

§ 11-2 胺的分类、命名和结构

一、分类

1. 按N上所连烃基的数目分为:



伯胺 仲胺 叔胺 季铵盐 季铵碱

1° 胺 2° 胺 3° 胺

2. 按N上所连烃基的类型分为: (A) 脂肪族胺; (B) 芳香族胺。

3. 按氨基数目分为: (A) 一元胺; (B) 二元胺; (C) 多元胺。



❖ 二、命名

❖ 简单胺的命名是在烃基名称后加胺字，称为某胺。复杂结构的胺是将氨基和烷基作为取代基来命名。季铵盐或季铵碱的命名是将其看作铵的衍生物来命名。

❖ 1. 简单胺，连在N上的“烃基名称+胺”。

❖ 例 CH_3NH_2 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ $(\text{CH}_3)_3\text{N}$

❖ 甲胺 乙胺 二甲胺 三甲胺

2. 二元胺或多元胺



乙二胺



己二胺²





氨基：-NH₂ ； 亚氨基：-NH-

[简单胺] 以胺为母体氮上取代基用N定位。

N-苯基苯甲胺 乙二胺

[较复杂胺] 烃或其它官能团为母体，氨基作取代基。

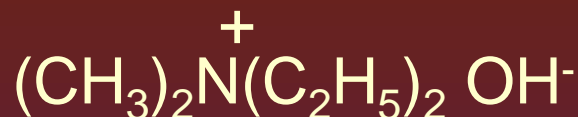
季铵盐和季铵碱的命名：分别与 NH_4^+X^- 、 NH_4^+OH^- 的命名相似；胺的盐亦可直接称为某胺的某酸盐。



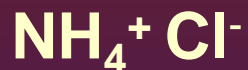
氢氧化铵



氢氧化四甲铵



氢氧化二甲二乙铵



氯化铵



溴化四乙铵



碘化甲铵



甲胺盐酸盐

Question 1: 命名下列化合物。



2-萘胺

2017/5/11



N,N-二甲基-4-氨基苯胺

或：4-二甲氨基苯胺



溴化三甲基乙烯基铵

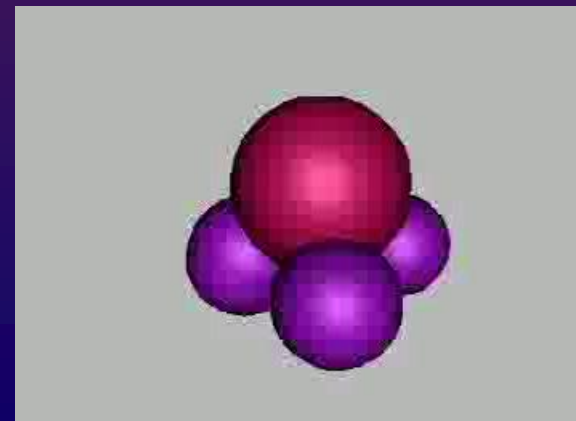
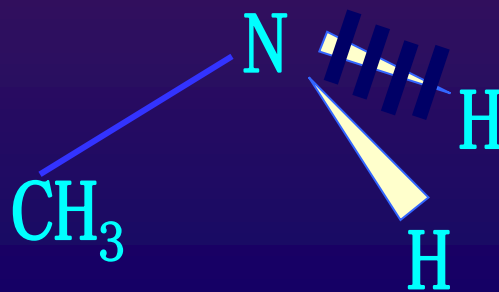
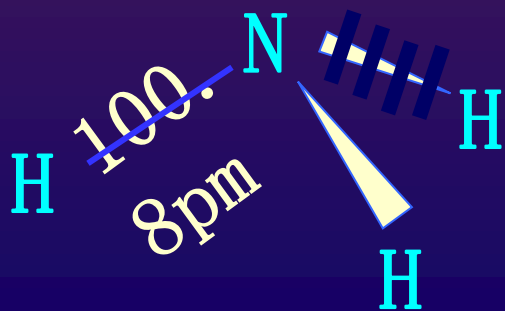
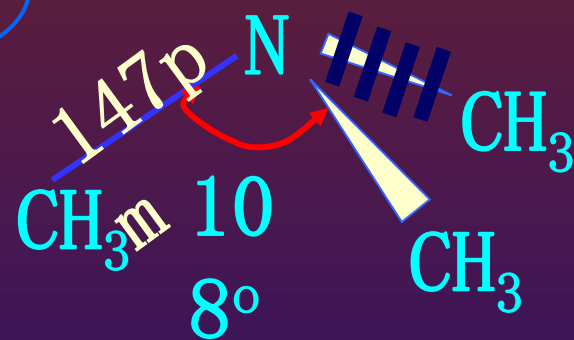
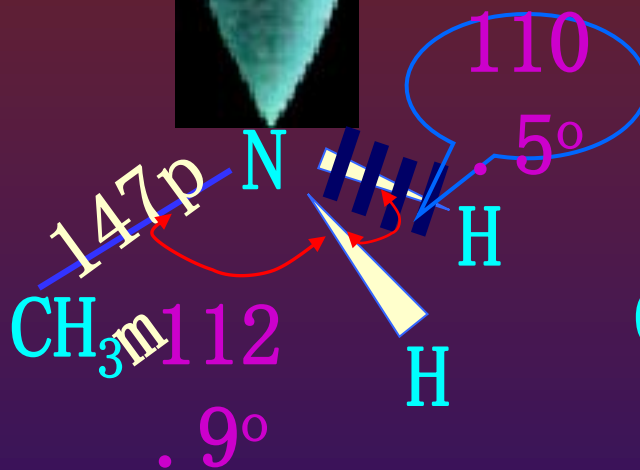
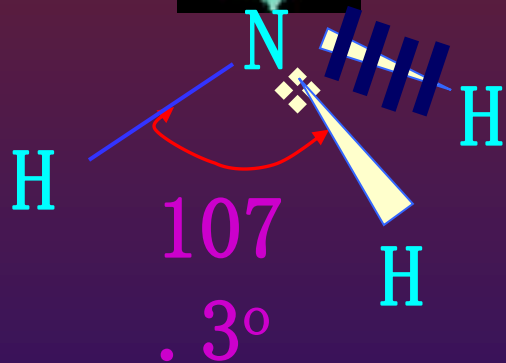
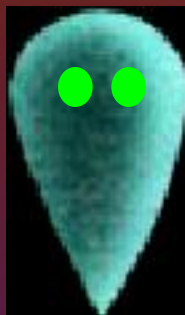


