

第9回 (1)ジアゾ化・ニトロ化 テキストp.119-120

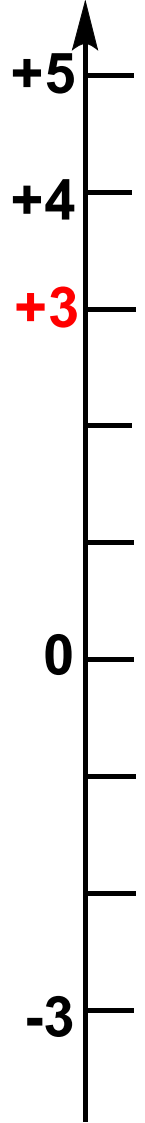
表 5.7 異なる酸化数をもつ窒素

酸化数	分子式	構造式	名称	性質
+ V	N_2O_5		五酸化二窒素	固体(硝酸の無水物)
	HNO_3		硝酸	液体(融点 $-42^{\circ}C$, 沸点 $86^{\circ}C$)
+ IV	N_2O_4		四酸化二窒素	褐色気体
	NO_2		二酸化窒素	〃
+ III	N_2O_3		三酸化二窒素	青色液体
	HNO_2	$HO-N=O$	亜硝酸	淡黄色固体
+ II	NO	$\cdot N=O$	一酸化窒素	無色気体
+ I	N_2O	$N \equiv N^+ - O^-$	一酸化二窒素	〃

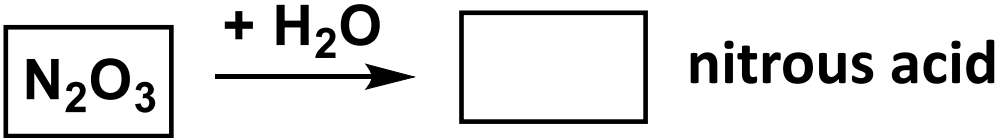
ジアゾ化

NaNO₂ sodium nitrite

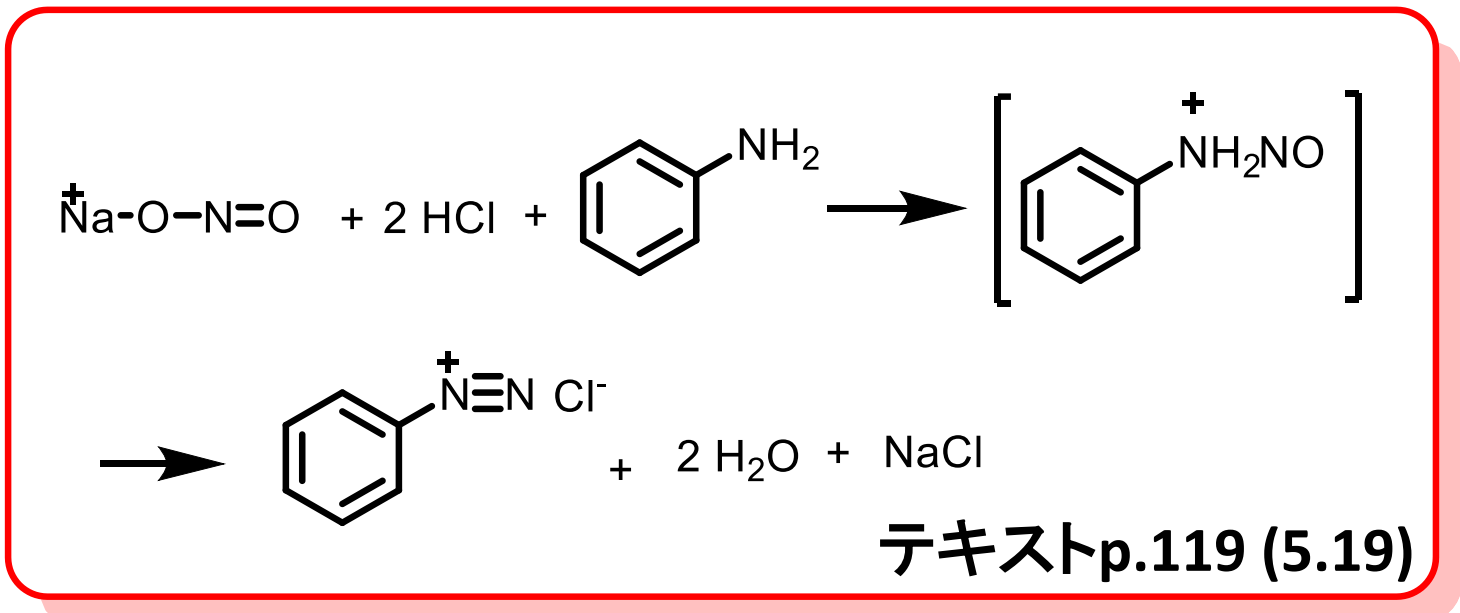
oxidation number



テキストp.119 (5.17)



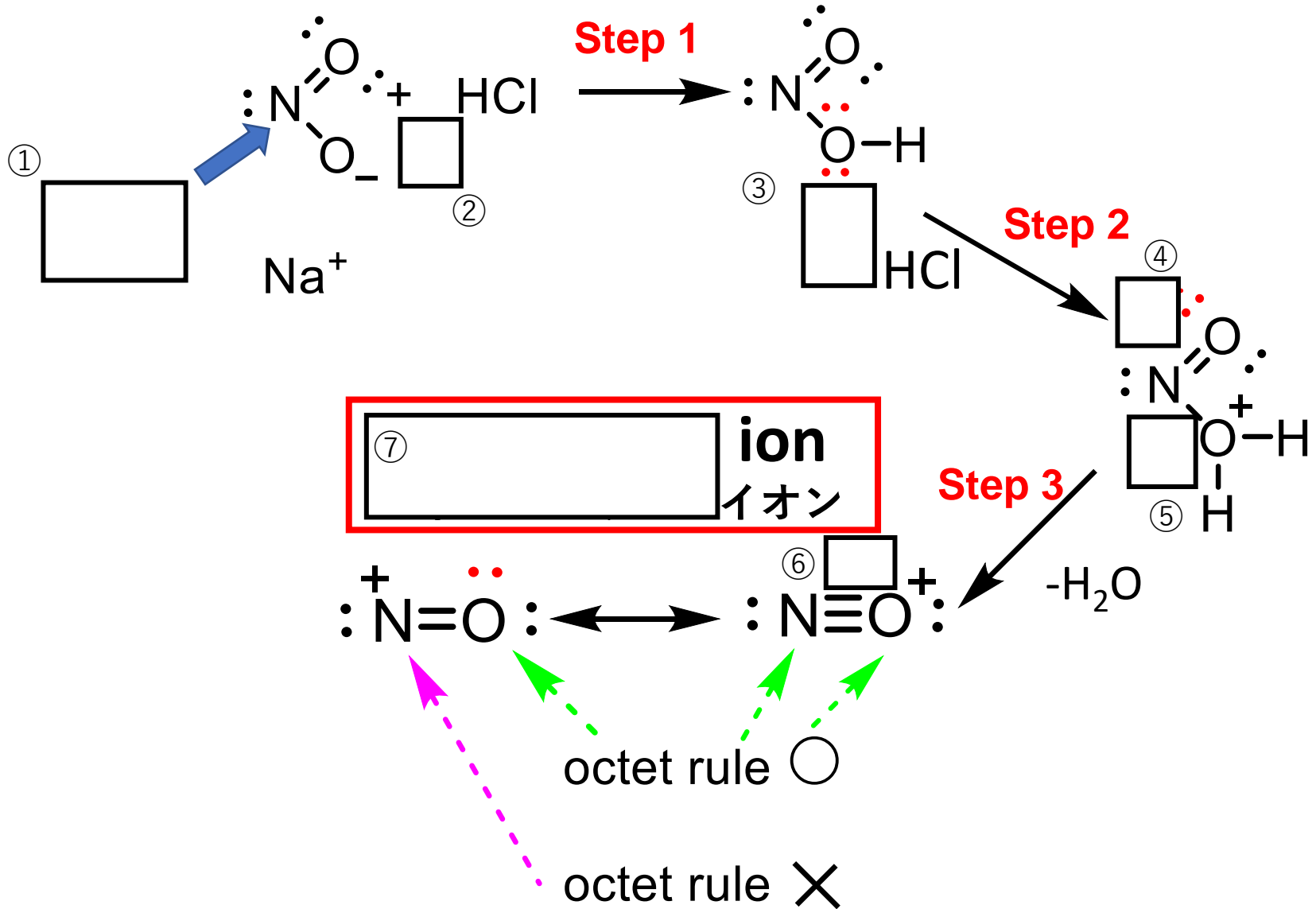
ジアゾ化

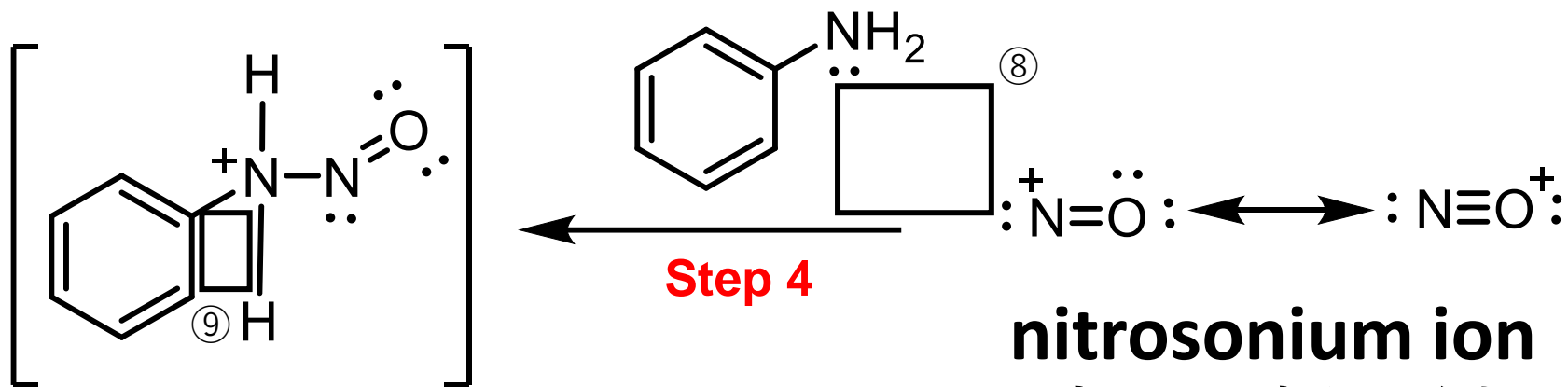


テキストp.119 (5.19)

