



# 含氮有机化合物

## 目的要求

1. 掌握胺的结构、分类、命名及主要的化学性质。
2. 掌握重氮盐的制备和在合成上的应用。
3. 了解一些与医学有关的含氮化合物。

## 命名

1. 以胺为母体
2. 仲胺或叔胺选最长链烃基，命名为某胺，其它烃基看做N位取代基
3. 复杂胺，氨基看作为取代基

## 结构

1. N 原子  $sp^3$  不等性杂化
2. 苯胺结构 N 介于  $sp^2$  和  $sp^3$  杂化
3. 胺分子中 N 原子连有三个不同的原子或基团时，此 N 原子为**手性氮原子**（但室温下可以相互转化）

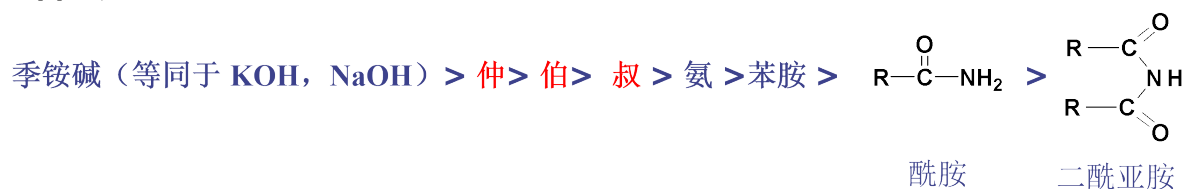
## 化学性质

### 胺碱性

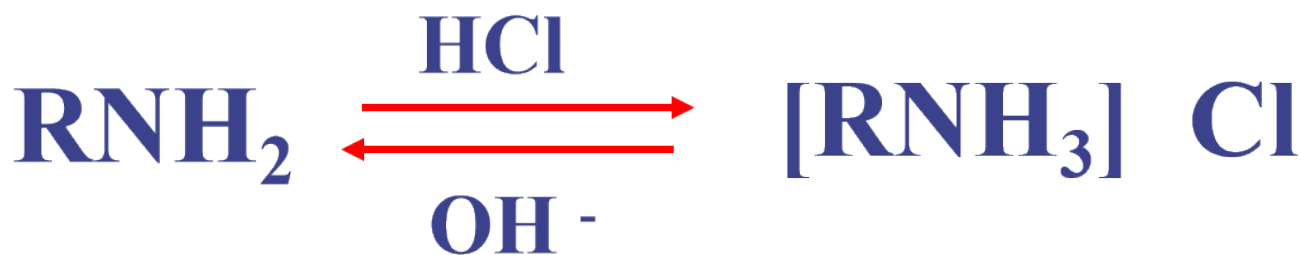
- $K_b$ :  $R-NH_2 + H_2O \rightleftharpoons R-NH_3^+ + OH^-$
- $pK_b = -\log K_b$ , 越小碱性越强
- $pK_a + pK_b \approx 14$  (共轭酸/碱互补)
- **强弱顺序**: 脂肪胺  $> NH_3 \gg$  芳香胺
  - 脂肪胺: +I 推电子,  $pK_b \approx 3-5$
  - 芳香胺: 共振吸电子,  $pK_b \approx 7-10$

单一因素	机理关键词	碱性强 → 弱的次序	速记语
水化效应	铵阳离子 N-H...O 氢键条数 ↑ → 稳定 ↑	伯胺 > 仲胺 > 叔胺	“绑水绳”
电子效应	烷基 +I 推电子↑; 苯环 p-π 共振吸电子↓	叔胺 > 仲胺 > 伯胺 > NH <sub>3</sub> > 芳香胺	“给/抢电子”
空间效应	大基团挡住 H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> , 进攻难	伯胺 > 仲胺 > 叔胺	“挡路”

