

有機化學概論

Introductory
Organic Chemistry

原著者：J. T. Gerig

譯述者：龔 錦 信

科技圖書股份有限公司

有機化學概論

Introductory
Organic Chemistry

原著者：J. T. Gerig

譯述者：龔 錦 信

科技圖書股份有限公司

序 言

這本教科書是專為非主修化學的學生們而編寫的有機化學課程。可供一學期每週三小時之用。我有機會試教過多年而感到滿意。來修習這一門課的學生各學院系都有，最主要的是修習生物科學的學生為多如醫護、農業各系，此外尚有習家政、電機、物理、心理、甚至歷史與宗教等系的學生。為了適應這些來自各方面的學生學習背景，預修科目與學習興趣，分享些共同特徵，並應付各系規定的選習要求，故其內容力求簡單扼要，避免過分複雜的學理，使學生對此部門得有若干瞭解。

本書的寫法採用陳述方式，使學生們對有機化學在近代科技界所扮演的角色有所瞭解。列出相當廣泛的足夠基礎，使學生不必囿於教科書的範圍一成不變。更希望教師們能就其學生的需要與期望，隨時提出資料摻入討論，使能觸類旁通，獲益更多。

我感謝我的同事們的高見與指教，以及我的學生們在讀本書初校時所提供的意見，使本書能更為有效而切實際。同時在本書編寫時的整稿打字工作多承 R. Toby 與 J. Sato 太太的幫忙，以及內人 Elizabeth 的支持鼓勵，在此一併致謝。

我最希望收到對本書的各項指教，將使本書益增妥善。

J. T. GERIG 蓋利

目 錄

序 言

第一章 若干基本觀念的複習

1-1.1	原子 (atoms)	1
1-1.2	原子的電子結構 (the electronic structure of atoms)	3
1-1.3	分子結構 (molecular structure)	8
1-1.4	分子軌域 (molecular orbitals)	11
1-1.5	碳原子軌域的混成	11
1-1.6	化學平衡 (chemical equilibrium)	14
1-1.7	焓差的估計	16
1-1.8	化學動力學 (chemical dynamics)	17
1-1.9	酸與鹼 (acids and bases)	21
1-1.10	有機分子結構的測定	22
	問題	24
	附錄	25

第二章 烷類與環烷類

2.1	烷類 (alkanes)	28
2-1.1	結構異構物 (structural isomers)	29
2-1.2	烷類的命名	31
2-1.3	分子模型 (molecular models)	33
2-1.4	組型異構物 (conformational isomers)	36
2.2	環烷類 (cycloalkanes)	38
2-2.1	環己烷的組型 (conformations of cyclohexane)	40
2-2.2	環己烷的順 - 反幾何異構物	43

2.3	多環烷類 (polycyclic alkanes)	45
2.4	官能基 (functional groups)	46
2.5	烷類的物理性質	46
2.6	烷類的反應	47
	問題	51
	附錄	52

第三章 烯類、環烯類與炔類

3.1	烯類 (alkenes)	54
3-1.1	烯類的順 - 反異構物	55
3-1.2	烯類的命名	58
3.2	環烯類 (cycloalkenes)	61
3-2.1	環烯類的命名	62
3.3	反應 (reactions)	63
3-3.1	加成反應 (addition reactions)	63
3-3.2	還原反應 (reduction)	69
3-3.3	氧化反應 (oxidation)	70
3-3.4	聚合反應 (polymerization)	72
3.4	炔類 (alkynes)	75
3-4.1	炔類的命名	77
3-4.2	炔類的反應	78
	問題	80
	附錄	83

第四章 芳香族碳氫化合物

4.1	苯	84
4-1.1	命名	88
4-1.2	共振結構	90
4.2	較大的芳香烴化合物	93
4.3	反應	95
4-3.1	還原與氧化	95

4-3-2	喜電子的取代反應 (electrophilic substitution)	97
4-3-3	取代基對喜電子取代反應的影響	99
	問題	106

第五章 分子光譜與化學結構 (I)

