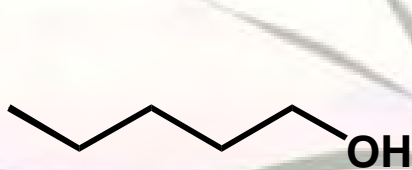
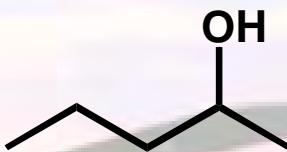


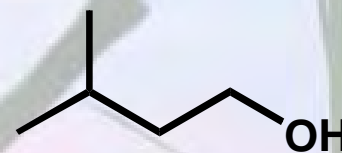
Номенклатура – IUPAC (-ол, -гидрокси), карбинольная, тривиальная



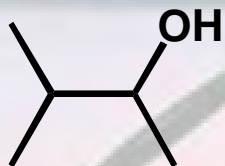
пентанол-1
(амиловый спирт)



пентанол-2
(вторичный амиловый спирт,
метилпропилкарбинол)



3-метилбутанол-1
(изоамиловый спирт)

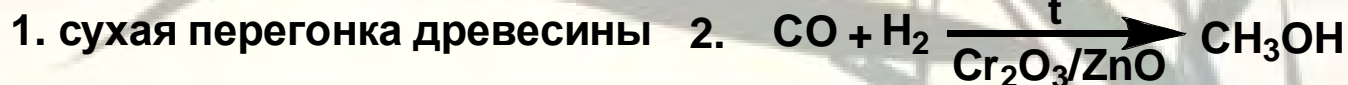


3-метилбутанол-2
(вторичный изоамиловый спирт,
метилизопропилкарбинол)



2-метилбутанол-2
(третичный амиловый спирт,
диметилэтилкарбинол)

метанол (древесный спирт)



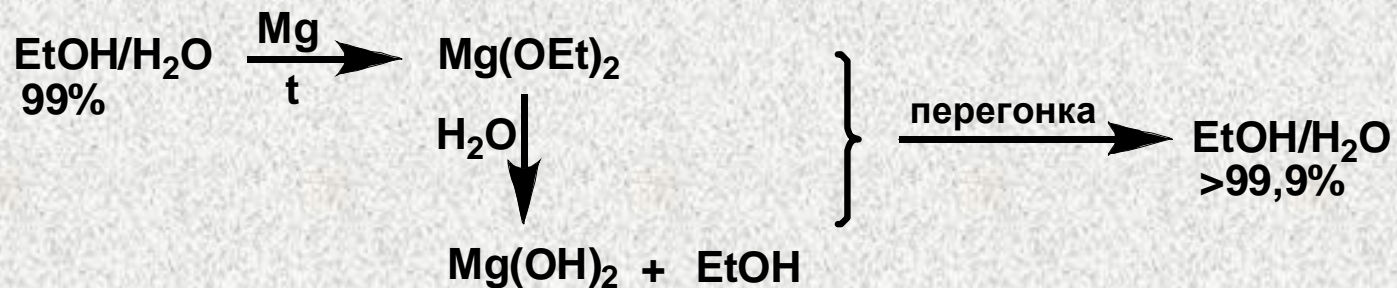
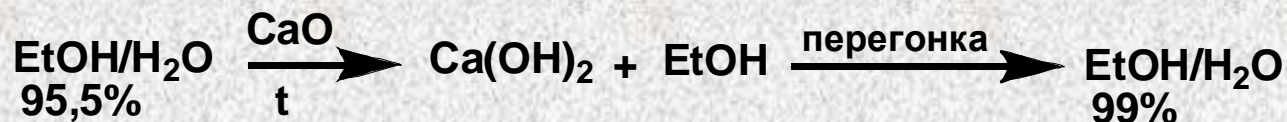
этанол (этиловый, пищевой спирт)

1. гидратация этилена
2. ферментативные превращения углеводов



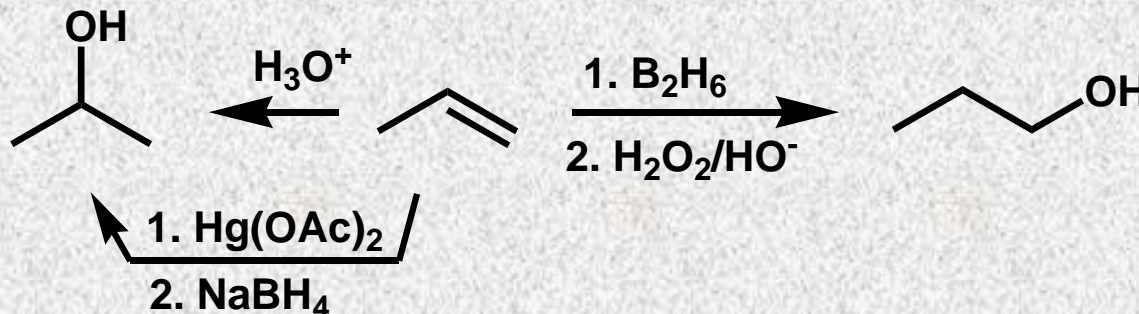
Спирт ректификат - азеотропная (неразделимая перегонкой смесь, имеющая минимальную температуру кипения в системе вода-спирт) 95,5% спирта.

Удаление воды (абсолютирование спирта)

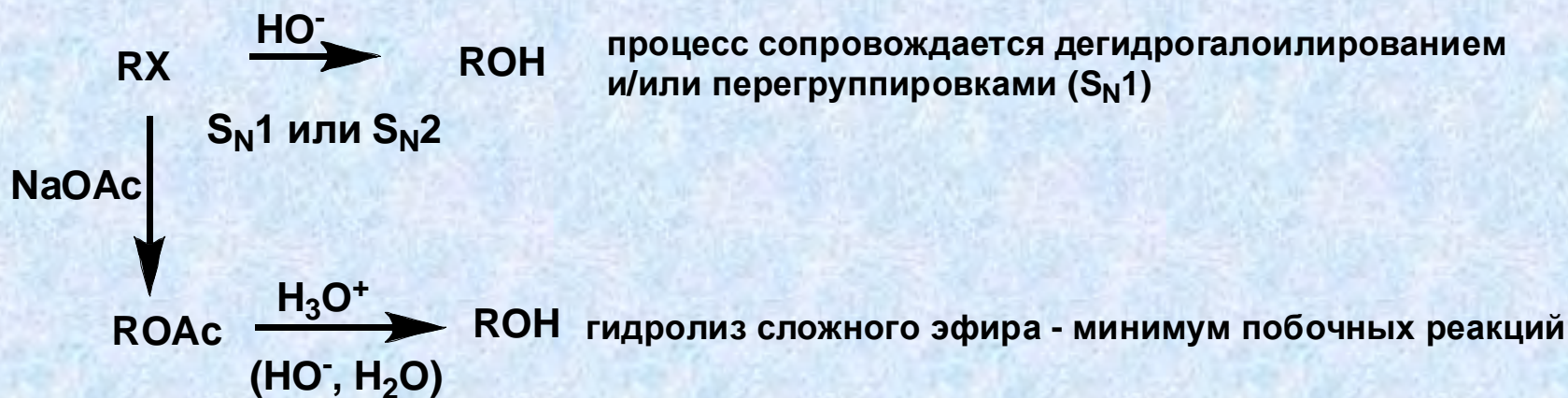


Общие методы получения спиртов

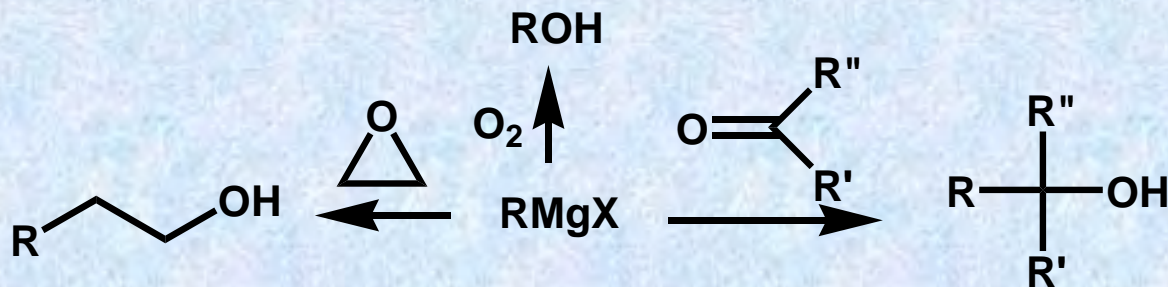
Из алкенов



Из алкилгалогенидов



С использованием металлоорганических (Mg, Li) соединений

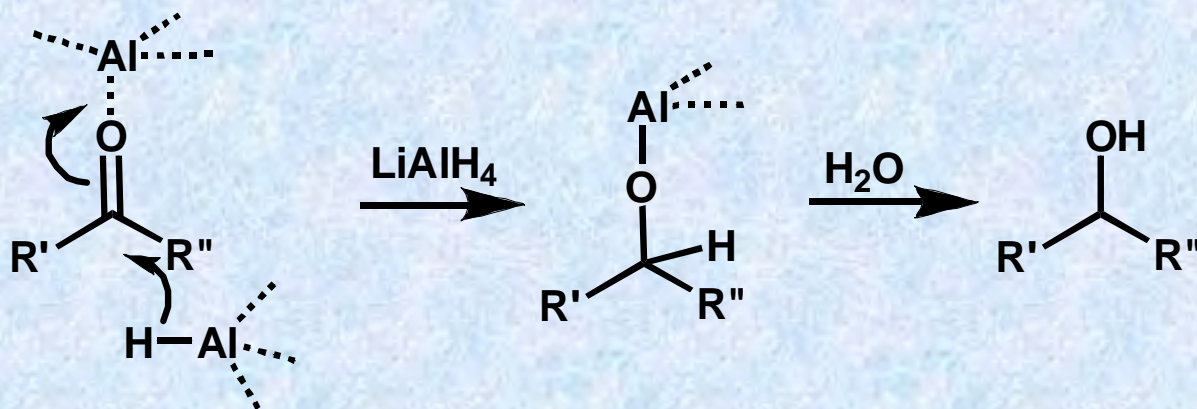


Восстановление эпоксидов



4. Восстановление альдегидов и кетонов

комплексный гидриды металлов - NaBH_4 , LiAlH_4

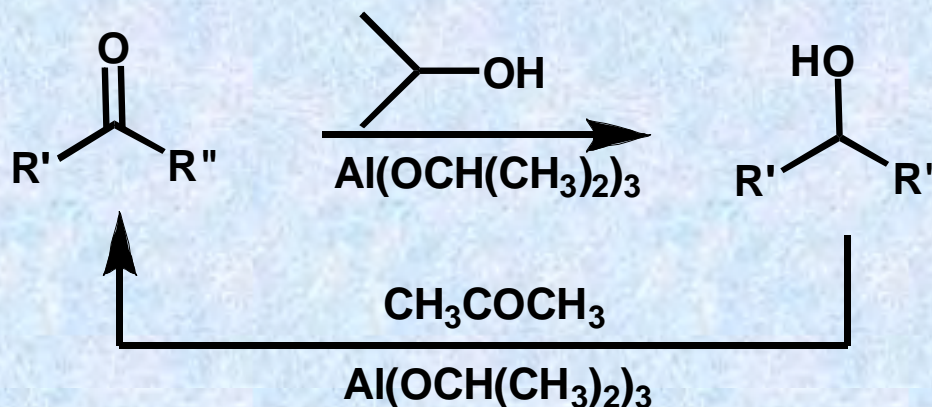


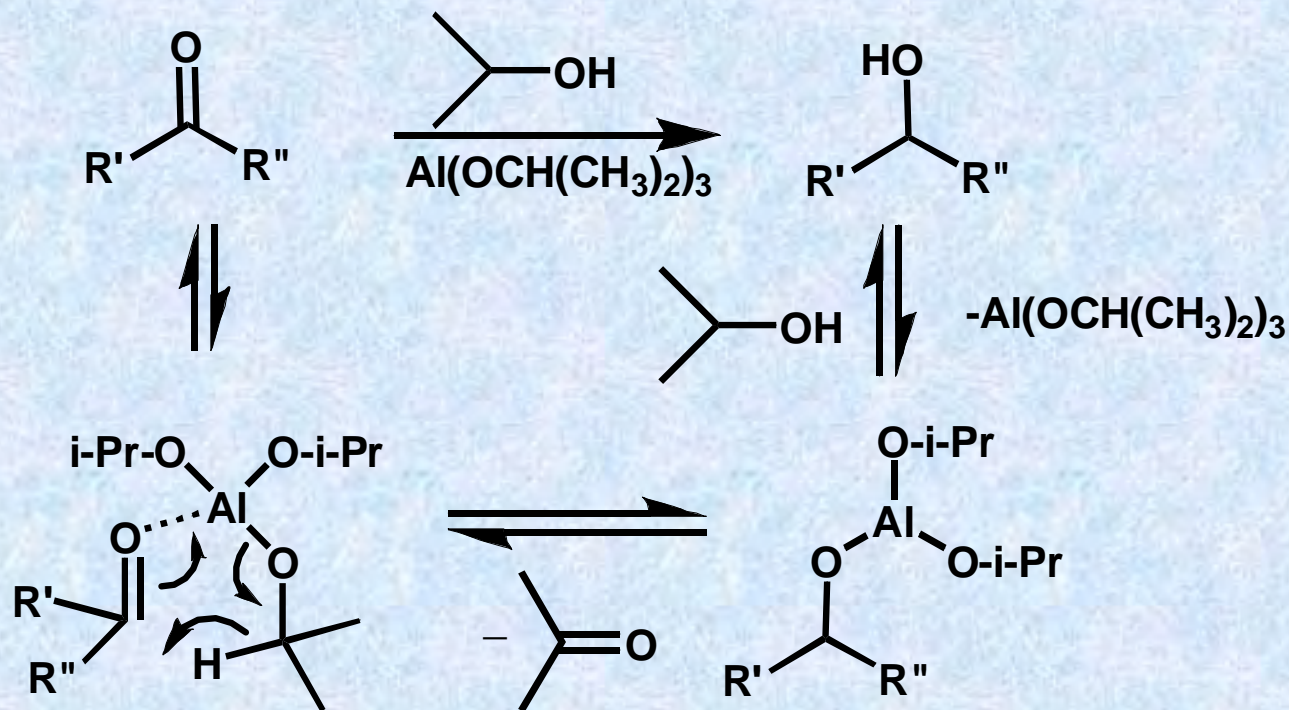
LiH , NaH - не являются восстановителями!

гидрирование (H_2 /катализатор, p, t)

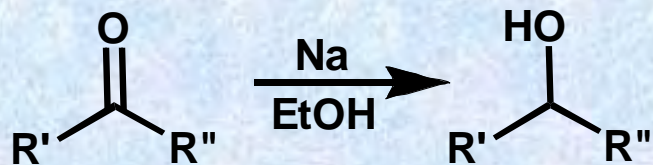
реакция происходит в значительно более жестких условиях, чем гидрирование кратных связей углерод-углерод. Более активен, чем катализаторы гидрирования алкенов для гидрирования карбонильных соединений $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CuO}$

Восстановление кетонов в спирты - Мейервейн-Пондорф-Верлей
окисление спиртов в карбонильные соединения - Oppenauer

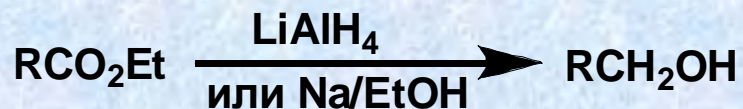




восстановление по **Буво**



Восстановление сложных эфиров

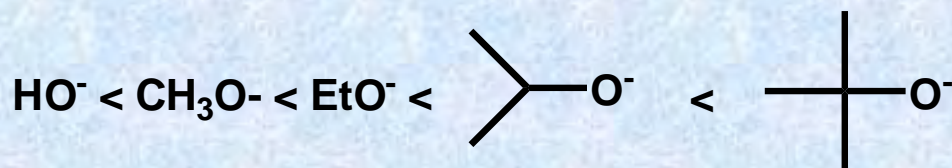


1. Наличие подвижного протона – относительно высокая температура кипения, растворимость в воде, кислотность.



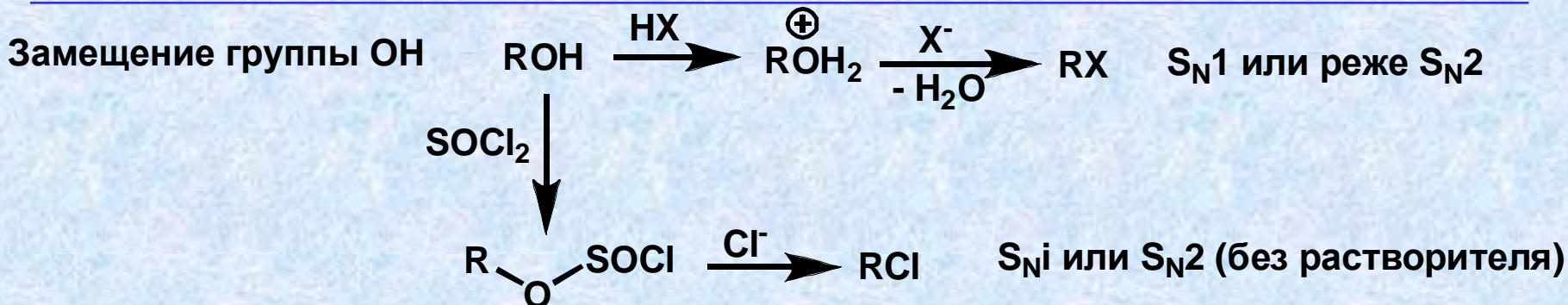
Положение равновесия определяется устойчивостью аниона. Алкил - донор по сравнению с протоном, поэтому гидроксид-анион устойчивее алкоксид-аниона. Следовательно, вода - более сильная кислота, чем спирты, а алкоксид-анионы - более сильные основания, чем гидроксид-анион.

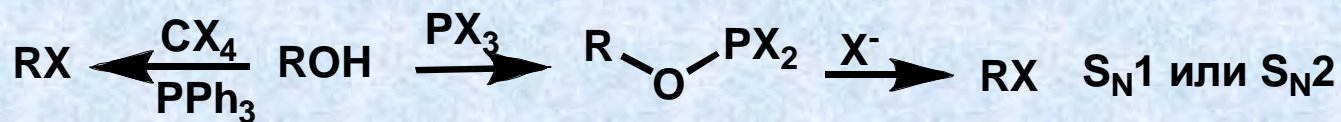
основность изменяется в следующем ряду:



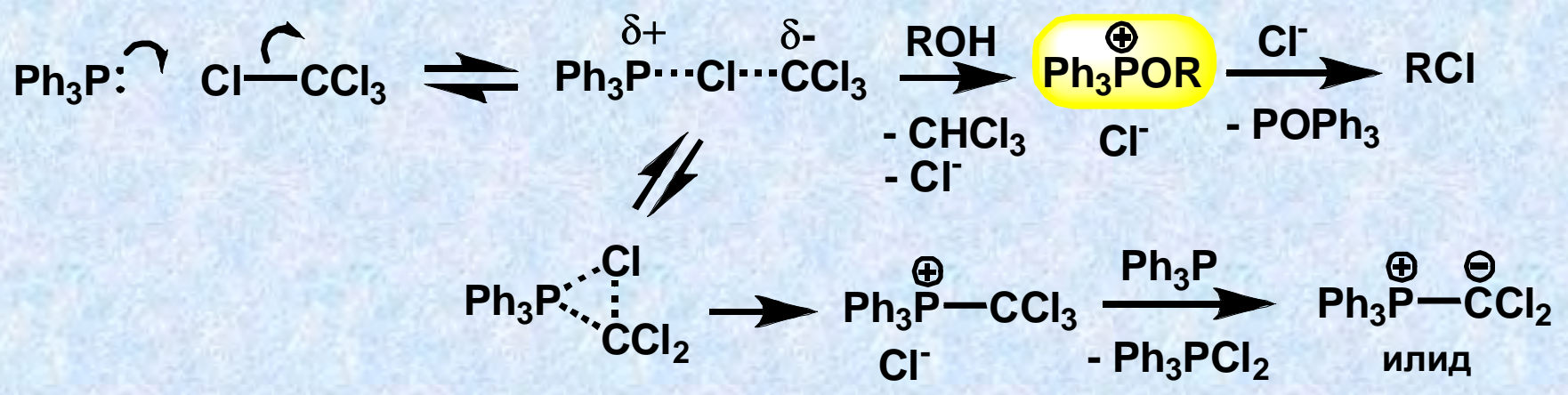
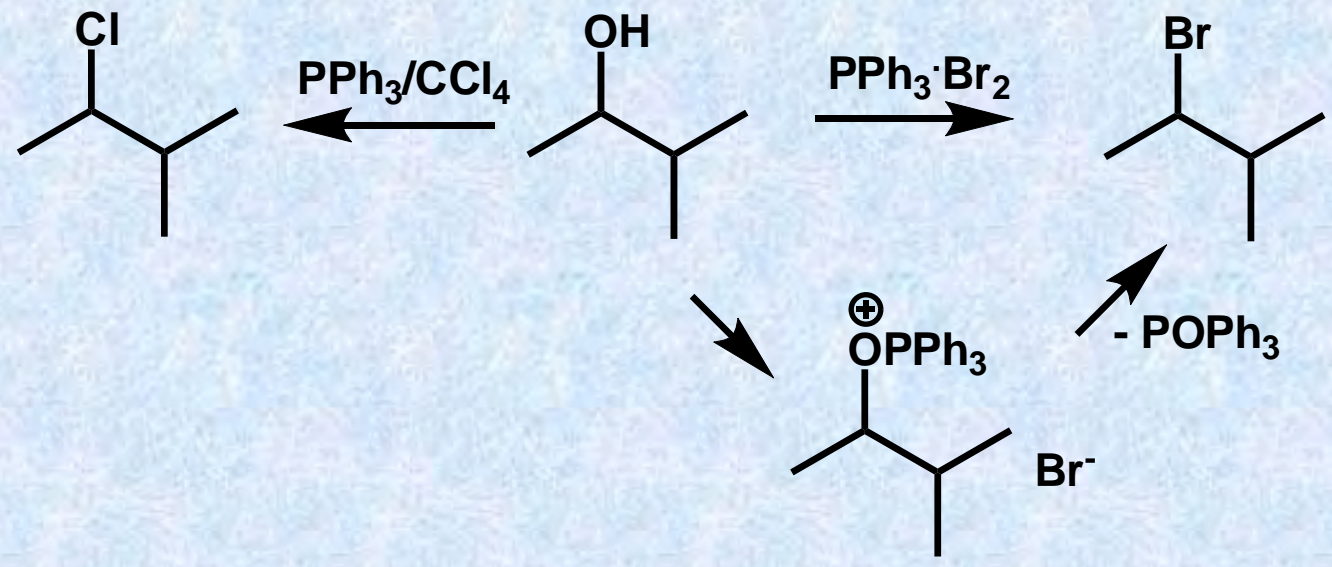
ИК- спектр: 1000-1200 см⁻¹ (C-O)
3400-3600 см⁻¹ (O-H)

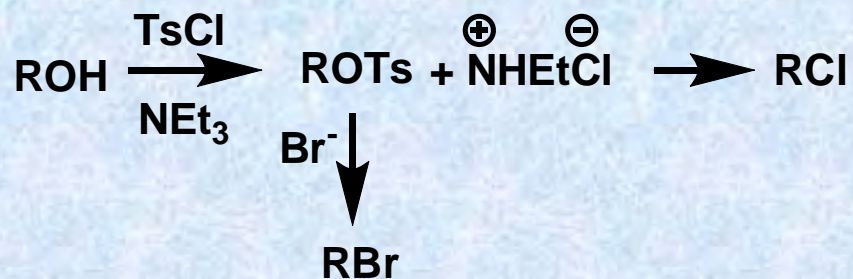
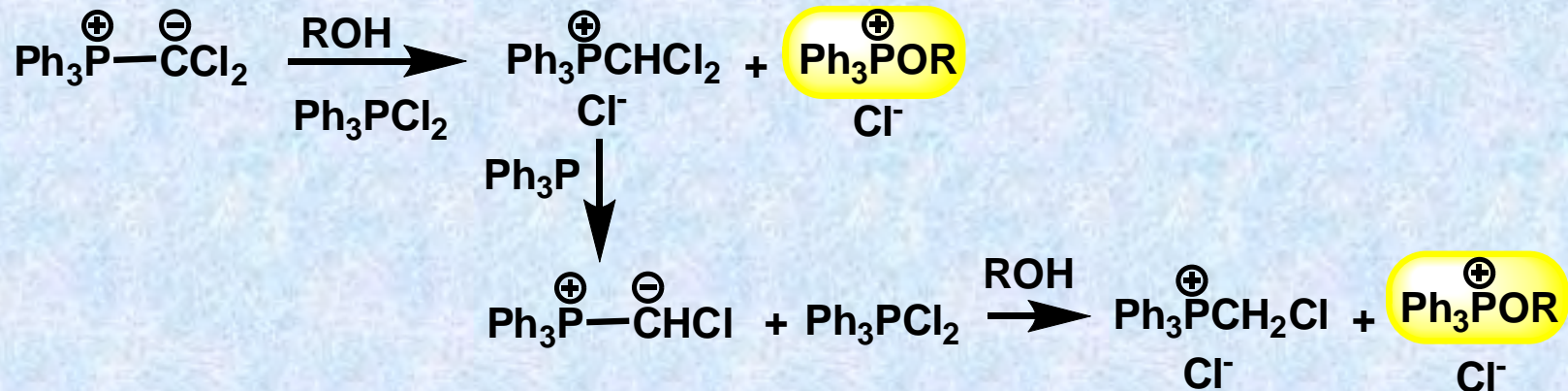
В спектре ПМР в протонном растворителе сигнал протона O-H не наблюдается (обмен этого протона с растворителем)



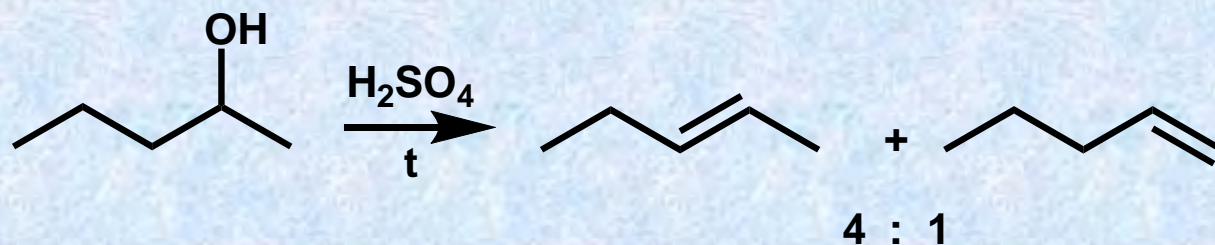
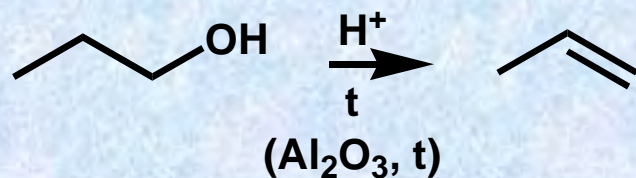


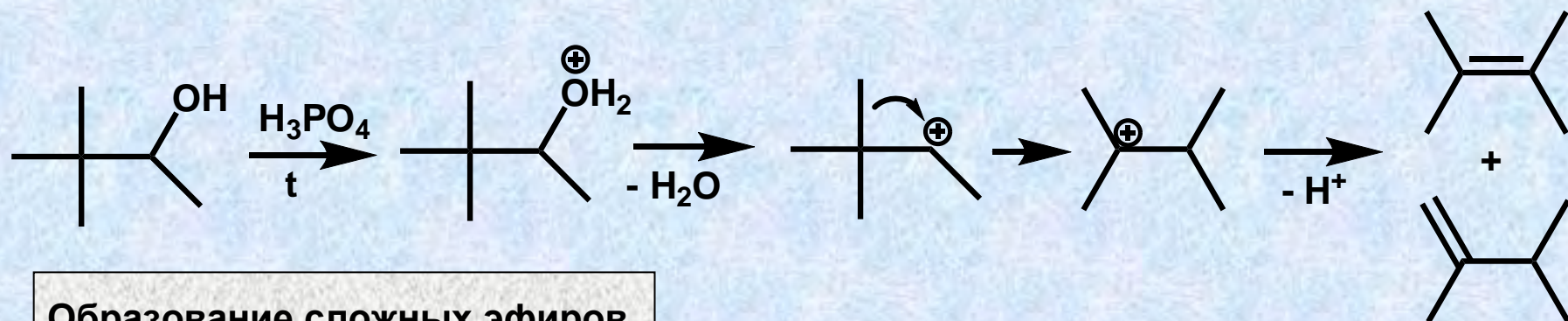
X = Cl, Br





Дегидратация





Образование сложных эфиров



эфиры азотной
кислоты - нитраты

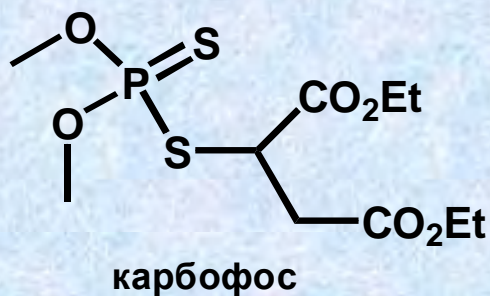
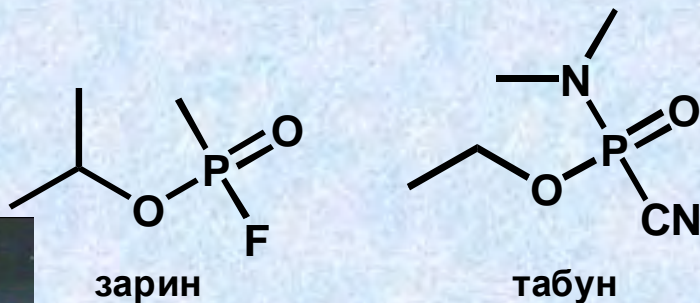
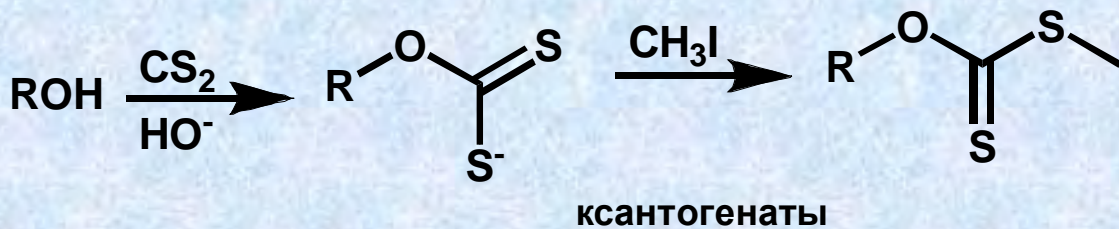
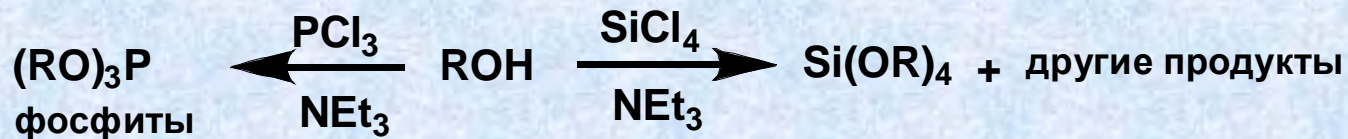
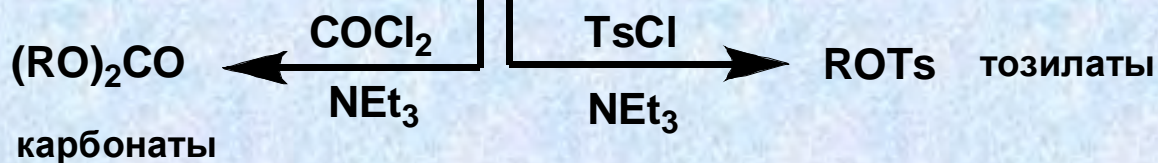
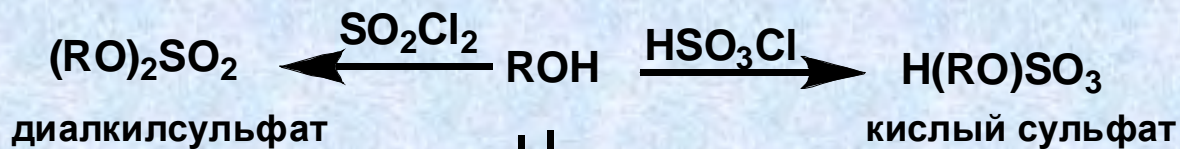


взрывчатые в-ва

эфиры азотистой
кислоты - нитриты

Вазодилататоры - лекарственные средств, обладающих способностью расширять просвет сосудов за счет понижения тонуса мышц сосудистой стенки.





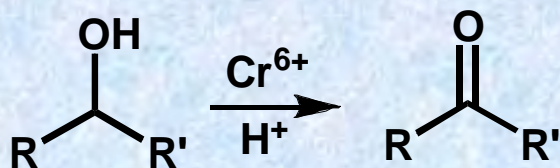
Реакции окисления

а. дегидрирование

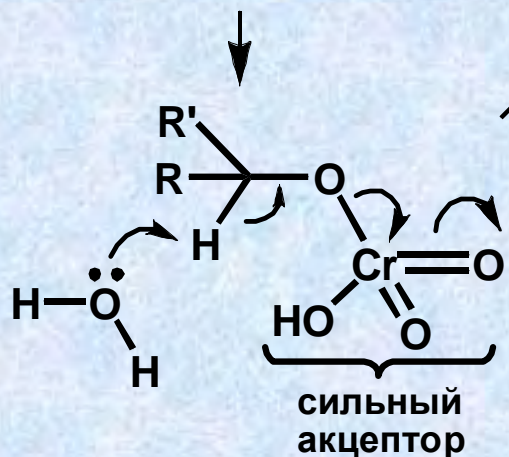
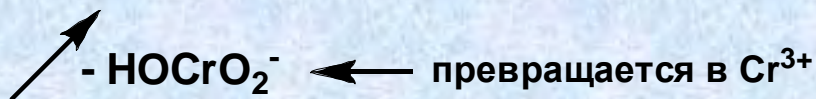


реакции пригодны только для простейших спиртов

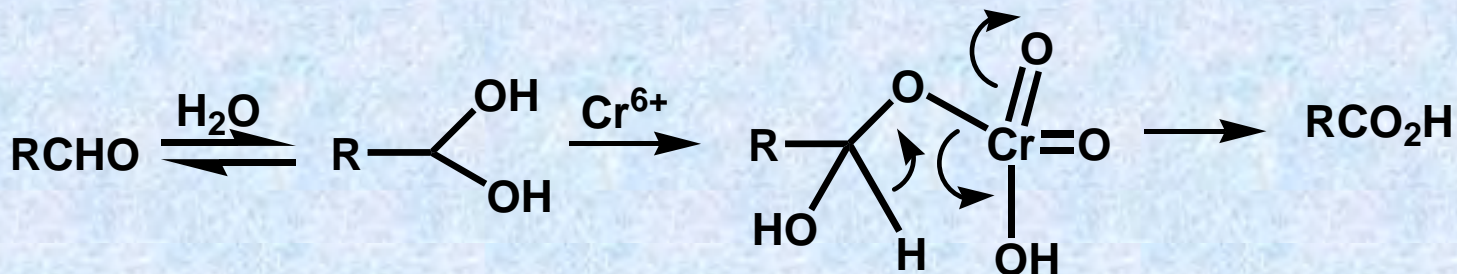
б. химическое окисление



альдегиды, кетоны.
для альдегидов возможно переокисление
в кислоты



элиминирование E2
относительно связи C-O

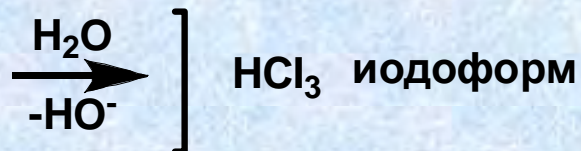
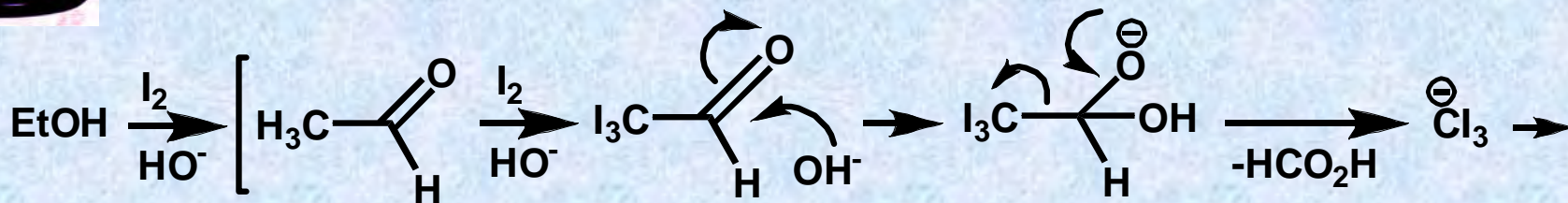
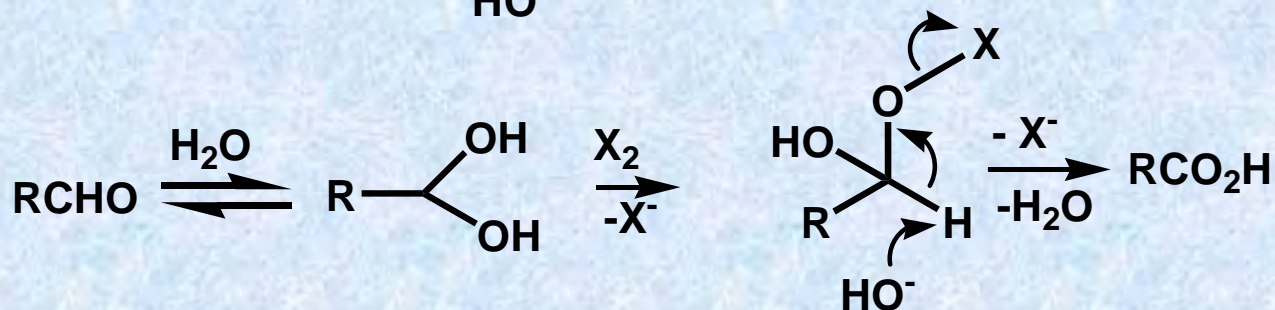
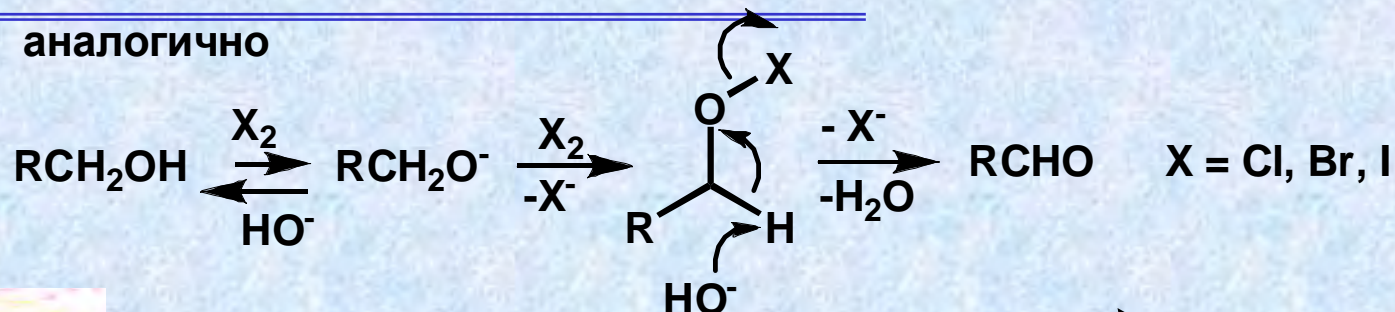


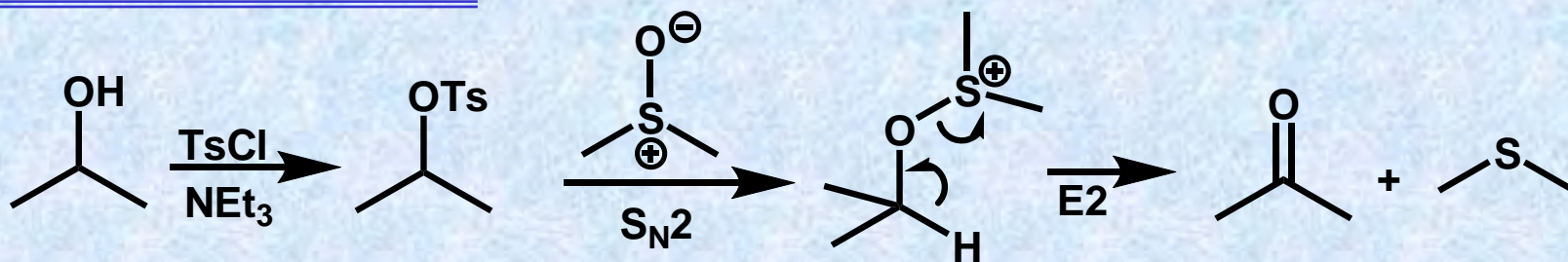
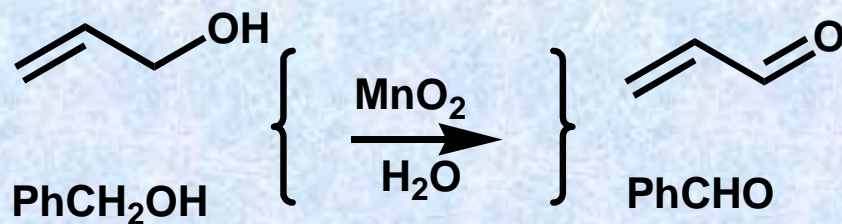
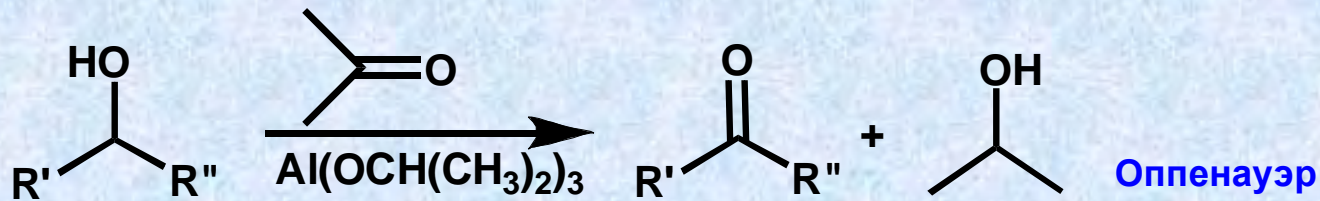
Окисление по **Джонсу** – $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ацетон}$

Окисление по **Саррету** – $\text{CrO}_3/\text{пиридин}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$
(для веществ, неустойчивых в кислой среде)

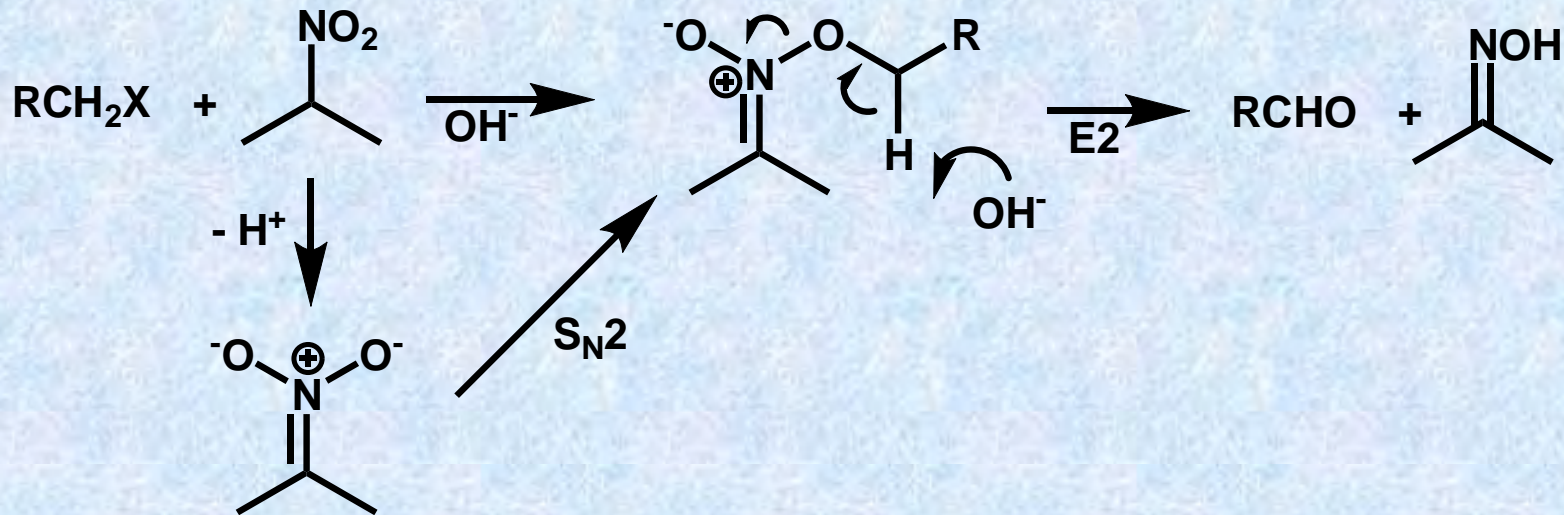
Окисление KMnO_4/H^+

аналогично

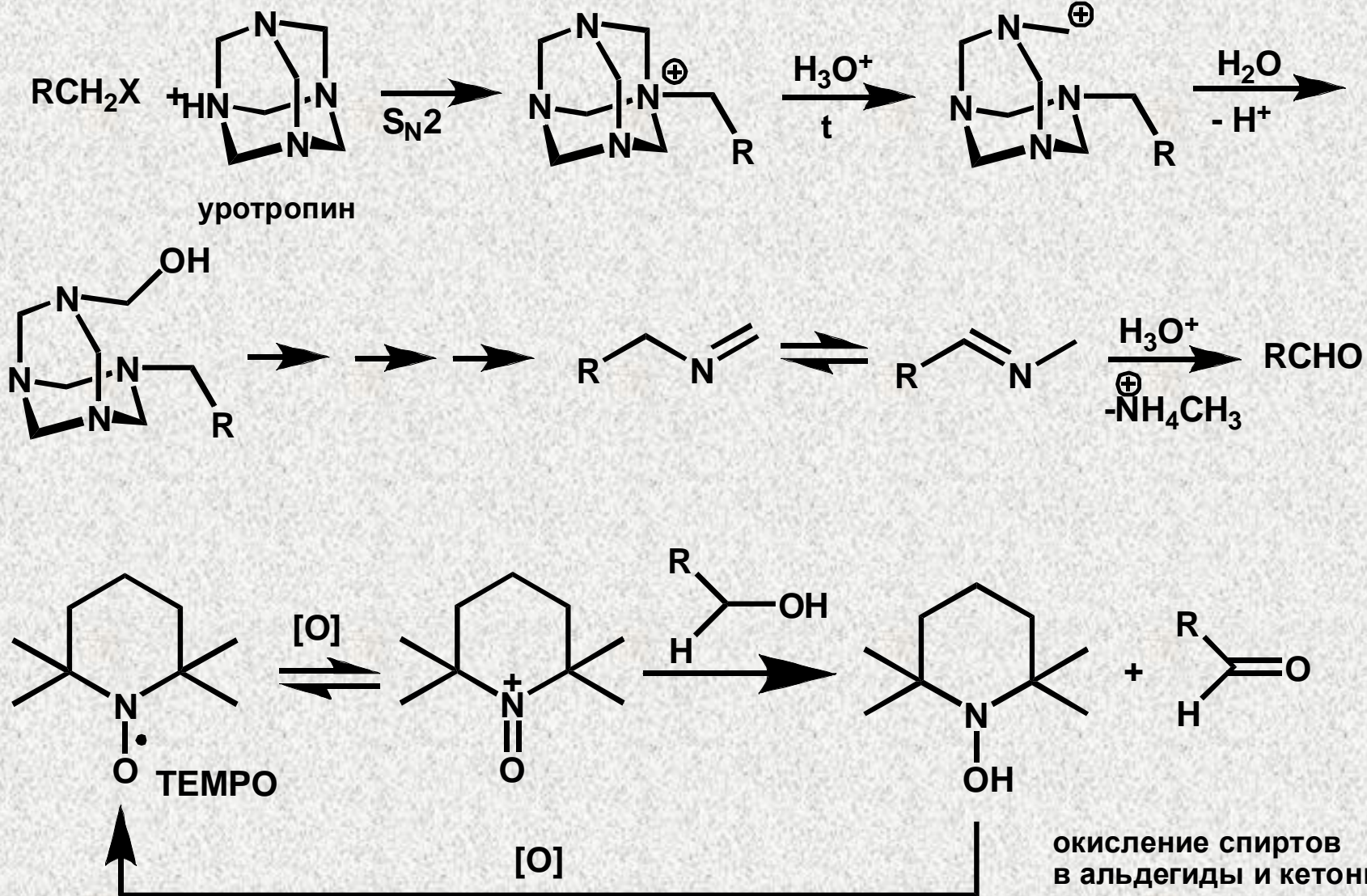


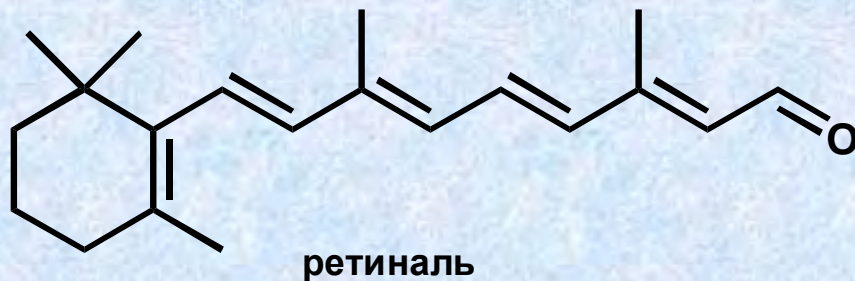
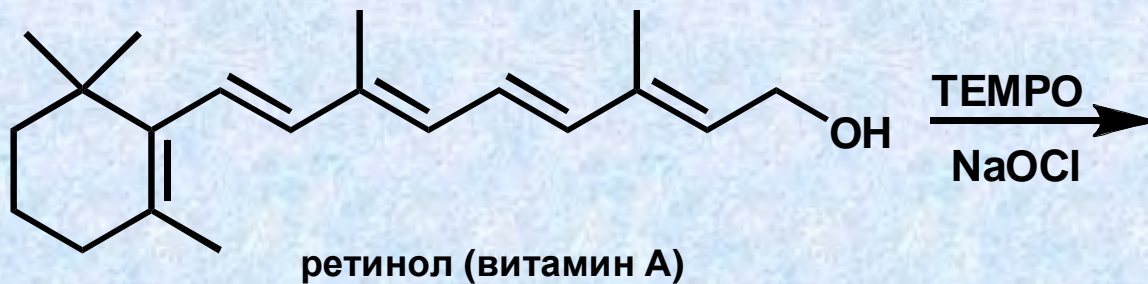


