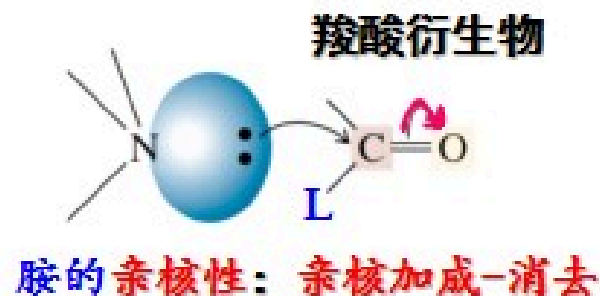
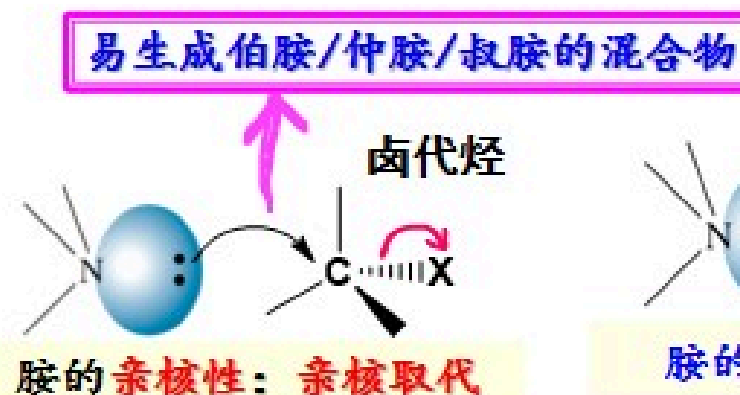
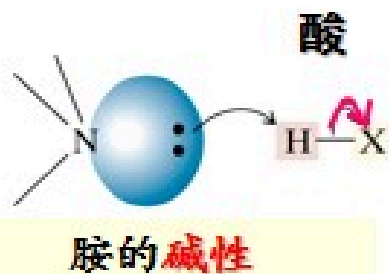


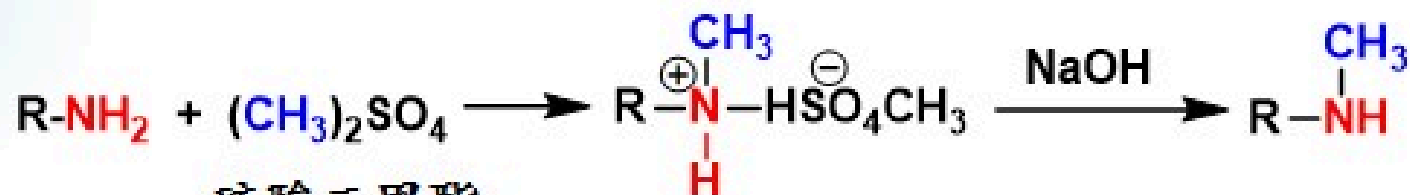
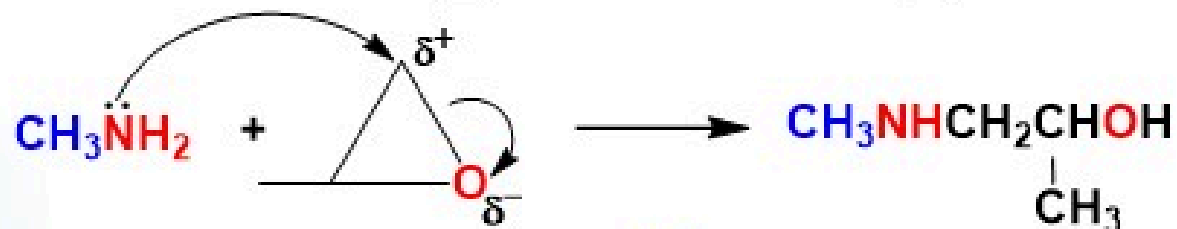
## 课程回顾

### 胺的化学性质 (1)



## 14. 含氮化合物 14.2 胺

► 胺作为亲核试剂，与其它化合物的反应。



硫酸二甲酯  
(常用甲基化试剂)

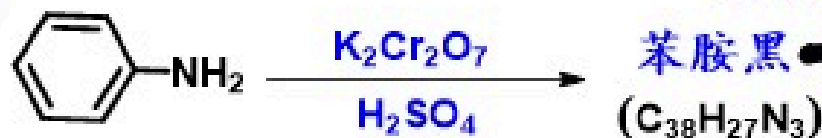
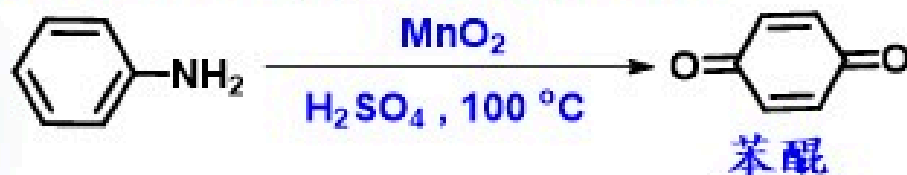
## 14. 含氮化合物 14.2 胺

