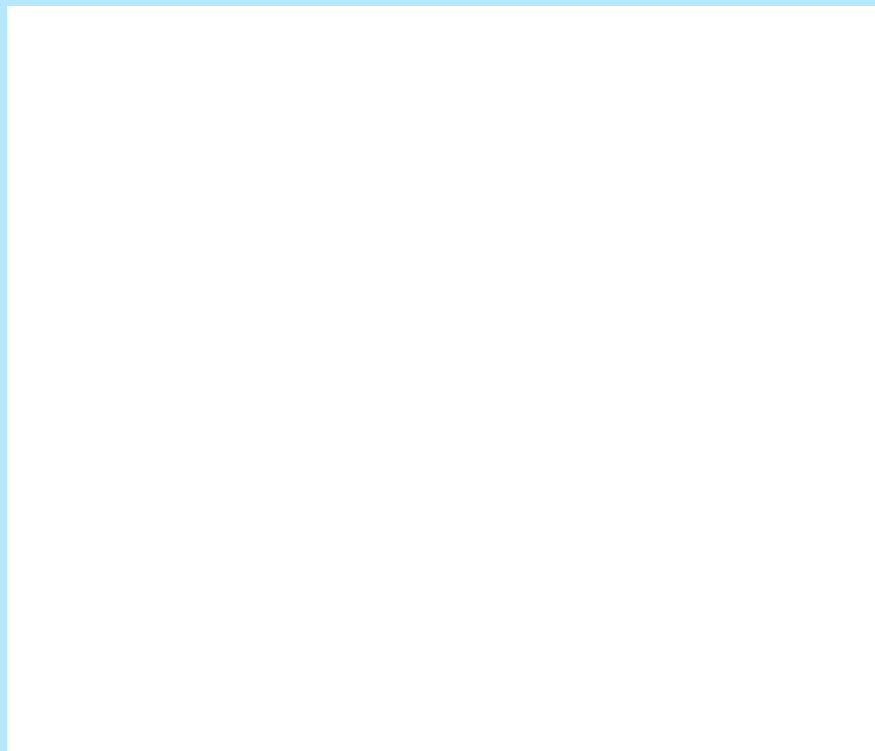


ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

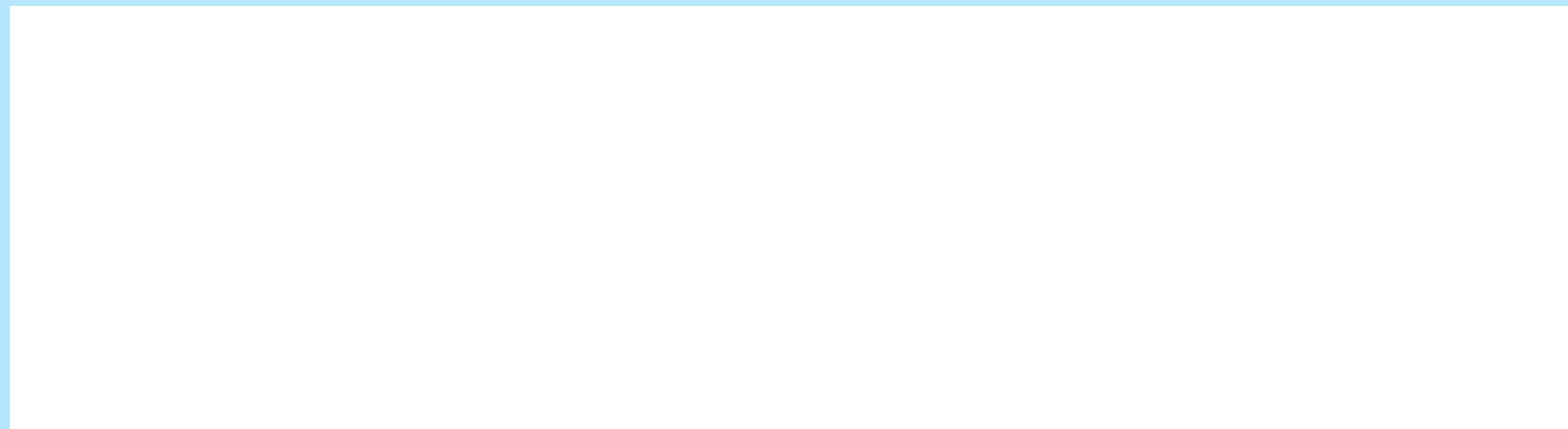
Нитросоединения R-NO₂, Ar-NO₂ – очень важный класс азотистых производных. Классификация нитросоединений производится в зависимости от углеродного фрагмента: *нитроалканы, нитроциклоалканы и нитроарены*, и от типа углеродного атома, связанного с группой –NO₂: *первичные, вторичные и третичные*.

Название нитросоединения образуется от названия углеводорода с префиксом *нитро-*:

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Строение и физические свойства

Нитрогруппа сильно полярна

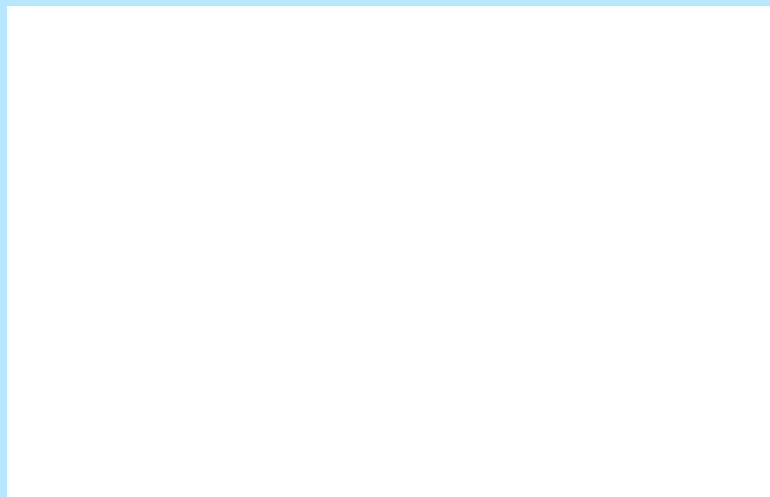


В каждой из граничных структур показана семиполярная связь – ковалентная донорно-акцепторная связь между азотом и кислородом, образованная за счет пары электронов только одного атома азота, вследствие чего оба атома получают заряды: атом кислорода, акцептор пары электронов – отрицательный, атом азота, донор пары электронов – положительный заряд

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Строение и физические свойства

-NO₂ электроноакцепторная группа
(-I, -M – эффекты)



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Строение и физические свойства

Нитроалканы представляют собой бесцветные жидкости с высокими для их молекулярных масс температурами кипения. Температура кипения нитрометана 101,2 °С; нитроэтана – 114 °С. Они обладают приятным запахом, перегоняются без разложения, мало растворимы в воде, ядовиты. Нитроалкены и нитроарены – жидкие или твердые вещества желтого цвета. Они тяжелее воды и не растворимы в ней. Эти нитросоединения имеют острый запах и высокотоксичны, особенно нитробензол

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Химические свойства

Термодинамическая неустойчивость нитросоединений

Молярная теплота разложения нитрометана около 270 кДж/моль



Значительная энергия и большая скорость такого процесса послужили основой для практического применения нитросоединений в качестве взрывчатых веществ

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Восстановление нитросоединений до аминов

Восстановление нитросоединений до аминов – наиболее важная реакция для синтеза азотсодержащих соединений. Нитроалканы восстанавливают до алкиламинов оловом или железом в кислой среде, водородом в условиях гетерогенного катализа


$$\Delta H = -356 \text{ кДж/моль}$$

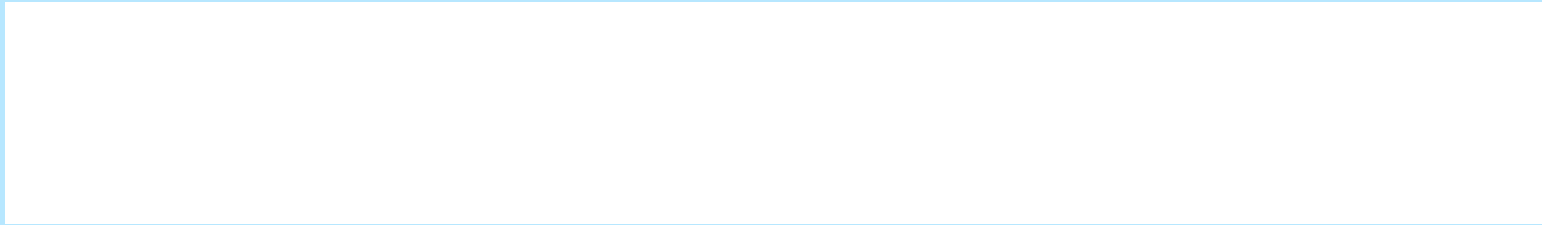
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Восстановление нитросоединений до аминов

