

有機化學筆記（第八版）

第七章 有機化學的基礎

21.1 有機化合物天然來源：從石油和煤取得烷烴，烯烴和芳香烴存在於生物體中的碳水化合物，蛋白質和脂肪。

21.2 碳的獨特性：碳的自連能力和重鍵能力導致大量碳化合物的存在。
官能基的結構、分子的偶極矩、氫鍵的形成、碳鍵的長度解釋有機化合物的物理性質變化。

23. 系統命名法：只限碳鏈不多於八個碳原子的化合物

羧酸 > 酯 > 西先鹵 > 西先胺 > 月青 > 醛 > 酮 > 醇 > 胺 > 炔 > 烯

24. 同分異構

①結構異構（分子式相同，結構式不同）

a)位置異構:官能基的位置不同，官能基無改變，化學性質相似。

b)官能基異構:相同的分子式，但不同的官能基。

c)鏈異構:碳鏈上的碳原子以不同形式排列。

*注意:鏈異構中，同樣分子量的直鏈異構烷烴的沸點較高，而支鏈狀的異構物沸點會較低。（∵支鏈狀烷烴的表面積較少，而范德華力的大小又受表面積影響，因此支鏈狀異構物沸點較低，另外位阻效應越大，氫鍵越弱）

②立體異構（分子/結構式相同，但原子在立體空間內排列不同）

| | |
|-------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| a) <u>幾何異構</u> | 因 <u>C=C</u> 的剛性而引起的 現象：順反異構 |
| 特點： (P.S: 順-丁烯二酸分子間的氫鍵較弱，分子間距離較遠，密度較低，水溶度較高) | ①生成條件:雙鍵中任一碳原子連接的兩個原子或基團並不相同。 ②在幾何異構中， <u>物理性質不同，化學性質相似</u> 。 ③ <u>順式異構</u> :同一側有相同的原子或基團 ④反式異構中， <u>偶極矩</u> 被互相 <u>抵銷</u> ，沒有極性出現，令其 <u>沸點較低</u> 。 ⑤對於順-丁烯二酸，由於它的結構中分子內的氫鍵較強， <u>分子間的氫鍵較弱</u> ，由此 <u>熔點較低</u> ；另一解法是 <u>反式結構對稱性較高</u> ，令分子晶體 <u>裝填得較緊密</u> ，分子間 <u>引力增大，令熔點增高</u> ；反式結構在進行 <u>脫水反應</u> 時(<u>生成酸酐</u>)時會 <u>先轉為順式</u> 異構後，才進行反應。 |

| | |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| b) <u>對映異構</u> | 又稱 <u>旋光異構</u> ，含有唯一的手徵性碳原子* |
| 特點： | ①對映異構體是指兩立體異構體互為彼此鏡象，但不能彼此重疊。 ②若將兩種對映異構體互相等量混合，則產生 <u>外消旋混合物</u> ，令平行偏振光超過時不會發出旋轉；但這種混合物的溶點和原本的對映異構體有所不同，因為它們會互相成為另一種異構體的雜質(因此 <u>熔點轉低</u>) |

*若分子與它的鏡像是不能互相重疊的，則這種分子被稱為手徵性分子。

25. 誘導效應和共振效應

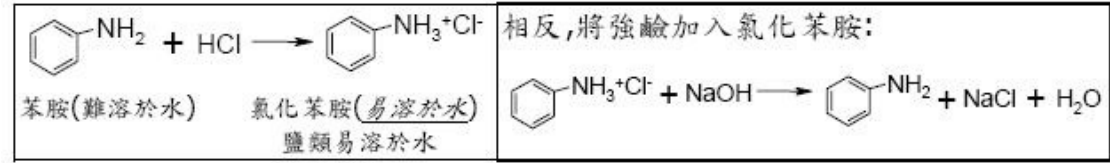
| | | |
|------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 誘導效應 | <div><div><div><div>CH₃</div><div>↓</div><div>CH₃→C+</div><div>↑</div><div>CH₃</div></div><div>三級丁基碳陽離子</div></div><div>></div><div><div><div>CH₃</div><div>↓</div><div>CH₃→C+</div><div>↑</div><div>H</div></div><div>異丙基碳陽離子</div></div><div>></div><div><div><div>H</div><div>↓</div><div>CH₃→C+</div><div>↑</div><div>H</div></div><div>乙基碳陽離子</div></div><div>></div><div><div><div>H</div><div>↓</div><div>H→C+</div><div>↑</div><div>H</div></div><div>甲基碳陽離子</div></div></div> | ①三個 <u>釋電子</u> 的甲基，包圍帶正電荷的中心碳原子，這些釋電子基團施加 <u>正誘導效應</u> ，因而 <u>減低中心碳原子的正電荷</u> 。 |
| | ② <u>烷基數目愈多</u> ， <u>電荷愈分散</u> ，碳陽離子也愈穩定。 | |
| 共振效應 | <div><div><div>R—C=O</div><div>↔</div><div>R—C=O</div></div><div><div>I</div><div>II</div></div></div> | 陰離子的 <u>負電荷</u> 分散於兩個氧原子上， <u>離域π電子</u> 分佈於整個 <u>—COO⁻基團</u> 上， <u>共振效應</u> 使離子變得穩定。 |

26. 有機酸和有機鹼

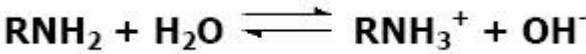
| | |
|----------------------------------------------------------------|----------------|
| ① <u>所斷裂的鍵的強度</u> 和②電離後所形成的 <u>陰離子（共軛鹼）的穩定性</u> 來解釋化合物的酸度不同的現象 | 羧酸的碳鏈愈長，其酸度便愈低 |
|----------------------------------------------------------------|----------------|

② 氮原子的電子密度來解釋化合物的鹼度不同的現象。

胺的鹼性 ①鹽類的生成: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+ + \text{H}_2\text{O}$



②比較氨, 脂肪族一級胺, 苯胺和西先胺的鹼性強度。



胺能作為鹼時因為它所含的氮原子能夠接受質子.鹼度: $\text{OH}^- > \text{胺} > \text{H}_2\text{O}$, 胺類水溶液中的鹼度以提供電子給質子的能力及生成的胺陽離子穩定性來排列,即 $2^\circ\text{胺} > 3^\circ\text{胺}^* > 1^\circ\text{胺} > \text{NH}_3 > \text{苯胺} > \text{西先胺}$ 。

苯胺/西先胺的鹼性比 NH_3 弱很多,因為它們本身有共振穩定結構(前者電子藉離域流入苯環,後者羰基把氨基的電子拉過來),令其孤偶電子提供質子形成共價鍵的能力轉弱。*注意!碳鏈越長,鹼度越高。另外,由於胺類呈鹼性,因此它可用作鹼使用,例如和部份金屬離子反應,生成不溶的氫氧化物。(1997 ASL)

*注意: ①三級胺分子中氮原子的電子密度很高,所形成的陽離子也並非如預期般穩定,三個甲基圍彼此距離太近(大位阻效應),使陽離子變得不穩定。②胺的鹼性較氨高,胺分子中的烷基基團施加正誘導效應,氮原子的電子密度提高,變得更容易與水分子的氫離子結合。

☛試想想1999 年Paper II 6(c)(i)將其中1 個Cl 轉為Br 會有什麼事發生?

第八章 有機化合物的化學

27. 烷烴與自由基取代反應 (來源:天然氣,石油,煤)

烷烴的製備

| | |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ①先分餾 | 把不同的石油餾分分開 |
| | 石腦油用於製備煤氣; 分子中碳原子數超過19 的稱為重油 |
| ②後裂解 | 把重油裂解成分子質量較細的烷烴和烯烴。 |
| | a) <u>熱裂解</u> (<u>高溫, 高壓, 無氧</u>), 缺點: <u>不能控制產物, 成本高</u> ; |
| | b) <u>催化裂解</u> (以 SiO_2 或 Al_2O_3 , 即破瓷片作催化劑) |
| ③脫羧作用 | $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-\text{Na}^+ \xrightarrow[\text{(CaO)}]{\text{soda lime}} \text{R}-\text{H} + \text{CaCO}_3$ |
| ④加氫作用 | e. g $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (使用Pt/Ni) |
| ④烷烴燃燒 | 生成二氧化碳和水(不完全燃燒生成一氧化碳和碳粒) |
| ⑥氯化作用 | 在光下進行 <u>自由基取代反應</u> , 以下是它的反應機理: |
| 1) <u>引發作用</u> | 紫外光使氯分子生成自由基 (共用電子均分至該兩個氯原子) $\text{Cl}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{光}} 2\text{Cl}\cdot$ <p>(這過程稱為均裂作用, 適用於非極性分子)</p> |
| 2) <u>繁延作用</u> | 連鎖反應, 自由基和分子反應, 生成自由基 $\text{Cl}\cdot + \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array} \longrightarrow \text{HCl} + \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \cdot\text{C}-\text{Cl} \\ \\ \text{H} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{Cl}-\text{C}\cdot + \text{Cl}-\text{Cl} \longrightarrow \text{Cl}-\text{C}-\text{Cl} + \text{Cl}\cdot \\ \\ \text{H} \end{array}$ <p style="text-align: center;">二氯甲烷</p> |
| 3) <u>終止步驟</u> | 兩個自由基反應, 而失去活性 e.g $\text{Cl}\cdot + \cdot\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl}$ |

28 烯烴與親電加成反應

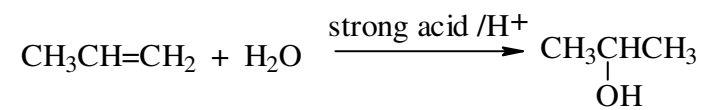
烯烴製備方法

① **烷醇脫水**，實驗條件：濃 H_2SO_4 (作脫水劑)， 180°C

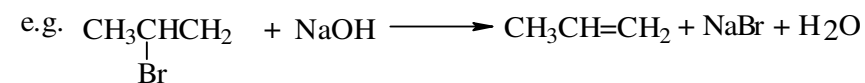
e. g $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$

(注意：羥基旁必須有氫原子，否則將不會脫水，低溫過量醇脫水生成醚，參考p.7)

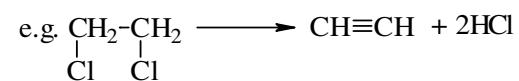
另外，此反應的反向(逆向)反應稱為催化水合作用 (生成二級醇)



② 鹵化烷消去反應，實驗條件：NaOH/乙醇，加熱



炔烴的製備，實驗條件：NaOH/乙醇，回流加熱 (不回流加熱生成烯烴鹵)



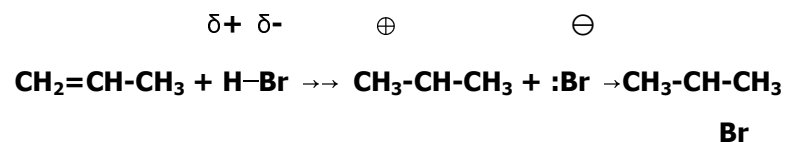
*二鹵化物是由烯烴和 X_2/CCl_4 的親電加成反應生成的.