### 14.2.4.3 胺的氧化

胺容易氧化，在空气中易颜色变深：

✦ 胺的保存：避光，转变成盐再储藏。

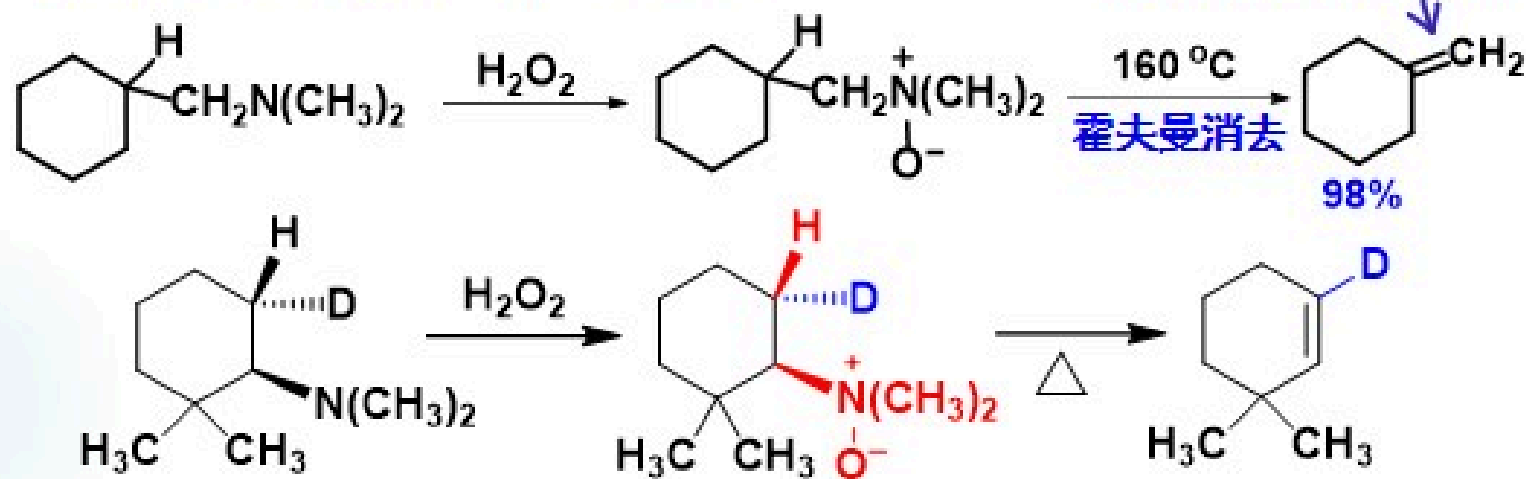
◆ 应用 (1) 合成苯醌或者苯胺黑。



发现于1860年，可能是最早的人工合成有机染料

## 14. 含氮化合物 14.2 胺

### ◆应用 (2) 科普 (Cope) 消去



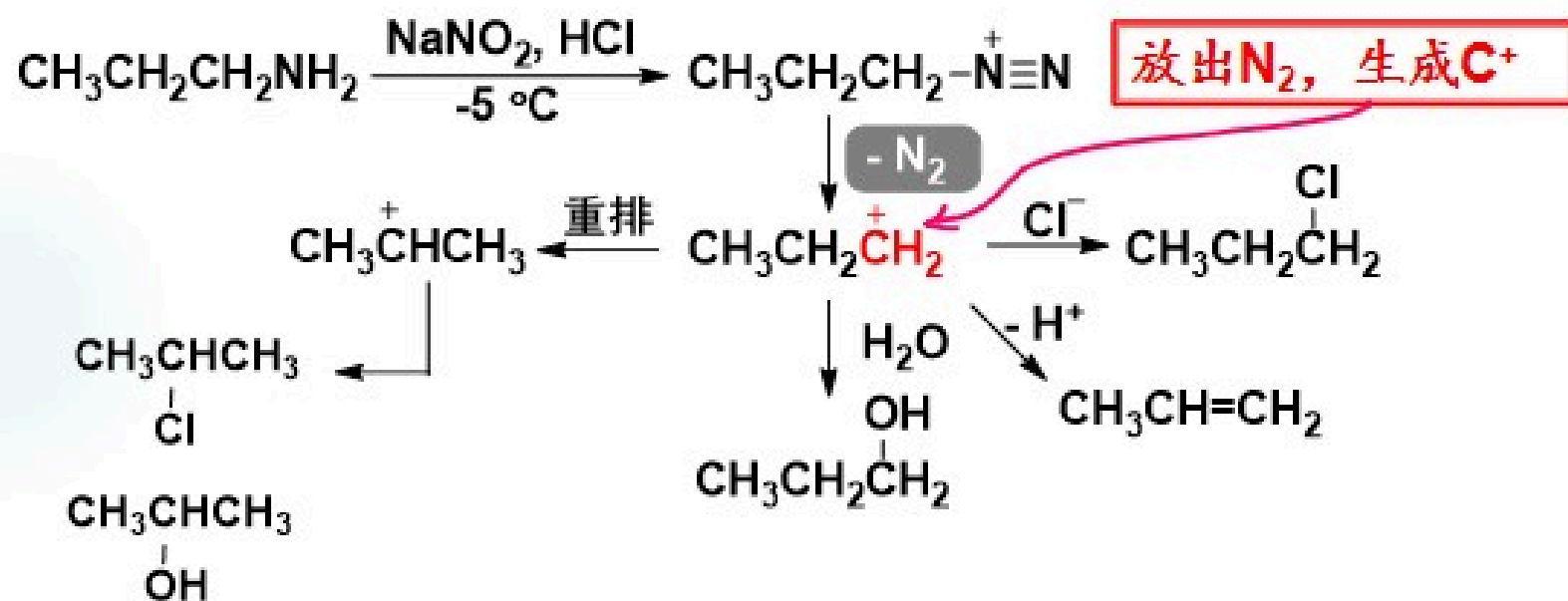
科普 (Cope) 消去 —— 顺式消去，以端烯烃为主要产物

## 14. 含氮化合物 14.2 胺

Van Slyke 氮  
基测定法

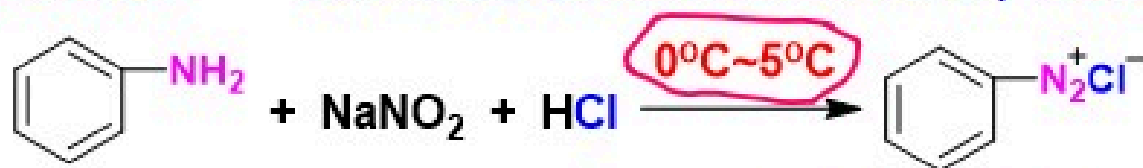
### 14.2.4.4 胺与亚硝酸 ( $\text{HNO}_2$ ) 的反应

► 脂肪族伯胺——脂肪族重氮盐极不稳定, 不能分离, 立即分解!



## 14. 含氮化合物 14.2 胺

► 芳香伯胺——芳香族重氮盐比脂肪族的稳定，在低温下可稳定。



氯化重氮苯（一种重氮盐）

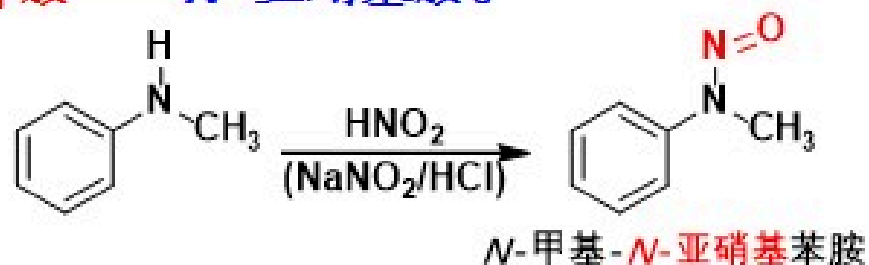
芳香族重氮盐：

- (1) 无色结晶体，干燥时极不稳定，**爆炸性强**；
- (2) 水溶液有极强的导电性；
- (3) 与AgOH作用生成极不稳定的重氮氢氧化物，碱性  
与NaOH相当。

