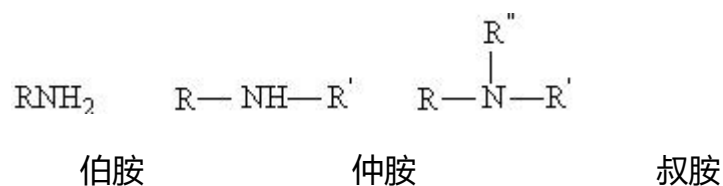


第八节 胺

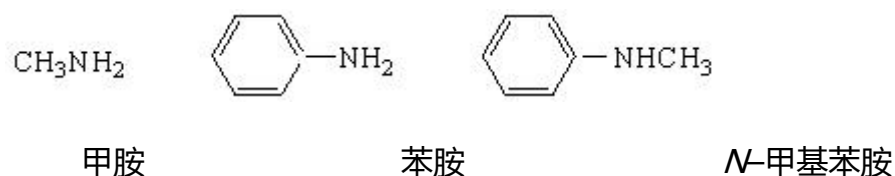
分子内含有氮元素的有机化合物成为含氮有机化合物,胺是一种重要的含氮有机物。从结构上说,胺可以看作是氨分子中的一个或几个氢原子被烃基取代的衍生物。通式可表示为:



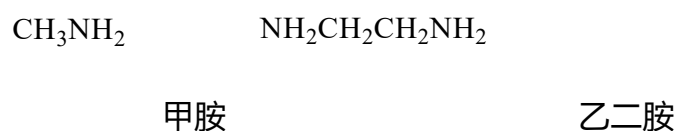
一、胺的分类和命名

1. 胺的分类

根据分子中与氮原子相连的烃基结构的不同,可分为脂肪胺、芳香胺和混合胺。例如:

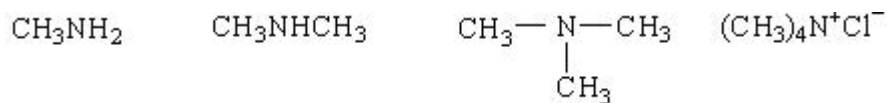


根据分子中氨基的个数,可分为一元胺和多元胺。例如:



根据氨分子中被取代的氢原子数目,可分为伯胺、仲胺、叔胺和季铵化合物。

例如:



甲胺

二甲胺

三甲胺

氯化四甲胺

伯胺(一级胺或 1°) 仲胺(二级胺或 2°) 叔胺(三级胺或 3°) 季

铵盐

这里需要注意的是,伯胺、仲胺、叔胺中“伯”、“仲”、“叔”的含义与伯醇、仲醇、叔醇中不同。伯醇、仲醇、叔醇是根据醇分子中与羟基相连的碳原子类型(伯、仲、叔碳原子)划分的,而伯胺、仲胺、叔胺是由氨分子中被取代的氢原子个数决定的。氨分子中一个氢原子被取代,称作伯胺;两个氢原子被取代,称作仲胺;三个氢原子被取代,称作叔胺。

铵盐分子中的四个氢原子被四个烃基取代后的化合物,称为季铵盐。如:

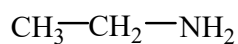
$[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+\text{I}^-$ (碘化四甲铵)。

2. 胺的命名

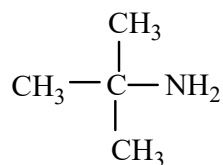
胺的命名方法主要有普通命名法和系统命名法。对于结构简单的胺,多采用普通命名法;结构比较复杂的胺,多采用系统命名法。

(1) 普通命名法

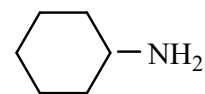
对于结构比较简单的伯胺,以胺为母体,烃基作为取代基,根据胺分子中烃基的名称命名为“某胺”。对于芳胺,如果苯环上还连有取代基,则应表示出取代基的相对位置。例如:



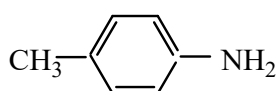
乙胺



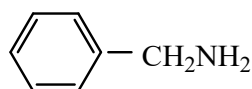
叔丁胺



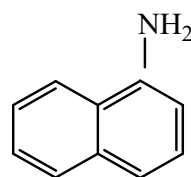
环己胺



对甲基苯胺



苯甲胺 (苄胺)



