



福州大学
FUZHOU UNIVERSITY



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

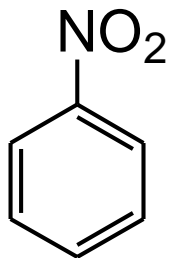
脂肪族硝基化合物 RNO_2

芳香族硝基化合物 $ArNO_2$

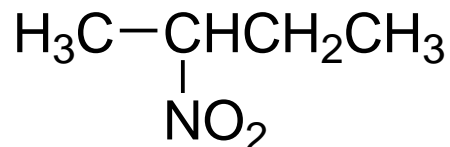
2. 命名

与**RX**相似，以烃为母体，**-NO₂**作为取代基

$CH_3CH_2NO_2$ 硝基乙烷



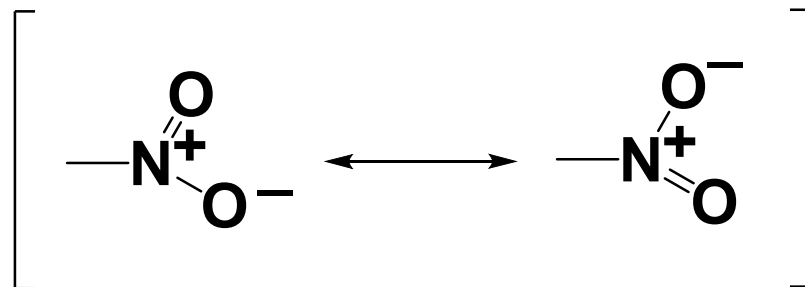
硝基苯



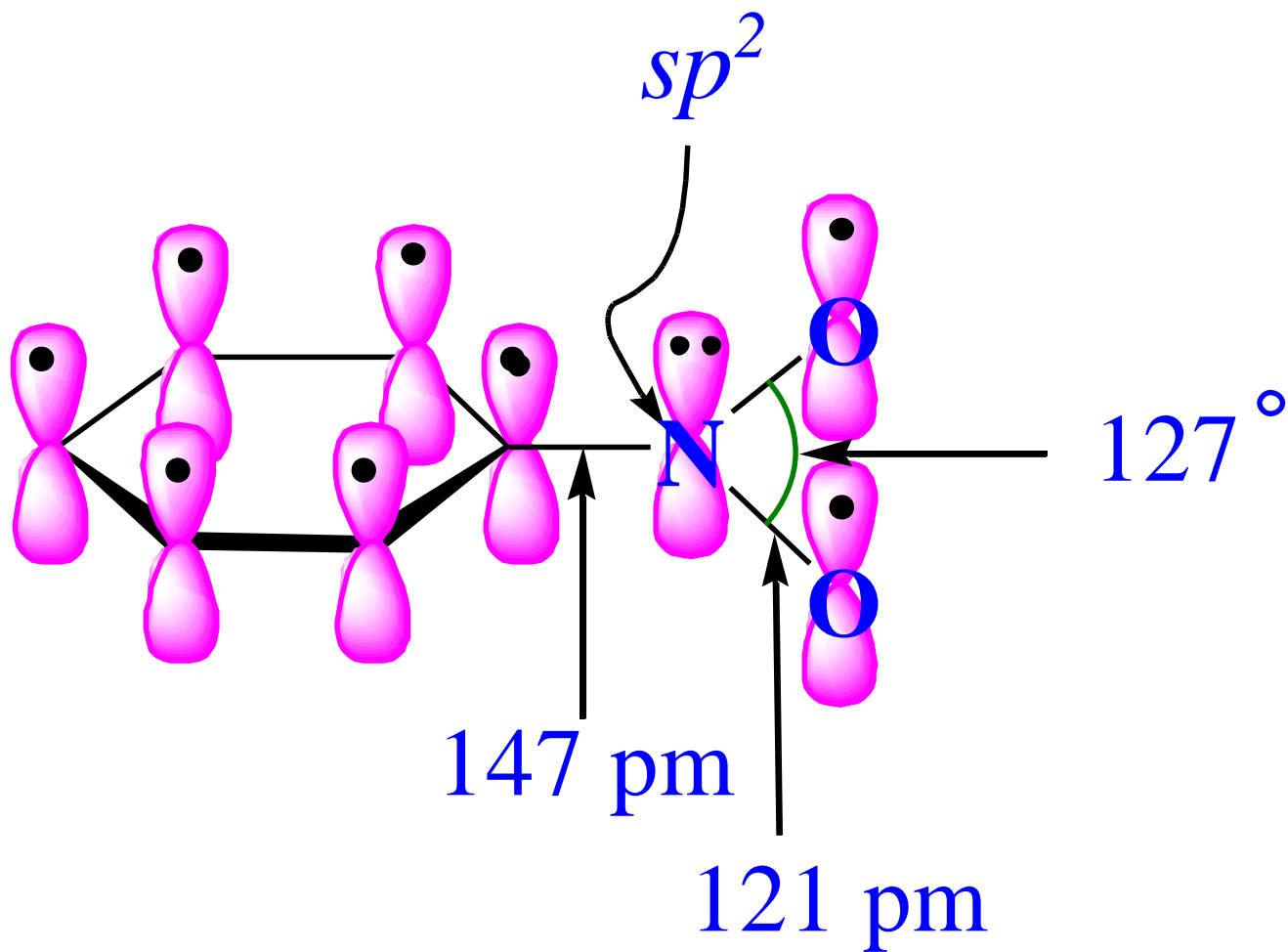
2-硝基丁烷

3. 结构

N:SP²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。



芳香硝基化合物的结构





二、硝基化合物的物理性质

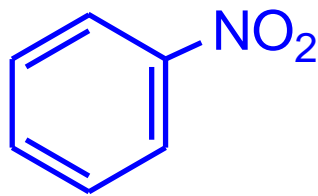
$R-NO_2$: 几乎无色, 有香味, 沸点比相应RX高, 微溶于水, 易溶于醇、醚等, 常可做高沸点有机溶剂

$Ar-NO_2$: 无色或淡黄色, 液体或固体, 有苦杏仁味

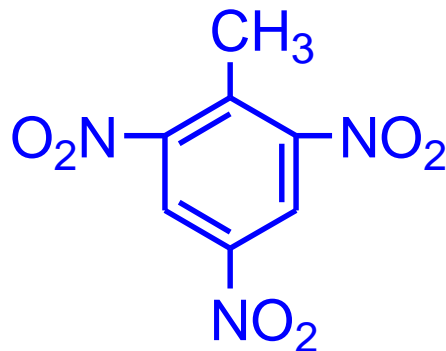
硝基物, 多数有毒, 可透过皮肤被有机体吸收, 对肝、肾、中枢神经、血液产生极大危害, 使用时倍加小心!

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。

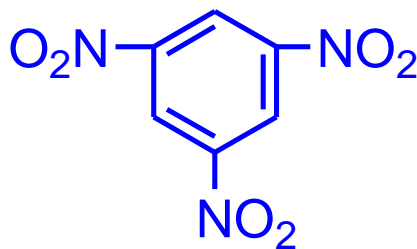
例：



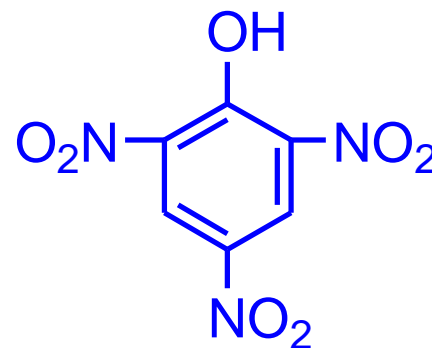
淡黄色的油状液体，沸点211℃，具有苦杏仁味，不溶于水，而溶于多种有机溶剂。F—C反应的溶剂。



TNT



TNB



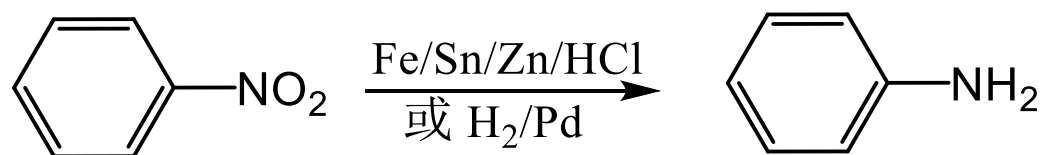
苦味酸



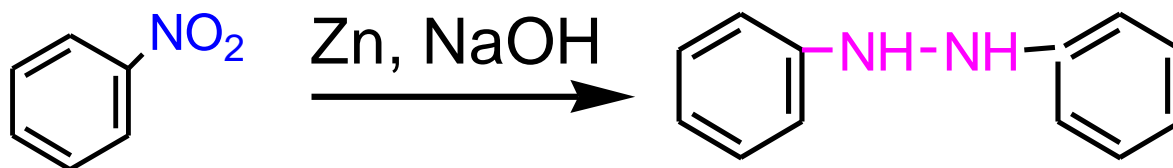
三、硝基化合物的化学性质※

(一) 还原反应

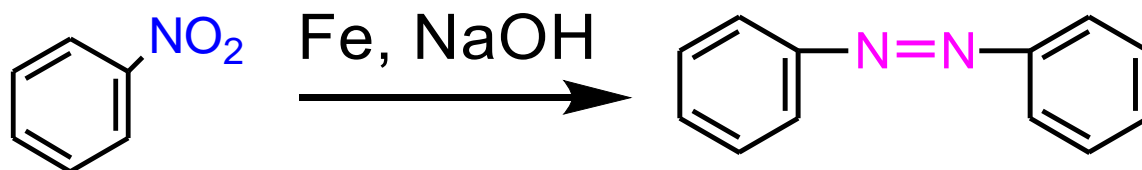
1. 酸性介质



2. 碱性介质

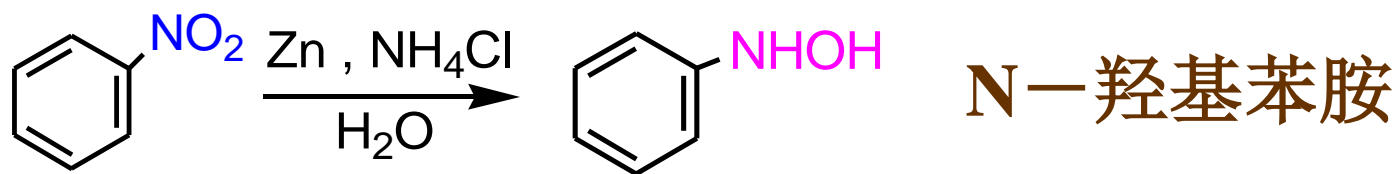


氢化偶氮苯

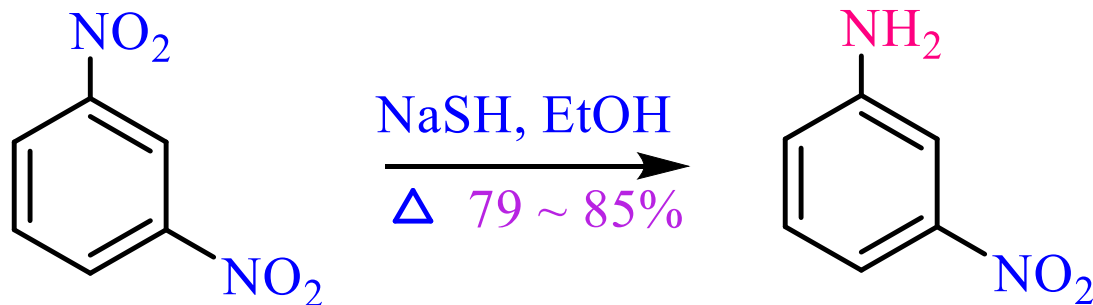


偶氮苯

3.弱酸性介质



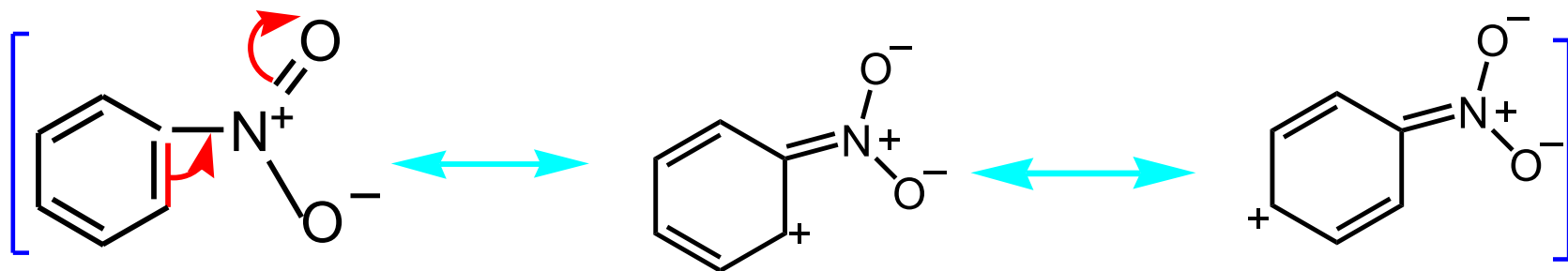
4.金属的硫化物或多硫化物（选择性还原）





(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。



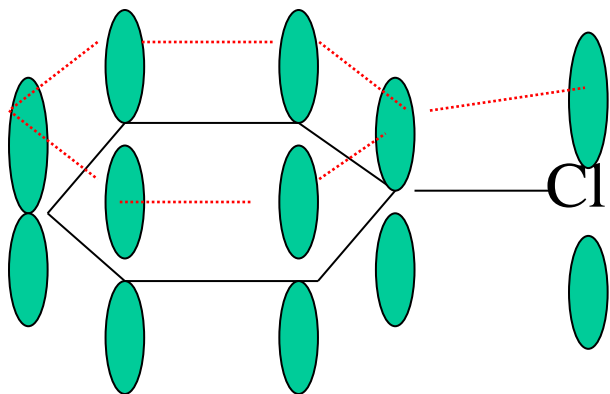
吸电子诱导使苯环电子云密度降低。

吸电子共轭使硝基的邻对位电子云密度降低。

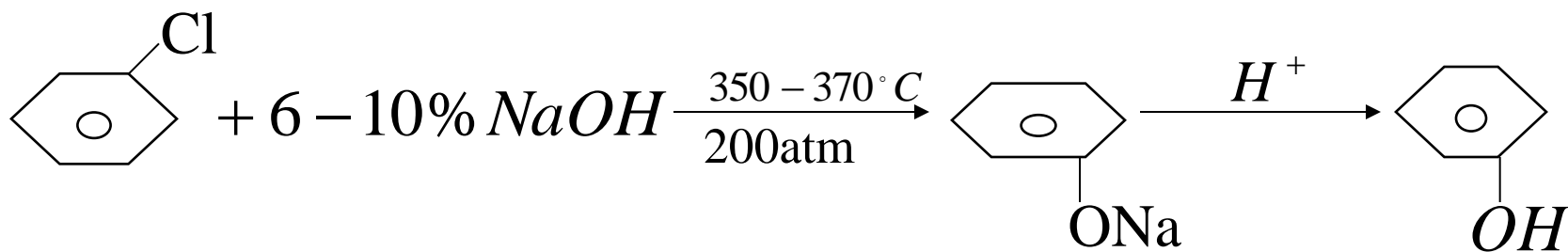
硝基是钝化苯环的

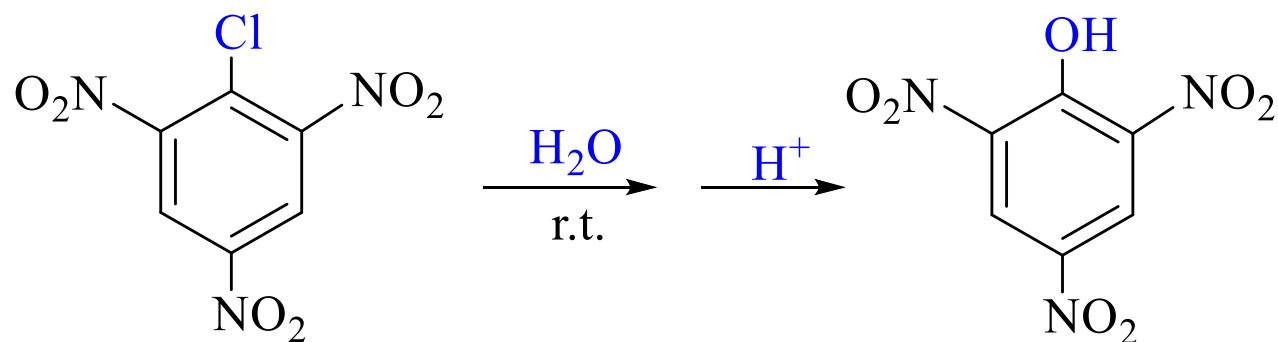
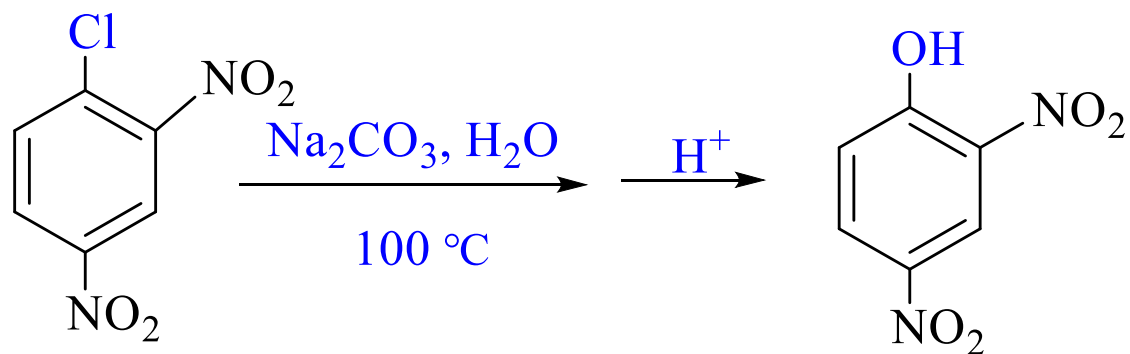
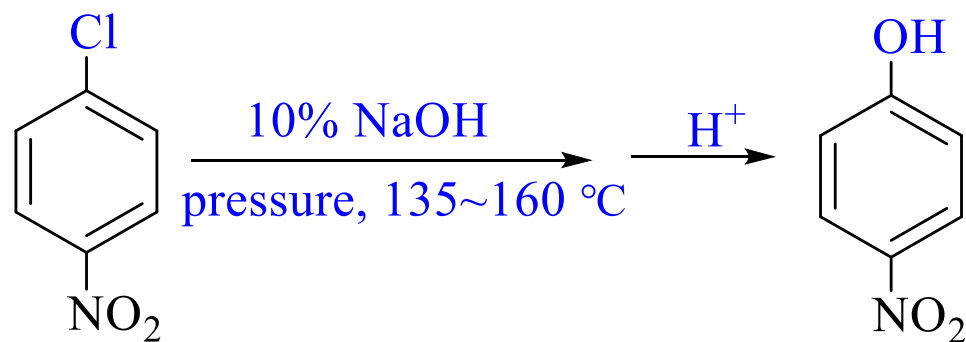
1.对卤原子活泼性的影响

