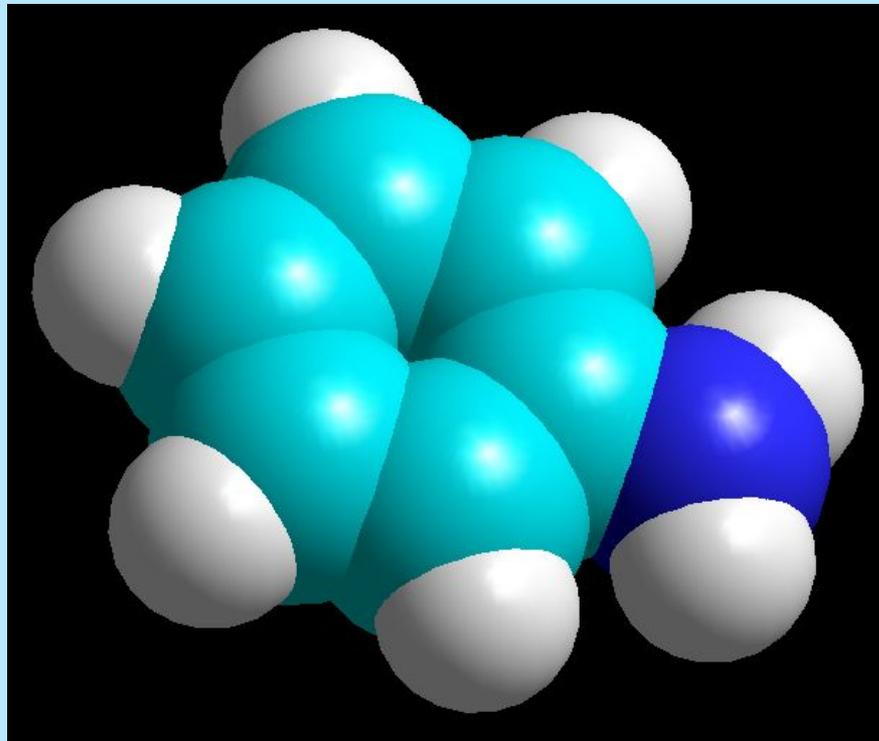


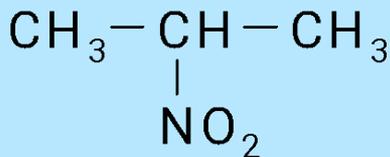
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ, РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ И МЕТОДЫ СИНТЕЗА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ



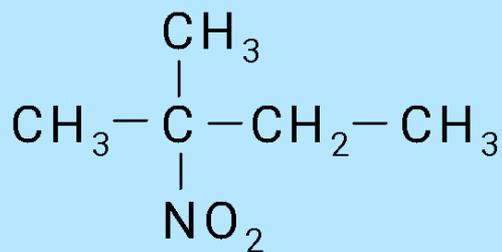
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

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*.

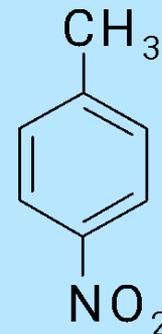
Название нитросоединения образуется от названия углеводорода с префиксом *нитро-*:



2-Нитропропан
(вторичный нитроалкан)



2-Метил-2-нитробутан
(третичный нитроалкан)

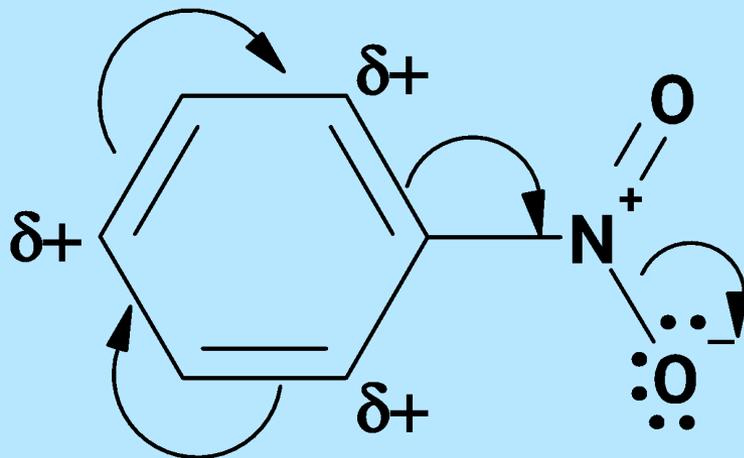


4-Нитротолуол
(нитроарен)

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

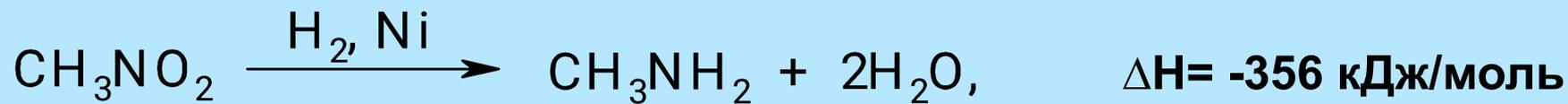


Значительная энергия и большая скорость такого процесса послужили основой для практического применения нитросоединений в качестве взрывчатых веществ

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Восстановление нитросоединений до аминов

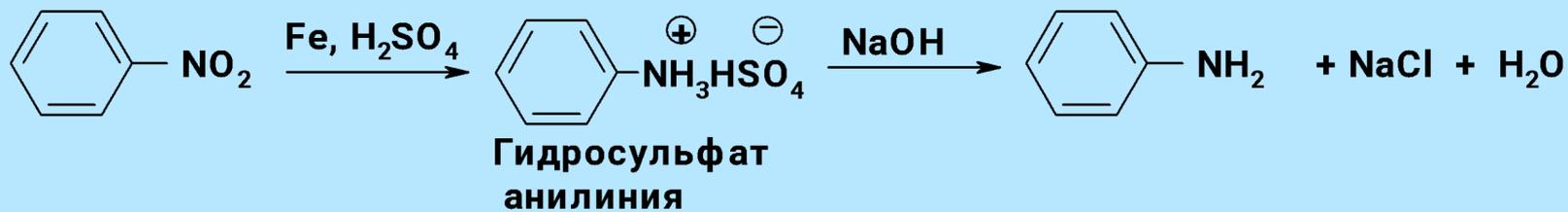
Восстановление нитросоединений до аминов – наиболее важная реакция для синтеза азотсодержащих соединений. Нитроалканы восстанавливают до алкиламинов оловом или железом в кислой среде, водородом в условиях гетерогенного катализа



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

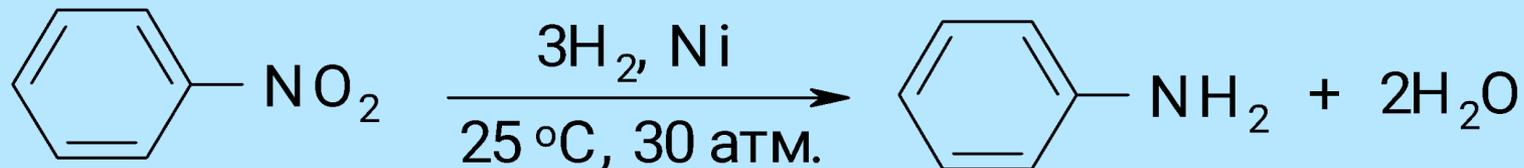
Восстановление нитросоединений до аминов

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

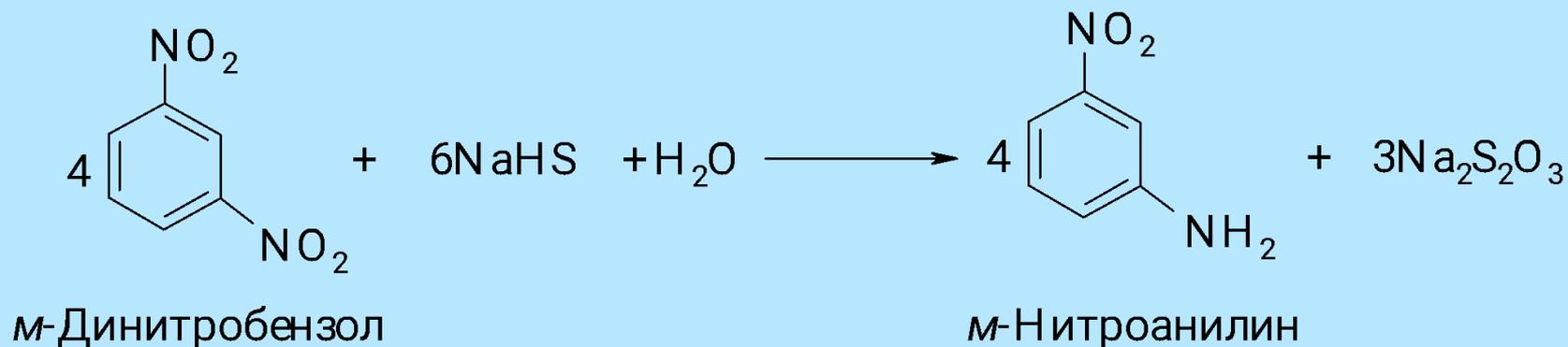


НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Восстановление нитросоединений до аминов



Реакция гидрирования очень экзотермична



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ



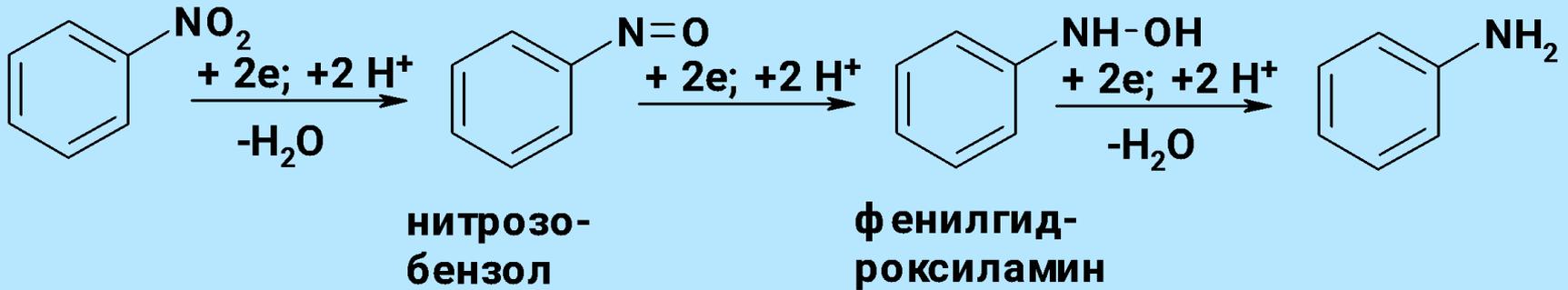
ЗИНИН

**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.

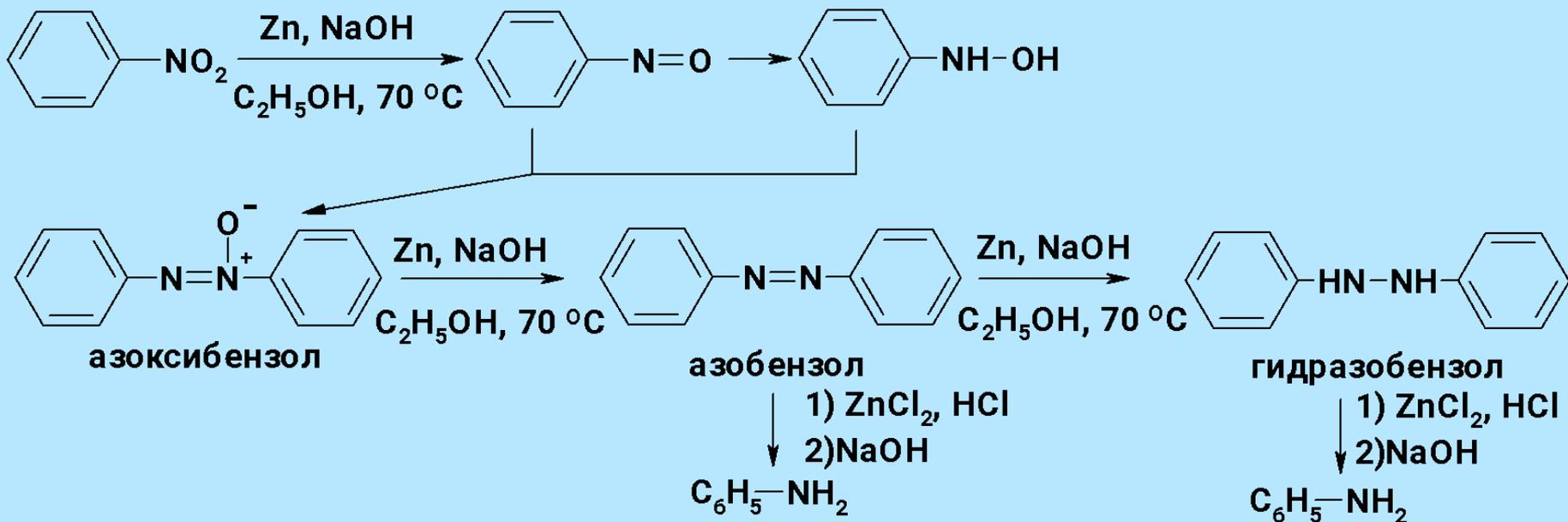
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Восстановление в кислой среде



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

В щелочной среде

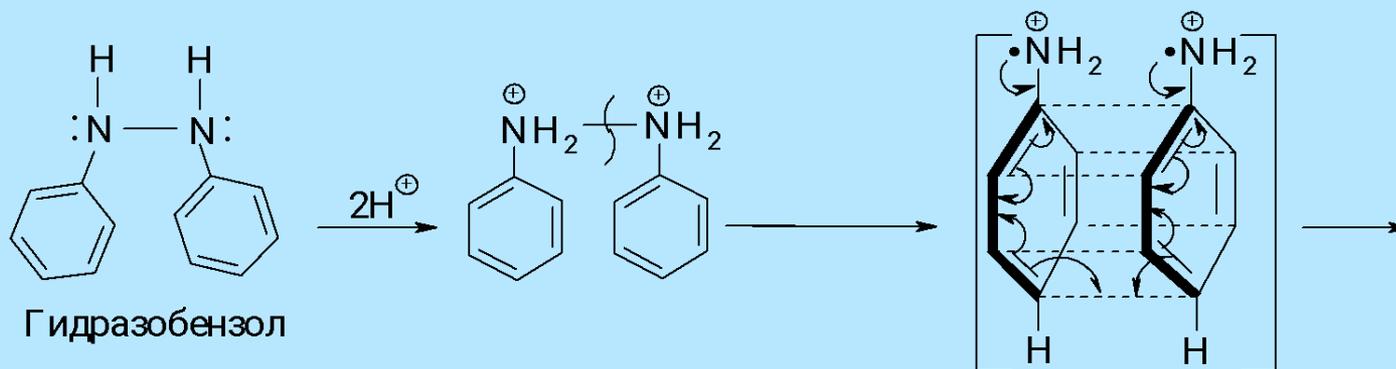


В зависимости от условий восстановление можно остановить на одной из стадий. Например, восстановление цинком в водном растворе хлористого аммония дает фенилгидроксиламин, а при действии цинка в водно-спиртовом растворе анилин превращается в гидразобензол

