

第十一章

含氮化合物

在有机化学中，分子中含氮的有机物称为含氮有机化合物，含氮有机物中有硝基化合物、胺、腈、重氮盐以及氨基酸和蛋白质等。

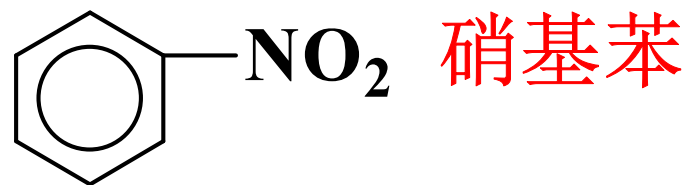
这一章中我们主要介绍有关有机物胺和重氮盐的内容。

目录

- 11.1 硝基化合物
- 11.2 胺的分类和命名*****
- 11.3 胺的制法
- 11.4 胺的物理性质
- 11.5 胺的化学性质*****
- 11.6 重要的胺
- 11.7 季铵盐和季铵碱
- 11.8 重氮盐的制法、性质和用途*****
- 11.9 小结

11.1 硝基化合物

- 烃分子中的氢原子被硝基取代后生成的化合物称硝基化合物。
- **11.1.1 硝基化合物的命名、结构与分类**
- 硝基化合物的命名是以烃为母体，将硝基作为取代基来命名。如： $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$
硝基乙烷



3-硝基甲苯

硝基化合物的构造式为： 或 

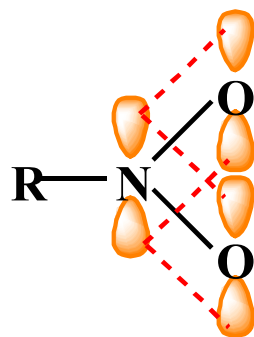
由此看来，硝基中的两个氮氧键的键长应该是不同的，且氮氧双键(—N=O)的键长应短些。

然而，电子衍射法证明：硝基中两个氮氧键的键长是完全相同的。如： CH_3NO_2 分子中的两个 N—O 键的键长均为 0.122nm 。其原因在于：

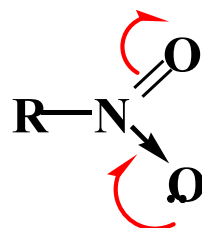
硝基中，氮原子和两个氧原子上的 p 轨道相互重叠，形成包括 O 、 N 、 O 三个原子在

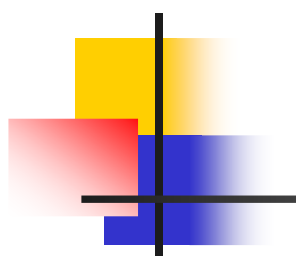
内的分子轨道：

由于键长的平均化，硝

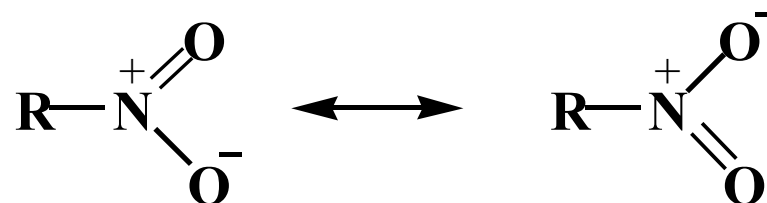
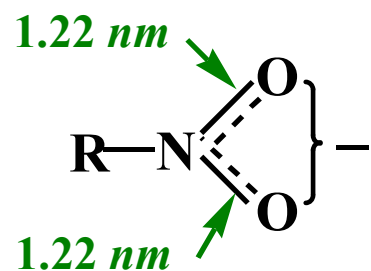


或

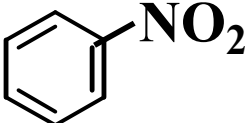


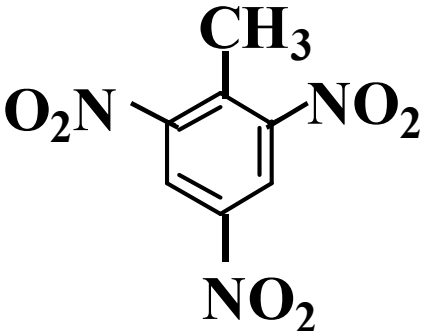


基中的两个氧原子是等同的，可用共振结构表示如下：



硝基化合物的分类

按烃基不同 { 脂肪族硝基化合物，如： CH_3NO_2
芳香族硝基化合物，如： 

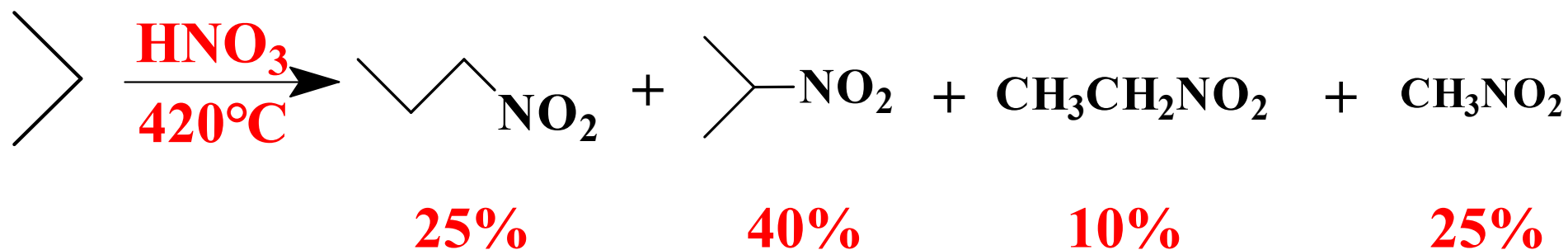
按硝基数目 { 一硝基化合物
多硝基化合物，如：  (Trinitrotoluene)

按硝基所连碳原子类型 { 1° 硝基化合物，如： 1-硝基丁烷
 2° 硝基化合物，如： 2-硝基丁烷
 3° 硝基化合物，如： 2-甲基-2-硝基丙烷

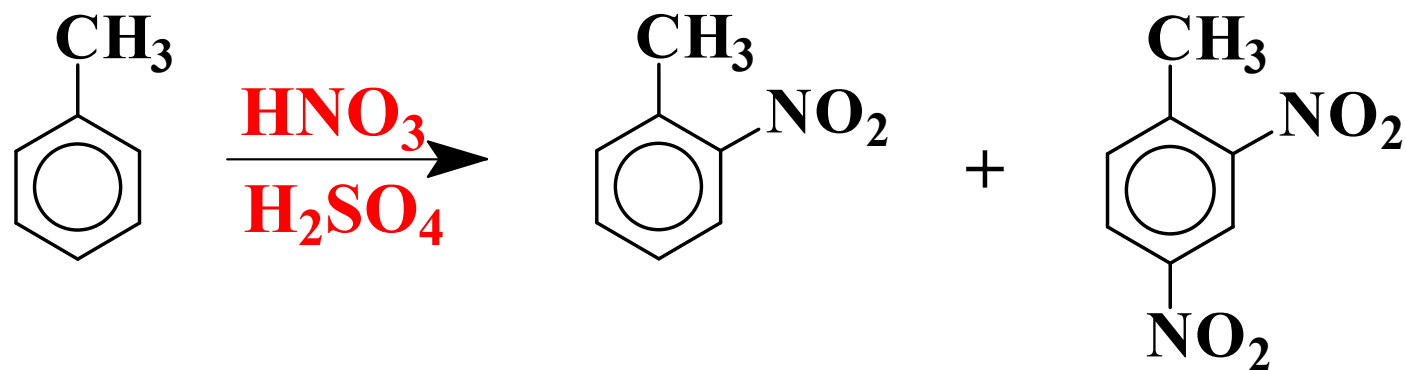
11.1 硝基化合物

■ 11.1.2 硝基化合物的制法

■ 1. 烷烃与硝酸 (NO_2) 的气相反应



■ 2. 芳香烃及其衍生物与混酸的反应





11.1.3 物理性质

(1) b.p:

因 $-\text{NO}_2$ 是一个强极性基团，因此硝基化合物具有较

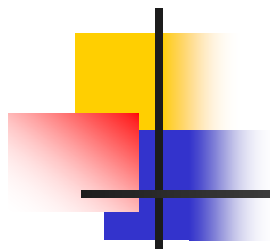
大的偶极矩，如： CH_3NO_2 的偶极矩 $\mu=3.4 \times 10^{-30} \text{C.m}$ 。

偶极矩 \uparrow ，分子间的作用力 \uparrow ，故其沸点比相应的卤代烃还要高。

(2) 溶解性

硝基化合物的相对密度都大于1，不溶于水，即使是低分子量的一硝基烷在水中的溶解度也很小。

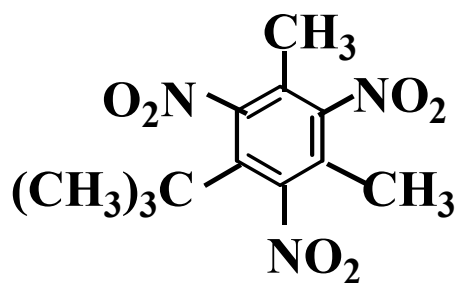




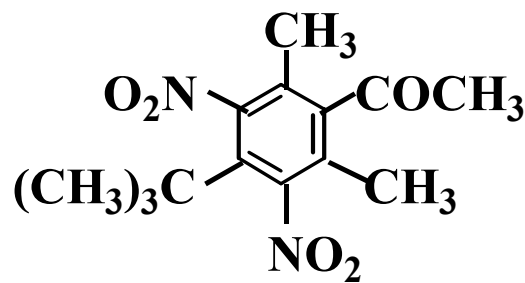
(3) 多硝基化合物受热易分解而发生爆炸，如：TNT

炸药、2,4,6-三硝基苯酚(俗称：苦味酸)。

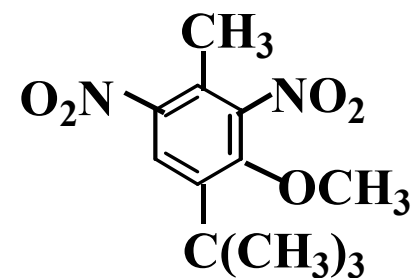
但有的多硝基化合物具有类似天然麝香的香气，而被用作香水、香皂和化妆品的定香剂。如：



二甲苯麝香



葵子麝香



酮麝香

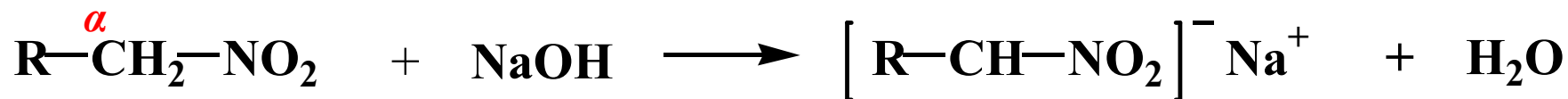


11.1.4 化学性质

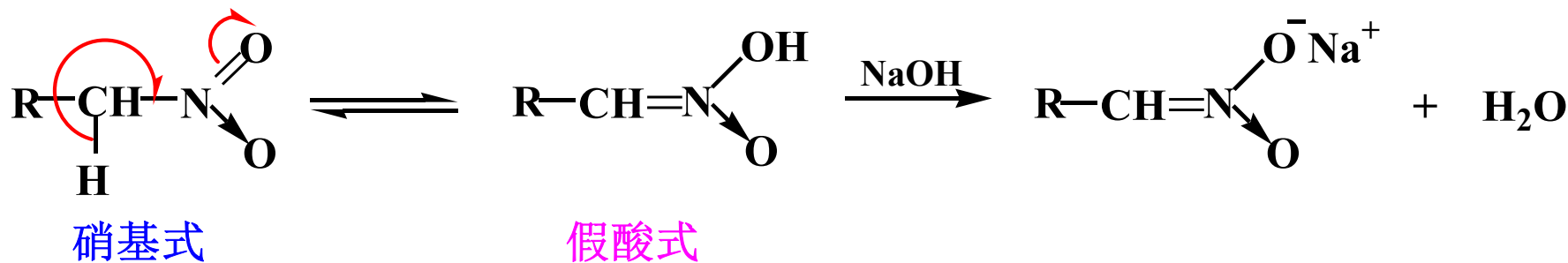
一、 α -H的活泼性

1. 互变异构

具有 α -H的硝基化合物，可与强碱作用生成可溶于水的盐。



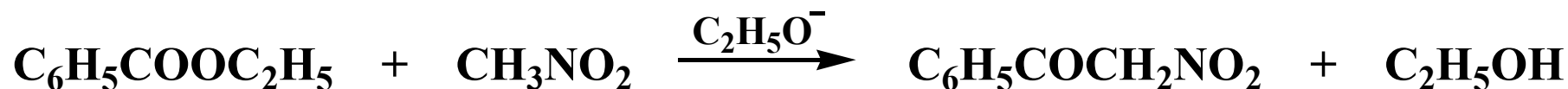
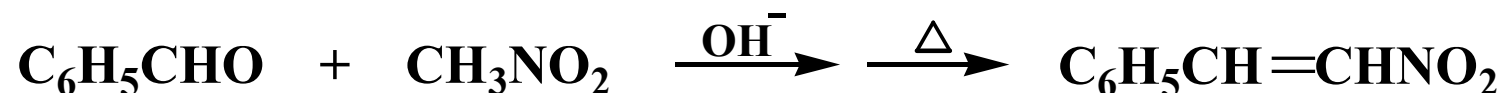
这是因为具有 α -H的硝基化合物存在 σ, π -超共轭效应，导致发生互变异构现象的结果：



