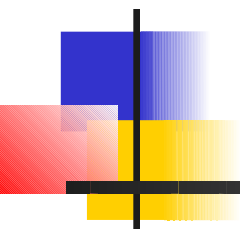


Диазосъединения



Класификация

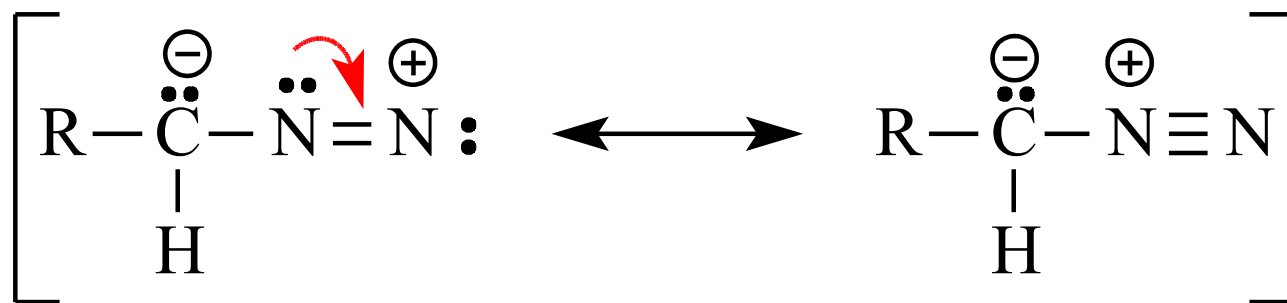
Строеж и структура

Дiazosъединения - класификация

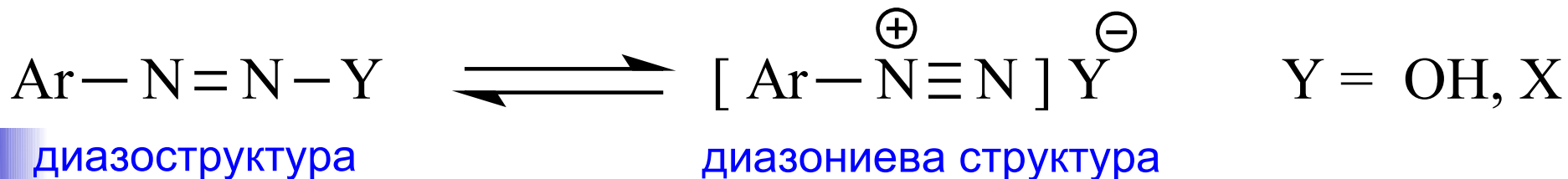
Съдържат два свързани помежду си азотни атома с един въглеродороден (органичен) остатък.

В зависимост от това участва ли в състава на молекулата и друг (неорганичен) остатък или не, diazosъединенията биват два вида:

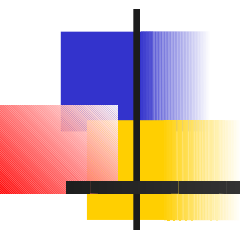
1. С биполярна diaзониева структура



2. С неорганичен остатък



Диазоалкани



Структура

Класификация и номенклатура

Изомерия и физични свойства

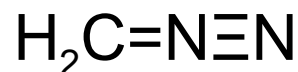
Химични свойства

Методи за получаване

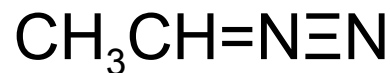
Номенклатура

Съдържат един $R-CH=$ или $R_2C=$ остатък свързан с функционалната $=N\equiv N$ група.

Наименования – образуват се като след **представката** **диазо-** се добави названието на съответния алкан, чийто остатък участва в молекулата:



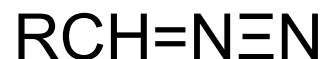
диазометан



диазоетан



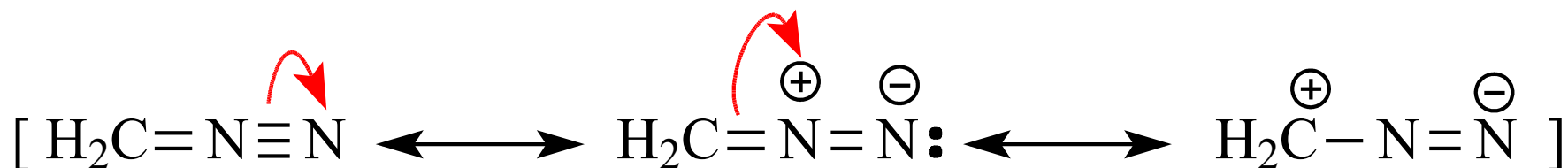
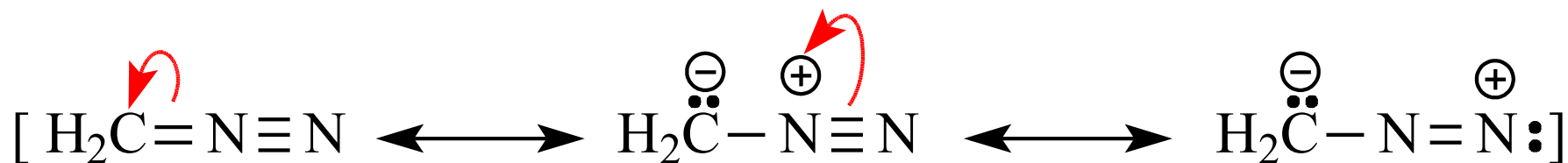
диазопропан



диазоалкан

Структура

Структурата на диазоалканите е **биполярна** и може да се изрази с набор от полярни резонансни структури:



В първия случай въглеродния атом е **карбанионен център**, а във втория – **карбениев йон**, но винаги е в sp^2 -хибридно състояние.

Цялата група C-N-N и σ -връзките в нея лежат в една равнина.

Реакционна способност

Определя се главно от нуклеофилния характер на въглеродния атом, свързан с диазогрупата.

Това създава възможност за протичане основно на три типа реакции:

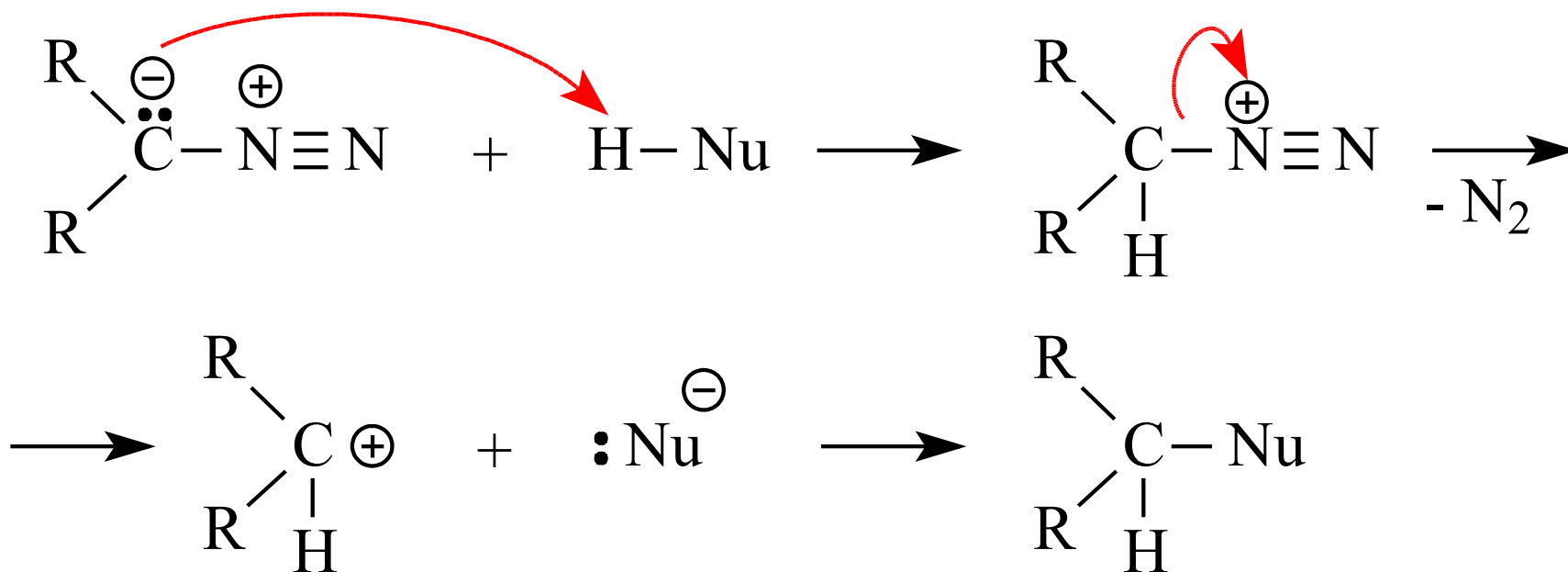
1. Реакции с отделяне на азот и образуване на реакционно активни карбениеви йони или карбени
2. Присъединителни реакции към ненаситени съединения
3. Заместителни реакции.