卤代烷 $Ar - X$ 不易进行 S_N 反应（水解）



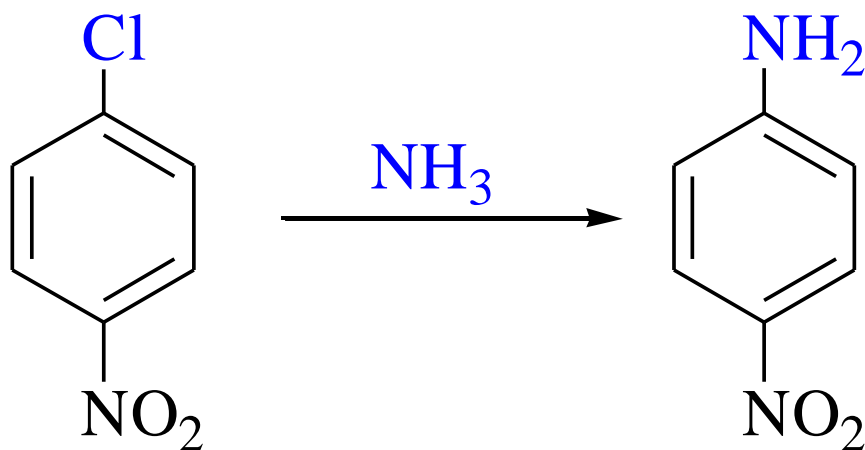
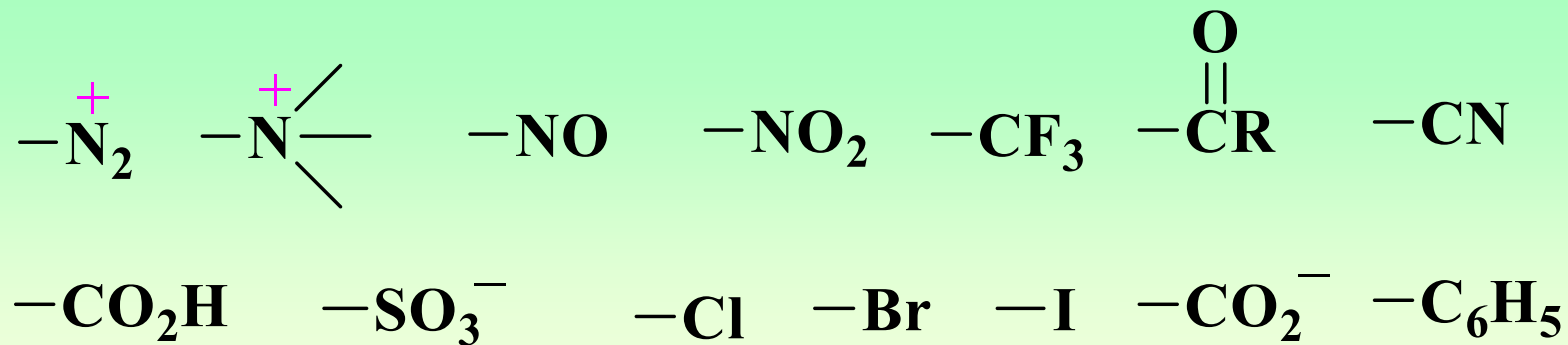
P- Π 共轭，X 不易离去

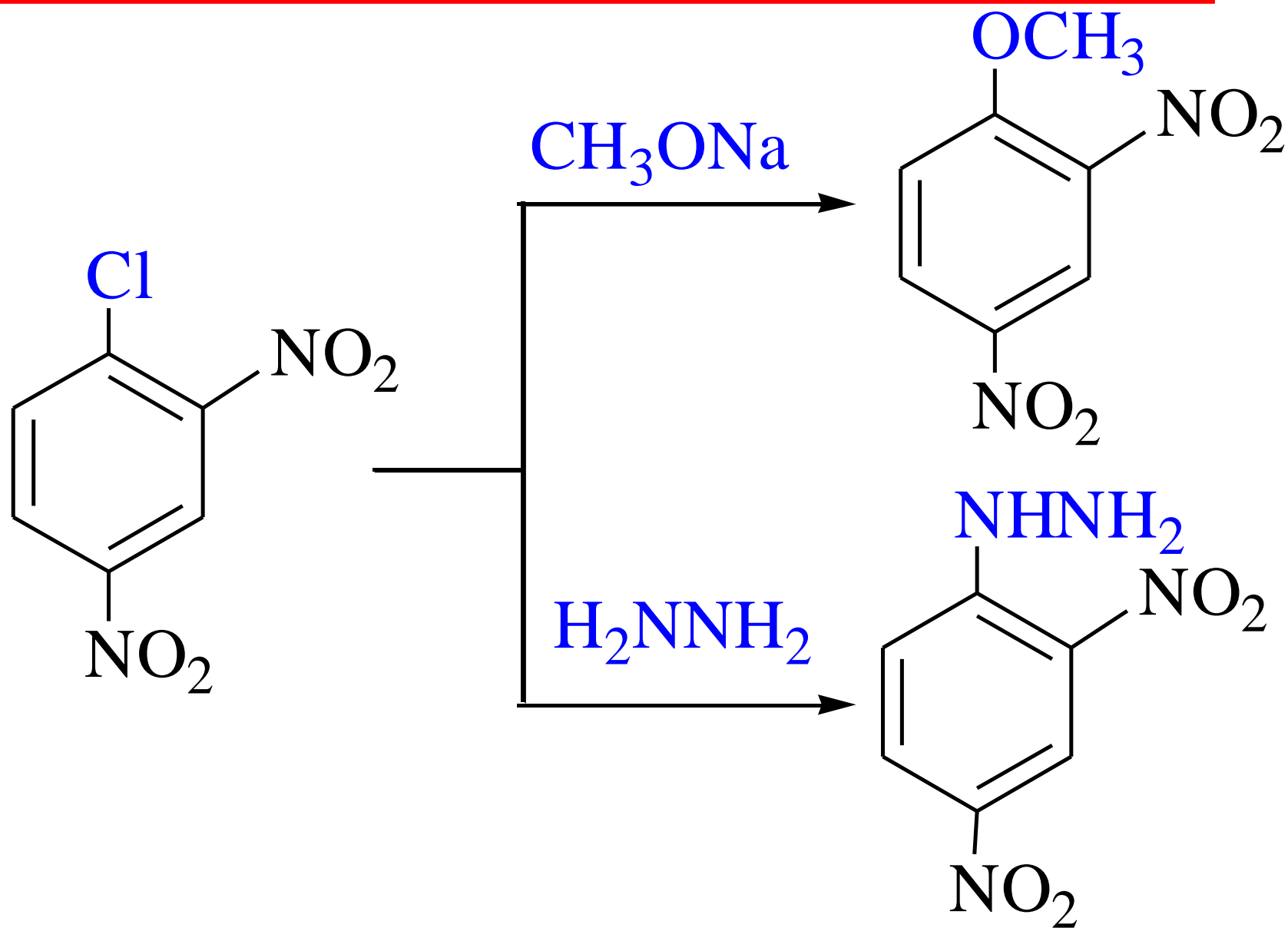




该反应证明
硝基可以定
位活化苯环
上硝基的邻
对位取代基

除硝基外，下列基团也能起活化邻对位亲核取代的作用：

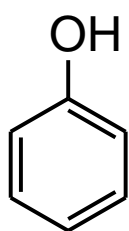




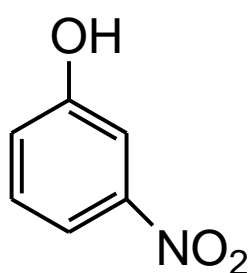


2.对苯酚酸性的影响

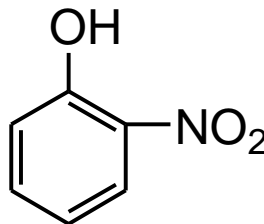
苯酚是一弱酸，比碳酸还弱，但当苯环上引入硝基后，使酸性增强



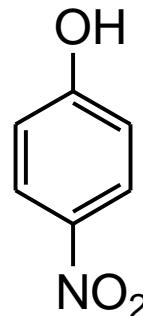
pKa 10



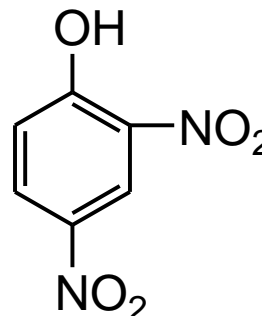
8.74



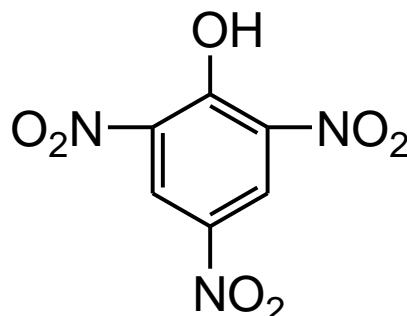
7.22



7.15



4.09



0.25

对苯甲酸酸性的影响也类似



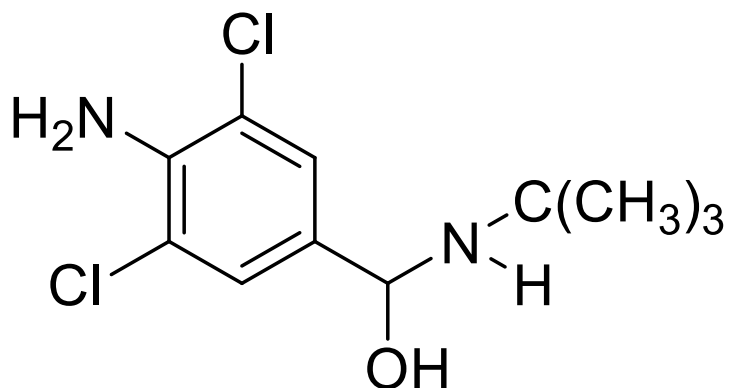
第二节 胺 (Amines)

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※



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”。



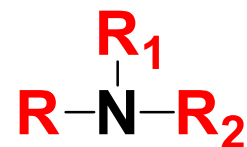
一、胺的分类、结构和命名

1.分类：胺可看作是氨的烃基取代物

氨



胺 R



伯胺

1° 级胺

仲胺

2° 级胺

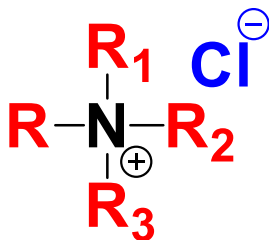
叔胺

3° 级胺

铵盐



季铵盐



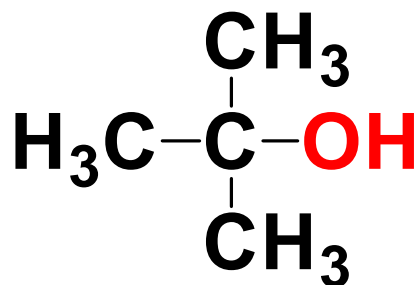


注意：① 氨 胺 铵

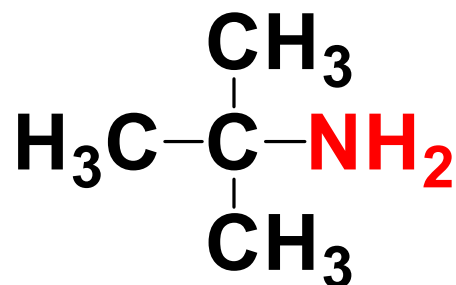
② 氨基 亚氨基



③ 胺的分类与卤代烷和醇的不同



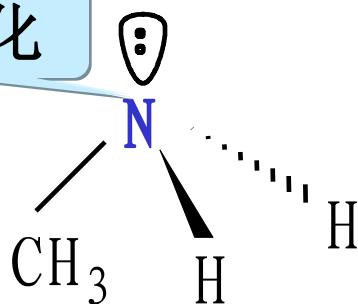
叔醇



伯胺

2. 结构

sp^3 杂化



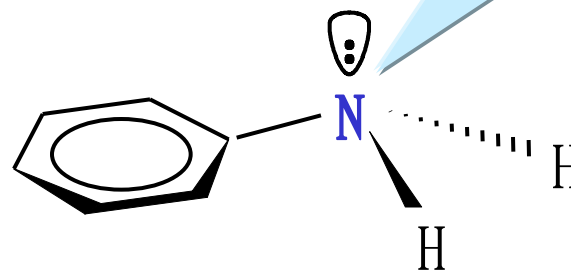
N—C 0.147 nm

N—H 101.1 pm

$\angle\text{HNH}$ 109.5°

$\angle\text{HNC}$ 112.9°

sp^2 杂化



N—C 0.140 nm

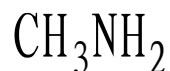
N—H 100 pm

$\angle\text{HNH}$ 113°

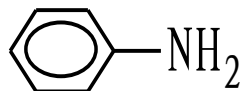


3.命名

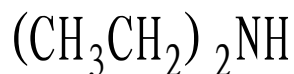
- 一元胺是以胺为母体，再加上与N原子相连的烃基的名称和数目。



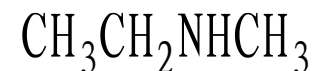
甲胺



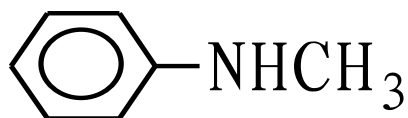
苯胺



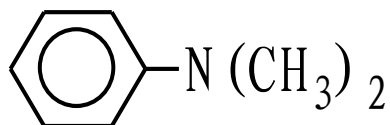
二乙胺



甲乙胺



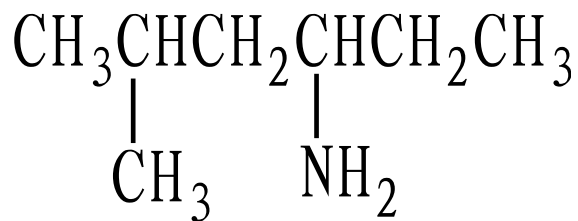
N—甲基苯胺



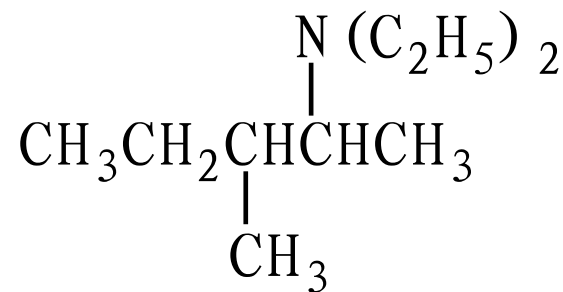
N,N—二甲苯胺



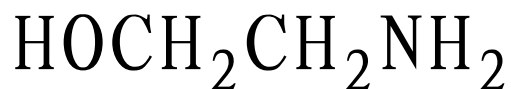
■ 结构复杂的胺是以烃作为母体，氨基作为取代基



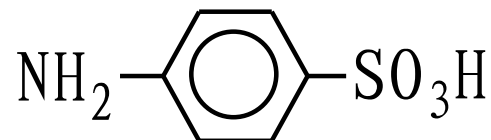
2—甲基—4—氨基己烷



3—甲基—2—（二乙氨基）戊烷



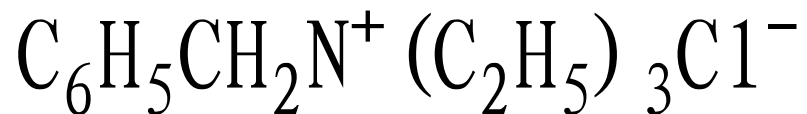
2—氨基乙醇



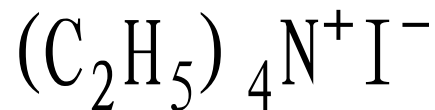
4—氨基苯磺酸



■ 季铵盐:



氯化三乙基苄基铵



碘化四乙基铵

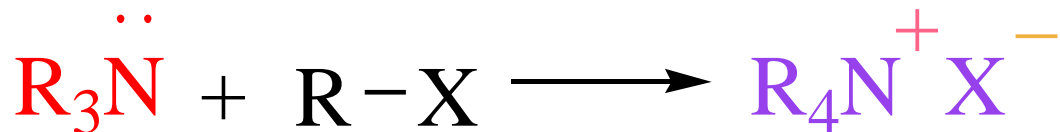
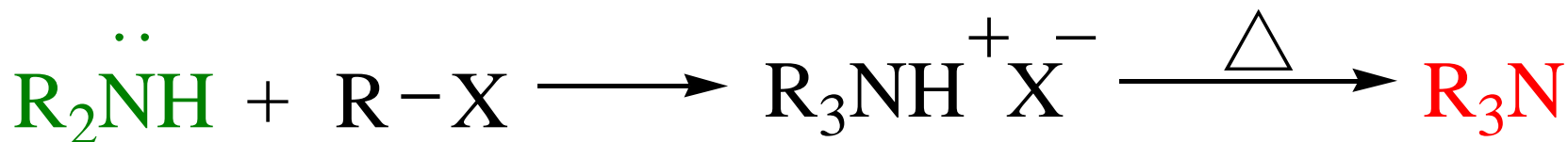
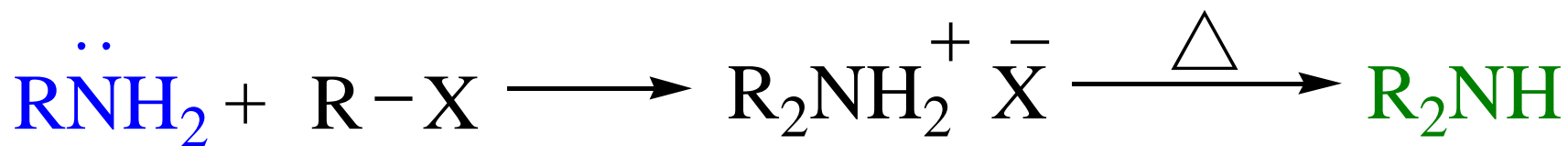


氯化四甲铵



二、胺的制备

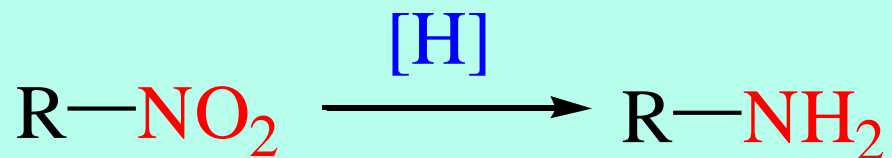
1. 氨或胺的直接烃化





2. 还原

■ 硝基化合物的还原



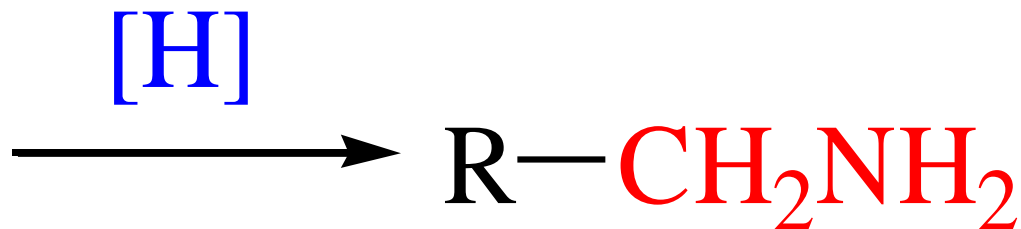
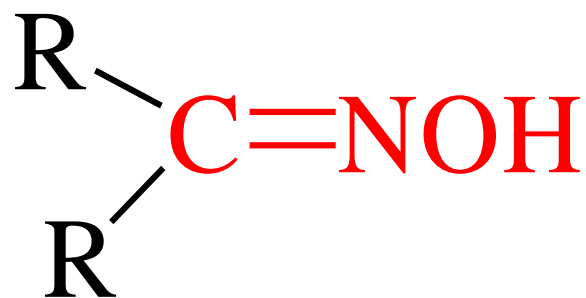
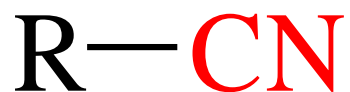
$\text{M} / \text{H}^+ : \text{Zn} / \text{HCl}, \text{Fe} / \text{HCl}, \text{Sn} / \text{HCl},$

$\text{H}_2 / \text{Catalyst}$

$\text{Na}_2\text{S}, \text{NaSH}, (\text{NH}_4)\text{HS}, (\text{NH}_4)_2\text{S}$

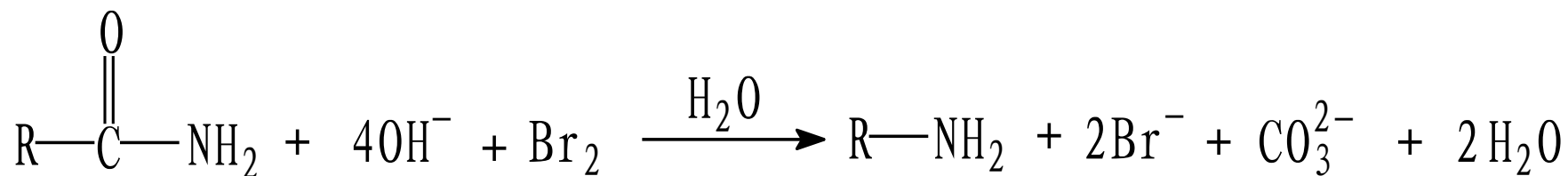


■ 腈、酰胺、肟的还原



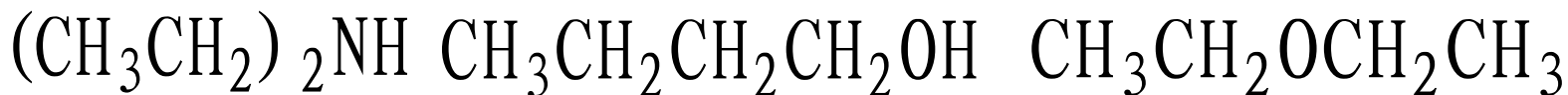


3. 酰胺的霍夫曼（Hofmann）降解



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



b.p 56°C

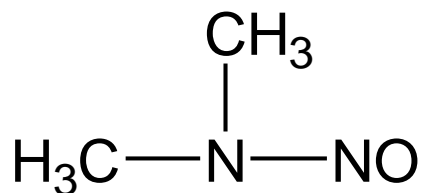
b.p 117°C

b.p 34.5°C

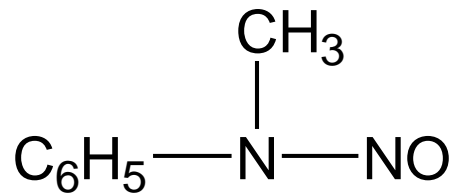
■**沸点：**胺是极性化合物，分子之间能形成氢键，但由于氮的电负性比氧小，所以 $\text{N}\cdots\text{H}-\text{N}$ 氢键较 $\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ 氢键弱。因此胺的沸点比分子量相近的醇低，但比烃，醚等非极性化合物的要高。



■胺有毒性，是致癌物



N—亚硝基二甲胺

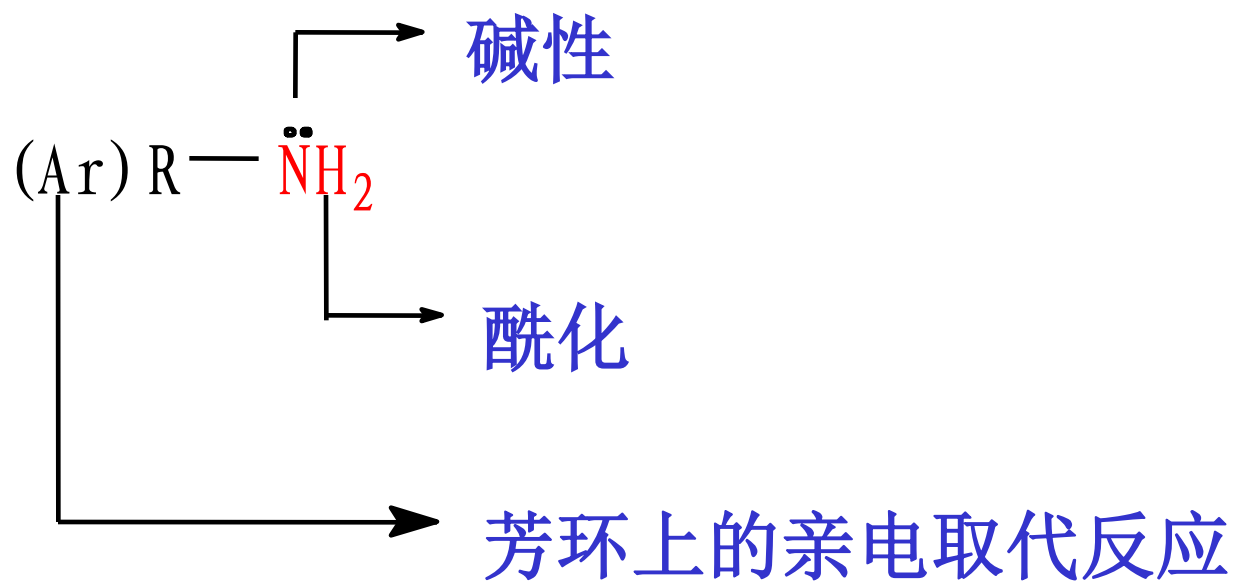


N—甲基—N—亚硝基苯胺

■**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

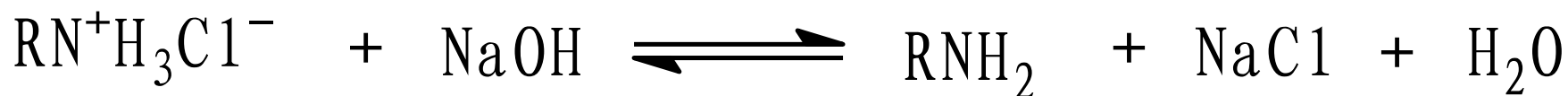
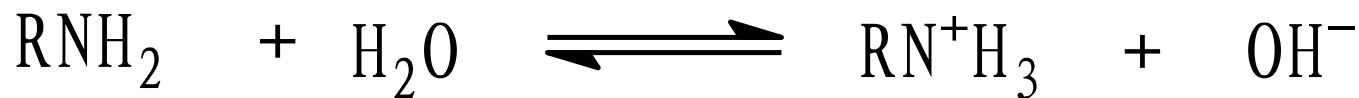




(一) 碱性

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





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

	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	CH_3NH_2	$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	NH_3
pKa	10.73	10.66	9.80	9.25
N上电子云密度	②	③	① 大	④ 小
N上位阻	②	③	① 大	④ 小



2) 芳香胺

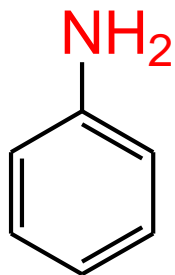
脂肪胺 > 氨 > 芳香胺

	CH_3NH_2	NH_3	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$
pKa	10.66	9.25	4.58	0.8

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。

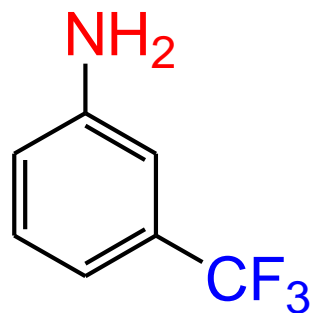
- 当芳环上连有吸电子基团时，芳胺的碱性减弱。

例如:



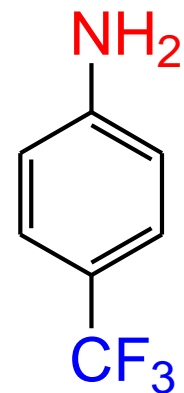
pKa

4.58



3.20

吸电子诱导

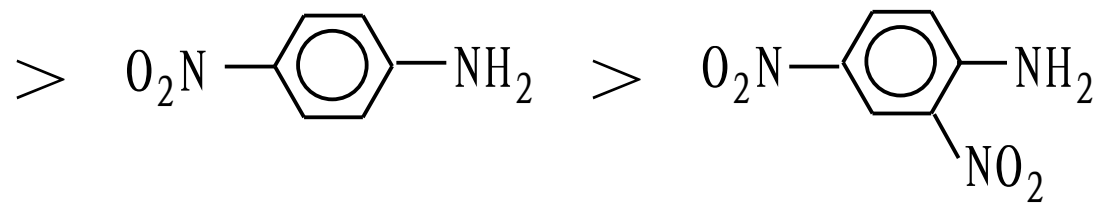
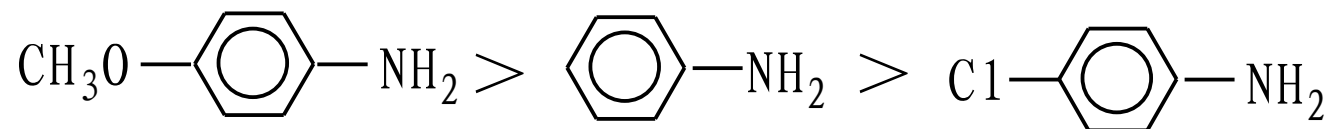
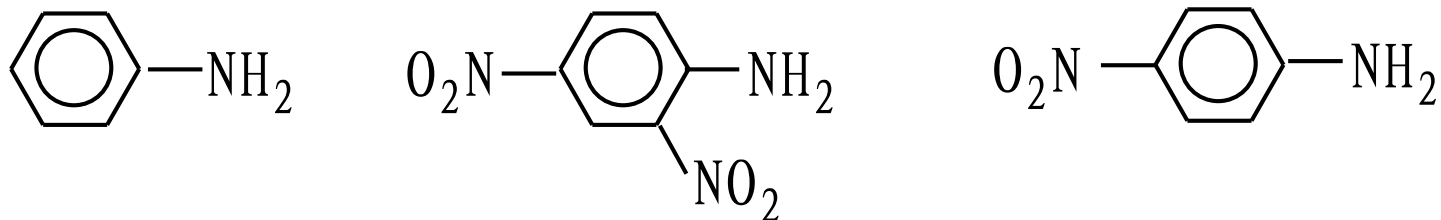


2.75

吸电子诱导
吸电子共轭

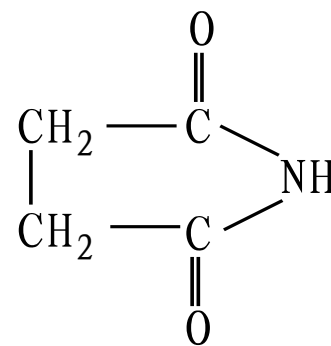
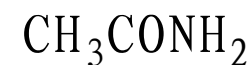
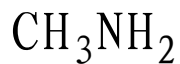
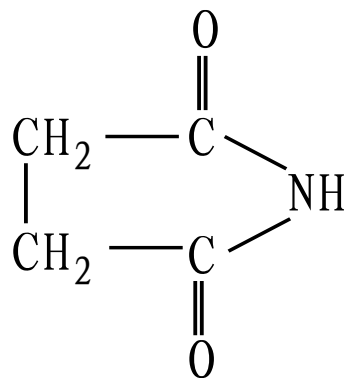


练习：比较下列化合物的碱性强弱





练习：按碱性强弱次序排列下列各组化合物：





3) 季铵碱

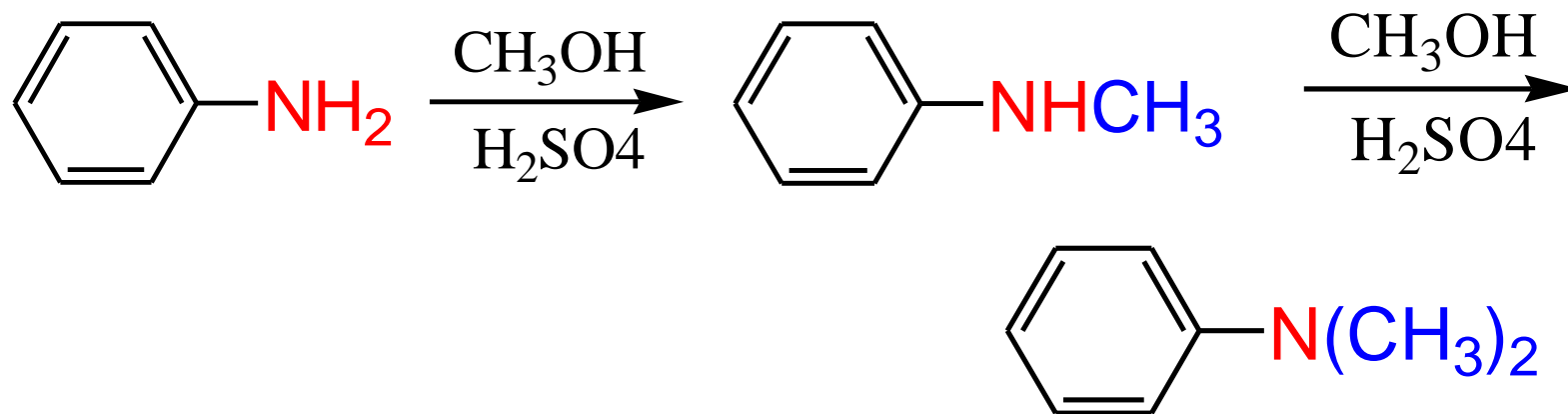
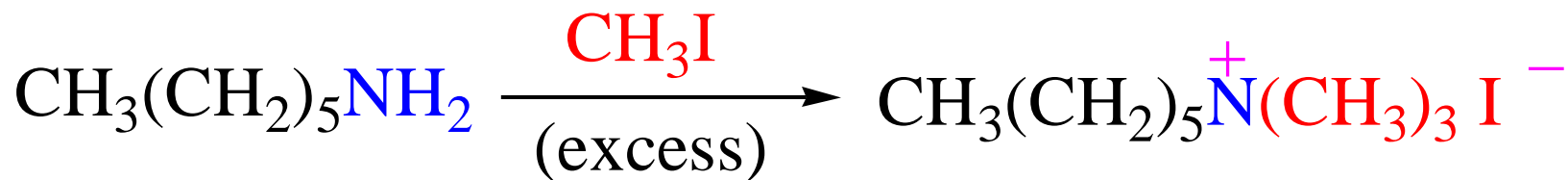
强碱，碱性强度近似于**NaOH**，易潮解