Аналогично проходит реакция с активными алкилгалогенидами

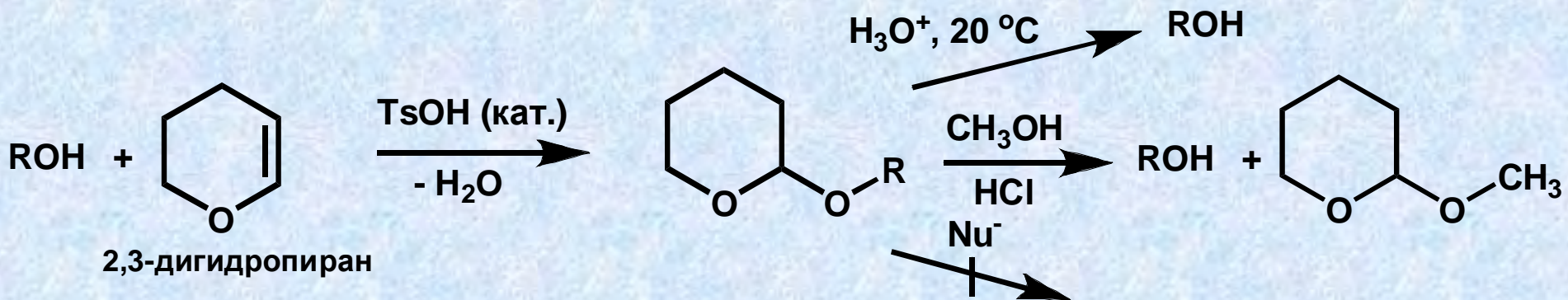


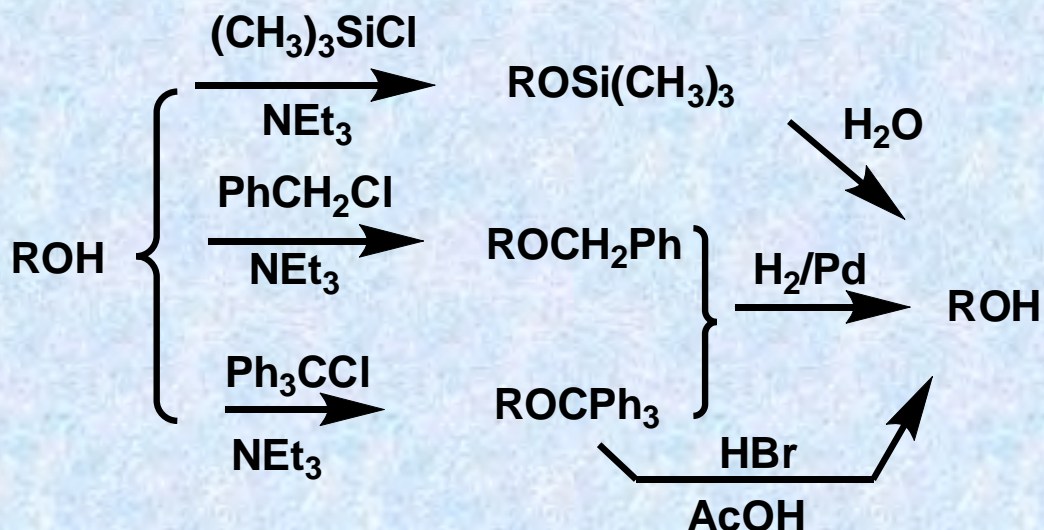
Соммле



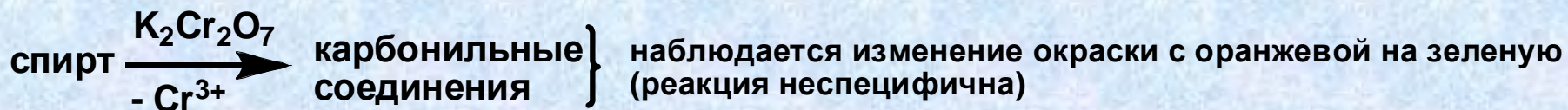


Защитные группы для гидроксигруппы спиртов





Качественные реакции на спирты:



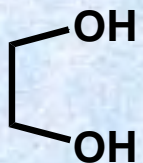
проба Лукаса



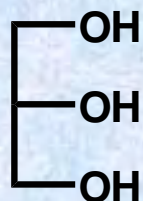
наблюдается расслоение раствора, механизм S_N1 - реакция происходит быстро в случае образования устойчивого катиона



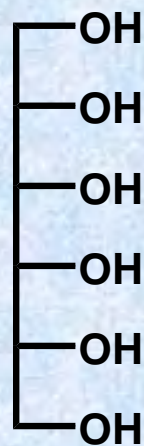
Многоатомные спирты



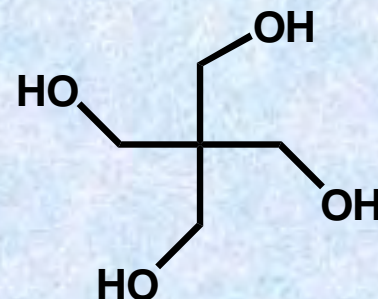
этиленгликоль



глицерин



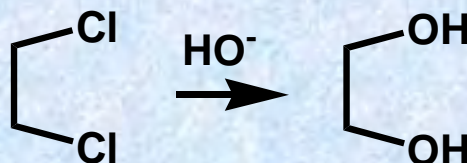
сорбит

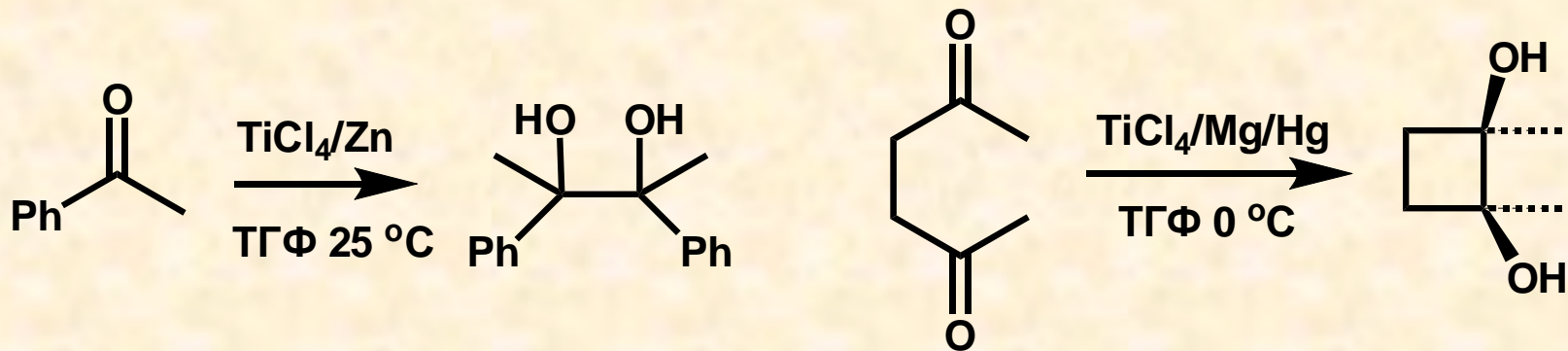


пентаэритрит

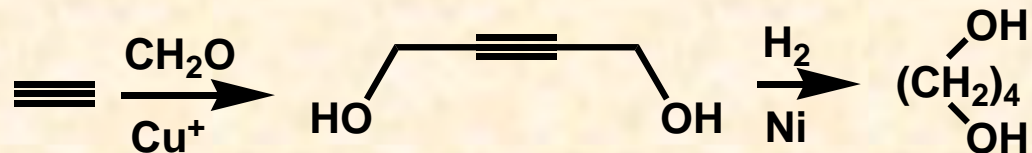
Методы синтеза

1. Гидролиз дигалогенидов

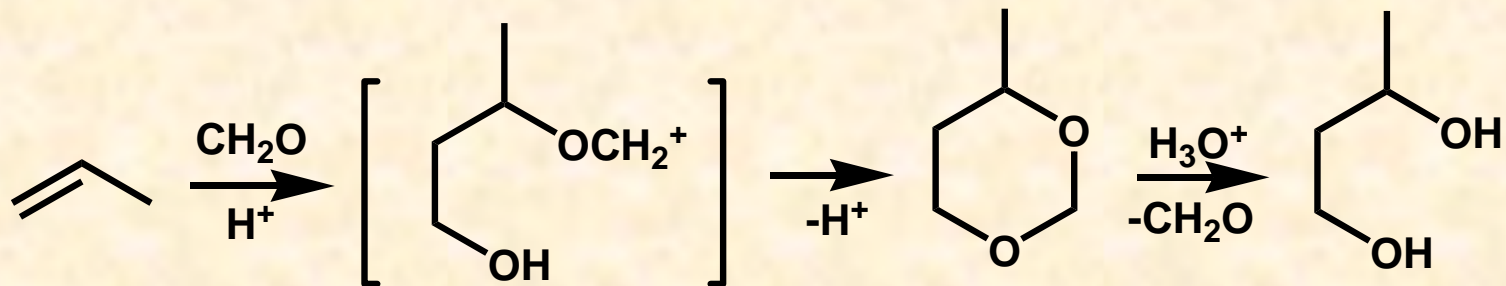


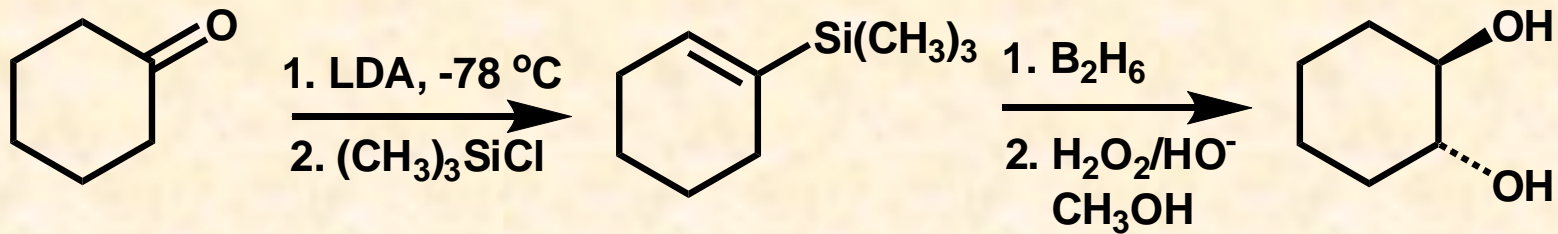


4. Из ацетилена

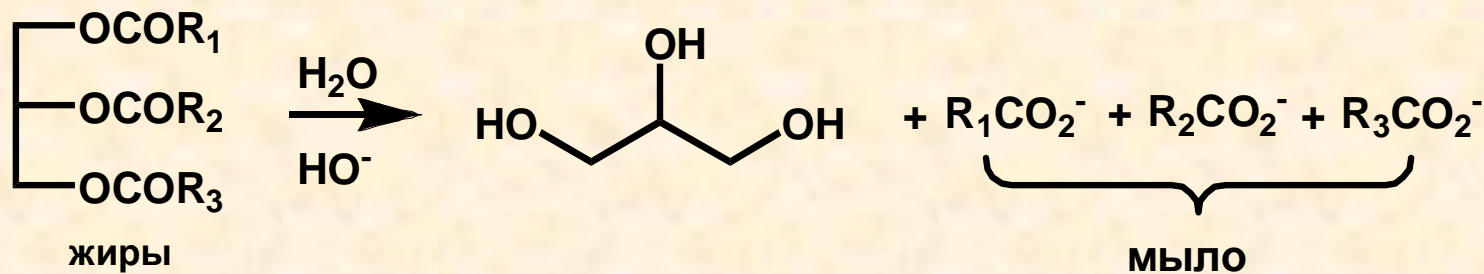
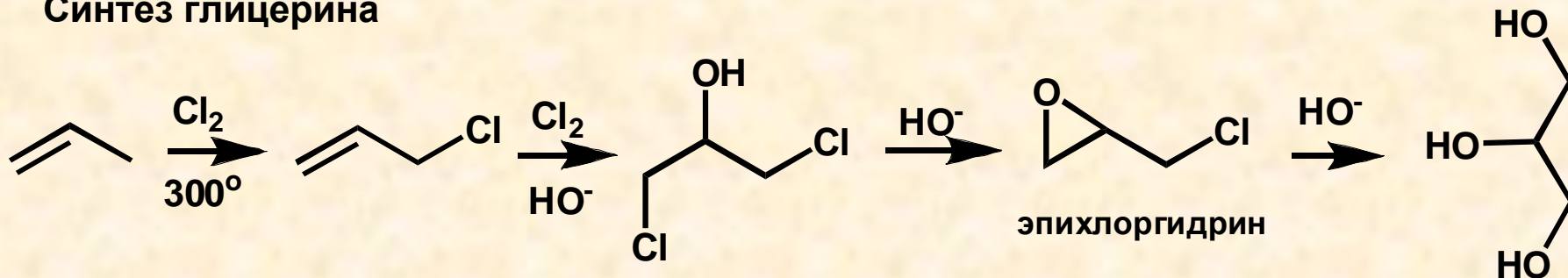


5. Реакция Принса

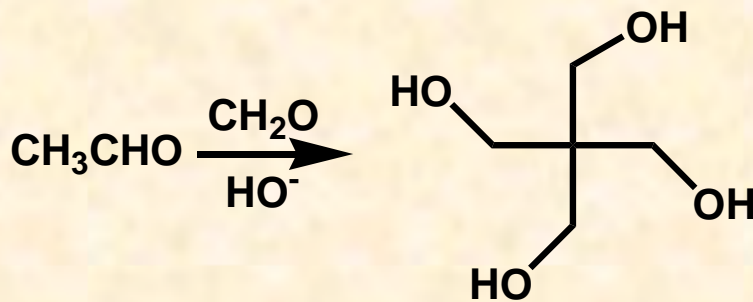


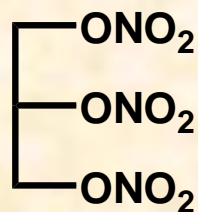


Синтез глицерина

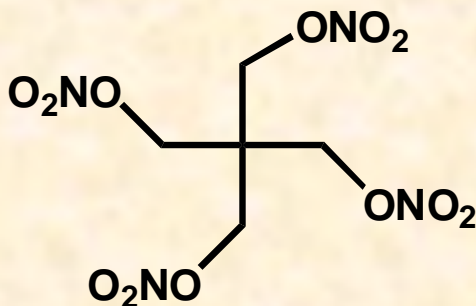


Синтез пентаэритрита





нитроглицерин

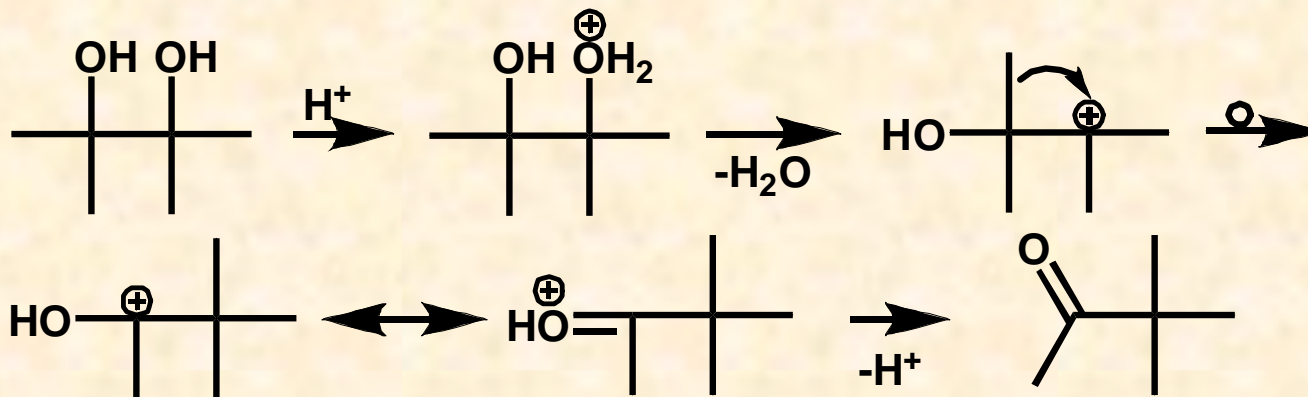


тетранитрат пентаэритрита



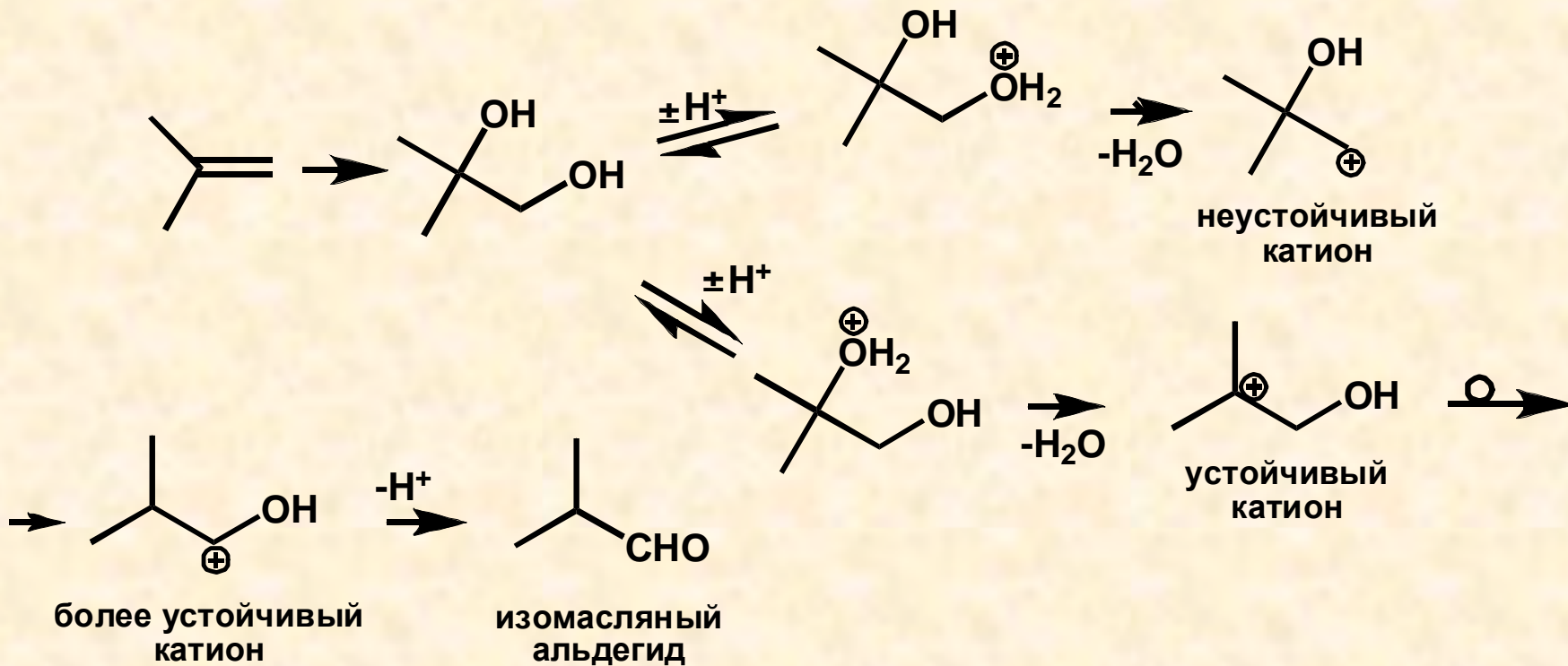
Все реакции, описанные для одноатомных спиртов, характерны и для многоатомных (высокая растворимость в воде, высокая температура кипения, взаимодействие с щелочными металлами, образование сложных эфиров, реакции окисления)

Пинаколиновая перегруппировка

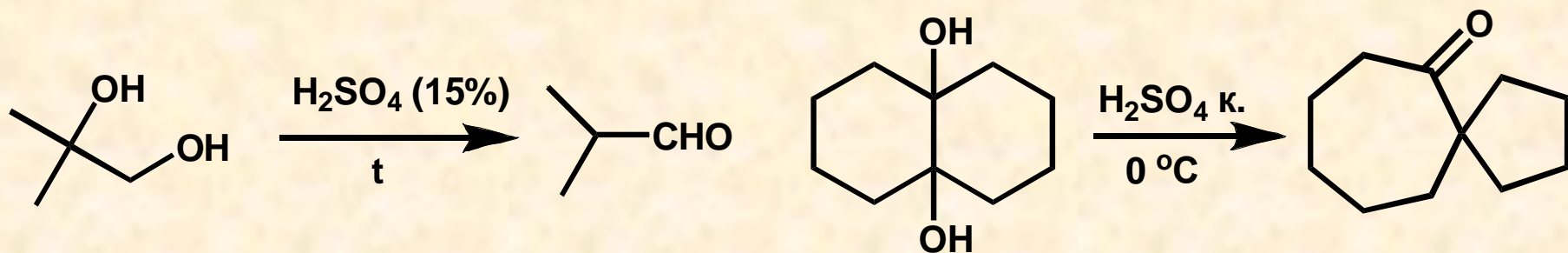


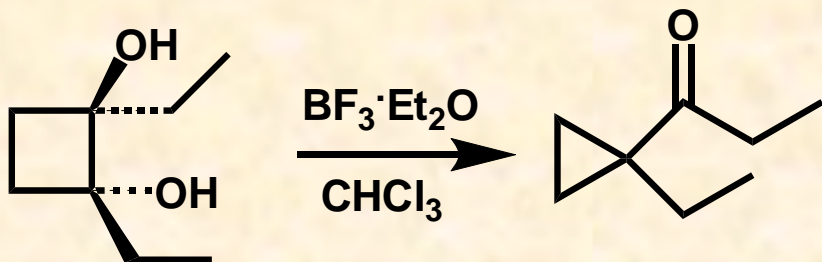
более устойчивый катион

пинаколин

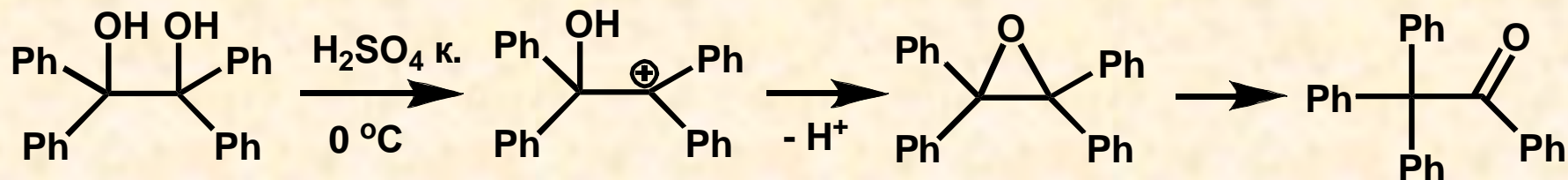


Например:

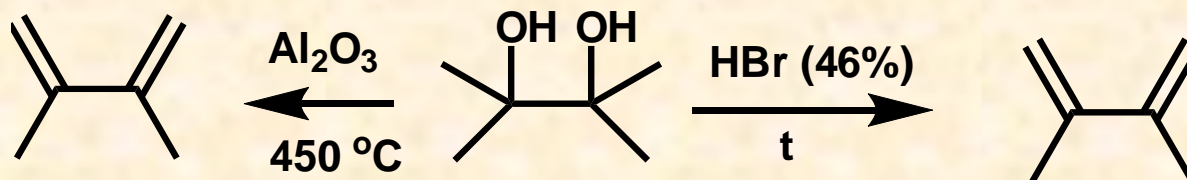




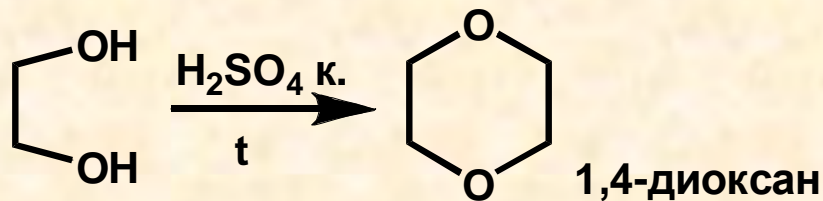
Возможность промежуточного образования эпоксида



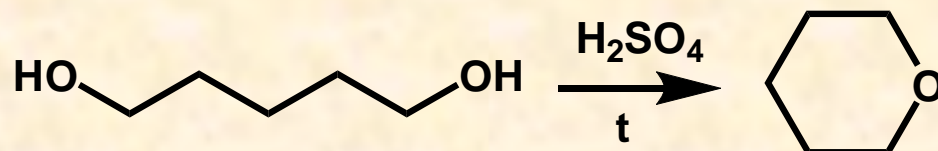
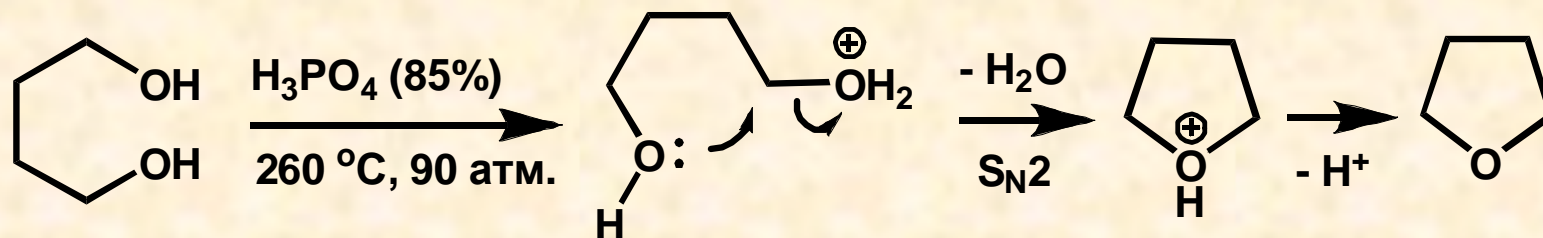
Направление реакции зависит от природы кислоты:



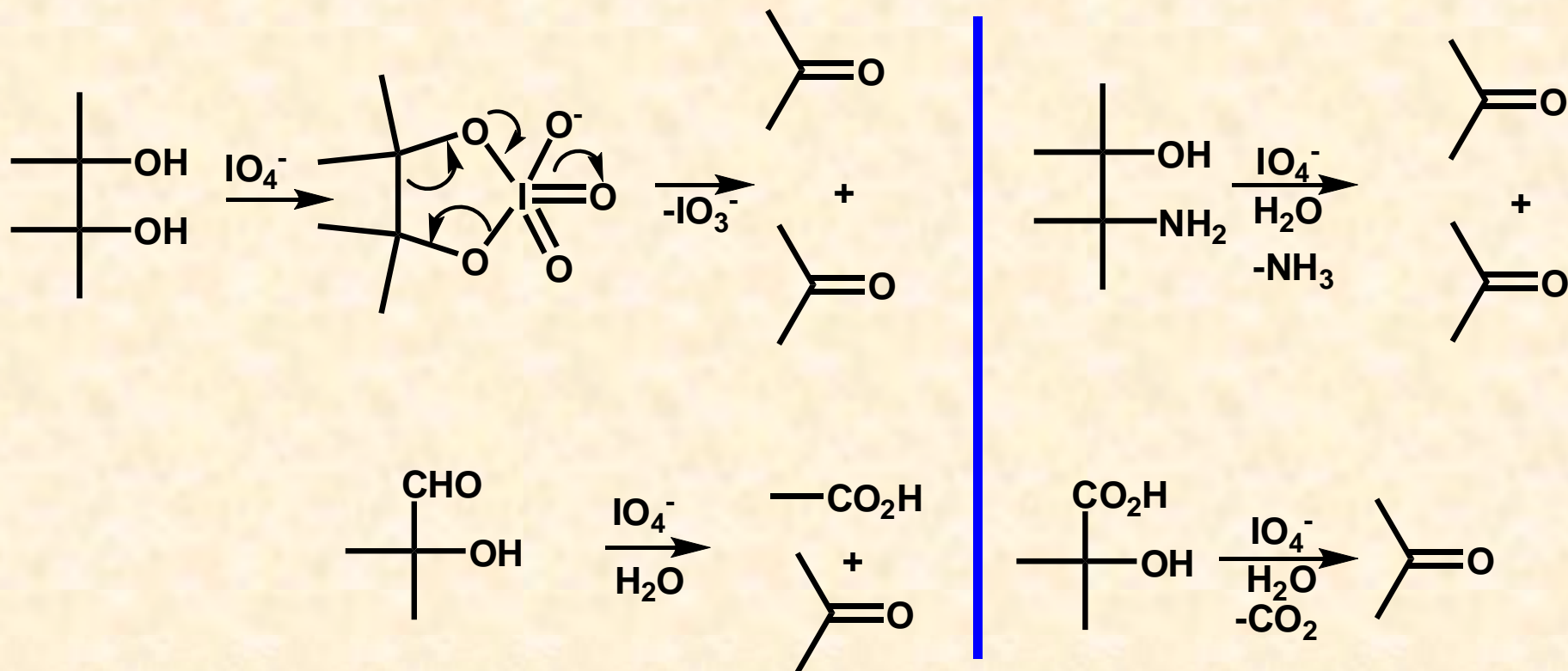
Направление реакции зависит от замещенности гидроксильной группы:

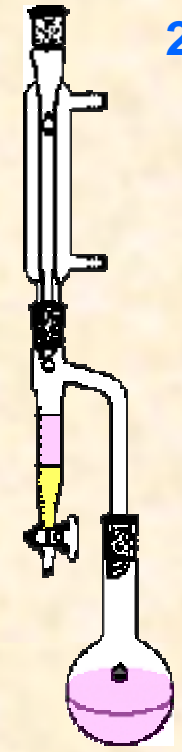
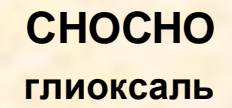
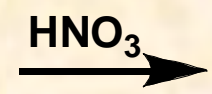
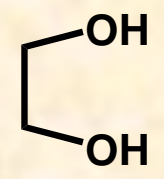
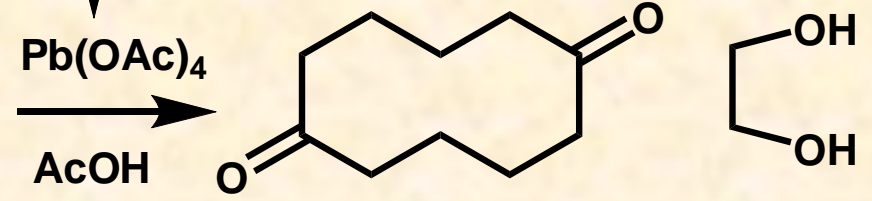
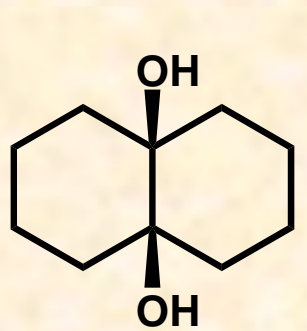
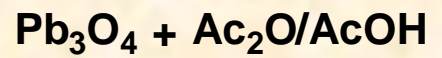
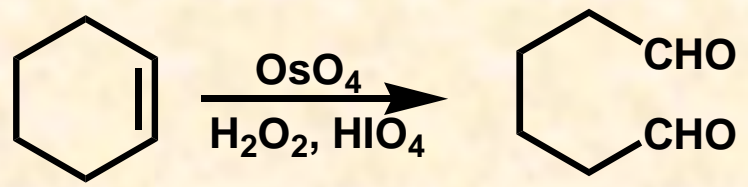
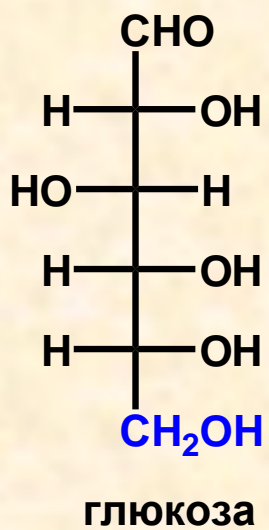


Направление реакции зависит от топологии гликоля:

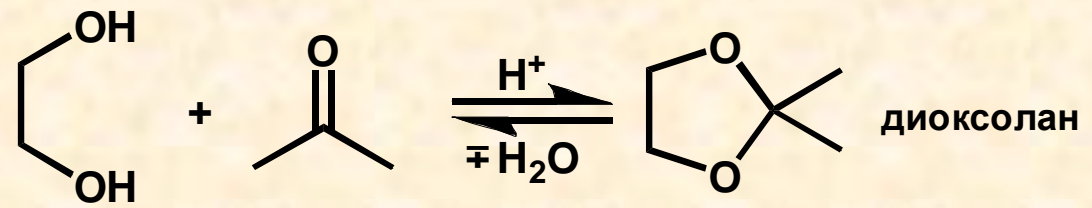


Периодатное окисление





Образование диоксоланов (защита карбонильной группы)



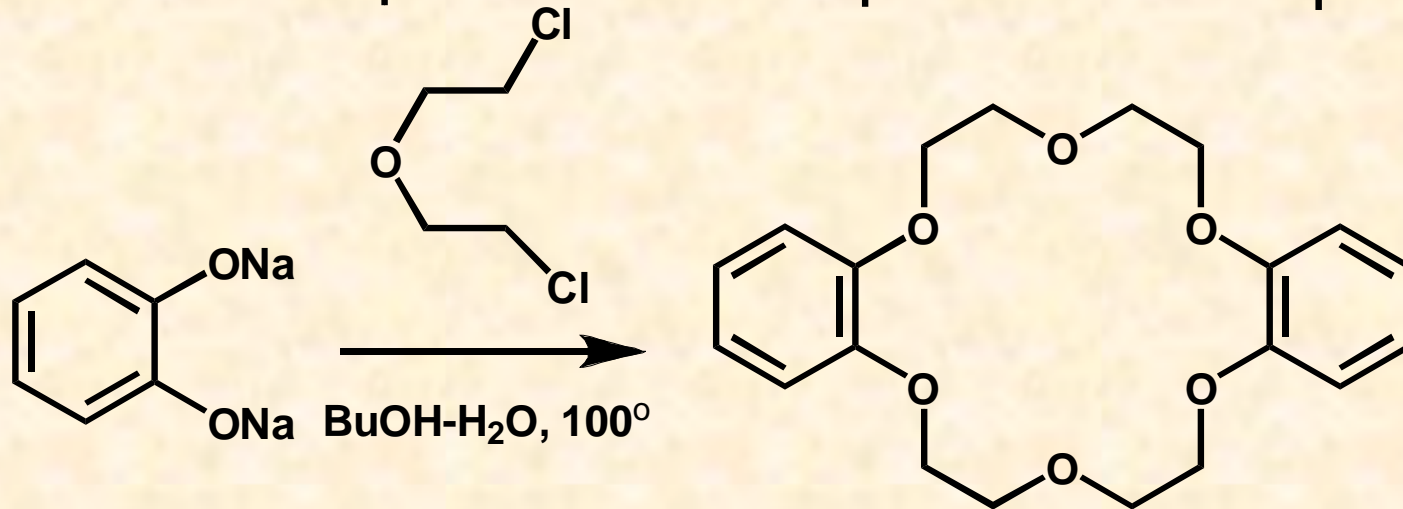
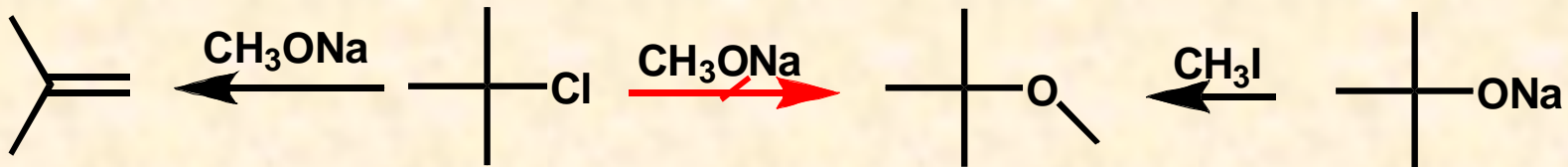
Простые эфиры

Методы получения

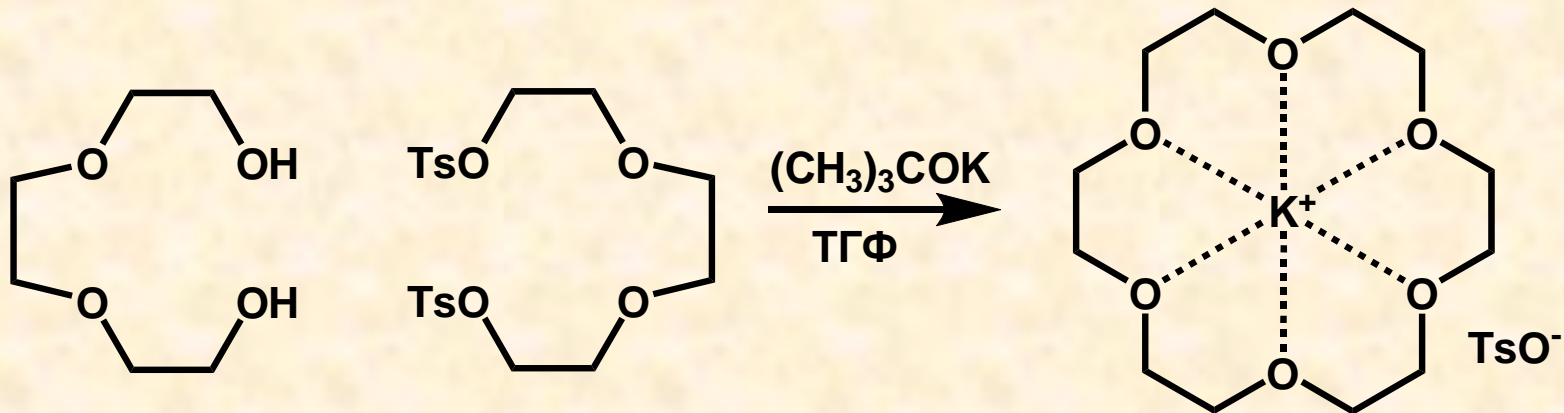
Метод Вильямсона



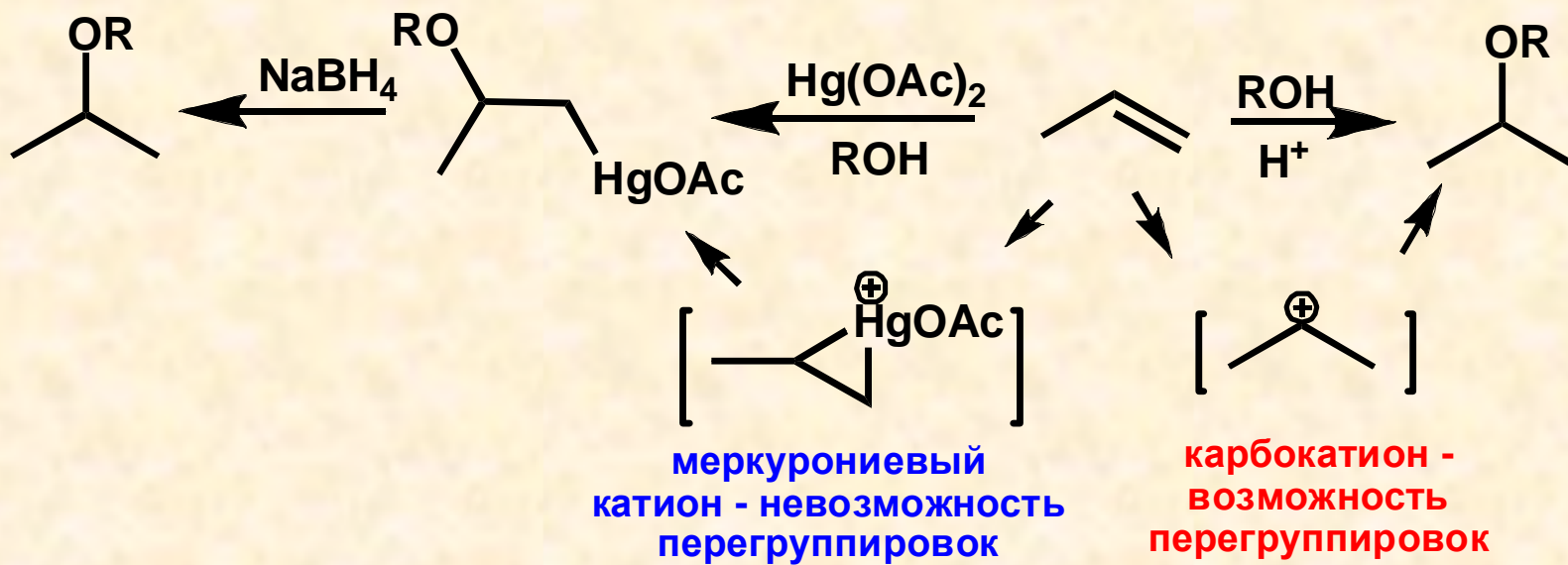
конкуренция с реакциями элиминирования!