Реакции с отделяне на азот

Тези реакции протичат по два начина:

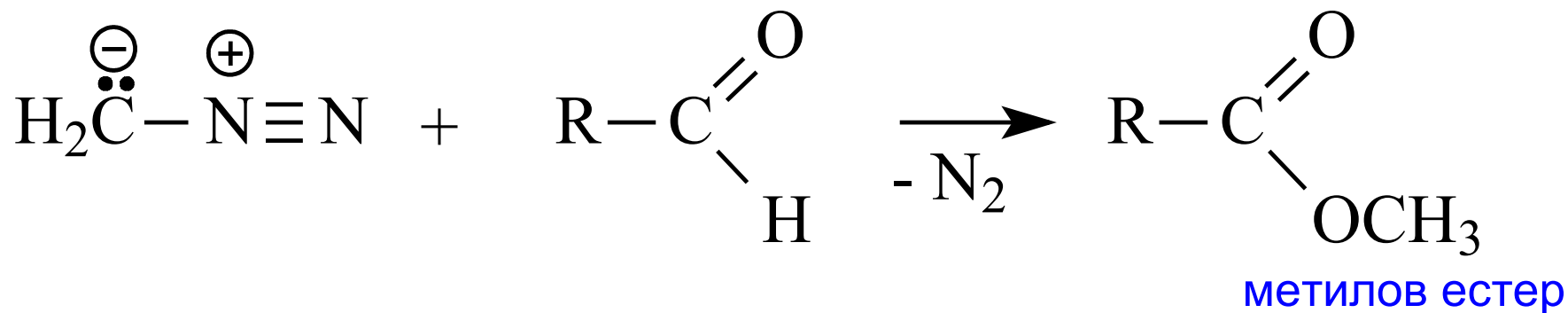
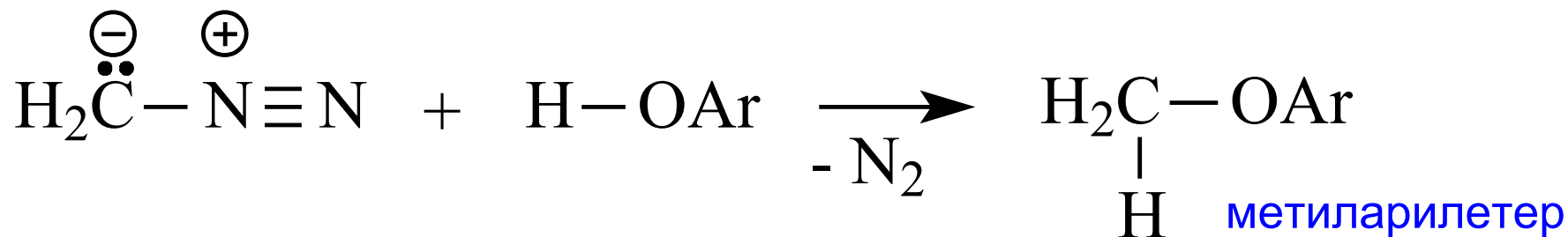
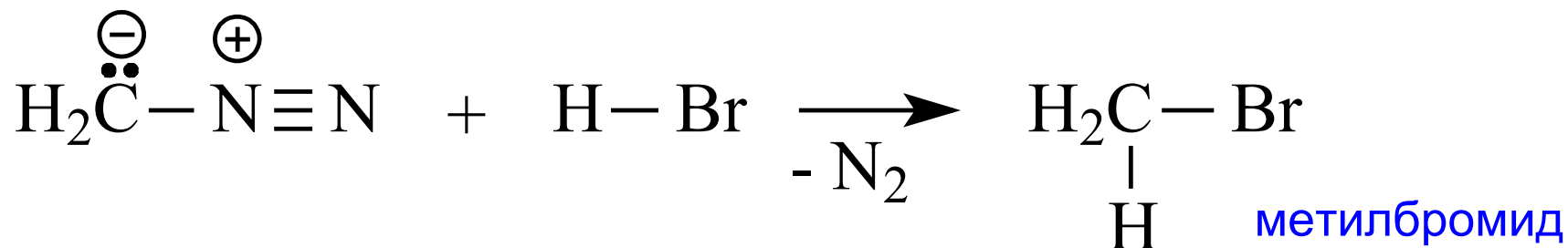
- чрез протониране на диазосъединението и следващо получаване на карбениев йон
- чрез разпадане на карбени

1. Реакции с получаване на карбениев йон – взаимодействие с протонсъдържащи нуклеофили



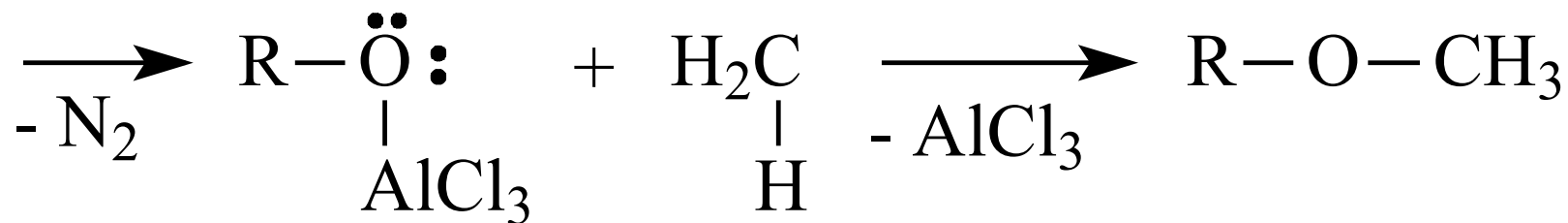
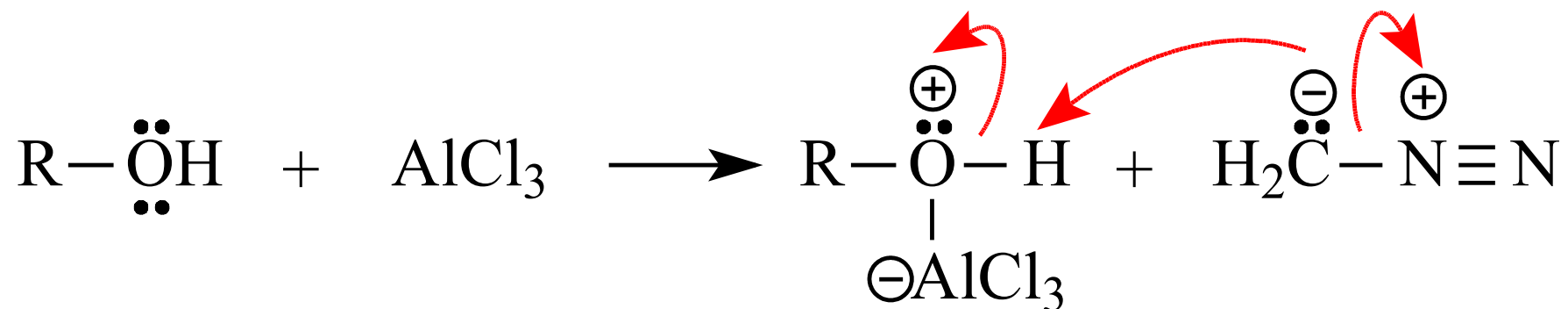
Реакции с получаване на карбениев йон

Нуклеофилните реагенти трябва да са достатъчно силни протонни киселини:



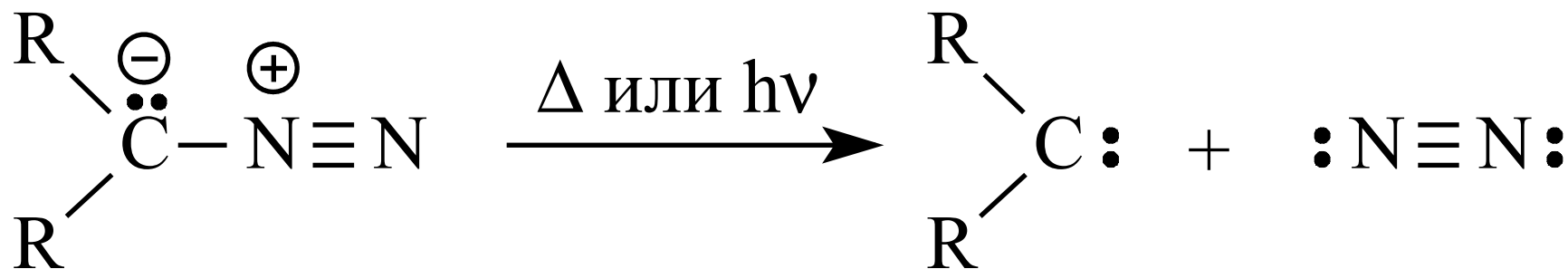
Реакции с получаване на карбениев йон

Алкохолите като слаби протонни киселини участват в такива реакции само в присъствие на катализатор Люисова киселина, която спомага за протонодонорното им действие.



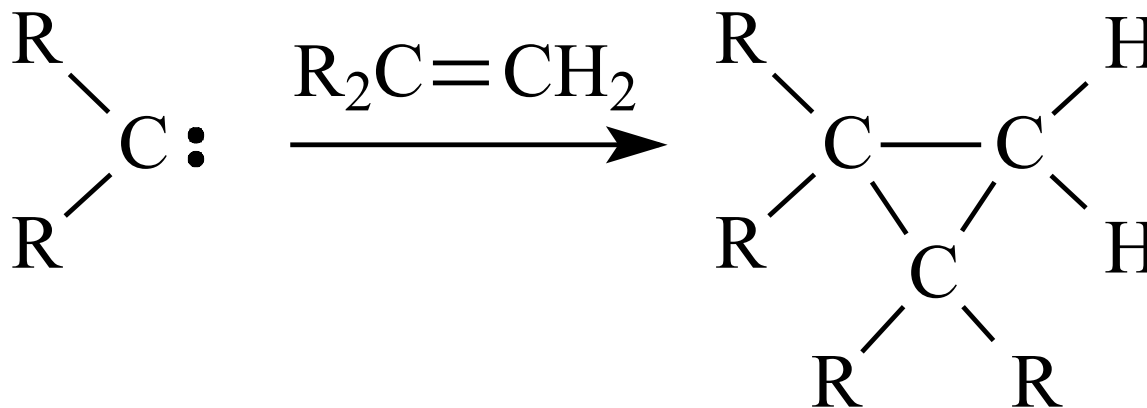
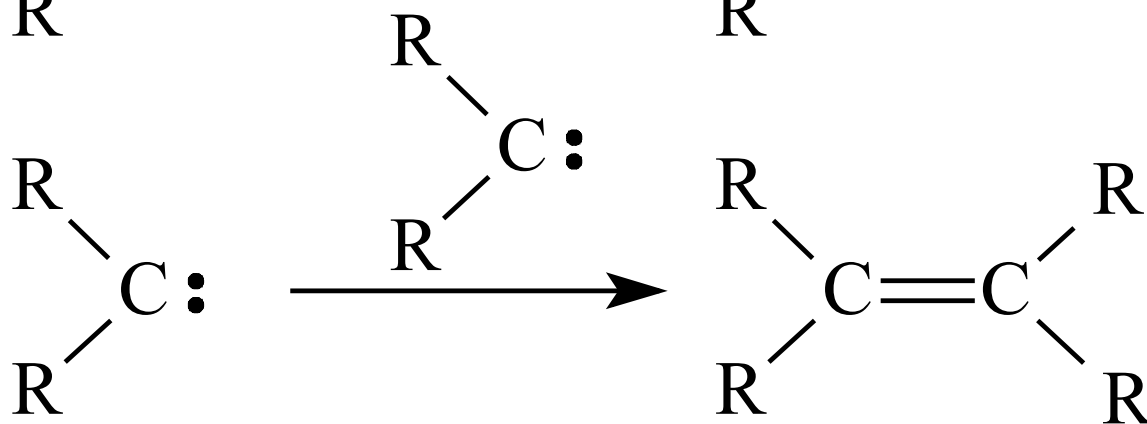
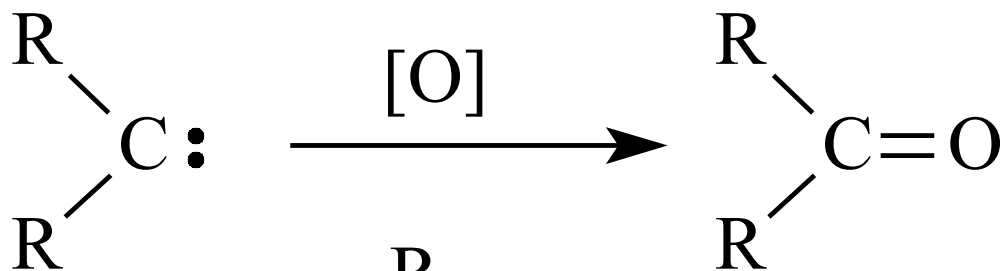
Реакции с карбени

