

有機化學天堂祕笈—精要版

第 1 章 鍵—線圖 (Bond-Line Drawings)

第 2 章 共振 (Resonance)

第 3 章 酸—鹼反應 (Acid-Base Reactions)

第 4 章 分子幾何學 (Geometry)

第 5 章 命名法 (Nomenclature)

第 6 章 構形 (Conformations)

第 7 章 組態 (Configurations)

第 8 章 反應機構 (Mechanisms)

第 9 章 取代反應 (Substitution Reactions)

第 10 章 脫除反應 (Elimination Reactions)

第 11 章 加成反應 (Addition Reactions)

第 12 章 預估產物 (Predicting Products)

第 13 章 合成 (Synthesis)

第 1 章 鍵一線圖

鍵線圖怎麼畫？

要在有機化學上得高分，你必須學會的第一件事是解讀有機化學中所有的圖像。首先，要學會畫鍵線圖。

畫鍵線圖有三個重點：

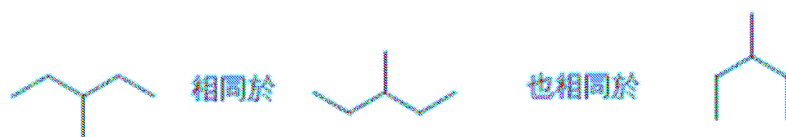
1. 長直鏈要畫成鋸齒狀



2. 與雙鍵相接的鍵，夾角越大越好

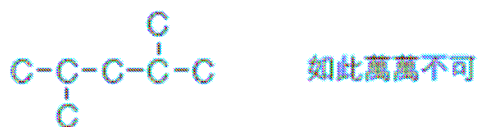


3. 鋸齒狀碳鏈，可以向外撇，也可以向內



畫鍵線圖的時候，有四個要避免的錯誤

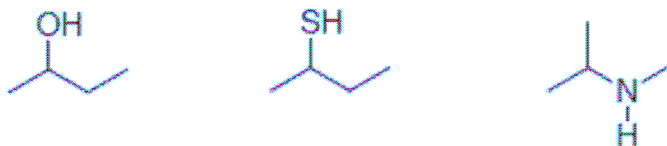
1. 碳不可以接四個鍵，分子圖上的所有原子都要遵守八隅體法則
2. 只由 C 與 H 構成的分子，C 與 H 要嘛就都畫出來，要嘛就都不畫



3. 畫碳鏈時，鍵的夾角越大越好



4. H 如果接了非碳的原子，H 就一定要畫出來



但是，學會畫鍵線圖，只是看懂有機化學圖形的第一步，能不能學好有機化學，要看搞不搞得懂共振是什麼！

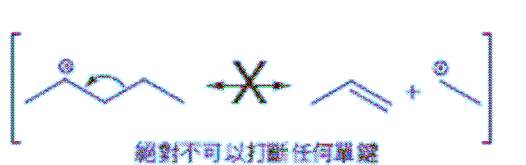
第 2 章 共振

共振是什麼？

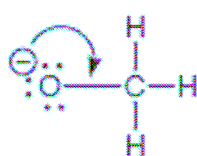
從共振結構中，可以看出分子裡最容易反應的部位，因此要會畫共振結構，才能掌握有機化學反應。

