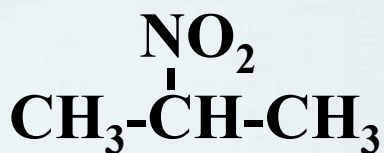


关于硝基化合物及 胺

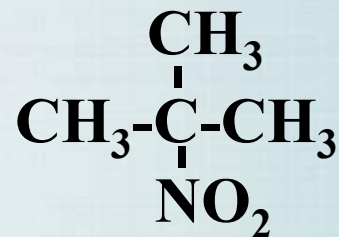
命名：硝基化合物的命名与卤代烃类似，以硝基作为取代基，烃作母体。



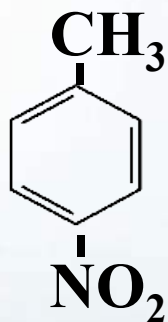
硝基乙烷
(伯硝基化合物)



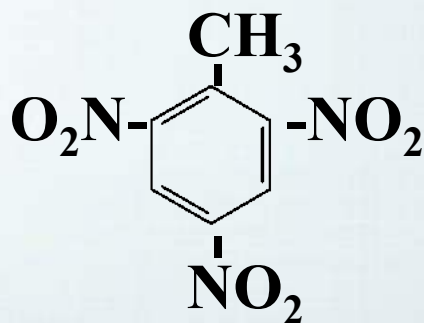
2-硝基丙烷
(仲硝基化合物)



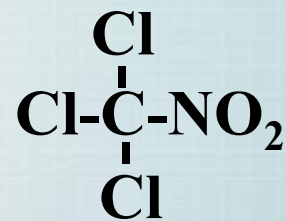
2-甲基-2-硝基丙烷
(叔硝基化合物)



对硝基甲苯

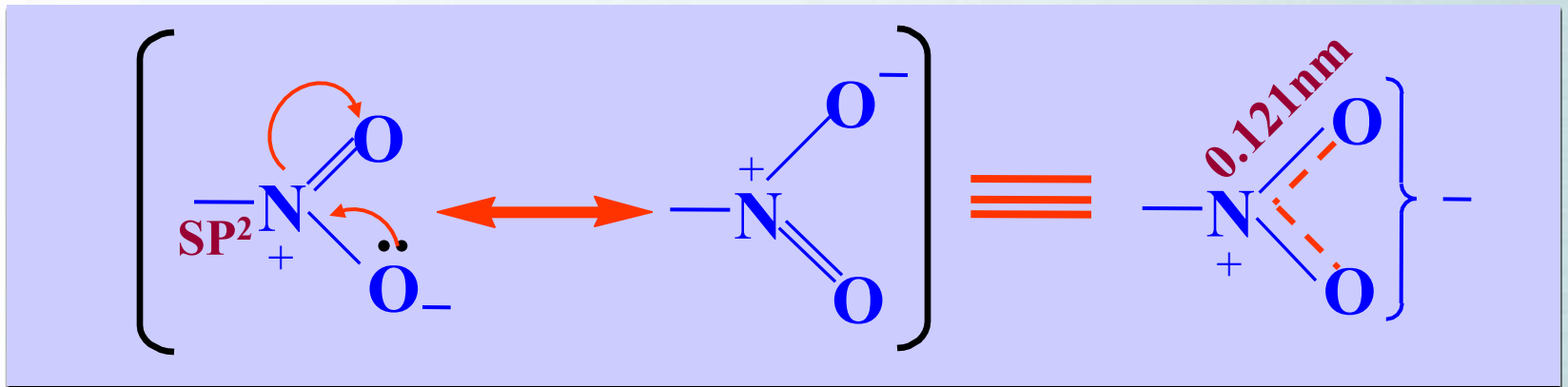
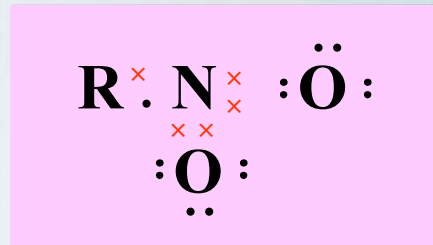
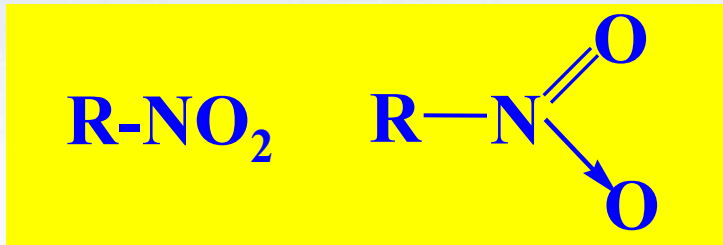


2,4,6-三硝基甲苯
(TNT)



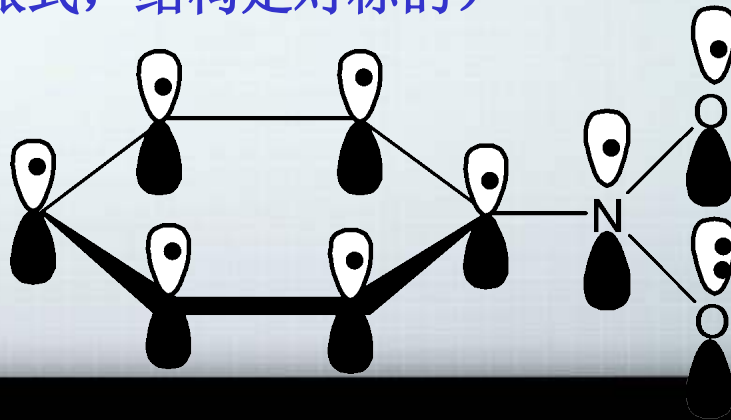
三氯硝基甲烷

硝基化合物的表达方式与结构:

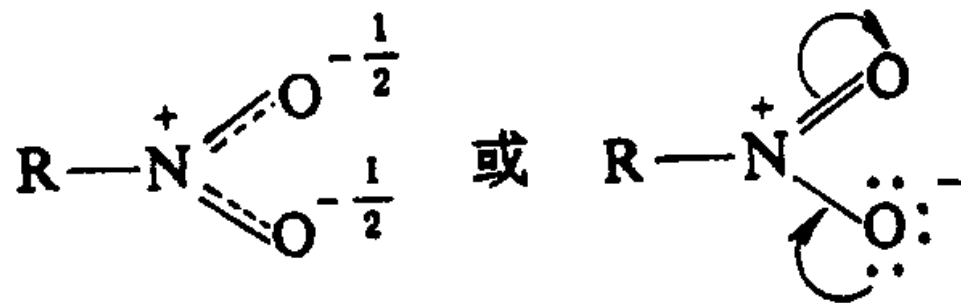
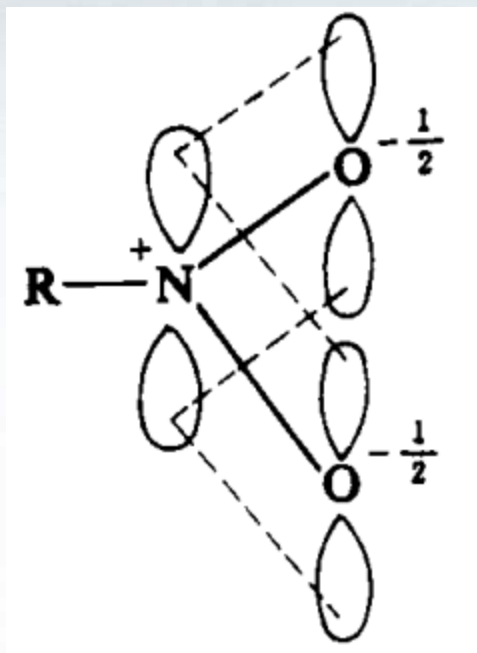


(两个等价的共振式, 结构是对称的)

