

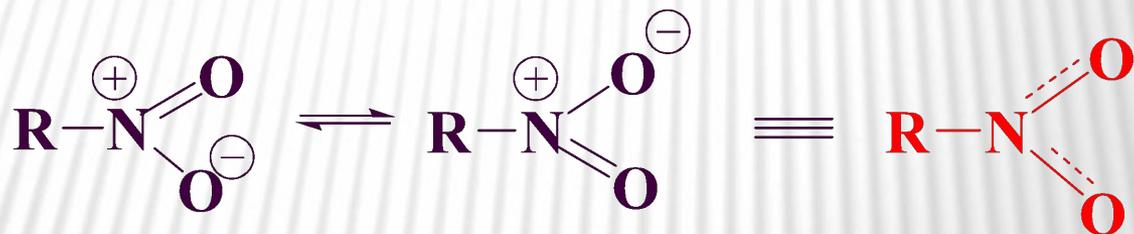
# **Азотсодержащие соединения**

---

**Лекция №13**

***Нитросоединения*** – это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппы  $\text{NO}_2$ .

## Строение нитрогруппы



# Способы получения нитросоединений

---

✓ Нитрование алканов

✓ Нитрование аренов

✓ Взаимодействие галогеналканов с нитритами  
(нуклеофильное замещение)

✓ Окисление первичных аминов



# Кислотные свойства нитросоединений

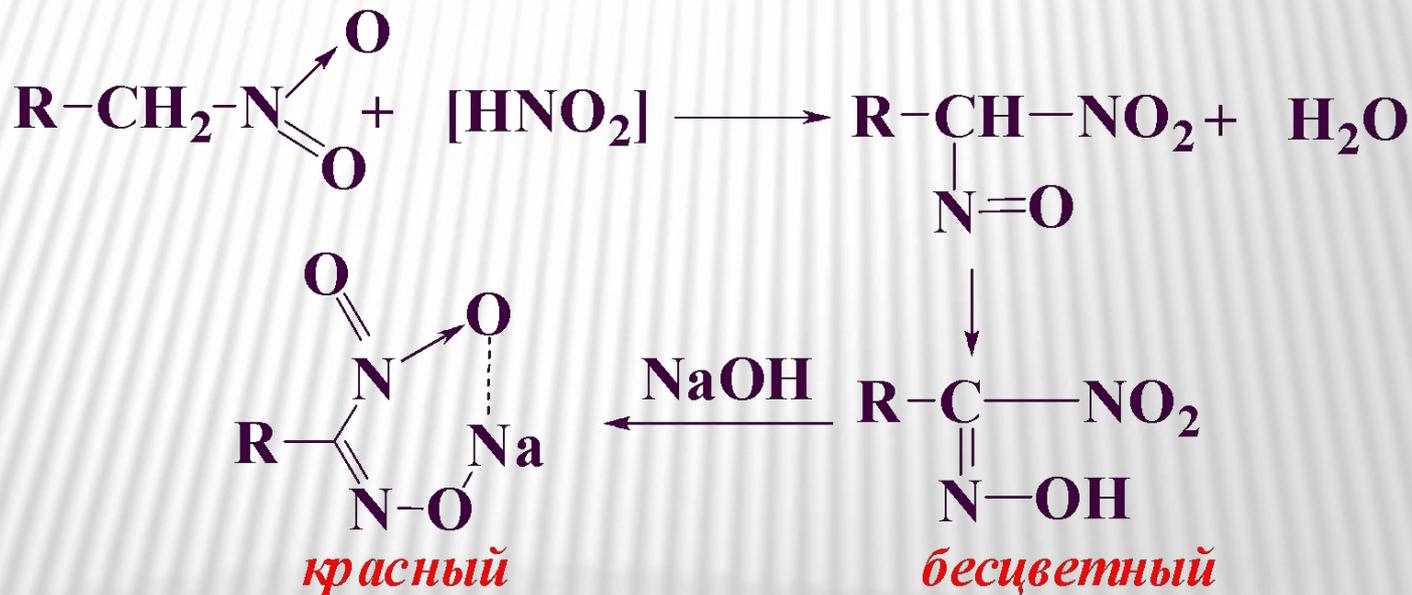
Первичные и вторичные нитросоединения являются СН-кислотами и в растворах щелочей образуют соли – **нитронаты**, которые при подкислении образуют *аци*-формы – **нитроновые кислоты**.