畫共振結構的兩大戒律

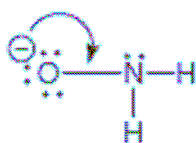
1. 絕不可以打斷單鍵



2. 絕不違反八隅體法則



不正確的畫法



不正確的畫法



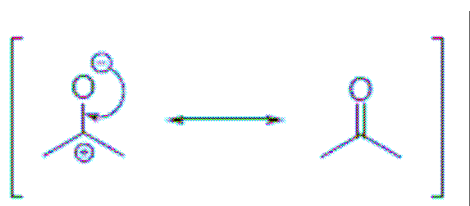
不正確的畫法

畫共振鍵有五種模式

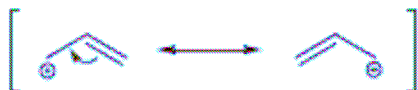
1. 緊鄰 π 鍵的未共用電子對，也會進行共振，畫法如下：



2. 緊鄰正電荷的未共用對子對，也會進行共振，畫法如下：



3. 緊鄰正電荷的 π 鍵，也會進行共振，畫法如下：



4. 分子中兩個原子以 π 鍵相接，其中一個原子有陰電性，也會進行共振，畫法如下：



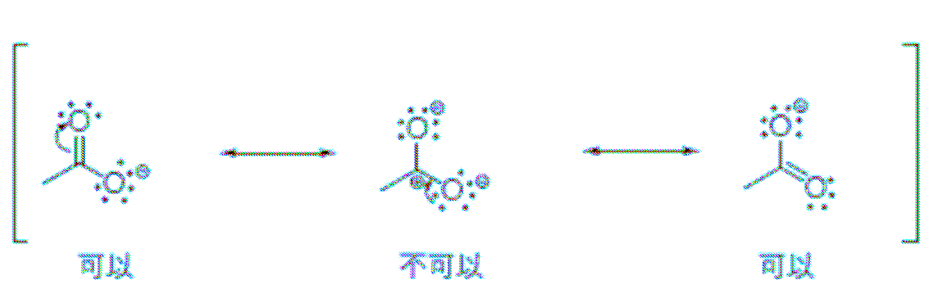
5. 繞著整個環的 π 鍵，也會進行共振，畫法如下：



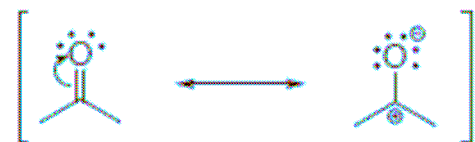
一個分子可以畫出許多種共振結構，但哪些才是重要的？

畫出重要的共振結構要遵守三個法則

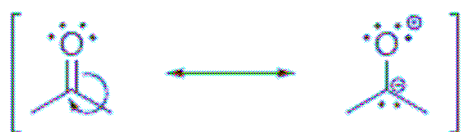
1. 分子結構上的電荷越少越好



2. 負電荷要在具陰電性的原子上

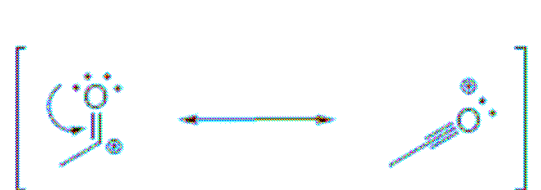


雖然電荷分離，但陰電性的氧上帶負電荷，這是重要的共振結構。

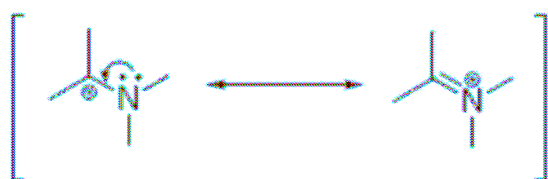


電荷分離，而且陰電性的氧上帶正電荷，這是不重要的共振結構。

3. 符合八隅體法則時，陰電性原子上可以有負電荷



符合八隅體法則，是重要的共振結構。



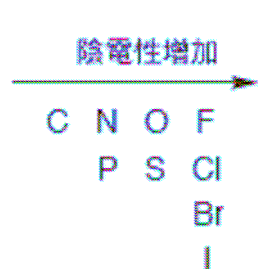
不符合八隅體法則，不是重要的共振結構。

第 3 章 酸—鹼反應

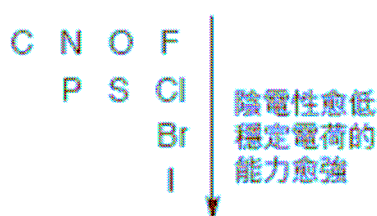
決定分子酸鹼度取決於拔掉氫後的共軛鹼是否穩定，影響的因素有四，影響力大小依序如下：

