

## 硝基化合物

物理性质

化学性质

硝基化合物的酸性

硝基对苯环上其它基团的影响

## 胺类

胺

胺的分类和命名

胺的结构

胺的物理性质

胺的化学性质

碱性

铵的碱性

胺的烃基化

胺的酰基化和磺酰化

和亚硝酸反应

苯环上的亲电取代

重氮、偶氮化合物

## 酰胺

酰亚胺的酸性

☆伯酰胺的霍夫曼降解

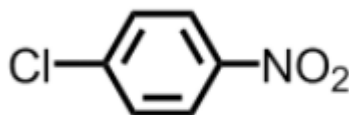
# 硝基化合物

烃分子中氢被硝基(-NO<sub>2</sub>)取代的化合物.

命名时,硝基作为取代基出现,其优先顺序低于烃基和卤素.

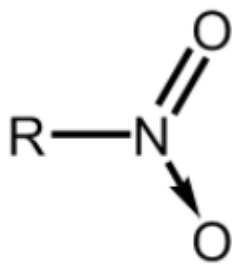


硝基乙烷

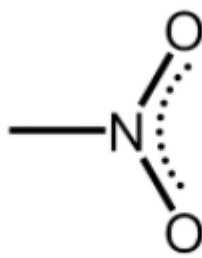


对硝基氯苯

硝基化合物的结构



传统结构



共轭结构

硝基是强吸电子基团

## 物理性质

- 密度基本上大于1,不溶于水,溶于有机溶剂或浓硫酸.
- 有毒,能够通过皮肤吸收
- 有特殊气味-苦或香

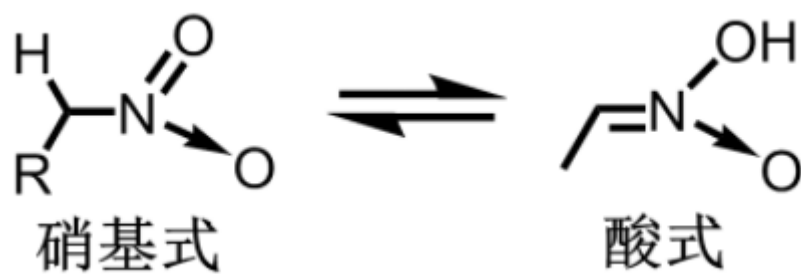
## 化学性质

- 受热易发生爆炸
- ☆可以被还原剂( $H_2$ 、 $LiAlH_4$ 、金属/稀酸)还原成伯胺
- 具备酸性
  - 吸电子基团增强酸性
- 苯环上的硝基对其它基团的影响.

## 硝基化合物的酸性

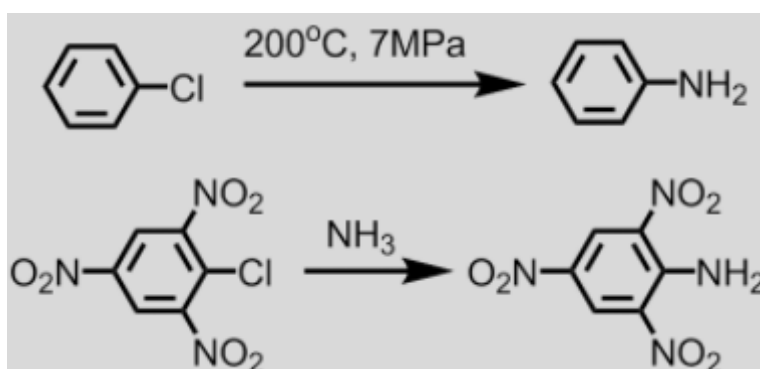
硝基乙烷的 $pK_a$ 约为8.5,酸性强于苯酚.

一方面是硝基的吸电子能力,更重要的是因为存在下列互变异构:

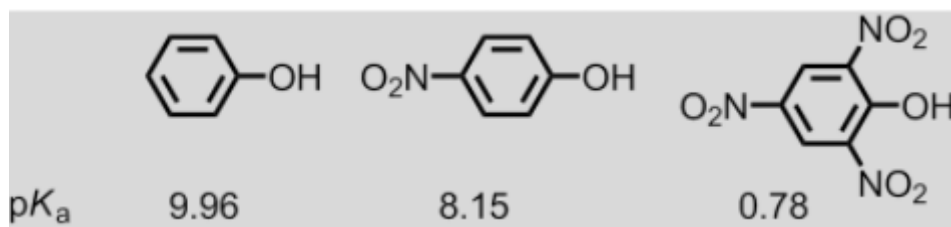


## 硝基对苯环上其它基团的影响

使邻对位基团活性增大  
间位基团影响不大.