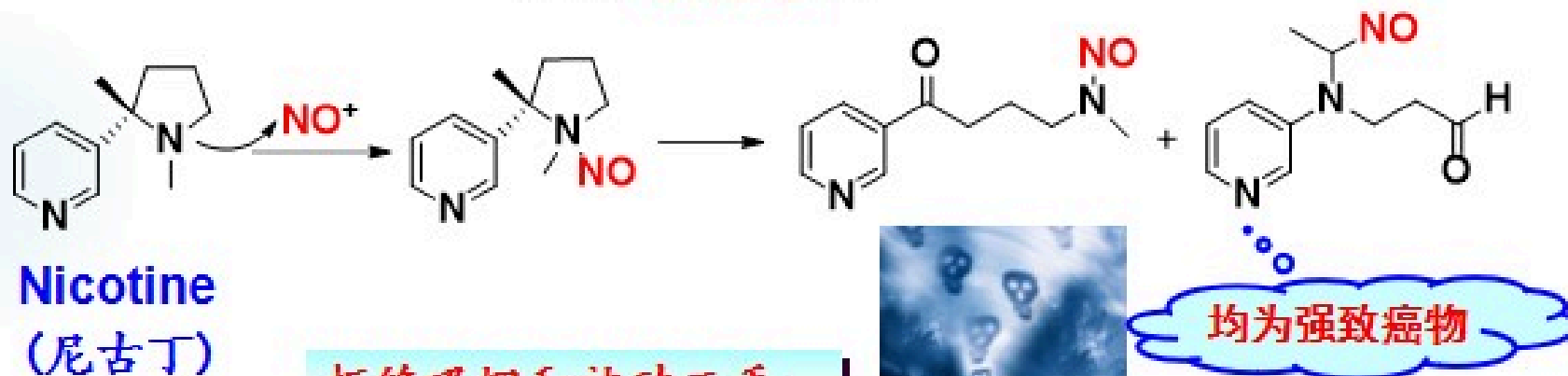


## 14. 含氮化合物 14.2 胺

► 仲胺——*N*-亚硝基胺。



很多*N*-亚硝基胺是致癌物！



拒绝吸烟和被动二手  
烟



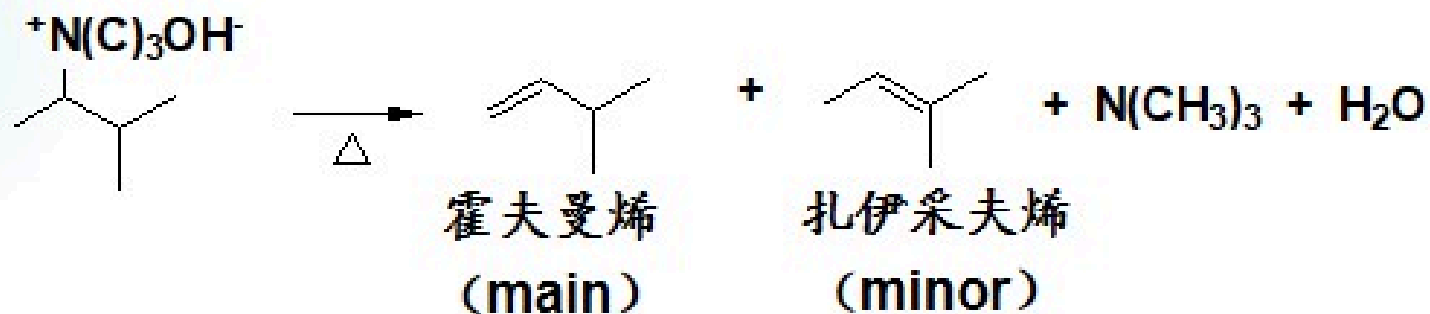
均为强致癌物

## 14. 含氮化合物 14.2 胺

### 14.2.5 季铵盐和季铵碱



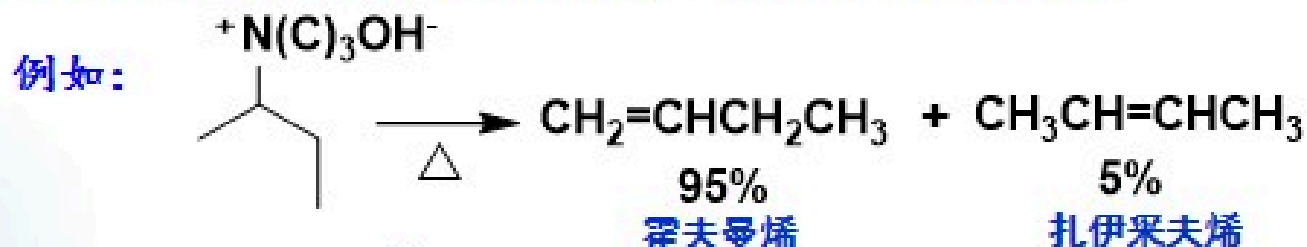
季铵碱的热分解——霍夫曼消除：



## 14. 含氮化合物 14.2 胺

霍夫曼 (Hofmann) 消除规律:

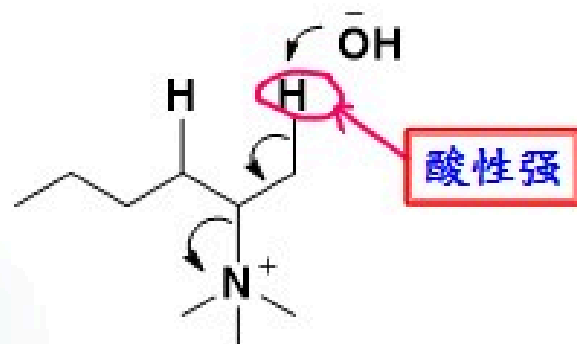
季铵碱受热分解, 生成的产物主要是在不饱和碳原子上连有烷基最少的烯烃 (即端烯烃, 也称霍夫曼烯)。



$\beta$ -碳上氢原子的反应性为:  $\text{CH}_3\text{-} > \text{RCH}_2\text{-} > \text{R}_2\text{CH-}$ 。

