

第十二章 其他含氮化合物 (1)

主要内容

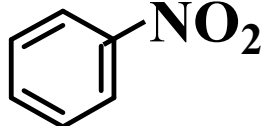
- 芳香族硝基化合物及其性质
- 腈类化合物的性质

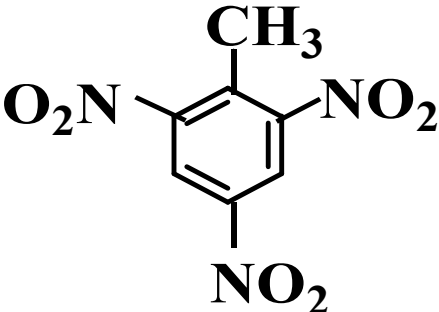
(一) 硝基化合物

分子中含有—NO₂官能团的化合物统称为硝基化合物。

硝基化合物可看成是烃分子中的一个或几个氢原子被硝基取代的结果。

一、分类

按烃基不同 { 脂肪族硝基化合物，如： CH_3NO_2
芳香族硝基化合物，如： 

按硝基数目 { 一硝基化合物
多硝基化合物，如： 

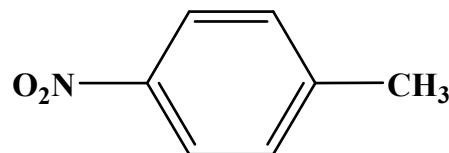
按硝基所连碳原子类型

- 1°硝基化合物，如： 1-硝基丁烷
2°硝基化合物，如： 2-硝基丁烷
3°硝基化合物，如： 2-甲基-2-硝基丙烷

二、命名



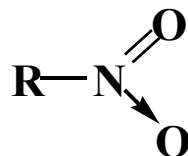
硝基乙烷



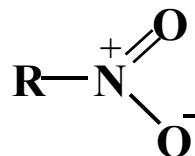
对硝基甲苯

三、结构

硝基化合物的构造式为：



或

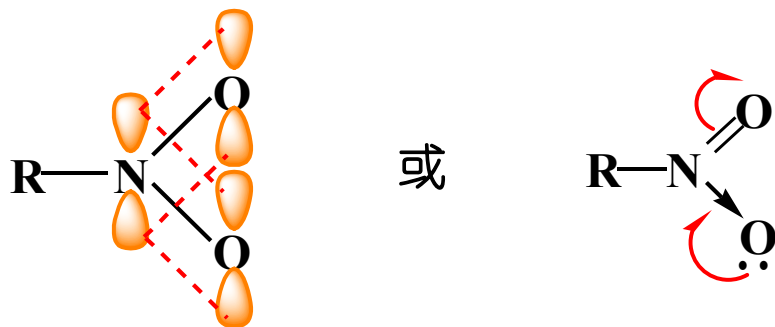


从构造式来看，硝基中的两个氮氧键的键长应该是不同的，且氮氧双键($-\text{N}=\text{O}$)的键长应短些。

然而，电子衍射法证明：硝基中两个氮氧键的键长是完全相同的。如： CH_3NO_2 分子中的两个 $\text{N}-\text{O}$ 键的键长均为 0.122nm 。其原因在于：

硝基中氮原子和两个氧原子上的p轨道相互重叠，形成包括 O 、 N 、 O 三个原子在内的分子轨道：

由于键长的平均化，硝基中的两个氧原子是等同的。



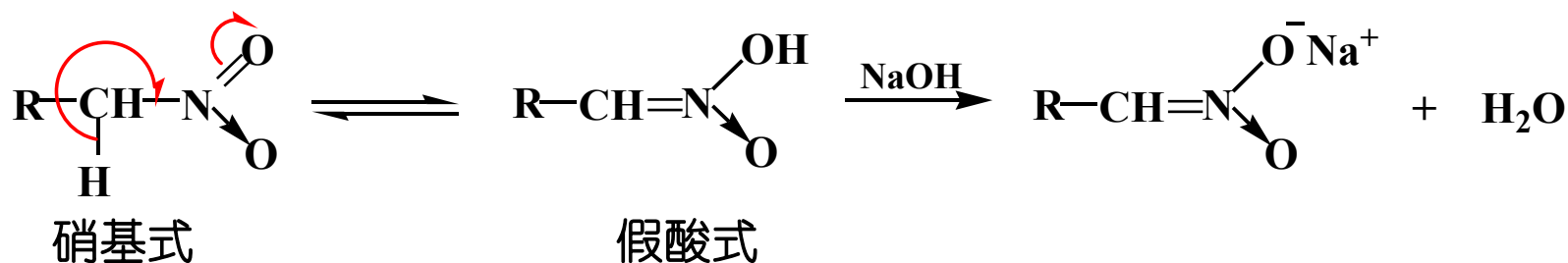
四、脂肪硝基化合物（硝基烷）的化学性质

① α -H的活泼性（酸性）

具有 α -H的硝基化合物，可与强碱作用生成可溶于水的盐。

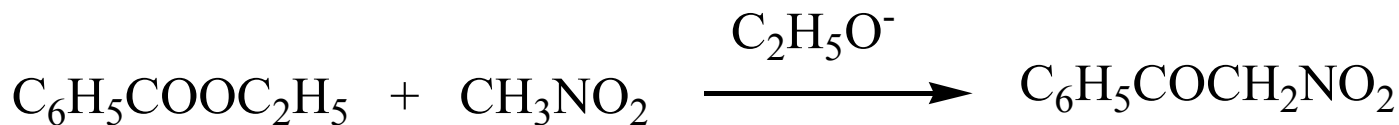
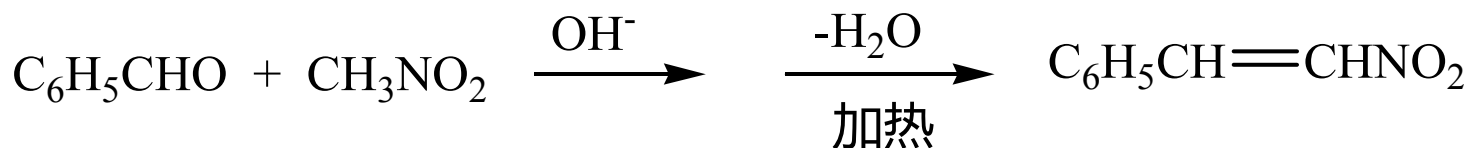


