



21世纪化学规划教材

基础课系列

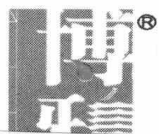
4th Edition

基础有机化学 (第4版) 下册

Basic Organic
Chemistry (II)

邢其毅 裴伟伟 编著
徐瑞秋 裴 坚

 北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



21 世纪化学规划教材·基础课系列

基础有机化学

(第 4 版) 下册

邢其毅 裴伟伟 编著
徐瑞秋 裴 坚



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

基础有机化学: 第4版. 下册/邢其毅等编著. —北京: 北京大学出版社, 2017. 1
(21世纪化学规划教材·基础课系列)

ISBN 978-7-301-27943-4

I. ①基… II. ①邢… III. ①有机化学—高等学校—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 323042 号

- 书 名 基础有机化学(第4版)下册
JICHU YOUJI HUAXUE (DI-SI BAN) XIA CE
- 著作责任者 邢其毅 裴伟伟 徐瑞秋 裴 坚 编著
- 责任编辑 郑月娥
- 标准书号 ISBN 978-7-301-27943-4
- 出版发行 北京大学出版社
- 地 址 北京市海淀区成府路 205 号 100871
- 网 址 <http://www.pup.cn> 新浪微博: @北京大学出版社
- 电子信箱 zye@pup.pku.edu.cn
- 电 话 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62767347
- 印 刷 者 北京大学印刷厂
- 经 销 者 新华书店
- 889 毫米 × 1194 毫米 16 开本 38.25 印张 1000 千字
- 2017 年 1 月第 1 版 2017 年 8 月第 4 次印刷
- 定 价 72.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

目 录

第 14 章

脂肪胺

/ 661

- | | | | | | |
|------|-------------------------------|-----|-------|---|-----|
| 14.1 | 胺的分类 | 662 | 14.10 | 胺的酰基化与 Hinsberg 反应 | 678 |
| 14.2 | 胺的命名 | 663 | 14.11 | 四级铵碱和 Hofmann 消除反应 | 680 |
| | 14.2.1 胺的普通命名法 | 663 | | 14.11.1 四级铵碱 | 680 |
| | 14.2.2 胺的系统命名法 | 663 | | 14.11.2 Hofmann 消除反应 | 680 |
| 14.3 | 胺的结构 | 665 | 14.12 | 胺的氧化和 Cope 消除 | 686 |
| 14.4 | 胺的物理性质 | 667 | 14.13 | 胺与亚硝酸的反应 | 688 |
| 14.5 | 胺的酸、碱性 | 668 | 14.14 | 重氮甲烷与烷基重氮化合物 | 690 |
| | 14.5.1 胺的酸性 | 668 | 14.15 | 胺的制备方法四: 酰胺重排 | 693 |
| | 14.5.2 胺的碱性 | 669 | | 14.15.1 Lossen、Hofmann、Curtius 和 Schmidt 重排反应 | 693 |
| 14.6 | 胺的成盐反应及其应用 | 671 | | 14.15.2 重排反应分析 | 695 |
| | 14.6.1 胺的成盐反应 | 671 | | 14.15.3 重排反应的应用 | 696 |
| | 14.6.2 四级铵盐及其相转移催化作用 | 671 | | 拓展阅读 | 698 |
| 14.7 | 胺的制备方法一: 含氮化合物的还原 | 673 | | 章末习题 | 699 |
| 14.8 | 胺的制备方法二: 氮或胺的烷基化和 Gabriel 合成法 | 674 | | 复习本章的指导提纲 | 704 |
| 14.9 | 胺的制备方法三: 醛、酮的还原胺化 | 676 | | 英汉对照词汇 | 704 |

第 15 章

苯 芳烃 芳香性

/ 706

- | | | | | | |
|------|--------------------|-----|------|--------------------------|-----|
| 15.1 | 苯结构的假说和确定 | 707 | 15.6 | 芳香性 | 724 |
| 15.2 | 共振论对苯的结构和芳香性的描述 | 712 | | 15.6.1 Hückel 规则 | 725 |
| 15.3 | 分子轨道理论对苯的结构和芳香性的描述 | 714 | | 15.6.2 轮烯的芳香性、反芳香性以及无芳香性 | 725 |
| 15.4 | 多苯芳烃和稠环芳烃 | 716 | | 15.6.3 周边共轭体系化合物的芳香性 | 728 |
| | 15.4.1 多苯代烷烃 | 716 | | 15.6.4 离子化合物的芳香性 | 729 |
| | 15.4.2 联苯 | 717 | | 15.6.5 同芳香性 | 732 |
| | 15.4.3 稠环芳烃 | 717 | | 15.6.6 多环(稠环)分子的芳香性 | 734 |
| 15.5 | 芳烃的物理性质 | 723 | | | |

15.6.7 富瓦烯类化合物的芳香性	736	15.7.1 加成反应	742
15.6.8 杂环的芳香性	737	15.7.2 氧化反应	743
15.6.9 球面芳香性	737	15.7.3 芳烃的还原反应	745
15.6.10 Möbius 芳香性	738	章末习题	748
15.6.11 Y-芳香性	740	复习本章的指导提纲	750
15.7 芳烃的基本化学反应	742	英汉对照词汇	751

