

# 有機化學

沈威宇

2025 年 3 月 18 日

# 目錄

第一章 有機化學 (Organic Chemistry)	1
第一節 有機化合物 (Organic Compounds)	1
一、 定義	1
二、 歷史	1
三、 Functional Group or Characteristic Group (官能基/官能團)	2
四、 同分異構 (Isomerism)	2
(一) 結構異構 (Structural Isomerism)	2
(二) 立體異構 (Stereoisomerism)	2
五、 不飽和 (Unsaturation)	2
(一) 飽和與不飽和	2
(二) 不飽和度 (Degree of Unsaturation, DoU) / 缺氫指數 (Index of Hydrogen Deficiency, IHD) / 雙鍵當量 (Double bond equivalent, DBE)	3
(三) 一般共價分子通式	3
六、 共軛 (conjugation) 體系	4
七、 一般性質	4
(一) 密度	4
(二) 揮發性	4
(三) 水溶性	4
(四) 沸點	4
(五) 酸鹼性比較	5
八、 結構分析	5
(一) 步驟	5
(二) CHNO 元素分析法 (CHNO Elemental Analysis)	6
(三) 紅外線光譜儀 (Infrared spectroscopy, IR)	6
(四) 核磁共振儀 (Nuclear magnetic resonance, NMR)	6

第二節 IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Systematic IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, and 中文系統命名法 . . . . .	7
一、 IUPAC Nomenclature of Organic Compounds . . . . .	7
二、 中文系統命名法 . . . . .	7
三、 Some Functional Groups or Characteristic Groups . . . . .	7
(一) Suffixes and Functional Replacement Analogues for IUPAC Preferred Names, in Decreasing Order of Seniority . . . . .	8
四、 Parent Chain . . . . .	15
(一) Parent Chain and Carbon Numbering . . . . .	15
五、 Prefixes of the Number of Carbons . . . . .	15
六、 Cyclic compounds . . . . .	16
(一) Cyclo- Rings . . . . .	16
(二) O- (Ortho-)/M- (Meta-)/P- (Para-) Notation . . . . .	16
(三) Fused Rings . . . . .	17
(四) Spiro Rings . . . . .	17
(五) Bicyclo- Rings . . . . .	17
(六) Tricyclo- Rings . . . . .	18
七、 Configuration Descriptors . . . . .	18
(一) R/S Notation or Cahn-Ingold-Prelog (CIP) Configuration . . . . .	18
(二) R (Rectus)/S (Sinister) Notation . . . . .	18
(三) E/Z Notation . . . . .	19
(四) Cis/Trans Notation . . . . .	19
(五) N-/Iso-/Neo- Notation . . . . .	19
(六) $\lambda$ . . . . .	20
(七) D/L Notation . . . . .	20
(八) 左右旋光性 . . . . .	20
八、 Assembling Name . . . . .	20
九、 其他 . . . . .	21
(一) 希臘字母碳代號 . . . . .	21
(二) 元數 . . . . .	21
(三) 級數 . . . . .	21

第三節 有機反應機制 (Mechanism of Organic Reaction)	21
一、 親核 (Nucleophilic) 與親電 (Electrophilic) 試劑	21
(一) 親核試劑 (Nucleophile, Nu <sup>-</sup> )	21
(二) 親電 (子) 試劑 (Electrophile, E <sup>+</sup> )	21
二、 供電子與吸電子效應	21
(一) 供電子誘導效應 (inductive effect, +I)	21
(二) 吸電子誘導效應 (electron-withdrawing inductive effect, -I)	22
(三) 供電子共振效應 (electron-donating mesomeric/resonance effect, +M, +R)	22
(四) 吸電子共振效應 (electron-withdrawing mesomeric/resonance effect, -M, -R)	22
(五) 對電子密度的影響	22
(六) 對側鏈穩定度的影響	22
(七) 對酸鹼性的影響	22
(八) 共振效應對苯環電子密度的影響	22
三、 瓦爾登翻轉 (Walden inversion)	22
四、 取代反應 (Substitution reaction)	23
(一) S <sub>N</sub> 1 機制/單分子親核取代	23
(二) S <sub>N</sub> 2 機制/雙分子親核取代	23
(三) 芳香親電取代 (SEAr)	23
(四) 自由基取代 (Radical Substitution, RS)	23
五、 加成反應 (Addition Reactions)	23
(一) 親電加成 (Electrophilic Addition, AE)	23
(二) 馬可尼可夫法則 (Markovnikov's rule/Markownikoff's Rule)	23
(三) 自由基加成 (Radical Addition, RA)	23
(四) 親核加成 (Nucleophilic Addition, AN)	23
(五) 固相相催化氫化加成反應的 Horiuti-Polanyi 機制	23
六、 消去反應/消除反應 (Elimination Reactions, E)	24
(一) E1 機制/單分子消去	24
(二) E2 機制/雙分子消去	24
七、 重排反應 (Rearrangement Reactions)	24
八、 鍵離解能 (Bond dissociation energy, D <sub>0</sub> , BDE)	24
第四節 烴類	26
一、 烴類與芳香族的分類	26

二、 烷烴 (Alkane) /飽和烴 . . . . .	26
(一) 結構 . . . . .	26
(二) 性質 . . . . .	26
三、 烯烴 (Alkene) . . . . .	27
(一) 結構 . . . . .	27
(二) 性質 . . . . .	27
(三) 乙烯 . . . . .	27
(四) 丙烯 . . . . .	27
四、 炔烴 (Alkyne) . . . . .	27
(一) 性質 . . . . .	28
(二) 乙炔/電石氣 . . . . .	28
五、 末端炔陰離子 (terminal alkynyl anion) . . . . .	28
(一) 末端炔陰離子結構 . . . . .	28
(二) 乙炔陰離子 . . . . .	28
(三) 碳化鈣/電石 . . . . .	28
六、 芳香烴 . . . . .	28
(一) 共軛體系 . . . . .	28
(二) 苯/安息油 (Benzene, PhH) . . . . .	28
(三) 脂芳烴 . . . . .	29
(四) 萘 (nài) /焦油腦 (Naphthalene) . . . . .	29
(五) 駢苯 (acene, polyacene) . . . . .	29
(六) 菲 (Phenanthrene) . . . . .	29
(七) 蔥 (ēn) (Anthracene) . . . . .	29
(八) 芘 (bǐ) (Pyrene) . . . . .	29
七、 鹵烴 . . . . .	29
(一) 性質 . . . . .	29
(二) 三氯甲烷/氯仿 . . . . .	29
(三) 四氯化碳 . . . . .	29
(四) 六氯環己烷/六氯化苯 (Benzene hexachloride, BHC) /加丹 (Lindane) . . . . .	30
(五) 1,1'-(2,2,2-三氯乙基-1,1-二亞基) 雙 (4-氯苯) / 1,1,1-三氯-雙-2,2(4-氯苯基) 乙烷/雙對氯苯基三氯乙烷 (DDT) . . . . .	30

(六) 氟氯烷 (Chlorofluorocarbons, CFCs) 、氫氯烷 (Hydrochlorocarbons, HCFCs) 、氫氟氯烷 (Hydrochlorofluorocarbons, HCFCs) 、氫氟烷 (Hydrofluorocarbons, HFCs) 、全氟烷 (Perfluorocarbons, PFCs) . . . . .	30
第五節 含氧、氮或硫的有機化合物 . . . . .	30
一、 醇 . . . . .	30
(一) 結構 . . . . .	30
(二) 性質 . . . . .	30
(三) 丁醇的同分異構物比較 . . . . .	31
(四) 甲醇/木精 . . . . .	31
(五) 乙醇/酒精 . . . . .	31
(六) 2-丙醇/異丙醇 . . . . .	31
(七) 乙二醇 . . . . .	31
(八) 丙三醇/甘油 . . . . .	31
(九) 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇/芳樟醇 (Linalool) . . . . .	31
二、 酚 . . . . .	32
(一) 結構 . . . . .	32
(二) 性質 . . . . .	32
(三) 苯酚/石炭酸 . . . . .	32
三、 醚 . . . . .	32
(一) 結構 . . . . .	32
(二) 性質 . . . . .	32
(三) 甲醚、乙醚 . . . . .	32
四、 醛與酮 . . . . .	33
(一) 醛的結構 . . . . .	33
五、 酮的結構 . . . . .	33
(一) 性質 . . . . .	33
(二) 甲醛 . . . . .	33
(三) $\alpha$ -羥基酮/酮醇 . . . . .	33
(四) 丙酮 . . . . .	34
(五) 環己二烯二酮/苯醌 . . . . .	34
(六) 3-甲氧基-4-羥基苯甲醛/香草醛 . . . . .	34

六、 羧酸 . . . . .	34
(一) 結構 . . . . .	34
(二) 性質 . . . . .	34
(三) 甲酸/蟻酸 . . . . .	35
(四) 乙酸/醋酸 . . . . .	35
(五) 苯甲酸/安息香酸/苈 (biàn) 酸 . . . . .	35
(六) 乙二酸/草酸 . . . . .	35
(七) 2-羥基苯甲酸/柳酸/水楊酸 . . . . .	35
(八) 檸檬酸/2-羥基丙烷-1,2,3-三羧酸 . . . . .	35
七、 胺 . . . . .	35
(一) 結構 . . . . .	35
(二) 性質 . . . . .	35
(三) 三甲胺 . . . . .	36
(四) 苯胺 . . . . .	36
(五) 3,4-二羥基苯乙胺/多巴胺 . . . . .	36
八、 酯 . . . . .	37
(一) 酯類 . . . . .	37
(二) 羧酸酯結構 . . . . .	37
(三) 羧酸酯性質 . . . . .	37
(四) 乙酸-3-甲基丁酯/乙酸異戊酯/香蕉油. . . . .	37
(五) 丁酸甲酯 . . . . .	37
(六) 乙酸辛酯 . . . . .	37
九、 醯鹵 . . . . .	37
(一) 結構 . . . . .	37
(二) 性質 . . . . .	37
十、 醯胺 . . . . .	38
(一) 結構 . . . . .	38
(二) 性質 . . . . .	38
(三) 製藥 . . . . .	38
(四) 醯二胺/尿素 . . . . .	38
十一、 磺酸 . . . . .	38
(一) 結構 . . . . .	38

(二) 苯磺酸 . . . . .	38
十二、 磺醯基 . . . . .	39
(一) 結構 . . . . .	39
十三、 磺醯鹵 . . . . .	39
(一) 結構 . . . . .	39
(二) 性質 . . . . .	39
(三) 製藥 . . . . .	39
十四、 磺醯胺 . . . . .	39
(一) 結構 . . . . .	39
(二) 4-胺基苯磺醯胺/磺胺 . . . . .	39
十五、 酸酐 (acid anhydride) /酐與酸性氧化物 (acidic oxide) . . . . .	39
(一) 酸酐 . . . . .	39
(二) 有機酸酐 . . . . .	39
(三) 酸性氧化物 . . . . .	39
(四) 無機酸酐 . . . . .	40
(五) 羧酸酐 . . . . .	40
(六) 磺酸酐 . . . . .	40
(七) 乙酸酐 . . . . .	40
十六、 硝基 . . . . .	40
(一) 結構 . . . . .	40
(二) 性質 . . . . .	41
(三) 硝基甲烷 . . . . .	41
(四) 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT) . . . . .	41
(五) 1,2,3-三硝酸丙三酯/硝化甘油 (NTG, NG) /硝酸甘油/硝酸甘油酯/三硝酸甘油酯 . . . . .	41
第六節 化石燃料 . . . . .	41
一、 天然氣 (Natural gas) . . . . .	41
二、 石油分餾 . . . . .	41
(一) 石油/原油 (Petroleum) . . . . .	41
(二) 液化石油氣 (liquefied/liquid petroleum gas, LPG) . . . . .	41
(三) 石油醚 (Petroleum ether) . . . . .	41
(四) 汽油 (US: Gasoline/UK: Petrol) . . . . .	42



(五) 煤油 (Kerosene)	42
(六) 柴油 (Diesel)	42
(七) 潤滑油 (Lubricant/lube)	42
(八) 石蠟 (Paraffin wax/petroleum wax)	42
(九) 瀝青 (Asphalt)	42
三、 煤溶分餾	42
(一) 輕油	42
(二) 中油	42
(三) 重油	42
(四) 綠油	42
(五) 瀝青	42
第七節 加成反應	43
一、 催化氫化反應	43
二、 親電加成反應	43
(一) 鹵化反應	43
(二) 氫鹵化反應	43
(三) 烯的水合反應	43
(四) 濃硫酸與乙烯合成硫酸氫乙基酯	43
(五) 炔的水合反應	43
(六) 烯與鹵化氫合成鹵烷	43
(七) 三級烯與醇製備醚	44
三、 聚合反應	44
第八節 氧化反應	44
一、 飽和烴的燃燒反應	44
二、 乙炔的燃燒反應	45
三、 烯類氧化成二醇	45
四、 炔類被過錳酸鉀氧化	45
五、 芳香環上烷基氧化為甲酸基	45
六、 醇、苯二酚與 $\alpha$ -羥基酮氧化成醛、羧酸或酮	45
(一) 一級醇氧化成醛或羧酸	46
(二) 二級醇氧化成酮	47
(三) 苯二酚氧化成環己二烯二酮 (苯醌)	47

(四) $\alpha$ -羥基酮斷裂成醛和羧酸	47
(五) $\alpha$ -羥基酮氧化成 $\alpha$ -二酮	47
(六) $\alpha$ -一級羥基酮氧化成 $\alpha$ -酮酸	47
七、 醛氧化成羧酸	47
八、 羧酸氧化成二氧化碳與水	47
(一) 甲酸氧化成二氧化碳與水	47
(二) 乙二酸 (草酸) 氧化	48
九、 還原性測試	48
(一) 裴琳試液 (Fehling's solution)	48
(二) 本氏液/本尼迪特試劑 (Benedict's reagent)	48
(三) 多倫試劑 (Tollens' reagent) 與銀鏡反應 (Silver mirror reaction)	48
第九節 還原反應	48
一、 以水煤氣製備甲烷	48
二、 以水煤氣製備甲醇	49
三、 醛或酮氫化還原成醇	49
四、 硝基還原成胺基	49
(一) 以氫氣還原	49
(二) 以金屬還原	49
第十節 取代反應	49
一、 羥基的氫被金屬陽離子取代生成氫氣	49
(一) 鹼金屬加入酚或醇中	49
(二) 羧酸與鹼和比氫活潑的金屬反應	50
(三) 酚溶於強鹼	50
(四) 羧酸的中和反應	50
二、 飽和碳上的親核取代反應	50
(一) 鹵化反應	50
(二) 硝化反應	50
(三) 鹵基取代醇的羥基生成鹵烴	50
(四) 羥基取代鹵基	51
(五) 胺基取代鹵基	51
(六) 醇的親核取代反應得醚	51
三、 電石加水製備乙炔	51

四、	末端炔親核取代反應 . . . . .	51
五、	芳香親核取代反應 . . . . .	51
	(一) 苯酚製備 2-羥基苯甲酸 (柳酸) 的科爾貝-施密特反應 (Kolbe-Schmitt) 反應 .	51
六、	酯化反應 . . . . .	52
	(一) 醇與羧酸發生費雪酯化反應 (Fischer esterification) /費雪-施派爾酯化反應 (Fischer-Speier esterification) . . . . .	52
	(二) 二個羧酸脫水形成酸酐 . . . . .	52
	(三) 醇與酸酐脫水形成酯與羧酸 . . . . .	52
	(四) 2-羥基苯甲酸 (柳酸) 製備 2-乙醯氧基苯甲酸 (阿司匹靈) . . . . .	52
	(五) 2-羥基苯甲酸 (柳酸) 製備 2-羥基苯甲酸甲酯 (冬青油) . . . . .	53
	(六) 1,2,3-丙三醇 (甘油) 與硝酸製備硝化甘油 . . . . .	53
	(七) 製備 1,2-苯二甲酸二 (2-乙基己基) 酯 . . . . .	53
七、	酯的水解反應 . . . . .	54
	(一) 酸催化與無催化水解反應 . . . . .	54
	(二) 鹼催化水解反應/皂化反應 . . . . .	54
八、	醯胺化反應 . . . . .	54
	(一) 羧酸與胺醯胺化 . . . . .	54
	(二) 醯鹵與一級胺醯胺化 . . . . .	55
	(三) 醯鹵與二級胺形成醯胺與鹵化氫 . . . . .	55
	(四) 苯胺製備 N-苯基乙醯胺與乙酸 . . . . .	55
	(五) 乙酸甲酯與甲胺形成 N-甲基乙醯胺與甲醇 . . . . .	55
	(六) 胺基酸間形成醯胺鍵/肽鍵 . . . . .	55
九、	醯胺的水解反應 . . . . .	55
	(一) 酸催化水解反應 . . . . .	56
	(二) 鹼催化與無催化水解反應 . . . . .	56
十、	芳香親電取代應 . . . . .	56
	(一) 鹵化反應 . . . . .	56
	(二) 硝化反應 . . . . .	56
	(三) 磺 (酸) 化反應 . . . . .	57
	(四) 傅里德-克拉夫茨/傅-克 (Friedel-Crafts) 烷基化反應 . . . . .	57
	(五) 傅里德-克拉夫茨/傅-克 (Friedel-Crafts) 醯基化反應 . . . . .	57
	(六) 羥基取代鹵基 . . . . .	57

十一、 磺醯胺化反應 . . . . .	57
第十一節 消去反應 . . . . .	58
一、 飽和烴的裂解反應 (cracking reaction) 與脫氫反應 . . . . .	58
二、 烷的脫氫環化 (dehydrocyclization) 反應 . . . . .	58
三、 鹵烷的 E2 消去反應脫氫得烯 . . . . .	58
(一) 鹵烷與醇鈉的自發消去反應 . . . . .	58
(二) 鹵烷與氫氧化鈉醇溶液的消去反應 . . . . .	58
四、 醇的 E1 消去反應得烯 . . . . .	59
第十二節 分解反應 . . . . .	59
一、 醱類發酵製得乙醇 . . . . .	59
第十三節 互變異構 . . . . .	59
一、 酮-烯醇互變異構 (Keto-Enol Tautomerism) . . . . .	59
第十四節 錯合反應 . . . . .	59
一、 酚環與鐵 (III) 離子錯合 . . . . .	59
第十五節 醱類 (Saccharide) . . . . .	60
一、 定義 . . . . .	60
二、 還原糖 (Reducing sugar) . . . . .	60
三、 單醱 (Monosaccharides) . . . . .	60
四、 三碳醱/丙醱 . . . . .	60
五、 四碳醱/丁醱 . . . . .	60
六、 五碳醱/戊醱 . . . . .	61
七、 六碳醱/己醱 . . . . .	61
(一) 葡萄糖 (Glucose) . . . . .	61
(二) 果糖 (Fructose) . . . . .	62
(三) 半乳糖 (Galactose) . . . . .	64
(四) 其他六碳醱 . . . . .	65
八、 七碳醱/庚醱 . . . . .	65
九、 雙醱 (Disaccharide) . . . . .	66
十、 兩個六碳糖縮合 . . . . .	66
(一) 蔗糖 (Sucrose) . . . . .	66
(二) 麥芽糖 (Maltose) . . . . .	67

(三) 乳糖 (Lactose)	67
(四) 海藻糖 (Trehalose)	67
(五) 幾丁二糖 (Chitobiose)	67
(六) 纖維二糖 (Cellobiose)	67
十一、 寡糖 (Oligosaccharide)	67
十二、 多糖 (Polysaccharide)	68
十三、 葡萄糖組成的均一多糖	68
(一) 澱粉 (Starch)	68
(二) 肝糖 (Glycogen)	68
(三) 纖維素 (Cellulose)	69
十四、 乙醯葡萄糖胺組成的均一多糖	69
(一) 幾丁質 (Chitin) /甲殼素	69
十五、 甜味劑	69
(一) 相對甜度	69
(二) 反式糖漿	69
(三) 精製糖	69
(四) 高果糖糖漿 (High fructose syrup, HFCS)	69
第十六節 核酸 (Nucleic acid)	70
一、 核苷酸 (Nucleotide)	70
二、 去氧核糖核酸 (Deoxyribonucleic acid, DNA)	70
三、 核糖核酸 (Ribonucleic acid, RNA)	71
四、 含氮鹼基互補配對原則 (Complementary pairing principle of nitrogen-containing bases)	72
第十七節 蛋白質 (Protein)	73
一、 胺基酸 (Amino acid)	73
二、 (胜) 肽	74
三、 必須胺基酸 (Essential amino acids)	74
四、 生物	75
五、 蛋白質變性 (Protein denaturation)	75
六、 檢測方法	75
(一) 黃蛋白反應 (Xanthoproteic reaction) /薑黃反應	75
(二) 茚三酮反應 (Ninhydrin reaction) /寧海準反應	75

(三) 梅納反應 (Maillard reaction) /梅拉德反應/羰胺反應 . . . . .	75
(四) 米倫反應 (Millon reaction) . . . . .	76
(五) 雙縮脲試驗 (Biuret test) . . . . .	76
第十八節 脂類 (Lipid) . . . . .	76
一、 定義 . . . . .	76
二、 三酸甘油酯 (Triglyceride) . . . . .	77
(一) 性質 . . . . .	77
(二) 飽和與不飽和脂肪酸 . . . . .	77
(三) 反式脂肪酸 (Trans fatty acid) . . . . .	78
三、 界面活性劑/表面活性劑 (Surfactant) . . . . .	78
(一) 原理 . . . . .	78
(二) 依碳鏈電荷分類 . . . . .	79
(三) 軟性與硬性清潔劑 . . . . .	79
(四) 肥皂 . . . . .	79
(五) 合成清潔劑 . . . . .	79
(六) 起雲劑 . . . . .	80
(七) 塑化劑 . . . . .	80
第十九節 硬水 . . . . .	80
一、 硬水與軟水 . . . . .	80
二、 硬水軟化方法 . . . . .	80
第二十節 維生素/維他命 (Vitamin) . . . . .	81
一、 必需維生素 . . . . .	81
二、 人類所需的維生素 . . . . .	81
第二十一節 藥物 . . . . .	82
一、 藥物劑量 . . . . .	82
二、 常見家庭藥物 . . . . .	82
(一) 胃藥 . . . . .	82
(二) 非麻醉型非類固醇鎮痛與消炎劑 . . . . .	82
(三) 麻醉型止痛劑 . . . . .	83
(四) 類固醇/Steroid/美國仙丹/副腎上腺皮質素 . . . . .	86
(五) 抗菌劑 (針對細菌感染病) . . . . .	86



# 第一章 有機化學 (Organic Chemistry)

## 第一節 有機化合物 (Organic Compounds)

### 一、 定義

- 有機化合物廣義定義：含碳之化合物除了碳的同素異形體、碳氧化物、碳硫化物、含碳酸根化合物和含氰根化合物。
- 有機化合物狹義定義：碳氫化合物及其衍生物。
- 無機化合物定義：不是有機化合物的化合物。
- 有機化合物種類超過 2000 萬種，遠多於無機化合物。
- 有機化合物早期定義：來自生物體的物質。

### 二、 歷史

- 1828：烏勒 (Friedrich Wöhler) 成功將無機的氰酸胺  $\text{NH}_4\text{OCN}$  變成有機的尿素  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，推翻當時有機物只能被生物產生的生機論/生命力學說 (Vitalism)。
- 1844：科貝爾 (Hermann Kolbe) 用無機物合成醋酸。
- 1856：帕金 (William Henry Perkin) 試圖將燃燒剩下的煤泥合成奎寧 (quinine) 用作治療瘧疾時意外將衣服染成紫色，發明苯胺紫 (mauveine)。
- 1865：克古列 (Friedrich August Kekulé) 提出苯環單雙鍵交替排列的結構。
- 1902：費雪 (Hermann Emil Fischer) 合成苯肼，引入肼類於醣類結構研究，用費雪投影式描述醣類的立體異構現象，確定了咖啡因、茶鹼、尿酸等物質都是嘌呤的衍生物並合成嘌呤，確定了胺基酸通過肽鍵形成多肽並合成之，獲得諾貝爾化學獎。
- 1905：拜爾 (Adolf von Baeyer) 合成靛藍、靛紅和酚酞。
- 1923：普雷格爾 (Fritz Pregl) 提出有機化合物的微量分析技術，僅需 3 到 5 毫克純物質即可準確分析元素，獲得諾貝爾化學獎。
- 1940：伍德沃德 (Robert Burns Woodward) 合成奎寧、膽固醇、葉綠素等。
- 1965：伍德沃德因合成維生素 12 的研究等獲得諾貝爾化學獎。



### 三、 Functional Group or Characteristic Group (官能基/官能團)

Functional group or characteristic group refers to a substituent or moiety in a molecule that exhibits the characteristics of an organic compound, making substances containing the same functional group have similar properties. A characteristic group that is not the principal group is called a substituent.

### 四、 同分異構 (Isomerism)

#### (一) 結構異構 (Structural Isomerism)

- 鏈異構 (Chain isomerism)：指化合物分子中的原子骨架連接方式不同，如新戊烷、正戊烷和異戊烷。
- 位置異構 (Positional isomerism)：官能基在分子中位置不同，如 2-戊醇和 3-戊醇。
- 官能基異構 (Functional group isomerism)：分子中存在不同的官能基，如乙醇和二甲醚。

#### (二) 立體異構 (Stereoisomerism)

立體異構物指具有相同原子連接順序，但原子在空間排列不相同的同分異構物。

- 幾何 (Geometric) /順反 (Cis-trans) 異構：由於存在雙鍵或環，這些分子的自由旋轉受阻，產生同分異構物，分別稱為順式 (Cis) 和反式 (Trans) 異構物。
- 對映/對掌異構 (Enantiomerism) /光學異構 (Optical isomerism)：指兩分子互為鏡像關係且不能重合，是手性異構的一種。單立體中心的中心異構即為對映異構。
- 立體手性/中心手性 (Central chirality)：若某原子上兩個官能基的位置交換後會產生與原始分子立體異構的分子，則該原子為所屬分子的手性中心/立體中心 (Stereocenter)，該分子稱手性的 (Chiral)，此特性稱中心手性。
- 軸手性 (Axial chirality)：指分子有一根手性軸，多個基團圍繞軸排布，其排布方式使得分子無法與其鏡像重合。
- 平面手性 (Planar chirality)：指分子有一個手性平面，多個基團圍繞平面排布，其排布方式使得分子無法與其鏡像重合。
- 固有手性 (Inherent chirality)：分子的固有曲率產生的手性。
- 手性異構 (Chiral isomerism)：指中心手性、軸手性、平面手性或固有手性產生的異構。
- Conformational isomerism (構型/構像異構)/Rotamer (構型/構像異構物): Rotamers are chemical species that differ from one another primarily due to rotations about one or more single bonds.