📖 P.S: 二鹵化物加 Zn 粉加熱又會變回烯烴

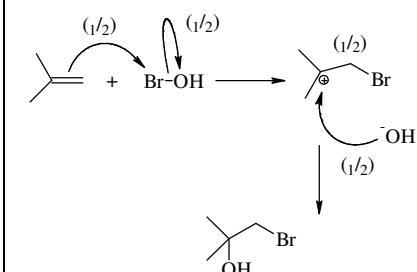
烯烴的反應(親電加成反應) ① 溴水與烯烴的反應 $\because \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOBr} + \text{HBr}$

\therefore 這是溴化氫(HBr)與烯烴的親電子加成反應

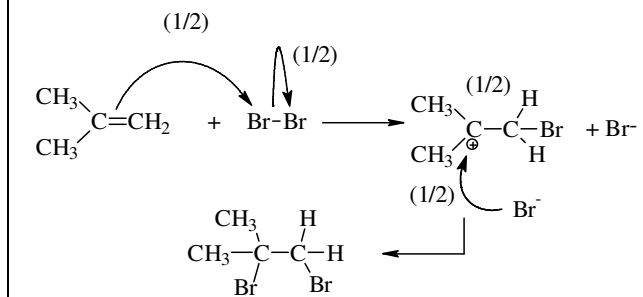
HBr (它是親電子及非對稱試劑)



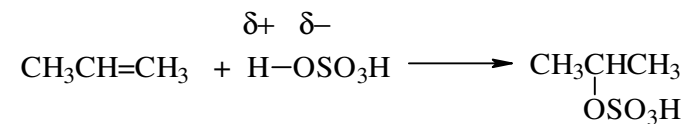
HOBr (同樣它是親電子及非對稱試劑)



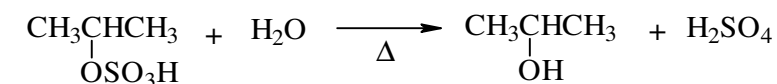
② 溴溶於有機溶液時和烯烴反應：用以判斷不飽和烴，溶液由紅棕色轉無色



③ 烯烴與硫(VI)酸 (濃硫酸) (機理略)



如果將這生成物和水一起加熱，則會水解生成二級醇 (類似催化水合作用)



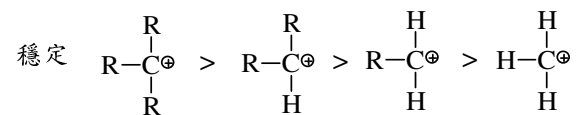
④ **催化加氫作用**與植物油硬化 (以Pt/Ni 作催化劑)

把植物油內長碳鏈部份的雙鍵進行加成反應變為單鍵，令分子體積增加，增加分子間的作用力，使其硬化，亦較不易於發生酸敗。

e.g $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{R}-\text{CH}_2\text{CH}_3$

以異相催化劑作催化，氫化時會產生氫化熱，這反應是一還原反應。由於烯烴變烷烴時會放熱，因此可顯示烷烴較烯烴穩定(2001 AL 6b)

P.S 馬科尼拉夫規則 (以生成碳陽離子穩定度來解釋)

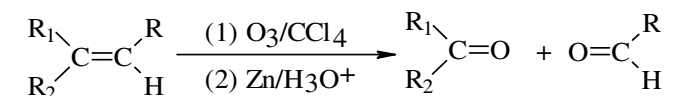



∵ CH_3 為推電子基團，能把正電荷分散，因此前者穩定性較高。（親電體如 H^+ 加於含氫較多的碳原子上）。

P.S 缺電子的碳是指因負電性而產生的一種現象。

⑤ 臭氣分解作用(又稱氧化斷裂)

生成物：醛類(當原始物的C=C鍵位於頭或尾)或酮類

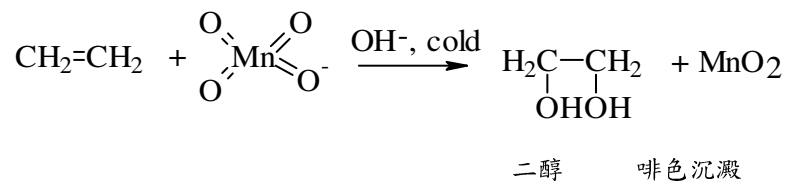


Remark: 1) 我們可以利用生成物來推斷原來反應物(烯烴分子)內C=C 的位置。2) 若**生成物**只是一**直鏈式**的有機物,則代表原來的反應物具有**環狀結構**。3)  $\text{Zn}/\text{H}_3\text{O}^+$ 是用以令醛和酮不繼續氧化。

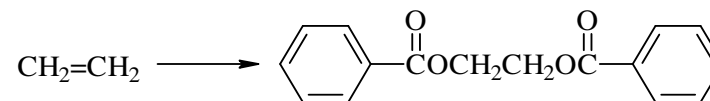
⑥ 烯烴的聚合作用(在35課才討論)

⑦與錳(VII)酸鉀的氧化作用(此反應生成二醇)

*需在室溫或冷水下進行,而避免進一步的氧化產生



✎ 1995 AL P13(e)(ii) 試想想如何進行以下的轉化(3 分)



補充：辨別烯烴和烷烴的方法

- 1) 加入溴的四氯甲烷溶液, 溶液由**棕色轉為無色**(可辨別烯烴和烷醇)
- 2) 在室溫或冷水下加入高錳酸鉀溶液,
酸性: 紫色 → 無色
鹼性: 紫色 → 棕色沉澱, 生成 $\text{MnO}_2(\text{s})$

本節的思考與重溫！

- 1) 一級醇 \rightarrow 二級醇 (氧化); 2) 一級醇 \rightarrow 二級醇 (先脫水, 再水合)

29 芳香烴(苯)與親電取代反應

① 苯環的穩定性：比較苯和環己烯的**加氫/燃燒作用**的焓變(前者負得較少)來導出離域體系*(大 π 鍵)可增加穩定性。

* 苯中 C-C 鍵長介乎單鍵/雙鍵之間, 鍵長相等

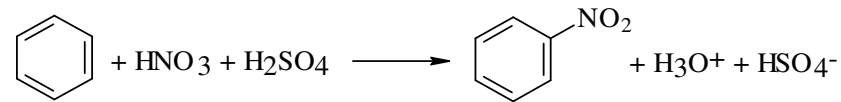
苯的結構：碳原子作 sp^2 雜化，並排列成平面六元環，每個碳原子的 sp^2 雜化軌態與兩個相鄰碳原子的 sp^2 雜化軌態和一個氫原子的 s 軌態以 σ 鍵相連；餘下一個未雜化的 $2p$ 軌態垂直於苯分子平面，並與相鄰的碳原子的 $2p$ 軌態側面重疊形成 π 鍵，C-C-C 間的鍵角為 120° ，使苯環的上下方形成環狀的離域 π 電子雲， π 電子雲的離域作用，使苯變得穩定。

②苯對氧化及加成反應(不能與 Br_2 反應)具抗拒性, 只會有取代反應。

③ 苯的亲电取代反应

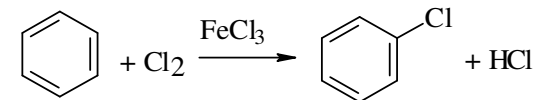
(a) 硝化作用(放熱反應) 實驗條件：50°C, 回流加熱 or 水浴

試劑：將濃H₂SO₄及濃HNO₃(以1:1 比例混溶)



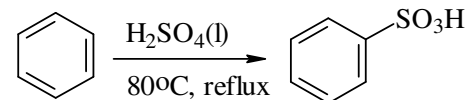
(b) 鹵化作用

實驗條件：FeX₃
(i.e. 想加Cl, 就用FeCl₃), 60°C

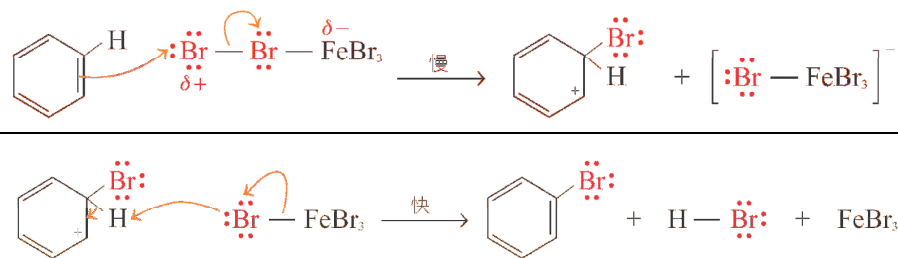


(c) 磺化作用

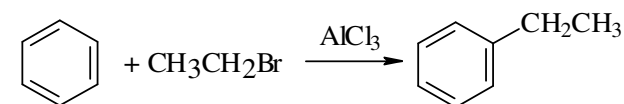
實驗條件：濃H₂SO₄, 80°C, 回流加熱
或 發煙硫酸, 30-50°C



鹵化作用反應機理

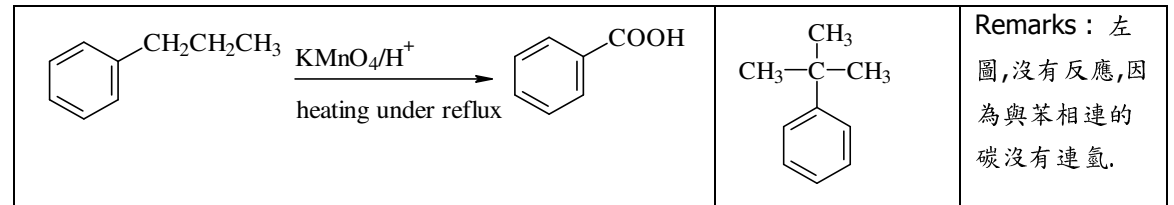


(d) 烷基化作用 實驗條件：AlX₃(想出Cl, 就用AlCl₃)

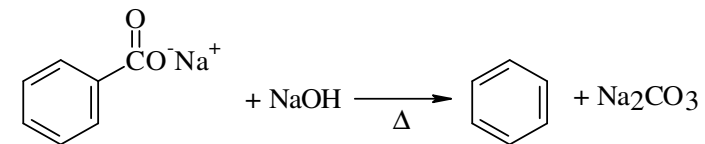


比較p. 8 脫西先化作用

④ 苯的劇烈氧化作用 實驗條件：酸化錳(VII)酸鉀即KMnO₄/H₃O⁺, 回流加熱



補充：脫羧作用



30. 鹵代化合物與親核取代反應：一級, 二級, 三級鹵烷

芳基鹵的穩定性：鹵素原子很難被取代, ∴ 間的鍵級大於1, 不易分開。

寫在前面：誘導效應 - 只出現於σ鍵, 分為正(推電子)和負(拉電子)誘導.