第 16 章

芳环上的取代反应

/ 753

16.1 芳香亲电取代反应的定义	754	取代基的定位效应	774
16.2 芳香亲电取代反应的机理	754	16.8.6 卤原子取代基的定位效应	776
16.3 硝化反应	756	16.8.7 取代基的反应性能和定位效应总结	777
16.4 卤化反应	758	16.9 苯环上多元亲电取代的经验规律	780
16.5 磺化反应	760	16.10 萘、蒽和菲的亲电取代反应	782
16.6 Friedel-Crafts 反应	762	16.11 芳香亲核取代反应	786
16.6.1 傅-克烷基化反应	762	16.12 芳香亲核取代反应(一) 加成-消除机理(S _N 2Ar 机理)	787
16.6.2 傅-克酰基化反应	765	16.13 芳香亲核取代反应(二) 亲核加成-开环-关环机理(ANRORC 机理)	791
16.7 Blanc 氯甲基化反应与 Gattermann-Koch 反应	766	16.14 芳香亲核取代反应(三) 间接芳香亲核取代反应(VNS)	795
16.8 取代基的定位效应	767	拓展阅读	799
16.8.1 取代基的诱导效应和共轭效应	767	章末习题	800
16.8.2 给电子诱导效应为主的取代基的定位效应	769	复习本章的指导提纲	802
16.8.3 吸电子诱导效应为主的取代基的定位效应	771	英汉对照词汇	803
16.8.4 给电子共轭效应为主的取代基的定位效应	772		
16.8.5 吸电子共轭效应为主的			

第 17 章

烷基苯衍生物 酚 醌

/ 804

17.1 苯位的化学性质	805	17.3.3 酚羟基的酯化反应和 Fries 重排	815
17.1.1 苄基负离子、正离子和自由基	805	17.4 酚芳环上的取代反应	816
17.1.2 苄基的其他反应	807	17.4.1 卤化反应	817
17.2 酚的命名、结构与物理性质	810	17.4.2 磺化、硝化和亚硝基化反应	818
17.3 酚羟基的反应	811	17.4.3 Friedel-Crafts 反应	819
17.3.1 酚的酸性和碱性	811	17.4.4 Reimer-Tiemann 反应	821
17.3.2 酚羟基的醚化反应和 Claisen 重排	813	17.4.5 Kolbe-Schmitt 反应	822

17.4.6 芳香醚的 Birch 还原	824	17.8 对苯醌的反应	835
17.4.7 苯酚与甲醛的缩合—— 酚醛树脂	826	17.8.1 对苯醌的加成反应	835
17.5 多环芳酚和多元酚的反应	828	17.8.2 对苯醌的氧化性	838
17.5.1 Bucherer 反应	828	17.8.3 对苯醌在生物体系中的 作用	839
17.5.2 间苯二酚和间苯三酚的 一些特殊反应	829	17.9 醌的制备	840
17.6 酚的制备	830	拓展阅读	842
17.6.1 一元酚的制备	830	章末习题	843
17.6.2 多元酚的制备	833	复习本章的指导提纲	845
17.7 醌的结构	834	英汉对照词汇	846

第 18 章

含氮芳香化合物 芳炔

/ 848

18.1 芳香胺的结构特征和基本化学 性质	849	18.9 芳香亲核取代反应(四)	865
18.2 芳香硝基化合物的结构、基本性质 及其用途	851	18.9.1 芳香自由基取代(S _{NR} 1Ar) 机理	865
18.3 硝基和氨基在芳环上的作用 对比	853	18.9.2 芳香正离子亲核取代 (S _N 1Ar)机理	868
18.4 芳香胺的制备:芳香硝基 化合物的还原反应	853	18.10 重氮盐的还原	870
18.5 芳香胺的氧化	856	18.10.1 去氨基还原反应	870
18.5.1 氨基的氧化	856	18.10.2 胂的制备: 重氮盐的还原	871
18.5.2 苯环的氧化	856	18.11 重氮盐的偶联反应	871
18.6 芳香胺的芳香亲电取代反应	858	18.12 苯炔的发现和它的结构	874
18.6.1 卤化	858	18.13 苯炔的制备	875
18.6.2 酰基化	859	18.14 苯炔的反应	877
18.6.3 磺化	859	18.15 芳香亲核取代反应(五) 苯炔 中间体机理	880
18.6.4 硝化	859	拓展阅读	883
18.6.5 Vilsmeier-Haack 甲酰化 反应	860	章末习题	885
18.7 联苯胺重排和 Wallach 重排	862	复习本章的指导提纲	887
18.8 芳香重氮盐	864	英汉对照词汇	887

第 19 章

杂环化合物

/ 889

19.1 杂环化合物的分类	890	19.3.1 氧杂环的化学性质	894
19.2 杂环化合物的命名	891	19.3.2 氮杂环的化学性质	894
19.2.1 杂环母核的命名	891	19.3.3 硫杂环的化学性质	896
19.2.2 杂环母核的编号	892	19.4 脂杂环的立体化学	897
19.3 脂杂环化合物的化学性质	894	19.5 脂杂环的制备	899