### 五、 不飽和 (Unsaturation)

#### (一) 飽和與不飽和

有多鍵者稱不飽和，否則稱飽和。

## (二) 不飽和度 (Degree of Unsaturation, DoU) / 缺氫指數 (Index of Hydrogen Deficiency, IHD) / 雙鍵當量 (Double bond equivalent, DBE)

每個  $k$  鍵貢獻  $2k - 2$  個不飽和度，每個還貢獻 2 個不飽和度，所有官能基貢獻的不飽和度相加為該分子的不飽和度  $\Omega$ 。

## (三) 一般共價分子通式

一組分元素均為前三週期或第十三到十八族之元素且原子擁有的核與電子均在最低能階的共價分子 (可帶任意整數倍基本電荷的淨電荷、可僅有一個原子核) 中：第一族元素原子數 (令其為  $H$ )，加上第十七族元素原子數 (令其為  $F$ )，加上第十八族元素原子數 (令其為  $He$ ) 的二倍，加上第一、二、十三族元素原子的形式電荷 (令其為  $fc$ ) 的二倍，加上第一、二、十三族元素原子的非鍵結電子數 (令其為  $l$ )，加上第十四、十五、十六、十七、十八族元素原子的同一週期第十八族元素價電子數減去自身價電子數 (含鍵結軌域中的所有電子) (令其為  $o$ )，加上  $k$  鍵級的鍵的數量的  $2k - 2$  倍 (令其為  $b$ )，加上結構中環數 (令其為  $r$ ) 的二倍，等於，2，加上第十三族元素原子數 (令其為  $B$ )，加上第十四族元素原子數 (令其為  $C$ ) 的二倍，加上第十五族元素原子數 (令其為  $N$ )，加上淨電荷數 (令其為  $e$ )，即：

$$H + F + 2He + 2fc + l + o + b + 2r = 2 + B + 2C + N + e.$$

舉例 (省略者為零)：

- 鋰： $H = l = 1$ 、 $H + l = 2$ 。
- 氫負一價離子： $H = 1$ 、 $fc = -1$ 、 $l = 2$ 、 $e = -1$ 、 $H + 2fc + l = 2 + e$ 。
- 氫正一價離子： $H = 1$ 、 $fc = 1$ 、 $e = 1$ 、 $H + 2fc = 2 + e$ 。
- 硼： $l = 3$ 、 $B = 1$ 、 $l = 2 + B$ 。
- 碳正四價離子： $o = 8$ 、 $e = 4$ 、 $C = 1$ 、 $o = 2 + 2C + e$ 。
- 碳負四價離子： $e = -4$ 、 $C = 1$ 、 $0 = 2 + 2C + e$ 。
- 三氯甲烷： $H = 1$ 、 $F = 3$ 、 $C = 1$ 、 $H + F = 2 + 2C$ 。
- 苯： $H = 6$ 、 $b = 6$ 、 $r = 1$ 、 $C = 6$ 、 $H + b + 2r = 2 + 2C$ 。
- 氧氣： $b = 2$ 。
- 臭氧： $b = 2$ 。
- 一氧化氮： $o = 1$ 、 $b = 2$ 、 $N = 1$ 、 $o + b = 2 + N$ 。
- 二氧化氮： $o = -1$ 、 $b = 4$ 、 $N = 1$ 、 $o + b = 2 + N$ 。
- 硫酸根： $o = -4$ 、 $b = 4$ 、 $e = -2$ 、 $o + b = 2 + e$ 。
- 六氟化氫： $F = 6$ 、 $He = 1$ 、 $o = -6$ 、 $F + 2He + o = 2$ 。
- 苯磺胺： $H = 7$ 、 $o = -4$ 、 $b = 10$ 、 $r = 1$ 、 $C = 6$ 、 $N = 1$ 、 $H + o + b + 2r = 2 + 2C + N$ 。
- 3-甲氧基丁酸乙酯： $H = 14$ 、 $b = 2$ 、 $C = 7$ 、 $H + b = 2 + 2C$ 。
- N-甲基-N-苯基-丁-2-烯醯胺： $H = 13$ 、 $b = 10$ 、 $r = 1$ 、 $C = 11$ 、 $N = 1$ 、 $H + b + 2r = 2 + 2C + N$ 。

- 1,2,3-三硝酸丙三酯： $H = 5$ 、 $b = 6$ 、 $C = 3$ 、 $N = 3$ 、 $H + b = 2 + 2C + N$ 。

## 六、 共軛 (conjugation) 體系

指的是分子中  $\pi$  電子在多個原子之間的離域 (delocalization) 現象，形成一個更穩定的電子雲。

常見的具有共軛體系的結構：

- 交替的單鍵與雙鍵 (典型)：如苯環、1,3-戊二烯、1,3-丁二烯、聚乙炔。
- 具有孤對電子對的原子、具有空軌域的原子、正離子或負離子與  $\pi$  鍵相鄰：如醯胺、磺醯胺、吡咯、硝基。

共軛的影響：

- 降低能量，提高穩定性：如苯比烯、炔更穩定。
- 改變分子光譜性質。

## 七、 一般性質

### (一) 密度

有機化合物，多數具有二個以上鹵基者、部分具有一個鹵基者、部分具硝基者與部分芳香族密度大於水，其餘密度小於水。

### (二) 揮發性

分子間作用力小於離子鍵，故有機化合物通常熔、沸點較低，揮發性較大，許多有氣味。

### (三) 水溶性

有機化合物多為非電解質，水溶性較差而易溶於有機物，與水混合有明顯界面。

### (四) 沸點

無芳香環相近分子量有機化合物沸點略為：醯一級胺 > 醯二級胺 > 醯三級胺 > 羧酸 > 醇 > 酮 > 一級胺 > 醛 > 二級胺 > 酯 > 三級胺 > 醚 > 烷 (惟三碳以下因醛、醚極性較大，使沸點分別常大於一級胺、三級胺)。

有芳香環則因均有共軛  $\pi$  體系，醯胺的共軛對沸點相對影響力下降，氫鍵相對影響力較大，如苯羧酸 > 苯醯三級胺。

化合物	分子量	沸點 (°C)
異丁烷 (2-甲基丙烷)	58	-10
丁烷	58	-0.45
甲乙醚	60	8
甲酸甲酯	60	32
丙醛	58	48
丙酮	58	57
異丙醇 (丙-2-醇)	60	82
正丙醇 (丙-1-醇)	60	97
乙酸	60	118
丙胺	59	47
N-甲基乙胺	59	34
N,N-二甲基甲胺	59	2.9
乙醯胺	59	220
N-甲基甲醯胺	59	199
N,N-二甲基甲醯胺	73	153
丙酸	74	141
正丁醇	74	118
丁酮	72	80
正丁醛	72	76
正戊烷	72	36
乙醚	74	35
正丁胺	73	78
乙酸甲酯	74	57
N,N-二甲基乙胺	73	37

## (五) 酸鹼性比較

$pK_a$ ：硫酸 < 三氯乙酸 < 乙二酸 < 苯磺酸 < 氯乙酸 < 溴乙酸 < 柳酸 < 甲酸 < 苯甲酸 < 乙酸 < 丙酸 < 碳酸 < 酚 < 醇  $\approx$  水  $pK_b$ ：二級胺 < 一級胺 < 三級胺 < 氨 < 苯胺

## 八、 結構分析

### (一) 步驟

將試料先以蒸餾、萃取、層析、再結晶等方式分離純化成純物質，接著

- 以元素燃燒分析法等定量分析方法確定實驗式。
- 以蒸氣密度測定法、沸點上升法、凝固點下降法、滲透壓法、質譜法等方法測定分子量。
- 以化性、物性與光譜分析等定性分析方法確定官能基。

獲得唯一結構式。

## (二) CHNO 元素分析法 (CHNO Elemental Analysis)

0. 封閉玻璃管中，置裝有已知質量之僅含 C、H、N、O 的待測物樣品的鉑小盤，其旁置過量氧化銅，兩者之下各置加熱器。
1. 將過量純氧通入玻璃管（若樣品中同時含有氧和氮，則須知其質量），首先通過樣品而後通過作為氧化劑的氧化銅（若樣品中同時含有氧和氮，則須知其質量），兩者之下加熱器均加熱。樣品被氧化產生水蒸氣、二氧化碳和氮氧化物氣體。若樣品中同時含有氧和氮，則須測量氧化銅減少的質量。
2. 使氣體通過裝有已知質量的過量顆粒固體狀過氯酸鎂或氯化鈣或十氧化四磷（又稱五氧化二磷）的封閉 U 型管（下稱此種配置之 U 型管為吸水管）。因其吸收水，測量其質量改變可計算樣品中氫的質量。其中十氧化四磷吸水的反應式為  $P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4 + 177\text{ kJ}$ 。
3. 若樣品中同時含有氧和氮：
  - I. 待樣品完全反應成氣體後，停止通入氧氣，並與前開裝置斷開。接著將過量氫氣通入剩餘氣體中，並加入鉑等作為催化劑，以加熱器加熱。
  - II. 接著使氣體通過另一吸水管以吸收水，測量其質量改變。
4. 接著使剩餘氣體通過裝有已知質量的過量顆粒固體狀氫氧化鈉或氫氧化鉀的封閉 U 型管。因其吸收二氧化碳，測量其質量改變可計算樣品中碳之質量。因其也會吸收水，故不可在通過無水過氯酸鎂固體 U 型管前先通過之。過量足夠濃度的氫氧化鈉或氫氧化鉀水溶液亦可替代之，但須避免其水蒸氣與腐蝕性影響實驗。
5. 最後計算出樣品所有成分的質量：
  - 若樣品中不同時含有氧和氮：所有成分均已在前面步驟測得。
  - 若樣品中同時含有氧和氮：此處剩餘的氣體為氮氣與氫氣。樣品中氧的質量為，前面步驟中兩次通過吸水管時測得的水中的氧的質量之和，加上上一步驟測得的二氧化碳中的氧的質量，扣除原先通入的氧的質量，再扣除氧化銅減少的質量。樣品中氮的質量為，此處剩餘氣體的質量，加上通入氫氣反應後通過吸水管時測得的水中的氫的質量，扣除所通入的氫氣的質量。

## (三) 紅外線光譜儀 (Infrared spectroscopy, IR)

利用化合物所含官能基吸收特定波長的紅外線獲得訊息。

## (四) 核磁共振儀 (Nuclear magnetic resonance, NMR)

利用原子核在高磁場下躍遷至高能量狀態後回到較低能量時釋放的核磁共振訊號獲得訊息。

## 第二節 IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, Systematic IUPAC Nomenclature of Organic Compounds, and 中文系統命名法

### 一、 IUPAC Nomenclature of Organic Compounds

The International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) provides a systematic method for naming organic chemical compounds. The nomenclature is based on the structure of the compound and follows specific rules to ensure that each compound has a unique and unambiguous name.

### 二、 中文系統命名法

- IUPAC 命名中以阿拉伯數字者仍從之，其間與後標點符號亦從之。
- Meth、Eth 等數字前綴改為中文，其中一至十用天干、其餘用中文數字，排序依數字小至大。
- k 烷基逕稱 k 基，其中 k 為數字前綴。
- j 碳烯基有 k 個雙鍵稱 jk 烯基，其中 k 為中文數字。
- j 碳炔基有 k 個參鍵稱 jk 炔基其中 k 為中文數字。
- 環前綴環；多環前綴改為中文數字 + 環。
- 多數同 IUPAC 但翻譯成中文。
- 命名：前綴-取代基序號-取代基個數取代基名稱主鏈名稱

### 三、 Some Functional Groups or Characteristic Groups

- Carboxyl acid (羧酸)  $R-C(=O)-O-H$
- Ester (酯)  $R-C(=O)-O-R'$
- Amide (醯胺)  $R-C(=O)-N(-R')-R''$
- Imide (醯亞胺)  $R-N(-C(=O)-R'')-C(=O)-R'$
- Nitrile (腈)  $R-C \equiv N$
- Aldehyde (醛)  $R-C(=O)-H$
- Thioaldehyde (硫醛)  $R-C(=S)-H$
- Carbonyl group (羰基)/Acyl group (醯基)  $-C(=O)-$
- Ketone (酮)  $R-C(=O)-R'$
- Thioketone (硫酮)  $R-C(=S)-R'$
- Hydroxy group (羥基)  $-O-H$
- Phenol (酚)  $*6(C(-OH)-C(-R)=C(-R')-C(-R'')=C(-R''')-C(-R'''))=$

- Thiols (硫醇)  $R-S-H$
- Hydroperoxide (氫過氧基)  $-O-O-H$
- Amine (胺)  $R-N(-R')-R''$
- Imine (亞胺)  $R-C(-R')=N-R''$
- Alkane (烷)  $R-C(-H)(-H)-C(-H)(-H)-R'$
- Alkene (烯)  $R-C(-H)=C(-H)-R'$
- Alkyne (炔)  $R-C \equiv C-R'$
- Alkyl group (烷基)  $-C(-H)(-H)-C(-H)(-H)-$
- Alkenyl group (烯基)  $-C(H)=C(H)-$
- Alkynyl group (炔基)  $-C \equiv C-$
- Ether (醚)  $R-O-R'$
- Peroxide (過氧化物)  $R-O-O-R'$
- Phenyl group (苯基)/Benzene (苯)  $R-C_6H_5$
- Fluoro group (氟代基)  $R-F$
- Chloro group (氯代基)  $R-Cl$
- Bromo group (溴代基)  $R-Br$
- Iodo group (碘代基)  $R-I$
- Nitro group (硝基)  $-N(=O)_2$
- Nitroso group (亞硝基)  $-N=O$
- Sulfonyl group (磺酸基)  $-S(=O)_2-$
- Phosphoric acid group (磷酸基)  $-O-P(=O)(OH)_2$
- Phosphonic acid group (亞磷酸基)  $-P(=O)(OH)_2$
- Hypophosphorous acid group (次磷酸基)  $-P(=O)(OH)_2$
- Quaternary ammonium ion (四級銨根)  $[R-N(-R')(-R'')(-R''')]^+$

### (一) Suffixes and Functional Replacement Analogues for IUPAC Preferred Names, in Decreasing Order of Seniority

Identify the functional group with the highest precedence according to IUPAC rules. This group will determine the suffix of the compound's name.

- Carboxylic acids
  - $-COOH$  carboxylic acid
  - $-(C)OOH$  oic acid

- Carboperoxoic acids
  - $\text{-CO-OOH}$  carboperoxoic acid
  - $\text{-(C)O-OOH}$  pero xoic acid
- Carboperoxoic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-CS-OOH}$  carboperoxothioic acid
  - $\text{-(C)S-OOH}$  peroxothioic acid
  - $\text{-CSe-OOH}$  carboperoxoselenoic acid
  - $\text{-(C)Se-OOH}$  peroxoselenoic acid
  - $\text{-CO-SOH}$  carbo(thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{-(C)O-SOH}$  (thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{-CO-OSH}$  carbo(thioperoxoic) OS-acid
  - $\text{-(C)O-OSH}$  (thioperoxoic) OS-acid
- Carboxylic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-CS-OH}$  carbothioic O-acid
  - $\text{-(C)S-OH}$  thioic O-acid
  - $\text{-CO-SH}$  carbothioic S-acid
  - $\text{-(C)O-SH}$  thioic S-acid
  - $\text{-CO-SeH}$  carboselenoic Se-acid
  - $\text{-(C)O-SeH}$  selenoic Se-acid
  - $\text{-CS-SH}$  carbodithioic acid
  - $\text{-(C)S-SH}$  dithioic acid
- Carboximidic acids
  - $\text{-C(=NH)-OH}$  carboximidic acid
  - $\text{-(C)(=NH)-OH}$  imidic acid Carboximidoperoxoic acids
  - $\text{-C(=NH)-OOH}$  carboximidoperoxoic acid
  - $\text{-(C)(=NH)-OOH}$  imidoperoxoic acid
- Carboximidoperoxoic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-C(=NH)-SOH}$  carboximido(thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{-(C)(=NH)-SOH}$  imido(thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{-C(=NH)-OSH}$  carboximido(thioperoxoic) OS-acid
  - $\text{-(C)(=NH)-OSH}$  imido(thioperoxoic) OS-acid



- $\text{-C(=NH)-SSH}$  carbo(dithioperox)imidic acid
- $\text{-(C)(=NH)-SSH}$  (dithioperox)imidic acid
- $\text{-C(=NH)-SeSH}$  carboximido(selenothioperoxoic) SeS-acid
- $\text{-(C)(=NH)-SeSH}$  imido(selenothioperoxoic) SeS-acid Carboximidic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
- $\text{-C(=NH)-SH}$  carboximidothioic acid
- $\text{-(C)(=NH)-SH}$  imidothioic acid
- Carbohydrazonic acids
  - $\text{-C(=NNH}_2\text{)-OH}$  carbohydrazonic acid
  - $\text{-(C)(=NNH}_2\text{)-OH}$  hydrazonic acid Carbohydrazonoperoxoic acids
  - $\text{-C(=NNH}_2\text{)-OOH}$  carbohydrazonoperoxoic acid
  - $\text{-(C)(=NNH}_2\text{)-OOH}$  hydrazonoperoxoic acid
- Carbohydrazonoperoxoic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-C(=NNH}_2\text{)-SOH}$  carbohydrazono(thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{-(C)(=NNH}_2\text{)-SOH}$  hydrazono(thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{-C(=NNH}_2\text{)-OSH}$  carbohydrazono(thioperoxoic) OS-acid
  - $\text{-(C)(=NNH}_2\text{)-OSH}$  hydrazono(thioperoxoic) OS-acid
  - $\text{-C(=NNH}_2\text{)-TeTeH}$  carbo(ditelluoperoxo)hydrazonic acid
  - $\text{-(C)(=NNH}_2\text{)-TeTeH}$  (ditelluoperoxo)hydrazonic acid
- Carbohydrazonic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-C(=NNH}_2\text{)-SH}$  carbohydrazonothioic acid
  - $\text{-(C)(=NNH}_2\text{)-SH}$  hydrazonothioic acid
- Sulfonic acids
  - $\text{-SO}_2\text{-OH}$  sulfonic acid Sulfonoperoxoic acids
  - $\text{-SO}_2\text{-OOH}$  sulfonoperoxoic acid
- Sulfonoperoxoic acids modified by replacement with S, Se and/or Te
  - $\text{-S(O)(S)-OOH}$  sulfonoperoxothioic acid
  - $\text{-SO}_2\text{-SOH}$  sulfono(thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{-SO}_2\text{-OSH}$  sulfono(thioperoxoic) OS-acid
  - $\text{-SS}_2\text{-OOH}$  sulfonoperoxodithioic acid
- Sulfonic acids modified by replacement with S, Se and/or Te

- $\text{SO}_2\text{-SH}$  sulfonylthioic S-acid
- $\text{S(O)(S)-OH}$  sulfonylthioic O-acid
- $\text{S(S)(S)-SH}$  sulfonyltrithioic acid
- Sulfonimidic acids
  - $\text{S(O)(=NH)-OH}$  sulfonimidic acid Sulfonimidoperoxoic acids
  - $\text{S(O)(=NH)-OOH}$  sulfonimidoperoxoic acid
- Sulfonimidoperoxoic acids modified by replacement with S, Se, or Te
  - $\text{S(O)(=NH)-SOH}$  sulfonimido(thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{S(O)(=NH)-OSH}$  sulfonimido(thioperoxoic) OS-acid Sulfonimidic acids modified by replacement with S, Se or Te
  - $\text{S(O)(=NH)-SH}$  sulfonimidothioic S-acid
- Sulfonodiimidic acids
  - $\text{S(=NH)}_2\text{-OH}$  sulfonodiimidic acid Sulfonodiimidoperoxoic acids
  - $\text{S(=NH)}_2\text{-OOH}$  sulfonodiimidoperoxoic acid Sulfonodiimidoperoxoic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{S(=NH)}_2\text{-SOH}$  sulfonodiimido(thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{S(=NH)}_2\text{-OSH}$  sulfonodiimido(thioperoxoic) OS-acid Sulfonodiimidic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{S(=NH)}_2\text{-SeH}$  sulfonodiimidoseleonic acid
- Sulfonohydrazonic acids
  - $\text{S(O)(=NNH}_2\text{)-OH}$  sulfonohydrazonic acid Sulfonohydrazonoperoxoic acids
  - $\text{S(O)(=NNH}_2\text{)-OOH}$  sulfonohydrazonoperoxoic acid Sulfonohydrazonoperoxoic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{S(S)(=NNH}_2\text{)-OOH}$  sulfonohydrazonoperoxothioic acid Sulfonohydrazonic acids modified by replacement with S, Se and/or Te
  - $\text{S(S)(=NNH}_2\text{)-OH}$  sulfonohydrazonothioic O-acid
  - $\text{S(O)(=NNH}_2\text{)-SH}$  sulfonohydrazonothioic S-acid
- Sulfonodihydrazonic acids
  - $\text{S(=NNH}_2\text{)}_2\text{-OH}$  sulfonodihydrazonic acids Sulfonodihydrazonoperoxoic acid
  - $\text{S(=NNH}_2\text{)}_2\text{-OOH}$  sulfonodihydrazonoperoxoic acid Sulfonodihydrazonoperoxoic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{S(=NNH}_2\text{)}_2\text{-SOH}$  sulfonodihydrazono(thioperoxoic) SO-acid Sulfonodihydrazonic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te

- $\text{-S(=NNH}_2\text{)}_2\text{-SH}$  sulfonodihydrazonothioic acid
- Sulfinic acids
  - $\text{-SO-OH}$  sulfinic acid Sulfinoperoxoic acid
  - $\text{-SO-OOH}$  sulfinoperoxoic acid Sulfinoperoxoic acid modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-S(S)-OOH}$  sulfinoperoxothioic acid
  - $\text{-SO-SOH}$  sulfino(thioperoxoic) SO-acid
  - $\text{-SO-OSH}$  sulfino(thioperoxoic) OS-acid Sulfinic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-SS-OH}$  sulfinothioic O-acid
  - $\text{-SO-SeH}$  sulfinoselenoic Se-acid
- Sulfinimidic acids
  - $\text{-S(=NH)-OH}$  sulfinimidic acid Sulfinimidoperoxoic acids
  - $\text{-(=NH)-OOH}$  sulfinimidoperoxoic acid Sulfinimidoperoxoic acids modified by replacement with S, Se and/or Te
  - $\text{-S(=NH)-OSH}$  sulfinimido(thioperoxoic) OS-acid Sulfinimidic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-S(=NH)-SH}$  sulfinimidothioic acid
- Sulfinohydrazonic acids
  - $\text{-S(=NNH}_2\text{)-OH}$  sulfinohydrazonic acid Sulfinohydrazonoperoxoic acids
  - $\text{-S(=NNH}_2\text{)-OOH}$  sulfinohydrazonoperoxoic acid Sulfinohydrazonoperoxoic acids modified by replacement with S, Se and/or Te
  - $\text{-S(=NNH}_2\text{)-SSeH}$  sulfinohydrazono(selenothioperoxoic) SSe-acid Sulfinohydrazonic acids modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-S(=NNH}_2\text{)-TeH}$  sulfinohydrazonotelluroic acid
- Selenonic acids
  - $\text{-SeO}_2\text{-OH}$  selenonic acid (as for sulfonic acids)
- Seleninic acids
  - $\text{-SeO-OH}$  seleninic acid (as for sulfinic acids)
- Telluronic acids
  - $\text{-TeO}_2\text{-OH}$  telluronic acid (as for sulfonic acids)
- Tellurinic acids

- $\text{-TeO-OH}$  tellurinic acid (as for sulfinic acids)
- Carboxamides
  - $\text{-CO-NH}_2$  carboxamide
  - $\text{-(C)O-NH}_2$  amide Carboxamides modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-CS-NH}_2$  carbothioamide
  - $\text{-(C)S-NH}_2$  thioamide
- Carboximidamides
  - $\text{-C(=NH)-NH}_2$  carboximidamide
  - $\text{-(C)(=NH)-NH}_2$  imidamide
- Carbohydrazonamides
  - $\text{-C(=NNH}_2\text{)-NH}_2$  carbohydrazonamide
  - $\text{-(C)(=NNH}_2\text{)-NH}_2$  hydrazonamide
- Sulfonamides
  - $\text{-SO}_2\text{-NH}_2$  sulfonamide
- Sulfonamides modified by replacement with S, Se, and/or Te Sulfinohydrazides modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $\text{-S(Se)-NHNH}_2$  sulfinoselenohydrazide
- Sulfinimidohydrazides
  - $\text{-S(=NH)-NHNH}_2$  sulfinimidohydrazide
- Sulfinohydrazonohydrazides
  - $\text{-S(=NNH}_2\text{)-NHNH}_2$  sulfinohydrazonohydrazide
- Selenonohydrazides
  - $\text{-SeO}_2\text{-NHNH}_2$  selenonohydrazide (as for sulfonohydrazides)
- Seleninohydrazides
  - $\text{-Se(O)-NHNH}_2$  seleninohydrazide (as for sulfinohydrazides)
- Telluronohydrazides
  - $\text{-TeO}_2\text{-NHNH}_2$  telluronohydrazide (as for sulfonohydrazides)
- Tellurinohydrazides
  - $\text{-Te(O)-NHNH}_2$  tellurinohydrazide (as for sulfinohydrazides)
- Nitriles
  - $\text{-CN}$  carbonitrile

- $-(C)N$  nitrile
- Aldehydes
  - $-CHO$  carbaldehyde
  - $-(C)HO$  al Aldehydes modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $-CHS$  carbothialdehyde
  - $-(C)HS$  thial
  - $-CHSe$  carboselenaldehyde
  - $-(C)HSe$  selenal
  - $-CHTe$  carbotelluraldehyde
  - $-(C)HTe$  tellural
- Ketones, pseudoketones, and heterones
  - $>(C)=O$  one
- Ketones, pseudoketones, and heterones modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $>(C)=S$  thione
  - $>(C)=Se$  selone (not selenone)
  - $>(C)=Te$  tellone (not tellurone)
- Hydroxy compounds
  - $-OH$  ol Hydroxy compounds modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $-SH$  thiol
  - $-SeH$  selenol
  - $-TeH$  tellurol
- Hydroperoxides
  - $-OOH$  peroxol Hydroperoxides modified by replacement with S, Se, and/or Te
  - $-OSH$  OS-thioperoxol
  - $-SOH$  SO-thioperoxol (not sulfenic acid)
- Amines
  - $-NH_2$  amine
- Imines
  - $=NH$  imine

## 四、 Parent Chain

### (一) Parent Chain and Carbon Numbering

A parent chain is a continuous chain (hydrocarbon) of carbon atoms in the structure. Locate it according to the following principles, where the earlier principle must take precedence. The parent chain determines the root name of the compound.

1. If the compound has a functional group with seniority (priority), the parent chain has to include the carbon atom attached to the functional group.
2. Choose the one(s) with the most of the rings.
3. Choose the one(s) that includes the most of the multiple bonds (double or triple bonds).
4. Choose the one(s) with the most of carbon atoms, namely, the longest one.
5. Choose the one(s) with the most of substituents.
6. Assign numbers to the carbon atoms in the parent chain (candidates), starting from the end closest to the principal functional group, or to a multiple bond if there's no other principal functional group. Choose the ones that make the principal functional group or a multiple bond has the lowest possible number. If there are multiple functional groups or multiple bonds, choose and number in a way that gives the lowest possible numbers to the alphabetically highest retaining groups or bonds.

## 五、 Prefixes of the Number of Carbons

Count the number of carbons in the parent chain and assign the corresponding prefix.

- 1: Meth-
- 2: Eth-
- 3: Prop-
- 4: But-
- 5: Pent-
- 6: Hex-
- 7: Hept-
- 8: Oct-
- 9: Non-
- 10: Dec-
- 11: Undec-
- 12: Dodec-
- 13: Tridec

- 14: Tetradec-
- 15: Pentadec-
- 16: Hexadec-
- 17: Heptadec-
- 18: Octadec-
- 19: Nonadec-
- 20: Eicos-
- 21: Henicos-
- 22-29: Replace "dec" of 12-19 with "cos"
- 30: Triacont-
- Other multiples of ten less than one hundred: Replace "dec" of 14-19 with "cont"
- Others less than one hundred: Replace "cos" of 21-29 with the largest multiple of ten that is less than it
- 100: hect-

## 六、 Cyclic compounds

### (一) Cyclo- Rings

Cyclic compounds are compounds with cyclic structures. The prefix cyclo- is also used in the name of them.

1. Use cyclo- with the parent name for single cyclic compounds.
2. If the multi-ring system is not fused but connected as a chain or branch, use cyclo- with the parent name.
3. Smaller cyclic rings connected to a main structure are named as substituents.

For example, Cyclohexane is a single cyclic hydrocarbon, 1-Cyclopropylbutane is a cyclopropane ring as a substituent on a butane chain), and 1-Cyclopropyl-2-methylcyclohexane has a cyclopropyl group at position 1 and a methyl group at position 2 of cyclohexane.

### (二) O- (Ortho-)/M- (Meta-)/P- (Para-) Notation

For two characteristic groups attached on a ring:

- o- (ortho-) (鄰): located on two adjacent carbons in the ring.
- m- (meta-) (間): located on two alternate carbons in the ring.
- p- (para-) (對): located on two opposite carbons in the ring.

For example, o-Cresol is 2-Methylphenol, m-Cresol is 3-Methylphenol, and p-Cresol is 4-Methylphenol.

In IUPAC nomenclature nowadays, the o-/m-/p- notation is replaced by the carbon numbering. Here is an updated and detailed breakdown of multi-ring systems with subsections for fused rings (no prefix), cyclo-, and bicyclo-.

### (三) Fused Rings

Fused rings share two adjacent carbon atoms. No prefix is added to compounds with fused rings. Rules are:

1. Many fused-ring systems have trivial names (historically accepted names) recognized by IUPAC. For example, Naphthalene is two benzene rings fused, Anthracene is three benzene rings fused linearly, and Phenanthrene is three benzene rings fused angularly.
2. Carbon numbering and substituent naming is the same as straight chain compounds. For example, 1-Methylphenanthrene has a methyl group at position 1, and 1-Nitronaphthalene has a nitro group at position 1 of naphthalene.

### (四) Spiro Rings

The Spiro- prefix is used for bicyclic compounds where two rings share a single common atom. The IUPAC rules for naming spiro compounds are as follows:

1. The term spiro is prefixed to the name of the parent chain.
2. The sizes of the two rings are specified in ascending order in square brackets (e.g., [x.y], where x and y are the number of atoms in each ring, excluding the shared spiro atom).
3. The numbering begins at the spiro atom and continues around the smaller ring first, then the larger ring.

For example, Spiro[2.2]pentane is a compound with two three-membered rings sharing one atom, Spiro[4.5]decane is a compound with a five-membered and a six-membered ring sharing one atom.

### (五) Bicyclo- Rings

The bicyclo- prefix is used for bridged ring systems, where two or more rings are connected by shared carbon atoms. Rules are:

1. The structure is named as bicyclo[x.y.z], where x is the number of carbons in the longest bridge, y is the number of carbons in the second longest bridge, and z is number of carbons in the shortest bridge.
2. Start numbering at one bridgehead and move through the longest bridge first, followed by the second longest, and finally the shortest.
3. Use the total number of carbons (including bridgeheads) to determine the base name of the structure. For example, Bicyclo[2.2.1]heptane has seven carbons total.
4. Carbon numbering and substituent naming is the same as straight chain compounds.



For example, Bicyclo[3.1.1]heptane is a bicyclic system with: 3 carbons in the longest bridge, 1 carbon in the second bridge, and 1 carbon in the shortest bridge.

## (六) Tricyclo- Rings

The tricyclo- prefix is used for compounds containing three interconnected rings with at least two bridgehead carbons. These systems are typically composed of three bridges connecting two bridgehead carbons. The IUPAC rules for naming tricyclo compounds are as follows:

1. The structure is named as **tricyclo[x.y.z.w]**, where:
  - $x$ ,  $y$ , and  $z$  are the number of carbons in each bridge, arranged in descending order.
  - $w$  is used if there is a direct connection between two numbered carbons with no carbons in between. This is indicated as  $0^{m,n}$ , where  $m$  and  $n$  are the positions of the connected carbons, each of which has a bridgehead as 1, which is chosen to make  $m$  and  $n$  as small as possible.
2. Numbering begins at one bridgehead carbon and proceeds through:
  - (a) The longest bridge first.
  - (b) Then the second longest bridge.
  - (c) Finally, the shortest bridge.
3. The total number of carbons (including the bridgeheads) determines the base name of the structure, such as tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octane for an eight-carbon system.
4. Substituents are numbered to give the lowest possible locants, consistent with the numbering of the parent ring system.

For example, **Tricyclo[3.2.1.0<sup>2,4</sup>]octane** is named as follows:

- The base name is "octane" because the structure has eight carbons in total.
- It has three bridges: 3 carbons, 2 carbons, and 1 carbon.
- The 0<sup>2,4</sup> indicates a direct connection between carbons 2 and 4 without any carbons in between.

This naming system helps distinguish different tricyclo isomers with the same molecular formula but different atomic connectivity.

## 七、 Configuration Descriptors

### (一) R/S Notation or Cahn-Ingold-Prelog (CIP) Configuration

### (二) R (Rectus)/S (Sinister) Notation

The R (Rectus) and S (Sinister) notation of a compound, also known as Cahn-Ingold-Prelog (CIP) configuration, is determined using a step-by-step process based on the spatial arrangement of groups attached to a stereocenter (a chiral center).

1. Identify the stereocenter: Look for a carbon atom bonded to four different groups. This carbon is the stereocenter.
2. Assign priorities to the groups: Use the Cahn-Ingold-Prelog (CIP) priority rules:
  - i. Compare the atomic numbers (原子序) of the atoms directly attached to the stereocenter. The higher the atomic number, the higher the priority.
  - ii. If two atoms have the same atomic number, compare the atomic numbers of the atoms bonded to those atoms. Continue down the chain until a difference is found.
  - iii. Double or triple bonds are treated as if the bonded atom is duplicated or triplicated (e.g., a C=O group is treated as if it were bonded to two oxygen atoms).
3. Orient the molecule: Position the molecule so that the group with the lowest priority (4th priority) is pointing away from you. This is typically shown as a dashed wedge in structural diagrams.
4. Trace the path of the three higher-priority groups: Imagine moving from the highest priority group (1) to the second (2), and then to the third (3). Determine if this path is clockwise or counterclockwise. If the path is clockwise, the configuration is R (rectus); if counterclockwise, it is S (sinister).

R/S notation is part of IUPAC nomenclature.

### (三) E/Z Notation

For a double bond, if the two highest seniority groups are on opposite sides, it is called E; otherwise it is called Z.

E/Z notation is part of IUPAC nomenclature.

### (四) Cis/Trans Notation

For a double bond or a ring structure, if two similar or identical groups are on the same side, it's called cis- (順式); otherwise, it's called trans- (反式).

For example, "trans-1-Bromo-1,2-dichloroethene" is "(E)-1-Bromo-1,2-dichloroethene", "cis-1-Bromo-1,2-dichloroethene" is "(Z)-1-Bromo-1,2-dichloroethene"; "cis-1,3-Dimethylcyclohexane" is "(1R,3S)-1,3-dimethylcyclohexane", and "trans-1,3-Dimethylcyclohexane" is "(1R,3R)-1,3-dimethylcyclohexane".