5-1	質譜 (mass spectrometry)	109
5-2	核磁共振光譜	113
5-2-1	原子核之磁性	113
5-2-2	分子與光的作用	115
5-2-3	核磁共振光譜	117
5-2-4	化學偏移 (the chemical shift)	118
5-2-5	定量分析 (quantitative analysis)	122
5-2-6	旋的偶合常數 (spin-coupling constants)	122
	問題	127
	附錄	130

第六章 水及硫化氫的衍生物

6-1	醇類 (alcohols)	133
6-1-1	命名	135
6-2	酚類 (phenols)	136
6-3	物理性質	136
6-4	反應	137
6-4-1	醇作為酸與鹼	137
6-4-2	醇的氧化	139
6-4-3	鹵化烷的生成	141
6-4-4	脫除反應 (elimination reactions)	143
6-5	醚類 (ethers)	144
6-5-1	醚的反應	145
6-5-2	過氧化物	149
6-6	硫化氫的衍生物	149
6-6-1	硫醇 (thiols)	149

6-6-2	硫化物	150
6-6-3	雙硫化物 (disulfides)	151
	問題	152
	附錄	154

第七章 氮之衍生物；雜環化合物

7-1	胺類 (amines)	155
7-1-1	命名	158
7-1-2	物理性質	159
7-1-3	胺類作為鹼	159
7-2	胺的一些反應	161
7-2-1	喜核性的取代反應	161
7-2-2	亞硝酸	161
7-3	偶氮化合物 (azo compounds) 及肼 (hydrazines)	164
7-4	雜環化合物	166
7-4-1	氧雜環化合物	166
7-4-2	氮雜環 (nitrogen heterocycles)	167
7-4-3	雜環化合物的反應	171
7-4-4	生物鹼	172
	問題	175
	附錄	177

第八章 有機反應機構：取代及脫除反應

8-1	有機反應的形態	179
8-1-1	如何決定反應機構	180
8-2	喜核取代反應 (nucleophilic substitution reactions)	182
8-2-1	$S_N 1$ 反應	184
8-2-2	$S_N 2$ 反應	186
8-3	脫除反應	188
8-3-1	α -脫除反應	189
8-3-2	β -脫除反應 (β -elimination)	190

8·4 催化反應	194
問題	196
附錄	198

第九章 醛與酮

9·1 碳基化合物的分級	201
9-1·1 命名	201
9-1·2 醛類與酮類的性質及其來源	204
9·2 醛類及酮類的反應	206
9-2·1 加成反應	206
9-2·2 加成脫除反應	212
9-2·3 還原反應	215
9-2·4 醛的氧化	216
9-2·5 縮合反應 (condensation reactions)	217
9-2·6 鹵化反應 (halogenation)	219
9·3 醌 (quinones)	221
問題	225
附錄	229

第十章 醣類

10·1 光學異構物 (optical isomerism)	231
10-1·1 不對稱性的碳原子	231
10-1·2 消旋光化合物 (meso compounds)	232
10-1·3 旋光 (optical rotation)	233
10-1·4 絕對構型 (absolute configuration)	235
10-1·5 不對稱原子構型的指定	235
10-1·6 消旋作用 (racemization)	236
10-1·7 非對映異構物 (diastereomers)	238
10-1·8 解析 (resolution)	239
10·2 單醣類 (monosaccharides)	240
10-2·1 單醣類的反應	242

10-2-2 環形的葡萄糖	246
10-2-3 其他單醣衍生物	250
10-3 雙醣類 (disaccharides)	251
10-4 多醣類 (polysaccharides)	253
10-4-1 纖維素	254
10-4-2 澱粉	255
10-4-3 其他的多醣類	257
問題	259
附錄	260

