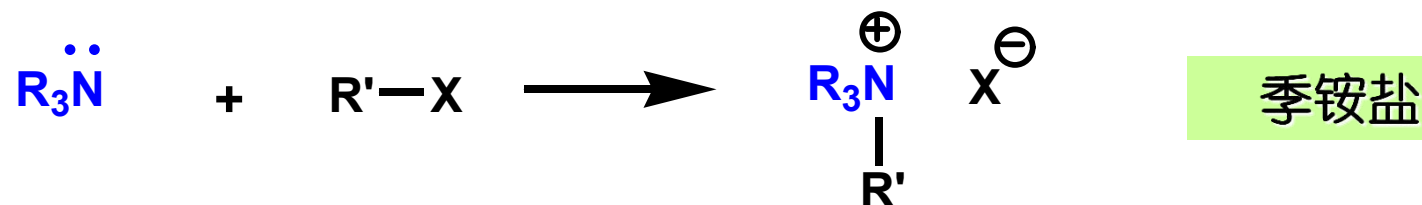


第十一章 胺 (2)

主要内容

- 季铵盐及其在合成中的应用
- 季铵碱和 Hofmann 消除

一. 季铵盐及其在合成中的应用



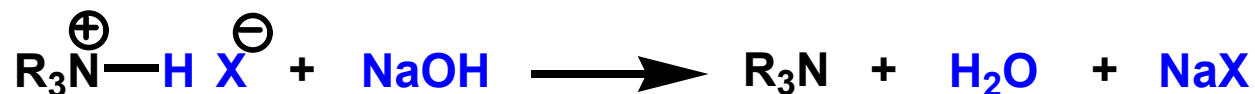
➤ 季铵盐有盐类的特性：固体，熔点高，易溶于水

➤ 季铵盐与普通铵盐不同



季铵盐

季铵碱

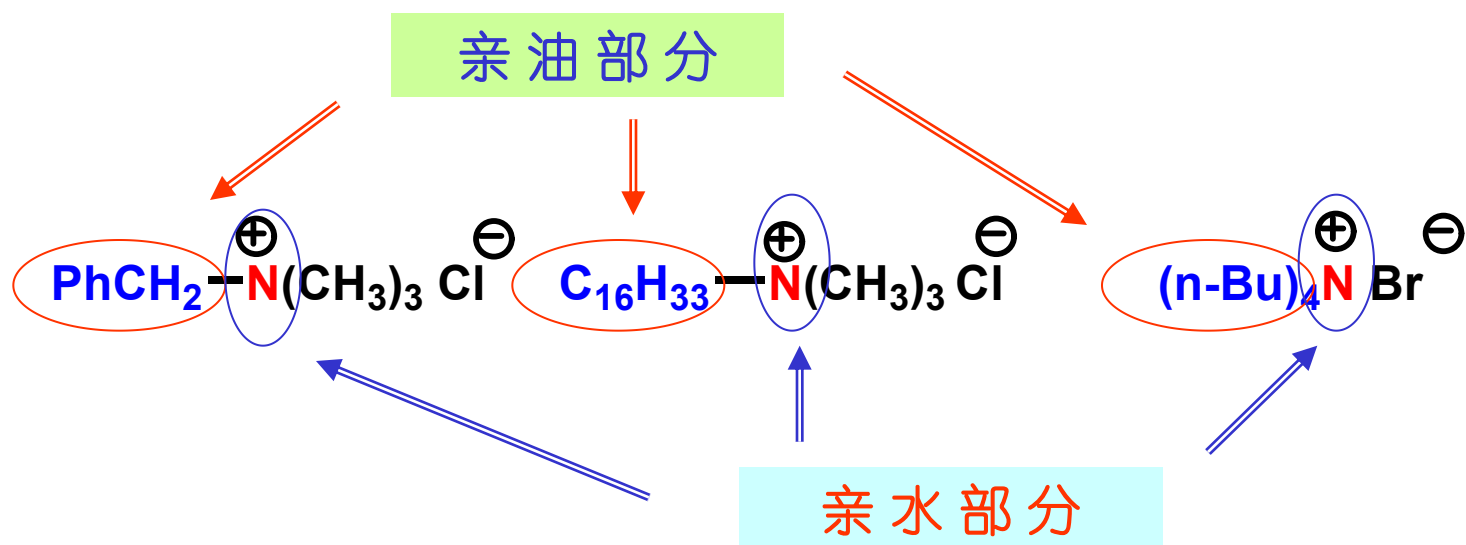


普通铵盐

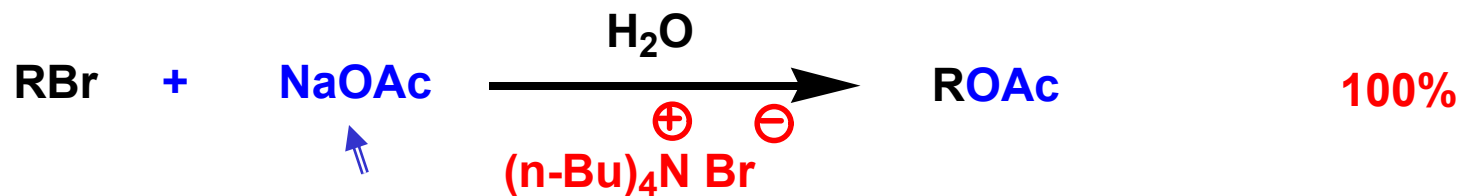
■ 季铵盐的应用

- i. 用作阳离子型表面活性剂，降低表面张力
(如：洗涤剂、乳化剂、悬浮剂、起泡剂、分散剂等)
- ii. 合成上用作相转移催化剂 (PTC, **phase transfer catalyst**)

例：一些带有长链烷基的季铵盐

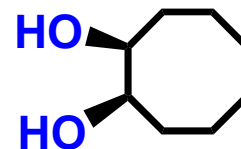
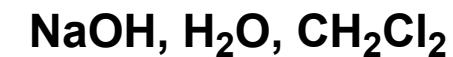
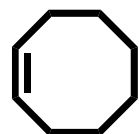


➤ 相转移催化剂 (PTC) 的应用举例



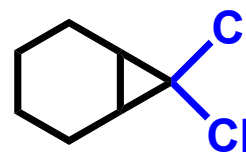
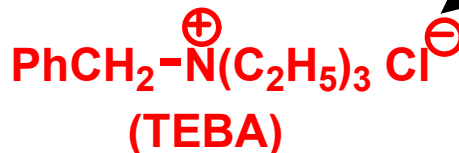
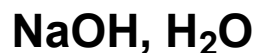
水相

有机相



50%
(无 PTC: 7%)

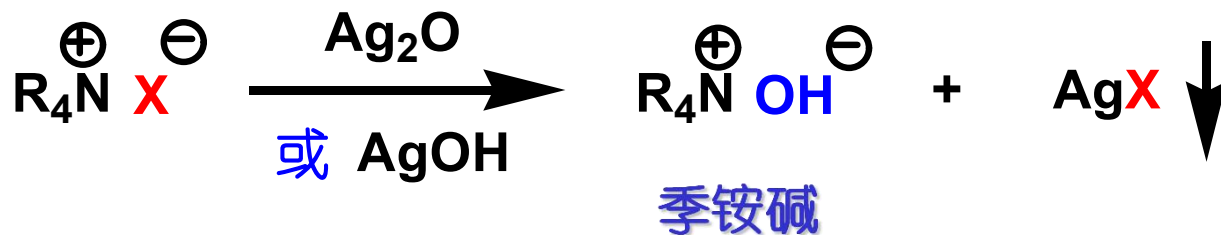
水相



二. 季铵碱和 Hofmann 消除

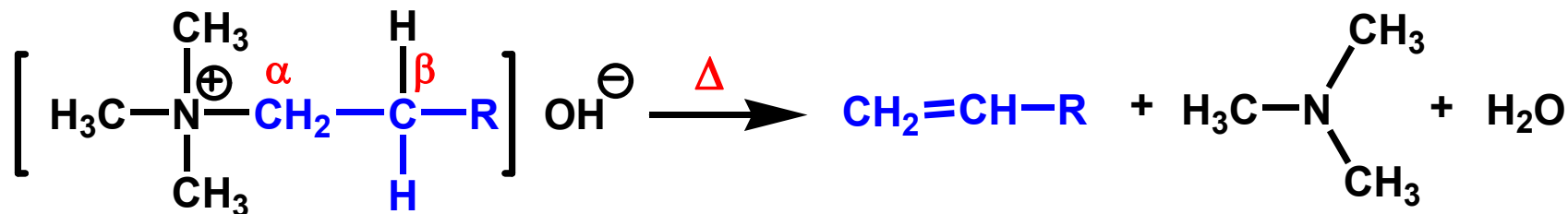
季铵碱：强碱，碱性
类似于NaOH、KOH

■ 季铵碱的形成



■ 季铵碱的反应 —— Hofmann消除反应（重要）