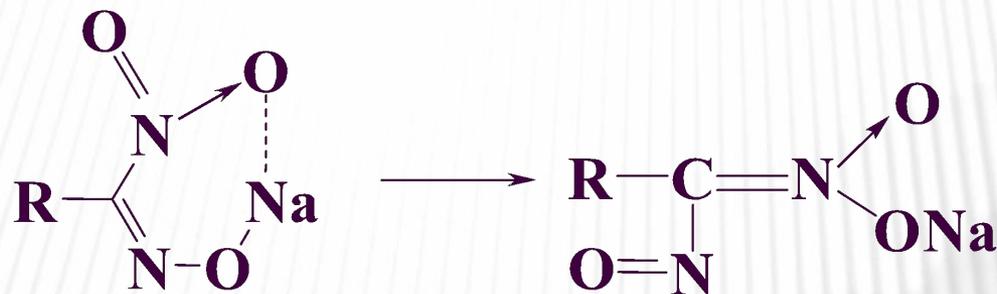
# Взаимодействие нитросоединений с азотистой кислотой (реакция Майера)

## ✓ Первичные нитросоединения

Образуют бесцветные нитроловые кислоты, которые при добавлении щелочи образуют окрашенные в кроваво-красный цвет соли щелочных металлов - **эритронитролаты**

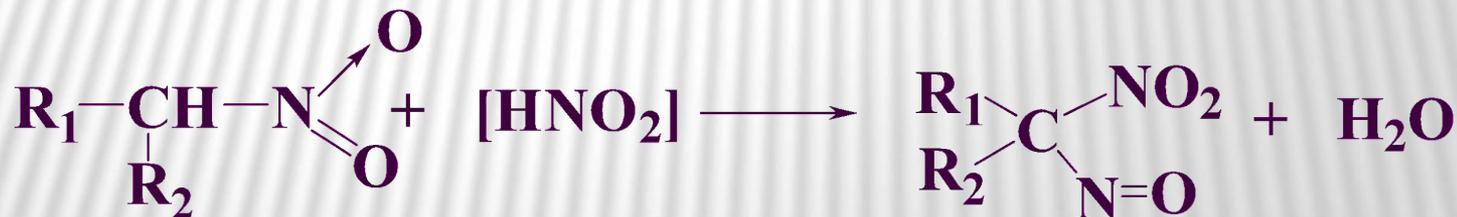


При нагревании эритронитролаты изомеризуются в бесцветные **лейконитролаты**



### ✓ Вторичные нитросоединения

Сначала появляется интенсивная синяя окраска, которая затем исчезает, и образуются бесцветные, нерастворимые **псевдонитролы**