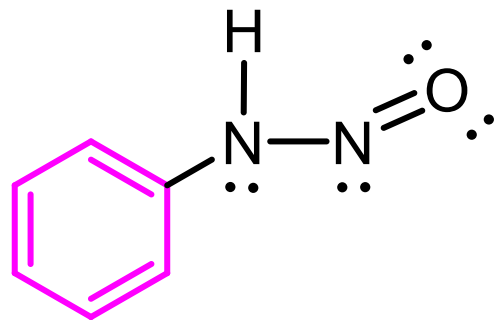
ジアゾ化

不安定

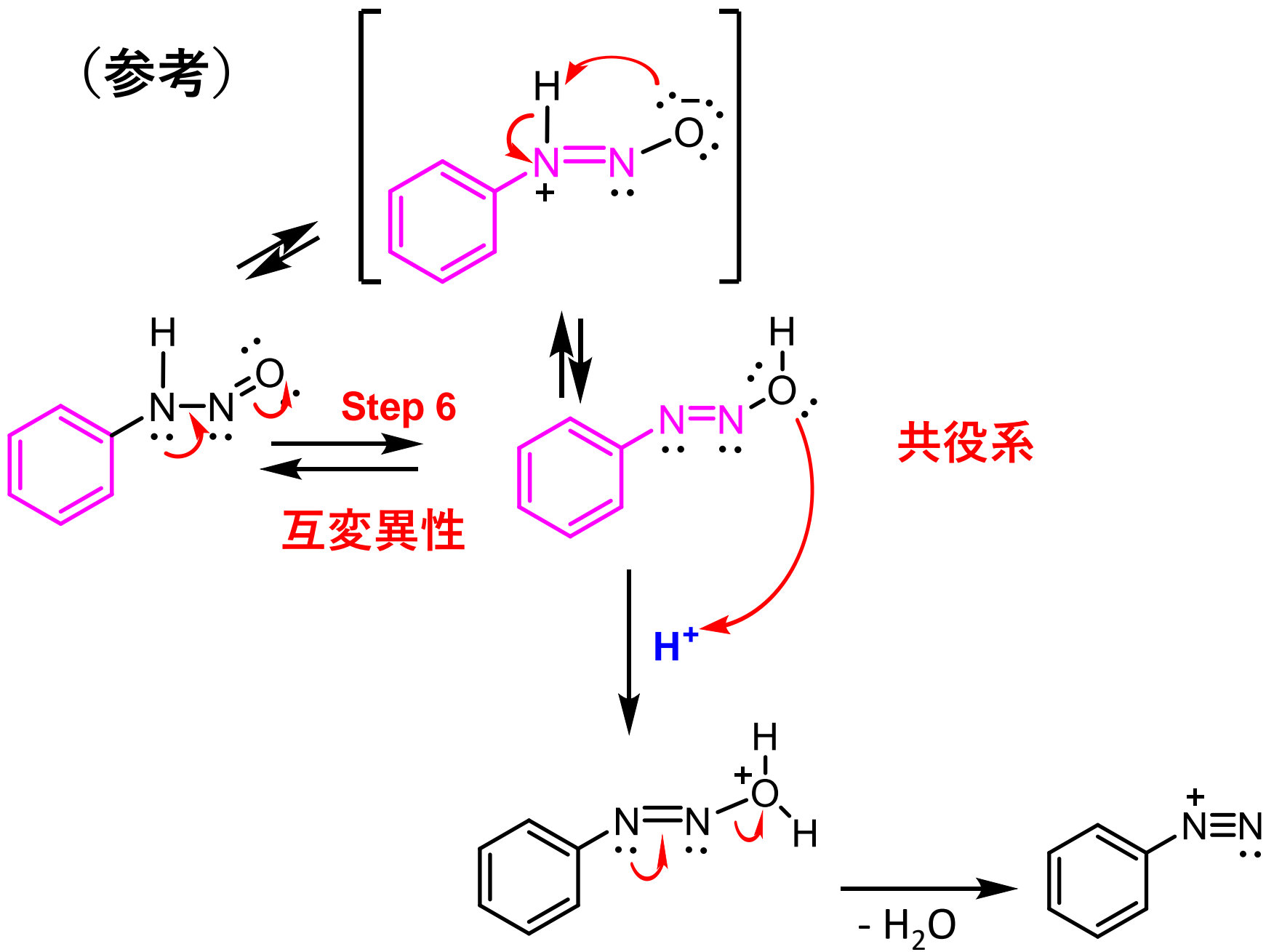




Step 5 $- \text{H}^+$



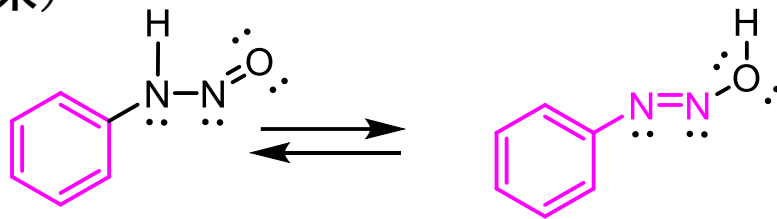
(参考)



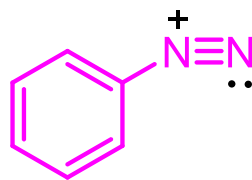
(参考)

N-ニトロソ体が生成したのち、互変異性化する。(構成元素に変化はないが、結合の仕方が異なっている。高校で登場しているのは、ケト-エノール互変異性)