活化乙烯型卤化物



大幅增强酸性

# 胺类

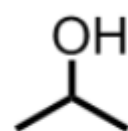
## 胺

### 胺的分类和命名

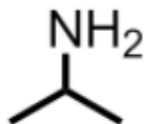
胺可分为伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐.

- $NH_2$ :氨基
- $NHR$ :亚氨基
- $NR_2$ :次氨基

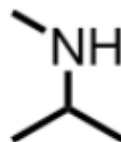
伯仲叔胺是以N来区分的,而伯仲叔醇以C来区分.



仲醇



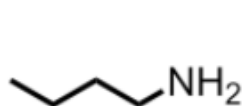
伯胺



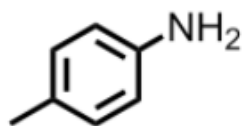
仲胺

胺的命名次序高于烃基,低于羟基.

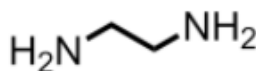
- 简单胺的命名,胺为母体,前面加上烃基种类和氨基数目;复杂胺则以烃为母体,氮为取代.
- $N$ 上连有多个相同烃基,以二或三表明烃基数目.
- 烃基不同时,按次序规则,较小基团先写.
- $N$ 上同时有芳基和脂肪烃基,芳胺为母体,脂肪基前加" $N$ ".
- 季铵则是将阴离子和取代基名称放在"铵"前.



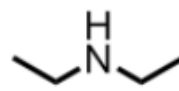
丁胺



对甲基苯胺



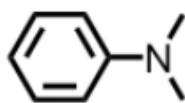
乙二胺



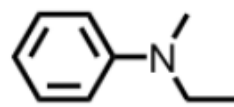
二乙胺



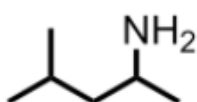
甲乙胺



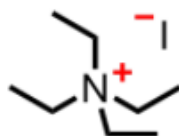
N,N-二甲基苯胺



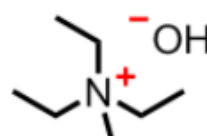
N-甲基-N-乙基苯胺



2-甲基-4-氨基戊烷



碘化四乙基铵

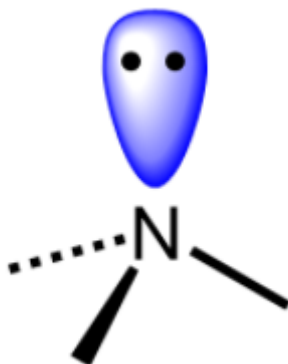


氢氧化甲基三乙铵

☆ 铵盐相关命名

# 胺的结构

氨和胺都呈棱锥形, $N$ 在锥顶,其余取代基在锥底三个顶点上;同时, $N$ 上还有一对孤对电子.



理论上讲, $N$ 上连有三种不同取代基时,分子有手性;但实际上由于两种构型易互化,所以没有手性(室温下);如果是非对称季铵盐,则具备手性.

## 胺的物理性质

- 低级、中级胺通常为气态或液态;高级胺为固态.
- 低级脂肪胺有恶臭,如1, 4-丁二胺称为腐胺, 1, 5-戊二胺称为尸胺
- 胺类,尤其是芳胺,毒性很大,易致癌
- 胺类可以形成氢键,沸点大于相应的烃和醚,小于醇和酸;低级胺可溶于水(氢键)
- 芳香胺易被氧化成深色物质;许多胺类还是染料的起始原料

## 胺的化学性质

### 碱性

胺和氨由于 $N$ 上有孤对电子,因此易接受质子,形成铵离子,呈碱性.

胺的碱性强弱受几个因素影响 $N$ 上取代基的电性(推电子基团增强碱性,氮原子上连接的烷基越多,推电子效应越强)、 $N$ 受到的位阻等.因此,胺碱性强弱排序为:

脂肪族仲胺 > 脂肪族伯胺 > 脂肪族叔胺 > 氨 > 芳香族伯胺 > 芳香族仲胺 > 芳香族叔胺



仲胺推电子能力较强,位阻相对小

伯胺推电子能力弱,位阻很小

叔胺推电子能力强,但位阻很大

## 铵的碱性

铵盐一般易溶于水和醇,加入强碱又重新得到胺,因此常用于生物碱的提取.

铵根离子和碱金属类似,因此季铵碱和 $NaOH$ 碱性类似,其制备方法是从季铵盐和氢氧化银得来.

- 比较下列化合物的碱性.
    - 丁胺;氨;苯胺;对甲氧基苯胺;三苯胺
- 丁胺>氨>对甲氧基苯胺>苯胺>三苯胺

## 胺的烃基化

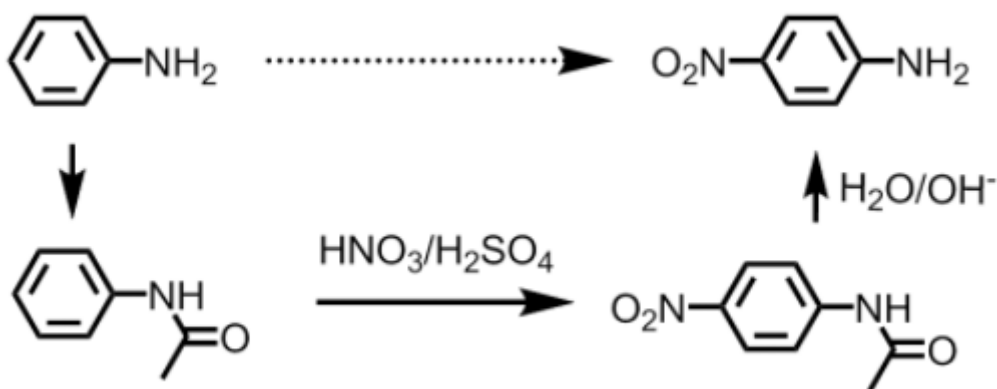
胺作为亲核试剂,可以和卤代烃发生亲核取代,取代通常不会停留在第一阶段,而是得到各种取代,包括季铵盐的混合物.

卤代芳烃的被亲核性较弱,因此一般不发生这类反应,除非被活化.

## 胺的酰基化和磺酰化

胺可以生成酰胺或磺酰胺.

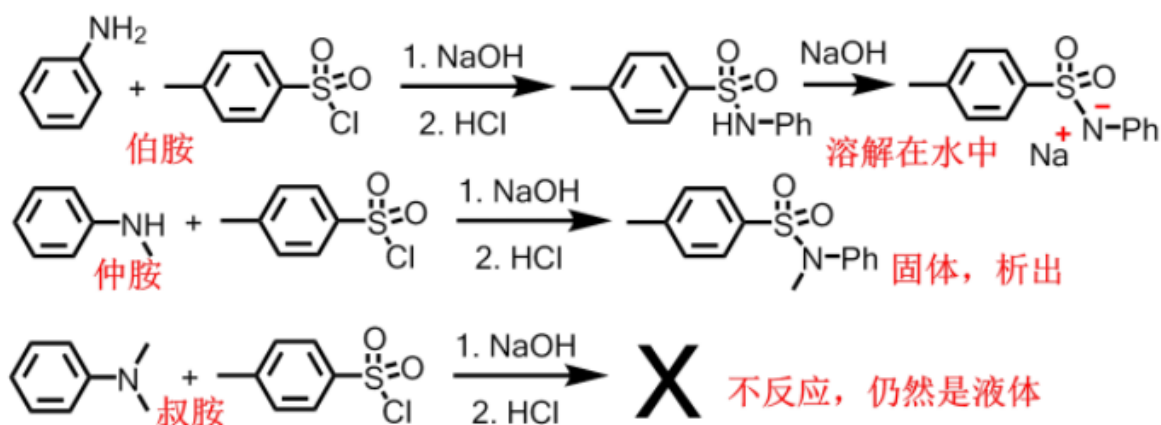
可以用于氨基(胺)的保护、提纯、鉴定.



---

## ☆ 鉴别伯仲叔胺

碱存在下,伯、仲胺可以和(对甲)苯磺酰氯反应得到磺酰胺,也称兴斯堡反应.

