

Дисциплина «Органическая химия. Часть 2»
«Углубленный курс органической химии»

Практика 3

Азо- и diaзосоединения. Решение задач

***Преподаватель – Сарычева
Тамара Александровна, к.х.н.,
доцент НОЦ Н.М. Кижнера***

**Только самые мудрые и самые
глупые не поддаются обучению.
(Конфуций – китайский философ)**

Общие сведения

Азосоединения и диазосоединения содержат двухвалентную группу из двух атомов азота $-\text{N}=\text{N}-$, называемую **азогруппой**.

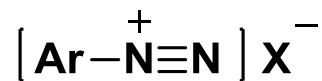


Азосоединение



Диазосоединение

В кислой среде диазосоединения существуют в виде солей диазония

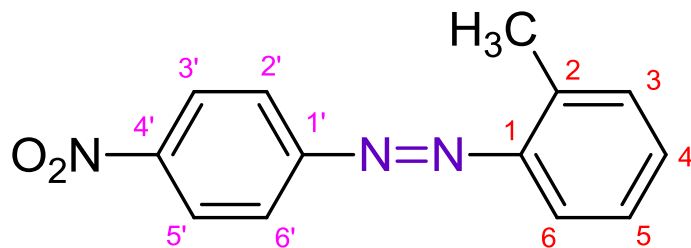
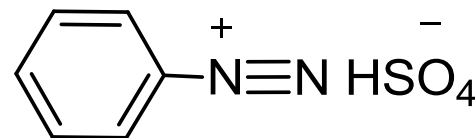
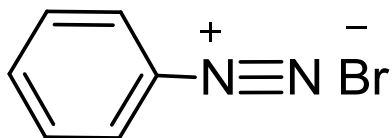
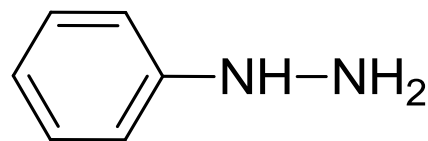
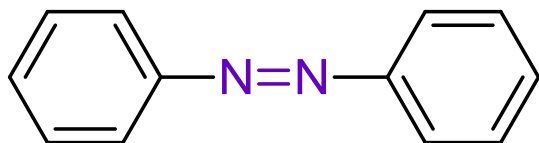


соль диазония

ArN_2X , где Ar – любой ароматический радикал, X^{-} – любой из многочисленных анионов, таких как Cl^{-} , NO_3^{-} , HSO_4^{-} и т. д.

Задача 1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) азобензол, б) фенилгидразин, в) бензолдиазонийбромид,
г) бензолдиазонийгидросульфат, д) 2-метил-4'-нитроазобензол

