

М. Б. Навроцкий

Л. Л. Брунилина

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

М. Б. Навроцкий, Л. Л. Брунилина

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебное пособие



Волгоград
2019

УДК 547 (076)

Рецензенты:

кафедра «Химия, пищевая и санитарная микробиология» ФБОУ ВО ВГАУ,
зав. кафедрой, канд. хим. наук доц. *В. Е. Древин*;
зав. кафедрой «Химия» ВГМУ, д-р хим. наук профессор *А. К. Брель*

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Навроцкий, М. Б.

Азотсодержащие органические соединения: учеб. пособие /
М. Б. Навроцкий, Л. Л. Брунилина ; ВолгГТУ. – Волгоград, 2019. –
96 с.

ISBN 978-5-9948-3484-8

В данном учебном пособии представлен материал по строению и реакционной способности азотсодержащих органических соединений, который предназначен для более глубокого изучения и понимания студентами основ теории органической химии. Пособие призвано помочь студентам в учебной и научно-исследовательской работе.

Предназначено для студентов бакалавриата, изучающих курс органической химии по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 19.03.03 «Продукты питания животного происхождения»

Ил. 1. Табл. 13. Библиогр: 10 назв.

ISBN 978-5-9948-3484-8

© Волгоградский государственный
технический университет, 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
Амины.....	5
Номенклатура и классификация аминов.....	5
Особенности строения аминов.....	7
Химические свойства аминов.....	9
Основные свойства.....	10
Кислотные свойства.....	15
Нуклеофильные свойства.....	16
Электрофильное замещение в ароматических аминах.....	27
Реакции с азотистой кислотой.....	33
Дiazосоединения.....	38
Особенности строения diaзосоединений.....	38
Химические свойства ароматических diaзосоединений.....	42
Химические свойства алифатических diaзосоединений.....	58
Aзосоединения.....	61
Особенности строения азосоединений.....	61
Химические свойства ароматических азосоединений.....	62
Химические свойства алифатических азосоединений.....	64
Нитросоединения.....	66
Особенности строения нитросоединений.....	66
Алифатические нитросоединения.....	67
Ароматические нитросоединения.....	72
Способы получения аминов.....	78
Способы получения нитросоединений.....	86
Заключение.....	93
Список рекомендуемой литературы.....	94

ВВЕДЕНИЕ

Настоящее пособие включает сведения о способах получения и химических свойствах азотсодержащих органических соединений.

Азотсодержащие органические соединения включают несколько классов органических соединений, включающие соединения азота разной степенью окисления – от аминов до нитропроизводных.

Многообразие азотсодержащих органических соединений определяет широту их применения в лабораторной практике и в промышленности.

В пособии раскрыты все основные реакции, характерные для рассмотренных классов азотсодержащих органических соединений и показана связь химических свойств этих соединений с особенностями их строения.

Цель настоящего пособия – обеспечение успешного изучения курса органической химии, в частности ее раздела, касающегося аминов, азо- и диазосоединений, а также нитропроизводных.

Данное учебное пособие предназначено помочь студентам самостоятельно изучить соответствующие разделы курса органической химии.

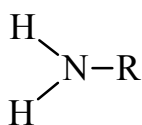
Данное пособие является основой для самостоятельного освоения студентами как учебной литературы при подготовке к занятиям, так и научной литературы при выполнении магистерской работы.

Предлагаемое пособие содержит теоретический материал по дисциплине «Органическая химия». Пособие разработано с учетом ФГОС, является дополнением к лекционному курсу по предмету «Органическая химия» и призвано облегчить освоение теоретического материала и самостоятельную работу студентами бакалавриата по направлению 18.03.01 «Химическая технология» при подготовке к занятиям.

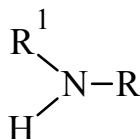
АМИНЫ

НОМЕНКЛАТУРА И КЛАССИФИКАЦИЯ АМИНОВ

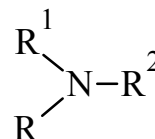
Амины – это производные аммиака, в которых один, два или все три атома водорода замещены алкильными или арильными заместителями. В зависимости от природы заместителей различают *алифатические*, *ароматические* и *алкилароматические* амины и, соответственно, по количеству заместителей, связанных с атомом азота (по замещенности атома азота) – *первичные*, *вторичные* и *третичные* амины.



первичный амин

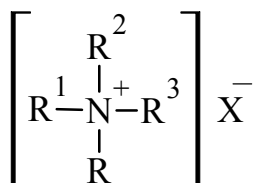


вторичный амин

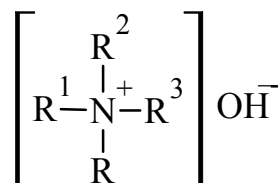


третичный амин

Вещества, в которых с атомом азота связаны четыре радикала, относят к *четвертичным* аммониевым соединениям:

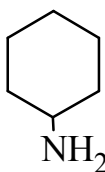


четвертичная аммониевая соль

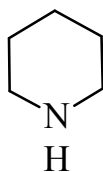


четвертичное аммониевое основание

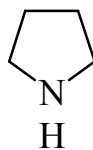
Кроме этого, отдельно можно выделить *алициклические* и *гетероциклические* амины:



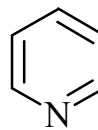
циклогексиламин



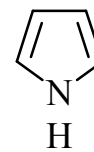
пиперидин



пирролидин

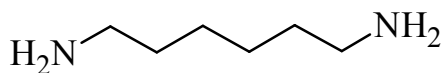


пиридин

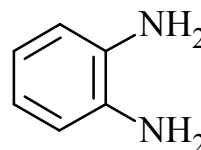


пиррол

В зависимости от количества аминогрупп в соединении, различают *моно-*, *ди-*, *три-* и *полиамины*.

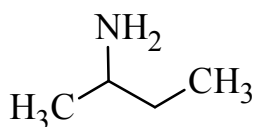


гексаметилендиамин

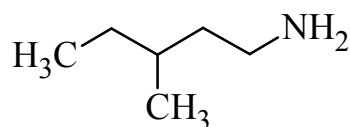


o-фенилендиамин

Систематические названия аминов по номенклатуре ИЮПАК¹ составляются в соответствии со строением углеродного скелета молекулы, с указанием местоположения функциональной группы.

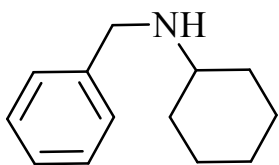


2-аминобутан

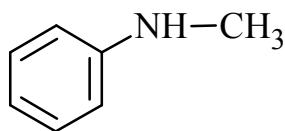


1-амино-3-метилпентан

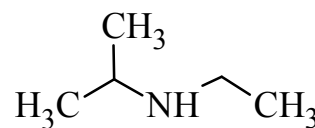
Наиболее удобной для названия аминов является радикально-функциональная (рациональная) номенклатура, которая отражает название функционального класса (амин) с перечислением с соблюдением алфавитного принципа всех заместителей (радикалов), связанных с азотом.



бензилциклогексиламин

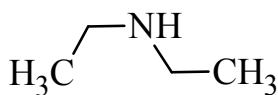


метилфениламин

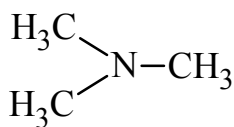


изопропилэтиламин

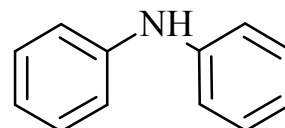
Если все заместители одинаковые (симметричные амины), то перед названием заместителя используют соответствующую приставку *ди-* или *три-*.



диэтиламин

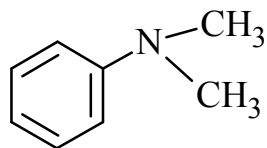


триметиламин

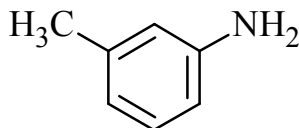


дифениламин

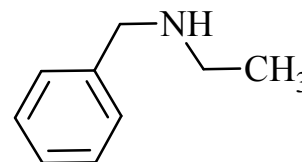
Для названия ароматических аминов часто используют тривиальную номенклатуру.



N,N-диметиланилин



m-толуидин



N-этилбензиламин

Символ *N*- ставится перед названием алкильного заместителя, чтобы

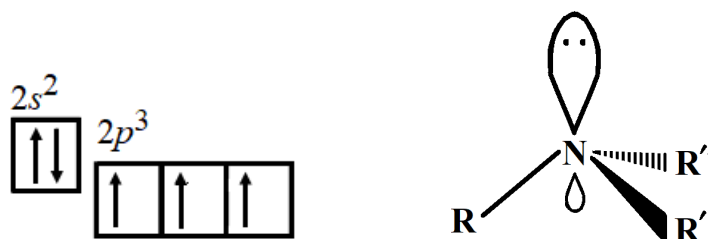
¹ ИЮПАК – IUPAC – Международный союз теоретической и прикладной химии

показать, что этот заместитель связан с атомом азота, а не с бензольным кольцом.

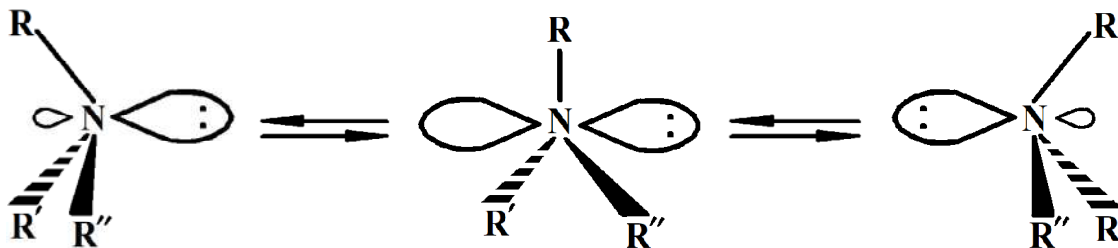
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АМИНОВ

На внешнем электронном уровне у азота находится пять электронов – 2 s -электрона и 3 p -электрона, расположенных на четырех орбиталях. При этом на трех p -орбиталях располагается по одному неспаренному электрону, а на s -орбитали находится два электрона – неподеленная электронная пара.

Строение аминов очень сходно со строением аммиака. Атом азота в аминах и аммиаке находится в sp^3 -гибридизации и его неподеленная электронная пара располагается на sp^3 -гибридной орбитали.



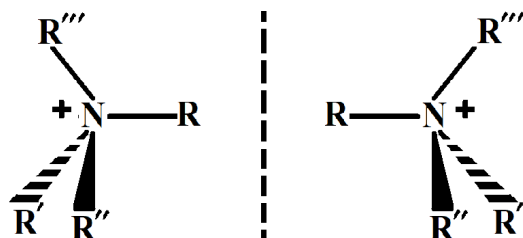
Гибридизированные орбитали азота имеют тетраэдрическую ориентацию, что и определяет пирамидальную конфигурацию молекул амина.



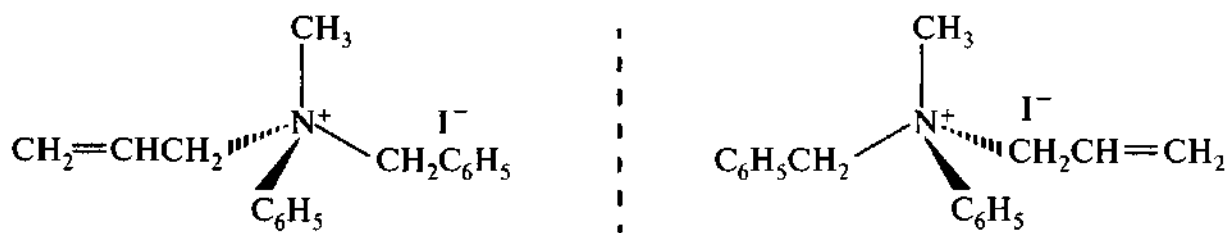
Для аминов, в которых при атоме азота присутствуют разные заместители можно ожидать существование в виде двух энантиомеров². Однако пирамидальная инверсия, характерная для алифатических и ароматических аминов, приводит к рацемизации и не позволяет выделять амины в виде индивидуальных энантиомеров, в силу их быстрых взаимопревращений.

² - оптические изомеры, представляющие собой зеркальные отражения друг друга, не совмещаемые в пространстве

Взаимные превращения (инверсия) энантиомеров идут через образование переходного тригонального состояния: азот переходит в sp^2 -гибридное состояние, а s -орбиталь неподеленной электронной пары превращается в p -орбиталь. В результате этой инверсии³ азота, для аминов не проявляется ожидаемая оптическая активность.



Однако при образовании четвертичных аммониевых солей, инверсия азота невозможна, так как требует разрыва химической связи. Благодаря этому аммониевые соли с асимметрическим атомом азота могут существовать как устойчивые энантиомеры и проявляют оптическую изомерию.



энантиомеры аллилбензилметилфениламмонийиодида

Низшие алифатические амины являются газами или низкокипящими жидкостями с запахом аммиака. Высшие алифатические амина и ароматические амины представляют собой высококипящие жидкости или твердые вещества.

Амины образуют слабые водородные связи и непрочные ассоциаты, вследствие чего их температуры кипения ниже, чем у соответствующих спиртов и карбоновых кислот, но выше, чем у альдегидов или простых эфиров.

³ - легкость инверсии снижается в присутствии ароматических или акцепторных заместителей, дестабилизирующих переходное состояние, и может отсутствовать в соединениях с жесткой структурой

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ

Как и в молекуле аммиака, химические свойства аминов определяются двумя реакционными центрами: неподеленной электронной парой атома азота и связью азот-водород.

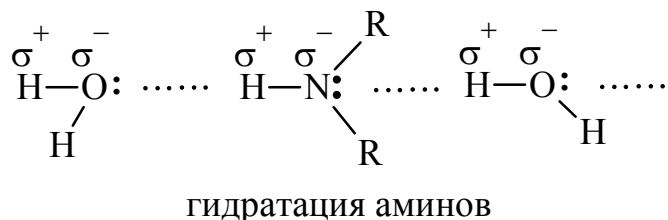
Наличие неподеленной электронной пары обуславливает проявление аминами основных и нуклеофильных свойств. Связь неподеленной электронной пары с атомом азота в аминах менее прочная, чем связь неподеленной электронной пары с кислородом в его соответствующих соединениях. Это связано с тем, что электроотрицательность азота ниже электроотрицательности кислорода. Этим объясняется повышенная основность и нуклеофильность аминов в сравнении со спиртами.

Разрыв полярной N-H⁴ связи обеспечивает способность аминов к реакциям ионного замещения. Относительно низкая электроотрицательность атома азота (по сравнению с кислородом) в аминах делает их более слабыми кислотами, чем спирты.

Наличие в первичных и вторичных аминах двух указанных выше реакционных центров, приводит к образованию межмолекулярных водородных связей и ассоциации молекул амина.



Кроме этого, амины способны образовывать водородные связи с водой.



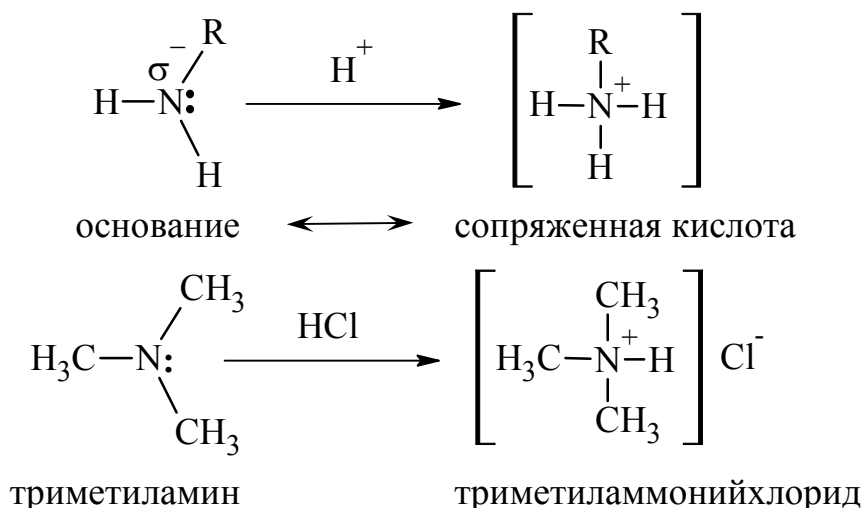
⁴ NH-кислотность

Третичные амины за неимением водорода не могут образовывать ассоциаты. Амины ассоциированы в меньшей степени, чем спирты.

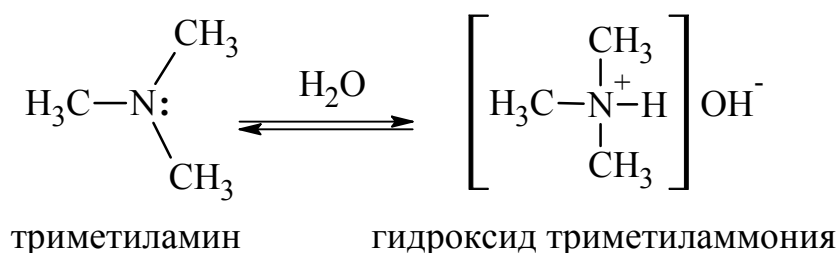
Связь C-N обладает низкой полярностью, в результате чего амины не склонны к реакциям нуклеофильного замещения аминогруппы.

ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Согласно протолитической теории кислотности и основности органических соединений **Бренстеда–Лоури** основность – есть способность присоединять протон. Амины относятся к ***n*-основаниям** — они присоединяют протон посредством неподеленной пары электронов азота.



Сила *n*-оснований с одинаковыми заместителями уменьшается в ряду: N > O > S. Амины проявляют наибольшую основность среди органических соединений.



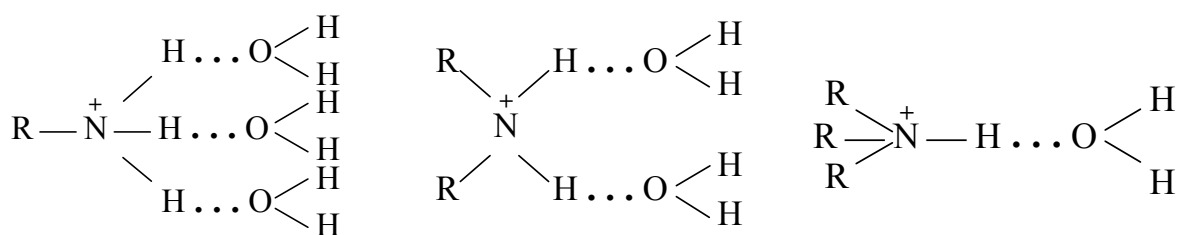
Алифатические амины — сильные основания, водные растворы аминов имеют щелочную среду.

Низшие алифатические амины хорошо растворимы в воде, с увеличением числа углеводородных радикалов и их длины растворимость снижа-

ется. Ароматические амины плохо растворимы в воде. Образующиеся в водных растворах аминов гидраты аммониевых оснований достаточно легко распадаются на амин и воду как при нагреве, так и при обычной температуре.

Алкильные заместители в алифатических аминах за счет проявления положительного индуктивного эффекта увеличивают электронную плотность на атоме азота. Очевидно, что увеличение числа алкильных заместителей, увеличение их размера и разветвленности, увеличивает их электронодонорное действие и способствует увеличению электронной плотности на азоте. При этом электронная пара азота удерживается менее прочно и должна легче взаимодействовать с протоном. Кроме этого, индуктивный эффект алкильных заместителей стабилизирует протонированную форму амина, уменьшая эффективный заряд на атоме азота. То есть можно ожидать увеличение основности в ряду: **аммиак < первичный амин < вторичный амин < третичный амин**. Данная зависимость соблюдается для алифатических аминов в газовой фазе.

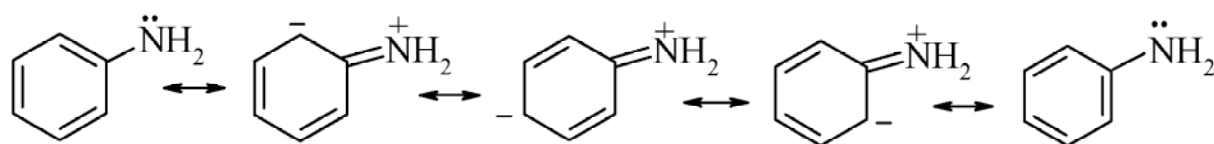
Однако на основность аминов в растворах оказывает влияние еще один фактор – способность стабилизации образующихся аммониевых ионов посредством сольватации молекулами растворителя.



С увеличением числа и разветвленности углеводородных радикалов уменьшается способность катиона замещенного аммония связывать молекулы растворителя. То есть способность к стабилизации аммониевых ионов за счет образования водородных связей с молекулами растворителя растет в ряду: **третичный амин < вторичный амин < первичный амин < аммиак**.

Комбинация этих двух факторов в совокупности с увеличением пространственного экранирования при увеличении числа, размера и разветвленности заместителей при атоме азота, которое с одной стороны ограничивает доступность основного центра для атаки протоном, а с другой – препятствует сольватации образовавшихся аммониевых ионов, приводит к увеличению основности растворов алифатических аминов в ряду: **аммиак < третичный амин < первичный амин < вторичный амин.**

Основность ароматических аминов существенно ниже, чем у аминов алифатического ряда, а их водные растворы не обнаруживают щелочной реакции. В ароматических аминах неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в *p,π-сопряжение* с его π -электронами.



Электронодонорное действие аминогруппы (акцепторное мезомерное действие ароматического кольца) создает избыток электронной плотности на ароматическом кольце, в результате чего бензольное кольцо становится электроноизбыточным, а аминогруппа ведет себя как ориентант первого рода. При этом электронная плотность на атоме азота снижается и становится меньше, чем в аммиаке.

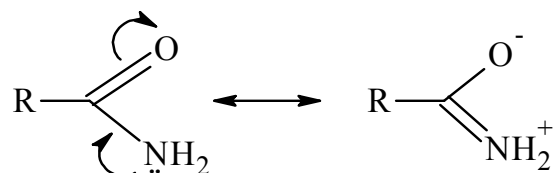
Уменьшение электронной плотности на атоме азота снижает его способность к присоединению протона. Как результат, ароматические амины – слабые основания и взаимодействуют только с сильными кислотами.

Наличие электроноакцепторных заместителей в ароматическом кольце ароматических аминов еще больше снижают их основность, а электронодонорные заместители увеличивают ее.

Увеличение числа ароматических заместителей при атоме азота еще

больше снижают его основность. Так, трифениламин совершенно лишен основных свойств и не способен образовывать соли.

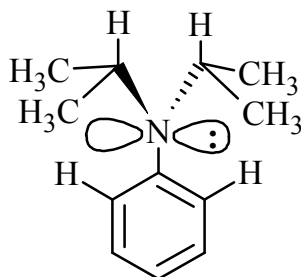
Снижению основности аминов способствуют любые акцепторные заместители, связанные с атомом азота, особенно при проявлении заместителями акцепторного мезомерного эффекта.



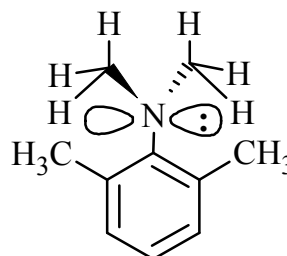
Например, в амидах кислот сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с π -системой карбонильной группы приводит к практически полному отсутствию основности.

У алкилароматических аминов основность выше, чем у чисто ароматических, но остается много ниже основности алифатических аминов.

Если алкильные заместители при атоме азота в алкилароматических аминах очень объемные (например, в *N,N*-диизопропиланилине), то стерические факторы⁵ не позволяют им расположиться в одной плоскости с бензольным кольцом.



N,N-диизопропиланилин

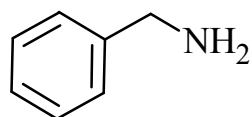


2,6-диметил-*N,N*-диметиланилин

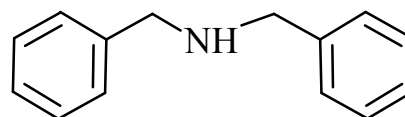
Соответственно, алкильные заместители располагаются перпендикулярно плоскости бензольного кольца, а неподеленная электронная пара лежит в этой плоскости, что препятствует ее взаимодействию с π -электронами ароматического кольца. Это приводит к значительному увеличению основности амина.

⁵ - взаимное отталкивание водородов метильных групп с атомами водорода в *орто*-положениях кольца.

Амины, содержащие аминогруппу в боковой цепи, по свойствам близки к алифатическим аминам, так как бензольное кольцо, непосредственно не связанное с азотом, не оказывает на него существенного воздействия (отсутствует мезомерное взаимодействие – *p,π-сопряжение* неподеленной электронной пары атома азота и π -электронов ароматического кольца).

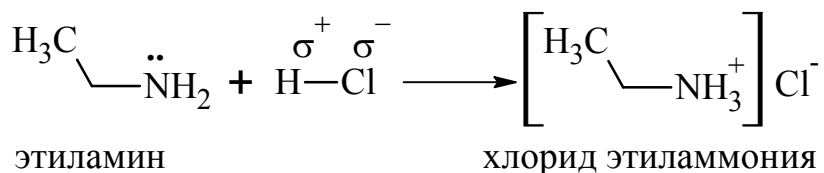


бензиламин

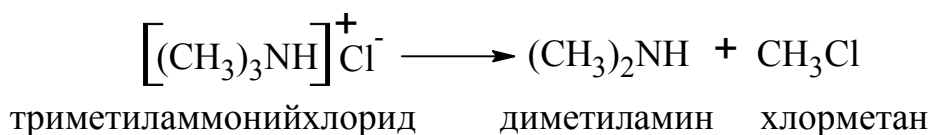


дибензиламин

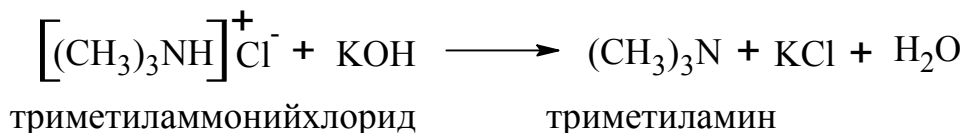
* * *



Аммониевые соли, образующиеся при взаимодействии аминов с кислотами гидролитически устойчивы, хорошо растворимы в воде и легко кристаллизуются из водных растворов.

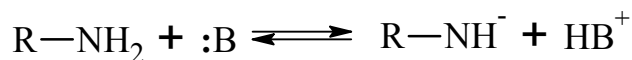


При нагревании соли аминов распадаются, а их растворы взаимодействуют с едкими щелочами с образованием соответствующих аминов.

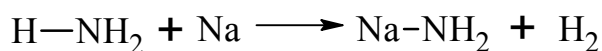


Кислотные свойства

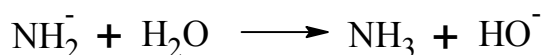
Первичные и вторичные амины обладают слабыми NH-кислотными свойствами.



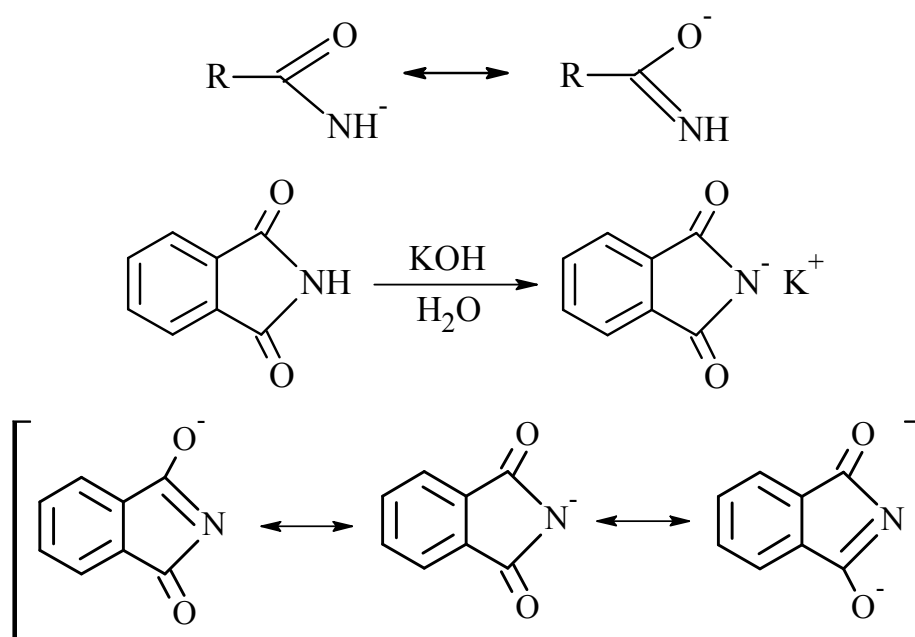
Амины являются более слабыми кислотами, чем спирты, но более сильными, чем углеводороды и проявляют кислотные свойства только в присутствии очень сильных оснований, таких, как, металлоорганические соединения, превращаясь при этом в *амиды металлов*.



Амид-анион является очень сильным основанием и количественно гидролизуется (протонируется) водой и спиртами.



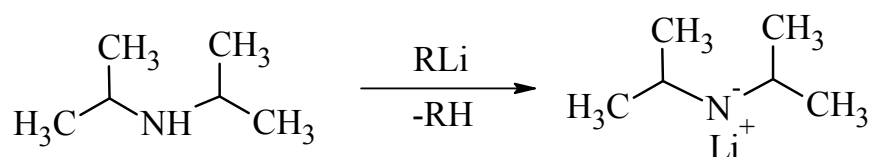
Заместители - акцепторы электронной плотности, стабилизируют отрицательный заряд амид-аниона и повышают устойчивость и кислотность соответствующей молекулы амина. Например, амиды кислот благодаря возможности делокализации отрицательного заряда в амид-анионе являются сильными NH-кислотами.



Донорные заместители проявляют обратный эффект.

Соответственно основность амид-анионов уменьшается в ряду: $(\text{CH}_3)_2\text{N}^- > (\text{CH}_3)\text{HN}^- > \text{NH}_2^-$, а кислотность соответствующих им аминов растёт в том же порядке ($(\text{CH}_3)_2\text{NH} < \text{CH}_3\text{NH}_2 < \text{NH}_3$).

Амиды щелочных металлов являются очень сильными основаниями и используются в органическом синтезе. Одним из самых сильных органических оснований, часто используемых в органическом синтезе, является диизопропиламид лития⁶.



НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

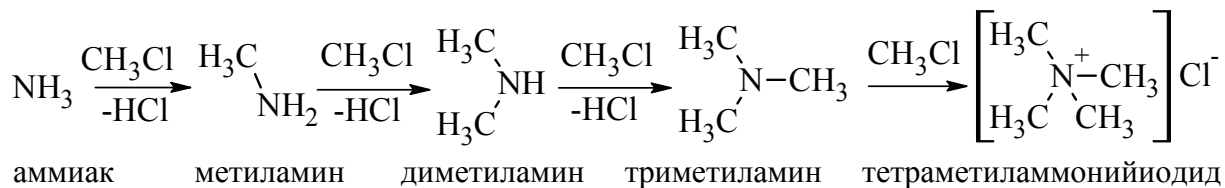
Нуклеофильные свойства аминов, как и основные, обусловлены наличием неподеленной пары электронов атома азота, которую азот предоставляет для образования связи с электронодефицитным атомом углерода. По сути, это реакции нуклеофильного замещения, в которых амины участвуют в качестве нуклеофильных реагентов – нуклеофилов. В результате реакций происходит замещение водорода в молекуле амина на электрофильную группу.

Алкилирование аминов

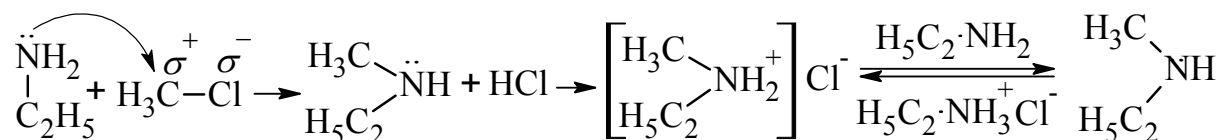
Амины, как и аммиак, подвергаются алкилированию галогеноалканами. Алкилирование аммиака (реакция Гофмана) приводит к образованию первичного амина, из первичных аминов образуются вторичные, из вторичных — третичные, из третичных — четвертичные аммониевые соли. В итоге в реакции алкилирования получается смесь аминов с разным числом алкильных радикалов, так как остановить реакцию на какой-то стадии не

⁶ - LDA - Lithium diisopropylamide

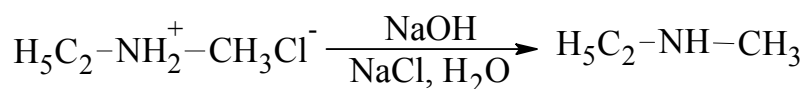
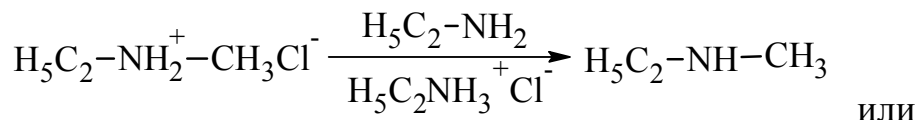
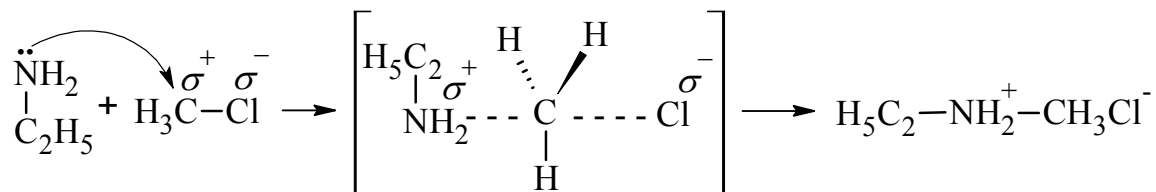
удается.



