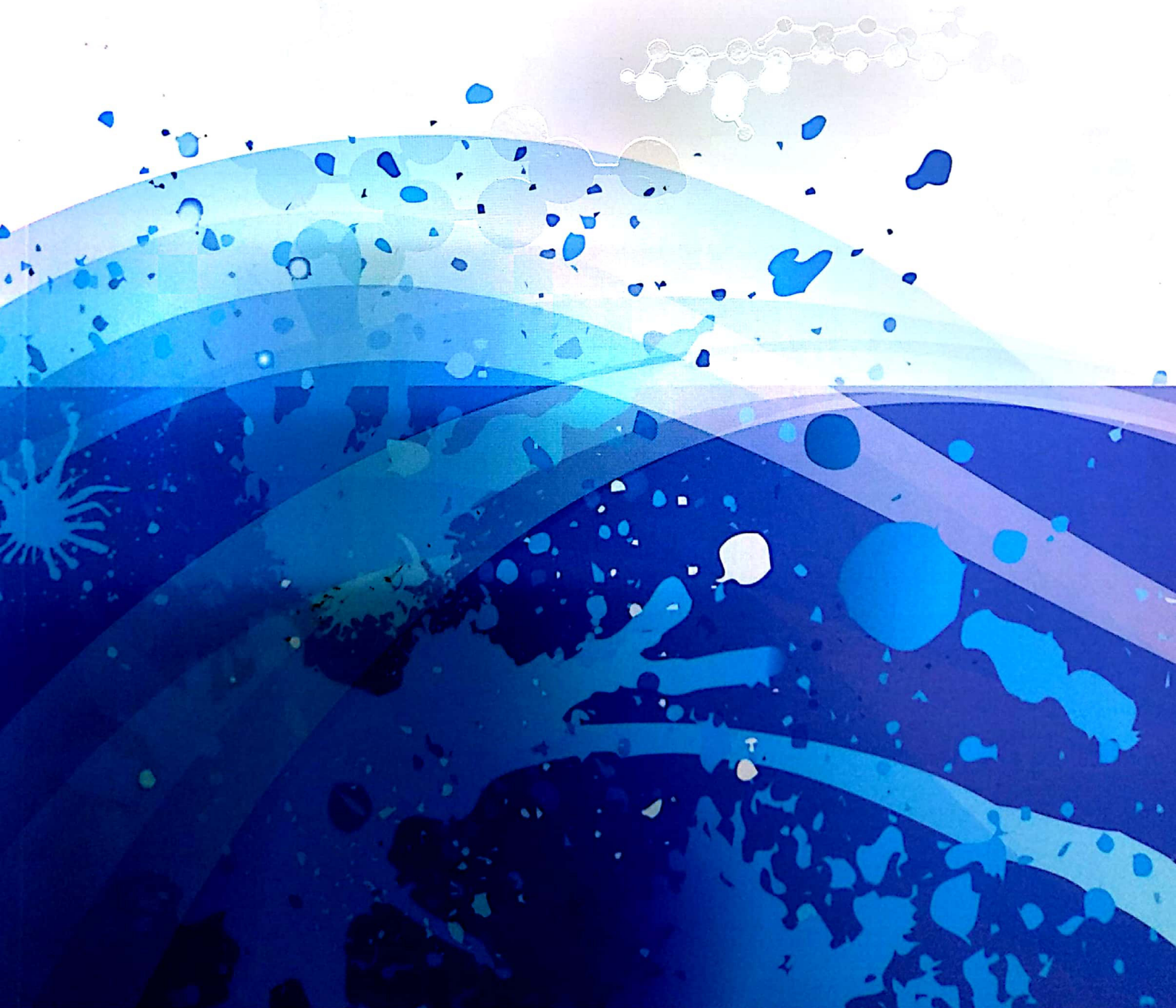




有機化學

上

方智 編著





有機化學就是在學習有關於「碳」這個元素的性質。一百年前，有機化學物質的總數還是區區可數，但是才經過二十年而已，它的數量就開始大幅地成長了。當它們的數量不多時，由於早期有機物的來源往往與天然物質有密切關係，因此，在取名時都是採來源主義，大部分是物種名（像柳酸，蔗糖...）。然而到了後期，化學界的前輩們開始察覺到這些名字已經不敷使用了。這時就開始要發展出系統命名。

在本書的一開始，我們就要先給讀者介紹有機化合物的命名，我們會分成兩大部分，在單元一先介紹學名（通論）。接著在單元六以後，再給讀者介紹一些至今仍習慣在使用的俗名系統。不過，本書主要是在介紹英文名而非中文名。

在有機化合物的結構中會出現一種名為官能基（functional group）的部分，如同其名，在以後的物性化性表現時，同一種類的官能基將會表現相同的行為，而不同的官能基所顯現的性質就不同。因此，在這裡，我們先來認識有機領域的一些官能基，而我們在這裡的分類方式有筆者的用意，可能與其他書的觀點不同。以後，漸漸地讀者才會領略這樣分類的好處。

