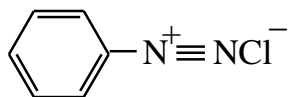


**ЛЕКЦІЯ №25**

**РОЗДІЛ 29. АРОМАТИЧНІ ДІАЗО- ТА АЗОСПОЛУКИ  
Й БАРВНИКИ**

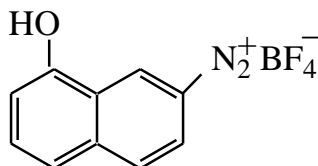
Ароматичні діазосполуки – це речовини загальної формули  $[\text{ArN}\equiv\text{N}]^+\text{X}^-$  або  $\text{Ar-N}=\text{N-X}$ , у молекулах яких діазогрупа сполучена одночасно з атомом карбону ароматичного ядра й неорганічним залишком  $\text{X}$  ( $-\text{Cl}$ ,  $-\text{Br}$ ,  $-\text{BF}_4$ ,  $-\text{OSO}_2\text{OH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_3$ ,  $-\text{SH}$  тощо). До ароматичних діазосполук належать: *солі діазонію*  $\text{Ar-N}^+\equiv\text{N}\cdot\text{X}^-$ , *діазопохідні* типу  $\text{Ar-N}=\text{N-X}$  і *діазотати*  $\text{Ar-N}=\text{N-O}^-\text{M}^+$ .

Найважливішими з них є солі діазонію  $\text{ArN}_2^+\text{X}^-$ . Назви солей діазонію утворюють, додаючи суфікс -діазоній до назви вихідної сполуки, після цього назва іона  $\text{X}^-$  (або назву іона розміщують перед назвою катіона в родовому відмінку):



бензендіазоній хлорид

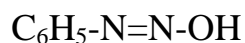
хлорид бензендіазонію



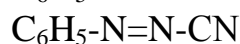
8-гідроксинафтален-2-діазонію  
тетрафлуороборат  
тетрафлуороборат 8-гідрокси-2-  
нафталендіазонію

Сполуки  $\text{RN}=\text{NX}$  отримують назви додаванням до назви вихідної сполуки  $\text{RH}$  складів -діазо, разом з позначенням атома або групи  $\text{X}$ :

