

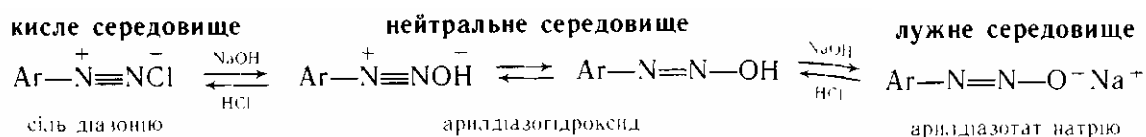
ДІАЗОСПОЛУКИ

Діазосполуками називають органічні речовини, що містять у своїй структурі угруповання з двох атомів Нітогену, сполучене з вуглеводневим радикалом і залишком мінеральної кислоти.

Загальна формула діазосполук RN_2X , де R — вуглеводневий радикал, X — залишок мінеральної кислоти (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4H^- , OH^- , CN^- , SO_3H^- , SH^-). В залежності від природи вуглеводневого радикала розрізняють аліфатичні й ароматичні діазосполуки. Ароматичні діазосполуки мають велике значення в синтезі барвників, лікарських препаратів, у фармацевтичному аналізі та ін.

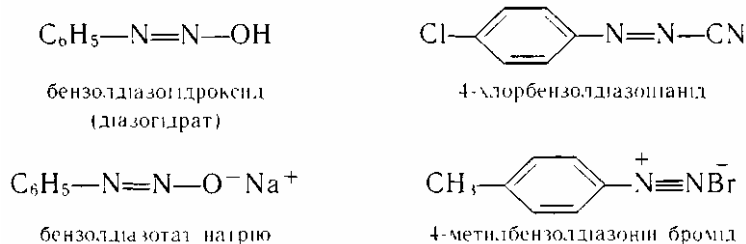
Ароматичні діазосполуки

Загальна формула ароматичних діазосполук ArN_2X . В залежності від природи кислотного залишку (аніона) зв'язок між ArN_2 та X може бути іонним або ковалентним. Якщо X — залишок сильної мінеральної кислоти (Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4H^-), то діазосполуки мають іонну будову і їх називають **солі діазонію** — $Ar-N=N^+X^-$. Якщо ж X — залишок слабкої мінеральної кислоти (OH^- , CN^- , SO_3H^- , SH^-), діазосполуки мають ковалентну будову — $Ar-N=N-OH$. Діазосполуки загальної формули $Ar-N=N-O^-M^+$, де M — метал, дістали назву **діазотати**. У розчині указані форми діазосполук, у залежності від pH середовища, можуть перетворюватись одне в одне:

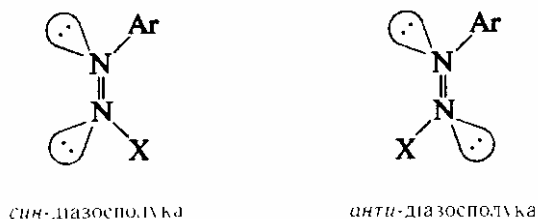


Номенклатура та ізомерія

Згідно з номенклатурними правилами ІЮПАК, назви ароматичних діазосполук утворюють шляхом додавання до назви вихідного вуглеводню суфікса — **діазо-**, а у випадку солей діазонію — суфікса **-діазоній-** з подальшим указанням аніона:



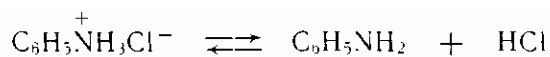
Ковалентно побудовані діазосполуки можуть існувати у вигляді двох геометричних ізомерів — *син-* (*цис-*) і *анти-* (*транс-*), з яких стійкішою є *анти-*форма:



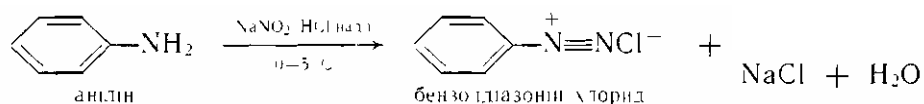
Солі арендіазонію

Способи добування

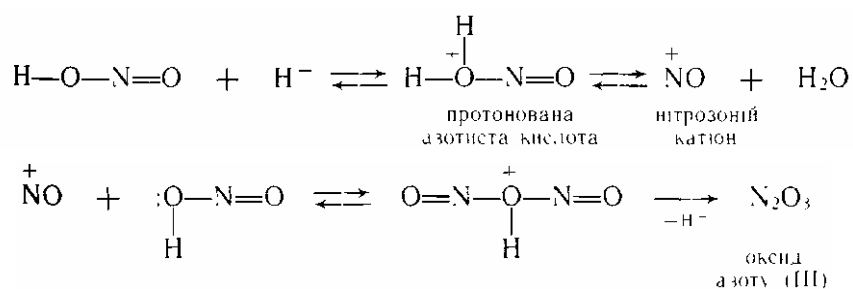
Реакція діазотування. Ця реакція була відкрита у 1858 р. німецьким хіміком П. Гриссом. Реакція діазотування оснований на взаємодії **первинних ароматичних амінів** з нітритною кислотою в середовищі сильної мінеральної кислоти, частіше хлоридної або сульфатної. Оскільки сама нітритна кислота дуже нестійка, на практиці звичайно ароматичний амін обробляють розчином солі нітритної кислоти (NaNO_2 , KNO_2) у присутності сильної мінеральної кислоти, причому на один моль аміну використовують це менше 2,5 моля мінеральної кислоти. Один моль мінеральної кислоти витрачається на добування нітритної кислоти, один на утворення солі діазонію, а надлишок кислоти необхідний для утворення кислого середовища. Мінеральна кислота бере також участь у розчиненні ароматичного аміну, однак у реакції діазотування вступає не сіль аміну, а вільний амін, який у невеликій кількості знаходиться у рівновазі з нею:



Реакція діазотування екзотермічна та оскільки солі діазонію при нагріванні легко розкладаються, діазотування проводять при температурі 0-5 °С:



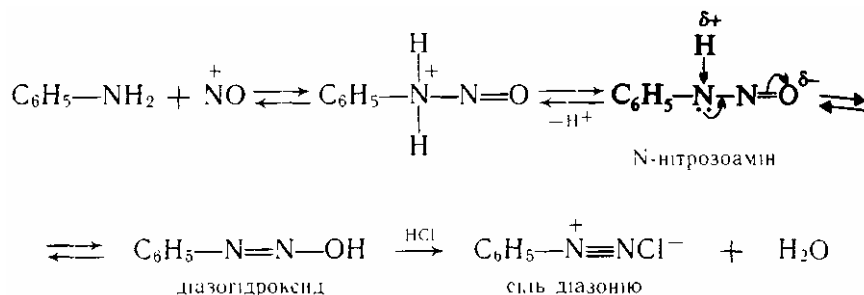
Механізм реакції. При взаємодії NaNO_2 з мінеральною кислотою утворюється нітритна кислота, котра в кислому середовищі утворює декілька діазотуючих агентів-протоновану нітритну кислоту $\text{H}-\overset{+}{\text{O}}(\text{H})-\text{N}=\text{O}$, нітрозоній-катион $\overset{-}{\text{N}}=\text{O}$ та нітроген (III) оксид N_2O_3 :



Найактивнішим серед них є нітрозоній-катион. Механізм реакції, у якій як

діазотуючий агент виступає нітрозоній-катіон, можна подати таким чином.

Спочатку нітрозоній-катіон атакує атом Нітрогену ароматичного аміну з утворенням N-нітрузоаміну, котрий у кислому середовищі легко переходить у свою таутомерну форму — діазогідроксид. Потім діазогідроксид у кислому середовищі перетворюється на сіль діазонію:



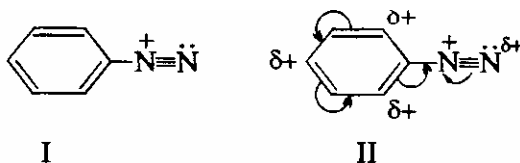
У результаті реакції добувають водні розчини солей діазонію, які безпосередньо використовують для дальших реакцій.

Фізичні властивості

Солі діазонію — безбарвні кристалічні речовини, легко розчинні у воді. Вони нестабільні, при нагріванні і механічних діях розкладаються з вибухом. Тому в реакціях звичайно використовують їх свіжоприготовані водні розчини.

Хімічні властивості солей діазонію

Реакційна здатність солей діазонію зумовлена наявністю в їх структурі діазокатіона. Обидва атоми Нітрогену знаходяться у стані *sp*-гібридизації. При цьому один з них містить позитивний заряд, а другий — має неподілену пару електронів (формула I). Позитивний заряд катіона делокалізований в основному між атомами Нітрогену та лише частково за рахунок π -електронної системи бензенового кільця (формула II) :



В результаті делокалізації кожний з атомів Нітрогену набуває часткового позитивного заряду, що можна зобразити за допомогою резонансних структур:



Реакції за участю солей діазонію можна умовно розділити на дві групи: реакції, які проходять з виділенням азоту; реакції, котрі ідуть без виділення азоту.

