

科學圖書大庫

碳化合物的模樣

譯者：章蘇民

徐氏基金會出版



科學圖書大庫

碳化合物的模樣

譯者：章蘇民

江苏工业学院图书馆
藏书章

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會
監修人 徐銘信 發行人 王洪鎧

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國六十七年十一月二十八日再版

碳化合物的模樣

基本定價 1.30

譯者 章蘇民 美國波士頓大學研究生

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧。

(67)局版臺業字第1810號

出版者 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686 號
發行者 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥賬戶第 1 5 7 9 5 號
承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號 電話 9719739

編輯原序

化學的領域愈來愈廣泛，愈來愈複雜，高中化學的教材標準又幾經變改，所以向初學者教授化學就愈來愈吃力。爲了解脫這種吃力的現象，很多學者已經獻出不少對策。我們這一組書，就是其中之一。我們從多年教授化學的經驗中認識：一位教師在選擇課本上確實有許多困擾。第一，沒有一個單本的書能均稱地包含着普通化學的各部份，使教學者滿意。第二，今日普通化學的內容是那麼廣泛，以至於沒有一位專家能將每一篇目都寫得恰到好處。最後一點，顧及教者的特長，他認爲那些內容是他自己特有心得的，他就有權在那些方面多找點教材。這樣的教材就很難找。

這套「普通化學專題集」大約要出版十五本。這個專集的每一位作者，都是在本行一直不斷地做著研究的專家，他們不祇熟知本行的內容跟現在的趨勢，而且往往是這個趨勢的倡導者，他們對怎麼樣將本行的專題教給初學者，爲學生解惑，也都是深具經驗的。這個專集的每一本書，雖然算是普通化學的一部份；它也是完全獨立的一個整體，並不像大部頭的書裡的篇章要互相依賴，互相參照。而合起來看，更是完善，教者從中無論抽出那一部份，都可以得到他在教室裡所需要的教材。

這個專集，還隨時可以添插新的題目，像熱力學，分子的分光分析，生物化學諸方面，近來才在普通化學裡時行起來的題目，我們都計劃好出版專冊，即可供用。這樣，我們可以經常在普遍原理跟統一理論中，保持著最進步的水準。

這一套書的功用還有：每一專冊都超過普通教本的一章的份量，它能使學者更徹底的了解教本。不是以化學爲專業的學者，也可以找

VI

到跟他的專業相近的化學，使大家在化學的知識上有長進。譬如，學習生物的人，就可以找生物化學，有機化學以及化學反應之動力論去讀，學習物理及冶金的人，就可以先找熱力學來讀，而一般講授基礎科學的教師也可以在每一本專冊上，找到最近的化學的大枝節。此外，書裡的插圖，表解以及名詞集，對自習的人更有許多好處。

這本專集的許多著作者，都熱心支持編輯的主意，我們應該感激。盧哲 (Ruigers) 大學的希伯 (R. Herber) 教授，對這套書的每一冊都提出許多意見，他的貢獻，我們應該特別感謝。在策劃這套專集的階段，佛羅里達州大學的卡沙 (M. Kasha) 教授不祇提供意見，他還讀過許多篇手稿，一併在這裡致謝。

著者原序

這本小冊子並不是任何學級的有機化學的課本。著者是響應編輯人的計劃而熱心寫作的，其目的在於讓初學化學的人，在認識有機分子上，比讀任何標準的課本更有心得。

我何以在有機化學上特別強調分子的結構一方面，在於我認為，這方面最容易着手。讀者先熟識了分子的結構，就不會重蹈前人死記死背有機化學的覆轍。如果讀者想比時下的報章雜誌更多地探索近代有機化學的內容，可以讀得懂更專門的有機化學，那麼先從這本書着手，必然會收到很好的效果。

本書雖然祇提及少數的反應機構，反應個子的行為，就是有機化合物的命名也沒有仔細討論，著者認為，祇要讀過本書以後，所不足的，讀者都能夠輕易地從大二，大三的化學課本上找到。

目 次

I	引言	1-4
II	烷—分子模樣	5-14
2-1	同分異構物	5
2-2	甲醇的構造	6
2-3	四面體的碳原子	8
2-4	分子結構的姿態	10
2-5	環狀化合物	12
2-6	提要	14
III	單鍵—分子模樣	15-28
3-1	𠵿 (原子𠵿)	15
3-2	離子鍵 (離子結合)	18
3-3	共價鍵 (共價結合)	19
3-4	甲烷的分子	22
3-5	氮跟胺	25
3-6	水，醇跟醚	26
3-7	提要	27
IV	雙鍵跟叁鍵	29-44
4-1	烯族碳氫化合物	29
4-2	π 鍵	32

4-3	烯烴的構造上的異構物	34
4-4	烯烴的幾何上的異構物	36
4-5	限制的旋轉	37
4-6	環狀化合物幾何上的異構現象	38
4-7	羰基 ($>C=O$) 化合物	40
4-8	乙炔	42
4-9	叁鍵	43
4-10	提要	44

V 鍵的結合跟解散 - - - - - 45-54

5-1	烷的化學反應	45
5-2	烯跟炔的加成作用	46
5-3	烯的氧化	48
5-4	醇跟鹵烷的置換反應	50
5-5	鍵的解散跟鍵的結合	51
5-6	反應機構的概念	52
5-7	提要	54

VI 激個子—鍵的結合跟解散 - - - - - 55-62

6-1	單調的跟異調的分裂	55
6-2	激個子反應跟激個子串連反應	55
6-3	活性能	57
6-4	需要定向	59
6-5	過渡狀態	59
6-6	提要	60

VII 親核置換—鍵的結合跟解散 - - - - - 63-74

7-1	親核者跟親電者	63
7-2	判斷反應機構——速度	66
7-3	判斷反應機構——生成物	68

7-4	分子的重組	-69
7-5	碳離子的重組	-71
7-6	提要	-72

VIII 加成—鍵的結合跟解散 -75-86

8-1	加成反應也有兩種	75
8-2	共價鍵的分極	-76
8-3	烯的碱性	-77
8-4	向烯作親電性加成的反應機構	-77
8-5	羰基上的碳的親電性質	78
8-6	醛加成作用的親核反應機構	-79
8-7	親核加成反應的觸媒作用	80
8-8	別種模樣化合物的親核加成反應	-81
8-9	丙醯鹵化物的反應	-82
8-10	羧酸及酯	-84
8-11	提要	-85

IX π 電子之游居—共振 -87-100

9-1	苯	87
9-2	游居跟游居能	91
9-3	苯的性狀——共振	91
9-4	芳香系別的物質	93
9-5	二烯分子上的游居——1,3丁二烯	-94
9-6	乙羧離子	-96
9-7	醇及羧酸的酸度	98
9-8	提要	-99

X 芳香系物的置換—鍵的結合跟解散 -101-108

10-1	芳香系物置換作用的反應機構	101
10-2	芳香系物置換的導向效應	102

XII

10-3	大茴香醚——苯甲醚的硝化	104
10-4	硝基苯的硝化作用	106
10-5	提要	108

XI 光學活性——分子的模樣

11-1	對稱跟不對稱	109
11-2	對趾分子	110
11-3	偏光的旋轉——旋光度	111
11-4	消旋質或消旋體	113
11-5	2,3-二羥基丁酸的立體異構物	114
11-6	酒石酸的立體異構物	115
11-7	不對稱的合成	116
11-8	消旋物之復旋	118
11-9	絕對模樣	119
11-10	提要	121

XII 結論

名詞集	125-130
-----	---------

索引	131-144
----	---------

I

引 言

這本小書，要介紹一門很生動，很費心智的科學，稱作：有機化學，又叫做，碳化合物的化學。

有機化學何以生動與費心智；不是三言兩語可以說盡的。要是誰既沒有親身在實驗室裡工作過，又沒有勇氣去閱讀，過去與現在的有機化學家們的浩瀚的工作，他當然體味不到這句話後面還含有的：發現真理的興趣。

許多人不了解有機化學，認為它是最難懂的東西。

有機化學之難解，有一部份原因來自有機化學家們所使用的語言，它實在不夠普遍。而最大的阻礙也許還是有機化學家們工作的本身，他們的技巧，他們的用心，和他們的目的。往往讓人誤解。（尤其在過去的歷史上，對於有機化學家的誤解，實在太多）

其實，有機化學家們研究的實地效果，却是很容易了解的。他們造出塑膠，人造纖維，各種藥品，汽油，橡皮以及許多農藥跟殺蟲劑。凡是我們日常用得着的東西，他們都能造得出來。