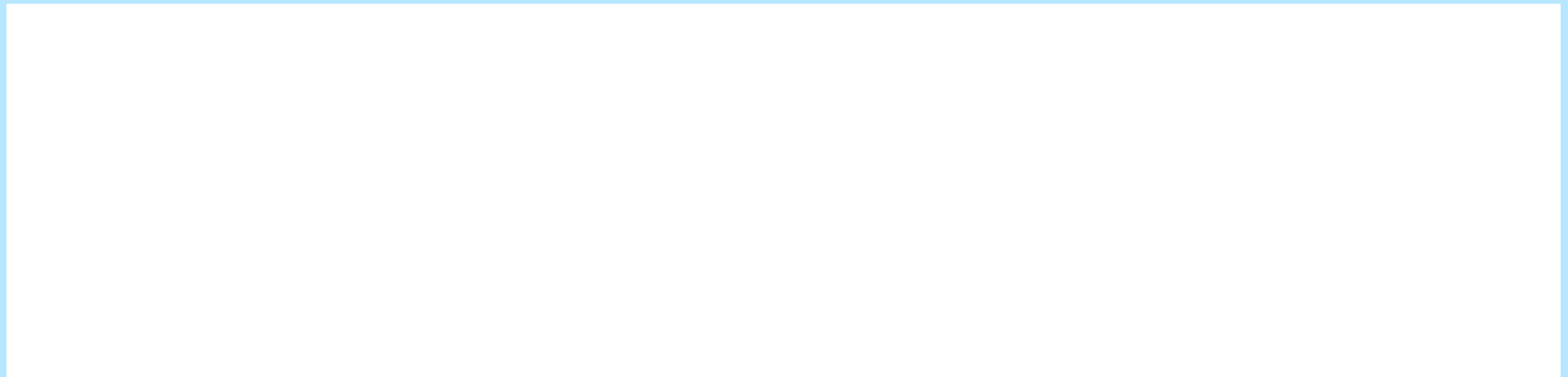
Реакция восстановления нитроаренов протекает гладко при действии олова или железа в соляной кислоте, а также водорода H_2 (Ni), гидросульфидов металлов, цинка в щелочной среде

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Восстановление нитросоединений до аминов



Реакция гидрирования очень экзотермична



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

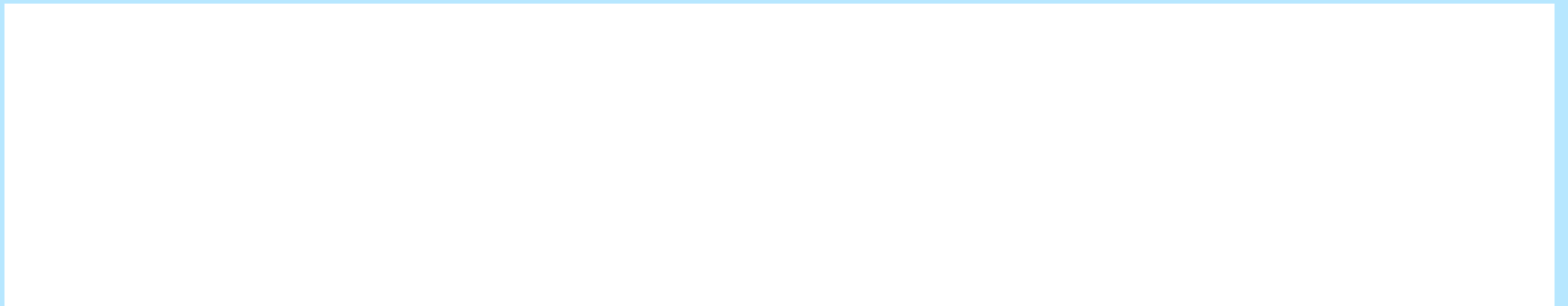
ЗИНИН

**Николай Николаевич
(25.VIII.1812–18.II.1880)**

академик, возглавлял кафедру общей химии Медико-хирургической академии в Петербурге, организатор и первый президент Русского химического общества. Известен своими работами в области ароматических нитросоединений.

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Восстановление в кислой среде



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ


В щелочной среде

В зависимости от условий восстановление можно остановить на одной из стадий. Например, восстановление цинком в водном растворе хлористого аммония дает фенилгидроксиламин, а при действии цинка в водно-спиртовом растворе анилин превращается в гидразобензол

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Бензидиновая перегруппировка

Гидразобензол в сильноокислой среде претерпевает необычную перегруппировку, приводящую к образованию бензидина – очень важного промежуточного продукта в синтезе красителей.

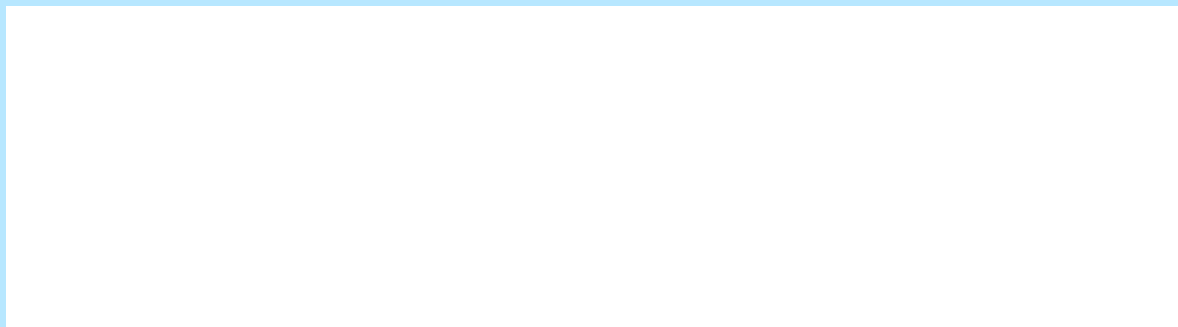


НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Реакции с участием α -водородных атомов

Механизм

Стабилизация промежуточного продукта (II) осуществляется за счет переноса протона от более слабого основания – гидроксид-иона к более сильному



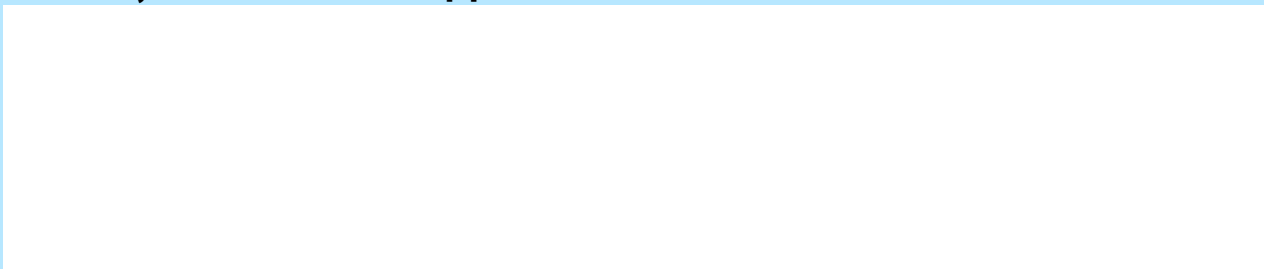
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

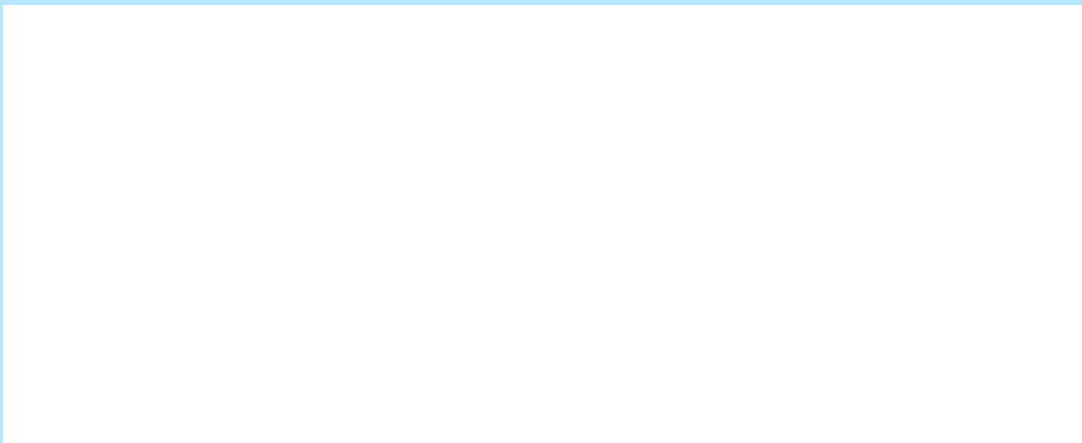
Нитрование алканов. Реакция Коновалова

Известно несколько способов нитрования алканов.

