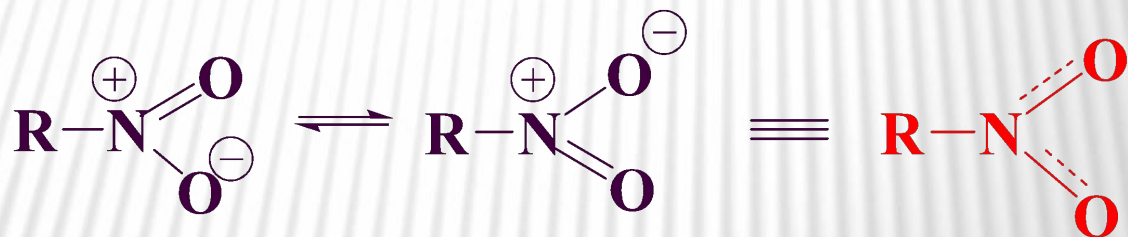


Азотсодержащие соединения

Лекция №13

Нитросоединения – это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на нитрогруппы NO_2 .

Строение нитрогруппы



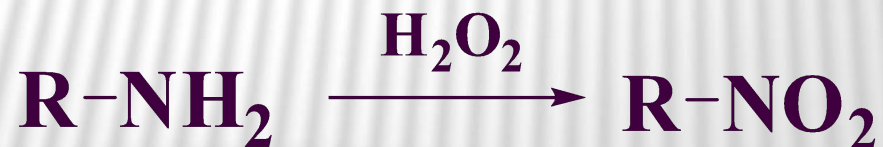
Способы получения нитросоединений

✓ Нитрование алканов

✓ Нитрование аренов

✓ Взаимодействие галогеналканов с нитритами
(нуклеофильное замещение)

✓ Окисление первичных аминов



Кислотные свойства нитросоединений

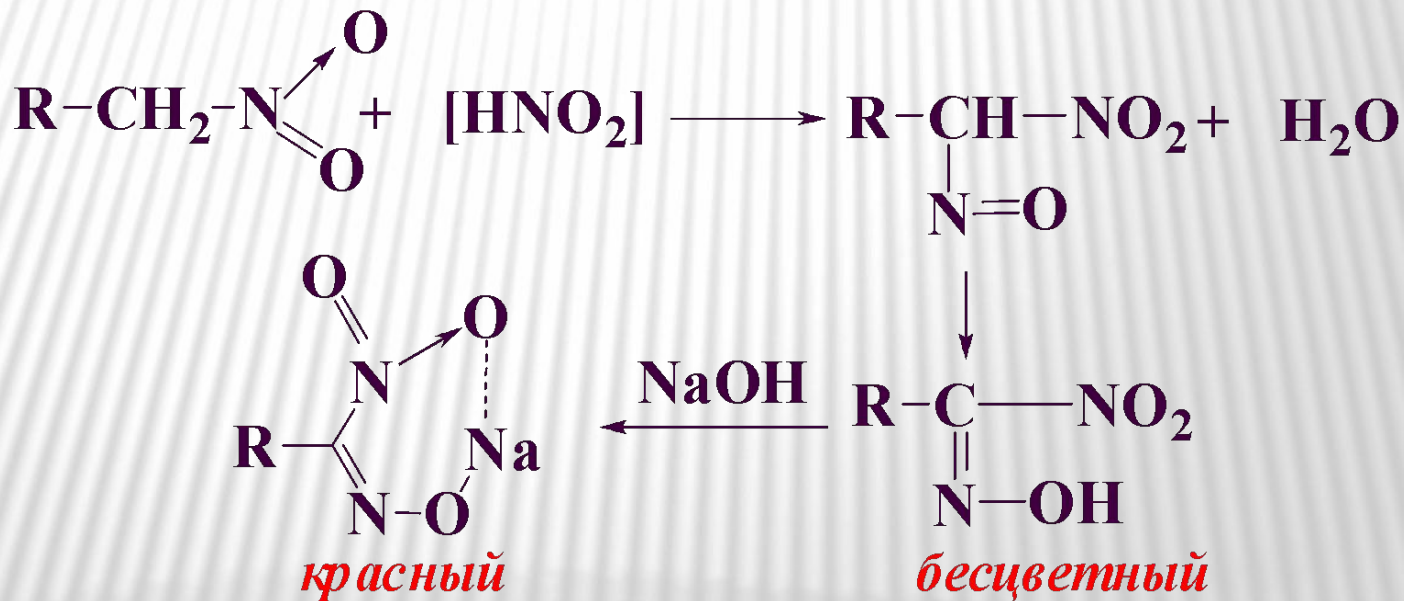
Первичные и вторичные нитросоединения являются СН-кислотами и в растворах щелочей образуют соли – **нитронаты**, которые при подкислении образуют *аци*-формы – **нитроновые кислоты**.



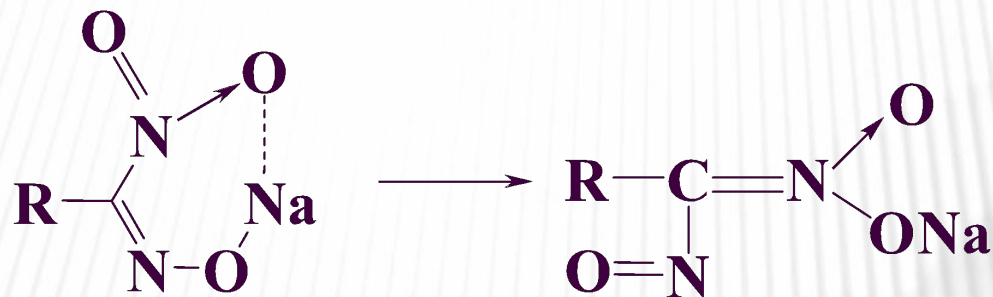
Взаимодействие нитросоединений с азотистой кислотой (реакция Майера)

✓ Первичные нитросоединения

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

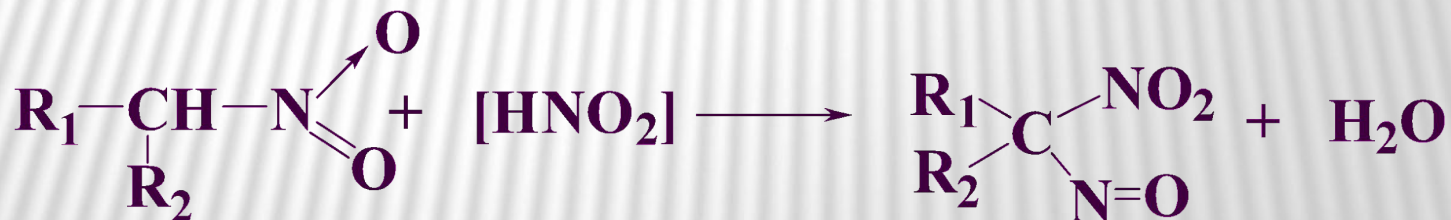


При нагревании эритронитролаты изомеризуются в бесцветные **лейконитролаты**



✓ Вторичные нитросоединения

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

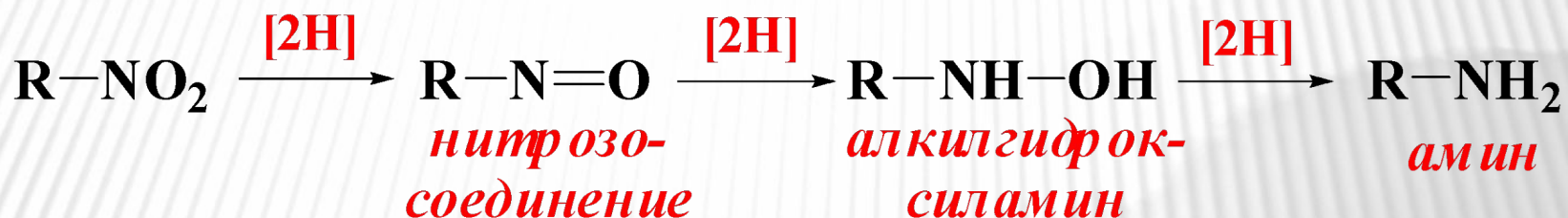


✓ Третичные нитросоединения

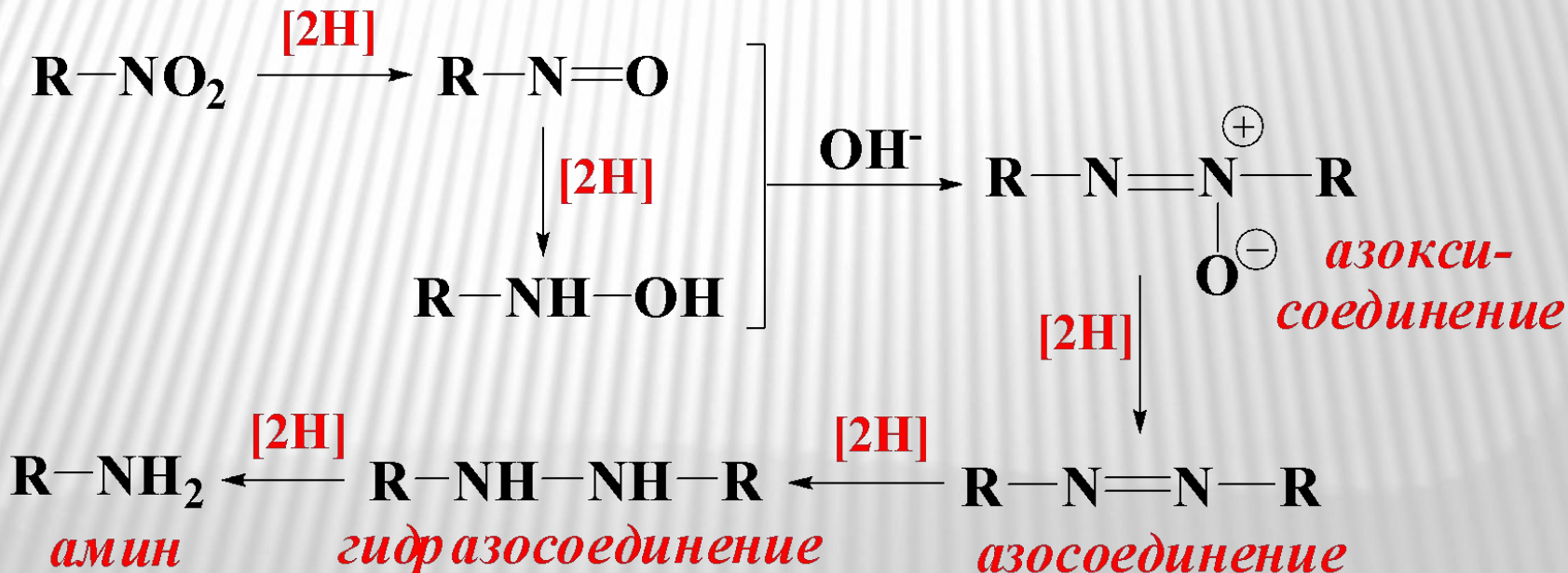
Не реагируют с азотистой кислотой

Восстановление нитросоединений

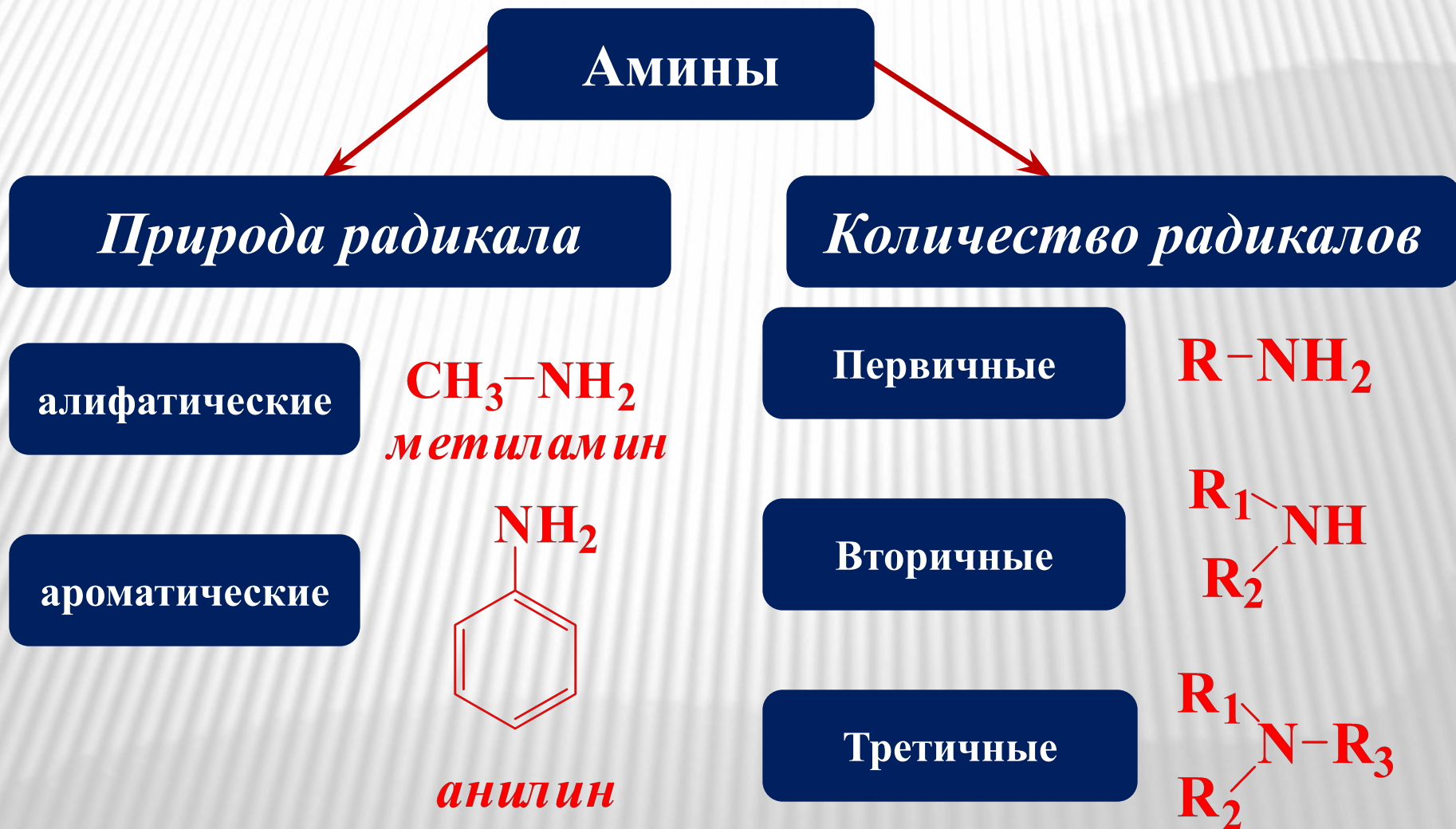
Восстановление в кислой среде



Восстановление в щелочной среде



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

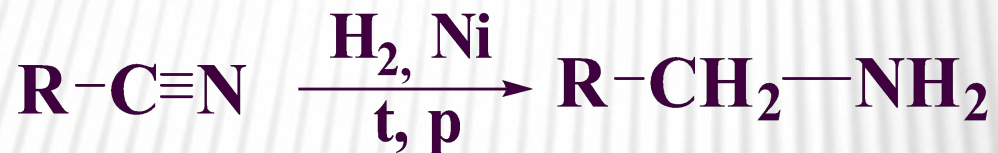


Способы получения аминов

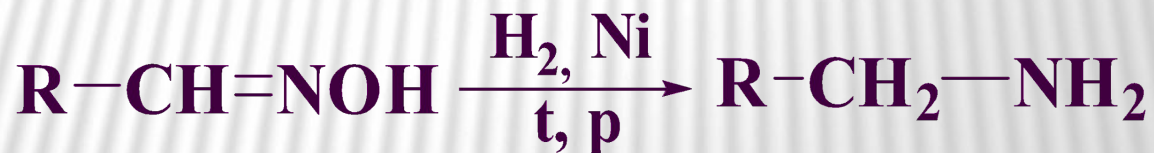
✓ Восстановление амидов



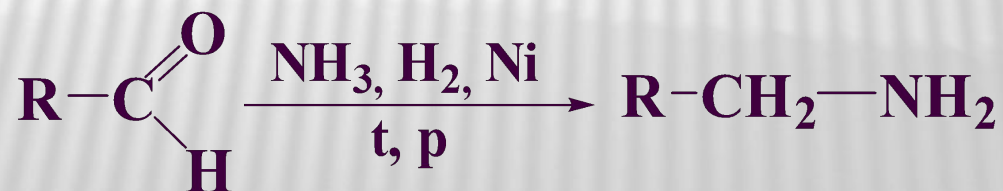
✓ Восстановление нитрилов



✓ Восстановление оксимов

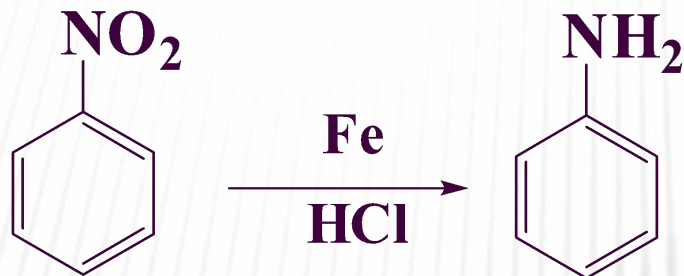


✓ Восстановительное аминирование

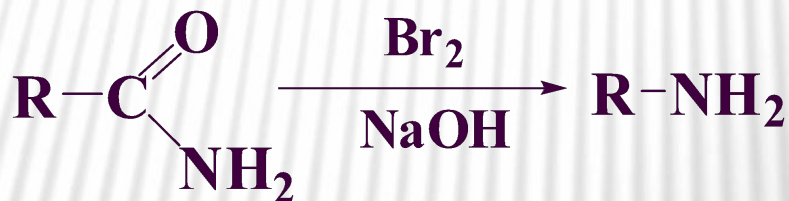


Способы получения аминов

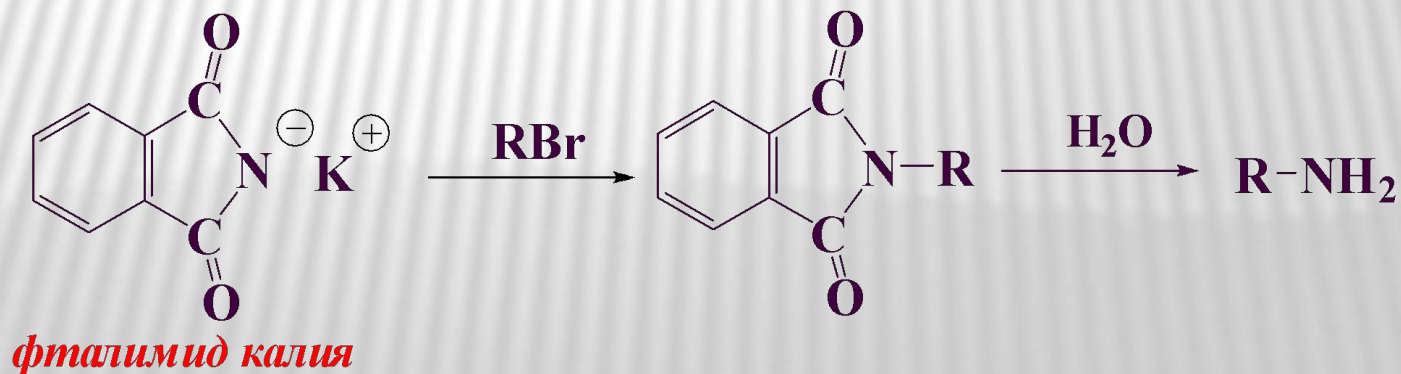
✓ Восстановление нитросоединений (реакция Зинина)



✓ Расщепление амидов по Гофману



✓ Реакция Габриэля

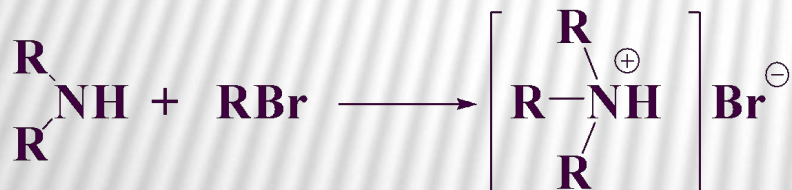


Способы получения аминов

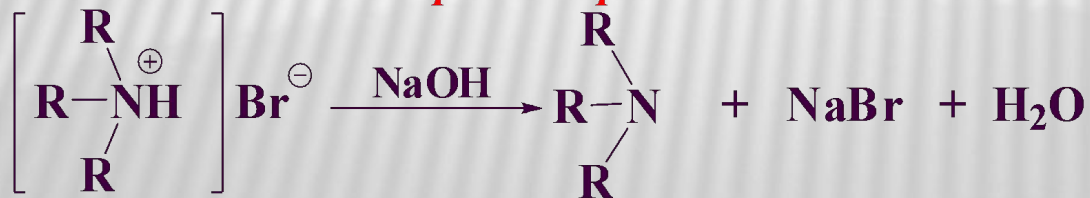
Алкилирование аммиака



бромид диалкиламмония



бромид триалкиламмония



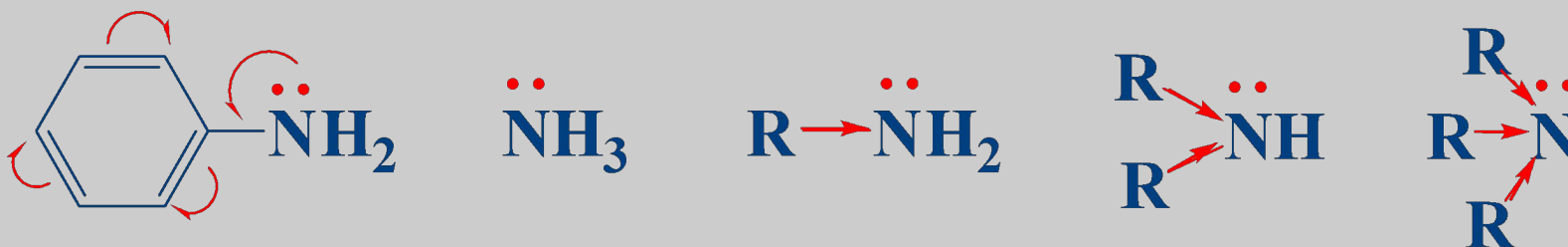
Реакционные центры в аминах

n-Основный и
нуклеофильный центры

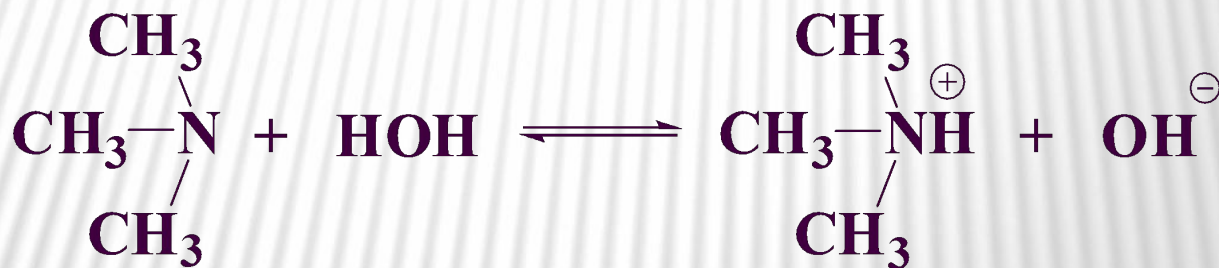


NH-кислотный центр

Основные свойства аминов



Усиление основных свойств

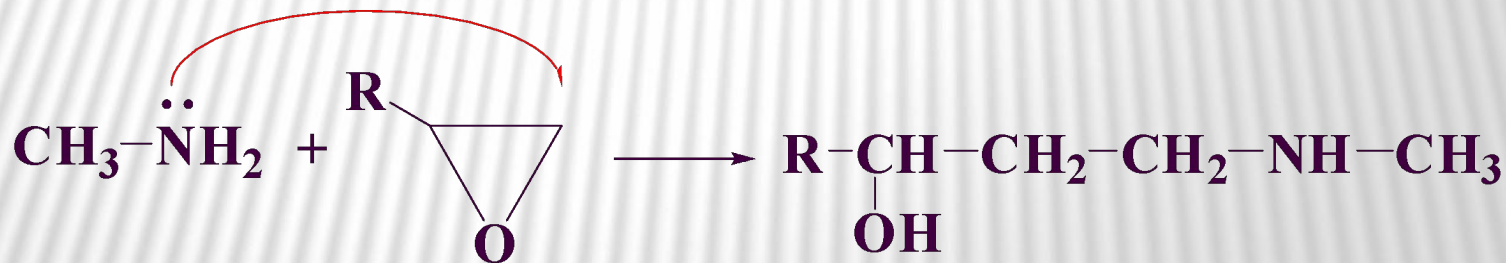


Взаимодействие с кислотами



Нуклеофильные свойства аминов

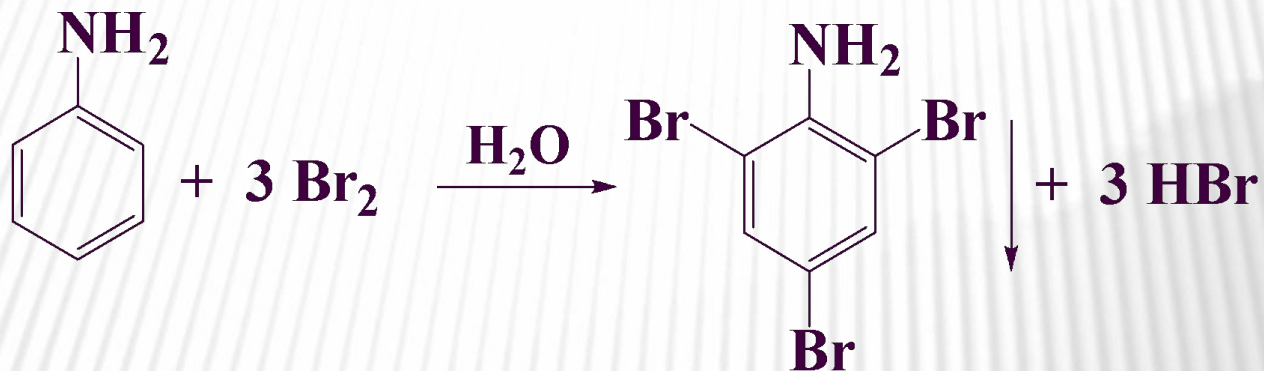
- ✓ Взаимодействие с алкилгалогенидами
- ✓ Взаимодействие с хлорангидридами
- ✓ Взаимодействие с карбонильными соединениями
- ✓ Взаимодействие с эпоксидами



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

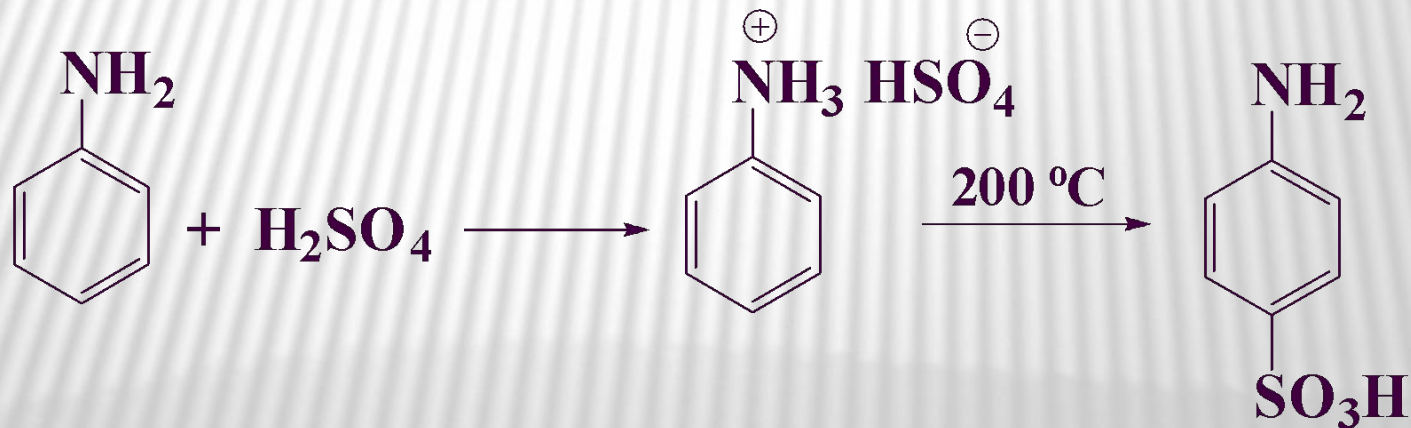
Электрофильное замещение в ароматических аминах

✓ Галогенирование



2,4,6-триброманилин

✓ Сульфирование



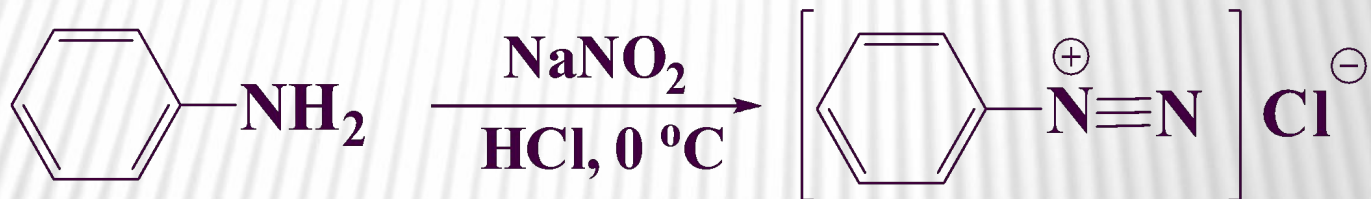
сульфаниловая кислота

Реакции аминов с азотистой кислотой

✓ Первичные алифатические амины

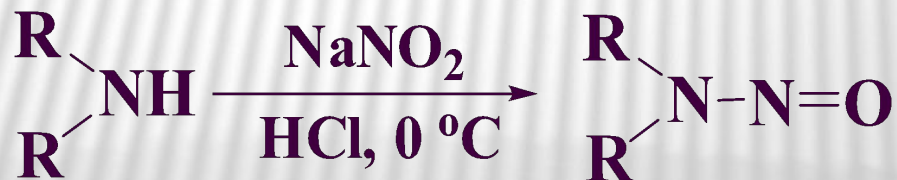


✓ Первичные ароматические амины



фенилдиазоний хлорид

✓ Вторичные алифатические и ароматические амины

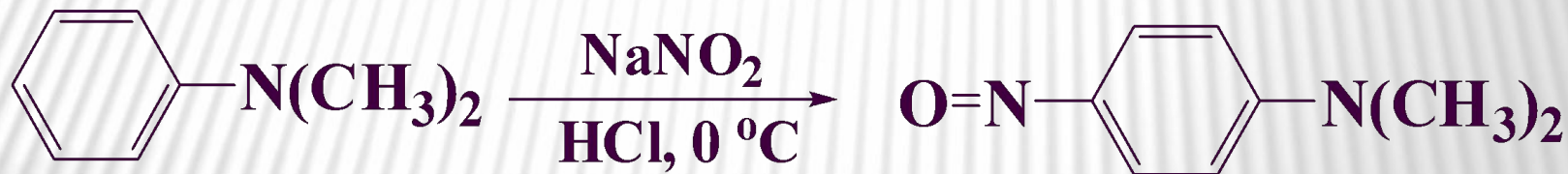


N-нитрозодиалкиламин

Реакции аминов с азотистой кислотой

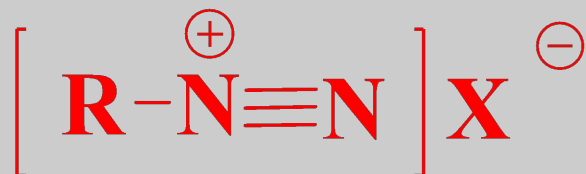
✓ Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не взаимодействуют

✓ Третичные ароматические амины



N,N-диметил-*p*-нитроанилин

Диазо- и азосоединения

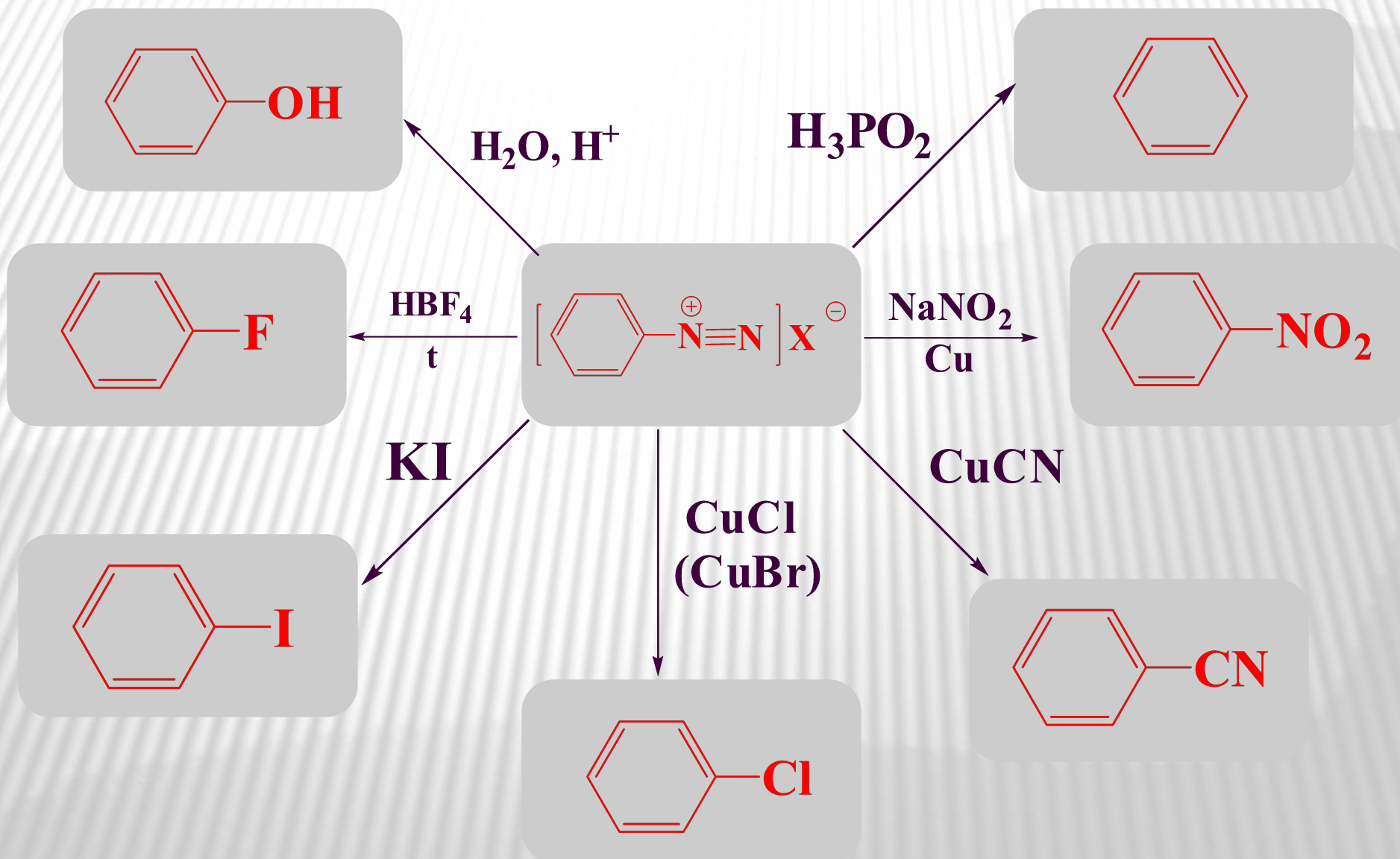


Диазосоединение



Азосоединение

Реакции ароматических солей диазония с выделением азота

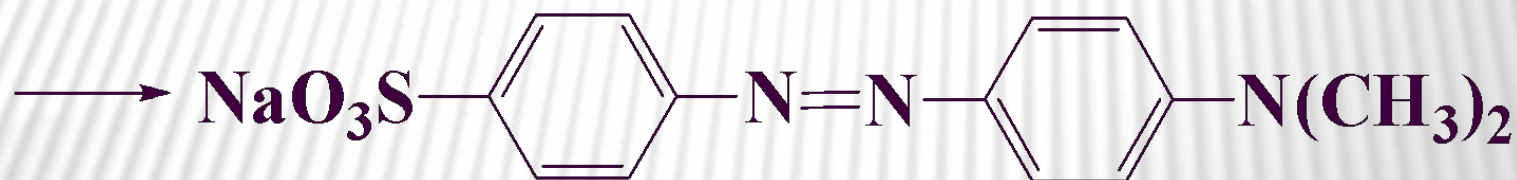


Реакции ароматических солей диазония без выделения азота (азосочетание)



Диазосоединения

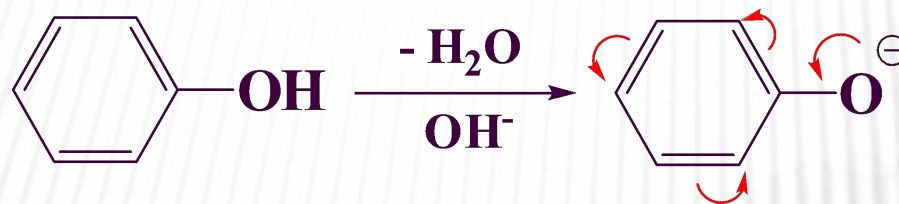
Азосоединения



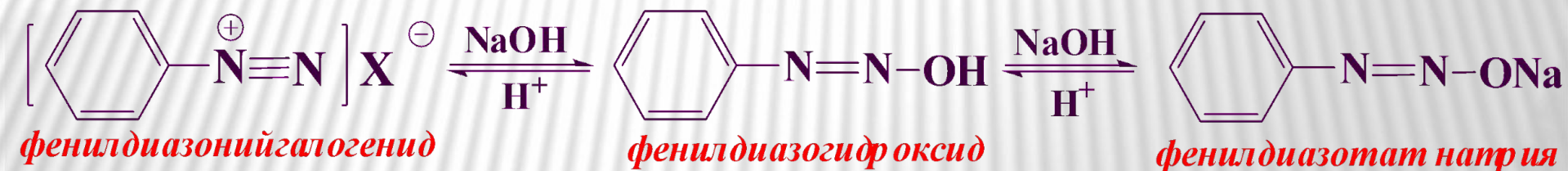
Метилоранж (гелиантин)

Азосочетание с фенолами

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



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



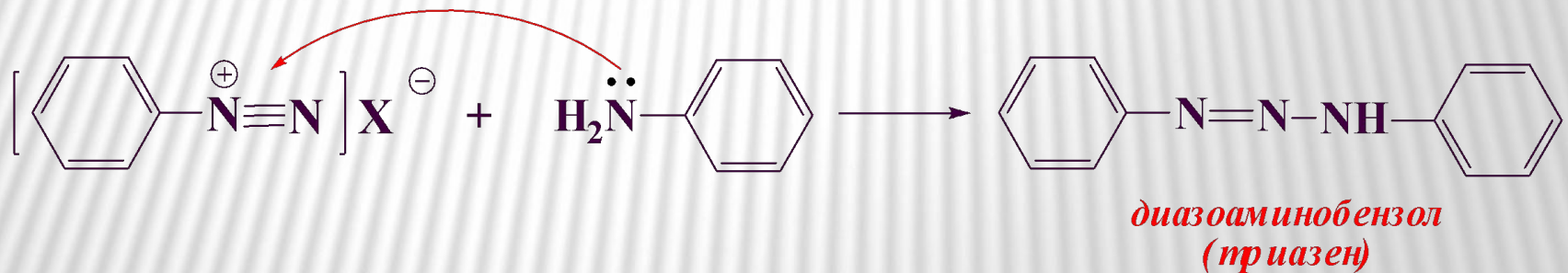
- ✓ Если pH 7-8, то ионизация фенолов низка, и скорость реакции азосочетания уменьшается.

Азосочетание с аминами

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



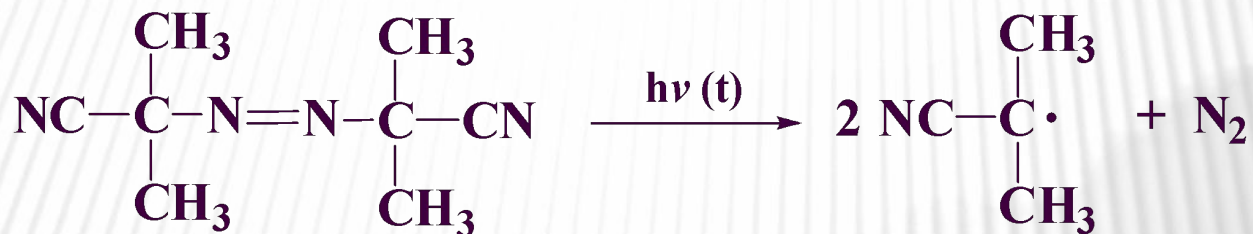
Образование триазенов



В сильноокислой среде триазены распадаются или перегруппировываются в азосоединение.

Азосоединения

✓ Фотохимический и термический распад



АИБН

✓ Окисление



✓ Восстановление



гидр азобензол