第十一章 羧酸及其衍生物

11-1 羧酸 (carboxylic acids)	261
11-1-1 命名	262
11-1-2 取代基對酸度的影響	264
11-1-3 羧酸的鹽類	266
11-1-4 天然的羧酸	267
11-2 酯類 (esters)	268
11-2-1 命名	269
11-2-2 自然的酯類	270
11-3 醯胺 (amides)	271
11-3-1 命名	272
11-3-2 醯胺的分佈	273
11-4 酸的鹵化物	275
11-5 酸酐	276
11-6 羧酸及其衍生物的反應	277
11-6-1 羧酸衍生物的製備	277
11-6-2 羧酸衍生物的互相轉換	279
11-6-3 水解	281
11-6-4 還原反應	282
11-6-5 縮合反應	283
11-7 其他的酸	285

11-8 油脂	288
11-8-1 蠟	289
11-8-2 脂肪及油	289
11-8-3 磷脂類 (phospholipids)	291
問題	292
附錄	295

第十二章 分子光譜與化學結構 (II)

12-1 導論	297
12-1-1 光譜學原理的複習	297
12-1-2 紅外光譜 (infrared spectroscopy)	298
12-1-3 雷曼光譜 (Raman spectroscopy)	305
12-1-4 紫外光及可見光譜	306
12-1-5 旋光分散 (optical rotatory dispersion)	308
12-1-6 X - 光結晶學 (X - ray crystallography)	310
問題	312
附錄	314

第十三章 胺基酸、胜及蛋白質

13-1 α - 胺基酸	315
13-1-1 胺基酸的反應	319
13-2 胜 (peptides)	322
13-2-1 胜鏈的順 - 反異構物	323
13-2-2 命名	324
13-2-3 胜結構的研究	325
13-2-4 多胜類的合成	328
13-3 蛋白質	332
13-3-1 蛋白質的分類	332
13-3-2 蛋白質的結構	334
13-3-3 胺基酸支鏈間的作用	337
13-3-4 變性	338

13-3-5 酵素作用	341
問題	344
附錄	345

第十四章 核酸

14-1 嘌呤與嘧啶	347
14-1-1 嘌呤與嘧啶的若干反應	348
14-1-2 在核酸內的異環	349
14-2 核苷 (nucleosides)	351
14-3 核苷酸	354
14-4 核酸	358
14-4-1 DNA 結構的外貌	360
14-4-2 RNA 的結構外貌	363
14-5 遺傳密碼與蛋白質的合成	364
問題	367
附錄	368

第十五章 化學演進

15-1 胺基酸 (amino acids)	372
15-2 醣	375
15-3 嘌呤、嘧啶、紫質環 (porphyrins)	376
15-3-1 其他異環	378
15-4 脂肪酸	379
15-5 去水作用與聚合反應	380
15-5-1 蛋白質的形成	382
15-5-2 核酸	384
15-6 發展成細胞的複雜性演變	385
附錄	389

第一章

若干基本觀念的複習

A Review of Some Fundamental Ideas

爲便於研讀現代有機化學，必須切實理解普通化學中一些很有用的觀念。本章將提出其中最重要的部份作爲複習，這祇是一些概要而已。若遇到特殊困難，應重新研讀普通化學課本或本章後面所列的參考資料。

1-1-1 原子

一個人若相信感覺器官所得的概略證據，很可能就說我們所處環境的物質的結構是連續的。桌面，或這頁紙是由固體所組成，縱使用高倍顯微鏡來觀察，仍會推測這些物質是連續的。但是，許多古代希臘人却持相反的看法。他們用極微視的眼光，認爲物質在基本上是不連續的，物質是由無法再細分的極小粒子所組成。事實上所有現代的科學知識，至少在形式上都支持這種觀念，它正是現代原子論的先驅。原子論 (atomic theory) 的基本假設是，原子是微小，以個別的個體存在的。不同的元素 (elem-