显然，不含 α -H的 3° 硝基化合物就不能与碱作用。

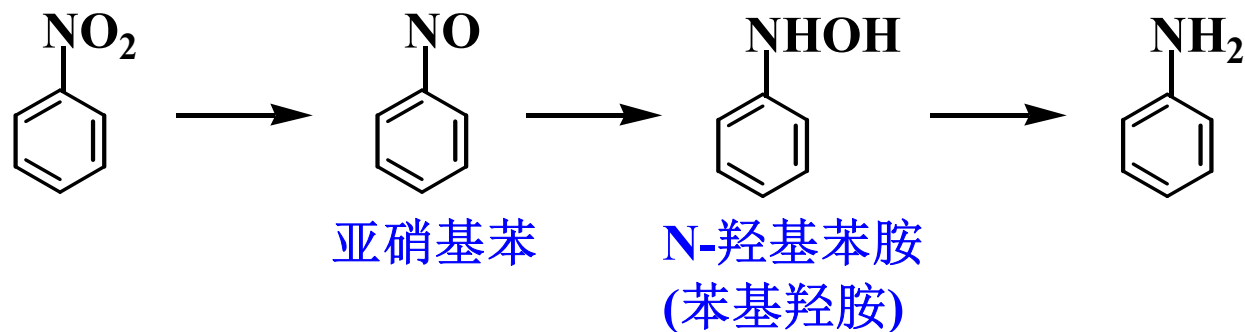
2. α -H的缩合反应

与羟醛缩合、**Claisen**缩合反应类似，活泼的 α -H可与羰基化合物作用，这在有机合成中有着重要的用途。

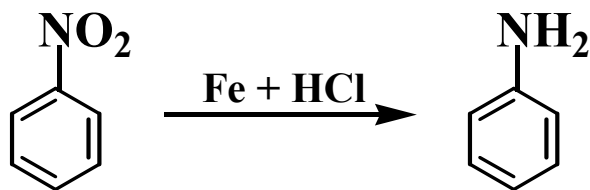


二、还原反应

硝基很容易被还原。还原一般经历以下过程，以硝基还原为例：



因此，其还原产物因反应条件不同而异。如：在酸性介质(通常为HCl)中，以金属Fe、Zn或SnCl₂为还原剂，可将硝基化合物直接还原成相应的胺。



三、硝基对苯环的影响

硝基是强吸电子基，当其与苯环直接相连时，不仅使芳环上的亲电取代反应活性↓，以致不能进行(如：**F-C**反应)，而且通过**-I**、**-C**效应，对其邻、对位的取代基产生显著的影响。

1. 对酚、芳酸的酸性及芳胺碱性的影响

当硝基的邻、对位有**—OH**、**—COOH**存在时，由于**-I**、**-C**效应的影响，将使酚、芳酸的酸性增强。

当硝基的邻、对位有**—NH₂**存在时，由于**-I**、**-C**效应的影响，将使芳胺的碱性减弱。

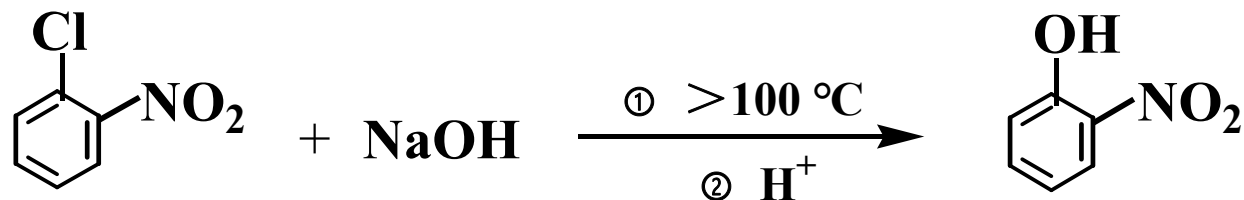


2. 对芳卤的影响



该亲核取代反应难以发生。

但在—Cl的邻、对位引入—NO₂时，—Cl的反应活性↑，且易于发生亲核取代反应。

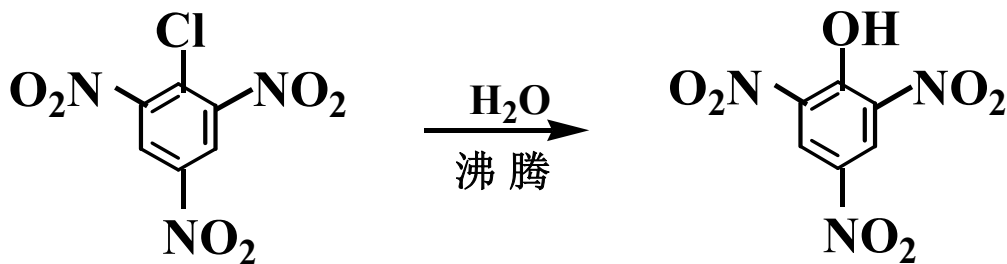
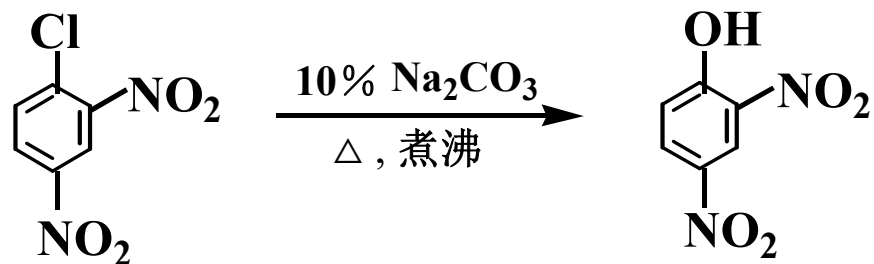
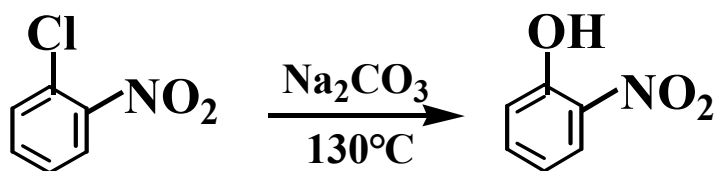


这是因为C—Cl键受—NO₂的—I、—C效应的影响，使与Cl直接相连的碳原子上电子云密度↓，而有利于亲核试剂的进攻，使其水解反应得以进行。





显然，Cl原子的邻、对位上的—NO₂数目↑，其亲核取代反应活性↑。



11.2 胺的分类和命名

■ 11.2.1 胺的分类

- 氨分子中的一个或几个氢原子被烃基取代形成的化合物称为胺，据被取代的氢的数目可将胺分为：
- 伯胺：一级胺 一个氢原子被取代 如：甲胺
- 仲胺：二级胺 二个氢原子被取代 如：二甲胺
- 叔胺：三级胺 三个氢原子被取代 如：三甲胺
- 此分类中伯、仲、叔胺与醇中不同，需要特别注意。
- 据取代的烃基类型的不同，可分为：
- 脂肪胺：全部是烷基的胺 如：甲胺、二甲胺
- 芳香胺：至少有一个是芳基的胺 如：N-甲基苯胺

11.2.1 胺的分类

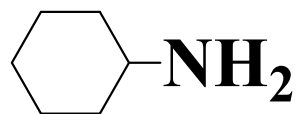
- 胺还可据分子中氨基的数目可分为：
- 一元胺 分子中有一个氨基 如：乙胺
- 二元胺 分子中有二个氨基 如：乙二胺
- 多元胺 分子中有多个氨基
- 氨接受一个质子后形成铵离子，同样与之类似，胺再接受一个质子得到的产物，亦可称为铵离子。三级胺也可与一个烃基结合在一起，提到的相应结构的铵称为季铵盐或季铵碱。如：
 - $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 叔胺
 - $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{I}^-$ 季铵盐

11.2.2 胺的命名

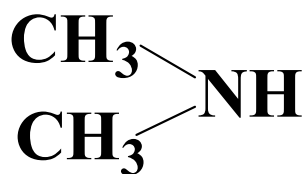
- 胺的命名方法有衍生物命名法和系统命名法两种。
- **11.2.2.1 衍生物命名法**
- 结构简单的胺一般用衍生物命名法命名，规则：
- 将氨作为母体，以烃基为取代基，通常“基”可省略。



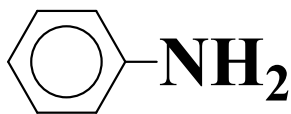
甲胺



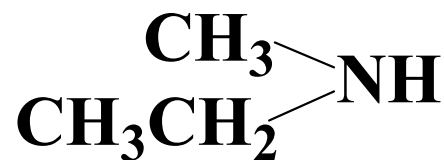
环己胺



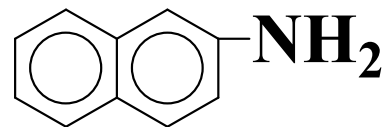
二甲胺



苯胺



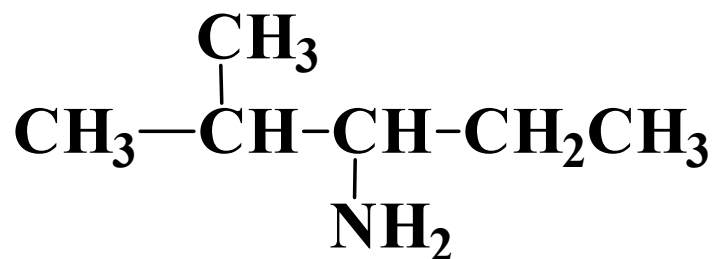
甲乙胺



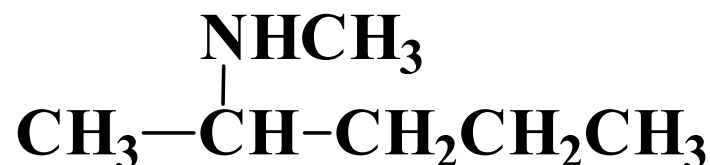
β -萘胺

11.2.2.2 系统命名法

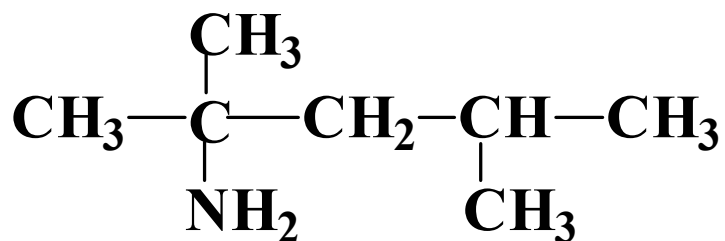
- 结构复杂的胺多采用系统命名法命名。
- 此类化合物命名是以烃为母体，以氨基或烷氨基作为取代基。



