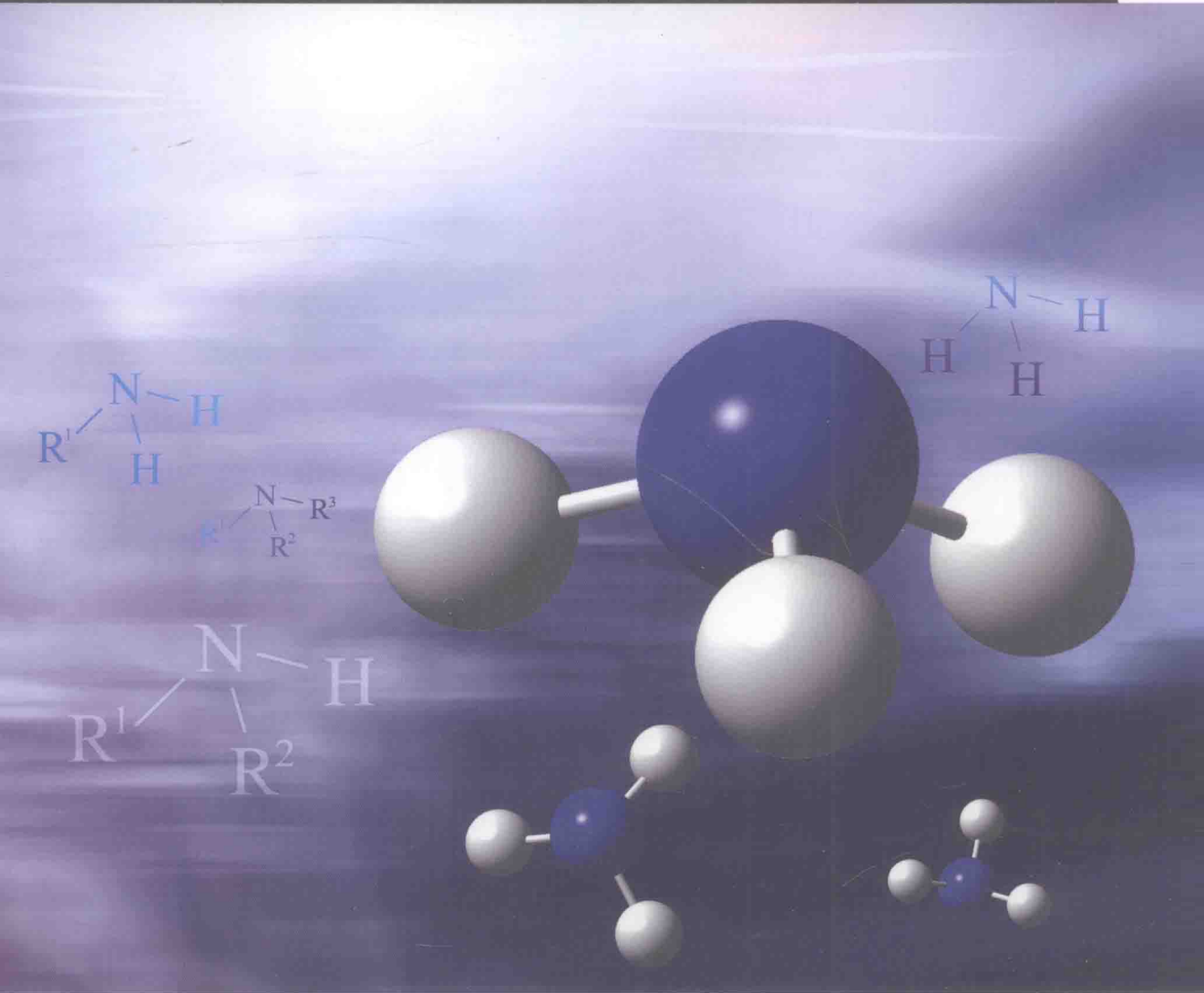


● 吕 剑 杨建明 余秦伟 等著

胺的合成与反应原理

Synthesis of Amine and the Reaction Principle

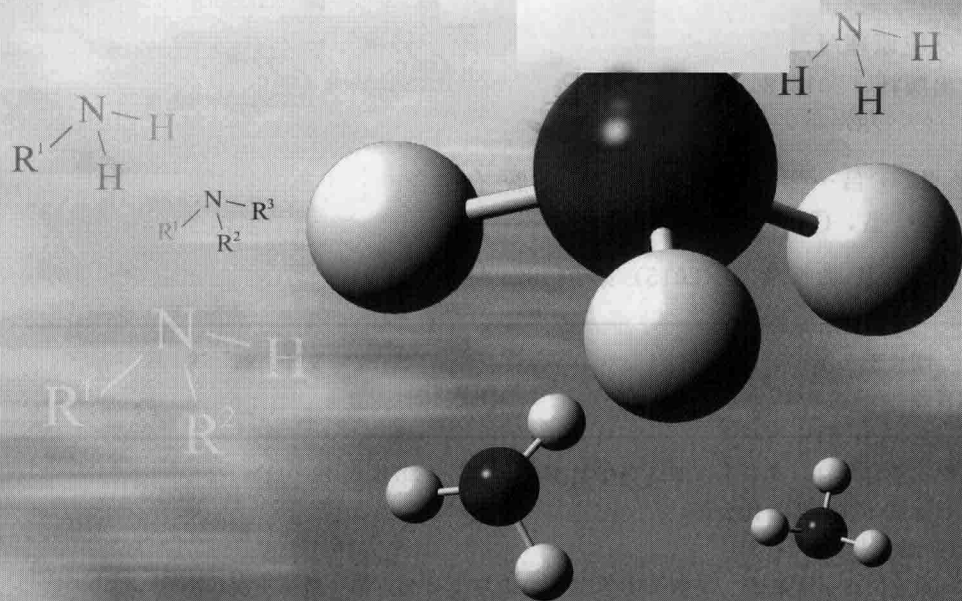


化学工业出版社

胺的合成与反应原理

Synthesis of Amine and the Reaction Principle

● 吕 剑 杨建明 余秦伟 等著



化学工业出版社

本书以胺的合成为主线,系统介绍了其合成与反应原理。在简述了胺的基本性质和用途的基础上,重点介绍了卤代烃胺(氨)解、缩合胺(氨)化和醇还原胺(氨)化、有机腈加氢还原、烯烃直接胺(氨)化以及硝基芳香化合物还原等制备胺的合成方法、反应规律及过程,阐述了典型胺的合成工艺过程和分析方法。全书突出了催化原理、方法和技术在合成过程中的应用,指出了实现胺的高效合成与转化的途径和关键技术。

本书在撰写过程中注重其新颖性、系统性及实用性。可供从事有机合成、工业催化、精细化工等领域及相关专业的科研工作者参考,也可作为高等院校研究生的参考教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

胺的合成与反应原理/吕剑,杨建明,余秦伟等著. —北京:化学工业出版社,2015.3

ISBN 978-7-122-22871-0

I. ①胺… II. ①吕…②杨…③余… III. ①胺-有机合成-化学反应-研究 IV. ①TQ226.31

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 018871 号

责任编辑:吴刚 王友军
责任校对:王素芹

装帧设计:韩飞

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:三河市胜利装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张28 字数701千字 2015年5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:198.00 元

版权所有 违者必究

序

FOREWORD

我国合成氨资源位居世界第1位。2013年,全国合成氨(无水氨)累计总产量5745.3万吨,占全球的40%以上。合成氨的终端用途约85%~90%用作生产初级产品,即硫酸铵、硝酸铵、碳酸氢铵、尿素或其他衍生物,仅10%~15%用于生产其他高附加值产品。

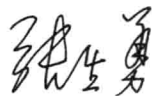
有机胺产品种类繁多,用途广泛,产业关联性强,是支撑我国战略性节能环保新兴产业发展的重要精细化工领域,在国民经济建设和社会发展中具有重要的地位和作用。目前,我国高档染料、颜料、生物与医用化学品、电子化学品、农用化学品、表面活性剂等高端市场需求的有机胺种类缺乏,大量依赖进口,仅有少数有机胺能够实现自给生产,这与我国合成氨资源大国的地位极不相称。