Разпадането на диазоалканите се осъществява термично или фотохимично:



Получените карбени лесно реагират с подходящи реагенти до различни продукти.

Реакции с карбени



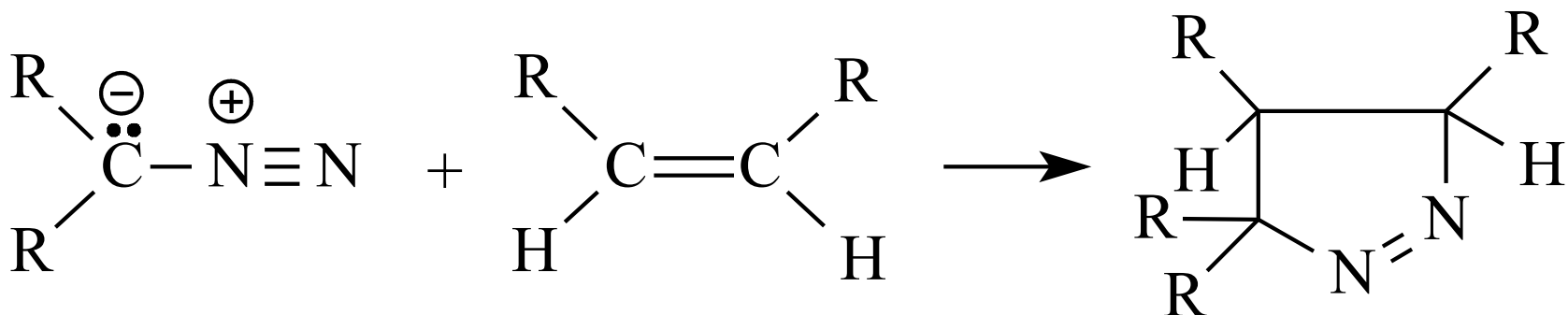
Присъединителни реакции

Протичат със съединения, съдържащи π -връзка.

Реакциите могат да протекат по два начина;

- със запазване на диазоструктурата
- с отделяне на азот

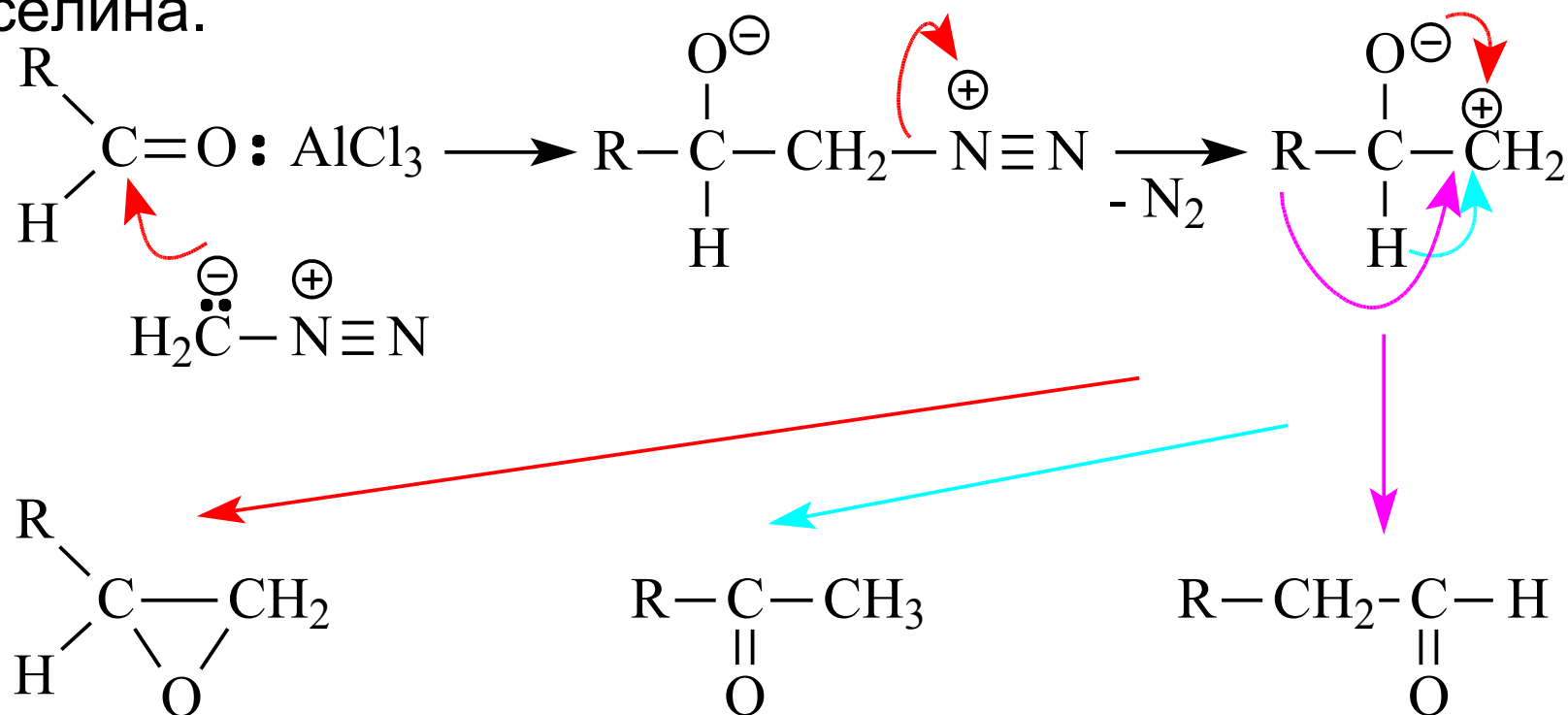
1. Присъединяване към алкени – [3+2]циклоприсъединяване до хетероциклено съединение



пиразолидиново
съединение

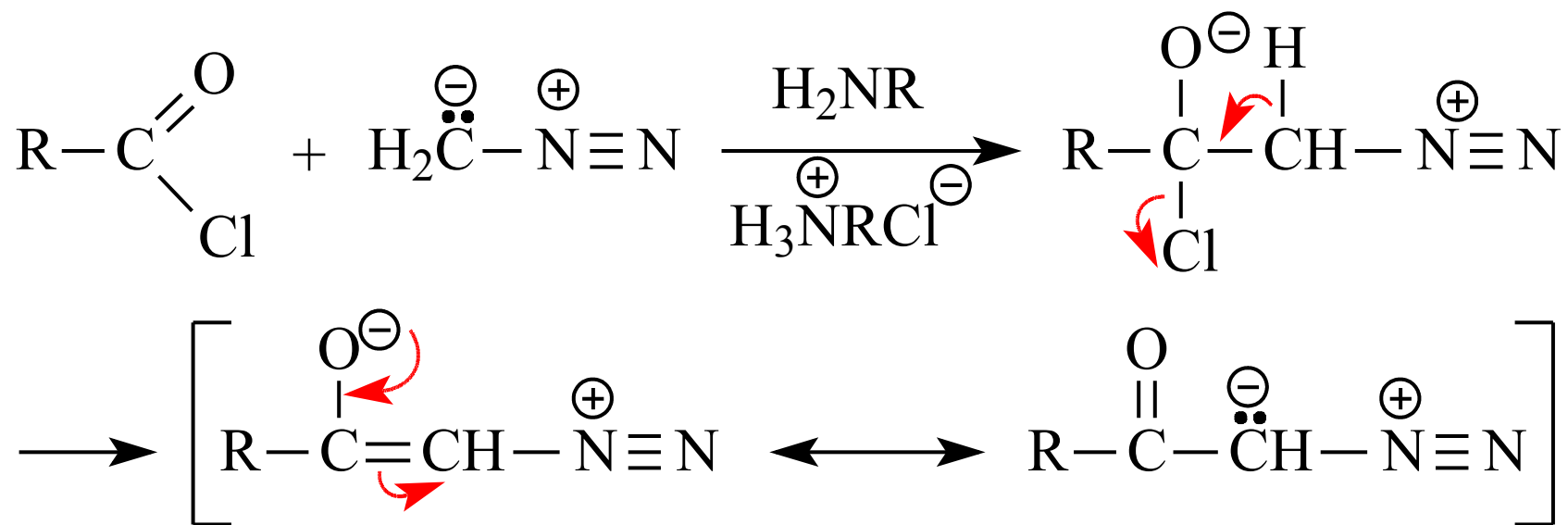
Присъединителни реакции

2. Присъединяване към алдехиди и кетони – през биполярно **оксидодиазониено** съединение, което след отделяне на азот дава **оксидокарбениено** съединение. От него се получават няколко възможни продукта – карбонилно съединение или оксиран. Първият стадий се катализира от Люисова киселина.