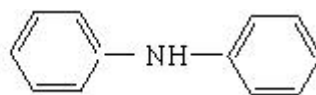
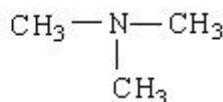
α

-萘胺

对于简单的仲胺、叔胺，当氮上所连烃基相同时，命名时在烃基前面用数字表示取代基的数目，称作“二某胺”或“三某胺”。当烃基不相同，则把简单的烃基写在前面，称作“某某胺”或“某某某胺”。例如：

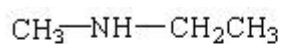


二甲胺

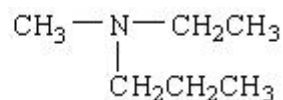


三乙胺

二苯胺



甲乙胺

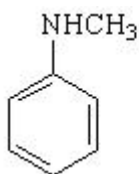


甲乙丙胺

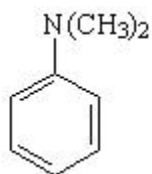
对于芳香仲胺和叔胺，当氮上同时连有芳基和脂肪基时，命名时以芳香胺为母体，取代基前冠以“N”以表示脂肪烃基是连在氨基氮原子上而不是芳环上。



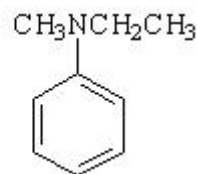
例如：



N-甲基苯胺



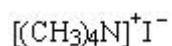
N,N-二甲基苯胺



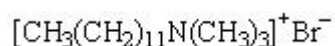
N-甲

基-*N*-乙基苯胺

季铵盐的命名与铵盐（卤化铵）类似，在“卤化”与“铵”之间写上四个烃基的名称即可。例如：



碘化四甲基铵

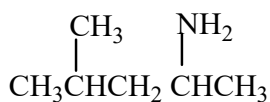


溴化三甲基十二烷基铵

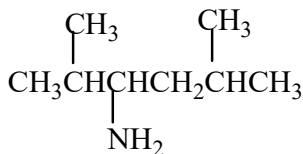
铵

(2) 系统命名法

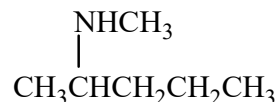
对于结构比较复杂的胺，以烃为母体，将氨基、烷基和烷胺基作为取代基，按系统命名法命名。例如：



4-氨基-2-甲基戊烷



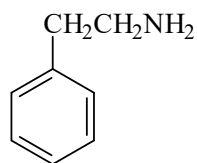
3-氨基-2,5-二甲基己烷



2-甲

氨基戊烷

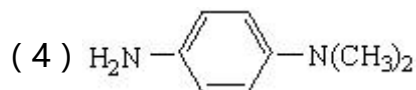
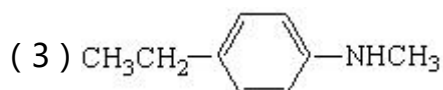
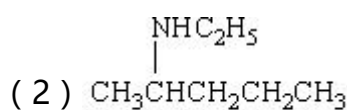
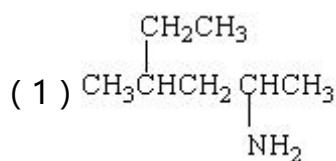
氨基连在侧链上的芳胺，一般以脂肪胺为母体来命名。



2-苯乙胺



【练一练】命名下列化合物



二、胺的性质

1. 物理性质

甲胺、二甲胺、三甲胺等低级脂肪胺常温下为气体，有与氨相似的气味，二甲胺、三甲胺有鱼腥味。高级脂肪胺为固体，一般没有气味。芳香胺有特殊气味，而且毒性很大，与皮肤接触或是吸入其蒸汽都会引起中毒。

伯胺和仲胺分子间可形成氢键，所以它的沸点比相对分子质量相近的烷烃高。但是，伯胺和仲胺分子间氢键比醇分子间的氢键要弱，所以相对分子质量与醇相近的伯胺、仲胺的沸点要低于醇。叔胺的氮原子上没有氢，分子间不能形成氢键，它的沸点与相对分子质量相近的烷烃相近。