这是因为具有 α -H的硝基化合物存在 σ , π -超共轭效应，导致发生互变异构现象的结果：



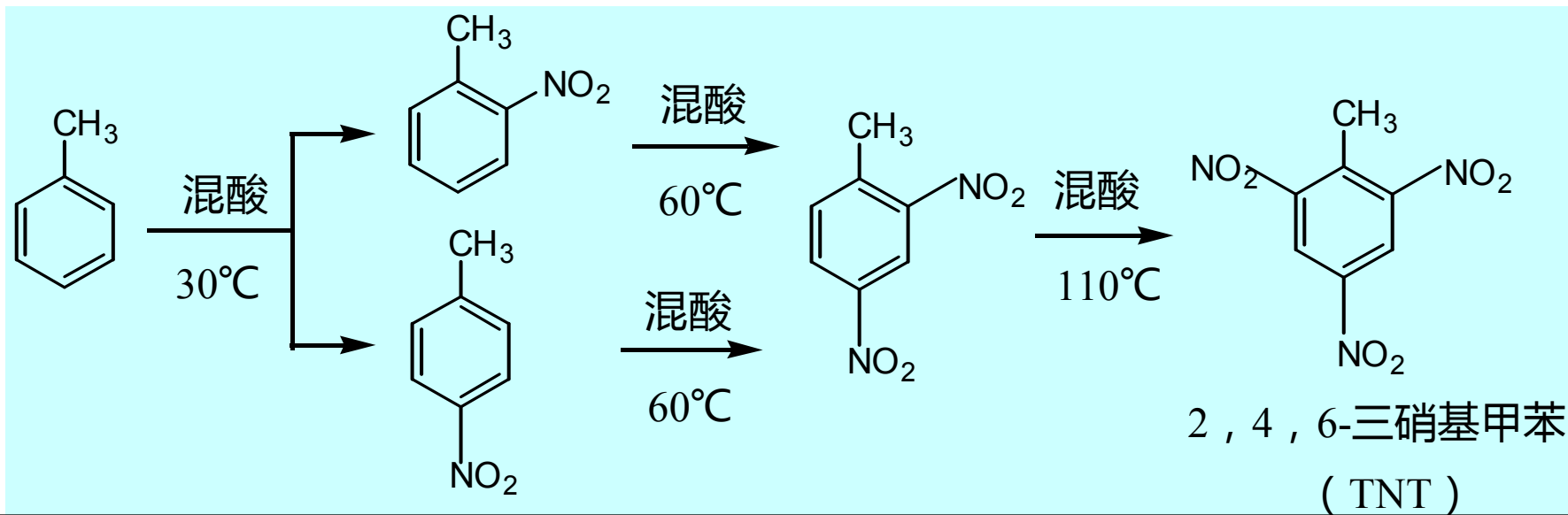
显然，不含 α -H的 3° 硝基化合物就不能与碱作用。

② α -氢的缩合反应：与羟醛缩合及Claisen缩合类似



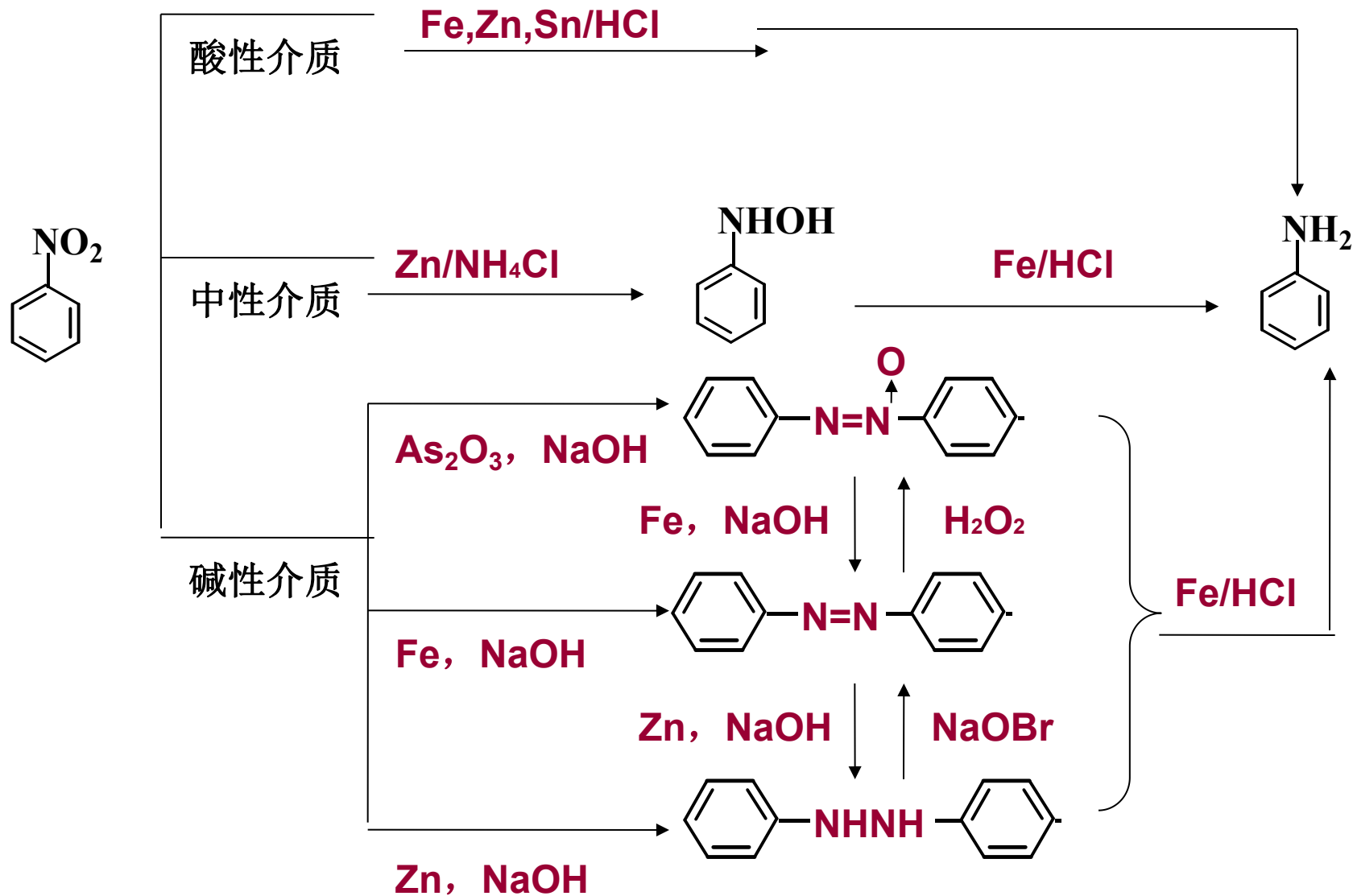
五、芳香族硝基化合物

1、制备： 芳香族硝基化合物一般采用直接硝化法制备。

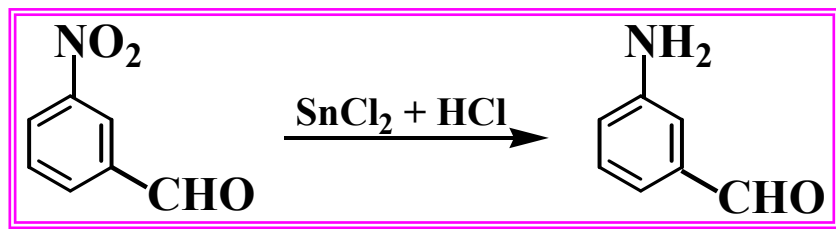


2、芳香族硝基化合物的性质

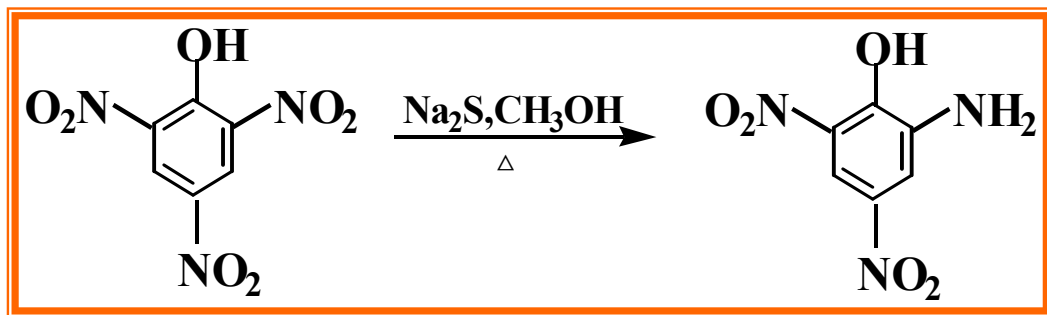
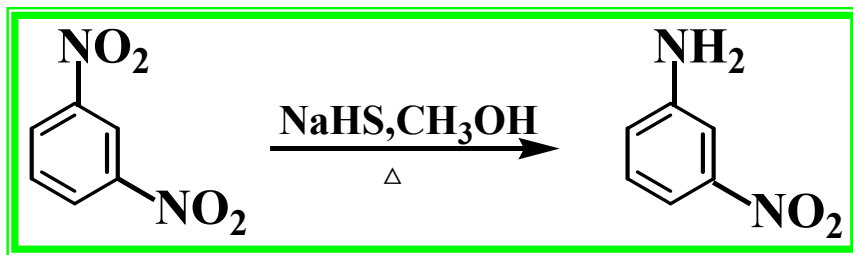
① 还原反应:注意反应条件及介质的影响

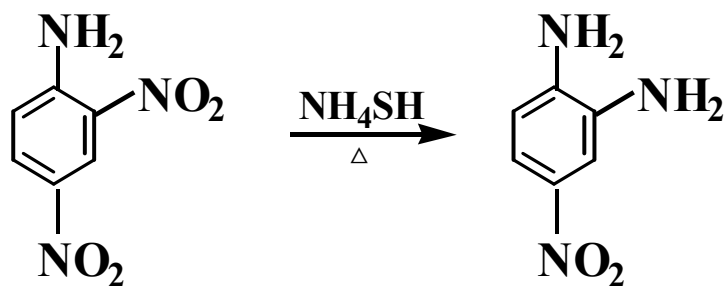


还原产物因反应条件不同而异， $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$ 是一个**选择性还原剂**，当苯环上同时连有羰基和硝基时，只还原硝基。

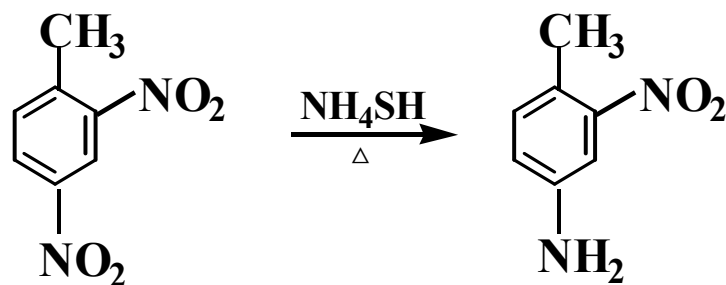


多硝基化合物在钠或铵的硫化物、硫氢化物等还原剂作用下，可进行**选择性(或部分)还原**。如：





还原邻位



还原对位

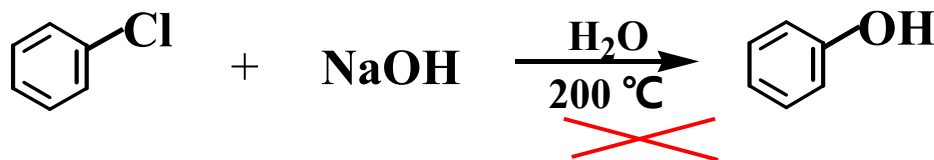
② 硝基对苯环的影响

硝基是强吸电子基，当其与苯环直接相连时，不仅使芳环上的亲电取代反应活性↓，以致不能进行(如：F-C反应)，而且通过 -I、-C 效应，对其邻、对位的取代基产生显著的影响。

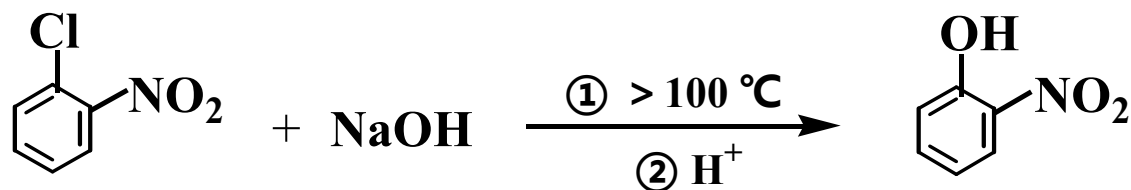
a. 对酚、芳酸的酸性及芳胺碱性的影响

当硝基的邻、对位有—OH、—COOH存在时，由于—I、—C效应的影响，将使酚、芳酸的酸性增强。当硝基的邻、对位有—NH₂存在时，由于—I、—C效应的影响，将使芳胺的碱性减弱。但硝基对其间位的基团因只存在—I效应，故影响较小。

