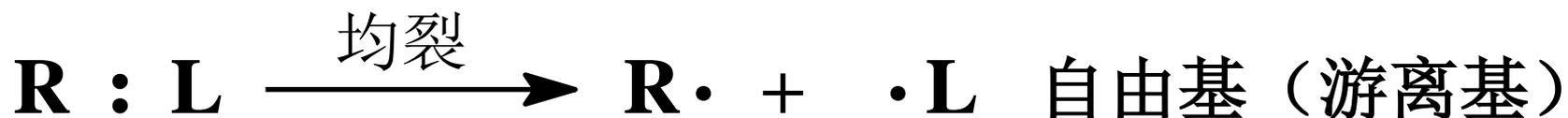
反应历程或机理(机制)

从反应物到产物所经历的变化过程，包括键的断裂、生成，中间产物的存在与否，分子形状（原子在空间相对位置）的变化，反应所需的能量、反应的速度及其与反应物浓度和溶剂的关系等等。



1、均裂反应 (homolytic reaction)

成键的一对电子平均分给两个成键原子或基团



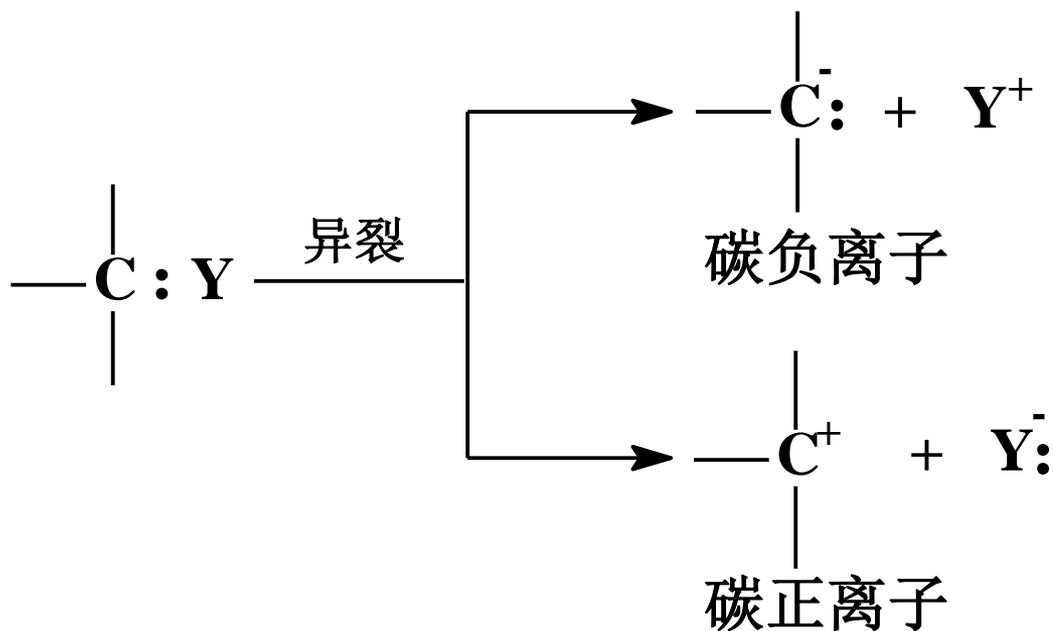
均裂时生成的原子或基团带有一个孤电子，称**自由基** (free radical)，是电中性的。

自由基多数只有瞬间寿命，是**活性中间体**的一种。

这种分子经过均裂而产生的反应称**自由基反应**，一般在**光、热和自由基引发剂**的作用下进行。

2、异裂反应 (heterolytic reaction)