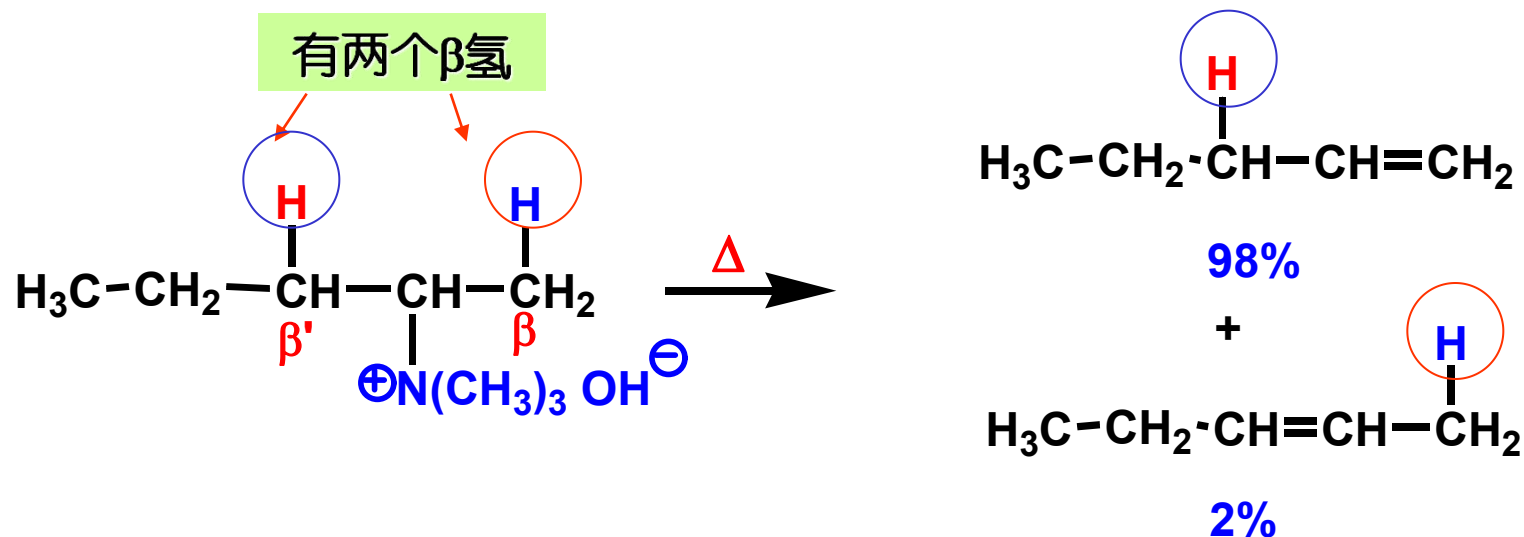
含 $\beta\text{-H}$ 的季铵碱加热分解，生成叔胺和烯烃。



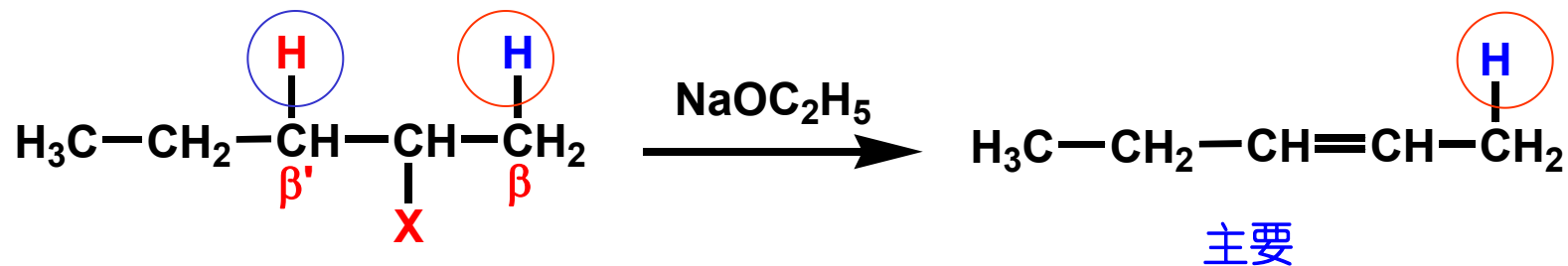
β - 消除

■ Hofmann消除的取向