## 14. 含氮化合物 14.2 胺

### 季铵碱受热分解——动力学控制

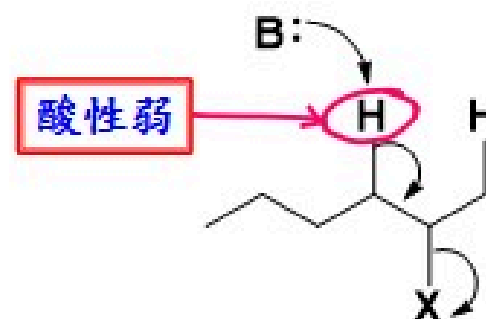


碱进攻 $\beta$ 碳上烷基取代较少的氢

酸性强

反应速度快

### 卤代烃受热分解——热力学控制



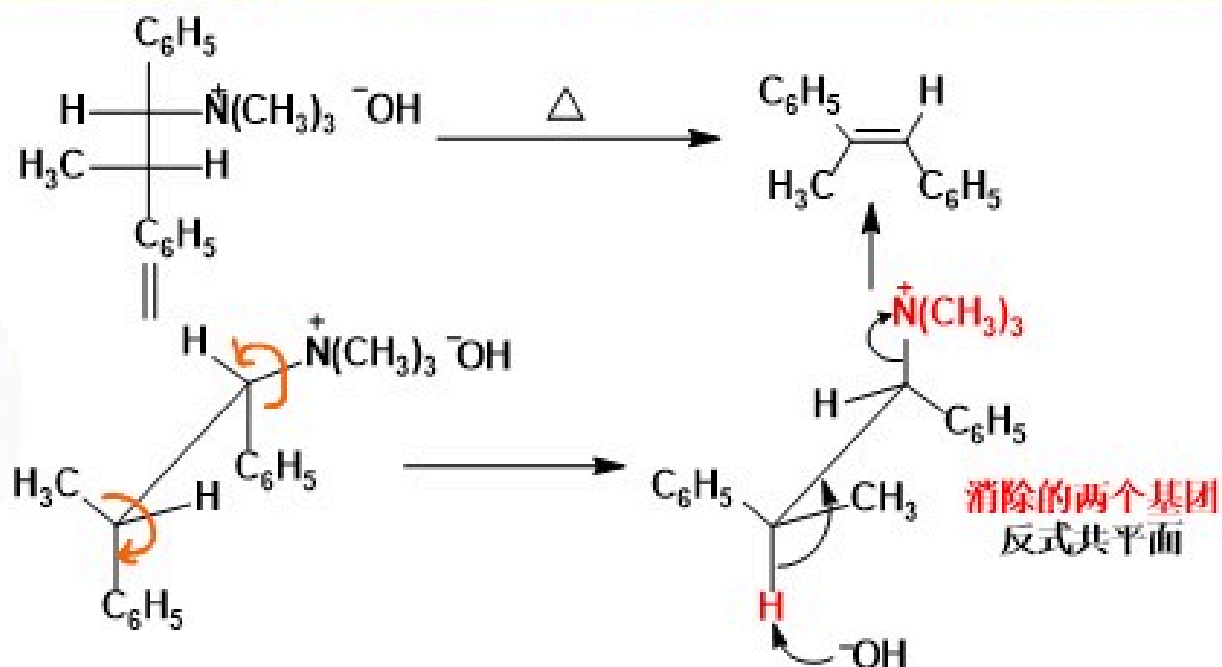
碱进攻 $\beta$ 碳上烷基取代较多的氢

酸性弱

产物稳定

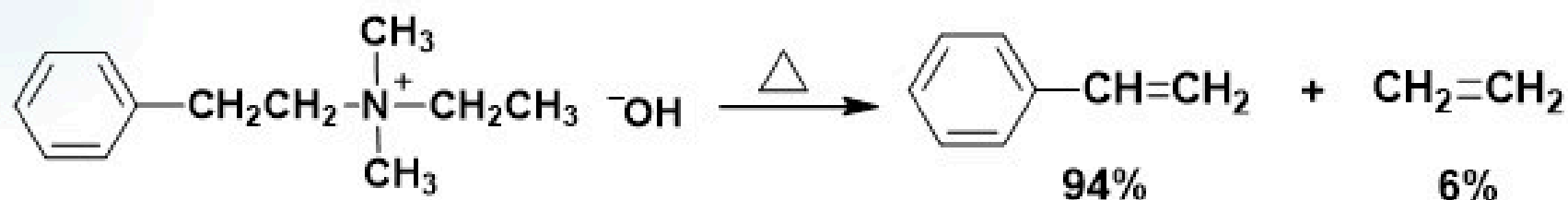
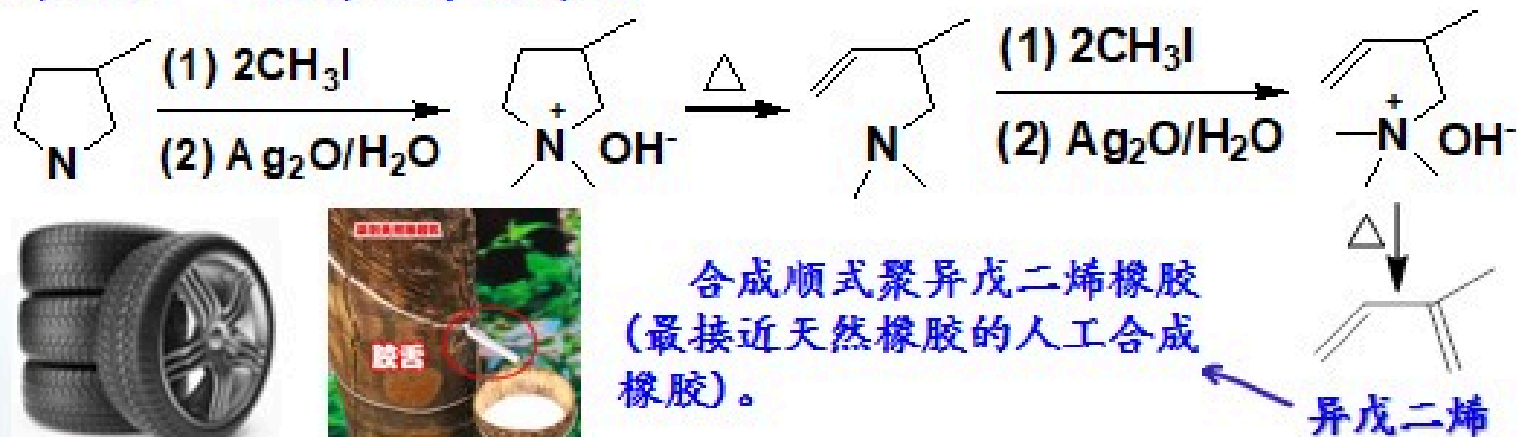
## 14. 含氮化合物 14.2 胺

季铵碱的霍夫曼分解的**立体选择性**——以反式消去为主



## 14. 含氮化合物 14.2 胺

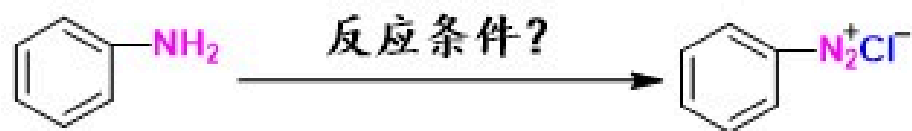
### ◆应用——制备纯净的烯烃



若产物中可形成 $\pi$ - $\pi$ 共轭, 则以形成共轭烯烃为主。

单选题 1分

芳香族重氮盐的制备条件是：



- ☐ A  $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$
- ☐ B  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}$ ,  $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$
- ☐ C  $\text{HNO}_2$ ,  $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$
- ☐ D  $\text{NaNO}_2$ ,  $0\sim 5\text{ }^\circ\text{C}$

多选题 3分

在一定条件下，芳香族重氮盐可以转变为下列哪些化合物？

- ☒ A c1ccccc1Cl
- ☒ B c1ccccc1I
- ☒ C c1ccccc1C#N
- ☒ D c1ccccc1O

#### 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

### 14.3.1 重氮化合物和偶氮化合物概述

重氮化合物和偶氮化合物都含有“ $\text{—N=N—}$ ”官能团：官能团的两端都与烃基相连的化合物称为偶氮化合物；官能团的一端与烃基相连，另一端与非碳的其它原子或原子团（含腈基）相连的化合物，称为重氮化合物，其中另一端无连接基团而成盐的称为重氮盐。



