

Ароматические азотсодержащие соединения

Ароматические амины.

Анилин

- Производные аммиака в которых атом водорода замещен на арильный или алкильный радикал

Ароматические амины классифицируют на:

- 1) Чистоароматические (содержат только ароматические радикалы)
- 2) Смешанные или жирно-ароматические (у атома азота находятся и ароматический и алифатический радикал)

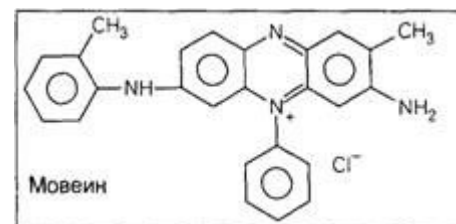


Николай Николаевич Зинин



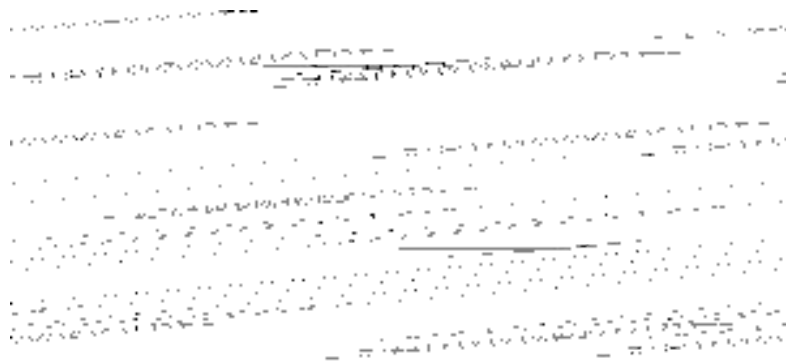
История открытия

- Впервые **анилин** был получен в **1826** году при перегонке индиго с известью немецким химиком **Отто Унфердорбеном**, который дал ему название «кристаллин»
- В **1834** году **Фридрих Фердинанд Рунге** обнаружил анилин в каменноугольной смоле и назвал «кианолом»
- В **1840** году **Юлий Фрицше** получил анилин нагреванием индиго с раствором KOH и назвал его «анилином»
- В **1842** году **Николай Зинин** получил анилин восстановлением нитробензола действием $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ и назвал его «бензидамом».
- В **1843** году **Август Вильгельм Гофман** установил идентичность всех перечисленных соединений.
- Промышленное производство фиолетового красителя мовеина на основе анилина началось в 1856 году.

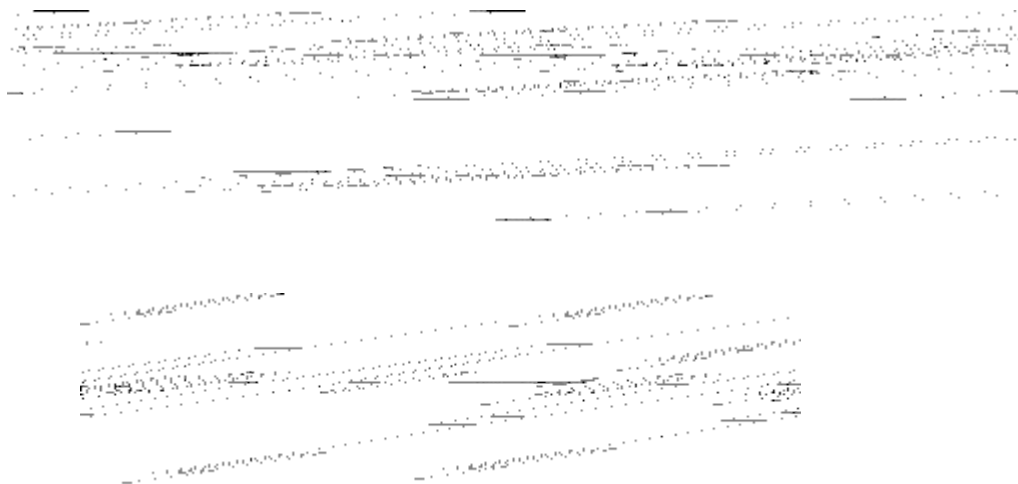


Получение

1. Восстановление нитросоединений. В качестве восстановителей нитросоединений используют различные реагенты: $H_2/Pt, Pd, Ni$; Sn/HCl ; $SnCl_2/HCl$; Fe/HCl ; Fe/H_2O и др. Применение в качестве восстановителя полисульфида натрия позволяет восстановить одну нитрогруппу в полинитроаренах