(二) 烷基化反应

脂肪族或芳香族伯胺与**RX**或醇作用



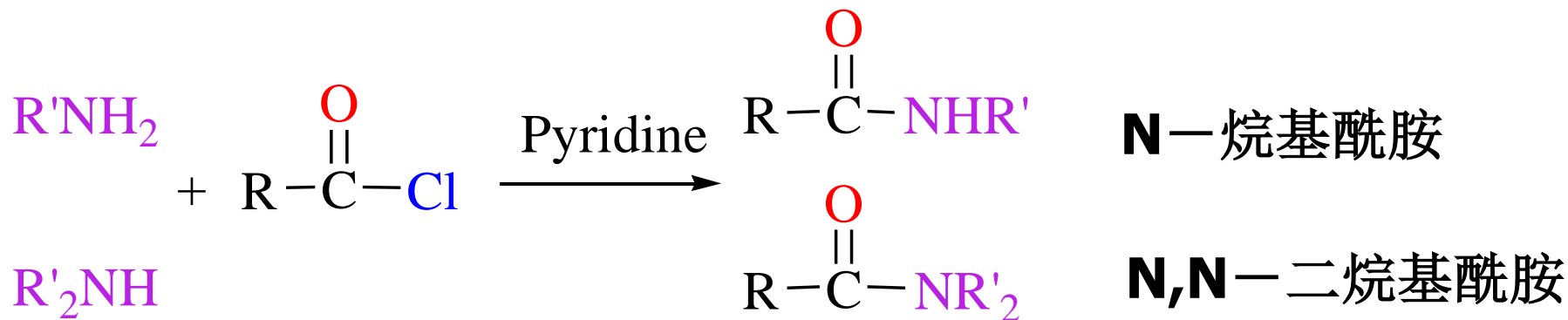
在一般条件下，反应难以停留在生成仲胺或叔胺这一步，而得到一个混合物。





(三) 酰基化反应

1. 反应式



注意：叔胺不发生酰基化反应

胺类：伯胺，仲胺。

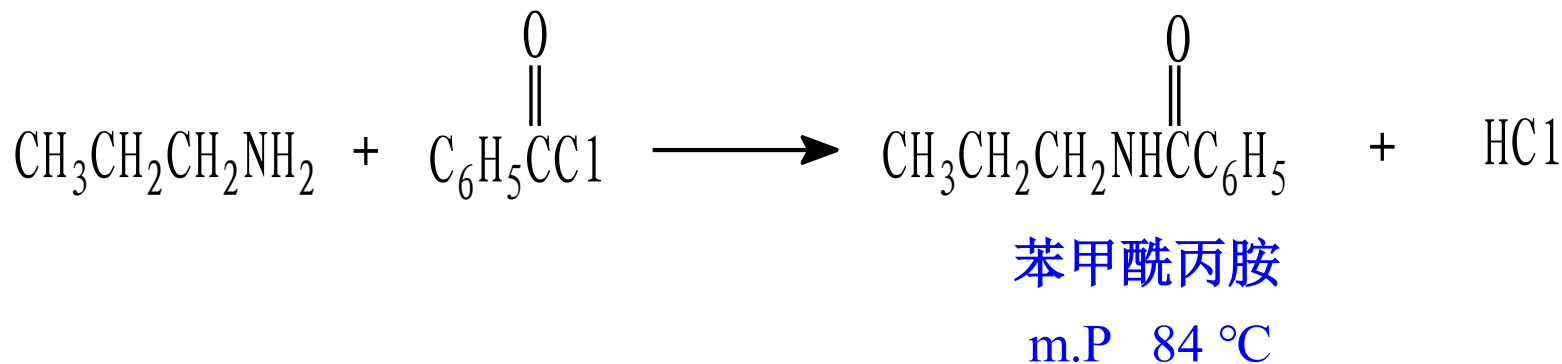
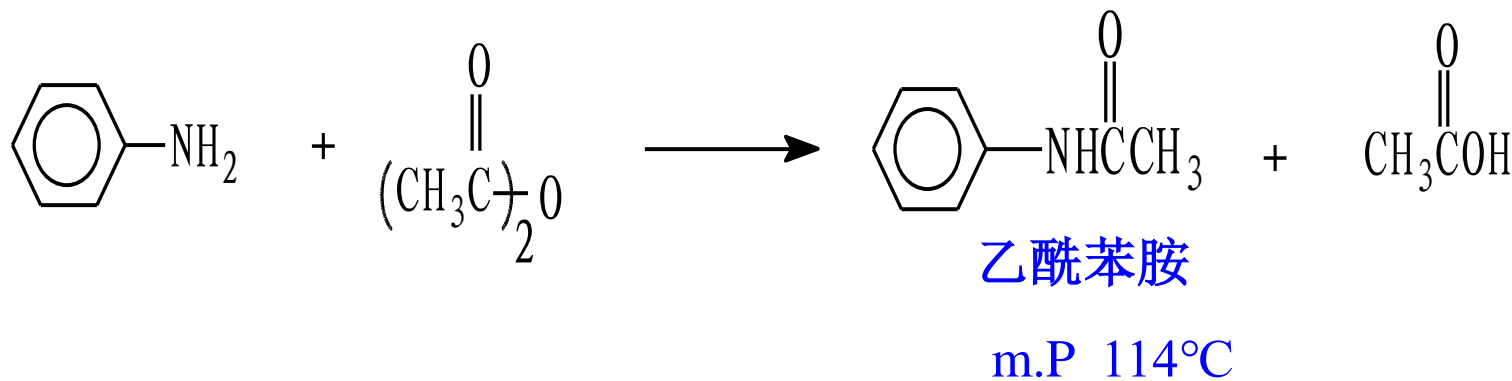
酰化剂：酰氯（乙酰氯，苯甲酰氯），酸酐（乙酸酐）

常用的碱有：氢氧化钠，吡啶，三乙胺，二甲苯胺等。



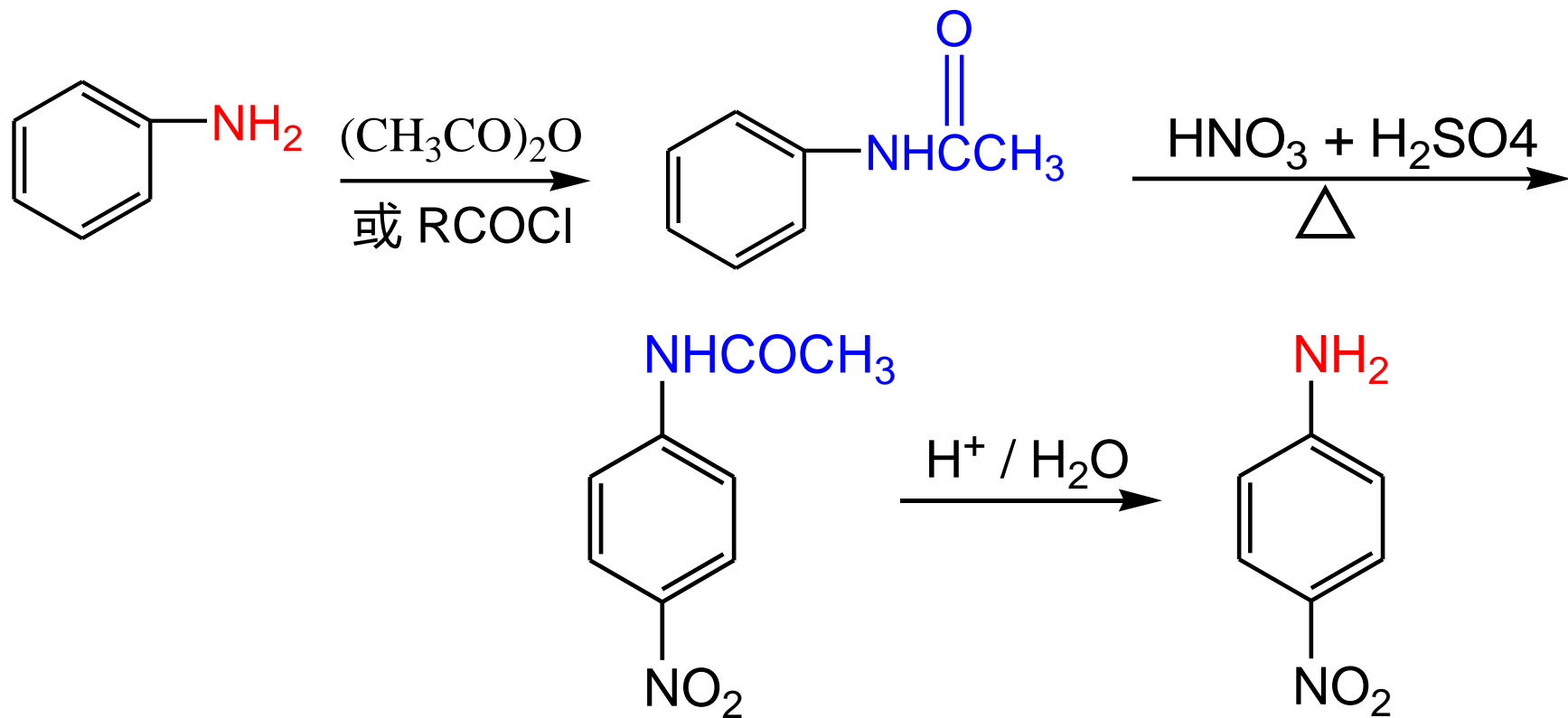
2.应用

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。

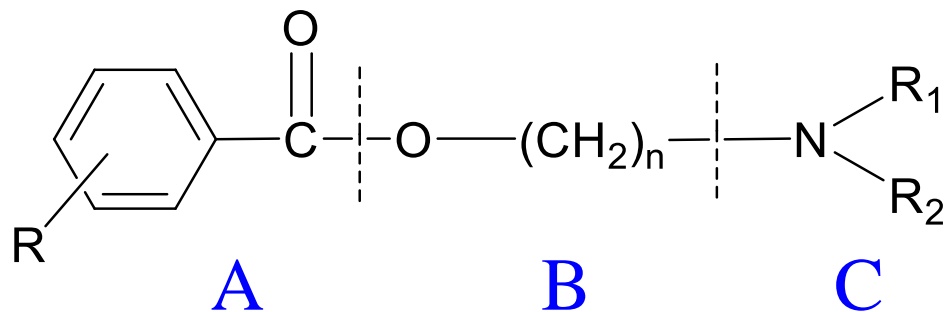


2) 保护氨基

例如：由 Nc1ccccc1 制备 Nc1ccc([N+](=O)[O-])cc1



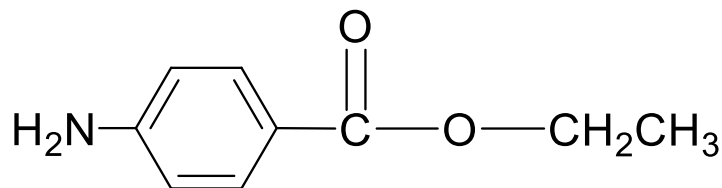
局部麻醉剂的通式



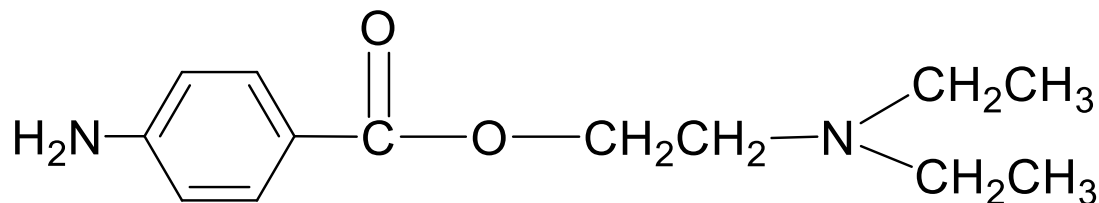
芳香族残基

中间链

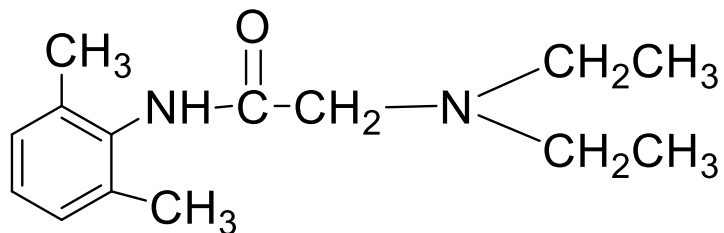
氨基



苯佐卡因



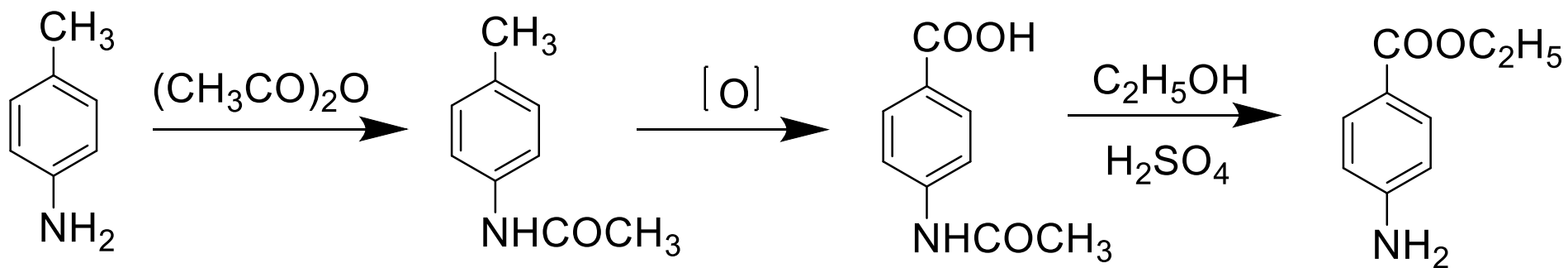
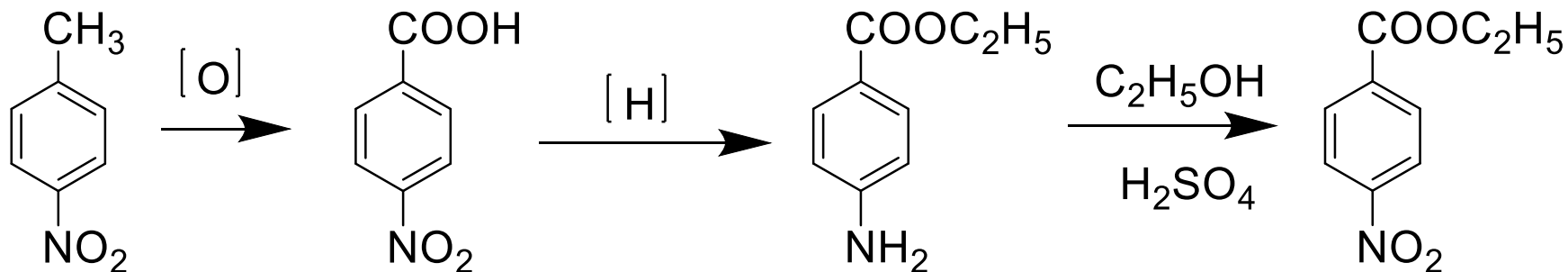
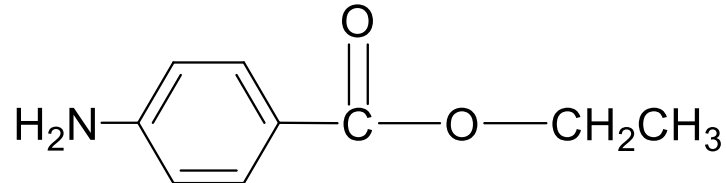
普鲁卡因



利多卡因



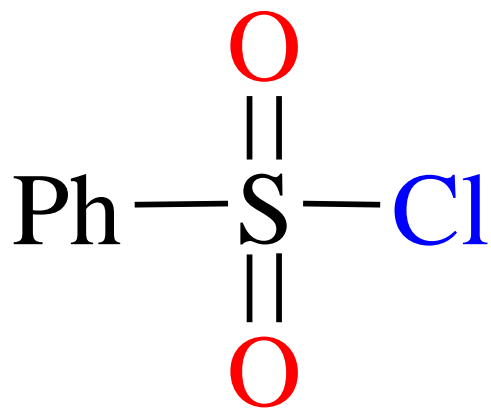
苯佐卡因的合成



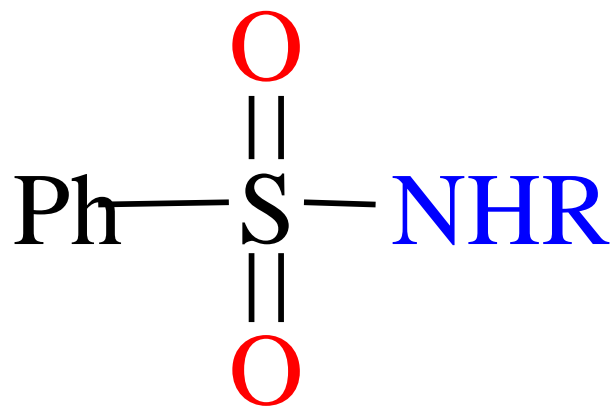


(四) 磺酰化反应

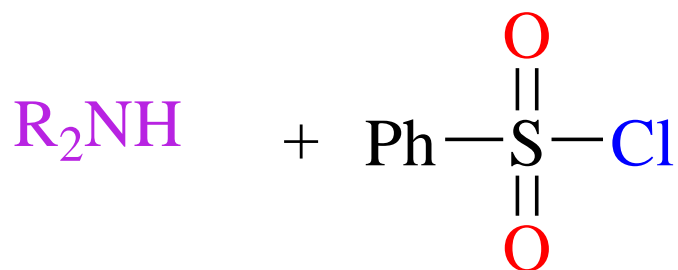
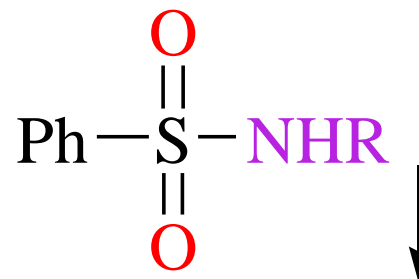
苯磺酰氯、对甲苯磺酰氯与胺作用生成苯磺酰胺的反应叫磺酰化反应。



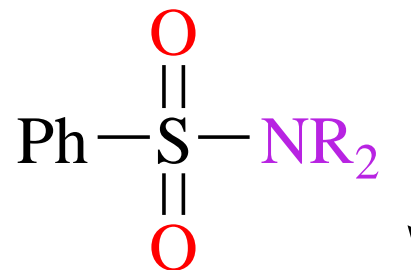
Sulfonyl chloride



Sulfonamide



Pyridine



×

NaOH

沉淀溶解

沉淀不溶

应用：鉴定伯、仲、叔胺

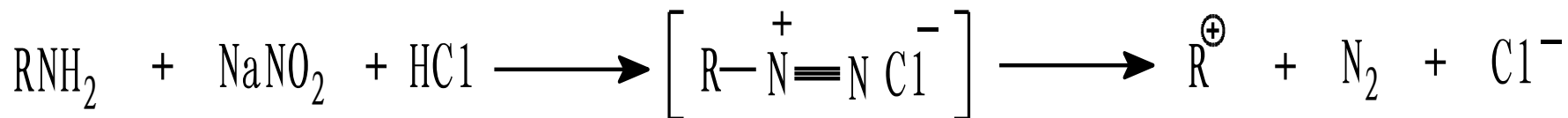


(五) 亚硝化反应

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。



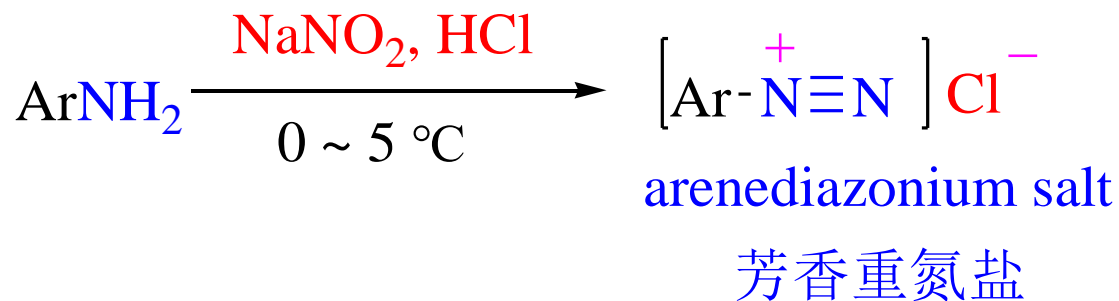
应用：脂肪族伯胺与亚硝酸反应，得到一个混合物，在合成上无用途，但在反应中，定量放出氮气，可以用来测定氨基氮。



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°C可以保存一段时间。

例如:

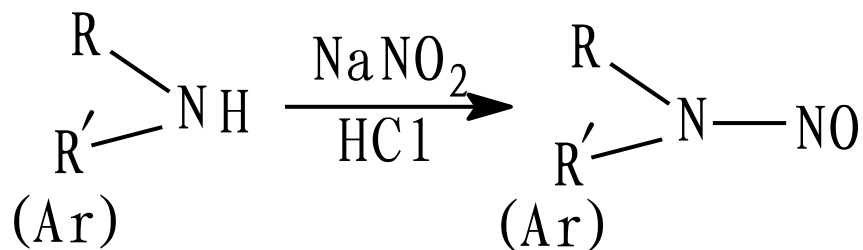


应用：芳基重氮盐是非常重要的有机合成中间体。



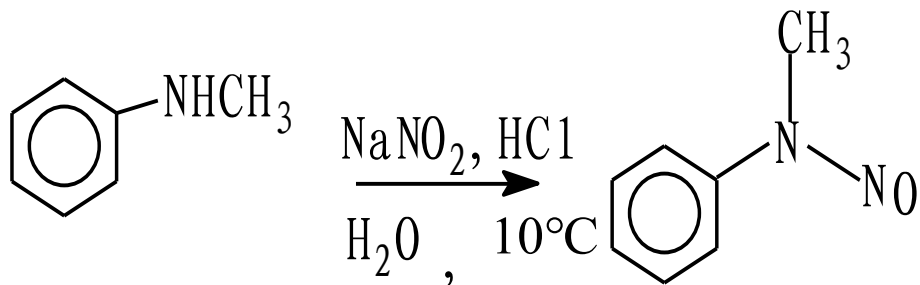
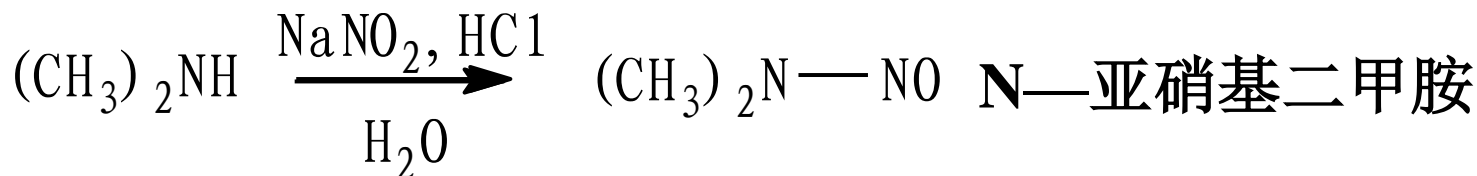
2. 仲胺

脂肪族仲胺和芳香族仲胺与亚硝酸反应，生成N—亚硝基胺。



例如：

不溶于酸的油状或固体。

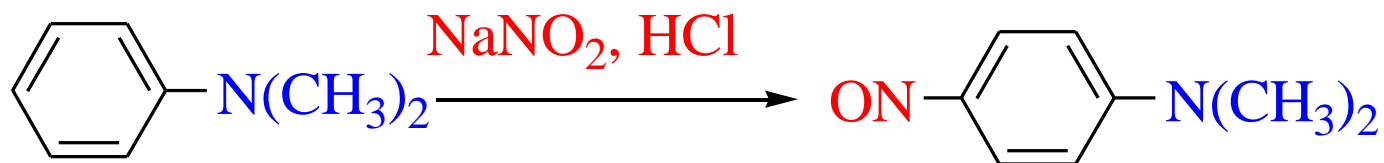


N—甲基—N—亚硝基苯胺



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。



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。

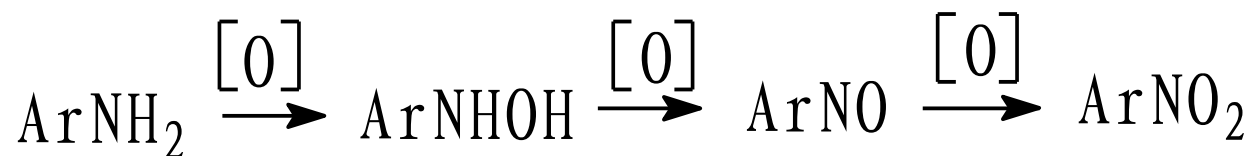


(六) 胺的氧化

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：



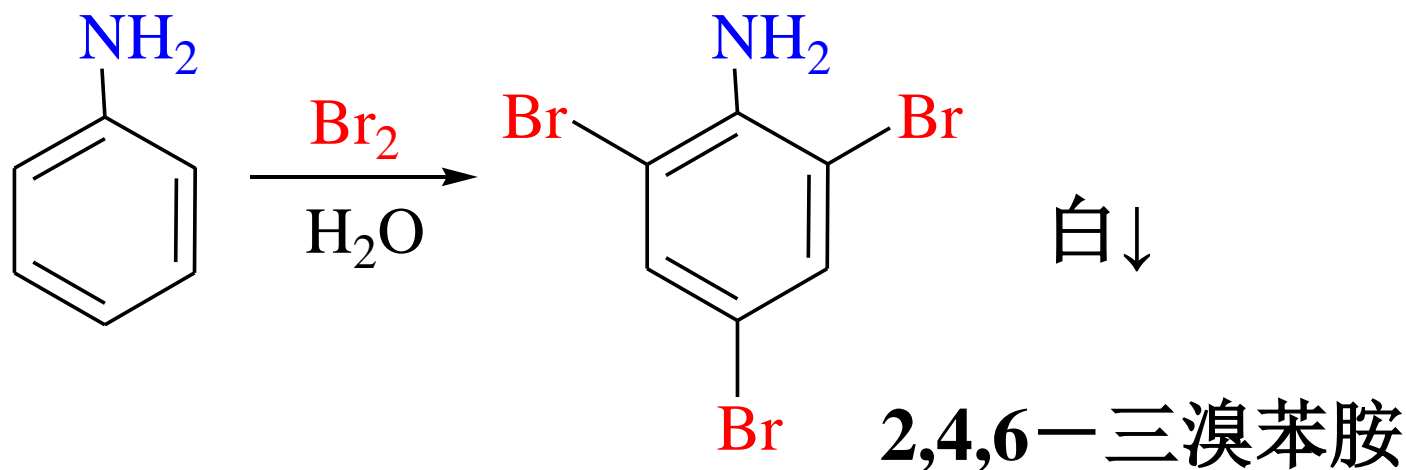


(七) 苯环上的亲电取代反应

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

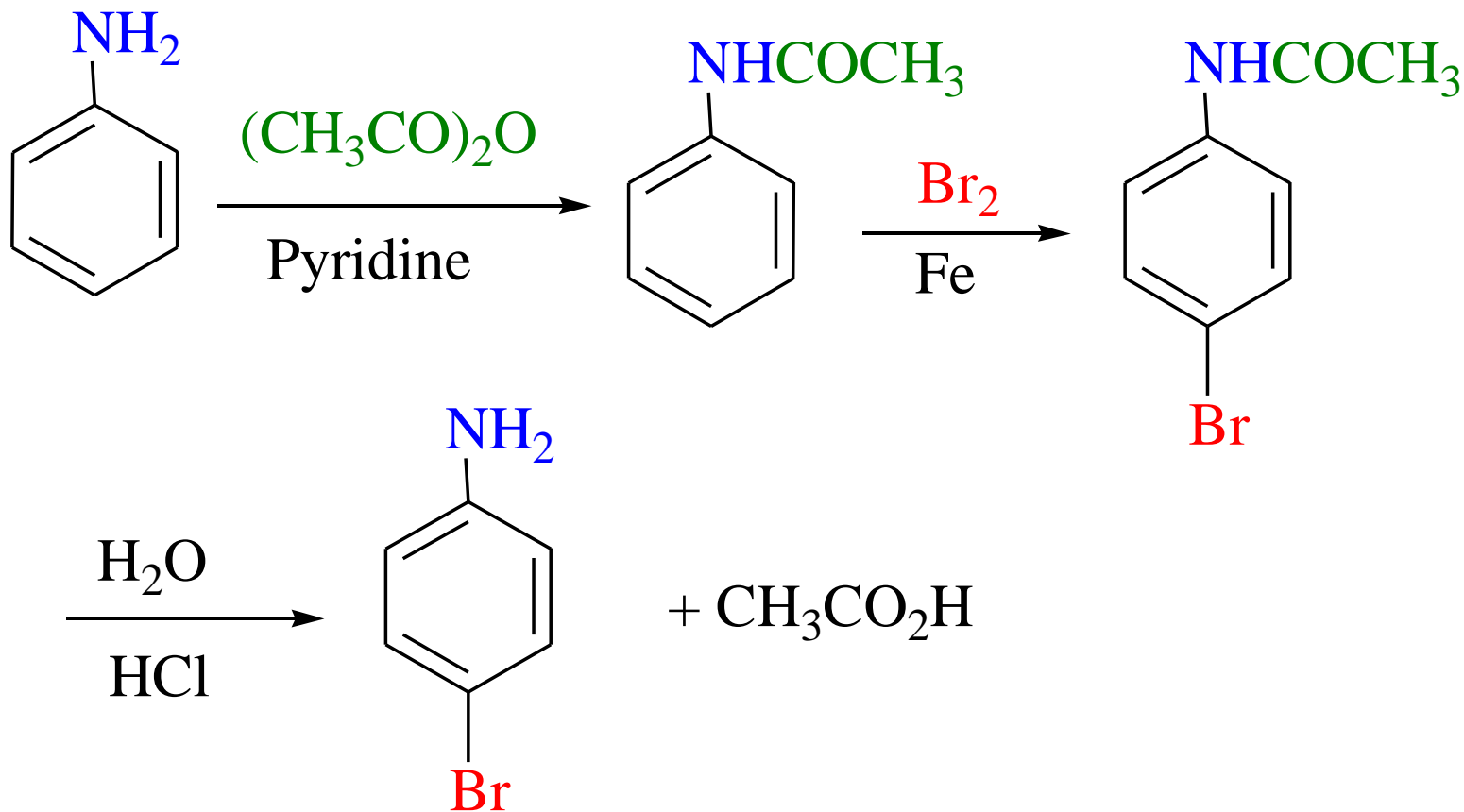
苯胺直接与 Cl_2 , Br_2 迅速发生反应，生成多卤代物，反应难以停留在一氯化或一溴化阶段。





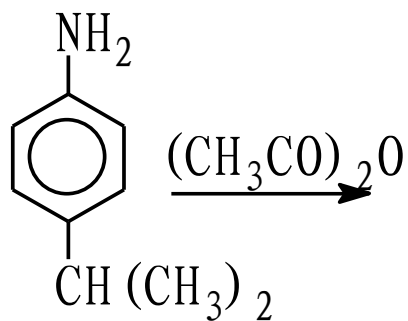
采取下列方法可得到一取代产物：

减小氨基的给电子能力，将氨基酰化。

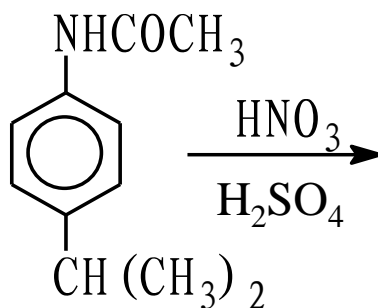


2. 硝化

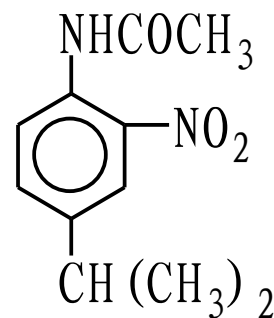
芳伯胺易氧化，往往产率较低，芳胺不采用直接硝化，需保护氨基后反应。



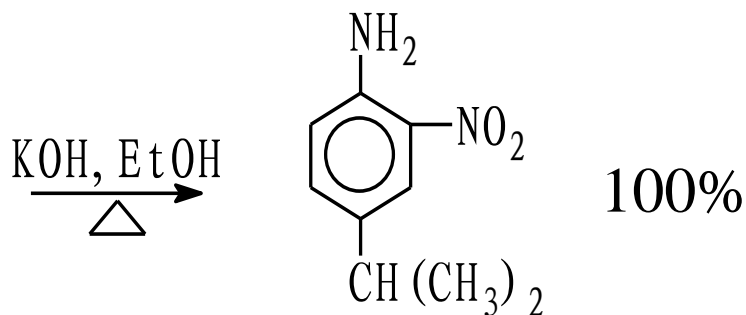
对异丙基苯胺



98%

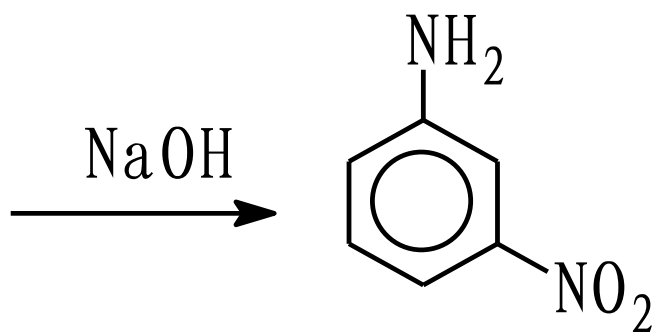
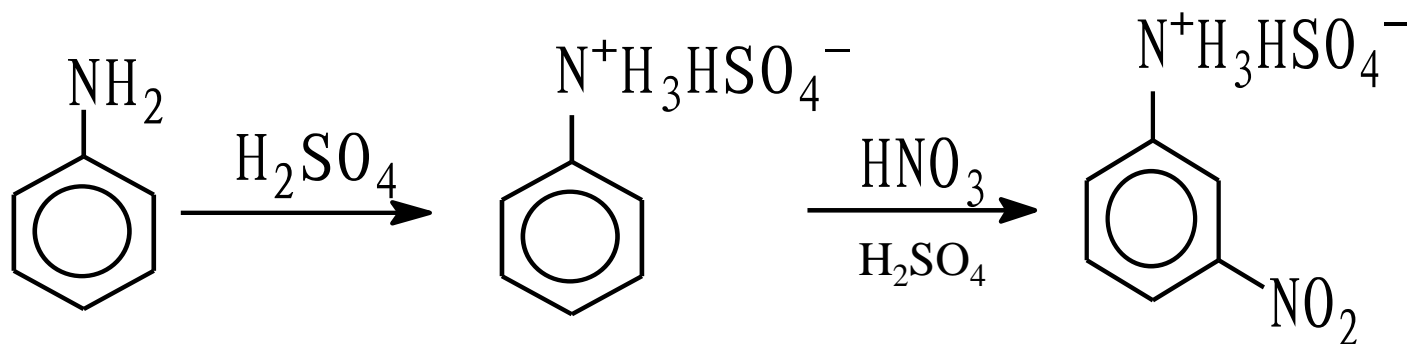
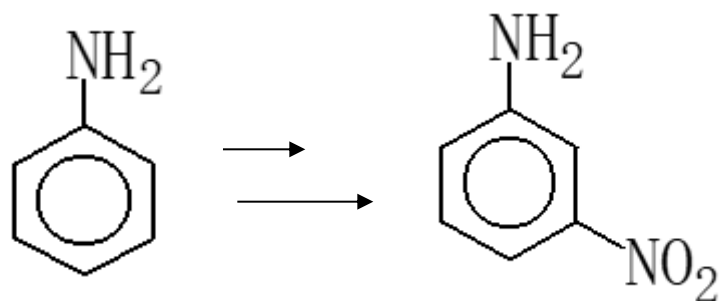


94%



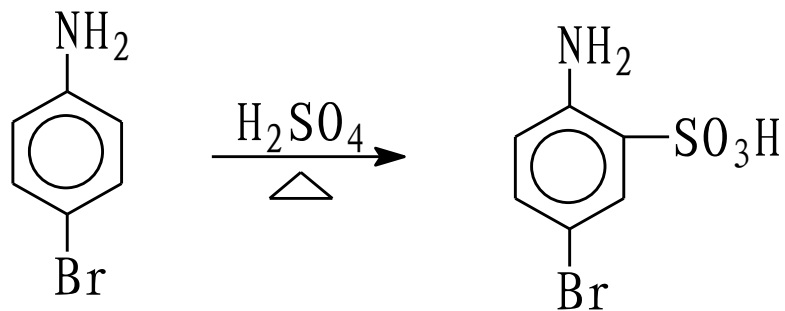
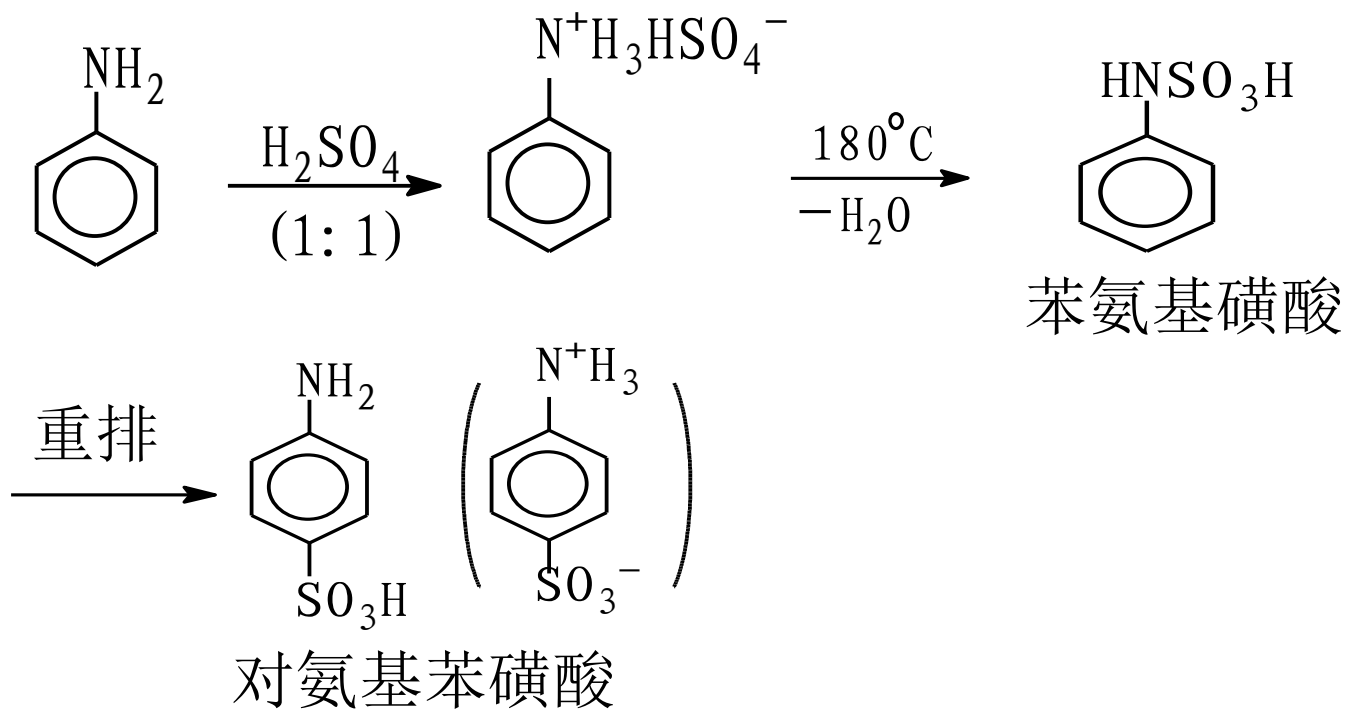
100%

