

有機化學筆記 (第七版)

12.1 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。

12.2 碳的獨特性：碳的自連能力導致大量碳化合物的存在

12.5 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 > 腈 > 醛 > 酮 > 醇 > 胺 > 炔 > 烯

12.6 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) 幾何異構	<u>因 C=C 的剛性而引起的</u> 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: 同一側有相同的原子或基團</u> ④ 反式異構中, <u>偶極矩被互相抵銷, 沒有極性出現, 令其沸點較低.</u> ⑤ 對於 <u>順-丁烯二酸</u> , 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</u> , 令 <u>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>先轉為順式異構</u> 後, 才進行反應.
b) 對映異構	又稱 <u>旋光異構</u> , 含有唯一的手徵性碳原子*
特點:	① <u>對映異構體</u> 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.

●*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?

有機化合物的製備和提純(參考課本 p.98-108)

①快接儀器	參考 p.99 及 p.109 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°C) 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, 變得更爆炸性
⑧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.
⑨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 = C_nH_{2n+2} ，烯烴 = C_nH_{2n} ，醇 = $C_nH_{2n+1}OH$ ，酸 = $C_nH_{2n+1}COOH$

13.1 烷烴 (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)熱裂解(高溫,高壓,無氧),缺點:不能控制產物,成本高; b)催化裂解(以 SiO_2 或 Al_2O_3 , 即破瓷片作催化劑)
③脫羧作用	$\begin{array}{c} O & NaOH & O & 鹼石灰(如 CaO) \\ & & & \\ R-C-OH & \xrightarrow{\quad} & R-C-O^-Na^+ & \xrightarrow{\text{熱}} R-H + CaCO_3 \end{array}$
④加氫作用	e.g $CH_3CH=CHCH_3 + H_2 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_3$ (使用 Pt/Ni)

⑤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)引發步驟	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)
	$Cl-Cl \xrightarrow{h\nu} 2Cl\cdot \quad (\text{這過程稱為均裂作用,適用於非極性分子})$
2)傳播步驟	連鎖反應,自由基和分子反應,生成自由基
	$Cl\cdot + H-CH_3 \longrightarrow H-Cl + \cdot CH_3$ $Cl-Cl + \cdot CH_3 \longrightarrow Cl\cdot + CH_3Cl$
3)終止步驟	兩個自由基反應,而失去活性
	e.g $Cl\cdot + \cdot CH_3 \rightarrow CH_3Cl$

13.2 烯烴

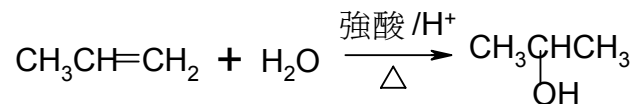
烯烴製備方法

①醇脫水，實驗條件：濃 H_2SO_4 (作脫水劑)， $180^\circ C$

e.g $CH_3CH_2-OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$

(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

e.g $CH_3CH(Br)CH_3 + NaOH \rightarrow CH_3CH=CH_2 + NaBr + H_2O$

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)

e.g CH_2-CH_2 (二鹵化物*) $\rightarrow CH\equiv CH + 2HCl$

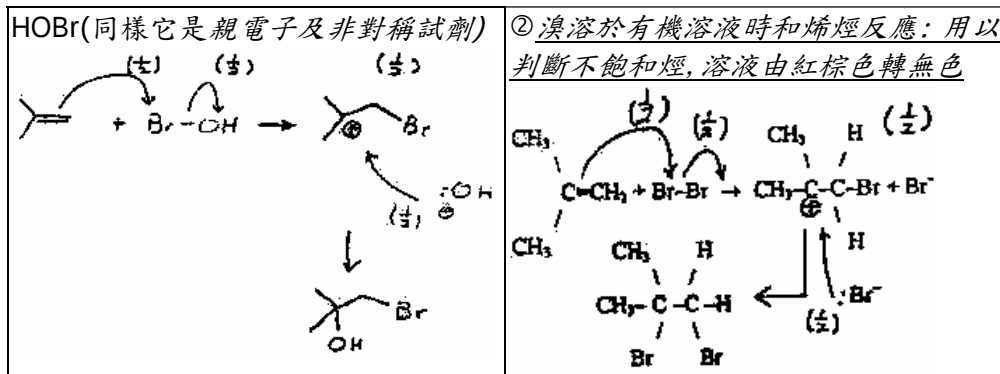
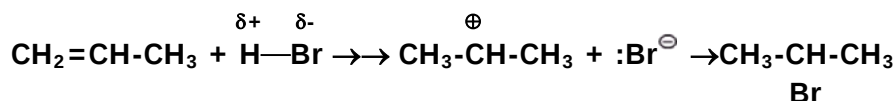
*二鹵化物是由烯烴和 X_2/CCl_4 的親電加成反應生成的。

P.S: 二鹵化物加 Zn 粉加熱又會變回烯烴

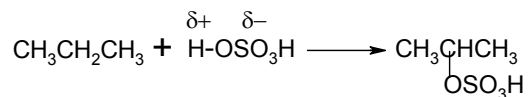
烯烴的反應 ①溴水與烯烴的反應 $\therefore Br_2 + H_2O \rightleftharpoons HOBr + HBr$

$\therefore$ 這是溴化氫(HBr)與烯烴的親電子加成反應

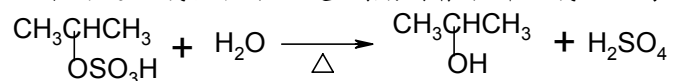
HBr(它是親電子及非對稱試劑)



③烯烴與硫(VI)酸 (濃硫酸) (機理略)



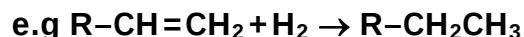
如果將這生成物和水一起加熱,則會水解生成**二級醇**(類似催化水合作用)



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,

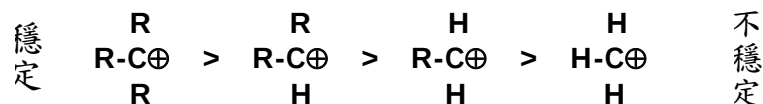
令分子體積增加,增加分子間的作用力,使其硬化.



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)

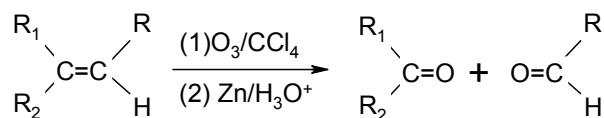


$\therefore \text{CH}_3$ 為推電子基團,能把正電荷分散,因此前者穩定性較高

P.S 缺電子的碳是指因負電性而產生的一種現象.

⑤ 臭氧分解作用(又稱氧化斷裂)

生成物: 醛類(當原始物的 $\text{C}=\text{C}$ 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 $\text{C}=\text{C}$ 的位置

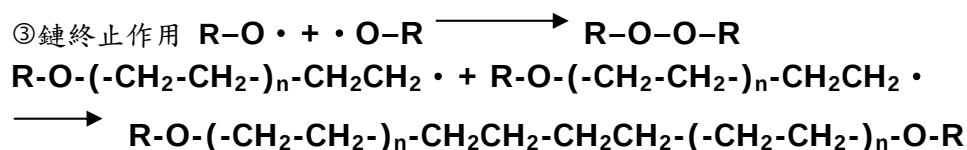
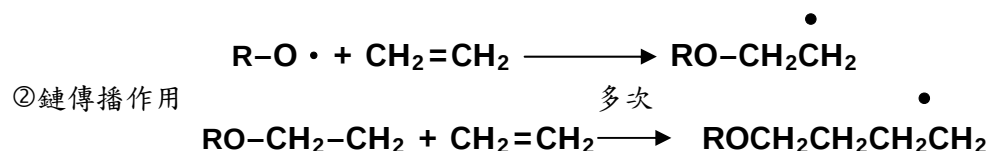
2) 若生成物只是一直鏈式的有機物,則代表原來的反應物具有環狀結構.

3) $\text{Zn/H}_3\text{O}^+$ 是用以令醛和酮不繼續氧化.

⑥ 烯烴的聚合作用

(a) 聚乙烯(自由基加成聚合)

使用一過氧化物*參與反應,例如 H_2O_2 ; 由於過氧化物是一不穩定的物質($\cdot\cdot$ 兩氧原子的孤偶電子斥力大,使 σ 鍵易被破壞),因此容易進行均裂作用,產生自由基,引發反應.



Remark: 上述方法是用於製備**低密度聚乙烯**(即排列不整齊的聚乙烯),它是用於製造膠紙,膠袋及包裝膠紙.而**高密度聚乙烯**(即排列整齊的聚乙烯)需利用齊格勒-那塔法製備,它可用於膠盆,用完即棄針筒等.(參考 1996ASL(13b(ii)))

(b) 聚丙烯: 利用齊格勒-那塔法生成(用於生產繩索,傢具及地毯)

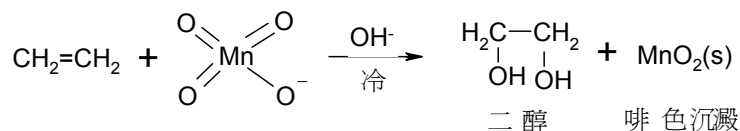
這方法產生的聚丙烯的所有甲基都排列在碳鏈的同一面,令分子裝填得更緊密.