## 综合三力

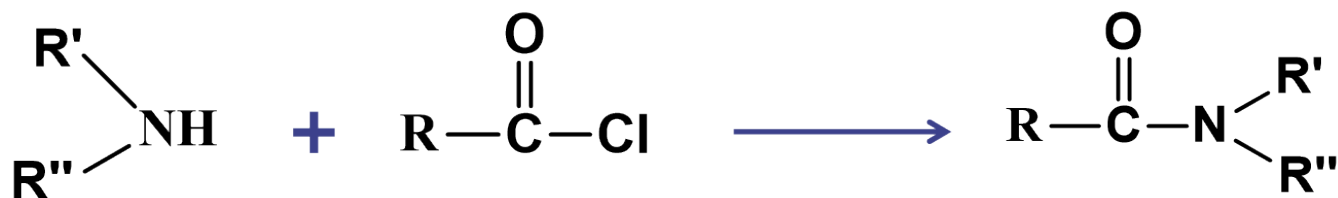
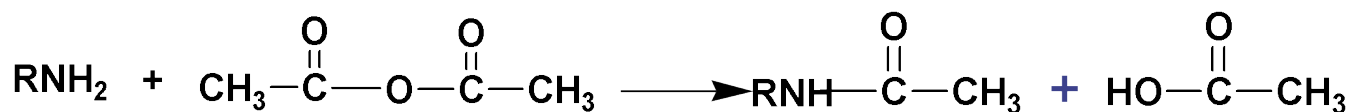


## 成盐反应



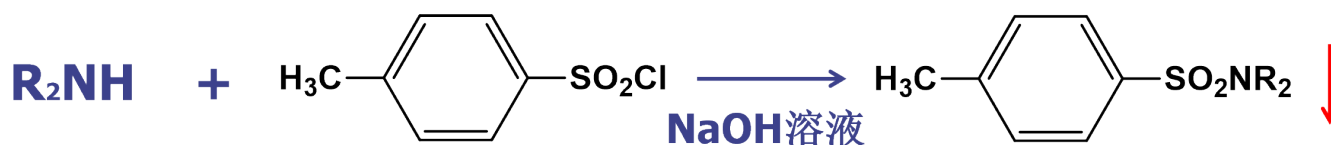
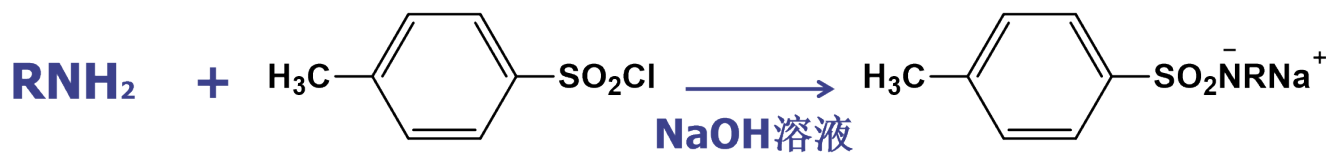
- 与**强酸成盐**，与**强碱**可重新析出胺。
- 成盐应用：分离、提纯难溶性的胺
- 制药业：增加胺的水溶性

## 酰化反应



- 叔胺分子不发生酰化反应
- 酰胺水解又可生成原来的胺，所以胺的酰化反应常用来保护氨基。

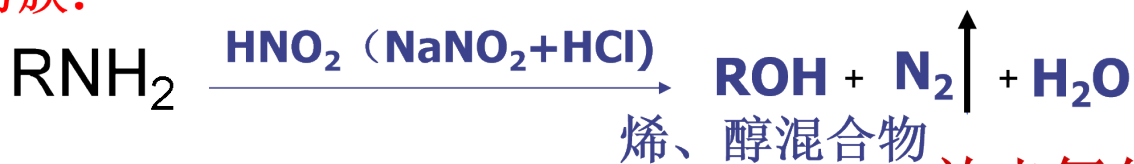
## 磺酰化反应



胺	与 p-TsCl 的反应	在 NaOH 溶液中	加稀 HCl 后	结论
伯胺 R-NH <sub>2</sub>	生成 R-NH-SO <sub>2</sub> Ts (仍有 N-H)	溶解 (生成钠盐)	再沉淀	“溶 → 沉”
仲胺 R <sub>2</sub> -NH	生成 R <sub>2</sub> -N-SO <sub>2</sub> Ts (无 N-H)	不溶	仍不溶	“始终沉”
叔胺 R <sub>3</sub> -N	不发生反应	油状浮层	被酸质子化 → 溶解	“不反应，遇酸溶”