In IUPAC nomenclature nowadays, the cis/trans notation is replaced by the E/Z notation for double bonds and the R/S notation for rings.

### (五) N-/Iso-/Neo- Notation

- n- (正): no substituent.
- iso- (異): one substituent
- neo- (新): two substituents.

For example, N-Pentane is Pentane, Isopentane is 2-Methylbutane, and Neopentane is 2,2-Dimethylpropane.

In IUPAC nomenclature nowadays, the n-/iso-/neo- notation is replaced by the characteristic groups attached on the parent chain.

## (六) $\lambda$

$\lambda$  (lambda) is used to specify the electronic state of a heteroatom in a coordination complex or organometallic compound. Specifically, it indicates the oxidation state or valence state of a non-carbon central atom (such as phosphorus, sulfur, or silicon), particularly when it differs from its common valence.

The  $\lambda^n$  notation appears before the element name and represents the number of valence electrons around the heteroatom. The number n in  $\lambda^n$  is determined by counting both bonding and non-bonding electron pairs.

For example,  $\lambda^5\text{-P}$  denotes a phosphorus (usually with three valence electrons) with five valence electrons, such as in  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

## (七) D/L Notation

以結構式或鍵線式繪製化合物投影。碳鏈使得一號碳在最上，稱一號碳為上端，沿主鏈方向為向下。所有支鏈基團畫以垂直於鏈的方向。不對稱碳上，指向觀察者的基團畫在左（指向上逆時針轉九十度的方向），稱 L 型（L form）；背向觀察者的基團畫在右，稱 D 型（D form）。最後一個不對稱碳上的羥基決定其 L/D，作為前綴。

## (八) 左右旋光性

平面偏光向左稱左旋光 (+)，平面偏光向右稱右旋光 (-)，作為前綴，在 L/D 之後，如 L-(+)-ascorbic acid。

## 八、 Assembling Name

- Identify any substituents connected to the parent chain.
- Combine the substituents and the parent chain name. The position of a group is represented by numbers starting from the smallest number. The numbers are used as locants and separated from the name of the parent chain suffix by "-" and are suffixed before the group name.
- If there are two or more identical characteristic group, add numbers in front of the group, separate their positions with ",", and list them together. e.g., "1,2-dimethyl-".
- If there are two or more characteristic group attached to the same carbon atom, list them alphabetically, regardless of their seniority.
- After the groups are listed in order of the smallest position number, the parent chain name with the main characteristic group suffix is listed.

## 九、 其他

### (一) 希臘字母碳代號

常用於生物化學。自主官能基所接的碳數，下一碳稱  $\alpha$ ，再下一碳稱  $\beta$ ，再下一碳稱  $\gamma$ ，以此類推；碳鏈上最後一碳（最遠離官能者）稱  $\omega$ ，自  $\omega$  碳向主官能基方向數，第  $i$  與  $i+1$  個（ $\omega$  碳為 1）碳間有雙鍵稱  $\omega-i$ 。

### (二) 元數

有  $k$  個某基者稱  $k$  元，某基為主官能基時名稱為某基位置-某  $k$  某基類化合物名稱，如甘油為丙三醇。

### (三) 級數

$k$  級某原子指接有  $k+1$  個非氫的原子的某原子，一級 (primary,  $1^\circ$ ) 又稱伯，二級 (secondary, sec-,  $2^\circ$ ) 又稱仲，三級 (tertiary, tert-,  $4^\circ$ ) 又稱叔。對於主原子（如胺的氮）可接多個基團的基團，該原子為  $k$  級者稱  $k$  級某基（如一級胺基）；對於機構固定的基團，其所接的主鏈碳為  $k$  級者稱  $k$  級某基（如一級羥基）；某類化合物主基團為  $k$  級者屬  $k$  級某類化合物（如一級醇）。

## 第三節 有機反應機制 (Mechanism of Organic Reaction)

### 一、 親核 (Nucleophilic) 與親電 (Electrophilic) 試劑

#### (一) 親核試劑 (Nucleophile, $\text{Nu}^-$ )

親核試劑是電子雲密度較高的分子或離子，容易提供電子對給其他物質，能攻擊電子不足的部位（如碳正離子），在反應中作為電子供體，即路易斯鹼 (Lewis base)。常帶有負電荷（如  $\text{OH}^-$ 、 $\text{X}^-$ ）、孤電子對 (lone pair)（如  $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{R-OH}$ ）或為極性分子中的負偶極，作為負偶極或負離子時較低電負度與原子半徑者通常較易變形極化而較親核（如  $\text{I}^- > \text{F}^-$ ）。

#### (二) 親電 (子) 試劑 (Electrophile, $\text{E}^+$ )

親電子試劑是電子雲密度較低的分子或離子，容易從其他物質接受電子對，在反應中作為電子對受體，即路易斯酸 (Lewis acid)。常帶有正電荷（如碳正離子）、為具有空軌域的金屬離子（如  $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{FeBr}_3$ ）或為極性分子中的正偶極（如  $\text{C=O}$  中的  $\text{C}$ 、 $\text{C-Cl}$  中的  $\text{C}$ ）。

### 二、 供電子與吸電子效應

#### (一) 供電子誘導效應 (inductive effect, +I)

指供電子基團通過  $\sigma$  鍵向相鄰原子推送電子密度的效應。供電子基團為高電子密度的基團，常帶有負電荷、孤電子對或較低電負度原子。供電子誘導效應：氧負離子  $>$  金屬取代基  $>$  三級烷基  $>$  二級烷基  $>$  一級烷基，金屬電負度小者大。

## (二) 吸電子誘導效應 (electron-withdrawing inductive effect, -I)

指吸電子基團通過  $\sigma$  鍵自相鄰原子吸引電子密度的效應。吸電子基團為低電子密度的基團，常帶有正電荷或較高電負度原子。吸電子誘導效應：三級銨陽離子 > 硝基 > 磺酸基 > 腈基 ( $-\text{C}\equiv\text{N}$ ) > 醛基 > 酮基 > 羧酸基 > 酯基 > 鹵基 > 羥基 > 一級胺基 > 三鹵烷基 > 二鹵烷基 > 一鹵烷基，有鹵素者氟 > 氯 > 溴 > 碘。

## (三) 供電子共振效應 (electron-donating mesomeric/resonance effect, +M, +R)

指供電子基團通過離域  $\pi$  鍵向相鄰原子推送電子密度的效應。其影響力通常遠大於誘導效應。供電子基團為可參與共振的高電子密度基團，常帶有孤電子對。供電子共振效應：氧負離子 > 二級胺基 > 一級胺基 > 羥基 > 醚基 > 氟基 > 氯基 > 溴基 > 碘基。

## (四) 吸電子共振效應 (electron-withdrawing mesomeric/resonance effect, -M, -R)

指吸電子基團通過離域  $\pi$  鍵自相鄰原子吸引電子密度的效應。其影響力通常遠大於誘導效應。吸電子基團為可參與共振的低電子密度基團，常帶有與主鏈碳連接之原子與較高電負度原子之  $\pi$  鍵。吸電子共振效應：硝基 > 醛基 > 酮基 > 羧酸基 > 酯基 > 醯胺基 > 磺酸基。

## (五) 對電子密度的影響

- 供電子效應：增加電子密度，增加親核性、減少親電性。
- 吸電子效應：減少電子密度，增加親電性、減少親核性。

## (六) 對側鏈穩定度的影響

- 供電子效應：穩定吸電子基團/去活化基團/帶正電荷側鏈。
- 吸電子效應：穩定供電子基團/活化基團/帶負電荷側鏈。

## (七) 對酸鹼性的影響

- 供電子效應：對於供質子主體提高其酸性、對於吸質子主體降低其鹼性。
- 吸電子效應：對於供質子主體降低其酸性、對於吸質子主體提高其鹼性。

## (八) 共振效應對苯環電子密度的影響

- +M：增加鄰與對位的電子雲密度、減少間位的電子雲密度。
- -M：增加間位的電子雲密度、減少鄰與對位的電子雲密度。

## 三、 瓦爾登翻轉 (Walden inversion)

化學反應中，分子在手性中心發生的構型轉換。

## 四、 取代反應 (Substitution reaction)

### (一) $S_N1$ 機制/單分子親核取代

形成碳正離子中間體，發生在三級或某些二級鹵烷。

### (二) $S_N2$ 機制/雙分子親核取代

單步協同進行，有瓦爾登翻轉，發生在甲基、一級或某些二級鹵烷。

### (三) 芳香親電取代 (SEAr)

發生在芳香環上，如 硝化、磺化、鹵化、烷基化、醯基化。

### (四) 自由基取代 (Radical Substitution, RS)

如鹵素與烷烴反應產生鹵烷。

## 五、 加成反應 (Addition Reactions)

指  $\pi$  鍵被打斷並鍵結新基團的反應。一雙鍵最多可與一分子反應、一參鍵最多可與二分子反應。

### (一) 親電加成 (Electrophilic Addition, AE)

指親電試劑攻擊不飽和分子的  $\pi$  鍵，使其斷裂並形成親電中間體（如烯的加成反應中為碳正離子），後由帶負電或含孤對電子的分子進行攻擊並鍵結，形成最終產物。例如烯、炔的鹵化反應與水合反應。多數情況下遵循馬可尼可夫法則，即親電試劑中的氫優先加成到氫較多的碳上，使碳正離子形成在氫較少的碳上，進而獲得更穩定的中間體。常以酸為催化劑，因為酸可以提供質子作為攻擊不飽和分子並開啟反應的親電試劑。

### (二) 馬可尼可夫法則 (Markovnikov's rule/Markownikoff's Rule)

指親電加成反應時，親電試劑中的正電基團（如氫）較傾向加在鍵結氫較多的碳原子上，使負電基團（如鹵素）加在鍵結氫較少的碳原子上。多數親電加成反應遵循之，如經由碳正離子中間體者。

### (三) 自由基加成 (Radical Addition, RA)

自由基加成反應指自由基攻擊不飽和分子的  $\pi$  鍵，使其斷裂並形成自由基中間體，後另一分子再與該中間體結合，形成最終產物。

### (四) 親核加成 (Nucleophilic Addition, AN)

常發生在羰基。

### (五) 固相相催化氫化加成反應的 Horiuti-Polanyi 機制

以鎳、鈮或鉑等催化，使  $\pi$  鍵被打斷而與氫鍵結的反應，機制為：

1. 氫氣在催化劑上的解離成活化氫。

2. 在碳上添加第一個氫原子；此步驟可逆，烷基可以恢復為烯烴，並從催化劑上脫離，可實現順式-反式異構化。
3. 在碳上添加第二個氫原子；此步驟不可逆。

## 六、 消去反應/消除反應 (Elimination Reactions, E)

指脫去基團並產生  $\pi$  鍵的反應。脫去二基可鍵結出一雙鍵、脫去四基可鍵結出一參鍵。

### (一) E1 機制/單分子消去

先形成碳正離子，後失去質子形成雙鍵。

### (二) E2 機制/雙分子消去

單步協同進行，要求  $\beta$ -氫與脫去基團反式共平面。如一級鹵烷與強鹼反應形成烯烴。

## 七、 重排反應 (Rearrangement Reactions)

指碳骨架重組。

## 八、 鍵離解能 (Bond dissociation energy, $D_0$ , BDE)

The bond dissociation energy is the enthalpy change when A-B is cleaved by homolysis to give fragments A and B, which are usually radical species or atoms.

Bond	(Approximate) BDE (kJ/mol)
H-H	436
Methane C-H	439
Ethane C-H	423
Isopropane C-H	414
Tert-Butane C-H	404
Trimethylamine C-H	381
Dimethyl ether C-H	385
Acetone C-H	402
Ethylene C-H	464
Acetylene C-H	556
Benzene C-H	473
O-H	460
N-H	390
C-C	350
Benzene C-C	481
C=C	611
C C	835
N-C	300
O-C	350

Bond	(Approximate) BDE (kJ/mol)
H-F	570
C-F	450
N-F	270
O-F	180
S-F	310
H-Cl	432
C-Cl	330
N-Cl	200
O-Cl	200
H-Br	366
C-Br	270
N-Br	240
O-Br	210
S-Br	210
H-I	298
C-I	240
O-I	220
S-Cl	250
H-N	390
C-N	300
N-N	240
N=N	418
N N	945
O-N	200
H-O	460
C-O	350
C=O	732
N-O	200
O-O	180
O=O	498
H-S	340
C-S	260
C=S	352
O=S	469
S-S	225
H-P	326
C-P	263
N-P	209
O-P	502
F-F	159



Bond	(Approximate) BDE (kJ/mol)
Cl-Cl	243
Br-Br	193
I-I	151

## 第四節 烴類

### 一、 烴類與芳香族的分類

- 烴類/碳氫化合物 (Hydrocarbons)：只含碳和氫的化合物。
- 芳香環 (Aromatic ring)：擁有共軛  $\pi$  鍵的平面環體系。因多有濃郁氣味而得名。
- 芳香烴：具有芳香環的烴。
- 脂肪烴：非芳香烴的烴。
- 環（狀）烴：有環的烴。
- 鏈（狀）烴：無環的烴。
- 脂環烴：同時是脂肪烴和環烴的化合物。
- 脂芳烴：具有苯環上鍵結烷、烯或炔取代基之結構的烴類。
- 多環芳香烴 (Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, PAH)：具有多個芳香環的芳香烴。
- 芳香族 (Aromatic compounds, Ar)：具有芳香環的化合物。

### 二、 烷烴 (Alkane) /飽和烴

#### (一) 結構

- 通式： $C_nH_{2n+2}$ 。
- 最簡單直鏈烷：甲烷。
- 最簡單環烷：環丙烷。

#### (二) 性質

- 正烷熔點、沸點、同溫壓下液相密度隨碳數增加而增加，惟丙烷之熔點低於甲、乙烷。
- 熔點高低與分子對稱性正相關。沸點：正戊烷 > 異戊烷 > 新戊烷；熔點：新戊烷 > 正戊烷 > 異戊烷。
- 同碳數之環烷分子結構較直鏈烷穩定與多接觸點，故凡得瓦力較大、沸點較高。

- 常溫常壓下：1 至 4 碳烷為氣體，常作為燃料，如正甲、乙烷和正丙、丁烷分別為天然氣與液化石油氣之主成分；5 至 17 碳烷為液體，常作為有機溶劑，如正己烷常作為油漆之溶劑；18 碳以上為固體，俗稱石蠟，常用於塗布水果表面以保持水分、增加色澤與防止黴菌生長等。
- 環丙烷鍵角  $60^\circ$  和環丁烷鍵角  $88^\circ$ ，不穩定。
- 不溶於水，小分子均無色、密度小於水、無臭。
- 鏈烷化性穩定，常溫壓下不與強酸、強鹼、氧化劑、還原劑反應，高溫、催化劑、紫外光下等則可發生取代、燃燒、裂解、脫去反應。
- 蒸氣有汽油味。
- 主要來自原油與天然氣。

### 三、 烯烴 (Alkene)

#### (一) 結構

- 通式： $C_nH_{2n-2}$ 。
- 最簡單直鏈烯：乙烯。
- 最簡單環烯：環丙烯。

#### (二) 性質

- 正烯熔點、沸點隨碳數增加而增加。
- 不溶於水，小分子均無色、密度小於水、無臭。
- 化性較烷活潑，易發生加成反應。

#### (三) 乙烯

無色、易燃、活潑氣體。為許多日用品上游原料，如乙醇、乙酸、聚乙烯；為促使果實成熟的植物激素。

#### (四) 丙烯

許多日用品上游原料，如酒精、口罩、防護衣。

### 四、 炔烴 (Alkyne)

- 通式： $C_nH_{2n}$ 。
- 最簡單直鏈炔：乙炔。
- 因參鍵穩定鍵角接近平角，角張力大，故常溫下穩定的最簡單環炔為環辛炔。
- 末端炔 (terminal alkynyl)：參鍵位於末端的炔類。

## (一) 性質

- 不溶於水，小分子均無色、密度小於水、無臭。
- 化性較烯、烷活潑，易發生加成反應。

## (二) 乙炔/電石氣

為重要工業原料。莫耳燃燒熱 1300kJ，與氧混合燃燒產生溫度高達 3300 攝氏度，稱乙炔氧焰，可用於焊接及切割金屬。可催熟水果。

# 五、 末端炔陰離子 (terminal alkynyl anion)

## (一) 末端炔陰離子結構

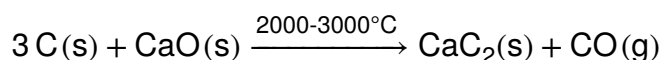


## (二) 乙炔陰離子

結構  $[C\equiv C]^{2-}$ 。與金屬形成離子化合物，如碳化鈣、乙炔銅 (I)、乙炔銀。

## (三) 碳化鈣/電石

$CaC_2$ 。可由煤焦C 與氧化鈣（生石灰） $CaO$  反應製備：



其中煤焦可由煤乾餾製得；生石灰可由碳酸鈣（灰石）經強熱放出二氧化碳製得。

# 六、 芳香烴

## (一) 共軛體系

芳香環具有共振體系的離域  $\pi$  電子，增加其吸電子性與穩定性，使其化學性質異於烯，如：

- 苯不與弱鹼性過錳酸鉀反應，環乙烯則迅速被氧化。
- 苯環常溫壓無催化劑下不與鹵素或鹵化氫發生其親電反應，環乙烯則與之發生加成反應。
- 化性較烯、炔安定，親電性烯 > 炔 > 芳香烴，以催化劑或高溫下等的取代反應為主，一般條件下不發生親電加成反應。
- 苯的碳碳鍵級 1.5、碳碳鍵長 1.39Å，介於碳碳雙鍵 1.34Å 與碳碳單鍵 1.54Å 間。

## (二) 苯/安息油 (Benzene, PhH)

SMILES: c1ccccc1。鍵線式 或 。

- 常溫下為無色、易燃、有特殊氣味的液體，難溶於水。
- 可由煤乾餾所得的煤溶純化而得。
- 有毒，具致癌性。

- 熔點 5.5°C，沸點 80.1°C。
- 苯與其衍生物常用於醫藥、火藥、染料、塑膠、清潔劑等。

### (三) 脂芳烴

如甲苯。常用於製藥、塑膠、染料、火藥與其他芳香烴。

### (四) 萘 (nài) /焦油腦 (Naphthalene)

SMILES: c1cccc2c1cccc2

- 常溫下為白色片狀、有特殊氣味的晶體固體，難溶於水。
- 熔點 80.5°C，沸點 218°C，具昇華性。
- 可除臭、驅蟲、防腐，如市售萘丸。

### (五) 駢苯 (acene, polyacene)

若干個苯環在對邊稠合的多環芳香烴。

### (六) 菲 (Phenanthrene)

SMILES: C1=CC=C2C(=C1)C=CC3=CC=CC=C32

### (七) 蔥 (ēn) (Anthracene)

SMILES: C1=CC=C2C=C3C=CC=CC3=CC2=C1

### (八) 芘 (bǐ) (Pyrene)

SMILES: C1=CC2=C3C(=C1)C=CC4=CC=CC(=C43)C=C2

## 七、 鹵烴

### (一) 性質

- 沸點：碘代 > 溴代 > 氯代 > 氟代 > 無取代基。
- 鍵能：C-F > C-H > C-Cl > C-Br > C-I。
- C-F 鍵極為穩定。

### (二) 三氯甲烷/氯仿

常作為溶劑。曾用作麻醉劑，對肝腎有毒性。

### (三) 四氯化碳

常作為萃取劑。曾用作織物乾洗劑與滅火劑，有毒性。

#### (四) 六氯環己烷/六氯化苯 (Benzene hexachloride, BHC) /加丹 (Lindane)

是有效的殺蟲劑，不易被微生物分解，現多已禁用。

#### (五) 1,1'-(2,2,2-三氯乙基-1,1-二亞基) 雙 (4-氯苯) / 1,1,1-三氯-雙-2,2(4-氯苯基) 乙烷/雙對氯苯基三氯乙烷 (DDT)

硬性殺蟲劑，曾於二戰期間廣泛用於控制瘧疾與登革熱，在環境中極難分解，並會在動物脂肪內蓄積，為致癌物。鳥類體內含 DDT 會使產下無法孵化的軟殼蛋。現多已禁用。

#### (六) 氟氯烷 (Chlorofluorocarbons, CFCs)、氫氯烷 (Hydrochlorocarbons, HCFCs)、氫氟氯烷 (Hydrochlorofluorocarbons, HCFCs)、氫氟烷 (Hydrofluorocarbons, HFCs)、全氟烷 (Perfluorocarbons, PFCs)

非腐蝕性無毒低沸點液體或氣體，可用於製造冷媒、製冷劑、噴霧劑等。

- 氟氯烷：具有良好的製冷效果，但對臭氧層破壞嚴重，根據《蒙特婁議定書》規範已禁止使用。
- 氫氯烷與氫氟氯烷：仍含有氯，對臭氧層有影響，但比 CFCs 低，正在逐步淘汰。
- 全氟烷：無氫、無氯，不破壞臭氧層，但 GWP 極高，一般不作為主流製冷劑。
- 氫氟烷：無氯，不破壞臭氧層，但有高全球暖化潛勢 (Global warming potential, GWP)，為現在製冷劑的主流。

## 第五節 含氧、氮或硫的有機化合物

### 一、醇

#### (一) 結構

- 示性式：ROH
- 鏈狀飽和醇通式  $C_nH_{2n+2}O$ ，與同碳數醚互為同分異構物。
- 一級醇（伯醇）：1-丙醇（正丙醇）、2-丙醇（異丙醇）、1-丁醇（正丁醇、第一丁醇）、2-甲基-1-丙醇（異丁醇）等。
- 二級醇（仲醇）：2-丁醇（第二丁醇、仲丁醇）等。
- 三級醇（叔醇）：2-甲基-2-丙醇（第三丁醇、新丁醇、叔丁醇）等。

#### (二) 性質

- 極性：碳數愈大，極性愈小。
- 對水溶解度：碳數小者可與水互溶，三碳以下醇可溶於水，四、五碳微溶於水。
- 分子間氫鍵：醇有分子間氫鍵，碳數愈小者愈顯著。
- 熔點與沸點：均比相近分子量的醛、酮高。

- 級數對熔點的效應：級數愈低熔點愈高，因較少支鏈者分子排列較緊密，但實際情況受晶格影響更大，有對稱性者可能更高。
- 級數對沸點的效應：級數愈低沸點愈高，因較少支鏈者分子排列較緊密。
- 級數對水溶解度的效應：級數愈低對水溶解度愈低，因為碳鏈較長。
- 斷 R-OH 鍵的反應性：甲醇 < 一級醇 < 二級醇 < 三級醇，同級碳數小者 < 小於碳數多者
- 斷 RO-H 鍵的反應性：甲醇 > 一級醇 > 二級醇 > 三級醇，同級碳數小者 > 小於碳數多者

### (三) 丁醇的同分異構物比較

名稱	級數	熔點 (攝氏度)	沸點 (攝氏度)	對水溶解度 (克每一百克水)
1-丁醇	1°	-90	118	7.9
2-甲基-1-丙醇 (異丁醇)	2°	-108	108	10
2-丁醇	2°	-114	99.5	12.5
2-甲基-2-丙醇 (新丁醇)	3°	-25.5	83	∞

### (四) 甲醇/木精

無色液體，性極毒，能致死。

### (五) 乙醇/酒精

75% 水溶液常用於消毒。工業用乙醇/變性酒精為甲醇與乙醇的混合液，或含烴類、色素等。可作為汽油添加劑，但成本通常較高。香水通常以乙醇與水約 5 比 1 作為溶劑。

### (六) 2-丙醇/異丙醇

常作為有機溶劑。75% 水溶液常用於消毒。

### (七) 乙二醇

有甜味，有毒性。寒帶國家常作為汽車水箱抗凍劑。

### (八) 丙三醇/甘油

較乙二醇黏稠，常添加於化妝品與洗面乳。為酯化反應常用醇，如製備硝化甘油、肥皂。

### (九) 3,7-二甲基-1,6-辛二烯-3-醇/芳樟醇 (Linalool)

為薰衣草香味的來源。

## 二、 酚

### (一) 結構

苯環上接羥基，以羥基所在的碳為一號碳。

### (二) 性質

- 極性：有但小，易溶於有機溶劑。
- 對水溶解度：微或難溶於水。溶於強鹼，並發生取代反應形成酚鹽。酚鹽可溶於水。
- 電子雲密度：羥基會大幅提高鄰位與對位的電子雲密度。
- 熔沸點：高於苯和甲苯。
- 物性：類似醇。

### (三) 苯酚/石炭酸

無色或白色晶體。微溶於水。極弱酸， $K_a = 1.28 \times 10^{-10}$ ，不使藍色石蕊試紙變色，遠弱於碳酸、羧酸。沸點  $181.7^\circ\text{C}$  高於甲苯的  $110.6^\circ\text{C}$ 。酚鹽水溶液通入二氧化碳會形成氫碳酸根與白色混濁苯酚析出。

## 三、 醚

### (一) 結構

- 醇的羥基被烴基取代稱醚。示性式  $\text{ROR}'$ ，稱  $\text{RR}'$  醚。R 與  $\text{R}'$  不同為不對稱醚，否則為對稱醚。R 為某基的對稱醚稱二某醚或某醚。
- 鏈狀飽和醚通式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ 。

### (二) 性質

- 極性：極小，與多數有機溶劑互溶。
- 對水溶解度：難溶於水，密度小於水。常作為有機溶劑、萃取劑。
- 反應性：穩定，不易反應，不與鹼金屬、強鹼、氧化劑與還原劑反應，常作為有機溶劑，蒸氣易燃。
- 沸點：遠低於同碳數醇，高於同碳數烷，揮發性大，使用時需慎防其蒸氣燃燒。沸點：甲醚  $-24^\circ\text{C}$ （唯一室溫下氣態）、乙醚  $34.6^\circ\text{C}$ 。

### (三) 甲醚、乙醚

曾用為麻醉劑，但因高揮發性、易燃，且有過敏、噁心等副作用，現少用。可用於燃料、製冷劑。

## 四、 醛與酮

### (一) 醛的結構

- 示性式  $\text{RCHO}$  或作  $\text{RCOH}$ 。
- 鏈狀飽和醛通式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ，最簡單分子為甲醛。
- 命名無須加醛基所在碳代號表示位置，因為一定是一號碳。

## 五、 酮的結構

- 示性式  $\text{RC(=O)R'}$ 。
- 鏈狀飽和酮通式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$ ，與同碳數的醛互為同分異構物，最簡單分子為丙酮。
- 以含羰基的最長碳鏈上最靠近羰基的一端為一號碳，命名須標位置，如戊-2-酮。

### (一) 性質

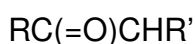
- 極性：碳數愈大，極性愈小。
- 分子間氫鍵：羰基作為分子間氫鍵受體，但沒有氫鍵供體。
- 對水溶解度：碳數小者可與水互溶。三碳以下醛、四碳以下酮可溶於水。乙醛和丙酮可與水混溶。低碳數對水溶解度酮 > 醛。
- 沸點：較同碳數醇低、較同碳數醚高。酮 > 醛。低碳數者為高揮發性液體。
- 氣味：有。

物質	分子量	熔點	沸點	對水溶解度
甲醛	30	-117	-19	混溶
乙醛	44	-123.5	20.2	混溶
丙醛	58	-81	48	20
丙酮	58	-95	56	混溶
正丁醛	72	-99	76	7.6
丁酮	72	-86	80	29

### (二) 甲醛

常溫下為氣態，易溶於水。重量百分比 37% 的甲醛水溶液稱福馬林 (Formalin)，可作為防腐劑。可製造尿素甲醛樹脂 (黏著劑)。建材中常用的塗料與溶劑，但有具氣味之蒸氣且可能使人不適，現常見廣告詞稱不含甲醛。可作為塑膠、樹脂或黏著劑製備的原料。毒性高且有致癌風險。

### (三) $\alpha$ -羥基酮/酮醇





#### (四) 丙酮

常溫下為液態，無色，易溶於水，有氣味，是重要的有機溶劑。去除指甲油的去光水的主要成分。易燃須小心貯存。

#### (五) 環己二烯二酮/苯醌

有共軛效應，共軛能低於苯，無芳香性。3,5-環己二烯-1,2-二酮俗稱 1,2-苯醌，次要結構 2,4,6-環己三烯-1,2-二氧離子，不穩定而不常見。1,4-苯二酚氧化成 2,5-環己二烯-1,4-二酮俗稱 1,4-苯醌，次要結構 1,3,5-環己三烯-1,4-二氧離子。

#### (六) 3-甲氧基-4-羥基苯甲醛/香草醛

甜香的香草味之來源。

### 六、 羧酸

#### (一) 結構

- 示性式  $\text{RCOOH}$ 。
- 飽和鏈狀羧酸通式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ，最簡單者為甲酸  $\text{HCOOH}$ 。

#### (二) 性質

- 極性：羰基有效電負較大，使OH 之極性大於同碳數醇。碳數愈大，極性愈小。
- 對水溶解度：碳數小者可與水互溶。四碳以下直鏈羧酸可與水混溶。
- 分子間氫鍵：有，強度強於同碳數醇，碳數愈小者愈顯著。易形成二聚體（dimer），即  $\text{C}=\text{O}$  的 O 與-OH 的 H 間形成氫鍵，兩分子間共兩氫鍵，有機溶劑中尤容易發生。
- 熔點與沸點：均比相近分子量的醇高。
- 酸鹼：弱酸，碳數愈大酸解離常數愈小，有腐蝕性。
- 氣味：有刺激性臭味。

酸	解離常數
甲酸	$1.77 \times 10^{-4}$
苯甲酸	$6.2 \times 10^{-5}$
乙酸	$1.8 \times 10^{-5}$
氯乙酸	$1.55 \times 10^{-3}$
三氯乙酸	$3 \times 10^{-1}$
溴乙酸	$1.4 \times 10^{-3}$
丙酸	$1.34 \times 10^{-5}$
乙二酸	$K_{a1}=5.9 \times 10^{-2}$ ， $K_{a2}=6.4 \times 10^{-5}$
柳酸	$1.05 \times 10^{-3}$

### (三) 甲酸/蟻酸

沸點 100.8°C，無色刺激性液體。昆蟲螫咬分泌，會腐蝕皮膚、產生紅腫刺痛。可作為橡膠乳汁的凝固劑。

### (四) 乙酸/醋酸

沸點 118.5°C，無色刺激性液體。重量百分濃度 99% 以上的醋酸在低溫（16.7°C）時易凝固成冰狀固體，故高純度的乙酸俗稱冰醋酸。食用醋為含約 5% 醋酸的水溶液。化工及醫藥的原料。

