





第十二章

含氮化合物

有机化学(Organic Chemistry)

本章主要内容



第一节 硝基化合物

第二节 胺

第三节 腈

第四节 重氮和偶氮化合物

第一节 硝基化合物(Nitro compound)



- 一、硝基化合物的分类、命名和结构
- 二、硝基化合物的物理性质
- 三、硝基化合物的化学性质※



一、硝基化合物的分类、命名和结构

1. 分类

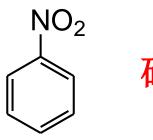
脂肪族硝基化合物 RNO₂ 芳香族硝基化合物 ArNO₂

2. 命名

与RX相似,以烃为母体,-NO₂作为取代基

CH,CH,NO, 硝基乙烷





硝基苯

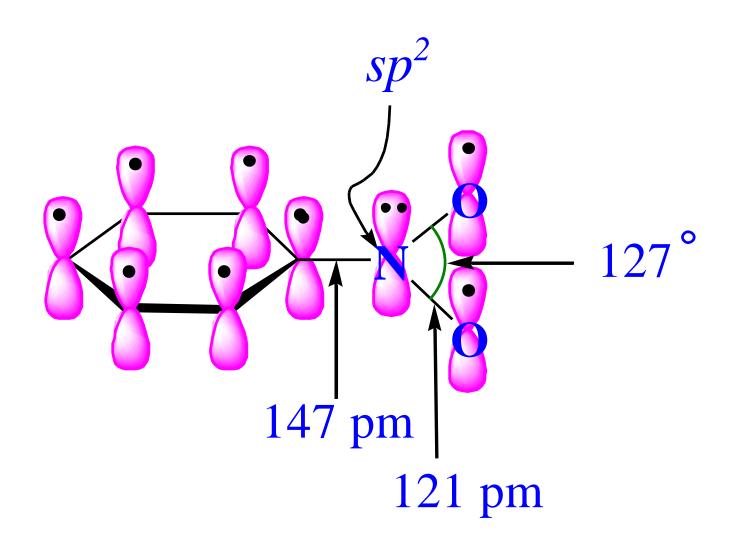
3. 结构

 $N:SP^2$ 杂化形成三个共平面的 σ 键,氮原子的p轨道和两个氧原子的p轨道平行交盖,形成共轭 π 体系,N-O平均化。

$$\begin{bmatrix} O & & O \\ -N^{+}O & & -N^{+}O \end{bmatrix}$$

芳香硝基化合物的结构





二、硝基化合物的物理性质



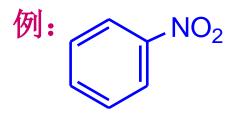
 $R-NO_2$: 几乎无色,有香味,沸点比相应 $\mathbf{R}\mathbf{X}$ 高,微溶于水,易溶于醇、醚等,常可做高沸点有机溶剂

 $Ar-NO_2$: 无色或淡黄色,液体或固体,有苦杏仁味

硝基物,多数有毒,可透过皮肤被有机体吸收,对肝、肾、中枢神经、血液产生极大危害,使用时倍加小心!



一元芳香族硝基化合物都是高沸点的液体,可作为 有机反应的良好溶剂。芳香族硝基化合物不溶于水, 有剧毒。



淡黄色的油状液体,沸点211℃,具有 苦杏仁味,不溶于水,而溶于多种有机 溶剂。F—C反应的溶剂。

$$O_2$$
N O_2 N

三、硝基化合物的化学性质※

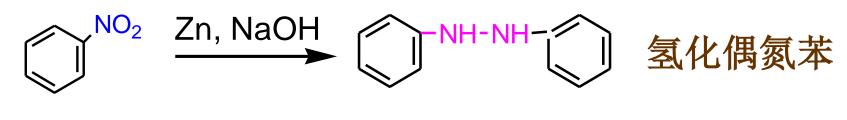


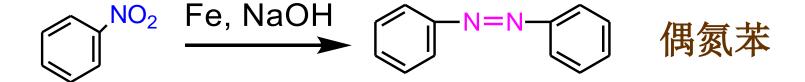
(一) 还原反应

1.酸性介质

$$NO_2$$
 $Fe/Sn/Zn/HC1$ $Region NH_2$

2.碱性介质

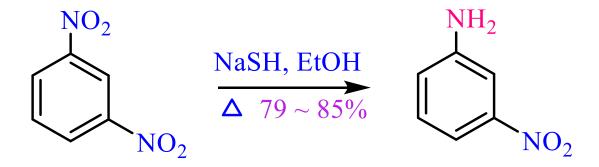






3.弱酸性介质

4.金属的硫化物或多硫化物(选择性还原)



