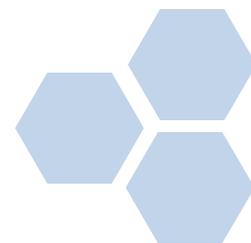




有机化学

健康管理学院 邓华明



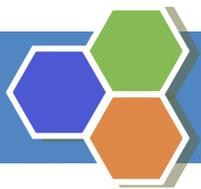


第十一章 含氮化合

学习目标

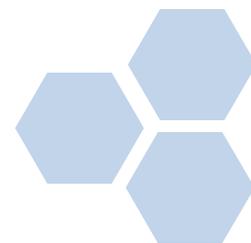
- 1 . 掌握胺的分类及命名；
- 2 . 掌握芳香族硝基化合物化学性质及其在有机合成上的应用，理解硝基对苯环上邻、对位基团的影响及其原因；
- 3 . 掌握胺的化学性质及氨基的保护在有机合成上的应用；
- 4 . 掌握重氮盐的化学性质及其在有机合成上的应用；
- 5 . 掌握脘的化学性质；
- 6 . 了解硝基化合物、胺、重氮化合物和偶氮化合物及脘的物理性质。





含氮化合物就是分子中含有 C-N 键的有机化合物。有时，分子中含有 C-O-N 的化合物，如硝酸酯、亚硝酸酯等也归入此类。

含氮化合物的种类很多，如硝基化合物、胺、酰胺、重氮化合物、偶氮化合物、腈、脞、胍、胼、硝酸酯等。



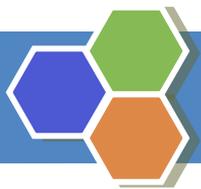
烃分子中的氢原子被硝基（ $-\text{NO}_2$ ）取代后生成的化合物，称为硝基化合物。一元硝基化合物的通式是 RNO_2 或 ArNO_2 ，它与亚硝酸酯（ R-ONO ）互为同分异构体。

一、硝基化合物的分类与命名

（一）硝基化合物的分类

1. 根据硝基的数目：分为一元硝基化合物和多元硝基化合物；
2. 根据与硝基相连的烃基结构的不同，可分为脂肪族硝基化合物和芳香族硝基化合物；
3. 根据与硝基相连的碳原子的种类的不同，又可分为伯、仲、叔硝基化合物（或简称 1o，2o，3o 硝基化合物）。



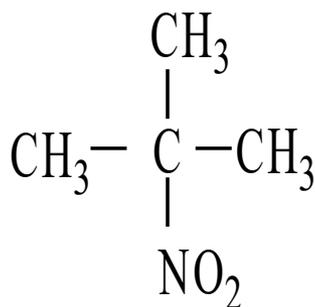


(二) 硝基化合物的命名

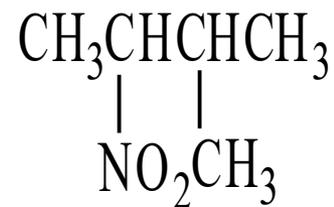
硝基化合物的命名原则与卤代烃相似，即以烃基为母体，硝基为取代基。



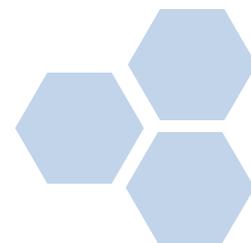
硝基乙烷

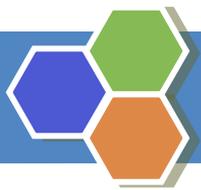


2-甲基-2-硝基丙烷

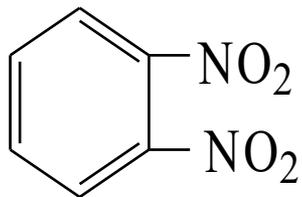


2-甲基

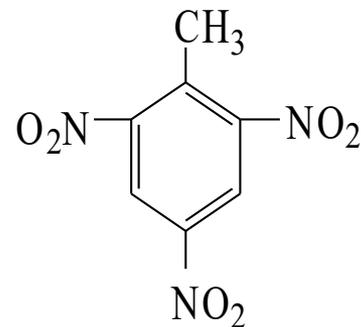




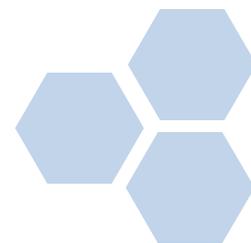
对硝基甲苯

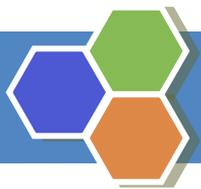


邻二硝基苯



2, 4, 6-三硝基甲苯



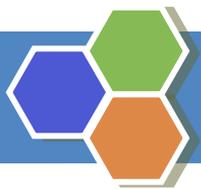


二、硝基化合物的性质

(一) 硝基化合物的物理性质

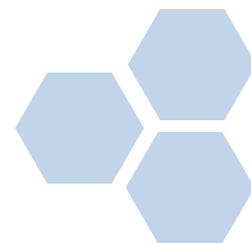
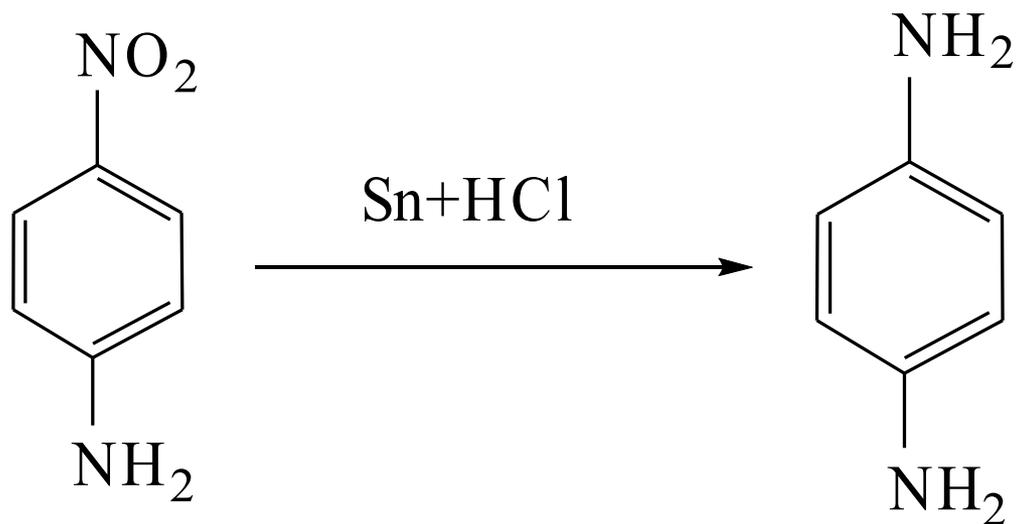
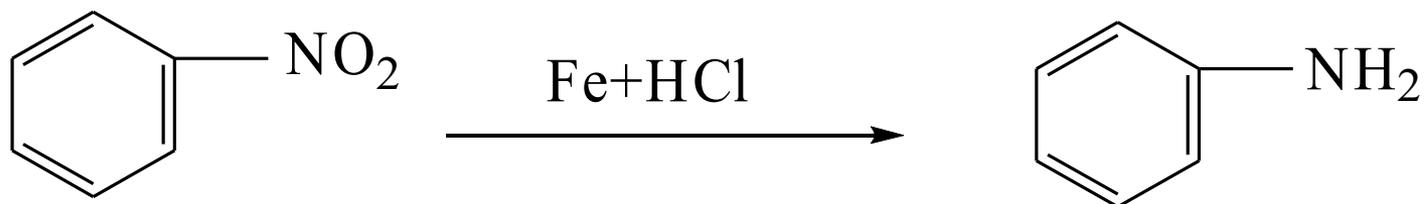
脂肪族硝基化合物是无色而具有香味的液体，难溶于水，易溶于醇和醚等有机溶剂。芳香族硝基化合物一般为淡黄色固体，也有少数一硝基化合物是高沸点的液体，它们具有苦杏仁味。硝基化合物的相对密度都大于1，不溶于水，而溶于有机溶剂。多硝基化合物在受热时易分解而发生爆炸。芳香族硝基化合物一般都有毒性，无论是吸入或是皮肤接触都能导致中毒，在使用时应注意防护。

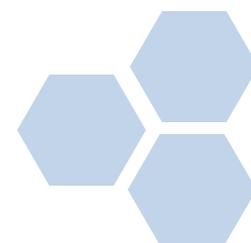
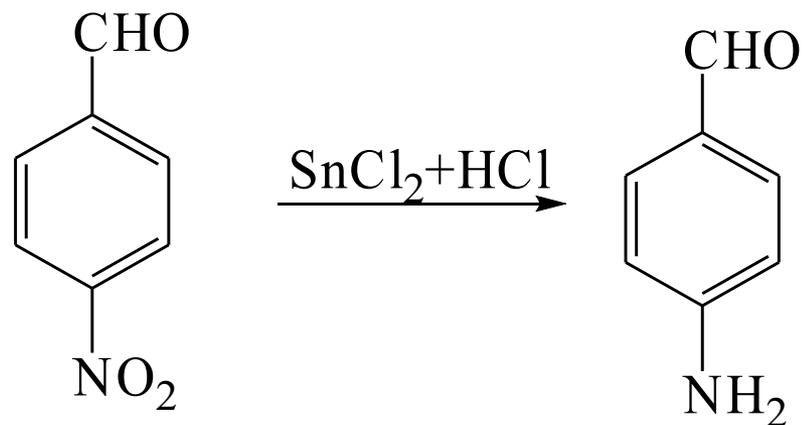
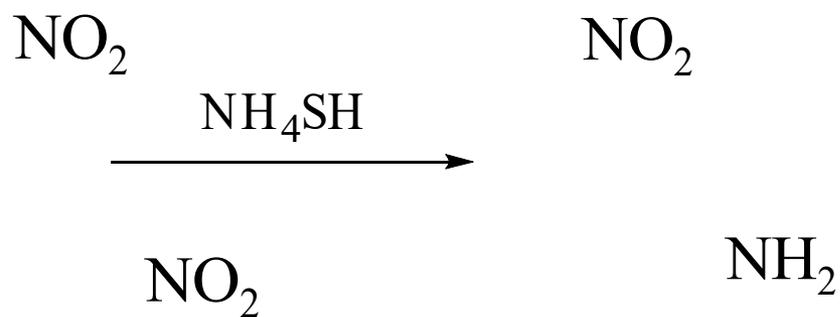
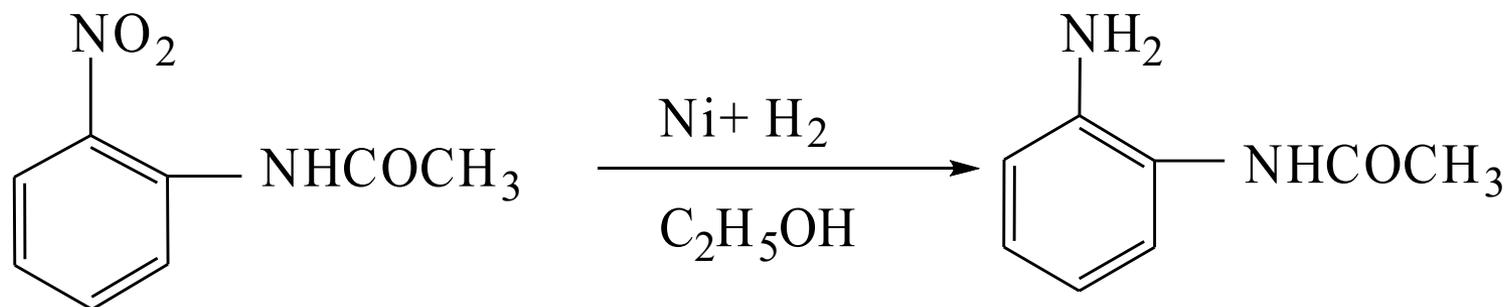
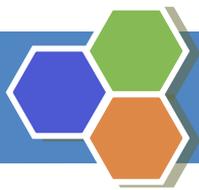