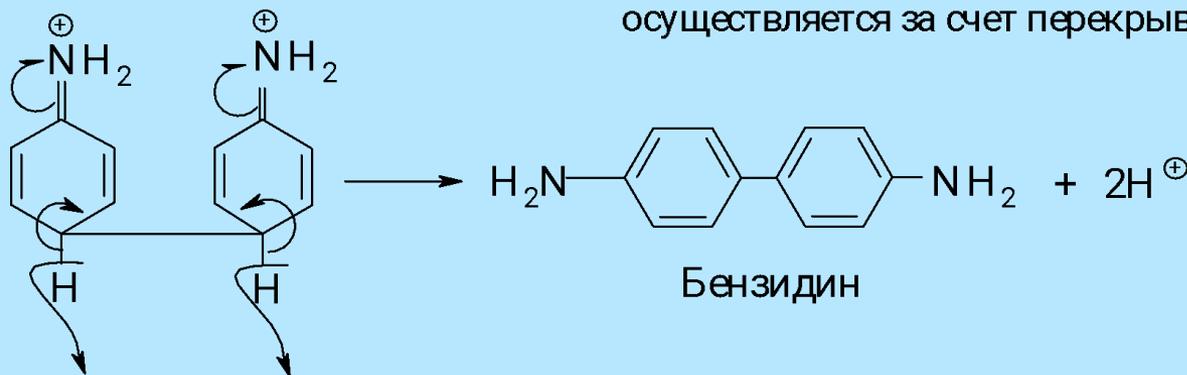
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Бензидиновая перегруппировка

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



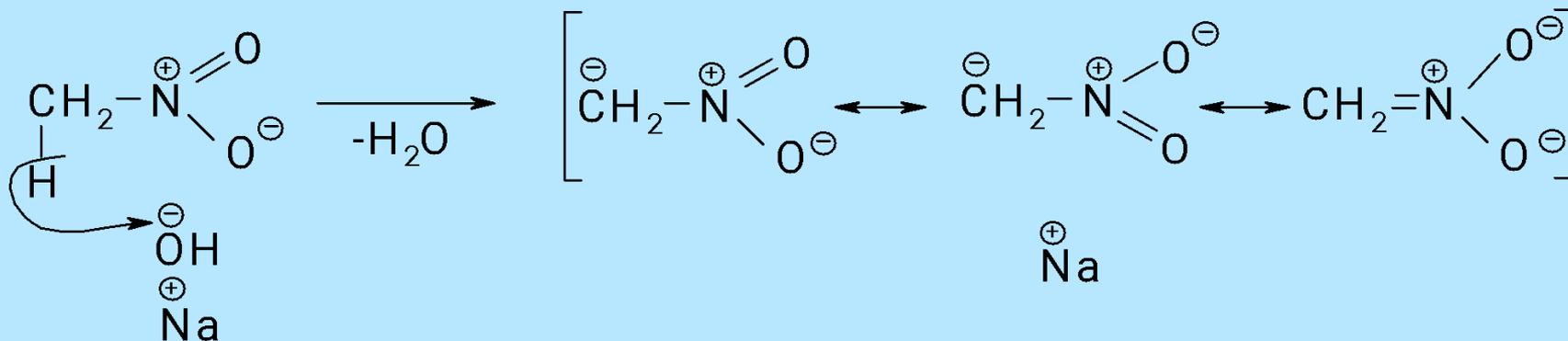
Два несвободных радикал-катиона, связь между ними осуществляется за счет перекрывания p-орбиталей



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Реакции с участием α -водородных атомов

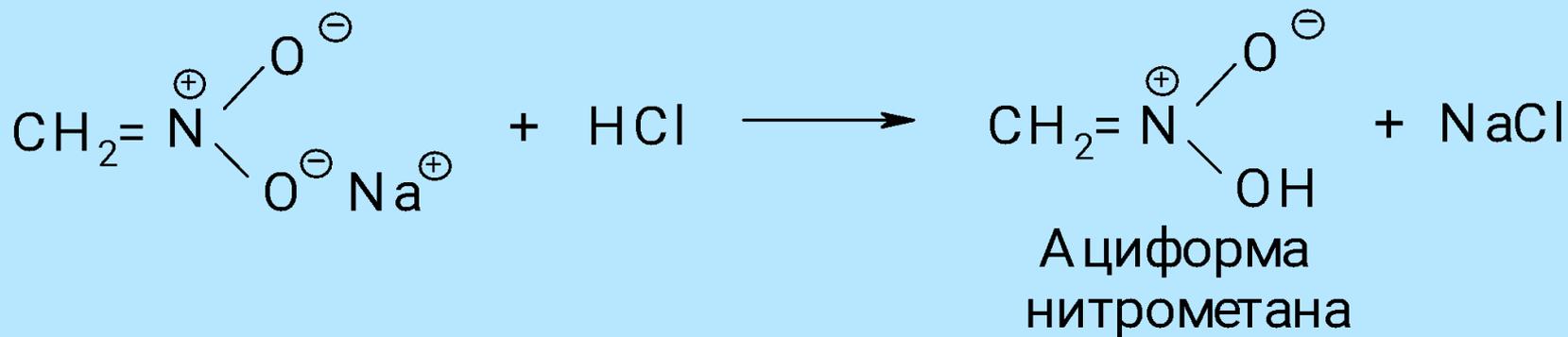
Нитрометан обладает настолько сильными кислотными свойствами, что способен растворяться в едком натре



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Реакции с участием α -водородных атомов

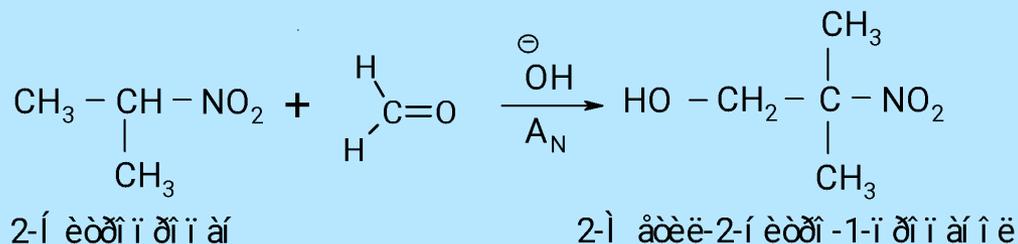
Интересной особенностью этой соли является то, что при подкислении ее растворов образуется неустойчивый и обладающий очень сильными кислотными свойствами изомер нитрометана – *ациформа*, которая медленно превращается в нитрометан



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Реакции с участием α -водородных атомов

Первичные и вторичные нитросоединения вступают с карбонильными соединениями в реакции типа альдольной конденсации



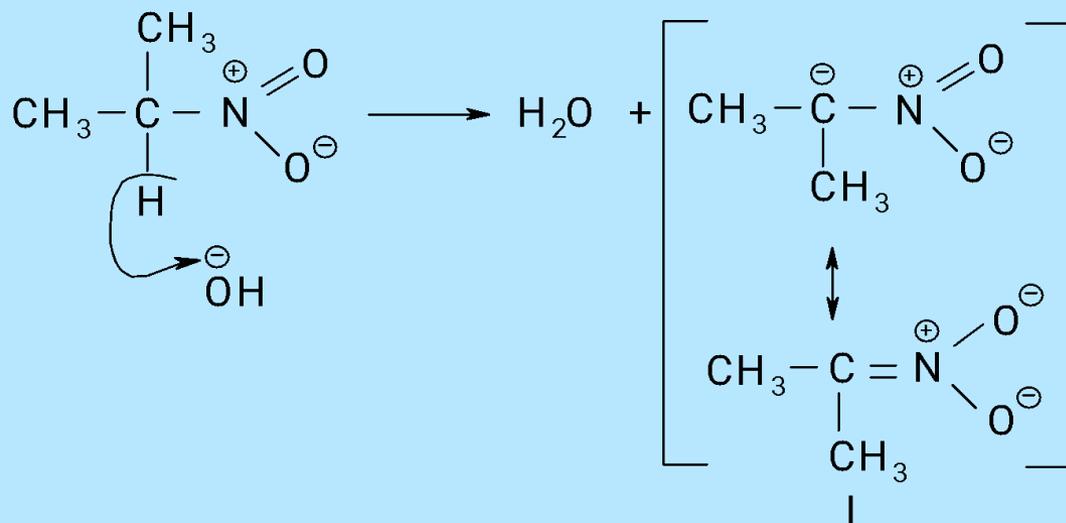
Реакция Генри

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Реакции с участием α -водородных атомов

Механизм

Образование под влиянием основания карбаниона (I) – устойчивого сопряженного основания

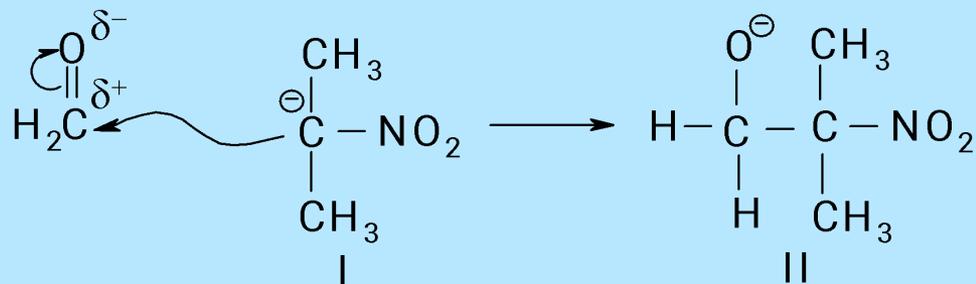


НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Реакции с участием α -водородных атомов

Механизм

Далее происходит взаимодействие муравьиного альдегида с нуклеофилом (I) и образование промежуточного продукта (II)

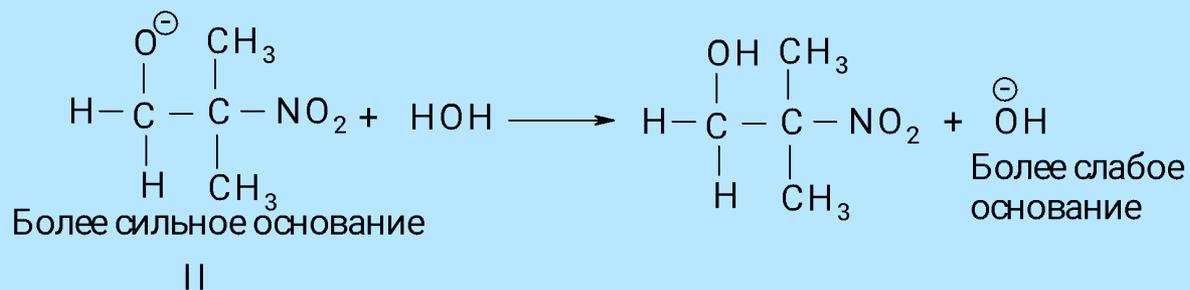


НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

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

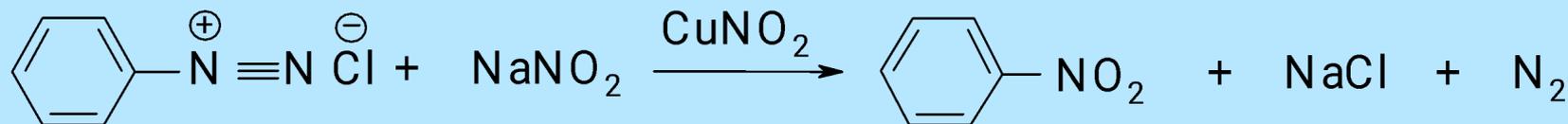


НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Способы получения

Синтез с использованием солей диазония

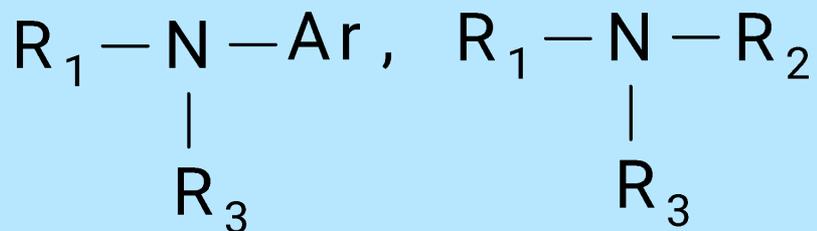
Нитроарены можно получить реакцией соли диазония с нитритом натрия и солью одновалентной меди Cu^+ (реакция Зандмейера)



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

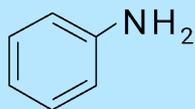


АМИНЫ

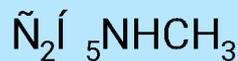
В зависимости от природы углеводородных заместителей амины бывают *алифатические, ароматические и алкилароматические*



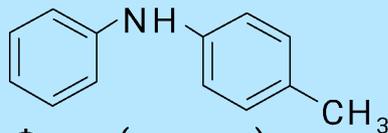
Анилин
(первичный амин)



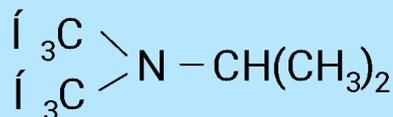
Анилин
(первичный амин)



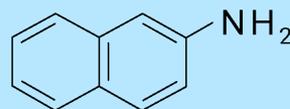
N-Метиланилин
(вторичный амин)



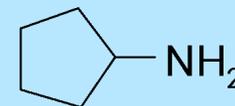
Фенил(п-толил)амин
(вторичный амин)



4-(2-диэтиламино)фенил-п-толил-амин
(вторичный амин)



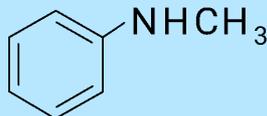
β-Нафтиламин
(первичный амин)



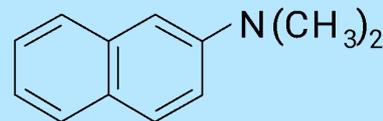
Циклопентил-амин
(первичный амин)



п-Фенилендиамин
(двупервичный диамин)



N-Метиланилин
(вторичный амин)

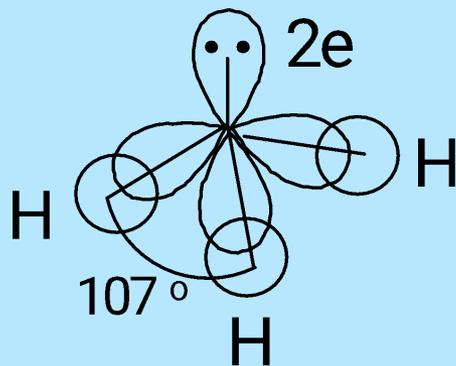


N,N-Диметил-β-нафтиламин
(третичный амин)

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

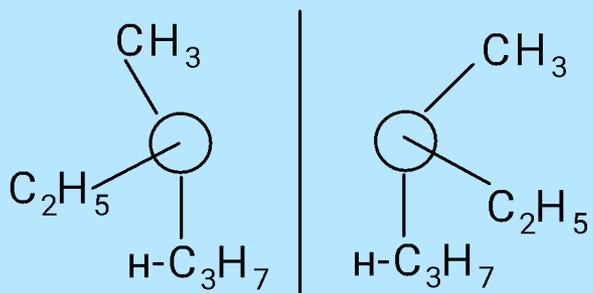


Поскольку амины – производные аммиака, в которых один или более атомов водорода замещены на алкильные группы, то можно предположить, что они имеют аналогичное строение

АМИНЫ

Строение и физические свойства

Если аммиак связан с тремя разными группами, то молекула не может быть совмещена с другой, являющейся ее зеркальным изображением, следовательно, она хиральна



- два энантиомера,
каждый проявляет
оптическую активность

Однако эти энантиомеры никогда не были обнаружены.
Энергетический барьер для превращения одной пирамидальной конфигурации в другую составляет всего 25 кДж/моль

