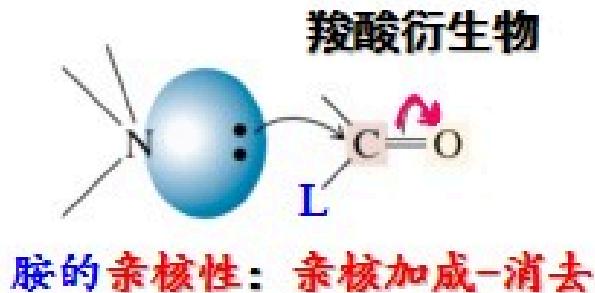
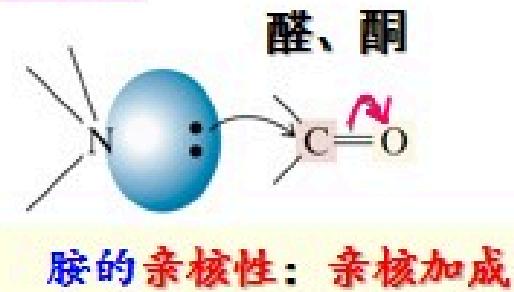
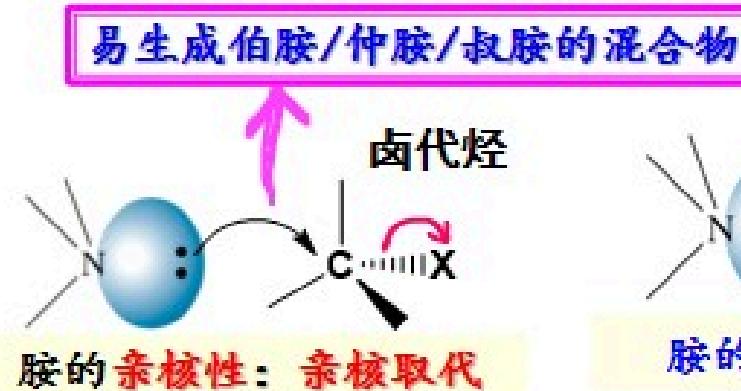
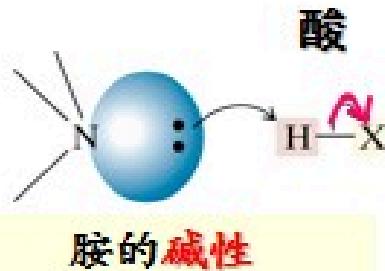


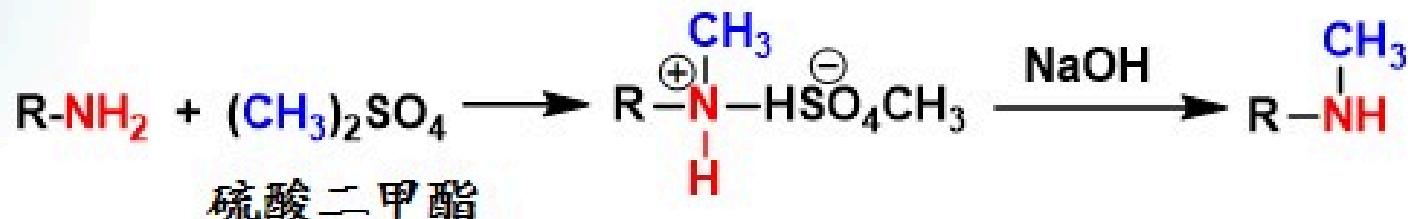
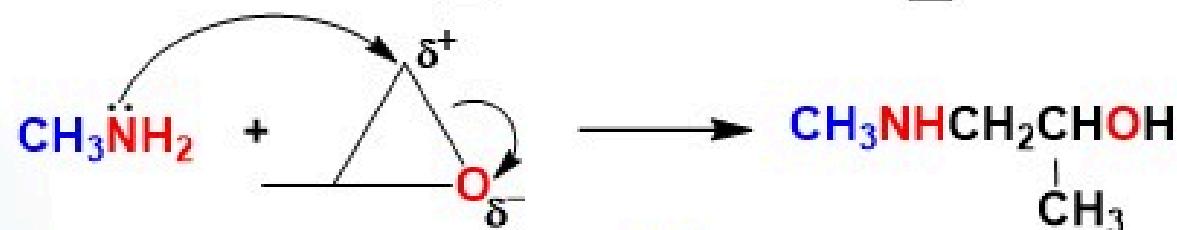
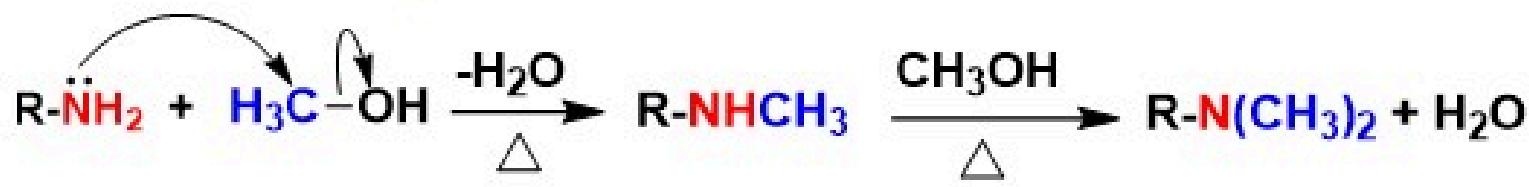
## 课程回顾

### ◆ 胺的化学性质 (1)



## 14. 含氮化合物 14.2 腺

▶ 腺作为亲核试剂，与其它化合物的反应。



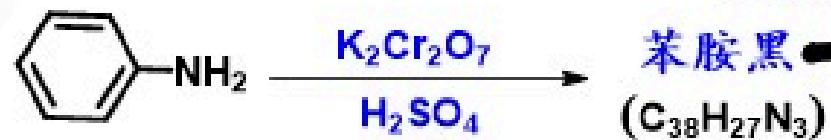
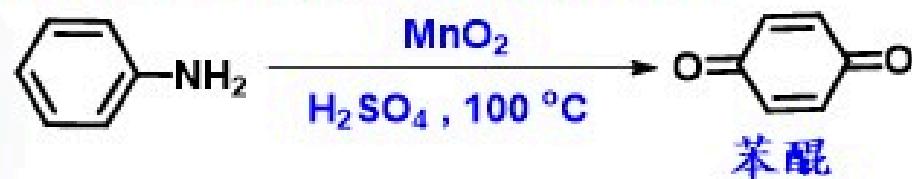
## 14. 含氮化合物 14.2 胺