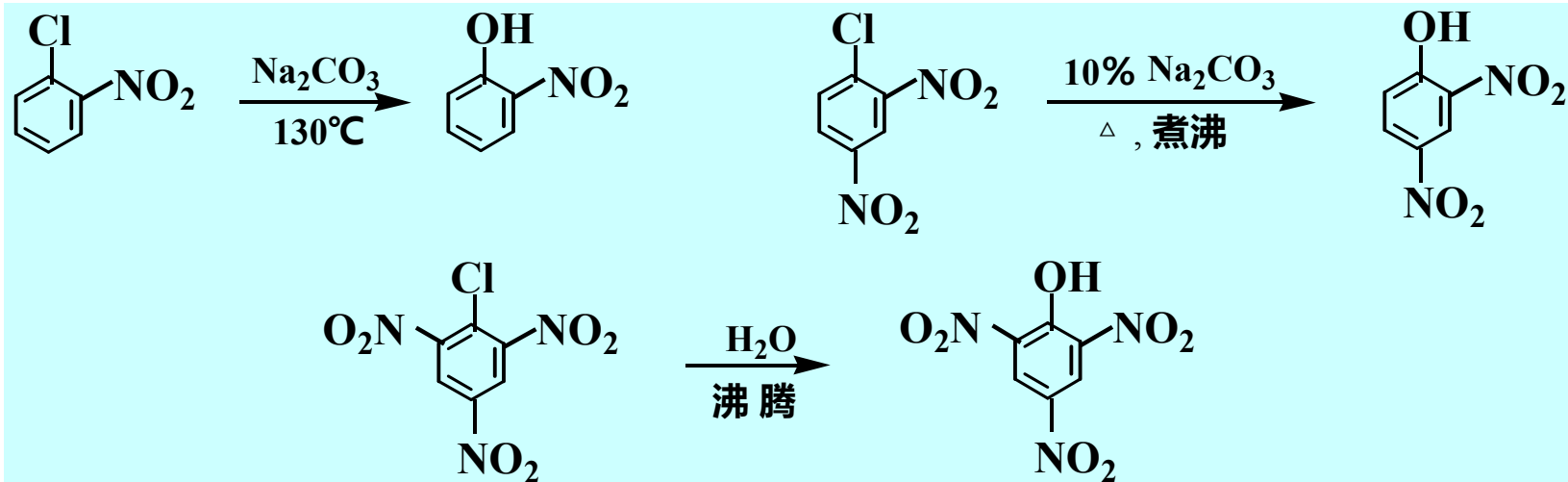
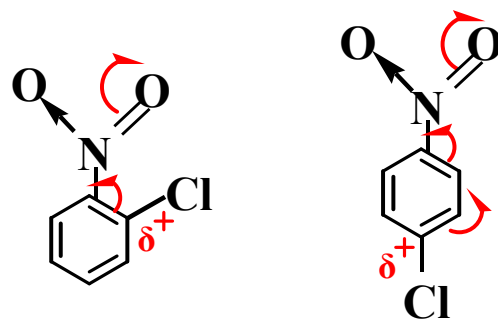
b. 对芳卤的影响



但在—Cl的邻、对位引入—NO₂时，—Cl的反应活性↑，且易于发生亲核取代反应。



这是因为C—Cl键受—NO₂的—I、—C效应的影响，使与Cl直接相连的碳原子上电子云密度↓，而有利于亲核试剂的进攻，使其水解反应得以进行。显然，Cl原子的邻、对位上的—NO₂数目↑，其亲核取代反应活性↑。



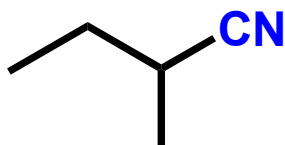
二. 腈类化合物及其性质

■ 腈类化合物的通式：



氰基 (cyano)

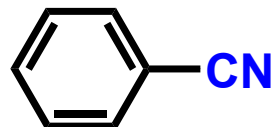
■ 命名：



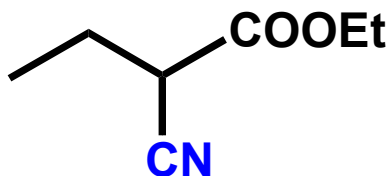
2-甲基丁腈



丙烯腈

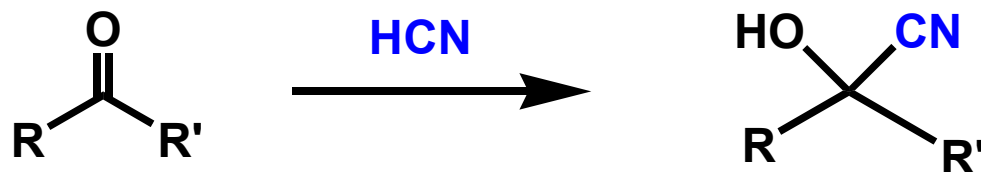
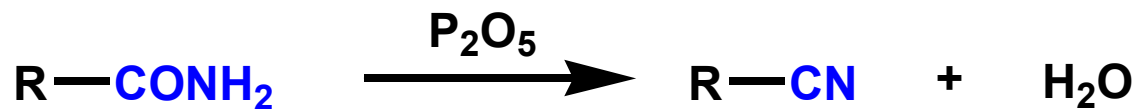


苯甲腈

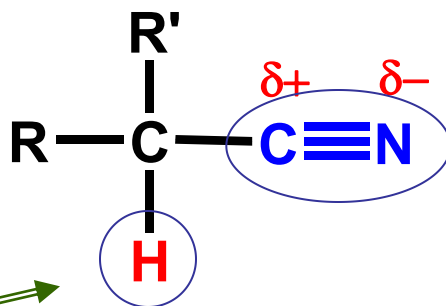


α -氰基丁酸乙酯

■ 腈的制备



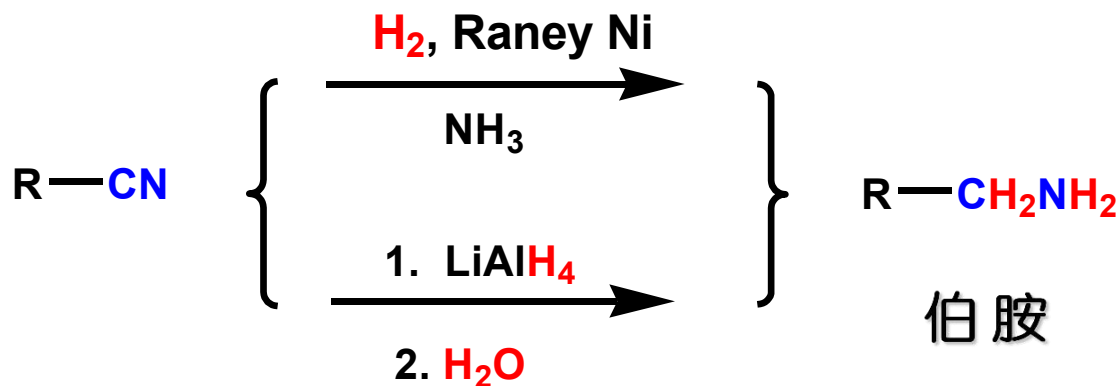
■ 腈的性质分析



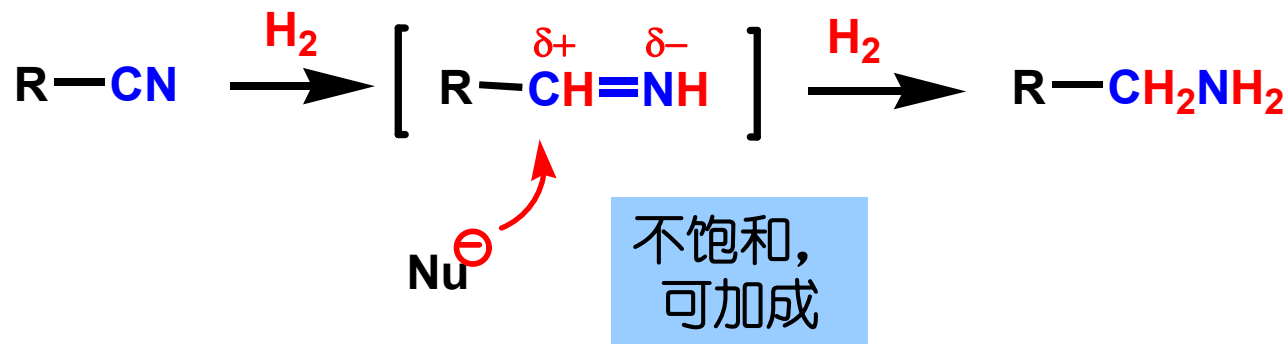
α-有弱酸性，
可与强碱作用

不饱和，可
加成和还原

1. 腈的还原反应

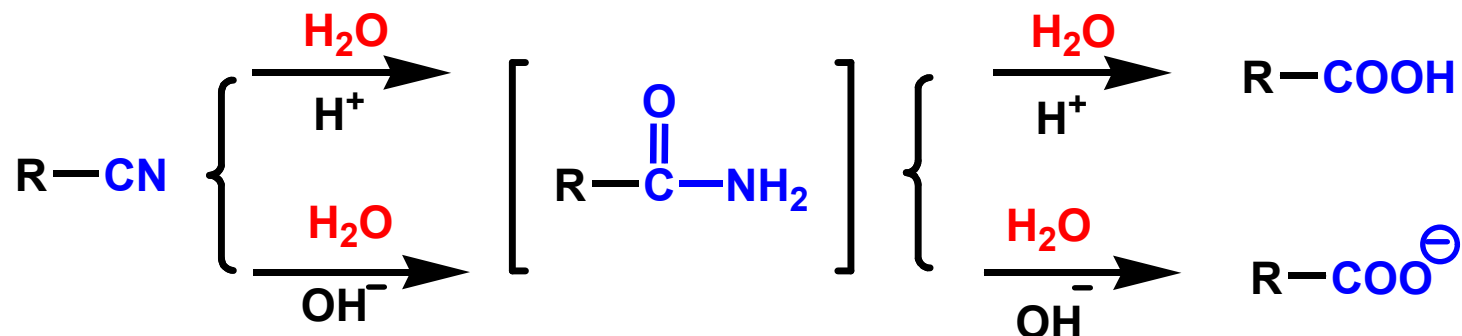


■ 催化还原过程——逐步加氢（经过亚胺中间体）

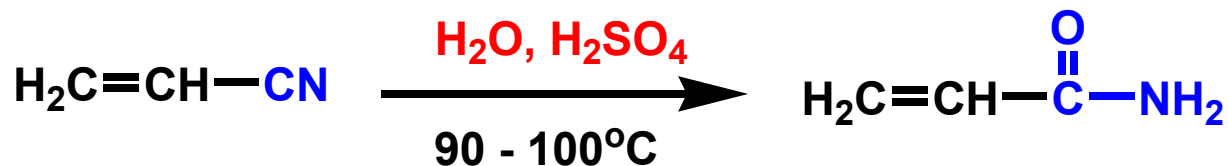
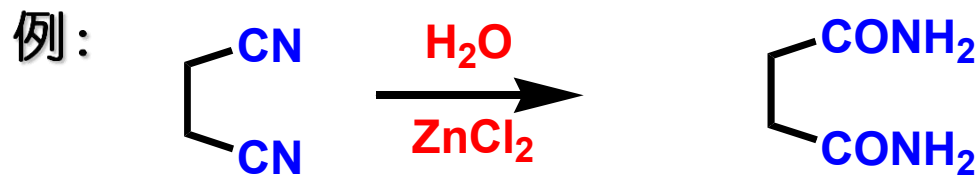