(二) 硝基对苯环上的取代基的影响



硝基的吸电子作用通过吸电子诱导和吸电子共轭实现。

吸电子诱导使苯环电子云密度降低。

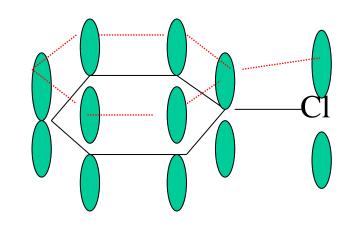
吸电子共轭使硝基的邻对位电子云密度降低。

硝基是钝化苯环的

1.对卤原子活泼性的影响



卤代烷Ar - X不易进行 S_N 反应(水解)



P- Π共轭, X不易离去

$$\begin{array}{c}
C1 \\
 + 6 - 10\% NaOH \xrightarrow{350 - 370^{\circ}C} \\
\hline
ONa & OH
\end{array}$$



$$\begin{array}{c|c}
C1 & OH \\
\hline
10\% \text{ NaOH} & H^+ \\
\hline
\text{pressure, } 135\sim160 \text{ °C}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
NO_2 & NO_2
\end{array}$$

$$NO_2$$
 NO_2
 NO_2
 NO_2
 NO_2
 NO_2
 NO_2
 NO_2

该反应证明 硝基可以定 位活化苯环 位所基的邻基 对位取代基

$$O_2N$$
 O_2
 O_2N
 O

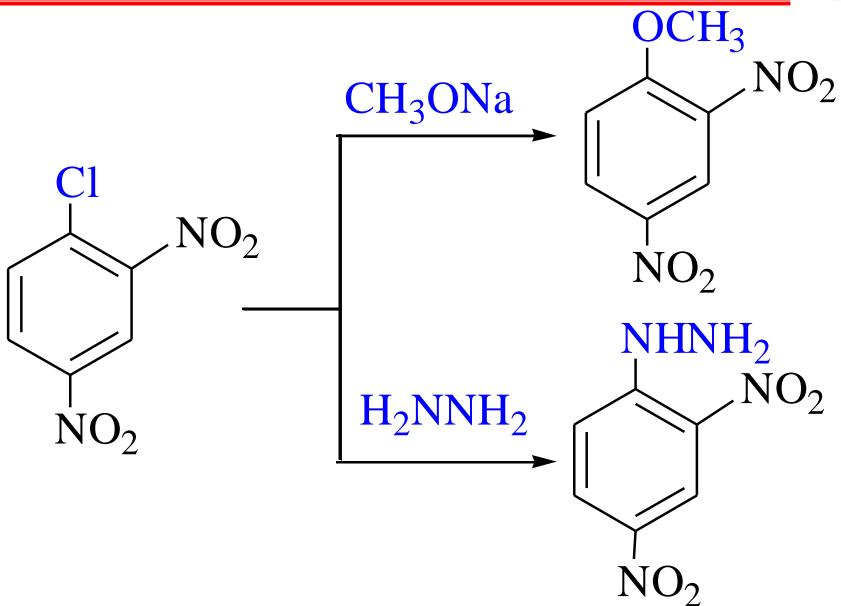


除硝基外,下列基团也能起活化邻对位亲核取代的作用:

$$-\frac{+}{N_2}$$
 $-\frac{+}{N_2}$ $-NO$ $-NO_2$ $-CF_3$ $-\frac{0}{CR}$ $-CN$ $-CO_2H$ $-SO_3^ -C_1$ $-Br$ $-I$ $-CO_2^ -C_6H_5$

$$NH_3$$
 NH_3
 NO_2
 NO_2





2.对苯酚酸性的影响



苯酚是一弱酸,比碳酸还弱,但当苯环上引入硝基后,使酸性增强

pKa 10 8.74

7.22

7.15

4.09

0.25

对苯甲酸酸性的影响也类似

第二节 胺(Amines)



- 一、胺的分类、结构和命名
- 二、胺的制备
- 三、胺的物理性质
- 四、胺的化学性质*



$$CI$$
 H_2N
 CI
 N
 H
 CI
 OH

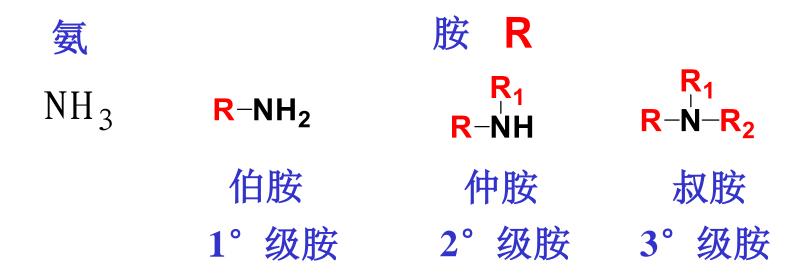
瘦肉精

(Clenbuterol hydrochloride) (4-amino-3,5-dichlorophenyl) (tert-butylamino)methanol "瘦肉精"学名盐酸克伦特罗, 该药可以增加蛋白质的合成, 添加在生猪饲料中可以使猪 的肥肉明显减少,瘦肉增加。 它既不是兽药,也不是饲料 添加剂,而是肾上腺类神经 兴奋剂,实际上是一种激素, 一种严重危害畜牧业健康发 展和畜产品安全的"毒品"。

