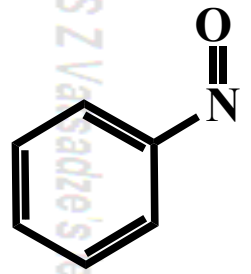
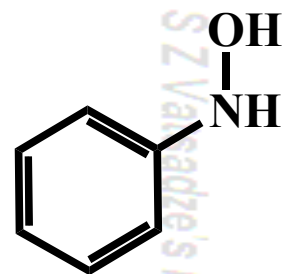


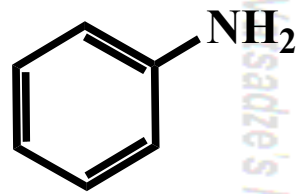
Нитро-



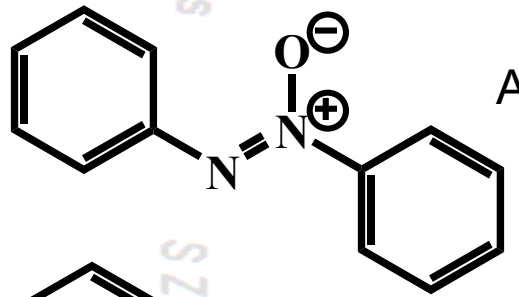
Нитрозо-



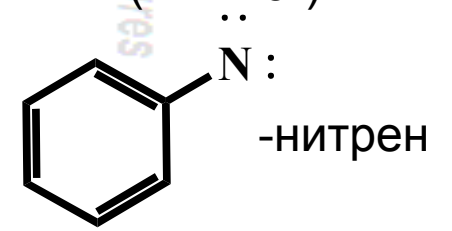
-гидроксиламин



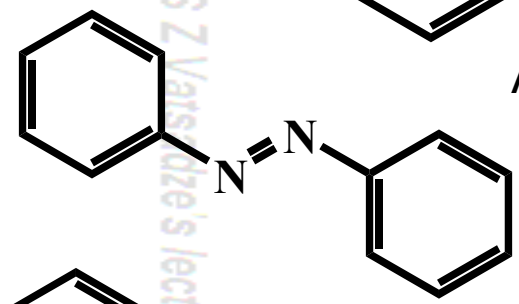
Анилин (Амино-)



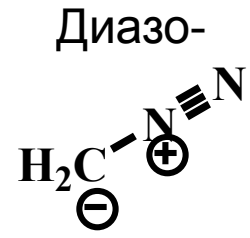
Азокси-



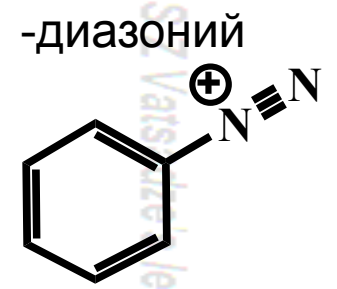
-нитрен



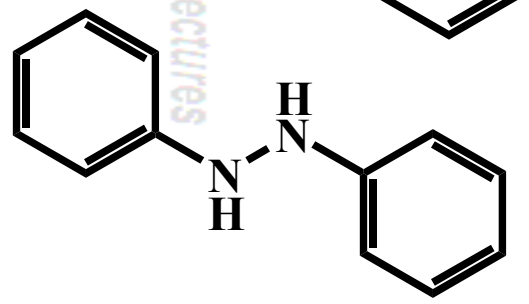
Азо-



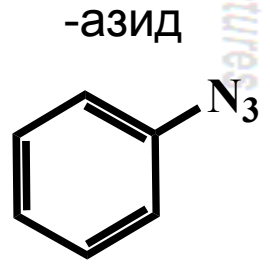
Диазо-



-дiazоний



Гидразо-



-азид



-гидразин

(также N-нитрозо и N-нитро)

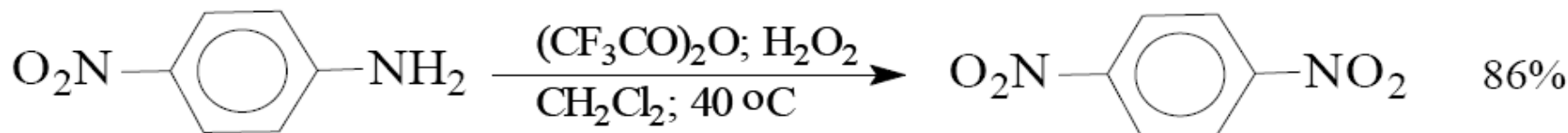
- План занятий (3 лекции)

- Нитроароматика
- Нитроалифатика
- Амины ароматические
- Амины алифатические
- Соли диазония
- Диазосоединения
- Другое...