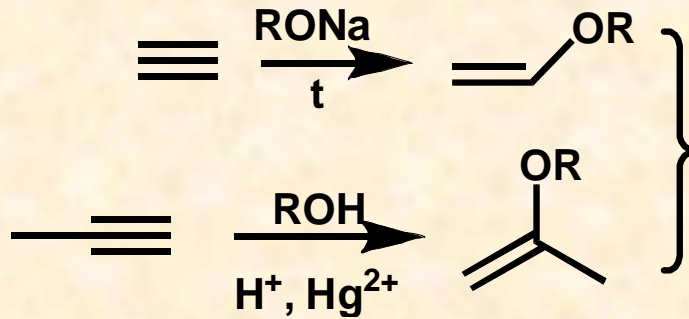
дибензо-18-краун-6



Из алкенов

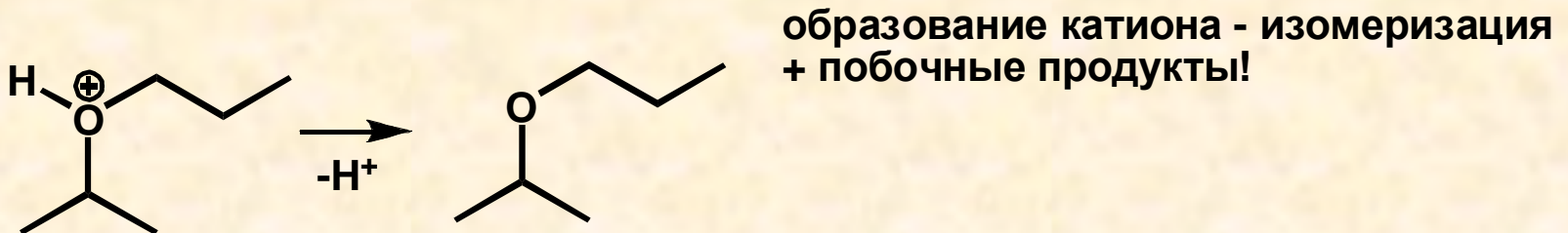
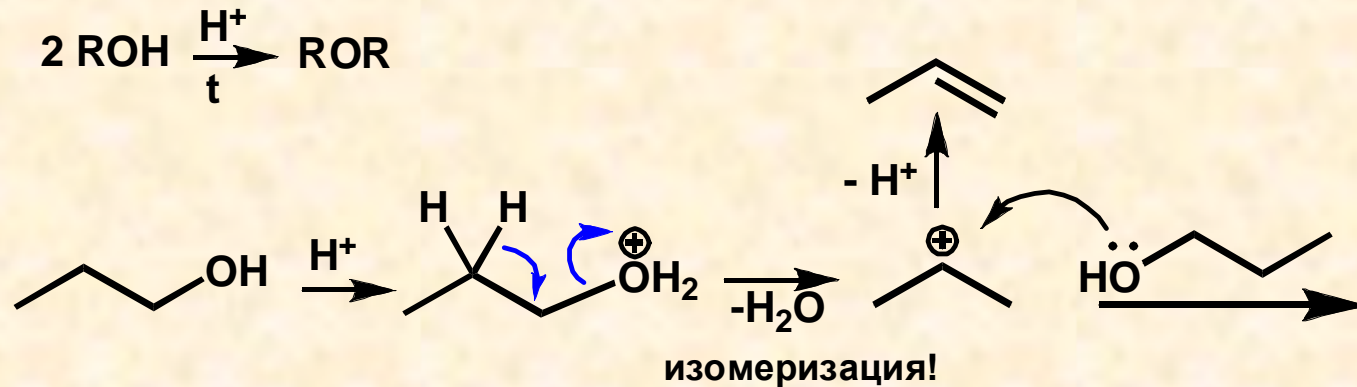


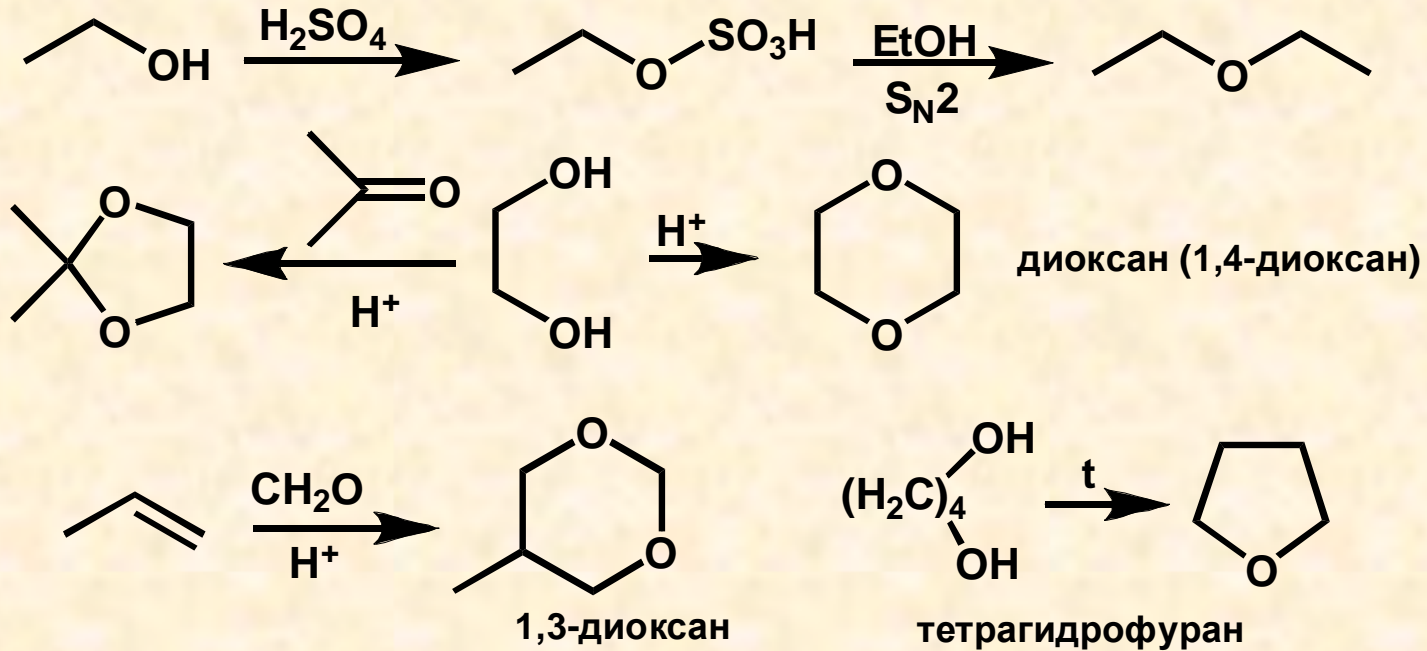
Из алкинов



Простые виниловые эфиры не могут быть получены по методу Вильямсона

Из спиртов





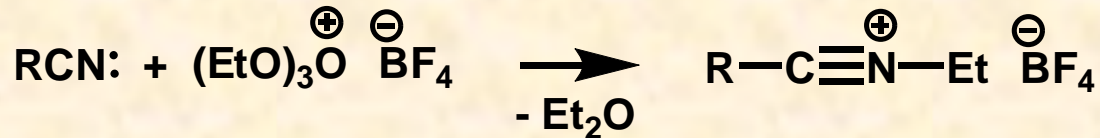
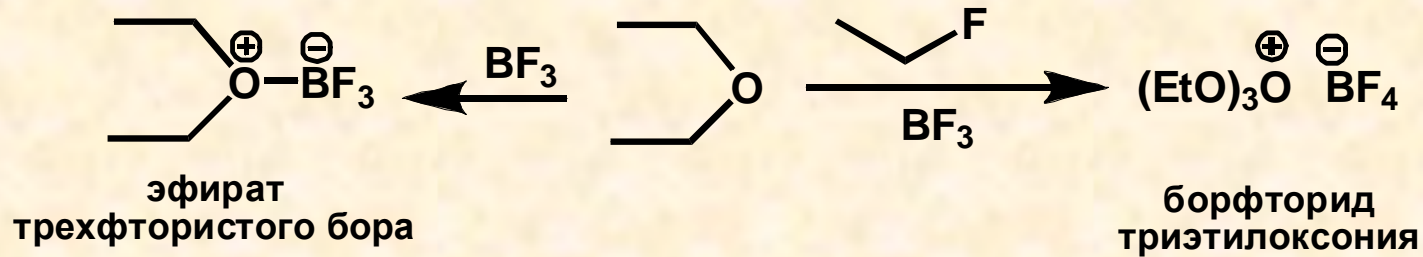
Свойства простых эфиров:

Высокая инертность, низкая температура кипения, хорошая растворяющая способность

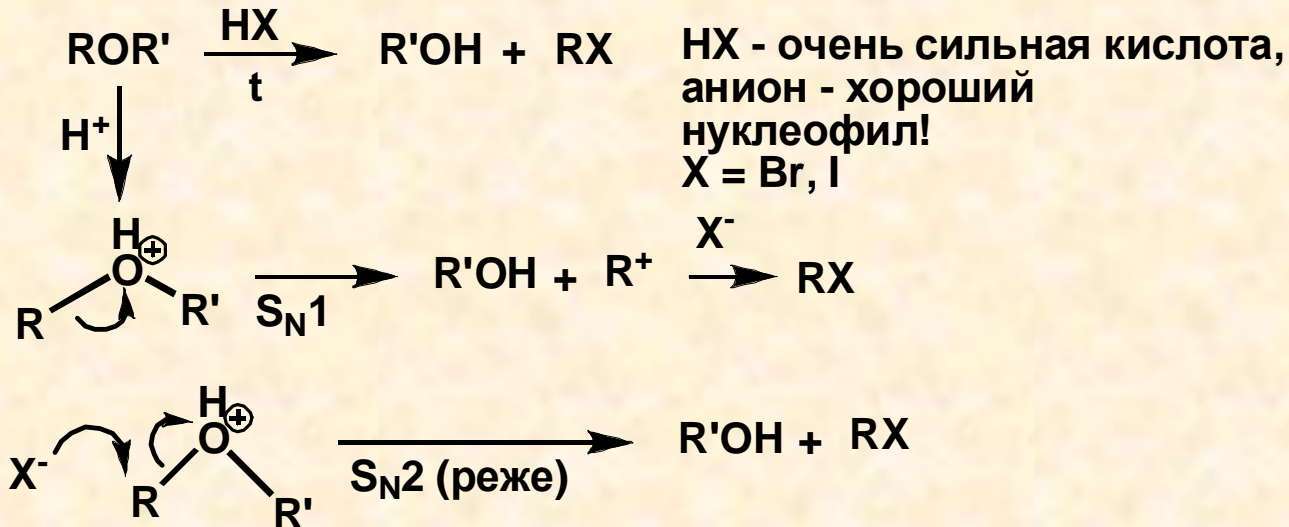
ИК-спектр - полоса поглощения связи С-О при $1100-1200 \text{ см}^{-1}$, отсутствует поглощение группы ОН (в отличие от спиртов).

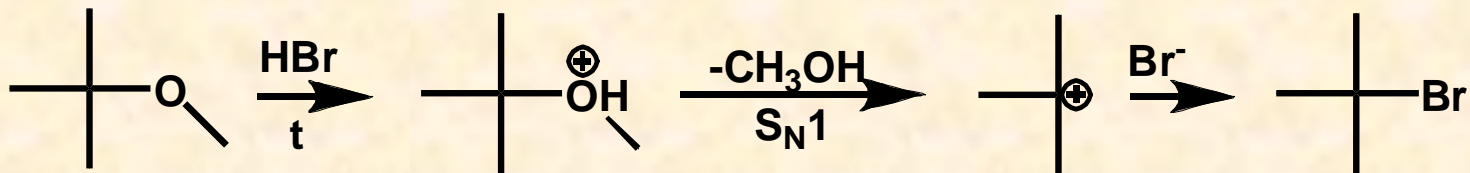
ПМР- группа О-СН₂ наблюдается при ~ 4 м.д.

Простые эфиры – основания Льюиса более сильные, чем вода (донорный эффект алкильных групп стабилизирует оксониевый ион).

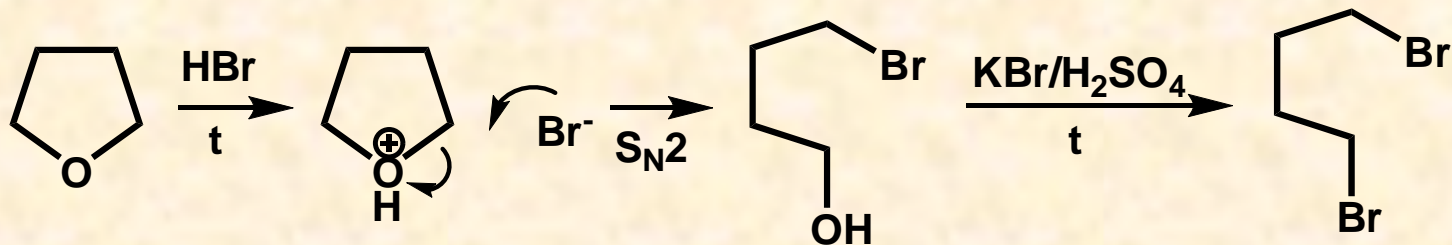
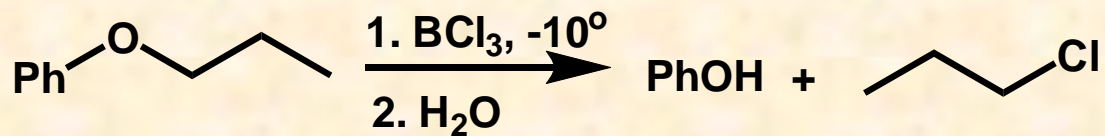
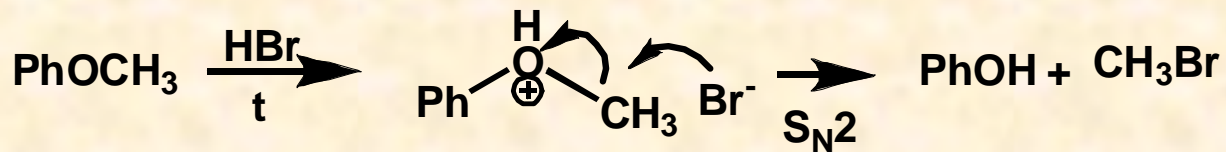


Гидролиз (расщепление) простых эфиров

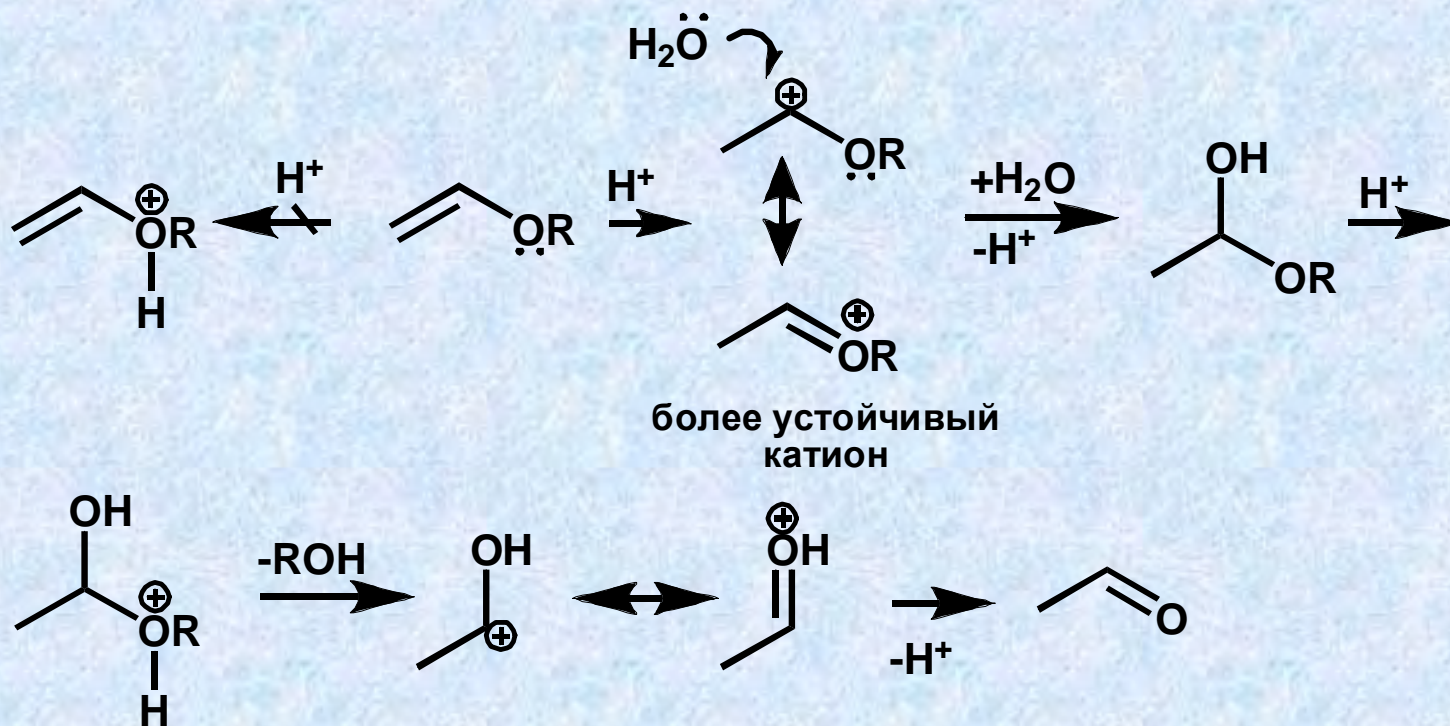




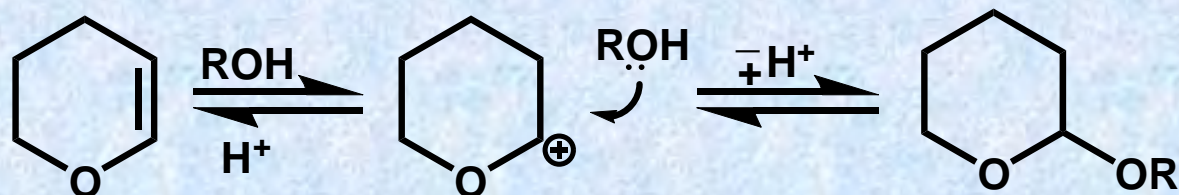
и только так!

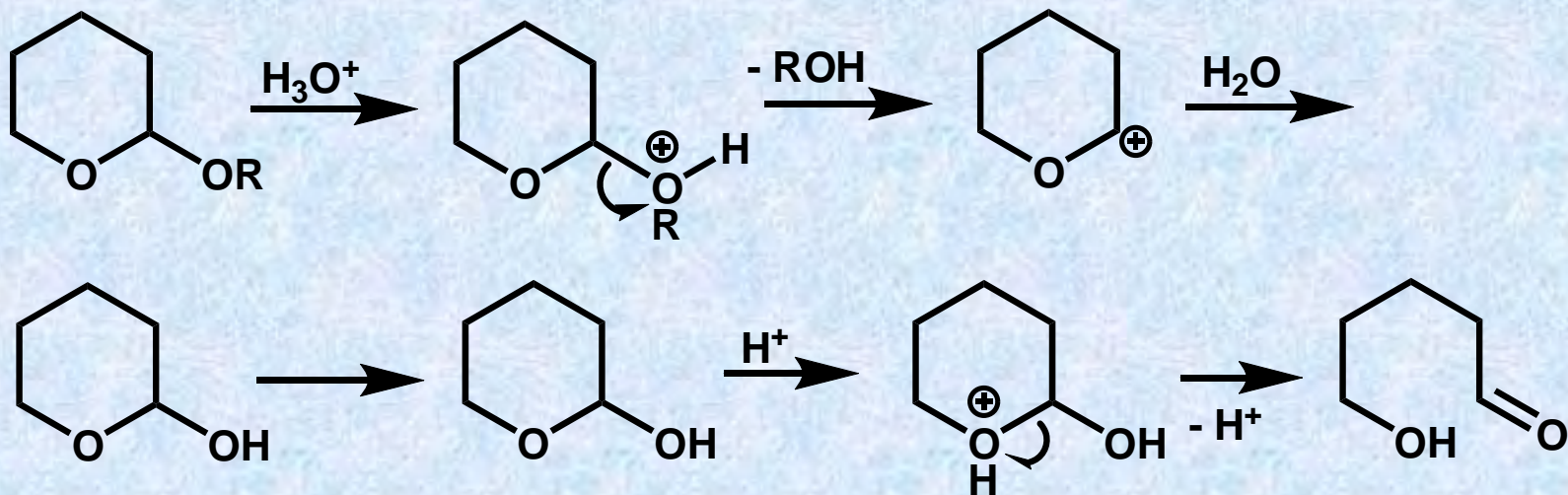


Легкость гидролиза виниловых эфиров
(образование очень устойчивых катионов на всех стадиях)

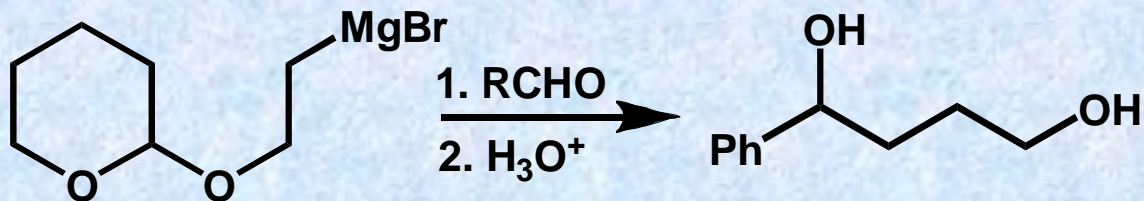
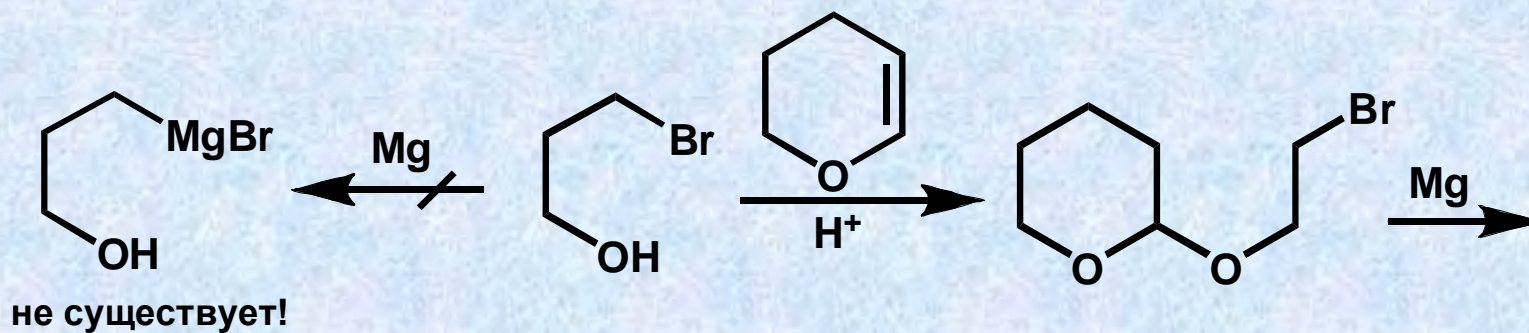


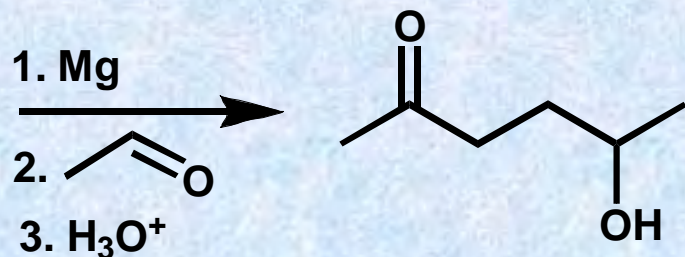
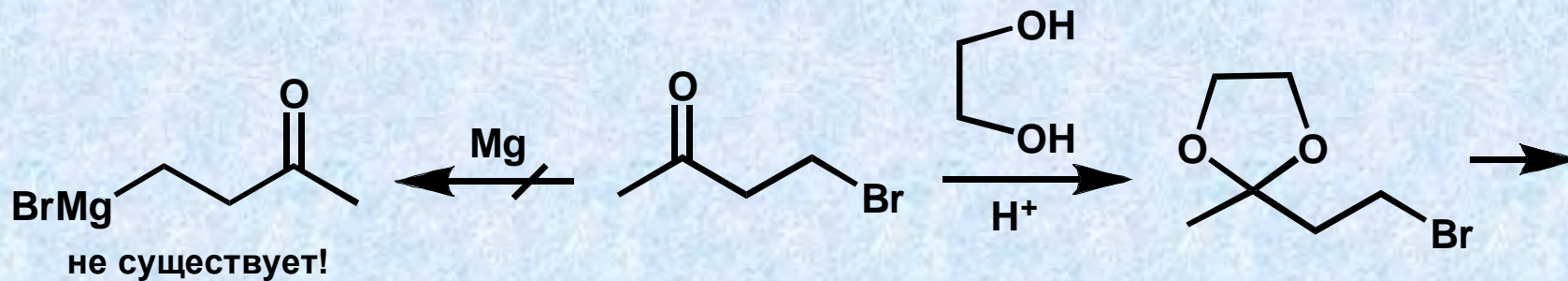
Легкость снятия тетрагидропиранильной защиты



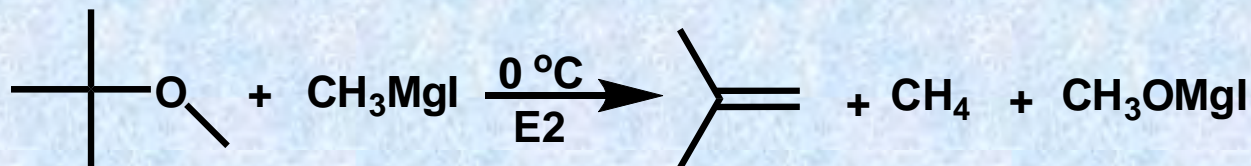
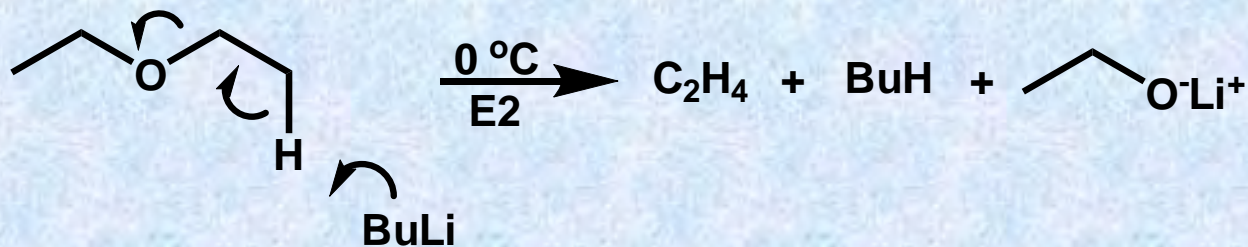


Использование защитных групп

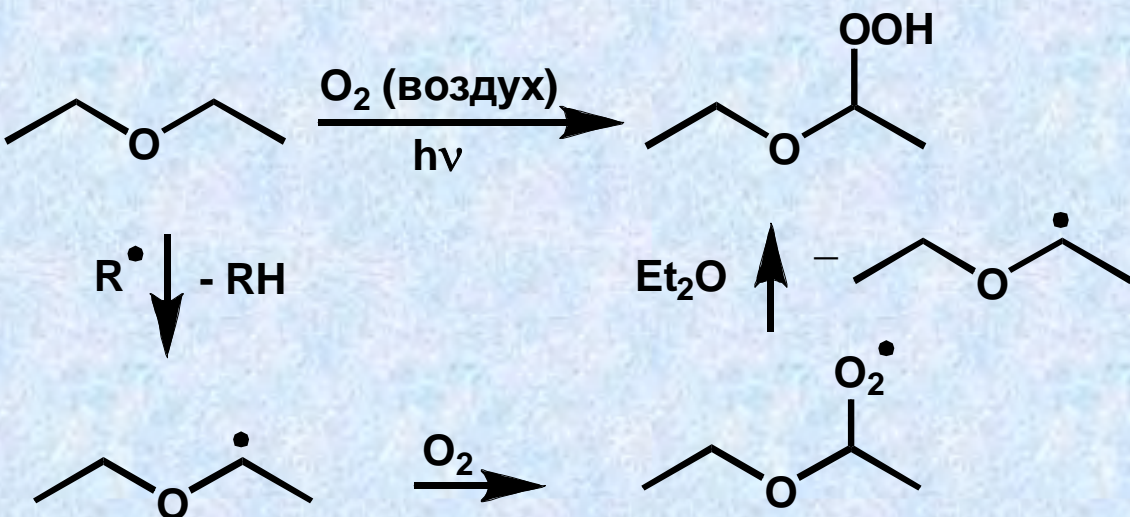




Реакции элиминирования

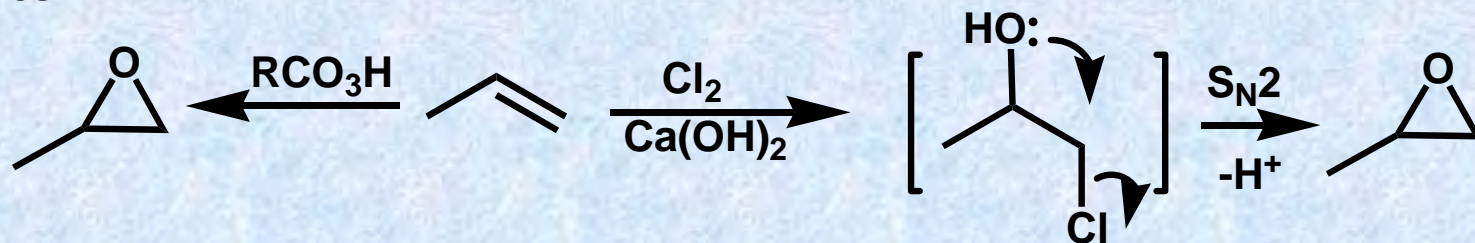


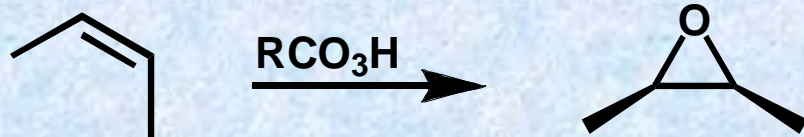
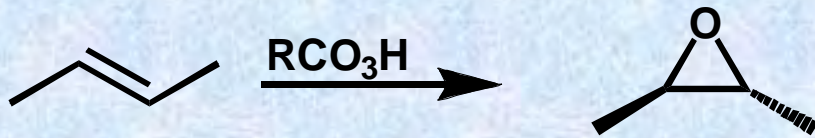
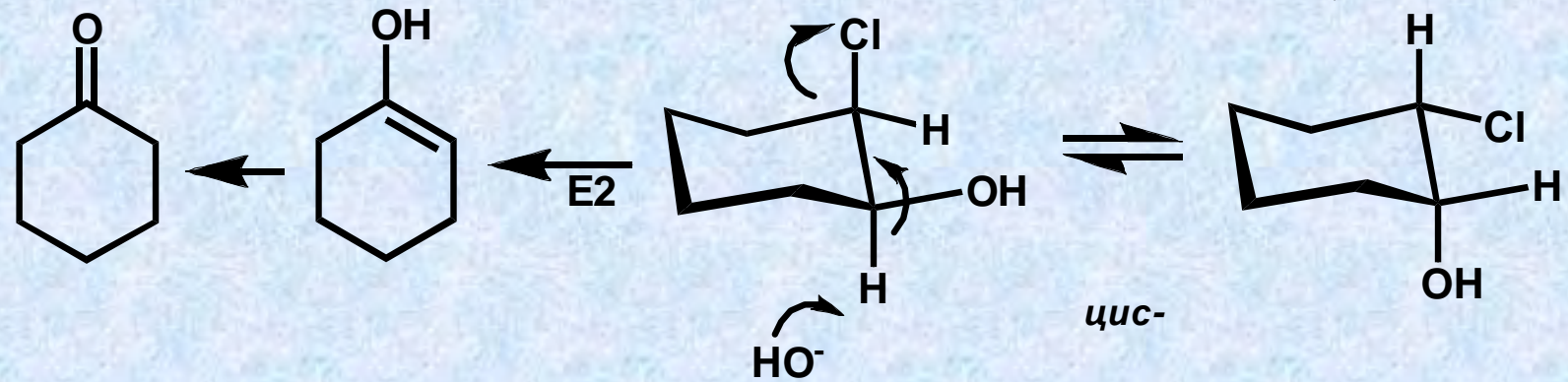
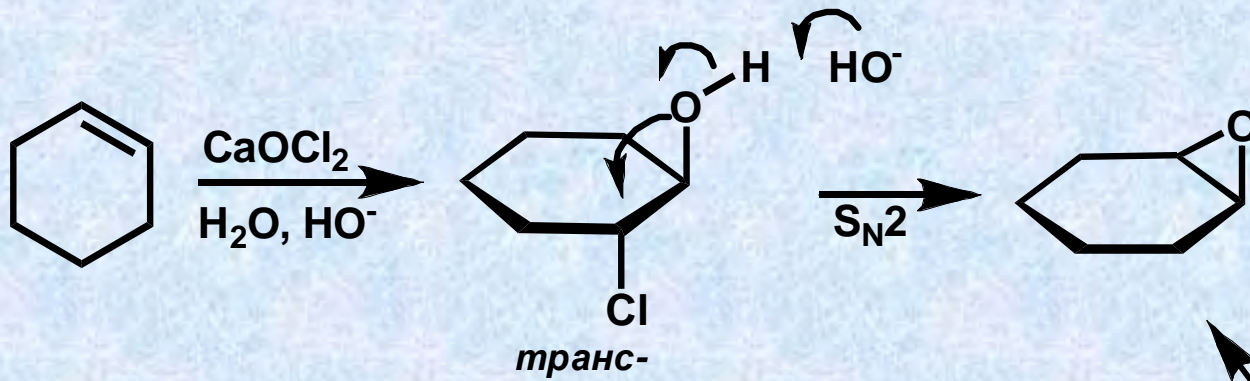
Аутоокисление



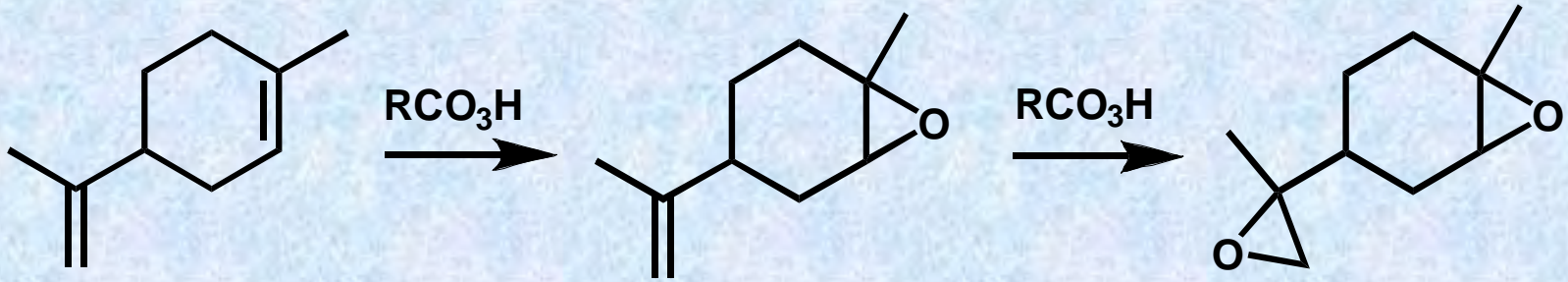
Эпоксиды

Синтез





стереоспецифичность реакции

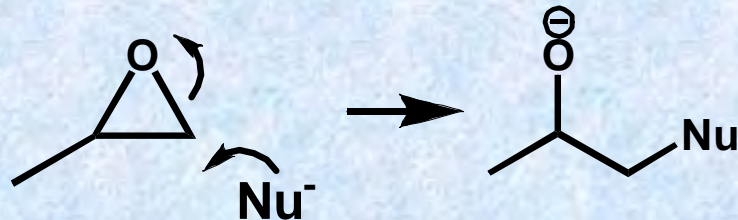


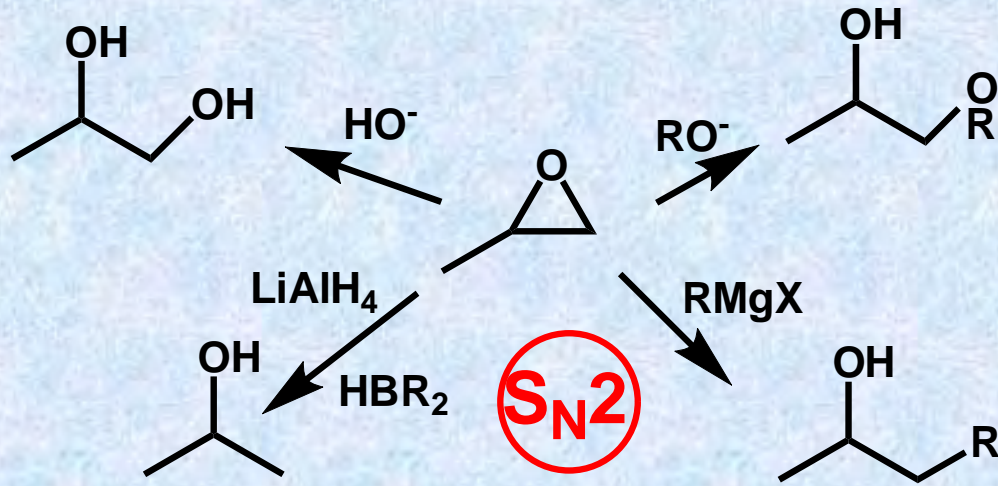
региоселективность процесса

Свойства эпексидов

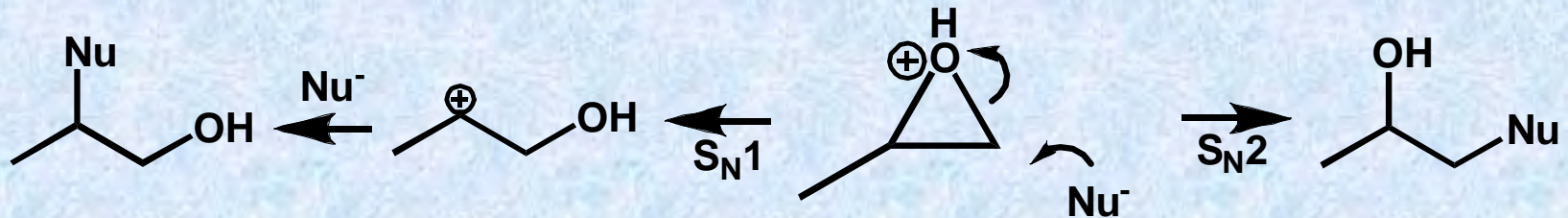
Эпоксид – циклический простой эфир, содержащий атом кислорода в напряженном малом цикле. Вследствие этого, легко протекает раскрытие этого цикла при взаимодействии с нуклеофильными реагентами (с электрофильным катализом и без).

В случае механизма $\text{S}_{\text{N}}2$ направление атаки определяется стерической доступностью.



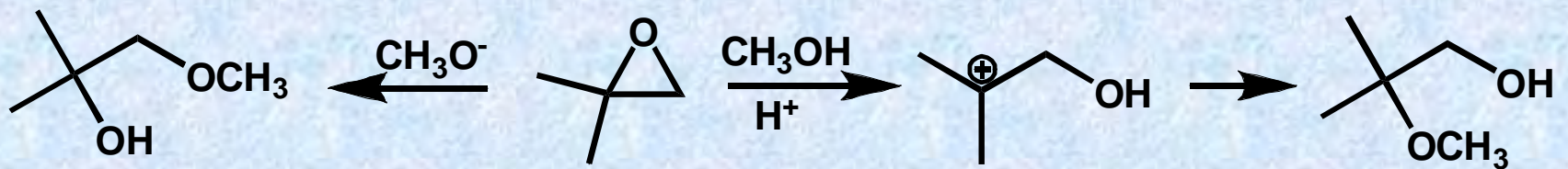


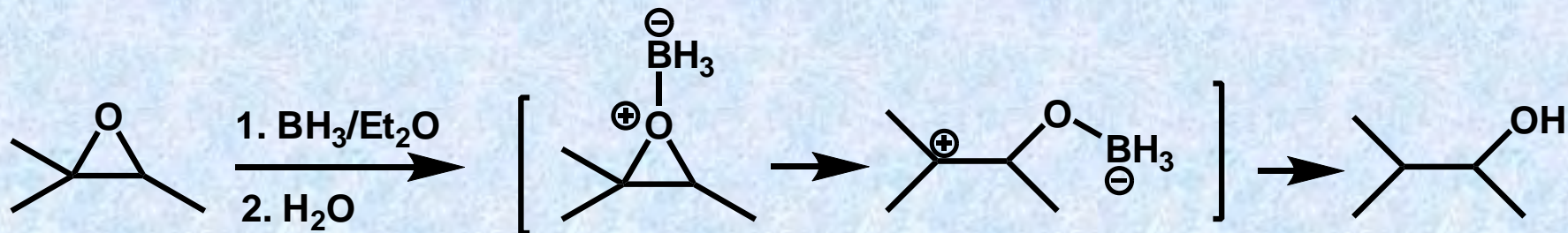
Электрофильный катализ



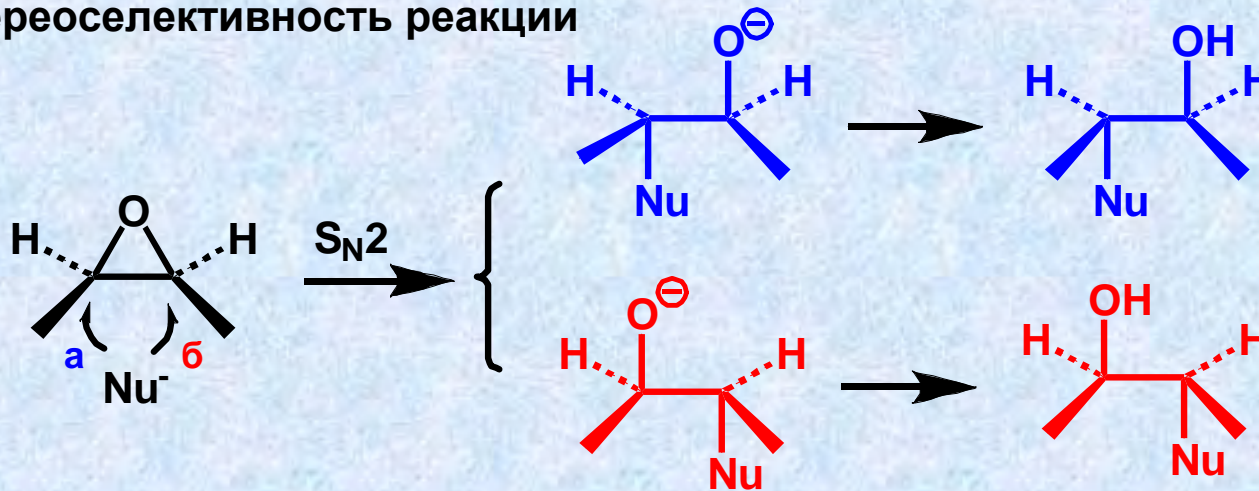
Пример:

региоселективный синтез моноэфиров гликолей





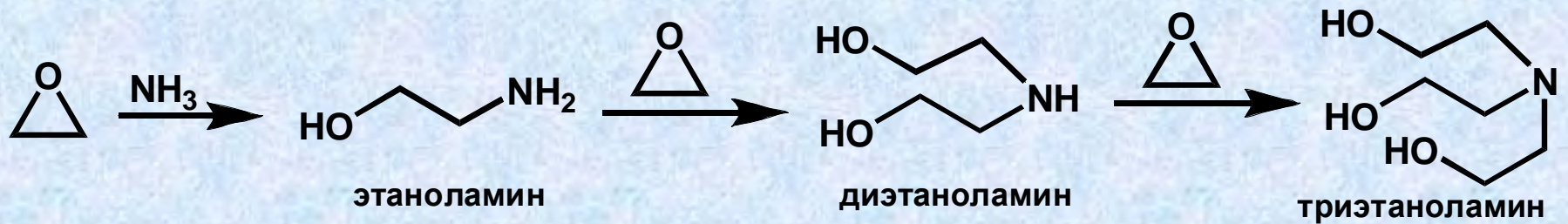
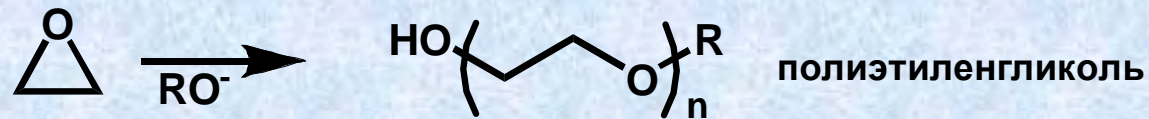
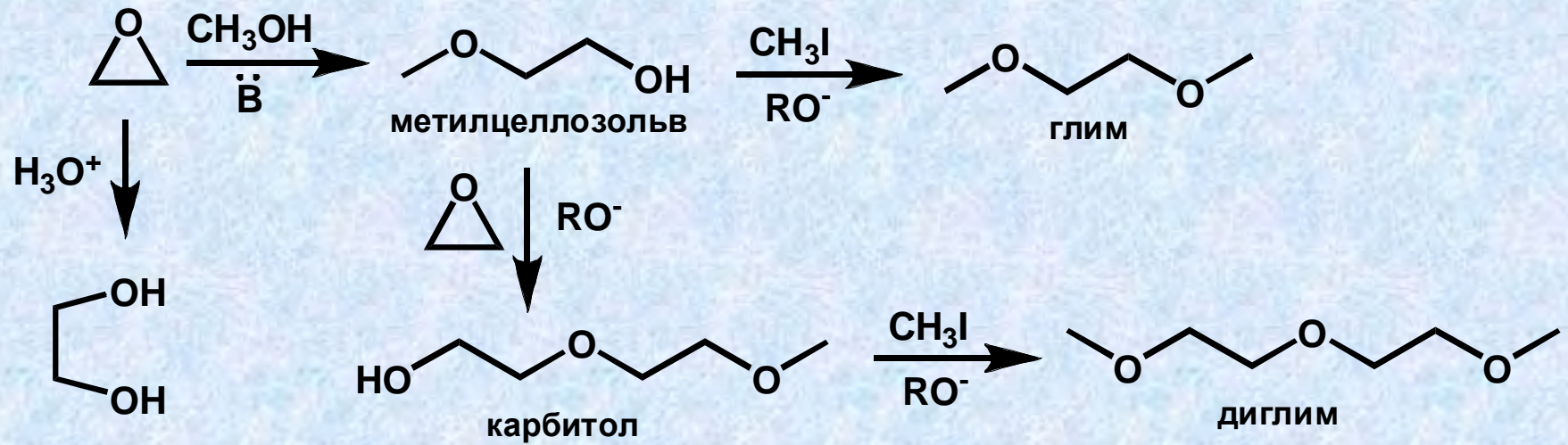
Стереоселективность реакции

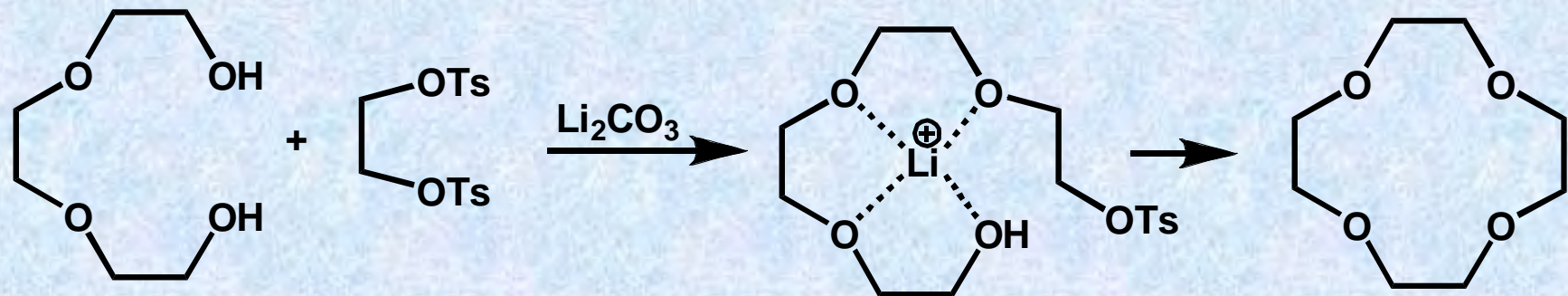


энантиомеры



указаны преобладающие продукты



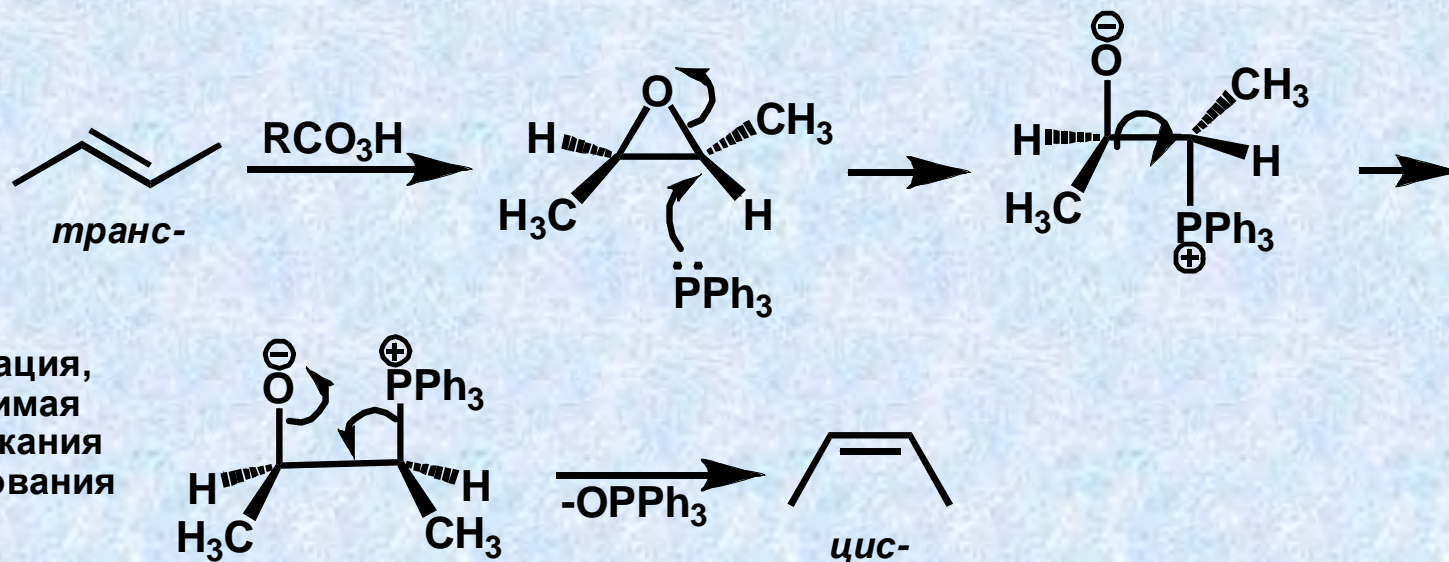


триэтиленгликоль

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ

14-краун-4-эфир

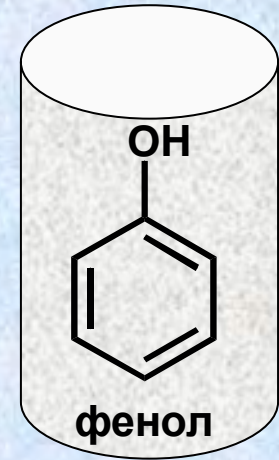
Изомеризация алкенов через эпоксиды



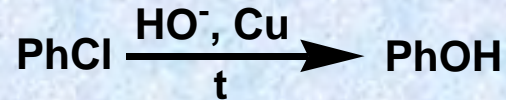
Фенолы

Методы получения

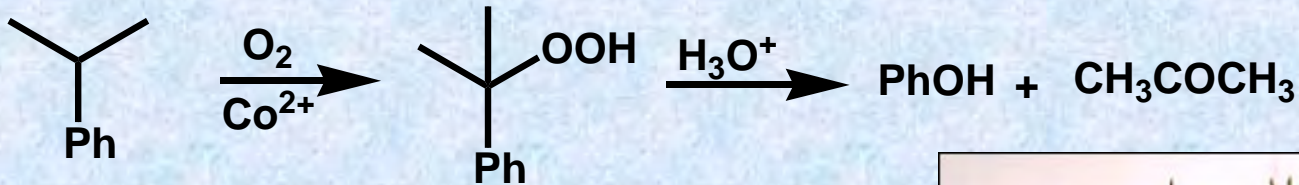
Щелочное плавление арилсульфокислот



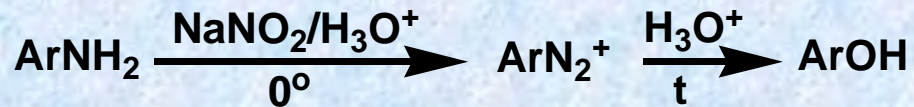
Из галогенбензолов



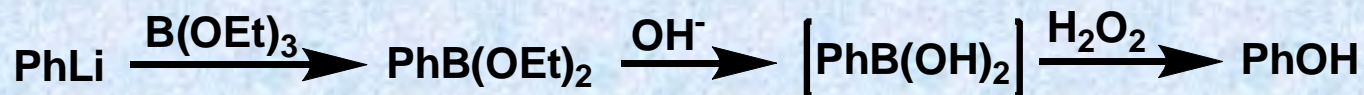
Кумольный способ



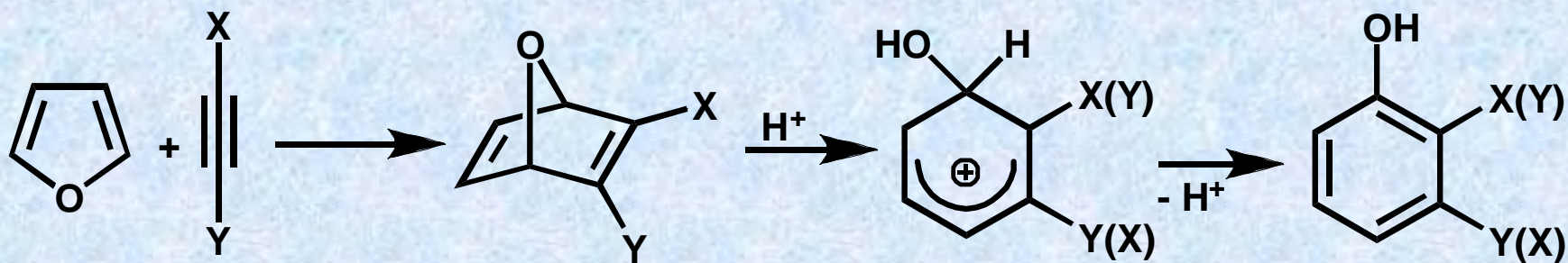
Гидролиз солей арилдiazония



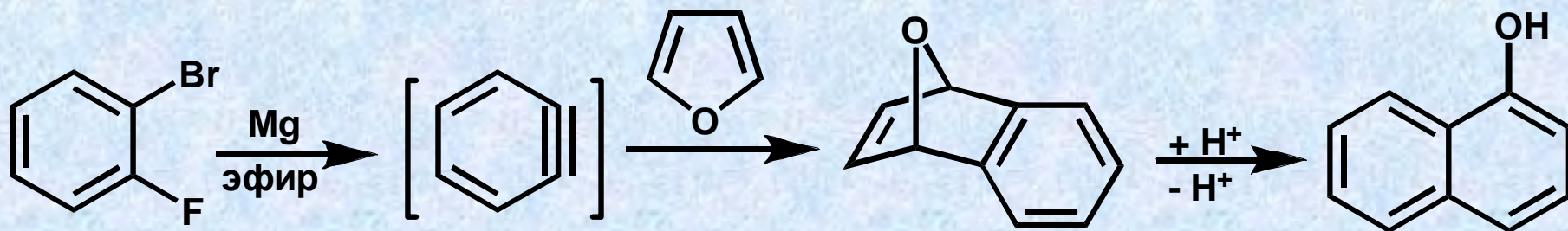
Из арилборных кислот

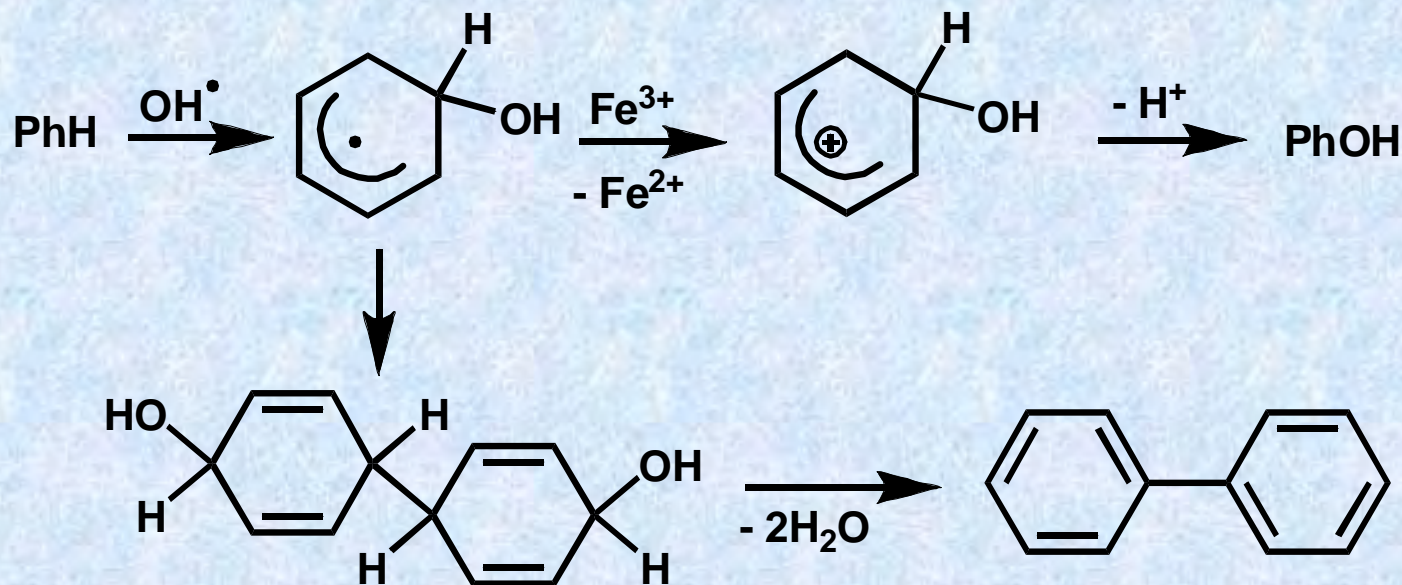
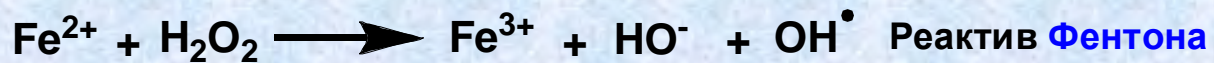