### (五) 苯甲酸/安息香酸/苧 (biàn) 酸

白色晶體，不易溶於水，常作為藥物或防腐劑使用。苯甲酸鈉易溶於水，弱鹼，常用於醬油、蜜餞等食品的防腐劑。

### (六) 乙二酸/草酸

最簡單二元羧酸。以草酸鹽的形式存在許多植物中。

### (七) 2-羥基苯甲酸/柳酸/水楊酸

常用於製藥。

### (八) 檸檬酸/2-羥基丙烷-1,2,3-三羧酸

自然在柑橘類水果中產生的防腐劑，也是食物酸味添加劑。

## 七、 胺

### (一) 結構

- 氨的有機衍生物稱胺，即氮帶一 l.p. 與三 b.p.。
- 鏈狀飽和胺通式  $C_nH_{2n+3}N$ 。
- 以包含胺基的最長碳鏈為主鏈，最靠近胺基之碳為一號碳，N 原子上的其他基團則在字首表示 N- 表示位置。
- 一級胺：甲胺、2-甲基丁胺、4-甲基苯胺、1-甲基苯乙胺（安非他命）等。
- 二級胺：N-甲基甲胺（二甲胺）、N-甲基苯胺等。
- 三級胺：N,N-二甲基甲胺（三甲胺）、N-甲基-N-乙基苯胺、4-溴-N,N-二甲基苯胺等。

### (二) 性質

- 極性：有，分子量愈小略愈大。
- 分子間氫鍵：三級胺外有弱氫鍵，位於胺基的氮與-NH 間。

- 三級胺外對水溶解度：分子量愈小略愈大，低分子量者易溶於水，高分子量者如三乙胺、苯胺等難溶於水。pH 值愈小因酸鹼中和使溶解度愈大，如苯胺可溶於酸。
- 沸點：分子量愈大與級數愈小略沸點愈大，分子量較低者為氣體，如甲胺、乙胺。沸點比相近分子量的醇小。一級胺沸點與相近分子量的醛相近。
- 氣味：低分子量的胺具有令人不悅的刺激性氣味，如蛋白質與魚類腐敗的惡臭主要來自甲胺、乙胺。
- 酸鹼：溶於水增加一質子形成銨鹽，故水溶液呈弱鹼性。
- 銨鹽：胺與酸（如鹽酸）酸鹼中和成為銨鹽後易溶於水而揮發性下降，可大幅降低臭味。
- 供電子共振效應：當胺作為共振中的供電子基團時，胺的親核性增加，鹼解離常數降低。如，苯胺的鹼解離常數  $4.6 \times 10^{-10}$ 。
- 供電子誘導效應：當氮上鍵結供電子基團時，胺的親核性減少，鹼解離常數增加。如，鹼解離常數：二甲胺 > 甲胺 > 三甲胺 > 氨，其中三甲胺較小係因立體障礙。
- 生物中的胺類稱生物胺，如組織胺、血清胺、多巴胺。

化合物	熔點 (°C)	沸點 (°C)	鹼解離常數	溶解度 (克每一百克水)
氨	-78	-33	$1.8 \times 10^{-5}$	90
甲胺	-93	-7.5	$5 \times 10^{-4}$	$\infty$
二甲胺 (N-甲基甲胺)	-96	7.5	$5.4 \times 10^{-4}$	$\infty$
三甲胺 (N,N-二甲基甲胺)	-117	3	$6 \times 10^{-5}$	$\infty$
乙胺	-80	17	$5.1 \times 10^{-4}$	$\infty$
丙胺	-83	320	$4.7 \times 10^{-4}$	$\infty$
苯胺	-6	184	$4.6 \times 10^{-10}$	3.7
環己胺	-18	135	$4.0 \times 10^{-10}$	$\infty$

### (三) 三甲胺

魚腥味、海鮮、蝦醬、魚露的氣味。可利用醋或檸檬去除之。

### (四) 苯胺

具特殊臭味的液體，久置於空氣中會氧化成褐色。難溶於水，可溶於鹽酸。

### (五) 3,4-二羥基苯乙胺/多巴胺

大腦分泌的神經傳導物質，可以讓人感覺良好、愉快。

## 八、 酯

### (一) 酯類

具有酸性羥基的某酸的至少一酸性羥基（指可解離出質子的羥基）被另氧基取代的化合物稱某酸另酯，屬於某酸酯。

### (二) 羧酸酯結構

- 示性式 $\text{RCOOR}'$ 。
- 鏈狀飽和羧酸酯通式 $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$ ，與同碳數羧酸互為同分異構物。

### (三) 羧酸酯性質

- 極性：極性小，與多數有機溶劑互溶。
- 對水溶解度：除甲酸甲酯可溶於水外均難溶於水。密度小於水。
- 熔沸點：較相近分子量的羧酸小，略小於或接近醛、酮，小分子者多為液體，碳數小者蒸氣壓較大。
- 氣味：低碳數之酯類多為具有芳香味道的揮發性液體，許多水果與酒類的香味來自之。

### (四) 乙酸-3-甲基丁酯/乙酸異戊酯/香蕉油

香蕉的香味來自之。

### (五) 丁酸甲酯

蘋果的香味來自之。

### (六) 乙酸辛酯

柑橘的香味來自之。

## 九、 醯鹵

### (一) 結構

$\text{RC}(=\text{O})\text{X}$ ，其中 R 為至少一碳烷基。

### (二) 性質

- $\text{HC}(=\text{O})\text{X}$  不穩定，通常不存在。
- 反應性：醯碘 > 醯溴 > 醯氯 > 醯氟，醯碘不穩定，醯溴、醯氯化性活潑，反應性大於酸酐。

## 十、 醯胺

### (一) 結構

- 醯胺類是將羧酸官能基中的 OH 換成胺基。羰基的碳與胺基的氮間的鍵稱醯胺鍵或肽鍵。
- 共軛：具有碳氧雙鍵與氮的孤電子對間的共軛，主要結構為  $RC(=O)NR'R''$ ，次要結構為  $RC(O^-)N^+R'R''$ 。
- 飽和鏈狀醯胺類通式  $C_nH_{2n+1}ON$ ，最簡單分子為甲醯胺  $HC(=O)NH_2$ 。
- 以包含醯胺基的最長碳鏈為主鏈，上有醯胺基的 O 與 N 的碳為一號碳，接在 N 上的基團在字首標示 N-。如：N,N-二甲基甲醯胺  $HC(=O)N(CH_3)_2$ 、N-苯基乙醯胺（俗稱乙醯苯胺） $C(H_3)C(=O)N(H)C_6H_5$ 。

### (二) 性質

- 極性：有，分子量愈小略愈大。
- 分子間氫鍵：除 N,N-二取代基某醯胺外是，位於羰基的氧與-NH 的氫間。
- 對水溶解度：有氫鍵者分子量愈小略愈大，碳數小於 5 者易溶於水。
- 沸點：較同碳數的羧酸高。甲醯胺為液體，其餘為無色晶體。
- 酸鹼：因為共軛大幅降低親核性，水溶液呈中性。
- 反應性：具有共軛結構與分子間氫鍵故較胺更穩定，一般無法參與醯基取代反應。

### (三) 製藥

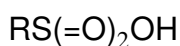
- 乙醯胺苯是許多藥品製造過程的中間產物。
- 4-乙醯胺酚等為消炎藥。

### (四) 醯二胺/尿素

- 結構： $H_2N-C(=O)-NH_2$
- 生物：在肝合成，是哺乳動物排出的體內含氮代謝物。
- 應用：可作為植物肥料與化工原料。

## 十一、 磺酸

### (一) 結構

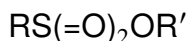


### (二) 苯磺酸

解離常數  $1.58 \times 10^{-3}$

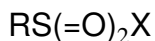
## 十二、 磺醯基

### (一) 結構



## 十三、 磺醯鹵

### (一) 結構



### (二) 性質

反應性：磺醯碘 > 磺醯溴 > 磺醯氯 > 磺醯氟；磺醯鹵較同鹵之醯鹵穩定。

### (三) 製藥

磺胺類藥物常作為抗菌劑。

## 十四、 磺醯胺

### (一) 結構

- 共軛：具有兩硫氧雙鍵與氮的孤電子對間的共軛，主要結構為  $RS(=O)_2NR'R''$ ，次要結構為  $RS(=O)(O^-)N^+R'R''$  與  $RS(O^-)(=O)N^+R'R''$ 。
- 最簡單磺醯胺為磺醯胺  $HSO_2NH_2$ 。
- 飽和鏈狀有機磺醯胺類通式  $C_nH_{2n+3}SO_2N$ ，最簡單分子為甲磺醯胺  $CH_3SO_2NH_2$ 。
- 以包含磺醯胺基的最長碳鏈為主鏈，鏈結磺胺基的 S 的碳為一號碳，接在 N 上的基團在字首標示 N-。如：N,N-二甲基甲磺醯胺。

### (二) 4-胺基苯磺醯胺/磺胺

是人類控制與治癒細菌感染的第一個有效化學藥物，是許多藥品製造過程的中間產物。

## 十五、 酸酐 (acid anhydride) /酐與酸性氧化物 (acidic oxide)

### (一) 酸酐

一或多個酸脫水形成的衍生物，簡稱酐，有時特指有機酸酐。

### (二) 有機酸酐

一或多個有機酸脫水形成的衍生物，有時特指羧酸酐。

### (三) 酸性氧化物

可以與鹼反應生成鹽和水，或與水反應形成酸的氧化物。無機酸酐均為酸性氧化物；酸性氧化物均為廣義酸酐。

#### (四) 無機酸酐

- 二氧化碳：碳酸的酐
- 三氧化硫：硫酸的酐
- 二氧化硫：亞硫酸的酐
- 焦硫酸 $\text{HO}_3\text{SOSO}_3\text{H}$ ：兩個硫酸的酐
- 五氧化二氮 $(\text{N}(\text{=O})_2)_2\text{O}$ ：兩個硝酸的酐
- 五氧化二氯 $(\text{Cl}(\text{=O})_2)_2\text{O}$ ：兩個氯酸的酐
- 七氧化二氯 $(\text{Cl}(\text{=O})_3)_2\text{O}$ ：兩個過氯酸的酐
- 十氧化四磷(俗稱五氧化二磷) $\text{P}_4\text{O}_{10}$  2,4,6,8,9,10-六氧-1 $\lambda^5$ ,3 $\lambda^5$ ,5 $\lambda^5$ ,7 $\lambda^5$ -四磷酸三環 [3.3.1.1<sup>3,7</sup>] 癸烷-1,3,5,7-四氧化物：四個磷酸的酐
- 六氧化四磷（俗稱三氧化二磷） $\text{P}_4\text{O}_6$  2,4,6,8,9,10-六氧-1,3,5,7-四磷酸三環 [3.3.1.1<sup>3,7</sup>] 癸烷：四個亞磷酸的酐
- 二氧化矽：矽酸 $\text{H}_2\text{SiO}_3$ （溶解度極低）的酐

#### (五) 羧酸酐

此不討論內酐。

- 結構：具有兩個醯基鍵合於同一氧原子上的有機化合物，即  $\text{R}-\text{C}(\text{=O})-\text{O}-\text{C}(\text{=O})-\text{R}'$ 。R 與 R' 不同稱不對稱酐，否則稱對稱酐。稱 R 酸 R' 酸酐，對稱酐二某酸酐簡稱某酸酐。屬有機酸酐。
- 反應性：化性活潑，遇水易分解成二個羧酸，較羧酸更易參與醯（基）化反應，但水解優於醯化反應故欲使之參與醯化反應須乾燥環境為佳。

#### (六) 磺酸酐

此不討論內酐。

- 結構：具有兩個磺醯基鍵合於同一氧原子上的有機化合物，即  $\text{R}-\text{S}(\text{=O})_2-\text{O}-\text{S}(\text{=O})_2-\text{R}'$ 。R 與 R' 不同稱不對稱磺酸酐，否則稱對稱磺酸酐。稱 R 磺酸 R' 磺酸酐，對稱磺酸酐二某磺酸酐簡稱某磺酸酐。屬有機酸酐；焦硫酸 $\text{HO}_3\text{SOSO}_3\text{H}$  一般不視為磺酸酐。
- 反應性：較同 R 與 R' 的羧酸酐穩定。

#### (七) 乙酸酐

化工及醫藥的原料。

### 十六、 硝基

#### (一) 結構

- 結構為  $-\text{N}^+(\text{=O})\text{O}^-$ 。
- 共軛：具有氮氧雙鍵與氧的孤電子對間的共軛。

## (二) 性質

- 極性、親電性、氧化性：硝基的氮原子帶有部分正電荷，而氧原子帶部分負電荷，具強極性、親電性、氧化性。
- -M 效應：如硝基是芳香環的間位定位基、硝基苯酚的酸性比苯酚強得多。
- 爆炸性：含有硝基的有機化合物（如 TNT、硝化甘油等）可因為氧化性高，在適當條件下發生劇烈的氧化還原反應，釋放大量能量。

## (三) 硝基甲烷

$\text{CH}_3\text{NO}_2$ ，具極性，室溫下液體，化工與有機合成原料，可燃、有毒、具爆炸性。

## (四) 2,4,6-三硝基甲苯（TNT）

$\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$ ，常用作爆炸物，現通常三段硝化合成，2,4-二硝基甲苯（DNT）也是爆炸物。

## (五) 1,2,3-三硝酸丙三酯/硝化甘油（NTG, NG）/硝酸甘油/硝酸甘油酯/三硝酸甘油酯

無色或微黃色的液體，常用於心血管疾病用藥和爆炸物，如狹心症急救藥。

# 第六節 化石燃料

## 一、 天然氣（Natural gas）

是古代動植物深埋地下，在一定的地質條件下天然生成蘊藏的可燃氣體，為烴類和非烴類氣態混合物，其主要成分為甲烷，次要成分為乙烷，屬於一種化石燃料。

## 二、 石油分餾

### (一) 石油/原油（Petroleum）

是一種黏稠的、深褐色液體。地殼上層部分地區有石油儲存，由不同的碳氫化合物混合組成，主要成分是烴類，亦還含硫、氧、氮、磷、鈆等元素，不同油田的石油成分和外貌有異。石油主要被用來作為燃料與化工產品、溶液、化肥、殺蟲劑、潤滑油和塑膠等的原料。一般烴類碳數愈小價值愈高。原油的分餾是烴類主要來源。

### (二) 液化石油氣（liquefied/liquid petroleum gas, LPG）

是原油中常溫常壓下氣態的輕質烴類混合物（石油氣），沸點在  $30^\circ\text{C}$  以下，再經加壓或降溫而液化的液態燃料，主要成分為丙烷和丁烷，常作為瓦斯燃料。

### (三) 石油醚（Petroleum ether）

是一種輕質石油產品，其沸程為  $30\text{-}150^\circ\text{C}$ ，主要由戊烷和己烷組成，收集的溫度區間一般為  $30^\circ\text{C}$  左右， $30\text{-}60^\circ\text{C}$  沸程規格者主要為 C5 至 C6，常作為有機溶劑。



#### **(四) 汽油 (US: Gasoline/UK: Petrol)**

汽油為無色液體（為方便辨識不同辛烷值的汽油，有時會加入不同顏色），具特殊臭味。易揮發、易燃，沸點在 60-180°C，主要成分為 C5 至 C12 脂肪烴和環烴類，並含少量芳香烴和硫化物，常作為汽機車燃料。汽油抗爆震的能力按辛烷值量度。

#### **(五) 煤油 (Kerosene)**

沸點一般在 150-275°C，主要成分為 C9 至 C16，常用於飛機燃料。

#### **(六) 柴油 (Diesel)**

沸點一般在 200-320°C，主要成分為 C10 至 C20 長鏈烷烴，主要用於柴油車燃料。

#### **(七) 潤滑油 (Lubricant/lube)**

沸點一般在 300-450°C，主要成分為 C16 至 C30，常用於機油、烹飪等。

#### **(八) 石蠟 (Paraffin wax/petroleum wax)**

沸點一般在 300 至 600°C，主要成分為 C20 至 C40，常用於蠟燭等。石蠟有時亦用於指稱其他多種石油產物。

#### **(九) 瀝青 (Asphalt)**

沸點一般大於 600°C，為分餾中的黏稠殘渣，常用於道路鋪設。

### **三、 煤塔分餾**

煤塔 (dá)，即煤焦、焦油。

#### **(一) 輕油**

沸點 170°C 以下，約占百分之二到三，主成分為苯、甲苯、二甲苯。

#### **(二) 中油**

沸點 170-230°C，約占百分之八到十，主成分為苯酚、萘。

#### **(三) 重油**

沸點 230-270°C 以下，約占百分之八到十，主成分為甲酚、苯酚、菲。

#### **(四) 綠油**

沸點 270-360°C 以下，約占百分之二十到二十五，主成分為蒽。

#### **(五) 瀝青**

分餾中的黏稠殘渣，常用於道路鋪設，約占百分之五十五到六十，含蒽、菲、芘等烴類。

## 第七節 加成反應

### 一、 催化氫化反應

鎳、鈀或鉑等催化，烯、炔、芳香烴等不飽和有機化合物可以斷  $\pi$  鍵氫化。烯、炔、芳香烴的完全氫化的產物為烷類，如苯加三分子氫變成環己烷；不飽和脂肪酸完全氫化的產物為飽和脂肪酸，如液態玉米油等經氫化產生固態的人造奶油（植物奶油）。

### 二、 親電加成反應

芳香烴因為其離域  $\pi$  鍵通常不會進行親電加成。

#### (一) 鹵化反應

烯類加鹵素的產物為二鹵烷類；一炔類加一鹵素的產物為二鹵烯類（通常 E 異構物較多）；炔類完全鹵化的產物為四鹵烷類；苯經紫外光照射三分子氯氣反應產生六氯環己烷（無法經氯化鐵等催化而得）； $\text{Br}_2(\text{aq})$  的溶液（通常用四氯甲烷為溶劑）呈紅棕色，溴化產物則無色，故常以此褪色反應測定不飽和度。

#### (二) 氫鹵化反應

炔的氫鹵化反應以硫酸汞與硫酸的稀酸水溶液為催化劑。

- 一分子烯與一分子鹵化氫反應得鹵烷，如乙烯 + 氯化氫  $\rightarrow$  氯乙烷。
- 一分子炔與一分子鹵化氫反應得鹵烯，如乙炔 + 氯化氫  $\rightarrow$  氯乙烯。
- 一分子炔與二分子鹵化氫完全反應得二鹵烷，如乙炔 + 2 氯化氫  $\rightarrow$  二氯乙烷。

#### (三) 烯的水合反應

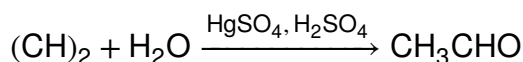
烯與水經酸（如稀硫酸）催化合成醇。

#### (四) 濃硫酸與乙烯合成硫酸氫乙基酯

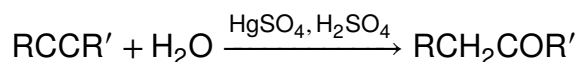
硫酸與乙烯合成硫酸氫乙基酯  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{H}$ 。

#### (五) 炔的水合反應

炔與水經硫酸汞與硫酸的稀酸水溶液催化合成烯醇，而後多數很快地經由酮-烯醇互變轉變成更穩定的醛或酮 乙炔：



其他炔（乙炔以外的末端炔因馬可尼可夫法則而主產物為甲基酮而非醛）：



#### (六) 烯與鹵化氫合成鹵烷

某烯與鹵化氫合成鹵某烷。

### (七) 三級烯與醇製備醚

三級烯（烯之雙鍵碳之一上無氫）加上醇可經酸催化透過碳正離子機制（酸催化機制）得到醚，如 2-甲基丙烯 + 甲醇經酸催化可製備甲基叔丁基醚。

## 三、 聚合反應

指烯類、炔類等分子碳-碳  $\pi$  鍵被打斷後彼此鍵結的反應，反應條件通常為高溫、高壓、催化劑等，可形成聚合物（Polymer）。如：

- 乙烯聚合成聚乙烯，為長鏈烷
- 苯乙烯聚合成聚苯乙烯（PS），每單位為長烷鏈上有二個碳其一上有一苯基
- 氯乙烯聚合成聚氯乙烯（PVC）
- 四氟乙烯聚合成聚四氟乙烯（PTFE）
- 丙烯聚合成聚丙烯（PP），每單位為長烷鏈上有二個碳其一上有一甲基
- 二分子乙炔聚合成一分子乙烯基乙炔
- 乙炔聚合成聚乙炔，其中碳-碳鍵單雙相間者具共軛  $\pi$  鍵，其中反式較順式離域性更高，更易導電
- 三分子乙炔經約 500°C 高溫與石英管催化製備苯

## 第八節 氧化反應

### 一、 飽和烴的燃燒反應

是目前的重要能源。以下是一些常見烷類的莫耳燃燒熱（每莫耳物質完全燃燒時釋放的熱量）與熱值（每克物質完全燃燒時釋放的熱量）：

化合物	化學式	莫耳燃燒熱 (kJ/mol)	熱值 (kJ/g)
甲烷	CH <sub>4</sub>	-890.8	55.5
乙烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-1560.0	51.9
正丙烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-2220.0	50.4
正丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-2877.0	49.5
正戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-3509.0	48.6
正己烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	-4193.0	48.0
正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	-4819.0	47.6
正辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	-5471.0	47.2

隨著碳數增加，烷類的莫耳燃燒熱上升，但熱值略微下降。這是因為碳氫比的變化導致每單位質量所含的能量密度減少。

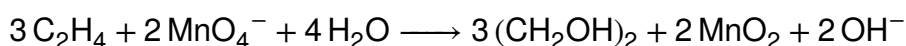
## 二、 乙炔的燃燒反應

乙炔和氧或空氣的混合氣體有爆炸性。工業上常用可達 3000°C 的乙炔氧焰焊接金屬。



## 三、 烯類氧化成二醇

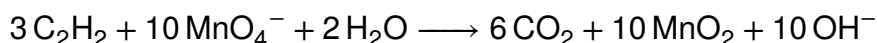
烯類可用室溫或低溫下中性或弱鹼性的稀過錳酸鉀溶液氧化，某烯被氧化的產物為某二醇，是常用的烯類檢驗法。如：



其中 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$  為 1,2-乙二醇。

## 四、 炔類被過錳酸鉀氧化

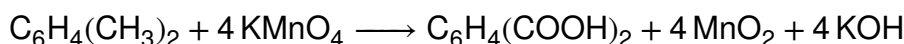
炔類可用室溫下中性或弱鹼性的過錳酸鉀溶液氧化，炔被氧化的產物為水與二氧化碳或羧酸，是常用的炔類檢驗法。如：



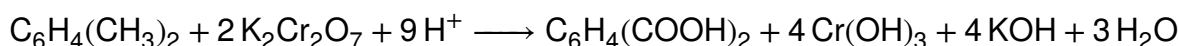
## 五、 芳香環上烷基氧化為甲酸基

芳香環上的烷基可用高溫下過錳酸鉀或酸性環境二鉻酸鉀溶液氧化，但若該烷基之  $\alpha$  碳（與苯環相接的碳）上沒有氫（如叔丁基）則無法被氧化，烷基氧化後的最終產物為甲酸基團，中間產物可能包含醇或酮基。若在酸性環境則羧酸再變成水和二氧化碳。

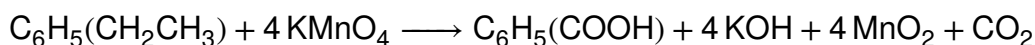
- 1,4-二甲基苯被過錳酸鉀氧化成 1,4-苯二甲酸：



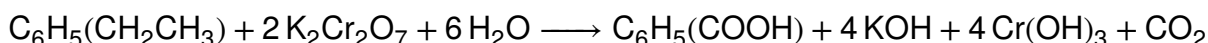
- 1,4-二甲基苯被二鉻酸鉀氧化成 1,4-苯二甲酸：



- 乙苯被過錳酸鉀氧化成苯甲酸：



- 乙苯被二鉻酸鉀氧化成苯甲酸：



## 六、 醇、苯二酚與 $\alpha$ -羥基酮氧化成醛、羧酸或酮

氧化劑通常為：吡啶氯鉻酸鹽（Pyridinium chlorochromate, PCC） $\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \cdot \text{HCrO}_3\text{Cl}$ 、250°C 高溫氧氣在銅催化下、二鉻酸鉀或過錳酸鉀。

一級醇、二級醇、 $\alpha$ -羥基酮具還原性可被氧化，三級醇和無  $\alpha$ -羥基的酮在一般條件下無法被氧化，可藉此辨別之。

醇的氧化乃斷 O-H 鍵。還原力：醛 > 甲醇 > 一級醇 > 二級醇

## (一) 一級醇氧化成醛或羧酸

一級醇可氧化成醛類，醛可再氧化成羧酸。醇的氧化難度通常較醛高，故通常可氧化醇的氧化劑若未消耗完亦可氧化醛，但總反應途徑仍需經過醛而非逕以氧自由基取代氫。

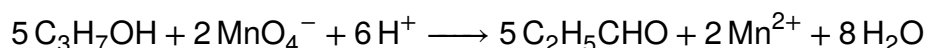
因為醇的沸點高於醛，對反應速率較慢者，可通過蒸餾獲得醛。

氧化力：

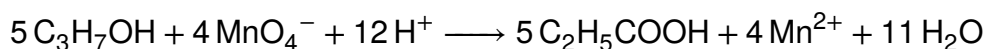
- 過錳酸鉀最強，可立即將醇氧化，不適合用於欲取出醛時。氧化力酸性大於中性與弱鹼性。氧化產物，強鹼環境下為羧酸根，其餘為羧酸。還原產物，酸性環境下多為二價錳離子，其餘為二氧化錳。
- 二鉻酸鉀次之，可將醇氧化為羧酸，及時蒸餾可獲得部分醛。氧化力酸性大於中性，鹼性中多數二鉻酸鉀變為鉻酸鉀無法氧化醇。
- PCC 溫和，適合用於欲收集醛時。

反應舉例：

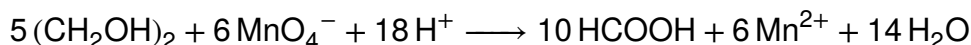
- 1-丙醇氧化成丙醛：



- 1-丙醇氧化成乙酸：



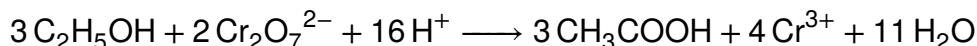
- 乙二醇開裂 (Glycol Cleavage)： $\alpha$ -二羥基結構斷碳碳鍵同時氧化該二碳得兩個甲酸：



酒精檢測：

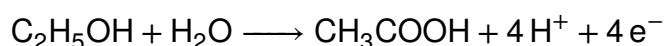
酒精會很快經血液進入肺部，而可測量呼出氣體的酒精濃度估算血液的酒精濃度，臺灣的酒測值標準為吐氣酒精濃度不得超過 0.15mg/L、血液酒精濃度不得超過 0.03%。檢測方法為：

- 二鉻酸鹽檢測管：氧化乙醇得乙酸，橘紅色二鉻酸根變為綠色三價鉻離子：

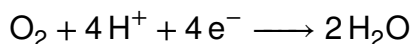


再以光度計測量，可換算成酒精濃度。

- 電化學酒測器：為燃料電池，陽極發生氧化半反應：



陰極發生還原半反應：

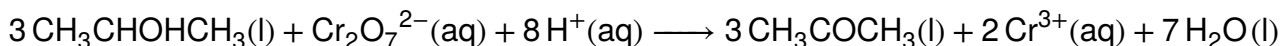


產生微弱電流，與酒精含量成正比，測量之可換算成酒精濃度。具高選擇性，對乙醇敏感而不易受其他氣體如丙酮或一氧化碳影響。現臨檢之手持式酒測器為此。

## (二) 二級醇氧化成酮

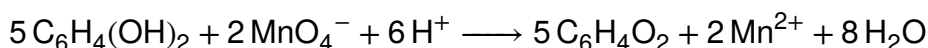
二級醇被氧化生成酮類加水。酮類若無  $\alpha$ -羥基在一般條件下無法被氧化。

異丙醇氧化成丙酮：



## (三) 苯二酚氧化成環己二烯二酮（苯醌）

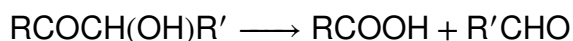
1,2-苯二酚氧化成 3,5-環己二烯-1,2-二酮、1,4-苯二酚氧化成 2,5-環己二烯-1,4-二酮：



1,2-苯醌不穩定，易發生水解還原反應變回 1,2-苯二酚。

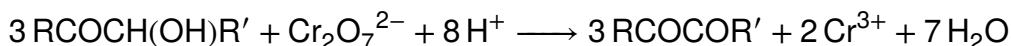
## (四) $\alpha$ -羥基酮斷裂成醛和羧酸

$\alpha$ -羥基酮在強氧化環境（如酸性環境的過錳酸鉀）可分解成醛和羧酸，其中醛將參與氧化反應變成羧酸。



## (五) $\alpha$ -羥基酮氧化成 $\alpha$ -二酮

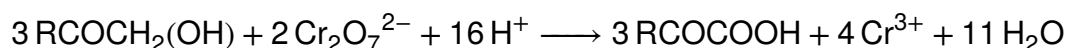
$\alpha$ -羥基酮為一或二級醇，在中等氧化環境（如雙氧水、PCC、二鉻酸鉀）可氧化成  $\alpha$ -二酮：



對於  $\alpha$ -一級羥基酮，產物為  $\alpha$ -酮醛，可接著氧化成  $\alpha$ -酮酸。

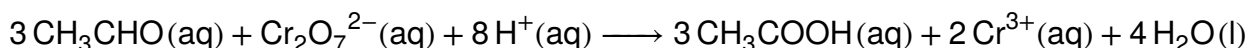
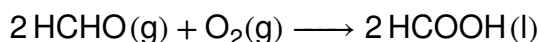
## (六) $\alpha$ -一級羥基酮氧化成 $\alpha$ -酮酸

$\alpha$ -一級羥基酮為一級醇，在中等氧化環境可氧化成  $\alpha$ -酮酸：



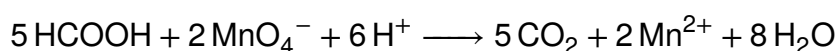
## 七、 醛氧化成羧酸

醛的還原性高於醇，在常溫下空氣中即可氧化成羧酸。如：

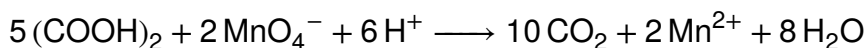


## 八、 羧酸氧化成二氧化碳與水

### (一) 甲酸氧化成二氧化碳與水



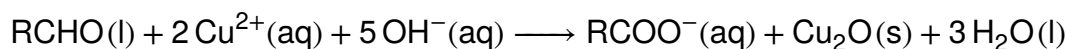
## (二) 乙二酸（草酸）氧化



## 九、 還原性測試

### (一) 斐林試液（Fehling's solution）

斐林試液 A 為藍色硫酸銅水溶液，斐林試液 B 為酒石酸鉀鈉（或稱羅謝爾鹽） $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ （SMILES:  $[\text{K}^+].[\text{Na}^+].\text{O}=\text{C}([\text{O}^-])\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{C}([\text{O}^-])=\text{O}$ ）和強鹼氫氧化鈉的無色透明混合溶液，其中酒石酸為雙亞基，可與銅離子錯合。斐林試液與強還原劑（如醛基、還原糖、 $\alpha$ -羥基酮、乙二酸、次磷酸）共熱反應可得磚紅色氧化亞銅沉澱，可用於測試之。以醛為例，得氧化亞銅與羧酸鹽：