• Нитроарены: получение

Получение:

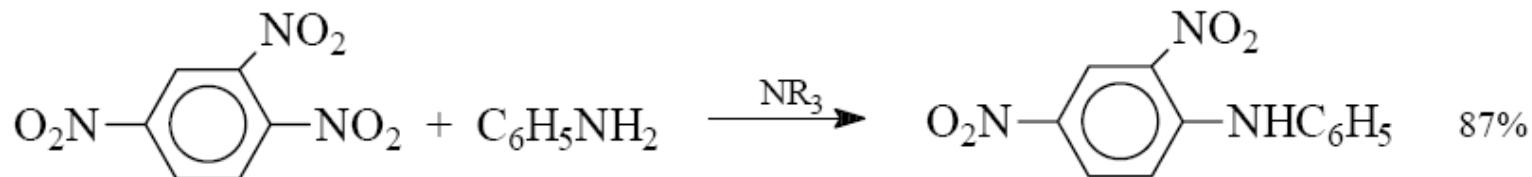
- Нитрование ароматических субстратов (SEAr, соответственно, нужно внимательно смотреть на региохимию)
- Окисление ароматических аминов (многие из которых сами получают восстановлением нитросоединений)



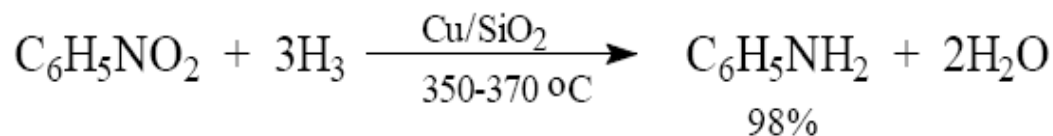
- Нитроарены: свойства

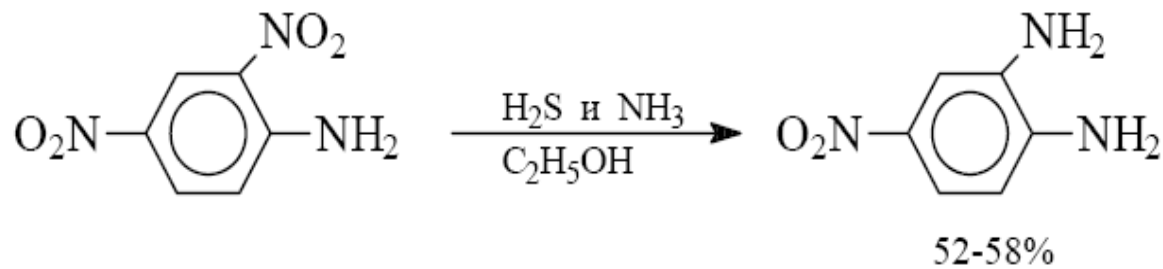
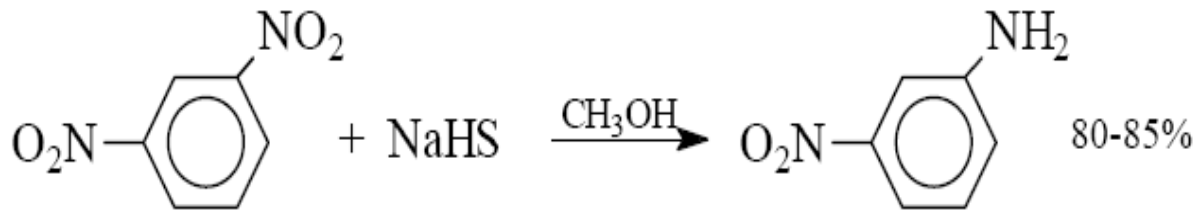
Свойства:

- Лекарства
- Энергоёмкие вещества
- Активирование других групп к нуклеофильному замещению (S_NAr) иногда замещаются сами:

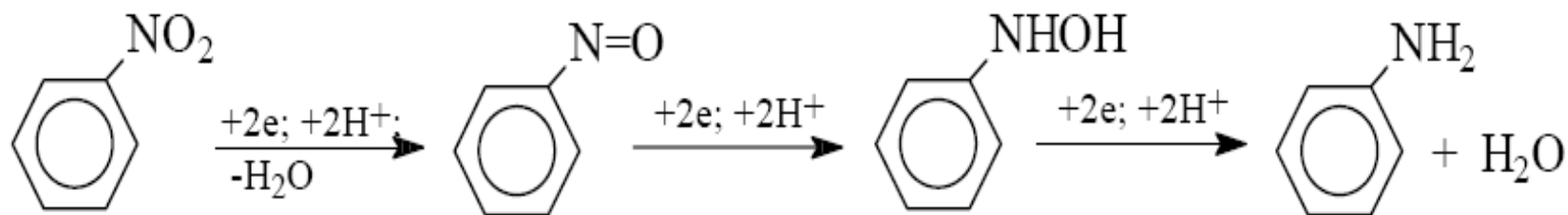


- Восстановление в ароматические амины (Н.Н.Зинин, 1842, нитробензол+сульфид аммония), промышленное применение:





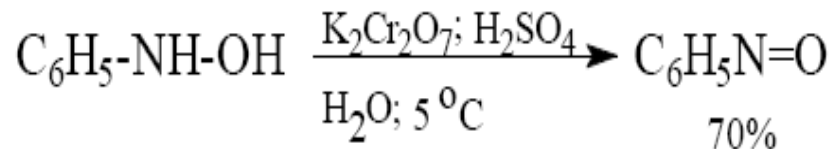
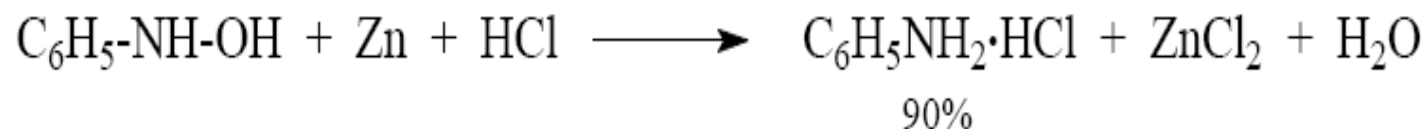
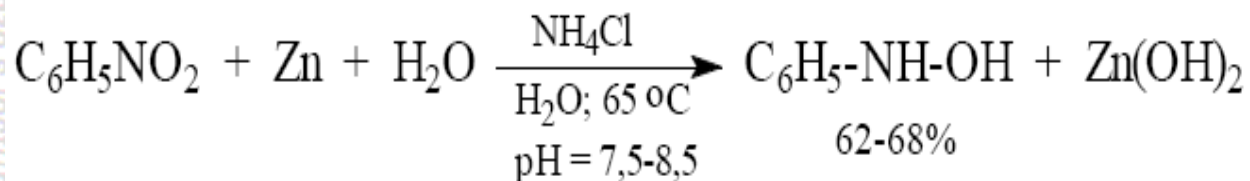
1. В кислой среде (железо (олово, цинк) и соляная кислота. Также эффективен SnCl₂ в HCl – не затрагивает CHO; COR; COOR.



