

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

**Горічко М.В.**

## **АРОМАТИЧНІ АМІНИ ТА ДІАЗОСПОЛУКИ**

Навчальний посібник  
для студентів хімічного та біологічних факультетів

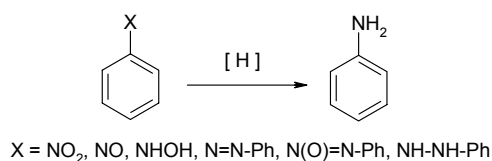
## ЗМІСТ

1. Ароматичні аміни - синтез та загальні властивості.	3
2. Ароматичні діазосполуки.	4
2.1. Діазотування первинних ароматичних амінів	4
- утворення діазосполук	4
- реагенти, механізм і умови діазотування	5
- будова та стабільність катіонів діазонію	11
2.2. Реакції солей діазонію з виділенням азоту	14
- термічний розклад та відновлення	14
- реакція Зандмеєра	15
2.3. Реакції солей діазонію зі збереженням азоту	16
- відновлення до арилгідразинів	16
- окиснення	17
- азосполучення, азобарвники	17
Рекомендоваа література	21

## 1. Синтез та загальні властивості ароматичних амінів

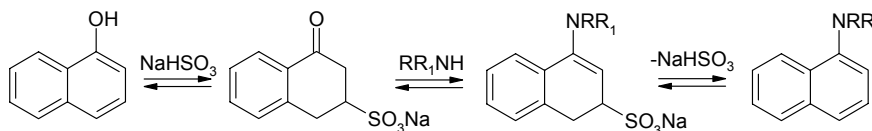
Найпростішим ароматичним аміном є феноламін  $C_6H_5-NH_2$ , історична назва - анілін. Вперше анілін був отриманий у 1826 р. з індиго (по іспанськи індиго називається *anil*), а у 1834 р. виділений Рунге з кам'яновугільної смоли. Метод отримання аніліну з індиго був покращений Ю.Ф. Фрітцше (1840 р.), який і дав аніліну його назву. Синтетично анілін був вперше отриманий Н.Н. Зініним у 1842 р. відновленням нітробензолу сульфідом амонію.

Анілін та інші ароматичні аміни можна отримати не тільки відновленням відповідних нітросполук, а також відновленням усіх похідних, що містять азот у вищих ступенях окиснення, а саме нітрито-, азо-, гідразо- та азокисполук,  $\beta$ -арилгідроксиламінів



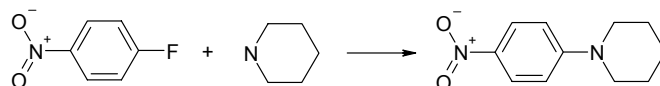
Проте найбільшу синтетичну цінність має пряме відновлення нітросполук.

Ароматичні аміни можна одержувати з відповідних нафтолів при нагріванні під тиском з аміаком і хлористим цинком а також сірчистоокислим амонієм (реакція Бухерера):



Особливо велике промислове значення ця реакція має для синтезу 2-амінонафталінсульфоокислот, оскільки їх виробництво сульфуванням  $\beta$ -нафтиламіну давно припинено через канцерогенність останнього.

Звичайно, коли ароматичний субстрат активований до нуклеофільної атаки, аміногрупу можна ввести при реакції з аміаком або з іншими амінуючими агентами:

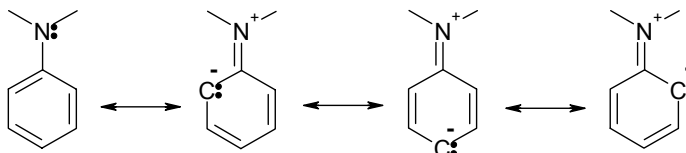


Ароматичні аміни (аніліни) – безбарвні високо киплячі рідини або тверді речовини зі своєрідним запахом. Нижчі ароматичні аміни дещо розчинні у

воді та самі її розчиняють. Аніліни набагато слабкіші основи, ніж аліфатичні аміни внаслідок спряження неподіленої електронної пари азоту з ароматичним кільцем. При заміні атомів водню в аміногрупі на алкільні залишки основність дещо зростає, а при заміні на арильні – різко падає, тому трифеніламін не здатен до солеутворення.

За хімічними властивостями аміногрупи ароматичні аміни в більшості випадків подібні до аліфатичних. Так, вони вступають у реакції алкілювання, ацилювання, утворюючи з альдегідами та кетонами азометини (основи Шиффа), реагують у спиртовому лузі з хлороформом, утворюючи ізонітрили та ін. Лише в деяких реакціях, особливо у реакції з азотистою кислотою, проявляються відмінності, характерні для анілінів.

Аміногрупа в ароматичних сполуках проявляє сильний позитивний мезомерний ефект, що обумовлює легке протікання реакцій електрофільного заміщення в ароматичному ядрі і спрямовує його в *орто*- і *пара*- положення.



## 2. Ароматичні діазосполуки

Діазосполуками називаються речовини загальної формули  $R-N=N-X$ , де **R**- органічний залишок, зв'язаний через атом вуглецю; другий залишок **X**- (органічний або неорганічний), зв'язаний з групою  $R-N_2$ - через невуглецевий атом. В цьому полягає їх відмінність від азосполук, де обидва органічні залишки зв'язані через атом вуглецю.

### 2.1. Діазотування первинних ароматичних амінів

#### Утворення діазосполук

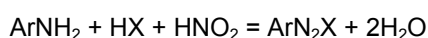
У всій галузі органічної хімії не існує реакції, на хід якої можна було б покластися з більшою впевненістю, ніж на утворення діазосполук при дії азотистої кислоти на первинний ароматичний амін. Безпомилковість та легкість, з якими може бути проведено діазотування, та висока реакційна здатність діазосполук вже понад 100 років обумовлюють постійно зростаючий інтерес хіміків та промисловців до цієї реакції.

У 1858 році Петер Грісс вперше отримав зразок діазотованої пікرامінової кислоти та встановив, що ця речовина відноситься до групи невідомих на той час сполук.

