

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
世界图书出版公司

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

有机化学问题详解 (下册)

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: 17.25
印数: 0001—700 字数: 25 万字

ISBN: 7-5062-1931-x/O·140

定价: 22.90 元 (WB9403/12)

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

有機化學問題詳解

(下冊)

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

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

(上册目錄)

第一章	結構與性質.....	1
第二章	甲烷.....	12
第三章	烷系.....	23
第四章	立體化學.....	41
第五章	脂肪環狀烴類.....	64
第六章	鹵烷類.....	82
第七章	烯系 I 結構與製備.....	103
第八章	烯系 II 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	炔系.....	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

有機化學研習指引

(下冊目錄)

第十九章	羧酸	439
第二十章	羧酸類之官能基衍生物	474
第二十一章	碳陰離子 I	520
第二十二章	胺類 I 製備與物理性質	557
第二十三章	胺類 II 反應	569
第二十四章	酚類	615
第二十五章	鹵環類	661
第二十六章	碳陰離子 II	682
第二十七章	脂肪類	713
第二十八章	碳水化合物 I. 單醣	726
第二十九章	碳水化合物 II. 雙醣類與多醣類	772
第三十章	胺基酸類及蛋白質類	801
第三十一章	生化過程	828
第三十二章	α , β -不飽和羰基化合物	832
第三十三章	分子軌域	871
第三十四章	多環芳香族化合物	906
第三十五章	雜環族化合物	950

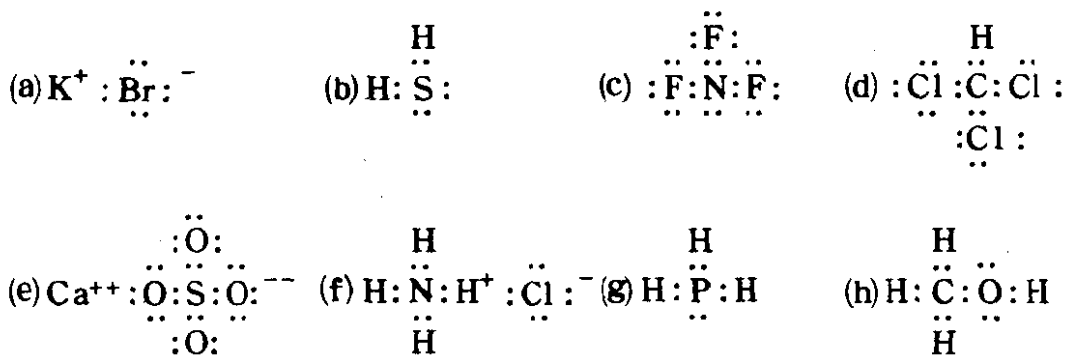
第一章 結構與性質

問題詳解

1.1 下列何者屬離子鍵，何者非離子鍵？並寫出每一個的價電子結構。

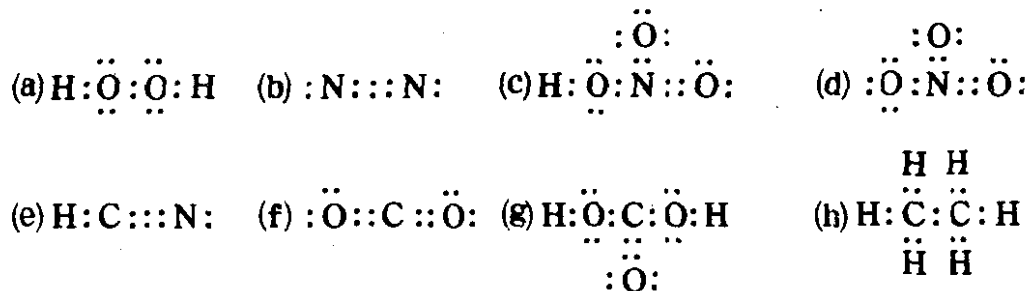
- (a) KBr (c) NF_3 (e) CaSO_4 (g) PH_3
(b) H_2S (d) CHCl_3 (f) NH_4Cl (h) CH_3OH

 : Ionic : a, e, f.



