

有機化學問題詳解

(上册)

R. T. 莫里森 R. N. 博伊德 原著
洪雅夫 葉士敏 譯著

曉園出版社
世界圖書出版公司

有机化学问题详解 (上册)

R.T. 莫里森 R.N. 博伊德 原著
洪雅夫 叶士敏 译著

*

晓园出版社出版

世界图书出版公司北京公司重印

北京朝阳门内大街 137 号

北京中西印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1994 年 10 月第 一 版 开本: 850 × 1168 1/32
1994 年 10 月第一次印刷 印张: 14
印数: 0001—700 字数: 20 万字

ISBN: 7-5062-1930-1/O·139

定价: 18.50 元 (WB9403/11)

世界图书出版公司已向台湾晓园出版社购得重印权
限国内发行

前 言

研習理工的同學，都有一種認識，那就是：一本書的習題往往是該書的精華所在，藉着習題的印證，才能對書中的原理原則澈底的吸收與瞭解。

有鑒於此，曉園出版社特地聘請了許多在本科上具有相當研究與成就的人士，精心出版了一系列的題解叢書，為各該科目的研習，作一番介紹與鋪路的工作。

一個問題的解答方法，常因思惟的角度而異。曉園題解叢書，毫無疑問的都是經過一番精微的思考與分析而得。其目的在提供對各該科目研讀時的參考與比較；而對於一般的自修者，則有啓發與提示的作用。希望讀者能藉着這一系列題解叢書的幫助，而在本身的學問進程上有更上層樓的成就。

有機化學研習指引

(上冊目錄)

第一章	結構與性質.....	1
第二章	甲 烷.....	12
第三章	<u>烷 系</u>	23
第四章	<u>立體化學</u>	41
第五章	脂肪環狀烴類.....	64
第六章	鹵烷類.....	82
第七章	<u>烯系 I</u> 結構與製備.....	103
第八章	<u>烯系 II</u> 碳 - 碳雙鍵之反應.....	129
第九章	共軛與共振.....	160
第十章	醇類 I 製備與物理性質.....	189
第十一章	醇類 II 反應.....	205
第十二章	醚類與環氧乙烷類.....	248
第十三章	<u>炔 系</u>	271
第十四章	芳香性.....	287
第十五章	親電子性芳香族取代反應.....	300
第十六章	芳香族 - 脂肪族化合物.....	315
第十七章	光譜學與結構.....	353
第十八章	醛類與酮類.....	399

2 有機化學學習指引

Si	2	8	2	1	1	
P	2	8	2	1	1	1
S	2	8	2	2	1	1
Cl	2	8	2	2	2	1
Ar	2	8	2	2	2	2

(b)在最高能階時，同一族的元素具有相同的電子組態。

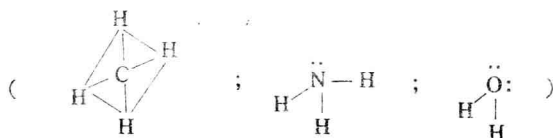
(c)上邊的金屬元素易失去電子而得 2, 8 的電子組態；下邊的非金屬元素易獲得電子而得 2, 8, 8 的電子組態。

1.4 試預測下列各分子的形狀，並說明你是如何預測的。

(a)銨離子, NH_4^+ (b)銨離子, H_3O^+

(c)甲醇 CH_3OH (d)甲胺 CH_3NH_2

解：均為四面體 (SP^3)，像 CH_4 ， NH_3 或 H_2O



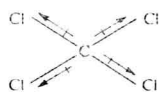
(a)對 N 是四面體 (b)O 的周圍，有一 2e lobe (c)在 C 和 O 的周圍，有 2 個 2e lobe (d)在 C 和 N 的周圍，有一個 2e lobe。

1.5 下列各種想像的 CCl_4 構造，何者亦具有數值為零的偶極矩？

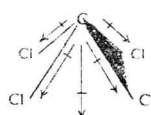
(a)平面正方形，碳在中心，氯在四個頂點。

(b)碳在一四方錐體之頂點，而氯在四方錐底之角上。

解：結構(a)，非(b)，因(a)之偶極相互抵消。



淨偶極矩為零
(a)



淨偶極矩
(b)