常見的正誘導效應是烷基(-CH₃), 負誘導效應如鹵素及硝基(-NO₂)

中介效應 - 只出現於π鍵, 同樣分正和負中介, 其中推π成鍵為正.

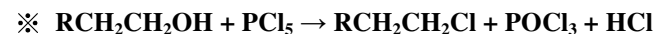
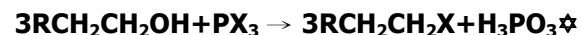
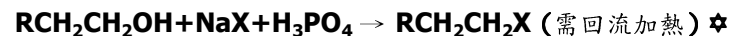
負(正)誘導效應會產生鈍化(活化)作用, 令生成的碳陽離子穩定性降低(增加)

鹵代化合物的製備 (鹵化物並不存在於自然界, 需以合成方式製備)

① 烯烴加成反應(參考p. 2) + HX 或 + X₂/CCl₄

② 烷基鹵化(自由基取代)反應：R-H (過量)+ X₂ → R-X + HX (陽光之下)

③ 醇的反應(生成鹵化物)：〔 酚不會和PBr₃, HX 反應〕



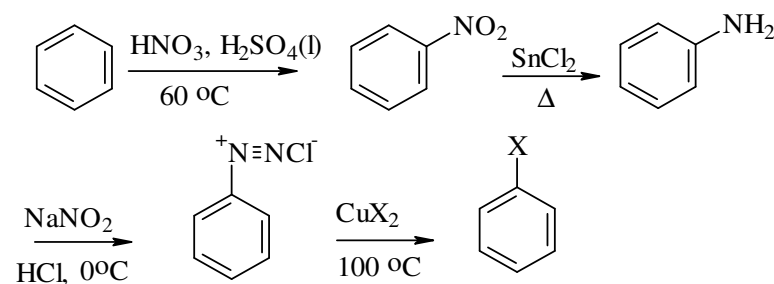
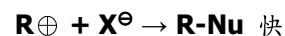
醇(包括酚)

氯代烷

白色刺鼻氣體



④芳基鹵的製備

a) 苯的鹵化作用 $+\text{X}_2$ 及 FeX_3 b) **重氮苯鹽的反應**(散德邁耳反應)(out syllabus)**親核取代反應** 的機理① **S_N1** 單分子親核取代反應 (速率只與基質有關, 速率 = $k[\text{R-X}]$, 一級反應)

*注意: 若反應物是旋光性, S_N1 反應透過形成呈平面結構的碳陽離子中間體進行, 隨後親核體可從碳陽離子的任何一方攻擊的機會和速率均等, 形成兩種數目相同的對映異構體, 即形成外消旋混合物。

② **S_N2** 雙分子親核取代反應 (速率與基質及親核體有關, 速率 = $k[\text{R-X}][\text{Nu}]$)

S_N2 : 二級反應

*注意: 若反應物是旋光性, 親核體從反應物的後方, 攻擊帶部分正電荷的碳原子導致受攻擊的碳原子的構型倒置(生成物仍有旋光性)。

| | | | | |
|--------------------------------------|------|------|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 3°RX | 2°RX | 1°RX | CH ₃ X | <p>(a) 位阻因素: 龐大基團令原子分開,達至較穩定(有利S_N1); 但同時令親核體難以進攻(不利S_N2)</p> <p>(b) 離去基團的性質 : 好的離去基團(如-I)有利S_N 反應的進行 (C-I 鍵很弱) 。</p> |
| <p>傾向進行S_N1反應</p> <p>←</p> | | | | |

(c) **電子效應**: 因 $-\text{CH}_3$ 為推電子基團, 產生正誘導效應, 使正電荷較為分散, 令碳陽離子較為穩定 (有利 S_N1), 因而能降低活化能, 增加反應速率。對於 S_N2 反應, 由於 $-\text{CH}_3$, 令中心碳原子缺電勢減少, 不利親核體進攻。

(d) 親核體: 強親核體有利 S_N2 反應進行(對 S_N1 無影響)。

(e) 溶劑的極性: 對於 S_N1 , 溶劑極性愈大, 速率愈高。

對於 S_N2 , 極性溶劑有利中間體為中性的反應, 但極性溶劑不利於中間體為帶負電荷的反應。

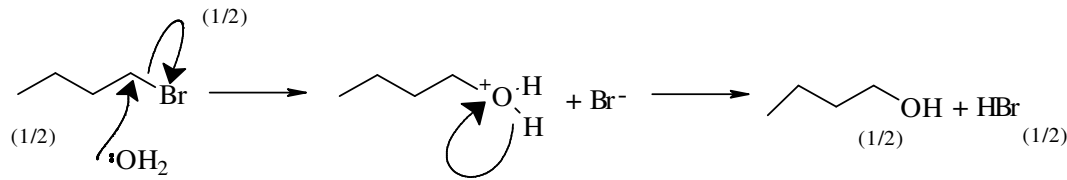
比較一級、二級和三級鹵烷的水解速率

由於 S_N1 比 S_N2 快, 所以三級鹵烷在室溫下就能和 硝酸(V)酸銀的乙醇溶液 迅速作用, 生成 AgX 沉澱, 但一、二級鹵烷卻要加熱才能產生此反應。

注意! $\text{AgCl}(\text{s})$ 為白色, $\text{AgBr}(\text{s})$ 為淺黃色, $\text{AgI}(\text{s})$ 為黃色

(一般有銀離子的鹽均不溶於水, NO_3^- 除外)

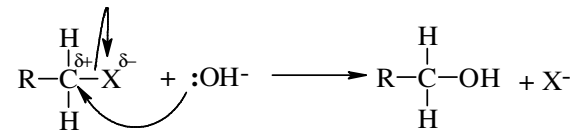
1-溴丁烷水解反應的機理(S_N1 反應, 以H₂O 為Nu)



在上述反應中加入乙醇是用作提高1-溴丁烷的溶解度。

課程內的親核反應

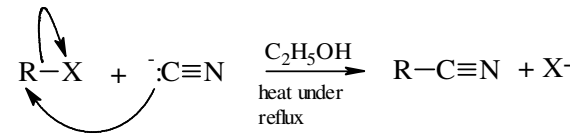
a) 與NaOH 反應(鹵代烷變醇, 製備醇的方法)



基質 親核體 生成物(醇) 離去基團

Remark: 雙鍵旁的鹵素原子很難被取代

b)與氰化鉀/鈉反應(這方法能增長碳鏈長度, 並加入易轉為其他官能基的C≡N)



e.g $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br} + \text{KCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} + \text{KBr}$

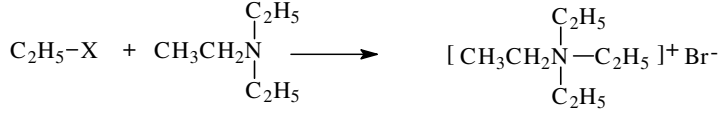
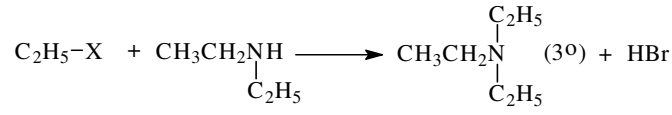
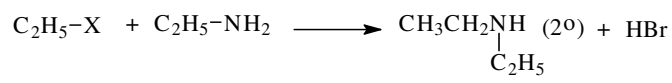
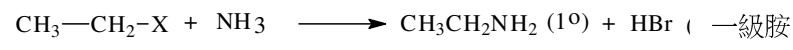
水解作用: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} + \text{H}_3\text{O}^+ \Delta \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

(注意! 要將羧酸變回月青, 要先變西先氣, 再變西先胺, 再用p. 12 的脫水作用生成月青)

還原作用: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}\equiv\text{N} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}_2$ (①LiAlH₄/乙醚②H₂O)

[比較p. 8 HCN 與C=O 的反應]

③烷基鹵與氨反應 (這方法能用作製備各級胺, 並延長碳鏈, 參考p. 13)



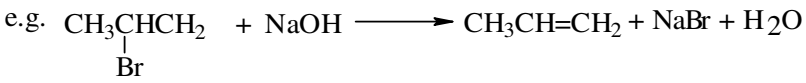
四級銨鹽

*過量NH₃ 將生成一級胺, 相反, 過量CH₃X 將生成銨鹽, 此反應其實是鹵化物的氨解作用, R-X 和 NH₃ 的mole 數比是一樣的。另外, 此反應較難控制生成物(因此應使用其它方法)

P.S 鹵烯只能進行加成及消去反應, 並不會進行親核反應。

附加資料 : ①消去反應 (這反應伴隨親核取代反應一起進行, 是為S_N 的副反應)

試劑及實驗條件: NaOH/乙醇 , 加熱 → 生成烯烴 ; 回流加熱 → 生成炔烴



有利消去反應而非S_N 反應的因素: 1) 以ROH 代替水作溶劑 2) 高溫 3) 形成烯烴時會有更多烴

基(即2,3 級鹵烷)

*消去反應的主要生成物是雙鍵碳上連接烴基最多的一方(扎依切夫規則)

②強親核體(乙醇鈉)的製備: $\text{CH}_3\text{-OH} + \text{Na} \rightarrow \text{CH}_3\text{-O}^-\text{Na}^+$

由於醇鈉的鹼性比NaOH 還強,可用作強親核試劑

反應: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$ (二乙醚)+ NaCl

鹵代烷

(P.S: 同樣,上述反應可能會進行消去反應,生成 $\text{H}_2\text{C=CH}_2$,乙醇之間在較低溫度亦會反應生成二乙醚)



③鹵化物的用途a)乾洗溶劑 : 三氯乙烯($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$)或四氯乙烯($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$)



優點: 不易燃,易揮發,對衣物纖維破壞較小.

b)聚氯乙烯(PVC) $\text{nCHCl=CH}_2 \rightarrow \text{-(-CHCl-CH}_2\text{-)n}$

c)聚四氯乙烯(鐵氟龍) $\text{nCF}_2=\text{CF}_2 \rightarrow \text{-(-CF}_2\text{-CF}_2\text{-)n-}$

本節補充資料: (以下之反應適用於分辨其它含氯/碘離子化合物!)

1)  和  的分辨, 只有能和 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 及乙醇 /或加入NaOH, HNO_3 , $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ 共熱時反應生成 AgCl(s) 白色沉澱.

