

基本有機化學

目 錄

	頁 次
第 一 章 有機化合物的本質	1
第 二 章 脂肪族化合物的結構	27
第 三 章 脂肪族烴的反應	73
第 四 章 氧化與還原	107
第 五 章 共軛二烯	143
第 六 章 芳香族烴	159
第 七 章 環烷	195
第 八 章 石油	209
第 九 章 酸與鹼	227
第 十 章 脫除反應	257
第十一章 置換反應	279
第十二章 羰基化合物的反應	313
第十三章 合成	351
第十四章 重組	381
第十五章 光學異構現象	407
第十六章 碳水化合物	449
第十七章 脂肪	489
第十八章 蛋白質	515
第十九章 多元物	547
第二十章 染料	579
附 錄 (一) 鍵距	595
附 錄 (二) 鍵能	596

附 錄 (三)	共振能	596
附 錄 (四)	溶劑的性能	597
附 錄 (五)	感應作用	597
附 錄 (六)	負電性的強度	597

第一章

有機化合物的本質

有機化合物的種類——從若干種已知有機化學品的討論，足證有機化學在現代生活的各個時期中的重要性。石油是一個複雜的混合物，係由含碳和氫的化合物所組成，這類化合物按其組成的元素而稱之為烴（即碳氫化合物）。數十年前從油井中取得的原油，用蒸餾方法把它分離為易揮發的餾分，用作汽油引擎的燃料，和沸點較高的餾分，僅可供燃點煤油燈之用。但經化學上的研究發展，有了許多方法可將原始的石油烴轉變為具有優異性能的其他烴類；而且今日的煉油技術已使汽油的產率超過往日一倍以上，同時品質也經改進，足以符合高度壓縮比率的汽車引擎和飛機引擎所需超級汽油的條件。狄賽爾（Diesel）機與噴氣機所用的燃料，均可由變換法與合成法特別定製。石油工業又發展了許多化學品，為製造種種有價值的產品如合成橡膠、塑膠與清潔劑等所必需的中間產物。

石油中的原始烴類可用最簡單的一員——甲烷——來表示其類型，甲烷的實驗式為 CH_4 ，也就是天然氣中的主要成分。甲烷一類的烴在有機化合物中可稱為一個大族。另一個大族則是苯的衍生物，苯的化學式為 C_6H_6 。苯及其相關的烴是用軟煤煉焦時所獲得的副產物，焦煤係供煉鐵之用。煤於加熱至高溫時

1.1

石油烴

馬達燃料

1.2

煤渣烴

第一章

，發生可供照明用的煤氣，和一部份餾出物，凝集後即為煤瀝，同時留下的固體殘渣就是焦煤。若將煤瀝再蒸餾則可獲得大量的芳香族烴，包括苯（ C_6H_6 ）、萘（ $C_{10}H_8$ ）與蒽（ $C_{14}H_{10}$ ）；其中有些是有香味的。這些芳香族烴是製造合成染料、塑膠、殺蟲劑（DDT）、磺胺類及其他藥物的原始主要原料。

1.3

植物產品的工業用途

植物也能供應許多有用的有機化學品。棉花的主要成分是纖維素，乃一可供紡織用的碳水化合物。木材含有兩種主要成分，其一為木漿，係供製紙之需。木漿也是纖維素一類的，經過化學處理以後，可以轉變為人造絲、無烟火藥、噴漆和塑膠，所以用途很廣。有許多喬木、灌木、花、果，蘊藏很有價值的有機化學品，可用作增韌劑（如賽璐珞所用的樟腦）、化粧品用香料、食用香料和調漆劑（如松節油）等。這些產物的提煉，可用有機溶劑萃取，或用水汽蒸餾。用合成方法從松節油製成的樟腦，要比用台灣生長的樟樹來提取天然樟腦便宜得多。從某種特殊的稀有植物提取出來藥用價值無法估計的極少量藥物，例如，由紫色的指頂花（Foxglove）葉子提出的毛地黃素（Digitalis），可用以治療心臟病，和罌粟花（Opium poppy）中提出的嗎啡，可用以減輕極端的痛楚（癌症末期的情況）。