1.2 假定下列均為完全共價，試寫出可能的簡單電子結構。亦即假定每一個原子（當然，氫原子除外）有完全的八隅結構，而且兩個原子可以共用一對以上的電子。

- (a) H_2O_2 (c) HONO_2 (e) HCN (g) H_2CO_3
(b) N_2 (d) NO_3^- (f) CO_2 (h) C_2H_6



1.3 (a) 試繪出週期表中次八個元素（由鈉至氫）的電子組態。

(b) 電子組態與週期表之族間有何關係？

(c) 電子組態與化學性質有何關係？

☐ : (a)	Na	2	8	1	
↑	Mg	2	8	2	
↑	Al	2	8	2	1

2 有機化學研習指引

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。

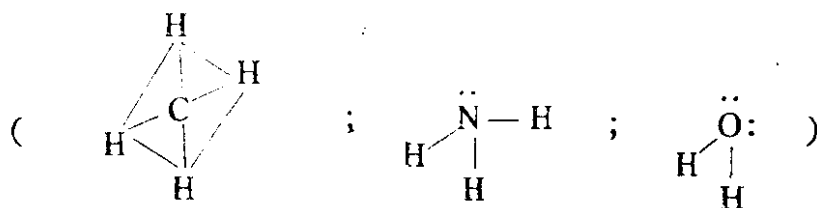
(c)上邊的金屬元素易失去電子而得 2, 8 的電子組態；下邊的非金屬元素易獲得電子而得 2, 8, 8 的電子組態。

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



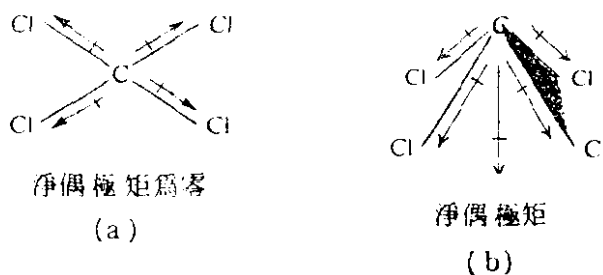
(a)對 N 是四面體 (b)O 的周圍，有一 $2e^-$ lobe (c)在 C 和 O 的周圍，有 2 個 $2e^-$ lobe (d)在 C 和 N 的周圍，有一個 $2e^-$ lobe。

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。



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，你將預期氮與三氟化氮的偶極矩有何不同？事實上，兩者的偶極矩又如何不同？

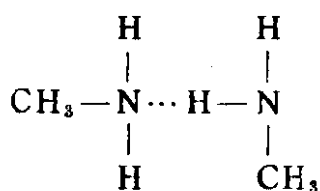
解：(a) 應為零，但事實上為 1.46 D。因此分子並非平面，且不是 sp^2 -混成。

(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。NF₃ 應比 NH₃ 具有較大之偶極，因為其無未共用電子對之反向偶極。事實上 NF₃ 比 NH₃ 小的多。

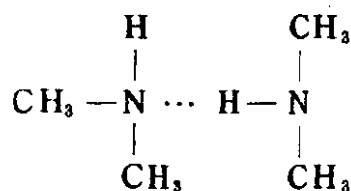
1.8 下列何種有機化合物可能是結合液體；查出包括氫鍵的結構。

(a) CH₃OCH₃ (b) CH₃F (c) CH₃Cl (d) CH₃NH₂ (e) (CH₃)₂NH
(f) (CH₃)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) NH₃ (l)
ammonia
氨

(b) SO₂ (l)
sulfur
dioxide
二氧化硫

(c) CH₂Cl₂
methylene
chloride
二氯甲烷

(d) CH₃CH₂OH
Ethanol
乙醇

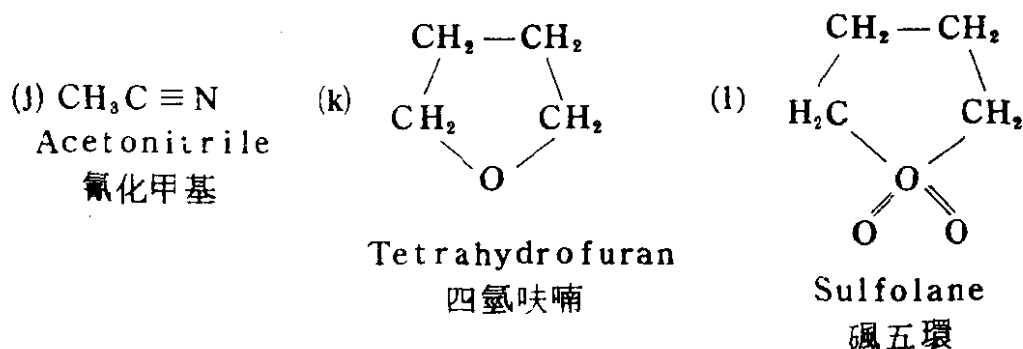
(e) CH₃CH₂OCH₂CH₃
ether
乙醚

(f) $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3\text{COH} \end{array}$
acetic acid
醋酸

(g) $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{CH}_3\text{CCH}_3 \end{array}$
acetone
丙酮

(h) $\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H}-\text{C}-\text{NH}_2 \end{array}$
Formamide
甲醯胺

(i) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ || \quad | \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$
N-methyl
formamide
N-甲基甲醯胺



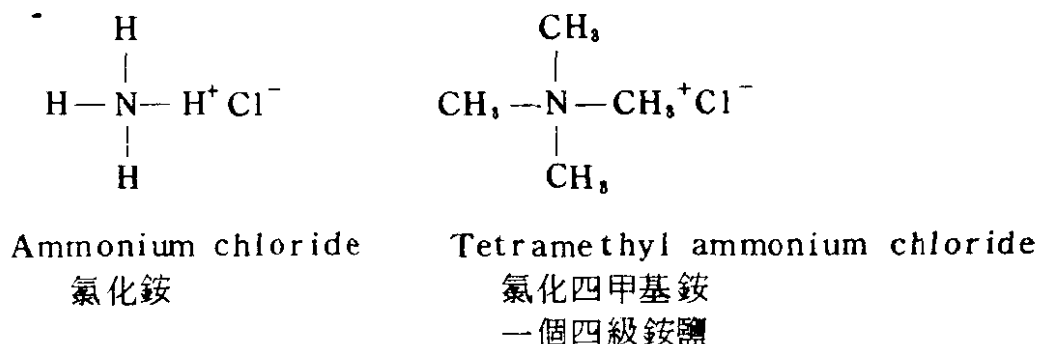
解：質子性溶劑 (protic solvents) : (a), (d), (f), (h), (l)。

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)。

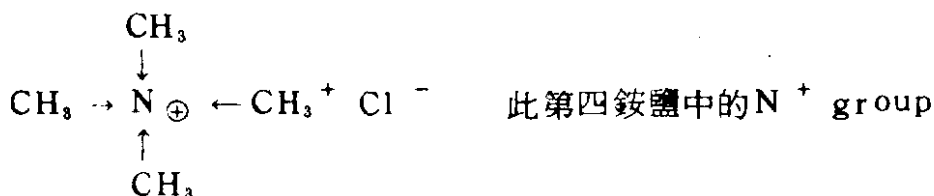
非質子性溶劑係具有高度的介電常數 (dielectric constants) 的極性溶劑，其本身並不含有酸性氫。

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



了很多。(a)試解釋此現象。(b)如何使溶解度再增加？

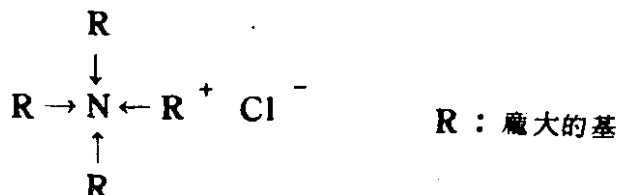
解：(a) NH_4^+ group 與 Cl^- group 間有強烈極性存在，而根據“極性溶於極性，非極性溶於非極性”的效應可知 NH_4^+Cl^- 不溶於非極性有機溶劑。



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 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_4$ 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 $\uparrow \rightarrow$ 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^{2-}

(d) 電荷與鹽基性之間有何關係？

解：(a) $\text{OH}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{H}_3\text{O}^+$

(b) $\text{NH}_2^- > \text{NH}_3$

(c) $\text{S}^{2-} > \text{HS}^- > \text{H}_2\text{S}$

(d) 負電荷 $\uparrow \rightarrow$ 增加鹽基度

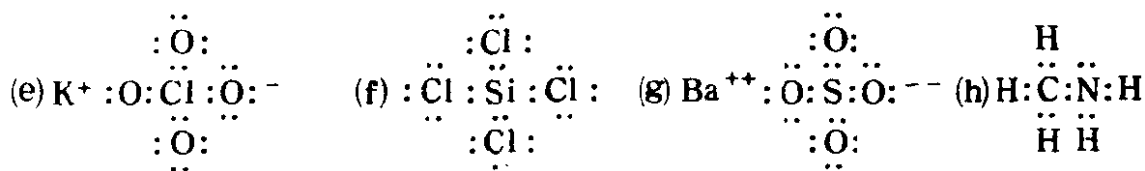
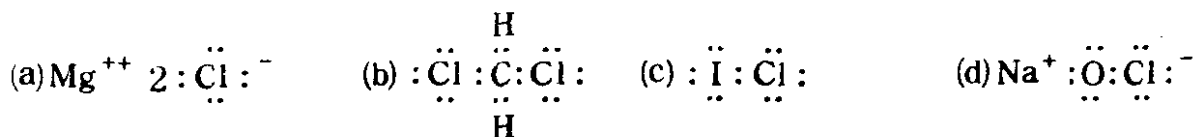
習題詳解

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。

(a) MgCl_2 (c) ICl (e) KClO_4 (g) BaSO_4

(b) CH_2Cl_2 (d) NaOCl (f) SiCl_4 (h) CH_3NH_2

解：離子性者：(a)，(d)，(e)，(g)

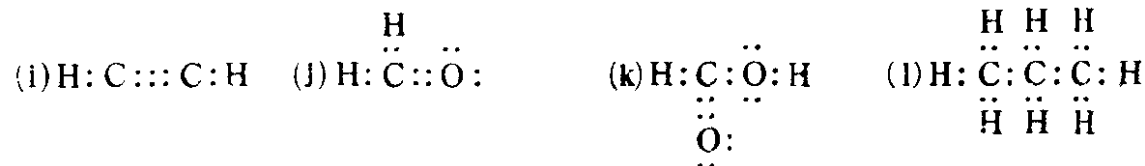
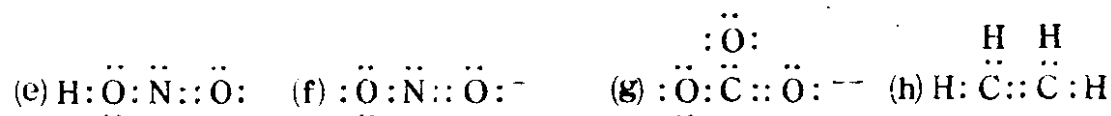
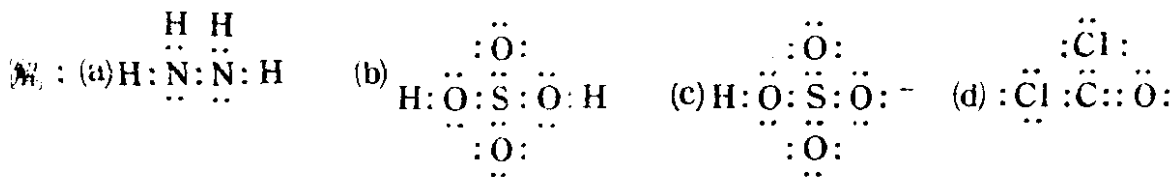


2 假設下列各物質完全為共價性，寫出每個的簡單電子結構（1.3節）。假設每一原子有完整的八個結構（當然氫除外），而且兩原子間可共用一對以上的電子。

(a) N_2H_4 (d) COCl_2 (g) CO_3^{--} (j) CH_2O

(b) H_2SO_4 (e) HONO (h) C_2H_4 (k) CH_2O_2

(c) HSO_4^- (f) NO_2^- (i) C_3H_2 (l) C_3H_8



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

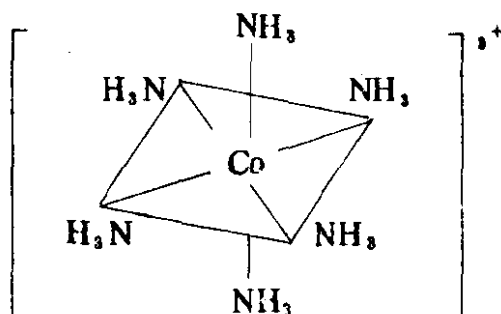
BF_4^- , CH_3^- , $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ ：四面體形，有一個 $2e$ 葉片

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 Å) 比 HF (0.92 Å) 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 ^2H , 氘)。與 C—H 鍵相比，C—D 偶極之方向為何？

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

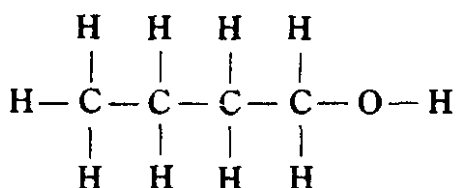
F 的陰電性比 Cl 大；雖然 d 小，但 e 極大。

(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?

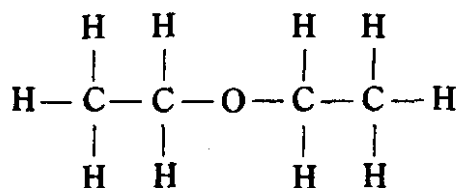
解：Li 化合物：離子性，似鹽。Be 化合物：非離子性，共價。

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。

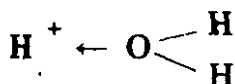
9. 在氣相中，一離子與第一、第二、第三等等連續幾個水分子作用所釋放出的熱業經測定。在下列例子中，你如何解釋其相對量 (以仟卡 / 莫耳表示)

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

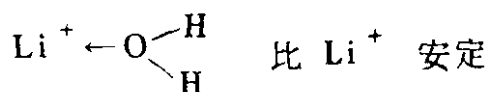
Rb^+ : 16

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

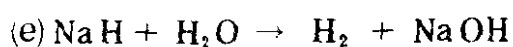
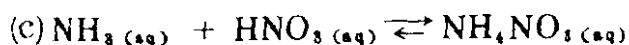
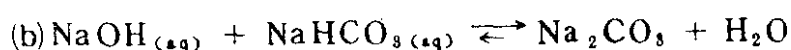
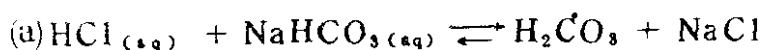
解：(a) 因水合受 ① size ② charge 的影響，因此： H^+ 的水合能最大 (H^+ : size 小, charge 大), Li^+ 次之, Rb^+ 最小。



(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。

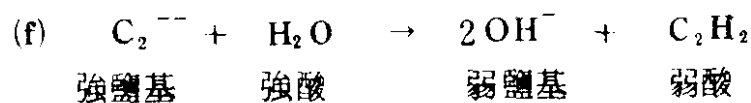
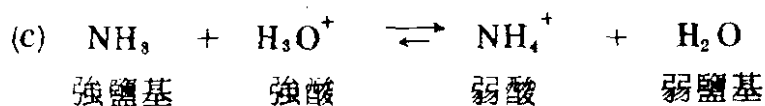
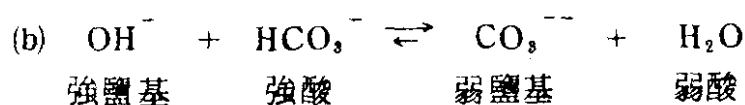
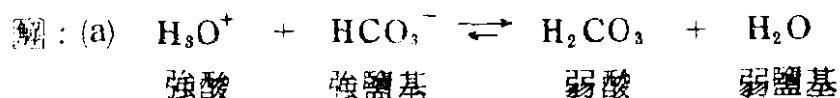


Calcium carbide

Acetylene

碳化鈣

乙炔



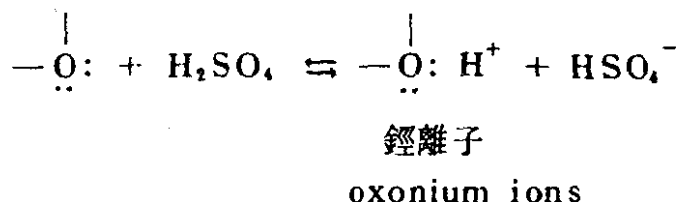
11. 在下列情形中，何者為 Lowry-Bronsted 酸？

(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。

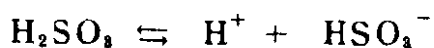


- 13 你如何解釋下列酸性次序？盡可能明確。



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

ClO_4^- 上氯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。