氨经过化学反应可以生产有机胺,后者经过化学转化可以进一步加工制造高性能、功能化的专用高分子材料,以及高附加值的精细化学品。在上述化学反应和化学转化过程中,催化合成技术起到至关重要的作用,是实现合成氨资源高效开发与利用的关键技术。

《胺的合成与反应原理》是国内外第一部论述胺合成与反应原理的专著,以作者多年来的研究成果为基础,结合国内外胺合成的最新研究进展,系统地论述了胺的催化合成反应与制备原理,重点总结了以卤代烃为原料的胺(氨)解法、以醇为原料的缩合胺(氨)化法和还原胺(氨)化法、以有机腈为原料的加氢还原法、以烯烃为原料的直接胺(氨)化法等合成方法以及催化反应规律和相应的催化剂,探讨了催化反应历程,并介绍了典型胺的合成工艺过程和分析方法。全书突出了胺催化合成中的新原理、新概念、新方法和新技术的发展与应用,集中体现了有机合成与催化反应相结合的特色。

该书从构思、撰写到最终定稿,历经多年时间,其间几易提纲和书稿,颇费心力。全书结构严谨,逻辑性强,语言精练,重点突出。本书内容“少而精”,知识“宽而广”,既有“森林”又有“参天大树”。所以,我相信本书对于从事有机合成、精细化学品生产和催化技术研究开发的工程技术人员以及相关高校的教师、本科生、研究生,都是一本值得推荐的参考书。

中国工程院院士



2014年11月于西安

前言

PREFACE

20 世纪 90 年代末, 全球有机胺生产能力已达到 32 万吨, 年均增长率达到 10%。进入 21 世纪, 仍以 5% 的速度发展。亚洲, 特别是我国则以 20%~30% 的年平均速度快速发展。截至 2007 年年末, 全球有机胺生产能力已达到 50 万吨。美国弗里多尼亚集团的研究报告显示, 2005~2010 年, 美国有机胺需求平均增速为 3.2%。到 2015 年将达到 33 亿磅 (约 150 万吨), 市场价值达 34 亿美元, 并将以年均 4.4% 的速度快速增长, 其中农业和个人护理品市场对有机胺的需求最为强劲。未来几年新兴产业技术革新将刺激有机胺需求的增长, 因为有机胺作为替代产品在风能和页岩气抽提等新兴产业获得应用。目前, 有机胺已经成为国内外高度关注的研究领域。

国外有机胺工业生产集中于发达国家, 技术水平发展较快, 已开发出先进的化工过程强化技术与反应过程能量的综合利用技术, 生产装置更趋于大型化、高度自动化, 同时非常注重新产品的开发力度, 拓宽应用领域, 提高综合性能指标, 满足下游领域的快速需求。我国有机胺已在 20 世纪 60 年代实现工业化, 但就整体而言, 市场需求的有机胺品种少, 缺乏适用于有机胺合成的高效催化剂及反应工程技术, 反应原料消耗高、产品质量差, 规模较小。同时高端市场需求的有机胺种类缺乏, 大量依赖进口, 严重影响了下游应用与发展。