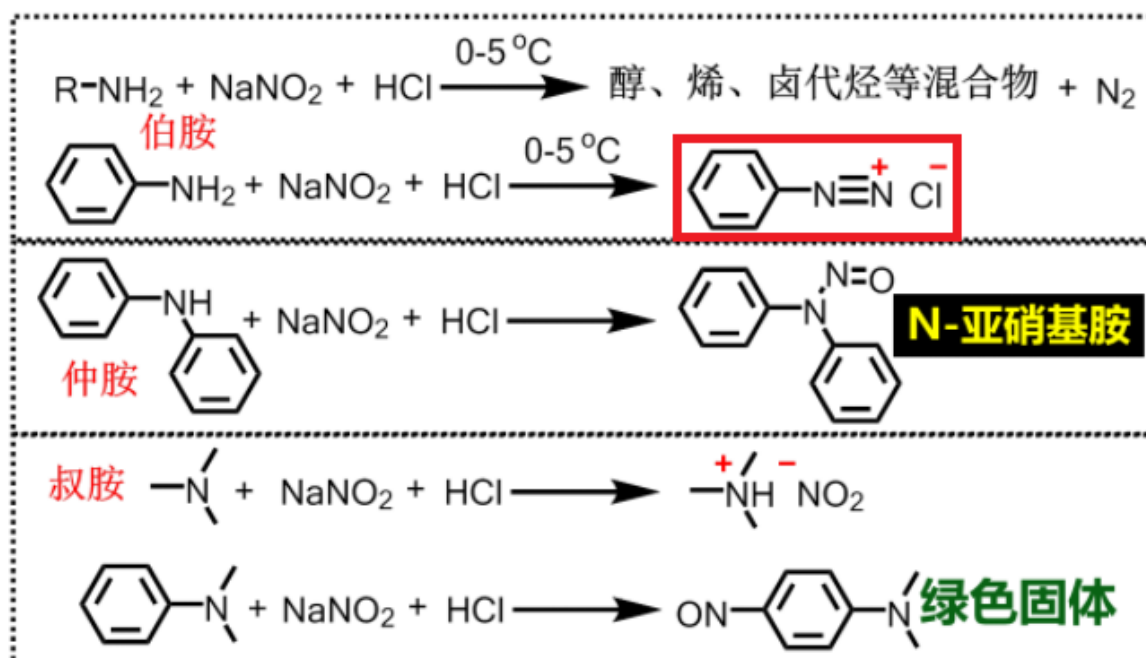


(对甲)苯磺酰氯中硫氧双键, 强推电子基团

## 和亚硝酸反应

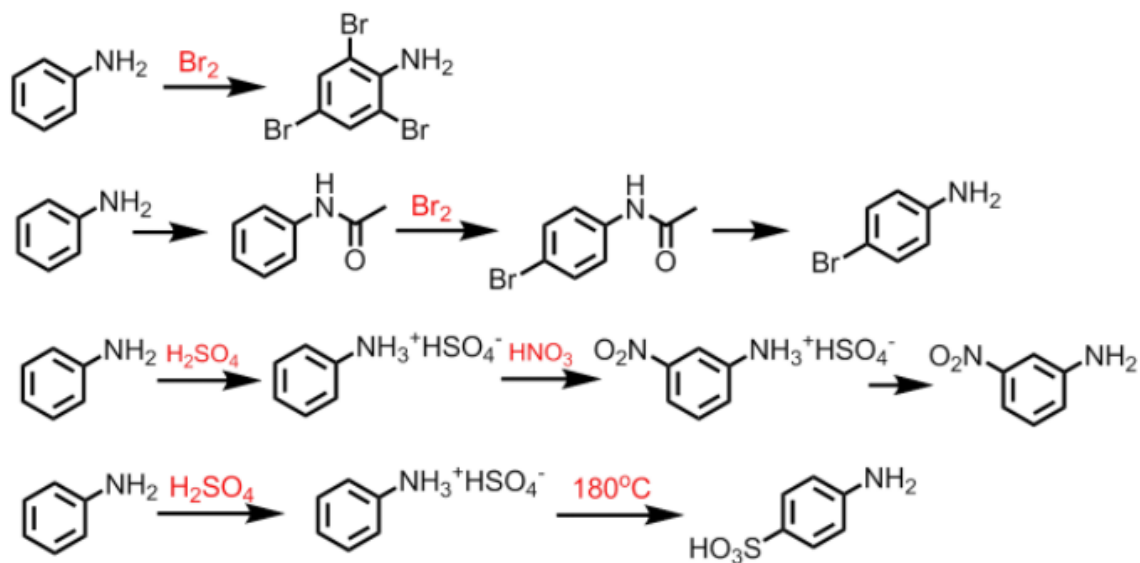
亚硝酸和伯仲叔胺反应, 得到不同产物

- 伯胺得到重氮盐, **脂肪族重氮盐** 低温下即分解, 定量放出氮气; **芳香族重氮盐** 则低温下稳定可继续用于有机合成.
- 仲胺得到黄色 **N-亚硝基胺**, 和稀酸继续共热, 又得到原来的胺, 因此可用于鉴别或分离.
- 叔胺得到可溶性的亚硝酸盐, 芳香叔胺则会发生亲电取代, 导入亚硝基.
- 这样也可以用于三种胺的鉴别和提纯.