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

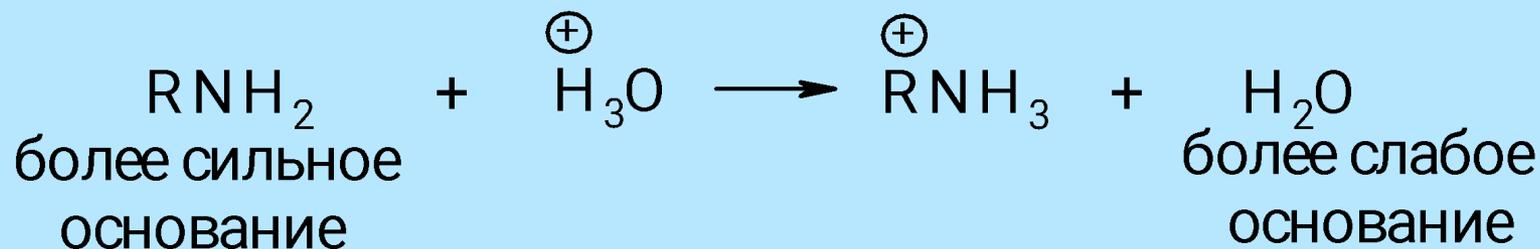
Химические свойства

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

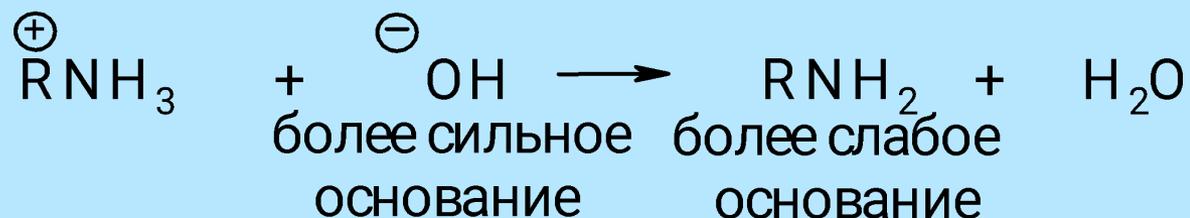
Образование солей аммония при действии водных растворов минеральных кислот свидетельствует о том, что амины – более сильные основания, чем H_2O



АМИНЫ

Основность

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

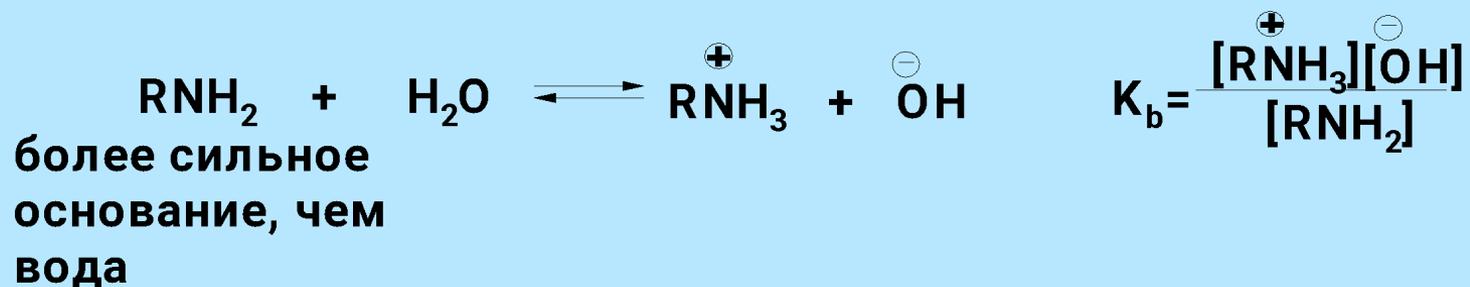


Основность убывает в ряду $\text{OH}^- > \text{RNH}_2 > \text{H}_2\text{O}$

АМИНЫ

Основность

По аналогии с кислотностью основность аминов удобно сравнивать, определяя степень переноса протона с воды на амин

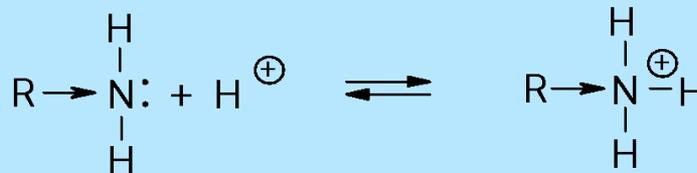
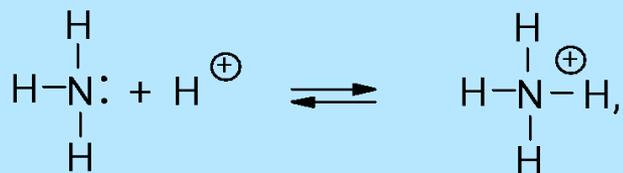


Чем больше константа основности K_b , тем сильнее основание. Константа основности K_b для всех трех классов алифатических аминов 10^{-3} – 10^{-4} , т.е. алифатические амины более сильные основания, чем аммиак $K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$. Для ароматических аминов $K_b < 10^{-9}$

АМИНЫ

Структура и основность

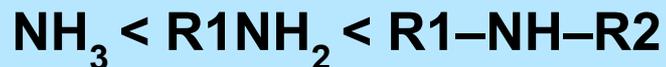
Наличие заместителей оказывает сильное влияние на основность. Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак



R ĭ ĩ äääò yëääèðĩ í û,
ääëääò 2å áí eää äĩ ñòĩ -
í ûì è äëÿ ààèè ĩ ðĩ òĩ í à

R ĭ ĩ äääò yëääèðĩ í û,
ääëääò èĩ í àì ĩ ĩ ĩ èÿ
áí eää óñĩ é÷èâûì

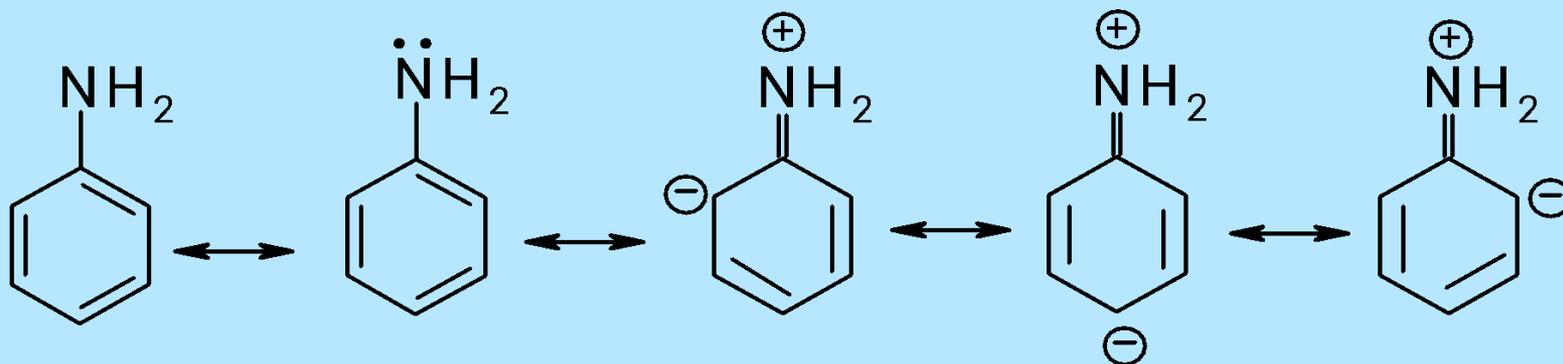
Основность алифатических аминов увеличивается в ряду



АМИНЫ

Структура и основность

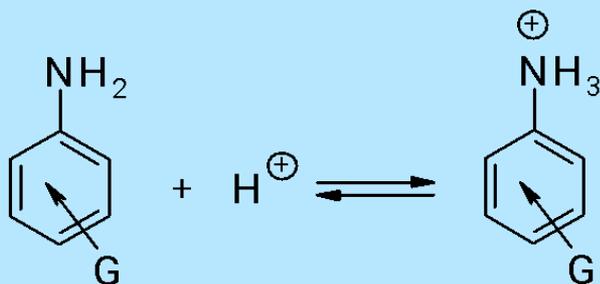
Ароматические амины более слабые основания, чем аммиак. Пара электронов азота обобществлена с электронами кольца и поэтому менее доступна для образования связи с ионом водорода



АМИНЫ

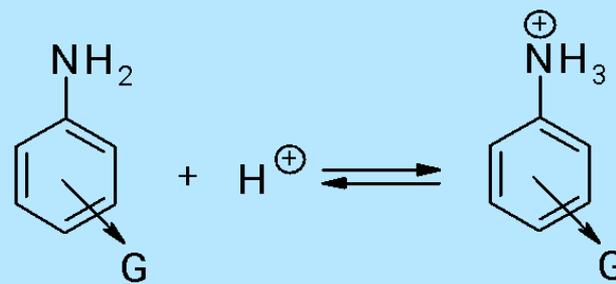
Структура и основность

Влияние заместителей на основность ароматических аминов



G: $-\text{NH}_2$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{CH}_3$

G-электронодонорная группа, способствует распределению положительного заряда, стабилизирует анилий-ион, увеличивает основность



G: $-\text{NH}_3^+$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$

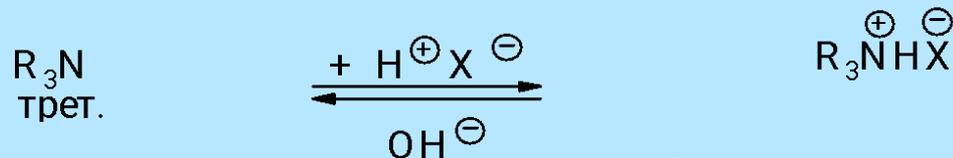
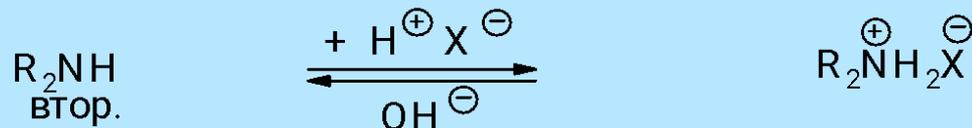
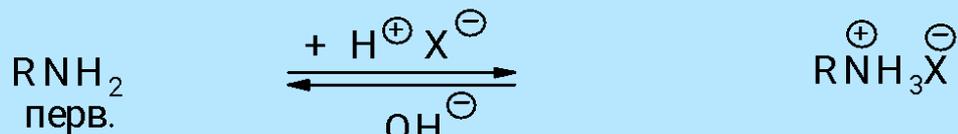
G-электроноакцепторная группа, дестабилизирует анилий-ион, уменьшает основность

Любой заместитель уменьшает основность, если находится в о-положении (как в случае кислот - любой заместитель увеличивает кислотность, находясь в о-положении)

АМИНЫ

Структура и основность

Наиболее характерная реакция аминов - образование солей при взаимодействии с кислотами



Не растворимы
в воде

где X - Cl⁻, NO₃⁻, OSO₃H⁻

Соли - ионные соединения. Растворимы в воде, не растворимы в неполярных растворителях

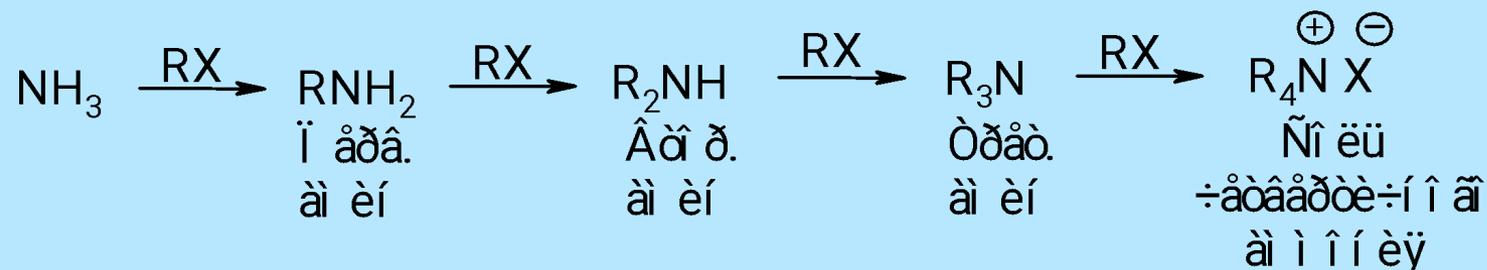
Различие в растворимости аминов и их солей используют для обнаружения и выделения аминов. Органическое соединение, не растворимое в воде, но растворимое в холодной разбавленной соляной кислоте, является основанием, почти наверняка - амином

АМИНЫ

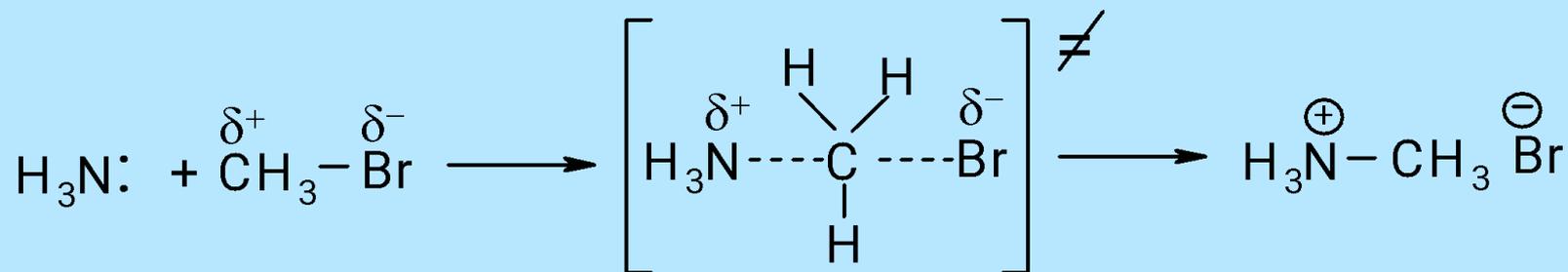
Реакции с участием аминогруппы

Алкилирование

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



Алкилирование аминов (аминолиз галогенпроизводных) – реакция нуклеофильного замещения

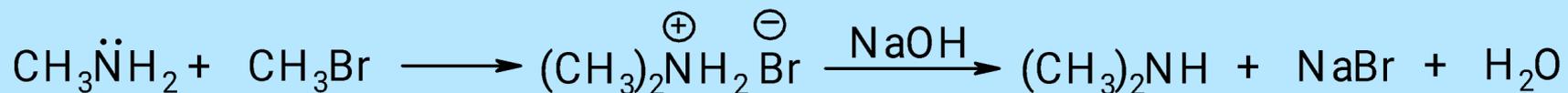


АМИНЫ

Реакции с участием аминогруппы

Алкилирование

Свободный амин выделяется обработкой основанием



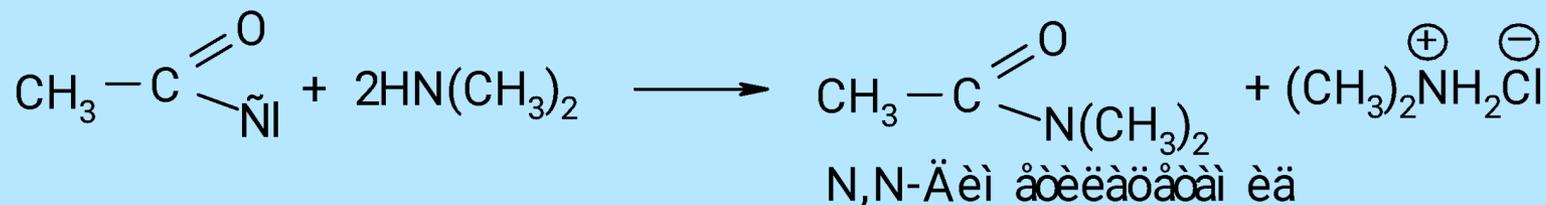
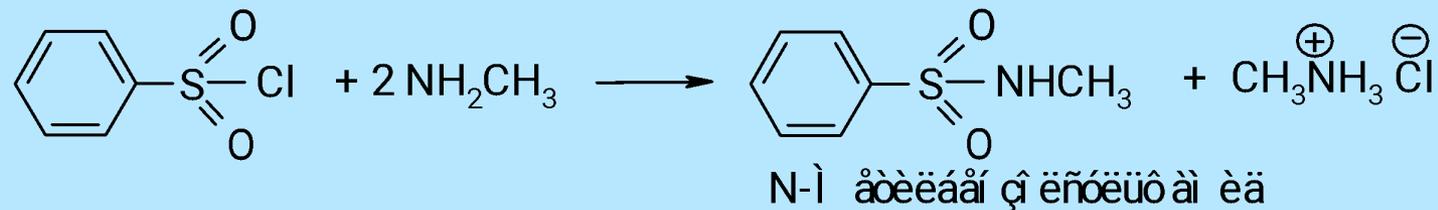
При аминоллизе первичных галогеналканов главный продукт - амин, а при аминоллизе третичных образуется значительное количество алкена

АМИНЫ

Реакции с участием аминогруппы

Ацилирование аминов

Аналогичным образом взаимодействуют первичные и вторичные амины

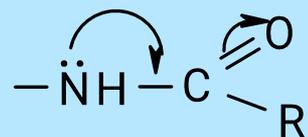


АМИНЫ

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

$-\ddot{\text{N}}\text{H}_2$, $-\ddot{\text{N}}\text{HR}$, $-\ddot{\text{N}}\text{R}_2$ – сильные активирующие *o*-, *p*-ориентанты



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



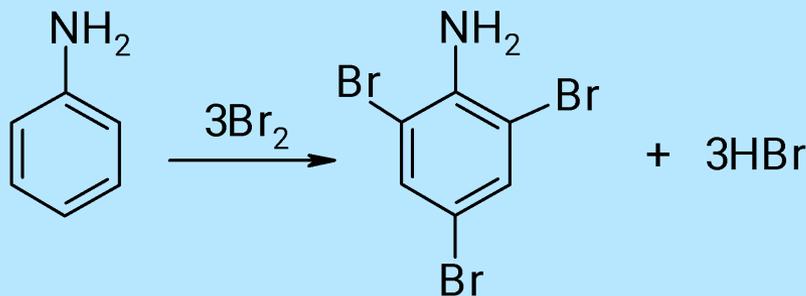
– дезактивирующий *m*-ориентант

АМИНЫ

Электрофильное замещение в кольце ароматических аминов

Галогенирование

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

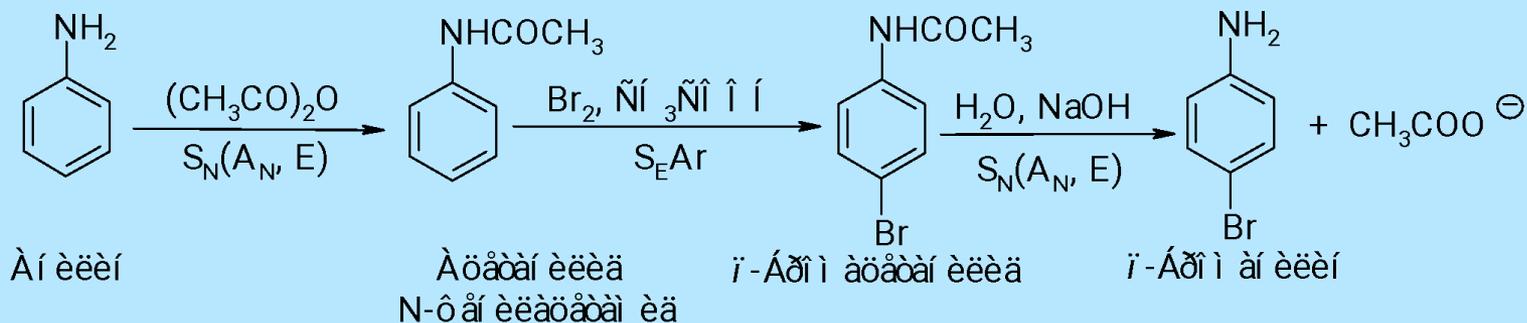


АМИНЫ

Электрофильное замещение в кольце ароматических аминов

Галогенирование

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

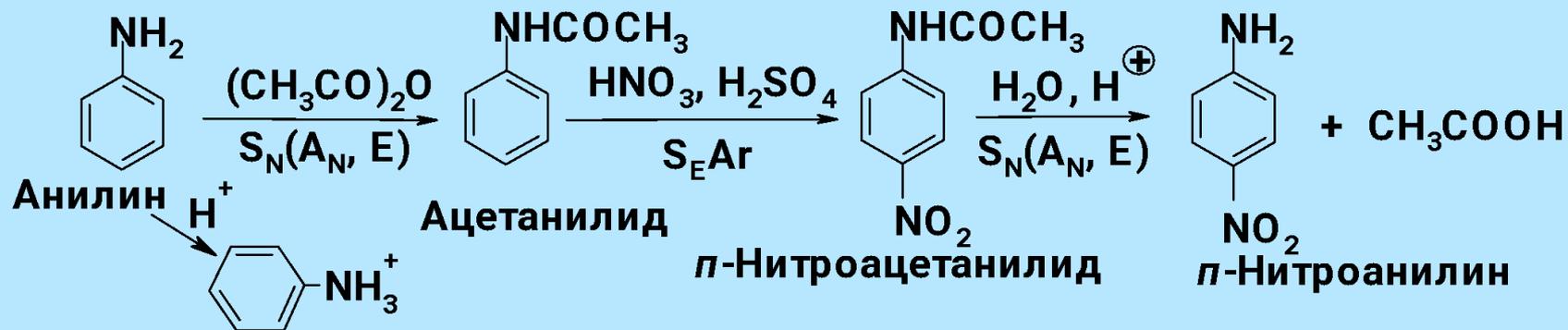


АМИНЫ

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

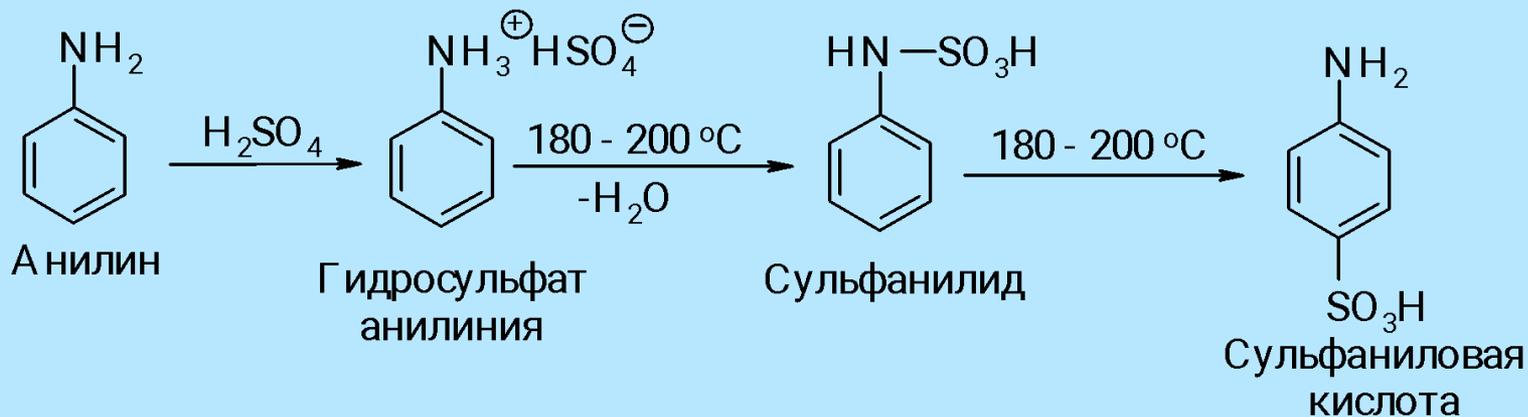


АМИНЫ

Электрофильное замещение в кольце ароматических аминов

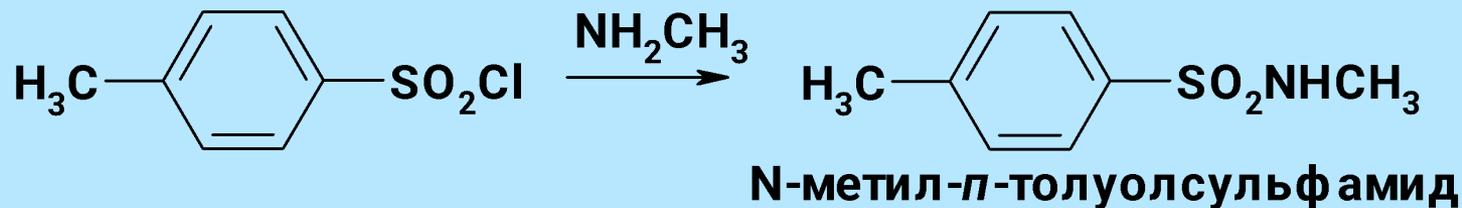
Сульфирование

Анилин сульфруется 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)



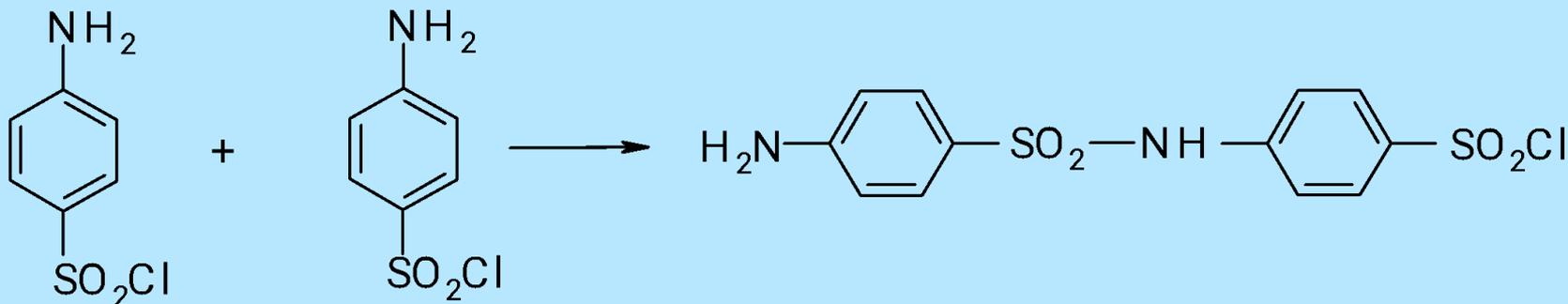
NH-сульфамиды – сильные NH кислоты

АМИНЫ

Сульфонамиды (амиды сульфокислот)

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

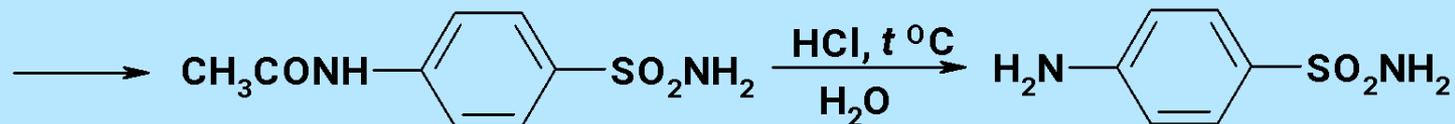
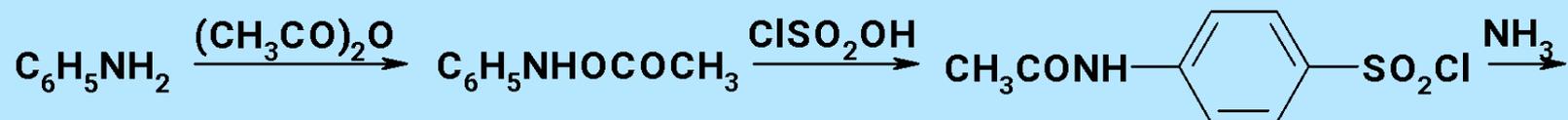
Сульфаниламиды получают взаимодействием сульфохлорида с аммиаком или с амином. Наличие в сульфаниловой кислоте аминогрупп создает специфическую проблему: если сульфаниловую кислоту превратить в хлорангидрид, то сульфогруппа одной молекулы будет атаковать аминогруппу другой молекулы



АМИНЫ

Сульфонамиды (амиды сульфокислот)

Во избежание этого аминогруппу ацилируют до реакции получения сульфохлорида



p-аминобензол-
сульфамид
(белый стрептоцид)

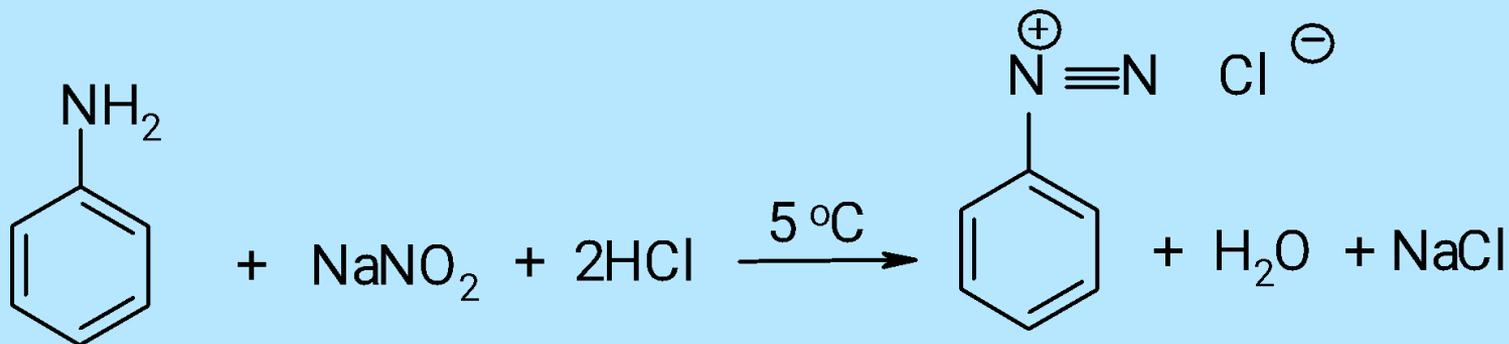


АМИНЫ

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

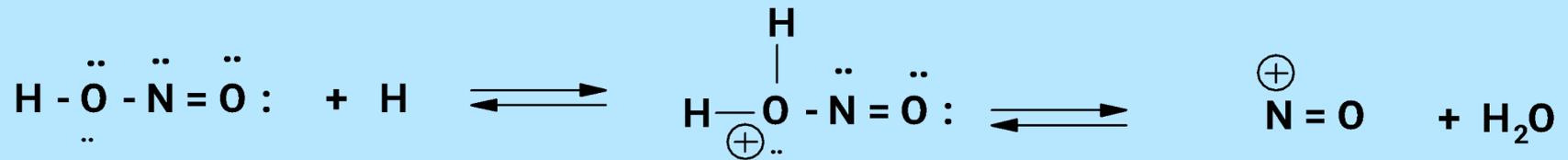


Азотистая кислота является более слабой кислотой, чем азотная. Поэтому в отсутствие сильных минеральных кислот электрофильная реакционная способность азотистой кислоты невысока. Увеличить ее можно, проводя реакции с аминами в присутствии сильных минеральных кислот (чаще для этой цели используют хлороводородную 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

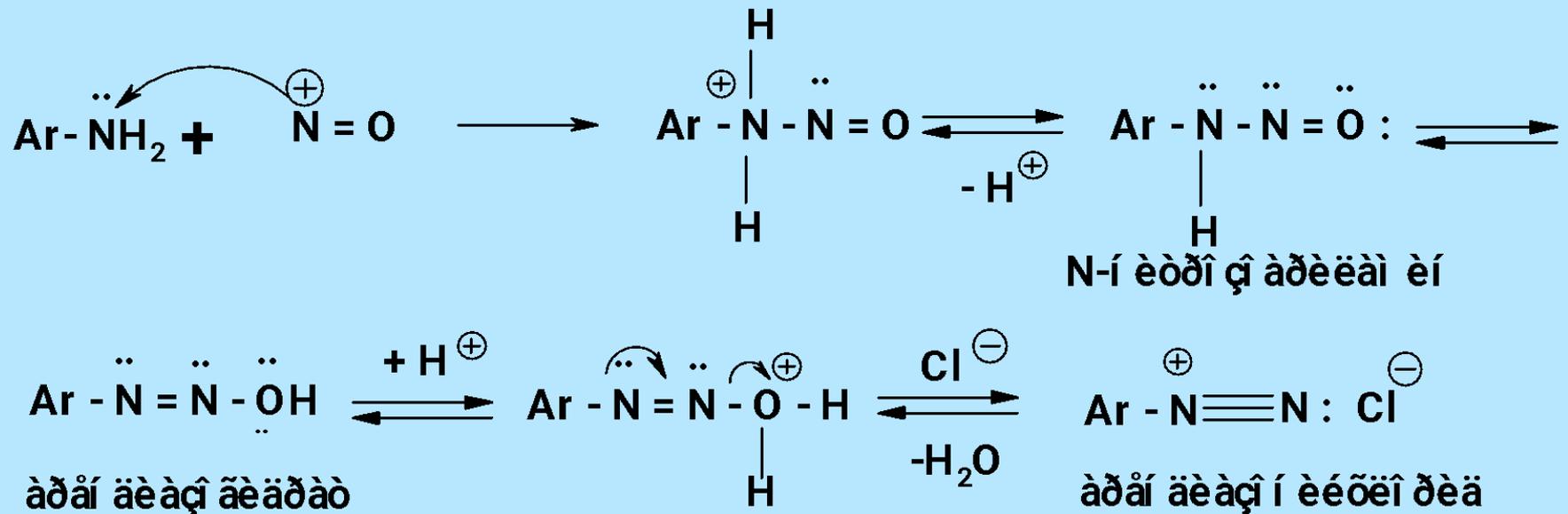
АМИНЫ

Реакции аминов с азотистой кислотой

Первичные амины



Собственно диазотирование протекает по следующей схеме

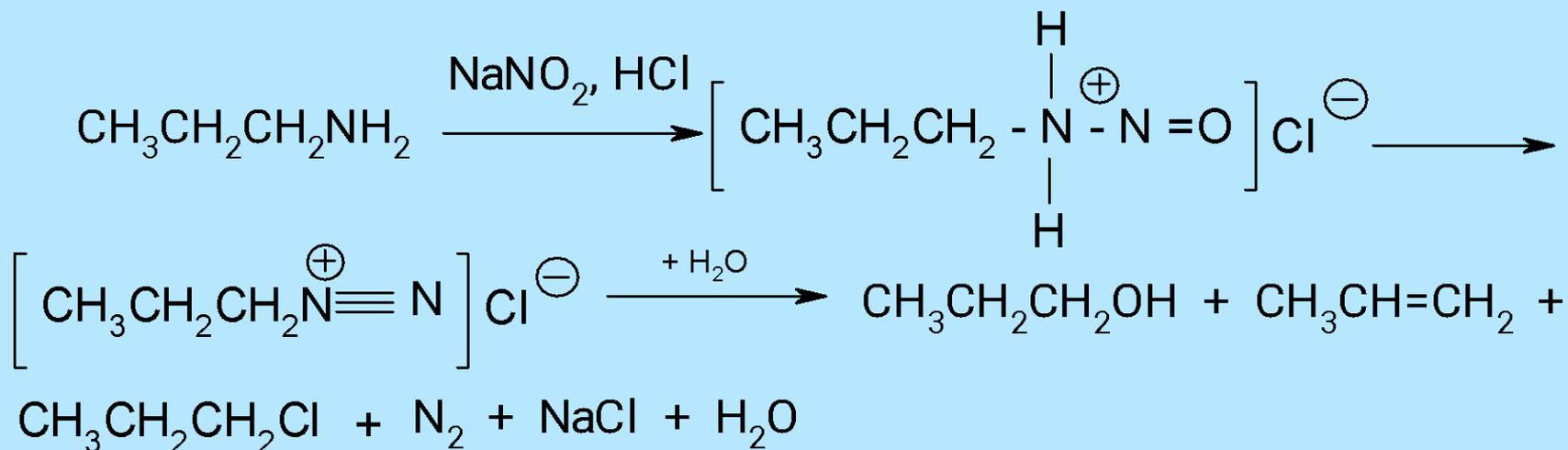


АМИНЫ

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

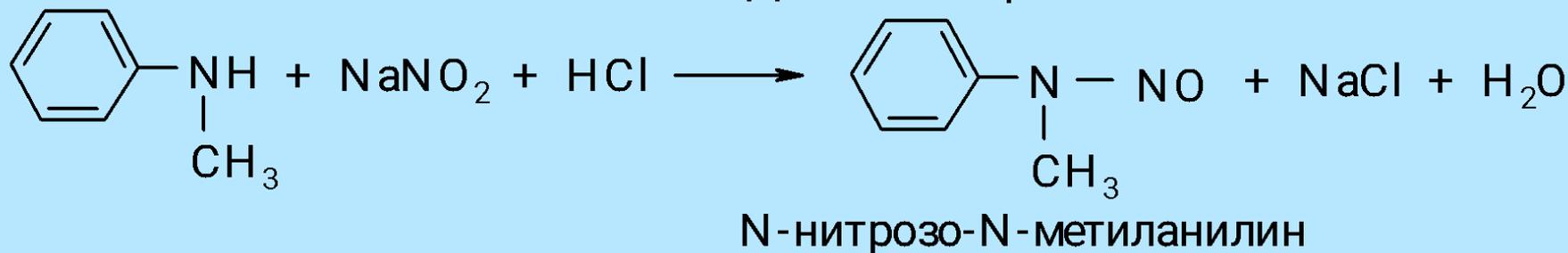


АМИНЫ

Реакции аминов с азотистой кислотой

Вторичные амины

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

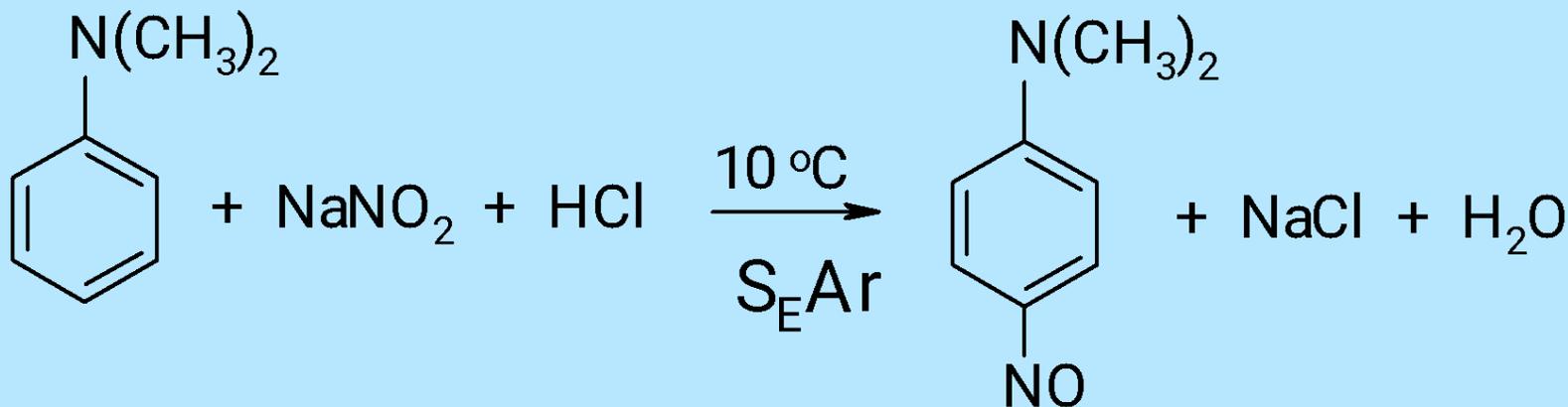


АМИНЫ

Реакции аминов с азотистой кислотой

Третичные амины

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



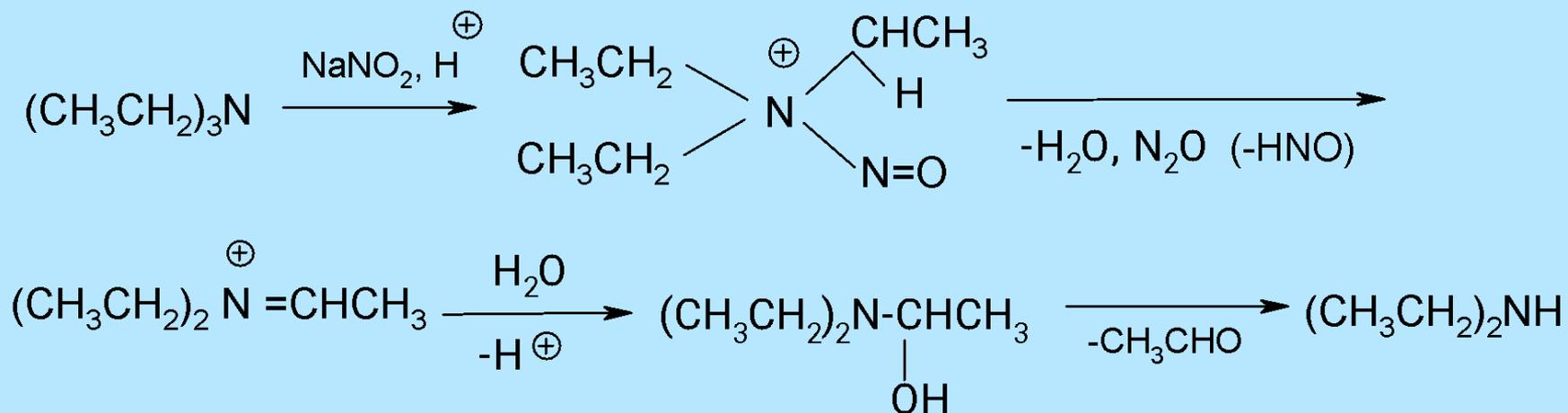
і - í èòđî ģ -N,N-äèì àòèèàí èèèí

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

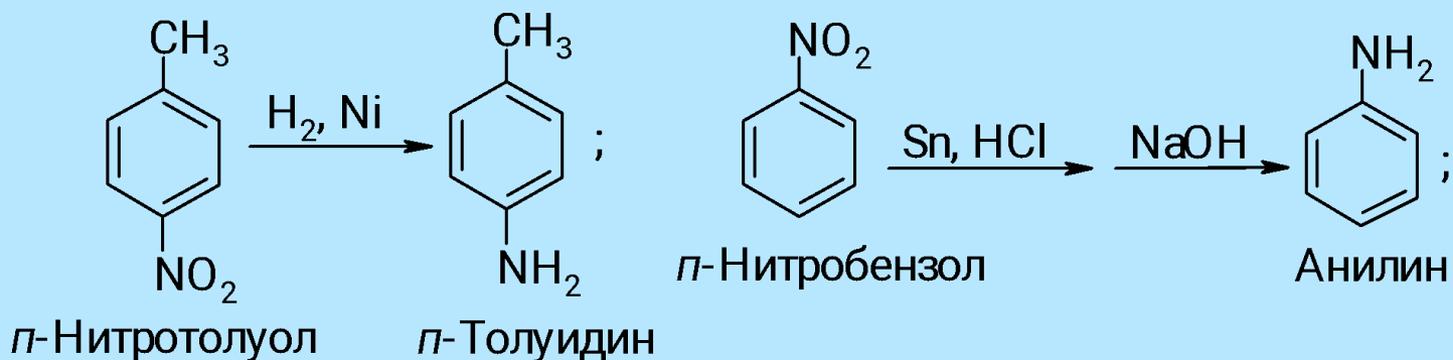


АМИНЫ

Способы получения аминов

1. Восстановление азотсодержащих соединений: нитросоединений, нитрилов, амидов

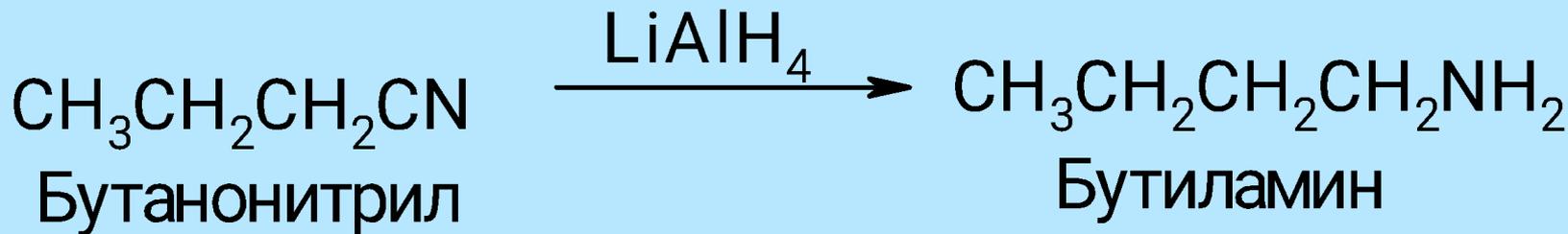
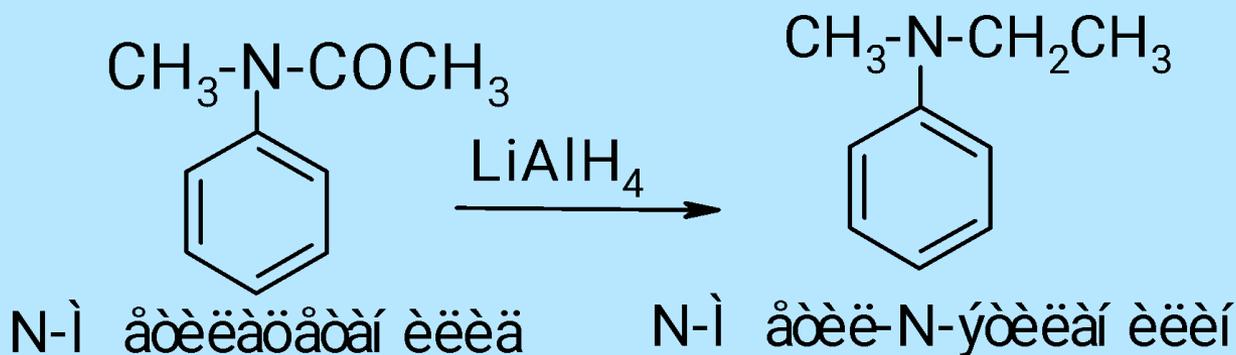
Азотсодержащие соединения можно восстановить каталитическим гидрированием, с помощью металлов в присутствии минеральной кислоты, литийалюминийгидридом



АМИНЫ

Способы получения аминов

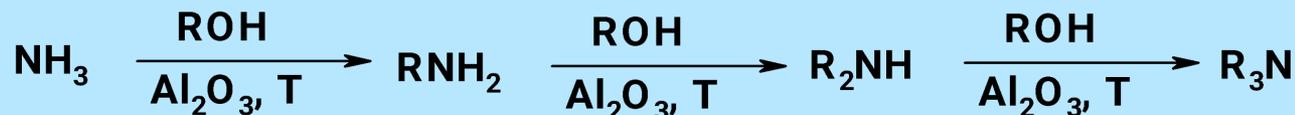
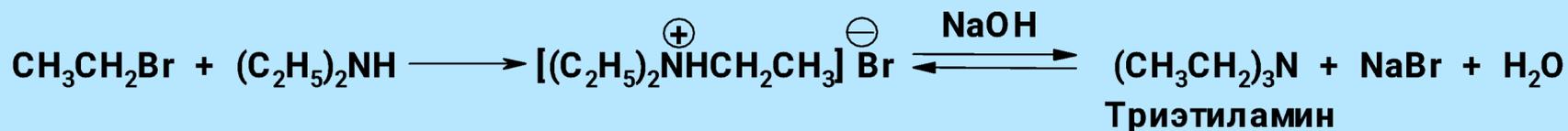
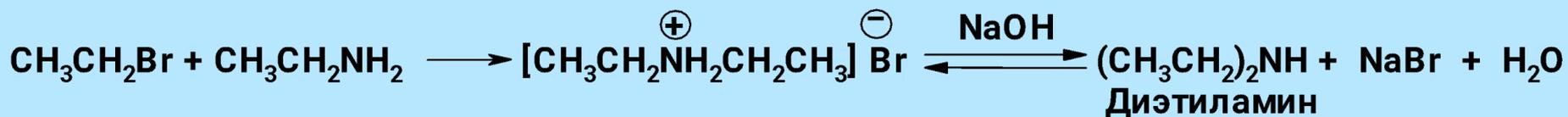
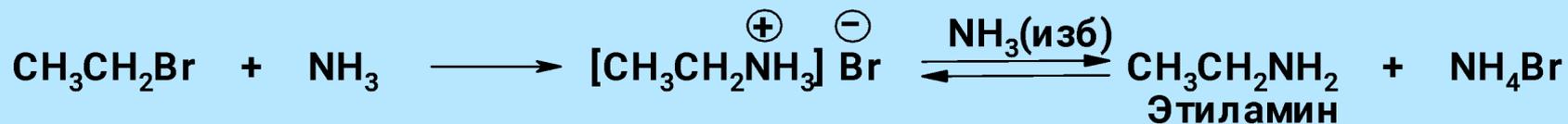
1. Восстановление азотсодержащих соединений: нитросоединений, нитрилов, амидов



АМИНЫ

Способы получения аминов

2. Взаимодействие галогенпроизводных и спиртов с аммиаком

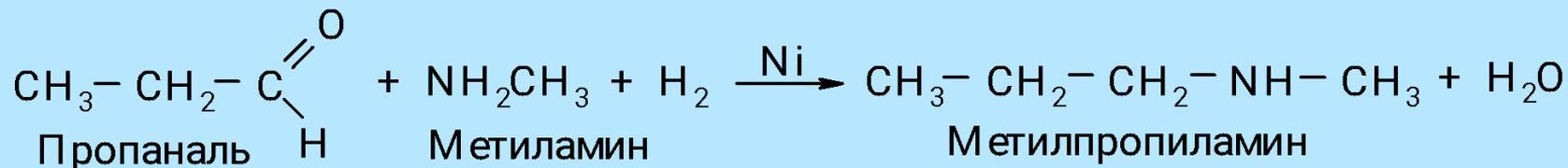
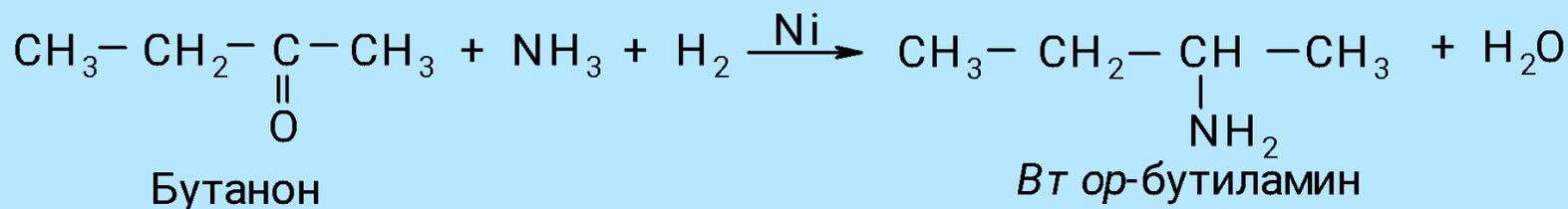
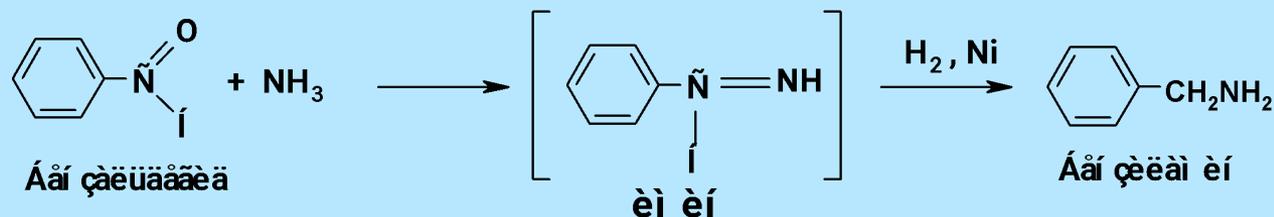


АМИНЫ

Способы получения аминов

3. Восстановительное аминирование

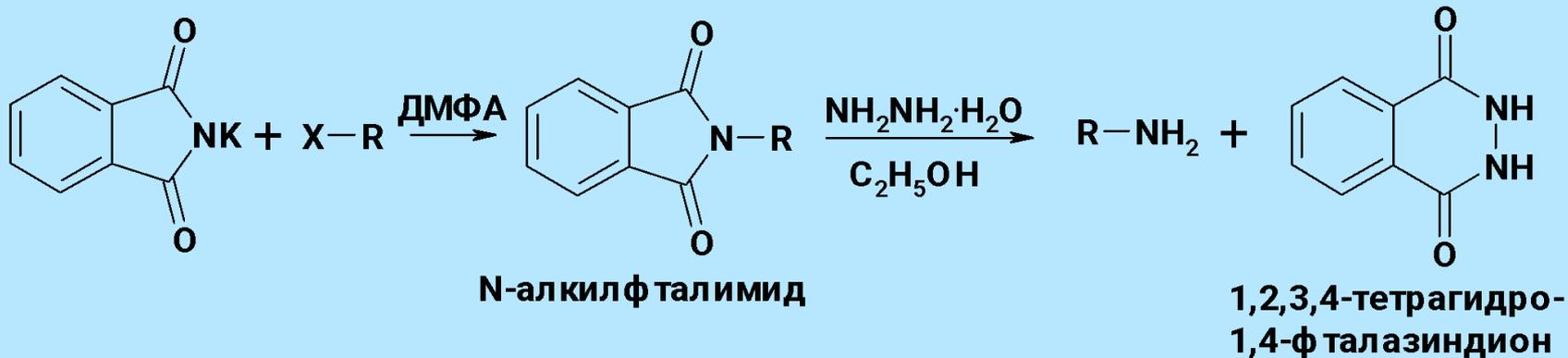
Альдегиды и кетоны при обработке аммиаком или амином и водородом в присутствии катализатора превращаются в амины. Вероятно, реакция протекает через промежуточное образование иминов



АМИНЫ

Способы получения аминов

4. Синтез первичных аминов по Габриэлю



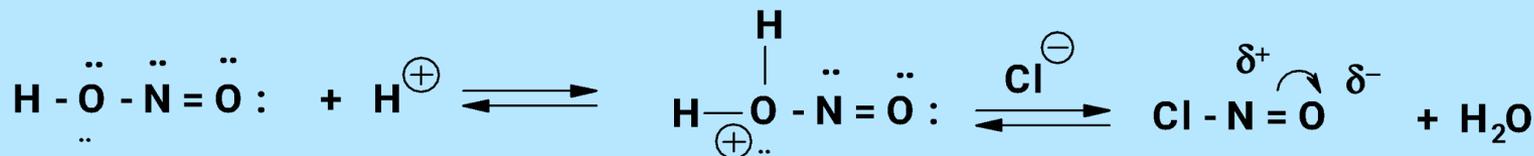
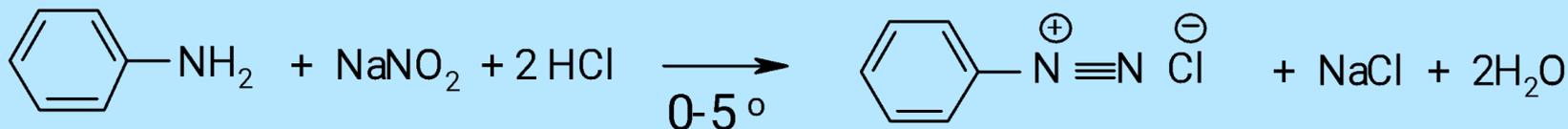
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

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 азотистой кислотой натрием в присутствии минеральной кислоты при $0-5\text{ }^\circ\text{C}$

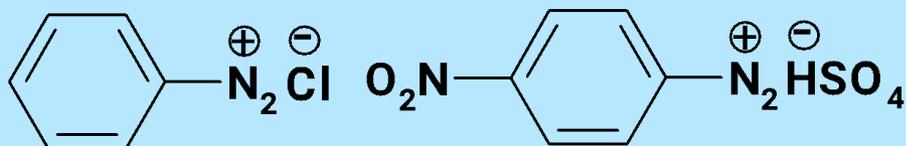


ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Ароматические соли диазония



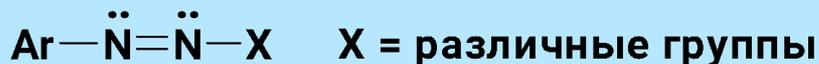
ионные соединения



бензолдиазо-
ний хлорид

p-нитробензолдиазо-
ний гидросульфат

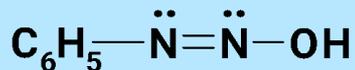
Ароматические диазопроизводные



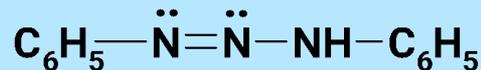
ковалентные
соединения



диазобензол
(дифенилдиазен)



бензолдиазо-
гидрат

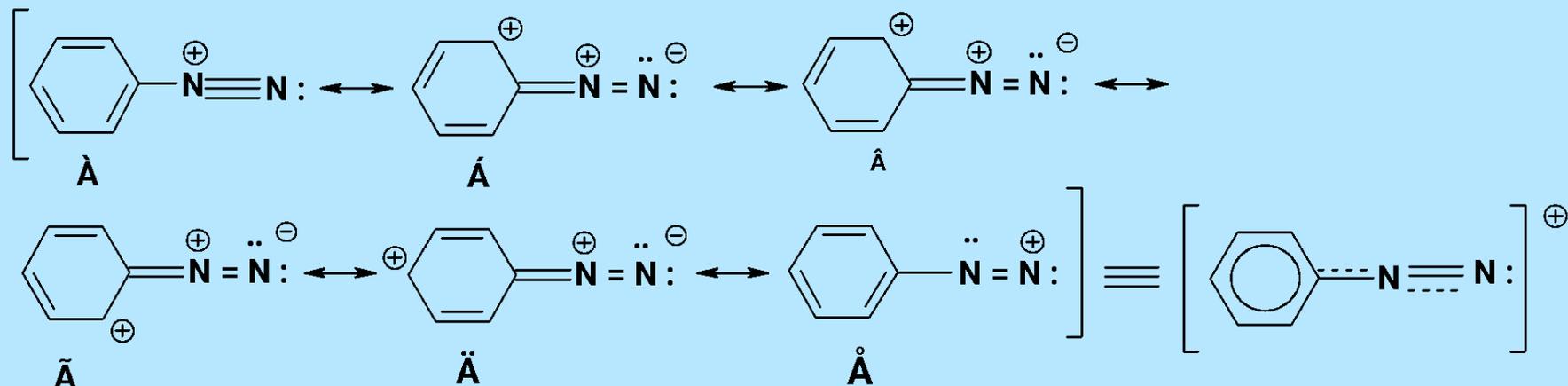


1,3-дифенил-
1-триазен

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

В отличие от алифатических дизоний-ионов ароматические диазоний-ионы стабилизированы сопряжением диазониевой группы с ароматическим ядром.

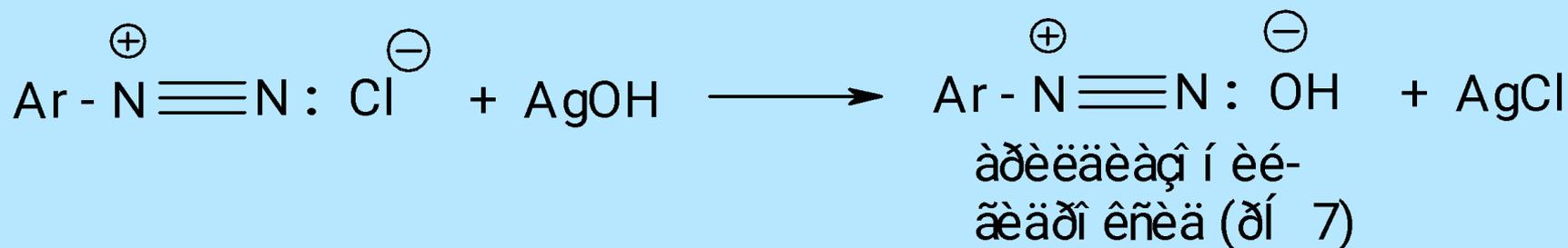
Строение ионов диазония выражается следующим набором резонансных структур



Структуры А-Г вносят наибольший вклад в резонансную стабилизацию арендиазониевого иона

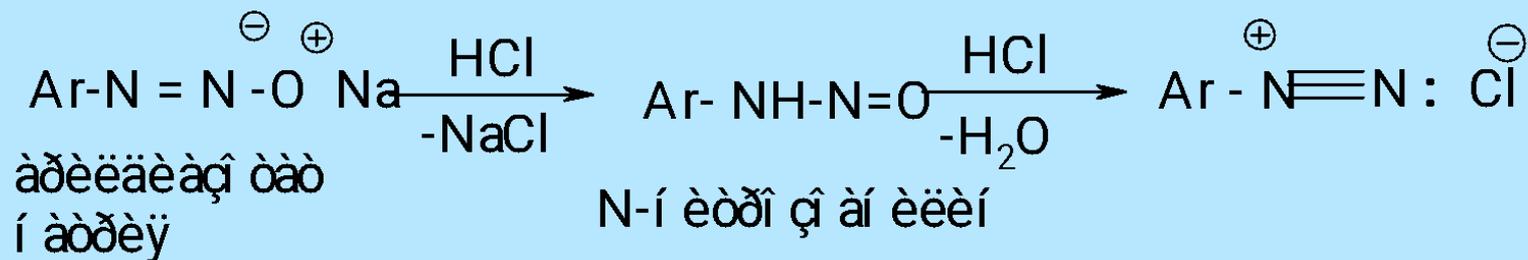
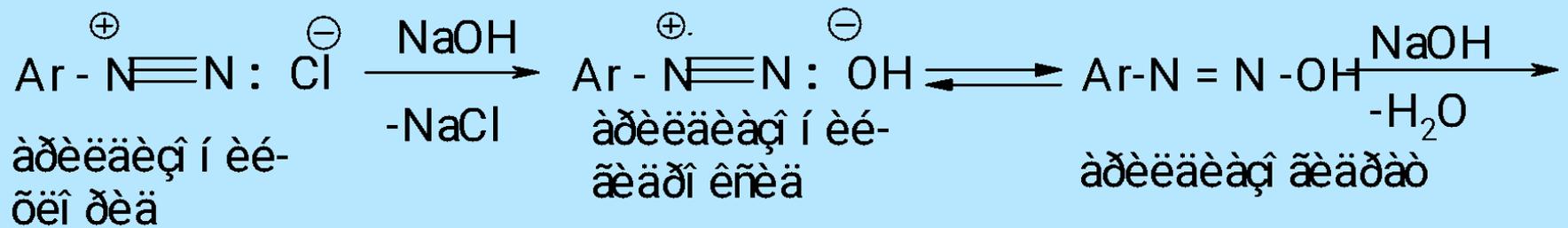
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Гидроксид диазония получают действием гидроокиси серебра на раствор соли диазония



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Арилдиазонийгидроксид – очень неустойчивое соединений, быстро перегруппировывается в диазогидрат, который является ОН-кислотой. С избытком NaOH диазогидрат дает соль – диазотат



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Химические свойства солей диазония