1. HC (Hydrocarbon, 烴)

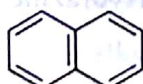
(1) 脂肪族 (Aliphatic) R-

① 烷 (Alkane): $-C-C-$

② 烯 (Alkene): $-C=C-$

③ 炔 (Alkyne): $-C\equiv C-$

(2) 芳香族 (Aromatic) Ar-



2. 含氧 (-O-)

(1) (Ar)R-O-R'

醚 (Ether)

Hydrocarbon: 碳氫化合物

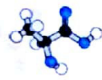
Carbohydrate: 碳水化合物 (又稱為醣類) 兩者不同。

Z: 用來代表高 EN 值的原子。通常比碳還要高就是 Z。它往往是週期表位置中在碳的右 (或上) 方者。

第 1 類可以看成是無 C-Z 鍵。

R 與 Ar 都是代表碳的骨架。R 代表脂肪族。Ar 代表芳香族。

指定同一個碳來觀察，結構內只含一個 C-Z 鍵。



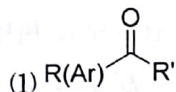
醇 (Alcohol)



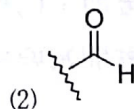
酚 (Phenol)

指定同一個碳來觀察，結構內只含兩個 $C-Z$ 鍵。

3. 含氧 ($C=O$ 羰基 carbonyl)



酮 (Ketone)

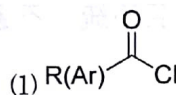


醛 (Aldehyde)

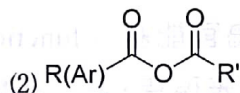
最小的酮是丙酮，而最小的醛是甲醛。

指定同一個碳來觀察，結構內只含三個 $C-Z$ 鍵。它也可以稱為酸的衍生物。

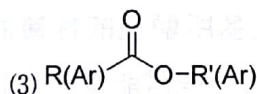
4. 含氧 ($C=O$ 羰基)



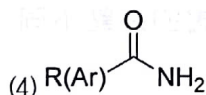
酰氯，酸氯 (Acyl chloride, Acid chloride)



酸酐 (Anhydride)

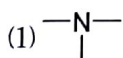


酯 (Ester)

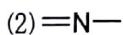


酰胺 (Amide)

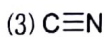
5. 含氮的化合物



胺 (Amine) NH_3 氨 (Ammonia)



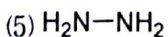
亞胺 (Imine)



腈 (Nitrile)



銨鹽 (Ammonium salt)



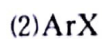
聯胺 (Hydrazine, 肼)

RCN 其實屬於酸的家族，亞胺則屬於醯胺的家族。

6. 鹵素化合物 (halo compounds, $X = F, Cl, Br, I$)



鹵烷 (Alkyl halide)



鹵芳 (Aryl halide)



單元一 IUPAC命名程序(通論)

第一步：決定出主基、副基與取代基

看到一個有機化合物的結構時，可能結構內部會出現許多官能基，系統命名必須給這些不同的官能基規定一個優先的命名順序。最優先者稱為主官能基。而主官能基的優先次序以表一來說明。

(1)由下表中，排在愈上面，優先為主官能基 (Principal group)。結構式中，若有其它官能基，則一律視為取代基 (Substituent)。

$C=C$ 、 $C\equiv C$ 則視為副基 (Subsidiary group)。

表一 主官能基的辨識

次序 Priority	官能基 Group	主基名 Family name	取代基名 Substituent name
1.	$-(C)\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown OH \end{matrix}$	alkanoic acid	carboxy
2.	$-SO_3H$	alkanesulfonic acid	sulfo
3.	$-(C)\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O- \end{matrix}$	alkyl alkanoate	alkoxycarbonyl
4.	$-(C)\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown Cl \end{matrix}$	alkanoyl chloride	haloformyl
5.	$-(C)\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$	alkanamide	carbamoyl
6.	$-(C)\equiv N$	alkanenitrile	cyano
7.	$-(C)\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$	alkanal	formyl
8.	$=O$	alkanone	oxo
9.	$-OH$	alcohol	hydroxy
10.	$-SH$	alkanethiol	mercapto
11.	$-NH_2$	alkanamine	amino
12.	$-O-$	alkyl alkyl ether(俗)	alkoxy
13.	$-(C)\equiv(C)-$	alkyne	yne
14.	$(C)=(C)$	alkene	ene
	None	alkane	

