

# 有机胺 及其配合物

高 健 许同桃 编著



化学工业出版社

江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目资助（07-A-029）

# 有机胺及其配合物

高 健 许同桃 编著



化学工业出版社

·北京·

本书是作者多年来对有机胺及其配合物研究成果的总结。有机多胺是一类重要的医药及化工中间体，是常见的螯合剂，它们与很多的金属离子具有较强的螯合能力，在水的软化、工业清洗、解毒药物、分离分析、金属酶的模拟、新材料的开发等方面皆具有重要的使用及研究价值。有机胺及其衍生物的配合物是一类重要的功能分子材料。本书围绕着有机胺及其配合物，详细介绍了其合成、分析测试和生物活性研究等系列内容。

本书在详细叙述有机胺与配合物的常见合成与分析表征方法的基础上，介绍了多种新型有机多胺及其配合物。详述采用元素分析、红外光谱、核磁共振光谱、电喷雾质谱等分析手段对系列化合物进行谱学表征；通过X射线衍射解析了多种配位化合物的单晶结构；通过琼脂扩散抑菌法研究了配合物的抗微生物活性。总结得到了一些关于有机胺配合物的结构与生物活性的规律。

本书可供高等院校应用化学专业的师生及相关科研人员阅读参考。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

有机胺及其配合物/高健，许同桃编著. —北京：  
化学工业出版社，2010.1

ISBN 978-7-122-07183-5

I. 有… II. ①高… ②许… III. 有机化合物-  
胺-研究 IV. 0623.731

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 215810 号

---

责任编辑：窦 璞

文字编辑：李 玥

责任校对：陈 静

装帧设计：关 飞

---

出版发行：化学工业出版社（北京市东城区青年湖南街 13 号，邮政编码 100011）

印 刷：北京永鑫印刷有限责任公司

装 订：三河市前程装订厂

720mm×1000mm 1/16 印张 11 1/4 字数 193 千字 2010 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询：010-64518888（传真：010-64519686） 售后服务：010-64518899

网 址：<http://www.cip.com.cn>

凡购买本书，如有缺损质量问题，本社销售中心负责调换。

---

定 价：38.00 元

版权所有 违者必究

# 前　　言

有机胺是一类重要的医药与化工中间体。我国是人口和农业大国，医药和农药的需求量很大，但是长期以来，美国、西欧和日本等国家和地区占据了有机胺生产的霸主地位，我国在品种及产量上都远落后于西方国家。近年来，国内对有机胺的需求量急剧增加，而国内胺的生产能力严重不足，内产不足需每年从国外大量进口。因此，在这样的形势下，对有机胺这样一类具有较高化学活性的精细中间体和医药中间体的研究将有利于开发出一系列的高附加值产品，在工业应用和理论研究领域都具有十分重要的意义。

自从 1893 年化学家 Alfred Werner 提出配位理论以来，配位化学在基础理论与应用研究方面都取得了卓越的成就和迅猛的发展，配位化合物现在已经远远超出传统无机化合物的范畴，深入渗透到了生命科学、材料科学、环境科学等诸多领域，在金属酶的模拟、新材料的开发等方面具有重要的研究价值。有机胺及其衍生物的配合物是一类具有广泛应用的功能配合物，它在生物活性上所表现出来的优异特性促使人们对其进行抑菌抗菌、抗病毒、抗癌抗肿瘤等生物作用的研究，并探索其结构与性能之间的关系。

本书以有机胺与配合物的常见合成与分析表征方法为基础，介绍了多种新型有机多胺及其配合物的合成与表征方法，并分析了其结构与抗微生物活性间的关系。本书共分 9 章，第 1~4 章介绍有机胺和配合物的常规合成与表征方法，第 5 章介绍几种新型有机多胺，第 6~8 章分别介绍有机多胺-金属配合物、有机胺席夫碱金属配合物及有机多胺大环配合物的合成及性质，第 9 章介绍了低分子量脂肪族有机胺、高级脂肪胺、芳香胺及有机多胺在工业领域的应用。

本书的出版，得到了作者所在单位的大力支持，同时也得到了江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目资助，在此一并表示衷心的感谢。

本书的撰写参阅并吸收了国内外的相关文献与专著的精髓，并结合作者多年的科研工作成果。期望本书能对高等院校应用化学专业的师生及相关科研人员起到参考作用，书中的不妥之处，恳请读者批评指正。