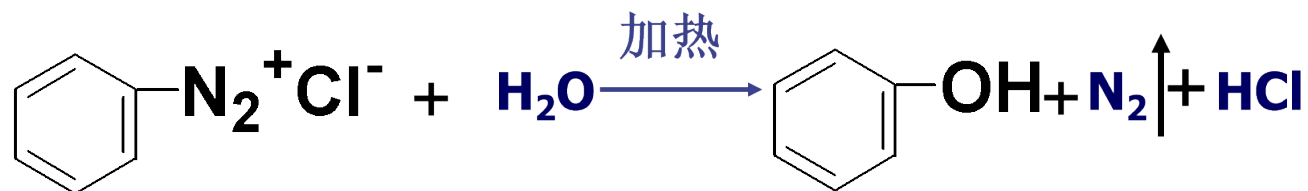
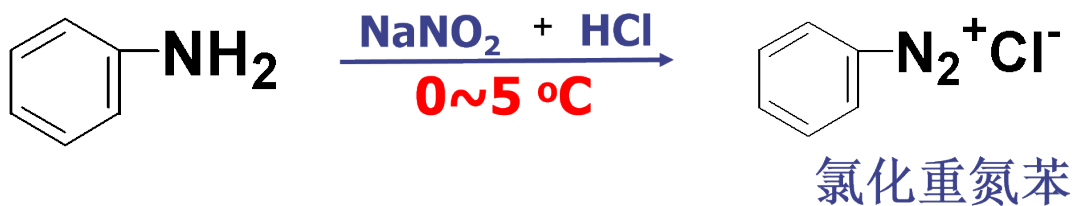
## 与亚硝酸的反应

脂肪族：

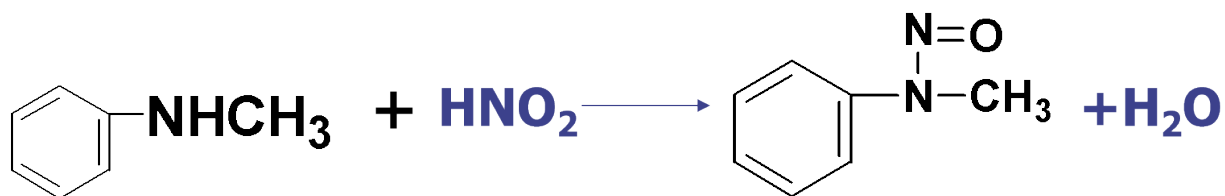


放出氮气

芳香族：

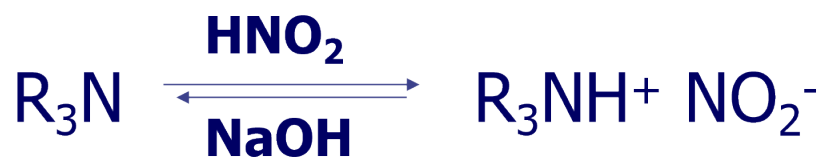


N-亚硝基二某胺 黄色油状物



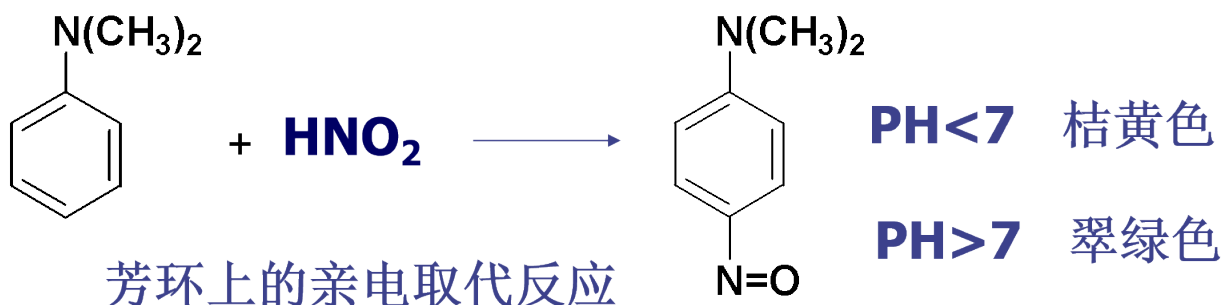
N-甲基-N-亚硝基苯胺 黄色油状物

脂肪族:



不稳定易水解的盐（溶于水）

芳香族:

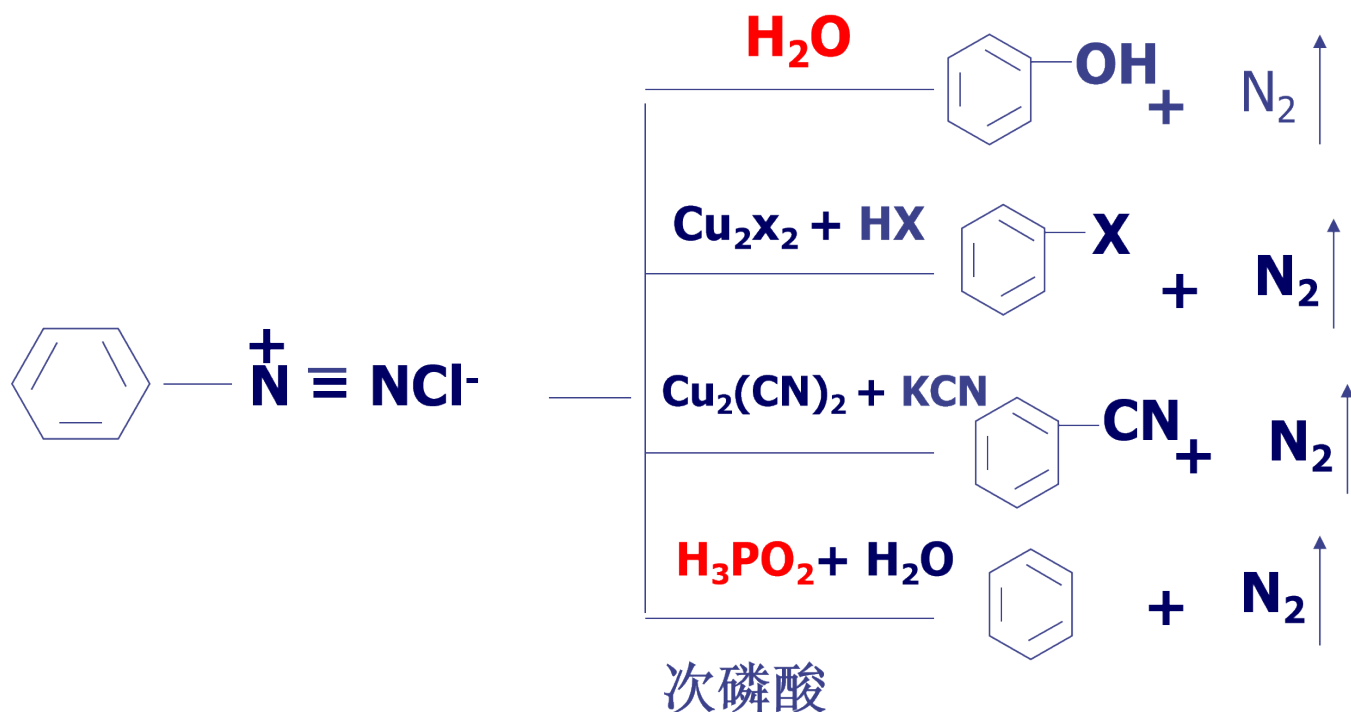


## N, N - 二甲基对亚硝基苯胺

胺种类	典型条件	关键中间体 / 产物	现象 & 考点	写方程式小
伯胺 ①脂肪 $\text{R-NH}_2$	稀酸、常温 $\text{HNO}_2$ 现配	$\text{R-N}_2^+ \rightarrow$ 立即崩解 $\rightarrow$ $\text{R-OH} + \text{N}_2 \uparrow$	冒大量 $\text{N}_2$ 气泡 $\rightarrow$ 实验“定伯胺”	别忘 “+ $\text{H}_2\text{O}$ ” 出水
②芳香 $\text{Ar-NH}_2$	$0-5^\circ\text{C}$ 、稀 $\text{HCl}$ ( $\text{NaNO}_2$ / $\text{HCl}$ 拟 $\text{HNO}_2$ )	芳香重氮盐 $\text{Ar-N}_2^+\text{Cl}^-$ (较稳定)	叫 重氮化反应; 后续可偶联、取代	温度写 $0-5^\circ\text{C}$ , 产物写 “ $\text{N}_2^+\text{Cl}^-$ ”
仲胺 $\text{R}_2\text{-NH}$	弱酸、 $0-25^\circ\text{C}$	N-亚硝基胺 $\text{R}_2\text{N-N=O}$ (黄油状)	无气体; 黄油状油层——鉴别仲胺	产物写 “+ $\text{H}_2\text{O}$ ” 易漏!