基于有机胺特殊的反应性能, 国内已在配合物、环氧树脂、表面活性剂等方面取得了部分理论成果。2010 年, 国内学者出版了论著《有机胺及其配合物》, 论述了多种有机胺配合物, 重点介绍了其合成与表征方法, 总结了有机配合物的结构与抗微生物活性间的规律, 但针对有机胺的合成反应与制备原理, 目前尚未见专著做过专门的论述。

本书结合笔者多年科研成果, 总结了有机胺化合物的基础合成反应及其制备原理, 这对有机胺合成理论的完善和发展具有重要价值。

由于有机胺合成过程中所涉及的反应种类多, 反应中所使用的催化剂类型也不同, 反应过程也千差万别, 有固体催化剂作用的气固相反应, 也有气、液、固参与的催化反应, 还有均相催化剂参与的液相反应体系, 因此难以归纳出适用于有机胺合成反应与制备的通用原理。本书对有机胺的合成反应与制备原理进行了归纳总结, 重点介绍了包括以卤代烃为原料的胺 (氨) 解法、以醇为原料的缩合胺 (氨) 化法和还原胺 (氨) 化法、以有机腈为原料的加氢还原法、以烯烃为原料的直接胺 (氨) 化法和以硝基芳香化合物为原料的还原法等, 特别重视催化合成新原理、新方法和新技术在有机胺合成技术中的应用, 以期开发有机胺新的合成技术与制备原理提供借鉴和指导。本书在撰写过程中注重其理论性、新颖性、系统性和实用性。适用于本专业科研人员作为参考书, 也可作为高等院校专业研究生的选修教材使用。

本书在撰写过程中参考了国内外有关文献资料, 并结合了课题组的科学研究

工作。第1章由吕剑、杨建明共同撰写，第2章由吕剑、梅苏宁撰写，第3章由杨建明、赵锋伟撰写，第4章由吕剑、余秦伟、杨建明撰写，第5章由吕剑、王为强撰写，第6章由李亚妮、余秦伟撰写，第7章由杨建明、张前撰写，第8章由惠丰、袁俊撰写，第9章由温晓燕撰写。最后，本书由吕剑、杨建明和余秦伟完成最终统稿和整理。王伟、魏阿宝、陈涛等为本书做了大量资料整理及科学试验研究工作，在此一并表示感谢。本书初稿完成后，承蒙西安近代化学研究所安忠维研究员、王伯周研究员、朱春华研究员审阅并提出许多宝贵意见，在此谨向他们表示衷心的感谢！

由于本书涉及专业领域较宽，书中疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

作 者

目录

CONTENTS

第 1 章 有机胺合成及应用概述

1

1.1 胺的性质	1
1.1.1 胺的物理性质	1
1.1.2 胺的化学性质	3
1.2 有机胺合成概况	5
1.2.1 卤代烷胺(氨)解法	5
1.2.2 醇缩合胺(氨)化或还原胺(氨)化法	6
1.2.3 以有机腈为原料的加氢还原法	7
1.2.4 烯胺胺(氨)化法	8
1.2.5 硝基芳香化合物还原法	8
1.3 有机胺应用概况	10
1.3.1 在环氧树脂固化剂中的应用	11
1.3.2 在缓蚀剂中的应用	12
1.3.3 在脱碳吸收剂中的应用	12
1.3.4 在生物医学领域中的应用	13
1.3.5 在染料中的应用	14
1.3.6 在纸张湿强剂中的应用	14
1.3.7 在日用化妆品中的应用	14
1.3.8 在农药中的应用	15
1.3.9 在其他方面的应用	15
参考文献	16

第 2 章 卤代烃氨解制备有机胺

18

2.1 概述	18
2.1.1 氨解反应	18
2.1.2 氨解反应的影响因素	19
2.2 脂肪族卤代烃的氨解反应	20
2.2.1 反应原理	20
2.2.2 氨解反应	21
2.2.3 应用实例	31
2.3 芳香族卤代烃的氨解反应	33
2.3.1 反应原理	33
2.3.2 氨解反应	34
2.3.3 应用实例	101

2.4 氨解产物的鉴定与分析	103
2.4.1 氨解产物的鉴定	103
2.4.2 氨解产物的分析	105
参考文献	106

第 3 章 缩合胺化反应制备有机胺

111

3.1 缩合胺化制备直链有机胺	111
3.1.1 气固相缩合胺化反应制备甲胺	111
3.1.2 气固相缩合胺化反应合成乙二胺	120
3.2 缩合胺化制备环胺	128
3.2.1 氮丙啶的合成	128
3.2.2 哌嗪的合成	132
3.2.3 三乙烯二胺的合成	136
参考文献	141

第 4 章 醇还原胺化制备有机胺

144

4.1 概述	144
4.2 醇均相催化制备伯胺	145
4.2.1 Ru 催化剂作用下醇催化胺化	145
4.2.2 Ir 催化剂作用下醇催化胺化	155
4.2.3 Cu 催化剂作用下制备伯胺	160
4.2.4 Pd 催化剂作用下制备伯胺	160
4.3 醇的均相催化制备多级胺	160
4.3.1 Ir 催化剂作用下醇催化胺化	160
4.3.2 Pd 催化剂作用下醇催化胺化	170
4.3.3 Ru 催化剂作用下醇催化胺化	176
4.3.4 Cu 催化剂作用下醇催化胺化	190
4.3.5 Mo 催化剂作用下醇催化胺化	195
4.3.6 其他催化体系中醇催化胺化	198
4.4 醇的非均相催化制备胺类化合物	203
4.4.1 Co 催化剂上醇催化胺化	203
4.4.2 Ni 催化剂上醇催化胺化	209
4.4.3 Cu 催化剂上醇催化胺化	212
4.4.4 贵金属催化剂上醇催化胺化	214
4.4.5 其他催化剂上醇催化胺化	221
4.5 双官能团醇类催化胺化制备胺类化合物	223
4.5.1 双官能团醇类化合物的均相催化	223
4.5.2 双官能团醇类化合物的非均相催化	227
4.5.3 氨超临界体系中双官能团醇催化胺化	230
4.6 醇的还原胺化反应过程及机理	236
4.6.1 均相催化反应过程及机理	236

