

第十五章 硝基化合物及胺

- 学习要求
- 1. 掌握硝基化合物及胺的分类、命名法和结构。
- 2. 掌握胺的化学性质：碱性（结构和溶剂化效应），胺的鉴别，季铵盐的性质及霍夫曼规则。
- 3. 掌握硝基化合物的性质。
- 4. 理解三种分子重排反应的实例。
- 5. 了解脒和异脒的性质。
- 6. 了解硝基化合物的性质、制法以及重要代表物。
- 7. 了解硝基化合物及胺的制法。
- 8. 了解相转移原理作为有机合成新方法的原因。
- 9. 了解表面活性剂。

作业：1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 11, 12

含氮有机化合物，

这部分属于含氮有机化合物，后者包括硝基化合物、胺、重氮化合物、偶氮化合物。酰胺和氰虽然是含氮原子，但是它们是羧酸衍生物。

这章包括两节内容：

第一节： 硝基化合物

第二节： 胺

第一节 硝基化合物

一、硝基化合物的分类、结构和命名：

烃分子中的氢原子为硝基取代的衍生物为硝基化合物

根据烃的不同分类为：脂肪族硝基化合物
芳香族硝基化合物

命名：硝基总是取代基，以相应烃为母体。

举例

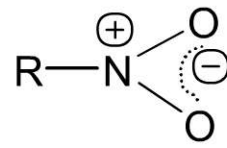
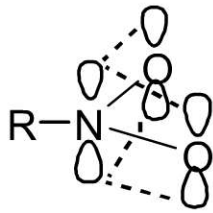
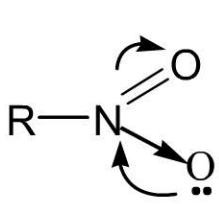


对硝基甲苯

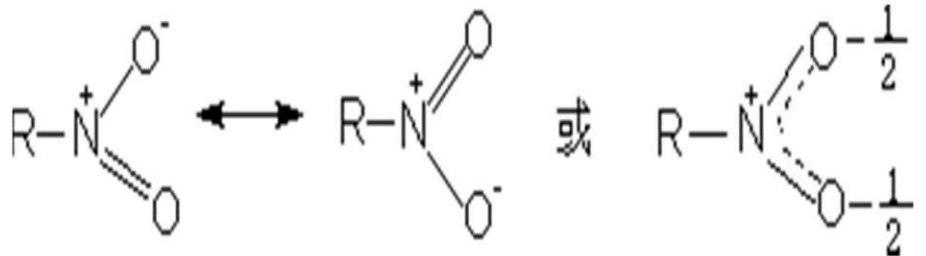
结构：实际是硝基结构，为共振杂化体结构

一般表示为 $\text{R}-\text{N}(\text{O})_2$ （由一个 $\text{N}=\text{O}$ 和一个 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 配位键组成）

物理测试表明，两个 $\text{N}-\text{O}$ 键键长相等，这说明硝基为一 $\text{P}-\pi$ 共轭体系（N原子是以 sp^2 杂化成键的，其结构表示如下：

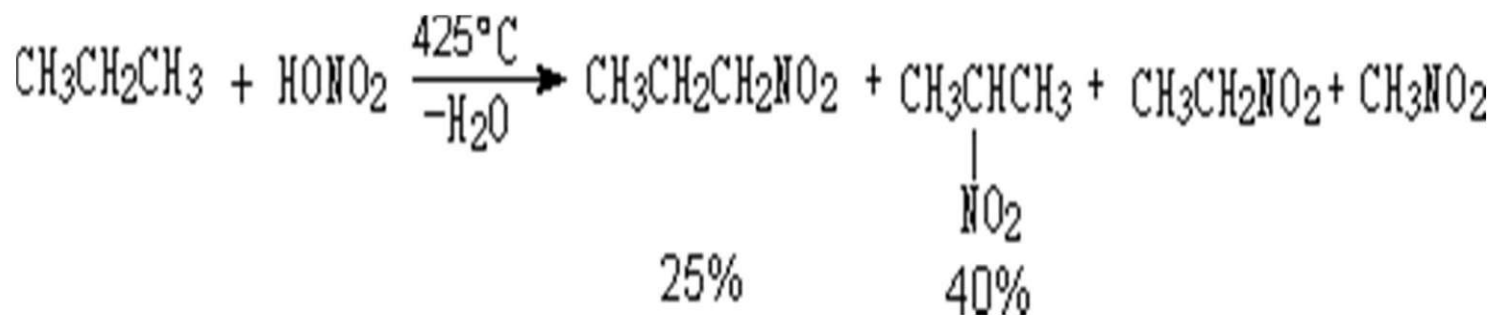


共振结构式

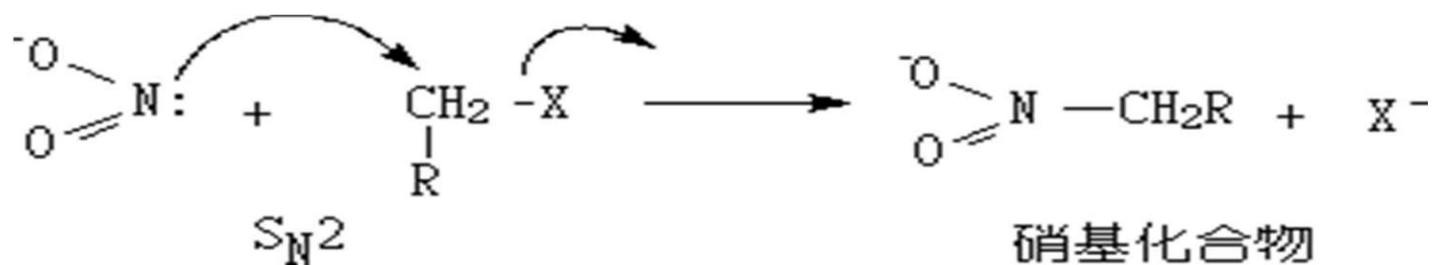


§ 15.2 硝基化合物的制备

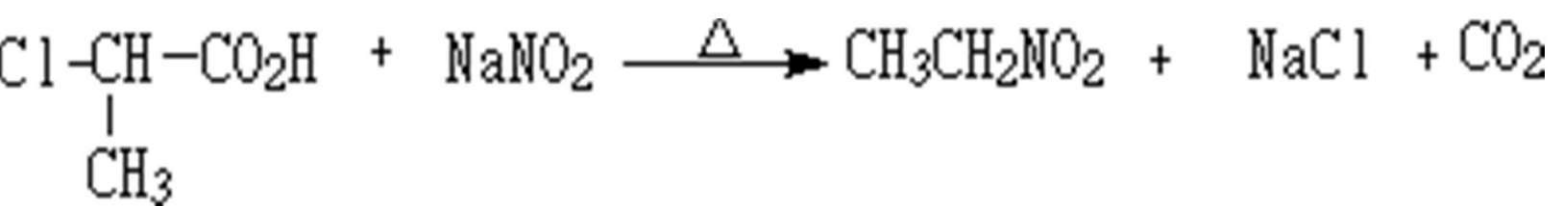
• 1. 烷烃的硝化:



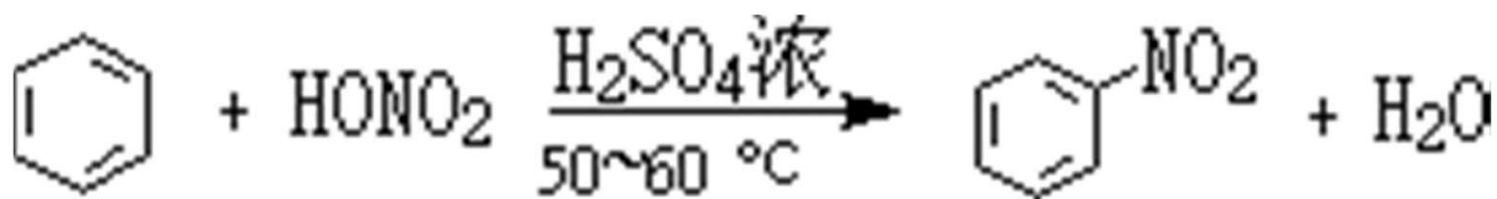
2. 亚硝酸盐的烃化



与 α -氯代羧酸



3. 芳烃的硝化



15.3 物理性质、光谱性质和用途

1 物理性质:

一元芳香硝基化合物是高沸点液体，多数是有机物的良好溶剂。不溶于水，有毒。

二元和多元芳香硝基化合物为无色或黄色固体。

2 光谱性质:

硝基的IR光谱在 $1365-1335\text{ cm}^{-1}$ ， $1550-1510\text{ cm}^{-1}$ 处有吸收峰。

3 用途:

一元氯化硝基苯是橡胶，医药和染料工业的重要原料。

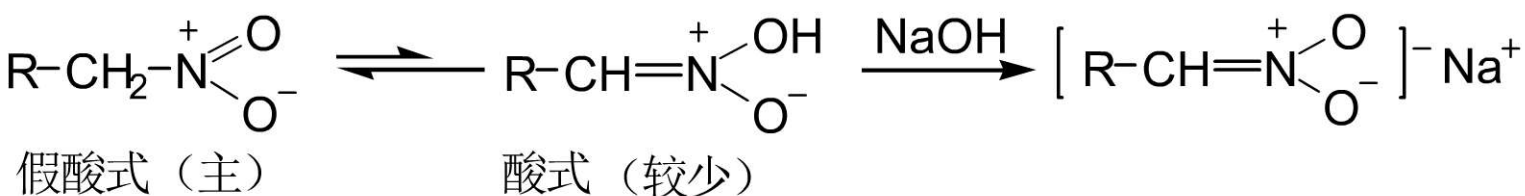
多元硝基化合物是炸药。



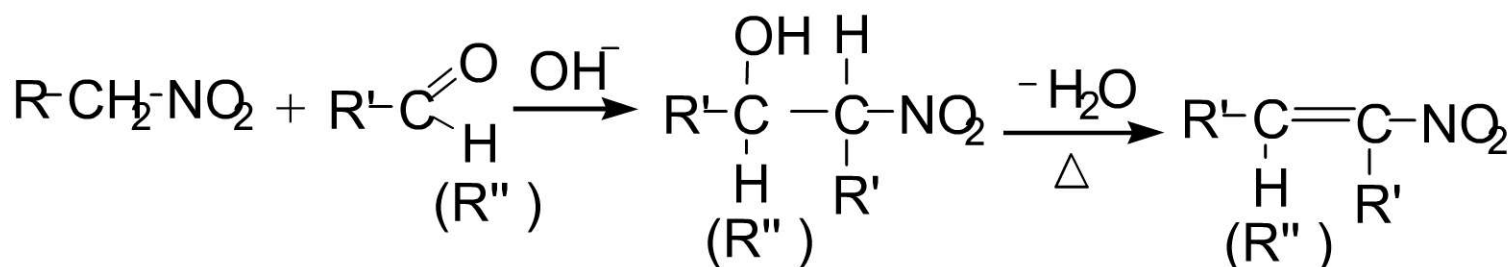
§ 15.4 硝基化合物的化学性质

• 15.4.1 酸性

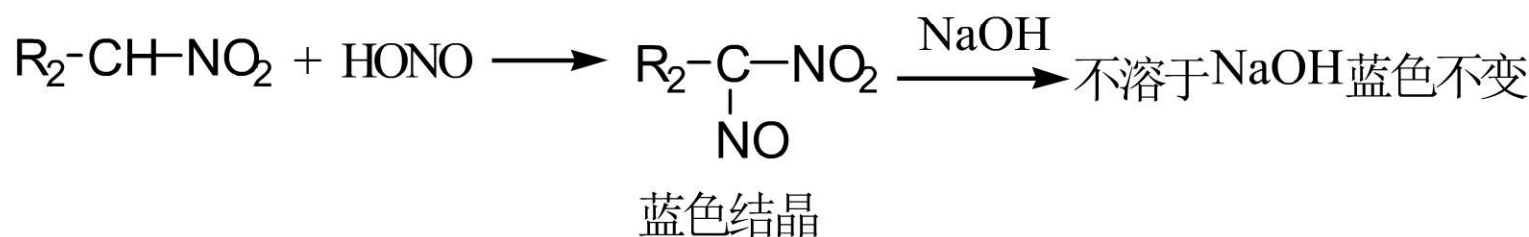
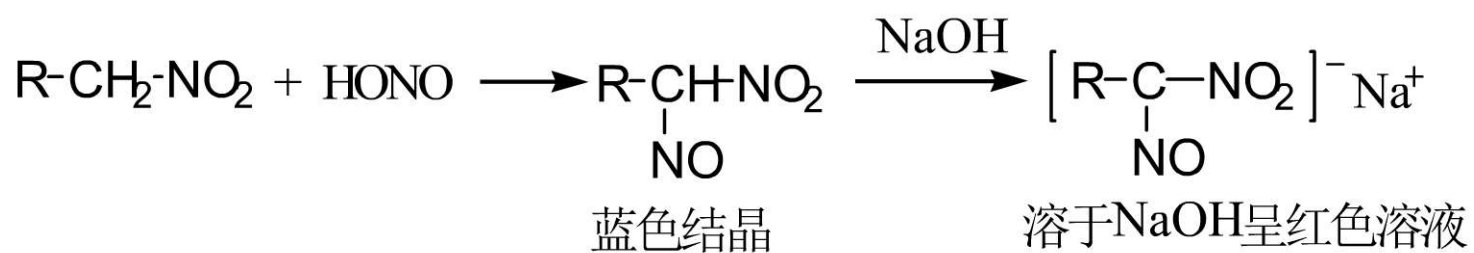
例如硝基甲烷、硝基乙烷、硝基丙烷的pKa值分别为：10.2、8.5、7.8。



15.4.2 与羰基化合物缩合

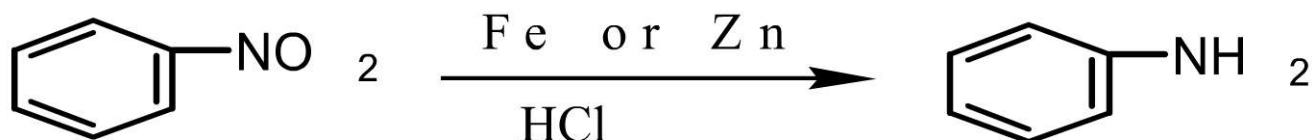


15.4.3与亚硝酸的反应

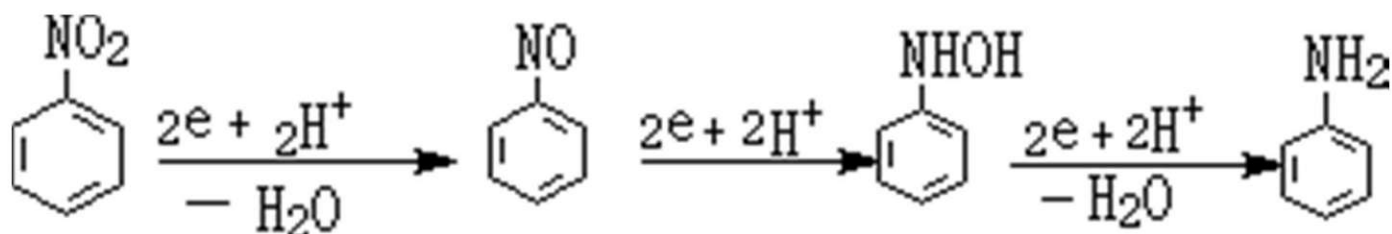


15.4.4还原反应

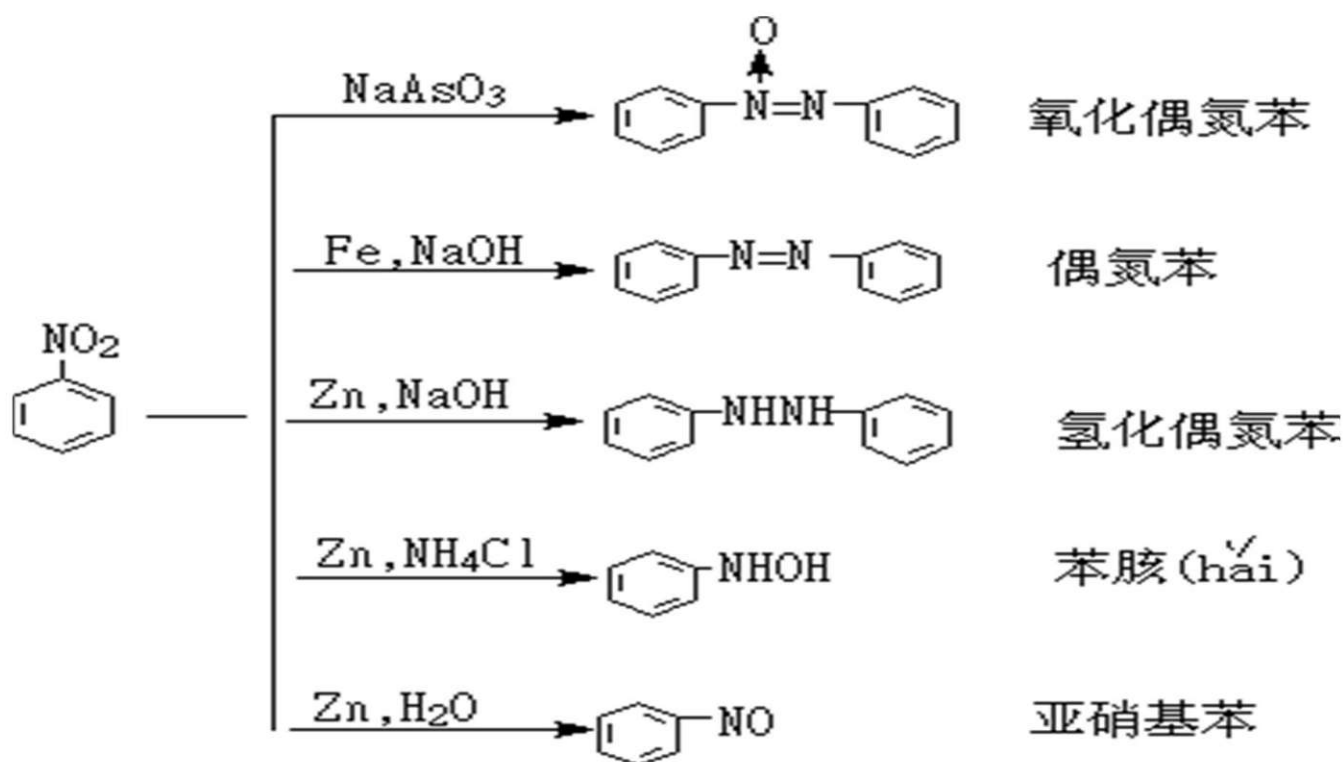
- 硝基化合物可在酸性还原系统中（Fe、Zn、Sn和盐酸）或催化氢化为胺。
- 硝基苯在酸性条件下用Zn或Fe为还原剂还原，其最终产物是伯胺。



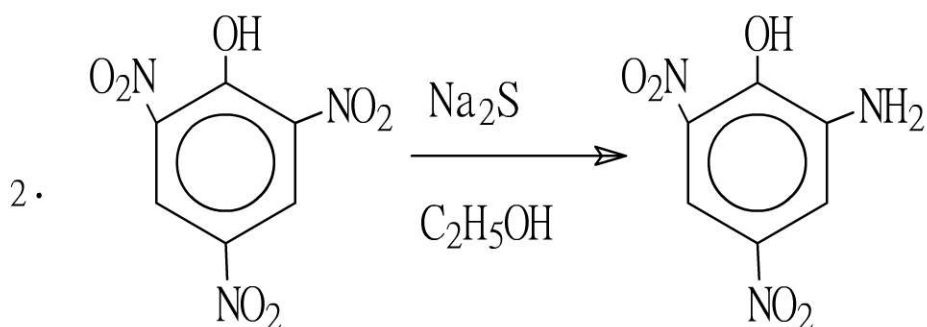
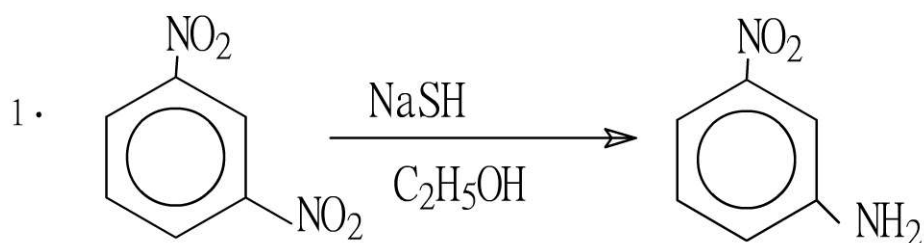
硝基化合物在酸性条件下反应，经过下列几步还原为一级胺，但不能将中间物分离出来。



若选用适当的还原剂，在不同的条件下可以使硝基苯生成各种不同的还原产物，又在一定的条件下相互转变。



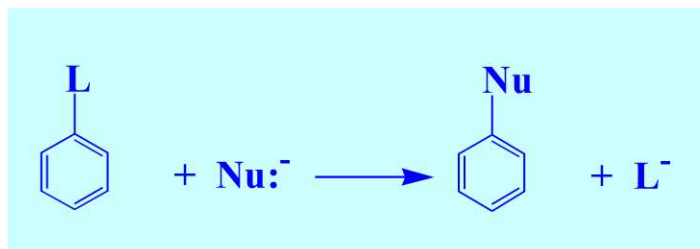
D. 多硝基苯用碱金属的硫化物、多硫化物、硫化铵、
硫氢化化铵或多硫化铵可以选择的还原一个硝基为
氨基：



