

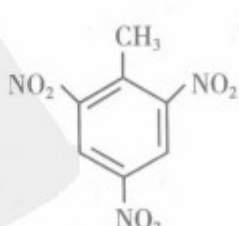
有机含氮化合物

第一节 硝基化合物

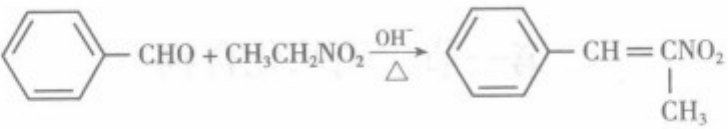
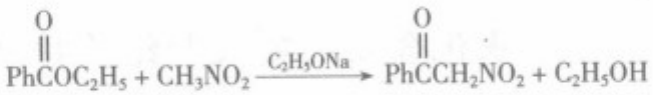
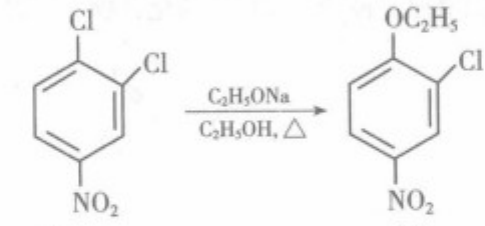
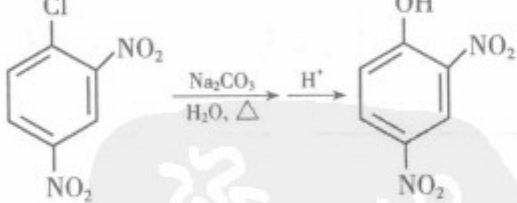
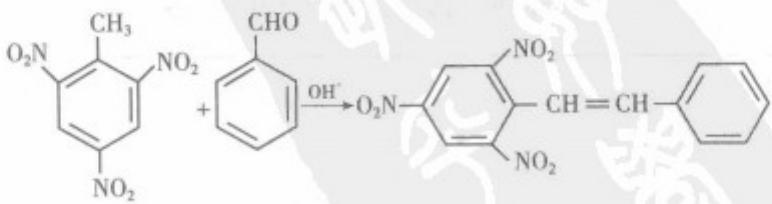
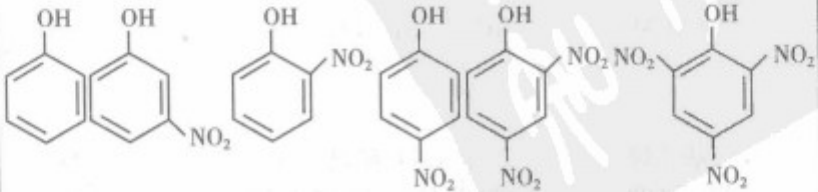
一、硝基化合物的定义和结构特点

定 义	烃分子中的氢原子被硝基取代后的化合物。通式为 RNO_2 或 ArNO_2
结 构	$\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\overset{+}{\text{N}}}}$
共 振 式	$\left[\text{R}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\overset{+}{\text{N}}}} \longleftrightarrow \text{R}-\overset{\text{O}^-}{\underset{\text{O}}{\overset{+}{\text{N}}}} \right]$

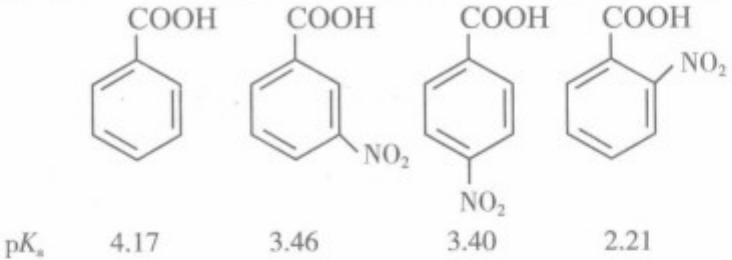
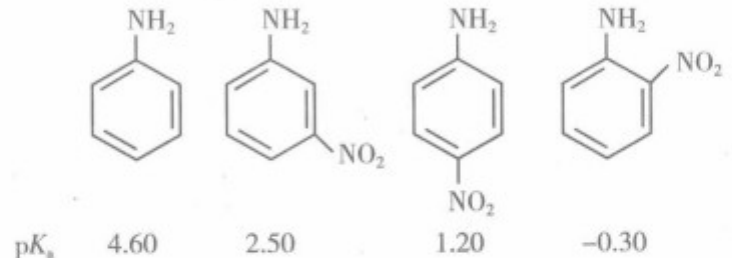
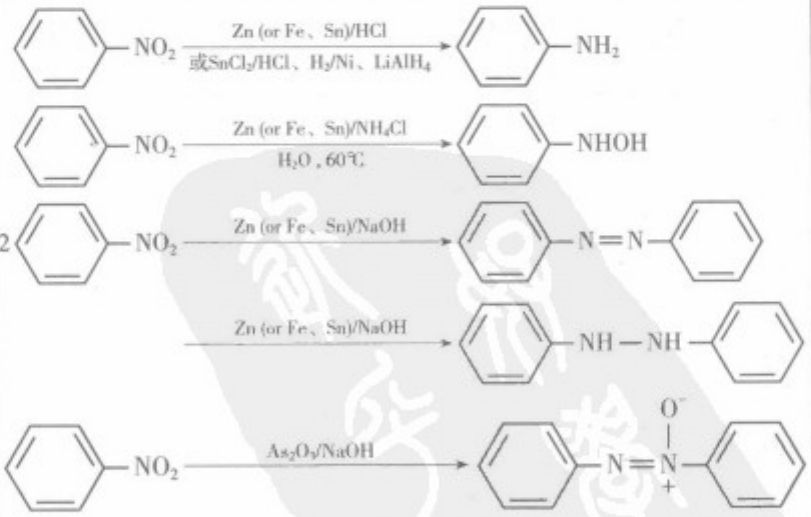
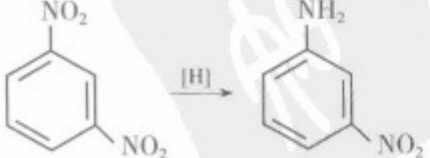
二、硝基化合物的命名