成键的一对电子完全为成键原子中的一个原子或基团所有，形成正离子 (cation) 或负离子 (anion)。

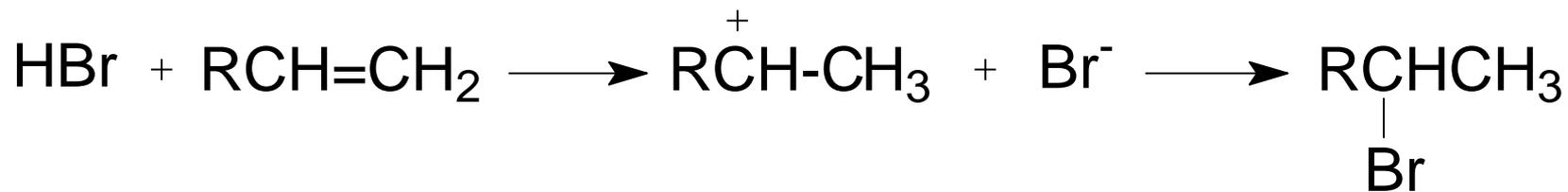


这种分子经过异裂而产生的反应称**离子型反应**，一般在**酸、碱或极性物质（如极性溶剂）**催化下进行。

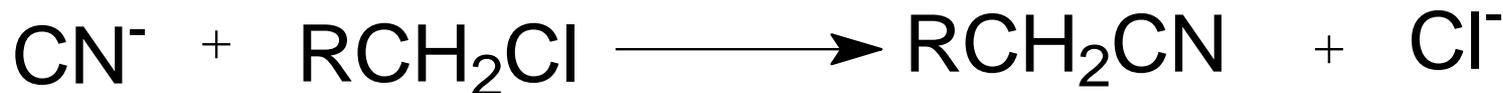
一般**离子也只有瞬间寿命，也是活性中间体**的一种。

离子型反应根据反应试剂的类型不同，分为**亲电反应**与**亲核反应**两类：

亲电反应：反应试剂自身缺电子，容易与被反应物中能提供电子的部位发生反应，这个试剂就称为**亲电试剂**，与亲电试剂发生的反应称为**亲电反应**。

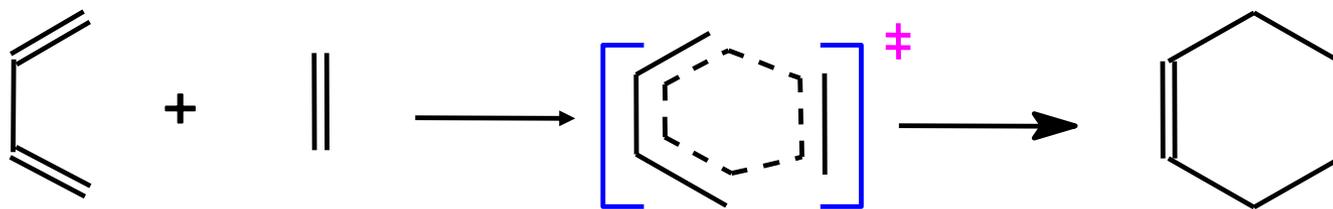


亲核反应：反应试剂提供电子，容易与反应物中缺电子的部位发生反应，这类能提供电子的试剂就称为**亲核试剂**，由亲核试剂进攻而发生的反应称为**亲核反应**。



3. 协同反应: 在反应过程中, 旧键的断裂和新键的生成同时发生, 没有自由基或离子等活性中间体生成, 而通过环状过渡态进行的反应。

协同反应是一步的反应, 可在光或热的作用下发生。



四、酸碱理论

● 阿累尼乌斯(Arrhenius)酸碱电离定义

在水溶液中电离释放出氢离子是酸，释放出氢氧根离子的是碱。

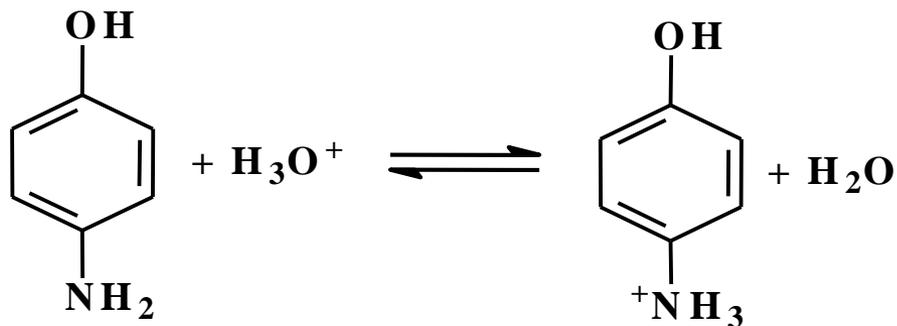
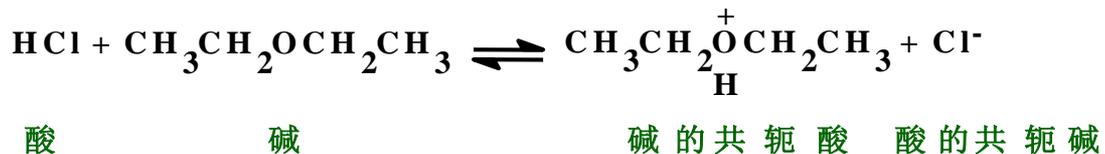
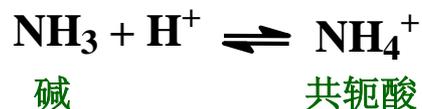
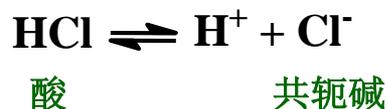


缺点：对于非水体系以及不能产生 H^+ 或 OH^- 物质的酸碱酸性无能为力。

• 勃朗斯德(Brønsted)酸碱质子论

酸是质子的给予体，碱是质子的接受体 $\text{酸(A)} \rightleftharpoons \text{碱(B)} + \text{质子(H}^+)$

共轭酸碱对

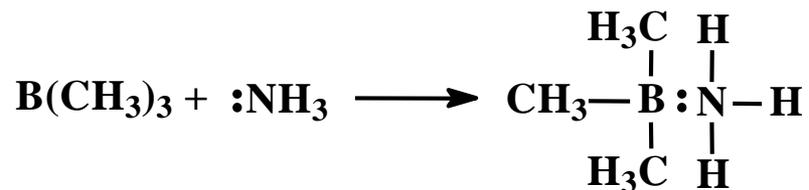
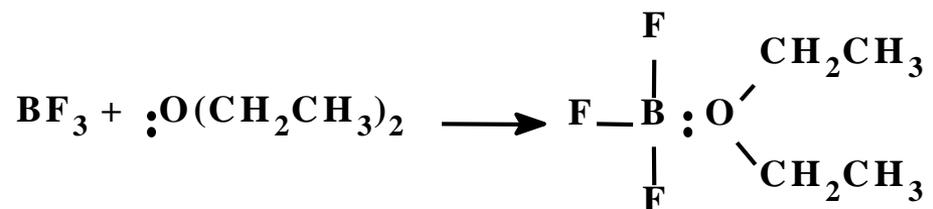


酸碱可以带正电荷、带负电荷或是中性分子；

可以在一个反应中是酸，而在另一个反应中是碱。

• 路易斯(Lewis)酸碱电子论

酸是电子对的接受体，碱是电子对的给予体。



Lewis酸碱反应形成配位键，产生加合物。

lewis 酸 + lewis 碱 \longrightarrow 加合物

路易斯(Lewis)酸碱特点

- Lewis 酸都具有空的外层轨道可以接受电子，具有亲电性；
- Lewis 碱都常有未共用电子对，具有亲核性。

常见的Lewis酸：

BF_3 AlCl_3 SO_3 FeCl_3 SnCl_4 ZnCl_2 H^+ Ag^+ Ca^{2+} Cu^{2+}

常见的Lewis碱：

$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ NH_3 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_3$ OH^- SH^- CH_3COO^-

● Pearson 软硬酸碱理论

- 硬酸：体积小、正电荷数高、可极化性低的中心原子；
- 软酸：体积大、正电荷数低、可极化性高的中心原子。

- 硬碱：电负性高、可极化性低、难被氧化的配位原子；
- 软碱：电负性低、可极化性高、易被氧化的配位原子。

- 经验规则：硬亲硬、软亲软

本章学习要点

- 基本概念

化学键：八电子规则、离子键、共价键、配位键、原子轨道、分子轨道、共振论

共价键参数：键长、键角、键能、电负性、键的极性

分子间作用力：偶极-偶极作用力、诱导力、色散力、氢键

有机反应历程：自由基反应(键的均裂)、
离子型反应(键的异裂、亲电反应、亲核反应)、
协同反应

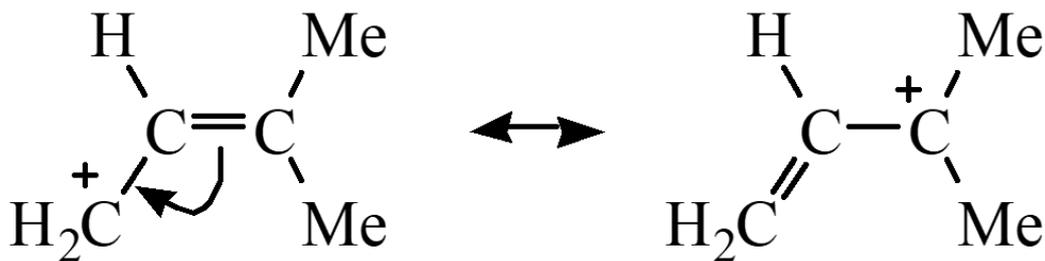
酸碱理论：电离理论、质子理论、电子理论、软硬理论

补充：如何从Lewis 结构书写共振结构式？

➤ 在具有孤对电子的原子邻位寻找缺电子原子

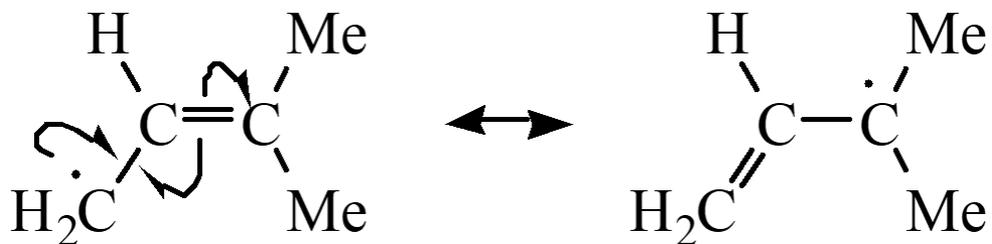


➤ 在 π 键邻位寻找缺电子原子



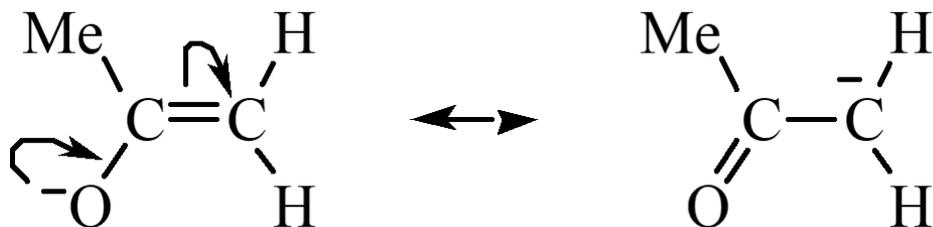
**弯箭头表示
双电子转移**

➤ 在 π 键邻位寻找自由基



鱼钩箭头表示
单电子转移

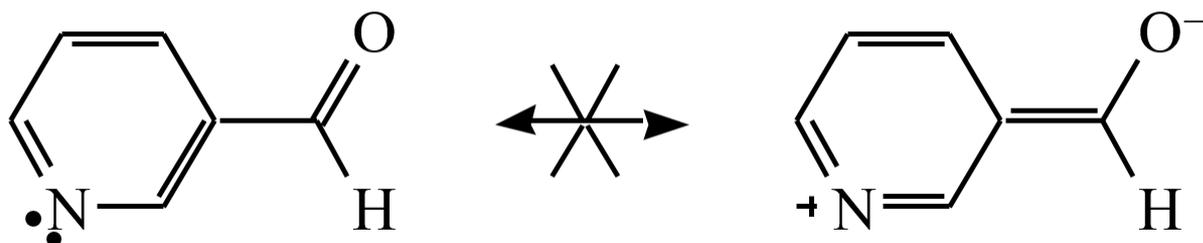
➤ 在 π 键邻位寻找孤对电子



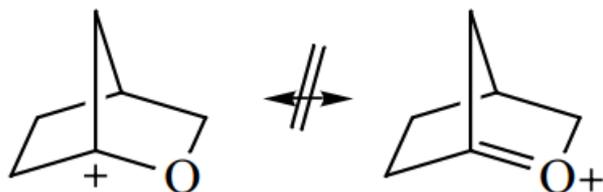
- 芳香化合物 π 键可移动形成新共振结构，键、孤对电子、未成对电子、缺电子原子或形式电荷的总数不变，
- π 键两个电子可分离给成键的两个原子，带异号电荷

注 意

- * 孤对电子或空轨道不能与和它垂直的 π 键作用。这种共振结构通常张力非常大。



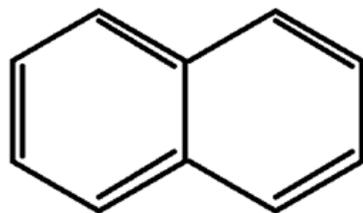
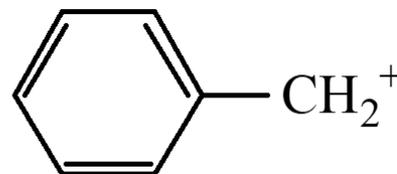
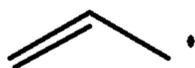
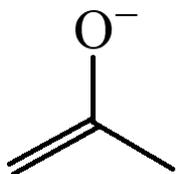
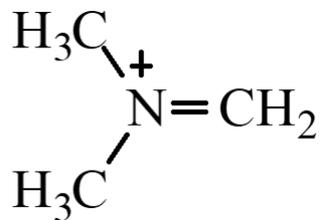
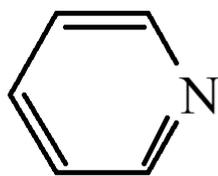
- * 两个共振结构必须具有相同电子数和原子数。两种结构中的形式电荷之和相等。
- * 桥环双环化合物中，桥头原子和邻位原子由于环张力无法形成 π 键，除非双环化合物其中一个环超过八或九个原子（Bredt规则）。



(第二个结构环张力非常大)

练习题

写出下列化合物合理的共振结构式



硝基甲烷 CH_3NO_2

家庭作业

科大教材： P18-20

第六题： 1, 3, 5, 7, 9

第九题： 1, 3, 5, 7, 9, 11

第十题： 2, 4, 6, 8, 10

第11题： 1-4

上一面PPT中的练习题