其實這個排序就是 C-Z 鍵數目遞減的次序。

主基名一定放在字的最後。

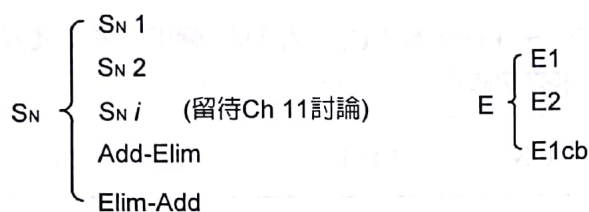


有機化學



方智 編著

在這一章裡，我們要學習在有機化學中的兩大類型反應，一個是親核性取代反應 (Nucleophilic substitution, 簡寫為 S_N 反應)，另一個是消去反應 (Elimination, 簡寫為 E 反應)。其中 S_N 反應又可分為五種，E 反應也可以分為三種 (如以下大綱所示)，本章將針對細節作一些比較及探討。

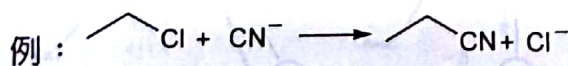
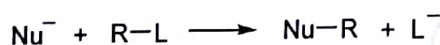


這兩大類型的反應，在反應物結構中都有一共同特徵 (就是鹵素的存在)，此結構部份在反應過程中擔任的功能稱為離去基 (Leaving group)；因此我們也藉著本章來敘述鹵烷類 (RX) 的性質。

單元一 S_N2 反應

1. S_N2 (bimolecule nucleophilic substitution):

這一型態反應的通式是:



Nu: 親核性試劑
(Nucleophile)
L: 離去基
(Leaving group)

2. 這一型態反應的動力學 (kinetics): $R = k[Nu][R-L]$

(1) 即反應速率同時受到親核性試劑的濃度以及反應受質 (substrate) 的濃度影響，而且是成正比例的影響。

(2) 此反應相對於 Nu 呈現一級反應，相對於 R-L 呈現一級反應，此反應是個二級反應。

符號 S_N2 中的 2 就是指二級反應



(3) 動力學式子(習慣上稱它為速率定律式)顯示與[Nu]有關, 有兩層意義。一個是與 Nu 的濃度成正比, 另一個則是表示反應速率也與 Nu 的種類有關。至於怎麼樣的 Nu, 它的反應能力強弱如何? 將在本章單元二探討

(4) 此動力學式子是如何獲得的呢? 最方便的方法是利用物化中所教的初速率法。讀者可以由以下的 Prob1 見識到。

Prob 1

$\text{CN}^- + \text{Et-Cl} \rightarrow \text{Et-CN} + \text{Cl}^-$ 左列反應的一些實驗數據列在下表, 推測第 4 反應的速率值 = ?

No.	CN^-	EtCl	rate ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0.1	0.1	0.03
2	0.1	0.2	0.06
3	0.3	0.1	0.09
4	0.4	0.5	?

ANS

先由初速率推論本反應的速率定律式為:

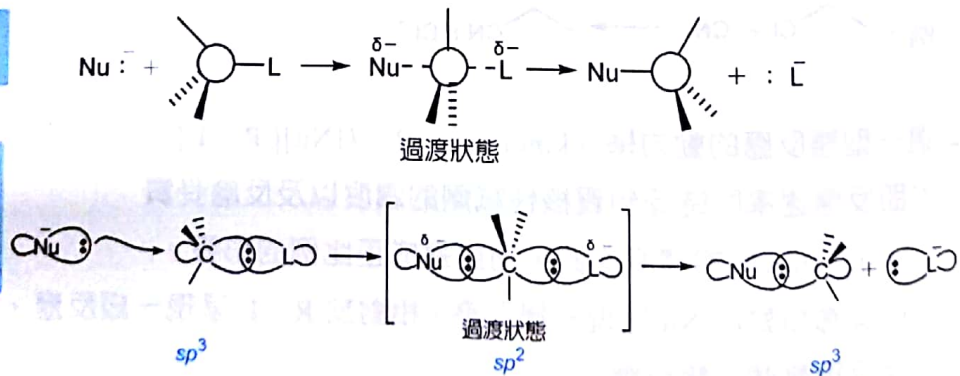
$$\text{Rate} = k[\text{CN}^-][\text{EtCl}]$$

如果比較第 1 號與第 4 號反應, CN^- 增加了 4 倍, EtCl 增加了 5 倍, 因此 rate 增加了 $4 \times 5 = 20$ 倍, $\text{rate} = 0.03 \times 20 = 0.6$

3. 反應機構:

$\text{S}_{\text{N}}2$ 的反應機構是 concerted。

過渡狀態(TS: transition state)是個五價結構, 立障的緣故, 呈現不安定。



(1) 軌域的變化情形: $sp^3 \rightarrow sp^2 \rightarrow sp^3$

(2) 位能變化情形: 見圖 9-1(a)。



4. 反應性探討 (一) : Nu 的影響。

從動力學式中可以看出，影響此型態反應快慢的因子有三種，分別是 Nu 的影響，受質結構的影響，以及離去基的影響。在此先討論 Nu 的影響。

- (1) 從速率定律式可看出，反應速率與 Nu 的濃度成正比。
- (2) Nu 的強度也會影響 S_N2 反應的反應性，強度愈強，反應也愈快(參考 Prob 2)，至於 Nu 的強度次序，請參考單元二。