命名原则	命名实例		
以 烃 作 母 体，硝 基 作 取 代 基	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$ 硝基乙烷 nitroethane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHNO}_2 \end{array}$ 2-甲基-4-硝基戊烷 2-methyl-4-nitropentane	 2,4,6-三硝基甲苯 2,4,6-trinitrotoluene

三、硝基化合物的化学性质

反应类型		反应实例	备注
α-氢的反应	酸性	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{NO}_2 + \text{NaOH} \longrightarrow [\text{R}-\bar{\text{C}}\text{H}-\text{NO}_2] \text{Na}^+$	与强碱作用生成盐
	互变异构	$\text{R}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}^-}{\text{N}}} \rightleftharpoons \text{R}-\text{CH}=\overset{\text{OH}}{\underset{\text{O}^-}{\text{N}}}$ <p style="text-align: center;">硝基式 假酸式($\text{p}K_a=10.2$)</p>	
	缩合反应	 	含α-氢的硝基化合物可与醛、酮、酯进行缩合
硝基对芳环的影响	亲核取代反应	 	硝基使邻、对位卤原子的活性增强; 硝基越多亲核取代反应越容易
	缩合反应		硝基使邻、对位甲基氢原子活性增大
	增强酚的酸性	 <p style="text-align: center;">10.0 8.39 7.22 7.15 3.96 0.38($\text{p}K_a$)</p>	

续表

反应类型		反应实例	备注
硝基对芳环的影响	增强羧酸的酸性	 <p>pK_a 4.17 3.46 3.40 2.21</p>	硝基在间位时只有-I效应,在邻、对位时既有-I效应又有-C效应,且在邻位时还产生邻位效应。故硝基对邻、对位的影响比对间位的影响更显著
	减弱胺的碱性	 <p>pK_a 4.60 2.50 1.20 -0.30</p>	
还原反应	单硝基还原		还原剂不同产物可能不同;还原剂相同但介质不同产物也可能不同
	多硝基还原	 <p>[H]: Na₂S、NaHS、Na₂S_x、(NH₄)₂S、NH₄HS、(NH₄)₂S_x</p>	硝基部分还原

第二节 胺类化合物

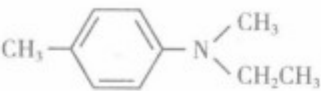
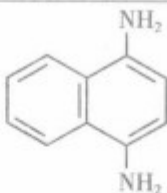
一、胺的定义、结构和主要物理性质

定 义	氨分子中的氢原子被烃基取代的化合物。伯胺通式为 RNH_2 或 ArNH_2	
结 构	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> CH_3NH_2: </div> <div style="text-align: center;"> PhNH_2: </div> </div>	芳胺氮原子因与芳环形成部分共轭体系而使棱锥形分子结构变得扁平一些
物理性质	性 状	常温下低级和中级脂肪胺为无色气体或易挥发液体，高级脂肪胺为固体，芳香胺为高沸点液体或低熔点固体。伯、仲胺因能形成分子间氢键，故沸点比分子量相近的非极性化合物高，但比分子量相近的醇和羧酸低（氮比氧电负性小，形成氢键能力差些）；伯、仲、叔胺都能与水形成氢键，因此低级胺易溶于水，随分子量增加，水溶解度减小
	波 谱 性 质	IR: N-H 伸缩振动 $3500 \sim 3100\text{cm}^{-1}$ （胺类化合物的最显著特征）；伯胺 N-H 面内弯曲振动 $1650 \sim 1590\text{cm}^{-1}$ （强）；仲胺 N-H 面内弯曲振动 $1650 \sim 1550\text{cm}^{-1}$ （弱） $^1\text{H-NMR}$: N-H 化学位移值变化较大； α -H 受氮原子影响向低场移动， δ 值通常在 2.7 附近。 β -H 受氮原子影响较小， δ 值通常为 1.1 ~ 1.7


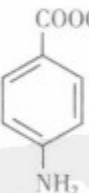
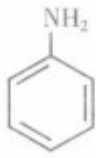
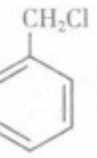
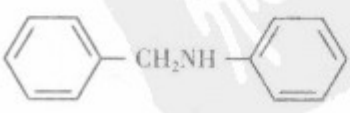
二、胺的命名