胺的分类、结构和命名



1.分类: 胺可看作是氨的烃基取代物



铵盐

⊕ NH₄CI

季铵盐



注意: ① 氨 胺 铵

- ② 氨基 亚氨基 —NH₂
- ③ 胺的分类与卤代烷和醇的不同

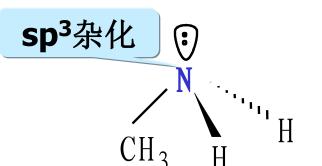
 $\begin{array}{c} \mathsf{CH_3} \\ \mathsf{H_3C-C-NH_2} \\ \mathsf{CH_3} \end{array}$

叔醇

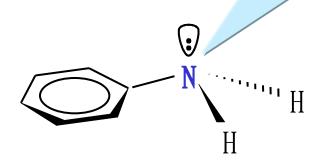
伯胺

2.结构





sp²杂化



N—C 0.147 nm

N—H 101.1 pm

∠HNH 109.5°

∠HNC 112.9°

N—C 0.140 nm

N—H 100 pm

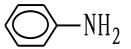
∠HNH 113°

3.命名



■一元胺是以胺为母体,再加上与N原子相连的烃 基的名称和数目。

 CH_3NH_2



 $(CH_3CH_2)_2NH$

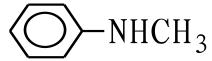
CH₃CH₂NHCH₃

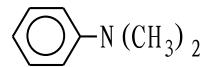
甲胺

苯胺

二乙胺

甲乙胺





N—甲基苯胺

N,N—二甲苯胺

■结构复杂的胺是以烃作为母体,氨基作为取代基



$$\begin{array}{c} \mathrm{CH_3CHCH_2CHCH_2CH_3} \\ \mathrm{CH_3} & \mathrm{NH_2} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} & \text{N } (\text{C}_2\text{H}_5) \ _2 \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHCHCH}_3 \\ & \text{CH}_3 \end{array}$$

2—甲基—4—氨基己烷

3—甲基—2—(二乙氨基)戊烷

HOCH₂CH₂NH₂

 $NH_2 - SO_3H$

2—氨基乙醇

4—氨基苯磺酸

■季铵盐:



$$C_6H_5CH_2N^+(C_2H_5)_3C1^-$$

$$(C_2H_5)_4N^+I^-$$

氯化三乙基苄基铵

碘化四乙基铵

(CH₃)₄N⁺C1⁻ 氯化四甲铵

二、胺的制备



1. 氨或胺的直接烃化

2. 还原



■硝基化合物的还原

R-NO₂
$$\longrightarrow$$
 R-NH₂

M/H⁺: Zn/HCl, Fe/HCl, Sn/HCl,

H₂/Catalyst

Na₂S, NaSH, (NH₄)HS, (NH₄)₂S

■腈、酰胺、肟的还原



R-CN
R-CONH₂
R
R-CH₂NH₂
R-CH₂NH₂
R
C=NOH
R

[H] LiAlH₄,
$$B_2H_6$$
, H_2 / Catalyst

3.酰胺的霍夫曼(Hofmann)降解



$$R - C - NH_2 + 40H^- + Br_2 - H_20$$
 $R - NH_2 + 2Br^- + CO_3^{2-} + 2H_20$

三、胺的物理性质

- -具有腐鱼腥味
- ■甲胺、二甲胺、三甲胺、乙胺是气体,丙胺以上是液体,高级胺是固体



(CH₃CH₂) ₂NH CH₃CH₂CH₂CH₂OH CH₃CH₂OCH₂CH₃

b.p 56°C

b.p 117°C

b.p 34.5°C

•沸点: 胺是极性化合物,分子之间能形成氢键,但由于氮的电负性比氧小,所以N...H— N氢键较O...H—O氢键弱。因此胺的沸点比分子量相近的醇低,但比烃,醚等非极性化合物的要高。