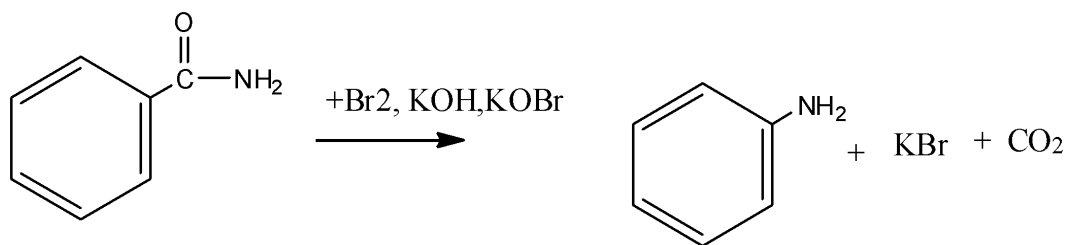


- 2. Из ароматических галогенпроизводных

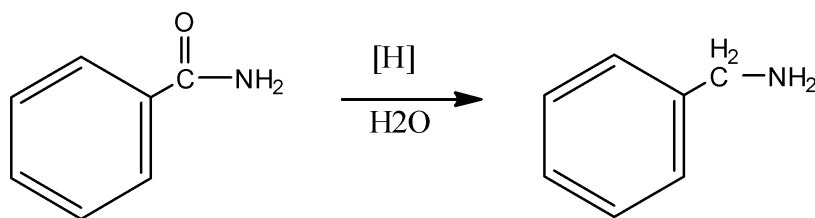


- 3. Из амидов ароматических карбоновых

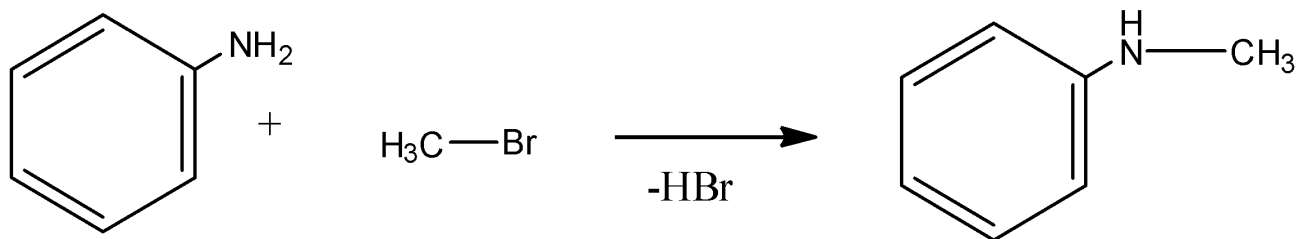
Расщепление
Гофмана
кислот



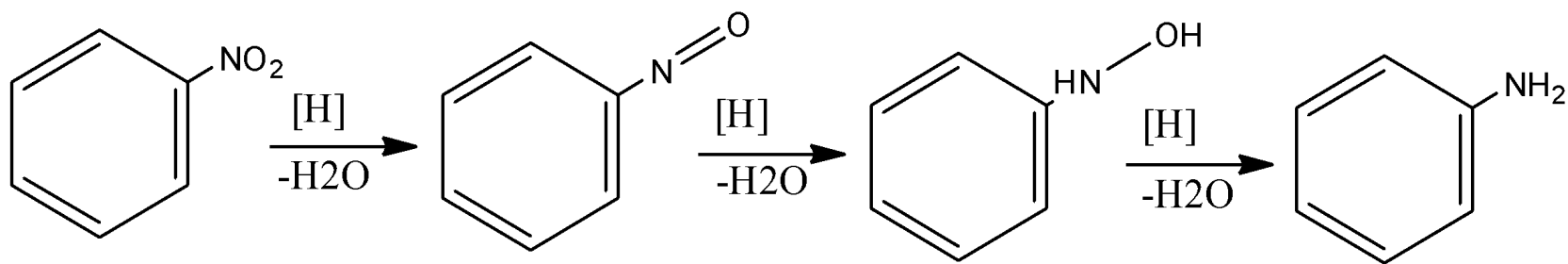
Восстановлен
ие



• 4. Синтез Гофмана

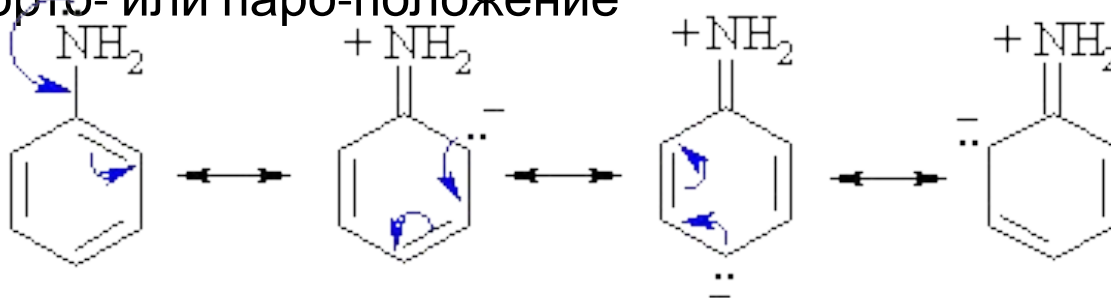
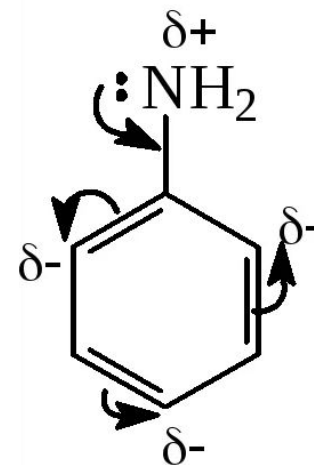


• 5. Реакция Зинина



Особенности строения

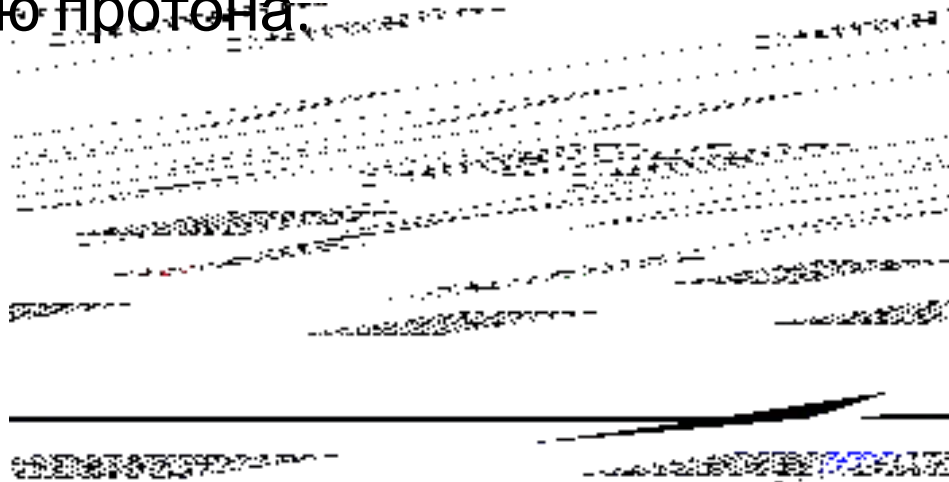
- Для анилина характерны реакции как по **аминогруппе**, так и по **ароматическому кольцу**.
- Особенности этих реакций обусловлены взаимным влиянием атомов.
- С одной стороны, **бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы** по сравнению с алифатическими аминами и даже с аммиаком.
- С другой стороны, под влиянием аминогруппы **бензольное кольцо становится более активным** в реакциях замещения, чем бензол.
- NH_2 - группа является заместителем первого рода, она облегчает протекание реакций электрофильного замещения водорода в кольце и ориентирует следующий заместитель в орто- или пара-положение



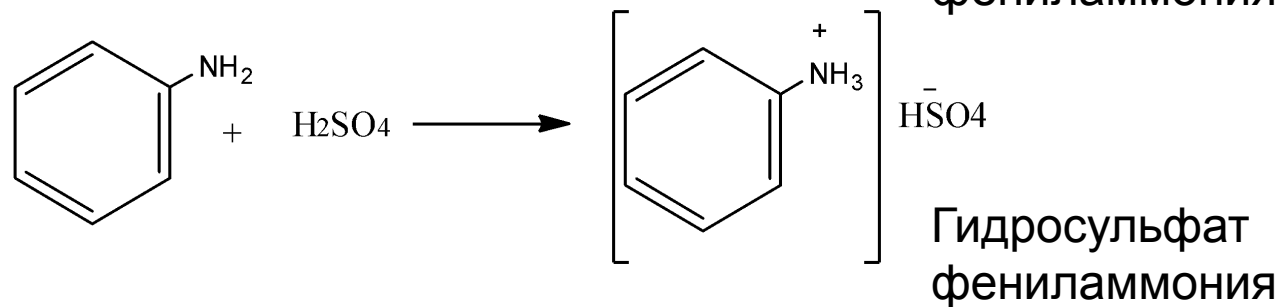
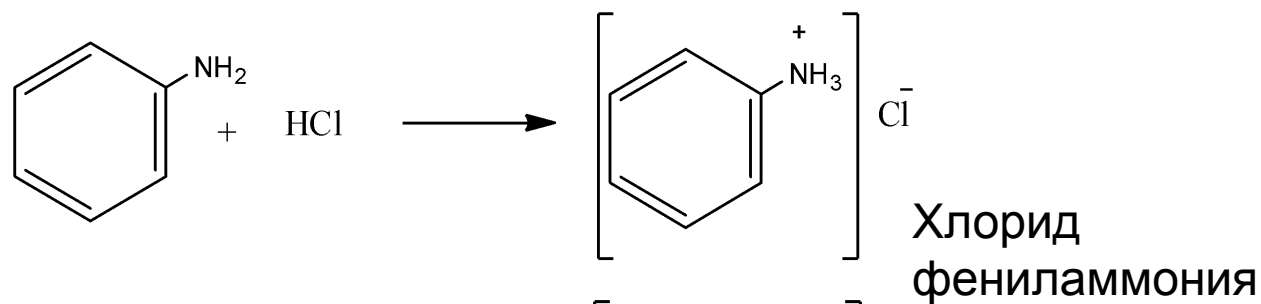
Химические свойства

- 1. Кислотно-основные свойства

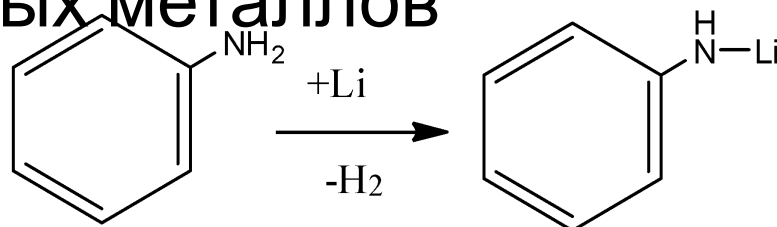
Ароматические амины **менее сильные основания**, чем аммиак и алкиламины. Делокализация неподеленной электронной пары по бензольному кольцу уменьшает электронную плотность на атоме азота, и, следовательно, понижается способность к связыванию протона.



- Взаимодействие с минеральными кислотами

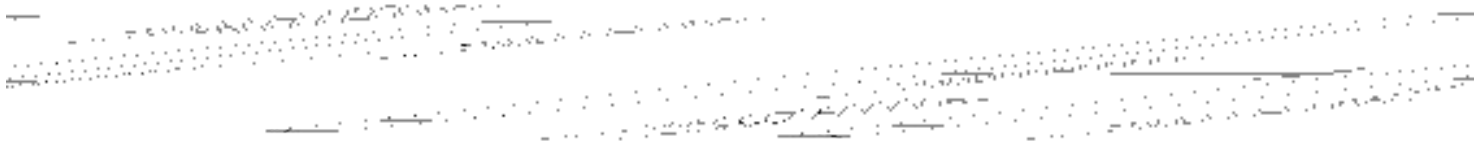


- Кислотные свойства выше, чем у алифатических аминов, но также слабые. Водород может замещаться при действии щелочных металлов



• 2. Реакции по амино-группе

• Алкилирование

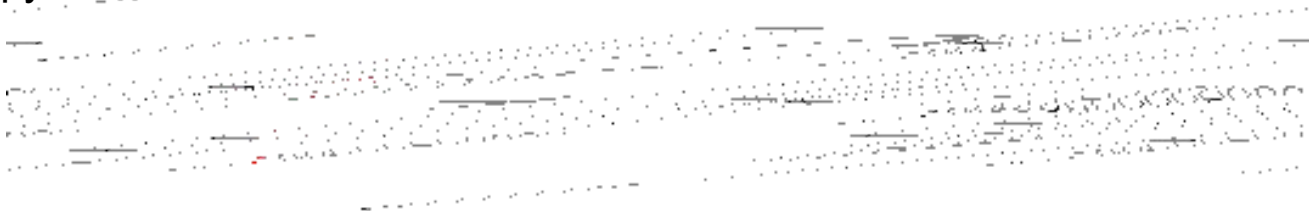


• Арилирование



• Ацилирование

Ацилирование карбоновыми кислотами и их производными (ангидридами, галогенангидридами, сложными эфирами) протекает по аминогруппе с образованием N-замещенных амидов карбоновых кислот. Реакцию ацилирования в некоторых случаях используют для дезактивации аминогруппы один из вариантов защиты аминогруппы



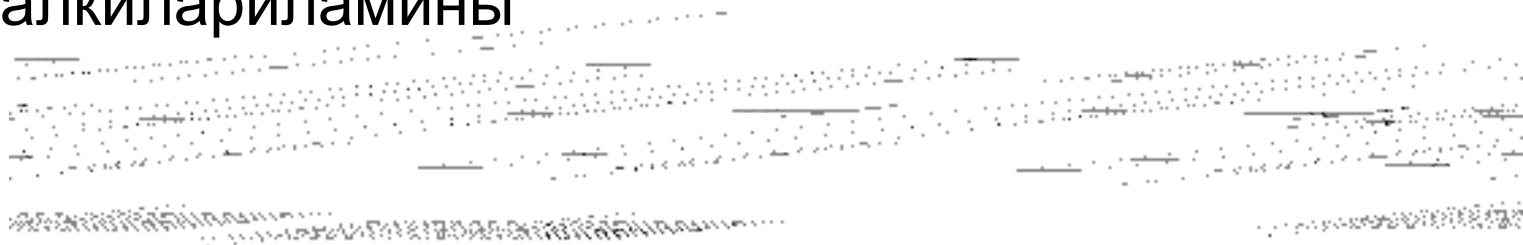
- Конденсация с карбонильными соединениями

- Реакция с азотистой кислотой

Реакция с азотистой кислотой – качественная реакция на первичные, вторичные и третичные ароматические амины. Неустойчивая азотистая кислота генерируется непосредственно в процессе реакции из нитрита натрия и сильной минеральной кислоты (серной, соляной). В кислой среде она дает ион нитрозония, который и является нитрозирующим агентом.

Первичные ароматические амины при действии азотной кислоты превращаются в **соли диазония**

- **Вторичные ароматические амины** нитрозируются с образованием **N-нитрозоаминов**. Ароматические N-нитрозоамины при действии минеральных кислот перегруппировываются в *п*-нитрозо-N-алкилариламины



- **Ароматические третичные амины** подвергаются электрофильному нитрозированию по пара-положению бензольного кольца

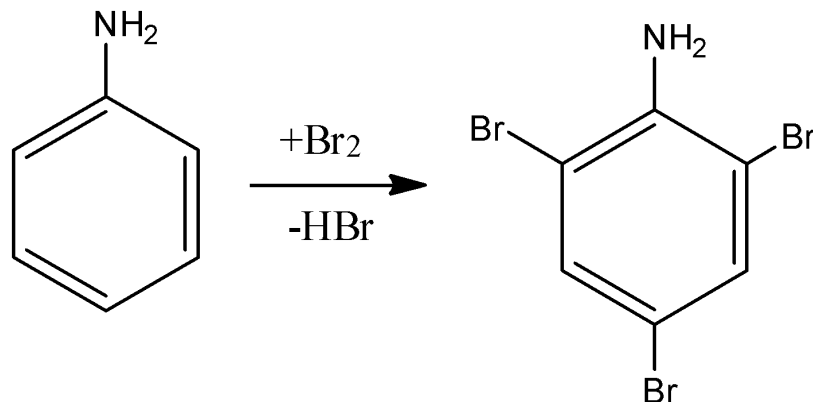


• 3. Реакции ароматического кольца

Аминогруппа, обладающая +M и -I эффектами (+M >> -I), **активирует бензольное кольцо** по отношению к электрофилам. Реакции электрофильного замещения в ариламинах протекают без катализатора, в мягких условиях и при действии даже слабых электрофилов

• **Галогенирование**

При действии молекулярного хлора и брома, независимо от их количеств реакция протекает сразу по всем свободным орто- и пара-положениям бензольного кольца ариламина



• Нитрование

Первичные и вторичные ариламины легко окисляются азотной кислотой, поэтому для получения нитрозамещенных ариламинов требуется защита аминогруппы. Третичные ароматические амины нитруются азотной кислотой, превращаясь в орто- и пара-нитроариламины

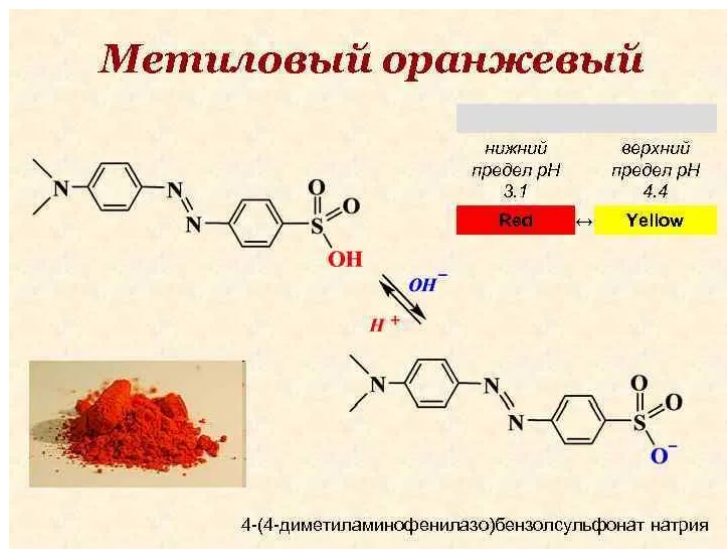


• Сульфирование

- Аминогруппа при действии конц. серной кислоты протонируется, а образующаяся аммониевая группа $-\text{NH}_3^+$ является электроноакцепторным заместителем, поэтому сульфирование в этих условиях протекает по мета-положениям бензольного кольца.
- Для получения орто- и пара-аминобензолсульфокислот используют «реакцию запекания»

• Азосочетание

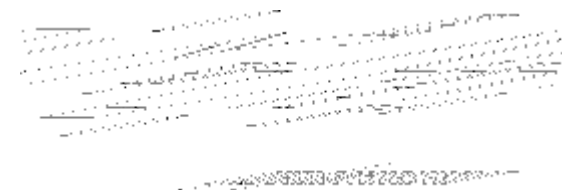
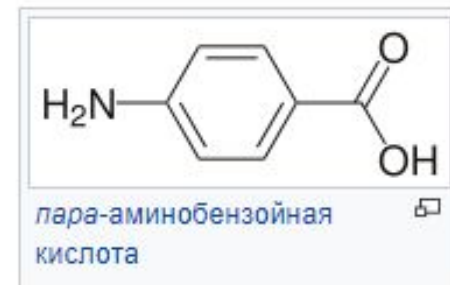
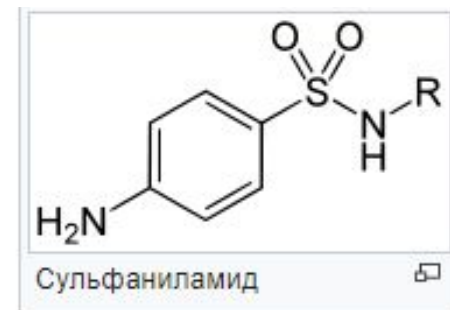
Ароматические амины вступают в реакцию азосочетания с солями диазония



Применение

- В мире основная часть производимого анилина используется для производства метилдиизоцианатов, используемых затем для производства полиуретанов. Анилин также используется при производстве искусственных каучуков, гербицидов и красителей (фиолетового красителя мовеина).
- В России он в основном применяется в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты)

Многие сульфониламиды обладают антибактериальной активностью (сульфаниламидные антибиотики). Например, сульфаметоксазол входит в состав широко используемого комбинированного антибиотика «Бисептол»



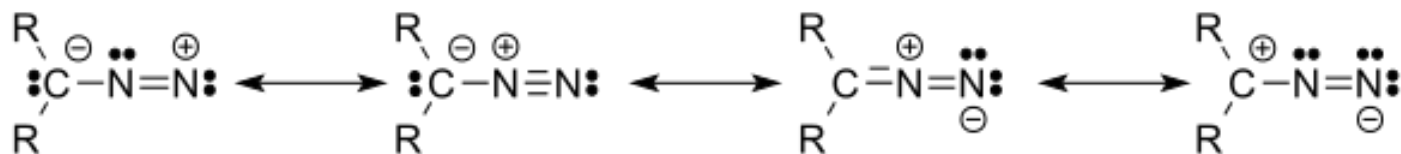
Токсикология



- Анилин ядовит. Оказывает негативное воздействие на центральную нервную систему. Кровеносный яд, вызывает кислородное голодание организма за счёт образования в крови метгемоглобина, гемолиза и дегенеративных изменений эритроцитов.
- В организм анилин проникает при дыхании, в виде паров, а также через кожу и слизистые оболочки. Всасывание через кожу усиливается при нагреве воздуха или приёме алкоголя.
- При лёгком отравлении анилином наблюдаются слабость, головокружение, головная боль, синюшность губ, ушных раковин и ногтей. При отравлениях средней тяжести также наблюдаются тошнота, рвота, иногда, шатающаяся походка, учащение пульса. Тяжёлые случаи отравления крайне редки

Дiazosоединения

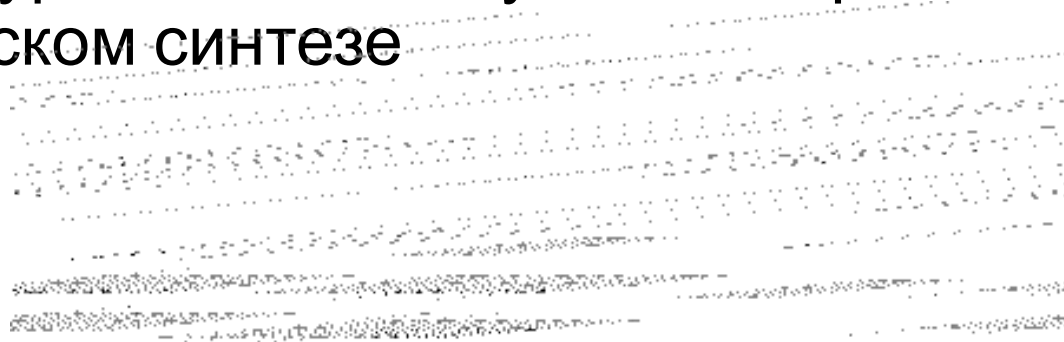
- Diazosоединения представляют собой органические молекулы, содержащие два связанных между собой атома азота, причем один из них не соединен с атомами других элементов.
- Связь N-N можно изобразить как в виде двойной, так и в виде тройной; атомы азота имеют sp-гибридизацию.
- Diazosоединения могут быть нейтральными молекулами либо катионами



- Примеры нейтральных (ковалентных) диазосоединений:



- В ароматическом ряду известны катионные формы диазосоединений (катионы диазония). Многие катионы арилдиазония устойчивы при температуре выше 0°C и успешно применяются в органическом синтезе



Получение

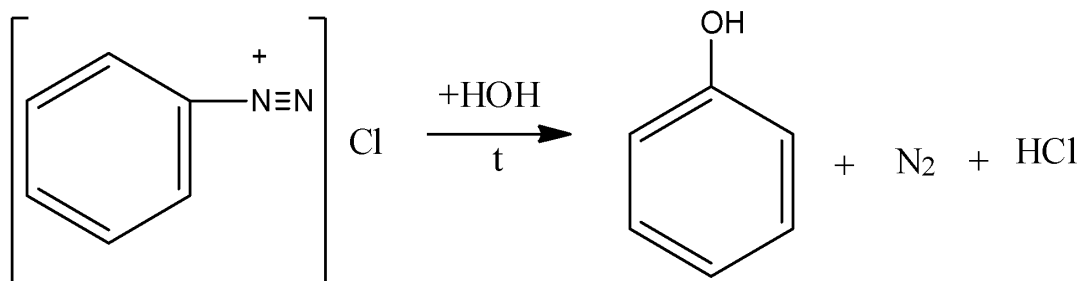
- Для получения ароматических солей диазония применяют **реакцию диазотирования (П. Грисс)**, которая представляет собой взаимодействие первичных ариламинов с азотистой кислотой в избытке сильной минеральной кислоты.

- В отдельных случаях применяют так называемый **метод обратного диазотирования**. Так, *p*-дiazобензол-сульфо кислоту получают, приливая щелочной раствор сульфаниловой кислоты и нитрита натрия к соляной кислоте.