其反應方程:  + NaOH $\xrightarrow{\text{HNO}_3}$  + NaCl

$\text{NaCl(aq)} + \text{AgNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{NaNO}_3(\text{aq}) + \text{AgCl(s)}$

2) 和 $\text{AgNO}_3(\text{aq})$ /乙醇共熱生成 AgI(s) 黃色沉澱 (* AgBr(s) 為淺黃色)

本節的思考與重溫! 1) 一鹵化物 \rightarrow 二鹵化物 [先消去後加成];

2) 環狀(非芳香烴) \rightarrow 酸 [先要變月青,才水解成酸]

31 羰基化合物

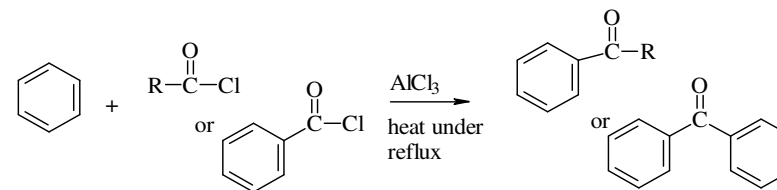
物理性質: (1) 含極性很強的羰基 \Rightarrow **沸點**比分子量相近的烷烴為**高**.

(2) 醛和酮分子間並**沒有氫鍵** \Rightarrow 沸點較醇或酸為低.

(3) 溶於水時會與水分子生成氫鍵 \Rightarrow 低分子量的醛和酮是非常溶的.

醛和酮的製備 ①生成醛(酮) \rightarrow 氧化一級醇(二級醇) (參考p.7)

②📖弗立德-克拉夫脫西先化作用 (比照p.4 烷基化作用)

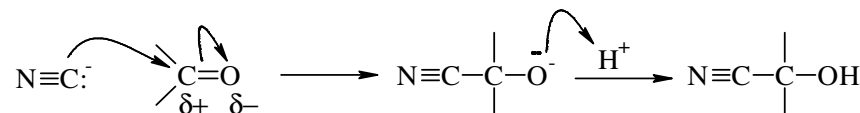


親核加成反應

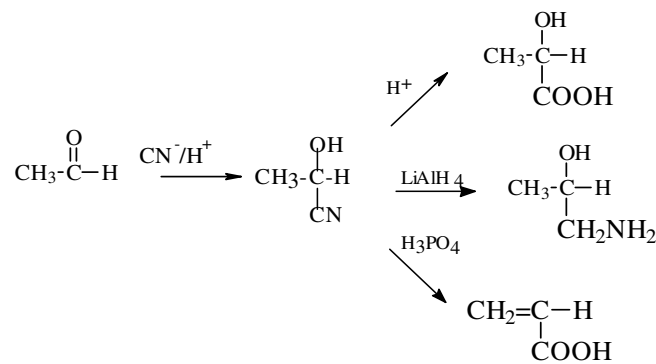
中介效應令羰基具極性, C 帶 δ^+ , 吸引親核體進攻, 相反 O 帶 δ^- , 吸引親電體.

①與氰化氫(HCN)反應 [先形成羥基月青, 後變 α -羥基酸, 再脫水變 α, β -不飽和酸]

反應機理: (羥基月青)



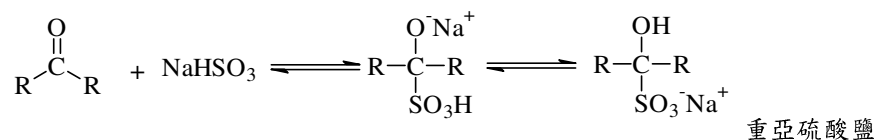
首先親核體進攻羰基上的碳, 而C-O π 鍵的一對電子轉移到氧原子上, Nu 可以是中性或負電荷的物質, 但至少有一對電子可形成配位共價鍵, 接著多電子的O 將一對電子轉移至親電體。



*HCN 只適用於親核加成反應,不可使用用以取代KCN 產生親核取代反應,因為HCN 為一弱酸,未能完全電離,引致 CN^\ominus 的生成量太少,反應速率太低; 同理,鹼在此反應能用作催化劑,因為它能增加 CN^\ominus 濃度 $\text{HCN} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^\oplus \text{CN}^\ominus + \text{H}_2\text{O}$

②與**硫(IV)酸鈉**(Na_2SO_3)/亞硫酸氫鈉(又稱**硫(IV)酸氫鈉**, NaHSO_3)的反應

(a)它只和醛和甲基酮反應(原因:位阻效應)



注意! 對於重亞硫酸鹽溶液再加入酸或鹼,會使 HSO_3^- 轉回 SO_2 或 SO_3^{2-} ,平衡位置向左移,再度生成羰基化合物。

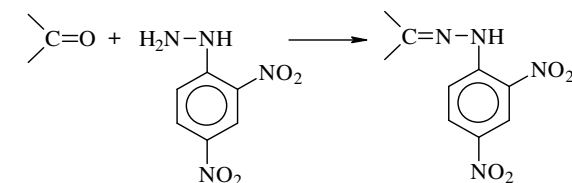
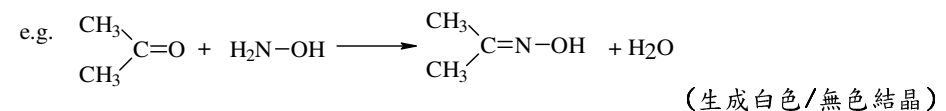
(b)提純流程

以辛烷/丙醛為例, 1)+醚+亞硫酸氫鈉 2)醚層為辛烷,用脫水及蒸餾提取

3)水層加酸/鹼, 4)再加醚, 5) 除去水層, 6)用蒸餾法在醚層提取丙醛。

加成消去反應(縮合作用): 同時適用於醛和酮,檢定羰基的方法

①與脛胺反應 $\text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{N-OH} \rightarrow \text{C}=\text{N-OH} + \text{H}_2\text{O}$



*所有縮合生成物均有不同的熔點, 因此我們可把縮合生成物溶於甲醇再進行結晶提純, 風乾後可量度它們的熔點. 再從資料手冊查出原來的反應物是什麼。

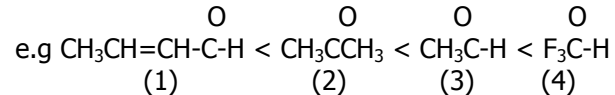
羰基化合物的用途

①利用甲醛製備熱固性塑膠-脞甲醛樹脂.它具有一堅硬結構是因為它有交鍵。

②將丙酮用作溶劑和製造有機玻璃的原料。

本節的思考與重溫!

①參與親核取代反應的活潑性



(1) 最不活潑,因 $\text{C}=\text{C}$ 雙鍵的離域作用使分子穩定不來

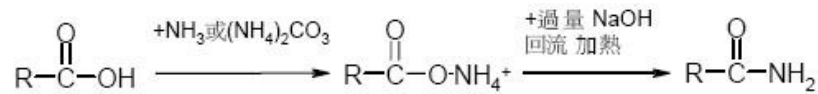
(2) 次之,因為位阻效應(4)最活潑,因為F 是拉電子基團,令碳原子更缺電子。

32 羧酸衍生物與親核西先基取代反應

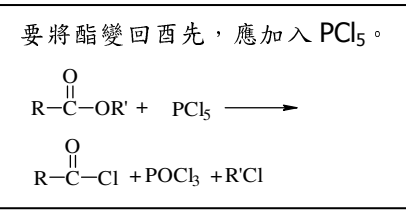
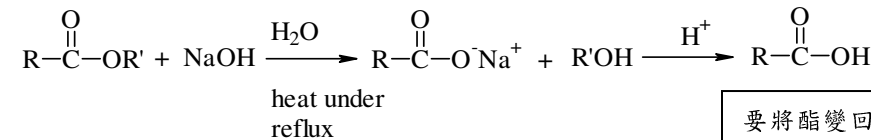
羧酸的製備

①月青或西先胺的水解(參考下頁綜合反應圖)

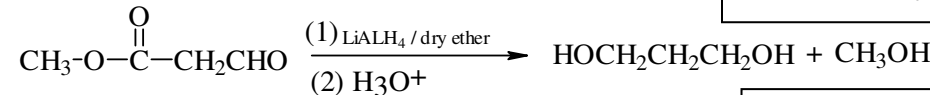
備註! (1) 使用鹼性環境將月青水解的好處是易分離雜質,且生成的酸純度較高,但這只適用於製備一級鹵化烷,因為 $2^\circ\text{RX}, 3^\circ\text{RX}$ 容易進行消去反應. (有關月青能延長碳鏈的功用,請參考p.5 及p.8)
(2)從羧酸,我們可以有另一反應製備西先胺,但由於反應產量低,因此不太被採用:



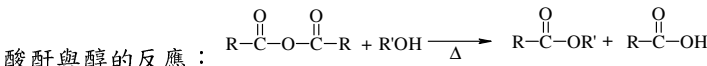
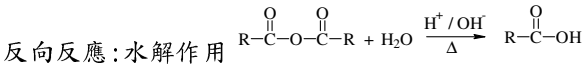
(3)水解難易度: (**最難**) 西先胺,酯,酸酐,西先氯(**最易**)
(4)西先胺因有離域共振,因此不會和酸反應(所有胺都和酸反應生成鹽)
(5)酯在鹼促進下的水解作用(皂化作用,注意!酯亦是較難水解的)



(6)酯的還原作用(參考p.8,變成兩個一級醇)



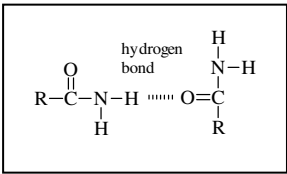
(7)酸酐的形成



(\therefore 親核性 $\text{R}-\text{O}^- > \text{R}-\text{COO}^-$).

