

高等学校教材  
(供生命科学及相关专业用)

# 有机化学

(第2版)

主编 陈洪超

主审 孙振贤



高等教育出版社  
HIGHER EDUCATION PRESS

## 内容简介

《有机化学》(第2版)是在参编人员总结了第1版教材的经验与不足之处,并听取使用过该教材的院校的意见之后进行编写的。

本版仍以有机化合物官能团为主线,将有机化学基本概念、基础知识和基本理论分散在前10章中,并对章节进行了适当的调整,内容进行补充,错误的地方做了修改。第一章增加了有机酸碱的概念。次序规则安排在第二章,有利于系统命名和构型标记前后统一。第五章对映异构除了介绍立体化学的基础知识外,并强调了手性分子的结构与生理活性、药效的关系。后几章重点介绍生命的物质基础——糖、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸等化合物。增加了生物体内的化学反应(简介)一章,使学生了解只有将有机化学与生命科学相结合,才能在分子水平上研究生命现象。为了开发我国的自然资源,采用疗效好、毒性低的动植物药物,达到多途径治疗疾病的目的,在杂环化合物一章中,增加了天然杂环药物的内容。鉴于当前高科技迅速发展对医药学的贡献,在第十八章生命材料简介中,增加了医药用材料和人工替代物的内容。

本书主要供生命科学及相关专业教师及学生教学使用。

## 图书在版编目(CIP)数据

有机化学/陈洪超主编. —2版. —北京:高等教育出版社,2004.11

ISBN 7-04-015623-7

. 有... . 陈... . 有机化学-高等学校-教材 . O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第104417号

策划编辑 崔明 责任编辑 周传红 封面设计 张申申 责任绘图 吴文信  
版式设计 胡志萍 责任校对 殷然 责任印制

出版发行 高等教育出版社  
社 址 北京市西城区德外大街4号  
邮政编码 100011  
总 机 010-58581000

购书热线 010-64054588  
免费咨询 800-810-0598  
网 址 <http://www.hep.edu.cn>  
<http://www.hep.com.cn>

经 销 新华书店北京发行所  
印 刷

开 本 787×1092 1/16  
印 张 22.75  
字 数 560000  
插 页 2

版 次 2001年12月第1版  
年 月第2版  
印 次 年 月第 次印刷  
定 价 31.30元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号:15623-00

## 有机化学编写人员

- 主 编 陈洪超  
副主编 李映苓 余 瑜 颀江敏 贾云宏  
主 审 孙振贤  
编 者 (以编写顺序为序)  
孙振贤(四川大学)  
苏 宇(川北医学院)  
李映苓(昆明医学院)  
贾云宏(锦州医学院)  
何 俊(四川大学)  
余 瑜(重庆医科大学)  
卿笑天(川北医学院)  
罗 娟(四川大学)  
陈洪超(四川大学)  
王 驰(重庆医科大学)  
江 波(遵义医学院)  
黄 燕(昆明医学院)  
谢惠定(昆明医学院)  
郭蕴蘋(昆明医学院)  
柳 波(昆明医学院)  
徐 红(贵阳医学院)  
颀江敏(遵义医学院)  
罗美明(四川大学)

## 第二版前言

本书第二版是在参编人员总结了第一版教材的经验和不足之处,并听取使用过该教材的院校教师的意见后进行编写的。本次修订的指导思想是进一步加强“三基”,体现“五性”,精选内容,适当提高起点,拓宽知识面,强调与生命科学有关的化学知识,为培养 21 世纪富于创新、进取、高素质的生命科学相关专业人才奠定良好的基础知识。

第二版仍以有机化合物官能团为主线,有机化学基本概念、基础知识和基本理论分散在前 10 章中,但对章节进行了适当的调整,内容进行补充,错误的地方做了修改。第一章增加了有机酸碱的概念。次序规则安排在第二章,有利于系统命名和构型标记前后统一。在第五章对映异构中除了介绍立体化学的基础知识外,并强调了手性分子的结构与生理活性、药效的关系。后几章重点介绍生命的物质基础——糖、脂类、氨基酸和蛋白质、核酸等化合物。增加了生物体内的化学反应(简介)一章,使学生了解只有将有机化学与生命科学相结合,才能在分子水平上研究生命现象。为了开发我国的自然资源,采用疗效好、毒性低的动植物药物,达到多途径治疗疾病的目的,在杂环化合物一章中增加了天然杂环药物的内容。鉴于当前高科技迅速发展对医药学的贡献,在生物材料简介中,丰富了医药用材料和人工替代物的内容。

参加本书编写的学校有 四川大学、昆明医学院、重庆医科大学、遵义医学院、川北医学院、贵阳医学院和锦州医学院。

本书编写过程中得到了参编单位和高等教育出版社的各级领导的支持,以及主审孙振贤教授耐心的指导;以及罗娟和王娟同志在书稿整理上所做的大量而繁琐的工作,在此一并表示衷心的感谢。

由于我们的业务水平有限,书中难免有不当之处,甚至错误,望广大师生指正,以便再版时纠正。

编 者

2004 年 5 月于成都

# 第一版前言

有机化学(供全国医药院校医学、卫生各专用)是在教育部高教司、全国高等学校教学研究中心倡导下,根据教育部“新世纪高等教育改革工程”和“十五”高等学校教材建设规划精神编写的。本教材的指导思想是进一步加强“三基”,体现“五性”,精选内容,适当提高起点,拓宽知识面,注重联系生命科学中的化学问题,为培养 21 世纪(生物工程世纪)高等医学、卫生专业人才奠定良好的基础知识。

有机化学既是一门普通基础课,又是一门与生命科学紧密相关的重要基础课。它涉及面宽,应用范围广。因此,在内容方面除了强调各类有机化合物的结构特征,结构与化学性质的关系和应用理论解释化学现象外,还从分子结构与生物学功能的关系出发,提高学生对探讨生命奥妙的兴趣。并且为解决困惑人类已久的疑难疾病探索新途径。

本书以有机化合物官能团为主线,有机化学基础知识、基本理论和基本概念主要分散在前几章,后几章重点介绍与生命物质基础有关的蛋白质、核酸、糖类、脂类及萜类和甾族化合物等等。鉴于高分子材料在医学上的应用越来越广泛,促进了基础医学、临床医学的发展,本书编写了医用高分子一章。同时对含磷有机化合物的结构、有机磷农药中毒原理作适当介绍,以提高环保意识。

本教材力求突出重点,分散难点,阐述理论,适当介绍一些学科前沿知识。教材内容注重培养学生综合分析问题、解决问题的能力 and 创新精神。为了提高学生专业外语水平,使学生了解和掌握本学科的外语词汇,书中各章节都附有英语词汇。同时各章编有一定量的启发性思考题,供学生理解和分析。

参加本书编写的学校有 四川大学、重庆医科大学、广西医科大学、昆明医学院、遵义医学院和川北医学院。

本书编写过程中,始终得到高等教育出版社和参编学校各级领导的指导和支持,特别是得到孙振贤教授指导和审定,编写组秘书罗娟老师作了大量的文稿校核工作,特此致谢。

由于我们学术水平有限和缺乏编书经验,书中难免有误或不当之处,敬请使用本书的师生和读者批评指正。

编者

2001 年 4 月

# 目 录

第一章 绪论 .....	1	五、萜类化合物 .....	57
一、有机化合物和有机化学 .....	1	第二节 芳香烃 .....	60
二、有机化合物分子中的化学键 .....	2	一、芳香烃的分类和命名法 .....	60
三、有机化学反应的基本类型 .....	6	二、苯的结构 .....	62
四、有机化学中的酸碱概念 .....	7	三、芳香烃的物理性质 .....	64
五、有机化合物的分类 .....	8	四、苯的化学性质 .....	64
习题 .....	10	五、稠环芳香烃 .....	71
第二章 烷烃 .....	12	六、非苯型芳香烃 .....	74
第一节 烷烃的结构和异构现象 .....	12	习题 .....	75
一、烷烃的结构 .....	12	第五章 对映异构 .....	78
二、烷烃的异构现象 .....	13	第一节 对映异构现象 .....	78
第二节 烷烃的命名 .....	16	一、对映异构体和手性 .....	78
一、普通命名法 .....	16	二、分子的手性和对称性 .....	79
二、系统命名法 .....	17	三、无手性碳原子的对映异构体 .....	81
第三节 烷烃的性质 .....	19	第二节 对映异构体的旋光性 .....	82
一、烷烃的物理性质 .....	19	一、偏振光和旋光仪 .....	82
二、烷烃的化学性质 .....	20	二、旋光度和比旋光度 .....	83
习题 .....	24	第三节 对映异构体的标记 .....	84
第三章 烯烃 炔烃 二烯烃 .....	26	一、对映异构体的表示方法 .....	84
第一节 烯烃和炔烃 .....	26	二、构型的标记 .....	86
一、烯烃和炔烃的结构 .....	26	三、外消旋体和外消旋体的拆分 .....	90
二、烯烃和炔烃的命名 .....	29	第四节 化学反应中的立体化学 .....	92
三、烯烃和炔烃的物理性质 .....	31	第五节 对映异构体的生物学意义 .....	93
四、烯烃和炔烃的化学性质 .....	32	习题 .....	94
第二节 二烯烃 .....	41	第六章 卤代烃 .....	97
一、二烯烃的分类和命名 .....	41	第一节 卤代烃的分类和命名 .....	97
二、共轭二烯烃 .....	42	一、卤代烃的分类 .....	97
习题 .....	46	二、卤代烃的命名 .....	98
第四章 环烃 .....	48	第二节 卤代烃的性质 .....	99
第一节 脂环烃 .....	48	一、卤代烃的物理性质 .....	99
一、脂环烃的分类和命名 .....	48	二、卤代烃的化学性质 .....	99
二、脂环烃的性质 .....	49	第三节 不饱和卤代烃的结构和性质 .....	108
三、环烷烃的稳定性 .....	50	一、乙烯型卤代烃和卤代苯 .....	108
四、环烷烃的构象 .....	52	二、烯丙基型卤代烃和苄基卤 .....	109

三、孤立型卤代烯烃 .....	109	习题 .....	168
第四节 有机氟化物 .....	110	第十章 羧酸和酮酸 .....	172
习题 .....	111	第一节 羧酸 .....	172
第七章 醇 酚 醚 .....	113	一、羧酸的结构和命名 .....	172
第一节 醇 .....	113	二、羧酸的物理性质 .....	173
一、醇的分类和命名 .....	113	三、羧酸的化学性质 .....	173
二、醇的结构和物理性质 .....	115	四、重要的羧酸 .....	175
三、醇的化学性质 .....	116	第二节 酮酸 .....	179
四、硫醇 .....	119	一、酮酸的命名 .....	179
第二节 酚 .....	120	二、酮酸的化学性质 .....	179
一、酚的结构、分类和命名 .....	120	三、酶催化下酮酸和醇酸的相互转变 .....	181
二、酚的物理性质 .....	121	第三节 互变异构现象 .....	181
三、酚的化学性质 .....	122	一、乙酰乙酸乙酯的互变异构现象 .....	181
第三节 醚 .....	125	二、乙酰乙酸乙酯的重要反应 .....	183
一、醚的结构、分类和命名 .....	125	习题 .....	184
二、醚的物理性质 .....	126	第十一章 胺和含磷有机化合物 .....	186
三、醚的化学性质 .....	126	第一节 胺 .....	186
四、冠醚 .....	128	一、胺的分类和命名 .....	186
五、硫醚 .....	129	二、胺的物理性质 .....	188
习题 .....	131	三、胺的结构 .....	189
第八章 醛 酮 醌 .....	133	四、胺的化学性质 .....	190
第一节 醛 酮 .....	133	五、重氮盐的反应 .....	194
一、醛、酮的结构、分类和命名 .....	133	六、生源胺 .....	197
二、醛、酮的物理性质 .....	135	七、新洁尔灭 .....	198
三、醛、酮的化学性质 .....	136	第二节 酰胺 .....	198
第二节 醌 .....	145	一、酰胺的结构 .....	198
一、醌的结构和命名 .....	145	二、酰胺的物理性质 .....	199
二、醌的化学性质 .....	145	三、酰胺的化学性质 .....	199
习题 .....	147	四、碳酸衍生物 .....	200
第九章 羧酸及其衍生物 .....	150	第三节 有机磷化物 .....	202
第一节 羧酸 .....	150	一、有机磷化物的分类和命名 .....	202
一、羧酸的分类和命名 .....	150	二、生物体内的含磷有机化合物 .....	203
二、羧酸的物理性质 .....	151	三、有机磷杀虫剂 .....	204
三、羧酸的结构和化学性质 .....	153	习题 .....	205
四、脂肪酸的生物学意义 .....	160	第十二章 杂环化合物 .....	209
第二节 羧酸衍生物 .....	160	第一节 杂环化合物的分类和命名 .....	209
一、羧酸衍生物的结构 .....	161	一、杂环化合物的分类 .....	209
二、羧酸衍生物的命名 .....	161	二、杂环化合物的命名 .....	209
三、羧酸衍生物的物理性质 .....	163	第二节 含氮六元杂环 .....	211
四、羧酸衍生物的化学性质 .....	164	一、吡啶 .....	211

二、嘧啶及其衍生物 .....	215	二、血型物质 .....	259
第三节 含氮五元杂环 .....	216	第三节 多糖 .....	259
一、吡咯 .....	216	一、淀粉 .....	260
二、咪唑、噻唑及其衍生物 .....	219	二、糖原 .....	262
第四节 稠杂环 .....	220	三、纤维素 .....	262
一、喹啉及其衍生物 .....	220	四、右旋糖酐 .....	263
二、嘌呤及其衍生物 .....	221	五、蛋白多糖 .....	263
第五节 天然杂环药物 .....	222	习题 .....	264
一、黄酮类化合物 .....	223	第十五章 氨基酸和蛋白质 .....	266
二、头孢菌素 .....	223	第一节 氨基酸 .....	266
三、紫杉醇 .....	224	一、氨基酸的结构 .....	268
第六节 生物碱 .....	224	二、氨基酸的分类和命名 .....	268
一、生物碱的基本概念及分类 .....	224	三、氨基酸的物理性质 .....	269
二、生物碱的一般性质 .....	225	四、氨基酸的化学性质 .....	269
三、生物碱的提取方法 .....	225	第二节 肽 .....	272
四、重要的生物碱 .....	225	一、肽的结构和命名 .....	272
习题 .....	227	二、肽链结构测定 .....	272
第十三章 脂类 .....	229	三、活性肽 .....	274
第一节 油脂 .....	229	第三节 蛋白质 .....	276
一、油脂的组成、结构和命名 .....	229	一、蛋白质的元素组成 .....	276
二、油脂的物理性质 .....	231	二、蛋白质的分类 .....	276
三、油脂的化学性质 .....	231	三、蛋白质的结构 .....	277
第二节 磷脂和糖脂 .....	233	四、蛋白质的化学性质 .....	282
一、磷脂 .....	233	习题 .....	285
二、糖脂 .....	236	第十六章 核酸 .....	288
三、磷脂的生物学意义 .....	237	一、核酸的分类和组成 .....	288
第三节 甾族化合物 .....	237	二、核苷 .....	289
一、甾族化合物的基本骨架和命名 .....	237	三、核苷酸 .....	291
二、甾族化合物的构型和构象 .....	238	四、核酸的结构 .....	293
三、生物体内重要的甾族化合物 .....	239	习题 .....	298
习题 .....	243	第十七章 生物体内的化学变化(简介) ...	299
第十四章 糖类 .....	245	第一节 酶化学基础 .....	299
第一节 单糖 .....	245	一、酶的概念 .....	299
一、单糖的开链结构和构型 .....	246	二、酶催化作用的特点 .....	299
二、单糖的环状结构和变旋光现象 .....	247	三、酶的分子组成 .....	300
三、单糖的物理性质 .....	250	四、酶的结构和活性中心 .....	301
四、单糖的化学性质 .....	250	五、酶促反应的举例 .....	302
五、重要的单糖及其衍生物 .....	254	第二节 生物自由基化学 .....	304
第二节 低聚糖 .....	256	一、自由基与活性氧 .....	304
一、重要的二糖 .....	256	二、体内自由基的产生 .....	305

三、自由基在体内引发的一些反应 .....	306	第十九章 红外光谱和核磁共振谱 .....	327
四、生物体内防御自由基损害的物质 .....	308	第一节 电磁波谱的基本概念 .....	327
习题 .....	310	第二节 红外光谱 .....	328
第十八章 生物材料简介 .....	311	一、红外光谱的基本原理 .....	328
第一节 高分子化合物概述 .....	311	二、红外光谱的表示方法 .....	330
一、高分子化合物的基本概念 .....	311	三、基团的特征吸收频率与指纹区 .....	330
二、高分子化合物的分类和命名 .....	312	四、红外光谱解析实例 .....	334
三、聚合反应的反应类型 .....	314	第三节 核磁共振谱(NMR) .....	336
四、高分子化合物的基本特征 .....	315	一、核磁共振谱的基本原理 .....	336
第二节 生物医用材料的生物学评价 .....	316	二、化学位移 .....	337
一、生物相容性的概念和原理 .....	316	三、积分曲线与氢原子数目 .....	340
二、生物相容性的分类 .....	317	四、自旋耦合和自旋裂分 .....	341
三、生物学评价与新材料研究 .....	318	五、 $^1\text{H}$ NMR 谱的解析 .....	343
第三节 高分子化合物在医药学上的		六、 $^{13}\text{C}$ 核磁共振谱简介 .....	346
应用 .....	318	七、核磁共振在医学上的应用 .....	347
一、高分子化合物在医学上的应用 .....	318	习题 .....	348
二、高分子材料在药学上的应用 .....	322	参考文献 .....	350
三、生物医用材料的发展趋势 .....	325	彩图	
习题 .....	325		

# 第十一章 胺和含磷有机化合物

氮可以与碳形成 C—N 共价键,通常将含有碳氮键的化合物称为含氮有机化合物(nitrogenous compound)。它是一类很重要的化合物,如构成蛋白质的氨基酸、构成核酸的嘧啶碱和嘌呤碱、含氮激素等都具有很重要的生理功能,与人类生命活动密切相关。含氮的有机化合物种类较多,本章主要介绍胺和酰胺类化合物。

含磷的有机化合物虽不及含氮或含氧的化合物那样普遍,但不少含磷的有机物在生物体内也具有重要的生理功能。含磷的有机物广泛用于工农业,如亚磷酸三苯酯作为聚氯乙烯稳定剂,磷酸三丁酯是提取铀的萃取剂,有机磷杀虫剂是一类重要的农药。近年来,与磷相关的医用材料和药物化学在生命科学领域中的研究也越来越受到人们的关注。

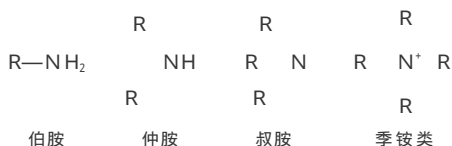
## 第一节 胺

### 一、胺的分类和命名

胺(amine)可以看作是氨(NH<sub>3</sub>)的烃基衍生物。

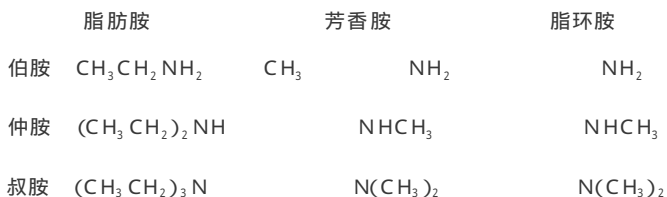
#### (一) 胺的分类

根据胺分子中氮原子上所连烃基的个数,将胺分为伯胺(primary amine)、仲胺(secondary amine)、叔胺(tertiary amine)、季铵类(quaternary ammonium)。



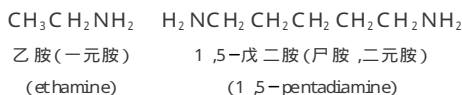
季铵类化合物包括季铵碱(quaternary ammonium base R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>OH<sup>-</sup>)和季铵盐(quaternary ammonium salt R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>X<sup>-</sup>)。

根据分子中氮原子上所连烃基的种类不同,可以将胺分为脂肪胺、芳香胺和脂环胺。例如:



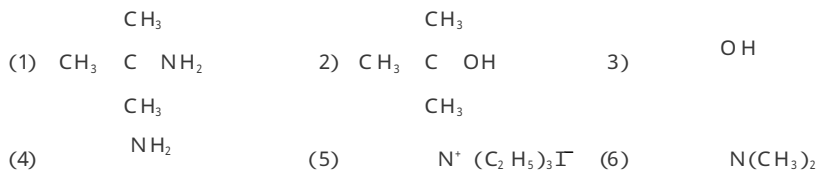
注意伯、仲、叔胺与伯、仲、叔醇在定义和结构上的不同。

根据胺分子中所含氨基(—NH<sub>2</sub> amino)的数目可分为一元胺(monoamine)和多元胺(polyamine)。



问题 11-1 举例说明伯、仲、叔胺和伯、仲、叔醇在结构上的区别。

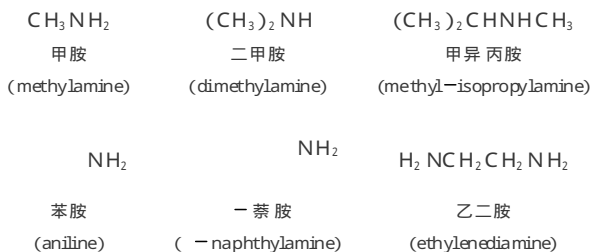
问题 11-2 按伯、仲、叔、季的分类方法将下列胺(或铵)和醇分类：



## (二) 胺的命名

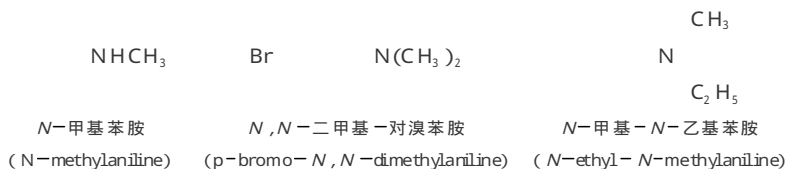
### 1. 简单胺的命名

在烃基的名称后加“胺”，即命名为“某胺”。相同的烃基合并起来，将其数目、名称写于母体名称之前，若为不相同的烃基，则按次序规则将基团由小到大次序依次写于母体名称之前。例如：



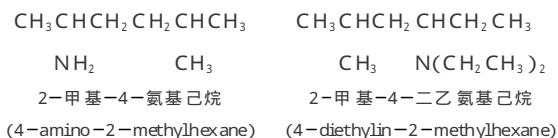
### 2. 芳香仲胺和叔胺的命名

以芳香胺为母体，脂肪烃基为取代基，其名称置于母体名称前。命名时在取代基名称前冠以“N-”或“N,N-”，以表示该取代基直接与氮原子相连。例如：

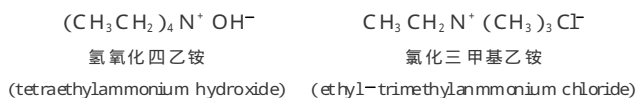


### 3. 复杂胺的命名

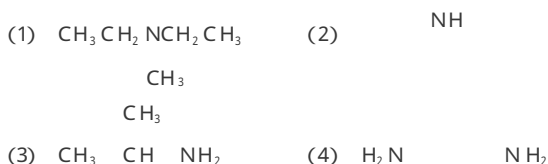
以烃为母体，将氨基或烃氨基(—NHR、—NR<sub>2</sub>)作为取代基。例如：



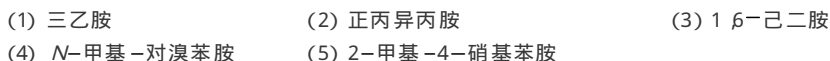
4. 季铵类化合物的命名与氢氧化铵和铵盐类似。例如：



问题 11-3 1. 命名下列化合物：



2. 写出下列化合物的结构式：



## 二、胺的物理性质

在常温下,低级脂肪胺为气态或易挥发的液体,能与水形成氢键而溶于水。高级胺为固体,不溶于水,几乎没有气味。有些胺有恶臭,有些胺有毒。如动物腐烂后产生的三甲胺有鱼腥味,1,4-丁二胺(腐肉胺)、1,5-戊二胺(尸胺)有恶臭并有毒。伯胺和仲胺沸点比相对分子质量相近的烷烃要高,比醇要低。主要是因为伯胺和仲胺能形成分子间氢键,故沸点比烷烃高。但由于胺分子中N—H的极性比醇分子中O—H极性弱,形成的氢键也就比醇要弱,所以其沸点又比相应的醇低。叔胺中氮上无氢,不能形成分子间氢键,故沸点比相应的伯胺和仲胺低。

芳香胺多为高沸点的液体或低熔点的固体,有特殊气味,毒性较大。例如吸入过量或通过皮肤渗入的苯胺易引起中毒。

问题 11-4 将下列化合物按沸点高低排列成序,并加以解释：



表 11-1 一些常见胺的理化常数

名称	结构式	熔点/	沸点/	$pK_a^*$
氨	$\text{NH}_3$	-77.7	-33	9.24
甲胺	$\text{CH}_3\text{NH}_2$	-92.8	-6.5	10.65

续表

名 称	结构式	熔点/	沸点/	$pK_a^*$
二甲胺	$(CH_3)_2NH$	-96.0	7.5	10.73
三甲胺	$(CH_3)_3N$	-117.	3.5	9.78
乙胺	$CH_3CH_2NH_2$	-80.	16.6	10.7
二乙胺	$(CH_3CH_2)_2NH$	-50.	56.	11.0
三乙胺	$(CH_3CH_2)_3N$	-115.	89.4	10.75
苯甲胺	$C_6H_5CH_2NH_2$	—	184.	9.73
苯胺	$C_6H_5NH_2$	-6.	184.	4.62
二苯胺	$(C_6H_5)_2NH$	-53.	302.	1.0
对甲苯胺	$C_6H_4CH_3NH_2$	43.8	200.6	5.08
对硝基苯胺	$C_6H_4NO_2NH_2$	147.5	331.7	1.0

\*注 : $pK_a$  为胺的共轭酸的解离常数。

### 三、胺的结构

脂肪胺分子的结构类似于氨,氮原子为不等性的  $sp^3$  杂化,3 个  $sp^3$  轨道分别与氢或碳原子成键,呈棱锥形的空间结构。未参与成键的  $sp^3$  轨道上有一对孤对电子,居于棱锥体的顶端,胺的碱性和亲核性与孤对电子有关。氨、甲胺、三甲胺的结构如图 11-1 所示:

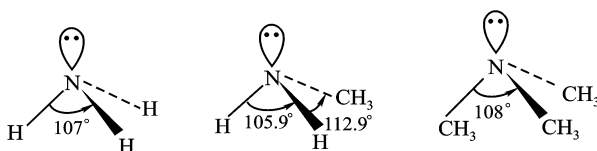


图 11-1 氨、甲胺、三甲胺的结构

苯胺的结构与脂肪胺的结构有差别,表现在苯胺的分子虽呈棱锥体,但趋向于平面化。物理方法测定:H—N—H 平面与苯环平面的二面角接近于  $39.5^\circ$ ,H—N—H 键角为  $113.9^\circ$ ,说明苯胺分子中氮原子上的孤对电子参与苯环的共轭,降低了氮上的电子云密度,使苯胺碱性弱于氨,如图 11-2 所示:

胺分子的棱锥形结构类似于碳的四面体,当氮上连有三个不同的取代基时,分子中无对称因

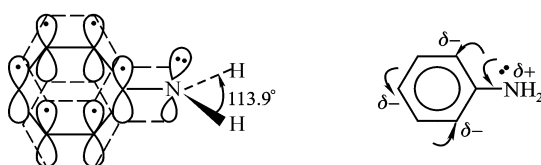


图 11-2 苯胺分子的轨道示意图

素,这种胺应该是手性分子,理论上存在对映异构体,但目前尚未能分离出这种对映异构体。

在季铵类化合物中,当氮上连有4个不同的烃基,或氮原子固定在刚性较大的环中(如桥环胺分子),就能用适当的方法拆分出一对对映异构体,如图11-3所示:

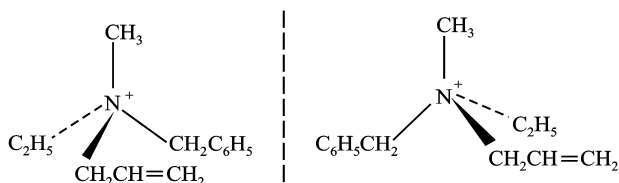
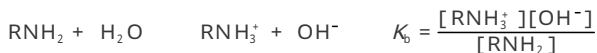


图 11-3 季铵盐的对映异构体

## 四、胺的化学性质

### (一) 碱性

胺分子中氮原子上的孤对电子能接受质子而呈碱性。胺在水溶液中存在如下电离平衡:



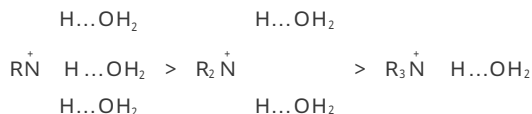
胺碱性的强弱可以用  $K_b$  或  $\text{p}K_b$  来表示,也可以用其共轭酸( $\text{RNH}_3^+$ )的  $\text{p}K_a$  来表示。 $K_b$  越大( $\text{p}K_b$  越小),或  $\text{p}K_a$  越大,胺的碱性越强,反之亦然。从表 11-1 中可得知,脂肪胺的碱性强于  $\text{NH}_3$ ,比芳香胺的碱性更强。脂肪胺碱性的强弱与下列因素有关:

#### 1. 电子效应

脂肪胺中烷基的 +I 效应使氮原子上的电子云密度增大,氮接受质子的能力增强,故脂肪胺的碱性强于氨。氮上所连烷基越多,胺的碱性也就应该越强。实验证明,在气态或非质子溶剂中脂肪胺的碱性强弱顺序的确为:叔胺 > 仲胺 > 伯胺。然而,在水溶液中二甲胺的碱性则强于甲胺和三甲胺。可见,胺碱性强弱不仅与电子效应有关,还要受溶剂和空间因素的影响。

#### 2. 溶剂化效应

胺在水溶液中由于溶剂化作用,形成铵离子。铵离子上的氢原子数目越多,溶剂化能力越强,铵离子的电荷越分散,其稳定性越高,胺的碱性也越强。铵离子的稳定性顺序为



因此,水溶液中胺的碱性减弱顺序应为:伯胺 > 仲胺 > 叔胺。

#### 3. 空间效应

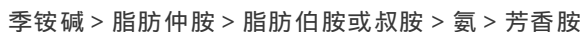
氮原子上所连的烃基数目越多或烃基体积增大,对氮上孤对电子的屏蔽作用也增大,使其接受质子的能力减弱,胺的碱性也就减弱。即碱性强弱的顺序为:伯胺 > 仲胺 > 叔胺。

溶剂化效应和空间效应都使仲胺的碱性位于伯胺和叔胺之间,但这两种效应综合作用的结

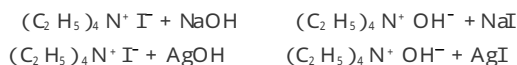
果是仲胺的碱性最强。至于伯胺和叔胺的碱性强弱常因烷基的区别很小,而很难说明。例如甲胺的碱性比三甲胺强,而乙胺的碱性比三乙胺弱(见表 11-1)。

芳香胺受共轭效应的影响,氮上的电子部分离域到芳环上,因此其碱性比氨和脂肪胺弱得多。取代芳香胺的碱性强弱还与取代基的性质和在环上的相对位置有关。

综上所述,胺的碱性是受电子效应、溶剂化效应、空间效应等因素综合影响的结果。季铵碱是一种强碱,碱性与氢氧化钠或氢氧化钾相当。各类胺的碱性强弱顺序大致为

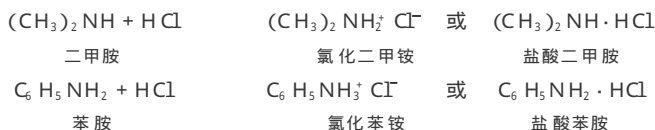


季铵碱可以通过季铵盐与强碱反应来制得,但此反应为可逆反应。若用氢氧化银代替氢氧化钠与季铵盐作用,可以制得季铵碱。



将沉淀过滤,在低温下缓慢蒸发滤液即可得到季铵碱的无色结晶。季铵碱溶于水,易吸潮和吸收空气中的二氧化碳。

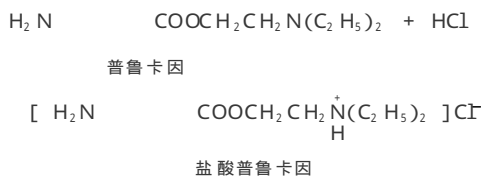
胺具有碱性,可以与酸发生成盐反应。例如:



铵盐一般都溶于水,与强碱(NaOH 或 KOH)作用又重新游离出原来的胺。因此,利用此性质可以分离或精制胺。



制药工业上常利用铵盐溶解性较好,性质稳定,将难溶于水的胺类药物制成相应的盐。例如,局部麻醉药盐酸普鲁卡因(procaine hydrochloride)其水溶液可用于肌肉注射。



问题 11-5 比较下列化合物的碱性强弱:

- $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$        $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$        $(\text{CH}_3)_3\overset{+}{\text{N}}\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}^- \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
- $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$        $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$        $\text{Cl}_2\text{CCH}_2\text{NH}_2$

问题 11-6 用电子效应解释下列三种胺的碱性强弱顺序:



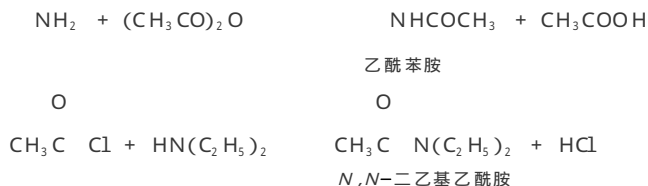
问题 11-7 为什么可以用氢氧化银代替氢氧化钠与季铵盐作用可制得季铵碱?

## (二) 酰化反应和磺酰化反应

胺的酰化反应实际上是羧酸衍生物的氨解反应,形成酰胺类化合物。

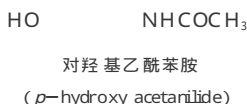
### 1. 酰化反应

伯胺、仲胺分子中氮上有氢原子,能与酰氯、酸酐等酰化剂发生反应,例如:



叔胺氮原子上无氢,故不能发生酰化反应。

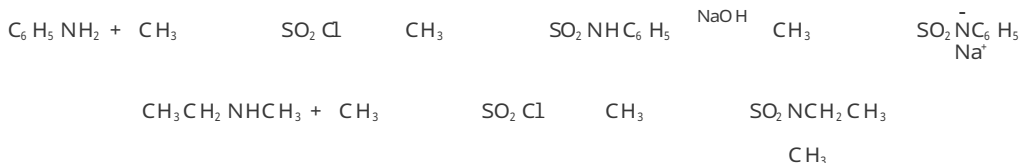
在有机合成上可以利用酰化反应来保护芳香胺分子中的氨基不被氧化和降低活化芳环亲电取代的能力。某些酰胺类化合物可用作药物,例如扑热息痛(paracetamol),它的主要成分是对羟基乙酰苯胺,其结构式如下:



### 2. 磺酰化反应(sulfonylation)

磺酰化反应是指胺分子中引入磺酰基(sulfonyl group)的反应,又称 Hinsberg 反应。

伯胺、仲胺能与苯磺酰氯、对甲基苯磺酰氯等磺酰化剂反应,生成相应的苯磺酰胺。例如:



伯胺磺酰化反应的产物中氮原子上还有一个氢原子,由于磺酰基-I效应的影响使氮上的氢原子呈酸性,因此可以与碱成盐而溶解。仲胺磺酰化反应的产物中氮上无氢原子,不能溶于碱。叔胺中氮原子上无氢原子,不能发生磺酰化反应。

苯磺酰胺类大多为固体,易于精制,有一定的熔点,在酸催化下水解分解成原来的胺,所以,此性质可以用于分离、提纯和鉴别三种胺类。

---

问题 11-8 如何除去乙胺中少量的二乙胺?

---

## (三) 与亚硝酸反应

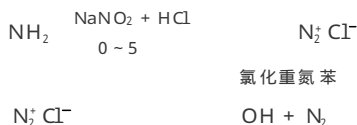
不同结构的胺类与亚硝酸反应形成不同的产物。由于亚硝酸不稳定易分解,一般在反应中用亚硝酸盐与盐酸或硫酸反应制得。

### 1. 伯胺

脂肪伯胺与亚硝酸反应放出氮气,得到卤代烃、烯烃、醇等的混合物,所以该反应在有机合成上无实际用途。但是根据放出定量的氮气,可用于氨基的定量测定。

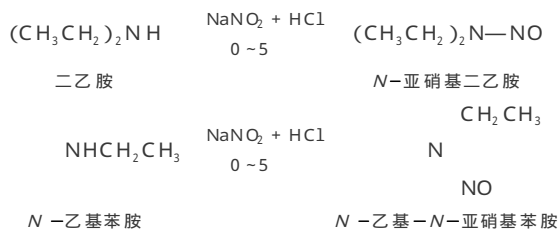


芳香伯胺与亚硝酸在低温(0~5℃)和强酸性溶液中反应生成芳香重氮盐(diazonium salt),此反应称为重氮化反应(diazotisation)。生成的重氮盐在低温水溶液中稳定,受热则分解生成苯酚,并放出氮气。



### 2. 仲胺

脂肪仲胺和芳香仲胺与亚硝酸反应都生成 *N*-亚硝基胺(nitrosoamine)类化合物。

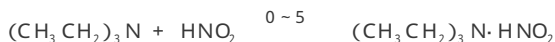


*N*-亚硝基胺为难溶于水的黄色油状液体或固体。经动物实验证明,*N*-亚硝基胺类化合物是一类强致癌物。

自然界中存在的 *N*-亚硝基胺类化合物不多,但它可以通过食品加工过程中添加的显色剂——硝酸盐或亚硝酸盐与食品中的胺发生反应而生成。例如某些肉类制品加工过程中常加入亚硝酸盐使肉类色泽鲜艳。当食用这些含 *N*-亚硝基胺或亚硝酸盐的食品后,一方面 *N*-亚硝基胺直接随食物进入体内;另一方面食品中的亚硝酸盐在胃酸的作用下形成的亚硝酸,可以与体内代谢产生的仲胺形成 *N*-亚硝基胺类化合物,危害人体健康。实验证明维生素 C 能抑制体内的 *N*-亚硝基胺的合成。因此,多食富含维生素 C 的新鲜蔬菜、水果,可以减少体内 *N*-亚硝基胺的合成。

### 3. 叔胺

脂肪叔胺与亚硝酸反应形成不稳定的亚硝酸盐。



芳香叔胺与亚硝酸反应生成对亚硝基胺类化合物,若氨基对位有取代基,亚硝基则进入邻位。例如:

