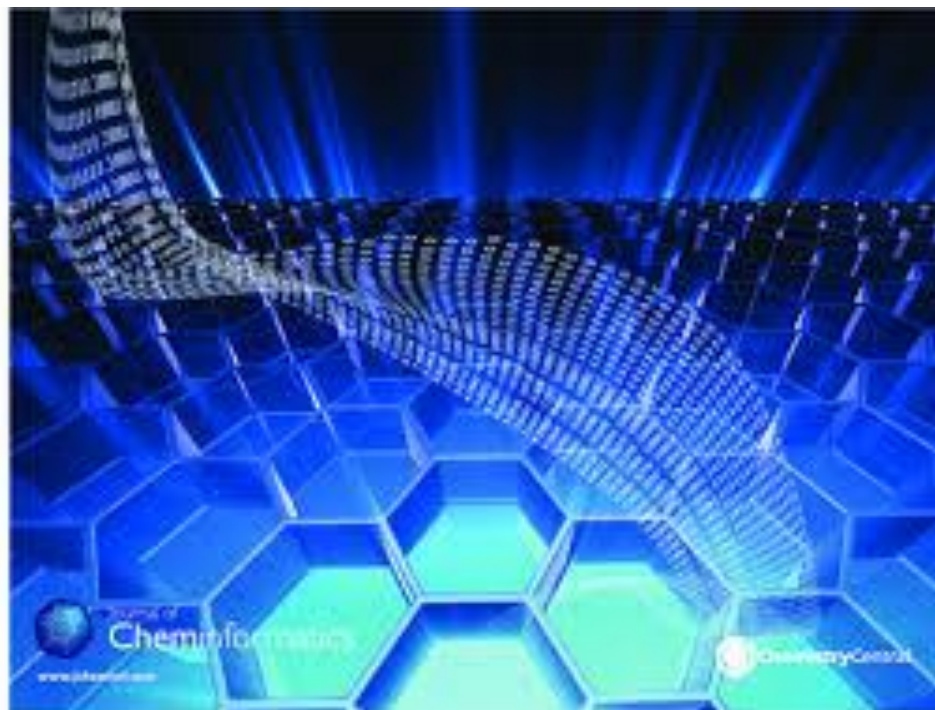
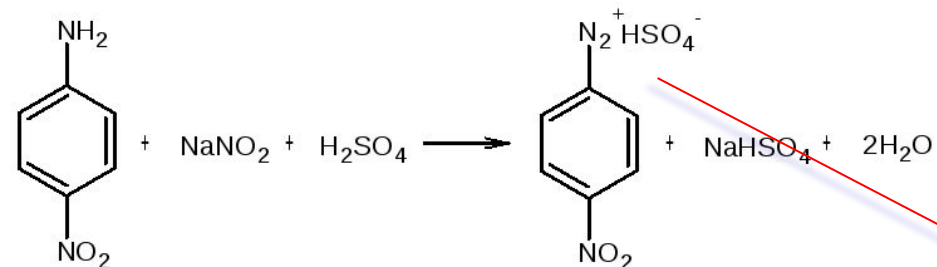


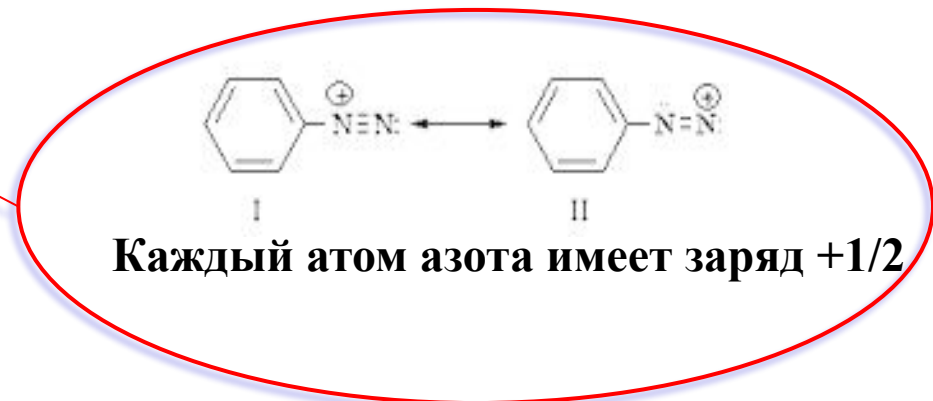
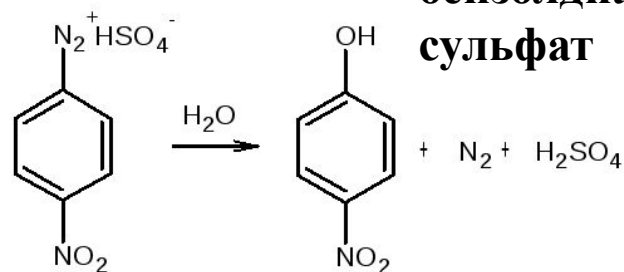
Диазо- и азосоединения