このように互変異性化するのには、互変異性化すると、共役系が伸びることにより、安定化するからである。すなわち、ベンゼン環は、二重結合-単結合が、交互に連なり、環構造を構築しており安定である。しかし、互変異性体の左側の化合物では、共役系はベンゼン環だけにとどまっているが、右側の構造ではN=N二重結合にまで伸びており、より安定な構造となる。(色を付けた部分が共役系)

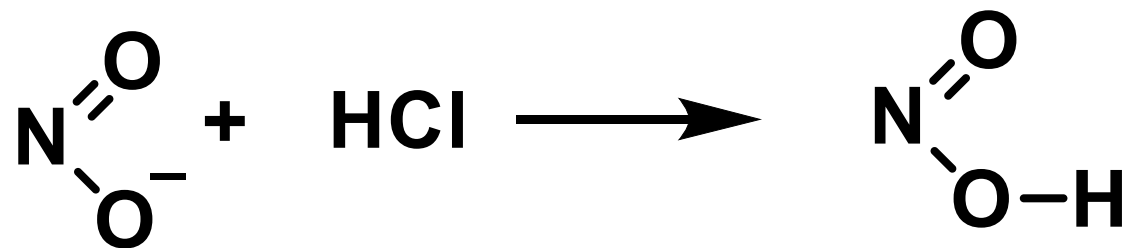


最後は、酸素原子のローンペアが、プロトンと反応し、Step 3と同様に水が脱離すれば、ジアゾニウム塩となる。このジアゾニウム塩も、やはり、NN間の三重結合は、ベンゼン環と共役することになる。