不同试剂
选择不同位，
但无规律

2 芳环上的亲核取代反应 (S_N2Ar) 365页

定义：芳环上的一个基团被一个亲核试剂取代，称为芳环上的亲核取代反应。



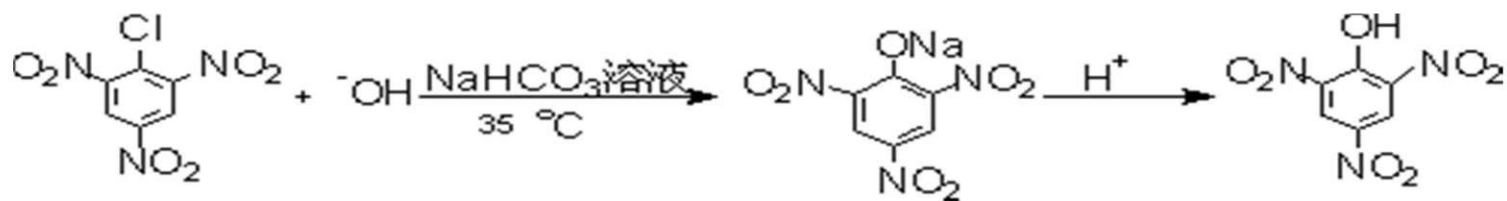
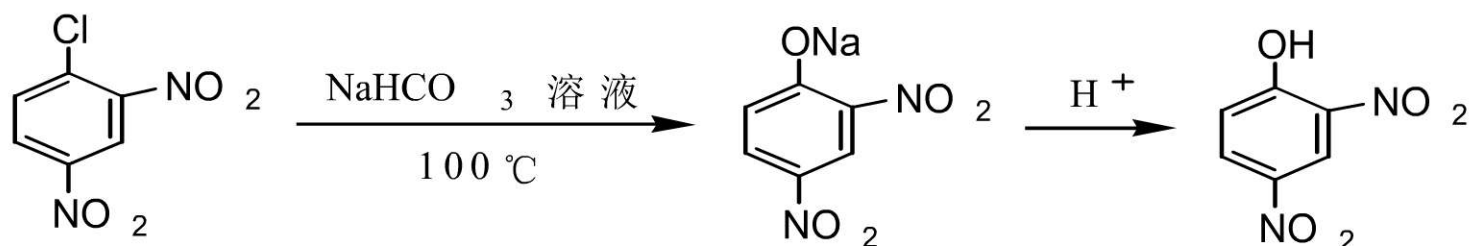
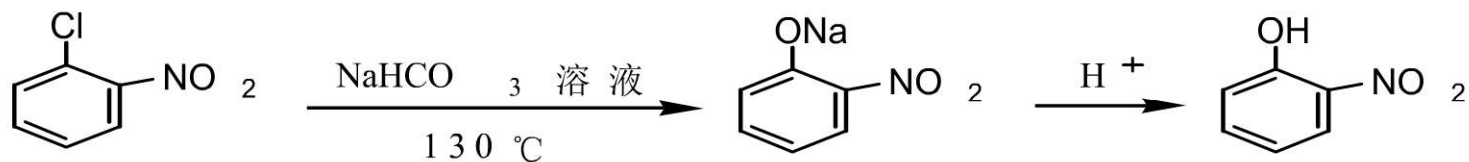
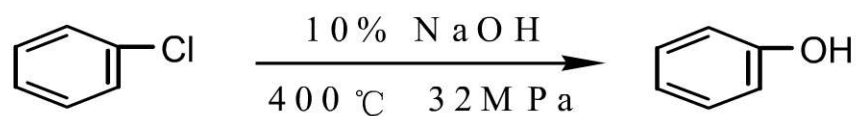
硝基对亲核取代反应的影响：

在芳香亲核取代反应中，硝基是一个活化的邻对位定位基。

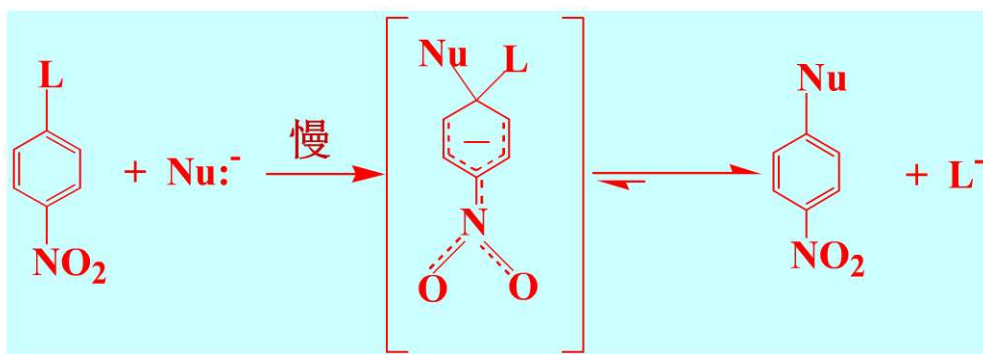


15.4.5 硝基对苯环上其它基团的影响

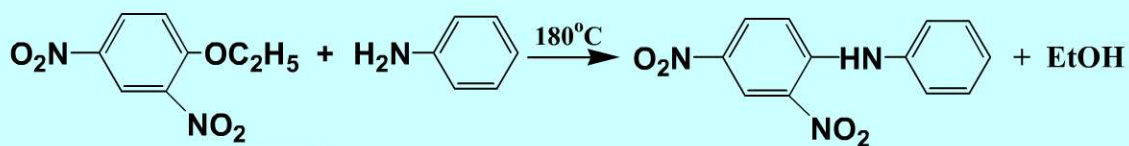
- 1° 使卤苯易水解、氨解、烷基



S_N2Ar 反应机理



应用实例



-X



$-NO_2$

HX

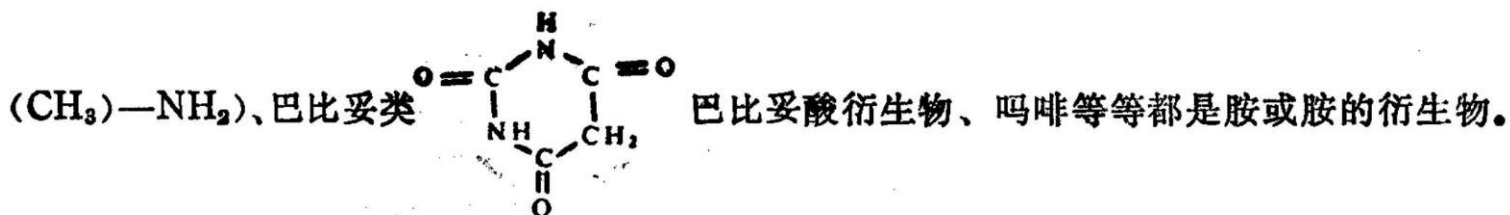


HNO_2



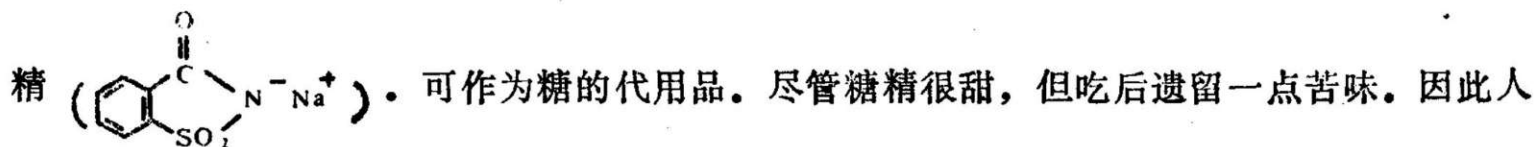
含氮化合物与人体健康

含氮化合物与人体健康有着密切的关系。称之为精神模拟药的苯异丙胺 ($\text{Ph}-\text{CH}_2\text{CH}$



它们能改变人的精神或感情状态。苯异丙胺类药物能以某种方式作用于交感神经系统而使人们有兴奋、清醒机灵、减少疲劳、增加精神活力的感觉。当然大剂量或长期服用苯异丙胺,也会引起精神上的不愉快等副作用。巴比妥类药物能降低中枢神经系统的活性,诱发睡眠,是一类常用的镇静剂。因此,它们是“抑制型药”,与苯异丙胺是“兴奋型药”正相反。除此之外,在天然植物中的一些含氮化合物,叫生物碱,如吗啡等,它们对于较高等动物的中枢神经系统的活动等有很大的作用(详见第十六章)。

在我们日常食物中,加入某些含氮化合物可使食物有较好的味道或作为防腐剂。例如:糖



们在寻找新的人工合成甜剂。

味精——谷氨酸单钠盐已较久地在各种食品中用作鲜味剂。尽管它缺乏营养价值,为了使食物更可口,仍受到人们的欢迎。

第二节 胺

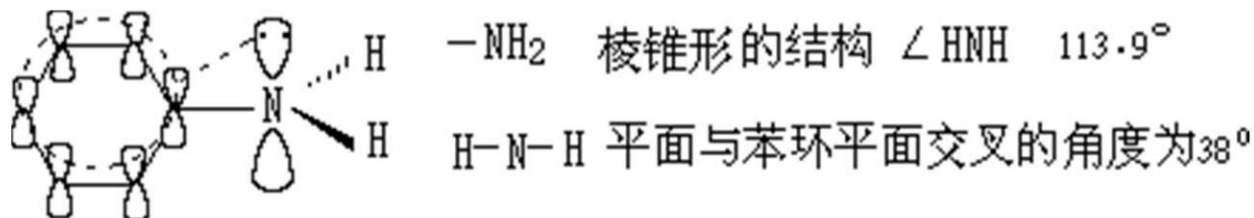
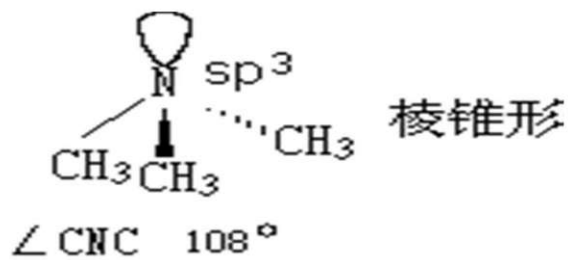
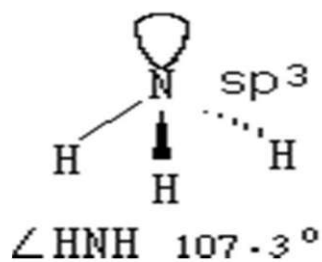
一、胺的分类、结构和命名