Це відкриття, так само як і всі інші, не є результатом звичайної випадковості. Раніше було відомо, як азотиста кислота взаємодіє з аміногрупою. Наприклад, амінобензойна кислота при дії теплої розчину азотистої кислоти може бути перетворена на оксибензойну кислоту. Грунтуючись на цьому спостереженні, Кольбе припустив, що пікرامінова кислота подібним чином перетворюється на оксипікرامінову кислоту. Грісс дещо змінив умови перебігу реакції, застосовуючи дію азотистої кислоти на холод, та отримав таким чином сполуку, яка не має жодних з очікуваних властивостей. Діючи азотистою кислотою за тих самих умов на інші аміни, він переконався, що реакція, яку він відкрив, має загальний характер.

За часів Грісса, всі зусилля хіміків-органіків були спрямовані на з'ясування природи радикалів та вплив, який на них справляють різноманітні замісники, і Грісс дав сполукам, які він відкрив, назву «діазо», оскільки вважав, що вони утворюються шляхом заміни двох водневих атомів, які входять до складу ароматичного радикалу, двома атомами азоту. Грісс дуже швидко розробив у загальних рисах хімію діазосполук, але його спосіб їх одержання був дуже громіздким, а уявлення про будову діазосполук виявилось невірним.

Основна реакція, в результаті якої утворюються діазосполуки, у її найпростішому вигляді може бути виражена наступним рівнянням:



де Ar - моно- або поліядерний ароматичний залишок, до складу якого можуть входити різні замісники, а HX є одноосновною кислотою.

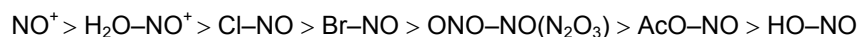
Різниця у властивостях різних амінів та цілі, для яких використовують продукти реакції, призвели до розробки ряду різних способів проведення реакції діазотування. Так, азотиста кислота може бути одержана з різних джерел, співвідношення кислоти та аміну може бути змінено, а сама реакція може проводитись у водному середовищі, чи в інших розчинниках, як у розчині, так і у суспензії. Однак, яким би чином не проводилася реакція діазотування, хід реакції може бути виражений наведеним вище рівнянням.

### **Реагенти, механізм і умови діазотування**

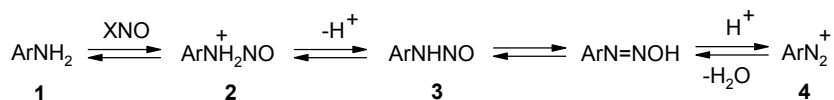
Реагенти і особливості механізму

Діазотування на першій стадії, як реакція N-нітרוування відбувається під дією тих самих реагентів, що й реакція C-нітרוування. Діазотування проводять дією нітриту натрію в присутності кислот, солей нітронію в концентрованих сильних кислотах, алкілнітритів в органічних розчинниках. Атакуючими частинками є катіони нітронію  $\text{NO}^+$ , нітрозацидію  $\text{H}_2\text{ONO}^+$  (гідратований іон нітронію), чи нейтральна молекула загальної формули

X-NO, де X - нуклеофугна група. За активністю ці діазотуючі (нітрозуючі) агенти розташовуються в ряд:

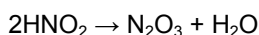


Електрофільна атака нітрозуючого агента по атому азота ариламину (1) призводить до утворення N-нітрузоамонієвого іона (2), який депротонується в N-нітрузоамін (3), що швидко перетворюється у діазонієвий катіон (4). Всі стадії цього ланцюга перетворень в загальному випадку оборотні:



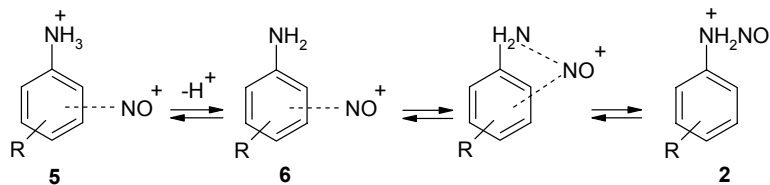
При дослідженні залежності константи швидкості реакції від кислотності середовища виявлено три головних інтервали, різниця в кінетиці між якими інтерпретована як зміна механізму в рамках цієї схеми.

У слабкокислих водних розчинах ( $3 > \text{pH} > 1$ ) з підвищенням кислотності реакція уповільнюється внаслідок зменшення концентрації непротонованого аміну, що піддається атаці нітрозуючого агента -  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Про це свідчить другий порядок реакції за азотистою кислотою, обумовлений утворенням  $\text{N}_2\text{O}_3$  на лімітуючій стадії:



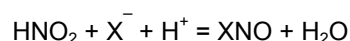
У більш кислих розчинах профіль швидкості реакції проходить через мінімум і далі швидкість із збільшенням кислотності (до  $\text{pH} \approx -3$ ) зростає пропорційно концентрації азотистої кислоти та аміну. Визначальною стадією є утворення нітрузоамонієвого катіону (2), а нітрозуючим агентом, скоріш за все є катіон нітрузоацидію.

При переході до сильнокислих середовищ профіль швидкості реакції проходить через максимум, а потім швидкість зі збільшенням кислотності різко зменшується. Нітрузоамонієвий катіон (2) швидко утворюється при атаці катіоном нітрузонію протонованої молекули аміну. На лімітуючій стадії відбувається відрив протону від катіону (2) слабкою основою, що присутня в середовищі. Вважають, що атака спрямовується по  $\pi$ -системі ариламонієвого іону з наступним синхронним перегрупованням двозарядного  $\pi$ -комплексу (5) у нітрузиламонієвий іон (2) з одночасним депротонуванням або, імовірно, спочатку йде депротонування двозарядного  $\pi$ -комплексу (5), а потім міграція групи  $\text{NO}^+$  від  $\pi$ -системи до атому аміногрупи в  $\pi$ -комплексі (6).