	命 名 原 则	命 名 实 例
普通命名	以烃基名称加胺命名。烃基相同时合并烃基；烃基不同时按先简后繁顺序列出	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> CH_3NH_2 甲胺 methylamine </div> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CH}_3 \end{array}$ 甲乙丙胺 ethylmethylpropylamine </div> <div style="text-align: center;"> $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 二甲胺 dimethylamine </div> </div>
系统命名	选择最长碳链的烃基加氨基作母体称某胺，氮原子上的其他烃基作取代基，用 N 定位	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHNCH}_2\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ N-甲基-N-乙基-2-丙胺 N-ethyl-N-methyl-2-propanamine </div> <div style="text-align: center;"> $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NCH}_3$ N,N'-二甲基乙二胺 N,N'-dimethyl-1,2-ethylenediamine </div> </div>

续表

命名原则	命名实例
芳胺则以芳基加氨基作母体，脂肪烃基作取代基	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;">  <p><i>N</i>,4-二甲基-<i>N</i>-乙基苯胺 <i>N</i>-ethyl-<i>N</i>,4-dimethylbenzenamine</p> </div> <div style="text-align: center;">  <p>1,4-萘二胺 1,4-naphthalenediamine</p> </div> </div>
比较复杂的胺，也可以烃作母体，氨基或取代氨基作取代基	<div style="text-align: center;"> $\begin{array}{ccccccc} \text{CH}_3 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 & \text{CH} & \text{CH}_3 \\ & & & & & & & & & \\ & & \text{CH}_2\text{NH}_2 & & & \text{NHCH}_3 & & & \text{N}(\text{CH}_3)_2 & \end{array}$ <p>8-氨基-5-甲氨基-2-二甲氨基癸烷 8-aminomethyl-2-dimethylamino-5-methylaminodecane</p> </div>

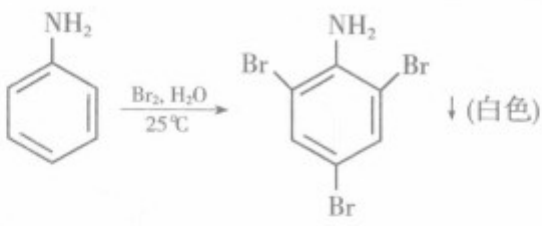
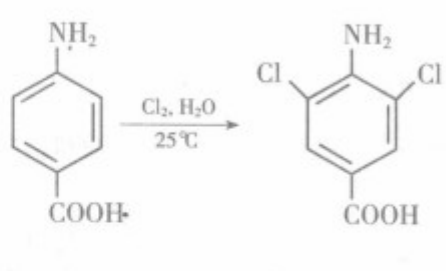
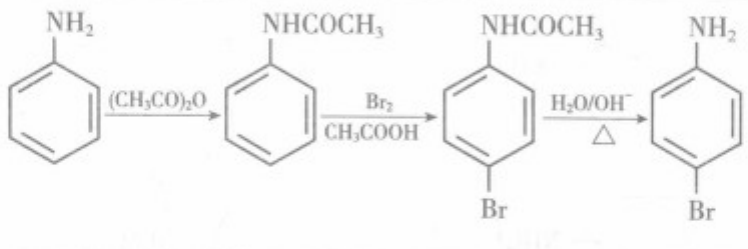
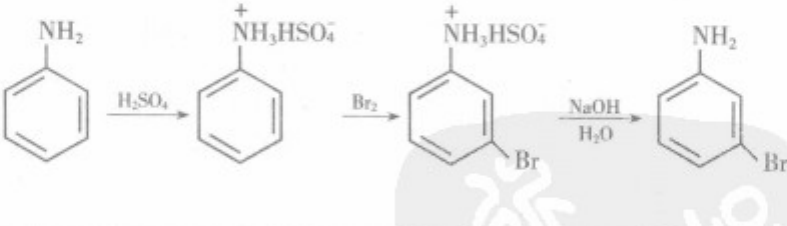
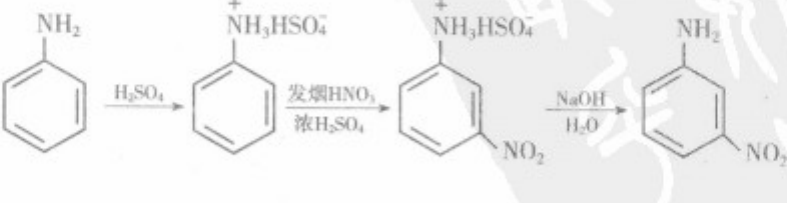
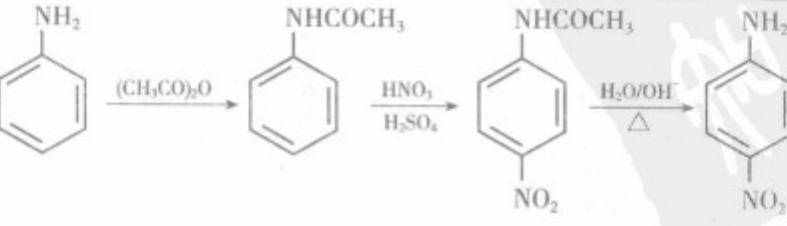
三、胺的化学性质