### 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。

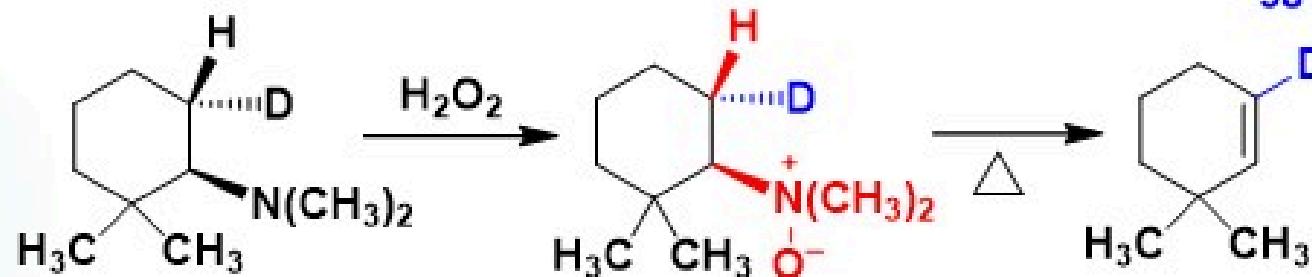
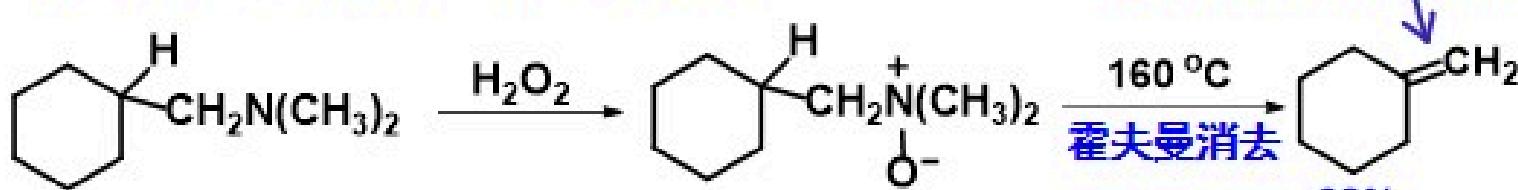
- ◆ 应用（1）合成苯醌或者苯胺黑。



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 腈

◆ 应用 (2) 科普 (Cope) 消去



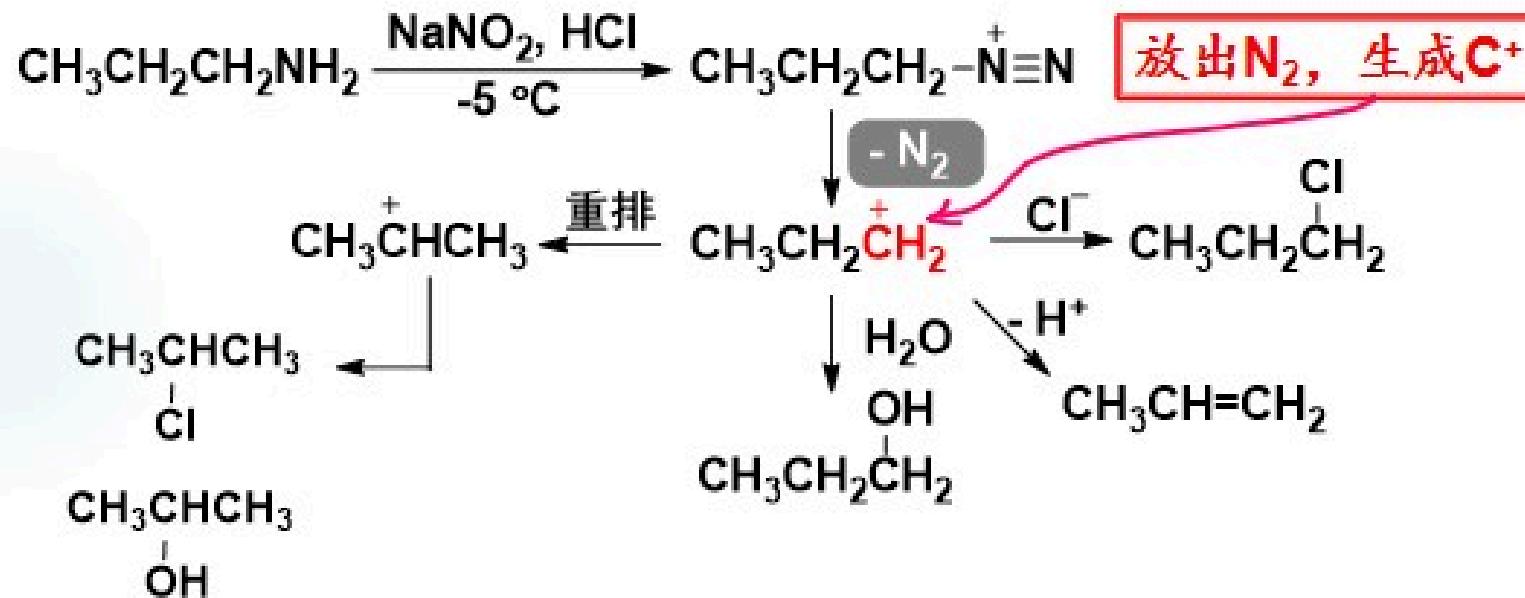
科普 (Cope) 消去 —— 顺式消去，以端烯烃为主要产物

## 14. 含氮化合物 14.2 肽

Van Slyke 氨  
基测定法

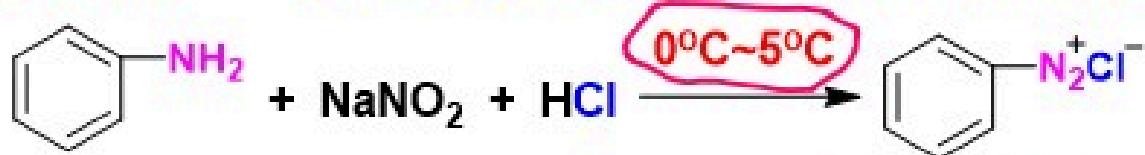
### 14.2.4.4 肽与亚硝酸 ( $\text{HNO}_2$ ) 的反应