1、分类： NH_3 分子中氢原子为烃基取代得到胺，被取代的氢原子数不同得到不同胺，分类为伯胺(RNH_2)、仲胺(R_2NH)、叔胺(R_3N)。注意三类胺与三类醇、卤代烷不同

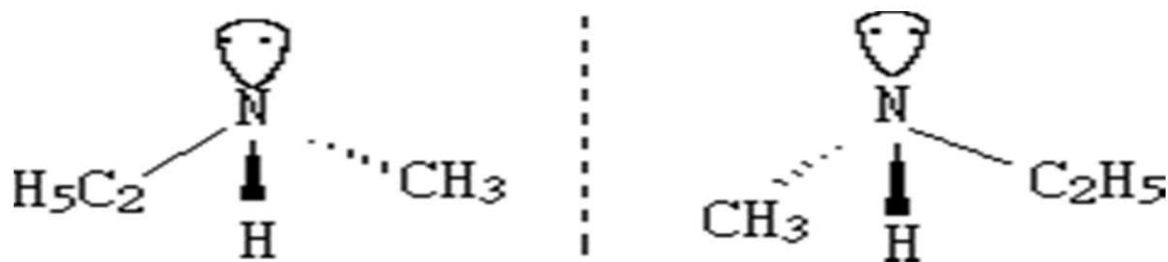
2、结构：N为 sp^3 杂化，叔胺无旋光性，瓦尔登转换

3、命名：简单的胺以胺为母体，烷基写在前面，如 CH_3NH_2 叫甲胺（伯胺）； $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 叫二甲胺（仲胺）；

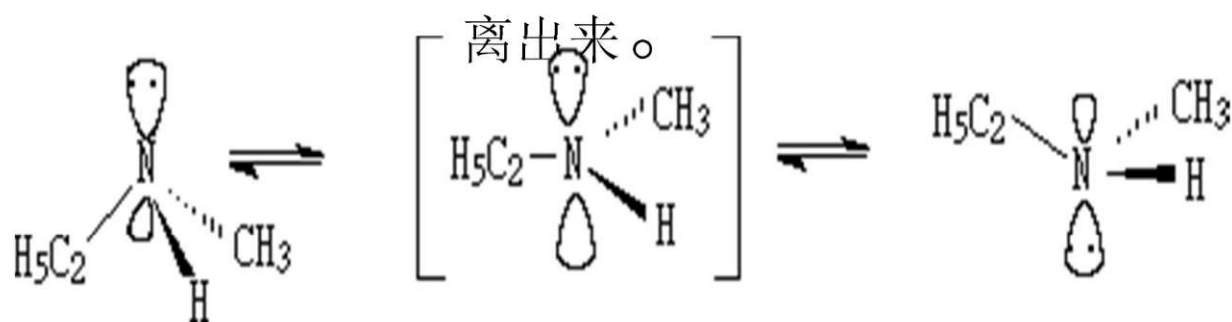
胺的结构



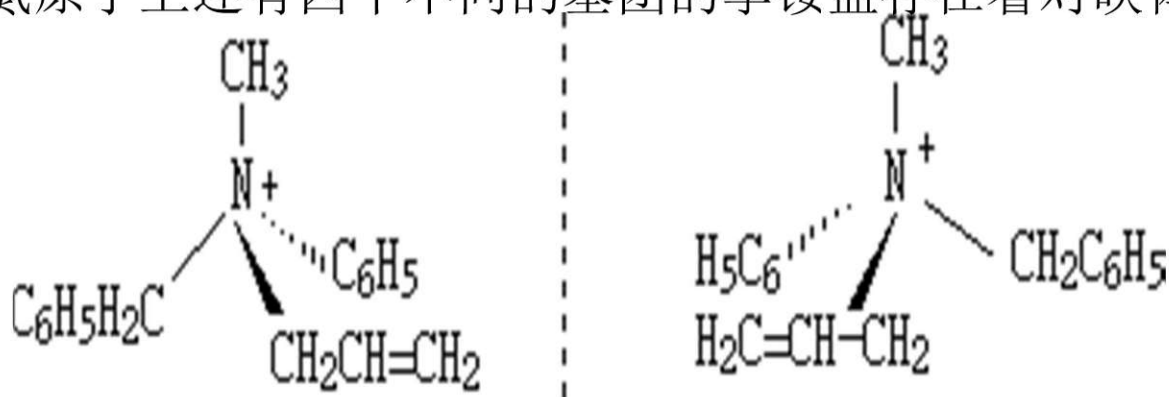
若氮原子上连有三个不同的基团，它是手性的，应存在一对对映体。



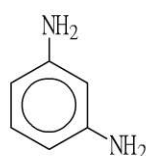
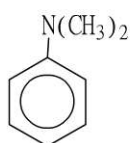
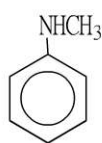
但是，对于简单的胺来说，这样的对映体尚未被分离出来，原因是胺的两种棱锥形排列之间的能垒相当低，可以迅速相互转化。三烷基胺对映体之间的相互转化速度，每秒钟大约 $10^3 \sim 10^5$ 次，这样的转化速度，现代技术尚不能把对映体分



氮原子上连有四个不同的基团的季铵盐存在着对映体



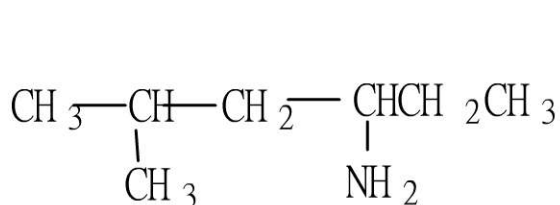
$C_6H_5NH_2$ 叫苯胺； $(C_6H_5)_2NH$ 叫二苯胺。 $(CH_3)_2C_2H_5N$ 叫二甲基乙基苯胺（叔胺）



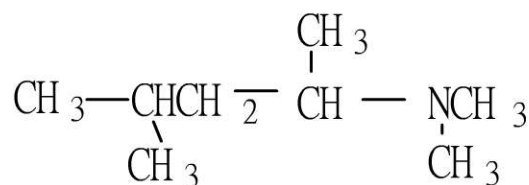
**注意芳胺
命名**

N-甲基苯胺 N,N-二甲基苯胺 1,3-苯二胺（间苯二胺）

复杂的胺，把氨基作为取代基，以烃或其它化合物为母体，例如：



5-甲基-2-氨基己烷



4-甲基-2（二甲胺基）戊烷

二、胺的制法：

1、氨或胺的烷基化：

氨或胺与卤代烷反应，实际上是卤代烷的性质，已在卤代烃讲过。不易得到纯物质。

氨或胺与醇也发生烷基化反应得到伯胺、仲胺、叔胺。

2、硝基化合物的还原，在上节讲过

3、氰、酰胺还原，在羧酸衍生物讲过 371页

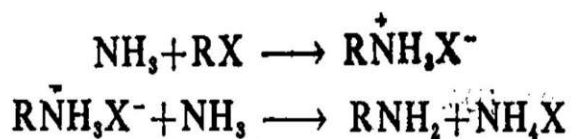
4、Hofmann降级反应



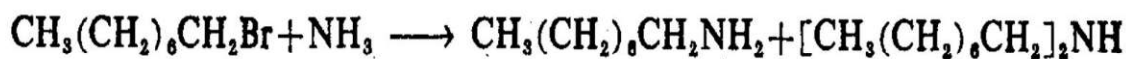
思考题：由丙烯制叔丁基胺，提示：频哪醇，频哪酮，卤仿反应，酰胺的Hofmann降级反应

§ 17.5 胺的制法

17.5.1 氨或胺的直接烃化 S_N2 反应:



这种方法的用途有限。



1-溴辛烷

辛胺

二辛胺

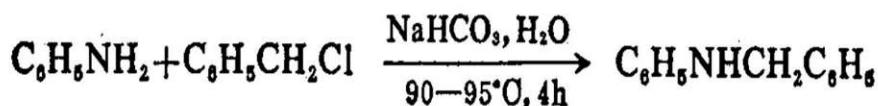
1 mol

2 mol

45%

43%

芳伯胺的亲核性弱,与卤代烃的反应在较高的温度下才能进行,生成的仲胺要在更剧烈的条件下才能继续烃化,因此,容易停留在生成仲胺的阶段。



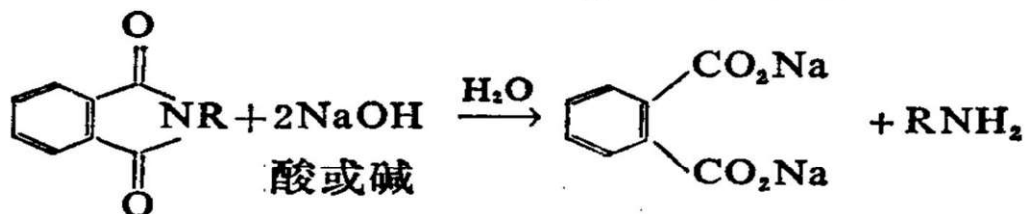
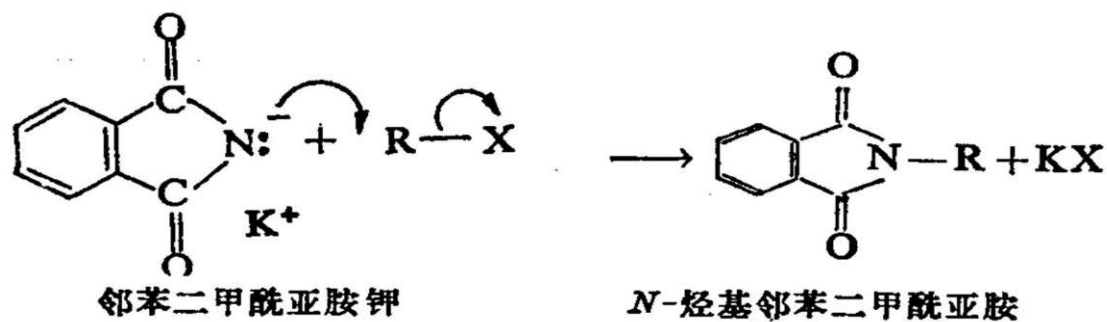
苯胺

苄氯

N-苄基苯胺

85—87%

17.5.2 加布里埃尔(Gabriel)合成法 S_N2 反应:

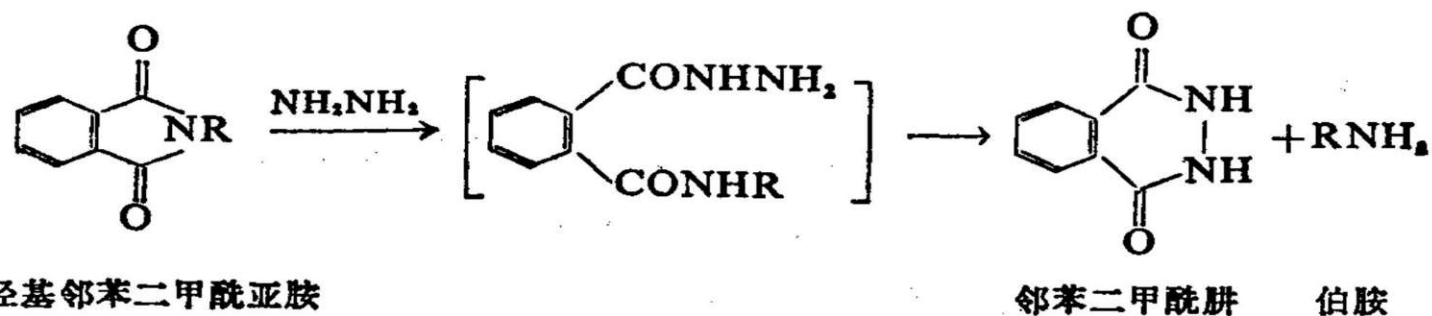


$N\text{-烷基邻苯二甲酰亚胺}$

伯胺

这样得到的伯胺, 不含仲胺、叔胺等杂质。

在 DMF 溶液中更容易进行, 水解有困难时, 可以用水合肼进行肼解:

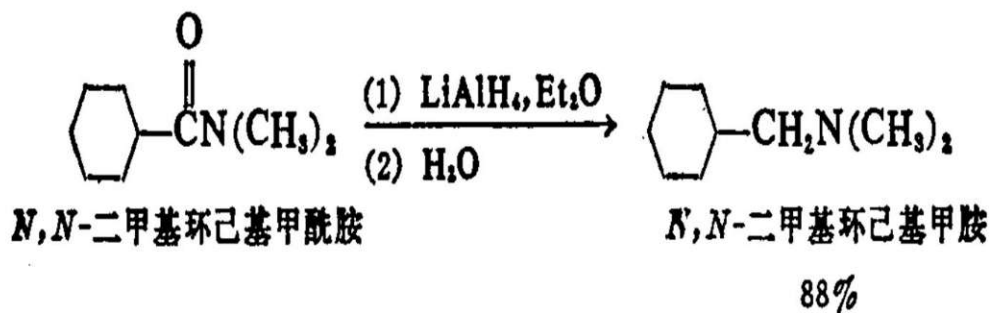
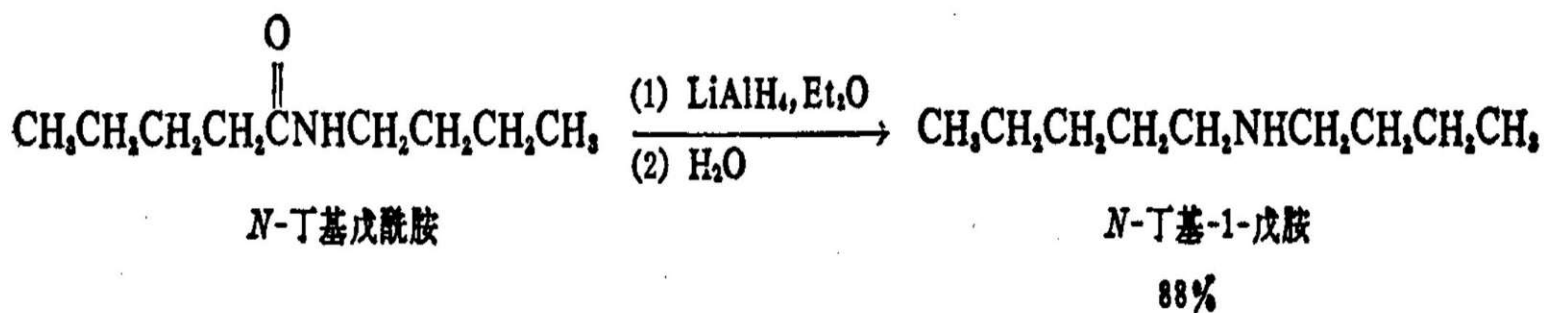
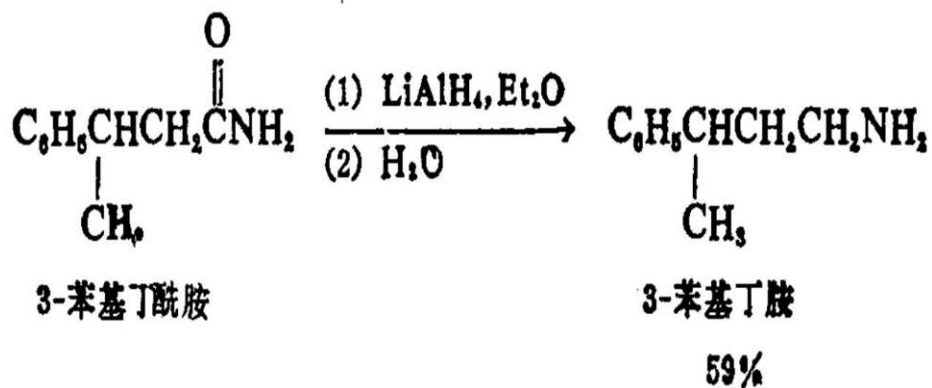


$N\text{-烷基邻苯二甲酰亚胺}$

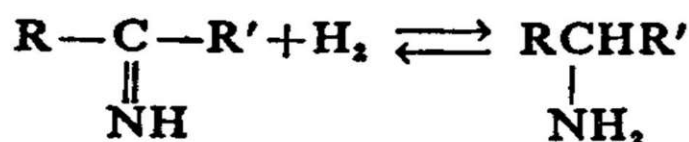
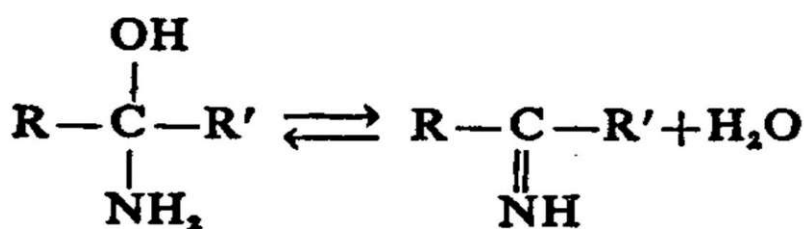
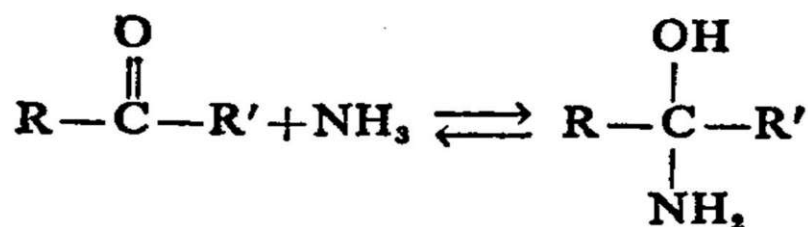
邻苯二甲酰肼

伯胺

17.5.3.2 酰胺、肟和腈的还原

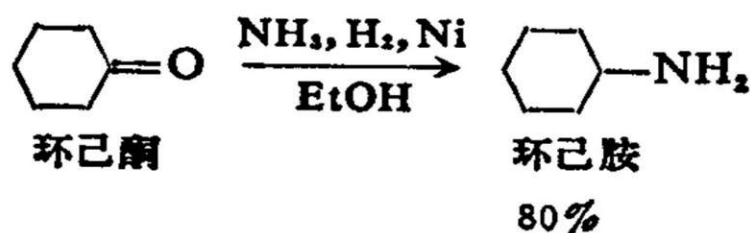


17.5.3.3 醛酮的还原胺化(reductive amination)



反应包括胺化和还原两种过程,

生成的伯胺还可以与中间产物,亚胺起加成反应,从而产生仲胺。

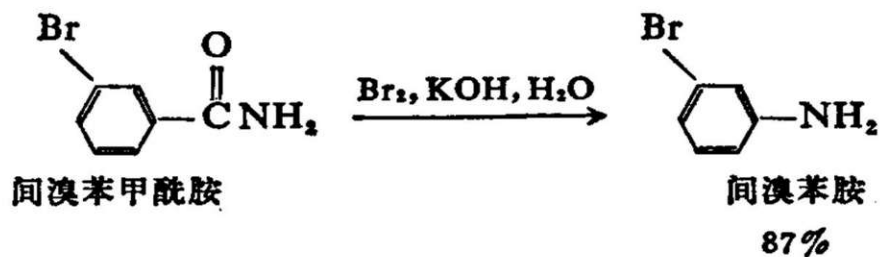
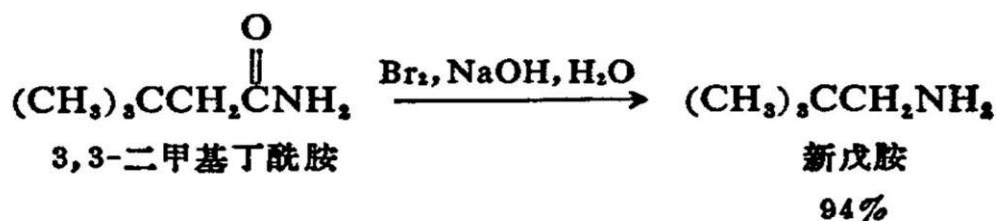