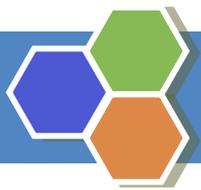


(二) 硝基化合物的化学性质

1. 硝基的还原反应





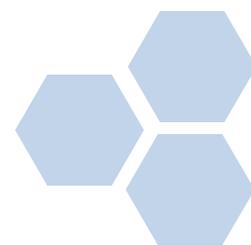


2. 硝基对 α -氢原子的影响

脂肪族硝基化合物中，含有 α -氢原子的伯或仲硝基化合物能与强碱作用生成盐，从而溶于碱中。



硝基化合物的这种性质可用于分离提纯具有 α -氢的硝基化合物。



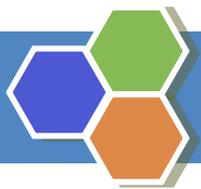


3。硝基对苯环上取代基的影响

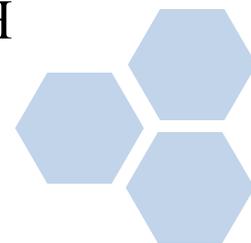
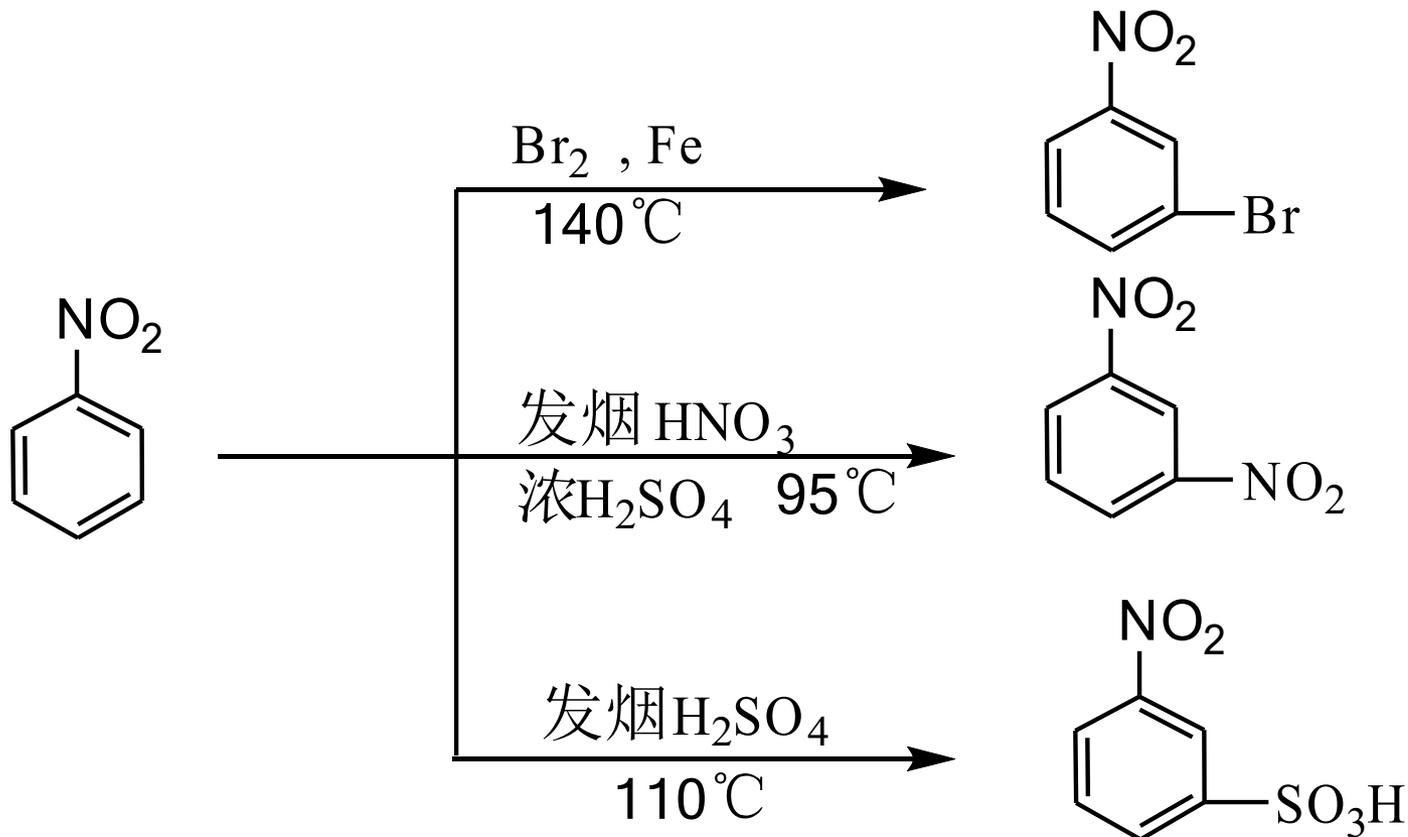
硝基取代苯分子中的氢原子后，由于硝基是强的间位定位基，与苯环之间存在吸电子的共轭效应和诱导效应，使苯环上的电子云密度降低，尤其是邻位和对位降低得很多，不利于亲电试剂的进攻，使得苯环钝化，硝基苯类化合物的亲电取代反应较难进行。同时硝基对苯环上的其他取代基也发生极大的影响。

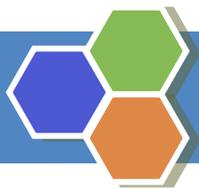
(1) 硝基对苯环上亲电取代反应的影响



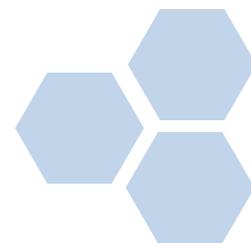
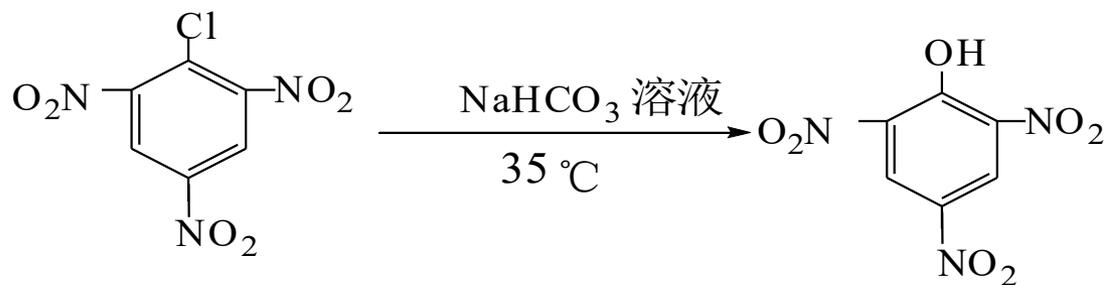
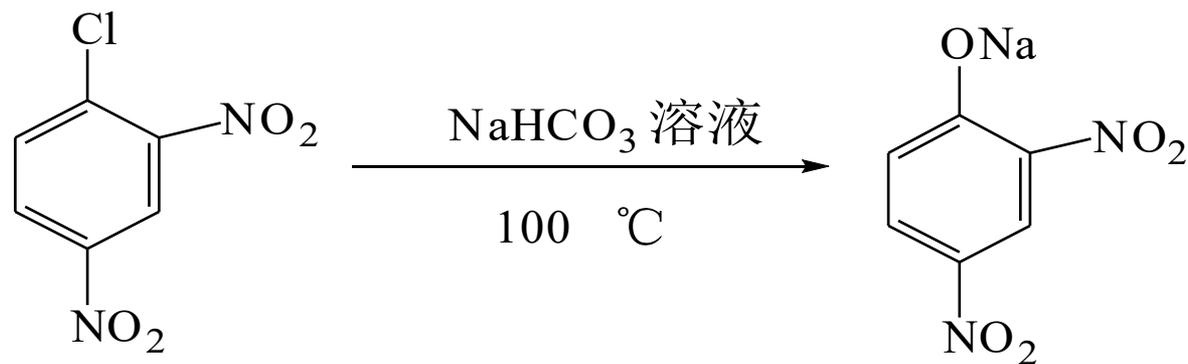
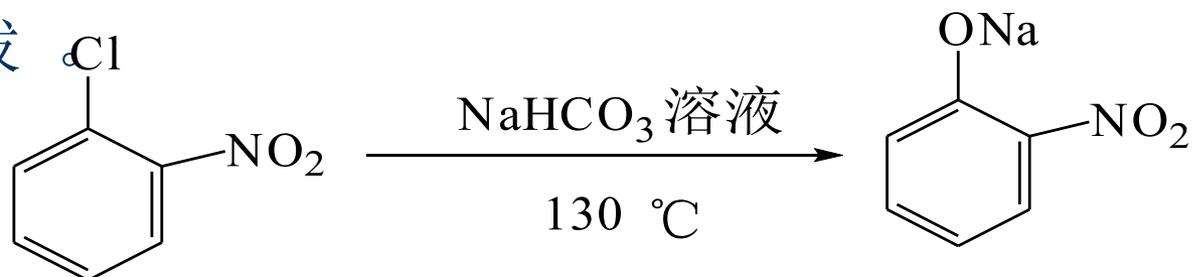


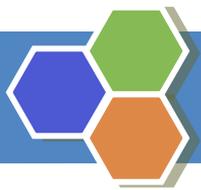
硝基苯的亲电取代反应活性比苯低，其卤化、硝化、磺化都比苯难得多，需要在高温下才能进行。



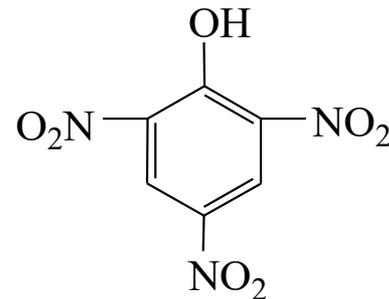
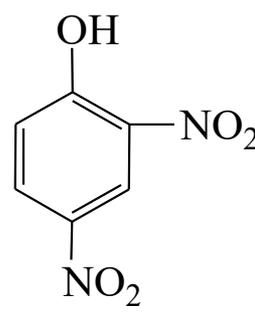
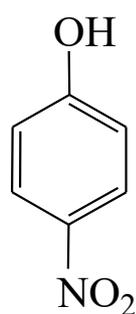
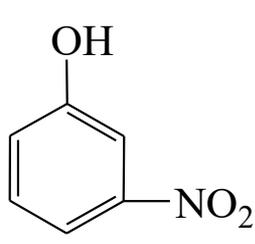
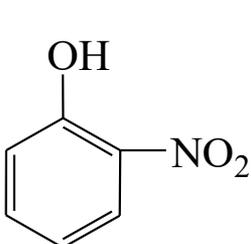
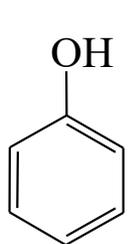


(2) 硝基对苯环上邻、对位卤原子的影响： 苯环上的卤原子很不活泼





(3) 硝基对苯环上酚羟基酸性的影响



pK_a

10.00

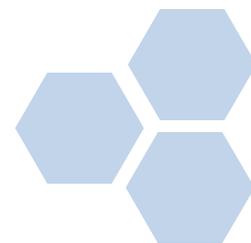
7.21

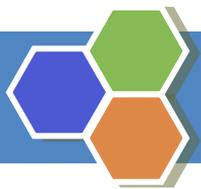
8.00

7.16

4.00

0.71





三、重要的硝基化合物

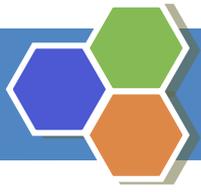
(一) 硝基苯

硝基苯是淡黄色、有苦杏仁气味的油状液体，沸点是 210.8°C ，熔点 5.7°C ，难溶于水，易溶于苯、乙醇、乙醚等大多数有机溶剂，其本身也可作为溶剂使用。硝基苯蒸气有毒，使用时要小心。

(二) 2, 4, 6-三硝基苯酚

2, 4, 6-三硝基苯酚为淡黄色片状晶状，有强烈的苦味，且其酸性接近无机强酸，因而俗称苦味酸。熔点 122°C ，能溶于热水、乙醇、苯、乙醚等。干燥的苦味酸受到振动可发生爆炸。本品可用于制造炸药、染料等。

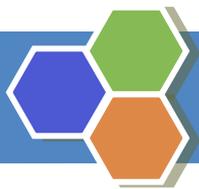




(三) 2, 4, 6-三硝基甲苯 (TNT)

2, 4, 6-三硝基甲苯是黄色晶体，熔点为 80°C ，熔融后不分解，受震动也相当稳定，经引爆剂引发才发生爆炸，是一种优良的炸药。

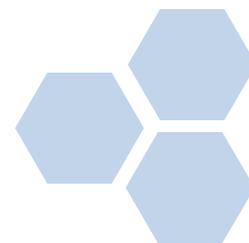


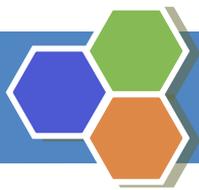


第二节 胺

胺类是指氨分子中的氢原子被烃基取代而生成的一系列衍生物。

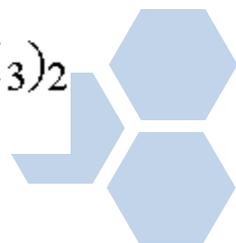
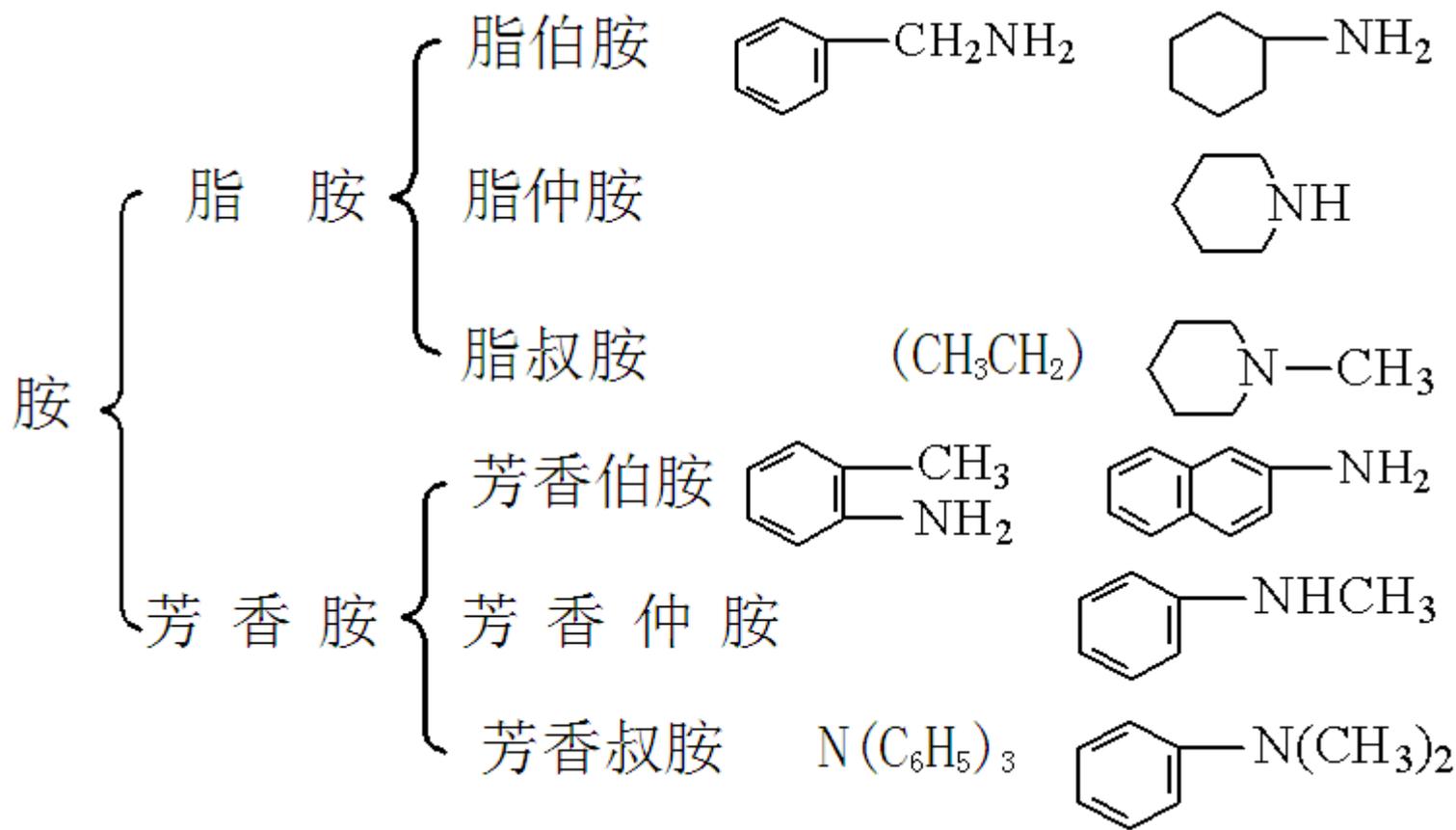
例如： RNH_2 、 R_2NH 、 R_3N

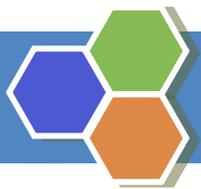




一、胺的分类、构造异构和命名

(一) 胺的分类





此外，胺能与酸作用生成胺盐。铵盐分子中的四个氢原子被四个羟基取代后的产物叫做季铵盐，其相应的氢氧化物叫做季铵碱。

例如：



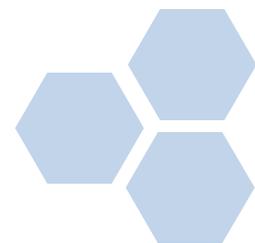
季铵盐

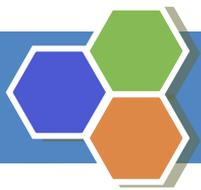


胺盐



季铵碱





2. 胺的命名

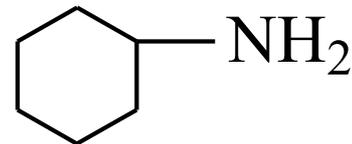
(1) 简单胺的命名法 以胺为母体，在烃基名称后面加“胺”字，称为“某胺”。



叔丁胺



苯甲胺（苄胺）

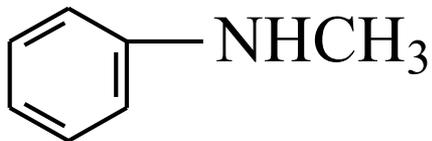


环己胺

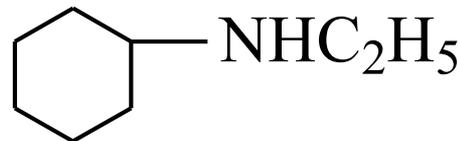
若在仲胺或叔胺中，如果氮原子同时连有环基和烷基，命名时烷基作为取代基并在烷基的名称前加符号“*N*”，表示其位置。