反应类型	反应实例	备注
碱性	$\text{RNH}_2 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{RNH}_3^+ \cdot \text{Cl}^- (\text{水溶性好})$ $\xrightarrow{\text{NaOH}} \text{RNH}_2$	可用于分离提纯胺类化合物
	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>普鲁卡因</p> </div> <div style="margin: 0 10px;">+HCl →</div> <div style="text-align: center;">  <p>盐酸普鲁卡因</p> </div> </div>	成盐可增加药物的水溶性
烃基化反应	$\text{RNH}_2 \xrightarrow{\text{R}'\text{X}} \text{R}-\text{NH}-\text{R}' \xrightarrow{\text{R}'\text{X}} \text{R}-\text{N}(\text{R}')_2 \xrightarrow{\text{R}'\text{X}} \text{R}-\text{N}^+(\text{R}')_3 \text{R}'\text{X}^-$ <p>1°胺 2°胺 3°胺 季铵盐</p>	S _N 2反应，往往得混合产物
	$\text{Cyclohexyl-CH}_2\text{NH}_2 + 3\text{CH}_3\text{I} \xrightarrow[\Delta]{\text{CH}_3\text{OH}} \text{Cyclohexyl-CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3 \text{I}^-$	彻底甲基化
	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;">  <p>(过量)</p> </div> <div style="margin: 0 10px;">+</div> <div style="text-align: center;">  </div> <div style="margin: 0 10px;">→</div> <div style="text-align: center;">  </div> </div> <p style="text-align: center;">$\xrightarrow[90^\circ\text{C}]{\text{NaHCO}_3, \text{H}_2\text{O}}$</p>	芳胺亲核性较弱，由芳伯胺可制芳仲胺

续表

反应类型	反应实例	备 注
与亚硝酸反应	<p>称为重氮化反应 鉴别芳香伯胺</p>	
	$\text{RNH}_2 \xrightarrow[0 \sim 5^\circ\text{C}]{\text{NaNO}_2, \text{HCl}} \text{RN}_2^+\text{Cl}^- (\text{不稳定})$ $\longrightarrow \text{N}_2 \uparrow + \text{醇、氯代烷、烯及重排产物等}$	无合成价值 可通过 N_2 的生成量测定 NH_2 的含量
	<p>扩环反应称为 Tiffeneau-Demjanov 反应</p>	
	<p>N 上亚硝基化。N-亚硝基胺一般为难溶于水的黄色油状液体或固体，可鉴别芳香仲胺</p>	
叔胺	<p>环上亚硝基化，对位若被占据则发生在邻位，称为亚硝化反应。可用于鉴别芳香叔胺</p>	
	$\text{R}_3\text{N} \xrightarrow{\text{NaNO}_2, \text{HCl}} \text{R}_3\text{NHNO}_2^+ (\text{不稳定})$	成盐反应

续表

反应类型	反应实例	备注
芳环上的取代反应		可用于苯胺的检验和定量分析
		氨基是强活化基团, 即使环上有致钝基团, 反应也较易发生
		先酰化降低氨基活性, 再卤代可得对位单卤代物
		先成盐使供电基变成吸电基, 再卤代可得间位单卤代物
		先成盐, 再硝化、碱处理, 得间位产物
		先酰化保护氨基, 再硝化、水解, 主要得对位产物

续表

反应类型	反应实例	备注
芳环上的取代反应	<p>硝化</p>	先酰化, 再用硝乙酰硝化或者磺化占位后再硝化, 主要得邻位产物
	<p>磺化</p>	氨基苯磺酸以内盐形式存在
	<p>傅克酰化</p>	先酰化保护氨基, 再进行傅-克反应
	<p>磺胺类药物制备</p>	磺胺类药物制备

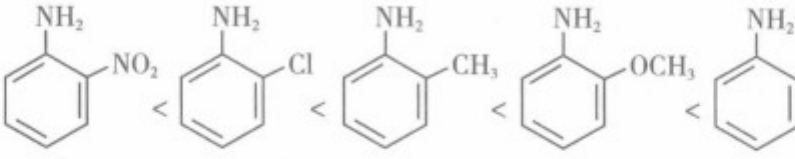
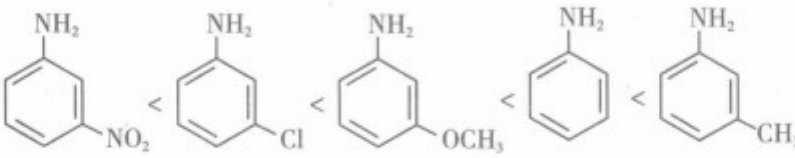
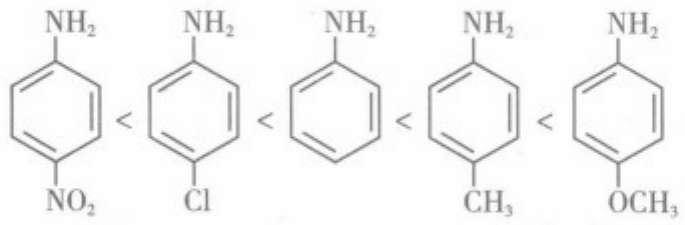
续表