### ✓ Третичные нитросоединения

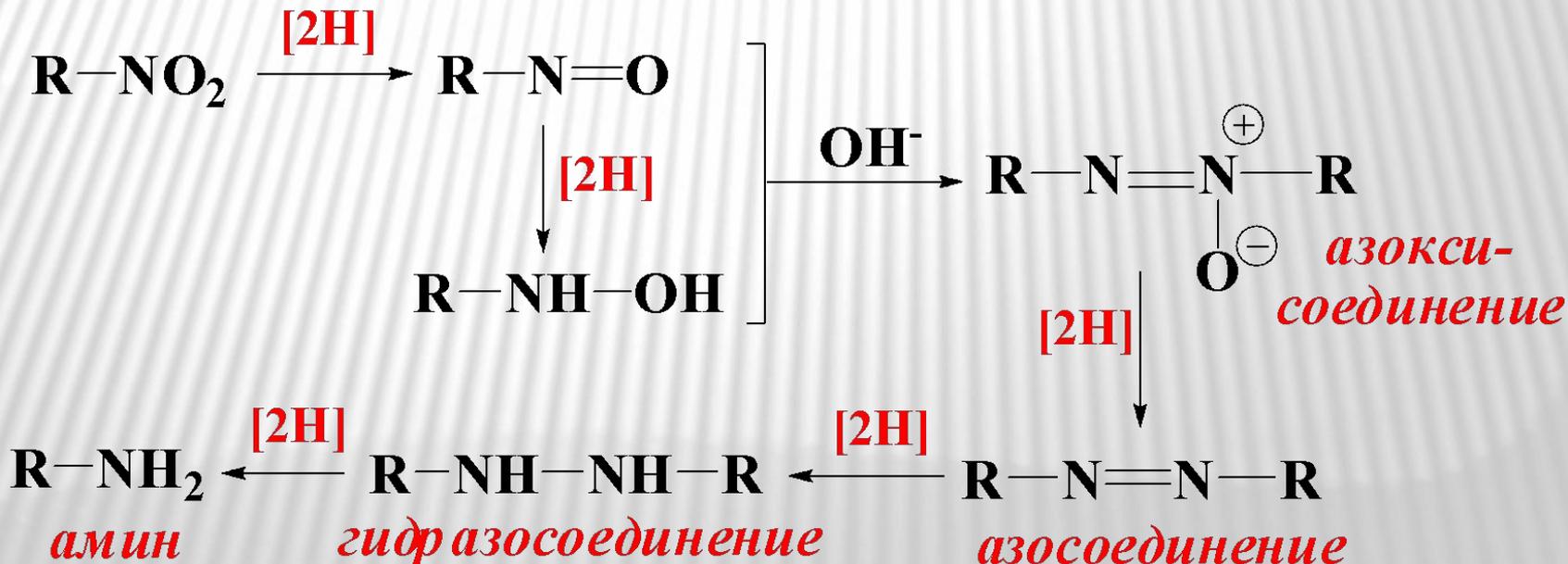
Не реагируют с азотистой кислотой

# Восстановление нитросоединений

## Восстановление в кислой среде



## Восстановление в щелочной среде



***Амины*** – это производные аммиака, в которых один или несколько атомов водорода замещены на углеводородные радикалы.

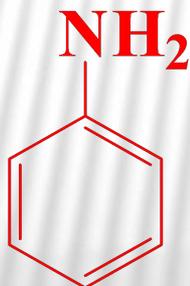
## АМИНЫ

### Природа радикала

алифатические



ароматические



*анилин*

### Количество радикалов

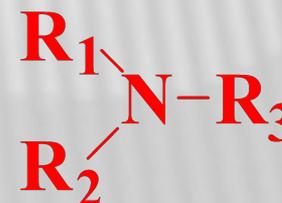