Підтвердженням того, що на визначальній стадії в сильноокислому середовищі відбувається перенос протону, є великий ізотопний ефект при діазотуванні аніліну в  $D_2SO_4-D_2O$  ( $k_H/k_D = 10$ ). Гетероароматичні аміни вступають в реакцію у формі, протонованій по гетероциклічному атому азоту, а не по аміногрупі. При діазотуванні 2-амінотіазолу в сірчаній кислоті ізотопний ефект менший ( $k_H/k_D = 5,8$ ), ніж для аніліну; внаслідок встановлення рівноваги між сіллю діазонію та вихідним 2-амінотіазолом діазотування не проходить до кінця (рівноважна концентрація солі діазонію  $89 \pm 3\%$  в 70%-ій  $H_2SO_4$  при початковій концентрації аміну 0,1 М).

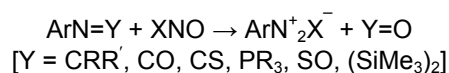
В присутності нуклеофільного аніону  $X^-$  утворюється нітрозуючий агент  $XNO$ , ефективність якого залежить не тільки від його електрофільності, але й від константи рівноваги у розчині:



Більша прискорююча дія аніону  $Br^-$  порівняно з  $Cl^-$  обумовлюється більшою константою рівноваги утворення нітрозилброміду (в 50 разів). Із збільшенням кислотності швидкість реакції підвищується, оскільки рівновага зсувається в бік нітрозуючого агента.

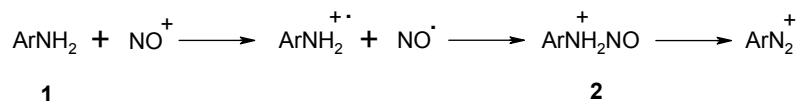
При діазотуванні в органічних розчинниках характер лімітуючої стадії залежить від умов і середовища. Самі алкілнітри в спиртах - слабкі нітрозуючі реагенти. У присутності  $HCl$  чи  $HBr$  нітрозуючою часткою виступає нітрозилгалогенід. При діазотуванні аніліну пропілнітридом та  $HCl$  у пропанолі лімітуючою стадією є утворення нітрозамонієвого катіону (2), при діазотуванні метилнітридом та  $HCl$  в метанолі - депротонування нітрозамонієвого іону, при діазотуванні в ацетонітрилі чи етилацетаті дією  $N_2O_4$  - генерація катіону нітрозонію.

В реакцію з діазотуючими реагентами для утворення солей арендіазонію можна вводити N-похідні ароматичних амінів: азометини, ізоціанати, ізотіоціанати, фосфазени, N-сульфініламіни, N-триметилсиліламіни:



Наприклад, взаємодією N,N-біс(триметилсиліл)аніліну з NOCl чи NO<sup>+</sup>BF<sub>4</sub> у CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> при кімнатній температурі синтезовано відповідні солі бензолдіазонію з виходом 96-98%.

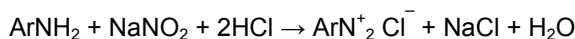
З позиції концепції про роль одноелектронного переносу у реакціях електрофільного заміщення зроблено припущення про ймовірність утворення N-нітрозамонієвих катіонів (2) шляхом одноелектронного окиснення ариламіну (1) у катіон-радикал з наступною рекомбінацією катіон-радикалу з молекулою оксиду азоту:



Показано, що перхлорати катіон-радикалів 4-диалкіламіноанілінів здатні при дії надлишку NO в органічних розчинниках переходити у відповідні солі діазонію.

#### Умови діазотування

У препаративних цілях реакцію діазотування частіше за все проводять, поступово приливаючи розчин нітриту натрію до розчину або суспензії ариламіну у водній HCl при охолодженні до 0-10 °C:

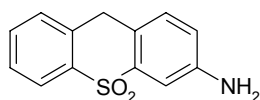


Для інтенсифікації діазотування у безперервних та пульсаційних технологічних процесах температуру підвищують до 25-35 °C, що дозволяє при оптимізації режиму завершити процес діазотування за 5-10 хвилин. Якщо амін не розчиняється у реакційному середовищі, треба його подрібнити ще до початку процесу.

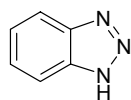
При діазотуванні аміноссульфо кислоти, її лужний розчин, що містить NaNO<sub>2</sub>, повільно приливають до розчину мінеральної кислоти при охолодженні. Наявність надлишку азотистої кислоти при діазотуванні контролюють радоксометрично чи за допомогою хімічного індикатору [йодокрохмальний папір, аміноссульфон (7)]. Після завершення процесу діазотування невеликий надлишок азотистої кислоти видаляють додаванням сульфамінової кислоти або сечовини. Мінеральну кислоту беруть у кількості, що перевищує теоретичну, для того щоб до кінця реакції значення рН становило 0,5-1,5. При недостатній кислотності проходять побічні реакції азосполучення між сіллю діазонію та непрореагувавшим аміном з утворенням діазоаміно- та аміноазосполук. У випадку утворення високоактивної солі діазонію (наприклад, солі *o*- чи *p*-нітробензолдіазонію) та високій активності вихідного аміну як азоскладової (1- та 2-амінонафталіни, *m*-фенілендіамін) особливо необхідні постійний



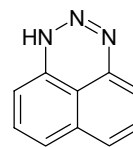
надлишок  $\text{HNO}_2$  та постійна підвищена кислотність. У цих випадках бажано швидко приливати весь розчин  $\text{NaNO}_2$ , а при діазотуванні *m*-фенілендіаміну розчин його гідрохлориду приливають до розчину  $\text{NaNO}_2$  та  $\text{HCl}$ .



7



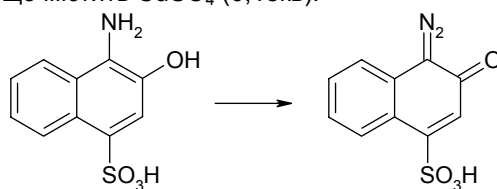
8



9

Діазотування *орто*- та *перу*-діамінів призводить до внутрішньомолекулярного N-азосполучення з перетворенням *o*-фенілендіаміну у бензотриазол (8), а 1,8-діамінонафталіну в триазин (9). Бісдіазосполуку з *o*-фенілендіаміну вдалося одержати додаванням розчину діаміну в оцтовій кислоті до розчину гідросульфату нітрозонію.