偶氮苯



重氮甲烷

## 重氮化合物



氯化重氮苯

### 重氮盐

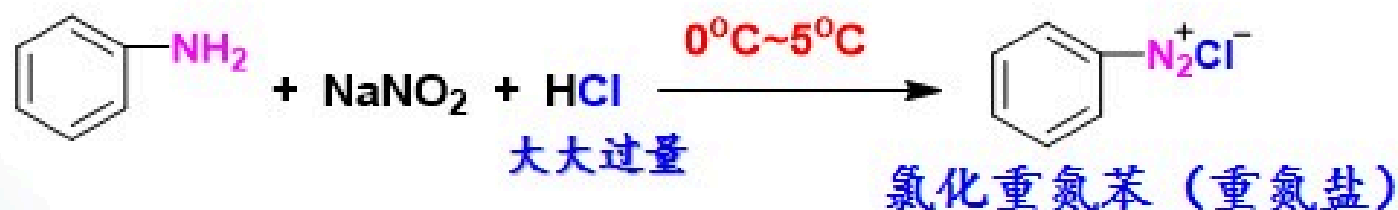


偶氮二异丁腈 (AIBN)

## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

### 14.3.2 芳胺的重氮化反应

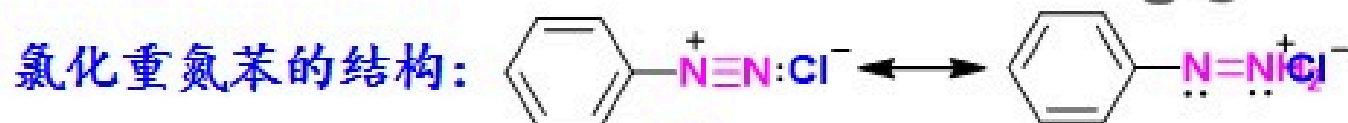
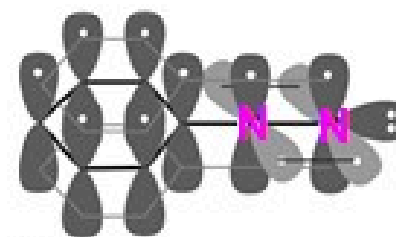
苯胺与冷的强酸和亚硝酸钠作用生成重氮化合物：



- (1) 芳香族重氮盐在室温下不稳定，因此要控制温度在  $0 - 5^{\circ}\text{C}$  才可获得高产率的重氮盐。
- (2) 反应必须在强酸介质中进行，否则易发生重氮盐的偶联反应。

## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

### 14.3.3 芳香族重氮盐的结构与应用



去除重氮基

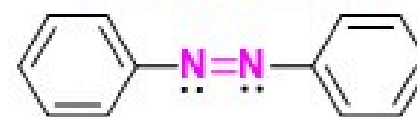
释放氮气

碳正离子  
取代反应  
(重点内容)