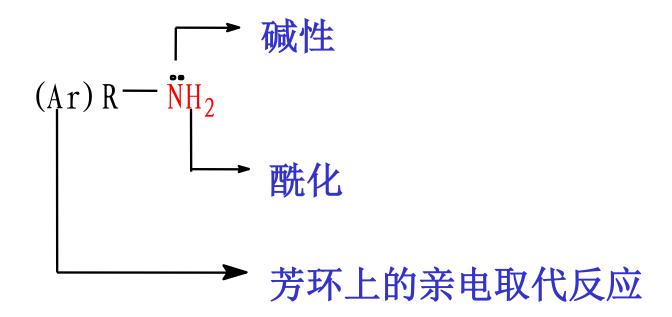
■胺有毒性,是致癌物



■水溶性:由于胺分子中氮原子上的孤电子对能接受水中羟基上的氢,生成分子间氢键,所以含6~7个碳原子的低级胺溶于水。高级胺与烷烃相似,不溶于水。

四、胺的化学性质





(一)碱性



胺分子中氮原子上有孤电子对,因此它可接受质子而显碱性。

1.和酸作用,生成盐

$$RNH_2 + H_2O \longrightarrow RN^+H_3 + OH^ RNH_2 + HC1 \longrightarrow RN^+H_3C1^ RN^+H_3C1^- + NaOH \longrightarrow RNH_2 + NaC1 + H_2O$$

2. 胺的结构和碱性的关系



- ■N上电子云密度越大,碱性越强
- ■N上取代基多,体积大,位阻大,碱性弱
- 1) 脂肪胺 仲胺>伯胺>叔胺>氨

	(CH ₃) ₂ NH	CH ₃ NH ₂	$(CH_3)_3N$	NH_3
рКа	10.73	10.66	9.80	9.25
N上电子云	密度 ②	3	①大	4/
N上位阻	2	3	①大	4/5

脂肪胺 > 氨 > 芳香胺



CH₃NH₂ NH₃ C₆H₅NH₂ C₆H₅NHC₆H₅

pKa 10.66 9.25 4.58 0.8

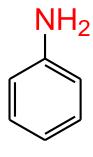
2) 芳香胺

氮原子 上一对未共用电子对与芳环上的π电子轨道部分 重叠,发生共轭,使得芳胺接受质子的能力减弱。

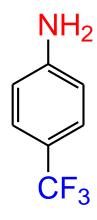
■ 当芳环上连有吸电子基团时,芳胺的碱性减弱。



例如:



NH₂
CF₃



pKa

4.58

3.20

2.75

吸电子诱导

吸电子诱导 吸电子共轭

练习:比较下列化合物的碱性强弱

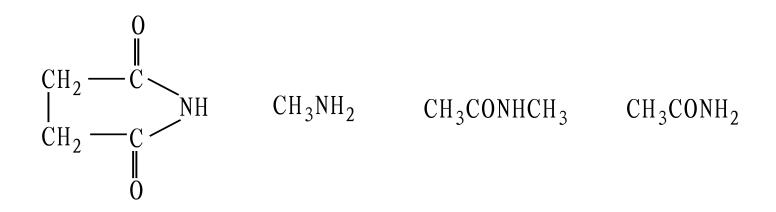


$$CH_{3}O - \bigcirc \longrightarrow -NH_{2} > \bigcirc \longrightarrow -NH_{2} > C1 - \bigcirc \longrightarrow -NH_{2}$$

$$> 0_{2}N - \bigcirc \longrightarrow -NH_{2} > 0_{2}N - \bigcirc \longrightarrow -NH_{2}$$

练习:按碱性强弱次序排列下列各组化合物:





$$\mathbf{CH_3NH_2} > \mathbf{CH_3CONHCH_3} > \mathbf{CH_3CONH_2} > \mathbf{CH_2} - \mathbf{C} \\ \mathbf{CH_2}$$

3)季铵碱



强碱,碱性强度近似于NaOH,易潮解

(二) 烷基化反应

脂肪族或芳香族伯胺与RX或醇作用

$$RNH_2 + RX \rightarrow [R_2 \overset{\dagger}{N} H_2 X^-] \overset{OH^-}{\rightarrow} R_2 NH$$
 仲胺 $R_2 NH + RX \rightarrow [R_3 \overset{\dagger}{N} HX^-] \overset{OH^-}{\rightarrow} R_3 N$ 叔胺 $R_3 N + RX \rightarrow R_4 \overset{\dagger}{N} X^-$ 季铵盐



$$CH_3(CH_2)_5NH_2 \xrightarrow{CH_3I} CH_3(CH_2)_5N(CH_3)_3 I$$

$$\begin{array}{c|c} & CH_3OH \\ \hline & H_2SO4 \end{array} \\ & \begin{array}{c|c} & CH_3OH \\ \hline & H_2SO4 \end{array} \\ \hline & \\ \hline & N(CH_3)_2 \end{array}$$

(三) 酰基化反应



1.反应式

$$R'NH_2$$
 $+$ $R-C-C1$ \longrightarrow $Pyridine$ $R-C-NHR'$ $N-烷基酰胺$ R'_2NH $R-C-NR'_2$ $N,N-二烷基酰胺$

