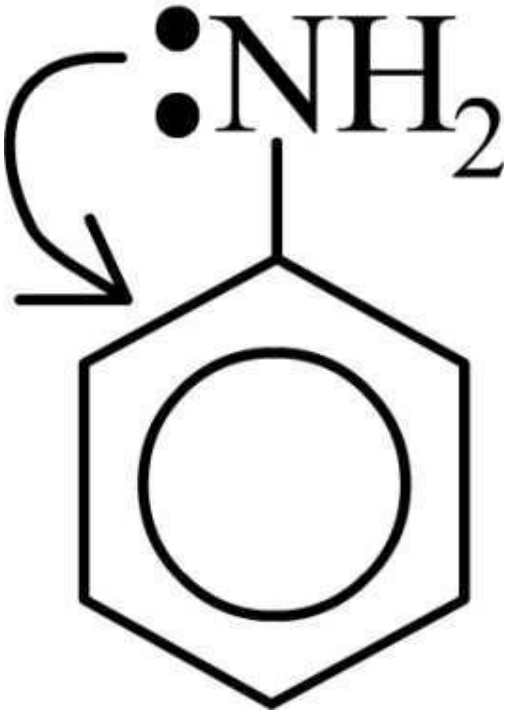
Анилин

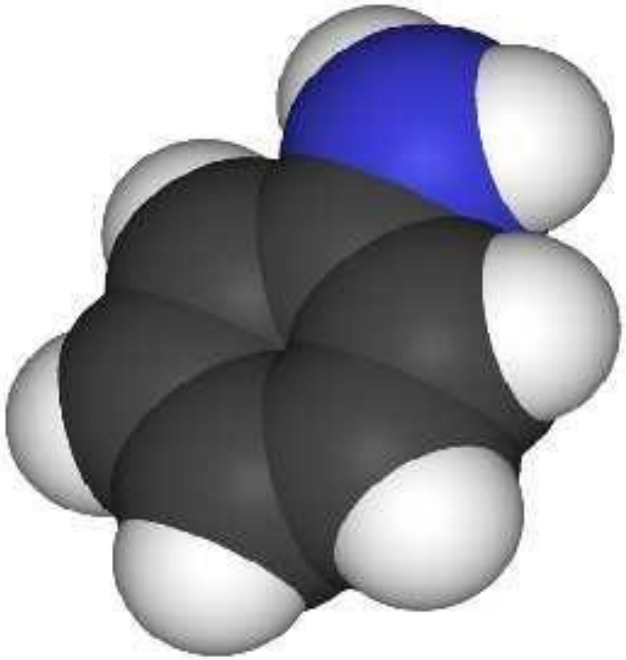
История создания

- 1840 г. – Ю.Ф.Фрицше обнаружил, что при нагревании с щелочью синяя окраска ***индиго*** исчезает и образуется вязкая масса коричневого цвета. Очистив это в-во, Фрицше получил быстро желтеющую на воздухе маслянистую жидкость и назвал её ***анилином.***
- Примерно в то же время О.Унфердорбен нагреванием кристаллического индиго получил продукт, который он назвал ***кристаллином.***
- Фридлиб Фердинанд Рунге в продуктах перегонки каменноугольной смолы открыл в-во, названное им ***кианолом.***
- Н.Н.Зинин в 1841 году открыл способ восстановления нитробензола до соответствующего ароматического амина – ***бензидама.***
- 1843 г. – Гофман установил, что бензидам, кианол, кристаллин и анилин – одно и то же соединение. Остановились на ***анилине.***

Строение

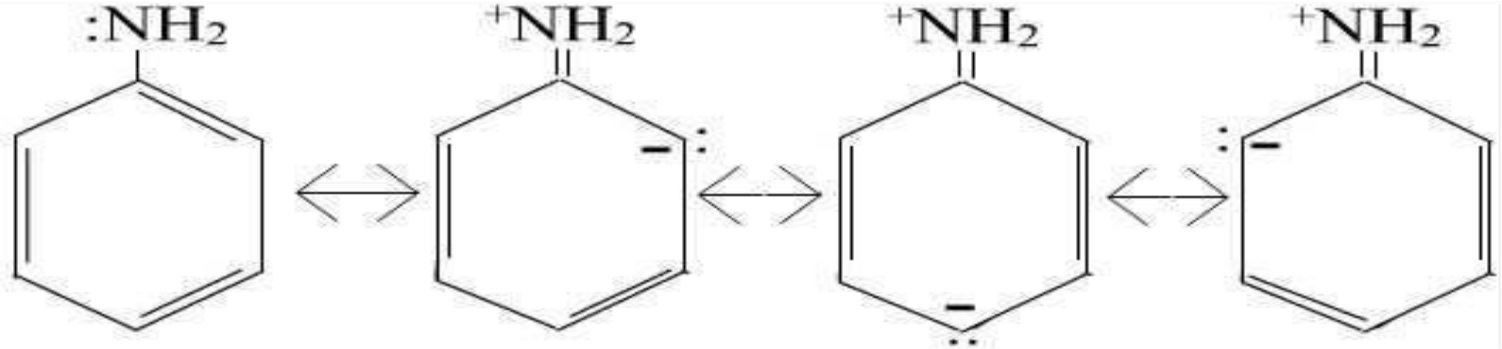
- $C_6H_5NH_2$ - анилин





Строение

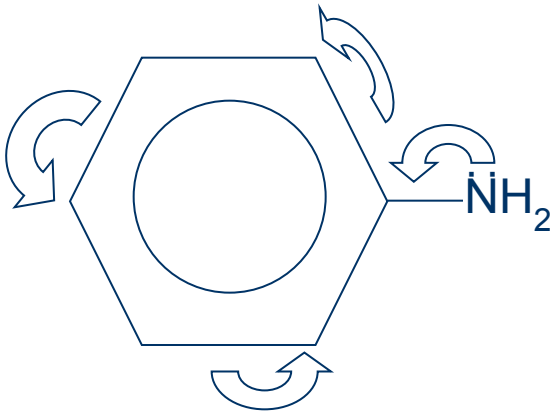
- Неподеленная электронная пара азота взаимодействует с π-электронной системой бензольного кольца. Данное взаимодействие можно описать примерно так:



- Молекула анилина представляет собой нечто среднее между изображенными структурами.

Общая информация о строении

- Эти структурные формулы показывают, что электронная пара азота втягивается в бензольное кольцо, при этом на атоме азота появляется частичный положительный заряд, основные свойства уменьшаются, в бензольном же кольце электронная плотность увеличивается, наиболее сильно в орто- и пара- положениях.
- M^+ - у азота. Стрелками показано смещение электронной плотности.



Физические свойства

- Анилин - бесцветная маслянистая жидкость.
- При окислении на воздухе становится светло-коричневого цвета.
- Немного тяжелее воды, малорастворим в ней.
- Хорошо растворяется в этаноле и бензоле.
- Температура кипения – 174 С°.
- Проявляет слабые основные свойства.
- Ядовит.

Получение

- В промышленности

$C_6H_5NO_2 + 3H_2 \xrightarrow{250\text{-}300C,Ni,Cu} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$

$C_6H_5NO_2 + 6[H] \xrightarrow{Fe,HCl,H_2O} C_6H_5NH_2 + 2H_2O$ (Зинин, 1842)

- В лаборатории

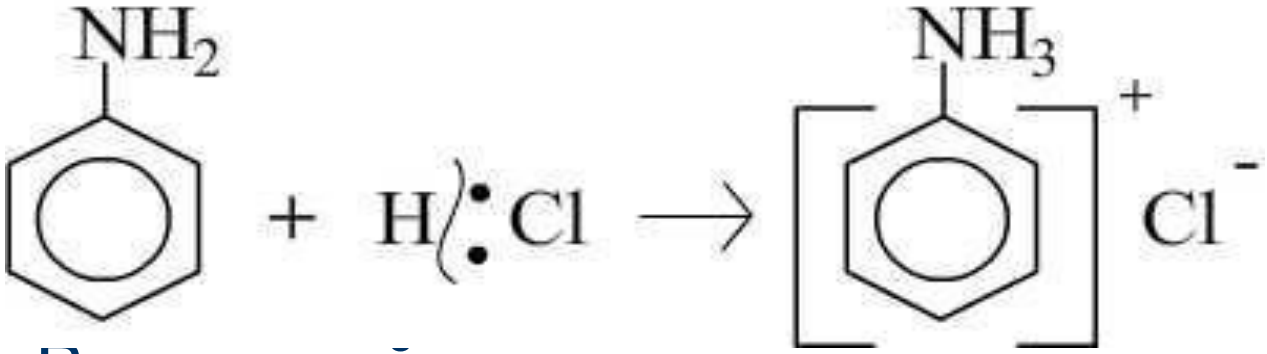
$C_6H_5NO_2 + 2Al + 2NaOH + 4H_2O \longrightarrow C_6H_5NH_2 + +2Na[Al(OH)_4]$

$C_6H_5NO_2 + 3Zn + 6HCl \longrightarrow C_6H_5NH_2 + 3ZnCl_2 + 2H_2O$

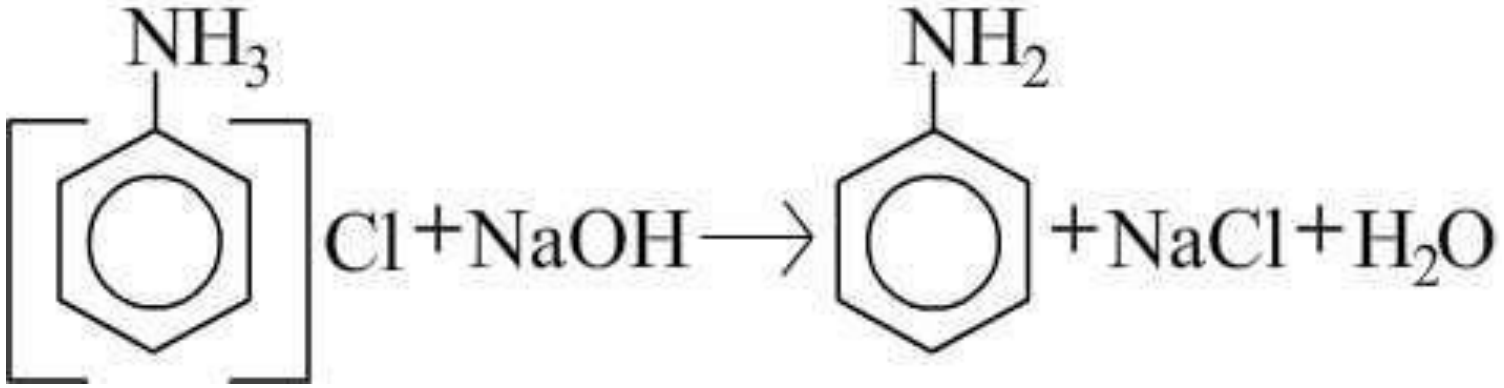
$C_6H_5Cl + 2NH_3 \xrightarrow{P,t,Cu_2O} C_6H_5NH_2 + NH_4Cl$

Химические свойства

- Взаимодействие с HCl:

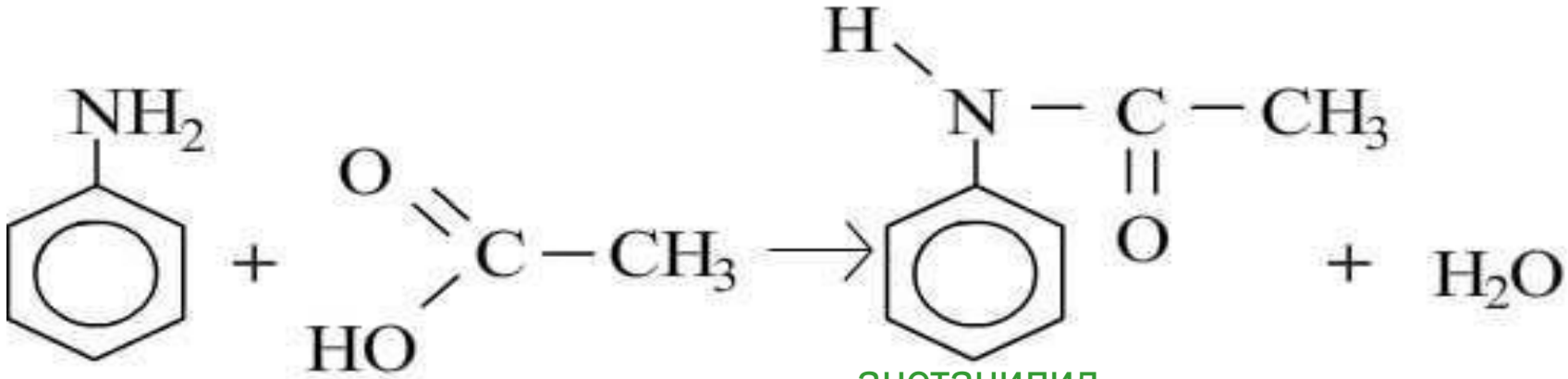


- Взаимодействие соли анилина с щелочью:



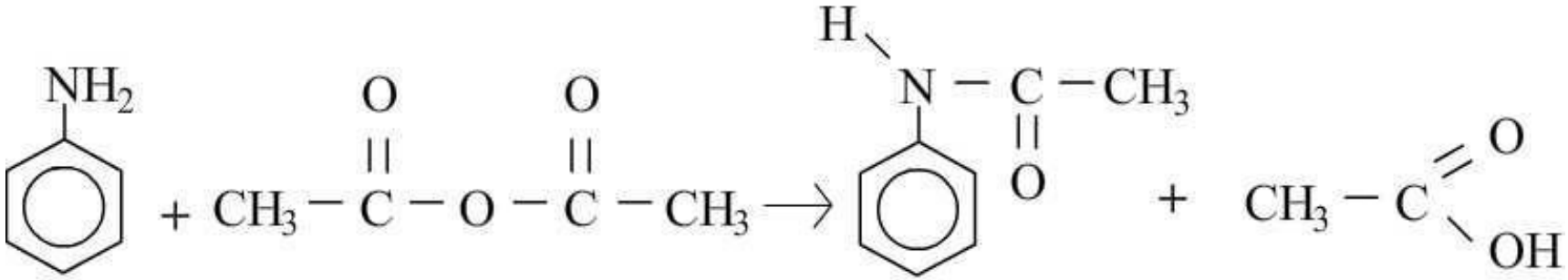
Химические свойства

- Взаимодействие с карбоновыми кислотами:



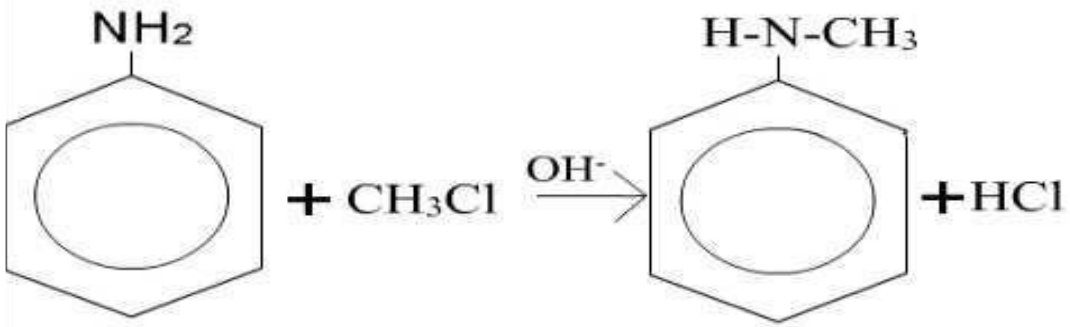
ацетанилид

- Взаимодействие с ангидридами:

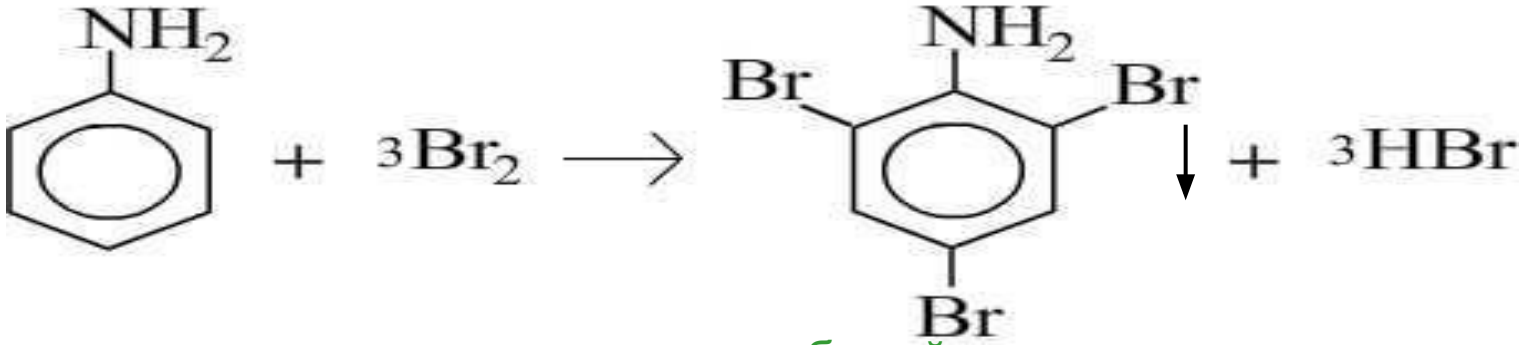


Химические свойства

- Алкилирование:



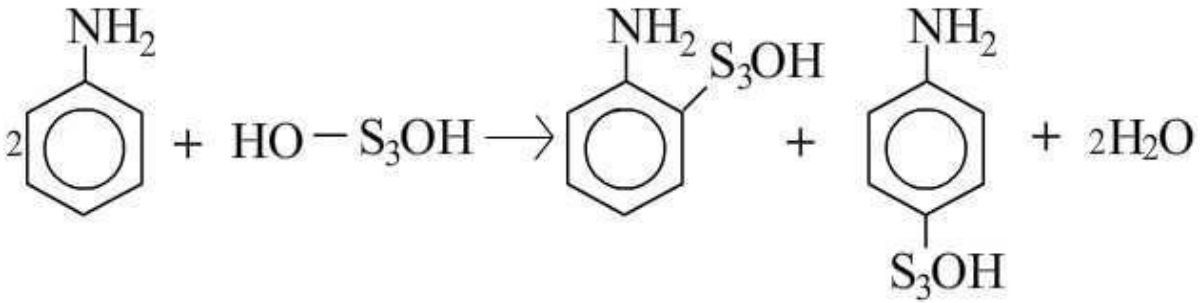
- Бромирование (качественная реакция):



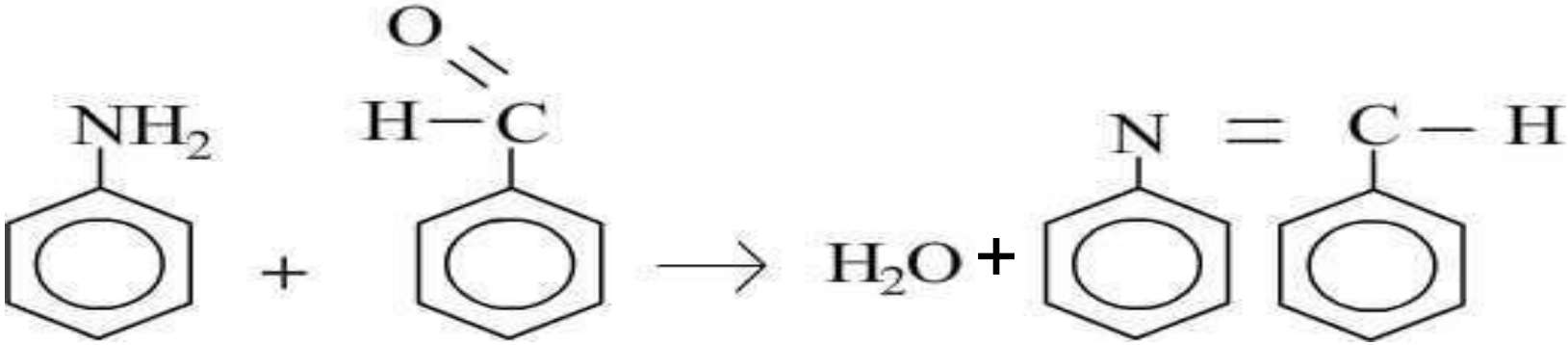
белый осадок

Химические свойства

- Сульфирование:



- Шиффово основание:



Химические свойства

- Нитрование:

$$C_6H_5NH_2 + NaNO_2 + 2HCl \rightarrow [C_6H_5\text{-}N{\equiv}N]^+Cl^- + NaCl + 2H_2O$$

хлорид диазония

Диазосоединения можно выделить в виде кристаллических, легко взрывающихся веществ. Благодаря способности диазониевой группы легко замещаться на другие функциональные группы, эти соединения широко используются в органически синтезах.

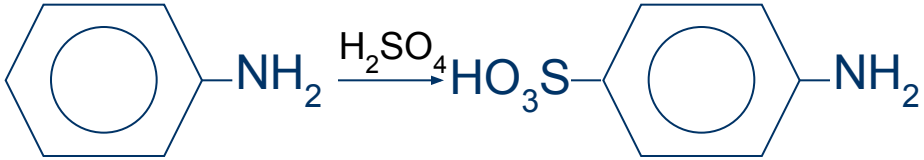
- При взаимодействии водного р-ра анилина с $CaClO_2$ появляется интенсивное фиолетовое окрашивание.

Применение

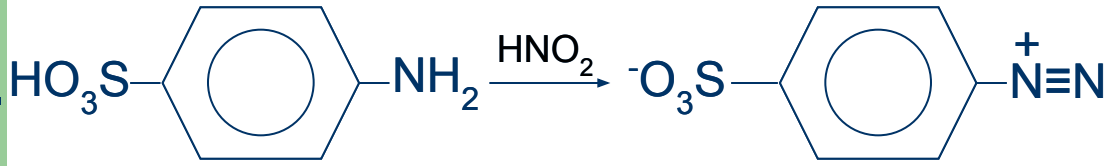
- В настоящий момент в мире основная часть (85%) производимого анилина используется для производства метилдиизоционатов (MDI), используемых затем для производства полиуретанов. Анилин также используется при производстве искусственных каучуков (9%), гербицидов (2%) и красителей (2%).
- В России он в основном применяется в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты), но в связи с ожидаемым ростом производства полиуретанов возможно значительное изменение картины потребителей в среднесрочной перспективе.

Применение

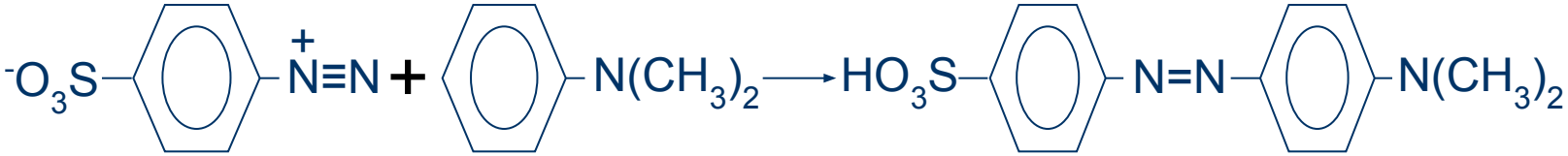
- Основная область применения анилина – синтез красителей и лекарственных средств. В качестве примера приведу схему синтеза красителя метилового оранжевого:

1. 

сульфаниловая кислота

2. 

4-диазобензол-сульфокислота

3. 

метиловый оранжевый

Конец!