所以，許多科學小說作家早就預言過：有朝一日，化學工業根本可以不要自然資源，就可以想要什麼，就造得出什麼！他們所想的化學工業，主要的還是有機化學。

無論是否真的有這麼一天，有機化學家們的基本目的，並不在乎要在現在或未來，用有機化學去佔領文明環境，而是在於用有機化學

2 碳化合物的模樣

來了解物質環境的一小部份。

到目前為止，這樣的了解一直在進步中，這是智慧與實踐的結晶。

可是進步並不等於成功。

試比較一下，現代的有機化學的知識，跟五十年前或一百年前的有機化學知識，實在是改變了許多。可是並不見得，現在的說法就是最後的說法，祇是現在的說法比以前的更具創造性，更具預言性而已。祇是，如果跟以後的比較，一定還差得很遠。

所以，這本小書的目的，就在於讓讀者知道，我們現在如何對待有機化學，現代有機化學在未來的化學領域中為何還是一塊渺小的處女地。

有機化學到底是什麼？不妨從科學史上去找一點踪跡。早年化學家的經驗裡，不祇貯藏着一些岩石，流體，或沒有生息的「蒸汽」之類的知識。還跟無數的動物與植物作根源的物質相交往。人對甜甜的，酸酸的食物總抱着許多好奇心，對一般植物生長的生理效果，對生物消化或新陳代謝後的產物，從尿屎一直到痞疽，都懷着許多興趣。從十九世紀開始，無論是意外或故意的，化學家已經在動物與植物的身上分離出許多有名有性質的東西，也就是從那時候開始，分析化學的原理大放光彩，化學家從分析活生生的組織中，得到非常意外的驚訝，他們發現，組成這些東西的元素竟是那麼少！各種蠟，竟祇有碳、氫兩種元素，酸醋，糖，酒精也不過是碳氫之外，多了一種氧，尿素，咖啡裡，找得到一點氮，若跟礦物資源的東西比較，無論是金屬非金屬，無論是輕的重化合物，所包含的元素都非常多。

「有機」跟「無機」原來就是兩個相對的名詞，在化學上，各代表一堆差別性很大的化合物。「有機」名下的化合物總是和動物或植物有關，一定含有碳和氫，有的還有氧，或還有氮。這類東西一般的性能就是容易燃燒，容易受破壞，而往往一見光或見空氣就會發生變

化。在化學史上，曾經經過一段不短的時期，大家都認為有機化合物都是從生物體內，由神秘的生命力量才造得出來的，祇有無機化合物才可以在實驗室內，由沒有生命的東西合成它們的組織。

以後不久，化學家們發現，有機化合物可以在實驗室的操作中，聚合成新的物質，其性質之妙，從來沒有人夢想過，化學家還可以從礦物裡分離出來的東西，不必經過任何生命組織的幫助，就可以合成所謂「有機」的化合物。

所以，到現在有機化合物已經不再是生物根源的產物了。而所以將一組化合物還冠以有機之名，是因為這樣一組化合物確實有它自己的特性。它們都含有碳，大部份都含有氫，很多都含有氧，氮；還有不少的化合物含有硫，鹵族元素，或磷。有機化學的主要目的是研究碳的化合物，不管它是從自然的資源，還是純粹合成的。

4 碳化合物的模樣

II

烷一分子模樣

有機化合物跟無機化合物的區別中，最特別的一點就是可燃性。有機化合物一靠近火焰，就會燒着而燃化得毫無踪影。它們變成看不見的氣體：二氧化碳，水，和氮的氧化物，逃掉了，原來它們是些什麼元素組成的？

現在，最基本的化學實驗室裡都應該能作元素分析的實驗，試樣不必多，祇要三，四毫克（ $1/1000$ 克 = 1 毫克）就夠了，將它封在一個小玻璃瓶裡，燒化成氣體，然後再分析燃燒過後剩下來的氣體，設備和操作都不很麻煩，唯一要考究的技巧就是要能秤得準。使用化學天秤的技巧是每一位學化學的人最先要學會的。探測有機化合物的分子最要緊的就是運用天秤。最先就是探測出化合物的“實驗式”。上述的實驗，如果用的試樣是醋酸，一定找得到，醋酸的實驗式是 CH_2O ，意思是說：醋酸的分子裡祇有三種元素：碳 C，氫 H，氧 O。這三種元素的原子數以 1 : 2 : 1 的比例式構成醋酸的分子。