С использованием реакции Дильса-Альдера

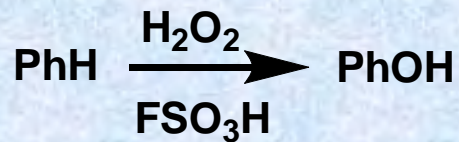


X, Y - сильные акцепторы



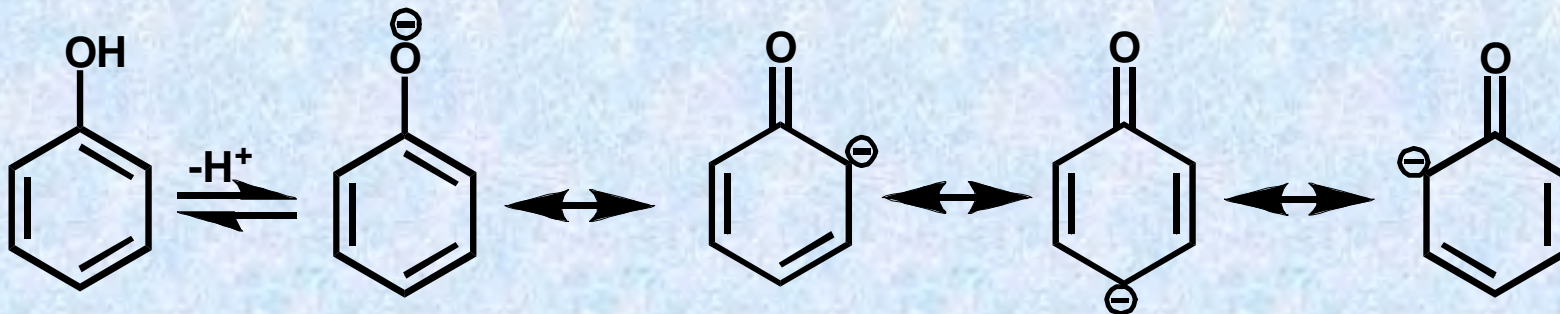


Электрофильное гидрокселирование



Свойства фенолов

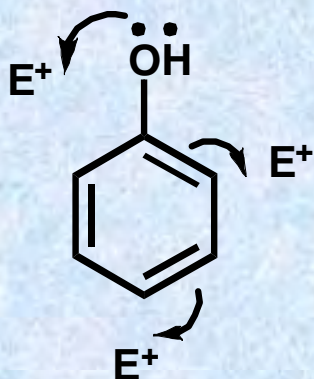
1. Повышенная кислотность (фенол - «карболовая кислота»)



делокализация заряда

Акцепторные заместители (особенно в *орто*- и *пара*-положениях) повышают устойчивость фенолят-аниона (кислотность фенола), донорные – понижают.

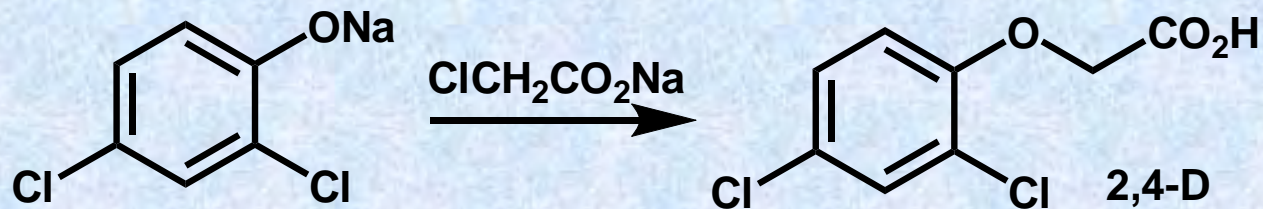
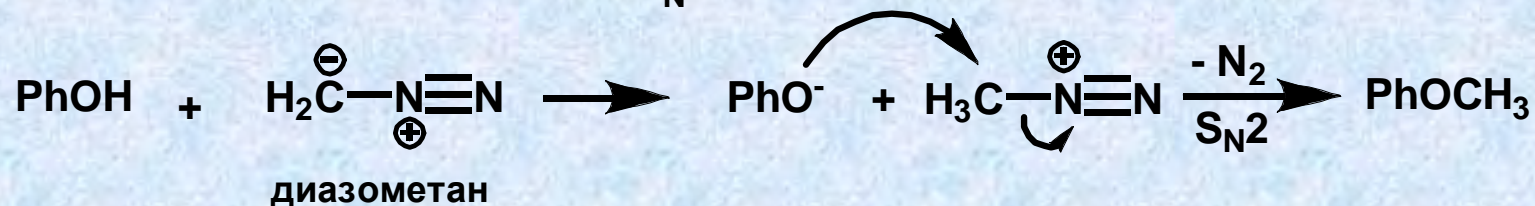
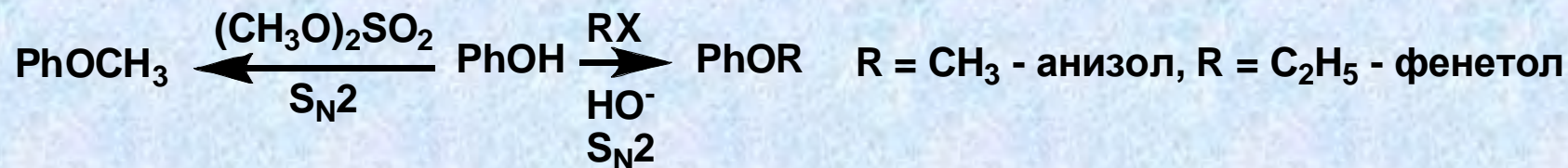
2. Реакции с электрофильными реагентами



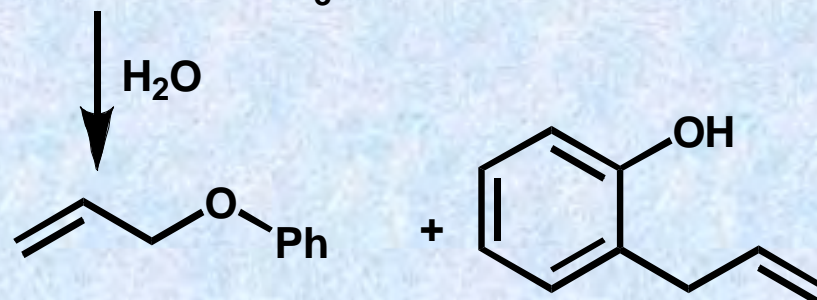
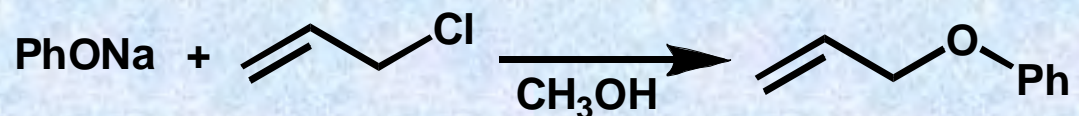
возможные направления электрофильной атаки - неподеленная пара электронов атома кислорода (всегда в первую очередь), *орто*- и *пара*-положения кольца (гидроксигруппа - ориентант первого рода, сильный донор электронов по мезомерному эффекту)

Реакции по атому кислорода (кинетический контроль)

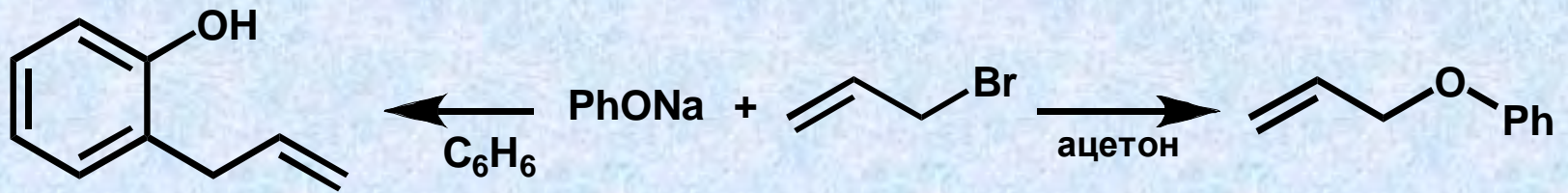
Алкилирование



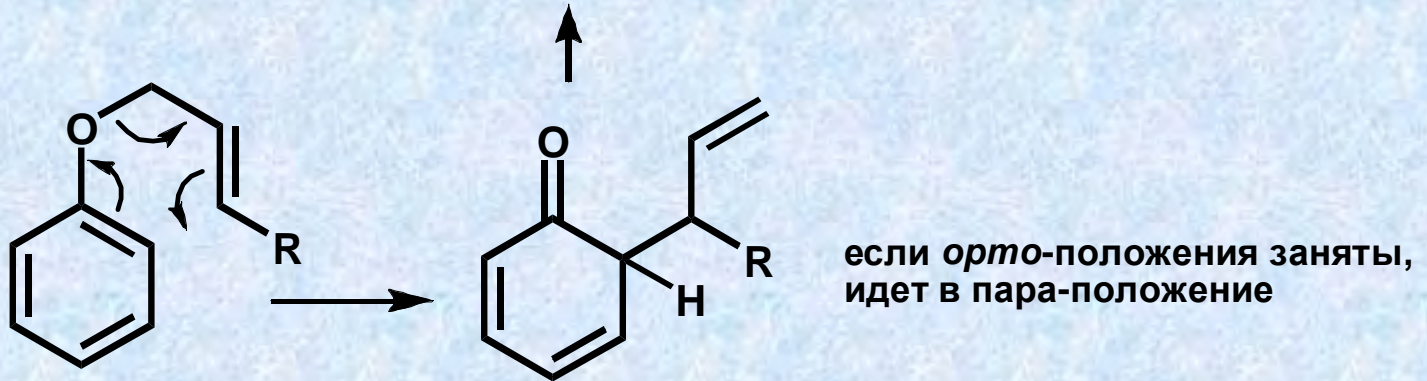
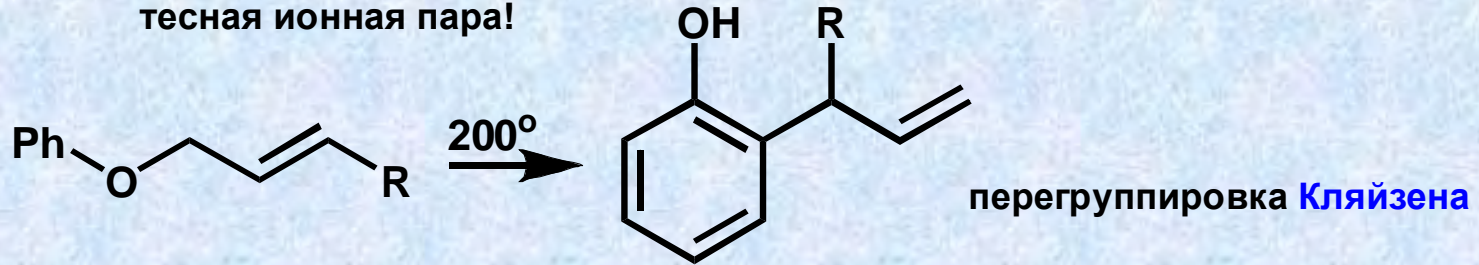
Ho!



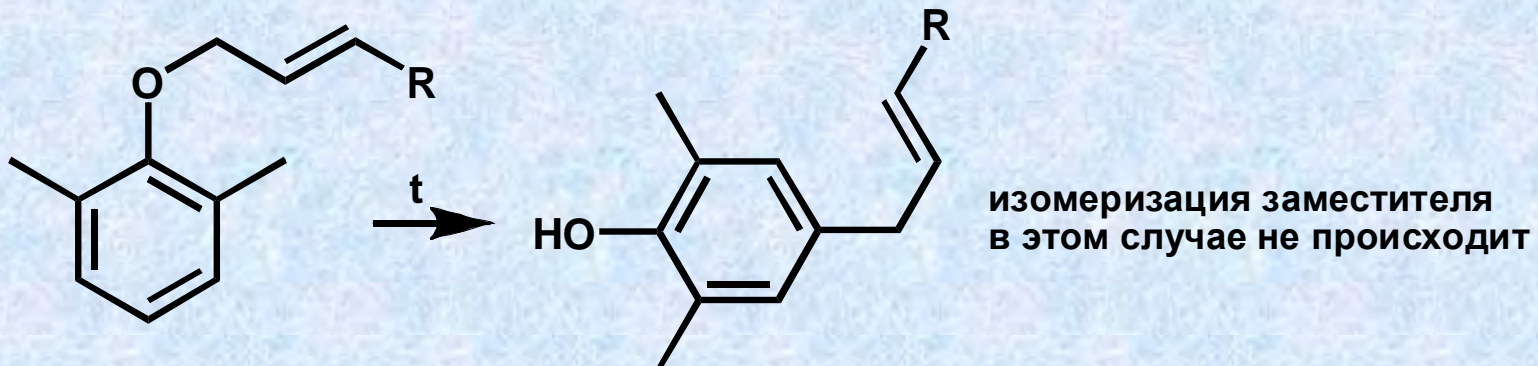
сольватация атома кислорода молекулами воды!

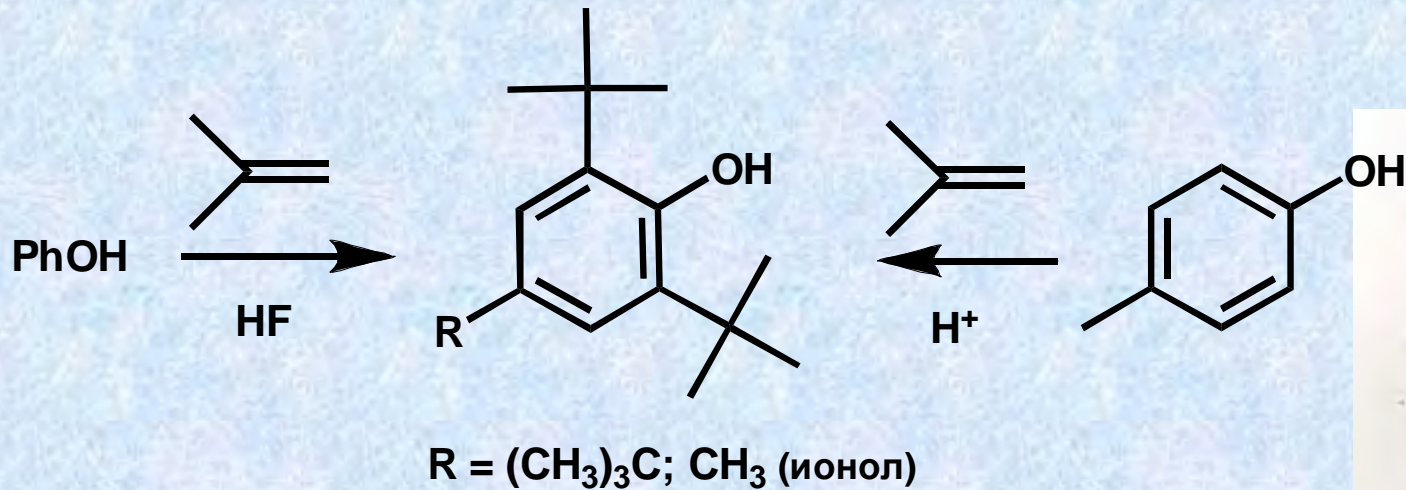
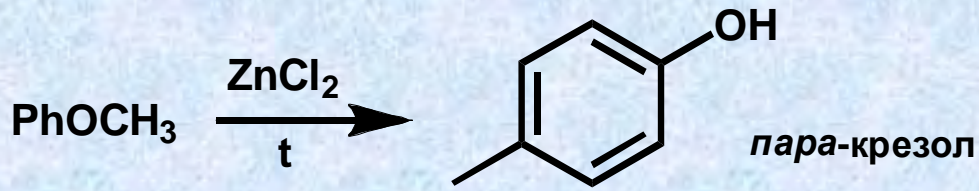


тесная ионная пара!

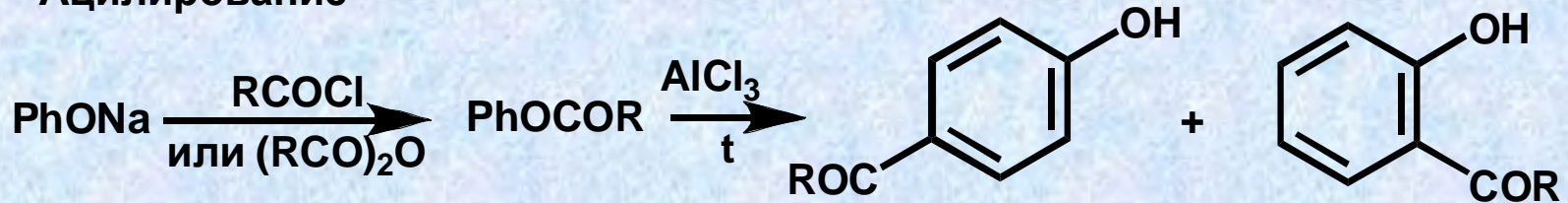


синхронный процесс

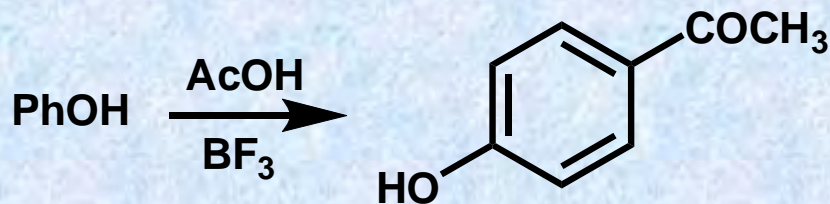


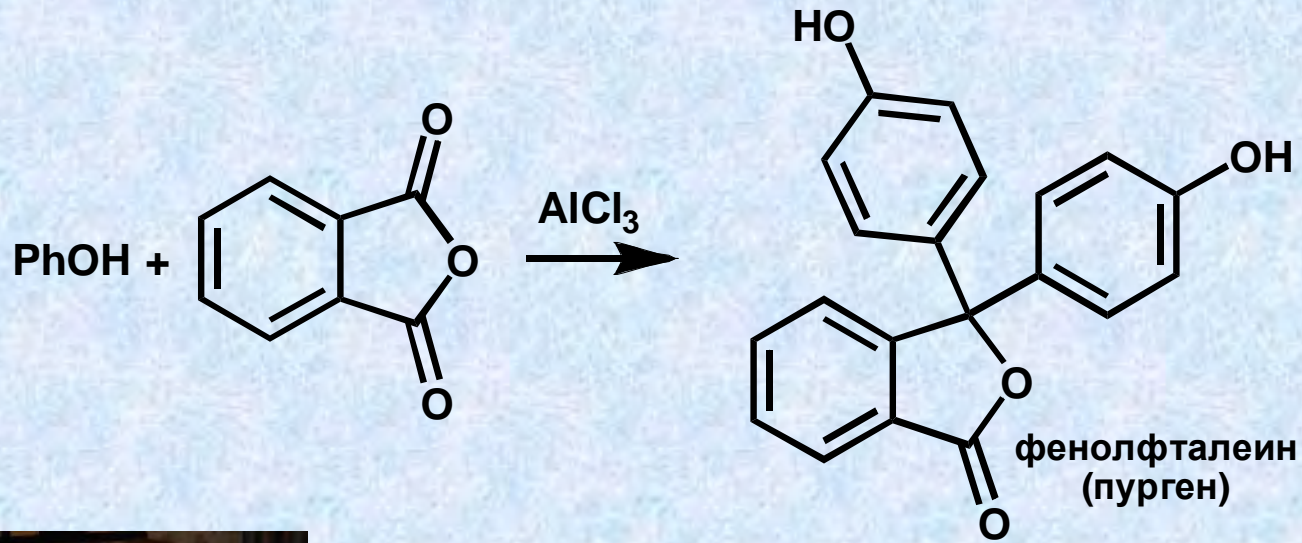


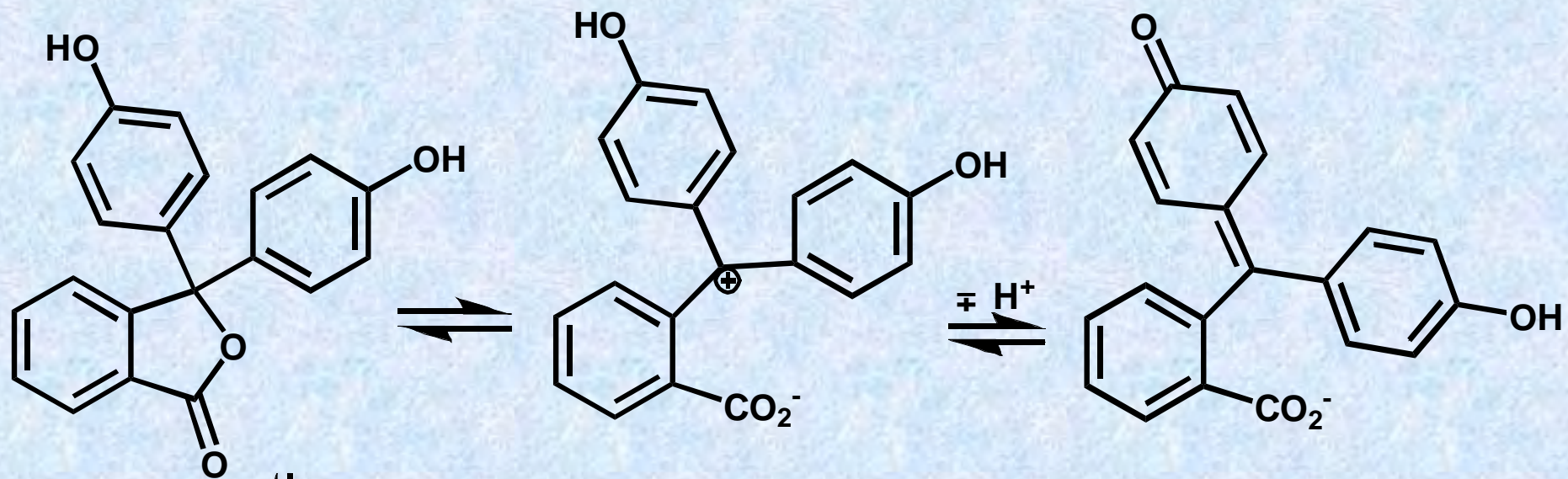
Ацилирование



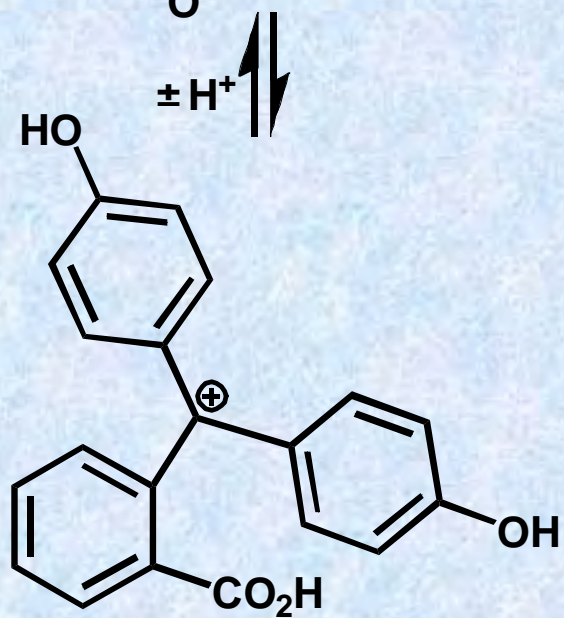
перегруппировка Фриса





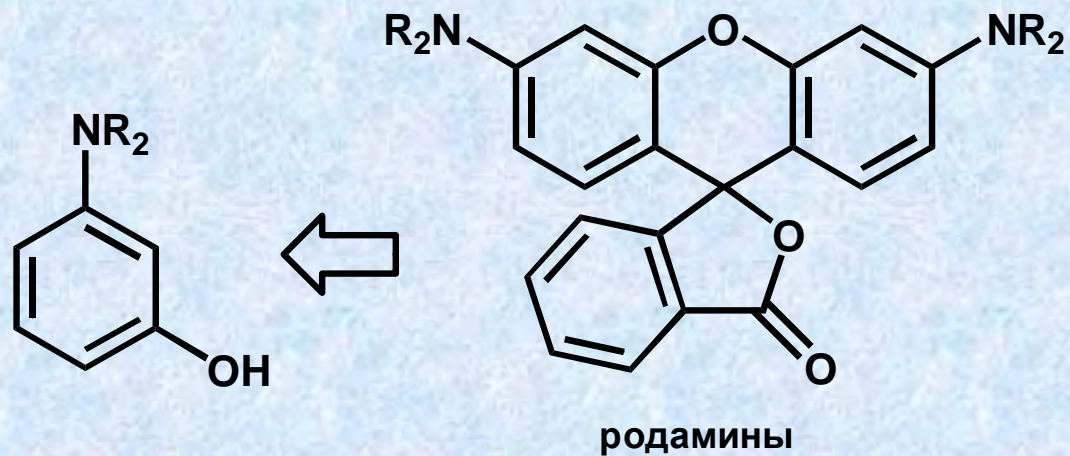
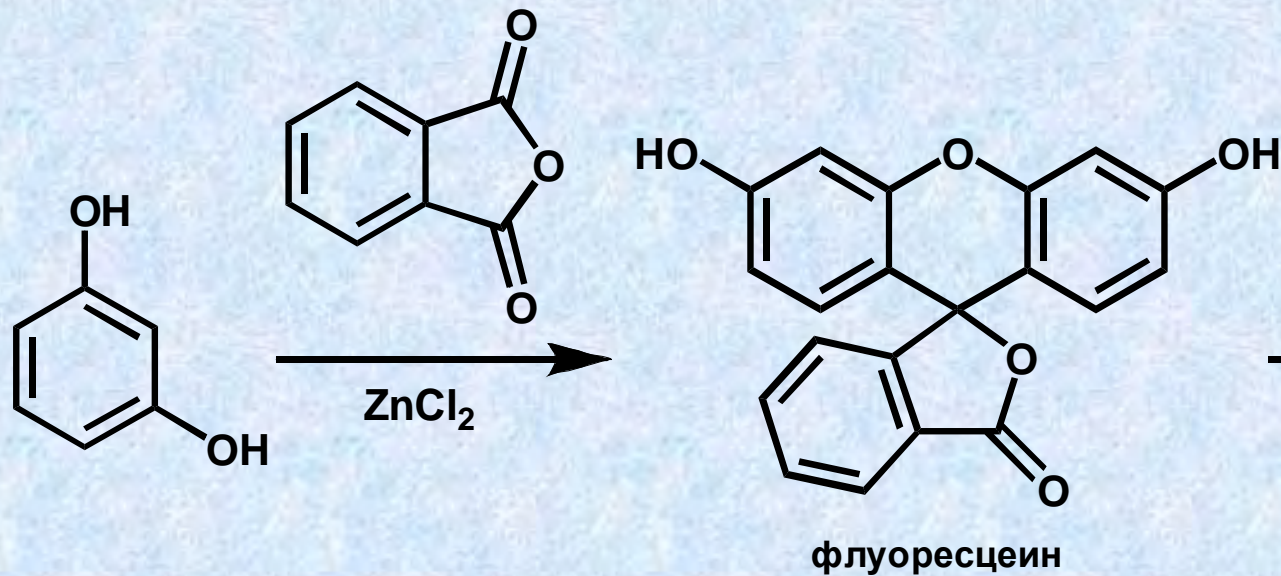


малиновый цвет

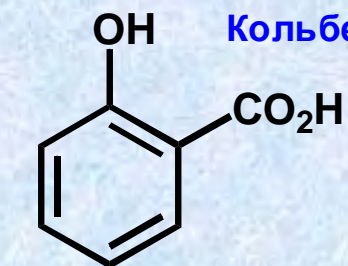
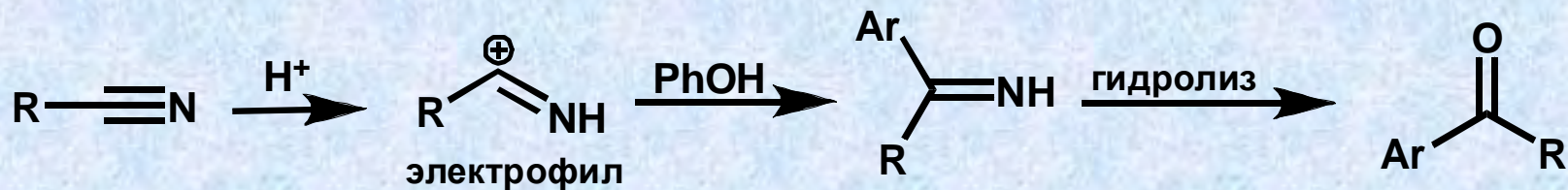
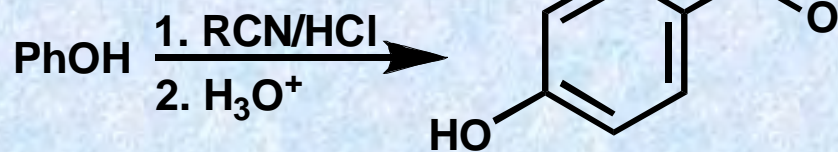


красный цвет



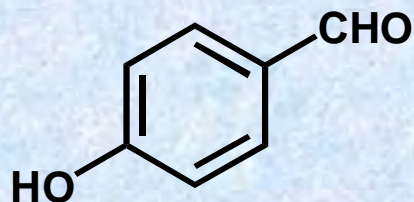
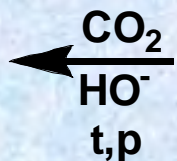


Геш



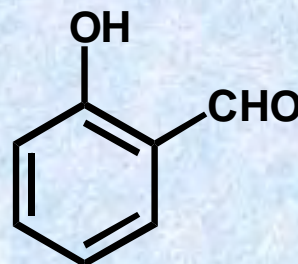
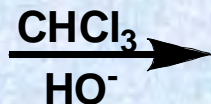
салициловая кислота

Кольбе-Шмидт

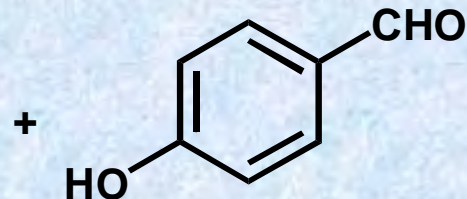


Вильсмайер-Хаак

Реймер-Тиман

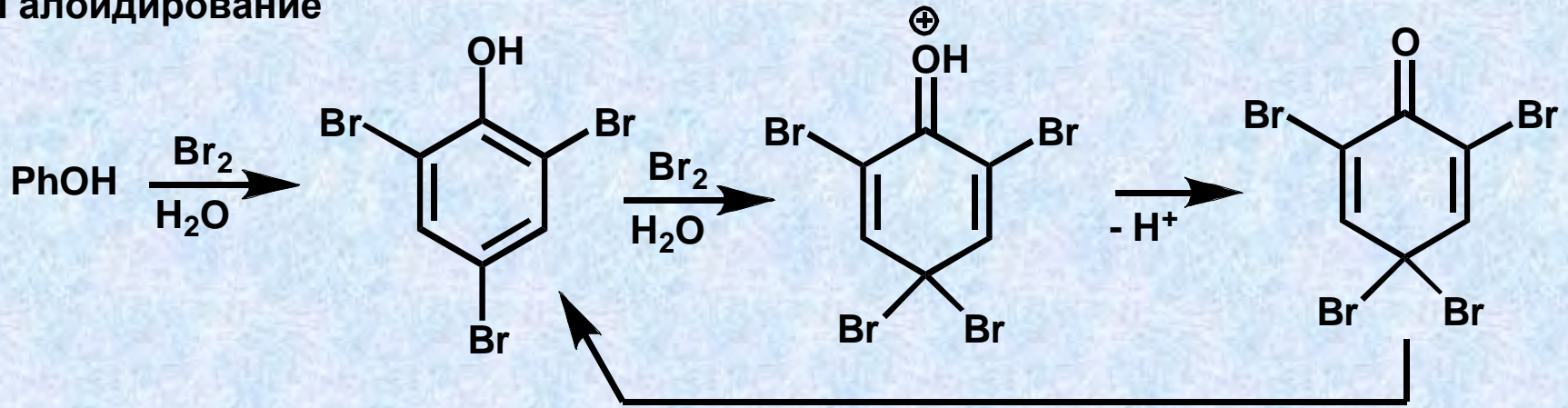


20%

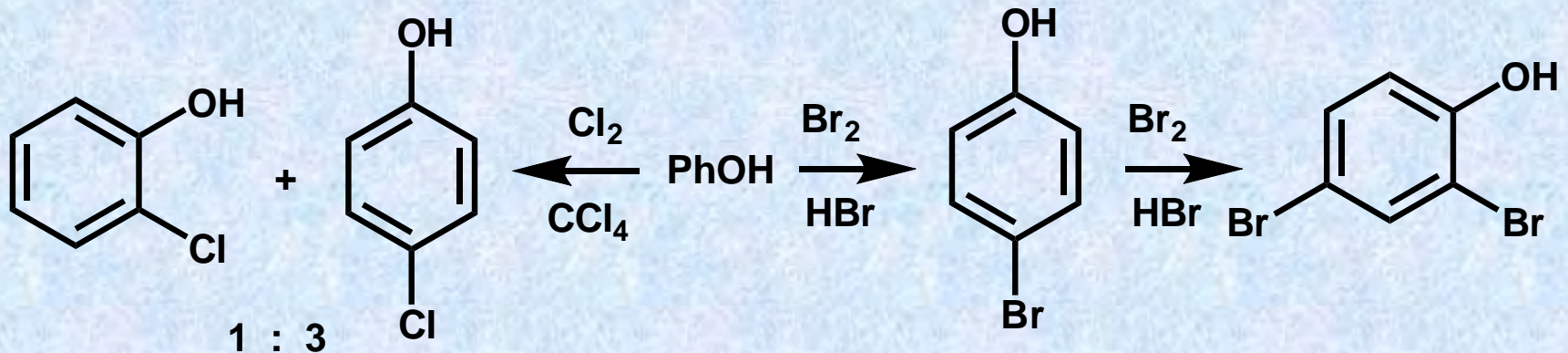
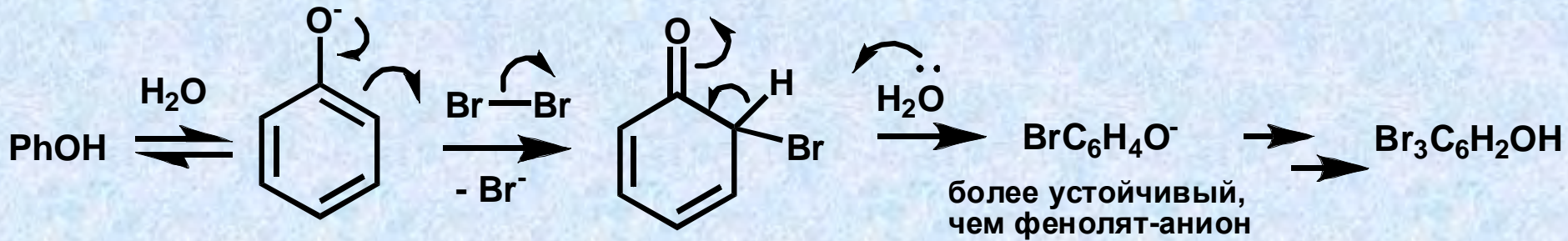


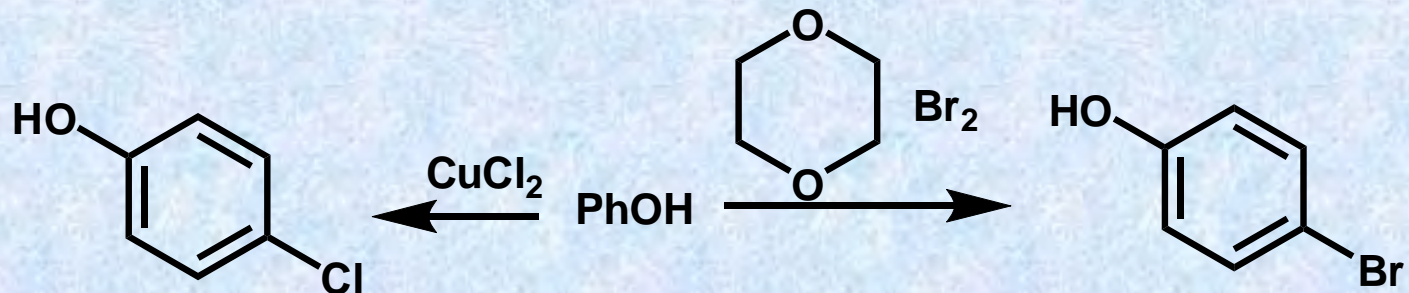
10%

Галоидирование

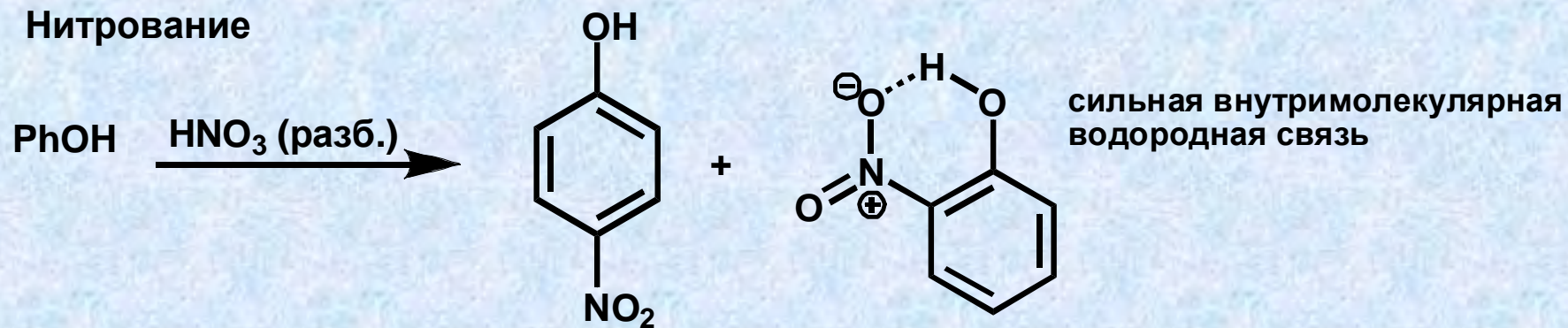


хлорирование - аналогично

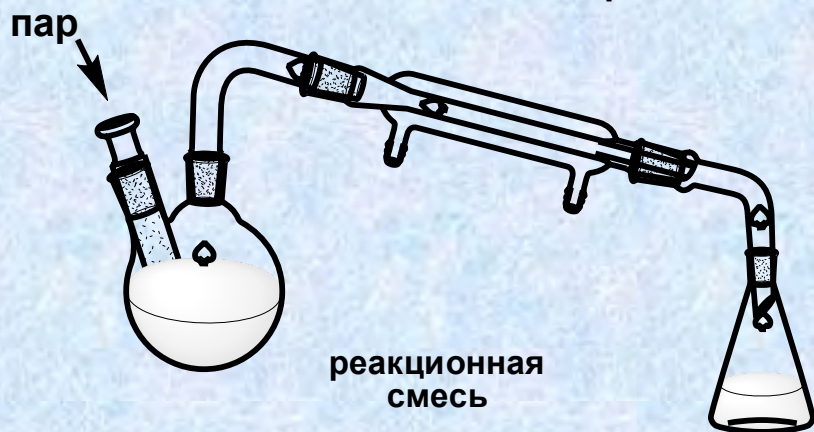
[Br⁺]тетрабромфенол -
бромлирующий реагент

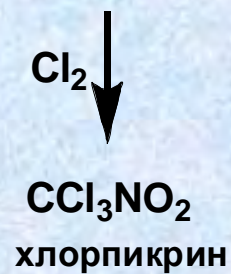
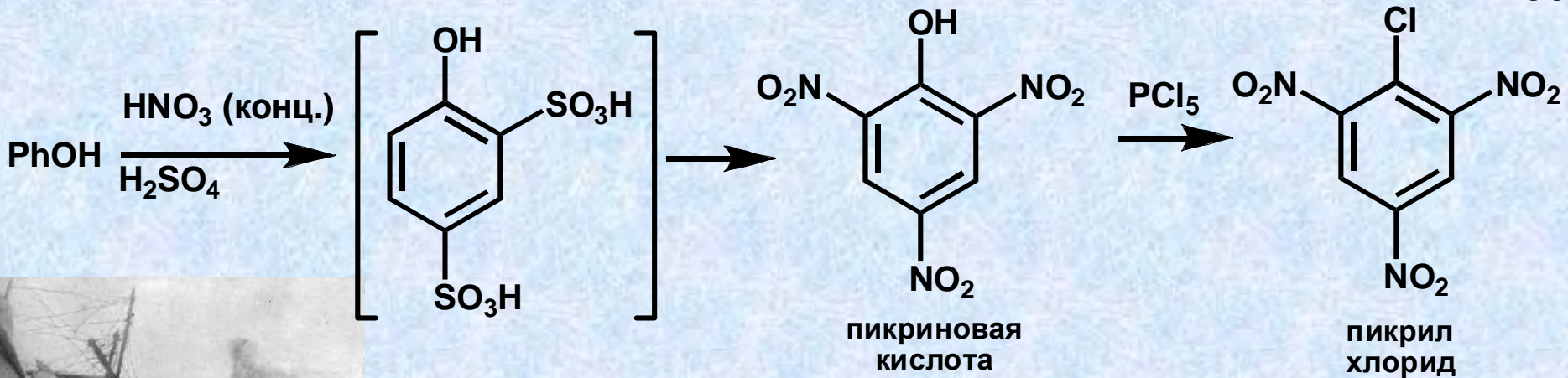


Нитрование

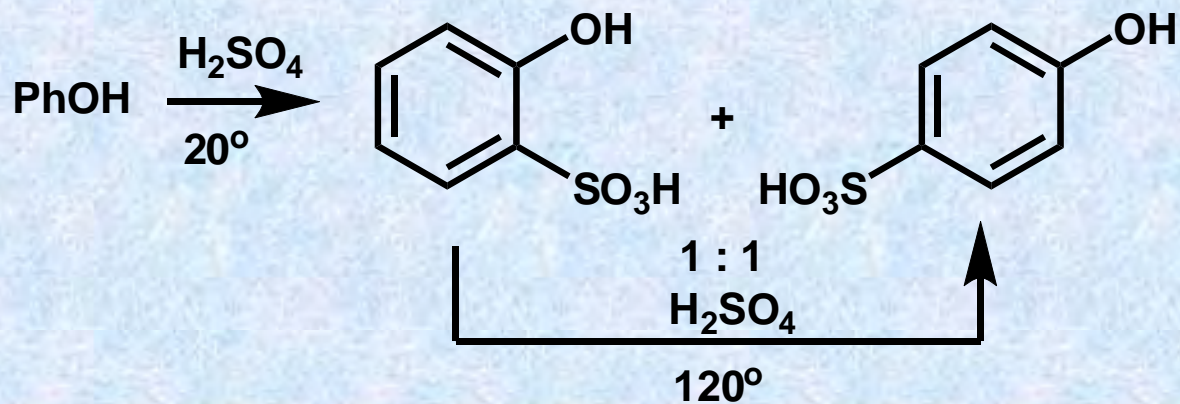


разделение перегонкой с водяным паром

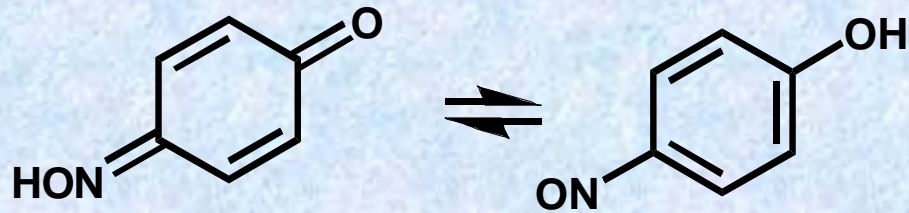
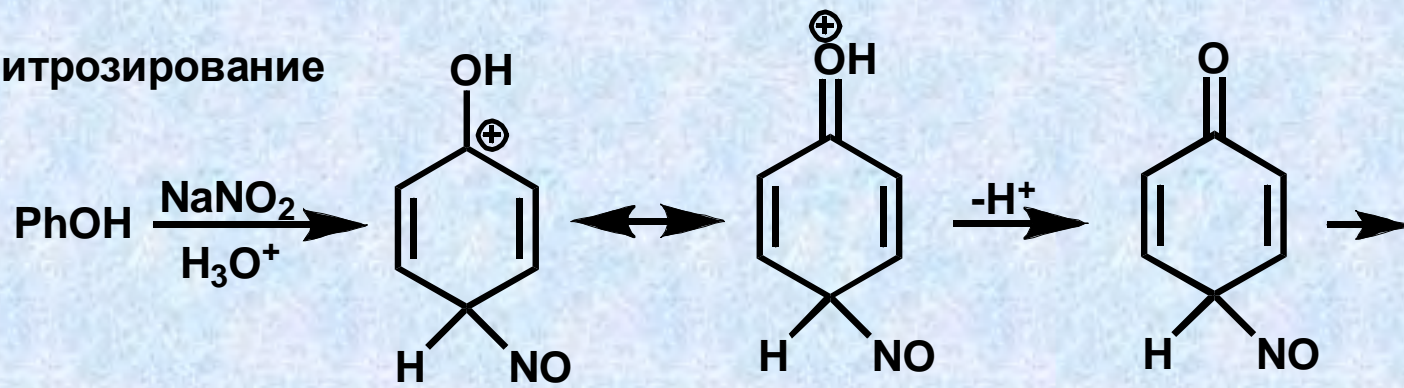




Сульфирование

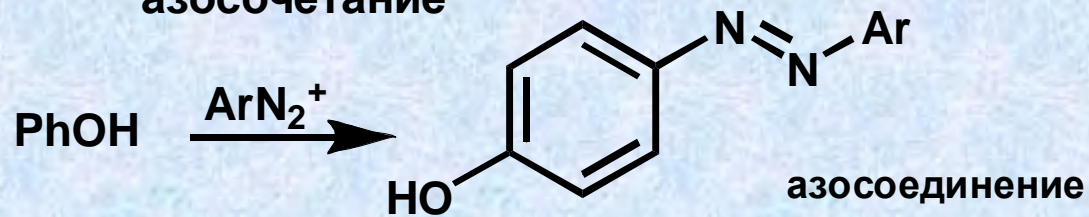


нитрозирование

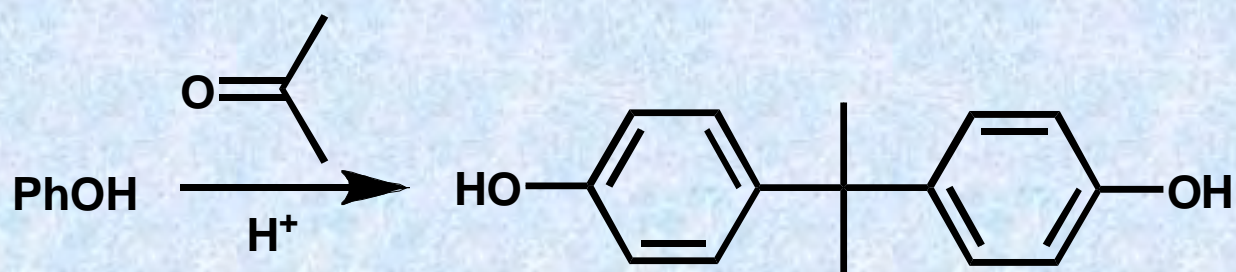


нитрозофенол

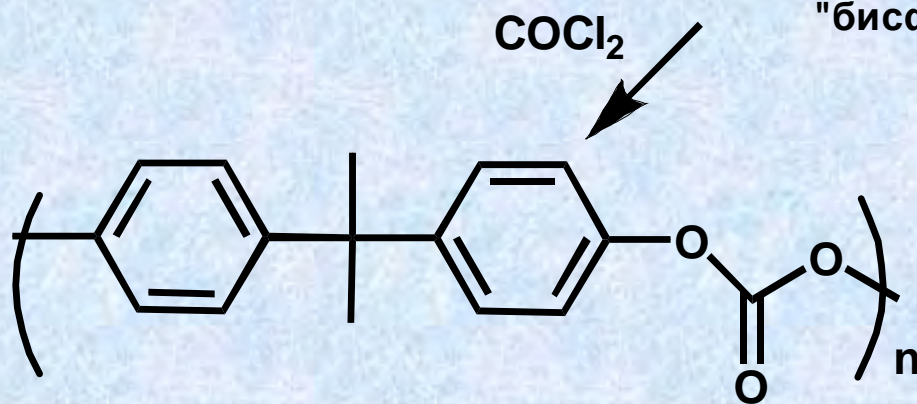
азосочетание



азосоединение

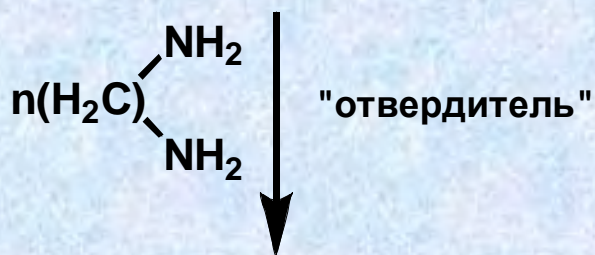
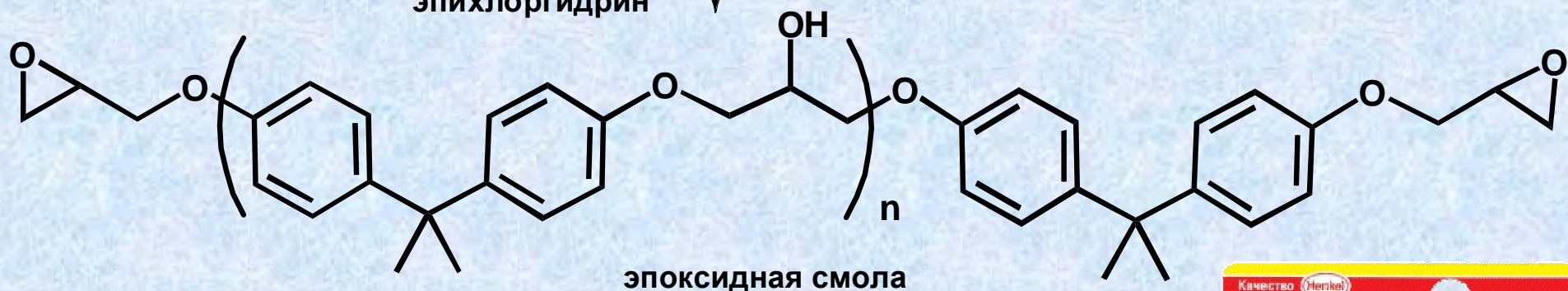
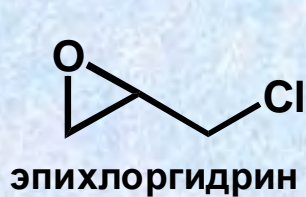


"бисфенол"



"поликарбонат"

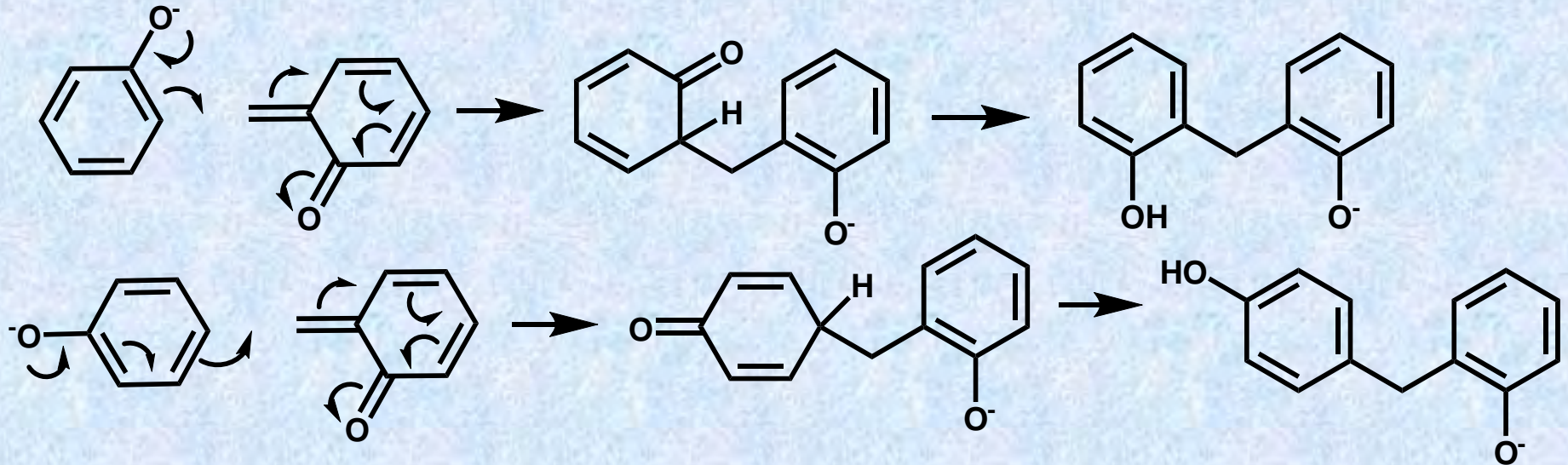
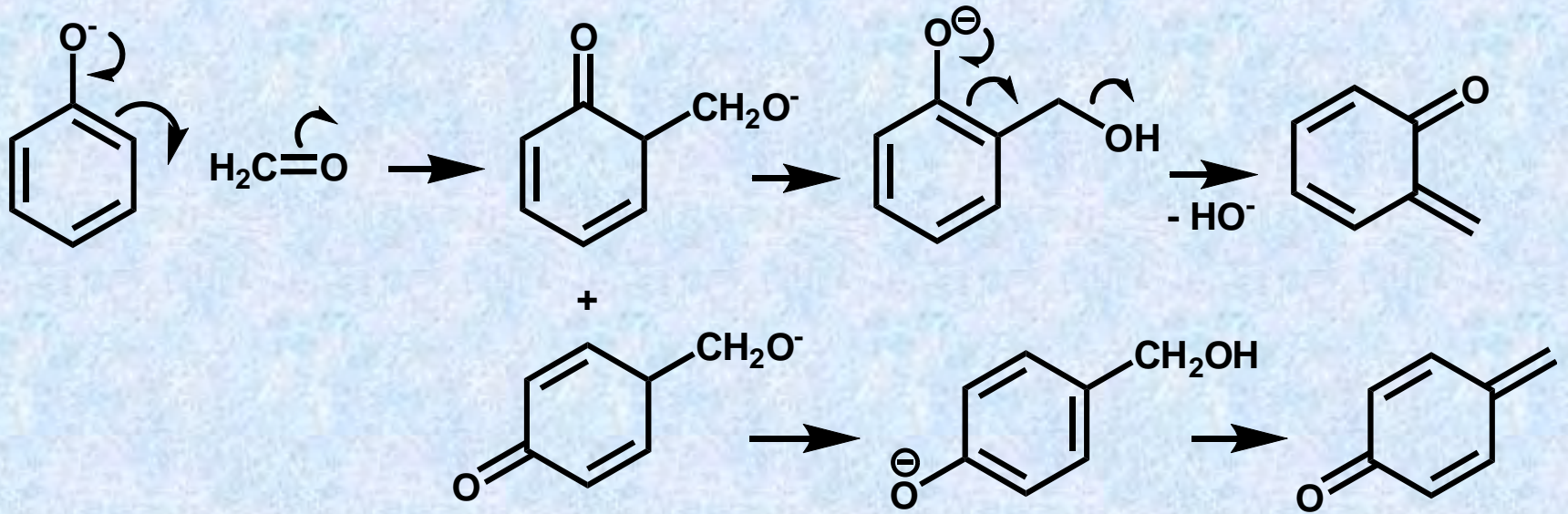


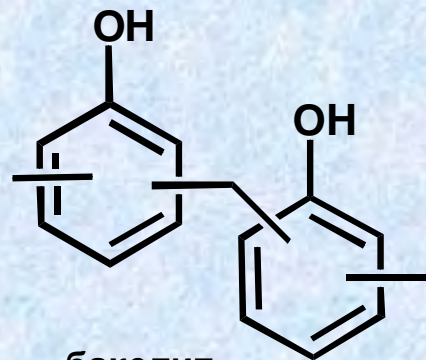
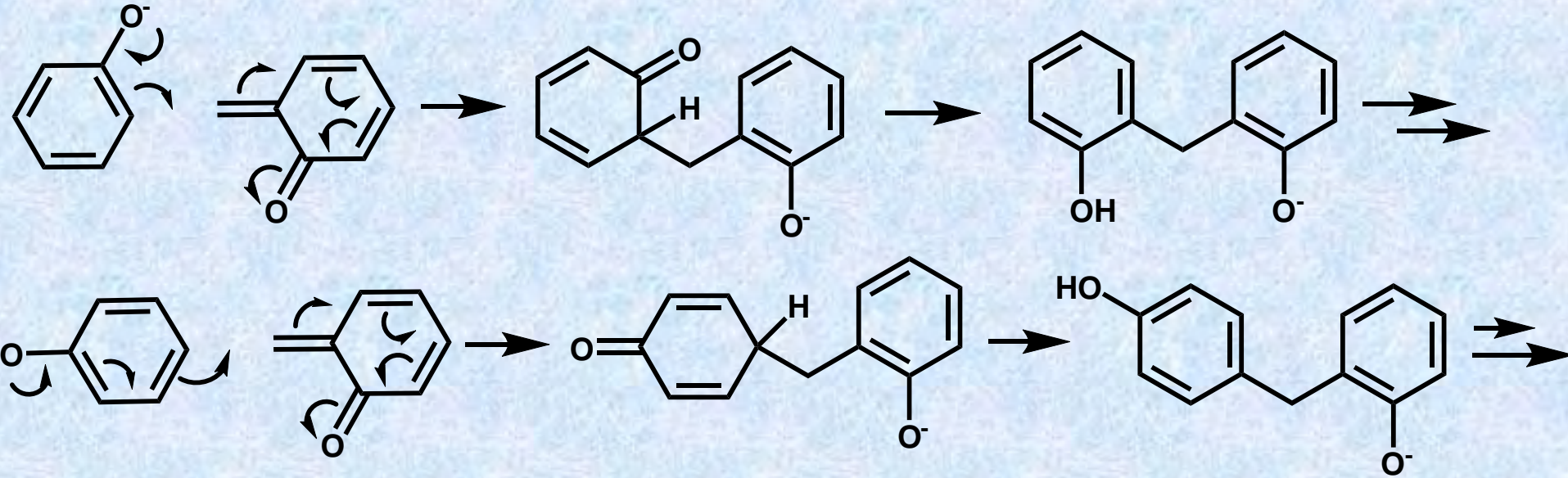


каркасный полимер

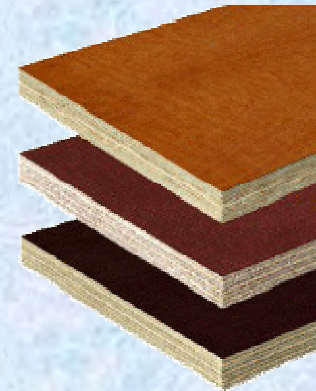


Фенолформальдегидные смолы

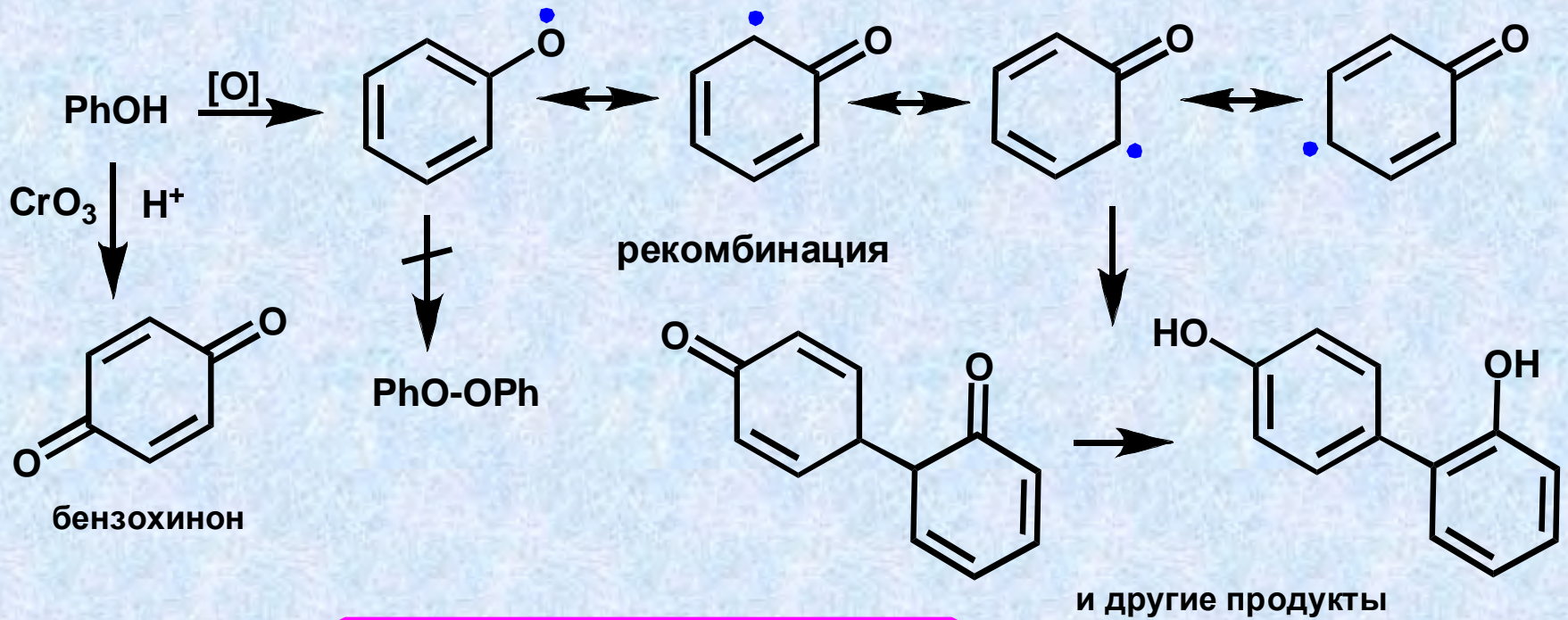




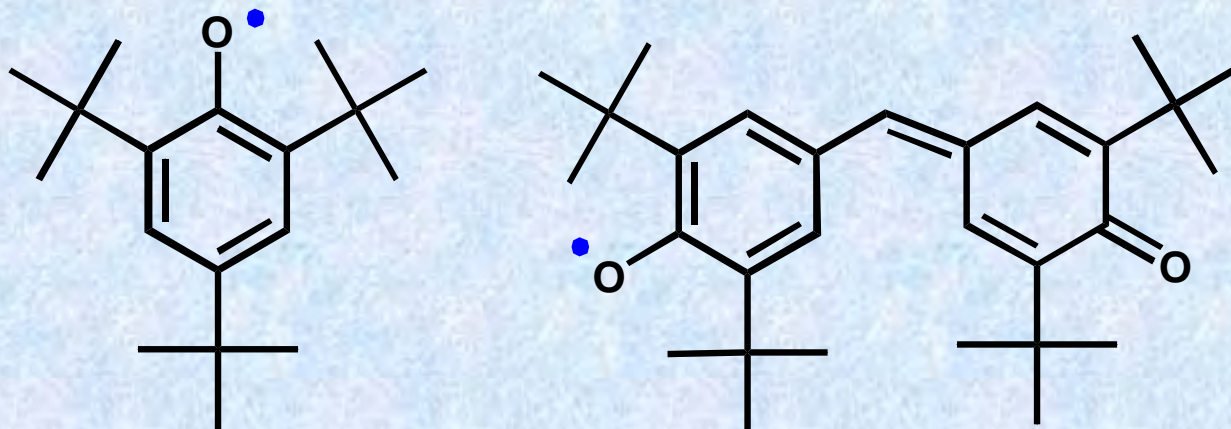
бакелит



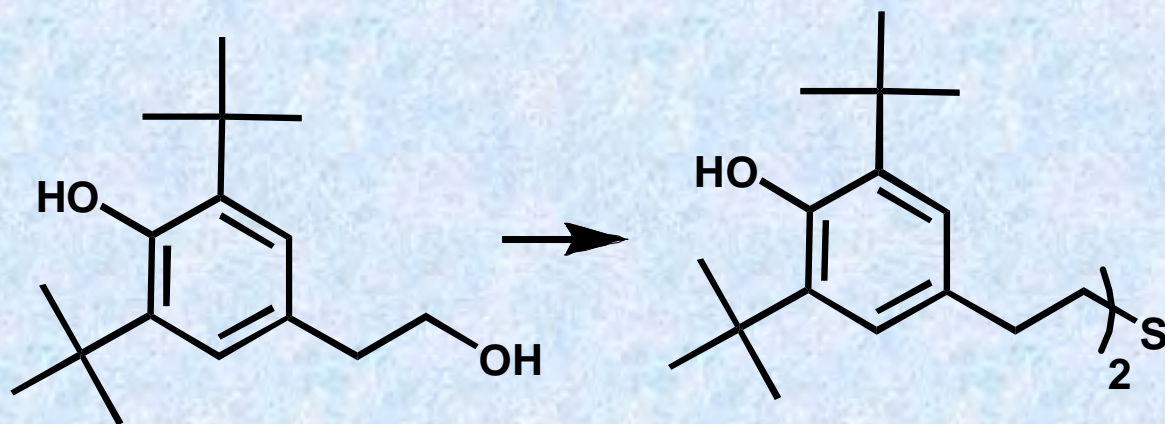
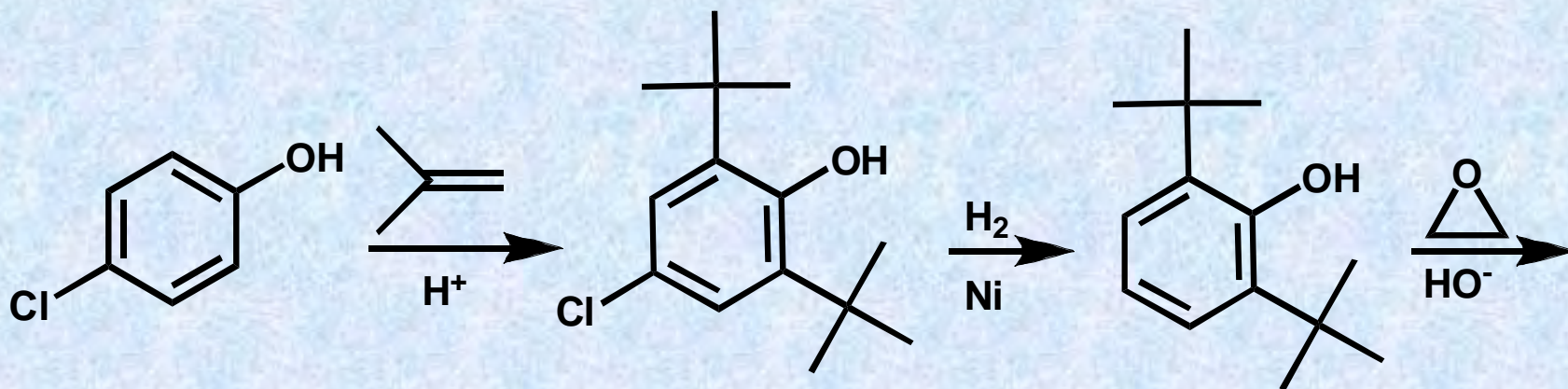
Окисление и восстановление



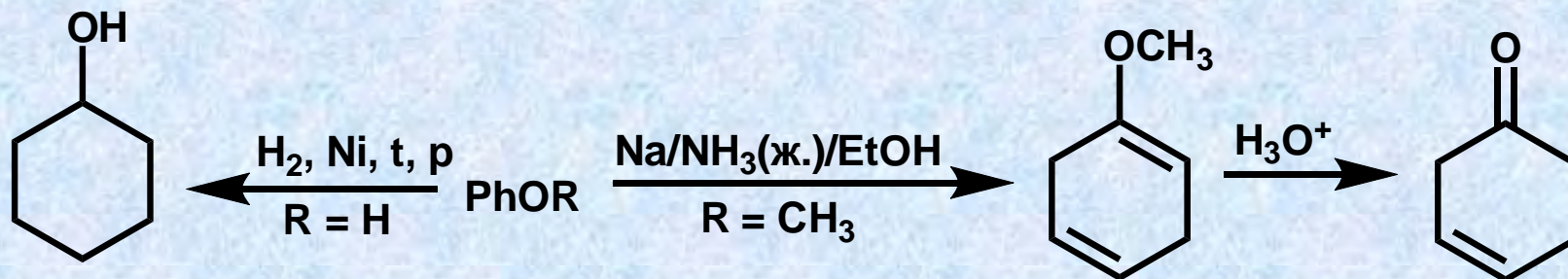
стабильные феноксильные радикалы



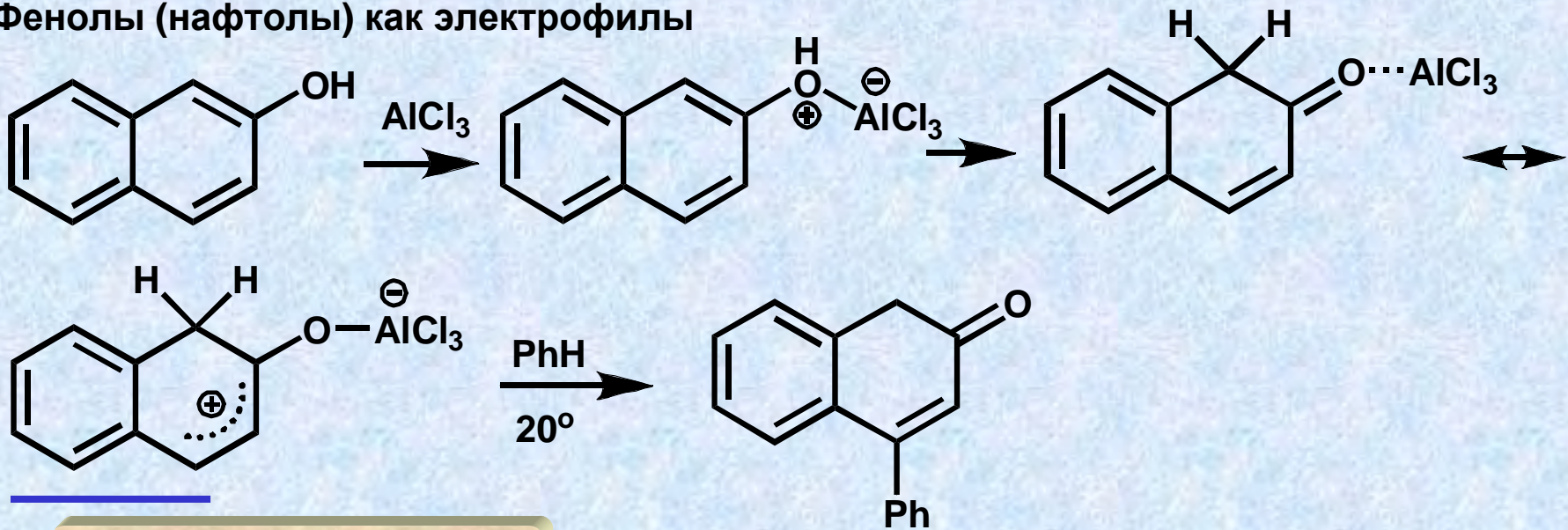
гальвиноксил



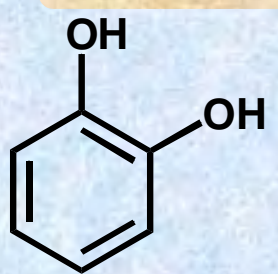
СО-3 (НИОХ СО РАН)
("тиофан")



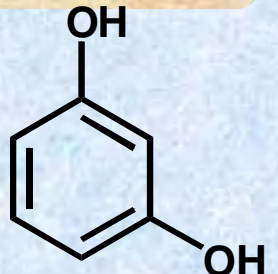
Фенолы (нафтолы) как электрофилы



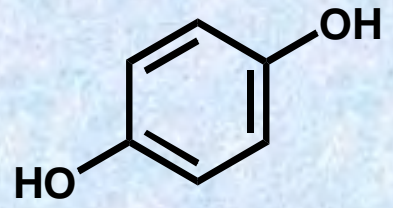
Многоатомные фенолы



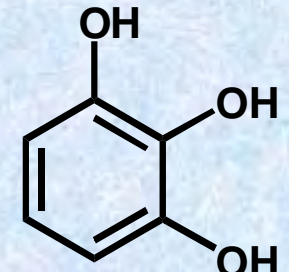
пирокатехин



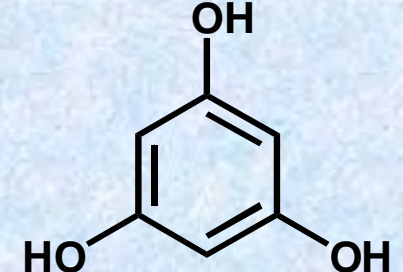
резорцин



гидрохинон



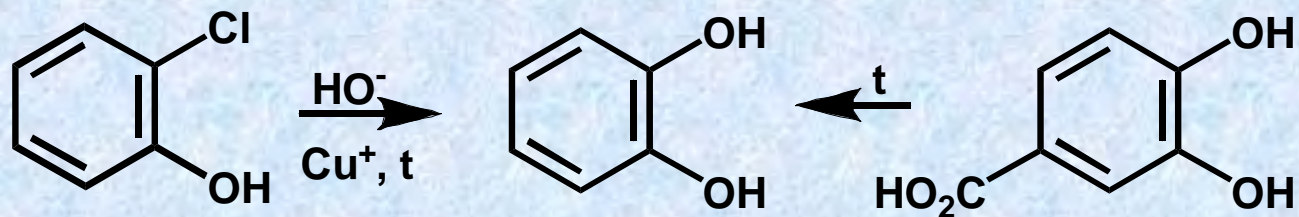
пирогаллол



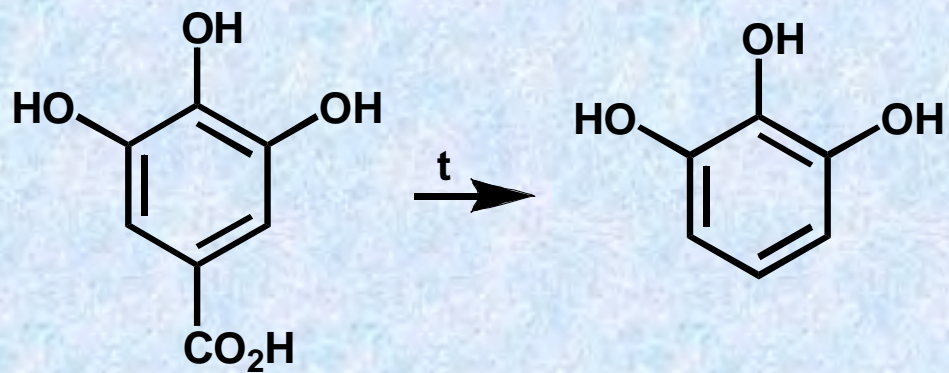
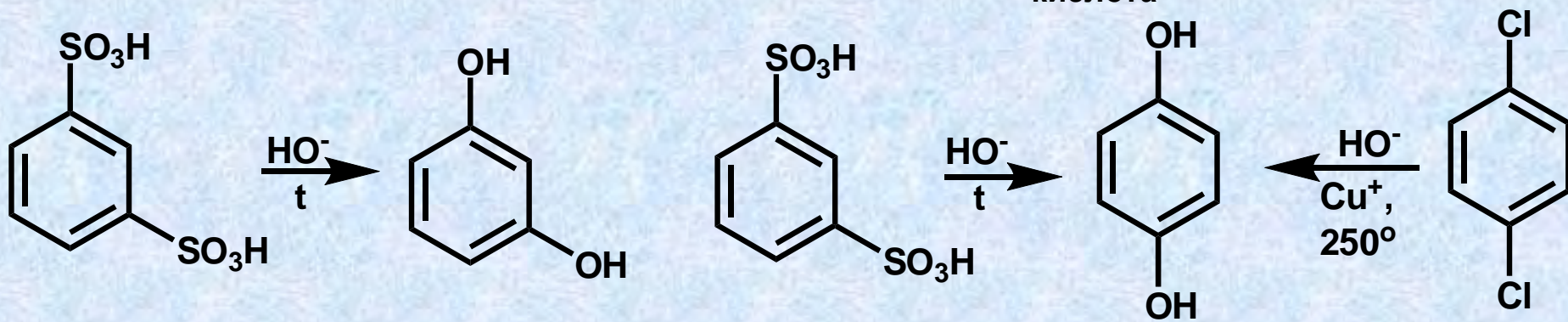
флороглюцин



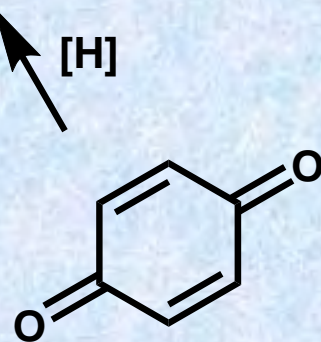
Синтез

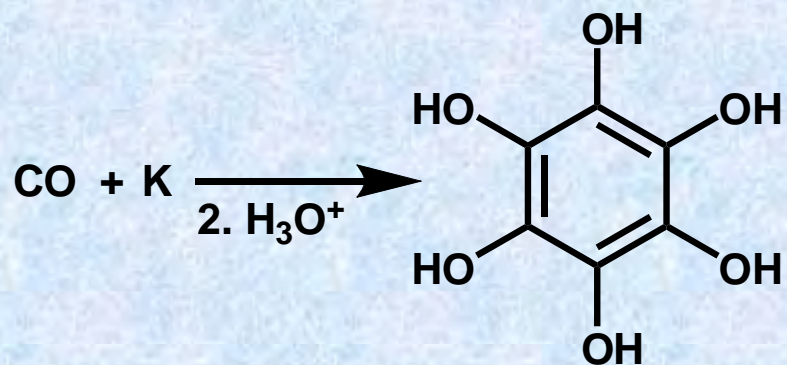
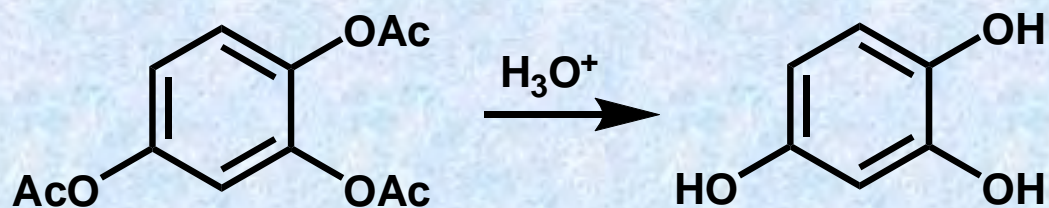
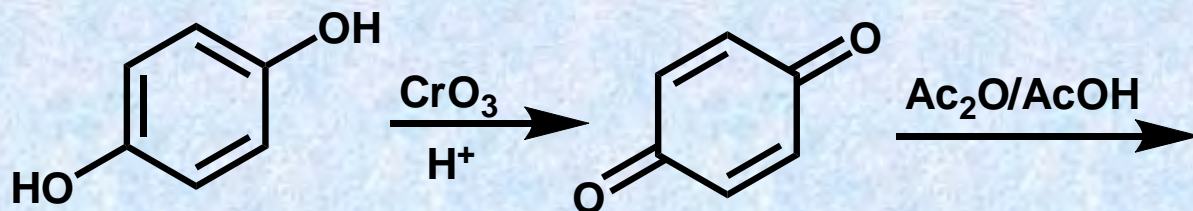
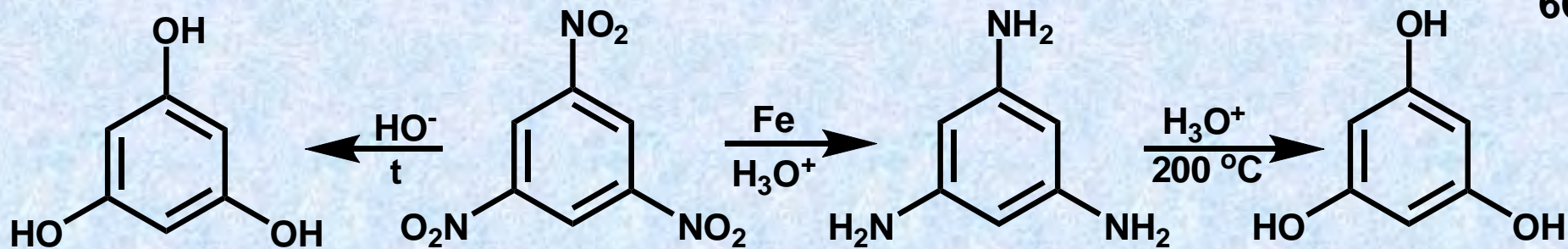


протокатеховая
кислота



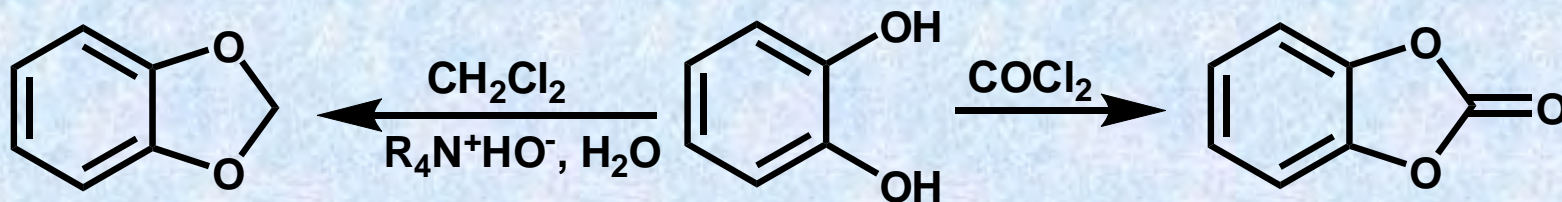
галловая кислота



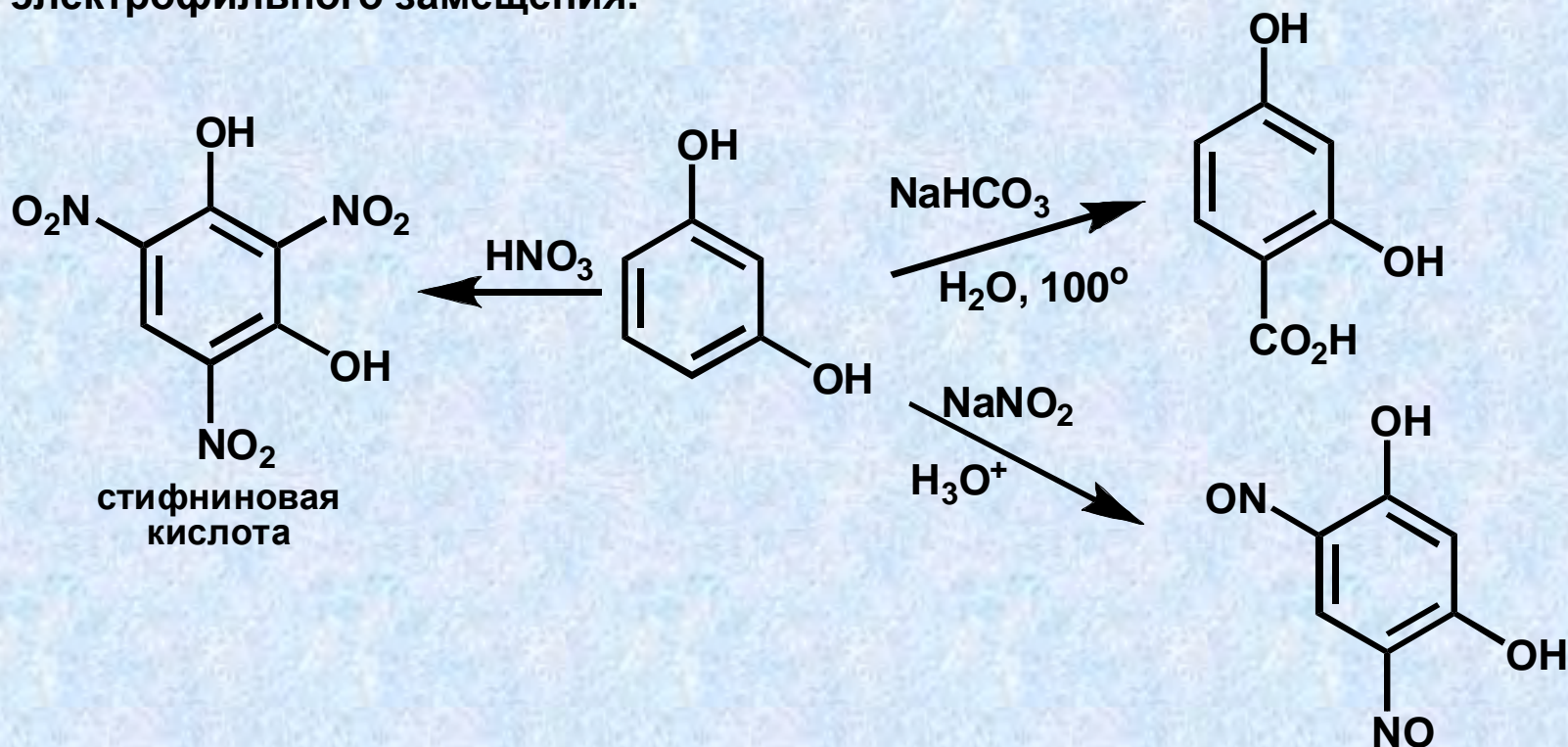


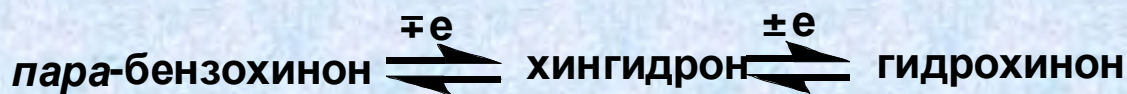
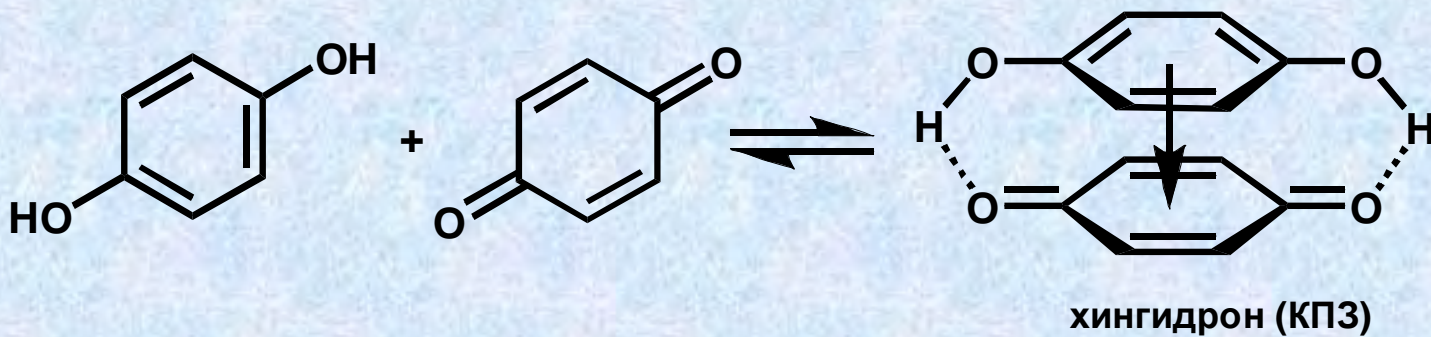
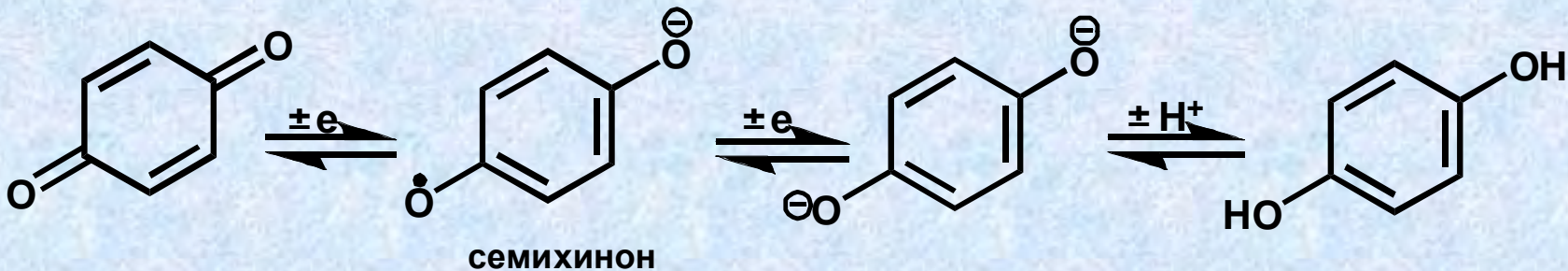
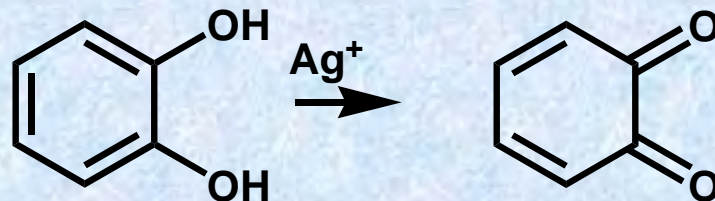
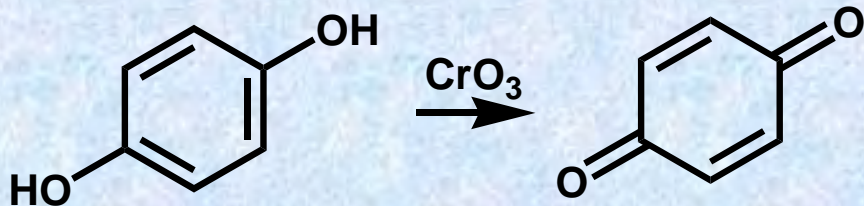
Свойства

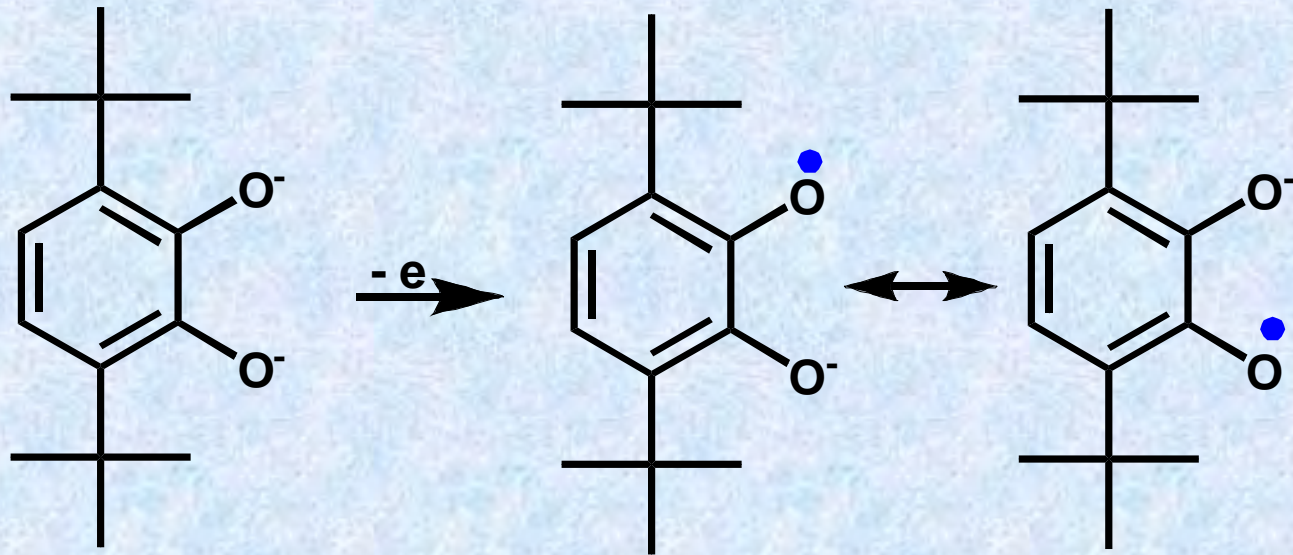
Атака электрофила в первую очередь по атому кислорода!



Исключительно легко происходят реакции ароматического электрофильного замещения.

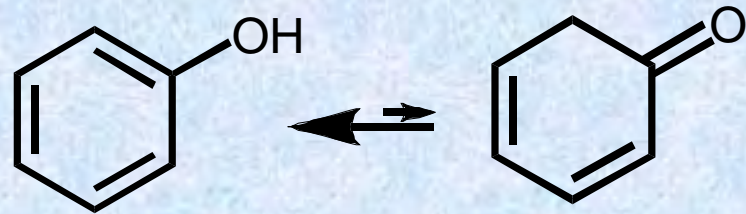


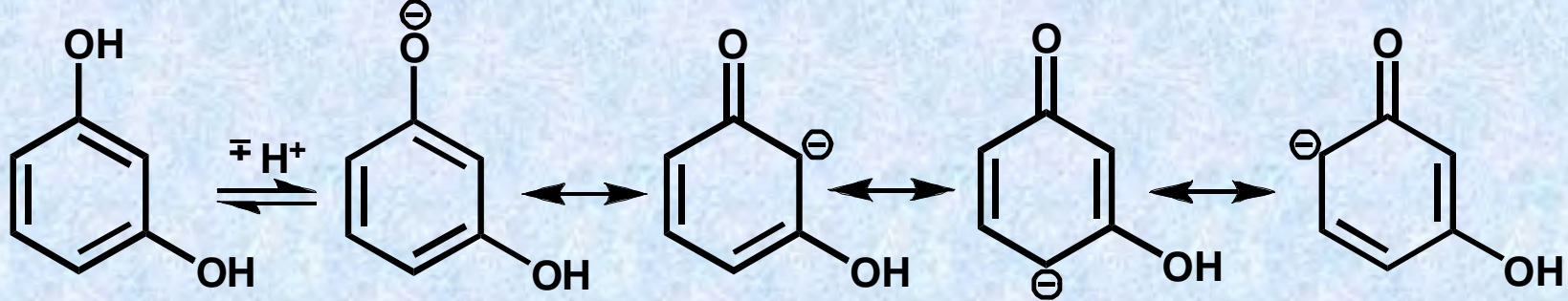




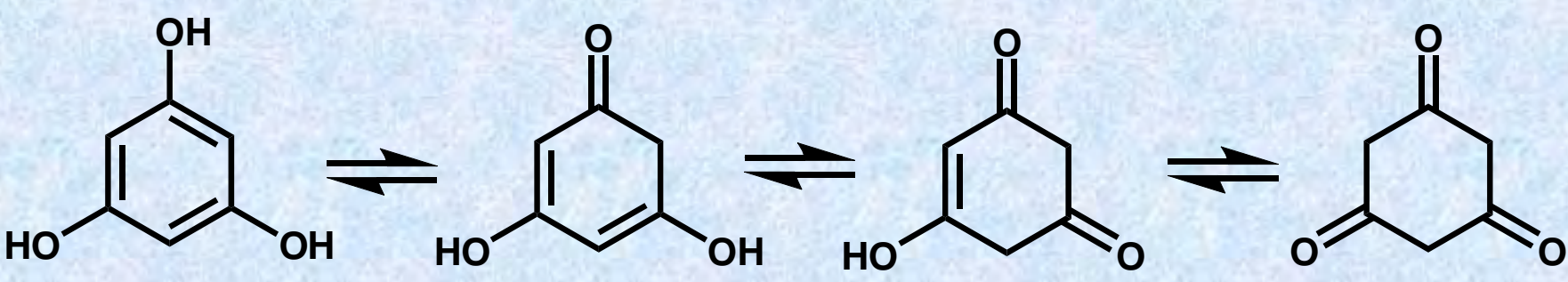
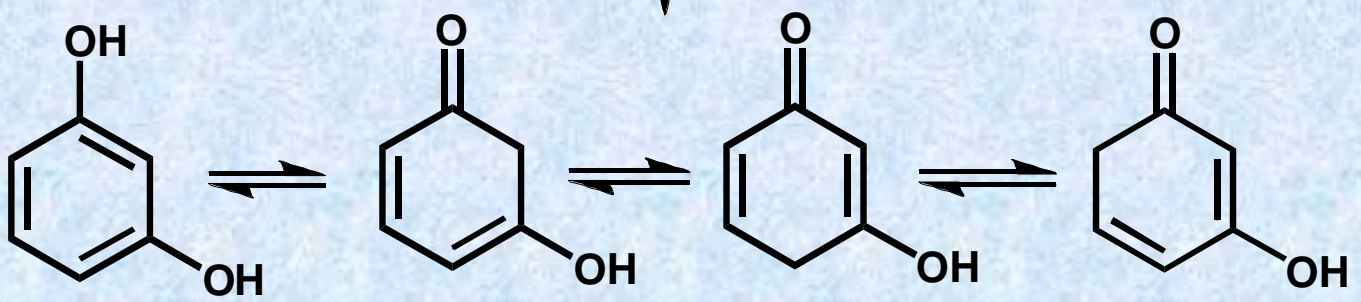
стабильный
анион-радикал

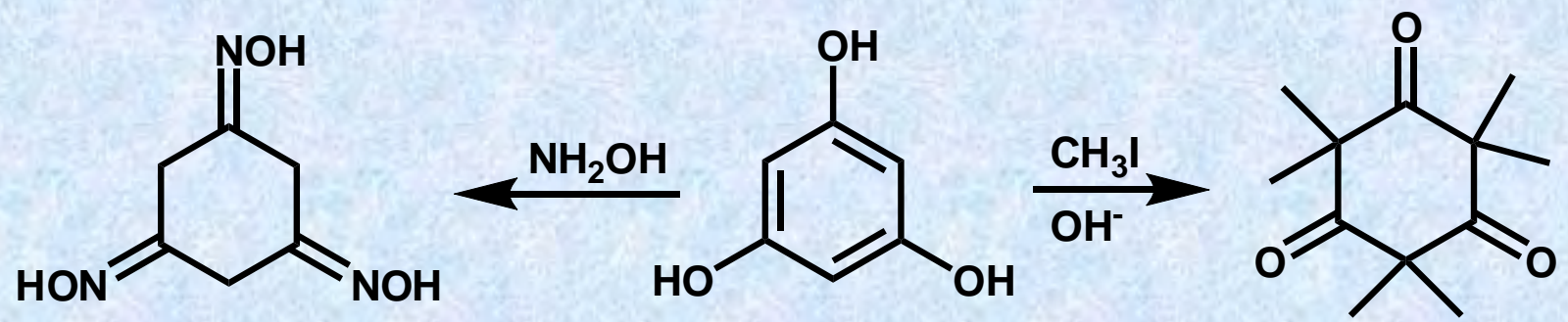
Таутомерные равновесия



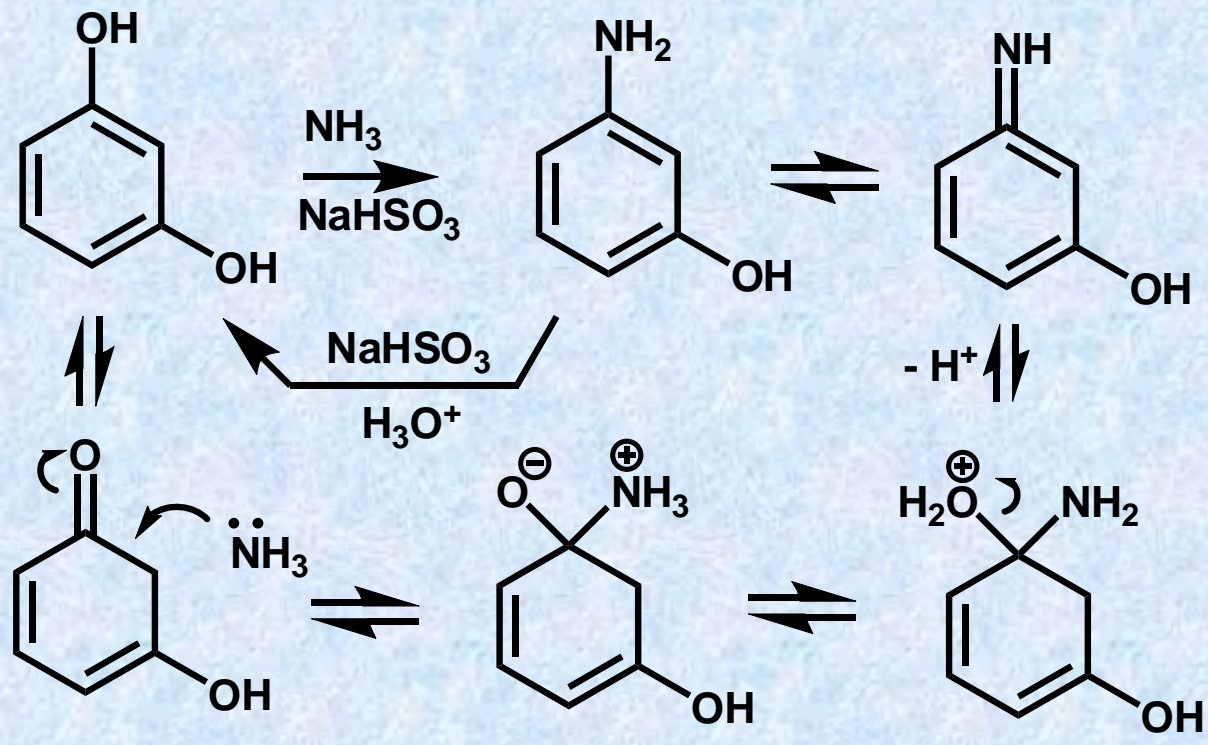


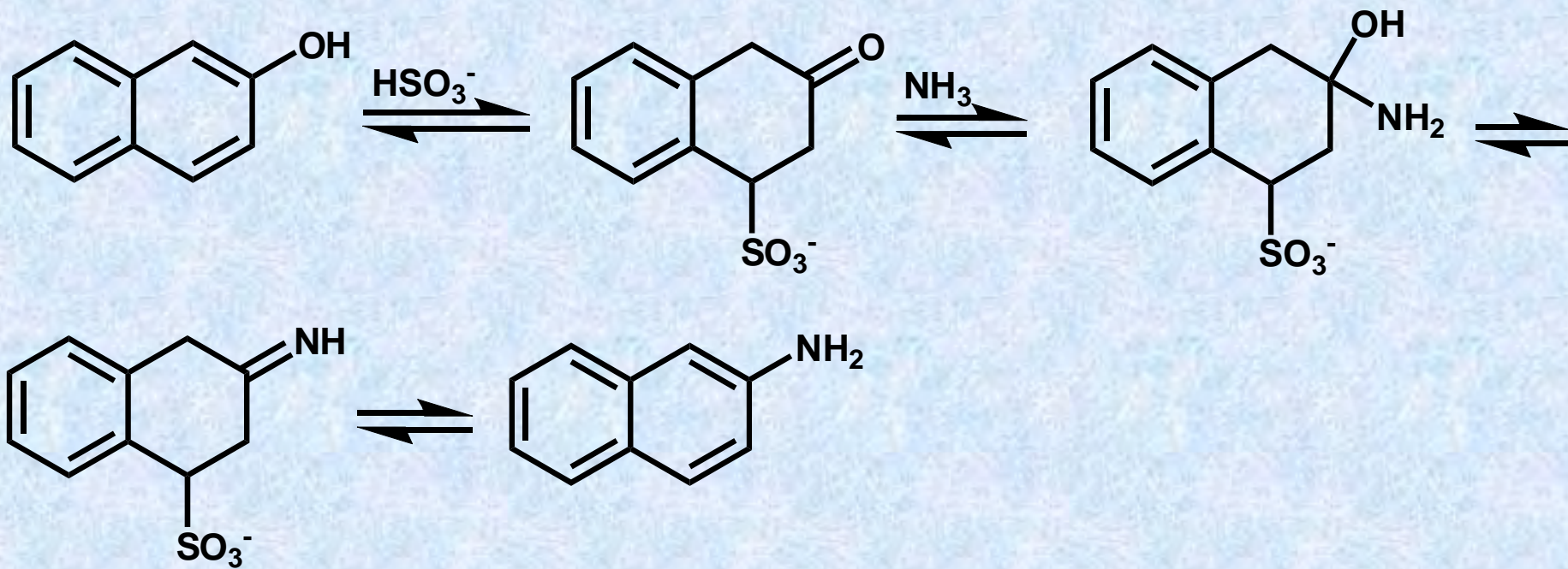
H^+
атака по атому кислорода атака по атому углерода

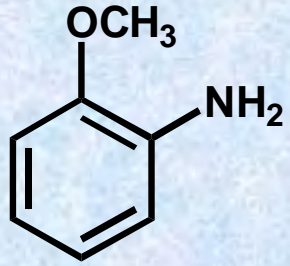




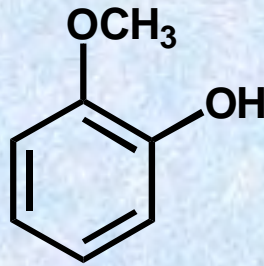
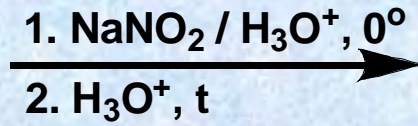
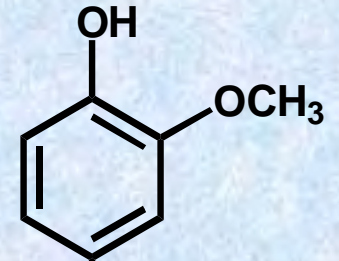
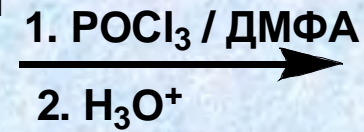
Реакция Бухерера



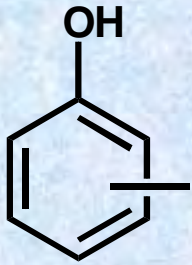




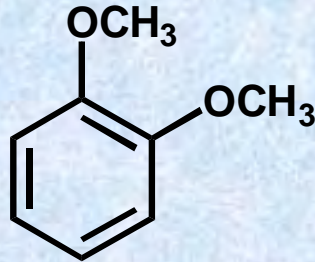
о-анизидин

гваякол
("копильная жидкость")

ванилин



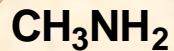
крезолы ("креозот")



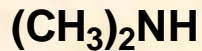
вератрол



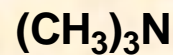
Амины



метиламин
(первичный амин)

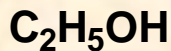
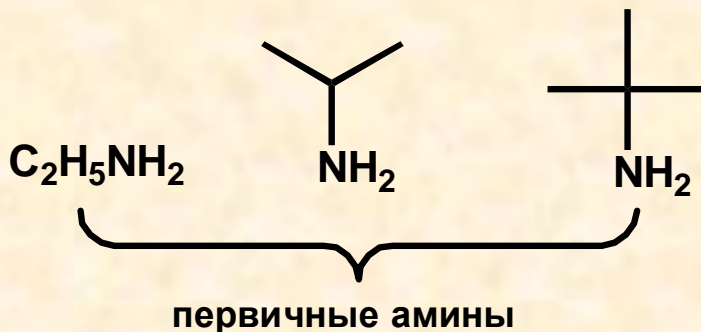


диметиламин
(вторичный амин)

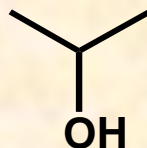


триметиламин
(третичный амин)

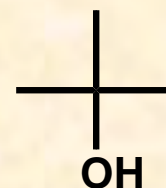
сравни!



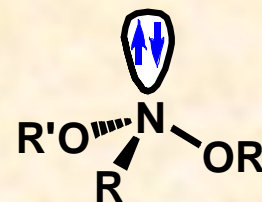
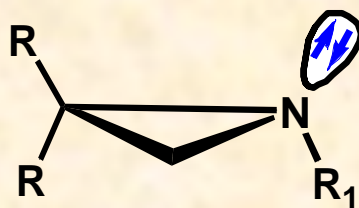
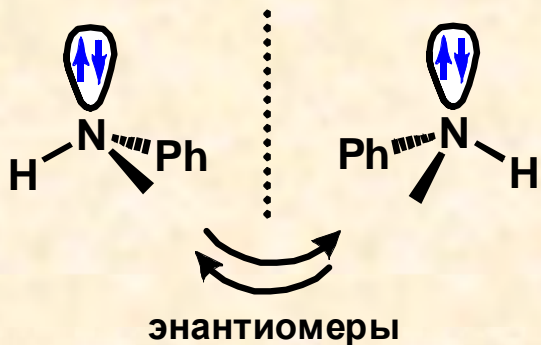
этанол
(первичный спирт)



пропанол-2
(вторичный спирт)



2,2-диметилпропанол
(третичный спирт)



инверсия затруднена ($E_{\text{акт.}} \sim 20$ ккал.моль)

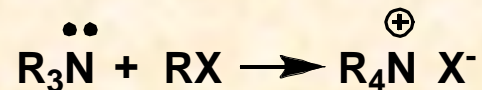
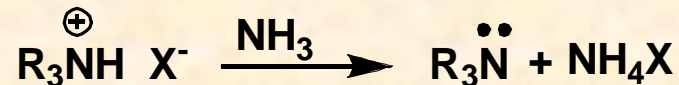
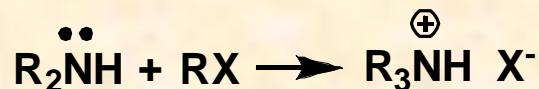
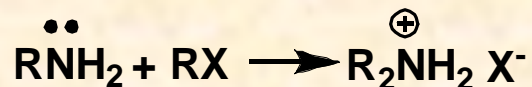
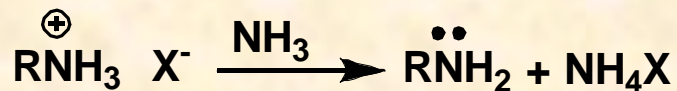
Алифатические амины

Методы получения

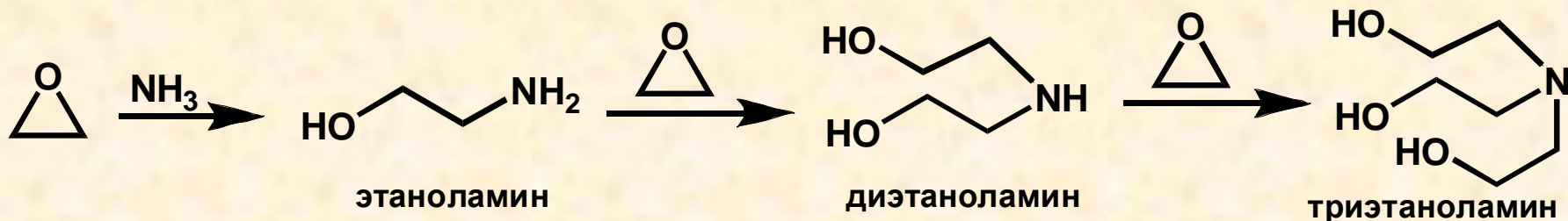
Алкилирование аммиака



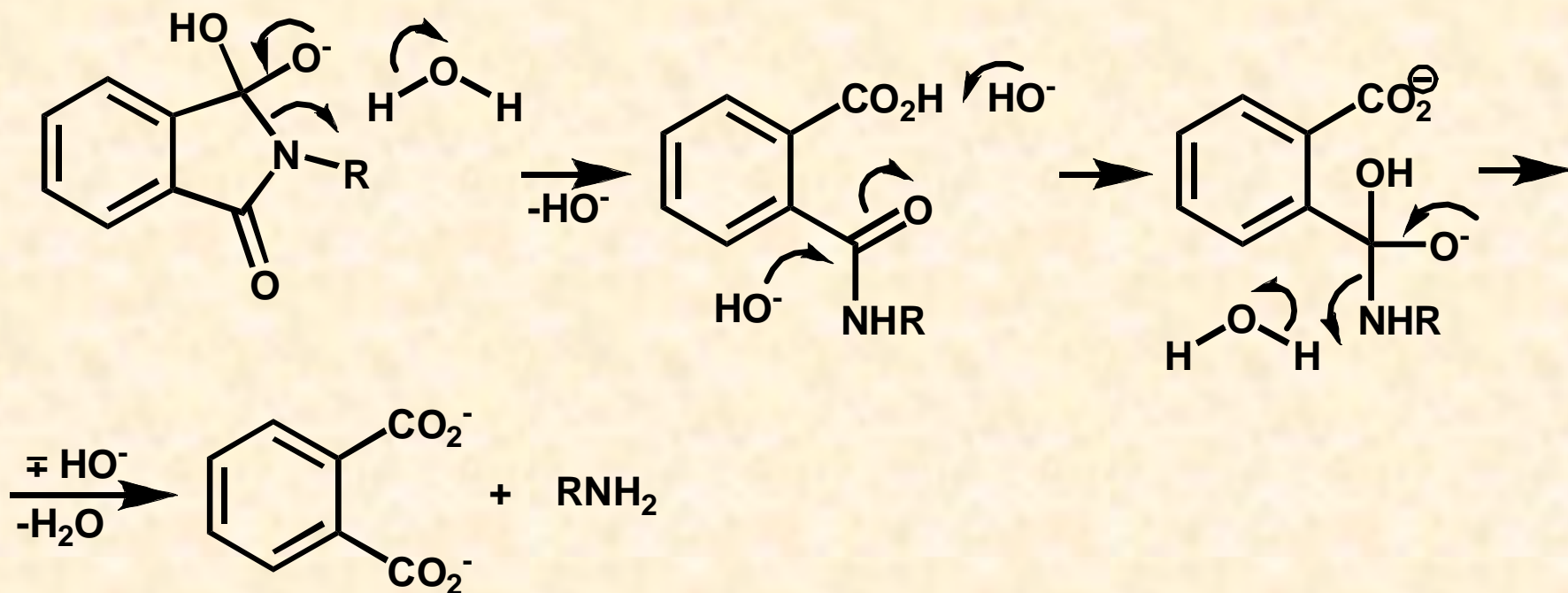
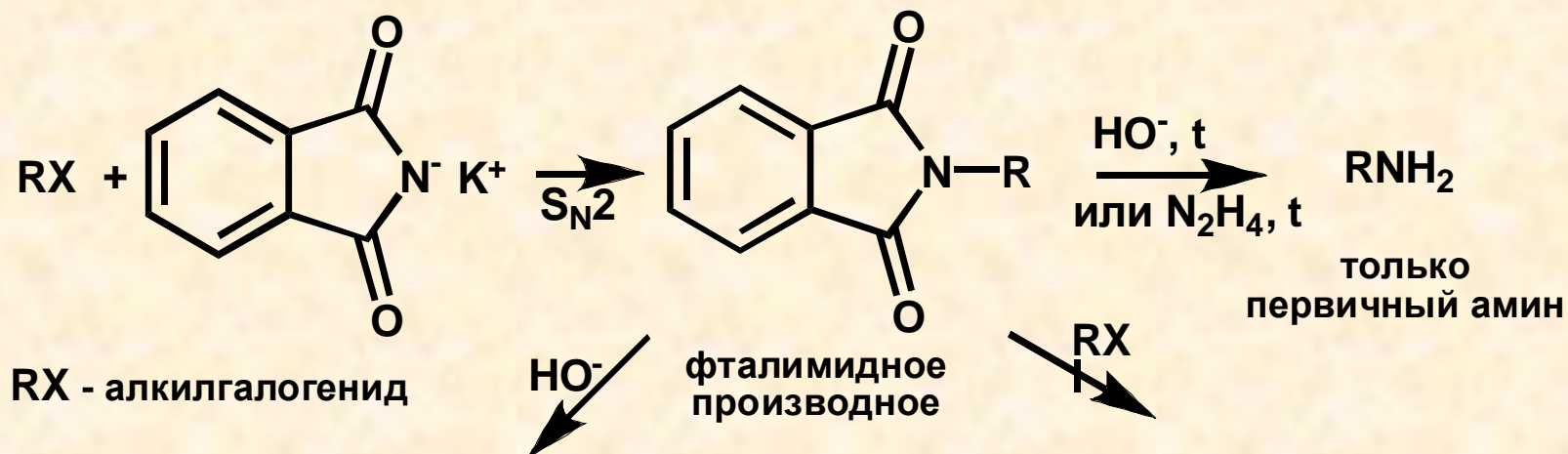
S_N2 или S_N1 R = алкил,
X = Cl, Br, I

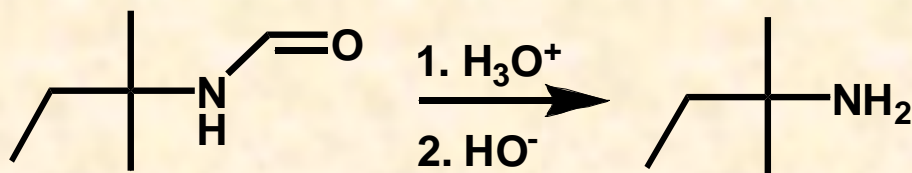
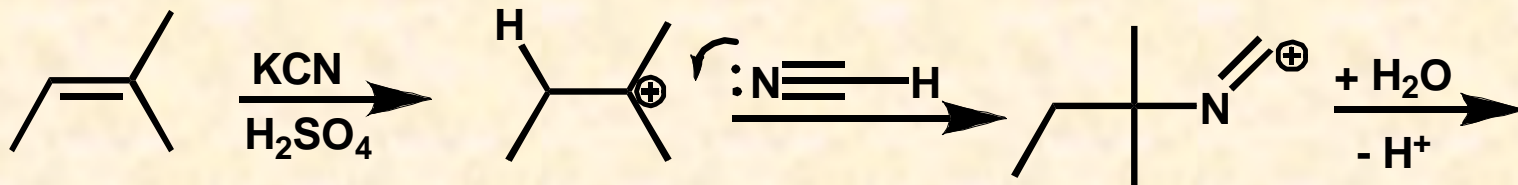


По мере накопления алкильных заместителей у атома азота сила нуклеофила увеличивается. Поэтому остановить реакцию на стадии продукта моноалкилирования затруднительно.



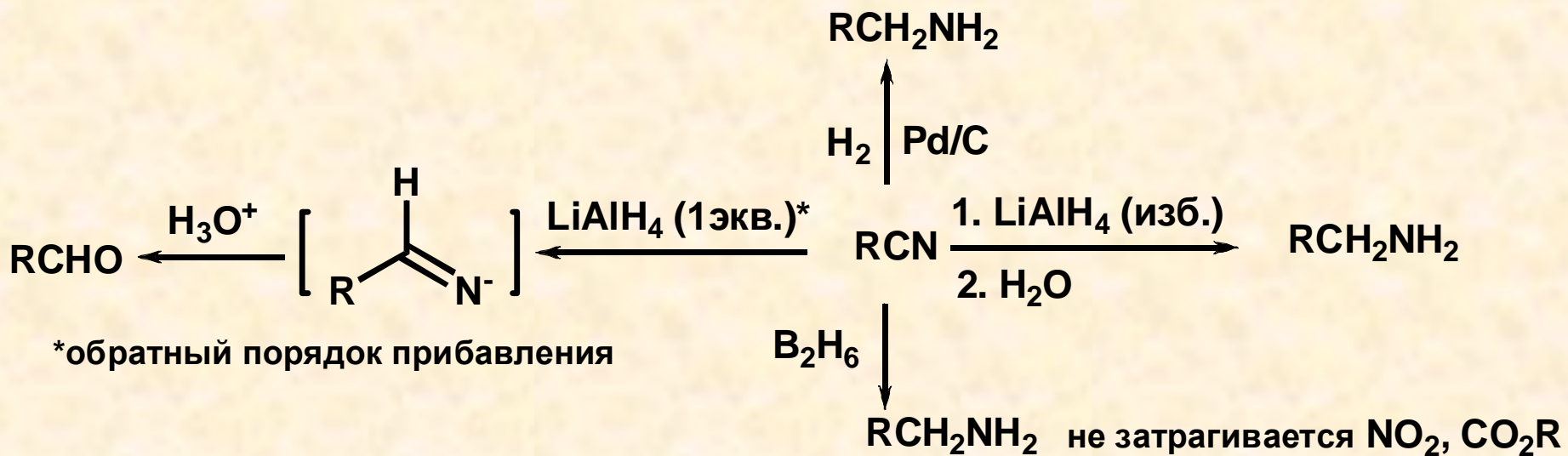
Синтез Габриэля



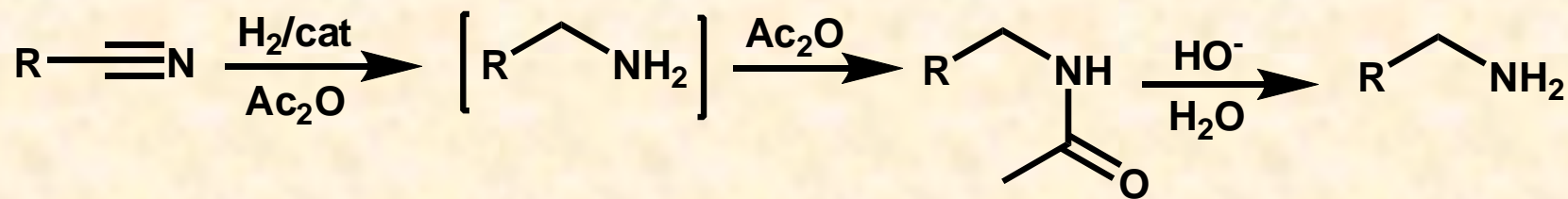
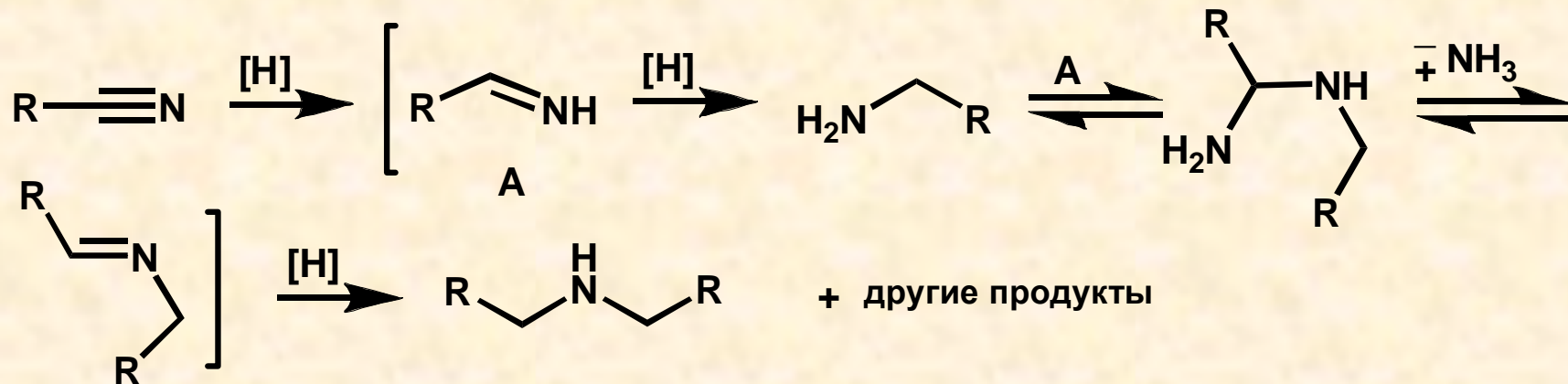


Риттер

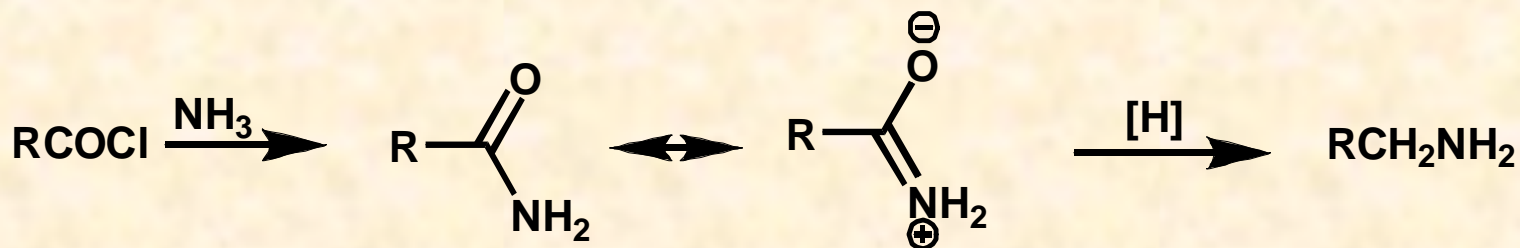
Восстановительные методы



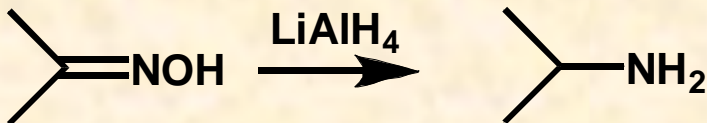
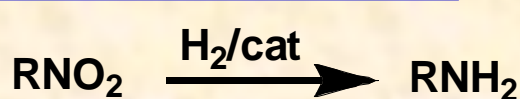
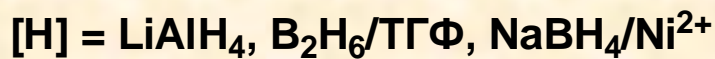
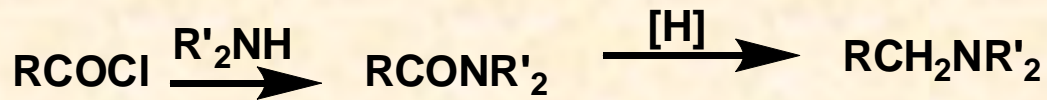
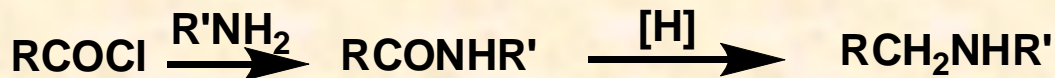
Побочные процессы:



Селективный синтез первичных, вторичных и третичных аминов

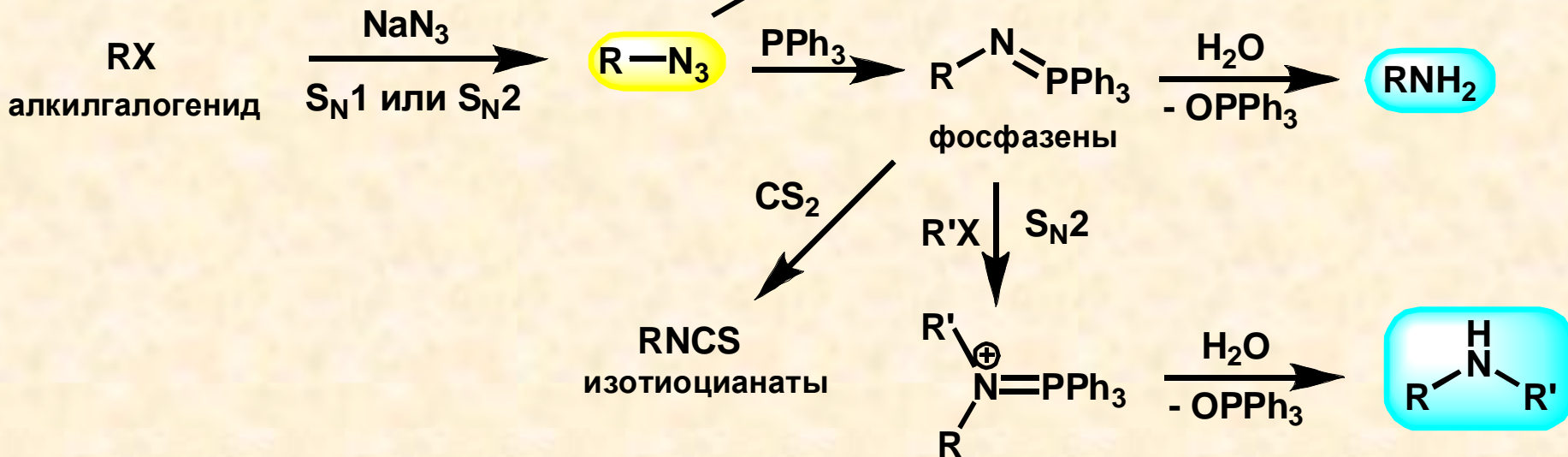


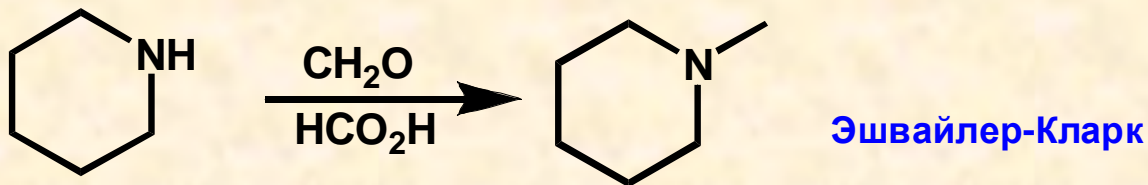
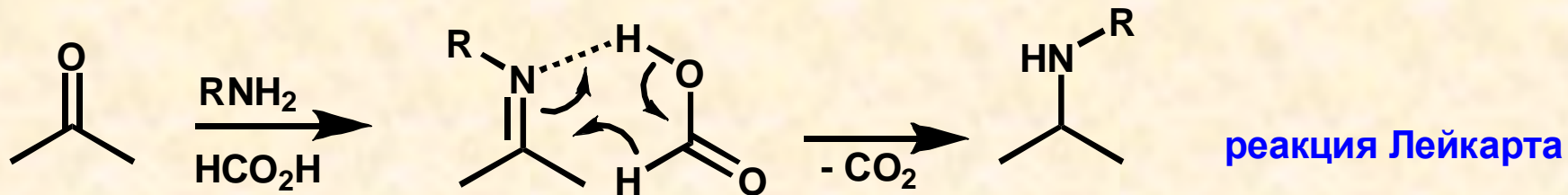
Пониженная нуклеофильность амидного атома азота (сопряжение с карбонильной группой) исключает возможность повторного ацилирования!



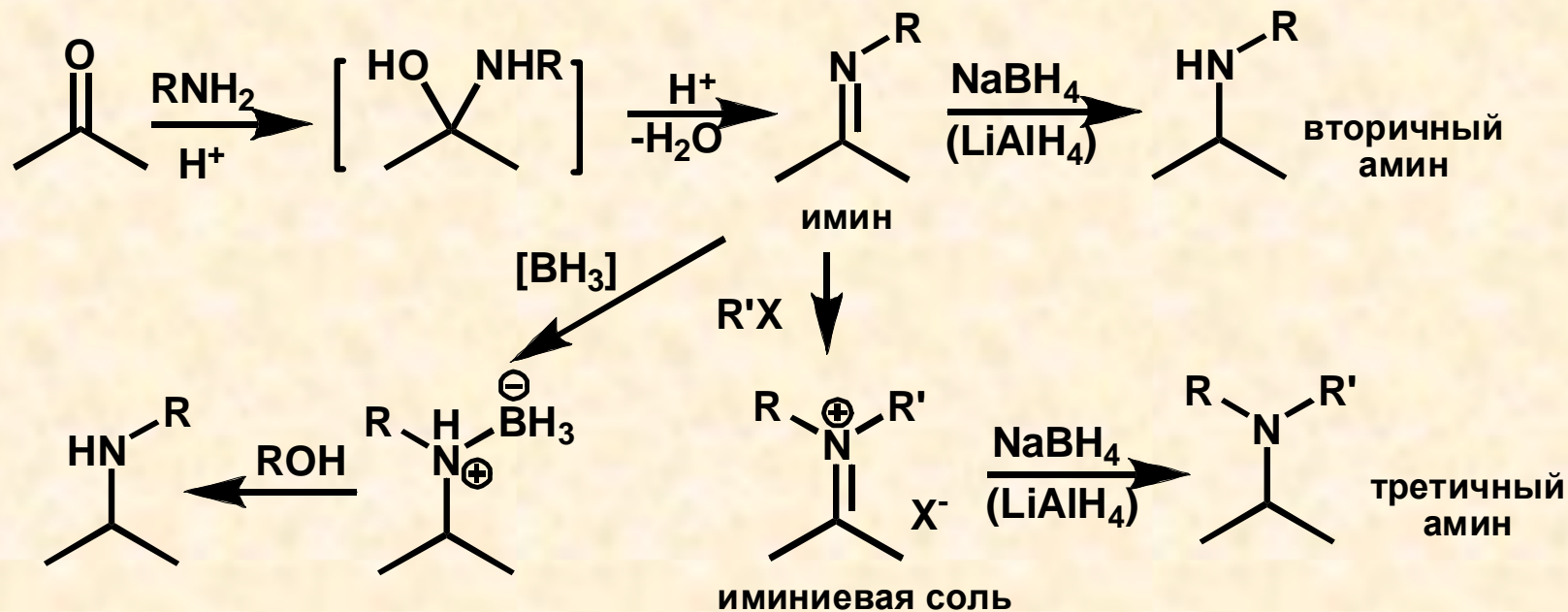
R - алкил, арил

Из органических азидов

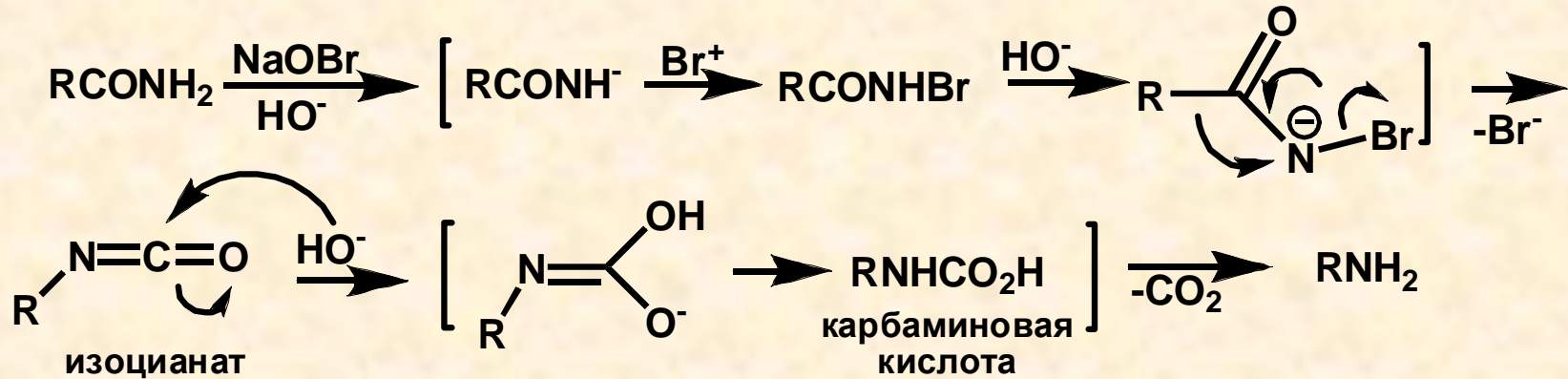




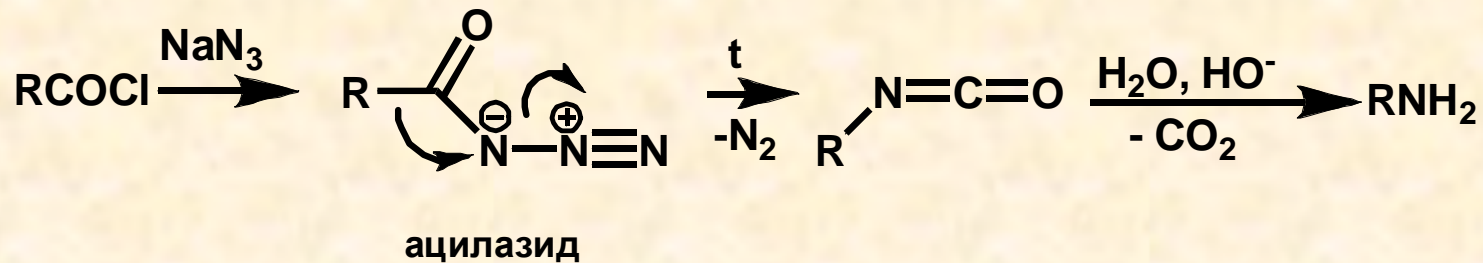
Восстановительное аминирование в две стадии



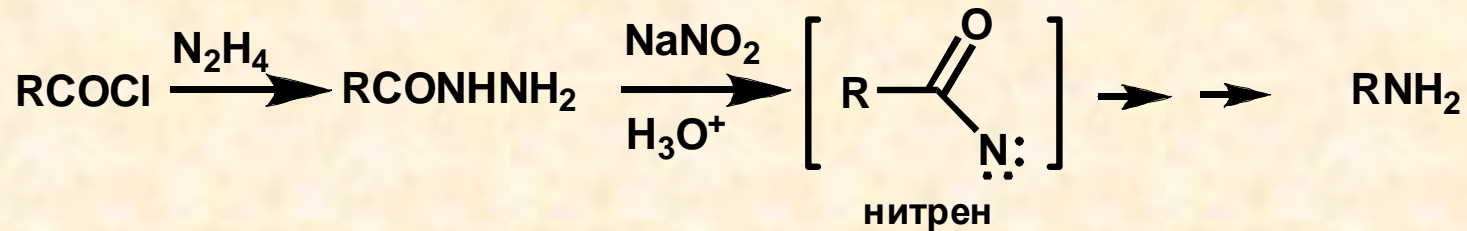
Реакция Гофмана

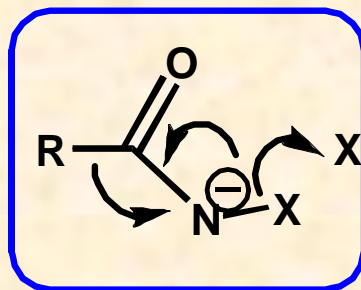
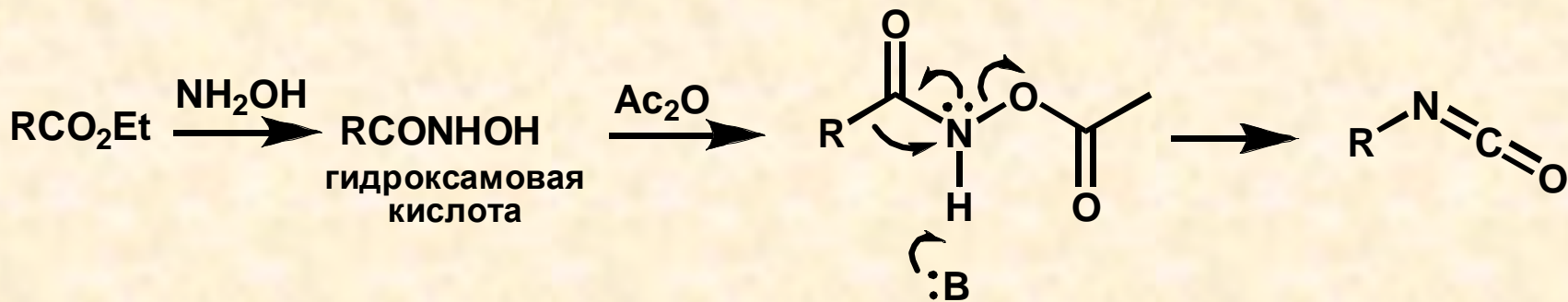


Реакция Курциуса



Реакция Шмидта



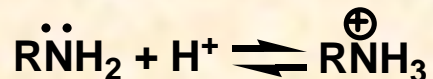


нитреноид

X - хорошая уходящая группа

Свойства аминов

Основность



Положение равновесия зависит от устойчивости образующегося катиона, его сольватации (жидкая фаза) и доступности пары электронов в исходном амине.