作者  
2009 年 11 月

# 目 录

<b>第1章 概论 .....</b>	<b>1</b>
1.1 胺的结构与命名 .....	1
1.1.1 胺的结构 .....	1
1.1.2 胺的命名 .....	2
1.2 胺的分类 .....	4
1.3 胺的物理性质 .....	4
1.4 胺的化学性质 .....	5
1.4.1 胺的酸碱性 .....	5
1.4.2 胺与羰基化合物的缩合反应 .....	6
1.4.3 胺的烃基化 .....	7
1.4.4 胺的酰基化反应 .....	8
1.4.5 胺的磺酰化反应 .....	8
1.4.6 胺与亚硝酸反应 .....	9
1.4.7 氧化反应 .....	10
1.4.8 芳胺芳环的取代反应 .....	11
1.4.9 伯胺的异腈反应 .....	12
<b>第2章 有机胺的制备方法 .....</b>	<b>13</b>
2.1 还原法制备有机胺 .....	13
2.1.1 硝基化合物的还原 .....	13
2.1.2 肽和亚胺的还原 .....	16
2.1.3 脍的还原 .....	18
2.1.4 酰胺的还原 .....	19
2.1.5 叠氮化合物的还原 .....	22
2.2 氨解法制备有机胺 .....	23
2.2.1 醇羟基的催化氨解 .....	24
2.2.2 羰基化合物的胺化氢化 .....	24
2.2.3 环氧烷类的加成胺化 .....	24
2.2.4 脂肪族卤素衍生物的氨解 .....	25
2.2.5 芳环上卤基的氨解 .....	25
2.2.6 酚羟基的氨解 .....	26
2.2.7 磺酸基的氨解 .....	26

2.2.8 直接氨解	27
2.3 霍夫曼重排法及类似反应制备有机胺	27
2.4 其他反应制备有机胺	29
2.4.1 水解法制备有机胺	29
2.4.2 加成法制备有机胺	29
<b>第3章 有机胺的表征方法</b>	<b>31</b>
3.1 有机物的表征方法简介	31
3.1.1 化学方法	31
3.1.2 物理方法	31
3.2 有机胺的化学表征方法	32
3.2.1 欣斯贝格 (Hinsberg) 试验法	32
3.2.2 亚硝化反应	32
3.3 有机胺的波谱表征方法	33
3.3.1 红外光谱	33
3.3.2 紫外光谱	38
3.3.3 核磁共振谱	39
3.3.4 质谱	42
<b>第4章 配位化合物</b>	<b>47</b>
4.1 配位化合物的合成方法	47
4.1.1 直接配位合成	48
4.1.2 组分交换合成	49
4.1.3 氧化还原反应	49
4.1.4 固相合成反应	50
4.1.5 大环配合物的模板合成	50
4.2 配位化合物的分析研究方法	51
4.2.1 电子吸收光谱	51
4.2.2 红外及拉曼光谱	51
4.2.3 核磁共振波谱	52
4.2.4 电子自旋 (顺磁) 共振波谱	52
4.2.5 光电子能谱 (XPS)	53
4.2.6 X射线结构分析	53
4.2.7 热分析方法	53
4.3 配位化合物的应用	54
4.3.1 配位催化	54
4.3.2 在生命科学中的应用	55
4.3.3 在分析化学中的应用	56
4.3.4 其他应用	56
<b>第5章 新型N-取代有机多胺</b>	<b>57</b>