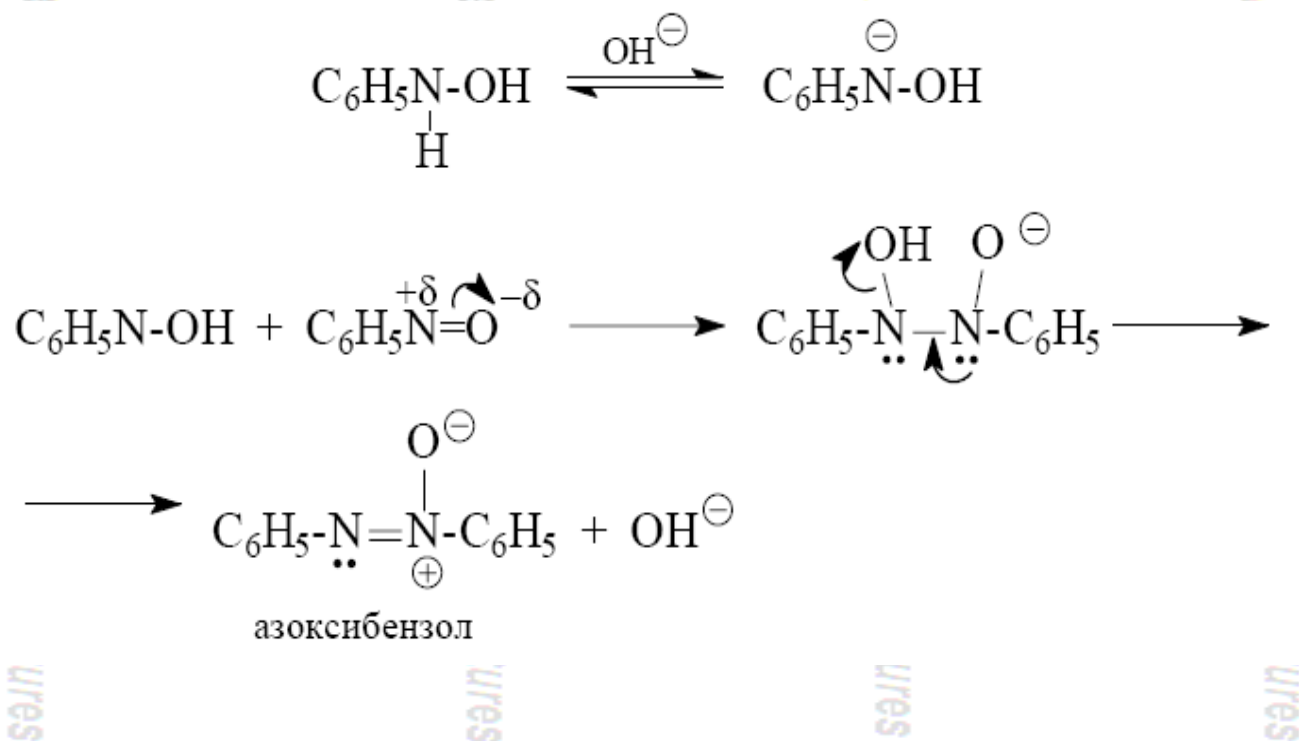
нитрозобензол

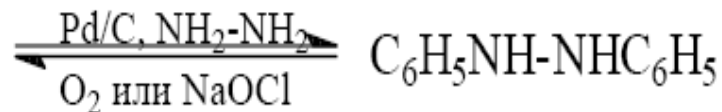
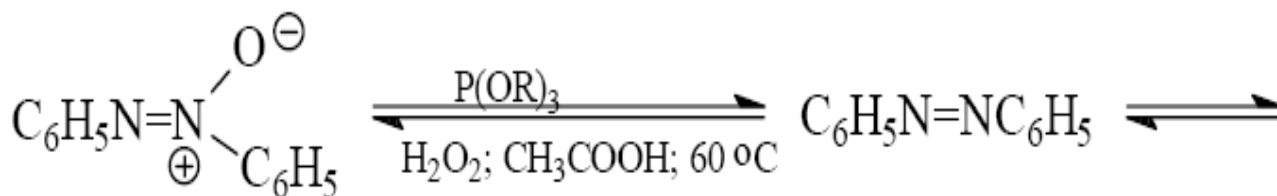
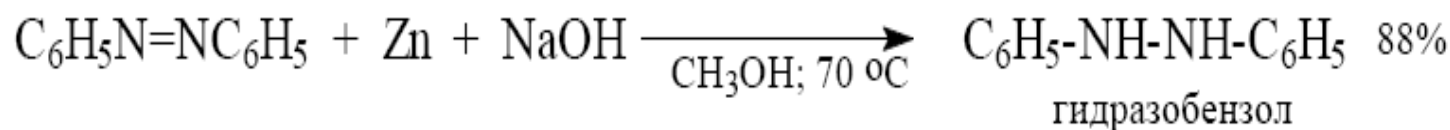
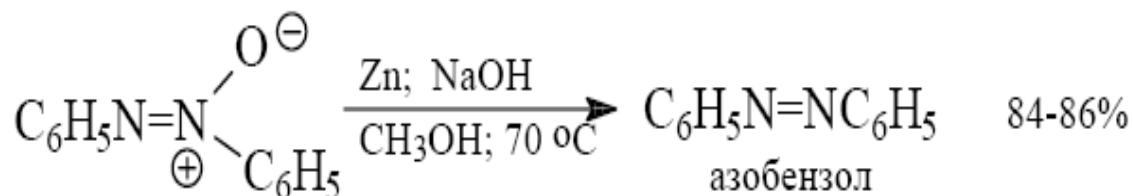
гидроксиламин

Получение и свойства арилгидроксиламинов:

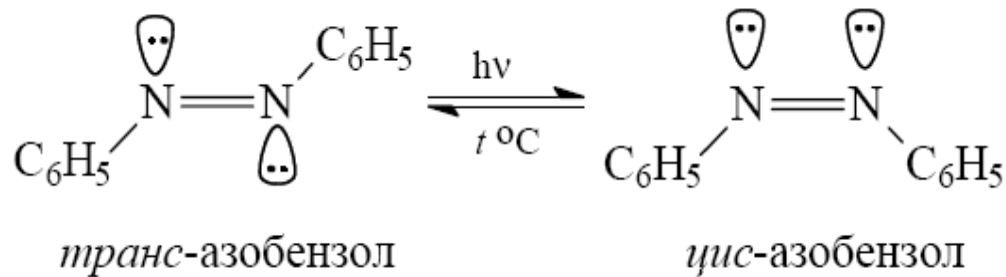
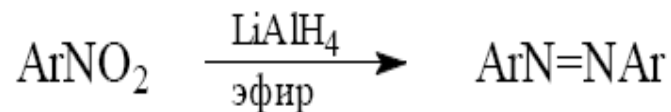
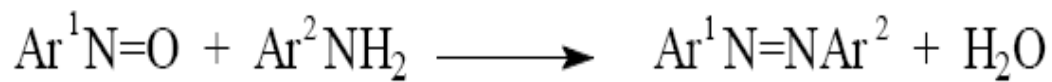


2. В щелочной среде: нитробензол-азоксибензол-азобензол-гидразобензол-(анилин).





Получение и свойства азобензолов:



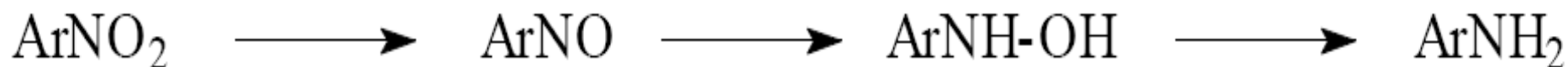
S Z Vars

S Z Vars

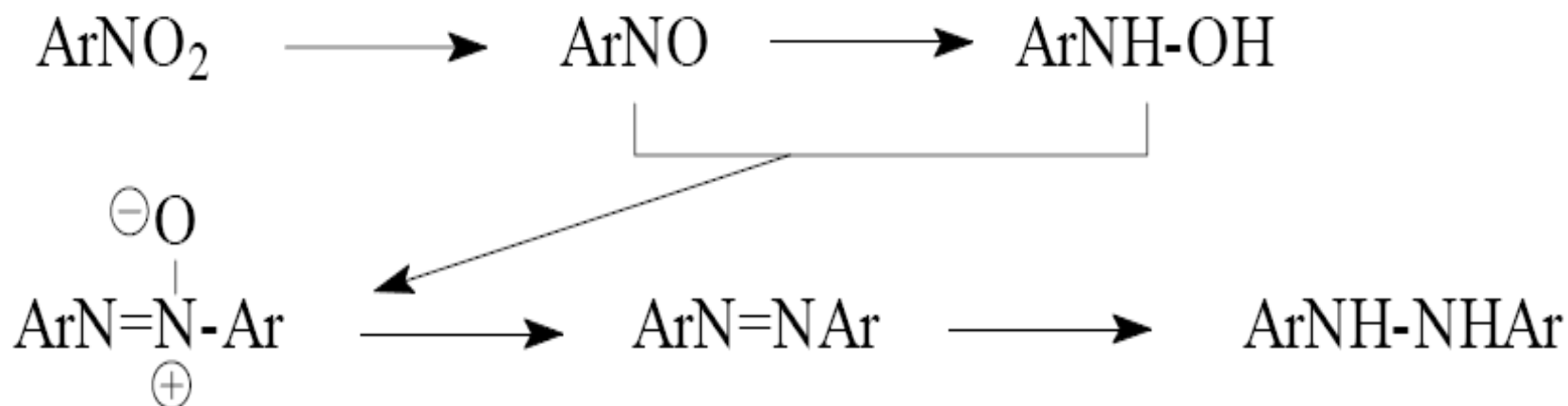
S Z Var

S Z Var

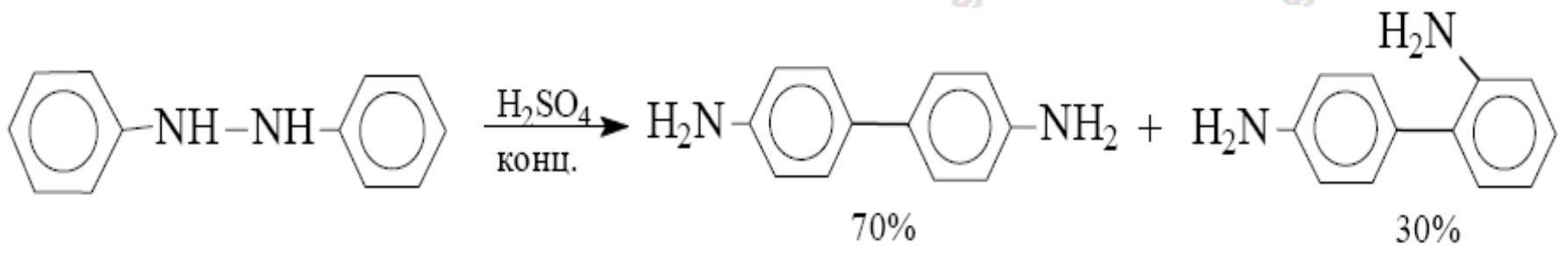
В кислой среде:



В щелочной среде



Н.Н.Зинин, 1845



S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

S Z Vatsadze's lectures

Vatsadze's lectures

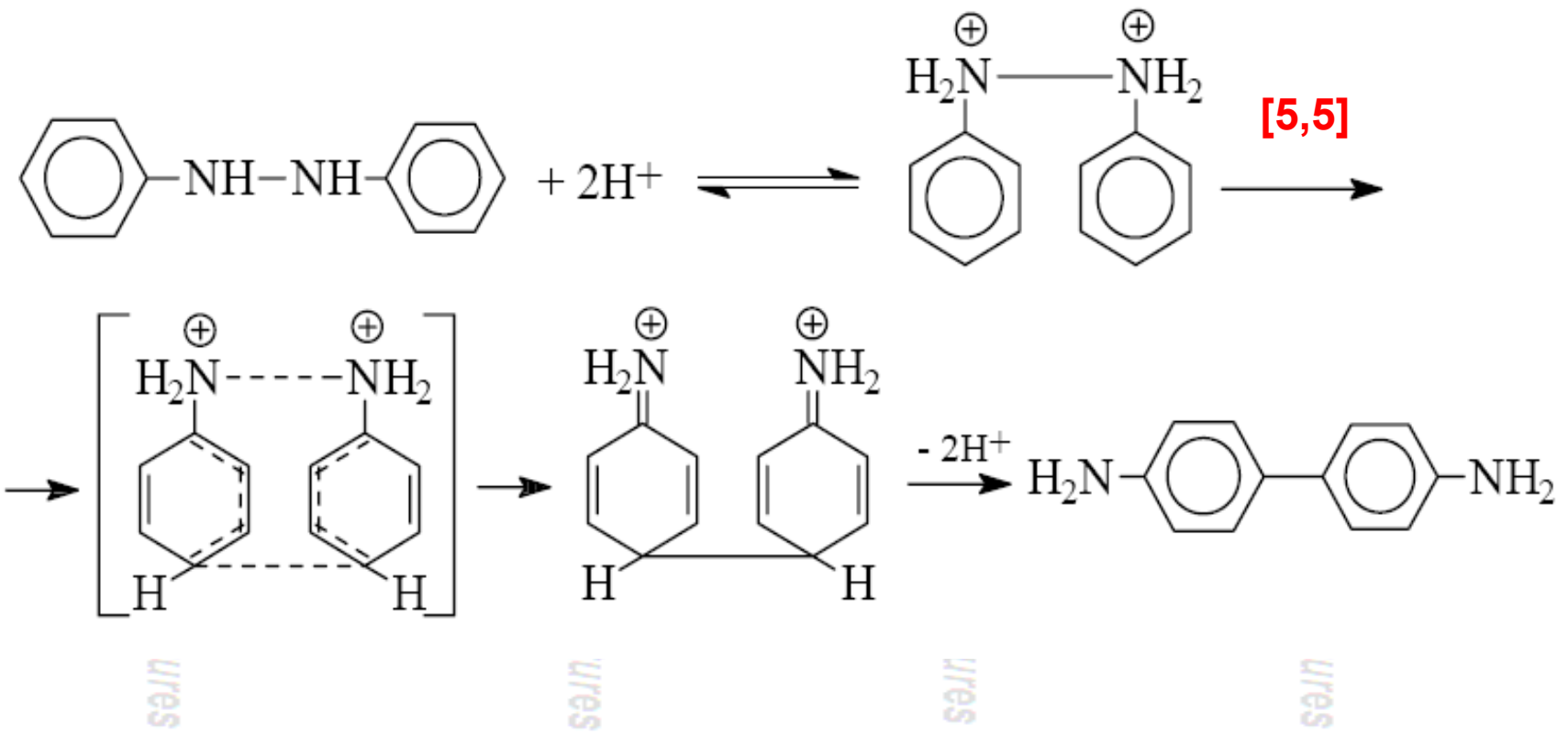
Vatsadze's lectures

Vatsadze's lectures

Vatsadze's lectures

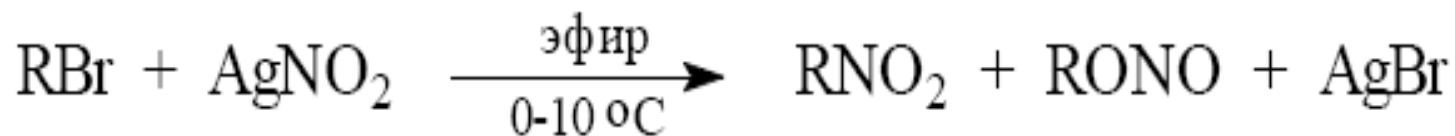
• Бензидиновая перегруппировка

Включает стадию [5,5]-сигматропной перегруппировки:

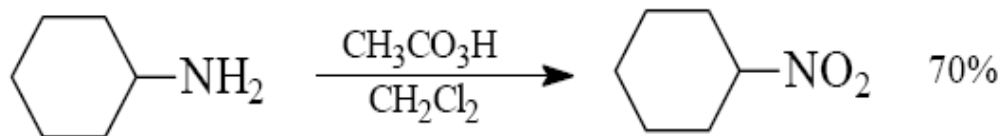


Получение

- Нитрование алканов по Коновалову и N_2O_4 (что получится при взаимодействии этого оксида с алкеном?)
- Алкилирование нитрит-иона

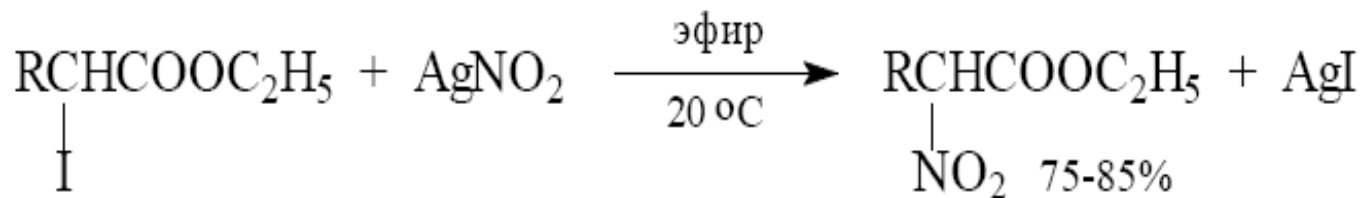
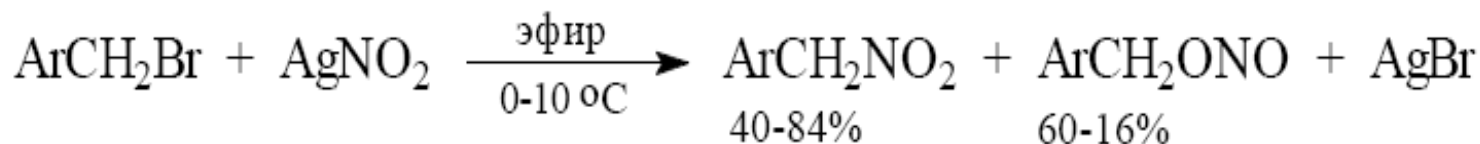


- Окисление аминогруппы



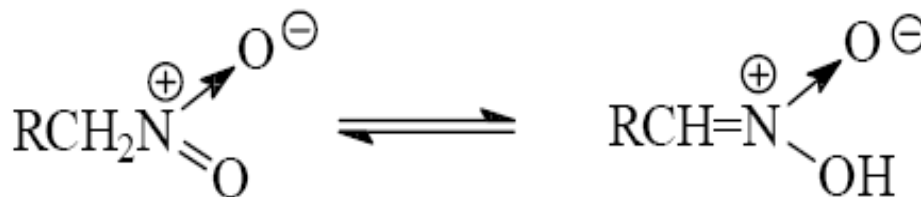
- Нитроалканы: алкилирование нитрит-иона

Вторичные и третичные не подходят!



- Кислотность, таутомерия
- Алкилирование, галогенирование
- Реакция Анри (нитро-альдольная)
- Присоединение нитро-анионов по Михаэлю
- Реакция Нёфа

- Нитроалканы: таутомерия



Нитро-форма

Аци-форма (нитроновая к-та)

ОСНОВНАЯ

Равновесие устанавливается медленно

pKa:

R=H 10.2

i-Pr 7.7

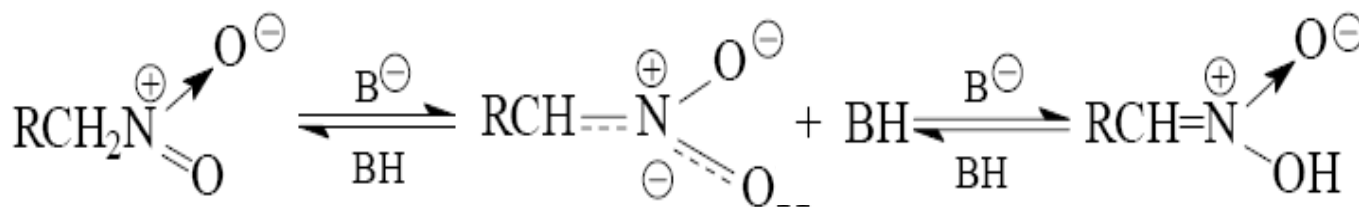
3.2

5.1

(провести аналогию с кето-енольной таутомерией)

- Нитроалканы: реакции

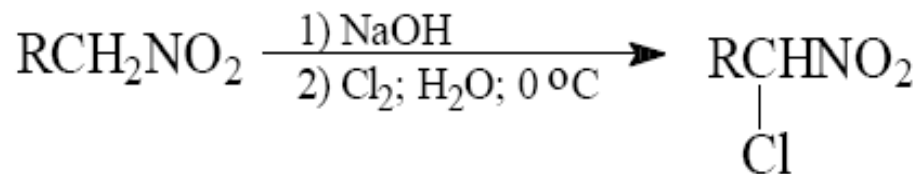
Аналогия с кето-енольной таутомерией, общий анион:



Нитронат-анион

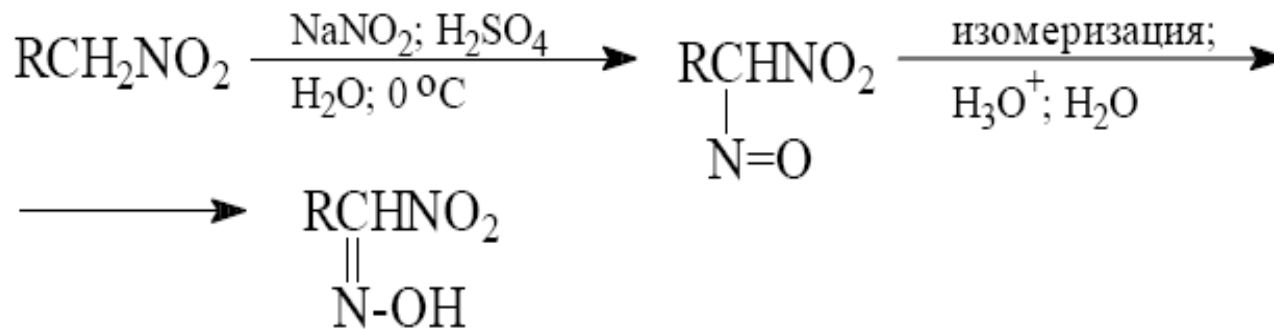
Такие же, как и для кетонов, реакции: галогенирование, алкилирование, ацилирование, конденсации с карбонильными соединениями, реакции Манниха и Михаэля.

Галогенирование

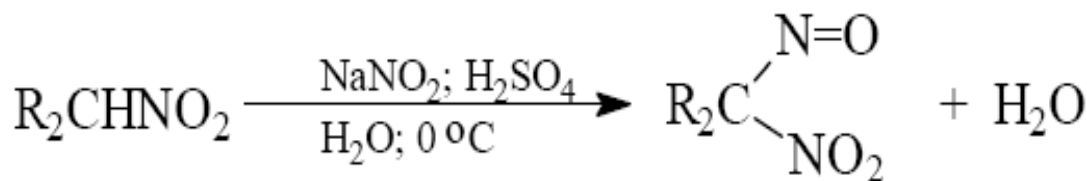


Нитрозирование

Перв.

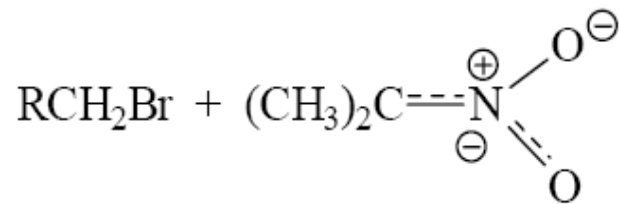


Втор.

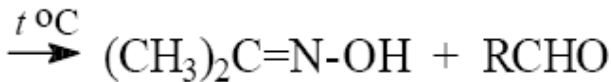
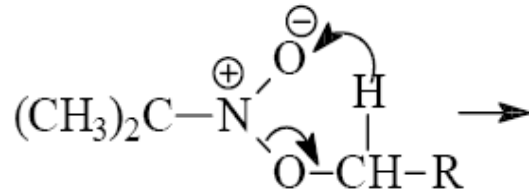


- Нитроалканы: алкилирование анионов

SZ Varsad

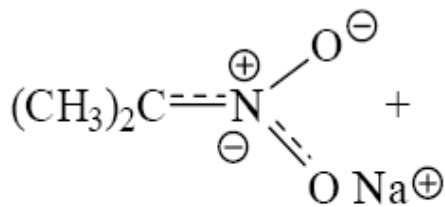


SZ Varsad



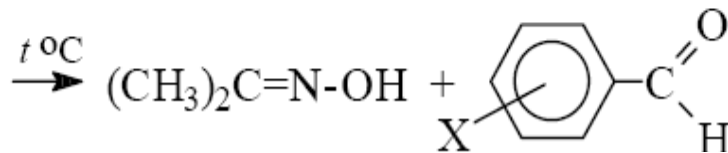
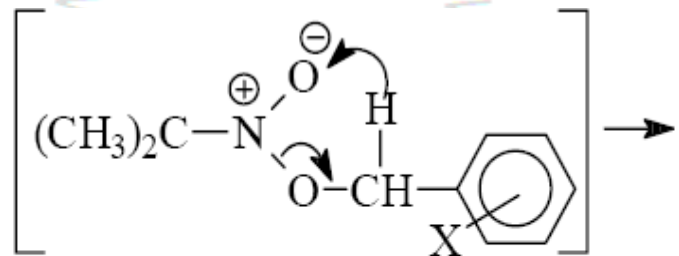
SZ Varsad

SZ I

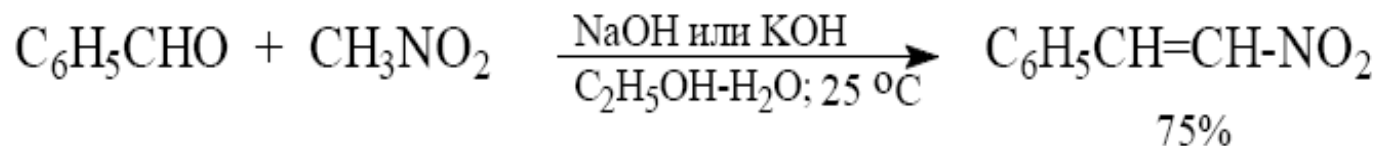
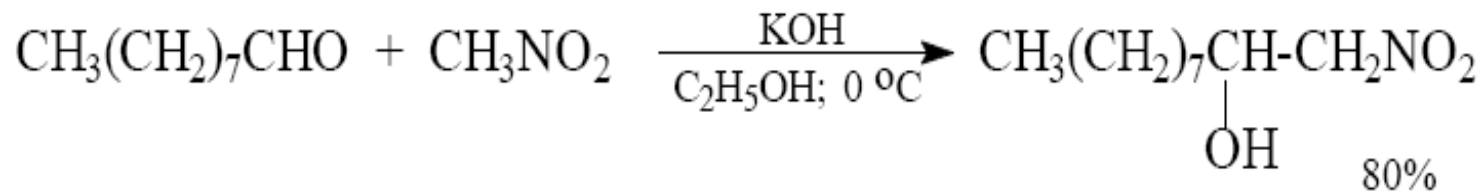


SZ I

SZ I

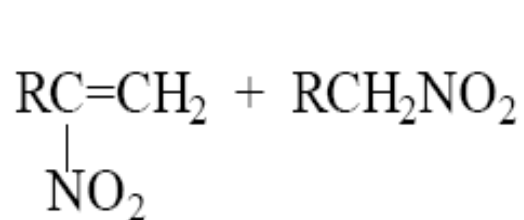


Аналог альдольно-кетоновой реакции (1895)

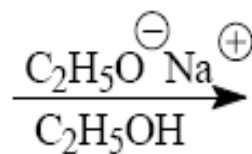


- Нитроалканы в реакциях Манниха и Михаэля

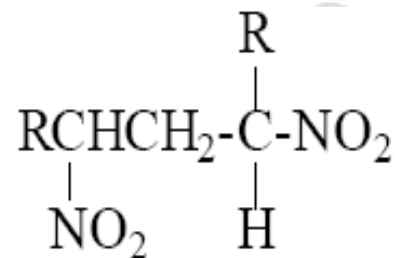
SZ Vatsadze's recures



SZ Vatsad

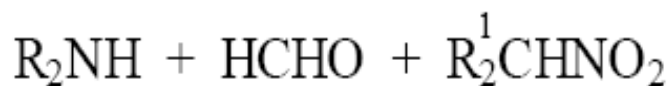


SZ Vatsai

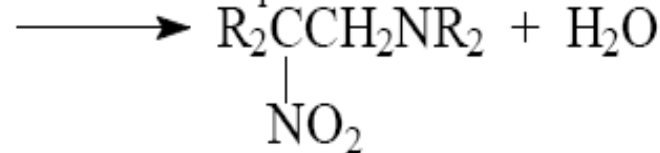


SZ Vatsai

SZ Var



SZ Var



SZ Var

SZ Var

is

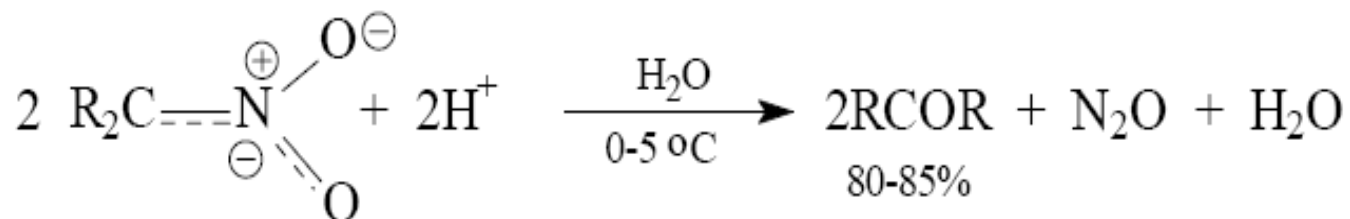
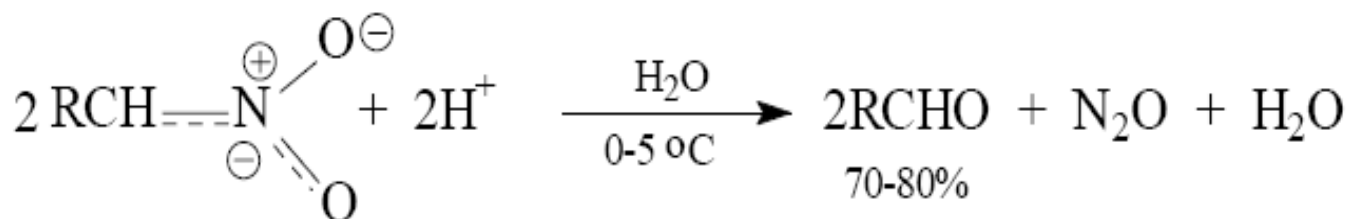
is

s

is

- Нитроалканы: реакция Нёфа

(1894) с образованием альдегида или кетона:



• Нитроалканы: реакция Нёфа

Предположительный механизм: кислый гидролиз протонированной аци-формы