1. 原子

拔掉氫以後，共軛鹼的負電荷在高陰電性的原子上，分子越酸。



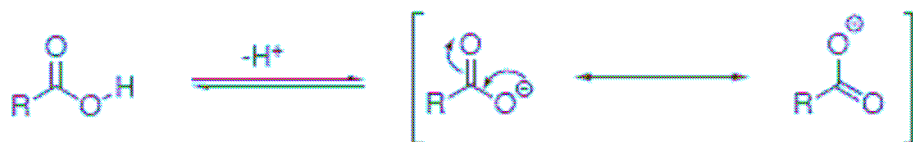
週期表中同一列的元素，
越往左邊，陰電性越高
穩定電荷的能力越強



週期表中同一行的元素，
越往下走，陰電性越高
穩定電荷的能力越強

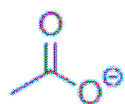
2. 共振

拔掉氫以後，共軛鹼越能穩定電荷的，分子的酸性越強。

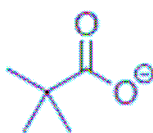


3. 感應

有拉電子（陰電性）的原子在緊鄰負電荷，共軛鹼會越穩定。

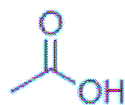


比較安定

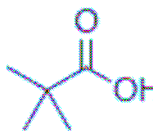


比較不安定，
烷基降低了負電荷的安定性

以致於



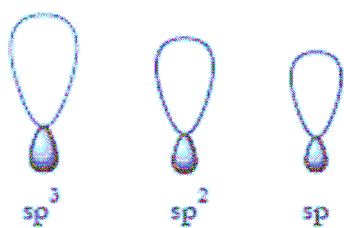
比較酸



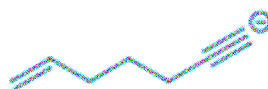
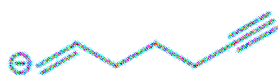
比較不酸

4. 軌域

拔掉氫以後，共軛鹼的負電荷在較小的軌域上，會離帶正電的原子核越近，會越穩定。



因此，在 sp 上優於在 sp^2 上優於在 sp^3 上



比較穩定

所以，在參鍵（ sp ）上的負電荷比在雙鍵（ sp^2 ）上的穩定

第 4 章 分子幾何學

中心原子的分子軌域與未共用電子對，決定分子的形狀，歸納如下

- sp^3 跟 0 對未共用電子對 = 正四面體
- sp^3 跟 1 對未共用電子對 = 三角錐形
- sp^3 跟 2 對未共用電子對 = 曲形
- sp^2 跟 0 對未共用電子對 = 平面三角形
- sp^2 跟 1 對未共用電子對 = 曲形
- sp 跟 0 對未共用電子對 = 直線

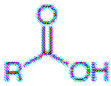
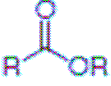
第 5 章 命名法

分子的命名，要兼顧以下五個方面

立體異構現象	取代基	主體	不飽和狀態	官能基
--------	-----	----	-------	-----

首先，要認識各種官能基，化合物要以官能基來命名

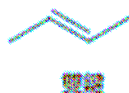
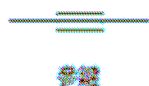
立體異構現象	取代基	主體	不飽和狀態	官能基
--------	-----	----	-------	-----

官能基	化合物類別	字尾
	羧酸 (carboxylic acid)	酸 (-oic acid)
	酯 (ester)	酯 (-oate)
	醛 (aldehyde)	醛 (-al)

官能基	化合物類別	字尾
	酮 (ketone)	酮 (-one)
$R-O-H$	醇 (alcohol)	醇 (-ol)
	胺 (amine)	胺 (-amine)

再來，看分子的不飽和狀態

立體異構現象	取代基	主體	不飽和狀態	官能基
--------	-----	----	-------	-----



也就是有幾個雙鍵與參鍵

第三個要看分子的主體，也就是主鏈有多長

立體異構現象	取代基	主體	不飽和狀態	官能基
--------	-----	----	-------	-----

要學會表達，「三個碳的鏈」、「七個碳的鏈」要如何表達

鏈的碳數	主體
1	甲 (meth)
2	乙 (eth)
3	丙 (prop)
4	丁 (but)
5	戊 (pent)
6	己 (hex)
7	庚 (hept)
8	辛 (oct)
9	壬 (non)
10	癸 (dec)