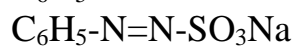
бензендіазогідроксид



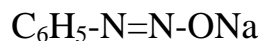
бензендіазоціанід



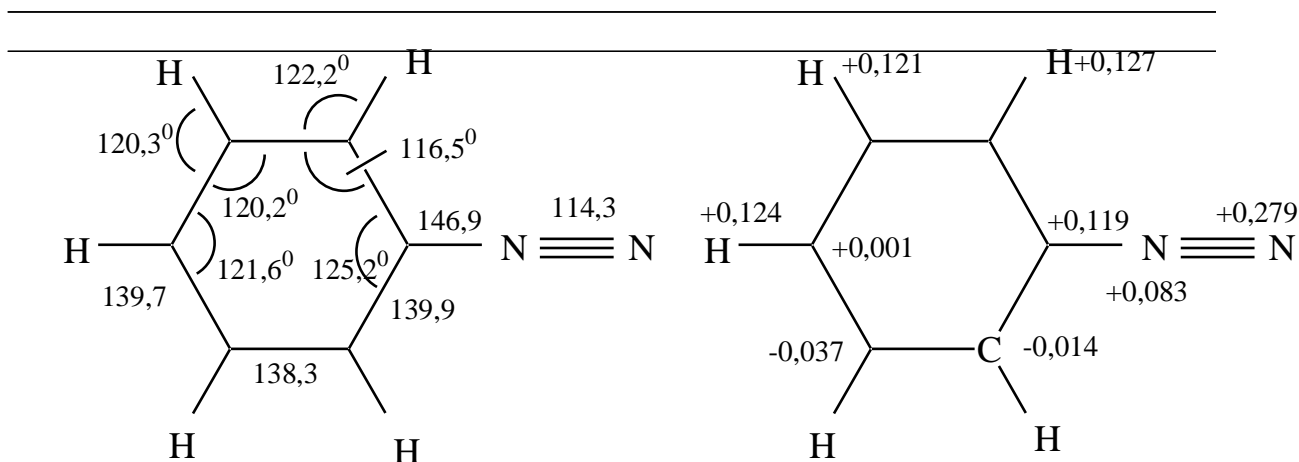
натрій бензендіазосульфат



натрій бензендіазотат



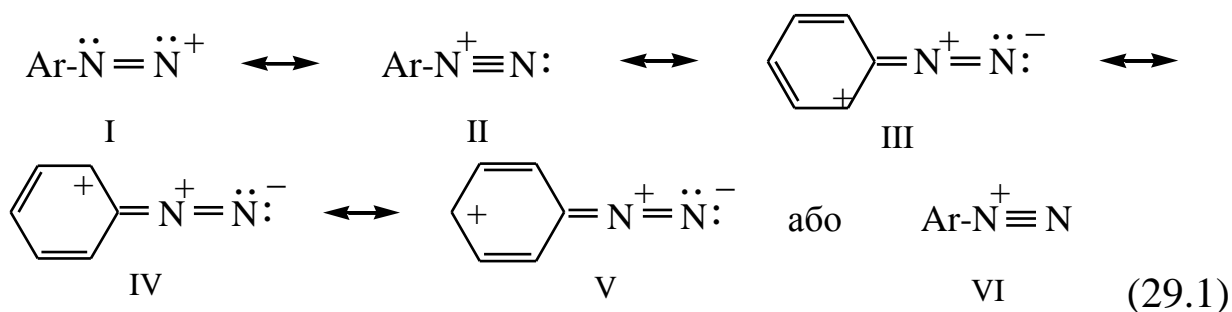
Діазокатіон  $\text{ArN}_2^+$  або  $[\text{ArN}\equiv\text{N}]^+$  є спряженим іоном, у якому проявляється значна взаємодія між  $\pi$ -електронами бензенового кільця і потрійним зв'язком діазогрупи. Діазогрупа є одним з найбільш сильних електроноакцепторних замісників. Уведення її в ароматичну молекулу приводить до суттєвого перерозподілу електронної густини. Згідно з розрахунками, молекула бензендіазонію має вигляд (довжини зв'язків подані в пікометрах):



Як видно зі схеми, уведення діазогрупи призводить до деякого спотворення симетрії бензенового ядра. Незважаючи на те, що загальноприйнятим є розміщення позитивного заряду на  $\alpha$ -атомі нітрогену, максимальним позитивним зарядом володіє  $\beta$ -нітроген. Діазогрупа відтягує на себе 0,638 е від загального електронного заряду бензену, тоді як аналогічна величина для нітрогрупи складає тільки 0,227 е, що підтверджує значно вищу електронегативність діазогрупи порівняно з нітрогрупою.

Позитивний заряд на діазогрупі збільшується під впливом електроноакцепторних замісників у бензеновому ядрі й зменшується у випадку електронодонорних, що суттєво впливає на реакційну здатність діазокатіона. У результаті часткового зміщення електронної густини до бензенового циклу зв'язки C-N і N $\equiv$ N набувають певною мірою параметрів подвійних.

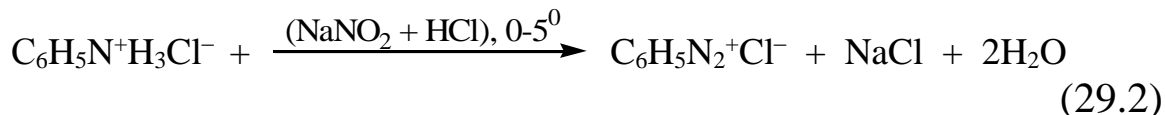
Будова діазокатіона, який характеризується лінійною структурою, може бути показана набором резонансних структур:



Найбільший внесок у реальну будову діазокатіона VI належить, як вважають, структурі II, що підтверджується довжинами зв'язків C-N і N $\equiv$ N як одинарного й потрійного відповідно.

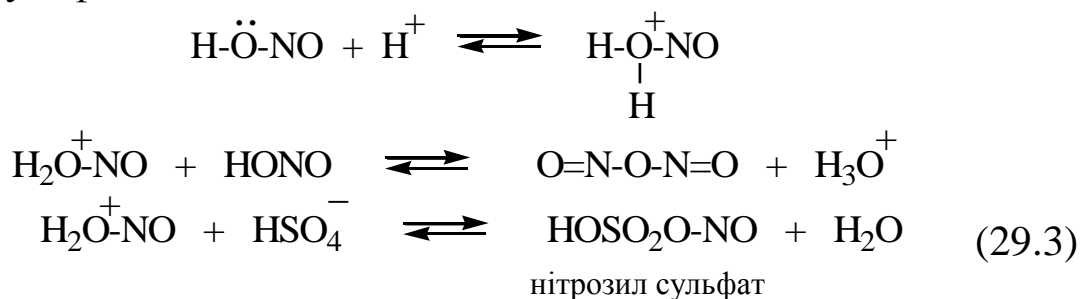
## 29.1 Способи синтезу. Реакція діазотування (утворення солей діазонію)

Солі діазонію вперше були отримані П. Грісом 1858 р. під час дії нітритної кислоти на солі аніліну:

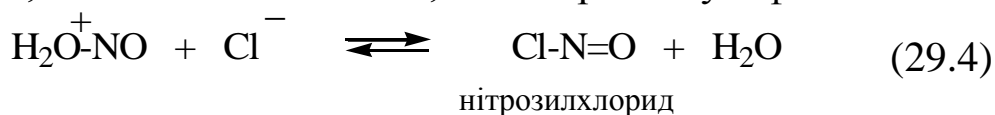


Діазотування первинних амінів проводять нітритною кислотою, яку добувають безпосередньо з нітритів натрію або калію дією сильних кислот (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> тощо). Реакція проходить за низьких температур (0-5°C), оскільки солі діазонію – нестабільні сполуки й після виділення в сухому стані можуть розкладатися та вибухати.

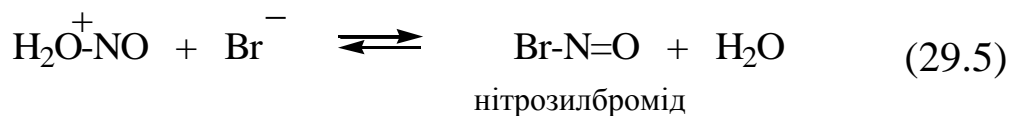
Механізм реакції діазотування складний і залежить від кислотності середовища. Припускають, що у водних розчинах у разі взаємодії HNO<sub>2</sub> з протоном спочатку виникає протонувана нітритна кислота, яка в розведених розчинах здатна перетворюватися в оксид нітрогену (III) N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або відповідні нітрозилпохідні. Наприклад, у розведеній сульфатній кислоті утворюється нітрозуючий агент – нітрозилсульфат:



У випадку розведеної HCl одержують нітрозилхлорид – сильний електрофіл, але менш стабільний, ніж нітрозилсульфат:

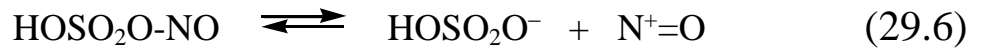


Активнішим і стабільнішим у розведених розчинах є нітрозилбромід:



Найактивнішим діазотуючим агентом вважається катіон нітронію N<sup>+</sup>=O, але у водних розчинах він не утворюється. Для

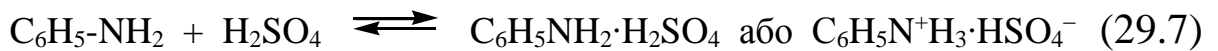
його одержання необхідно проводити реакцію в концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , у середовищі якої нітрозилсульфат здатний до іонізації:



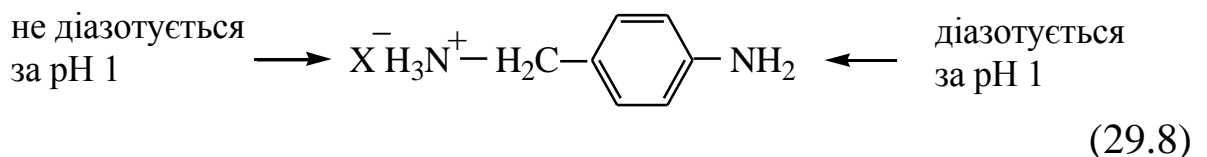
За електрофільною силою діазотуючі агенти, або, як їх ще називають, носії катіона нітронію  $^+\text{N}=\text{O}$ , у реакції діазотування розташовуються в ряд:



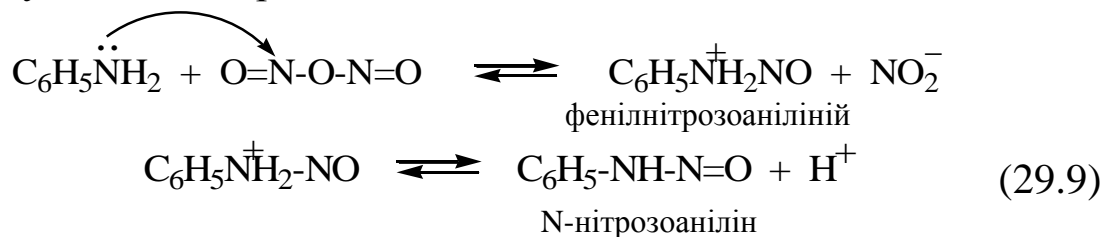
Реакцію діазотування переважно проводять у сильнокислому середовищі. Відомо, що за таких умов аміни дають солі, а до діазотування здатні лише аміни з непротонованою  $\text{NH}_2$ -групою. З іншого боку, у такому сильнокислому середовищі ароматичні вільні аміни завжди присутні, завдяки рівноважності реакції солеутворення:



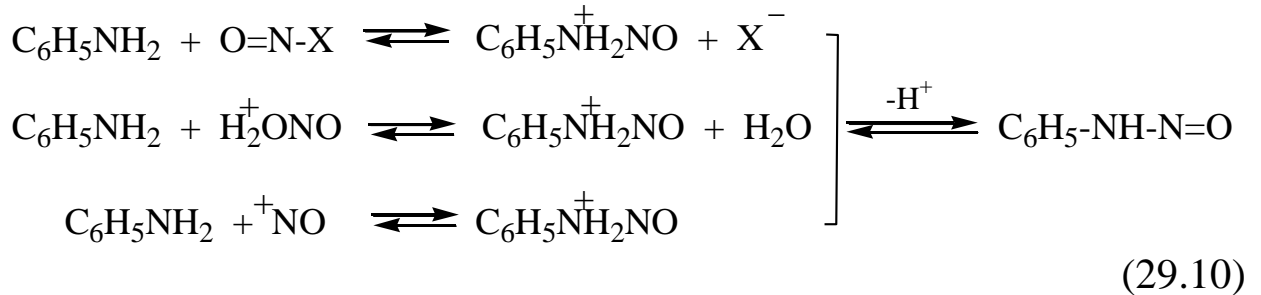
Загалом утворенню солей сприяє величина основності аміну. Чим більшу основність проявляє амін, тим більше рівновага зміщується в бік одержання солі й навпаки. Це пояснює той факт, що аліфатичні аміни, основність яких більша, ніж ароматичних, за  $\text{pH} < 2$  у реакцію діазотування не вступають, оскільки основна їх кількість при цьому існує у вигляді солі. Таке розмежування для певних  $\text{pH}$  використовують під час діазотування змішаних амінів, які одночасно містять «ароматичну» й «аліфатичну»  $\text{NH}_2$ -групи. В сильнокислому середовищі ( $\text{pH}=1 \div 2$ ) діазотуватися буде лише аміногрупа, безпосередньо сполучена з бензеновим ядром, у той час як «аліфатична» аміногрупа буде збережена:



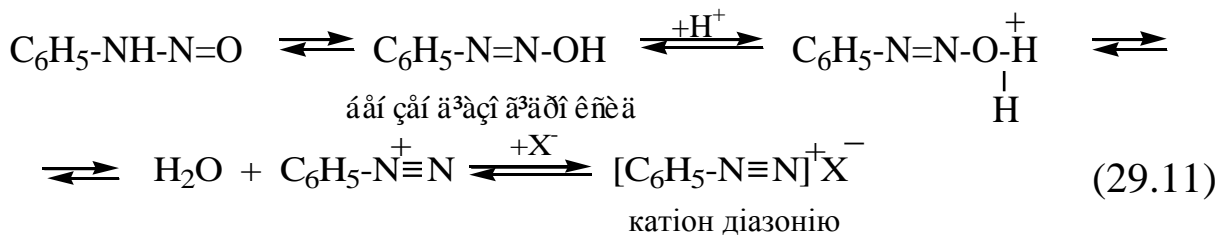
Лімітуючою стадією діазотування є утворення ареннітрозомонію (фенілнітрозомонію у випадку аніліну), який швидко депротонується до нітрозомінів:



Аналогічно відбувається взаємодія з іншими діазотуючими агентами, залежно від природи кислоти, її концентрації та основності аміну:

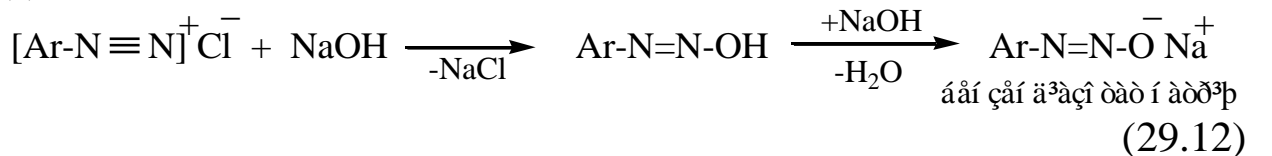


Далі нітрозозаміни, завдяки таутомерній ізомеризації, перетворюються в діазогідрати, які в кислому середовищі дають солі діазонію:

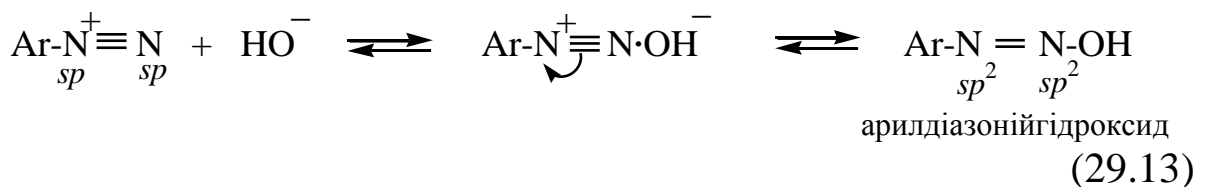


Солі діазонію, унаслідок своєї нестійкості, використовуються у вигляді водних розчинів, де вони повністю іонізовані. Тільки для таких аніонів, як  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ , утворюються відносно стійкі солі діазонію, які можна виділити у вільному стані.

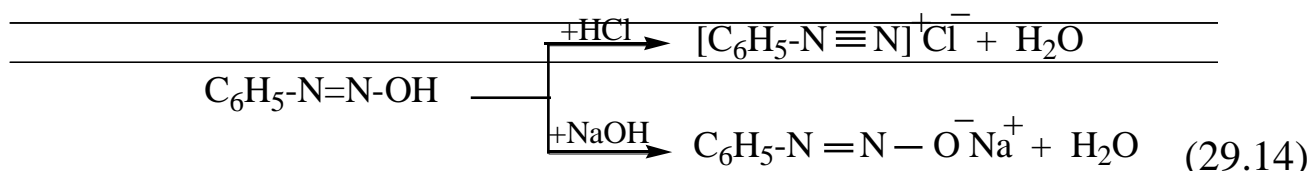
У разі додавання лугу до розчинів солей діазонію починається зворотна реакція з утворенням діазогідратів, які легко переходять у діазотати:



Одержання діазотату із солей діазонію пояснюється тим, що при взаємодії діазоній-катіона з  $\text{OH}^-$  спочатку може виникнути проміжний інтермедіат діазогідроксид, у якому позитивний заряд зміщується до крайнього атома нітрогену і зв'язок N-O перетворюється на ковалентний:



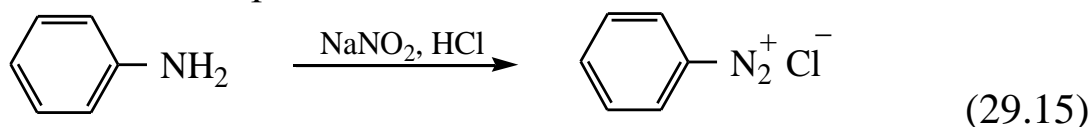
Діазогідрати у вільному стані не виділені і у водних розчинах проявляють, як було вже зазначено, амфотерні властивості:



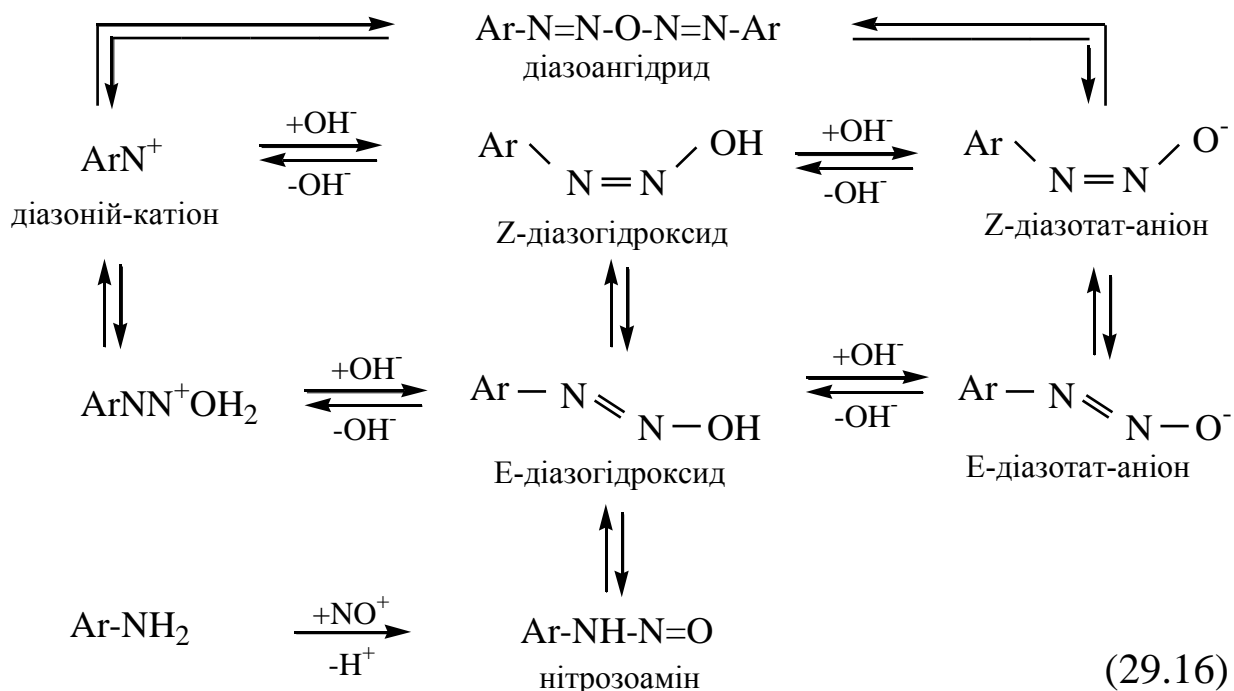
Таким чином, діазосполуки, залежно від рН середовища, існують у вигляді діазокатіона  $\text{ArN}_2^+$ , діазогідрата  $\text{ArN}_2\text{OH}$  або діазоаніона  $\text{ArN}_2\text{O}^-$ .

Для діазосполук характерне існування геометричної ізомерії, E- (анти-) - і Z-(син-) -конфігурацій.

Діазотування найпростішого ароматичного аміну – аніліну відбувається за такою реакцією:



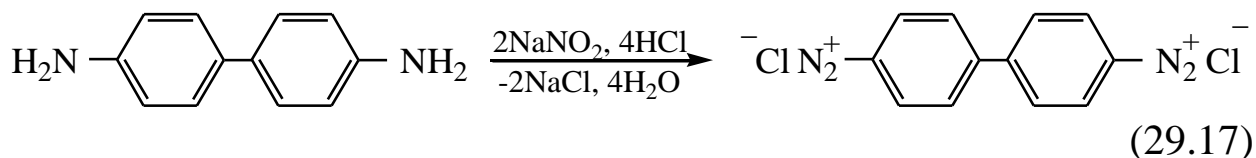
Загалом схема взаємних перетворень діазосполук виглядає так:



Практично хлоридну кислоту беруть у більшій кількості, ніж 2 моль на 1 моль аміну, найчастіше від 2,1 до 2,5 молі. Надлишок кислоти підвищує стабільність діазосполук, що утворюються, і оберігає їх від побічних реакцій. Аміни  $\text{ArNH}_2$  перед діазотуванням переосаджують у воді; якщо вони містять групи  $-\text{SO}_3\text{H}$  або  $-\text{COOH}$ , для розчинення додають  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  чи  $\text{NaOH}$  і утворюють розчинні натрієві солі.

Аміни, які є дуже слабкими основами (наприклад, 2,4-динітроанілін), розчиняють у 100-відсоткового  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і діазотують нітрозилсульфатною кислотою  $\text{NOHSO}_4$ , що одержується розчиненням сухого  $\text{NaNO}_2$  у 100 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Аміни, з яких отримують діазосполуки, називають діазоскладовими. Деякі діаміни при діазотуванні утворюють бісдіазосполуки; наприклад, при діазотуванні бензидину утворюється 4,4'-дифенілбісдіазоній:



Діазосполуки найменш стійкі в середовищі, близькому до нейтрального, більш стійкі вони в кислому середовищі у вигляді солей діазонію. У зв'язку з малою стійкістю діазосполук діазотування, звичайно, проводять за зниженої температури – від 0 до 10–15°C; при цьому слід урахувувати екзотермічність реакції діазотування.

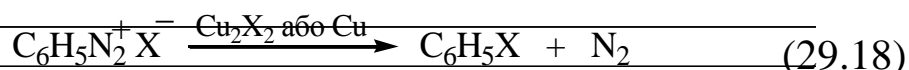
Зберігають діазосполуки тільки в спеціальних стабільних формах. У сухому вигляді діазосполуки вибухонебезпечні, тому їх одержують і переробляють у водному середовищі.

## 29.2 Хімічні властивості. Реакції заміщення діазогрупи

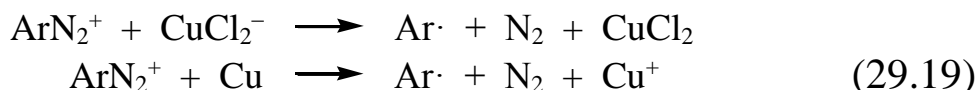
Для діазосполук характерні, в основному, реакції двох типів: із заміщенням діазонієвої групи й виділенням при цьому азоту; зі збереженням атомів нітрогену. Більшість таких реакцій відбувається під час взаємодій діазосполук з нуклеофільними реагентами за нагрівання або опромінювання. Реакції заміщення групи  $-\text{N}_2^+$  нуклеофільними реагентами ( $\text{Hal}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SH}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SCN}$ ,  $\text{OH}$ ) – зручний метод уведення їх у бензенове ядро.

Реакції заміщення діазогрупи відбуваються, як правило, у м'яких умовах, що пояснюється легкістю утворення молекули азоту, яка має низьке значення вільної ентальпії. Розрив зв'язку  $\text{C}-\text{N}$  може відбуватись як за радикальним, так і за іонним механізмом.

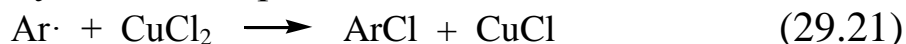
**1. Реакція Т. Зандмейєра (1884 р.) – Л. Гаттермана (1890 р.).** Реакція дозволяє вводити в бензенове ядро замісник  $\text{X}$  ( $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{NO}_2$  тощо) і відбувається в присутності солей купруму або свіжоосадженої міді. Каталітична дія купруму пов'язана з перенесенням іонами  $\text{Cu}^+$  електрона за схемою:



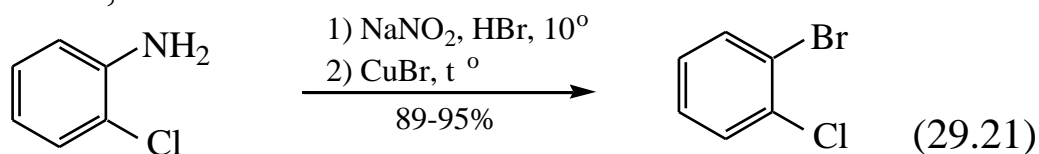
Визначальна стадія усіх цих процесів – відновлення солі діазонію шляхом переміщення електрона з утворенням арильних радикалів.



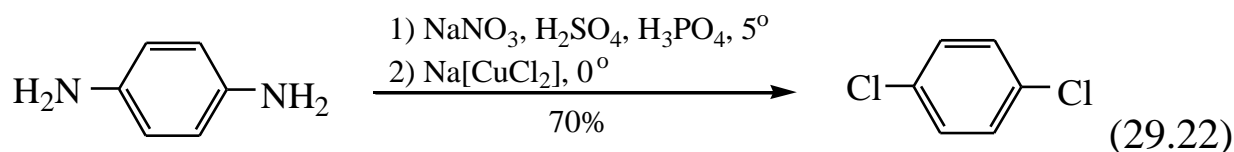
Арильні радикали за реакцією Зандмеєра реагують з хлоридом купруму(II), який утворився на першій стадії з переміщенням ліганда, або димеризуються в діарили.



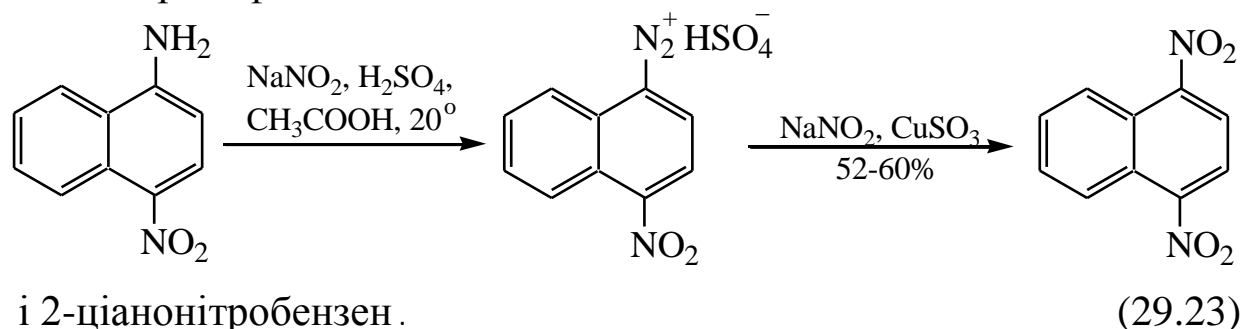
Використовуючи цей метод можна отримати чисті 1-бром-2-хлорбензен,



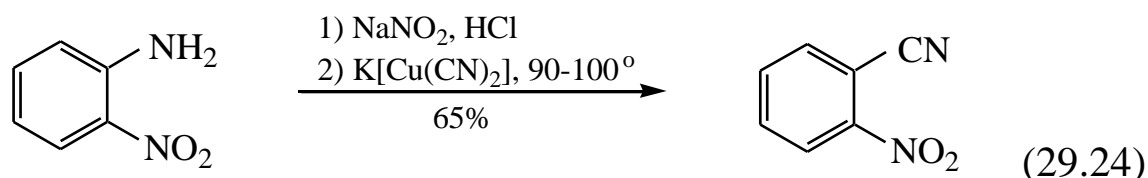
1,4-дихлоробензен,



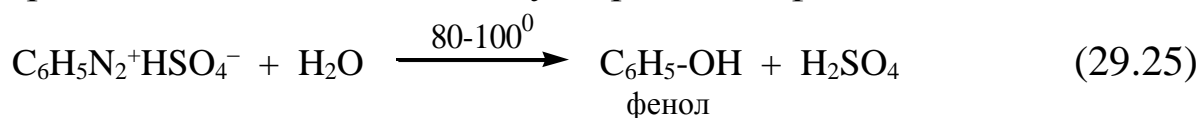
1,4-динітронафтален



і 2-ціанонітробензен.

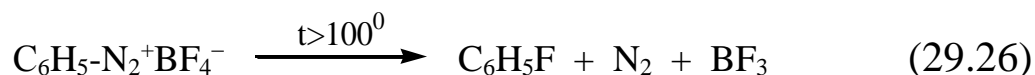


**2. Розклад солей діазонію за нагрівання.** За нагрівання водних розчинів діазонієвих солей утворюються феноли:

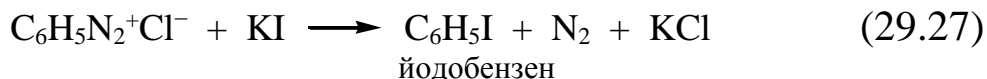




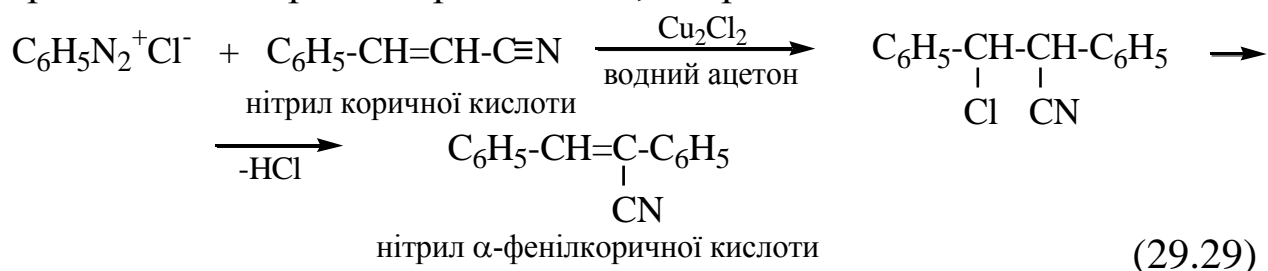
У разі повільного нагрівання діазоній тетрафлуороборату одержують флуорарени (реакція Г. Шимана – Г. Бальца, 1927 р.):



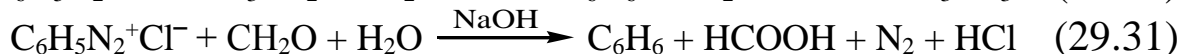
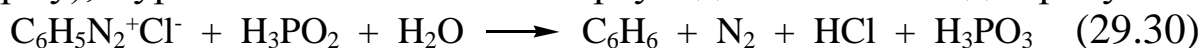
**3. Інші реакції заміщення діазогрупи.** Подібні реакції заміщення діазогрупи іншими за відсутності сполук купруму характерні для йодування, меркаптування тощо:



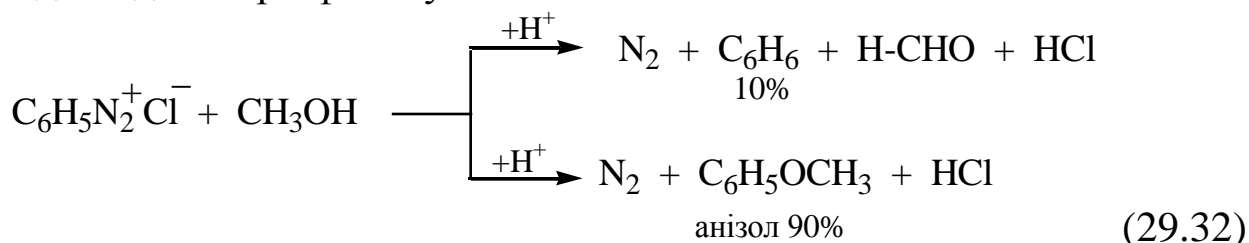
**4. Конденсація Г. Мейєрвейна (1939 р.).** Під час взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками (акрилова та цинамонова (корична) кислоти, їх нітрили, альдегіди, естери, стирол тощо), для яких характерні спряжені системи зв'язків, утворюються відповідні аренпохідні в процесі арилювання, наприклад:



**5. Реакція відновлення (заміщення діазогрупи водородом).** Важливою властивістю діазосполук є їх здатність у присутності гіпофосфітної кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_2$  або її солей, формальдегіду (параформу), мурашиної кислоти чи спирту відновлюватися до арену:

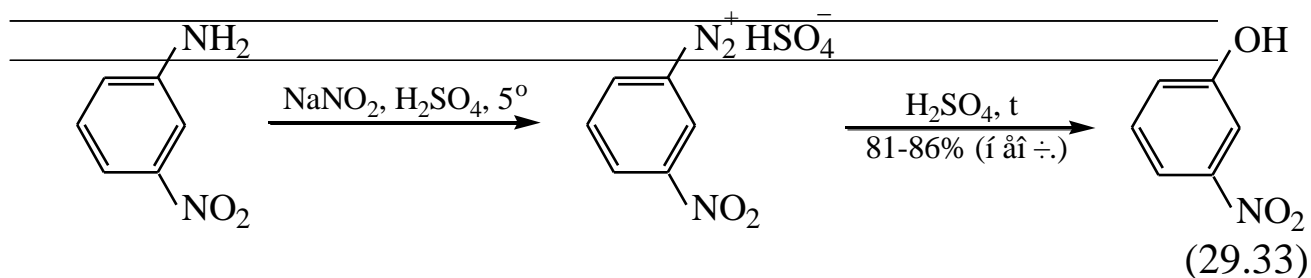


У разі застосування спирту поряд з ареном утворюються відповідні етери фенолу:

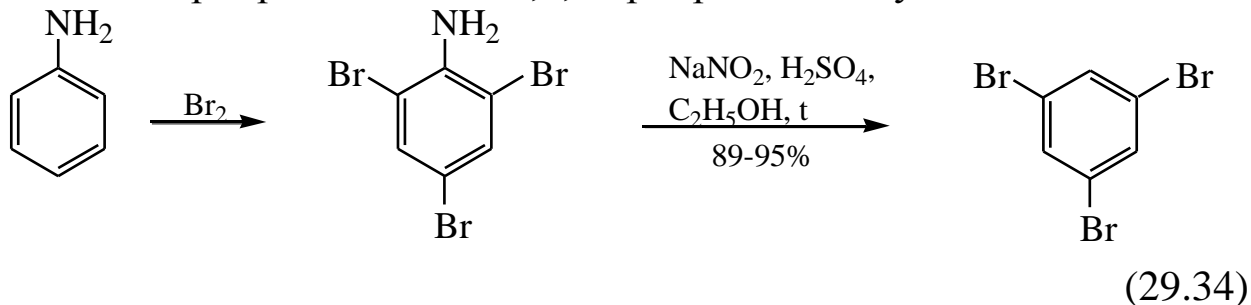


Із збільшенням розміру алкільної групи спирту вихід арену зростає, а етеру фенолу спадає.

За допомогою цієї реакції можна замінити аміногрупу на гідроксильну. Наприклад, таким чином можна синтезувати 3-нітрофенол



або 1,3,5-трибромобензен з 2,4,6-трибромоаніліну.



Синтез 1,2,3-трибромобензену почергово поєднує реакції заміщення аміногрупи на бром та на гідроген. Під час заміщення на бром реакція, у даному випадку, успішно проходить і без використання каталізатора.