По *жидкофазному способу* алканы нитруют разбавленной азотной кислотой, с массовой долей 40-50 %



По *парофазному способу* алканы нитруют в парах при температуре 350-500 °С

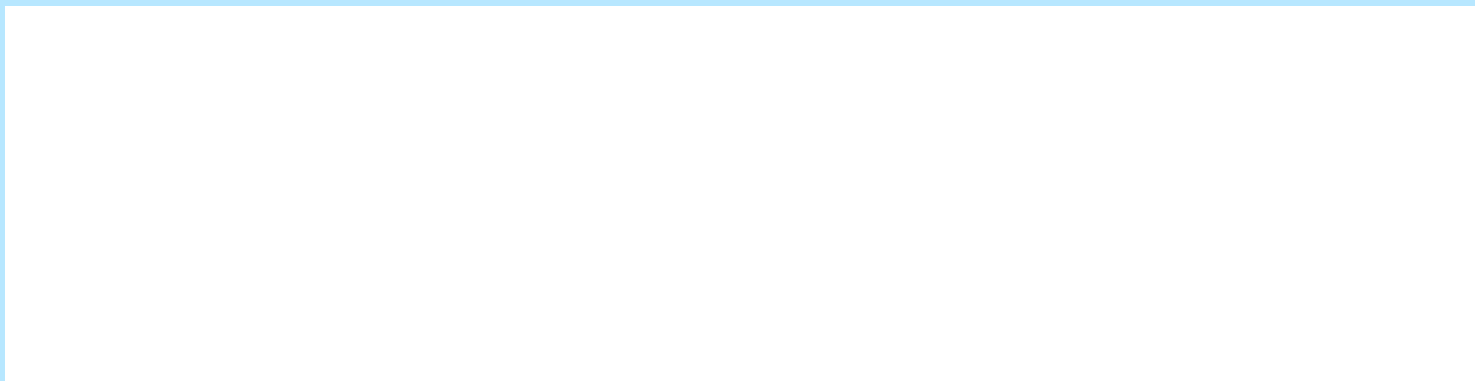
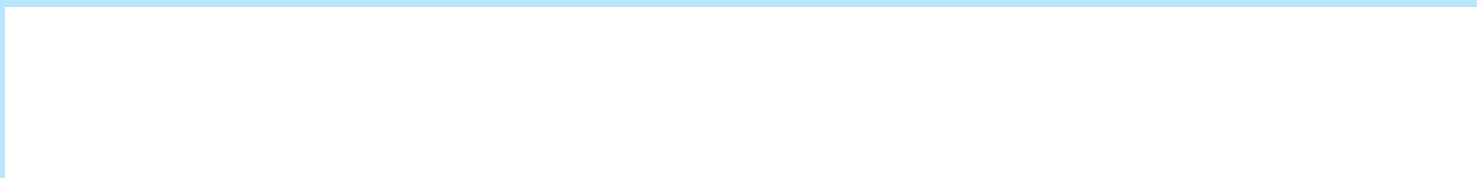
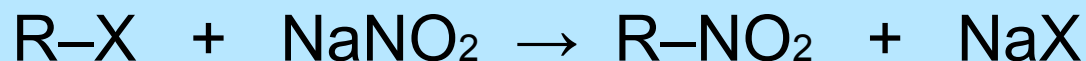


НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

Замещение галогена на нитрогруппу в галогеналканах

Удобным лабораторным методом получения первичных нитроалканов является реакция нуклеофильного замещения галогена нитрит-ионом



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

Синтез с использованием солей диазония

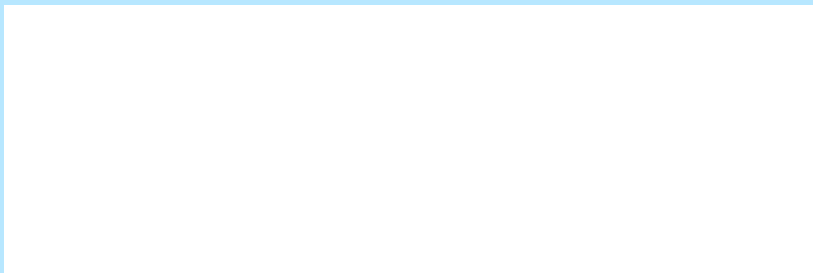
Нитроарены можно получить реакцией соли диазония с нитритом натрия и солью одновалентной меди Cu^+ (реакция Зандмейера)



АМИНЫ

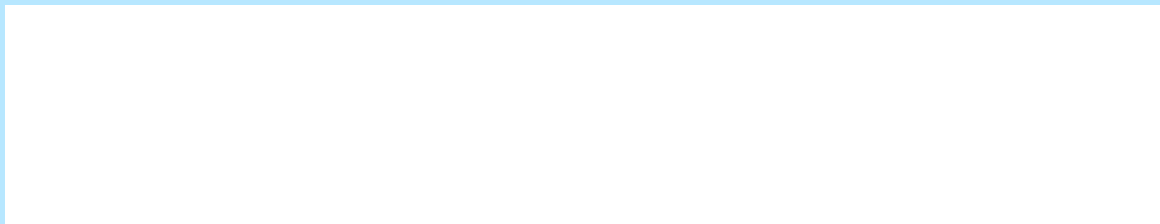
Амины – производные аммиака NH_3 . В соответствии с числом алкильных или арильных групп, связанных с азотом, различают

- первичные R-NH_2 , ArNH_2 ;
- вторичные $\text{R}_1\text{-NH-R}_2$, R-NH-Ar ;
- третичные амины



АМИНЫ

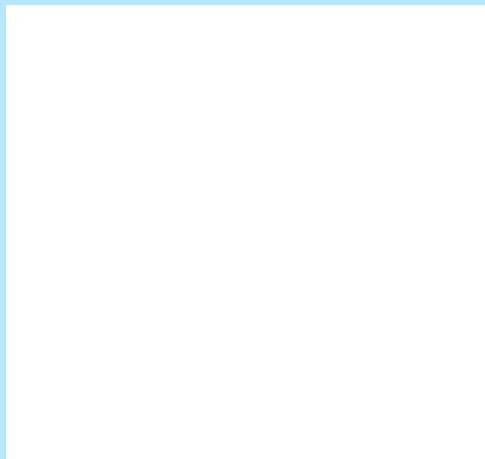
В зависимости от природы углеводородных заместителей амины бывают *алифатические*, *ароматические* и *алкилароматические*



АМИНЫ

Строение и физические свойства

В молекуле аммиака атом азота находится в sp^3 -гибридном состоянии. Три гибридные орбитали перекрываются с s -орбиталями атомов водорода, образуя σ -связи, четвертая содержит неподеленную пару электронов



Поскольку амины – производные аммиака, в которых один или более атомов водорода замещены на алкильные группы, то можно предположить, что они имеют аналогичное строение

АМИНЫ

Строение и физические свойства

Простейшие алифатические амины – метиламин, диметиламин и триметиламин – газы, хорошо растворимые в воде и обладающие аммиачным запахом. Остальные низшие амины – жидкости с запахом аммиака. Более сложные амины – жидкости с неприятным запахом рыбы. Высшие амины – твердые, не растворимые в воде вещества, лишенные запаха.

При равном числе атомов углерода наиболее высокая температура кипения у первичных аминов, несколько ниже у вторичных и третичных.

Ароматические амины – жидкости или твердые тела с характерным неприятным запахом, сильно токсичны. В воде растворяются мало, накопление аминогрупп ведет к увеличению растворимости

АМИНЫ

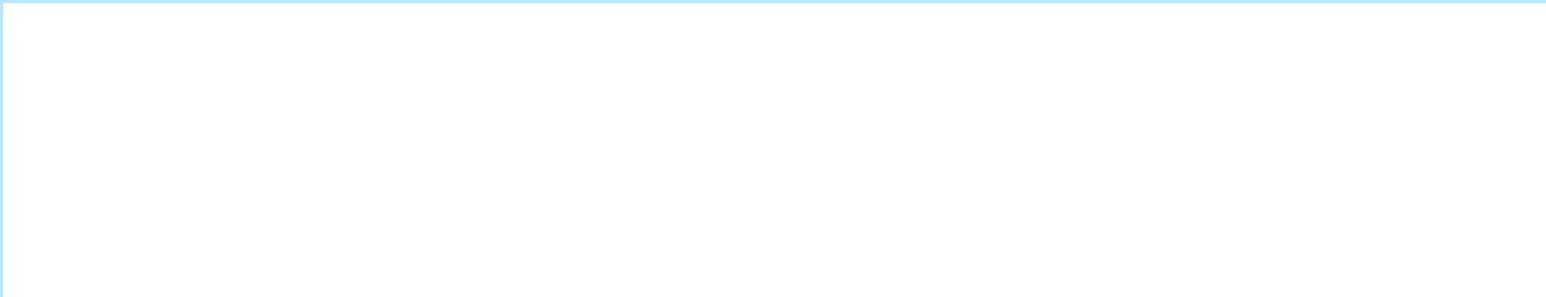
Химические свойства

Многие химические свойства аминов обусловлены стремлением аминов обобществить неподеленную пару электронов азота с протоном, благодаря чему они являются основаниями, либо с электронодефицитным атомом другой молекулы, что определяет их способность выступать в качестве нуклеофильных реагентов