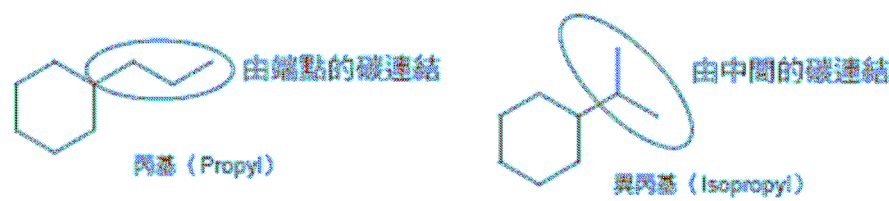
再來要看可以從主鏈上移除的基團，也就是取代基

立體異構現象	取代基	主體	不飽和狀態	官能基
--------	-----	----	-------	-----

要學會命名烷基取代基

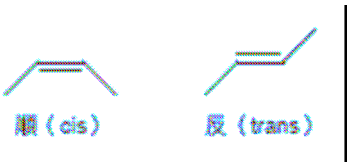
取代基中碳原子數	取代基
1	甲基 (methyl)
2	乙基 (ethyl)
3	丙基 (propyl)
4	丁基 (butyl)
5	戊基 (pentyl)
6	己基 (hexyl)
7	庚基 (heptyl)
8	辛基 (octyl)
9	壬基 (nonyl)
10	癸基 (decyl)

要確認取代基連接在主鏈上的形式



立體異構現象	取代基	主體	不飽和狀態	官能基
--------	-----	----	-------	-----

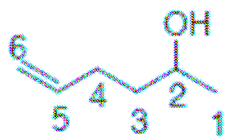
立體異構現象，是看雙鍵兩端取代基為同向或反向，同向為「順」(cis)
反向為「反」(trans)



