

# 有機化學概論

## Chapter at a Glance Outline

- 1-1 陰電性與鍵結
- 1-2 分子的極性
- 1-3 有機化合物的表示法
- 1-4 分子間的作用力
- 1-5 有機化學反應的基本類型
- 1-6 有機化合物的分類

習 題

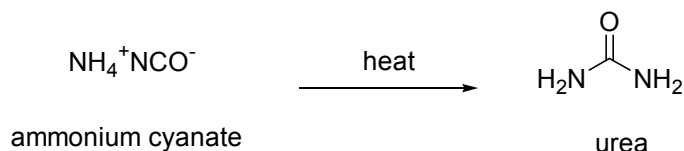
# 01

CHAPTER

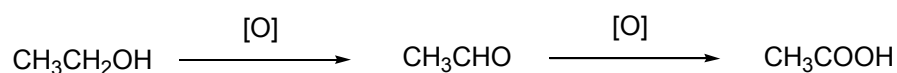


化學為研究物質的組成、結構、性質及變化的一門科學。而這些物質又可分為有機化合物及無機化合物兩種。其中，有機化學為研究碳化合物的一門科學。它以碳為主體和其他元素結合形成數以千計的化合物。在 1784 年，法國化學家拉瓦錫(Lavoisier)首先證明有機化合物的主要元素為碳、氫以及氧。於化學的領域中，除了氫以外，含碳化合物的數目遠遠超過了其他元素的化合物。

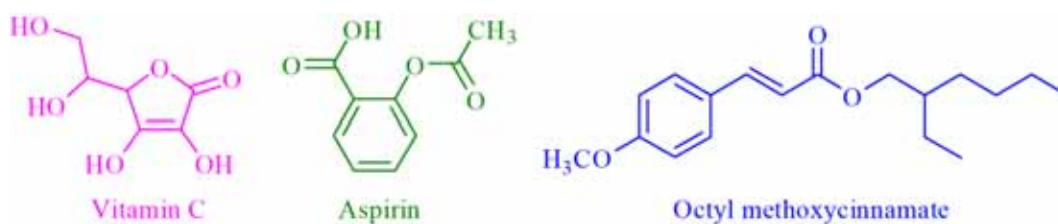
在 1828 年之前，我們所知道的有機化合物都來自有生命的有機體，並認為有機化合物是不能用人工的方法來合成，而是以生命力(vital force)來創造的。『有機』這個名詞也就是這樣而來的，代表著有生機的意思。那時，有機化合物和無機化合物之間的區別為有機化合物源自生命體，而無機化合物則來自非生命體。科學家相信：只有生命體才有能力製造有機化合物。一直到了 1828 年，第一個人工合成的有機化合物才被伍勒(Wöhler)於實驗室中製備出來。他以無機化合物氰酸銨(ammonium cyanate)加熱反應得到尿素(urea)。接著幾年，多種有機化合物相繼的被合成出來，直到 1850 年，這種生命體之說才逐漸被打破。



雖然有機化合物不一定源自生命體，但它卻和生命的過程息息相關。例如：一位飲君子，所喝下的酒就含有乙醇的成分，經由體內氧化脫氫酵素的代謝後轉變成乙醛後，繼續的氧化成乙酸。在此過程中所出現的三個化合物皆為有機化合物。



運用有機化學的研究方法，讓我們了解生物體呼吸作用的機制，醣類、蛋白質、脂質的代謝作用，核酸、維生素、酵素在體內的作用及形成過程。當然，有機化合物也廣泛的被運用於醫藥方面。例如：維生素 C (vitamin C; L-ascorbic acid)，為抗壞血病之維生素，故又稱抗壞血酸。另外，感冒藥阿斯匹靈以及防曬油成分甲氧基肉桂酸辛酯(octyl methoxycinnamate)等，也都是有機化合物。