Первичные



Вторичные



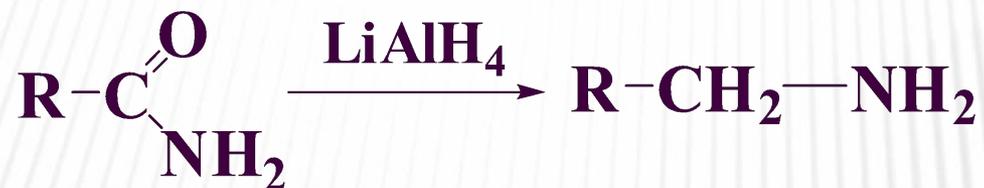
Третичные



# Способы получения аминов

---

## ✓ Восстановление амидов



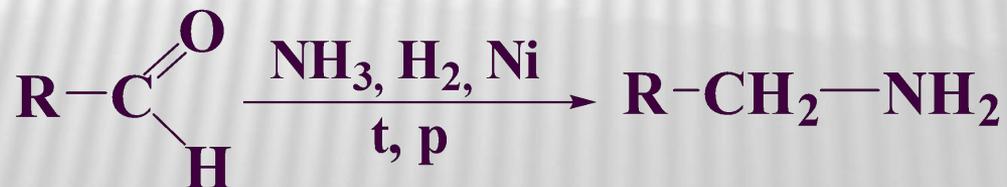
## ✓ Восстановление нитрилов



## ✓ Восстановление оксимов

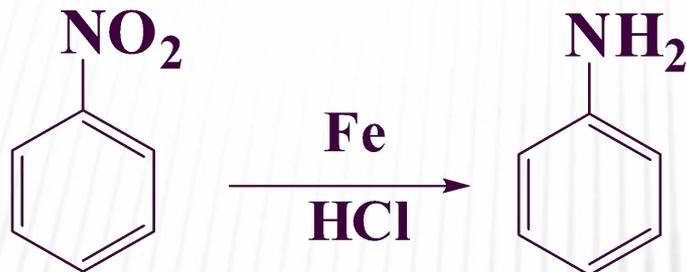


## ✓ Восстановительное аминирование

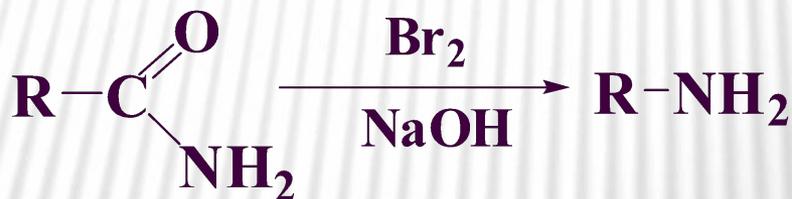


# Способы получения аминов

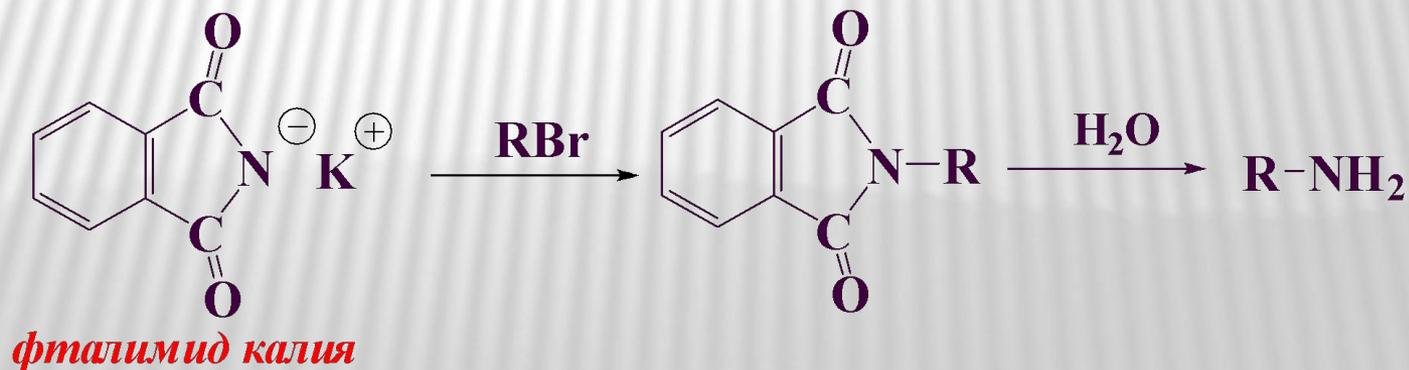
## ✓ Восстановление нитросоединений (реакция Зинина)