立體異構現象	取代基	主體	不飽和狀態	官能基
--------	-----	----	-------	-----

每一個部分都要編號

主鏈上有官能基時，官能基連接的碳號碼要最小



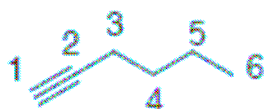
與 OH 連接的碳原子應為 2 而非 5

主鏈上沒有官能基但有雙鍵時，雙鍵的號碼要最小



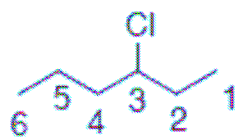
雙鍵上第一個碳原子為 1 而非 5

主鏈上沒有官能基也沒有雙鍵但有參鍵，要讓參鍵的號碼最小



參鍵的第一個碳原子為 1 而非 5

主鏈上沒有官能基也沒有雙鍵或參鍵，要讓取代基在的碳數字最小



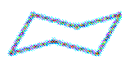
與 Cl 連接的碳原子為 3 而非 4

第 6 章 構形

兩種重要的構形



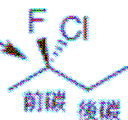
紐曼投影式



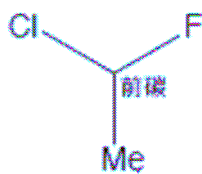
椅式

畫紐曼投影式要懂分子的立體結構

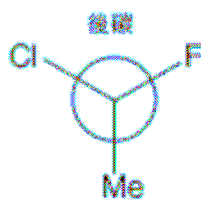
從此觀看



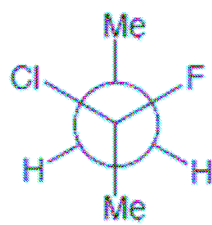
看到的就是這樣



但後碳被遮住了，用一個大圓代替



把後碳三個取代基畫上去，就完成了紐曼投影式



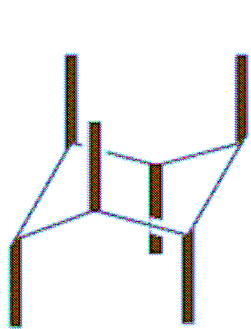
椅式構形的畫法有兩種，五步驟分解

畫第一椅式的標準步驟如下：



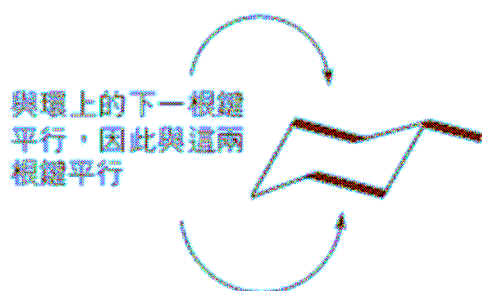
現在，畫另一種椅式的步驟如下：



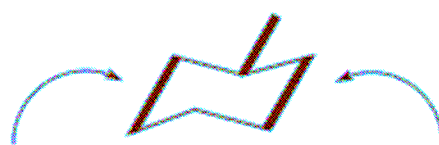


在椅式上畫出上下相間互相平行的「軸」取代基

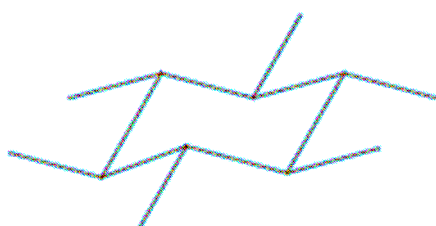
另外，「赤道」取代基要跟椅式上的線條平行，畫法如下



與環上的下一根鍵
平行，因此與這兩
根鍵平行

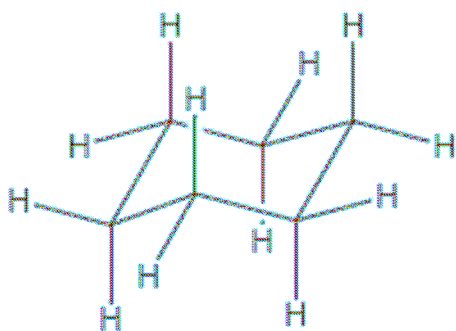


與環上的下一根鍵平行，因此與
這兩根鍵平行)