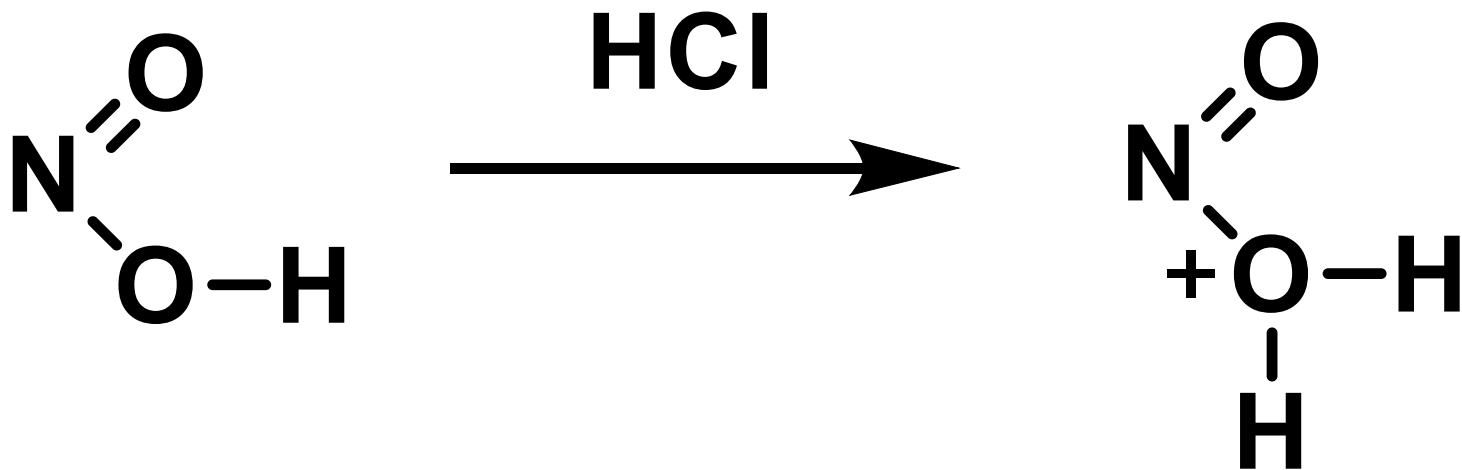
まとめ

Step 1. 亜硝酸 HNO_2 (nitrous acid)は不安定なので、これを反応系内で生成させるために、安定な亜硝酸ナトリウム NaNO_2 (sodium nitrite)と HCl を用いてその場で生成させる。



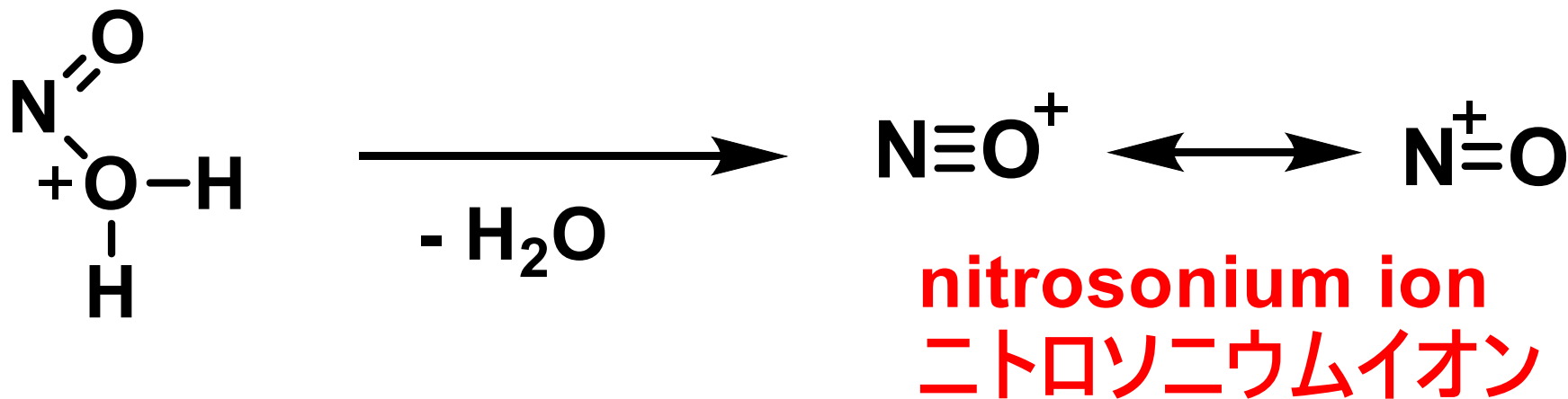
まとめ

Step 2. 亜硝酸 HNO_2 (nitrous acid)は弱酸なので、 HCl からプロトン H^+ を受け取る.