Получение



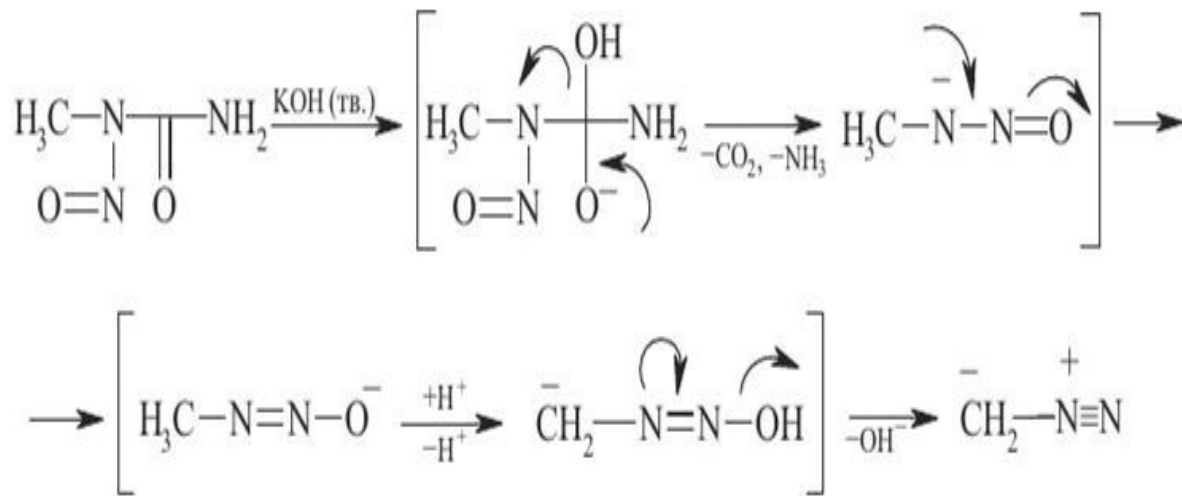
**бензолдiazоний
сульфат**



Каждый атом азота имеет заряд +1/2

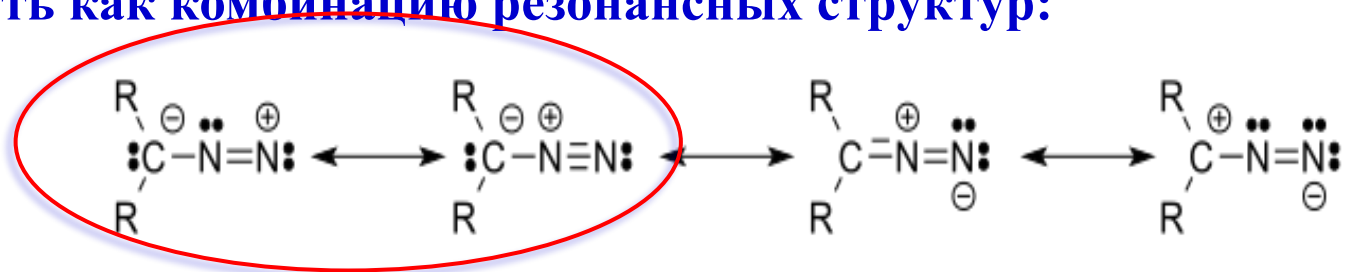
если соли с сильными кислотами - то ионные соединения, если со слабыми - то ковалентные

Алифатические diaзосоединения - косвенно из N-метилнитрозоmочевины:



Физические свойства

Дiazosоединения, как правило, окрашены; цвет, в зависимости от структуры — от желтого до пурпурно-красного. Окраска этих веществ обусловлена делокализацией электронной пары азогруппы, которую можно представить как комбинацию резонансных структур:



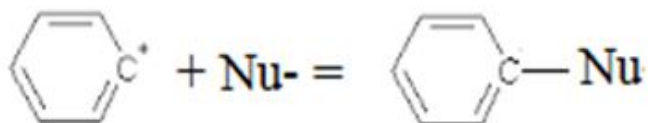
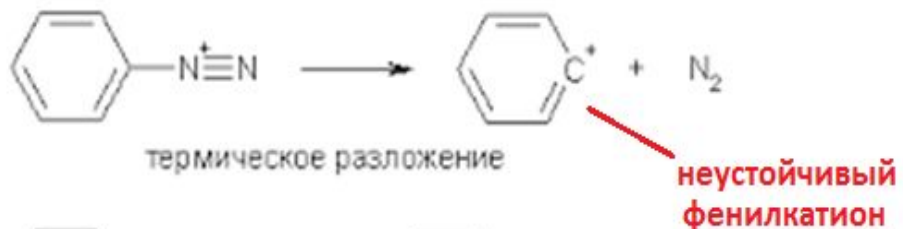
Наибольший вклад вносят первая и вторая структуры, это подтверждается склонностью diazosоединений вступать в реакции 1,3-диполярного присоединения и длиной связи N-N, которая составляет $\sim 0,113$ нм, что ближе к длине тройной связи.

В ИК-спектрах diazosоединений присутствует характеристическая полоса валентных колебаний связи N-N при $2000\text{—}2200\text{ см}^{-1}$.

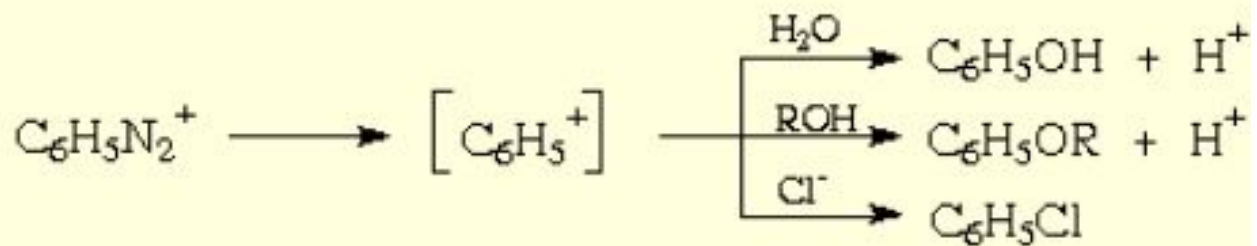
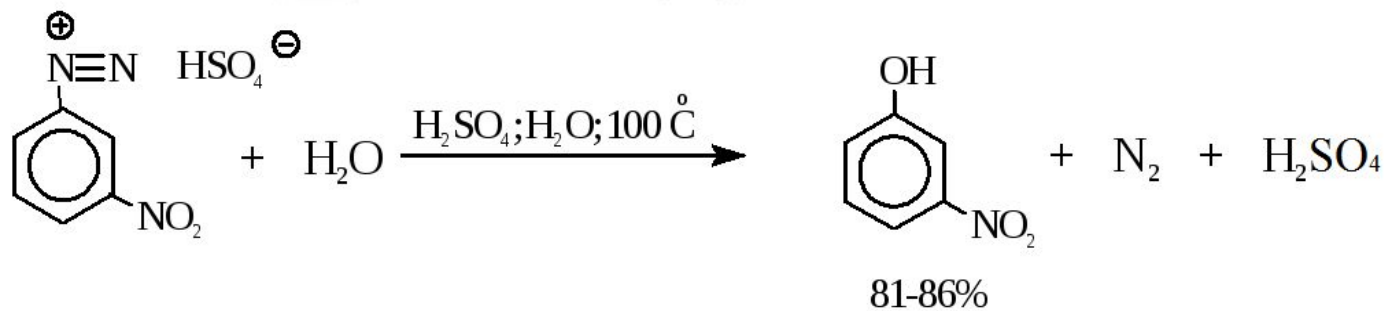
Низшие diazosоединения — взрывоопасные газы (хранят в виде эфирного раствора), высшие — жидкости или твердые вещества.

Химические свойства

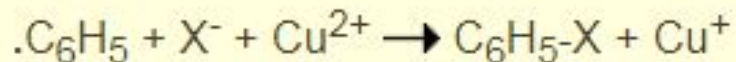
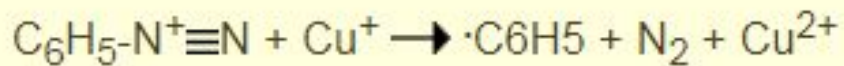
1. Реакции нуклеофильного замещения



SN_1 :



Радикальный механизм:



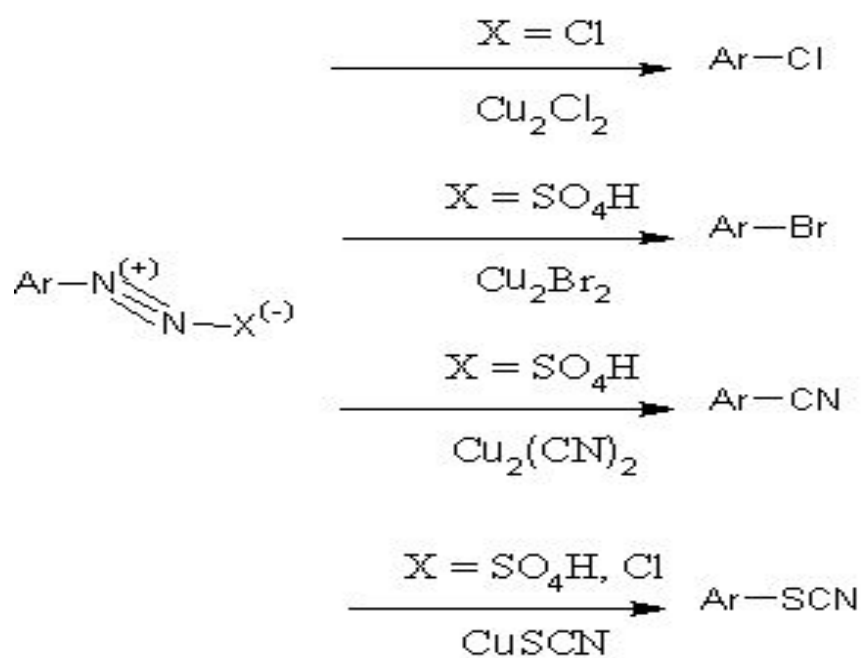
Примеры:

а) Реакция Шимана (получение фтораренов некаталитическим разложением тетрафторборатов арилдиазониевых солей, которые получают нагреванием соли диазония с HBF_4):

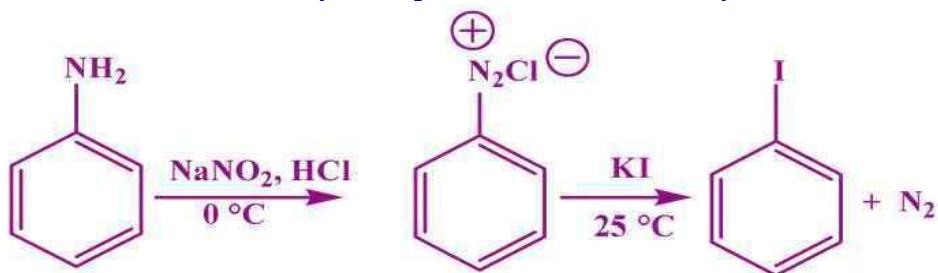


б) Реакция Зандмайера (в присутствии Cu^+):



