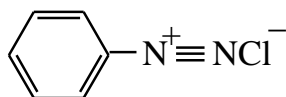


Курта С.А. Органічна хімія
ЛЕКЦІЯ №25

РОЗДІЛ 29. АРОМАТИЧНІ ДІАЗО- ТА АЗОСПОЛУКИ Й БАРВНИКИ

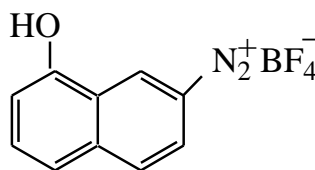
Ароматичні діазосполуки – це речовини загальної формули $[\text{ArN}\equiv\text{N}]^+\text{X}^-$ або Ar-N=N-X , у молекулах яких діазогрупа сполучена одночасно з атомом карбону ароматичного ядра й неорганічним залишком X ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{BF}_4$, $-\text{OSO}_2\text{OH}$, $-\text{OH}$,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

Найважливішими з них є солі діазонію ArN_2^+X^- . Назви солей діазонію утворюють, додаючи суфікс -діазоній до назви вихідної сполуки, після цього назва іона X^- (або назву іона розміщують перед назвою катіона в родовому відмінку):



бензендіазоній хлорид

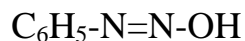
хлорид бензендіазонію



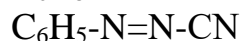
8-гідроксинафтален-2-діазонію
тетрафлуороборат
тетрафлуороборат 8-гідрокси-2-
нафталендіазонію

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

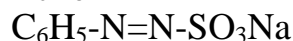
бензендіазогідроксид



бензендіазоціанід



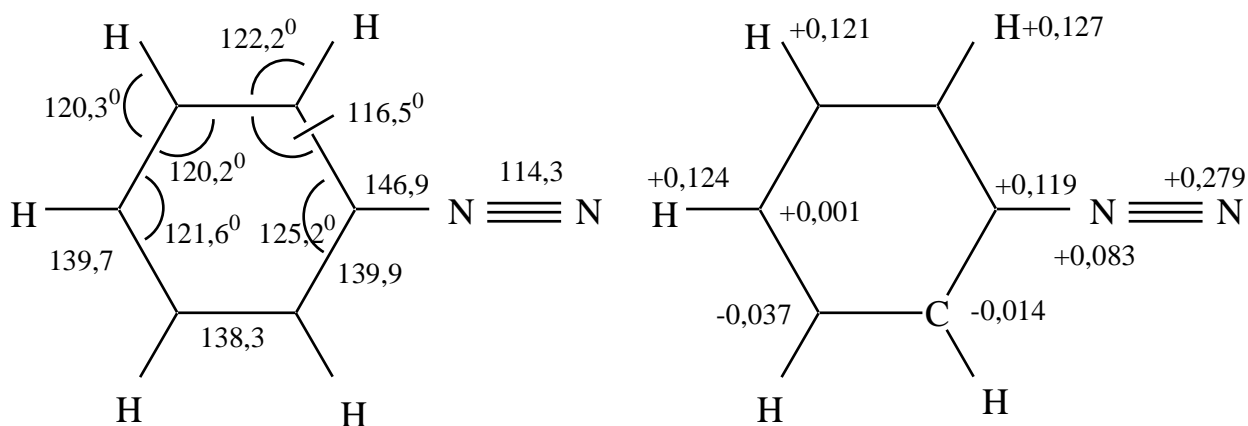
натрій бензендіазосульфат



натрій бензендіазотат



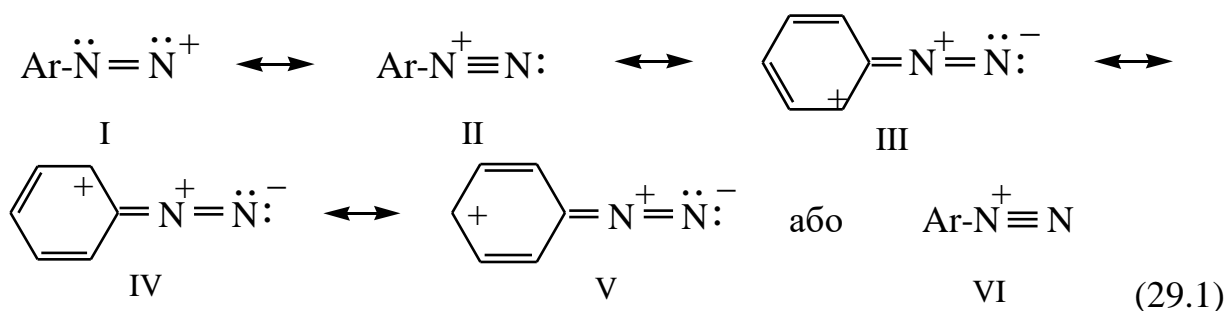
Діазокатіон ArN_2^+ або $[\text{ArN}\equiv\text{N}]^+$ є спряженим іоном, у якому проявляється значна взаємодія між π -електронами бензенового кільця і потрійним зв'язком діазогрупи. Діазогрупа є одним з найбільш сильних електроноакцепторних замісників. Уведення її в ароматичну молекулу приводить до 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 бензенowego ядра. Незважаючи на те, що загальноприйнятим є розміщення позитивного заряду на α -атомі нітрогену, максимальним позитивним зарядом володіє β -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.