17.5.4 酰胺的霍夫曼重排

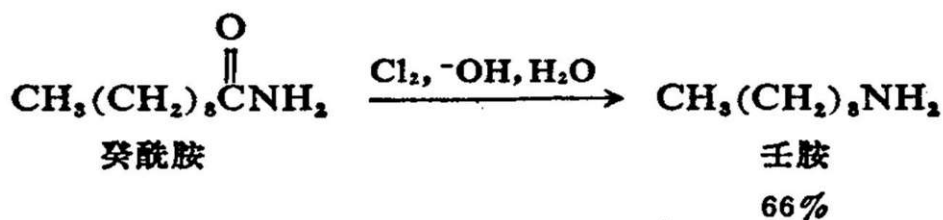
酰胺与氯或溴在碱溶液中反应，生成少一个碳原子（羰基碳原子）的伯胺，



是使碳链缩短的一种方法，



也可以氯代替溴。例如：

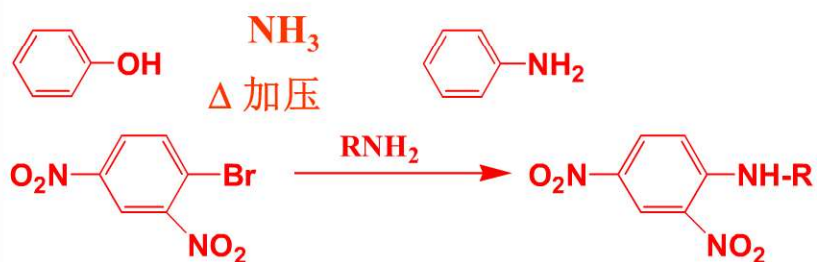


芳胺的制备

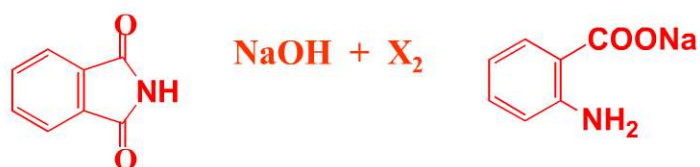
1 硝基化合物的还原



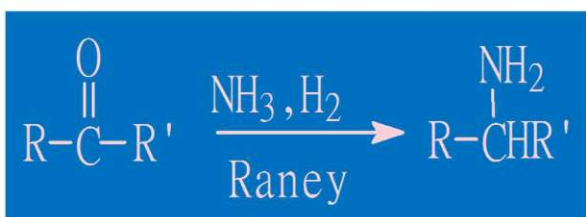
2 芳环的亲核取代



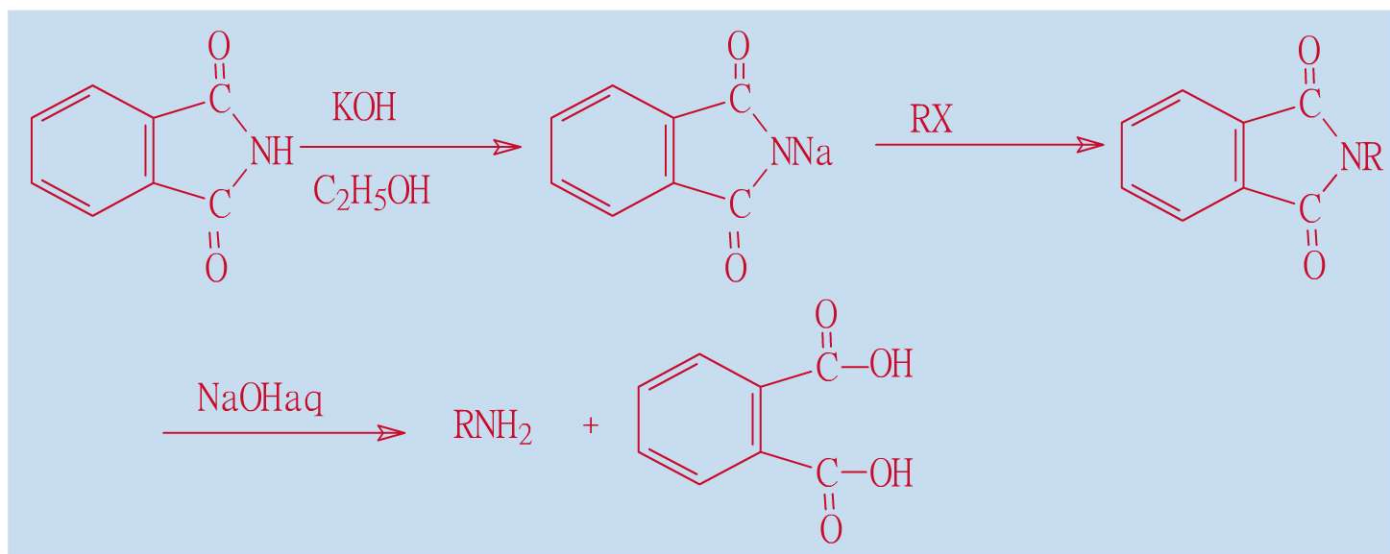
3 用霍夫曼重排制备



5、醛酮在压力下，用Raney催化剂，与大量过量氨、氢反应制得。仲卤代烷氨解易消除得烯，所以用酮的还原胺化法好。



6、Gabriel反应，主要制伯胺，能得到纯伯胺



15.7 脂肪胺的物理性质

- 1.物理性质：（自学）
- 2.光谱性质：
- IR: 第一胺（R-NH₂），第二胺（R₂NH）都含有N-H键，在3500~3300cm⁻¹区域都有N-H伸缩吸收。
- RNH₂：ν_{N-H}有两个尖的吸收峰，这两个峰是由于N上两个氢原子组成对称和不对称的伸缩振动而发生的。
- R₂NH：有一个伸缩振动吸收峰 R₃N：无N-H伸缩振动吸收峰。
- 胺和酰胺的N-H伸缩振动吸收峰移向低波数段（因形成氢键削弱了N-H键）。
- NMR:-NH-的质子没有确定的化学位移，而是在一个很宽的范围内变化。在第一和第二胺，由于形成氢键程度的不同，N-H的化学位移变化较大。δ：0.6~0.5。
- 胺的核磁共振特征也类似于醇和醚，氮的电负性比碳大，但比氧小，因此在胺分子中接近氮原子的氢的化学位移，比在醇和醚中接近氧原子的化学位移小。如：

15.8

脂肪胺的性质

1、碱性：有机碱就是胺，与酸反应生成铵盐，溶于水，用于分离，加强碱又生成胺。去掉鱼腥味用醋酸就是这个道理。

碱性强度顺序：

气态： $(\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$

水溶液中： $(\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > (\text{CH}_3)_3\text{N} > \text{NH}_3$

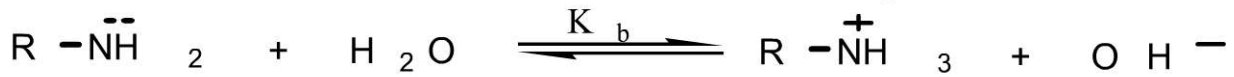
解释：甲基是供电子的，使氮原子上电子云密度增加气

态碱性强度： $(\text{CH}_3)_3\text{N} > (\text{CH}_3)_2\text{NH} > \text{CH}_3\text{NH}_2 > \text{NH}_3$

水溶液中有溶剂化效应，三甲胺体积大，溶剂化效应小。376页

用 $\text{P}k_a$ 和 $\text{P}k_b$ 表示酸碱强度， $\text{P}k_a + \text{P}k_b = 14$ 无机化学内容

胺的碱性强弱，可用K_b或pK_b表示



$$K_b = \frac{[\text{R}-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3][\text{OH}^-]}{[\text{RNH}_2]} \quad \text{p}K_b = -\log K_b$$

碱性：脂肪胺 > 氨 > 芳香胺

pK_b < 4.70 4.75 > 8.40 见P440表14-2

脂肪胺 在气态时碱性为：(CH₃)₃N > (CH₃)₂NH > CH₃NH₂ > NH₃

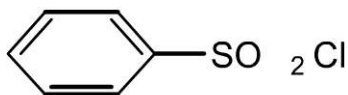
在水溶液中碱性为：(CH₃)₂NH > CH₃NH₂ > (CH₃)₃N > NH₃

原因：气态时，仅有烷基的供电子效应，烷基越多，供电子效应越大，故碱性次序如上。

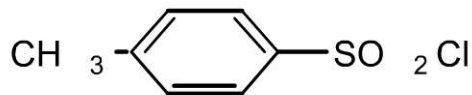
在水溶液中，碱性的强弱决定于电子效应、溶剂化效应等。
溶剂化效应——铵正离子与水的溶剂化作用（胺的氮原子上的氢与水形成氢键的作用）。

胺的氮原子上的氢越多，溶剂化作用越大，铵正离子越稳定，胺的碱性越强。

胺与磺酰化试剂反应生成磺酰胺的反应叫做磺酰化反应。
常用的磺酰化试剂是苯磺酰氯和对甲基苯磺酰氯



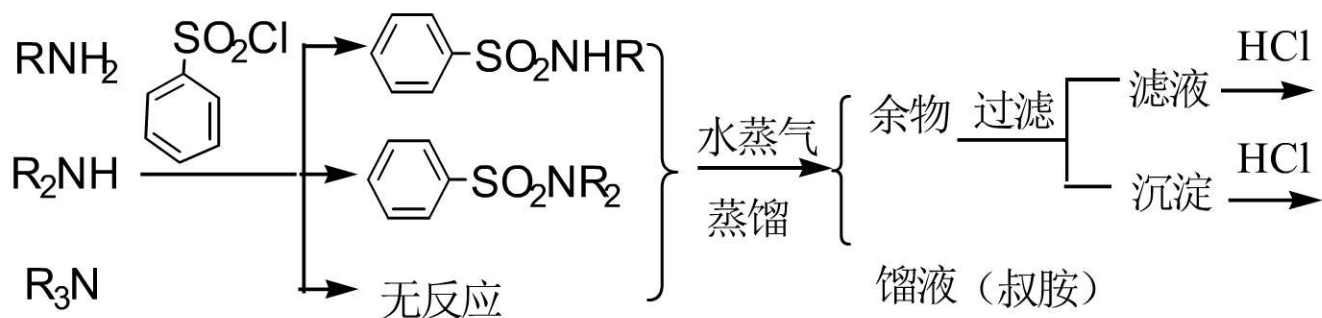
苯磺酰氯



对甲基苯磺酰氯 (TsCl)

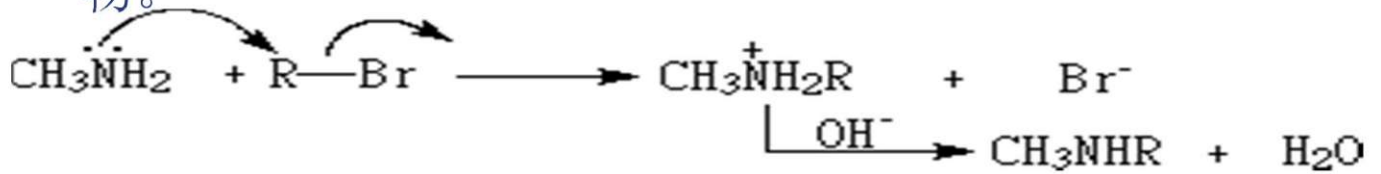


兴斯堡反应可用于鉴别、分离纯化伯、仲、叔胺

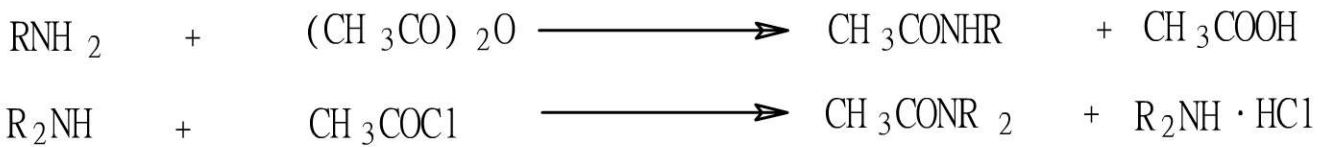


2、烷基化反应: 氮原子上氢为烷基取代, 烷基化试剂可以是卤代烷 (伯卤代烷) 和醇。

这部分在胺的制法讲过, 用卤代烷作烷基化试剂, 不易停在仲胺或叔胺, 得到仲胺、叔胺和季铵盐的混合物。



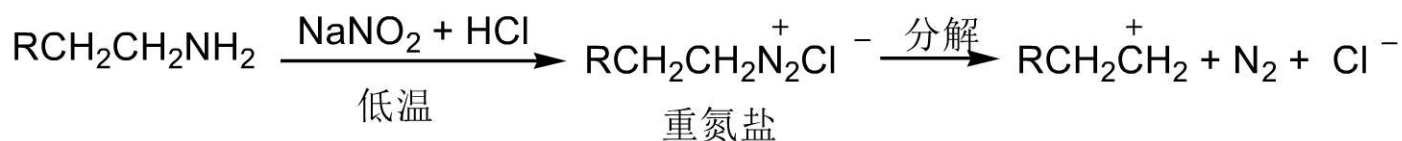
3、酰基化反应: 酰基化试剂: 羧酸、酰卤、酸酐, 伯胺和仲胺发生。



4、磺酰化反应: 三类胺与对甲基苯磺酰氯在氢氧化钠水溶液中反应不同, 用于分离三类胺。

15.8.5与亚硝酸反应:

伯胺得混合物, 无试剂价值



仲胺得到N-取代的亚硝基化合物, 黄色油状物, 酸性条件水解又得到仲胺, 用于分离鉴别。



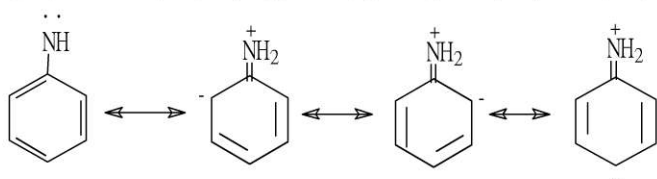
叔胺生成不稳定盐。

芳胺的化学性质；

1、碱性：苯胺碱性弱于氨，三类芳胺碱性强度顺序：



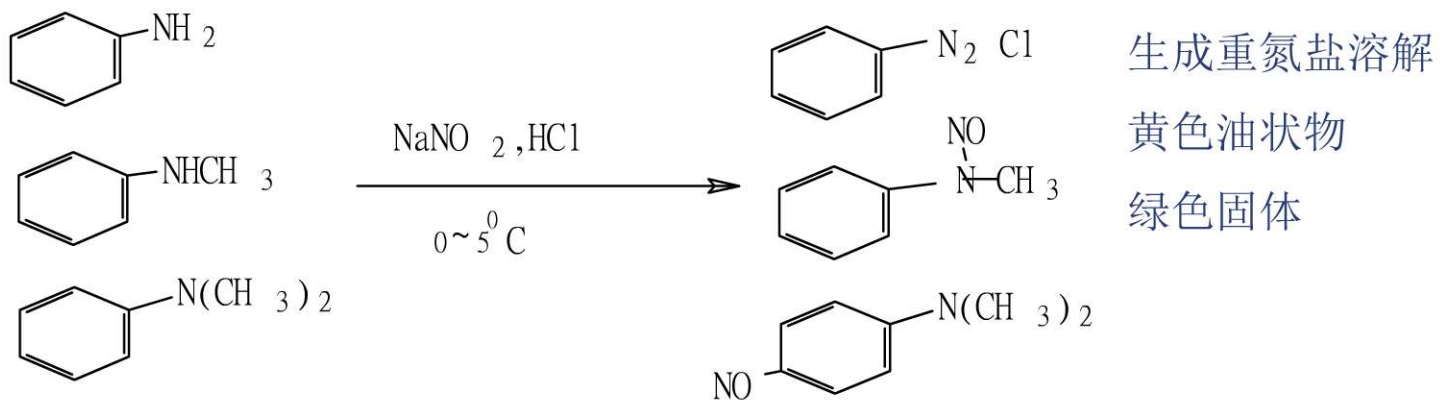
三类芳胺碱性强度顺序与三类脂肪胺碱性强度顺序正好相反。用苯胺的共振杂化结构说明：



氨基的邻对位带部分负电荷，氮原子上带部分正电荷，苯环活化，氨基碱性降低

思考题：比较三种甲氧基苯胺的碱性强度。提示：用诱导效应和共轭效应解释

- 2、烷基化反应：与脂肪胺相同
- 3、磺酰化反应：与脂肪胺相同
- 4、酰基化反应：比脂肪胺重要，有三方面用处：
制酰基化产物；保护氨基；降低氨基的活性
- 5、与亚硝酸反应：三类胺不同：



此性质用于鉴别

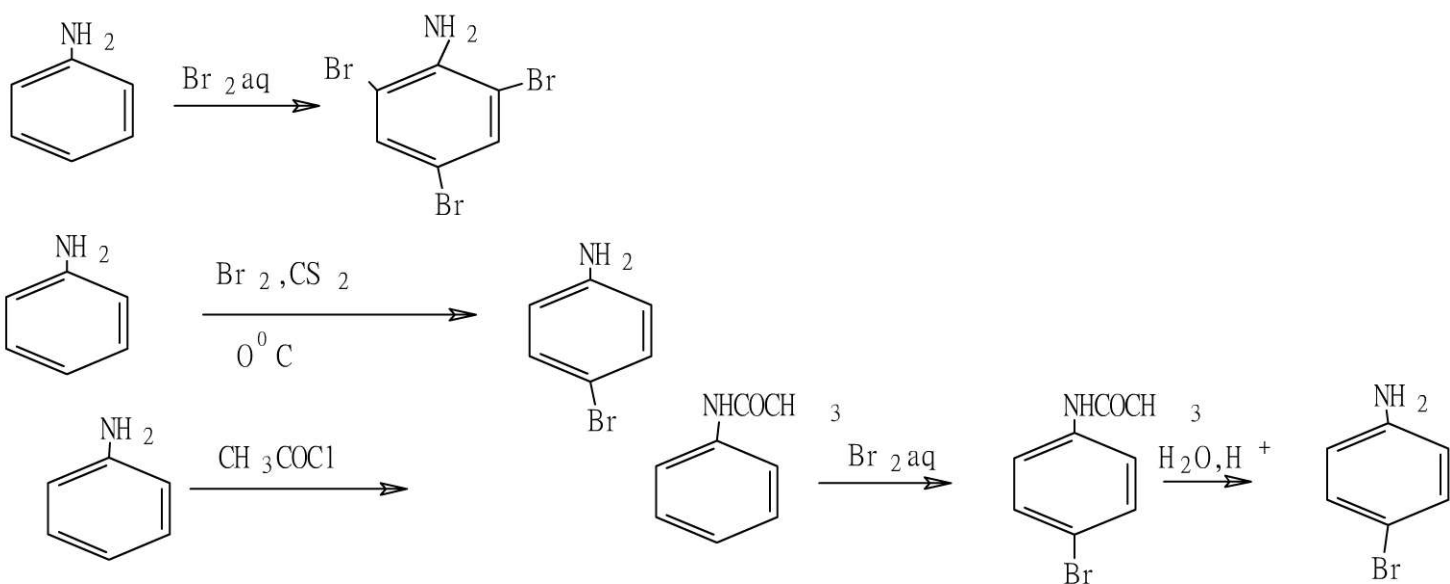
15.8.8脂肪族伯胺和芳香族伯胺都生成异氰:



异氰具有恶臭味，用于鉴别伯胺

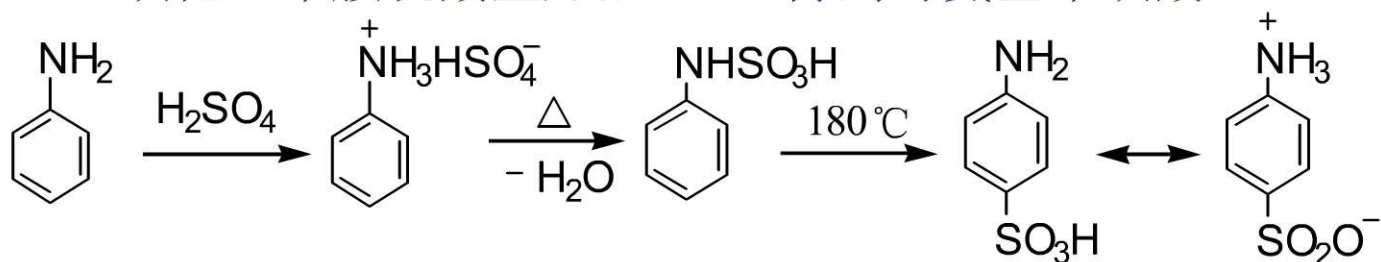
15.8.7芳环上亲电取代 380页

a、卤代，苯胺与溴水反应生成2, 4, 6-三溴苯胺，白色固体，很灵敏，用于检验。如果要求一溴代产物，需使苯环钝化，或低温CS₂作溶剂

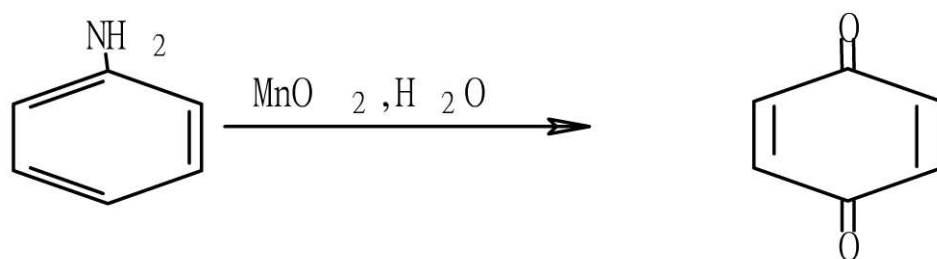


b、硝化:苯胺用混酸硝化得到间硝基苯胺,酸性条件氨基变为 $+NH_3$,是第二类定位基,要想得到对硝基苯胺或邻硝基苯胺,也是先酰基化,再硝化,然后水解,硝化时低温得对位产物,高温得到邻硝基苯胺。

