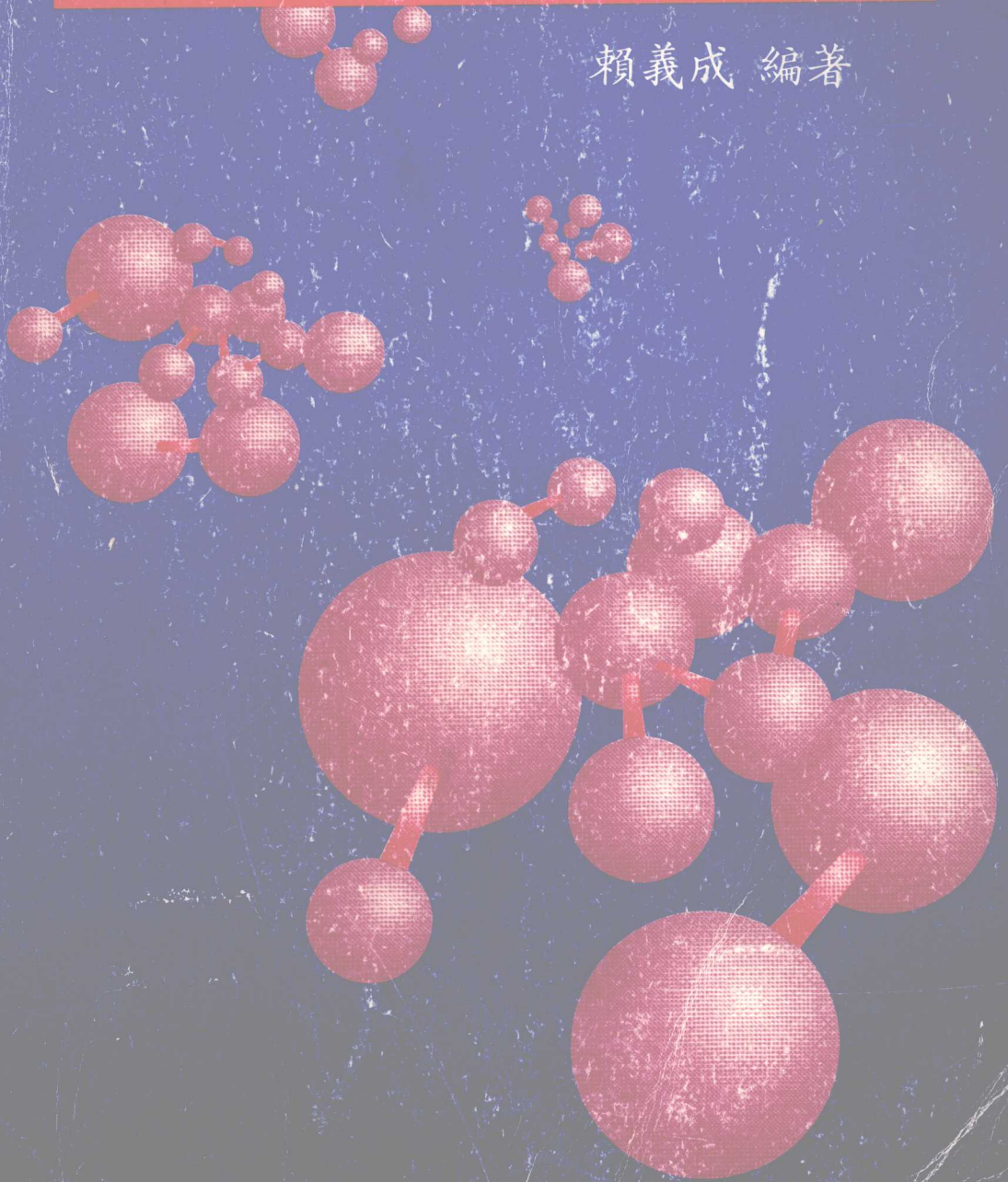


# 合成化學

賴義成 編著



藝軒圖書出版社印行

# 合成化學

賴義成 編著

藝軒圖書出版社印行

國立中央圖書館出版品預行編目資料

合成化學/賴義成編著. -- 修訂版. --  
臺北市：藝軒，民81印刷  
面；公分  
ISBN 957-616-245-9(平裝)

1.化學

348.96

81004663



有著作權 \* 請勿翻印

---

新聞局出版事業登記證  
局版台業字第一六八七號

合成化學

(平裝) 特價新台幣 320 元整

編譯者：賴 義 成

發行者：藝軒圖書出版社

台北市羅斯福路四段50號2樓之2

電話：(02)365-2611

傳真：(02)368-3290

發行人：彭 賽 蓮

總經理：藝軒圖書文具有限公司

台北市羅斯福路三段316巷3號

電話：(02)367-6824

郵政劃撥：0106292-8

---

中華民國八十一年九月修訂版一刷 1/92.1  
ISBN 957-616-245-9

本書如有缺頁、破損或裝訂錯誤，請寄回本公司更換。

# 序文

這是一本為『合成化學』的課程而寫的教科書，適合一學年每週二小時，對修過普通化學、有機化學、工業化學、物理化學等化學課程的學生講授。

合成化學是在探討化合物的合成方法的一門學問。在規劃合成化合物的方法的時候，常要考慮的問題是使用何種原料、何種反應劑、何種溶劑、何種觸媒、何種反應條件、何種設備、乃至何種能源（熱能、電能、光能、或生物能等），俾能以低成本而得到高產率、高速率、及高選擇性的反應結果。但現有的化合物已多至難以計數，使用的合成方法也多至難以計數。面對一疊疊的資料，一堆堆的書籍，難道就束手無策嗎？不是的。合成化學這門課程就在提供解決這些問題的方針。

本書分為三篇。第一篇是敘述有關合成的一些基本知識，包括常用的合成原料及反應劑，觸媒及溶劑的作用，合成方法及裝置，影響反應產率及速率的因素，以及文獻檢索的方法。這些知識大部份是各基礎的化學課程所談過的，但或由於久未使用而遺忘，或由於各課目分開學習而未能融會貫通。在本篇內，一面復習這些學過的知識，一面提出一些新術語及新觀念，以建立清晰而整體的合成化學的基本知識。

第二篇是敘述無機化合物的合成反應，包括使用氧化及還原的反應，使用分解及化合的反應，錯合物的形成反應，及有機金屬化合物的形成反應。說明各種離子鍵、配位鍵、及共價鍵形成的難易與热力學的關係及其在工業上的應用。

第三篇是敘述有機化合物的合成反應及合成的方法。首先依鍵的斷裂及形成的方式來分類各種有機物的反應，然後詳細探討各種碳-碳、碳-氧、碳-氫、碳-氮、碳-鹵素、及碳-硫的形成方法，及各種官能基的重排、脫去、及保護的反應。最後說明如何利用逆合成分析法來設計合成有機物的方法及技巧。

未來化學工業的重點是在發展特用化學品。這類化學品的合成需要對化學反應及合成技術有深入的認識。本書的出版希望對有志於從事化學合成工作的人有幫助。

賴義成 謹識  
78年於泰山崗

# 目 錄

## 第一篇 合成的基本認識

緒言 .....	3
第一章 合成用原料 .....	5
1.1 基本原料 .....	5
石油 (5) 天然氣 (7) 煤炭 (7) 動植物 (7) 無機的基本原料 (8)	
1.2 中間原料 .....	8
合成氣的衍生物 (9) 乙烯的衍生物 (9) 丙烯 的衍生物 (10) 芳香烴的衍生物 (10) 四碳烯 烯的衍生物 (11) 我國的中間原料現況 (11)	
問題一 .....	15
第二章 反應劑、溶劑、及觸媒 .....	16
2.1 反應劑 .....	16
布氏酸及鹼 (16) 路氏酸及鹼 (19) 酸及鹼的 應用 (21) 親核劑及親電劑 (22) 氧化劑及還 原劑 (25) 有機金屬化合物 (28) 含磷、硫、 及矽的試劑 (30)	
2.2 觸媒 .....	31
觸媒的作用原理 (32) 觸媒的種類 (33) 擔體 及促進劑 (36) 固相觸媒的製造 (38)	
2.3 溶劑 .....	39
溶劑的種類 (40) 溶解作用 (40) 溶合作用 (	

42) 溶劑效應 (44)

問題二 ..... 46

第三章 合成的方法及裝置 ..... 49

3.1 熱化學法 ..... 49

高溫熱化學法 (49) 中溫熱化學法 (50) 低溫  
熱化學法 (50)

3.2 電化學法 ..... 52

電解裝置 (52) 電解反應 (52)

3.3 光化學法 ..... 56

光化學的活化 (56) 能量轉移 (57) 量子產率  
(58) 反應裝置 (59) 光化學反應 (59)

3.4 生物化學法 ..... 61

微生物發酵法 (62) 細胞培養法 (62) 酵素催  
化法 (64)

問題三 ..... 66

第四章 合成的條件 ..... 67

4.1 反應是否容易進行? ..... 67

4.2 反應產率有多少? ..... 72

簡單的氣相反應 (72) 複雜的氣相反應 (76)

4.3 如何提高反應產率? ..... 78

4.4 反應速率有多快? ..... 79

反應物的濃度的影響 (79) 溫度的影響 (81)  
結構的影響 (82)

4.5 如何提高反應速率? ..... 88

4.6 熱力控制和動力控制 .....	89
問題四 .....	90
<b>第五章 合成的文獻 .....</b>	<b>92</b>
5.1 文獻的種類 .....	92
化學的文獻指南 (93) 摘要及索引 (93) 書籍	
(96) 期刊 (97) 百科全書及字典 (99) 專	
利 (100) 標準 (103) 手冊 (104)	
5.2 檢索的方法 .....	104
科學引用文獻索引的檢索方法 (105) 化學摘要的	
檢索方法 (105) 專利的檢索方法 (107) 線上	
檢索 (109)	
問題五 .....	112
<b>第二篇 無機合成反應</b>	
緒言 .....	115
<b>第六章 氧化及還原反應 .....</b>	<b>116</b>
6.1 氧化反應 .....	116
以氧氣為氧化劑 (116) 以氧化物為氧化劑 (122)	
以元素為氧化劑 (122) 以水溶液中的陽離子為氧	
化劑 (127) 電解氧化反應 (129)	
6.2 還原反應 .....	130
以氫氣為還原劑 (130) 以碳及碳化物為還原劑 (	
134) 以其他元素為還原劑 (136) 以水溶液中	
的離子為還原劑 (139) 電解還原反應 (140)	
問題六 .....	143



第七章 分解及化合反應 .....	144
7.1 分解反應 .....	144
裂解 (144)    酸解 (150)    鹼解 (151)    鹽解	
(153)    水解 (155)    電解分離 (156)	
7.2 化合反應 .....	159
硫化物 (160)    硒及碲的化合物 (160)    氮化物	
(160)    磷化物及砷化物 (162)    碳化物 (162)	
矽化物 (163)    硼化物 (163)	
問題七 .....	165
第八章 錯合反應 .....	166
8.1 配位基的取代反應 .....	168
平面四方形錯合物 (169)    八面體錯合物 (172)	
8.2 配位基的重排反應 .....	174
8.3 中心原子的氧還反應 .....	175
外層的電子傳送 (175)    內層的電子傳送 (176)	
8.4 催化反應 .....	177
問題八 .....	178
第九章 有機金屬化反應 .....	179
9.1 有機主族金屬化合物的形成 .....	180
離子性有機金屬化合物 (181)    分子性有機金屬	
化合物 (181)    締合性有機金屬化合物 (182)	
9.2 有機過渡金屬化合物的形成 .....	183
由 $\sigma$ -給予體形成 (185)    由 $\sigma$ -給予體及 $\pi$ -接受	
體形成 (186)    由 $\pi$ -給予體形成 (188)	

問題九 .....	190
-----------	-----

### 第三篇 有機合成反應

緒言 .....	193
----------	-----

第十章 有機反應的基本程序及類型 .....	194
------------------------	-----

10.1 有機反應的基本程序 .....	194
----------------------	-----

鍵的斷裂 (195)    鍵的形成 (197)    鍵的置換  
(198)    電子的移位 (200)    基的移位 (201)  
電子的傳送 (201)

10.2 反應的類型 .....	202
------------------	-----

加成反應 (203)    脫去反應 (206)    取代反應  
(210)    縮合反應 (217)    重排反應 (218)  
氧化還原反應 (219)    周環反應 (220)    過渡  
金屬錯合物的催化反應 (226)

問題十 .....	231
-----------	-----

第十一章 碳-碳鍵的形成 .....	233
--------------------	-----

11.1 碳-碳鍵形成的方式 .....	233
----------------------	-----

11.2 由碳陰離子形成 .....	234
--------------------	-----

由羰基化合物形成的碳陰離子 (235)    由酯類形  
成的碳陰離子 (240)    由酰類形成的碳陰離子 (  
245)    由烯胺類形成的碳陰離子 (246)    由其  
他化合物形成的碳陰離子 (247)

11.3 由有機金屬化合物形成 .....	248
-----------------------	-----

有機鎂化合物 (248)    有機鋰化合物 (254)  
有機銅化合物 (256)    有機鎳及有機鋅化合物 (  
257)

11.4	使用矽、磷及硫的試劑 .....	257
	有機矽化合物 (259)      有機磷化合物 (261)	
	有機硫化合物 (262)	
11.5	由碳陽離子形成 .....	263
	碳陽離子的形成 (264)      碳陽離子的反應 (264)	
11.6	由自由基形成 .....	273
	自由基的形成 (273)      由自由基的反應 (274)	
11.7	由周環反應形成 .....	281
11.8	由過渡金屬錯合物催化烯類形成 .....	285
	低聚合 (285)      環低聚合 (290)      換位作用 (	
	291)      異構化 (293)	
11.9	由重排形成 .....	294
	烴基的親核性轉位 (295)      羰基的親電性轉位	
	(299)	
	問題十一 .....	300

## 第十二章 官能基的形成及轉變 ..... 303

12.1	氧鍵的形成 .....	303
	由氧化反應形成 (303)      由加成反應形成 (316)	
	由氫硼化反應形成 (318)      由取代反應形成	
	(322)      由羰化形成 (328)      由電解形成 (336	
	)      由發酵形成 (338)	
12.2	氫鍵的形成 .....	340
	異相觸媒催化的氫氣氫化 (340)      同相觸媒催化	
	的氫氣氫化 (347)      以金屬氫化物還原 (349)	
	以金屬還原 (352)      以非金屬化合物還原 (357)	
	由氫解形成 (358)      由電解還原形成 (361)	

12.3	氮鍵的形成 .....	364
	由硝化形成 (365)    由還原形成 (366)    由胺 解形成 (366)    由胺化形成 (367)    含氮的雜 環化合物的合成 (367)	
12.4	鹵素鍵的形成 .....	369
	氯化 (370)    溴化 (372)    碘化 (373)    氟 化 (373)	
12.5	硫鍵的形成 .....	374
	磺化 (374)    硫酸化 (376)	
12.6	官能基的重排 .....	378
	從碳到碳的轉位 (378)    從碳到異原子的轉位 ( 379)	
12.7	官能基的脫去 .....	382
	脫氫 (382)    脫水 (383)    脫氫鹵 (384) 脫羧基 (385)    脫羧基 (386)    脫鹵素 (386)	
12.8	官能基的保護 .....	387
	活性的碳-氮鍵的保護 (387)    烯鍵的保護 (388 )    羰基的保護 (389)    羧基的保護 (391) 胺基的保護 (392)    羧基的保護 (394)	
	問題十二 .....	395
第十三章 有機化合物合成的設計 .....		399
13.1	合成團的種類 .....	400
	$\alpha$ -合成團 (400) $\alpha$ -合成團 (405)    極性轉換 (405)	
13.2	逆合成分析(反推法) .....	407
13.3	單基拆解 .....	412
	烷基的拆解 (412)    烯基的拆解 (413)    醇類	

的拆解 (414) 酮類的拆解 (416) 醛類的拆解 (418) 羧酸及其衍生物的拆解 (418) 單基拆解的範例 (419)

13.4 雙基拆解 ..... 421

1,2-二官能基化合物的拆解 (422) 1,3-二官能基化合物的拆解 (424) 1,4-二官能基化合物的拆解 (429) 1,5-二官能基化合物的拆解 (432) 1,6-二官能基化合物的拆解 (434)

13.5 含異原子化合物的拆解 ..... 435

醚類的拆解 (436) 胺類的拆解 (436) 雜氮環化合物的拆解 (437)

13.6 有機化合物合成設計的技巧 ..... 438

利用會合式合成法 (438) 利用碳-異原子鍵 (440) 從共同原子間著手 (441) 轉換官能基 (442)

13.7 有機化合物的合成設計例 ..... 443

除蟲菊酸 (443) Celestolide (444) Sine-nsal (445) Brevicomine (446) 順茉莉酮 (448)  $\beta$ -紫羅蘭酮 (448) 維生素甲 (450) Vivalan (451) 螺硫代巴比妥 (452) 二環胺 (Dicyclomine) (453)

問題十三 ..... 455

略語及符號 ..... 457

索引 ..... 459

# **第一篇**

## **合成的基本認識**



# 緒言

在我們使用的物質中，有天然的，有合成的。天然的物質是自然界中存在的物質，如空氣、礦物及由動植物生產出來的物質。合成的物質是利用這些天然物或由其轉化而來的化合物經化學作用而成的物質。合成化學即是探討這種化學轉化的一門學問。

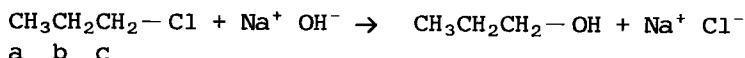
化學轉化是一種以產生某種產物為目的的化學變化。常見的化學轉化包括氧化、還原、鹵化、酯化、脫氫、醃化、烷化、硝化、磺化、水解、脫水、中和、周環、異構化、重排等化學反應。這些反應的反應機構經許多化學家的研究，大部份都已有清晰的瞭解。概括地說，化學變化遵守下面的法則：

法則一：正部與負部反應。

法則二：反應往較安定的方向進行。

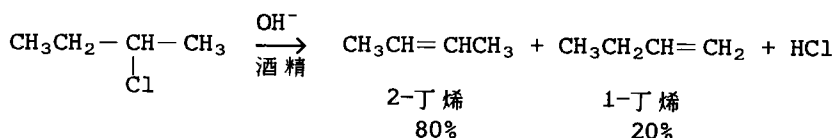
法則三：活化能愈低的反應愈快。

依照法則一，化學反應是由於分子內的正部（缺少電子的部位）與負部（富有電子的部位）的相吸作用而產生物質間或物質內的原子重新排列的結果。例如，在下面的反應中，



氫氧根（帶負電性）會與1-氯丙烷分子的c-碳（帶正電性）作用取代鹵素，而不與a-碳及b-碳（帶負電性）作用取代氫。正部的正電性愈大與或負部的負電性愈大，則反應愈容易進行。這一法則可用來判斷反應的部位。

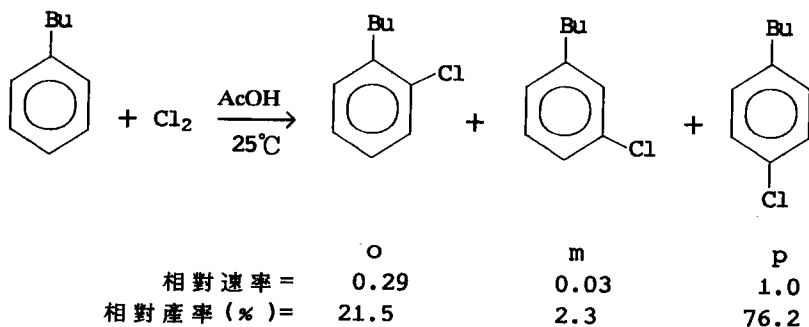
依照法則二，反應向能產生較安定的過渡狀態、中間物、或產物的方向進行。例如，在2-氯丁烷的脫鹵化氫的反應中，由於2-丁烯較1-丁烯安定，因此產率較多。





這一法則可用來判斷反應的產率。

依照法則三，反應的快慢取決於活化能的高低；即活化能愈低者，反應速率愈快。例如，在第三丁基苯的氯化反應中，反應的活化能是  $p < o < m$ ，因此反應速率是  $p > o > m$ 。



這一法則可用來判斷反應的速率。

反應部位、反應產率、及反應速率除和反應物與反應劑的種類有關外，也受到反應時所用的觸媒、溶劑、反應條件等因素的影響。本篇先說明這些因素對反應的影響以作為研討無機合成反應(第二篇)及有機合成反應(第三篇)的基礎。