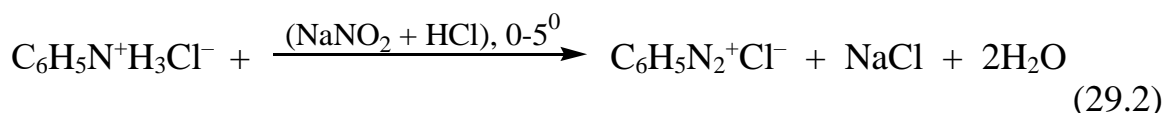
Будова діазокатіона, який характеризується лінійною структурою, може бути показана набором резонансних структур:



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.

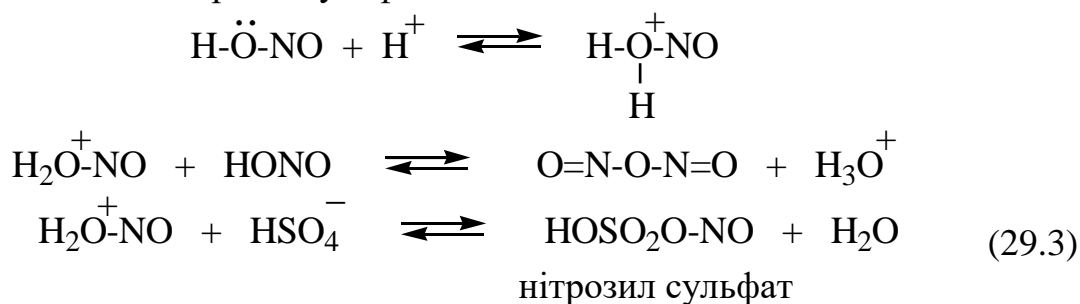
29.1 Способи синтезу. Реакція діазотування (утворення солей діазонію)

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

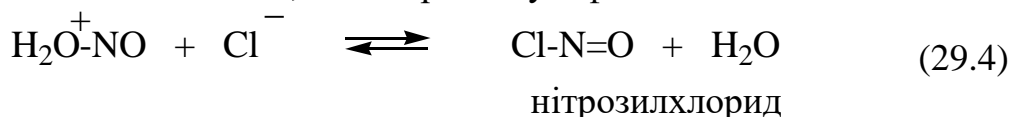


Діазотування первинних амінів проводять нітритною кислотою, яку добувають безпосередньо з нітритів натрію або калію дією сильних кислот (HCl, H₂SO₄, HClO₄ тощо). Реакція проходить за низьких температур (0-5°C), оскільки солі діазонію – нестабільні сполуки й після виділення в сухому стані можуть розкладатися та вибухати.

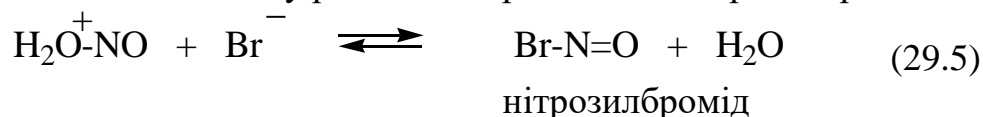
Механізм реакції діазотування складний і залежить від кислотності середовища. Припускають, що у водних розчинах у разі взаємодії HNO₂ з протоном спочатку виникає протонована нітритна кислота, яка в розведених розчинах здатна перетворюватися в оксид нітрогену (III) N₂O₃ або відповідні нітрозилпохідні. 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 нітрозонію N⁺=O, але у водних розчинах він не утворюється. Для його одержання необхідно проводити реакцію в концентрованій H₂SO₄, у середовищі якої нітрозилсульфат здатний до іонізації:

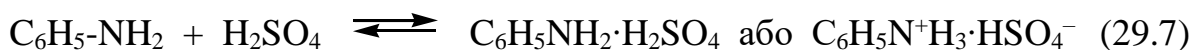


За електрофільною силою діазотуючі агенти, або, як їх ще називають, носії катіона нітрозонію ⁺N=O, у реакції діазотування розташовуються в ряд:

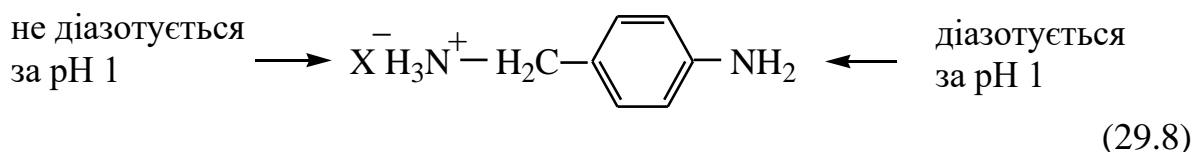


Реакцію діазотування переважно проводять у сильноокислому середовищі. Відомо, що за таких умов аміни дають солі, а до діазотування здатні лише аміни з непротонованою NH₂-групою. З іншого боку, у такому

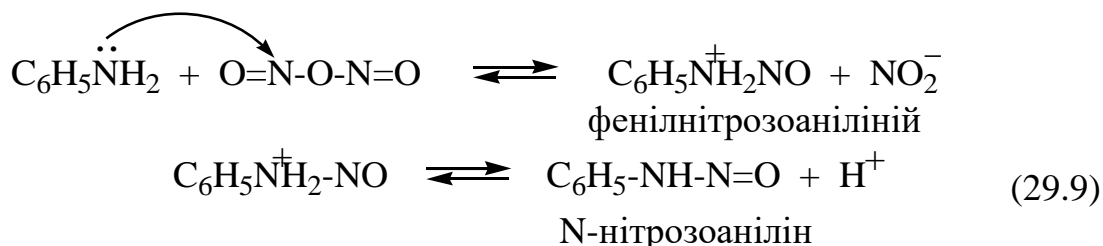
сильнокислому середовищі ароматичні вільні аміни завжди присутні, завдяки рівноважності реакції солеутворення:



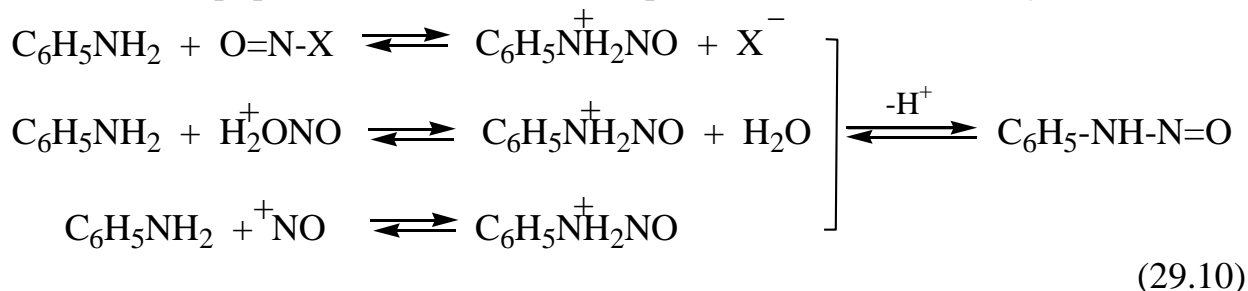
Загалом утворенню солей сприяє величина основності аміну. Чим більшу основність проявляє амін, тим більше рівновага зміщується в бік одержання солі й навпаки. Це пояснює той факт, що алифатичні аміни, основність яких більша, ніж ароматичних, за $\text{pH} < 2$ у реакцію діазотування не вступають, оскільки основна їх кількість при цьому існує у вигляді солі. Таке розмежування для певних pH використовують під час діазотування змішаних амінів, які одночасно містять “ароматичну” й “алифатичну” NH_2 -групи. В сильнокислому середовищі ($\text{pH} = 1 \div 2$) діазотуватися буде лише аміногрупа, безпосередньо сполучена з бензеновим ядром, у той час як “алифатична” аміногрупа буде збережена:



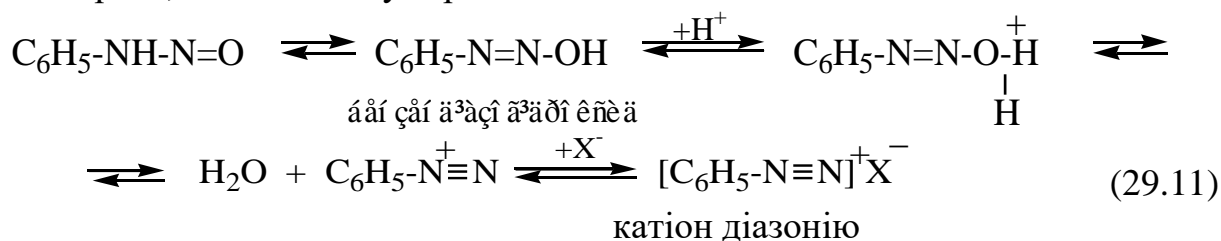
Лімітуючою стадією діазотування є утворення ареннітрозоамонію (фенілнітрозоанілінію у випадку аніліну), який швидко депротонується до нітрозоамінів:



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



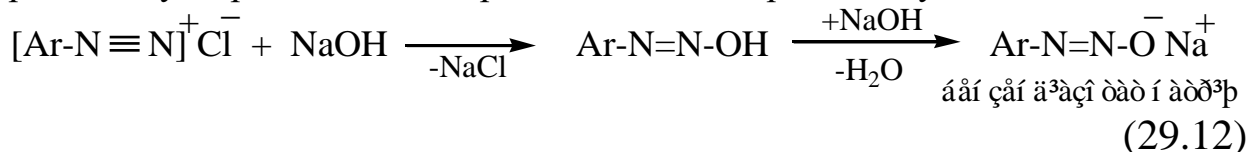
Далі нітрозоаміни, завдяки таутомерній ізомеризації, перетворюються в діазогідрати, які в кислому середовищі дають солі діазонію:



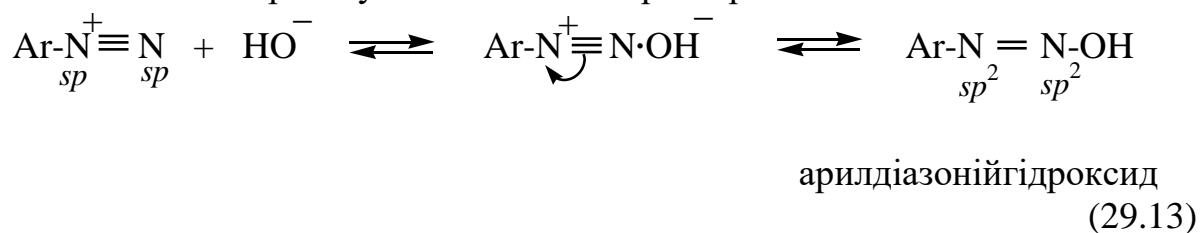
Солі діазонію, унаслідок своєї нестійкості, використовуються у вигляді водних розчинів, де вони повністю іонізовані. Тільки для таких аніонів, як

BF_4^- , ZnCl_4^{2-} , утворюються відносно стійкі солі діазонію, які можна виділити у вільному стані.