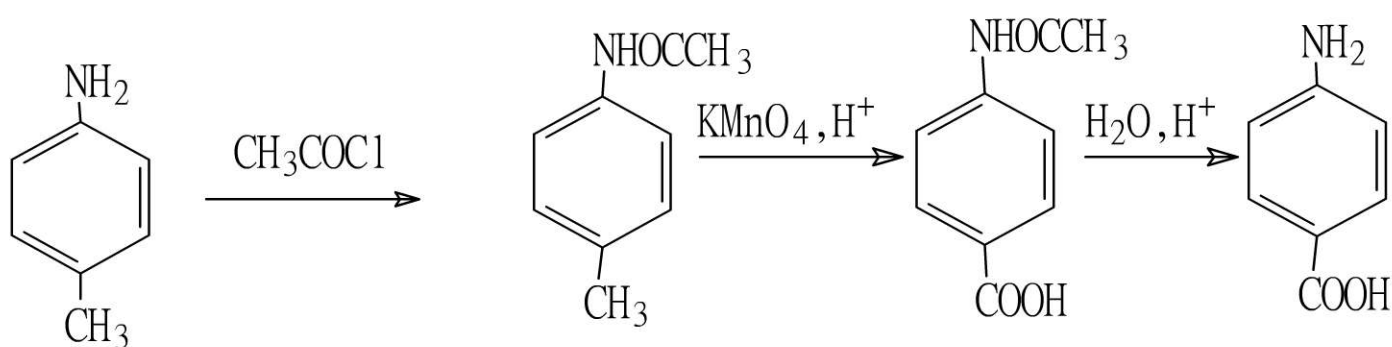
C、磺化:苯胺硫酸盐加热 $190^{\circ}C$ 得到对氨基苯磺酸



8、氧化反应：苯胺易于氧化，产物复杂，其中伯胺和仲胺易氧化，叔胺不易氧化。



用对甲基苯胺制对氨基苯甲酸，得先酰基化，再氧化，然后水解去酰基。

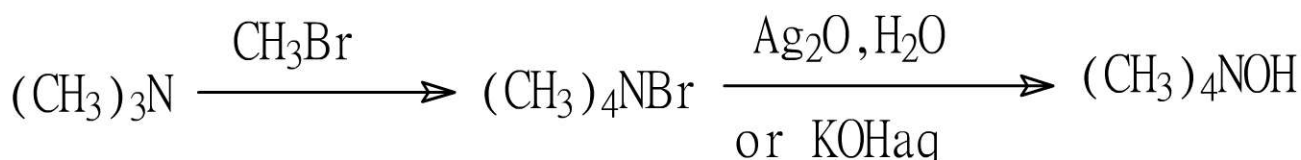


15.9 季铵盐、季铵碱

1、命名与制法：

命名： R_4NX 季铵盐 R_4NOH 季铵碱
 $(CH_3)_4NBr$ $(CH_3)_3C_6H_5CH_2NCl$
溴化四甲铵 氯化三甲基苄基铵
 $(CH_3)_4NOH$ $(CH_3)_3C_6H_5CH_2NOH$
氢氧化四甲铵 氢氧化三甲基苄基铵

制法：叔胺烷基化得到季铵盐，季铵盐用湿氢氧化银（ $AgOH$ ）或 KOH_{aq} 处理得到季铵碱



主要用途

- 1° 表面活性剂、抗静电剂、柔软剂、杀菌剂。

- 2° 动植物激素。

- 如：矮壮素 $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

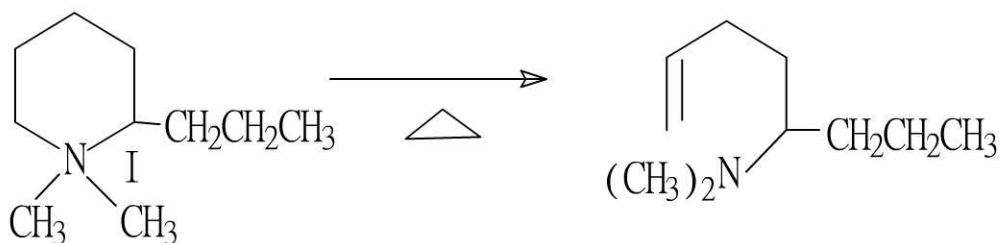
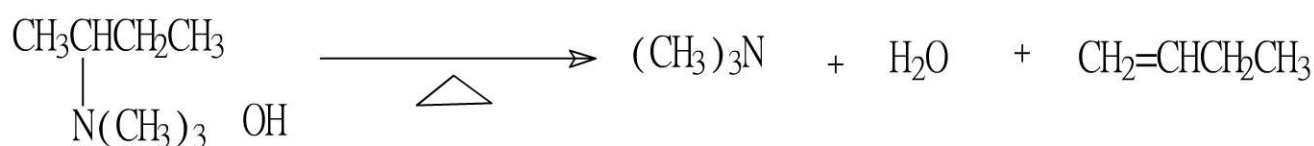
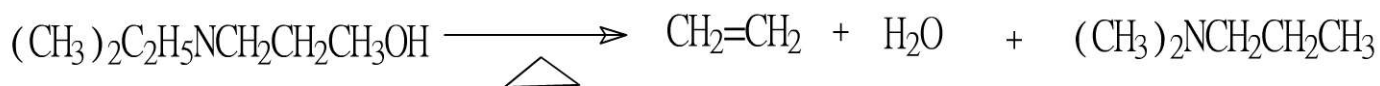
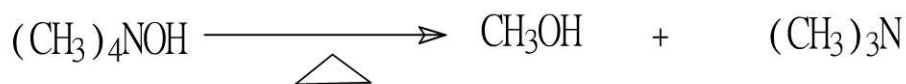
- 乙酰胆碱

- $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3-\text{N}^+-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \text{OH}^-$ 人体神经刺激传导中的重要物质
与精神分裂症的神经紊乱有关

- 3° 有机合成中的相转移催化剂。P382

2、季铵盐和季铵碱的性质：

季铵盐是盐，离子型化合物，溶于水，导电。季铵碱是强碱，类似强无机硷。季铵碱加热分解：



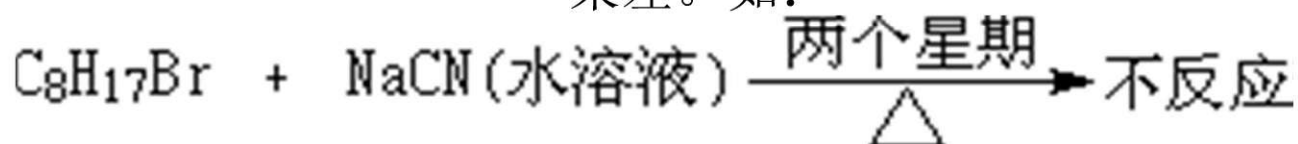
季铵碱加热消除是Hofmann消除，得到取代少的烯烃，这点与卤代烷消除正相反。

思考题：化合物(A)的分子式是 $C_8H_{17}N$ ，与过量 CH_3I 烷基化后再用湿氢氧化银处理得到 $C_{10}H_{21}N$ ，后者进一步甲基化转变为氢氧化物，再热解生成三甲胺，1，5-辛二烯和1，4-辛二烯，试推测(A)的结构并写出各步反应。

相转移催化剂及催化原理：

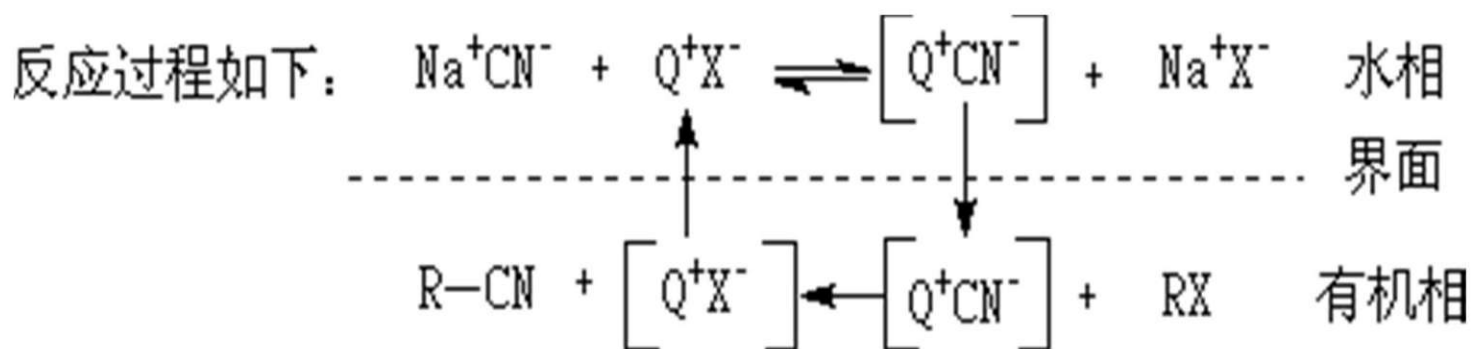
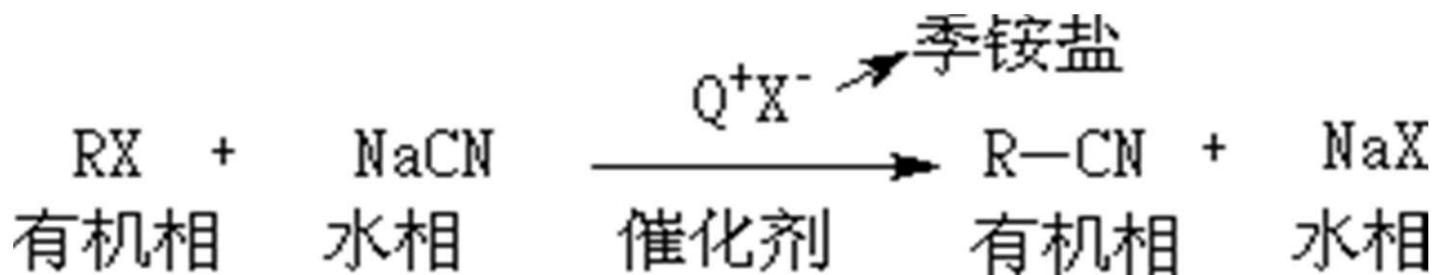
相转移催化是指：一种催化剂能加速，或者能使分别处于两种互不相溶的溶剂中的物质发生反应，反应时，催化剂把一种实际参加反应的实体，从一相转移到另一相中，以便使它于底物相遇而发生反应。这种现象和过程叫相转移催化（作用），这种催化剂叫相转移催化剂。如：季铵盐、冠醚等。

在有机合成中常遇到非均相有机反应，这类反应的速度很慢，效果差。如：



要使它们发生反应，传统的最好方法就是用能使两种反应物都能溶解的溶剂，例如DMSO、DMF或HMPA.但这些溶剂的缺点首先是价格高、不易回收，同时一旦混入一点水，对反应很不利。新的解决办法是应用相转移催化作用，即在两相体系中加入少量的相转移催化剂，它可穿过两相之间的界面，把反应实体（-CN）从水相转移到有机相中，使它与底物（RX）反应，并把反应中的另一种负离子带入水相中，而相转移催化

剂没有损耗，只是重复地起“转送”负离子的作用。



III 腈和异腈

15.10 腈。

- 15.11 腈的制法。
- 15.12 腈的性质。
- 15.13 异氰酸脂