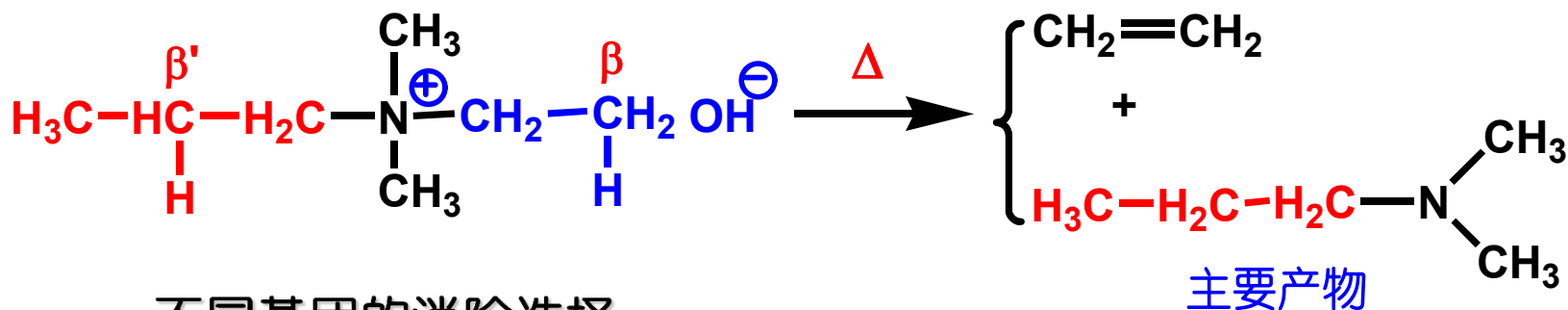
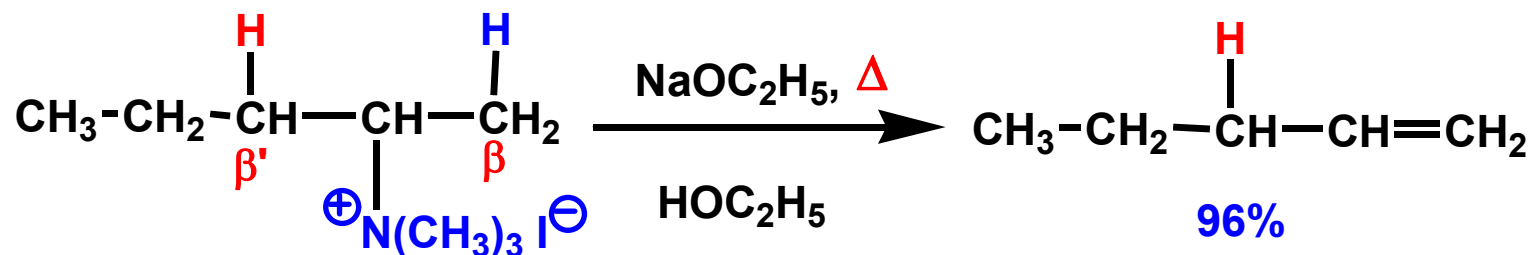
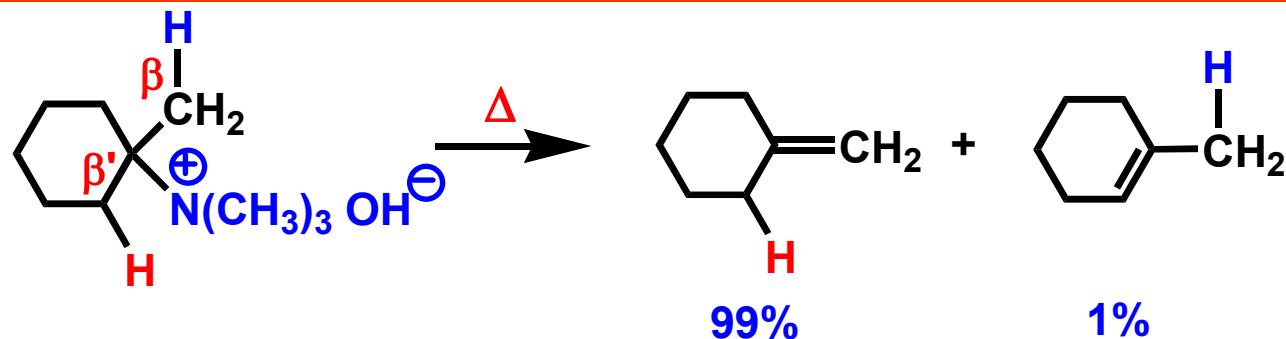
消除时主要生成取代基少的
烯烃——**Hofmann取向**



➤ 比较：卤代烷的消除取向——**Zaitsev 取向**



➤ Hofmann消除例子

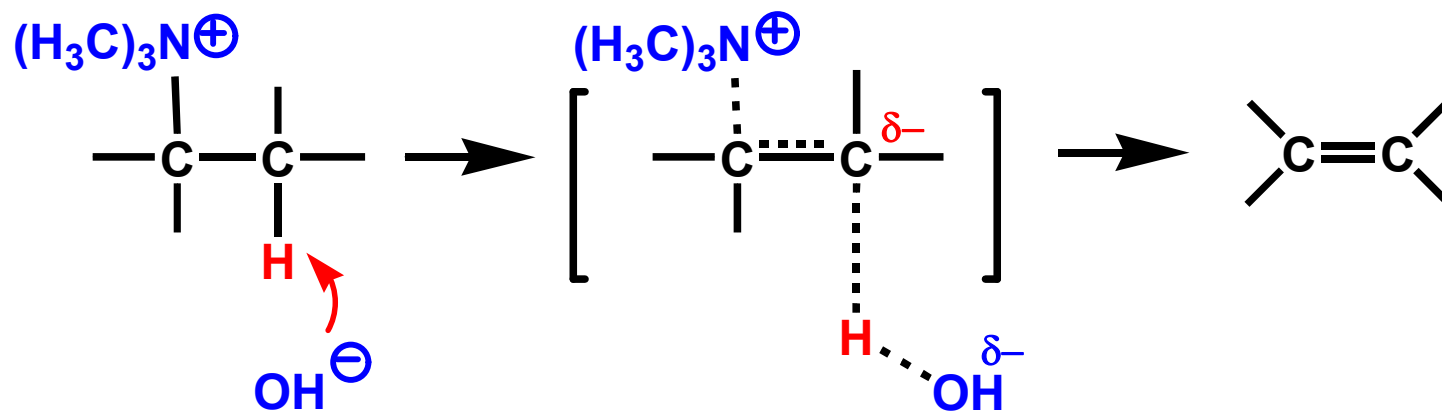


不同基团的消除选择

另一对产物是什么？

➤ Hofmann消除取向的解释

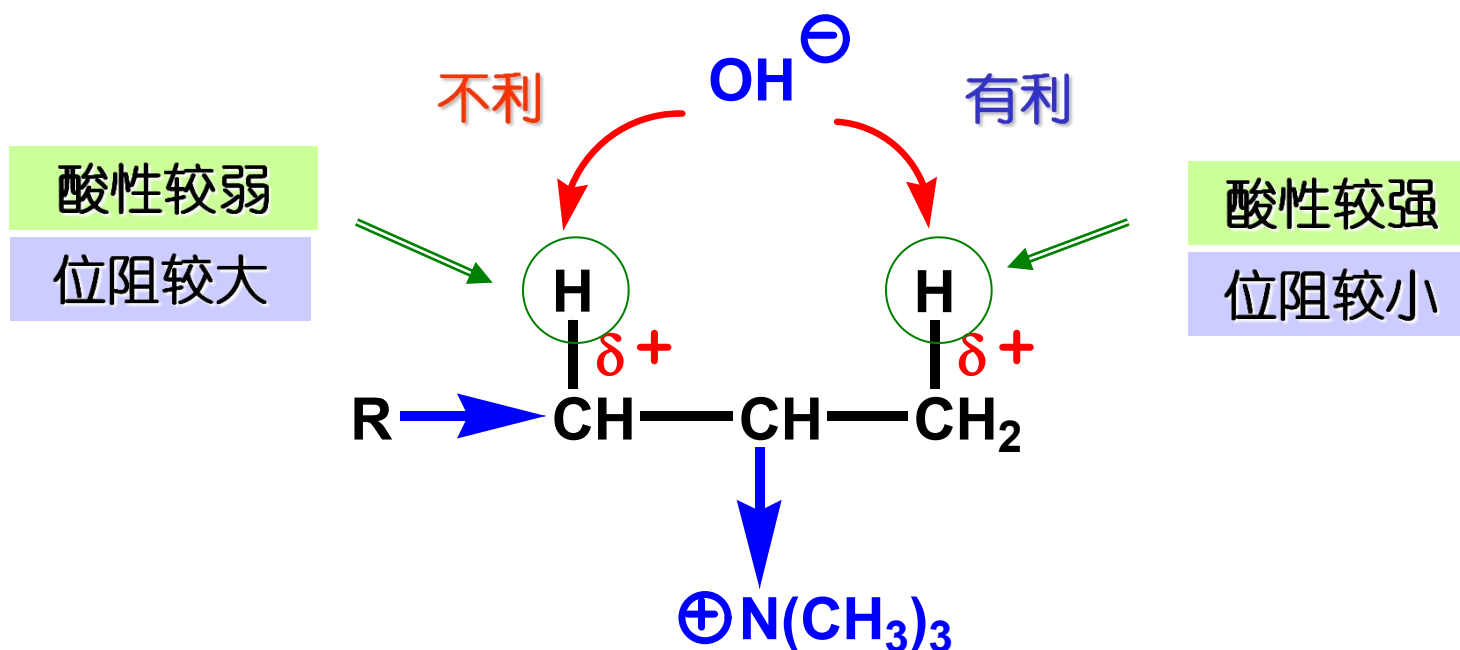
(i) 从反应机理及过渡态的稳定性分析



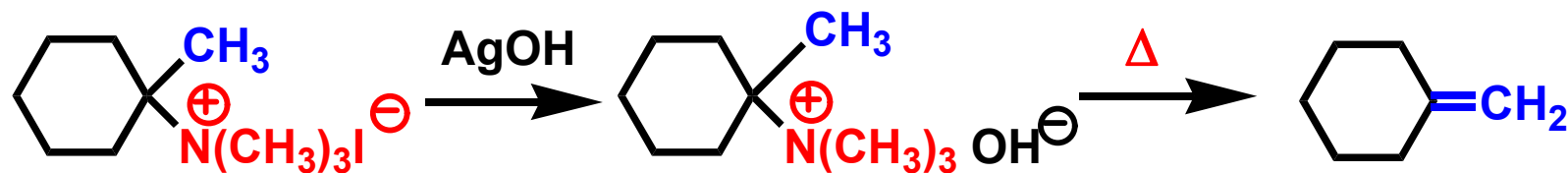
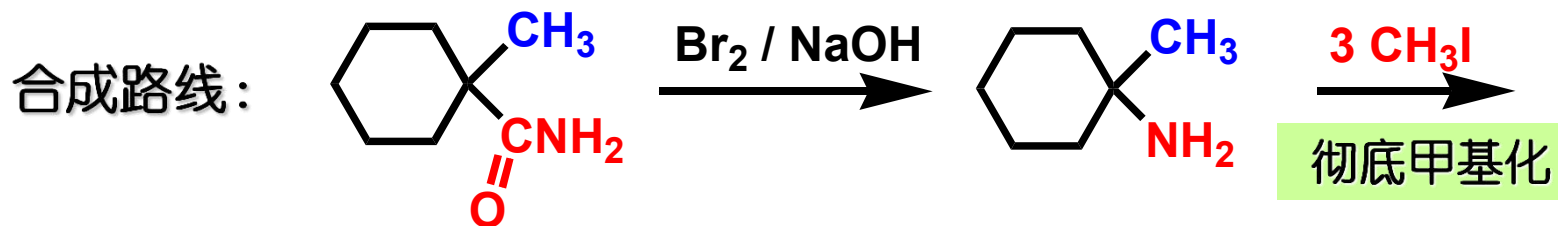
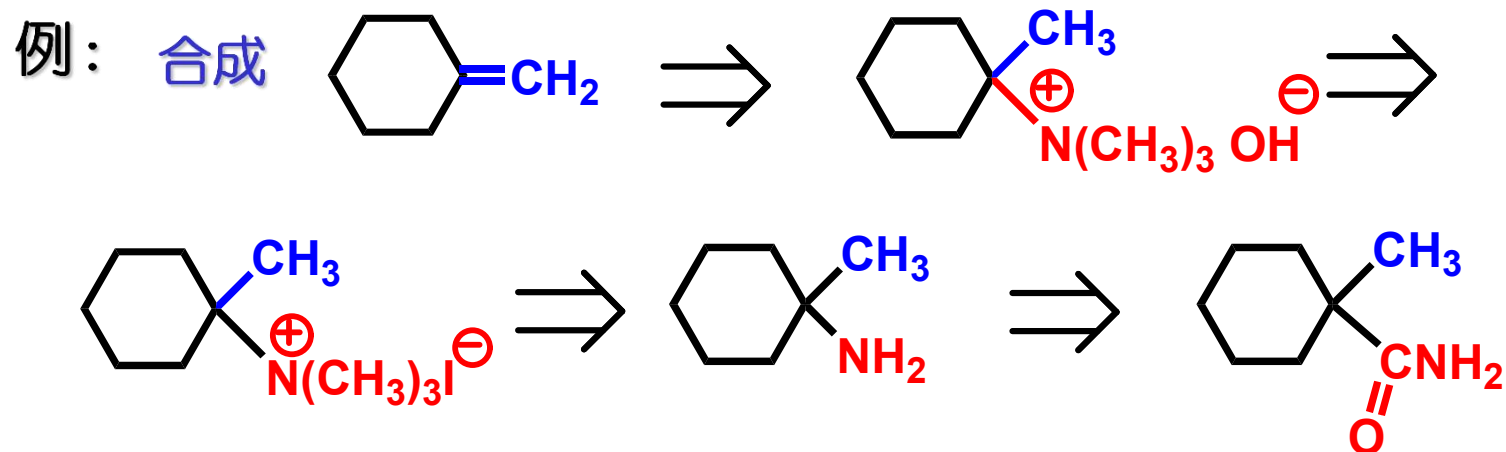
E1cb机理：碳负离子反应中间体

碳负离子稳定性： $^-\text{CH}_3 > \text{R}^-\text{CH}_2 > \text{R}_2^-\text{CH} > \text{R}_3\text{C}^-$

(ii) 从 β -氢的酸性的差别分析 (iii)
从位阻的差别分析

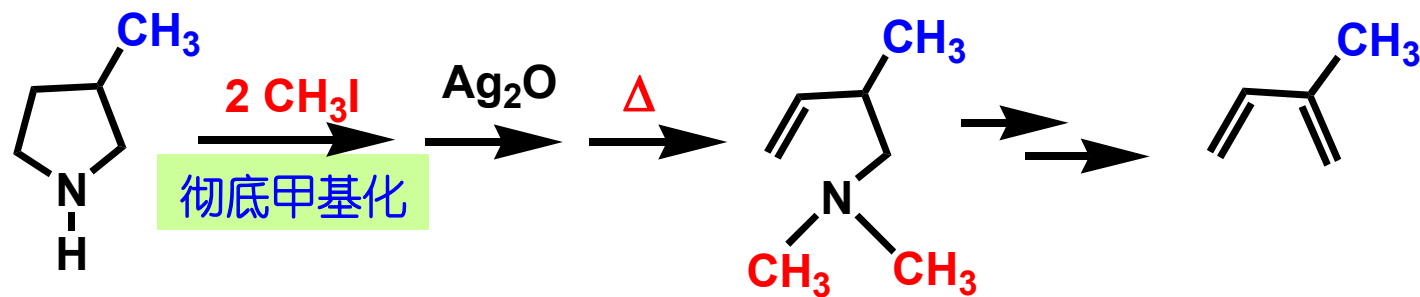
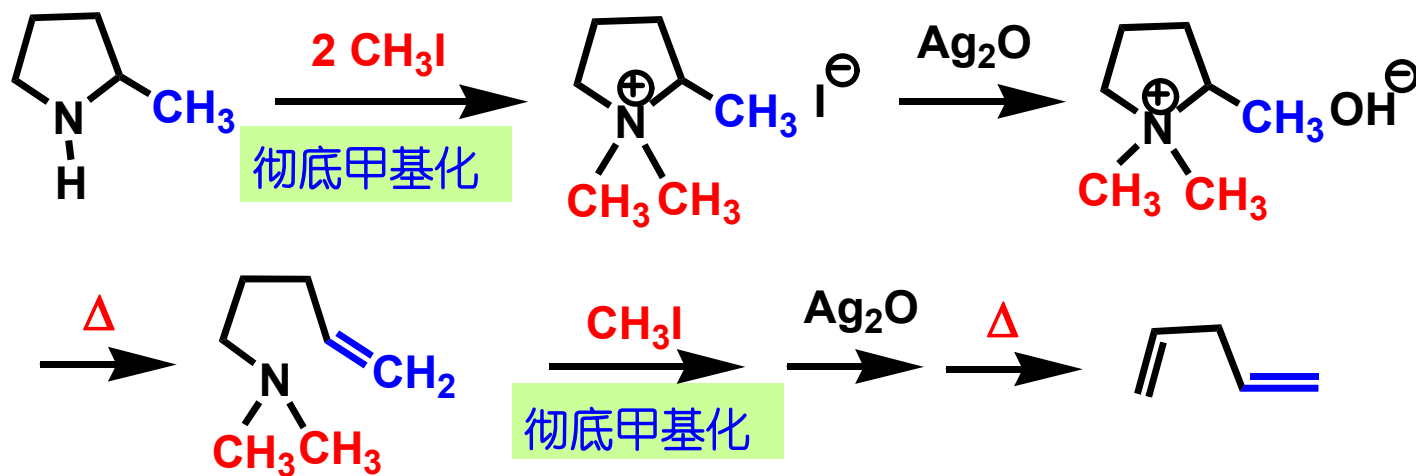
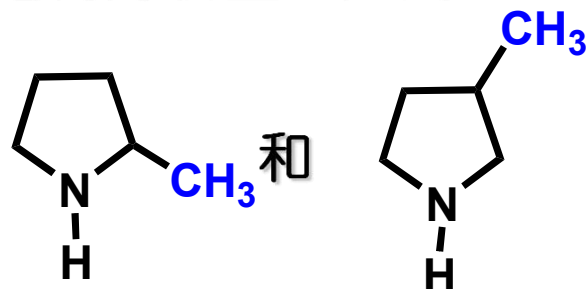


➤ Hofmann消除在合成上的应用 —— 合成少取代的烯烃



➤ Hofmann消除在早期有机结构分析上的应用

例：用化学方法区分化合物



本次课小结：

- 季铵盐在合成中的应用（作为相转移催化剂）
- 季铵碱的消除（Hofmann消除，消除的取向，在合成中的应用）