## 1-1

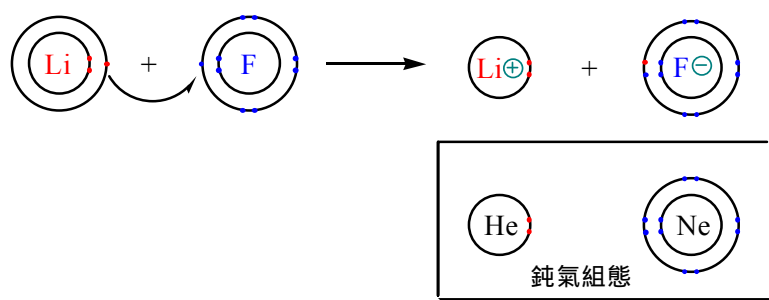
## 陰電性與鍵結

我們先來認識有機分子基本的一些鍵結。一般而言，主要鍵結可以分為三種：共價鍵、極性共價鍵以及離子鍵。造成鍵結的主要差異在於鍵結原子間陰電性(electronegativity)的差異。陰電性又稱電負度，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。通常，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。

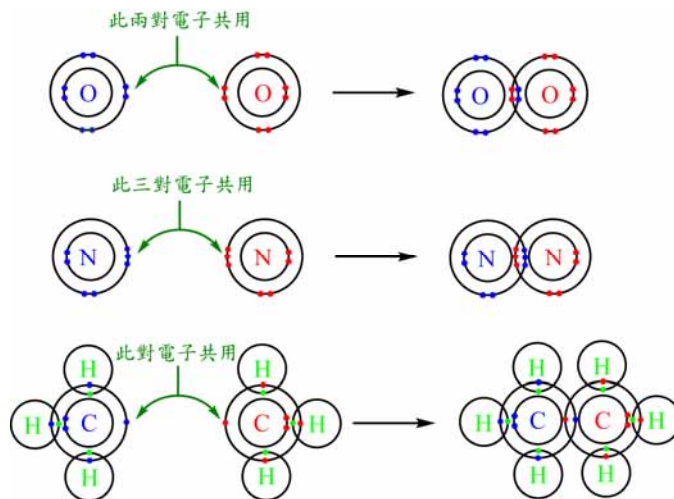
H 2.1					
	B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0
			P 2.1	S 2.5	Cl 3.0
					Br 2.8
					I 2.5

圖 1-1 有機化合物常見元素的陰電性

離子鍵(ionic bond)又稱電價鍵(electrovalent bond)，為陰、陽離子間的吸引力，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、陽離子間的吸引力稱之為離子鍵。在這裡，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。典型的例子為鋰化氟之間的鍵結就是由鋰原子完全的將電子轉移給氟原子，而使得鋰變成氫氣的電子組態，氟變成氟氣的電子組態。



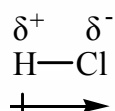
有機分子的鍵結大多屬於共價鍵或極性共價鍵，共價鍵(covalent bond)為兩個陰電性相差極小的原子（通常小於 0.5）之間所形成的鍵結稱之。在形成共價鍵的過程中，並不會發生電子的完全轉移，而是兩個原子共同分享這一對電子而形成鈍氣的電子組態。氮氣，約佔大氣成分的 80 %，在此分子中，兩個氮原子之間的鍵結即為共價鍵。氧氣，約佔大氣成分的 20 %，是維持生命的必備要素，兩個氧之間的鍵結，也是共價鍵。當然，構成有機化合物最重要的碳 - 碳鍵也是共價鍵。



極性共價鍵(polar covalent bond)，性質介於離子鍵與共價鍵之間的一種鍵結。鍵結兩原子的陰電性差介於 0.5~1.8 之間。鹽酸，為氯化氫的水溶液。其氯與氫之間的鍵結就是極性共價鍵。也由於兩個原子的陰電性差，電子並不會平均的分布於兩個原子之間，而是會傾向陰電性大的原子，而使得這種鍵結帶



有極性。帶負電的一端，通常以  $\delta^-$  來表示，而帶正電的一端以  $\delta^+$  來表示。另一種表示方法為用  $\rightarrow$  來表示，箭頭端為負電端，鍵尾端為正電端。