反应类型	反应实例	备注
与醛酮反应	<p style="text-align: center;">亚胺(或西佛碱)</p>	脂肪亚胺不稳定, 芳香亚胺较稳定。可用来保护羰基或氨基
	<p style="text-align: center;">烯胺</p> <p style="text-align: center;">也可通过烯胺制备 α-烷基化的醛</p>	通过烯胺的烷基化或酰基化, 可在原酮的 α -碳上引入烷基或酰基

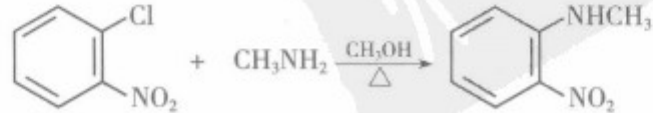
四、含氮化合物的碱性比较

含氮化合物	胍, 季铵碱 > 脂肪胺 > 氨 > 芳香胺 > 酰胺 > 酰亚胺	
脂肪胺	仲胺 > 伯胺、叔胺	水溶液中 (电子效应和溶剂化效应为主)
	叔胺 > 仲胺 > 伯胺	非水溶液或气相中 (电子效应为主)

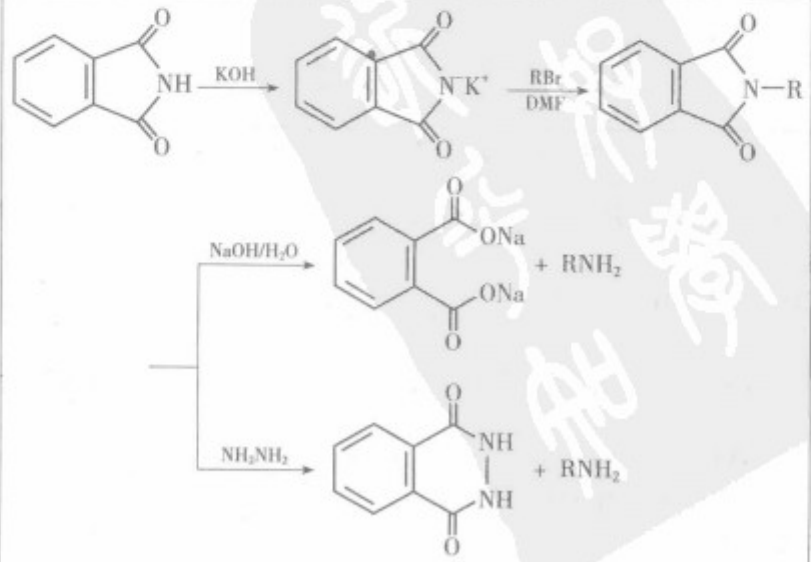
续表

芳香胺		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 < \text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_3 < \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$	氮原子上烷基越多, 碱性越强
		$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 > (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH} > (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$	氮原子上芳基越多, 碱性越弱
取代芳胺	邻位取代		无论是给电子基还是吸电子基, 大多使碱性减弱 (存在邻位效应)
	间位取代		给电子基使碱性增强, 吸电子基使碱性减弱 (只有诱导效应)
	对位取代		给电子基使碱性增强, 吸电子基使碱性减弱 (既有诱导效应又有共轭效应)

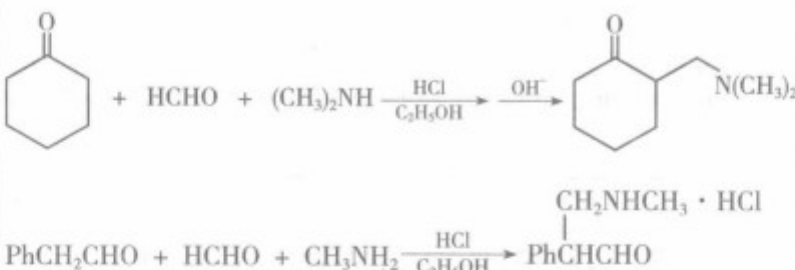
五、胺的制备方法

方法	反应式	备注
氨或胺的烃基化	$\text{RX} + \text{NH}_3(\text{大量过量}) \longrightarrow \text{RNH}_2$	氨或胺大量过量, 才能较好地控制多烷基化产物的生成 制备芳胺比脂肪胺条件容易控制 邻、对位有吸电子基的卤苯制芳胺较容易
	$\text{RX} + \text{R}'\text{NH}_2(\text{大量过量}) \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}' \\ \diagup \\ \text{NH} \\ \diagdown \\ \text{R} \end{array}$	
	$\text{RX} + \text{ArNH}_2(\text{过量}) \longrightarrow \text{ArNHR}$	
		

续表

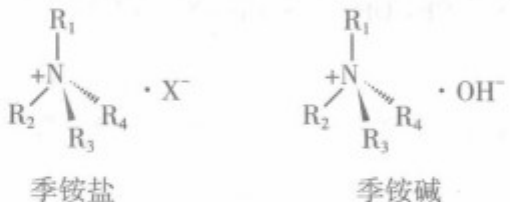
方法	反应式	备注
硝基化合物的还原	$\text{ArNO}_2 \xrightarrow{[\text{H}]} \text{ArNH}_2$ $\text{RNO}_2 \xrightarrow{[\text{H}]} \text{RNH}_2$ <p>[H]: Zn(or Sn, Fe)/HCl、SnCl₂/HCl、H₂/Ni、LiAlH₄</p>	催化氢化法是目前工业上制备伯胺的最常用方法
腈等含氮化合物的还原	$\text{RCN} \xrightarrow[\text{或 Na/C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{H}_2/\text{Ni}, \text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}} \text{RCH}_2\text{NH}_2$ $\text{RCH=NOH} \xrightarrow{\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}} \text{RCH}_2\text{NH}_2$ $\text{RN}_3 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{RNH}_2$ $\text{RCONH}_2 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}} \text{RCH}_2\text{NH}_2$ $\text{RCONHR}' \xrightarrow{\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}} \text{RCH}_2\text{NHR}'$	腈、肟、叠氮化合物还原可制备伯胺 酰胺还原可制备相应的伯、仲、叔胺
还原氨化	$\text{PhCHO} \xrightarrow{\text{NH}_3} \text{PhCH=NH} \xrightarrow[\text{or H}_2/\text{Ni}]{\text{LiAlH}_4/\text{Et}_2\text{O}} \text{PhCH}_2\text{NH}_2$ $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{PhNH}_2} \text{CH}_3\text{C}(=\text{NPh})\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{LiAlH}_4} (\text{CH}_3)_2\text{CHNHPH}$	醛、酮氨化再还原可制备伯、仲、叔胺
	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3 \xrightarrow[\Delta]{\text{HCOONH}_4} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_3$	醛、酮与甲酸铵反应制备伯胺, 称 Leuckart 反应
霍夫曼降解	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2 \xrightarrow[\Delta]{\text{Br}_2/\text{OH}^-} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$	Hofmann 降解反应可制备伯胺
加布瑞尔合成法		Gabriel 合成法可制备纯净的伯胺

续表

方法	反应式	备注
胺甲基化反应	 $\text{PhCH}_2\text{CHO} + \text{HCHO} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{HCl}} \text{PhCH}(\text{NHCH}_3)\text{CHO}$	又称 Mannich 反应, 可制备仲胺和叔胺

第三节 季铵盐和季铵碱

一、季铵盐和季铵碱的定义、结构、物理性质和制备

定义	氮上连四个烃基的铵盐和铵碱称为季铵盐和季铵碱	
结构	 <p style="text-align: center;">季铵盐 季铵碱</p>	当 4 个烃基都不相同时, 氮原子有手性, 季铵离子存在对映异构体
物理性质	季铵盐多为白色晶体, 易溶于水, 不溶于非极性有机溶剂, 熔点较高, 受强热时会分解为原叔胺和卤代烷 季铵碱是强碱 (其碱性与氢氧化钠相当), 无色结晶, 溶于水, 易吸潮	
制备	$\text{R}_3\text{N} + \text{RX} \longrightarrow \text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$ $2 \text{R}_4\text{N}^+\text{X}^- + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^- + 2 \text{AgX} \downarrow$	

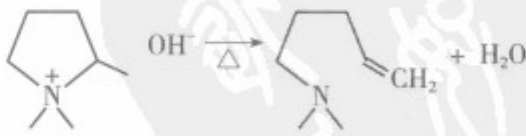
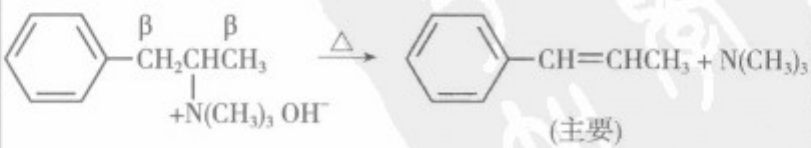
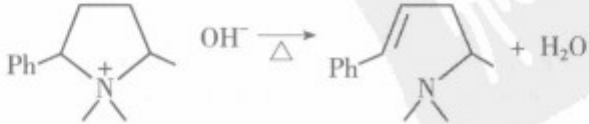
二、季铵盐和季铵碱的命名

命名原则	命名实例
按无机铵盐和无机铵碱的形式命名	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Br}^-$ 溴化四甲铵 tetramethyl ammonium bromide </div> <div style="text-align: center;"> $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2\text{CH}_3\text{Cl}^-$ 氯化甲基二乙基苄铵 benzyl diethyl methyl ammonium chloride </div> </div>

续表

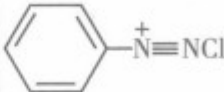
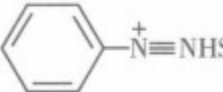
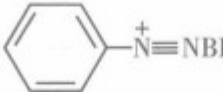
命名原则	命名实例	
按无机铵盐和无机铵碱的形式命名	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_4\text{N}^+\text{OH}^-$ 氢氧化四乙铵 tetraethyl ammonium hydroxide	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{OH}^-$ 氢氧化三甲基-2-羟乙铵 2-hydroxyethyl trimethyl ammonium hydroxide