19.6 芳香杂环化合物的电子结构及其 化学反应.....	900	后续反应.....	915
19.6.1 芳香杂环化合物的电子 结构.....	900	19.9 苯并杂环的基本性质和反应.....	917
19.6.2 芳香杂环的核磁共振特征 变化.....	902	19.9.1 苯并咪唑、苯并噻吩和吲哚的 基本性质和反应.....	917
19.6.3 芳香杂环的碱性和 亲核性.....	903	19.9.2 嘌呤的基本性质和 反应.....	918
19.6.4 芳香杂环中杂原子的 亲核性.....	906	19.9.3 苯并六元杂环体系的基本 性质和反应.....	919
19.6.5 芳香杂环的芳香亲电取代 反应.....	907	19.10 芳香杂环的构建和碳原子与杂原子间 键连接的基本方式.....	920
19.6.6 芳香杂环中杂原子和取代基在 芳香亲电取代反应中的 定位效应.....	908	19.10.1 以二羰基化合物为 基本原料.....	921
19.7 芳香杂环的芳香亲核取代反应.....	911	19.10.2 以其他羰基衍生物为 基本原料.....	925
19.8 芳香杂环的加成反应.....	913	19.10.3 重排反应.....	930
19.8.1 还原反应.....	913	19.10.4 环加成反应.....	931
19.8.2 与双烯体的加成反应.....	914	拓展阅读.....	933
19.8.3 氧化反应及其氧化产物的		章末习题.....	935
		复习本章的指导提纲.....	940
		英汉对照词汇.....	940

第 20 章

糖类化合物

/ 943

20.1 糖类化合物的分类、命名与结构 ...	944	20.5.4 磷酸糖酯的形成.....	959
20.2 糖类化合物的环状结构和变旋 现象.....	947	20.5.5 糖脎的形成.....	959
20.2.1 糖类化合物的环状 结构.....	947	20.5.6 糖的递增反应.....	960
20.2.2 糖类化合物的变旋 现象.....	948	20.5.7 糖的递降反应.....	961
20.3 糖类化合物的构象：异头碳 效应.....	950	20.6 双糖.....	962
20.4 自然界中存在的特殊单糖.....	953	20.6.1 纤维二糖和麦芽糖.....	962
20.4.1 脱氧糖.....	953	20.6.2 乳糖.....	963
20.4.2 氨基糖.....	953	20.6.3 蔗糖.....	964
20.4.3 支链糖.....	954	20.7 三糖和寡糖.....	965
20.5 单糖的反应.....	955	20.8 多糖.....	967
20.5.1 单糖的氧化.....	955	20.8.1 纤维素和半纤维素.....	967
20.5.2 单糖的还原.....	957	20.8.2 淀粉.....	968
20.5.3 糖苷：酯键和醚键的 形成.....	957	20.8.3 糖原.....	969
		20.9 决定血型的糖.....	970
		20.10 杂原子修饰的糖类化合物	972
		章末习题.....	973
		复习本章的指导提纲.....	975
		英汉对照词汇.....	976

第 21 章

氨基酸、多肽、蛋白质以及核酸

/ 978

21.1	氨基酸的结构与命名	979	21.7.1	氨基的保护	997
21.2	α -氨基酸的基本化学性质	982	21.7.2	羧基的保护	998
	21.2.1 两性离子性	982	21.7.3	侧链的保护	999
	21.2.2 酸碱性和等电点	982	21.7.4	多肽的合成方法	999
21.3	α -氨基酸的化学反应和生化反应	986	21.7.5	固相多肽合成法	1002
	21.3.1 α -氨基酸的基本化学 反应	986	21.8	蛋白质的分子形状	1004
	21.3.2 与茚三酮的反应	986	21.8.1	二级结构	1004
	21.3.3 形成氨基酸金属盐	987	21.8.2	三级结构	1006
	21.3.4 α -氨基酸的生化反应	987	21.8.3	四级结构	1007
21.4	氨基酸的制备	989	21.9	酶	1007
	21.4.1 氨基酸的消旋合成法	989	21.9.1	酶的命名、分类和 组成	1008
	21.4.2 对映体纯的氨基酸的 合成	990	21.9.2	酶的催化功能	1009
21.5	多肽的命名和结构	991	21.9.3	在酶催化下的蛋白质分解 及氨基酸代谢	1010
	21.5.1 命名	991	21.10	核酸	1010
	21.5.2 结构	991	21.10.1	核酸的组成	1010
21.6	多肽结构的测定	993	21.10.2	核酸的结构	1012
	21.6.1 多肽的纯化	994	21.10.3	DNA 的复制和遗传	1014
	21.6.2 氨基酸分析	994	章末习题		1014
	21.6.3 测定肽或蛋白质中各 氨基酸的排列顺序	995	复习本章的指导提纲		1016
21.7	多肽合成	996	英汉对照词汇		1017

第 22 章

脂类、萜类和甾族化合物

/ 1019

22.1	脂类化合物及其分类	1020	22.6	各种甾族化合物	1038
22.2	各种脂类化合物	1020	22.6.1	胆固醇	1038
22.2.1	油脂以及脂肪酸	1020	22.6.2	麦角固醇及维生素 D	1039
22.2.2	磷脂	1023	22.6.3	胆酸和糖皮质激素	1040
22.2.3	蜡	1024	22.6.4	甾族性激素	1042
22.2.4	前列腺素	1025	22.6.5	其他具有生理作用的 甾族化合物	1043
22.3	萜类化合物的结构、组成和 分类	1027	22.7	脂类、萜类以及甾族化合物的生物 合成	1044
22.4	各种萜类化合物	1029	章末习题		1047
22.4.1	单萜	1029	复习本章的指导提纲		1049
22.4.2	倍半萜	1034	英汉对照词汇		1050
22.4.3	二萜、三萜和四萜	1034			
22.5	甾族化合物的基本骨架和 构象式	1037			

第 23 章

氧化反应

/ 1052

23.1 有机化合物的氧化态	1053	23.4.5 臭氧与碳碳双键的臭氧化 反应	1073
23.2 有机化合物的氧化反应类型	1054	23.5 有机氧化剂	1075
23.3 金属氧化剂	1055	23.5.1 二甲亚砷	1075
23.3.1 Cr(VI)氧化剂	1056	23.5.2 氮氧化物	1076
23.3.2 锰类氧化剂	1059	23.5.3 过氧化物	1078
23.3.3 四氧化钨	1061	23.5.4 叶利德	1079
23.3.4 金属钌氧化剂	1062	23.6 不对称氧化反应	1080
23.3.5 四醋酸铅	1063	23.6.1 烯烃的不对称双羟基化 反应	1080
23.3.6 Ag(I)氧化剂	1064	23.6.2 烯烃的不对称环氧化 反应	1081
23.3.7 Pd(II)氧化剂	1064	23.7 氮原子和硫原子参与的氧化 反应	1083
23.3.8 主族金属氧化剂	1066	章末习题	1083
23.4 非金属氧化剂	1067	英汉对照词汇	1084
23.4.1 碘类氧化剂	1067		
23.4.2 亚氯酸钠	1069		
23.4.3 二氧化碲	1070		
23.4.4 单线态 O ₂	1072		

第 24 章

重排反应

/ 1085

24.1 亲核重排的基本规律	1086	24.5 从碳原子到氮原子的 1,2-重排	1099
24.2 自由基重排的基本规律	1089	24.6 从碳原子到氧原子的 1,2-重排	1100
24.3 亲电重排和卡宾重排的 基本规律	1089	24.7 从杂原子到碳原子的重排	1101
24.4 从碳原子到碳原子的 1,2-重排	1089	24.7.1 Baker-Venkataraman 重排	1101
24.4.1 Wagner-Meerwein 重排	1089	24.7.2 Payne 重排	1102
24.4.2 pinacol 重排	1092	24.7.3 Smiles 重排	1102
24.4.3 Prins-pinacol 重排	1094	24.7.4 Stevens 重排	1104
24.4.4 Demjanov 重排和 Tiffeneau- Demjanov 重排	1095	24.7.5 Sommelet-Hauser 重排	1105
24.4.5 二烯酮-苯酚重排	1095	24.7.6 Pummerer 重排	1106
24.4.6 二苯基乙二酮-二苯乙醇 酸型重排	1096	24.7.7 Meyer-Schuster 重排和 Rupe 重排	1107
24.4.7 Favorskii 重排	1096	24.7.8 Fries 重排	1109
24.4.8 基于酰基卡宾的重排 反应——Wolff 重排和 Arndt-Eistert 重排	1098	24.8 从杂原子到杂原子的亲核重排 ——硼氢化氧化	1109
		24.9 σ 迁移重排	1109
		24.9.1 [1,j]-氢 σ 迁移重排	1110

24.9.2	[1,j]-碳 σ 迁移重排	1111	[1,2]- σ 迁移重排	1115
24.9.3	[3,3]- σ 迁移重排	1111	章末习题	1117
24.9.4	[2,3]- σ 迁移重排和		英汉对照词汇	1119

第 25 章

过渡金属催化的有机反应

/ 1120

25.1	金属有机化合物的发展历史	1121	25.6.3	Sonogashira 偶联反应	1137
25.2	金属配合物、价键理论及 18 电子规则	1122	25.6.4	Negishi 偶联反应	1138
25.2.1	中心金属的氧化态及配位数	1122	25.6.5	Stille 偶联反应	1140
25.2.2	18 电子规则	1122	25.6.6	Suzuki 偶联反应	1142
25.3	金属有机配合物中的配体	1124	25.7	过渡金属催化的碳杂原子键偶联反应	1145
25.3.1	有机配体的齿合度	1124	25.7.1	Buchwald-Hartwig 偶联反应	1145
25.3.2	配体的类型与电子数	1125	25.7.2	Larock 吡啶合成	1147
25.4	金属与配体成键的基本性质	1126	25.8	钯催化偶联反应总结	1148
25.5	过渡金属有机化合物的基元反应	1127	25.9	金属卡宾和金属卡拜	1149
25.5.1	配位与解离	1127	25.9.1	金属卡宾化合物的基本性质和合成	1149
25.5.2	氧化加成	1128	25.9.2	金属卡拜化合物的基本性质	1151
25.5.3	还原消除	1129	25.10	烯炔复分解反应	1151
25.5.4	插入和去插入反应	1130	25.11	过渡金属催化反应的最新发展	1154
25.5.5	配体的官能团化	1131	章末习题	1154	
25.5.6	转金属化反应	1132	英汉对照词汇	1156	
25.6	过渡金属催化的碳碳键偶联反应	1132			
25.6.1	Kumada 偶联反应	1132			
25.6.2	Heck 偶联反应	1134			

第 26 章

有机合成与逆合成分析

/ 1157

26.1	逆合成分析	1158	26.4	C—X 键的切断	1170
26.2	有机合成的基本要求和驱动力	1159	26.4.1	单官能团化合物中 C—X 键的 1,1-切断	1171
26.2.1	有机合成的基本要求	1159	26.4.2	双官能团化合物中 C—X 键的 1,1-切断	1171
26.2.2	有机合成的驱动力	1160	26.5	C—C 键的切断	1172
26.3	有机合成设计的基本概念	1164	26.5.1	单官能团化合物中 C—C 键的切断	1172
26.3.1	逆合成分析、起始原料和目标分子	1164	26.5.2	部分典型双官能团化合物中 C—C 键的切断	1172
26.3.2	切断、合成子、反合成子以及合成等价物	1164	26.6	有机合成中的保护基	1174
26.3.3	切断的基本方式和基本原则	1167			