Prob 2

When Et-Cl treat with the following nucleophile, the highest reactivity can be obtained is

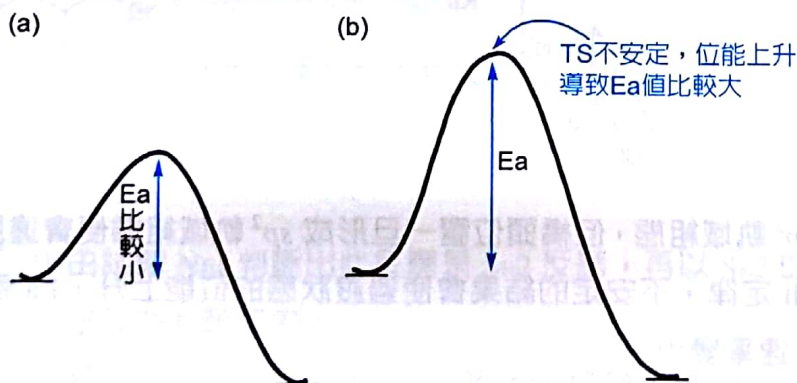
- (A) CH_3OH (B) H_2O (C) OH^- (D) CH_3O^-

ANS (D)

5. 反應性探討 (二) : 受質結構 (R) 的影響。

從反應機構的過程中，我們看到了在過渡狀態中反應中心的碳出現了比較擁擠的五價結構 (pentavalent)，如果這五價所接的基團尺寸太大，就會使得此過渡狀態的位能上升，因而使得活化能上升，反應速率下降，見下圖 9-1(b)。

圖 9-1

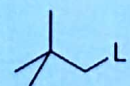


會導致過渡狀態的位能是上升或下降的討論有以下一些情況：

- (1) C_α 的級數： $CH_3 > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$
- (2) C_β 的級數是四級時，即使 C_α 是一級，立障也是很大：
 $2^\circ > \text{neopentyl } (1^\circ) > 3^\circ$

β 處是 4°

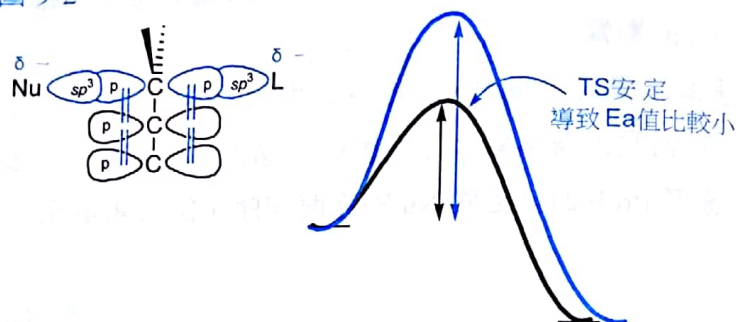
新戊基 neopentyl



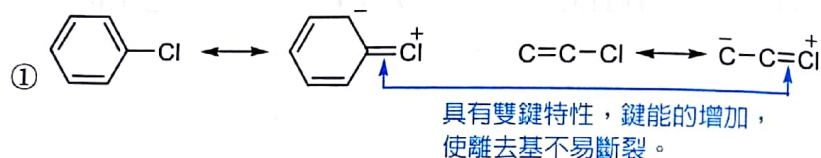


(3) 具有 Allylic 或 benzylic 結構，其中的 π -鍵會安定化過渡狀態，反而使 E_a 值下降，見下圖。

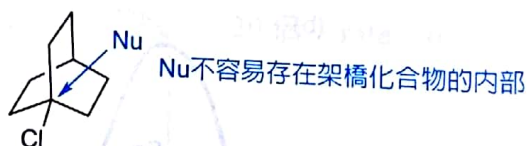
圖 9-2



(4) 具有 vinylic 或 Arylic 的結構，會因以下的理由；反而使反應變慢



(5) 離去基在橋頭位置時，Nu 若想從它的背後位置攻擊的機會是比較小的。立體障礙的限制，使得 Nu 不容易鑽到架橋化合物的分子內部。另外，從反應機構也可以看出， S_N2 的過渡狀態



是 sp^2 軌域組態，但橋頭位置一旦形成 sp^2 軌域組態便會違反了 Bredt 定律，不安定的結果會使過渡狀態的位能上升， E_a 值上升，速率變小。

(6) 綜合以上各項討論後，受質結構在影響 S_N2 反應的反應性次序排在以下。