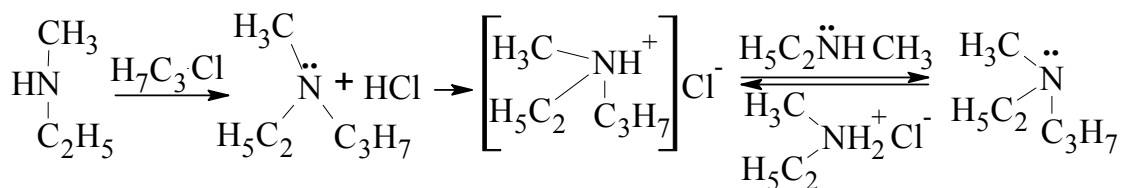
Реакция идет по механизму нуклеофильного замещения галогена в галогеналкане. Амин неподделенной электронной парой нуклеофильно атакует электронодефицитный углерод с образованием вторичного амина и выделением галогеноводорода, которые взаимодействуя между собой образуют аммониевую соль.



Далее аммониевая соль разрушается под действием другой молекулы исходного амина или другого основания.

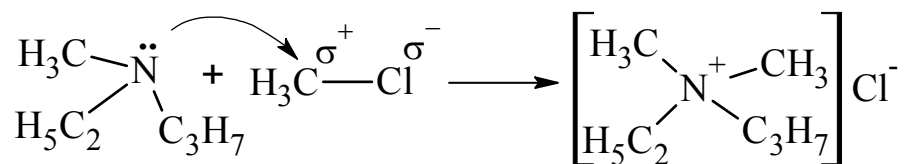


При использовании в реакции алкилирования первичных аминов (реакция Меншуткина) можно получать несимметричные амины с разными заместителями при атоме азота.

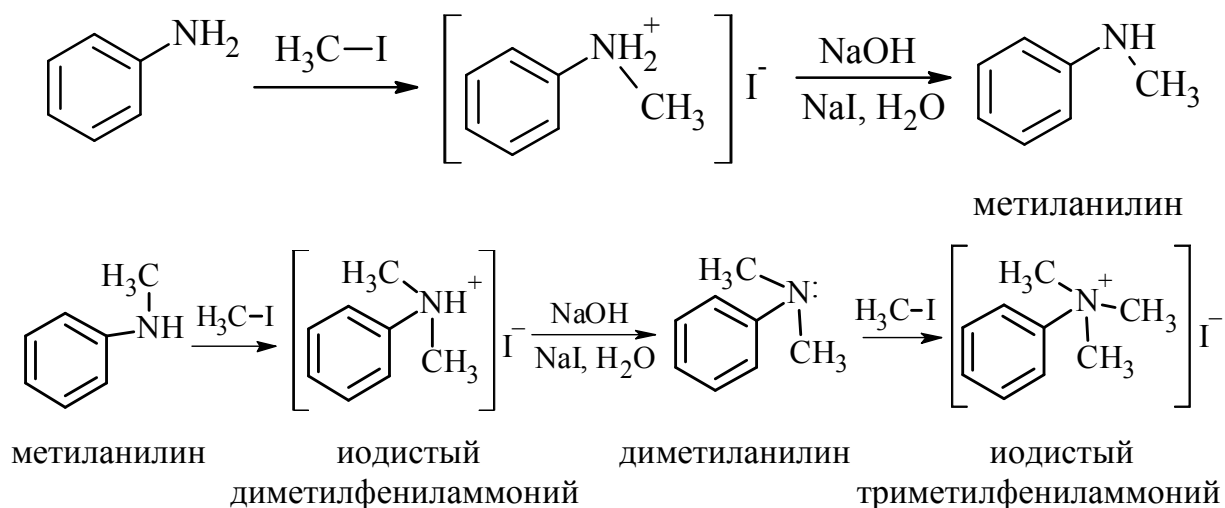


Третичные амины образуют четвертичные аммониевые соли (соли чет-

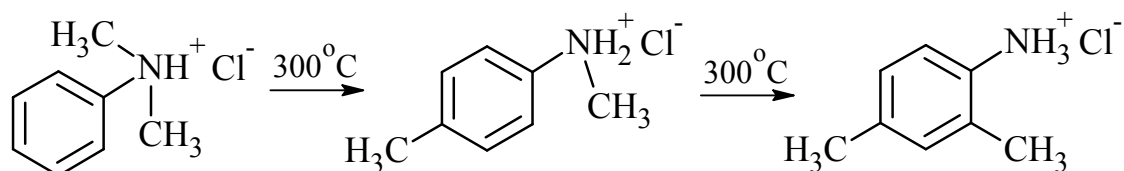
вертичных аммониевых оснований).



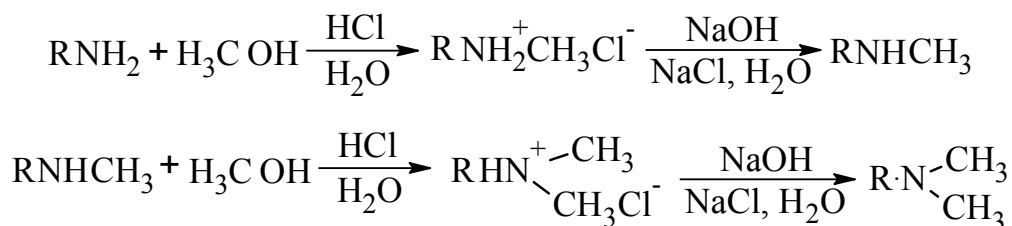
При взаимодействии галогеналканов с ароматическими аминами получают жирно-ароматические амины (аналогично алифатическим аминам).



При нагревании хлоридов или бромидов вторичных и третичных жирно-ароматических аминов происходит перегруппировка (перегруппировка Гофмана-Марциуса), в результате которой алкильные заместители перемещаются в ароматическое кольцо.



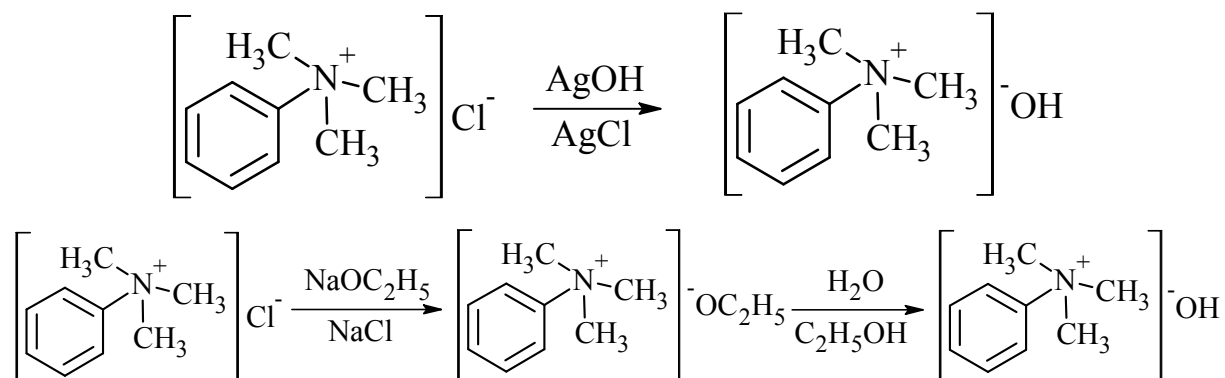
Аналогично взаимодействию с галогеналканами, амины взаимодействуют со спиртами. Реакция идет в кислой среде (спиртовая группа – «плохая уходящая группа», для активации которой требуются протоны).



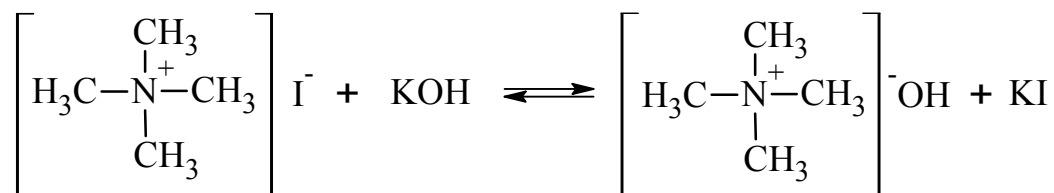
* * *

Четвертичные аммониевые соли растворимы в воде и дают нейтральную реакцию среды. Их используют в препаративном и промышленном органическом синтезе в качестве катализаторов межфазного переноса, которые применяются при проведении реакций в двух несмешивающихся жидкостях: в органической фазе находится органический субстрат, а в водной фазе — неорганический реагент. Четвертичный аммониевый ион, растворяющийся в обеих фазах, обеспечивает перенос нуклеофила из водной фазы в органическую, а также перенос уходящей группы обратно в водную фазу.

Взаимодействием с гидроксидом серебра или алкоголятом натрия из солей четвертичных аммониевых оснований выделяют свободное четвертичное основание.

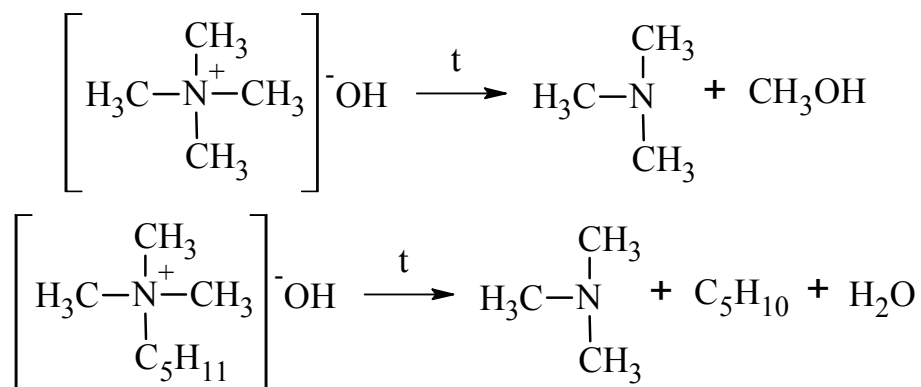


Одно-, двух- и трехзамещенные аммониевые основания не являются сильными основаниями, тогда как четырехзамещенные аммониевые основания обладают сильными основными свойствами, сравнимыми с основностью щелочей. Поэтому их нельзя выделить при взаимодействии соответствующих четвертичных аммониевых солей со щелочью.



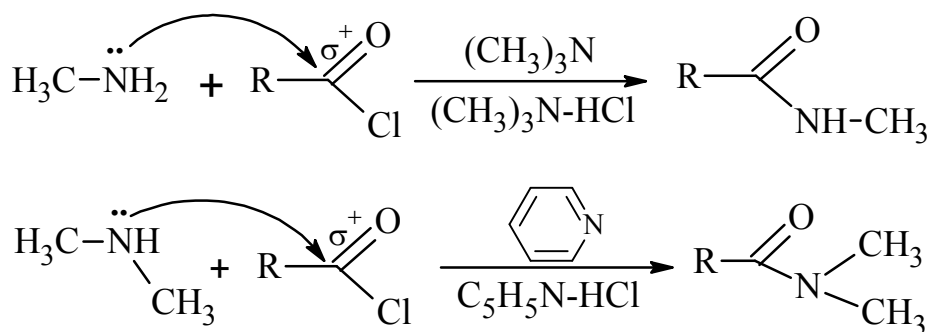
Аммониевые основания нестойки к нагреванию и распадаются на тре-

тичный амин и спирт, в случае низших алкильных заместителей, или на третичный амин, алкен и воду, если основание содержит более длинный алкильный заместитель.



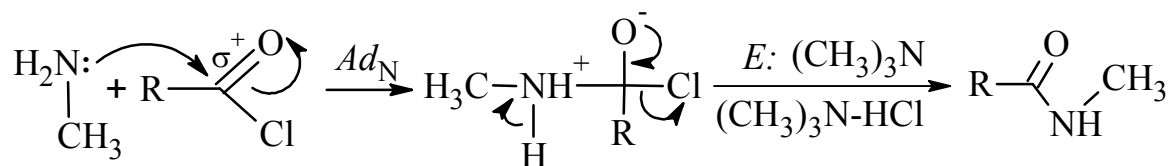
Ацилирование аминов

Первичные и вторичные амины легко ацилируются карбоновыми кислотами и их функциональными производными – ангидридами и галогенангидридами, образуя соответственные *моно*- и *ди*- замещенные амиды.



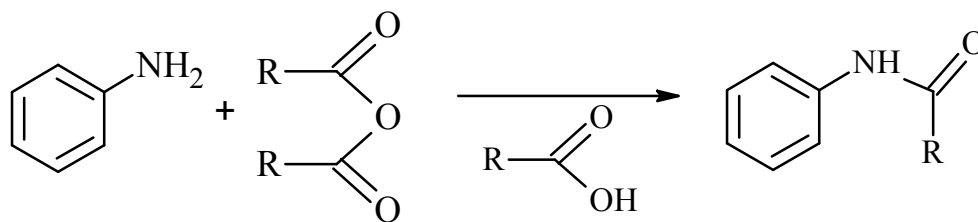
Реакцию ацилирования хлорангидридами проводят в присутствии органического основания, например, третичного амина или пиридина, который связывает выделяющийся хлороводород в виде соли и выполняет в этой реакции функцию катализатора.

Механизм ацилирования аминов заключается в нуклеофильном присоединении к карбонильной группе (Ad_N) и последующем отщеплении (E).

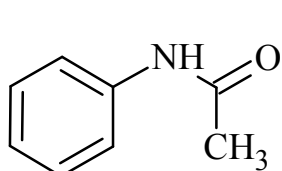


Ацилирование производных анилина сложными эфирами, галогенан-

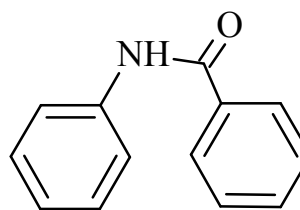
гидридами или ангидридами карбоновых кислот идет при нагревании без катализатора – кислоты Льюиса, и также приводит к продукту *N*-ацилирования. Продукты ацилирования анилина называются анилидами.



Ацилирование аминогруппы широко используется в органическом синтезе для ее защиты и понижения донорных свойств. По окончании синтезов проводят гидролиз ацетамидной группы – «снимают защиту с аминогруппы», получая исходный амин.



ацетанилид

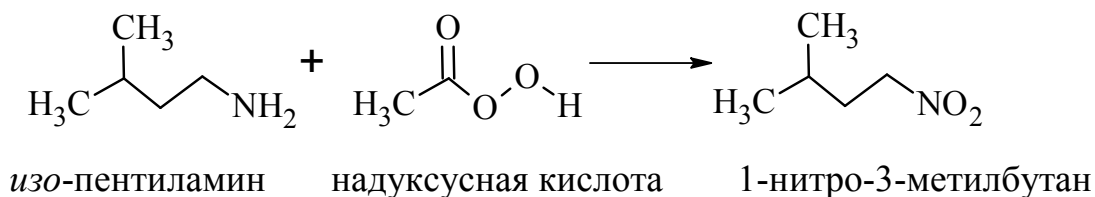


бензанилид

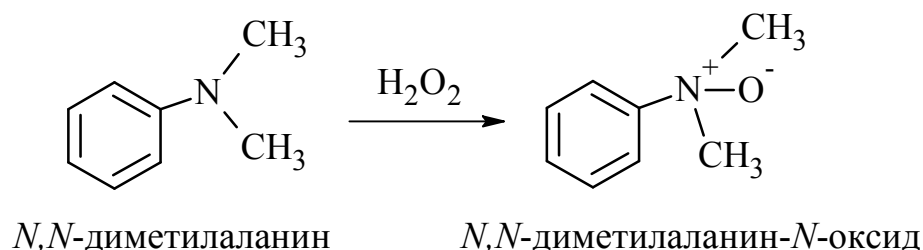
* * *

Продукт *N*-ацилирования используют для получения продукта *N*-моноалкилирования анилина. В полученном ацетамидном производном, благодаря сопряжению неподеленной пары электронов атома азота с карбонильной группой, основные и нуклеофильные свойства аминогруппы резко снижаются, и повышается NH-кислотность. Под действием сильных оснований, например, амида натрия, образуется анион, который взаимодействует с одним молем алкилгалогенида с образованием *N*-алкилированного ацетамидного производного. После чего гидролизом в щелочной среде избавляются от ацильной группы, получая продукт моноалкилирования исходного анилина без примеси продуктов полиалкилирования.

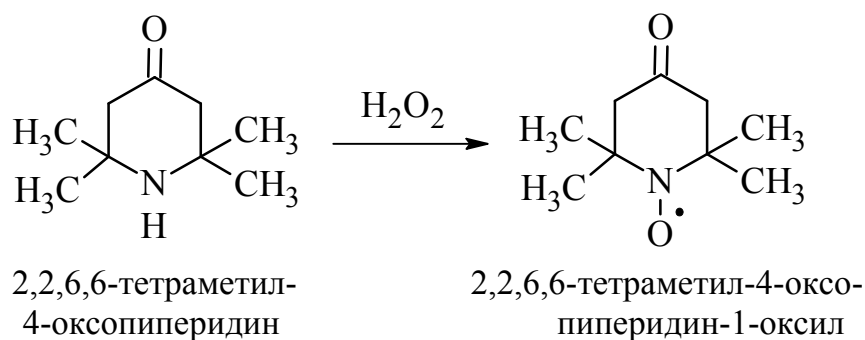
нитросоединений.



Окисление третичных аминов идет с образованием диамагнитных оксидов (N-окисей).

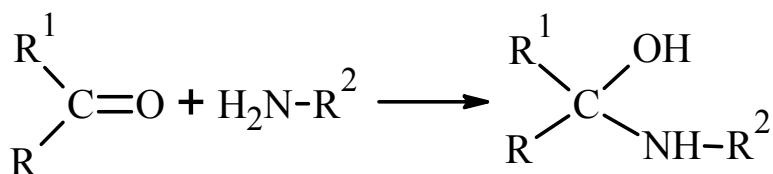


При окислении пространственно-затрудненных вторичных аминов образуются иминоксильные радикалы (парамагнитные).



Взаимодействие с карбонильными соединениями

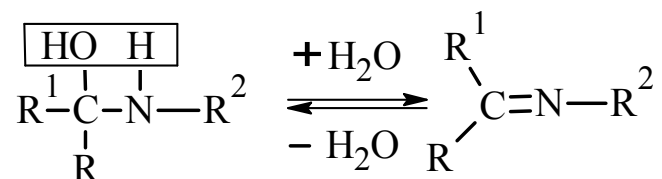
Будучи N-нуклеофилами амины, как и аммиак взаимодействуют с альдегидами и кетонами по единому механизму - механизму нуклеофильного присоединения (Ad_N).



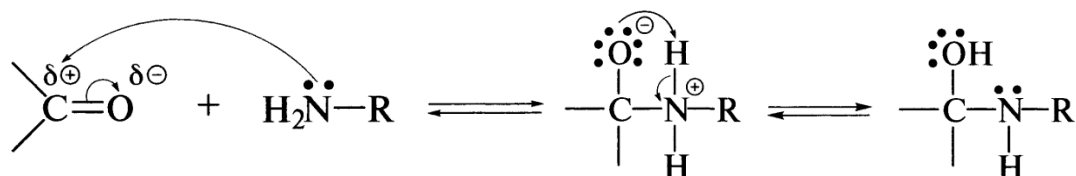
Образующиеся продукты нуклеофильного присоединения являются неустойчивыми и отщепляют воду (E).

В связи с этим взаимодействие аминов с альдегидами и кетонами клас-

сифицируют как реакцию *присоединения-отщепления* (Ad_N-E).

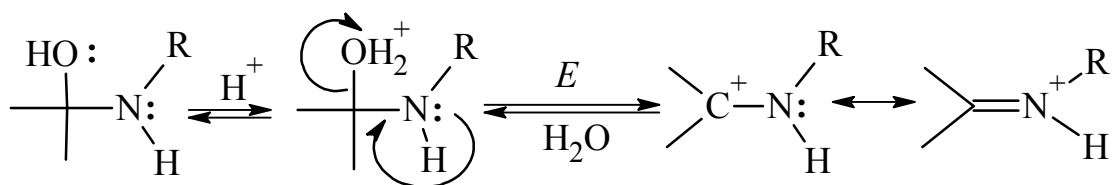


Реакция нуклеофильного присоединения сильных N -нуклеофилов по карбонильной (Ad_N) группе протекает без участия катализаторов.

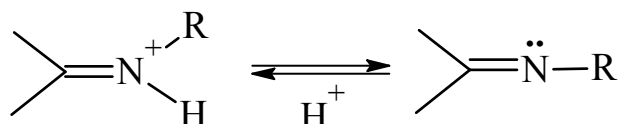


Процесс сопровождается переносом протона на атом кислорода.

Дальнейший процесс – отщепление воды (элиминирование воды) – протекает в присутствии протонов, атакующих гидроксигруппу.

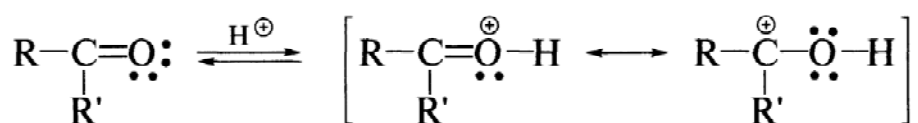


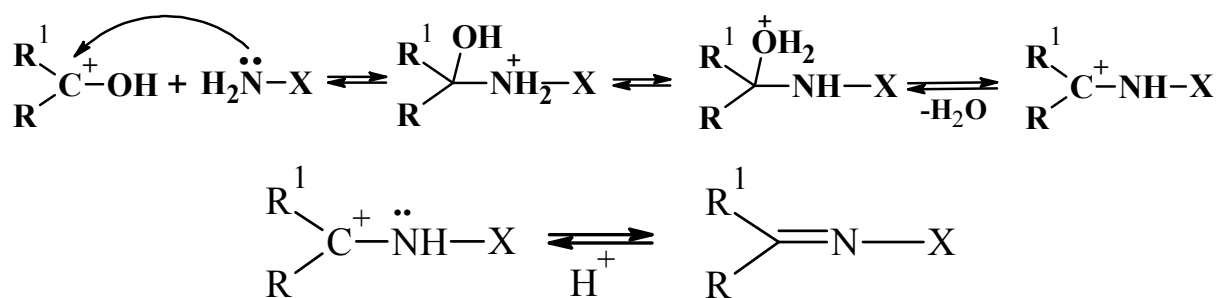
Реакция идет через образование промежуточного иминиум-карбениевого иона.



Продуктами реакции являются соответствующие функциональные производные карбонильных соединений.

Для реакций слабых N -нуклеофилов с альдегидами и кетонами необходим кислотный катализ, который не только ускоряет нуклеофильное присоединение, но и способствует эффективному отщеплению воды на последующих стадиях:

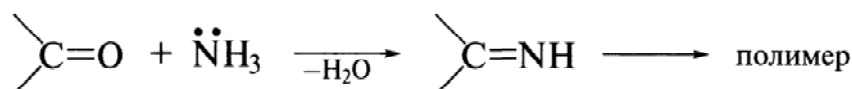




где X = H, алкильная или арильная группа.

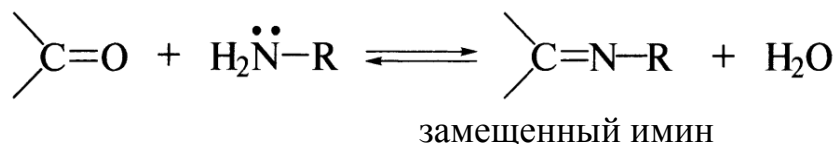
Однако, если слишком повысить кислотность среды, то реакция замедлится в результате взаимодействия *N*-нуклеофила с кислотой и перехода в нереакционноспособную сопряженную кислоту. Поэтому в качестве катализаторов используют кислоты средней силы.

Продукты взаимодействия аммиака с карбонильными соединениями – имины – являются неустойчивыми соединениями и полимеризуются.

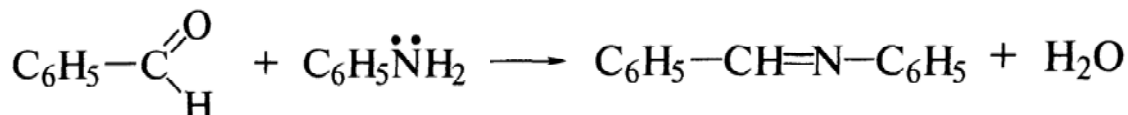


Под действием воды имины легко гидролизуются с образованием исходных веществ.

Замещенные имины – продукты взаимодействия первичных аминов с карбонильными соединениями – являются устойчивыми соединениями.

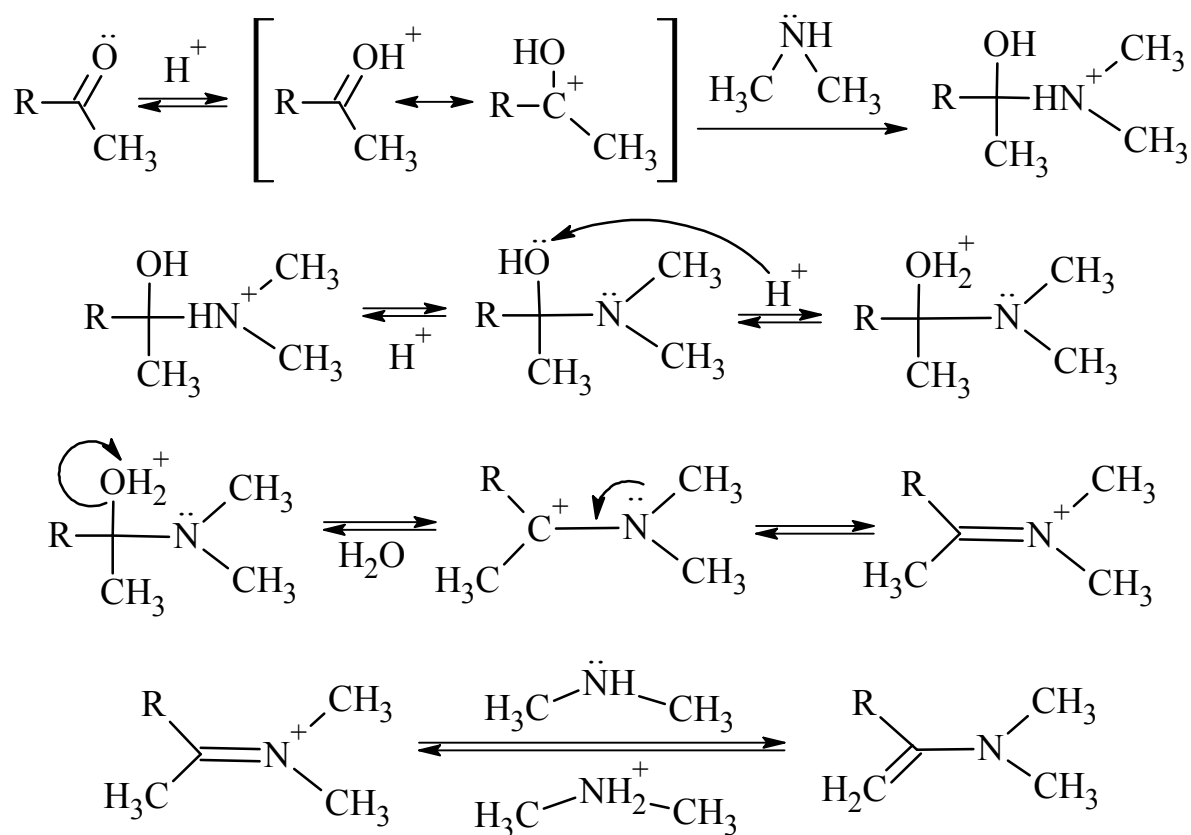


Такие имины называют основаниями Шиффа. Основания Шиффа также легко гидролизуются водными растворами минеральных кислот с образованием исходных продуктов. Устойчивость замещенных иминов растет с введением ароматического заместителя.



Вторичные амины взаимодействуют с карбонильными соединениями с образованием енаминов. Реакция также идет в присутствии каталитиче-

СКИХ КОЛИЧЕСТВ КИСЛОТЫ.



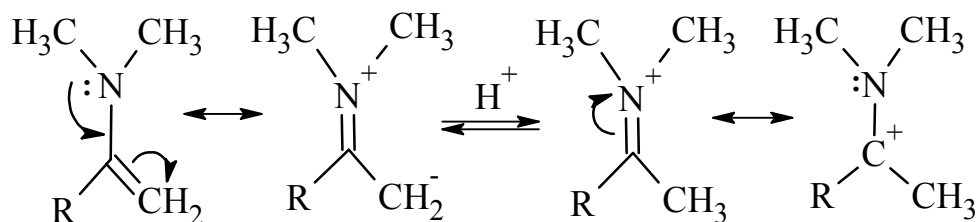
Амин присоединяется к карбокатиону с образованием геминального аминакарбинола. Далее, после протонирования атома кислорода и отщепления молекулы воды, происходит стабилизация катиона и отрыв протона от α -углеродного атома иминиевой соли под действием исходного амина.

Все стадии получения енамина обратимы, поэтому для смещения равновесия в сторону образования продуктов реакции необходимо удаление воды из реакционной смеси.

* * *

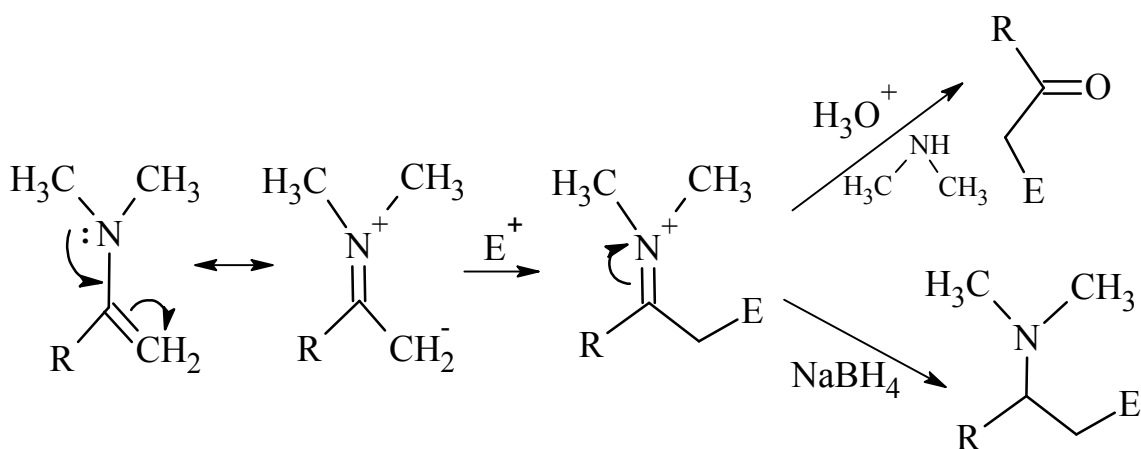
Енамины являются более сильными основаниями, чем алифатические амины, и обладают высокой реакционной способностью по отношению к электрофилам (протону) по β -углеродному (енаминовому) атому. Протонированная форма енамина (иминиевая соль), содержит очень полярную связь $\text{C}=\text{N}$, к которой легко происходит нуклеофильное присоединение,

например, гидрид-аниона.



Поэтому их используют для синтеза α -замещенных производных карбонильных соединений.

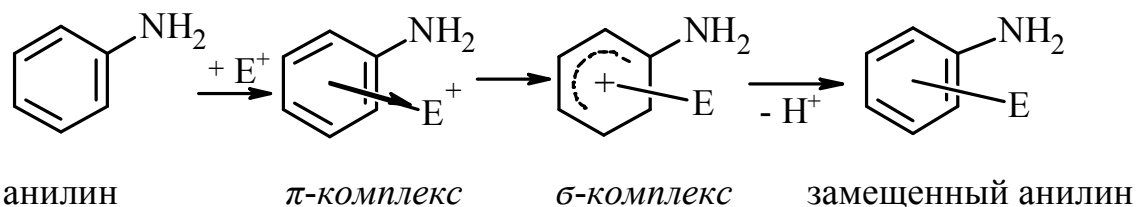
Енамины устойчивы в щелочной среде, а в кислой легко гидролизуются с образованием карбонильного соединения и амина.



Иминиевые соли очень легко восстанавливаются комплексными гидридами металлов, что позволяет получать β -замещенные амины.

ЭЛЕКТРОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНАХ

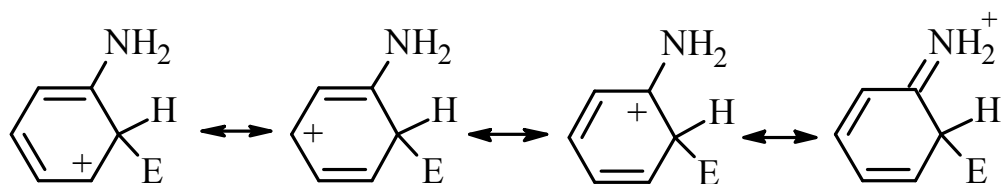
В ароматических аминах неподеленная пара электронов атома азота аминогруппы вступает в p, π -сопряжение с π -электронами ароматического кольца (см. стр. 12).



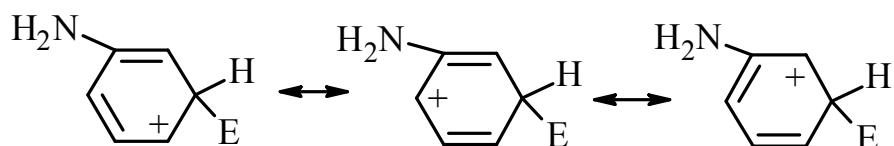
Вследствие этого аминогруппа является сильным электронодонором⁷,

⁷ - оказывает +M-эффект, ориентант первого рода.

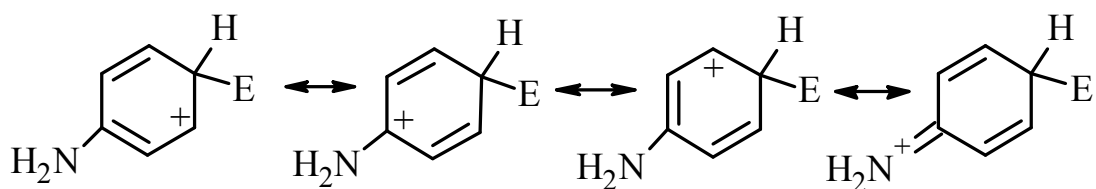
то есть облегчает электрофильную атаку ароматического кольца и направляет вновь вступающие заместители в *орто*- и *пара*- положения.



резонансная стабилизация σ -комплекса при *орто*-замещении

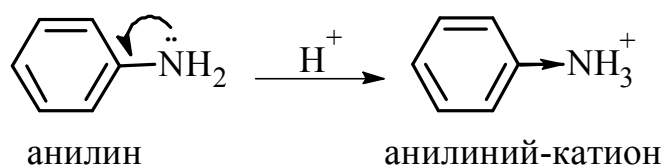


резонансная стабилизация σ -комплекса при *мета*-замещении



резонансная стабилизация σ -комплекса при *пара*-замещении

Однако из-за проявления аминами основных свойств в условиях реакции электрофильного замещения происходит протонирование аминогруппы в кислой среде. Амин превращается в ион аммония. При этом меняется ориентирующее действие функциональной группы — из электронодонорной (*орто*- и *пара*-ориентанта) она превращается в электроноакцепторную (*мета*-ориентант).



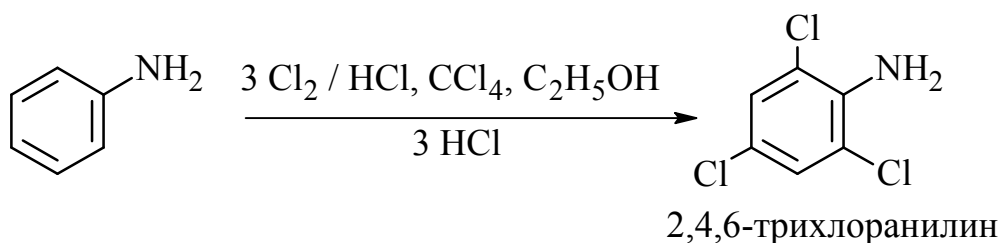
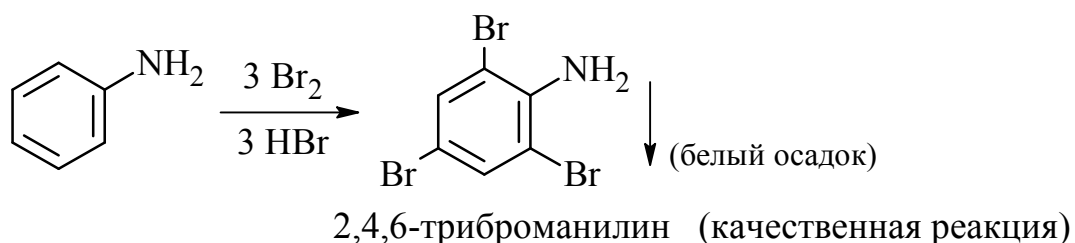
Следовательно, для ароматических аминов возможны процессы, протекающие как по аминогруппе, так и по ароматическому кольцу. В условиях кинетического контроля электрофильная атака происходит по положению с максимальной электронной плотностью, то есть по атому азота. Атака по π -системе кольца идет с бóльшим трудом и имеет большую энергию активации, так как в этом случае происходит нарушение ароматичности систе-

мы при образовании σ -комплекса.

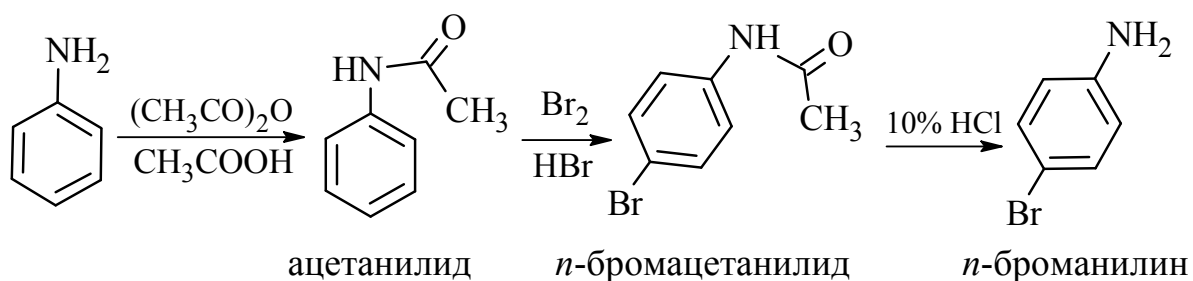
Таким образом, в реакциях с электрофильными реагентами для ароматических аминов следует в первую очередь ожидать образования продуктов электрофильной атаки по атому азота, и только в том случае, если эти продукты оказываются неустойчивыми в условиях проведения реакции, выделяются продукты, являющиеся результатом электрофильной атаки в кольцо.

Галогенирование

Ароматические амины легко галогенируются при комнатной температуре. Бромирование и хлорирование анилина протекает в водных растворах и приводит к образованию соответствующих тригалогенопроизводных.

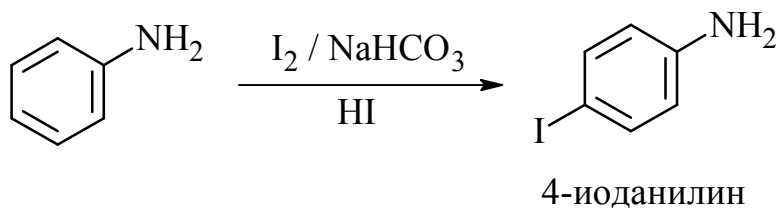


Для получения монозамещенного продукта анилин бромруют в менее полярном растворителе или бромруют анилин, предварительно защищенный ацильной группой (см. стр. 21) – ацетанилид.



В результате образуется преимущественно *пара*-изомер. Защиту снимают кипячением *n*-бромацетанилида с разбавленной хлороводородной

кислотой.

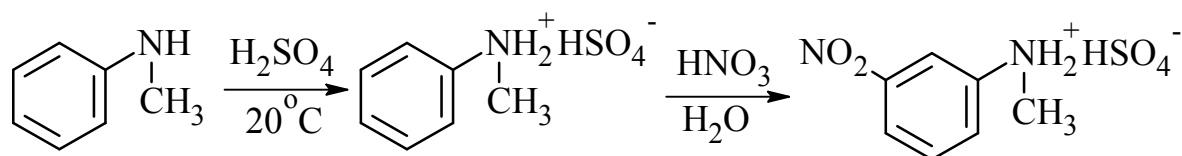


В результате иодирования анилина образуется *p*-иоданилин. Реакцию ведут в присутствии гидрокарбоната натрия, связывающего выделяющийся в процессе реакции иодоводород.

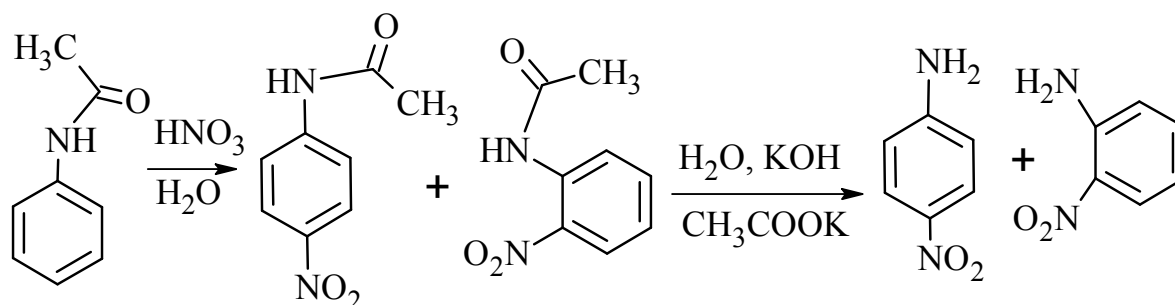
Нитрование

Амины, в том числе и ароматические, весьма чувствительны к окислению, а азотная кислота является сильным окислителем, поэтому прямое нитрование ароматических аминов осуществить невозможно (нитрование азотной кислотой или нитрующей смесью сопровождается окислением).

При нитровании в избытке серной кислоты или олеума образуется аммониевый ион, в результате чего нитрогруппа замещает *мета*-положение с образованием *N*-метил-3-нитроанилина.

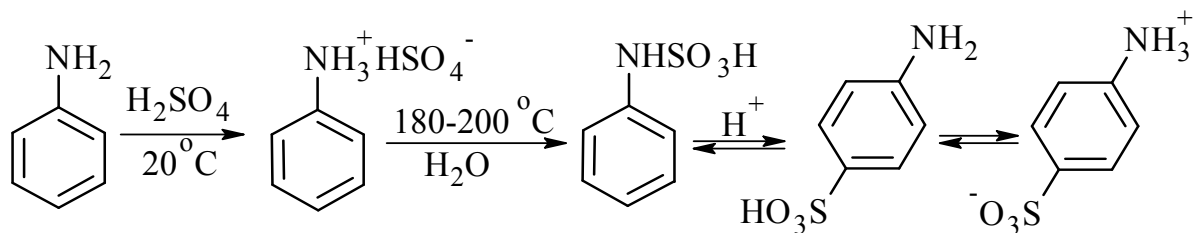


Для получения *орто*- и *пара*-производных ароматический амин сначала защищают (см. стр. 21). Защиту снимают с помощью щелочного гидролиза и получают соответствующие *о*- и *п*-нитроанилины.



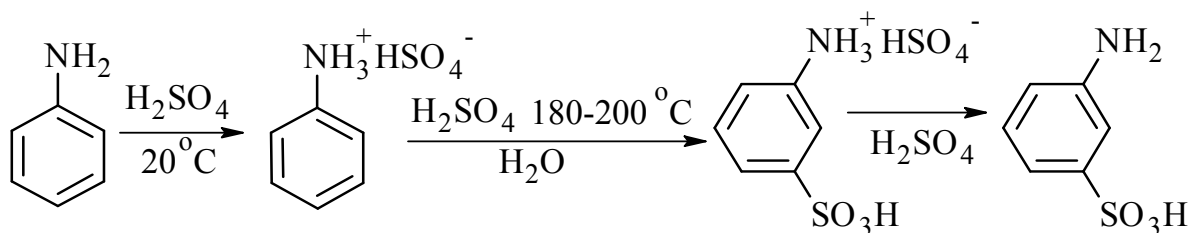
Сульфирование

При длительном нагревании анилина с серной кислотой, взятых в эквивалентных количествах, образуется сульфаниловая кислота. Реакция идет через образование соли анилийгидросульфата, которая при нагревании подвергается кислотнo-катализируемой перегруппировке, приводящей к миграции сульфогруппы в ароматическое кольцо с образованием сульфаниловой (4-аминобензолсульфоновой) кислоты.



4-аминобензолсульфоновая кислота

При сульфировании анилина избытком серной кислоты или олеума, электрофильной атаке подвергается катион анилия. В результате образуется метаниловая (3-аминобензолсульфоновая) кислота.

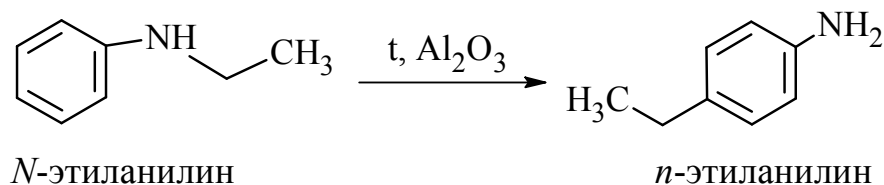


3-аминобензолсульфоновая кислота

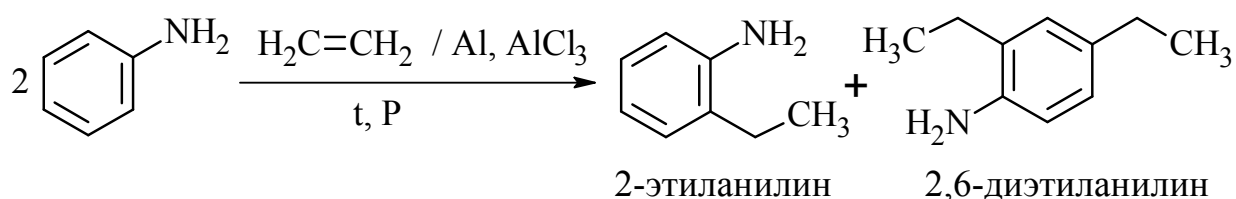
Алкилирование и ацилирование ароматического кольца

Классические реакции алкилирования и ацилирования осуществляются в присутствии кислот Льюиса (катализаторы), которые образуют с аминами прочные комплексы. Кроме этого, в составе этих комплексов положительно заряженный атом азота становится сильным электроноакцептором и дезактивирует ароматическое кольцо, то есть ведет себя как ориентант второго рода. Поэтому алкилирование анилина алкилгалогенидами в условиях реакции Фриделя-Крафтса (в присутствии кислот Льюиса) не приводит к образованию продуктов *C*- или *N*-алкилирования.

Алкилирование ароматических аминов галогеналканами или спиртами приводит к образованию *N*-алкилированных аминов (см. стр. 18). Дальнейшее нагревание этих аминов в присутствии катализаторов (хлорид цинка или кобальта, оксид алюминия) приводит к перегруппировке, в результате которой алкильная группа перемещается в ароматическое кольцо (перегруппировка Гофмана-Марциуса) с образованием *C*-алкилированных изомеров.

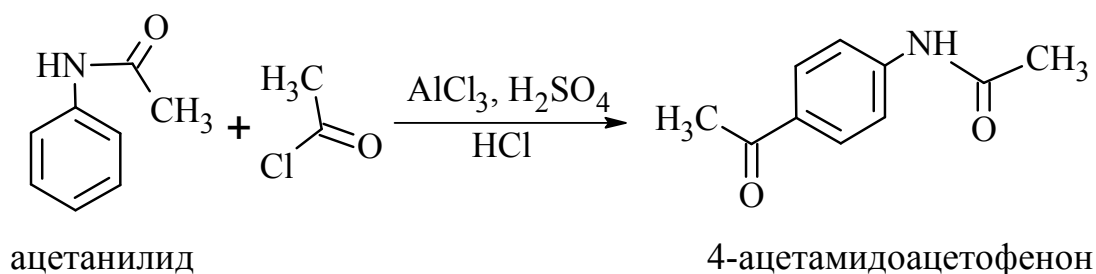


Прямое алкилирование ароматических аминов ведут алкенами в присутствии анилидов алюминия, образующихся *in situ* из амина, хлорида алюминия и металлического алюминия.



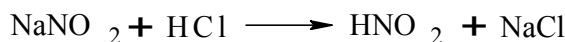
Ацилирование ароматических аминов галогенангидридами или ангидридами карбоновых кислот при наличии хотя бы одного протона у атома азота происходит по атому азота. Реакция идет без катализатора с образованием продукта моно-*N*-ацилирования.

В связи с этим реакции ацилирования ароматического кольца проводят с предварительно защищенными ароматическими аминами (см. стр. 21).

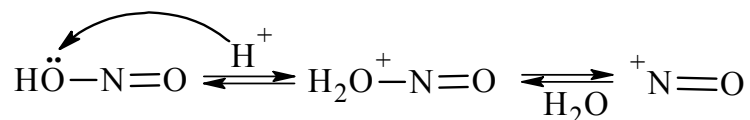


РЕАКЦИИ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Азотистая кислота в чистом виде не выделена и в реакциях ее используют, получая *in situ* из солей щелочных металлов.



В кислой среде из азотистой кислоты образуется активная атакующая частица – нитрозил-катион.

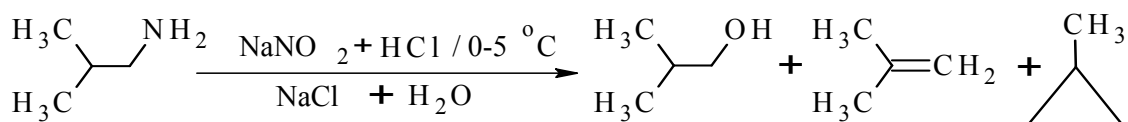


азотистая кислота протонированная форма нитрозил-катион

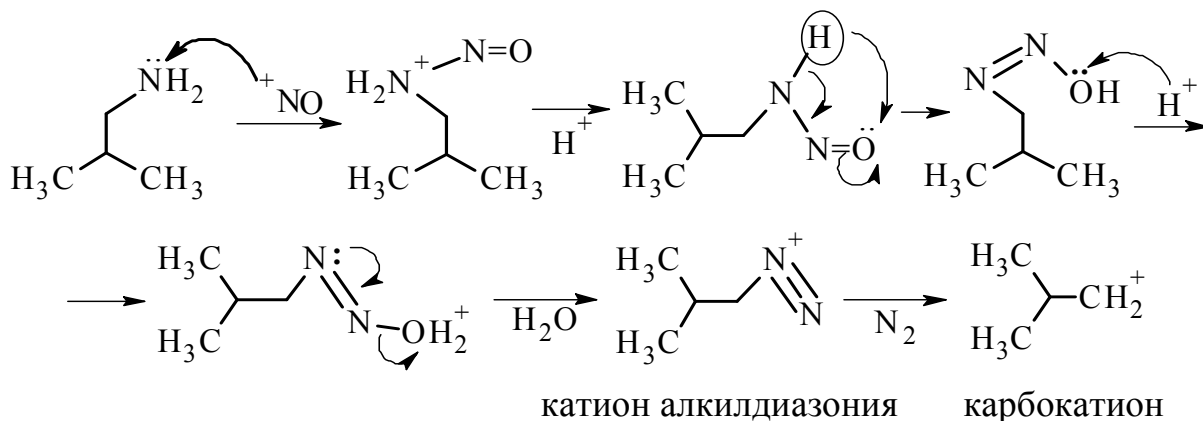
Нитрозил-катион является активной электрофильной частицей, взаимодействующей со свободным амином. Продукты этого взаимодействия зависят от природы амина. Реакции взаимодействия аминов с азотистой кислотой являются качественными реакциями на соответствующие амины.

Взаимодействие азотистой кислоты с алифатическими аминами

Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты подвергаются дезаминированию.

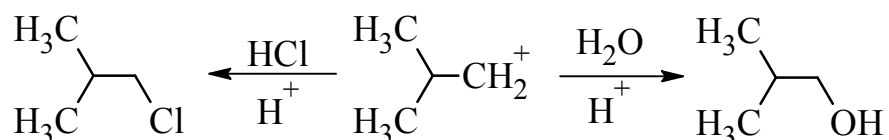


Реакция идет на холоду через образование соли диазония, которая, вследствие крайней неустойчивости разлагается. При этом образуется катион алкилдиазония, который отщепляет молекулу азота и превращается в соответствующий карбокатион.

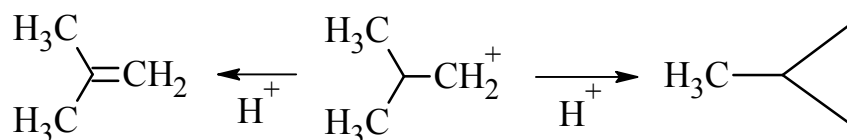


В свою очередь карбокатион стабилизируется всеми возможными способами:

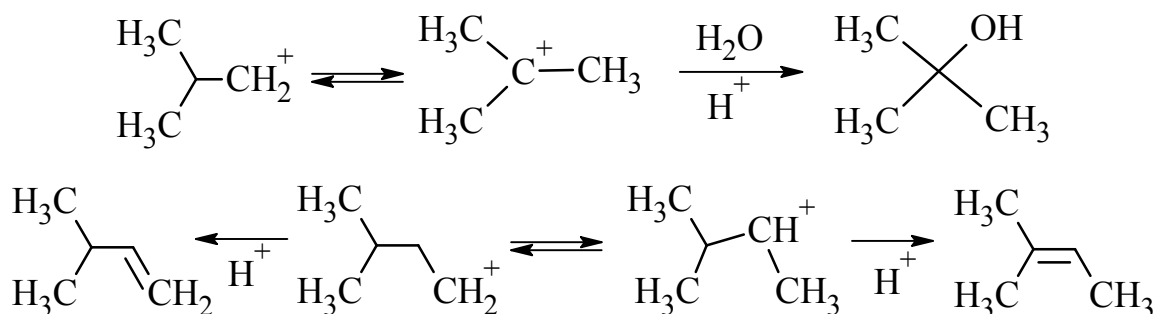
- присоединяет имеющиеся в реакционной смеси нуклеофилы (воду, хлорид- или нитрит-ион) и превращается соответственно в спирт (наиболее вероятное взаимодействие, вследствие избыточности нуклеофила), алкилгалогенид или нитрозоэфир;



- отщепляет протон и превращается в этиленовый углеводород или циклопарафин (образуется при углеводородном радикале, содержащем более двух углеродов).

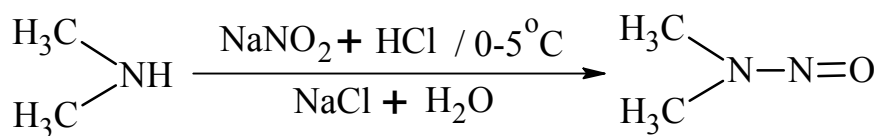


Кроме этого, карбокатионы могут перегруппировываться и стабилизироваться всеми перечисленными способами после перегруппировки, что увеличивает количество возможных продуктов реакции.

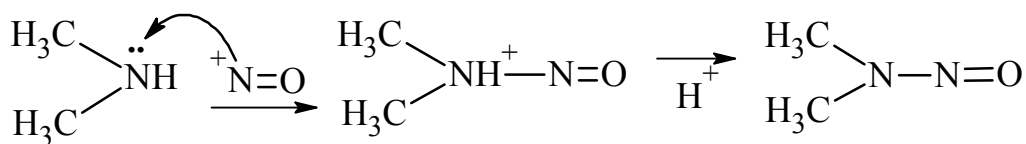


Все это приводит к образованию смеси продуктов, количество компонентов которой определяется в том числе и длиной углеводородного радикала амина.

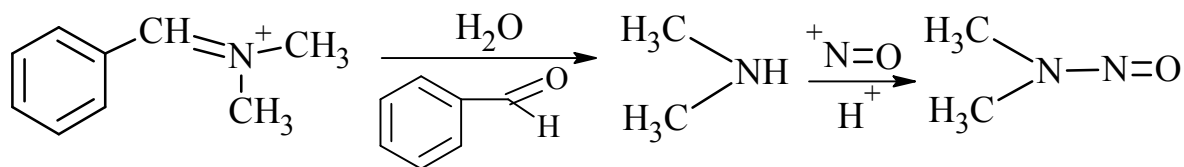
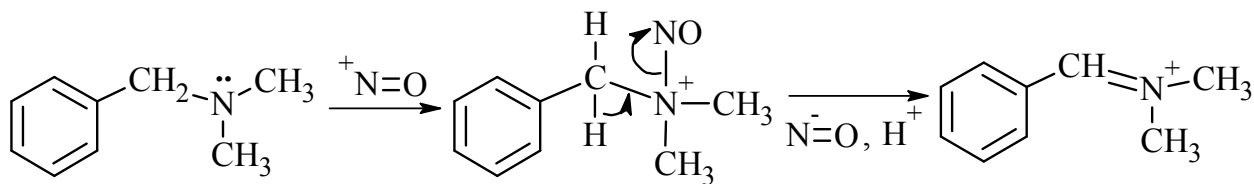
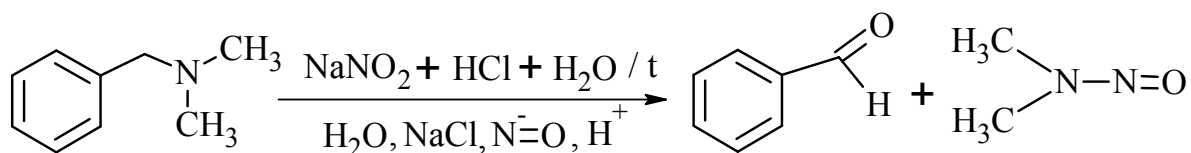
Вторичные алифатические амины взаимодействуют с азотистой кислотой на холоду с образованием *N*-нитрозопроизводного.



N-нитрозодиметиламин



Третичные алифатические амины не взаимодействуют с азотистой кислотой на холоду. Однако при нагревании третичные алифатические амины дезалкилируются с образованием вторичного амина, который образует с азотистой кислотой *N*-нитрозоамин и соответствующий альдегид или кетон.

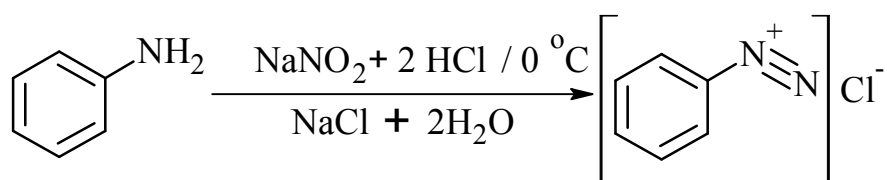


N-нитрозодиметиламин

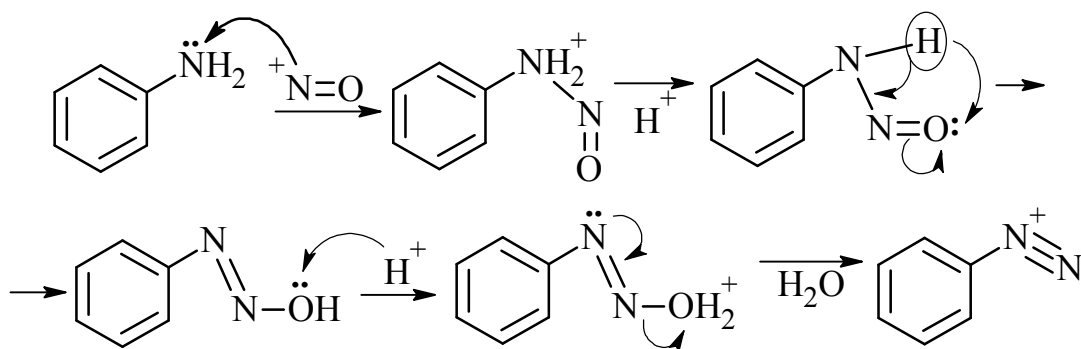
Взаимодействие азотистой кислоты с ароматическими аминами

Первичные ароматические амины взаимодействуют с азотистой кислотой⁸ при низких температурах. В результате реакции *диазотирования* образуются соли арилдiazония.

⁸ - Взаимодействие первичных ароматических аминов с азотистой кислотой называют реакцией *диазотирования*.

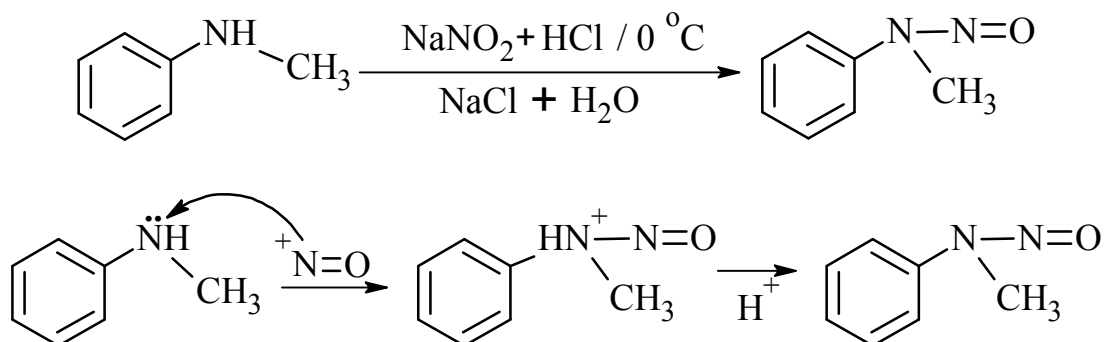


Нитрозил-катион взаимодействует с амином, присоединяясь к неподеленной электронной паре азота. Образующийся катион отщепляет протон и превращается в N-нитрозоамин, который перегруппировывается в диазогидроксид.

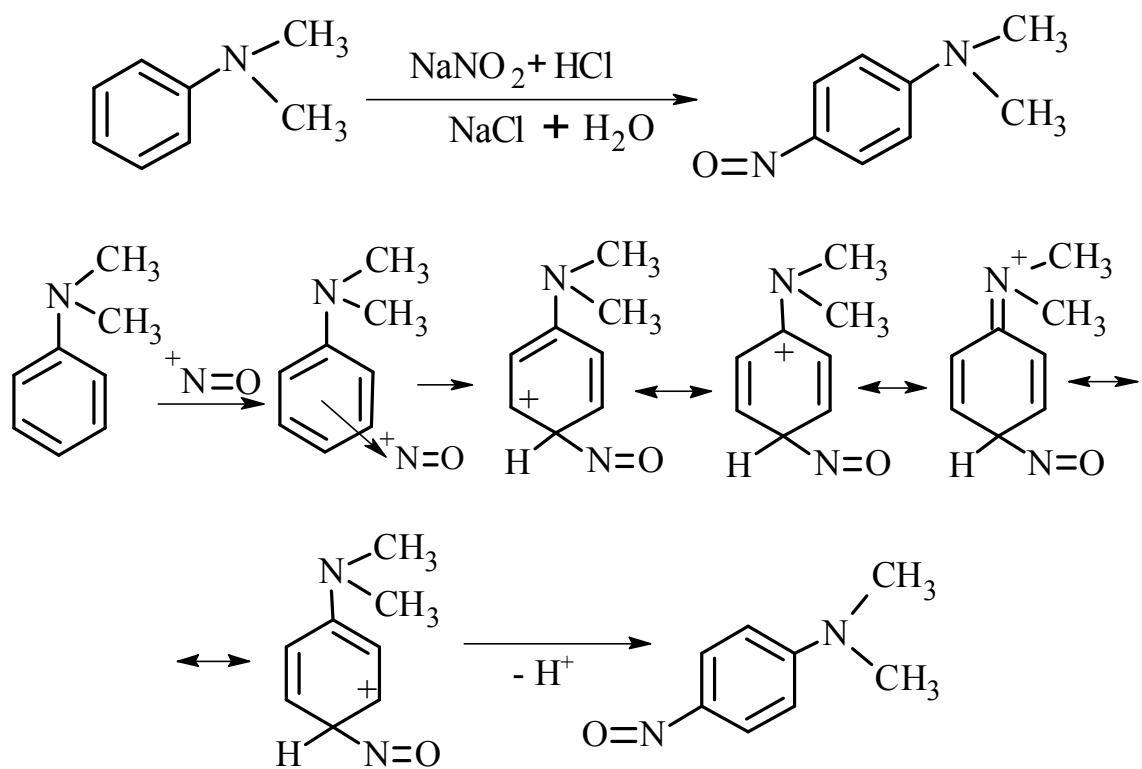


Диазогидроксид присоединяет протон и отщепляет воду, превращаясь в катион диазония.

Вторичные ароматические амины, как и вторичные алифатические амины взаимодействуют с азотистой кислотой с образованием N-нитрозоамина.



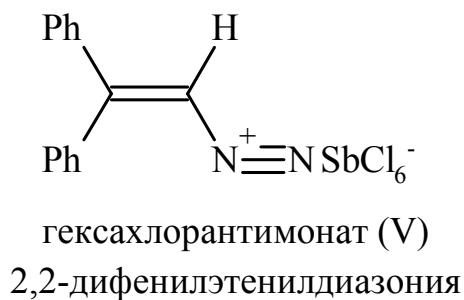
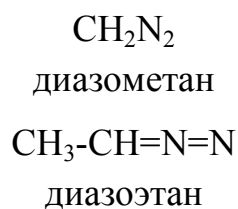
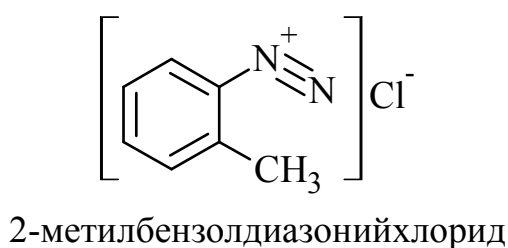
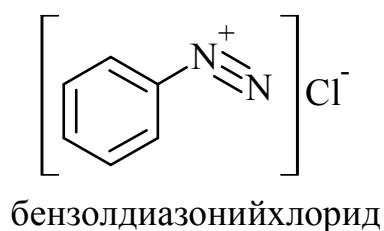
Третичные ароматические амины взаимодействуют с нитрозирующим электрофилом как ароматическое соединение – по реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце. Замещение идет в *пара*-положение к аминогруппе (в силу стерических факторов).



Третичная аминогруппа с нитрозил-катионом не взаимодействует.

ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Дiazosоединениями называют азотсодержащие соединения с двумя атомами азота, соединенными между собой тройной связью.



Дiazosоединения – общее название органических веществ, содержащих группировку из двух атомов азота, связанную с одним атомом углерода. Diazosоединения — высокореакционные вещества, благодаря чему нашли применение в органическом синтезе. Выделяют две группы diazosоединений: *ароматические diazosоединения* и *дiazоалканы*. Более значимыми в практическом отношении являются diazosоединения ароматического ряда. Ароматические diazosоединения существуют в виде катионов и нейтральных молекул.

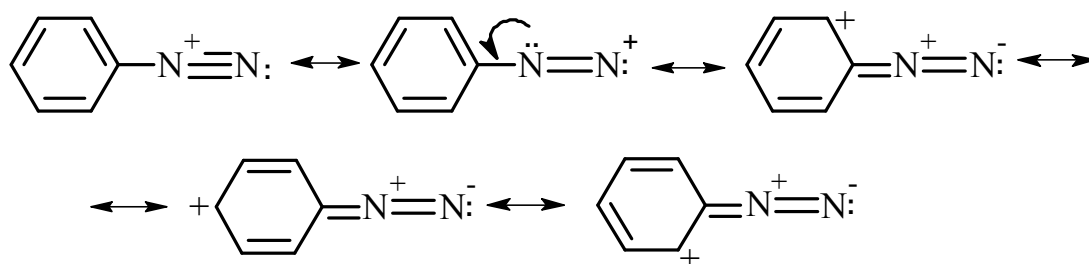
Алифатические diazosоединения существуют в форме электронейтральных молекул (простейшим представителем алифатических diazosоединений является diaзометан). Вместе с тем известны примеры алифатических diazosоединений, существующих в виде солей diaзония.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Ароматические diazosоединения существуют в виде катионов и нейтральных молекул.

Атомы азота в катионе diaзония расположены линейно в плоскости бензольного кольца. По характеру связь между атомами азота приближает-

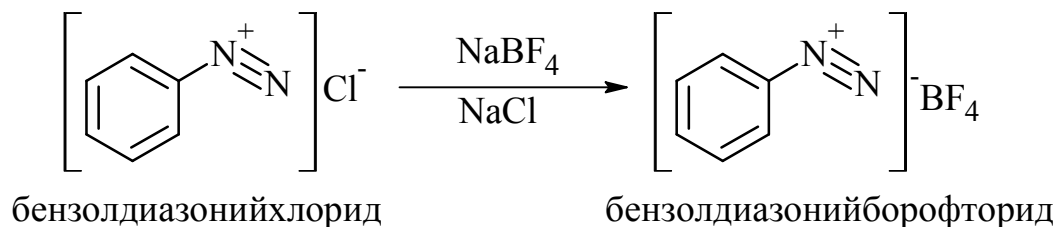
ся к тройной.



Поскольку первые две структуры вносят наибольший вклад в резонансную стабилизацию, то положительный заряд в катионе распределен в основном на обоих атомах азота, но частично он компенсируется и за счет π -электронного облака ароматического кольца.

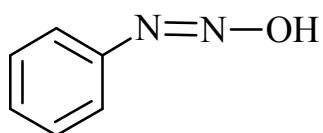
Соли диазония устойчивы только при низких температурах (0-5 °C). В сухом виде они взрываются даже при низких температурах, поэтому их водные растворы готовят по мере надобности и долго не хранят.

Комплексы солей диазония с некоторыми кислотами Льюиса (BF_4^- , ZnCl_3^- , SbCl_4^- , SbCl_6^- , HgCl_3^- , FeCl_4^-) – двойные диазониевые соли – сравнительно устойчивы и могут довольно долго сохраняться в сухом виде при комнатной температуре.

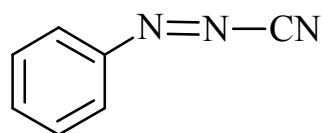


Строение диазосоединения существенно зависит от характера противоиона. Если противоионом является анион сильной кислоты (HSO_4^- , Cl^- , Br^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^-), диазосоединение существует в виде ионно-построенной соли диазония.

В тех случаях, когда в роли противоиона выступают такие анионы как HO^- , CH_3COO^- , NC^- , I^- и др., диазосоединение имеет ковалентное строение.

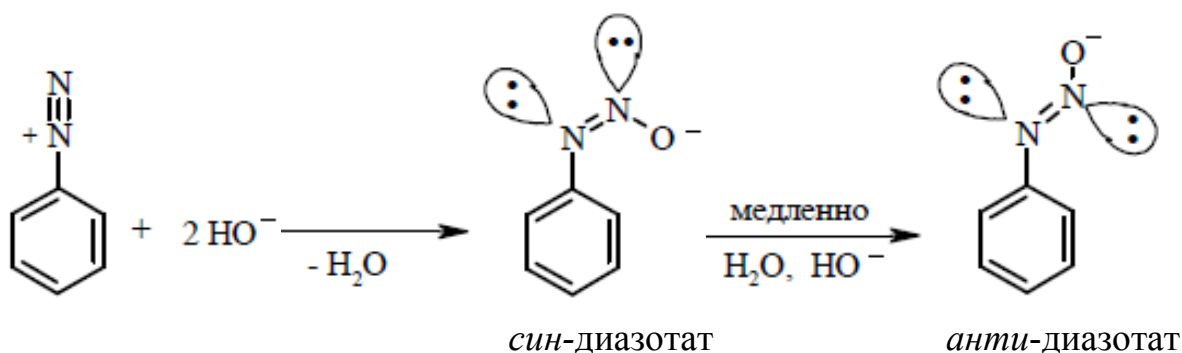


бензолдiazогидроксид

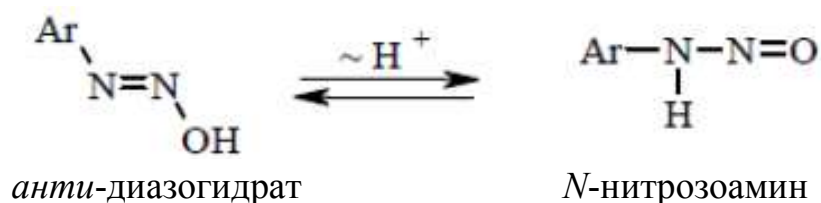


бензолдiazоцианид

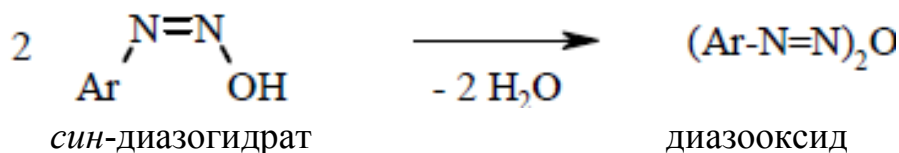
Диазогидраты и их соли диазотаты подобно другим соединениям с двойной связью существуют в виде пространственных *син*-(*цис*-) и *анти*-(*транс*-) изомеров. При взаимодействии катиона арендиазония со щелочью первоначально образуется менее стабильная *син*-форма диазотата, которая при нагревании или облучении переходит в более стабильную *анти*-форму.



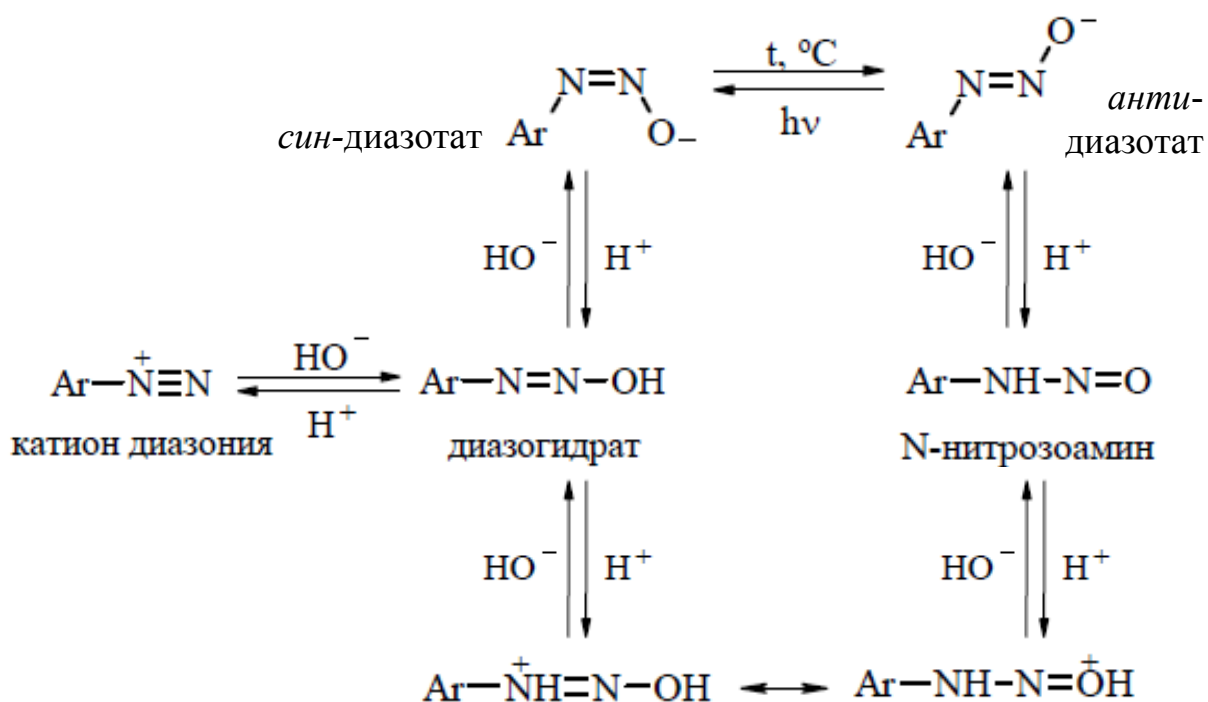
Анти-дiazогидраты находятся в таутомерном равновесии с *N*-нитрозоаминами.



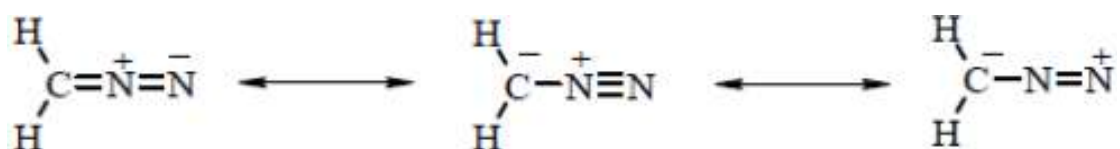
Син-дiazогидраты легко дегидратируются с образованием diaзоокси-дов.



Суммарно кислотно-основное равновесие в растворах солей diaзония может быть выражено следующей схемой:



Алифатические диазосоединения (дiazоалканы) по своему строению принципиально отличаются от ароматических диазосоединений. Молекула простейшего алифатического диазосоединения – diaзометана – имеет плоское строение, длины связей и значения валентных углов подтверждают линейное расположение атомов азота и углерода.



В результате мезомерного эффекта отрицательный заряд распределен между концевым атомом азота и атомом углерода – 1,3-диполь⁹. Таким образом, алифатические диазосоединения являются электронейтральными молекулами.

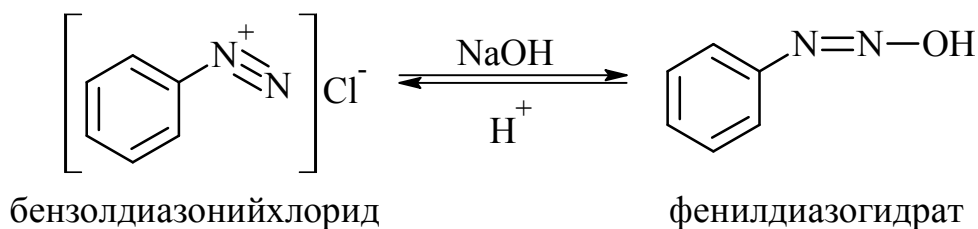
Связь N-N в diaзометане длиннее, чем связь N≡N в молекуле азота, но значительно короче, чем связь N=N в азоалканах. Связь C-N значительно короче, чем C(sp³)-N(sp³) связь или связь C(sp³)-N(sp²).

⁹ - цвиттер-ионы

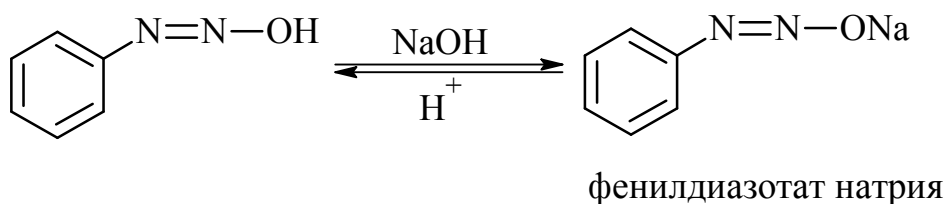
ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

ОТНОШЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ К *pH* СРЕДЫ

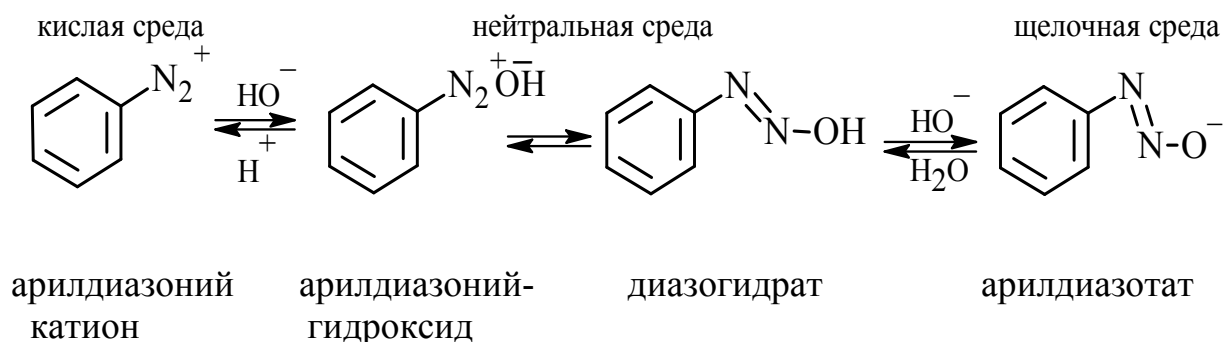
Нахождение *ароматических диазосоединений* в ионной или ковалентной формах зависит от *pH* среды: в кислой среде они существуют в виде солей диазония, при подщелачивании раствора соли диазония превращаются в ковалентно построенные диазогидроксиды.



Диазогидроксиды обладают кислотными свойствами, поэтому при дальнейшем добавлении щелочи они образуют соли – диазотаты. При подкислении растворов диазотатов снова образуются диазогидроксиды и соли диазония.

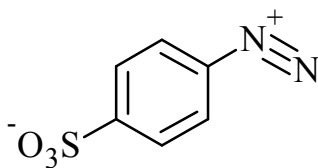


Таким образом, в зависимости от *pH* среды, несколько форм ароматического диазосоединения превращаются друг в друга в растворах.



* * *

Соли диазония, получаемые из ариламиносulьфоновых кислот, существуют в виде диполярных ионов. Многие из них малорастворимы в воде.



дiazотированная сульфаниловая кислота

Соли **арилдiazония** обладают высокой реакционной способностью. Они подвергаются двум типам превращений: с выделением молекулы азота и без выделения азота.

РЕАКЦИИ СОЛЕЙ АРИЛДИАЗОНИЯ С ВЫДЕЛЕНИЕМ АЗОТА

Реакции, в результате которых diaзогруппа замещается другими группировками, имеют большое синтетическое значение, так как позволяют в довольно мягких условиях ввести в ароматическое кольцо разные функциональные группы и с таким взаимным расположением заместителей, которого нельзя достичь, используя непосредственно реакции электрофильного замещения.

Diazониевая группа является очень хорошей уходящей группой. Она легко отщепляется с выделением термически стабильной молекулы азота.

Реакции с выделением азота могут протекать по ионному (гетеролитическому) или радикальному (гомолитическому) механизмам. Так как реакции солей diaзония проводят в водной среде, характер разрыва связи C-N в катионе арилдiazония зависит главным образом от природы аниона в соли, заместителя в ароматическом кольце катиона¹⁰, а также от природы нуклеофильного агента.

Гетеролитический разрыв связи C-N имеет место при взаимодействии с жесткими нуклеофильными агентами - водой, фторид-ионом и при прове-

¹⁰ - электроноакцепторные заместители способствуют гомолитическому механизму.

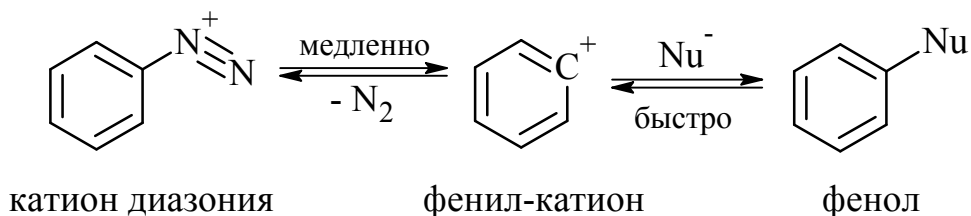
дении реакции в растворителях с электрофильными или малонуклеофильными свойствами.

Вероятность гомолитического разрыва связи C-N возрастает с ростом нуклеофильных свойств растворителя и с использованием мягких нуклеофильных агентов (I^- , NCS^- , HS^- , Br^- , Cl^-)¹¹ – чем слабее нуклеофильный агент удерживает электроны, тем больше вероятность гомолитического процесса.

Для многих реакций переход от гетеролитического к гомолитическому механизму происходит очень легко при введении в раствор солей одновалентной меди, двухвалентных железа и олова, а иногда даже при введении электроноакцепторного заместителя в бензольное кольцо диазокатиона.

Реакции, идущие по ионному механизму

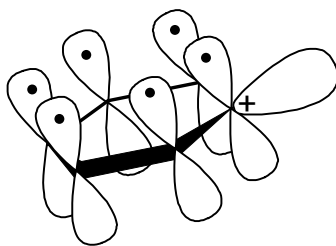
Ионный процесс протекает по механизму мономолекулярного арильного нуклеофильного замещения $S_{NI}Ar$. На первой, медленной, стадии катион диазония обратимо диссоциирует с образованием арил-катиона и молекулы азота.



Арил-катион крайне неустойчив и на второй стадии быстро соединяется с нуклеофилом. При высоком давлении атмосферный азот способен соединиться с катионом диазония, что подтверждает обратимый характер первой стадии реакции.

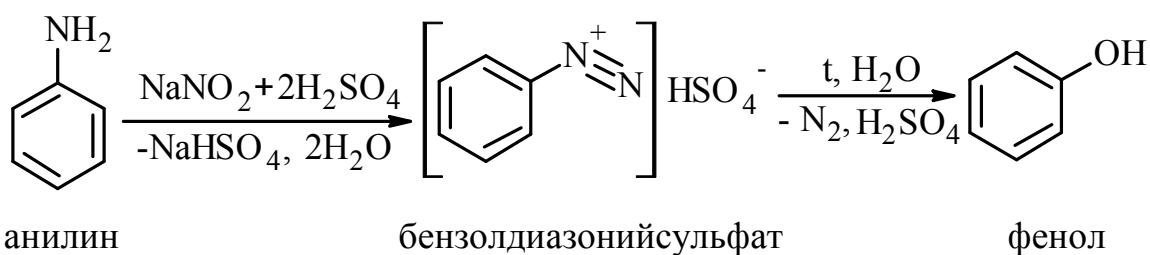
Неустойчивость арил-катиона обусловлена невозможностью участия π -электронов ароматического кольца в делокализации положительного заряда, так как p -орбитали кольца не могут взаимодействовать с расположенной в плоскости σ -скелета вакантной sp^2 -гибридной орбиталью.

¹¹ - Все эти анионы относятся к сильным восстановителям, что облегчает перенос одного электрона от реагента к катиону диазония.



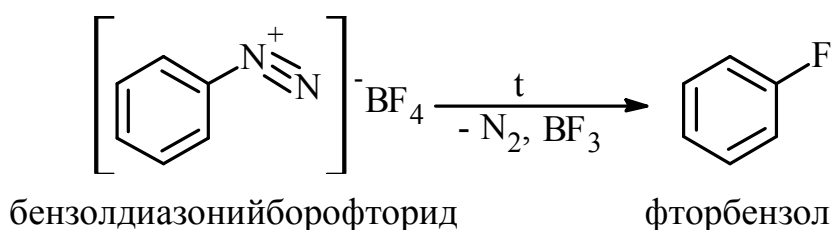
фенил-катион

1. Замена диазогруппы на гидроксильную группу. При нагревании водных растворов арилдiazониевых солей, даже до комнатной температуры, происходит выделение азота и образуются соответствующие фенолы.

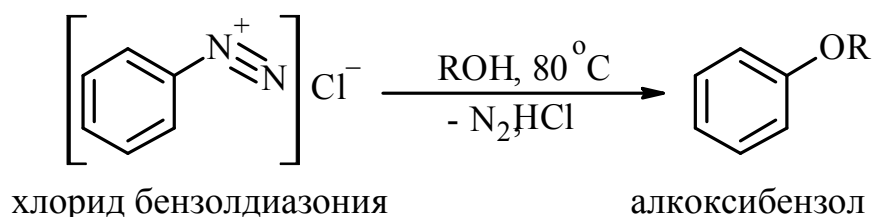


Во избежание замены диазогруппы другими нуклеофилами реакцию обычно проводят с использованием серной кислоты, анионы которой обладают низкой нуклеофильностью.

2. Замена диазогруппы на фтор. При нагревании сухих борофторидов арил-дiazония образуются арилфториды (реакция Шимана).



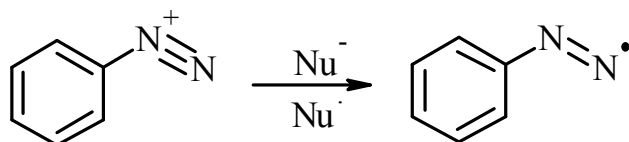
3. Замена диазогруппы на алкокси-группу. В условиях кислой среды спирты взаимодействуют с солями diaзония по ионному механизму с образованием соответствующих простых эфиров.



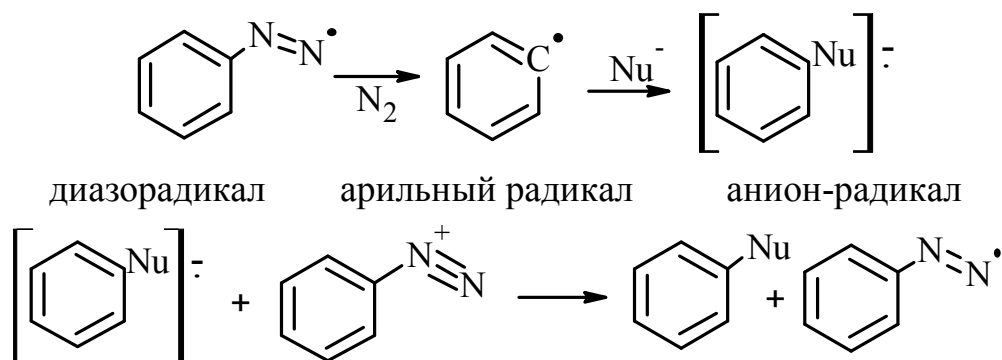
Реакции, идущие по ион-радикальному механизму

Ион-радикальный механизм осуществляется при замещении диазо-группы «мягкими» основаниями. Это наиболее простые реакции ароматических диазосоединений, поскольку не требуют присутствия катализатора.

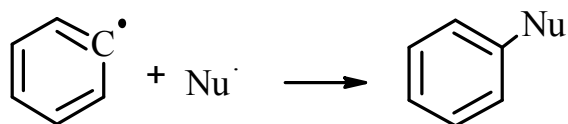
Зарождение цепи начинается в результате взаимодействия катиона диазония с атакующим ионом («мягким» основанием) с образованием двух радикалов.



Диазорадикал быстро распадается с выделением молекулярного азота, а образующийся при этом арильный радикал взаимодействует с нуклеофилом, давая анион-радикал, который, реагируя с катионом диазония, дает замещенное ароматическое соединение (Ar-Nu).

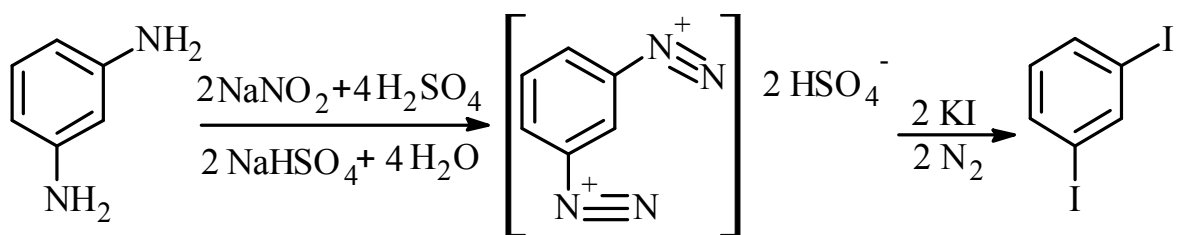


Рекомбинация двух радикалов также приводит к образованию замещенного ароматического соединения (Ar-Nu) – обрыв цепи.



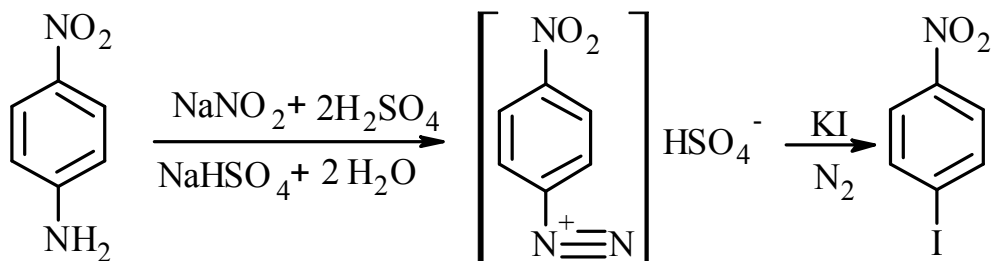
замещенное ароматическое соединение

1. Замена диазогруппы на иод. При добавлении к растворам солей арилдиазония растворимой соли иодоводородной кислоты образуются соответствующие арилиодиды.



m-фенилендиамин

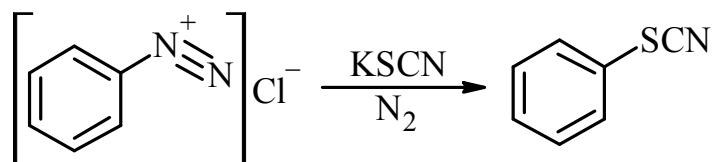
m-дииодобензол



p-нитроанилин

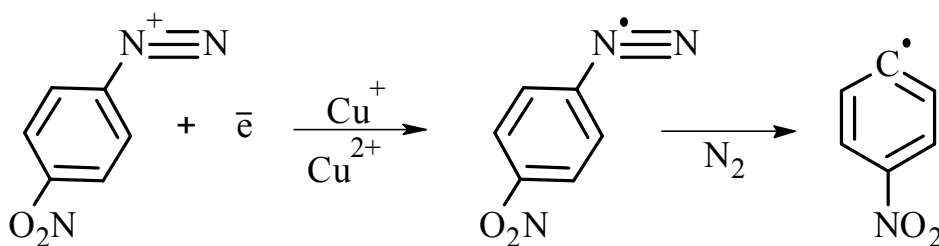
p-иоднитробензол

2. Замена диазогруппы на тиоцианат.

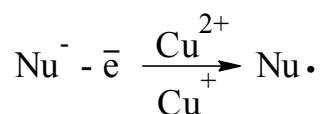


Реакции, идущие по радикальному механизму

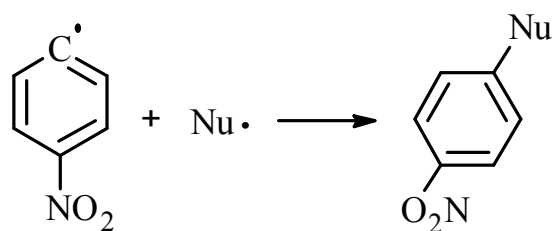
Для реакций, идущих по радикальному механизму, требуется переносчик электронов, роль которого с успехом может выполнить ион Cu^+ , который окисляясь в ион Cu^{2+} , отдает один электрон катиону диазония с образованием арилрадикала в качестве интермедиата.



Далее ион Cu^{2+} забрав электрон у нуклеофильного агента восстанавливается до иона Cu^+ .



Два радикала взаимодействуют с образованием продукта реакции.

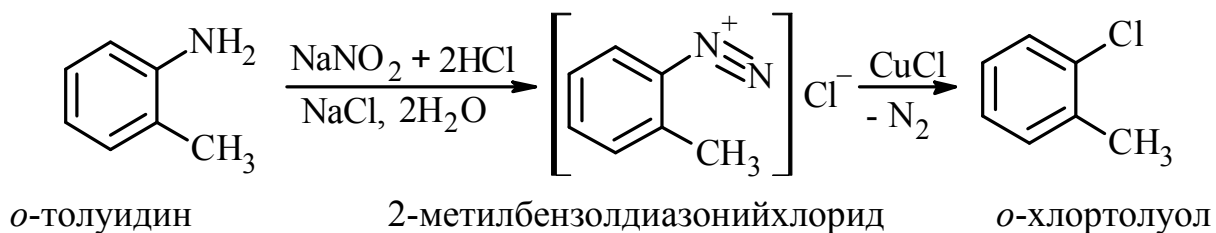


1. Замена диазогруппы на хлор или бром. Т. Зандмейер (1884 г.) обнаружил, что использование солей меди (I) эффективно катализирует реакции замещения диазогруппы на хлор-, бром- и цианогруппу. Эти реакции называют реакциями Зандмейера.

Для получения хлоро- или бромпроизводных соли диазония нагревают в присутствии солей меди (I) – CuCl или CuBr соответственно. Выходы арилхлоридов, арилбромидов и арилцианидов в реакции солей аренадиазония с хлорид-, бромид- и цианид- ионами в отсутствие катализаторов невелики и редко превышают 20 %.

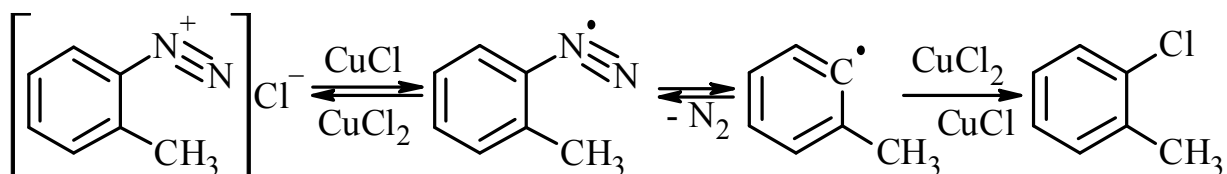


При этом для получения арилхлоридов амин необходимо диазотировать в соляной кислоте, а для разложения солей диазония следует применять хлорид меди, тогда как для получения арилбромидов следует использовать комбинацию бромистоводородной кислоты и бромида меди. Применение смеси соляной кислоты и бромида меди или бромистоводородной кислоты и хлорида меди всегда приводит к смеси арилхлоридов и арилбромидов.



Образовавшийся в результате радикального процесса арилрадикал,

окисляется солью двухвалентной меди Cu^{2+} до арилхлорида. При этом регенерируется катализатор – ион меди (I) Cu^+ .



Этот механизм ($\text{S}_{\text{RN}}1$) напоминает механизм взаимодействия солей диазония с иодид-ионом с той лишь разницей, что восстановителем здесь является катион меди (I).

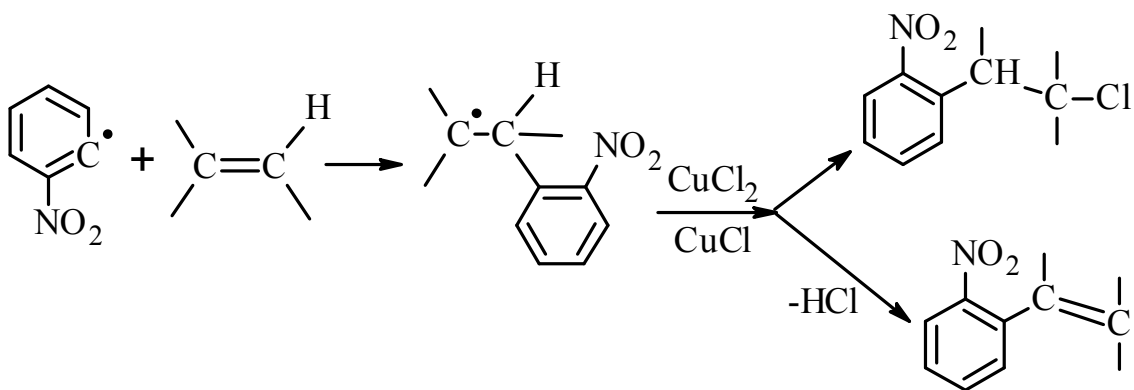
2. Замена диазогруппы на цианоогруппу. Вместо анионов хлора и брома в реакции Зандмейера можно использовать цианид-ион в присутствии цианида меди (I). В результате образуются арилцианиды.

Реальным нуклеофильным агентом в данной реакции является комплексный ион $\text{Cu}(\text{CN})_2^{-1}$.