綜合以上的觀點，我們將主要鍵結的分類整理如下，並以氯原子和不同原子鍵結為例子列表於下。

化學鍵種類	陰電性差	例子
離子鍵	大於 1.8	NaCl
極性共價鍵	0.5 到 1.8 之間	HCl
共價鍵	小於 0.5	Cl <sub>2</sub>

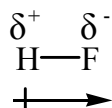
#### 例題 | 1-1 |

請問 HF 的鍵結為何種？若為極性共價鍵，請指出極性的方向為何？



解答

極性共價鍵



#### 例題 | 1-2 |

將下列元素依陰電性大小由大至小排出：O、Cl、C、F、N。



解答

F > O > N > Cl > C



## 1-2

## 分子的極性

分子的極性為鍵極性的向量總和。極性分子(polar molecules)的偶極矩以  $\mu$  表示，其單位為德拜，D (Debye=  $4.8 \times 10^{-10}$  esu . em=  $3.334 \times 10^{-30}$  c . m)。而  $\mu = q \times d$ 。式中的  $q$  為正電中心或負電中心的荷電量， $d$  為正負電荷中間的距離。另外，值得一提的是：帶有未共用電子對(lone pairs)的分子，其未共用電子對也會影響分子的偶極矩。以氨為例子，氨的偶極矩為一對未共用電子對的偶極矩和三個 N - H 鍵所產生的偶極矩的向量和。

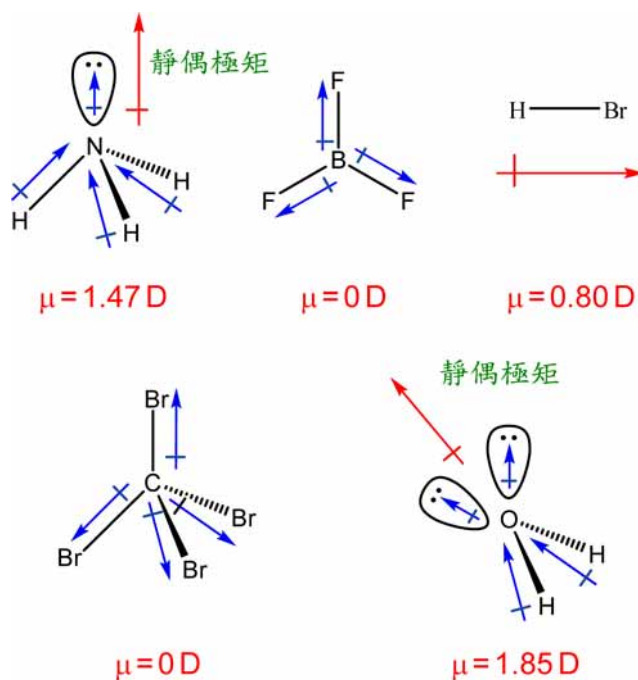
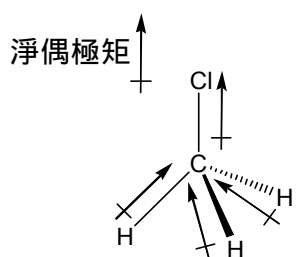


圖 1-2 一些分子的偶極矩

## 例題 | 1-3 |

氯甲烷為四面體結構（其形狀如同圖 1-2 的四溴化碳），試畫出它每個鍵的偶極矩以及整個分子的淨偶極矩。

 解答


$$\mu = 1.86 \text{ D}$$

## 1-3

## 有機化合物的表示法

有機化合物的表示法通常有路易士結構短線式(dash formula)、路易士結構電子點式(dot structure)、縮簡式(condensed formula)以及鍵線式(bond-line representation)。

路易士結構是根據八隅律所畫出的，它可以明白的表現出價電子的數目以及它們共用的方式。藉由此種方法，我們不但可以知道化學式外，尚可知分子的形狀，還能進一步預測化合物的性質。因此，熟悉路易士結構實為學習有機化學的基礎。要畫出分子的路易士結構，必須遵守幾個規則。在此，我們只介紹符合八隅律的分子：

- 一、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）： $2 \times \text{氫原子數目} + 8 \times \text{非氫原子數目}$ 。