叔胺 $\text{R}_3\text{-N}$	稀酸	仅 质子化 $\text{R}_3\text{NH}^+\text{NO}_2^-$ (易水解)	无明显现象; 生成盐易溶	写平衡符号 “ $\rightleftharpoons$ ”, 注“不
叔芳香胺 $\text{Ar}_3\text{-N}$	弱酸 ~ 中性	芳环 对位电偶氮化 (p- $\text{NO}$ )	溶液 $\text{pH} < 7$ 黄棕; $\text{pH} > 7$ 绿	可考“颜色 $\text{pH}$ 变”

# 重氮盐

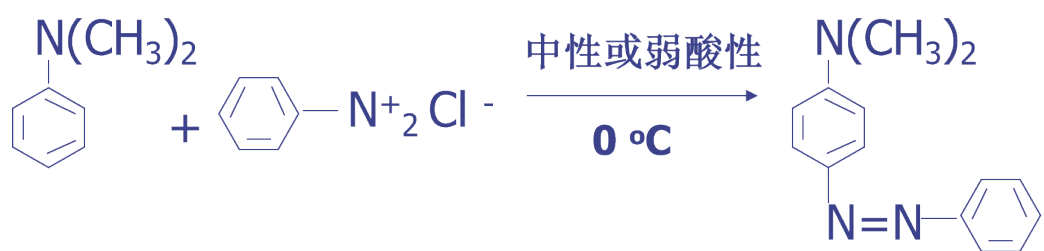
1. N原子：sp 杂化
2. C – N – N键呈线型结构



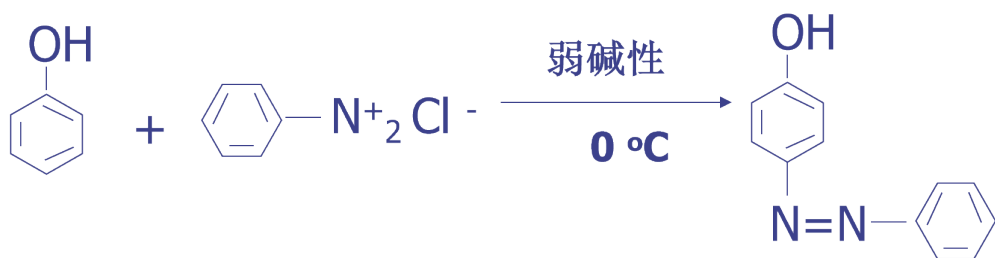
- $-\text{N}\equiv\text{N}^+$  = 超强 -I + 离去基
- C-N 键极性大 → 一加热/给亲核就断，喷  $\text{N}_2$

### 3. 偶联反应(亲电反应)

- 重氮正离子为较弱的亲电试剂
- 只能与芳胺和酚（活性较高的芳环）发生亲电取代反应
- 偶联反应发生的位置：对位优先，对位被占，则在邻位



**4-二甲氨基偶氮苯（黄色）**



**对羟基偶氮苯（橘黄色）**