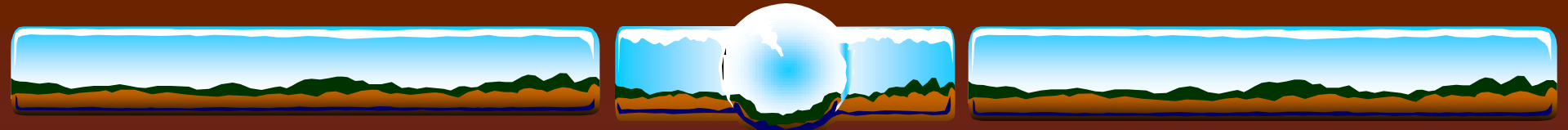
三、胺的结构

与NH₃相似，

N原子采用不等性

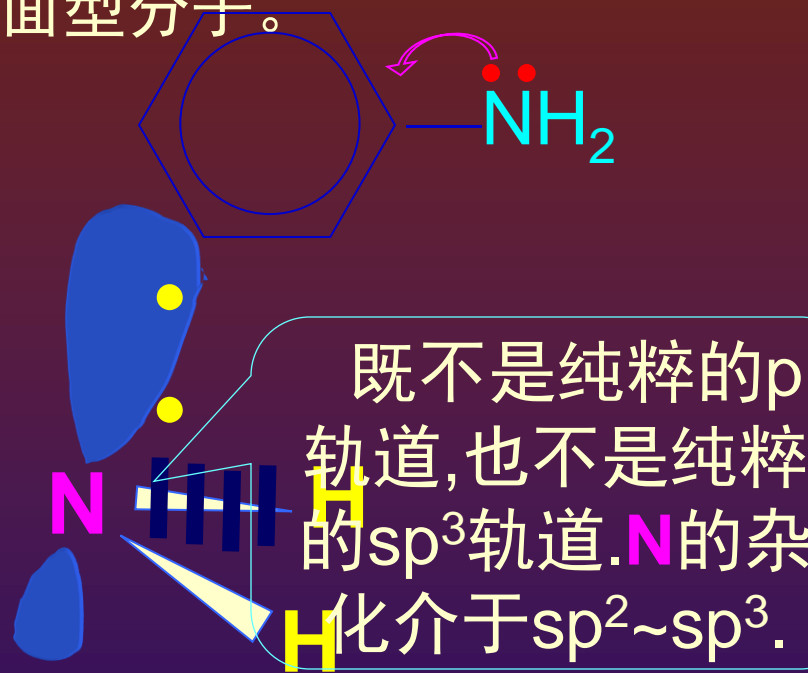
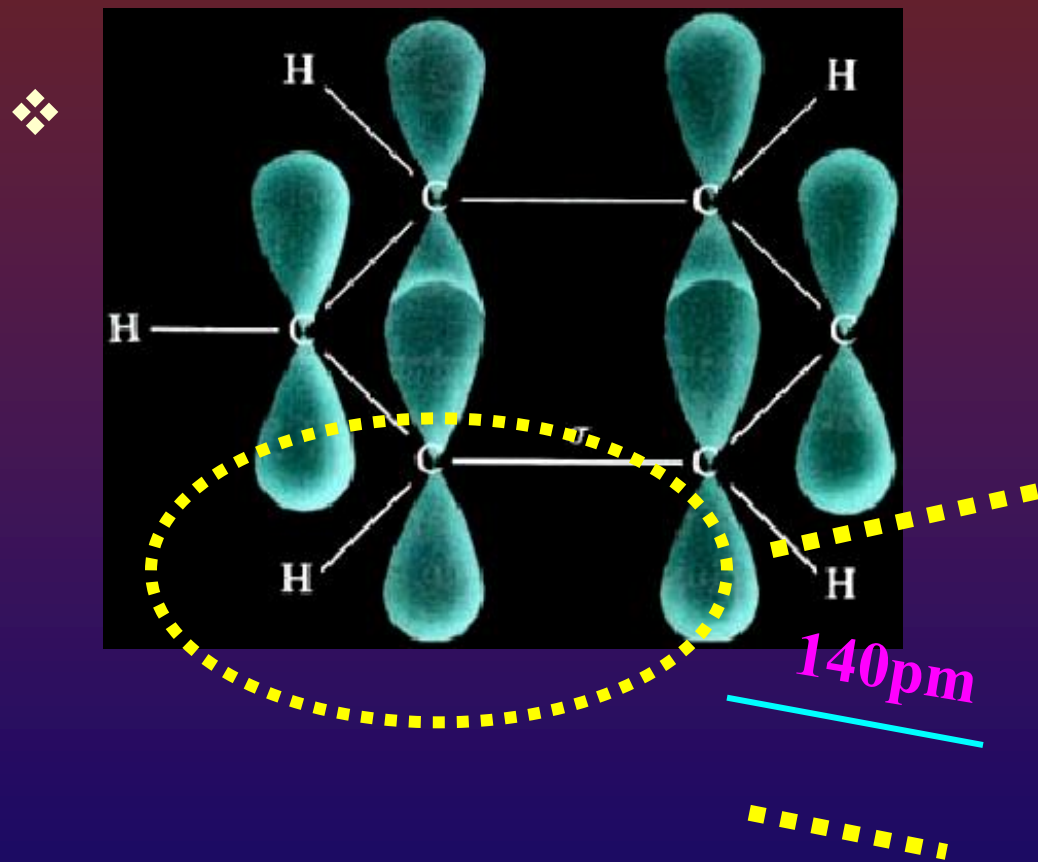
sp³杂化，形成**三棱锥型**分子。

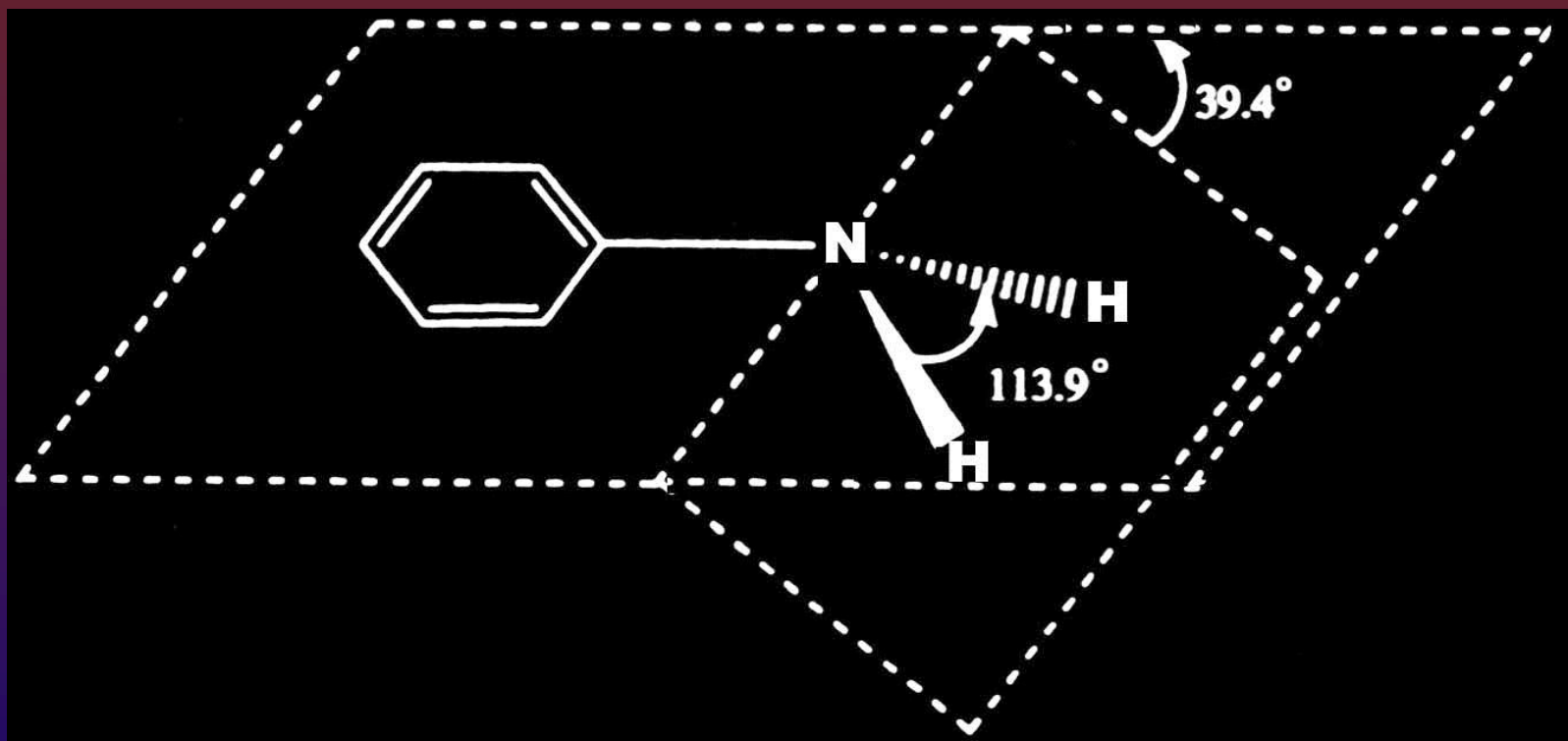
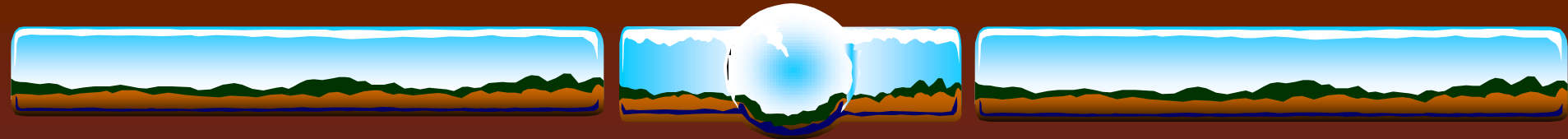