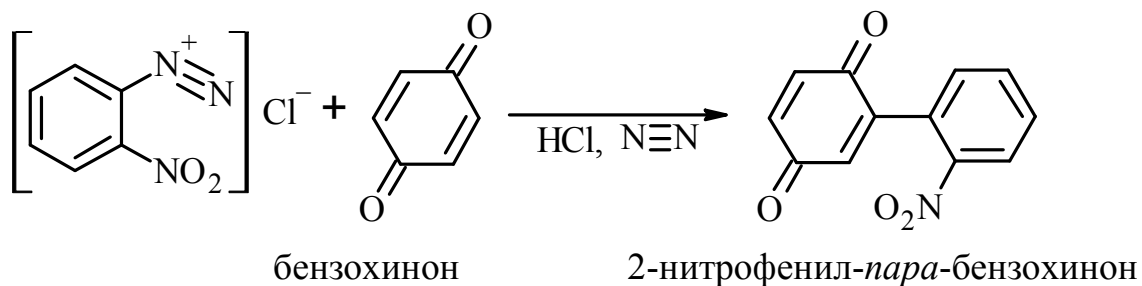
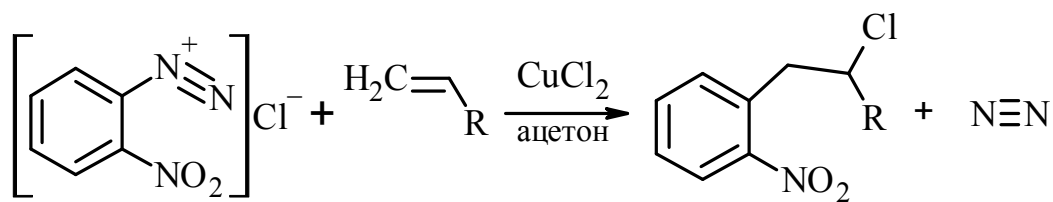


3. Введение арильной группы в непредельные соединения.¹² Реакция может осуществляться в результате замещения атома водорода при ненасыщенном атоме углерода на арилрадикал (арилирование) или путем присоединения к кратной связи арилрадикала и галогена (так называемое галогенаарилирование). Продукты галогенаарилирования (или арилирования) образуются в результате радикального процесса: радикал взаимодействует с кратной связью.

¹² - Реакция Меервейна

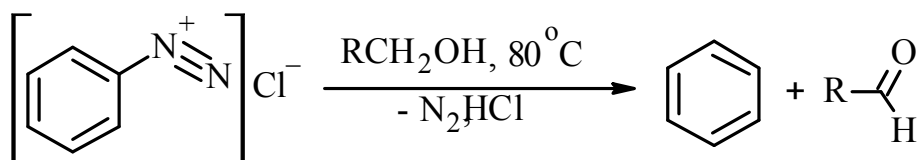


Наличие электроноакцепторных заместителей (R^{13}) при кратной связи облегчает процесс.



4. Замена диазогруппы на водород (восстановительное дезаминирование).

а). Для восстановления солей диазония применяют низшие спирты – метанол и этанол. При этом спирты окисляются в соответствующие альдегиды.

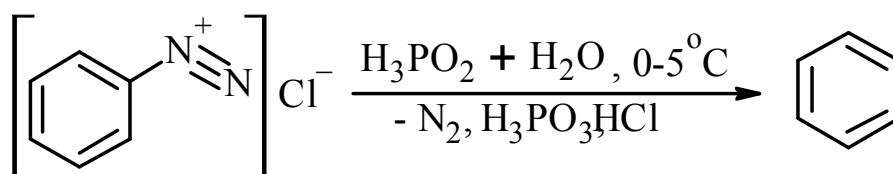


Процесс протекает по радикальному механизму (при $\text{pH} > 7$), конкурентно с данной реакцией протекает ионный процесс (при $\text{pH} < 1$) образуются алкилариловые эфиры.

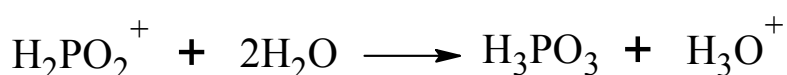
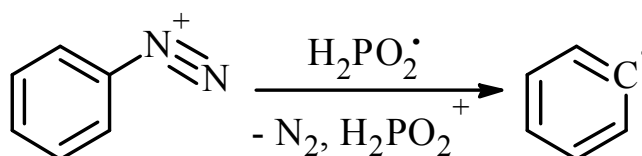
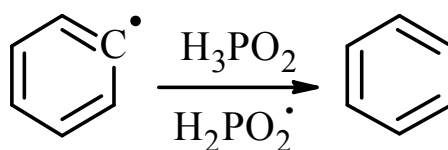
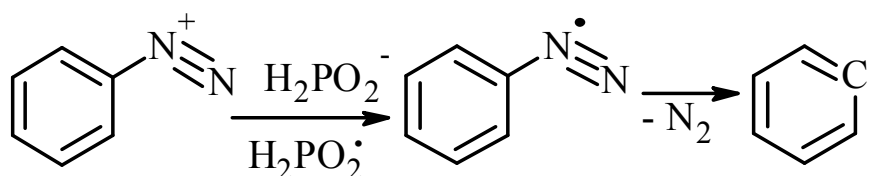
¹³ $\text{R} = \text{COOH}, \text{COOCH}_3, \text{CN}, \text{CHO}$.

Наличие в ароматическом кольце электроноакцепторных заместителей способствует замене диазогруппы на водород, электронодонорные заместители способствуют образованию эфиров.

б). При действии на соли арилдiazония такого восстановителя, как фосфорноватистая кислота H_3PO_2 , происходит замещение диазогруппы на атом водорода.

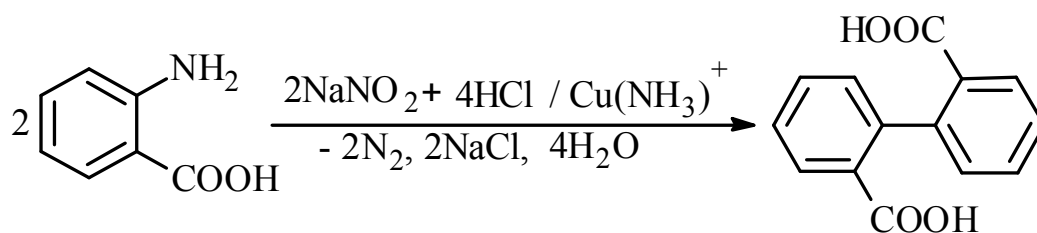


Реакция идет в избытке фосфорноватистой кислоты.



Помимо фосфорноватистой кислоты для замещения диазогруппы на водород можно использовать NaBH_4 в диметилформамиде.

5. Образование симметричных биариллов. Разложение солей арилдiazония, содержащих сильные электроноакцепторные группы, в присутствии солей меди (I) приводит к образованию симметричных биариллов. Наличие донорных заместителей способствует образованию азосоединений ($\text{ArN}=\text{NAr}$).

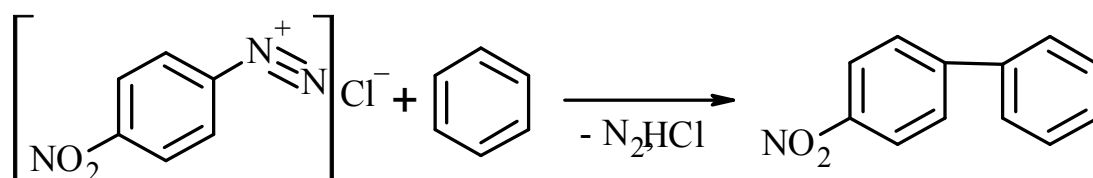


антраниловая кислота

дифеновая кислота

Независимо от природы заместителя в бензольном кольце, всегда преобладают *o*- и *p*-замещенные бифенилы.

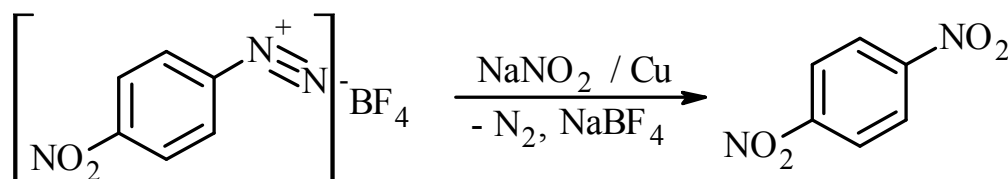
6. Образование несимметричных биариллов. Несимметричные биариллы получают разложением водных растворов солей арендиазония в слабощелочной среде (под действием натриевой щелочи или ацетата натрия) в присутствии арилируемого жидкого ароматического углеводорода (реакция Гомберга-Бахмана).



p-нитрофенилдиазонийхлорид

4-нитродифенил

7. Замена диазогруппы на нитрогруппу. Реакцию проводят, добавляя твердый борафторид арилдиазония к раствору нитрита натрия, в котором суспендирован медный порошок.



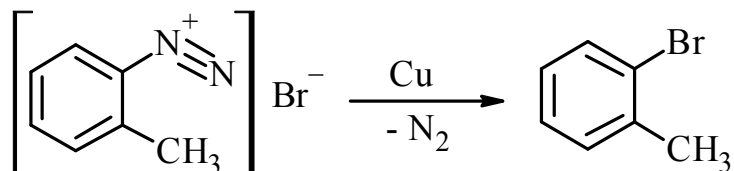
p-нитробензолдиазонийборофторид

1,4-динитробензол

Л. Гаттерман, обнаружил, что использование порошка меди дает особенно хорошие результаты при замене диазогруппы во фторборатах или гексафторфосфатах арендиазония на нитрогруппу. Эта реакция получила название реакции Гаттермана.

* * *

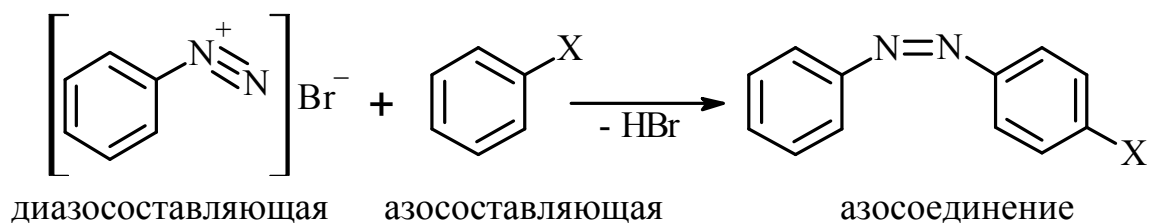
В 1890 году Л. Гаттерман обнаружил, что в реакции замещения диазо-группы на галоген или цианогруппу, соли меди во многих случаях также можно с успехом заменить медным порошком.



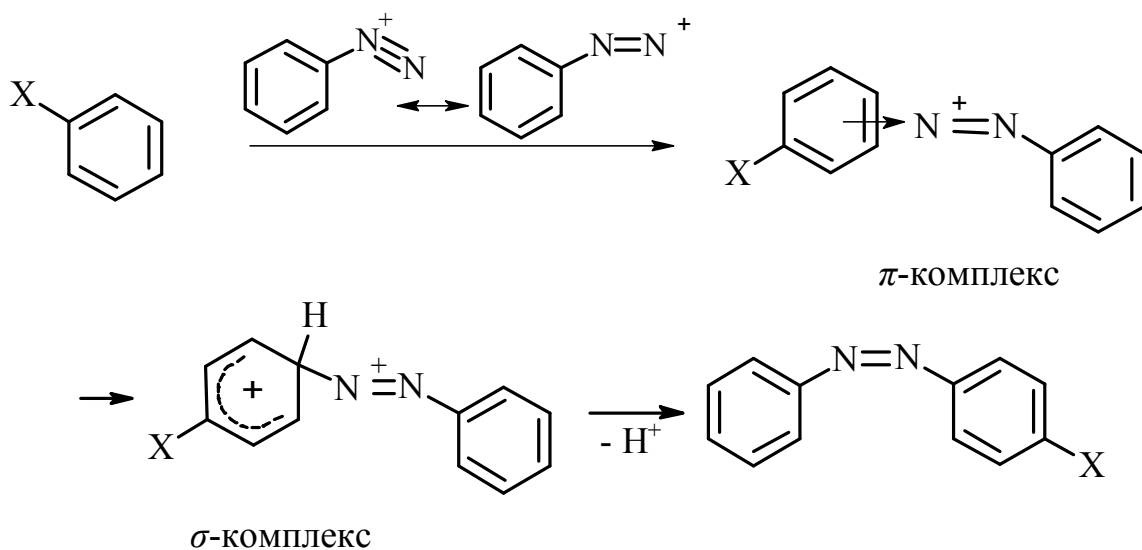
РЕАКЦИИ СОЛЕЙ АРИЛДИАЗОНИЯ БЕЗ ВЫДЕЛЕНИЯ АЗОТА

Азосочетание

В результате реакции азосочетания солей арилдiazония с ароматическими соединениями образуются азосоединения.



Реакция протекает по механизму электрофильного замещения, электрофилом здесь является диазокатион (диазосоставляющая), а субстратом – ароматическое соединение (азосоставляющая).

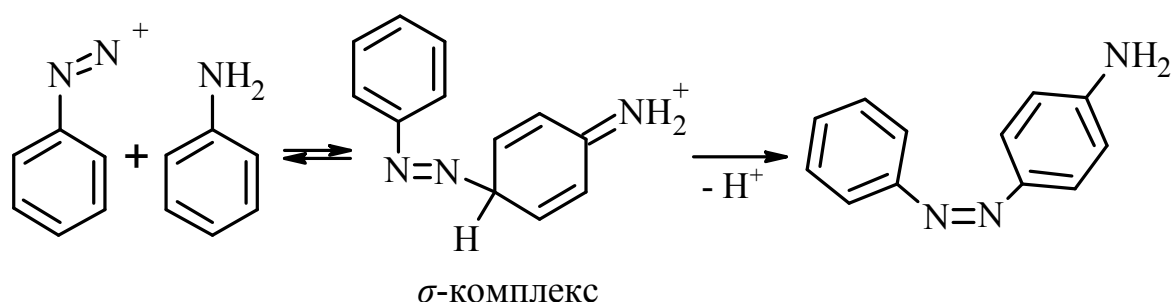


Реакция азосочетания является высоко селективным процессом. Диа-

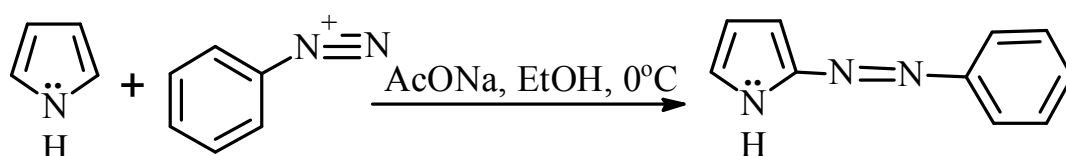
зонийкатион всегда атакует *para*-положение азосоставляющей. Если *para*-положение занято карбоксильной или сульфо- группами, то они замещаются, если же в пара-положении имеются другие заместители, то реакция идет в *орто*-положение.

Катион диазония является слабым электрофилом, так как положительный мезомерный эффект фенильной группы приводит к значительному перераспределению электронной плотности в молекуле, что уменьшает положительный заряд на атоме азота (см. стр. 39). Электроноакцепторные заместители в *o*- или *n*-положениях увеличивают активность электрофила (положительный заряд в значительной степени локализован на диазогруппе). Такие соли – более сильные электрофилы.

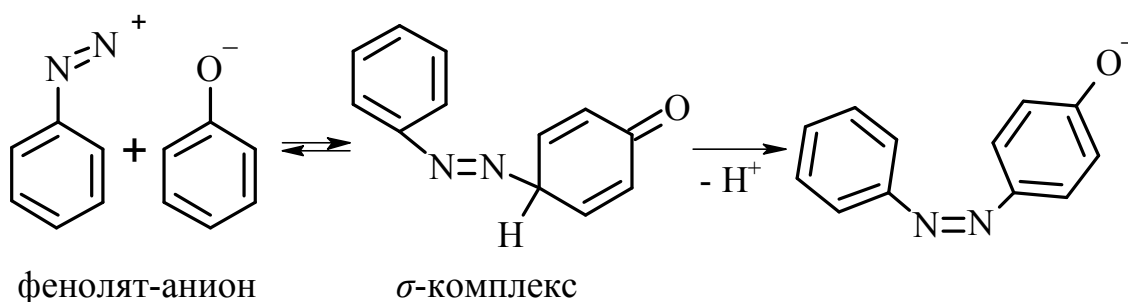
В качестве субстратов могут выступать фенолы, нафтолы, ароматические амины, пиррол, фуран, тиофен и др.



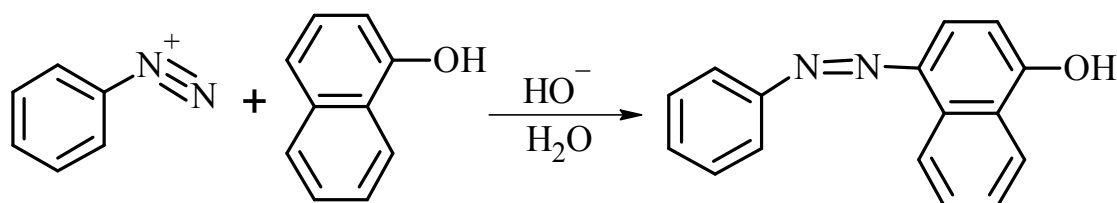
Амин вступает в реакцию азосочетания только в непротонированной форме: в слабокислой среде концентрация свободного основания достаточно высока, что обеспечивает протекание реакции азосочетания; в сильнокислой среде амин полностью протонирован (аммониевая группа является сильным электроноакцептором и дезактивирует ароматическое кольцо по отношению к реакции азосочетания) (см. стр. 28). Азосочетание в нейтральной и слабощелочной средах проводят только с хорошо растворимыми в воде аминами.



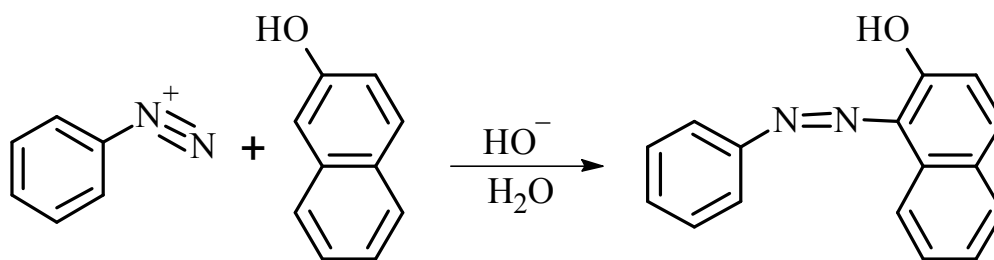
При проведении реакции в нейтральной или слабокислой среде замещается одно α -положение пиррола. В щелочной среде реакция идет по обоим свободным α -положениям.



Азосочетание с фенолами проводят в слабощелочной среде. При этом фенол превращается в феноксид-ион, анионный центр которого проявляет положительные мезомерный (+M) и индуктивный (+I) эффекты и является одним из самых сильных электронодоноров и соответственно активаторов ароматического кольца для электрофильной атаки.



С α -нафтолами реакция идет в положение 4, если оно занято, то в положение 2.

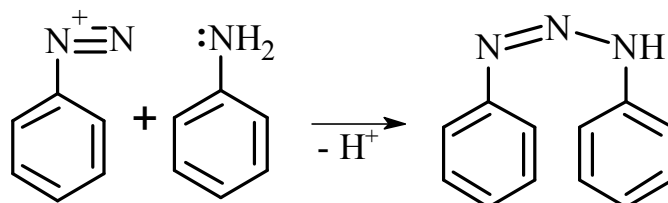


β -Нафтолы реагируют по положению 1. Если оно занято группами -COOH, -SO₃H, NHCH₃, галогенами, то они замещаются азогруппой, если метильной группой, то реакция азосочетания не идет.

Продукты реакций азосочетания – окрашены и многие из них используются как красители и кислотно-основные индикаторы.

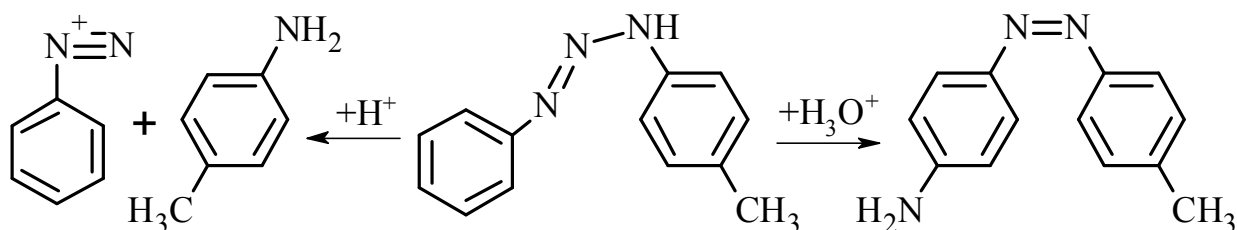
Образование триазенов

Триазены (диазоаминосоединения) являются продуктами нежелательного процесса в реакции диазотирования. При проведении диазотирования при низких концентрациях минеральной кислоты (среда, близкая к нейтральной), либо при добавлении избытка первичного или вторичного амина протекает конкурирующий процесс – взаимодействие электрофила (катиона диазония) со вторым нуклеофильным центром — аминогруппой.



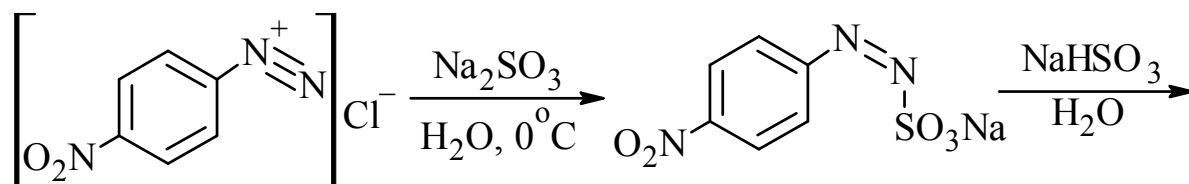
бензолдiazонийсульфат диазоаминобензол (триазен)

В сильноокислой среде триазены распадаются на амин¹⁴ и соль диазония, в слабоокислой – триазены перегруппировываются в азосоединение.

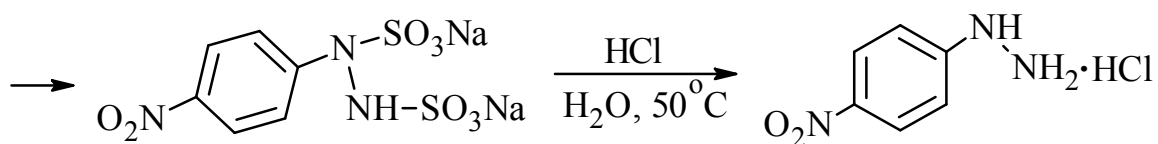


ВОССТАНОВЛЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

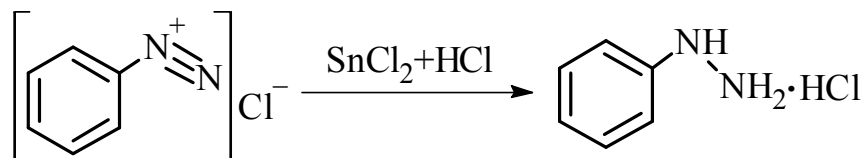
Соли арилдiazония могут быть восстановлены в соответствующие замещенные гидразины. В качестве восстановителя используется смесь сульфита натрия и гидросульфита натрия.



¹⁴ - Всегда образуется более основный амин. Несимметричные триазены существуют в двух таутомерных формах, из которых преобладает форма с протоном у наиболее основного атома азота.



При отсутствии других, способных к восстановлению, функциональных групп, можно восстанавливать диазосоединения хлоридом олова в соляной кислоте.



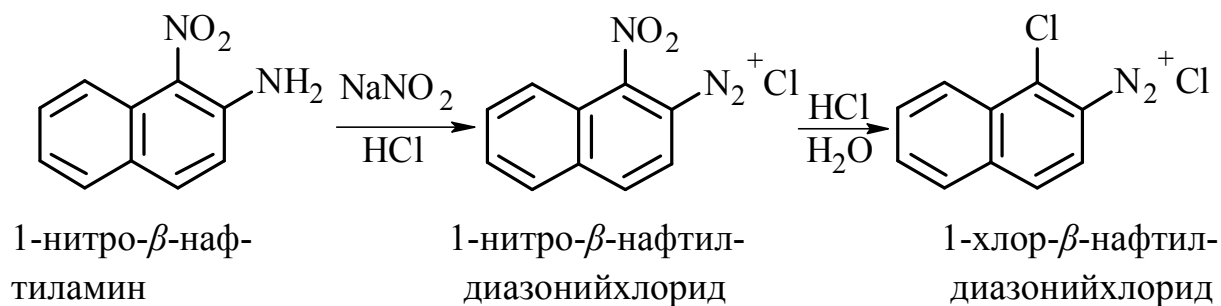
ОКИСЛЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

При окислении солей арилдазона мягкими окислителями¹⁵, образуются *N*-нитроариламинсоединения (нитрамины), которые под влиянием водных растворов кислот перегруппировываются в *o*- и *p*-нитроанилины.



НУКЛЕОФИЛЬНОЕ ЗАМЕЩЕНИЕ В ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯХ

Сильное электроноакцепторное действие диазогруппы на ароматическое ядро облегчает протекание реакции нуклеофильного замещения галогенов или нитрогруппы.



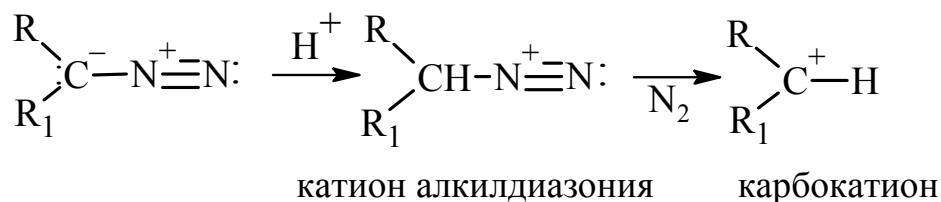
При этом сама диазогруппа в молекуле сохраняется.

¹⁵ - мягкие окислители, такие как H₂O₂, K₃Fe(CN)₆, NaOCl

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

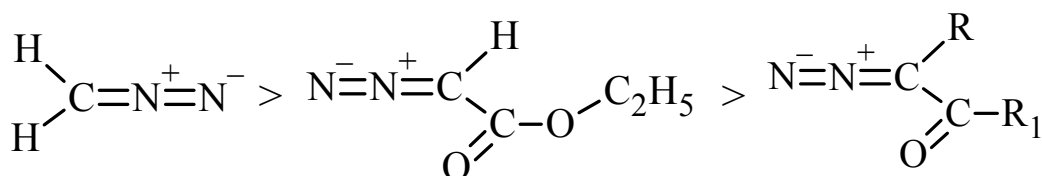
ОТНОШЕНИЕ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ К *pH* СРЕДЫ

В молекулах *алифатических диазосоединений* атом углерода представляет собой нуклеофильный центр, который подвергается атаке электрофильными реагентами, в том числе протона.



Протонирование нуклеофильного атома углерода алифатических диазосоединений приводит к потере возможности сопряжения диазогруппы с остальной частью молекулы. Энергия образующегося катиона алкилдиазония настолько высока, что происходит выделение азота.

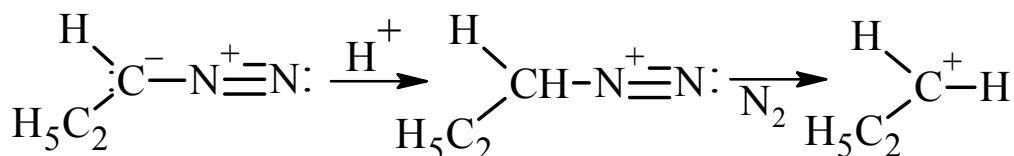
Способность алифатических диазосоединений вступать в реакцию с протонными кислотами зависит от их основности, которая изменяется в ряду



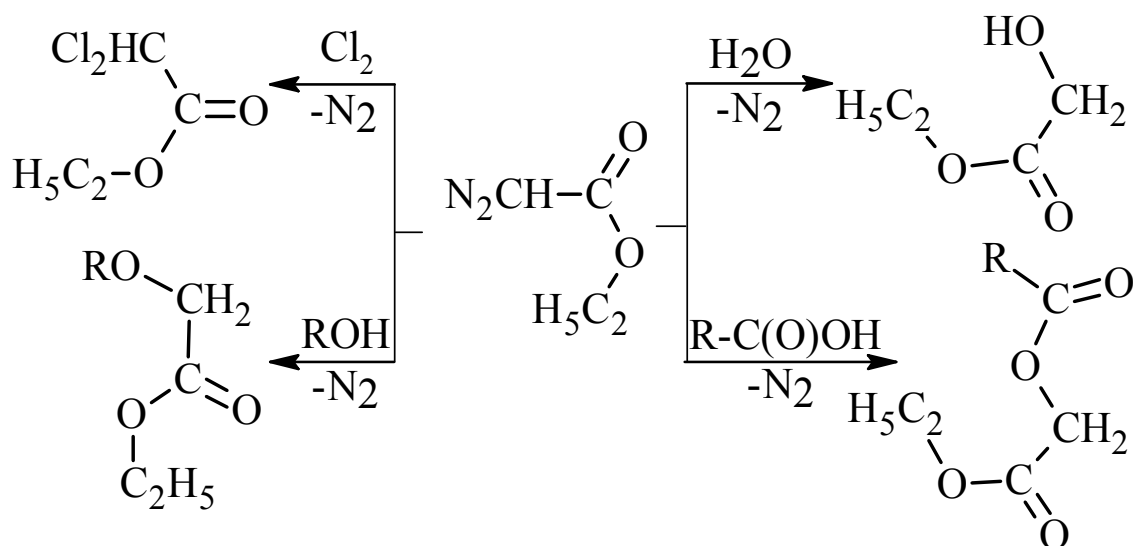
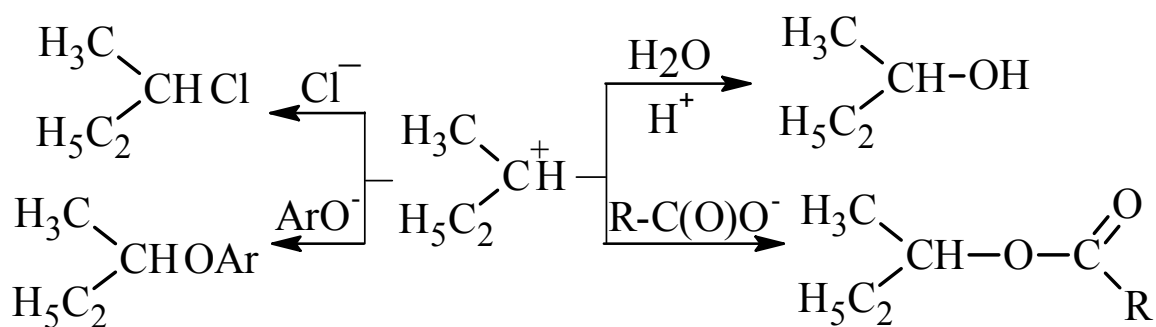
НУКЛЕОФИЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Метилирование

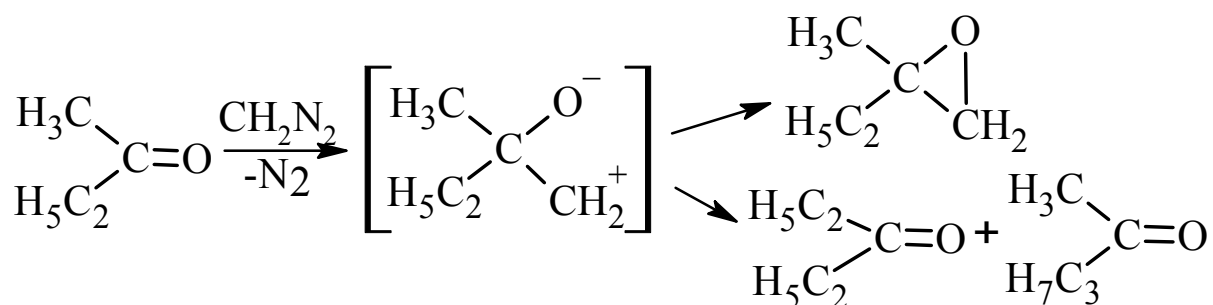
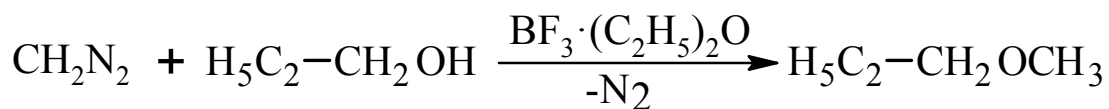
В кислой среде происходит протонирование α -углерода, в результате которого образуется неустойчивый ион диазония. Ион диазония разлагается с выделением молекулярного азота и образованием карбокатиона.



Одним из направлений стабилизации образовавшегося карбокатиона может быть присоединение нуклеофила.



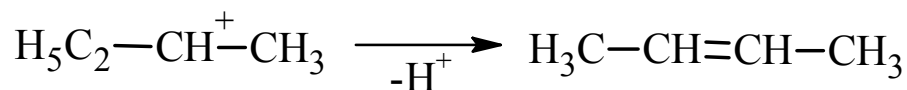
Если в качестве исходного диазосоединения используется диазометан, то данный процесс называется *метилованием*.



Образование алкенов

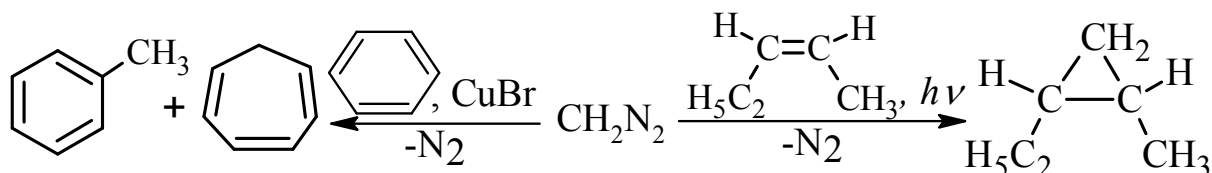
Если углеводородный радикал карбокатиона, образовавшегося в результате разложения иона диазония (см. стр. 58) позволяет, то есть начиная со второго представителя ряда – диазоэтана, то карбокатион может стаби-

лизироваться за счет выбрасывания протона.