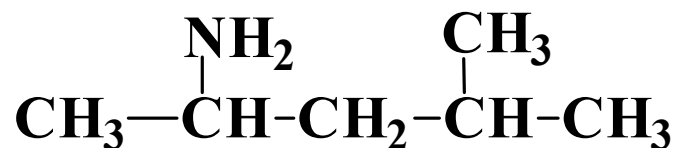
2-甲基-3-氨基戊烷



2-甲氨基戊烷



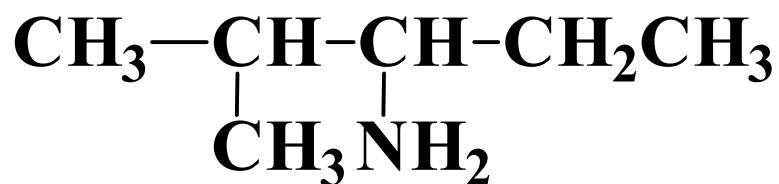
2,4-二甲基-4-氨基戊烷



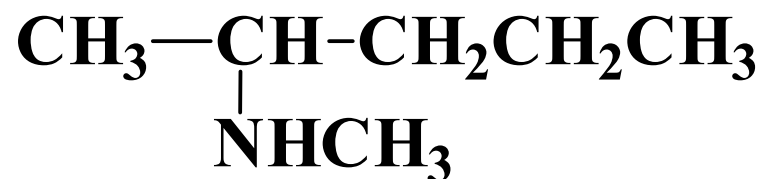
2-甲基-4-氨基戊烷



- 中国的系统命名法有时也将胺作为母体，用阿拉伯数标明氨基的位次。如：



2-甲基-3-戊胺



N-甲基-2-戊胺

- 对于季铵盐、季铵碱命名时“酸根名” + “铵部分名”。



氯化四甲基铵



溴化三甲基乙基铵

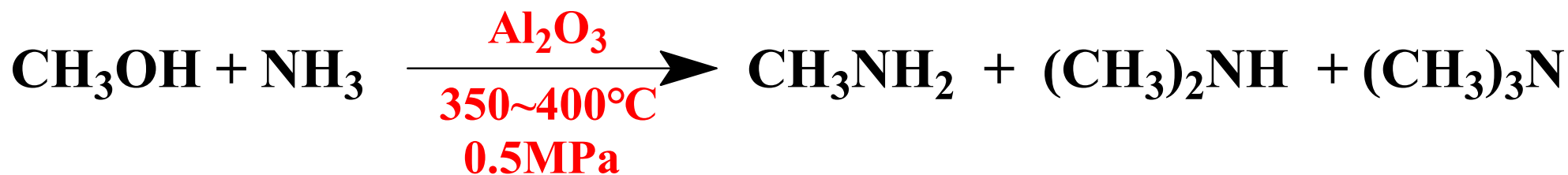
11.3 胺的制法

■ 11.3.1 与卤代烃的反应

- 氨与胺中N上H原子被烃基取代的反应，称烃基化反应。与氨或胺反应的试剂，称为烃基化试剂。



- 当氨大大过量时，以伯胺为主，另外烃基化试剂一般用伯卤烃。仲卤烃、叔卤烃易发生消除反应。
- 11.3.2 与醇的反应 需要 Al_2O_3 催化剂

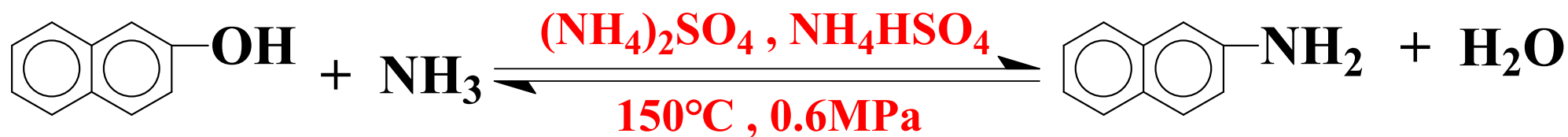
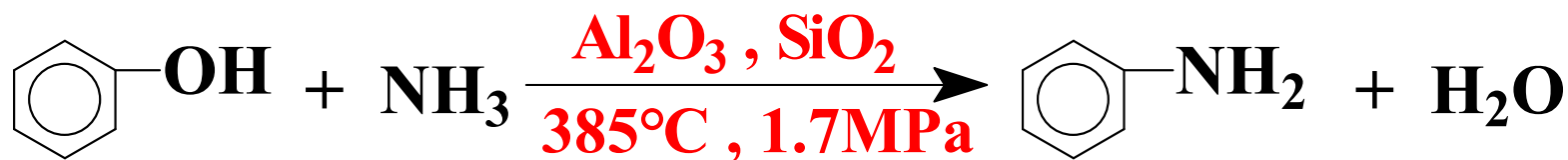


反应混合物可以通过精馏分开。

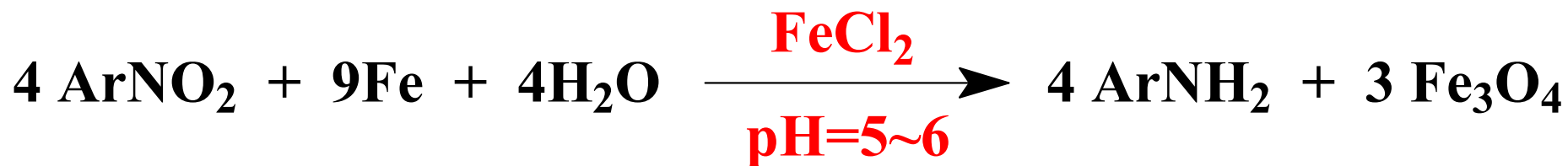
11.3 胺的制法

■ 11.3.3 与酚的反应

- 由于采用异丙苯氧化法生产苯酚的产量很大，所以用苯酚与氨反应制苯胺的方法已成为主要的工业生产方法之一。



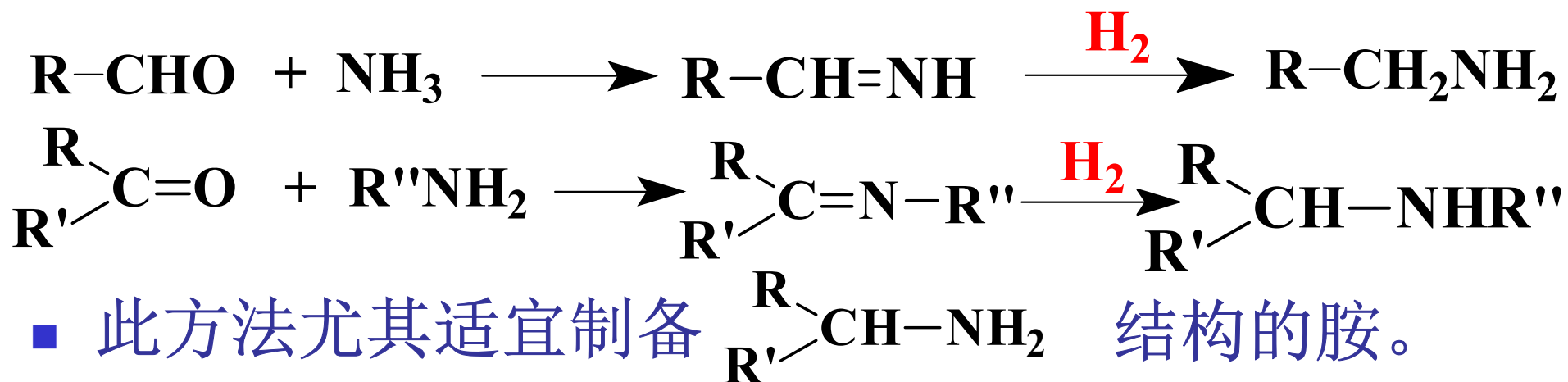
■ 11.3.4 硝基化合物的还原



11.3 胺的制法

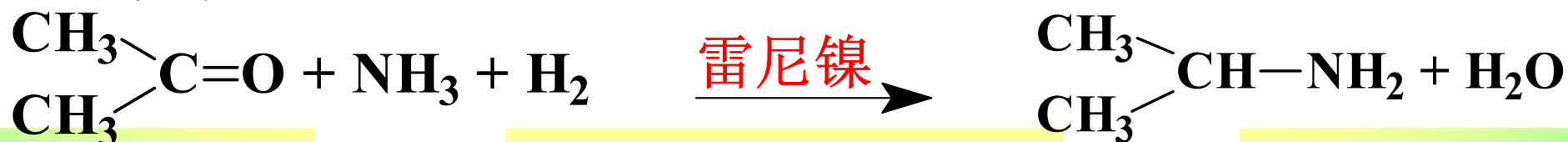
■ 11.3.5 醛酮的还原胺化

- 利用醛酮与氨或伯胺作用生成烯夫碱，经催化加氢得到胺。



- 此方法尤其适宜制备 $\begin{array}{c} \text{R} \\ \diagdown \\ \text{CH-NH}_2 \\ \diagup \\ \text{R}' \end{array}$ 结构的胺。

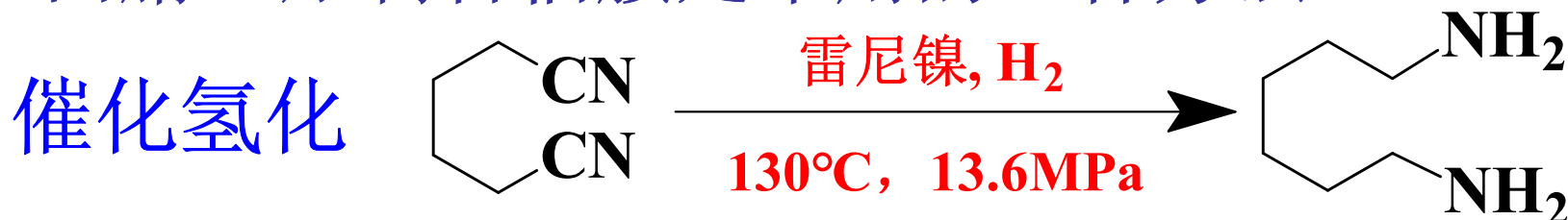
如果用仲卤烃与氨反应来制备该胺，由于仲卤烃发生消除反应而不能得到单一的产物。用酮还原胺化的方法可得到较纯净的产物。反应时，可同时通入氨和氢气一步完成反应。



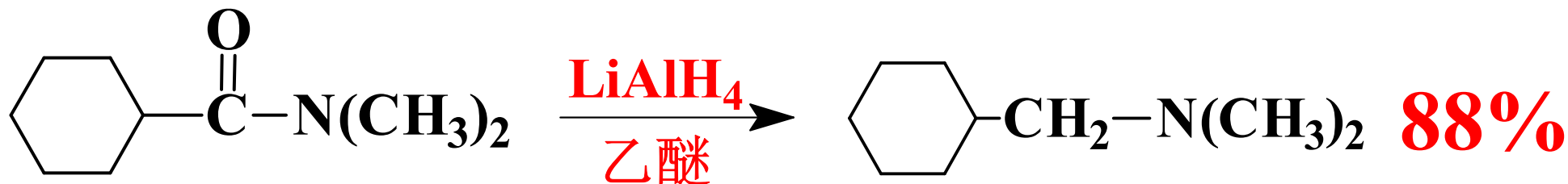
11.3 胺的制法

■ 11.3.6 腈和酰胺的还原

- 由腈还原制备伯胺是常用的一种方法。



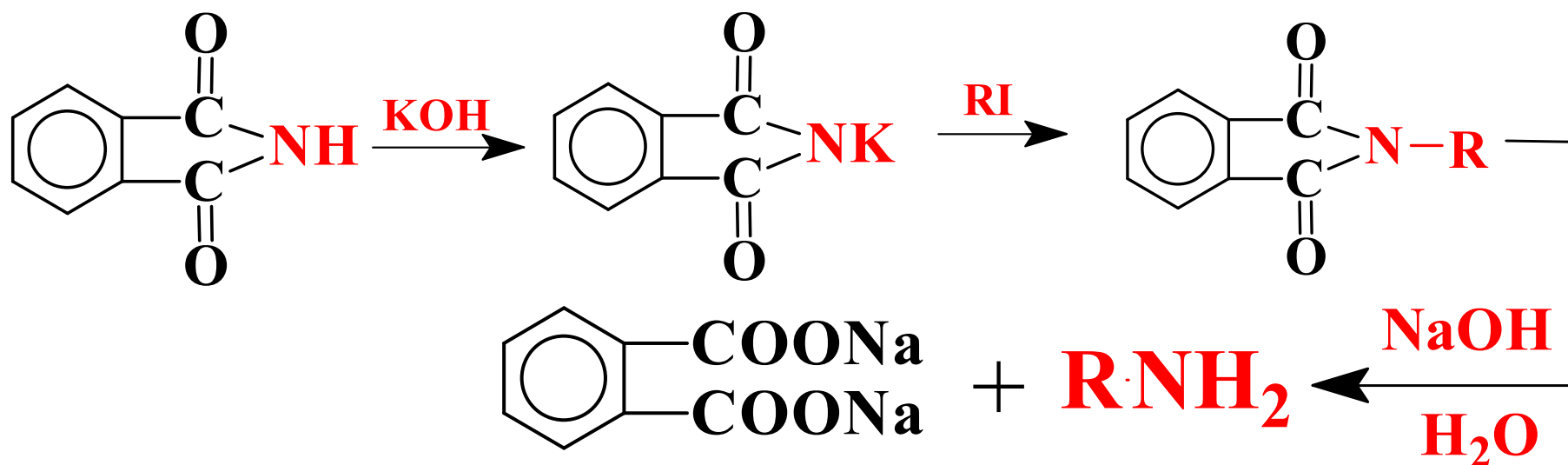
- 酰胺经 LiAlH_4 还原，产率较好，但试剂价格昂贵，通常只在精细有机合成中使用。



11.3 胺的制法

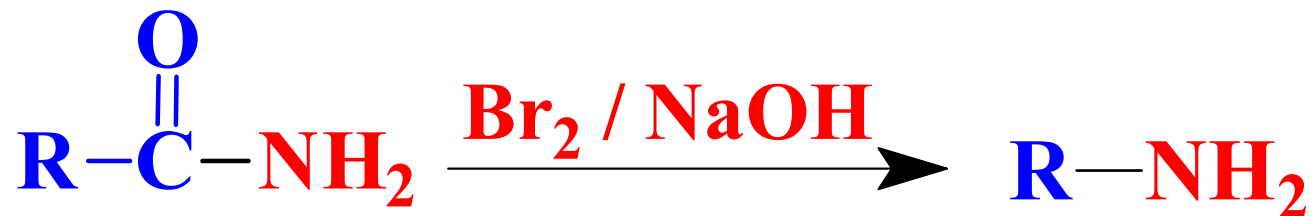


■ 11.3.7 邻苯二甲酰亚胺法（盖布瑞尔合成法）



■ 11.3.8 霍夫曼降解反应

■ 酰胺与I₂/NaOH或Br₂/NaOH反应。



11.4 胺的物理性质

- 低级脂肪胺是气体或是易挥发的液体，带有氨或鱼腥的气味。高级的脂肪胺是无味的固体。芳香胺是高沸点的液体或低熔点的固体，有特殊的气味，有毒，吸入蒸气或与皮肤接触都会引起中毒，某些芳胺，如联苯胺、 β -萘胺等有强烈的致癌作用，某些二元胺有恶臭，如丁二胺（腐胺）、戊二胺（尸胺）等。