在芳香胺中，氮上孤对电子占据的不等性 sp^3 杂化轨道与苯环 π 电子轨道重叠，原来属于氮原子的一对孤对电子分布在由氮原子和苯环所组成的共轭体系中，见下图所示。

芳胺如苯胺，C—N键长为140pm，明显比脂肪胺中的C—N键长短，这表明N原子上的孤电子对参与了苯环的共轭，使芳胺C—N键具有部分双键的性质。但苯胺并非平面型分子。





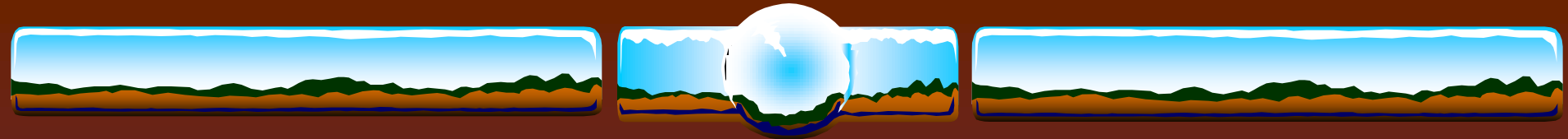


❖ 要注意的是：胺的伯、仲、叔的含义与醇的不同。相当于 NH_4^+ 中的四个氢被烃基取代所得的离子称为季铵离子。季铵离子与酸根结合形成季铵盐，与 OH^- 结合形成季铵碱。

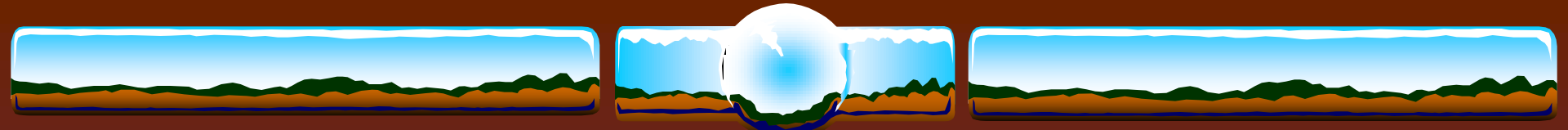
❖ NH_3 RNH_2 R_2NH R_3N $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3$
 Cl^- 氨 1° 胺 2° 胺 3° 胺
季铵盐

❖ ArNH_2 Ar_2NH Ar_3N
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH}$

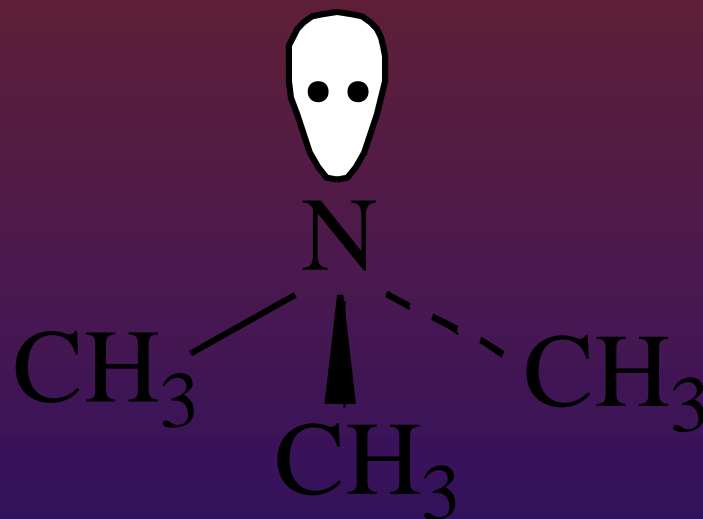
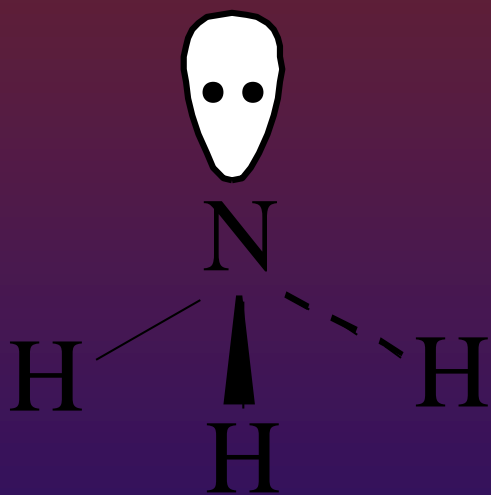
❖ 、季铵碱



- ❖
- ❖命名时，先写出连于氮上的烃基名，然后以胺字作词尾即可。对于复杂的胺，则可将
- ❖ H_2N —(称氨基)、 RNH —(称烷胺基)、 R_2N (称二烷胺基)视作取代基而命名。