### (二) 本氏液/本尼迪特試劑（Benedict's reagent）

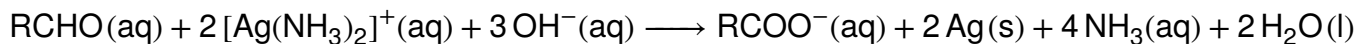
本氏液為碳酸鈉、檸檬酸鈉與硫酸銅的淺藍色混合溶液，與強還原劑（如醛基、還原糖、 $\alpha$ -羥基酮、乙二酸、次磷酸）共熱可發生與斐林試液相同的反應，得磚紅色氧化亞銅沉澱，反應當量愈大愈接近紅色，可用於測試之。

### (三) 多倫試劑（Tollens' reagent）與銀鏡反應（Silver mirror reaction）

多倫試劑之配置：

1. 以試管刷取出試管內壁污垢。
2. 滴入 0.6 M  $\text{AgNO}_3$  3.0 mL。
3. 滴入 2.5 M  $\text{NaOH}(\text{aq})$  2 至 3 滴，形成  $\text{Ag}(\text{OH})(\text{s})$  或  $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$  沉澱。
4. 逐滴滴入 2.0 M  $\text{NH}_3(\text{aq})$  搖晃至沉澱完全溶解為二氨銀錯離子  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$ 。
5. 多倫試劑必須隨配隨用，不可久置，以防生成氮化銀  $\text{Ag}_3\text{N}$ 、疊氮化銀  $\text{AgN}_3$  等不穩定易爆炸物質。

銀鏡反應：在多倫試劑中滴加強還原劑（如醛基、還原糖、 $\alpha$ -羥基酮、乙二酸、次磷酸）作為還原劑，加熱數分鐘後，多倫試劑的銀離子還原析出銀於玻璃等器壁上。屬無電電鍍。

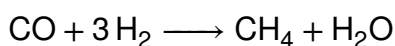


末端炔可與多倫試劑產生白色末端炔銀沉澱。

## 第九節 還原反應

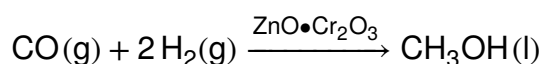
### 一、 以水煤氣製備甲烷

水煤氣指氫氣與一氧化碳的混合氣體，可由水與煤共熱製成。水煤氣以鎳、鈀或鉑等催化並加熱至約  $100^\circ\text{C}$  可製備甲烷。



## 二、 以水煤氣製備甲醇

CO 與 H<sub>2</sub> (水煤氣) 在高溫高壓與氧化鋅催化下製備甲醇：



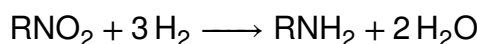
## 三、 醛或酮氫化還原成醇

- 以鎳、鈀或鉑等催化。
- 醛加氫氣還原成一級醇。
- 酮加氫氣還原成二級醇。

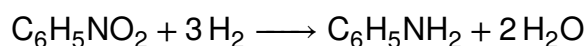
## 四、 硝基還原成胺基

### (一) 以氫氣還原

以鎳、鈀或鉑等催化，發生：

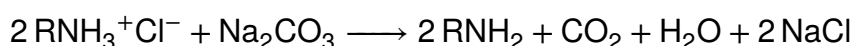


如：

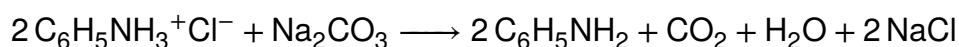
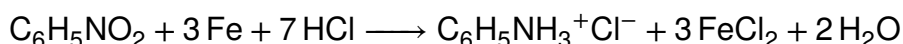


### (二) 以金屬還原

在約 30% 鹽酸中以鐵、鋅等金屬為還原劑，使硝基某還原成鹵化某胺，再以鹼中和形成某胺沉澱：



如：



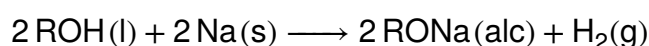
## 第十節 取代反應

### 一、 羥基的氫被金屬陽離子取代生成氫氣

羥基某/某醇/某酚/某酸的羥基上的氫被金屬陽離子取代，形成某基氧鹽/某酸鹽與氫氣，屬斷 RO-H 鍵的親核取代反應。

#### (一) 鹼金屬加入酚或醇中

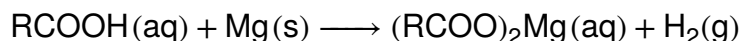
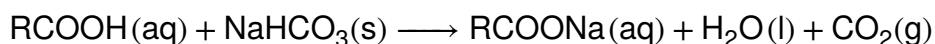
醇與水反應溫和，無火花，通常以乙醇以下反應性的醇處理實驗用剩的鹼金屬。反應性：羧酸 >> 酚 > 水 >> 甲醇 > 一級醇 > 二級醇 > 三級醇。若為醇水溶液則鹼金屬優先與水反應。醇與鹼（如氫氧化鈉水溶液）不反應。





## (二) 羧酸與鹼和比氫活潑的金屬反應

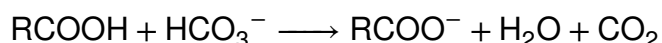
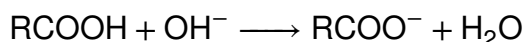
羧酸可與鹼、比氫活潑的金屬反應：



## (三) 酚溶於強鹼

酚溶於強鹼可產生苯氧鹽溶液並釋出氫氣，苯酚如溶於氫氧化鈉水溶液變成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 、溶於碳酸鈉水溶液變成 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}(\text{aq}) + \text{NaHCO}_3(\text{aq})$ 。但酚與碳酸氫鈉、氨水不反應。

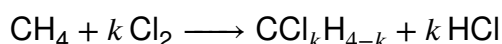
## (四) 羧酸的中和反應



# 二、飽和碳上的親核取代反應

## (一) 鹵化反應

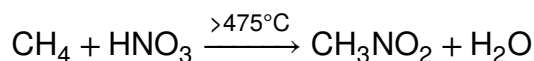
烷基與鹵素經加熱或紫外線催化發生鹵化反應，部分氫被鹵基取代。如：



一氯甲烷即氯甲烷，三氯甲烷即氯仿，四氯甲烷即四氯化碳。各碳-氫單鍵均可能斷鍵受鹵基取代，故除非完全反應否則產物往往有多種。

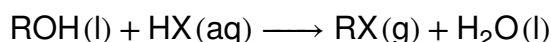
## (二) 硝化反應

烷基與硝酸經加熱發生硝化反應，部分氫被硝基取代。如：



## (三) 鹵基取代醇的氫基生成鹵烴

醇（親核試劑）與濃氫鹵酸（親電試劑）加熱發生取代反應產生鹵烴。



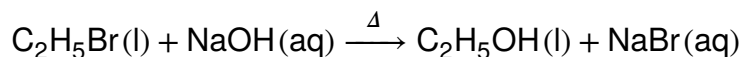
- 親核試劑反應性：甲醇 < 一級醇 < 二級醇 < 三級醇
- 親電試劑反應性： $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$

對於低碳數可溶於水的醇，反應前反應物均溶於水而使溶液澄清，反應後應生成物鹵烷不溶於水故呈油狀混濁。

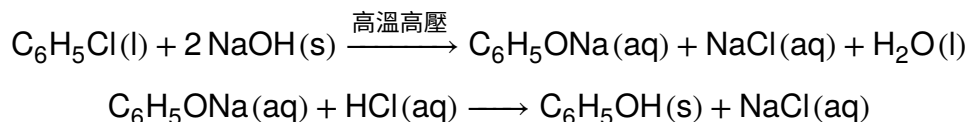
#### (四) 羥基取代鹵基

氫氧化鈉水溶液中羥基取代鹵基，如：

- 鹵烷變為醇。



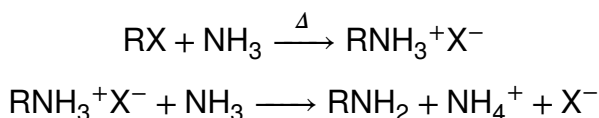
- 芳香族鹵化物變為變為酚。



水無法提供羥基取代鹵基。

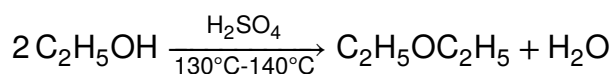
#### (五) 胺基取代鹵基

鹵某和氨反應成鹵化某基銨，再以鹼中和，如反應途徑：

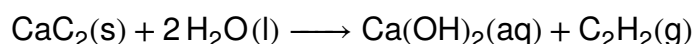


#### (六) 醇的親核取代反應得醚

在硫酸催化下，於 150°C 以下，醇可進行親核取代反應，兩分子醇生成一分子醚與一分子水，以乙醇為例：



### 三、 電石加水製備乙炔

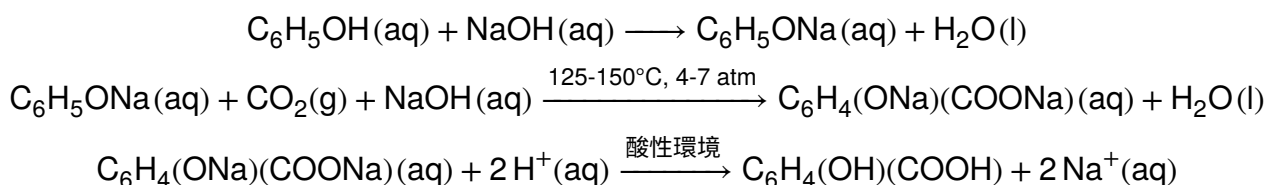


### 四、 末端炔親核取代反應

末端炔可和氯化亞銅或硝酸銀的濃氨水溶液中的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$  與  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$  錯離子，發生取代反應，末端的氫可被銅 (I) 離子或銀離子取代，分別產生紅色的炔銅 (I) 與灰白色的炔銀沉澱。炔銅 (I) 與炔銀不穩定，易爆炸。

### 五、 芳香親核取代反應

#### (一) 苯酚製備 2-羥基苯甲酸（柳酸）的科爾貝-施密特反應（Kolbe-Schmitt）反應



其中羧酸基在鄰位者最多，對位者次之，因該等位置有較高電子密度與，又二氧化碳體積較大，在對位受到一定的立體障礙。

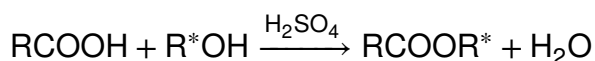
氫氧化鈉溶液與二氧化碳可能產生副產物碳酸鈉或碳酸氫鈉。

## 六、 酯化反應

- 廣義酯化反應：指具有酸性羥基的酸或其任意數量酸性羥基被取代的化合物（如羧酸、醯鹵、酸酐、硝酸）作為親電試劑，具有羥基的化合物（如醇、酚）或某氧正離子（如醇鹽、酚鹽）作為親核試劑，發生反應，使前者酸性羥基或取代其之基團被後者脫去羥基上的氫後的基團取代，形成酯類，後者脫落的質子鍵結至前者的酸性羥基或取代其之基團上。屬於親核取代反應、醯（基）化反應。酯化反應的逆反應為酯的水解反應。某酸衍生物為親電試劑且某酸為羧酸者又稱某醯化反應。
- 因勒沙特列原理，酯化反應通常以可脫水的硫酸催化，並可以醇為溶劑。
- 狹義酯化反應：指形成羧酸酯的廣義酯化反應。
- 親核試劑反應性：酚鹽 > 甲醇鹽 > 一級醇鹽 > 二級醇鹽 > 三級醇鹽 > 甲醇 > 一級醇 > 二級醇 > 三級醇 > 酚
- 親電試劑反應性：醯溴 > 醯氯 > 酸酐 > 羧酸

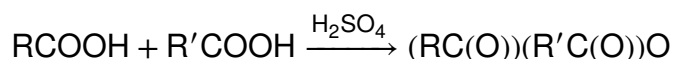
### (一) 醇與羧酸發生費雪酯化反應 (Fischer esterification) / 費雪-施派爾酯化反應 (Fischer-Speier esterification)

醇（親核）與羧酸（親電）經濃硫酸催化發生酯化反應產生酯類與水，其中水由羧酸基提供 OH、醇基提供 H；逆反應為水解反應。

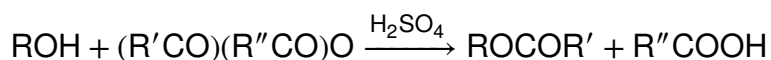


### (二) 二個羧酸脫水形成酸酐

濃硫酸催化下羧酸發生分子間脫水形成酸酐：

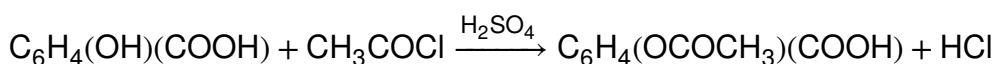
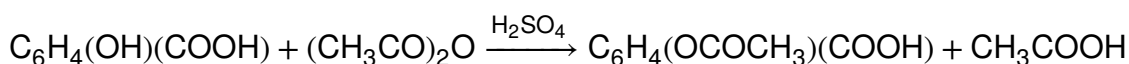


### (三) 醇與酸酐脫水形成酯與羧酸



### (四) 2-羥基苯甲酸（柳酸）製備 2-乙醯氧基苯甲酸（阿司匹靈）

在無水酸性環境下，2-羥基苯甲酸（柳酸）加乙酸酐或乙醯氯經硫酸催化，柳酸斷羥基的 O-H 鍵，乙酸酐斷 C-O 鍵或乙醯氯斷 C-Cl 鍵，乙酸酐或乙醯氯提供的乙醯基鍵結到苯環上原羥基的氧上得到 2-乙醯氧基苯甲酸（乙醯柳酸，阿司匹靈），羥基提供的 H 鍵結到乙酸酐提供的乙醯氧基上得到乙酸或羥基提供的 H 鍵結到乙醯氯提供的氯上得到氯化氫。屬於廣義酯化反應，其中柳酸作為親核試劑，乙酸酐或乙醯氯作為親電試劑。

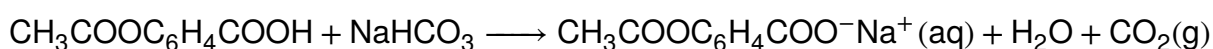


## 1. 製備：

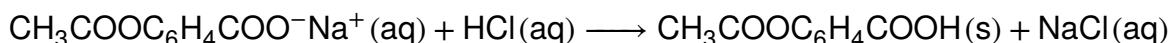
1. 將柳酸（限量試劑）、乙酐與濃硫酸加入乾燥錐形瓶，置於熱水浴以本生燈加熱，使固體完全溶解，
2. 移去本生燈，趁熱加入 2 毫升蒸餾水，分解剩餘的乙酐。
3. 冷卻後置於冰水浴，加入 20 毫升蒸餾水，以玻棒攪拌，使白色沉澱析出（因阿司匹靈難溶於水、羧酸易溶於水）。
4. 刮取沉澱物，減壓抽濾出沉澱物，得粗產物。

## 2. 純化：

1. 將粗產物加入燒杯，加入飽和碳酸氫鈉至無氣泡產生，表阿司匹靈為完全溶解：



2. 以漏斗過濾掉雜質，收集濾液至錐形瓶。
3. 將鹽酸以玻棒倒入濾液中（阿司匹靈在酸中溶解度降低）：



4. 將濾液放入冰水浴，冷卻數分鐘使沉澱完全。
5. 減壓抽濾出沉澱物，可以少許冰水沖洗並盡量吸乾。
6. 將沉澱物置於錶玻璃上，放入烘箱 100°C 烘乾。

## 3. 檢驗：

酚基（如柳酸）中加入  $\text{FeCl}_3$  會發生錯合反應呈紫色，阿司匹靈則否。

### (五) 2-羥基苯甲酸（柳酸）製備 2-羥基苯甲酸甲酯（冬青油）

柳酸與甲醇發生酯化反應製備 2-羥基苯甲酸甲酯（冬青油），屬費雪酯化反應，其中柳酸作為親電試劑，甲醇作為親核試劑。

### (六) 1,2,3-丙三醇（甘油）與硝酸製備硝化甘油

一分子 1,2,3-丙三醇（甘油）與三分子濃硝酸經濃硫酸催化得 1,2,3-三硝酸丙三酯  $\text{CH}_2(\text{ONO}_2)\text{CH}(\text{ONO}_2)\text{CH}_2(\text{ONO}_2)$ 。

### (七) 製備 1,2-苯二甲酸二(2-乙基己基)酯

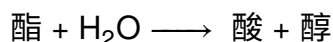
由 1,2-苯二甲酸酐 (SMILES:  $\text{C1=CC=C2C(=C1)C(=O)OC2=O}$ ) 與 2-乙基己醇，在高溫與催化劑條件下，經酯化反應製得 1,2-苯二甲酸二(2-乙基己基)酯 (BEHP, DEHP)，是最常用的塑化劑。

## 七、 酯的水解反應

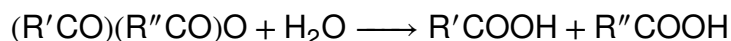
- 反應速率：經鹼催化 > 經酸催化 > 無催化
- 平衡常數：鹼性環境（不可逆）> 中性環境 > 酸性環境

### (一) 酸催化與無催化水解反應

為酸與醇/酚酯化反應的逆反應。酸可同時催化酯化與酯的水解反應。

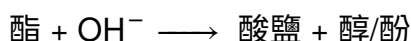


如：



### (二) 鹼催化水解反應/皂化反應

生成物為酸鹽與醇/酚，不可逆。鹼只能催化酯的水解反應而不能催化酯化反應。為較慢的放熱反應。可加入酒精作為溶劑使混合充分。



如：

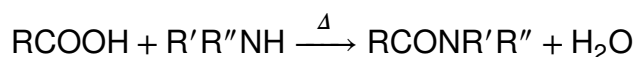
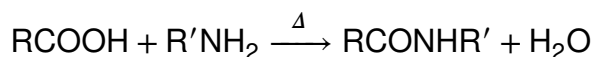


## 八、 醯胺化反應

- 醯胺化反應：類似酯化反應，惟親核試劑為-NH（如氨、一、二級胺、胺基酸等）；親電試劑為羧酸或其任意數量其酸性羥基被取代的化合物（如羧酸、醯鹵、酸酐、酯）；產物為一或二級醯胺與親核試劑脫落的質子鍵結至親電試劑的酸性羥基或取代其之基團上形成的化合物。屬於親核取代反應、醯（基）化反應。某酸衍生物為親電試劑且某酸為羧酸者又稱某醯化反應。
- 通常以加熱或酵素催化而較少以酸催化，因為在酸性環境胺通常會優先與酸中和形成銨鹽而非參與酯化反應。
- 胺基中的氮具有一對孤電子對，較羥基中的氧電負度更小、更難形成氫鍵，故更親核，使醯胺化反應較酯化反應有更大的平衡常數。
- 親核試劑反應性：氨 > 一級胺 > 二級胺，醯胺因共軛結構較穩定、銨鹽因以作為正離子而不具有親核性、三級胺的氮上沒有氫離子，故一般無法作為醯胺化反應的親核試劑。
- 親電試劑反應性：醯溴 > 醯氯 > 酸酐 > 羧酸 > 酯

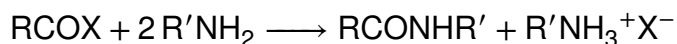
### (一) 羧酸與胺醯胺化

羧酸與胺醯胺化生成醯胺與水：

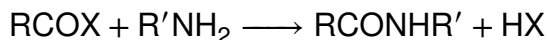


## (二) 醯鹵與一級胺醯胺化

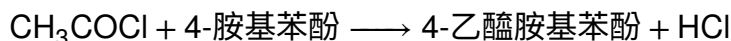
R 醯 X 與鹼解離常數較大的 R' 胺醯胺化生成 N-R'R 醯胺與 R' 銨 X 鹽：



R 醯 X 與不解離的 R' 胺醯胺化生成 N-R'R 醯胺與 HX：

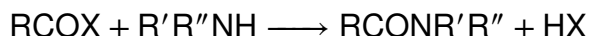


如：



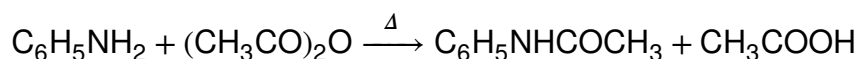
## (三) 醯鹵與二級胺形成醯胺與鹵化氫

R 醯 X 與 N-R'' 基 R' 胺產生 N-R' 基-N-R'' 基 R 醯胺與 HX：

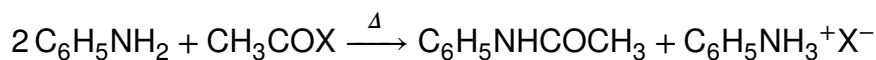


## (四) 苯胺製備 N-苯基乙醯胺與乙酸

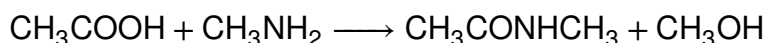
- 苯胺與乙酸酐形成 N-苯基乙醯胺與乙酸：



- 苯胺與乙醯鹵形成 N-苯基乙醯胺與鹵化苯銨：

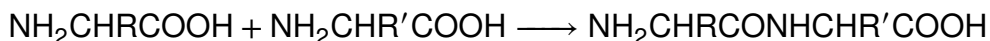


## (五) 乙酸甲酯與甲胺形成 N-甲基乙醯胺與甲醇



## (六) 胺基酸間形成醯胺鍵/肽鍵

經酵素催化，胺基酸間形成醯胺鍵/肽鍵，形成肽，常見於生物中製造肽或蛋白質。

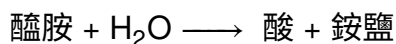


## 九、 醯胺的水解反應

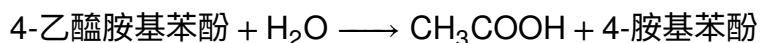
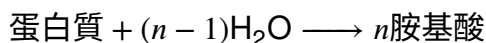
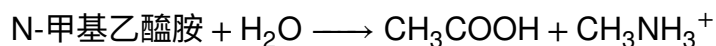
- 反應速率：經鹼催化 > 經酸催化 > 無催化  $\approx 0$
- 平衡常數：鹼性環境（不可逆）> 中性環境 > 酸性環境
- 通常以與水共熱煮沸發生水解反應。

## (一) 酸催化水解反應

生成物為酸與銨鹽。酸只能催化醯胺的水解反應而不能催化醯胺化反應。

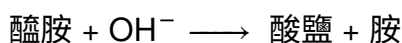


如：

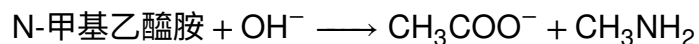


## (二) 鹼催化與無催化水解反應

生成物為酸鹽與胺，在鹼中不可逆。鹼只能催化醯胺的水解反應而不能催化醯胺化反應。



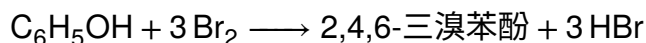
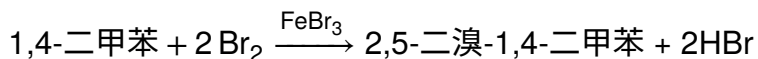
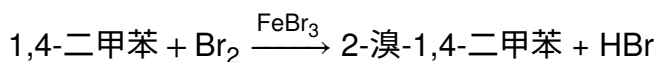
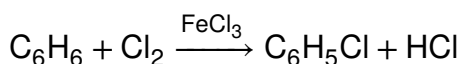
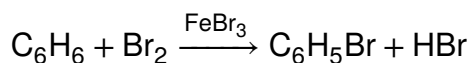
如：



# 十、 芳香親電取代應

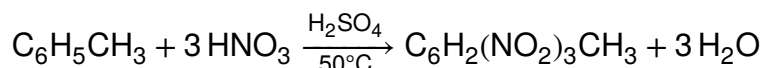
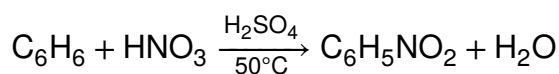
## (一) 鹵化反應

芳香環上的氫被鹵基取代。具有強供電子基團（如酚類之羥基）者因其大幅提高鄰位與對位的電子雲密度故常溫下即可在該等位置發生鹵化反應；苯、烷苯等則須經鐵粉或同鹵素與鐵(III)或鋁之鹽  $\text{FeX}_3$  或  $\text{AlX}_3$  催化；可以此辨別出具有強供電子基團的芳香族。



## (二) 硝化反應

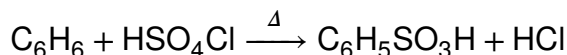
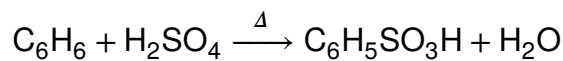
濃硝酸提供硝基經濃硫酸催化取代芳香環上的氫並脫水。



其中  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{CH}_3$  為 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT)。

### (三) 磺(酸)化反應

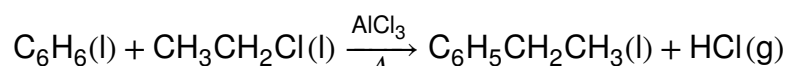
硫酸或磺醯鹵提供磺酸基團經加熱取代芳香環上的氫生成苯磺酸並脫水或鹵化氫。



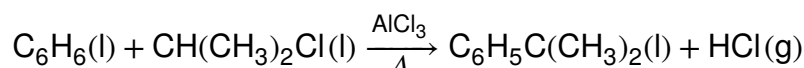
### (四) 傅里德-克拉夫茨/傅-克 (Friedel-Crafts) 烷基化反應

鹵烷  $\text{RX}$  提供烷基  $\text{R}$  經加熱與同鹵素與鋁之鹽  $\text{AlX}_3$  催化取代芳香環上的氫鍵並脫去  $\text{HX}$ 。苯酚、苯胺、苯醚等具有  $+M$  效應者反應性佳。

- 氯乙烷加苯生成乙苯加氯化氫：

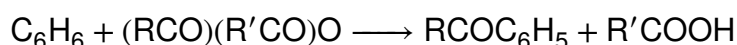
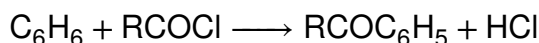


- 2-氯丙烷加苯生成異丙基苯加氯化氫：



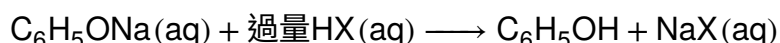
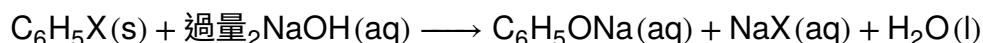
### (五) 傅里德-克拉夫茨/傅-克 (Friedel-Crafts) 醯基化反應

- 親核試劑為  $\text{Ar-H}$ ，其中  $\text{Ar}$  為芳香環，苯酚、苯胺和催化劑發生副反應，後者猶甚，通常以苯或烷基苯為反應物；親電試劑為醯鹵或酸酐，但甲酸衍生基團無法作為親電試劑參與傅-克醯基化反應；經鹵素與鋁之鹽  $\text{AlX}_3$  等路易斯酸催化；產物為芳香酮  $\text{Ar-COR}$  與親核試劑脫落的質子鍵結至親電試劑的酸性羥基或取代其之基團上形成的化合物。屬於親電取代反應、醯(基)化反應。某酸衍生物為親電試劑且某酸為羧酸者又稱某醯化反應。
- 親電試劑反應性：醯溴 > 醯氯 > 酸酐



### (六) 羥基取代鹵基

鹵苯製備苯酚為例：



## 十一、 磺醯胺化反應

- 磺醯胺化反應：類似醯胺化反應，親核試劑為  $-\text{NH}$ （如氨、一、二級胺、胺基酸等）；親電試劑為硫酸的所有酸性羥基均被取代的化合物（如磺醯鹵、磺酸酐），具有酸性者（如磺酸、硫酸）會與胺優先發生中和反應故不可；產物為一或二級磺醯胺與親核試劑脫落的質子鍵結至親電試劑取代酸性羥基之基團上形成的化合物。屬於親核取代反應、醯(基)化反應。
- 親核試劑反應性：氨 > 一級胺 > 二級胺
- 親電試劑反應性：磺醯溴 > 磺醯氯 > 磺酸酐



## 第十一節 消去反應

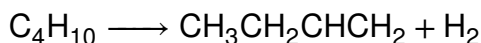
### 一、 飽和烴的裂解反應 (cracking reaction) 與脫氫反應

在隔絕空氣、400-800°C 高溫與觸媒作用下，可使飽和烴發生：

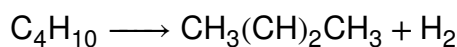
- 裂解反應：碳-碳鍵斷裂並可能伴隨碳-氫斷裂。
- 脫氫反應：碳-氫斷裂。

生成分子量較小的烷類、烯類、氫氣、芳香烴等較高經濟價值的產物。如：

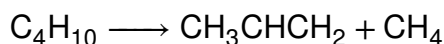
•



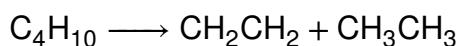
•



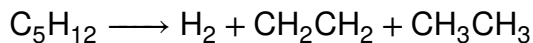
•



•



•



輕油裂解廠即行輕烷類的裂解反應，又稱裂煉。裂解產物經催化劑作用可製成合成汽油。

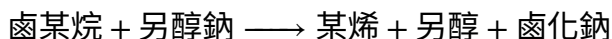
### 二、 烷的脫氫環化 (dehydrocyclization) 反應

經約 500°C 高溫與Pt 或V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 催化脫四分子氫，可用正己烷製備苯、用 *j* 基 *k* + 6 烷製備 *j* 基 *k* 苯。

### 三、 鹵烷的 E2 消去反應脫氫得烯

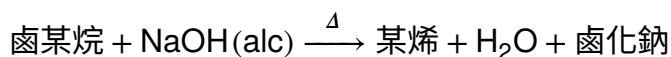
#### (一) 鹵烷與醇鈉的自發消去反應

鹵烷與醇鈉自發發生 E2 消去反應脫氫得烯，是烯的氫化加成反應的逆反應：



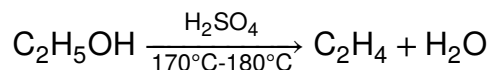
#### (二) 鹵烷與氫氧化鈉醇溶液的消去反應

鹵烷與醇鈉或鹵烷與氫氧化鈉的醇溶液共熱發生 E2 消去反應脫氫得烯：



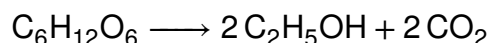
## 四、 醇的 E1 消去反應得烯

在硫酸催化下，於 150°C 以上，醇可進行消去反應，一分子醇生成一分子烯與一分子水，中間產物為碳正離子：



## 第十二節 分解反應

### 一、 醣類發酵製得乙醇



## 第十三節 互變異構

### 一、 酮-烯醇互變異構 (Keto-Enol Tautomerism)

烯醇指雙鍵碳上連有羥基的一類化合物。

酮-烯醇互變異構是指因酮或醛和烯醇之間的化學平衡，其原因是酮和醛等羰基化合物具有酸性的  $\alpha$ -質子，在不同的 pH 值下進行質子的轉移，形成酮式和烯醇式。

中性與酸性時酮占多數，因為碳氧雙鍵更加穩定，鹼性則對烯醇式有利。

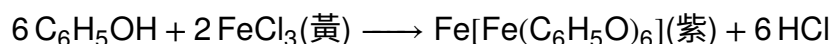
- 酸催化機制：羰基的氧被質子化， $\alpha$ -碳上的氫被去除，形成碳正離子 (carbocation)。而後可形成碳碳雙鍵，同時氧獲得氫成為羥基。
- 鹼催化機制：鹼奪取  $\alpha$ -氫（即羰基旁的氫），形成共軛穩定的烯醇負離子 (enolate ion)。負離子可再與水反應獲得質子，形成烯醇式。

對於  $\beta$ -二酮，其一者轉變為烯醇式可能形成分子內氫鍵，使烯醇式較有利，但極性溶劑不利於分子內氫鍵而使酮式較有利。

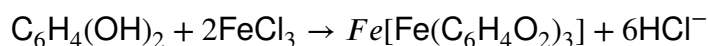
## 第十四節 錯合反應

### 一、 酚環與鐵 (III) 離子錯合

苯酚為例：



- 酚環上有活化取代基（電子供給基）：如  $-\text{OH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$  等基團會增加苯氧負離子的電子密度，使其更容易與  $\text{Fe}^{3+}$  錯合，因此通常仍能形成穩定的錯合物。兒茶酚（1,2-苯二酚）與  $\text{Fe}^{3+}$  之錯合反應為：



- 酚環上有去活取代基（電子吸引基）：如  $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$  會降低酚氧負離子的電子密度，使其與  $\text{Fe}^{3+}$  的錯合能力減弱甚至消失。如：1,4-二硝基酚錯合顏色較不明顯、水楊酸雖會影響但仍能形成深紫色錯合物。

- 立體位阻影響：當酚環上的取代基體積較大且靠近羥基時，可能降低錯合物的穩定性。如：2,6-二叔丁基酚由於兩個叔丁基的空間障礙，導致錯合反應受阻。

## 第十五節 醣類 (Saccharide)

### 一、 定義

- 除少數例外，如去氧醣（如去氧核糖 $C_5H_{10}O_4$ ）或胺基醣，通式為 $C_m(H_2O)_n$ ，故又稱碳水化合物 (Carbohydrate)。
- 生物化學上定義總碳數小於三者不為醣類。

### 二、 還原糖 (Reducing sugar)

- 還原糖：在鹼性溶液中能生成醛基或  $\alpha$ -羥基酮的醣類，即具有還原性的醣類，即可與斐林試液或多倫試劑反應的醣類。
- 醛糖：在鹼性溶液中能生成醛基的醣類。
- 酮糖：在鹼性溶液中能生成  $\alpha$ -羥基酮的醣類。
- 例如：所有單醣、乳糖、麥芽糖、纖維二糖。
- 非還原糖較還原糖反應性低，在生物體內較穩定，適合用於儲存醣類，如蔗糖、海藻糖、澱粉。

### 三、 單醣 (Monosaccharides)

- 定義：為碳水化合物的基本單位。通常含有三至七個碳原子。
- 無法水解，通常無色，可溶於水，為晶型固體。
- 因含羥基與羰基，具醇、醛或酮的化性。
- 除少數例外，如去氧醣或胺基醣，單醣的通式為  $(CH_2O)_n$ 。
- 有  $k$  個碳的單醣稱  $k$  碳醣，英文用碳數數字前綴，中文用中文數字或對於  $1 \leq k \leq 10$  用天干。

### 四、 三碳醣/丙醣

- 甘油醛
- 二羥基丙酮

### 五、 四碳醣/丁醣

- 赤藻糖

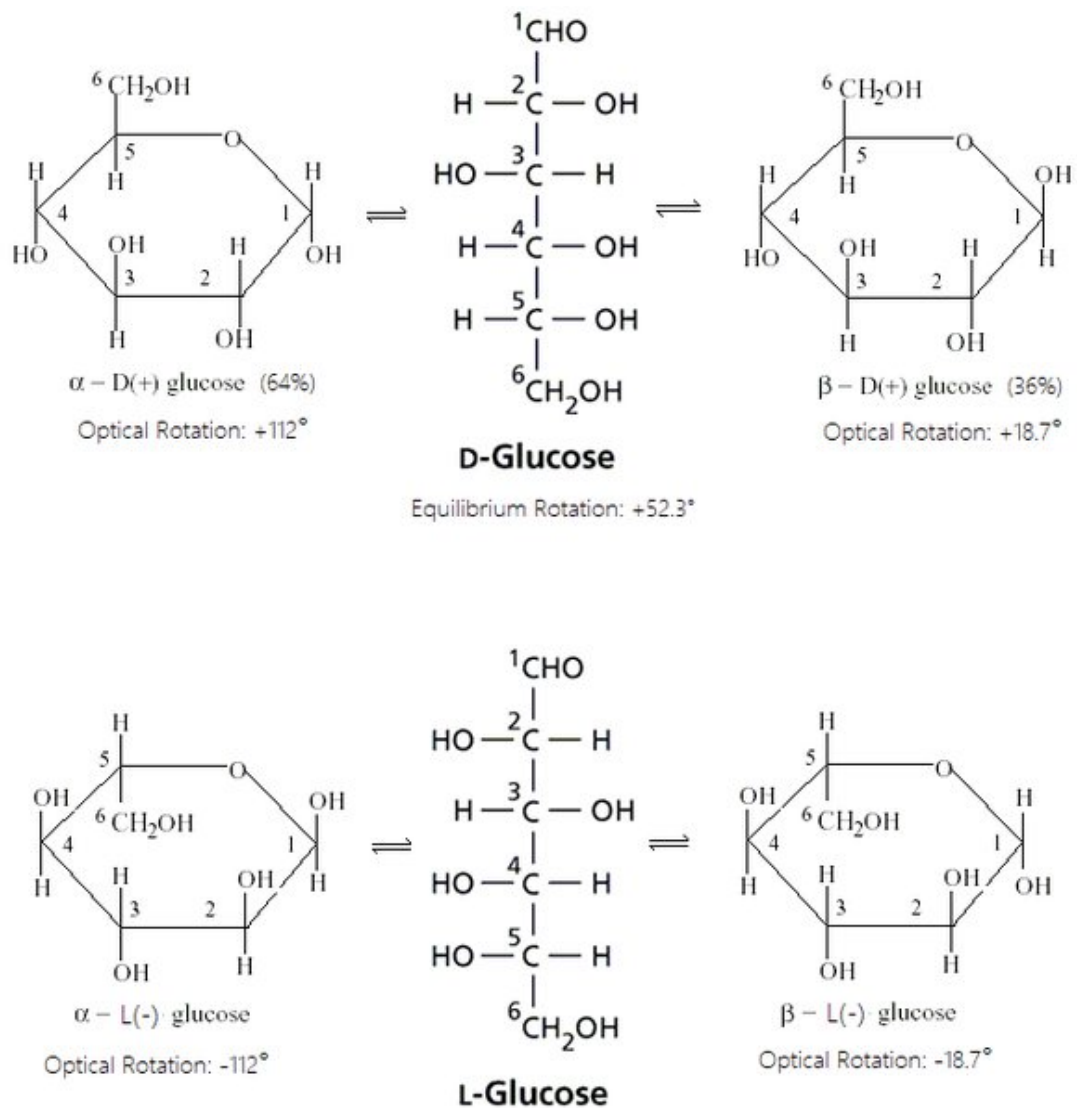
## 六、 五碳糖/戊糖

- 核糖
- 去氧核糖
- 阿拉伯糖
- 木糖
- 來蘇糖

## 七、 六碳糖/己糖

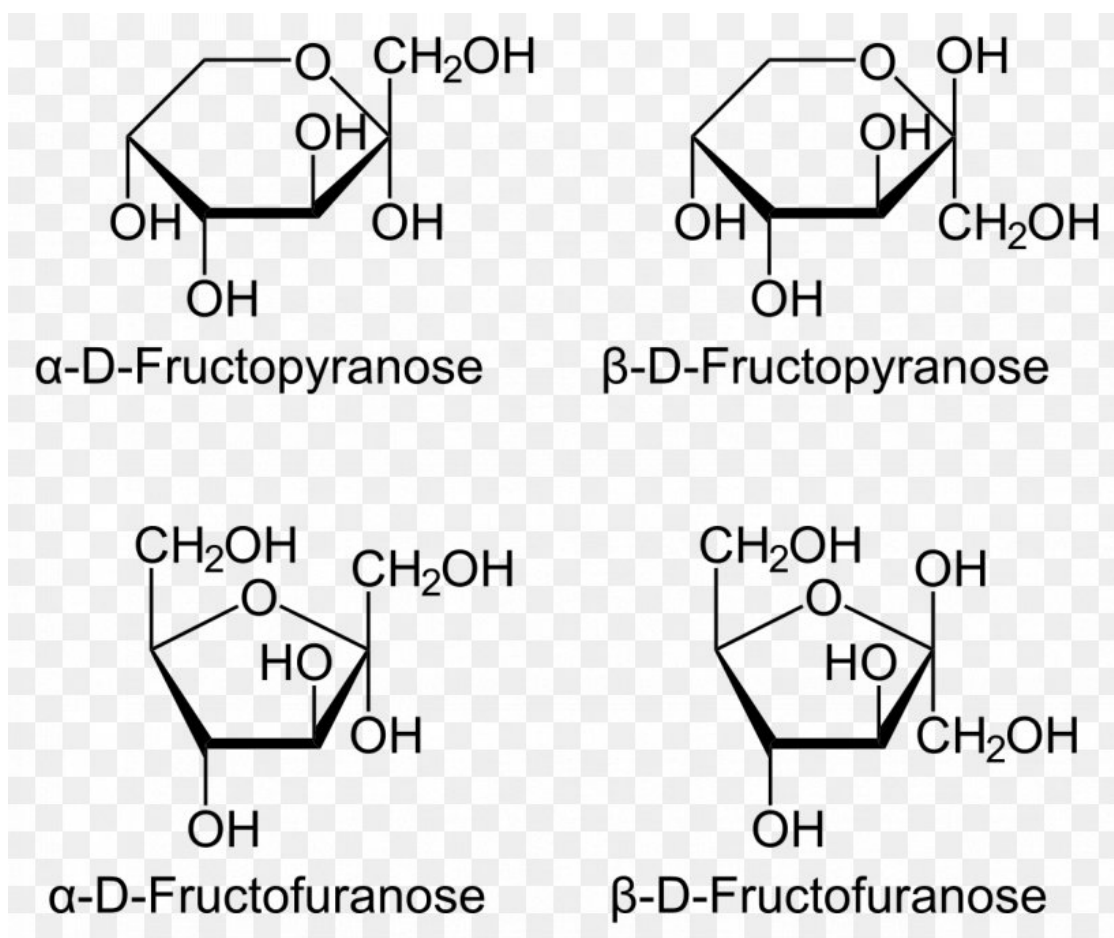
葡萄糖、果糖、半乳糖互為同分異構物，均為 $C_6H_{12}O_6$ 。

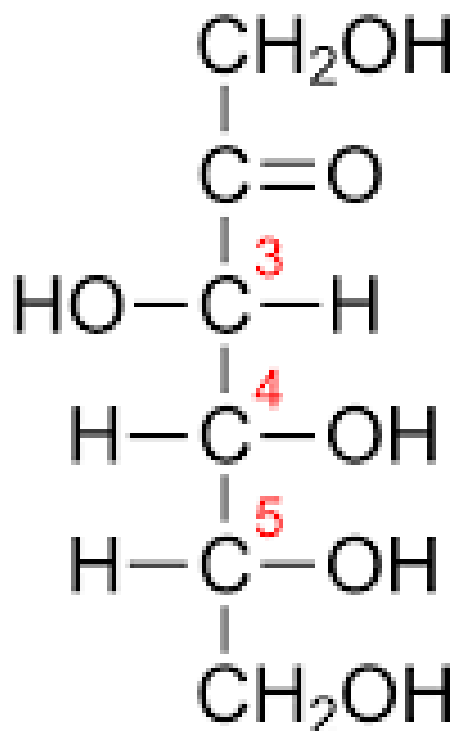
### (一) 葡萄糖 (Glucose)



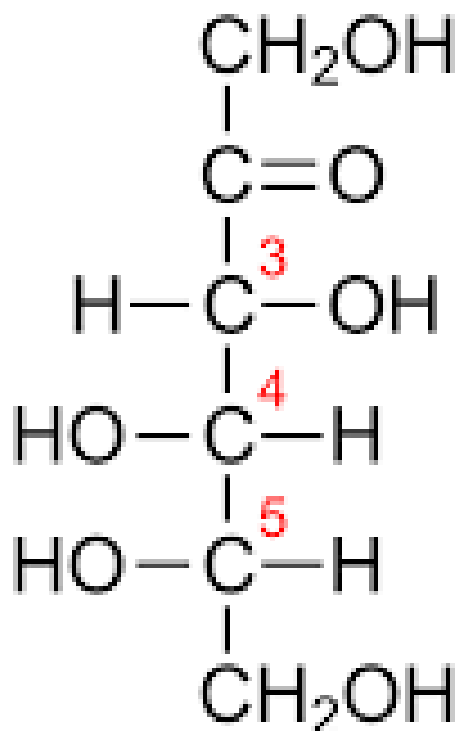
- 為醛糖。
- 結構：直鏈的 D-葡萄糖和 L-葡萄糖互為鏡像異構物，分別可形成環狀的  $\alpha$ -D-葡萄糖、 $\beta$ -D-葡萄糖和  $\alpha$ -L-葡萄糖、 $\beta$ -L-葡萄糖。在水溶液中的比例約為  $\alpha$ -D-葡萄糖 36%、 $\beta$ -D-葡萄糖 64%，其餘極微量。
- 光合作用的產物，是所有生物中最重要糖。新陳代謝的主要能量來源。人體血液中通常含有濃度約 1% 的葡萄糖，稱血糖，濃度恆定。人體通過小腸絨狀突吸收消化後的葡萄糖，進食後增加血糖濃度。
- 葡萄糖胺為葡萄糖中羥被胺基取代後的產物，退化性關節炎用藥維骨力為葡萄糖胺的硫酸鹽。
- 葡萄糖提供生物熱量：4 kcal/g。

## (二) 果糖 (Fructose)





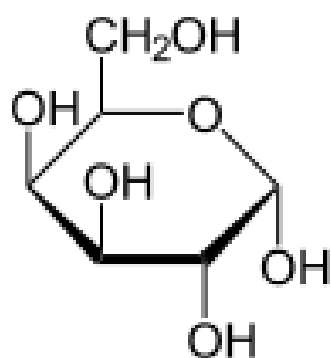
D-Fructose



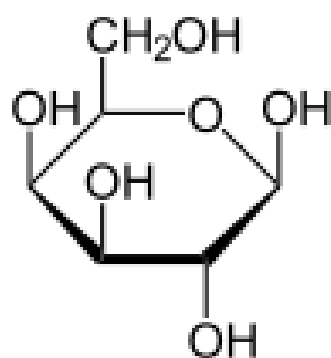
L-Fructose

- 為  $\alpha$ -羥基酮醣。
- 結構：直鏈的 D-果糖和 L-果糖互為鏡像異構物，前者可形成五元環的  $\alpha$ -D-呋喃果糖 ( $\alpha$ -D-Fructofuranose)、 $\beta$ -D-呋喃果糖 ( $\beta$ -D-Fructofuranose) 和六元環的  $\alpha$ -D-吡喃果糖 ( $\alpha$ -D-Fructopyranose)、 $\beta$ -D-吡喃果糖 ( $\beta$ -D-Fructopyranose)。在水溶液中的比例約為  $\beta$ -D-吡喃果糖 70%、 $\alpha$ -D-吡喃果糖 22%、 $\beta$ -D-呋喃果糖 7%、 $\alpha$ -D-呋喃果糖 1%，其餘極微量。
- 主要存在於蜂蜜和水果中。
- 是天然糖中甜度最高的，為蔗糖 1.7 倍。
- 可經肝臟轉換為葡萄糖，或轉換為甘油醛與其他產物。
- 食用果糖後血糖升高較葡萄糖不顯著。
- 可能導致非酒精性脂肪肝病 (NAFLD)、新陳代謝紊亂、心臟病、糖尿病及痛風風險增加。

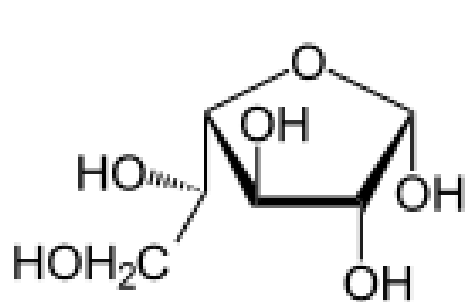
(三) 半乳糖 (Galactose)



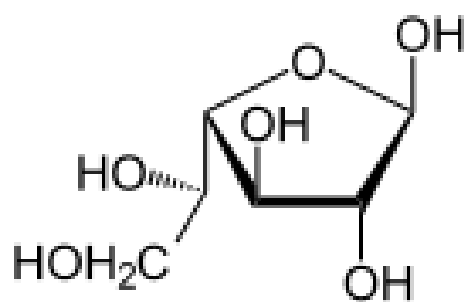
$\alpha$ -D-Galactopyranose



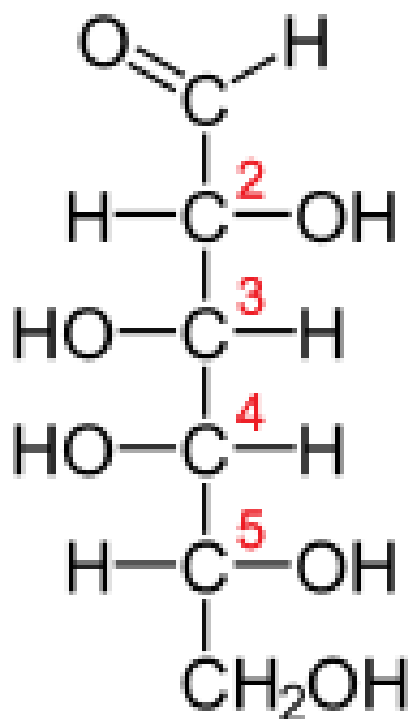
$\beta$ -D-Galactopyranose



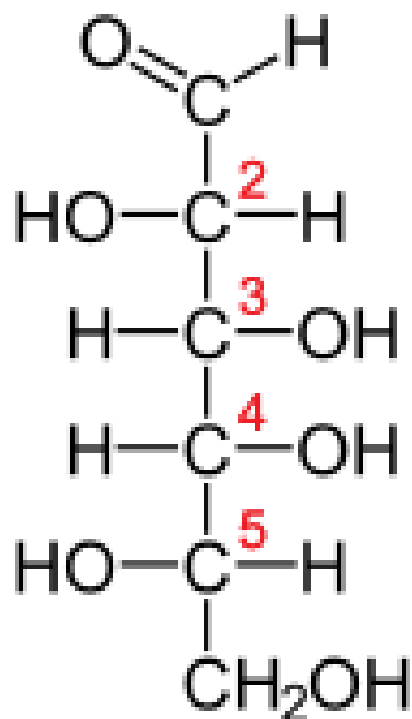
$\alpha$ -D-Galactofuranose



$\beta$ -D-Galactofuranose



D-Galactose



L-Galactose

- 為醛糖。
- 結構：直鏈的 D-半乳糖和 L-半乳糖互為鏡像異構物，前者可形成五元環的  $\alpha$ -D-呋喃半乳糖 ( $\alpha$ -D-Galactofuranose)、 $\beta$ -D-呋喃半乳糖 ( $\beta$ -D-Galactofuranose) 和六元環的  $\alpha$ -D-吡喃半乳糖 ( $\alpha$ -D-Galactopyranose)、 $\beta$ -D-吡喃半乳糖 ( $\beta$ -D-Galactopyranose)。在水溶液中的比例約為  $\beta$ -D-吡喃半乳糖 61%、 $\alpha$ -D-吡喃半乳糖 34%，其餘極微量。
- 在自然界中無法單獨存在，主要來自乳糖的分解。
- 腦組織成分，故是嬰兒大腦發育的重要營養素。人乳中含量高於牛乳，故母乳較牛乳為更佳的嬰兒食品。

#### (四) 其他六碳糖

- 甘露糖
- 鼠李糖
- 艾杜糖

### 八、 七碳糖/庚糖

- 景天庚酮糖
- 甘露庚酮糖

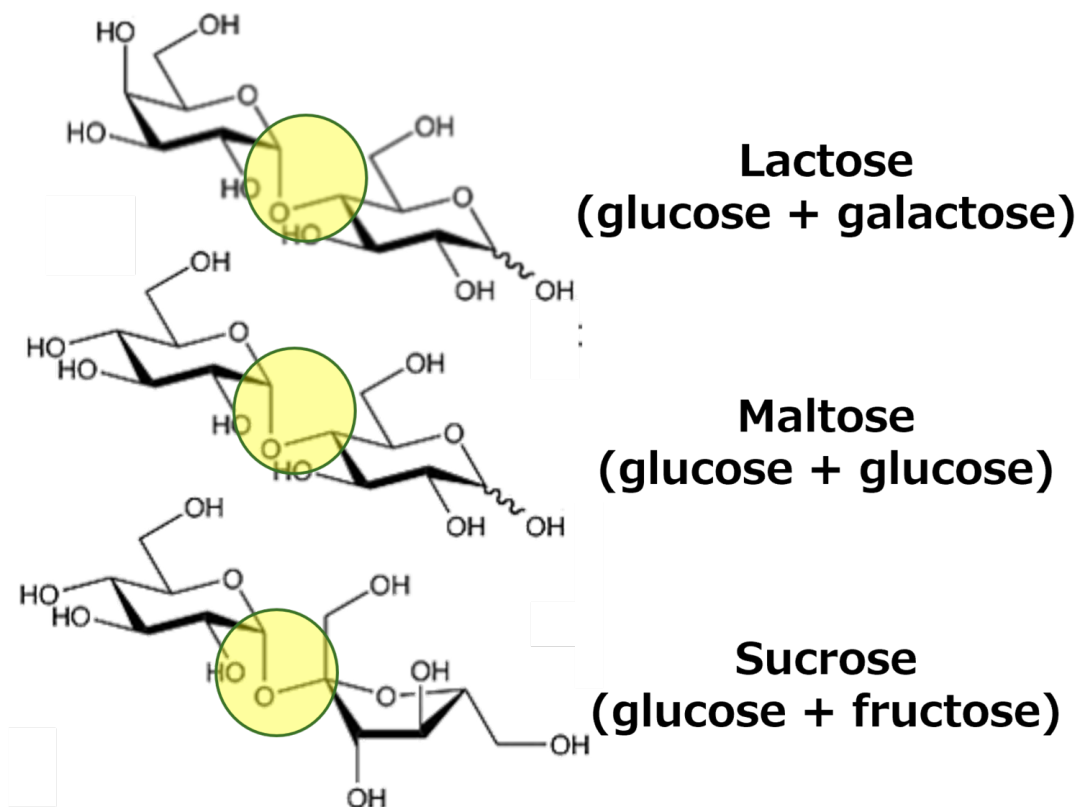


## 九、 雙醣 (Disaccharide)

- 定義：兩個單醣分子經縮合反應（脫去一個水分子聚合）形成醣苷鍵（Glycosidic bond）/ 苷鍵/配糖鍵合而成，分解為兩個單醣時亦須一個水分子。可由單醣上的任何氫氧基形成，所以即使合成雙醣的兩個單醣相同，醣苷鍵鍵結位置不同也有不同的物理與化學特性。
- 部分可溶於水，部分有甜味，部分為結晶或黏稠漿狀。

## 十、 兩個六碳糖縮合

麥芽糖、蔗糖、乳糖互為同分異構物，均為  $C_{12}H_{22}O_{11}$ 。



SrKellyOP, 2021.

### (一) 蔗糖 (Sucrose)

- 結構： $\alpha$ -D-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 2)- $\beta$ -D-果糖。
- 非還原糖。
- 製造蔗糖的主要原料是甘蔗和甜菜。
- 冰糖、砂糖、紅糖主成分。
- 白色晶體，易溶於水。
- 體內以蔗糖酶分解。

- 被口腔細菌分解後會產生酸性物質，造成蛀牙風險。

## (二) 麥芽糖 (Maltose)

- 結構： $\alpha$ -D-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)-D-葡萄糖。
- 還原糖。
- 主要存在於麥芽中。
- 無色晶體，易溶於水。
- 澱粉水解的產物之一。
- 體內以麥芽糖酶分解。
- 常作為食品添加劑、製作糖果。

## (三) 乳糖 (Lactose)

- 結構： $\beta$ -D-半乳糖-(1 $\rightarrow$ 4)-D-葡萄糖。
- 還原糖。
- 主要存在於動物乳汁中，是唯一來自動物的常見糖。
- 有利生物對鈣離子的吸收。
- 體內以乳糖酶分解。

## (四) 海藻糖 (Trehalose)

- 結構： $\alpha$ -D-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 1)- $\alpha$ -D-葡萄糖。
- 非還原糖。

## (五) 幾丁二糖 (Chitobiose)

- 結構： $\beta$ -D-乙醯葡萄糖胺-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-乙醯葡萄糖胺。
- 還原糖。

## (六) 纖維二糖 (Cellobiose)

- 結構： $\beta$ -D-葡萄糖-(1 $\rightarrow$ 4)- $\beta$ -D-葡萄糖。
- 還原糖。
- 兩個葡萄糖胺

## 十一、寡糖 (Oligosaccharide)

- 定義：三到十（含）個單糖分子脫水聚合而成，又稱低聚糖。
- 具甜味但較單、雙糖低，熱量亦較等質量的單、雙糖低，約 0 至 2.5 kcal/g，常作為健康飲料添加物。

- 不易被人體分解、吸收。
- 口腔細菌無法分解，故不會造成蛀牙。
- 可促進排便與腸道益生菌生長，進而抑制有害菌，維持消化道健康。
- 可由澱粉及雙糖經生化技術與酵素反應製得。
- 存在於大蒜、洋蔥、牛蒡、蘆筍、大豆、番茄、香蕉等。
- 例如果寡糖。

## 十二、 多醣 (Polysaccharide)

- 定義：十一個以上單醣分子脫水縮合而成。
- 無甜味，不溶於水，但可形成膠體溶液。
- 非還原醣。
- 不能通過細胞膜，不可直接被吸收，須先水解成單醣才能被細胞吸收利用。
- 具儲存能量和組成結構作用的重要生物高分子。
- 均一多醣：由一種單醣分子縮合而成的多醣，否則稱不均一多醣。

## 十三、 葡萄糖組成的均一多醣

- 通式： $(C_6H_{10}O_5)_n$ 。

### (一) 澱粉 (Starch)

- 主要存在於大米、玉米、芋頭等植物中。綠色植物進行光合作用形成葡萄糖，然後聚合成澱粉。
- 碘液測試：澱粉遇 $I_2$  呈深藍色，用碘液，即碘與碘化鉀的混合液，含 $K^+$ 、 $I^-$ 、 $I_3^-$ 、 $I_2$ ，測試，會由黃褐色變為深藍色。
- 水解：在與酶或稀酸進行催化反應時，澱粉將水解為較小分子量的多醣——糊精，然後水解為麥芽糖，最終水解成為葡萄糖。
- 可作為酒精發酵的來源。
- 有支鏈者較多。

### (二) 肝醣 (Glycogen)

- 又稱動物澱粉 (Animal starch)，是動物體內的能量儲存物質，儲存於肝臟和肌肉中，當葡萄糖供應不足時，可立即水解為血糖。
- 結構含有支鏈。

### (三) 纖維素 (Cellulose)

- 植物細胞壁的主要成分，是自然界中最廣泛分布和最豐富的多醣。
- 人體無法分解或吸收它，但它可以幫助腸胃蠕動並清潔腸道。
- 反芻動物的瘤胃中可分解之。

## 十四、 乙醯葡萄糖胺組成的均一多醣

### (一) 幾丁質 (Chitin) /甲殼素

- 結構似纖維素，但因含氮故強度較高。
- 存在於節肢動物的外骨骼與真菌的細胞壁中。

## 十五、 甜味劑

### (一) 相對甜度

- 果糖：173
- 蔗糖：100
- 葡萄糖：74
- 麥芽糖：40
- 半乳糖：32
- 乳糖：16

### (二) 反式糖漿

- 原料：蔗糖。
- 製造過程：蔗糖加熱和酸分解成葡萄糖和果糖，形成反式糖。
- 含有果糖和葡萄糖，因此不容易形成晶體，處於黏稠的液體狀態，具有透明、液體和價格便宜的特性，比傳統蔗糖應用範圍更廣。

### (三) 精製糖

- 原料：甘蔗。
- 生長期：需經一至一年半的生長才能收成和利用。
- 製造過程：甘蔗採收後切段，榨取汁，經清潔、脫色、濃縮、結晶和糖漿分離處理。
- 種類：根據蔗糖的純度，可分為黑糖、白糖、冰糖等。

### (四) 高果糖糖漿 (High fructose syrup, HFCS)

- 原料：玉米。

- 生長期：僅需兩到三個月即可收成。
- 製造過程：酵素將玉米澱粉水解成葡萄糖，部分轉化為果糖。
- 含有果糖和葡萄糖，因此不容易形成晶體，處於黏稠的液體狀態，具有透明、液體和價格便宜的特性，比傳統蔗糖應用範圍更廣。
- 種類：常見有 HFCS-42 和 HFCS-55。