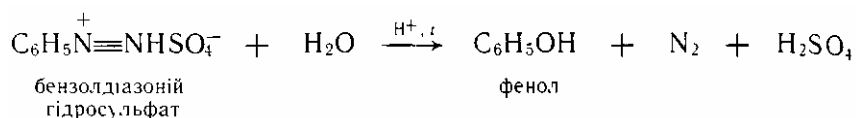
А. Реакції з виділенням азоту

Реакції солей діазонію з виділенням азоту супроводжуються розривом зв'язку C-N у діазокатіоні та заміщенням діазогрупи на інші атоми або групи атомів.

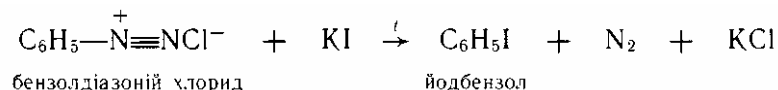
Реакції солей діазонію з виділенням азоту дозволяють ввести в ароматичне

ядро різні замісники, такі, як -OH, -F, -Cl, Br, -I, -CN, -NO₂, -OR та ін.

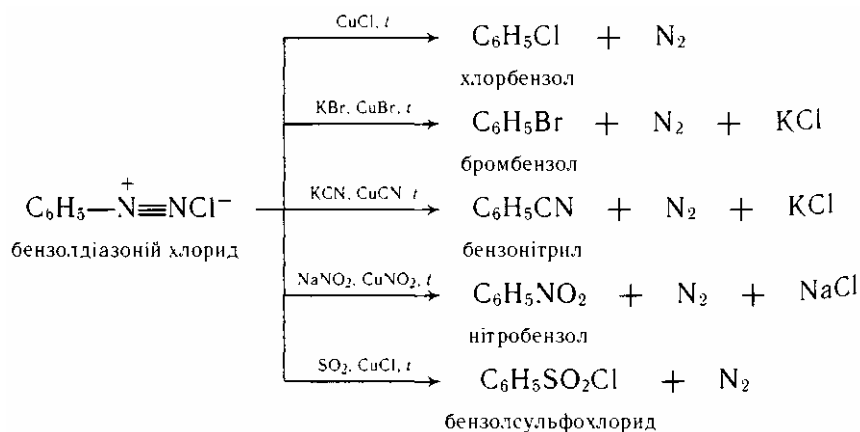
1) *Заміщення діазогрупи на гідроксильну групу:*



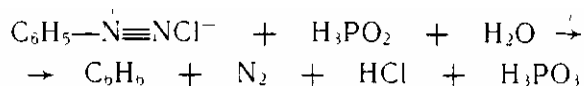
2) *Заміщення діазогрупи на атом Йоду:*



3) *Заміщення діазогрупи, що каталізується солями одновалентної міді (реакція Зандмейера).* При каталітичній дії солей одновалентної міді діазогрупа може бути заміщеною на атом Хлору, Броду, нітрогрупу, ціаногрупу, хлорсульфонільну групу -SO₂Cl та ін. Реакція названа на честь швейцарського хіміка Т. Зандмейера, котрий у 1884 р. з солей діазонію у присутності солей одновалентного Купруму добув хлоро- і бромобензи. Заміщення проходить за механізмом S_R:

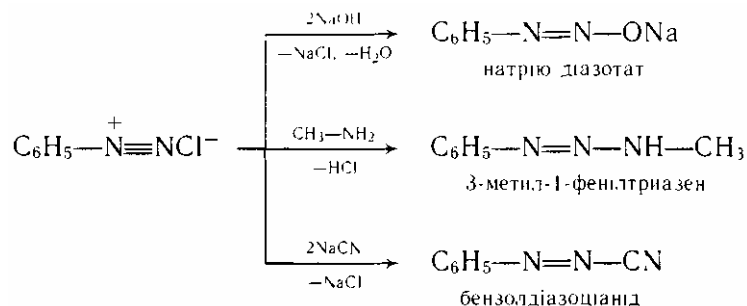


4) *Заміщення діазогрупи на атом Гідрогену.* При нагріванні солей діазонію з відновлюючими агентами, такими, як фосфорноватиста кислота H₃PO₂, формальдегід, спирти та ін., діазогрупа заміщується на атом Гідрогену:

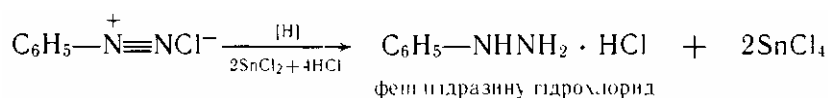


Б. Реакції без виділення азоту

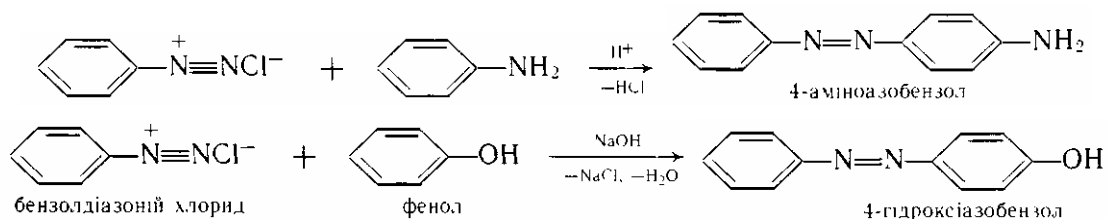
1) *Утворення діазопохідних.* Будучи електрофільними реагентами, солі діазонію вступають у реакції з різними нуклеофільними реагентами, утворюючи діазопохідні:



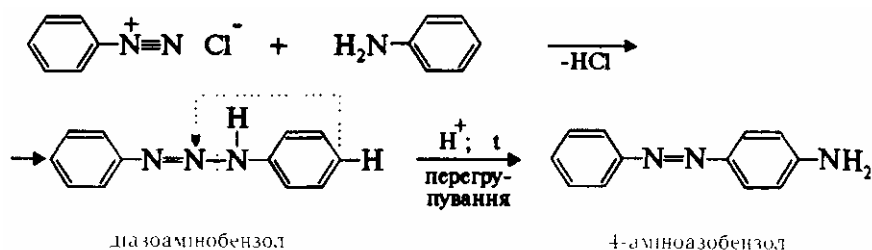
2) *Відновлення солей діазонію.* При відновленні солей діазонію за м'яких умов, наприклад, дією станум (II) хлориду у хлоридній кислоті або цинкового пилю в оцтовій кислоті, утворюються арилгідазини:



3) *Реакція азосполучення.* Солі діазонію реагують з фенолами у слабколужному середовищі та ароматичними амінами у слабкокислому середовищі, утворюючи азосполуки $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$. Ця реакція дістала назву реакції азосполучення:



У випадку первинних і вторинних ароматичних амінів поряд з атакою бензенового кільця діазокатіон конкурентне атакує атом Нітрогену аміногрупи. В результаті цієї атаки утворюються діазоаміносполуки (триазени), які при нагріванні у кислому середовищі піддаються перегрупуванню з утворенням азосполук:



Використовуючі у реакції азосполучення різні діазо- і азоскладові, можна добути велику кількість азосполук. З огляду на те що всі азосполуки є забарвленими речовинами, реакція азосполучення широко застосовується у фармацевтичному аналізі для підтвердження справжності лікарських препаратів, що містять у своєму складі первинну ароматичну аміногрупу.

АЗОСПОЛУКИ

Азосполуками називають органічні речовини, які містять у своєму складі

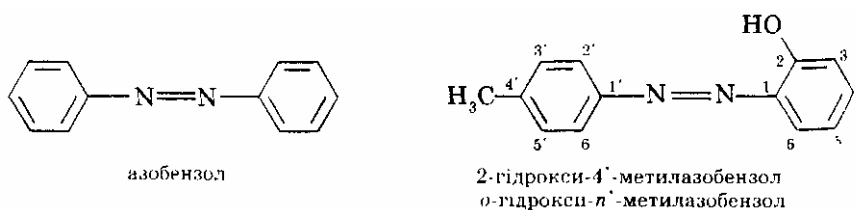
угруповання —N=N— (азогрупа), зв'язане з двома вуглеводневими радикалами.

В залежності від природи вуглеводневого радикала, розрізняють аліфатичні й ароматичні азосполуки.

