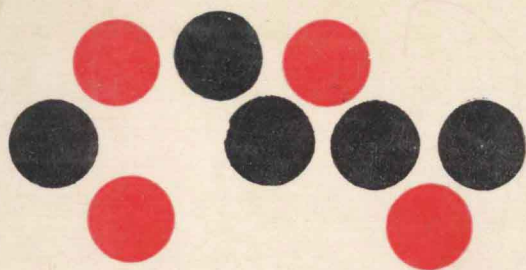


有機化學

王澄霞・魏明通著

科學技術叢書 / 三民書局印行



有機化學

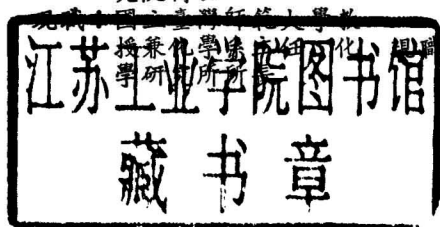
(下冊)

王澄霞

魏明通 著

學歷：國立台灣大學理學士
美國 Bryn Mawr 研
究院博士

學歷：國立台灣師範大學
理學士
日本國立東北大學
理學碩士
國立台灣師範大學
化學系教授



三民書局印行

行政院新聞局登記版業字第二〇〇號

中華民國六十三年一月初版
中華民國七十年元月再版

◎ 有機化學 (下)

基本定價貳元柒角伍分

版權所有
翻印必究

編著者 王 魏

澄 明

霞 通

發行人 劉 振

強

出版者 三民書局股份有限公司
印刷所 三民書局股份有限公司

臺北市重慶南路一段六十一號
郵政劃撥九九九八號

有機化學 (下) 目錄

第十三章 立體異構現象

13-1 緒論	1
13-2 幾何異構現象	1
13-3 光學異構現象	4
13-4 分子對稱與光學異構現象	7
13-5 投影式與相對組態	11
13-6 不對稱化合物之合成法	13
13-7 含有兩個不對稱碳的化合物	14
13-8 光學異構物的分離	19

第十四章 胺 類

14-1 緒論	23
14-2 分類與命名法	23
14-3 胺類的性質	25
14-4 胺類的製備	28
14-5 胺類的反應	32
14-6 幾種特別的胺類	43

第十五章 重氮化合物

15-1 緒論	49
15-2 結構與命名法	49
15-3 重氮鹽之製備法	50

15-4 重氮鹽的物理性質	50
15-5 重氮鹽的反應	50
15-6 偶氮化合物	56
15-7 氫化偶氮化合物	57

第十六章 有機化合物中之顏色及染料

16-1 緒論	63
16-2 顏色與分子結構	64
16-3 染料的歷史	66
16-4 以結構分類染料	68
16-5 以使用法分類染料	74
16-6 有機顏料	78
16-7 螢光素與曙紅	79

第十七章 胺基酸、胜類與蛋白質

17-1 緒論	81
---------	----

第一部 胺基酸

17-2 胺基酸的結構	81
17-3 命名法與以結構來分類	82
17-4 胺基酸的營養學分類法	85
17-5 胺基酸的性質	86
17-6 胺基酸的合成	87
17-7 胺基酸的反應	89

第二部 胜類與蛋白質

17-8 類之結構與命名法	95
17-9 蛋白質的組成與結構	96
17-10 蛋白質的分類	97
17-11 蛋白質的性質	98

第十八章 碳水化合物

18-1 緒論	101
18-2 分類與命名法	101

第一部 單 醣 類

18-3 葡萄糖	103
18-4 葡萄糖的結構式	104
18-5 葡萄糖的組態	105
18-6 醣類的環狀結構	108
18-7 葡萄糖的製法	111
18-8 葡萄糖的性質與反應	112
18-9 果糖	114

第二部 低聚醣類

18-10 蔗糖	115
18-11 麥芽糖	118
18-12 纖維雙糖	118
18-13 乳糖	119

第三部 多 醣 類

18-14 澱粉、肝醣與菊糖	120
18-15 纖維素	121

18-16 纖維素的衍生物	123
18-17 紙	124

第十九章 脂肪、醃及蛋白質的代謝

19-1 緒論	129
19-2 脂肪的消化及代謝	129
19-3 醃類的消化及代謝	132
19-4 蛋白質在營養學上的重要性	134
19-5 蛋白質的代謝作用	134
19-6 蛋白質的不正當代謝	136

第二十章 多環芳香族化合物

20-1 緒論	137
20-2 多環芳香族化合物	137

第一部 萘

20-3 萘衍生物之命名法	138
20-4 萘的反應	139
20-5 萘酚	143

第二部 蒽 與 菲

20-6 蒽	145
20-7 菲	147
20-8 發癌性烴類	149

第二十一章 雜環化合物—天然物

21-1 緒論.....	153
21-2 雜環系.....	153
21-3 五圓雜環化合物.....	155
21-4 五圓雜環化合物的特性.....	159
21-5 六圓雜環化合物.....	159
21-6 吡咯、呋喃、噻吩及吡啶的化學性質.....	161
21-7 稠環類—萘啉.....	167

第一部 植 物 鹼

21-8 植物鹼的定義及常見之植物鹼.....	170
21-9 架橋性雜環系的植物鹼.....	172
21-10 駢合雜環系的植物鹼.....	174

第二部 維 生 素

21-11 維生素.....	174
21-12 油溶性維生素.....	174
21-13 水溶性維生素.....	178

第三部 類 固 醇 類

21-14 類固醇類.....	183
21-15 膽固醇.....	183
21-16 麥角醇.....	184
21-17 性激素.....	185
21-18 腎上腺類固醇.....	187

第四部 抗 生 素

21-19 青黴素.....	188
21-20 鏈黴素.....	188
21-21 四環素.....	189

第二十二章 核 酸

22-1 緒論.....	193
22-2 核酸的結構.....	193
22-3 嘧啶與嘌呤.....	195
22-4 核酸中之糖類.....	197
22-5 核 類.....	198
22-6 核甙磷酸鹽.....	199

第一部 去氧核糖核酸 (DNA)

22-7 DNA 的結構.....	201
22-8 DNA 的存在與其組成.....	201
22-9 DNA 的生合成.....	204
22-10 DNA 在細胞中的機能.....	204

第二部 核糖核酸 (RNA)

22-11 RNA 的存在, 組成及其型式.....	205
22-12 RNA 的結構.....	205
22-13 化學與基因, 基因信號.....	206

第二十三章 有機化學中之核磁共振及質譜

23-1 緒論.....	209
--------------	-----

第一部 核 磁 共 振

23-2	形成核磁共振光譜的原理.....	209
23-3	信號峯的數目.....	212
23-4	NMR 信號位置之化學移位.....	217
23-5	NMR 信號峯面積與質子之計數.....	223
23-6	NMR 信號峯之分裂.....	225
23-7	其他可產生 NMR 光譜之原子核.....	229

第二部 質 譜

23-8	質譜儀的歷史及原理.....	230
23-9	在有機化學中的質譜.....	231

索 引

第十三章 立體異構現象

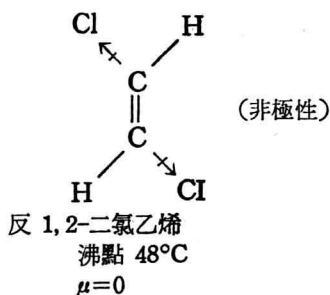
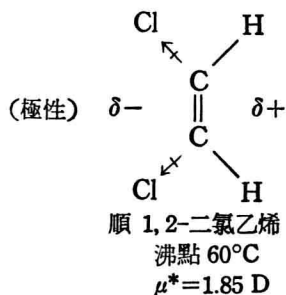
13-1 緒論

有機化合物所含元素種類不多，但其數目可達幾百萬種仍根據於分子組態的不同而來。如同第二章所述 C_4H_{10} 具有兩種不同的結構，一為正丁烷，另一種為異丁烷，因為這兩種碳氫化合物為不同的化合物，各具有相異的物理及化學性質，兩者為同分異構物。我們所觀察的烷系烴與芳香烴的取代反應，烯系烴的加成反應均能生成異構生成物。繼續學習有機化學時我們將瞭解在有機化學裡異構現象 (*Isomerism*) 為極重要的概念，如我們明瞭異構化合物是如何生成的時候，我們將瞭解有機分子是怎樣反應的。因此在本章裡將按順序介紹各種異構體。下一節我們將討論的異構體是在分子結構中一種異構體所含的原子與基之結連方式與另一異構體所含的原子與基之結構方式完全相同，即兩異構體原子間的鍵結均相同但兩異構體的原子與基在空間的配置方式不同，如此異構物為立體異構物 (*Stereoisomers*)。惟這立體異構物的定義不含如§2-6所述在1, 2-二氯乙烷所見的因自由旋轉而成的不同結構及§2-7所述環己烷的椅型及船型結構。因為這些空間配置可因單鍵的單純旋轉——只消耗比較少量之能量可互相互換。立體異構物即不經過化學鍵的破裂及再組合是不能互相互換的。

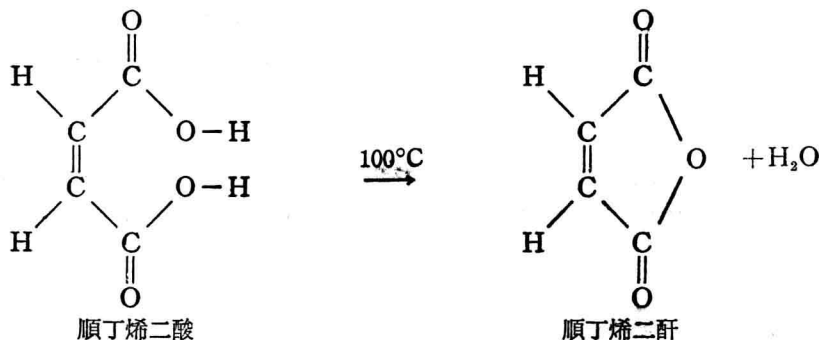
13-2 幾何異構現象

幾何異構現象 (*Geometric isomerism*) 是立體異構現象的一種型

式，當某一個碳原子與另一碳原子間的旋轉因其間有雙鍵的存在而限制或碳原子在分子環結構中結合的更強或較弱時有幾何異構現象。此異構物的最簡單的例爲 §3-3 所述 2-丁烯的順型及反型。幾何異構物不但物理性質相異，常常化學性質亦大大不同。這可測量的不同性質容許我們可辨別順型及反型。例如，順1,2-二氯乙烯是極性分子，但反1,2-二氯乙烯是非極性分子。



順型及反型異構物的化學性質的不同亦可用來辨別。例如，順丁烯二酸 (*Maleic acid*) 的兩個羧基均在雙鍵的一方，因此空間的配置可容許順丁烯二酸加熱時失去一個水分子而成順丁烯二酐 (*Maleic anhydride*)。可是其反型異構物的反丁烯二酸 (*Fumaric acid*) 加熱時昇華而不能生成酸酐。



*註：電偶矩即以 $\mu = e \times d$ 來計算， e 是電荷 ($e.s.u$ 單位)， d 是以埃 ($\text{\AA}$) 單位的距離。電偶矩是以的拜單位 (*Debye unit*) 表示。

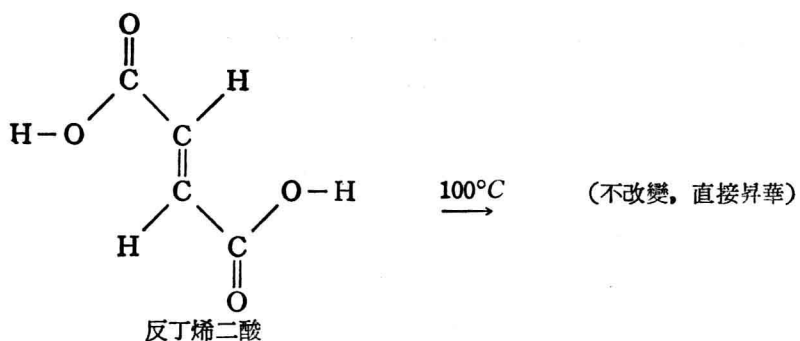


表 13-1 順丁烯二酸與反丁烯二酸物理性質的比較

性 質	順丁烯二酸	反丁烯二酸
溶 點	130°C	270°C
溶解度 (克/100ml 水, 25°C)	79	0.7
燃燒熱 (仟卡/莫耳)	326	320
酸度 (第一電離常數)	1.2×10^{-2}	9.3×10^{-4}
酸度 (第二電離常數)	3.9×10^{-7}	1.8×10^{-5}

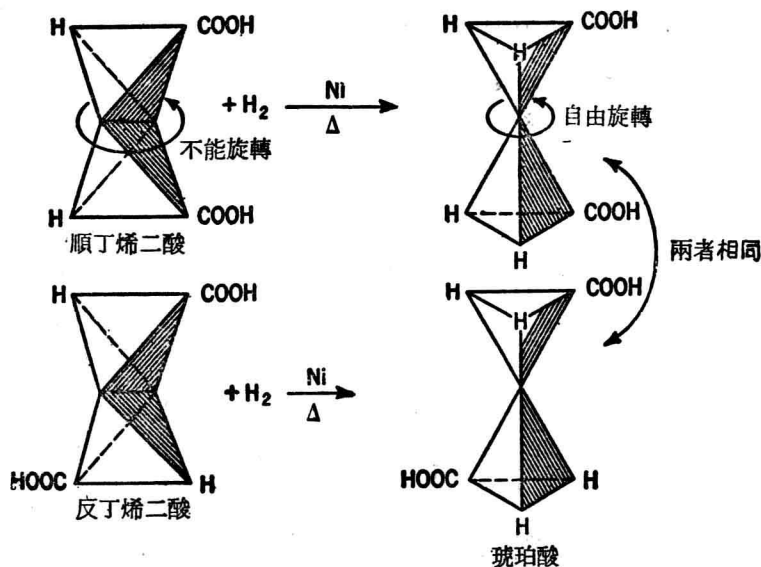


圖 13-1 順丁烯二酸及反丁烯二酸的氫化

順丁烯二酸，反丁烯二酸兩者在鎳催化劑存在下氫化時均生成琥珀酸，琥珀酸因碳—碳間之單鍵容許自由旋轉之故沒有異構體的存在。圖13-1表示如此反應。

如同兩原子間的雙鍵可阻止自由旋轉，一般環狀的原子亦可阻止自由旋轉。當兩個不同基連於環己烷環上的兩個不同碳原子時可生成順型及反型異構物的可能。例如在1,4-環己烷二羧酸即有如圖13-2所示兩種異構物。在順型異構物，兩個羧基均在環面的同一側，在

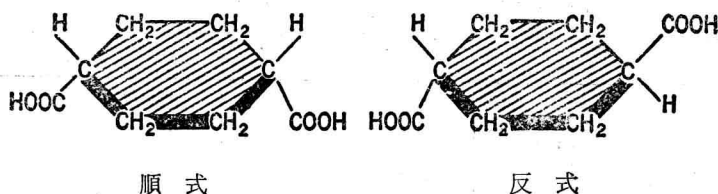


圖 13-2 1,4-環己烷二羧酸之異構物

反型異構物，兩個羧基各佔環面的相對的一側。此型的異構物特別在醣化學裡很重要。

13-3 光學異構現象

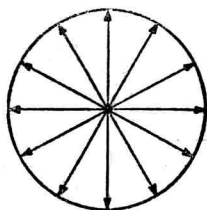
另一種立體異構現象為光學異構現象 (*Optical isomerism*)。光學異構物具有相同的化學性質，除了一點例外之外，物理性質也相同。其不同點是各異構物能夠將一束平面偏極光 (*Polarized light*) 旋轉。每對光學異構物旋光的度數相同，但旋轉的方向相反。

在1848年，法國化學家巴斯德 (*Pasteur*)，研究酒石酸鉍鈉發現同一結構的化合物，其結晶形狀不同可能有兩種異構物。將這不同結晶分別溶於水中盛入玻管以旋光儀 (*Polarimeter*) 觀察，發現一種能將偏極光旋左，另一即偏右，雖然兩者化學性質完全一樣，但顯然的

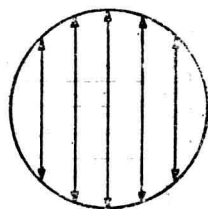
具有不同的光學性質，故稱為光學異構體。

爲了要瞭解所謂的“光學活性 (*Optical activity*)”，先介紹平面偏極光的性質。普通的白光是含有各種波長的電磁波，這些電磁波則對光線進行的方向成直角的平面上以任意角度振動。用於測量光學密度的單色光爲只一種波長的光，這單色光通常以下列兩種方法之一來製得：(1) 以着色濾光玻片除去普通光中不需要的波長光，(2) 以特殊光源裝置（如鈉光燈，汞光燈等）來發生一種波長的光。如同普通光線一般，單色光亦具有與其進行方向成直角的所有可能平面上振動的波。

一些物質如同電氣石 (*Tourmaline*) 結晶，或稱為尼克稜鏡 (*Nicol prism*) 的特殊稜鏡等在光線通過時具有濾光的作用。這些物質稱為偏光體 (*Polarizer*)，普通光經過偏光體則可轉變為平面偏極光。圖13-3表示普通光與偏極光的圖解。



普通光



偏極光

圖13-3

光學活性的物質則具有能旋轉這偏極光面的性質之物質，在某一平面內振動的偏極光，穿過一光學活性物質時被其旋轉而成在另一平面振動之光。

偵測光學活性物質的儀器稱為旋光儀 (*Polarimeter*)。如圖 13-4 所示由一光源，兩個稜鏡即一個為偏光鏡，另一個稱為分析鏡 (*Analyzer*)，兩個稜鏡中間放有裝欲測物質溶液的玻管。其排列的順序為使光源所發的單色光先穿過偏光體稜鏡成一平面偏極光，經過玻管進

入分析鏡的第二稜鏡，最後轉達觀測者眼睛。

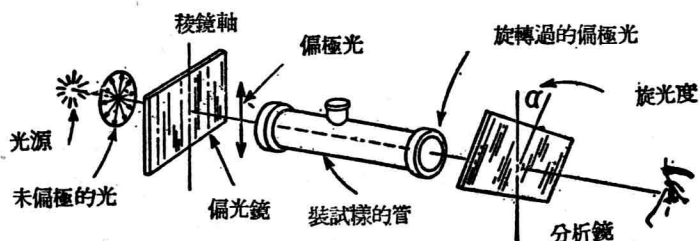
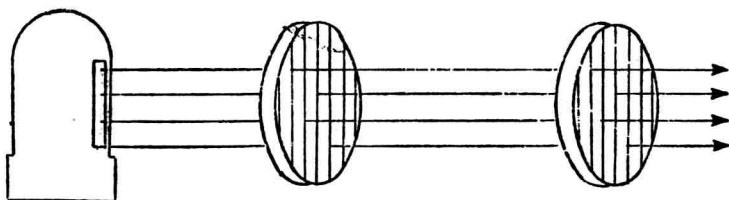
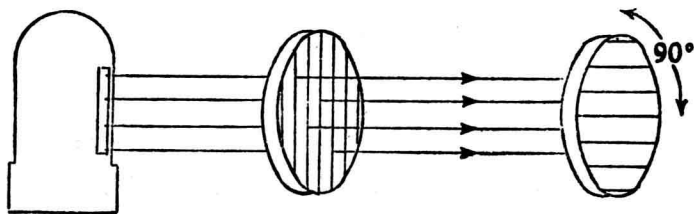


圖 13-4 旋光儀之圖解

當玻管空時，固定偏光體而旋轉分析鏡到某一個角度即分析鏡與偏光體在同一光學平面時可得平面偏極光的最大穿透 (*Maximum transmission*) 而呈最亮。如將分析鏡旋轉則可見光線開始暗淡，如旋轉至與原來位置 90° 時則最少量的光線到達而變最暗。這情況以圖13-5表示。



(a) 平面偏極光之最大透光



(b) 平面偏極光被遮蔽

圖 13-5 旋光儀之透光與不透光

設將旋光儀的分析鏡調整至最大穿透位置後，放置欲測物質溶液於玻管中，如此物不具光學活性時光線穿透量仍最大，但如此物具有光學活性時需旋轉分析鏡使進入眼睛的光線達到最大量。此時若分析鏡之旋轉方向為右轉（順時鐘方向）則該物質稱為右旋性（*Dextro-rotatory*），若旋轉方向為左（反時鐘方向）則該物質稱為左旋性（*Levorotatory*）。通常右旋物質以正（+）號表示，左旋性物質則以負（-）號代表。旋轉的角度 α ，即以度表示。

在旋光儀所測的旋光度之大小與管中所含物質分子的多少有關。同一物質在 20 厘米長玻管中的旋光度較 10 厘米長玻管的旋光大一倍。為統一標準起見採用比旋光度（*Specific rotation*）， $[\alpha]$ 代表。比旋光度則在 10 厘米長管中裝有每毫升一克測定物質時所觀測的旋光度。如果試樣是純液體時則必知其密度。

$$[\alpha] = \frac{\text{觀測的旋光度 (度)}}{\text{試樣管的長度 (10 厘米單位)} \times \text{濃度 (克/毫升)}}$$

使比旋光度標準化，需註明測定時的溫度及所使用的光源。例如： $[\alpha]_D^{20} = +54^\circ$ 表示某一光學活性化合物在 20°C 及使用鈉光譜的 D 線光為光源（ $5893\text{\AA}$ ）時測得其為右旋光 54° 。

13-4 分子對稱與光學異構現象

某一些物質只在結晶狀態時能旋轉平面偏極光；其他則甚至在溶液中亦能旋轉平面偏極光。前者較早被研究，如同水晶結晶能够旋轉光線在相反方向但其角度相同，這事實則表示兩者與鏡像有關。這些結晶互相的關係與右手及左手關係相同，其能够旋轉平面偏極光仍歸於結晶的對稱性。（圖13-6，13-7）。