保留两个N

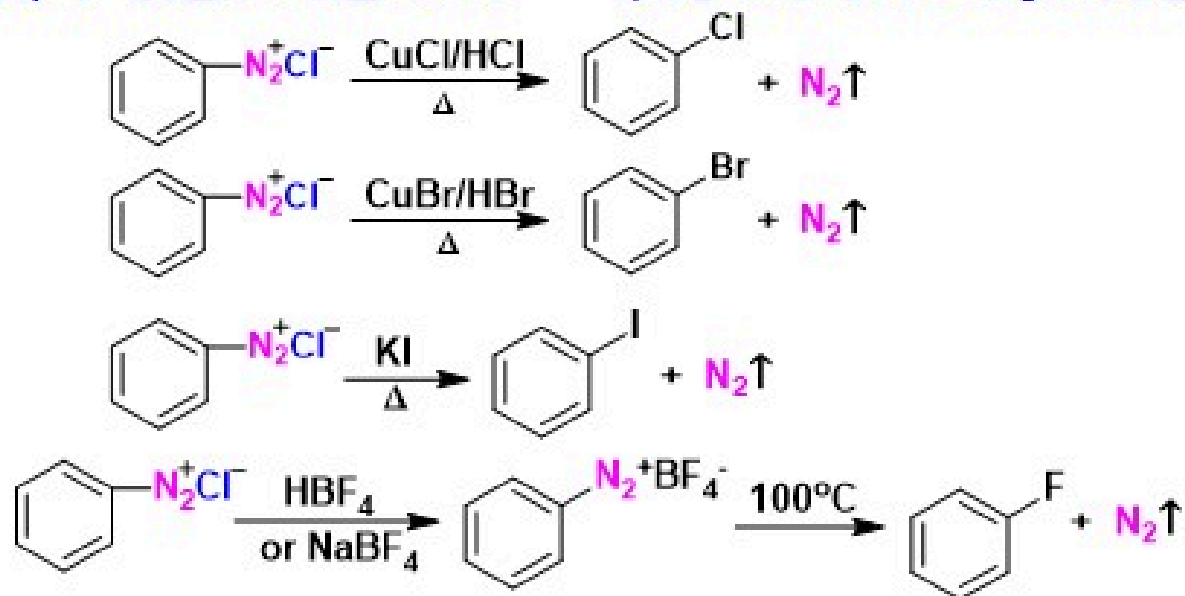
偶联反应

偶氮化合物



## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

### (1) 被卤素、氰基、硝基取代——桑德迈尔(Sandmeyer)反应



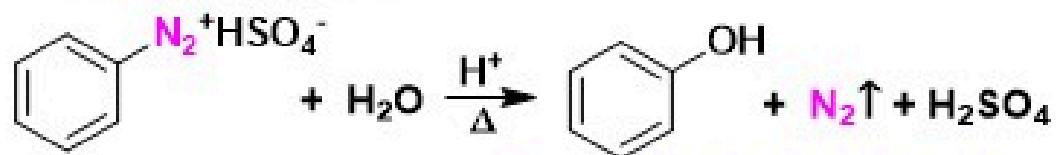
为氯苯、溴苯、碘苯、氟苯提供了很好的实验室合成方法

## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物



### 苯(甲)腈的实验室合成法

#### (2) 被羟基取代的反应

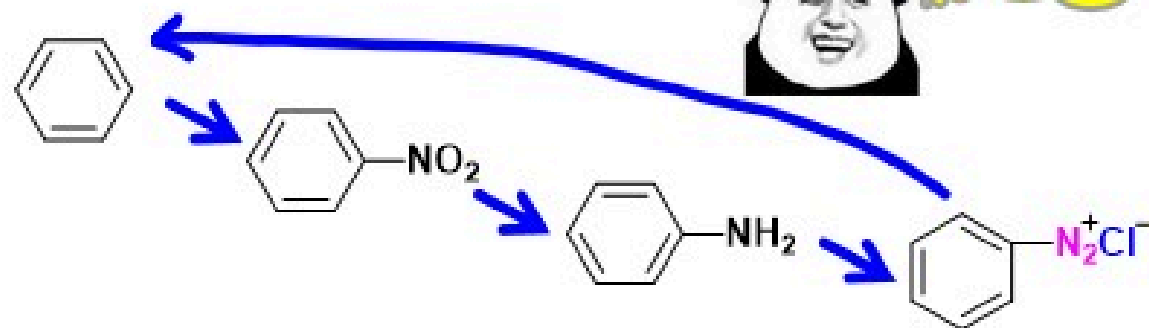
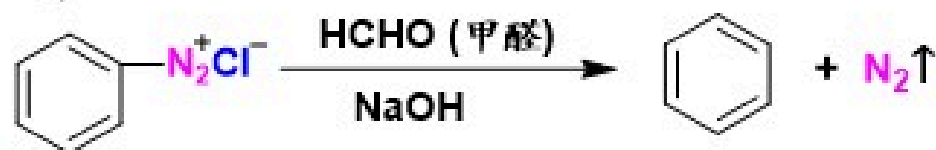
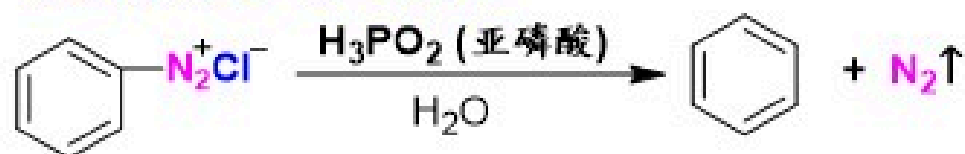


### 苯酚的实验室合成法

注意：这些反应都会释放出氮气，不能在密闭体系中反应！！！！

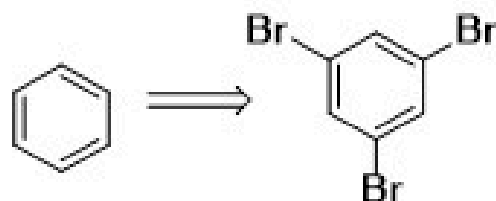
## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

### (3) 被氢原子取代的反应

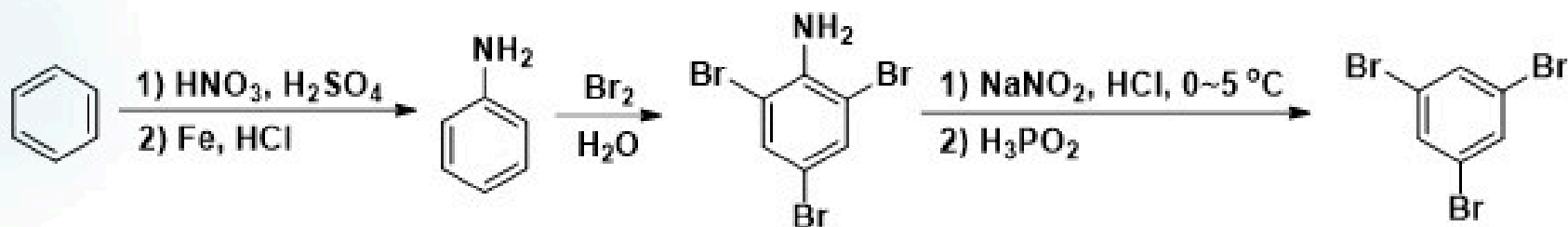


## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

完成下列合成：

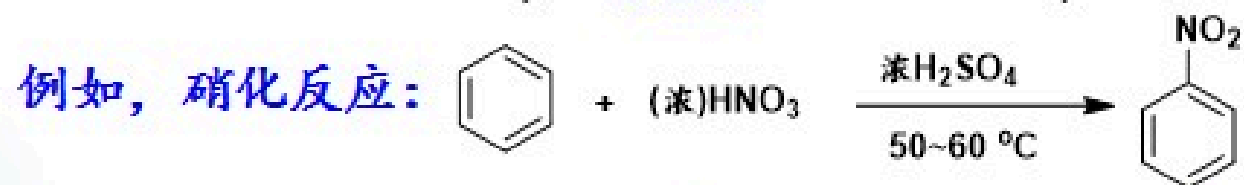
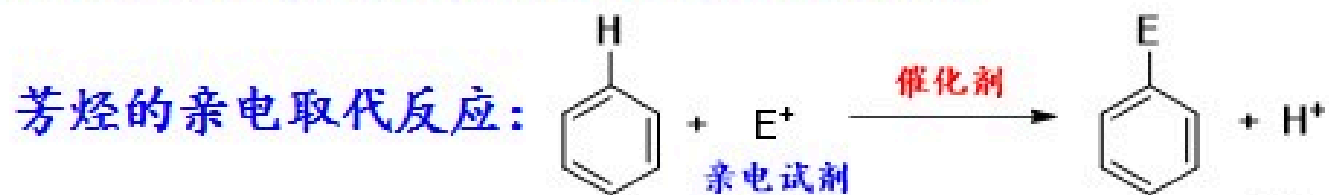


解题思路：能否利用氨基的定位效应/氨基脱除反应？



## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

回顾上册：芳烃的亲电取代反应定位规则



那么，如果苯环上已有一个取代基，再发生硝化，硝基在哪个位置？



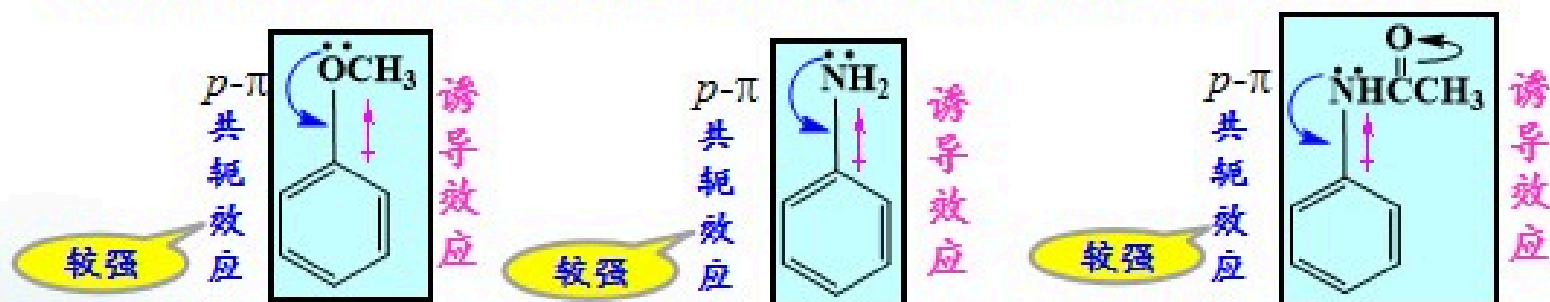
## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