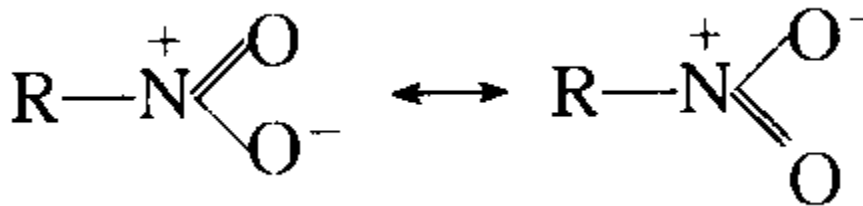
Ar-NO₂



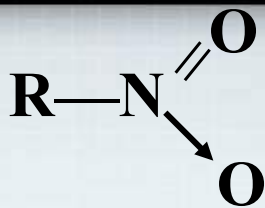
硝基的结构



• 硝基的共振结构式



硝基化合物



亚硝酸酯



同分异构体

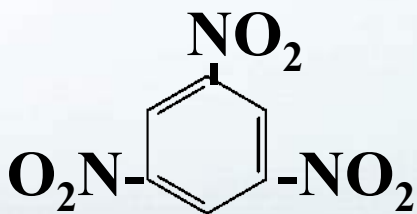
硝基是一个强电负性基团，硝基化合物的极性也较强，具有特性为：

如： $\text{CH}_3\text{-NO}_2$
 $\mu=4.3\text{D}$

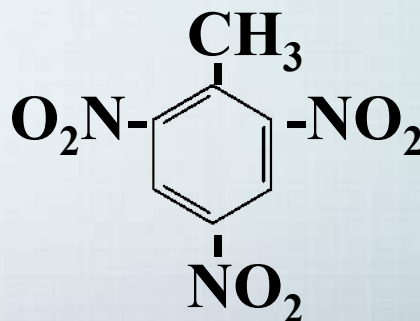
① 分子间的偶极作用力较大，沸点很高。

（比相应卤代烃和亚硝酸酯高）

② 多硝基化合物有爆炸性



TNB 炸药
m.p. 112°C

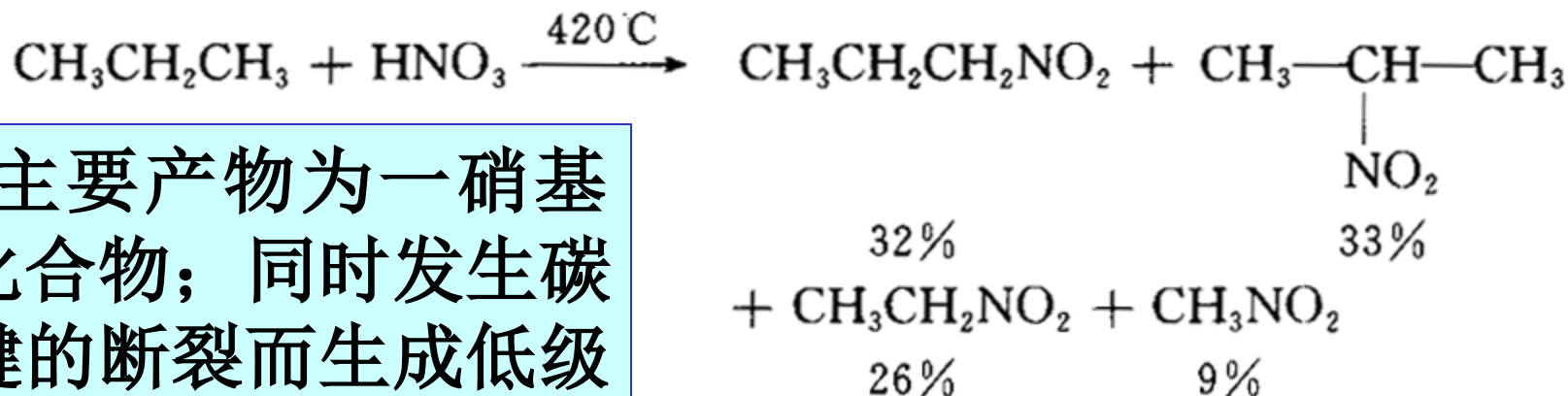


TNT 炸药
m.p. 80.8°C

③ 有很多硝基化合物有强烈的香味，但有毒性。

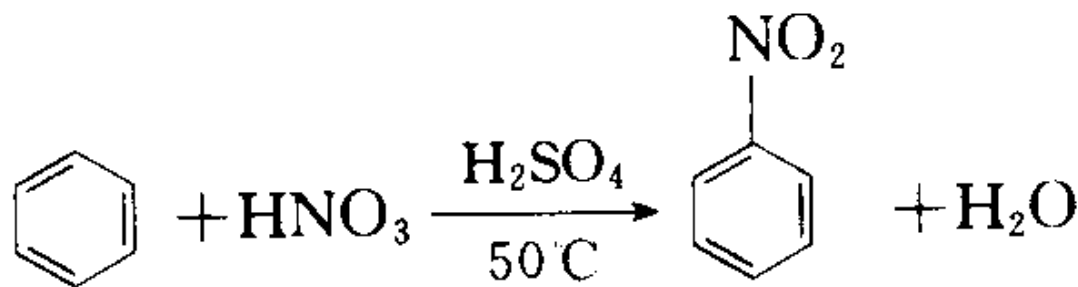
15.2 硝基化合物的制备

(1) 烷烃和硝酸——硝化反应（得到混合物作溶剂）



• 主要产物为一硝基化合物；同时发生碳键的断裂而生成低级硝基化合物。

(2) 芳香族硝基化合物的制备



淡黄色液体

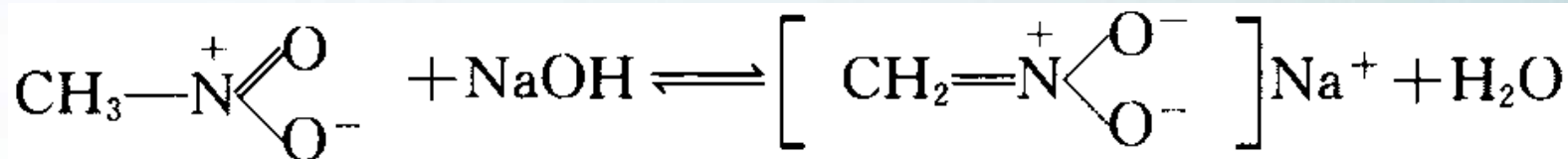
15.3 硝基化合物的物理性质

- 脂肪族硝基化合物是无色而具有香味的液体,难溶于水,而易溶于醇和醚;
- 大部分芳香族硝基化合物都是淡黄色固体,有些一硝基化合物是液体,它们具有苦杏仁味;有毒性.
- 多硝基化合物在受热时一般易分解而发生爆炸.

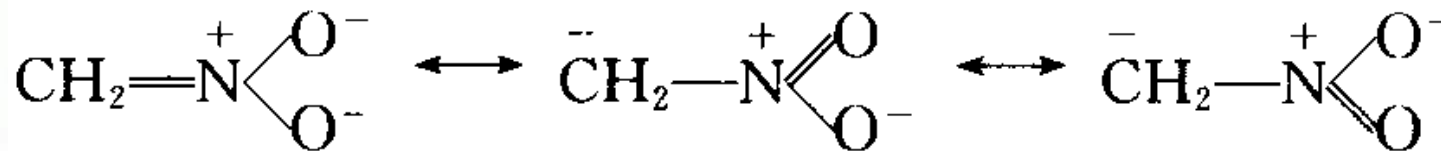
15.4 硝基化合物的化学性质

15.4.1 与碱作用

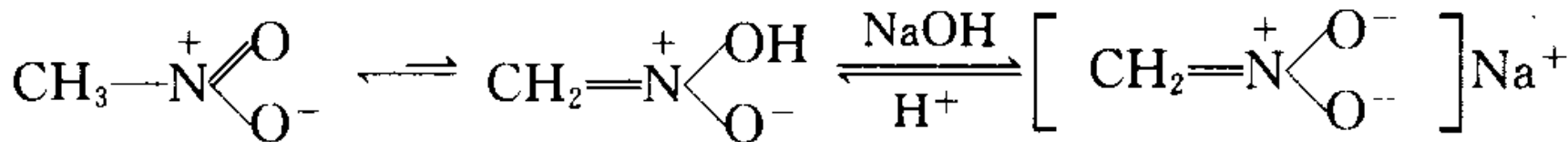
- 脂肪族硝基化合物中,含有 α -H的伯或仲硝基化合物能逐渐溶解于氢氧化钠(生成稳定的负离子):



- 共振结构式:



- 硝基化合物存在硝基式和酸式互变异构:



硝基式 **主要**

酸式

- 具有 α -H的伯或仲硝基化合物存在互变异构现象,所以呈酸性:

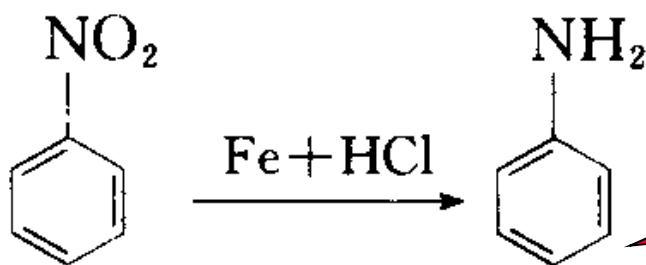
	CH_3NO_2	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{NO}_2)-\text{CH}_3$
$\text{p}K_a$	10.2	8.5	7.8

- 叔硝基化合物没有这种氢原子,因此不能异构成酸式,也就不能与碱作用.

15.4.2 硝基的还原↓

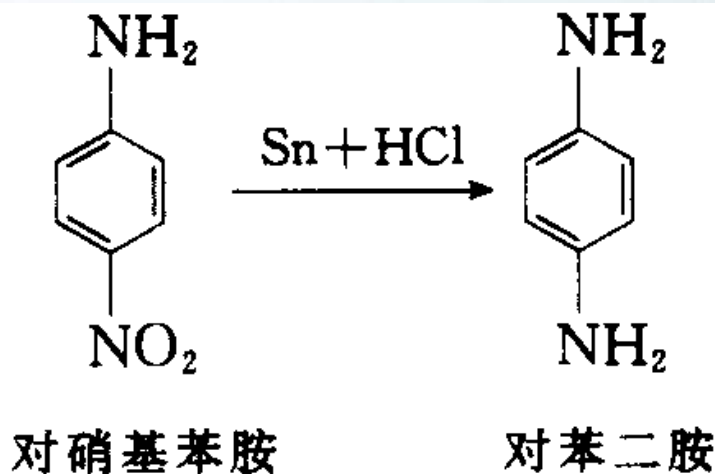
(1) 硝基化合物与还原剂(如铁,锡和盐酸)作用,可以得到胺类化合物:

例1

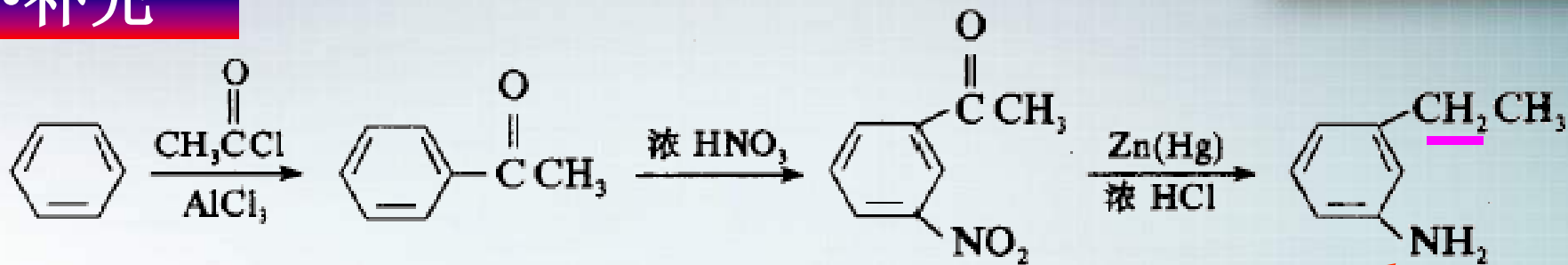


注意: 此反应不可逆, 氧化会带来苯环的破裂!

例2



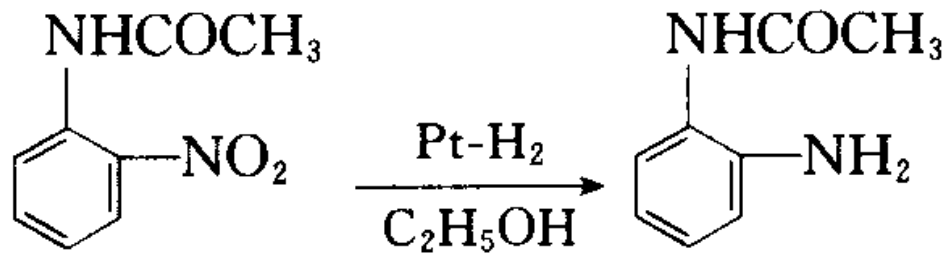
• 补充



注意：2个基团的变化

(2) 催化加氢——工业上由硝基化合物制取胺

• 该反应是在中性条件下进行,对于那些带有酸性和碱性条件下易水解基团的化合物可用此法还原.

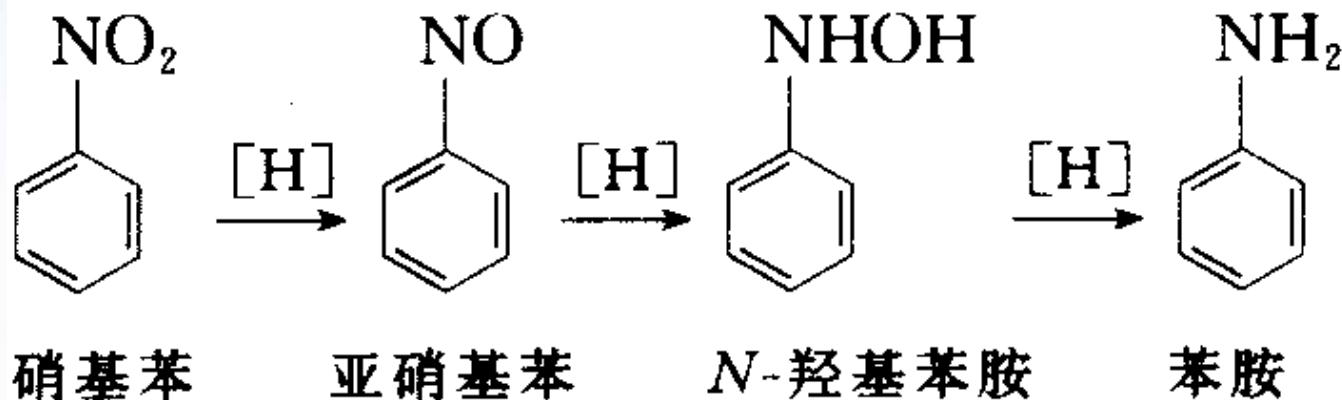


邻硝基乙酰苯胺

邻氨基乙酰苯胺(90%)

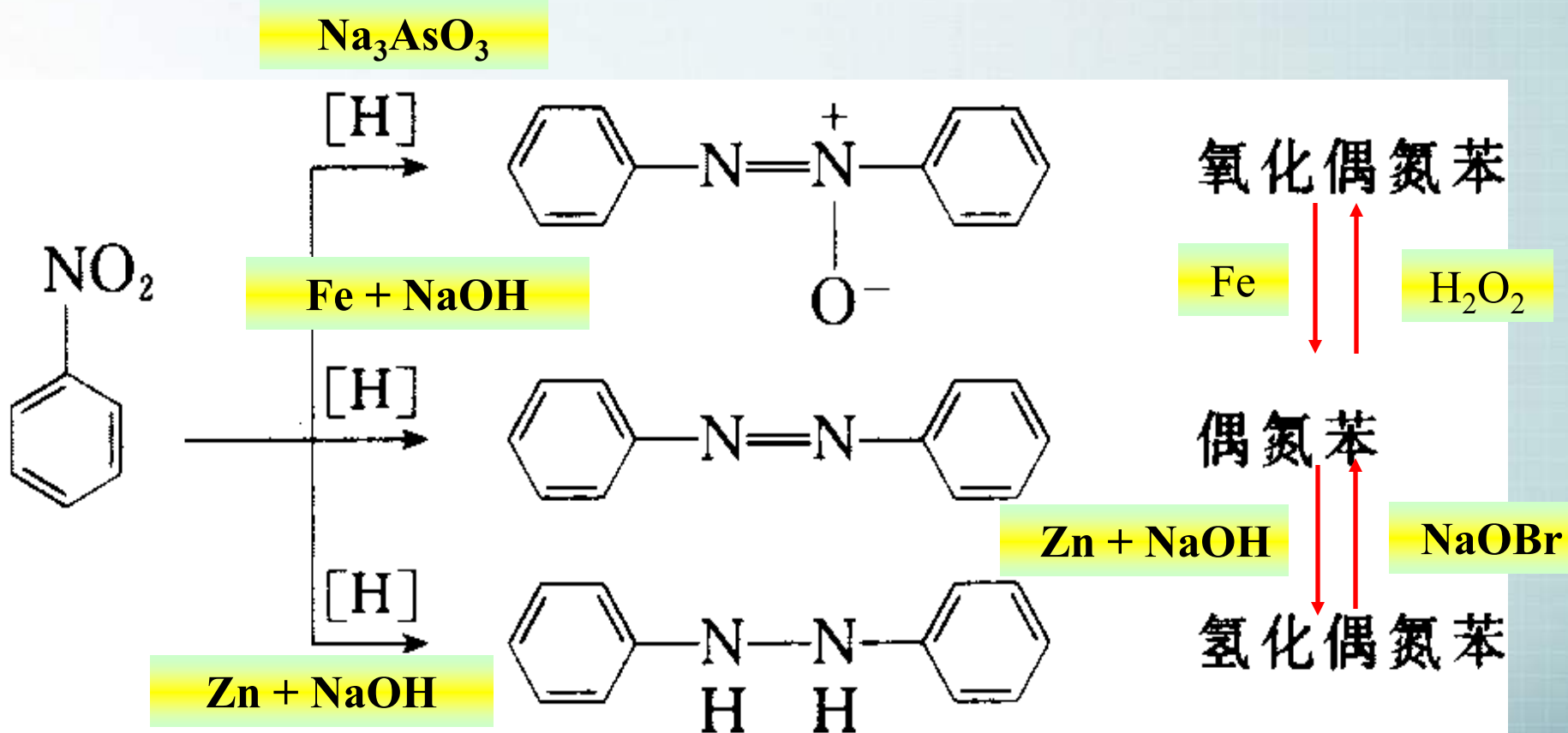
(3) 在不同介质中还原得到不同的还原产物

- **酸性**条件下中间体的生成:

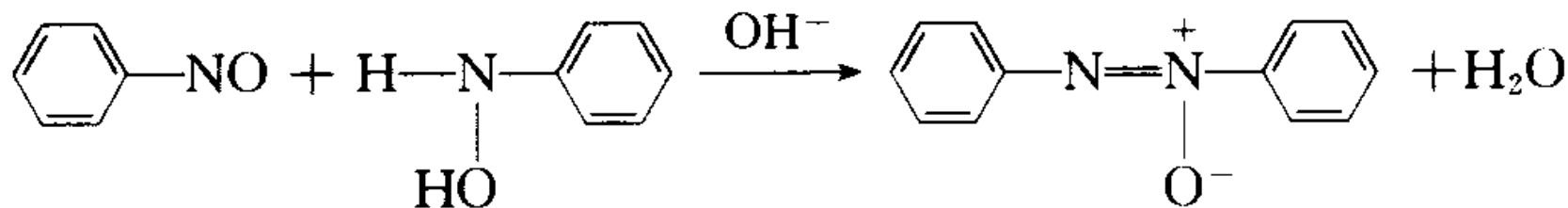


- 在**中性**条件下还原,很容易停留在 N-羟基苯胺
- 在**不同碱性**条件下,可得到不同的还原产物:

• 在不同碱性条件下,可得到不同的还原产物:

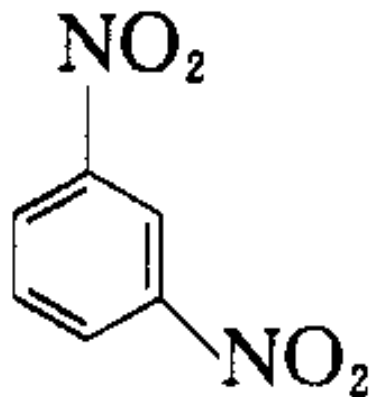


- 它们可能是由两分子不同的中间产物缩合而成



- 氧化偶氮苯如进一步还原可得偶氮苯或氢化偶氮苯。这些产物如经强烈还原条件下进一步还原,最后都可得到苯胺。

•↓芳香族多硝基化合物用碱金属的硫化物或多硫化物, 硫化铵、硫酸铵或多硫酸铵为还原剂, 可以选择性还原其中的一个硝基成为氨基:



间二硝基苯

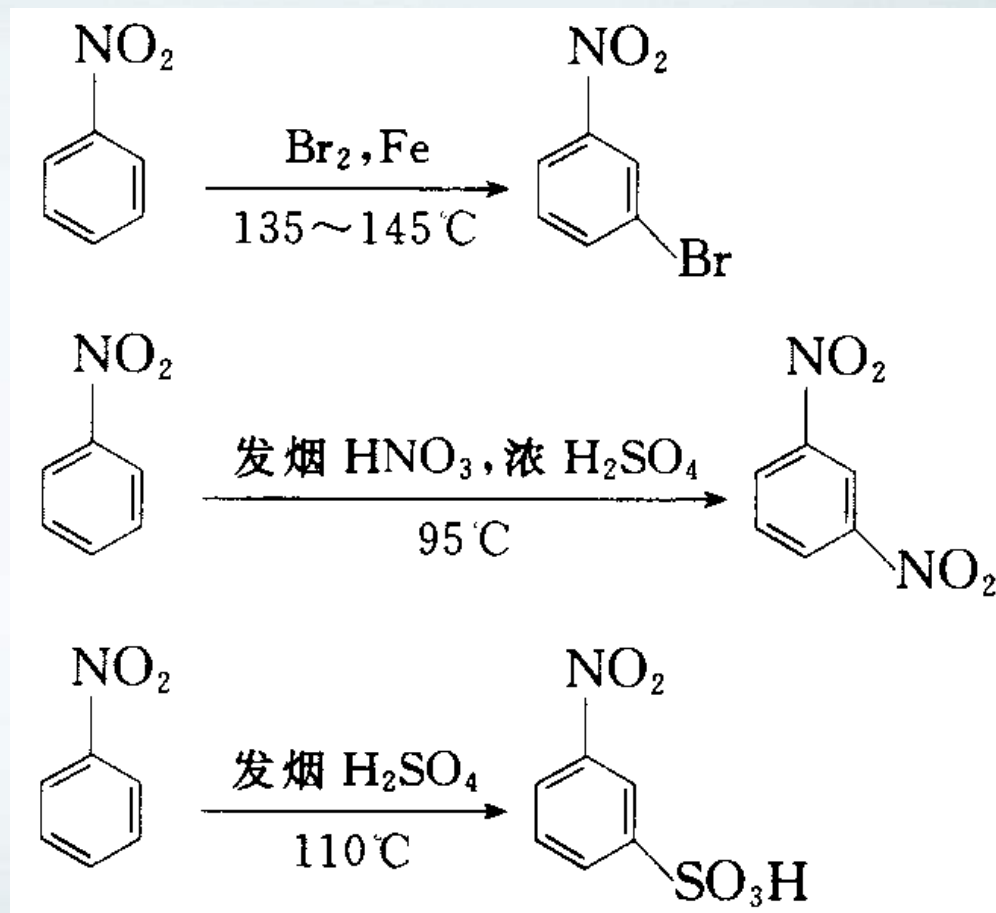


间硝基苯胺 (80%)

选择性还原其中的一个硝基成为氨基.

15.4.3 苯环上的取代反应

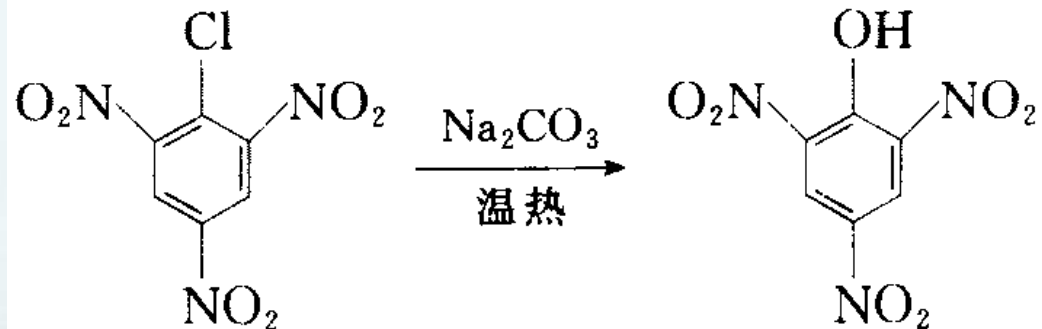
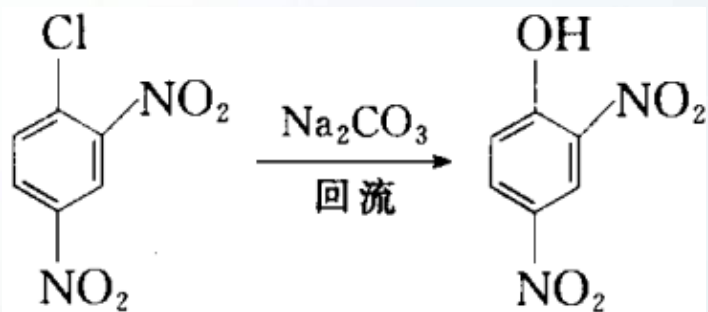
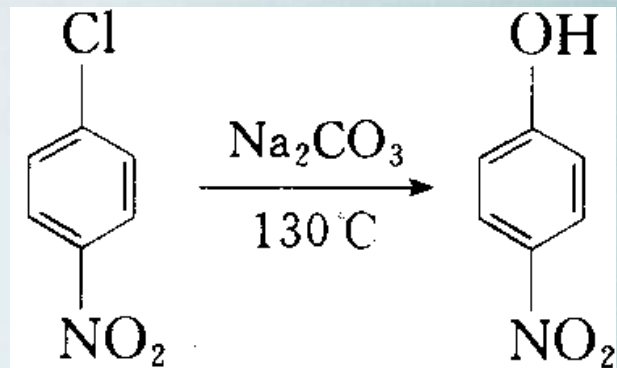
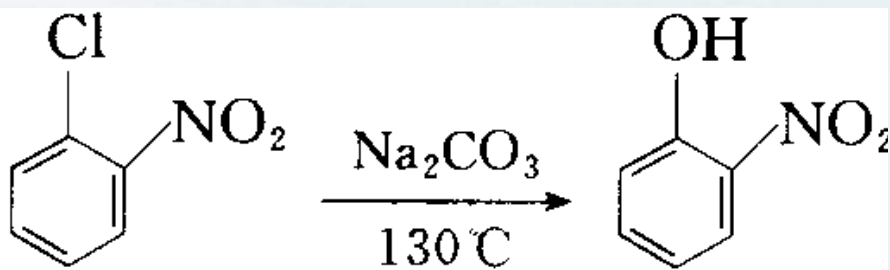
- 硝基是**间位定位基**，它使苯环钝化：



- 由于硝基的钝化影响，硝基苯不能发生傅-克反应。

15.4.4 硝基对邻、对位上取代基的影响

(1) 对卤原子活泼性的影响



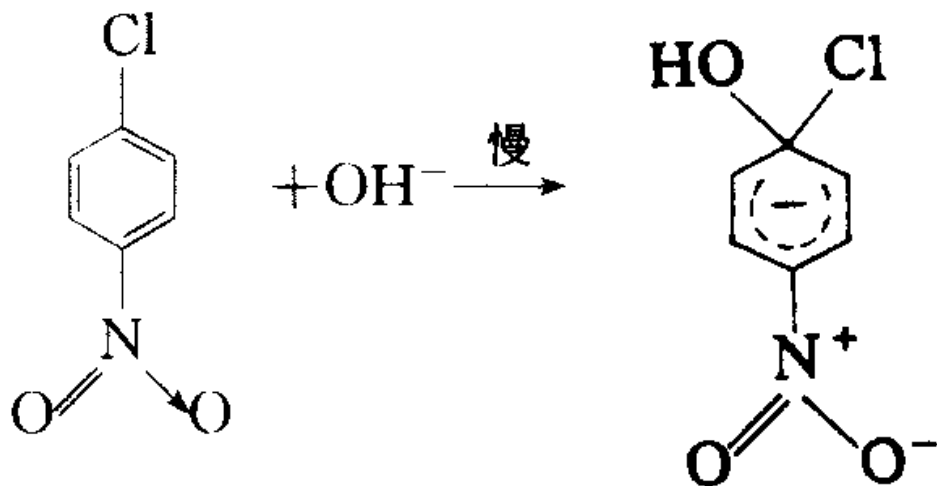
• 硝基对其邻位和对位上的卤素取代基有**活化作用**。

注意：与苯及衍生物的定位效应(亲电取代)不同,这里是亲核取代,所以硝基起活化作用。

硝基氯苯的水解反应历程—（加成-消除反应）：

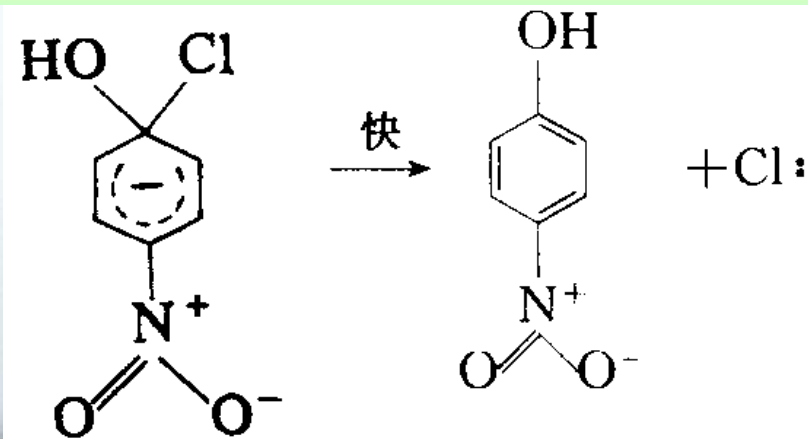
第一步：亲核试剂与苯环生成碳负离子(迈森海默络合物)

• 硝基通过**诱导效应**和**共轭效应**，使苯环上的邻、对位上的电子云密度降低。

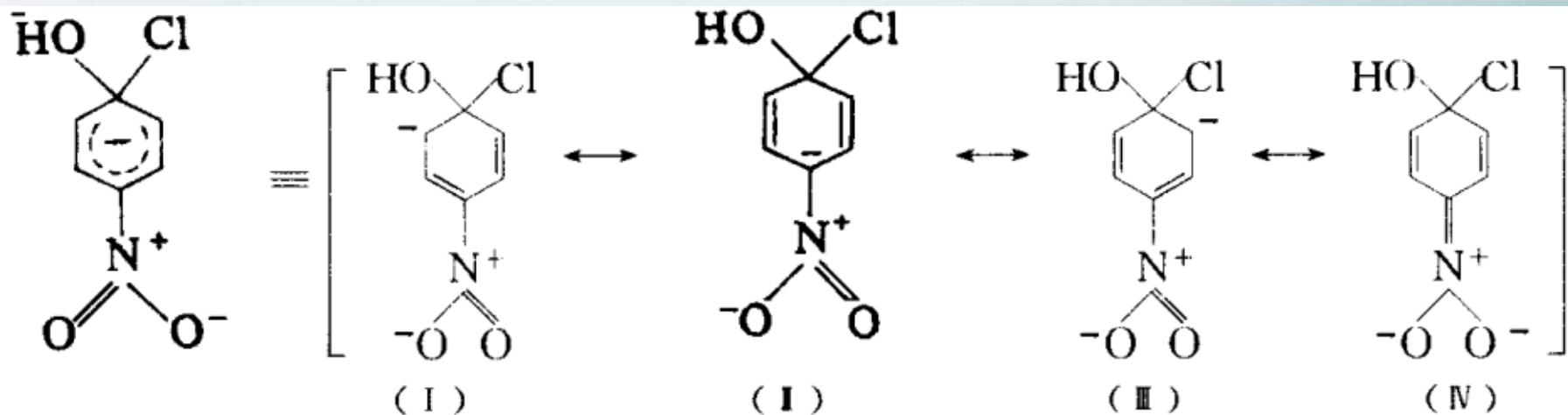


• 硝基的存在**降低**了硝基氯苯在芳香族亲核取代过程中形成中间体的**能量**。

第二步：碳负离子硝去一个氯离子恢复苯环的结构：



• 迈森海默络合物的共振式:



稳定

• 络合物稳定，也就是生成这个这个络合物的活化能也越低，所以反应容易进行。

(2) 对酚类酸性的影响

- 苯酚的酸性比碳酸弱;随着苯环上引入硝基, 增强了酚的酸性; 2,4,6-三硝基苯酚的酸性几乎与强无机酸相近.
- 硝基对酚羟基的影响与其位置有关, 邻对位硝基对酸性影响更强。

(二) 胺

15.5 胺的分类、命名和结构

- 氨分子中的氢原子被烃基取代后的衍生物称为胺。
- 分类1:

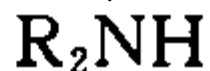
指氮上氢被取代



氨



伯胺

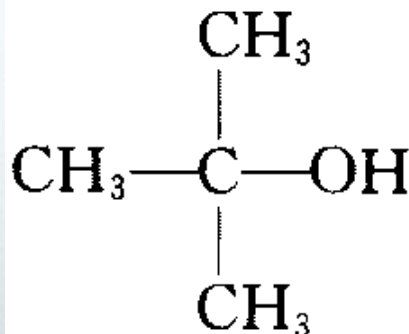


仲胺



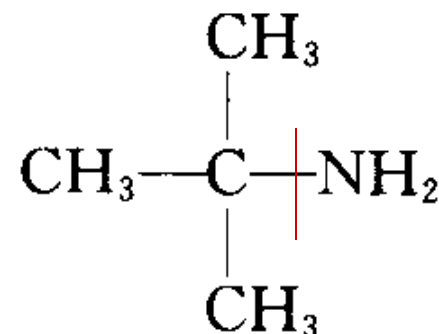
叔胺

第一胺(1°胺); 第二胺(2°胺); 第三胺(3°胺)



叔醇

注意比较



伯胺

- 按烃基不同，可分为脂肪族胺和芳香族胺
- 按氨基数目不同，可分为一元胺、二元胺....



乙胺(一元胺)



乙二胺(二元胺)

- 相应于氢氧化铵和铵盐的四烃基取代物，分别称为季铵碱和季铵盐：



季铵碱



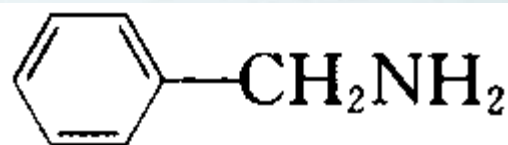
季铵盐

胺的习惯命名法:

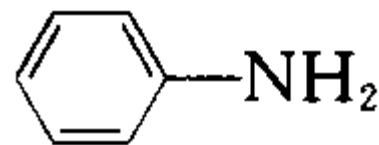
- (1) 在“胺”之前加烃基来命名;
- (2) 对仲胺和叔胺,当烃基相同时,在前面标出数目;
- (3) 当烃基不同,按次序规则“**较优**”的基团放在**后面**:

伯胺 CH_3NH_2

甲胺



苯甲胺(苄胺)

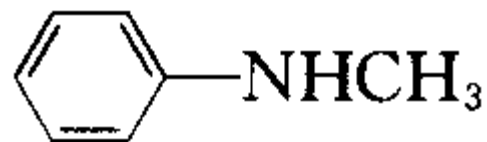


苯胺

仲胺 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{NH}$ $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$

二乙胺

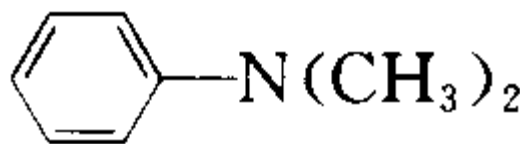
甲乙胺



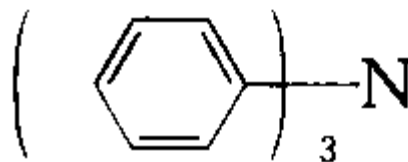
N-甲基苯胺

叔胺 $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

三丙胺



N,N-二甲基苯胺



三苯胺

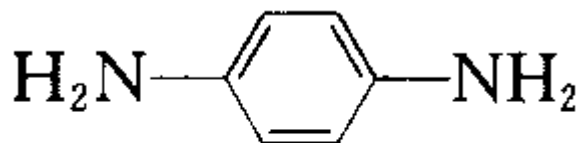
含有两个氨基的化合物称为“二胺”：



乙二胺



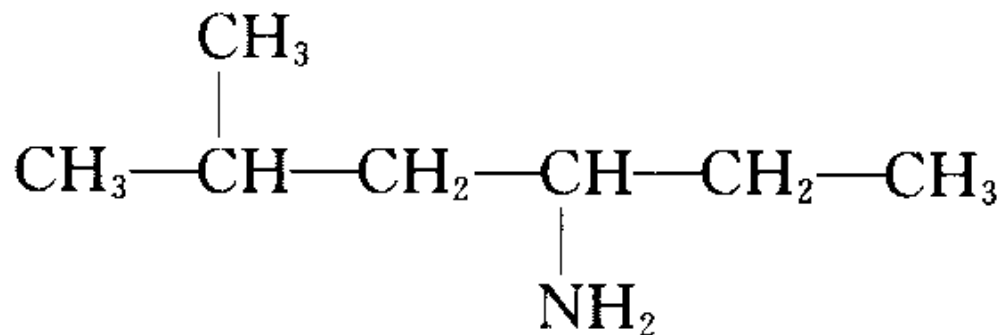
1,6-己二胺



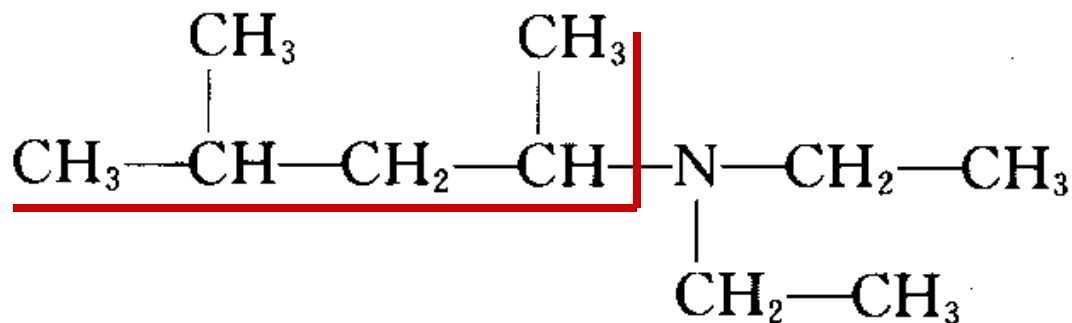
对苯二胺

复杂的胺以系统命名法命名:

(*) 烃为母体,氨基为取代基:

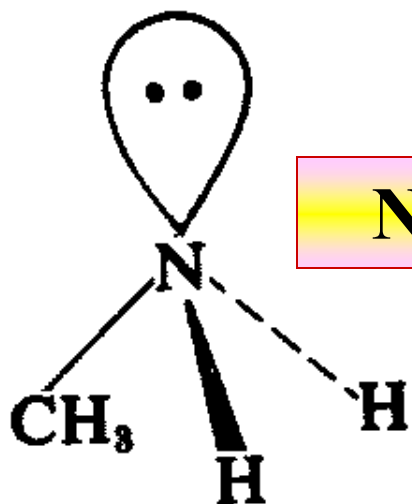


2-甲基-4-氨基己烷



2-甲基-4-(二乙氨基)戊烷

•胺的结构:



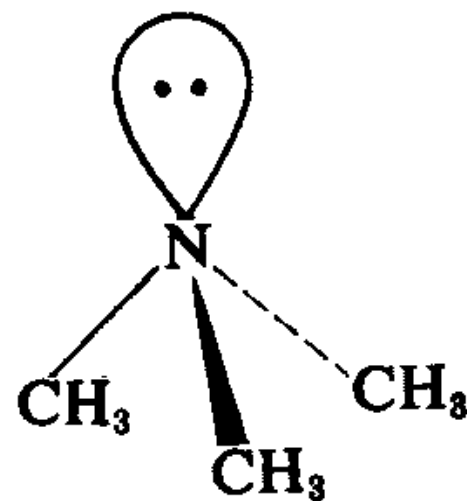
N: sp^3 杂化

键长/nm

键角

$\text{N}-\text{H}$ 0.101 $\text{H}-\text{N}-\text{H}$ 105.9°

$\text{C}-\text{H}$ 0.147 $\text{H}-\text{N}-\text{C}$ 112.9°



键长/nm

键角

$\text{C}-\text{N}$ 0.147 $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ 108°

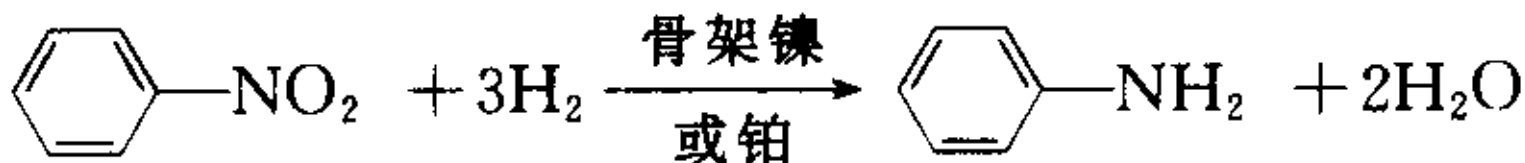
•三甲胺的结构

15.6 胺的制法

15.6.1 从硝基化合物还原——伯胺

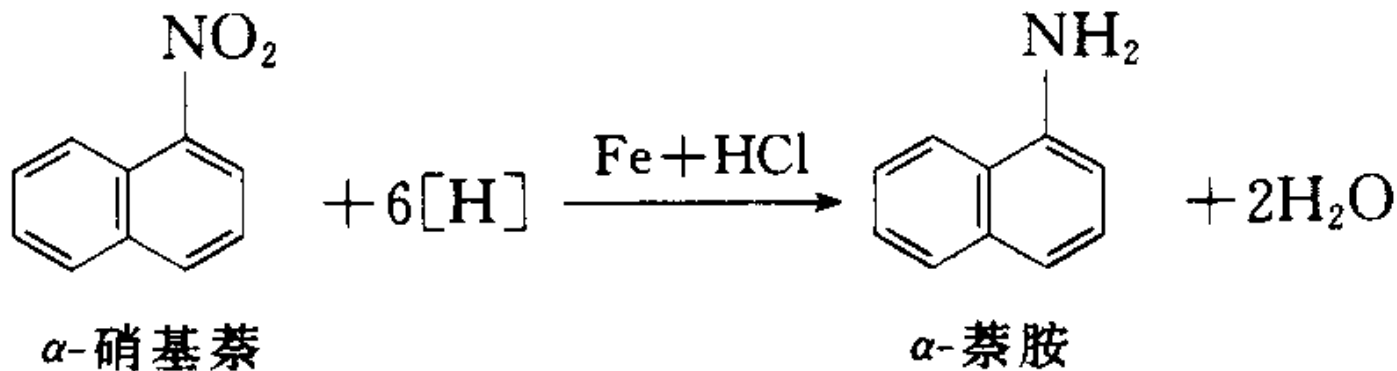
- 脂肪烃硝化困难，不用此法；**伯芳胺**一般由芳香族硝基化合物还原制取：

例1:

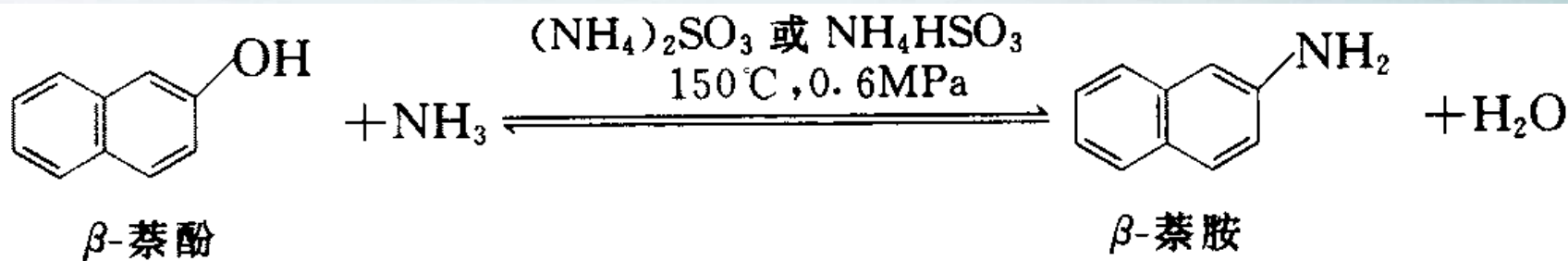


- 苯胺遇漂白粉溶液时变**紫色**（鉴别）。

例2:



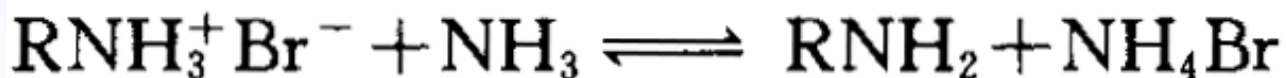
例3：注意 β -萘胺的制备



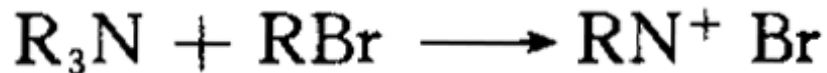
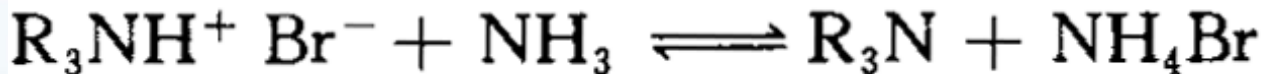
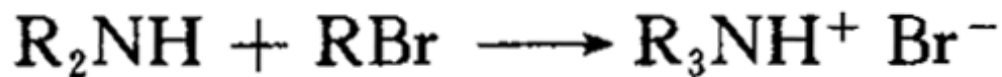
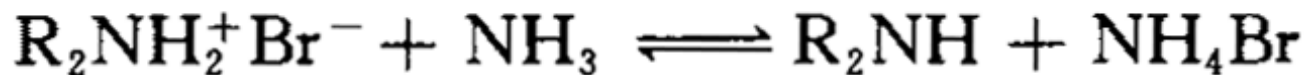
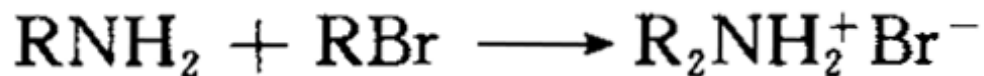
- 因为萘硝化得不到 β -硝基萘。
- α -萘酚可由此法制备 α -萘胺。
- 萘胺是制备染料的中间体。

15.6.2 从氨的烷基化

(1) 卤烃与氨作用:

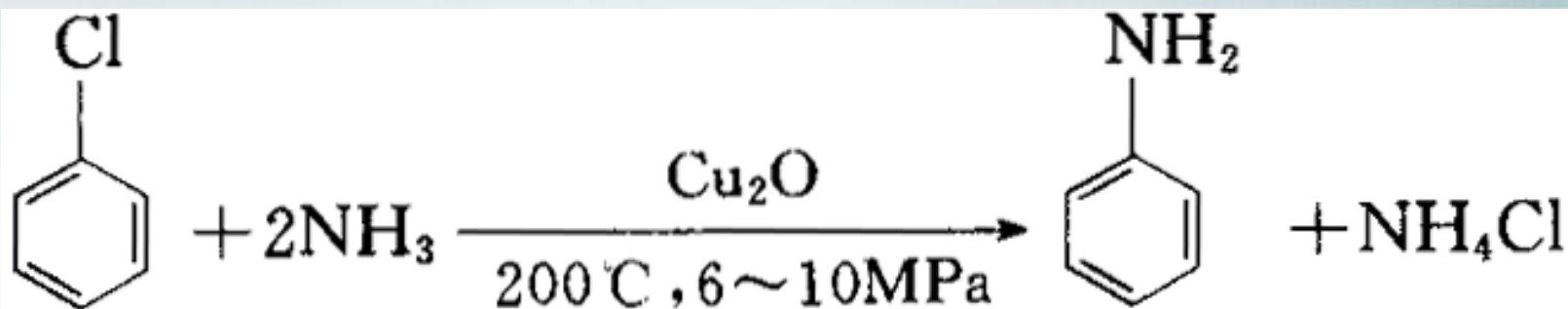


• 氨的烷基化反应历程（亲核取代反应）：

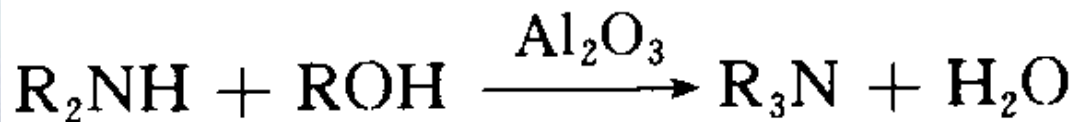
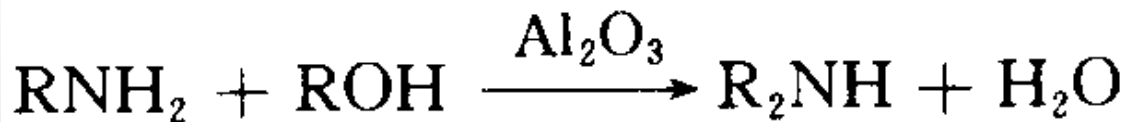
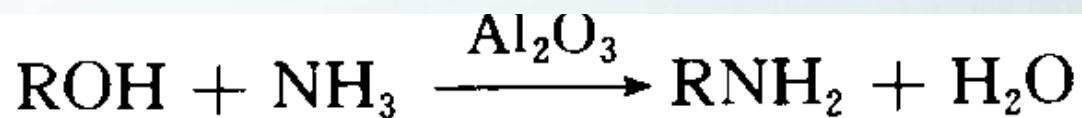


• 卤烷与氨作用所得到的是伯胺、仲胺、叔胺和季铵盐混合物，分离困难，在应用上有一定限制。

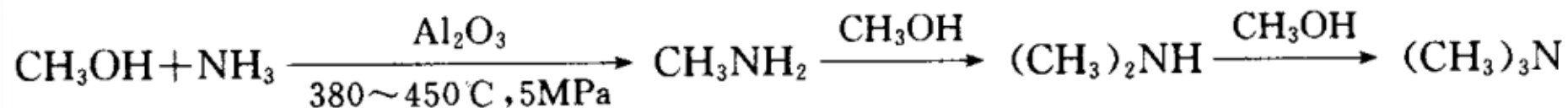
(2) 芳香族卤化物和氨作用——困难，注意条件



(3) 醇和氨反应——也能生成伯胺、仲胺和叔胺的混合物:



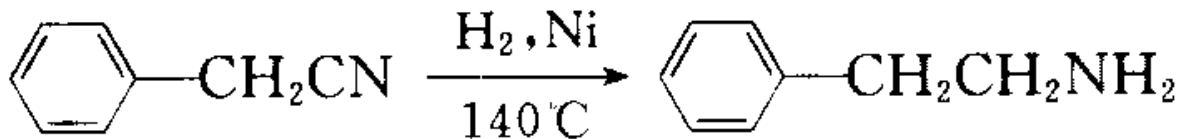
例如：甲胺、二甲胺和三甲胺的工业制备：



- 得到的是混合物，以二甲胺、三甲胺为主。

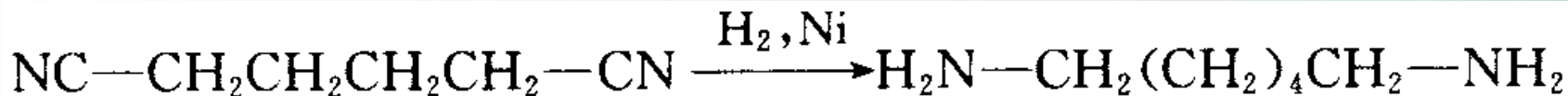
15.6.3 从腈和酰胺还原

(1) 腈催化加氢生成伯胺:



苯基乙腈(苄腈)

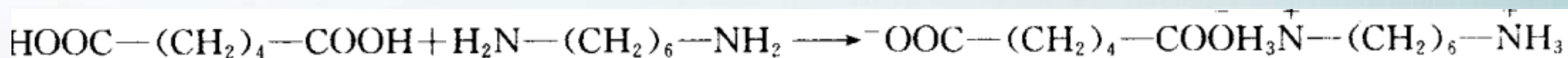
β -苯基乙胺(或 2-苯基乙胺)



己二腈

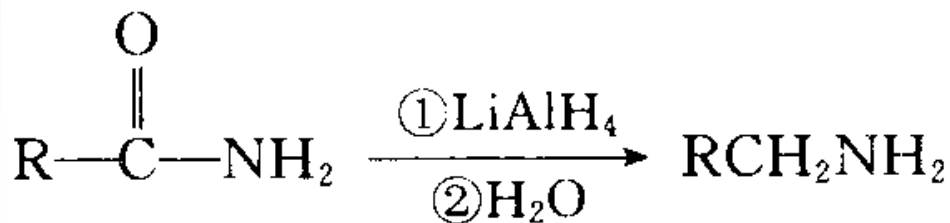
己二胺

• 己二胺是制造**尼龙-66**的原料. **己二胺**能和**己二酸**发生缩聚反应生成聚酰胺; 等摩尔物质反应后,再缩聚:



(2) 酰胺用氢化锂铝还原成胺:

- 此法特别适用于仲胺和叔胺



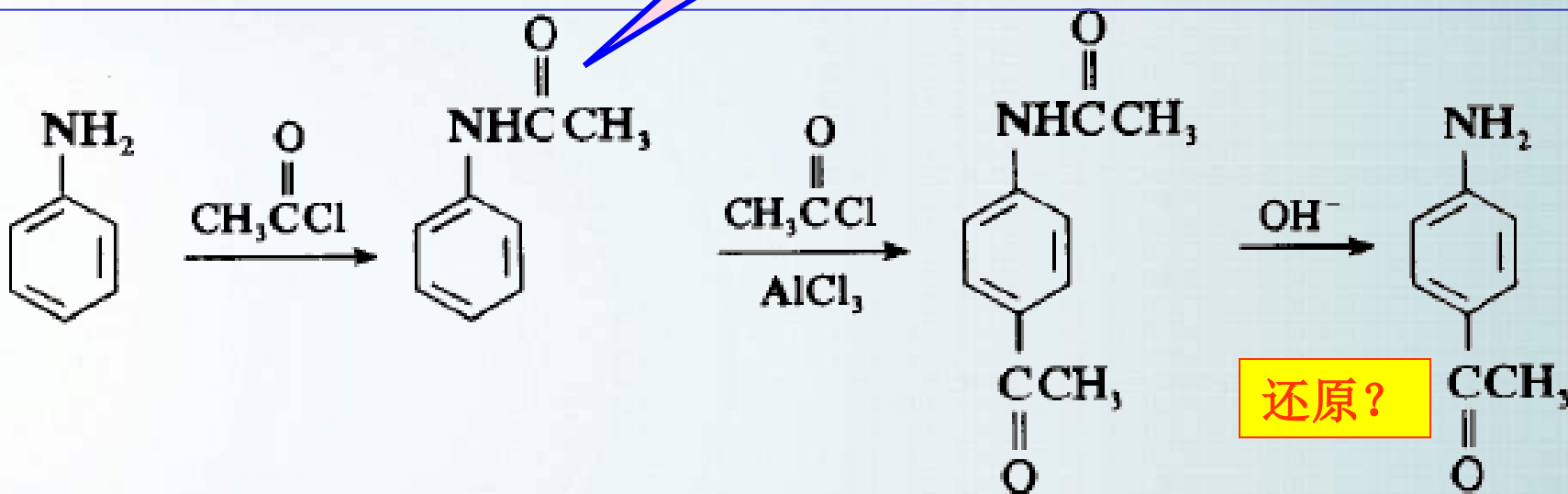
芳胺类若N上有H, 则不发生傅-克反应, 但酰基化反应后可发生! (补例)



芳胺类若N上无H, 如: $\text{Ph}(\text{CH}_3)_2$, 则在温和条件下可以发生傅-克反应!

补充例题：

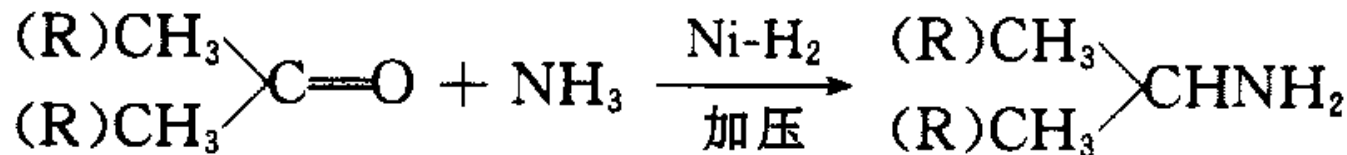
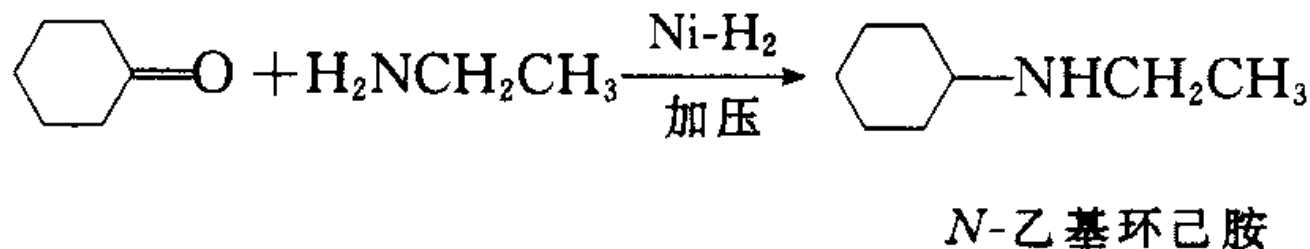
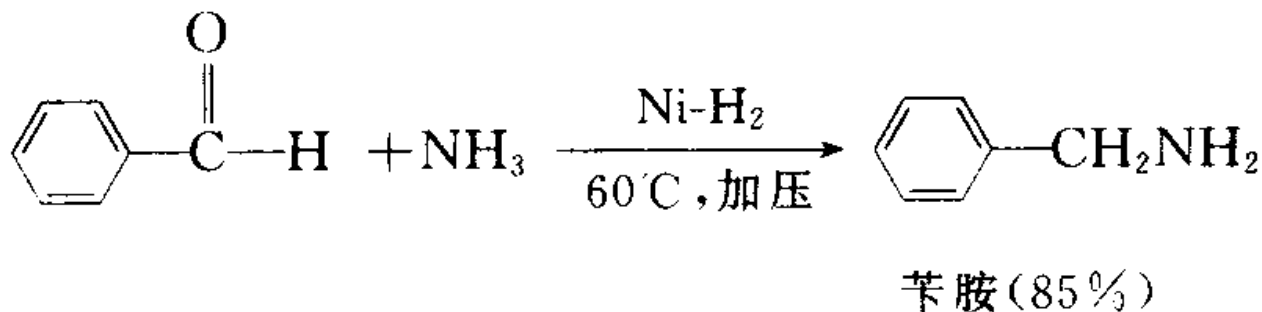
酰基化反应
后可发生傅-
克反应！