2. 腈的水解反应——制备酰胺或羧酸

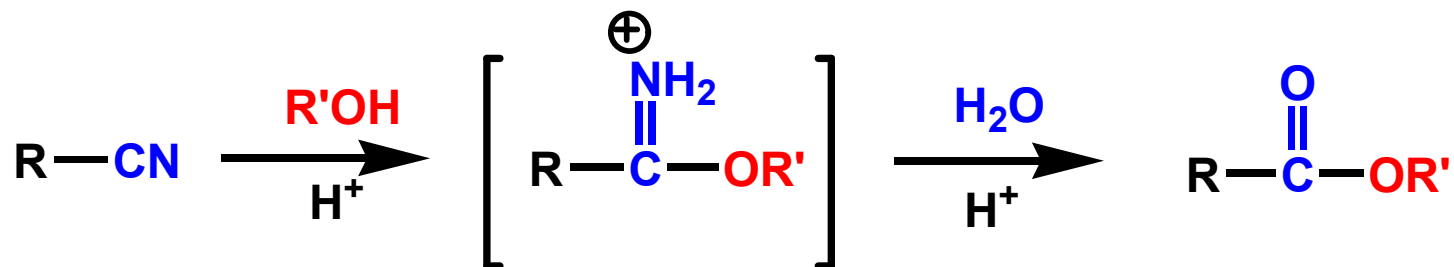
复习：羧酸的制备



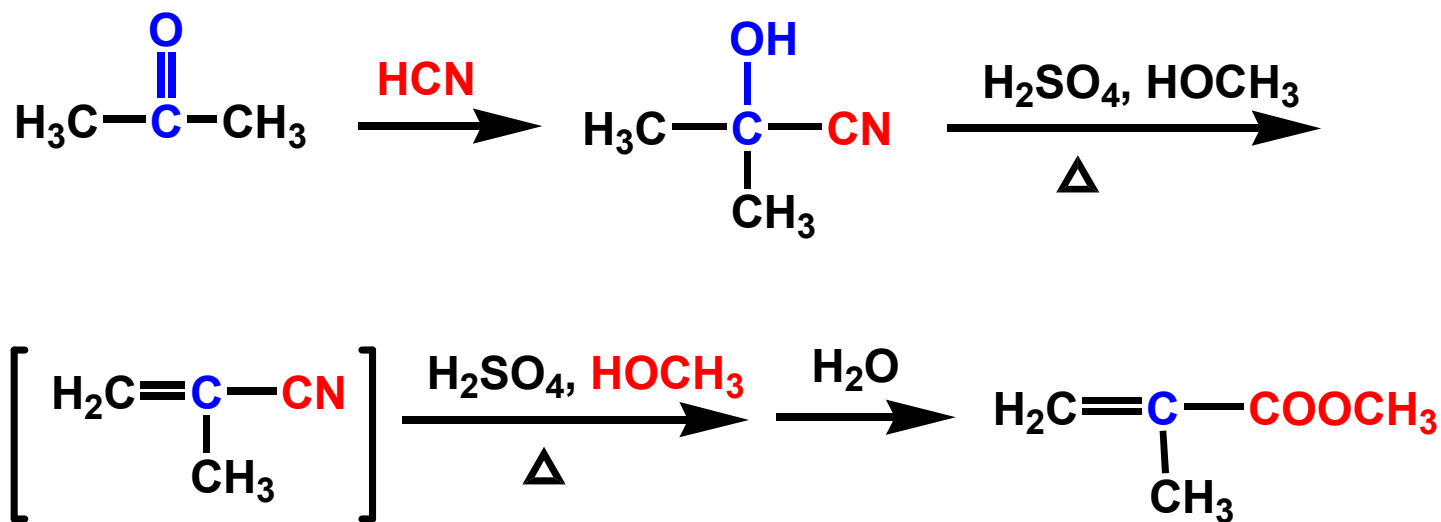
■ 控制反应，可制备酰胺



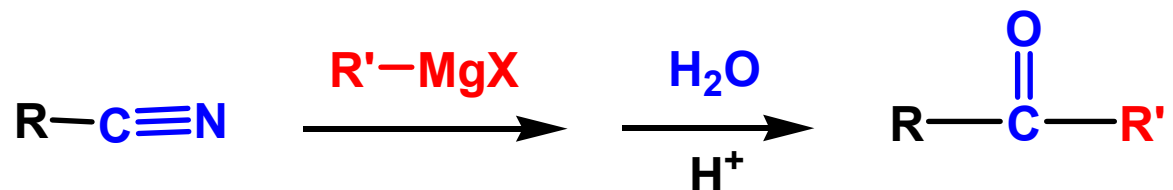
3. 腈的醇解反应——制备酯



例： α -甲基丙烯酸甲酯——有机玻璃的单体