全部六個赤道取代基

以 C_6H_{12} 為例，畫出全部 12 個取代基，注意，要把 H 標示上去



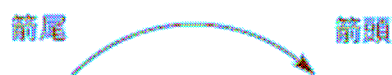
因此



第 8 章 反應機構

搞懂反應機構是學習有機化學的成敗關鍵；反應機構顯示出，反應「如何」發生。

反應機構用箭號記錄電子密度的流動，經由電子的移動，打斷原有的鍵結並形成新鍵結。

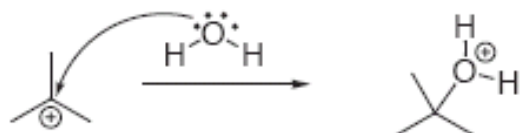


箭尾顯示電子從何處來，
箭頭顯示電子要到何處

箭號

走法有三種，分別是

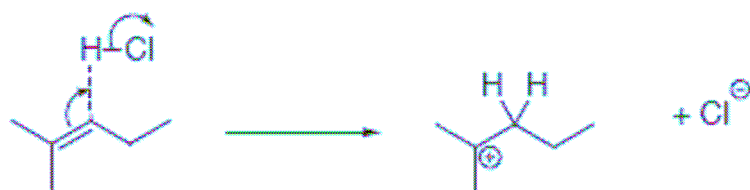
從未共用電子對到鍵



從鍵到未共用電子對



從鍵到鍵



中間產物

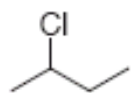
想學好反應機構，要學著畫出反應中短暫出現的中間產物



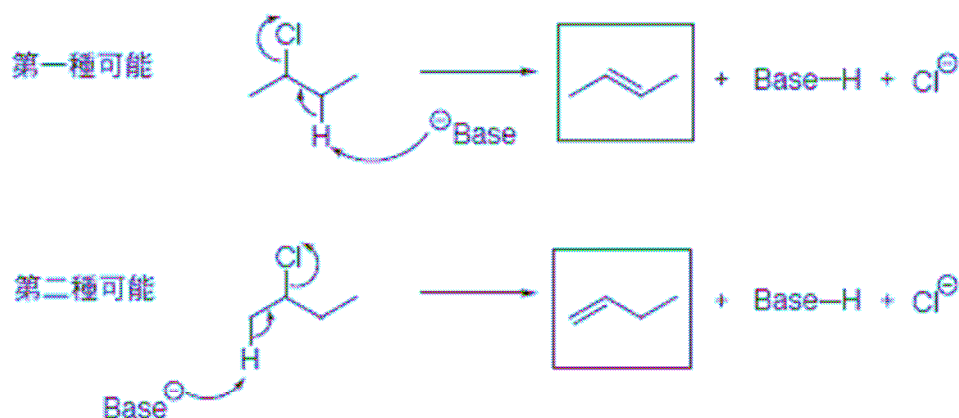
Nuc 是親核基，
帶有豐富的電子，
會攻擊分子，
被攻擊的，稱為親電子基

區域選擇性

決定分子的哪個區域發生反應，就是區域選擇性
例如，

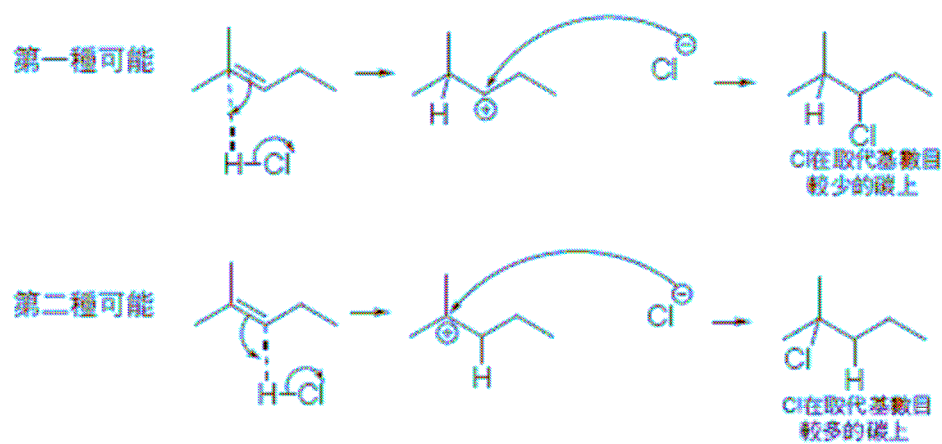


有兩種脫去 H₂ 的方法



反應有可能如第一種可能，產生雙取代雙鍵，或產生單取代雙鍵
取代基多的，是柴澤夫產物，取代基少的，稱霍夫曼產物

另一個區域選擇性的例子，我們試著把 HCl 加到雙鍵上



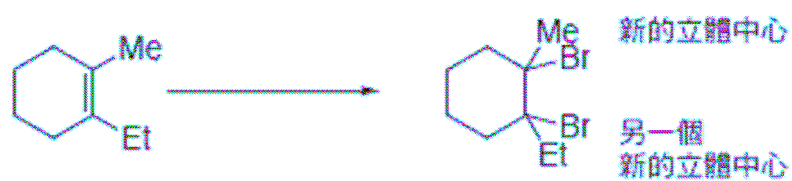
馬可尼夫加成

反馬可尼夫加成

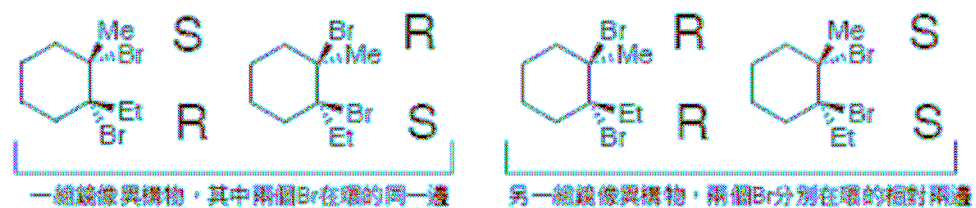
立體化學

反應機構也要考慮立體化學

例如，進行加成反應時，就會產生新的立體中心