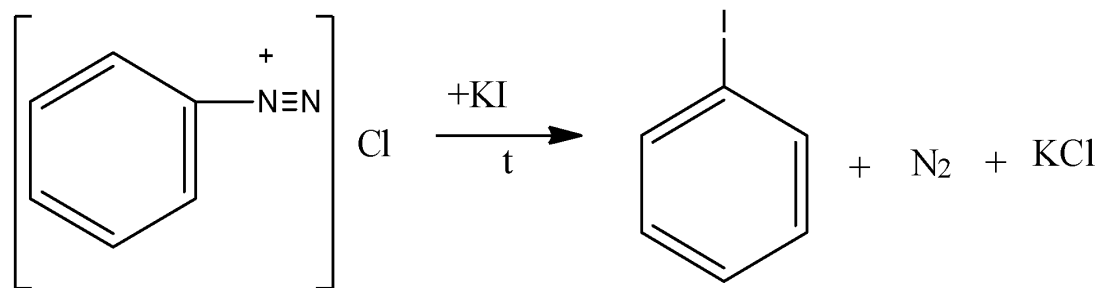
Химические свойства

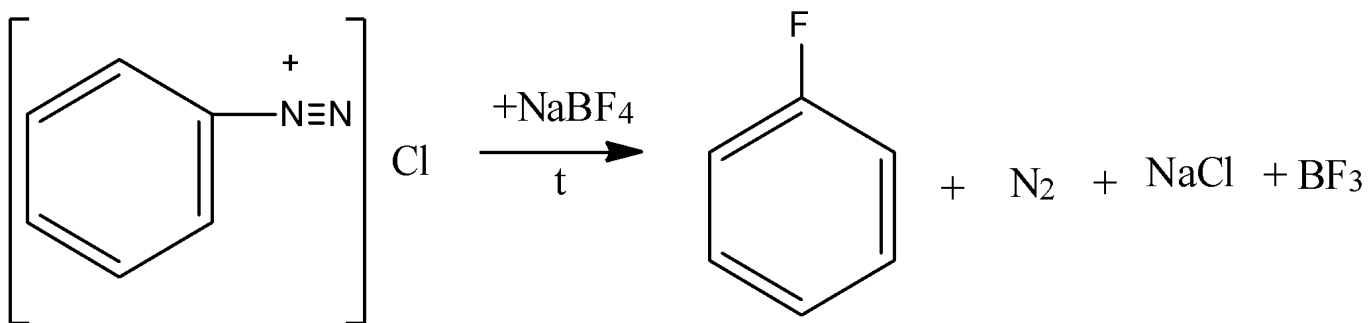
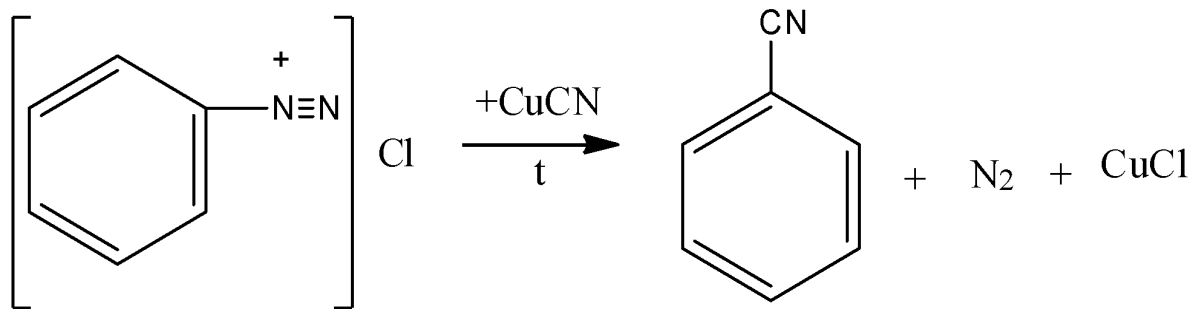
- 1. Реакции с выделением азота

- Нагревание растворов солей в присутствии минеральных кислот



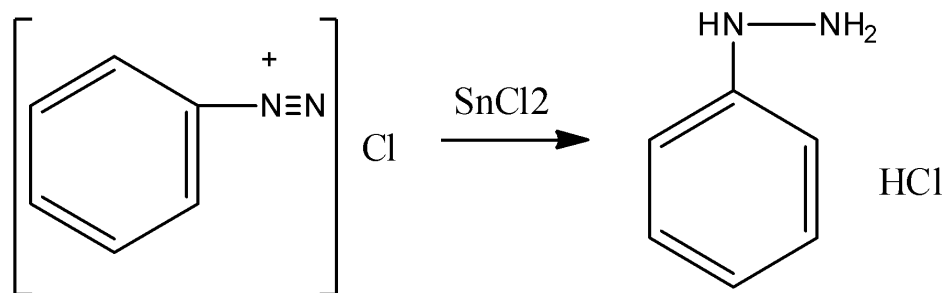
- Замещение диазогруппы





- **2. Реакции без выделения азота**

- **Восстановление** в кислой среде хлоридом олова или цинковой пылью. Эта реакция позволяет синтезировать арилгидразины, которые трудно получить другими методами



• Азосочетание

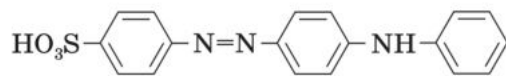
Реакция азосочетания представляет собой электрофильное замещение атома водорода, когда в качестве **электрофила выступает diazonium-ион**

Нуклеофильный реагент называют «**азосоставляющей**», электрофильный – «**diazosоставляющей**».