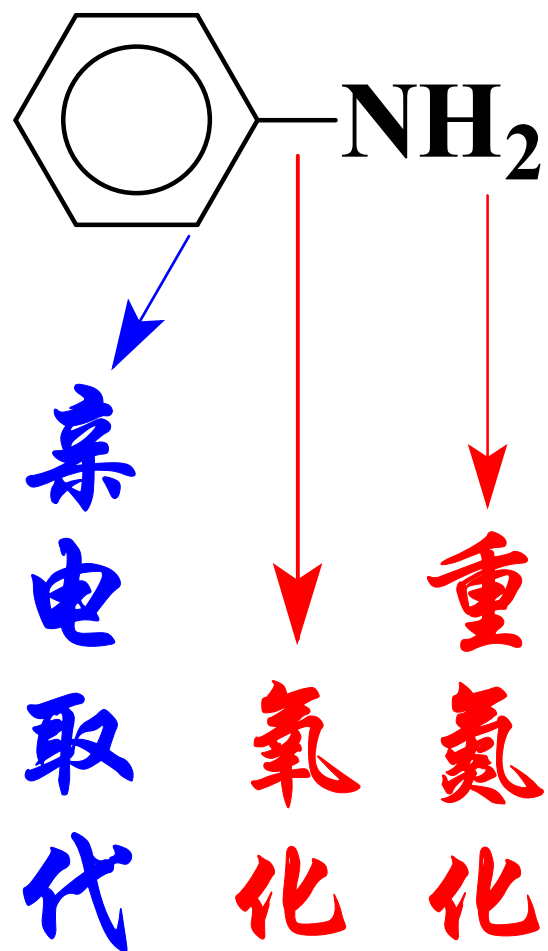
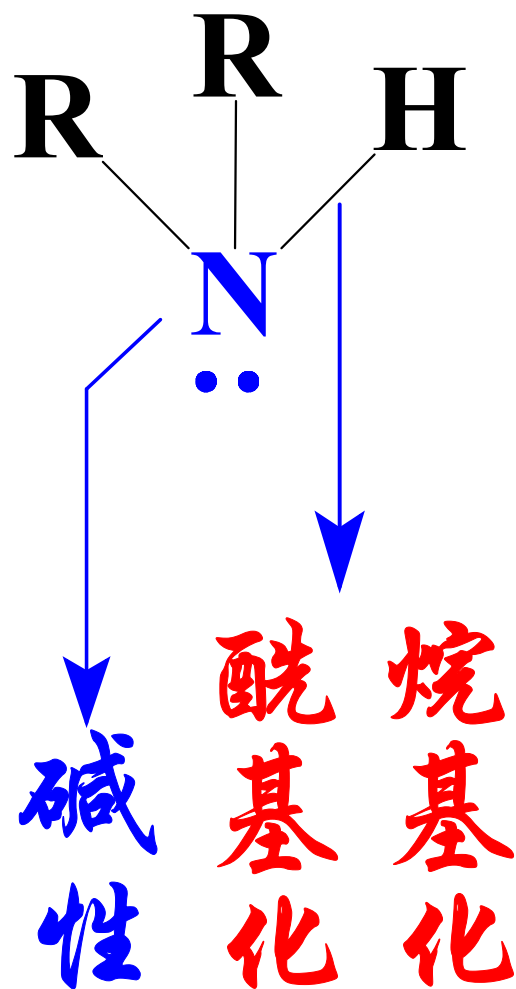
	甲醚	二甲胺	乙胺	乙醇	甲酸
分子量	46	45	45	46	46
沸点	-24	7.5	17	78	101

11.4 胺的物理性质



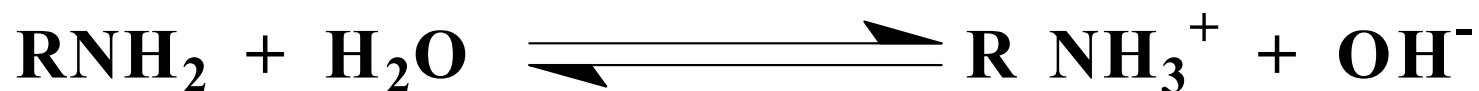
- 伯胺、仲胺中的N与其他胺中的N上的H原子可形成分子间氢键，使伯胺、仲胺的沸点较分子量相近的醚的沸点高。由于N—H键极性比O—H键弱，所以胺中形成的N—H氢键比醇和酸中O—H氢键弱，故沸点较相应的醇和酸低。
- 叔胺中N原子上无活泼氢，不能形成分子间氢键，所以其沸点较低。
- 伯、仲、胺胺都可与水形成氢键，因此低级胺可溶于水，也能溶于醚、醇和苯。
- 部分常见的胺的物理常数，见P187，表11-2。

11.5 胺的化学性质



11.5.1 胺的碱性

- 含有未共用电子对的N可以接受质子，故胺有碱性。
- 胺在水溶液中存在如下平衡：



- 由于R—是斥电子基，其结果是使氮原子上的电子云密度增加，使其更易于接受质子，所以脂肪胺的碱性比氨强，并据电子效应其碱性次序为：
叔胺 > 仲胺 > 伯胺 > 氨（气相）
- 在气相中，其碱性次序确实如此，在气相中，碱性只与它们的电子效应有关，而在水溶液中，它们的碱性次序稍有变化。

11.5.1 胺的碱性

	甲胺	二甲胺	三甲胺	氨
pK_b	3.36	3.28	4.30	4.74

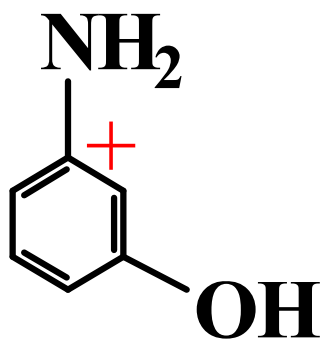
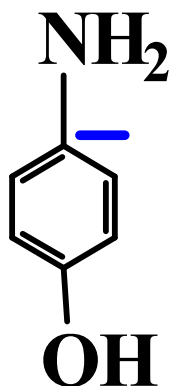
- 在水溶液中，伯、仲、叔胺的碱性发生了变化，其原因除与胺本身的电子效应有关外，其碱性还与胺在水中的溶剂化程度和立体效应等诸多因素有关。在水中其碱性次序为：



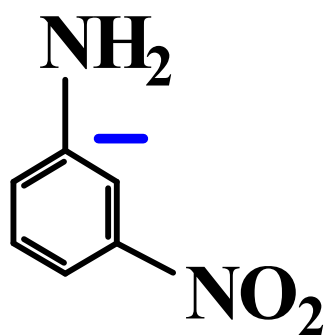
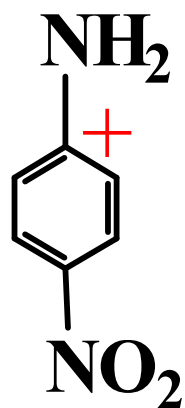
芳胺的碱性

- 在苯胺中，氨基与苯环形成 $p-\pi$ 共轭体系， $-\text{NH}_2$ 使苯环活化，即苯环上电子云密度增加，则N上的电子云密度下降，所以氨的碱性大于苯胺的碱性。
- 芳环上连有取代基时，对芳胺的碱性也有影响。
- 供电子基有利于提高N原子上的电子云密度，使芳胺碱性增强，但仍小于氨。
- 供电子基所在位置不同，对碱性增加的贡献也不同，处于氨基邻、对位的供电子基可通过共轭效应，增强芳胺的碱性。
- 供电子基在间位时，共轭效应的影响较小，碱性增强的也少。

芳胺的碱性



- 虽然都增加N电子云密度，但处于邻对位时对N上电子云增加较多，所以其碱性比间位的碱性要强一些。



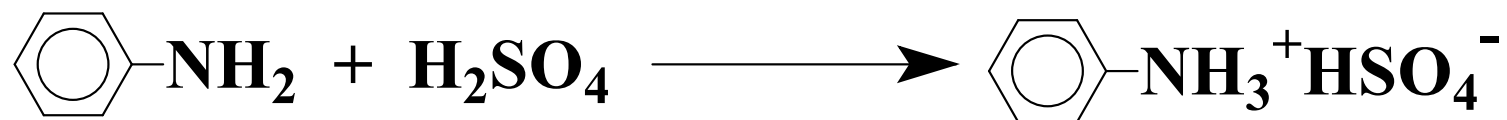
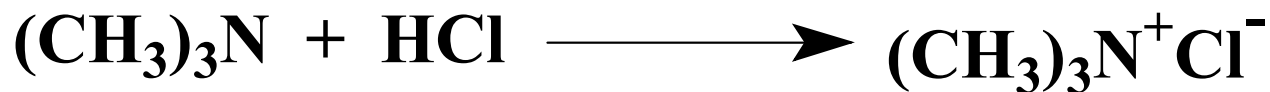
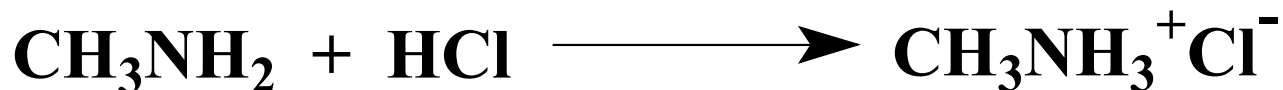
- 反之，吸电子基使N原子上电子云密度降低，使芳胺碱性下降，尤其是氨基邻对位的吸电子基的影响比在间位要大，使相应芳胺碱性较间位小。

11.5.1

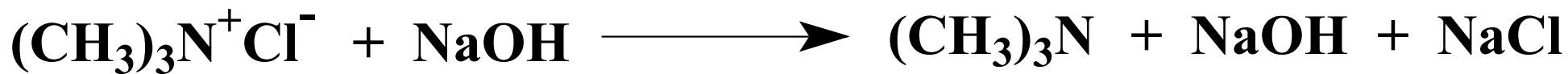
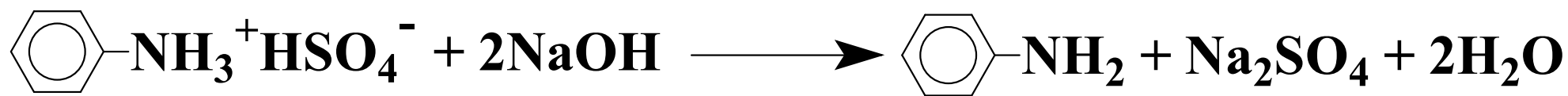
胺的碱性



- 胺不论碱性强弱，都是弱碱，可与强无机酸反应生成相应的铵盐。



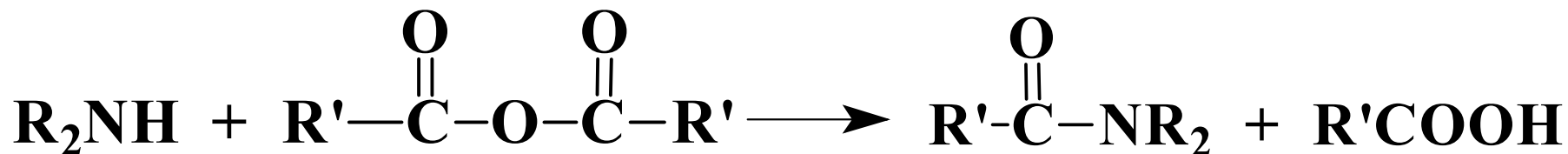
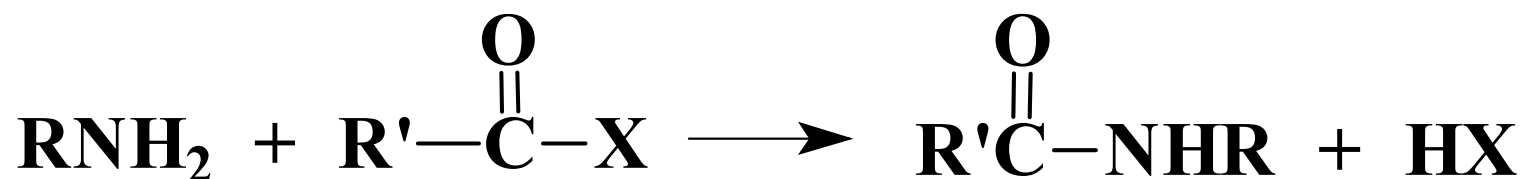
- 形成的铵盐遇到强碱，则可析出原来的胺。