4.6.2 非均相催化反应过程及机理	243
参考文献	245

第5章 氰基化合物加氢还原制备有机胺

251

5.1 概述	251
5.2 氰基加氢还原的一般规律	253
5.2.1 反应历程	253
5.2.2 反应的基本特点	255
5.3 不同结构的氰基化合物	262
5.3.1 饱和脂肪腈	262
5.3.2 不饱和脂肪腈	263
5.3.3 芳香腈	266
5.4 氰基化合物加氢用均相催化剂	267
5.4.1 Ni 基配合物	267
5.4.2 Re 基配合物	268
5.4.3 Ru 基配合物	270
5.4.4 非传统的钨的氢化螯合物	274
5.5 氰基化合物加氢用非均相催化剂	278
5.5.1 非负载型催化剂	278
5.5.2 负载型催化剂	282
5.6 催化转移加氢技术	285
5.6.1 醇为氢源	285
5.6.2 甲酸盐为氢源	286
5.6.3 醇盐为氢源	288
5.6.4 氨基硼的配合物	288
参考文献	289

第6章 烯烃胺化制备有机胺

293

6.1 概述	293
6.2 稀土有机金属配合物催化烯烃氢胺化反应	293
6.2.1 稀土金属有机配合物催化烯烃分子内胺化	294
6.2.2 钨系金属配合物催化烯烃分子间氢胺化	298
6.2.3 稀土金属配合物催化烯烃不对称氢胺化	300
6.2.4 稀土有机金属配合物催化氢胺化的反应机理	304
6.3 第四副族金属配合物催化的烯烃氢胺化反应	305
6.3.1 第四副族金属配合物催化烯烃氢胺化反应	306
6.3.2 第四副族金属配合物催化氢胺化反应机理	312
6.4 后过渡金属配合物催化烯烃胺化反应	313
6.4.1 后过渡金属催化乙烯及简单烯烃氢胺化	313
6.4.2 后过渡金属催化的芳基烯烃氢胺化反应	315
6.4.3 后过渡金属催化烯烃分子内氢胺化合成氮杂环	

化合物	320
6.4.4 后过渡金属配合物催化烯烃不对称氢胺化反应	328
6.4.5 后过渡金属催化氢胺化反应机理	330
6.5 多相催化剂催化烯烃氢胺化反应	331
6.5.1 固体酸催化剂	331
6.5.2 金属离子改性固体酸催化剂	333
6.5.3 金属配合物固载型催化剂	333
6.6 Brönsted 酸催化烯烃氢胺化反应	335
6.6.1 Brönsted 酸催化烯烃分子间氢胺化反应	335
6.6.2 Brönsted 酸催化烯烃分子内氢胺化反应	336
6.6.3 杂多酸催化烯烃氢胺化反应	337
6.7 碱催化的烯烃胺化反应	337
6.8 两相体系中烯烃胺化反应	339
6.9 烯烃二胺化反应	342
6.9.1 烯烃分子内二胺化反应	342
6.9.2 烯烃分子间二胺化反应	351
参考文献	355

第 7 章 硝基还原制芳香胺

360

7.1 概述	360
7.1.1 芳香胺的结构与物理性质	360
7.1.2 芳香胺的化学性质	361
7.2 硫化碱还原法	364
7.3 CO 还原法	366
7.4 金属还原法	367
7.5 金属氢化物还原法	369
7.6 催化加氢还原法	371
7.7 水合肼还原法	380
7.8 电化学还原法	384
参考文献	388

第 8 章 典型有机胺的合成工艺

394

8.1 甲胺催化合成及工艺	394
8.1.1 概述	394
8.1.2 甲胺生产工艺	395
8.1.3 甲胺反应器	399
8.2 乙醇胺合成及工艺	400
8.2.1 概述	400
8.2.2 乙醇胺的合成方法	400
8.2.3 乙醇胺工业生产中的关键问题	401
8.2.4 乙醇胺生产的典型流程	402

8.2.5	国外乙醇胺生产新工艺进展	405
8.3	亚乙基胺制备工艺	410
8.3.1	概述	410
8.3.2	二氯乙烷法	410
8.3.3	乙醇胺法	412
8.3.4	合成亚乙基胺的其他方法	415
8.4	叔丁胺合成及工艺	416
8.4.1	概述	416
8.4.2	叔丁胺工艺	416
8.4.3	叔丁胺的应用与市场	419
8.5	脂肪烷基二甲基叔胺制备工艺	420
8.5.1	概述	420
8.5.2	脂肪烷基二甲基叔胺工艺	420
	参考文献	424