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

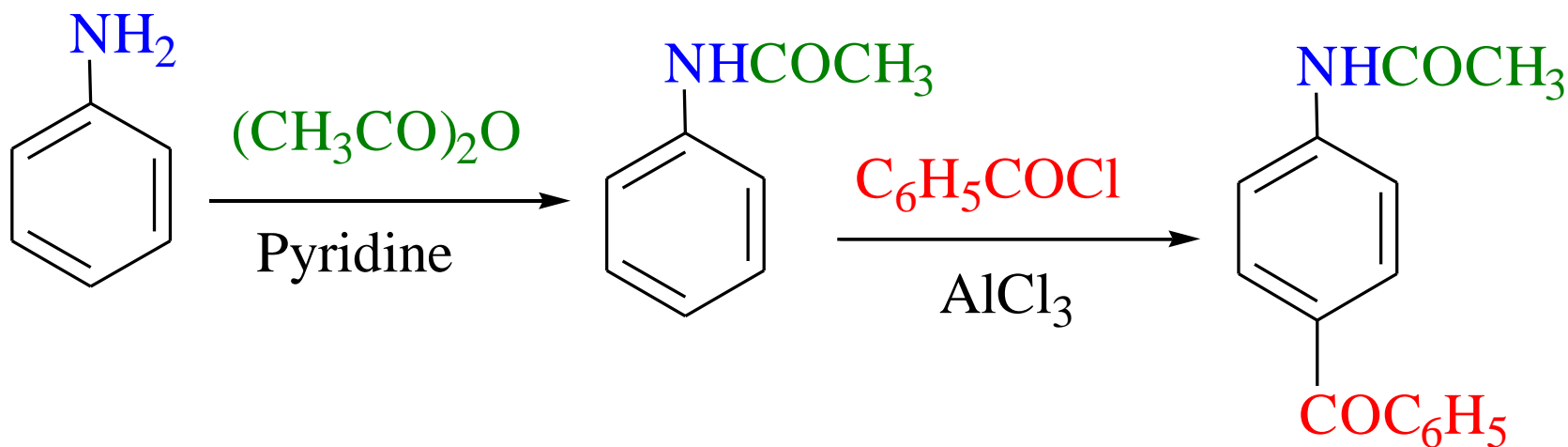
3. 磺化





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。



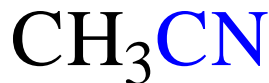
主要以对位产物为主



第三节 腈 (Nitriles)

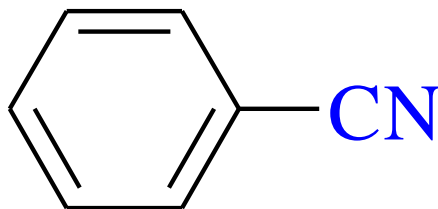
腈的命名: RCN

■ 腈 × 腈(含CN碳原子)



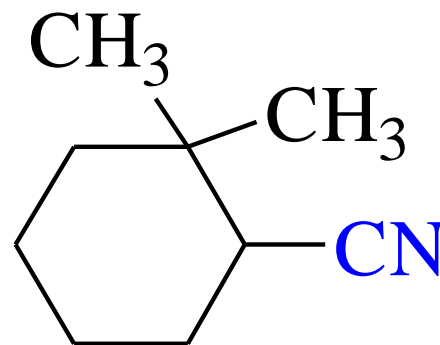
乙腈

Acetonitrile



苯甲腈

Benzonitrile

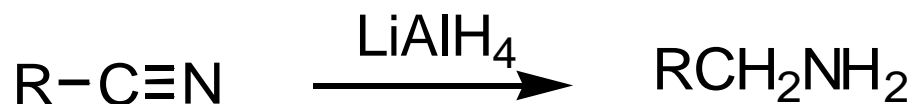


2,2-二甲基环己烷甲腈

2,2-Dimethylcyclohexanecarbonitrile



性质:



用途: 制备胺。





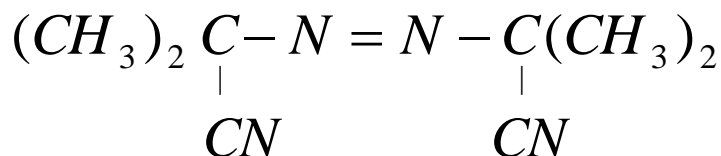
第四节 重氮和偶氮化合物

(diazonium salt and azo compound)

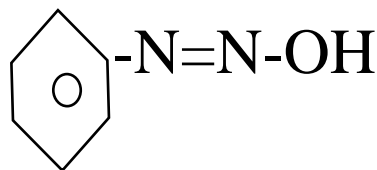
结构特点：都含 $-\text{N}_2-$ 官能团

区别 { $\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}$ 偶氮化合物 如： $\text{R}-\text{N}=\text{N}-\text{R}$ (Ar)
 $\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{G}$ (G为除C以外的其它原子和基团) 重氮化合物

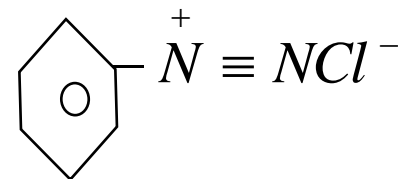
【例如】



偶氮二异丁氰



苯基重氮酸



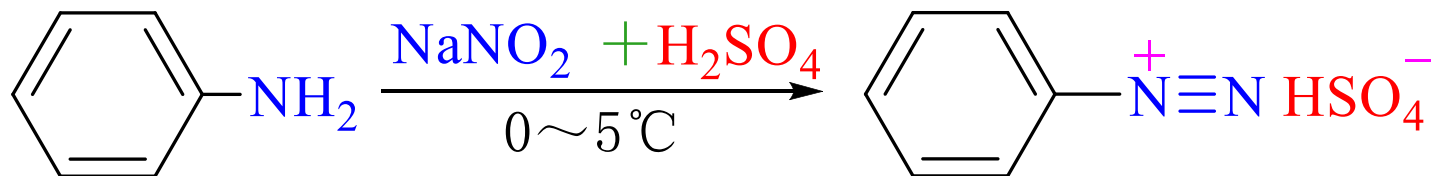
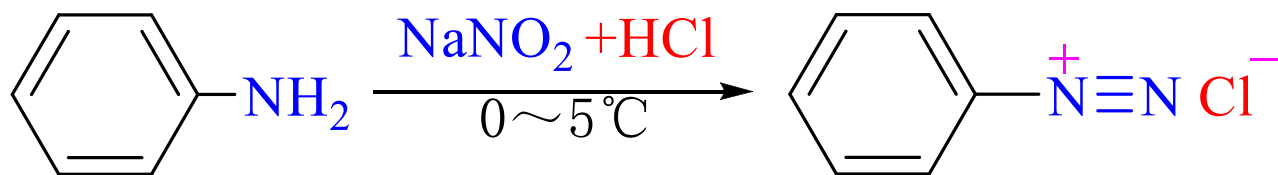
氯化重氮苯
(重氮盐)



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 HNO_2 作用下，生成重氮盐的反应

2.反应式



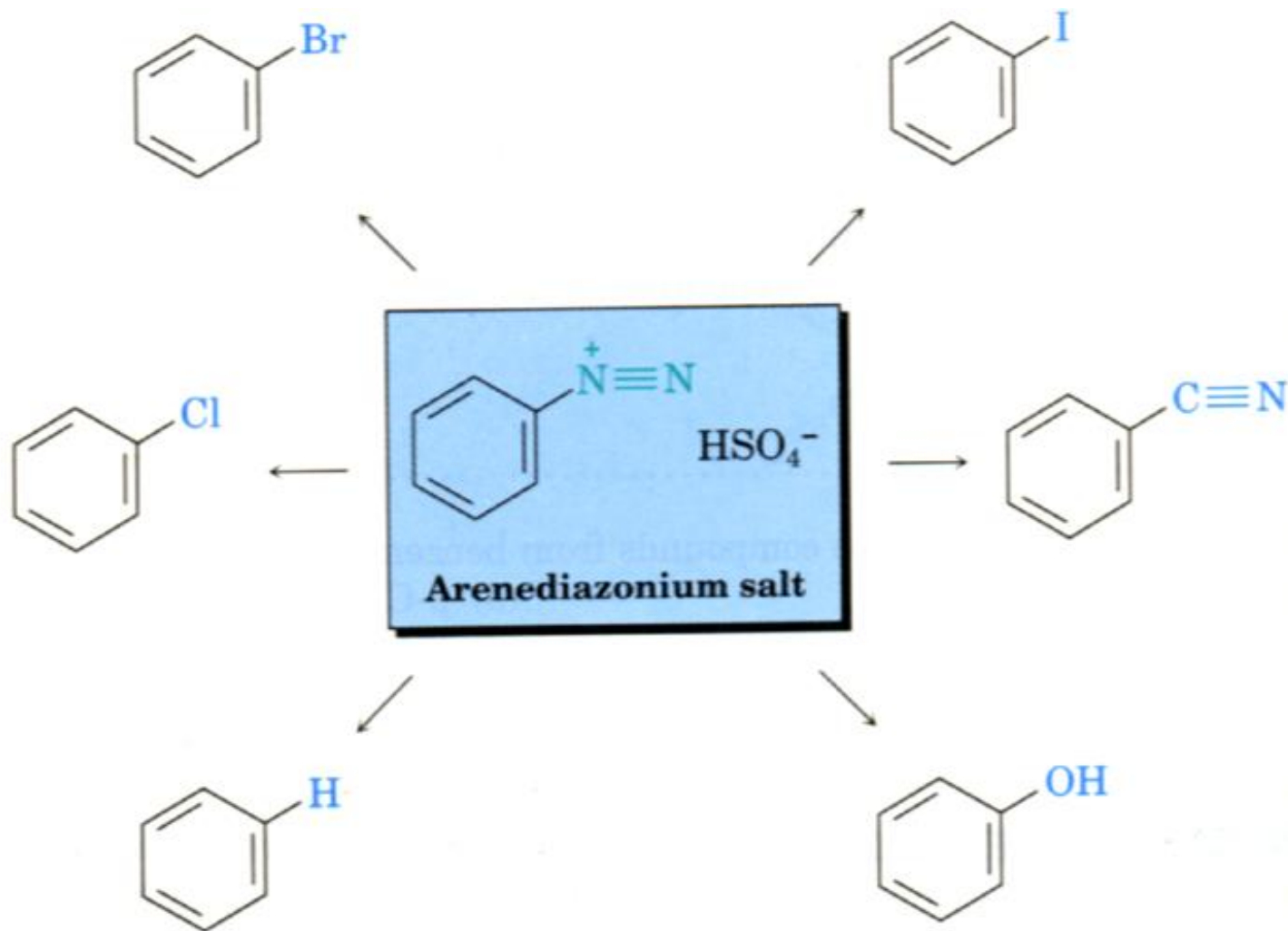


3.反应条件

- 1) NaNO_2 + 酸 (HCl , H_2SO_4 , HBF_4 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

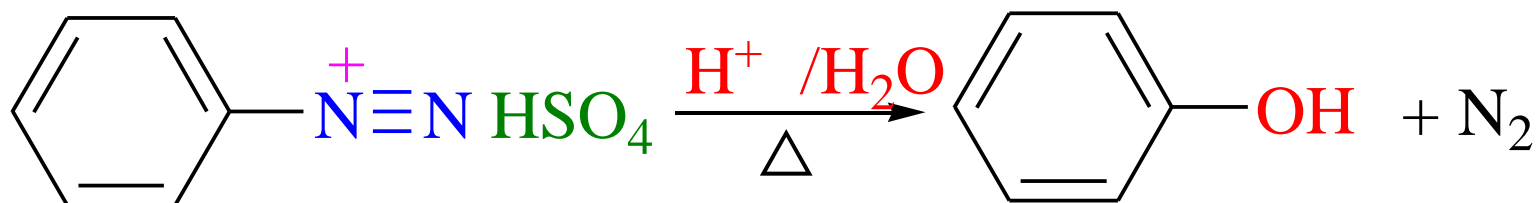
二、重氮盐的反应及其在合成上的应用





(一) 重氮基被—OH取代


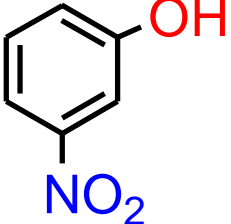
1.反应方程式

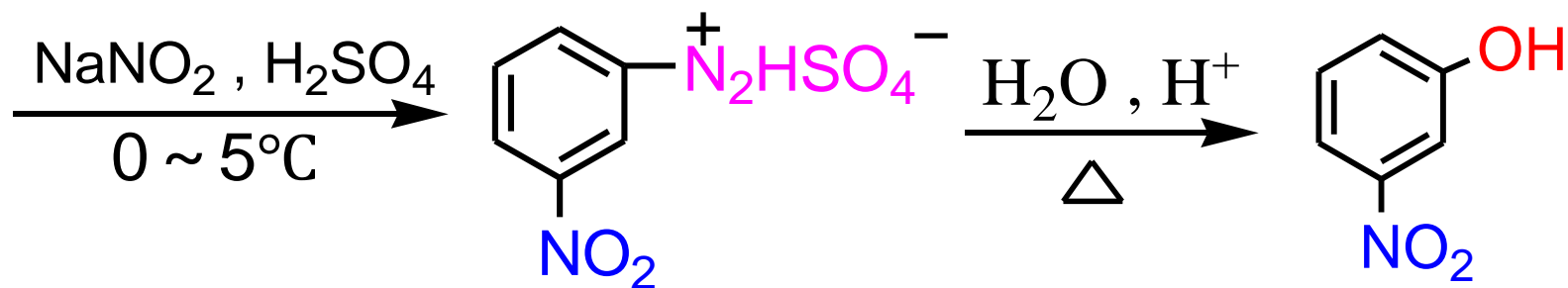
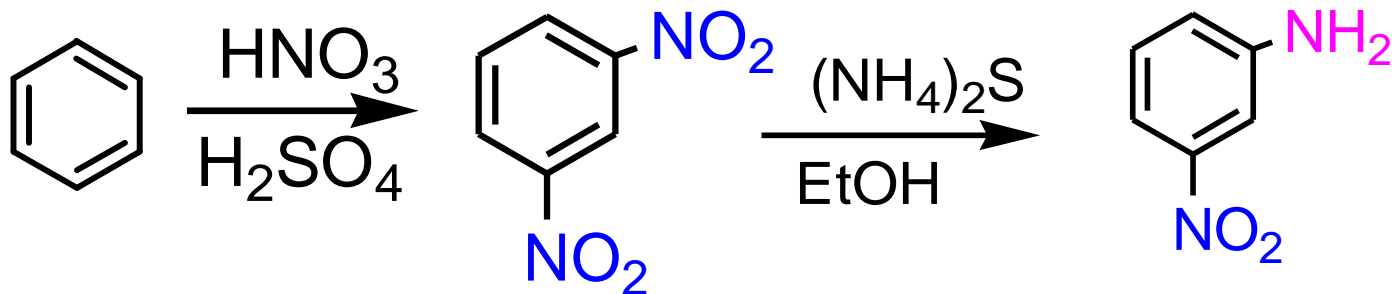