## 第十六節 核酸 (Nucleic acid)

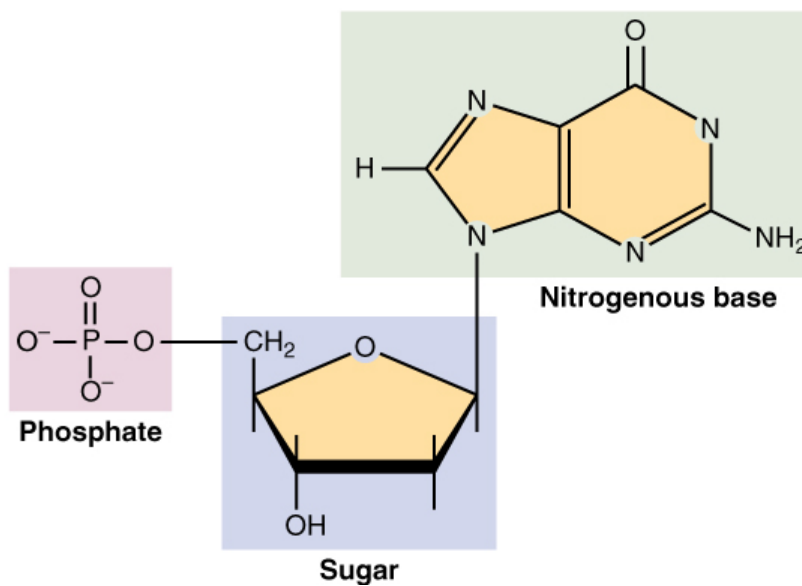
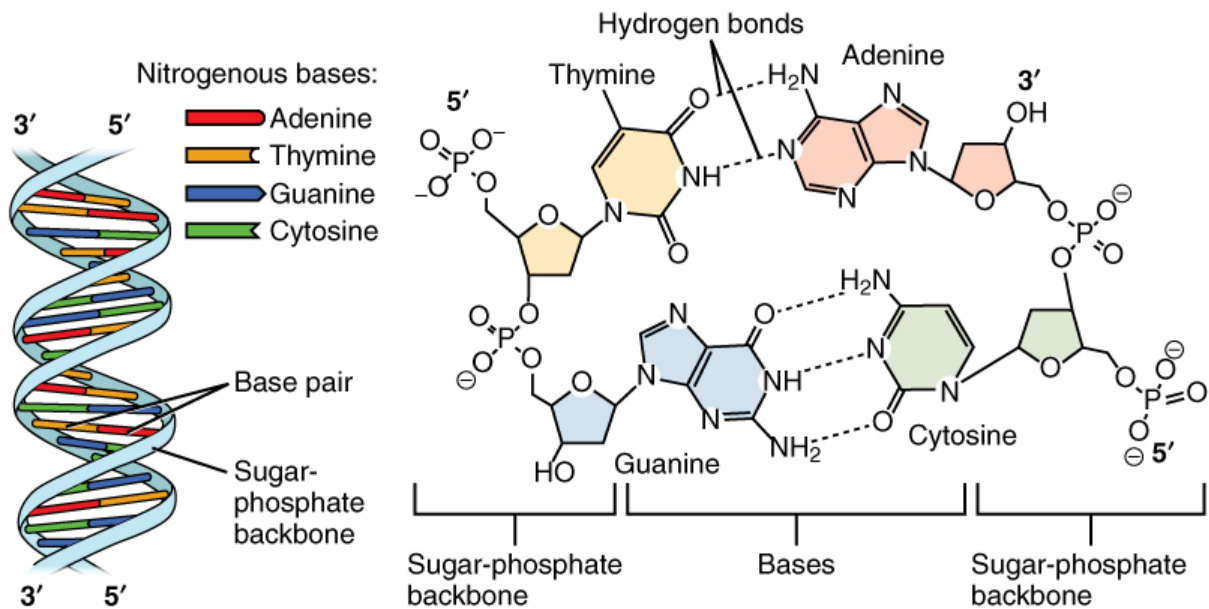
核酸指由核苷酸 (Nucleotides) 序列縮合聚合而成的長鏈狀雙鏈螺旋結構聚合物。為一種通常位於細胞核內大型的生物有機分子，存在於所有生物，具有編碼、傳遞及表達遺傳信息的功能。

### 一、 核苷酸 (Nucleotide)

由一個核糖或去氧核糖、一個含氮鹼基、一個或多個磷酸基團組成，其中核糖或去氧核糖含 C、H、O，加入含氮鹼基為核苷或去氧核苷，含 C、H、O、N，加入磷酸根為核苷酸或去氧核苷酸，含 C、H、O、N、P，聚合後為核糖核酸或去氧核糖核酸。

### 二、 去氧核糖核酸 (Deoxyribonucleic acid, DNA)

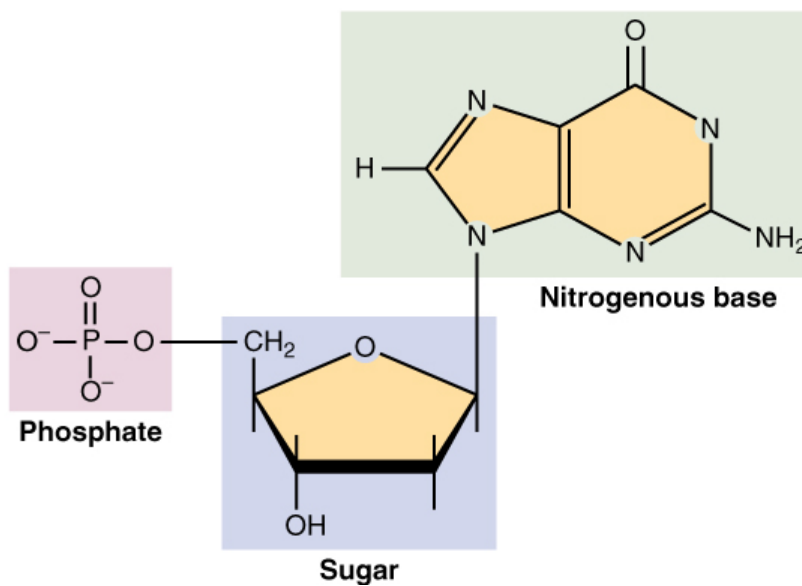
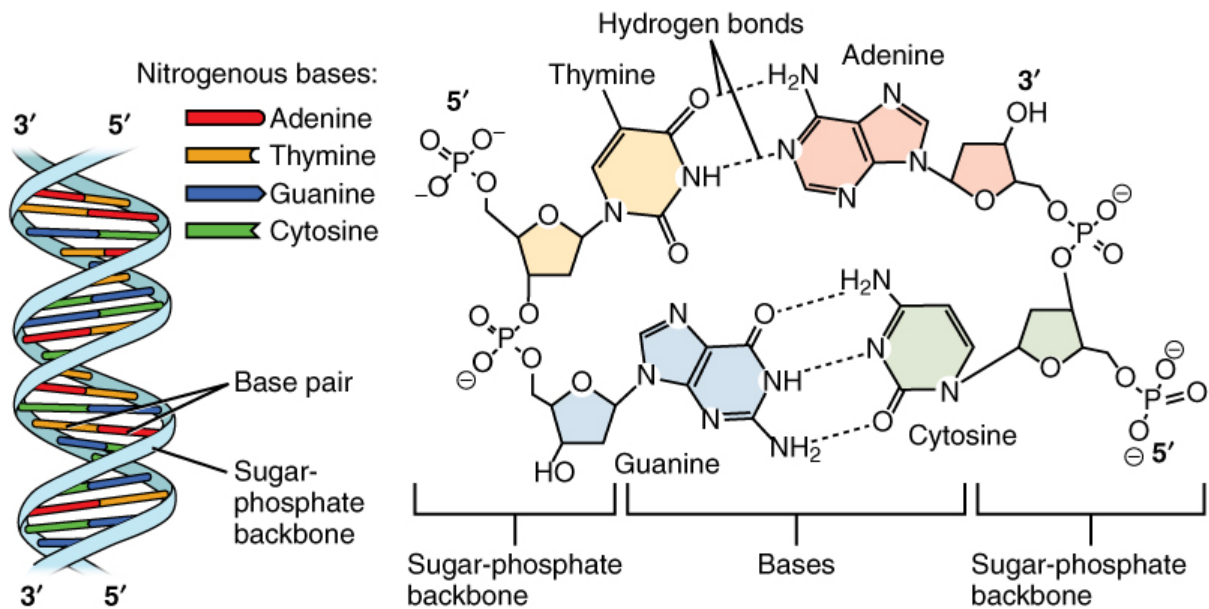
含氮鹼基包括 A 腺嘌呤，C 胞嘧啶，G 鳥嘌呤和 T 胸腺嘧啶。為雙股螺旋結構分子，大多是鏈狀結構大分子，少部分呈環狀結構，分子量一般都很大。主要功能是資訊儲存，可組成遺傳指令。



OpenStax, 2016.

### 三、核糖核酸 (Ribonucleic acid, RNA)

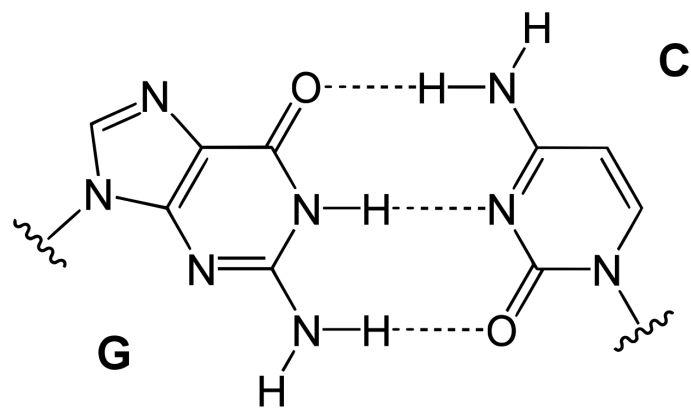
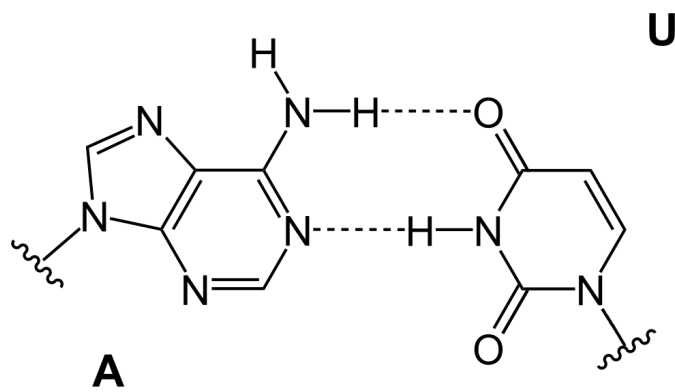
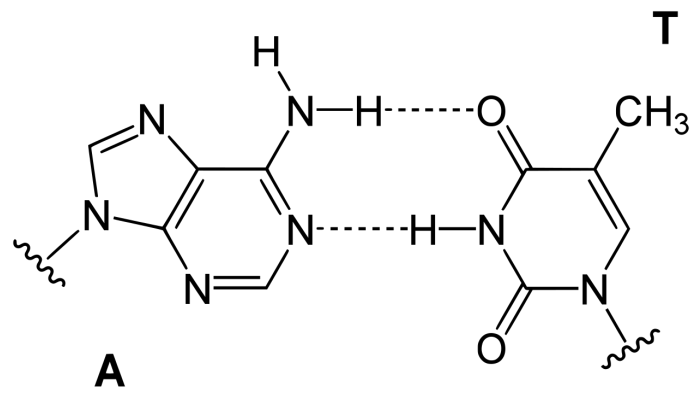
含氮鹼基包括 A 腺嘌呤，C 胞嘧啶，G 鳥嘌呤和 U 尿嘧啶。為單股螺旋結構分子，分子量一般較 DNA 小很多。主要功能是遺傳資訊的翻譯與表達，合成蛋白質。



Narayanese, 2007.

#### 四、 含氮鹼基互補配對原則 (Complementary pairing principle of nitrogen-containing bases)

- RNA 有四種核苷酸：AMP、UMP、CMP 與 GMP。其中腺嘌呤 A 與以兩個氫鍵與尿嘧啶 U 配對、胞嘧啶 C 以三個氫鍵與鳥糞嘌呤 G 配對，稱鹼基對。
- DNA 有四種核苷酸：dAMP、dTMP、dCMP 與 dGMP。腺嘌呤 A 與以兩個氫鍵與胸腺嘧啶 T 配對、胞嘧啶 C 以三個氫鍵與鳥糞嘌呤 G 配對，稱鹼基對。



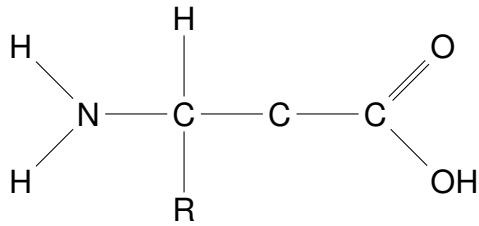
## 第十七節 蛋白質 (Protein)

### 一、 胺基酸 (Amino acid)

- 分類：胺基酸都有胺基 ( $\text{NH}_2$ ) 和羧基 ( $\text{COOH}$ )。最靠近羧基的第一個碳原子命名為  $\alpha$  碳，旁邊的第二個碳原子命名為  $\beta$  碳，接下來是  $\gamma$  碳、 $\delta$  碳等。胺基酸的胺基連接在  $\alpha$  碳上稱  $\alpha$ -胺基酸 ( $\alpha$  胺基酸)，連接在  $\beta$  碳上稱  $\beta$ -胺基酸 ( $\beta$  胺基酸)，以此類推。



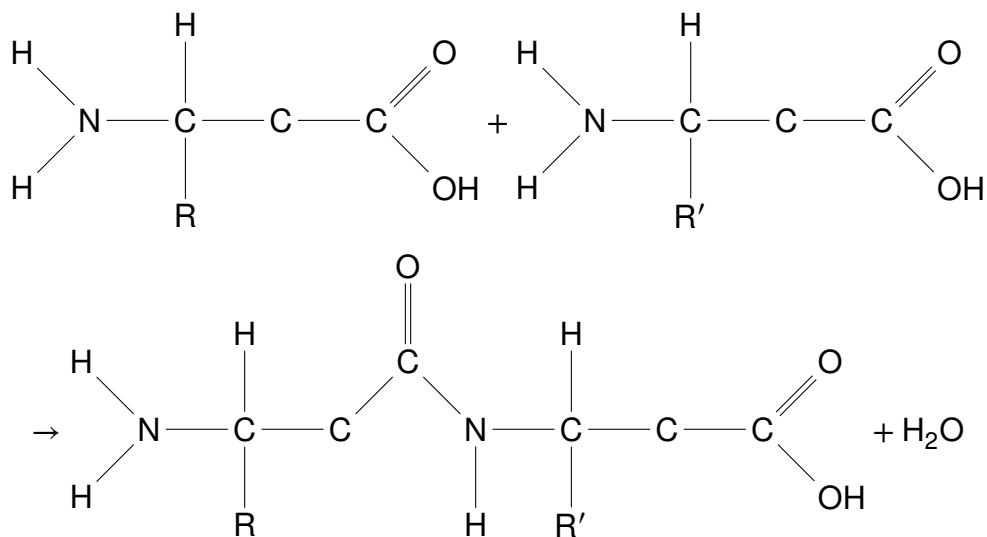
- $\alpha$ -胺基酸之通式： $\text{NH}_2\text{CH(R)COOH}$



- 蛋白質胺基酸：大多數蛋白質由約 20 種胺基酸中的數種為單體，進行縮合聚合反應形成的聚合物。蛋白質胺基酸如：甘胺酸 (Glycine)、丙胺酸 (Alanine)、纈胺酸 (Valine)、亮胺酸 (Leucine)、異亮胺酸 (Isoleucine)、苯丙胺酸 (Phenylalanine)、色胺酸 (Tryptophan)、酪胺酸 (Tyrosine)、天門冬胺酸 (Aspartate)、組織胺酸 (Histidine)、天門冬醯胺 (Asparagine)、麩胺酸 (Glutamate)、賴胺酸 (Lysine)、谷胺醯胺 (Glutamine)、甲硫胺酸 (Methionine)、精胺酸 (Arginine)、絲胺酸 (Serine)、蘇胺酸 (Threonine)、半胱胺酸 (Cysteine)、脯胺酸 (Proline) 等，均為  $\alpha$ -胺基酸，故在生物學中，胺基酸通常特指  $\alpha$ -胺基酸。
- 甘胺酸 (Glycine, Gly, G) / 胺基乙酸： $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ ，為側鏈是一個氫原子的  $\alpha$ -胺基酸。是蛋白胺基酸中分子量最小者，為白色或淺黃色晶體，易溶於水，有甜味。

## 二、 (胜) 肽

- 醯胺鍵/肽鍵 (Peptide bond)：胺基酸的羧基與另一個胺基酸的胺基脫水鍵結時形成的共價鍵。反應式：



- 肽與蛋白質：兩個胺基酸分子脫去一水分子聚合稱二 (胜) 肽；三個胺基酸分子脫去二水分子聚合稱三 (胜) 肽；二至六個胺基酸分子脫水聚合稱寡肽；四以上個胺基酸分子脫水聚合且分子量小於 5808 者稱多 (胜) 肽；四以上個胺基酸分子脫水聚合且分子量大於等於 5808 者稱蛋白質。分子量 5808 係來自於人類之胰島素 (Insulin) 分子量 5808。

## 三、 必須胺基酸 (Essential amino acids)

- 必須胺基酸：形成蛋白質的約 20 種胺基酸中，有 9 種是人體無法自行合成的，分別是苯丙胺酸 (Phenylalanine)、纈胺酸 (Valine)、色胺酸 (Tryptophan)、甲硫胺酸 (Methionine)、異亮胺酸 (Isoleucine)、亮胺酸 (Leucine)、離胺酸 (Lysine)、蘇胺酸 (Threonine)、組胺酸 (Histidine)，稱必須胺基酸，其餘 11 種蛋白質胺基酸稱非必須胺基酸。

- 完整蛋白質：包含所有必需胺基酸的蛋白質稱完整蛋白質，其他蛋白質稱不完整蛋白質。
- 含有完整蛋白質的食物包括肉、魚、蛋、牛奶、大豆、藜麥、蕎麥等。穀物中的賴胺酸相對較少，大豆中則含有較少的甲硫胺酸，可以互補。

## 四、 生物

- 蛋白質提供生物熱量：4 kcal/g。
- 生物結構：蛋白質構成生物組織的重要成分，如毛髮、蹄角、皮膚、肌肉、指甲、羽毛、種子（如花生、蠶豆、黃豆）、血紅素、酶、激素和抗體。
- 消化：食物中的蛋白質進入消化道後，最終分解為胺基酸。之後，身體使用胺基酸作為原料形成各種結構和大小的蛋白質。
- 蛋白質攝取量：根據膳食參考攝取量第 8 版，成年人的建議蛋白質攝取量為每公斤體重 1.1 克。

## 五、 蛋白質變性 (Protein denaturation)

- 變性與水解不同的是，變性不涉及蛋白質一級結構的變化（如肽鍵斷裂），只是維繫蛋白質高級結構的次級鍵被嚴重破壞。
- 使蛋白質變性的方式如：高溫、極端低溫、酸、鹼、重金屬離子、有機溶劑（如甲醛、尿素、酒精）、高強度輻射（如紫外線）等。
- 凝固：蛋白質加熱或加入酒精會造成蛋白質變性而凝固，乳品的高溫殺菌即為之。
- 狂牛症 (Mad cow disease)：普里昂蛋白 (Prion protein, PrP) 錯誤折疊所引發的疾病。

## 六、 檢測方法

### (一) 黃蛋白反應 (Xanthoproteic reaction) / 薑黃反應

具芳香環的蛋白質，遇濃硝酸變性形成白色沉澱，受熱時變黃；遇氨水  $\text{NH}_3(\text{aq})$  呈橙色。可檢測尿蛋白。

### (二) 茚三酮反應 (Ninhydrin reaction) / 寧海準反應

所有胺基酸及具有游離  $\alpha$ -胺基的肽與茚三酮反應都產生藍紫色亞胺衍生物，只有脯胺酸與茚三酮反應產生黃色物質。在法醫學上，使用茚三酮反應可採集嫌疑犯在犯罪現場留下來的指紋，因為手汗中含有多種胺基酸，遇茚三酮後起顯色反應。

### (三) 梅納反應 (Maillard reaction) / 梅拉德反應/羰胺反應

指食物中醣類與胺基酸或蛋白質在常溫或加熱時發生的一系列非酶褐變反應，生成棕黑色的大分子物質類黑精/擬黑素，以及具有不同氣味的中間體分子，包括還原酮、醛和雜環化合物等。

#### (四) 米倫反應 (Millon reaction)

米倫試劑為亞硝酸汞、硝酸汞及硝酸的混合液，含有酚的蛋白質溶液中加入米倫試劑，會發生沉澱，加熱則變為磚紅色。

#### (五) 雙縮脲試驗 (Biuret test)

先加入雙縮脲試劑 A (氫氧化鈉溶液)，振盪均勻以營造鹼性環境，再加入雙縮脲試劑 B (硫酸銅與酒石酸鉀鈉的混合溶液)，振盪均勻。若含有具二個以上醯胺鍵的蛋白質，溶液變成紫色，顏色深淺與蛋白質濃度略成正比。

## 第十八節 脂類 (Lipid)

### 一、 定義

- 脂肪酸 (Fatty acids)：碳數為 10 至 20 個 (部分認為 4 至 28 個) 且碳數為偶數的長鏈羧酸 (RCOOH)，可有多鏈，可有小支鏈 (如甲基、乙基)。在自然界中，脂肪酸的碳鏈長度變化很大，最常見的是 16、18 和 20 個碳。
- Fatty acyls：脂肪酸與其綴合物與衍生物之總稱。
- 甘油酯 (Glycerolipids)：單、二、三酸甘油酯，以甘油 (丙三醇) 為骨架，單、二、三酸指一、二、三個羥基被脂肪酸取代。
- 狹義油脂：三酸甘油酯的混合物。
- 廣義油脂：脂肪酸的任何酯。
- 脂溶性分子 (fat-soluble molecule)：溶於油脂的分子。
- 甘油磷脂 (Glycerophospholipids)：甘油酯的其中一個脂肪酸被磷酸基團取代，如卵磷脂/磷脂酰膽鹼 (Phosphatidylcholine)、磷脂乙醇胺 (Phosphatidylethanolamine)。
- (神經) 鞘脂 (sphingolipids)：含有 (神經) 鞘胺醇 (Sphingosine) 骨架且部分羥基被脂肪酸取代的脂溶性分子。
- 腺烷/甾 zāi 烷/腺甾烷 (Gonane)： $C_{17}H_{28}$ ，環戊基全氫菲。
- 固醇 (sterol) /甾醇： $C_{17}H_{28}O$ ，腺烷的 3 號碳上的氫被羥基取代。
- 類固醇 (steroid) /甾體/類甾醇/甾族化合物/美國仙丹：任何自腺烷附加和/或取代官能基的化合物。
- 異戊烯醇 (Prenol)：3-methyl-2-buten-1-ol。
- 醣脂 (Saccharolipid)：脂肪酸取代單醣主鏈上的一些官能基的化合物。
- 聚酮 (Polyketides)：由交替的酮 (或其還原形式) 組成鏈的化合物。
- 脂類 (Lipid)：Fatty acyls、甘油酯、甘油磷脂、鞘脂、固醇、異戊烯醇、醣脂、聚酮的總稱。
- 磷脂 (Phospholipids)：含磷酸基團的脂類，如甘油磷脂與鞘磷脂。
- 脂肪 (Fat)：狹義指固態油脂，廣義指油脂。

- 油 (Oil)：液態油脂。

## 二、 三酸甘油酯 (Triglyceride)

### (一) 性質

- 中性。難溶於水，可溶於汽油、苯等有機溶劑。
- 可以與酸和鹼反應。
- 可經皂化反應製作肥皂。
- 澄清無臭無味。
- 油脂為混合物。

### (二) 飽和與不飽和脂肪酸

- 定義：脂肪酸碳鏈無雙鍵者稱飽和脂肪酸，有雙鍵稱不飽和脂肪酸。
- 單/多元不飽和脂肪酸：不飽和脂肪酸只包含一雙鍵稱單（元）不飽和脂肪酸（Monounsaturated fatty acid），包含更多雙鍵者則稱多（元）不飽和脂肪酸（Polyunsaturated fatty acid）。
- 狀態：脂肪的飽和度影響其狀態，愈飽和者，分子愈緊密，分子間作用力愈強，愈穩定，愈耐高溫，熔點愈高。
- 動物性脂肪：飽和度通常較高，如豬油約為 40% 飽和、50% 單元不飽和、10% 多元不飽和，故常溫為固態。魚油飽和度較一般動物性脂肪低，常溫下為液態。
- 植物性脂肪：飽和度通常較低，故常溫為液態。椰子油和棕櫚油飽和度較一般植物性脂肪高，略低於常溫即成固態。
- 氧化分解：因為碳碳雙鍵更活躍，更容易氧化，因此不飽和脂肪酸較易氧化。脂肪酸分解產生一些分子量較小、揮發性較高的化合物，如醛、酮和酸。受光照射時，氧化速率增加。因此，不飽和油最好放在不透明的容器中或存放在櫥櫃中。
- 健康：飽和脂肪酸性質較安定，但因為熔點較高，較易阻塞血管，攝取過量易導致心血管疾病。不飽和脂肪酸遇高溫易氧化酸敗，但有助於降低總膽固醇量。
- 碘價：指與碘加成反應，每 100 克樣品消耗的碘質量。可用於測量脂肪酸的不飽和度。碘價越高，碳碳雙鍵越多，不飽和度愈高。
- 油的選用：油炸宜用碘價低的油，如豬油，方不容易變質；低溫烹飪，可以使用碘價高的油，如葡萄籽油、亞麻籽油等。
- 酸敗：油脂暴露於空氣遇水分解，並生成具特殊臭味的有機酸。
- 酸價：中和 1 克油所需的氫氧化鉀毫克數，通常以乙醇、乙醚等比例混合液為溶劑並加入廣用指示劑。代表油中游離脂肪酸的含量。品質良好之精製油酸價在 0.2mg KOH/g 以下。
- 高溫下，油容易與空氣和水反應，釋放游離脂肪酸，使酸價上升，產生更多的過氧化物或總極性化合物，更容易引起癌症和肝病，不飽和度高者尤易。

油脂	碘價
椰子油	8-10
奶油	25-40
牛脂	38-46
棕櫚油	37-54
豬油	46-70
橄欖油	75-95
花生油	85-105
玉米油	115-130
葵花油	130-145

### (三) 反式脂肪酸 (Trans fatty acid)

- 反式脂肪酸：含有反式雙鍵（雙鍵碳上的兩個氫原子位於不同側）的脂肪酸。
- 自然界中的反式脂肪酸：自然界中的不飽和脂肪酸多為順式脂肪酸，天然的反式脂肪酸只微量存在於反芻動物的脂肪和乳汁中，是其胃中某些細菌合成的。
- 氫化反應：由薩巴第埃發明，可增加液態植物油中飽和脂肪酸的比例，製成人造奶油/植物奶油/瑪琪琳，提高熔點與穩定性，使其不易變質與延長保存期限。反式脂肪為氫化過程的一個中間產物，因反式雙鍵的分子能量較低且更穩定。不完全氫化油/部分氫化油中含有較多反式脂肪，完全氫化油則否，但完全氫化油熔點太高，無應用價值，故一般不完全氫化。
- 健康：反式脂肪熔點較高，易提高低密度膽固醇，比飽和或順式脂肪更易增加罹患冠狀動脈疾病、高血脂、脂肪肝等的風險，且幾無益處，故建議完全不食用。

## 三、 界面活性劑/表面活性劑 (Surfactant)

指同時具有親水端與親油端（疏水端）的分子。如起雲劑和清潔劑。

### (一) 原理

- 乳化：界面活性劑具有親水基團和親油（疏水）基團的結構，前者如離子端，後者如長鏈端，使其既溶於水又溶於油，可降低兩液體間或液體和固體間表面張力。超過一定濃度時，界面活性劑於水中會聚集形成球狀結構，稱微胞（Micelle），微胞外部為親水端、內部為親油端，故微胞可溶於水且可將油滴溶於其內部，使油滴互斥形成乳液，稱乳化，使原本不互溶的油與水不再分層。
- 泡沫：泡沫的產生是由於界面活性劑在水中被攪拌或碰撞時形成薄液膜，包圍住氣體而產生氣泡。
- 清潔：介面活性劑可降低表面張力，使水溶液易於滲入纖維或污垢。清潔織物時，親水端溶於水中降低表面張力，水分分散並深入織物，親油端深入油汙，攪動使大油滴分解成小油滴，微胞互相排斥形成乳液。

- 吸附油污能力：碳鏈 R 長度愈短，吸附油污能力愈差，洗滌效果愈差。令主碳鏈為  $C_mH_{2m+1}$ ，則  $12 \leq m \leq 18$  者清潔能力較佳。
- 消毒：病毒外層多包覆一層磷脂質與蛋白質組成的包膜，與界面活性劑接觸夠久（一般約 20 秒以上）可溶解磷脂質，消滅病毒。

## (二) 依碳鏈電荷分類

- 非離子界面活性劑：如單月桂酸甘油酯，存在於一些植物，常作為殺菌劑與消炎劑，添加到食品、化妝品等中。
- 陽離子界面活性劑：常用作織物柔軟劑，摻入洗衣精中，消除衣物的負靜電荷。如十八烷基三甲基氯化銨  $CH_3(CH_2)_{17}N(CH_3)_3Cl$ 。
- 陰離子界面活性劑：常添加在肥皂、洗髮精和牙膏中，作為發泡劑。如十二烷基硫酸鈉 (Sodium dodecyl sulfate, SDS) / 月桂基硫酸鈉 (Sodium lauryl sulfate, SLS)  $CH_3(CH_2)_{11}OSO_3Na$ 、十八酸鈉/硬脂酸鈉  $C_{17}H_{35}COONa$ 。
- 兩性界面活性劑：同時帶有陰離子和陽離子基團，具有耐濃酸、鹼、鹽的特性，良好的乳化性、分散性、抗靜電性與殺菌性，廣泛用於沐浴乳、洗手液、泡沫洗面劑等。如椰油醯胺丙基羧基甜菜鹼。

## (三) 軟性與硬性清潔劑

- 軟性清潔劑：直碳鏈而無支鏈者。可被細菌分解，無泡沫汙染。市面上多為此種。
- 硬性清潔劑：有支鏈者，難被細菌分解，有泡沫汙染，降低水中溶氧量。計算  $BOD_5$  時，支鏈碳視為不分解。

## (四) 肥皂

- 肥皂：指脂肪酸鈉/鉀鹽類，即  $RCOOM$ ，其中 R 為烷基，M 為 Na 或 K。如硬脂酸鈉  $C_{17}H_{35}COONa$ 。呈弱鹼性。
- 皂垢：肥皂遇硬水會反應形成硬脂酸鈣（鈣皂）和硬脂酸鎂（鎂皂）白色固體沉澱，稱皂垢，故肥皂無法在硬水中正常使用。
- 酸性環境：肥皂遇酸性環境會中和形成  $RCOOH$ ，失去清潔能力。

## (五) 合成清潔劑

由石化原料製成。中性或極弱鹼性。分為烷基磺酸鹽類與烷基硫酸鹽類。遇硬水、酸性環境均可正常使用。

- 烷基磺酸鹽 (Alkylbenzene sulfonates, ABS)：  $R(C_6H_5)SO_3M$ ，其中 R 為烷基，磺酸基 (Sulfonyl hydroxide group) 指  $-S(=O)(=O)-OH$ ，M 為 Na 或 K。
  - 直鏈烷基磺酸鹽 (Linear alkylbenzene sulfonate, LAS)：R 無支鏈，如十二烷基磺酸鈉  $C_{12}H_{25}(C_6H_5)SO_3Na$ 。
  - 支鏈烷基磺酸鹽 (Branched alkylbenzene sulfonates, BAS)：R 有支鏈。

- 烷基硫酸鹽類： $\text{ROSO}_3\text{M}$ ，其中硫酸基指  $-\text{O}-\text{S}(=\text{O})(=\text{O})-\text{OH}$ 。如十二烷基硫酸鈉為一般家用清潔劑。

某些清潔劑會加入磷酸鹽，降低水的硬度，增強去汙能力，但會造成水質優氧化。

## (六) 起雲劑

- 成分：由水、食用膠（阿拉伯膠）、乳化劑、食用油（如葵花油、棕櫚油）等食品添加物混合製成。
- 原理：乳化劑（脂類）可作為界面活性劑。
- 缺點：食用油成本較高，且放久後可能酸敗而變黃發臭。
- 應用：常用於飲品、乳製品與醬料，製造懸浮雲霧及濃稠狀視覺效果。

## (七) 塑化劑

如鄰苯二甲酸二(2-乙基己基)酯（DEHP）、鄰苯二甲酸二異壬酯（DINP），前者最常用。曾有不肖業者使用塑化劑製造黑心起雲劑。

# 第十九節 硬水

## 一、 硬水與軟水

- 硬水：含鈣或鎂離子的水。
- 暫時硬水：陰離子為碳酸氫根，為酸式碳酸鹽。
- 永久硬水：非暫時硬水的硬水。
- 軟水：非硬水的水。
- 鍋垢：硬水沉澱產生碳酸鈣、碳酸鎂、硫酸鈣（ $\text{CaSO}_4$  溫度愈高溶解度愈低）鍋垢，會影響鍋爐導熱甚至因導熱不均爆炸。

## 二、 硬水軟化方法

- 煮沸使沉澱：加熱碳酸氫鈣/鎂變成碳酸鈣/鎂沉澱。僅適用於暫時硬水。
- 加氫氧化鈣：使碳酸氫鈣/鎂變成碳酸鈣/鎂沉澱。僅適用於暫時硬水。
- 加蘇打：提供碳酸根，使碳酸鈣/鎂沉澱。
- 蒸餾：但二氧化碳不易除去。
- 加磷酸鹽：沉澱。但會造成水質優養化。
- 陽離子交換法：天然泡沸石鋁矽酸鈉  $\text{NaAlSiO}_4$  簡稱  $\text{NaZ}$ ，人工合成泡沸石陽離子交換樹脂（如磺酸化聚苯乙烯鈉鹽）簡稱  $\text{NaR}$ 。 $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  或  $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{NaR}(\text{s})$  或  $\text{NaZ}(\text{s}) \xrightleftharpoons[\text{再生}]{\text{軟化硬水}} \text{CaR}_2(\text{s})$ 、 $\text{MgR}_2(\text{s})$ 、 $\text{CaZ}_2(\text{s})$  或  $\text{MgZ}_2(\text{s}) + 2 \text{Na}^+(\text{aq})$ 。陽離子交換後沸石或樹脂上的  $\text{Na}^+$  減少，泡濃食鹽水可使鈉離子增加，稱再生，而後可重新使用。

## 第二十節 維生素/維他命 (Vitamin)

是一系列有機化合物的統稱。它們是生物體所需要的微量營養成分，而一般又無法由生物體自己生產，需要通過飲食等手段獲得。

### 一、 必需維生素

維生素滿足以下四個特點稱必需維生素：

- 外源性：動物體自身不可合成或合成量不足以生理所需（維生素 D 人體只能經紫外線照射合成，但較重要仍被作為必需維生素），需食物補充。
- 微量性：動物體所需量很少，但是可以發揮巨大作用，通常在體內扮演輔酶及輔因子的角色。
- 調節性：維生素必需能夠調節人體新陳代謝或能量轉變。
- 特異性：缺乏了某種維生素後，動物將呈現特有的病態。

### 二、 人類所需的維生素

人類需要 13 種維生素，其中 A、D、E、K 為脂溶性，可通過細胞膜，其餘為水溶性。

- 維生素 A：包含視黃醇、視黃醛、視黃酯、 $\beta$ -胡蘿蔔素等，缺乏會造成夜盲症、乾眼症等眼疾。
- 維生素 B1：硫胺素，缺乏會造成腳氣病等。
- 維生素 B2：菸鹼醯胺，缺乏會造成口腔潰瘍等口腔疾病。
- 維生素 B3：硫胺素，缺乏會造成糙皮病等。
- 維生素 B5：泛酸，缺乏會造成感覺異常等。
- 維生素 B6：包含吡哆醇、吡哆醛和吡哆胺等，缺乏會造成貧血。
- 維生素 B7：生物素，缺乏會造成皮膚炎等。
- 維生素 B9：葉酸，孕婦缺乏會造成嬰兒出生缺陷等。
- 維生素 B12：包含一類鈷胺素，缺乏會造成貧血。
- 維生素 C：抗壞血酸，缺乏會造成壞血病。
- 維生素 D：膽鈣化素，缺乏會造成佝僂病。
- 維生素 E：包含一類生育酚。
- 維生素 K1：葉綠醌，缺乏會造成凝血酶缺乏。
- 維生素 K2：甲萘醌，缺乏會造成凝血酶缺乏。



## 第二十一節 藥物

### 一、藥物劑量

藥物劑量指藥物的正確使用量，以標示為準。

通常藥物劑量指 18-60 歲成人最有效治療劑量。

60 歲以上劑量約為藥物劑量 3/4，以標示為準。

兒童劑量約為藥物劑量 \* 兒童質量/成人平均質量 65kg，以標示為準。

### 二、常見家庭藥物

#### (一) 胃藥

##### • 制酸劑：

- 速效型（易溶於水）： $\text{NaHCO}_3$ 。
- 長效型（微或難溶於水）： $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 。
- 療效：弱鹼，可中和胃酸。胃乳成分主要為氫氧化鋁。
- 副作用：
  - \* 含碳酸根或碳酸氫根者，碳酸根或碳酸氫根與胃酸作用產生二氧化碳引發脹氣，反應式  $\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ 。
  - \* 部分藥品會因併用制酸劑降低藥效或增強副作用，如 pH 上升使鐵劑形成不溶性沉澱，降低吸收率。
  - \* 含鋁者易造成便秘、噁心、嘔吐，不適用血液透析病患；含鎂者易造成下痢，故常混合使用。

##### • 氫離子幫浦阻斷劑（如耐適恩）：

- 療效：阻斷氫離子幫浦（主動運輸），阻止氫離子進入胃液，直接減少胃液分泌，幫助十二指腸潰瘍癒合、減少胃灼熱。
- 副作用：過度服用造成無法消化蛋白質。

#### (二) 非麻醉型非類固醇鎮痛與消炎劑

##### • 柳酸（Salicylic acid）/水楊酸/2-羥基苯甲酸：

- 發現者：柳樹樹皮中含有柳酸。希臘、蘇美、黎巴嫩、亞述和北美原住民有使用樹皮或其提取物止痛的文獻或傳統。
- 療效：過去用於止痛。具有去角質功效，今常用於治療青春痘。

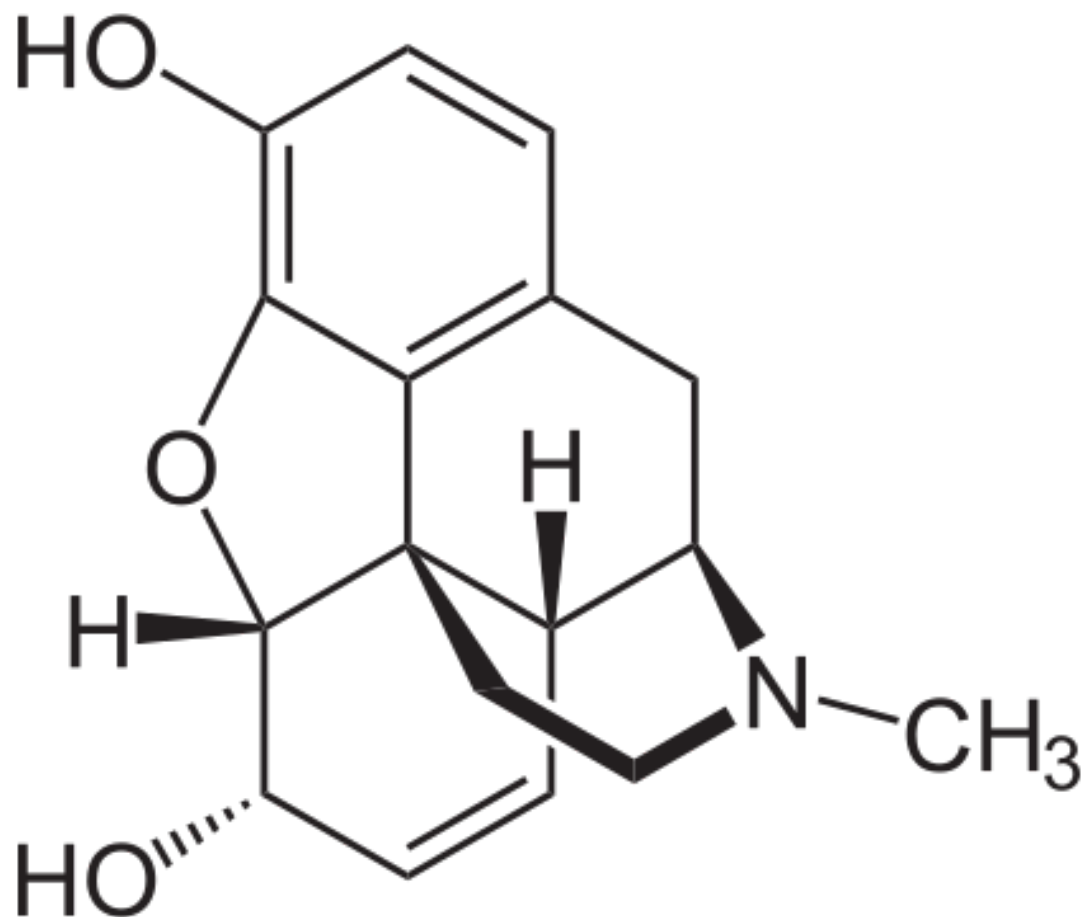
##### • 阿司匹靈（Aspirin）/乙醯柳酸/乙醯水楊酸/2-乙醯氧基苯甲酸：

- 發現者：1897 年德國拜耳公司工程師霍夫曼為替父親解決關節炎，用乙酸酐將柳酸乙醯化得量產。

- 原理：阻斷神經傳導，使其失去知覺。
- 療效：消炎、解熱、止痛、退燒，可治療風溼性關節炎，屬於非類固醇抗發炎藥（Non-steroidal anti-inflammatory drug, NSAID）。具抗凝血功效，可預防血管栓塞、中風和心臟病的發作。
- 副作用：弱酸，刺激胃，不適合高胃酸患者，過量可能導致腸胃出血，常搭配胃藥服用。有抑制血小板凝集與血管收縮的抗凝血功效，亦為心血管疾病用藥，但手術前須停用。血友病、出血性潰瘍者不可用。
- **乙醯胺酚（Acetaminophen, APAP）/撲熱息痛（Paracetamol）/普拿疼/4-乙醯胺基苯酚：**
  - 原理：阻斷神經傳導，使其失去知覺。
  - 療效：解熱、止痛，無消炎功效，故非 NSAID，常見於感冒藥中。胃壁吸收，作用快，但不適用於酒精中毒或肝損傷。
  - 副作用：對胃無刺激性，為許多感冒藥成分。可能導致肝功能異常，肝炎患者不可過量。
- **冬青油/柳酸甲酯/2-羥基苯甲酸甲酯：**
  - 療效：味甜而辣，有局部刺激作用，促進局部血液循環，外用或局部塗抹可使皮膚血管擴張、膚色發紅等刺激反應，反射性地影響相應部位的皮膚、肌肉、神經與關節，以達消腫、消炎、鎮痛和止癢。曼秀雷敦藥膏、萬金油、白花油等含有冬青油。
  - 副作用：影響血液鐵離子活動，誤食可能造成酸中毒，故鮮少內服用。
- **布洛芬/伊布洛芬（Ibuprofen）/2-(3-(2-甲基丙基) 苯基) 丙酸：**
  - 原理：阻斷神經傳導，使其失去知覺。
  - 療效：消炎、鎮痛、解熱、退燒，為 NSAID。適用於經痛、偏頭痛、類風溼性關節炎。
  - 副作用：哮喘加重、懷孕後期服用可能有害。導致胃出血風險較阿司匹靈等其他 NSAID 低，但會提高心臟、腎、肝衰竭風險。
- **備註：**大約六成的人在使用任意一種 NSAID 後症狀會有改善，若一種藥物不起作用，通常建議使用他種。

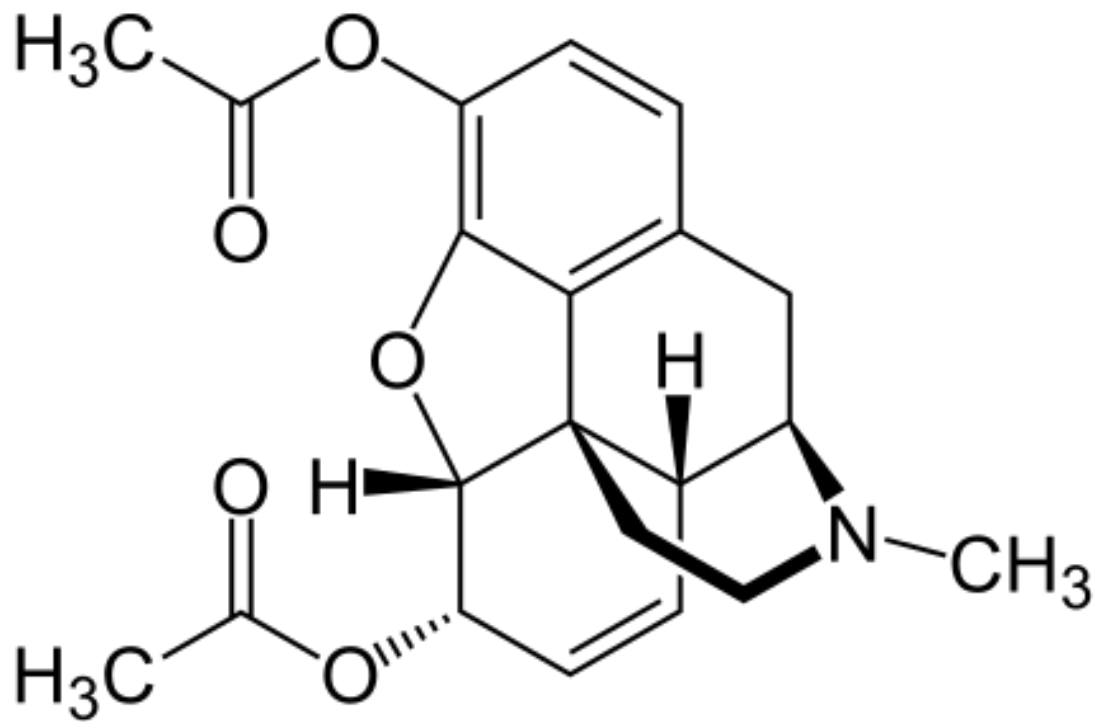
### (三) 麻醉型止痛劑

- **嗎啡：**



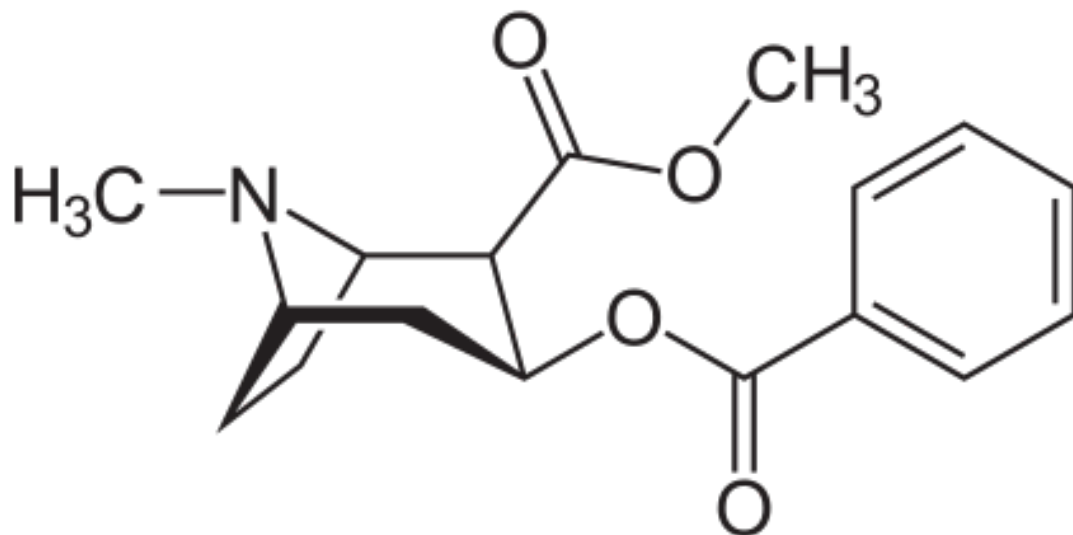
- 發現者：1803-1805 年德國瑟圖納首次分離出來，是首個自植物體內分離的活性成分。1827 年美國默克藥廠以罌粟分離達商業販售。
- 療效：直接作用於中樞神經系統，改變人體感覺。可口服、肛門塞劑、皮下注射、靜脈注射、脊髓注射。適用於中重度疼痛、心肌梗塞、臨盆、外科手術等。
- 副作用：成癮性。過量導致呼吸抑制、血壓下降、昏迷甚至死亡。毒品。

• 海洛因：



- 發現者：1874 年阿爾德·賴特利用罌粟製成的嗎啡所製成。現多化學合成。
- 療效：為類鴉片藥物（指具有類似嗎啡作用的藥物）。
- 副作用：成癮性。毒品。

• 古柯鹼：



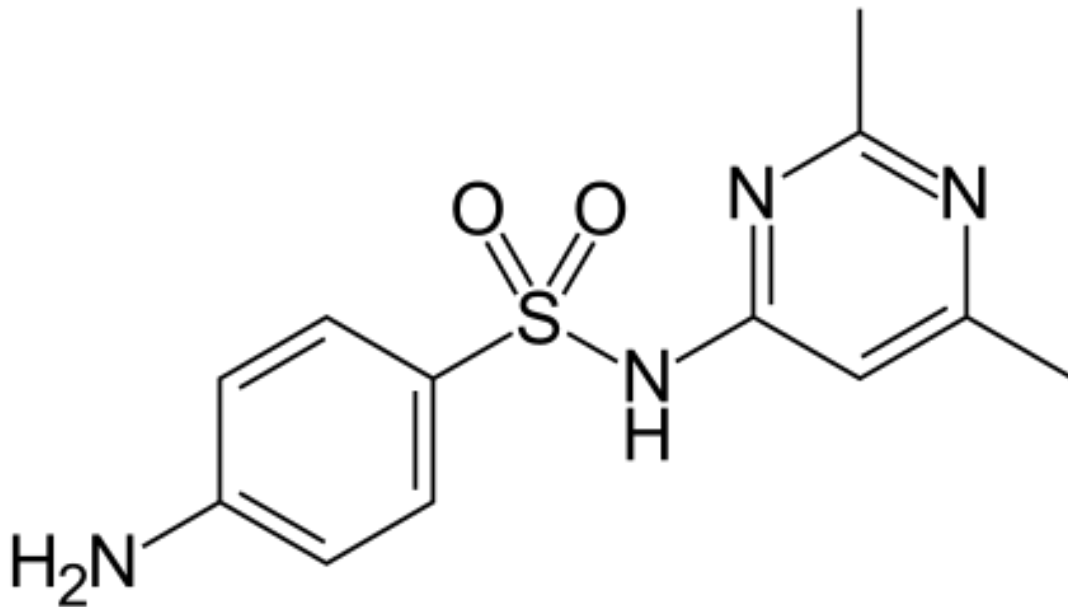
- 發現者：南美洲人自古嚼古柯葉。1855 年德國斐德烈提煉出，1859 年尼曼純化。
- 副作用：成癮性。毒品。

#### (四) 類固醇/Steroid/美國仙丹/副腎上腺皮質素

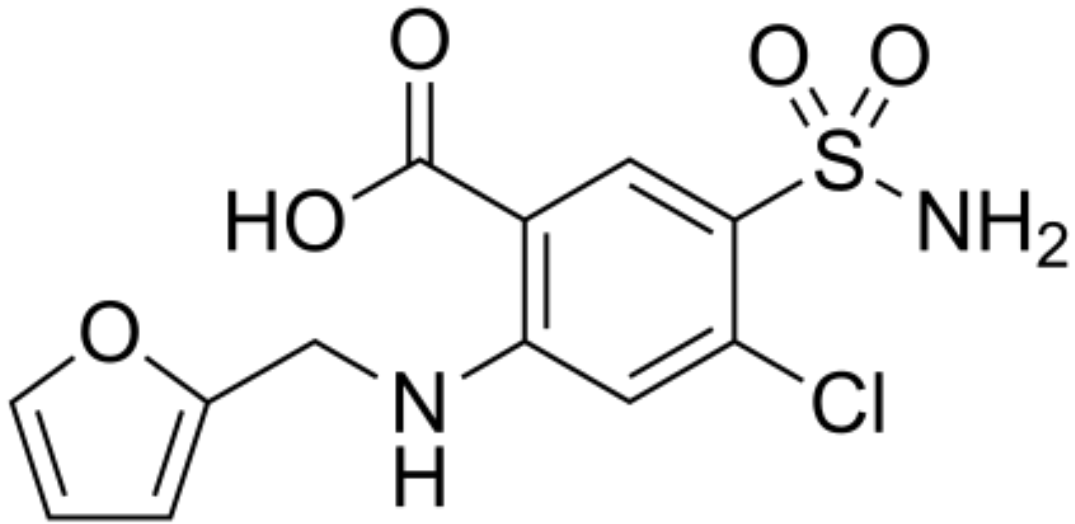
- **自然分泌**：類固醇亦為人體正常情況下會分泌的荷爾蒙。
- **療效**：抑制免疫系統，可強力抑制發炎。
- **適用病症**：不明原因發炎性疾病、風溼性關節炎、紅斑性狼瘡、氣喘等。
- **副作用**：依賴性。情緒搖擺不定、水牛肩、月亮臉等身型改變、影響小孩生長，局部性吸入少量類固醇無顯著影響。應依醫囑，不可突然停藥。

#### (五) 抗菌劑（針對細菌感染病）

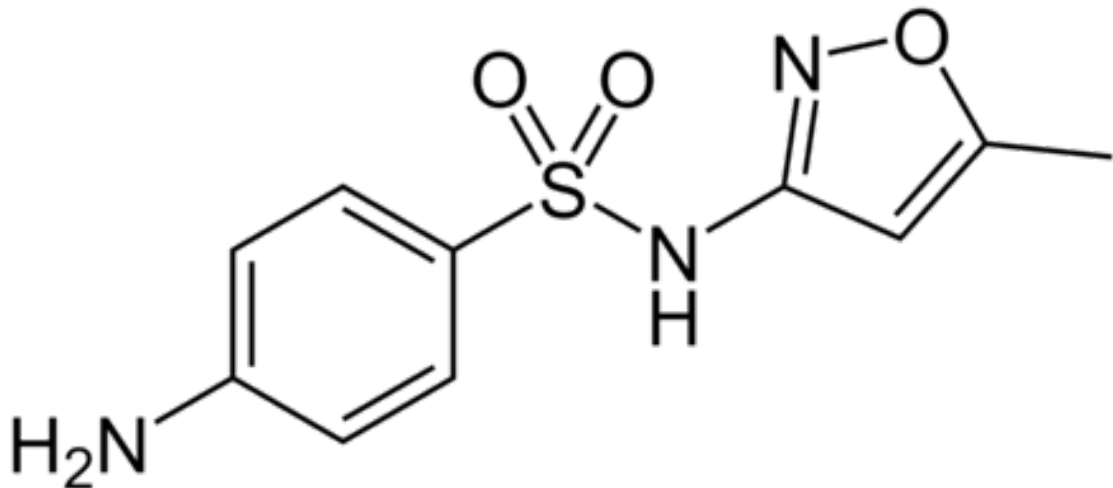
- **磺胺類藥物**：是 4-胺基苯磺醯胺（PABA），簡稱磺胺，的類似物。4-胺基苯磺醯胺是細菌合成葉酸途徑的必經中間產物，磺胺類藥物藉由與之競爭二氫葉酸合成酶，阻礙葉酸的合成。
  - 磺胺二甲異嘧啶/4-胺基-N-(2,6-二甲基嘧啶-4-基) 苯磺醯胺



- 呋塞米/4-氯-2-[(呋喃-2-甲基) 胺基]-5-胺磺醯基苯甲酸



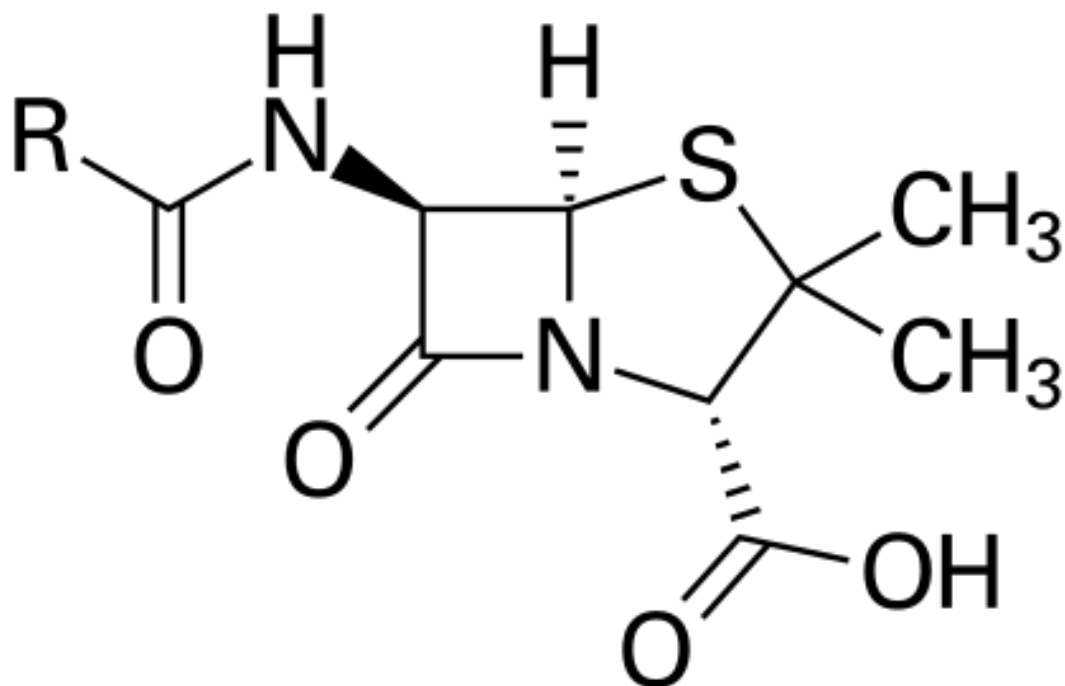
– 磺胺甲噁唑/4-胺基-N-(5-甲基異噁唑-3-基)-苯磺胺



- 發現者：1932 年德國拜耳公司化學家多麥克發現，一種紅色工業染料有抗菌活性，德國病理與細菌學家竇馬柯研究，促使第一種磺胺藥物問世。現多以化學方法合成。
- 原理：占據細菌體內酶分子的活性位置，抑制細菌合成葉酸，干擾細菌代謝、繁殖。適用於砂眼、泌尿道感染、鏈球菌、梅毒、葡萄球菌發炎等細菌感染病。
- 副作用：傷肝腎，可能造成藥物過敏，可能導致肝衰竭，故在已開發國家已幾乎被抗生素取代。

#### • 抗生素：

- 青黴素：俗稱盤尼西林 (penicillin)，人類第一種發現的抗生素。結構為 (2S,5R,6R)-3,3-二甲基-7-氧代-6-[R 醯胺基]-4-硫雜-1-氮雜雙環 [3.2.0] 庚烷-2-甲酸，其中 R 為取代基，如 Penicillin G 即為 (2S,5R,6R)-3,3-二甲基-7-氧代-6-[2-苯乙醯基胺基]-4-硫雜-1-氮雜雙環 [3.2.0] 庚烷-2-甲酸。



- 四環（黴）素（Tetracycline）
- 土黴素
- 鏈黴素
- 發現者：1922 年佛萊明在細菌培養液發現青黴素。
- 原理：殺死或抑制他種細菌生長。
- 療效：心內膜炎、肺炎、細菌型結膜炎、尿道炎、中耳炎等細菌感染病。
- 副作用：濫用使細菌產生抗藥性，故不可中斷，需按時服藥。

## 第二十二節 聚合物

- Polyethylene (PE) 聚乙烯：耐水性、耐藥性佳。薄膜、硬質容器、管道、塑膠袋。
- Polyvinyl chloride (PVC) 聚氯乙烯：不溶於大部分有機溶劑，但耐熱僅 60-80°C。管道、浴簾、窗框、蛋盒。
- Polypropylene (PP) 聚丙烯：包裝、家用電器、汽車配件。
- Polystyrene (PS) 聚苯乙烯：耐水性佳，質硬。包裝、免洗餐具、文件夾、飲料瓶。
- Polytetrafluoroethylene (PTFE) 聚四氟乙烯：俗稱特夫綸/鐵氟龍（Teflon），可用於製造不沾鍋塗膜、墊片、電纜外層、特夫綸/鐵氟龍纖維（Gore-Tex）。
- Acrylonitrile butadiene styrene (ABS) ABS 樹脂/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物：電子設備、汽車配件。

- Polyethylene terephthalate (PET) 聚對苯二甲酸乙二酯：飲料瓶、薄膜、包裝。
- Polyester (PES) 聚酯：纖維。
- Polyamides (PA) 聚醯胺：纖維。
- Polyurethanes (PU) 聚胺基甲酸酯：泡沫、防火。
- Polycarbonate (PC) 聚碳酸酯：光碟、鏡片。
- Polyvinylidene chloride (PVDC) 聚二氯乙烯：包裝。
- Polymethyl methacrylate (PMMA) 聚甲基丙烯酸甲酯：鏡片。
- Polyetheretherketone (PEEK) 聚醚醚酮：熱塑性塑膠、醫療植入、航太製品。
- Phenolics (PF) 酚醛樹脂/電木：絕緣部件、熱絕緣泡沫材料。
- Urea-formaldehyde (UF) 尿素甲醛樹脂：餐具、電器零件、汽車零件、瓶蓋、塗料。
- Melamine formaldehyde (MF) 三聚氰胺-甲醛樹脂：餐具、電器零件、汽車零件、塗料。
- Polylactic acid (PLA) 聚乳酸：可生物分解，由玉米澱粉轉化。透明塑膠蛋盒。
- 聚 2-氯-1,3-丁二烯/Chloroprene rubber (CR) 氯丁橡膠：耐油、耐熱、耐酸鹼侵蝕、耐化學試劑，但穩定性較差。