## ✓ Расщепление амидов по Гофману



## ✓ Реакция Габриэля

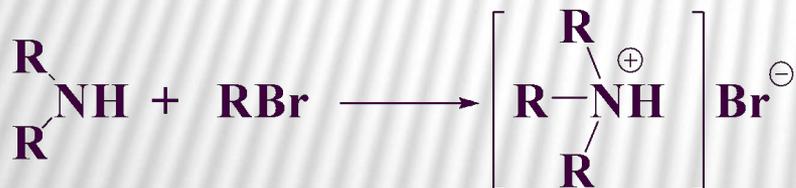


# Способы получения аминов

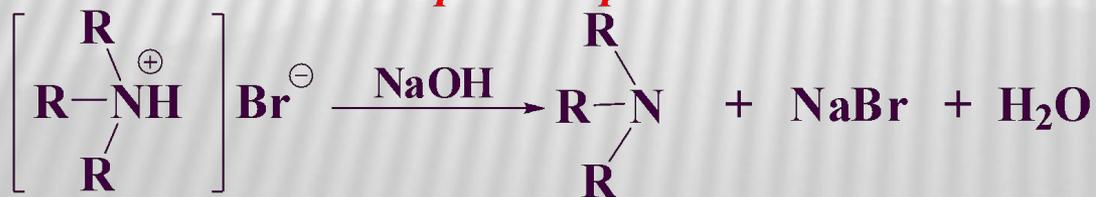
## Алкилирование аммиака



*бромид диалкиламмония*



*бромид триалкиламмония*



# Реакционные центры в аминах

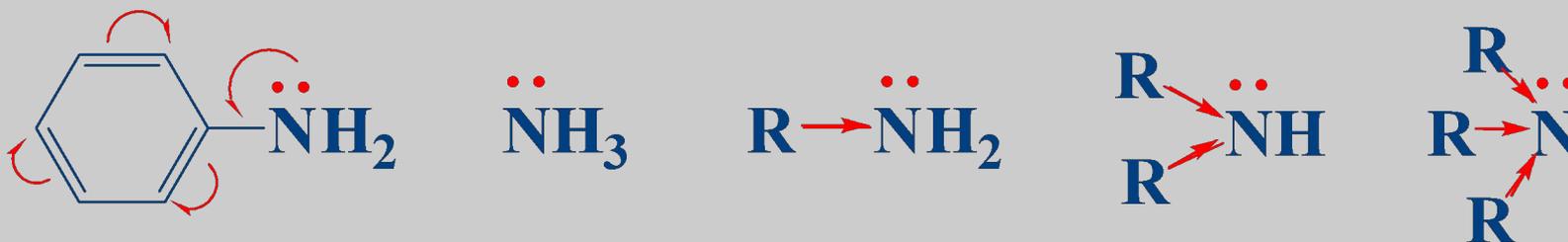
---

*n*-Основный и  
нуклеофильный центры

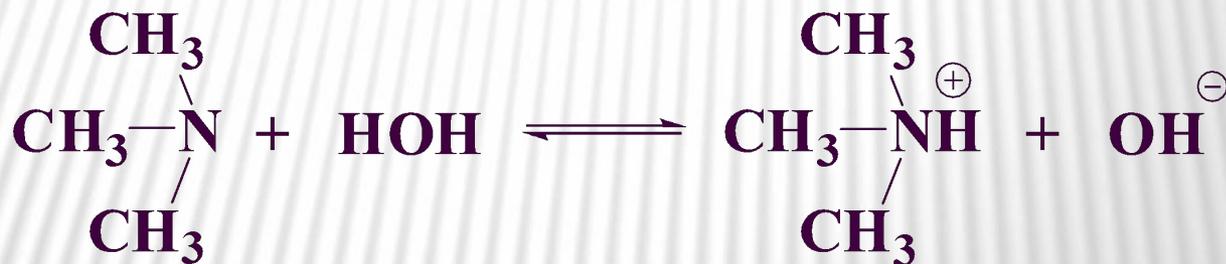


NH-кислотный центр

# Основные свойства аминов



Усиление основных свойств

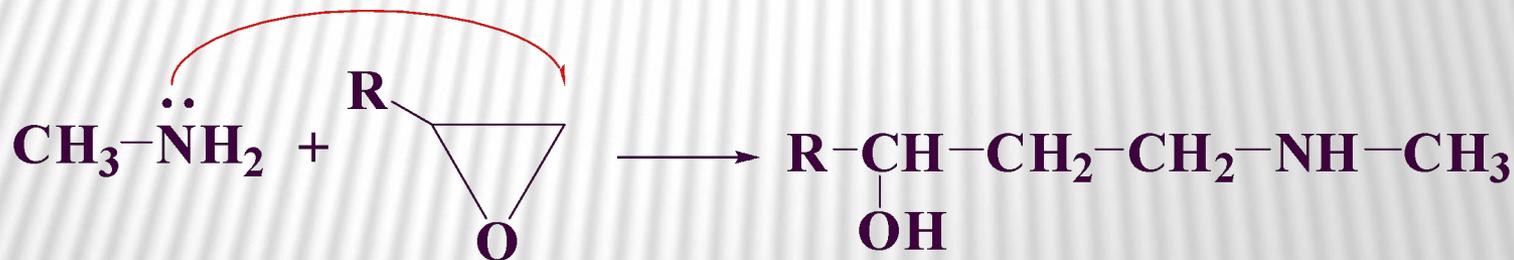


Взаимодействие с кислотами



# Нуклеофильные свойства аминов

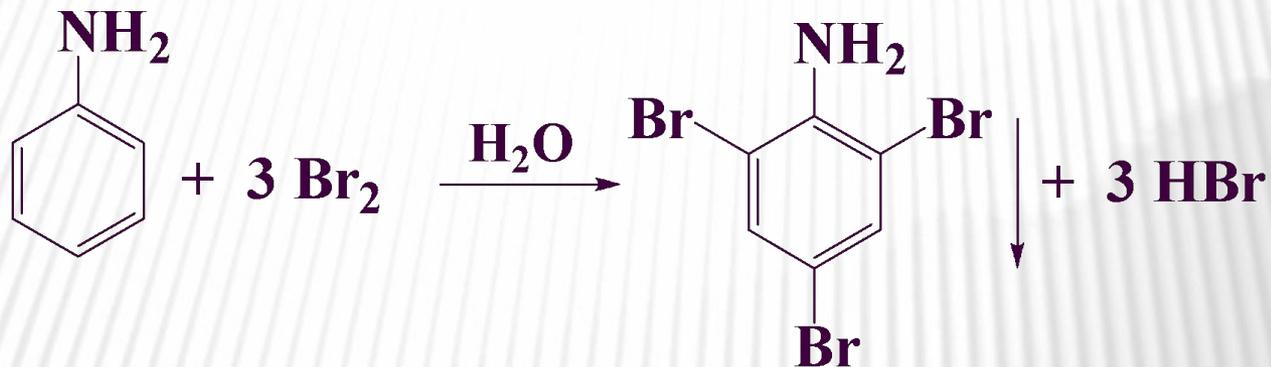
- ✓ Взаимодействие с алкилгалогенидами
- ✓ Взаимодействие с хлорангидридами
- ✓ Взаимодействие с карбонильными соединениями
- ✓ Взаимодействие с эпоксидами



**Правило Красуского:** в замещенных эпоксидах нуклеофильная атака происходит по наименее замещенному атому углерода эпоксидного цикла.

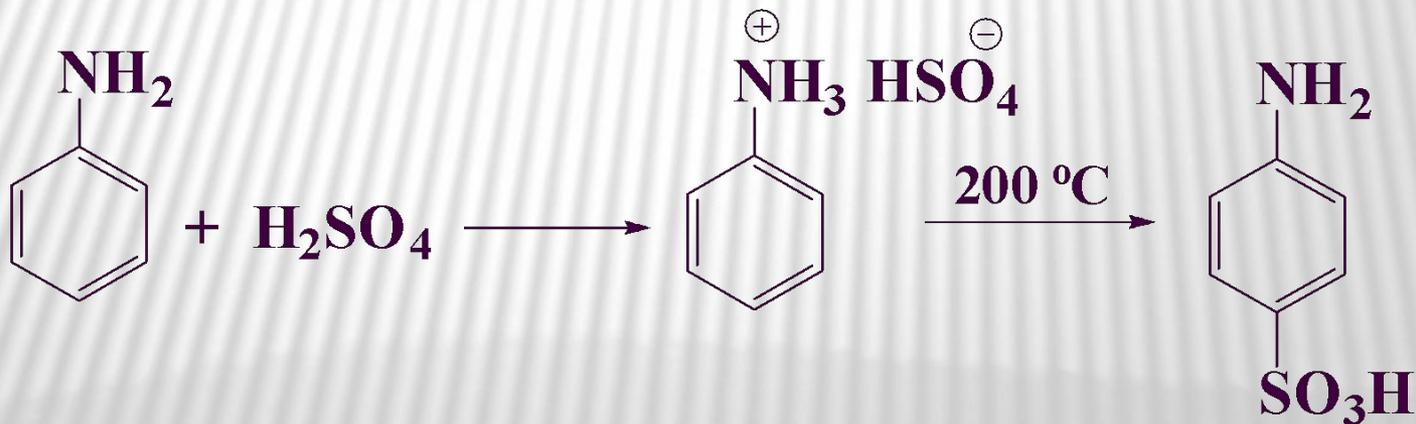
# Электрофильное замещение в ароматических аминах

## ✓ Галогенирование



*2,4,6-триброманилин*

## ✓ Сульфирование



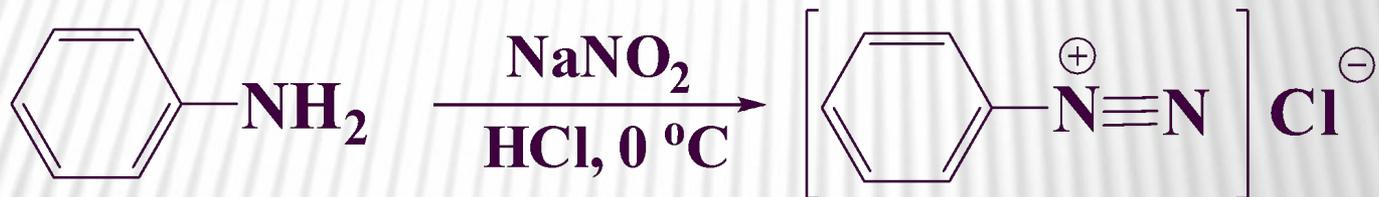
*сульфаниловая кислота*

# Реакции аминов с азотистой кислотой

## ✓ Первичные алифатические амины

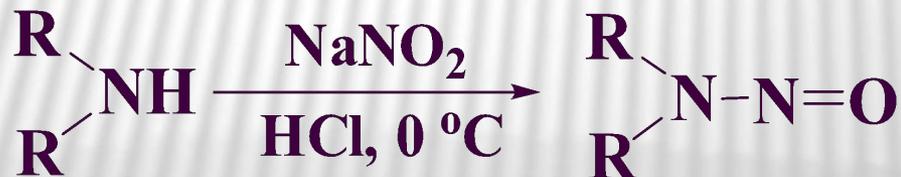


## ✓ Первичные ароматические амины



*фенилдиазоний хлорид*

## ✓ Вторичные алифатические и ароматические амины



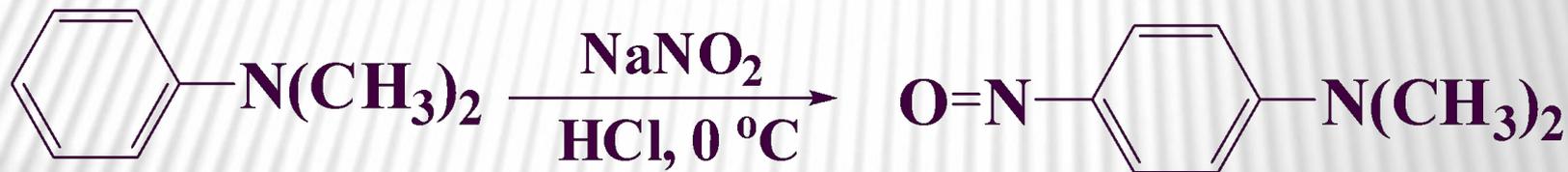
*N-нитрозодиалкиламин*

# Реакции аминов с азотистой кислотой

---

✓ Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не взаимодействуют

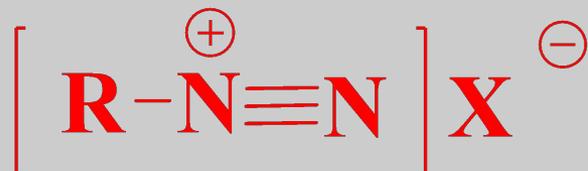
✓ Третичные ароматические амины



*N,N*-диметил-*p*-нитрозоанилин

# Диазо- и азосоединения

---

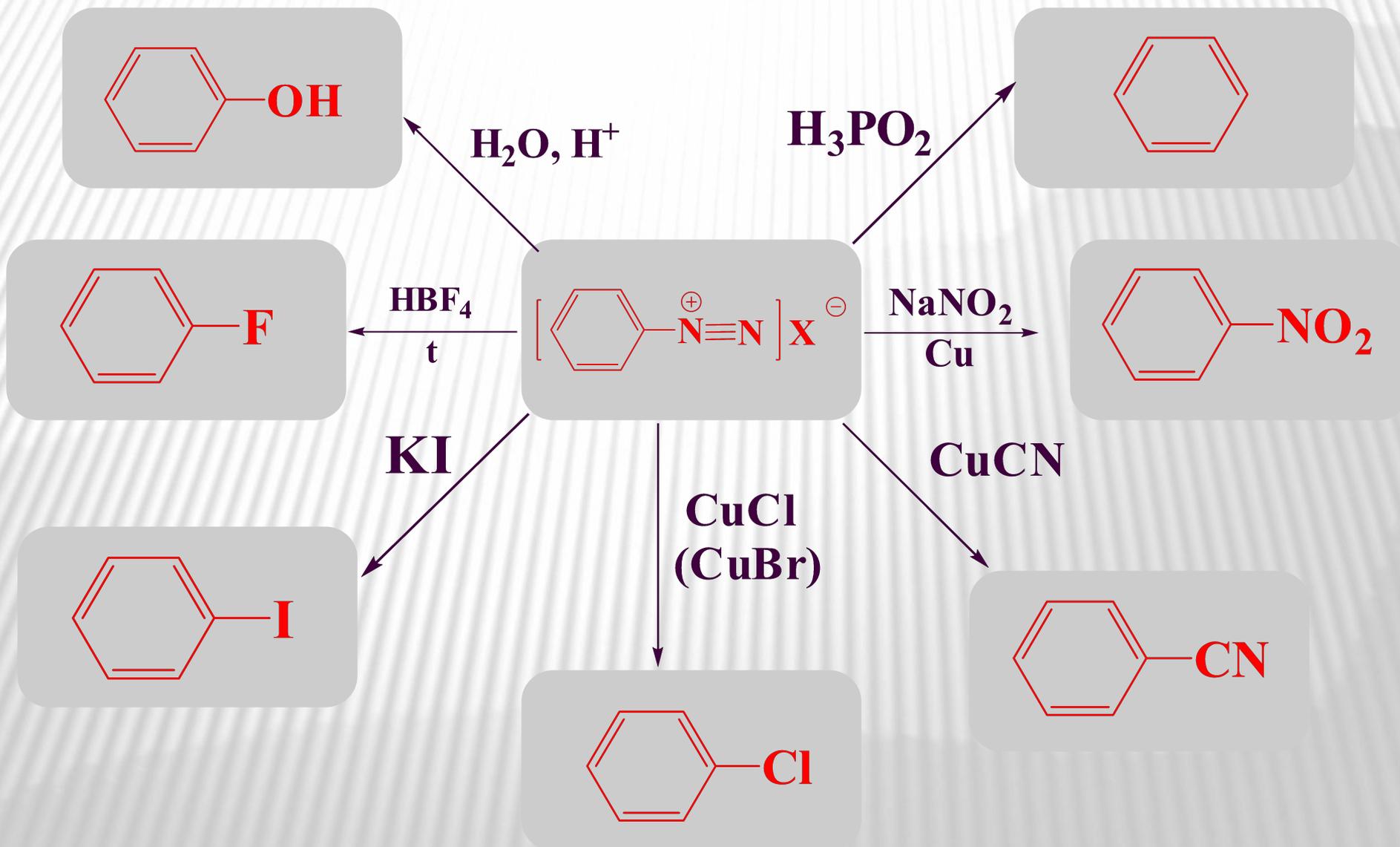


*Диазосоединение*



*Азосоединение*

# Реакции ароматических солей диазония с выделением азота



# Реакции ароматических солей диазония без выделения азота (азосочетание)

---