甲异丙胺



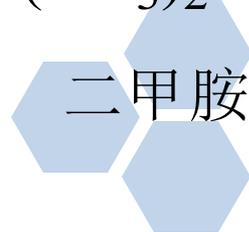
N-甲基苯胺

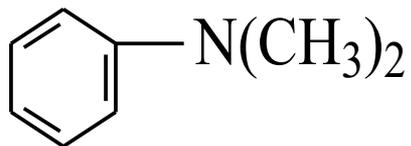


N-乙基环己胺



二甲胺





N,N-二甲基苯胺



三苯胺

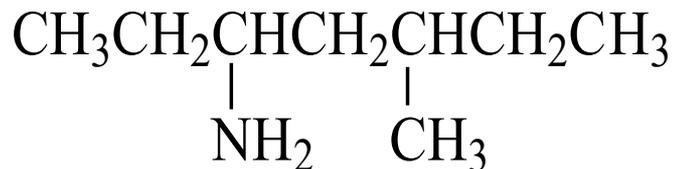


三甲胺

(2) 复杂胺的命名法
及取代氨基作为取代基。

例如：

复杂的胺命名时是以烃为母体，氨基

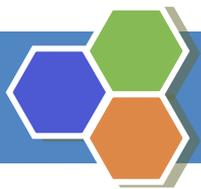


3-甲基-5-氨基庚烷

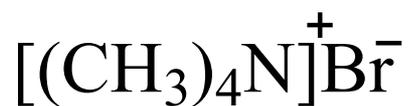


2-甲基-4-二甲氨基己烷





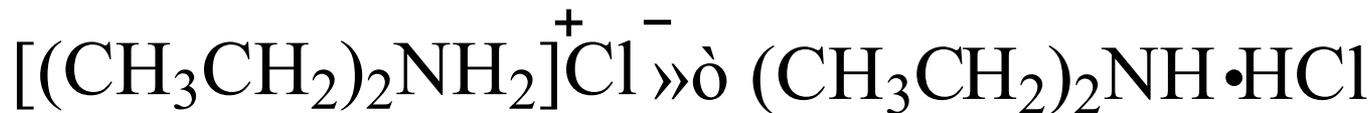
(3) 胺盐、季铵盐和季铵碱的命名 他们的命名与无机盐、无机碱的命名原则相似。例如：



溴化四甲铵

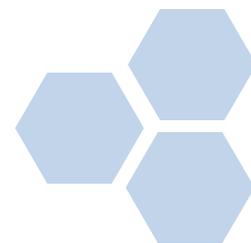


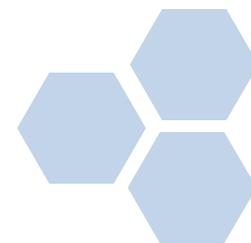
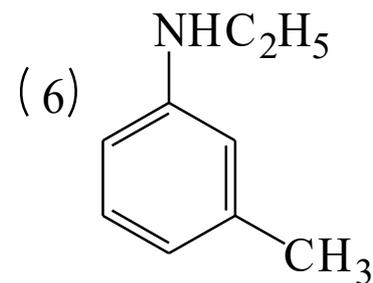
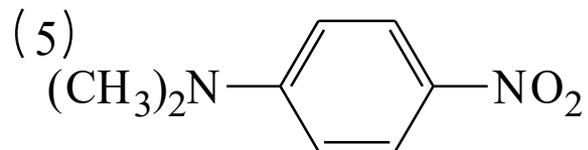
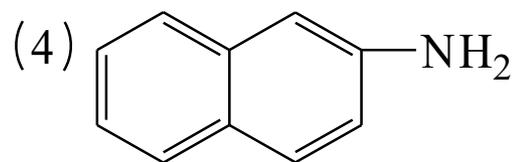
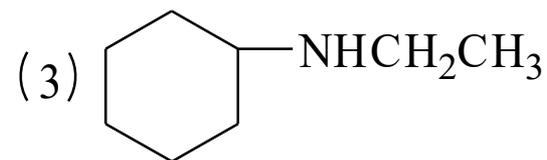
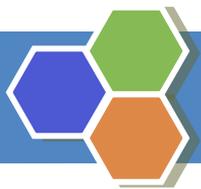
氢氧化二甲基二乙铵

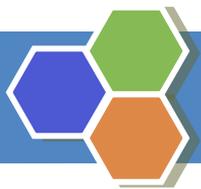


氯化二乙铵

(或二乙胺盐酸盐)







二、胺的性质

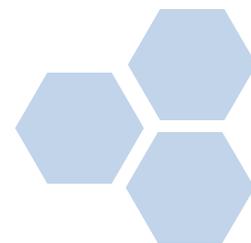
1。物理性质（自学）

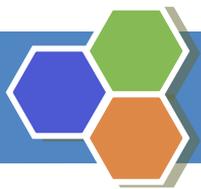
2。胺的化学性质

（1）碱性与成盐

不同胺的碱性强弱的一般规律为：

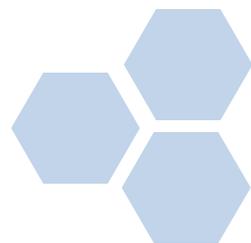
脂胺（仲 > 伯 > 叔） > 氨 > 芳香胺（苯胺 > 二苯胺 > 三苯胺）

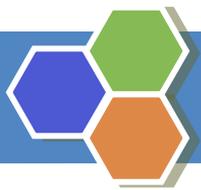




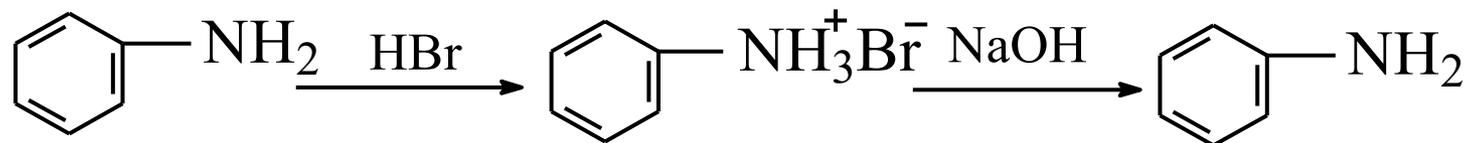
当芳胺的苯环上连有给电子基时，可使其碱性增强，而连有吸电子基时，则使其碱性减弱。例如，下列芳胺的碱性强弱顺序为：

对甲苯胺 > 苯胺 > 对氯苯胺 > 间硝基苯胺 > 对硝基苯胺





(2) 成盐及应用



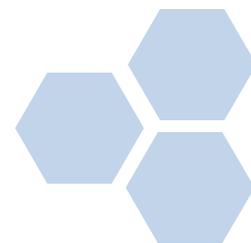
不溶于水

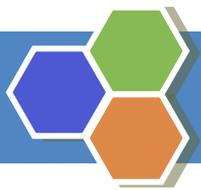
不溶于水

溶于水

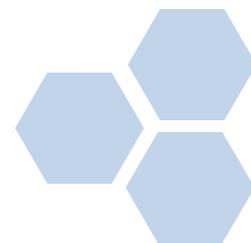
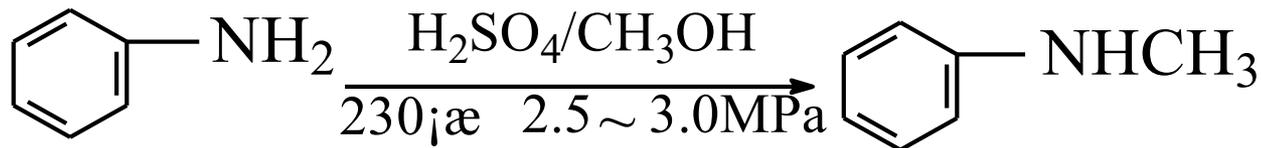
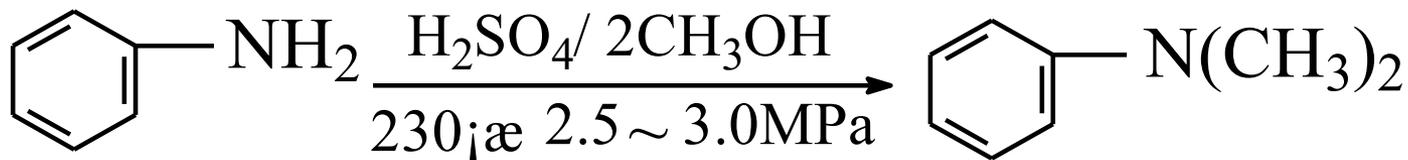
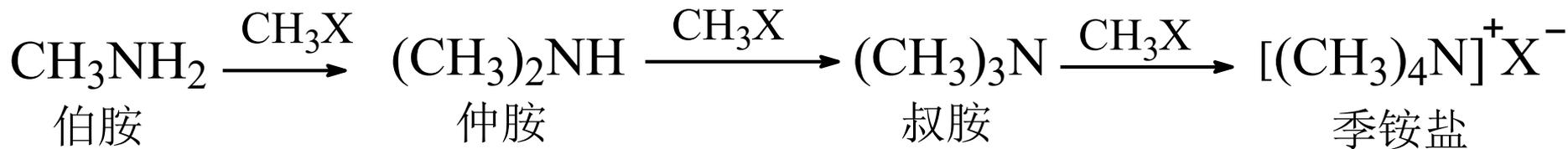
利用这一性质可分离、提纯和鉴别不溶于水的胺类化合物。