1.6 試提出一個能說明偶極矩為零之 CO_2 分子形狀。

解：直線形 (sp 混成軌道)； $\text{O} \equiv \text{C} \equiv \text{O}$

1.7 在第 1.12 節中，我們否定了兩個氨分子的可能構造。

(a) 如果氮是 sp^2 混成，你將預測其偶極矩為何？事實上，氮的偶極矩是多少？

(b) 如果氮是使用 p 軌域做鍵結，你將預期氮與三氯化氮的偶極矩有何不同？事實上，兩者的偶極矩又如何不同？

解：(a) 應為零，但事實上為 1.46 D。因此分子並非平面，且不是 sp^2 混成。

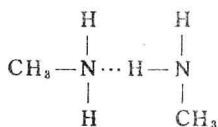
(b) 若為 p 混成，分子應為金字塔形，未共用之 2s 軌域電子對以 N 為中心成對稱形。 NF_3 應比 NH_3 具有較大之偶極矩，因為其無未共用電子對之反向偶極。事實上 NF_3 比 NH_3 小的多。

1.8 下列何種有機化合物可能是結合液體；查出包括氫鍵的結構。

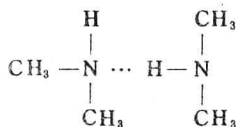
(a) CH_3OCH_3 (b) CH_3F (c) CH_3Cl (d) CH_3NH_2 (e) $(CH_3)_2NH$

(f) $(CH_3)_3N$

解：結合液體：(d)，(e)



(d)



(e)

1.9 指出下列何者為質子性溶劑，何者為非質子性溶劑：

(a) $NH_3(l)$

ammonia
氨

(b) $SO_2(l)$

sulfur
dioxide
二氧化硫

(c) CH_2Cl_2

methylene
chloride
二氯甲烷

(d) CH_3CH_2OH

Ethanol
乙醇

(e) $CH_3CH_2OCH_2CH_3$

ether
乙醚

(f) CH_3COOH

acetic acid
醋酸

(g) $CH_3C(=O)CH_3$

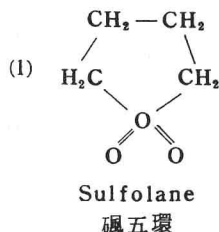
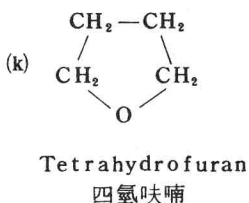
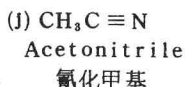
acetone
丙酮

(h) $H-C(=O)-NH_2$

Formamide
甲酰胺

(i) $H-C(=O)-N(H)-CH_3$

N-methyl
formamide
N-甲基甲酰胺



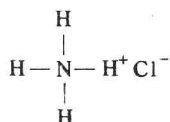
解：質子性溶劑 (protic solvents) : (a), (d), (f), (h), (l)。

質子性溶劑含有直接連接於氧或氮之氫，具有可感覺到的酸度 (acidic)。

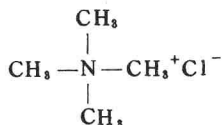
非質子性溶劑 (aprotic solvents) : (b), (c), (e), (g), (j), (k), (l)。

非質子性溶劑係具有高度的介電常數 (dielectric constants) 的極性溶劑，其本身並不含有酸性氫。

1.10 氯化銨像大多數的無機鹽一樣，是不溶於非極性的無機溶劑中。但是如果氯化銨中的氫為甲基— CH_3 所取代，其在這些溶劑中的溶解度就增加



Ammonium chloride
氯化銨



Tetramethyl ammonium chloride
氯化四甲基銨
一個四級銨鹽

了很多。(a)試解釋此現象。(b)如何使溶解度再增加？

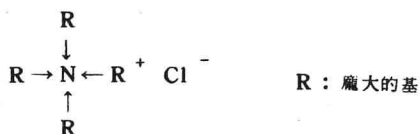
解：(a) NH_4^+ group 與 Cl^- group 間有強烈極性存在，而根據“極性溶於極性，非極性溶於非極性”的效應可知 NH_4^+Cl^- 不溶於非極性有機溶劑。



乃一缺電子基，而 CH_3 group 為釋放電子基，根據誘導效應 (inductive effect) N^+ group 接受 CH_3 group 的電子密度而分散其正電荷，使得— N^+ (CH_3)₄ group 與 Cl^- group 間正負