Сполуки, що легко окислюються (*o*- та *p*-амінофеноли) діазотують не у протонних мінеральних кислотах, а в присутності солей міді, цинку та заліза. Наприклад, сульфокислоту (10) одержують з виходом 94–95%, суспензію 4-аміно-3-гідроксинафталін-1-сульфокислоти вносять до розчину  $\text{NaNO}_2$ , що містить  $\text{CuSO}_4$  (0,1екв).



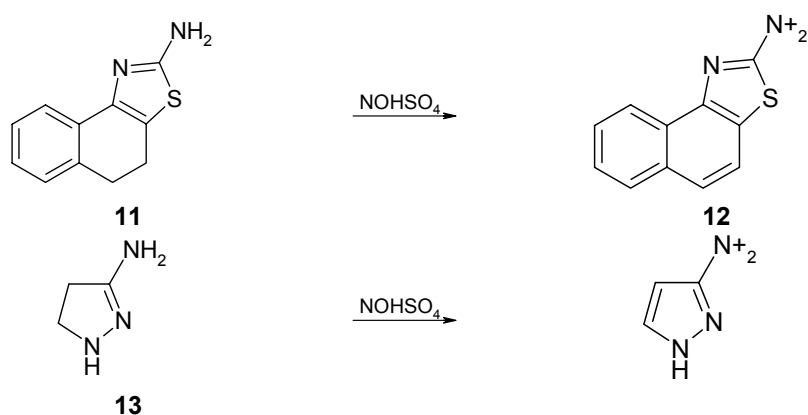
10

Слабоосновні ароматичні та гетероциклічні аміни діазотують в концентрованій сірчаній кислоті, та сумішах сірчаної та оцтової, сірчаної та фосфорної кислот. В цих умовах одержують солі діазонію з *o*- та *p*-нітроанілінів, які містять у молекулі інші електроніоакцепторні замісники, з аміноантрахінонів, а також з гетероциклічних амінів, що широко застосовуються як діазоскладові та синтони.

Зазвичай розчин аміну у сірчаній, оцтовій або фосфорній кислоті приливають до розчину гідросульфату нітрозонію у сірчаній кислоті, а якщо розчин аміну дуже в'язкий, то до нього та до гідросульфату нітрозонію у сірчаній кислоті додають оцтову чи фосфорну кислоту. Діазотування у суміші сірчаної та оцтової кислот дозволяє отримати солі діазонію з хорошими виходами, в тих випадках, коли ці солі розкладаються у сірчаній кислоті. Так, при діазотуванні 2,4-динітро-6-хлор-, 4-нітро-2,6-дихлор- та 4-нітро-6-хлор-2-ціаноанілінів у сірчаній кислоті дією  $\text{NOHSO}_4$  при  $25^\circ\text{C}$  з наступним азосполученням виходи азосполук складають 87–

98%, тоді як у випадку 4-нітро-2-ціаноанілінів – лише 50%, проте в суміші сірчаної та оцтової кислот виходи навіть в останньому випадку складають 90–92%. У суміші сірчаної та фосфорної кислот процес діазотування відбувається набагато швидше, ніж у сірчаній кислоті або її суміші з оцтовою. В суміші з фосфорною кислотою можливий процес діазотування при низьких температурах, чому в сумішах з оцтовою кислотою заважає порівняно висока температура замерзання. Запропоновано проводити реакцію діазотування у поліфосфорній кислоті, в яку вносять  $\text{NaNO}_2$ , нагрівають до утворення солі нітронію, а потім додають слабоосновний амін і діазотують при температурі 40–70°C. Відомий також процес діазотування в концентрованій азотній кислоті, який проте, не здобув практичного використання.

Гідросульфат нітронію може виступати як дегідруючий агент, тому в деяких випадках можливе суміщення стадій дегідроароматизації та діазотування. Так, 2-аміно-4,5-дигідронафто[1,2-d]тіазол (11), що одержують з тетралону та тіосечовини, під дією  $\text{NOHSO}_4$  (2,2 моль) в концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при 0°C переходить у сіль нафтотіазолдіазонію (12) з виходом приблизно 80%. 3-Аміно-2-піразолін (13) при обробці  $\text{NOHSO}_4$  в суміші  $\text{H}_2\text{SO}_4$  та  $\text{H}_3\text{PO}_4$  при 40–50°C перетворюється на сіль піразолдіазонію з виходом 75%.

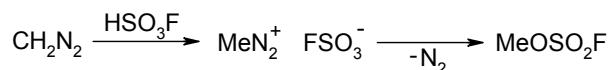


Діазотування ариламінів в органічних розчинниках проводять зазвичай алкілнітридами в присутності мінеральної кислоти. Даний метод застосовують для отримання солей діазонію в кристалічному вигляді, осаджуючи їх після діазотування додаванням неполярного розчинника, наприклад, після діазотування в етанолі чи діоксані додаванням діетилового ефіру. При діазотуванні ариламінів *трет*-бутилнітридом у  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в присутності ефірату  $\text{BF}_3$  отримують після фільтрування та промивання пентаном сухі тетрафторборати діазонію з виходом 93–100%. Розчин солі діазонію, який приготували діазотуванням аніліну чи його

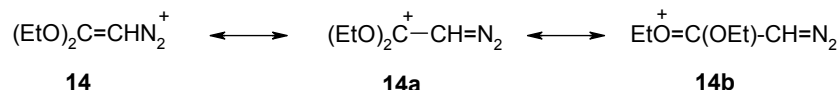
похідного нітритом натрію у гліколі в присутності  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при  $30^\circ\text{C}$ , використовують для азосполучення, а розчин, що приготували діазотуванням в системі поліетиленгліколь –  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , в присутності  $\text{HCl}$  – для реакції Зандмеєра. Розроблено метод діазотування та азосполучення в одну технологічну стадію для одержання азопігментів дією алкілнітриту в середовищі неполярних апротонних розчинників (трихлоретан, ксилол, хлорбензол і т.п.) у присутності карбонової кислоти з  $\text{pKa} < 3$ . Так, в суспензії 3-аміно-4-хлорбензойної та 3-гідроксинафтоїної-2 кислот у ксилолі додають трихлороцтову кислоту (0,15екв), а потім ізопентилнітрит при  $45^\circ\text{C}$ , після відгонки частини розчинника отримують азосполуку з виходом 95%.