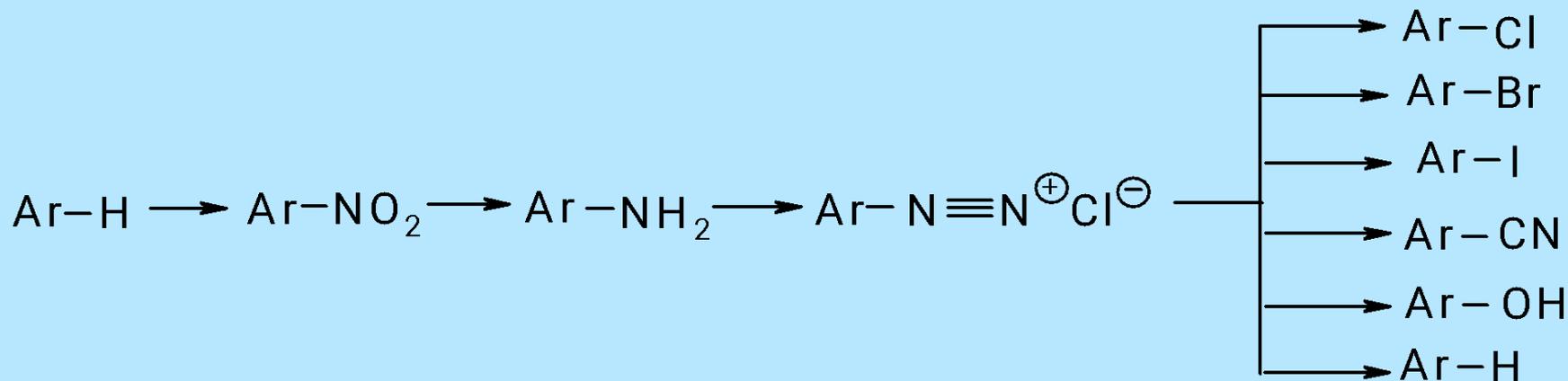
Реакции солей диазония с выделением азота

Соли диазония ценны в синтезе не только потому, что они способны давать большое число соединений, но и потому, что их можно получать почти из всех первичных ароматических аминов. Амины получают восстановлением нитросоединений, а они могут быть получены из углеводородов прямым нитрованием

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Химические свойства солей диазония

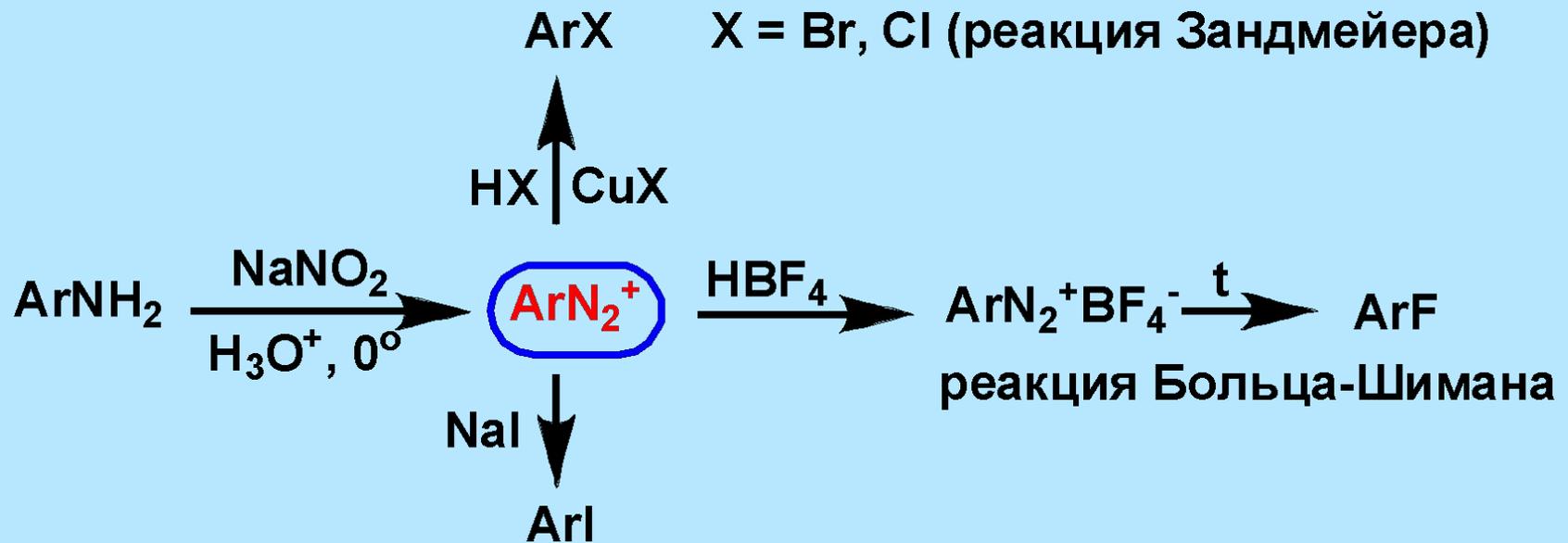
Реакции солей диазония с выделением азота



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Химические свойства солей диазония

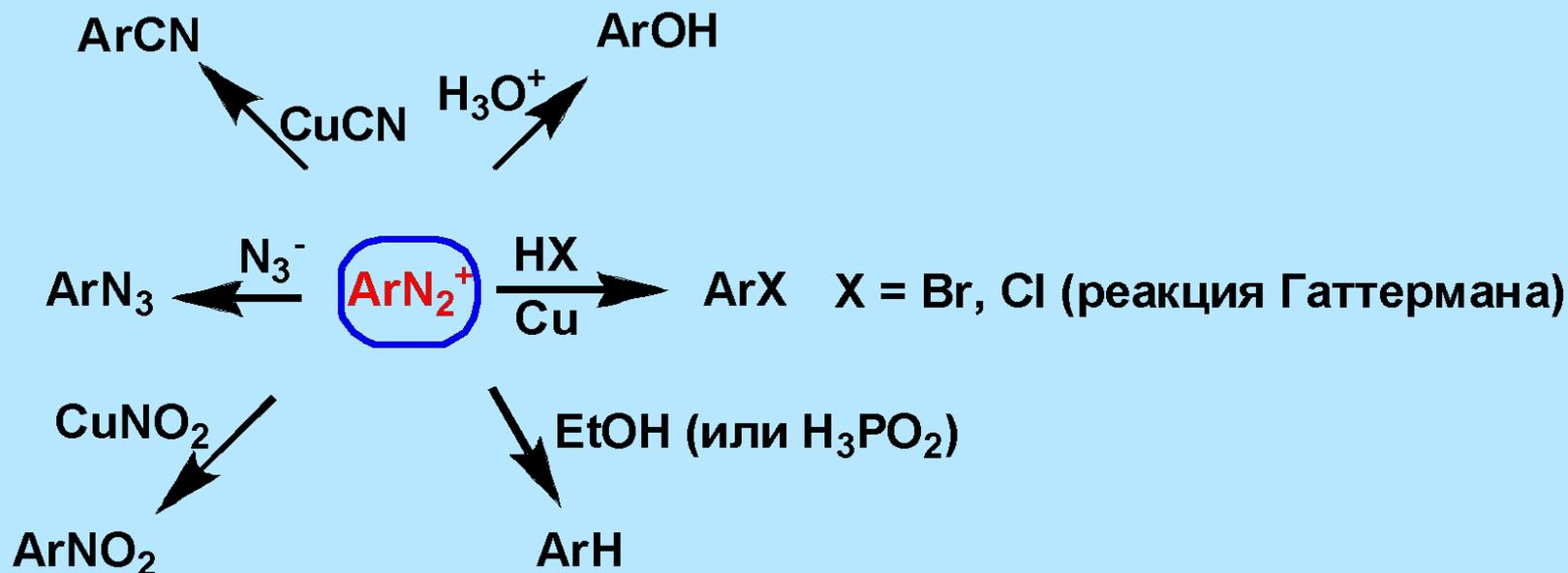
Реакции солей диазония с выделением азота



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Химические свойства солей диазония

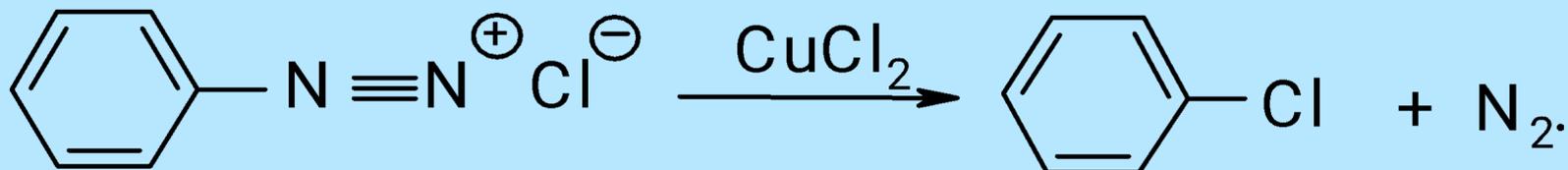
Реакции солей диазония с выделением азота



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

Реакции замещения на галоген

Разложение соли диазония, приводящее к арилгалогениду, проходит через стадию образования арильных радикалов, причем происходят последовательные реакции окисления-восстановления. При этом одноэлектронный переход, где медь выступает вначале как восстанавливающий, а затем как окисляющий агент



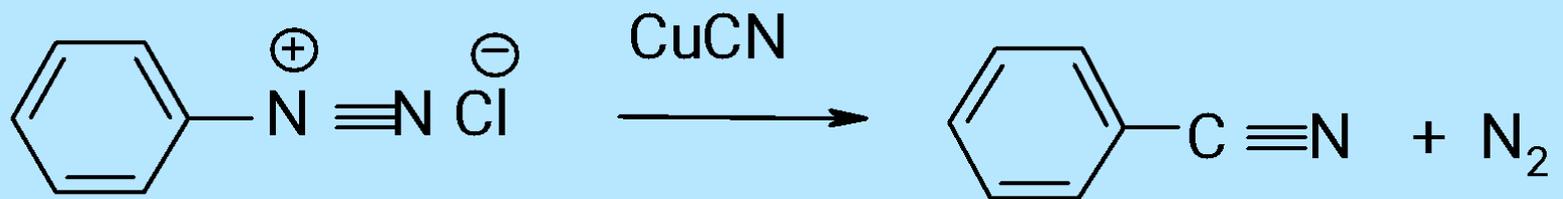
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Реакции замещения на галоген

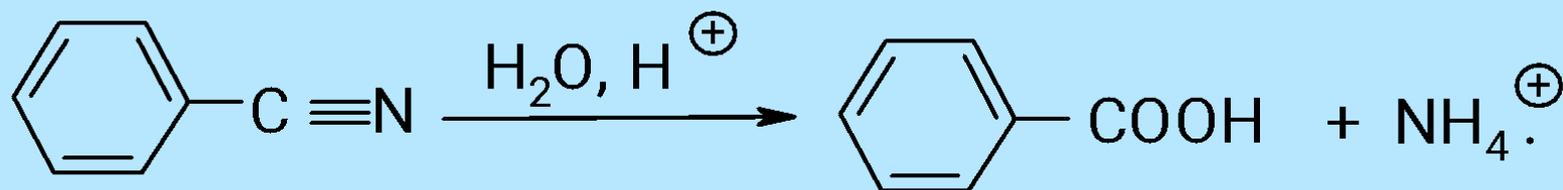
Характер действия металлической меди аналогичен, поскольку на ее поверхности всегда имеется некоторое количество ионов Cu^\oplus . Замещение диазогруппы на I^\ominus не требует применения меди Cu^\oplus или порошка меди, поскольку сам иодид-ион вызывает разложение diaзониевой соли

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Замещение на CN, синтез карбоновых кислот



Áâí çî í èòðèè

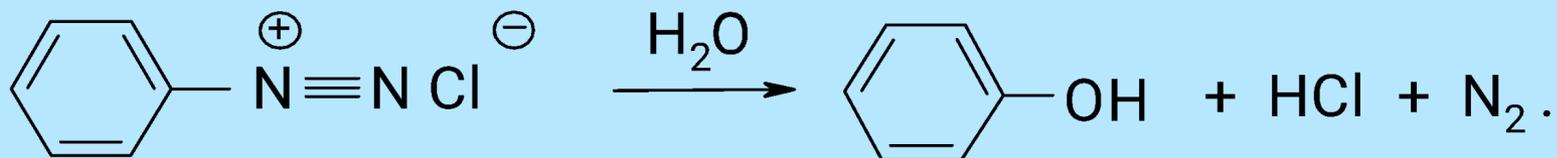


Áâí çî éí àÿ èèñèî òà

Таким образом, нитросоединения можно превращать в карбоновые кислоты

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Замещение на OH

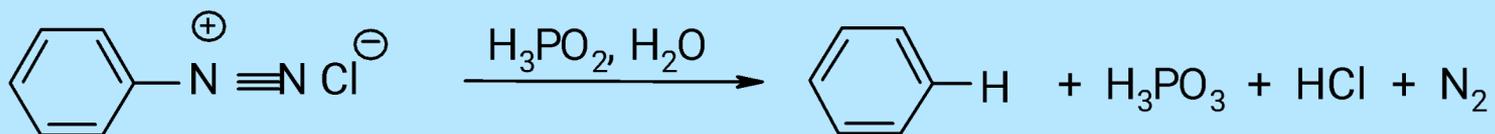


Эта реакция медленно протекает даже в ледяном растворе, и это является причиной, по которой соли диазония надо использовать сразу после их приготовления. При повышенной температуре эта реакция становится главной

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Замещение на Н

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



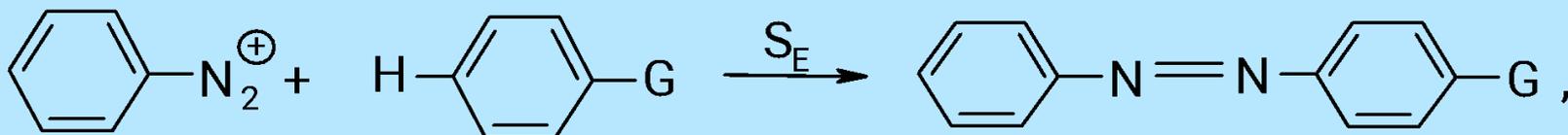
С помощью этой реакции можно удалять из кольца группу - NH_2

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Реакции солей диазония без выделения азота.

Азосочетание

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



Дiazosотавляющая
соль диазония

Азосотавляющая

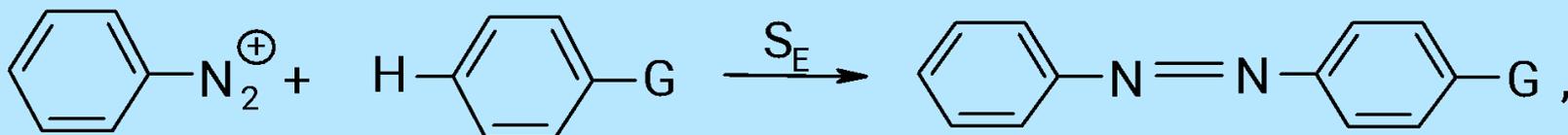
где G -электронодонорная группа: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Реакции солей диазония без выделения азота.

Азосочетание

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



Дiazosотавляющая
соль диазония

Азосотавляющая

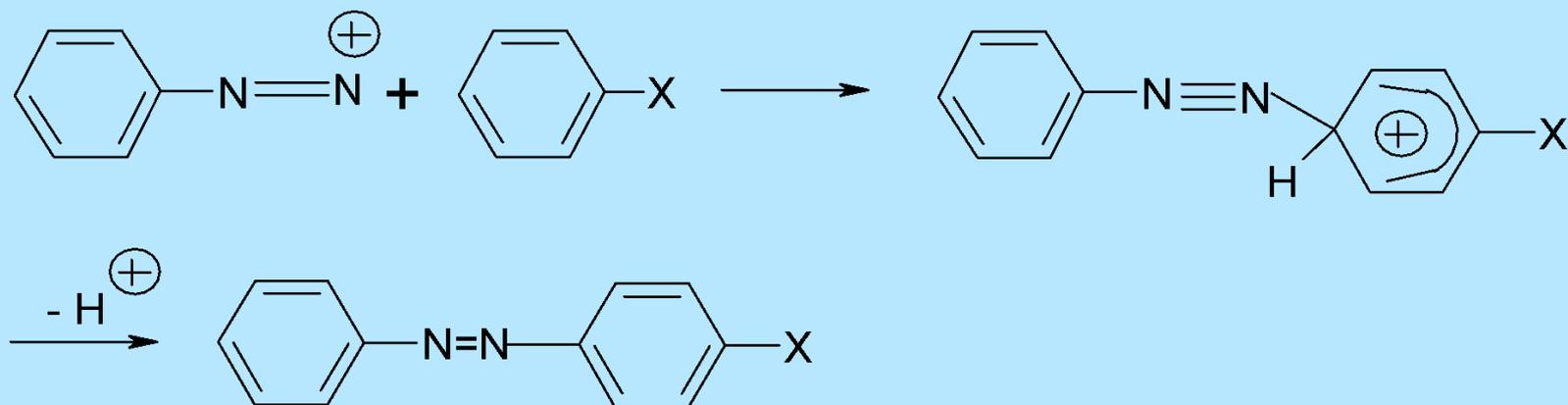
где G -электронодонорная группа: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$

Замещение обычно протекает в *п*-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

Реакции солей диазония без выделения азота.

Азосочетание

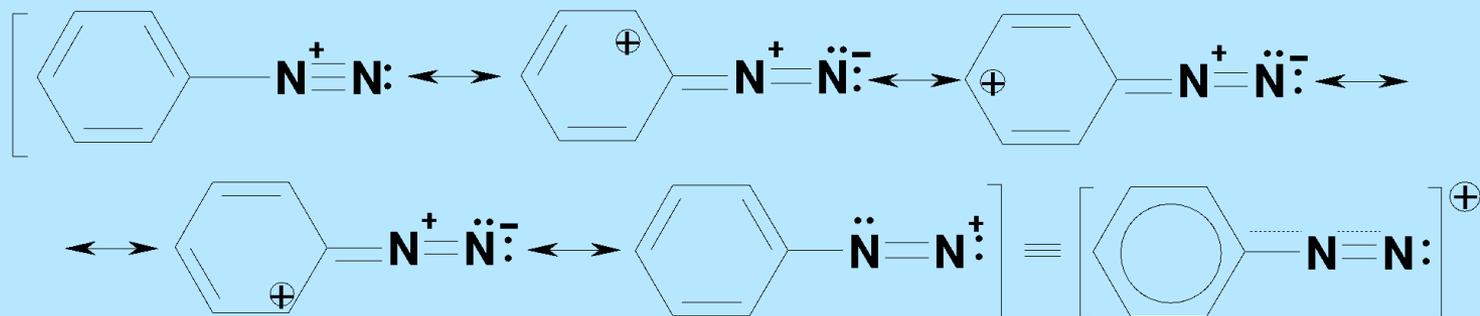
Поскольку положительный заряд в аренидиазониевом ионе делокализован по системе π-связей, включая ароматическое кольцо, то электрофильность такого катиона не велика. Вследствие этого ион аренидиазония может вступать в реакции электрофильного замещения только с соединениями, содержащими сильные электронодонорные заместители

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Реакции солей диазония без выделения азота.

Азосочетание

Диазоний-катион атакует азокомпонент крайним, а не четырехвалентным атомом азота, на котором должна быть сосредоточена большая часть положительного заряда диазогруппы. Во-первых, на крайнем атоме азота также имеется переданный по индукции от соседнего атома азота значительный дефицит электронной плотности, при этом одной из резонансных структур диазоний катиона является форма (E) с секстететом электронов на крайнем атоме азота (нитрен)



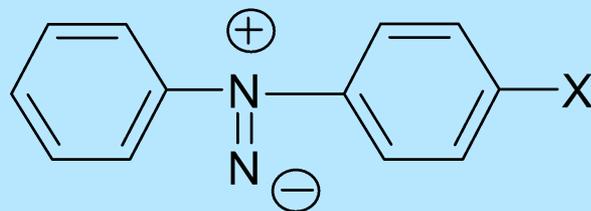
Предполагают, что оба атома азота несут приблизительно одинаковые положительные заряды

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

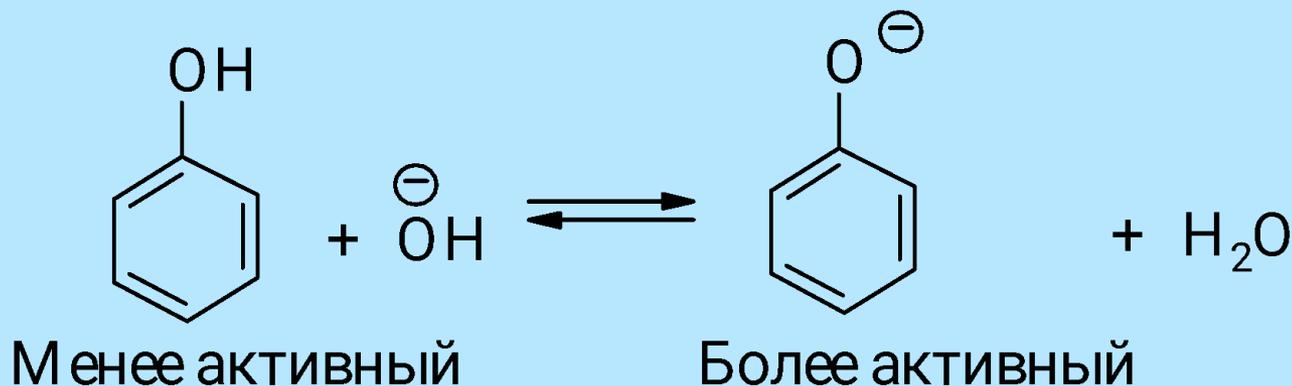


Обычно диазоний катион атакует пара-, а не орто-положение азокомпонента. Возможно это связано с тем, что в орто-положениях в большей степени сказывается – I – эффект заместителей типа N(CH₃)₂ и OCH₃, а также их экранирующее действие

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Сочетание с фенолами

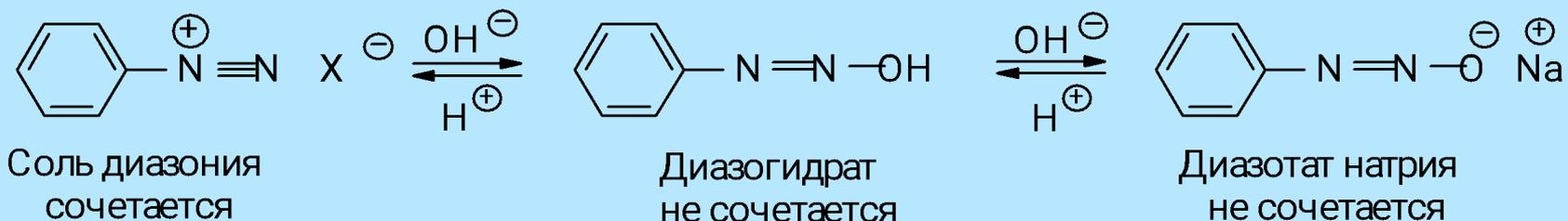
Сочетание с фенолами ведется в слабощелочной среде, при пониженной температуре. Фенол обладает заметно кислыми свойствами, в водном растворе он существует в равновесии с фенолят-ионом



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Сочетание с фенолами

Наличие полного отрицательного заряда делает заместитель бóльшим донором электронов. Чем больше щелочность среды, тем выше содержание фенолят-иона, тем выше скорость азосочетания. С другой стороны, в присутствии OH^- ион диазония существует в равновесии с неионизированным соединением. Это значит, что реакции азосочетания будет благоприятствовать низкая концентрация гидроксил-иона, т.е. кислая среда



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

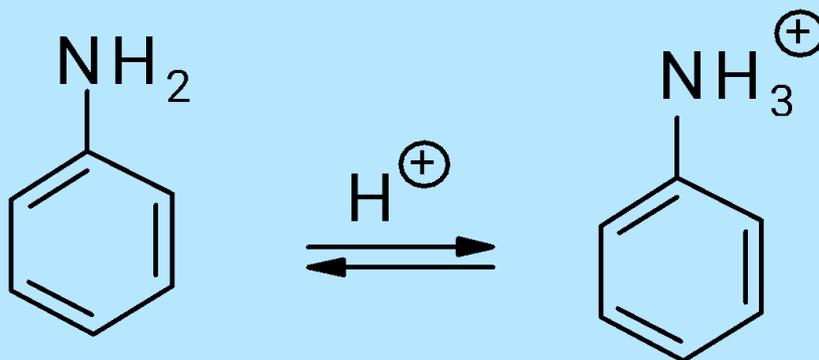
Сочетание с фенолами

Условия, при которых протекает реакция сочетания с фенолами являются компромиссными: раствор не должен быть слишком щелочным, чтобы концентрация диазотат-иона не стала слишком высокой, и не должен быть слишком кислым, чтобы концентрация фенолят-иона была достаточной для успешного протекания реакции, т.е. поддерживается слабощелочная среда

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



Амин сочетается

Ион аммония
не сочетается

В качестве азосоставляющей может быть использовано только ароматическое соединение, содержащее сильный донорный заместитель – амино, гидрокси, в некоторых случаях – алкоксигруппу.

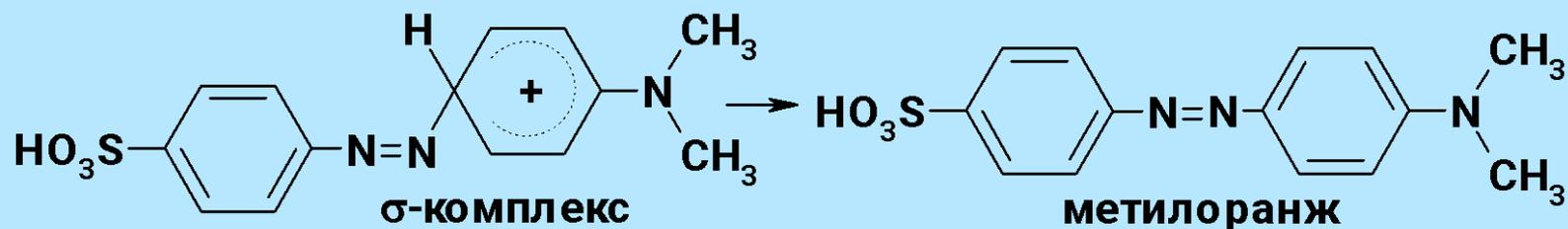
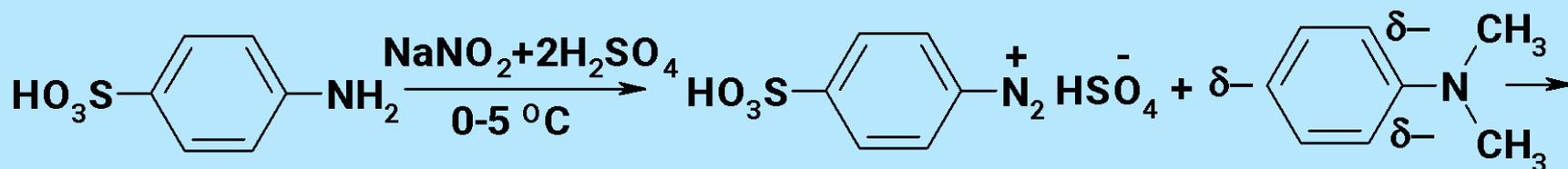
Реакция происходит почти исключительно в *пара*-положение; если оно занято, то в *орто*-положение



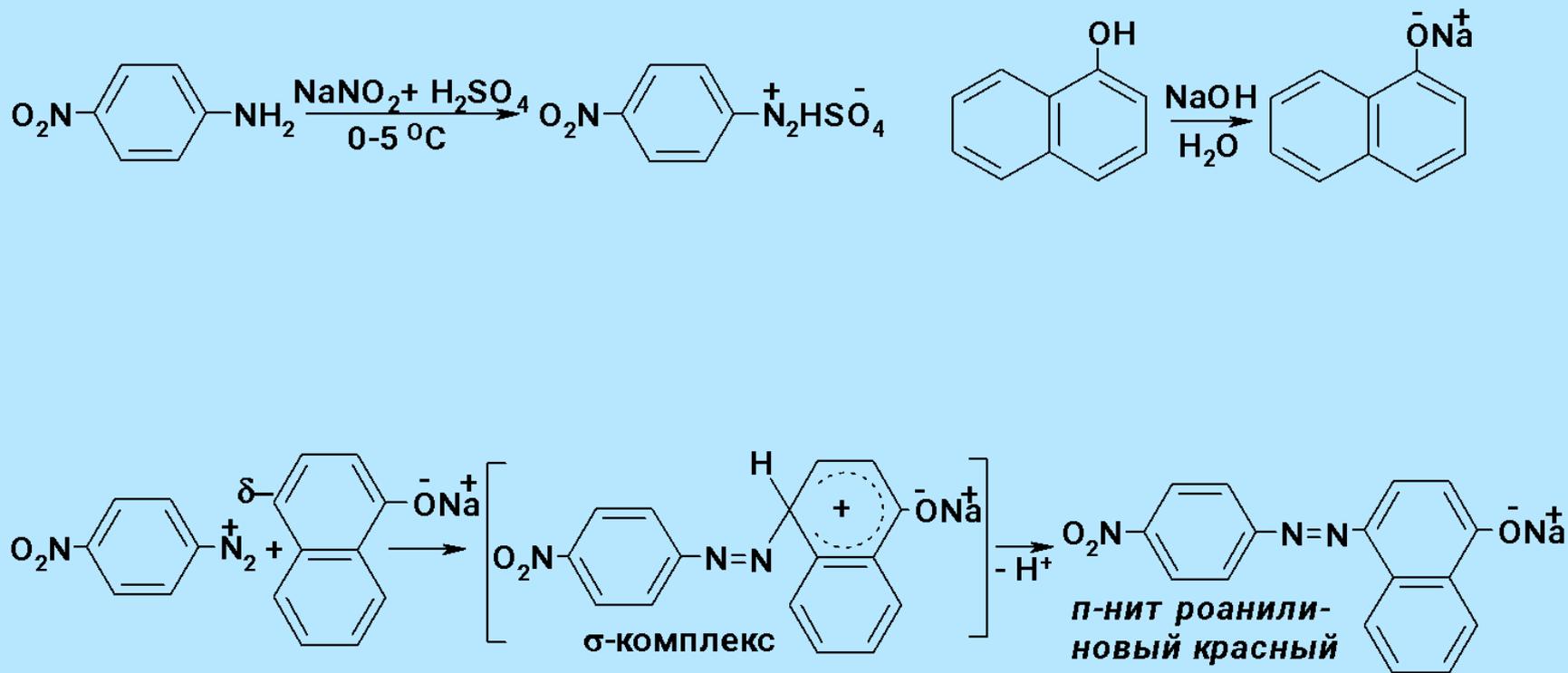
пронтозил(красный стрептоцид) -
моноазокраситель

Герхард Домагк – нобелевская премия
по физиологии и медицине, 1939 г

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ



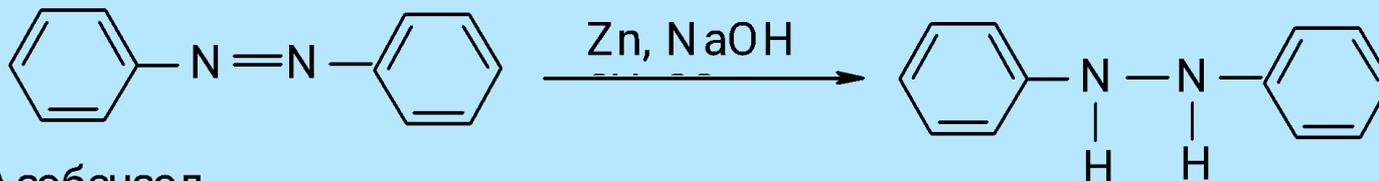
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ



ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Восстановление азосоединений

Щелочное восстановление азосоединений в мягких условиях превращает его в гидразосоединение



Азобензол
оранжево красный

Гидразобензол
слабо окрашенный

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. СОЛИ ДИАЗОНИЯ

Восстановление азосоединений

Действием более сильных восстановителей азокраситель расщепляется по связи $-N=N-$. Эта реакция приводит к образованию двух аминов. Она очень полезна при определении структуры азосоединений