2 有機化學概論

ents) 有不同種類的原子。正如所有的科學理論一樣。原子論亦能引用許多資料合理地解釋許多現象。在以下各節，我們將接受原子論。

近代的高能物理 (high-energy physics) 已提出 100 個以上的基本粒子存在的證據。這些粒子是構成原子的“基本成份”化學家却很幸運，祇需要三種粒子，即夠作大部份的化學討論。它們是質子 (proton)，中子 (neutron) 與電子 (electron)。表 1.1 所示，是這些粒子特性質量 (characteristic masses) 與電性。原子，包含一主要由質子與中子所組成的原子核 (nucleus)，與以某種方式環繞原子核的電子。原子核內的質子，決定原子的特性。原子核內有兩個質子的原子，即為氦原子。核內含 26 個質子的原子，即為鐵原子等等。核內含質子的數目，稱為原子核的原子序 (atomic number)。每一原子序對應着一特殊的化學元素 (chemical element)。

表 1.1
一些基本粒子的性質

粒子	質量 (g)	電荷
質子	1.7×10^{-24}	+
中子	1.7×10^{-24}	0
電子	9.1×10^{-28}	-

一種原子，其核內的中子數可能有很多種。原子核的質量主要由中子與質子數所決定。由於電子的質量很小，原子質量與原子核的總質量很接近。大部份元素都有核內中子數不同的原子。這種質量不同的元素稱為同位素 (isotopes)。例如氯原子 (原子序 = 17) 有氯 -35，與氯 -37 兩種安定的同位素。(元素名稱後面的數目，表示原子的總質量)。這兩種原子核內均有 17 個質子 (所以都是氯原子)。由名稱上面的數目，可知其中子數不同。

氯以及其他元素的不安定同位素，可蛻變 (decay) 成安定的同位素。此各種的過程，總稱為放射性 (radioactivity)。放射性同位素 (rad-

ioactive isotopes) 對化學家很有用，因其蛻變過程的物理效應，化學家能追蹤經由一連串化學反應的原子。表 1.2 所列，乃是有機化學家所感興趣的若干元素的同位素。

表 1.2
普通元素的一些同位素

元素	安定的 ^a	不安定的 ^b
氫	^1H , $^2\text{H}^c$	$^3\text{H}^d$
硼	^{11}B , ^{10}B	
碳	^{12}C , ^{13}C	^{14}C
氮	^{14}N , ^{15}N	
氧	^{16}O , ^{17}O , ^{18}O	
氟	^{19}F	
磷	^{31}P	^{32}P
硫	^{32}S , ^{33}S , ^{34}S	^{35}S
氯	^{35}Cl , ^{37}Cl	^{38}Cl
溴	^{79}Br , ^{81}Br	^{82}Br
碘	^{127}I	^{129}I

^a 自然界含量最豐的同位素排在最前面

^b 衰變速率低的同位素，可作為放射性追蹤劑

^c ^2H 常記為 D，稱為氘

^d ^3H 亦稱為氚 (T)。

1-1-2 原子的電子結構

一種原子的化學性質，大部分由繞行的電子數目所決定。要適切地描述原子的化學行為，必須先描述繞行於原子核周圍的電子。這個問題並不簡單，要進一步描述運動的電子，必須借助於大家不太熟悉的量子力學 (quantum mechanics)。這種方法以解相當複雜的化學問題，一定會碰到惱人的數學難題。但描述氫原子的電子行為，却是避開繁複數學的可行方法。這種簡單的原子，核內祇有一個質子，核外有一像行星樣的電子，以量子力學處理這個電子的運動，可得到一個重要的結果，即電子的能量，祇有固定的幾個數值。這幾個可能數值，稱為能階 (energy levels) 或特性值 (eigenstate)。圖 1.1 所示為氫原子中電子的能階圖。每一能階均有一傳統的名稱，亦一併示在圖上。