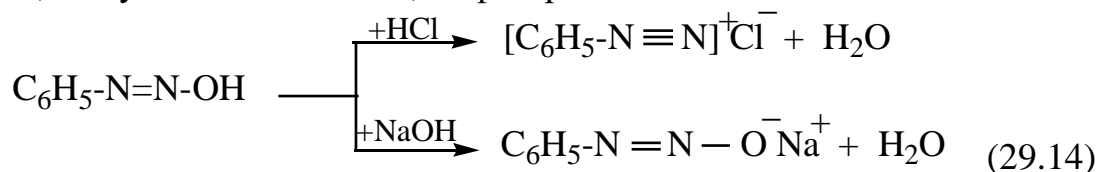
У разі додавання луку до розчинів солей діазонію починається зворотна реакція з утворенням діазогідратів, які легко переходять у діазотати:



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



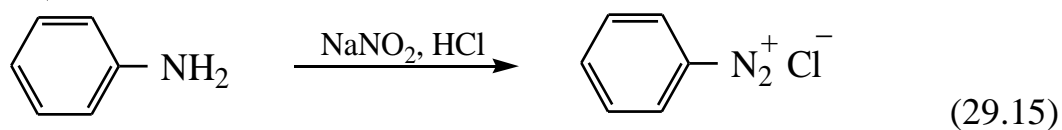
Діазогідрати у вільному стані не виділені і у водних розчинах проявляють, як було вже зазначено, амфотерні властивості:



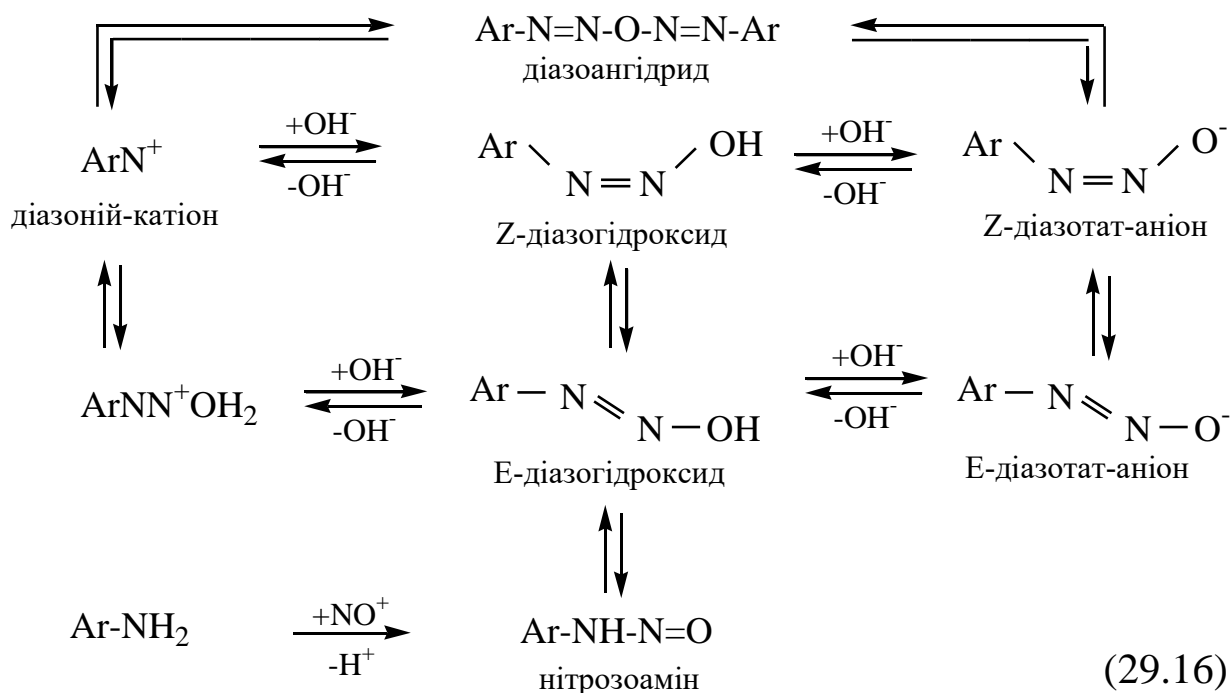
Таким чином, діазосполуки, залежно від рН середовища, існують у вигляді діазокатіона ArN_2^+ , діазогідрата ArN_2OH або діазоаніона ArN_2O^- .

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

Діазотування найпростішого ароматичного аміну – аніліну відбувається за такою реакцією:



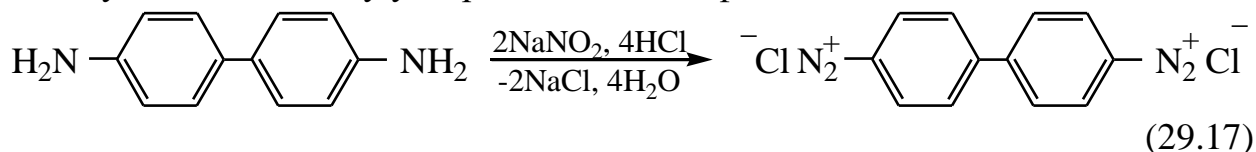
Загалом схема взаємних перетворень діазосполук виглядає так:



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 ArNH_2 перед діазотуванням переосаджують у воді; якщо вони містять групи $-\text{SO}_3\text{H}$ або $-\text{COOH}$, для розчинення додають Na_2CO_3 чи NaOH і утворюють розчинні натрієві солі.