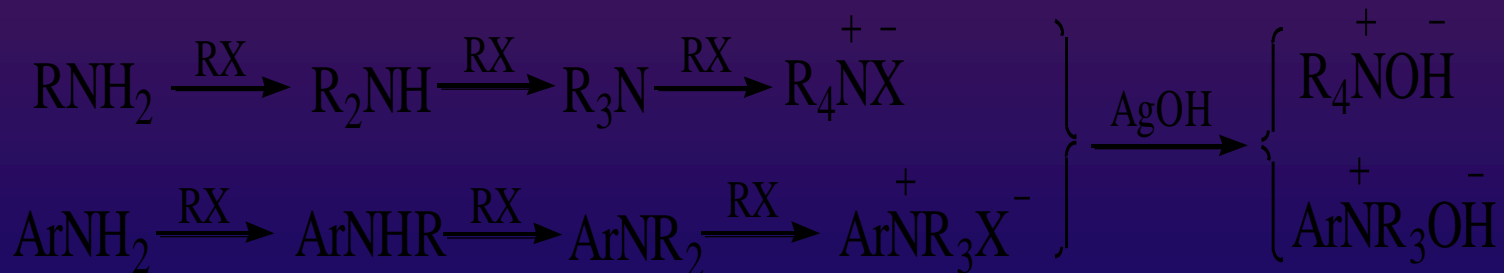


胺类化合物具有类似氨的结构。
甲胺、三甲胺结构如下：



四 胺的性质

1. 碱性和成盐



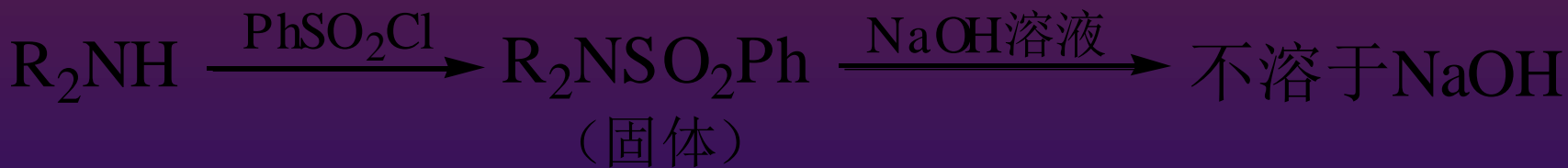
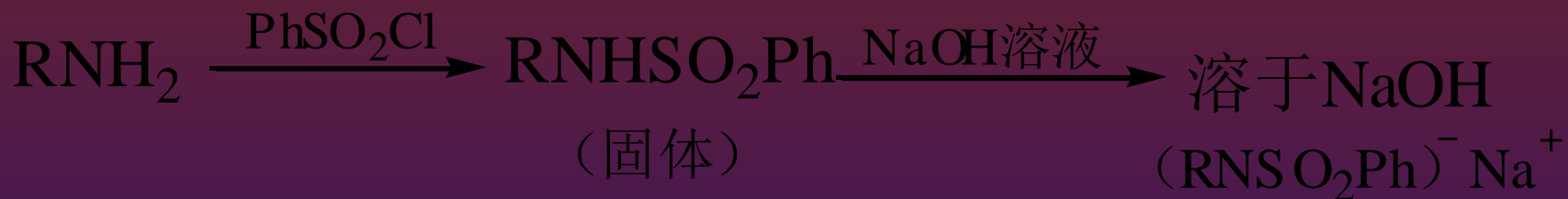


2. 酰基化

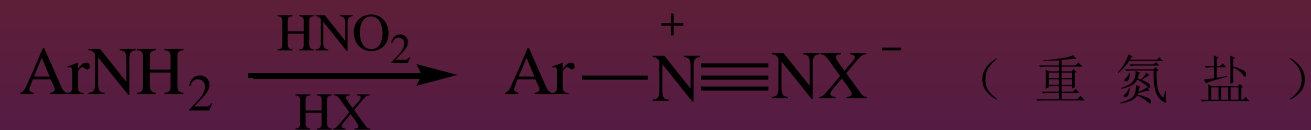
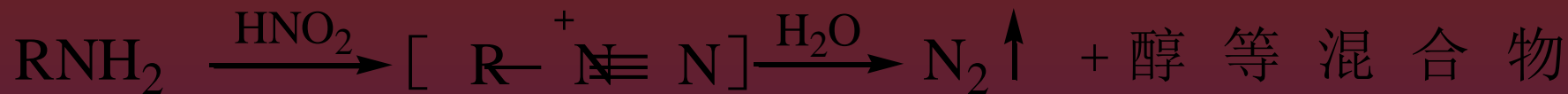




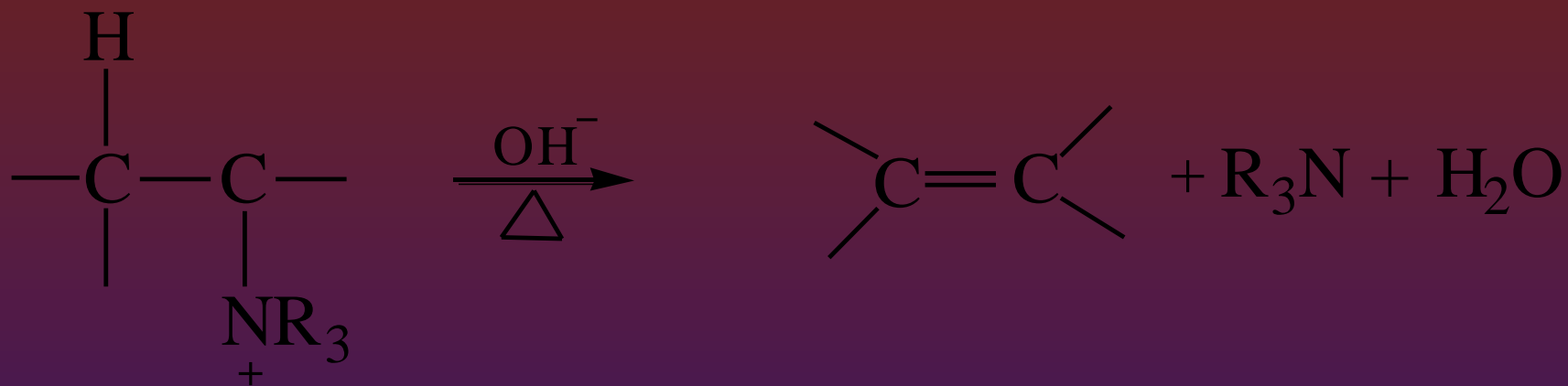
3. Hinsberg反应(鉴别伯胺、仲胺、叔胺)