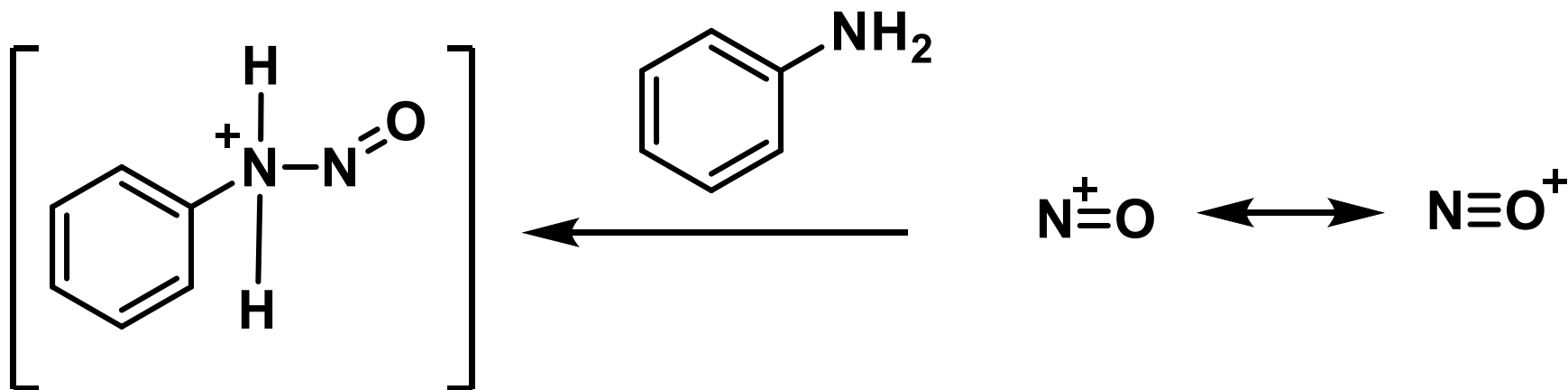
まとめ

Step 3. 反応中間体から安定なH₂Oが脱離し, NO⁺ (nitrosonium ion)が生成する.