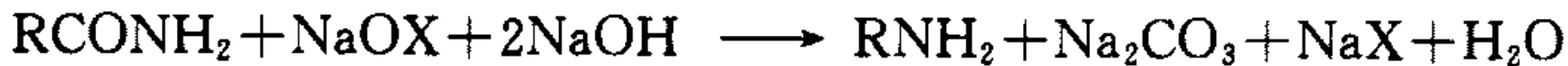
还原？

15.6.4 从醛酮的还原胺化*

- 氨或胺可以与醛酮缩合成不稳定的亚胺,可加氢还原成相应的伯、仲、叔胺:



15.6.5 从霍夫曼酰胺降解反应——少一个碳的伯胺

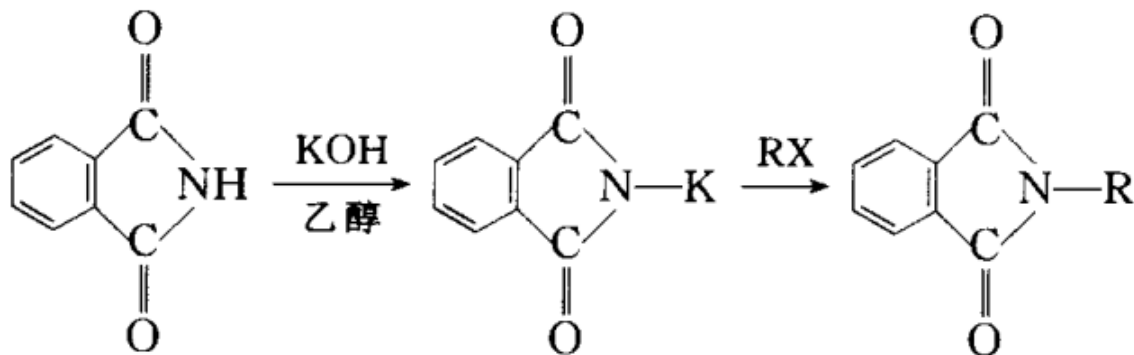


有时用
NaOH, Br₂

15.6.6 从盖布瑞尔合成法

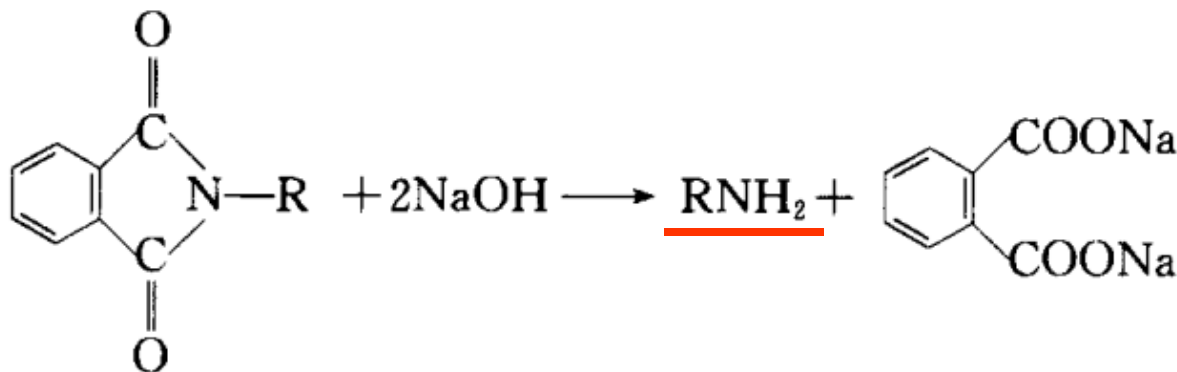
• 是合成**纯伯胺**的方法。

例1

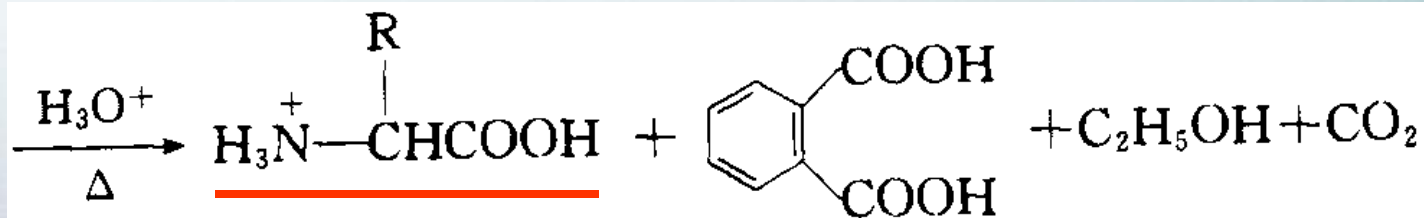
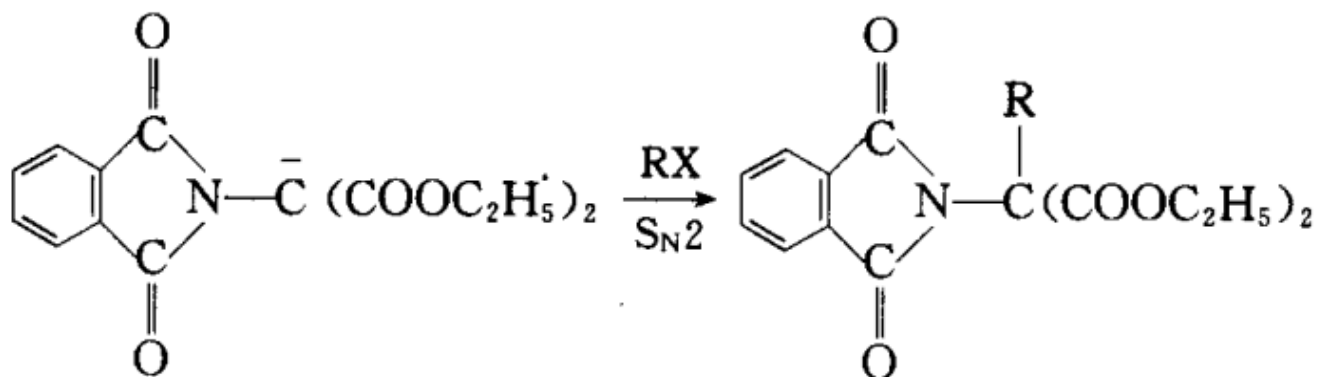
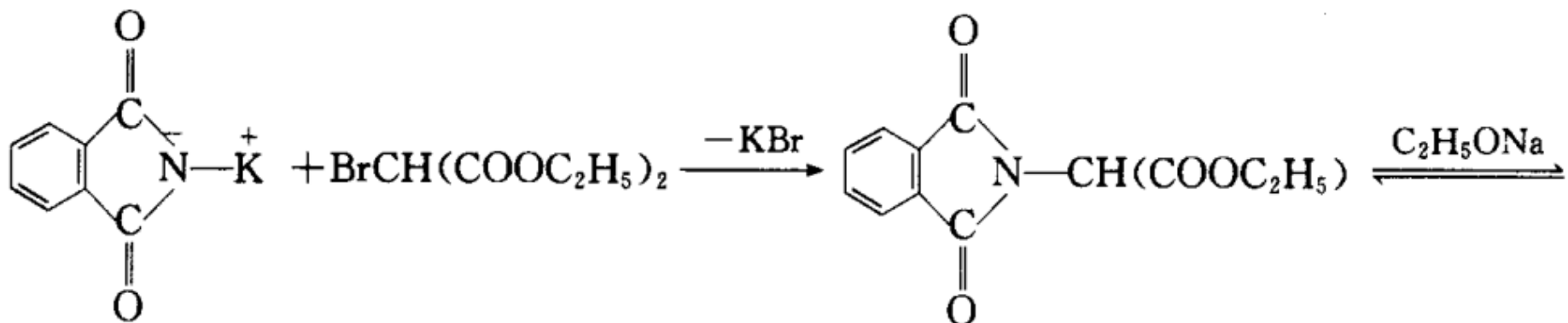


邻苯二甲酰亚胺

N-烷基邻苯二甲酰亚胺



例2: 盖布瑞尔法合成—— α -氨基酸



以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/698001033112007001>