### Будова та стабільність катіонів діазонію

Вступати в реакції діазотування можуть як ароматичні, так і неароматичні первинні аміни, проте неароматичні солі діазонію, як правило, нестабільні. Катіони алкілдіазонію після утворення швидко елімінують молекулу азоту і генерують карбокатион. Зафіксувати аліфатичні катіони діазонію вдається фізичними методами в спеціальних умовах, наприклад, фторсульфат метандіазонію – методом ЯМР у системі  $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SO}_2\text{ClF}$  при  $-120^\circ\text{C}$ . З підвищенням температури до  $-80^\circ\text{C}$  кількісно виділяється азот та утворюється метилфторсульфонат:

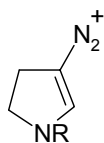


У кристалічному стані виділені лише деякі солі алкендіазонію, стабілізовані електронодонорними замісниками в  $\beta$ -положенні та протиіоном ( $\text{SbCl}_6^-$ ). Вони термічно більш стійкі, але дуже чутливі до слідів води та інших нуклеофілів, які атакують  $\beta$ -атом вуглецю. Гексахлорантимонат 2,2-діетоксиетендіазонію (14) вільно обмінює етоксигрупу під дією нуклеофілів, але не вступає у реакцію азосполучення. Реакційна здатність та дані динамічного ЯМР, що свідчать про низький порядок зв'язку атомів  $\text{C}_\alpha - \text{C}_\beta$ , вказують, що будова катіону відповідає не діазонієвій структурі (14), а резонансним карбенієвій (14a) та оксонієвій (14b) структурам.



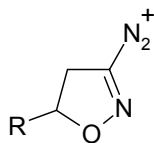
Єдиним прикладом неароматичних солей діазонію, які можна порівняти за стабільністю та властивостями до ароматичних, є солі циклічних катіонів азометиндіазонію – 2-піразоліндіазонію-3 (15) та його

аналогів (16), (17). Ці сполуки утворюються при діазотуванні відповідних амінів нітритом натрію у водних розчинах кислот у звичайних умовах та сполучаються з ариламинами та з нафтолами у водному середовищі, даючи при цьому з високими виходами азосполуки. Стійкість діазонієвих катіонів зменшується в такій послідовності: (15) > (16) > (17)



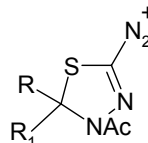
**15**

R = Ar, Acyl, PhSO<sub>2</sub>



**16**

R = Alk, Ar

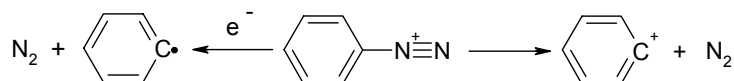


**17**

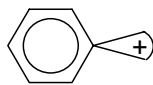
R=R<sub>1</sub>=Me;  
R=H, R<sub>1</sub>=Ph

Головною причиною стабільності солей арендіазонію порівняно з солями алкандіазонію є утруднення розриву зв'язку C-N<sub>2</sub><sup>+</sup> з утворенням арильних карбокатионів, які значно менш стабільні ніж алкільні карбокатиони. Спряження в катіонах арендіазонію, всупереч поширеній думці, відіграє роль додаткового, а не основного стабілізуючого фактору.

Втрата молекули азоту сіллю діазонію може призвести до утворення арил-катиону за рахунок гетеролітичного розриву зв'язку C-N, чи до утворення арил-радикалу, якщо в середовищі присутній відновник:



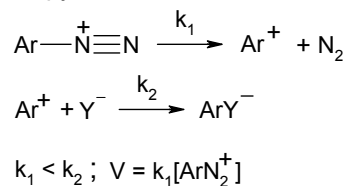
Стабільність арил-катиону дуже мала, як за рахунок великої електронегативності атому вуглецю, що знаходиться у стані sp<sup>2</sup>-гібридизації, так і за рахунок неможливої делокалізації позитивного заряду по ароматичному кільцю. Вільна орбіталь ортогональна π-орбіталям ароматичного ядра і не може з ними взаємодіяти:



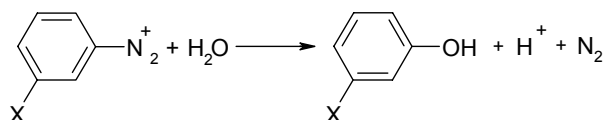
Рушійною силою розкладу солей діазонію є утворення молекули азоту, що має дуже велику стабільність, і процес є термодинамічно дуже вигідним.

Реакції розкладу іонів діазонію мають всі характерні риси S<sub>N</sub>1-процесів: розклад проходить як реакція першого порядку, швидкість реакції не залежить від присутніх в реакційній системі нуклеофілів, хоч вони і беруть

участь у стадії утворення кінцевого продукту. Все це досить гарно узгоджується зі звичайною кінетикою  $S_N1$  – реакції, коли швидкість визначається стадією дисоціації по звязку C-X, а взаємодія з нуклеофілом здійснюється на швидкій другій стадії.



Електронодонорні замісники, які збільшують електронну густину в ароматичному ядрі, повинні стабілізувати утворений катіон і збільшити швидкість реакції, а електроноакцепторні – зменшити. В цілому цей висновок підтверджується для *meta*-заміщених сполук експериментальними даними (таб.1):



Таблиця 1.

Відносні швидкості розкладу *meta*-заміщених солей діазонію.