定位特点	邻、对位定位基			间位定位基
分类	第一类			第二类
强度	强	中	弱	弱
取代基	$\text{O}^-$ $\text{NR}_2$ $\text{NHR}$ $\text{NH}_2$ $\text{OH}$ $\text{OR}$	$\text{NHCOR}$ $\text{OCOR}$	$\text{C}_6\text{H}_5$ $\text{R}$ (烷基) $\text{CH}_3$	$\text{F}$ $\text{Cl}$ $\text{Br}$ $\text{I}$ $\text{CH}_2\text{Cl}$
取代基电子效应	$\text{CH}_3$ 与 $\text{O}^-$ 具有给电子诱导效应和给电子共轭效应，其它基团的给电子共轭效应大于吸电子诱导效应			$\text{NH}_3^+$ $\text{NO}_2, \text{CN}$ $\text{COR}, \text{CHO}$ $\text{CO}_2\text{R}, \text{CONH}_2$ $\text{CO}_2\text{H}, \text{SO}_3\text{H}$ $\text{CCl}_3, \text{CF}_3$
性质	活化基团 (使反应较易进行)			钝化基团 (使反应较难进行)

## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

请注意对下面一些官能团的认识：

(1) 强的给电子基团一般都具有p- $\pi$ 共轭效应（卤素除外）



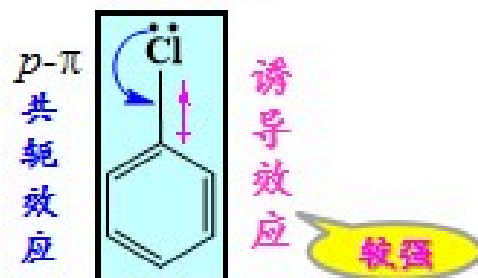
**净效应：**

给电子，活化苯环，使芳烃的亲电取代反应容易进行；

邻、对位定位基团

## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

### (2) 卤素具有p- $\pi$ 共轭效应，但是弱钝化苯环

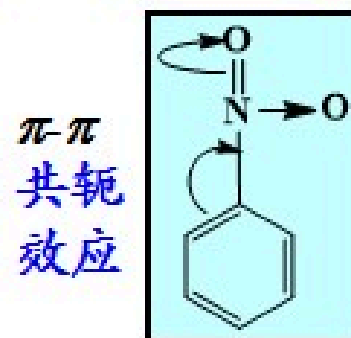
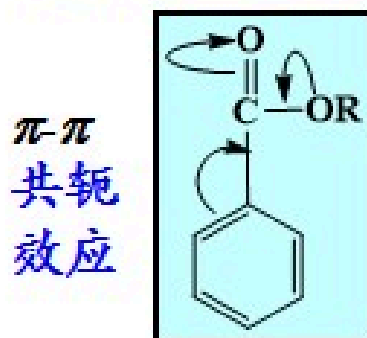
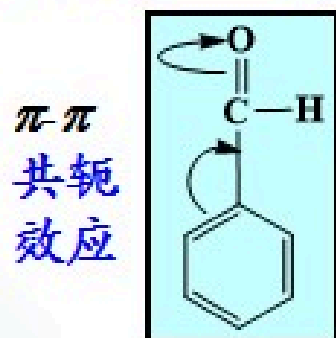


#### 净效应:

弱拉电子，弱钝化苯环，使亲电取代反应不容易进行；  
邻、对位定位基团。

## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

(3) 强的拉电子基团一般具有 $\pi$ - $\pi$ 共轭效应、或带正电荷



**净效应：**

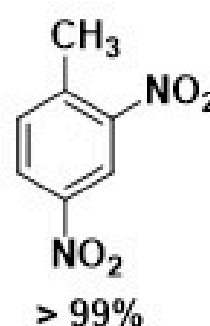
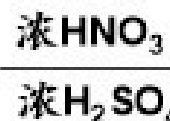
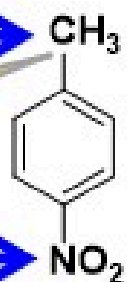
强拉电子，钝化苯环，使亲电取代反应难发生；  
间位定位基团。

## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

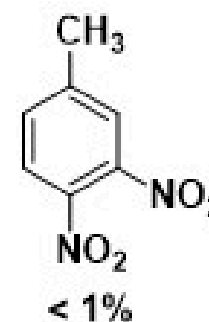
根据定位规则：(1) 活化能力强的取代基，定位能力也强。

活化苯环，邻、对位定位

甲基决定

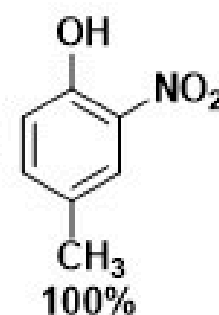
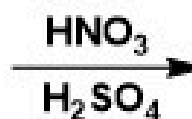
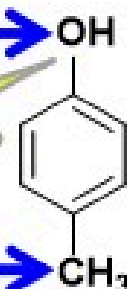


+



强活化苯环，邻、对位定位

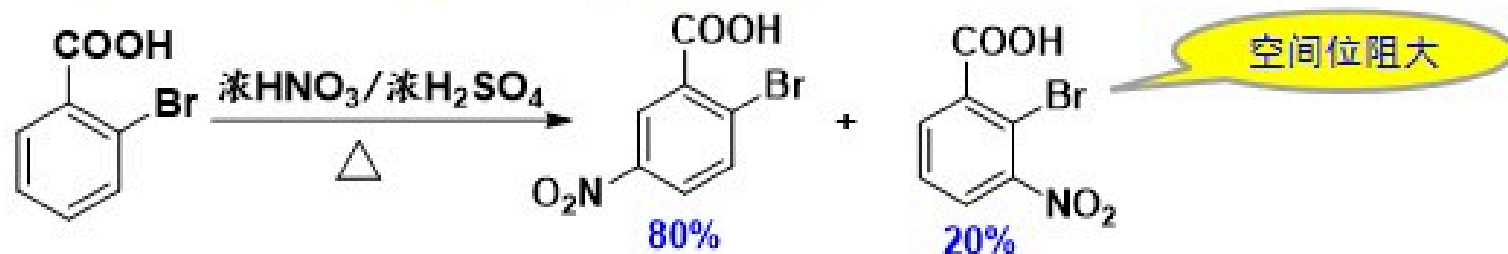
羟基决定



活化苯环，邻、对位定位

## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

(2) 两个定位基定位效应一致，第三个基团进入它们共同确定的位置。

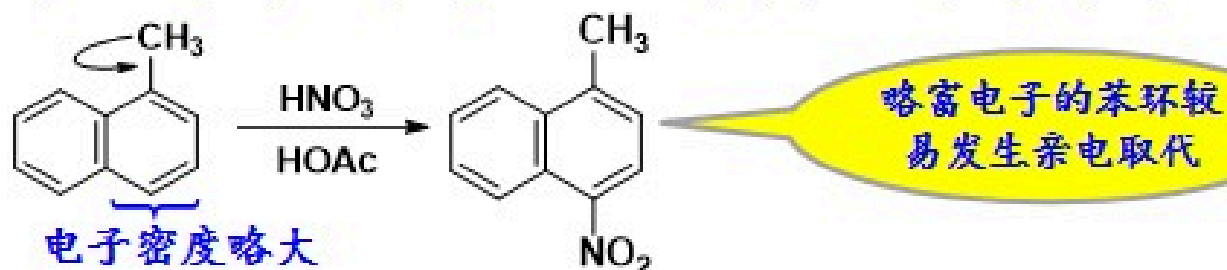


(3) 叔丁基等的空间位阻也有影响，第三个基团进入空间位阻小的位置。

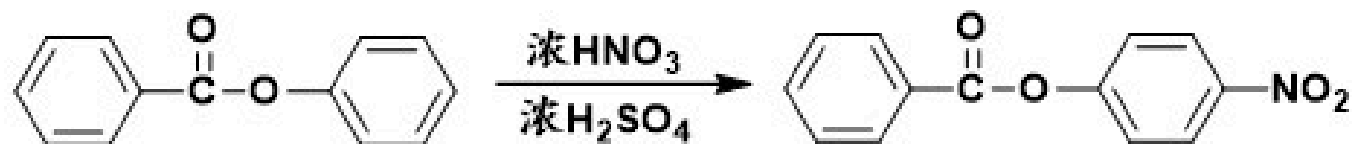


## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

(4) 若有两个或更多苯环存在，先决定哪个苯环反应，再看定位规则。

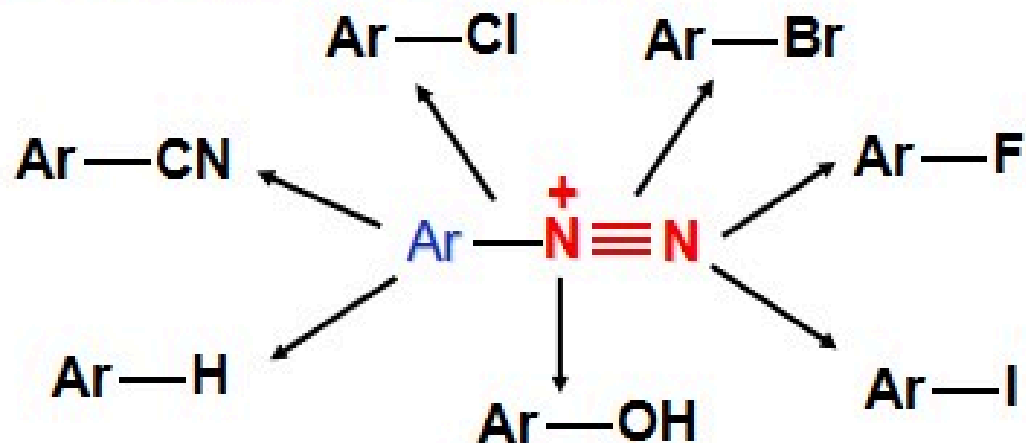


练习——写出下列化合物发生单硝化的产物：



## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

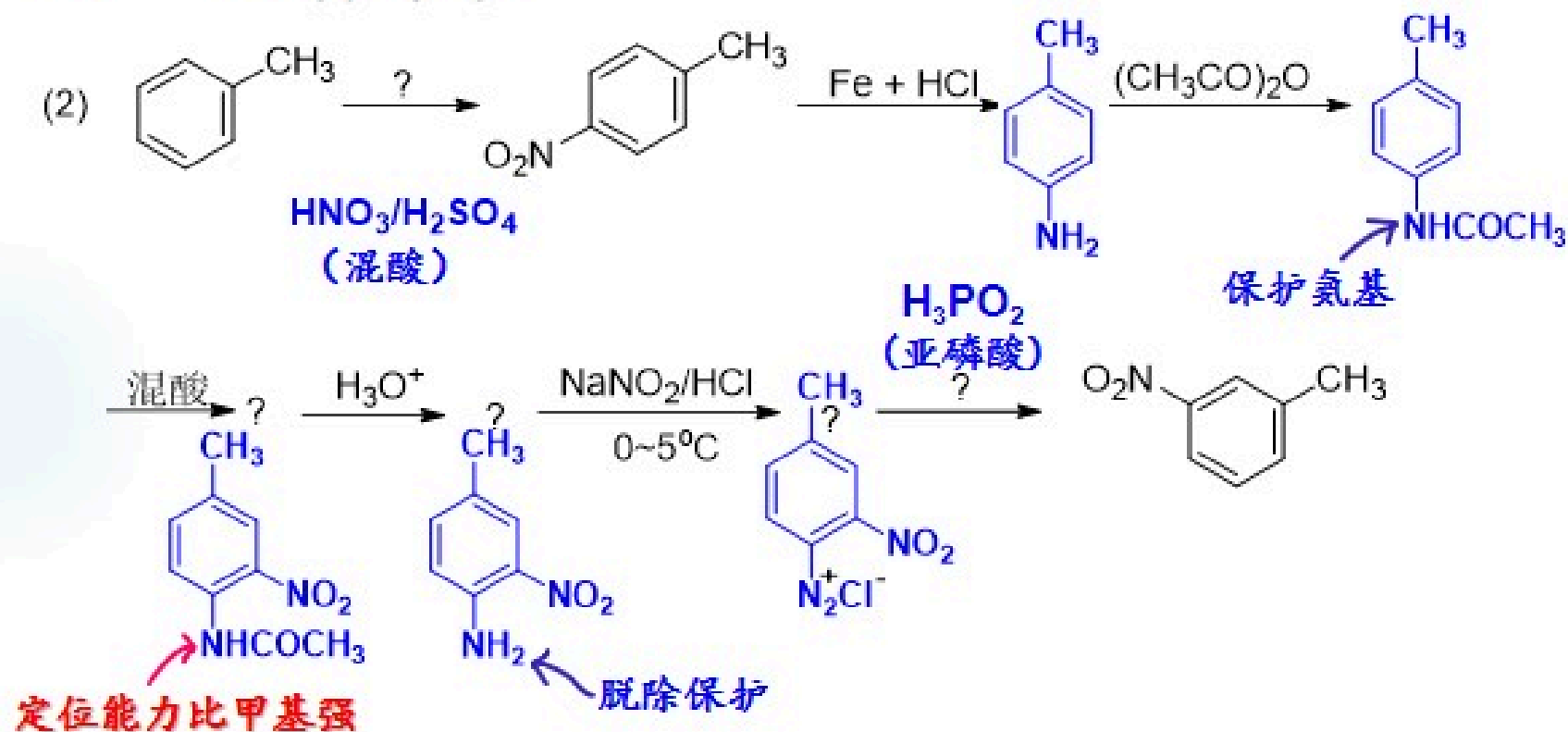
本节内容：芳香族重氮盐的取代反应



小结：将上、下册内容结合起来，灵活多变地修饰芳环。

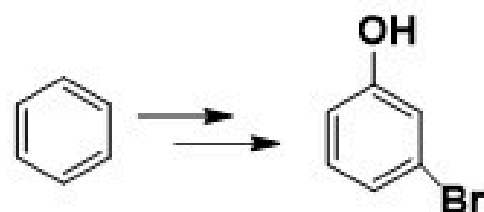
## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

练习——完成下列反应：



## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

### (4) 由芳香族重氮盐制备不能用芳烃的亲电取代来合成的化合物



分析：羟基和溴都是邻、对位的定位基团，故不能通过芳烃的亲电取代反应来制备。