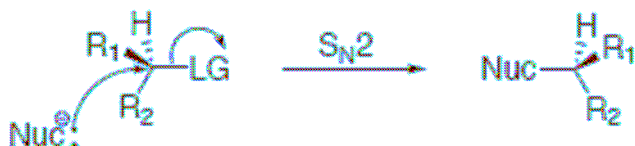
每一個立體中心，都有兩個可能的組態



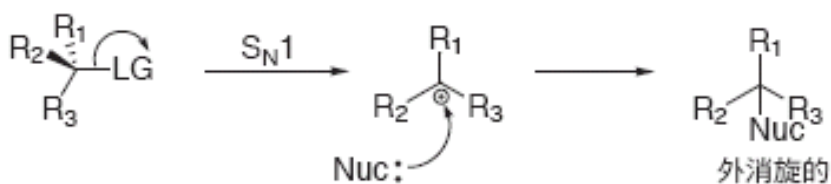
實際上的產物，要看反應如何發生來取捨

第 9 章 取代反應

認識 S_N2 與 S_N1 反應



反應速率跟親核基與親電子基的濃度都有關

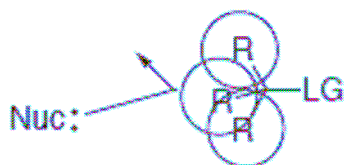
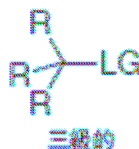
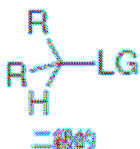
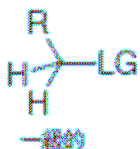


反應速率只跟親電子基上的離去基 (LG) 離去的快慢有關

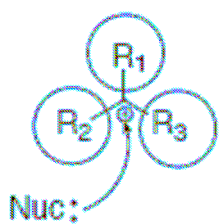
影響取代反應進行 S_N1 或 S_N2 的因素有四個：

1. 親電子基

接著離去基的親電子基（受質），有幾種類型

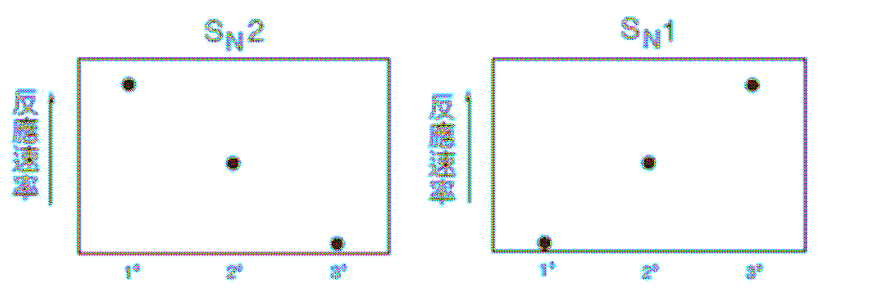


親核基很難攻擊
三級的親電子基
所以不易進行 S_N2 反應



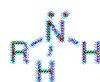
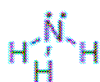
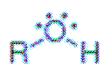
三級的親電子基，
很容易脫去離去基，
跟親核基進行反應
所以很容易進行 S_N2 反應

因此，不同的親電子基對 S_N1 與 S_N2 的反應趨勢不同

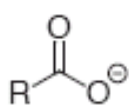
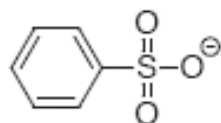


