

Л.В.Власова В.А.Севадкина

Г
ДИАЗОТИРОВАНИЕ
И РЕАКЦИИ
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Саратовский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. Н.Г.Чернышевского

Л.В.Власова, В.А.Седавкина

ДИАЗОТИРОВАНИЕ И РЕАКЦИИ ДИАВОССЕДИНЕНИЯ

Учебно-методическое пособие

Для студентов дневного и вечернего отделений
химического факультета

Издательство Саратовского университета

1988

Предназначен для самостоятельной работы студентов дневного и вечернего отделений химического факультета при подготовке к отчету и выполнению практических работ по теме "Дiazотирование".

В пособии даны современные представления о механизме и условиях реакции diaзотирования, строении diaзосоединений, их реакционной способности. Приведены типовые методики синтезов, используемых в практикуме по органической химии. Специальный раздел посвящен технике безопасности при работе по данной теме.

Рекомендовано к изданию кафедрой органической химии СГУ,
канд. хим. наук Е.Г. Кулашиной

В 1705000000 - 17 173 - 89
176(02) - 88

© Издательство
Саратовского
университета,
1988

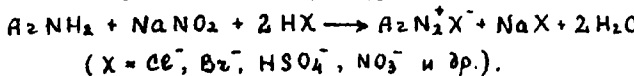
ISBN 5 - 292 - 00489 - 8

Важной реакцией первичных ароматических аминов является взаимодействие их с азотной кислотой в сильно кислых средах, так называемая реакция диазотирования. Реакция открыта в 1858 году Петером Грисом. Образующиеся в результате неё соли диазония имеют общую формулу $AzN_2^+X^-$, где X^- любой из анионов: Cl^- , Br^- , NO_3^- , HSO_4^- , BF_4^- и другие. Соли диазония имеют высокую реакционную способность и широко используются для перехода к другим классам ароматических соединений.

I. УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ

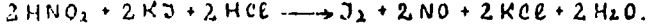
Реакция диазотирования заключается в обработке нитритом натрия раствора ароматического амина в избытке минеральной кислоты при температуре 0° , $+5^\circ$.

Реакция протекает по общему уравнению:

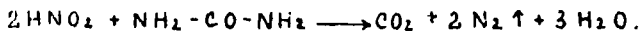


Несмотря на различие в строении аминов, реакция имеет ряд общих закономерностей, поэтому, чтобы диазотирование протекало нормально (без осложнений), необходимо соблюдать определённые условия, а именно: амин и нитрит натрия берутся в эквимолекулярных соотношениях, минеральная кислота — в значительном избытке (от 2,5 — 3 молей до 5 — 7 молей на 1 моль амина, в зависимости от его основности).

Реакция диазотирования протекает количественно, поэтому нитрит натрия следует дозировать как можно точнее, так как избыток азотистой кислоты приводит к возникновению неустойчивых форм диазосоединений. Присутствие азотистой кислоты обычно определяет йодкрахмальную бумагой, которая при нормальном течении реакции окрашивается в серо-синий цвет, так как происходит окисление иона йода азотистой кислотой:



Появление интенсивно окрашенного пятна на йодкрахмальной бумаге говорит об избытке азотистой кислоты, который можно разрушить добавлением мочевины:



Следует помнить, что реакция диазотирования протекает во времени, поэтому окончательный контроль йодкрахмальной бумагой необходимо проводить спустя 5 - 10 мин после прибавления всего количества нитрита натрия.

Диазотирование проводится при низкой температуре (0, +5°), так как это реакция экзотермическая, а при повышенной температуре большинство солей диазония разлагается. При понижении температуры увеличивается растворимость азотистой кислоты и обеспечивается большая устойчивость образующихся солей диазония. Необходимая температура достигается охлаждением реакционной смеси снегом или льдом, в некоторых случаях рекомендуется для лучшего охлаждения добавлять лёд непосредственно в реакционную смесь.

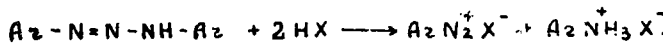
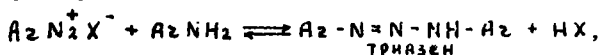
Во время всей реакции диазотирования необходимо тщательное перемешивание, чтобы устранить возникновение местных перегревов, так как это может привести к разрушению образующейся диазосоединений.

Прозрачность раствора, отсутствие пены (выделение азота) и бурых паров окислов азота - внешние признаки правильно проведенной реакции диазотирования.

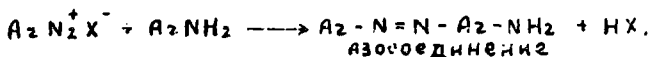
Особое значение в процессе диазотирования имеет кислотность среды. Диазотируемые ароматические амины мало растворимы в воде. В присутствии минеральной кислоты они дают соли $\text{A}_2\text{NH}_3^+\text{X}^-$, растворимость которых достаточно высокая. В водных растворах образующиеся соли подвергаются гидролизу с выделением свободного амина. Таким образом, в кислых водных растворах ($\text{pH} < 2$) возникает равновесие между солью ароматического амина и свободным амином, который и вступает в реакцию диазотирования. В работах Уингольда показано, что диазотирование - реакция третьего порядка, константа скорости которой пропорциональна произведению концентрации свободного амина, азотистой кислоты и ионов водорода:

$$V = k_3 [\text{A}_2\text{NH}_3^+] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot [\text{H}^+].$$

Если кислотность среды уменьшается (pH > 2), появляется возможность для нежелательных побочных реакций. Образовавшееся диазосоединение может вступить во взаимодействие с ещё непрореагировавшим исходным амином с образованием диазоаминосоединения (триазена), которое при прибавлении минеральной кислоты снова распадается:



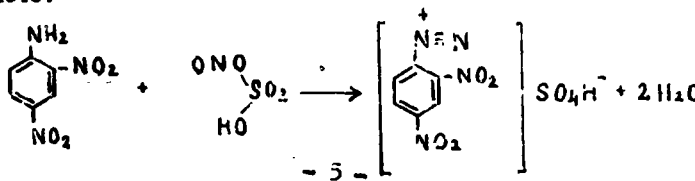
Второй побочной реакцией может быть необратимый процесс азосочетания диазосоединения со свободным амином:



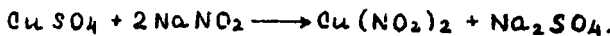
Высокая кислотность среды необходима также для выделения азотистой кислоты из её соли и перевода её в определённую форму диазотирующего агента, активность которого повышается с увеличением кислотности среды. Наконец, избыток минеральной кислоты необходим для стабилизации соли диазония, предотвращая её разложение, сопровождающееся вторичными реакциями.

Протекание реакции существенно зависит от строения исходных аминов.

Реакция диазотирования – электрофильный процесс, в котором ароматический амин выполняет роль субстрата, а диазотирующий агент – электрофила, поэтому основность ароматического амина, зависящая от его строения, влияет на условия реакции диазотирования. Ароматические амины, имеющие в кольце заместители второго рода в орто- или параположениях, диазотируются труднее по сравнению с анилином, так как их основность значительно понижена. В этом случае диазотирование проводят в концентрированной серной кислоте с избытком – 5–7 молей. Так диазотируют, например, орто- и паранитроанилины. В случае полинитроанилинов реакцию проводят в концентрированной серной кислоте с использованием нитрозилсерной кислоты в качестве диазотирующего агента. Нитрозилсерную кислоту получают растворением нитрита натрия в концентрированной серной кислоте:

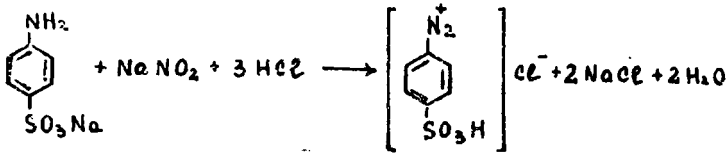
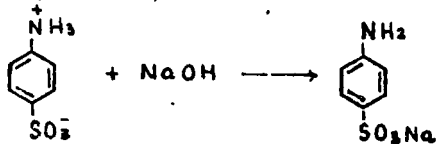


Иногда проводят диазотирование нитровилсерной кислотой в смеси с ледяной уксусной кислотой (амин добавляется в растворе пиридина или хинолина). Так диазотируется 2, 4, 6 - паранитроанилин (пикрамид), парааминобензальдегид и парафенилендиамин. Легко окисляющиеся амины, например, орто- и парааминофенолы и аминонафтолы, диазотируются в среде органических кислот - уксусной, щавелевой, взятых в 8-9 - кратном избытке. Иногда их диазотирование ведут в отсутствии минеральных кислот с добавлением солей тяжёлых металлов (Cu , Zn , Fe), ионы которых предохраняют амины от окислительного действия азотистой кислоты:



В случае диазотирования аминов с большим молекулярным весом (например, бензидина NH_2 --- NH_2 или различных замещённых нафтиламинов) также и пользуют соли меди.

