

DEDUCTIVE

ORGANIC CHEMISTRY

CONROW-McDONALD

演繹有機化學

上冊

楊陶 寶金 旺華 編譯



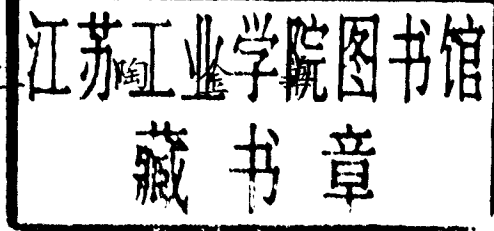
東華書局印行

演繹有機化學

上 册

編 譯 者

楊 寶



東華書局印行



版權所有・翻印必究

中華民國五十八年十二月臺初版

演 繹 有 機 化 學

上 冊

定價 新臺幣四十元整

(外埠酌加運費滙費)

編著者 楊 寶 旺 陶 金 華
發行人 卓 鑫 森
出版者 臺灣東華書局股份有限公司
臺北市博愛路一〇五號
印刷者 臺灣中華書局印刷廠
臺北市西園路二段
一九六巷五〇街六六號

內政部登記證 內版臺業字第一〇三一號
(58025)

序 言

編寫有機化學之方法通常有三種。第一種是歷史的解說法。對科學歷史之了解誠有助於科學工作之進展，但耗時過多，不適用於短期課程。第二種是敘述法。現今之短期課程通用此法，惟此法失卻各化學事實間之關連性，往往使學生無法將理論與事實分開。第三種是演繹法，亦即本書所採用之方法，惜此法有時無法顧及若干事實之敘述，致學生對科學工作之發展過程不甚重視。

本書之編排；首五章係用學生已習得之化學原理，輔以有機化學之例證；故重點在理論之研討。第七章至第十二章是依化合物官能基之分類編排，並詳論各類化合物之結構與反應等。第十三章簡介立體異構現象。最後二章言及生物化學及工業技術上之重要物料，均供學生往後之應用。

實驗應與課程配合，以使學生對有機化學發生興趣；在親手處理化合物並親眼目睹反應發生時，學生方能對書中之抽象意義獲得充分了解。

本書於第六章時始引入系統命名法；缺點為對前五章化合物之名稱及反應之討論，感覺不便；然就整個教授法而言，此種安排尚稱合理。如教師按其經驗教授法而安排其講解順序，亦不致破壞本書之完整性。

Cram 與 Hammond, Morrison 與 Boyd, Geissman, 及 Van der Werf 諸前輩之高見及指導，得使本書以嶄新姿態問世，作者在此衷心感謝。

KENNETH CONROW
RICHARD N. McDONALD

致 讀 者

本書之組織、觀點與其他短期有機化學者迥異。一般教本之方法是報告事實，着重記憶，而非原理之述說及運用。本書是先敘述關於有機化合物行狀之基本原理，然後用原理演繹有機化學事實。

據此目標，乃將本書分成三個主要部分。每一部分因所研討之重點不同，所用之解說方法亦稍有差異。

首五章是關於演繹有機分子行狀所需之原理及其解說之範圍。其間雖涉及鍵合，異構現象觀念及共振形態之繪法等，但主要重點仍在理論方面。在此階段，學生應設法掌握一般理論，細節方面則較為次要。

第七章至第十三章，利用演繹法解說短期課程所列之各特定事實。要求學生應用一般理論以確知各類化合物。此時，對細節之了解特別重要；通則性之概念稍可忽略。

最後兩章言及有關生物化學及工業技術上重要之物料。此類物料之取材係基於事實之需要，而非作理論性之探討。

本書假定學生已修習普通化學，故僅應用學生已熟知之觀念，進而發展有機化合物之結構與反應性觀念。冀藉此途徑記憶有機化學事實，充分了解有機化學，並避免理論與事實相混。

不論以何種理則與推理方法解說有機化學，有機化學仍需要記憶。學生應依照教師所定進度研讀，否則將無法趕上。對有機化學各主題之研讀無速成法；且其詳盡知識之獲得，並非一蹴可成。

學生閱讀任何書籍，應先略讀，以獲得其概念及範圍；然後精讀以求詳知。本書亦然。

本書將若干重要資料置於封裏，可作閱讀時之參考。在本書中，重要的詞語；第一次出現時用黑體；加重要點時用正體。書中細字體部分所述之資料，為學生普通化學中已習得者，或較本課程更深者，故可用較少時間略讀。

學生如需較高深之補充材料,可閱讀下列各書:

Roberts and Caserio, *Basic Principles of Organic Chemistry*

Cram and Hammond, *Organic Chemistry*

Morrison and Boyd, *Organic Chemistry*

Bordwell, *Organic Chemistry*

Geissman, *Principles of Organic Chemistry*

導 言

有許多科學門類及許多研究科學之方法。分類科學之一法為根據可獲得之所有學說以聯繫各科學事實。幾何學代表一極端：所有之幾何事實均以一理論體制聯貫之。幾何學為一種演繹的科學 (deductive science)。有一套基本公理聚含所有幾何的真理。由於邏輯的演繹推理，在公理中之真理可組合成許多不同的陳述，此等陳述解釋，顯示，或說明原始公理組之內容。

另一方面有敘述科學。純敘述科學無理論體制，是故不可能連合二已知真理以為一新真理或以顯示及擴大該科學事實所含有之真理。

一種特殊的科學通常自一純粹敘述階段發展而成，經過演繹的互相關聯若干組事實的一階段，直至最後該科學被完全瞭解而整個題材可演繹的處理為止，古典物理(力學，電磁學，熱力學)為此種發展之例；現今其可同思考幾何一般思考之；每一真理在其範圍內可從一組的最初的公理演繹出來。

有機化學在其發展之中間階段。許多事實易由較少數可演繹出多數有機化合物通性之基本原理定性的聯繫起來。

關於有機分子定性思想之一來源為量子 (quantum) 或波動力學 (wave mechanics) (俗稱如此因次原子粒子具有許多波動性質)。波動力學為化學物理學之一部門其目的在於從物理的定律定量的求計原子及分子之行爲。但由於量子力學問題之難及其求解之必須假定之故，即可使最簡單之有機分子其性質及反應性之定量預言尚不能完全達成。雖然如此，若干可用之定理觀念已起源於波動力學對於分子結構問題之應用，此種專門的研究稱為分子軌道學說 (molecular orbital theory)。

若干可以應用之其他觀念並無如此之基本原理，而起源於定性及實驗以解釋所觀察及之性質及反應性之大概傾向的，此類觀念之主要例子為陰電性 (electronegativity)，此觀念可定性的解釋難以定量解釋

之觀念。

吾人應企圖在沿定性演繹之路線發展有機化學之科學。設若一定性觀念預言一答案而另一觀念預言相反答案，則不可能對所期待的事作精確的預言。此情況發生之原因在於定性及定量學說間之差異。若吾人有定量的學說，則可知何種效應較為重要而對於二種相反效應之結果作一正確的理論上的預言。事實上吾人必須訴之於實驗。有機化學為實驗的科學。吾人根據實驗之結果以試驗吾人之理解，且至此程度必須如此作以知一特別事實，有機化學仍為敘述的而非演繹的。且，在此程度實驗事實牴觸吾人定性的預言，吾人的定性理解是不完全的。

此等困難發生在根據演繹法之解釋，因演繹法與科學發展之實際路線相背。由歷史及邏輯的二觀念，事實應在學說之前。學說已發展以聯繫並容納約 140 年間在現今分為有機化學領域之實驗活動所觀察之事實。其學說已發展至其確實性相當可靠之點，故今可如同幾何學或物理學所能提出的一樣提出有機化學之題材——猶如適用於吾人所生存之物理世界的一組公理性事實及原理的邏輯結果。

目 次

導 言

第一章 價與鍵結之原理

1-1 原子結構	1
1-2 鍵結原理	4
1-3 分子軌道學說	9
1-4 混成	14
1-5 帶電之共價品種	21

第二章 有機物質之結構形象

2-1 導言	28
2-2 低分子量烴類	29
2-3 同系列	32
2-4 實驗式及分子式	34
2-5 烴類之結構異構現象	37
2-6 取代的烷屬烴之結構異構現象	41
2-7 分子式及結構	45

第三章 結構對酸及鹽基性之效應

3-1 Brønsted-Lowry Lewis 學說	59
3-2 Lewis 學說	56
3-3 極性共價鍵	62

2 演繹有機化學 (上)

3-4 極性與物理性質	64
3-5 能量及平衡	71
3-6 極性及反應性	74
3-7 HOY 分子之相對酸度	79
3-8 硝酸根離子之共振	82

第四章 有機化合物之結構及電效應

4-1 苯之共振	88
4-2 烴基團之誘導效應	95
4-3 誘導及共振對酸度之效應	97
4-4 共振式體之描畫	101
4-5 酸度因共振及誘導效應之變化	102
6-4 電荷對酸度之效應	111

第五章 有機化合物之反應性

5-1 反應之速率及能階圖	116
5-2 極性反應	118
3-3 極性有機反應形式, 親核性取代反應	121
5-4 脫去反應	127
5-5 在不飽和碳之親核性攻擊	129
5-6 不飽和碳之親電性加成反應	136
5-7 親電性芳香族取代反應	138
5-8 氧化及還原反應	141
5-9 自由基反應	145
5-10 環狀非極性反應	154

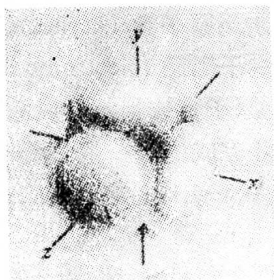
第六章 命名法

6-1 系統命名法	160
-----------	-----

第七章 烯類及炔類

7-1	鹵化反應	181
7-2	氫鹵化反應(極性條件)	184
7-3	烯類之過氧化物催化的氫溴化反應	186
7-4	水合	187
7-5	鹵醇生成	189
7-6	環氧化反應	190
7-7	硼氫化反應	191
7-8	氫化反應	192
7-9	加成聚合反應	193
7-10	共軛加成反應	195
7-11	丙烯鹵化反應	197
7-12	烯類之氧化開裂反應	199
7-13	合成橡膠	201
7-14	末端炔類之酸性	203

第一章



價與鍵結之原理

PRINCIPLES OF VALENCY AND BONDING

1-1 原子結構 (Atomic Structure)

週期表包含有機化學以及所有各部門化學之重要資料。首先吾人要思考使各元素能有週期性排列之原子結構原理。吾人將發現許多元素及化合物之性質易於從其組成原子之原子結構來瞭解之。然而對於其他性質之瞭解，吾人將僅提及包含在週期表內之各關係，並無完全瞭解基本原理之期望。

讀者應憶及原子係由帶陽電之核及分佈在圍繞原子核附近空間之陰電性電子雲所組成。一元素之原子序 (atomic number) 等於在原子核上之陽電荷數，亦即等於中性原子之核外電子數。在一週期中各元素之原子序從左向右，在各屬中從上至下增加(參閱封面內側之表)。

電子分佈在核外之花樣 (pattern) 可從量子力學 (quantum-mechanics) 計算而知之。電子密集之區域由其離開原子核之距離，其形狀以

及對於其他區域之位向(orientation)而定。一殼層(shell)為一球形區域，由其離原子核之距離而決定。在一原子結構之最外殼層之電子稱為價殼層(valence shell)。在週期表中同一屬各元素之價殼層電子數相同。因各元素及各化合物之反應及性質取決於價電子(valence electrons)，同一屬各元素性質之類似性可以此相同性解釋之。

原子核以及價殼層下所有之電子可稱之為原子實(kernel)。原子實具有其前一稀有氣體(rare gas)相同之電子組態(electronic configuration)。故在週期表上第二週期各元素之原子實皆相當於氦原子。在有機化學上重要之原子，碳，氮，及氧皆具此完成的第一殼層所組成之同一電子組態。吾人將以殼層號碼(1, 2, 3, ……)代替字母(K, L, M, ……)稱呼之。

在原理上，各殼層可細分成幾個較小之空間區域稱之為軌道(orbitals)，此等軌道彼此在其形狀或位向(orientation)上不相同。每一軌道能容納二個電子。

第一殼層為一個軌道，稱為1s軌道，此第一軌道之容量為二個電子。第二殼層有二種軌道，一個2s軌道及三個2p軌道。每一軌道皆具二電子之容量，故第二殼層之總容量為八個電子。第三殼層有三種軌道，一個3s軌道，三個3p軌道，及五個3d軌道。故第三殼層之總容量為 $2 \times (1 + 3 + 5)$ 即18個電子。注意在任一情形下，軌道種類之數目相當於殼層號碼，而各類軌道之數目依1, 3, 5, 7, ……之次序成奇整數。在一殼層內一定形式之所有軌道可同視為各殼層內之一副殼層(subshell)。故所有2p軌道共同代表第二殼層之一副殼層。

每一元素之原子結構可藉此等軌道數目以瞭解之。考慮高原子序之各原子時，可依各軌道及副軌道順序填充電子得之。此事實可藉代表原子結構級進(Progression)之特點之稀有氣體之原子組態(表1-1)而說明之。

如表1-1所示，加入電子構成較高級元素之次序對於具較高原子序之各元素是紛繁的。因有機化學主要涉及者為原子序18以下之各元素，故吾人無須此等元素。對於此等元素，各電子在各軌道內之能量排

表 1-1
稀有氣體(The Rare Gases)

符 號 (Symbol)	原子序數 (Atomic Number)	電 子 數 (Number of Electrons)							
		殼層(Shell)	1	2	3	4	5	6	
He	2		2						
Ne	10		2	8					
Ar	18		2	8	8				
Kr	36		2	8	18	8			
Xe	54		2	8	18	18	8		
Rn	86		2	8	18	32	18	8	

表 1-2

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1s	1s	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²	1s ²
2s			2s	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²	2s ²
2p _x					2p _x	2p _x	2p _x	2p _x ²	2p _x ²	2p _x ²
2p _y						2p _y	2p _y	2p _y	2p _y ²	2p _y ²
2p _z							2p _z	2p _z	2p _z	2p _z ²

成一簡單次序。在內殼層之電子因較接近於原子核故較外殼層之電子受陽電性原子核之維繫較強（則處於較低能位）。在一定殼層內，在 *s* 軌道之電子較在 *p* 軌道之電子穩定。倘若有數個等價軌道 (equivalent orbital, 註：能量相等之軌道) (在一定殼層之各 *p* 軌道皆等價)，則在其等維持等價期間，如果在各軌道間各分佈一電子時，各電子是較為穩定的。單一電子在一軌道內者稱為未成對電子 (unpaired electron)。僅在各等價軌道皆含有一未成對電子後始有成對電子出現於此等軌道之一。適用此等原理構成之原子結構之前十個元素例示於表 1-2。各欄中之符號為慣用於表示一軌道之標準表示法。數字表示軌道存在之殼層，

字母表示該殼層中之特定軌道。各 p 軌道以下標 x, y 及 z 區別之。上標 (superscript) 指出在該軌道之電子數目。

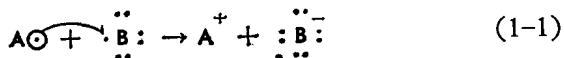
注意氖具一脗合完成電子價殼層之電子結構。相同形象標示各稀有氣體之電子組態。據計算指出此電子組態為一特別穩定者。稀有氣體之頗無反應性，可藉其原子結構瞭解之。

稀有氣體之特別穩定之電子組態，成為許多化學事實關係之基礎。價 (valence) 或氧化態 (oxidation state) 僅反映一原子 (稀有氣體以外之原子) 必須接受，供給，或共用以達成稀有氣體組態之電子數。因各稀有氣體 (除氦僅有二個電子外) 皆具八個外殼層電子之形象，此關係亦稱之為八隅體規則 (octet rule)，表示各原子有如此之行為以達成外殼層含八個電子之傾向 (輕元素氫及氦又是例外)。

1-2 鍵結原理 (Principles of Bonding)

一原子可因形成二種不同型式之鍵而達成稀有氣體組態。第一種型式為從一原子完全轉移電子至另一原子。此種電子之轉移必然產生電荷之分離，因為從一原子移去電子 (帶有一單位負電荷) 使該原子留下一單位陽電荷而使另一獲得電子之原子帶負電。二帶電體 (稱為離子 ion) 間產生之 (鍵) 引力為靜電引力；此鍵稱為電價 (electrovalent) 或離子鍵 (ionic bond)。

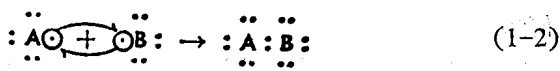
如需描畫價電子，可以點代表之。在 (1-1) 例中說明一電子從元素 A 轉移至元素 B。



倘若一元素位於週期表左側，則其原子在其價殼層中將有少數 (一兩個) 電子。如此之原子傾向於放出電子給另一原子，裸露成帶陽電荷離子而具適當之稀有氣體組態。此等元素稱之為陽電性的 (electro-

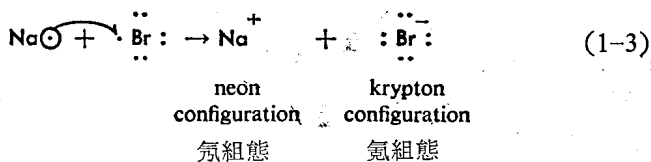
positive)。另一方面，位於週期表右側之各元素為帶有六或七個電子之原子而傾向於從其他原子接受電子以獲得陰電荷及稀有氣體電子組態。如此之元素為陰電性的(electronegative)。所有元素皆安置於一種稱為陰電性度標(electronegativity scale)之標度上。在封面內側之部分週期表有各元素之陰電性。高數目(3至4)表示陰電性元素，而低數目(0至1.5)表示陽電性元素。

在第二類型之鍵形成中，二原子在其間共用電子。各原子供出一個電子，產生一電子對。分子中電子共用之鍵稱為共價(covalent)。



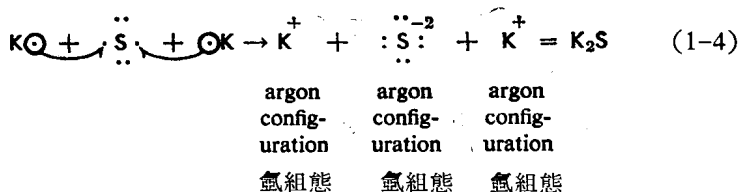
吾人一般可預言一對之元素是否形成電價鍵抑或共價鍵。二反應元素之陰電性差甚大，即一者為陽電性另一者為陰電性時將發生電子轉移，所產生化合物將為離子性的。倘若具有類似或相同陰電性之二元素相化合，則形成一共價鍵。

讓吾人觀察鈉及溴為電價之一例。鈉在第一屬而具一價電子。放出此電子則可達成稀有氣體氖之電子組態。溴在第七屬而具七個價電子。接受一個電子則可達成稀有氣體氬之電子組態。因鈉有強陽電性而溴有強陰電性，電子完全轉移。故鈉變成帶陽電而溴變成帶陰電。該鍵為一離子鍵而所形成之化合物為一鹽，溴化鈉。



另外再以鉀及硫為例。鉀在第一屬，放出一個電子可達成氫組態。硫為第六屬元素具有六個價電子，傾向於接受二個電子以完成八個電子及氬組態。顯然需要二個鉀原子與一個硫原子反應而產生之鹽將為K₂S, 硫化鉀。

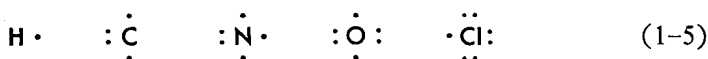
6 演繹有機化學 (上)



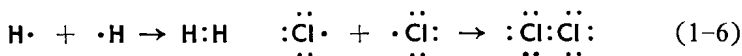
在電價化合物之形成中，所必須考慮者僅為必須轉移之電子數，因所形成之各粒子皆為球形離子僅藉無方向性靜電引力相維繫在一起。在溶液中各離子到處自由運動。並無一定分子單位且無一定化合物之幾何形狀。

相較之，在共價結合之分子中幾何形狀甚為重要。利用以原子實周圍之點表示價電子之電子式(electronic formula)不能表示幾何形狀詳情。為此利用電子式表示共價分子是受有限制的。雖然如此，許多共價之簡單原理利用此方法說明最為明晰且簡潔，故吾人將首先利用電子式觀察共價結合。然後考慮共價分子中各原子之幾何關係(geometric relationship)。

由表1-2知各元素之原子以圍繞原子實之特定價電子數為其特性。在有機化學上重要之幾種自由原子可如下表示之。



如(1-2)所示二原子共用一對電子時產生一共價鍵。倘若誘致二相同原子在一起，則因相同原子具有相同陰電性而產生一共價鍵。氫分子及氯分子皆因由分子內各二原子所供給不成對電子使之成對而形成之。由僅一對之共用電子所組成之**單一共價鍵**(single covalent bond)維持分子內之各原子在一起。



在氮原子中有三個不成對電子。倘若二氮原子相化合，則在二原子