然後，再測定醋酸的分子量，發現是 60，所以，可知醋酸的分子式就是 $(\text{CH}_2\text{O})_2$ ，這就是說，每一個醋酸的分子是由二個碳原子，四個氫原子和二個氧原子所構成的。這些原子怎麼樣構成一個分子？它們構成分子的時候，是不是還有特別的模樣？

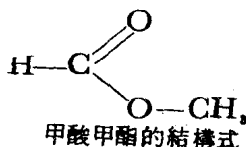
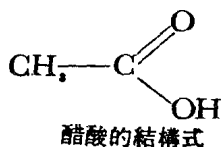
2-1 同分異構物

上面有兩個問題。暫且把第一個問題放到一邊，第二個問題很快可以找到答案：醋酸的八個原子確實構成自己特別的模樣。

實驗式是 CH_2O ，分子式是 $(\text{CH}_2\text{O})_2$ 的化合物不祇醋酸一種，

我們發現，甲酸甲酯也有一樣的成份。從這兩種化合物的性質上很容易分辨誰是誰，它們的氣息不同，密度不同，沸點不同，還有許多化學反應不同，所以，兩者的成份雖然一樣，一定是在構造上各有自己的模樣。否則，我們無法解釋，為什麼同樣是那幾個原子而造出兩種東西？像醋酸跟甲酸甲酯這一類，具有相同的實驗式，相同的分子式而構造上（就是原子之間的編排上）分出上下來的化合物，稱作「同分異構物」。

實驗式的原子數目愈多，原子間編排的方法也愈多，這是不爭的事實，分子的構造愈複雜，它的同分異構物的數目也就愈大，這也是很合理的講法，我們每得到一個大分子的結構，就算一算它可能有的同分異構物的數目，合起來，幾乎接近天文數字了，這並不是非非之想。到目前為止，有機化合物之多，就是用電子計算機算也算不準。



分子式都是 $\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O}_2$ 的兩種化合物

（同分異構物，可簡稱作異構物）

所謂結構式就是立體的分子模樣向一平面的投影，從結構式上還不能完全看出分子的模樣。

2-2 甲醇的構造

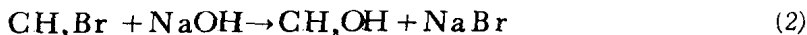
有機化學家的工作裡，找出分子內原子的構成是主要工作之一，可是，現在有名字有構造的有機化合物種數，已經上百萬種，誰有多大的能耐可能一一去辨認？好在這麼許多化合物，都可以依性質，構造之相近，分門別類井然成秩。每當一化學家找到一種新的化合物，就先研究它的性狀，設法給它歸到一類裡去，或者將它作適當的化學

反應，讓它變成一種比較熟識的化合物，再比較而後給定一個新類。

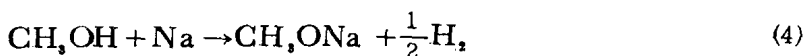
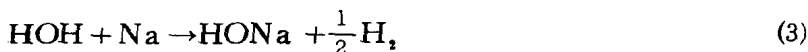
這種基本的編類的工作，可以拿十九世紀有機化學家曾做過的測定木精的構造來作例子。木精就是乾餾木材可得到的木醇，又稱作甲醇，最先知道它的分子式是 CH_3O 。當時他們知道木醇跟溴氫酸起化學反應會生成水，



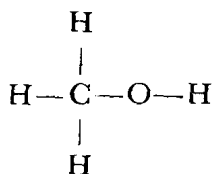
可見，溴有取代一個氧及一個氫的能力，那麼生成物就是 CH_3Br ，一溴甲烷，（或甲基溴）。兩個被換走的原子在水的分子中組成一個羟基（ $-\text{OH}$ ，hydroxyl），那麼，在木醇的分子上也可能原來就有這個羟基。以後，將生成的甲基溴跟氫氧化鈉的水溶液混合到一起，加熱煮沸，發現上昇的蒸汽中，就有木醇，由此可見，木醇的構造裡一定有羟基。



此外，從鈉金屬的試驗中得到還有更有力的證明。比較金屬鈉在水中產生氫，和金屬鈉在木醇中也產生氫，就知道，果然祇有一個氫原子直接跟氧連接在一起：



而另外的三個氫不在氧身邊，就必然在碳身邊；氧的一邊祇有一個氫，另外一邊不是氫，就必然是碳。於是，木醇的結構式（也稱構造式，分子構造式，不過不稱分子式）就此決定了。



[