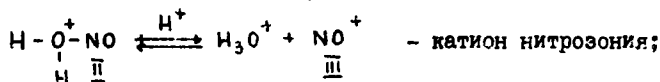
Приведённые примеры относятся к "прямому" диазотированию, которое неприменимо к аминокислотам, находящимся в кислых средах в виде малорастворимых внутренних солей. В подобных случаях применяют так называемый "обратный" или "косвенный" метод. Например, диазотирование сульфаниловой кислоты (парааминобензолсульфокислоты) проводят следующим образом: навеску кислоты растворяют в воде при $50^\circ - 100^\circ$, содержащей эквимолярное количество карбоната натрия или щёлочи, то есть переводят в растворимую натриевую соль. Полученный раствор охлаждают до 5° , смешивают с нитритом натрия (эквимолярное количество) и выливают смесь в заранее приготовленную минеральную кислоту (2,5 - 3 - кратный избыток):



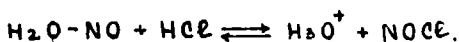
Азотистая кислота, выделяемая в процессе диазотирования из её соли при взаимодействии с минеральной кислотой, не является самостоятельным диазотирующим агентом. Положительный заряд на азоте компенсируется положительным М-эффектом гидроксильной группы

$\text{HO}^{\ominus} \leftarrow \overset{\oplus}{\text{N}} = \text{O}$, поэтому азотистая кислота – слабый электрофильный агент. Многочисленными исследованиями К.К.Ингольда, Е.Д.Хьюза и других было показано, что каталитическое действие минеральных кислот заключается в переводе азотистой кислоты в одну из активных диазотирующих форм:

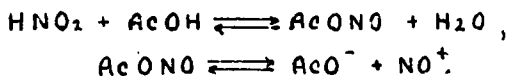
$\text{HNO}_2 (\text{I}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\oplus}{\text{O}}}-\text{NO} (\text{II})$ – нитроацидий-ион или "сопряжённая" азотистая кислота;



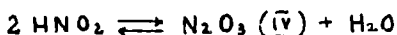
В солянокислой среде образуется нитрозилхлорид:



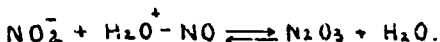
В избытке органических кислот образуются нитрозилациллы, при распаде которых также возникает катион нитрозония:



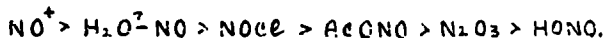
Наконец, в слабокислых растворах диазотирующим агентом является малоактивный триоксид азота, который образуется или из азотистой кислоты:



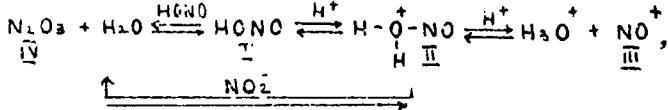
или при взаимодействии нитроацидия с нитрит-ионом:



Диазотирующие частицы по Ингольду располагаются в порядке уменьшения электрофильной активности следующим образом:

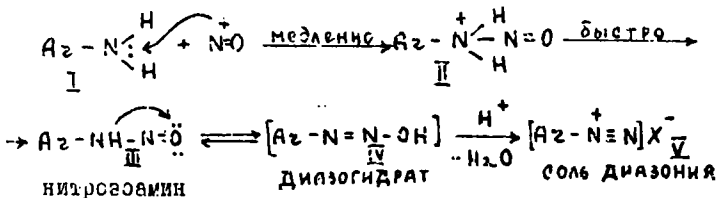


Переходы одних форм диазотирующих частиц в другие представлены следующей схемой:



- где I - азотистая кислота - HONO,
 II - нитроацидий-ион - H₂O⁺-NO,
 III - катион нитрозония - NO⁺,
 IV - триоксид азота - N₂O₃.

Схема реакции диазотирования, в которой наиболее медленной стадией, определяющей скорость всего процесса, является атака возникшей диазотирующей частицей неподелённой электронной пары атома азота ароматического амина (I), может быть представлена следующим образом:



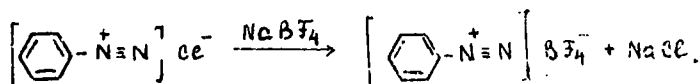
Нитрозоамин (III) возникает как обязательная промежуточная форма при воздействии на ароматический амин любой диазотирующей частицы. В кислой среде он перегруппировывается в неустойчивый диазогидрат (IV), который, принимая протон, отделяет воду и переходит в катион диазония, образующий с анионом используемой минеральной кислоты соль диазония (V).

3. СТРОЕНИЕ ДИАЗСОЕДИНЕНИЙ

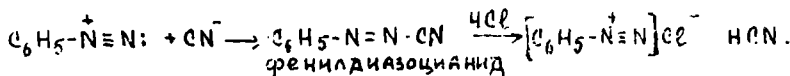
Соли арилдазония являются ионно построенными соединениями, сходными с четвертичными аммонийными солями. Их водные растворы - электролиты.

Растворы [Ar-N≡N]⁺X⁻ диазониевых солей сильных кислот нейтральны, что свидетельствует о том, что это соли сильных оснований.

Арилдиазонийхлориды, сульфаты и нитраты — ионно неустойчивые соединения и при нагревании ларываются. Соли с комплексными ионами менее растворимы в воде и более устойчивы. Тетрафторборат фенил диазония можно хранить в твердом виде в течение нескольких месяцев:



Диазониевые соли слабых кислот обычно превращаются в соединения с ковалентными связями, из которых диазониевая, ионно построенная соль может быть регенерирована:



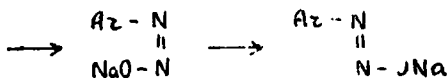
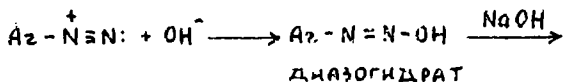
Арилдиазоцианиды образуют 2 стереоизомера:



Ковалентно построенными являются и арилдиазоацетаты:

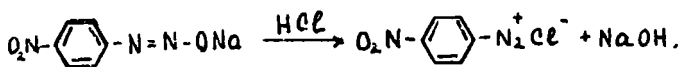


При взаимодействии солей диазония со щелочами образуются диазогидраты, являющиеся диазоксидами, способными замещать атом водорода гидроксильной группы на металл, а также соли диазогидратов, так называемые диазотаты. Последние также могут существовать в виде стереоизомеров. Син-диазотат легко переходит в более устойчивый анти-диазотат. Стереоразнообразные формы одного и того же диазотата не были выделены:



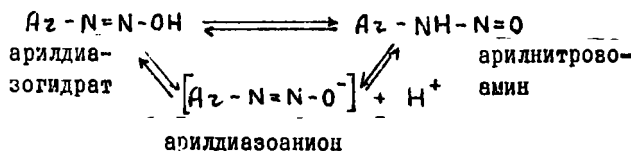
ДИАЗОТАТЫ

Транс-форма диазота вполне устойчива. Так, натриевая соль транс-п-нитрофенилдиазокиолоты используется в промышленном масштабе, а также в качестве удобного сырья для получения соли п-нитрофенилдиазония, в которую она превращается при действии кислоты:



Исследованием строения солей диазония, диазогидратов и диазотатов занимались В.Бломстранд, А.Ганч, Е.Мюллер, Е.Бамбергер, Б.А.Порай-Кошиц, О.А.Реутов и другие.

Диазогидраты легко подвергаются прототропным превращениям:



Система: диазогидрат - нитрозоамин очень подвижна. Поэтому чрезвычайно трудно, а в ряде случаев и невозможно, выделить и сохранить эти изомеры отдельно. Арилдиазоанион является общим ионом диазогидрата и нитрозоамин.

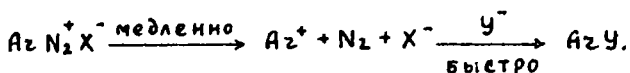
Изучая электропроводность растворов солей диазония при действии на них растворов щелочей и растворов диазотатов при подкислении, Ганч пришёл к выводу, что в кислом растворе равновесие благоприятствует образованию солей диазония. В щелочном растворе устойчив анион-диазотат, в нейтральном растворе образуется неустойчивая диазокислота (диазогидрат), находящаяся в таутомерном равновесии с нитрозоамином.

Ганч впервые выдвинул тезис о возможности геометрической изомерии у диазоцианидов и диазотатов и, несмотря на многочисленные возражения выдвигавшиеся против этого тезиса, отстаивал свои представления до конца жизни и которые в настоящее время общепризнаны.

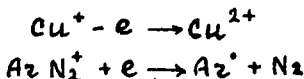
Высокая реакционная способность солей диазония широко используется для перехода к другим классам ароматических соединений. Многочисленные реакции солей диазония можно разделить на два типа: с выделением азота и без выделения азота.

4. I. Реакции диазосоединений с выделением азота

Соли диазония — единственный легкодоступный тип ароматических соединений, которые вступают в реакцию нуклеофильного замещения по ядру в мягких условиях:



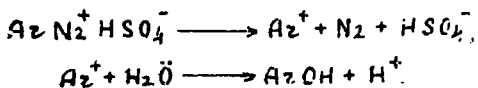
Как видно из приведённой схемы, в данном случае происходит гетеролитический распад соли диазония. Однако гораздо чаще наблюдается радикальная реакция замещения диазогруппы, которой соответствует гомолитический распад соли диазония, происходящий в присутствии восстановительно-окислительного катализатора:



Механизм реакции зависит от аниона соли диазония и растворителя. Радикальным реакциям (гомолизу) способствуют анионы слабых кислот и неполярные растворители (в них гомолизу подвергаются даже хлориды). Растворители с высокой диэлектрической постоянной способствуют гетеролитическому распаду солей диазония. Во многих реакциях замещения диазогруппы механизм ещё точно не установлен.

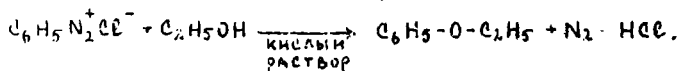
Важными в препаративном отношении реакциями замены диазогруппы, идущими по гетеролитическому механизму, являются следующие:

I. Замена диазогруппы на гидроксил (получение фенолов) осуществляется простым кипячением разбавленных водных растворов сернокислых солей диазония:



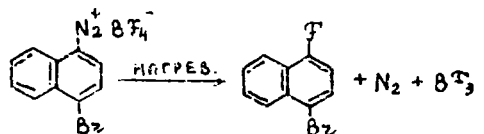
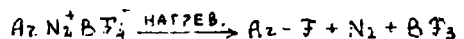
Фенолы образуются с хорошими выходами. Этот метод используется, когда хотят получить фенолы, свободные от изомеров, или когда другие пути непригодны (например, наличие легкоарзуемых заместителей в бензольном ядре).

2. Замена диазогруппы на алкоксил - получение простых эфиров фенолов - происходит при нагревании со спиртами (метилловый, этиловый):

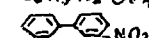


Наряду с образованием алкоксилпроизводных наблюдается также и конкурирующая реакция - замена диазогруппы на водород (о чём будет сказано дальше).

3. Замена диазогруппы на фтор (реакция Шимана) осуществляется разложением при нагревании сухих тетрафторборатов диазония:



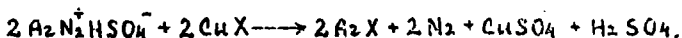
Исходные тетрафторбораты диазония выделяют добавлением борной и фтористоводородной кислот или борфтористоводородной кислоты к солям диазония, полученным обычным способом.

Подтверждение гетеролитического механизма этой реакции дано в работах школы Несмеянова. При разложении $C_6H_5N_2^+BF_4^-$ в нитробензоле образуется метанитродифенил , что связано с образованием именно электрофильной частицы $C_6H_5^+$, которая и атакует молекулу нитробензола, согласно правилам ориентации, в мета-положение.

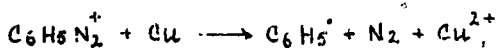
Все остальные реакции с выделением азота имеют радикальный характер (точно или предположительно установленный).

1. Замена диазогруппы на хлор, бром или циан происходит по методу Зандмейера. Реакция осуществляется в присутствии катализатора - солей одновалентной меди CuX с соответствующим

анионом (Cl^- , Br^- и CN^-):

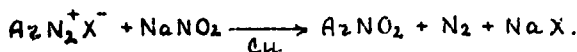


В этих реакциях имеет место последовательно проходящие процессы окисления-восстановления в результате одноэлектронного перехода, где медь выступает сначала как восстанавливающий, а затем - как окисляющий агент:



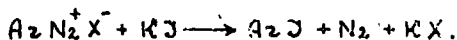
Побочное образование дифенила ($2 C_6 H_5^{\cdot} \longrightarrow C_6 H_5 - C_6 H_5$) говорит о радикальном характере этих реакций.

2. Замена диазогруппы на нитрогруппу происходит при действии нитрита натрия на соли диазония в присутствии порошкообразной меди (вариант метода Зандмейера - реакция Гаттермана):

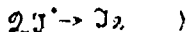


Порошкообразная медь на своей поверхности всегда имеет небольшое количество ионов одновалентной меди, поэтому её поведение, как катализатора, аналогично вышеуказанному.

3. Замена диазогруппы на йод осуществляется обработкой раствора соли диазония йодистым калием с последующим нагреванием смеси:

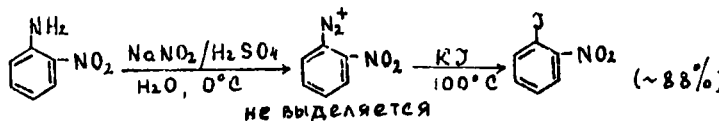
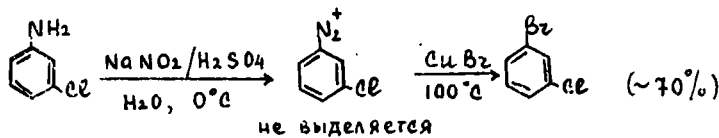


Присутствие катализатора Зандмейера в этом случае излишне, так как анион йода сам вызывает разложение соли диазония, выполняя окислительно-восстановительные функции, что подтверждается образованием заметных количества свободного йода ($I^- + e \rightarrow \cdot I$).

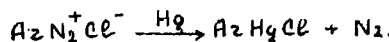


Препаративное значение приведённых вариантов реакции Зандмейера очень велико, так как они позволяют ввести в ароматическое ядро такие заместители, которые невозможно ввести прямым

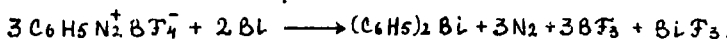
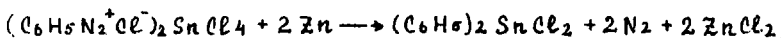
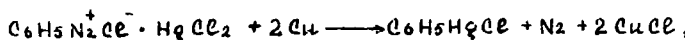
замещением (например, J), и в такие положения, куда иные путями они не могут быть введены из-за ориентирующего влияния уже имеющихся заместителей:



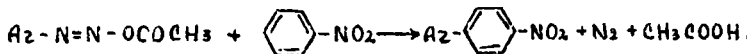
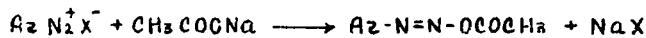
4. Замена диазогруппы на металлы происходит при разложении солей диазония в неполярных растворителях в присутствии металлов Hg, Sn, Sb (реакция Уотерса):



Подобные же металлоорганические соединения могут быть получены по методу Несмеянова восстановлением металлом (Cu, Zn, Bi, J) двойных диазониевых солей с галогенидом металла или диазониевой соли с анионом BF₄⁻:

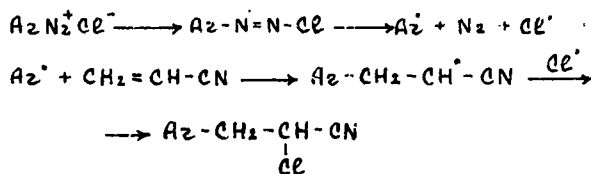


5. При действии солей диазония (в присутствии ацетата натрия) на ароматические соединения, не способные к азосочетанию, ароматический радикал соли диазония гомолитически атакует ароматическое ядро второго реагента, замещая в нём водород. Так образуются производные дифенила (реакция Гомберга):



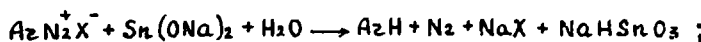
Как видно из схемы, в присутствии ацетата натрия образуется диазосоединение с ковалентносвязанной ацетогруппой, которое и вступает далее в реакцию. В продуктах реакции преобладает пара-замещение, но присутствуют и орто- и мета-замещённые дифенилы.

6. Разложение солей диазония в присутствии непр-дельных соединений с активированной двойной связью (акрилонитрил, α , β -непредельные кислоты, кетоны) приводит к их арилированию (реакция Меервейна):

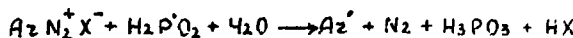
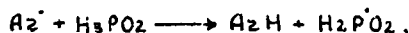
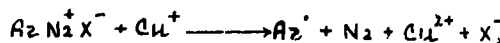


7. Замена диазогруппы на водород осуществляется многими восстановителями. В этих целях используются:

а) станиит натрия:

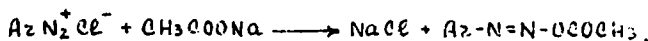
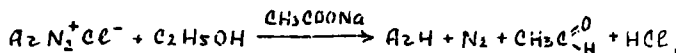


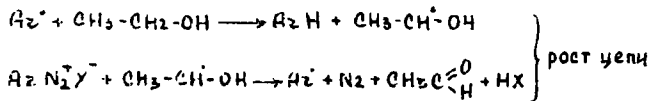
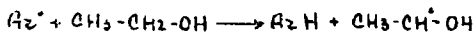
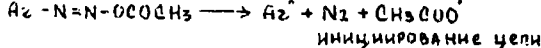
б) фосфорноватистая кислота (в этом случае реакция сильно ускоряется медью):



и так далее;

в) кипячение со спиртом. Паряду с указанной выше реакцией образования алкилароматических эфиров (гетеролитический процесс) имеет место замещение диазогруппы на водород (гомолитический процесс). В присутствии ацетата натрия эта реакция становится основной:



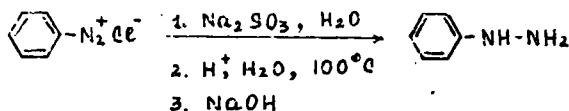


и так далее.

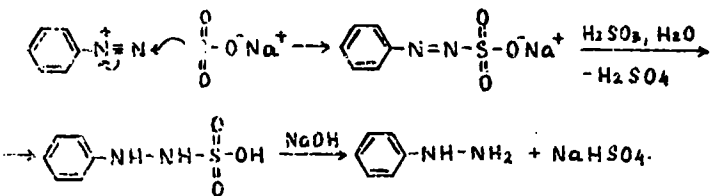
1.2. Реакции без выделения азота

4.2.1. Реакция восстановления

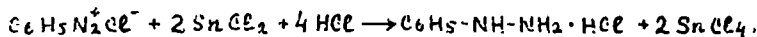
При взаимодействии солей диазония с сильными восстановителями, такими как соли сернистой кислоты или хлорида олова (II), а также при электролизе, происходит количественное восстановление их до гидразинов:



По-видимому, данная реакция идёт через образование N-сульфо-кислоты, которая при щелочном гидролизе образует гидразин:

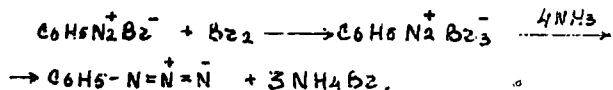


Восстановление хлоридом олова (II) идёт в присутствии соляной кислоты при низкой температуре (реакция Мейера):



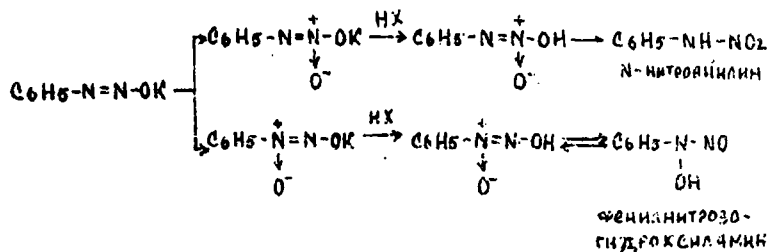
4.2.2. Образование азидов

При действии брома на раствор соли арилдiazония образуется нерастворимый пербромид, который с аммиаком даёт арилизид, являющийся ароматическим производным азотистоводородной кислоты:



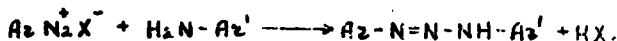
4.2.3. Окисление солей диазония

При окислении солей диазония перекисью водорода в щелочном растворе (то есть, собственно говоря при окислении диазотатов) образуются нитроанилиды и нитрозофенилгидроксиламинские основания. Реакция интересна тем, что окислению могут подвергаться оба атома азота:

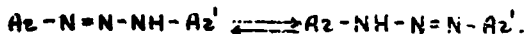


4.2.4. Образование триазенов

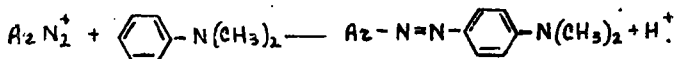
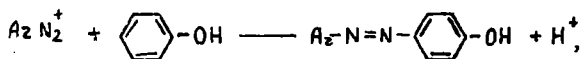
При взаимодействии арилдiazониевых солей с первичными ароматическими аминами получают диазоиминосоединения, называемые также триазенами:



Триазенам свойственна трёхатомная таутомерия, причём равновесие смещено в сторону того соединения, в котором протон связан с более основным азотом:

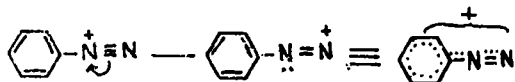


Реакция азосочетания или купелирования, открытая в 1858 году, П.Грисом, заключается во взаимодействии солей диазония с ароматическими соединениями повышенной нуклеофильности, например, аминами и фенолами. В результате этой реакции образуются окси- и аминоквасоединения — вещества, имеющие разнообразную окраску, вследствие чего этот процесс имеет важное промышленное значение, так как является основой синтеза многочисленных азокрасителей:

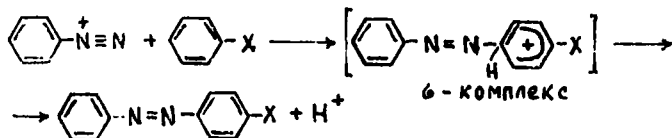


Соль диазония, вступающую в азосочетание, называют диазокомпонентой или диазосоставляющей, а ароматический амин или фенол — азоконпонентой или азосоставляющей.

Активной формой диазосоединений в реакции сочетания является диазокатион, который имеет электрофильные свойства:

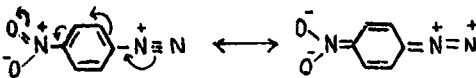


Поэтому он способен атаковать ароматические соединения по типу электрофильного замещения:

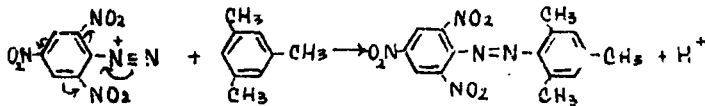


Вследствие относительной делокализации положительного заряда на двух атомах азота катион диазония — слабый электрофильный агент, поэтому сочетание возможно в том случае, когда X^- — сильно активирующая группа, такая как $-\text{O}^-$, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ и $-\text{OH}$, повышающая нуклеофильность азоконпоненты. Из-за небольшой активности катион диазония реагирует весьма направленно, так что образуется продукт пара-замещения.

Электрофильность диазокомпоненты можно повысить введением



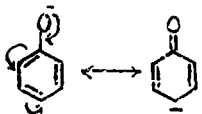
Так, введение нитрогруппы в *p*-положение увеличивает скорость реакции в 1300 раз по сравнению с незамещённым катионом фенилдиазония. 2, 4-динитрофенилдиазоний способен сочетаться уже с эфирами фенола ($X = -OCH_3$), а 2, 4, 6-тринитрофенилдиазоний — с ароматическим углеводородом мезитиленом:



Введение электронодонорных заместителей в ядро иона диазония уменьшает его реакционную способность. Так, наличие группы $-OCH_3$ в *para*-положении, за счёт её *+M*-эффекта снижает скорость сочетания в 100 раз:

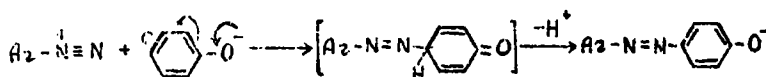


Реакционноспособные катионы диазония существуют только в кислой и слабощелочной средах (при повышении pH они переходят в диазокси кислоты $A_2 - N=N - OH$, а затем в диазотат-анионы — формы, не способные к сочетанию), поэтому реакции азосочетания могут проводиться только в указанных условиях. Оптимальное значение pH каждой реакции зависит от строения атакуемого соединения (то есть азосоставляющей). В случае фенолов реакция лучше всего протекает в слабощелочной среде с pH — 7-9, так как фенолят-ион намного легче атакуется электрофилом, чем сам фенол из-за значительно более высокой электронной плотности:



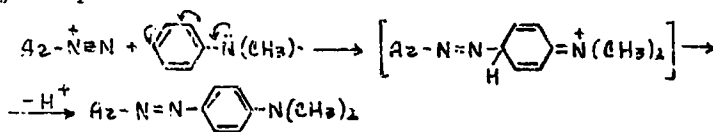
Если иметь в виду только относительную электронную плотность, то можно было бы ожидать атаку электрофила по атому кислорода,

однако, на направление реакции существенное влияние оказывает прочность образующейся связи, поэтому электрофильная атака приводит к образованию С-замещённого продукта:

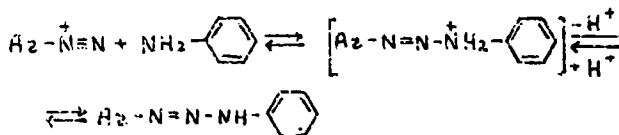


Сочетание с ароматическими аминами проходит несколько труднее, чем с фенолами, поэтому реакцию проводят, как правило, в слабых кислых растворах с pH - 3-7, что обеспечивает высокую концентрацию катиона диазония $A_2-N_2^+$, без превращения ароматического амина в соль с нереакционноспособной аммонийной группой (деактивирующей бензольное ядро).

Сочетание с ароматическими аминами идёт однозначно только в случае третичных аминов:

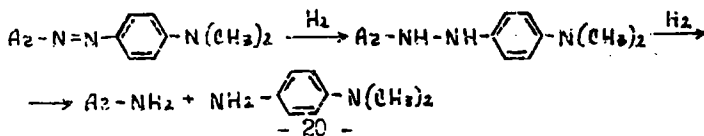


В случае вторичных аминов атака электрофила становится возможной и по атому азота и по атому углерода, для первичных аминов основное направление - по атому азота. Такое направление реакции приводит к диазоаминосоединениям (триазенам):



Эта реакция обратима, причём обратный процесс начинается уже при такой кислотности раствора, которая не мешает сочетанию в п-положение.

Интересной в препаративном отношении является реакция восстановления различных азосоединений (в условиях, аналогичных восстановлению нитросоединений), которая приводит к образованию первичных аминов:



Таким образом, через стадию азосочетания можно ввести аминогруппу в азокомпоненту. При этом получают орто- и пара-диамины или аминофенолы, которые другими путями получить труднее.

5. АЗОКРАСИТЕЛИ

Азосоединения являются интенсивно окрашенными соединениями и могут использоваться в качестве красителей и индикаторов.

Азокрасителями могут быть такие азосоединения, которые не только сами окрашены, но и способны закрепляться на хлопчатобумажных, шерстяных, льняных тканях, синтетических и искусственных волокнах. Цвет азокрасителей и способность к крашению зависят от характера, числа и положения заместителей в ароматических фрагментах, от числа азогрупп, от характера исходных диазо- и азокомпонент.

Реакция азосочетания широко используется в промышленности для получения красителей. Примерно половина всех используемых в промышленности красителей являются азосоединениями. Синтетические азокрасители используют не только для окрашивания волокон, тканей, но и для окрашивания бумаги, кожи, мехов. Они используются в качестве пигментов в лако-красочной, карандашной, парфюмерной промышленности, для окрашивания паст для авторучек, в производстве чернил, в мыдоварении, фотографии, в медицине — в качестве лекарственных препаратов, в аналитической химии — в качестве индикаторов.

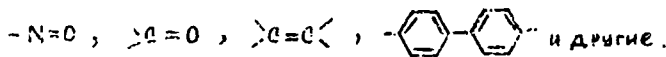
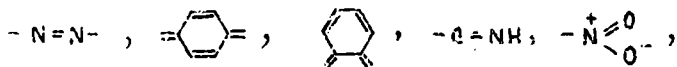
Используя диазо- и азокомпоненты бензольного и нафталинового рядов, содержащие различные функциональные группы, можно получать красители с заданными свойствами, с окраской, изменяющейся от жёлтого до чёрного цвета.

Проблема связи между цветом и химическим строением вещества является очень важной. Цвет вещества вызывается поглощением им части воздействующего на него света. При облучении вещества световой энергией определённые электроны молекул переходят в энергетически возбуждённое состояние. Это увеличение энергии подчиняется закону Эйнштейна-Бора, по которому разность между основным и возбуждённым состоянием (ΔE) пропорциональна частоте (ν) и обратно пропорциональна длине волны (λ) поглощённого света:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

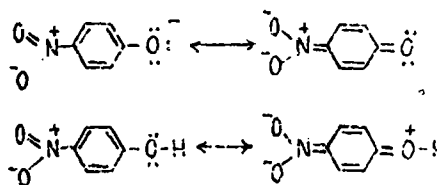
где h - постоянная Планка;
 c - скорость света.