第9章 有机胺的近红外光谱特性与快速分析技术

427

9.1	概述	427
9.2	有机胺领域近红外光谱技术应用	427
9.3	氨的近红外光谱	430
9.4	脂肪胺的近红外光谱	430
9.4.1	倍频	431
9.4.2	组合频	432
9.5	芳香胺的近红外光谱	432
9.5.1	倍频	432
9.5.2	组合频	433
9.6	有机胺的近红外光谱分析	434
9.6.1	甲基胍生产过程的近红外光谱分析	434
9.6.2	车用尿素溶液的近红外光谱分析	436
	参考文献	437

有机胺合成及应用概述

有机胺是指氨上的氢被有机基团取代后形成的具有氨基 ($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 和 $-\text{NR}_2$) 特征官能团的一类物质, 属于氨的衍生物。有机胺可简单分为脂肪胺和芳香胺。脂肪胺包括低级脂肪胺和高级脂肪胺。低级脂肪胺主要是指碳原子数为 $\text{C}_1 \sim \text{C}_6$ 的有机胺化合物, 碳原子数为 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{22}$ 范围内的有机胺化合物则称为高级脂肪胺。根据氮上取代基的数目, 有机胺又可以分为一级胺、二级胺、三级胺和四级胺 (或伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐)。

胺的用途十分广泛, 在医药、农药、橡胶、表面活性剂、交联剂、固化剂等众多领域都占据着重要地位, 很多有机胺在生物、生命科学领域也扮演着十分重要的角色。除了少量的高级脂肪胺和芳香胺在自然界存在外, 迄今为止, 工业上的低级脂肪胺都是用合成的方法来生产的。早在 1840 年, 乌尔兹 (Wurtz) 通过异氰酸甲酯、氰尿酸三甲酯、甲基脲水解首先制得了甲胺。随后霍夫曼 (Hofmann) 又对脂肪胺的合成、性质、结构以及命名做了大量工作。

随着化学工业的快速进步, 有机胺不断向精细化、高附加值方向发展, 取得了长足进展。目前, 乙二胺、己二胺、苯胺等产品已达数万吨规模。随着下游行业需求的不断扩展, 有机胺合成及应用迅速发展, 在工程化技术方面也取得了长足进展。经过一个多世纪的成果积累, 已形成很多有机胺合成方法。卤代烃胺 (氨) 解制备有机胺、醇胺 (氨) 化制备有机胺、腈类化合物还原制备有机胺、烯炔胺 (氨) 化制备有机胺和硝基芳香化合物还原制备有机胺等是研究最为活跃的领域, 成果也最为丰硕。除此之外, 有机胺还可以通过酰胺、脲还原、醛酮还原胺 (氨) 化、盖布瑞尔 (Gabriel) 法及霍夫曼重排等方法制备。

1.1 胺的性质

1.1.1 胺的物理性质

氨分子中氮原子 sp^3 杂化轨道与三个氢的 s 轨道重叠, 形成三个 $\text{sp}^3\text{-s}$ σ 键, 成锥形结构。氮原子上还有一对孤电子占据另外一个 sp^3 杂化轨道, 处于棱锥体的顶端。因此, 氨的空间排布是以氮原子为中心的四面体结构。胺与氨的结构相似, 只是中心氮原子周围的氢不同程度被取代, 氮原子的三个 sp^3 杂化轨道与氢 s 轨道或取代基上碳原子杂化轨道重叠, 同样形成锥形近四面体结构。

不同脂肪胺的物理、化学性质差别很大。碳原子数由小到大，脂肪胺依次为气态、液态和固态。C₃ 以内的脂肪胺大多为气态，C₃~C₇ 除三甲胺外都为液态，气味与氨相似，C₇ 以上的脂肪胺都为固态。脂肪胺在水中的溶解度随着碳原子数的增加依次减小。芳香胺为高沸点的液体或低熔点的固体，具有特殊的气味，毒性很大。自然界中存在的含氮化合物大多是以胺的形式存在。工业上重要的低级脂肪胺的物理性质见表 1.1。

表 1.1 重要的低级脂肪胺的物理性质

名称	熔点/℃	沸点/℃	20℃时蒸 气压/kPa	相对密度 d_4^{20}	折射率 n_D^{20}	闪点/℃	在水中的溶解度 /[g/(100g H ₂ O)]
一甲胺	-93.5	-6.3	288	0.67	1.351		108(25℃)
二甲胺	-92.5	6.9	170	0.654	1.347		103(40℃)
三甲胺	-117.1	2.9	191	0.632	1.3449		89(30℃)
一乙胺	-81.0	16.6	116	0.6826 ₂₀ ²⁰	1.3663	-52	
二乙胺	-49.8	55.9	25.9	0.7062 ₂₀ ²⁰	1.3823	-23	
三乙胺	-114.7	88.8	7.2	0.7290 ₂₀ ²⁰	1.4010	-11	5.5(30℃)
一正丙胺	-83.0	47.8	33.9	0.7183 ₂₀ ²⁰	1.3879	-30	
二正丙胺	-63.0	109.3	2.8	0.7401	1.4042	7	
三正丙胺		151				36	
异丙胺	-95.2	32.4	63.7	0.6886	1.3742	-37	4.27
二异丙胺	-61	83.9	8.06	0.7178	1.3924	-17	3.72
烯丙胺	-88.2	52.9		0.7627	1.420	-20	
二烯丙胺	-88.4	110.4		0.7874	1.440	21	5.6
三烯丙胺	-70	149.5		0.8	1.450		0.25
正丁胺	-50.5	77.8	9.6	0.7414	1.4031	-8	
二正丁胺	-61.9	159.6	0.3	0.7670	1.4177	39	0.47
三正丁胺	-70	213.0		0.7771	1.4297	70	微溶
异丁胺		68		0.73		-16	
二异丁胺	-70.0	139.5	1.3	0.74	1.4090	25.5	微溶
三异丁胺	-21.8	191.5		0.7684	1.4252		
仲丁胺	-104.5	63		0.7246	1.3932	-20	溶
二仲丁胺	-70	135		0.7534	1.4111	21	
叔丁胺	-72.65	44.5		0.690 ₂₀ ²⁰	1.375		
正戊胺	-55	104.4		0.7547	1.4118		
二正戊胺	-32	202~203		0.7771	1.4272		微溶
三正戊胺		240~245		0.7907	1.43665		不溶
1-甲基丁胺		91.5		0.7384	1.4027		
3-甲基丁胺	<-60	95		0.7505	1.4083	4	
二(3-甲基丁胺)	-44	188		0.7669	1.4235		
三(3-甲基丁胺)		235		0.7848	1.4331		
己胺	-19	130		0.7660	1.4180	34	
N-甲基丁胺	-75	91		0.7341	1.4010	0	
N-乙基丁胺	-70	108~109		0.7398	1.4010	9	
N,N-二甲基乙胺	<-70	36		0.6754		-45	