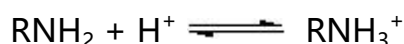
胺与水能形成氢键，因此低级胺较易溶于水，而且随着碳原子数的增加胺在水中的溶解性逐渐下降。胺也溶于醚、醇、苯等低极性溶剂。

2. 化学性质

胺的官能团是氨基 (- NH₂), 它决定了胺类的化学性质。但是, 由于氨基所连烃基不同, 其性质又有所差异。

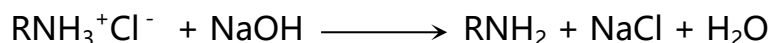
(1) 碱性

胺和氨相似, 胺分子中氮原子上也有未共用电子对, 能接受质子而显碱性。



一般脂肪胺的 $\text{p}K_b^\ominus$ 约在 3~5 之间, 芳香胺的 $\text{p}K_b^\ominus$ 约在 7~10 之间。

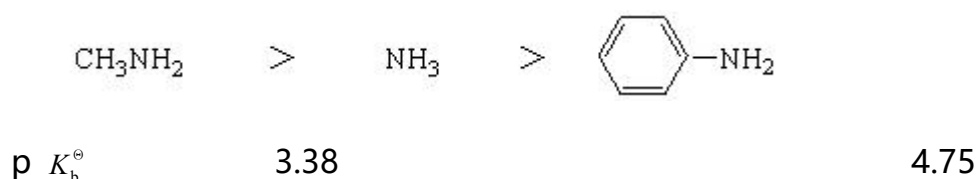
胺属于弱碱, 能与强酸作用生成易溶于水的铵盐。再加入强碱, 胺又重新游离出来。



利用这个性质, 可以把胺和其他非碱性的有机物分离开来。

各种胺的碱性强弱规律如下:

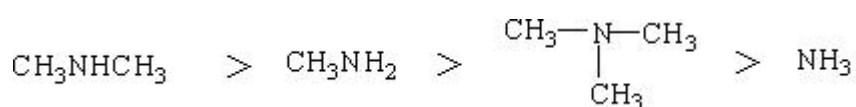
①氨分子中的氢原子被不同烃基取代时, 碱性强弱顺序: 脂肪胺 > 氨 > 芳香胺。



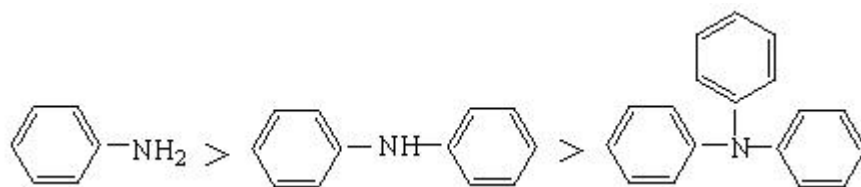
9.28

②在水溶液中, 综合溶剂化效应和空间效应, 对于脂肪胺, 碱性强弱顺序: 仲胺 > 伯胺 > 叔胺; 对于芳香胺, 碱性强弱顺序: 伯胺 > 仲胺 > 叔胺。

例如:



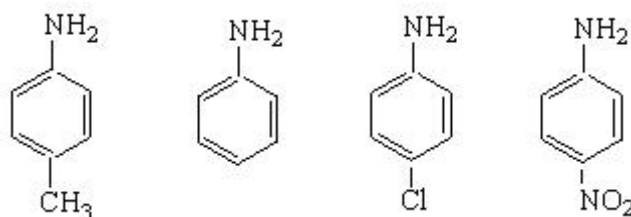
pK_b^\ominus 3.27 3.38 4.21
 4.76



pK_b^\ominus 9.28 13.0

中性

③芳环上的取代基对芳胺的碱性也有影响。供电子基团使碱性增强，吸电子基团使碱性减弱，而且取代基的吸电子能力越强，碱性越弱。例如：



pK_b^\ominus 8.90 9.30 10.02 13.00



【想一想】 下列各组化合物按照碱性由低到高顺序应如何排列？

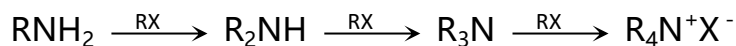
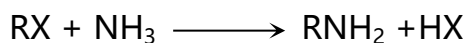
- (1) 氨，甲胺，苯胺，二苯胺，三苯胺
- (2) 环己胺，苯胺，对氯苯胺，对甲苯胺，对硝基苯胺
- (2) 烷基化反应

