

Саратовский государственный университет им. Н. Г. Чернышевского

А. П. Кривенько, Н. В. Поплевина

АРОМАТИЧЕСКИЕ ДИАЗО- И АЗОСОЕДИНЕНИЯ

Учебно-методическое пособие
для студентов Института химии

Саратов
Издательство Саратовского университета
2012

УДК [547.335.2+547.335.4](072.8+075.8)

ББК 24.23я73

К 82

Кривенько А. П.

К 82 Ароматические диазо- и азосоединения: Учеб.-метод. пособие для студентов Института химии / А. П. Кривенько, Н. В. Поплевина. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2012. – 68 с.

ISBN 978-5-292-04113-9

В пособии с современных позиций рассмотрены теоретические и прикладные аспекты химии диазо- и азосоединений ароматического ряда. Приведены типовые методики синтезов, тестовые задания, вопросы и задачи для самоконтроля, инструкция по охране труда и технике безопасности.

Для студентов по дисциплине «Органическая химия» и направлению подготовки 020100 – «Химия» квалификаций бакалавр, магистр.

Рекомендуют к печати:

кафедра органической и биоорганической химии
Института химии Саратовского государственного университета
кандидат химических наук *О. А. Щелочкова*

*Работа издана по тематическому плану 2011 года
(утвержден на Ученом совете Саратовского государственного университета,
Протокол № 2 от 31 января 2012 года)*

УДК [547.335.2+547.335.4](072.8+075.8)

ББК 24.23я73

ISBN 978-5-292-04113-9

© Кривенько А. П., Поплевина Н. В., 2012

© Саратовский государственный университет, 2012

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ. РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ.....	7
1.1. Соли арендиазония.....	8
1.2. Различные формы диазосоединений.....	9
1.3. Диазотирование первичных ароматических аминов. Получение солей арендиазония.....	12
1.3.1. Условия реакции диазотирования.....	12
1.3.1.1. Термический контроль.....	12
1.3.1.2. Кислотность среды.....	12
1.3.1.3. Контроль за избытком азотистой кислоты.....	13
1.4. Механизм реакции диазотирования.....	14
1.5. Методы диазотирования.....	16
1.5.1. Метод «прямого» диазотирования.....	16
1.5.2. Диазотирование легко окисляющихся азотистой кислотой субстратов.....	16
1.5.3. Диазотирование ароматических аминов, основность которых ниже основности анилина.....	17
1.5.4. Метод «обратного» диазотирования.....	17
2 РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ.....	19
2.1. Реакции с выделением азота.....	19
2.1.1. Радикальные реакции замещения диазогруппы.....	20
2.1.1.1. Замещение диазогруппы на хлор, бром, циан-, нитрогруппу (реакция Зандмейера).....	21
2.1.1.2. Замещение диазогруппы на йод.....	22
2.1.1.3. Замещение диазогруппы на нитрогруппу.....	22
2.1.1.4. Замещение диазогруппы на водород.....	23
2.1.1.5. Получение биариллов и арилирование активированных двойных связей (образование связей С–С).....	24

2.1.2. Ионные реакции замещения диазогруппы (реакции нуклеофильного ароматического замещения).....	25
2.1.2.1. Замещение диазогруппы на гидроксил (получение фенолов).....	26
2.1.2.2. Замещение диазогруппы на фтор.....	27
2.1.2.3. Замещение диазогруппы на алкокси-группу.....	27
2.1.2.4. Замещение диазогруппы на азидо- и тиольную группы.....	28
2.2. Реакции солей диазония без выделения азота.....	29
2.2.1. Реакция азосочетания.....	29
2.2.1.1. Механизм реакции азосочетания.....	30
2.2.2. Примеры азокрасителей.....	34
2.2.3. Связь окраски со строением.....	38
2.2.4. Способы крашения.....	40
2.2.4.1. Ледяное крашение.....	40
2.2.4.2. Протравное крашение.....	41
2.2.4.3. Субстантивное (прямое) крашение.....	41
3 ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ.....	42
3.1. Реакции солей арендиазония с выделением азота.....	42
3.1.1. Йодбензол.....	42
3.1.2. <i>o</i> -Нитройодбензол.....	43
3.1.3. <i>n</i> -Йодтолуол.....	44
3.1.4. Хлорбензол.....	45
3.1.5. Фенол.....	46
3.2. Реакции солей арендиазония без выделения азота.....	47
3.2.1. <i>n</i> -Аминоазобензол.....	47
3.2.2. Метилоранж (метилоранж, гелиантин).....	48
3.2.3. Нафтолоранж (β -нафтоловый оранжевый).....	49
3.2.4. Пара-красный (<i>n</i> -нитроанилиновый красный). Ледяное крашение.....	50
3.2.5. Метилоранж (метилрот).....	51
3.2.6. 3-Карбокси-4-оксиазобензол.....	52
3.2.7. Ализариновый желтый.....	53
3.3. Методы крашения.....	54
3.3.1. Крашение шерсти и шелка кислотным азокрасителем метиловым оранжевым.....	54
3.3.2. Крашение хлопчатобумажной ткани (ледяное крашение).....	54
4 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ, ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ.....	55
4.1. Тестовые задания.....	55
4.2. Вопросы и задачи.....	58
5 ИНСТРУКЦИЯ ПО ОХРАНЕ ТРУДА И ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ.....	62
Список рекомендуемой литературы.....	64
<i>Приложение</i>	65

*Посвящается 90-летию
кафедры органической и биоорганической химии
Института химии
Саратовского государственного университета*

ПРЕДИСЛОВИЕ

Диазо- и азосоединения рассматриваются в общем курсе органической химии для студентов университетов и химических вузов. Пристальное внимание к соединениям указанного типа обусловлено особенностями их химического строения и стереостроения, протолитических превращений, высокой реакционной способностью. Соли арендиазония, вследствие устойчивости, доступности, химической активности широко используются для перехода к различным типам ароматических соединений, в синтезе азокрасителей, химико-фармацевтических препаратов.

В настоящем пособии с современных позиций рассмотрены вопросы теоретической и прикладной химии ароматических диазо- и азосоединений.

В учебниках по органической химии ароматические diazosоединения представлены как составная часть раздела, включающего алифатические diazosоединения, нитрозо- и нитросоединения. Учитывая особую значимость диазо- и азосоединений ароматического ряда теоретического и прикладного характера, специфику их строения и химического поведения, обусловленные наличием арильных заместителей, целесообразно выделить их в самостоятельный раздел в форме учебно-методического пособия, которое, наряду с вопросами фундаментальной химии, включает описание практических работ (методики синтезов), а также вопросы и задания для самоконтроля.

Изложение материала пособия начинается с представлений о строении, стереостроении diazosоединений, их различных формах, что и определяет дальнейшее рассмотрение их реакционной способности. Подробно дана реакция diazотирования первичных ароматических аминов, ее условия, механизм, строение diazотирующих электрофильных агентов, методы diazотирования в зависимости от основности исходных соединений. Реакции солей diaзония с выделением азота рассмотрены в

соответствии с их механизмами (радикальные, ионные). Отдельный раздел посвящен азосоединениям, в котором рассмотрена реакция азосочетания, ее механизм, особенности в зависимости от строения азо- и диазосоставляющих; приведены примеры азокрасителей, их индикаторные свойства, теоретические представления о связи окраски со строением, способы крашения.

Для успешного освоения теоретического материала необходимым условием является выполнение лабораторных, практических работ. В связи с этим пособие содержит методики синтеза азо- и диазосоединений, сгруппированные в соответствии с типом реакций; приведена инструкция по охране труда и технике безопасности.

Для самоконтроля знаний в конце пособия даны тестовые задания, вопросы и задачи.

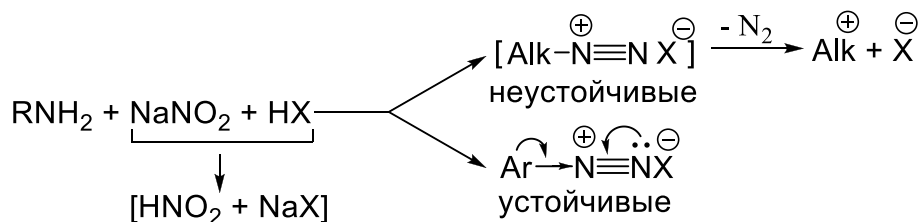
Материал учебного пособия в основном соответствует программе дисциплины «органическая химия» для университетов и химических вузов.

Авторы полагают, что настоящее пособие поможет получить студентам знания, используя которые они могли бы ориентироваться в современных исследованиях по органической химии и далее плодотворно работать в этой области.

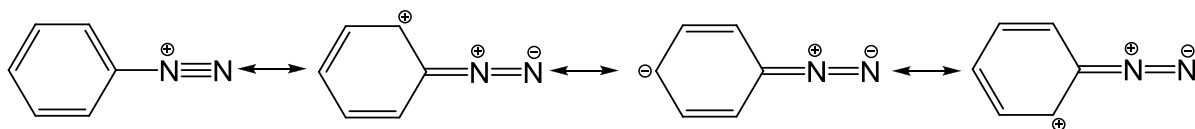
1. ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА, СТРОЕНИЕ. РАЗЛИЧНЫЕ ФОРМЫ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

При взаимодействии первичных аминов с азотистой кислотой (реакция диазотирования) образуются соли диазония $[R-N\equiv N]^+X^-$, относящиеся к классу диазосоединений. В случае первичных аминов алифатического ряда ($R = \text{Alk}$) соли диазония весьма нестабильны и мгновенно разлагаются с выделением азота и образованием чрезвычайно активного карбкатиона Alk^+ .

Соли арендиазония ($R = \text{Ar}$) устойчивы, так как стабилизированы сопряжением π -электронов ароматического кольца с диазогруппой.



Резонансные структуры катиона фенилдиазония:



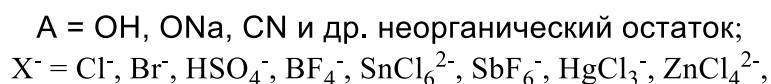
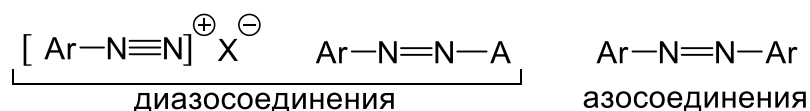
К ароматическим диазосоединениям кроме ионно построенных солей арендиазония $\text{ArN}^+\equiv\text{NX}^-$ (X^- = анион сильной кислоты: Cl^- , Br^- , HSO_4^- или комплексный анион BF_4^- , SnCl_6^{2-} , SbF_6^- , HgCl_3^-) относятся соединения, в которых азогруппа $-\text{N}=\text{N}-$ с одной стороны связана с атомом углерода ароматического радикала, а с другой – с гетероатомом кова-

лентно. Например, фенилдиазоаминобензол Ph–N=N–NH–Ph, фенилдиазотат натрия Ph–N=N–ONa, феноксидазобензол Ph–N=N–OPh.

Таким образом, диазосоединения бывают двух типов: с ионной и ковалентной связью.

Соли арилдиазония вследствие доступности и высокой реакционной способности широко используются для перехода к различным классам ароматических соединений, в синтезе химико-фармацевтических препаратов, в промышленности для получения азокрасителей разнообразных цветов и оттенков, поэтому ароматические диазосоединения относятся к числу важнейших и хорошо изученных представителей органических соединений.

В настоящем пособии главное внимание будет уделено солям арендиазония и продуктам их превращений, в том числе *азосоединениям*, в которых азогруппа –N=N– связана с углеродными атомами.

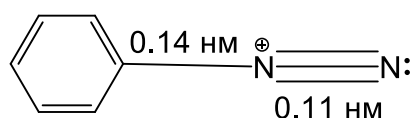


1.1. Соли арендиазония

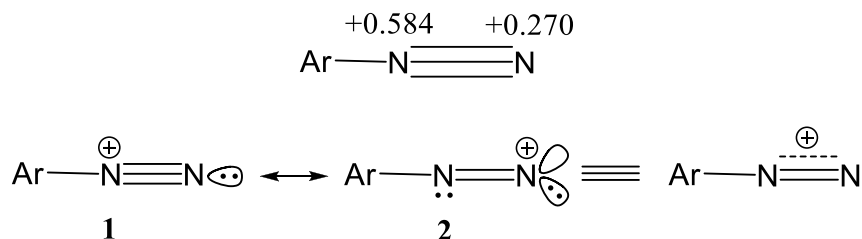
Соли диазония – соли сильных оснований, сходные с четвертичными аммониевыми солями. Это кристаллические, ионно построенные соединения, электролиты (в водном растворе). Их растворимость в воде и спиртах определяется природой аниона.

Галогениды и сульфаты арендиазония обычно хорошо растворимы в воде, их хранят в водных растворах, так как в сухом виде они взрываются с выделением азота. Соли с комплексными анионами (BF₄⁻, SnCl₆²⁻, HgCl₃⁻) характеризуются низкой растворимостью, большей устойчивостью и могут храниться некоторое время в твердом виде на воздухе при 20°C. Соли диазония редко выделяют из раствора в индивидуальном виде и сразу же вводят в дальнейшие превращения.

Согласно спектральным данным и данным рентгеноструктурного анализа в катионе арендиазония оба атома азота находятся в состоянии sp-гибридизации, связаны тройной связью и расположены линейно в плоскости ароматического цикла.



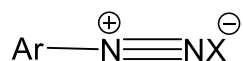
По данным квантовомеханического расчета оба атома азота несут положительный заряд, причем положительный заряд на концевом атоме азота вдвое меньше, чем у центрального, что можно изобразить мезомерными граничными структурами диазониевого катиона, в которых положительный заряд локализован на концевом и центральном атомах азота:



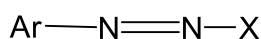
Нуклеофильные реагенты не могут атаковать центрального атома азота, так как он уже содержит 8 электронов (резонансная структура 1), поэтому направляются к концевому секстетному атому азота (резонансная структура 2). Вследствие сравнительно малой величины положительного заряда на этом атоме катион диазония – умеренно активный электрофил (мягкая кислота Льюиса).

1.2. Различные формы диазосоединений

Диазосоединения построены ионно, если они содержат слабо нуклеофильные анионы, и ковалентно, если анионы достаточно нуклеофильны.



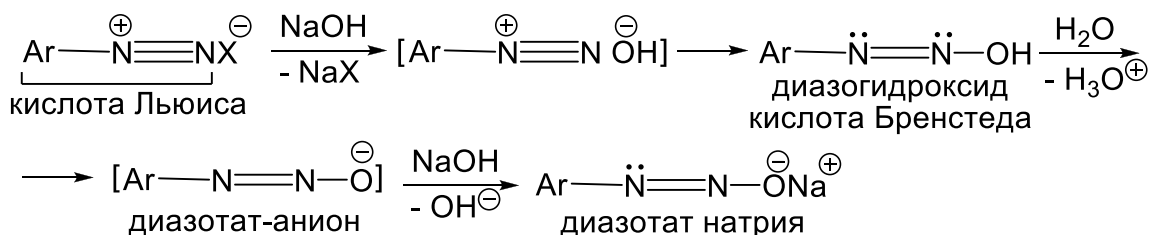
$\text{X}^- = \text{BF}_4^-, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{HSO}_4^-, \text{HgCl}_3^-, \text{SbF}_6^-$ - ионно построенные диазосоединения



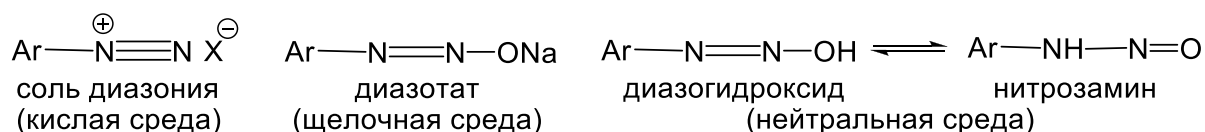
$\text{X} = \text{CN}, \text{OCOCH}_3, \text{I}, \text{OH}, \text{ONa}$ - ковалентно построенные диазосоединения

Согласно принципу жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) катион диазония является мягкой кислотой Льюиса.

При обработке щелочью раствора соли арендиазония образуется диазогидроксид (ранее – диазогидрат) – протонная брэнстедовская кислота, которая далее переходит в диазотат-анион и затем в соль диазогидроксида.

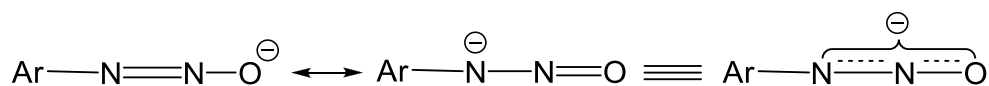


В кислом растворе равновесие благоприятствует образованию солей диазония, в щелочном – устойчивых диазотатов, в нейтральном – неустойчивых диазогидроксидов, находящихся в таутомерном равновесии с нитрозамином:

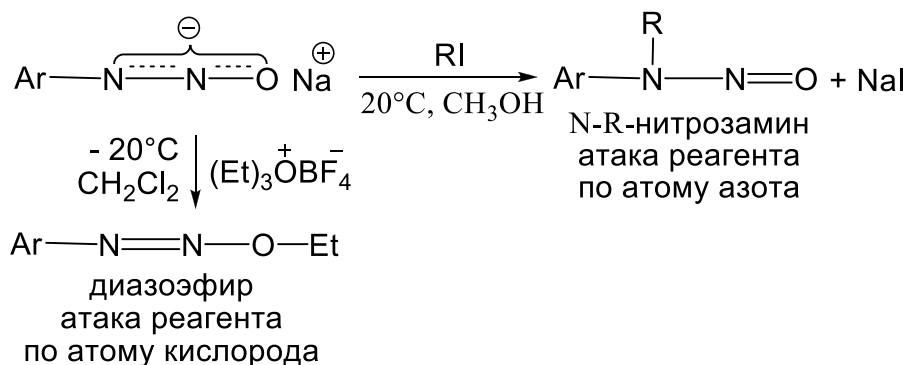


Соли диазония (их катионы), не обладающие свойствами кислот, но способные нейтрализовать щелочь, называют *псевдокислотами*, а диазотат натрия (анион), связывающий кислоту, – *псевдооснованием*.

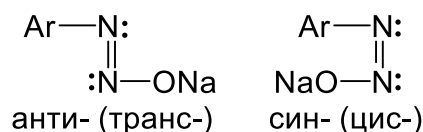
Диазотат-анион относится к амбидентным анионам с двумя нуклеофильными центрами (кислородом и азотом) и проявляет свойственную для амбидентных анионов двойственную реакционную способность, что отражают резонансные структуры диазотат-аниона:



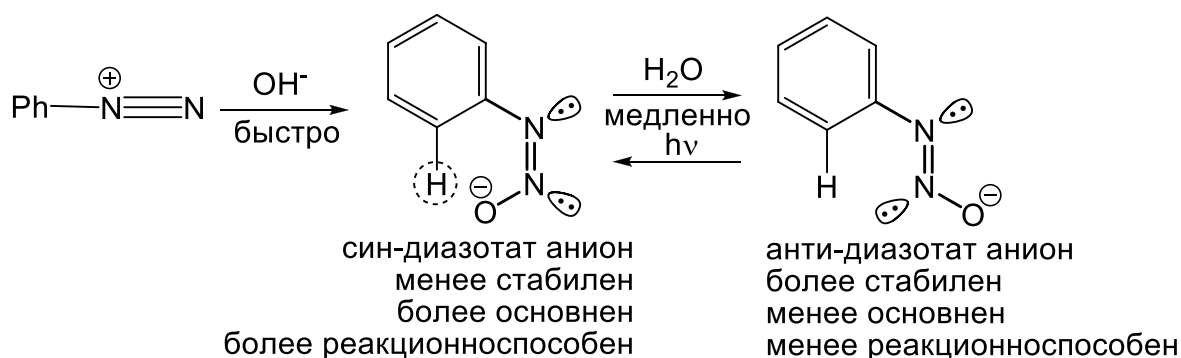
Так при алкилировании диазотатов натрия мягкими алкилирующими агентами (алкильодидами) получаются N-алкилнитрозамины (реакция протекает по наиболее мягкому нуклеофильному центру – атому азота), тогда как с жесткими солями триалкилоксония или алкилтозилатами образуются диазоэфиры (реакция протекает по электроотрицательному жесткому центру – атому кислорода):



Диазотаты существуют в форме геометрических изомеров: *анти-* (*транс-*) и *син-* (*цис-*):



При взаимодействии арендиазония со щелочью (А. Ганч) быстро образуется менее стабильная *син-*форма диазотата, которая медленно изомеризуется в *анти-*форму:

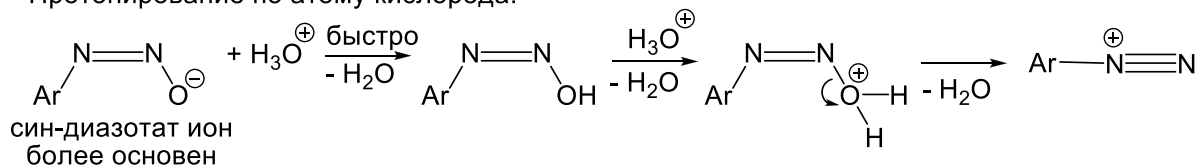


син-Изомер менее стабилен из-за сближения и отталкивания атома кислорода и атома водорода в *о*-положении ароматического кольца.

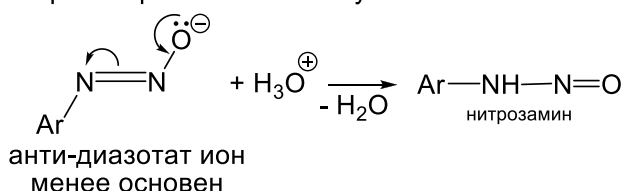
Обратная *анти-цис*-изомеризация наблюдается только при облучение УФ светом.