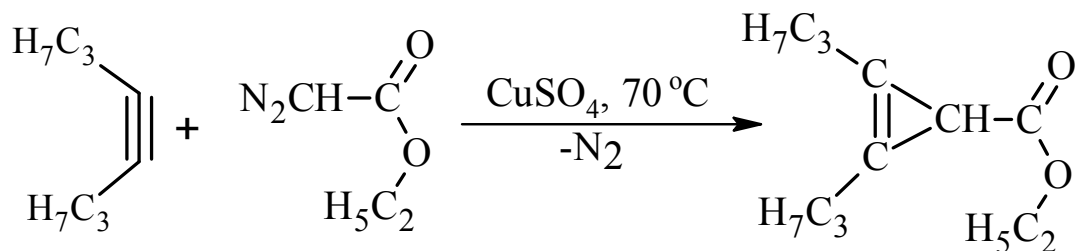


ГЕНЕРИРОВАНИЕ КАРБЕНОВ

Способностью к генерации карбенов¹⁶ обладают простейшие алифатические диазосоединения.



Диазометан выделяет азот и образует метилен ($:\text{CH}_2$) – карбен, который взаимодействует с двойной связью с образованием соответствующих производных циклопропана или внедряется по σ -связям.



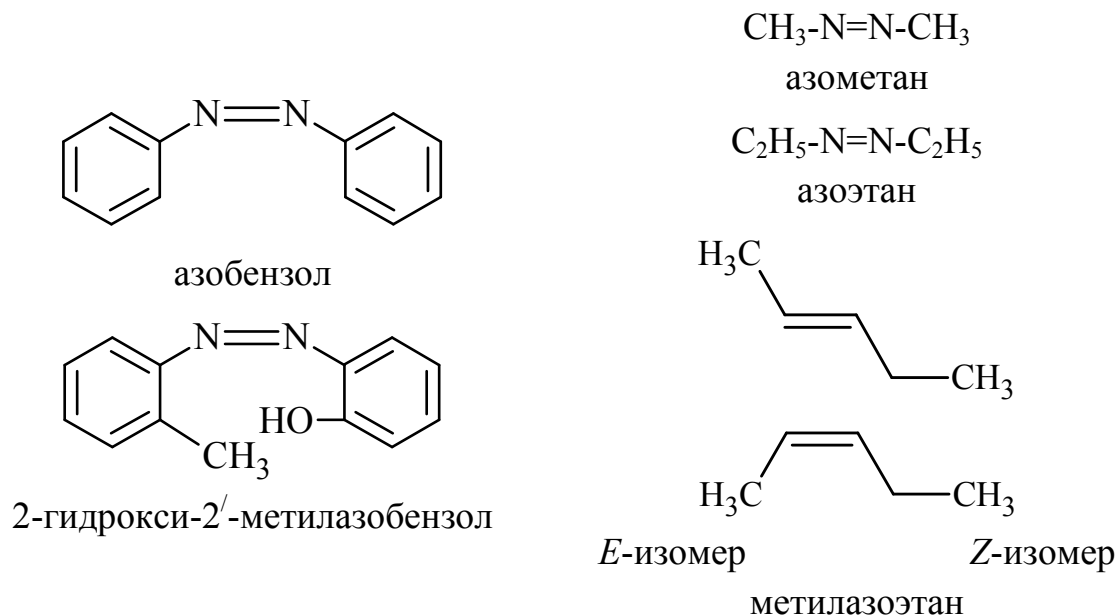
Диазоуксусный эфир в присутствии солей меди взаимодействует с кратной связью аналогичным образом.

¹⁶ Карбены - высоко реакционноспособные соединения с шестью валентными электронами. Существуют в двух формах: синглетной и триплетной. Синглетный карбен менее устойчив по сравнению с триплетным.

АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Азосоединениями называют органические соединения, содержащие в молекуле группу из двух атомов азота, соединенных между собой двойной связью ($-\text{N}=\text{N}-$ - азогруппу), связанную с углеводородными радикалами и не входящую в циклическую систему.

Азосоединения это азотсодержащие соединения с двумя атомами азота

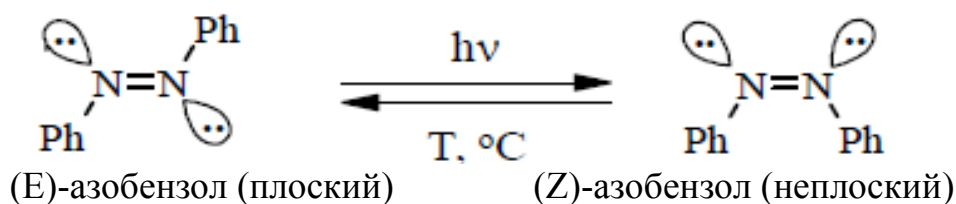


В большинстве известных азосоединений оба радикала являются ароматическими. Известны также алифатические азосоединения и соединения, содержащие различные радикалы (алифатические и ароматические или гетероциклические).

Азосоединения широко используются в качестве красителей.

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

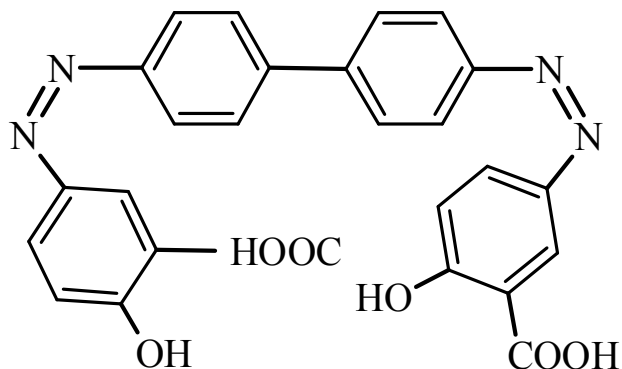
Молекулы азосоединений существуют в виде двух изомеров, различающихся взаимным расположением радикалов, вследствие затрудненного вращения вокруг связи $\text{N}=\text{N}$. Азосоединения с *транс*- расположением радикалов (*анти*- или *E*-изомеры) обладают большей устойчивостью и переходят в *син*-изомеры (*цис*- расположение радикалов, *Z*-изомеры).



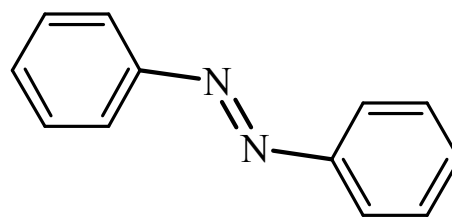
Ароматические азосоединения существуют в виде катионов и нейтральных молекул.

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

В зависимости от структуры молекулы азосоединения могут быть окрашены в желтый, оранжевый, красный, синий или даже зелёный цвет. Благодаря своей окраске они широко применяются в качестве красителей.



хризамин G (желтый краситель)

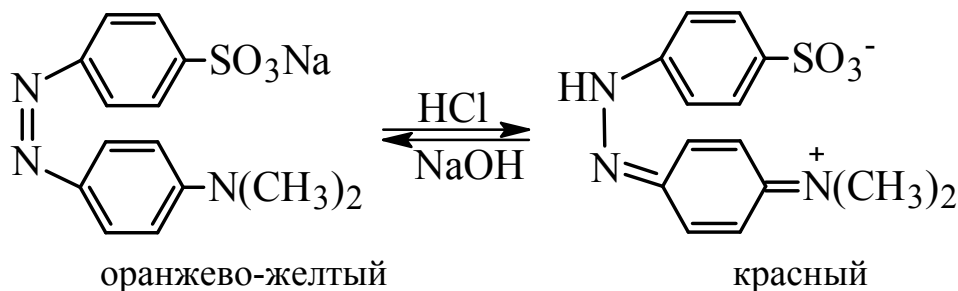


азобензол (оранжево-красный)

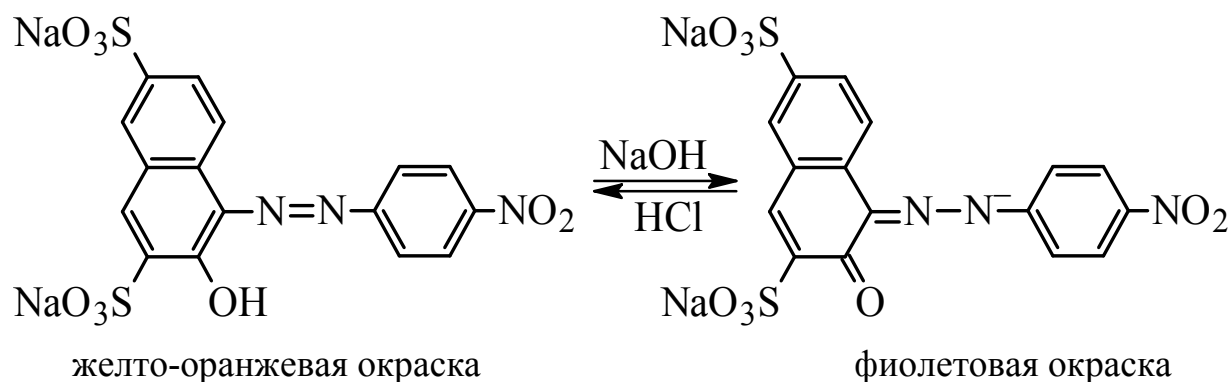
Красителями называют окрашенные вещества, которые окрашивают текстильные волокна или другие субстраты (кожу, мех, бумагу) или в них растворяются.

По числу азогрупп в составе молекулы красители делятся на моно- (ализариновый желтый), бис- (конго красный) и трис-азокрасители (прямой зеленый).

На цвет азокрасителей, содержащих в своей структуре амино- и гидроксигруппы, влияет рН-среды. Поэтому их можно использовать как индикаторы среды. Углубление окраски (батохромный сдвиг) связано, например, с переходом к хиноидной структуре - переход окраски для метилового оранжевого при изменении среды:

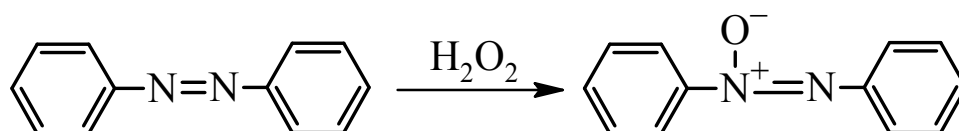


Для азосоединений, полученных сочетанием солей диазония с нафтолами или фенолами, углубление окраски наблюдается в щелочной среде - переход окраски для β -нафтолового фиолетового:

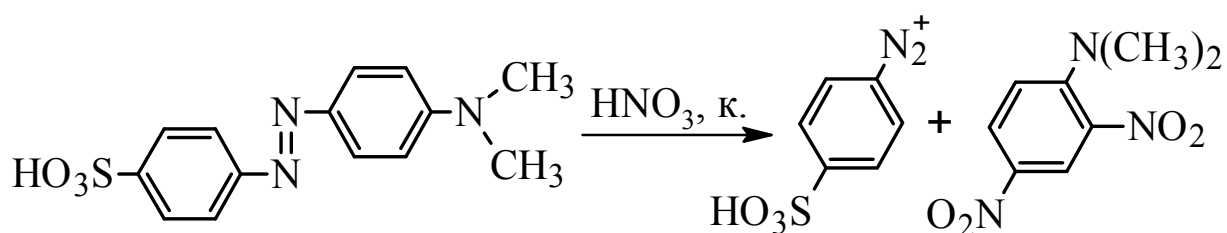


ОКИСЛЕНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

При мягком окислении азосоединения превращаются в азоксисоединения (азоксибензол).



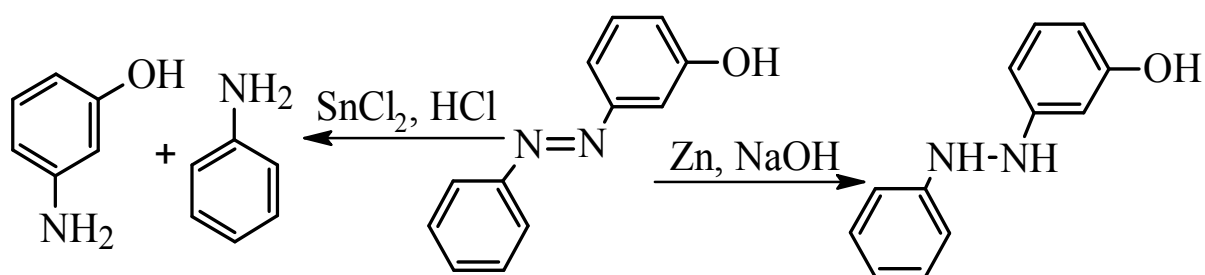
Под действием сильных окислителей происходит распад азосоединения на соответствующие нитропроизводное и диазопроизводное.



ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

При восстановлении цинком в растворе гидроксида натрия азосоединения превращаются в гидразосоединения (1,2-производные гидразина).

Под действием сильных восстановителей происходит расщепление азосоединений с образованием двух аминов (эту реакцию можно использовать для определения структуры азосоединений).

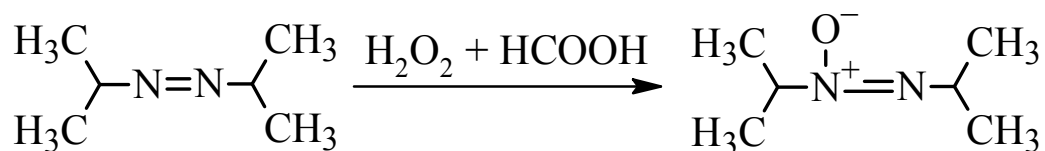


ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

Связь $\text{N}=\text{N}$ более устойчива к действию окислителей, чем связь $\text{C}=\text{C}$, но гораздо легче вступает в реакции присоединения.

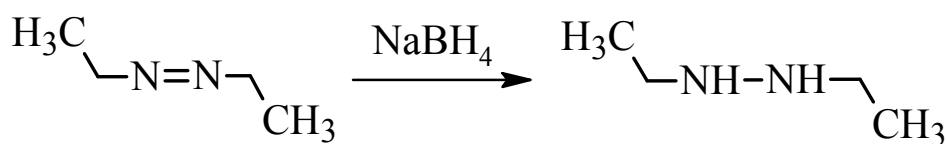
ОКИСЛЕНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

Азосоединения окисляются надкислотами. Как и при окислении ароматических азосоединений, в результате образуются азоксисоединения.



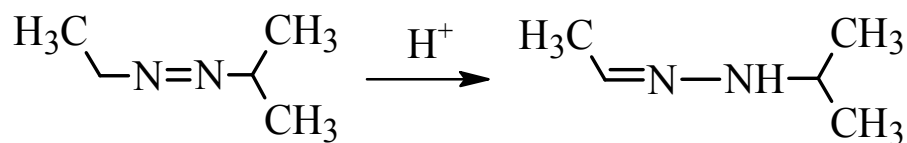
ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЗОСОЕДИНЕНИЙ

Аналогично ароматическим, алифатические азосоединения восстанавливаются до гидразинов. Восстановление ведут тетраборатом натрия или цинком в щелочной среде.



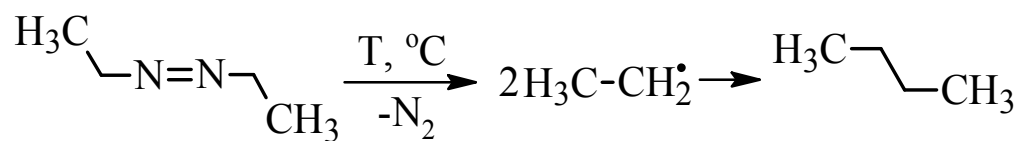
ПЕРЕГРУППИРОВКА

Азоалканы, имеющие в α -положении подвижный атом водорода, в кислой среде перегруппировываются в гидразоны.

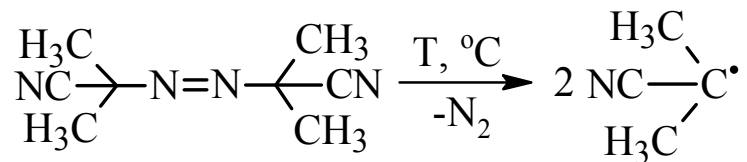


ГОМОЛИЗ

Алифатические азосоединения при повышенных температурах разлагаются с выделением молекулярного азота и образованием углеводорода.



Эту реакцию используют для инициации радикальных процессов.



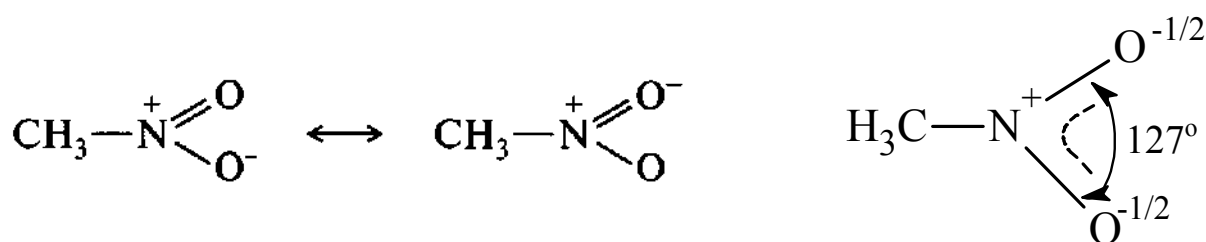
α,α -азобис(изобутиронитрил) (АИБН)

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

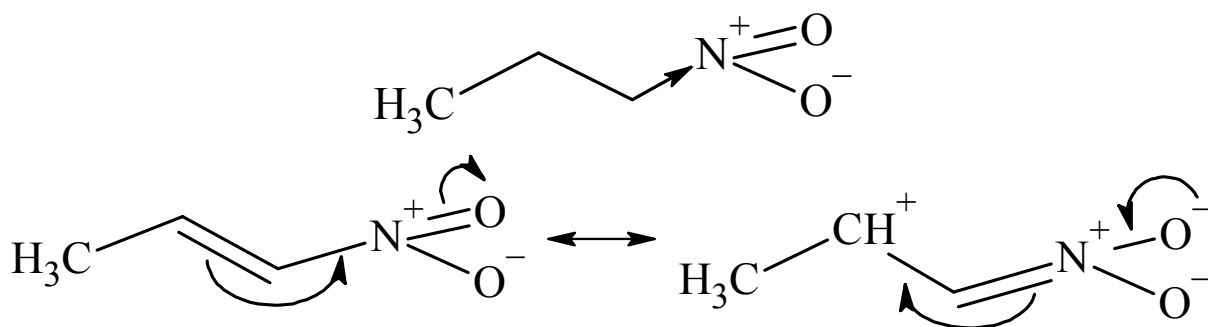
Нитросоединения – это производные углеводородов, содержащие в своем составе нитрогруппу. В зависимости от природы углеводородного радикала, различают *алифатические* и *ароматические нитросоединения*. Соединения, содержащие несколько нитрогрупп, при нагревании или детонации разлагаются со взрывом. Нитропроизводные не растворимы в воде (за исключением низших алифатических гомологов).

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Нитрогруппа имеет плоскую структуру. Одна из связей азот-кислород в нитрогруппе образована по донорно-акцепторному механизму.

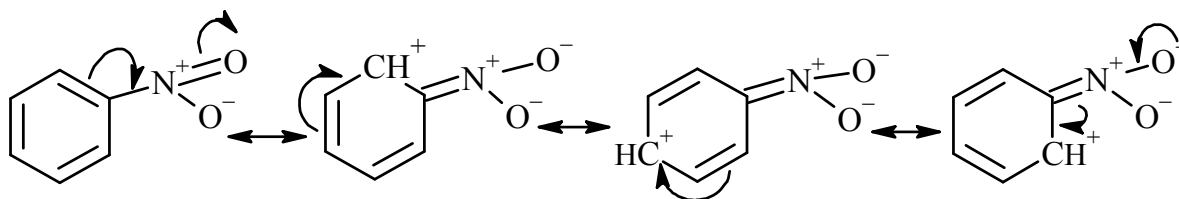


Благодаря сопряжению в нитрогруппе (мезомерное взаимодействие), обе связи азот-кислород становятся равноценными и могут быть представлены семиполярной связью.



Нитрогруппа является сильным акцептором электронной плотности. В случае предельных алифатических нитропроизводных акцепторное действие нитрогруппы проявляется как отрицательный индуктивный эффект ($-I$). В непредельных нитропроизводных с кратной связью, расположенной в сопряженном положении относительно нитрогруппы, а также в ароматиче-

ских нитросоединениях, в которых нитрогруппа непосредственно связана с ароматическим кольцом, проявляются отрицательный индуктивный ($-I$) и отрицательный мезомерный ($-M$) эффекты.

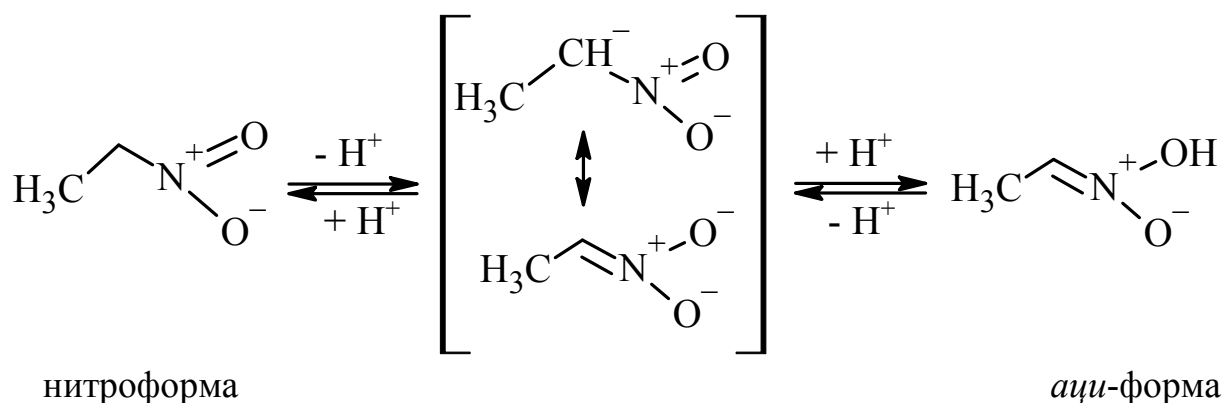


АЛИФАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

В алифатических нитросоединениях нитрогруппа непосредственно связана с алифатическим радикалом. Различают первичные, вторичные и третичные алифатические нитросоединения.

Химические свойства алифатических нитросоединений

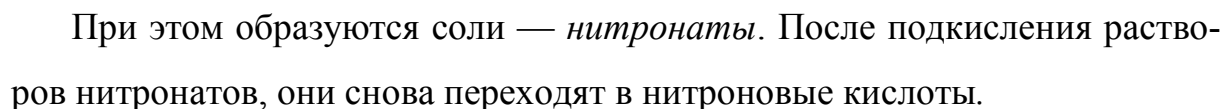
1. Кислотные свойства. Нитрогруппа является сильной электроакцепторной группой. Поэтому, первичные и вторичные алифатические нитросоединения (содержащие хотя бы один протон у α -углеродного атома) обладают СН-кислотными свойствами, а образующийся при их проявлении на α -углеродном атоме отрицательный заряд мезомерно стабилизируется нитрогруппой.



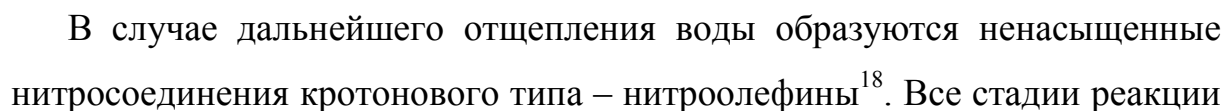
В силу высокой СН-кислотности нитросоединения диссоциируют на протон и анион нитросоединения, который может снова присоединить протон, причем по двум центрам – α -углеродному атому и атому кислорода нитрогруппы. При этом на атоме кислорода отрицательный заряд мак-

Несмотря на то, что таутомерное равновесие нитросоединения с *аци*-формой сильно смещено в сторону нитросоединения, относительная концентрация *аци*-формы заметно выше, чем концентрации енольной формы в растворе карбонильного соединения.

Благодаря своей кислотности, первичные и вторичные алифатические нитросоединения растворяются в водных растворах щелочей¹⁷.



Первичные и вторичные нитросоединения присоединяются к карбонильной группе альдегидов и кетонов. Образование нитроспиртов идет по механизму нуклеофильного присоединения (Ad_N) в присутствии основных катализаторов.



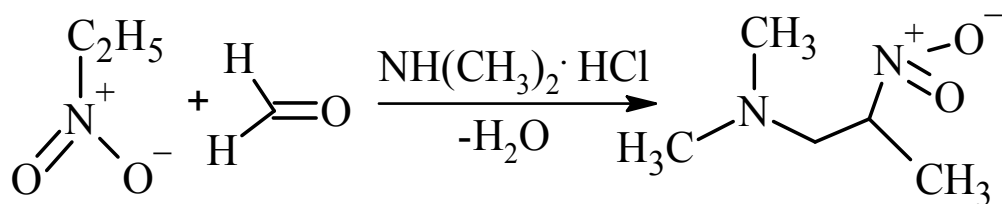
68

являются обратимыми.

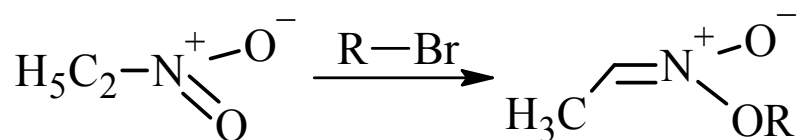
3. Взаимодействие с α,β -ненасыщенными карбонильными соединениями. Первичные и вторичные алифатические нитросоединения, являясь СН-кислотными соединениями, способны в присутствии оснований нуклеофильно присоединяться по активированной кратной углеродной связи к α,β -ненасыщенным карбонильным соединениям (реакция Михаэля).



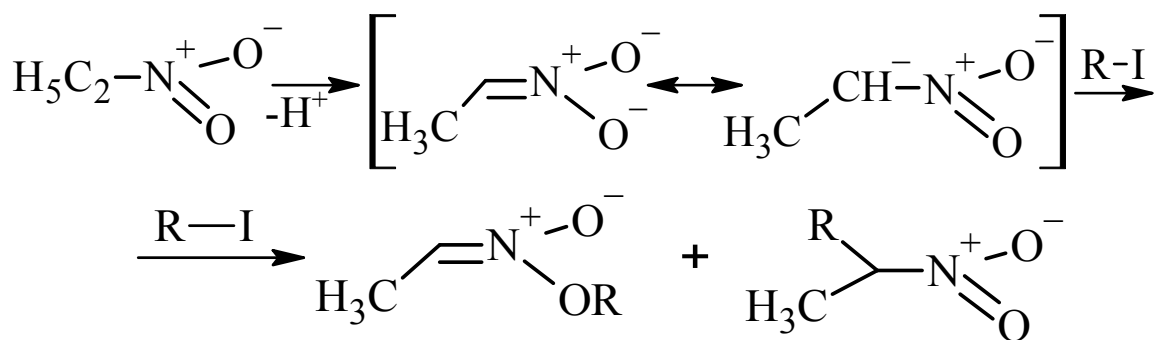
4. Аминометилирование (реакция Манниха). Как СН-кислотные соединения, нитроалканы взаимодействуют с формальдегидом и гидрохлоридами вторичных или первичных аминов. В результате реакции водород в α -положении относительно нитрогруппы замещается аминотетильной группой.



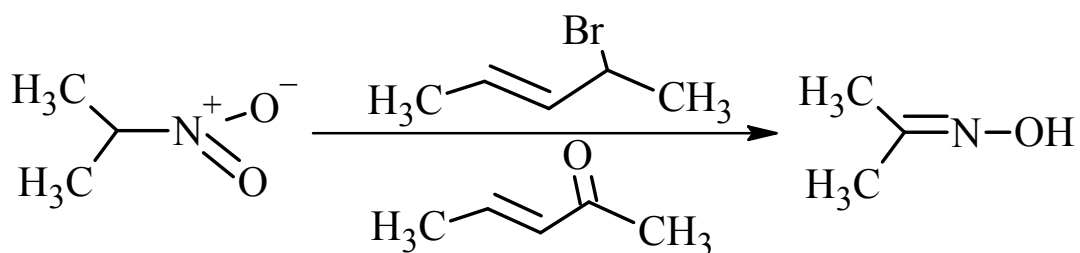
5. Взаимодействие с алкилгалогенидами. Не очень активные алкилгалогениды – вторичные и первичные хлориды и бромиды взаимодействуют с нитроалканами с образованием эфиров нитроновых кислот (нитроновых эфиров).



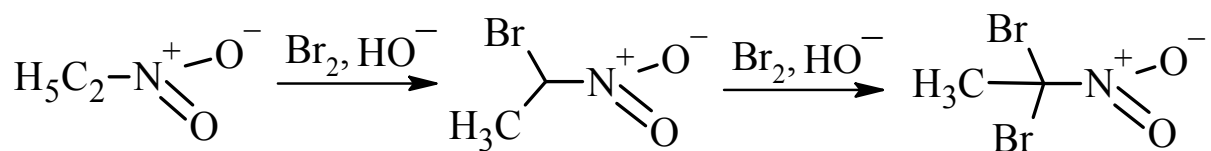
Алкилиодиды наряду с нитроновыми эфирами приводят к образованию небольшого количества продукта С-алкилирования.



Такие активные соединения как аллилгалогениды взаимодействуют с нитроалканами с образованием соответствующих α,β -ненасыщенных карбонильных соединений и оксимов.

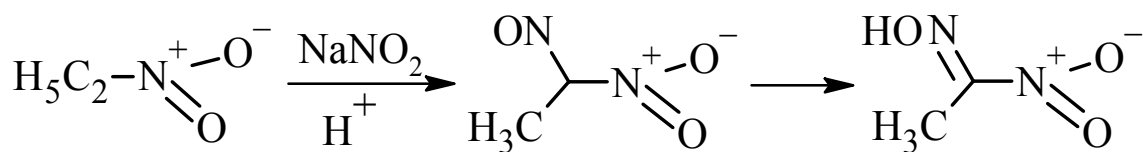


6. Бромирование нитроалканов. При взаимодействии первичных и вторичных нитроалканов с бромом происходит замещение водородов при α -углеродном атоме. Реакция идет в основной среде.



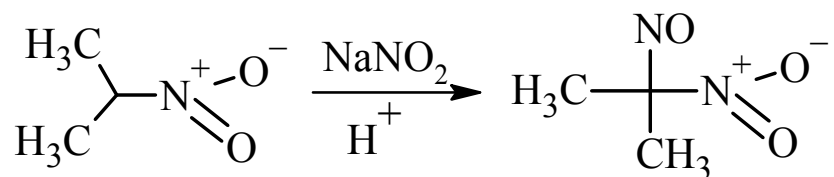
7. Взаимодействие с азотистой кислотой.¹⁹ Вторичные и первичные нитросоединения по-разному взаимодействуют с азотистой кислотой.

Первичные нитросоединения образуют нитроловую кислоту – геминальный нитрооксим, который нерастворим в кислой среде и растворим в водной щелочи с образованием раствора красного цвета (анион нитроловой кислоты).



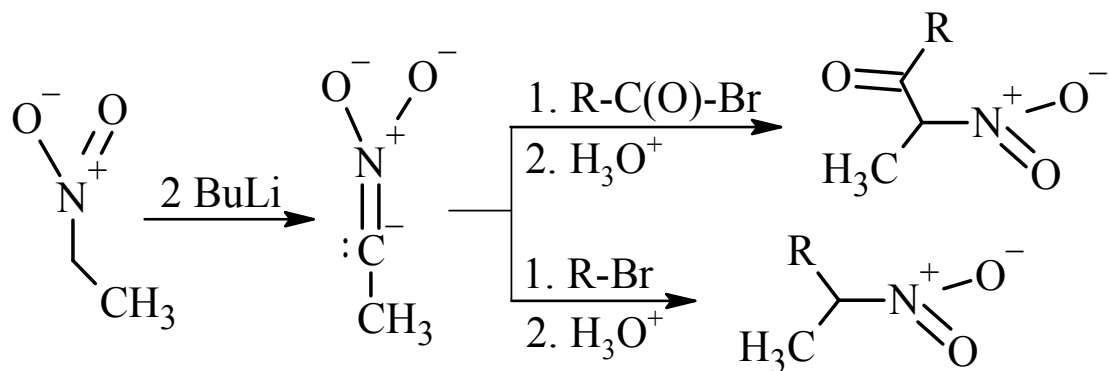
¹⁹ Качественная реакция на первичные и вторичные нитроалканы.

Вторичные нитросоединения образуют с азотистой кислотой псевдонитролы (вещества сине-зеленого цвета), которые не обладают кислыми протонами и в водных растворах щелочей не растворяются.

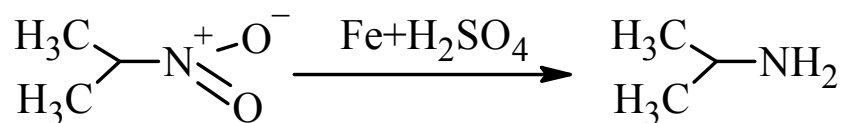


Третичные нитросоединения с азотистой кислотой не реагируют.

8. С-алкилирование и С-ацилирование. Региоселективное С-алкилирование и С-ацилирование алифатических нитросоединений возможно только при предварительном превращении их в соответствующие дианионы нитроалканов.



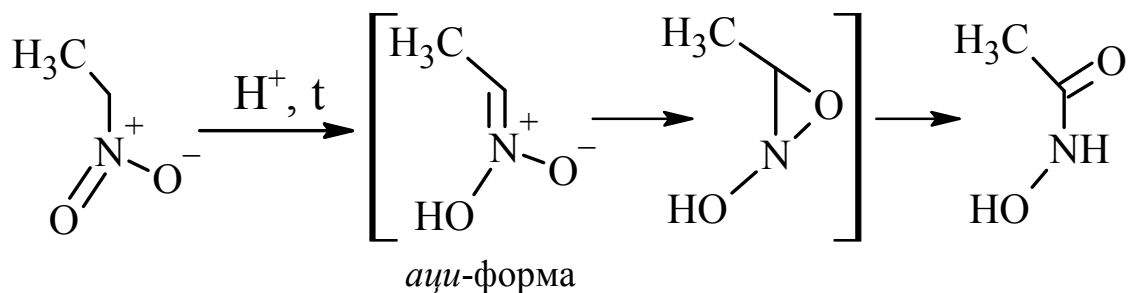
9. Восстановление. Полное восстановление нитрогруппы до аминогруппы можно провести алюмогидридом лития, борогидридом натрия в присутствии платины, металлами (железо, олово, цинк) в кислой среде.



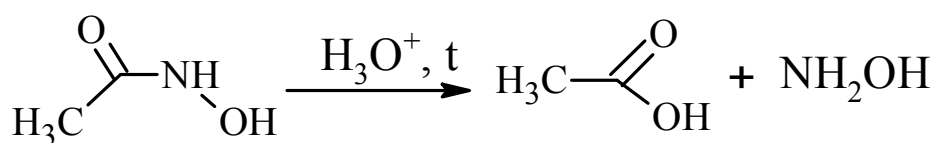
Металлический цинк в водном растворе хлорида аммония восстанавливает нитросоединения преимущественно в N-замещенные производные гидроксиламина. Двухлористое олово восстанавливает вторичные нитросоединения в смесь оксима и N-замещенного гидроксиламина.

10. Гидролиз. При нагревании первичных нитросоединений в сильно-кислой среде (с концентрированной серной кислотой) происходит их пере-

группировка в гидроксамовые кислоты.



Гидроксамовые кислоты – производные карбоновых кислот. Они гидролизуются в кислой среде с образованием карбоновых кислот и гидроксилamina²⁰.

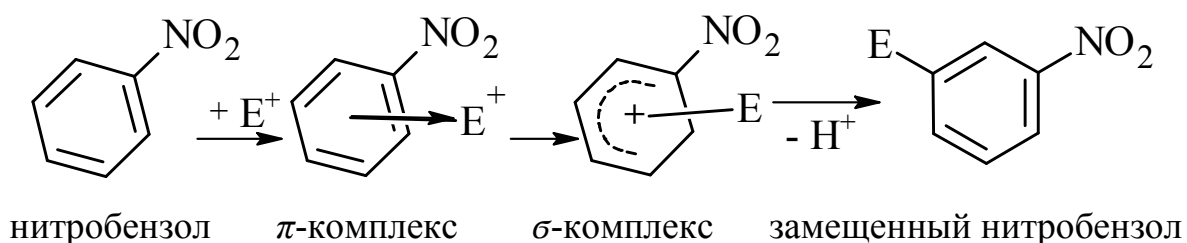


АРОМАТИЧЕСКИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

В ароматических нитросоединениях нитрогруппа непосредственно связана с ароматическим кольцом.

Химические свойства ароматических нитросоединений

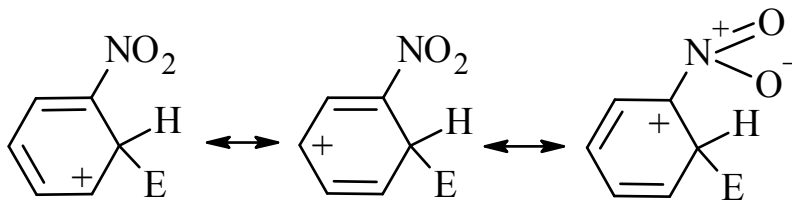
1. Электрофильное замещение. Нитрогруппа является сильным акцептором электронной плотности как по индуктивному, так и по мезомерному эффектам. При этом ароматическое кольцо сильно дезактивируется в отношении реакций электрофильного замещения из-за концентрации на нем положительного заряда (см. стр. 67).



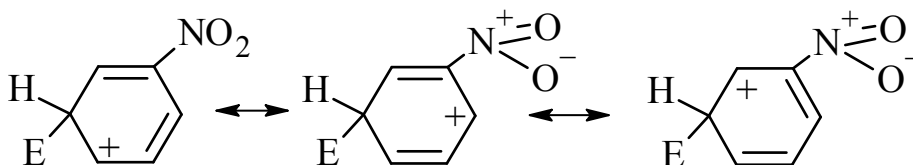
Нитрогруппа является ориентантом второго года и в результате *p,π-сопряжения* с *π*-электронами ароматического кольца ориентирует элек-

²⁰ В промышленности для получения гидроксилamina используют нитрометан или 1,2-динитроэтан

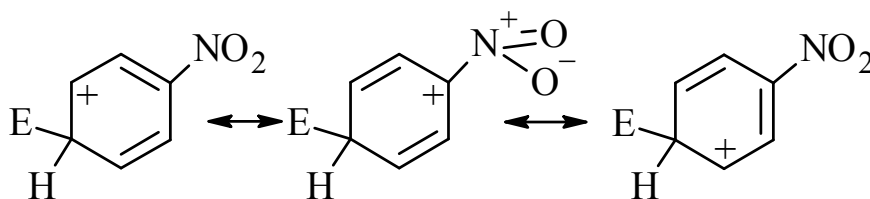
трофильные агенты в *мета*-положение.



резонансная стабилизация σ -комплекса при *орто*-замещении



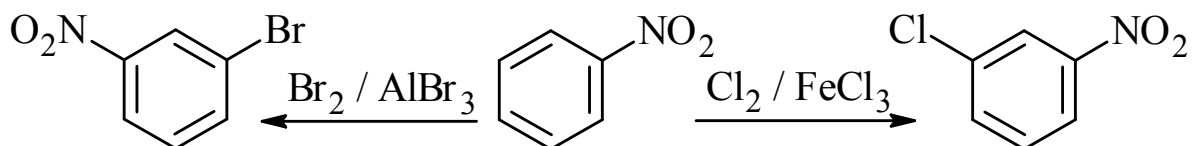
резонансная стабилизация σ -комплекса при *мета*-замещении



резонансная стабилизация σ -комплекса при *пара*-замещении

В случае *орто*-, и *пара*-замещения одна из резонансных структур, в которой положительный заряд попадает на первый углерод (рядом с положительно заряженным азотом) является наименее выгодной. Это подтверждает более выгодное *мета*-замещение при электрофильной атаке.

При этом нитробензол вступает в реакцию электрофильного замещения только с сильными электрофильными агентами. Такие реагенты как соли арилдиазония и азотистая кислота не способны заместить водород в нитробензоле. В реакции алкилирования и ацилирования по Фриделю–Крафтсу нитробензол также не вступает.

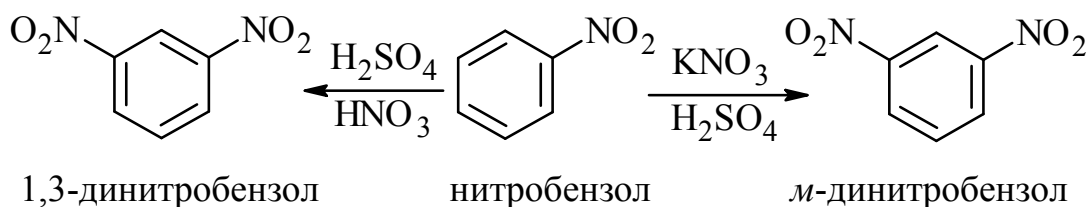


м-бромнитробензол

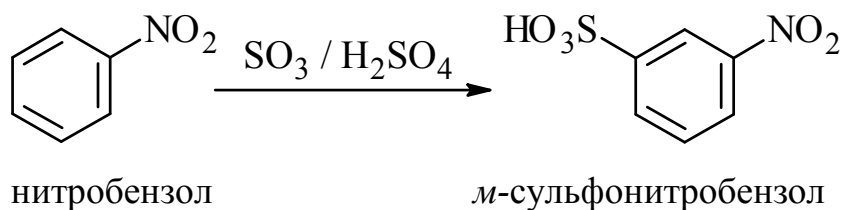
нитробензол

м-хлорнитробензол

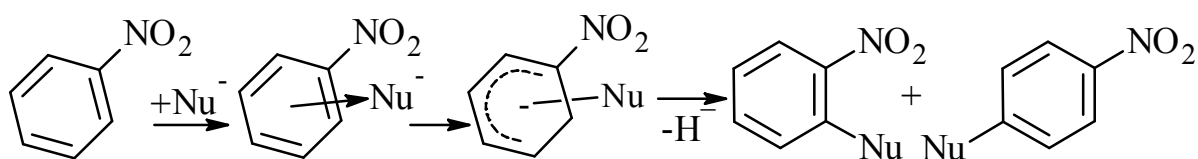
Бромирование и хлорирование нитробензола осуществляют в присутствии кислот Льюиса.



Нитрование ведут в жестких условиях, используя смесь «дымящей» азотной кислоты и олеума или нитраты с концентрированной серной кислотой. Сульфируют нитробензол олеумом при высокой температуре.

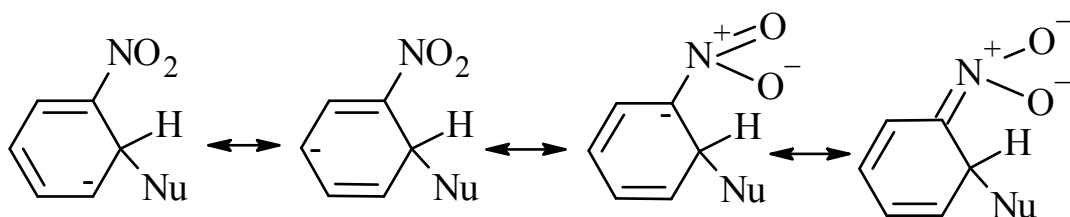


2. Нуклеофильное замещение. Электроноакцепторное действие нитрогруппы облегчает реакции нуклеофильного замещения в ароматических нитропроизводных.

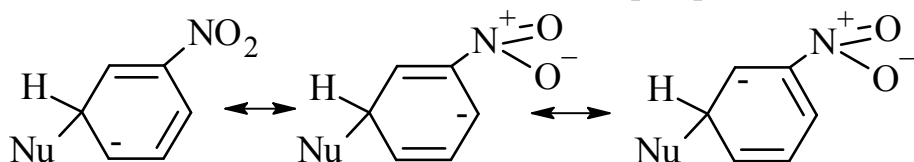


нитробензол π -комплекс σ -комплекс *о*- и *п*-замещенные нитробензола

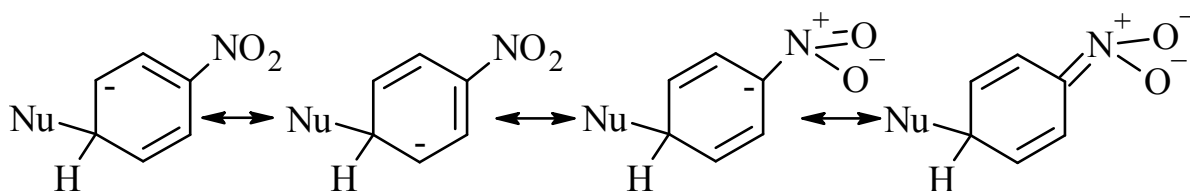
В реакциях нуклеофильного замещения нитрогруппа ориентирует нуклеофильные агенты в *орто*- и *пара*-положения, стабилизируя анионный σ -комплекс.



резонансная стабилизация σ -комплекса при *орто*-замещении

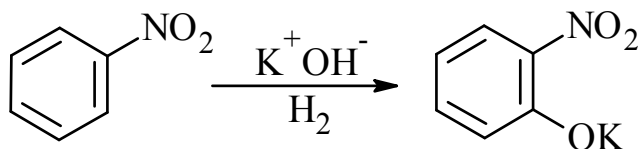


резонансная стабилизация σ -комплекса при *мета*-замещении



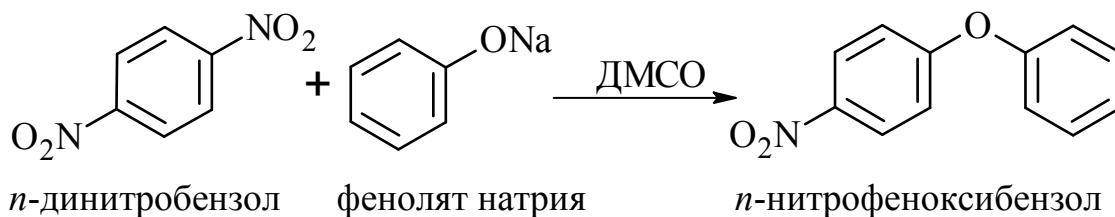
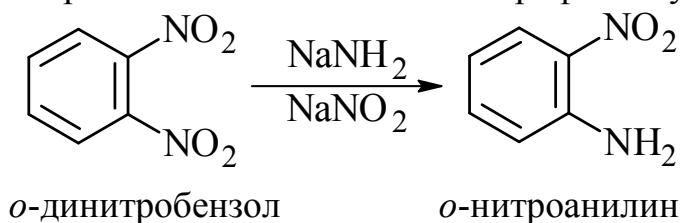
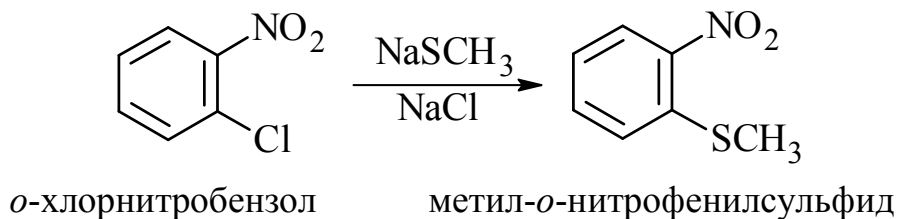
резонансная стабилизация σ -комплекса при *para*-замещении

Количество возможных резонансных структур подтверждает приоритетность *орто*- и *пара*-ориентации в реакциях нуклеофильного замещения.



o-нитрофенолят калия

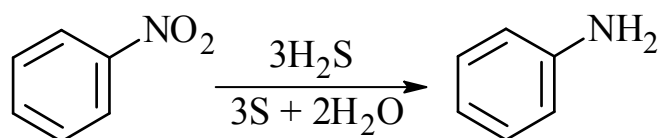
Замещение водорода идет в жестких условиях. Наличие в этих положениях хорошо уходящих электроноакцепторных групп (хлор, нитрогруппа) значительно облегчает нуклеофильное замещение.



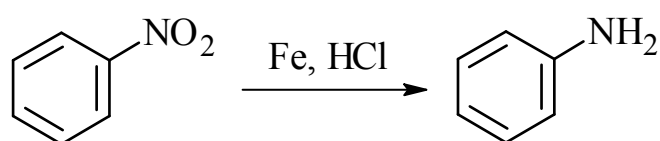
3. Восстановление. Впервые реакцию восстановления нитробензола провел Н.Н. Зинин, используя в качестве восстановителя сероводород или сульфид аммония.

Ароматические амины из соответствующих нитропроизводных обычно получают при восстановлении активными металлами (Fe, Zn) или хлори-

дом олова (II) в избытке минеральной кислоты, амальгамами натрия и цинка, сульфидами щелочных металлов, молекулярным водородом на металлических катализаторах (платина, палладий, никель Ренея).

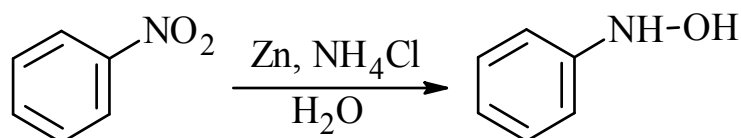


В зависимости от используемых восстановителей и среды, при восстановлении ароматических нитропроизводных могут образовываться разные продукты.

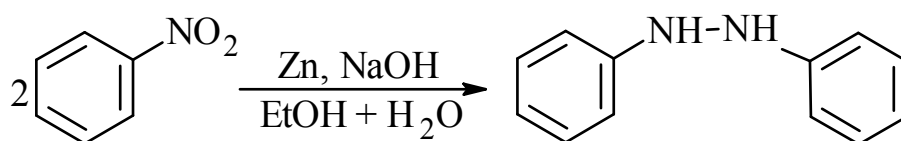


В кислой среде ($\text{pH} < 6$) восстановление нитрогруппы идет до конца и промежуточные продукты при этом не выделяются.

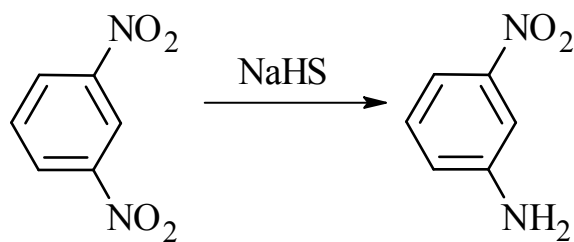
В нейтральной среде продуктами восстановления являются *N*-арил-гидроксиламины.



В щелочной среде ($\text{pH} > 8$) восстановление идет до образования гидразосоединений.

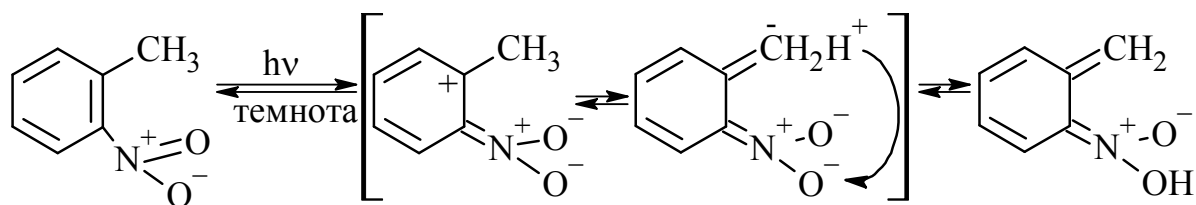


Кроме этого, глубина восстановления ароматических нитропроизводных существенно зависит от наличия и природы заместителей в ароматическом кольце. Так донорные заместители снижают восстановительный потенциал исходного нитросоединения, акцепторные – наоборот.



* * *

На свету для *орто*-нитротолуола известно явление обратимого фотохимического превращения в хиноидную форму, которая является ациформой данного нитросоединения.



При этом цвет вещества меняется с желтого на синий. В темноте происходит обратное превращение и изменение цвета²¹.

²¹ Вещества, способные к фотохимическим превращениям используются как фотохромные красители.

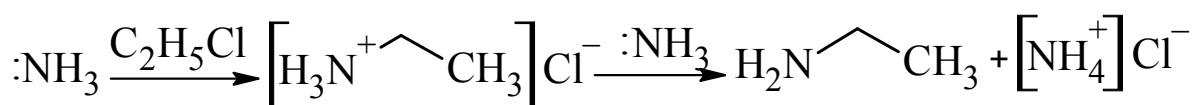
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АМИНОВ

Синтезы алифатических аминов

1. Реакции алкилирования. Реакции алкилирования являются не только способом получения первичных, вторичных и третичных аминов, но и иллюстрируют свойства соответствующих аминов (см. стр. 16).

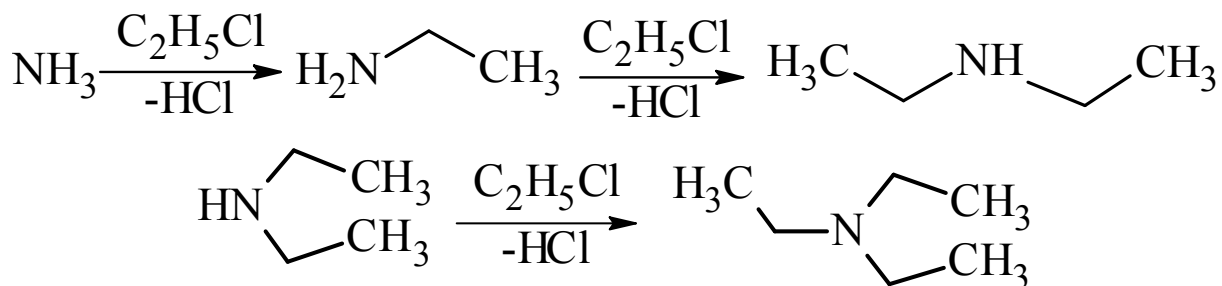
Взаимодействие аммиака (амина) с алкилгалогенидами является реакцией нуклеофильного замещения, в которой аммиак (амин) выполняет функцию нуклеофила, что обусловлено наличием на атоме азота неподеленной электронной пары.

Но, до начала нуклеофильного взаимодействия с субстратом – галогеналкилом, аммиак и амины, благодаря наличию той же неподеленной электронной пары, взаимодействуют с этим субстратом как основание, с образованием соли.



При взаимодействии этой соли с еще одной молекулой аммиака (амин) она превращается в соответствующий амин.

Из-за того, что образующийся при алкилировании аммиака амин является более сильным нуклеофилом, роль основания в данном процессе может выполнять как аммиак, так и сам продукт алкилирования – амин. Аналогичный процесс происходит и при алкилировании аминов.

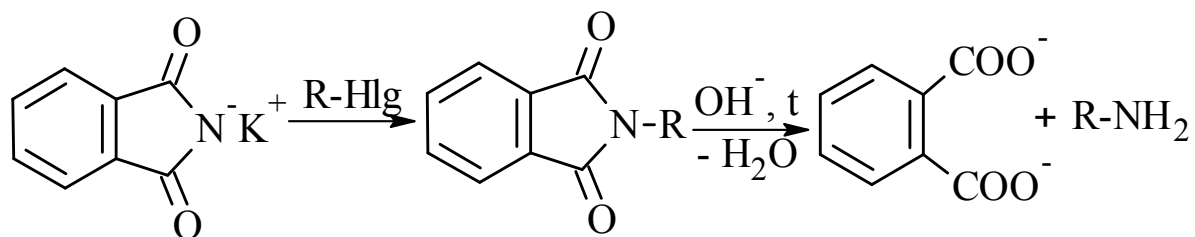


Всё это приводит к образованию смеси различных аминов, их солей и четвертичной аммонийной соли (см. стр. 16). Отсутствие селективности не

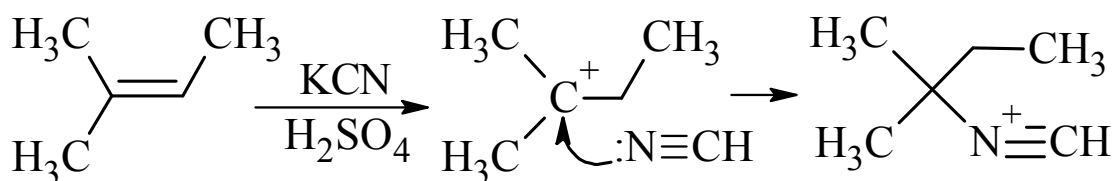
позволяет использовать данный способ получения аминов в качестве лабораторного.

2. Синтез Габриэля. Для селективного получения первичных аминов используют синтез Габриэля.

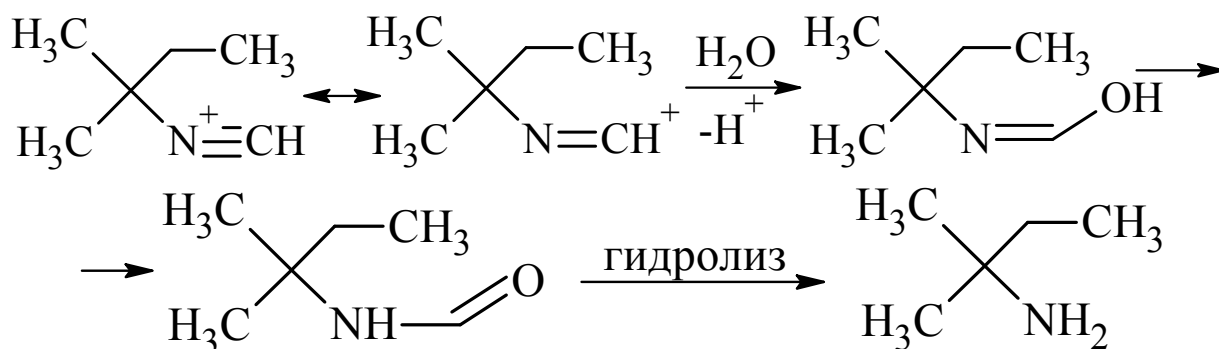
При взаимодействии фталимида калия с алкилгалогенидами образуется фталимидное производное, щелочной гидролиз которого приводит к образованию первичного амина и соли фталевой кислоты.



3. Реакция Риттера. Реакция заключается в алкилировании синильной кислоты алкеном.

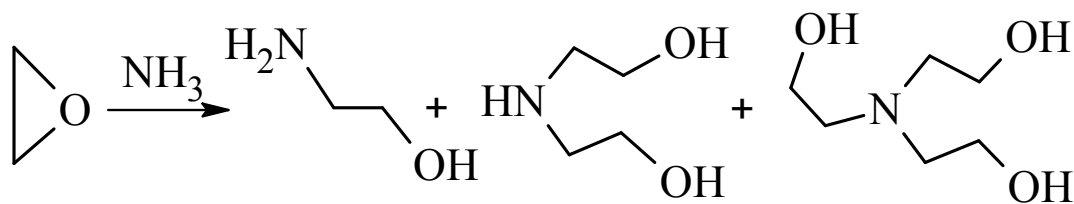


В результате протонирования кратной связи образуется карбокатион, который взаимодействует с нуклеофильным азотом в синильной кислоте. Полученный таким образом катион гидролизуется с образованием первичного амина.

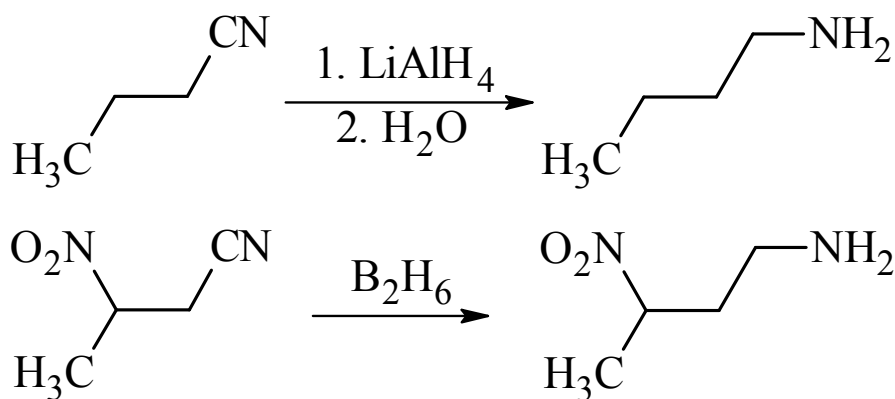


4. Взаимодействие аммиака с оксираном. Оксиран (и его производные) алкилирует молекулу аммиака с образованием смеси моно-, ди- и

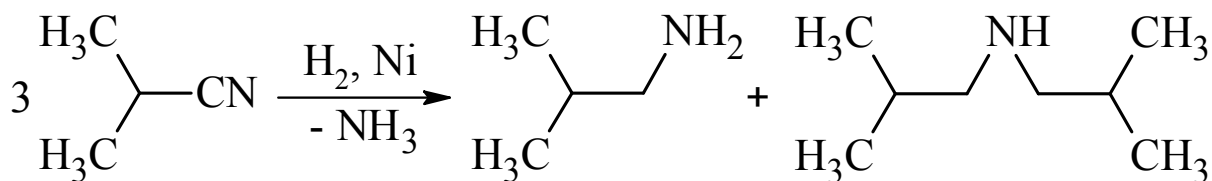
триэаноламинов.



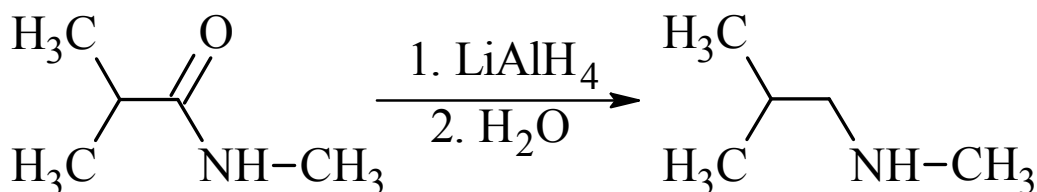
5. Восстановление нитрилов и амидов кислот. В зависимости от используемых восстановителей, процесс восстановления может идти селективно или с образованием побочных продуктов. Так, восстановление алюмогидридом лития и дибораном приводит к образованию только первичных аминов.



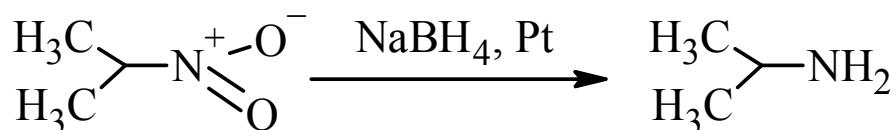
При каталитическом восстановлении в качестве побочных продуктов образуются вторичные и третичные амины.



Восстановлением соответствующих амидов можно получать первичные, вторичные или третичные амины.

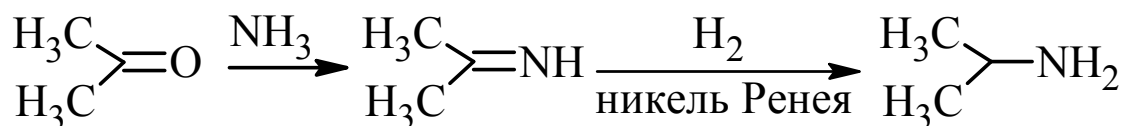


6. Восстановление нитросоединений. Восстановление нитропроизводных редко используется для получения алифатических аминов.

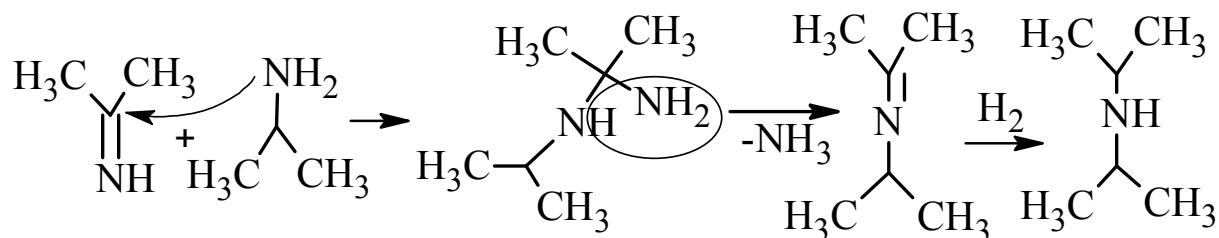


Для восстановления алифатических нитросоединений чаще всего используют каталитическое гидрирование, а также алюмогидрид лития и металлы в кислой среде.

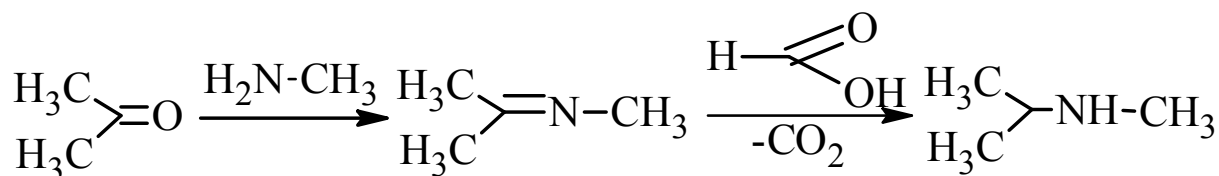
7. Восстановительное аминирование карбонильных соединений. В результате взаимодействия карбонильного соединения с аммиаком образуется имин, который гидрируется с образованием первичного амина. Реакцию ведут в присутствии медно-хромового оксидного катализатора или никеля Ренея.



При недостатке аммиака в тех же условиях можно получать преимущественно вторичные амины.

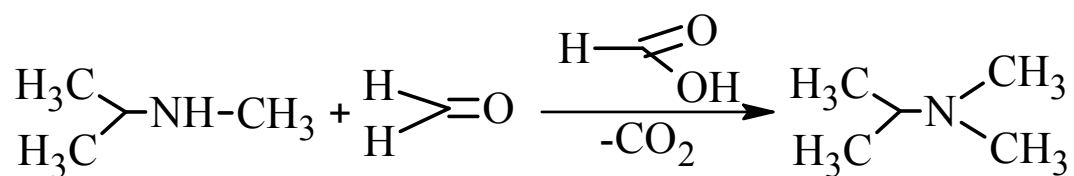


8. Некаталитическое восстановительное аминирование²². При некаталитическом восстановительном аминировании, в качестве восстановителя используют муравьиную кислоту.



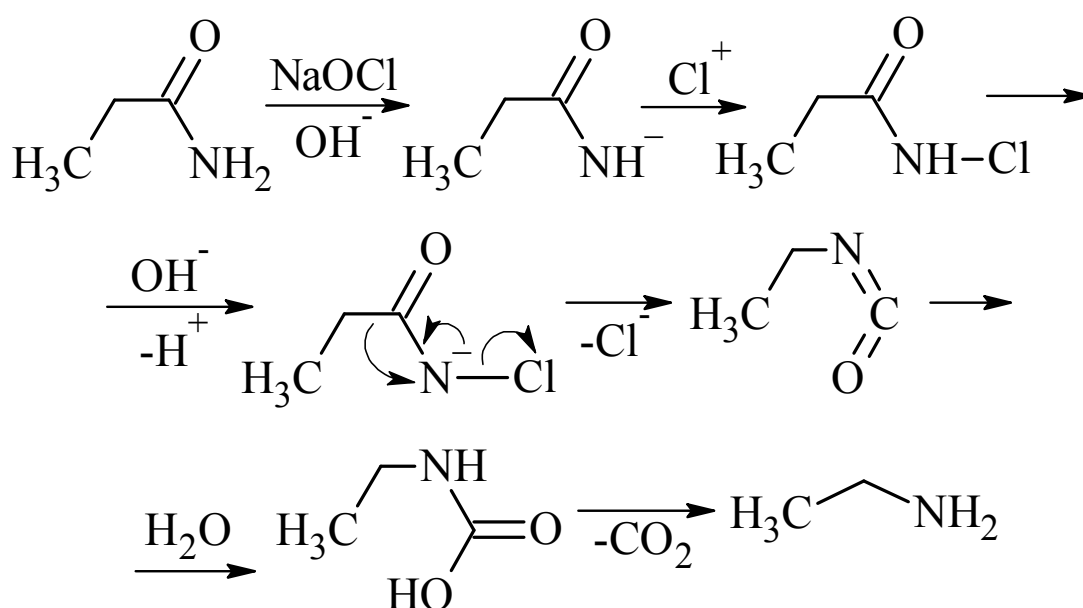
Реакцию можно проводить не только с аммиаком, но и с первичными аминами. При этом образуются вторичные амины.