電荷引力減小，故此鹽較易溶解在非極性溶劑中。

- (b) 若要增加上述鹽類的溶解度，只要將 H group 或 CH_3 group 取代更龐大的烷基即可。



1.11 預測下列化合物的相對酸性：(a) 甲醇 (CH_3OH) 和甲胺 (CH_3NH_2)。

(b) 甲醇 (CH_3OH) 和甲基硫 (CH_3SH) (c) H_3O^+ 和 NH_4^+

解：(a) $\text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{NH}_2$ (b) $\text{CH}_3\text{SH} > \text{CH}_3\text{OH}$ (c) $\text{H}_3\text{O}^+ > \text{NH}_4^+$

1.12 下列各對化合物中何者之酸性較強：(a) H_3O^+ 或 H_2O (b) NH_4^+ 或 NH_3 (c) H_2S 或 HS^- (d) H_2O 或 OH^- (e) 電荷與酸性間有什麼關係？

解：(a) H_3O^+ (b) NH_4^+ (c) H_2S (d) H_2O

(e) 根據 Lewis 概念：酸是電子對的接受者 (an electron-pair acceptor) 因為它缺少電子，而需要電子對來完成其外殼層，凡當作酸的分子必為缺電子者；尤以僅含六個電子者為甚。

正電荷 $\uparrow$ → 增加酸度

1.13 根據鹽基性次序排列以下各組之成員：

- (a) F^- , OH^- , NH_2^- , CH_3^- (b) HF , H_2O , NH_3
(c) Cl^- , SH^- (d) F^- , Cl^- , Br^- , I^-
(e) OH^- , SH^- , SeH^-

解：(a) $\text{CH}_3^- > \text{NH}_2^- > \text{OH}^- > \text{F}^-$ (b) $\text{NH}_3 > \text{H}_2\text{O} > \text{HF}$
(c) $\text{SH}^- > \text{Cl}^-$ (d) $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$
(e) $\text{OH}^- > \text{SH}^- > \text{SeH}^-$

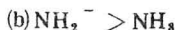
1.14 試預測氟甲烷 (methyl fluoride, CH_3F)，甲醇 (CH_3OH)，與甲胺 (CH_3NH_2) 之相對鹽基性。

解： $\text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{CH}_3\text{OH} > \text{CH}_3\text{F}$

1.15 根據鹽基性次序排列以下各組之成員：

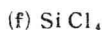
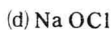
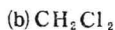
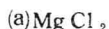
- (a) H_3O^+ , H_2O , OH^- ; (b) NH_3 , NH_2^- ; (c) H_2S , HS^- , S^{--}

(d) 電荷與鹽基性之間有何關係？

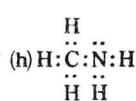
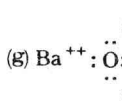
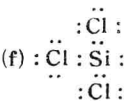
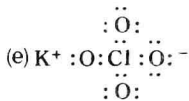
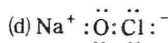
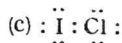
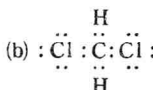
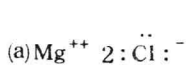
(d) 負電荷 $\uparrow \rightarrow$ 增加鹽基度

習題詳解

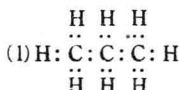
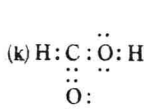
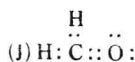
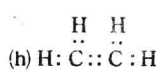
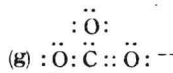
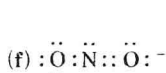
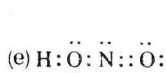
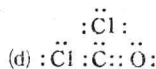
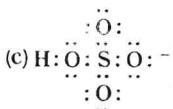
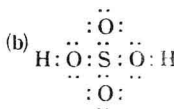
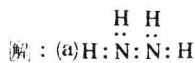
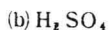
1 下列物質，何者你認為是離子性，何者是非離子性？寫出每個的簡單電子結構（1.3節），只要畫出價層電子。



解：離子性者：(a), (d), (e), (g)