5.1	三(3-氨基丙基)胺	57
5.1.1	三(2-氰基乙基)胺的合成	58
5.1.2	三(2-氰基乙基)胺的表征	58
5.1.3	三(2-氨基丙基)胺的合成及表征	59
5.2	三(2-氨基乙基)胺	61
5.3	2-氨基乙基二(3-氨基丙基)胺	62
5.3.1	二(2-氰基乙基)氨基乙腈的合成	63
5.3.2	二(2-氰基乙基)氨基乙腈的谱学表征	63
5.3.3	2-氨基乙基二(3-氨基丙基)胺的合成及表征	65
5.4	<i>N,N,N',N'</i> -四(3-氨基丙基)乙二胺	68
5.4.1	<i>N,N,N',N'</i> -四(2-氰基乙基)乙二胺的合成	68
5.4.2	<i>N,N,N',N'</i> -四(2-氰基乙基)乙二胺的表征	69
5.4.3	<i>N,N,N',N'</i> -四(3-氨基丙基)乙二胺的合成及表征	70
5.5	<i>N</i> -(3-氨基丙基)苄胺	72
5.5.1	<i>N</i> -(2-氰基乙基)苄胺的合成及表征	73
5.5.2	<i>N</i> -(3-氨基丙基)苄胺的合成及表征	73
5.6	糠胺及其衍生物	75
5.6.1	糠胺	75
5.6.2	<i>N</i> -(3-氨基丙基)糠胺	77
5.7	1-[二(3-氨基丙基)氨基]-2-丙醇	79
5.7.1	合成方法1: 环氧烷类的加成胺化法	79
5.7.2	合成方法2: 氰乙基化亲核加成及催化加氢两步合成法	80
5.7.3	1-[二(3-氨基丙基)氨基]-2-丙醇的谱学表征	81
5.8	3-[二(3-氨基丙基)氨基]-1-丙醇	83
5.8.1	3-[二(3-氨基丙基)氨基]-1-丙醇的合成	83
5.8.2	3-[二(3-氨基丙基)氨基]-1-丙醇的电喷雾质谱	84
5.9	2-[二(3-氨基丙基)氨基]-1-乙醇	84
5.9.1	2-[二(3-氨基丙基)氨基]-1-乙醇的合成	84
5.9.2	2-[二(3-氨基丙基)氨基]-1-乙醇的电喷雾质谱	85
5.10	1-[二(2-氨基乙基)氨基]-1-乙醇	85
5.10.1	1-[二(2-氨基乙基)氨基]-1-乙醇的合成	86
5.10.2	谱学表征结果	87
5.10.3	反应过程的注意事项	87
<b>第6章</b>	<b>有机多胺-金属配合物</b>	<b>89</b>
6.1	<i>N,N,N'</i> -三(3-氨基丙基)乙二胺金属配合物	89
6.1.1	<i>N,N,N'</i> -三(3-氨基丙基)乙二胺金属配合物的合成	89
6.1.2	<i>N,N,N'</i> -三(3-氨基丙基)乙二胺金属配合物表征	90
6.1.3	<i>N,N,N'</i> -三(3-氨基丙基)乙二胺金属配合物的晶体结构	91

6.1.4 <i>N,N,N'</i> -三(3-氨基丙基)乙二胺金属配合物的抑菌活性研究	94
6.2 4,4'-联吡啶桥联的自组装有机多胺配合物	97
6.2.1 自组装双核 Cu(II) 配合物的合成	98
6.2.2 自组装双核 Cu(II) 配合物的表征	98
6.2.3 晶体结构	100
6.2.4 自组装双核 Cu(II) 配合物的抑菌活性研究	102
6.3 自组装咪唑类有机多胺金属配合物	104
6.3.1 自组装多胺-咪唑-Cu(II) 配合物的合成	105
6.3.2 配合物的表征	105
<b>第7章 有机胺席夫碱金属配合物</b>	<b>113</b>
7.1 席夫碱及其配合物的抑菌性	113
7.1.1 肽类席夫碱及其配合物的抑菌活性	114
7.1.2 酮类席夫碱及其配合物的抑菌活性	115
7.2 三脚架式席夫碱配合物	115
7.2.1 三足式席夫碱 Zn(II) 配合物的合成	116
7.2.2 三足式席夫碱 Zn(II) 配合物的表征	116
7.2.3 晶体结构	117
7.2.4 三足式席夫碱 Zn(II) 配合物的抑菌活性研究	122
7.3 苯丙醇胺席夫碱铜配合物	122
7.3.1 苯丙醇胺席夫碱铜配合物的合成	123
7.3.2 苯丙醇胺席夫碱铜配合物的表征	123
7.3.3 $[\text{Cu}_2 \text{L}_2^1 \text{Cl}_2]$ 的晶体结构	126
7.3.4 $[\text{Cu}_2 \text{L}_2^3 \text{Cl}_2] \cdot \text{CH}_3\text{OH}$ 的晶体结构	128
7.3.5 苯丙醇胺席夫碱铜配合物的抑菌活性研究	130
7.3.6 配合物 $[\text{Cu}_2 \text{L}_2^a \text{Cl}_2]$ 的抗氧化性	131
<b>第8章 有机多胺大环配合物</b>	<b>133</b>
8.1 大环配体及配合物的常用合成方法	134
8.2 双核 Cd(II) 空穴物的合成、表征及其毒性	137
8.2.1 双核 Cd(II) 空穴物的合成及谱学表征	138
8.2.2 席夫碱 C=N 键部分水解的双核 Cd(II) 空穴物	143
8.2.3 双核 Cd(II) 空穴物的毒性	152
8.3 带羟乙基手臂的双核 Cd(II) 环合物	154
8.3.1 带羟乙基手臂的双核 Cd(II) 环合物 $[\text{Cd}_2 \text{L}^n]$ 的合成	155
8.3.2 带羟乙基手臂的双核 Cd(II) 环合物	155
8.3.3 $[\text{Cd}_2 \text{L}^7]$ 的晶体结构	157
8.3.4 $[\text{Cd}_2 \text{L}^9]$ 的晶体结构	161
8.3.5 $[\text{Cd}_2 \text{L}^{10}]$ 的晶体结构	163

