

重氮、偶氮化合物

- 结构
- 芳香重氮盐的制备、稳定性
- 芳香重氮盐的反应和应用

四类取代反应 (OH、H、X、CN)

借用NH₂定位 增加C1

两类偶合反应 (酚、苯胺) --> 偶氮

对位 强供电子基 弱碱性 弱酸性
邻位 (对位被占)

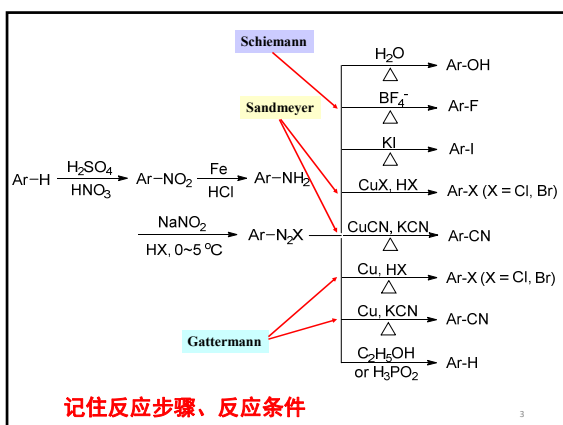
1

反应条件:

- ① 强酸性介质, HCl或H₂SO₄必须过量, 否则与未反应的苯胺偶联!
- ② 低温下进行, 否则重氮盐室温下分解!
绝大多数重氮盐对热不稳定, 室温下即可分解。干燥时, 重氮盐遇热爆炸。
- ③ HNO₂不能过量, 否则促使重氮盐分解。
可用淀粉-KI试纸检验过量的HNO₂; 用尿素除去过量的HNO₂。

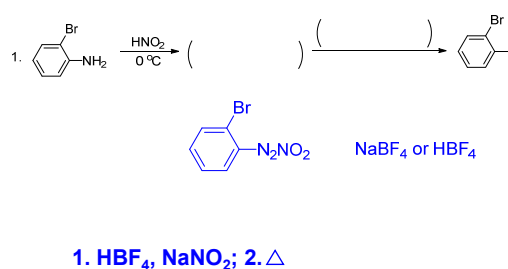
苯环上有吸电子基存在时, 重氮盐稳定性增加。

2



3

完成反应式:



4

选择题

4. 关于重氮盐与酚的偶合反应, 下列说法正确的是 (A C)。
- 应该在弱碱性介质中进行;
 - 应该在强碱性介质中进行;
 - 偶合位置一般在-OH的对位或者邻位;
 - 偶合位置一般在-OH的间位。

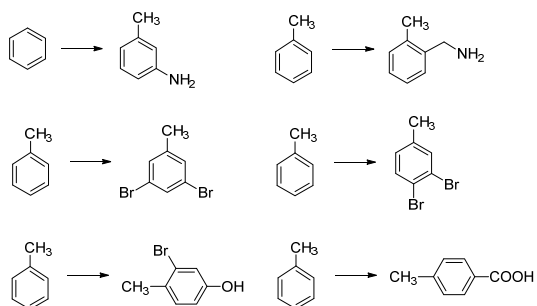
5

5. 关于合成重氮盐的说法正确的是 (A B)。
- 无机酸要大大过量;
 - NaNO₂不能过量;
 - 适当加热可以加快反应;
 - 在水溶液中沉淀。

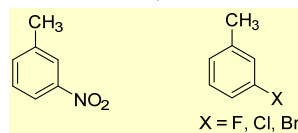
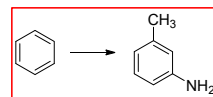
2类偶联
3个要求
4种取代

6

mooc视频中的合成题举例

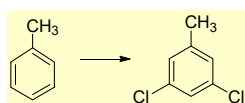
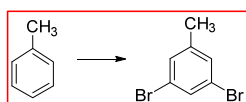


举一反三

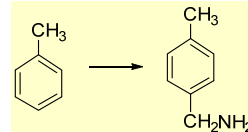
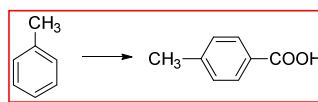