2.反应条件：采用重氮硫酸盐，若用重氮盐酸盐有氯苯产生

3.应用

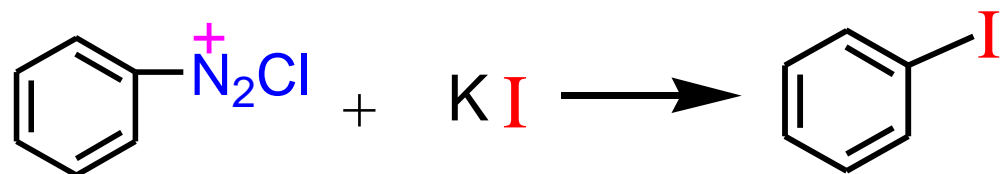


例：由  制备 



(二) 重氮基被卤素和氰基取代

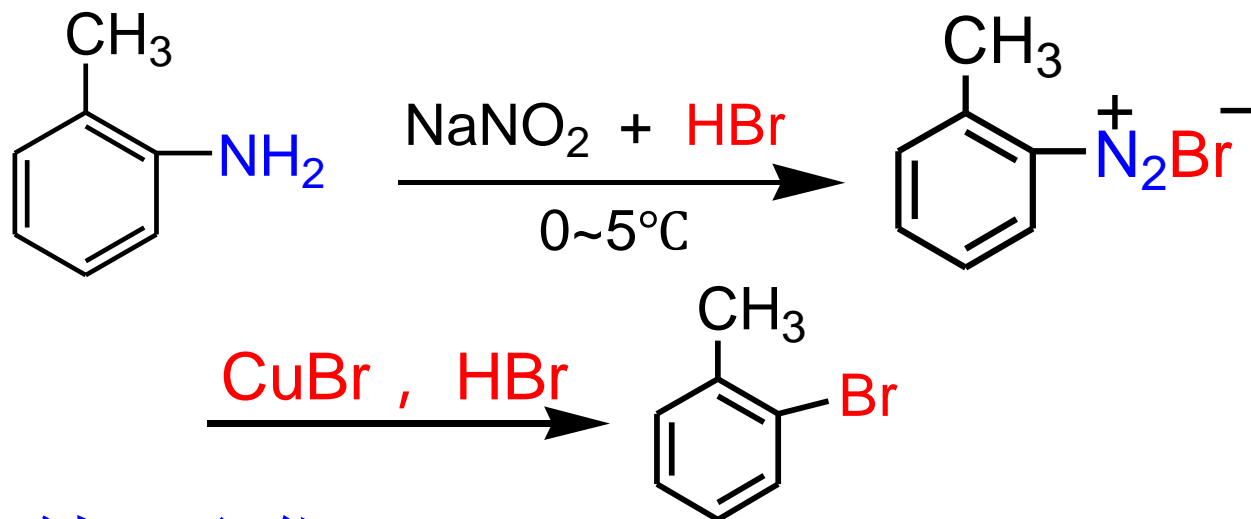
1. 被 I 取代



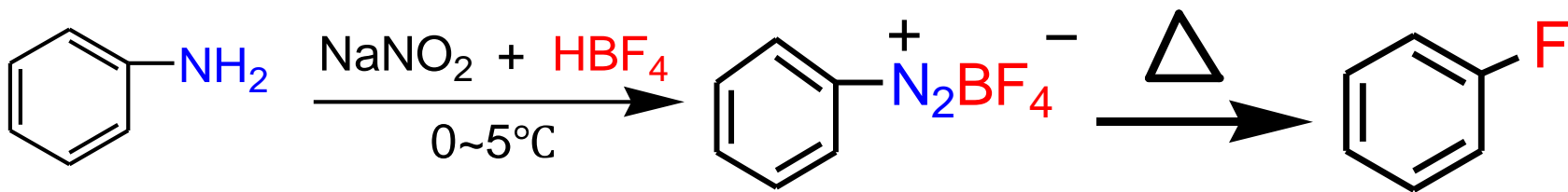
2. 被 Cl 取代



3. 被 Br 取代



4. 被 F 取代



西曼 (Schiemann) 反应



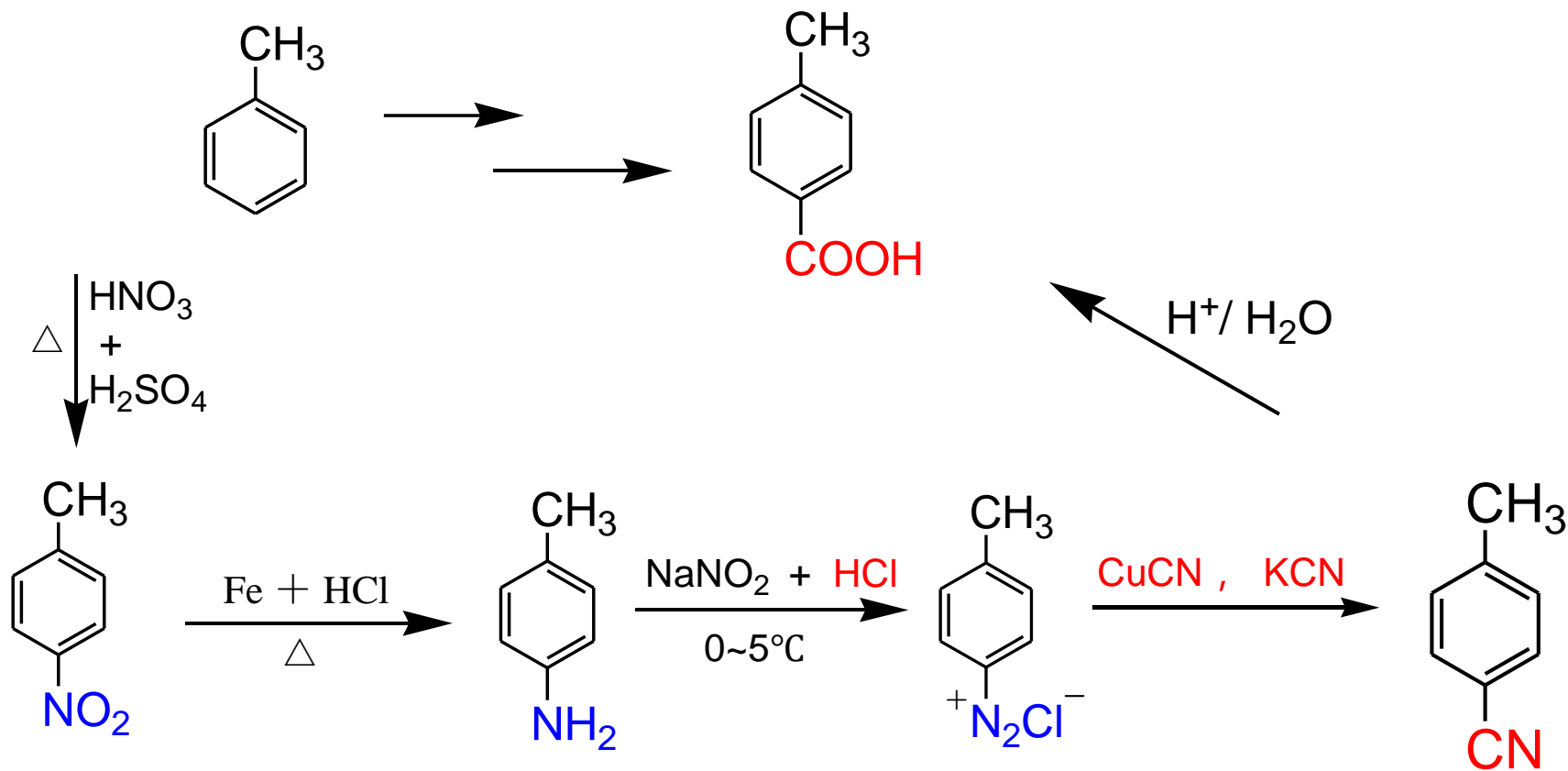
5. 被 CN 取代

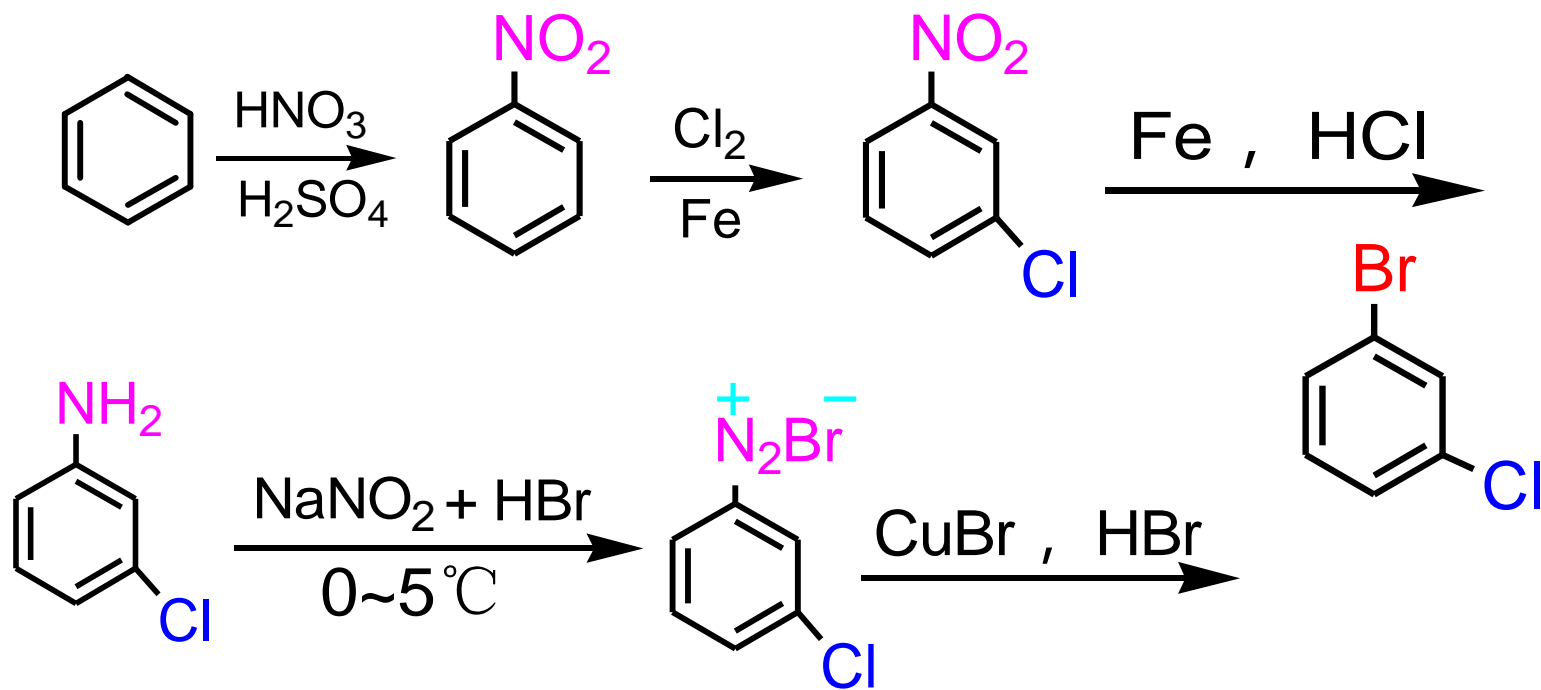
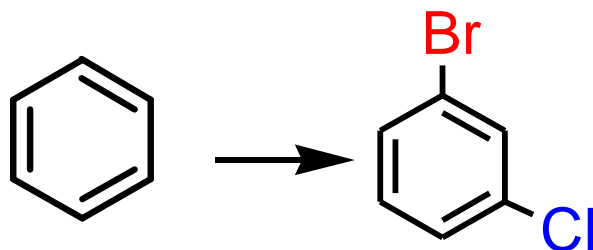


桑德迈耶尔 (Sandmeyer) 反应: 重氮盐溶液
在CuCl, CuBr, CuCN存在下分解, 分别生成芳
基氯、芳基溴、芳基腈。



6. 应用，合成通过亲电取代反应不能合成的化合物





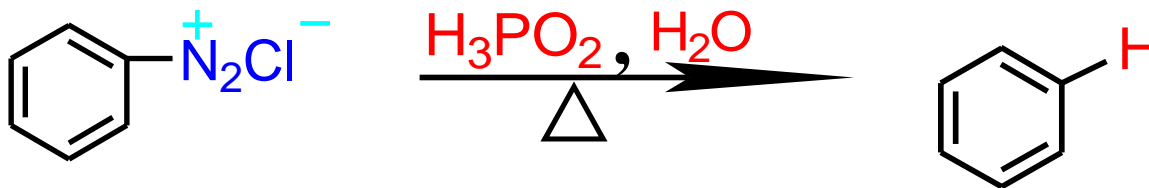


(三) 重氮基被氢原子取代

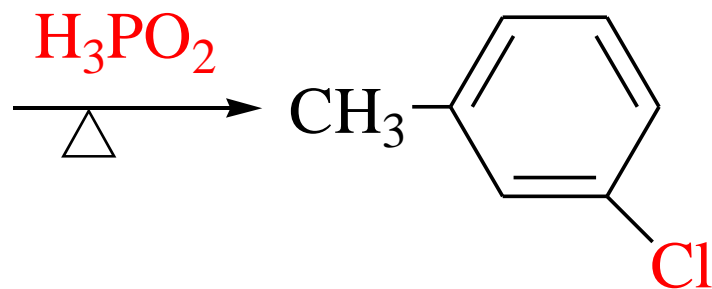
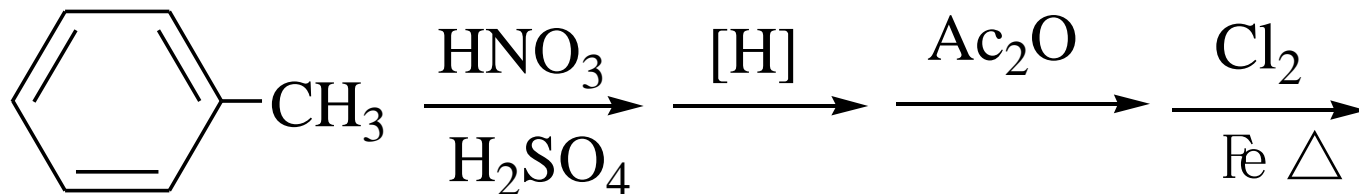
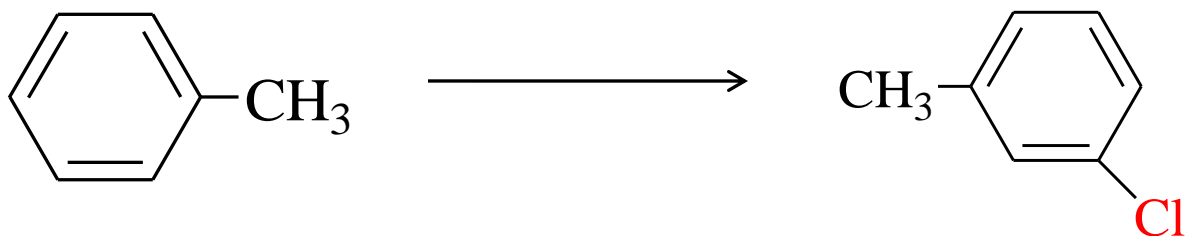


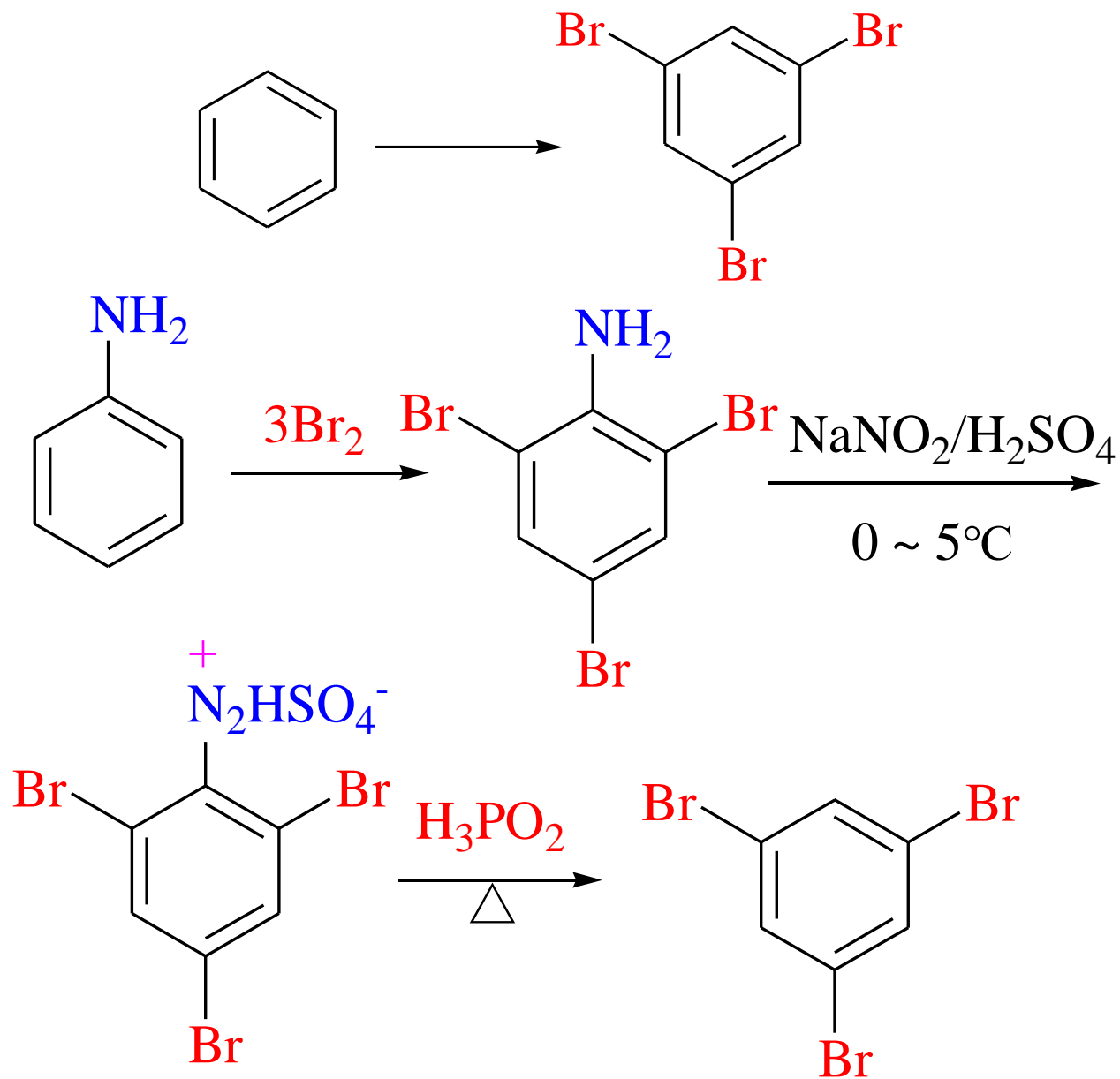
2. 试剂: ① $\text{H}_3\text{PO}_2, \Delta$ ② $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \Delta$
③ NaOH-HCHO