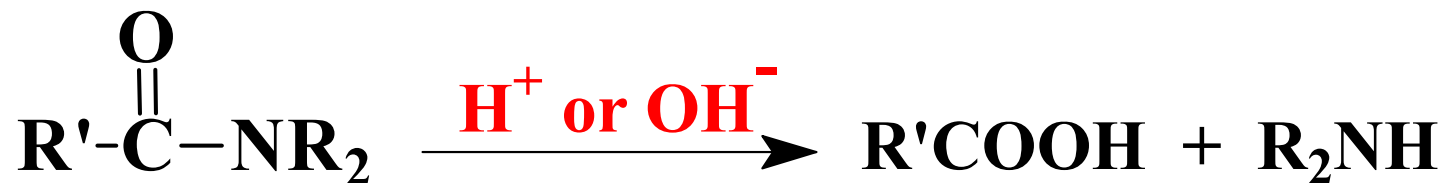
- 利用此性质，可从混合物中分离出并提纯胺。
- 也可用于胺的定性鉴别。

11.5.2 胺的酰基化反应

- 伯胺、仲胺与酰氯、酸酐、羧酸等试剂反应，氨基上的氢会被酰基取代生成N-取代酰胺，此类反应称为胺的酰基化反应。



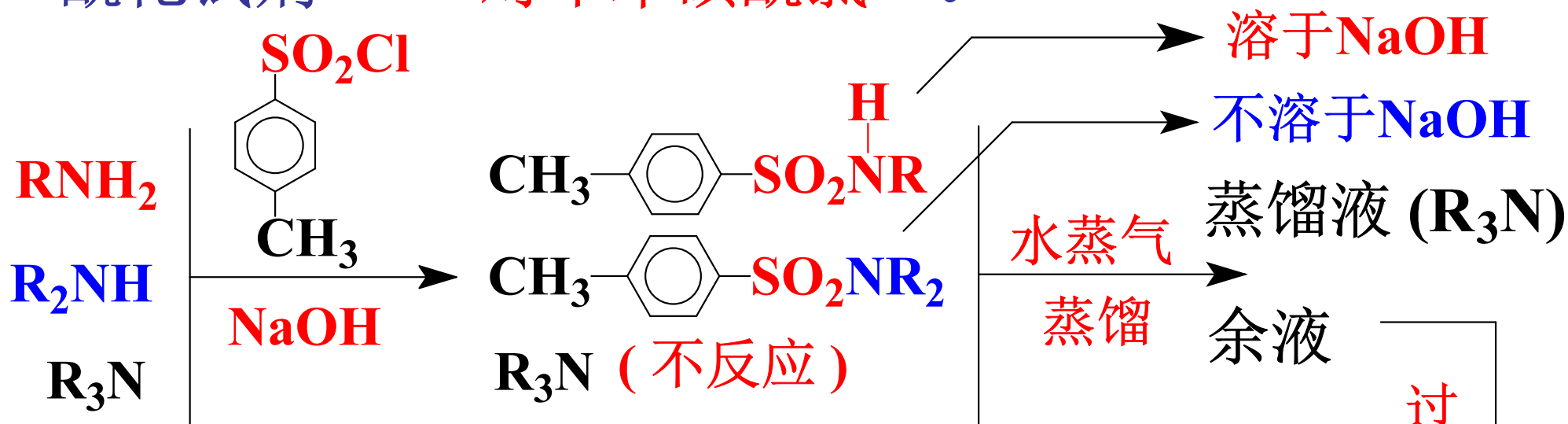
- 叔胺无活泼氢，故无法酰化。伯胺、仲胺酰化的产物不能再与酸形成盐（可用于叔胺的分离），胺的酰化产物在酸或碱的催化下，可水解为原来的胺。



欣斯堡反应



- 此反应是区别伯、仲、叔胺的一个反应，所用的是酰化试剂——“对甲苯磺酰氯”。

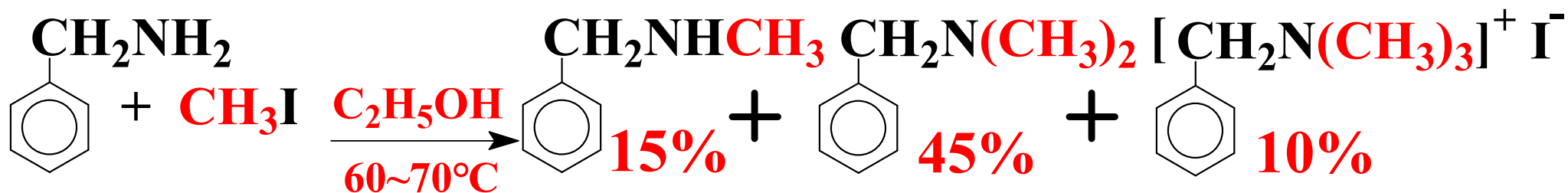


- 芳胺的酰基化在有机合成中也用来保护氨基不被氧化，**酰胺基**仍是一邻对位定位基，没有改变氨基的定位方向。

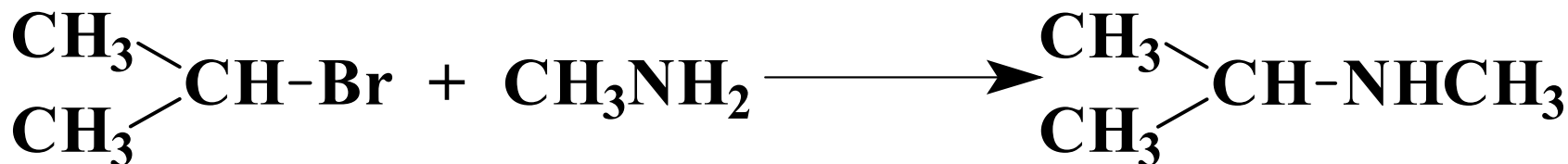
11.5.3 胺的烷基化反应



- 常用烷基化试剂：卤代烷、醇、硫酸酯、芳磺酸酯。
- 胺与卤代烷等试剂反应能在N原子上引入烷基，这类反应称为胺的烷基化反应。但用此反应得到的N-取代胺多是伯、仲、叔胺和季铵盐的混合物。

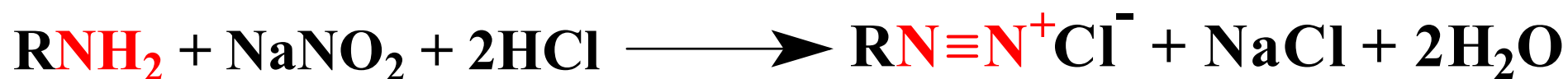


- 通过控制反应物的比例和反应条件，可得到以某一种胺为主的产物，若卤烷或胺两者之一有立体阻碍或反应活性较低时，也可得到较为单一的产物。

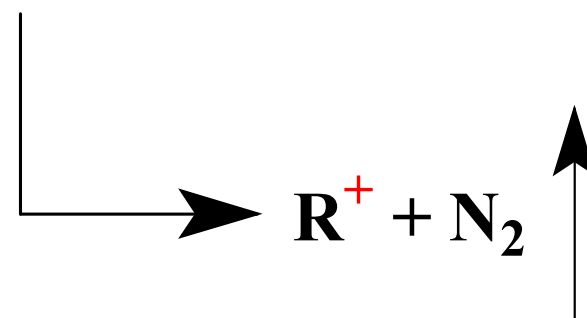


11.5.4 与HNO₂的重氮化反应

- 脂肪族伯胺与HNO₂ (NaNO₂+HCl or H₂SO₄) 反应生成极不稳定的重氮盐。



- 即使在低温下，脂肪族重氮盐也易分解放出氮气，并形成一个碳正离子。

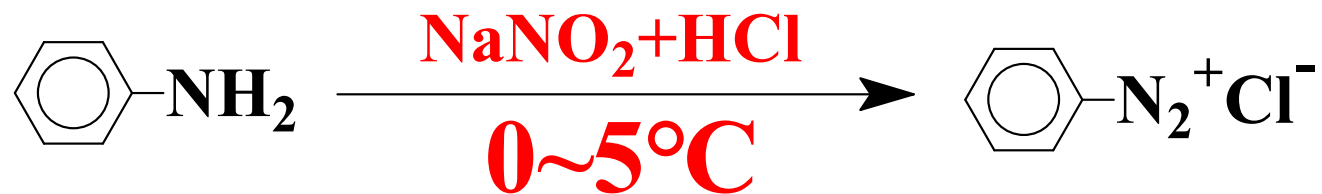


该碳正离子就可能发生重排，或者发生消除反应，也可被亲核试剂进攻而发生亲核反应，结果得到组成十分复杂的混合物，因而该反应在有机合成中无应用价值，但重氮盐分解放出的氮气是定量的，故可用于脂肪族伯胺的定量分析中。

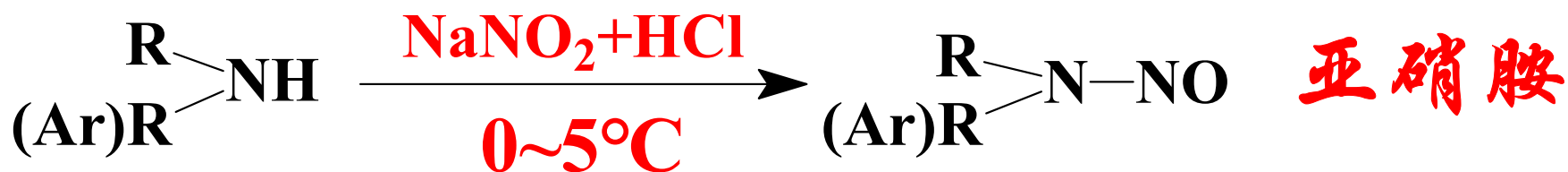
重氮化反应



- 芳伯胺与亚硝酸的重氮化反应生成的芳香胺的重氮盐在低温（0~5°C）下是稳定的，并可由此进一步合成许多化合物。因此，芳香族伯胺（苯胺）的重氮化反应是**十分重要的**，其应用在“重氮盐的性质”一节中会有更详细的讨论。



- 仲胺与亚硝酸生成的亚硝胺有强烈的致癌作用。

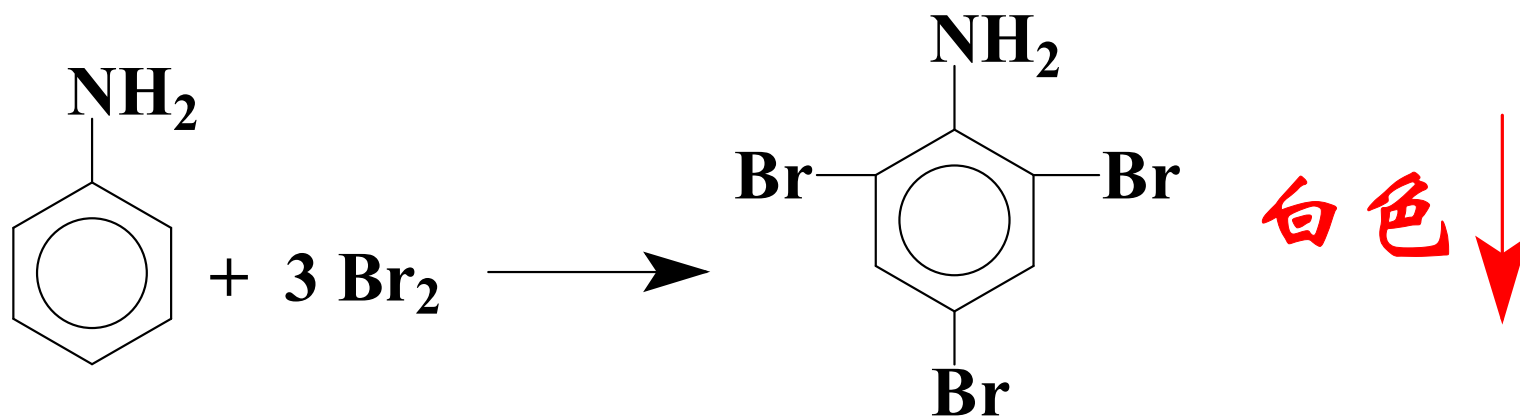


- 脂肪族叔胺在强酸性条件下，不与亚硝酸反应。芳香叔胺与亚硝酸的反应是芳环上的亲电取代反应，生成对位取代的亚硝基化合物。

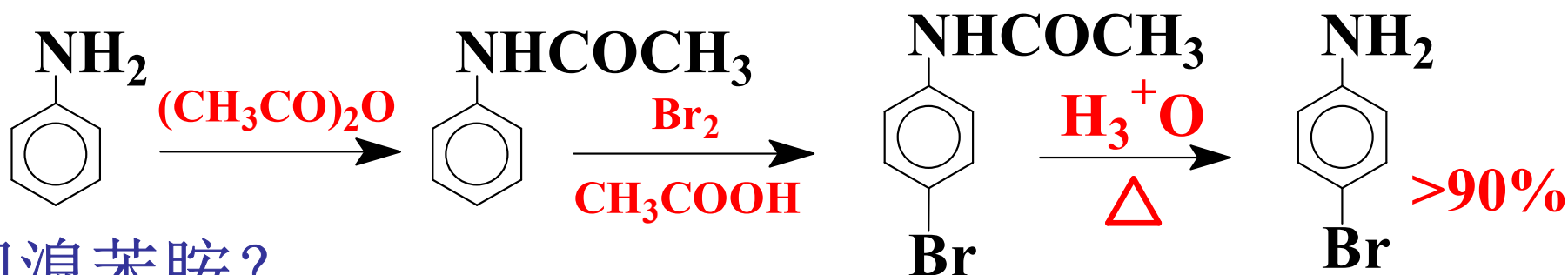


11.5.5 芳胺的亲电取代反应

- **11.5.5.1 卤代** 氨基是强邻对位定位基，可使苯环活化，易进行芳环上的亲电取代反应。



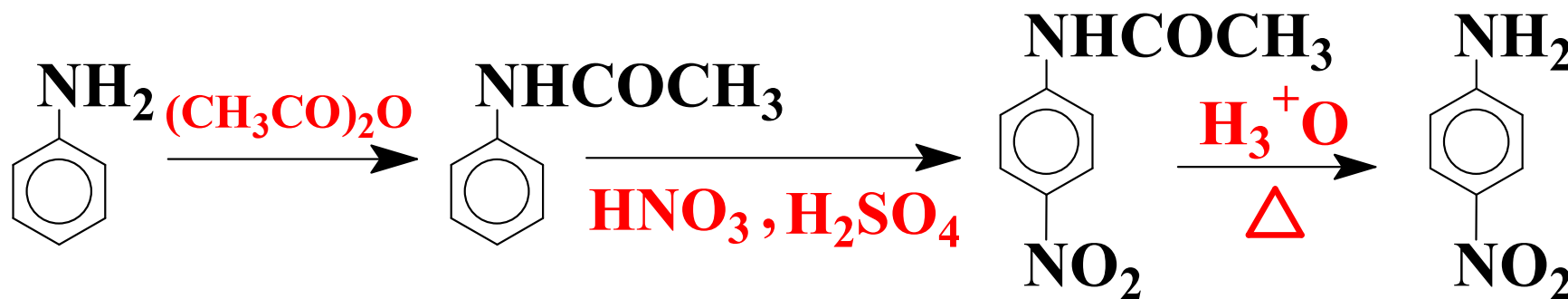
- 此反应极灵敏，并可定量生成，常用于苯胺的定性鉴别及苯胺的定量分析。如何制备单卤代苯胺？