син-Дiazотат имеет более высокую основность по сравнению с *анти*-изомером и протонируется по атому кислорода. Менее основный *анти*-дiazотат протонируется по атому азота с образованием далее N-нитрозамина:

Протонирование по атому кислорода:

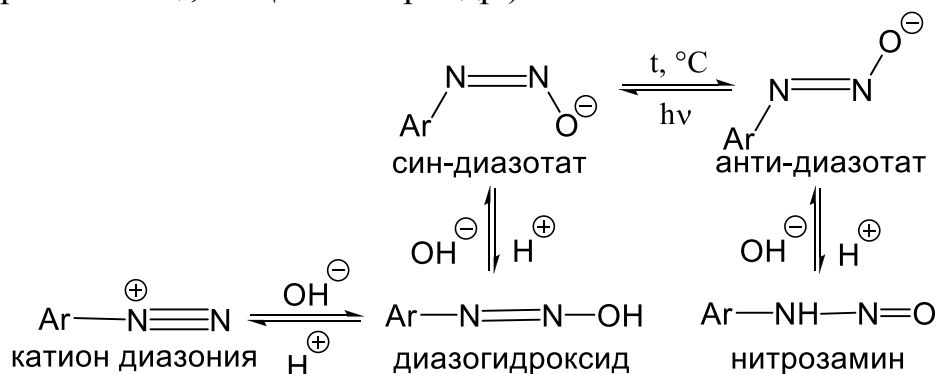


Протонирование по атому азота:



При нагревании равновесие смещается в сторону менее основного более стабильного *транс*-изомера.

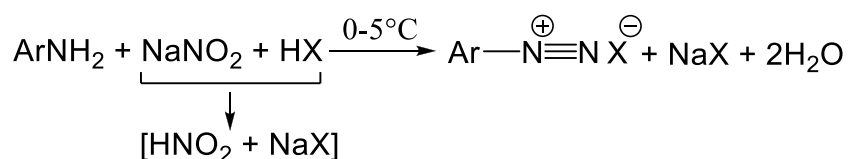
Обобщенная схема протолитических превращений ароматических diaзосоединений в водном растворе представлена ниже (А. Ганч, Б. А. Порай-Кошиц, Г. Цоллингер и др.).



1.3. Диазотирование первичных ароматических аминов. Получение солей арендиазония

Основным методом получения солей арендиазония является взаимодействие первичных ароматических аминов с азотистой кислотой (нитритами щелочных металлов в кислой среде). Эта реакция, называемая *диазотированием*, была открыта в 1858 году Петером Гриссом и сразу же приобрела огромное значение в синтезе различных классов органических соединений.

Реакция диазотирования:



Для успешного осуществления реакции требуется строгое соблюдение определенных условий.

1.3.1. Условия реакции диазотирования

Основными факторами, определяющими протекание процесса диазотирования в водной среде, являются температура, кислотность среды и точное соотношение реагентов.

1.3.1.1. Термический контроль

Диазотирование – экзотермическая реакция, сопровождающаяся выделением большого количества тепла, а соли диазония термически неустойчивы (разлагаются с выделением азота), поэтому реакция проводится при охлаждении (снег, лед) и поддержании температуры 0-5°C. Для лучшего охлаждения рекомендуется добавлять лед непосредственно в реакционную смесь.

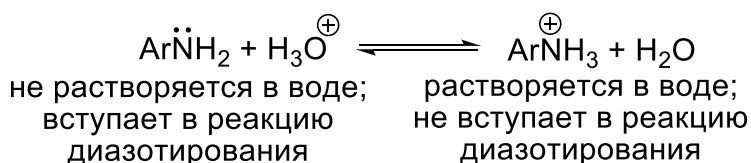
При проведении реакции необходимо тщательное перемешивание для предотвращения местных перегревов, приводящих к разложению образующейся соли диазония. Отсутствие пены (выделение азота) и бурных паров оксидов азота, образующихся при разложении азотистой кислоты, прозрачность раствора – внешние признаки правильного проведения реакции.

1.3.1.2. Кислотность среды

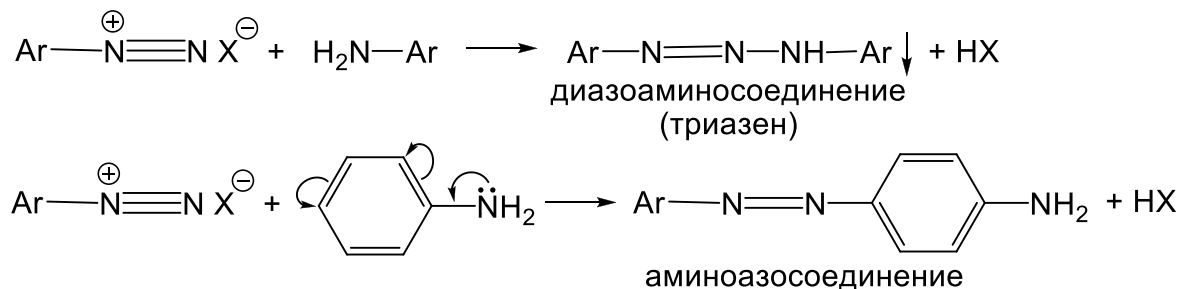
Большое значение в процессе диазотирования имеет кислотность среды. Минеральную кислоту используют в количестве более трех эквивалентов на 1 моль амина. По окончании реакции pH среды не должен превышать 0.5-1.5. Раствор должен показывать отчетливо кислую реакцию на конго, что соответствует значению pH <2.

Избыток кислоты необходим для перевода исходного амина в растворимую соль, выделения азотистой кислоты из ее соли, генерации активной диазотирующей частицы, стабилизации продукта (соли диазония), подавления побочных нежелательных реакций.

Ароматические амины – слабые основания, мало растворимые в воде. В присутствии минеральной кислоты они дают соли, растворимость которых как ионно построенных соединений достаточно высока. В кислых водных растворах соли диссоциированы, существует равновесие между солью амина и свободным амином, концентрация которого в реакционной смеси достаточна для протекания реакции диазотирования.



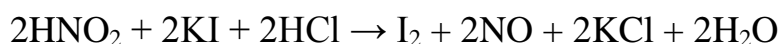
Высокая кислотность среды необходима для подавления двух побочных реакций с участием образующейся соли арендиазония и исходного амина. В одной из них образуется диазоаминосоединение (триазен), ярко окрашенный нерастворимый в воде осадок; а в другой – аминоазосоединение:



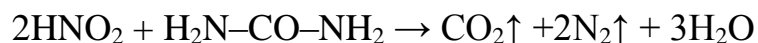
1.3.1.3. Контроль за избытком азотистой кислоты

Ароматический амин и нитрит натрия используются в реакции в эквивалентных соотношениях. Количество нитрита натрия следует точно дозировать, так как избыток азотистой кислоты приводит к образованию неустойчивых форм диазосоединений, способствует процессам окисления, смолообразования. Избыток азотистой кислоты недопустим.

Присутствие азотистой кислоты определяется йодкрахмальной бумагой (бумага, пропитанная крахмалом и KI). При нормальном течении реакции бумага не изменяет свой серо-голубой цвет. При наличии избытка азотистой кислоты бумага приобретает интенсивное синее окрашивание за счет выделения йода, образующего с крахмалом комплекс синего цвета:



Избыток азотистой кислоты, обладающей окислительными свойствами, удаляется добавлением мочевины до прекращения выделения из реакционной смеси газообразных продуктов:

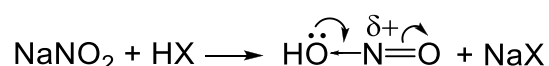


Реакция диазотирования протекает во времени, поэтому контроль йодкрахмальной бумагой проводят через 5-10 минут после прибавления всего количества нитрита натрия.

1.4. Механизм реакции диазотирования

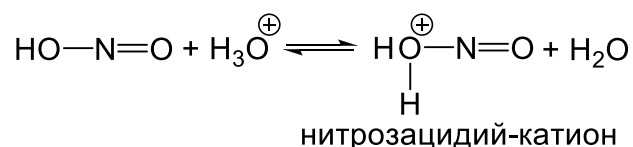
Диазотирование относится к электрофильным реакциям, в которых субстратом является ароматический амин, а диазотирующий реагент – электрофил. Изучение механизма этой реакции интернационально, начато в прошлом веке Е. Бамбергером, А. Ганчем, и завершилось Е. Хьюзом, К. Ингольдом (Великобритания), Г. Цоллингером (Швейцария), Б. А. Порай-Кошицем (СССР).

Центральным вопросом при изучении механизма этой реакции явился вопрос о природе электрофильного агента. Сама азотистая кислота, выделяемая в процессе диазотирования из ее соли при взаимодействии с минеральной кислотой, не является самостоятельным диазотирующим агентом. Это слабый электрофил из-за положительного мезомерного эффекта гидроксильной группы, компенсирующего положительный заряд на атоме азота:



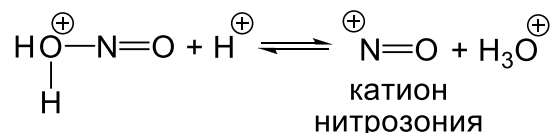
Каталитическое действие кислот заключается в переводе азотистой кислоты в активные диазотирующие частицы, строение которых определяется природой и концентрацией кислот.

В водном растворе сильной неорганической кислоты азотистая кислота протонируется с образованием нитрозацидий-катиона (сопряженная азотистая кислота) – очень активного электрофильного агента:

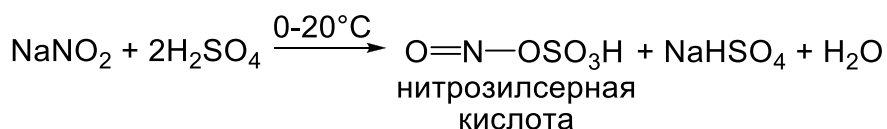


Нитрозацидий-катион быстро реагирует с неорганическими анионами, преобразуясь в различных средах в ионные электрофильные агенты, которые далее и вступают в реакцию.

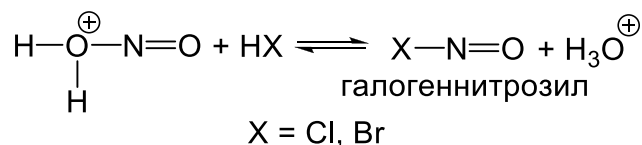
В сильно кислом растворе образуется катион нитрозония.



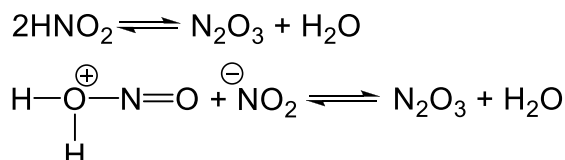
Активный агент – нитрозилсерная кислота – получается при взаимодействии концентрированной серной кислоты с нитритом натрия:



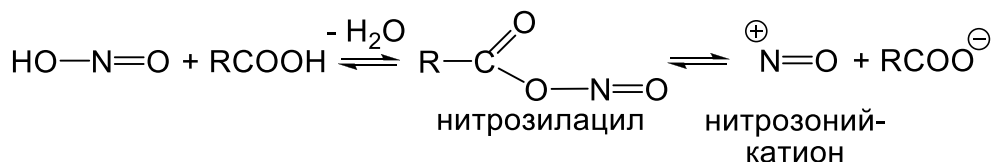
При диазотировании в разбавленном водном растворе соляной или бромоводородной кислот электрофильным агентом является хлористый (бромистый) нитрозил:



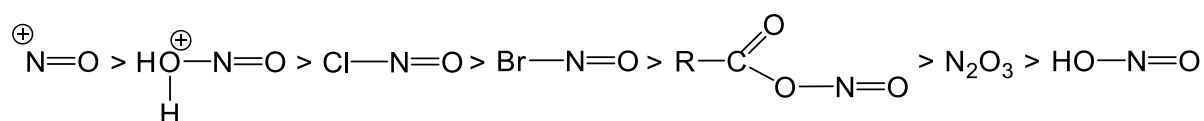
В слабокислых растворах диазотирующим агентом является малоактивный триоксид азота (IV), который образуется из азотистой кислоты или при взаимодействии нитрозацидий-катиона с нитрит-анионом:



В избытке органических кислот возникают нитрозилацилы, распадающиеся далее с образованием нитрозоний-катиона:

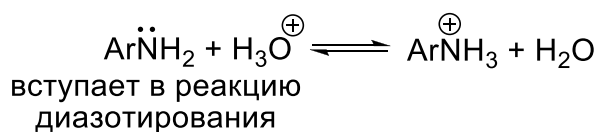


Активность электрофильных частиц при диазотировании уменьшается в ряду (Ингольд):

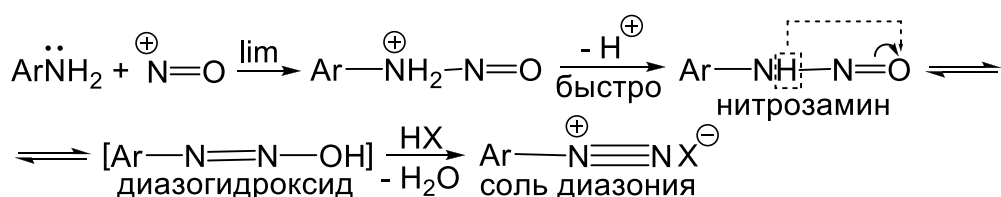


Диазотированию подвергаются ароматические амины в виде *свободного основания*, способного из-за наличия свободной пары электронов на

атоме азота и протолитического равновесия в кислой среде принимать атаку электрофильного агента.



Наиболее медленной (лимитирующей) стадией процесса диазотирования является образование N-арилнитрозамина, возникающего при воздействии на исходный амин любой диазотирующей частицы (Е. Бамбергер). Далее нитрозамин изомеризуется в неустойчивый диазогидроксид, который при протонировании отщепляет воду и образует с анионом используемой кислоты конечный продукт – соль диазония:



Кинетические исследования показали, что константа скорости реакции диазотирования имеет третий порядок и зависит от концентрации свободного амина, азотистой кислоты и pH среды:

$$V = k [\text{ArNH}_2] [\text{HNO}_2] [\text{H}^+]$$

1.5. Методы диазотирования

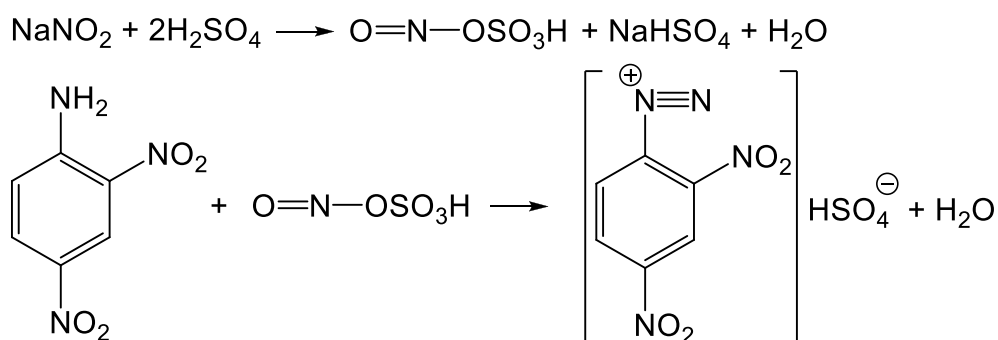
На условия диазотирования влияет основность вводимого в реакцию ароматического амина, которая зависит от его строения (природы и положения замещающих групп в бензольном цикле), что и определяет выбор метода диазотирования для каждого конкретного амина. Существует несколько основных методов диазотирования.

1.5.1. Метод «прямого» диазотирования применим для диазотирования анилина и замещенных анилинов, содержащих электронодонорные группы в ароматическом кольце (алкил, алкокси). Водный раствор одного эквивалента нитрита натрия при охлаждении до 0-5°C постепенно добавляют к водному раствору одного эквивалента амина с тремя эквивалентами сильной минеральной кислоты (HCl, H₂SO₄ и др.).

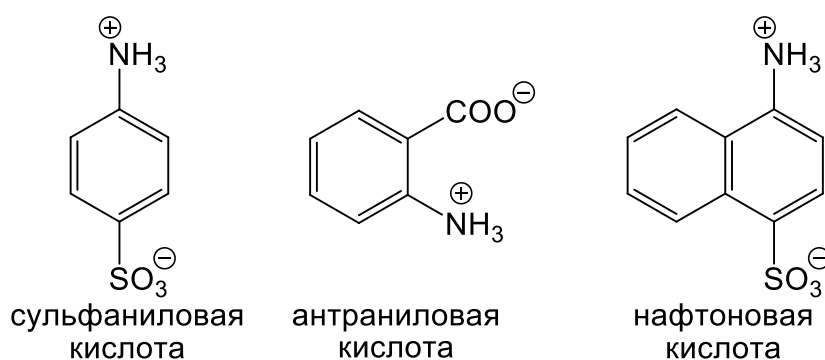
1.5.2. Диазотирование легко окисляющихся азотистой кислотой субстратов (аминофенолы, нафтолы, бензидин) проводят с добавлением солей тяжелых металлов (Cu, Zn, Fe), препятствующих окислению ами-

на. Такие амины диазотируют в среде органических кислот – уксусной, щавелевой, взятых в 8-9-кратном избытке.

1.5.3. Диазотирование ароматических аминов, основность которых ниже основности анилина за счет присутствия в бензольном кольце электроноакцепторных заместителей (*o*-, *p*-нитроанилины, полинитроанилины, полигалогенанилины) осуществляют в сильноокислых средах. Амин растворяют в смеси концентрированных кислот ($H_2SO_4 - H_3PO_4$ или $H_2SO_4 - CH_3COOH$) и полученный раствор при охлаждении добавляют к нитрозилсерной кислоте (диазотирующий агент). Нитрозилсерную кислоту получают растворением нитрита натрия в концентрированной серной кислоте.

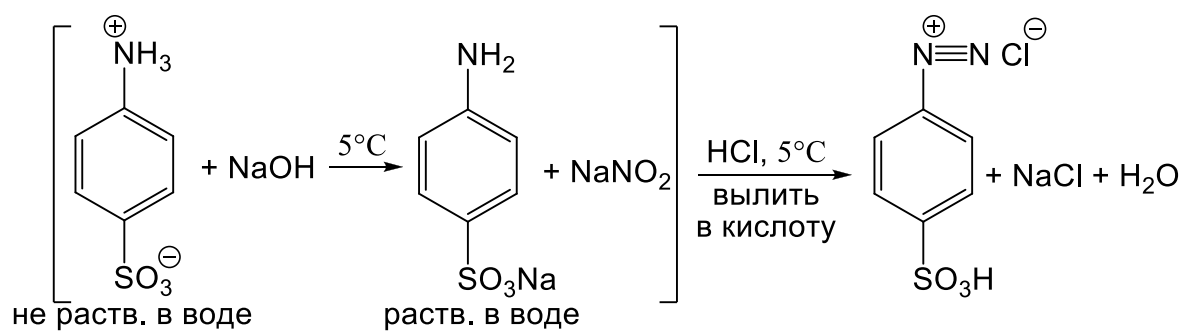


1.5.4. Метод «обратного» диазотирования используют для аминов, нерастворимых в кислотах, к которым неприменим метод «прямого» диазотирования. Такими субстратами являются аминокислоты – сульфаниловая, антраниловая, нафтионовая, существующие в кислых растворах в виде внутренних солей:



В таких случаях диазотируемое соединение растворяют в щелочах или Na_2CO_3 (переводят в растворимую натриевую соль), охлаждают до $0-5^\circ C$, смешивают с нитритом натрия (эквивалентное количество) и постепенно выливают в заранее приготовленный раствор разбавленной минеральной кислоты (HCl или H_2SO_4 , 3-кратный избыток), охлажденный

до 5°C. При этом амин выпадает в мелкодисперсном состоянии и диазотирование, несмотря на гетерогенность среды, происходит нацело.



2. РЕАКЦИИ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

Превращение солей диазония – один из лучших путей функционализации ароматических ядер. Это путь перехода от доступных аренов к их производным: арен → нитроарен → аминарен → соль арендиазония → продукт реакции.

Непосредственно из солей диазония могут быть получены следующие соединения: ArOH, ArSH, ArI, ArBr, ArCl, ArF, ArCN, ArNO₂, ArH, Ar-Ar, Ar'-Ar'', ArN₃, ArNH-NH₂, Ar'N=NAr'' и др

Все многообразие реакций солей диазония разделяют на два типа: реакции с выделением азота и реакции без выделения азота. Направление реакций определяется строением соли диазония, нуклеофильной силой реагента, природой растворителя, наличием или отсутствием катализатора, pH среды и иными условиями.

2.1. Реакции с выделением азота

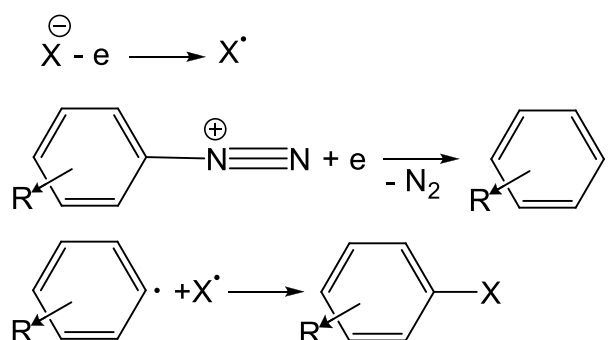
Диазониевая группа является одной из лучших уходящих групп. Она легко отщепляется с выделением термически стабильной молекулы азота.

Реакции с выделением азота позволяют ввести в ароматическое ядро вместо группировки N₂⁺ другой атом или группу, в том числе и атом водорода (F, Cl, Br, I, OH, NO₂, CN, COOH, N₃, SH, H и др.).

Реакции реализуются различными способами – в присутствии катализатора, при нагревании, при УФ воздействии и протекают по *свободнорадикальному* или *ионному* механизму. Характер разрыва связи углерод-азот в катионе арендиазония зависит главным образом от природы нуклеофильного реагента.

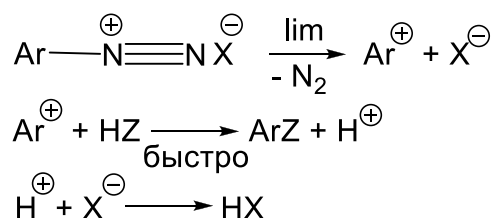
Радикальному механизму (*гомолизу*) способствуют анионы сильных кислот, мягкие нуклеофильные агенты, мягкие основания Льюиса (Br^- , CN^- , SCN^- , N_3^-), присутствие солей меди (I), неполярные растворители.

Поскольку реакции солей диазония проводят всегда в водной среде, их механизм зависит только от природы аниона в соли и заместителя в ароматическом ядре катиона. Чем легче катион получает электрон, тем легче идет гомолиз. Гомолиз облегчается, если анион X^- слабо удерживает электроны или при наличии заместителя R, обладающего сильным электроноакцепторным действием.



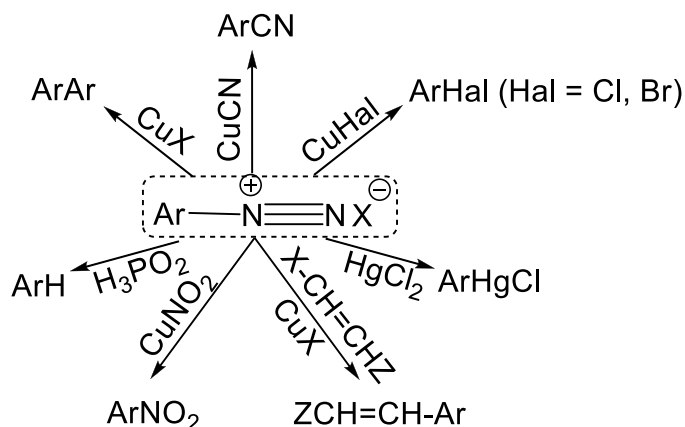
Если анион X^- прочно удерживает электроны, а арильный заместитель не содержит электроноакцепторных групп, гомолизитический процесс катализируют восстановлением (соли одновалентной меди, двухвалентных железа и олова с теми же анионами, что содержит соль диазония). Примером являются реакции Зандмейера.

Ионным реакциям (*гетеролизу*) способствуют жесткие анионы или нейтральные молекулы (H_2O , F^- , OR^-), растворители с высокой диэлектрической постоянной. Эти реакции протекают по мономолекулярному механизму ароматического нуклеофильного замещения (S_{N1Ar}), включающему образование катионов. Нуклеофильный агент не принимает участие в скоростьопределяющей стадии:



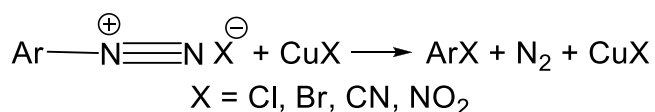
2.1.1 Радикальные реакции замещения диазогруппы

По радикальным механизмам протекает замещение диазогруппы на Cl, Br, CN, Ar, металл, водород.



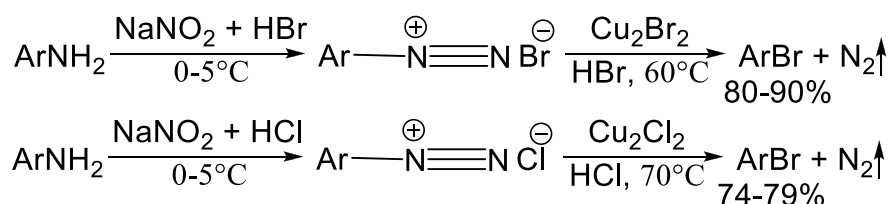
2.1.1.1 Замещение диазогруппы на хлор, бром, циан-, нитрогруппу (реакция Зандмейера)

Хлориды и бромиды диазония не распадаются, так как эти ионы являются слабыми электроноакцепторами (трудно окисляются). Однако в присутствии солей меди (I) реакция протекает. Катализ солями меди впервые обнаружил Зандмейер (1884 г.). Таким путем могут быть получены хлор-, бром-, циан-, нитроарены:

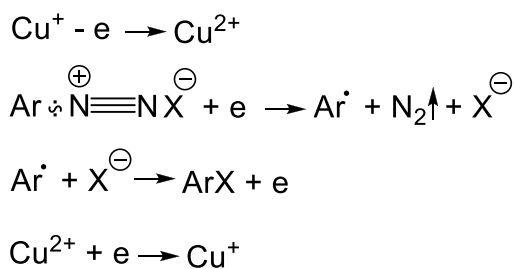


Распад солей диазония протекает обычно в мягких условиях, при этом вместо диазогруппы в ароматическое ядро вступает заместитель, который играет роль аниона в исходной соли, поэтому используют катализаторы с теми же анионами, что и соль диазония.

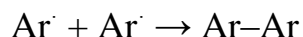
Для разложения хлоридов диазония следует применять Cu₂Cl₂, для бромидов – Cu₂Br₂ во избежание получения смеси арилгалогенидов:



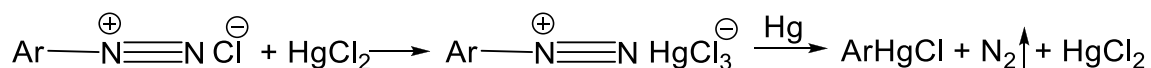
Механизм реакции радикальный. Роль катиона меди (I) заключается в одноэлектронном восстановлении катиона арениадиазония до радикала Ar[•], который далее окисляется солью двухвалентной меди. В результате одноэлектронного переноса медь является вначале восстановителем, а затем окислителем. Ионы Cu⁺ служат переносчиками электронов:



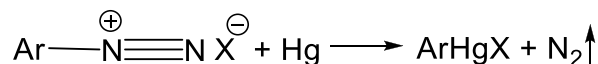
Побочно при гомолитическом разложения солей диазония образуются продукты рекомбинации свободных радикалов, соединенных в *n*-положении, что подтверждает радикальный механизм этой реакции:



Аналогично реакции Зандмейера протекает разложение солей диазония в присутствии металла и солей ртути, олова, сурьмы, висмута с образованием металлорганических соединений (диазометод А. Н. Несмеянова, 1929 г.). Ртутьорганические соединения получают по реакции:

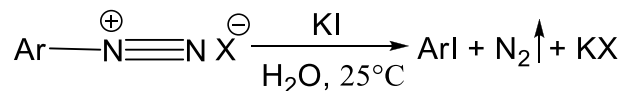


Замена диазогруппы на металл происходит и при разложении солей диазония в неполярных растворителях в присутствии металлов Hg, Sn, Sb (реакция Уотерса):

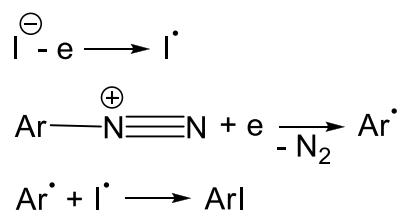


2.1.1.2 Замещение диазогруппы на йод

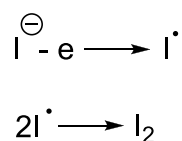
Замещение диазогруппы на йод не требует катализатора, так как йодид-ион является, в отличие от хлорид- и бромид-ионов, более нуклеофильным, сам выполняет окислительно-восстановительные функции и вызывает разложение соли диазония:



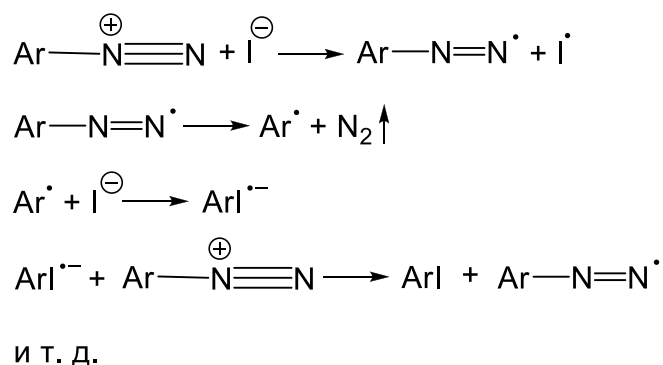
Нуклеофильный механизм реакции подвергается сомнению. В качестве альтернативного предлагается радикальный механизм с передачей одного электрона от йодид-аниона к диазоний-катиону и рекомбинацию образующихся радикалов:



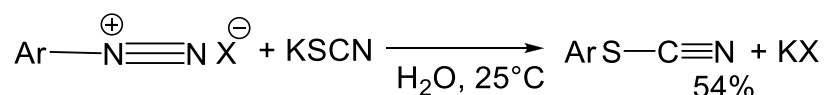
Подтверждением является выделение значительных количеств свободного йода:



В последние годы процесс замещения диазогруппы на йод представляют как ион-радикальный:

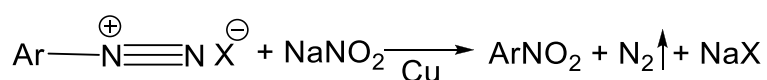


Аналогично протекает замещение на тиоцианогруппу:



2.1.1.3 Замещение диазогруппы на нитрогруппу

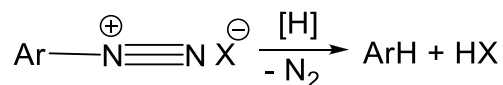
Оно происходит при действии нитрита натрия на соль диазония в присутствии в качестве катализатора порошкообразной меди (реакция Гаттермана – вариант реакции Зандмейера):



Порошкообразная медь на своей поверхности всегда имеет ионы одновалентной меди, которая реагирует вначале как восстановитель, а далее как окислитель по схеме реакции Зандмейера.

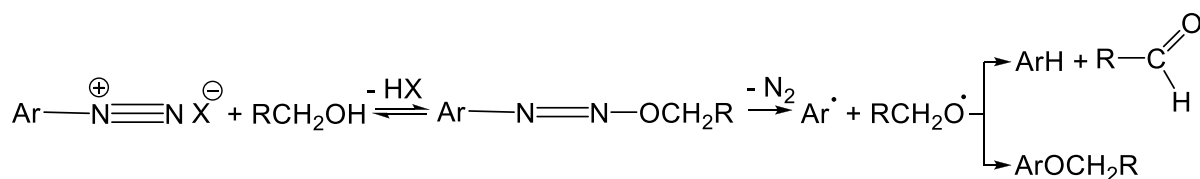
2.1.1.4 Замещение диазогруппы на водород

Замена диазогруппы в солях диазония на водород, то есть ее элиминирование, осуществляют действием восстановителей:



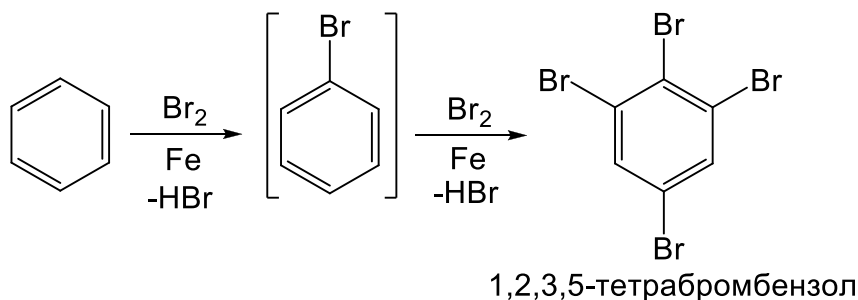
В качестве восстановителя используют станнит натрия $\text{Sn}(\text{ONa})_2$, фосфорноватистую кислоту (при ускорении медью), спирты и иные реагенты.

Кипячение солей диазония со спиртами или простыми эфирами приводит к их гомолитическому разложению с образованием аренов с примесью алкилариловых эфиров и альдегидов. Алканола и эфиры служат источником водорода:

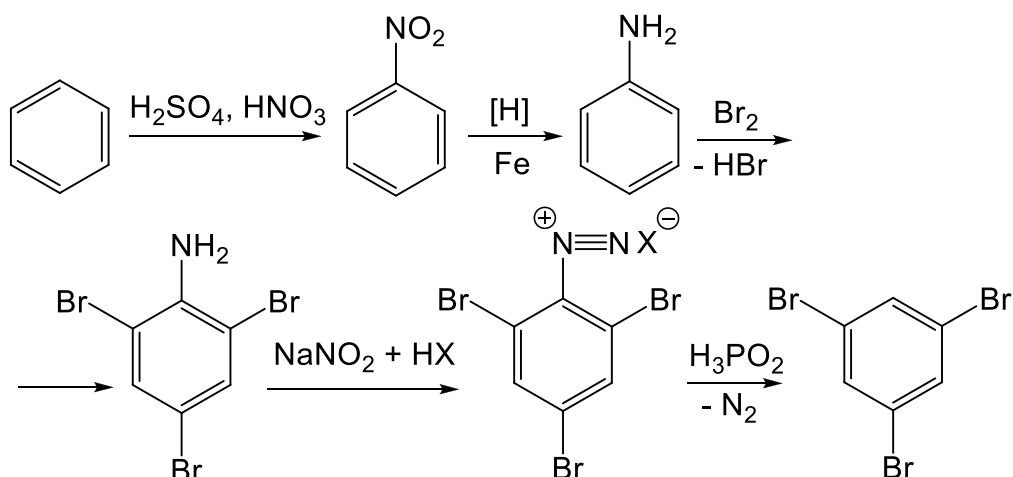


Реакция имеет препаративное значение для удаления аминогруппы в ариламилах, для удаления временно введенных «направляющих» групп. Аминогруппа вводится в ароматическое ядро как направляющая (*o*-, *p*-ориентант), а потом удаляется.

Иллюстрацией является получение 1,3,5-трибромбензола. Прямым бромированием бензола это соединение получить нельзя, так как образуется 1,2,3,5-тетрабромбензол – продукт электрофильного *o*-, *p*-замещения бромбензола:



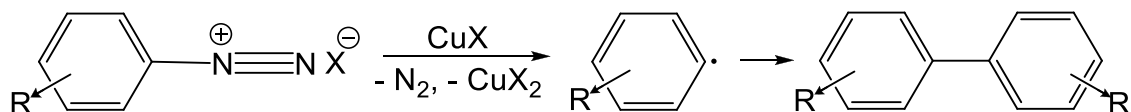
Путь синтеза 1,3,5-трибромбензола из бензола включает стадии *o*-, *p*-бромирования анилина, диазотирования, замещения диазогруппы на водород:



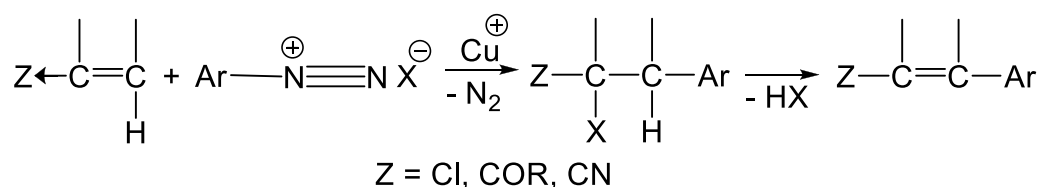
2.1.1.5. Получение биариллов и арилирование активированных двойных связей (образование связей C–C)

При действии солей меди (I) на соли диазония, содержащие электроноакцепторные заместители, образуются свободные радикалы, которые

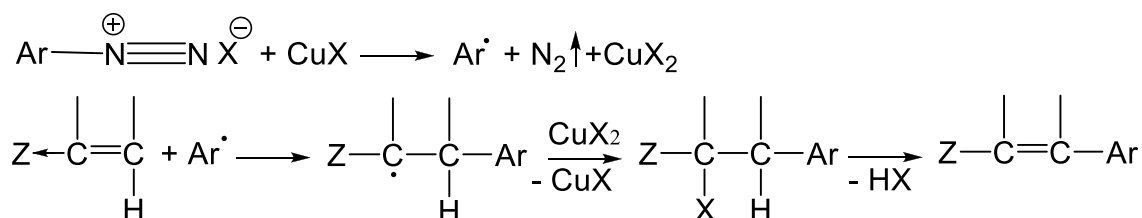
не отдают электрон иону меди (как в реакции Зандмейера), а рекомбинируются (восстанавливаются) с образованием биарилов (реакция Гомберга-Бахмана):



Взаимодействие солей диазония с непредельными соединениями, содержащими связь C=C, активированную электроноакцепторными группами (C=O, CN, Hal) в присутствии солей Cu⁺ приводит к их арилированию (реакция Меервейна) – присоединению ArX, с последующим отщеплением галогеноводорода. В результате образуется продукт замещения атома водорода при двойной связи на арил:

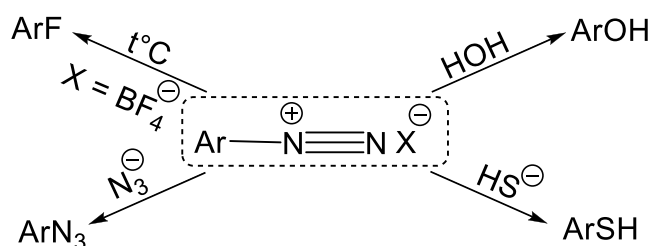


Механизм реакции включает образование арильного радикала (под действием иона Cu⁺), который присоединяется к связи C=C и при последующем взаимодействии с солью Cu²⁺ образует аддукт с его дегидрогалогенированием:



2.1.2 Ионные реакции замещения диазогруппы (реакции нуклеофильного ароматического замещения)

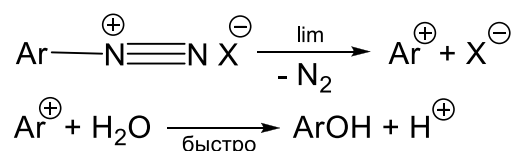
Диазониевая группа – наилучшая уходящая группа, и реакции диазониевых солей, протекающие по ионному механизму (S_{N1Ar}) позволяют замещать диазогруппу на гидроксо-, меркапто-, азидогруппы, фтор:



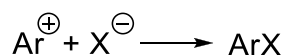
Эти реакции являются распространенными лабораторными способами получения замещенных аренов.

2.1.2.1 Замещение диазогруппы на гидроксил (получение фенолов)

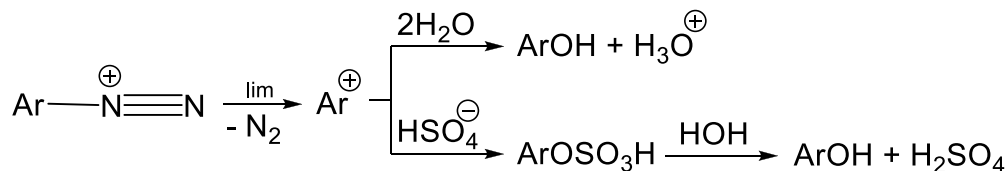
Замещение диазогруппы на гидроксил широко используется для получения фенолов (лабораторный метод), так как позволяет получать фенолы с хорошими выходами без примесей изомеров. Реакция протекает при нагревании до 50-60°C; нуклеофильный реагент – вода:



Образующийся в процессе реакции арильный катион весьма реакционноспособен и, обладая в связи с этим малой селективностью, может реагировать не только с водой, но и с противоионом диазониевой соли:

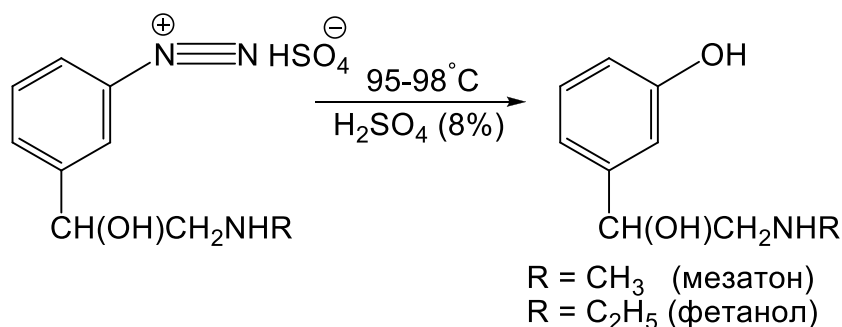


Во избежание этого нежелательного процесса используют разбавленные растворы и применяют соли, содержащие слабонуклеофильные анионы, чаще всего гидросульфат-анион. В этом случае моноарилсульфат ArOSO_3H (моноэфир серной кислоты) если и образуется побочно, нацело гидролизуется в кислой среде до фенола:



Способ введения гидроксильной группы через диазосоединения применяют в синтезе лекарственных веществ и витаминов (мезатон, фетанол, гваякол, витамин В₆ и др.).

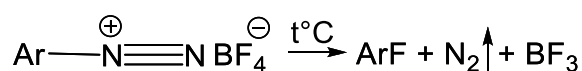
Примером является получение средств для повышения и стабилизации артериального давления при гипотонических состояниях, при лечении глаукомы – 1-(*m*-оксифенил)-2-этиламиноэтанола (фетанол) и 1-(*m*-оксифенил)-2-метиламиноэтанола (мезатон):



2.1.2.2 Замещение диазогруппы на фтор

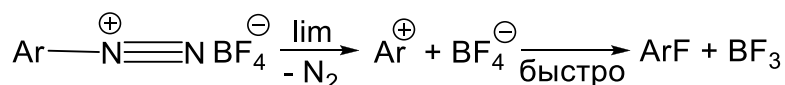
Фторированные арены используются как инсектициды, лекарственные и технически полезные соединения. Однако прямое фторирование аренов сопряжено с большими трудностями из-за высокой активности фтора, экзотермичности реакции, что приводит к полифторированию и деструкции.

Удобным методом введения фтора в ароматического ядро является не-прямое фторирование – замена диазогруппы на фтор (реакция Шимана, 1927 г.). При нагревании тщательно высушенных устойчивых твердых тетрафторборатов диазония происходит их пиролиз, приводящий к арил-фторидам:



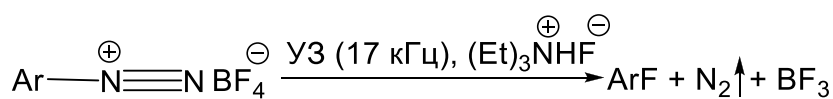
При нагревании недостаточно высушенных солей образуются фенолы, осмоляющиеся в условиях реакции.

Реакция протекает по механизму мономолекулярного нуклеофильного замещения ($S_{\text{N}1\text{Ar}}$): арил-катион отрывает анион фтора от комплексного аниона BF_4^- :

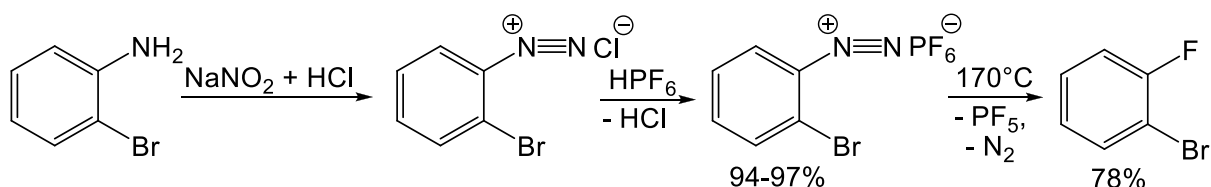


Нитро- и динитрозамещенные арендиазониевые соли в этой реакции не используют из-за их взрывоопасности. Фторфенолы таким образом получить не удастся из-за осмоления.

Получение фтораренов (с выходом 90%) из тетрафторборатов арендиазония осуществляют также под действием ультразвука (40°C , раствор фреона-113, гидрофторид триэтиламмония):



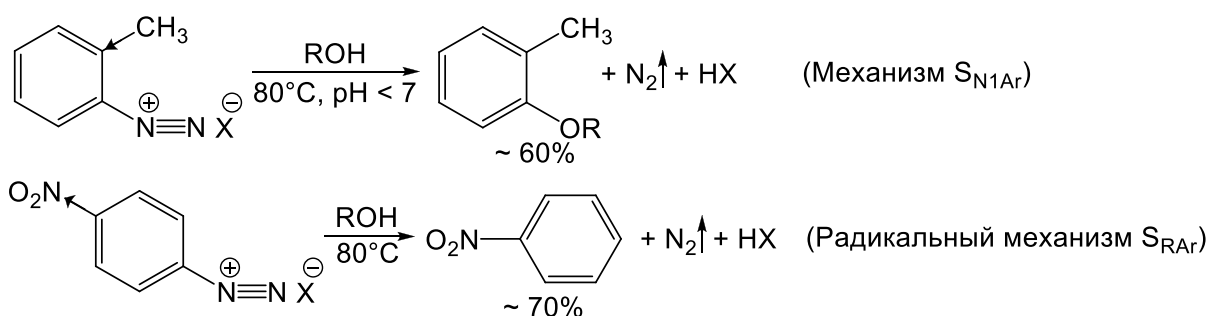
Реакция Шимана представляет собой лучший метод получения *орто*-фторгалогенбензолов:



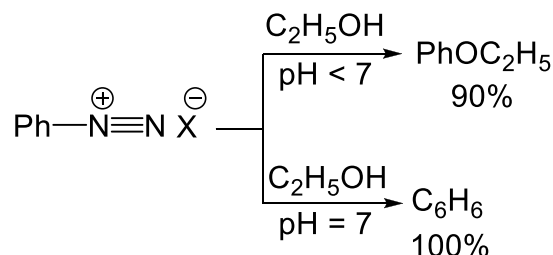
2.1.2.3. Замещение диазогруппы на алкокси-группу

Гетеролитический процесс замены диазогруппы на алкоксильную происходит при нагревании солей диазония со спиртами в кислой среде. Успешному течению реакции способствует наличие *электронодонорных*

заместителей в ароматическом ядре субстратов. Конкурирующей реакцией является гомолитический процесс замещения диазогруппы на водород (восстановление диазосоединений), которому способствуют *электроноакцепторные* заместители:



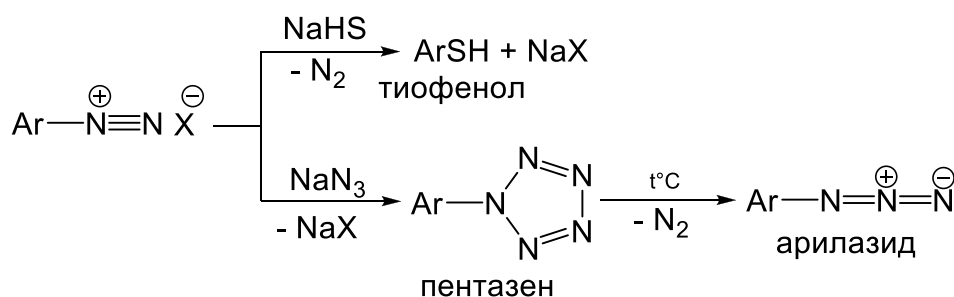
Так, при взаимодействии соли фенилдиазония с этанолом в кислой среде, способствующей гидролизу, с высоким выходом образуется фенол, а в нейтральной среде – бензол (с количественным выходом):



Таким образом, направление реакции определяет рН среды.

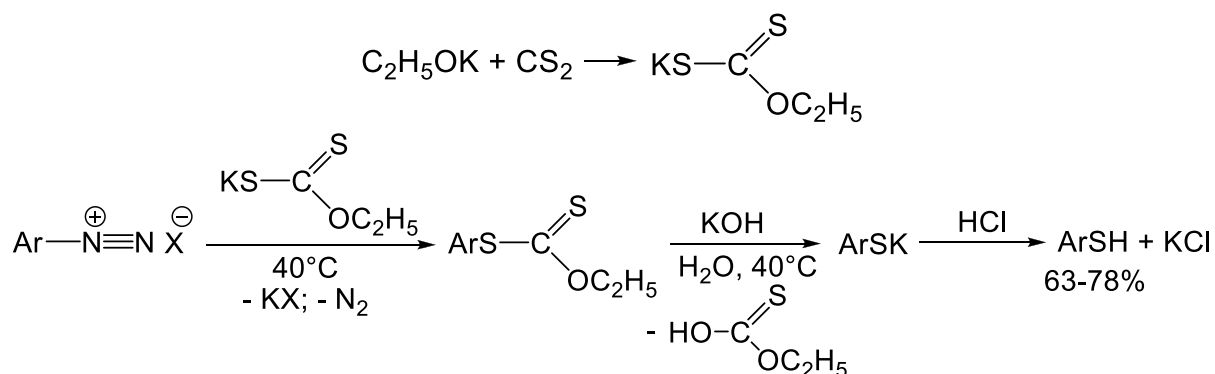
2.1.2.4 Замещение диазогруппы на азидо- и тиольную группы

При взаимодействии водных растворов солей диазония с гидросульфидом натрия образуются тиофенолы, с азидом натрия – арилазиды. Полагают, что интермедиатом в реакции с арилазидом является циклический пентазен, разлагающийся с выделением азота и образованием арилазида.



Поскольку взаимодействие солей диазония с гидросульфидом натрия происходит слишком бурно (гидросульфид – сильный восстановитель), для замещения диазогруппы на тиольную используют *ксантогенатный*

метод. Реакцию проводят через стадию образования арилэтилксантогената с его последующим гидролизом. Ксантогенат калия получают из этилата калия и сероуглерода:



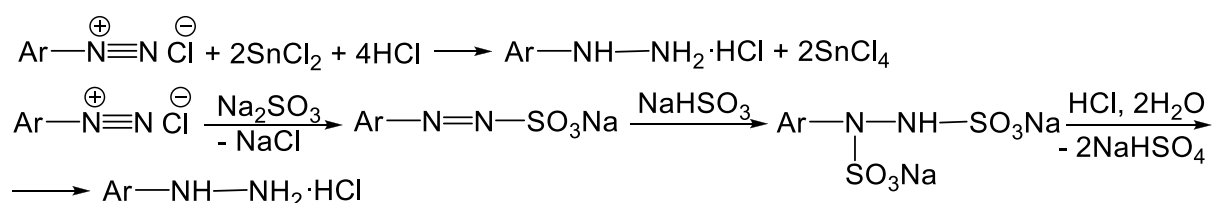
2.2. Реакции солей арендиазония без выделения азота

Из реакций солей арендиазония, не сопровождающихся выделением азота, важнейшей является реакция *азосочетания*, практическое значение которой связано с синтезом азокрасителей, лекарственных препаратов и имеет промышленное применение.

При взаимодействии катиона диазония (мягкого электрофильного агента) с мягкими С-нуклеофильными агентами (ароматическими аминами, фенолами) образуются ковалентные термодинамически стабильные азосоединения, которые не отщепляют азот.

Известны и реакции солей арендиазония с N-, O-нуклеофилами.

К реакциям солей арендиазония, в которых сохраняются оба атома азота, относится также восстановление диазониевой группы. При действии на соли диазония хлорида олова (II) в соляной кислоте (В. Мейер, 1883 г.) или смеси сульфита и гидросульфита натрия (Э. Фишер, 1875 г.) происходит восстановление кратной связи азот-азот с образованием солей арилгидразинов, из которых арилгидразины выделяются в свободном виде при обработке основанием:

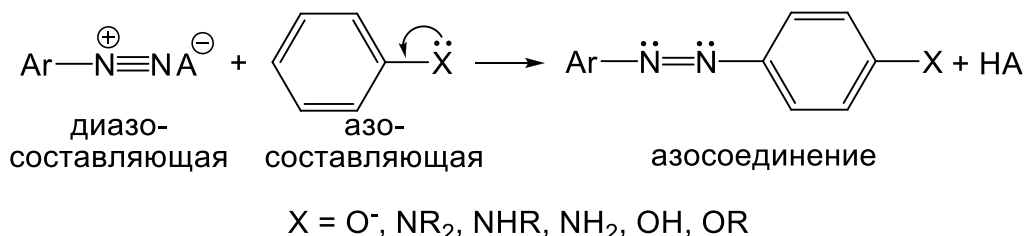


2.2.1 Реакция азосочетания

Классическим примером реакции азосочетания является взаимодействие солей арендиазония с ароматическими аминами и фенолами. В результате реакции образуются ярко окрашенные азосоединения, в которых ароматические кольца связаны с азогруппой $-\text{N}=\text{N}-$.

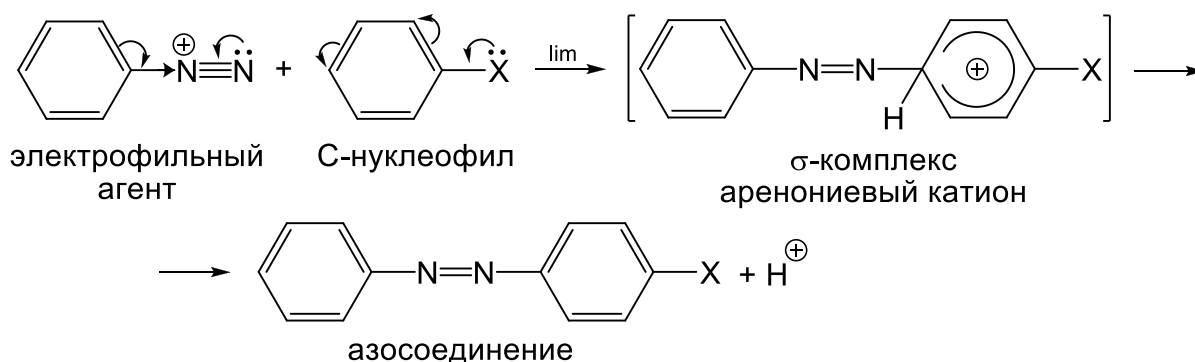
Этот процесс лежит в основе синтеза многочисленных азокрасителей, имеющих разнообразную окраску. Соль диазония в этой реакции называют *диазосоставляющей* (или диазокомпонентой), а ароматический амин или фенол – *азосоставляющей* (или азокомпонентой).

Реакция азосочетания:

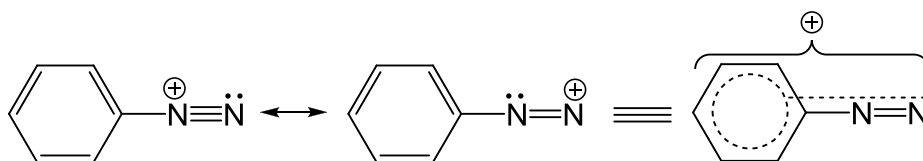


2.2.1.1 Механизм реакции азосочетания

Механизм реакции азосочетания – типичное электрофильное ароматическое замещение S_{EAr} . Реакция протекает через стадию образования аренииевого σ -аддукта (лимитирующая стадия) и его распад:



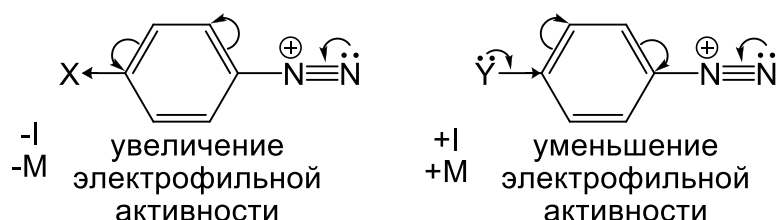
Электрофильным агентом является катион арендиазония, который относится к слабым электрофилам из-за сопряжения:



Из-за невысокой электрофильной активности диазоний-катион может взаимодействовать только с C-нуклеофилами, содержащими сильные электронодонорные заместители OH, NH₂ (активированные субстраты).

Скорость реакции зависит как от электрофильных свойств катиона диазония, так и от электронодонорных свойств азосоставляющей.

Электронодонорные заместители уменьшают, а электроноакцепторные заместители увеличивают электрофильные свойства катиона диазония.



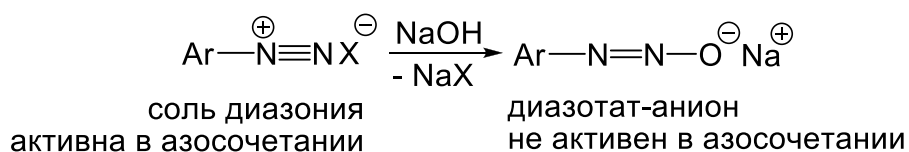
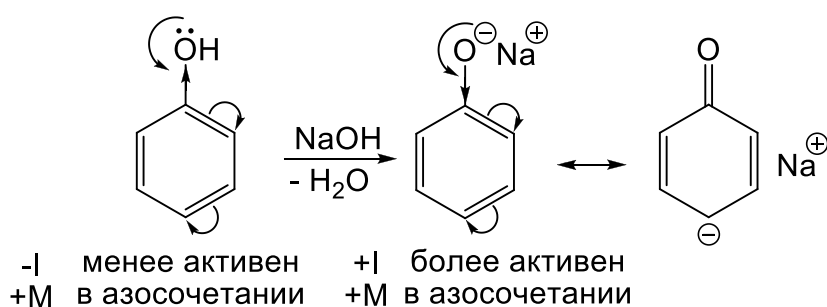
Так, введение в *n*-положение нитрогруппы ($-I$, $-M$) увеличивает скорость реакции в 1300 раз, метокси-группы ($+M$, $-I$) – снижает в 100 раз скорость реакции по сравнению с незамещенным катионом диазония.

Реакционная способность азосоставляющей уменьшается в ряду заместителей:



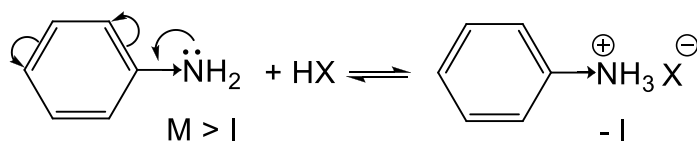
В реакцию азосочетания фенолы вступают в форме фенолят-анионов, обладающих $+M$ и $+I$ эффектами аниона O^- ; а амины – благодаря сильному $+M$ эффекту аминогруппы. В отдельных случаях соли диазония реагируют с эфирами фенолов, а с моноалкилбензолами вообще не вступают в реакцию.

Азосочетание проводят при определенных значениях pH среды в зависимости от строения азосоставляющей. Так, для фенолов реакцию проводят в слабощелочной (pH 8-10), а для аминов – в слабокислой (pH 3-5) средах. В щелочной среде образуется фенолят-анион ($+I$, $+M$), более активный, чем фенол ($-I$, $+M$). При более высокой основности среды (pH > 12) из сферы реакции выводится электрофильный агент (катион диазония), который превращается в неактивный диазотат-анион (нуклеофил):



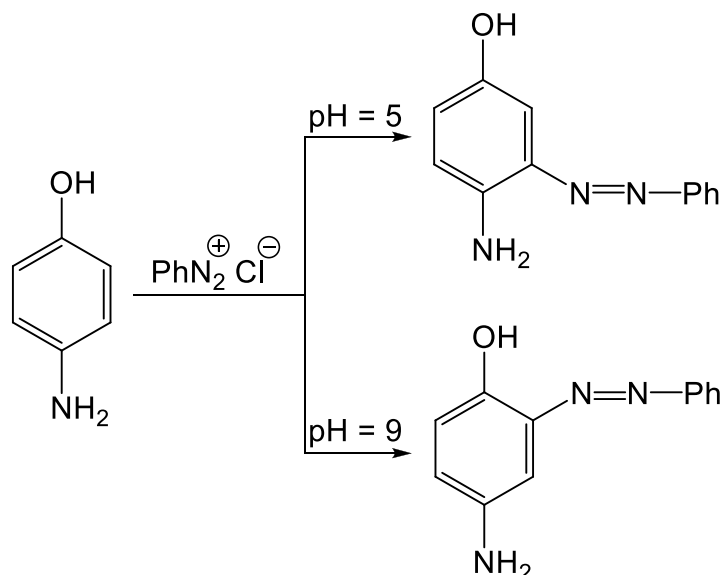
Сочетание с ароматическими аминами требует использования слабощелочных сред для перевода амина в водорастворимую соль. Однако в реакцию вступает свободное основание из-за существующего равновесия

свободное основание \rightleftharpoons соль. В слабокислых растворах имеется высокая концентрация катиона диазония и отсутствует полное превращение аминогруппы в аммонийную, дезактивирующую бензольное ядро.



активация ароматического кольца вступает в реакцию азосочетания дезактивация ароматического кольца не вступает в реакцию азосочетания

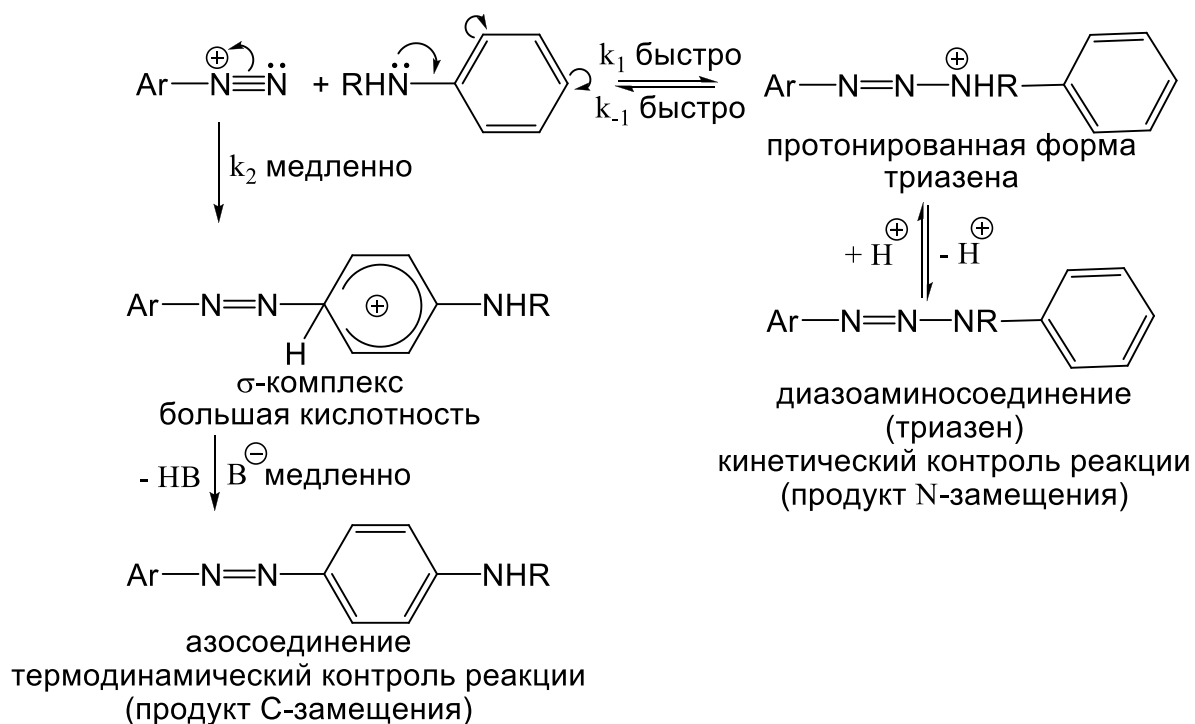
При наличии в азосоставляющей одновременно амино- и гидроксигрупп ориентирующее влияние оказывает одна из них, что определяет pH среды (в слабосредных средах направляет гидроксильная группа, в слабосредных – аминная):



Реакция азосочетания из-за сравнительно малой активности катиона диазония отличается высокой селективностью и протекает как термодинамически контролируемый процесс электрофильной атаки по С-атому пара-положения ароматического кольца. На направление реакции определяющее влияние оказывает прочность образующейся связи, что приводит в выбранных условиях к образованию С-замещенного продукта, а не к продуктам кинетически контролируемого процесса N- или О-замещения в случае атаки электрофила по первичной или вторичной аминогруппе или гидроксигруппе азосоставляющей.

Так, катион диазония в слабосредной среде первоначально атакует атом азота аминогруппы азосоставляющей, как место с наиболее высокой электронной плотностью (кинетический контроль) с образованием диазоаминосоединения (триазен), которое далее распадается на исходные соединения. Более медленная реакция катиона диазония по С-атому (термодинамический контроль) приводит к σ -комплексу, который, обла-

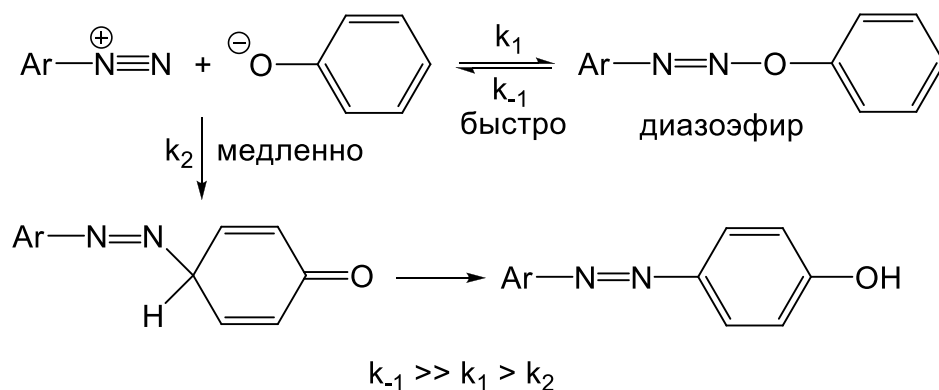
дая большей кислотностью, чем катион диазония, легко депротонируется даже в слабокислом растворе под действием любого основания, находящегося в сфере реакции:



$$k_{-1} \gg k_1 > k_2$$

Конкурентный процесс электрофильной атаки по аминогруппе (образование триазенов) протекает при использовании в качестве азокомпонент первичных и вторичных аминов, поэтому в реакции азосочетания наиболее часто применяют третичные ароматические амины, в которых атом азота пространственно экранирован, что препятствует электрофильной атаке.

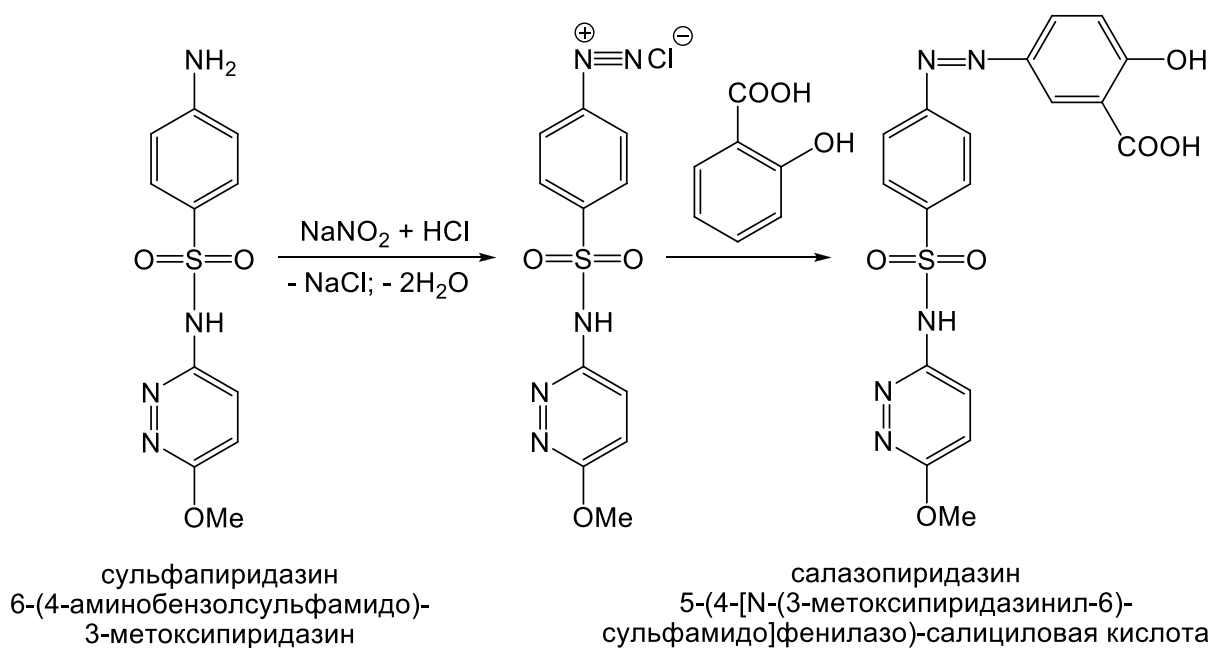
Аналогично сочетание фенолят-иона с катионом диазония является примером термодинамически контролируемой реакции. При взаимодействии этого катиона с кислородным центром фенолят-аниона вначале быстро образуется диазоэфир, который далее легко распадается в воде на исходные соединения. Конечный продукт реакции (азосоединение) возникает при медленном взаимодействии катиона диазония с С-центром амбидентного фенолят-аниона.



$$k_{-1} \gg k_1 > k_2$$

Реакция азосочетания находит применение в синтезе лекарственных препаратов. Примером является 5-(4-[N-(3-метоксипиридазинил-6)-сульфамидо]-фенилазо)-салициловая кислота (*салазопиридазин, салазодин*), используемая в фармации для лечения больных неспецифическим язвенным колитом и в терапии ревматоидного артрита.

Салазопиридазин представляет собой продукт азосочетания салициловой кислоты и соли диазония на основе сульфapiридазина. В организме он распадается на сульфapiридазин и 5-аминосалициловую кислоту, оказывающие антибактериальное и противовоспалительное действие.



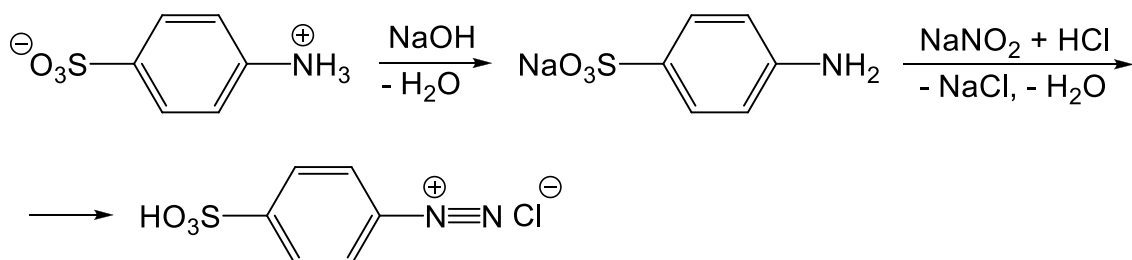
Также реакция азосочетания широко применяется в фармации для определения подлинности лекарственных препаратов.

2.2.2. Примеры азокрасителей

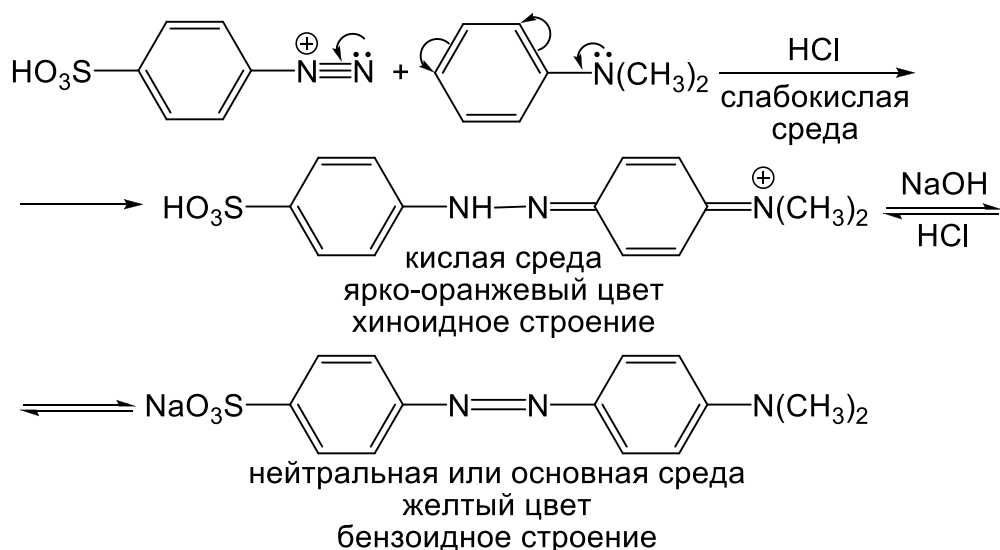
При варьировании различных азо- и диазосоставляющих, содержащих разные функциональные группы, и подборе условий в реакциях азосочетания получено огромное количество азокрасителей многих цветов (желтые, синие, зеленые, красные, почти черные), которые нашли применение как устойчивые и доступные красители и как кислотно-основные индикаторы (метилоранж, нафтолоранж, конго-красный, метиловый красный и др.). Азокрасители могут быть водорастворимыми (сульфо-кислоты и их соли, соли аминов), нерастворимыми в воде, но растворимыми в жирах.

Индикаторные свойства обусловлены различной окраской азосоединений при различных рН среды в результате перестройки связей в бензольном кольце (бензоидное и хиноидное строение).

Азокраситель *метиловый оранжевый* образуется при азосочетании диметиланилина (азокомпонента) и диазобензолсульфокислоты (диазокомпонента). Последнюю получают диазотированием сульфаниловой кислоты (метод «обратного» диазотирования):



Азосочетание проводят в слабокислой среде для перевода азокомпоненты (диметиланилин) в водорастворимую соль. Из-за существующего равновесия между солью диметиланилина и свободным основанием, создается возможность взаимодействия *свободного основания* с электрофильным реагентом (диазоний-катион).

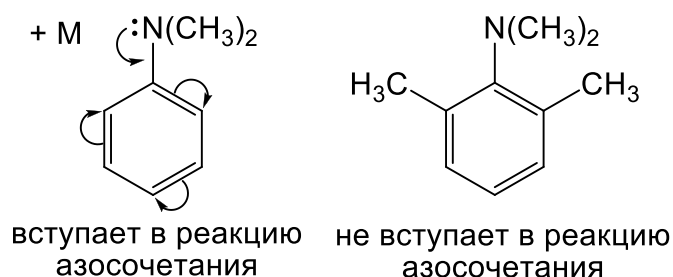


В нейтральной и основной среде этот краситель имеет *бензоидное* строение и желтую окраску. В кислой среде атом азота азогруппы протонируется и переходит в катион, имеющий *хиноидное* строение. При этом происходит изменение желтого цвета на ярко-оранжевый. При добавлении основания происходит обратный переход. Это изменение окраски называют индикаторным переходом и используют при титровании.

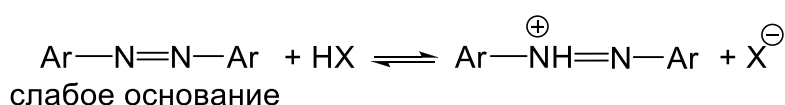
Метиловый оранжевый (метилоранж, гелиантин) является индикатором pH перехода 3.1-4.5.

В отличие от N,N-диметиламина 2,6-диметил-N,N-диметиламин не вступает в реакцию азосочетания. Из-за пространственного фактора ди-

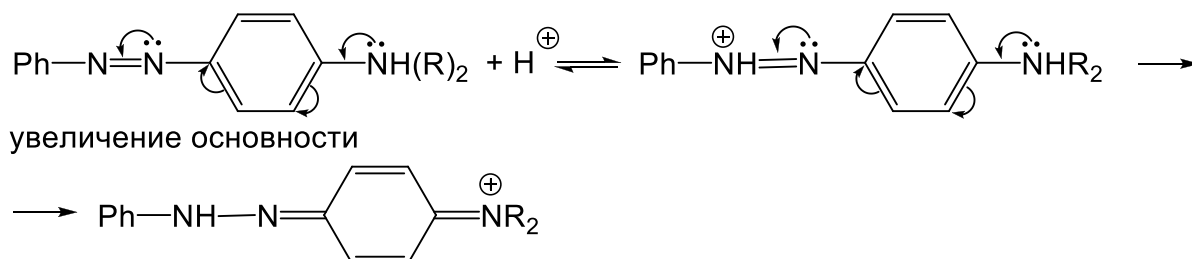
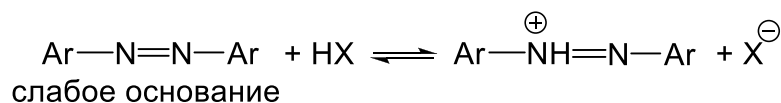
метиламинная группа *выводится из плоскости сопряжения* и не оказывает активирующего влияния (+M) на бензольное кольцо:



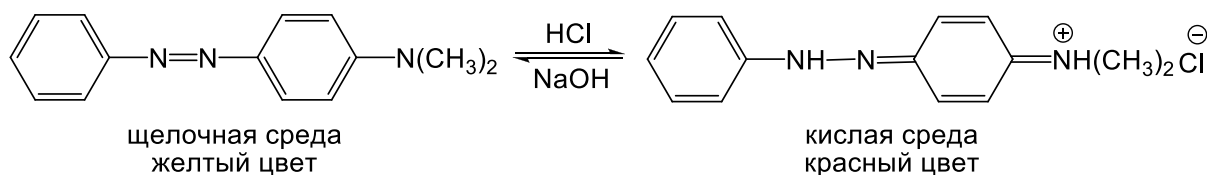
Следует подчеркнуть, что азаарены являются очень слабыми N-основаниями из-за взаимодействия двух тригональных атомов азота.



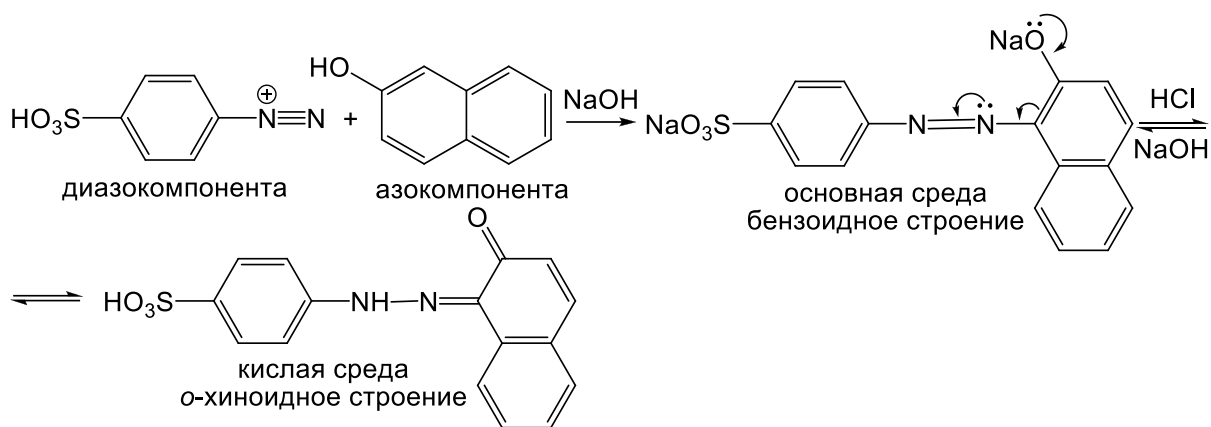
Введение в бензольное кольцо электронодонорной аминогруппы резко увеличивает основность атома азота азогруппы и из-за эффекта сопряжения становится возможным его протонирование, и, как следствие, перестройка бензольного кольца в хиноидное.



Раствор N,N-диметиламиноазобензола применяют в качестве индикатора для титрования свободной соляной кислоты при анализе желудочного сока. Переход красного цвета в желтый происходит при pH 4.0.

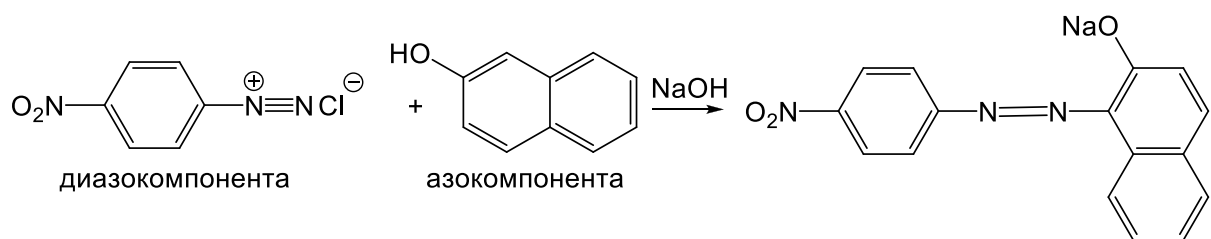


Краситель *β-нафтолоранж* является продуктом сочетания диазобензолсульфокислоты (диазокомпонента) и β-нафтола (азокомпонента):

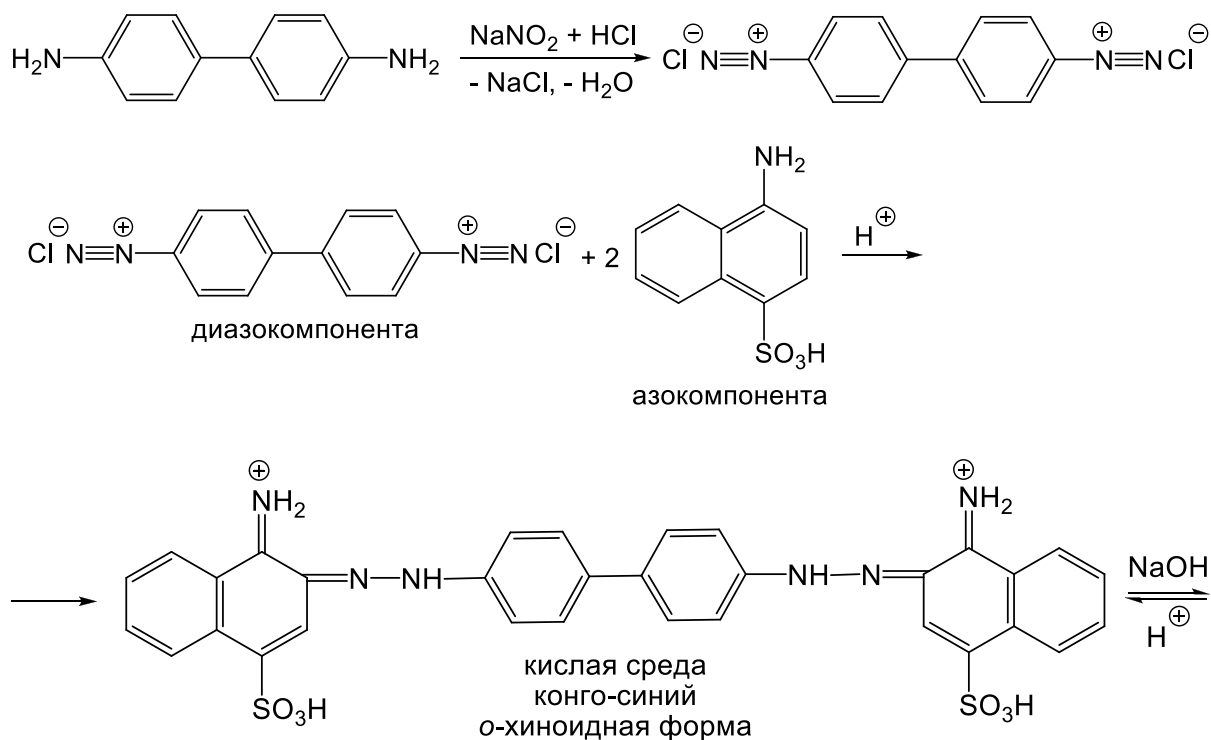


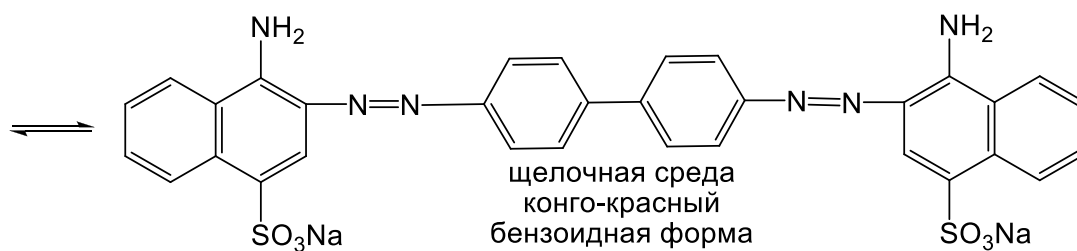
Азокомпонента вступает в реакцию в виде активного нафтолята, а диазокатион как электрофил атакует место наибольшей электронной плотности в нафталиновом ядре: α -положение нафталина и *орто*-положение нафтолят-аниона (согласованная α , *орто*-ориентация).

Краситель *пара-красный* синтезируют аналогично, исходя из соли *n*-нитрофенилдиазония и β -нафтола:



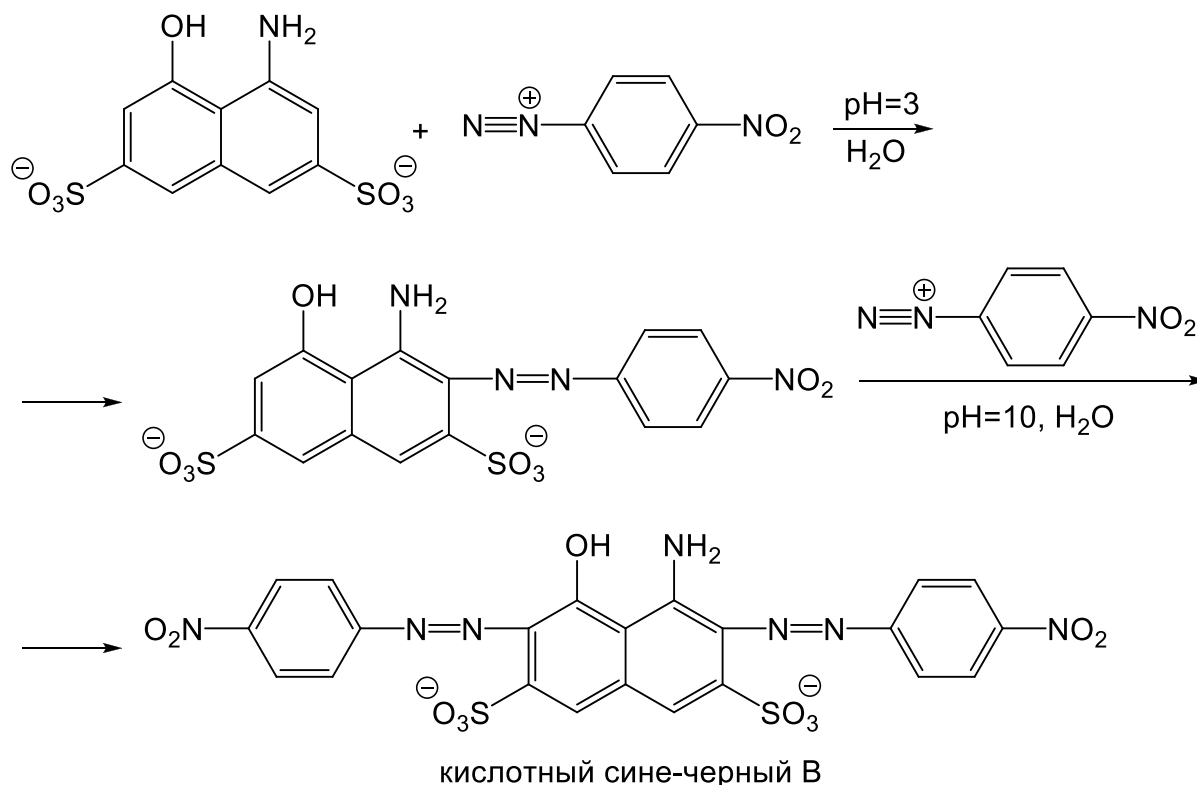
Примером бисазокрасителя является *конго-красный*. Его получают при сочетании бисдиазотированного бензидина с нафтионовой кислотой:





Применяемые на практике азокрасители содержат две и более азо-группы (бис-, трис-, тетракис-азокрасители).

При наличии в азосоставляющей одновременно амино- и гидроксигрупп ориентирующее влияние оказывает одна из них, в зависимости от рН среды (в слабокислой среде – аминогруппа, в слабосредней – гидроксигруппа). Примером является получение бис-азокрасителя кислотного сине-черного В:



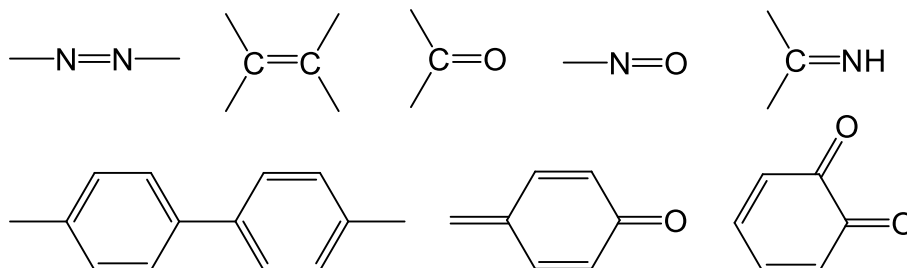
2.2.3 Связь окраски со строением

Появление окраски связано с поглощением света веществом в видимой части спектра. Длина волн этого диапазона отвечает энергии 150-300 кДж/моль.

В указанном интервале способны поглощать свет соединения, содержащие сопряженные системы связей (легко возбуждаемые π -электроны поглощают в ближнем ультрафиолете). Соединения с ординарными связями

ми поглощают излучение в дальнем ультрафиолете, так как σ -электроны возбуждаются с большим трудом.

Окраска соединений связана с присутствием ненасыщенных фрагментов. Эти группы (носители цветности) называются *хромофорами*, от греческих слов «хрома» (цвет) и «форос» (носитель):



Хромофорные группы обуславливают появление окраски. С наличием сопряжения связано сближение основного и возбужденного энергетического уровня соединений.

Вещества, содержащие только хромофоры, еще не являются красителями. Необходимо наличие групп, углубляющих цвет и повышающих его интенсивность. Такие группы называются *ауксохромами*, от греческого слова «ауксео» (увеличиваю). К ауксохромам относятся группы, несущие свободные электронные пары, способные *подавать электроны в общую цепь сопряжения*:



Ауксохромы сами не поглощают в видимой области, но, *увеличивая цепь сопряжения*, вызывают углубление цвета, то есть сдвигают полосы поглощения в сторону более длинных волн (батохромный эффект). Кроме того, эти группы способны нести положительный или отрицательный заряд. А если в поглощении принимают участие заряды, то соединение имеет больший коэффициент поглощения.

Значение имеет и *симметрия* молекулы, так как наиболее глубокая окраска наблюдается при равномерном распределении ионного заряда. Нарушение симметрии ослабляет цвет.

В состав кислотных азокрасителей входят кислотные группы ($-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$), которые не влияют на окраску, так как электронные заряды в них фиксированы и не способны перемещаться по цепи сопряжения. Эти групп вводят в молекулу красителя для придания водорастворимости и способности закрепляться на тканях. Шерсть и шелк – белковые полимеры, имеющие в своем составе амидные (основные) группы, – могут связываться с кислотными группами азокрасителей. Обычно краситель применяют в виде натриевых солей, поэтому для высвобождения кислотных групп из их солей и для более эффективного крашения добавляют кислоту (H_2SO_4).

Таким образом, для красителей характерно наличие:

- хромофоров
- ауксохромов
- кислотных групп
- симметричного строения

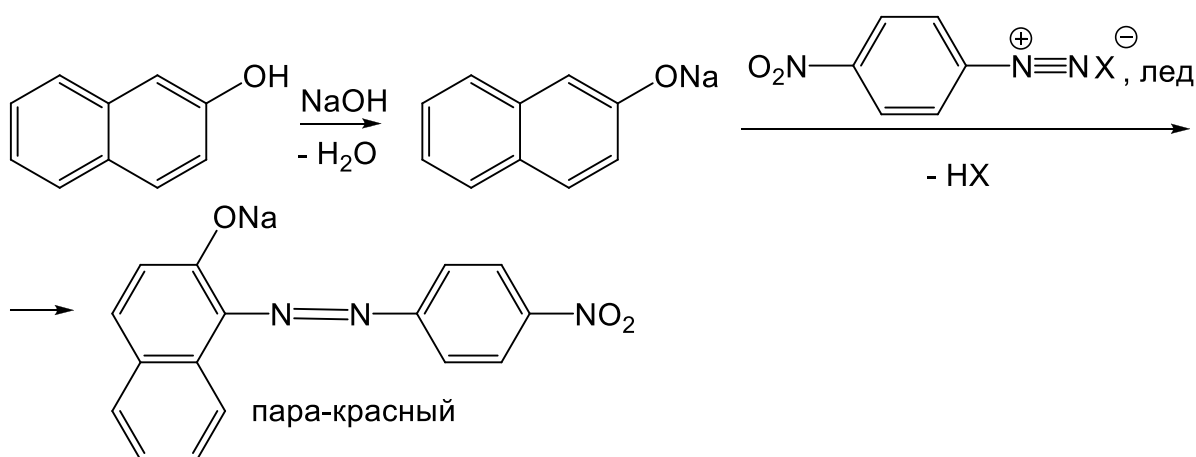
2.2.4 Способы крашения

Азокрасители используют для окрашивания тканей (шерсть, лен, хлопок), синтетических и искусственных волокон, бумаги, кожи, меха, паст для авторучек и т. д. Краситель должен быть не только сам окрашен, но и обладать способностью закрепляться, внедряться в окрашиваемый объект, удерживаться при стирке и чистке, что зависит от строения красителя – числа азогрупп, числа, природы и положения заместителей в бензольных кольцах.

Известно несколько способов крашения: ледяное, протравное, субстантивное (или прямое).

2.2.4.1 Ледяное крашение

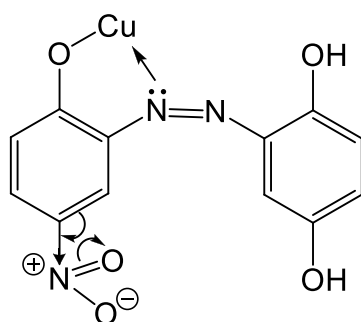
Краситель синтезируется *прямо на ткани*. Хлопчатобумажную ткань обрабатывают раствором азосоставляющей, а затем наносят рисунок *ледяным* раствором соли диазония (диазосоставляющей). Примером является азокраситель пара-красный, применяемый для крашения целлюлозного волокна. Волокно пропитывают щелочным раствором β -нафтола и далее обрабатывают раствором соли *n*-нитрофенилдиазония при охлаждении льдом:



Взаимодействие красителя и ткани происходит за счет сорбции, поэтому ледяное крашение применяют в тех случаях, когда краситель нерастворим или плохо растворим в воде.

2.2.4.2 Протравное крашение

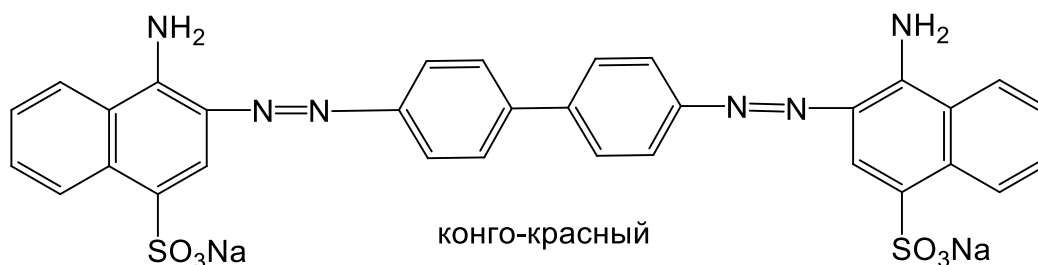
Ткань, чаще всего хлопчатобумажную, обрабатывают протравой – солью или оксидами тяжелых металлов (Al, Fe, Cr, Sn) и после пропитки погружают в раствор красителя. При этом образуется окрашенное комплексное соединение за счет взаимодействия металла протравы с функциональными группами (ОН, NH₂, COOH) и атомом азота азогруппы азокрасителя. Так фенольный гидроксил с нитрогруппой в *para*-положении (-I, -M) является довольно кислым и способен образовывать соли, а атом азота азогруппы как донор электронов образует донорно-акцепторную связь с атомом металла. Примером является азокраситель 2,2',5-триокси-5'-нитроазобензол, который в присутствии солей меди дает интенсивное коричневое окрашивание:



2,2',5-триокси-5'-нитроазобензол
коричневый цвет

2.2.4.3 Субстантивное (прямое) крашение

Азокрасители способны окрашивать материал в водном растворе без протравы. Примером является бисазокраситель конго-красный, который хорошо окрашивает целлюлозные волокна (хлопок, лен, вискозу), содержащие сложноэфирные и гидроксильные группы, способные взаимодействовать с несколькими полярными группами красителя (NH₂, SO₃H, –N=N–).

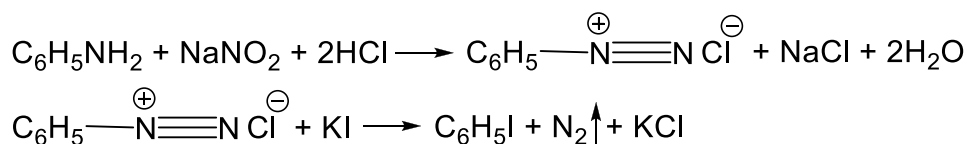


конго-красный

3. ПРАКТИЧЕСКИЕ РАБОТЫ

3.1. Реакции солей арендиазония с выделением азота

3.1.1. Йодбензол



Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

В плоскодонной колбе объемом 150 мл смешивают 6.5 мл (7.7 г, 80 ммоль) соляной кислоты с 13 мл воды и прибавляют 2.3 мл (2.35 г, 25 ммоль) свежеперегнанного анилина. К раствору, охлажденному льдом до 1-2°C, постепенно, при перемешивании приливают раствор 2 г (29 ммоль) нитрита натрия в 10 мл воды до посинения йодкрахмальной бумаги. Во время диазотирования стакан должен постоянно находиться в смеси льда с водой; в случае повышения температуры в раствор бросают кусочки льда.

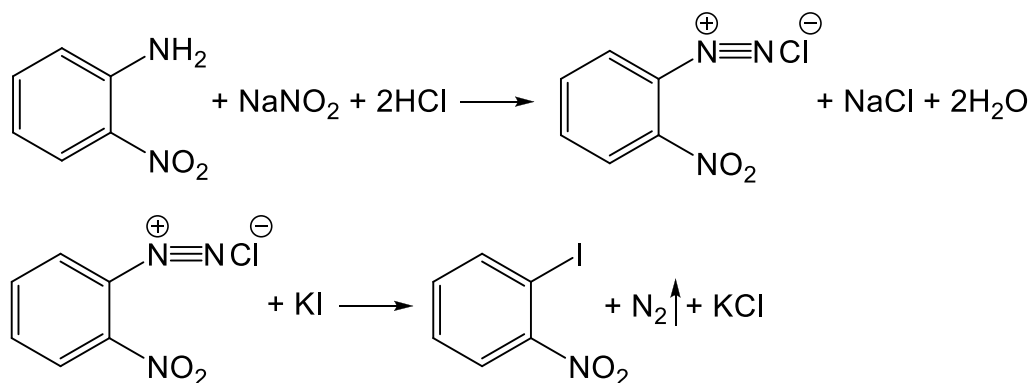
Полученный раствор соли диазония постепенно приливают к раствору 5 г (30 ммоль) йодида калия в 6.5 мл воды, выдерживают несколько часов при охлаждении, помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и нагревают на умеренно кипящей водяной бане до прекращения выделения азота.

К реакционной смеси добавляют концентрированный раствор гидроксида натрия до щелочной реакции, чтобы связать образовавшийся в качестве побочного продукта фенол в виде фенолята натрия. Йодбензол перегоняют с водяным паром.

Перегнаный йодбензол при помощи делительной воронки отделяют от воды, сушат сульфатом магния и перегоняют из колбы Вюрца с воздушным холодильником.

Выход 4 г (78% от теоретического). Бесцветная жидкость с эфирным запахом. Т.кип. 188°C; n_D^{20} 1.6204.

3.1.2 *o*-Нитроидбензол

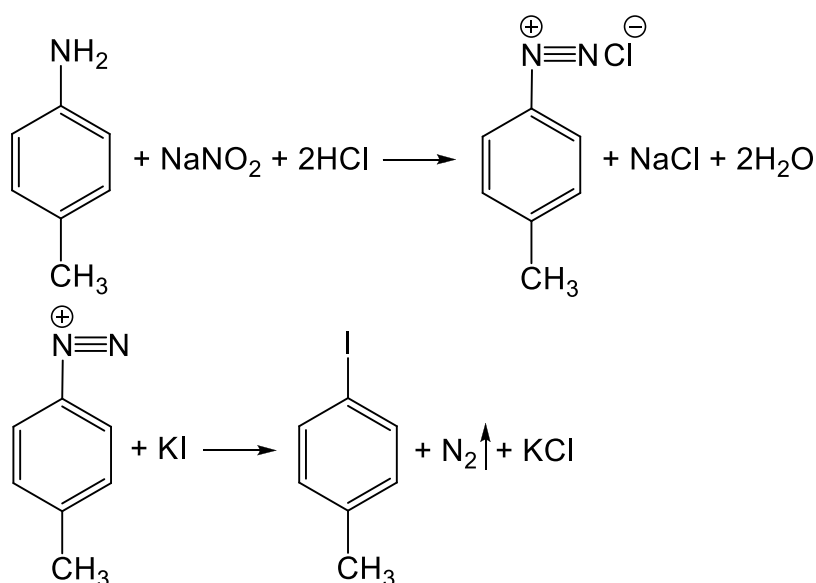


Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

В стакане объемом 50 мл при перемешивании нагревают 5 мл воды, 5 мл (5.95 г, 62 ммоль) концентрированной соляной кислоты и 3.2 мл (3.27 г, 35 ммоль) *o*-нитроанилина до почти полного растворения последнего. Продолжая перемешивание, раствор охлаждают до комнатной температуры (охлаждение сопровождается выпадением мелкокристаллического оранжевого осадка), прибавляют 8 г толченого льда, охлаждают до 0°C в бане со смесью льда и соли и постепенно при перемешивании из капельной воронки добавляют раствор 2 г (29 ммоль) нитрита натрия в 5 мл воды, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5°C.

Через 20-30 минут к полученному раствору соли диазония прибавляют мочевины до прекращения выделения газа и постепенно при помешивании приливают раствор 4.9 г (30 ммоль) йодида калия в 7 мл воды. При этом происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением азота и выпадением темно-бурого осадка. Осадок отфильтровывают, промывают на фильтре насыщенным раствором йодида калия (при этом он становится желтым), водой и сушат на воздухе. Выход 5 г (69% от теоретического). Желтые ромбические кристаллы. Т. пл. 54°C.

3.1.3 *n*-Йодтолуол

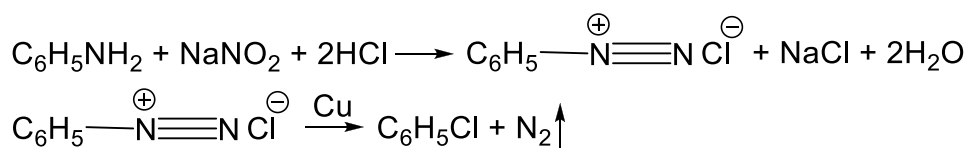


Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

В плоскодонной колбе объемом 100 мл смешивают 12.5 мл (14.86 г, 155 ммоль) концентрированной соляной кислоты, 25 мл воды и 4.7 г (44 ммоль) *n*-толуидина. Смесь охлаждают до 2-3°C и затем, добавив в стакан 3-4 кусочка льда, осторожно при помешивании приливают раствор 3.2 г (46 ммоль) нитрита натрия в 20 мл воды. Температура реакционной смеси не должна превышать 5°C. Полученный раствор соли диазония выдерживают 15 минут, избыток нитрита натрия разлагают сухой мочевиной до прекращения выделения азота и вносят охлажденный раствор 10 г (60 ммоль) йодида калия в 15 мл воды. Реакционную смесь нагревают 15 минут в круглодонной колбе с обратным холодильником, обрабатывают 15 мл концентрированного раствора гидроксида натрия, переносят в колбу для перегонки с водяным паром. Дистиллят 2-3 раза экстрагируют эфиром, объединенные эфирные вытяжки сушат прокаленным хлоридом кальция, эфир отгоняют и остаток перегоняют из колбы Вюрца.

Выход 9 г (94% от теоретического). Жидкость, кристаллизующаяся при стоянии. Т. кип. 211°C, т. пл. 36°C.

3.1.4 Хлорбензол



Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

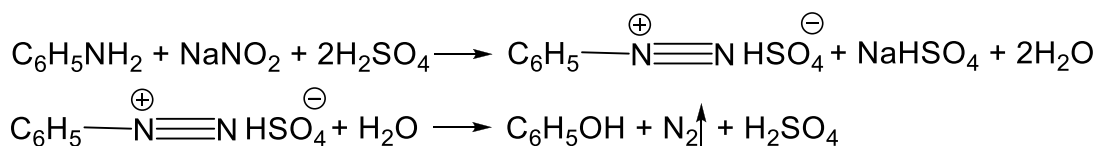
В стакан объемом 400 мл помещают 14.7 мл (15 г, 161 ммоль) свежеперегнанного анилина, 25 мл воды и прибавляют при перемешивании 52.5 мл (62.42 г, 650 ммоль) концентрированной соляной кислоты. Раствор образовавшейся соли анилина охлаждают до 5°C и прибавляют при перемешивании по каплям раствор 11.2 г (162 ммоль) нитрита натрия в 25 мл воды до посинения йодкрахмальной бумаги.

По окончании диазотирования смесь продолжают выдерживать на ледяной бане, прибавляя небольшими порциями 2 г (31 ммоль) порошкообразной меди и наблюдая сильное выделение азота. После значительного замедления реакции, когда выделение азота станет слабым, ледяную баню убирают и при перемешивании вносят еще 8 г (125 ммоль) медного порошка.

Затем содержимое стакана переносят в круглодонную колбу объемом 1 л и отгоняют хлорбензол с водяным паром. Дистиллят охлаждают и полученный хлорбензол трижды экстрагируют диэтиловым эфиром (по 20 мл). Эфирные вытяжки объединяют и сушат хлоридом кальция в течение суток. Раствор отфильтровывают от осушителя, эфир отгоняют на водяной бане, остаток перегоняют на колбонагревателе, собирая фракцию с т. кип. 127–132°C.

Выход 11 г (61% от теоретического). Бесцветная жидкость. Т. кип. 132°C; n_D^{20} 1.5248.

3.1.5 Фенол



Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

В стакан объемом 200 мл помещают 25 мл воды и при перемешивании прибавляют 5 мл (9.2 г, 0.09 моль) концентрированной серной кислоты. К еще горячей жидкости медленно при перемешивании приливают 4.55 мл (4.65 г, 0.05 моль) свежеперегнанного анилина.

Раствор охлаждают до комнатной температуры и прибавляют 35 г толченого льда. При охлаждении из раствора выпадает труднорастворимый серноокислый анилин, что не мешает дальнейшей работе.

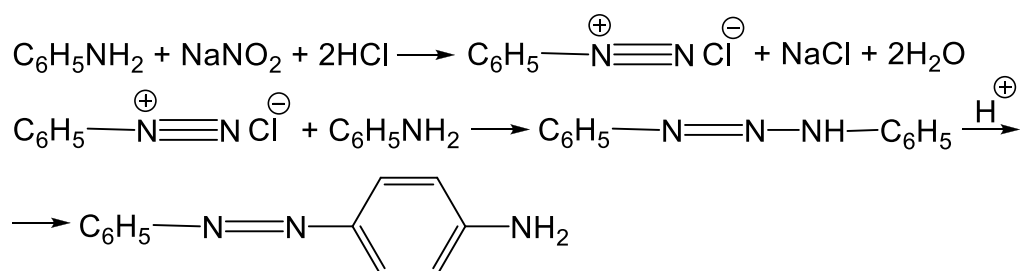
К охлажденному до 0°C раствору постепенно при энергичном перемешивании приливают раствор 3.8 г (0.055 моль) нитрита натрия в 15 мл воды. Если спустя несколько минут после прибавления последней порции нитрита натрия, капля раствора, нанесенная на йодкрахмальную бумажку, вызовет ее посинение, реакцию можно считать оконченной. В противном случае добавляют еще некоторое количество раствора нитрита натрия. Реакция среды должна быть кислой (по конго красному).

Полученный раствор соли диазония переливают в круглодонную колбу объемом 0.5 л и нагревают на водяной бане при 40-50°C до прекращения выделения азота. Образовавшийся фенол перегоняют с водяным паром. Перегонку заканчивают, когда проба дистиллята при прибавлении бромной воды будет давать слабое помутнение.

Дистиллят насыщают растертым в порошок хлоридом натрия, переливают в делительную воронку и несколько раз экстрагируют фенол диизопропиловым эфиром. Соединенные вытяжки сушат хлоридом кальция, растворитель отгоняют на водяной бане. Заменив водяной холодильник коротким воздушным, перегоняют фенол на песчаной бане. В приемнике фенол быстро кристаллизуется и розовеет за счет окисления. Выход 3.5 г (74% от теоретического). Т. кип. 182°C, т. пл. 41°C.

3.2 Реакции солей арендиазония без выделения азота

3.2.1 *n*-Аминоазобензол



Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

В стакан объемом 500 мл помещают 9.1 мл (9.30 г, 100 ммоль) анилина, 10 мл (11.89 г, 124 ммоль) концентрированной соляной кислоты и 50 мл воды, охлаждают до 0-5°C добавлением 50-75 г льда и осторожно приливают раствор 3.5 г (51 ммоль) нитрита натрия в небольшом количестве воды. Реакционную смесь оставляют на 15 минут и добавляют раствор 25 г (305 ммоль) ацетата натрия в 100 мл воды. Выпавший объемный осадок диазоаминобензола отфильтровывают, дважды промывают небольшими порциями воды, тщательно отжимают, помещают в круглодонную колбу объемом 250 мл, добавляют предварительно полученный солянокислый анилин¹ и 10-15 мл анилина.

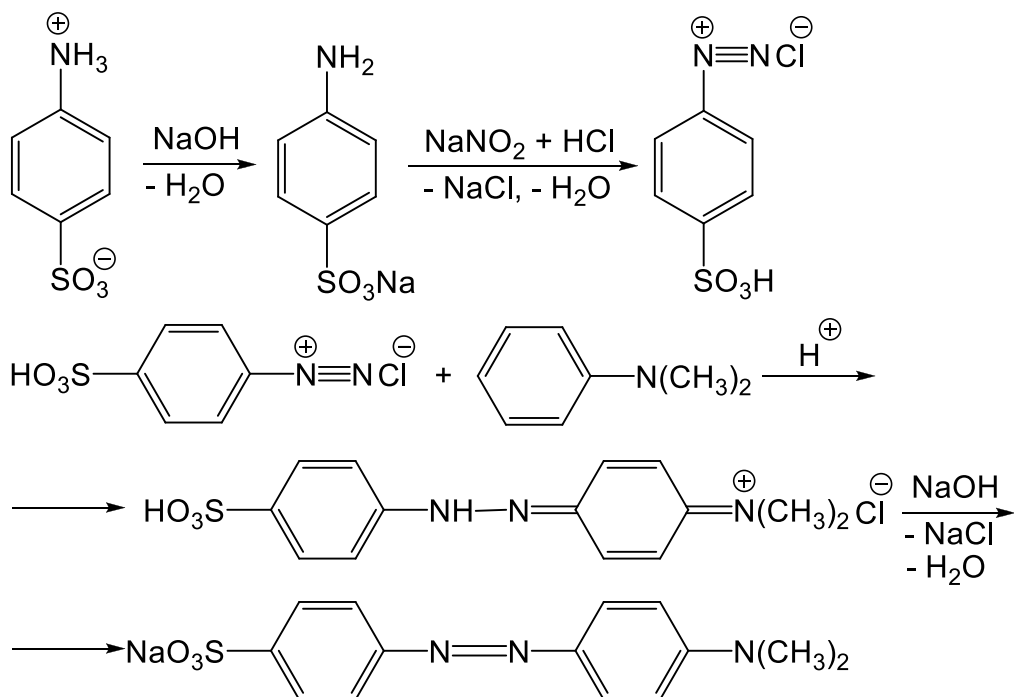
Смесь при тщательном перемешивании нагревают на водяной бане 30 мин., охлаждают до 40-50°C, добавляют 25 мл (26.24 г, 437 ммоль) ледяной уксусной кислоты и выливают при энергичном перемешивании в 200 мл холодной воды.

Выпавший осадок отфильтровывают, тщательно отжимают на фильтре, помещают в круглодонную колбу объемом 250 мл, прибавляют 100 мл лигроина и нагревают. Горячий лигроин сливают с темного осадка в стакан объемом 250 мл, отфильтровывают выпавший при охлаждении *n*-аминоазобензол, а маточный раствор повторно используют для экстрагирования *n*-аминоазобензола из темного осадка.

Выход 6 г (60% от теоретического). Т. пл. 127°C.

¹ В стакан объемом 100 мл помещают 10 мл (10.22 г, 110 ммоль) анилина и постепенно при перемешивании добавляют 25 мл (29.73 г, 310 ммоль) концентрированной соляной кислоты. Смесь охлаждают в бане со льдом до загустения, приливают 10-15 мл эфира, выпавший солянокислый анилин отфильтровывают, промывают 10 мл эфира и сушат на воздухе.

3.2.2 Метилоранж (метилвый оранжевый, гелиантин)



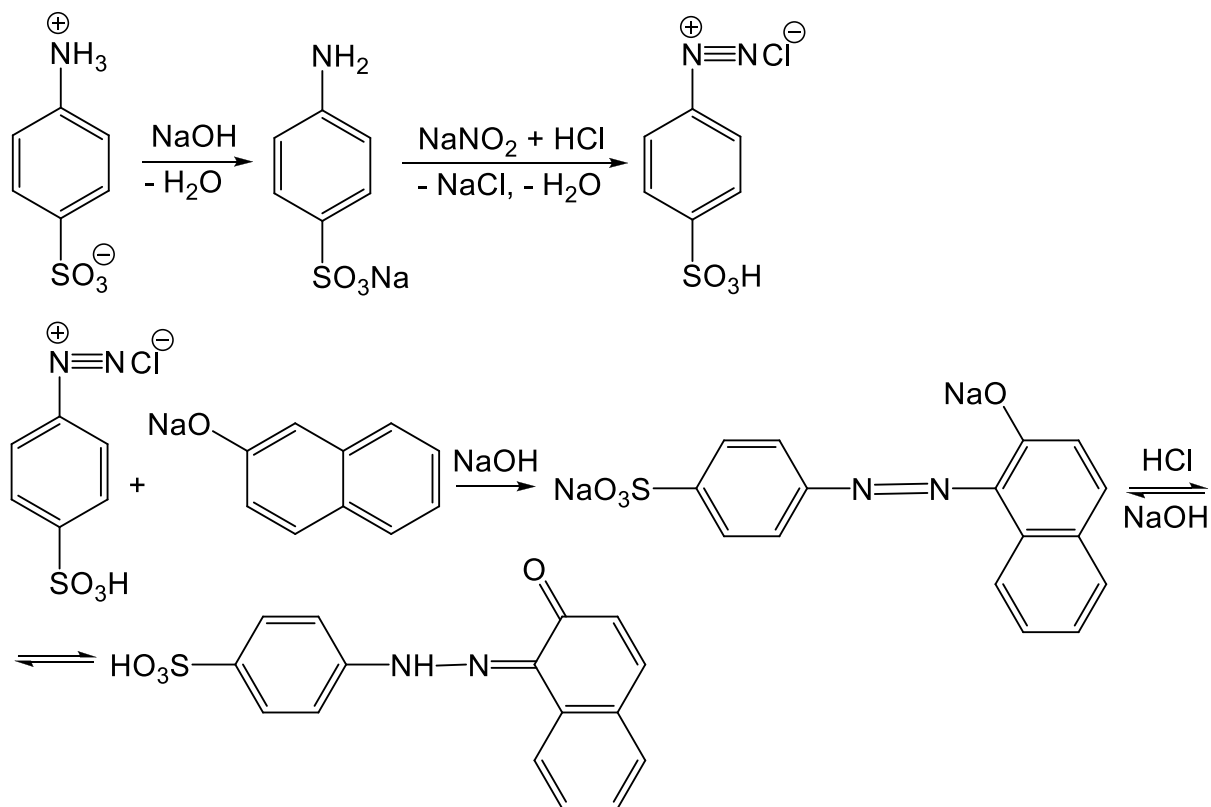
Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

Растворяют 1 г (25 ммоль) гидроксида натрия в 12 мл воды и при нагревании вносят 5.3 г (25 ммоль) сульфаниловой кислоты. После растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию по лакмусу. К раствору прибавляют 2 г (29 ммоль) нитрита натрия, охлаждают до 10°C и приливают его при перемешивании к 3 мл (5.51 г, 0.054 моль) концентрированной серной кислоты, 20 мл воды и 25 г толченого льда.

Полученный раствор диазобензолсульфо кислоты приливают к раствору 3.2 мл (3.06 г, 0.025 моль) свежеперегнанного N,N -диметиланилина в 2.5 мл (2.5 ммоль) 1н соляной кислоты при охлаждении льдом и прибавляют до ясно щелочной реакции раствор 2 г (50 ммоль) гидроксида натрия в 20 мл воды. Через несколько часов выделившуюся в виде оранжево-красных листочков натриевую соль красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера, перекристаллизовывают из небольшого количества воды, отделяют и сушат на воздухе.

Выход 7 г (86% от теоретического).

3.2.3 Нафтолоранж (β -нафтоловый оранжевый)



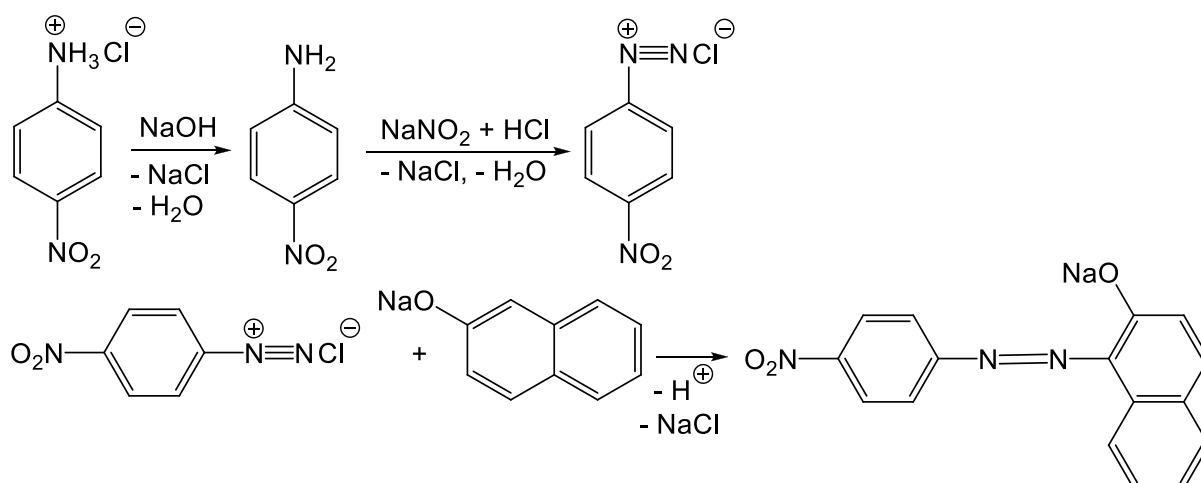
Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

Растворяют 1 г (25 ммоль) гидроксида натрия в 13 мл воды и при нагревании вносят 5.3 г (25 ммоль) сульфаниловой кислоты. Полученный раствор должен иметь щелочную реакцию по лакмусу. К раствору прибавляют 2 г (29 ммоль) нитрита натрия, охлаждают до 10°C и при перемешивании приливают к смеси 3 мл (5.51 г, 54 ммоль) концентрированной серной кислоты, 20 мл воды и 25 г толченого льда. Получают раствор диазобензолсульфо кислоты.

Растворяют 1.5 г (38 ммоль) гидроксида натрия в 20 мл воды и вносят 3.6 г (25 ммоль) β -нафтола, хорошо охлаждают льдом и быстро перемешивают с раствором диазобензолсульфо кислоты. Для уменьшения растворимости красителя прибавляют 25 г хлорида натрия, выдерживают 1 час на льду при периодическом перемешивании. Выделившийся краситель отфильтровывают и сушат на воздухе.

Выход 8 г (98% от теоретического).

3.2.4 Пара-красный (*n*-нитроанилиновый красный). Ледяное крашение



Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

А. Приготовление раствора азосоставляющей.

0,9 г (7 ммоль) β-Нафтола растирают в ступке с 2 мл (2,66 г, 20 ммоль) 30%-го раствора гидроксида натрия до образования однородной кашицы. Полученную массу растворяют в 8 мл горячей воды (80°C). Раствор должен быть прозрачным и давать щелочную реакцию на фенолфталеиновую бумажку.

Полоску хлопчатобумажной ткани погружают в полученный раствор на 2 минуты, после чего отжимают и подсушивают при температуре не выше 30-40°C.

Б. Приготовление раствора diazosоставляющей.

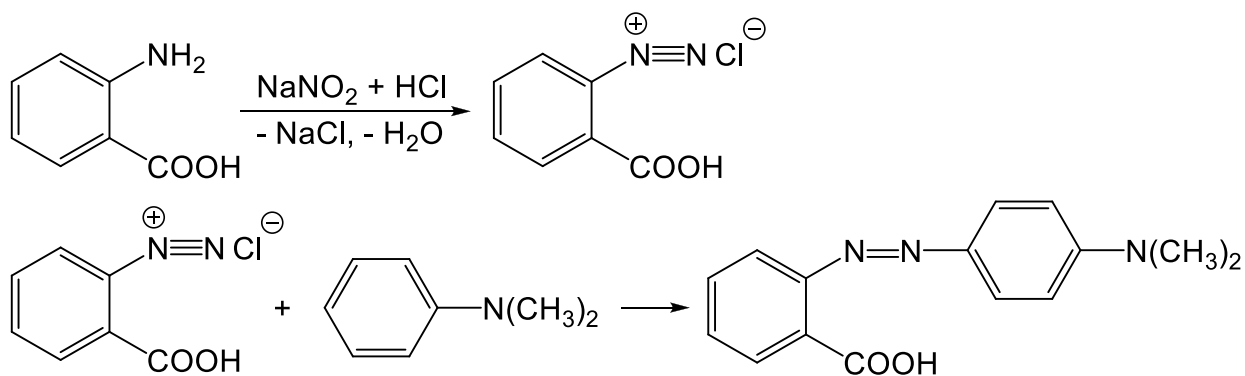
0,9 г (6 ммоль) *n*-Нитроанилина нагревают (на водяной бане) с 1,5 мл (1,78 г, 19 ммоль) концентрированной соляной кислоты и 1,5 мл воды до полного растворения. Одновременно в фарфоровый стакан помещают 12 г толченого льда, раствор 0,5 г (7 ммоль) нитрита натрия в 1,5 мл воды и приливают еще теплый раствор *n*-нитроанилина в соляной кислоте в один прием. Смесь энергично перемешивают, выдерживают 10 минут и делают пробу на йодкрахмальную бумагу. Проба на йодкрахмальную бумагу должна быть положительной (появление синей окраски), а раствор diaзосоединения должен быть прозрачным. Diazораствор нейтрализуют ацетатом натрия (1,5-2 г) пока конго-бумага не перестанет синеть.

В. Ледяное крашение. Получение красителя.

В полученный ледяной раствор diaзосоставляющей опускают на 2-3 минуты ранее приготовленную обработанную раствором азосоставляющей и подсушенную полоску хлопчатобумажной ткани. Ткань окрашивается в красный цвет. Ее вынимают, промывают водой и сушат.

К оставшемуся diaзораствору при перемешивании тонкой струйкой приливают щелочной раствор β-нафтола. Выпавший осадок азокрасителя отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой, сушат на воздухе. Выход 1,2 г (63% от теоретического).

3.2.5 Метилловый красный (метилрот)



Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

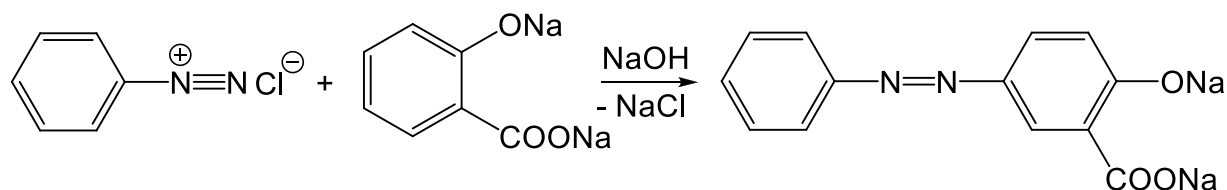
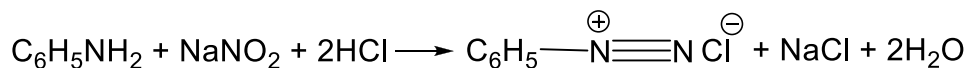
В 7.5 мл воды и 2.5 мл (2.97 г, 31 ммоль) концентрированной соляной кислоты при нагревании растворяют 3.4 г (25 ммоль) антраниловой кислоты. Темные нерастворимые примеси, которые могут быть в небольшом количестве, отфильтровывают, фильтрат переливают в фарфоровый стакан объемом 200 мл, охлаждают при перемешивании и прибавляют 12-15 г льда и 3.8 мл (4.52 г, 47 ммоль) концентрированной соляной кислоты. Стакан охлаждают льдом, непрерывно перемешивая раствор.

По охлаждению до 3°C к раствору медленно прикапывают из капельной воронки раствор 1.8 г (26 ммоль) нитрита натрия в 35 мл воды и выдерживают при этой температуре 1 час. Окончание реакции диазотирования определяют по йодкрахмальной бумаге.

К раствору полученной соли диазония прибавляют 4.4 мл (4.24 г, 35 ммоль) N,N-диметиланилина, перемешивают 0.5 часа при 5°C . Затем, прибавив половину раствора ацетата натрия (3.5 г в 10 мл воды), перемешивают 1 час и добавляют вторую половину раствора. Выпавший краситель перекристаллизовывают из этилового спирта.

Выход 4.3 г (64% от теоретического).

3.2.6 3-Карбокси-4-оксиазобензол

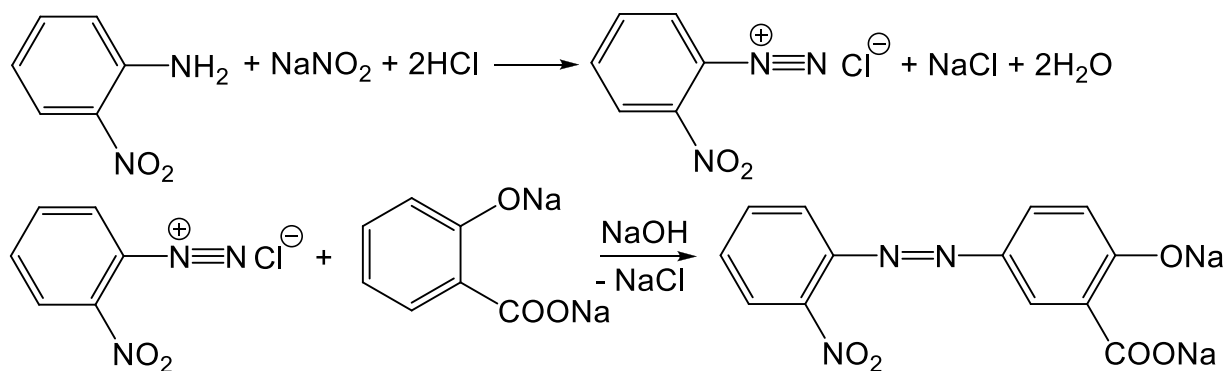


Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

В фарфоровом стакане объемом 200 мл растворяют 9.1 мл (9.3 г, 100 ммоль) анилина в 22.5 мл (26.8 г, 0.279 моль) концентрированной соляной кислоты и 22.5 мл воды. Раствор охлаждают до 0°C и при перемешивании приливают к нему охлаждённый раствор 7 г (101 ммоль) нитрита натрия в 20 мл воды (при температуре не выше 2°C). По окончании реакции диазотирования (контроль по йодкрахмальной бумаге) через 10 минут избыток соляной кислоты удаляют осторожным внесением 2 г (0.024 моль) гидрокарбоната натрия, после чего раствор должен всё же давать слабокислую реакцию по конго.

Раствор диазосоединения при перемешивании постепенно приливают к охлаждённому до 0°C раствору 13.8 г (0.100 моль) салициловой кислоты в 16.6 мл (23.08 г, 208 ммоль) 36%-го гидроксида натрия и 35 мл воды, к которому добавлено ещё 1 г гидрокарбоната натрия (температура должна поддерживаться не выше 5°C). Через 2 часа выпавший азокраситель отделяют фильтрованием.

3.2.7 Ализариновый желтый



Работу выполняют в вытяжном шкафу в защитных очках и резиновых перчатках.

В стакане объемом 100 мл растворяют 2.5 г (16 ммоль) *m*-нитроанилина в разбавленной соляной кислоте (8.5 мл концентрированной HCl в 40 мл воды), слегка нагревая. В охлажденный до 0°C раствор добавляют по каплям из капельной воронки раствор 1.5 г (22 ммоль) нитрита натрия в 5 мл воды, следя за тем, чтобы температура не поднималась выше 5°C. Полученный раствор диазосоставляющей при постоянном перемешивании приливают к раствору 2.5 г (18 ммоль) салициловой кислоты и 7.5 г (71 ммоль) карбоната натрия в 40 мл воды при 0°C (в фарфоровом стакане). Выпавший желтый осадок красителя отфильтровывают, слегка промывают 10%-ым раствором хлорида натрия и сушат при 40-50°C.

Выход 3.6 г (68% от теоретического).

3.3 Методы крашения

3.3.1 Крашение шерсти и шелка кислотными азокрасителем метиловым оранжевым

Растворяют 0.1 г (0.3 ммоль) метилового оранжевого в 50 мл воды. Раствор разливают в два стакана объемом по 100 мл. В один из них добавляют 5 мл (10 ммоль) 2М раствора серной кислоты. В оба стакана опускают по полоске белой шерстяной или шелковой ткани. Растворы кипятят 5 минут. Затем ткани вынимают, промывают водой и высушивают на воздухе. Окраска ткани, полученная в присутствии серной кислоты, значительно интенсивнее, чем образованная без добавления кислоты.

3.3.2 Крашение хлопчатобумажной ткани (ледяное крашение)

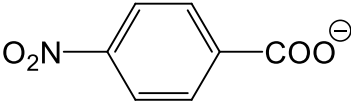
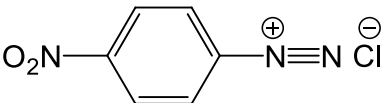
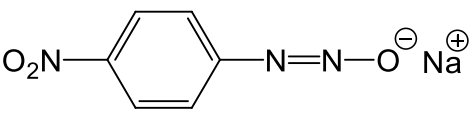
Полоску белой хлопчатобумажной ткани пропитывают 2%-ным раствором β -нафтола в 1М растворе гидроксида натрия. Ткань отжимают и сушат над плиткой или газовой горелкой. Высушенную ткань помещают в стаканчик, приливают к ней ледяной раствор *n*-нитрофенилдиазоний хлорида и добавляют 2М раствор ацетата натрия. Ткань окрашивается в красный цвет.

В приложении приведены молекулярные массы некоторых соединений, используемых при выполнении практических работ, и продуктов реакций; плотности жидких ароматических аминов и растворов неорганических кислот и гидроксида натрия.

4 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ, ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

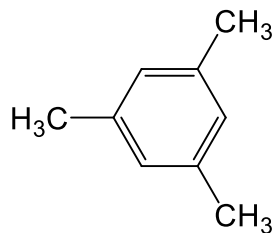
4.1. Тестовые задания

1. Реакцию диазотирования ариламинов проводят в среде
 - а) кислой
 - б) основной
 - в) нейтральной
2. При получении солей арендиазония в качестве анионов *нецелесообразно* использовать
 - а) CH_3COO^-
 - б) HSO_4^-
 - в) Cl^-
 - г) BF_4^-
3. Образование фенолов при нагревании водных растворов солей арендиазония протекает по механизму
 - а) мономолекулярного нуклеофильного замещения в ароматическом ядре
 - б) бимолекулярного нуклеофильного замещения в ароматическом ядре
 - в) электрофильного замещения в ароматическом ядре
 - г) радикального замещения в ароматическом ядре
4. Замещение диазогруппы на бром при катализе солями Cu^+ протекает по механизму
 - а) мономолекулярного нуклеофильного замещения в ароматическом ядре

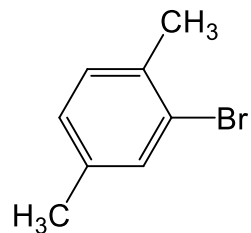
- б) бимолекулярного нуклеофильного замещения в ароматическом ядре
 в) электрофильного замещения в ароматическом ядре
 г) радикального замещения в ароматическом ядре
5. Арилирование активированных связей C=C по Меервейну протекает по механизму
 а) нуклеофильного присоединения
 б) электрофильного присоединения
 в) радикального присоединения
6. Соли диазония проявляют свойства
 а) кислот
 б) оснований
 в) псевдокислот
 г) псевдооснований
7. Диазогидраты проявляют свойства
 а) кислот
 б) оснований
 в) псевдокислот
 г) псевдооснований
8. Амбидентным нуклеофилом является
 а) 
 б) 
 в) 
9. Если в реакции азосочетания субстратом является азокомпонента, то эта реакция представляет собой
 а) нуклеофильное замещение
 б) электрофильное замещение
 в) радикальное замещение

10. В реакции азосочетания в качестве азокомпоненты используют

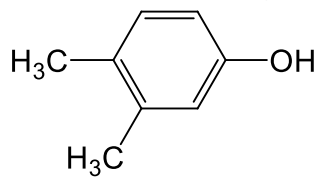
а)



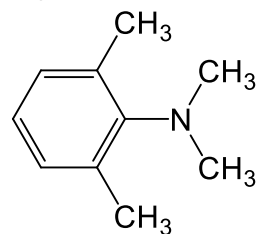
в)



б)



г)

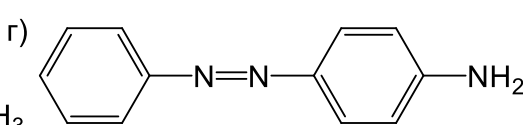
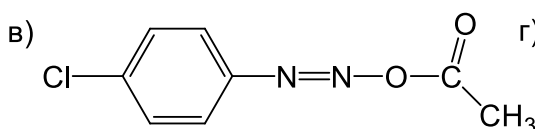
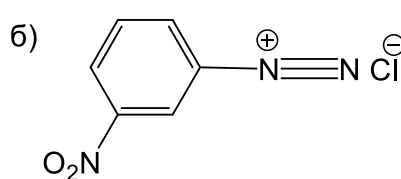
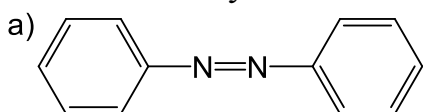


Ответы: 1а, 2г, 3в, 4г, 5в, 6в, 7в, 8в, 9б, 10б

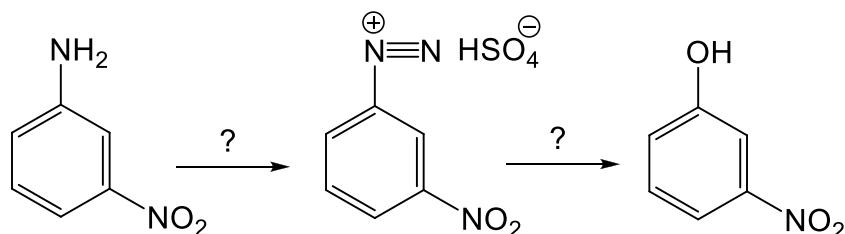
4.2 Вопросы и задачи

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 - а) азобензол;
 - б) гидразобензол;
 - в) диазоаминобензол.
2. Напишите структурные формулы следующих соединений:
 - а) бензолдиазоний бромид;
 - б) бензолдиазоний гидросульфат;
 - в) *n*-толуолдиазонийхлорид.

3. Назовите следующие соединения:



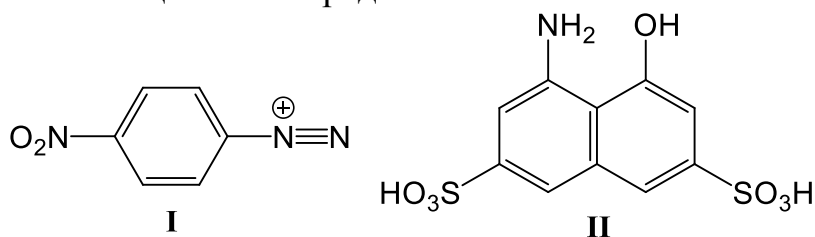
4. Почему реакцию диазотирования проводят при пониженной температуре?
5. Как определяют конец реакции диазотирования?
6. Почему при замещении диазогруппы на йод не требуется добавка соли одновалентной меди?
7. Разберите механизм реакции Зандмейера и объясните каталитическое действие солей меди (I).
8. Зачем перед отгонкой йодбензола в реакционную смесь добавляют щелочь?
9. Из бензола получите *n*-метоксианилин, *m*-нитрофенол и *m*-хлорбромбензол, применяя реакцию диазотирования.
10. Осуществите следующие превращения:



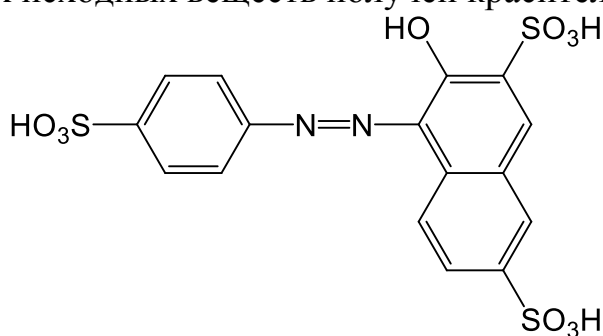
11. Напишите реакцию получения фенилгидразина из бензолдиазоний хлорида.
12. Чем вызвана необходимость использования избытка кислоты при синтезе красителя *para*-анилинового красного?
13. Приведите механизм реакции азосочетания. Как влияют на скорость реакции заместители в бензольном кольце катиона диазония?
14. Почему в качестве азосоставляющей применяются чаще всего фенолы и ароматические амины?
15. Какие значения рН являются оптимальными при проведении реакции азосочетания с фенолами и аминами? Ответ обоснуйте.
16. Из *o*-толуидина получите *o*-толилдиазоний и напишите для него реакции с йодидом калия, метиловым спиртом при нагревании, а также реакцию азосочетания с фенолом. Будет ли последнее вещество окрашено?
17. Получите азосоединение, используя в качестве исходных веществ *n*-нитроанилин и резорцин. Является ли полученное соединение красителем? Объясните свой ответ.
18. Предложите схемы получения *m*-йодбензойной кислоты, *n*-крезола с использованием диазосоединений.
19. Напишите реакцию диазотирования *o*-метоксианилина в присутствии серной кислоты. Предложите механизм этой реакции. Приведите реакции полученного диазосоединения:
- а) с H_2O ;
 - б) с KI в присутствии CuI ;
 - в) с *m*-хлорфенолом.
20. Диазотированием *n*-нитроанилина получают хлористый *n*-нитрофенилдиазоний. При сочетании последнего с β -нафтолом образуется *n*-нитроанилиновый красный. Напишите реакции и их условия.
21. Напишите реакции образования красителей при использовании следующих соединений (попарно):
- а) сульфаниловая кислота – β -нафтол;
 - б) *n*-нитроанилин – фенол;
 - в) анилин – диметиланилин;
 - г) *o*-толуидин – анилин.
22. Напишите реакции образования красителей при использовании следующих соединений (попарно):
- а) анилин – *n*-крезол;
 - б) *n*-нитроанилин – диметиланилин;
 - в) сульфаниловая кислота – диметиланилин;
 - г) *n*-толуидин – диэтиланилин.

23. Продукт реакции диазотирования *n*-нитроанилина был обработан цианистой медью. Напишите реакции и назовите продукты.

24. Что образуется при сочетании соединения **I** с «Н-кислотой» **II** в слабокислой и слабощелочной средах?



25. Из каких исходных веществ получен краситель?



Приведите условия и механизм реакций.

26. Получите из бензола 1,3,5-трибробезнол и 3-меркаптобензойную кислоту.

27. Исходя из нитробензола получите фтор-, хлор-, бром-, йодбензол.

28. Получите β-нафтолоранж и рассмотрите его индикаторные переходы в зависимости от pH среды.

29. На примере *n*-метилбензолдиазоний хлорида покажите, какие изменения в строении этой соли происходят при переходе от кислой к нейтральной и щелочной средам.

30. Для диазотирования сульфаниловой кислоты ее сначала растворяют в щелочи, затем смешивают с раствором нитрита натрия и полученный раствор приливают к разбавленной хлороводородной кислоте со льдом. Почему необходимо соблюдать такую последовательность введения реагентов в реакционную смесь? Напишите схемы протекающих реакций.

31. Скорости реакций азосочетания трех солей диазония с *N,N*-диметиланилином находятся в соотношении 1300 : 1 : 0,4. Расположите эти соли в соответствии с приведенной последовательностью, если известно, что одна из них является бензолдиазонийхлоридом, а две другие отличаются от первой наличием в *para*-положении либо нитрогруппы, либо метильной группы. Напишите схему реакции

азосочетания наиболее реакционноспособной из этих солей с N,N-диметиланилином. По какому механизму протекает эта реакция?

32. Одним из метаболитов лекарственного средства *элениума* является *n*-хлоранилин. В химико-токсикологическом анализе *n*-хлоранилин определяют путем диазотирования и последующего азосочетания с α -нафтолом. Напишите реакции, лежащие в основе этого химико-токсикологического анализа.

33. Нитроанилиновый красный относится к нерастворимым в воде «ледяным» красителям, поэтому ткань перед крашением пропитывают раствором β -нафтола (в какой среде – кислой или щелочной?), а затем опускают в охлажденный до 0°C раствор диазотированного *n*-нитроанилина. Напишите схемы реакций получения красителя *n*-нитроанилинового красного и укажите хромофорные и ауксохромные группы.

34. Напишите схемы реакций получения метилового красного, используя в качестве исходных соединений *o*-аминобензойную кислоту и N,N-диметиламинобензол. Какие изменения происходят в структуре метилового красного в кислой среде?

5 ИНСТРУКЦИЯ ПО ОХРАНЕ ТРУДА И ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

При получении солей арендиазония, проведении их реакций с выделением азота, синтезе азокрасителей необходимо строго следовать методикам и соблюдать инструкции по охране труда и технике безопасности. Рекомендуется проводить работы в вытяжном шкафу и использовать средства защиты (защитные очки, резиновые перчатки). Следует помнить, что сухие соли арендиазония взрывоопасны (разлагаются с выделением азота), поэтому при проведении процессов диазотирования, а также превращений диазосоединений нужно особенно тщательно поддерживать заданный температурный режим путем регулирования подачи реагентов в реакционную смесь, внешнего охлаждения (лед, снег).

Соли арендиазония, как правило, в свободном виде не выделяют (исключая тетрафторобораты), а используют далее реакционную массу, полученную на стадии диазотирования.

Такие вещества, как фенол, крезолы, вызывают ожоги при попадании на кожу, особенно опасны ожоги слизистой оболочки. Работать с фенолом необходимо только в перчатках и в защитных очках. При попадании фенола на кожу следует смыть его большим количеством воды, протереть пораженное место этиловым спиртом и смазать борным вазелином.

При работе с аминами не следует вдыхать их пары, необходимо избегать попадания аминов на кожу. При попадании анилина на кожу следует смыть его теплой водой или обработать пораженный участок взвесью активированного угля (1 ст. ложка угля на 500 мл воды). При вдыхании паров аминов следует выйти на свежий воздух.

Во многих синтезах используют концентрированные кислоты, при работе с которыми необходимо соблюдать известные меры предосторо-

рожности. Разбавлять серную кислоту можно только, добавляя ее к воде в жаростойкой посуде, но не наоборот. При этом глаза должны быть защищены очками.

При ожогах кислотами необходимо сразу же промыть пораженное место большим количеством проточной воды, затем 3%-ым раствором гидрокарбоната натрия и снова водой. При попадании кислот в глаза необходимо промыть их большим количеством проточной воды и немедленно обратиться за медицинской помощью.

В синтезах, где применяются щелочи, необходимо использовать защитные очки и резиновые перчатки. При щелочном ожоге нужно промыть пораженное место проточной водой, затем 1%-ым раствором уксусной кислоты. При попадании щелочи в глаза необходимо обильное промывание водой, затем 0.5%-ым раствором борной кислоты и обратиться к врачу.

Остатки кислот, щелочей, растворителей нужно сливать в специальные склянки (индивидуальные для каждого типа), находящиеся в вытяжных шкафах.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Ермолаева, Е. В. Основы синтезов органических соединений [Текст]: учеб. пособие / Е. В. Ермолаева, И. С. Акчурина, Е. С. Ильина – Владимир : Изд-во Владимир. гос. ун-та, 2010. – 104 с.

Ким, Д. Г. Задачи и упражнения по органической химии [Текст]: учеб. пособие / Д. Г. Ким, А. В. Журавлева, Т. В. Тюрина, Е. А. Родионова – Челябинск : Изд-во Южно-Уральск. гос. ун-та, 2009. – 118 с.

Каминский, В. А. Органическая химия. Тестовые задания, задачи, вопросы [Текст] / В. А. Каминский – Владивосток : Изд-во Дальневост. ун-та, 2006. – 287 с.

Реутов, О. А. / Органическая химия [Текст] : в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : Бином. Лаборатория знаний, 2010. – Ч. 3. – 544 с.

Руководство к лабораторным занятиям по органической химии [Текст] / под ред. Н. А. Тюкавкиной. – 3-е изд. – М. : Дрофа, 2003. – 283 с.

Шабаров, Ю. С. Органическая химия [Текст] / Ю. С. Шабаров. – СПб. : Лань, 2011. – 848 с.

Таблица 1. Молярные массы некоторых веществ, используемых при выполнении практических работ

Соединение	М, г/моль	Соединение	М, г/моль
HCl	36.5	Антраниловая кислота	137
H ₂ SO ₄	98	Салициловая кислота	138
CH ₃ COOH	60	Йодбензол	204
NaOH	40	<i>n</i> -Йодтолуол	218
NaNO ₂	69	<i>o</i> -Нитройодбензол	249
KI	166	<i>n</i> -Аминоазобензол	197
CH ₃ COONa	82	Метилоранж	327
Анилин	93	Нафтолоранж	328
N,N-диметиланилин	121	Пара-красный	315
Фенол	94	Метиловый красный	269
<i>n</i> -Нитроанилин	154	Ализариновый желтый	331

Таблица 2. Плотность водных растворов соляной кислоты при 20°C.

Концентрация, %	Плотность, г/см ³	Концентрация, %	Плотность, г/см ³
2	1.0081	22	1.1083
4	1.0179	24	1.1185
6	1.0278	26	1.1288
8	1.0377	28	1.1391
10	1.0476	30	1.1492
12	1.0576	32	1.1594
14	1.0676	34	1.1693
16	1.0777	36	1.1791
18	1.0878	38	1.1886
20	1.0980	40	1.1977

Таблица 3. Плотность водных растворов серной кислоты при 20°C.

Концентрация, %	Плотность, г/см ³	Концентрация, %	Плотность, г/см ³
2	1.0116	20	1.1398
4	1.0250	22	1.1554
6	1.0385	24	1.1714
8	1.0522	26	1.1872
10	1.0661	28	1.2031
12	1.0802	30	1.2191
14	1.0947	32	1.2353
16	1.1094	34	1.2518
18	1.1245	36	1.2685

Продолжение таблицы 3

38	1.2855	70	1.6105
40	1.3028	72	1.634
42	1.3205	74	1.657
44	1.3386	76	1.681
46	1.3570	78	1.704
48	1.3759	80	1.7272
50	1.3952	82	1.749
52	1.4149	84	1.769
54	1.4351	88	1.802
56	1.4558	90	1.8144
58	1.4770	92	1.8240
60	1.4987	94	1.8312
62	1.520	96	1.8355
64	1.542	98	1.8361
66	1.565	100	1.8305
68	1.587		

Таблица 4. Плотность водных растворов гидроксида натрия при 20°C.

Концентрация, %	Плотность, г/см ³	Концентрация, %	Плотность, г/см ³
2	1.0207	28	1.3064
4	1.0428	30	1.3277
6	1.0648	32	1.3488
8	1.0869	34	1.3697
10	1.1089	36	1.3901
12	1.1309	38	1.4102
14	1.1530	40	1.4299
16	1.1751	42	1.449
18	1.1971	44	1.468
20	1.2192	46	1.487
22	1.2412	48	1.506
24	1.2631	50	1.525
26	1.2848		

Таблица 5. Плотность водных растворов уксусной кислоты при 20°C.

Концентрация, %	Плотность, г/см ³	Концентрация, %	Плотность, г/см ³
5	1.0055	70	1.0686
10	1.0126	75	1.0697
15	1.0195	80	1.0699
20	1.0261	82	1.0696
25	1.0324	84	1.0691
30	1.0383	86	1.0684
35	1.0436	88	1.0674
40	1.0488	90	1.066
45	1.0534	92	1.0643
50	1.0575	94	1.062
55	1.0611	96	1.0589
60	1.0642	98	1.0549
65	1.0667	100	1.0497

Таблица 6. Плотность жидких ароматических аминов при 20°C.

Соединение	Плотность, г/см ³
Анилин	1.0217
N,N-Диметиланилин	0.9571

Учебное издание

Кривенько Адель Павловна
Поплевина Надежда Владимировна

**АРОМАТИЧЕНСКИЕ ДИАЗО-
И АЗОСОЕДИНЕНИЯ**

Учебно-методическое пособие
для студентов Института химии

Редактор *Н. Г. Жакина*
Технический редактор *В. В. Володина*
Корректор *Е. Б. Крылова*
Оригинал-макет подготовила *Н. В. Ковалёва*

Подписано в печать 30.04.2012. Формат 60x84¹/₁₆.
Усл. печ. л. 3,95 (4,25). Тираж 100 экз. Заказ 16.

Издательство Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.
Типография Издательства Саратовского университета.
410012, Саратов, Астраханская, 83.