► 脂肪族伯肽——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 腈

► 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）

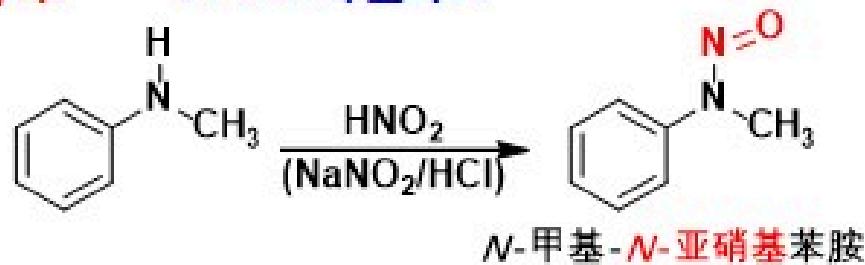
芳香族重氮盐：

- (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。

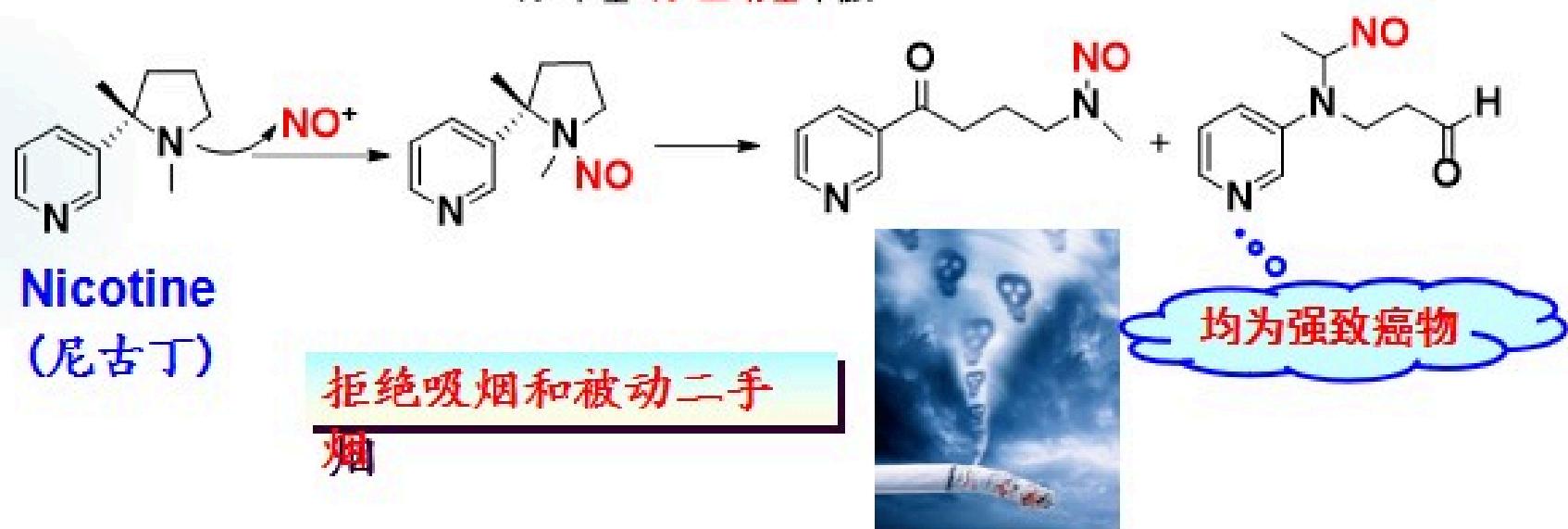


## 14. 含氮化合物 14.2 肽

► 仲胺——*N*-亚硝基胺。

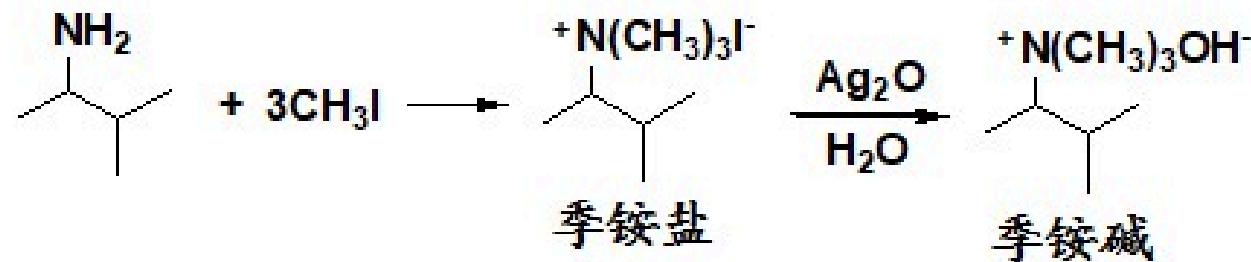


很多*N*-亚硝基胺是致癌物！

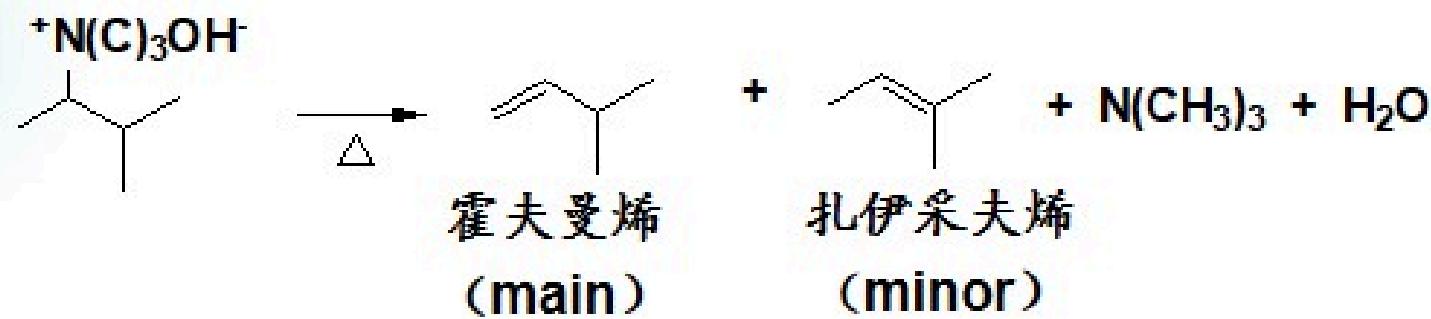


## 14. 含氮化合物 14.2 季铵盐和季铵碱

### 14.2.5 季铵盐和季铵碱



季铵碱的热分解——霍夫曼消除：

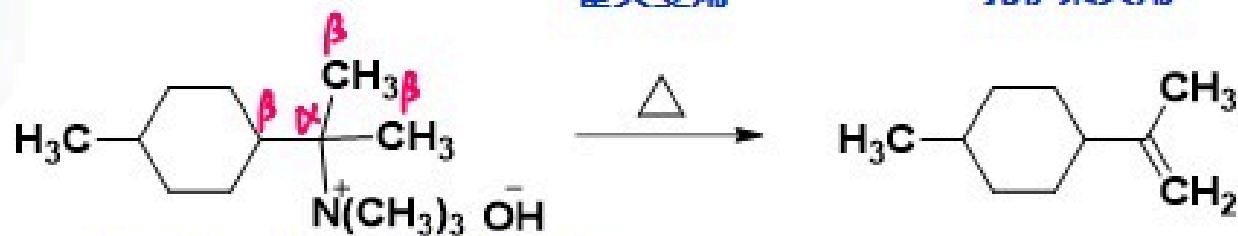
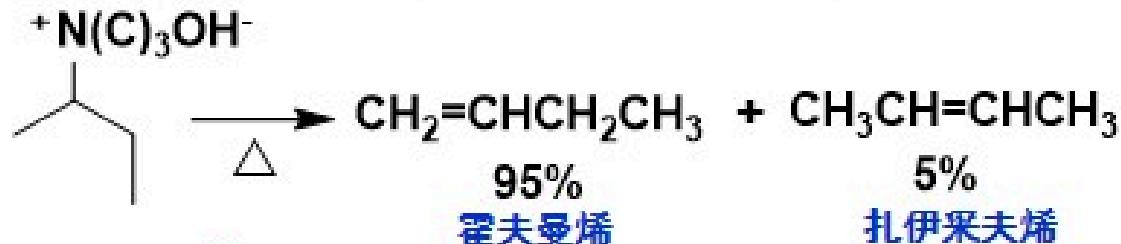


## 14. 含氮化合物 14.2 腺

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）。

例如：



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

## 14. 含氮化合物 14.2 腈

季铵碱受热分解——动力学控制



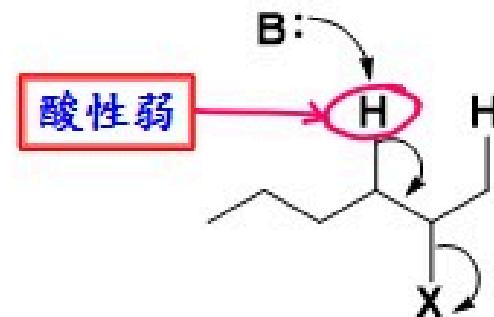
季铵碱的E2消除

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



卤代烃的E2消除

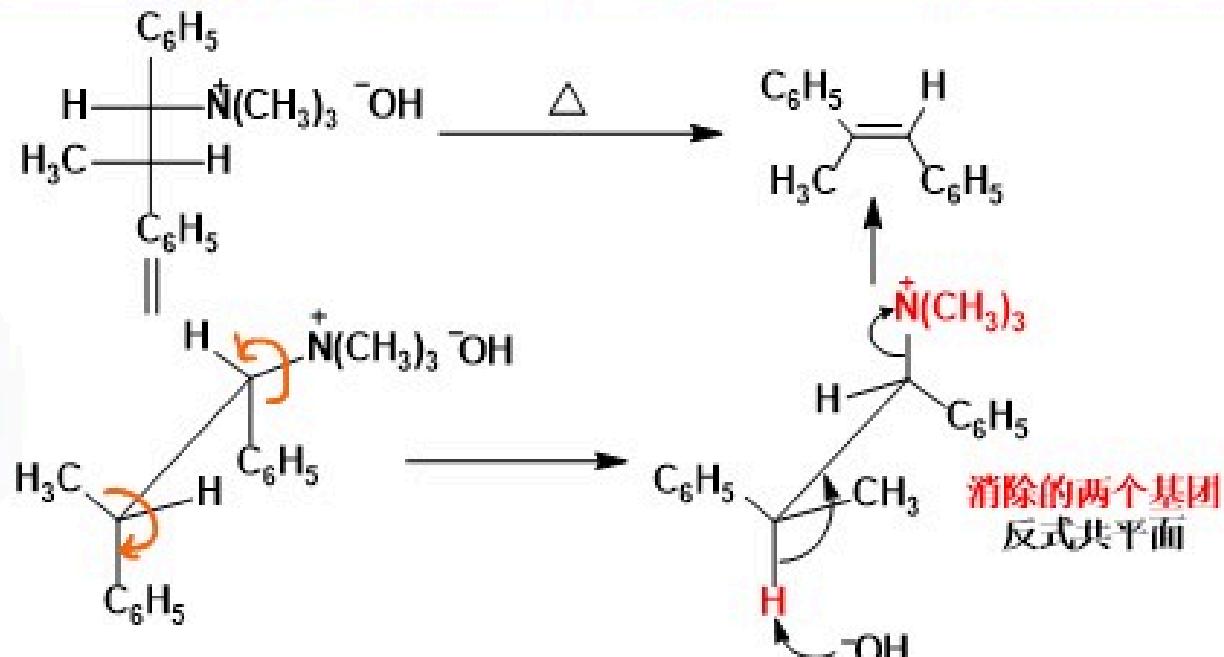
碱进攻 $\beta$ 碳上烷基取代较多的氢

酸性弱

产物稳定

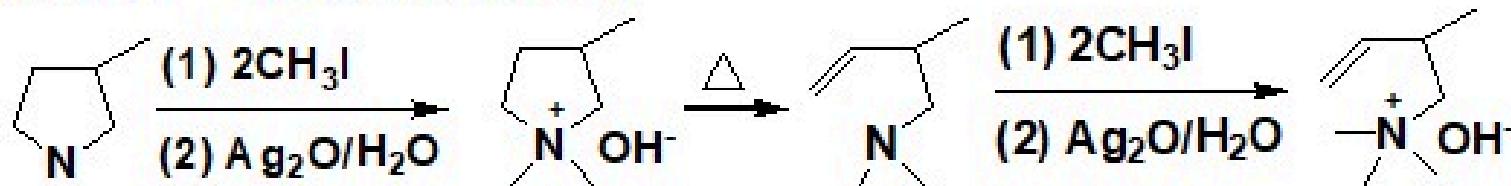
## 14. 含氮化合物 14.2 腈

季铵碱的霍夫曼分解的立体选择性——以反式消去为主

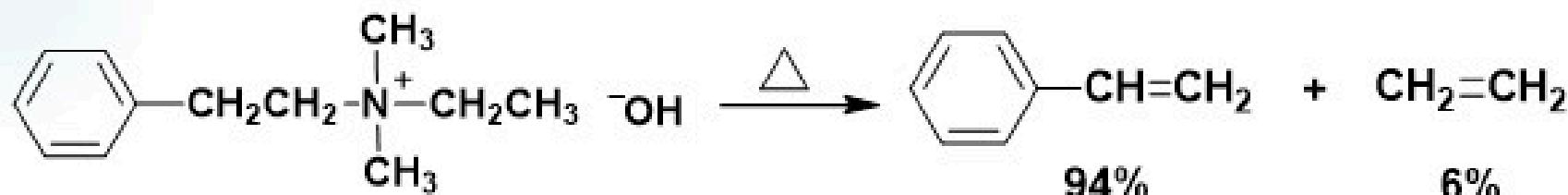
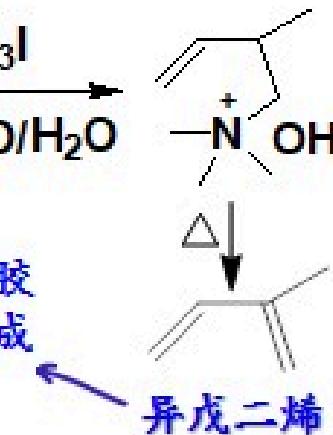


## 14. 含氮化合物 14.2 肽

◆ 应用——制备纯净的烯烃



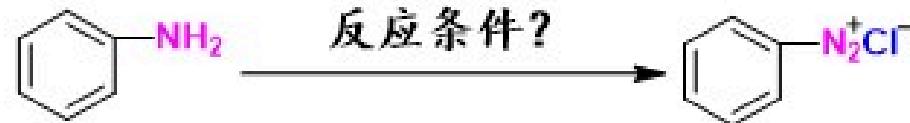
合成顺式聚异戊二烯橡胶  
(最接近天然橡胶的人工合成橡胶)。



若产物中可形成π-π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：

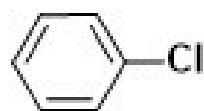


- A  $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$
- B  $\text{NaNO}_2/\text{HCl}, 0\sim 5^\circ\text{C}$
- C  $\text{HNO}_2, 0\sim 5^\circ\text{C}$
- D  $\text{NaNO}_2, 0\sim 5^\circ\text{C}$

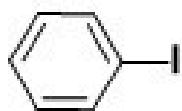
多选题 3分

在一定条件下，芳香族重氮盐可以转变为下列哪些化合物？

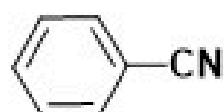
A



B



C



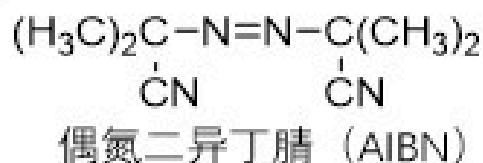
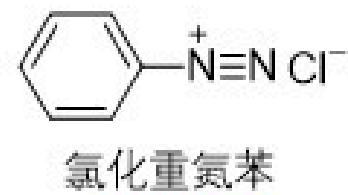
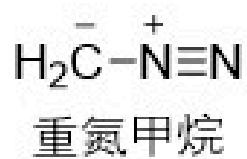
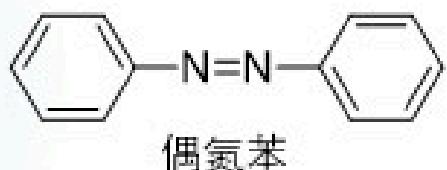
D



## 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“ $-N=N-$ ”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。



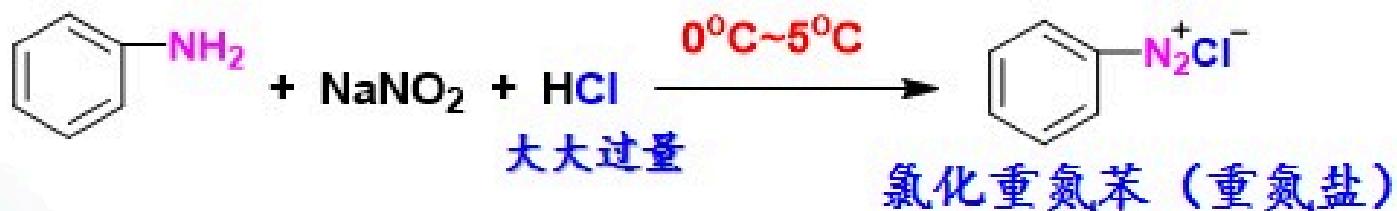
**重氮化合物**

**重氮盐**

## 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：

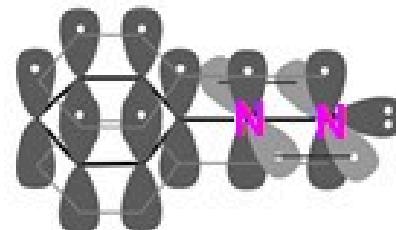


(1) 芳香族重氮盐在室温下不稳定，因此要控制温度在  
**0 - 5 °C** 才可获得高产率的重氮盐。

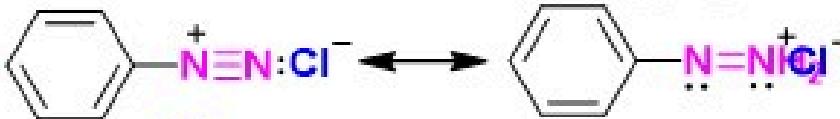
(2) 反应必须在**强酸**介质中进行，否则易发生重氮盐的  
偶联反应。

## 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



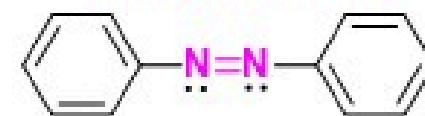
氯化重氮苯的结构：



去除重氮基

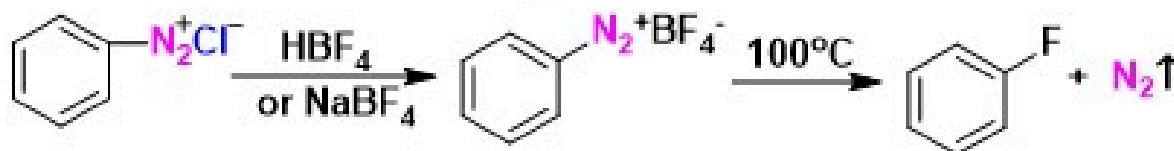
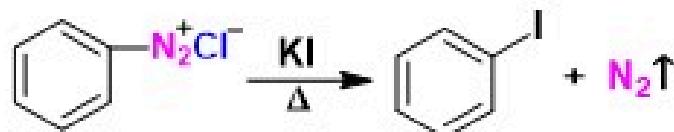
释放氮气  
碳正离子  
取代反应  
(重点内容)

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、氨基、硝基取代——桑德迈尔 (Sandmeyer) 反应



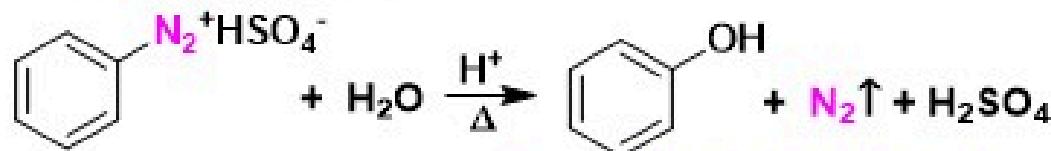
为氯苯、溴苯、碘苯、氟苯提供了很好的实验室合成方法

## 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

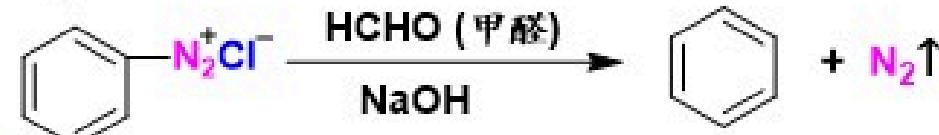
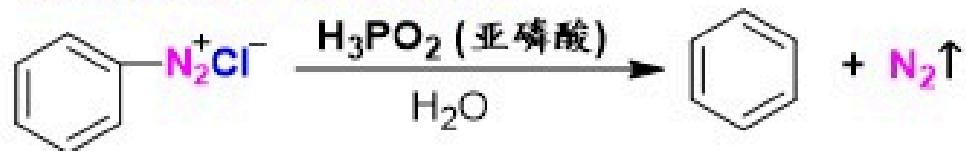