4 有機化學概論

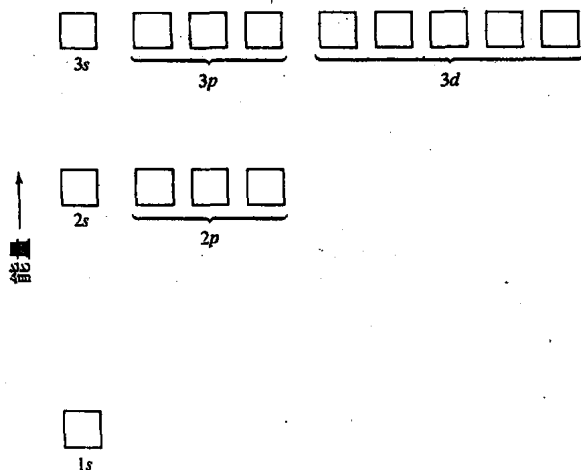


圖 1.1 氫原子能量最低的數個能階 (圖示法)

氫原子的量子力學描述法另一結果，指出電子如何分佈於核的周圍。在此原子中，每一能階中的電子均有一特殊的分佈。圖 1.2 為數個氫能階，經計算而得的電子分佈圖。

用來描述電子分佈的數學函數，一般稱為原子軌域 (atomic orbital) 或波動函數 (wavefunction)。由原子軌道定出來的電子分佈形狀，大都能以包圍原子核周圍的三度空間的面來表示。在此面內發現電子的或然率很高， $1s$ 軌域與其他所有的 s 軌域的形狀為球形，而 $2p$ 軌域是啞鈴形 (圖 1.3)。三個 $2p$ 軌域唯一的差異是“啞鈴”在空間的方向不同。

剛才介紹的最簡單的原子——氫的基本觀念，亦可用來描述較複雜原子的電子結構。這些原子的電子能量仍然是量子化的 (quantized)，亦即祇可能具有某幾個固定的能量值。但比氫更複雜的原子能階圖，祇在性質上大致像圖 1.1。圖 1.4 所示為週期表前兩排的中性原子中電子能階較低的大概排列。較大原子的 s 與 p 軌域的一般形狀，與圖 1.2 圖 1.3 所示者相似。