3. 反应式

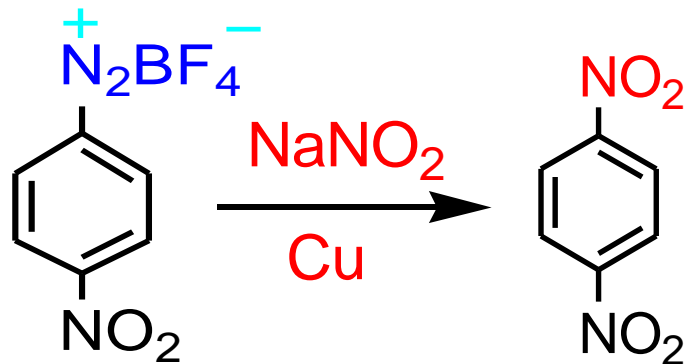


4. 应用

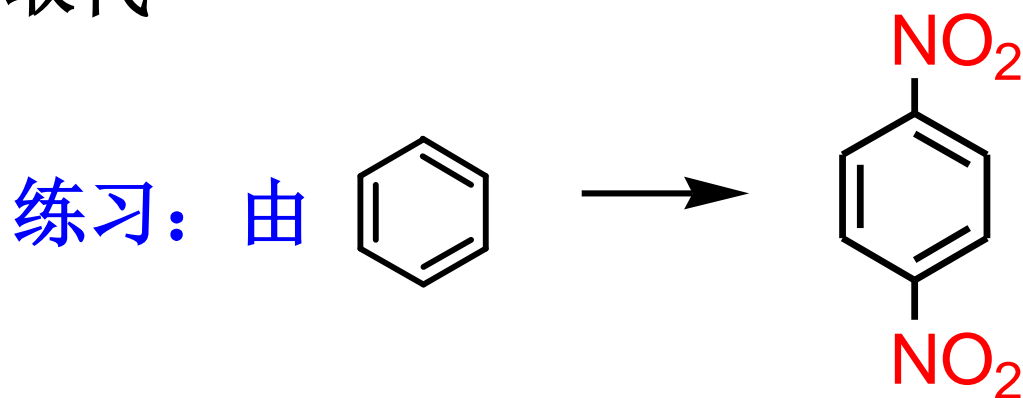


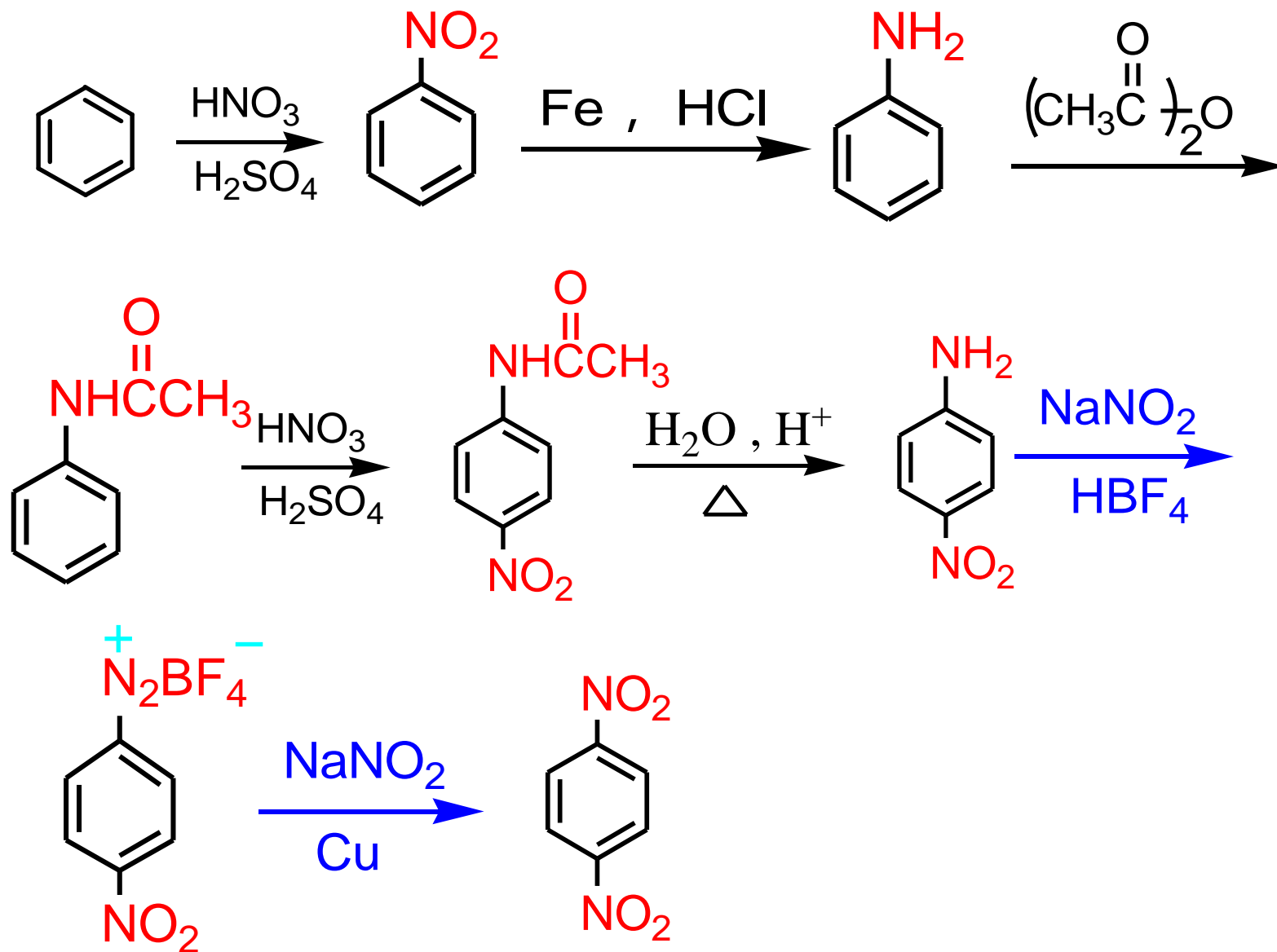


(四) 重氮基被—NO₂取代



芳香重氮氟硼酸盐用 NaNO_2-Cu 处理，重氮基被硝基取代



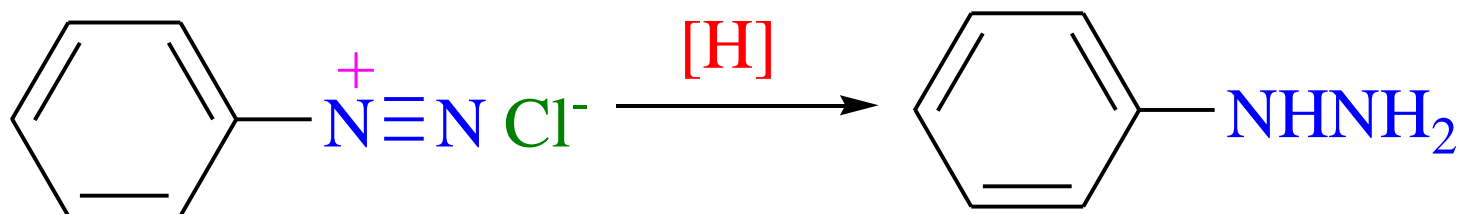




三、保留氮的反应

(一) 还原反应

1. 温和条件，生成苯肼



[H]

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 Na_2SO_3
 NaHSO_3
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

$\text{Sn} + \text{HCl}$

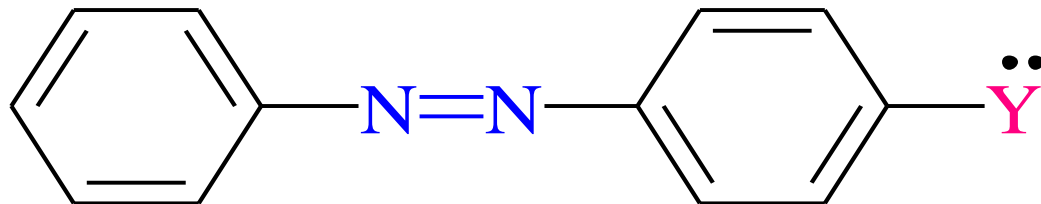
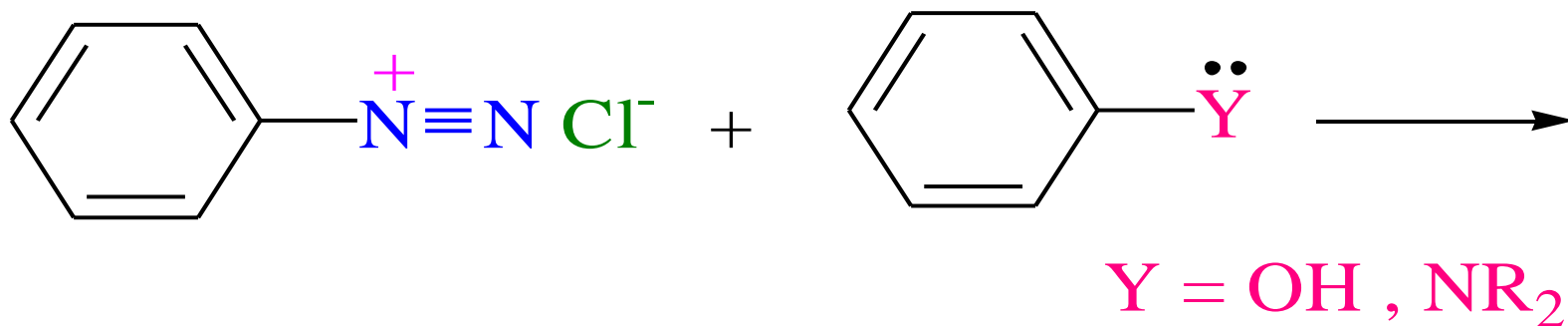
2. 强烈条件（ $\text{Zn} + \text{HCl}$ ），生成苯胺，无合成价值



(二) 偶联反应 (或偶合反应)

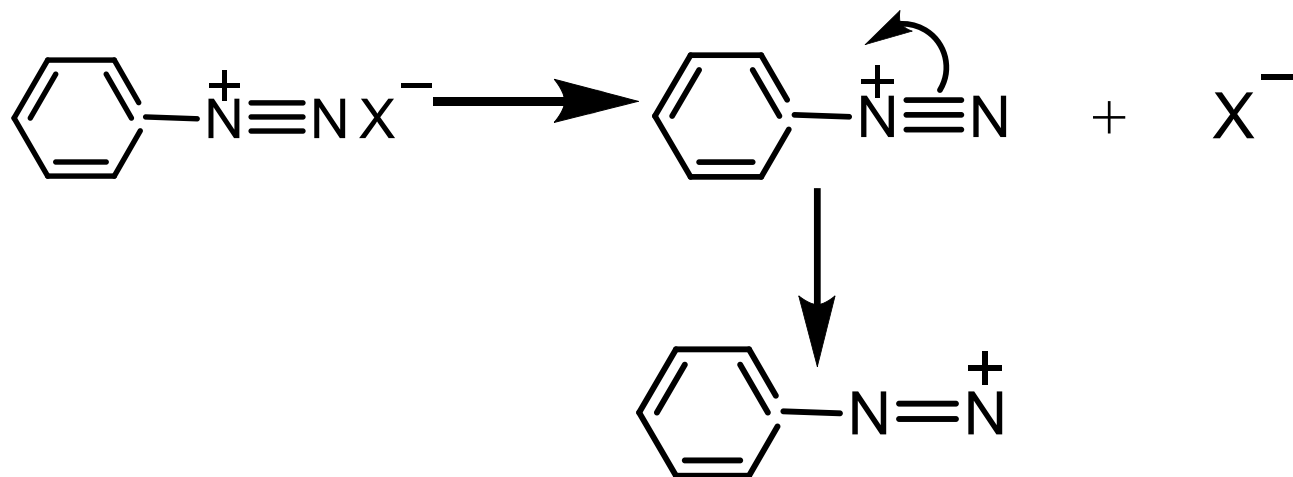
在低温条件下, 重氮盐和酚或芳胺生成偶氮化合物的反应

1. 反应式

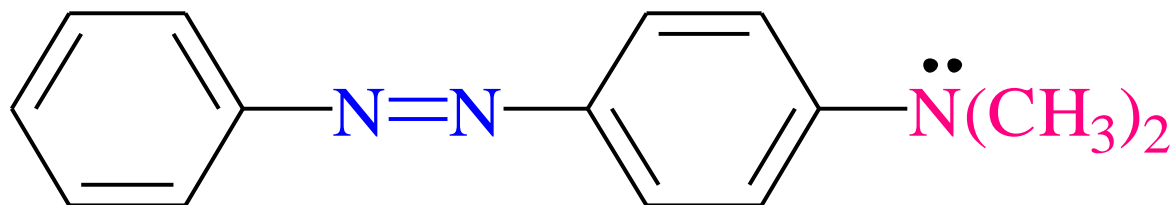
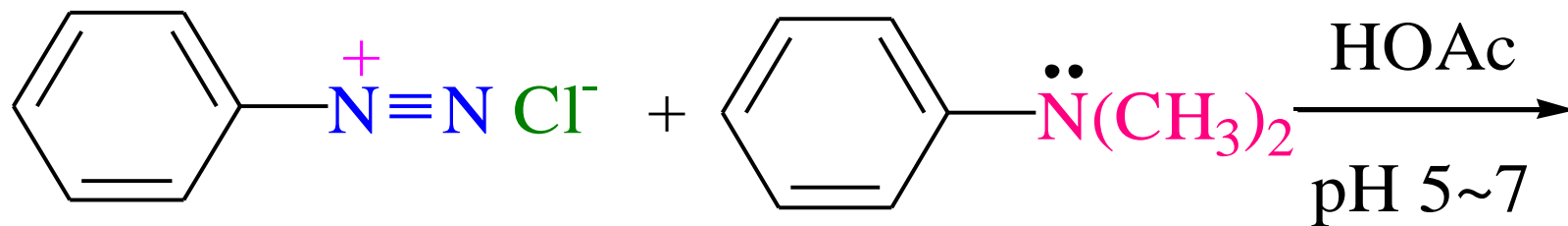
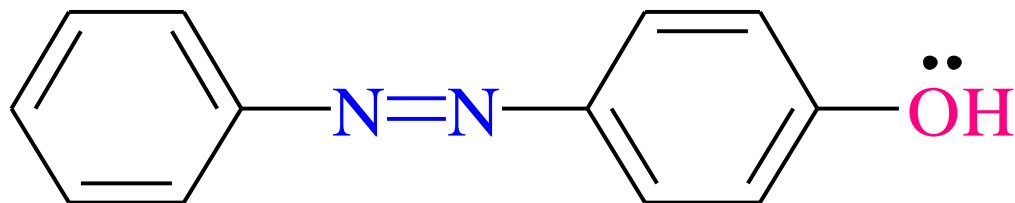
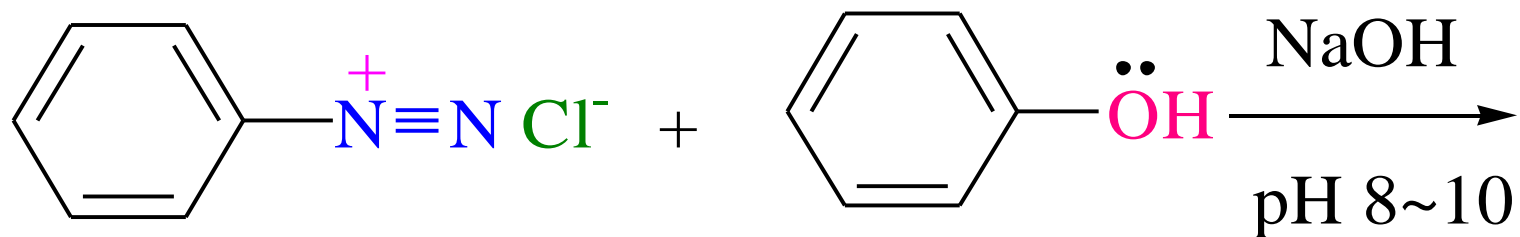


An azo compound

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



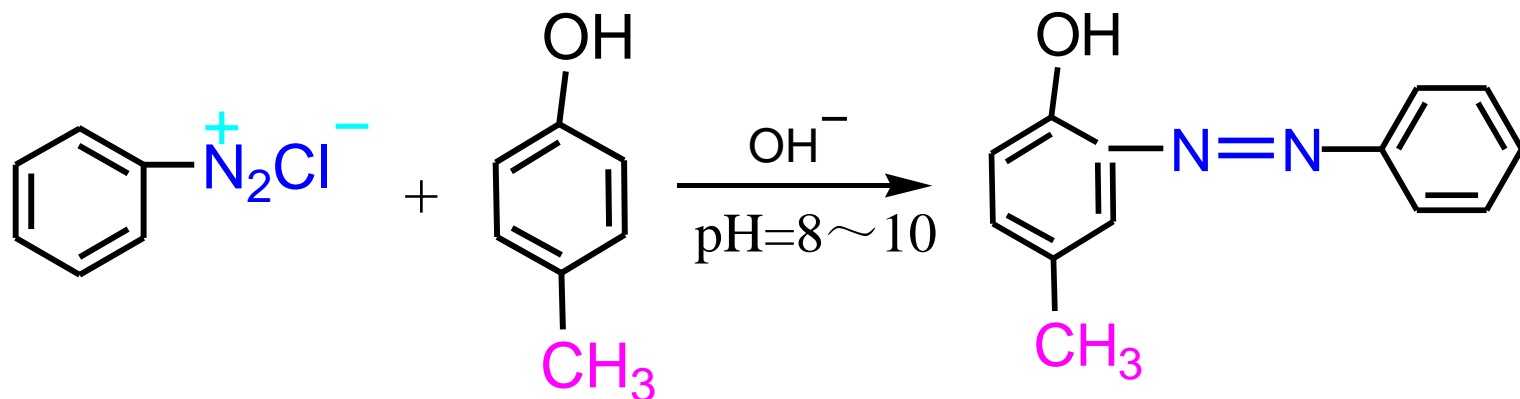


2. 偶联条件

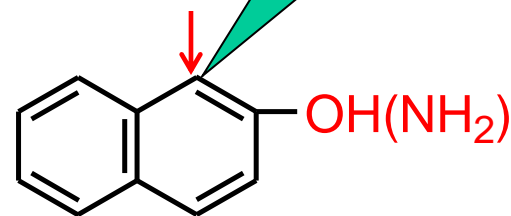
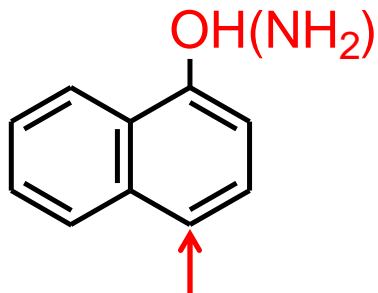
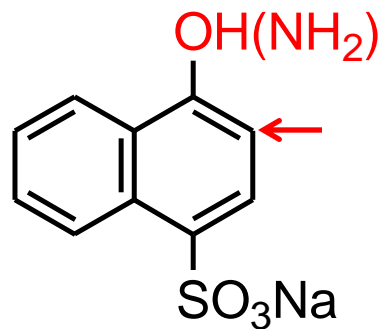
- 1) 酚在弱碱性中偶合, $\text{pH}=8\sim 10$, 偶联剂 NaOH
- 2) 胺在中性或弱酸性中, $\text{pH}=5\sim 7$, 偶联剂 HOAc

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

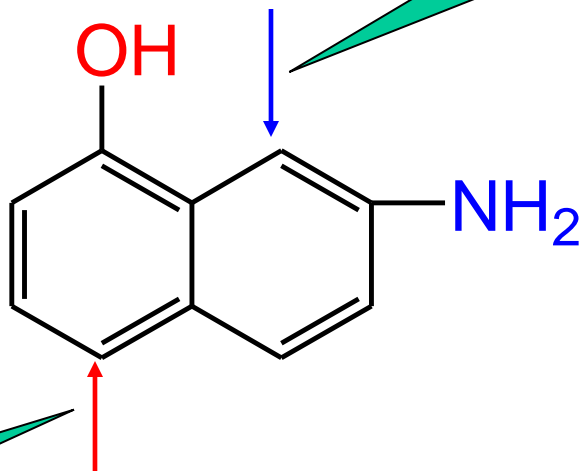


4) 萘环的偶合



若 α 位被占据，
不反应

pH= 5~7



pH=8~10



■ 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），芳香重氮化化合物的应用（被
卤素， $-\text{CN}$ ， $-\text{OH}$ ， $-\text{H}$ 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