Алкильные заместители (доноры по индуктивному эффекту) стабилизируют катион аммония и увеличивают доступность неподеленной пары электронов в исходном амине.

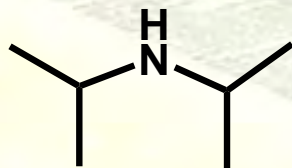
Ряд основности

газовая фаза: $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_2\text{NH} < (\text{CH}_3)_3\text{N}$

жидкая фаза: $\text{NH}_3 < \text{CH}_3\text{NH}_2 < (\text{CH}_3)_3\text{N} < (\text{CH}_3)_2\text{NH}$

pK 9.25 10.66 9.81 10.73

различный порядок связан с плохой
сольватацией объемного
триметиламмонийного катиона



PhNH_2

PhNHCH_3

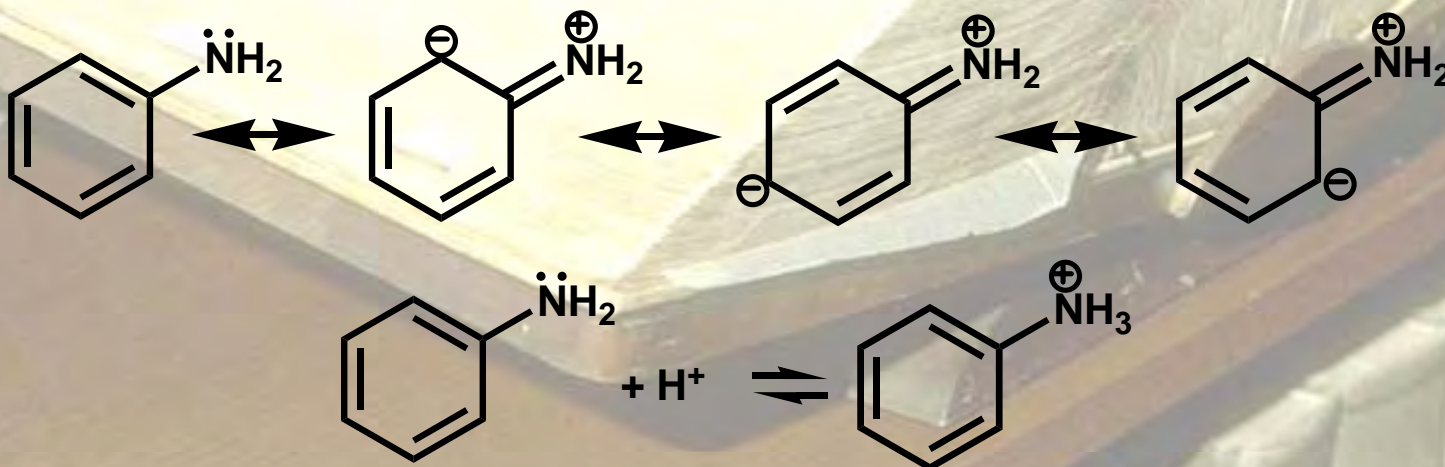
pK

11.13

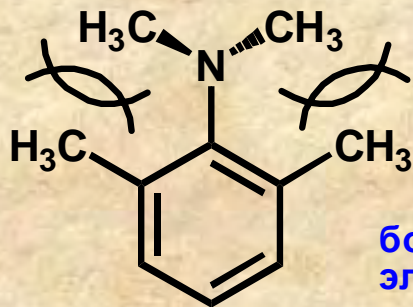
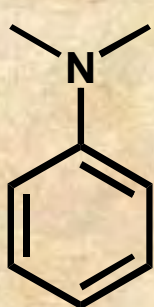
4.63

4.85

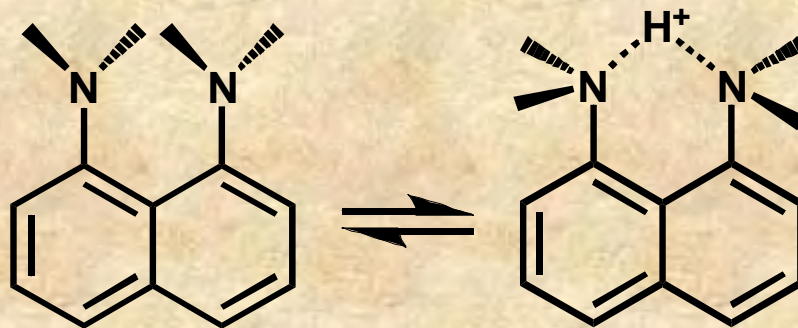
Ароматические амины



В ароматическом амине пара электронов находится в сопряжении с фенильной группой. Протонирование это сопряжение нарушает, что энергетически невыгодно. Поэтому основность ароматических аминов ниже, чем алифатических. Донорные заместители, особенно в *орто/пара*-положениях, повышают основность, акцепторные – понижают.



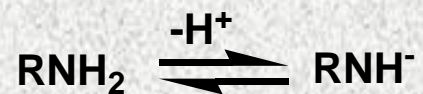
более сильное основание - нарушение сопряжения пары электронов на атоме азота с фенильной группой



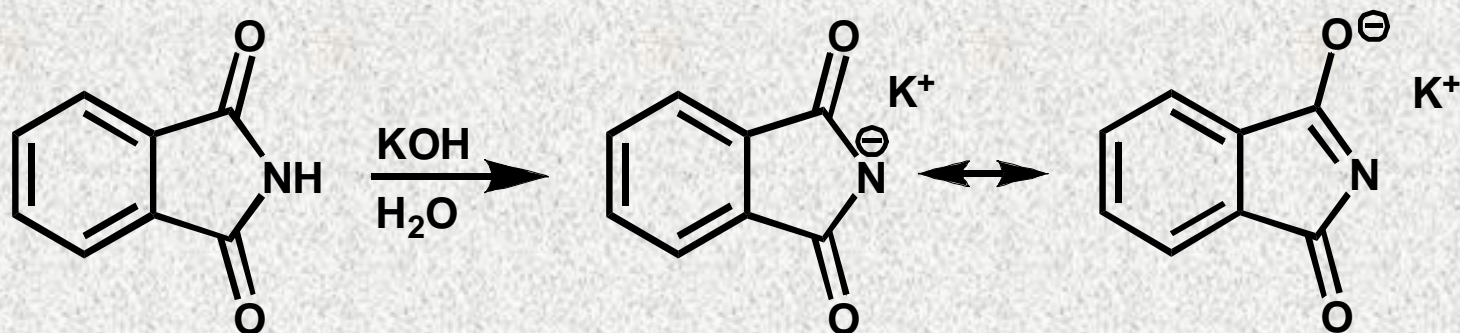
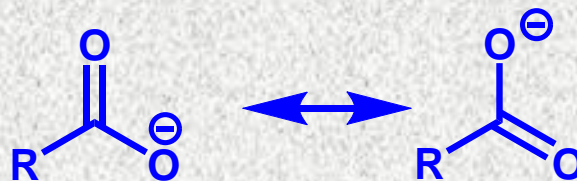
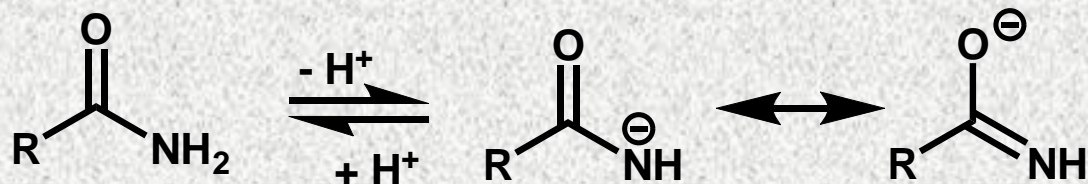
pK 12.37

"протонная губка"

Кислотность аминов

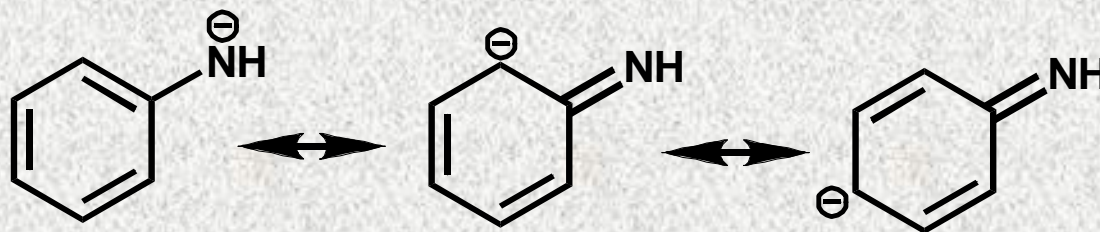


Ряд кислотности противоположен ряду основности:
акцепторные заместители стабилизируют анион, донорные – дестабилизируют.



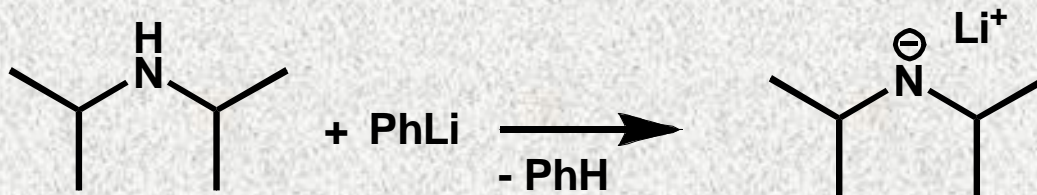
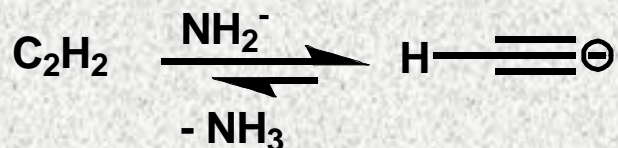
фталимид калия

Фенил – донор или акцептор?

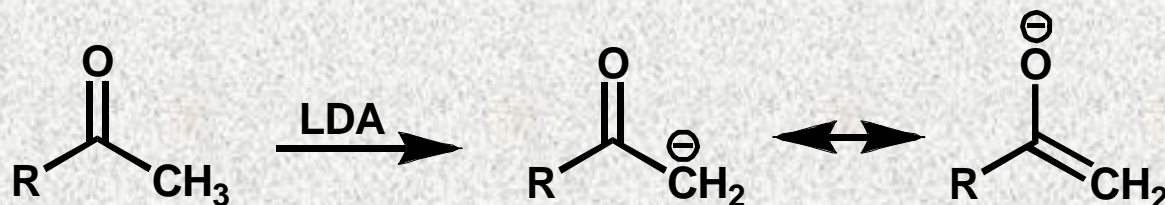


стабилизация заряда сопряжением

Амиды (анионные соли аминов) – очень сильные основания!

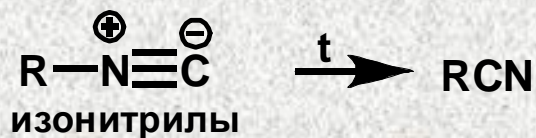
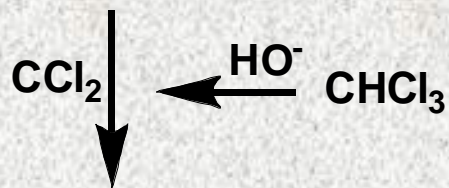
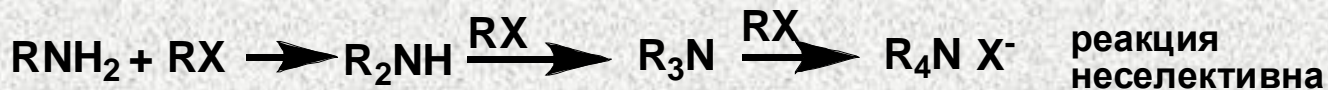


диизопропиламид лития (LDA)

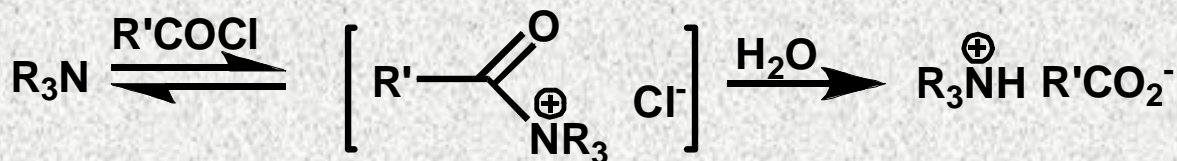
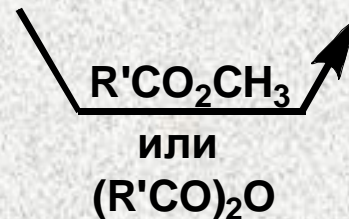
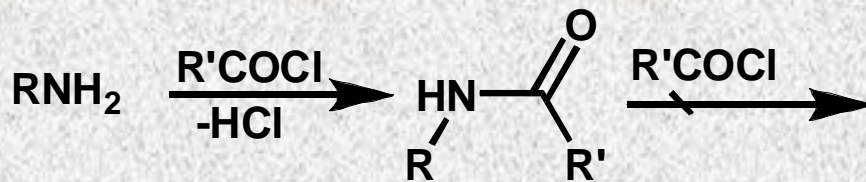


Реакции с электрофильными реагентами

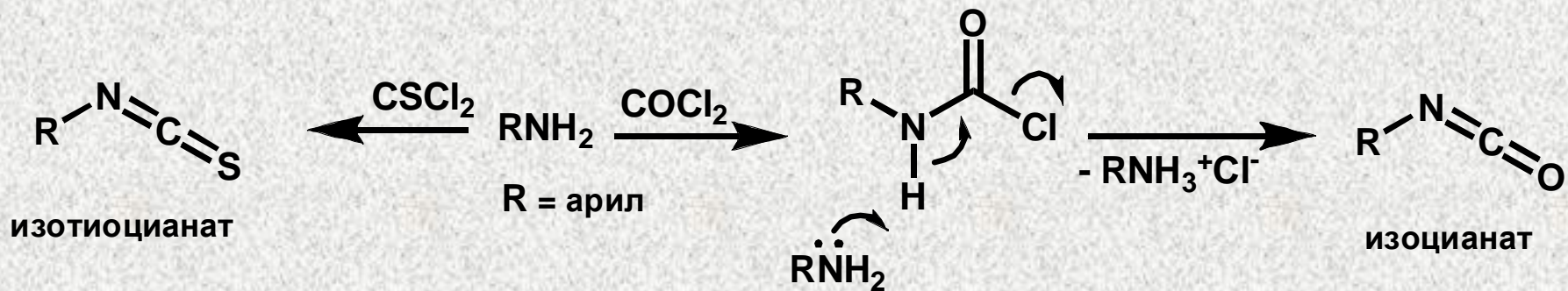
Алкилирование



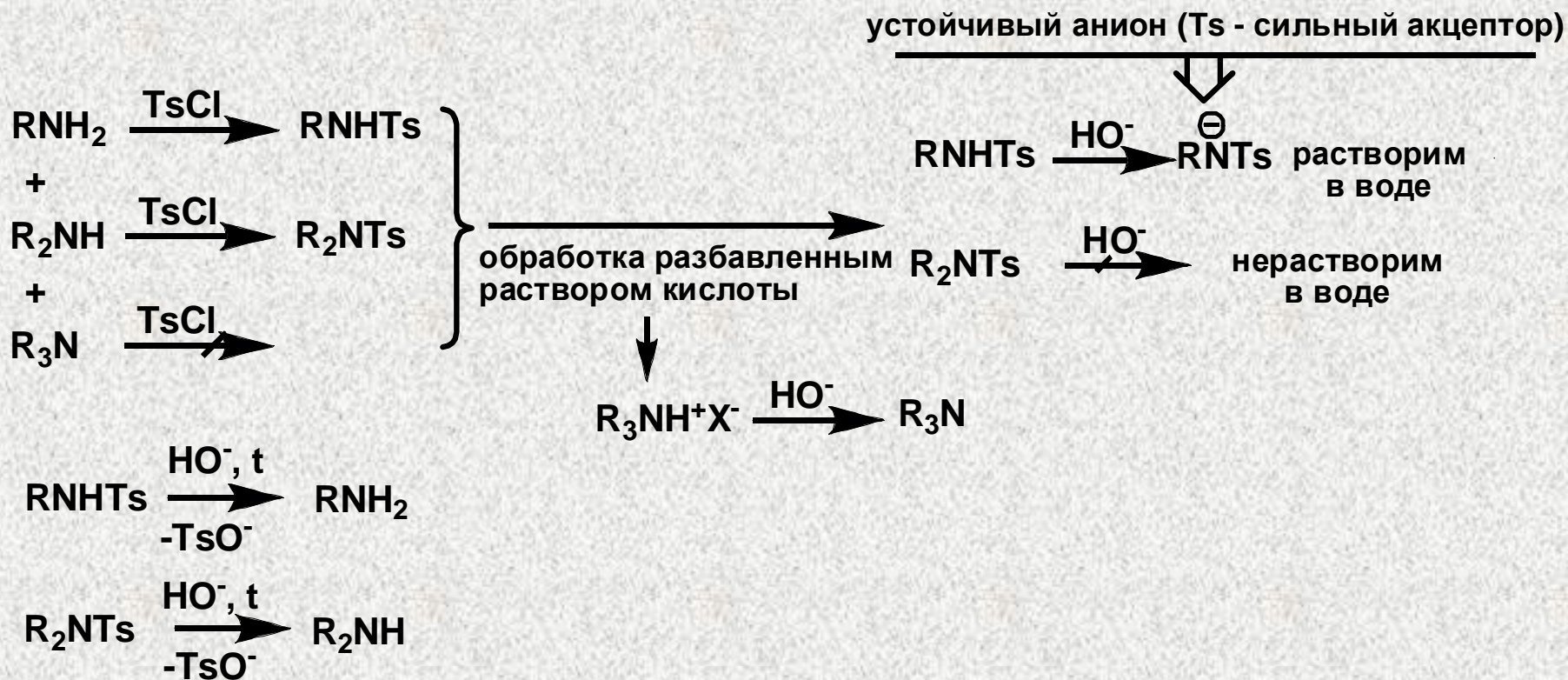
Ацилирование



молекула содержит очень хорошую уходящую группу и потому неустойчива. При действии хлорид-аниона она превращается в смесь исходных соединений. Присутствие следов воды вызывает мгновенный гидролиз



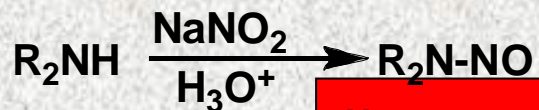
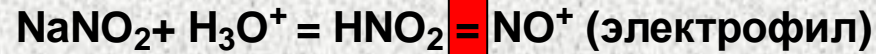
Использование реакции ацилирования (тозилирования) для разделения смеси аминов



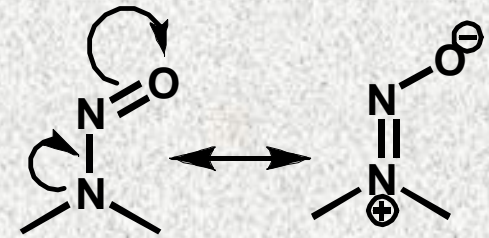
Нитрозирование



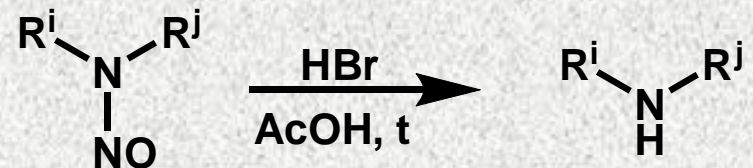
R = алкил

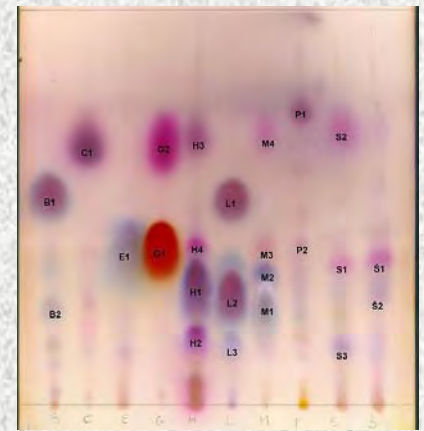
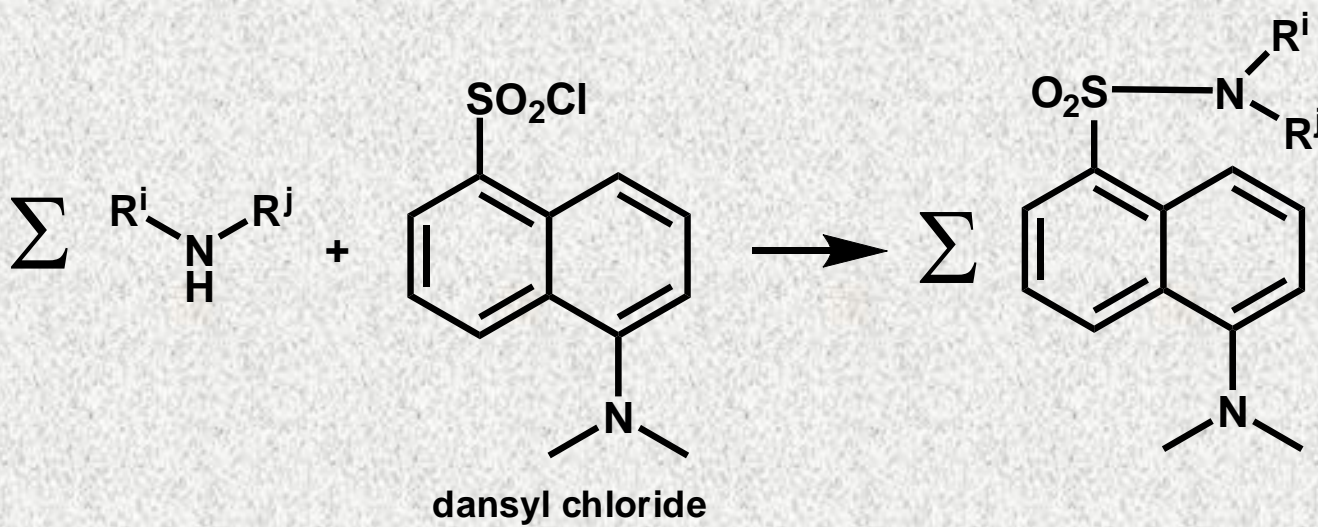


**N-нитрозоамины - канцерогены,
апротонные дипольные растворители**



затрудненность вращения
вокруг связи N-N

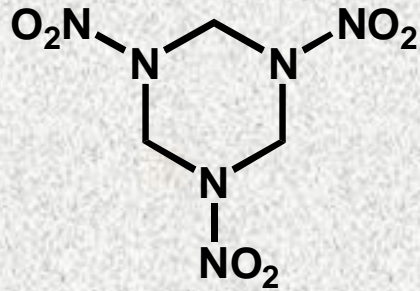




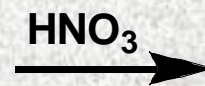
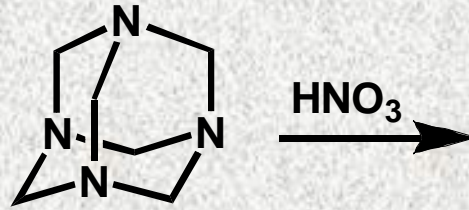
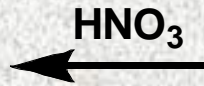
Нитрозирование первичных аминов



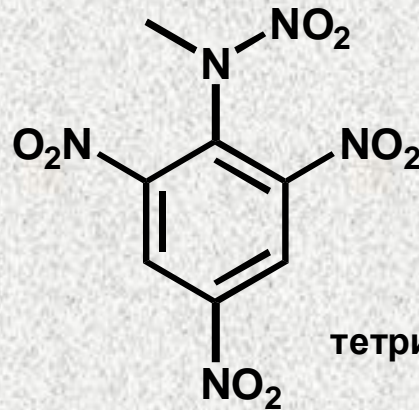
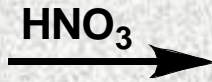
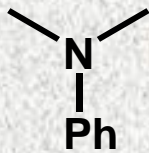
Нитрование



гексоген

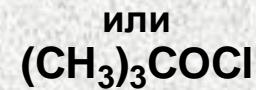
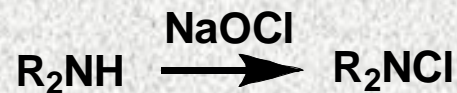
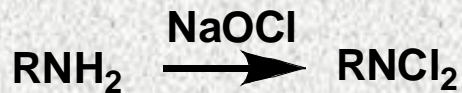


октоген



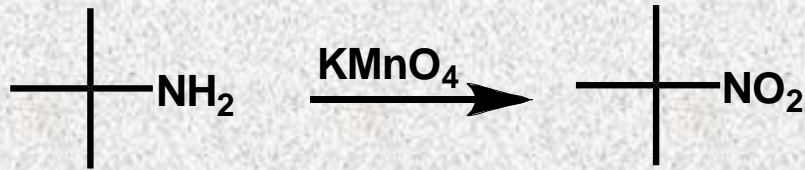
тетрил

Хлорирование

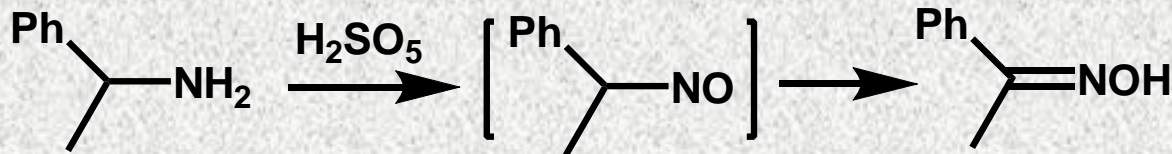


Окисление аминов

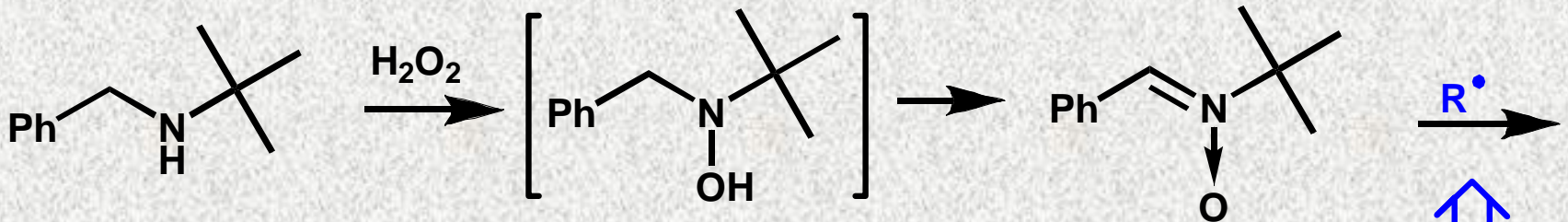
Первичные амины



только для первичных аминов
с аминогруппой, присоединенной
к третичному атому углерода



Вторичные амины

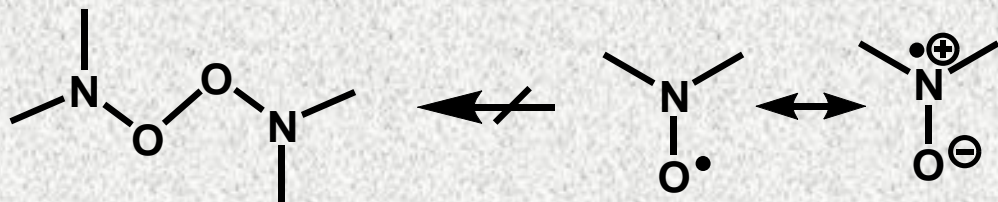
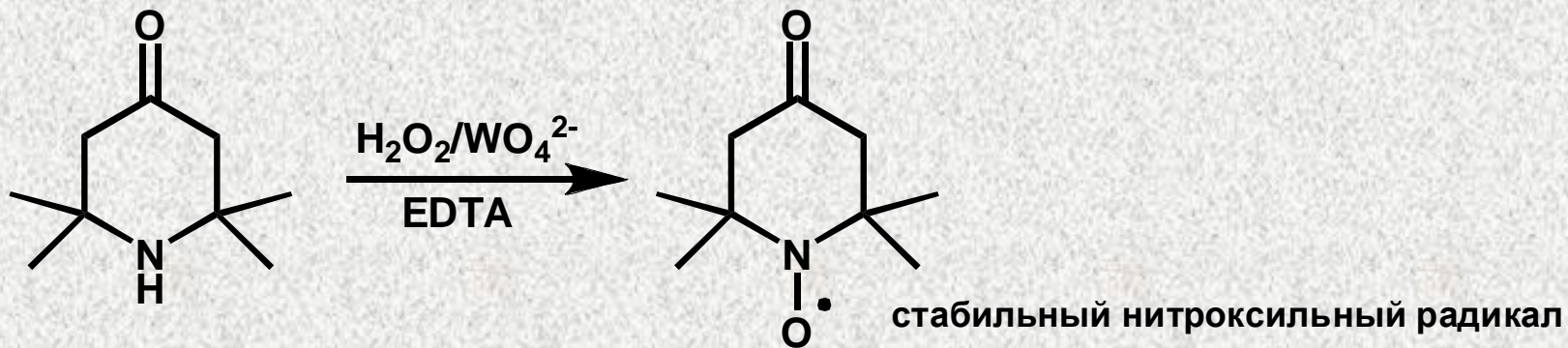


нитрон
"спиновая
ловушка"

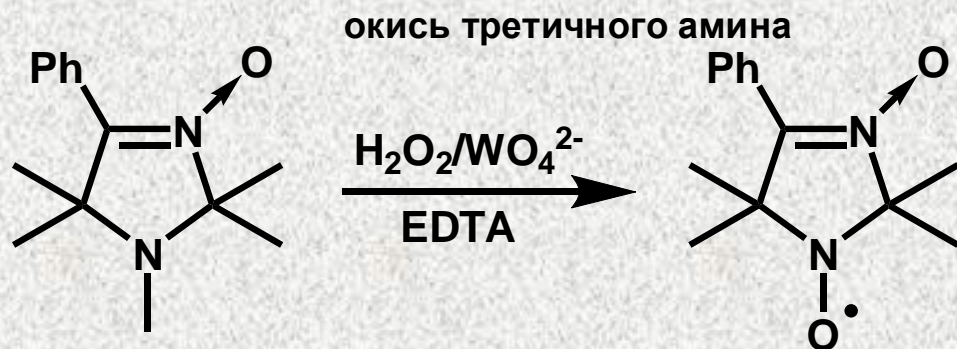
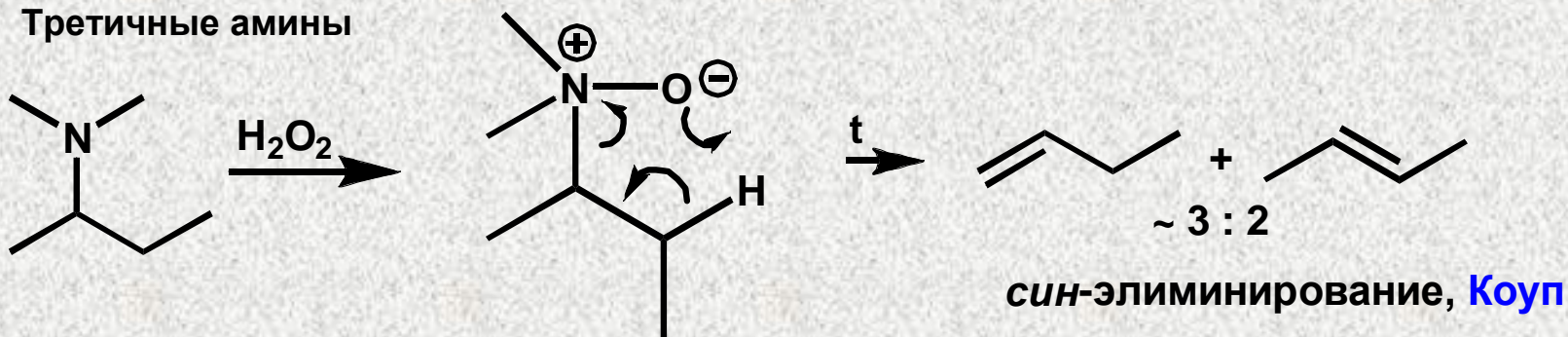
↑↑
короткоживущий
радикал



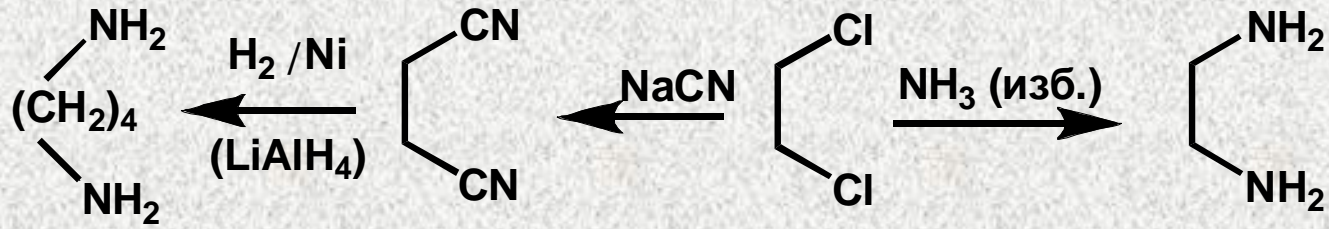
сравнительно устойчивый
(нитроксильный) радикал



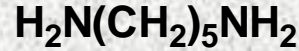
Третичные амины



Диамины

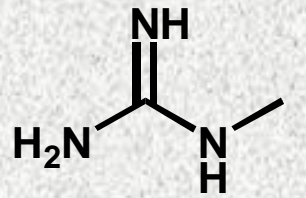
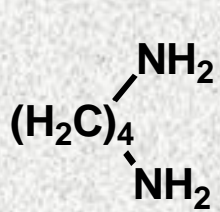


кадаверин

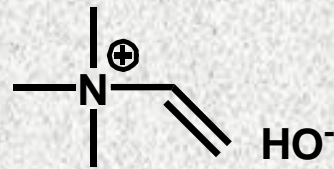


путресцин ("трупный яд")

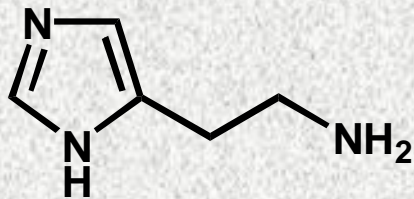
«ПТОМАИНЫ»



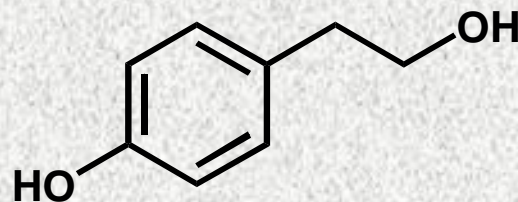
метилгуанидин



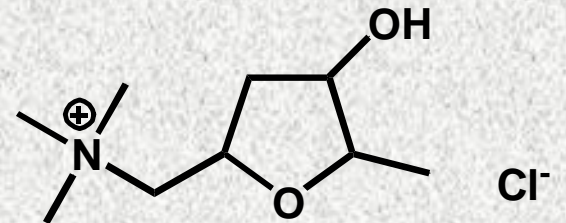
неврин

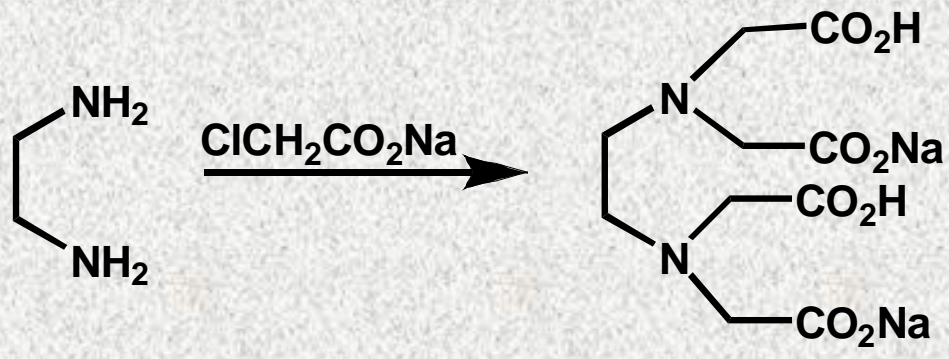


гистидин

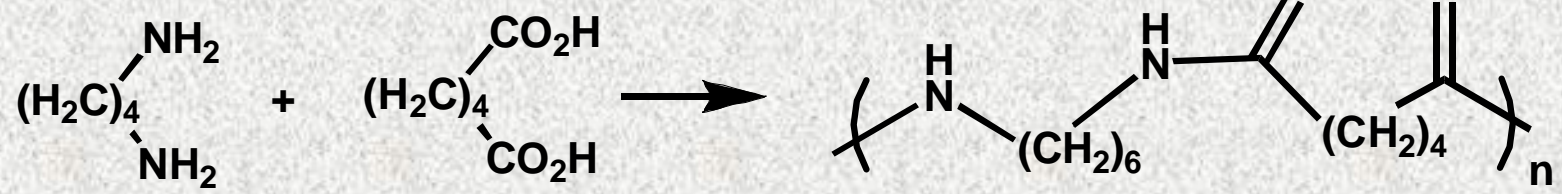


тирамин

мускарин
(мухоморы)



трилон-Б



нейлон-6,6



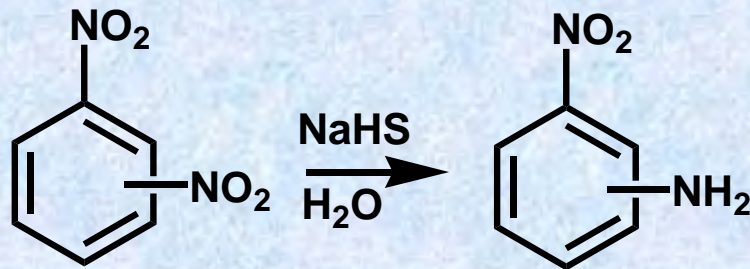
Ароматические амины

Методы получения

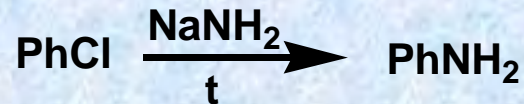
Восстановление нитросоединений



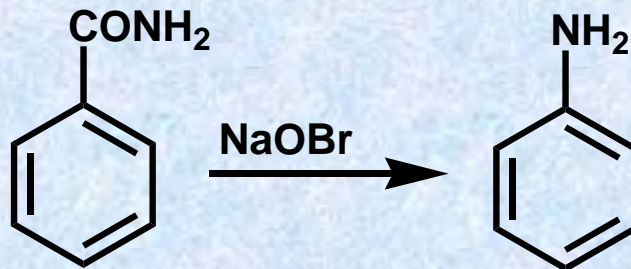
[H] = Fe/H₃O⁺; Sn/H₃O⁺; SnCl₂/H₃O⁺, H₂/катализатор (Pt, Pd, Ni); N₂H₄/Ni; H₂S (Зинин)



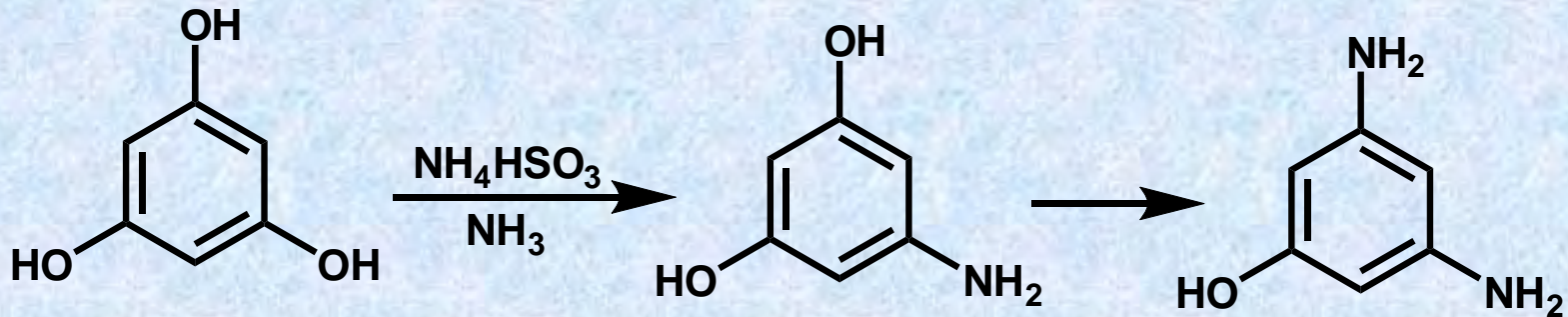
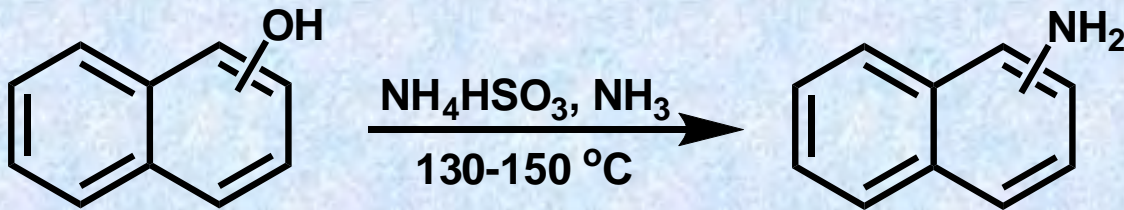
Из галогенбензолов



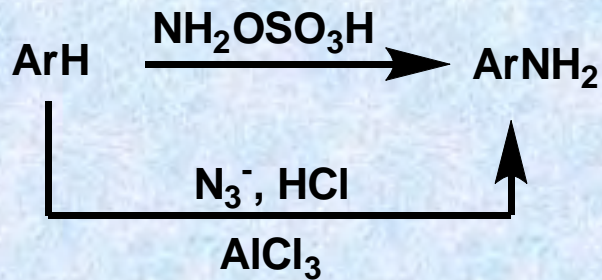
Реакция Гофмана

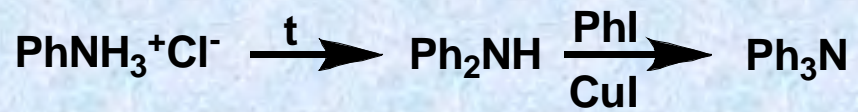


Реакция Бухерера

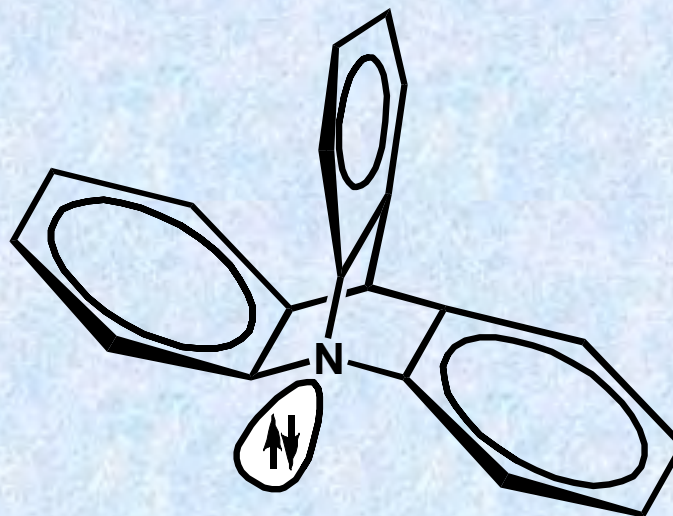
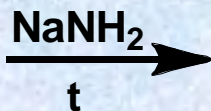
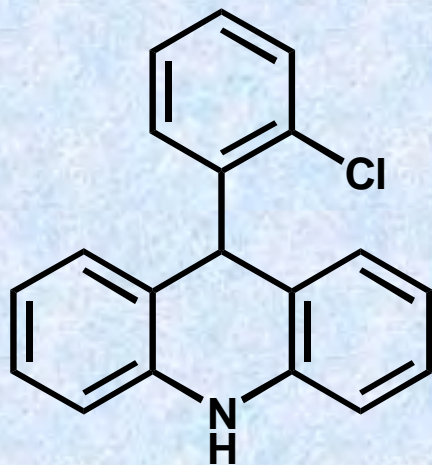


Электрофильное аминирование активных ароматических субстратов





трифениламин -
очень слабое основание

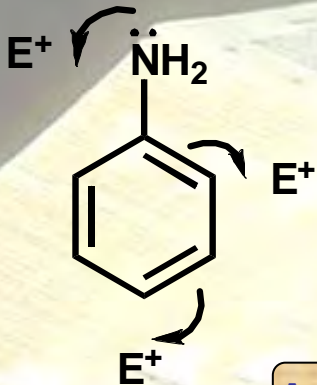


сильное основание

Свойства

1. Основность (пониженная по сравнению с алифатическими аминами)

2. Взаимодействие с электрофильными реагентами

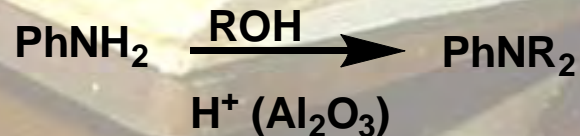


возможные направления электрофильной атаки - неподеленная пара электронов атома азота (всегда в первую очередь), *орто*- и *пара*-положения кольца (аминогруппа - ориентант первого рода, очень сильный донор электронов по мезомерному эффекту)

Алкилирование – происходит всегда только по атому азота

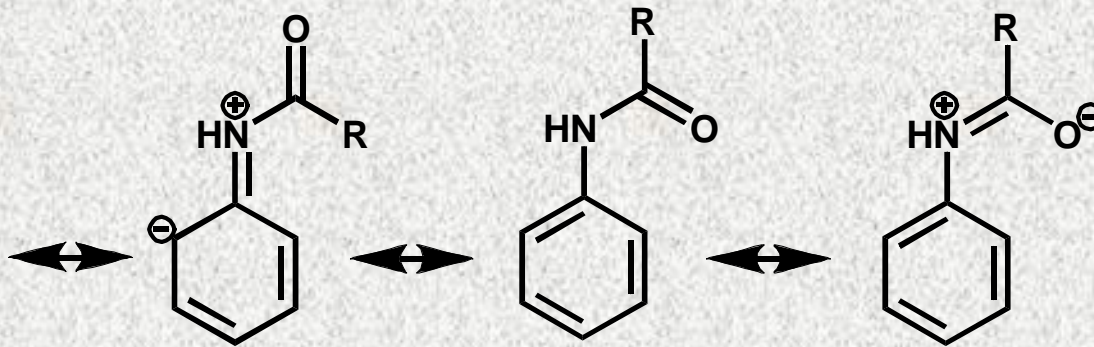
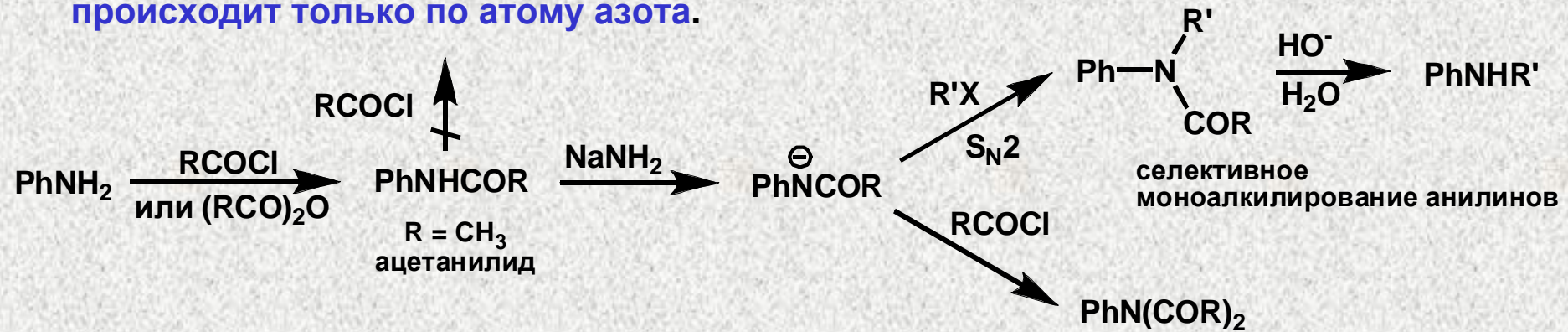


реакция происходит более селективно, чем в случае алифатических аминов вследствие пониженной реакционной способности (сопряжение неподеленной пары электронов атома азота с бензольным кольцом)



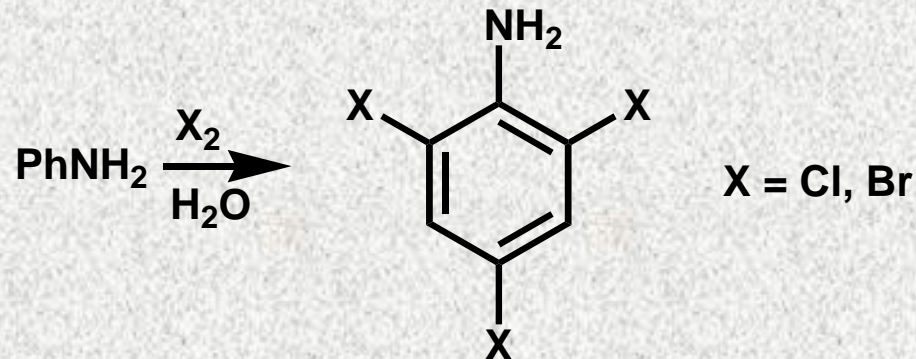
Ацилирование

происходит только по атому азота.