X	ОН	ОСН <sub>3</sub>	СН <sub>3</sub>	Н	СООН	СІ	NO <sub>2</sub>
$k_{\text{відн}}$	12	4,6	4,6	1	0,55	0,042	0,00093

Слід відмітити, що замісники, які знаходяться у *пара*-положенні і проявляють +*M*-ефект, уповільнюють реакцію. Як вже вище зазначалося, вільна орбіталь арильного катіону не здатна взаємодіяти з  $\pi$ -системою ароматичного ядра, тому стабілізація катіону за рахунок +*M*-ефекту замісника неможлива. В той же час у вихідному стані замісник, що проявляє +*M*-ефект, знаходиться у спряженні з діазогрупою, що має великий -*M*-ефект (таб.2):



Це приводить до стабілізації вихідного стану і до зменшення швидкості реакції розкладу *пара*-заміщених солей діазонію:

Таблиця 2.  
Відносні швидкості розкладу пара-заміщених солей діазонію.

X	ОН	OCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	COOH	Cl	NO <sub>2</sub>
k <sub>відн</sub>	0,0013	0,00015	0,12	1	0,12	0,0019	0,0042

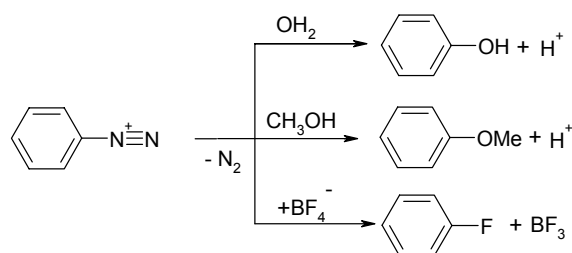
Можна припустити, що за S<sub>N</sub>1-механізмом проходить сольволиз арилтрифлатів, однак швидкість реакції дуже мала. В цілому реакції S<sub>N</sub>1-заміщення в ароматичному ряду дуже рідкісні.

## 2.2. Реакції солей діазонію з виділенням азоту

Загалом реакції солей діазонію зручно поділяти на такі, де зв'язок ароматичного кільця з атомами азоту розривається, і на всі інші – де він зберігається.

### Термічний розклад та відновлення

При нагріванні або опроміненні УФ-світлом ароматичні діазосполуки втрачають азот. У водних середовищах утворений феніл-катион реагує головним чином з водою, утворюючи фенол. Якщо нагрівати розчини, що містять хлорид-, чи бромід-іони, то як побічні продукти у невеликій кількості утворюються і галогенпохідні. Аніон фтору добре вводиться тільки через тетрафторборат діазонію нагріванням у середовищі інертного розчинника (реакція Шимана). В усіх цих випадках реакція відбувається через утворення Ph<sup>+</sup>:



При кип'ятінні солей діазонію зі спиртами поряд з утворенням алкіларилових етерів спостерігається також конкурентна реакція – відновлення солей діазонію до вуглеводнів. В таких розчинниках, як циклічні етери (діоксан, тетрагідрофуран та інші), а також у диметилформаміді ця реакція стає головною (відновлення за Меєрвейом).

При цьому в результаті радикального ланцюгового процесу на арильний залишок переноситься водень.

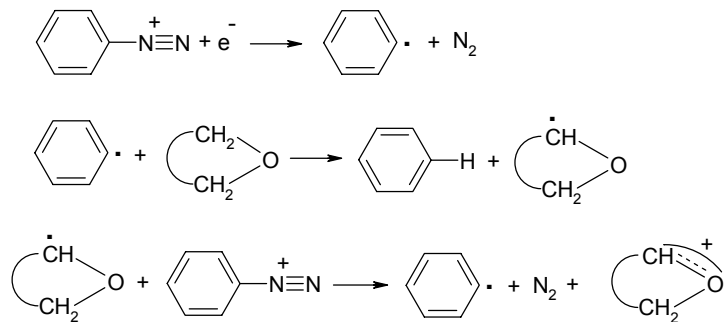


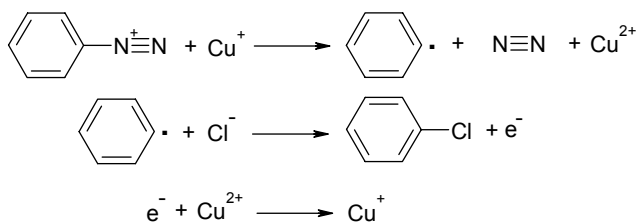
Схема відновлення солей діазонію до вуглеводнів.

Для відновлення солей діазонію до відповідних вуглеводнів також можна застосовувати лужний розчин станиїту натрію.

Виходи фенолів при кип'ятінні солей діазонію досить низькі. Цим шляхом феноли одержують тоді, коли інші шляхи не придатні.

### Реакція Зандмеєра

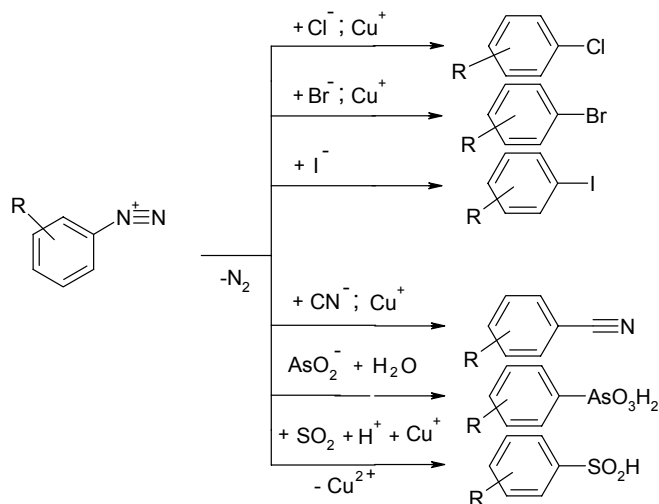
У тих випадках, коли замісник (наприклад, хлор) не може бути введений в ароматичне ядро замість діазогрупи при термічній обробці (кип'ятіння розчину), часто вдається провести цю реакцію при додаванні міді у вигляді порошку або солей міді (I) (реакція Зандмеєра):



При цьому побічними продуктами є похідні дифенілу, що вказує на радикальний характер реакції<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Діарили є продуктами реакції, коли солі діазонію дією лугу переводять у діазоангідриди (Ar-N=N)<sub>2</sub>O; останні екстрагують ароматичними розчинниками, в яких вони розкладаються. Утворений арильний радикал вступає в реакцію з розчинником (одержання діарилів арилюванням по Гомбергу-Бахману).