注意: 叔胺不发生酰基化反应

胺类: 伯胺,仲胺。

酰化剂: 酰氯(乙酰氯,苯甲酰氯),酸酐(乙酸酐) 常用的碱有: 氢氧化钠,吡啶,三乙胺,二甲苯胺等。

2.应用

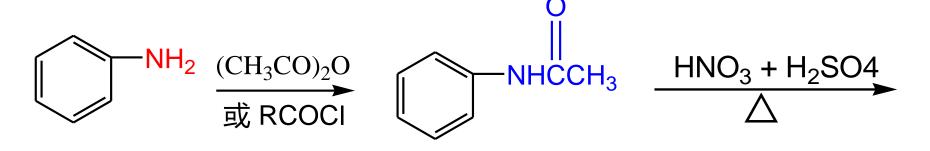


1) 胺的鉴定: 胺酰化后形成结晶良好的固体,有固定熔点,通过测定熔点,可鉴定伯,仲、叔胺。

2) 保护氨基



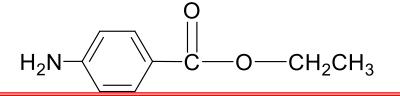
例如:



局部麻醉剂的通式



苯佐卡因的合成





(四)磺酰化反应



苯磺酰氯、对甲苯磺酰氯与胺作用生成苯磺酰胺的反应叫磺酰化反应。

Sulfonyl chloride

Sulfonamide



$$R_2NH$$
 + Ph — S — $C1$ Pyridine

$$R_3N$$

 \times

NaOH 沉淀溶解

沉淀不溶

应用:鉴定伯、仲、叔胺

(五) 亚硝化反应



脂肪胺和芳香胺都可与亚硝酸作用,胺的结构不同反应的最终产物不同。

1. 伯胺

脂肪伯胺:与亚硝酸作用生成极不稳定的重氮盐,立即分解,放出氮气,生成碳正离子。

$$RNH_2 + NaNO_2 + HC1 \longrightarrow \left[R - N = N C_1^- \right] \longrightarrow R^{\oplus} + N_2 + C1^-$$

应用:脂肪族伯胺与亚硝酸反应,得到一个混合物, 在合成上无用途,但在反应中,定量放出氮 气,可以用来测定氨基氮。

芳香伯胺:



芳香伯胺与亚硝酸反应,生成芳基重氮盐,芳基重氮盐比烷基重氮盐稳定,在水溶液中,0~5℃可以保存一段时间。

例如:

$$ArNH_2$$
 $\xrightarrow{NaNO_2, HCl}$ $are nediazonium salt$ $are nediazonium salt$

应用: 芳基重氮盐是非常重要的有机合成中间体。

2. 仲胺



脂肪族仲胺和芳香族仲胺与亚硝酸反应,生成 N—亚硝基胺。

$$\begin{array}{c|c}
R & NaNO_2 & R \\
R' & HC1 & R' & N-NO \\
(Ar) & (Ar) & (Ar)
\end{array}$$

例如:

不溶于酸的油状或固体。

3.叔胺



脂肪叔胺与亚硝酸不反应,芳叔胺与亚硝酸作用不是在氮上而是在芳环上导入亚硝基。

$$NaNO_2$$
, HCl ON $N(CH_3)_2$ ON $N(CH_3)_2$

对亚硝基—N,N—二甲基苯胺

应用:不同的胺与亚硝酸反应,反应产物不同,反应现象不同,因此利用亚硝化反应在化学上可鉴别伯、仲、叔胺。

(六) 胺的氧化



胺形成的盐很稳定,但胺很易氧化,特别是芳胺。大多数氧化剂使胺氧化成焦油状的复杂物。

芳胺尤其是芳伯胺极易氧化,例如新制的苯胺是无色或淡黄色的液体,放置一段时间后,成为红色。

芳伯胺氧化过程:

$$ArNH_2 \xrightarrow{[0]} ArNHOH \xrightarrow{[0]} ArNO \xrightarrow{[0]} ArNO_2$$

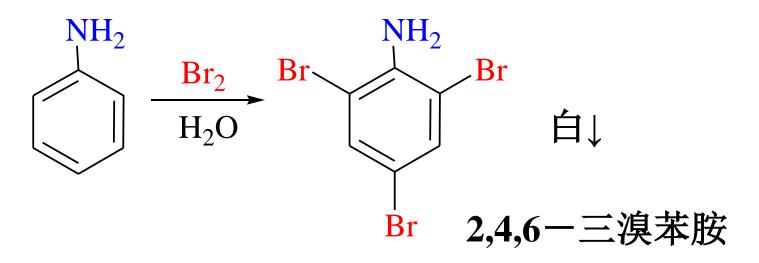
(七) 苯环上的亲电取代反应



氨基是强的给电子基团,它的存在使芳胺苯环上的亲电取代反应极易进行。

1. 卤代

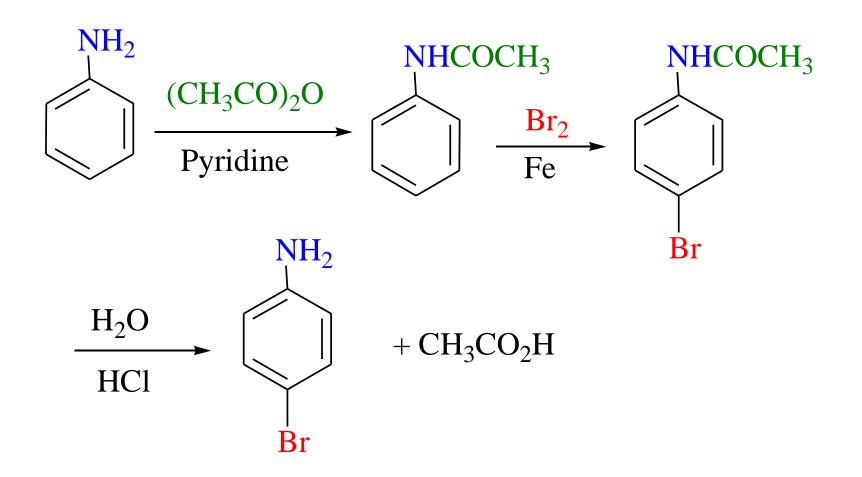
苯胺直接与Cl₂, Br₂迅速发生反应,生成多卤代物,反应难以停留在一氯化或一溴化阶段。



采取下列方法可得到一取代产物:



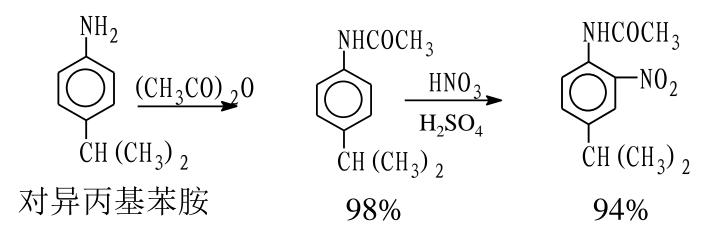
减小氨基的给电子能力,将氨基酰化。

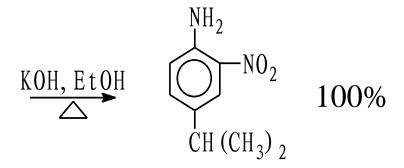


2. 硝化



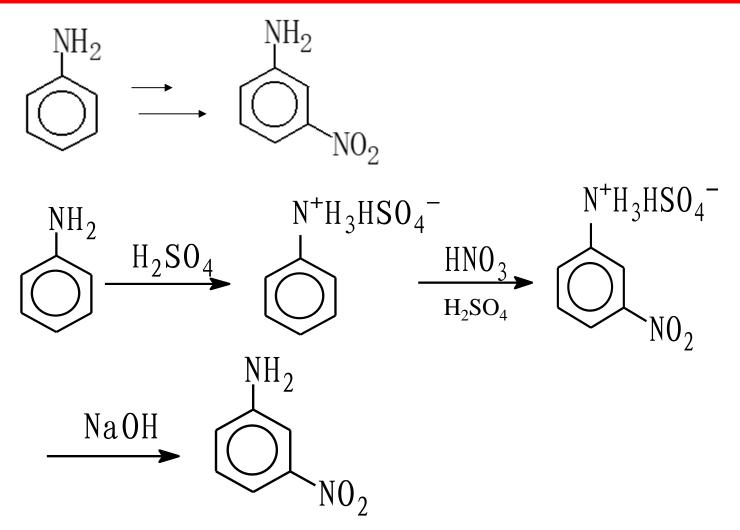
芳伯胺易氧化,往往产率较底,芳胺不采用直 接硝化,需保护氨基后反应。





4- 异丙基-2-硝基苯胺

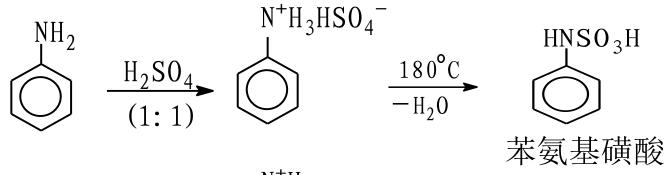


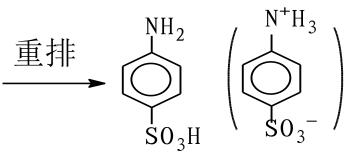


氨基有多种保护方法,根据所引入基团的位置 选择合适的方法

3. 磺化





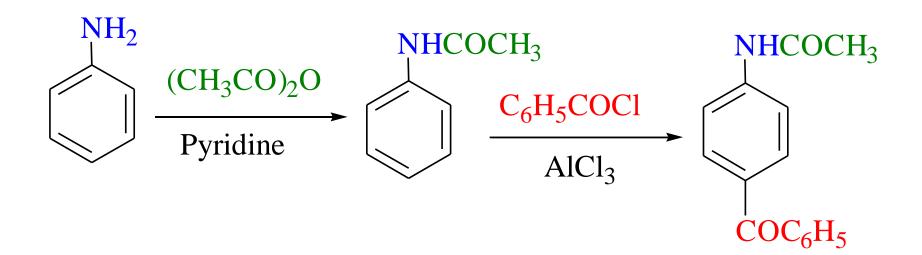


对氨基苯磺酸

4. 付氏反应



芳香伯胺中的氨基用酰基保护后,可进行付氏反应。



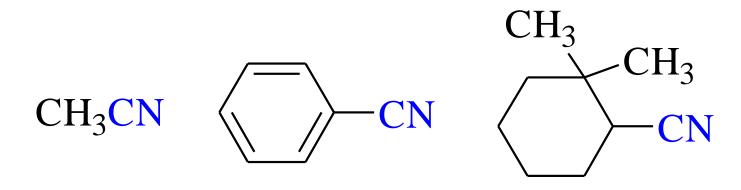
主要以对位产物为主

第三节 腈(Nitriles)



腈的命名: RCN

■腈 ×腈(含CN碳原子)



乙腈 苯甲腈

苯甲腈 2,2-二甲基环己烷甲腈

Acetonitrile Benzonitrile 2,2-Dimethylcyclohexancarbonitrile



$$RCOOH \longrightarrow RCONH_2 \longrightarrow RCN$$

性质:

$$R-C\equiv N$$
 $\xrightarrow{H_2$, Raney, Ni RCH_2NH_2 H $\&$: 制备胺。 $R-C\equiv N$ $\xrightarrow{LiAlH_4}$ RCH_2NH_2 $R-C\equiv N$ $+$ H_2O $\xrightarrow{H^+}$ $RCOOH$

第四节 重氮和偶氮化合物



(diazonium salt and azo compound)

结构特点:都含-N2-官能团

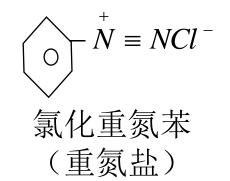
C-N=N-C 偶氮化合物 如: R-N=N-R (Ar)

区别

C-N=N-G(G为除C以外的其它原子和基团) 重氮化合物

【例如】

$$(CH_3)_2 C - N = N - C(CH_3)_2$$
 CON CN CN 本基重氮酸



一、重氮化反应(重氮盐的制备)



1.定义: 芳香族的伯胺在强酸性和HNO₂作用下, 生成重氮盐的反应

2.反应式



3.反应条件

- 1) NaNO₂+酸(HCl,H₂SO₄,HBF₄氟硼酸)
- 2) 低温, 防止分解
- 3) 酸过量,防止偶联反应

重氮盐:易溶于水,水溶液可导电,干燥时不稳定 受热或震动易爆炸,低温较稳定,高温易 分解(室温),所以反应在低温进行

二、重氮盐的反应及其在合成上的应用



(一) 重氮基被一OH取代



1.反应方程式

2.反应条件:采用重氮硫酸盐,若用重氮盐酸盐有氯苯产生

3.应用



例:由 制备

$$\begin{array}{c|c}
 & HNO_3 \\
\hline
 & H_2SO_4
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & NO_2 \\
\hline
 & EtOH
\end{array}$$

NaNO₂, H₂SO₄

$$0 \sim 5^{\circ}C$$

$$NO_2$$

(二) 重氮基被卤素和氰基取代



1.被 I 取代

2. 被 CI 取代

3. 被 Br 取代



$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{NaNO}_2 + \text{HBr}} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \text{N}_2 \text{Br} \end{array}$$

4.被F取代

西曼 (Schiemann) 反应

5. 被 CN 取代



桑德迈耶尔(Sandmeyer)反应: 重氮盐溶液 在CuCl, CuBr, CuCN存在下分解,分别生成芳基氯、芳基溴、芳基腈。



6. 应用,合成通过亲电取代反应不能合成的化合物

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \downarrow \\ \text{HNO}_{3} \\ + \\ \text{H}_{2}\text{SO}_{4} \end{array}$$



(三) 重氮基被氢原子取代



- $1. -NH_2 \rightarrow -N_2X \rightarrow -H$
- 2.试剂: ① H₃PO₂ ,△ ② CH₃CH₂OH ,△ ③ NaOH-HCHO
- 3. 反应式