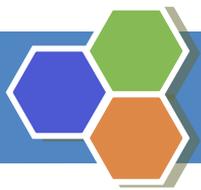
由于铵盐的水溶性较大，所以含有氨基、亚氨基或取代氨基的药物常以铵盐的形式供用。





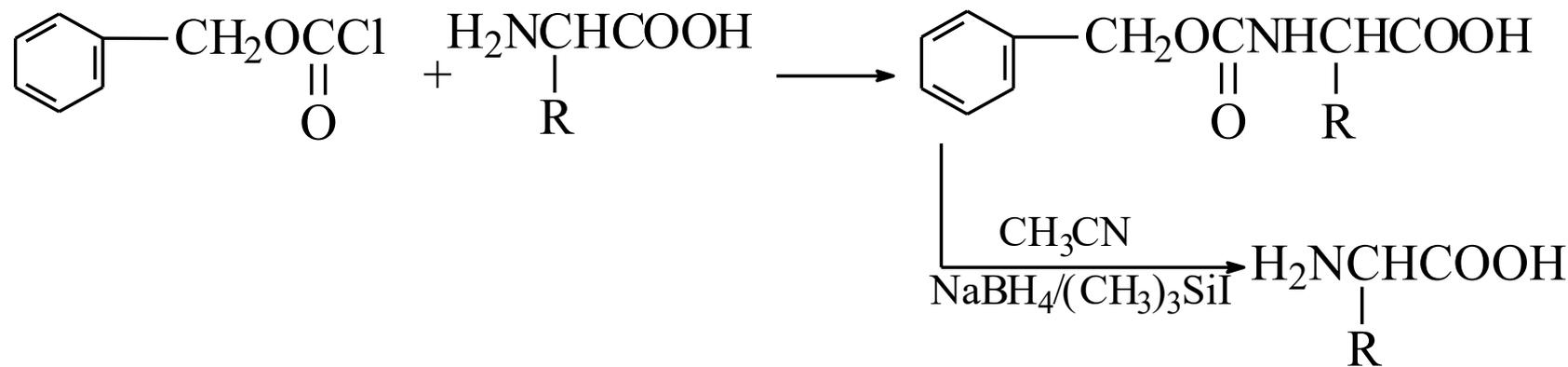
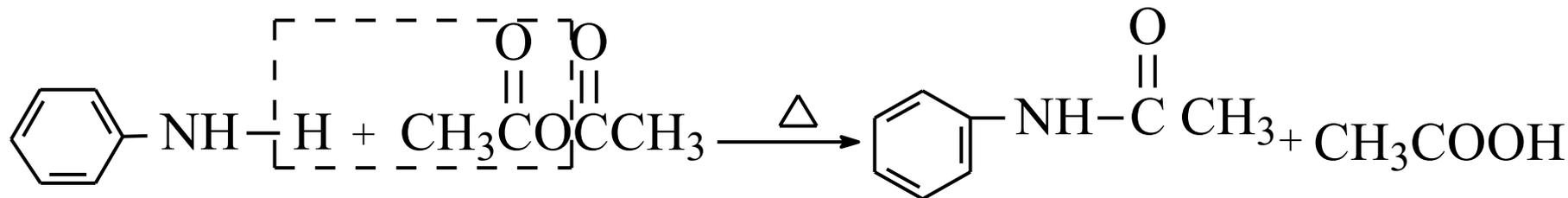
(2) 烷基化反应



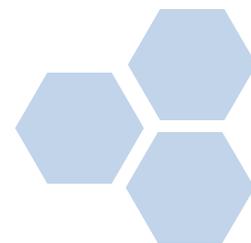


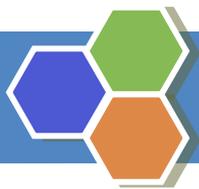
(3) 酰基化反应

酰基化试剂：酰卤、酸酐或酯

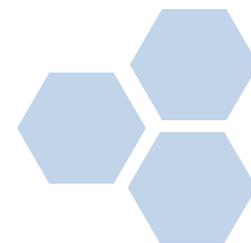
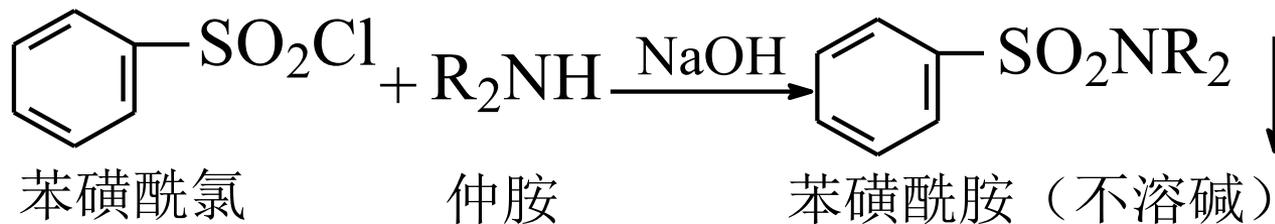
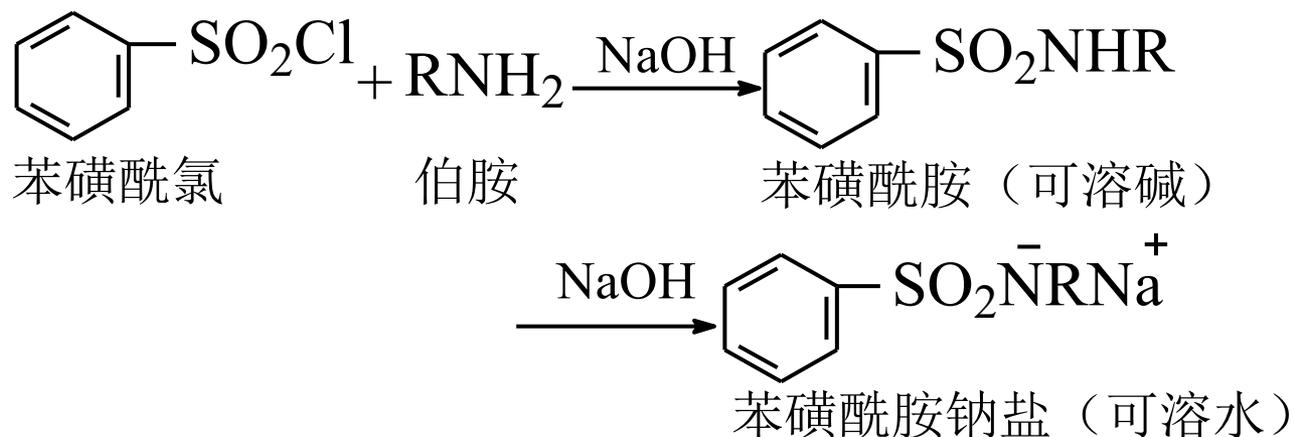


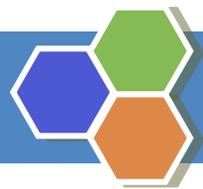
可用于鉴定伯胺和仲胺。在药物合成中常利用酰基化反应来保护氨基、亚氨基等。





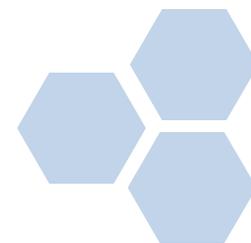
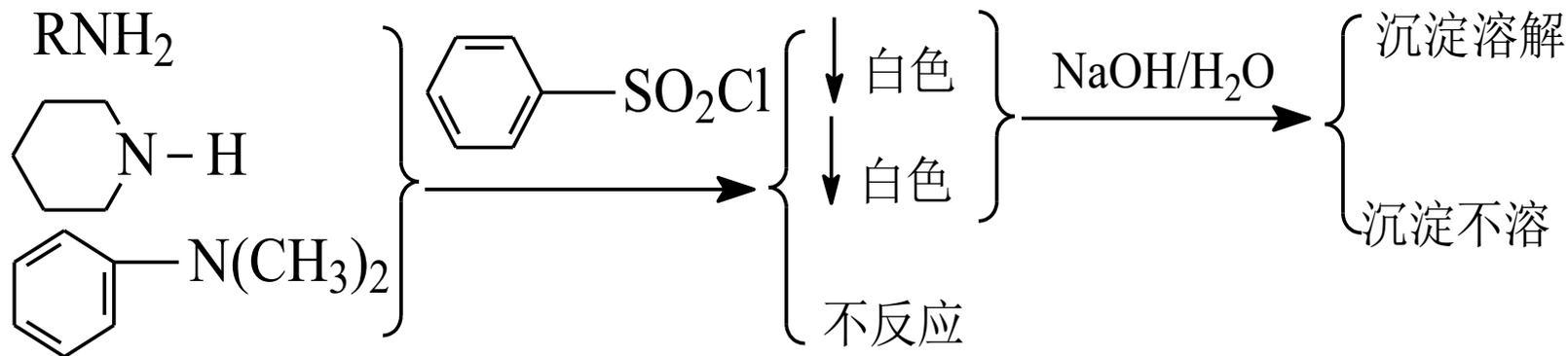
(4) 磺酰化反应—兴斯堡 (Hinsberg) 反应