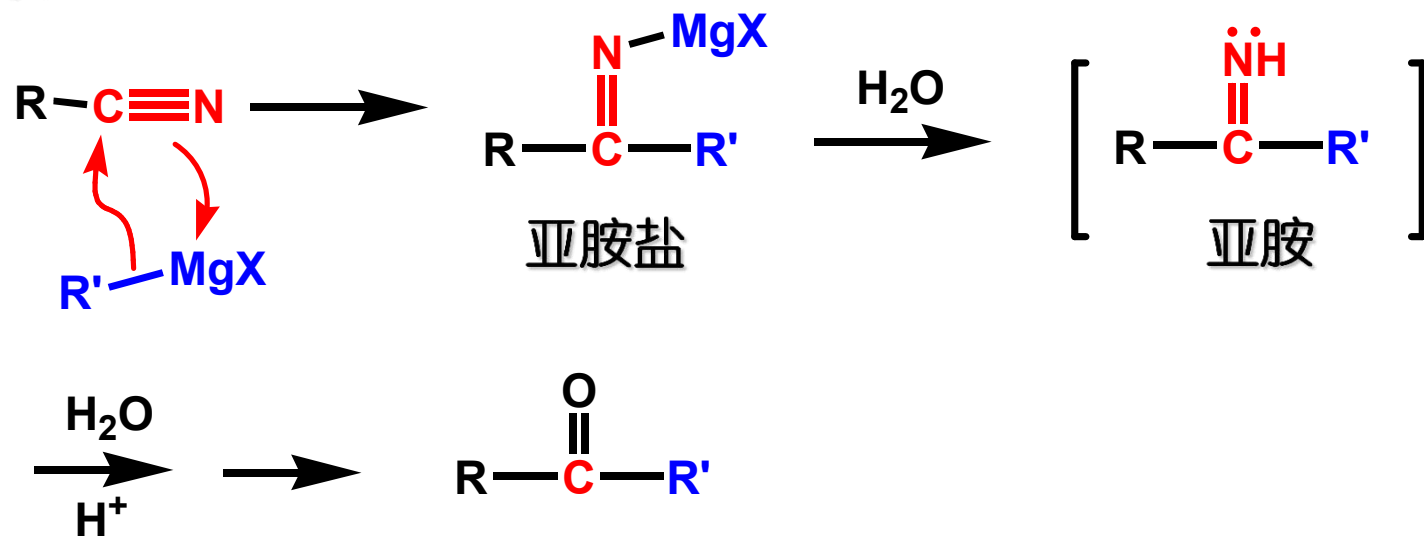


4. 腈与金属有机试剂的反应——制备酮

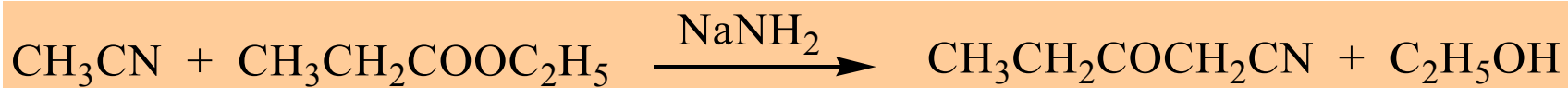
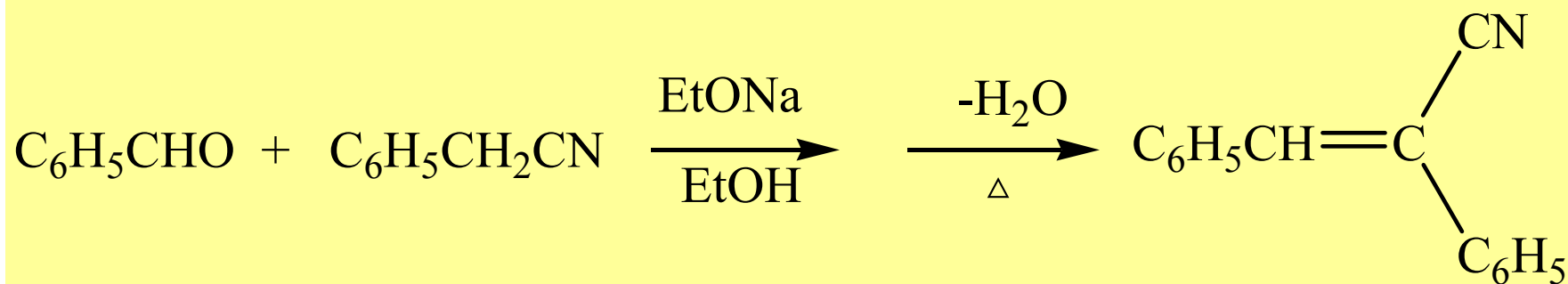


➤ R 为芳基时产率较好

机理:



5. 腈的 α -H的活性——可以发生缩合反应



推测上述反应的反应机理？

本节主要内容：

- 芳香族硝基化合物及其性质
- 腈类化合物的性质