*Диазосоединения*

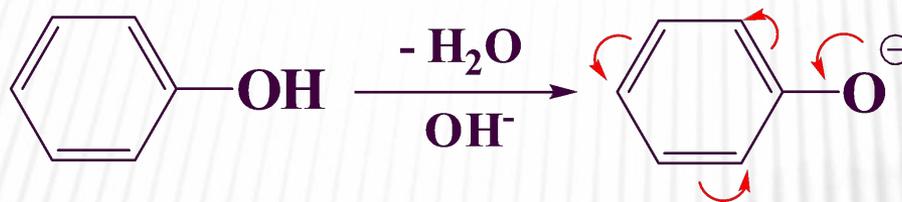
*Азосоединения*



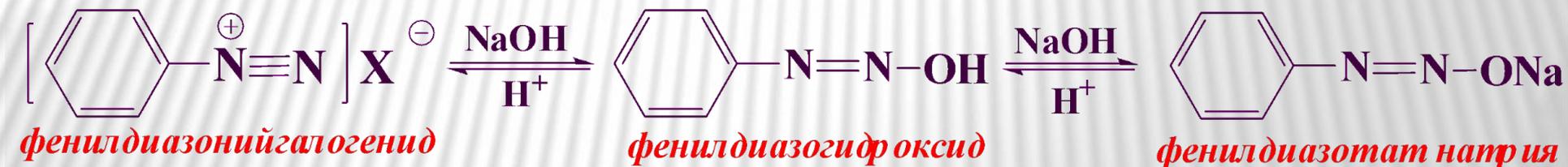
*Метилоранж (гелиантин)*

# Азосочетание с фенолами

- ✓ Сочетание с фенолами следует проводить при pH 8-10:



- ✓ Если pH >10, то соль диазония превращается в неактивный диазогидроксид:



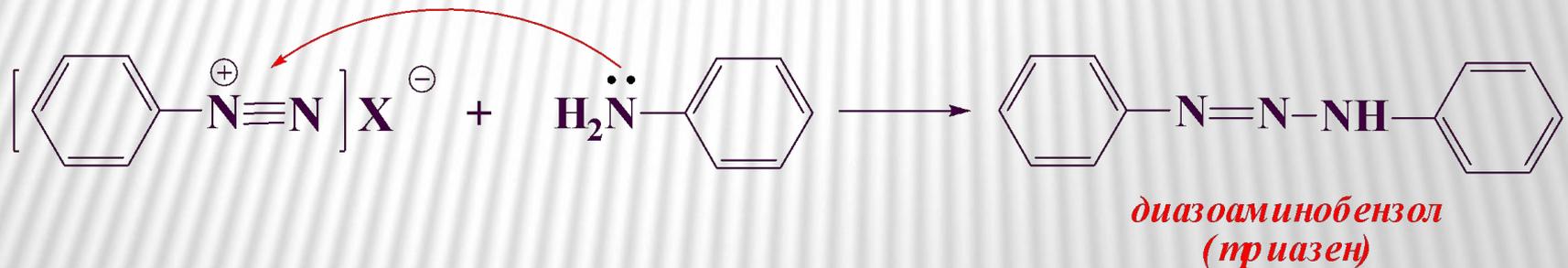
- ✓ Если pH 7-8, то ионизация фенолов низка, и скорость реакции азосочетания уменьшается.

# Азосочетание с аминами

✓ Сочетание с аминами следует проводить при рН 4-6:



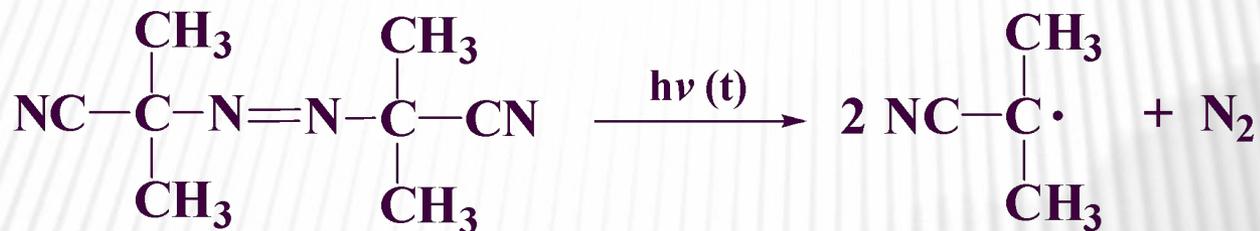
## Образование триазенов



В сильноокислой среде триазены распадаются или перегруппировываются в азосоединение.

# Азосоединения

## ✓ Фотохимический и термический распад



*АИБН*

## ✓ Окисление



## ✓ Восстановление