☆ P200重氮盐反应产物, 条件

## 苯环上的亲电取代



为什么不能直接由苯胺制备对硝基苯胺?

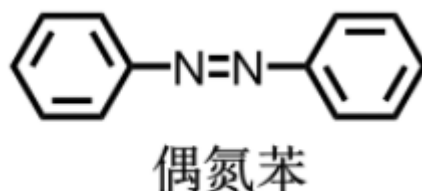
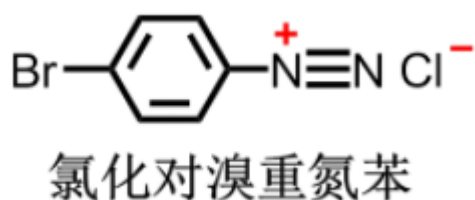
- 易被氧化,酸化后是间位定位基

化学方法鉴别苯胺、苯酚和环己胺.

- 溴水
  - 苯胺,苯酚
    - $\text{FeCl}_3$
  - 环己胺

## 重氮、偶氮化合物

分子中都含  $\text{N}_2$  基团,但结构不同:重氮只有一端和  $\text{C}$  相连,是盐类;偶氮则两端均和  $\text{C}$  相连,不是盐.



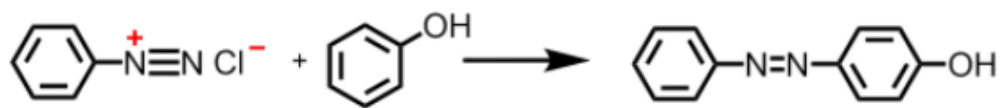
低温下用芳香族伯胺和亚硝酸来制备.

重氮基很活泼,易被  $-\text{OH}$ ,  $-\text{X}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{H}$  等取代,放出氮气.因此,可以被应用于各类偶联反应,制取酚、卤代芳烃、芳香晴等.

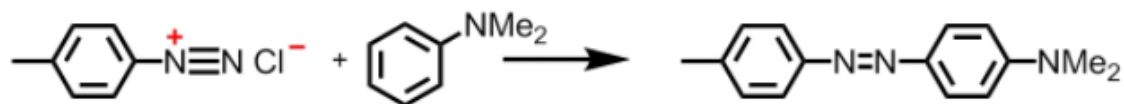


☆ 重氮盐和酚或芳香胺发生偶联反应,得到偶氮化合物.取代一般在酚或胺的对位,对位被占则在邻位.

重氮盐变为偶氮化合物重要反应



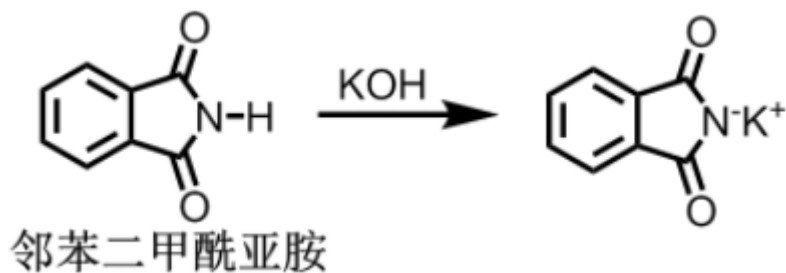
对羟基偶氮苯



4-甲基-4'-N,N-二甲氨基偶氮苯

## 酰胺

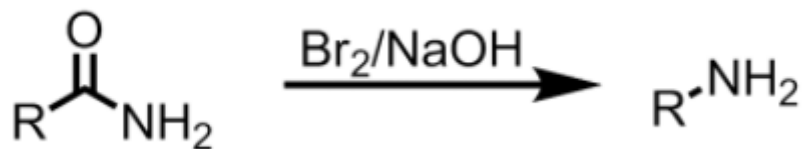
### 酰亚胺的酸性



邻苯二甲酰亚胺

### ☆ 伯酰胺的霍夫曼降解

减碳反应, 可用于制备伯胺



☆ 请设计至少三种方法,从苯合成苯胺.

- 硝基苯还原
- 氯苯高温高压和氨反应
- 苯→甲苯→苯甲酸→苯甲酰胺霍夫曼降解→苯胺