Аміни, які є дуже слабкими основами (наприклад, 2,4-динітроанілін), розчиняють у 100-відсоткового H_2SO_4 і діазотують нітрозилсульфатною кислотою NOHSO_4 , що одержується розчиненням сухого NaNO_2 у 100% H_2SO_4 .

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



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 урахувати екзотермічність реакції діазотування.

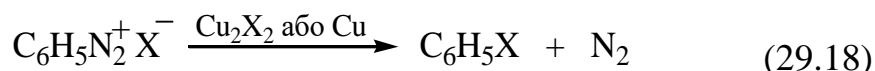
Зберігають діазосполуки тільки в спеціальних стабільних формах. У сухому вигляді діазосполуки вибухонебезпечні, тому їх одержують і переробляють у водному середовищі.

29.2 Хімічні властивості. Реакції заміщення діазогрупи

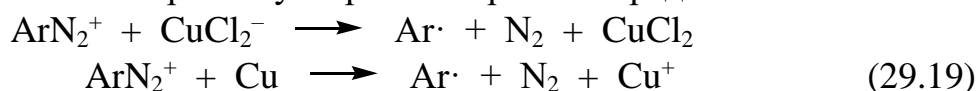
Для діазосполук характерні, в основному, реакції двох типів: із заміщенням діазонієвої групи й виділенням при цьому азоту; зі збереженням атомів нітрогену. Більшість таких реакцій відбувається під час взаємодій діазосполук з нуклеофільними реагентами за нагрівання або опромінювання. Реакції заміщення групи $-N_2^+$ нуклеофільними реагентами (Hal, NO_2 , SH, CN, NO, SCN, 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 C-N може відбуватись як за радикальним, так і за іонним механізмом.

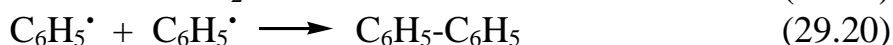
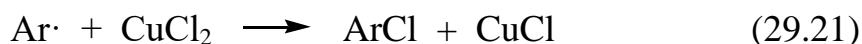
1. Реакція Т. Зандмейєра (1884 р.) – Л. Гаттермана (1890 р.). Реакція дозволяє вводити в бензенове ядро замісник X (Cl, Br, CN, NO_2 тощо) і відбувається в присутності солей купруму або свіжоосащеної міді. Каталітична дія купруму пов'язана з перенесенням іонами Cu^+ електрона за схемою:



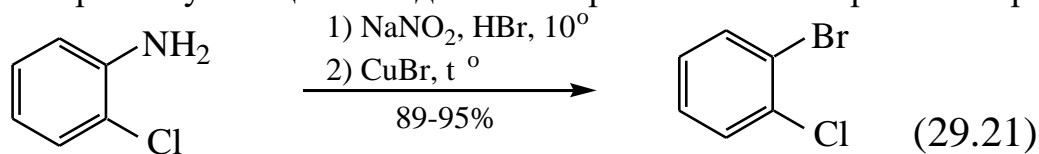
Визначальна стадія усіх цих процесів – відновлення солі діазонію шляхом переміщення електрона з утворенням арильних радикалів.



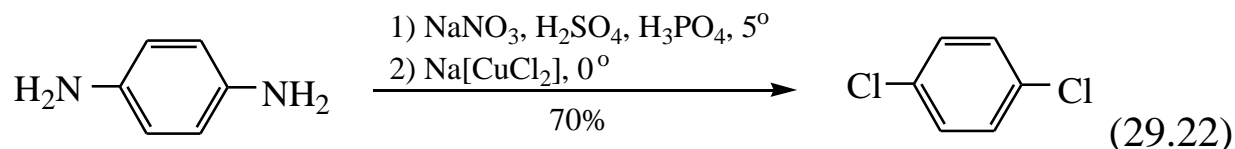
Арильні радикали за реакцією Зандмеєра реагують з хлоридом купруму(II), який утворився на першій стадії з переміщенням ліганда, або димеризуються в діарили.



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

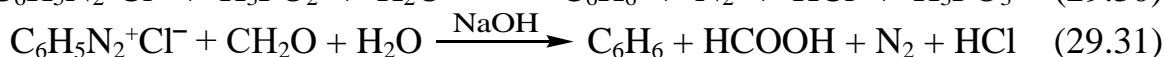


1,4-дихлоробензен,

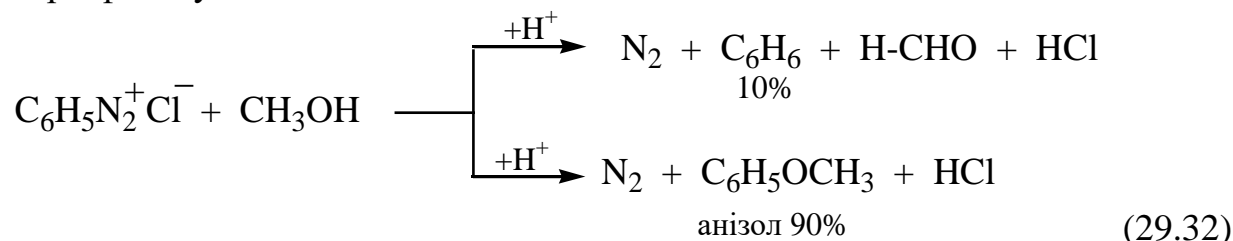


1,4-динітронфтален

кислоти H_3PO_2 або її солей, формальдегіду (параформу), мурашиної кислоти чи спирту відновлюватися до арену:

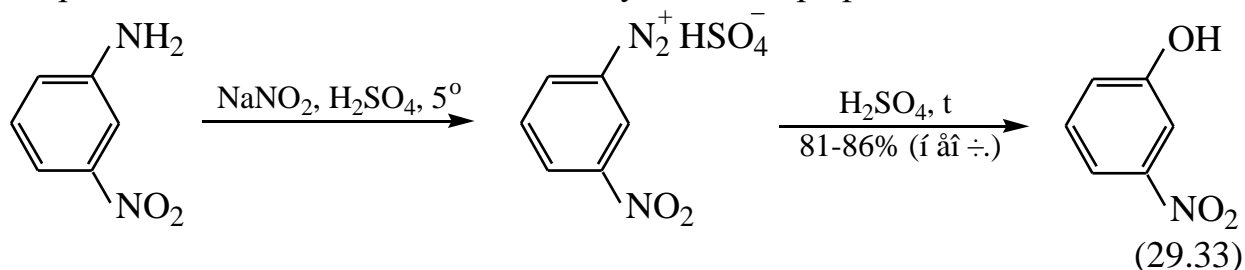


У разі застосування спирту поряд з ареном утворюються відповідні етери фенолу:

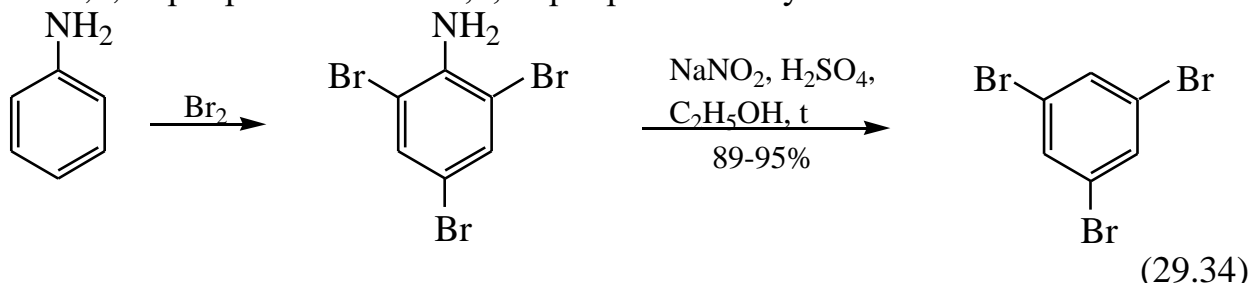


Із збільшенням розміру алкільної групи спирту вихід арену зростає, а етеру фенолу спадає.

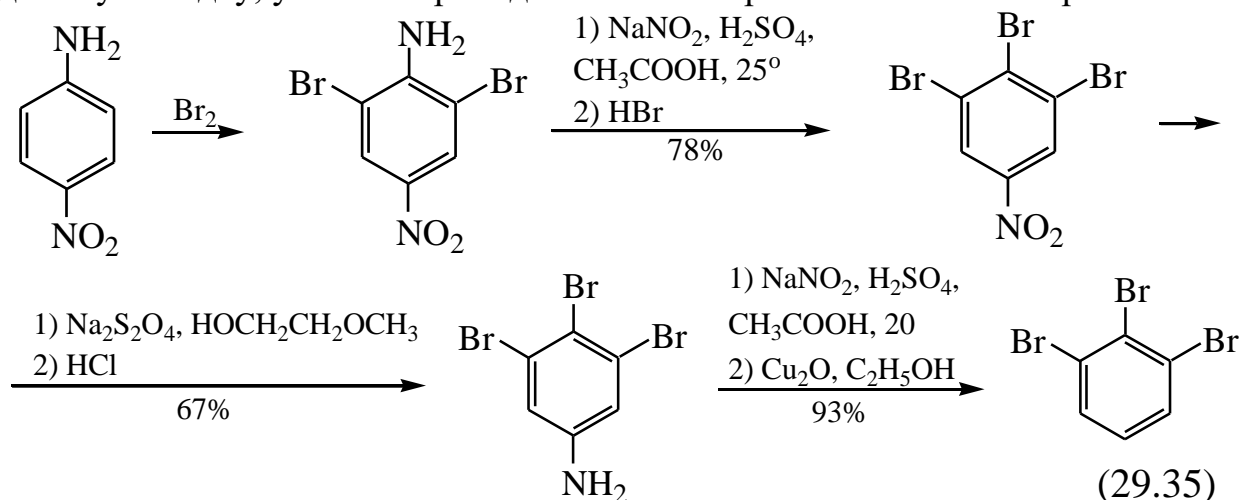
За допомогою цієї реакції можна замінити аміногрупу на гідроксильну. Наприклад, таким чином можна синтезувати 3-нітрофенол



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

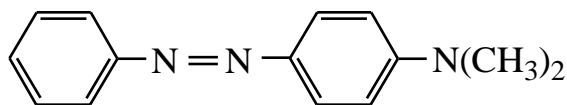


Синтез 1,2,3-трибромобензену почергово поєднує реакції заміщення аміногрупи на бром та на водень. Під час заміщення на бром реакція, у даному випадку, успішно проходить і без використання каталізатора.