- 二、算出分子中所有原子的實際價電子數：各原子族數×各原子數目+負電荷-正電荷。
- 三、算出鍵結數目（共用電子對數目）： $(\text{理論價電子數} - \text{實際價電子數}) \div 2$
- 四、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。
- 五、依規則三的鍵結數目連接中心原子與周邊原子。在此，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）  
【提示】原子的鍵結數目通常 I A 族到 IV A 族和其族數相等；V A 族到 VIII A 族的鍵結數則為 8-族數。
- 六、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。
- 七、驗算畫出的價電子數目、鍵結數目是否與規則二及三吻合，並檢驗每個原子的形式電荷及分子的總電荷。

【提示】形式電荷(FC, formal charge)=族數 - 鍵結數 - 未共用電子數。

我們先以氨分子為例子，依上述規則畫出  $\text{NH}_3$  的路易士結構：

### 1. 規則一：

$$\text{理論價電子數} = 2 \times 3 (\text{氫原子數目}) + 8 \times 1 (\text{非氫原子數目}) = 14$$

### 2. 規則二：

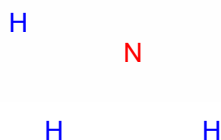
$$\text{實際價電子數} = 1 (\text{氫原子族數}) \times 3 (\text{氫原子數目}) + 5 (\text{氮原子族數}) \times 1 (\text{氮原子數目}) = 8$$

### 3. 規則三：

$$\text{鍵結數目 (共用電子對數目)} = \frac{14 - 8}{2} = 3$$

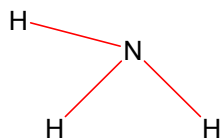
## 4. 規則四：

氮有三個半滿軌域，氫只有一個半滿軌域。故氮為中心原子，氫為週邊原子。



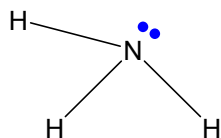
## 5. 規則五：

連接氮原子與氫原子。



## 6. 規則六：

氮原子不符合八隅律，補上一對未共用電子對。



## 7. 驗算：

實際價電子數目為 8 (一個鍵為兩個電子,  $2 \times 3 + 2$ ), 鍵結數目為 3, 每個原子都不帶電荷, 分子也不帶電荷, 故我們正確的畫出了氨分子的結構。

接著我們再以上述規則畫出羥離子( $\text{OH}^-$ )的路易士結構：

## 1. 規則一：

理論價電子數 =  $2 \times 1$  (氫原子數目) +  $8 \times 1$  (非氫原子數目) = 10

## 2. 規則二：

$$\text{實際價電子數} = 1 (\text{氫原子族數}) \times 1 (\text{氫原子數目}) + 6 (\text{氧原子族數}) \times 1 (\text{氧原子數目}) + 1 (\text{負電荷}) = 8$$

## 3. 規則三：

$$\text{鍵結數目 ( 共用電子對數目 )} = \frac{10-8}{2} = 1$$

## 4. 規則四：

氧有二個半滿軌域，氫只有一個半滿軌域。故氧為中心原子，氫為週邊原子。



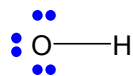
## 5. 規則五：

連接氧原子與氫原子。



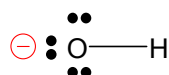
## 6. 規則六：

氧原子不符合八隅律，補上三對未共用電子對。




## 7. 驗算：

實際價電子數目為 8 ( 一個鍵為兩個電子， $2 \times 1 + 6$  )，鍵結數目為 1，但氧經形式電荷計算應該帶 - 1，而整個分子帶的總電荷為 - 1【 - 1( 氧 ) + 0( 氫 )】。



## 例題 | 1-4 |

畫出硝酸根離子( $\text{NO}_3^-$ )的路易士結構及計算其每一個原子的形式電荷。

 解答

1. 規則一：

$$\text{理論價電子數} = 2 \times 0 (\text{氫原子數目}) + 8 \times 4 (\text{非氫原子數目}) = 32$$

2. 規則二：

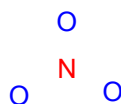
$$\begin{aligned} \text{實際價電子數} &= 6 (\text{氧原子族數}) \times 3 (\text{氧原子數目}) + 5 (\text{氮原子族數}) \\ &\times 1 (\text{氮原子數目}) + 1 (\text{負電荷}) = 24 \end{aligned}$$

3. 規則三：

$$\text{鍵結數目 (共用電子對數目)} = \frac{32 - 24}{2} = 4$$

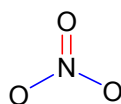
4. 規則四：

氮有三個半滿軌域，氧只有兩個半滿軌域。故氮為中心原子，氧為周邊原子。另外，此時氮原子的數目 < 氧原子的數目。



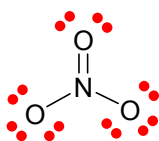
5. 規則五：

連接氧原子與氮原子，而其中一個氮與氧之間的鍵結為雙鍵。



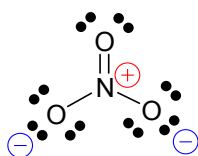
6. 規則六：

氧原子不符合八隅律，補上未共用電子對。



## 7. 驗算：

實際價電子數目為 24 (一個鍵為兩個電子,  $2 \times 4 + 16$ ), 鍵結數目為 4, 但其中兩個氧經形式電荷計算應該帶 -1, 氮的形式電荷應為 +1, 故整個分子帶的總電荷為 -1 【 $-1 \times 2$  (氧) + 1 (氮)】。



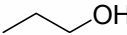
氮的形式電荷 = 5 (氮的族數) - 4 (氮的鍵結數) = +1

上方氧的形式電荷 = 6 (氧的族數) - 2 (上方氧的鍵結數) - 4 (上方氧的未共用電子數) = 0

下方氧的形式電荷 = 6 (氧的族數) - 1 (下方氧的鍵結數) - 6 (下方氧的未共用電子數) = -1

總電荷 =  $-1 \times 2$  (下方氧) + 1 (氮) + 0 (上方氧) = -1

除了路易士結構外(電子點式與短線式), 縮簡式以及鍵線式(最易書寫, 每一個轉折點代表一個碳, 碳上所接的氫不必書寫出來, 但其他原子都要寫出來)在表示有機化合物上也相當的重要, 這兩種方式精簡的表現出有機分子的結構, 廣泛的被有機化學家所應用。在這裡舉了丙醇的電子點式、短線式、縮簡式以及鍵線式來看他們之間的轉換及差異。

電子點式	短線式	縮簡式	鍵線式
<pre>       H   H   H       •• •• •• H : C : C : C : O : H       •• •• ••       H   H   H           </pre>	<pre>       H   H   H                 H - C - C - C - O - H                       H   H   H           </pre>	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	

## 1-4

## 分子間的作用力

分子間的作用力為決定物質的物理性質（如熔點、沸點、溶解度等）的重要因素。對於生物體來說，分子間的作用力和細胞的功能有著不可分的關係。分子間的作用力主要可以分為三種：凡得瓦力(Van der Waals force)、偶極-偶極作用力(dipole-dipole interaction)、氫鍵(hydrogen bonding)。

凡得瓦力為非極性分子之間的作用力。由於分子間電子運動於某一瞬間電荷分布不均勻而產生的作用力。凡得瓦力只是一種很小的瞬時偶極，它會不段消失，然後再出現，達到一種平衡而導致非極性分子間的一種極弱的引力，這種引力稱為凡得瓦力。凡得瓦力的強度與分子的表面積成正比。

偶極-偶極作用力產生在具有永久偶極的極性分子之間。大多數的有機化合物既不是非極性的，也不是離子性的。而是電子分配不均而產生永久偶極。此種作用力的強度介於氫鍵與凡得瓦力之間。溴甲烷就是一個很好的例子：於此分子中，溴原子帶有部分負電荷，而碳原子帶有部分正電荷。因此，分子間不同電荷彼此互相吸引，相同電荷則互相排斥。如此，正負電荷互相吸引定向排列，所以這種吸引力也叫定向力。偶極-偶極作用力的強度與分子的極化率有關。分子的極化率越大，偶極-偶極作用力也就越大。分子的極化率和分子內原子對電子的結合能力有關。結合能力越強的，極化率越小。就鹵烷而言，碘化烷的極化率最高。其大小依序為 RI > RBr > RCl > RF。

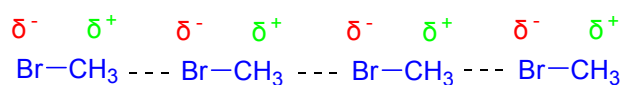


圖 1-3 偶極 - 偶極作用力

氫鍵為一種極強的偶極 - 偶極作用力。當一個分子內的氫原子與陰電性極高的元素(F、O、N)結合，由於共用電子受到這些陰電性極高的元素之影響，使得氫原子的正電荷更為顯著而可與另一分子的 F、O、N、Cl 等陰電性大的元素所形成的吸引力稱之。氫鍵通常以虛線表示。它是分子間作用力最強的一種，但強度不超過 6 kcal / mol。氫鍵也存在於生物體內。如蛋白質的二級結構中就是靠氫鍵來維持。

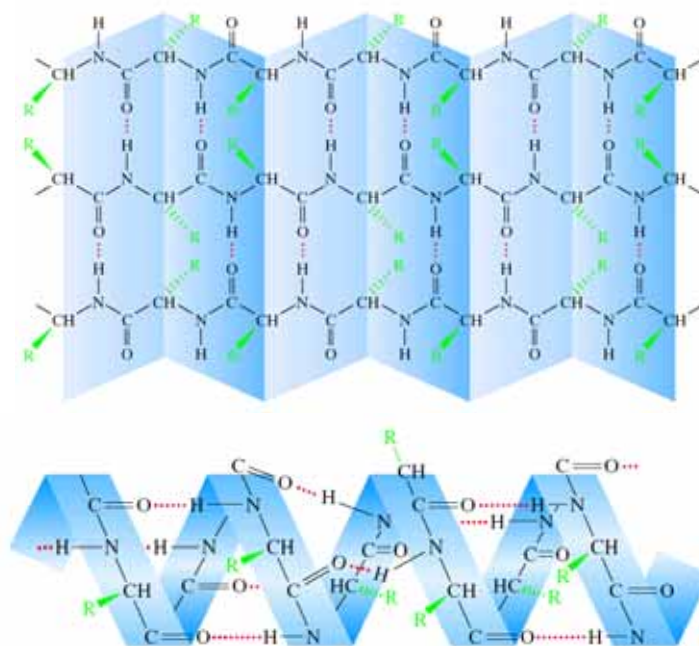


圖 1-4 蛋白質的二級結構

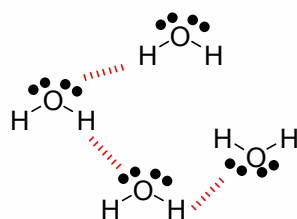
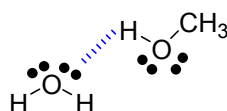
圖 1-5 水分子間的氫鍵，說明了水的沸點比  $\text{H}_2\text{S}$  高的事實

圖 1-6 水與甲醇間的氫鍵，說明了此兩物質互溶性極佳的事實

## 1-5

## 有機化學反應的基本類型

化學反應的進行包含了鍵斷裂以及鍵生成。鍵斷裂的形式可以分為兩種：均解(homolysis)及非均解(heterolysis)。均解產生兩個自由基(free radical)，非均解則產生一個陽離子(cation)及一個陰離子(anion)。

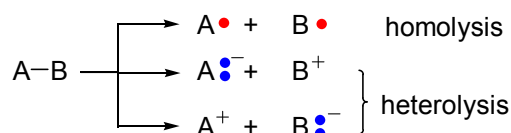


圖 1-7 化合物的均解及非均解

於斷裂片段中，陽離子和自由基由於未符合八隅律，皆屬於缺電子物質。而陰離子則是富電子物質。這些斷裂片段通常為反應的中間體，快速的與物質進行反應。這些反應可分為幾類：氧化反應(oxidation reactions)、還原反應(reduction reactions)、加成反應(addition reactions)、脫去反應(elimination reactions)以及取代反應(substitution reactions)。



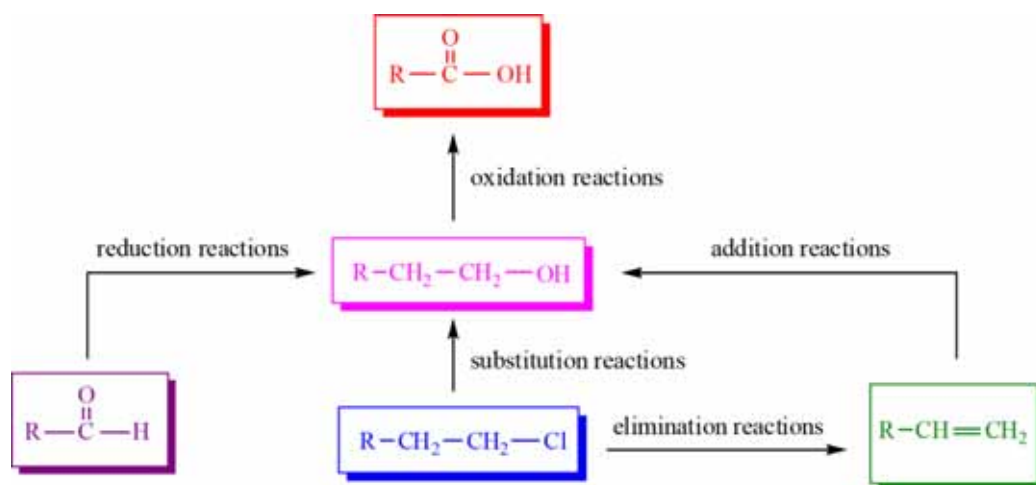
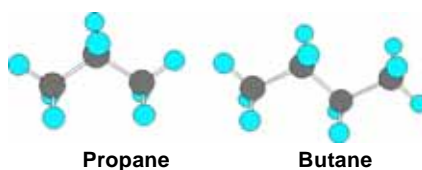


圖 1-8 有機反應的類型



## 1-6 有機化合物的分類

有機化合物的分類方法主要有兩種。第一種根據碳骨架把有機化合物分為三大類，第一類為鏈狀化合物。這類的化合物為長鏈狀，並可以帶有支鏈。由於鏈狀化合物最初由油脂中發現，所以這類的化合物又稱為脂肪族化合物。液化石油氣中的丙烷(propane)、丁烷(butane)都屬於這類的化合物。



第二類為環狀化合物。這類的化合物完全由碳原子組成環的結構。而這類化合物又可以分成脂肪環化合物以及芳香環化合物，這兩小類化合物的化學性質有非常顯著的不同，將在往後的章節中探討。

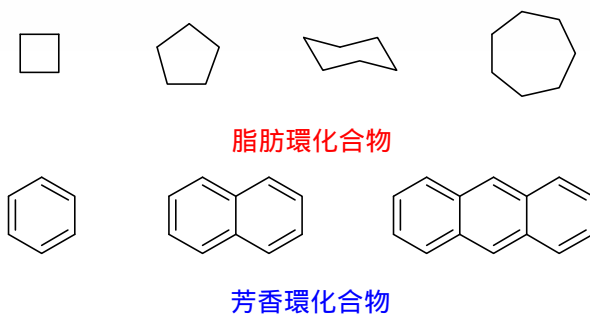


圖 1-9 常見的環狀化合物

第三類為雜環化合物，這類化合物的環中除了碳原子以外，尚有其他雜原子(O、N、S)共同組成。



圖 1-10 常見的一些雜環化合物

第二種的分類方法是利用化合物所帶的特殊基團（官能基，functional groups）來進行分類，主要可以分成 15 類。

表 1-1 常見的有機化合物之官能基

化合物類別	官能基	具體化合物
烷類(alkanes)	C-C及C-H	
烯類(alkenes)	C=C	
炔類(alkynes)	C≡C	
鹵烷類(halides)	R-X X=F,Cl,Br,I	
醇及酚(alcohols&phenol)	R-OH	
醚(ethers)	R-O-R	
環氧烷(epoxides)		
醛類(aldehydes)		
酮類(ketones)		
硝基化物(nitro compound)	R-NO <sub>2</sub>	
芳香環(aromatic)		
羧酸(carboxylic acids)		
酯類(esters)		
醯胺類(amides)		
胺類(amines)	NR <sub>3</sub>	



按官能基分類的方法，是將化合物具有相同官能基的分成一類，因為含有相同官能基的化合物，一般而言，其化學性質是相近的。本書也將用官能基做為分類的基礎，逐步的探討各種化合物的物理性質及化學性質。