三、季铵碱的化学性质

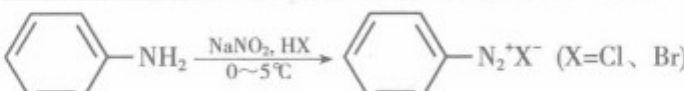
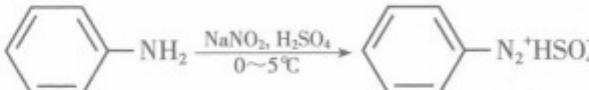
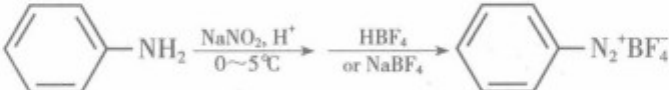
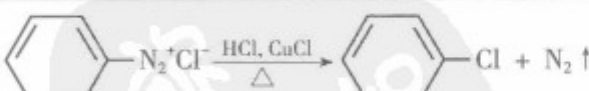
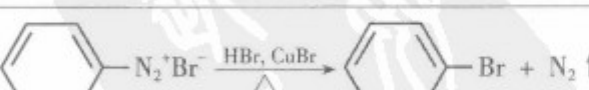
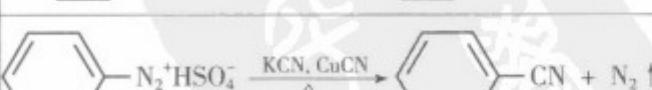


反应类型	反应实例	备注
成盐反应	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{OH}^- + \text{CO}_2 \longrightarrow [(\text{CH}_3)_4\text{N}^+]_2\text{CO}_3^{2-}$	季铵碱易吸收空气中的二氧化碳
受热分解反应	无β氢 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{OH}^- \Delta} (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{CH}_3\text{OH}$	$\text{S}_{\text{N}}2$ 反应
	Hofmann 消除规则：主要消除含 β-氢较多的碳上的氢或主要生成双键碳上烷基较少的烯烃	
	含β氢 $\begin{array}{c} \beta \qquad \qquad \beta \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ +\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}^- \end{array} \xrightarrow{\Delta} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{N}(\text{CH}_3)_3 \quad 95\%$ 	称 Hofmann 消除反应 ($\text{E}2$ 反应)。遵守 Hofmann 消除规则
	  (主要)	当 β-碳上连有苯基等能形成共轭体系的基团时，可不遵守 Hofmann 消除规则

第四节 重氮化合物和偶氮化合物

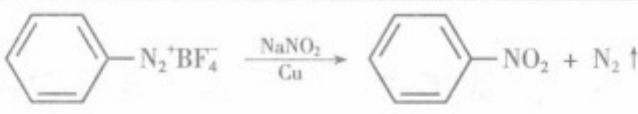
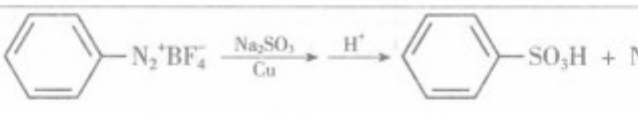
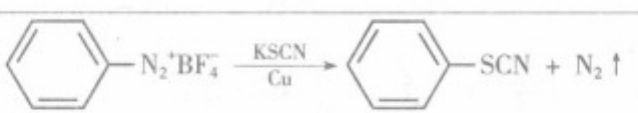
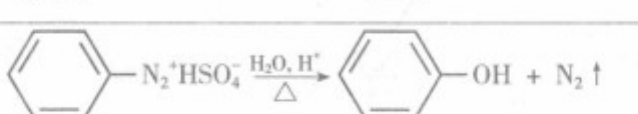
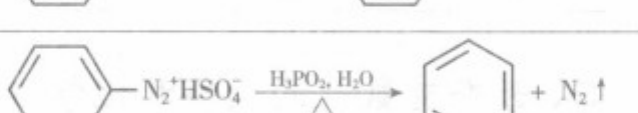
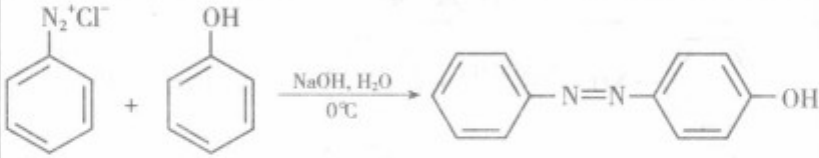
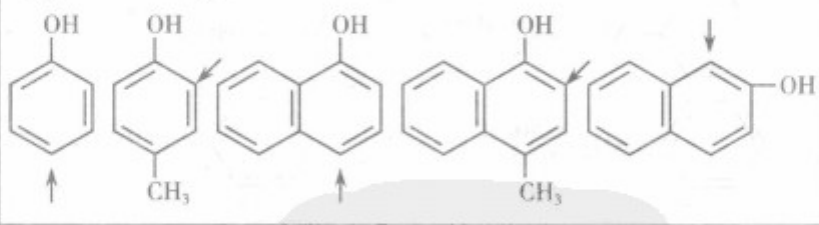
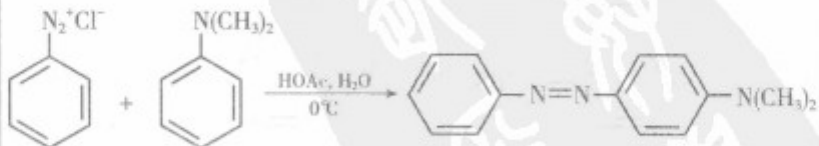
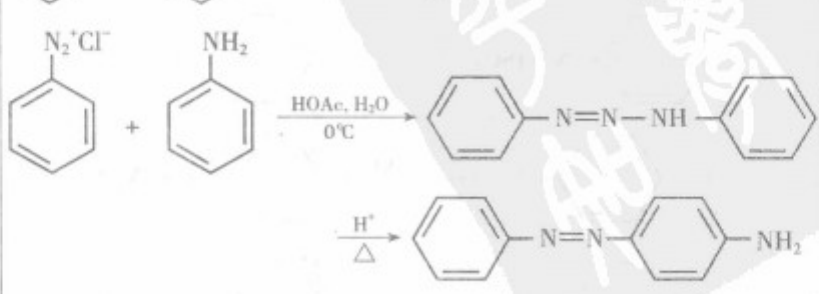
一、重氮化合物的定义、结构和命名