Окраска веществ связана с их поглощением в видимой части спектра. σ -электроны, осуществляющие гомеополарные связи, возбуждаются с большим трудом. Поэтому соединения с простыми ковалентными σ -связями поглощают богатое энергией излучение в дальнем ультрафиолете ($< 120 \text{ \AA}$). Несколько меньшая энергия требуется для возбуждения неподелённых электронных пар таких гетероатомов как N, O, S. Значительно легче возбуждаются π -электроны. Сильное поглощение в ближнем ультрафиолете ($> 210 \text{ \AA}$) и в видимой части наблюдается у соединений с сопряжёнными двойными связями. Увеличение цепи сопряжения вызывает смещение цвета, то есть сдвиг полос поглощения в сторону более длинных волн - батохромный эффект. При этом происходит сближение основного и возбуждённого энергетических уровней соединения. Окрашенные соединения содержат различные ненасыщенные группы, так называемые хромофоры (от греческих слов "хроме" - цвет и "форос" - носитель).

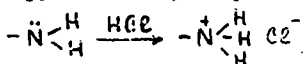


Окраска соединений связана с наличием так называемых аузокромыных групп (от греческого слова "ауксео" - увеличиваю): $-OH$, $-NH_2$, $-OCH_3$, $-N\langle\overset{CH_3}{CH_2}$, S, J, которые способны отдавать электроны в общую цепь сопряжения. Термин "аузокром" означает, что заместитель, который сам не вызывает поглощения в видимой области, усиливает поглощение хромофорной группы. Существует связь между степенью делокализации электронов в системе и её спектром поглощения. Так, *p*-нитрофенолят-ион имеет в водном растворе интенсивный жёлтый цвет, тогда как водный

раствор п-нитрофенсла менее интенсивно окрашен (зеленчато-желтый цвет). Это объясняется тем, что группа -O-N обладает более слабыми донорными свойствами, чем отрицательно заряженной кислотой в фенолят-ионе (I):



О том, что свободные электронные пары азоксигруппы включаются в общее сопряжение свидетельствует следующий факт. Группа -NH₂ в анилине сдвигает полосу поглощения бензола \approx на 320 Å° в сторону более длинных волн (батохромный эффект). Если свободную электронную пару азота зафиксировать солеобразованием



то есть исключить из сопряжения, спектр поглощения солянокислого анилина становится практически аналогичным спектру бензола.

Степень влияния азоксигруппы зависит и от пространственных факторов. Азоксигруппа передает электронную пару при плоскостном расположении молекулы. Введение заместителя в орто-положение к азоксигруппе может вывести электронную пару из сопряжения и привести к гипсохромному эффекту (то есть сдвигу поглощения в более коротковолновую область спектра). Так, при переходе от п-диметиламина-п-нитроазобензола (I) к 3-метил-4-диметиламино-4-нитроазобензолу (II) наблюдается гипсохромный сдвиг вследствие того, что метильный заместитель в о-положении к азоксигруппе из-за пространственных затруднений заставляя электронную пару азота частично выключаться из сопряжения:

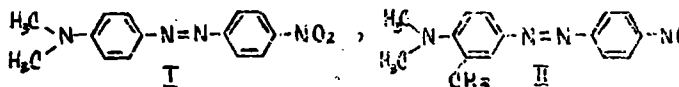







Таблица иллюстрирует влияние ауксхромов на ультрафиолетовый спектр бензольного хромофора:

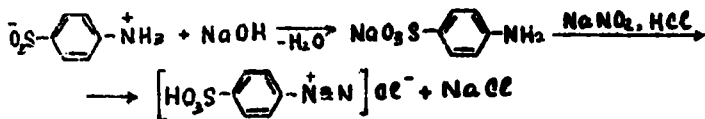
Константы		 -OH	 -O ⁻	 -I	 -NH ₂
λ макс, А°	1980	2100	2350	2260	2300
ϵ макс	8000	6200	9400	13000	8600

Термины "хромофор" и "аукс хром" вошли в употребление до того, как были сформулированы основные электронные принципы, обуславливающие поглощение света органическими соединениями, и лишь в качественной форме отражают основную эмпирическую закономерность, что ненасыщенные группировки, в особенности будучи в сопряжении, придают соединениям окраску, а группы, способные подавать в цепь сопряжения электронные пары, увеличивает интенсивность цвета.

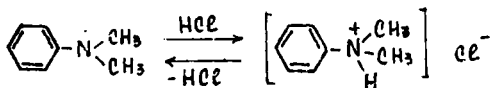
Большое значение для красителей имеют и такие группы, как $-C \begin{smallmatrix} O \\ \parallel \\ OH \end{smallmatrix}$, $-SO_2OH$, которые обуславливают образование солеобразных соединений и сообщают красителю способность закрепляться на тканях, окрашивать их.

Цвет многих красителей зависит от pH среды и изменяется настолько сильно, что становится возможным применение их в качестве индикаторов (метилоранж, нафтолоранж, конго-красный и другие).

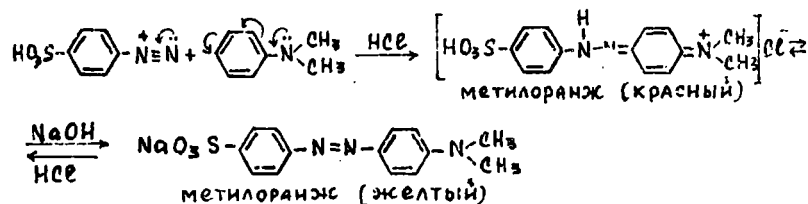
Метилоранж: (метилоранж, геллантин) в щелочной среде даёт жёлтое, а в кислой - розово-красное окрашивание. Интервал перехода окраски-при pH 3,1-4,4. Получают метилоранж при взаимодействии диазобензолсульфокислоты с диметиланилином. В качестве диазокомпоненты используется сульфаниловая кислота, которая переводится в натриевую соль и подвергается диазотированию:



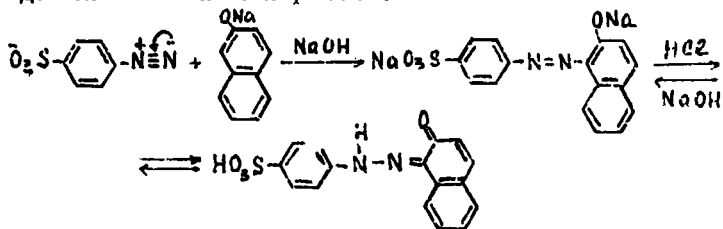
Далее проводится азосочетание с использованием в качестве азокомпоненты N,N-диметиланилин. Реакция проводится в слабосильной среде, в которой азокомпонента растворима и существует равновесие между солянокислым диметиланилином и свободным основанием:



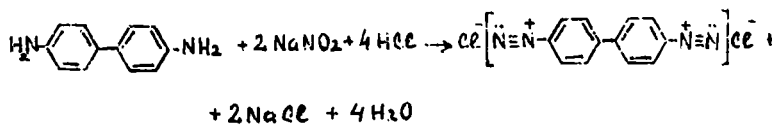
Диазоний-катион, как уже указывалось выше, взаимодействует со свободным основанием:

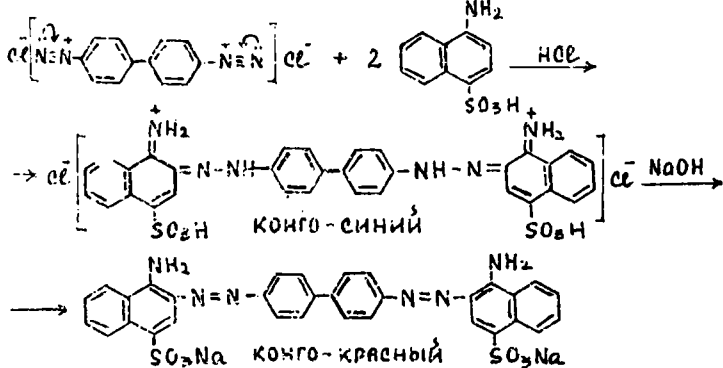


Аналогично образуется β -нафтолоранж. В качестве диазокомпоненты используется сульфаниловая кислота, в качестве азокомпоненты - β -нафтол. Реакция азосочетания проводится в слабощелочной среде, так как азокомпонента вступает в реакцию в виде более активного нафтолята:



В качестве индикатора применяют и бисазокраситель - конго-красный, образующийся при сочетании бисдиазотированного бензидина с нафтионовой кислотой:





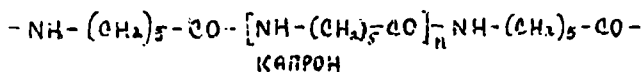
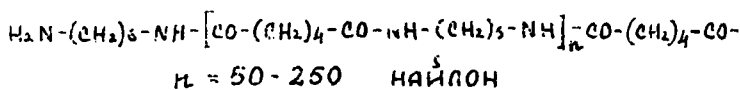
Конго-красный содержит полярные амино- и сульфогруппы, которые могут взаимодействовать с волокном за счёт образования водородных связей с гидроксильными и сложноэфирными группами, в результате чего уменьшается лёгкость их вымывания при стирке.

Б. МЕТОДЫ КРАШЕНИЯ ТКАНЕЙ

Во всех процессах крашения необходимо осуществлять более глубокие процессы, чем просто окрашивание поверхности волокна. Краситель должен внедриться в окрашиваемый материал и не удалиться при стирке и чистке, быть стойким к линьке.

Введением в краситель полярных групп: $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OH}$ и других можно добиться их закрепления на тканях, таких как шерсть, хлопок, вискозный шёлк, которые содержат полярные сложноэфирные и гидроксильные группы, способные взаимодействовать с функциональными группами красителя.