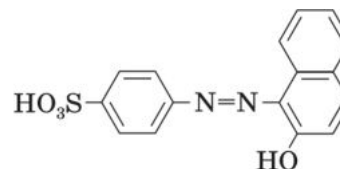
В качестве азосоставляющей чаще всего выступают фенолы (предпочтительно в форме фенолятов), ариламины, гетероциклы

diazosоставляющ
ая азосоставляющ
ая

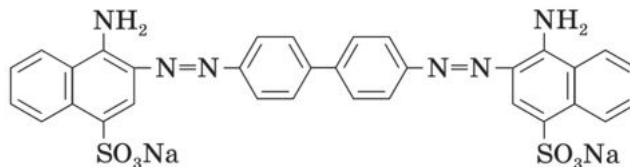
- Продукты реакции содержат -N=N-группу и называются **азосоединениями**, многие из них являются **азокрасителями**.
- Окраска вещества, обусловлена присутствием в молекуле **хромофора – диазогруппы** и ауксохромных групп, которые углубляют окраску и обеспечивают прочную связь с волокном (хлопком, шерстью и др.). К ним относятся группы -OH, -NR₂, -C≡N



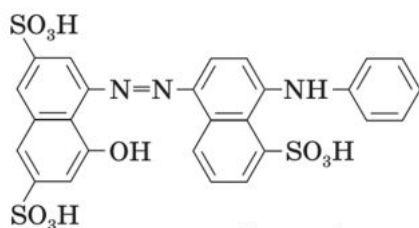
кислотный желтый метаниловый



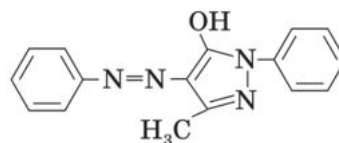
кислотный оранжевый



конго красный



кислотный синий



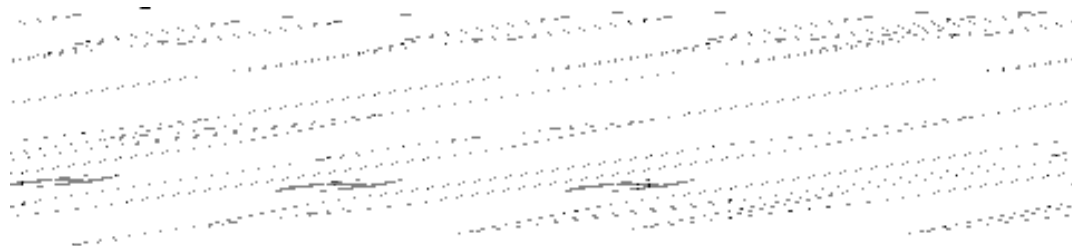
жирорастворимый
желтый



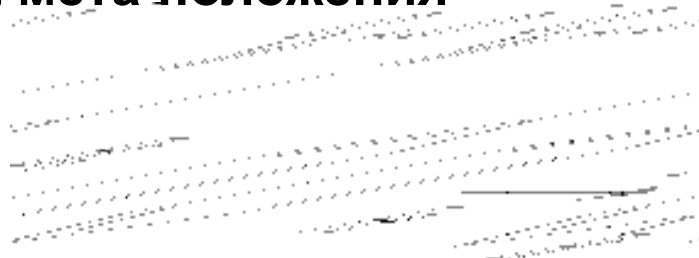
Нитроарены

- Нитроарены могут быть получены либо электрофильным замещением водорода, либо посредством нуклеофильного замещения функциональных групп (галогены, диазогруппа) в ароматическом кольце.
- В реакцию нуклеофильного замещения нитрогруппой легче всего вовлекается diazonиевая группа, а соли diaзония могут быть получены практически из любых ароматических аминов. Катализатором превращения служат ионы одновалентной меди

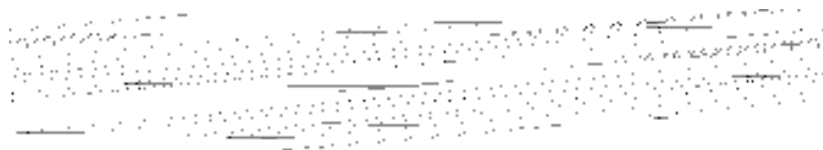
- Нитрогруппа, как сильный мезомерный акцептор, инициирует перераспределение электронной плотности в π-системе ароматического ядра.
- При этом **наибольший дефицит** электронной плотности создается на **орто- и пара-углеродных** атомах ароматического кольца



- Реакции электрофильного замещения протекают **значительно труднее**, чем в бензоле. Электрофильный реагент атакует, главным образом, **мета-положения**



- **Восстановление нитробензола.** В зависимости от условий ее проведения, позволяет получить целый ряд разнообразных продуктов



N-фенилгидроксиламин

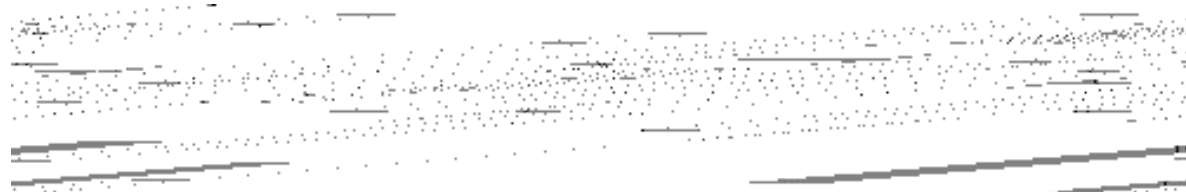


восстановлен
ие

окислени
е

Нитрозобензо
л

- При использовании более сильных восстановителей нитробензол в щелочной среде превращается в азобензол



азобензо
л



Общая схема восстановления нитроаренов в кислой и щелочной среде