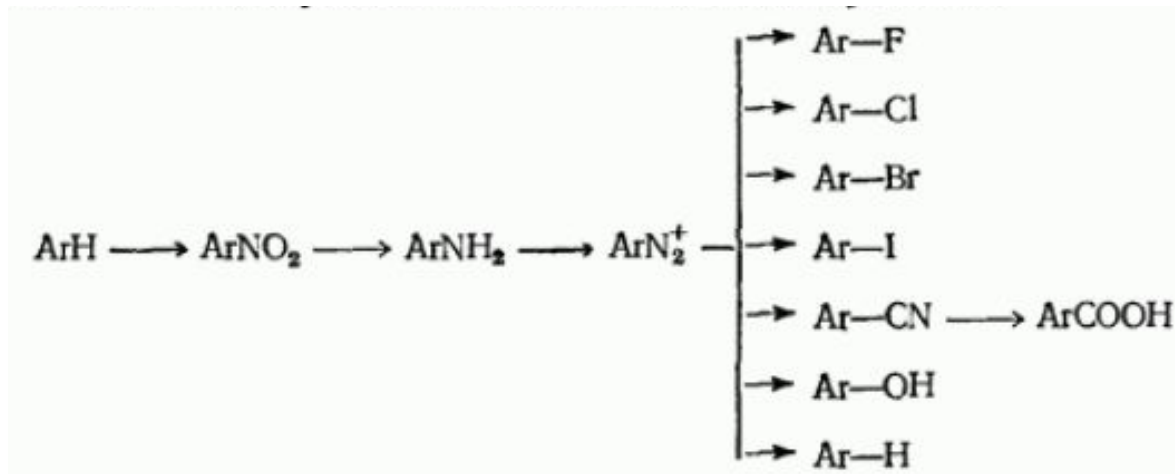


Замещение на йод (нагревание с KI):

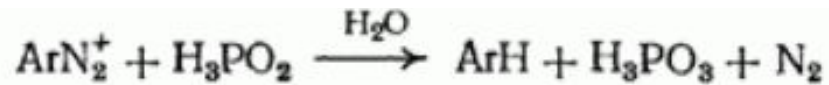


йодид-ион – сильный нуклеофил

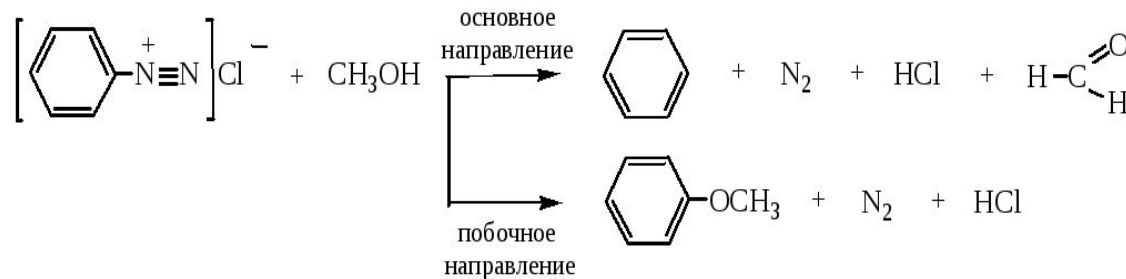
Значение солей диазония для органического синтеза:



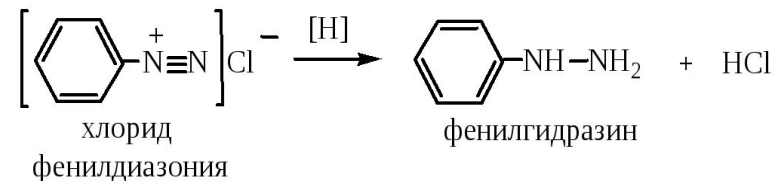
2. Восстановление:



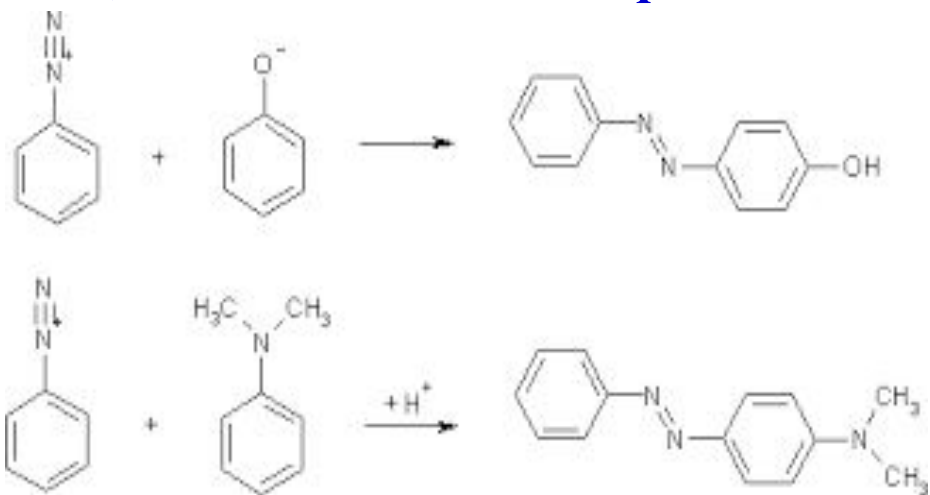
Если использовать спирты в качестве восстановителей, то конкурируют 2 реакции:



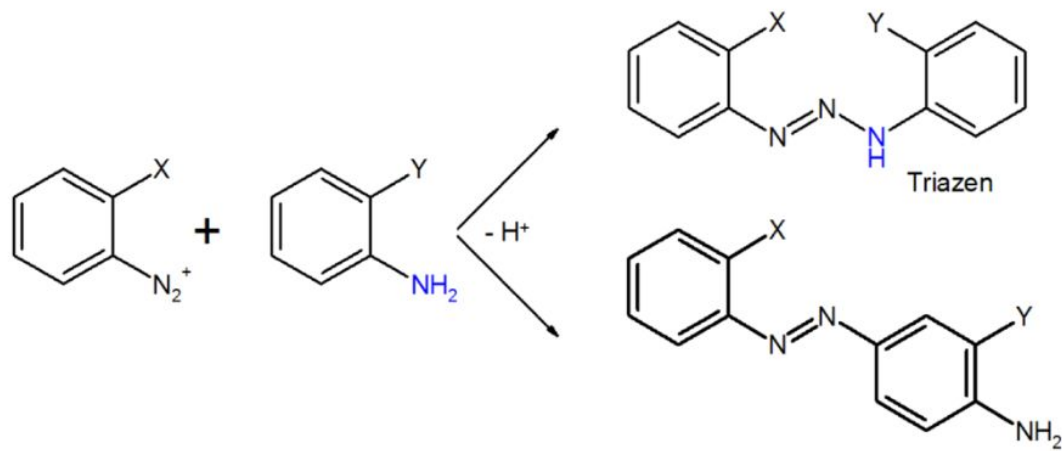
Можно восстановить без выделения азота мягкими восстановителями (SnCl_2 , Zn в среде уксусной кислоты):



3. Азосочетание (с аминами - в слабокислой среде, с фенолами – в щелочной, т.е. только с активированными аренами) по механизму S_E :

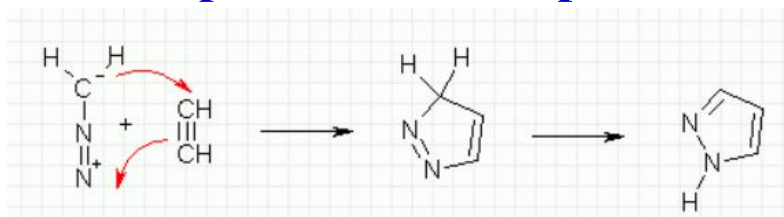


С аминами возможна также реакция образования триазенов (основной продукт сочетания азосоединений с первичными и вторичными аминами):

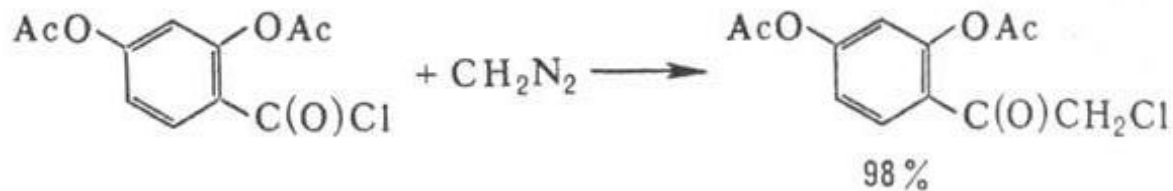
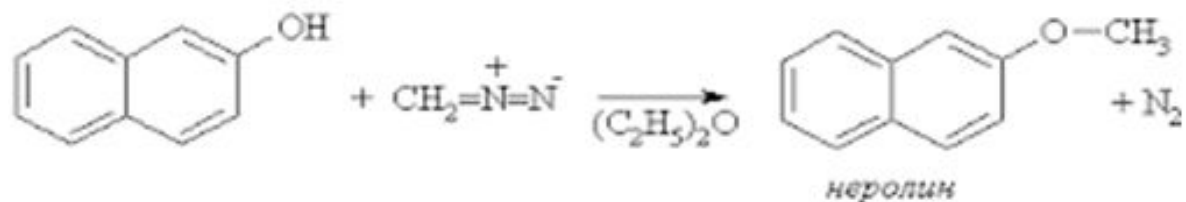


4. Циклоприсоединение

Дiazosоединения алифатического ряда легко вступают в реакции циклоприсоединения в качестве 1,3-диполей. Эта реакция зачастую используется для синтеза гетероциклических соединений – пиразолов и конденсированных гетероциклов, содержащих пиразольное ядро:



5. Азотан – мягкий метилирующий агент:

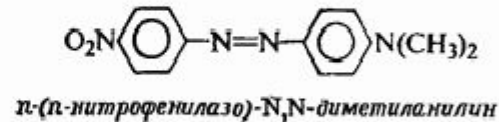
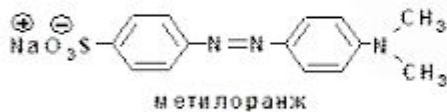
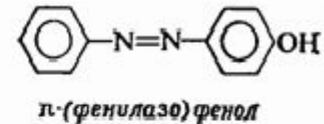
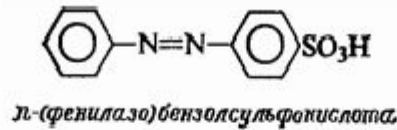


Азосоединения

- соединения, содержащие в составе группу $-N=N-$

Номенклатура

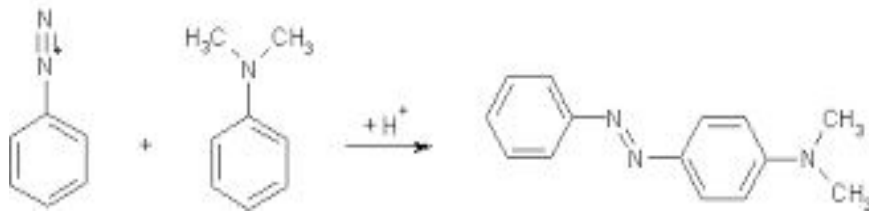
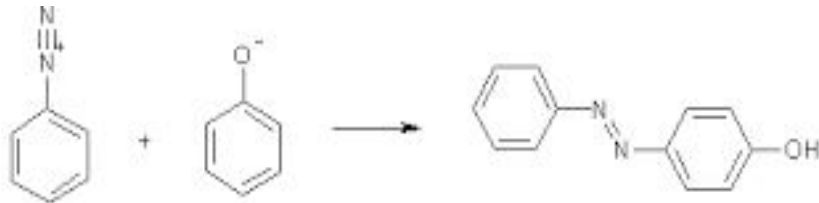
префикс «азо» + радикалам; азогруппа получает наименьший локант:



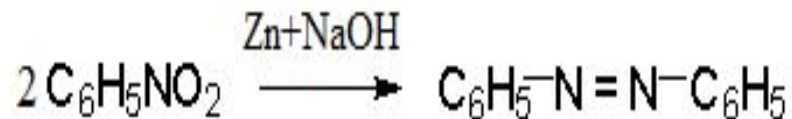
4-[диметиламино]-
фенилазо]бензен-
сульфонат натрия

Получение

1. Реакции азосочетания:



2. Восстановление ароматических нитросоединений:



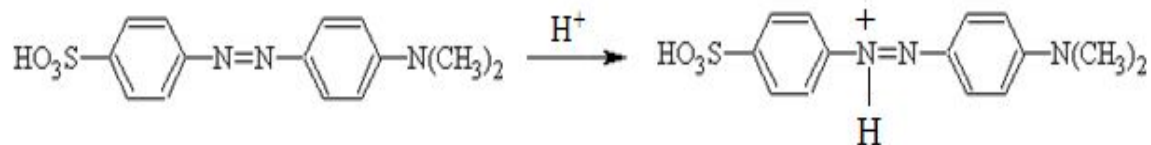
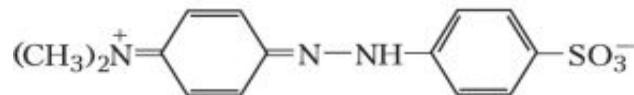
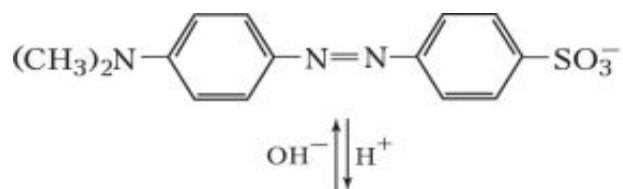
Физические свойства

Окрашенные (желтые, красные, оранжевые) кристаллические вещества.

Азогруппа является хромофором, т.е. той группировкой, которая поглощает свет в видимой области спектра. Ауксохромы – это те химические группы, которые усиливают окраску, вступая в сопряжение с хромофором.

Химические свойства

1. Слабые основные свойства (на примере м/о, который получают диазотированием сульфаниловой кислоты с последующим азосочетанием с диметиламинобензолом:

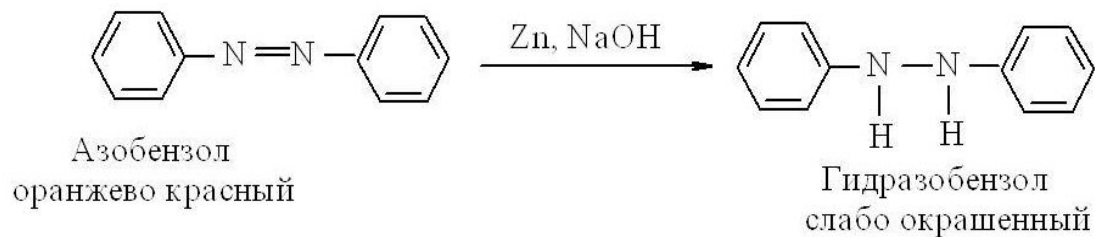


2. Окисление:

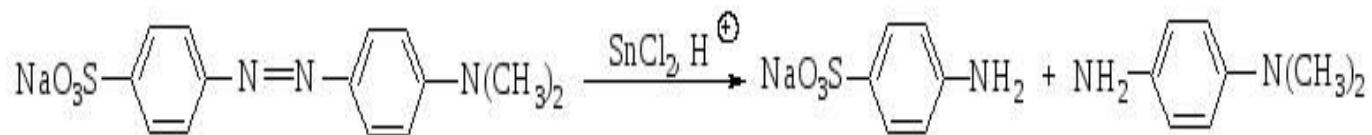


3. Восстановление:

а) мягкими восстановителями



б) сильными восстановителями:



Благодарю за внимание