Удовлетворительно окрашиваются "найлон", "капрон", содержащие амидные и концевые аминные группы:



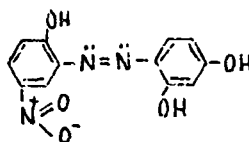
Метод крашения зависит и от свойств красителя и от свойств волокна.

7. ТИПЫ КРАСИТЕЛЕЙ

1. Субстативные или прямые азокрасители способны окрашивать волокна прямо из водного раствора без протравы. Таким красителем является конго-красный, который хорошо окрашивает целлюлозные волокна: хлопок, лён, вискозу.

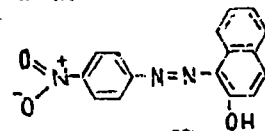
2. Протравные красители. Они наиболее часто применяются при окрашивании хлопчатобумажных тканей, которые предварительно обрабатывают протравой, образующей прочные связи с волокном и с красителем.

В качестве протрав используют соли и оксиды тяжёлых металлов (алюминия, железа, хрома, олова). После пропитки ткани протравой её погружают в раствор красителя, образующего на волокне прочные комплексные соединения за счёт функциональных групп, имеющих в молекуле красителя ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$). Наиболее прочные комплексы с хелатной структурой образуются, если функциональные группы расположены в орто-положении к азогруппе красителя. Так, 2,2,4-триокси-5-нитроазобензол в присутствии солей меди в качестве протравы даёт интенсивное коричневое окрашивание:



Фенольный гидроксил в фрагменте красителя с $-\text{NO}_2$ -группой в пара-положении является довольно кислым и способен образовывать соли, а азогруппа при образовании комплекса выступает в качестве донора электронов.

3. Ледяные красители. Это такие азосоединения, которые синтезируются прямо на ткани. Представителем такого класса красителей является пара-красный:

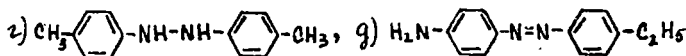
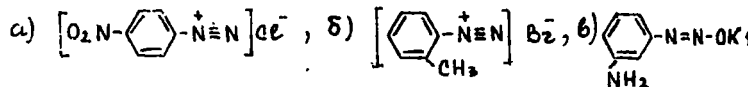


Сущность ледяного крашения состоит в том, что целлюлозные волокна пропитывают щелочным раствором β -нафтола (азокомпонента), после чего его обрабатывают раствором диазотированного п-нитроанилина (диазокомпонента). Синтез красителя осуществляется в присутствии льда (ледяное крашение).

4. Кубовые красители. Кубовое крашение применяется при крашении нерастворимыми красителями, которые в щелочах восстанавливаются в бесцветные лейкосоединения, способные закрепляться на тканях. Процесс проводят в специальных ваннах - кубах, откуда и название - кубовое крашение. Затем ткань, пропитанную лейкосоединением, оставляют на воздухе, где происходит окисление лейкосоединения кислородом воздуха, в результате чего оно превращается в нерастворимый в воде краситель. Ткань окрашивается. В качестве кубовых красителей чаще всего используются индигоидные и антрахиноновые красители. Имеются кубовые красители и среди азосоединений, дающих жёлтые и красные тона окраски.

8. ВОПРОСЫ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

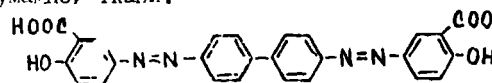
1. Назовите следующие соединения:



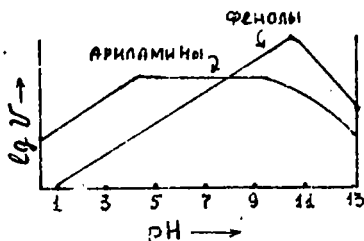
2. Написать формулу следующих соединений:

- п, п-бисдиметиламиноазобензол;
- 3,3-диметиламиноазобензол;
- родистый м-толилдиазоний;
- 2-нитро-3-метоксидиазоний бромид;
- пис-диазотат калия.

3. Составить схему получения из бензола, метилового спирта и любых неорганических реагентов жёлтого красителя для хлопчатобумажной ткани:



4. Объясните изменение скорости реакции азосочетания арил-аминов и фенолов в зависимости от pH среды:

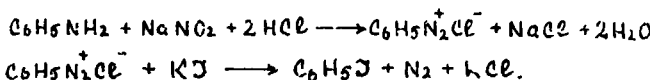


5. 1-нафтол вступает в реакцию азосочетания с хлористым фенолдиазонием в положение 2; 2-метил-1-нафтол - в положение 4; 2-нафтол - в положение 1; 1-метил-2-нафтол в реакцию азосочетания в тех же условиях не вступает. Дайте объяснения.

6. N, N -диметиланилин легко вступает в реакцию азосочетания с солями диазония. Объясните низкую реакционную способность N, N, 2,6-тетраметиланилина в этой реакции.

9. ПРИМЕРЫ СИНТЕЗОВ

9.1. Иодбензол



Реактивы

Анилин 4,6 мл (4,65 г; 0,06 моль)

Соляная кислота концентрированная 12,5 мл

Азотистокислый натрий 4 г (0,06 моль)

Иодистый калий 10 г (0,06 моль)

Едкий натр; хлористый кальций

Работу выполняют в перчатках!

В стакане объёмом 150 мл смешивают ослянную кислоту с 25 мл воды и прибавляют свежеперегнанный анилин. К раствору, охлаждённому льдом до температуры 1-2°, постепенно при перемешивании приливают раствор азотистокислого натрия в 20 мл воды до посинения йодкрахмальной бумаги. Во время диазотирования стакан

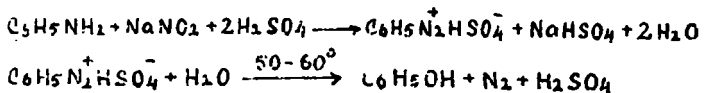
должен постоянно находиться в смеси льда с водой; в случае повышения температуры в раствор бросают кусочки льда.

Полученный раствор соли диазония смешивают в колбе объёмом 250 мл с раствором йодистого калия в 15 мл воды и оставляют стоять в течение нескольких часов при охлаждении. Затем реакционную смесь переносят в круглодонную колбу с обратным холодильником и нагревают на умеренно кипящей водяной бане до прекращения выделения азота.

Полученный йодбензол перегоняют с водяным паром, предварительно прибавив к жидкости концентрированный раствор едкого натра до резко щелочной реакции, чтобы связать образовавшийся в качестве побочного продукта фенол. При сборке прибора надо обратить внимание на то, чтобы подводная пар трубка доходила почти до самого дна колбы. Перегранный йодбензол при помощи делительной воронки отделяют от воды, сушат хлористым кольцом и перегоняют из маленькой колбы Вюрца с воздушным холодильником при температуре 188-190°. Выход 8-9 г.

Йодбензол - светло-жёлтая жидкость с $T_{кип.}$ 188,7°;
 n_D^{20} 1,6240; d_4^{20} 1,815.

§.2. Фенол



Реактивы

Анилин	4,6 мл (4,65 г; 0,05 моль)
Серная кислота концентрованная	5 мл (0,09 моль)
Азоткислотный натрий	3,75 г (0,055 моль)

Хлористый натрий, эфир, хлористый кальций.

Работу выполняют в перчатках и очках!

В стакан объёмом 200 мл берут 25 мл воды и при перемешивании прибавляют серную кислоту. К ещё горячей жидкости медленно при перемешивании приливают свежеперегнанный анилин. Раствор охлаждают до комнатной температуры и затем прибавляют 35 г толчёного

льда. При охлаждении из раствора выпадает труднорастворимый серноокислый анилин; выпадение его не мешает дальнейшей работе.

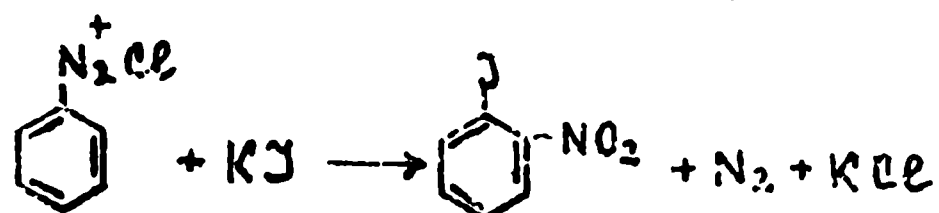
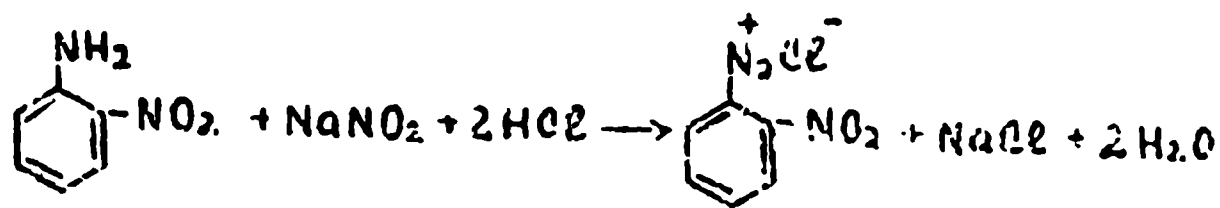
К охлаждённому таким образом до температуры около 0° раствору постепенно при энергичном перемешивании приливают раствор азотистокислого натрия в 20 мл воды. После того, как большая часть раствора соли будет прибавлена, проверяют конец реакции при помощи йодкрахмальной бумаги. Если спустя несколько минут после прибавления последней порции азотистокислого натрия капля раствора, нанесённая на йодкрахмальную бумагу, вызовет её посинение, то реакцию можно считать оконченной. В противном случае добавляют ещё некоторое количество раствора азотистокислого натрия. Реакция среды должна быть кислой (по конго-красному).

