

有機化學講義

第一回

50341A-1



社團法
考友社
出版發行

有機化學講義 第一回

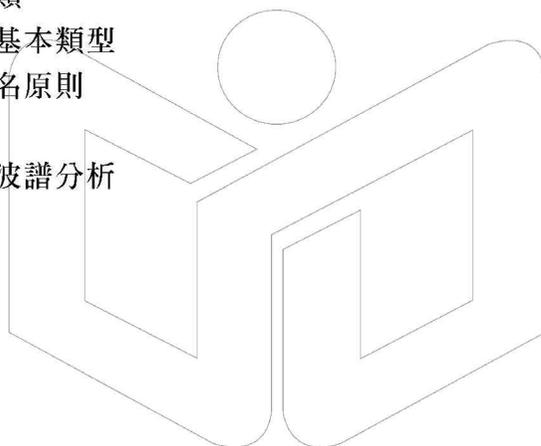
目錄

| | |
|------------------|----|
| 第一講 緒論與立體光學..... | 1 |
| 命題大綱..... | 1 |
| 重點整理..... | 2 |
| 一、緒論..... | 2 |
| 二、有機化合物..... | 22 |
| 三、立體光學..... | 37 |
| 精選試題..... | 62 |

第一講 緒論與立體光學

命題大綱

- 一、緒論
 - (一)有機化學
 - (二)有機物與共價鍵
- 二、有機化合物
 - (一)結構式之表示法
 - (二)有機化合物分類
 - (三)有機化學反應基本類型
 - (四)有機化合物命名原則
- 三、立體光學
 - (一)有機化合物的波譜分析
 - (二)對映異構





重點整理

一、緒論

(一)有機化學：

1.有機化合物和有機化學：

(1)有機化合物 (organic Compound)：

①簡稱有機物：

A.是含碳元素的化合物，但一些簡單的含碳化合物，例如：一氧化碳、二氧化碳、碳酸鹽、氮化物等除外。

B.除含碳元素外，絕大多數有機物分子中含有氫元素，有些還含有氧、氮、鹵素、硫和磷等元素。

②只含有碳和氫的化合物叫做碳氫化合物，簡稱烴：

烴被看作有機化合物的母體，烴分子中氫原子被其他原子或基團替代而得到的化合物稱為烴的衍生物，因此，有機化合物又可定義為碳氫化合物及其衍生物。

(2)有機化學 (organic chemistry)：

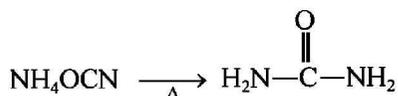
①是研究有機物的來源、製備、結構、性質、應用以及有關理論的科學。

②有機物對人類具有不可估量的重要意義，地球上所有的生命形式，主要是由有機物組成的，例如：脂肪、糖、蛋白質、血紅素、葉綠素、酶、激素等。

③一氧化碳 (CO)、二氧化碳 (CO₂)、碳酸鹽 (CO₃²⁻)、碳酸氫鹽 (HCO₃⁻)、二硫化碳 (CS₂)、氰化物 (CN⁻)、氰酸鹽 (OCN⁻) 等含碳化合物一般歸類為無機化合物。

④西元 1824 年德國科學家烏勒 (F. Wöhler)：

A.首先從無機化合物的氰酸銨製得有機化合物的尿素。



B.徹底改變了有機化合物只能從有機生物體獲得的觀念。

(3)碳氫化合物：

①由碳氫兩種元素所形成的化合物稱為烴。

②飽和定義：

是指分子中的碳原子和其他原子的結合達到了最大的極限，也就是所有的碳—碳鍵的組成皆為單鍵。

③烴類又可以分為鏈狀烴以及環狀烴兩種：

A. 鏈狀烴：依照其碳—碳鍵組成可分為：

| | 說明 | 結構 | 通式 | 最簡單的烴 |
|----|--------------|-------|---------------|----------|
| 烷烴 | 鏈狀烴中碳—碳鍵均為單鍵 | 均為單鍵 | C_nH_{2n+2} | CH_4 |
| 烯烴 | 鏈狀烴中碳—碳鍵含有雙鍵 | 1 個雙鍵 | C_nH_{2n} | C_2H_4 |
| 炔烴 | 鏈狀烴中碳—碳鍵含有參鍵 | 1 個三鍵 | C_nH_{2n-2} | C_2H_2 |

B. 環狀烴：

(A) 脂肪烴：不含苯的結構的烴。

| | 結構 | 通式 | 最簡單的烴 |
|----|----------|---------------|----------|
| 環烷 | 1 個環 | C_nH_{2n} | C_3H_6 |
| 環烯 | 1 環 1 雙鍵 | C_nH_{2n-2} | C_3H_4 |

(B) 芳香烴：含有苯的結構的烴。

| | 通式 | 結構 | 最簡單的烴 |
|-----|----------------|-------------|----------------|
| 苯系烴 | C_nH_{2n-6} | $n \geq 6$ | C_6H_6 |
| 萘系烴 | C_nH_{2n-12} | $n \geq 10$ | $C_{10}H_8$ |
| 蒽系烴 | C_nH_{2n-18} | $n \geq 14$ | $C_{14}H_{10}$ |

(4) 有機化合物結構的判斷：

①由分子式判斷結構：鏈狀飽和烷烴為 C_nH_{2n+2} 。

②若含有一個雙鍵或一個環：分子式少 2 個氫原子。

③若含有一個參鍵：分子式少 4 個氫原子。

④若含有一個苯環：分子式共少 8 個氫原子。

⑤分子中若含有鹵素原子 (F、Cl、Br、I)，相當於 H 的地位。

⑥分子中氧的個數不影響 H 的數目。

⑦分子中若含有 1 個 N 原子，則可以多接 1 個 H 原子，鏈狀飽和有機化合物的分子式為 $C_nH_{2n+3}N$ 。

2. 有機化合物的特點：

(1) 有機化合物在結構上的特點是組成有機化合物的元素種類較少，而組成化合物分子的原子數可以很多，結構複雜。

(2) 同分異構現象：

① 碳不僅可和各種元素形成化合物，且碳原子相互結合的能力很強：

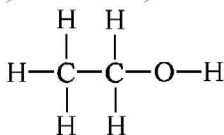
A. 一個分子所含的碳原子數可以由一個至成千上萬個。有機物中的碳原子可以連接成鏈狀或帶有支鏈的分子，也可以連接成環狀分子。

B. 碳和碳之間可以單鍵、雙鍵或三鍵相連，而且普遍存在同分異構現象。這種分子式相同，而結構和性質相異，因而是不同化合物的現象，叫做同分異構現象。

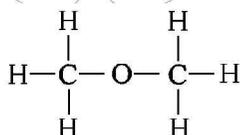
② 具有同一分子式而分子中原子的排列次序和方式不同，因而性質不同的化合物稱為同分異構體。例如：

A. 乙醇和二甲醚的組成相同，分子式都是 C_2H_6O ，但分子中原子相互連結的順序不同，即化學結構不同，因而性質各異，它們是同分異構體，是兩類不同的化合物。

B. 乙醇：



C. 二甲醚：



(3) 有機化合物在性質上的特點：

① 對熱不穩定、容易燃燒：

絕大多數有機化合物受熱容易分解，也容易燃燒，且大多數化合物燃燒後變成氣體，而大多數無機化合物不易燃燒，因此常用燃燒試驗來區別化合物是有機物還是無機物。

② 熔點低：

A. 有機化合物在常溫下為氣體、液體或低熔點的固體，熔點一般在 300°C 以下。

B. 一般無機化合物的熔點比較高，例如：氯化鈉的熔點為 808°C 。

③難溶於水，易溶於有機溶劑：

大多數有機化合物難溶或不溶於水，易溶於酒精、乙醚、丙酮、汽油、苯等有機溶劑。

④反應速度比較慢，產率低，產物複雜：

A.無機反應多為離子反應，瞬間即可完成。

B.有機反應多數是分子之間的反應，需要一定的能量才能發生，反應慢，需要幾小時甚至更長時間，而且副反應較多，在同一反應條件下，一個化合物常常可以進行若干不同的反應，得到不同的產物，定量反應較少，產率一般較低。