2 假設下列各物質完全為共價性，寫出每個的簡單電子結構（1.3節）。假設每一原子有完整的八偶結構（當然氫除外），而且兩原子間可共用一對以上的電子。



3. 你認為下列物質各有何種形狀？

- | | |
|-------------------------------|-------------------------------|
| (a) $(\text{CH}_3)_3\text{B}$ | (e) 胺離子, NH_2^- |
| (b) 甲基陰離子, CH_3^- | (f) 甲醚 |
| (c) 甲基陽離子, CH_3^+ | (g) 氟硼酸根離子 BF_4^- |
| (d) H_2S | (h) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ |

解： $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, CH_3^+ : 三角形

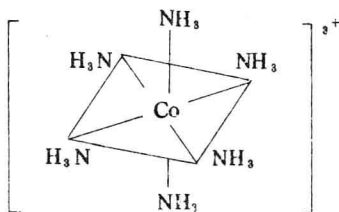
BF_4^- , CH_3^- , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$: 四面體形, 有一個 $2e$ 葉片

H_2S , NH_2^- , CH_3OCH_3 : 四面體形, 有二個 $2e$ 葉片

4. 許多錯離子中, 如 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{+++}$, 連至中心原子的鍵可用六個相等的 sp^3d^2 (或 d^2sp^3) 混成軌域描述。根據軌域最大分離原則, 你認為這些錯離子形狀為何？

解： 八面體

Octahedral $\text{Co}(\text{III})$
complexion



5. 你認為下列物質有偶極矩的話, 指出其方向：

- | | | |
|------------------|------------------------------|-------------------------------|
| (a) HBr | (d) CH_2Cl_2 | (g) dimethyl ether 甲醚 |
| (b) ICl | (e) CHCl_3 | (h) $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ |
| (c) I_2 | (f) CH_3OH | (i) CF_2Cl_2 |

解：(a) 指向 Br ; (b) 指向 Cl ; (c) 非極性 ; (d) 背向二氯原子, 在二氯原子夾角之平分線上 ; (e) 背向 C—H 鍵 180° ; (f) 像水分子 ; (g) 像水分子 ; (h) 指向 N 上之未共用電子對 ; (i) 背向二氯原子, 在二氯原子之夾角平分線上。

6. 雖然 HCl ($1.27 \text{ \AA}$) 比 HF ($0.92 \text{ \AA}$) 長, 但其偶極矩較小 (1.03 D 比 1.75 D)。你如何解釋此現象？(b) CH_3F 之偶極矩為 1.847 D , 而 CD_3F 為 1.858 D (D 為 ^1H , 氘)。與 C—H 鍵相比, C—D 偶極之方向為何？

8 有機化學研習指引

解：(a) $D = e \cdot d$ 【註：e：正負電荷電量，d：相距距離】

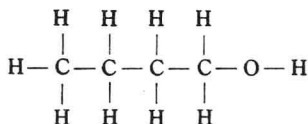
F 的陰電性比 Cl 大；雖然 d 小，但 e 極大。

(b) 向 D 比向 H 小；即 D 吸引電子比 H 弱。

7. 由乙醯丙酮鋰 (lithium acetylacetonate, 熔點甚高, 不溶於氯仿) 與乙醯丙酮鈹 (beryllium acetylacetonate, 熔點 108° , 沸點 270° , 溶於氯仿) 之性質差異, 可對其結構作何推測?

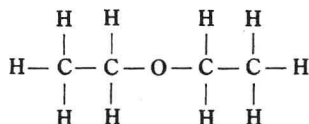
解：Li 化合物：離子性, 似鹽。Be 化合物：非離子性, 共價。

8. 正丁醇 (沸點 118°) 之沸點比其異構物乙醚 (沸點 35°) 高甚多, 然兩者在水中有同樣的溶解度 (每 100 克可溶 8 克) 你如何解釋這些現象?



n-Butyl alcohol

正丁醇



Diethyl ether

乙醚

解：沸點因 (相同) 分子間之氫鍵而升高；溶解度因溶質分子與溶劑分子間之氫鍵而增大。醇分子彼此間及與水間形成氫鍵。醚分子只能與水間形成氫鍵, 水供給 H 以與 O 連接。