Полученный раствор соли фенилдиазония переливает в круглодонную колбу объёмом 500 мл и нагревают на слабо кипящей водяной бане до почти полного прекращения выделения азота. Образовавшийся фенол перегоняют с водяным паром; перегонку заканчивают, когда проба дистиллата при прибавлении бромной воды будет давать лишь слабую муть трибромфенола.

Дистиллат насыщают растёртым в порошок хлоридом натрия, переливают в делительную воронку и несколько раз экстрагируют фенол эфиром. Соединённые эфирные вытяжки сушат хлористым кальцием и эфир отгоняют на водяной бане. Заменяя водяной холодильник коротким воздушным, перегоняют фенол при $181-182^{\circ}$, нагревая перегонную колбу на песчаной бане. В приёмнике фенол быстро застывает в бесцветную кристаллическую массу. Выход - 3-3,5 г.

Фенол - бесцветные кристаллы, на воздухе слегка розовые, с T пл. $42,3^{\circ}$; T кип. 182° .

9.3. о-Нитрофенол



Реактивы

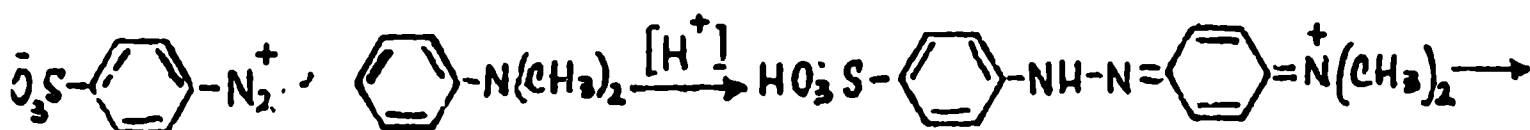
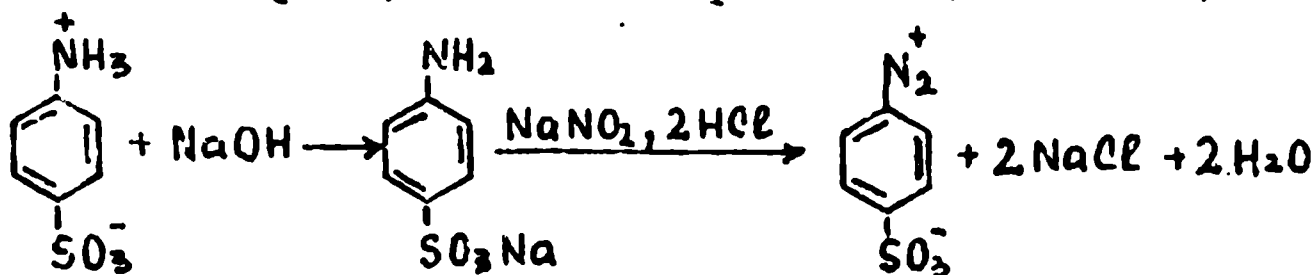
- о-Нитроанилин 6,5 г (0,05 моль)
- Соляная кислота концентрирован..... 10 мл
- Азотистокислый натрий 4 г (0,06 моль)
- Йодистый калий 9,3 г (0,056 моль)
- Мочевина, насыщенный раствор йодистого калия.

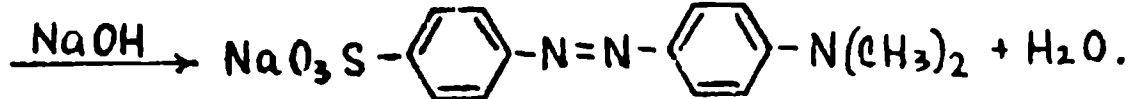
Работу выполняют в перчатках!

В стакане объёмом 100 мл нагревают при перемешивании стеклянной палочкой смесь 10 мл воды, концентрированной соляной кислоты и о-нитроанилина до почти полного растворения последнего. Продолжая перемешивание, охлаждают раствор до комнатной температуры; охлаждение сопровождается выпадением мелкокристаллического оранжевого осадка. Затем прибавляют 15 г толчёного льда, охлаждают до 0° в бане со смесью льда и соли и постепенно при перемешивании добавляют раствор азотистокислого натрия в 7 мл воды, следя за тем, чтобы температура реакционной смеси не поднималась выше 5°. Через 20-30 минут к полученному раствору соли диазония прибавляют мочевины до прекращения выделения газа, затем фильтруют и к фильтрату постепенно при помешивании приливают раствор йодистого калия в 12,5 мл воды. При этом происходит бурная реакция, сопровождающаяся выделением азота и выпадением тёмно-бурого осадка. По окончании реакции осадок отфильтровывают, промывают на фильтре горячим насыщенным раствором йодистого калия (при этом он становится жёлтым), водой и высушивают на воздухе. Выход-8-10 г.

о-Нитроидбензол - кристаллическое вещество жёлтого цвета с Т пл. 49,5°

9.4. Метилоранж, метиловый оранжевый (гелиантин)





Реактивы

Сульфаниловая кислота (двухводная) ... 5,25 г (0,025 моль)

Азотистокислый натрий 2 г (0,03 моль)

Диметиланилин 3 г (0,025 моль)

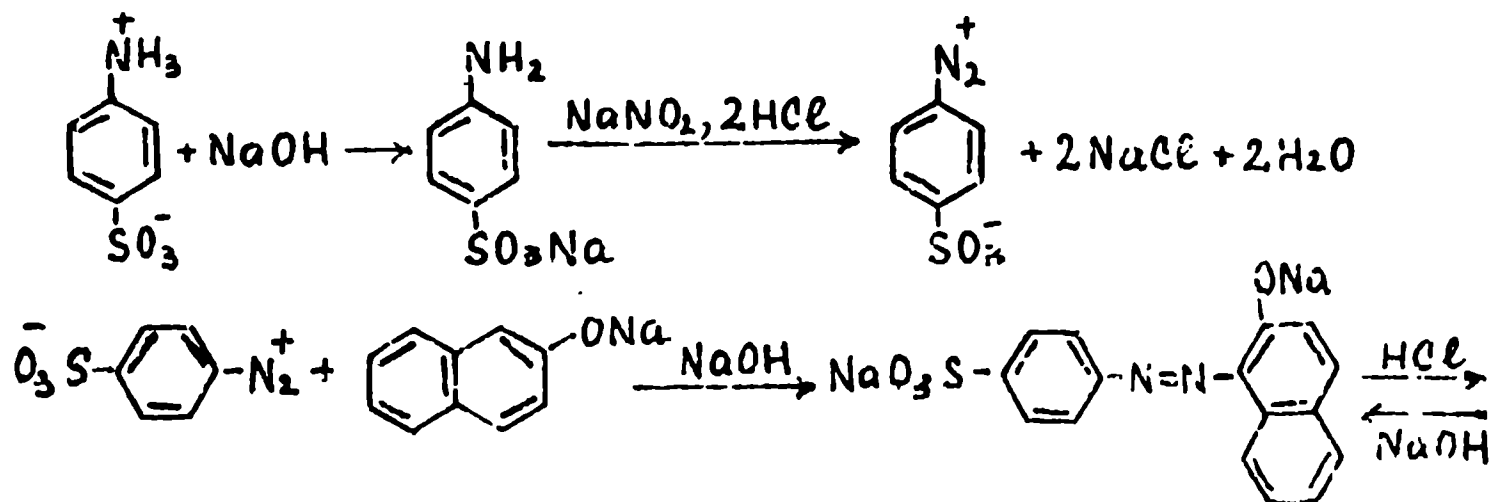
Едкий натр, серная кислота, соляная кислота.

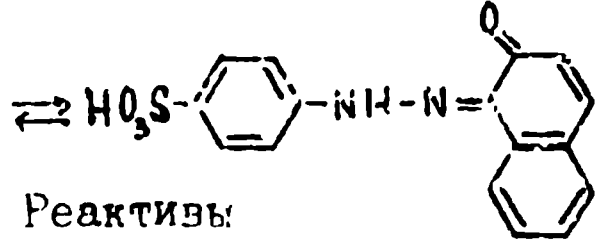
Работу выполняют в перчатках!

Растворяют 1 г едкого натра в 12,5 мл воды и при нагревании в полученный раствор вносят сульфаниловую кислоту. После растворения всей кислоты жидкость должна иметь щелочную реакцию (по лакмусу). К полученному раствору прибавляют азотистокислый натрий, охлаждают до 10° и приливают его при перемешивании к смеси 3 мл концентрированной серной кислоты, 20 мл воды и 25 г толчёного льда. Полученную диазобензолсульфокислоту сочетают с диметиланилином следующим образом.

Растворяют свежеперегнанный диметиланилин в 2,5 мл 1 н соляной кислоты, охлаждают льдом и к полученному раствору приливают раствор диазобензолсульфокислоты. К смеси прибавляют до ясно щелочной реакции раствор 2 г едкого натра в 20 мл воды. Через несколько часов выделившуюся в виде красивых оранжево-красных листочков натриевую соль красителя отфильтровывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из небольшого количества воды. Выход - около 7 г.