胺与卤代烷反应，氮原子上的氢被烷基取代，这类反应称为胺的烷基化反应。

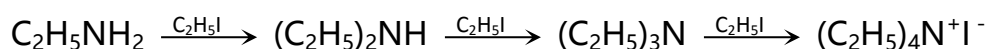
反应用到卤代烷是提供烷基的试剂，称作烷基化试剂。

伯胺、仲胺与烷基化试剂卤代烷作用，可分别得到仲胺和叔胺。叔胺进一步

与卤代烷作用，可生成季铵盐。



例如：乙胺与碘乙烷作用，可生成仲胺、叔胺和季铵盐的混合物。



碘化四乙胺

控制物配比和反应条件，可得到以某种胺为主的产物，因此，此类反应常用于仲胺、叔胺和季铵盐的制备。

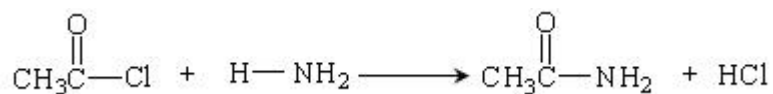
(3) 酰基化反应

伯胺、仲胺与酰氯、酸酐、羧酸等反应，氮原子上的氢被酰基取代，生成 *N*-烷基酰胺。这类反应称为胺的酰基化反应，简称酰化。反应用到的酰氯、酸酐、羧酸等是提供酰基的试剂，称作酰基化试剂。

伯胺、仲胺与酰基化试剂反应，生成 *N*-烷基酰胺；叔胺的氮原子上没有氢，不能被酰基化。



其中：L = $-\text{Cl}$ ， $-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}'$ ， $-\text{OH}$ 。例如：



不同的胺或酰基化试剂，发生酰化的反应活性不同，伯胺活性大于仲胺，酰氯、酸酐、羧酸的活性依次减弱。

此反应常用于叔胺与伯、仲胺的分离。

(4) 与亚硝酸反应

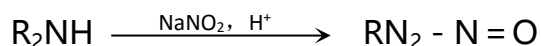
伯、仲、叔胺可以与亚硝酸反应，生成不同的产物。由于亚硝酸 (HNO_2) 不稳定，反应时由亚硝酸钠与盐酸或硫酸作用而得。

①伯胺：与亚硝酸反应，放出氮气，生成组成非常复杂的混合物，在合成上没有意义。但放氮反应是定量的，可用于某些脂肪族伯胺的定量分析。

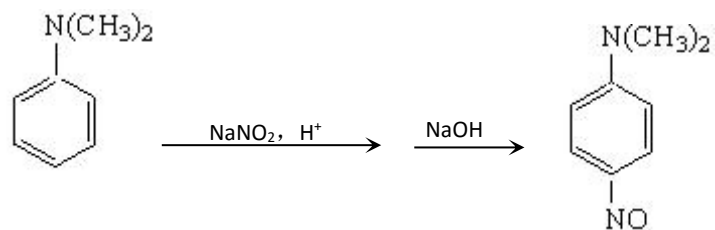


芳香族伯胺与亚硝酸在低温下 ($< 5^\circ\text{C}$) 反应，生成的重氮盐较为稳定，通过它可以合成多种有机化合物。生成的重氮盐如加热，也会放出氮气。

②仲胺：与亚硝酸反应生成黄色油状或固体的 *N*-亚硝基化合物 (亦称亚硝胺)。它是一种很强的致癌物。



③叔胺：脂肪族叔胺在强酸性条件下，与亚硝酸不反应。芳香族叔胺与亚硝酸反应，生成氨基对位取代的亚硝基化合物。



(绿

色晶体)

根据上述的不同反应，可以用来区别脂肪族及芳香族的伯、仲、叔胺。



【想一想】如何鉴别乙胺，二乙胺，三乙胺三种化合物？