АМИНЫ

Основность

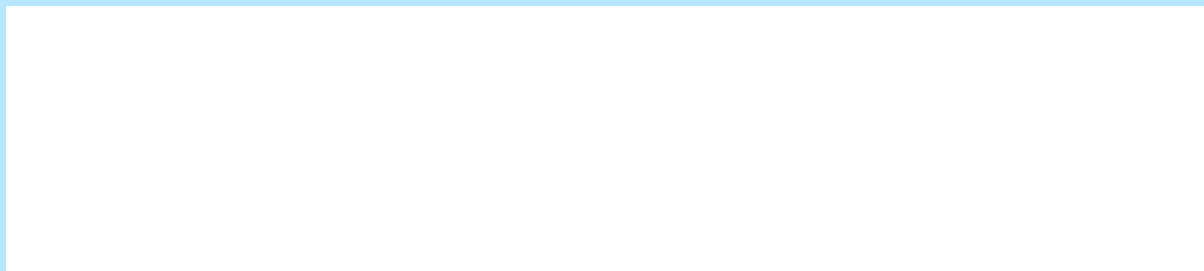
Образование солей аммония при действии водных растворов минеральных кислот свидетельствует о том, что амины – более сильные основания, чем H_2O



АМИНЫ

Основность

Амины вытесняются из солей аммония при действии гидроксид-иона, т.е. амины более слабые основания, чем гидроксид-ион



Основность убывает в ряду $\text{OH}^- > \text{RNH}_2 > \text{H}_2\text{O}$

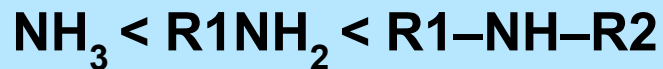
Чем больше константа основности K_b , тем сильнее основание. Константа основности K_b для всех трех классов алифатических аминов 10^{-3} – 10^{-4} , т.е. алифатические амины более сильные основания, чем аммиак $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Для ароматических аминов $K_b < 10^{-9}$

АМИНЫ

Структура и основность

Наличие заместителей оказывает сильное влияние на основность. Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак

Основность алифатических аминов увеличивается в ряду



АМИНЫ

Структура и основность

Влияние заместителей на основность ароматических аминов

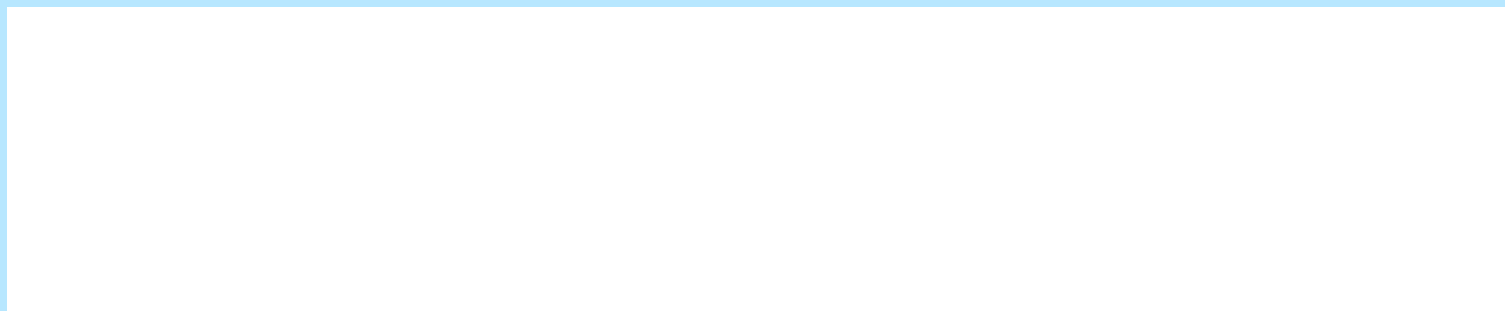
Ароматические амины более слабые основания, чем аммиак. Пара электронов азота обобществлена с электронами кольца и поэтому менее доступна для образования связи с ионом водорода

АМИНЫ

Реакции с участием аминогруппы

Алкилирование

Амины могут реагировать с алкилгалогенидами, при этом образуется более алкилированный амин



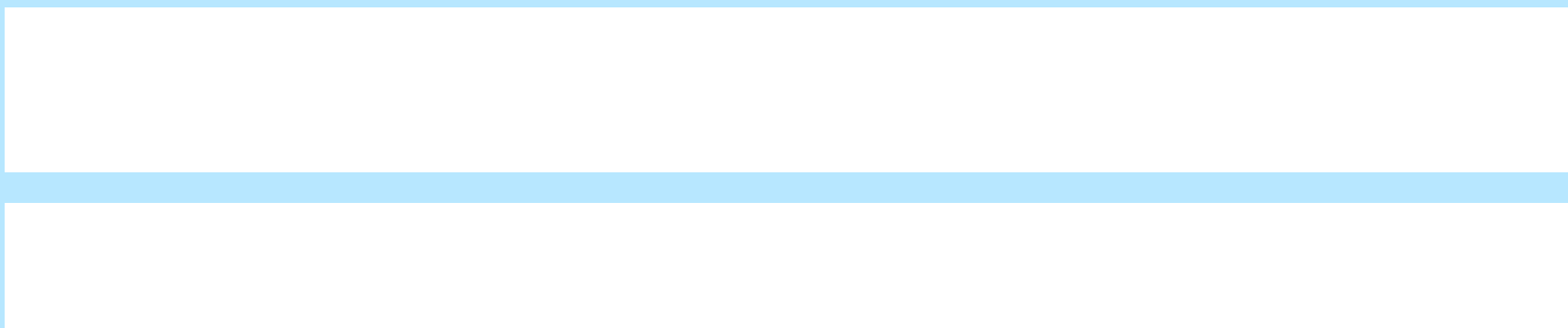
Алкилирование аминов (аминолиз галогенпроизводных) – реакция нуклеофильного замещения

АМИНЫ

Реакции с участием аминогруппы

Алкилирование

Свободный амин выделяется обработкой основанием



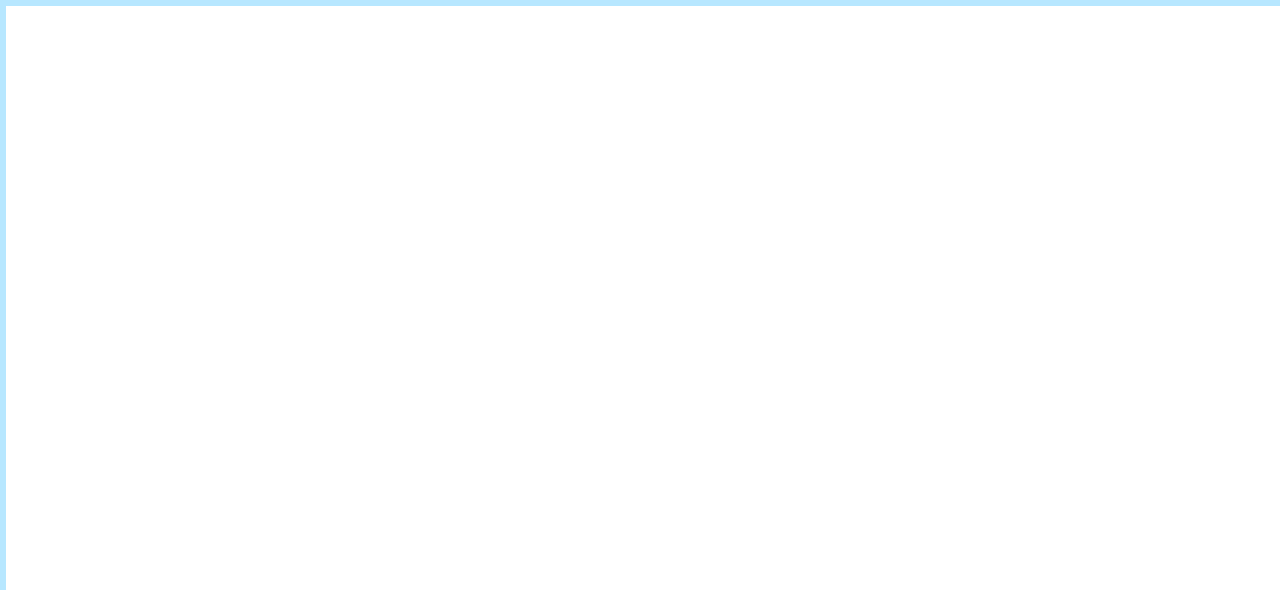
При аминоллизе первичных галогеналканов главный продукт - амин, а при аминоллизе третичных образуется значительное количество алкена

АМИНЫ

Реакции с участием аминогруппы

Ацилирование аминов

Аммиак реагирует с хлорангидридами карбоновых кислот и сульфокислот с образованием амидов