藥用植物的產品

1.4

食物的成分

食物的三種主要成分，是碳水化合物、脂肪和蛋白質；前面兩種係由C、H與O所組成，蛋白質中則除這三種元素外還含有N與S。人類食用的碳水化合物包括澱粉和水中可溶的糖（Sugars）。澱粉係由許多糖的單位串聯而成的巨型分子，但在人體內仍能把它碎裂為容易吸收的糖分子。纖維素雖也含有相似的糖的單位，但連結成的巨型分子更加安定，在人體內不能把它消化。牛和羊因有特殊的消化器官，所以

也能消化纖維素。食用脂肪有來自動物和植物的兩類，例如，奶油、豬油、橄欖油等。此外，有極大量的油，如花生油、鯨魚油和椰子油，都可用以製造肥皂、烹飪用油、化粧品、以及表面活化劑（清潔劑、濕潤劑）等。食用蛋白質也有動物和植物兩種來源。瘦肉和蛋類的蛋白質含量很豐富，穀類也是如此。

有機化合物的本質

動物體的主要有機化合物同樣的也是碳水化合物、脂肪和蛋白質三類；但這些要素雖是從食物吸取而來，却經改造藉以適合各該動物體的需要。研究這些化合物的結構、性能和合成，就是有機化學中的一部份；生物化學則是討論這些物質在身體內的活動功能，諸如構成這些物質的來龍去脈（生物合成）和用掉這些物質來產生能量（新陳代謝）。除這些有機組成物外，身體內還含有各種為健康所必需的微量化合物，稱為荷爾蒙的（原文借用希臘字 *Hormon*，意思是“刺激”，意譯可稱為刺激素。）係由各特殊腺體所分泌而能發生遙控或刺激作用。例如腦下垂體（*Pituitary gland*）分泌的一種荷爾蒙，會從血液中輸送到性腺（*Gonads*），引起刺激而產生性荷爾蒙，它的化學結構却和原先的荷爾蒙完全不同的。此外，則有副腎的副腎腺（*Adrenal gland*）、頸部的甲狀腺（*Thyroid gland*）和胰臟（*Pancreas*）中的英舒林（*Insulin*），都是有不同功效的荷爾蒙。胰臟是動物體內在腹部的一個腺體，可供食用，饋餅且有“甜麵包”之稱。

1.5

人體的要素

荷爾蒙

..1

這些腺體中的某一個由於功能不正常而引起某一重要荷爾蒙的分泌不足，就會導致某一種特殊病症。如果這種荷爾蒙為已知，和市上可以買到成藥，那末病人祇要服用對症的荷爾蒙，就可治癒或使病症減輕。例如，糖尿病係因胰臟分泌的荷爾蒙——英舒林——

1.6

用荷爾蒙治病

第一章

一數量不足而引起。英舒林是一種巨型分子的蛋白質，目前還不能用化學方法合成，但可用化學方法從牛或羊的睪臟中提取，對於治療糖尿病頗著功效。副腎荷爾蒙可的松（Cortisone），對於由風濕症引起的四肢癱瘓有減輕症狀的功效，但從一千磅豬或牛的副腎腺中所提出的量，祇夠治療一位病人一二星期之用而已。幸而現用高度技巧的化學反應已能製造合成可的松，足使原先癱瘓在床上的多數病人，能夠起立行走、工作、重新享受其生活樂趣。

1.7

維生素

缺乏維生素所引起的疾病

另一組有機化合物對動物體有特殊功能的是維生素（Vitamins），可從食物中攝取而得。維生素恰和荷爾蒙一樣，是維持健康身體的正常功能所必需，通常的需要量也是極小的。維生素的控制作用也足與荷爾蒙相比擬，如果食物中缺少某一種維生素，就能引起某種疾病。例如，壞血病（Scurvy）、脚氣病（Beri-beri）、與嬰孩或雞雛的軟骨病即佝僂病（Rickets）等。人類食用的維生素是植物的合成產物，或則存在於牛乳、奶油、蛋類或魚油中，在生物合成過程中並不能產生足量的維生素。

1.8

增強食物的營養價值

今日世界上已開發的國家，有許多重要的維生素概可由農產品大量供應，如橙汁、青菜、穀類等。其他必需的維生素則存在於兩大主食中，即西方的麥與東方的米。然而這許多維生素却都在米和麥的表面一層棕色的糠麩（Bran）中。因為多數人喜歡吃精白米或白麵粉，所以在碾製麵粉及精白米的過程中，把含有豐富維生素的糠麩都丟棄了。爲了要補償這些維生素，美國各州大多數遵照國家科學研究院食物營養部的建議，在麵粉中增加適當數量使它恢復到原有的營養價值，所加的維生素有 B_1 、 B_2 、尼古丁酸（Niacin 即 nicotinic acid）等。美國南部有若

干州都以維生素已增強的米和玉米粉作為主食。人造奶油也都添加維生素A和D，藉使營養價值與天然奶油相埒。為了防止佝僂病起見，供給嬰兒食用的濃縮牛奶和餵養雞雛用的飼料中，也都增強了維生素D。

化學家的任務——石油烴的變換使產生高品質的動力用燃料，和中間物的合成藉以探求有關化合物結構的知識。這就是說，確定分子中含有多少個碳原子與氫原子，和這些原子是怎樣連結的。從煤蒽烴合成染料和藥物方法的發展，完全決定於其母體烴——苯 C_6H_6 ——結構的確定。合成橡膠的產生則以研究天然橡膠的結構為根據。荷爾蒙與維生素都已製成充足數量可以用來保衛大眾的健康，這項成就乃是經過多少批化學家、多少年的研究，才能把這些物質提製成純淨狀態，說明它們的結構，和想出有效的合成方法來製造。

這門課程的本質——一個簡短的有機化學課程，雖然很難做到把上述提要所講的各項成就詳細地都包羅進去，但可供應關於現代有機化學基本原理的知識，至少足夠用以辨識在工業上和醫藥上的重大應用。這些原理掌握着應用的關鍵，而且原理的本身也是很饒興味的。實在的，即使完全不管它有很多用處，以純科學而言，有機化學已夠使人迷幻的了。

這門功課實在並不容易，在開始階段學生們如有認為不難的印象，那就犯了極大的錯誤。許多概念在解釋時好像還簡單易懂，但於嘗試敘述其理由和應用這些理由時，可能會感覺到比較困難。往往要經過若干時間，初學者才能看出自己的答案或陳述中顯有瑕疵。兩人一組共同研讀，常常效率較好，因為二人可以互相一問一答，有時候發問者能在對方的答案中找出錯誤，而在自己作答案時反會忽略的。研讀要有規

有機化合物的本質

1.9

1.10

1.11

第一章

律，這是必要的，因為這門課程的進展有合於論理的次序，每一個新的論題即以前面講過的資料做根據。所以研讀時必須一節一節順序而下，否則的話就有導致迷失的危險。

1.12

研讀時練習寫化學式也是一定的法則。每一組化學式或反應式要多寫幾遍，並經仔細檢查確屬纖毫無誤，這樣可使記憶起來更方便而準確，而且要比臨時需用去查書找化學式更可節省時間。

1.13

有機化學 的定義

碳的化合物——有機化學的定義應該說是碳化合物的化學，實在更為確當。“有機”二字，乃一百多年以前科學發展的初期所指定，因為其時已知的碳化合物，除簡單的 CO_2 、 CaCO_3 與 KCN 而外，全部是從植物或動物中取得的天然產物。例如由甘蔗取得的蔗糖 ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)，由便溺取得的脲 ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)，由茜草取得的染料茜素 ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4$)。現在碳的化合物為數何止萬千，概稱為有機化合物，而實際由化學家用高超的技術合成的化合物，在數量上已遠超過動植物組織中所提取者。

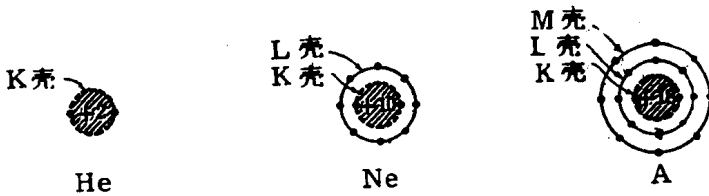
1.14

碳的獨特 性能

碳元素與所有其他元素不同之處，就是它有生成無數化合物的本領。所以有此獨特性能的理由，乃因碳在週期表所佔特殊位置使然。如下列週期表的一部份所示（表 1-1），碳的位置在首行的中央。以其電子構造極為安定為特徵的鈍氣或 0- 屬元素，列在表的左右兩旁。氦 (He)，原子序數為 2，有一安定的 2- 電子壳，即 K 壳 (K Shell)。圍繞着電荷為 + 2 的原子核。氖 (Ne) 的 K 壳外面，另有一安定的含 8 個電子的 L 壳圍繞着。氫 (A) 則在 K 壳與 L 壳之外，又有一安定的含 8 個電子的 M 壳圍繞着。如下圖：

表 1-1 週期表的一部份
(符號下面是原子序數)

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	0
	H 1							He 2
He 2	Li 3	Be 4	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	A 18

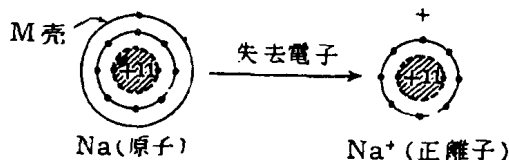


鈍氣

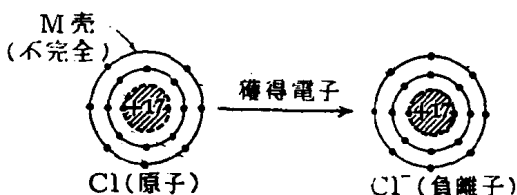
這些元素不和其他元素構成化合物，它們是沒有原子價的，也就是沒有化合的能力。因為鈍氣元素最外殼中的電子不可能用來發生任何化學反應，所以知道 2 - 電子殼或 8 - 電子殼是一種特別安定的組態。鈉雖有和氖一樣的 K 殼與 L 殼，但另外又在 M 殼中開始有一個電子。當鈉原子失去這個最外殼電子而形成帶正電荷的離子（正離子）時，脫去了這個 M 殼，它的電子組態就完全和氖一般無二。因為這種結構有特殊的安定性，所以鈉原子極易於失去這個價電子（Valence electron）。見圖。換句話說鈉是一個電子給與者。由於最初原子中各個電子負電荷的總和，剛好與原子核的正電荷相平衡，所以在失去一電子後形成了一

第一章

(a) 電子給與者

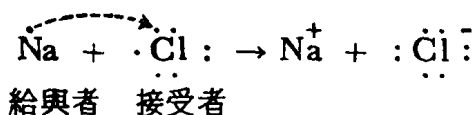


(b) 電子接受者



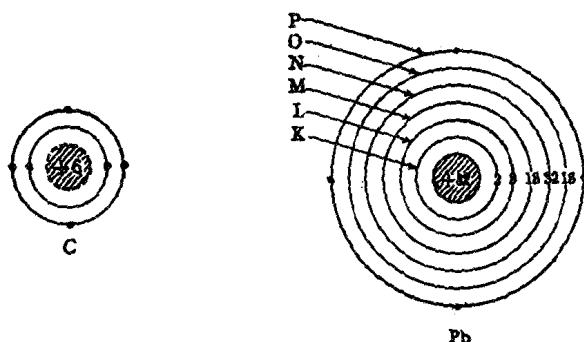
個帶正電荷的粒子，即離子。因之鈉是電荷正性的元素。氯元素剛好與鈉相反。氯的最外殼（M壳）原有 7 個電子，比安定的 8 - 電子壳少一電子，所以趨向於獲得一電子而形成氬原子的安定電子組態。換句話說，氯是電子接受者，也是電荷負性的元素。由此可知鈉與氯的結合，由於電子的轉移各得其所，而形成與鈍氣原子的電子組態一般安定的離子，所以構成的氯化鈉是一個極安定的可游離的化合物：

電子的轉移



1.15

碳有四個價電子，其失去電子的趨向與獲得電子的趨向是相等的，所以不可能使它獲得正電荷或負電荷。鉛是第 IV 屬中較重的一個元素，也有四個最外殼電子，但因距原子核較遠，中間又隔了好幾個電子壳，核的吸引比較薄弱，所以足容電子發生轉移而形成 Pb^{++} 。在碳原子中則因價電子距核甚近，其吸引力



就阻止了離子的形成。

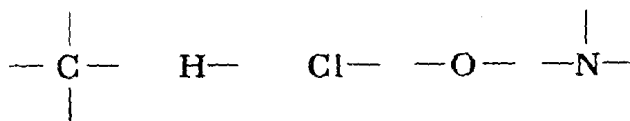
結構——例如碳既不是電子給與者，也不是電子接受者，那末除了電子轉移以外，一定另有其他過程才會構成下列的許多碳化合物：

1.16

甲烷， CH_4	四氯化碳， CCl_4
乙烷， C_2H_6	二氧化碳， CO_2
丙烷， C_3H_8	氰化氫， HCN

早在 1859 年，其時還沒有察知原子係由一帶正電荷的核和環繞在核外的電子所組成，德國化學家 August Kekulé 從所有的碳化合物中已經演繹出碳的原子價一定是四，並用四條直線來表示它和其他元素間的結合價鍵。氫與氯都是一價的，各有一鍵，二價的氧有二鍵，三價的氮則有三鍵，列示如下：

價鍵

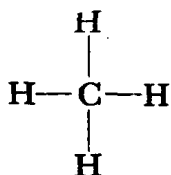


碳能與四個氫相結合而成甲烷分子。在乙烷分子中，兩個碳原子各用一鍵互相連結，各餘三鍵則分別與三個氫相結合。在直鏈中有三個碳原子的為丙烷 C_3H_8 。

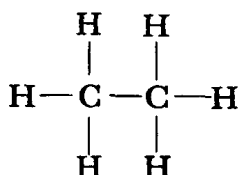
第一章

，其結構式必然如下所列：

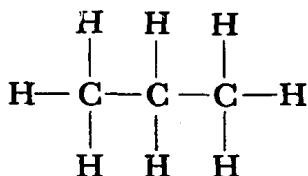
Kekulé
化學式



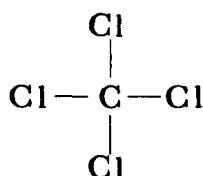
甲 烷



乙 烷



丙 烷



四氯化碳

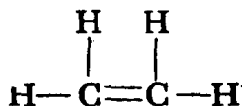


二氧化碳

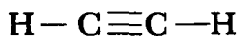


氰化氫

四氯化碳的結構式與甲烷相似。二氧化碳應有兩個雙鍵，剛好符合碳的四價和兩個二價的氧。在氰化氫分子中，碳以一價與氫相結合，而以叁鍵與三價的氮相結合。碳與碳之間亦可能有雙鍵或叁鍵的結合，如下列乙烯與乙炔的結構式所示，在碳原子上的鍵數都是四，與它的原子價相符。



乙 烯

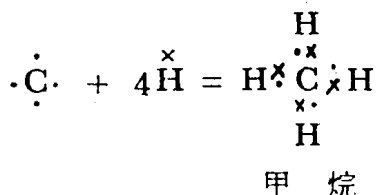


乙 炔

1·17

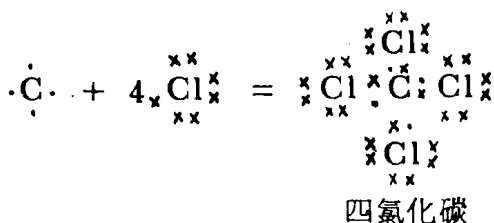
Kekulé 的結構觀念 在有機化學上的應用甚廣，因而促進這一門科學的迅速發展。但 Kekulé 所謂鍵的實在意義一直到 1916 年才獲得確切的瞭解。是年加州大學理論化學教授 G.N.Lewis 介紹電

子鍵觀念，即謂由於電子的共有而結合成鍵。例如，四個氫原子各以其電子(x)分別與碳原子的每一個價電子(·)共有而構成一安定的化合物——甲烷，由是每一個氫原子連有兩個電子，一如氦；而圍繞着碳原子的電子則形成一個安定的八隅體，一如氖和氬。

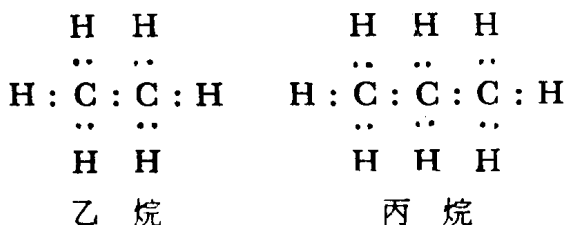


因為並無電子的轉移，所以甲烷是不游離的。碳的四個價電子剛好能填補四個氯原子（各僅有七個電子）的缺額，而形成另一個標準型的不游離化合物——四氯化碳，於是它所有的五個原子每一個都有八隅電子圍繞着。

電子共有



碳與碳間的電子共有亦屬可能，假如兩個碳原子與六個氫原子結合成乙烷，三個碳原子與八個氫原子結合成丙烷，等等。



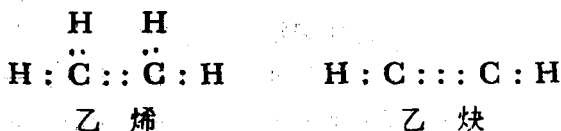
第一章

共價鍵

原子與原子間由一對共有電子所形成的鍵，稱為共價鍵。在乙烷的結構中，碳與碳之間即以共價鍵相結合，碳與每個氫原子之間也是各以共價鍵相結合。由於電子的共有而形成的共價鍵，不會發生帶電荷的現象，因之有機化合物是不游離的。例如， CCl_4 與 $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$ 不同，不會與硝酸銀溶液反應而產生沉澱。

1.18

上列各化合物的 Lewis 化學式，實與 Kekulé 化學式的結構觀念如出一轍；由是證知 Kekulé 所謂的鍵，現可下一定義稱之為一對共有的電子。Kekulé 的雙鍵則是兩對共有的電子，如乙烯；叁鍵就是三對共有的電子，如乙炔。

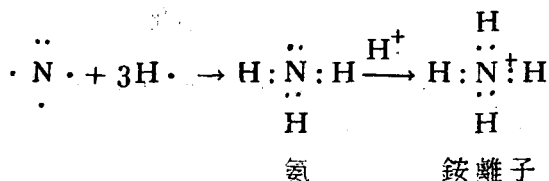


乙炔的每一個碳原子連結有八個電子：四個是原有的，一個來自氫原子，三個來自另一個碳原子。

1.19

以含氮或氧的化合物而言，電子化學式確能說明一項性質而非 Kekulé 化學式所能顯示者。外壳有五個電子的氮與氫構成共價鍵的化合物——氨。

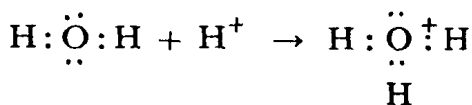
非共有電
子



氮與甲烷不同，圍繞着中央原子的八隅電子中有一對非共有電子，因之氮能以其多餘的電子與一質子（氫離子）共有而結合成銨離子，並帶着來自質子的正電荷。氮有六個外壳電子，會生成含有兩對非共有電子的化合物，例如水。水也能與一質子結合成水合質子

(Hydrated proton)，亦稱銦（氫基）離子（Hydronium ion），在礦酸的水溶液中就有此種離子或它的含水離子存在。

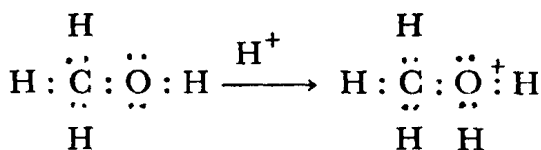
有機化合物的本質



水

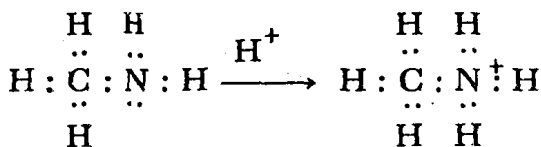
銦（氫基）離子

甲醇也是如此，能用它的非共有電子與一質子相結合。



甲 醇

銦（氧基）離子



甲 胺

甲胺基離子

因知氧是鹼性的，但它的鹼性還不及氮或甲胺中的氮，所以銦（氧基）鹽的安定性也不及銨鹽。像由甲醇構成的這種正離子，在溶液中確有存在，而且擔任着醇類的某些反應。有一點應予注意的，就是甲醇和甲胺我們可以把它們當作甲烷的衍生物，祇是其中有一個氫為銦基（OH）或胺基（NH₂）所代替而已。同時也可以分別當作是由水和氮衍生的，而各有一個氫為甲基（CH₃）所代替。

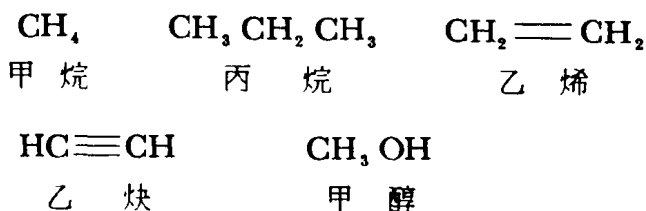
因為 Kekulé 化學式比較簡單，所以常用來代替電子化學式，但仍可作電子化學式使用。化學式中有些原子團亦可予以簡寫，並略去一部份或全部的化

1.20

第一章

學鍵，例如：

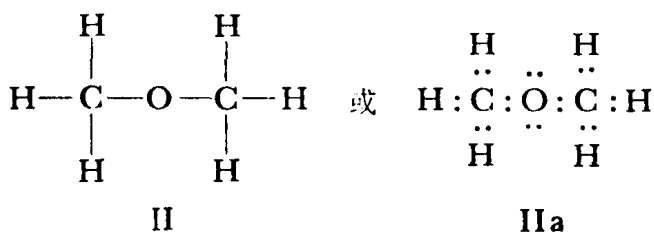
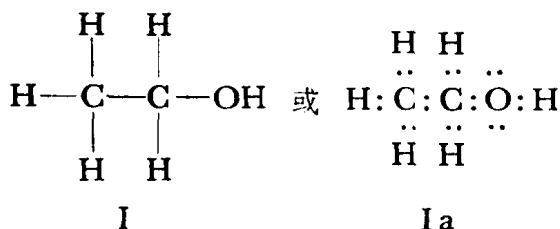
簡 寫



1.21

結構問題

Kekulé 結構學說——以上所講到的各種化合物，它們的結構式都是很容易瞭解的，而且每一化合物都只有一種可能的結構式，就是指各個原子的排列。但如實驗化學式 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 就有兩種可能的結構式 I (或 Ia) 和 II (或 IIa)：



異構體

上列電子化學式顯示二者的電子結構都與安定的條件相符合。I 式的基本結構為碳—碳—氧，而在 II 式中則為碳—氧—碳。這兩種化合物化學式同為 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ ，事實上確屬存在，故稱之為異構體 (Isomers)，意思是說它們是由相同的部份組成的 (源出希臘文；isos, 相同；meros, 部份)。但試問二者將如何區

別？那一個異構體的結構式是 I ？那一個是 II ？

有機化合物的本質

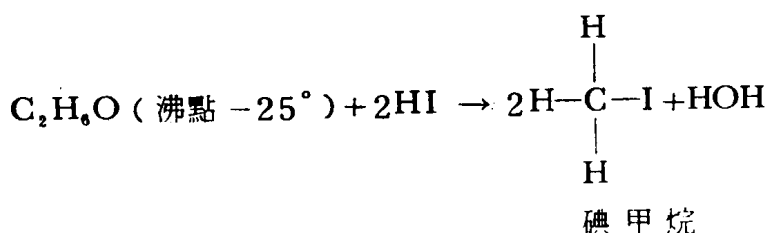
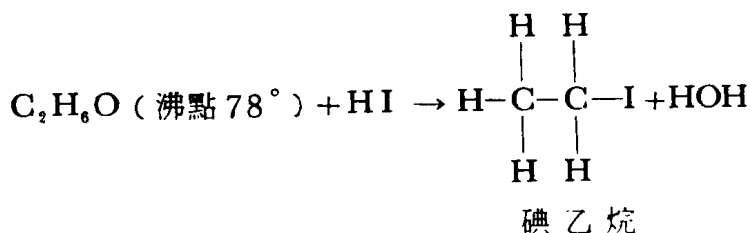
1.22

Kekulé 在 1859 年介紹一項決定結構的基本原則，一直沿用至今。該原則包括對某實驗化學式相當的一切可能結構加以考慮，然後選出其中單獨的一個在性質和反應方面以及（或）合成的方法，必須與該化合物恰相符合。例如上述化學式為 C_2H_6O 的兩個異構體，可由沸點（一為 78° ，一為 -25° ）予以區別，但成問題的是如何認定誰是 I 誰是 II。實驗證明這兩個異構體與氫碘酸的反應是不一樣的，如下

決定結構的原則

例

化學性質



沸點較高的異構體與一當量氫碘酸的反應，生成一分子水和一分子 C_2H_5I ，這祇有一種可能的化學式，就是碘乙烷。這表示碘進入化合物分子取代了羥基（OH），而羥基遂與 HI 中的 H 結合成 HOH。上列結構式 I 含有羥基而式 II 則否，因知與該項性質相符的祇有認定結構式 I 是沸點為 78° 的異構體。但若沒有考慮低沸點（ -25° ）異構體的性質，則是項證