8.3.6 双核 Cd(II) 环合物的毒性研究 .....	165
<b>第9章 有机胺的应用 .....</b>	<b>169</b>
9.1 低分子量脂肪族有机胺 .....	169
9.2 高级脂肪胺 .....	169
9.3 芳香胺 .....	170
9.4 有机多胺 .....	171
<b>参考文献 .....</b>	<b>173</b>

# 第1章 概论

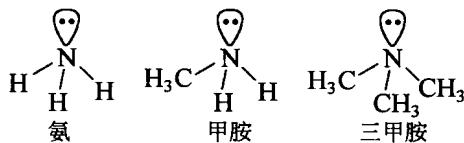
胺是氨分子中的氢被烃基取代而生成的一类有机化合物。胺的用途很广，在化学、医药工业中占有重要的地位，被广泛地应用于农药、医药、化工助剂、橡胶、表面活性剂以及航天火箭推进剂等领域<sup>[1]</sup>，如最早发展起来的有机工业——染料工业的基础就是苯胺；乙二胺、乙醇胺等常见的有机多胺，可用于生产农药、涂料、螯合剂、防虫剂、土壤改良剂、润滑剂，还可用作乳化剂、抗冻剂、有机溶剂等；胺及胺的配合物是一类新型的性能优良的催化剂，如胺可以作为价廉高效的配体促进钯催化交叉偶联反应的进行<sup>[2]</sup>，胺及胺衍生物的多氮螯合配位后的过渡金属络合物是烯烃聚合的优良催化剂<sup>[3]</sup>。在生命体系中，某些有机胺也是维持生命活动所必需的物质，如腐胺、尸胺、精胺、亚精胺等物质是生物活性细胞必不可少的组成部分，在调节核酸与蛋白质的合成及生物膜稳定性方面起着重要的作用。胺类广泛地存在于生物界，具有极其重要的生理作用，绝大多数的药物都含有胺的官能团——氨基。蛋白质、核酸、许多激素、抗生素和生物碱等都含有氨基，是胺的复杂的衍生物。当然，也有很多有机胺对生命十分有害，不少胺类化合物有致癌作用，尤其是芳香胺，如蔡胺、联苯胺等都是烈性致癌物质<sup>[4,5]</sup>。

## 1.1 胺的结构与命名

### 1.1.1 胺的结构

氮原子的电子层结构为  $1s^2 2s^2 2p^3$ 。在  $\text{NH}_3$  中，氮原子的三个  $sp^3$  杂化轨道和三个氢原子的 s 轨道重叠形成三个  $\sigma$  键。氮原子上还有一对未共用电子对占据另一  $sp^3$  轨道，处在四面体的顶角。 $\text{NH}_3$  的结构和碳的四面体结构相似。胺的结构和  $\text{NH}_3$  相似，也具有四面体的结构，下面以几种常见的脂肪胺及芳香胺为代表简要说明其结构。

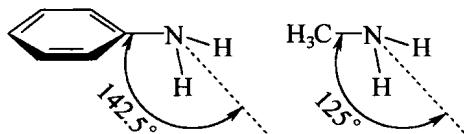
### 氨、甲胺和三甲胺的分子结构图：



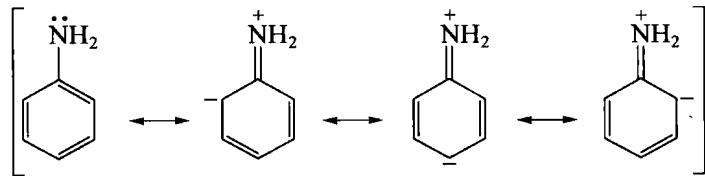
氨分子中氮原子位于三个氢原子所在的平面上方，分子呈现锥形结构，其键长为  $d_{N-H} = 100.8\text{pm}$ ，键角为  $\angle HNH = 107.3^\circ$ 。甲胺分子中的键长为  $d_{N-H} = 101.1\text{pm}$ 、 $d_{N-C} = 147.4\text{pm}$ ，键角为  $\angle HNH = 105.9^\circ$ 、 $\angle HNC = 112.9^\circ$ 。三甲胺分子中的键长为  $d_{N-C} = 147\text{pm}$ ，键角为  $\angle CNC = 108^\circ$ 。