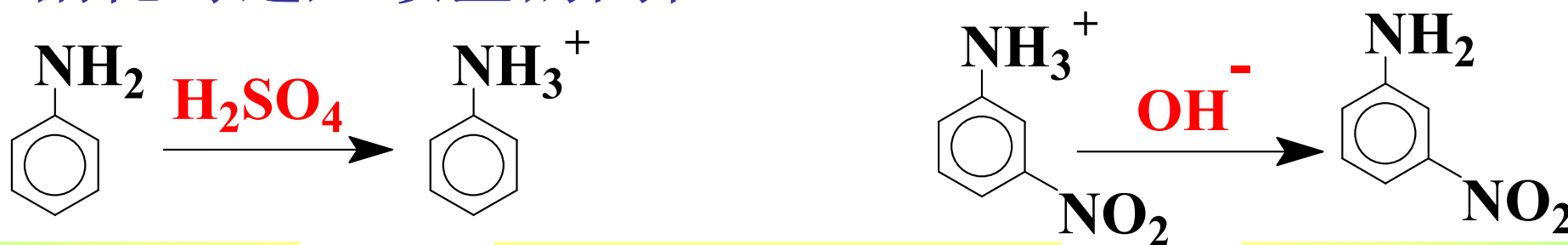
- 间溴苯胺？

11.5.5 芳胺的亲电取代反应

- **11.5.5.2 硝化** 苯胺与酚类似，在进行硝化反应时易被硝酸氧化，它与浓硝酸作用可被氧化成苯胺黑染料。所以硝化时一般先要进行氨基的保护（乙酰化），硝化后再水解为相应的取代苯胺。



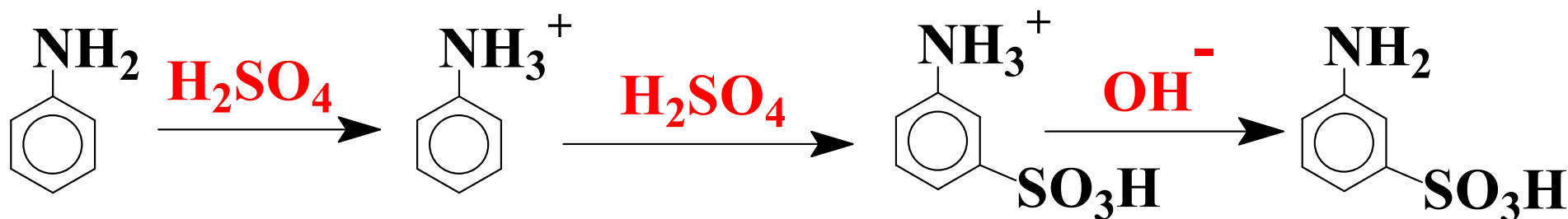
- 在强酸性条件下，苯胺先生成盐（不被氧化），再硝化时进入铵基的间位。



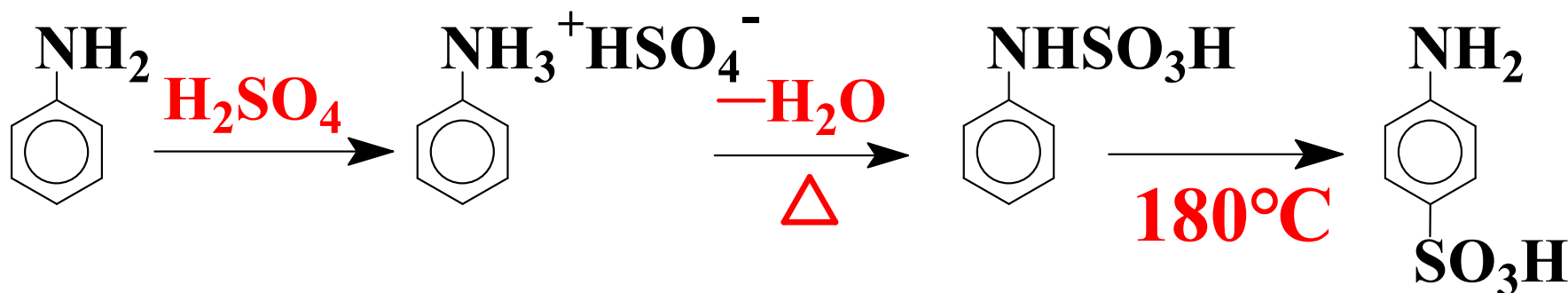
11.5.5 芳胺的亲电取代



- **11.5.5.2 磺化** 若直接进行磺化，则苯胺会与浓硫酸先生成苯胺硫酸盐，磺化后得到间位磺化产物——间氨基苯磺酸。



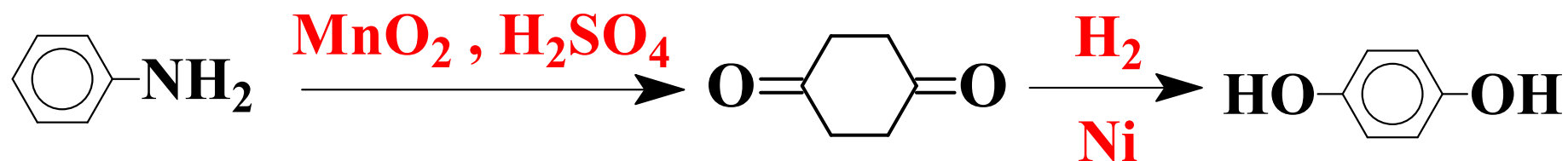
- 要进行对位磺化的方法有两种：① 先成盐，② 再加热脱水，最后高温重排。



11.5.6 胺的氧化反应



- 胺易被氧化，芳胺（苯胺）更易被氧化。
- 苯胺遇到漂白粉，被氧化，会产生明显的紫色，这一现象可用于苯胺的定性鉴别。
- 用适当的氧化剂（如浓硝酸）氧化苯胺，能得到苯胺黑染料。
- 在酸性条件下，用二氧化锰氧化苯胺，生成对苯醌。



- 对苯醌经还原，得对苯二酚，此方法是经苯胺为原料合成对苯二酚的一种方法。

11.6 重要的胺

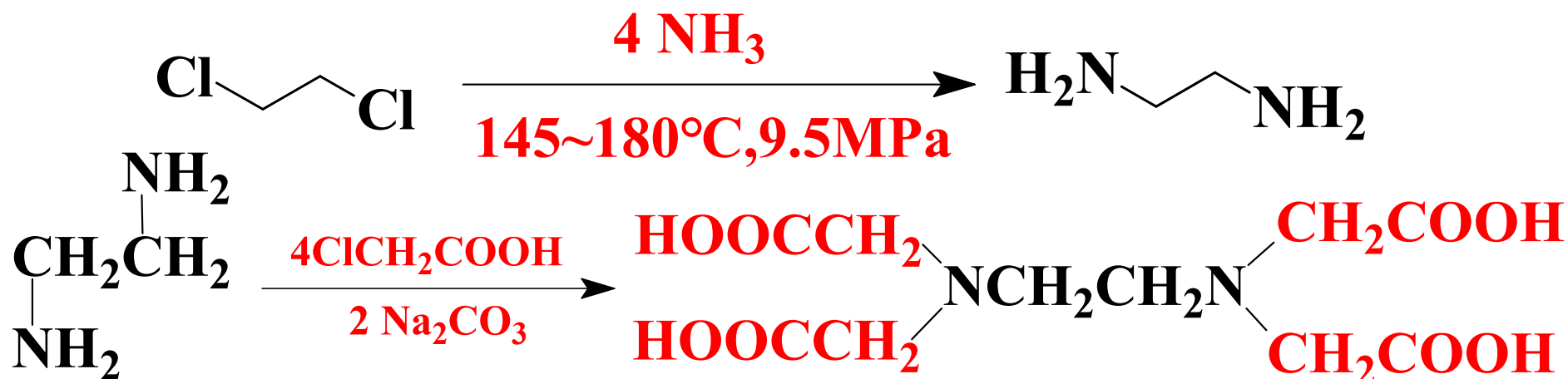
■ 11.6.1 甲胺、二甲胺、三甲胺

- 甲胺 无色气体，氨的气味，有毒，熔点 -92°C ，沸点 -7.5°C 。易溶于水，可乙醇、乙醚等有机溶剂，易燃，用于制农药、医药、炸药等。
- 二甲胺 无色易燃液体，有毒，熔点 -96°C ，沸点 7.5°C ，有令人不愉快的气味，易溶于水，能溶于乙醇和乙醚，可用于制备染料中间体、农药及橡胶硫化促进剂等。
- 三甲胺 无色有鱼腥氨味的气体，熔点 -117°C ，沸点 3°C ，能溶于水、乙醇和乙醚，可用于制备强碱性阴离子交换树脂、表面活性剂、炸药等。

11.6 重要的胺

■ 11.6.2 乙二胺

- 无色或微黄色粘稠液体，有类似胺的气味，熔点 8°C ，沸点 117°C ，有吸湿性，能溶于水、乙醇，微溶于乙醚，不溶于苯。

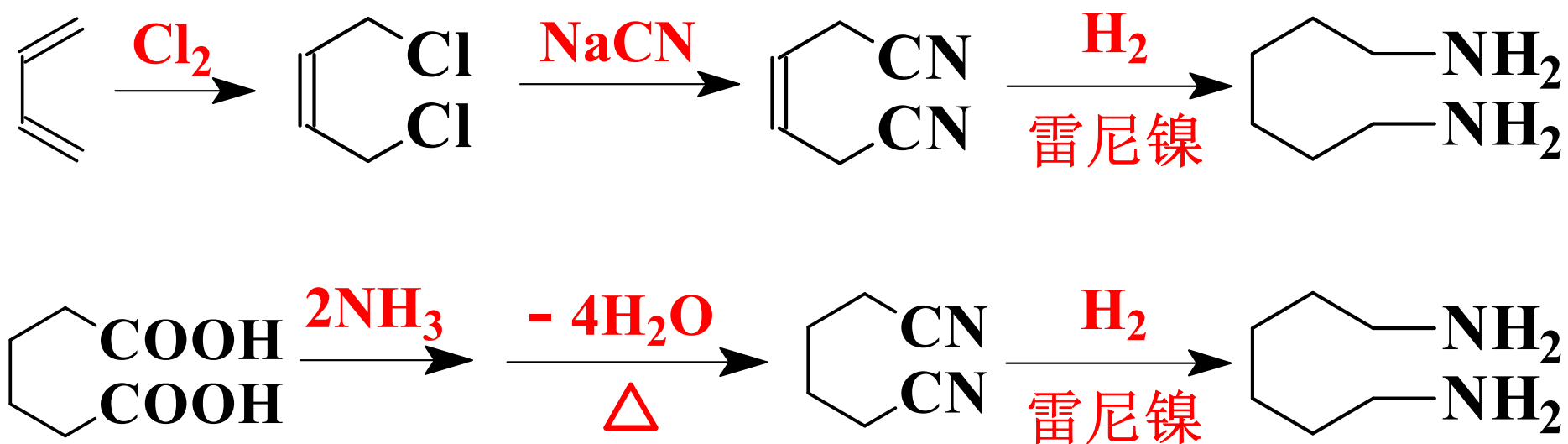


- 乙二胺四乙酸，简称**EDTA**，是分析化学中络合滴定中常用的金属离子螯合剂，乙二胺可作金属离子螯合剂、环氧树脂稳定剂。

11.6 重要的胺

■ 11.6.3 己二胺

- 无色片状晶体，有吡啶的气味，熔点 42°C ，沸点 204°C ，微溶于水，易溶于乙醇、乙醚、苯。可吸收空气中的 CO_2 和水分，有刺激性，是工业上制备尼龙-66的单体。