Іон міді виступає в ролі переносчика електронів. У зв'язку з цим стає зрозумілим, чому при введенні легко окислюваних або обернено окислюваних замісників каталізатор Зандмеєра є зайвим. Так, наприклад, з йодид-іоном, який певною мірою є каталізатором процесу, в якому сам бере участь. Те ж саме можна сказати про арсенітну групу, при введенні якої відбувається окиснення без зворотньої реакції відновлення, так що утворюється ариларсонова кислота. Приведені нижче схеми ілюструють деякі можливості реакції заміщення:



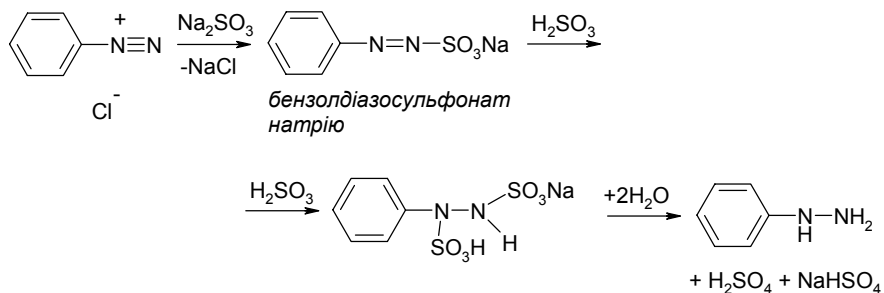
### 2.3. Реакції солей діазонію зі збереженням азоту

#### Відновлення до арилгідразинів

Окрім розглянутого вище відновлення солей діазонію до вуглеводнів, їх можна відновлювати також зі збереженням азоту в молекулі. При такому відновленні водень приєднується по подвійному зв'язку  $N=N$  утворюючи арилгідразини. Як відновник використовують  $SO_2$ , цинк в оцтовій кислоті або дихлорид олова у соляній кислоті. Вибір відновника і умов проведення цієї реакції є дуже важливим, оскільки сам арилгідразин дуже легко відновлюється до аніліну. Синтез анілінів з солей діазонію, зрозуміло, не має практичної цінності.

Фенілгідразини є важливими реагентами для ідентифікації альдегідів, кетонів, цукрів, застосовуються також у синтезі індолів за Фішером. У промисловості їх використовують у великих кількостях для виробництва похідних піразолону, що є лікарськими препаратами або компонентами виробництва барвників.



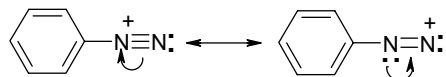


### Окиснення

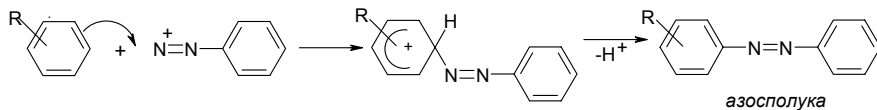
Окисненням лужних розчинів діазотатів можна отримати солі нітроамінів  $\text{Ar-NH-NO}_2$ . Мінеральними кислотами ці сполуки ізомеризуються з утворенням суміші *орто*- і *пара*-нітроанілінів.

### Азосполучення, азобарвники

Іони діазонію мають електрофільні властивості (понижену електронну густину) у кінцевого атому азоту, як це видно зі схеми:



Тому вони здатні атакувати ароматичні сполуки по типу електрофільного заміщення (азосполучення). Ця реакція аналогічна типовим електрофільним реакціям заміщення в ароматичному ряду – нітруванню, сульфуванню, галогенуванню і т.п.



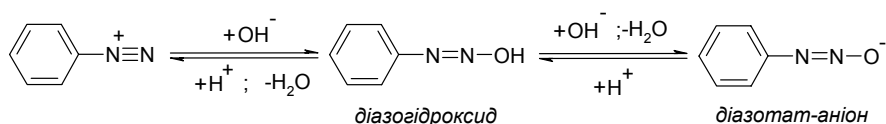
Внаслідок значної делокалізації позитивного заряду іони діазонію не відносяться до числа сильних електрофільних реагентів, і тому вони можуть вступати в реакції лише з реакційноздатними ароматичними сполуками. У зв'язку з цим в реакцію азосполучення найчастіше вступають ароматичні аміни та феноли (сильний +M-ефект аміногрупи та атома кисню в іоні феноляту, який і вступає в реакцію). Лише в окремих випадках

реакція іде також з етерами фенолів чи поліфенолів або з поліалкільованими бензолами.

Оскільки електрофільність іонів діазонію незначна, вони реагують регіоселективно, так що утворюється майже виключно продукт *пара*-заміщення і лише невелика кількість *орто*-ізомеру. *-I*- та *-M*- замінники в іоні діазонію підвищують його реакційну здатність до взаємодії з ароматичними сполуками, а групи з *+I*- та *+M*-ефектами знижують її.

Наприклад, катіон фенолдіазонію здатний реагувати з триметилним етером флуроглуцину, а *п*-нітрофенілдіазонію може вступати в реакцію азосполучення вже з диметилним етером резорцину. Солі 2,4-динітрофенілдіазонію легко сполучаються з анізолом, а 2,4,6-тринітрофенілдіазонію реагують навіть з мезитиленом.