由此可以看出，氨、甲胺和三甲胺分子都具有四面体棱锥形结构，氮原子位  $sp^3$  杂化，四个  $sp^3$  杂化轨道中，有一个为电子对所占据，其他三个  $sp^3$  杂化轨道则与氢或碳原子生成  $\delta$  键。

苯胺分子的结构式：



苯胺的键长为  $d_{N-H} = 100\text{pm}$ 、 $d_{N-C} = 140\text{pm}$ ，键角为  $\angle HNH = 113^\circ$ 。苯环平面与  $NH_2$  三个原子所在平面之间的夹角为  $142.5^\circ$ ，而甲胺分子中 C—N 键与  $NH_2$  所在平面之间的夹角为  $125^\circ$ 。可以看出，在苯胺分子中，N 原子更接近于平面构型，但原子的杂化状态在  $sp^3$  与  $sp^2$  之间，比甲胺更接近于  $sp^2$ 。由于孤电子对所在的轨道具有更多的 p 轨道成分，可以与苯环中  $\pi$  电子的轨道重叠，使 C—N 键具有部分双键的性质，因此，C—N 键的键长比甲胺中 C—N 键短。因此，苯胺的结构可以用以下的共振式表示：

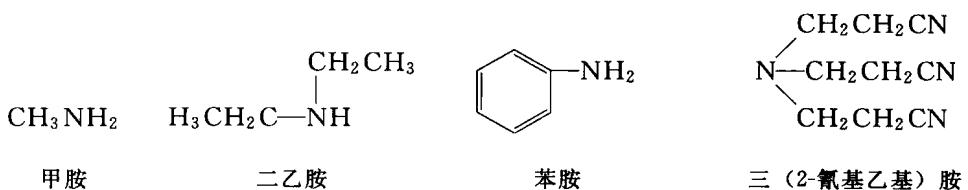


### 1.1.2 胺的命名

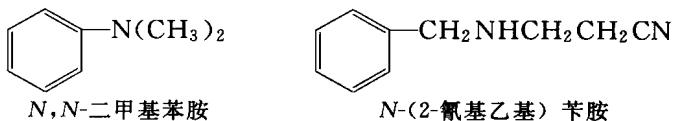
① 一元胺的命名是以胺字表示官能团，在胺字的前面注明与 N 原

## 2 有机胺及其配合物

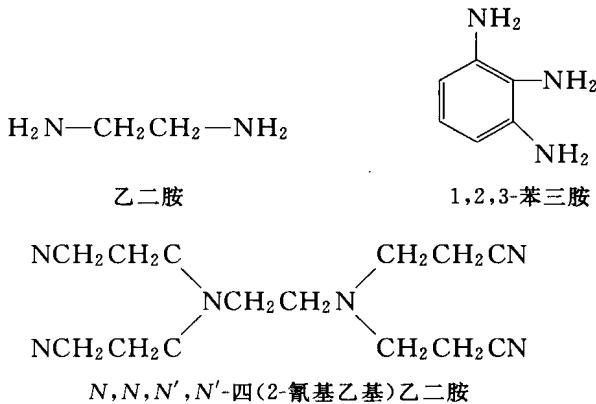
子相连的烃基的名称和数目。如：



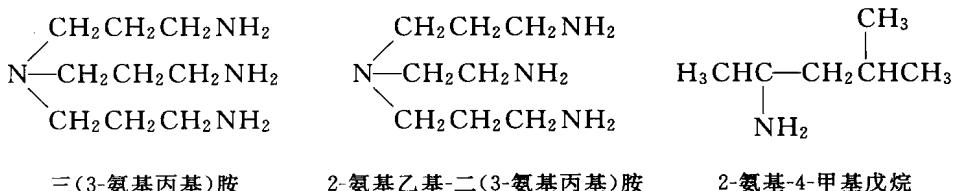
在取代基位置容易混淆，需要明确是在 N 上取代时，可以在取代基的前面加“N-”，如：



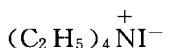
② 二元胺和多元胺的伯胺，当其氨基连在直链烃基或直接连在芳环上时，可称为二胺或三胺。如：



③ 比较复杂的胺，可看作是烃基的衍生物来命名，氨基作为取代基。如：



④ 季铵化合物的命名与铵盐相似，可以看做是胺的衍生物来命名。如：



碘化四乙铵



氯化三乙基苯铵

## 1.2 胺的分类

(1) 按照氮上连接的烃基数目进行分类 按氮上连接的烃基数目来分, 可以分为一级胺(伯胺)、二级胺(仲胺)、三级胺(叔胺)、四级铵盐(季铵盐)。氮上只连一个烃基的胺为一级胺(伯胺, primary amine), 通式是  $RNH_2$ , 例如乙胺  $CH_3CH_2NH_2$ 。氮上连两个烃基的胺为二级胺(仲胺, secondary amine), 通式是  $R-NH-R'$ , 例如二乙胺  $(CH_3CH_2)_2NH$ 。氮上连有三个烃基的胺为三级胺(叔胺, tertiary amine), 例如甲基二乙基胺  $CH_3N(CH_2CH_3)_2$ 。

(2) 按照氨基的数目进行分类 分子中只含一个氨基的胺称为一元胺(monoamine), 例如甲胺  $CH_3NH_2$ 。分子中含二个氨基的胺称为二元胺(diamine), 例如乙二胺  $H_2NCH_2CH_2NH_2$ 。分子中含有三个或三个以上氨基的胺称为多元胺(polyamine), 例如六亚甲基四胺  $(CH_2)_6N_4$ 。

(3) 根据烃基的结构进行分类 胺可分为脂肪胺(氮上只连有脂烃基的胺, 例如三甲胺)、芳香胺[氮上连有一个或多个芳烃基的胺, 例如苯胺  $C_6H_5NH_2$ 、二苯胺  $(C_6H_5)_2NH$ 、苯甲胺  $C_6H_5NHCH_3$ ]、杂环胺(具有杂环结构的胺, 如糠胺)。

## 1.3 胺的物理性质

不同的胺具有不同的状态, 甲胺、二甲胺、三甲胺是气体, 低级胺是液体, 高级胺是固体, 芳胺是高沸点液体或低熔点固体。

胺大多具有特殊的气味, 低级胺具有氨的气味, 很多具有难闻的气味。如  $(CH_3)_3N$  具有腐烂鱼的恶臭味; 腐胺(1,4-丁二胺)和尸胺(1,5-戊二胺)具有肉腐烂的恶臭味。芳胺的毒性很大, 有较强的致癌作用, 吸入蒸气或渗入皮肤均会中毒。人若在百万分之一的苯胺蒸气中呆上数小时, 即会有中毒现象。苯胺可以导致再生障碍性贫血, 通过吸入、食入或透过皮肤吸收而致中毒, 食入 0.25mL 就严重中毒。 $\beta$ -萘胺与联苯胺是能够引起恶性肿瘤的物质。

胺的沸点比相应的醇、酸低, 并且对于分子式相同的胺, 沸点的高

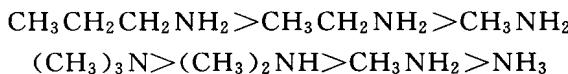
低一般有如下的次序：伯胺>仲胺>叔胺。例如，正丙胺的沸点为47.8℃，甲乙胺的沸点为36℃，三甲胺的沸点为2.87℃。伯胺、仲胺、叔胺的这种沸点差异，主要取决于分子间是否能形成氢键以及形成氢键能力的大小。显然，叔胺没有N—H键，因此不能形成氢键，沸点较低。而N—H…H氢键比O—H…H氢键弱，所以胺的沸点比相应的醇和酸低。

由于胺能与水形成氢键，所以低级胺易溶于水，但随烃基的增大，水溶解度降低。

## 1.4 胺的化学性质

### 1.4.1 胺的酸碱性

胺都具有碱性，胺类碱性的强弱取决于N上电子云密度的高低和与质子结合能力的大小。对脂肪胺来讲，烃基为供电子基，显然N上所连烷基越多，其碱性就越强，因此，理论上推论，脂肪胺的碱性强弱次序应为：



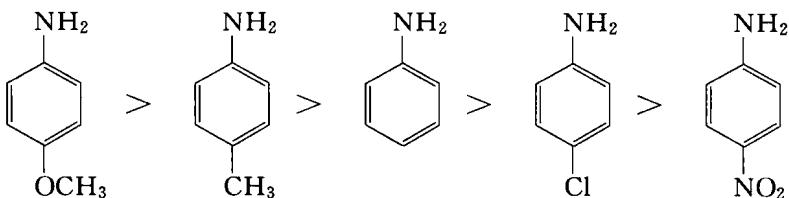
实验发现，脂肪胺在气态或非质子溶剂（如氯仿、氯苯）中，其碱性大小顺序与上述推测完全一致。但是在水溶液中测定的碱性大小顺序为：



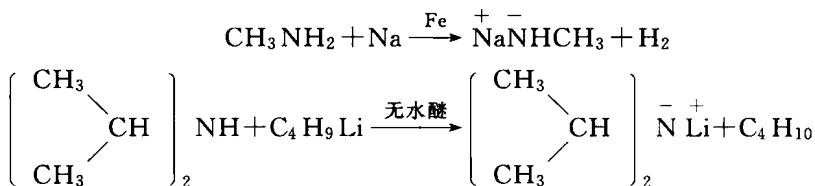
这是因为脂肪胺在水中碱性的强弱除与N上电子云密度有关外，还与它们形成铵盐后溶剂化程度大小有关，N上H越多，溶剂化程度越大，铵正离子就越稳定，胺的碱性就越强。从空间效应看，N上烃基越多，体积越大，对质子靠近N的阻力就越大，碱性越弱。因此，脂肪胺在水中碱性的强弱顺序是由N上电子云密度、溶剂化效应、空间效应共同影响的结果。

芳香胺的碱性比NH<sub>3</sub>和脂肪胺的碱性弱得多。这是因为N为sp<sup>2</sup>杂化，N上的孤对电子p轨道与苯环存在p-π共轭效应，导致N上电子云密度降低。

在取代芳胺中，供电子基使碱性增强，吸电子基使碱性降低。如下列物质的碱性强弱次序为：



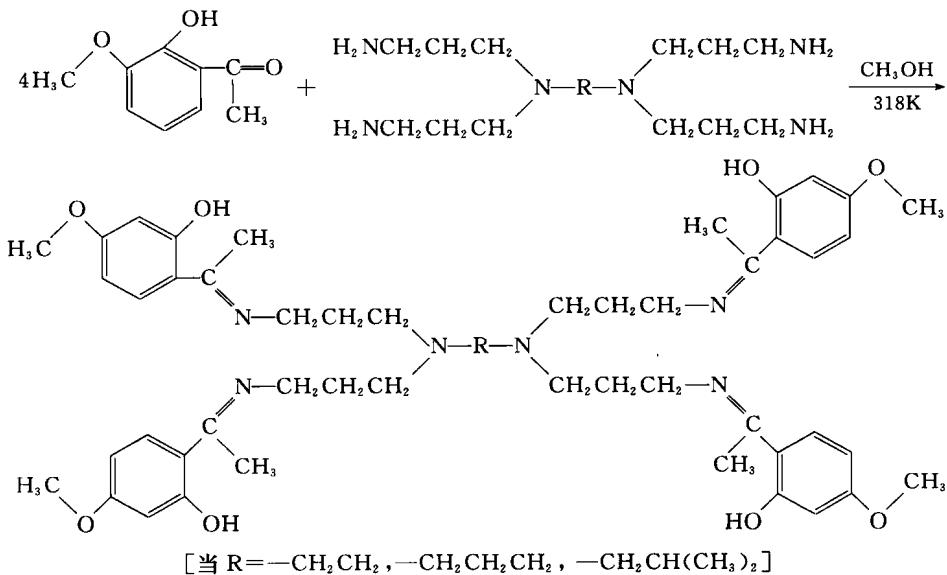
伯胺和仲胺的氮原子上有氢原子，能失去一个质子而显酸性。如：



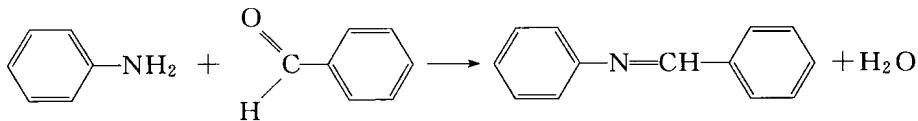
## 1.4.2 胺与羰基化合物的缩合反应

脂肪伯胺与醛、酮反应生成亚胺（席夫碱），席夫碱是一类非常重要的配体，其合成相对容易，能灵活地选择各种胺类及带有羰基的不同醛或酮反应物进行反应。席夫碱配体，它们可以与周期表中大部分金属离子形成稳定性不一的配合物，所以它在配位化学发展过程起着重要的作用，目前，席夫碱类化合物及其配合物在医学、催化、分析化学、腐蚀以及光致变色领域有着重要的应用。