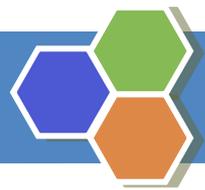




利用磺酰化反应可合成磺胺类药物；可用来分离和鉴别伯、仲、叔胺。

例如：



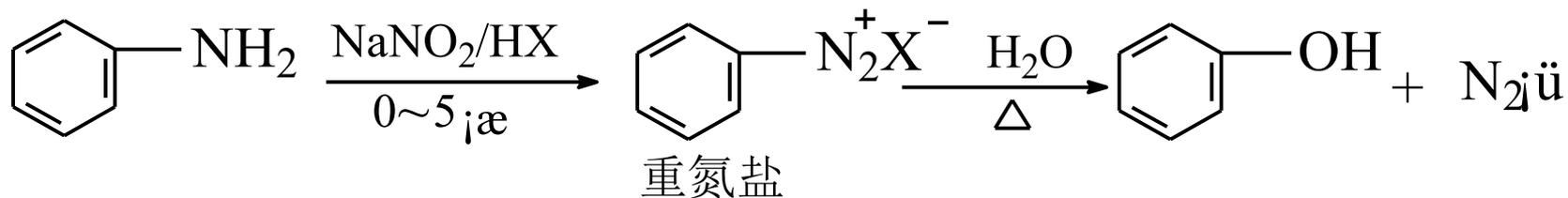


(5) 与亚硝酸反应

① 脂伯胺的反应



② 芳香伯胺的反应

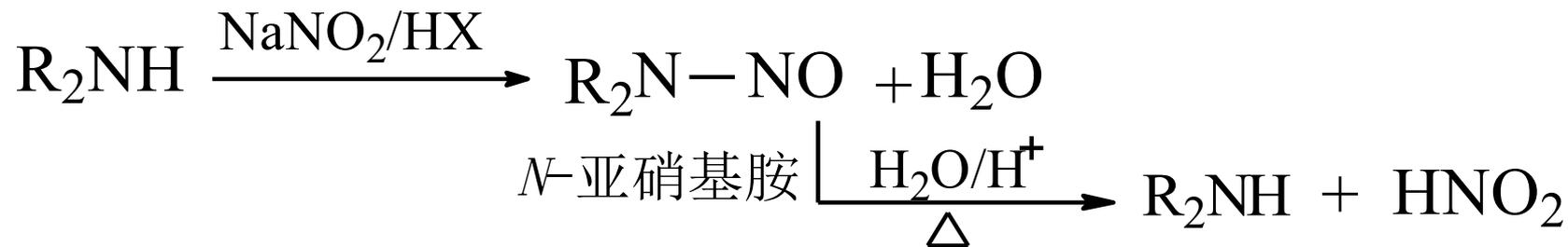


该反应称为重氮化反应。该反应在药物合成和有机合成中具有重要作用。





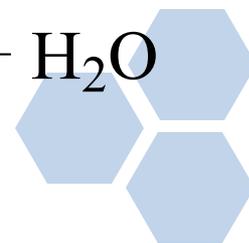
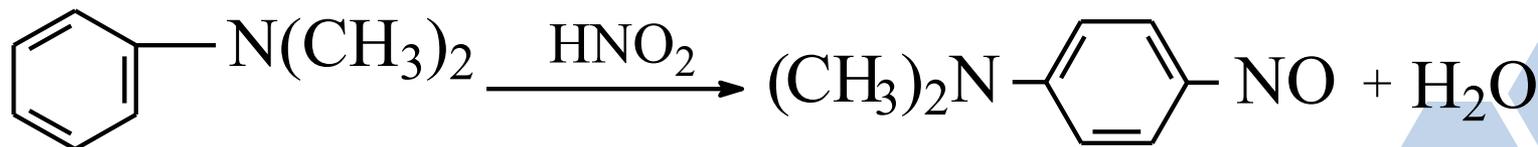
③ 仲胺的反应



④ 脂叔胺的反应

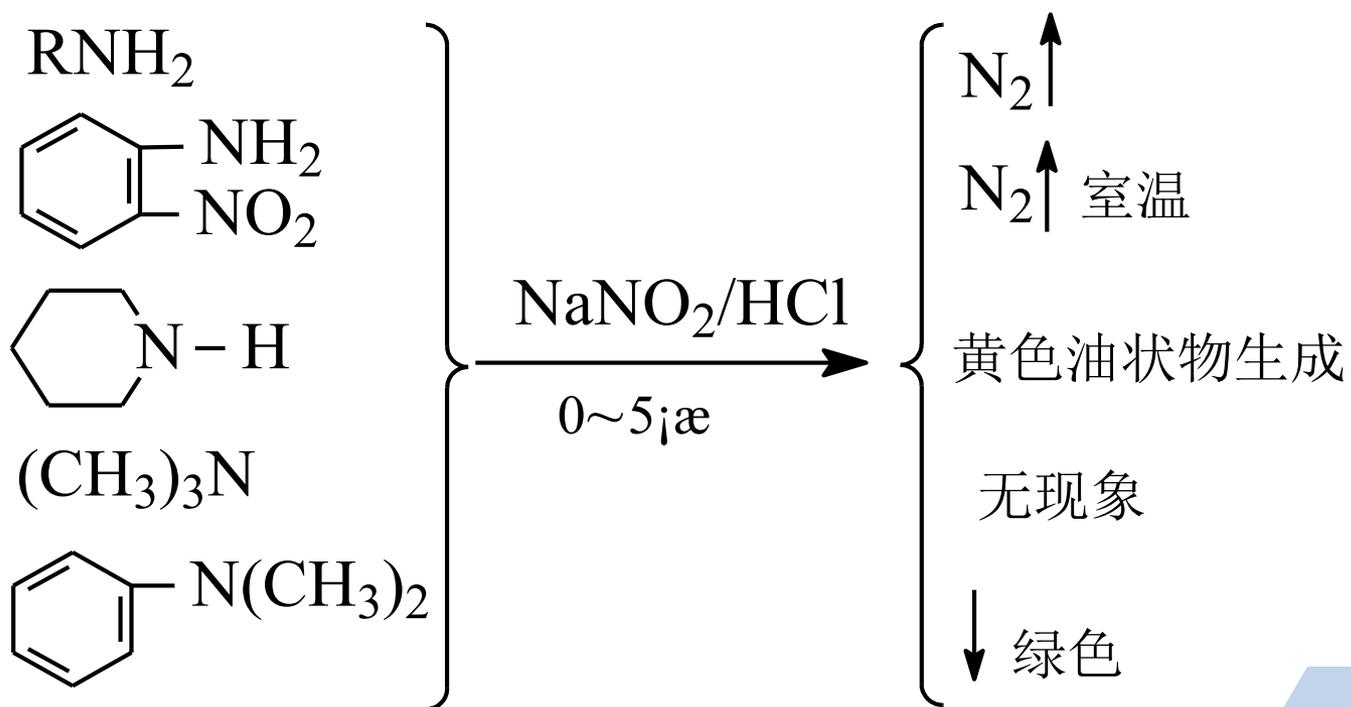


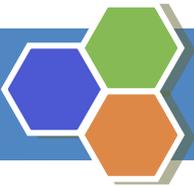
⑤ 芳香叔胺的反应





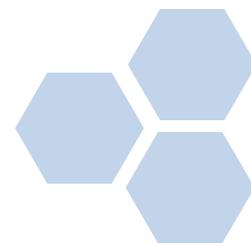
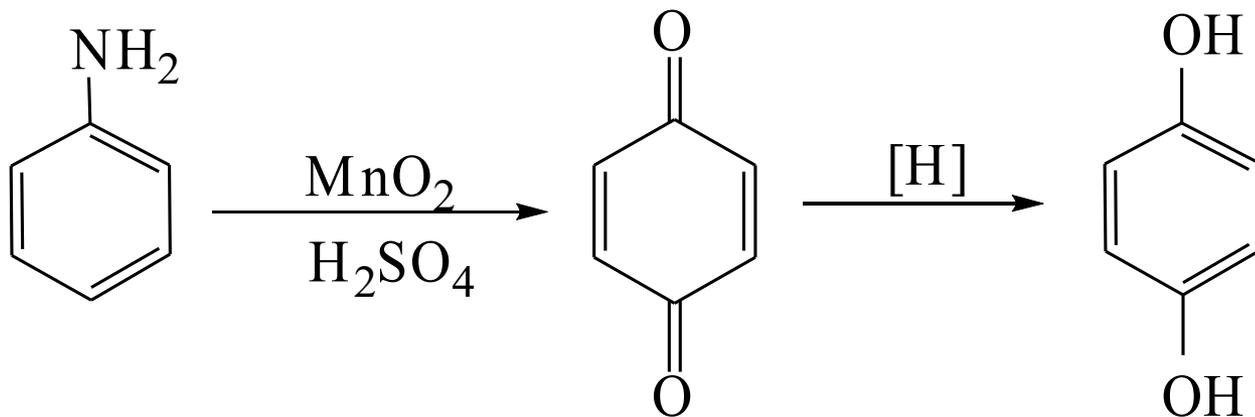
不同的胺与亚硝酸反应现象不同，可用于鉴别脂肪及芳香伯、仲、叔胺。例如：





(6) 氧化反应

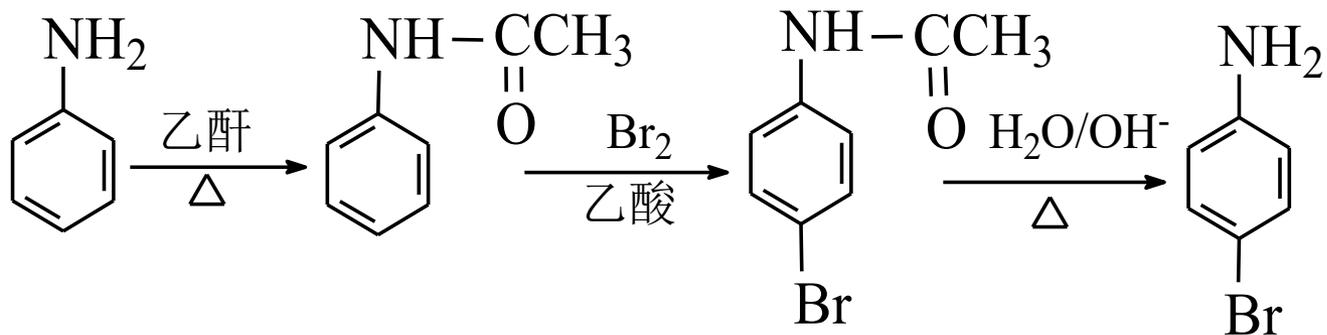
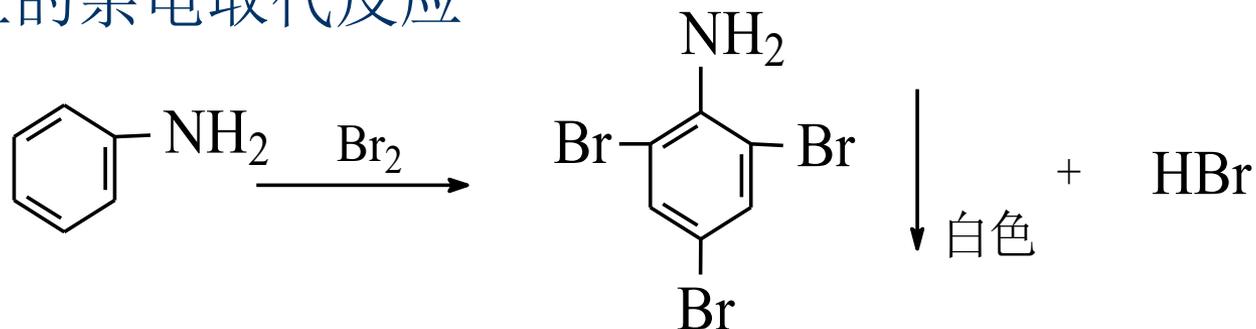
脂肪胺在室温条件下不易被空气氧化，芳香族伯胺极易被氧化。