Заместителни реакции

Нуклеофилни взаимодействия с електрофилни реагенти. Например с ацилхлориди се извършва AcS_N2 реакция с участие на амин като акцептор на хлороводород.

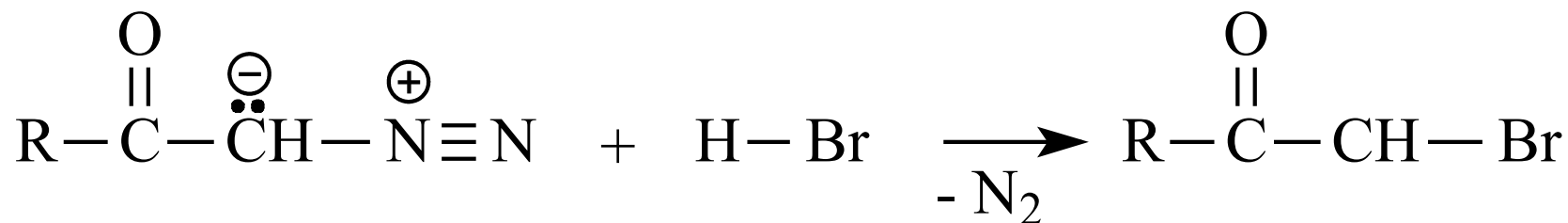


α -дiazокетон

Заместителни реакции

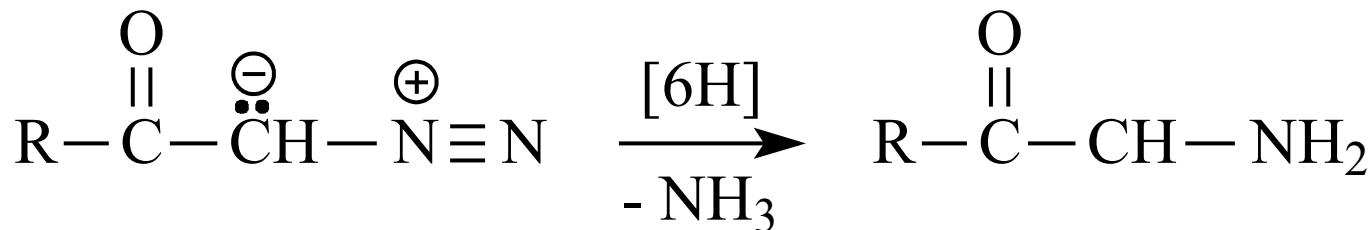
Полученият α -дiazокетон е изключително реакционно-способно съединение. Участва в реакции с отделяне на азот и чрез прегрупировки.

1. Взаимодействие с халогеноводороди:



α -халогенкетон

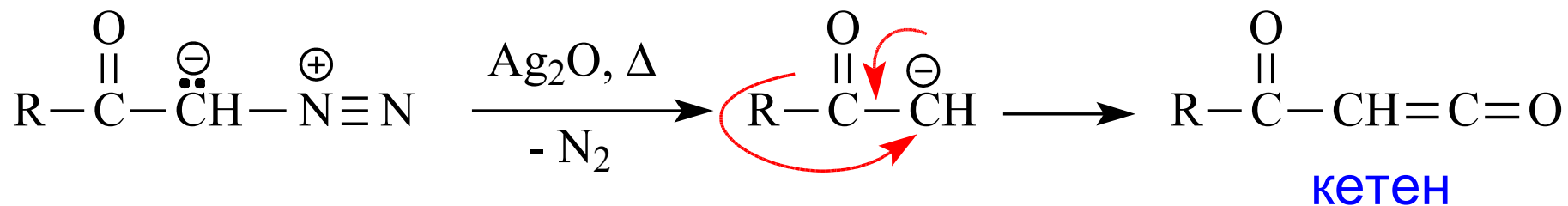
2. Редукция



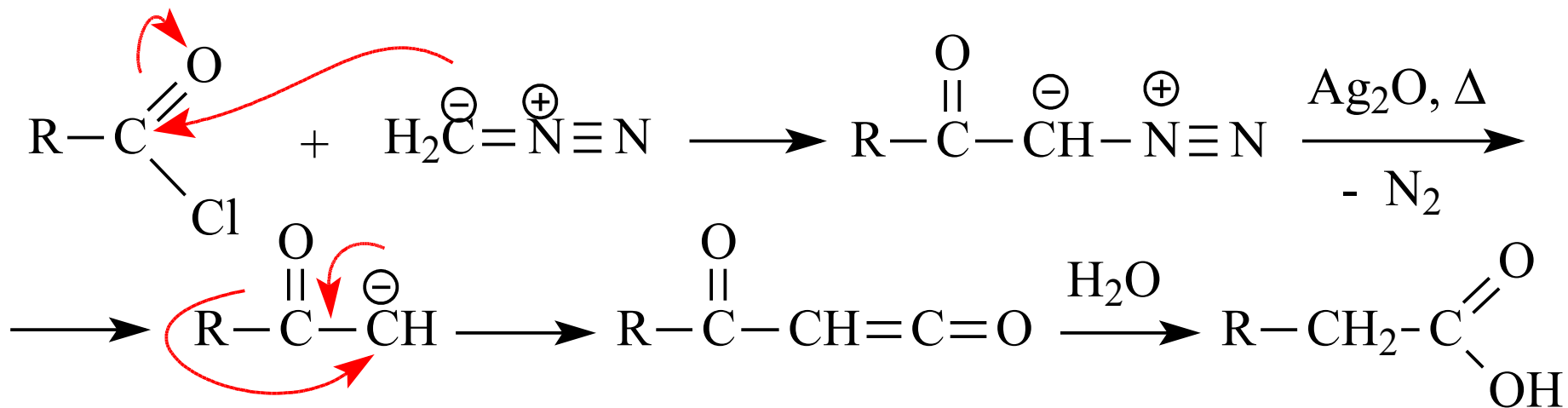
α -аминокетон

Заместителни реакции

3. Прегрупировка на Волф



4. Синтеза на Арнт-Айстерт



В присъствие на алкохол се получава **естер**, а в присъствие на амоняк – **амид**.

Арендиазониєви соли

Структура

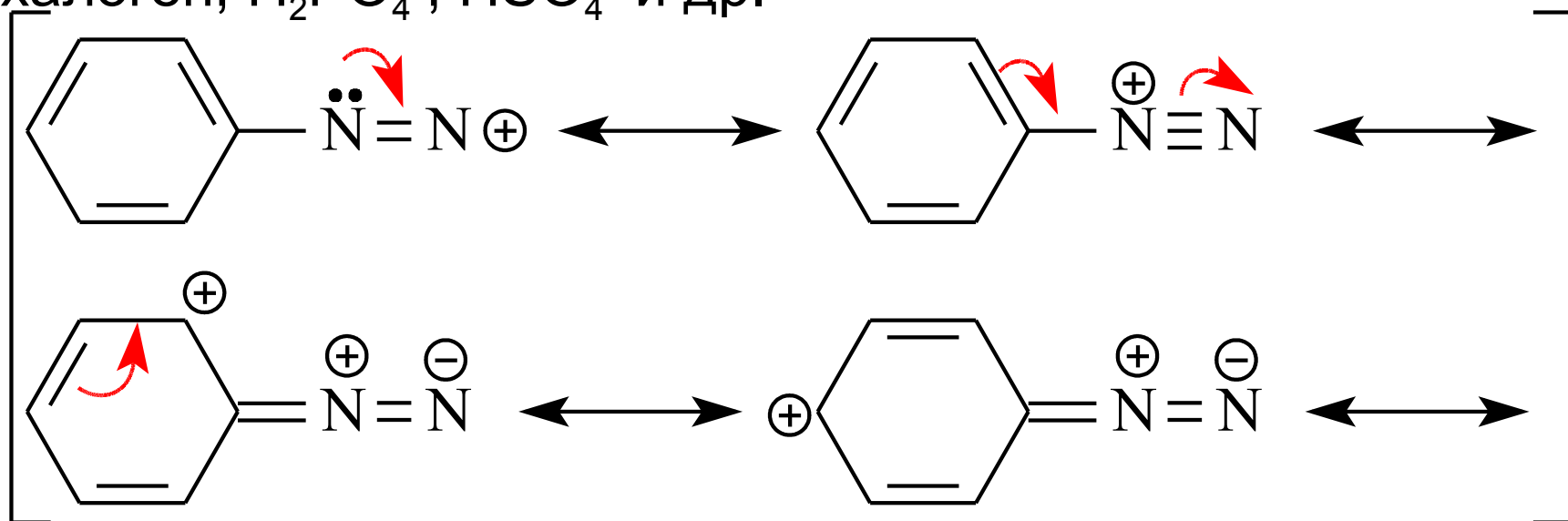
Класифікація і номенклатура

Ізомерія і фізичні властивості

Хімічні властивості

Структура

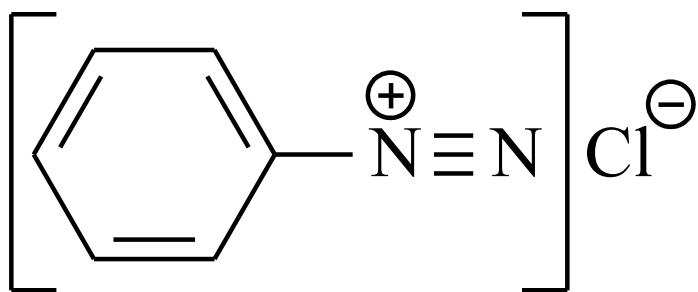
Арендiazониевите соли са изградени от йонни двойки – арендiazониев йон и анион A^- , който обикновено е халоген, $H_2PO_4^-$, HSO_4^- и др.