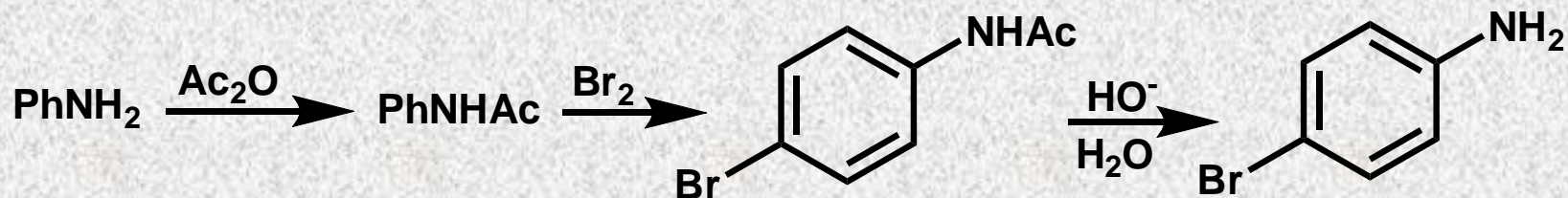


ацетамидная группа - донор электронов
 по мезомерному эффекту,
 но более слабый, чем аминогруппа

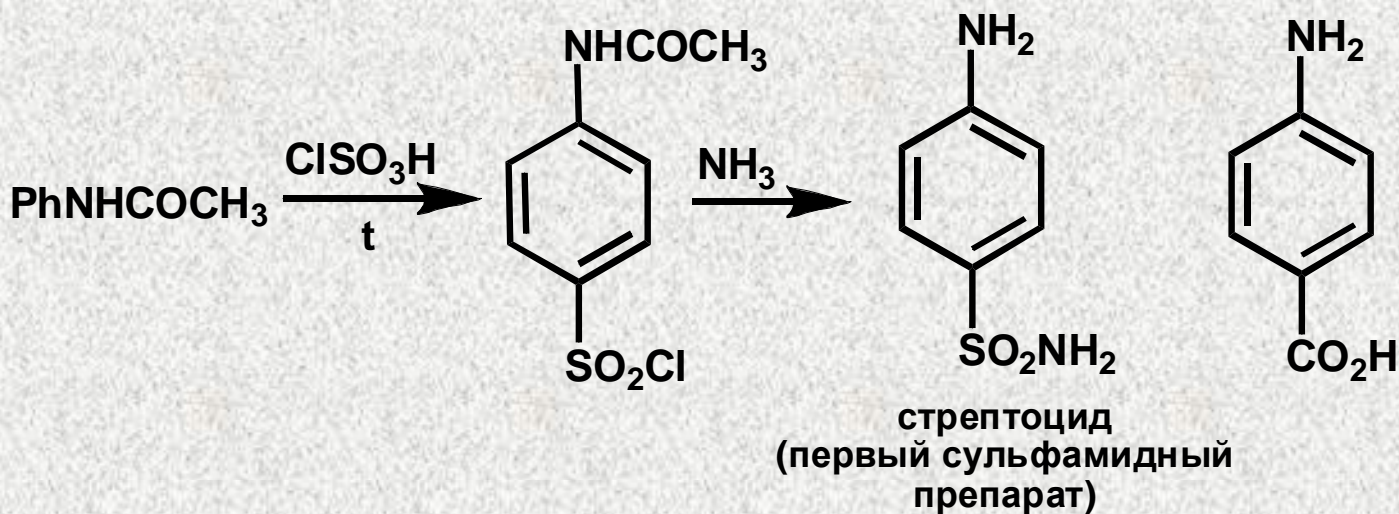
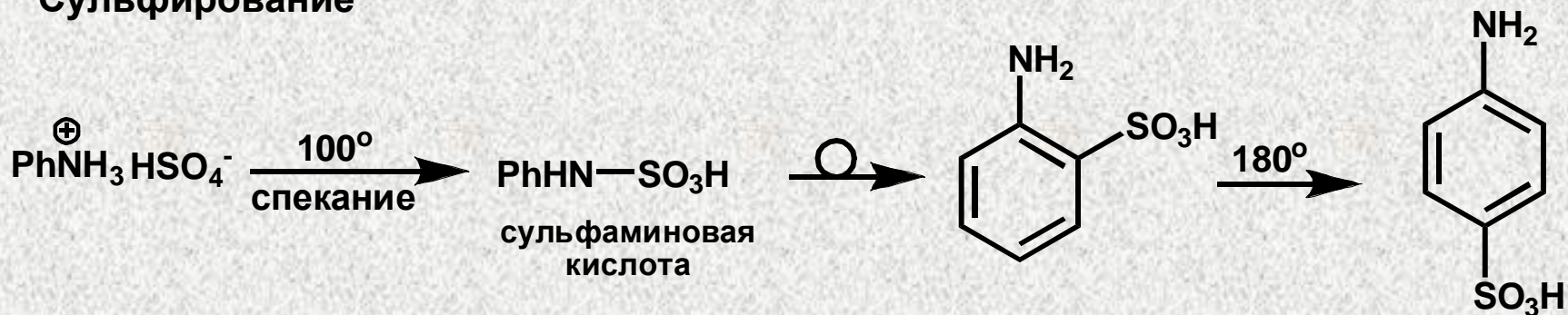
Галогенирование



Селективное монобромирование



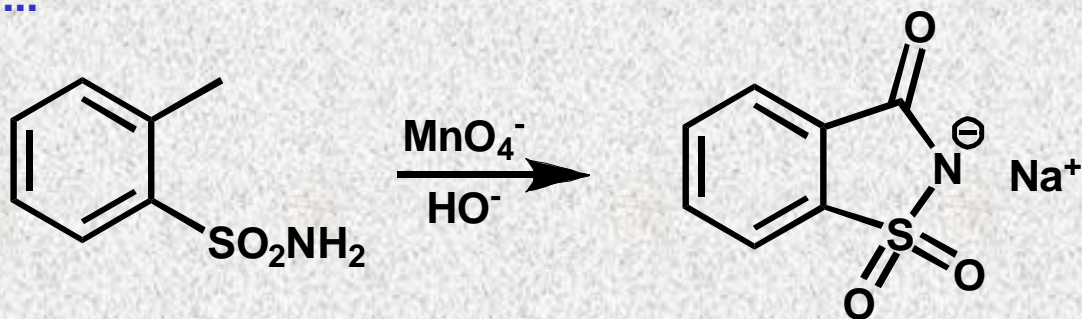
Сульфирование



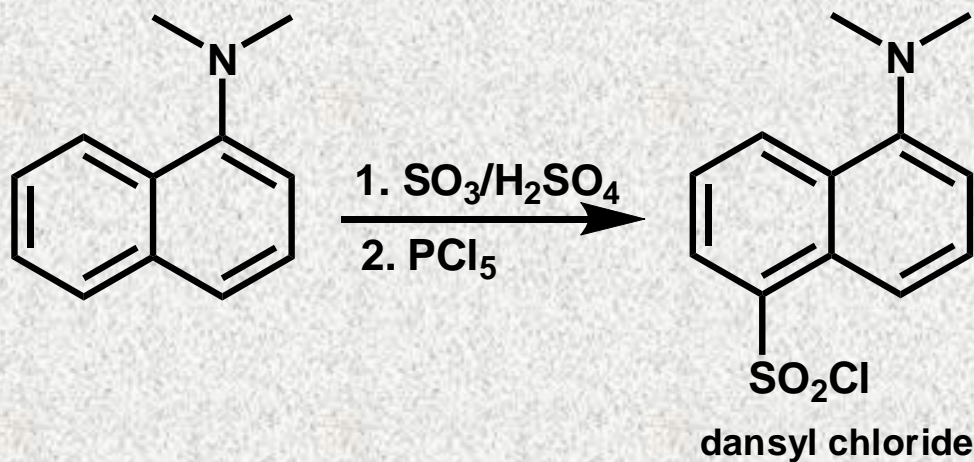
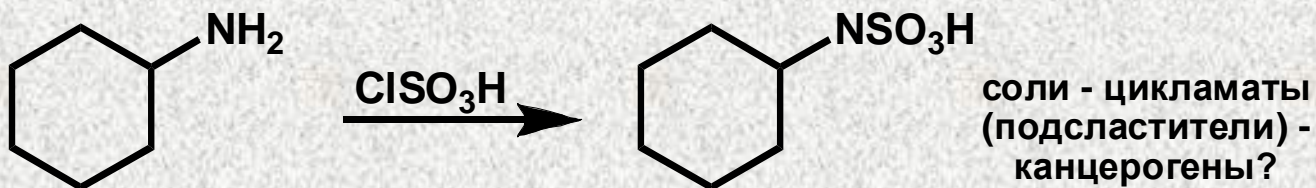
сульфаниловая кислота

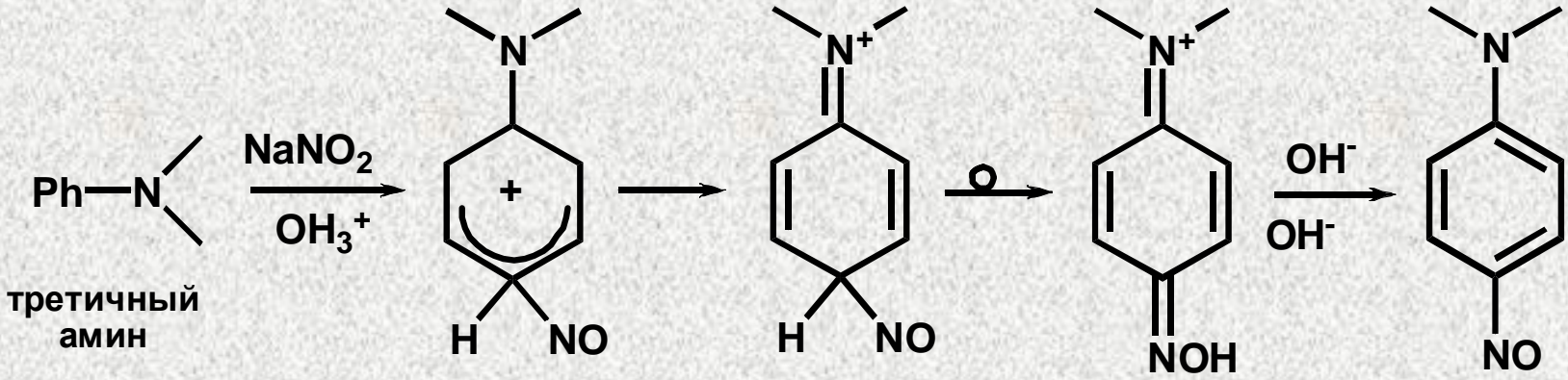
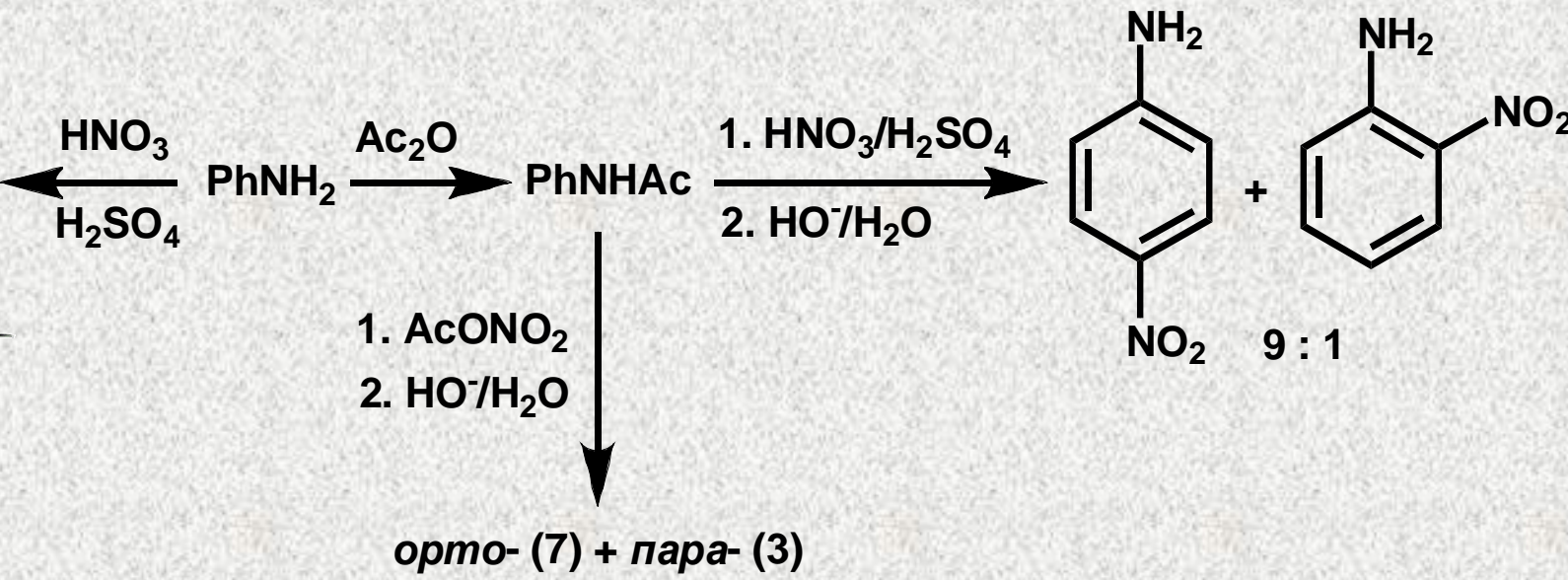


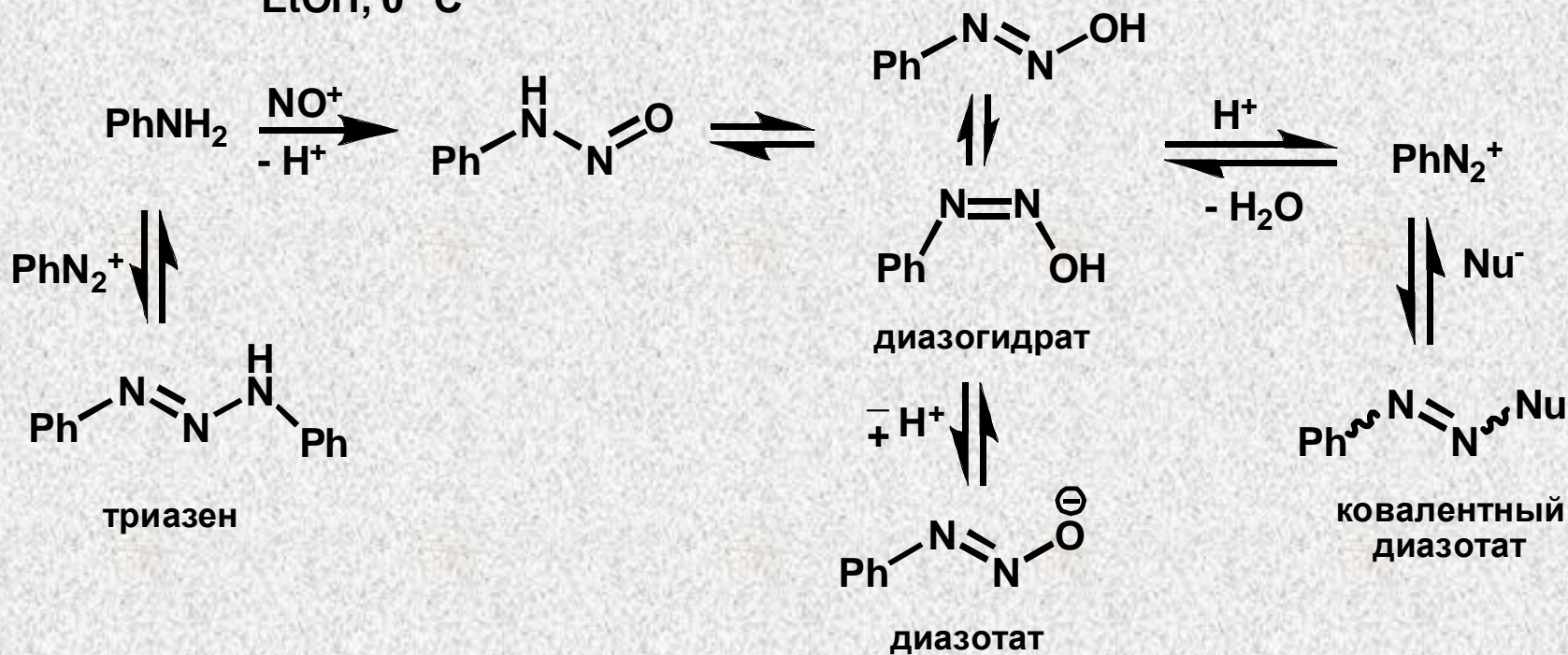
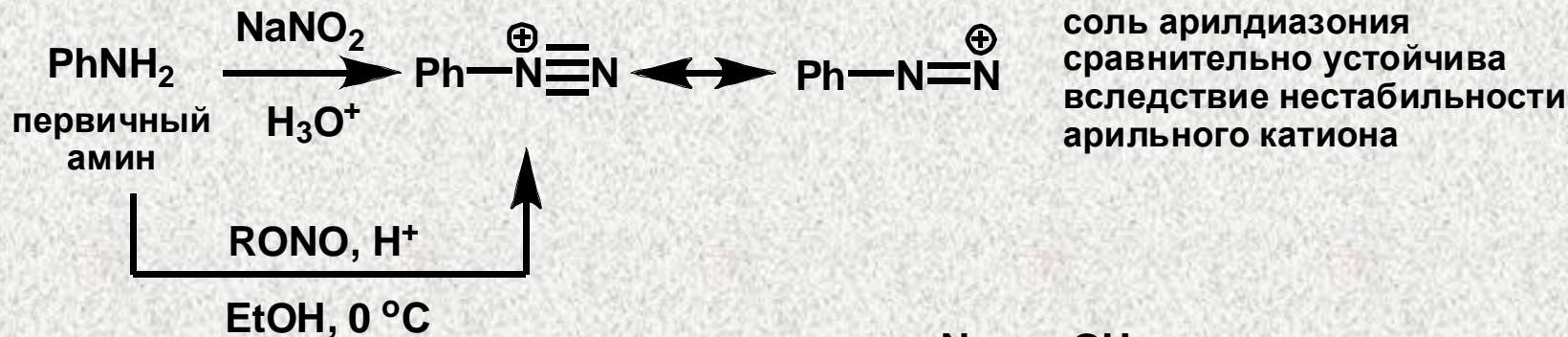
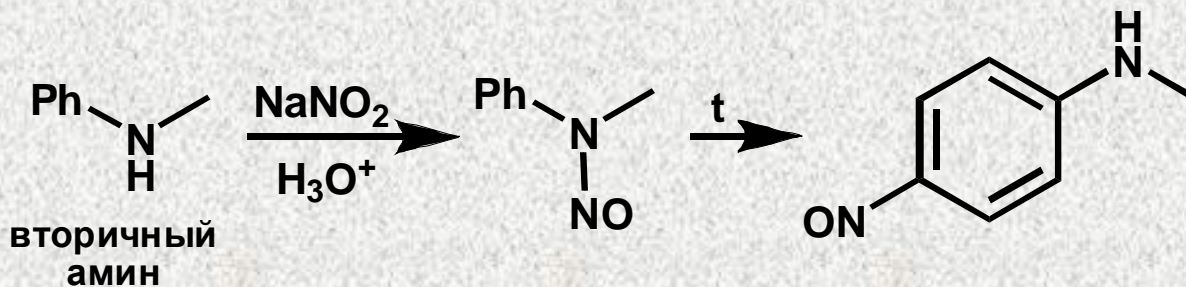
Кстати...



сахарин
(слаще сахарозы в 400-500 раз)

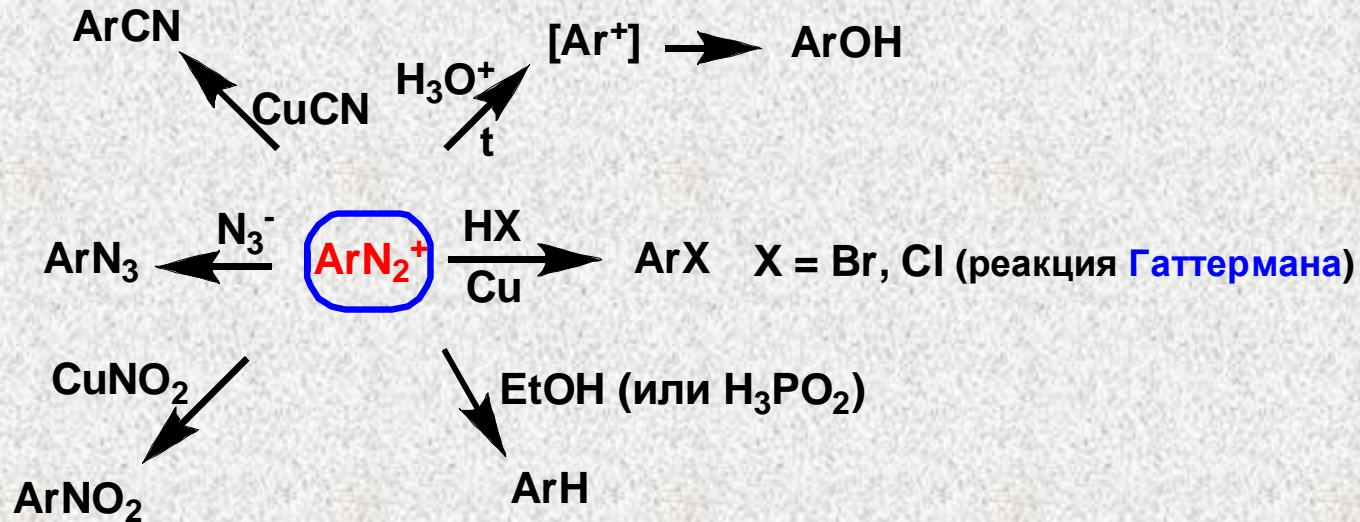
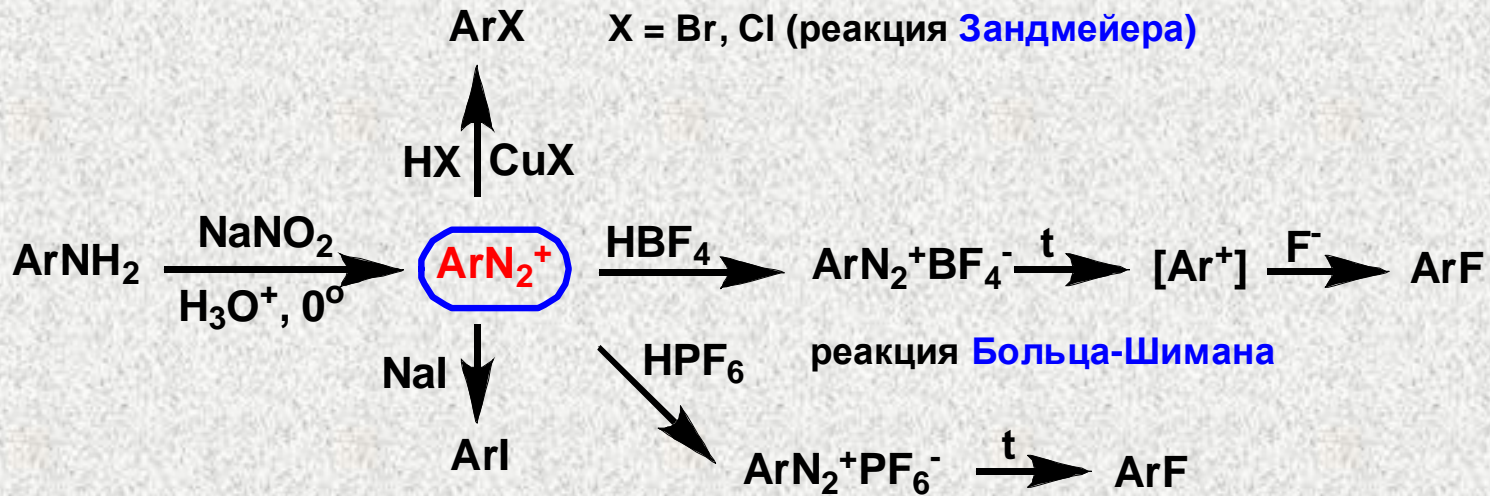


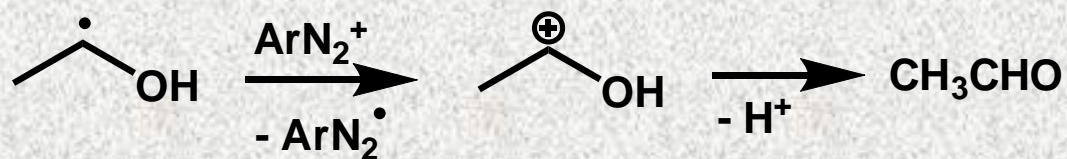
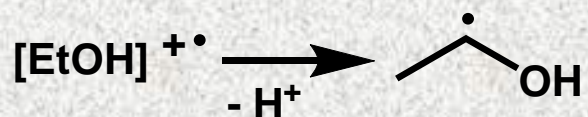
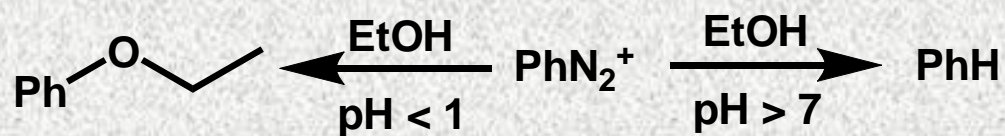
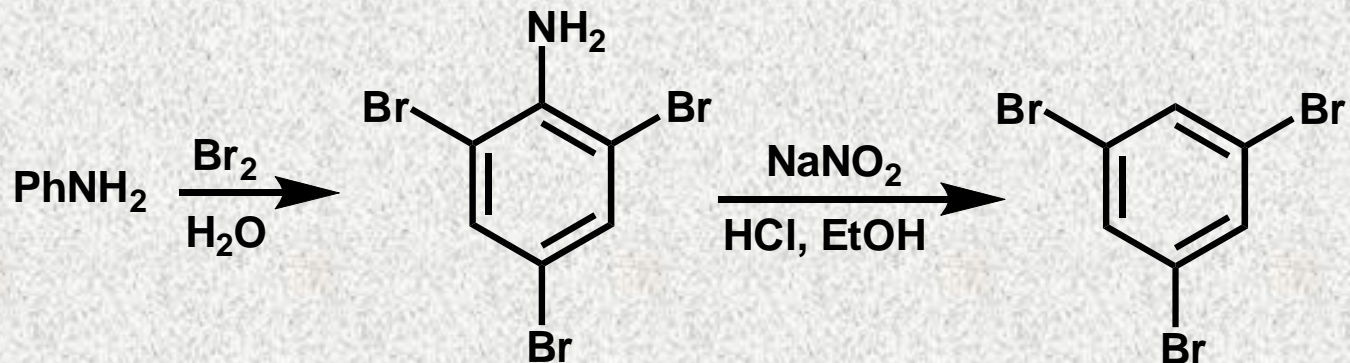


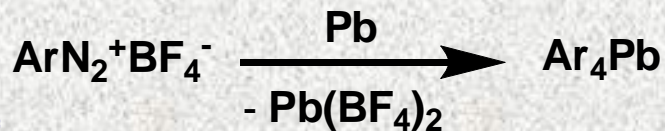
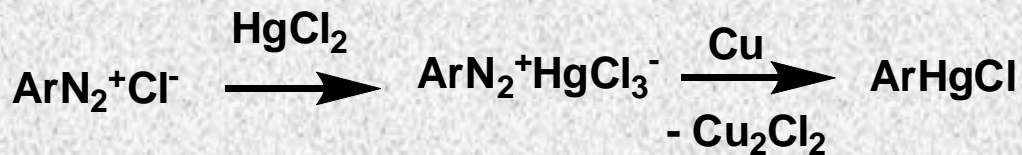


Реакции солей диазония

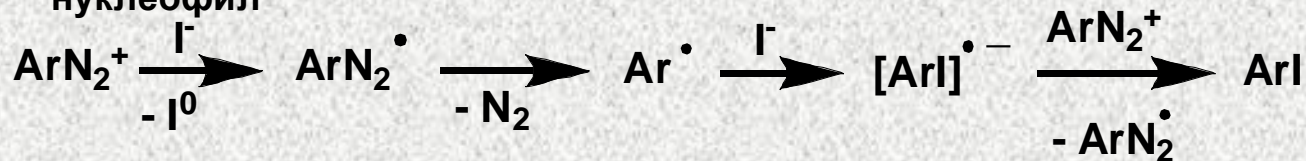
Реакции с выделением азота



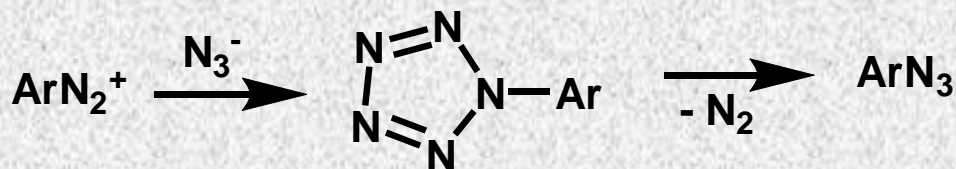




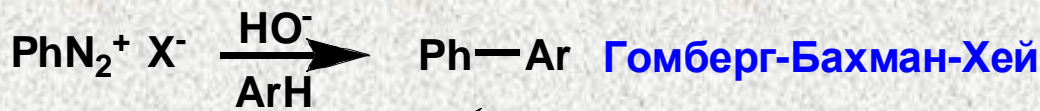
анион-радикальная цепная реакция, инициатором является нуклеофил



В реакции Зандмейера инициатор – Cu^+

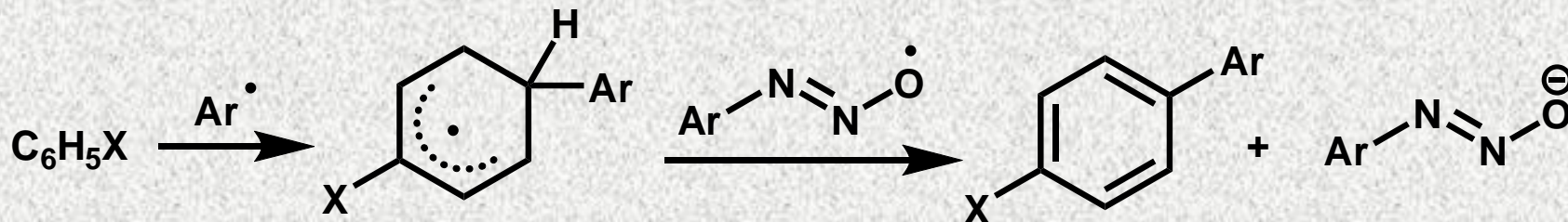
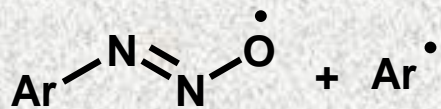
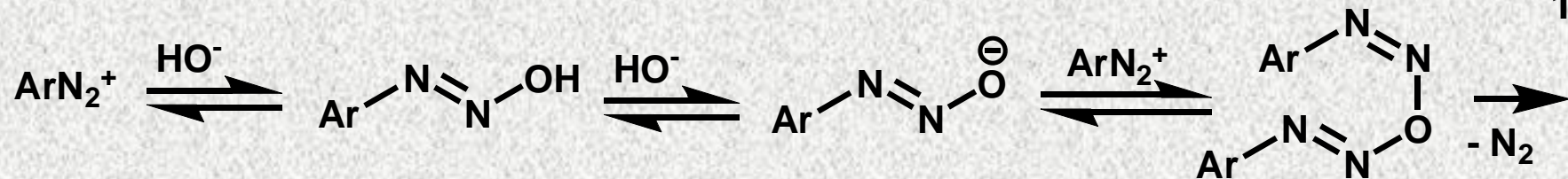


Синтез биарил

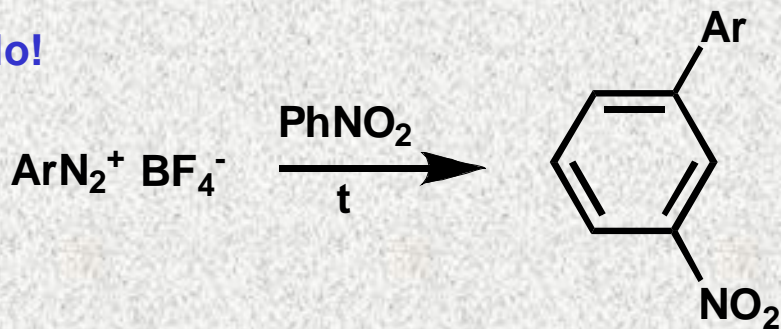


активность субстрата: $\text{PhNO}_2 > \text{PhCl} \gg \text{PhCH}_3 > \text{PhH}$

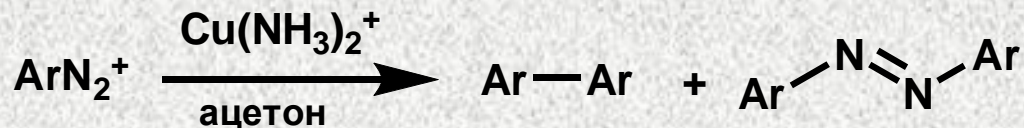
преимущественное направление реакции - пара- и орто-



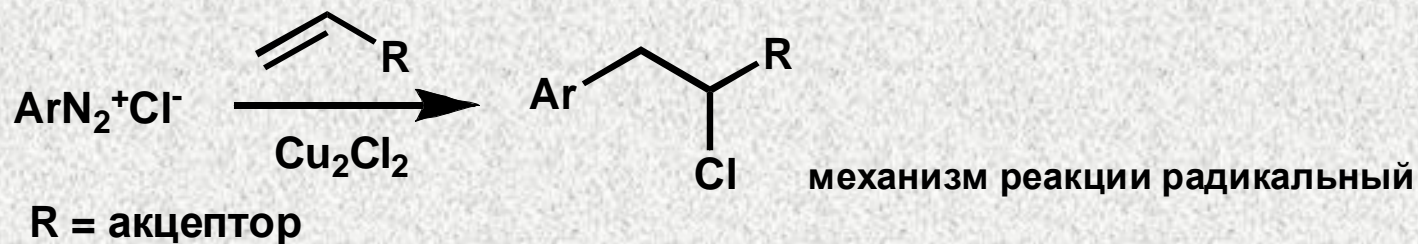
Но!



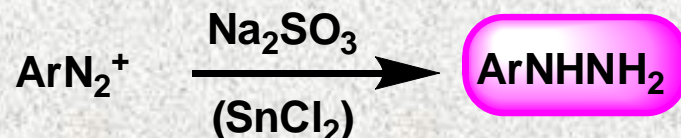
Реакция происходит через стадию образования арильного катиона



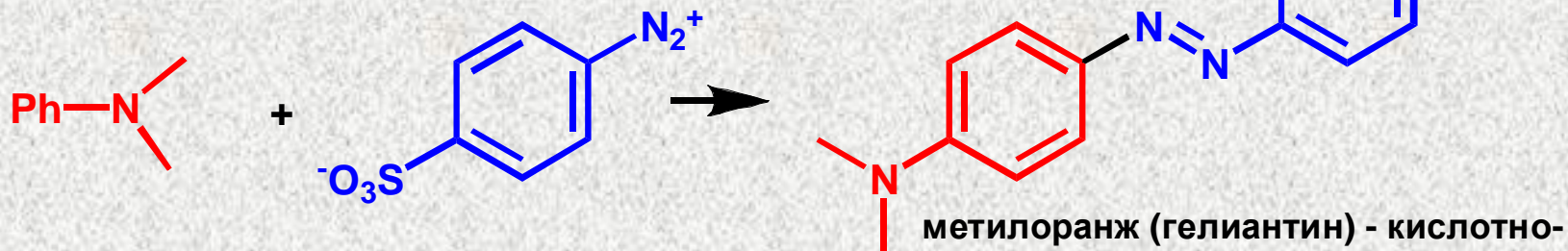
Донорно-замещенные – в основном азосоединения, акцепторно-замещенные, больше диариллов



Реакции без выделения азота



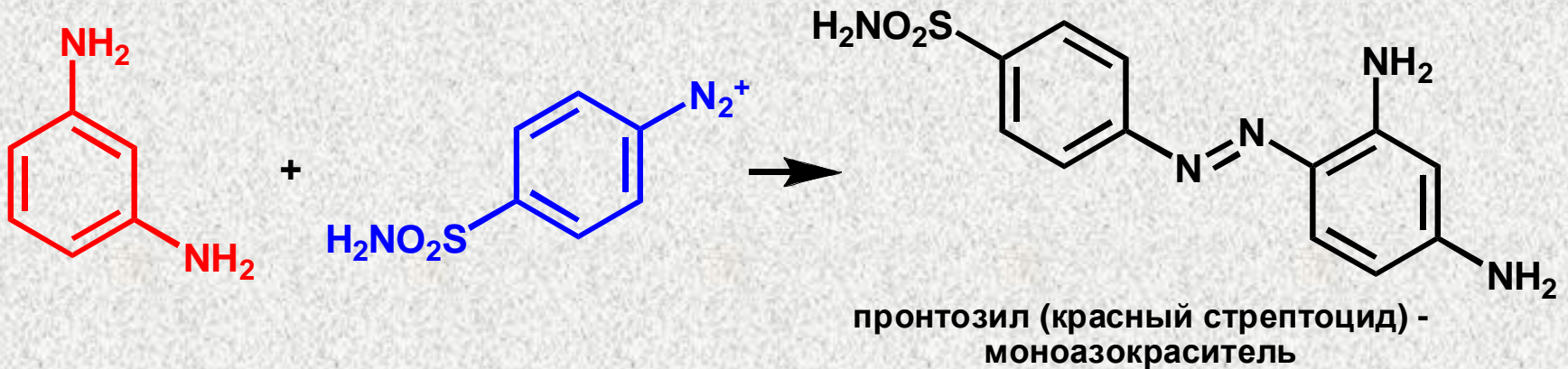
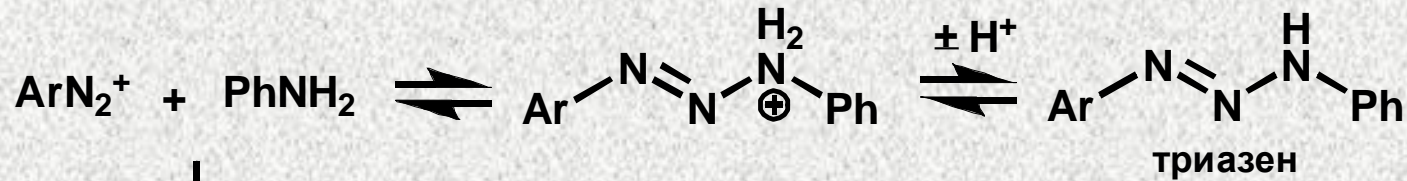
Азосочетание



азосоставляющая

дiazосоставляющая

метилоранж (гелиантин) - кислотно-основной катализатор, ранее использовался для крашения шелка **азосоединение**

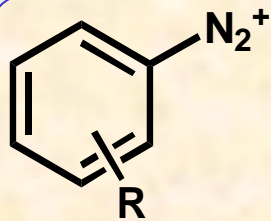


Метилловый оранжевый, пронтозил –
моноазокрасители (одна азогруппа)

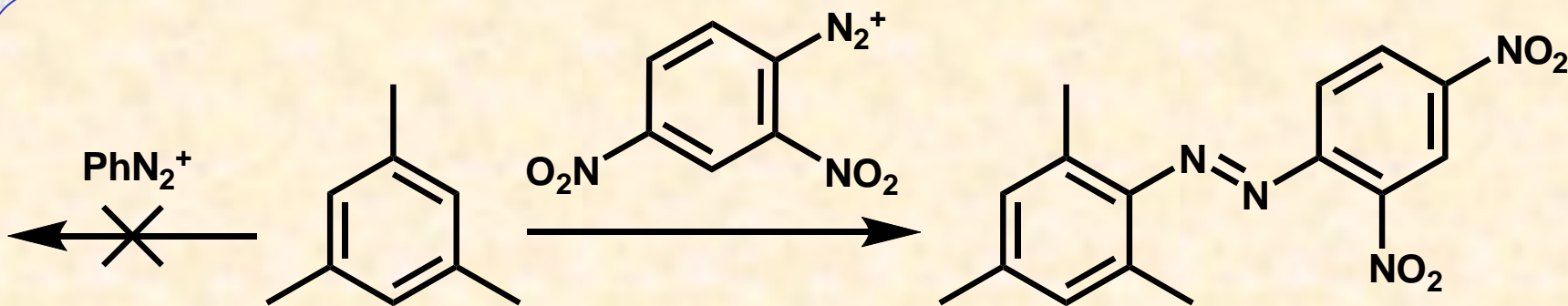
Герхард Домагк – нобелевская премия
по физиологии и медицине, 1939 г

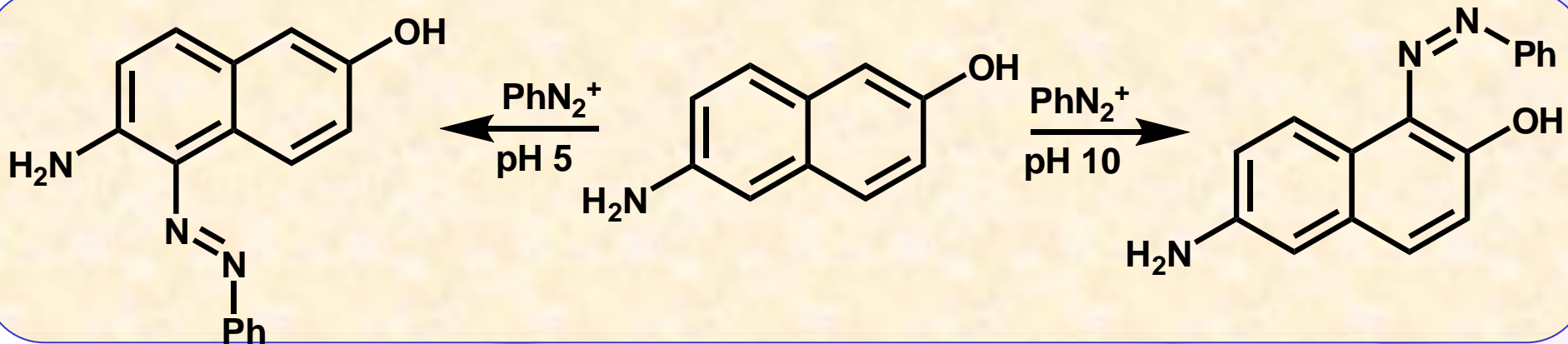
В качестве азосоставляющей может быть, как правило, использовано только ароматическое соединение, содержащее сильный донорный заместитель – амино-, гидрокси-, в некоторых случаях – алкоксигруппу.

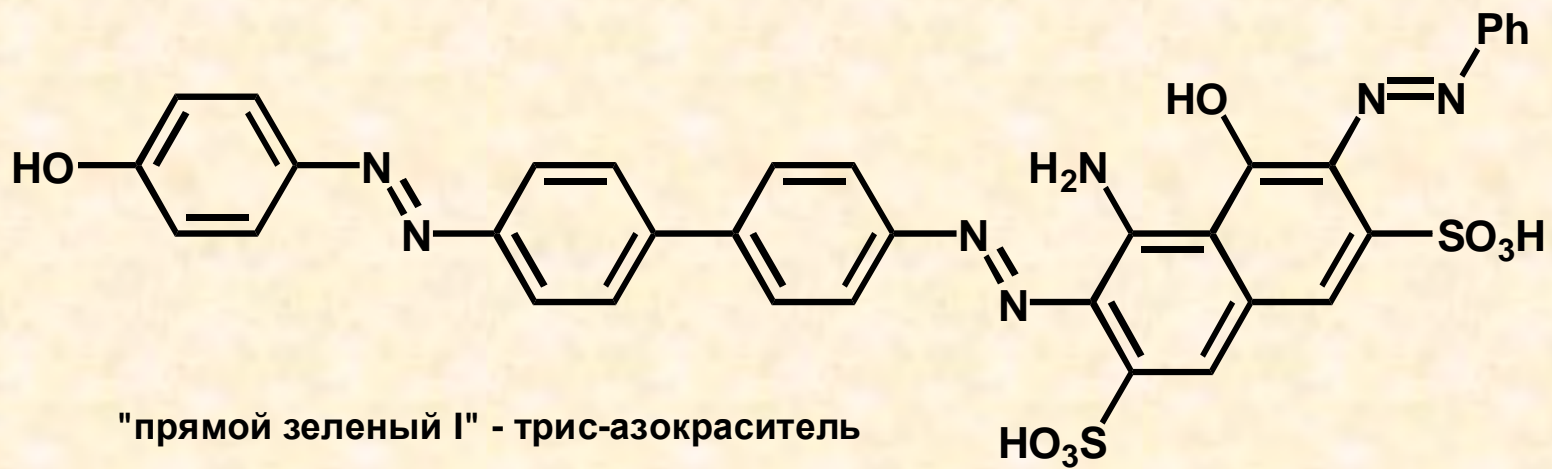
Реакция происходит почти исключительно в *пара*-положение; если оно занято, то в *орто*-положение



R = донор - повышение устойчивости соли диазония,
R = акцептор - повышение реакционной способности соли диазония

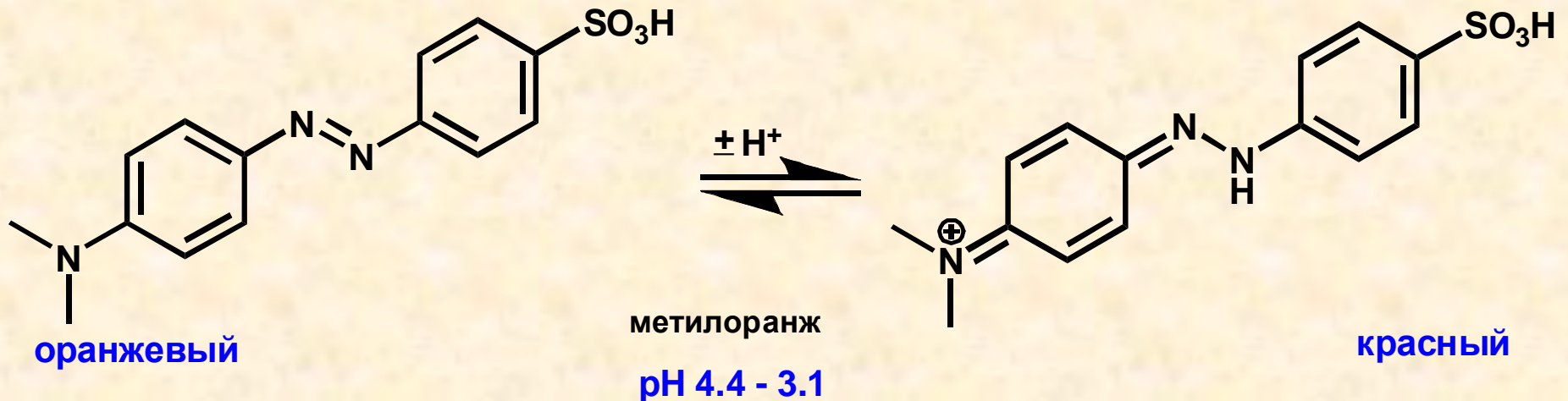






Азосоединения используются в качестве красителей

Кисотно-основные индикаторы



Введение аминогруппы в ароматическое кольцо с использованием реакции азосочетания