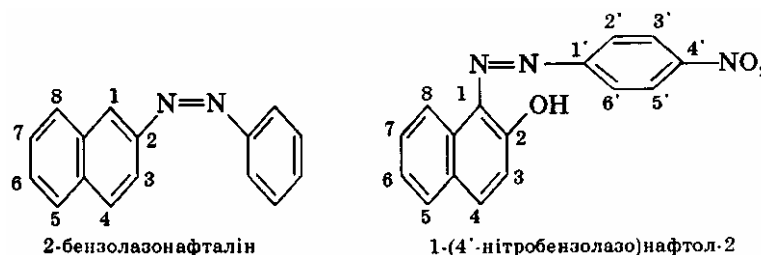
Ароматичні азосполуки

Ароматичні азосполуки мають загальну формулу $\text{Ar—N=N—Ar}'$.

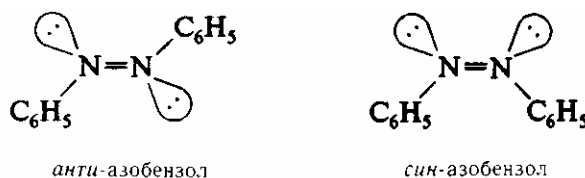
Назви азосполук з однаковими вуглеводневими радикалами складають з префікса **азо-** та назви вуглеводню. Положення замісників у вуглеводневих радикалах позначають цифрами або локантами *орто-*, *мета-* та *пара-*:



Азосполуки з різними вуглеводневими радикалами при азогрупі розглядають як похідні вуглеводню зі складнішою структурою, що містять як замісники ареназогрупу (Ar—N=N—):



Як і інші сполуки, що містять угруповання —N=N— , азосполуки існують у вигляді двох геометричних ізомерів — *син-* (*цис-*) і *анти-* (*транс-*). Так, азобензен (т. пл. 68°C) являє собою *анти-* ізомер. При опромінюванні його УФ-світлом він переходить у *син-* ізомер (т. пл. 71°C):



Син- ізомер нестабільний та швидко перетворюється на *анти-* ізомер.

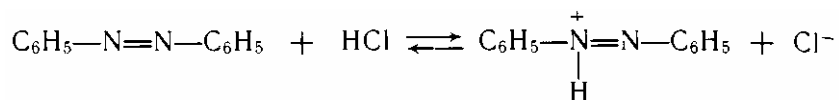
Способи добування

Реакція азосполучення. Це найважливіший спосіб добування азосполук, який широко використовується в промисловості.

Хімічні властивості

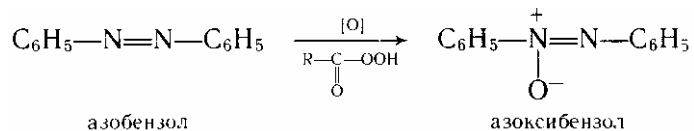
Реакційна здатність азосполук зумовлена наявністю в їх структурі азогрупи: —N=N— . За рахунок неподілених пар електронів на атомах Нітрогену азогрупи

азосполуки виявляють слабкі основні властивості. У присутності мінеральних кислот азогрупа протонується:

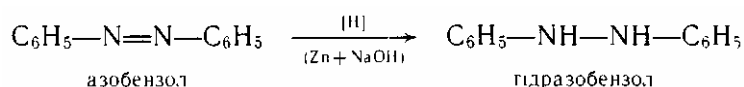


За участю азогрупи азосполуки вступають у реакції окиснення та відновлення.

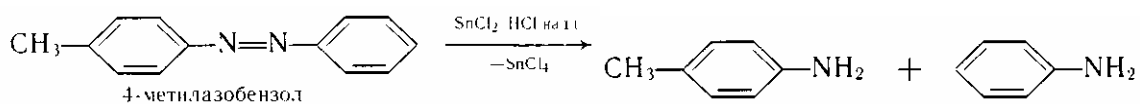
Під дією пероксикислот азосполуки окислюються з утворенням азоксисполук:



При відновленні азосполук за м'яких умов, наприклад, дією цинку в розчинах лугів, утворюються гідразосполуки:



Відновлення станом (II) хлоридом в середовищі хлоридної кислоти приводить до утворення ариламінів:




Основні положення теорії колірності. Азобарвники.

Теорія колірності розглядає залежність забарвлення органічних сполук від будови їх молекул.

Забарвлення будь-якої речовини зумовлене його здатністю поглинати електромагнітне випромінювання у видимій області спектра (400-760 нм). При цьому око людини сприймає предмет забарвленим у додатковий колір до того, який поглинається.

