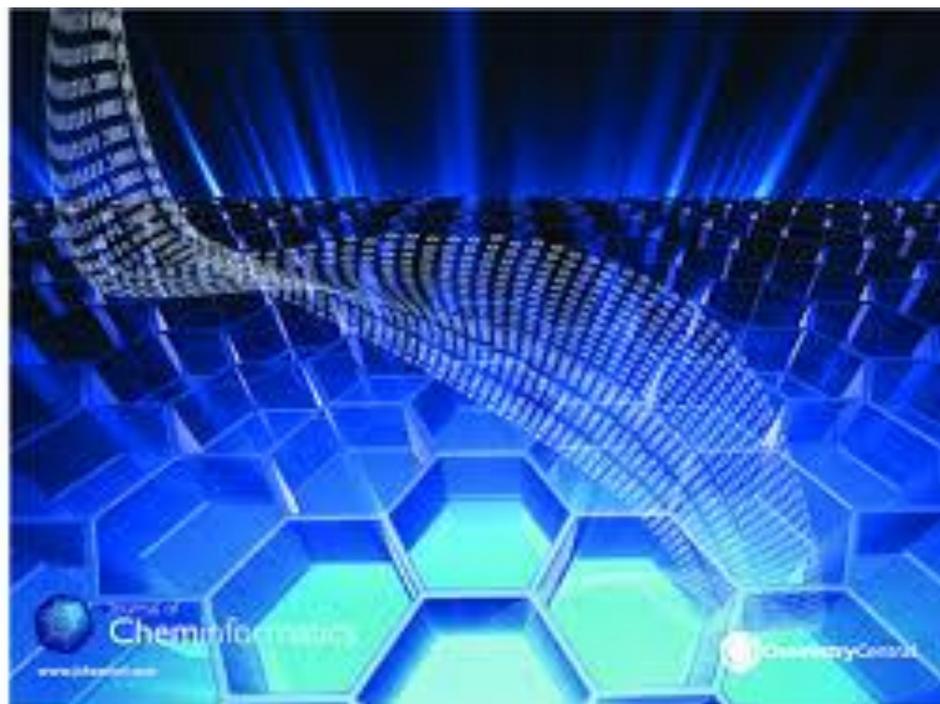
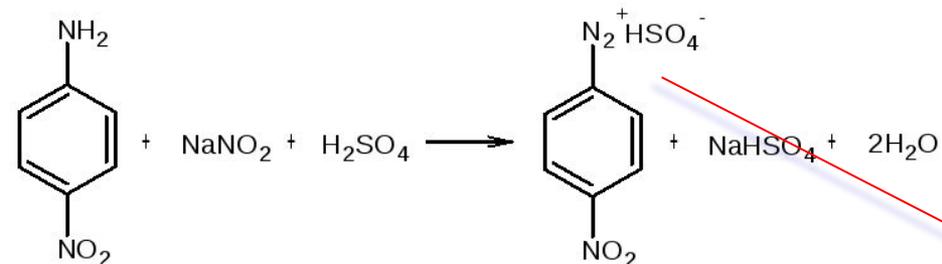


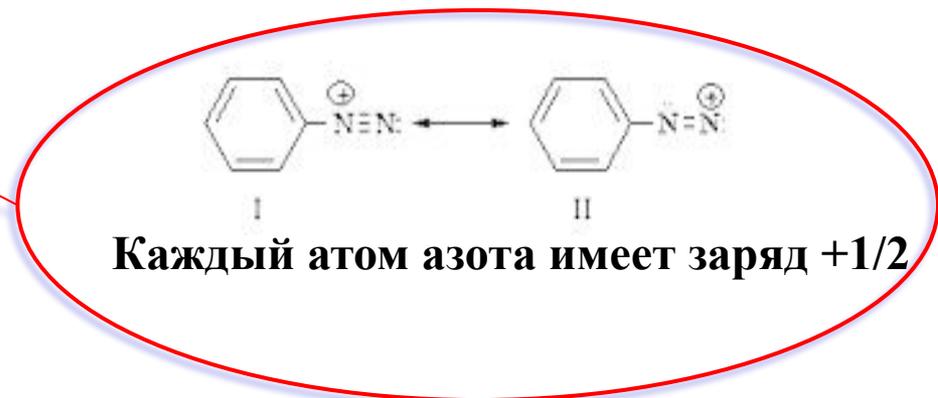
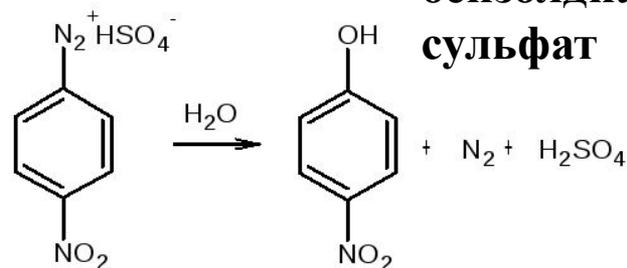
# Диазо- и азосоединения



# Получение



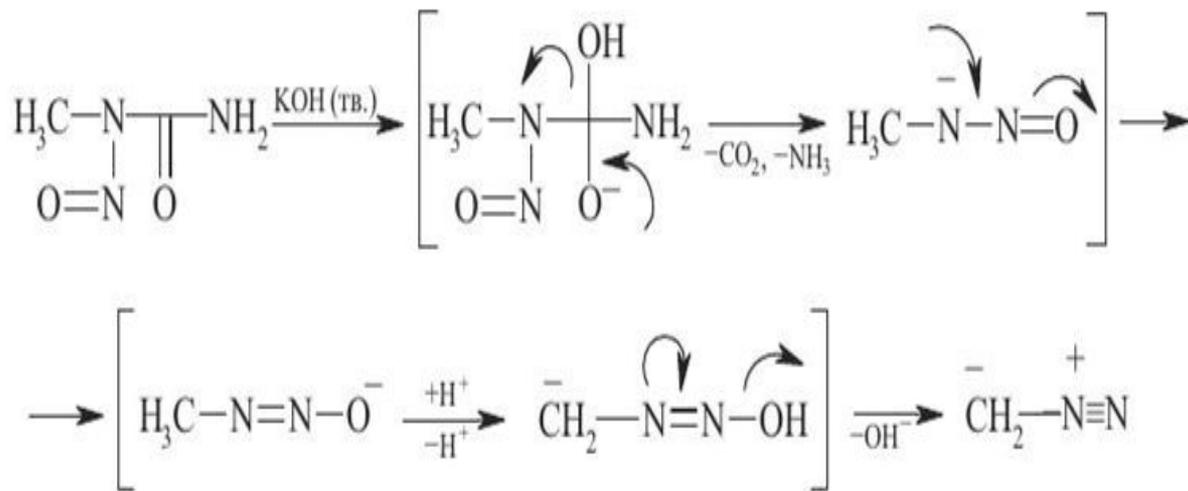
**бензолдiazоний  
сульфат**



**Каждый атом азота имеет заряд +1/2**

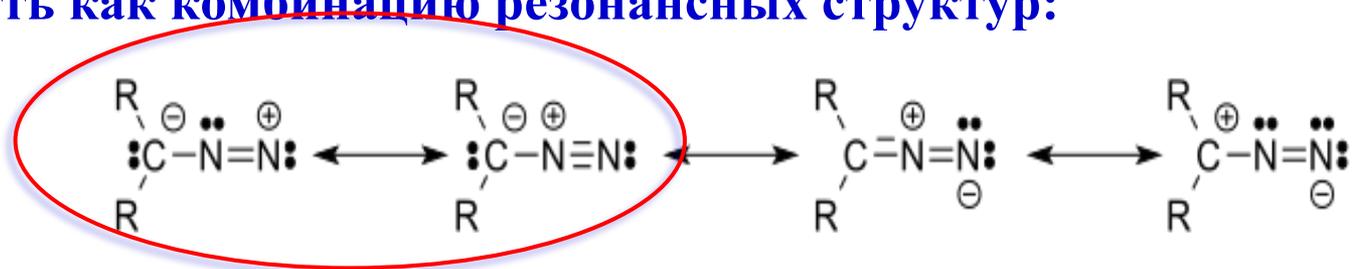
**если соли с сильными кислотами - то ионные соединения, если со слабыми - то ковалентные**

**Алифатические diaзосоединения - косвенно из N-метилнитрозомочевины:**



# Физические свойства

Дiazосоединения, 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:



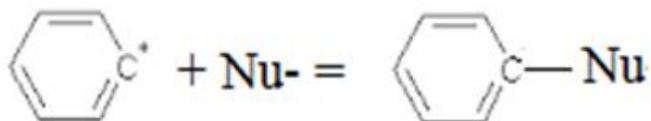
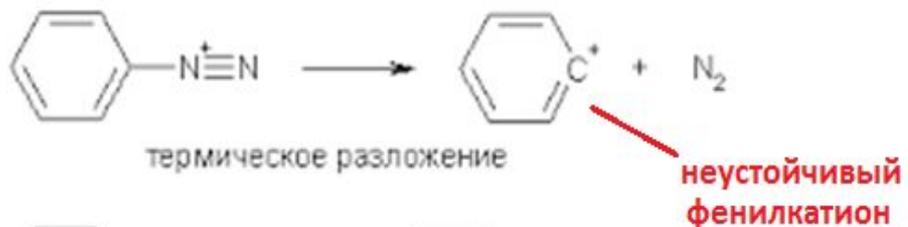
Наибольший вклад вносят первая и вторая структуры, это подтверждается склонностью diaзосоединений вступать в реакции 1,3-диполярного присоединения и длиной связи N-N, которая составляет  $\sim 0,113$  нм, что ближе к длине тройной связи.

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

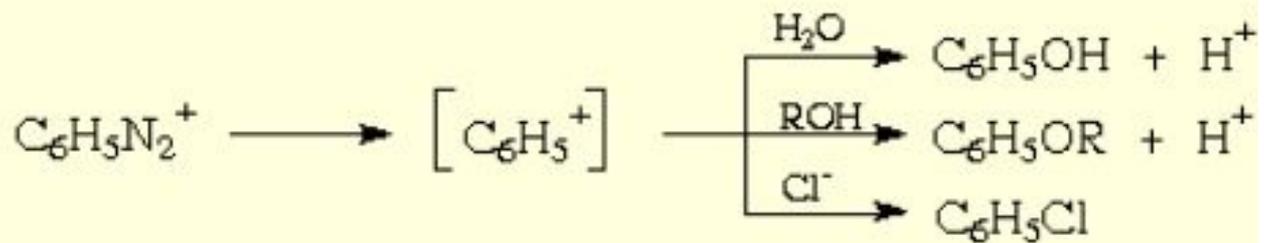
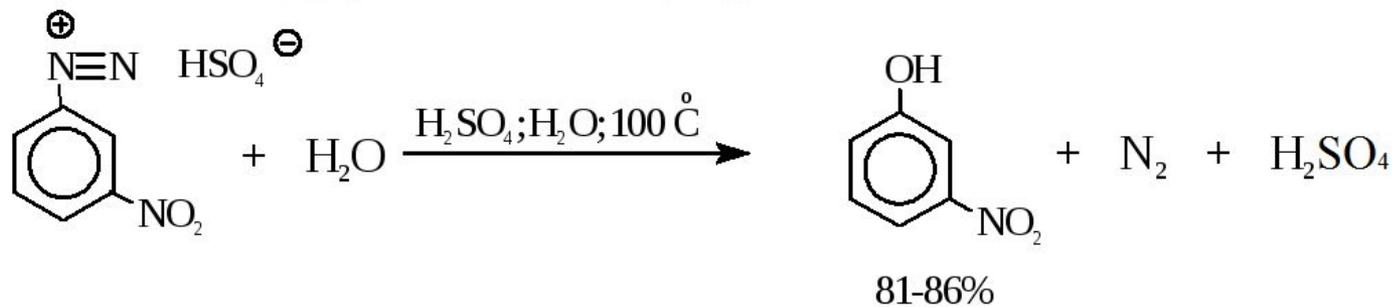
Низшие diaзосоединения — взрывоопасные газы (хранят в виде эфирного раствора), высшие — жидкости или твердые вещества.

# Химические свойства

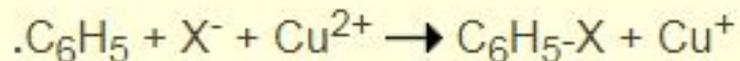
## 1. Реакции нуклеофильного замещения



$SN_1$ :



## Радикальный механизм:



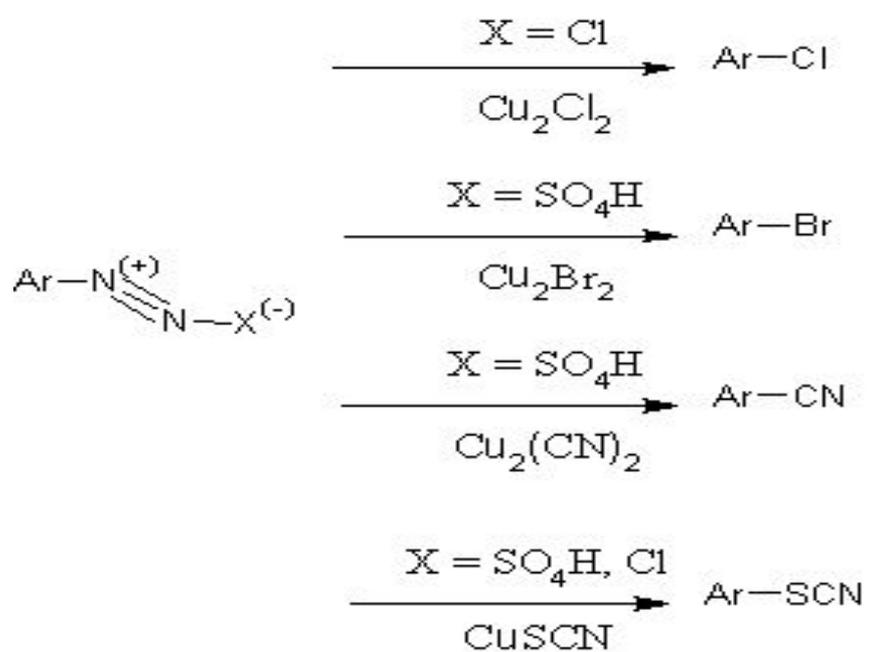
### Примеры:

**а) Реакция Шимана** (получение фтораренов некаталитическим разложением тетрафторборатов арилдiazониевых солей, которые получают нагреванием соли диазония с  $\text{HBF}_4$ ):

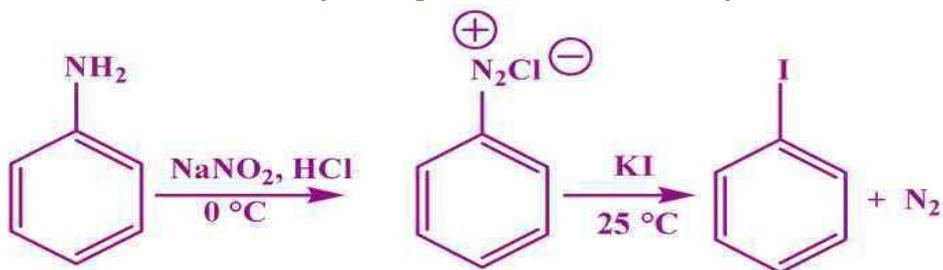


**б) Реакция Зандмайера** (в присутствии  $\text{Cu}^+$ ):



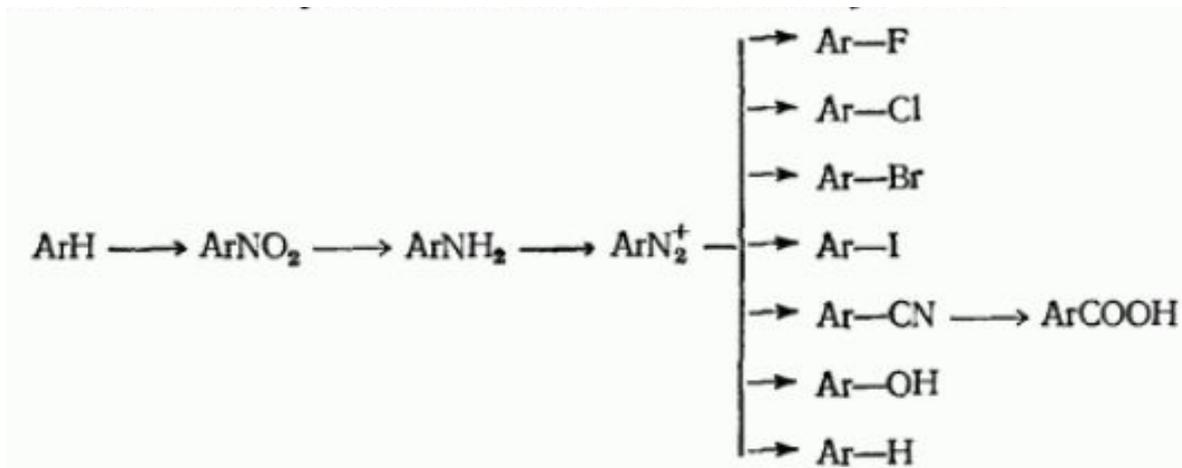


**Замещение на йод (нагревание с KI):**

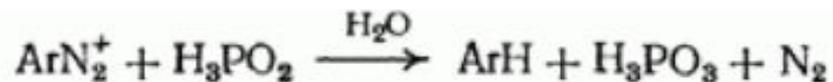


**йодид-ион – сильный нуклеофил**

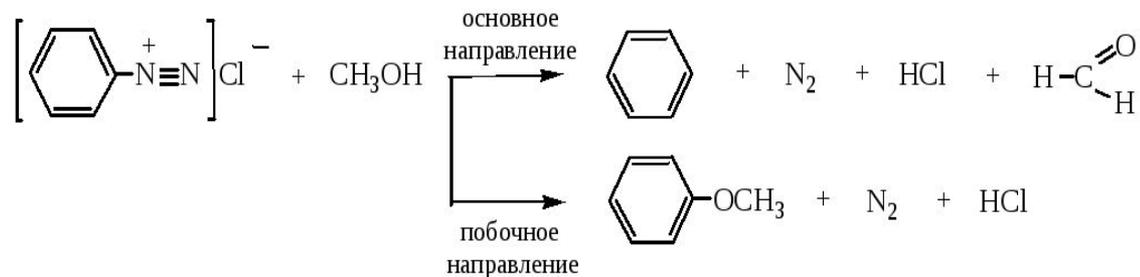
# Значение солей диазония для органического синтеза:



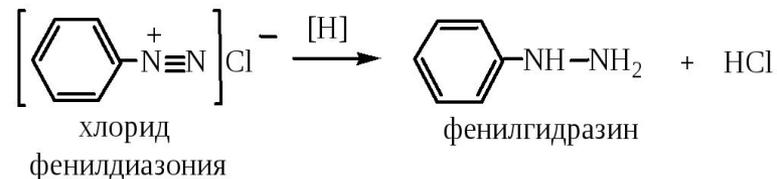
## 2. Восстановление:



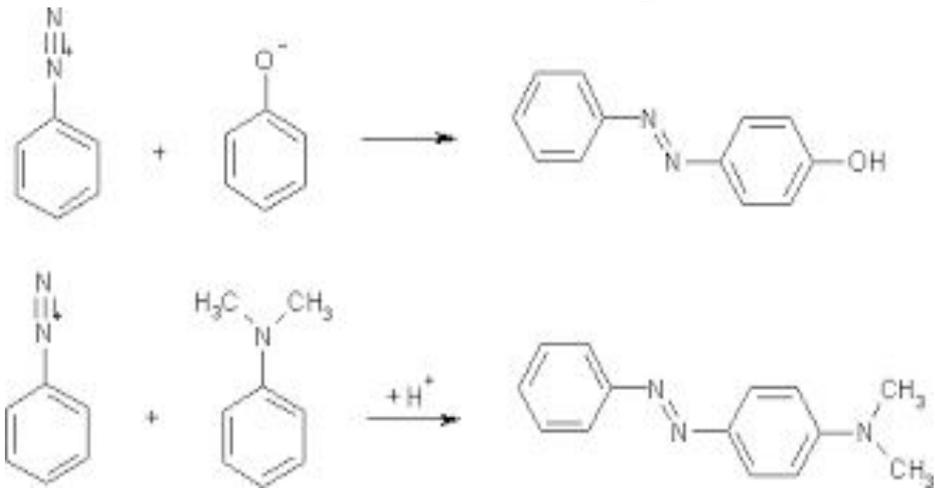
Если использовать спирты в качестве восстановителей, то конкурируют 2 реакции:



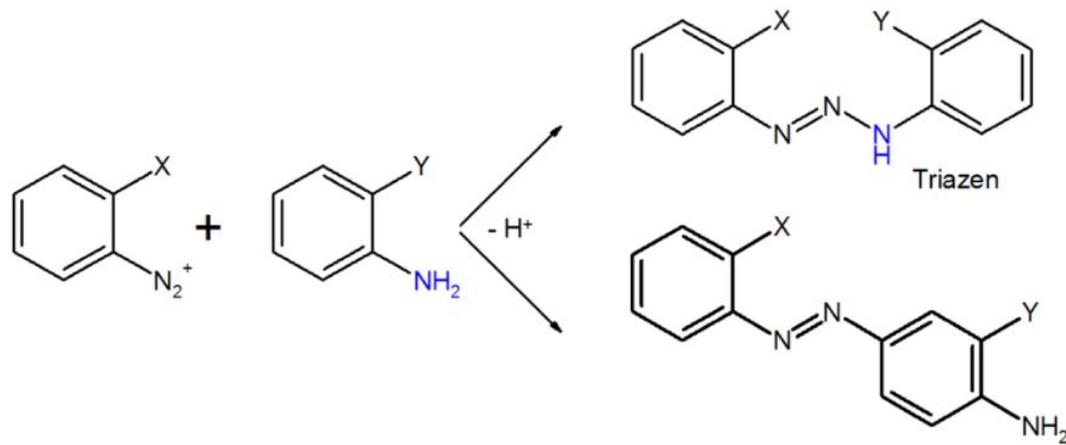
Можно восстановить без выделения азота мягкими восстановителями ( $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{Zn}$  в среде уксусной кислоты):



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

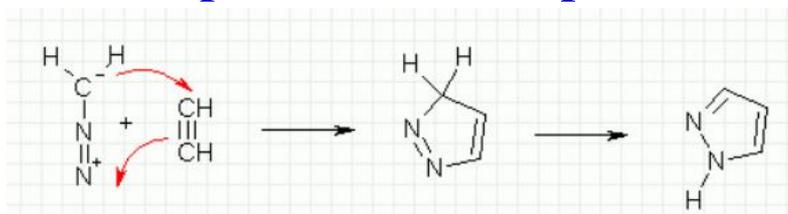


С аминами возможна также реакция образования триазенов (основной продукт сочетания азосоединений с первичными и вторичными аминами):

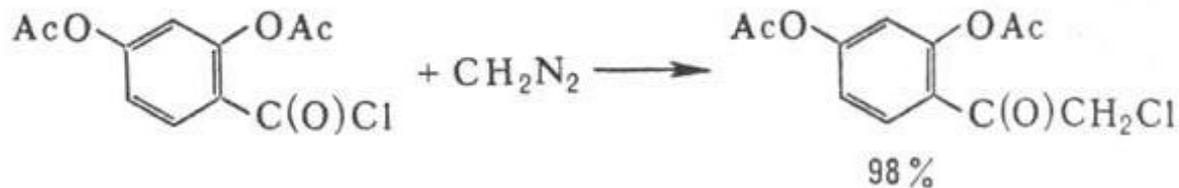
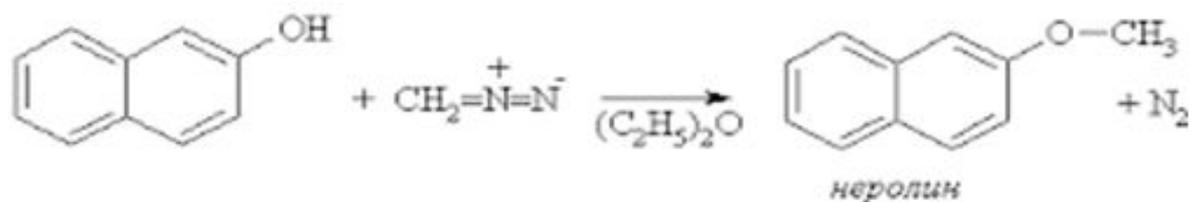


## 4. Циклоприсоединение

Дiazосоединения 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:

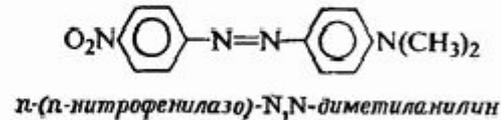
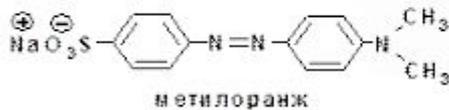
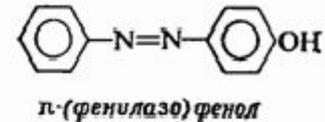
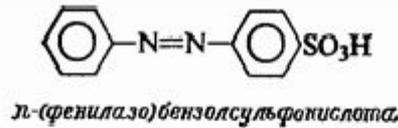
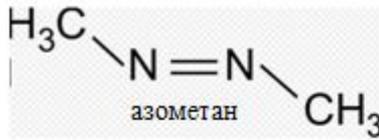


# Азосоединения

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

## Номенклатура

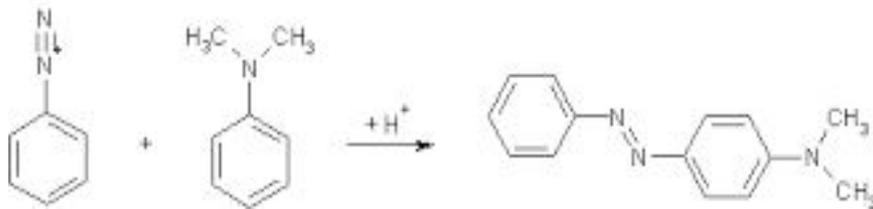
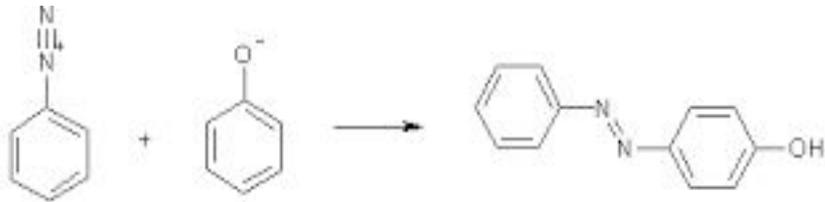
префикс «азо» + радикалам; азогруппа получает наименьший локант:



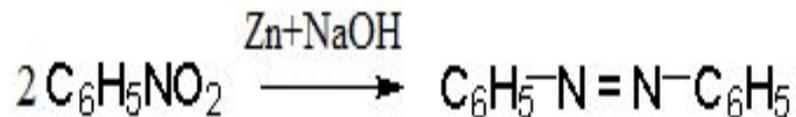
4-[диметиламино]-  
фенилазо]бензен-  
сульфонат натрия

## Получение

### 1. Реакции азосочетания:



## 2. Восстановление ароматических нитросоединений:

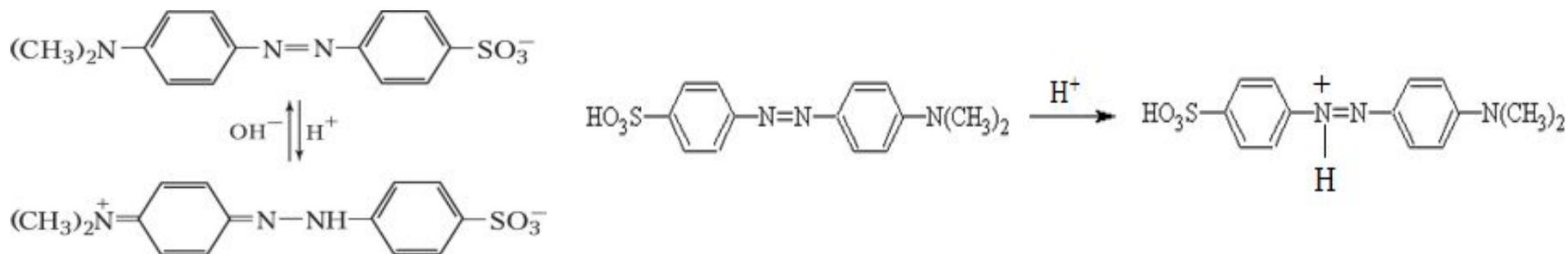


### *Физические свойства*

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:

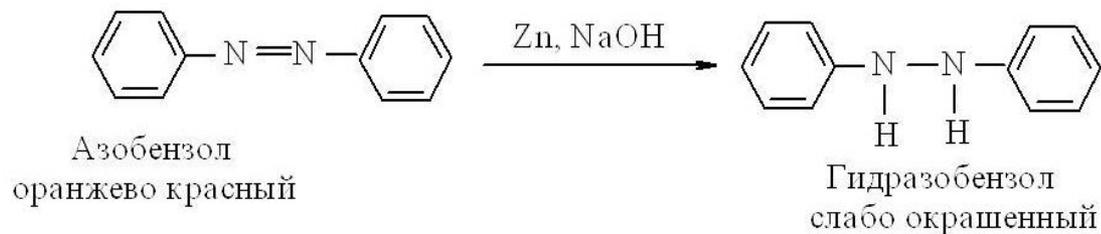


## 2. Окисление:

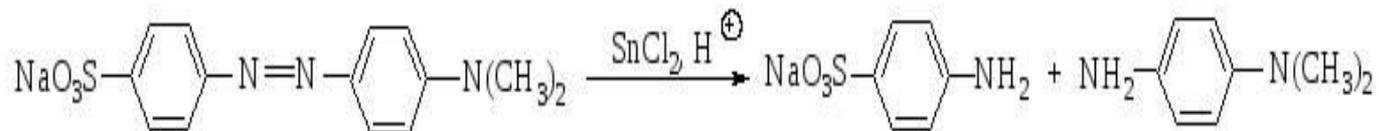


## 3. Восстановление:

### а) мягкими восстановителями



### б) сильными восстановителями:



**Благодарю за внимание**