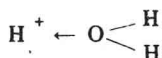
9. 在氣相中, 一離子與第一、第二、第三等等連續幾個水分子作用所釋放出的熱業經測定。在下列例子中, 你如何解釋其相對量 (以千卡 / 莫耳表示)

(a) 與第一個水分子: H^+ : 165; Li^+ : 34; Na^+ : 24; K^+ : 18;

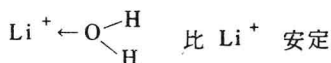
Rb^+ : 16

(b) 與 Li^+ 作用, 每多一個水分子: 34, 26, 21, 16, 14, 12

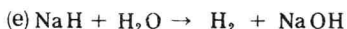
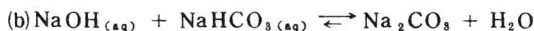
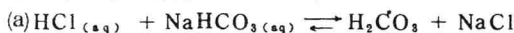
解：(a) 因水合受 ① size ② charge 的影響, 因此: H^+ 的水合能最大 (H^+ : size 小, charge 大), Li^+ 次之, Rb^+ 最小。



(b) Li^+ 與第一個 H_2O 水合後, Li^+ 上的正電荷已被分散, 故與第二個 H_2O 水合所需的水合能便減小。



10. 重寫下列方程式以顯示 Lowry-Bronsted 酸和鹽基牽涉其中。如 1.23 節，標出每一者的強弱。

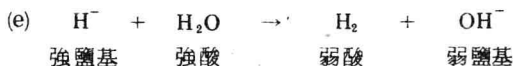
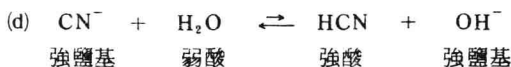
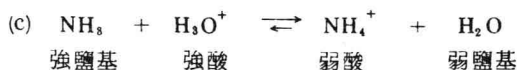
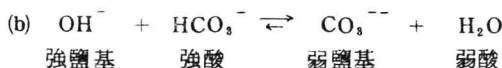
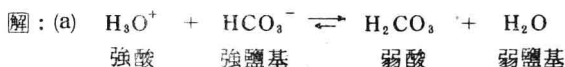


Calcium carbide

Acetylene

碳化鈣

乙炔



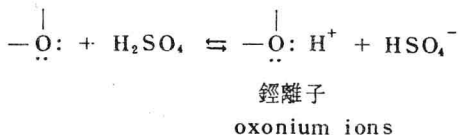
11. 在下列情形中，何者為 Lowry-Bronsted 酸？

(a) HCl 溶於水；(b) (未解離之) HCl 溶於苯？(c) 那一溶液酸性較強？

解：(a) H_3O^+ ；(b) HCl；(c) 苯中之 HCl；∵ 在水溶液中，HCl 反應產生弱酸， H_3O^+ 。

12. 幾乎每一含氧有機化合物皆可溶於冷的濃硫酸，而加水稀釋此溶液又可回收原化合物，試解釋此一事實。

解：氧原子上之未共用電子對的可逆性質子化，暨銜離子的產生。

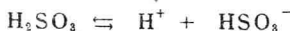


13. 你如何解釋下列酸性次序？盡可能明確。



解： $\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{ClO}_4^-$

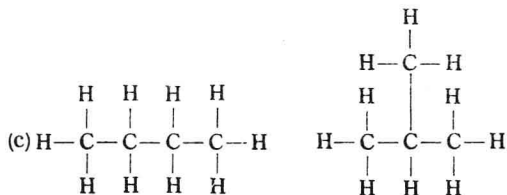
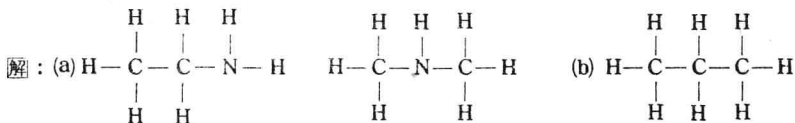
ClO_4^- 上銜離子的陰電荷被四個氧原子分散，故最安定，因此 HClO_4 的酸性最大，即氧原子數目愈多酸性愈大。