4. 与HNO₂反应



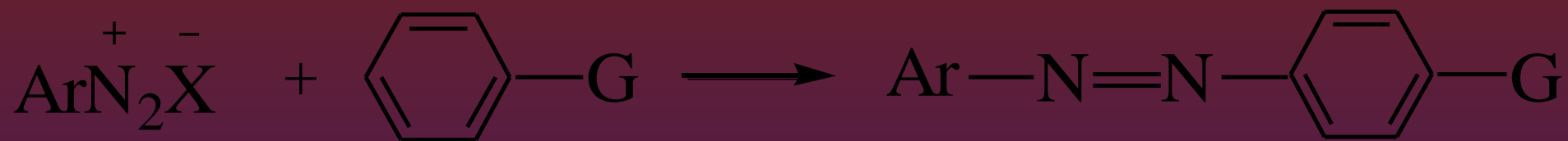
5. 季铵盐的Hoffmann消去反应



6. 重氮盐的反应



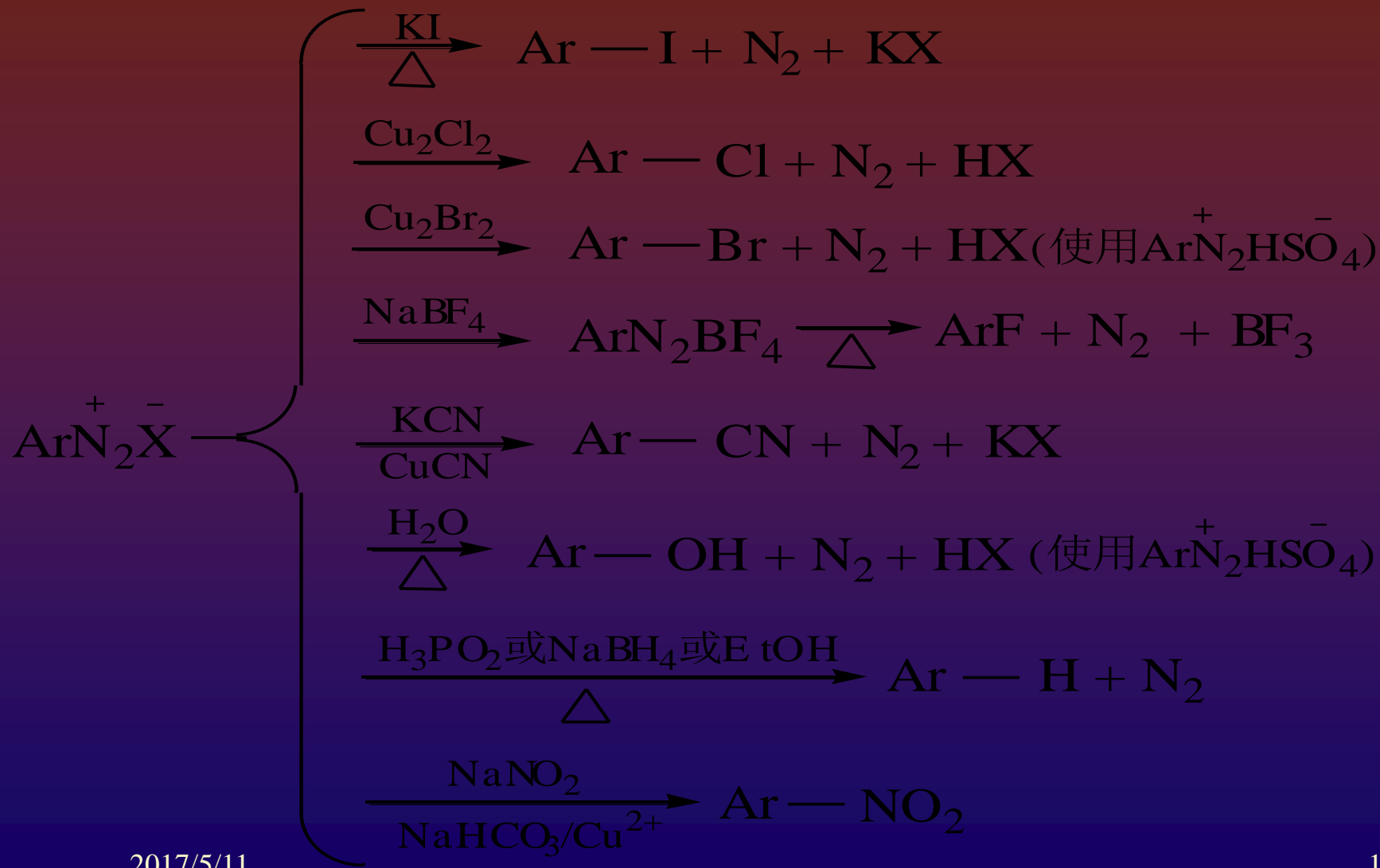
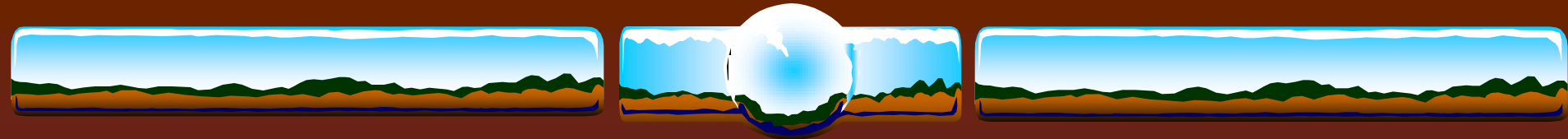
偶联反应:



(G为强斥电子基因,如—NH₂,—OH,OR等)

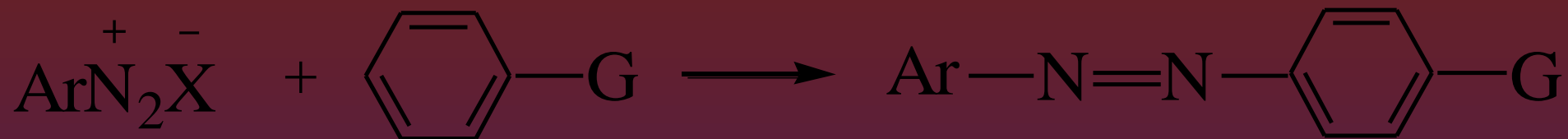
还原反应:







偶联反应



(G为强斥电子基因,如—NH₂,—OH,OR等)

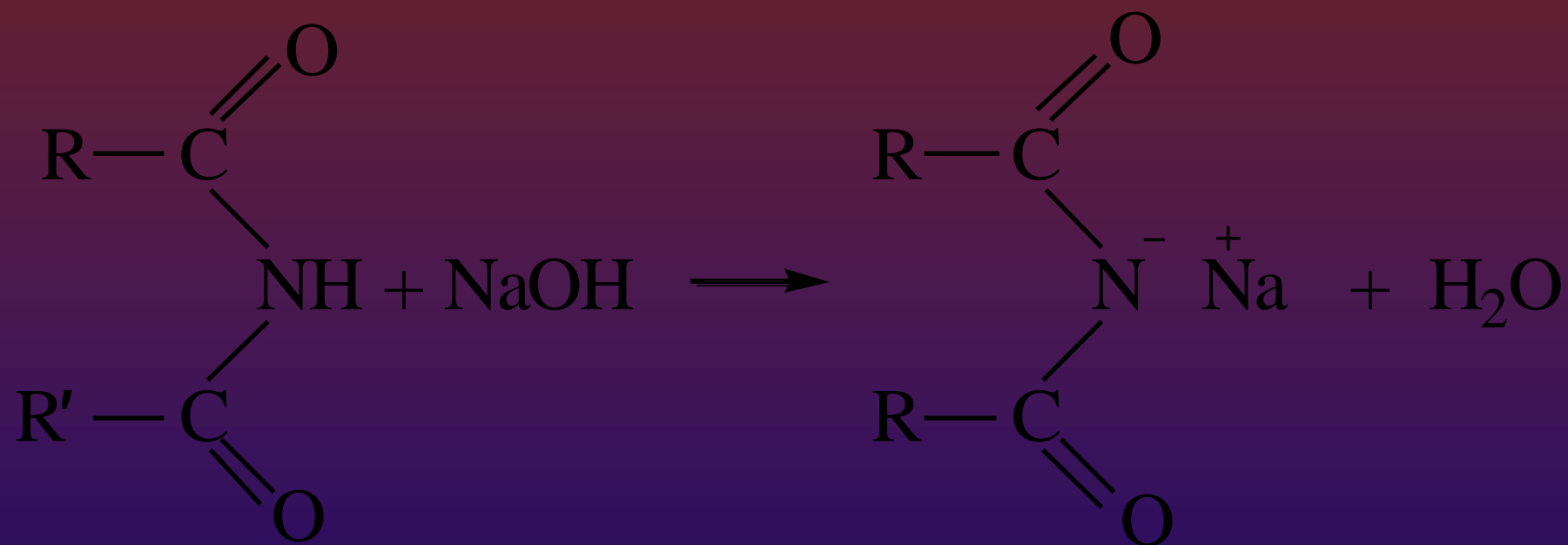
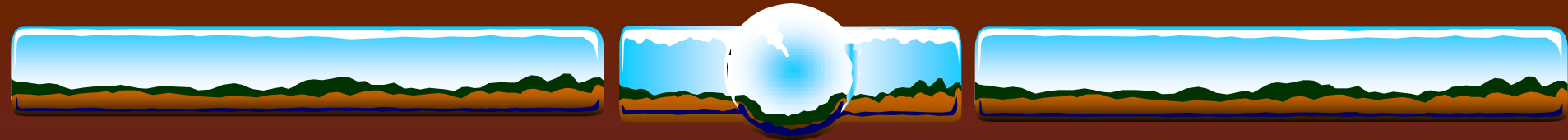
还原反应:



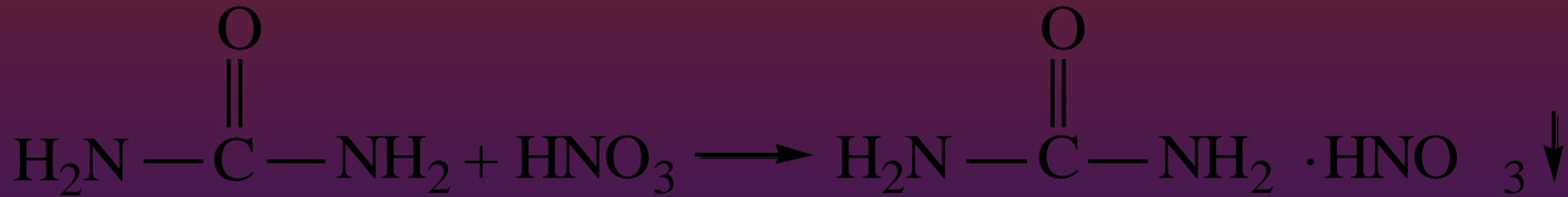
7. 酰胺和碳酰胺的性质

酰胺和碳酰胺除了具有羧酸衍生物的一般性质外，还具有下述性质。

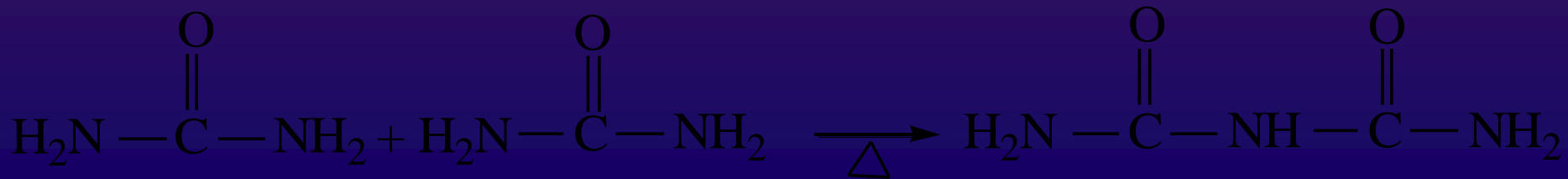
(1) 酰胺的弱酸性 酰胺分子由于氮原子上的孤对电子与羰基形成 $p-\pi$ 共轭，使其碱性明显减弱，共轭后电子偏于羰基，使N—H键极性增大， H^+ 容易离去而使酰胺显示弱酸性，亚酰胺具有明显的酸性。



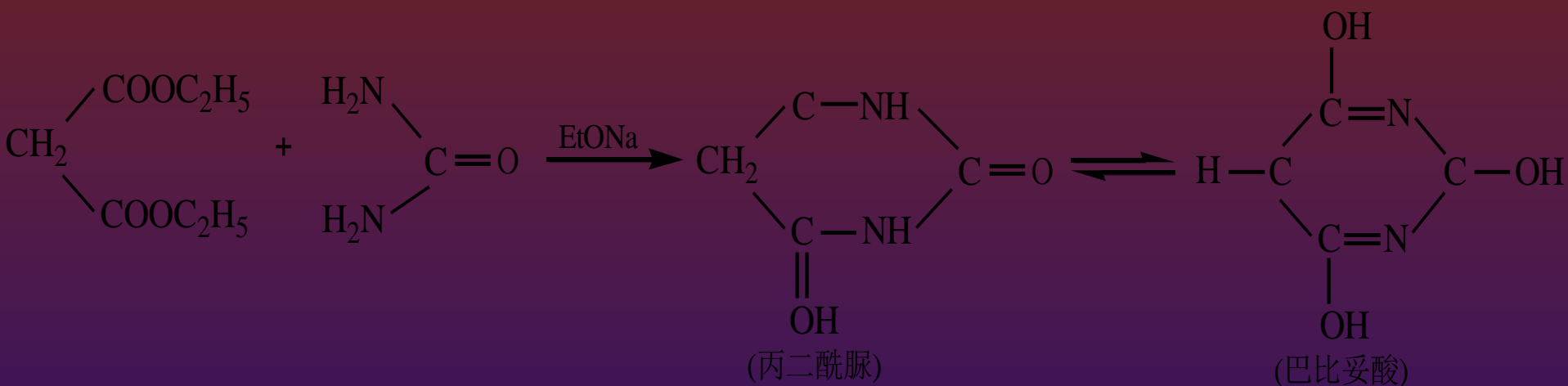
(2) 碳酰胺的碱性 碳酰胺又称脲，具有明显碱性，能与酸发生反应，生成盐。



(3) 缩二脲的生成 脲加热到稍高于其熔点时，两分子脲之间脱去一分子氨，生成缩二脲。

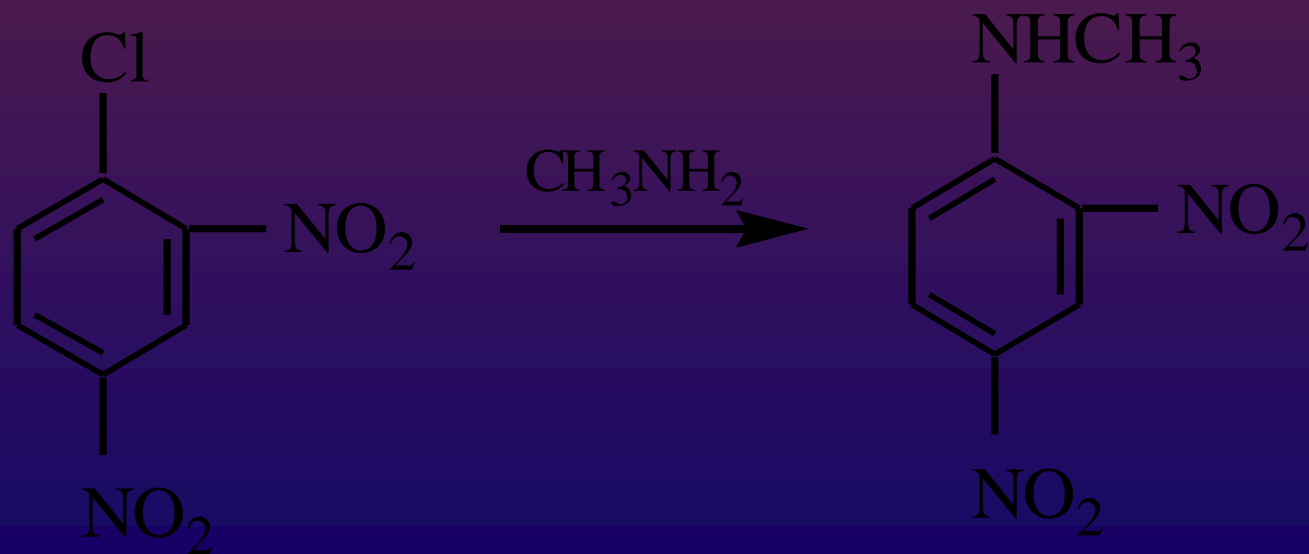


(4) 酰脲的生成 脲与酰氯、酸酐或酯作用生成酰脲。



五.胺的制备

1. 氨或胺的烃基化(用RX, R为脂肪烃基或芳环上有强吸电子基团的芳基)

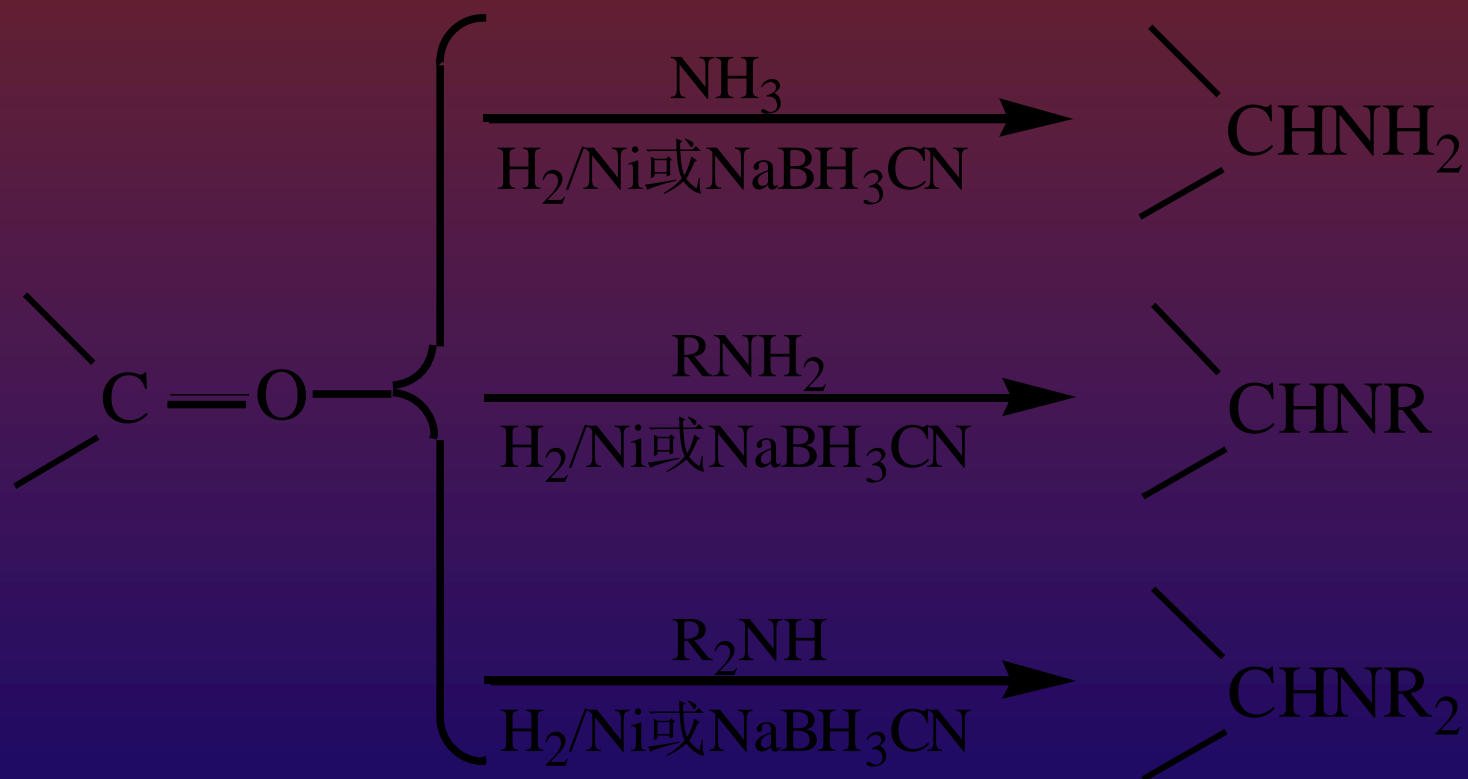




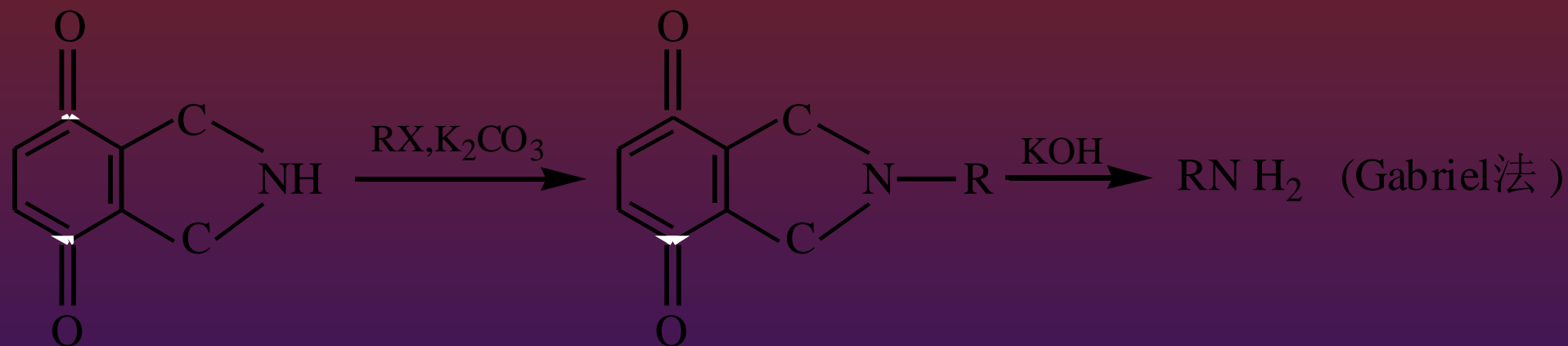
2. 硝基及其他含氮化合物的还原反应:



3. 醛、酮的还原胺化



4. 伯胺的特殊制备





例题分析

1. 命名下列各胺，并注明其属于 1° 胺、 2° 胺还是 3° 胺。



(3)



(6)



解 (1) 正丙胺(1° 胺)

(2) 甲乙胺(1° 胺)

(3) 二正丙胺(2° 胺)

(4) 2-氨基乙醇

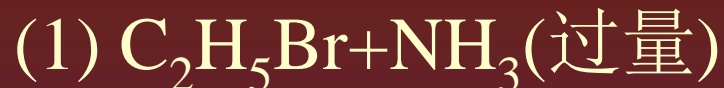
(5) N,N -二甲基苯胺(3° 胺)