C.因此在書寫有機反應式時，一般不進行平衡，反應物和產物之間不用等號，而用箭頭表示。

(二)有機物與共價鍵：

1.共價鍵：

(1)陰電性 (electronegativity) ：

①陰電性又稱為電負度，為鍵結原子吸引電子的能力：

陰電性愈大的原子，吸引電子的能力愈強；陰電性愈小的原子，吸引電子的能力愈弱。

②位於週期表右上方的原子陰電性較大；位於週期表左下方的原子陰電性較小。

③常見陰電性大小： $F > O > N > Cl > C$

(2)有機化合物性質上的這些特點是由化合物結構決定的：

①離子鍵 (ionic bond) ：

A.又稱為電價鍵，為陰、陽離子間的吸引力：

(A)原子可能得到或失去電子而形成帶電荷之粒子稱為離子。

(B)離子鍵乃兩個電荷相反的離子間產生之吸引力：

其形成為一個原子完全的將電子轉移給另一個原子所形成之陰、陽離子間的吸引力。

B.陰電性：

(A)陰電性是測量原子吸引電子能力之大小。

(B)離子鍵是由陰電性相差很大的原子間交互作用之結果。

(C)兩個原子的陰電性差必需大於 1.8，經過電子的完全轉移，兩個原子皆變成鈍氣的電子組態，無機化合物大部分屬於這種鍵結。

C.典型例子為鋰化氟之間的鍵結：

(A)鋰是典型的金屬，具有很低的陰電性；氟是非金屬，則是所

有元素中陰電性最高者。

(B) 鋰原子失去一個電子，便產生鋰陽離子 Li^+ ；氟原子獲得一個電子，便形成氟陰離子 F^- 。

(C) 鋰原子將電子轉移給氟原子，而使得鋰變成氦氣的電子組態，氟變成氖氣的電子組態。

D. 離子性物質：

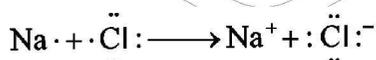
(A) 由於它們強大的內部靜電引力，一般熔點都很高，通常超過 1000°C 。

(B) 在極性溶劑如水中，各離子是被溶劑化 (Solvated) 的，該種溶液通常能導電。

E. 大部分無機化合物是以離子鍵結合的化合物：

(A) 例如在氯化鈉分子中，鈉失去電子成為鈉陽離子，而氯得到電子成為氯陰離子。

(B) 陰陽離子通過靜電引力結合成離子化合物 (ionic compound)：



② 共價鍵 (covalent bond)：

A. 有機分子的鍵結大多屬於共價鍵或極性共價鍵：

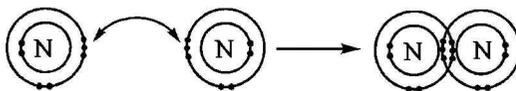
(A) 原子間形成共價鍵而產生的物質稱為分子。

(B) 共價鍵為兩個陰電性相差極小的原子 (通常小於 0.5) 間所形成的鍵結。

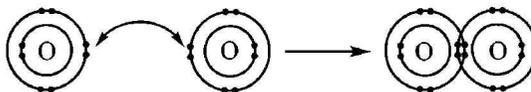
(C) 在形成共價鍵的過程中，並不會發生電子的完全轉移，而是兩個原子共同分享這一對電子而形成鈍氣的電子組態。

B. 例如：

(A) 氮氣，約佔大氣成分的 80%，在此分子中，兩個氮原子之間的鍵結即為共價鍵。



(B) 氧氣，約佔大氣成分的 20%，是維持生命的必備要素，兩個氧之間的鍵結，也是共價鍵。



2. 有機化合物的結構：

(1) 路易士 (Lewis) 結構：

① 畫出分子路易士結構的規則 (符合八隅律的分子)：

- A. 算出每個原子都符合八隅律的理論價電子數 (氫除外，因為氫僅有一對電子)：

$$2 \times \text{氫原子數目} + 8 \times \text{非氫原子數目}$$

- B. 算出分子中所有原子的實際價電子數：

$$\text{各原子族數} \times \text{各原子數目} + \text{負電荷} - \text{正電荷}$$

- C. 算出鍵結數目 (共用電子對數目)：

$$(\text{理論價電子數} - \text{實際價電子數}) \div 2$$

- D. 排列原子之適當位置：

鍵結量多 (半滿軌域多) 的原子置於中央 (通常也是原子數目少的原子)，稱為中心原子，其他原子則平均分配於中心原子的周圍。

- E. 依規則 C. 的鍵結數目連接中心原子與周邊原子：

中心原子與周邊原子間至少要有一個鍵 (若為電子點式，則用兩個點代表一個鍵)。

- F. 檢查各原子是否滿足八隅律 (氫除外，因為氫只能形成一個鍵)，不足者以未共用電子對補足。

- G. 驗算畫出的價電子數目、鍵結數目是否與規則吻合，並檢驗每個原子的形式電荷及分子的總電荷：

$$\text{形式電荷} = \text{族數} - \text{鍵結數} - \text{未共用電子數}$$

② 例如：

- A. 畫出 NH_3 的路易士結構：

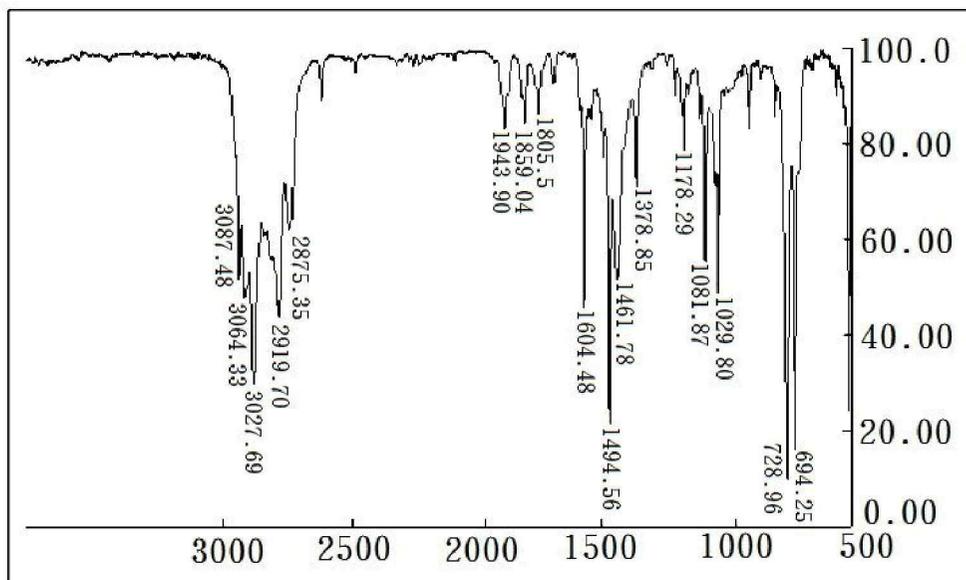
(A) 理論價電子數 = 2×3 (氫原子數目) + 8×1 (非氫原子數目) = 14

(B) 實際價電子數 = 1 (氫原子族數) $\times 3$ (氫原子數目) + 5 (氮原子族數) $\times 1$ (氮原子數目) = 8

(C) 鍵結數目 (共用電子對數目) = $(14 - 8) \div 2 = 3$

♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥
 ♥♥ 精選試題 ♥♥
 ♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥♥

一、某化合物的分子式為 C_7H_8 ，其紅外光譜圖如下，請推測其結構。



答：不飽和度 (Ω) 的計算公式為：

$$\Omega = \frac{\sum n_i (V_i - 2)}{2} + 1$$

n_i ：每種元素的原子個數

V_i ：該元素通常表現的化合價，H 為一價，C 為四價，X（鹵素）為一價，O 為二價，S 為二價，N 為三價

分子式為 C_7H_8 的不飽和度計算方法：

$$\begin{aligned} \Omega &= \frac{\sum n_i (V_i - 2)}{2} + 1 \\ &= \frac{7 \times (4 - 2) + 8 \times (1 - 2)}{2} + 1 \\ &= 4 \end{aligned}$$

一個化合物的不飽和度超過 4，該分子結構中就可能有苯環。

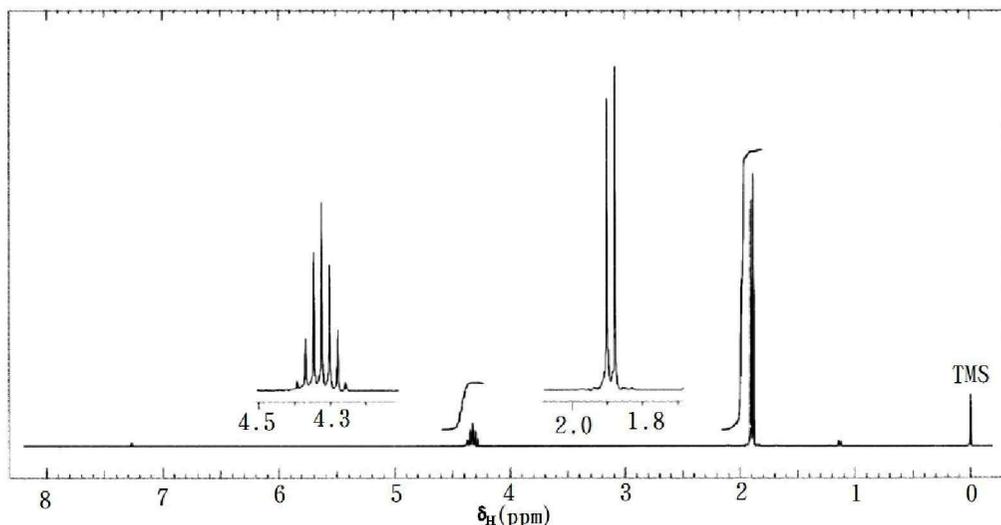
IR 譜中， $3000\sim 3100\text{ cm}^{-1}$ 處有吸收，為不飽和 C-H 伸縮振動的特徵峰。

在 1604 cm^{-1} 和 1494 cm^{-1} 處有苯環 C=C 鍵的伸縮振動特徵峰。

在 729 cm^{-1} 和 694 cm^{-1} 處有兩個較強的吸收峰。

因此，推測該化合物為甲苯。

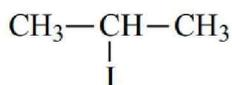
二、某化合物分子式為 $\text{C}_3\text{H}_7\text{I}$ ，H-NMR 譜如下，請推測其結構式。



答：由分子式可知，該化合物為飽和化合物

譜圖中有兩組質子峰，從放大譜可以看得出， $\delta\ 1.9\text{ ppm}$ 處的峰為兩重峰， $\delta\ 4.3\text{ ppm}$ 處的峰為七重峰，質子比例數為 6 : 1。

因此，該化合物為 2-碘丙烷：



三、在 IUPAC 命名法中，取代基的順序規則有哪些？請簡述之。

答：(一)當主鏈上有多種取代基時，由順序規則決定名稱中基團的先後順序。

(二)一般的規則是：

1. 比較主鏈碳原子上所連各支鏈、取代基的第一個原子的原子序數的大小（同位素按相對原子質量的大小），原子序數較大者為「較優」基團。序數越大，順序越高。例如： $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl} > \text{F} > \text{O} > \text{N} > \text{C}$
2. 如果第一個原子相同，那麼比較它們第一個原子上連接的原子的順序；如有雙鍵或三鍵，則視為連接了 2 或 3 個相同的原子。