26.6.1 羟基保护基	1175	26.8.1 青霉素 V 的全合成 分析	1181
26.6.2 羰基保护基	1176	26.8.2 利血平的全合成分析 ..	1184
26.6.3 氨基保护基	1176	26.8.3 紫杉醇的全合成分析 ..	1187
26.7 简单有机化合物的合成实例 分析	1177	章末习题	1194
26.8 天然产物全合成的实例分析	1181	英汉对照词汇	1195

第 27 章

化学文献与网络检索

/ 1196

27.1 一次文献、二次文献、三次文献 ..	1196	27.5.1 《化学文摘》与 SciFinder	1209
27.2 期刊	1198	27.5.2 《科学引文索引》与 Web of Science®	1210
27.2.1 期刊概述	1198	27.5.3 《Beilstein 有机化学手册》与 Reaxys®	1211
27.2.2 原始性期刊	1198	27.6 网络检索	1211
27.2.3 综述性期刊、新闻动态 期刊	1203	27.6.1 文献的直接访问	1211
27.3 专利	1204	27.6.2 SciFinder	1212
27.4 书籍	1205	27.6.3 Web of Science®	1222
27.4.1 手册	1205	27.6.4 Reaxys®	1224
27.4.2 辞典与百科全书	1206	章末习题	1229
27.4.3 丛书	1207	参考文献	1230
27.4.4 教科书	1207	英汉对照词汇	1231
27.5 文献检索引擎: SciFinder, Web of Science® 与 Reaxys®	1209		

英文人名索引

1233

关键词索引

1238

参考书籍

1257

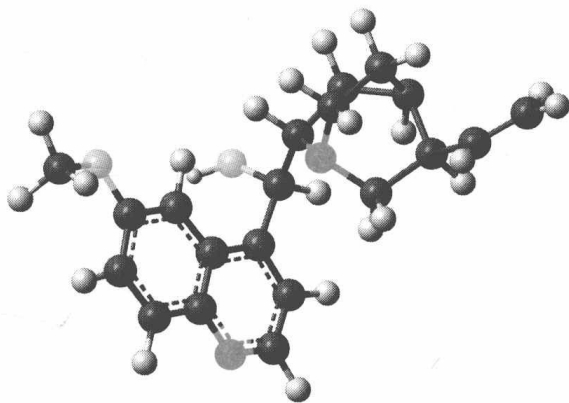
后记

1258

第14章

脂 肪 胺

生物碱奎宁(quinine),俗称金鸡纳霜或金鸡纳碱,曾经是抗疟疾的主要药物。其分子式为 $C_{20}H_{24}N_2O_2$,是一种环状三级胺。它属于可可碱和4-甲氧基喹啉衍生物,主要存在于茜草科植物金鸡纳树及其同属植物的树皮中。1737年,C. M. de La Condamine 发现奎宁是治疗疟疾最有效的药物。1820年,P. J. Pelletier 和 J. B. Caventou 首先分离得到奎宁纯品,并正式命名为quinine。1944年,R. B. Woodward 和 W. E. Doering 首次完成了奎宁的全合成工作。实际上,最早染料工业的发展也起源于W. E. Peikin 在1856年尝试合成奎宁时的偶然发现,并在此基础上发展成一个庞大的染料产业。第二次世界大战期间美国的Sterling Winthrop 公司合成了氯奎宁(chloroquine),在第二次世界大战后成为最重要的抗疟药,挽救了无数人的生命。但是,由于奎宁的治疗剂量和中毒剂量的差异很小,加之新合成药物如氯奎宁和青蒿素等问世,世界卫生组织一度不再推荐使用奎宁为治疗疟疾的主要药物。然而,随着对多种药物具有很强耐药性的疟原虫出现,奎宁又成为了抗疟药物的首选之一。



在我们以前的学习过程中,已经认识到了氧气和氮气的基本性质。氧对自然界具有非常重要的作用,是生物氧化过程的主要参与者,水、醇、脂肪、蛋白质等均含有丰富的氧元素。与氧气相比,氮气比较惰性,但它的还原形式氨(NH_3)及其衍生物胺,是生物圈的重要组成部分。在氨基酸、多肽、蛋白质及各类生物碱中,氮是必不可少的。自然界中存在的含氮化合物大多以胺的形式存在。许多具有麻醉、镇静、兴奋及消炎等生理活性的天然产物也都含有氨基官能团,它们大多属于生物碱类化合物。

胺常作为亲核试剂,具碱性,也可形成氢键。但由于氮的电负性比氧小,与醇

和醚中氧原子相比,胺中氮原子的亲核能力相对较强。此外,伯胺与仲胺的碱性更强,酸性更弱,其形成的氢键更弱。因此,在学习胺的过程中,需要复习醇和醚的基本性质,并与其进行对比。胺通常分为脂肪胺和芳香胺,由于两者的某些化学性质具有明显的差别,因此本章将主要介绍脂肪胺的基本性质、反应以及合成方法。

本章按照胺中氮原子的反应性进行编写:首先考虑氮原子上孤对电子本身的性质——碱性和亲核性;其次考虑氮原子与碳骨架之间的联系;再次,按氮原子价态逐渐升高的次序逐步介绍富电子的氨基向缺电子的铵盐、重氮盐及卡宾的转化。

14.1 胺的分类

尽管随后会介绍胺的很多人工合成方法,实际上自然界才是合成氨的高手。例如,大豆根瘤菌中成熟的类菌体具有固氮功能,可将分子氮还原成氨,并合成酰胺类或酰脲类化合物。据科学家估算,每年生物固氮的总量占地球上固氮总量的70%左右。

氨、胺、铵三个字的用法常易混淆。在本书中,作为取代基时称为“氨基”,如 $-\text{NH}_2$ 称为氨基, $-\text{NHCH}_3$ 称为甲氨基;作为一类化合物时,称为“胺”,如 CH_3NH_2 称为甲胺, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 称为三甲胺;氮原子上带正电荷时称为“铵”,如 $\text{CH}_3\text{N}^+\text{H}_3\text{Cl}^-$ 称为甲基氯化铵。硫和磷类化合物也有类似的情况。

多胺可作为真核生物与原核生物细胞的生长因子。多胺在细胞中的合成过程会受到复杂调控,其详细作用机制目前尚未明了。详细介绍见本章末的拓展阅读。

氨(NH_3)上的氢被烃基取代后的物质称为胺(amine),因此胺是氨的衍生物。正如醇和醚的性质与水相关一样,胺的基本化学性质也与氨紧密相关。氨基($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$, amino)属于胺的官能团。

根据分子中取代烃基 R 的种类不同,胺可分为脂肪胺(aliphatic amine)和芳香胺(aromatic amine)。例如

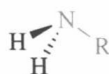


1-丁胺(脂肪胺)

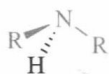


4-甲基苯胺(芳香胺)

与醇一样,胺也可根据在氮上取代烃基 R 的个数进行分类和命名。按照氮原子上 R 基团的数目,胺可分为一级(伯)胺(primary amine)、二级(仲)胺(secondary amine)、三级(叔)胺(tertiary amine)和四级(季)铵盐(quaternary ammonium salt):



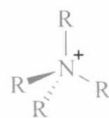
一级胺



二级胺



三级胺



四级铵盐

与醇不同的是,一级、二级和三级胺是指与氮相连的烃基 R 的数目,而不是烃基本身的结构。如

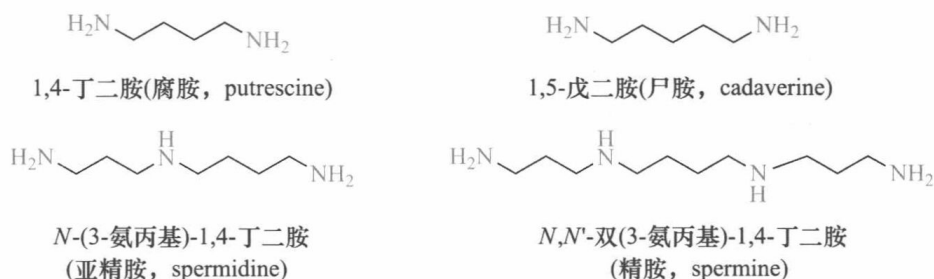


三级丁醇(三级醇)



三级丁胺(一级胺)

此外,还可根据氨基官能团的个数进行分类。含有两个或多个氨基的有机化合物,可称为多胺(polyamine, 又称聚胺),如 1,4-丁二胺(腐胺)、1,5-戊二胺(尸胺)、N-(3-氨丙基)-1,4-丁二胺(亚精胺)、N,N'-双(3-氨丙基)-1,4-丁二胺(精胺)等等:



14.2 胺的命名

胺通常有几种命名方式,例如烷基胺的命名方式可将氨基作为官能团,也可作为取代基。建议要分别熟悉几种命名的方式。

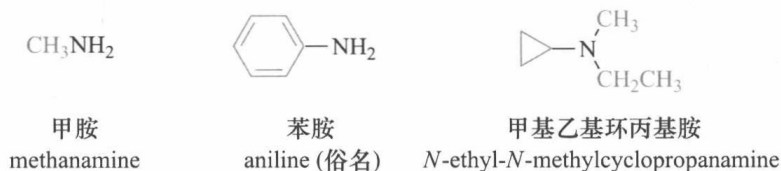
对比含氧或硫等杂原子的饱和和环状化合物的命名方式。

氮原子上连有两个或三个相同的烃基时,需表示出烃基的数目,如(CH₃)₃N三甲胺;如果所连烃基不同,按顺序规则依次列出。

由于胺类化合物被发现得较早,因此胺通常有许多俗名,使得胺的命名方法相对比较混乱,存在多种命名方式。

14.2.1 胺的普通命名法

在中文命名系统中,脂肪胺的命名方式与烷烃的基本类似,常称为某烷胺(alkanamine),如甲胺、乙胺(ethanamine)等。芳香胺的命名方式通常将芳基作为取代基,如苯胺、萘胺等。

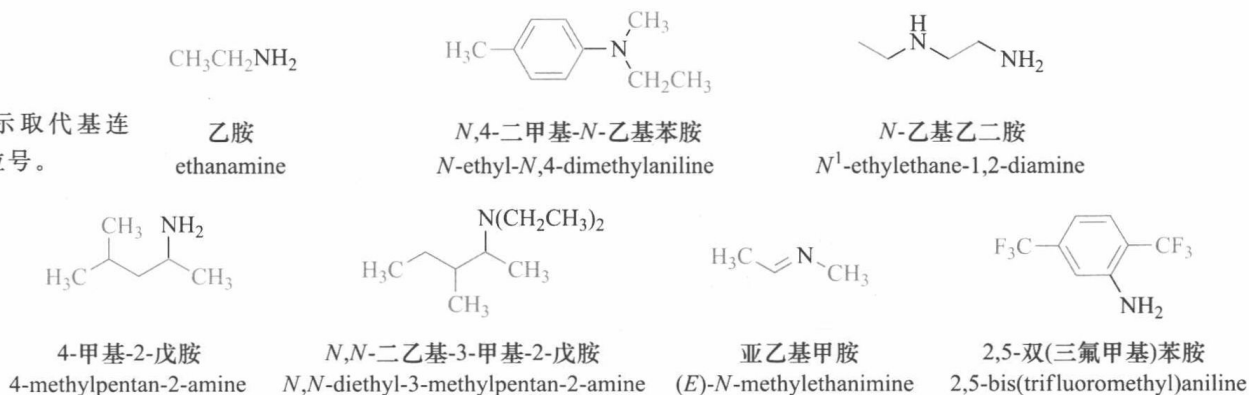


在英文命名中,采用的方式是将烷烃英文名称的词干保留,去掉词尾的“e”加上 amine 即可。

14.2.2 胺的系统命名法

与醇的命名一样,常以与氨基相连的最长碳链为主链,前缀的数字表示官能团氨基在碳链中的具体位置,氮上的其他取代基用斜体 *N*-后加上取代基的名称命名此类化合物。例如

*N*的上标 1 表示取代基连接的氮原子的位号。



两个相同的大基团都是经过两次或两次以上取代时,中文命名时不用“二”而用“双”,英文命名用“bis”。所谓两次取代,在此例中,三氟甲基作为取代基取代了苯环上的氢原子,而氟原子又取代了甲基上的氢原子。



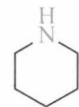
氮杂环丙烷
azacyclopropane
aziridine



氮杂环丁烷
azacyclobutane
azetidine



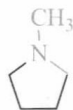
四氢吡咯
azacyclopentane
pyrrolidine



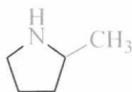
六氢吡啶
azacyclohexane
piperidine



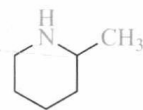
1-氮杂二环[2.2.2]辛烷
1-azabicyclo[2.2.2]octane
quinuclidine



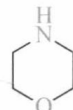
N-甲基四氢吡咯
N-methylazacyclopentane
N-methylpyrrolidine



2-甲基四氢吡咯
2-methylazacyclopentane
2-methylpyrrolidine



2-甲基六氢吡啶
2-methylazacyclohexane
2-methylpiperidine



吗啉
1,4-oxazinane
morpholine

铵盐及四级铵类化合物的命名方式如下:

在英文命名中,二胺、三胺可用 diamine、triamine 做词尾,在前面用数字代表氮原子在脂肪链中的具体位号;亚胺的英文名称为 imine,去掉烷烃的词尾“e”加上 imine 即可。

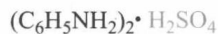
氨基做词头用 amino;

亚氨基做词头用 imino。

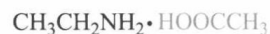
如果环中还有其他杂原子,如氧等,则以氧原子为 1 号位,如 1,4-氧氮杂环己烷。



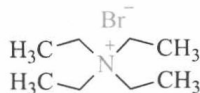
甲胺盐酸盐
methanamine hydrochloride



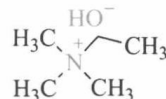
苯胺硫酸盐
aniline sulfate



乙胺醋酸盐
ethanamine acetate



溴化四乙铵
tetraethylammonium bromide
N,N,N-triethylethanaminium bromide



氢氧化乙基三甲基铵
N,N,N-trimethylethanaminium hydroxide

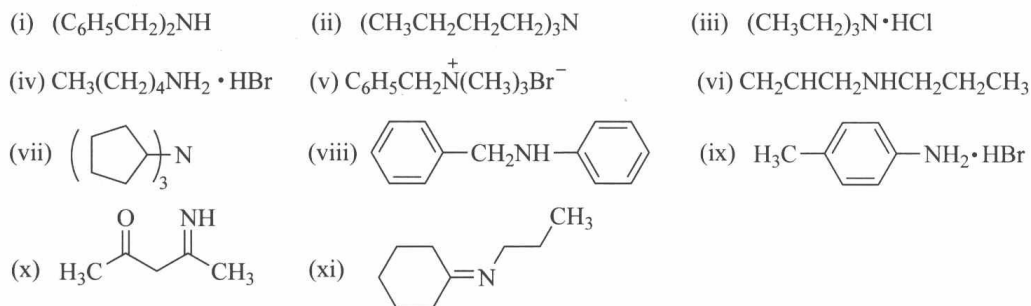
在铵作为母体时,若带正电的氮原子上有不同烃基取代基,通常不用 N 标明其具体的取代位号,这些烃基取代基在命名时按取代基从大到小的方式(中文习惯)先后列出顺序,英文名按取代基的首字母排序列出。

习题 14-1 网络检索各类胺的生理活性,及它们对生命的影响和作用。

习题 14-2 根据中文名称写出下列化合物的结构简式:

(i) N-乙基-2,2-二甲基丙胺 (ii) 3-丁炔胺 (iii) 1,5-戊二胺 (iv) (R)-反-4-辛烯-2-胺

习题 14-3 写出以下分子的中英文名称:



14.3 胺的结构

思考：如果氮原子上的孤对电子可被看做第四个“取代基”的话，为何胺的四面体构型要比碳的四面体构型不稳定，容易发生构型翻转？

胺(氨)中的氮原子采用接近于 sp^3 杂化轨道与其他原子形成共价键。在氨分子中，氮原子的三个杂化轨道与三个氢原子的 s 轨道重叠，形成三根 $\text{sp}^3\text{-s}$ σ 键。如果只考虑氮原子及三个氢原子的空间关系，氨具有棱锥形的结构，成棱锥体构型。但氮原子上还有一对孤对电子，占据另一个 sp^3 杂化轨道，处于棱锥体的顶端，类似第四个“基团”。因此，氨的空间排布基本上近似甲烷的四面体构型，氮原子在四面体的中心。实际上，这对孤对电子正是氨或胺具有碱性和亲核性的本源。

胺与氨的结构相似。在胺中，氮原子的三个 sp^3 杂化轨道与氢原子的 s 轨道或别的基团的碳原子的杂化轨道重叠，因此从空间排布而言，胺与氨一样亦具有棱锥形的结构；若考虑到孤对电子，胺仍然是四面体构型，如图 14-1 所示。



图 14-1 氨及甲胺的四面体结构示意图

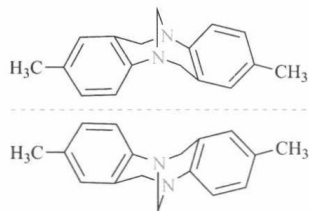
芳香胺中氮原子的孤对电子占据的 sp^3 杂化轨道比氨中氮原子的孤对电子占据的 sp^3 杂化轨道有更多的 p 轨道性质，因此芳香胺的结构和性质会与脂肪胺(氨)不同。具体的讨论参见第 18 章。

由于胺具有四面体构型，当氮原子上连接的三个基团不同时，以孤对电子作为最小取代基，此类胺应该是手性的，和以碳为手性中心的化合物一样，应该存在两个具有光活性的对映体，它们之间互为镜像，如图 14-2 所示。

但这种胺的对映体却不能分离得到。因此，胺大多被认为没有光学活性。其原因在于：在以碳原子为手性中心的化合物中，其对映体之间互相转化的能量很高，需要打开旧键并形成新键，一般情况下不易进行。而以氮原子为手性中心的胺

的构象不稳定,对映体之间可互相快速转化,如图 14-3 所示,(*R*)-和(*S*)-*N*-甲基乙胺实现了构型的转换。其结果本质是氮上的孤对电子从一边转向了另一边。在其过渡态中,氮原子的杂化方式为 sp^2 ,非成键电子占据了一个 p 轨道。对小分子的胺而言,通常只需活化能 $21\sim 30\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,在室温就可很快地互相转化。因此不能分离得到其中某一个对映体,就像烷烃的碳碳单键可快速自由旋转(能垒约为 $12\sim 15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),不能分离得到它们的构象异构体一样。实际上,氮原子上的孤对电子不能起到四面体构型中第四个“基团”的作用,这也是通常胺被认为是三角锥形构型的原因。

对于烷基取代的二级或三级胺而言,当氮原子为唯一手性时,由于它很容易发生消旋,因此在室温下不可能得到其对映体纯的化合物。但是,环状的胺有手性,个别的杂环三级胺可析解成稳定的对映体。这是由于环的刚性及环状构型翻转的能量较高。如 Tröger 碱:



由于桥环的作用和刚性,使得氮原子上孤对电子的翻转变得非常不容易。

胺中以氮原子为手性的命名规则采用了以碳原子为手性的 Cahn-Ingold-Prelog 规则。

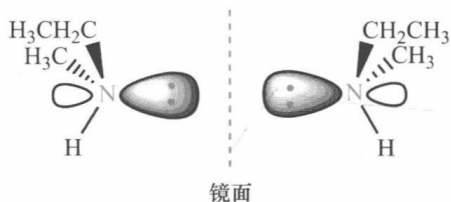


图 14-2 *N*-甲基乙胺与其镜像的结构示意图

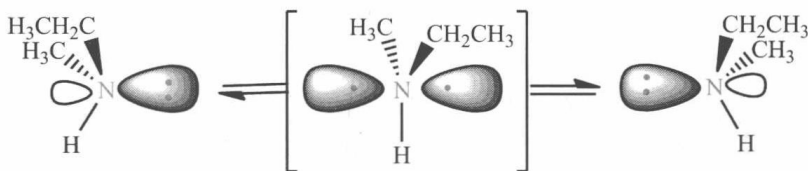


图 14-3 *N*-甲基乙胺的对映体间相互转化图

在四级铵盐中,氮原子的四个 sp^3 杂化轨道都用于成键,其构型翻转不易发生。如果氮连接的四个基团不同,四级铵盐应该具有旋光异构体,事实上也确实分离得到了这种旋光相反的对映体,例如图 14-4 所示的化合物可拆分为(+)及(-)的一对旋光异构体:

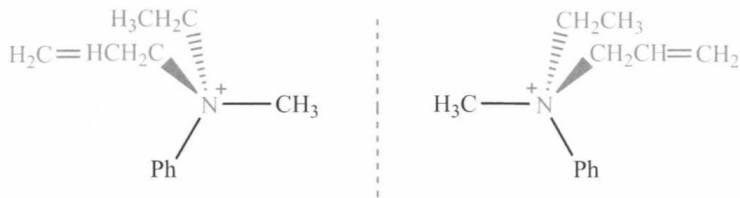


图 14-4 四级铵盐的对映体

习题 14-4 根据从氨到甲胺的键角和键长的变化推测二甲胺、三甲胺以及四甲基铵基的键角和键长。

习题 14-5 通常胺中的碳氮键要比醇中的碳氧键略长一些,说明其原因。