定 义	官能团 $-N_2-$ 只有一端与烃基相连的化合物称为重氮化合物			
共振式	$[Ar\overset{+}{N}\equiv N \longleftrightarrow ArN=N^+]$			
命 名	 氯化重氮苯 (苯重氮盐酸盐)	 硫酸重氮苯 (苯重氮硫酸盐)	 氟硼酸重氮苯 (苯重氮氟硼酸盐)	CH_2N_2 重氮甲烷

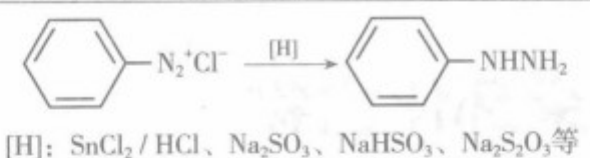
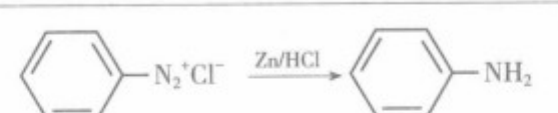
二、芳香重氮盐的制备和化学性质

反应类型	反应实例		备 注
制备反应			
			
			
取代反应	Cl		称 Sandmeyer 反应。若用铜粉代替亚铜盐, 则称为 Gatterman 反应
	Br		
	CN		
	I		称 Schiemann 反应
	F		

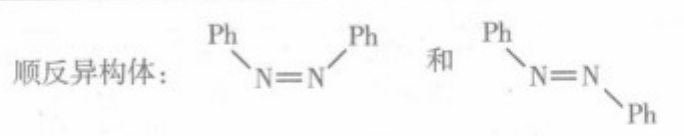
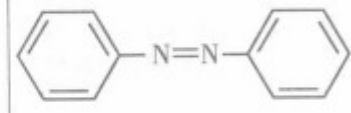
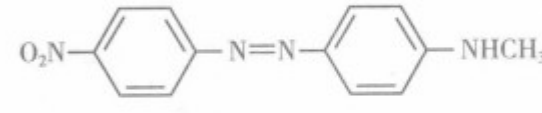
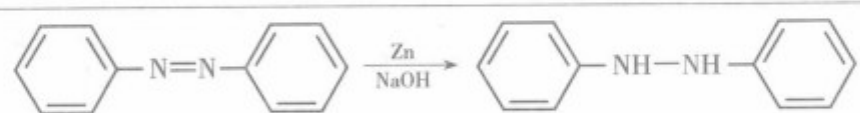
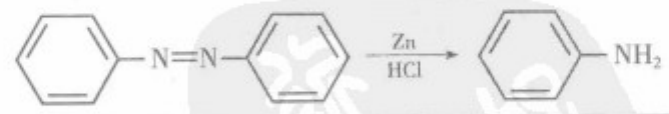
续表

反应类型	反应实例		备 注
取代反应	NO ₂		
	SO ₃ H		
	SCN		
	OH		重氮盐水解反应
	H		去氨基还原反应
偶合反应			与酚偶合 条件: 弱碱性 (pH 8~9)
			偶合发生的位置
	 		与芳胺偶合 条件: 中性或弱酸性 (pH 5~7) 与芳伯、仲胺偶合首先发生在氮原子上, 然后在酸中加热再重排成偶氮化合物

续表

反应类型	反应实例	备注
还原反应	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^- \xrightarrow{[\text{H}]} \text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$ $[\text{H}]: \text{SnCl}_2/\text{HCl}, \text{Na}_2\text{SO}_3, \text{NaHSO}_3, \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{等}$	用中等强度还原剂还原, 产物为芳肼
	 $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+\text{Cl}^- \xrightarrow{\text{Zn}/\text{HCl}} \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	用强还原剂还原, 产物为芳胺

三、偶氮化合物的定义、构型、命名和反应

定 义	官能团 $-\text{N}_2-$ 两端均与烃基相连的化合物称为偶氮化合物
构 型	顺反异构体: 
命 名	 偶氮苯  4-甲氨基-4'-硝基偶氮苯
还原反应	 

(张丽娟)