

АЗОТОСОДЕРЖАЩИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ (программа коллоквиума)

I. Теоретическая часть

1. Нитрование аренов и их производных: нитрующие реагенты, механизм реакции, ориентация, представление об *ипсо*-атаке и *ипсо*-замещении в реакции нитрования.
2. Получение нитроаренов окислением ароматических аминов, синтезом через арендиазониевые соли, замещением атома галогена на нитрогруппу. Примеры реакций. Представления об их механизме.
3. Электронное строение нитрогруппы и характер ее влияния на ароматическое кольцо. Образование полинитроаренами комплексов с основаниями. Поведение нитроаренов в реакциях с электрофильными и нуклеофильными реагентами.
4. Нитрование гомологов бензола в ядро и в боковую цепь. Условия нитрования. Механизм реакций. Свойства нитросоединений с нитрогруппой в боковой цепи: С-Н-кислотность и связанные с ней реакции.
5. Восстановление нитросоединений до аминов. Восстанавливающие реагенты. Ход восстановления в кислой и щелочной среде. Продукты неполного восстановления нитроаренов. Перегруппировки фенилгидроксиламина, азоксибензола и гидразобензола.
6. Методы синтеза ароматических аминов, основанные на реакциях восстановления нитроаренов и других азотсодержащих соединений, реакциях нуклеофильного замещения в ароматическом кольце, перегруппировках азотсодержащих ароматических соединений.
7. Кислотность и основность ароматических аминов (сравнить с алкиламинами). Влияние заместителей в ароматическом кольце на кислотно-основные свойства.
8. Реакции ароматических аминов, протекающие за счет аминогруппы.
9. Реакции ароматических аминов, протекающие за счет ароматического кольца: галогенирование, нитрование, сульфирование. Защита аминогруппы.
10. Диазотирование первичных ароматических аминов. Условия проведения реакции диазотирования, ее механизм.
11. Представления о строении диазосоединений. Арендиазониевые соли, их электронное строение, стабильность. Диазогидроксиды, диазотаты, нитрозоамины. Взаимопревращения различных форм диазосоединений.

12. Реакции диазосоединений, протекающие с выделением азота. Их механизм и использование для получения производных аренов.

13. Реакции диазосоединений, протекающие без выделения азота. Получение аренгидразинов. Получение диазоаминосоединений (триазенов), их таутомерия и химические свойства.

14. Реакция азосочетания, ее механизм. Диазо- и азосоставляющие, их реакционная способность в зависимости от строения. Условия сочетания арендиазониевых солей с ариламинами и фенолами.

15. Азосоединения. Представления об их строении и характерных свойствах. Азокрасители.

II. Экспериментальные методы

1. Методы алкилирования аминогруппы в ароматических аминах. Алкилирующие реагенты. Условия проведения реакций.

2. Как различить первичный, вторичный и третичный ароматические амины?

3. Предложите способ разделения смеси анилина, N-этиланилина и N,N-диэтиланилина.

4. Почему реакции диазотирования ароматических аминов обычно проводят при охлаждении реакционной смеси?

5. Как осуществляют контроль за протеканием реакции даазотирования, за процессом разложения диазосоединений?

6. Укажите способы диазотирования слабоосновных аминов.

7. В чем состоит «обратный способ диазотирования» и в каких случаях он применяется?

8. Укажите реагент и условия реакций, необходимые для превращения м-нитроанилина в м-фтор-, м-хлор- и м-иоднитробензол.

9. Расположите арендиазониевые соли формулы $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{N}_2^+\text{Cl}^-$, (где $\text{X}=\text{NO}_2$, CN , COOH , C_2H_5 , Cl , CH_3) в порядке убывания их реакционной способности по отношению к кипящему этанолу.

10. Укажите обычно применяемые методы контроля за протеканием реакции азосочетания.

11. В каких условиях следует проводить реакцию азосочетания хлористого п-нитробензолдиазония с N,N-диэтиламином и о-крезолом?
12. Какое соединений образуется при взаимодействии а) хлористого п-нитробензолдиазония с п-нитроанилином; б) хлористого п-нитробензолдиазония с п-толуидином?
13. При диазотировании м-фенилендиамина в обычных условиях получается коричневый азокраситель – продукт взаимодействия диазосоединения с имеющимся в реакционной смеси аминов. Предложите условия диазотирования м-фенилендиамина, при которых этот краситель не будет образовываться.
14. Объясните тот факт, что в среде соляной кислоты ароматические амины диазотируются с большей скоростью, чем в среде водной серной кислоты.
15. Объясните следующие факты: а) 63%-ная азотная кислота не нитрует бензол в отсутствие серной кислоты; б) нитрование бензола концентрированной азотной кислотой сильно замедляется при добавлении солей азотной кислоты; в) катион нитрония является электрофилом и реагирует с бензолом, тогда как катион аммония такой способностью не обладает.
16. При нитровании фенола получилась смесь о- и п-нитрофенолов и пикриновой кислоты. Каким образом можно разделить эту смесь?
17. Какой способ получения м-нитробензолсульфокислоты предпочтительнее: нитрования бензолсульфокислоты или сульфирования нитробензола?

III. Синтез азотсодержащих ароматических соединений

1. Из хлорбензола получите фотографический проявитель «амидол» (2,4-диаминофенол).
2. Из бензола получите м-аминофенол.
3. Предложите способ синтеза 1,2,4-тринитробензола, исходя из бензола.
4. Предложите путь превращения нитробензола в 2,2,4,4-тетрааминодифенол.
5. Из толуола получите м-толуидин.
6. Из нитробензола получите п-метоксианилин.
7. Из бензола получите 4-аминоазобензол.
8. Из бензола получите 3-нитродифенил.
9. Предложите путь превращения анилина в п-нитробензойную кислоту.
10. Используя только неорганические реактивы, получите из анилина 4-окси-4-нитроазобензол.
11. Из анилина получите 4-нитро-2-бромфторбензол.
12. Предложите способа получения из бензола о-, м- и п-нитроанилинов.
13. Исходя из толуола, получите 3-бром-4-нитротолуол.
14. Из анилина получите N, N-диэтил-п-фенилендиамин.
15. Предложите путь превращения нитробензола в 2,4,6-трибромнитробензол.