与氨相似，伯胺、仲胺可以形成分子间氢键而缔合。所以，它们的沸点较分子量相近的烷烃要高，但比相应的醇或羧酸要低。例如，乙烷、一甲胺、甲醇分子量分别为 30、31、32，其沸点分别为 -88℃、-7℃、64℃。叔胺不能形成分子间氢键，其沸点就与分子量相

近的烷烃相差不多。正戊烷 ($n\text{-C}_5\text{H}_{12}$) 与二乙基胺 $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}]$ 的分子量分别为 72、73, 其沸点分别为 36°C 和 56.3°C , $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{CH}$ 与 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$ 分子量接近, 其沸点分别为 93.3°C 和 89.3°C 。伯、仲、叔胺都能与水形成氢键, 所以低级胺均溶于水。

胺的红外光谱有 N—H 键及 C—N 键的吸收峰。N—H 键的伸缩振动在 $3300\sim 3500\text{cm}^{-1}$, 为双峰; 弯曲振动在 $1580\sim 1650\text{cm}^{-1}$ 。C—N 键的伸缩振动根据成键程度 (有无共轭效应) 而有所不同: 脂肪胺的 C—N 伸缩振动在 $1020\sim 1250\text{cm}^{-1}$; 芳香胺在 $1250\sim 1380\text{cm}^{-1}$, 其中伯胺在 $1250\sim 1340\text{cm}^{-1}$, 仲胺在 $1250\sim 1350\text{cm}^{-1}$, 叔胺在 $1310\sim 1380\text{cm}^{-1}$ 。

胺的核磁共振谱由于氮的电负性比碳大, 所以 α 碳原子上的质子化学位移在较低场, δ 值在 $2.2\sim 2.9$ 之间。 β 碳原子上的质子受氮原子的影响较小, 所以向高场移动, δ 值为 $1.1\sim 1.7$ 。氮原子上质子的化学位移由于氢键程度不同而变化较大, δ 值为 $0.6\sim 3.0$ 。酰胺氮原子上质子的化学位移 (δ) 为 $5.0\sim 6.5$ 。

1.1.2 胺的化学性质

胺类化合物性质活泼, 作为亲核试剂容易和很多化合物发生反应: 与亚硝酸、环氧化合物、丙烯腈、苯磺酰氯、光气、羰基化合物反应得到一系列衍生产品; 被氧化后可以得到氧化胺、羟胺等产品; 彻底烃基化后还可以得到一大类很重要的精细化学品等。

1. 碱性

氨和有机胺化合物的碱性与结构有着十分密切的关系。共轭效应和杂化效应的作用对胺 (氨) 的碱性都有很大影响。

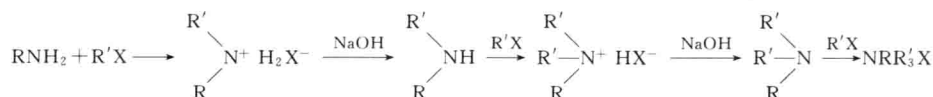
烷基取代: 一般来说, 烷基胺比氨的碱性强。如甲胺与氨相比较, 烷基有一定的给电子效应, 对质子化的氨基具有稳定作用, 可以降低势能, 增加稳定性。随着氨分子取代基的增多, 碱性逐渐增强, 碱性由弱到强的顺序依次为氨、伯胺、仲胺和叔胺。但在具体的反应中, 由于胺的结构和溶剂效应等因素, 伯胺、仲胺和叔胺碱性区别并不十分明显。

共轭效应: 由于在游离胺中孤对电子的共轭离域作用, 芳香胺类化合物的碱性大多相对较弱。在苯胺中, 芳环和氨基氮的孤对电子有重叠, 导致其活性有所降低。氨基质子化后这种重叠就会消失。因此, 芳胺和质子化芳胺都较稳定。

杂化效应: 不饱和烃基取代胺的碱性比饱和烃基取代胺的碱性要弱, 这是因为受杂化效应的影响。分子轨道中, s 轨道成分越高, 对电子的束缚越强。如吡啶分子, 孤对电子占据 sp^2 轨道, 相对于脂肪族胺 sp^3 轨道具有较大的 s 轨道成分, 对电子的束缚更强烈, 其孤对电子与质子的结合能力相对较弱, 是较弱的碱。

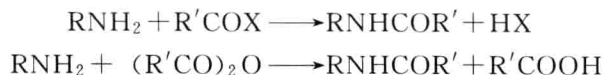
2. 烃基化反应

烃基化试剂 (如卤代烃) 与胺反应, 氨基上的氢原子被烃基取代:



3. 酰基化反应

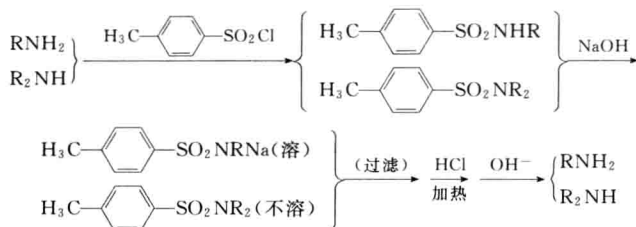
与烃基化反应类似, 如用酰基化试剂 (如酰卤、酸酐), 则可进行氮上的酰基化反应:



生成的酰胺容易水解, 由于叔胺无此反应, 利用此性质可与伯胺、仲胺分离。在有机合成

上, 此反应除用于合成重要的酰胺化合物外, 常用于氨基的保护, 防止氨基被氧化破坏。

如用磺酰化试剂, 则生成相应的磺酰胺:

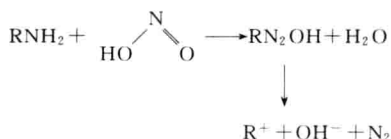


4. 与亚硝酸反应

亚硝酸与胺类的反应, 伯、仲、叔胺各不相同。

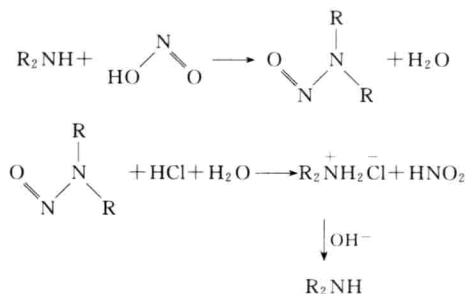
(1) 伯胺

脂肪族伯胺与亚硝酸反应生成重氮化合物, 但很不稳定, 很容易定量放出氮气。而芳香族伯胺生成的重氮化合物则较稳定。



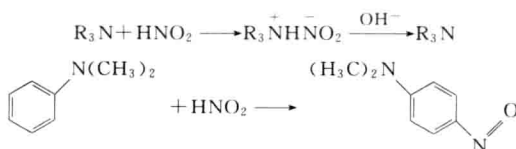
(2) 仲胺

脂肪族仲胺与亚硝酸作用生成 *N*-亚硝胺, 但与稀酸共热又可分解生成仲胺。芳香族仲胺反应生成的亚硝胺类在酸性条件下容易重排成对亚硝基化合物。



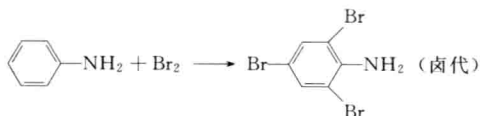
(3) 叔胺

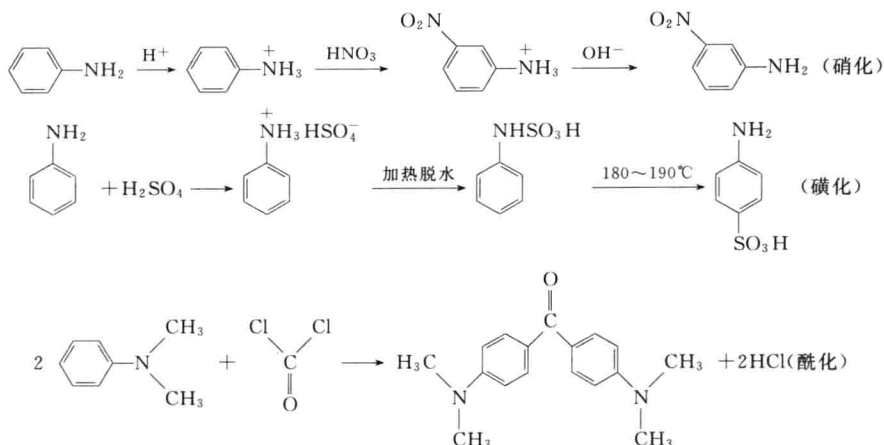
脂肪族叔胺与亚硝酸作用生成不稳定的亚硝酸盐类, 用碱处理又重新得到游离的叔胺; 芳香族叔胺则生成环上亚硝基取代化合物。



5. 芳环上的取代反应

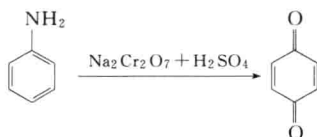
氨基可以活化苯环, 所以芳胺的苯环上容易进行一系列亲电取代反应, 如卤代、硝化、磺化及酰化反应。





6. 氧化反应

脂肪胺常温下比较稳定，芳香胺则较容易氧化，尤其是芳香族伯胺及仲胺对氧化特别敏感，氧化过程相对复杂。若选用温和的氧化条件，控制反应合成，将苯胺溶于硫酸水溶液中，加入 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 进行低温氧化，可以制得苯醌。如下：



7. 季铵化反应

氨的彻底烷基化产物即为季铵盐，属于阳离子表面活性剂，可用作杀菌剂、防锈剂、乳化剂、浮选剂、柔软剂、染色助剂及相转移催化剂等。

季铵盐具有盐的特性，如高熔点、易溶于水而不溶于非极性有机溶剂。季铵盐与强碱作用，得到含有季铵碱的混合物：



如果反应在醇中进行，则由于 KX 沉淀析出，能使反应进行完全。季铵碱呈强碱性，其碱性氢氧化钾、氢氧化钠相当，容易潮解，能溶于水，常被用作吸收二氧化碳的试剂使用。

1.2 有机胺合成概况

有机胺合成及应用研究是精细化工和催化领域最为活跃的方向之一。目前，已形成了很多有机胺的合成方法，代表性的方法包括：以卤代烃为原料的胺（氨）解法，以醇为原料的缩合胺（氨）化法、还原胺（氨）化法，以有机腈为原料的加氢还原法，以烯烃为原料的直接胺（氨）化法和以硝基芳香化合物为原料的还原法等。