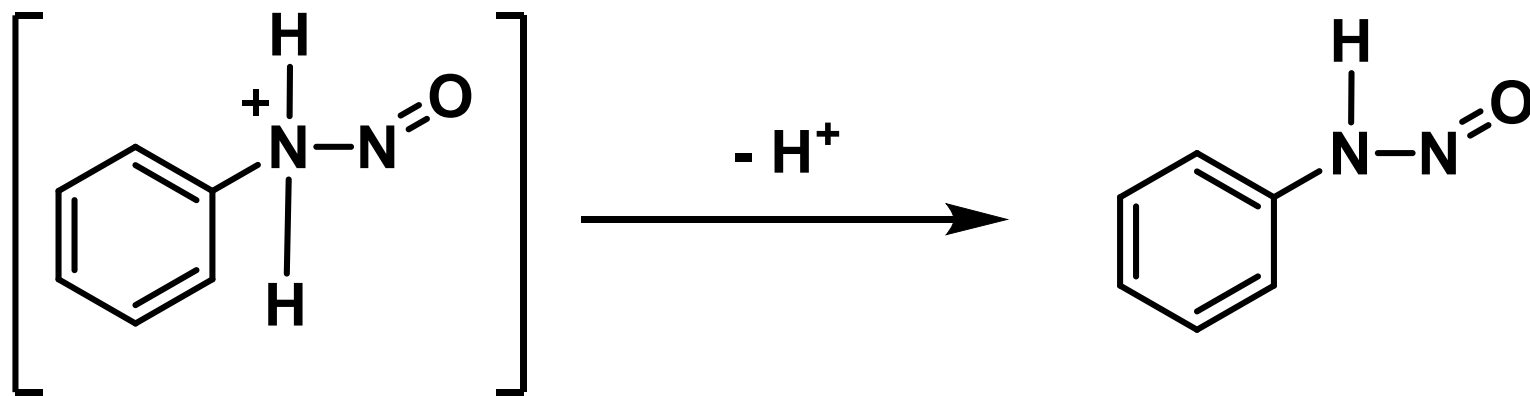
まとめ

Step 4. NO^+ (nitrosonium ion) とアニリンの窒素原子（ローンペア）が反応する。



まとめ

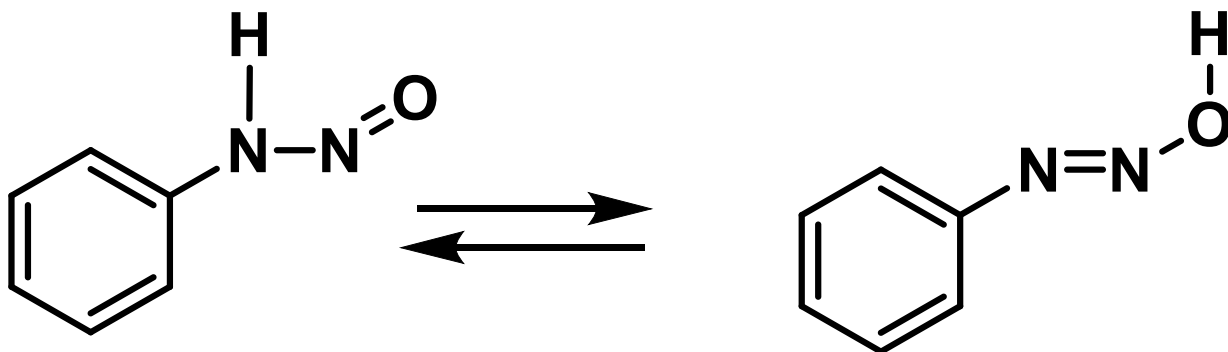
Step 5. プロトンが脱離し，ニトロソ基が窒素原子に結合した形になる。



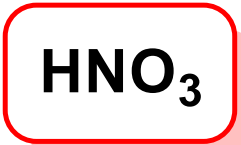
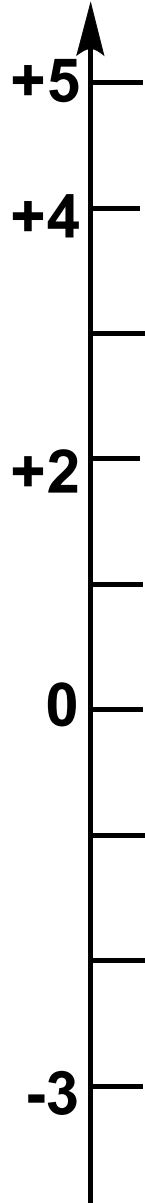
まとめ

(参考)

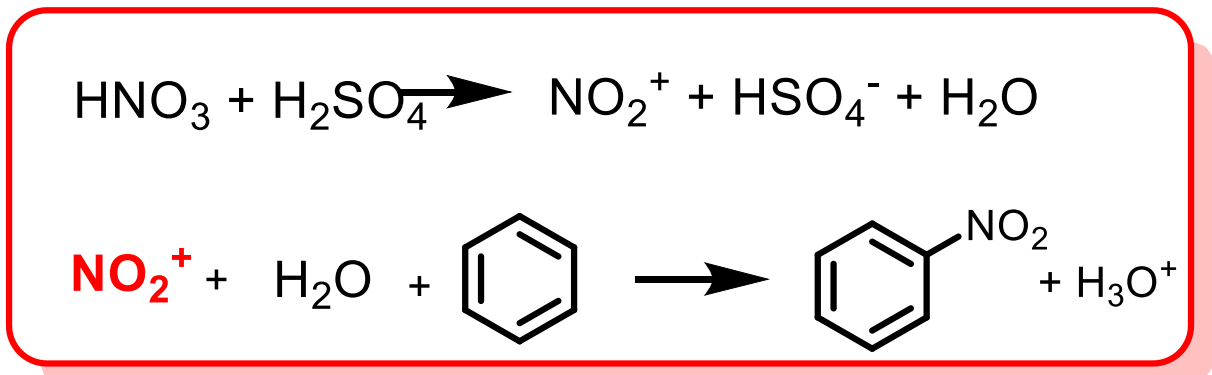
Step 6. 互変異性により，より安定な化合物へ移行する。（共役系が伸びる方向へ）