(6) 2-甲胺基丁烷或 N -

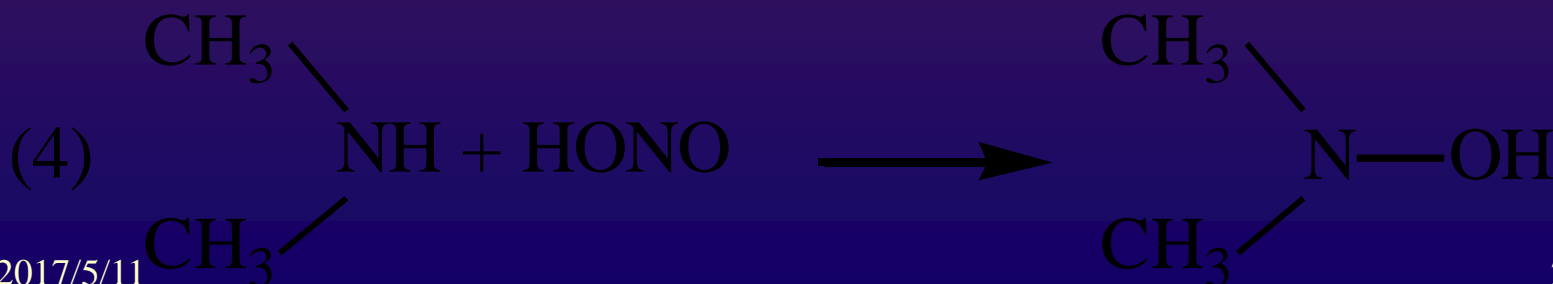
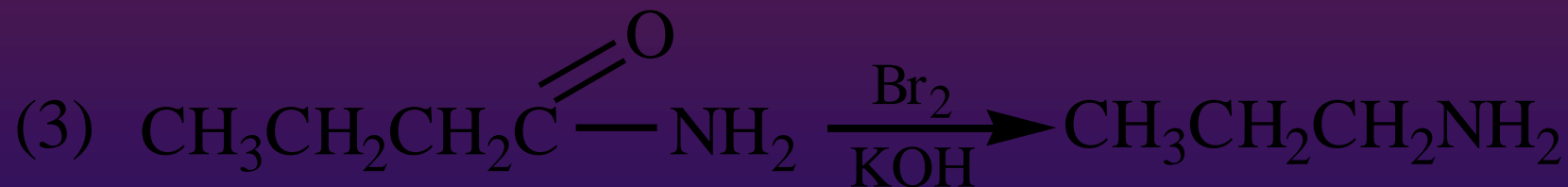
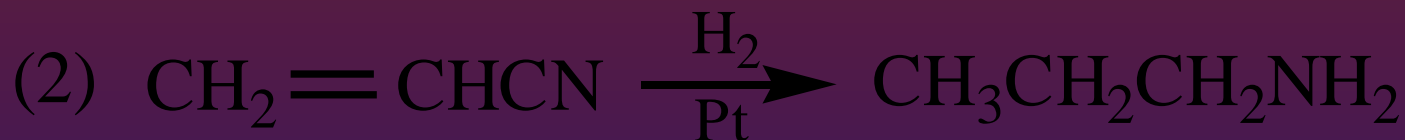
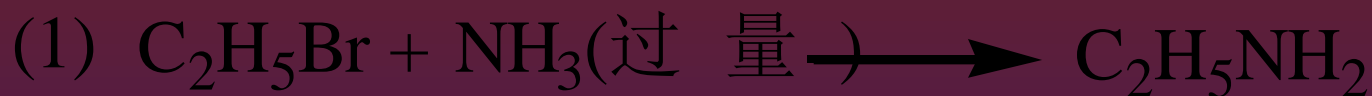
甲基-2-丁胺



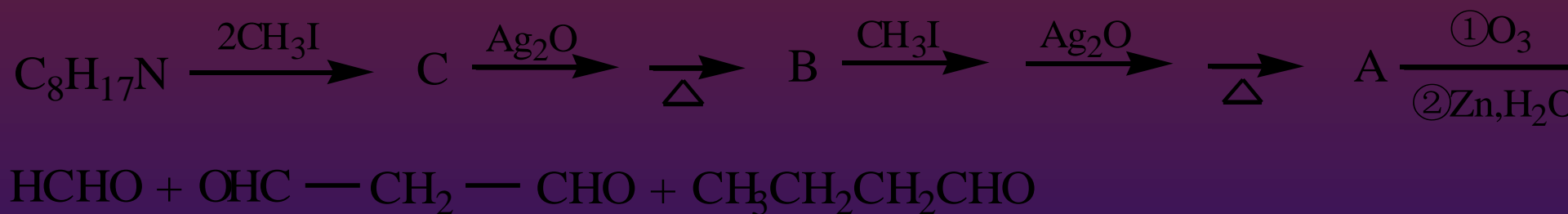
2. 写出下列反应的产物:



解



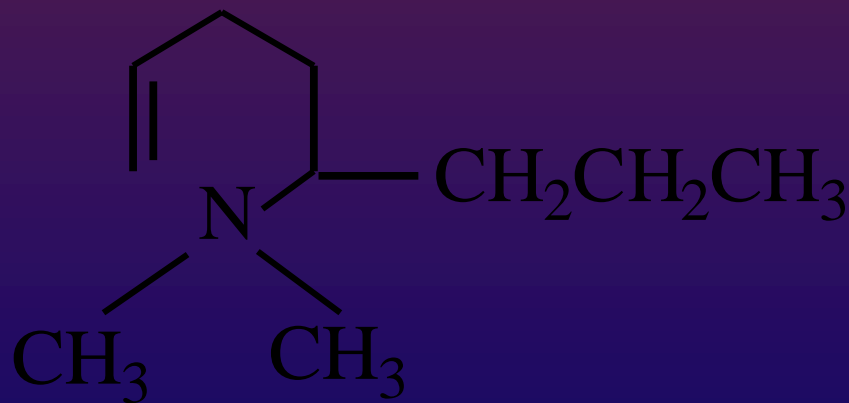
3. 某生物碱是含氮有机化合物，根据以下的反应式推测该生物碱的结构式。



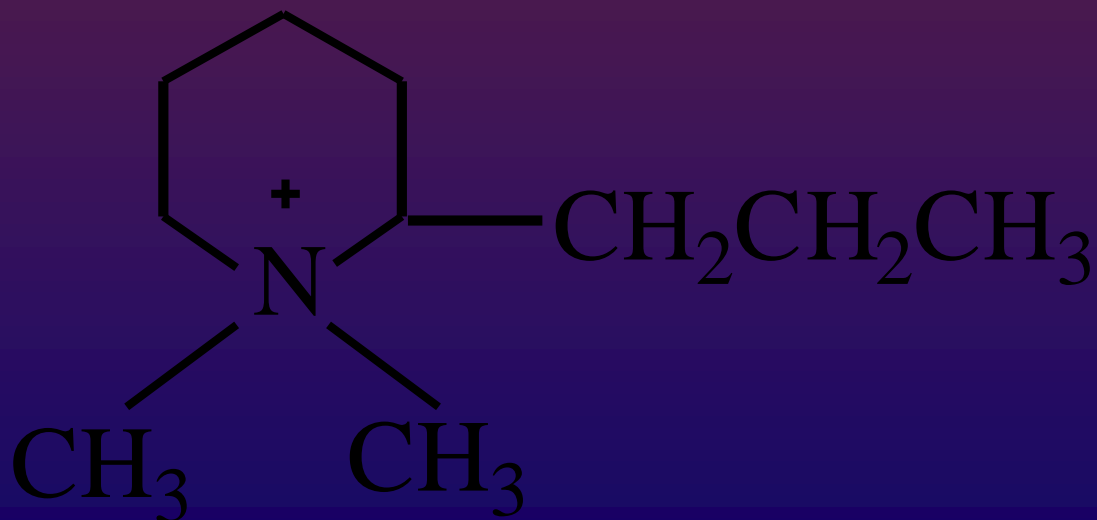
解 从臭氧分解所得的最后产物来看，其前体A为

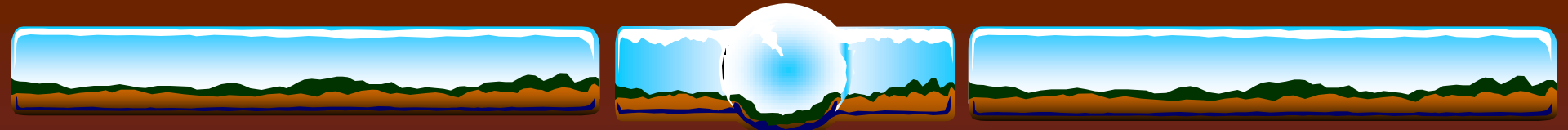


又因 CH_3I ， Ag_2O 和加热这三步意味着季铵碱的Hoffmann消去，因此A的前体B应是。



而B 也是通过季铵碱的Hoffmann消去而来的，故它的前体C应是





但第一步用了两分子 CH_3I , 因此, 化合物C的N上的 $-\text{CH}_3$ 是从 CH_3I 来的。于是可推出生物碱的结构式为