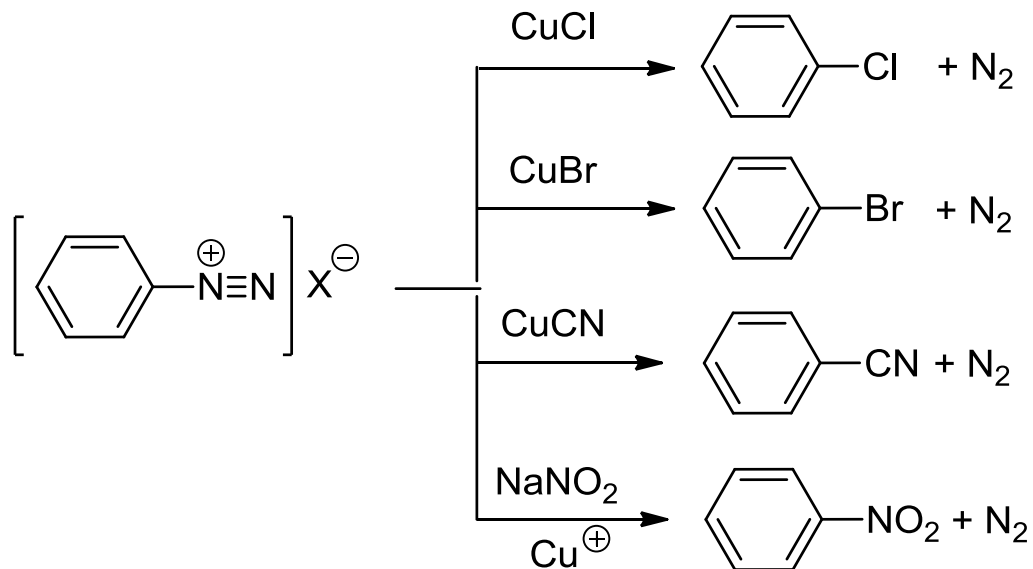


2-метил-4'-нитроазобензол

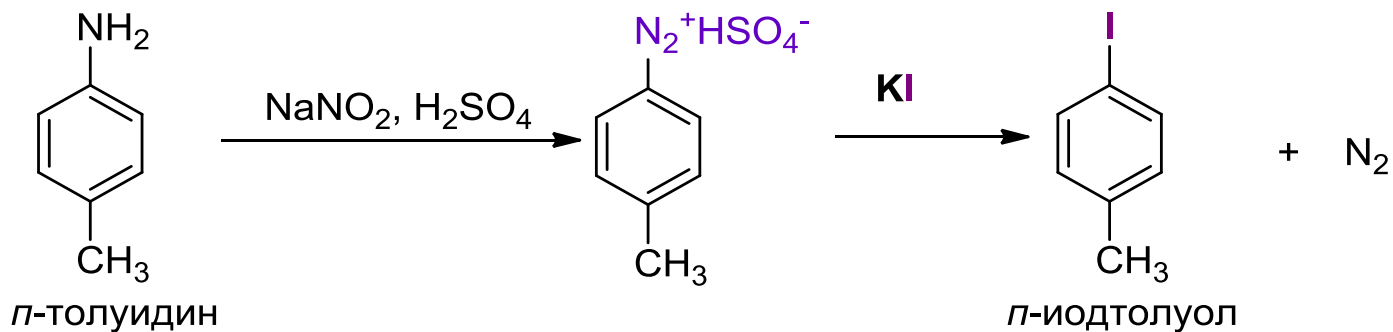
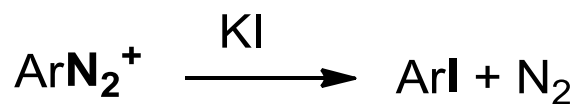
Реакции солей диазония

Реакции замещения диазогруппы (реакции с выделением азота)

Реакция
Зандмейера
1884 г.



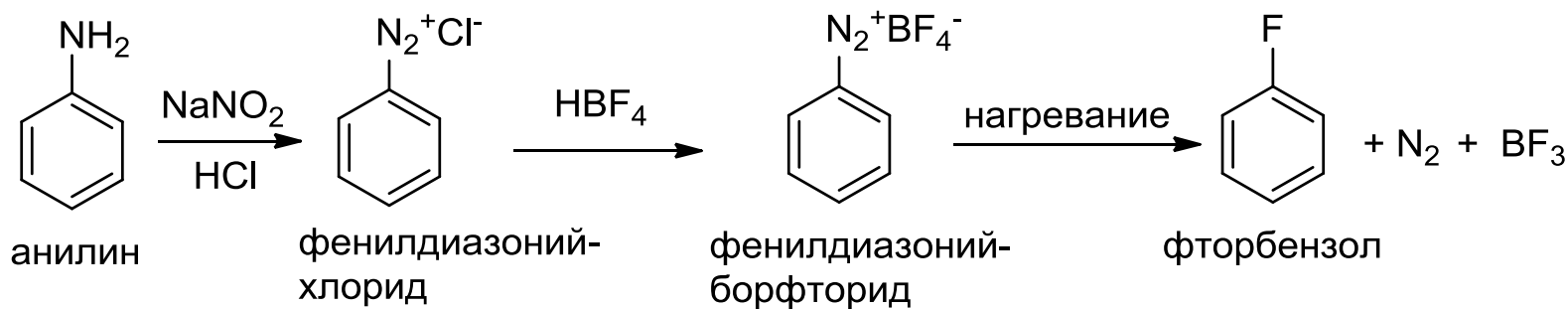
Замещение на иод



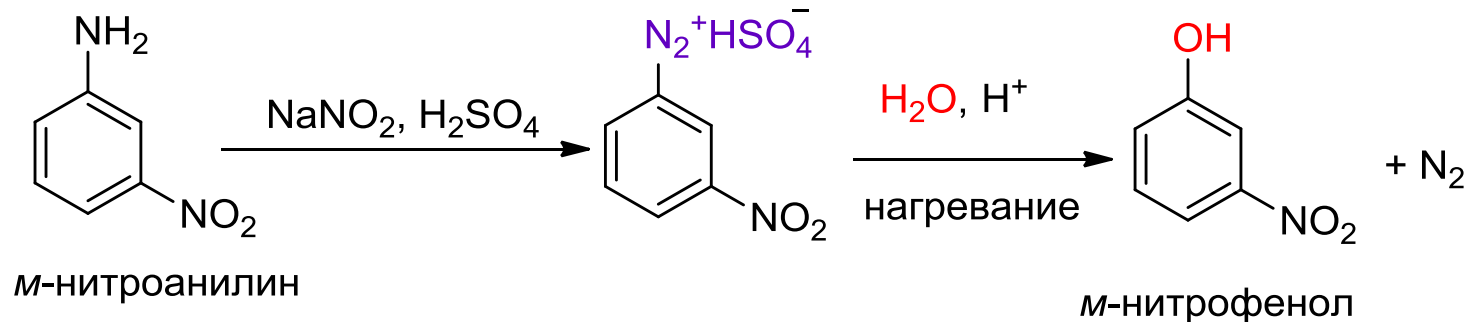
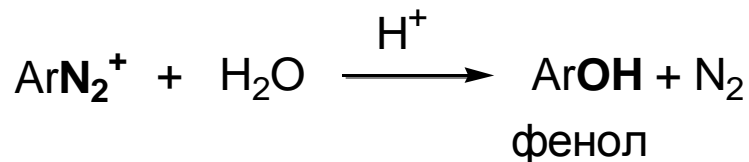
Реакции солей диазония

Реакции замещения диазогруппы (реакции с выделением азота)

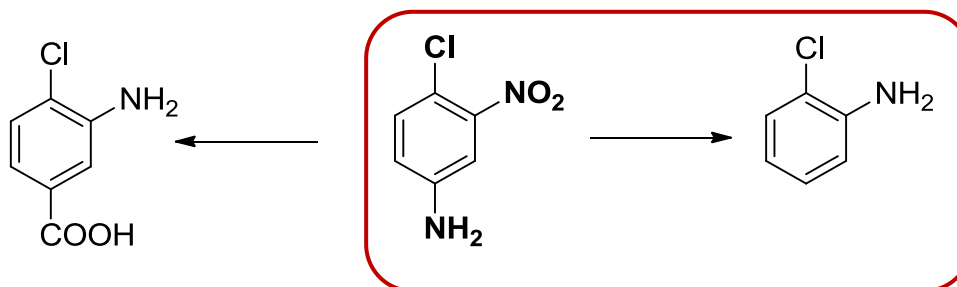
Замещение на фтор (реакция Шимана). 1927 г.



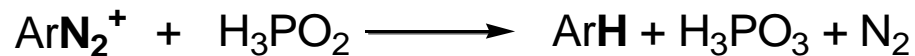
Замещение на гидроксил



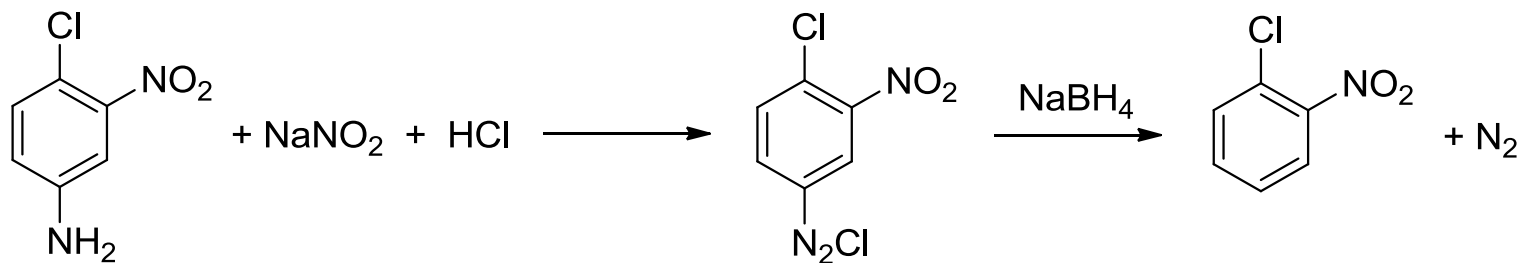
Задача 2. Осуществите превращения, используя свойства солей диазония:



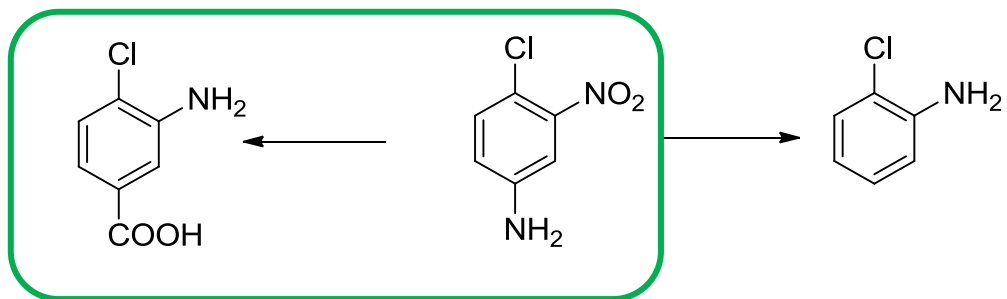
РЕШЕНИЕ:



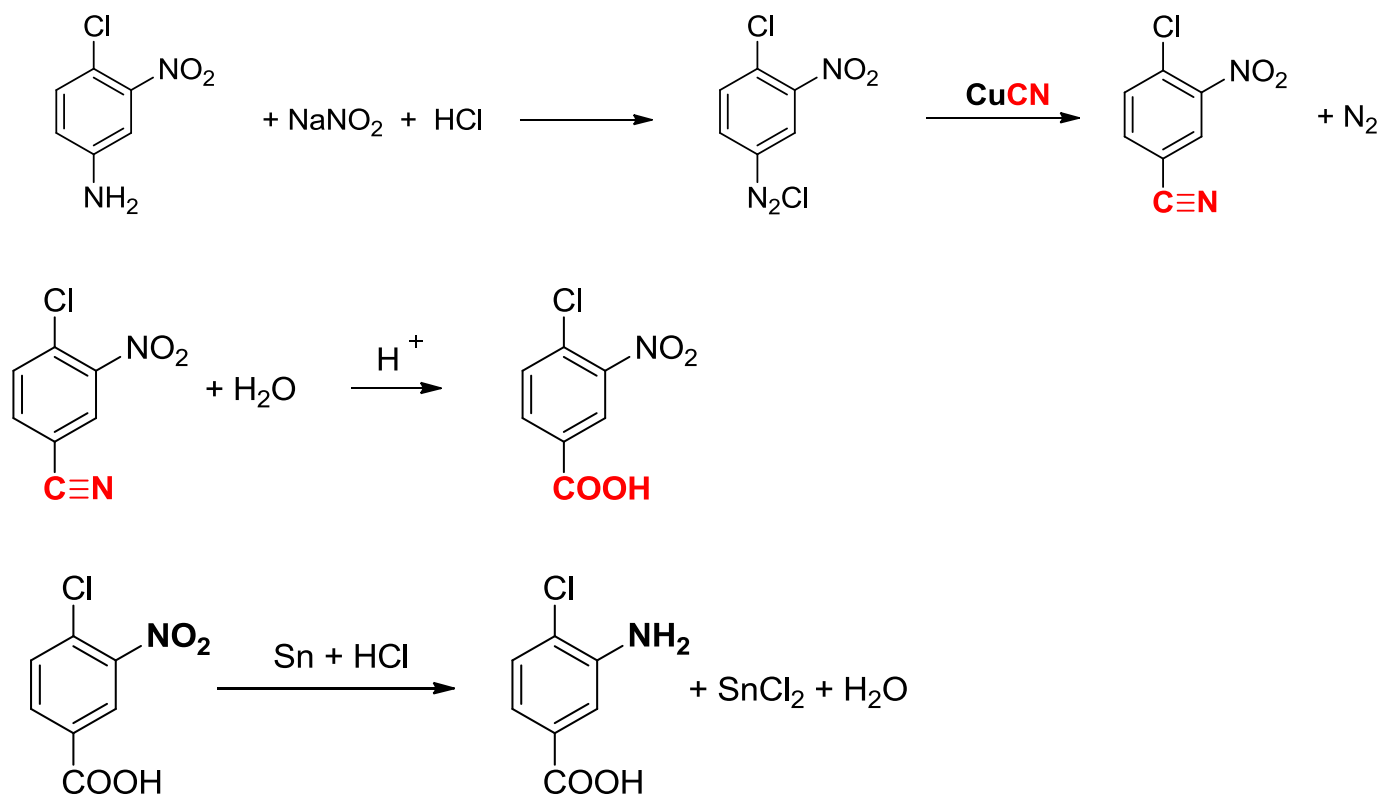
Реагенты: раствор фосфорноватистой кислоты H₃PO₂ (или её солей), **Zn в кислой среде**, борогидрид натрия (NaBH₄) в ДМФА



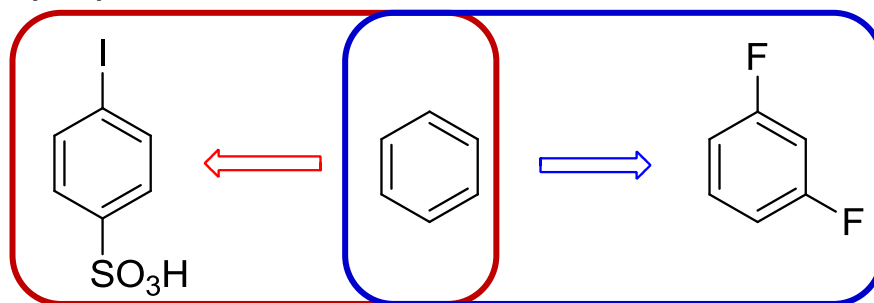
Задача 2. Осуществите превращения, используя свойства солей диазония:



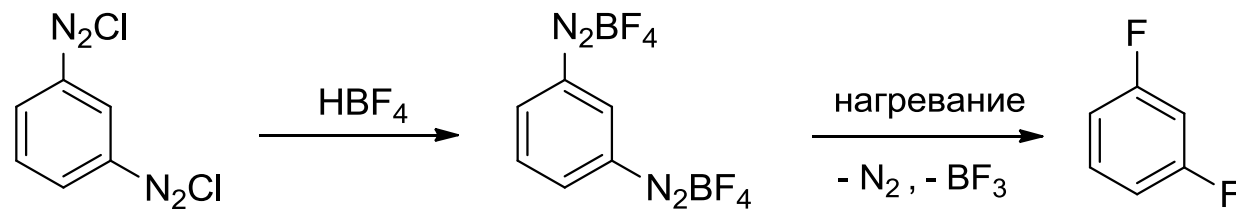
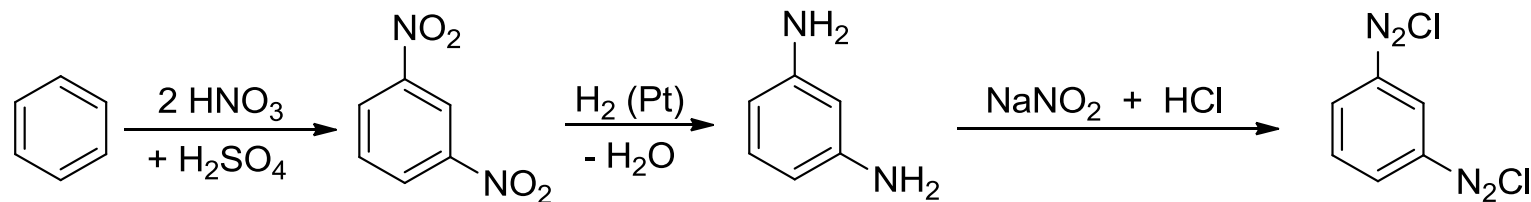
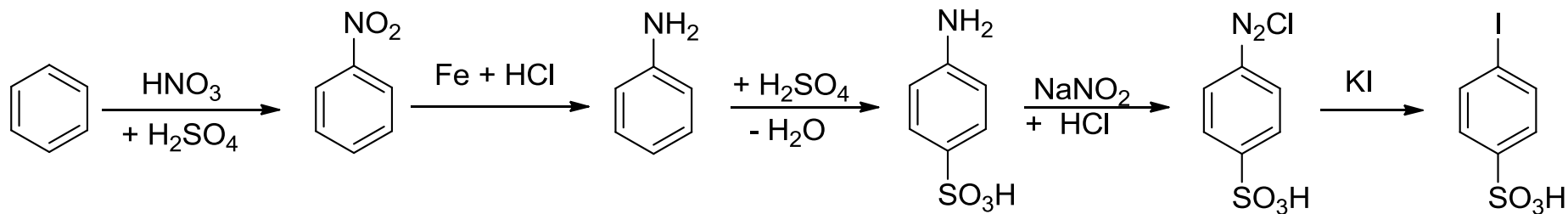
РЕШЕНИЕ:



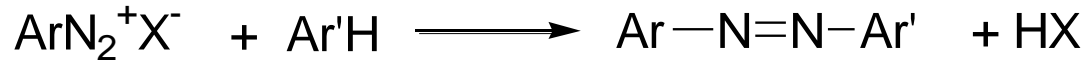
Задача 4. Используя соли диазония получите из бензола: *пара*-иодбензолсульфо-кислоту и *мета*-дифторбензол.



РЕШЕНИЕ:



Реакция азосочетания



азосоединение

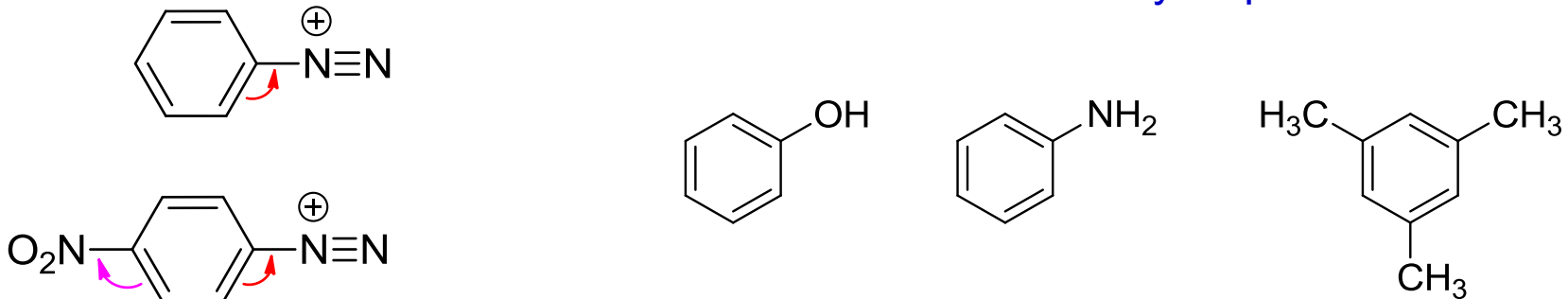
Диазосоставляющая - это амин, из которого получают соль диазония



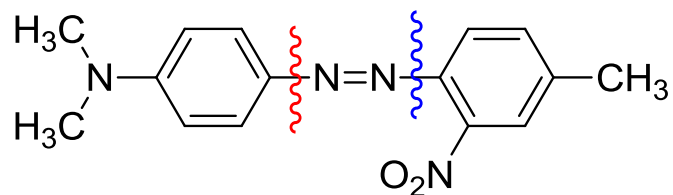
реагент

субстрат

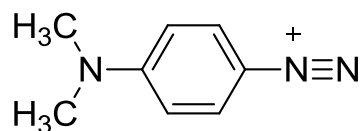
Активные субстраты



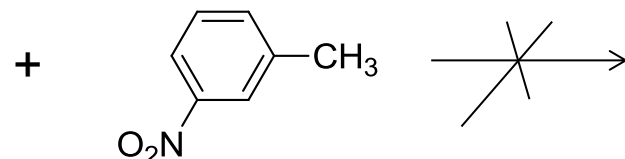
Задача 5. Какие диазо- и азосоставляющие были взяты для получения красителя. Напишите реакцию азосочетания и её механизм.



РЕШЕНИЕ:

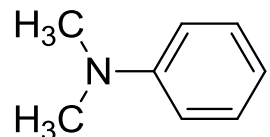


слабый электрофил

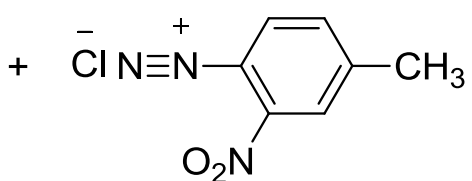


неактивный субстрат

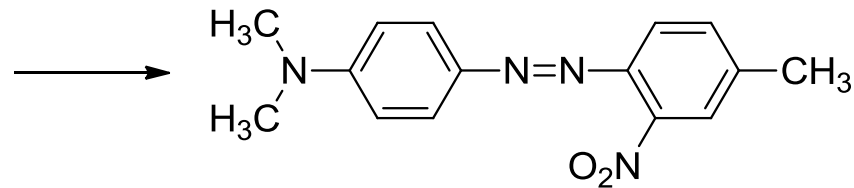
Реакция не идёт



активный субстрат

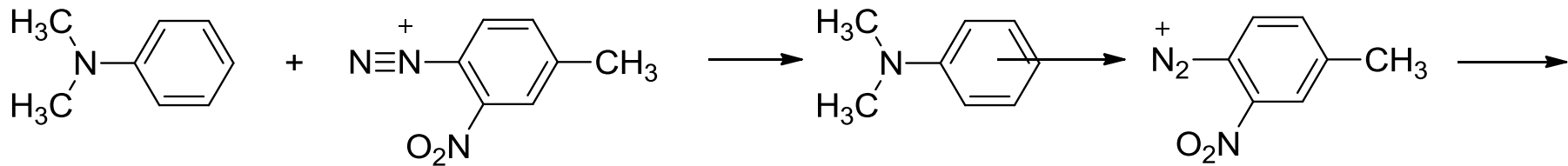


более сильный электрофил



Реакция идёт

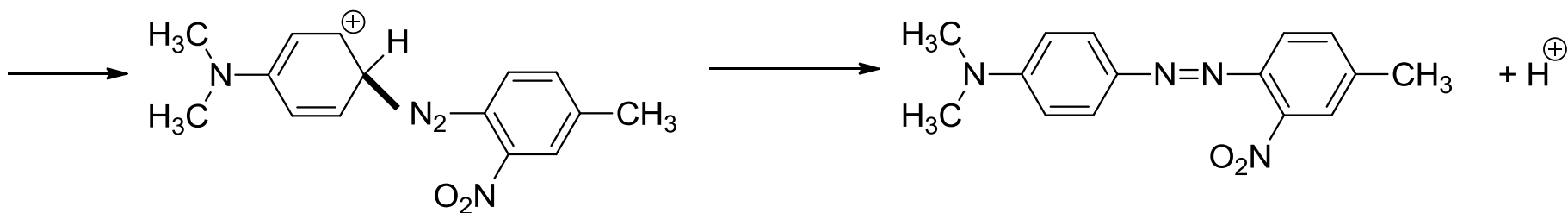
Механизм реакции азосочетания



субстрат

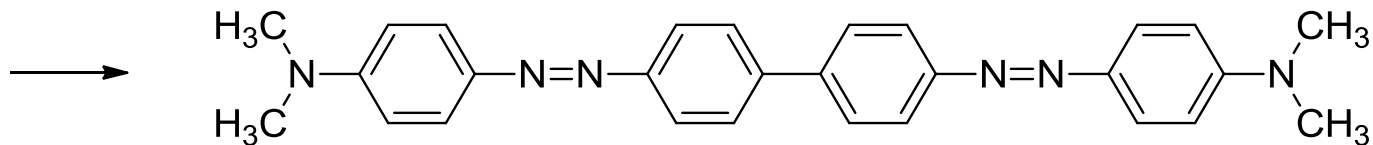
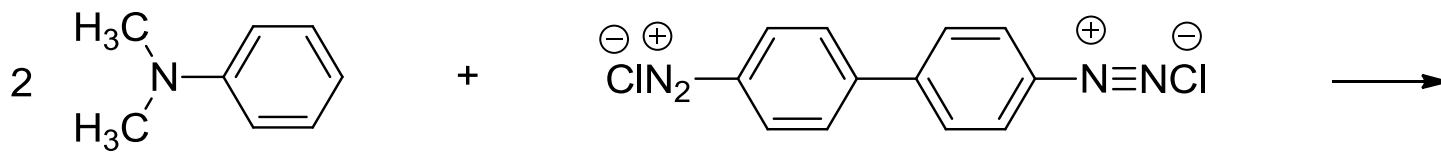
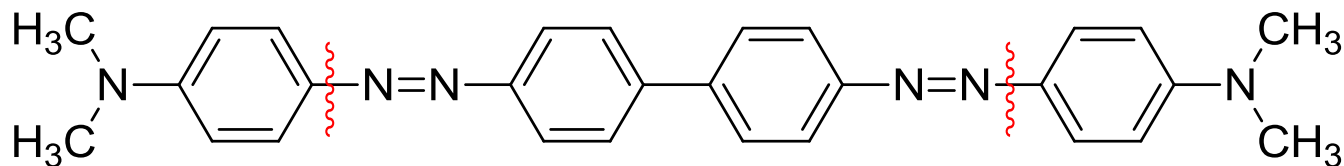
реагент

π -КОМПЛЕКС



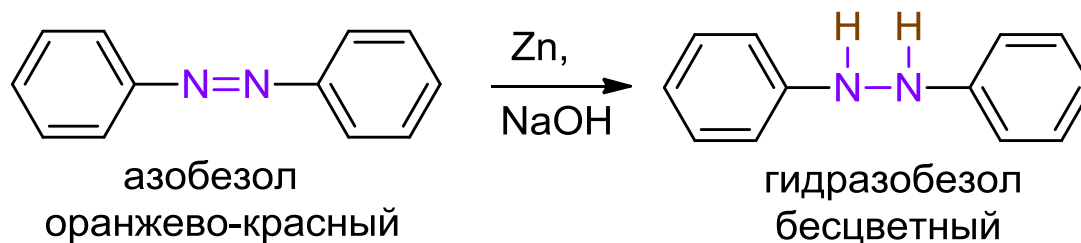
σ -КОМПЛЕКС

Задача 6. Используя реакцию азосочетания получите конго красный.

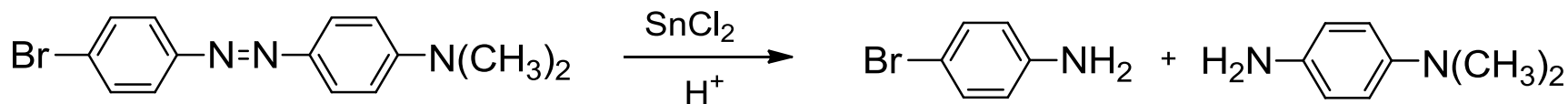


Восстановление азосоединений

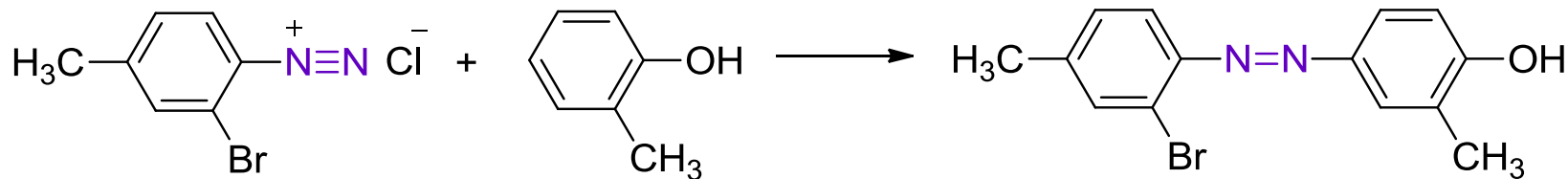
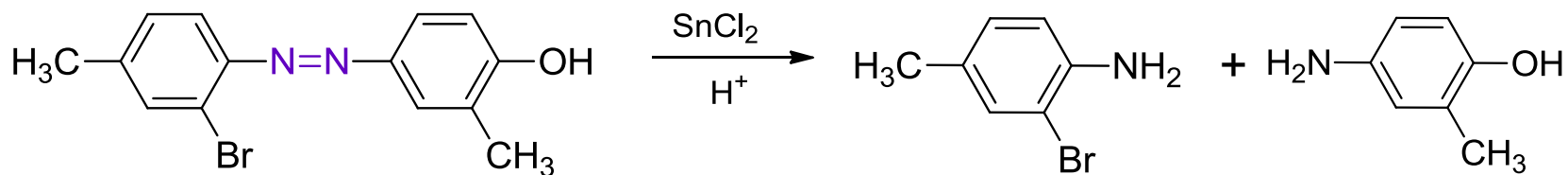
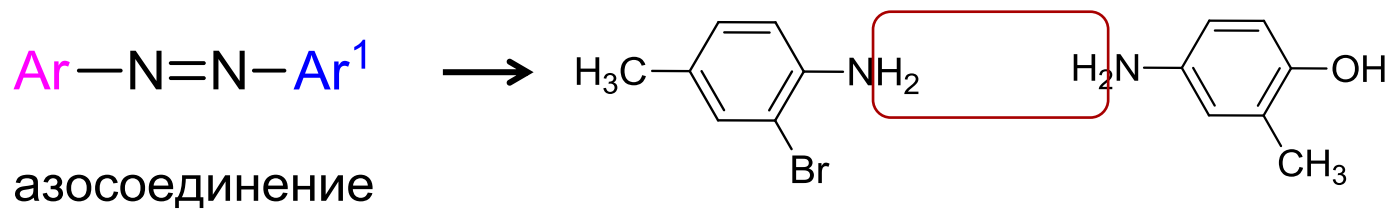
Мягкое восстановление в щелочных условиях



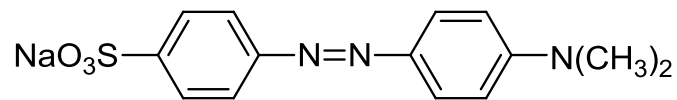
При действии сильных восстановителей



Задача 9. Обработка азосоединения хлоридом олова (II) дает 3-бром-4-аминотолуол и 4-амино-2-метилфенол. Какова структура этого азосоединения? Как получить его, исходя из ароматических углеводородов?



Метилловый оранжевый

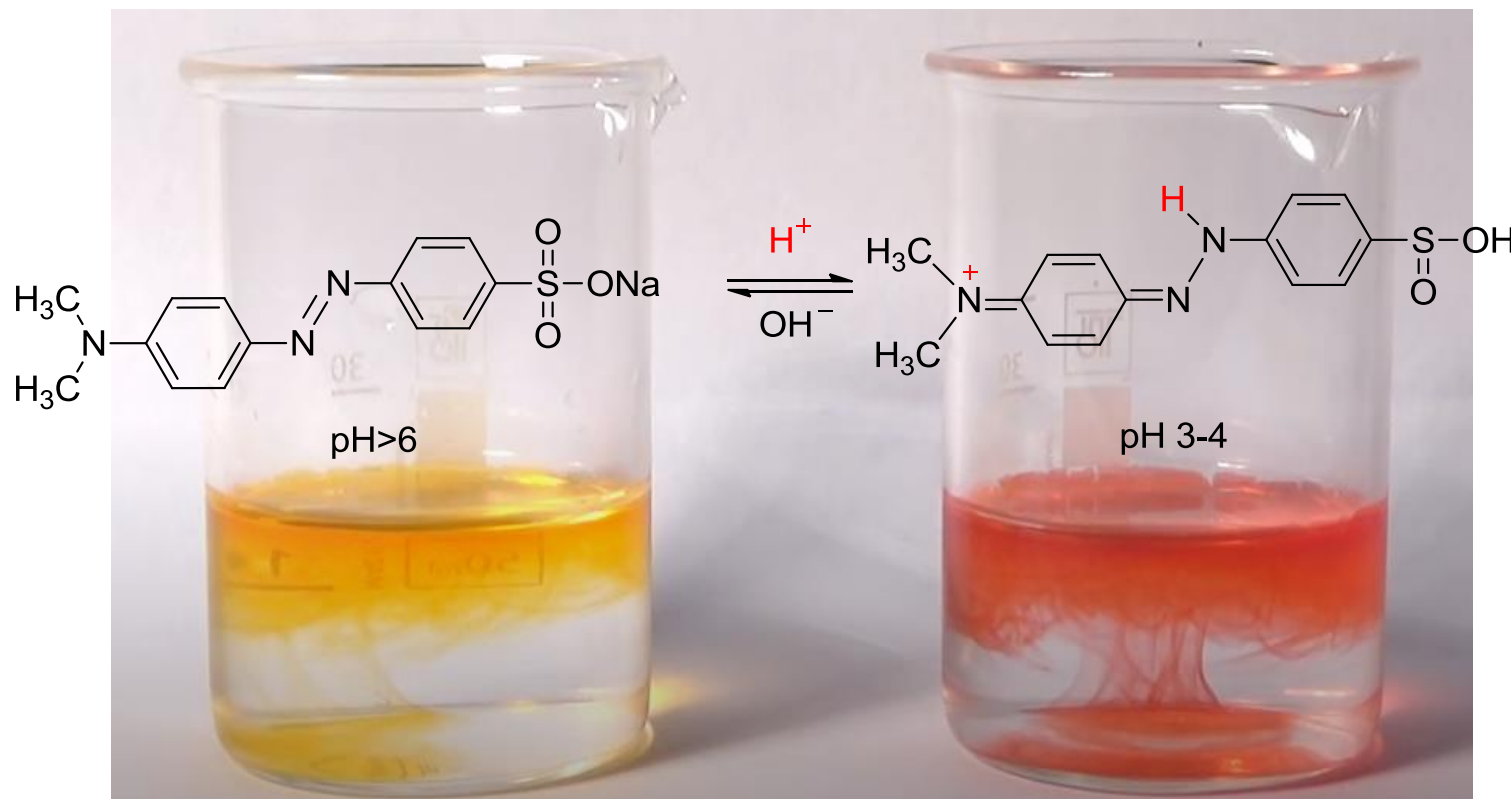


метилловый оранжевый
(гелиантин)



pH < 3,1

pH > 4,4



Переход цвета от красного к желтому происходит в интервале pH от 3,1 до 4,4 при комнатной температуре

Благодарю за внимание!