2. 親核基

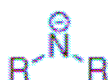
親核基可分成三類，弱的、溫和的、強的



弱親核基是指不帶負電荷的基團，其上有未共用電子對

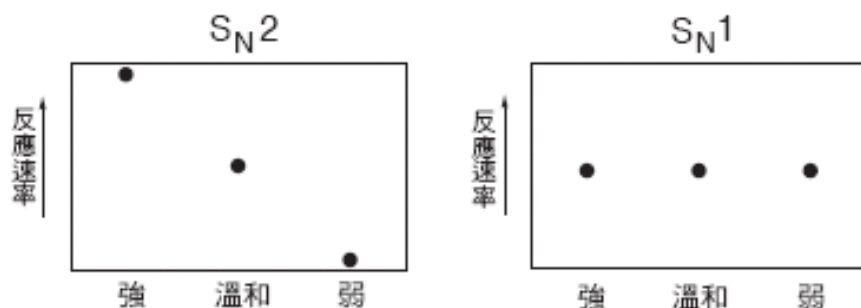


溫和的親核基帶有負電荷，但有負電荷不是在鹵素上，就是有共振可以穩定



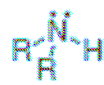
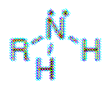
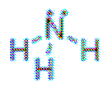
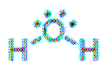
強親核基有負電荷，但負電荷既不在鹵素上，也不受共振穩定

不同的親核基對 S_N1 與 S_N2 的反應趨勢不同

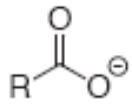
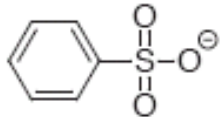


3. 離去基

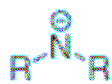
離去基可分成三類，極好的、好的、壞的



弱親核基就是
極好的離去基

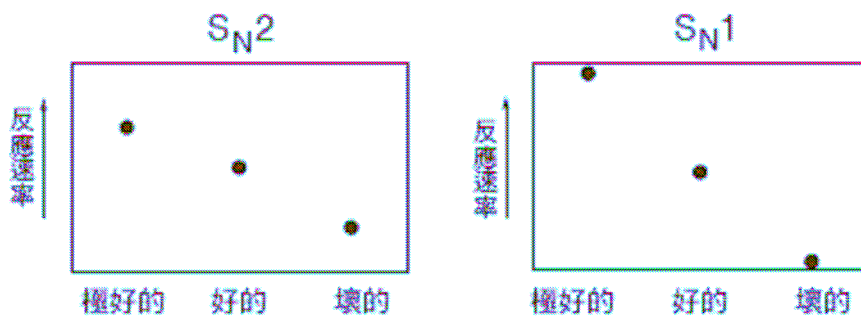


溫和的親核基就是
好的離去基



強核基就是
壞的離去基

不同的離去基對 S_N1 與 S_N2 的反應趨勢不同



4. 溶劑

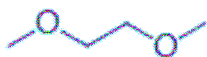
溶劑效應對反應的選擇性也大有影響



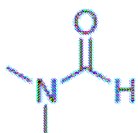
丙酮



Dimethylsulfoxide (DMSO)
二甲基亞砜



Dimethoxyethane (DME)
二甲氧基乙烷



Dimethylformamide (DMF)
二甲基甲酰胺

在 S_N1 與 S_N2 的競爭中，
左列的極性非質子性溶劑
特別有利於 S_N2 反應的進行

這四個因素對取代反應的影響，可以歸納為下表

受質	親核基	離去基	溶劑
一級受質： 只有 S_N2 沒有 S_N1	強的親核基： S_N2	壞的離去基： 兩者都不發生	極性非質子性： S_N2
二級受質： 兩者皆有	溫和的親核基： 兩者皆有	好的離去基： 兩者皆有（但是 S_N2 較多）	
三級受質： 只有 S_N1 沒有 S_N2	弱的親核基： S_N1	極好的離去基： S_N1	

跟著《[有機化學天堂祕笈](#)》進入有機化學天堂，就是這麼簡單

《[有機化學天堂祕笈](#)》，讓你練成有機化學高手！



天下文化 2007 年 10 月出版