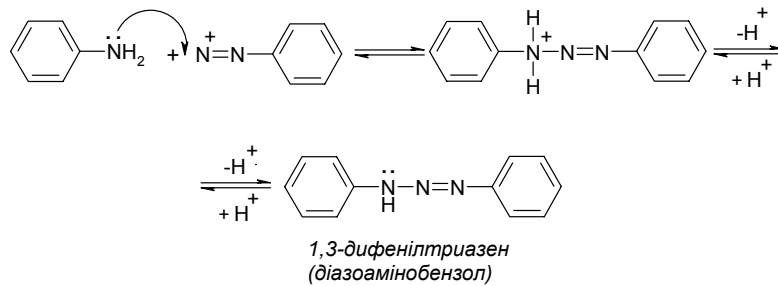
Кожна реакція сполучення відбувається при своєму оптимальному значенні рН. У сильнокислому середовищі реакція, як правило, не проходить навіть з ароматичними амінами та фенолами. Концентрація вільного аміну в цих умовах за рахунок утворення солі сильно знижена. Так само концентрація іона фенолята в кислому розчині дуже мала, оскільки дисоціація фенолу зведена до мінімуму. У лужному середовищі здатність аміна вступати в реакції електрофільного заміщення проявляється повною мірою, а у фенола ця здатність сильно підвищується за рахунок утворення фенолята, але концентрація іону діазонію дуже мала, оскільки в лужному середовищі утворюється не здатний до азосполучення діазотат-аніон:



Діазотати у протилежність солям діазонію є стабільними сполуками. При підкисленні розчину діазотату можна, в результаті оберненої реакції, одержати діазосполуку. Діазотати і діазогідроксиди можуть існувати у двох формах – *син*- (нормальній) та *анти*- (ізо).

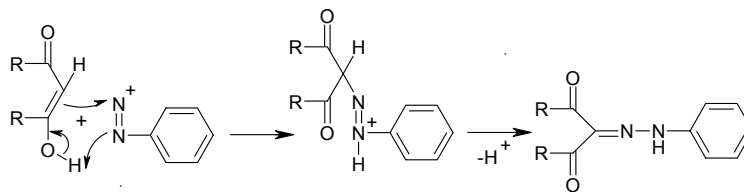
Таким чином, найбільш сприятливими умовами для азосполучення з амінами є слабкі кислоти, а з фенолами - слаболужне середовище.

З первинними чи вторинними амінами солі діазонію сполучуються в нейтральному або в дуже слабкокислому середовищі, переважно за атомом азоту аміногрупи, який є центром найбільшої електронної густини. При цьому утворюються 1,3-дизамещені триазени. Триазен (осад коричневого кольору) утворюється, наприклад, у випадку діазотування аніліну при нестачі кислоти:



Проте, ця реакція обернена; зокрема обернений процес спостерігається вже при такій кислотності розчину, яка не заважає азосполученню. Тому в розчині з відповідним рН можна ізомеризувати триазен в аміноазосполуку.

Солі арилдіазонію здатні до сполучення також з реакційно здатними метиленовими групами, які є в ефірах, анілідах, нітрилах β-оксокарбовоних кислот, β-дикетонах та енамінах. При цьому утворюються арилгідрозони:



У випадку СН-кислот з третинним атомом вуглецю в реакційному центрі утворені азосполуки розщеплюються з дезацилюванням або з виділенням вуглекислоти (реакція Яппа-Клінгемана).

Азосполучення знайшло застосування у широкомасштабному виробництві азобарвників, що складають приблизно половину всіх синтетичних барвників, які виробляються промисловістю.

При взаємодії солей діазонію, отриманих з різних ароматичних амінів (заміщених анілінів, нафтіламінів та інших сполук) з різноманітними азокомпонентами (анілінами, фенолами, нафтіламінами, нафтолами, піразолонами, їх сульфокислотами та іншими похідними) отримано дуже велику кількість азобарвників, причому в якості того чи іншого компоненту реакції все частіше використовують гетероциклічні сполуки. Аніонні азобарвники завдяки присутності однієї чи декількох сульфогруп розчинні у воді у вигляді солей. Аніонні азобарвники в залежності від їх відношення до забалюваних матеріалів поділяються на два типи: *кислотні азобарвники* використовують для фарбування матеріалів з основними групами (вовни, шовку, поліамідних волокон і шкір); *прямі (субстантивні)*

*азобарвники* використовують для фарбування непротравлених волокон клітковини (бавовни, льону, регенованої целюлози і паперу). *Катіонні (основні) азобарвники* набувають все більшого значення при фарбуванні поліакрилонітрильного та іншого волокна.

Малорозчинні у воді *дисперсні азобарвники* використовують для фарбування гідрофобних волокон (поліефірного, триацетилцелюлозного, а також поліакрилонітрильних та поліамідних). Такі барвники адсорбуються волокнами з водних суспензій. Нерозчинні у воді і так звані "барвники, що проявляються", які утворюються при азосполученні компонентів безпосередньо на волокнах. Велике значення мають барвники ряду нафтолу AS, що отримують з ариламідів 3-гідроксинафтоїної кислоти та інших ароматичних гідроксикарбонових кислот, гідроксильна група в яких знаходиться по сусідству з карбоксильною. У фарбуванні текстильних матеріалів та пластмас важливу роль відіграють також металовмісні комплексоутворюючі азобарвники. *Азопігменти* (нерозчинні порошкоподібні кристалічні барвники), як правило, – це комплекси металів або нерозчинні солі.

Світлочутливі солі діазонію використовуються також для запису інформації. У звичайній діазотипії, наприклад, вони знаходяться разом з фенольними компонентами у молекулярно-дисперсному стані в світлочутливому шарі. Цей шар має кислу реакцію, тому сполучення спочатку не відбувається. Після освітлення зображення проявляють, наприклад, обробляючи парами аміаку; при цьому рН підвищується, та сіль діазонію, що не розклалася, може вступати в реакцію сполучення. Базуючись на цьому принципі, можна виготовити матеріали для копіювання, що мають дуже високу роздільну здатність (наприклад, діазомікрофільми).

## РЕКОМЕНДОВАНА ЛІТЕРАТУРА

- М.В. Горелик, Л.С. Ефрос* Основы хими и технологии ароматических соединений. – М.: "Химия", 1992. – 640 с.
- Х. Беккер, Г. Домешке, Э. Фангхель* Органикум. Пер. с нем. В 2-х т. – М.: "Мир", 1992.
- Общая органическая химия/Под ред. Д. Бартона, У.Д. Оллиса: Пер с англ. В 12 т. – М.: "Химия", 1981-1988.