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: CH₃NO₂

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

$$O_2N$$
 NO_2
 NO_2

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

CH₃CH₂NO₂

硝基乙烷



三、结构

硝基化合物的构造式为:

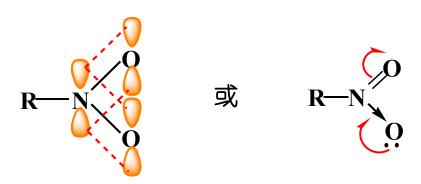
$$R-N$$
 \overrightarrow{Q} $R-N$

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(-N=0)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 N-0 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 0、N、0三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。

$$R - CH_2 - NO_2 + NaOH \longrightarrow [R - CH - NO_2]^- Na^+ + H_2O$$

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

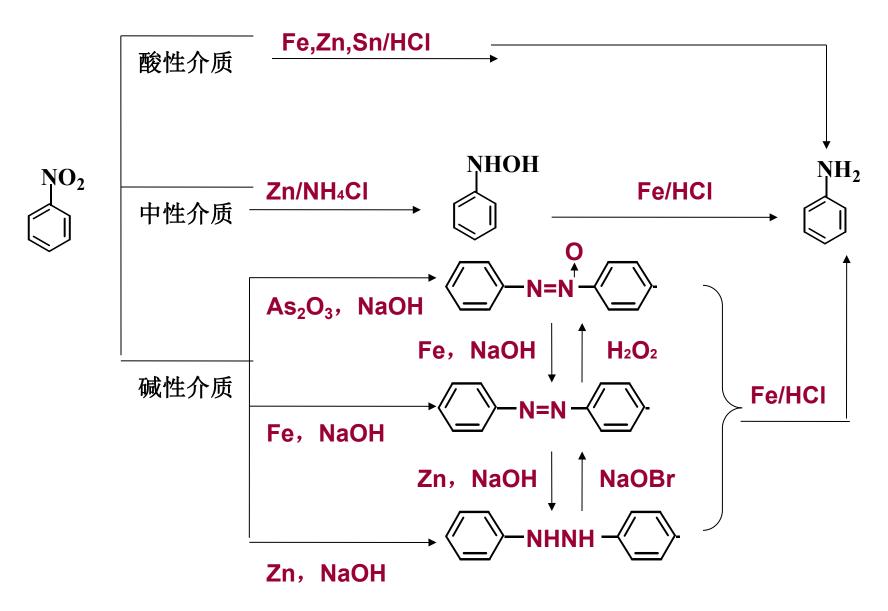
$$C_6H_5CHO + CH_3NO_2$$
 $\xrightarrow{OH^-}$ $\xrightarrow{-H_2O}$ C_6H_5CH $=$ C_6H_5CH $=$ $C_6H_5COCC_2H_5 + CH_3NO_2$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $C_6H_5COCC_2H_5 + CH_3NO_2$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $\xrightarrow{-H_2O}$ $\xrightarrow{-C_6H_5COCC_2NO_2}$

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, SnCl₂ + 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。

$$\begin{array}{|c|c|c|c|c|c|}\hline NO_2 & NH_2 \\\hline & SnCl_2 + HCl \\\hline & CHO \\\hline \end{array}$$

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:

$$NO_2$$
 NO_2
 NO_2
 NO_2
 NO_2
 NO_2

$$\begin{array}{c|ccccc} OH & OH \\ O_2N & NO_2 & Na_2S,CH_3OH \\ \hline & NO_2 & NO_2 & NO_2 \\ \end{array}$$

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

$$Cl$$
 + NaOH $\frac{H_2O}{200 \, ^{\circ}C}$ OH

但在-C1的邻、对位引入-NO₂时,-C1的反应活性↑, 且易于发生亲核取代反应。

$$Cl$$
 NO_2 + NaOH $(2) H^+$
 NO_2

这是因为C—C1键受 $-NO_2$ 的 -I、-C效应的影响,使与C1直接相连的碳原子上电子云密度 \downarrow ,而有利于亲核试剂的进攻,使其水解反应得以进行。显然,C1原子的邻、对位上的 $-NO_2$ 数目 \uparrow ,其亲核取代反应活性 \uparrow 。

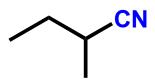
二. 腈类化合物及其性质

■ 腈类化合物的通式:

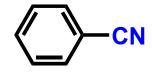
R-CN

氰基 (cyano)

■ 命名:



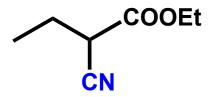
H₂C=CH-CN



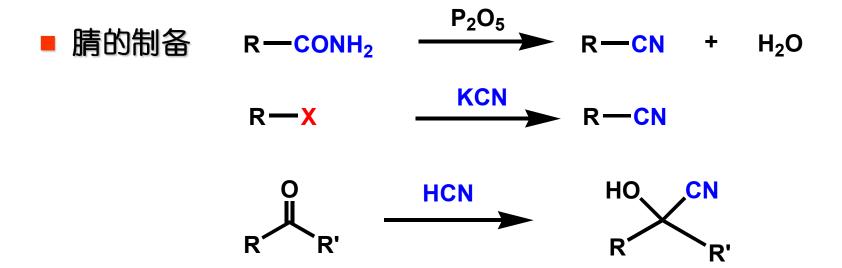
2- 甲基丁腈

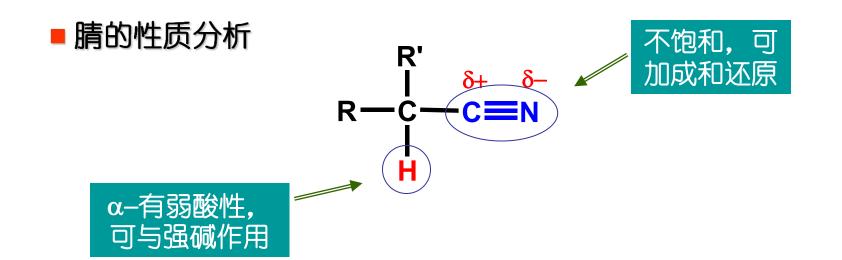
丙烯腈

苯甲腈



α-氰基丁酸乙酯





1. 腈的还原反应

R—CN
$$\left\{ \begin{array}{c} H_2, \text{Raney Ni} \\ \hline NH_3 \\ \hline 1. \text{ LiAIH}_4 \\ \hline 2. \text{ H}_2\text{O} \end{array} \right\} \quad \text{R—CH}_2\text{NH}_2$$

■催化还原过程 —— 逐步加氢(经过亚胺中间体)

R—CN
$$\xrightarrow{H_2}$$
 $\left[\begin{array}{c} 8+ & 8- \\ R-CH=NH \end{array} \right] \xrightarrow{H_2}$ R—CH₂NH₂ 不饱和, 可加成

2. 腈的水解反应——制备酰胺或羧酸

复习: 羧酸的制备

$$R-CN \left\{ \begin{array}{c} H_2O \\ H^+ \\ H_2O \\ \hline OH^- \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} H_2O \\ \hline H^+ \\ \hline \\ R-C-NH_2 \end{array} \right\} \left\{ \begin{array}{c} H_2O \\ \hline \\ H_2O \\ \hline \\ OH^- \end{array} \right\} R-COOH$$

■ 控制反应, 可制备酰胺

例:
$$CN H_2O$$
 $CONH_2$ CON

3. 腈的醇解反应——制备酯

$$R-CN \xrightarrow{R'OH} \begin{bmatrix} R'OH \\ H^{+} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} H_{2}O \\ R-C-OR' \end{bmatrix} \xrightarrow{H_{2}O} R-C-OR'$$

例:α-甲基丙烯酸甲酯——有机玻璃的单体

$$H_3C$$
— C — CH_3 H_3C — CH_3 H_2SO_4 , $HOCH_3$ A

$$\begin{bmatrix} H_2C = \begin{array}{c} C - CN \\ CH_3 \end{array} \end{bmatrix} \xrightarrow{\begin{array}{c} H_2SO_4, \ HOCH_3 \\ \Delta \end{array}} \xrightarrow{\begin{array}{c} H_2O \\ CH_3 \end{array}} H_2C = \begin{array}{c} C - COOCH_3 \\ CH_3 \end{array}$$

4. 腈与金属有机试剂的反应——制备酮

$$R-C \equiv N \xrightarrow{R'-MgX} \xrightarrow{H_2O} R \xrightarrow{O} R'$$

> 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

$$C_6H_5CHO + C_6H_5CH_2CN$$
 \xrightarrow{EtONa}
 $-H_2O$
 $C_6H_5CH=C$
 CN
 $C_6H_5CH=C$
 C_6H_5

$$CH_3CN + CH_3CH_2COOC_2H_5 \xrightarrow{NaNH_2} CH_3CH_2COCH_2CN + C_2H_5OH$$

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