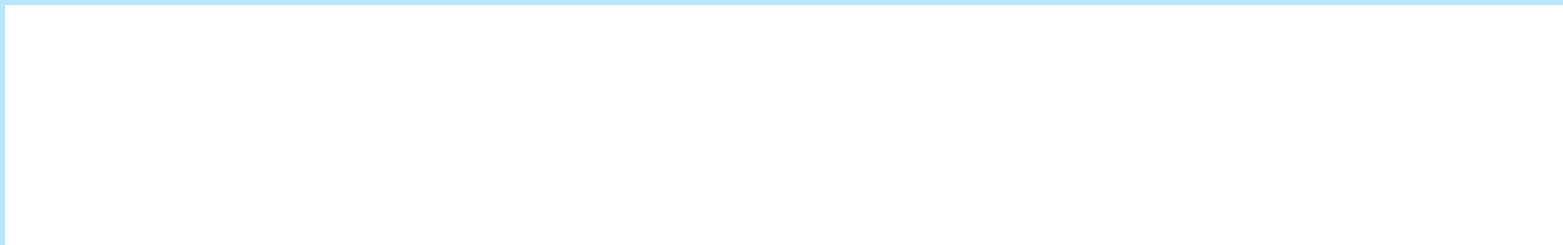


АМИНЫ

Реакции с участием аминогруппы

Ацилирование аминов

Аналогичным образом взаимодействуют первичные и вторичные амины



АМИНЫ

Электрофильное замещение в кольце ароматических аминов

При рассмотрении электрофильного замещения в ароматическом ядре амина, амида или аммонийной соли следует иметь в виду, что, хотя во всех случаях с углеродом ядра связан атом азота ориентанта, влияние его будет различно

 – сильные активирующие *o*-, *p*-ориентанты

 – менее сильный активирующий *o*-, *p*-ориентант

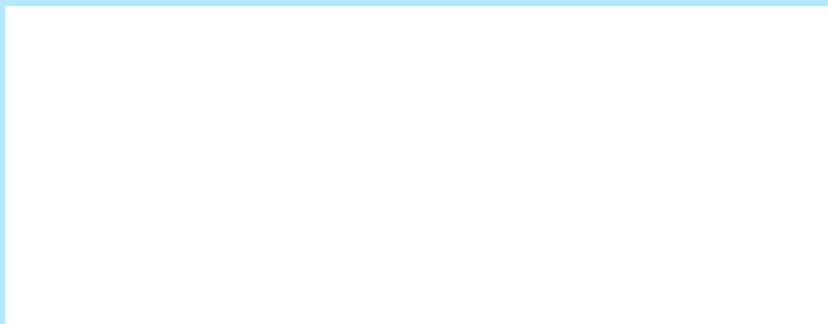
 – дезактивирующий *m*-ориентант

АМИНЫ

Электрофильное замещение в кольце ароматических аминов

Галогенирование

Реакция бромирования анилина протекает очень быстро, все свободные *o*-, *p*-атомы водорода замещаются галогеном



АМИНЫ

Электрофильное замещение в кольце ароматических аминов

Галогенирование

Однако можно ввести один атом брома, предварительно проацилировав аминогруппу, понизить реакционную способность ароматического кольца, а после введения брома амидную группу гидролизовать. Бромирование ацетанилида в уксусной кислоте дает почти исключительно *p*-бромацетанилид



АМИНЫ

Электрофильное замещение в кольце ароматических аминов

Нитрование

Нитрование проводят с использованием ацетилированного, а не чистого амина. Во-первых, ацетилирование снижает реакционную способность кольца. Реакционноспособное кольцо ароматического амина крайне чувствительно к окислению. Во-вторых, из свободного амина получается смесь, содержащая 1/3 *пара*- (ориентант – NH₂) и 2/3 *мета*-продуктов замещения (ориентант –NH₃[⊕]). Ацетилированный амин гладко нитруется главным образом в *п*-положение

АМИНЫ

Электрофильное замещение в кольце ароматических аминов

Сульфирование

Анилин сульфуруется спеканием его соли, гидросульфата анилина, при температуре 180-200 °С. Сульфирование идет преимущественно в *пара*-положение, а если оно занято, то в *орто*- положение



АМИНЫ

Сульфонамиды (амиды сульфокислот)

Амиды сульфаниловой кислоты и некоторые родственные амиды представляют значительный интерес для медицины (сульфаниламидные препараты).


Сульфаниламиды получают взаимодействием сульфохлорида с аммиаком или с амином. Наличие в сульфаниловой кислоте аминогрупп создает специфическую проблему: если сульфаниловую кислоту превратить в хлорангидрид, то сульфогруппа одной молекулы будет атаковать аминогруппу другой молекулы

АМИНЫ

Реакции аминов с азотистой кислотой

Первичные амины

Первичные амины ароматического ряда реагируют с азотистой кислотой с образованием солей диазония (реакция диазотирования). Впервые ее осуществил Грисс (1858)




АМИНЫ

Реакции аминов с азотистой кислотой

Первичные амины

На первой стадии при взаимодействии нитрита натрия с соляной кислотой образуется азотистая кислота



Азотистая кислота является более слабой кислотой, чем азотная. Поэтому в отсутствие сильных минеральных кислот электрофильная реакционная способность азотистой кислоты невысока. Увеличить ее можно, проводя реакции с аминами в присутствии сильных минеральных кислот (чаще для этой цели используют хлороводородную кислоту). При этом, по-видимому, происходят протонирование атома кислорода гидроксильной группы, отщепление воды и генерирование нитрозонийкатиона. В соляной кислоте образуется нитрозилхлорид, который и является диазотирующим агентом

АМИНЫ

Реакции аминов с азотистой кислотой

Первичные амины

Первичные алифатические амины также дают соли диазония, но они очень неустойчивы и легко разлагаются с образованием карбокатионов, при этом выделяется азот. Карбокатион может реагировать с нуклеофилом из среды (вода), претерпевать депротонирование в алкен или в случае сложного карбокатиона подвергаться скелетным перегруппировкам. Алкен также может взаимодействовать с HCl. Образуется смесь спиртов, алкенов и галогеналканов

АМИНЫ

Реакции аминов с азотистой кислотой

Вторичные амины

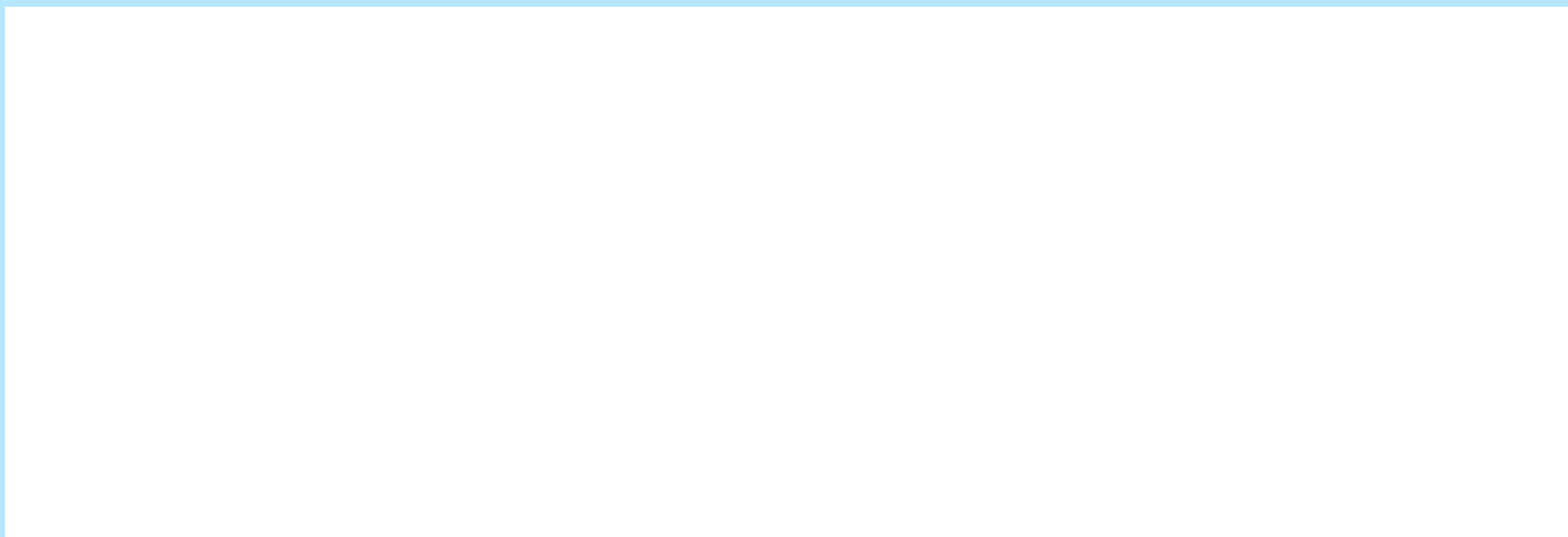
Вторичные амины как ароматические, так и алифатические образуют нитрозоамины (механизм реакции S_E)

АМИНЫ

Реакции аминов с азотистой кислотой

Третичные амины

Третичные ароматические амины взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием соединений, содержащих нитрозогруппу в ароматическом кольце



АМИНЫ

Реакции аминов с азотистой кислотой

Третичные амины

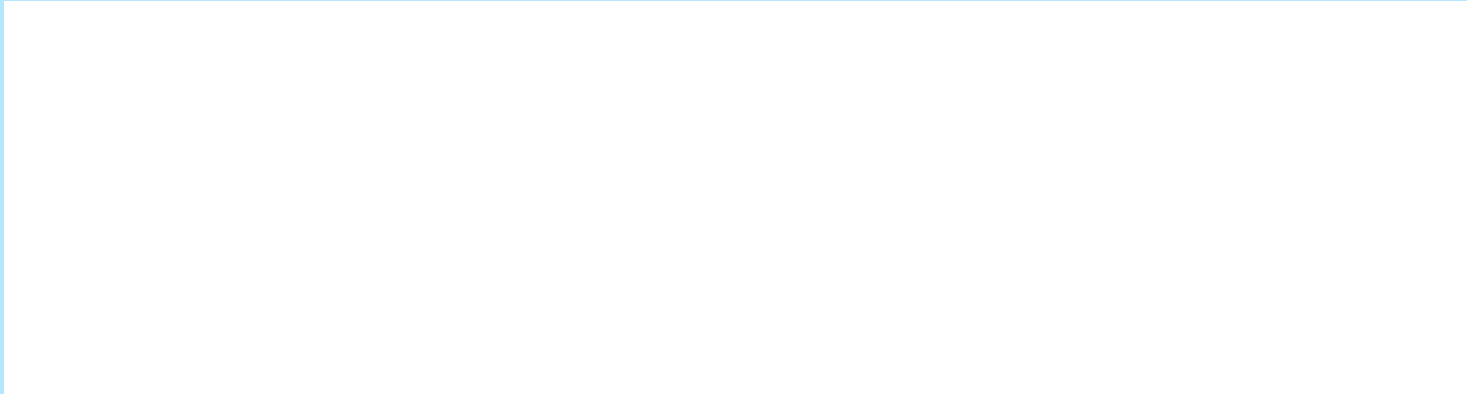
Третичные алифатические амины в мягких условиях (разбавленные растворы, комнатная температура) не реагируют с азотистой кислотой. В жестких условиях происходит расщепление третичных аминов с образованием N-нитропроизводных вторичных аминов, отщепляющаяся от атома азота группа выделяется в виде альдегида или кетона

АМИНЫ

Способы получения аминов

1. Восстановление азотсодержащих соединений: нитросоединений, нитрилов, амидов

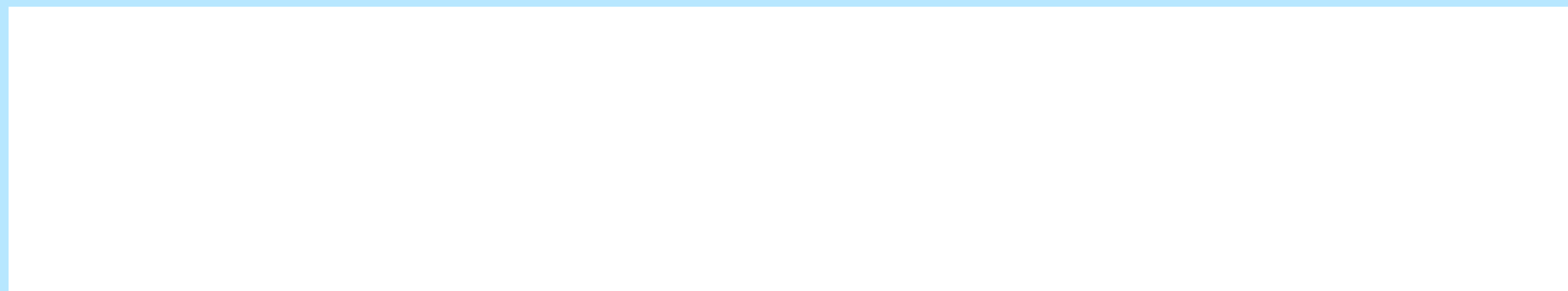
Азотсодержащие соединения можно восстановить каталитическим гидрированием, с помощью металлов в присутствии минеральной кислоты, литийалюминийгидридом



АМИНЫ

Способы получения аминов

1. Восстановление азотсодержащих соединений: нитросоединений, нитрилов, амидов



АМИНЫ

Способы получения аминов

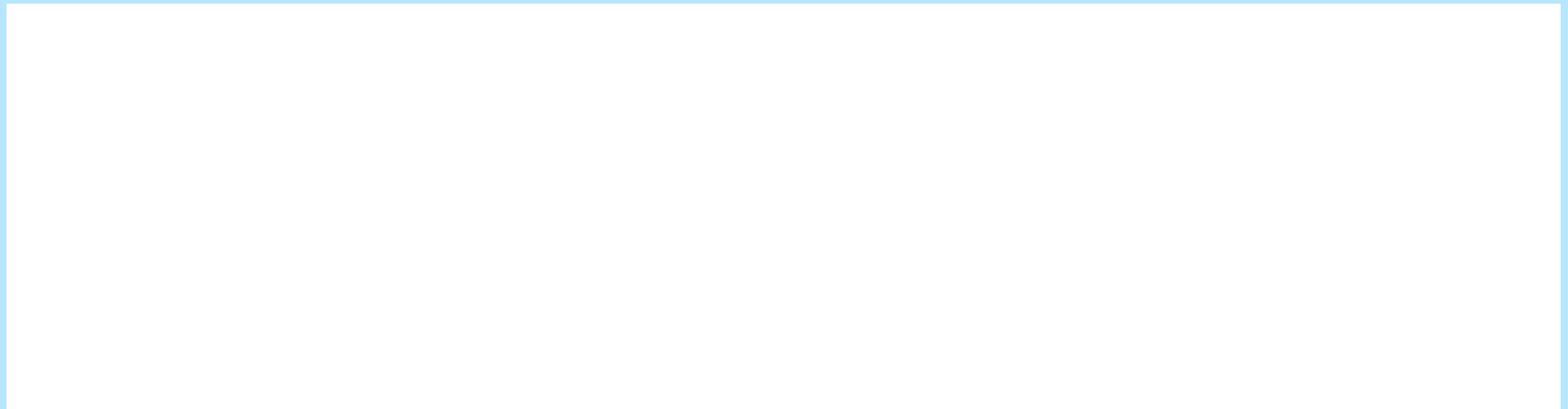
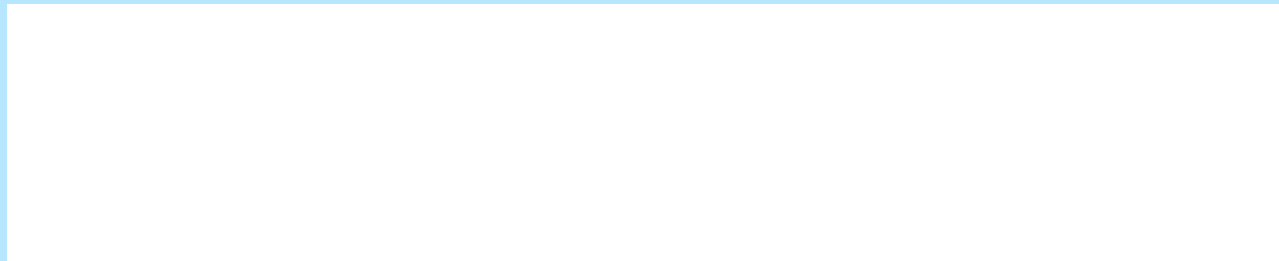
2. Взаимодействие галогенпроизводных и спиртов с аммиаком

АМИНЫ

Способы получения аминов

3. Восстановительное аминирование

Альдегиды и кетоны при обработке аммиаком или амином и водородом в присутствии катализатора превращаются в амины. Вероятно, реакция протекает через промежуточное образование иминов



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Соединения, в которых группа $-N_2-$ связана с углеводородным радикалом и неуглеводородным радикалом X, относятся к диазосоединениям.

$Ar-N_2X$, где X - $Br-$, $Cl-$, NO_3- , HSO_4- - соли диазония

$Ar-N_2OH$ - диазогидрат

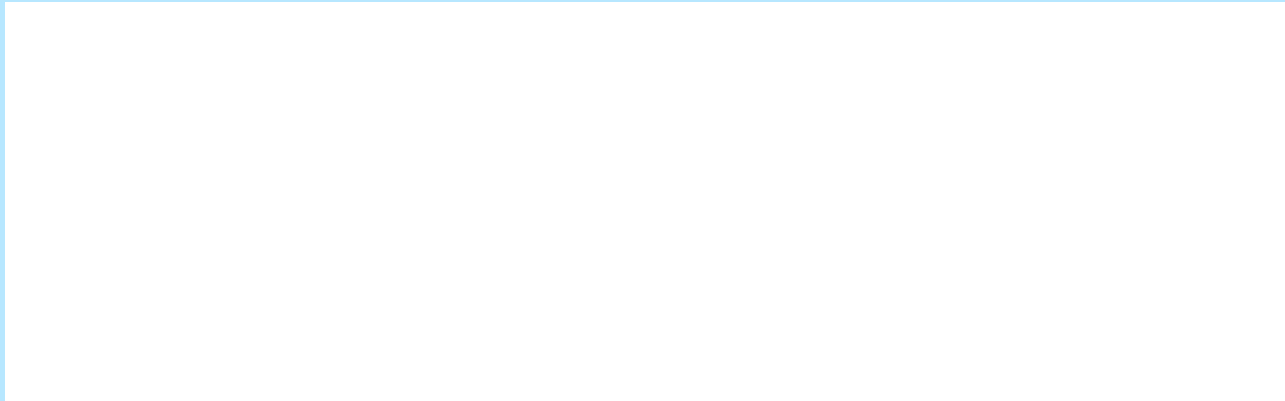
Ароматические соли диазония получают диазотированием при взаимодействии первичных ароматических аминов с азотисто-кислым натрием в присутствии минеральной кислоты при $0-5\text{ }^\circ\text{C}$

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Ароматические соли диазония



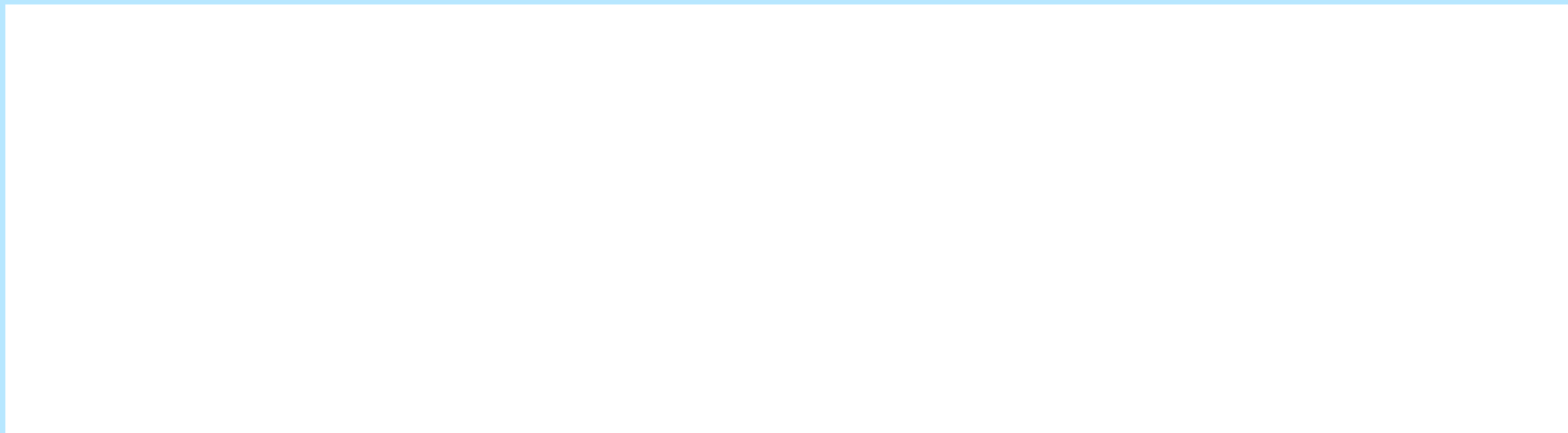
Ароматические диазопроизводные



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Химические свойства солей диазония

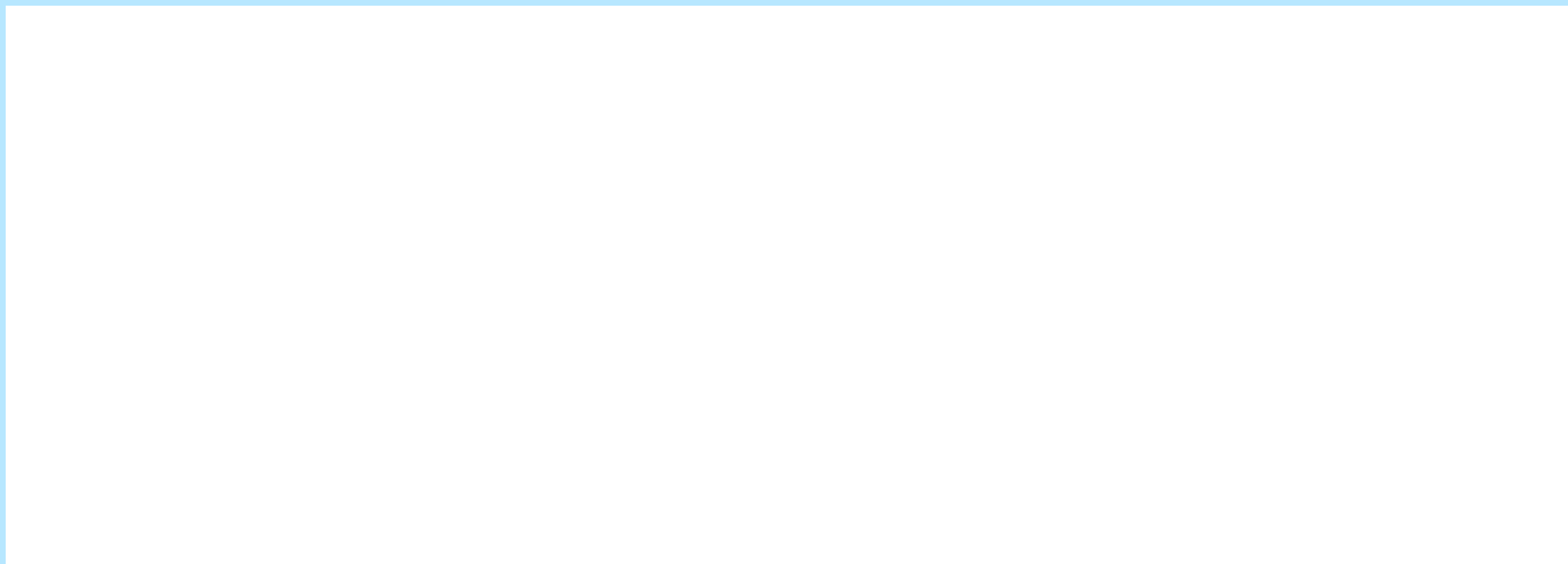
Реакции солей диазония с выделением азота



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Химические свойства солей диазония

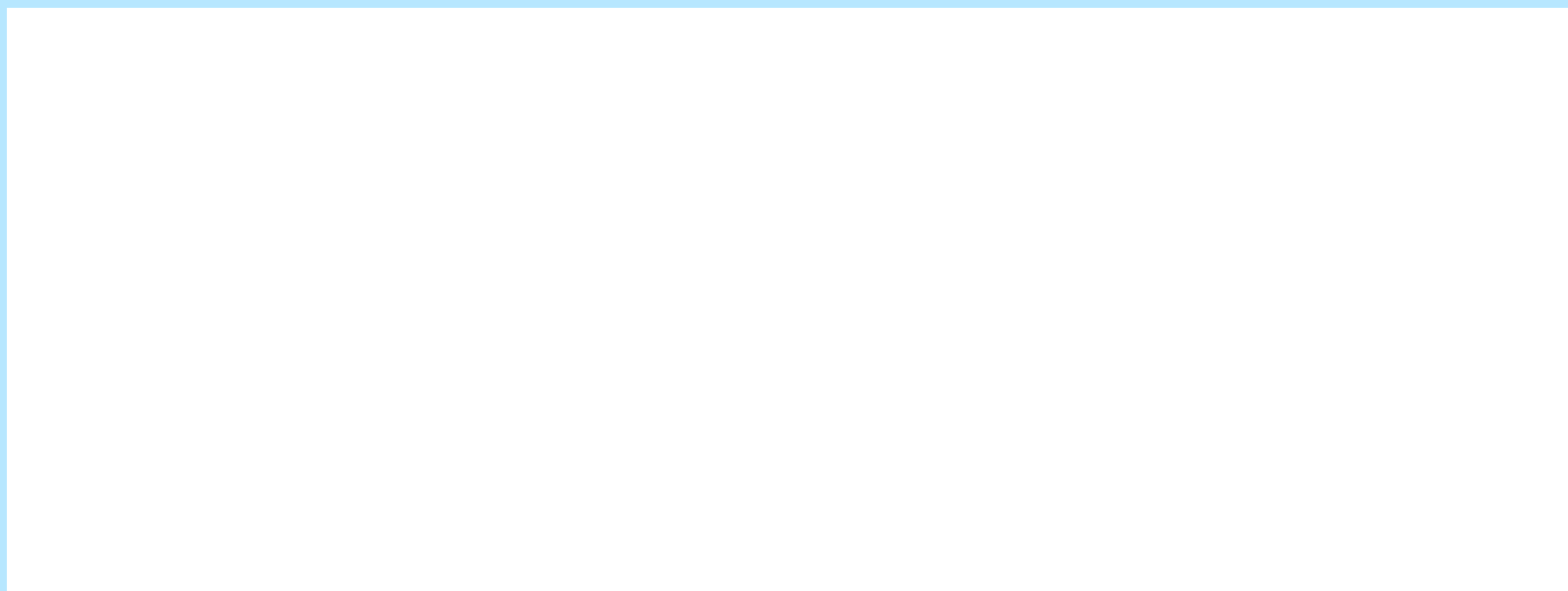
Реакции солей диазония с выделением азота



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Химические свойства солей диазония

Реакции солей диазония с выделением азота



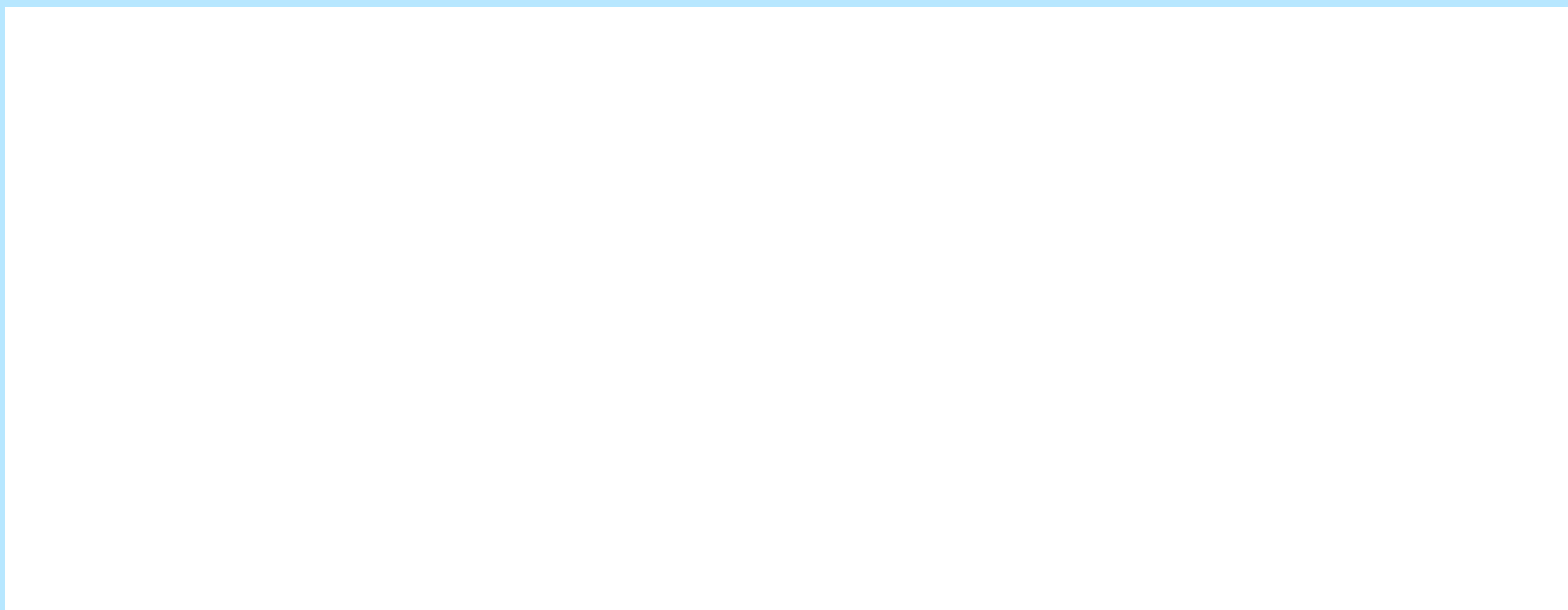
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Реакции замещения на галоген

Замещение диазогруппы на хлор и бром осуществляют, смешивая свежеприготовленный раствор соли диазония с хлоридом или бромидом одновалентной меди. Эти реакции с использованием Cu^{\oplus} называются реакциями *Зандмейера*

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

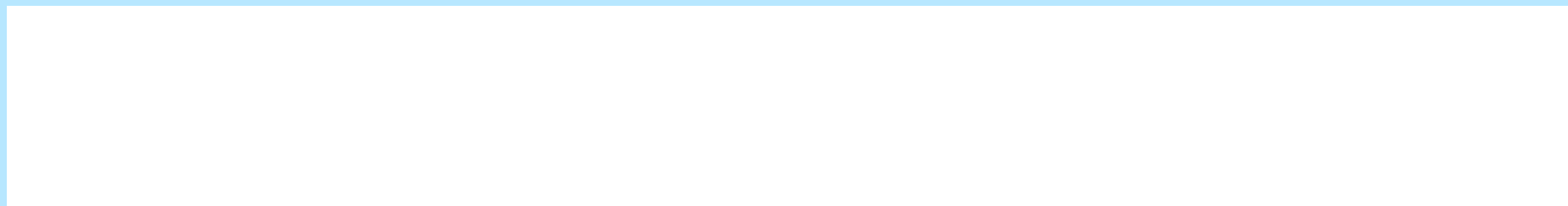
Замещение на CN , синтез карбоновых кислот



Таким образом, нитросоединения можно превращать в карбоновые кислоты

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Замещение на ОН

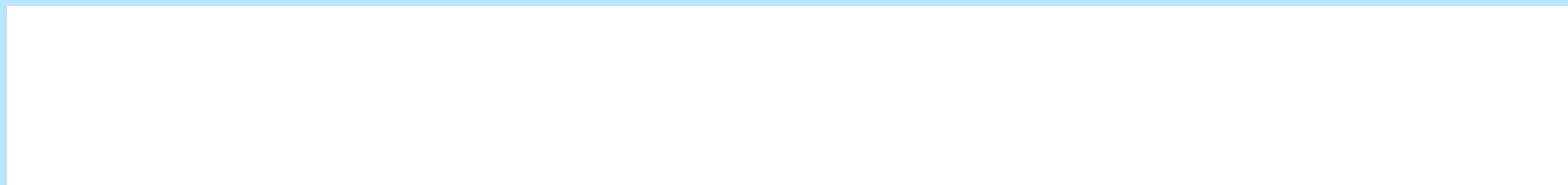


Эта реакция медленно протекает даже в ледяном растворе, и это является причиной, по которой соли диазония надо использовать сразу после их приготовления. При повышенной температуре эта реакция становится главной

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Замещение на H

Соль диазония, оставленная стоять в присутствии восстановителя (чаще всего H_3PO_2), превращается в углеводород



С помощью этой реакции можно удалять из кольца группу - NH_2

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Реакции солей диазония без выделения азота.

Азосочетание

Соли диазония в определенных условиях реагируют с некоторыми ароматическими соединениями с образованием азосоединений Ar-N=N-Ar . Эти реакции называются реакциями азосочетания

Замещение обычно протекает в *л*-положение, если оно занято, сочетание происходит в *о*-положение

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Реакции солей диазония без выделения азота.

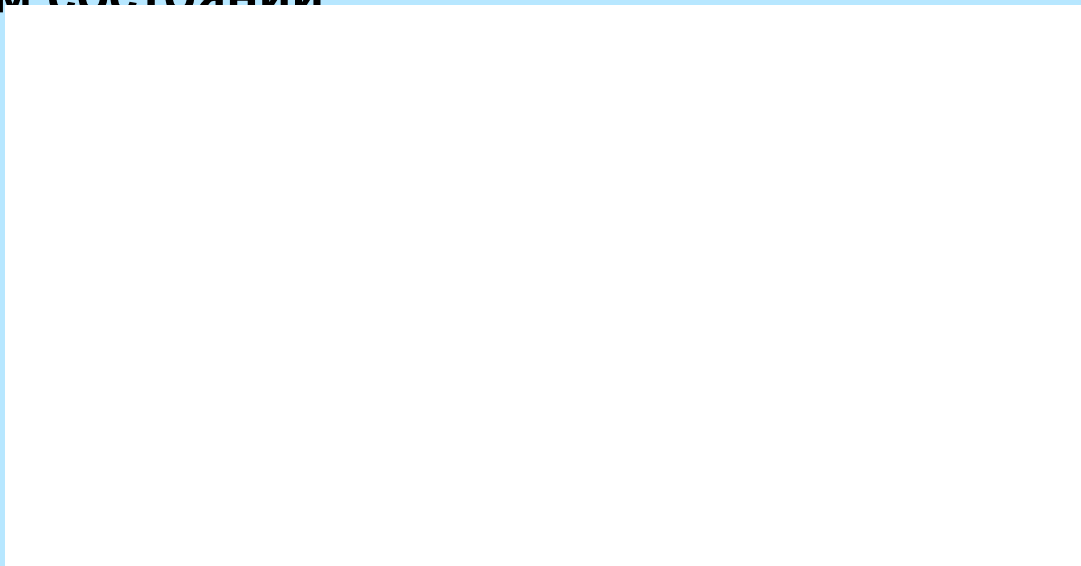
Азосочетание

Механизм реакции – электрофильное замещение S_EAr . Электрофильным агентом является ион диазония, очень слабый электрофил, поэтому он атакует только очень реакционноспособные кольца

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Сочетание с аминами

Высокая кислотность среды способствует тому, что диазосоединение полностью находится в виде диазокатиона, который сочетается. Но чем выше кислотность, тем выше доля амина в виде иона аммония, который не активен в реакциях электрофильного присоединения. Поэтому среда должна быть слабокислой, чтобы достаточное количество амина было в свободном состоянии



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Реакции солей диазония без выделения азота.

Азосочетание

Во-вторых, если предположить, что азокомпонент образует связь с четырехвалентным атомом азота, то при этом должна была бы образоваться чрезвычайно невыгодная биполярная структура



Обычно диазоний катион атакует пара-, а не орто-положение азокомпонента. Возможно это связано с тем, что в орто-положениях в большей степени сказывается – I – эффект заместителей типа $N(CH_3)_2$ и OSn_3 , а также их экранирующее действие

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Восстановление азосоединений

Щелочное восстановление азосоединений в мягких условиях превращает его в гидразосоединение