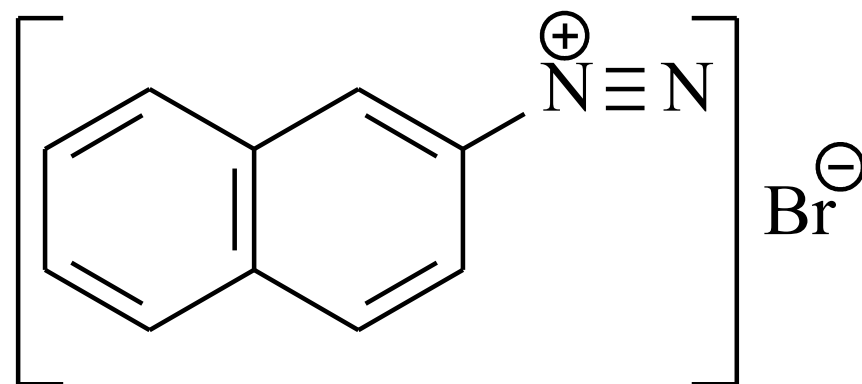
Възможността за резонансна стабилизация е причината за по-голямата стабилност на арендiazониевите соли в сравнение с алкандiazониевите.

Номенклатура

Наименованията на арендiazониевите соли се образуват като след названието на съответния **арен** се добави **дiazониев** и наименованието на **аниона**.



бензеназониев
хлорид



2-нафтаденазониев
бромид

Физични свойства

Безцветни кристални вещества **стабилни** (в кристално състояние или в разтвор) до около 00С.

В кристално състояние при слабо нагряване или при триене **взривоопасно** се разлагат с отделяне на азот.

Поради йонния си характер почти всички са лесно **разтворими** във вода и полярни разтворители.

Реакционна способност

Участват главно в два типа реакции:

1. Отделяне на азот – заместване на diaзониевата група
2. Участие на ареназониевия йон като електрофилен реагент в заместителни реакции

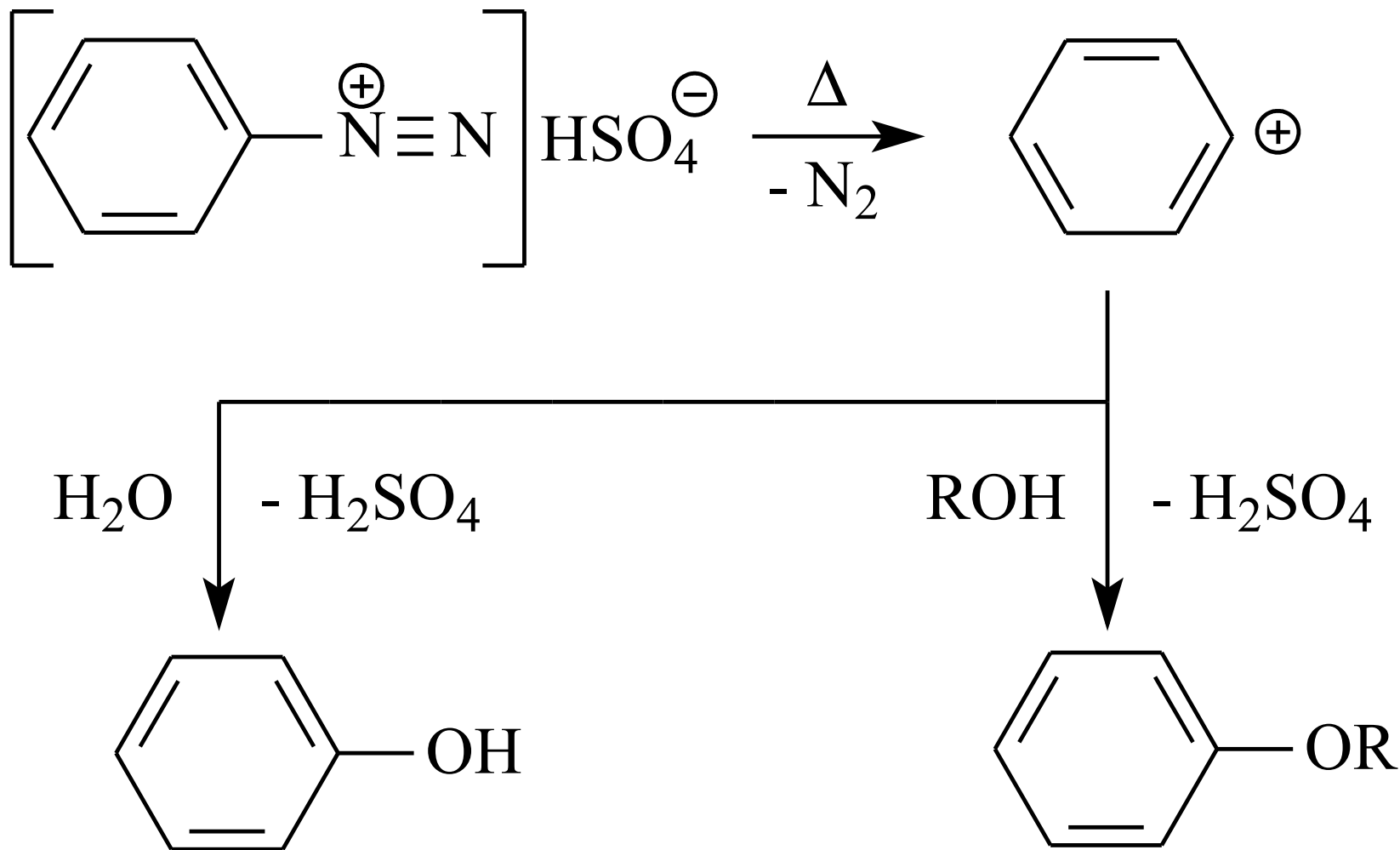
Реакции с отделяне на азот

Протичат по различен механизъм (S_N1 , S_R) в зависимост от реакционните условия, характера на заместващия реагент, наличието на катализатор, реакционната среда, температурата и др.

1. Нуклеофилни заместителни реакции

Прочичат при нагряване в разтвор на арендиазониевата сол. Отделя се азот и образувания арениев йон участва в конкурентно взаимодействие с наличните в реакционната среда нуклеофили – разтворителя, аниона на изходната арендиазониева сол или внесен друг анион.

Нуклеофилни заместителни реакции



Радикалови заместителни реакции

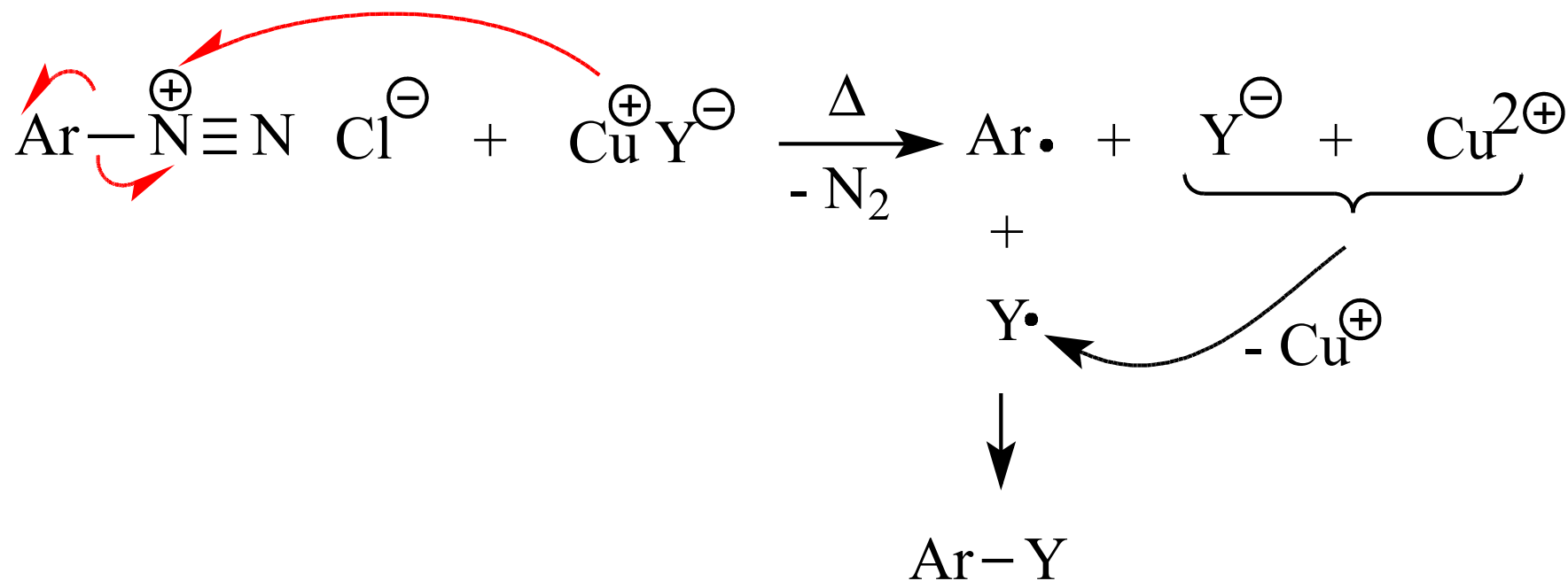
Извършват се чрез радикалово разпадане на арендiazониевия йон с участието на катализатори:

Cu (I)

Cu (прах)

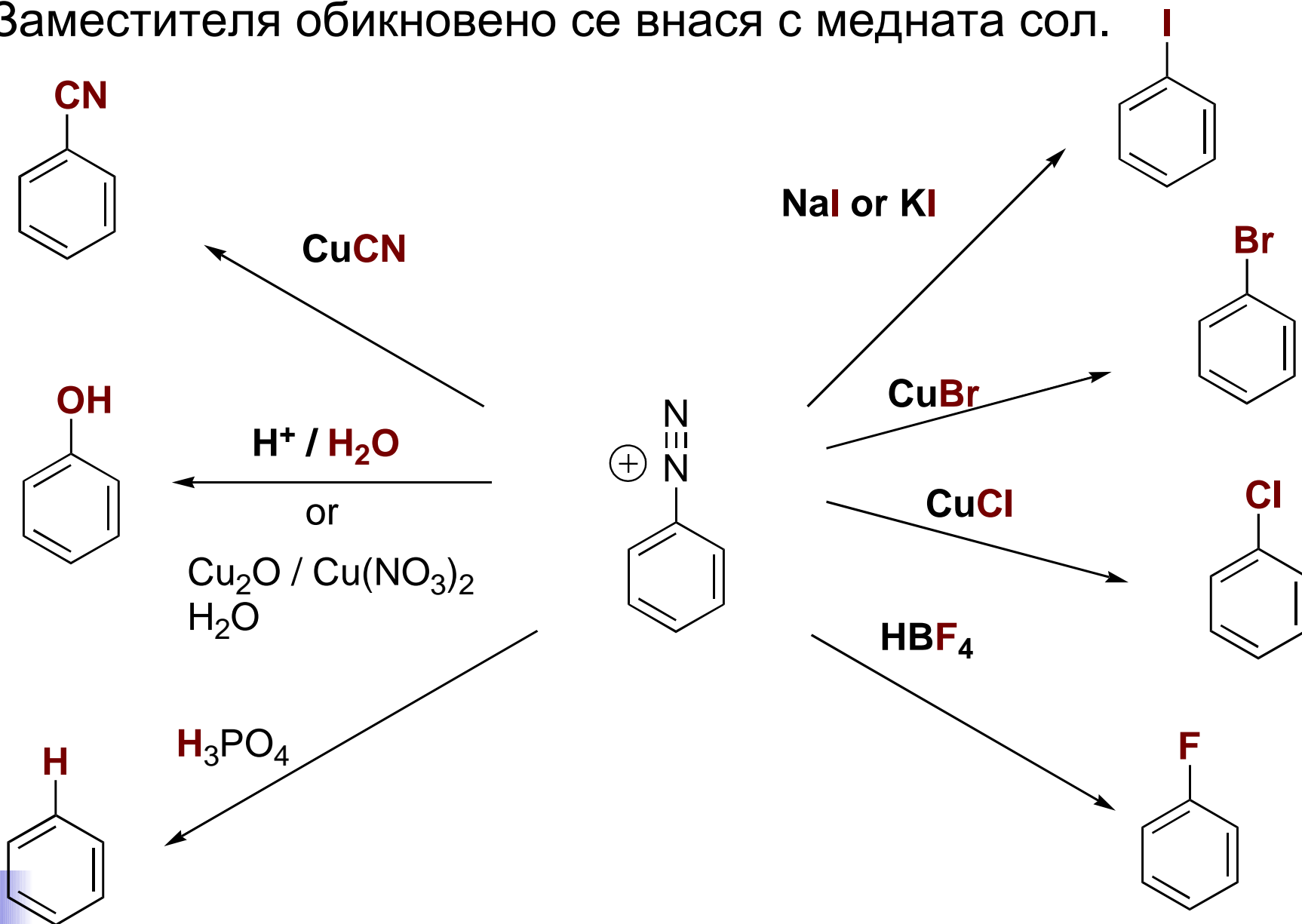
Зандмайер

Гатерман



Радикалови заместителни реакции

Заместителя обикновено се внася с медната сол.



Заместителни електрофилни реакции

Реакционен център е крайния положително зареден азотен атом; те са **слабо активни електрофили** поради делокализационния ефект с ароматното ядро.

По тази причина за успешно протичане на електрофилни реакции с тях изисква участието на субстрати – **нуклеофилни реагенти с повишена активност**.

В S_E2 реакции участват заместени с електронодонорни заместители арени (NH_2 , OH и др.). Тези реакции се наричат **купелуване** (от латински **copulo** – свързвам) и продуктите им са главно цветни арилазосъединения, които се използват като багрила (метод с промишлено значение).

Арендiazониевите соли – **дiazокомпонента**;

Арените - **азокомпонента**

Заместителни електрофилни реакции

Според вида и реактивоспособността на азореактантите купелуването се извършва при различно рН на средата.

$\text{pH} \leq 7$ (неутрална или слабо кисела среда) – подходяща за купелуване на арендиазониеви соли с първични или вторични амини.

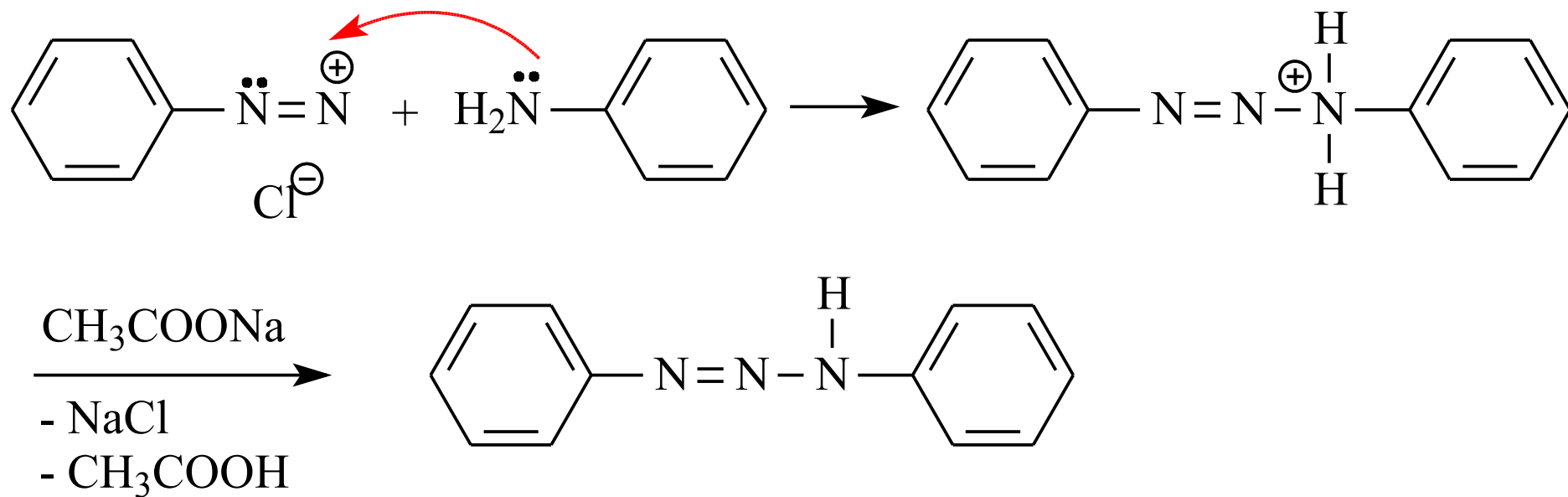
$\text{pH} \sim 9-10$ (слабо основна среда) – подходяща за купелуване на третични ариламини и феноли

Реакциите протичат **регеоспецифично** – на р-място, получават се 4-диарилазосъединения.

Заместителни електрофилни реакции

pH ≤ 7

Реакцията протича в два стадия – в първия се получава 1,3-диарилтриазен (арилдiazоаминоарен).

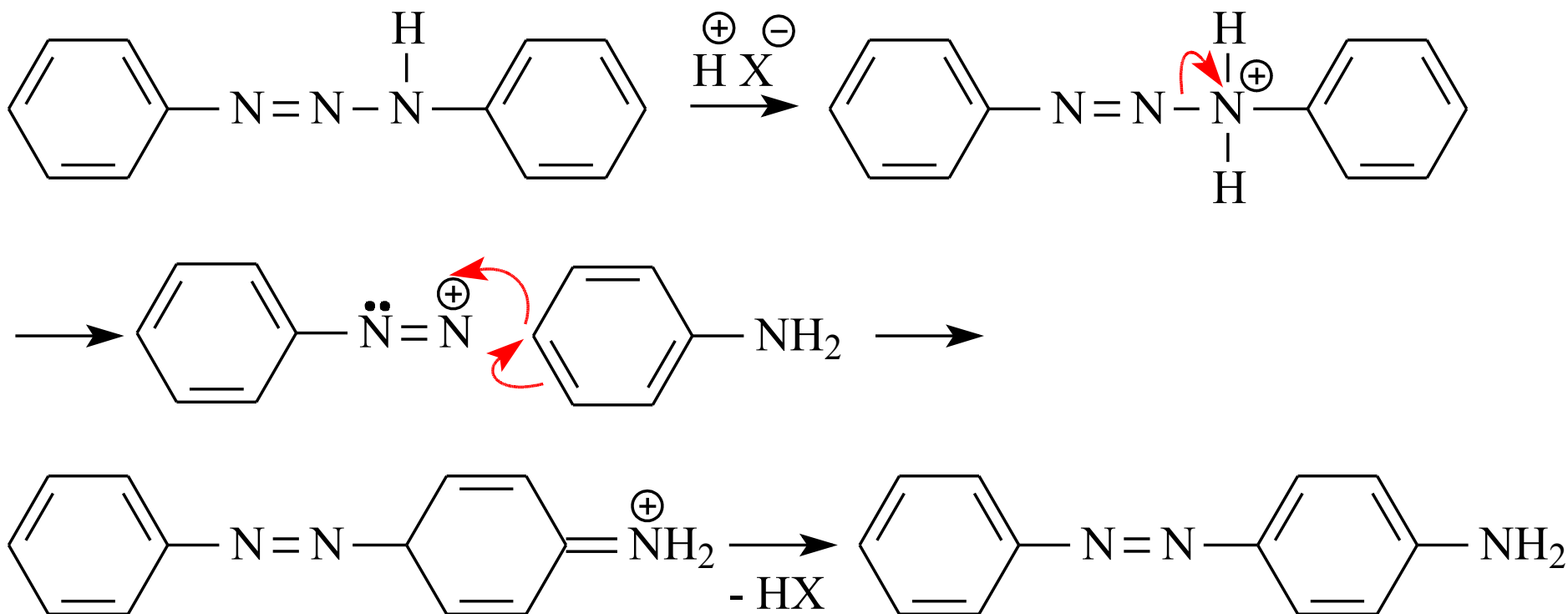


Натриевия ацетат се добавя, за да свърже отделящата се солна киселина

Заместителни електрофилни реакции

pH ≤ 7

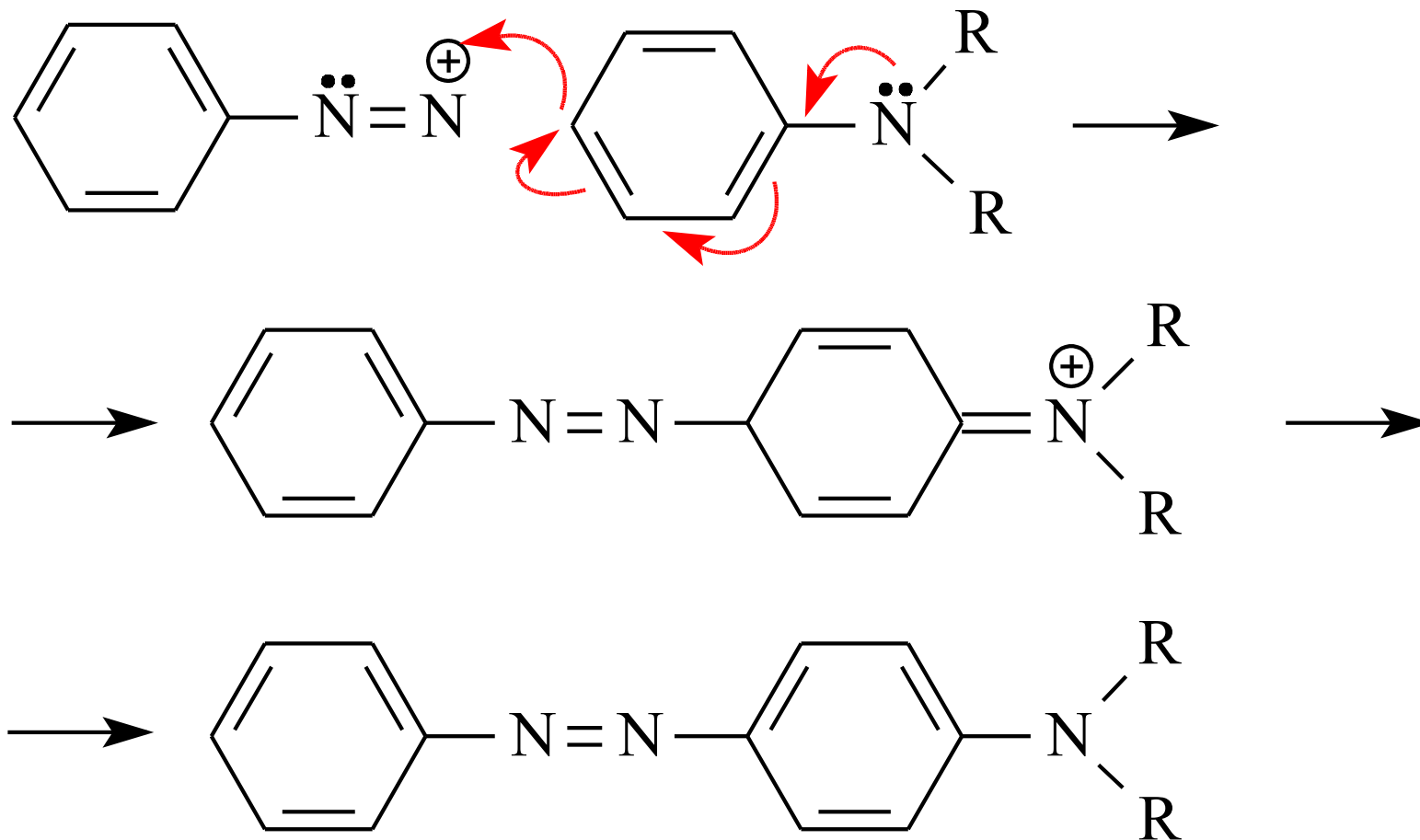
На втория стадий получения диарилтриазен търпи
дизоамино – аминоазо прегрупировка.



Заместителни електрофилни реакции

pH ~ 9-10

Третични ариламини

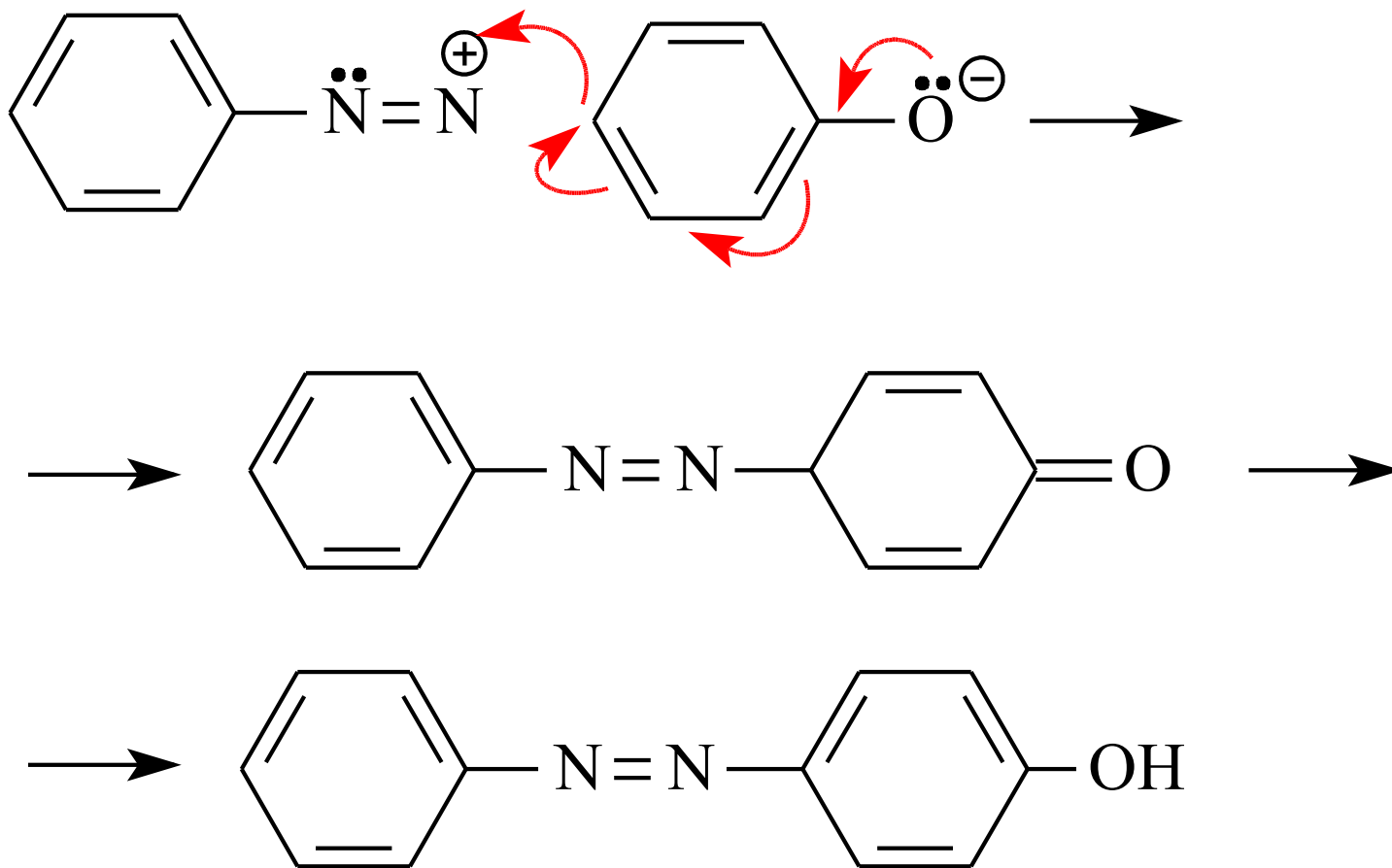


4-аминобензеназобензен

Заместителни електрофилни реакции

pH ~ 9-10

Феноли - като феноксидни йони



Азосъединения

Структура

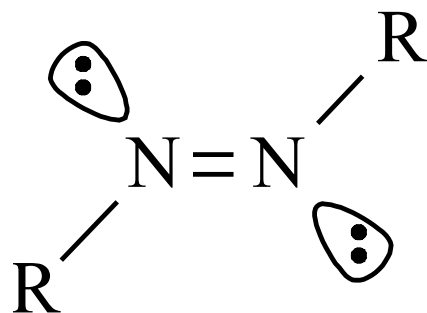
Номенклатура

Изомерия и физични свойства

Химични свойства

Структура

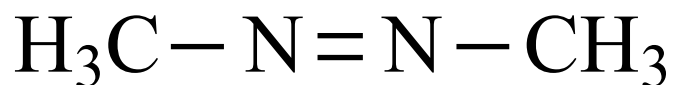
Азосъединения наричаме органични съединения съдържащи в молекулата си --N=N-- група, свързана с два въглеводородни остатъка.



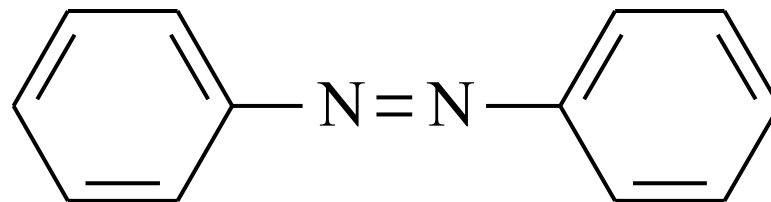
Плоска конфигурация на σ –скелета при функционалната група на азосъединенията и ъглово разположение на заместителите към нея.

Номенклатура

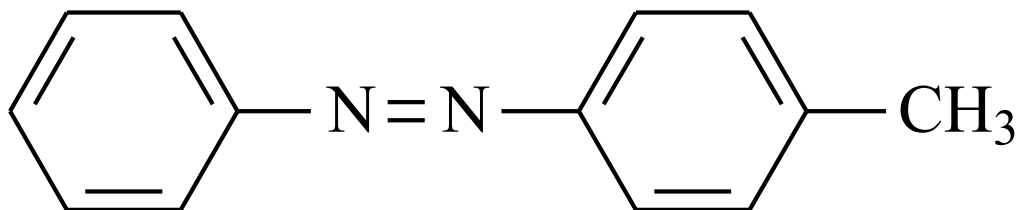
При еднакви въглеродородни остатъци наименованията изразяват половината от молекулата. При различни въглеродородни остатъци наименованията на съответните въглеводороди се записват преди и след -азо-.