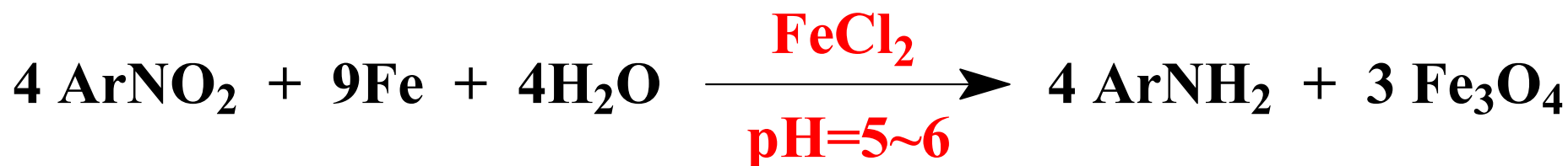
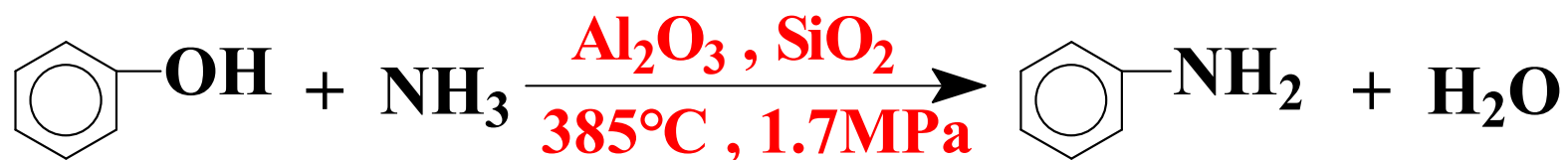


11.6 重要的胺



■ 11.6.4 苯胺

- 无色油状液体，有特殊的臭味，熔点 -6°C ，沸点 184°C ，微溶于水，能溶于乙醇、乙醚。易被空气氧化，有毒，能被皮肤吸收引起中毒。
- 苯胺是基本的有机合成中间体，可制备染料和染料中间体、磺胺类药物、香料中间体、农药及橡胶硫化促进剂。
- 工业上可用苯酚氨解和硝基苯还原来制备。



11.7

季铵盐和季铵碱

■ 11.7.1 用途

- 叔胺与卤代烷反应，生成季铵盐。

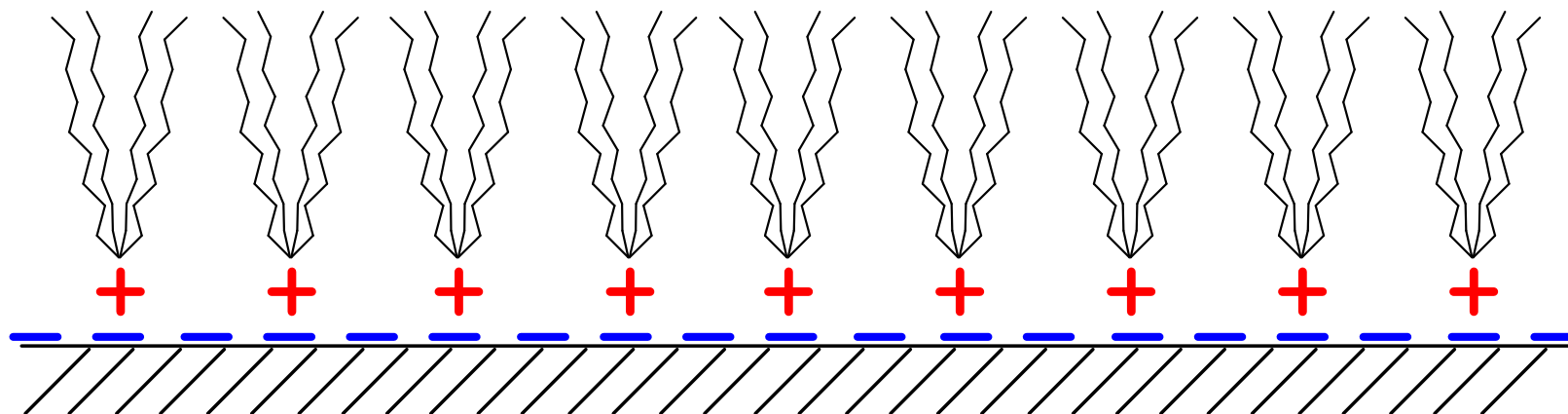


- 季铵盐是白色晶体，可溶于水、非极性有机溶剂。

- 季铵盐的用途广泛，可用作抗静电剂、柔软剂。如：

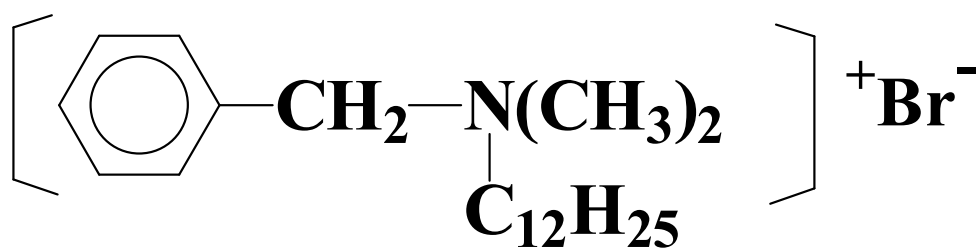


- 氯化双甲基双十八烷基铵是一种常用的抗静电、柔软剂。

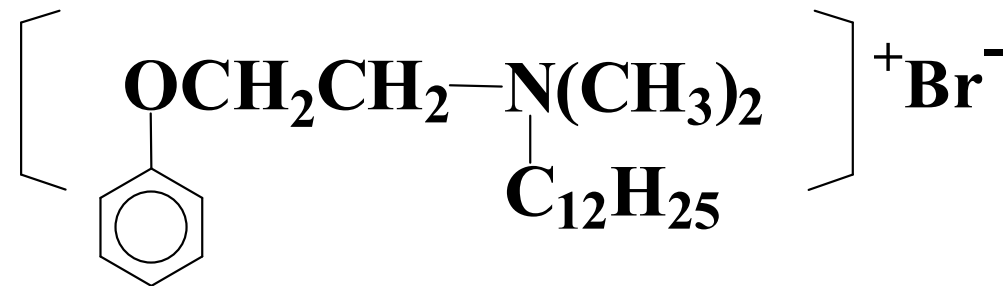


季铵盐

- 烃基的定向排列，可对纤维起平滑作用，并减小纤维与接触物之间的磨擦系数，使织物柔软。
- 季铵盐还可在细菌半透膜与水或空气的界面上作定向分布，阻碍细菌的呼吸或切断其营养物质的来源，使细菌死亡。其排列与在织物表面正相反，烃基一侧插入细菌半透膜，从而阻断了细菌与外界的物质交换，使其无法进行新陈代谢。

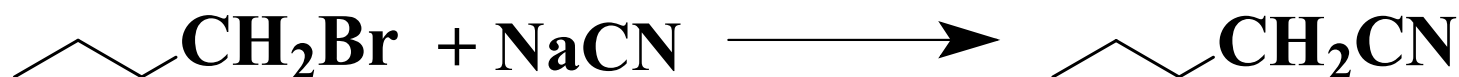


新洁尔灭



杜灭芬

相转移催化剂

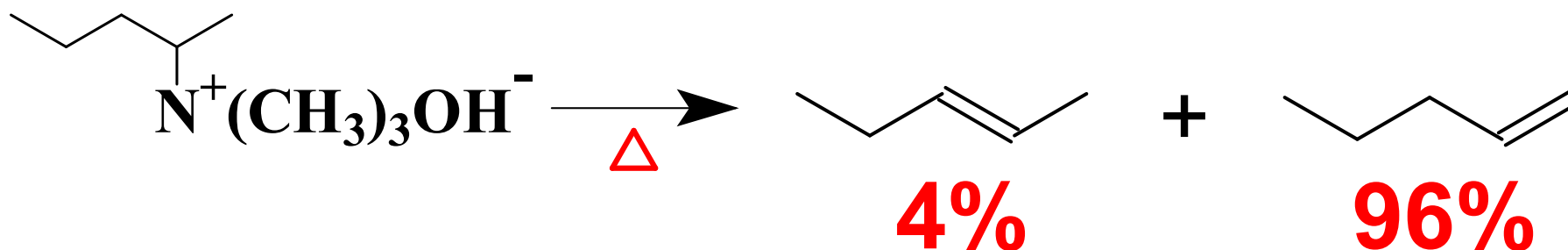
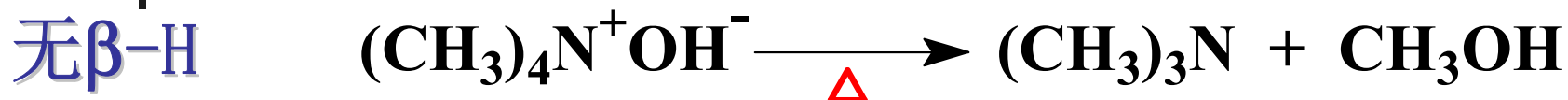


- 在一般情况下，103°C，反应3h，收率仅为2.3%。原因是，1-溴丁烷在有机相，NaCN则在无机相，两相不互溶，反应只发生在两相表面，故反应速度较慢。当加入三正丁胺后，反应速率大大增加，在同样条件下，收率可达100%。
- 三正丁胺与1-溴丁烷形成溴化四正丁基铵，它可溶于水，并与CN⁻形成离子对，而正丁基的亲油性，将离子对带入有机相，使CN⁻在有机相中反应，反应后的季铵盐正离子从有机相进入水相，如此循环，促进反应完成，这种类型的反应称为相转移催化反应，所用催化剂称为相转移催化剂。如：氯化三乙基苄基铵、溴化四正丁基铵等。

11.7.2 季铵碱

- 季铵盐在碱水溶液中存在如下平衡：
- $$\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^- + \text{KOH} \rightleftharpoons \text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^- + \text{KX}$$
- 在此反应中，生成的产物 $\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^-$ 叫季铵碱，是碱性
与NaOH相似的强碱，有很强的吸湿性，易溶于水。
- 此反应是可逆反应，要反应进行到底，可将季铵盐
用湿的氧化银处理，产物 $\text{AgX} \downarrow$ 。
- $$2\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^- + \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{R}_4\text{N}^+\text{OH}^- + 2\text{AgX} \downarrow$$
- 滤去生成的卤化银沉淀，蒸发溶液得固体季铵碱。
- 季铵碱加热分解， β -C上无氢原子，分解为叔胺和醇，
若 β -C上有氢，则分解为叔胺、烯烃和水。

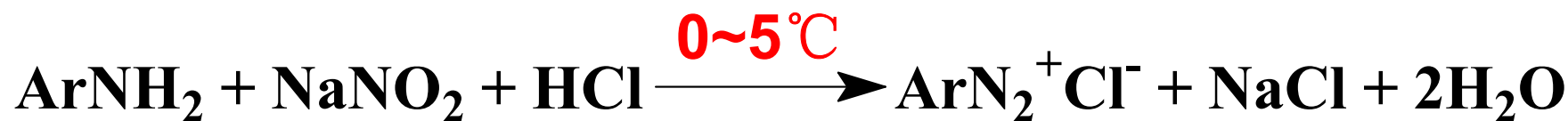
霍夫曼消除反应



- 若有多个 β -C上都有可发生消除反应的 β -H原子时，则主要生成取代基最少的烯烃。即主要从含氢较多的 β -C上脱去氢原子。这与查伊采夫规律正好相反，季铵碱的热解为烯烃的这一经验规律称为霍夫曼规则。这类消除反应则被称为霍夫曼消除反应。

11.8 重氮盐的制法、性质和用途

11.8.1 重氮盐的制备



- 芳香族重氮盐虽然比脂肪族重氮盐稳定，但温度稍高也很易分解，所以此反应必须在低温下进行。

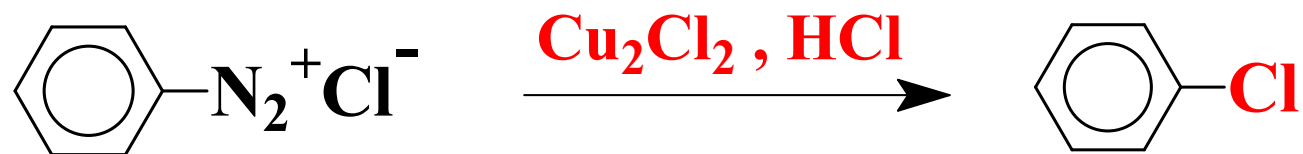
11.8.2 重氮盐的性质

- 重氮盐可溶于水，不溶于乙醚，在水中可电离，
- $\text{ArN}_2^+\text{X}^- \longrightarrow \text{ArN}_2^+ + \text{X}^-$ 化学性质活泼，遇光、热、铜、铅等离子或氧化剂，均可被分解并放出氮气，生成芳基正离子或自由基。

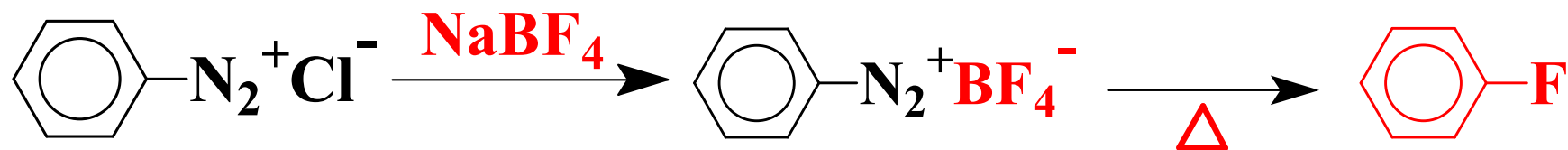
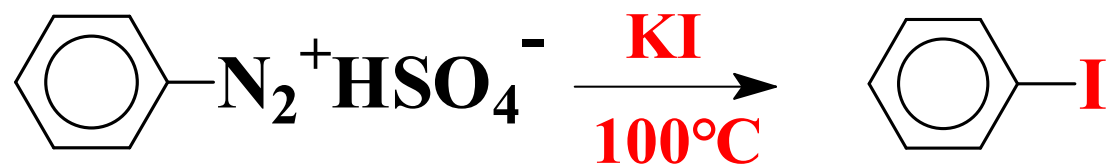


11.8.3 重氮盐的应用

1. 被 X^- 或 CN^- 取代的反应 (Sandmeyer)

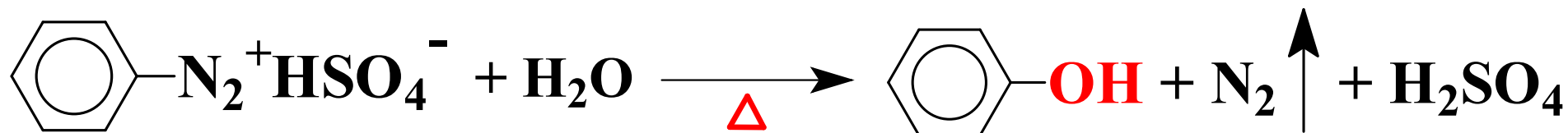


■ 用此反应制备的卤烃无副产物，产物较纯。



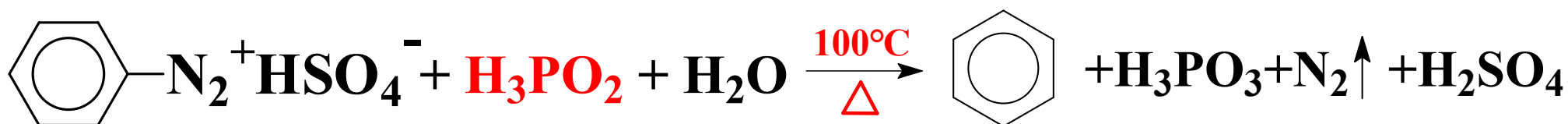
11.8.3 重氮盐的应用

■ 2. 被-OH取代的反应



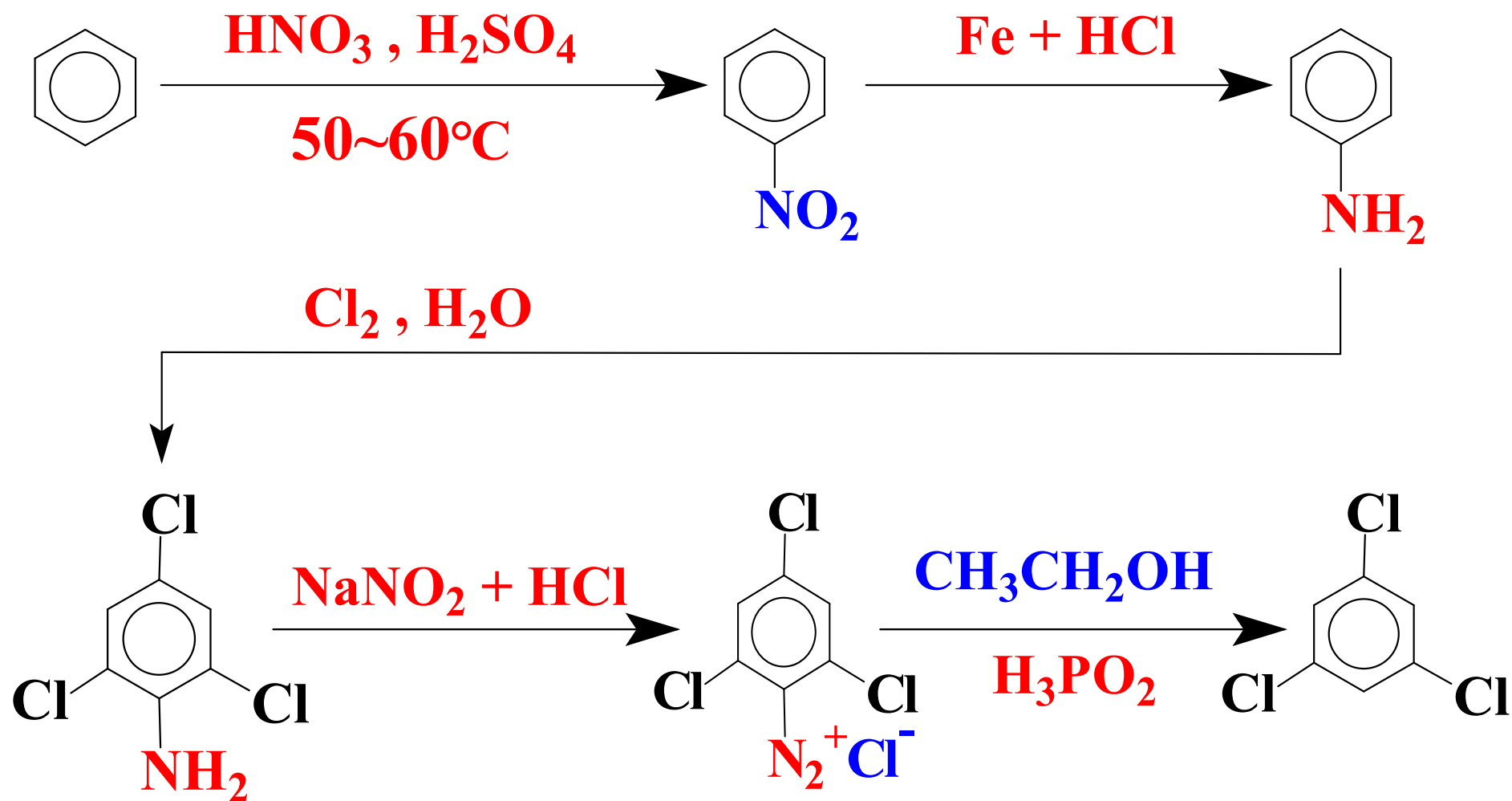
- 为防止带入 Cl^- ，故不用 HCl 盐，而用硫酸盐，并在硫酸介质中反应。

■ 3. 被H取代的反应（次磷酸、乙醇）

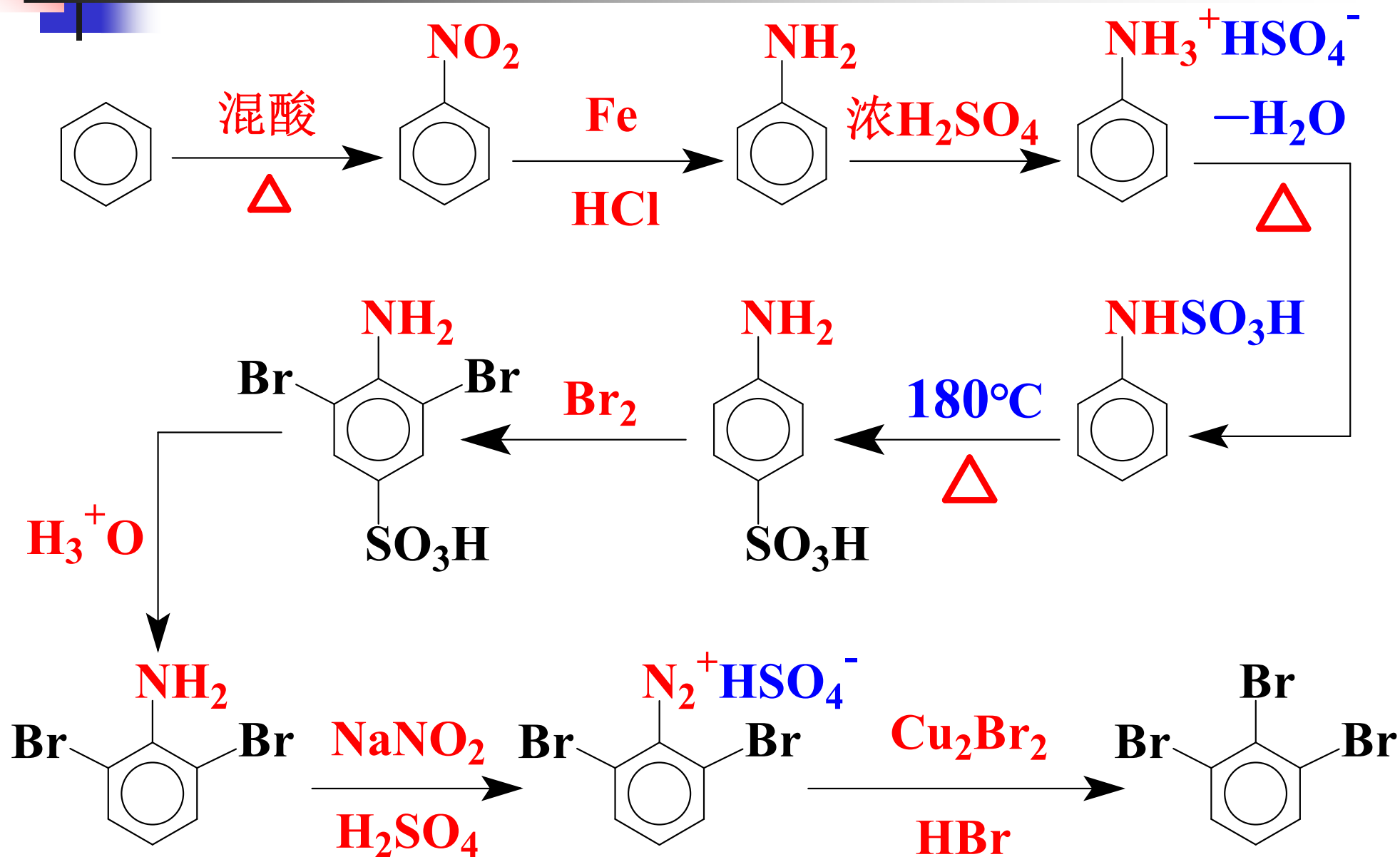


重要用途：利用氨基定位后，去掉氨基。

例：以苯为原料合成均三氯苯

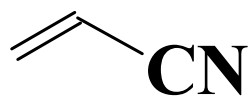


例：由苯合成连三溴苯

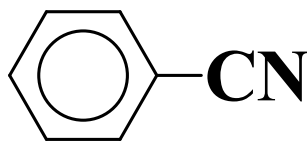


11.9 腈、异腈

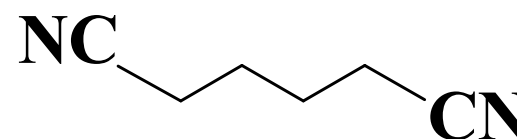
- 命名： HCN 中 H 被烃基取代的化合物称腈（ R-CN ）。
- 命名按主链碳数称“ X 腈”，其中 $-\text{CN}$ 中碳原子要计入主链碳原子数中。如： CH_3CN
- 乙腈（甲腈是不存在的）



丙烯腈



苯甲腈

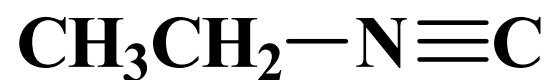


1,6-己二腈

异腈
恶臭



甲肼



乙肼

腈的制法



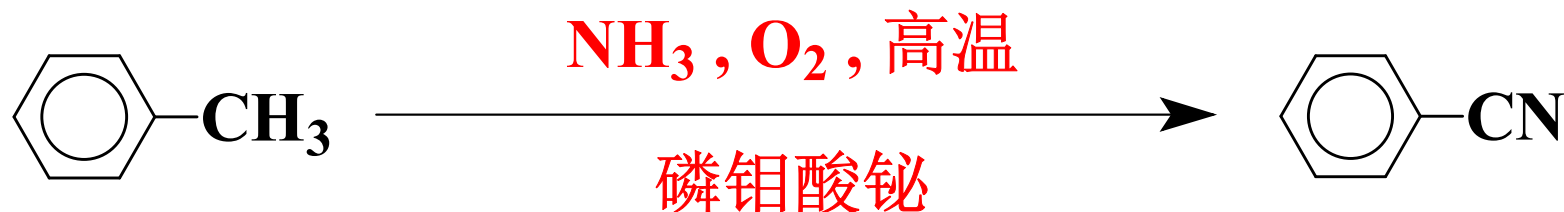
■ 1. 伯卤烃与NaCN (KCN) 反应



■ 2. 桑德迈尔反应制苯甲腈



■ 3. 氨氧化法制丙烯腈或苯甲腈



- 一、胺的命名*****
- 二、胺的制法*****
- 卤烃与NaCN、腈还原、霍夫曼降解
- 三、胺的化学性质
- 1. 碱性
- 2. 酰基化反应（兴斯堡反应）
- 鉴别用分离伯、仲、叔胺
- 3. 重氮化反应*****
- 4. 苯胺苯环上的卤代反应*****
- 与Br₂的反应可用于苯胺的鉴别，现象白色沉淀。
- 5. 磺化反应*****

胺小结

- 四、重氮盐的性质
- 被卤素取代的反应（所用试剂及催化剂）
- Cu_2Cl_2 , HCl 、 Cu_2Br_2 , HBr 、 NaBF_4 、 KI
- 被氰基取代的反应（桑德迈尔反应）
- $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$, NaCN
- 被羟基取代的反应(H_2O)
- 被氢取代的反应
- H_3PO_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$