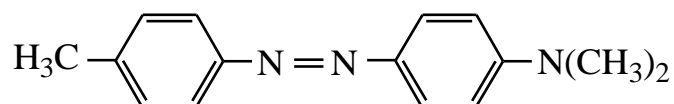
Ароматичні діазо- та азосполуки

1. Діазо- та азосполуки. Будова, таутомерія. Одержання, властивості.
2. Реакції діазотування та азосполучення. Азобарвники: Конго червоний, метиловий оранжевий.
3. Напишіть реакції діазотування для сполук, які можуть діазотуватися: *o*-толуїдин, бензиламін, кумен, анілін.
4. З *o*-толуїдину отримайте хлорид *o*-толуендіазонію і напишіть для нього реакції з калій йодидом, метанолом при нагріванні.
5. Отримайте хлорид 4-нітробензендіазонію і напишіть для нього реакції з: а) CH_3OH ; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; в) KCN у присутності $\text{Cu}_2(\text{CN})_2$; г) HBF_4 ; д) KI .
6. Отримайте за Зандмейером із сульфату 2-толуендіазонію *o*-хлоротолуен, *o*-бромотолуен, *o*-толуїлову кислоту.
7. З аніліну через бензендіазонійхлорид отримайте фенол, бромобензен, бензонітрил.
8. Отримайте нітрил бензойної кислоти з хлористого фенілдіазонію.
9. Виходячи з аніліну через відповідну діазосполуку, синтезуйте 2,4,6-трибромобензойну кислоту.
10. Отримайте *n*-метоксибензойну кислоту з *n*-нітроаніліну, для синтезу використовуйте реакцію діазотування.
11. З 3-нітроаніліну отримайте *m*-бромфенол, 3-йодобензойну кислоту.
12. Отримайте 2-хлоротолуен, 4-метоксибензойну кислоту з *n*-нітро-толуену.
13. З *m*-динітробензену отримайте 3-гідроксибензойну кислоту, *m*-йодофенетол.
14. За допомогою яких реакцій *n*-толуїдин можна перетворити в:
а) *n*-метокситолуен; б) 3-йодобензойну кислоту.
15. Використовуючи реакцію діазотування, отримайте з *n*-броманіліну *n*-дибромобензен, *n*-бромобензойну кислоту, *n*-бромфенол.
16. З аніліну через сульфанілову кислоту отримайте *n*-йодобензенсульфонову кислоту. Напишіть реакції і назвіть проміжні сполуки.
17. Напишіть реакцію азосполучення хлористого *n*-толїлдіазонію з фенолом, *o*-крезолом.
18. Виходячи з аніліну, синтезуйте барвник:



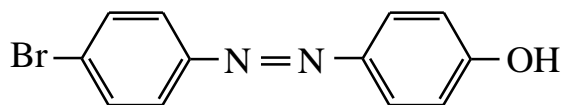
Напишіть схеми реакцій і назвіть проміжні продукти.

19. Які діазо- та азосполуки необхідно використати для синтезу барвника:



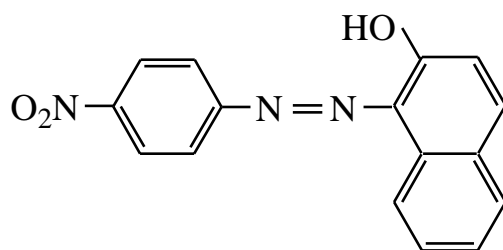
Назвіть ці сполуки й напишіть відповідні реакції.

20. Використовуючи анілін і фенол синтезуйте азобарвник:



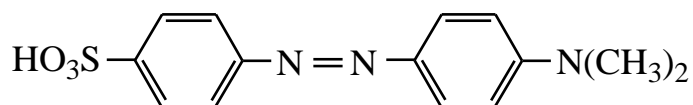
Напишіть схеми реакцій і назвіть проміжні продукти.

21. Які діазо- та азоскладові необхідно використати для синтезу барвника:

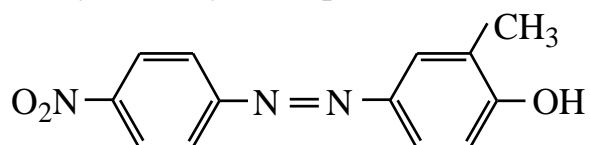


Назвіть ці сполуки і напишіть відповідні реакції.

22. Напишіть схему синтезу азобарвника (метилоранж):



23. Напишіть схему синтезу азобарвника:



24. Наведіть схему синтезу метилоранжу.

25. Антранілову кислоту, отриману з аніліну, було використано як діазоскладову в реакції азосполучення з N,N-діетиланіліном. Напишіть схеми реакцій і назвіть усі речовини за номенклатурою IUPAC.

26. З аніліну отримайте 2,4-динітроанілін і введіть його в реакцію азосполучення з *n*-крезолом. Напишіть схеми реакцій і назвіть усі речовини за номенклатурою IUPAC.

27. З аніліну отримайте 2,4-динітроанілін і введіть його в реакцію азосполучення з саліциловою кислотою. Напишіть схеми реакцій і назвіть усі речовини за номенклатурою IUPAC.

28. За яких умов проходить реакція діазотування? Наведіть приклади реакції. Розгляньте механізм..

29. Розташуйте за збільшенням активності в реакції діазотування такі аміни: *o*-толуїдин, 4-метоксіанілін, 4-броманілін, анілін, 2,4-динітроанілін. Відповідь обґрунтуйте.

30. Напишіть реакції діазотування *n*-толуїдину, *m*-нітроаніліну, сульфанілової кислоти натрій нітритом у розчині сульфатної кислоти й амілнітритом у кислому середовищі. Розгляньте механізм діазотування *n*-толуїдину.

31. Розгляньте механізм утворення *o*-толуендіазоній-катиона й *o*-толуендіазотат-аніона.

32. Наведіть схему перетворень при діазотуванні 2,4-ксилідину залежно від рН середовища.

33. Наведіть приклади реакцій діазосполук з виділенням азоту. Назвіть продукти реакцій. Розгляньте механізм реакції Зандмейєра.

34. Наведіть приклади реакцій ароматичних діазосполук без виділення азоту. Як називаються ці реакції? Розгляньте їх механізм.

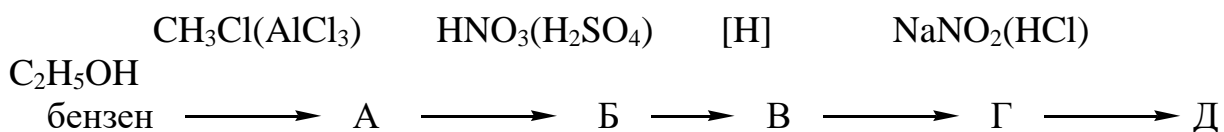
35. Які сполуки отримують при взаємодії: а) сульфату бензендіазонію і діетиланіліну; б) хлориду *n*-нітробензендіазонію і *n*-нітроаніліну; в) хлориду 3-сульфобензендіазонію і 2,3-диметилксилідину. На прикладі (а) розгляньте механізм реакції.

36. Які сполуки отримують при взаємодії: а) сульфату 4-толуендіазонію й *o*-толуїдину; б) хлориду *n*-хлоротолуендіазонію і *n*-крезолу; в) хлориду 3-сульфобензендіазонію і фенолу. На прикладі (в) розгляньте механізм реакції.

37. Отримайте азобарвник з аніліну й фенолу. Розгляньте механізм реакції азосполучення.

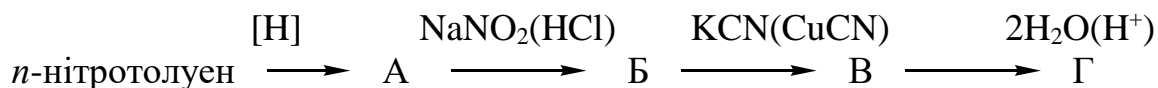
38. Напишіть реакцію азосполучення солі бензолдіазонію з аніліном в умовах з різним значенням рН середовища. Механізм реакції азосполучення.

39. Визначіть проміжні й кінцеві сполуки в схемі:

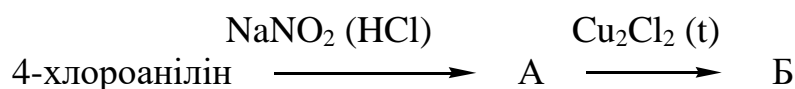


Назвіть усі речовини за номенклатурою ЮПАК.

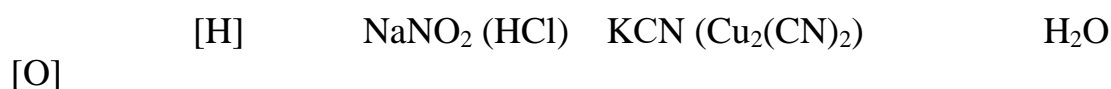
40. Здійсніть перетворення і назвіть усі сполуки:

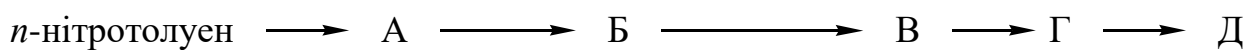


41. Здійсніть перетворення і назвіть усі сполуки:



42. Здійсніть перетворення і назвіть усі сполуки:

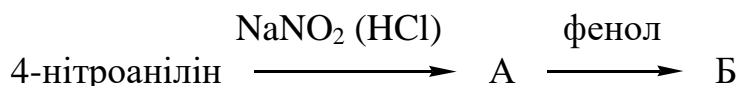




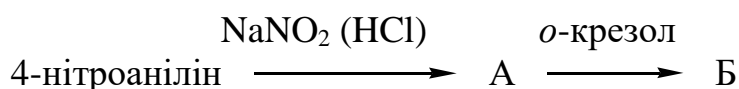
43. Здійснить перетворення і назвіть усі сполуки:



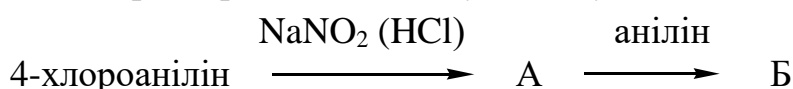
44. Здійснить перетворення і назвіть усі сполуки:



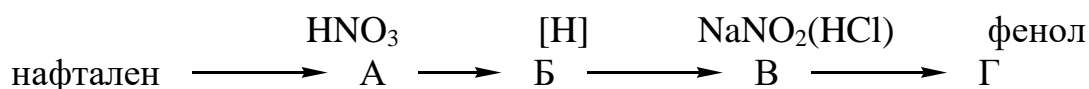
45. Здійснить перетворення і назвіть усі сполуки:



46. Здійснить перетворення і назвіть усі сполуки:



47. Здійснить перетворення і назвіть усі сполуки:



48. Азобарвники: класифікація та використання.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40,e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.

10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.(друк. арк. 11,62)Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10.02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського