



Organic chemistry

有機化學

徐淑玲 副教授

上課時間：From Sep, 2009 to Jan, 2010



目 錄

- 第一章 有機化合物之結構
- 第二章 烷類與環烷類
- 第三章 有機反應概論
- 第四章 烯類和炔類
- 第五章 芳香烴化合物
- 第六章 立體化學
- 第七章 醇類、酚類及硫醇類
- 第八章 胺類和雜環類
- 第九章 醛類及酮類



第一章

有機化合物之結構



- ✓ 有機化合物唯一顯著的特性是均含有元素碳。
- ✓ 目前已知的化合物種類超過二千六百萬種中，超過99%的化合物含有碳。



族
Group
1A

H	2A											3A	4A	5A	6A	7A	8A	He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																

週期表



- ✓ **原子**是一包含帶正電荷的緊密原子核(nucleus) , 和帶負電荷、且以相當大距離環繞原子核的電子(electrons) 所構成。
- ✓ **原子核**是由帶電中性的次原子粒子稱為中子(neutrons) 和帶正電荷的質子 (protons)所組成。



- ✓ 一特定的原子由其**原子序(atomic number, Z)** (原子含有質子或電子的數目)，及其**質量數(mass number, A)** (原子核中的質子數加中子數) 來描述。



- ✓ 具有相同原子序，但不同質量數的原子稱為同位素(isotopes)。
- ✓ 一個元素在天然界存在的同位素的平均質量，以原子質量單位(atomic mass units, amu)表示，稱為元素的原子量(atomic mass)。



- ✓ 根據**量子力學**模式，在原子中，特定電子的行為，可利用波方程式(wave equation) 的數學式來描述，波方程式是用以描述流體中波移動的數學式。波方程式的解，稱為波函數(wave function)或軌域(orbital)。



- ✓ 有四種不同形狀的軌域，分別以 s 、 p 、 d 及 f 表示。在有機化學及生物化學中，最常見到 s 及 p 軌域。
- ✓ s 軌域為球形，原子核位於中心； p 軌域為啞鈴形；五個 d 軌域中的四個是苜蓿葉形，第五個 d 軌域的形狀像加長的啞鈴形，中間圍繞一個甜甜圈。



- ✓ 原子內的軌域被排列成不同殼層或電子殼層 (electron shells)，其大小及能量逐次增加。不同殼層含有不同數目及不同種類的軌域，在一殼層內的各軌域有兩個電子。



✓ 第一殼層

只有一個 s 軌域，用 $1s$ 表示，只含有兩個電子

✓ 第二殼層

含有一個 $2s$ 軌域及三個 $2p$ 軌域，共含有八個電子。

✓ 第三殼層

含有一個 $3s$ 軌域，三個 $3p$ 軌域，及五個 $3d$ 軌域，共有十八個電子。



➤ 基態電子組態(ground-state electron configuration)

是原子中被電子占據之軌域的最低能量排列狀態。

我們可按下列三個法則來預測電子組態排列狀態：

✓ 法則1：

建構原理(aufbau principle)





✓法則2：

自旋有兩個位向， \uparrow 代表向上， \downarrow 代表向下。一個軌域只能填入兩個電子，它必須具有相反的自旋方向，稱為：**包立不相容原理 (Pauli exclusion principle)**。

✓法則3：

若有兩個或以上的空軌域可利用時，電子先填入自旋方向平行的軌域上，直到所有軌域半滿為止，稱為：**漢德法則 (Hund's rule)**。



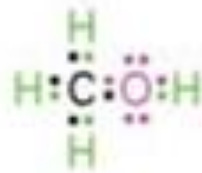
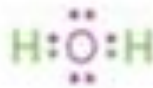
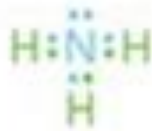
- ✓ 原子鍵結在一起比個別分離的原子更安定且能量更低。當破壞化學鍵時，能量必須加入系統。形成鍵會放出能量，破壞鍵會吸收能量。
- ✓ 主要元素的化學特性是以形成最接近惰性氣體的電子組態之傾向來支配。
- ✓ 碳與其他原子的鍵結，不是藉獲得或失去電子，而是藉共用電子。



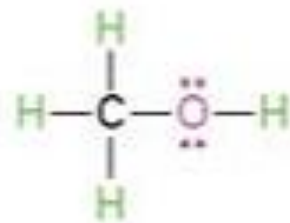
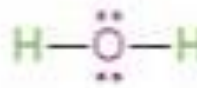
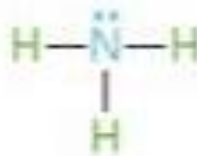
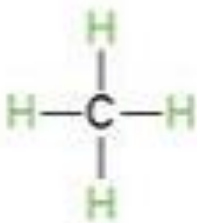
- ✓ 表示分子中共價鍵的簡單方法是使用路易士結構 (Lewis structures) 或電子點結構 (electron-dot structures)，即用點來代表原子價殼層的電子。



電子點結構
(路易士結構)



線一鍵結構
(克古列結構)



Methane
(CH₄)
甲烷

Ammonia
(NH₃)
氨

Water
(H₂O)
水

Methanol
(CH₃OH)
甲醇



- ✓ 一分子所形成共價鍵的數目，依其達到惰性氣體組態所需額外的價電子而定
- ✓ 未用於鍵結的價電子稱為未共用電子對 (lone-pair electrons)，或未鍵結電子。
- ✓ 氨(NH₃) 中的氮原子，在三共價鍵中共用六價電子，它剩下兩個價電子是未鍵結電子對。

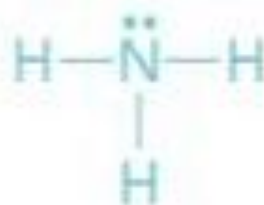


Nonbonding,
lone-pair electrons

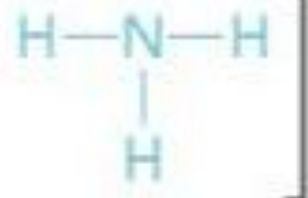
未鍵結，
未共用電子對



或



[或



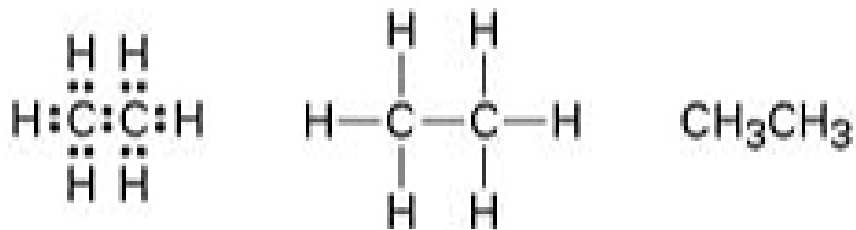
Ammonia
氨



- ✓ 有兩種模型已被提出來描述共價鍵結：
- 價鍵理論(valence bond theory)
 - 分子軌域理論[molecular orbital (MO) theory]



乙烷(C_2H_6) 是含碳—碳鍵最簡單的分⼦：



乙烷的一些表示式



- ✓ 乙烯的碳只有在共用四個電子，並藉一雙鍵(double bond)連結時才是四價。並且，乙烯是平面的，其鍵角大約為 120° 而不是 109.5° 。



- ✓ 未混成化的 p 軌域以側邊重疊 (sideways overlap) 而形成所謂的 π 鍵 (pi bond)。
一個 $sp^2 - sp^2 \sigma$ 鍵與一個 $2p - 2p \pi$ 鍵結合而共用四個電子，形成碳—碳雙鍵。



- ✓ 實驗上測量甲胺中的H—N—H鍵角為 107.1° ，而C—N—H鍵角為 110.3° ，兩者均接近甲烷 109.5° 之四面體角。氮混成化形成四個 sp^3 軌域，與碳相似。



分子軌域理論 (molecular orbital (MO) theory)

- ✓ 描述共價鍵形成是源於不同原子上的原子軌域(波函數)的數學結合而形成**分子軌域(molecular orbitals)**



- ✓ 大多數的鍵既不是完全的離子鍵也不是完全的共價鍵，而是介於二極端之間。像此種鍵稱為極性共價鍵(polar covalent bonds)，意指其鍵結電子被其中一個原子更強地吸引，因此二原子間的電子分布是不對稱的。



- ✓ 鍵的極性是由於陰電性(或稱電負度)
(electronegativity, EN) 的差異造成，
陰電性是指其價鍵中，原子吸引共用電
子的固有能力。

週期表的陰電性

H 2.1																	He
Li 1.0	Be 1.6											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
Na 0.9	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
K 0.8	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.5	V 1.6	Cr 1.6	Mn 1.5	Fe 1.8	Co 1.9	Ni 1.9	Cu 1.9	Zn 1.6	Ga 1.6	Ge 1.8	As 2.0	Se 2.4	Br 2.8	Kr
Rb 0.8	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.4	Nb 1.6	Mo 1.8	Tc 1.9	Ru 2.2	Rh 2.2	Pd 2.2	Ag 1.9	Cd 1.7	In 1.7	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
Cs 0.7	Ba 0.9	La 1.0	Hf 1.3	Ta 1.5	W 1.7	Re 1.9	Os 2.2	Ir 2.2	Pt 2.2	Au 2.4	Hg 1.9	Tl 1.8	Pb 1.9	Bi 1.9	Po 2.0	At 2.1	Rn

陰電性值和分布傾向。週期表的陰電性通常由左至右增加，由上至下減少。其值是依人為標準，根據 $F=4.0$ 及 $Cs=0.7$ 。紅色標示的元素陰電性值較大，黃色為中間值，綠色為陰電性最小。



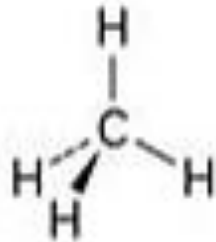
- ✓ **非極性共價鍵**：二原子之陰電性值相差小於**0.5**所形成的鍵
- ✓ **極性共價鍵**：二子之陰電性值相差**0.5至2**所形成的鍵
- ✓ **離子鍵**：二原子之陰電性值相差**大於2**



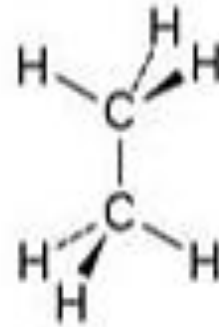
用 $\text{---}\rightarrow$ 以表示鍵極性的方向。電子朝箭號的方向移動。箭號尾端為電子不足($\delta+$)，而箭號的頭部為電子豐富($\delta-$)。



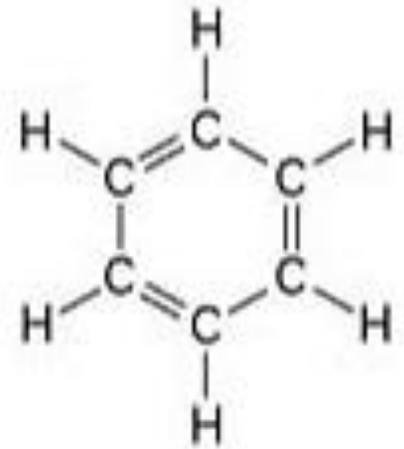
Carbon dioxide
($\mu = 0$)
二氧化碳



Methane
($\mu = 0$)
甲烷



Ethane
($\mu = 0$)
乙烷



Benzene
($\mu = 0$)
苯



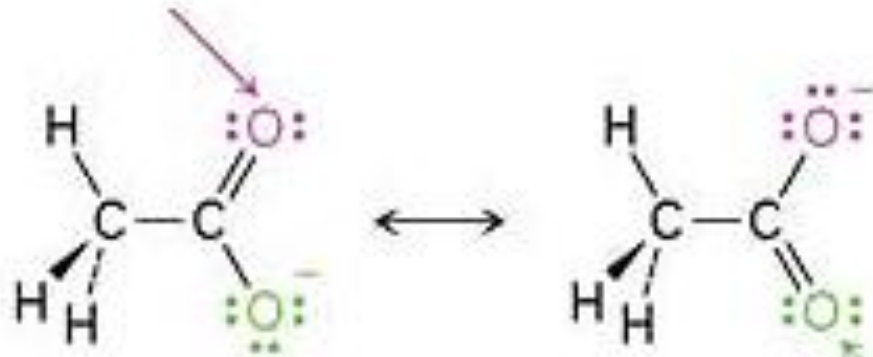
- ✓ 形式電荷，是一個形式上的意義，不是暗示分子中真實存在離子電荷。
- ✓ 氧原子具有一個鍵而不是通常的兩個鍵，故具有一**形式負電荷**(formal negative charge)。



$$\begin{aligned} \text{形式電荷} &= \left(\begin{array}{c} \text{自由原子的} \\ \text{價電子數} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{鍵結原子的} \\ \text{價電子數} \end{array} \right) \\ &= \left(\begin{array}{c} \text{自由原子的} \\ \text{價電子數} \end{array} \right) - \left(\frac{\text{鍵結的電子數}}{2} \right) - \left(\begin{array}{c} \text{未鍵結的} \\ \text{電子數} \end{array} \right) \end{aligned}$$



對此氧為雙鍵？



Acetate ion
乙酸根離子

或對此氧為雙鍵？



➤ 法則1：

個別共振形式是虛構的，不是真實的。

真正的結構是不同形式的複合體或共振混成體。

➤ 法則2：

共振形式僅在其 π 或未鍵結電子對的配置不同。



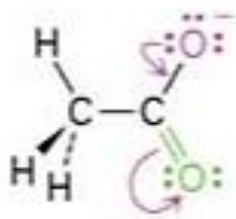
- ✓ 由一共振結構至另一共振結構的電子移動，
可使用彎曲箭號來表示。



- ✓ 真正的苯結構是兩個個別形式的混成體，所有六個碳—碳鍵是等價的，此種電子在分子周圍對稱地分布。

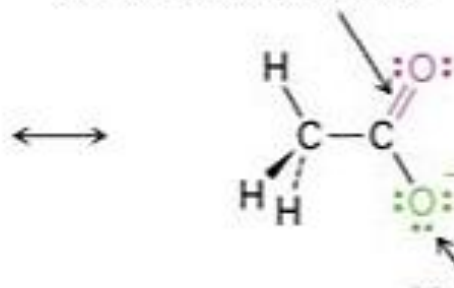


紅彎曲箭號表示一未共用電子對由上面的氧原子變成部分的C=O雙鍵

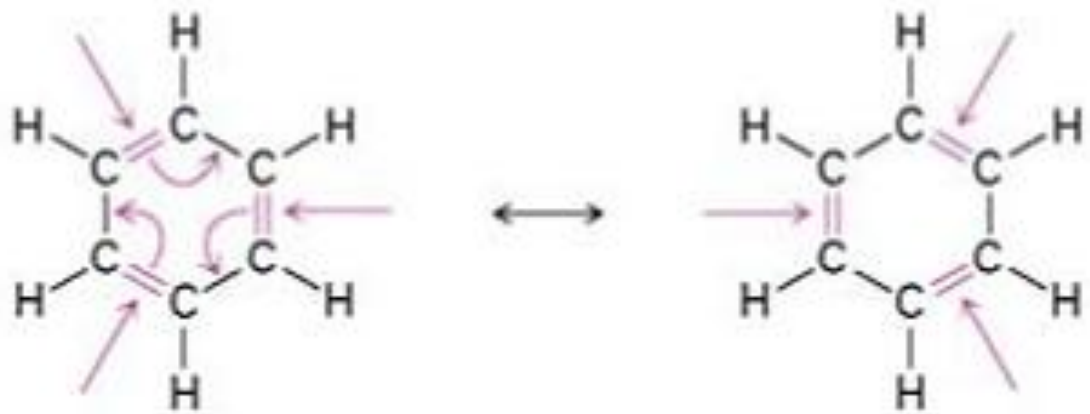


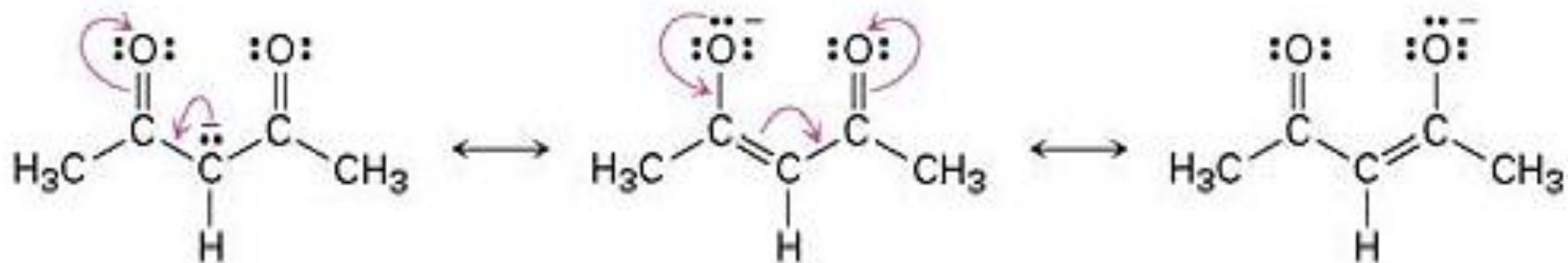
同時，兩個電子由C=O雙鍵移動至下面的氧原子而變成未共用電子對

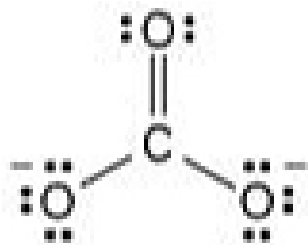
新的共振形式此處有一雙鍵



此處有一未共用電子對







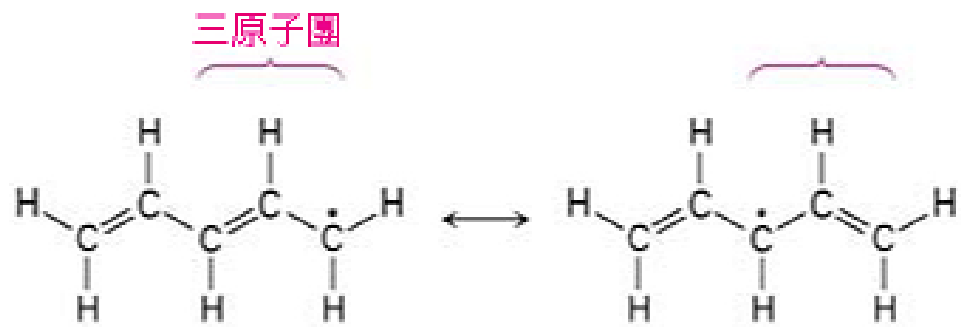
Carbonate ion
碳酸根離子



交換在各團中的雙鍵位置及未共用電子對的位置，產生三個共振結構：

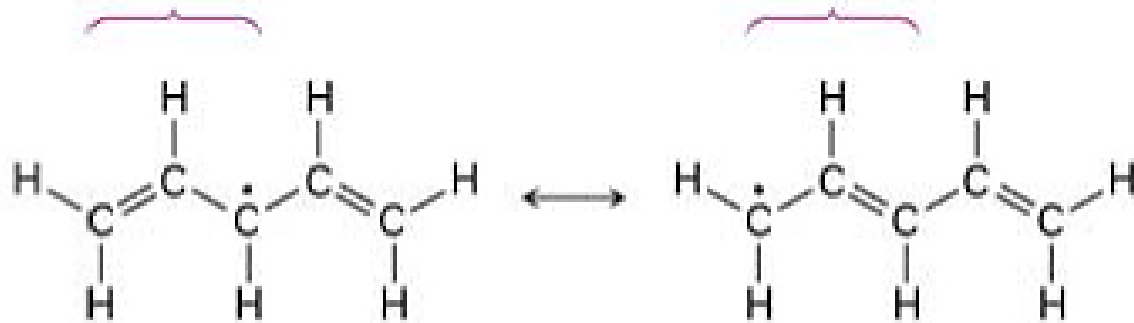


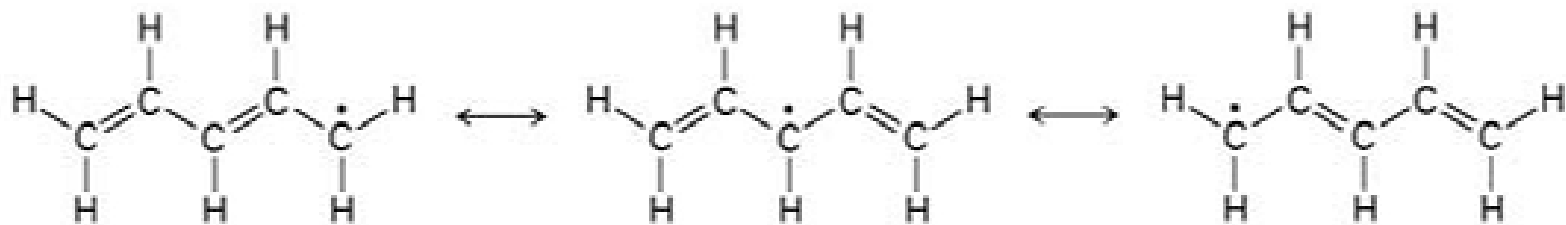






三原子團



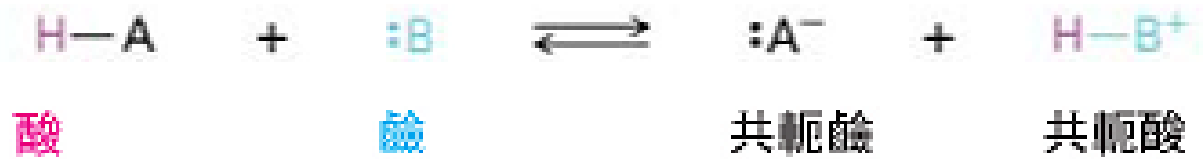


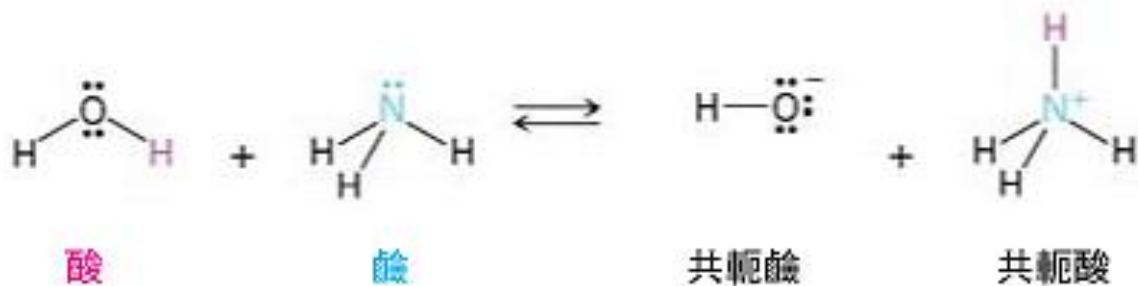
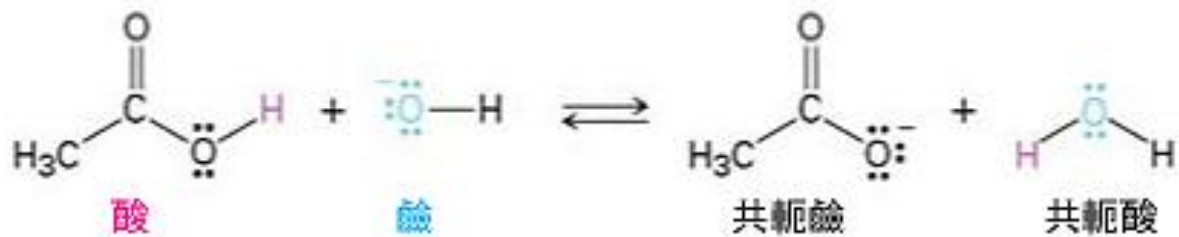


- ✓ 布朗斯特-羅雷酸(Bronsted-Lowry acid)：
是提供一質子(H^+) 的物質
- ✓ 布朗斯特-羅雷鹼(Bronsted-Lowry base)：
是接受一質子的物質



共軛酸鹼





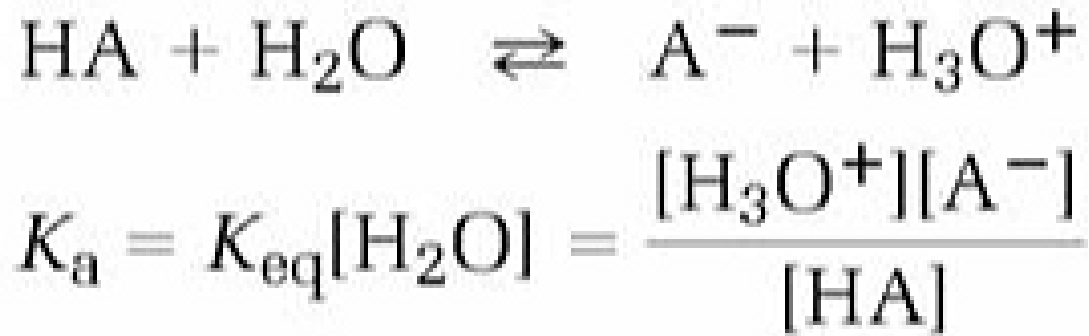


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{H}_2\text{O}]}$$

- ✓ 酸類依提供質子 H^+ 的能力不同而強度不同。
- ✓ 酸 HA 在水溶液中的確實強度，可用酸解離平衡的平衡常數 K_{eq} 來表示。



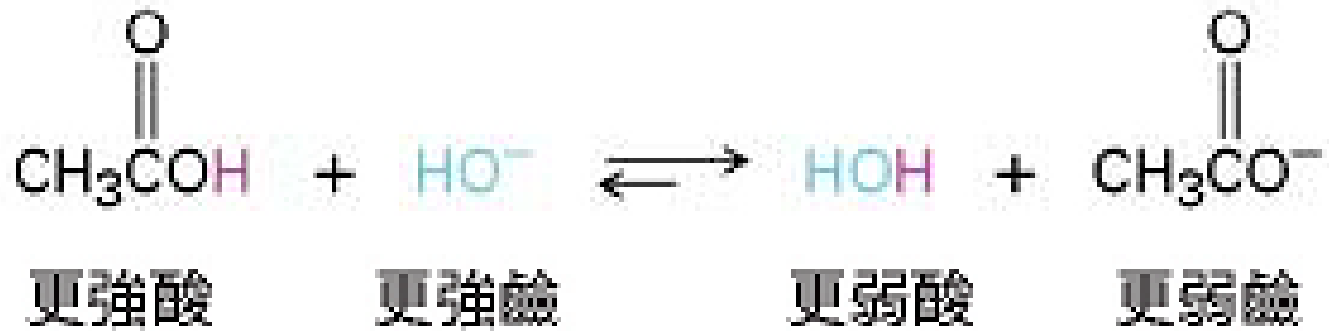
對HA的酸性常數為酸解離常數乘以純水的莫耳濃度：





- ✓ 酸的強度通常使用 pK_a 值來表示，其中 pK_a 為 K_a 的負對數值：
- ✓ 較強的酸（較大的 K_a ）有較小的 pK_a 值，而較弱的酸（較小的 K_a ）有較大的 pK_a 值。

$$pK_a = -\log K_a$$





- ✓ 一些含氧化合物可同時扮演酸及鹼，依環境而定，正如水一樣。例如，甲醇和丙酮，當它們提供一質子時扮演酸，但當其氧原子接受一質子時扮演鹼。



- ✓ 路易士酸(Lewis acid)：是接受電子對的物質
- ✓ 路易士鹼(Lewis base)：是提供電子對的物質

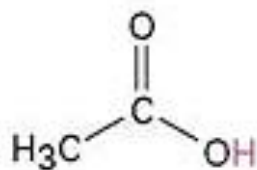
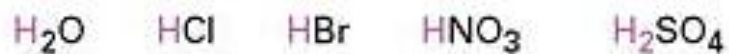


- 3A族元素的化合物(諸如 BF_3 及 AlCl_3) 是路易士酸，因為它們有未填滿的價軌域，而能夠由路易士鹼接受電子對。相似地，許多過渡金屬化合物(TiCl_4 、 FeCl_3 、 ZnCl_2 及 SnCl_4) 為路易士酸。

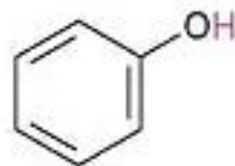


一些路易士
酸類

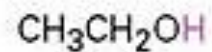
一些中性質子予體：



羧酸



酚



醇

一些陽離子：

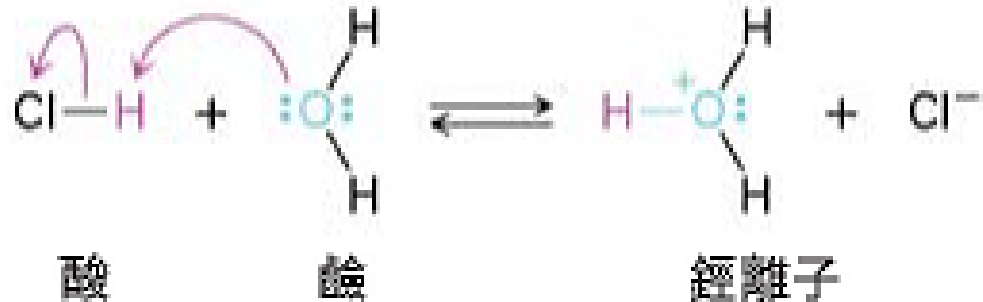


一些金屬化合物：



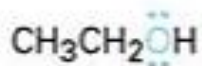


H_2O 在氧原子上具有兩對未鍵結電子(作為路易士鹼),
而提供一對電子對給予 H^+ 形成銜離子(H_3O^+)。

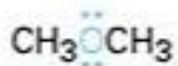




一些
路易士鹼



醇



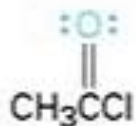
醚



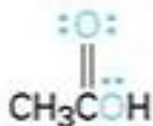
醛



酮



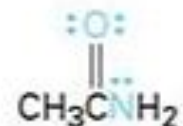
酰氯



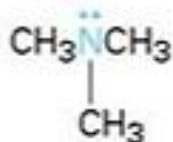
羧酸



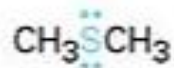
酯



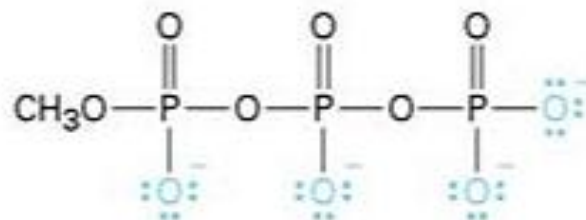
酰胺



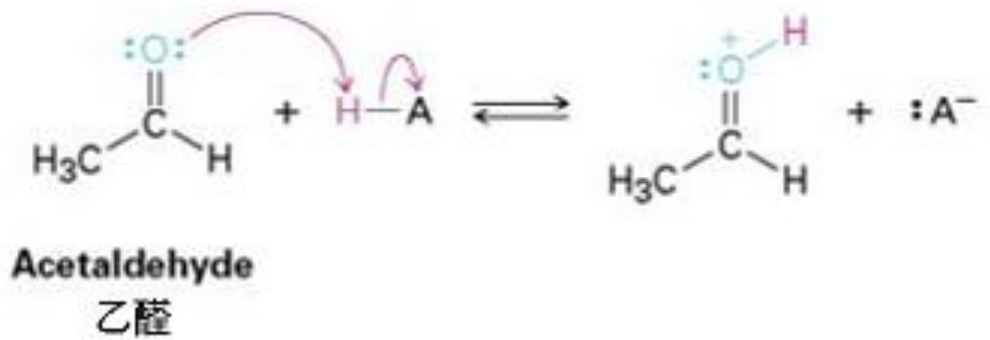
醯胺



硫化物



有機三磷酸根離子





氫鍵(hydrogen bond)：

在生物分子中最重要非共價相互作用，
這是在鍵結於陰電性O或N原子的氫，與另一
一個O或N原子上的未共用電子對之間的一
種吸引作用力。