(c) 聚苯乙烯: 分子間的引力較聚乙烯為大,這令聚苯乙烯較聚乙烯為硬.

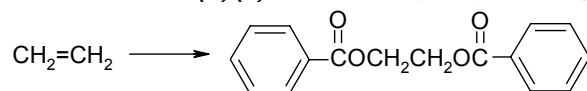
因為苯環之間有較大的誘發偶極-誘發偶極作用力.(燃燒時生成 HCl)

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) 加入溴的四氯化碳溶液,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 → 二醇 (氧化); 2) 一級醇 → 二級醇 (先脫水,再水合)

13.3 芳香烴(苯)

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

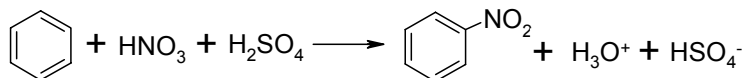
* 苯中 C-C 鍵長介乎單鍵/雙鍵之間,鍵長相等

苯的結構: 碳原子作 sp^2 雜化,並排列成平面六元環,離域大 π 鍵, C-C-C 間的鍵角為 120° , 並具有共振結構

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

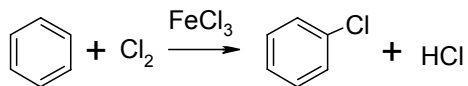
③ 苯的**親電子取代反應**

(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 H_2SO_4 及濃 HNO_3 (以 1:1 比例混溶)



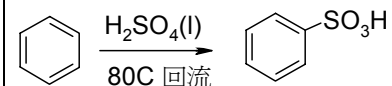
(b) **鹵化作用**

實驗條件: FeX_3
(i.e.想加 Cl,就用 FeCl_3), 60°C

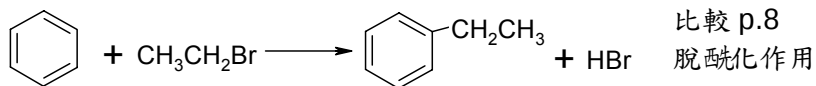


(c) **磺化作用**

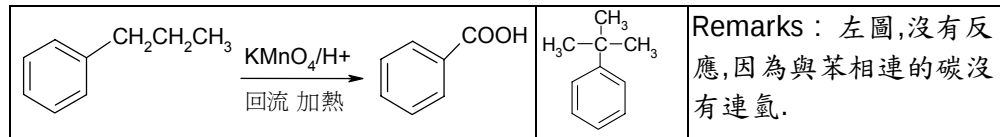
實驗條件: 濃 H_2SO_4 , 80°C ,回流加熱
或 發煙硫酸, $30-50^\circ\text{C}$



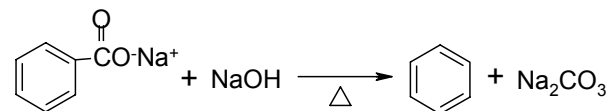
(d) **烷基化作用** 實驗條件: AlX_3 (想出 Cl,就用 AlCl_3)



④ **苯的劇烈氧化作用** 實驗條件: 酸化錳(VII)酸鉀即 $\text{KMnO}_4/\text{H}_3\text{O}^+$,回流加熱



補充: **脫羧作用**



13.4 鹵代化合物: 一級,二級,三級鹵烷

芳基鹵的穩定性: 鹵素原子很難被取代, $\therefore \text{X}-\text{C}_6\text{H}_5$ 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($-\text{CH}_3$),負誘導效應如鹵素及硝基($-\text{NO}_2$)

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 + X_2/CCl_4

② 烷基鹵化(自由基取代)反應: $\text{R}-\text{H}$ (過量) + $\text{X}_2 \rightarrow \text{R}-\text{X} + \text{HX}$ (陽光之下)

③ 醇的反應(生成鹵化物): [酚不會和 PBr_3 , HX 反應]

$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{NaX} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (需回流加熱)

$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{HX} \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{X}$ (需加熱) + H_2O

$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{SOCl}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{SO}_2(\text{g}) + \text{HCl}(\text{g})$ (需加熱,純度高)

$3\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{PX}_3 \rightarrow 3\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{X} + \text{H}_3\text{PO}_3$

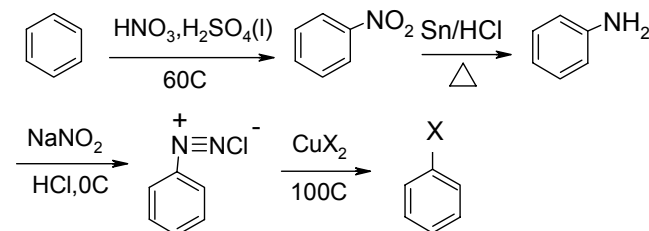
※ $\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OH} + \text{PCl}_5 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$
醇(包括酚) 氯代烷 白色刺鼻氣體

(P.S: $\text{HCl} + \text{AgNO}_3(\text{aq}) \rightarrow \text{AgCl}(\text{s})$ 白色沉澱)

④芳基鹵的製備

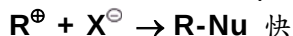
a) 苯的鹵化作用 $+X_2$ 及 FeX_3

b) 重氮苯鹽的反應(散德邁耳反應)



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 = $k[R-X]$, 一級反應)



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 = $k[R-X][Nu^{\ominus}]$)



S_N2 : 二級反應

3°RX	2°RX	1°RX	CH ₃ X
傾向進行 S_N1 反應			

- (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)
- (b) 離去基團的性質: 好的離去基團 (如 I^-) 有利 S_N1 反應的進行 ($C-I$ 鍵很弱)

(c) 電子效應: 因 $-CH_3$ 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 $-CH_3$, 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.

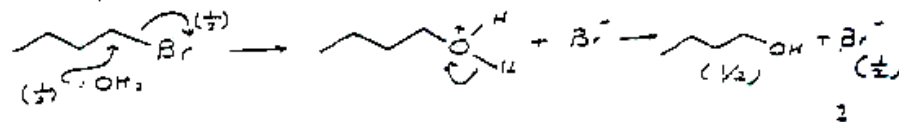
比較一級、二級和三級鹵烷的水解速率

由於 S_N1 比 S_N2 快, 所以三級鹵烷在室溫下就能和 硝(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! $AgCl(s)$ 為白色, $AgBr(s)$ 為淺黃色, $AgI(s)$ 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 H_2O 為 Nu)

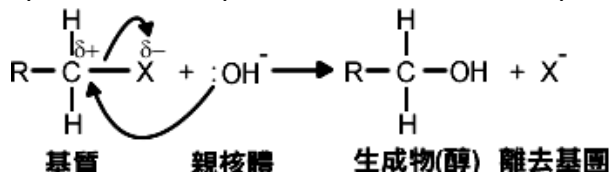
(ii) ↑ Nucleophilic substitution



在上述反應中加入乙醇是用作提高 1-溴丁烷的溶解度.

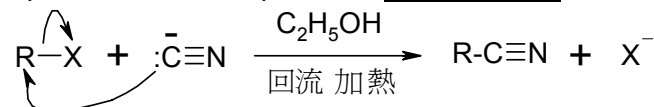
課程內的親核反應

a) 與 $NaOH$ 反應 (鹵代烷變醇, 製備醇的方法)



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 $C \equiv N$)



e.g. $CH_3CH_2CH_2Br + KCN \rightarrow CH_3CH_2CH_2CN + KBr$

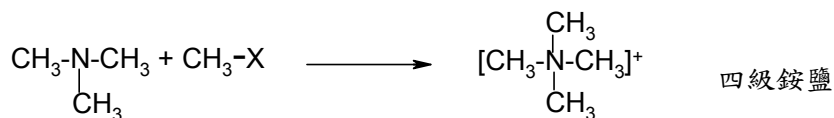
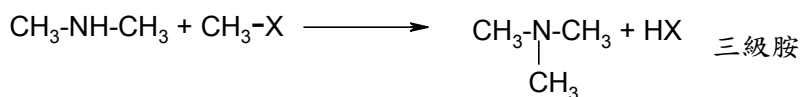
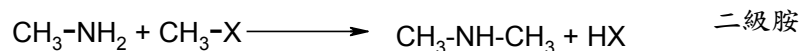
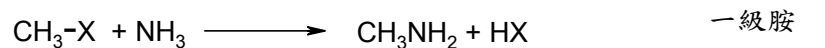
水解作用: $CH_3CH_2CH_2CN + H_3O^+ \xrightarrow{\Delta} CH_3CH_2CH_2COOH$

(注意! 要將羧酸變回腈, 要先變酰氯, 再變酰胺, 再用 p.12 的脫水作用生成腈)

還原作用: $CH_3CH_2CH_2CN \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$ (① $LiAlH_4$ / 乙醚 ② H_2O)

[比較 p.8 HCN 與 $C=O$ 的反應]