餘論(一)：酸的衍生物的特點

西先氯, 酸酐和酯的沸點和相近分子量的醛和酮相近,

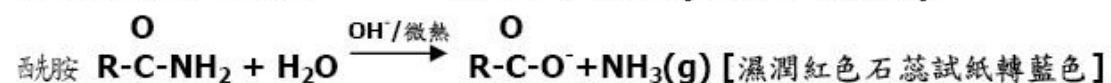
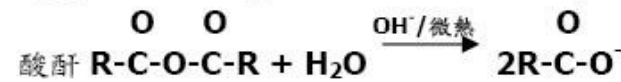
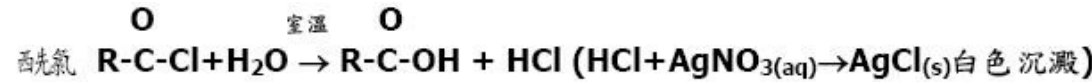


而西先胺則較其他西先基化合物為高。因為兩者間有氫鍵。

西先基化合物的相對活潑性

| 西先基化合物 | 離去基團 | 鹼度 | 離去基團本質 | SN 反應容易進行? |
|--------|-------------------------|-----|--------|------------|
| 西先氯 | Cl^- | 非常弱 | 好的離去基團 | 非常容易 |
| 酸酐 | $\text{R}'\text{COO}^-$ | 弱 | | |
| 酯 | $\text{R}'\text{O}^-$ | 強 | | |
| 西先胺 | NH_2^- | 非常強 | 差的離去基團 | 困難 |
| 醛 | H^- | | | |
| 酮 | R^- | | | |

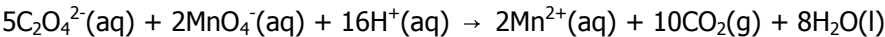
餘論(二)：各種酸衍生物的測試方法



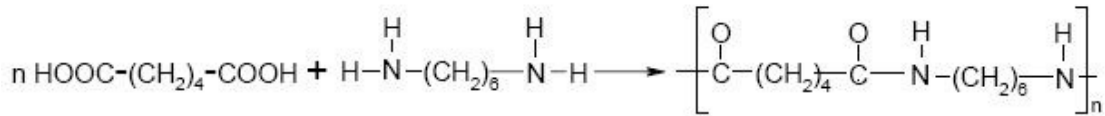
餘論(三)：一些重要的羧酸及其衍生物的用途

| | | |
|-----------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------|
| ① 甲酸的獨特性具有醛基和羧基 | $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$ | ② 苯甲酸和苯甲鹽作為食品防腐劑 ③ 酯類用作溶劑和調味劑 |
|-----------------|--------------------------------------------------------------|----------------------------------|

④乙二酸：用於定量分析中標定錳(VII)酸鉀的濃度.(參考物理化學筆記p.3)



⑥聚西先胺和聚酯作為人造纖維,例如:尼龍6.6 和滌綸



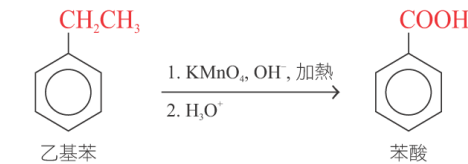
33. 氧化還原反應

有機反應中常用的氧化劑包括：①酸化錳(VII)酸鉀 (KMnO₄/H⁺) ②鹼性錳(VII)酸鉀 (KMnO₄/OH⁻)

③酸化重鉻(VI) 酸鉀 (K₂Cr₂O₇/H⁺) 及④臭氧 (O₃/CH₃CCl₃, Zn/H₂O)

有機反應中常用的還原劑包括：①在乾醚中的四氫合鋁酸鋰 (LiAlH₄/醚, H₃O⁺) 、②四氫合硼酸鈉 (NaBH₄/H₂O) 及③氫／鉑 (H₂/Pd)

烷基苯的氧化作用

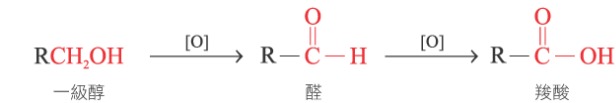


注意!熱的鹼性錳(VII) 酸鉀也能把支鏈的碳-碳雙鍵和羰基氧化。

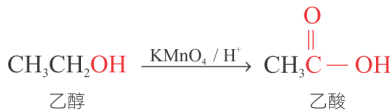
醇的氧化作用

醇可以分為一級醇、二級醇和三級醇。

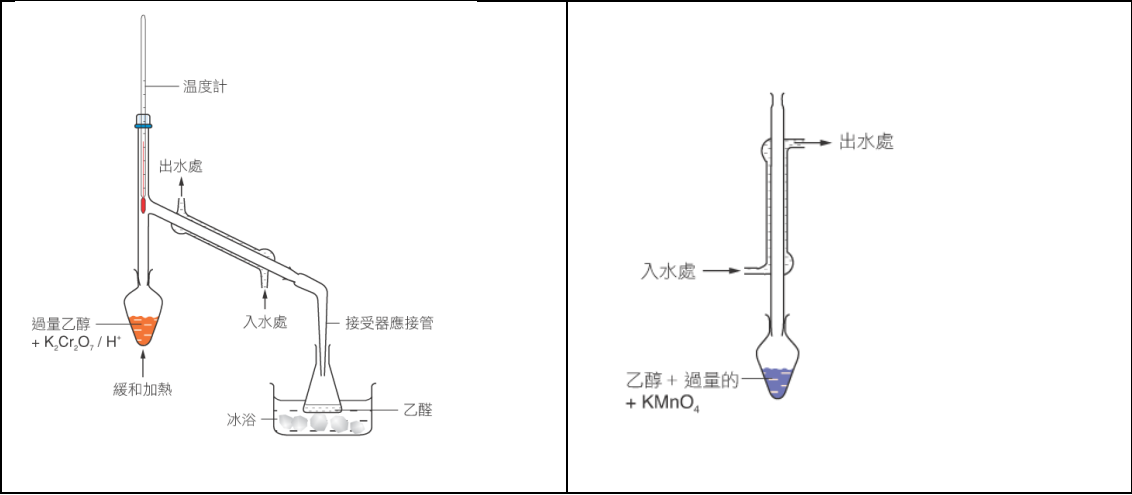
| 一級醇 | 二級醇 | 三級醇 |
|--------------------------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| 可以氧化為 <u>醛</u> ，甚至可以進一步氧化為 <u>羧酸</u> | 二級醇可以氧化為 <u>酮</u> ，但卻 <u>不能</u> 氧化為羧酸 | 基本上 <u>不輕易</u> 進行氧化作用 |



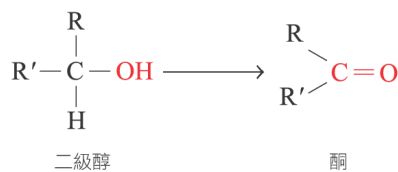
酸化重鉻(VI) 酸鉀能把乙醇氧化為乙醛，生成的乙醛可以藉蒸餾移走。酸化錳(VII) 酸鉀亦可以把一級醇氧化為羧酸



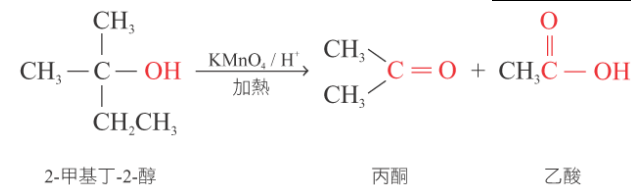
注意!警方利用以上的反應製造了呼氣分析儀，能迅速評估懷疑醉酒駕駛司機呼出的空氣中乙醇的含量。呼出含有乙醇的空氣能把橙色的重鉻(VI)酸根離子還原成綠色的鉻(III) 離子。



酸化重鉻(VI) 酸鉀或酸化錳(VII) 酸鉀都能把二級醇氧化為酮

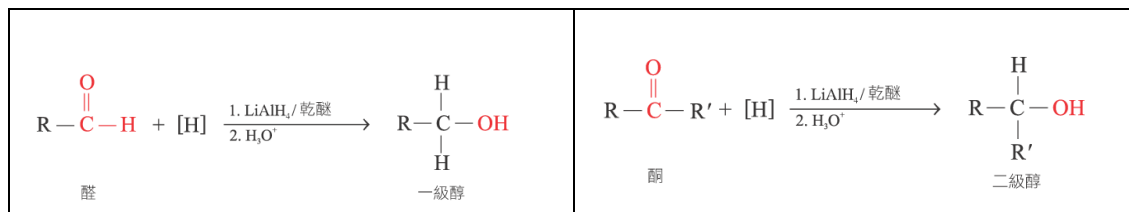


酸化錳(VII) 酸鉀能夠把三級醇氧化生成碳原子數目較小的酮和羧酸組成的混合物。



醛和酮的氧化還原反應

我們利用強還原劑-四氫合鋁酸鋰 (LiAlH_4) 還原醛或酮。



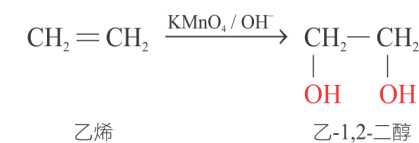
注意!但四氫合鋁酸鋰能和水產生猛烈的反應，故它進行的還原作用一定要在無水的狀態下進行羧酸的氧化或用較弱的四氫合硼酸鈉還原劑 ($\text{NaBH}_4/\text{H}_2\text{O}$)。

羧酸氧化還原作用

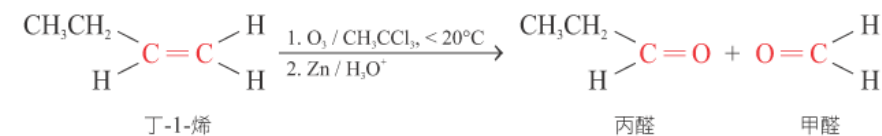
羧酸是很難進行還原作用，必須使用較強的還原劑（例如四氫合鋁酸鋰）。

烯烴的氧化還原作用

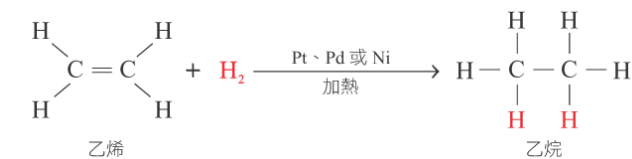
①烯烴和鹼性錳(VII) 酸鉀產生反應生成 1, 2-二醇，稱為二醇。紫色的錳(VII) 酸根離子變為棕色的氧化錳(IV) 沉澱物。



②烯烴迅速地與臭氧產生反應生成不穩定的化合物，稱為臭氧化物。它們不會被分離出來，直接和還原劑(鋅和酸的水溶液)處理。反應的生成物是羰基化合物，它可以安全地被分離和辨識。



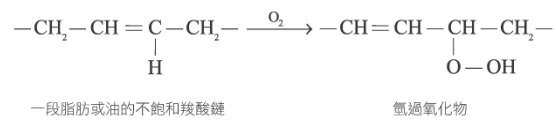
在金屬催化劑（鉑、鈀或鎳）存在的情況下，乙烯和氫產生還原反應生成乙烷



注意!這個反應可以用來分析不飽和烴（烯烴或炔烴）的結構，透過量度與一摩爾不飽和烴產生反應的氫的摩爾數，可以推算出分子中所含雙鍵和三鍵的數目。

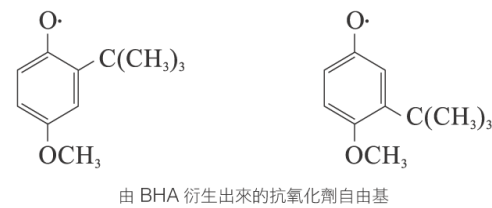
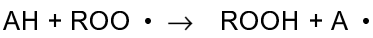
脂肪和油的自氧化作用