甲基为其他烷基

8

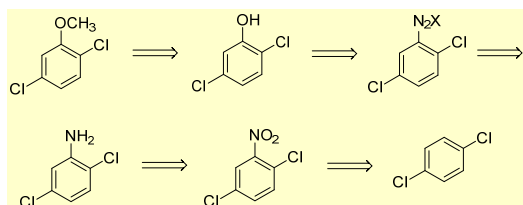


9



10

6. 由1,4-二氯苯合成 2,5-二氯苯甲醚。

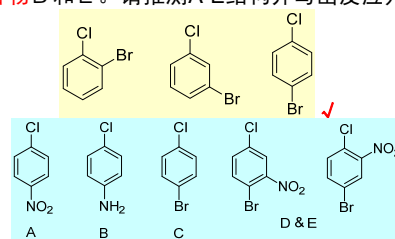


自行完成合成路线，注意写上反应条件。

11

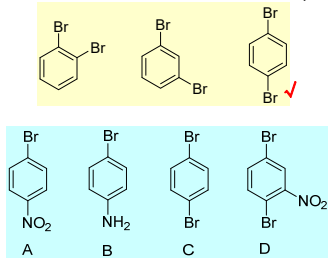
推测结构

8. 苯环上有-Cl和-NO₂两个取代基的化合物A，还原后得到化合物B，化合物B重氮化反应后用Cu₂Br₂/HBr处理得到化合物C，对C进行硝化反应只得到两种单硝基化合物D和E。请推测A-E结构并写出反应方程式。(10分)



12

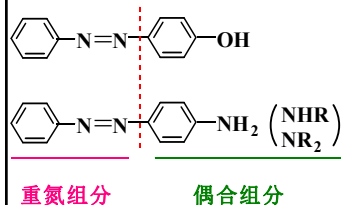
苯环上有-Br和-NO₂两个取代基的化合物A，还原后得到化合物B，化合物B重氮化反应后用Cu₂Br₂/HBr处理得到化合物C，对C进行硝化反应只得到1种单硝基化合物D。请推测并写出A-D的结构。(4分)



13

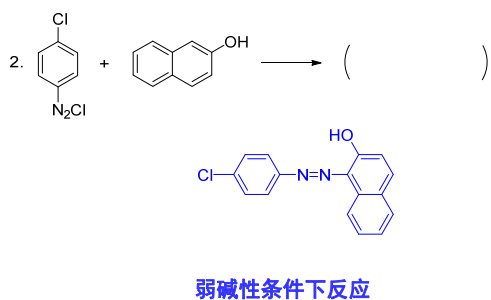
偶合反应

重氮盐正离子是弱的亲电试剂，可与连有强供电子基的芳香族化合物（如酚、芳胺等）发生亲电取代反应，生成偶氮化合物。

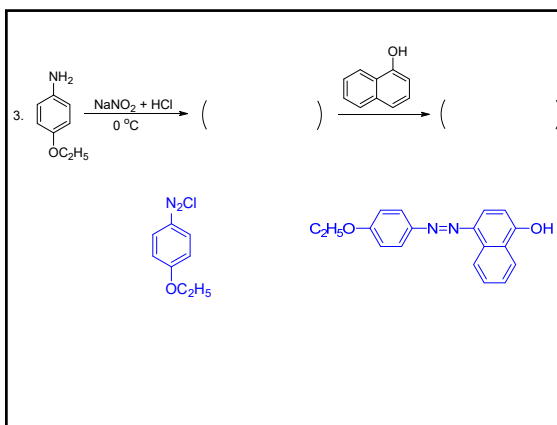


14

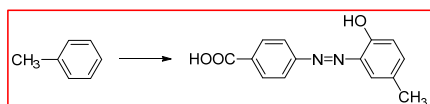
完成反应式：



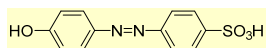
15



mooc视频中的合成题举例

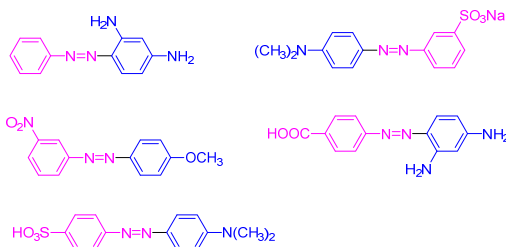


原题



17

大面积往年考题



注意：重氮盐与酚偶合，弱碱性条件；
重氮盐与苯胺偶合，弱碱性条件。

18

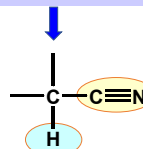
腈类化合物

- 卤代烃
- 醇
- 醛酮
- 羧酸、羟基羧酸
- 羧酸酯、酰胺
- 胺
- 芳烃

19

腈的制备和化学性质 (之前的知识点复习)

亲核取代、亲核加成
脱水反应



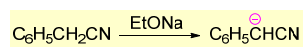
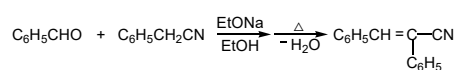
不饱和叁键
可发生加成和还原反应

具有酸性
可与亲电试剂发生取代和加成

20

机理题:

7. 写出下列反应的机理:



后续步骤与碱催化羟醛缩合反应类似

21