²² реакция Лейкарта



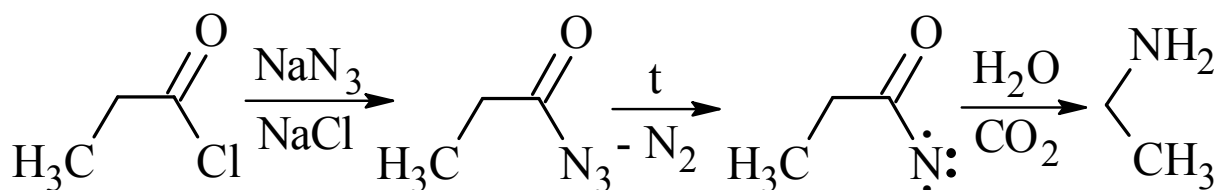
Воспользовавшись модификацией реакции Лейкарта – реакцией Эшвайлера–Кларка, можно из вторичных аминов получить их третичные метилзамещенные аналоги.

9. Перегруппировка Гофмана. Под действием гипохлоритов или гипобромитов натрия происходит перегруппировка амидов в первичные амины.



К образующемуся в результате перегруппировки изоцианату присоединяется молекула воды с образованием алкилкарбаминовой кислоты, после декарбоксилирования которой получают соответствующий первичный амин.

10. Перегруппировка Курциуса. При нагревании раствора ацилазида в среде органического растворителя происходит перегруппировка с образованием изоцианата, который может быть гидролизован в первичный амин. Ацилазиды могут быть получены при взаимодействии хлорангидридов карбоновых кислот с неорганическими азидами.

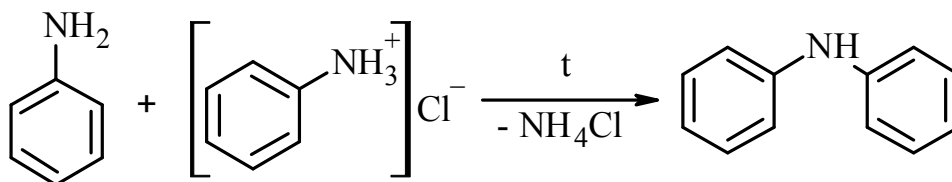


Образование аминов идет с укорочением углеродной цепи на один углерод.

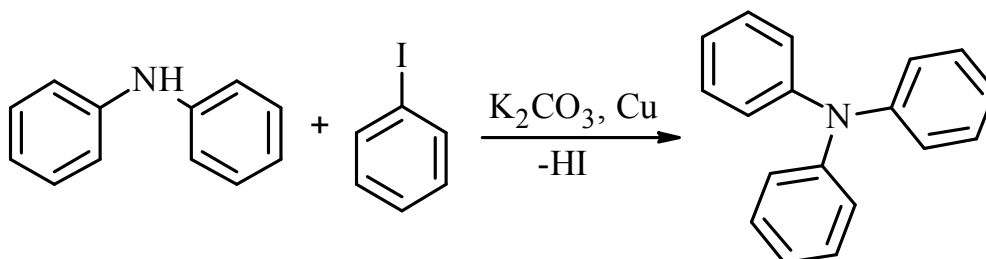
Синтезы ароматических аминов

1. Восстановление нитросоединений. Первичные ароматические амины получают восстановлением соответствующих ароматических нитросоединений (см. стр. 75). Это основной метод синтеза ароматических аминов.

2. Взаимодействием аминов с их хлористоводородными солями. Чисто ароматические вторичные и третичные амины получают нагреванием соответствующих ароматических аминов с их хлористоводородными солями.

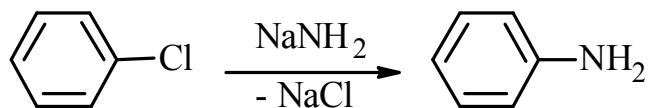


3. Реакция Ульмана. Взаимодействие иод- или бромбензола с дифениламином в присутствии сухого поташа и порошкообразной меди является способом получения третичных ароматических аминов.



Чисто ароматические четвертичные аммониевые основания неизвестны!

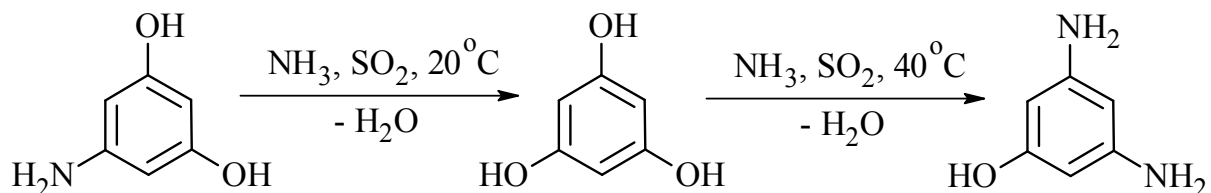
4. Взаимодействие хлорбензола с амидом натрия. Реакция применима только для простейших арилгалогенидов.



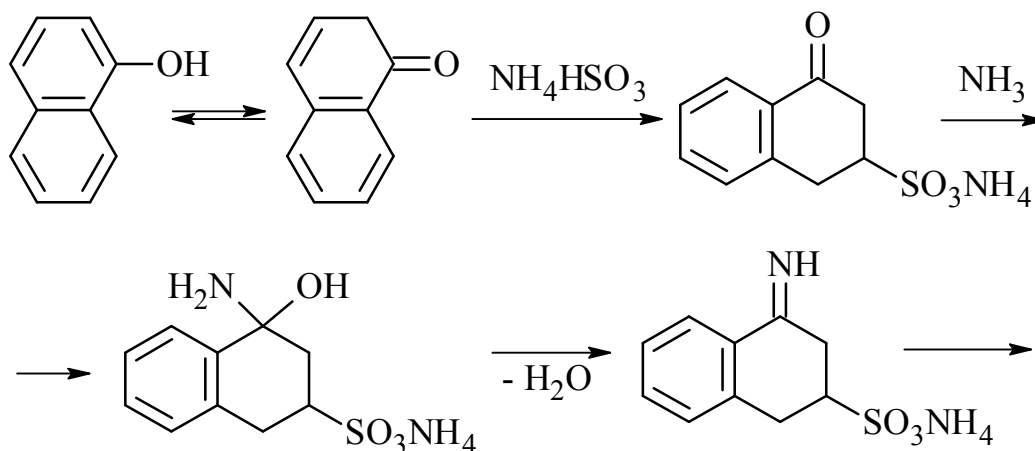
Реакция протекает в жестких условиях, через образование промежуточного дегидробензола.

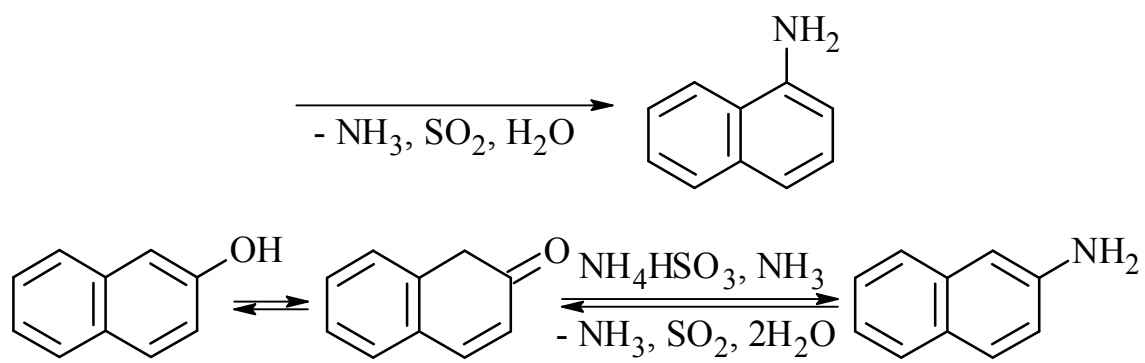
5. Реакция Бухерера. Реакция характерна для гидроксилсодержащих ароматических соединений, существующих в виде кето-енольной таутомерной смеси. В процессе реакции происходит нуклеофильное присоединение аммиака по кратной связи карбонильной группы в кетонной таутомерной форме.

а). В многоатомных фенолах, содержащих две и более гидроксильных группы в *мета*-положениях относительно друг друга, в результате реакции Бухерера гидроксигруппы замещаются на аминогруппы.



б). Нафтолы при взаимодействии с водным раствором сульфита или гидросульфита аммония при нагревании образуют соответствующие нафтиламины.

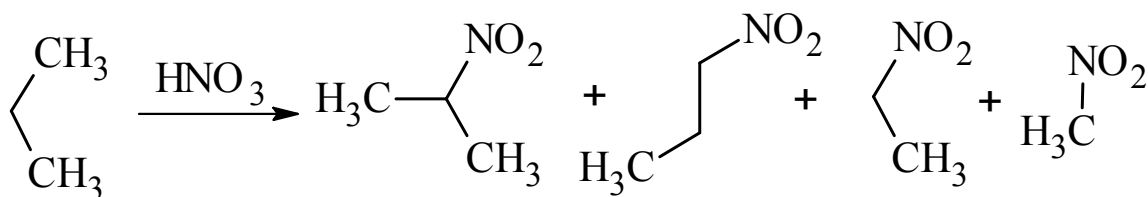




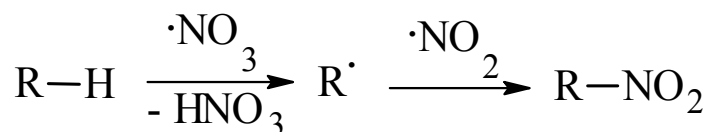
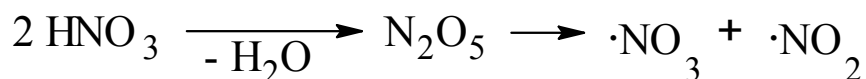
СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

Синтезы алифатических нитросоединений

1. Парофазное нитрование алканов. Парофазное нитрование алканов²³ является промышленным методом получения нитросоединений. Реакция идет под действием концентрированной азотной кислоты (50–70 %) при температуре 150–500 °C²⁴. Способ применим только для получения простейших нитроалканов.



Реакция идет по свободно-радикальному механизму и в результате крекинга углеводородной цепи приводит к образованию смеси изомеров.



В качестве побочных продуктов могут образовываться эфиры азотистой кислоты.

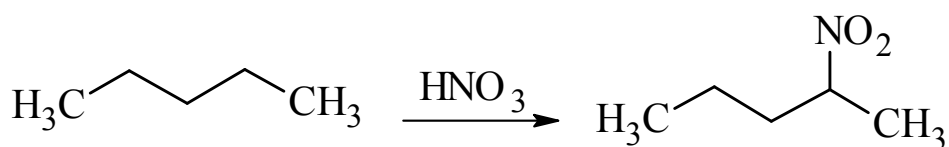


2. Жидкофазное нитрование алканов. Под действием разбавленной азотной кислоты проводят нитрование в жидкой фазе²⁵. Реакцию ведут в запаянных трубках при температуре 120–140 °C.

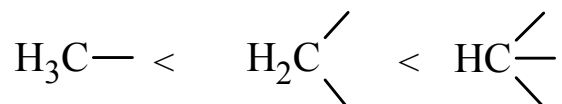
²³ - нитрование по Хэссу

²⁴ - может быть использован оксид азота (N₂O₄) при 250-600 °C

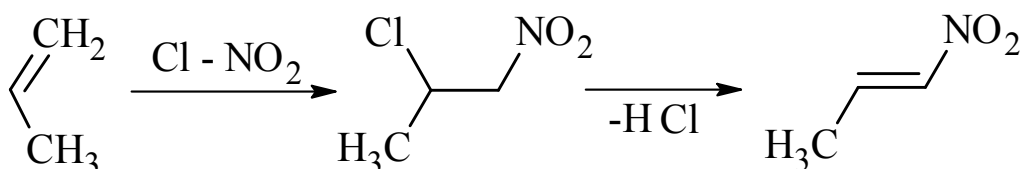
²⁵ - реакция М.И. Коновалова



Легкость замещения водородного атома нитрогруппой растет в ряду:

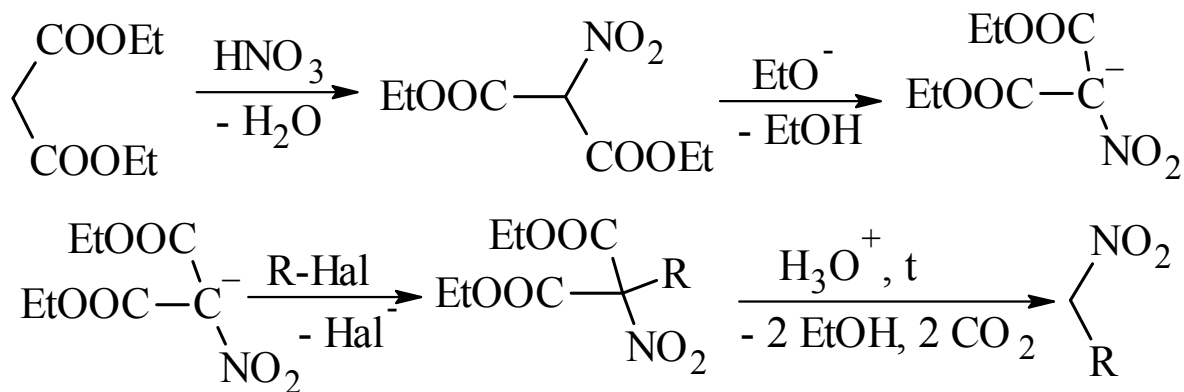


3. Взаимодействие алкенов с нитрохлоридом. Взаимодействием алкенов с нитрилхлоридом получают вицинальные нитрохлорпроизводные, которые далее под действием оснований можно превратить в α,β -ненасыщенные нитросоединения.



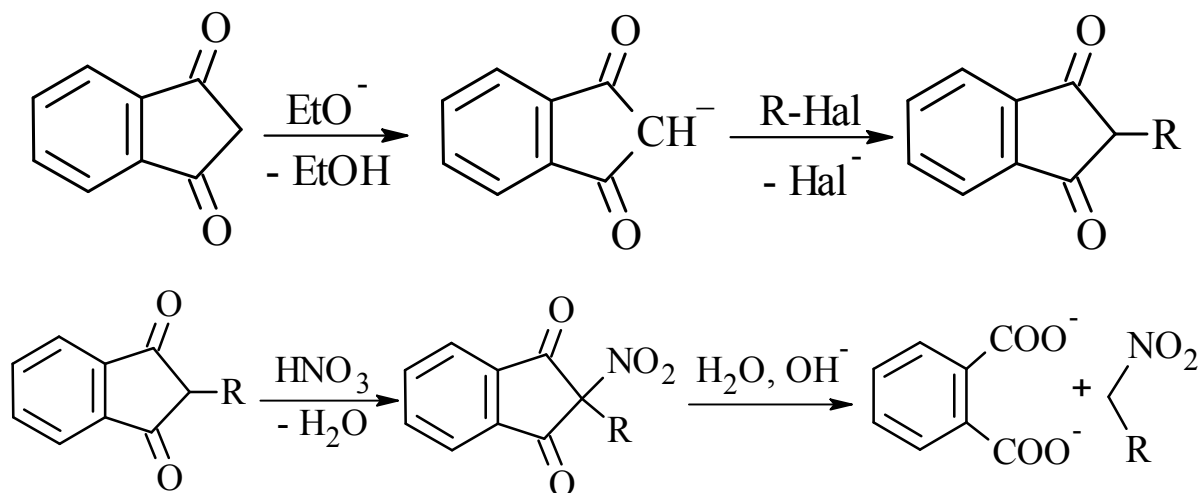
4. Из C-H-кислотных соединений. Данный метод позволяет селективно получать первичные нитроалканы.

а). При взаимодействии малонового эфира с безводной азотной кислотой образуется нитромалоновый эфир, который при действии оснований превращается в анион, образующий с алкилгалогенидами соответствующие алкилированные производные нитромалонового эфира. В результате кислотного гидролиза и декарбоксилирования алкилированных производных нитромалонового эфира образуются нитроалканы.

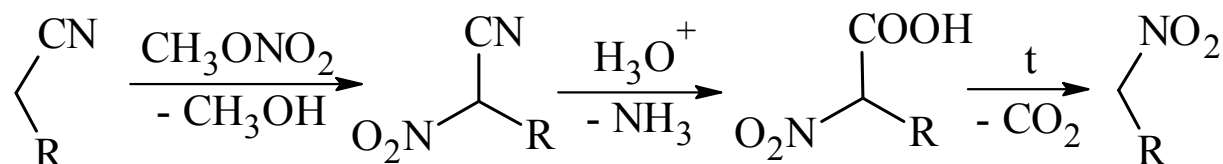


Реакция идет при комнатной температуре в среде органического растворителя.

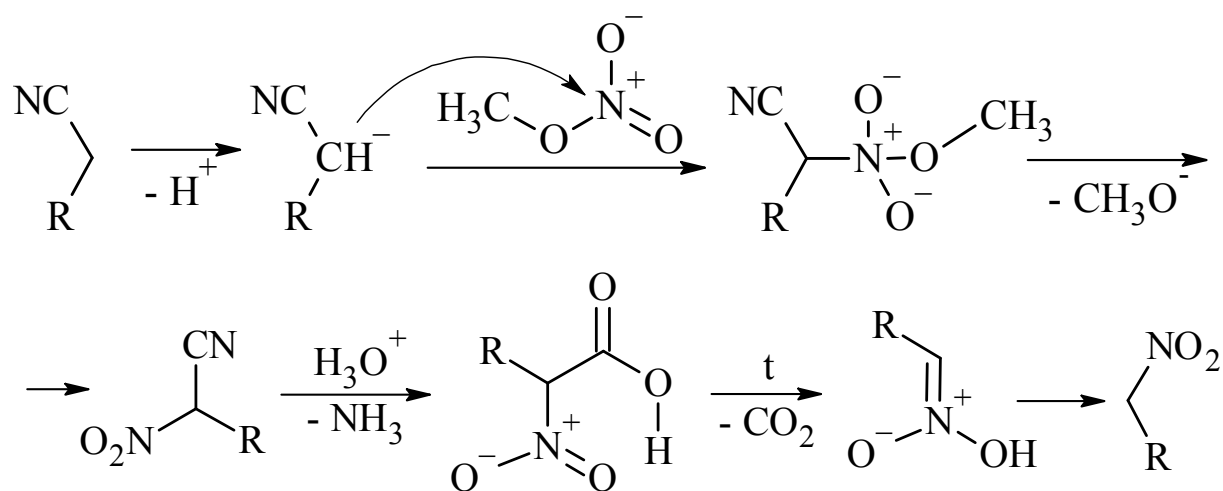
б). Аналогичным образом осуществляется реакция с использованием других *C-H*-кислотных соединений, например, индандиона-1,3.



в). Нитрилы карбоновых кислот в присутствии алколюлятов щелочных металлов взаимодействуют с органическими эфирами азотной кислоты (алкилнитратами).



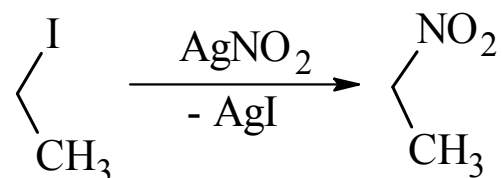
Реакция идет с образованием соответствующих первичных или вторичных нитропроизводных.



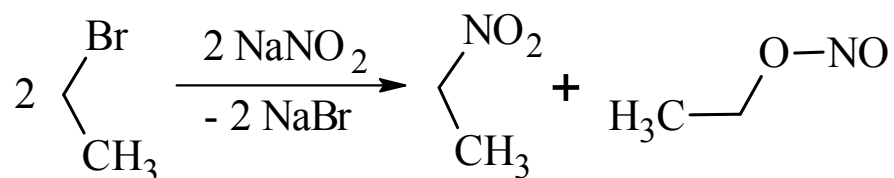
На первой стадии происходит депротонирование исходного нитрила с образованием резонансно-стабилизированного аниона. Образовавшийся нуклеофил присоединяется по связи O=N эфира азотной кислоты. Далее, после отщепления метоксид-аниона образуется нитропроизводное.

Образующаяся после гидролиза нитрильной группы нитрокарбоновая кислота легко декарбоксилируется при нагревании. Реакция происходит как синхронный процесс через шестичленное переходное состояние.

5. Из алкилгалогенидов. Взаимодействие алкилгалогенидов с неорганическими нитритами происходит по бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения.

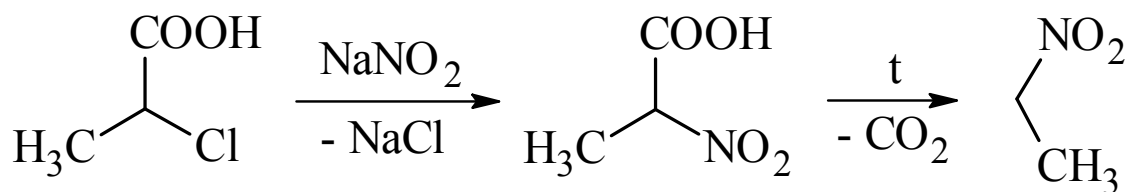


Данный метод чаще всего используется в лабораторной практике. В качестве алкилгалогенидов преимущественно используют бромиды и иодиды, в качестве растворителей - апротонные биполярные растворители, такие как диметилформамид и диметилсульфоксид.

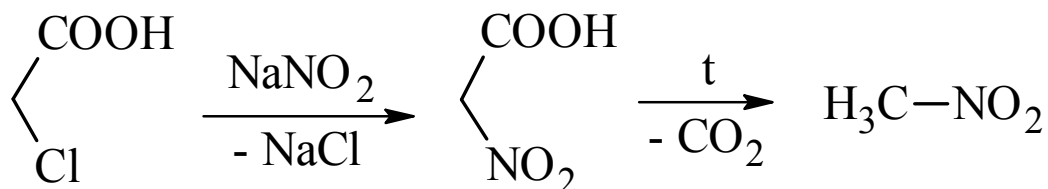


В зависимости от условий реакций и структуры субстрата, наряду с нитроалканами образуются алкиловые эфиры азотистой кислоты (алкилнитриты), которые перегруппировываются в нитроалканы и гидролизуются с образованием спирта и азотистой кислоты.

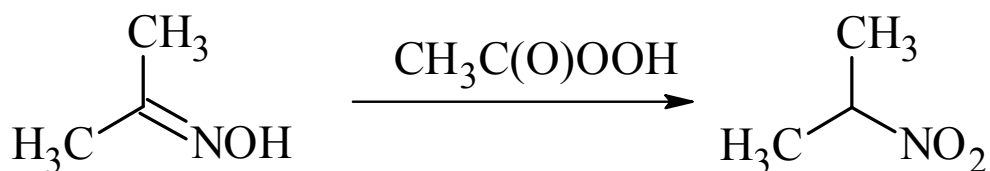
6. Из α-галогидзамещенных карбоновых кислот. Взаимодействие алкилгалогенидов с неорганическими нитритами происходит по бимолекулярному механизму нуклеофильного замещения.



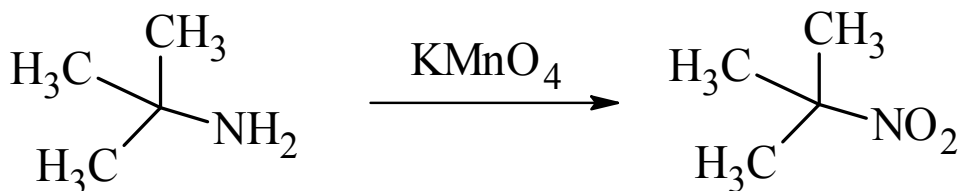
При использовании хлоруксусной кислоты образуется нитрометан.



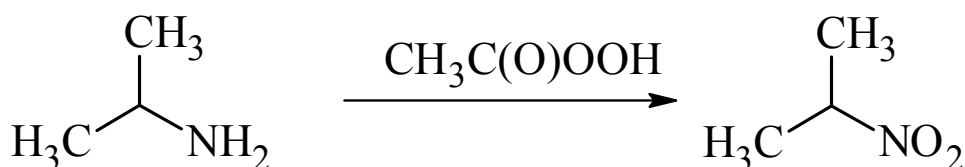
7. Из оксимов кетонов. Под действием органических надкислот оксимная группа окисляется в нитрогруппу.



8. Из первичных аминов. Под действием перманганата калия первичная аминогруппа при третичном атоме углерода окисляется до нитрогруппы.



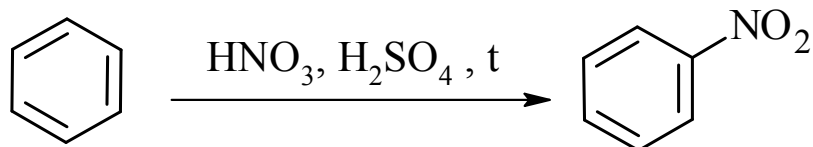
Для окисления первичной аминогруппы расположенной при первичном или вторичном атоме углерода используют органические надкислоты или озон.



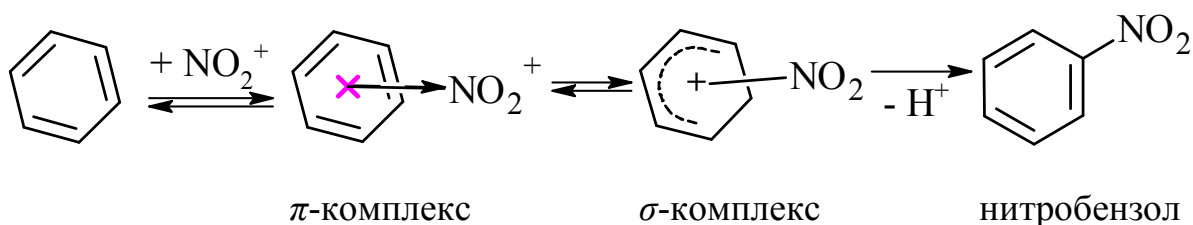
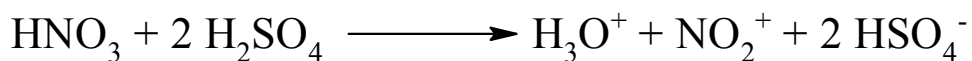
Синтезы ароматических нитросоединений

1. Нитрование аренов. Нитрование аренов является основным методом синтеза ароматических нитросоединений.

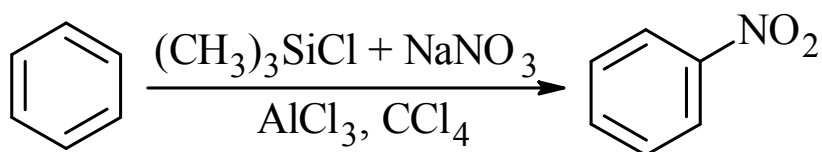
а). Чаще всего нитрование ведут нитрующей смесью (смесью концентрированных азотной и серной кислот).



Нитрующим агентом при этом является ион нитрония NO_2^+ :

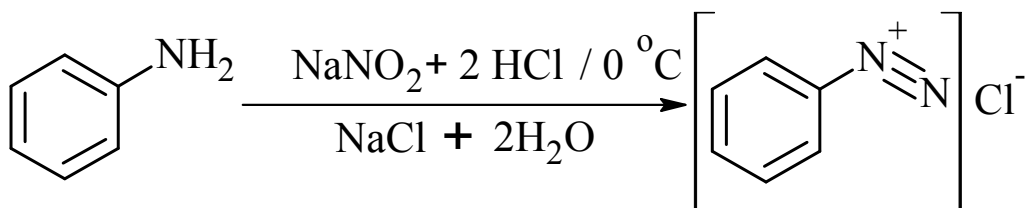


б). Еще один, более мягкий способ нитрования ведут нитрилхлоридом (ClNO_2), который получают *in situ* из триметилхлорсилана и нитрата натрия.

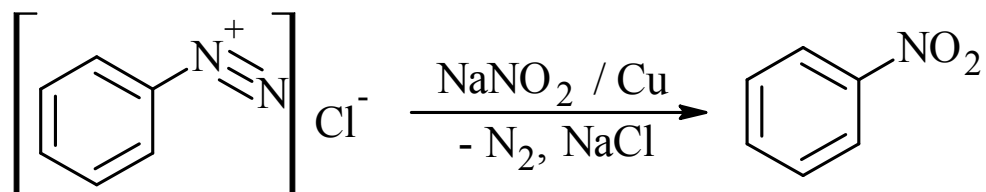


2. Из ароматических аминов. Нитрогруппу в арены можно ввести, заменив первичную аминогруппу в ароматическом амине.

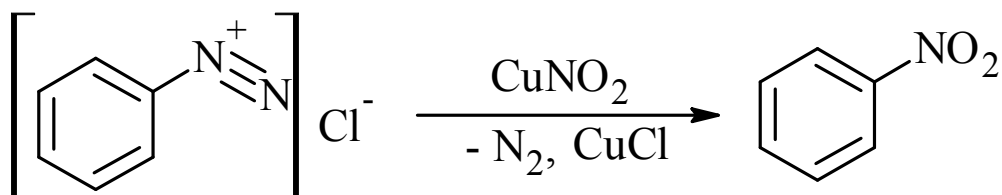
а). Одним из способов является замена аминогруппы через соль диазония.



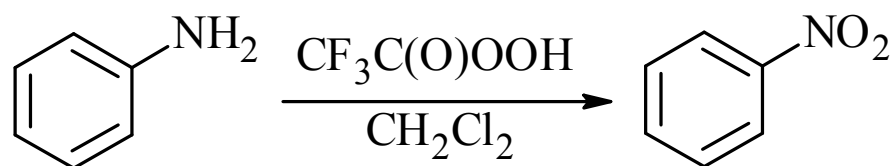
Из соли диазония ароматическое нитросоединение можно получить по реакции Гаттермана (см. стр. 52)



или по реакции Зандмейера взаимодействием с нитритом меди (I).



б). Другим способом превращения аминогруппы в ароматическом кольце в нитрогруппу является ее окисление трифторнадуксусной кислотой.



Трифторнадуксусную кислоту получают непосредственно в реакционной смеси при взаимодействии ангидрида трифторуксусной кислоты ((CF₃CO)₂O) и 90 %-ной перекиси водорода (H₂O₂). При наличии в орто- и пара-положениях ароматического амина электроноакцепторных групп окисление аминогруппы до нитрогруппы проходит легче.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящем пособии приведена номенклатура, электронное строение, методы синтеза и химические свойства аминов, диазо-, азо- и нитросоединений. Рассмотрены особенности и взаимосвязь строения и свойств соответствующих азотсодержащих органических соединений. Даны представления об основных механизмах реакций каждого из представленных классов веществ.

Материал изложен в объеме, превышающем объем данных тематик, заложенный для бакалавриата в рамках дисциплины «Органическая химия» и содержит дополнительную информацию, необходимую при подготовке к поступлению в магистратуру и аспирантуру.

В пособии описаны основные классы азотсодержащих органических соединений, за исключением гетероциклических соединений. Химия гетероциклических соединений представлена в отдельном одноименном пособии.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тюкавкина, Н. А. Органическая химия: учебник / под ред. Н. А. Тюкавкиной и др. – М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015. – 640 с.
2. Травень, В. Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3 т. Т. 3 / В. Ф. Травень. – М.: БИНОМ; Лаборатория знаний, 2013. – 517 с.
3. Марч, Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университета и химических вузов: Пер. с англ. В 4-х т. Т.2. / Дж. Марч – М.: Мир, 1987. – 504 с.
4. Чичибабин, А. Е. Основные начала органической химии. В 2-х т. Т. 2. / Под ред. П. Г. Сергеева. – М.: Госхимиздат, 1957. – 768 с.
5. Кери, Ф., Сандберг, Р. Углубленный курс органической химии: Пер. с англ. В 2-х кн. Книга первая. Структура и механизмы / Ф. Кери, Р. Сандберг ; под ред. В. М. Потапова. – М.: Химия, 1981. – 520 с.
6. Кери, Ф., Сандберг, Р. Углубленный курс органической химии: Пер. с англ. В 2-х кн. Книга вторая. Реакции и синтезы / Ф. Кери, Р. Сандберг ; под ред. В. М. Потапова. – М.: Химия, 1981. – 456 с.

Учебное издание

Максим Борисович **Навроцкий**
Лейла Липпаритовна **Брунилина**

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Учебное пособие

Редактор *В. В. Свитачева*

Темплан 2019 г. (учебники и учебные пособия). Поз. №.75.
Подписано в печать 11.11.2019 г. Формат 60×84 1/16. Бумага газетная.
Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 5,58. Уч.-изд. л. 4,85.
Тираж 200 экз. Заказ .

Волгоградский государственный технический университет
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

Отпечатано в типографии ИУНЛ ВолгГТУ
400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 7.