苯酚的实验室合成法

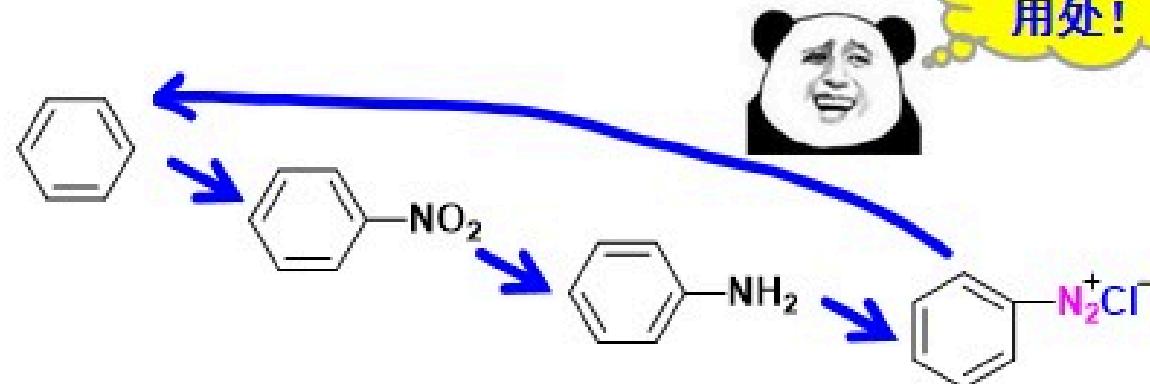
注意：这些反应都会释放出氮气，不能在密闭体系中反应！！！

## 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

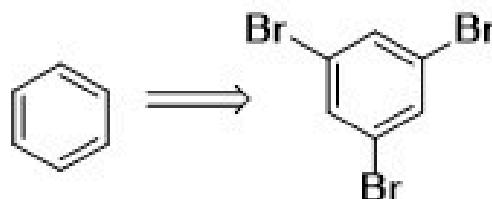


有什么  
用处！



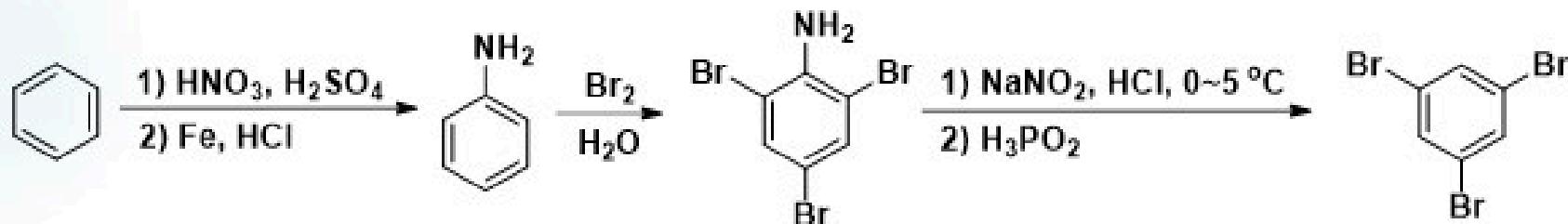
## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

完成下列合成：



1,3,5-三溴苯

解题思路：能否利用氨基的定位效应/氨基脱除反应？



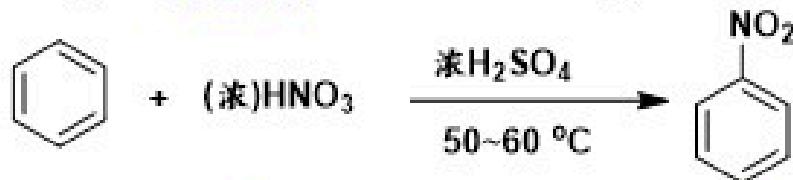
## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

回顾上册：芳烃的亲电取代反应定位规则

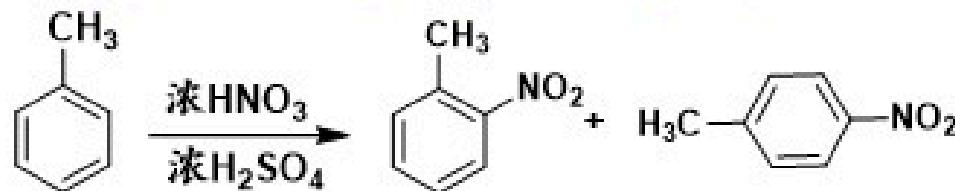
芳烃的亲电取代反应：



例如，硝化反应：



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？





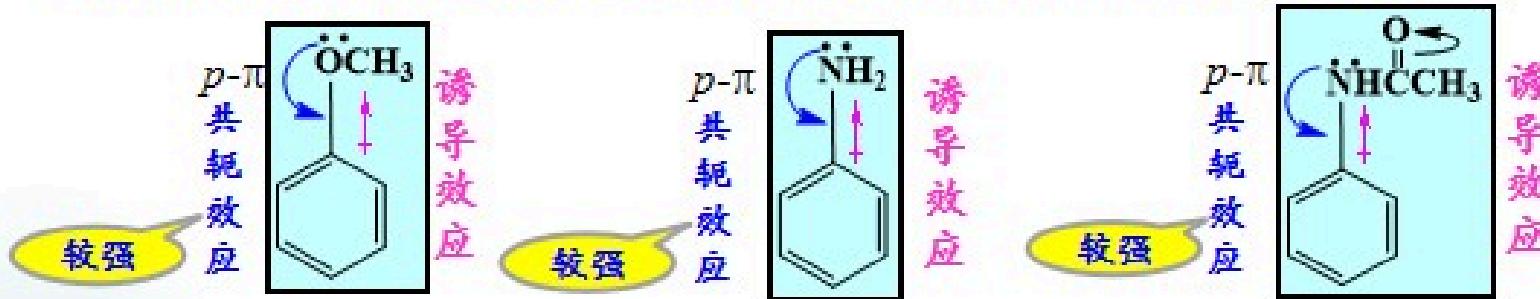
## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

定位特点	邻、对位定位基			间位定位基	
分类	第一类		第三类	第二类	
强度	强	中	弱	弱	
取代基	$\text{O}^-$ $\text{NR}_2$ $\text{NHR}$ $\text{NH}_2$ $\text{OH}$ $\text{OR}$	$\text{NHCOR}$ $\text{OCOR}$	$\text{C}_6\text{H}_5$ R (烷基) $\text{CH}_3$	F Cl Br I $\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{NH}_3^+$ $\text{NO}_2, \text{CN}$ $\text{COR}, \text{CHO}$ $\text{CO}_2\text{R}, \text{CONH}_2$ $\text{CO}_2\text{H}, \text{SO}_3\text{H}$ $\text{CCl}_3, \text{CF}_3$
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		吸电子效应大于给电子共轭效应	具有吸电子诱导效应或吸电子共轭效应	
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-π共轭效应（卤素除外）

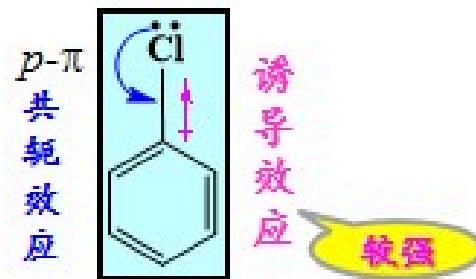


**净效应：**

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-π共轭效应，但是弱钝化苯环

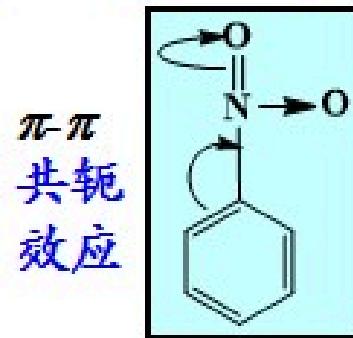
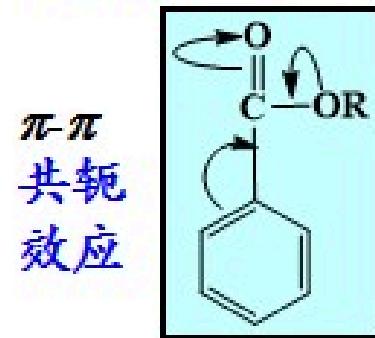
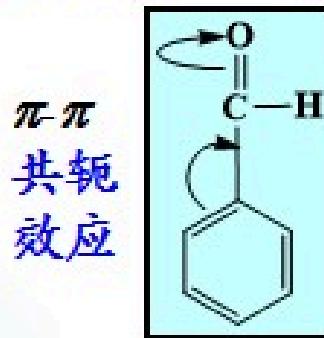


净效应：

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

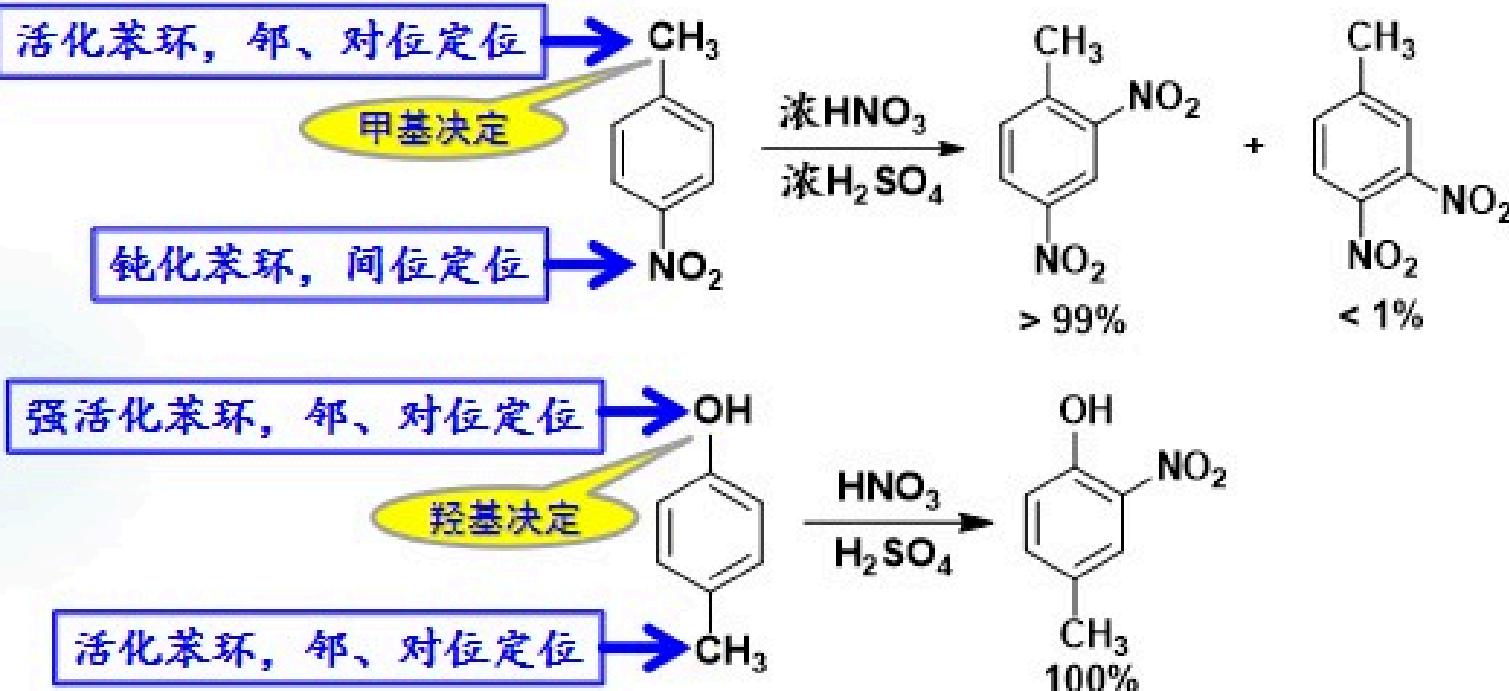


净效应：

强拉电子，钝化苯环，使亲电取代反应难发生；  
间位定位基团。

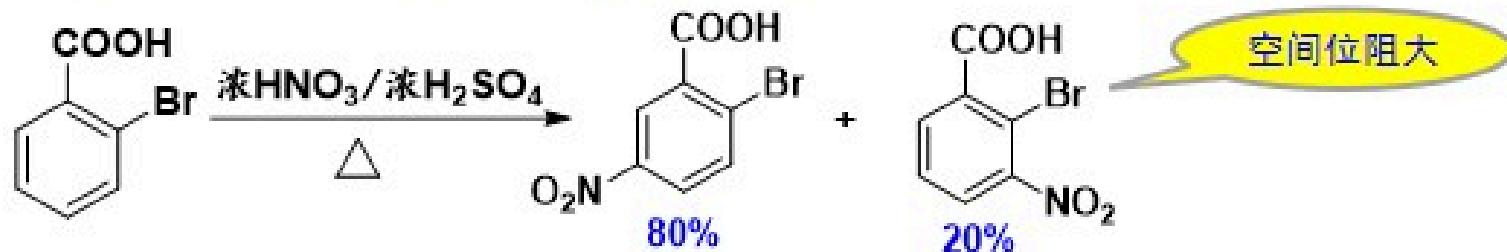
## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

根据定位规则：(1) 活化能力强的取代基，定位能力也强。



## 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。

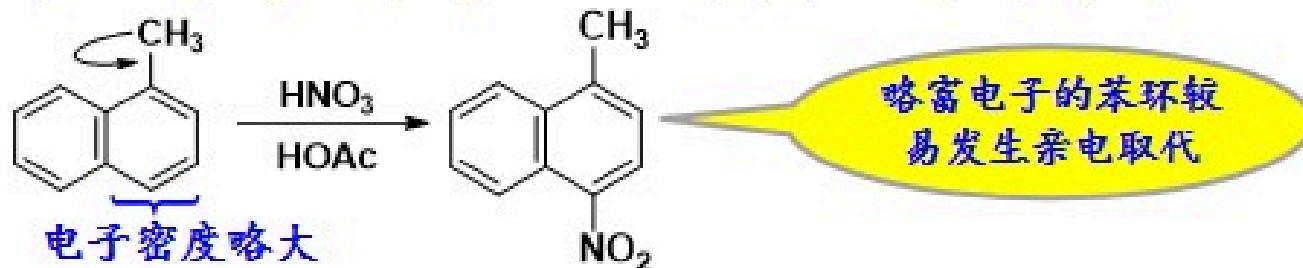


(3) 叔丁基等的空间位阻也有影响, 第三个基团进入空间位阻小的位置。

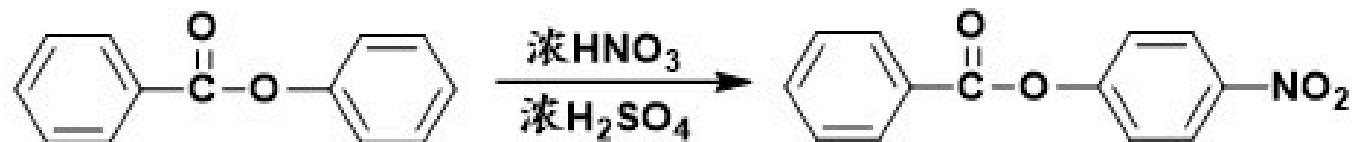


## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

(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。

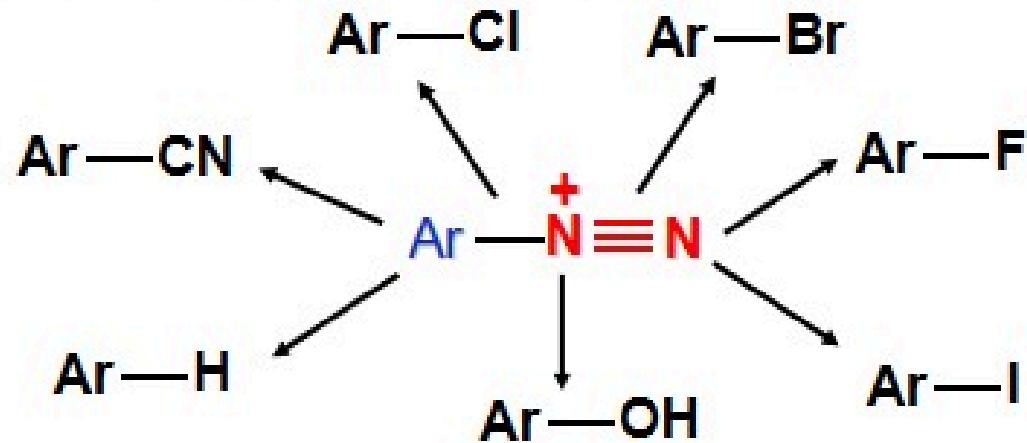


练习——写出下列化合物发生单硝化的产物：



## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

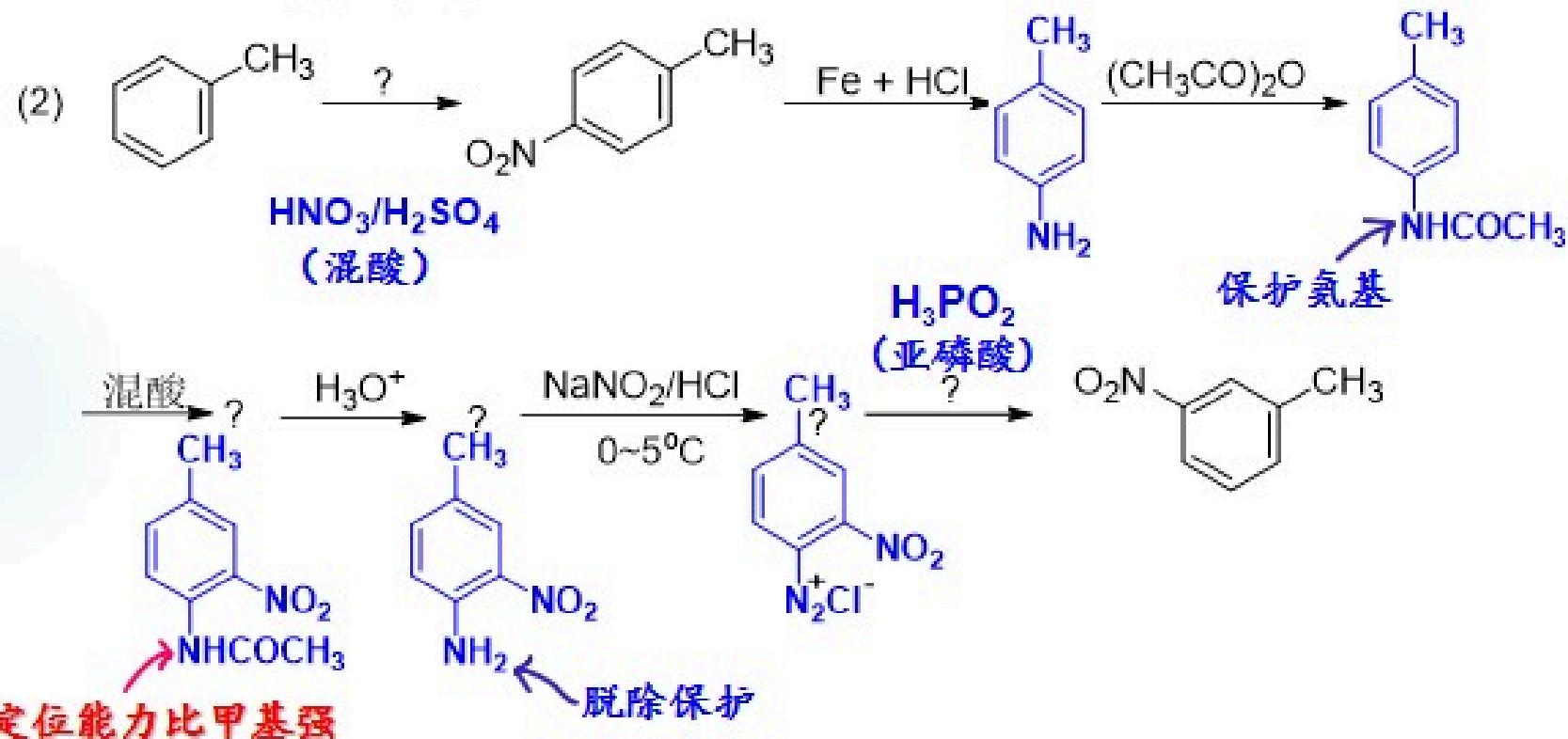
本节内容：芳香族重氮盐的取代反应



小结：将上、下册内容结合起来，灵活多变地修饰芳环。

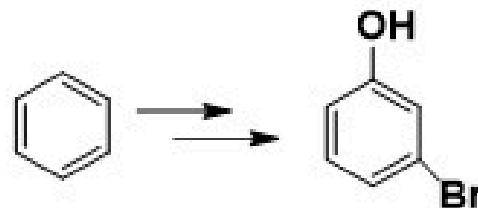
## 14. 含氮化合物 14.3 重氮化合物和偶氮化合物

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。