脂肪和油是丙-1, 2, 3-三醇和含有較長碳鍵的羧酸產生反應所生成的酯。有些羧酸可能含有一個或多個碳-碳雙鍵，這些羧酸稱為不飽和羧酸。當脂肪和油暴露於空氣中時，碳-碳雙鍵就會被氧化，並產生自由基會產生連鎖反應，生成易揮發、帶有氣味的醛、酮和羧酸，這三種化合物都帶有一股酸敗的氣味，這個過程稱為自氧化作用。



解決方法：加入**抗氧化劑**（例如叔丁對甲氧酚（BHA）或丁化羥基甲苯（BHT））可以減慢脂肪和油的氧化腐壞或天然的抗氧化劑（例如維他命 C）。

脂肪和油的自氧化作用中生成**氫過氧化物自由基**（RCOO ·），BHA 和 BHT 的抗氧化作用是藉把**羥基（—OH）中的氫原子**給予這些氫過氧化物自由基，阻止導致氧化腐壞的連鎖反應發生。



34 有機化合物的結構測定

測定有機化合物的結構的過程一般包括以下步驟：①分離和提純化合物、②測定化合物的成分元素、③測定化合物的分子式和④測定化合物所含的官能基。

常用的分離方法包括：①過濾、②離心分離法、③結晶、④溶劑提取、⑤蒸餾、⑥分餾、⑦昇華和⑧色層分析法。

有機化合物的製備和提純

| | |
|-------|-----------------------------------------------|
| ①快接儀器 | 參考p.84 問題中常見的數種快接儀器 |
| 注意事項： | a) 用丙酮清洗, 因易除油脂和具揮發性 b) 為防止黏合, 需塗上潤滑劑(凡士林) |
| ②回流加熱 | 需開口進行 |

| | |
|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------|
| 作用： | 令反應在一個較高溫度下進行, 並能防止反應物和生成物釋出 |
| ③蒸餾 | 用以分開易揮發性和非揮發性液體. |
| ④真空蒸餾 | 利用減壓, 使高沸點液體進行蒸餾 |
| ⑤分餾 | 原理是無限次蒸餾 |
| 特點： | a) 能分開兩種同為易揮發液體(沸點需相差30℃) b) 用玻璃珠增加接觸面積 |
| ⑥蒸氣蒸餾 | 分開不揮發性物質, 有機物質和水（這些有機物質不溶於水） |
| ⑦萃取▲ | 利用一並不與水混溶的溶劑*以萃取水溶液中的有機化合物. |
| | *該有機溶劑一般是乙氧基乙烷(二乙醚) 好處：微溶(不溶)於水, 化學性質穩定, 沸點低及一非極性溶劑 缺點：易燃, 陽光下生成過氧化物, 變得具爆炸性 |
| 結晶 | 把固體從不同溶解度的雜質中分離 |
| | 用槽形濾紙摺法, 令接觸面積增大. |
| 純度評定 | 混合物熔點技術 |
| | 純度越高, 熔點便會在極狹窄溫度範圍內變動(98ASL 8b) |

▲可用鹽析法進一步改良萃取效果, 將鹽類加入溶液使它變為飽和溶液, 以降低有機生成物在水液層中的溶解度, 然後再用二乙醚萃取有機生成物.

註:防溯沸小石(如:素瓷片, 浮石)用於確保穩定沸騰, 均勻加熱, 避免超熱沙浴, 水浴, 油浴：對於一些易燃物質, 避免直接加熱

圓底燒瓶：均勻受熱

常見的**乾燥劑**：無水碳酸鎂 及 無水氯化鈣*

*不能乾燥醇類, 酚類, 胺類及酸性溶液.

各種有機化合物的通式：

烷烴的通式=CnH2n+2， 烯烴=CnH2n， 烷醇= CnH2n+1OH， 烷酸=CnH2n+1COOH

純度試驗

如果所得的物質是固體，其純度可以藉測定其熔點而得知

如果所得的物質是液體，其純度則可以藉測定其沸點而得知

注意!①雜質存在時，固體的熔點會下降，熔點可以用作物質的純度指標。②不易揮發的溶質（例如鹽存在時，液體的沸點會上升。

有機化合物的結構測定/ 使用紅外(IR)光譜鑑定官能基

學生應能認識不同官能基各有其特徵吸收波數，並藉著IR光譜來鑑定有機化合物所含的官能基。

注意！由醇和羧酸的O-H 基團吸收所產生的峰通常並不尖銳，而是一個寬峰。

利用質譜法獲取結構資料

碎塊的形成可幫助了解化合物的結構。

第九章 化學與社會

35. 聚合物

聚合物是由很多巨大分子組成的化合物，並由許多細小分子以重複的模式建構而成。

聚合作用是許多細小分子重複結合，生成巨大分子的過程。

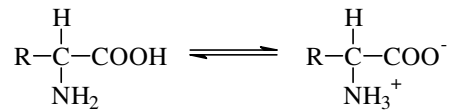
最重要的天然聚合物：蛋白質、多糖、核酸和橡膠等。

氨基酸：擁有鹼性的氨基和酸性的羧基，是兼具酸和鹼性特質的雙功能化合物。

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>α-氨基酸</p> | ①在自然界發現的氨基酸,都是構成天然蛋白質的基本單位,而且大部份都是α-氨基酸,即氨基和羧基都連於同一個碳原子之上.另外,除了2-氨基乙酸外,其他的天然氨基酸均含有不對稱的碳原子,即旋光性質.(人工合成的為外消旋混合物) |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

若氨基酸分子中,氨基和羧基數目相等,便稱為中性氨基酸。若氨基數目較羧基為多,稱為鹼性氨基酸,相反,則稱為酸性氨基酸。

②由於氨基酸是以兩性(偶極)離子形式存在,而兩性離子間又存在著強大的靜電引力,因此氨基酸擁有高很的熔點。(這點和離子鹽類很相似)



另外，氨基酸晶體中的強大靜電引力，令它不能溶於非極性溶劑(如醚)，因為醚類並不能克服離子間的作用力，因此氨基酸並不溶於非極性溶劑，但易溶於極性溶劑(如水)，因為水分子可使離子形成水合離子而溶解。

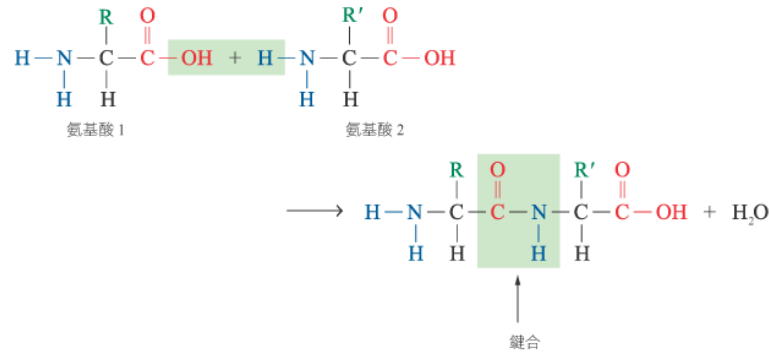
③氨基酸是雙功能化合物,這種兩性離子在水溶液中兼具酸和鹼的性質。

(a)作為鹼(質子接受體)

(b)作為酸(質子給予體)

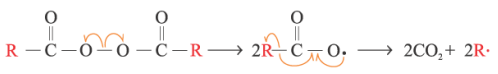
④二月太/多月太和月太鍵合

二月太和多月太可分別視為氨基酸二聚物和聚合物,當兩個氨基酸分子縮合時,會消去一個水分子。例如：



上述反應所生成的二聚物(稱為二月太),其中的西先胺基團(—C—N—)，通常稱為月太鍵合。注意！兩種不同的氨基酸縮合時,能形成兩種不同的二月太。

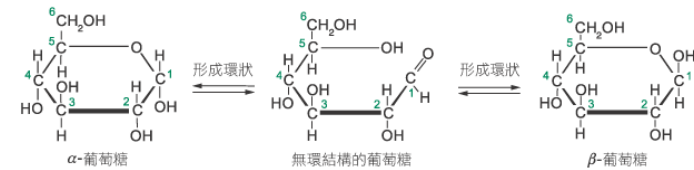
⑤蛋白質由氨基酸藉月太鍵合連結而成的天然聚合物.由於蛋白質是聚西先胺類,因此可加熱在酸性/鹼性環境下進行水解；(生成其中一種對映異構體).將食物中的蛋白質消化就是將蛋白質水解為氨基酸再經重新排列成身體所需的蛋白質。

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | 1. 鏈引發作用 $R\cdot + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \longrightarrow R - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\cdot$ |
| 2. 鏈繫延作用 $R - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\cdot + \text{CH}_2 = \text{CH}_2 \longrightarrow R - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2\cdot$ | 3. 鏈終止作用 $2R - (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n \text{CH}_2\text{CH}_2\cdot \begin{cases} \text{結合} \rightarrow R - (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_2 - (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n R \\ \text{歧化作用} \rightarrow R - (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n \text{CH} = \text{CH}_2 + R - (\text{CH}_2\text{CH}_2)_n \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases}$ |

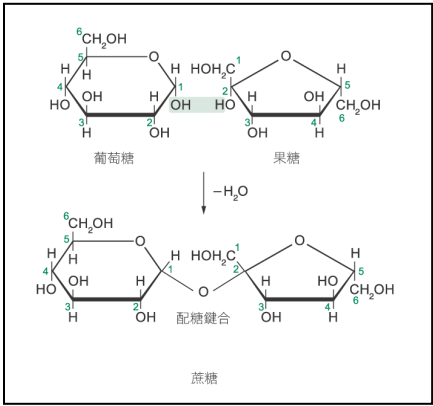
多糖

碳水化合物可以分為：單糖、雙糖和多糖。單糖是帶有甜味和具有小的相對分子質量的可溶結晶分子，它們不能藉水解作用轉化為更簡單的化合物，食物中常見的單糖的分子式是 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 。雙糖是帶有甜味的可溶晶體，分子式是 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ ，雙糖是由兩個單糖分子進行縮合反應而生成，過程中會消去一個水分子。多糖是由單糖組成的聚合物，通式是 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ，當中 n 是很大的數值（大至數千）。

葡萄糖能夠以無環的（即開鏈的）和環狀的結構存在。葡萄糖是一種己醛糖，它的無環結構含有一個醛基，固態葡萄糖不會以無環結構存在，它會以下列兩種環狀結構存在（即 α -葡萄糖和 β -葡萄糖），這兩種環狀結構的分別是在碳 C1 的 構型。當這兩種環狀結構的葡萄糖溶於水中時，它們會互相轉換，直至達致以下平衡狀態：



果糖除能夠以無環結構存在外，也能夠以六元環和五元環的環狀結構存在。果糖是一種己酮糖，因為它的無環結構含有一個酮基雙糖分子的形成：兩個單糖分子的羥基進行縮合反應，形成一個雙糖分子，過程中會消去一個水分子。在兩個單糖分子之間形成的鍵合稱為配糖鍵合。



合成聚合物

①加成聚合產生加成聚合物：聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚苯乙烯（PS）、聚氯乙烯（PVC）、聚四氟乙烯（PTFE）和聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA）

②縮合聚合產生縮合聚合物：尼龍、凱夫拉爾、滌綸和月尿甲醛。

乙烯的自由基加成聚合涉及的反應機理包括三個步驟：反應機理

聚氯乙烯（PVC）含有極性的 $\text{C}-\text{Cl}$ 鍵，導致聚合物鏈之間形成偶極-偶極間的相互作用，聚氯乙烯是強度較高的物料。

聚四氟乙烯（PTFE）的氟原子比氯原子大，故聚四氟乙烯的分子質量比聚乙烯大，導致其聚合物鏈之間的范德華力也相對較強。

月尿甲醛屬於熱固性塑膠，在聚合物鏈間形成交鍵。它一旦硬化後，便再無法通過受熱 而軟化或熔化，它是一種良好的熱和電的絕緣體。

低密度聚乙烯的支鏈阻礙聚合物鏈互相接，沒有特定的排列模式，而是鬆散地排列在一起（無定形的聚合物），其密度較低。

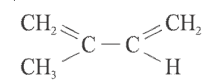
高密度聚乙烯是含有較少支鏈的長鏈分子，緊密地排列，形成巨大的結晶結構，其密度較高，同時，鏈與鏈之間的距離較接近，形成較強的范德華力。

尼龍和凱夫拉爾

兩者的相鄰聚合物鏈的酉先胺基之間形成強大的氫鍵，這些氫鍵把相鄰的聚合物鏈連繫起來使尼龍或凱夫拉爾變得堅固。凱夫拉爾較尼龍更堅固，因為尼龍中酉先胺基之間是碳鏈— $\text{C}=\text{O}$ 基團和 — $\text{N}-\text{H}$ 可以位於相反方向或同一方向。當 — $\text{C}=\text{O}$ 基團和 — $\text{N}-\text{H}$ 基團位於同一方向

時，聚合物鏈便不能呈直線，鏈與鏈之間形成的氫鍵的數量較少。但凱夫拉爾中酉先胺基之間是苯環；聚合物鏈中，所有 —C=O 基團和 —N—H 基團都是位於相反方向，使聚合物鏈十分對稱，凱夫拉爾的結構較規則，鏈與鏈之間形成的氫鍵的數量較多。

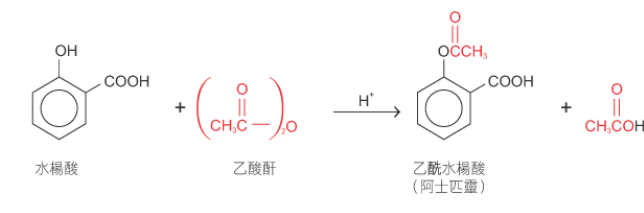
聚合物的硫化作用

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|
| 單體  | 聚合物鏈之間便形成 <u>由硫原子組成的短鏈</u> ，聚合物鏈不能隨意滑動。如果聚合物鏈之間存在較少交鏈，橡膠便會變得較柔軟、容易彎曲和富有彈性；相反亦然。 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|

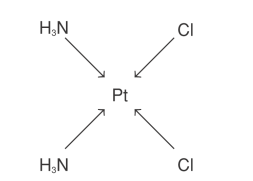
可降解塑膠

①生化聚合物、②光降解塑膠和③合成生物可降解塑膠。

36 藥物
亞士匹靈

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | 化學家證實柳樹的樹皮含有水楊酸（2-羥基苯酸），具有 <u>止痛和退熱</u> 功效；但水楊酸會產生不良的副作用（ <u>刺激和損害口腔和胃部內壁</u> ）。科學家透過改造分子的結構，製造出一種和水楊酸具有相同效能，就是把水楊酸 <u>乙酰化</u> 製成 <u>乙酰水楊酸</u> ，其後命名為阿士匹靈。 |
|------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

順鉑

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  | 科學家由細菌培養液中抽取含鉑的物質能夠阻止細胞分裂，順-二氯二氯合鉑(II)（[Pt(NH3)2Cl2]），亦稱為順-鉑。在細胞複製時，鉑能使脫氧核糖核酸無法正常複製以致細胞死亡。 注意!順鉑的幾何構型對它的反應亦是重要的，順鉑的幾何異構體，即反鉑，對治療癌症是無效的。 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

藥物的發展的主要階段

①導引化合物的發現②分子結構的修訂③配方的發展口服法非口服法④安全測試驗和臨床試驗和⑤獲准公開發售途

37 綠色化學

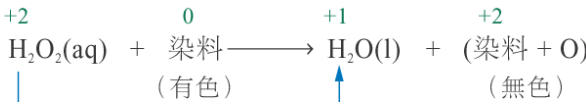
綠色化學是在設計、製造和使用化合物時，確保整個生產過程對環境造成的負面影響最低。

移除咖啡因：

移除咖啡因時使用三氯甲烷(有毒，對環境和人類的健康造成不良的影響)、二氯甲烷 CH2Cl2（它的毒性較低，可能會致癌）。
較新移除咖啡因的方法包括：利用水或二氧化碳。尤以二氧化碳為佳因為咖啡因都很易溶於超臨界二氧化碳，二氧化碳既無毒，又不會引致環境問題。

使用添加了錳基催化劑的過氧化氫作為漂白劑

氯漂白劑有幾個缺點：①部分氯氣會在漂白過程中逸出和②漂白過程中，可能生成有毒的含氯的有機化合物，會引致環境問題。
過氧化氫（H2O2）是一種帶黏性的液體，氧化能力極高。好處是漂白過程中，過氧化氫被還原為水。使用催化劑（例如氧化錳(IV)）能大大加快過氧化氫的漂白速度。



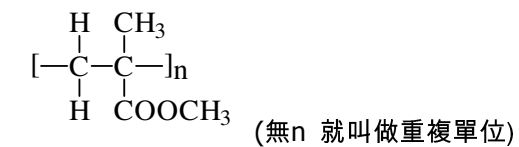
在紙的製造過程中，一般會使用氯從木質紙漿中去除木質素，這會引致環境問題。因為木質素會

和氯產生反應，生成二噁英。故我們利用 TAML活化劑則作為催化劑，加快過氧化氫轉化為羥基自由基的過程，加快過氧化氫的漂白速度。

補充資料：月尿甲醛和2-甲基兩烯酸甲酯的結構

月尿甲醛: $n \text{ H}_2\text{NCONH}_2 + n \text{ HCHO} \rightarrow -[\text{NHCONHCH}_2-]_n + (n-1)\text{H}_2\text{O}$

聚2-甲基兩烯酸甲酯的通式:

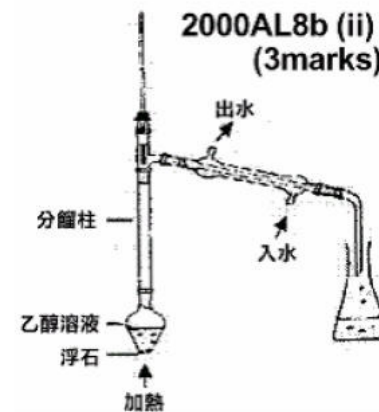


有機化學實驗題

| | |
|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| | <p>在一個製備苯酸的實驗里,把苯酸甲酯與氫氧化鈉水溶液的混合物在左圖所示的實驗裝置中加熱。問:反應完畢,把過量氫氯酸加進所得混合物中以沉澱,然後利用再結晶法把粗產物提純。概述該再結晶過程所涉及的步驟。(3 分)</p> <p>答:將粗產物(即苯酸)溶於少量熱水(或沸水)之中.再將該熱溶液通過槽狀濾紙以過濾出不溶性的雜質,而餘下飽和溶液則以錐形瓶收集,讓其冷卻,最終以吸濾法將生成的苯酸晶體分離.最後,用冷水來洗乾淨晶體。</p> |
|--|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

2001 AL 8aII 重結晶提純的步驟 (3 分)

- 1) 把微熱的溶劑加進含雜質的樣本中,直至樣本剛好溶解;
 - 2) 然後放入活性碳,
 - 然後加熱,
 - 3) 而除去帶有顏色的雜質。
 - 4) 將熱的混合物過濾,除去活性碳粒子。
 - 5) 讓濾液冷卻至室溫/以刮勺划瓶內的濾液,
 - 6) 最後用過濾法收集。
- ⊙ P.S: 碳的吸附作用可除去顏色溶質。
- (P.S: 結晶法:將溶液加熱至飽和,然後讓溶液冷卻至室溫,最後用過濾法收集。)



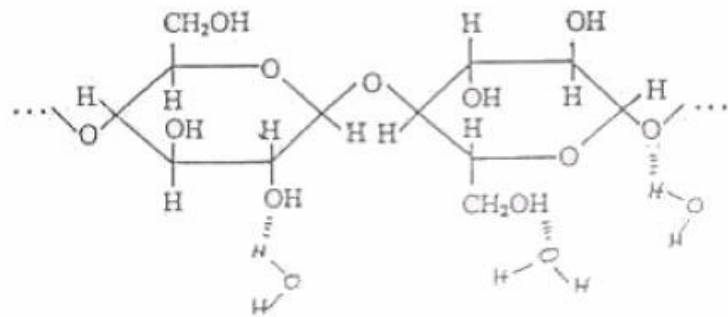
有機化學題選

2000 ASL 10b(ii) 問: 乙烯與溴在有NaCl(aq)的條件下起反應,除生成1,2-二溴乙烷外,亦生成1-溴-2 氯乙烷.解釋這現象。

思考方向: NaCl(aq)中的Cl⁻是攻擊碳陽離子CH₂BrCH₂⁺的親核體。

1997 ASL 8b(iii) 問: 試根據兩種聚合物,分別是滌綸和棉(一種纖維素)的結構,解釋為什麼滌綸製衣物乾得較快。

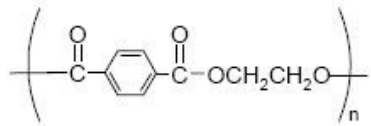
答: 由於纖維素有很多-OH 官能基,因此能和水產生很多氫鍵令棉製衣物的乾得較快。



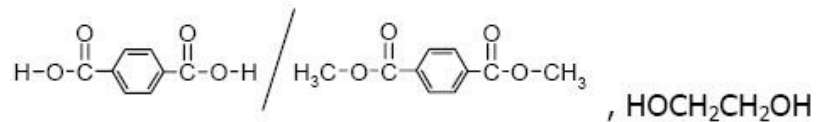
While along the polymer of terylene, the no. of hydrophilic groups

($-\text{C}-$ and O) is much fewer and a smaller no. of water molecules can be bonded per unit length of the polymer.

滌綸的結構：



1999 AL 單體：



滌綸的製造是縮合聚合反應是指單體利用官能基之間的作用,令單體分子連結在一起而生成聚合物的反應,反應過程中還會有一些細小的分子被消去.加成聚合反應則不同,是指單體分子互相重複連結而生成聚合物的反應.在反應的過程中,沒有聚合物以外的物質生成,單體分子在組成聚合物時亦不會失去任何原子.在自然環境下,滌綸會被細菌/西每將酯的官能團水解。

1997 ASL 8b: 問: 簡要解釋為什麼酸可令滌綸製衣物破損

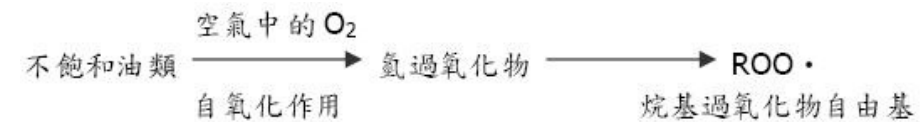
答: 由於是一種聚酯,稀酸會催化酯的水解,令聚合物的連結斷裂,生成羧酸及醇類,因此酸可令滌綸製衣物破損。

2000 PII 7b: 蛋白質水解時,如果其結構有”酯”官能基,亦會同時水解。

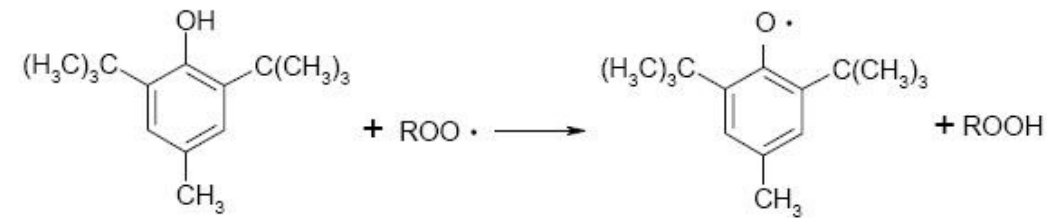
化學與社會精華

2001 AL 6c: BHT 作為防止不飽和油類酸敗的功用 (3 分)

不飽和油類的酸敗是一個自由基連鎖反應

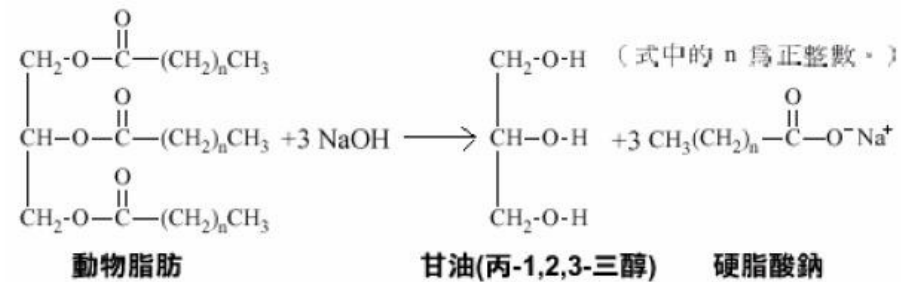


BHT 將其-OH 基團中的氫原子給予烷基過氧化物自由基後,生成穩定的自由基,遂終止上述的連鎖反應。



⊙ P.S: 是ROO·參與上述反應,而不是RCOO·

肥皂的製備 (2000AL, CE 程度)



清潔劑：結構中有一條疏水性/非極性的長烴鏈，可溶於油性污漬。另一部份則有親水性/極性/水溶性/可與水形成氫鍵，能夠將油性污漬帶到水溶液中，形成水溶性的微泡。

13：防止酸敗：防止氧化酸敗 ⇒ 用抗氧化劑----BHA/BHT。防止水解酸敗 ⇒ 脫水

1995 ASL 14. 寫一篇關於有機化合物的同分異構的文章。(15 分)

14. Chemical knowledge

Introduction:

--Definition of isomerism: the occurrence of more than one structure for a given molecular formula.

--the ability of C to catenate and to form stable C-C single bond and multiple bond can give rise to a number of structures for a given formula.

Structural isomerism: isomers that differ because their atoms are in a different order

--different carbon chain

e.g. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ and $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$

(any example of function isomer)

--different position for the functional group

e.g. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ and $\text{CH}_3\text{CHClCH}_3$

(any example of position isomer)

-- different kind of functional group

e.g. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ and CH_3OCH_3

(any example of function isomer)

(Stereoisomerism): isomers that differ in the arrangement of atoms/ groups of atom in space

--Geometrical isomer

(9M)

1996 ASL 15. 碳是一個獨特的元素。它所生成的化合物數目繁多。寫一篇文章論述自然界中碳的存在、其生成大量化合物的能力，以及這些碳化合物的重要性。(15 分)

15. Chemical knowledge

A. Occurrence of carbon in nature (Any THREE of the following + elaboration)

- As elemental carbon: diamond, graphite and in coals and anthracite

- as CO_2 : from respiration, decomposition of living organism, burning of fuel

- in minerals such as malachite (basic copper carbonate), magnesite (magnesium carbonate) and calcite (calcium carbonate)

- in living organisms as proteins, carbohydrates, fats and oils

- in crude oil: mainly as hydrocarbons.

B. Ability of C to form a large no. of compounds (any THREE of the following)

- the ability to catenate: C forms strong covalent bond with itself

- the ability to form single and multiple bond

- combination with other elements (such as N, O, Cl) to give functional groups with different properties.

- electronegativity of C is not too low or too high resulting in weak polarity in C-X bonds. (X is another element). Thus not easily attacked by polar substances.

C. Importance of carbon compounds (any THREE of the following)

- carbon dioxide in photosynthesis/keeping the surface of the earth warm

- lime stone: for making building material such as cement and concrete

- crude oil: for the production of fuels and petrochemicals including plastics, fertilizers, drugs, pesticides, detergents, dyes, cosmetics, etc

- in living organisms: carbohydrates as source of energy, proteins for body building, vitamins for growth and repair. (9M)

1997 ASL

15. 鹵烷廣泛地應用於工業和日常生活中，但一些國家取締某些會導致環境問題的鹵烷。寫一篇文章論述鹵烷的用途，以及被取締鹵烷所導致的環境問題。(15分)

15. Chemical Knowledge

A uses of haloalkanes

(any Four of the following used. For each use, 1/2 marks for stating the use; 1/2 marks for the

property/properties on which the use is based ; 1/2 marks for an appropriate example)

--Solvent : haloalkanes can dissolve most organic compounds e.g. CHCl_3 and CCl_4 used as solvent in laboratory ; CH_2Cl_2 as thinner etc.

--Fire extinguisher :flammability decrease in no.of halogen atoms/high vapour density can blanket fire/electrical insulator e.g. BTM & BCF for putting out electric fires

--Aerosol propellants :high vapour pressure/low b.p.e.g. CFCs.

--Refrigerant : low toxicity /high latent heat of vaporization e.g. Freons

--Synthetic reagent : haloalkanes readily undergo substitution / elimination to give alcohols alkenes ,nitriles etc. + example

--Organochlorine pesticide : kills insects by destroying their central nervous system e.g. DDT

B. Environmental problems associated with banned haloalkanes

Ozone depletion

--Ozone in the stratosphere :can reduce the amount of harmful UV radiation reaching the ground (amount of O_3 is quite steady)

--Discussion of how CFCs can affect the amount of ozone in the stratosphere : the mechanism ;every molecule of CFCs can destroy thousand of O_3 molecules

--The environmental problems: reduce crop yield/high incidence of skin cancer

Organochlorine insecticides e.g. DDT /lindane

--toxic to cold-blooded creatures such as fishes; interfere with the calcium metabolism in birds/fat-soluble , accumulates up a food chain to a lethal level

--non-selective, causes disturbance to nature's ecological balance

Global warming

--CFCs can efficiently trap IR radiation reradiated from the earth causing global warming

--effect of global warming : air circulation and rainfall patterns may change/melting of polar ice caps/ecosystems may be disrupted

15. 「 燃煤發電廠會導致環境問題。」闡釋以上的陳述句,並建議可紓緩有關問題的措施。(15 分)

15. Chemical Knowledge

A Environmental problems caused

(Maximum 1 1/2 marks for each pollution problem + some elaboration ;11/2 marks should only

be awarded to very good answers)

--greenhouse effect: emission of CO_2 produced by combustion of coal cause global warming

--air-borne particles : cause damage to respiratory system/combination of N_2 & O_2 to form NO_x

--industrial smog : a mixture of fly ash ,soot , SO_2 and volatile organic compounds (VOC); reduces visibility/toxic

--thermal pollution : discharge of hot water from cooling system into rivers/seas, causes a decrease in DO in water

--solid waste : solid residue from the burning of coal(Also accept photochemical smog)

B. Measures to reduce the environmental problems

(Any 3 of the following)

--installation of electrostatic precipitator to reduce the amount of suspended particles emitted

--installation of scrubbers (flue gas desulphurization system): wash flue gas with alkaline solution to remove SO_2/NO_x

--landfill : bury solid waste

--limitation of S content in fuels

(9M)

1999 ASL

15. 寫一篇文章論述乙烯的化學反應及其在工業上的重要性。(15 分)

- structure of ethene, C=C as an electron-rich centre (max.1)
- catalytic hydrogenation (max. 1)

Ni/Pt/Pd

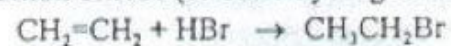


- electrophilic additions (max. 3)

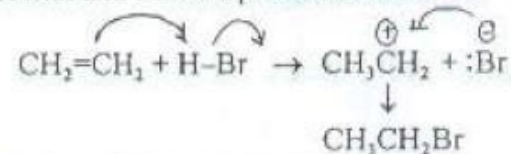
- Addition of halogen (e.g. Br₂) in appropriate solvent



- Addition of HBr (or other hydrogen halides)



Mechanism : electrophilic addition



- Hydration of ethene (max. 1)

catalytic hydration using a supported H₃PO₄ catalyst

(1) c.H₂SO₄



(2) H₂O

- Glycol formation (max. 1)

neutral MnO₄⁻



(test for unsaturation)

- Polymerization (max. 1)

peroxide



(Also accept the use of Ziegler Natta catalyst.)