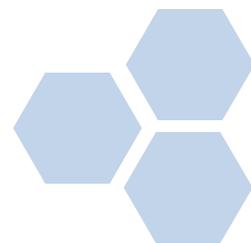
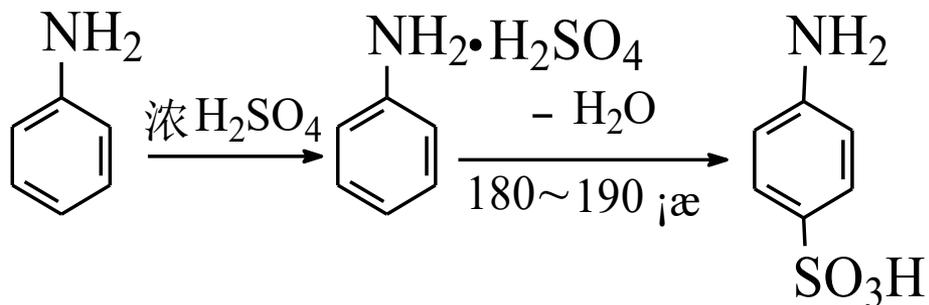


(7) 芳香胺苯环上的亲电取代反应

① 卤化

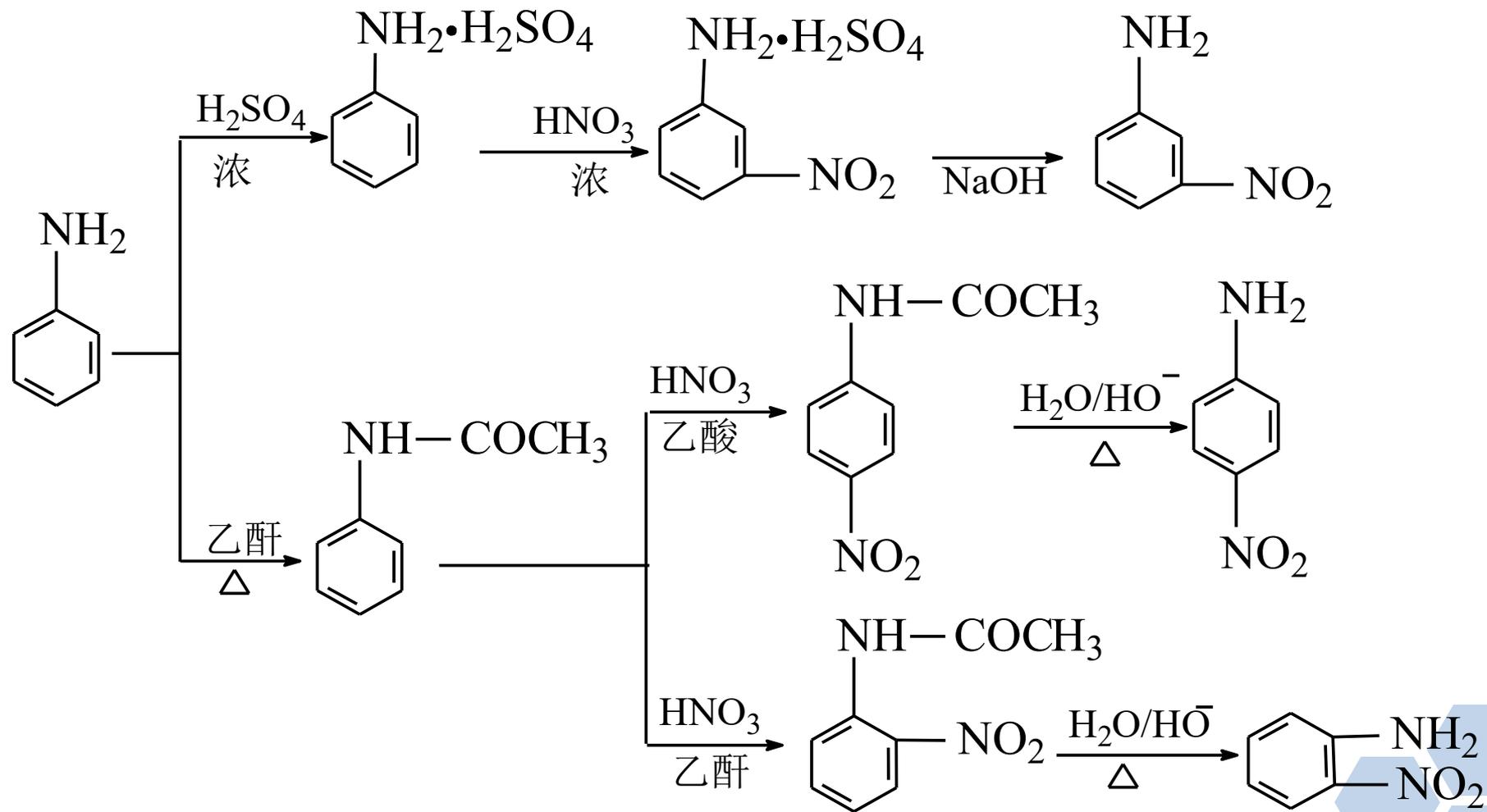


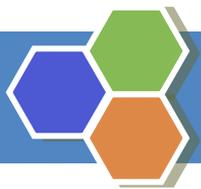
② 磺化





③ 硝化

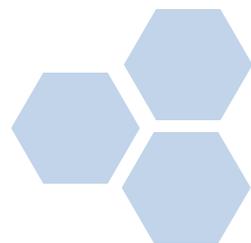
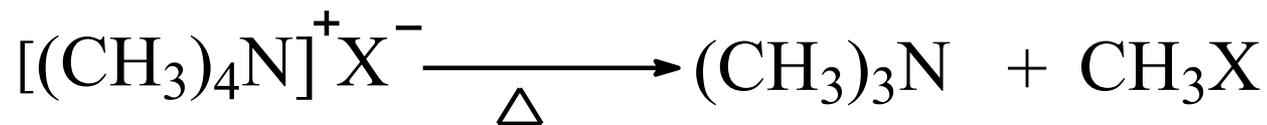


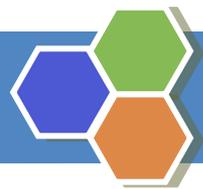


五、季铵盐和季铵碱简介

1. 季铵盐

季铵盐为无色晶体，是强酸强碱盐，可用叔胺和卤代烷制备，但加热时又会分解成叔胺和卤代烷。

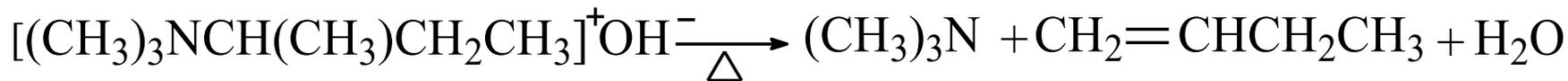
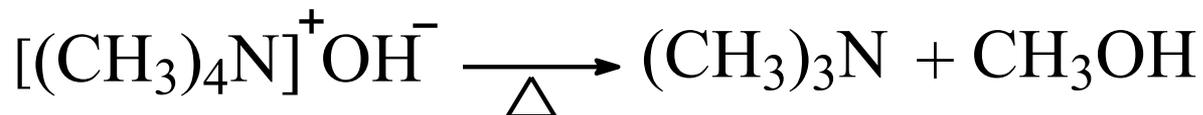




2. 季铵碱

季铵碱是强碱，其碱性与氢氧化钠相近，具有一般碱的性质。受热易分解，生成叔胺和醇或烯烃。

例如：

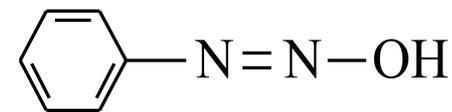
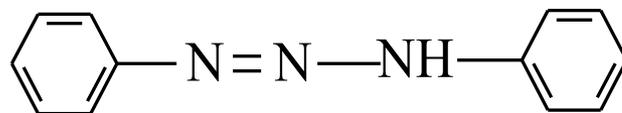




第三节 重氮化合物和偶氮化合物

一、重氮和偶氮化合物的结构和命名

重氮和偶氮化合物分子中都含有氮氮重键（ $\text{—N}_2\text{—}$ ）官能团。其中 $\text{—N}_2\text{—}$ 基团的一端与烃基相连，另一端与非碳原子相连的化合物，叫做重氮化合物。例如：

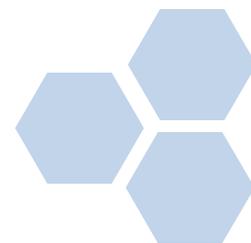


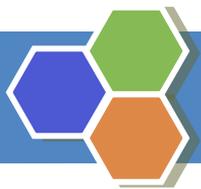
氯化重氮苯

苯重氮氨基苯

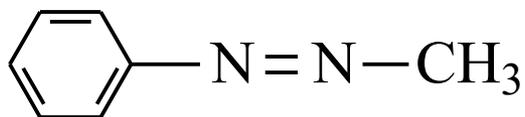
氢氧化重氮苯

（重氮苯盐酸盐）

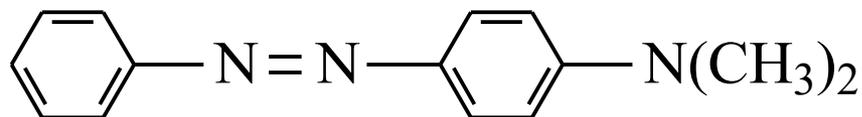




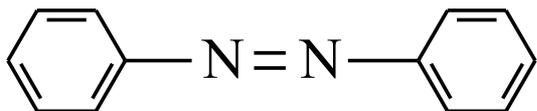
—N₂— 基团以 —N=N— 的形式两端都与碳原子相连的化合物叫做偶氮化合物。例如：