根據著名的包立原理 (Pauli principle)，一個軌域最多祇能同時容

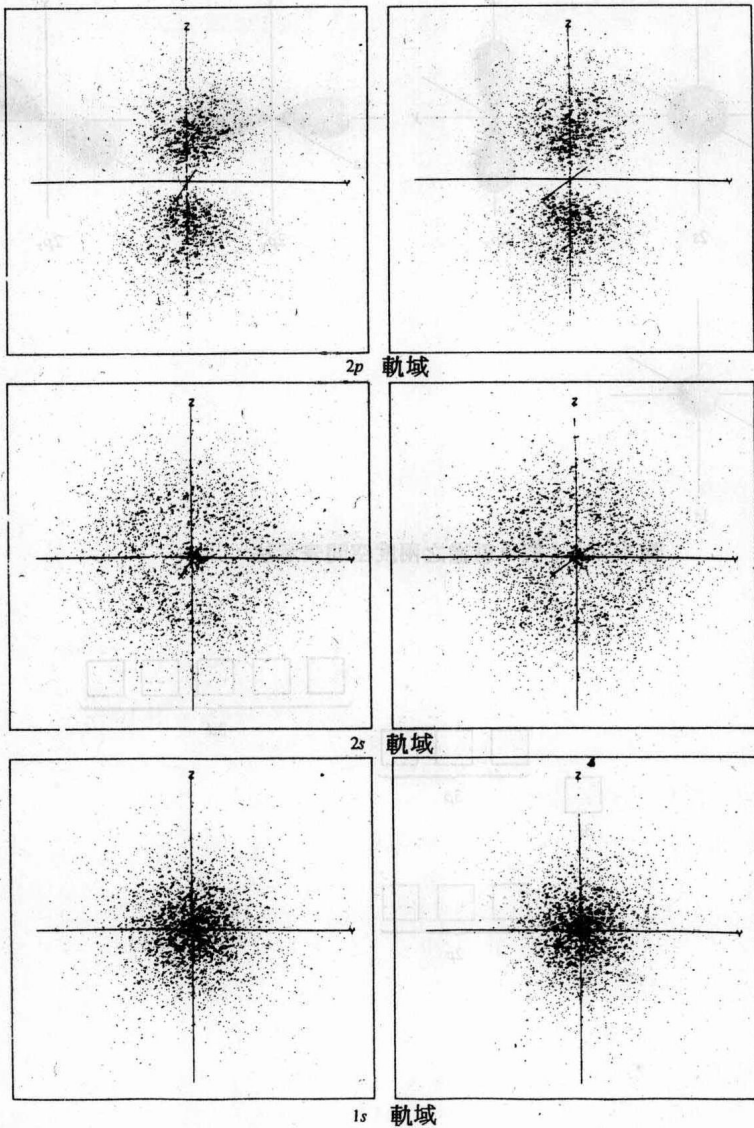


圖 1.2 在若干氫原子軌道上的電子密度三維表示法。每組代表一種立體視對 (stereoscopic pair) 此立體效應，常可用一透視鏡 (view) 看出。若無此鏡，可將此圖放在離眼一臂遠處，用左眼看左圖，右眼看右圖，焦點集在中央影像，將書逐漸移動，使影像合在焦點。要放鬆肉眼肌肉，以利觀察。
(Illustrations courtesy of D. T. Cromer.)

6 有機化學概論

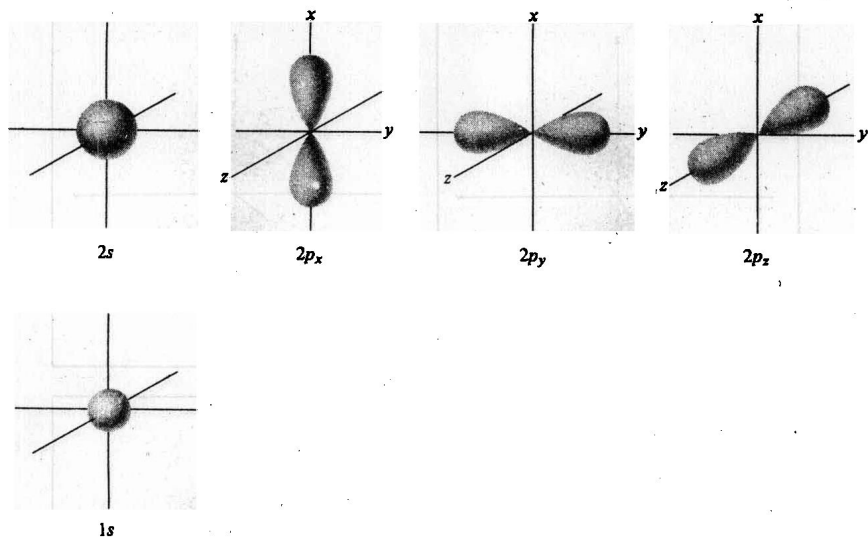


圖 1.3 s 與 p 軌道之兩度空間表示法

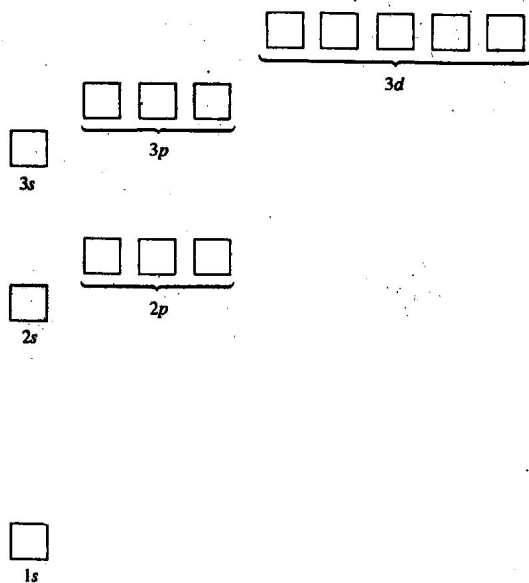


圖 1.4 比氫大的原子之原子能階圖示法