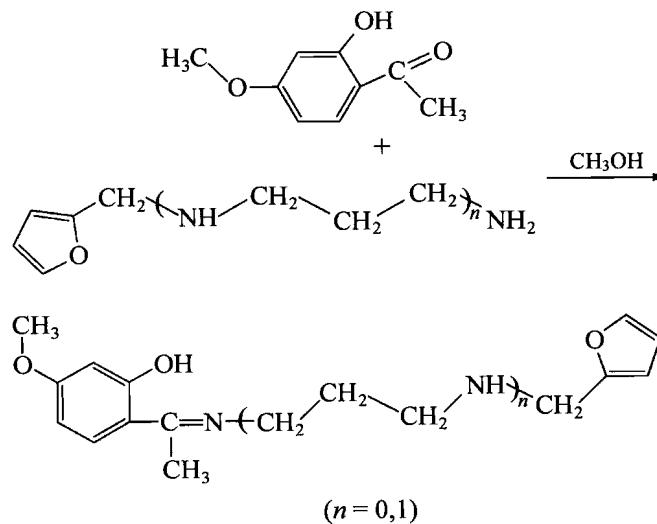
如丹皮酚与有机多胺的缩合反应如下：



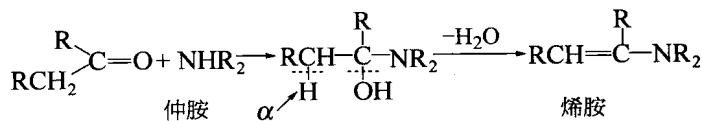
芳胺与醛、酮反应生成的亚胺（席夫碱）较稳定，一般是黄色或者棕色的固体，有一定的熔点，在有机合成上有重要意义。如：



含有杂环的有机伯胺也容易与醛、酮反应生成席夫碱化合物，如呋喃及其衍生物与丹皮酚的反应：



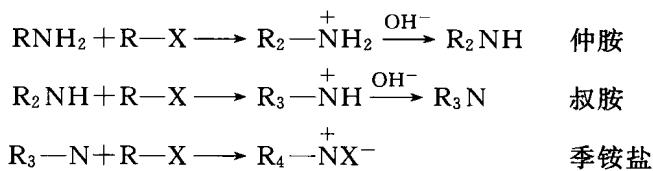
有  $\alpha$ -H 的仲胺与醛、酮反应生成烯胺，烯胺在有机合成上是个重要的中间体：



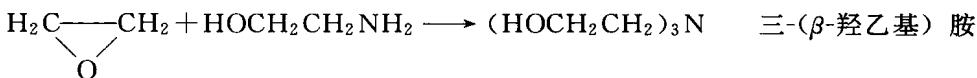
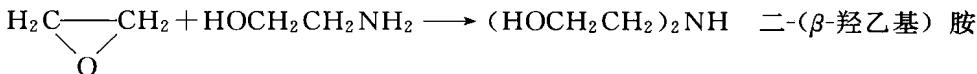
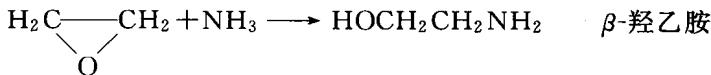
### 1.4.3 胺的烃基化

胺可与卤烃或醇等烷基化剂作用，氨基上的氢原子被烷基取代。伯胺与卤代烃作用，发生烃基化反应而生成仲胺、叔胺和季铵盐。该反应若使用过量的氨，则主要制得伯胺；若使用过量的卤代烃，则主要得叔胺和季铵盐。



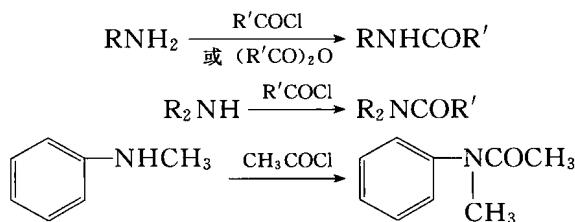


环氧乙烷也可做烃基化试剂，如：



## 1.4.4 胺的酰基化反应

伯胺、仲胺易与酰氯或酸酐等酰基化剂发生酰基化反应，氨基上的氢原子被酰基取代而生成酰胺。叔胺的氮原子上没有可以被取代的氢原子，所以不能发生酰基化反应。



酰胺多为结晶固体，具有一定熔点。根据熔点的测定可以推测原来胺的结构，故可用于胺的鉴别。酰胺呈中性，不能与酸作用。芳胺的酰基衍生物不容易被氧化，但在酸或碱的水溶液中加热易水解生成原来的芳胺。因此，此反应在有机合成上常用来保护氨基，即先把芳胺酰化，把氨基保护起来，再进行其他反应，然后使酰胺水解再变为胺。

## 1.4.5 胺的磺酰化反应

伯胺或仲胺与磺酰化试剂反应生成磺酰胺的反应叫做磺酰化反应，即欣斯贝格（Hinsberg）反应，该反应可以可用于鉴别、分离纯化伯胺、仲胺、叔胺。常用的磺酰化试剂是苯磺酰氯和对甲基苯磺酰氯。

---

### 8 有机胺及其配合物