азометан



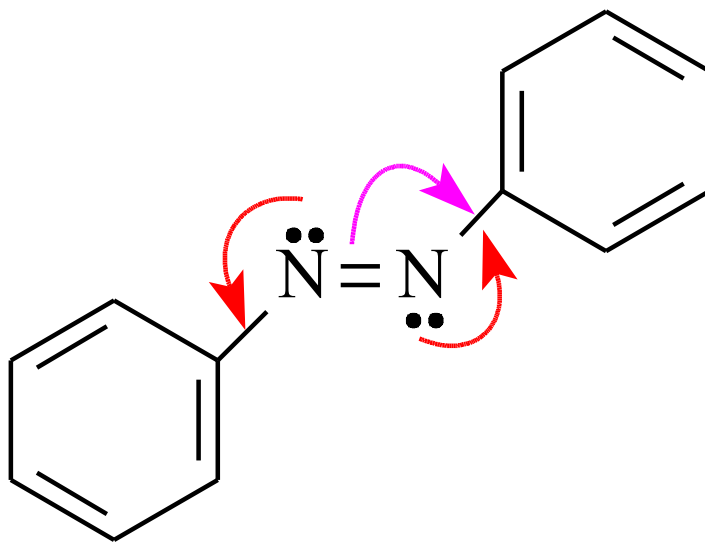
азобензен



бензен-азо-4-метилбензен

Физични свойства

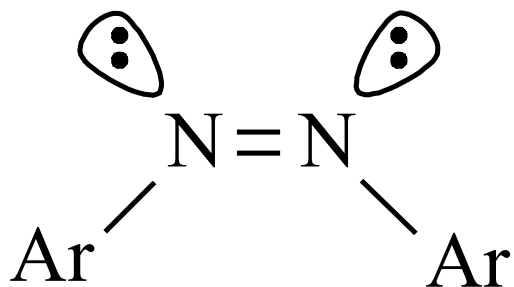
Азоалканите са сравнително нестабилни съединения. Азоарените са по-стабилни поради n,π и π,π -делокализация в молекулите им.



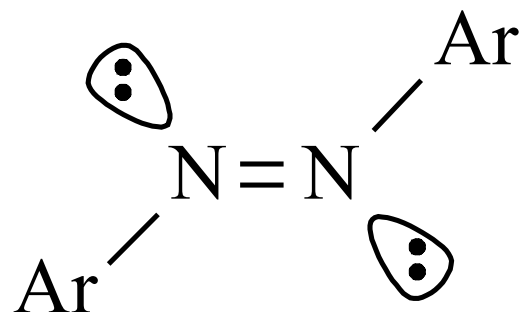
Азоарените са цветни съединения.

Изомерия

Наличието на π -връзка между азотните атоми обуславя наличието на π -диастереоизомерия.



Z-изомер



E-изомер

E-диастереоизомерите са по-стабилни по електронно-стерични причини.

Химични свойства

1. Окисление



азоксисъединение

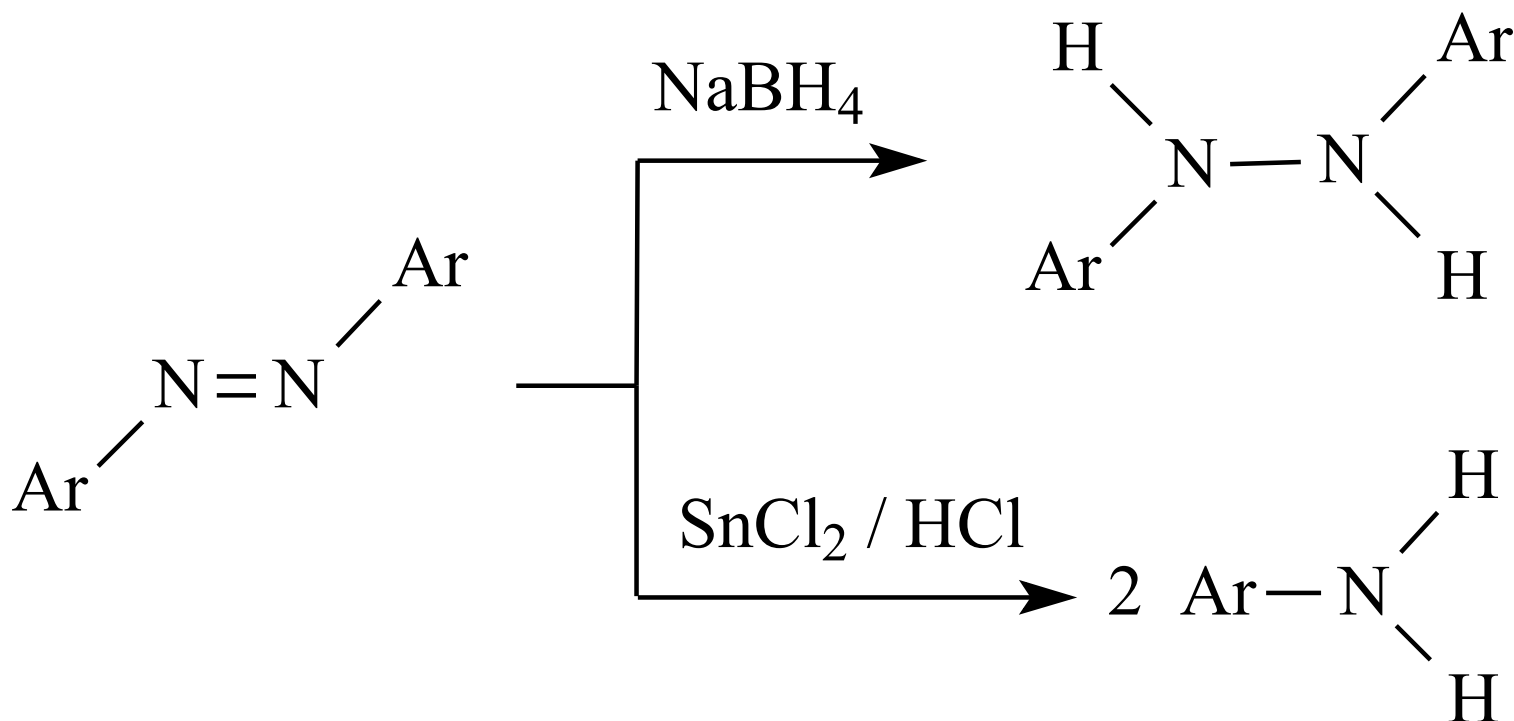
Връзката --N=N-- в азосъединенията е **по-стабилна** при окисление от C=C връзката в алкените, поради което окислителното ѝ разкъсване е по-трудно.

Химични свойства

1. Редукция

Със слаби редуктори до **хидразосъединения** – Zn/NaOH, NaBH₄.

С по-силни редуктори до **амини** – SnCl₂ или TiCl₃/HCl.



Получаване

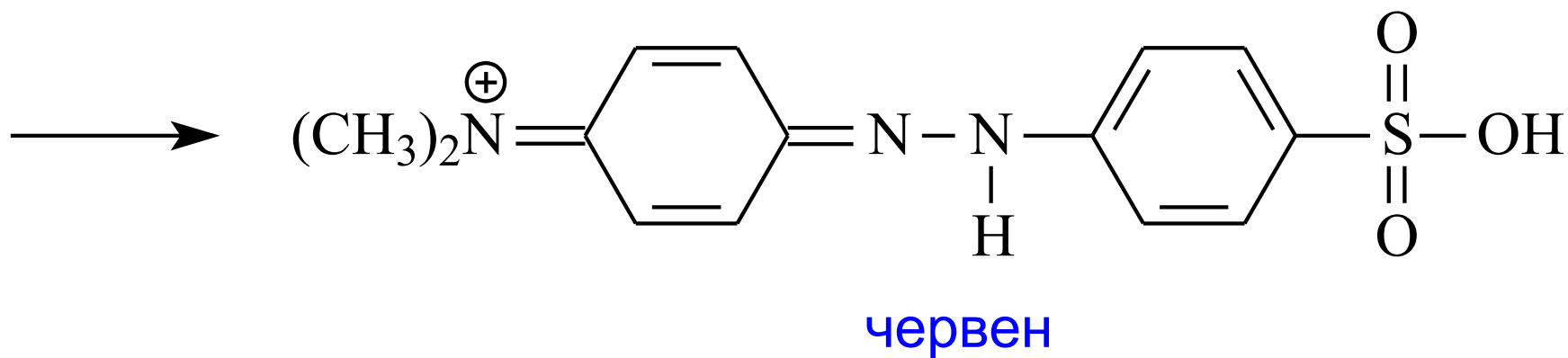
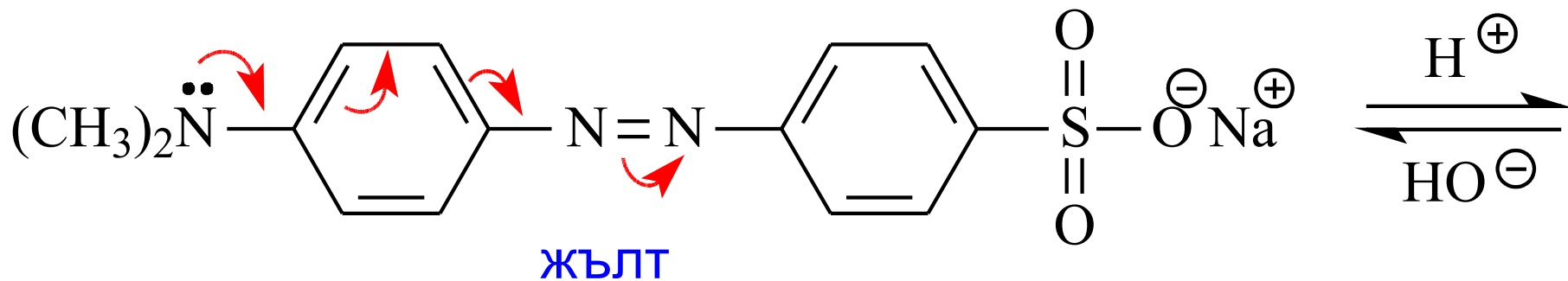
Основният промишлен метод за получаване са реакциите на купелуване. Протичат по-лесно, когато като азокомпоненти се използват арени с електронодонорни заместители главно диалкиламино- и хидроксигрупи.

Редица представители от този клас органични съединения намират приложение като багрила.

Багрила наричаме цветни съединения, които се задържат добре за материала, който се подлага на багрене.

Приложение

Намират приложение и като киселинно-основни индикатори т.к. някои от променят цвета си при промяна на рН.



метилоранж