1.2.1 卤代烷胺（氨）解法

以卤代烃为原料，通过胺（氨）解反应可以制得许多有机胺。卤代烃的氨解属于亲核取代反应，氨与脂肪族卤代烃的氨解反应一般要比芳香族卤代烃的氨解反应更容易进行一些，所以有时候可以通过使用较为廉价的氯代烃与氨的氨解反应制备相应的脂肪胺，这些氨解反应一般都可以在相对温和的条件下进行。例如，以 3-氯-1,2-丙二醇和工业浓氨水为原料通

过氨解反应制备 3-氨基-1,2-丙二醇, $n(\text{氨}):n(3\text{-氯-1,2-丙二醇})=15:1$, 反应温度 50°C , 反应时间 4h, 采用分子蒸馏技术提纯 3-氨基-1,2-丙二醇粗品后, 可以得到色谱纯度为 99.6% 的产品, 收率 90%。

与脂肪族卤代烃的氨解反应相比, 卤代芳烃的氨解反应往往需要更加苛刻的反应条件, 尤其是当芳环上卤代基的邻、对位缺少强吸电子基时, 还需要使用过渡金属作催化剂。过渡金属催化芳香族卤代烃的氨解反应是一种越来越重要的芳香胺合成方法。钯或铜催化的氨解反应无论是基础研究还是在工业生产方面, 都是研究较成熟、最重要的合成芳胺的方法, 特别是钯催化的布赫瓦尔德-哈特维格交叉偶联反应 (Buchwald-Hartwig cross coupling reaction) 和铜催化的乌尔曼反应。在今后的研究中, 氨仍然是最重要的 N-亲核试剂, 反应体系要着重于优化反应条件、降低催化剂用量、提高催化剂效率、拓宽催化剂适用的底物范围, 并寻找新的配体, 才能使卤代芳烃的氨解反应得到长足发展, 并有利于胺化反应的实际应用。

1.2.2 醇缩合胺(氨)化或还原胺(氨)化法

随着石油工业的不断完善和生物质制备醇类化合物技术的发展, 醇的来源更加广泛。以醇为原料通过烷基化反应制备有机胺类化合物已成为最为重要的方法之一。醇经胺化反应制备有机胺, 根据所使用催化剂的不同, 又可以分为缩合胺(氨)化法和还原胺(氨)化法。由于反应过程中使用不同的催化剂, 其反应机理也不同。缩合胺化反应过程是醇类化合物通过脱水反应进行的, 使用酸类型催化剂, 遵循酸催化反应机理; 而还原胺化反应中使用的主要是脱氢/加氢催化剂, 反应过程遵循加氢-脱氢反应机理。

早在 1909 年, Sabatier 就开始了以醇为原料制备胺类化合物的研究并取得了成功。最初, 醇胺化制备胺类化合物是通过缩合胺化脱水反应过程进行的, 采用的催化剂主要是脱水催化剂, 但此类催化剂作用下的反应副产物较多, 难以满足应用要求。后来, 分子筛的制备及应用技术得到了快速发展, 一些具有规则孔道结构的分子筛被应用于缩合胺化反应中, 择形催化作用使提高产物选择性方面获得了突破, 使得缩合胺化反应得以飞速发展。例如, 在甲醇胺化过程中, 最初使用氧化铝为脱水催化剂, 三种甲胺产品的分布比例受热力学平衡控制, 一甲胺、二甲胺、三甲胺的平衡组成为 $23:27:50$ 。20 世纪 80 年代中期之后, 工业上开始使用沸石催化剂生产甲胺, 通过丝光沸石类催化剂 (该催化剂具有择形性) 可将二甲胺的选择性提高到 60%, 反应得到的产物一甲胺、二甲胺、三甲胺产品分布远离热力学平衡值, 能高选择性地生成二甲胺, 并大大降低了三甲胺的生成。通过新型催化剂、双反应器与分离系统的组合, 最终得到的三种甲胺产品组成为 $7:86:7$ 。

另一例是: 在亚乙基胺合成过程中, 缩合胺化反应采用单乙醇胺 (MEA) 和 NH_3 为原料, 以沸石等固体酸作为缩合催化剂, 气相反应合成乙二胺 (EDA), 联产多乙烯多胺和哌嗪 (PIP) 等, 该反应无需临氢, 反应压力相对较低, 成为近年来 MEA 合成 EDA 新的研究方向。西安近代化学研究所在世界上首次成功开发了中低压缩合胺化法生产乙二胺联产哌嗪、三乙烯二胺的两类胺化催化剂及相应的配套工艺并进行了工业应用, 主要利用丝光沸石、HZSM-5 等分子筛择形催化作用, 结合金属离子的改性修饰, 解决了胺化催化剂选择性低、稳定性差的难题, 突破了胺类产品分离过程中热敏性、易升华、高凝点等工程技术难题。缩合胺化反应特点是, 无需额外加入氢、反应压力低 ($2\sim 4\text{MPa}$)、产品无重金属污染、选择性高 ($\geq 79\%$), 且通过两类催化剂组合实现了乙二胺、哌嗪、三乙烯二胺产品比例的