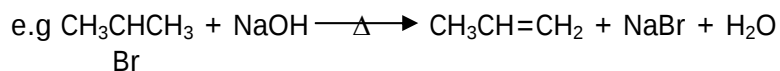
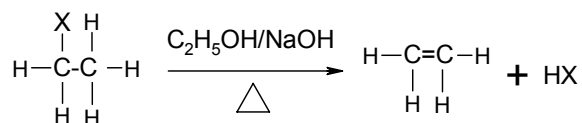
③ 烷基鹵與氨反應 (這方法能用作 製備各級胺, 並延長碳鏈, 參考 p.13)



* 過量 NH_3 將生成一級胺,相反,過量 CH_3X 將生成銨鹽,
此反應其實是鹵化物的氨解作用, R-X 和 NH_3 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 $\rightarrow$ 生成烯烴; 回流加熱 $\rightarrow$ 生成炔烴



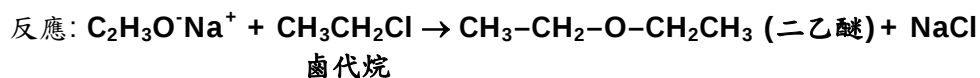
有利消去反應而非 S_N 反應的因素：1) 以 ROH 代替水作溶劑 2) 高溫

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那一方(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



(P.S: 同樣,上述反應可能會進行消去反應,生成 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$)

乙醇之間在較低溫度亦會反應生成二乙醚)

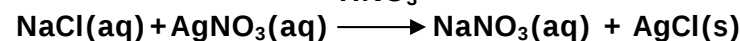
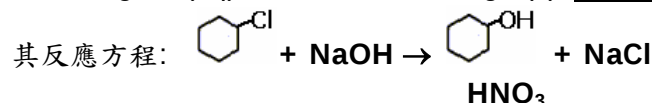
③鹵化物的用途 a) 乾洗溶劑: 三氯乙烯($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$)或四氯乙烯($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$)
優點: 不易燃,易揮發,對衣物纖維破壞較小。

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

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

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。



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)

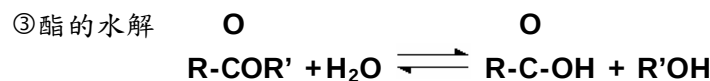
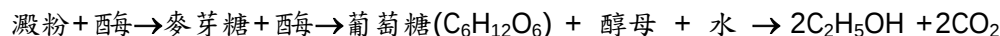
本節的思考與重溫! 1) 一鹵化物 $\rightarrow$ 二鹵化物 [先消去後加成];

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

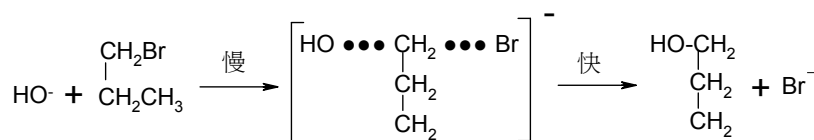
13.5 羥基化合物：一級,二級,三級醇和酚

製備方法 ①烯烴的催化水合作用[注意!直鏈烯烴只會生成二級醇(乙醇除外)]

②發酵作用 (實驗條件: 酵母,水和無氧環境下)



④鹵化物水解(適用於一級及二級醇*,是一 $\text{S}_\text{N}2$ 反應)



*因為三級鹵烷易進行消去反應,因此不宜用三級鹵烷製備三級醇。

此反應需用水加熱,因為它是弱的親核體;

^注意!活潑性 $RI > RBr > RCl$, 因為 $R-I$ 鍵較弱,而 I^- 又是良好的離去基團

⑤ 羰基化合物的還原

催化劑(a): 先(1) 四氫合鋁酸鋰($LiAlH_4$)/無水乙醚, 後(2) 水

催化劑(b): 四氫合硼酸鈉 ($NaBH_4/H_2O$)

只可使用(a)的反應

(i) 酸 $R-COOH \rightarrow RCH_2OH$ (一級醇)

(ii) 酯 $R-COOR' \rightarrow RCH_2OH + R'OH$ (前者必為一級醇,後者則未必)

使用(a),(b)均可的反應

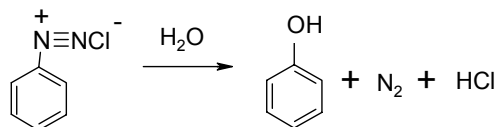
(iii) 醛 $R-CHO \rightarrow RCH_2OH$ (一級醇)

(iv) 酮 $R-CO-R' \rightarrow R-CH(OH)-R'$ (二級醇)

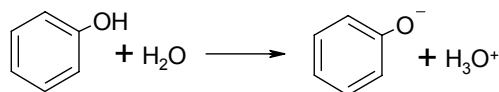
P.S (V) 腈 $R-CN \rightarrow R-CH_2NH_2$ (p.4 曾提及的腈還原反應)

⑥ 烯烴被高錳酸鉀氧化生成二醇(參考 p.3)

⑦ 酚的製備: 只考重氮苯鹽水解(參考 p.6)

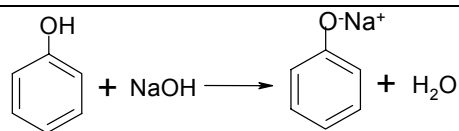


比較酸,醇和酚的酸性(羧酸>酚>醇) --- 電離後的共軛鹼穩定性越高,酸性越高



與 $NaHCO_3(s)$ 及 $NaOH(aq)$ 的反應

	$RCOOH$		$R-OH$
$NaHCO_3(s)$	✓	X	X
$NaOH(aq)$	✓	✓	X

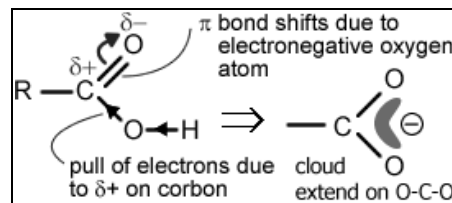


酚的共振結構:

苯氧根離子共振結構:

醇:

--	--	--



∴ 酸及苯氧根離子的 C-O 鍵級大於 1 (離域作用) ∴ 較為穩定

對於醇方面,由於 CH_3 為推電子基團,所以其共軛鹼較不穩定,酸度較低

注意! 酚較苯氧根離子不穩定,因為酚的共振結構內有正和負電荷 (即電荷分離現象), 而苯氧根離子則沒有 (酚和鈉反應生成苯氧鹽+氫氣)
 $RCOOH + NaHCO_3(aq) \rightarrow RCOONa + CO_2(g) + H_2O(l)$

醇的物理性質 相近分子量沸點: 三級醇>二級醇>一級醇>羰基化合物>烷烴

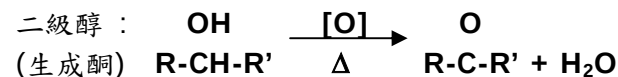
因為越多 -OH 基團,越多分子間的氫鍵存在,因此沸點越高。

醇的反應 ① 鹵化物的生成 (即醇 + PCl_5 那類, 參考 p.4)

② 氧化作用 (分辨一級/二級/三級醇的方法)



[O] 可以是 $K_2Cr_2O_7^{2-}/H^+$ 或 $KMnO_4/H^+$, 如果是 $KMnO_4/OH^-$, 會生成 $R-COO^-$



三級醇 + [O] $\longrightarrow$ 沒有反應

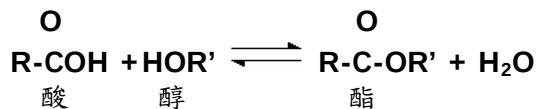
③ 脫水作用 (酚不會和酸反應生成醚, 應先與 $NaOH$, 再和酰氯反應)

(a) 分子內: 過量濃 $H_2SO_4, 180^\circ C$	(b) 分子間: 較低溫度/過量的醇
$CH_3CH_2OH \rightarrow CH_2=CH_2 + H_2O$ 烯烴	$2R-CH_2-OH \rightarrow R-CH_2-O-CH_2-R + H_2O$ 對稱醚

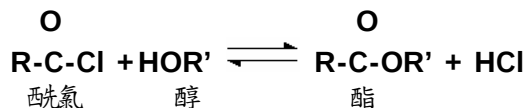
* 三級醇最易脫水, 一級醇最難脫水

④酯化作用

(a)與 RCOOH 的反應 (實驗條件:濃 H₂SO₄,回流加熱)



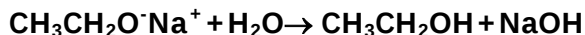
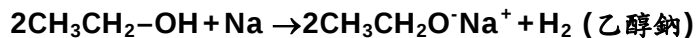
(b)與酰氯的反應



(c)與酸酐的反應

生成率較低,一般傾向在鹼性環境下酯化;可加入過量的醇或移走水分來改善效果

⑤與活潑金屬的反應(反應較溫和,視為棄置活潑金屬的好方法)

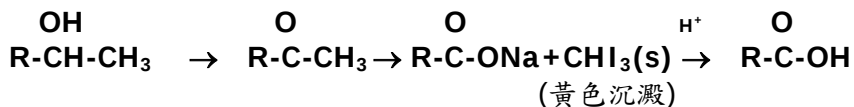


⑥由醇鈉(強親核體)生成烷氧化物(即醚,參考 p.6)

⑦**碘仿反應** --- 特點: 能縮短碳鏈長度,並生成酸根離子

用途: 用於辨別物質是否具有 O 或 OH 這兩種官能基。
 $\text{CH}_3-\text{C}-$ (甲基酮) $\quad \text{CH}_3-\text{CH}-$

反應條件: I₂/NaOH (實際上 $2\text{NaOH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{NaIO} + \text{NaI} + \text{H}_2\text{O}$
 然後 NaIO 再和二級醇/甲基酮反應)



乙醇/二級醇 $\quad \quad \quad$ 酮 $\quad \quad \quad$ 酸根離子 $\quad \quad \quad$ 酸

注意!一級醇中只有乙醇有此反應,所有三級醇都沒有反應

辨別一級,二級和三級醇: 盧卡斯試驗

條件:無水,室溫, **盧卡斯試劑**: [無水 ZnCl₂,濃 HCl]

15 分鐘內沒有轉混濁 → 1°

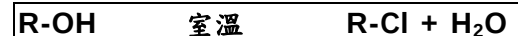
5 分鐘左右出現混濁 → 2°

反應方程:

濃 HCl 及 ZnCl₂ (混濁)

很快出現混濁 → 3°*

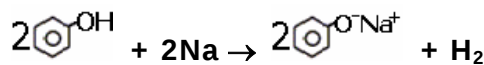
高溫下亦沒有混濁 → 酚



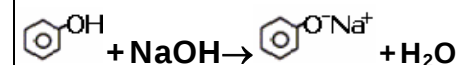
*∴三級醇很快與 HCl 反應,生成不溶的氯代烷(S_N1 反應,3°碳陽離子較穩定)
 鋅離子與醇中的氧原子緊密地結合,令 C-O 鍵變弱,並形成較好的離去基團。
 (盧卡斯試劑也被視為鹵化物的其中一種製備方法)

酚的反應

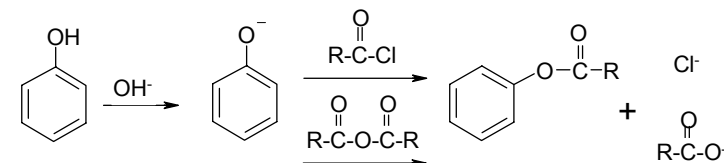
(a)與鈉反應



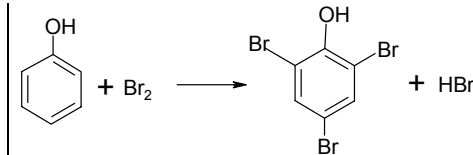
(b)與氫氧化鈉反應



(c)酯化作用

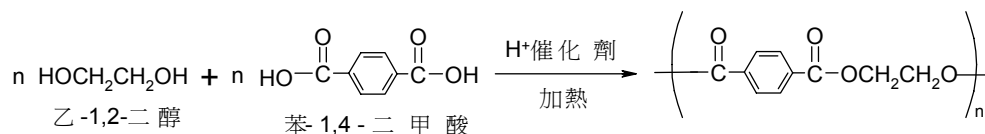


(d) 鹵化作用



醇的用途: 醇能作溶劑,乙醇更能用作飲料及作為汽車燃料*

乙-1,2-二醇是用作抗凍劑和製造滌滌原料(苯-1,4-二甲酸)



*因為乙醇含較高百分比的氧原子,能有較高的燃燒效率,減少一氧化碳的形成。

13.6 羰基化合物

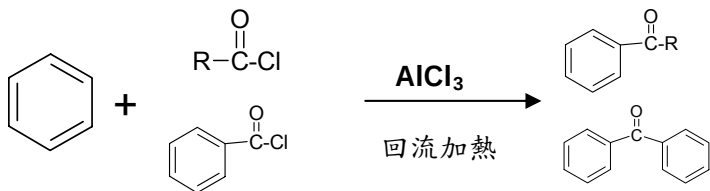
物理性質: (1) 含極性很強的羰基 ⇒ 沸點比分子量相近的烷烴為高。

(2) 醛和酮分子間並沒有氫鍵 ⇒ 沸點較醇或酸為低。

(3) 溶於水時會與水分子生成氫鍵 ⇒ 低分子量的醛和酮是非常溶的。

醛和酮的製備 ①生成醛(酮) → 氧化一級醇(二級醇)(參考 p.7)

② 弗立德-克拉夫脫酰化作用 (比照 p.4 烷基化作用)

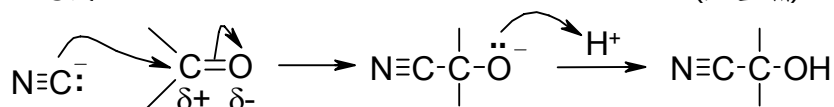


親核加成反應

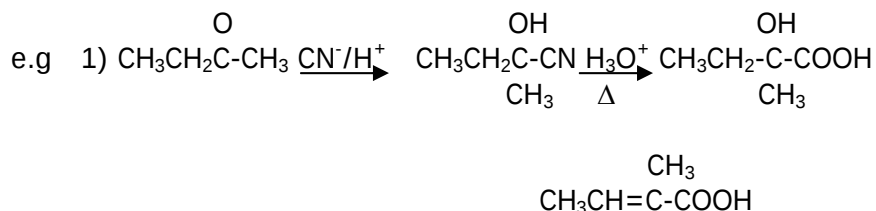
中介效應令羰基具極性, C 帶 δ^+ , 吸引親核體進攻, 相反 O 帶 δ^- , 吸引親電體.

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

反應機理:



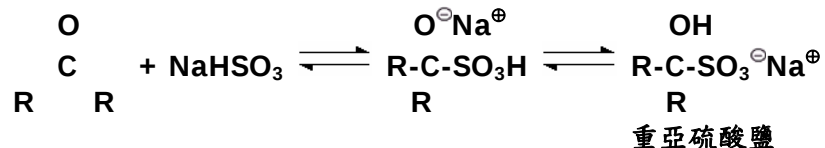
首先親核體進攻羰基上的碳, 而 C-O π 鍵的一對電子轉移到氧原子上, Nu 可以是中性或負電荷的物質, 但至少有一對電子可形成配位共價鍵, 接著多電子的 O 將一對電子轉移至親電體



*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^- 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^- 濃度 $\text{HCN} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}$

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)

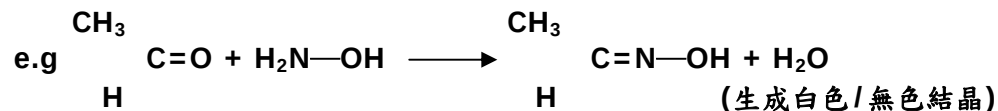
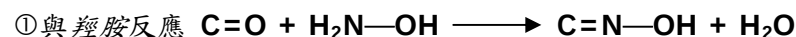


注意! 對於重亞硫酸鹽溶液再加入**酸或鹼**, 會使 HSO_3^- 轉回 SO_2 或 SO_3^{2-} , 平衡位置向左移, 再度生成羰基化合物.

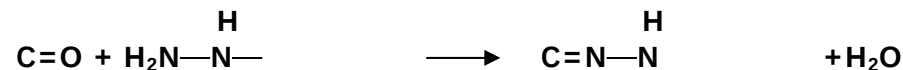
(b)提純流程

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



②與**2,4-二硝基苯肼**(班特尼試劑)的反應(優點:有**橙紅色沉澱**生成)

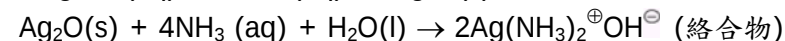


*所有**縮合生成物**均有不同的熔點, 因此我們可把縮合生成物溶於甲醇再進行**結晶提純**, 風乾後可**量度它們的熔點**, 再從資料手冊查出原來的反應物是什麼.

氧化作用

①與**托倫斯試劑**(**銀鏡試驗**, 用以分辨醛和酮, 反應前需清洗試管)

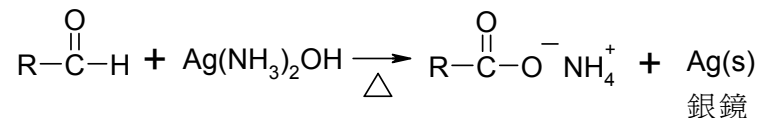
製備方法: $2\text{AgNO}_3(\text{aq}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NaNO}_3$



上述製備中亦可一開始就用氨水, 直至氨水過量沉澱消失為止.

⚠警告! 乾燥的托倫斯試劑具有爆炸性.

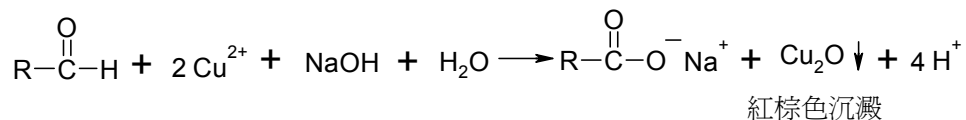
反應:



O
 $\text{R}-\text{C}-\text{R}' + \text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH} \xrightarrow{\Delta} \text{沒有反應}$

②菲令氏試劑(用以分辨醛和酮,產生紅色沉澱)

製備方法(不太考!) $\text{CuSO}_4 + \text{酒石酸鈉} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Cu}(\text{酒石酸})$ [深藍色]



注意! 菲令氏試劑對芳香族醛的反應很慢,甚至沒有反應.

因此適宜用以分辨脂肪醛和任何的酮.

③醛變酸(酮只會劇烈氧化,因為將酮氧化需拆除 C-C 單鍵)

較強的氧化劑: KMnO_4/H^+ 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$ (參考 p.6, 可用來分辨醛/酮)

較溫和的氧化劑: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ (硝酸銀氨溶液, 又稱托倫斯試劑)

菲令氏溶液 (鹼性 Cu^{2+} 溶液與酒石酸鹽結合)

還原作用 ①碘仿反應→ 參考 p.7

②與 LiAlH_4 (四氫合鋁酸鋰)或 NaBH_4 (四氫合硼酸鈉)的反應→ 參考 p.8

氫化作用 $+\text{H}_2$ 及催化劑 Pt/Ni , 醛(酮)將被還原為一級(二級)醇

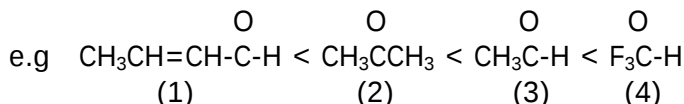
羧基化合物的用途

①利用甲醛製備熱固性塑膠-脲甲醛樹脂. 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.

② 醛→ 酮
 一級醇→ 二級醇

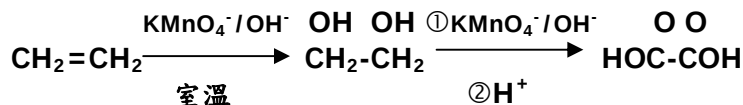
13.7 羧酸及其衍生物 (易讀更新版 Version 3)

羧酸的製備

①腈或酰胺的水解 (參考下頁綜合反應圖)

②各類氧化作用: 醇, 醛, 烷基苯及甲基酮(即碘仿反應)

③乙二酸的形成



④酯在鹼促進下的水解作用(皂化作用)

羧酸的物理性質

由於它能生成較多氫鍵, 因此沸點較其它相近分子量的有機化合物高
 另一方面, 它可以產生二聚作用; 酸度方面, 受取代基影響:

∴拉電子基團(e.g. F^-, Br^-, I^-)將負電荷分散, 令陰離子穩定性增加. ∴酸度較高	∴推電子基團(e.g. CH_3^-)將負電荷更集中, 令陰離子穩定性降低. ∴酸度較低
--	---

∴相對酸度: $\text{RCOOH} > \text{HOH} > \text{ROH} > \text{NH}_3 > \text{R-H}$

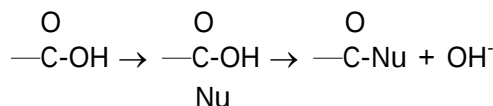
注意! 苯甲酸的酸度較一般脂肪酸為高, 因它有多種共振結構

羧酸及其衍生物的反應(引言)

羧酸的 $\text{—}\overset{\text{O}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}\text{—}$ 不產生加成及縮合反應的原因:

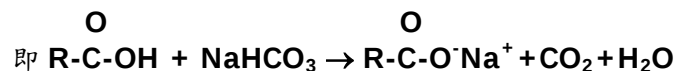
因為

①羧酸會進行取代反應

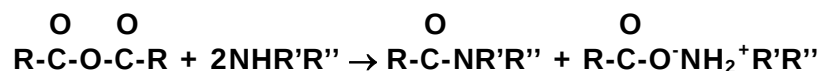
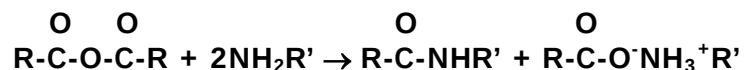
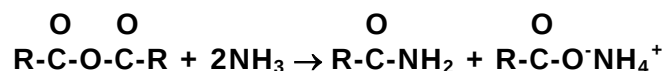


②鹽類的形成(*勿忘記羧酸鹽很溶於水, $\text{RCOO}^-\text{Na}^+ + \text{HCl} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{NaCl}$)

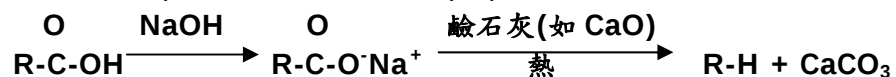
各類有機化合物中,只有羧酸(包括苯酸)能與 NaHCO_3 或 Na_2CO_3 反應.



③ 酰氯/酸酐與氨及一級,二級胺的反應(生成酰胺,稱為酰化作用)
($\therefore$ 親核性 $\text{NH}_3 > \text{R}-\text{COO}^-$, 有關酰氯請參考下頁)



④ 脫羧作用(製備烷烴的方法,參考 p.2)

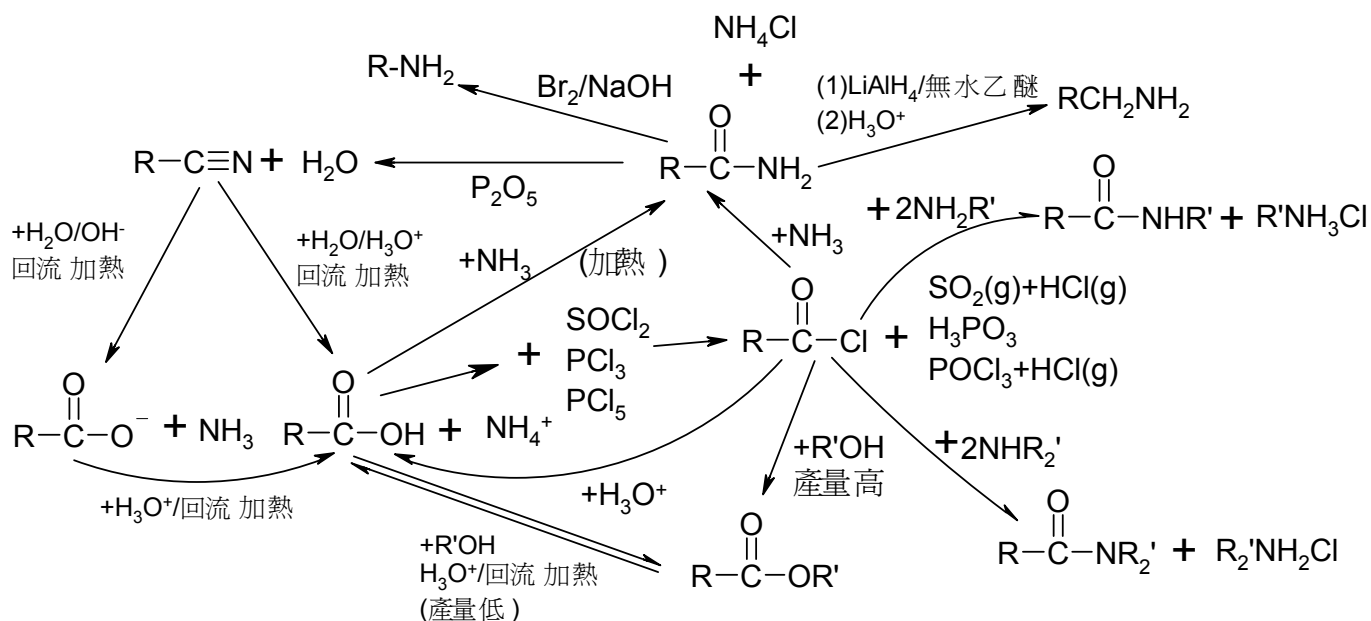


ROH 活潑性: $-\text{CH}_3 > 1^\circ > 2^\circ > 3^\circ$

RCOOH 活潑性: $\text{HCOOH} > \text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} >$

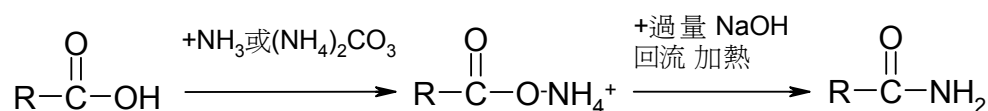
$\text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$ (位阻因素)

有關酸及酸的各種衍生物的反應總表



備註! (1) 使用鹼性環境將腈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. (有關腈能延長碳鏈的功用,請參考 p.5 及 p.8)

(2) 從羧酸,我們可以有另一反應製備酰胺,但由於反應產量低,因此不太被採用:

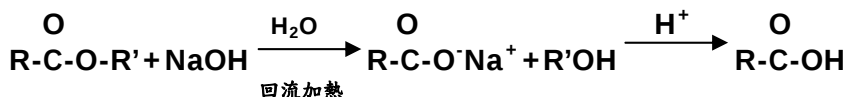


如果加 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 會生成 CO_2

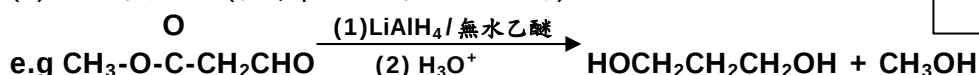
(3) 水解難易度: (**最難**) 酰胺, 酯, 酸酐, 酰氯 (**最易**)

(4) 酰胺因有離域共振, 因此不會和酸反應(所有胺都和酸反應生成鹽)

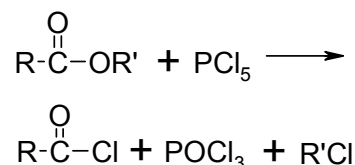
(5) 酯在鹼促進下的水解作用(皂化作用, 注意! 酯亦是較難水解的)



(6) 酯的還原作用(參考 p.8, 變成兩個一級醇)



要將酯變回酰氯, 應加入 PCl_5



(7) 酸酐的形成

非對稱: I)

加吡啶 $\rightarrow$

II)

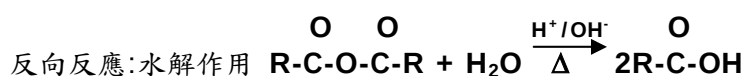
加 $\text{NaOH} \rightarrow$

對稱: I)

分子間 $\rightarrow$

II)

分子內 $\rightarrow$

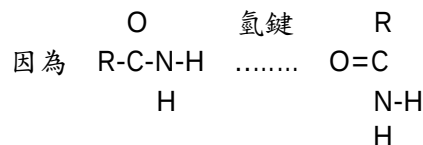


丁烯二酸 $\Rightarrow$ 酸酐

在減壓下, 加熱至 100°C , 順-異構體會進行分子內脫水生成酸酐; 而反-異構體要待至 200°C 時才會反應-昇華, 但也不會變為酸酐, 因為剛性的雙鍵令該兩羧酸基團距離較遠。

餘論(一)：酸的衍生物的特點

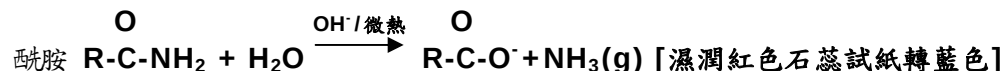
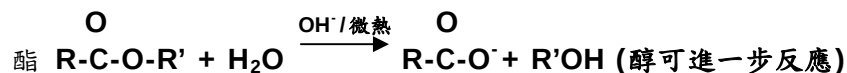
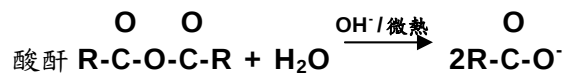
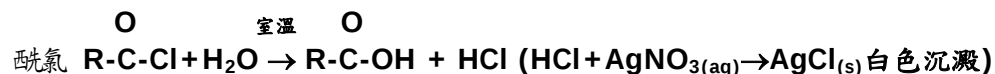
酰氯、酸酐和酯的沸點和相近分子量的醛和酮相近，而酰胺則較其他酰基化合物為高。



酰基化合物的相對活潑性

酰基化合物	離去基團	鹼度	離去基團本質	S _N 反應容易進行?
酰氯	Cl ⁻	非常弱	好的離去基團	非常容易
酸酐	R'COO ⁻	弱		
酯	R'-O ⁻	強		
酰胺	NH ₂ ⁻	非常強	差的離去基團	困難 只會進行加成反應
醛	H ⁻			
酮	R ⁻			

餘論(二)：各種酸衍生物的測試方法



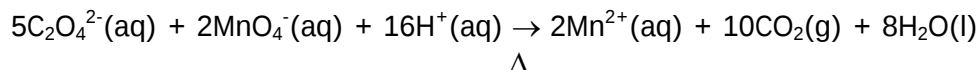
餘論(三)：一些重要的羧酸及其衍生物的用處

① 甲酸的獨特性
具有醛基和羧基

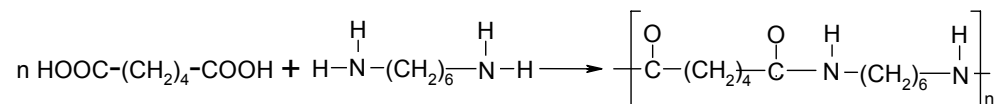
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$$

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)



⑤ 聚酰胺和聚酯作為人造纖維，例如：尼龍 6.6 和滌綸(參考 p.8)



13.8 含氮化合物

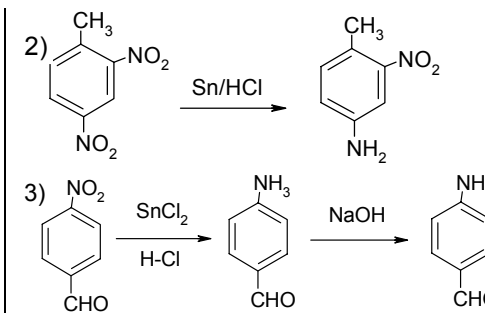
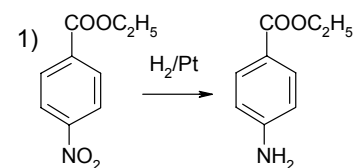
物理性質 甲胺和乙胺的氣味和 NH₃ 相若，較多烷基的胺則有魚腥味；由於氮的負電性比氧低，因此胺的氮鍵較醇的氧鍵弱，其沸點較相若分子量的醇低，但比其它非極性有機物高。沸點遞降序為 1°胺 > 2°胺 > 3°胺 (越多 N-H 鍵，氮鍵越多)

胺的製備 ① 利用 **烷基化作用** 製備脂肪族各胺/銨鹽化合物(S_N2 反應，參考 p.5)

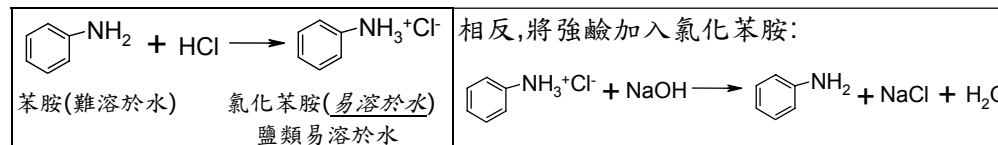
② 從腈和酰胺的還原作用及酰胺的霍夫曼降解作用 **製備一級胺**

③ 還原硝基苯製備苯胺

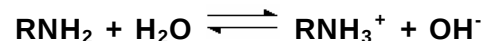
還原劑：a) H₂/Pt, Ni, Pd
b) 金屬/酸，如：Fe, Zn, Sn / HCl
c) SnCl₂/HCl + NaOH



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 比較氮、脂肪族一級胺、苯胺和酰胺的鹼性強度



胺能作為鹼時因為它所含的氮原子能夠接受質子。

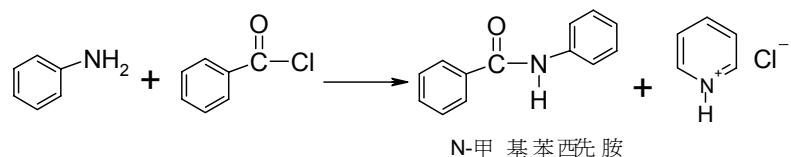
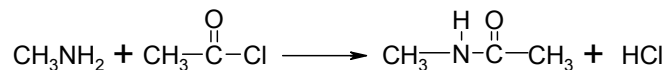
鹼度：OH⁻ > 胺 > H₂O，胺類水溶液中的鹼度以 提供電子給質子的能力及生成的胺陽離子穩定性 來排列，即 3°胺 > 2°胺 > 1°胺 > NH₃ > 苯胺 > 酰胺

苯胺/酰胺的鹼性比 NH₃ 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)

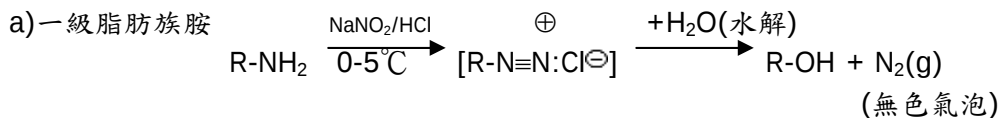
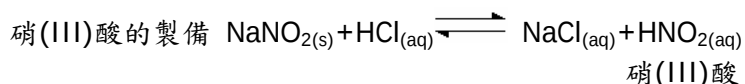
胺的反應

① **酰氯**[指乙酰氯及苯酰氯]與氨及一級,二級胺的反應(酰化作用)(參考 p.11)

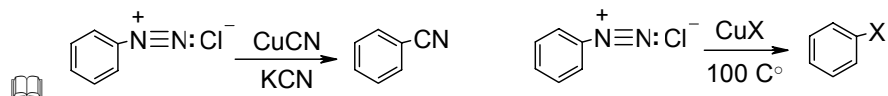
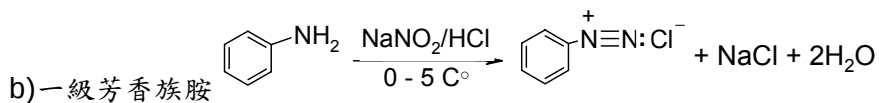
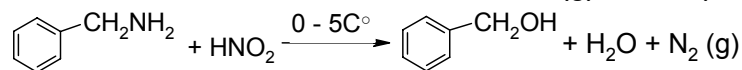


Remark: 由於苯西酰氯的苯西酰化作用生成的是一固體/晶體,其熔點是固定的. 因此可測量其熔點,然後從資料手冊中找出它是那種苯西酰基衍生物.

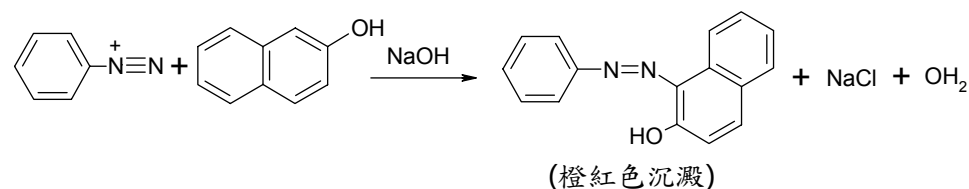
② 與**硝(III)酸**的反應(只限一級胺)



例: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{N}_2(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$ (此乃一級胺檢定測試)

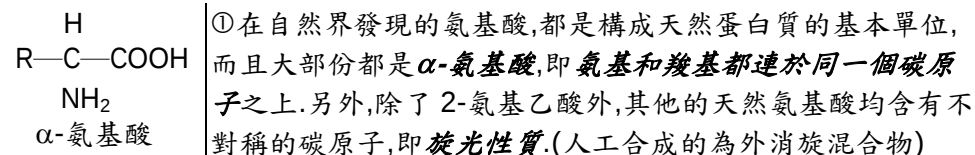


c) 重氮苯離子與**茶-2-酚**的偶合反應 (這用作分辨一級脂肪胺和一級苯胺)



胺及其衍生物的用途: 偶氮化合物用作染色工業染料, 胺的衍生物用作藥物.

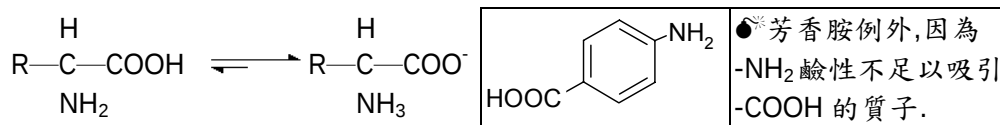
氨基酸: 擁有鹼性的氨基和酸性的羧基, 是兼具酸和鹼性特質的**雙功能化合物**



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 二肽/多肽和肽鍵合

二肽和多肽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(稱為二肽),其中的酰胺基團(—C—N—)
通常稱為肽鍵合.注意! 兩種不同的氨基酸縮合時,能形成兩種不同的二肽.

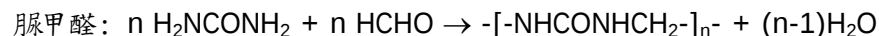
⑤蛋白質由氨基酸藉肽鍵合連結而成的天然聚合物.由於蛋白質是聚酰胺類,因此可**加熱**在酸性/鹼性環境下進行**水解**; (生成其中一種對映異構體).將食物中的蛋白質消化就是將蛋白質水解為氨基酸再經重新排列成身體所需的蛋白質.

12.7 有機化合物的結構測定 / 使用紅外(IR)光譜鑑定官能基

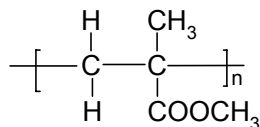
學生應能認識不同官能基各有其特徵吸收波數,並藉著 IR 光譜來鑑定有機化合物所含的官能基.

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.

補充資料：脲甲醛和 2-甲基兩烯酸甲酯的結構

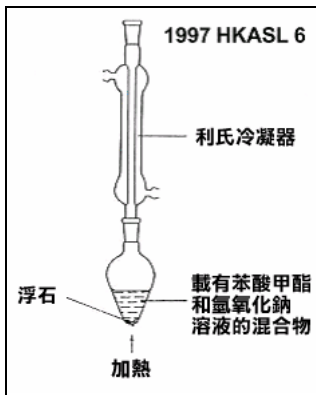


聚 2-甲基兩烯酸甲酯 的通式:



(無 n 就叫做重複單位)

有機化學實驗題

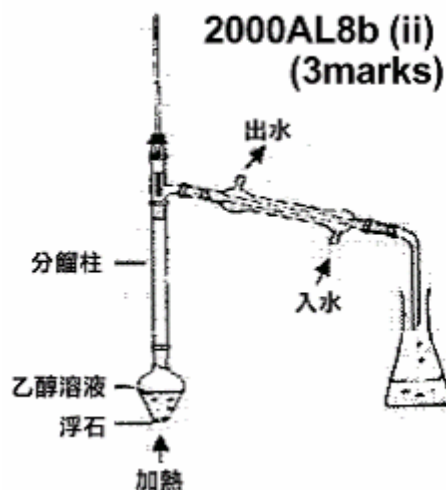
1997 HKASL 6 	在一個製備苯酸的實驗里,把苯酸甲酯與氫氧化鈉水溶液的混合物在左圖所示的實驗裝置中加熱。 問: 反應完畢,把過量氫氯酸加進所得混合物中以沉澱,然後利用再結晶法把粗產物提純。概述該再結晶過程所涉及的步驟。 (3分) 答: 將粗產物(即苯酸)溶於少量熱水(或沸水)之中,再將該熱溶液通過槽狀濾紙以過濾出不溶性的雜質,而餘下飽和溶液則以錐形瓶收集,讓其冷卻,最終以吸濾法將生成的苯酸晶體分離.最後,用冷水來洗乾淨晶體.
--	--

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/以刮勺刮瓶內的濾液, 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.)



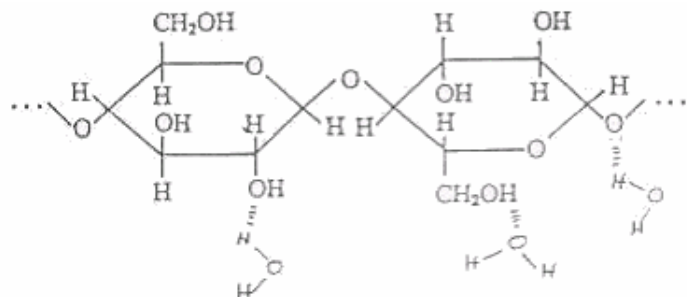
有機化學題選

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。

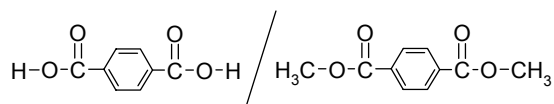
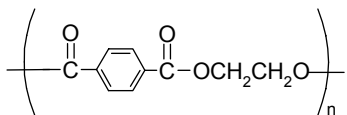
答: 由於纖維素有很多-OH 官能基,因此能和水產生很多氫鍵令棉製衣物的乾得較快.



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

($-\text{C}(=\text{O})-$ and $-\text{O}-$) 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：, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$
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/酶將酯的官能團水解.

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

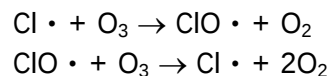
1995 ASL：11. 水處理廠如何處理污水, 使它的 BOD 達致所需的標準。

Pass the sewage through a screen (filter) which traps/removes large solids .
Add (aerobic) bacteria to break down carbohydrates and protein (organic matters) into simpler substances (這被稱為次級處理)
Add chlorine (or by other means) to kill the bacteria.

2001 AL 6a(ii) CFC 對環境造成破壞的原因: (4 分)

氟氯碳的化學活性很低/存在期很長而在大氣層下不會參予任何反應
在同溫層中, 氟氯碳分子吸收太陽的紫外輻射, 而均裂為氯自由基 $\cdot\text{Cl}$
方程式: $\text{CCl}_3\text{F} \rightarrow (\text{UV}) \rightarrow \text{CCl}_2\text{F}\cdot + \text{Cl}\cdot$

氯自由基在同溫層中與臭氧反應:

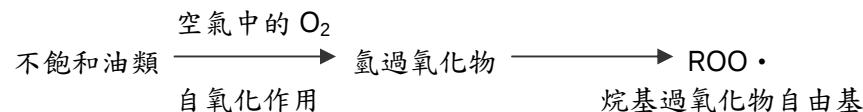


這是一個連鎖反應/氯自由基可被再生
 $\therefore$ 一個氯自由基可摧毀大量臭氧分子.

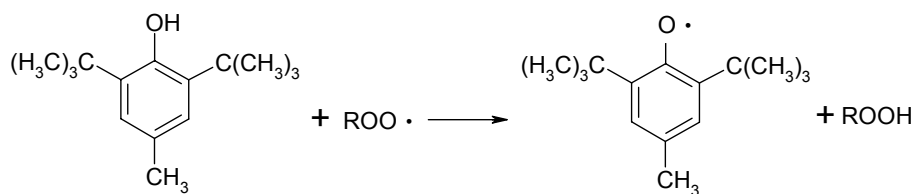
P.S(2000AL): 選用如 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 這類的化合物來取代 CFC 是因 C-F 鍵較 C-Cl 強很多, 因為不會因吸收紫外光能量而斷裂, 產生 $\text{F}\cdot$ 自由基.

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



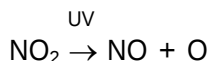
BHT 將其 $-\text{OH}$ 基團中的氫原子給予烷基過氧化物自由基後, 生成穩定的自由基, 遂終止上述的連鎖反應.



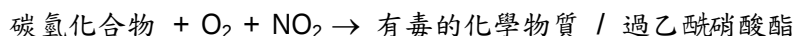
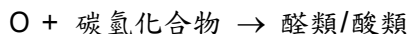
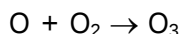
☉ P.S: 是 $\text{ROO}\cdot$ 參與上述反應,而不是 $\text{RCOO}\cdot$

光化煙霧的生成(2000AL, 4marks)

汽車廢氣含有 NO_2 , 它吸收太陽的紫外線後,會產生光解:

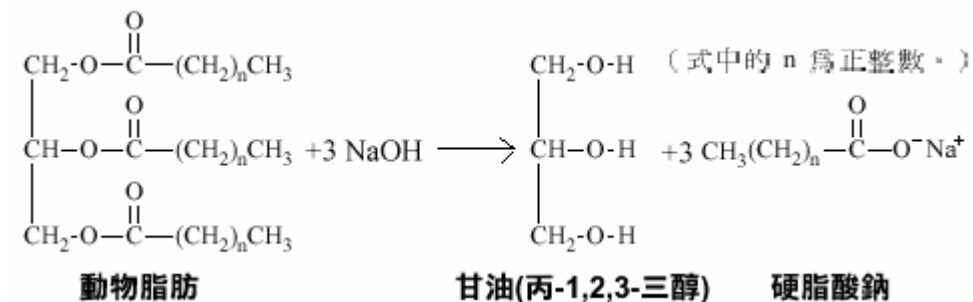


氧原子繼而與汽車廢氣中的其他成份(例如:未經燃燒的碳氫化合物)以及大氣中的成份進行一連串的複雜反應,產生多種有催化性質和有毒的化學物質/過乙酰硝酸酯。



(可接受 5 至 12 個碳的碳氫化合物)

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。

1999ASL(71e): 我們可用色層分析法判斷溶液是否有 BHT。

1999 ASL 10d: 不完全燃燒的碳氫化合物含量應介乎 6 至 10

(P.S: 1999 AL 6b(ii) 接受 5 至 10 個)

10e: 二氧化碳會吸收反射至地球表面的紅外線, 引致地球溫度上升。

7a: 塑膠在陽光照射後會脆是因為 UV 令它的共價鍵斷裂。

1998 ? ASL 11c: 人類排放出大海的廢物/禽畜廢物均會損耗水中的氧氣, 令含氧量降低。

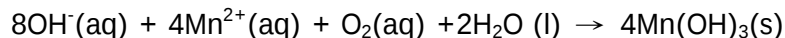
13: 防止酸敗: 防止氧化酸敗 > 用抗氧化劑----BHA/BHT

防止水解酸敗 > 脫水

溫克勒法(Winkler Method)來測定水樣本的溶解氧 (1997, 1998 ASL)

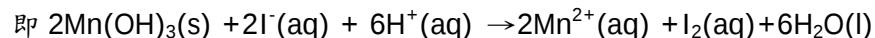
所需溶液/試劑: 硫代硫酸鈉的標準溶液、硫(VI)酸錳(II)溶液、加鹼的碘化鉀溶液、濃硫(VI)酸和澱粉溶液

1. 實驗開始時, 把硫(VI)酸錳(II)溶液和加鹼的碘化鉀溶液依次加進已知體積的水樣本中。

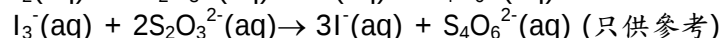
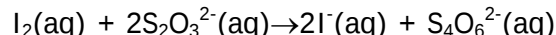


2. 將少量濃硫(VI)酸加入樣本之中酸化溶液並而產生 I_2

(I_2 的 mol 數 = O_2 mol 數/2)



3. 利用標準硫代硫酸鈉溶液滴定 I_2



當溶液變為淺黃色時, 加入澱粉作指示劑, 滴定終點時溶液由藍色轉為無色。

溶解氧的計算: 1) 先計算 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$ 的 mol 數

2) 由於按 mol 數比, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) : \text{I}_2(\text{aq}) = 2:1$, 而 $\text{I}_2 : \text{O}_2 = 2:1$

$$\therefore \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) : \text{O}_2 = 4:1$$

3) 由此, 算得溶解氧的 mol 數, 再將 mol 數 $\times$ 氧分子的相對分子質量(32)再乘上 10^3 , 就得 DO 溶解氧(以 mg dm^{-3} 為單位)

1997 ASL 6: 用 NaCl 以移除乳酪的水分, 以延緩黴在乳酪上生

防止細菌在醃浸的青瓜中生長: 用醋酸(乙酸)使細菌在酸性溶液中難以生存

1995 ASL 7b: 限制二氧化硫攝取量是因為 SO_2 會傷害我們的呼吸系統。

ASL OCHEM 及 化學與社會 essay 題

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 isomersm : 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 structuree 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

9617

(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 + claboration)

- 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 carton 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 haloakanes

(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
 (9M)

1998 ASL

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 ;1 1/2 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)

$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni/Pt/Pd}} \text{CH}_3\text{CH}_3$$
- electrophilic additions (max. 3)
 - Addition of halogen (e.g. Br₂) in appropriate solvent

$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$$
 - Addition of HBr (or other hydrogen halides)

$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$$
- Mechanism: electrophilic addition

$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}-\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2^+ + :\text{Br}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$$
- Hydration of ethene (max. 1)
 catalytic hydration using a supported H₃PO₄ catalyst

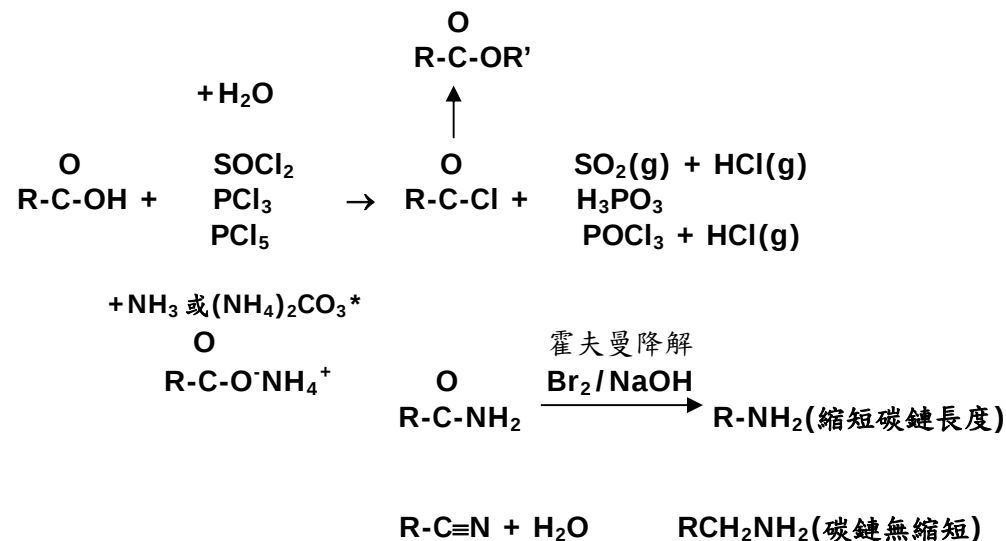
$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{(2) H}_2\text{O}]{\text{(1) c.H}_2\text{SO}_4} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$$
 (Also award mark for CH₂CH₂ → CH₃CH₂OH)
- Glycol formation (max. 1)
 neutral MnO₄⁻

$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{neutral MnO}_4^-} \text{CH}_2(\text{OH})\text{CH}_2(\text{OH})$$
 (test for unsaturation)
- Polymerization (max. 1)
 peroxide

$$n\text{CH}_2=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{peroxide}} -(\text{CH}_2\text{CH}_2-)_n$$
 (Also accept the use of Ziegler Natta catalyst.)

15.

<The End> 2001 年 8 月 26 日起製作, 資料輸入完成初稿 2001/09/30
 加入少量 ISIS/Draw (Fifth Edition) 2001/11/4
 Sixth Edition (訂正版) Since 2002/2/14
 Seventh Edition (重新製作排列版) 2002/2/15
 PDF update version 2005/02/12



筆記使用注意事項:

本筆記作者為 2002 年度 A-level 考生。大學所修讀的亦並非理科科目, 因此筆記之內容在過去數年均未有作出更新。

如果各位讀者對筆記內容有任何疑問, 請向你的老師或同學查詢。

如果各位確實本筆記內容確實有誤, 請通知本筆記作者。
 本筆記內所引用之圖片或文字, 如侵犯了其他人等之版權
 敬請有關之版權持有人向本筆記作者聯絡。

本筆記作者電郵: lwrncchg@yahoo.com

本筆記為非賣品, 請勿將此筆記作商業用途。
 本筆記作者將保留版權使用的權利, 唯容許各同學自由複印內容。

<END>