4. 应用



$$CH_3$$
 CH_3 CH_3

$$\begin{array}{c|c} & & HNO_3 \\ \hline & & H_2SO_4 \end{array} \xrightarrow{[H]} \begin{array}{c} Ac_2O \\ \hline & E \triangle \end{array}$$

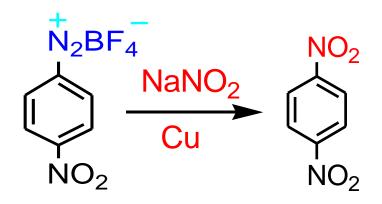
$$CH_3 \xrightarrow{\hspace*{-0.5cm} \text{NHCOCH}_3} \xrightarrow{\hspace*{-0.5cm} H_3O^+} \xrightarrow{\hspace*{-0.5cm} \text{HNO}_2}$$

$$H_3PO_2$$
 \triangle
 CH_3

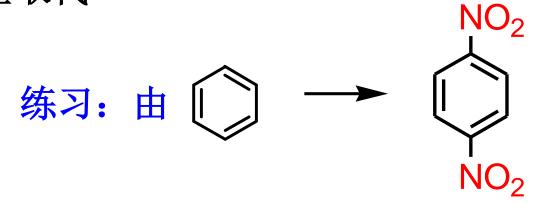


(四)重氮基被 $-NO_2$ 取代





芳香重氮氟硼酸盐用 $NaNO_2$ 一Cu处理,重氮基被硝基取代



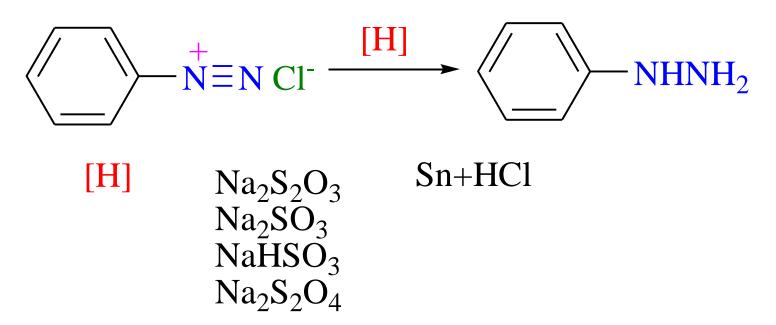


三、保留氮的反应



(一) 还原反应

1.温和条件,生成苯肼



2.强烈条件(Zn+HCl),生成苯胺,无合成价值

(二) 偶联反应(或偶合反应)



在低温条件下,重氮盐和酚或芳胺生成偶氮化合物的反应

1.反应式

$$\begin{array}{c} + \\ N \equiv N \text{ Cl}^{-} + \end{array} \qquad \begin{array}{c} + \\ Y = \text{OH}, NR_2 \end{array}$$

$$N=N-$$

An azo compound



芳基重氮正离子是弱的亲电试剂,能和高度活化的芳环 发生亲电取代反应,产物为偶氮化合物。

弱的亲电试剂



$$\begin{array}{c}
 + \\
 -N = N \text{ Cl}^{-} + \\
 \hline
 -N = N \\
 -N = N \\
 \hline
 -N = N \\
 -N =$$

$$\begin{array}{c}
+\\
N \equiv N \text{ CI}^{-} + \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{HOAc} \\
\text{pH 5~7}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
\text{PH 5~7}
\end{array}$$

2. 偶联条件



- 1) 酚在弱碱性中偶合, $pH=8\sim10$,偶联剂NaOH
- 2) 胺在中性或弱酸性中,pH=5~7, 偶联剂HOAc

3.偶联规律

- 1) 偶联反应在氨基或酚羟基的对位上,酚或胺的苯环上不能有吸电子取代基
- 2) 若对位有取代基,则反应在邻位
- 3) 若邻、对位都有取代基,则不发生偶合

$$\begin{array}{c|c} & OH & OH \\ \hline \hline N_2CI & + & OH \\ \hline \hline pH=8\sim10 & CH_3 \\ \end{array}$$

4) 萘环的偶合

若α位被占据, 不反应

OH(NH₂)
$$SO_3Na$$

OH(NH₂)
 $PH=8\sim10$

OH(NH₂)
 $OH(NH_2)$
 OH



■ 硝基化合物,腈

硝基的还原,硝基对苯环的影响,腈的还原和水解

■ 胺

胺的碱性,烷基化反应,酰基化反应,鉴定反应 氨基的存在对苯环的影响

■ 重氮化反应和偶联反应

重氮化反应(条件),芳香重氮化合物的应用(被 卤素,一CN,一OH,一H取代)

偶联反应的条件及其反应的位置

作业



- **P393** 1 ①~⑥, 5, 7 ①~③ ⑦, 8 ① ③, 9
- **P411** 4 ① , 5 ① ③ ④ , 6 ① ~ ④ ⑧ , 8