Поглинання речовиною світла у вузькому діапазоні довжин хвиль приводить до появи яскравих забарвлень, наприклад червоного, синього, зеленого та ін. Якщо речовина поглинає світло в широкому діапазоні видимої області, з'являються неясні забарвлення (коричневе, бордо, хакі та ін.). При поглинанні речовиною практично усієї видимої області спектра з'являється чорне або сіре забарвлення. Речовини, які не поглинають випромінювання у видимій області, є безколірними.

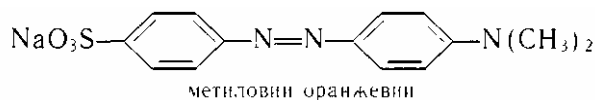
Структурні фрагменти молекули, поглинаючі випромінювання у видимій області, тобто ті, то є відповідальними за виникнення забарвлення, дістали назву **хромофори**. Основними хромофорами є: досить довга спряжена система кратних зв'язків, азогрупа $-\text{N}=\text{N}-$, хіноїдна група , нітрогрупа $-\text{NO}_2$,

нітрогрупа $-\text{NO}_2$,

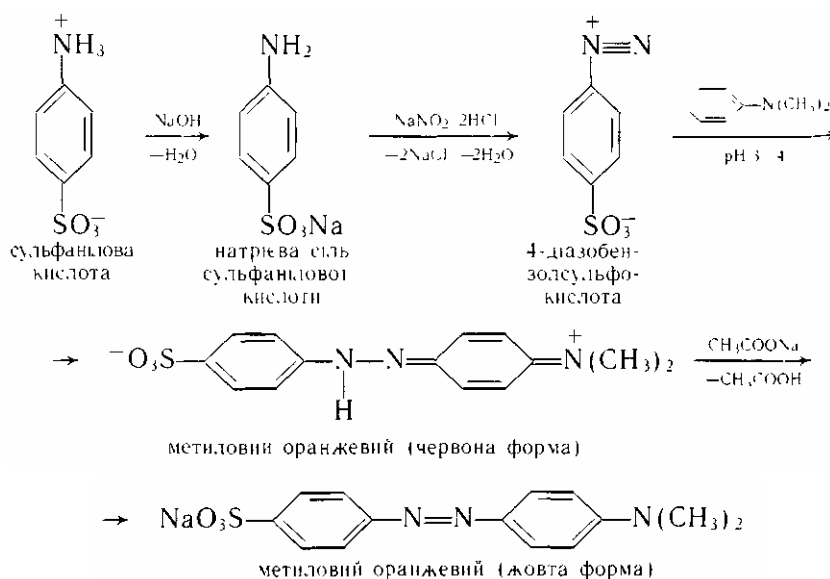
нітрозогрупа —N=O та ін.

Наявність у структурі молекули одного такого хромофора часто буває достатньою для появи забарвлення. Якщо молекула містить декілька хромофорів, включених в єдиний ланцюг спряження, то інтенсивність забарвлення збільшується. Проте щоб речовина стала барвником, у його структурі повинні бути наявними угруповання, котрі у разі відсутності хромофорів не здатні викликати забарвлення, але перебуваючи з ними в єдиній спряженій системі, посилюють забарвлення. Такі групи дістали назву **ауксохроми**. До них відносяться групи: —OH , —NH_2 , —NHR , —NR_2 , —OR , —SH та ін. Ауксохромні групи не тільки посилюють забарвлення барвника, але і сприяють його взаємодії з матеріалом, який фарбується, що підвищує стійкість забарвлення до дії миючих засобів.

За хімічною будовою розрізняють нітро-, нітросо-, азобарвники, трифенілметанові, антрахінонові, індигоїдні та ін. Найрозповсюдженішим класом барвників є азобарвники, їх застосовують для фарбування вовняних та штучних тканин, шкіри, паперу та ін. Забарвлення деяких азобарвників змінюється у залежності від рН середовища, що дозволяє використовувати їх як індикатори. Прикладом такого азобарвника є **метилловий оранжевий** (метилоранж, геліантин):



Метилоранж добувають азосполученням діазотованої сульфанілової кислоти з N, N-диметиланіліном:



В нейтральному та лужному середовищах метилоранж має жовте забарвлення, у кислому середовищі жовте забарвлення змінюється на червоне внаслідок утворення хіноїдної структури:

