

有机化学



第1章 有机化合物分子结构基础

有机化合物的基本类型：

- 按碳架分类：脂肪族化合物、脂环族化合物、芳香族化合物、杂环化合物、芳杂环化合物
- 按官能团分类 (functional groups):

价共键 (Covalent Bond)

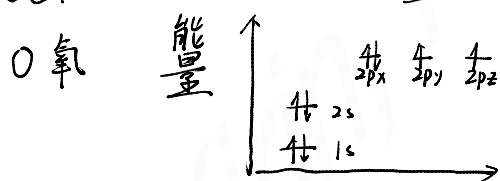
玻尔 (Bohr) 量子论 —— 原子电子结构的半经验理论

- 原子电子层结构：核外电子分层排列，每层电子拥有一套量子数
主量子数越小，电子轨道越靠近原子核，能量越低
- 电子填充规则：随着主量子数的增加，电子层填充的电子数增加
电子成双填入电子层时更稳定

Lewis 结构式

八隅体规律 (Octet Rule): 8电子外层结构 (except 氢原子)

波函数正交归一性



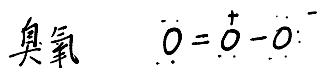
原子轨道 (Atomic orbital)

—— 单原子的波函数

- 主量子数 n —— 电子的动能
- 角量子数 l —— 电子的角动量
- 磁量子数 m —— 电子的方位

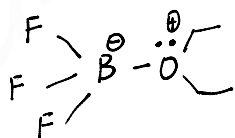
有机化合物结构的表示方式

Lewis 结构简式：孤对电子要标出



形式电荷 = 原子的价电子数 - (未共用电子数 + $\frac{1}{2}$ 共用电子数)

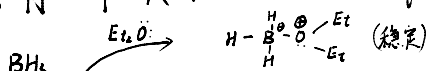
$$FC = V - (N + S/2)$$



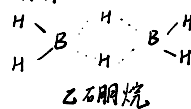
B 有一个共轨道接受氧的一个孤电子对

缺电子

BH_4^-
NaBH₄
还原剂



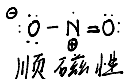
二聚体



NO_2

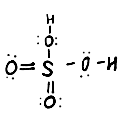
$$5 + 2 \times 6 = 17$$

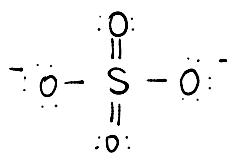
$$17 \div 2 = 8.5$$



ClO_3^-

SO_4^{2-}





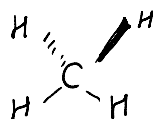
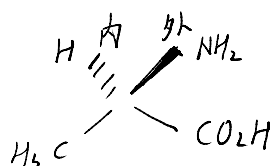
{ Kekulé 结构式

{ 结构简式

{ 键线式：杂原子上的氢不可省略

杂化轨道理论

波函数可以叠加，叠加后组合的新轨道数目不变，能量相同，空间上正交



键矩 —— 键的偶极矩 (Dipole Moment of Bond): $\rightarrow$ 矢量和

• 键矩 μ 等于正、负电荷中心的距离 d 与正或负电荷 q 的乘积，单位是 D (Debye)

$$\mu = q \times d$$

• 键矩是一矢量，有方向性



$$\mu = 1.75 \text{ D}$$

• 键矩的大小与原子的电负性有关，电负性越大，键矩也越大

电负性大小顺序: $C_{sp} > C_{sp^2} > C_{sp^3}$

静电势图 (Electrostatic Potential Map)

—— 分子中各区域的实际电子云密度分布

其中 ESP kcal/mol 越低，密度越高

诱导效应 (Inductive effect)

永久性的由于原子电负性不同引起的静电作用，会使电子云发生偏移，并沿 σ 键传递，随碳链的增长而迅速减弱或消失

$\rightarrow$ 改变分子中的电荷分布

$\rightarrow$ 改变分子的物理性质和化学性质

氢原子为标准： $I = 0$

吸电子效应 ($-I$)、给电子效应 ($+I$)

分子轨道理论 (Molecular Orbital)

分子轨道中电子排布符合：

能量最低原理

保里原理 —— 每个分子轨道只能容纳两个自旋相反的电子

洪特规则 —— 电子尽量自旋相同分占各个轨道

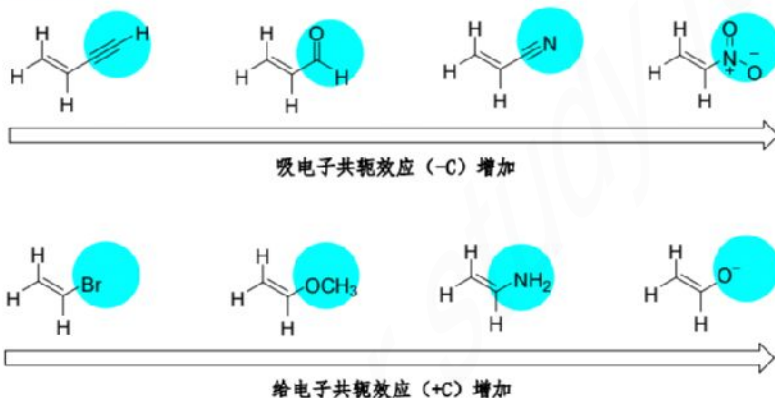
成键三原则：能量相近、最大重叠、对称性匹配

电子的离域：共轭效应 (Conjugation Effect)

{ p- π 共轭 —— 电子离域
 π - π 共轭

常见给电子共轭效应 (+C) 的基团：O⁻, OH, OR, SH, SR, X, NH₂, NHR, NR₂

常见吸电子共轭效应 (-C) 的基团：C=O, NO₂, CN



电子离域的表达方式：共振结构式

共振结构 (Resonance structure): 共振式

按价键规则写出多个 Lewis 结构式

共振杂化体 (Hybrid structure):

所有共振结构的加权 (按贡献)

共振结构的书写

◆ 表示方式和符号：双向箭头、弯箭头、鱼钩、部分负 / 正电荷



◆ 基本原则：

(1) 共振体系原子共平面，原子核位置不可变

(2) π 电子 / 孤对电子 / 未成对电子离域

(3) 遵守价键规则，C 不超过四价，第二周期元素价电子数不超八

(4) 成对和未成对电子数必须相同，净电荷数须相同；

(5) π 电子从富电性原子向缺电性原子偏移：

➢ 不同原子组成的双键，其 π 电子流向电负性较大的原子

➢ 相同原子组成的双键， π 电子流向缺电性一端

(6) 孤对电子的轨道与 π 电子的轨道必须平行；

若相互垂直，则二者不能相互作用，电子不能离域。

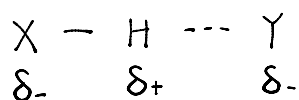
■ 共振稳定化作用——共振能：电子离域使分子更稳定

- ① 共振杂化体的能量低于任何单个共振结构的能量
- ② 共振结构越稳定，对共振杂化体贡献越大
- ③ 参加共振的结构越多，共振杂化体越稳定
- ④ 共价键和八隅体原子越多越稳定
- ⑤ 等同（等价）的共振式越多越稳定

范德华力 (van der Waals' force) 能量小于 5 kJ/mol

- (a) 取向力：偶极-偶极吸引力
- (b) 色散力：瞬间偶极-瞬间偶极相互作用力
- (c) 诱导力：永久偶极-诱导偶极相互作用力

氢键 (hydrogen bond)：能量 $25 \sim 40 \text{ kJ/mol}$



$\text{H} \cdots \text{Y}$ 表示氢键

$\text{X} - \text{H}$ 表示氢键供体

Y：表示氢键受体（分子、离子或分子片段），富电子，含孤对电子的原子或含 π 键的分子

一种溶质在溶剂中的溶解度的影响因素：

1. 分子间作用力
2. 温度
3. 溶解过程中所伴随的熵变
4. 其他物质的存在及多少
5. 气压或气体溶质的分压