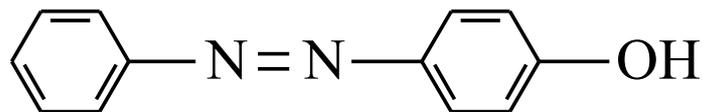
偶氮苯



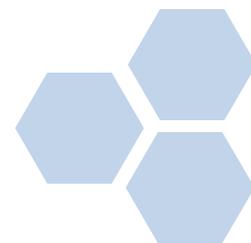
对羟基偶氮苯



甲基偶氮苯
氮苯



对二甲氨基偶

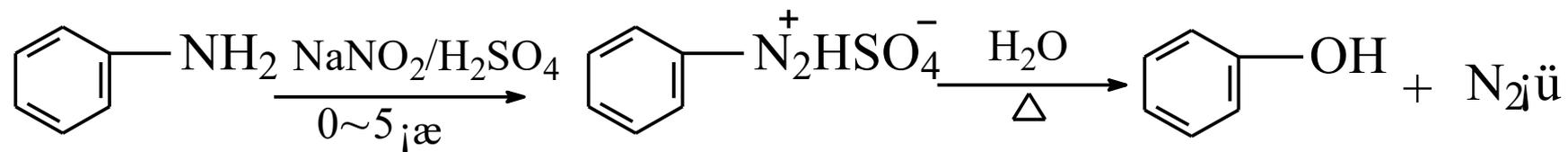




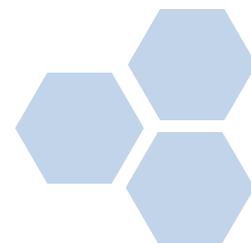
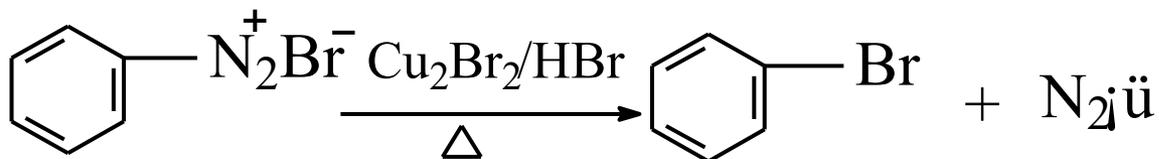
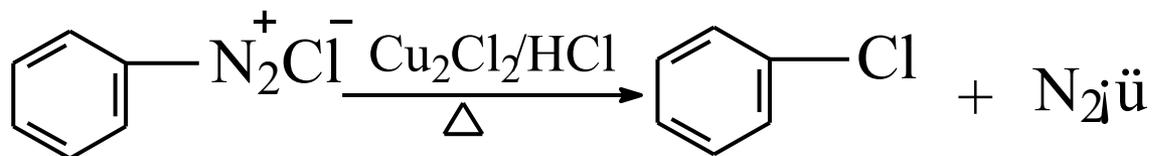
二、重氮盐的性质

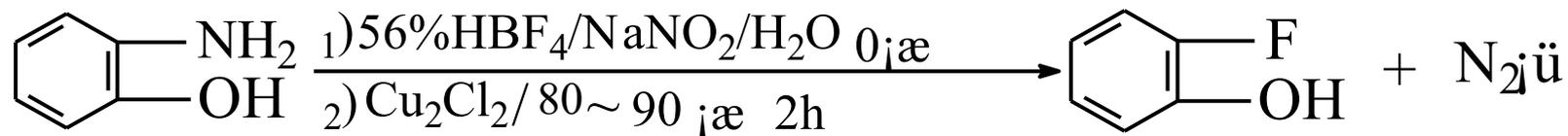
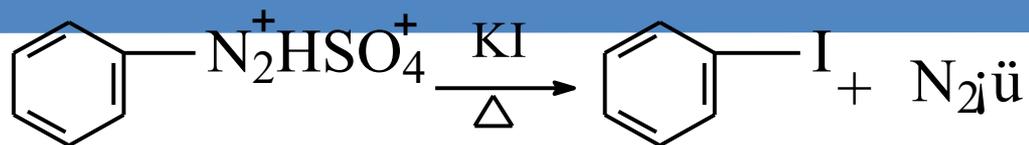
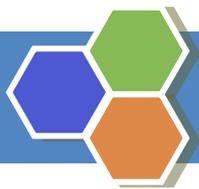
1. 放出 N_2 的反应

(1) 被羟基取代

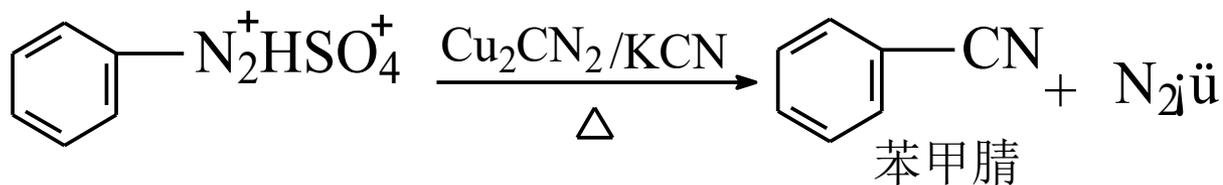


(2) 被卤原子取代

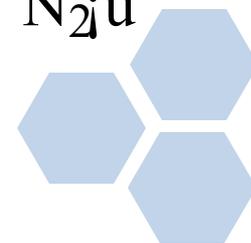


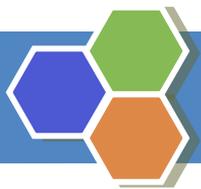


(3) 被氰基取代



(4) 被氢原子取代

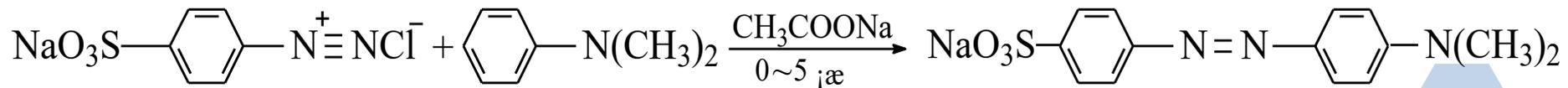




2. 保留 N₂ 的反应

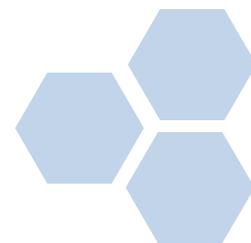
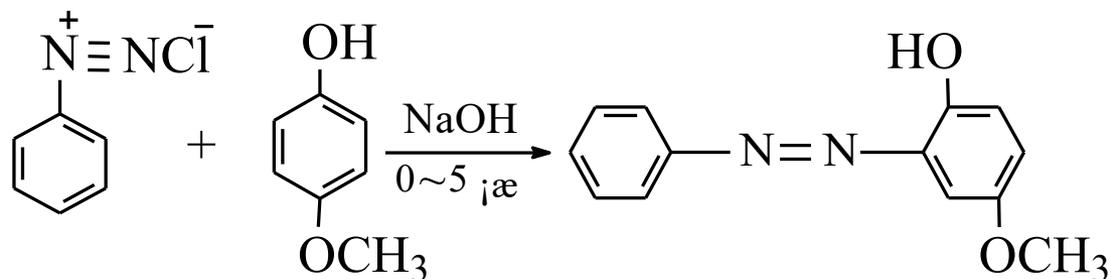
在一定的条件下，重氮盐与酚或芳胺反应生成偶氮化合物，这个反应称为偶联反应。

(1) 与芳胺的偶联反应通常在弱酸或中性介质中（pH 为 5~7）进行。





(2) 与酚类的偶联反应通常在弱碱性介质（pH 为 8~10）中进行

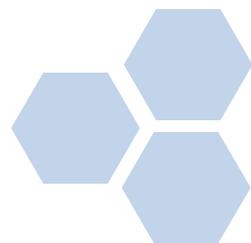




第四节 腈

腈是指分子中含有氰基（ —CN ）官能团的一类有机化合物

氰基中的碳原子与氮原子以叁键相连，碳原子为 sp 杂化，结构式为 $\text{—C}\equiv\text{N}$ ，可简写成 —CN 。



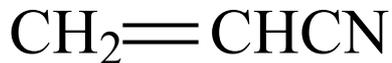


一、腈的命名

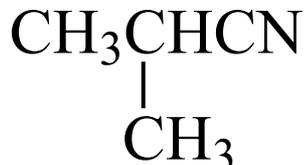
(1) 习惯命名法 根据分子中所含碳原子的数目称其为“某腈”。



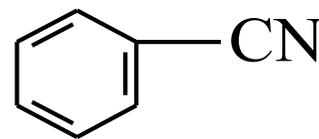
乙腈



丙烯腈



异丁腈(或2-甲基丙腈)

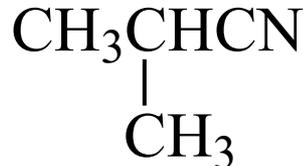


苯甲腈

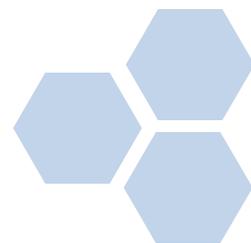
(2) 系统命名法 以烃为母体，氰基为取代基，称为“氰基某烃”。

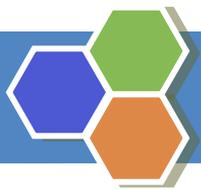


3-氰基丙烯



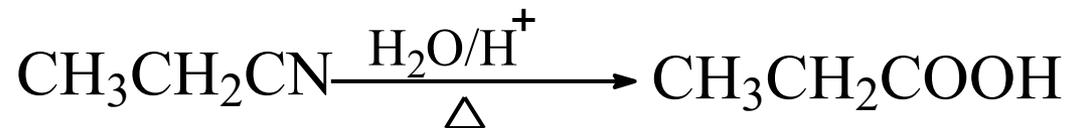
2-氰基丙烷



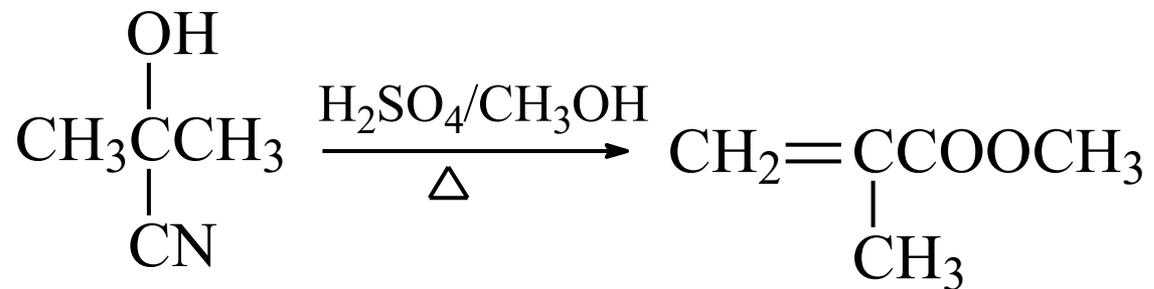


二、腈的性质

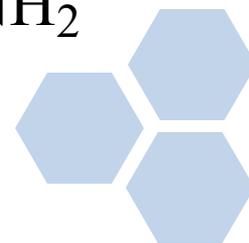
1. 水解——酸



2. 醇解——酯



3. 还原——胺





Thank you