oxidation number



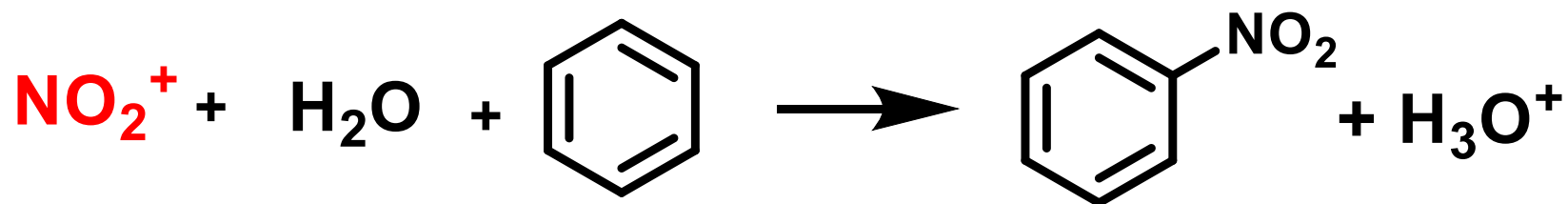
ニトロ化



ion
イオン

ニトロ化

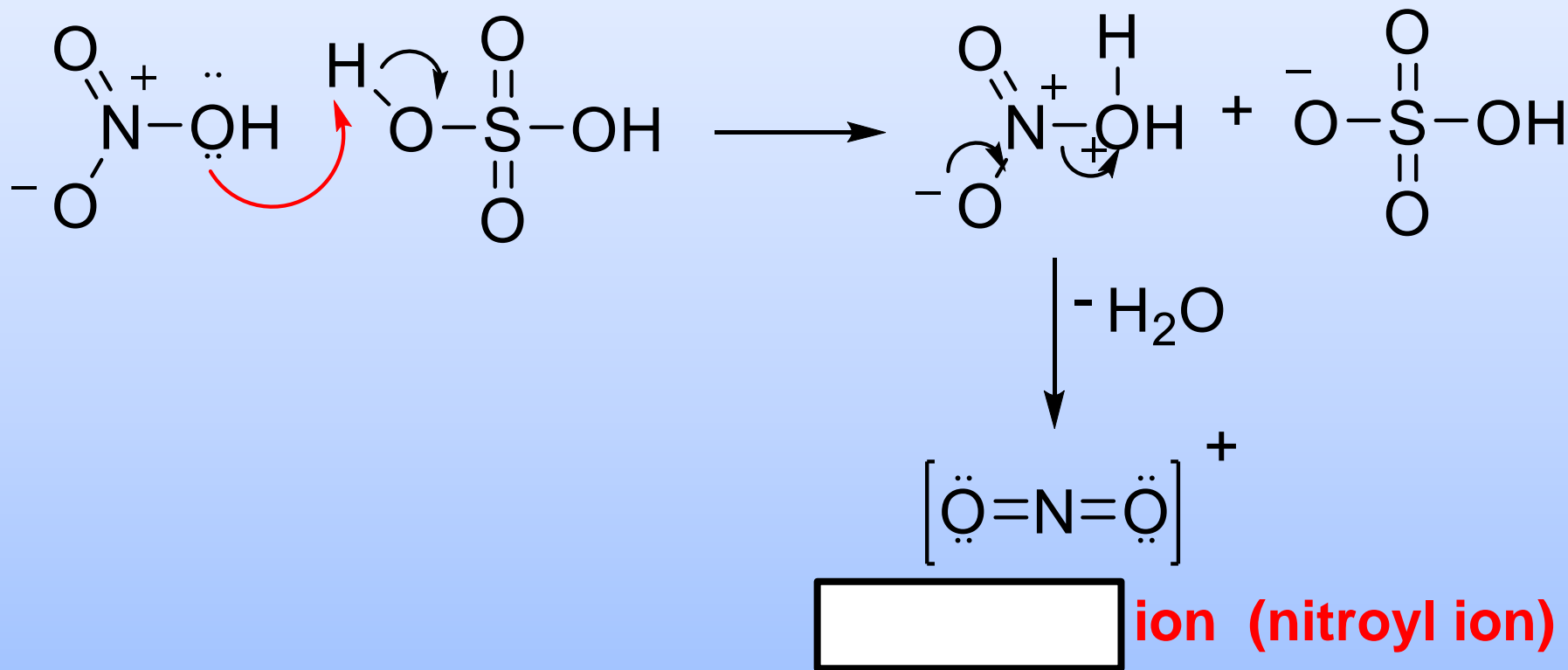
テキストp.120



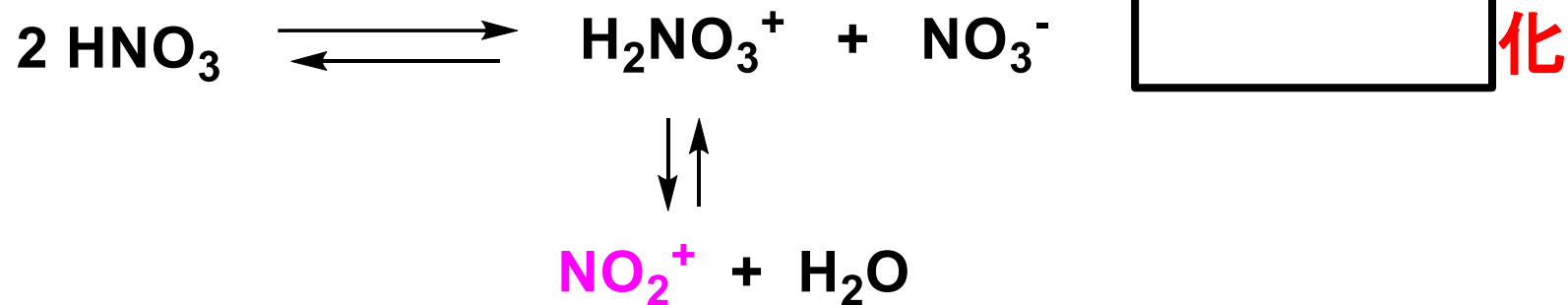
(5.22)

(5.23)

Mechanism



硝酸だけでもニトロ化できる



窒素酸化物

oxidation number