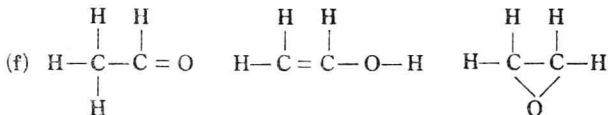
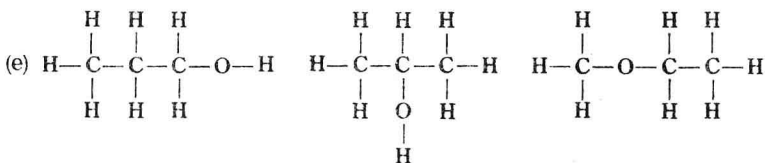
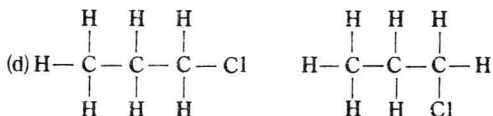


HSO_4^- 較 HSO_3^- 安定（氧原子數目較多），故 H_2SO_4 的酸性較大。

14. 就下列每一分子式，畫出如 1.24 節所示（每對共用電子以一直線表示）所有異構物之構造。假設每一原子（氫除外）都有完整八偶結構，而且兩原子間可共用一對以上的電子。

- (a) $\text{C}_2\text{H}_7\text{N}$ (c) C_4H_{10} (e) $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$
(b) C_3H_8 (d) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (f) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$





15. 一般蒸餾是在常壓或減壓下，將液體放在燒瓶加熱，直到蒸餾完全。一種所謂“驟餾”(flash distillation)的改良方法是將液體以蒸出的相同速率滴入一正在加熱的燒瓶中，因此在燒瓶中隨時都只有少量液體。瞬間蒸餾有何優點？在何種情況下，你可能使用？

解：減少不穩定化合物的分解。

含不穩定化合物的物質。

第二章 甲 烷

問題詳解

2.1 計算甲烷與下列各化合物反應的 ΔH : (a) 溴 (b) 碘 (c) 氟。

解 : (a) $\text{CH}_3 - \text{H} + \text{Br} - \text{Br} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{Br} + \text{H} - \text{Br}$

$$\begin{array}{rcl} \begin{array}{r} 104 \quad 46 \\ \hline 150 \end{array} & \begin{array}{r} 70 \quad 88 \\ \hline 158 \end{array} & \Delta H = -8 \text{ kcal} \end{array}$$

(b) $\text{CH}_3 - \text{H} + \text{I} - \text{I} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{I} + \text{H} - \text{I}$

$$\begin{array}{rcl} \begin{array}{r} 104 \quad 36 \\ \hline 140 \end{array} & \begin{array}{r} 56 \quad 71 \\ \hline 127 \end{array} & \Delta H = +13 \text{ kcal} \end{array}$$

(c) $\text{CH}_3 - \text{H} + \text{F} - \text{F} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{F} + \text{H} - \text{F}$

$$\begin{array}{rcl} \begin{array}{r} 104 \quad 38 \\ \hline 142 \end{array} & \begin{array}{r} 108 \quad 136 \\ \hline 244 \end{array} & \Delta H = -102 \text{ kcal} \end{array}$$

2.2 計算甲烷與下列各物反應時，各步驟的 ΔH : (a) 溴 (b) 碘 (c) 氟。

解 : (a) $\text{Br} - \text{Br} \rightarrow 2\text{Br} \cdot$ $\Delta H = +46 \text{ kcal}$
(46)

$\text{Br} \cdot + \text{CH}_3 - \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{H} - \text{Br}$ $\Delta H = +16 \text{ kcal}$
(104) (88)

$\text{CH}_3 \cdot + \text{Br} - \text{Br} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{Br} + \text{Br} \cdot$ $\Delta H = -24 \text{ kcal}$
(46) (70)

(b) $\text{I} - \text{I} \rightarrow 2\text{I} \cdot$ $\Delta H = +36 \text{ kcal}$
(36)

$\text{I} + \text{CH}_3 - \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{H} - \text{I}$ $\Delta H = +33 \text{ kcal}$
(104) (71)

$\text{CH}_3 \cdot + \text{I} - \text{I} \rightarrow \text{CH}_3 - \text{I} + \text{I} \cdot$ $\Delta H = -20 \text{ kcal}$
(36) (56)

(c) $\text{F} - \text{F} \rightarrow 2\text{F} \cdot$ $\Delta H = +38 \text{ kcal}$
(38)