9.5. Нафтолоранж, β-нафтоловый оранжевый





Реактивы:

Сульфаниловая кислота (двухводная) ... 5,25 г (0,025 моль)

Азотистокислый натрий 2 г (0,03 моль)

β -Нафтол 3,6 г (0,025 моль)

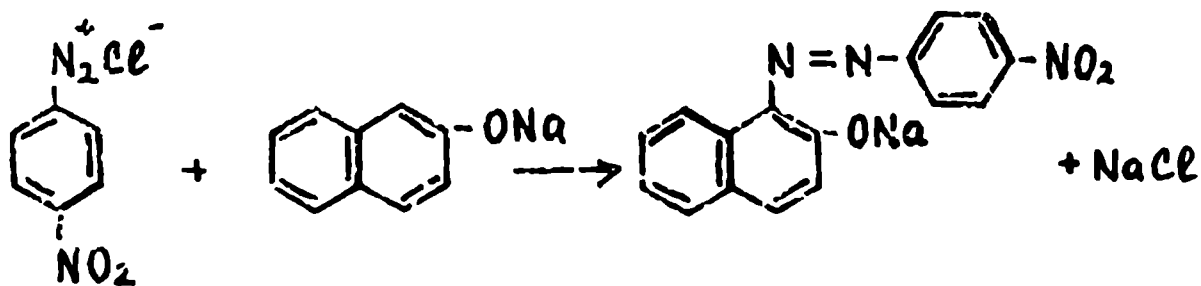
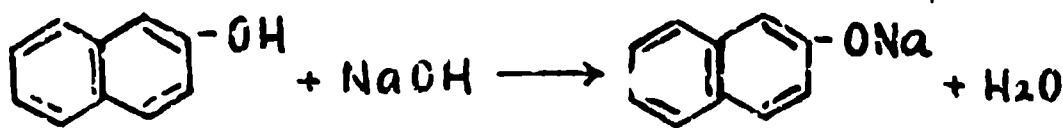
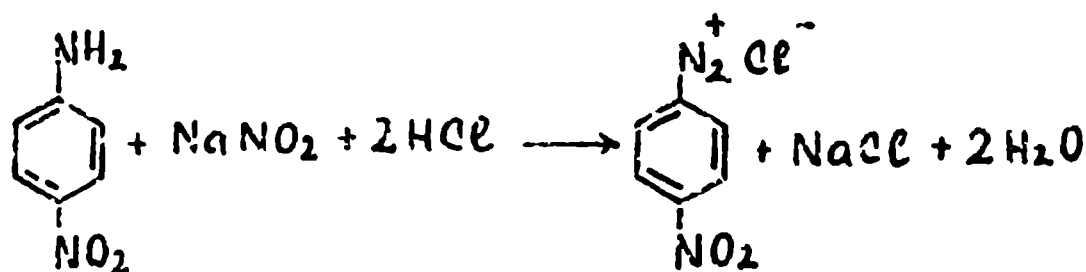
Едкий натр, серная кислота, хлористый натрий.

Работу выполняют в перчатках!

Диазотирование сульфаниловой кислоты проводят так же, как при получении метилоранжа. Сочетание диазобензолсульфокислоты с β -нафтолом ведут следующим образом. Растворяют 1,5 г едкого натра в 20 мл воды и в полученный раствор вносят β -нафтол; щелочной раствор β -нафтола хорошо охлаждают льдом и быстро перемешивают с раствором диазобензолсульфокислоты. Для уменьшения растворимости красителя прибавляют 50 г хлористого натрия, оставляют стоять в течение 1 часа на льду (при периодическом перемешивании), после чего выделившийся краситель отсаживают на воронке Бюхнера и высушивают на воздухе.

Выход - 7-8 г.

9.6. п-Нитроанилиновый крас. лй (пара-красный)



Реактивы

п-Нитроанилин 1,7 г (0,012 моль)
β-Нафтол 1,8 г (0,012 моль)
Азотистокислый натрий 1 г (0,015 моль)
Едкий натр, соляная кислота, уксуснокислый натрий.

Работу выполняют в перчатках!

А. Приготовление раствора азосоставляющей.

В стакан объёмом 200 мл помещают 4 мл 30% раствора едкого натра, вносят β-нафтол и перемешивают до образования однородной кашицы, которую затем растворяют в 15 мл горячей воды (80°). Раствор должен быть прозрачным и давать щелочную реакцию на фенолфталеиновую бумажку.

Полоску хлопчатобумажной ткани погружают в полученный раствор, слегка отжимают и подсушивают.

Б. Приготовление раствора диазосоставляющей.

В стакане объёмом 100 мл нагревают п-нитроанилин с 2,5 мл концентрированной соляной кислоты и 2,5 мл воды до полного растворения. Одновременно в другой стакан берут 25 г толчёного льда и раствор азотистокислого натрия в 2,5 мл воды. Ещё тёплый раствор п-нитроанилина в соляной кислоте в один приём выливают на лёд. Смесь энергично размешивают, дают постоять 5-10 мин и затем делают пробу на йодкрахмальную бумагу. При правильном диазотировании йодкрахмальная бумага должна посинеть, а раствор диазосоединения должен быть прозрачным. Диазораствор нейтрализуют кристаллическим уксуснокислым натрием (около 3-4 г) до тех пор, пока конго бумажка не перестанет синеть.

В нейтрализованный раствор опускают подсушенную полоску ткани, вынимают, промывают водой и высушивают. Оставшийся диазораствор при размешивании тонкой струёй приливают к раствору β-нафтола. Выпавший осадок азокрасителя отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой и высушивают на воздухе.

Выход-2-2,5 г.

При получении diazosоединений и проведении реакций с их использованием следует строго соблюдать правила работы в лаборатории органической химии, правила техники безопасности.

Многие органические соединения токсичны, раздражают кожу, обладают красящими свойствами, поэтому необходимо знать индивидуальные свойства каждого соединения и при работе с ними использовать средства защиты (очки, защитные перчатки). В некоторых случаях работы рекомендуется проводить в вытяжном шкафу.

Прежде чем приступить к работе необходимо пройти инструктаж у преподавателя, изучить правила техники безопасности, противопожарные мероприятия и оказание первой помощи при несчастных случаях. Большинство несчастных случаев связано с небрежностью, невнимательностью работающих! Строгое соблюдение всех мер предосторожности сводит к минимуму опасность работы в лаборатории.

Перед началом работы следует тщательно изучить методику проведения синтеза, строго соблюдать порядок прибавления реактивов, соответствие всех указанных условий реакции. В работах часто используются легколетучие огнеопасные растворители, такие, как диэтиловый эфир, ацетон, петролейный эфир. Во избежание воспламенения нельзя использовать большие количества этих веществ, нельзя хранить их в лабораторном помещении. Отгонку эфира проводят на водяной бане, воду для которой следует нагревать вдали от места работы. Запрещается работать с эфиром вблизи с открытым огнём. Пары эфира ядовиты, поэтому в установке для перегонки должна быть хорошо действующая охлаждающая система (водяной холодильник, охлаждение приёмника льдом). При работе с ацетоном следует соблюдать аналогичные меры предосторожности.

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

Категорически запрещается принимать пищу в лаборатории и

пить воду из химической посуды! Следует помнить, что даже малые количества токсичных веществ могут привести к тяжёлому отравлению.

Во многих синтезах используются щёлочи, концентрированные кислоты, при работе с которыми необходимо соблюдать известные меры предосторожности.

II. ПРОГРАММА ОТЧЁТА

1. Методы получения ароматических диазосоединений. Реакция диазотирования, условия её проведения в зависимости от строения ароматических аминов. Роль кислой среды. Побочные реакции, идущие при пониженной кислотности среды. Механизм реакции диазотирования. Активные диазотирующие агенты. Получение твёрдых солей диазония.

2. Представление о строении диазосоединения в растворе: соли диазония, гидроксид диазония, диазогидраты и диазотаты. Таутомерия диазосоединений. Устойчивость диазокатиона в зависимости от природы заместителя в ядре.

3. Реакции диазосоединений. Реакции с выделением азота: замена диазогруппы на водород, гидроксил, галогены, цианогруппу, нитрогруппу. Гомолитический и гетеролитический распад диазокатиона. Роль катализатора. Синтез металлоорганических соединений (реакция Несмеянова). Реакция радикального арилирования (реакция Гомберга).

4. Реакции диазосоединений без выделения азота. Восстановление и окисление диазосоединений. Реакции азосочетания. Механизм. Диазо- и азосоединения, их реакционная способность в зависимости от природы заместителя в ароматическом ядре. Условия сочетания с аминами и фенолами.

5. Азокрасители: метилоранж, β -нафтолоранж, *p*-нитроанилиновый красный. Индикаторные переходы. Связь между окраской и строением.

6. Теория цветности. Представление о способах крашения.

12. ЛИТЕРАТУРА ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начала органической химии. М., 1974. Т.2. С. 88-101.
2. Тернер А. Современная органическая химия. М., 1981. Т.2. С. 266-273.
3. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. М., 1968. Т.2. С. 217-226.
4. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С. Лабораторные работы в органическом практикуме. М., 1971. С. 169, 170, 173, 174.

О Г Л А В Л Е Н И Е

1. Условия реакции диазотирования	3
2. Механизм реакции диазотирования	7
3. Строение диазосоединений	8
4. Реакции на основе солей диазония	11
4.1. Реакции диазосоединений с выделением азота	11
4.2. Реакции без выделения азота	16
5. Азокрасители	21
6. Методы крашения тканей	26
7. Типы красителей	27
8. Вопросы и задачи для самоконтроля	28
9. Примеры синтезов	29
10. Техника безопасности	36
11. Программа отчета	37
12. Литература для самостоятельной работы	38

Власова Людмила Васильевна,
Севакина Валентина Александровна

ДIAЗОТИРОВАНИЕ И РЕАКЦИИ ДIAЗОСОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие

**Для студентов дневного и вечернего отделений
химического факультета**

Редактор Э.П.Казикина
Технический редактор Н.И.Добровольская
Корректор Ю.И.Астахова Н/К

Подписано к печати 17.X.88 г. Формат 60x84 1/16.
Бумага типографская №1. Печать офсетная.
Усл.печ. л. 2,32(2,5). Уч.-изд.л. 2,3. Тираж 600экз.
Заказ **3408** цена 10 коп.

Издательство Саратовского университета. 410601. Саратов,
Университетская, 42.

ООП Саратовоблмашинформ статуправления. 410830.
ул. Сакко и Ванцетти, 54/60.

10к.



ИЗДАТЕЛЬСТВО
САРАТОВСКОГО
УНИВЕРСИТЕТА
