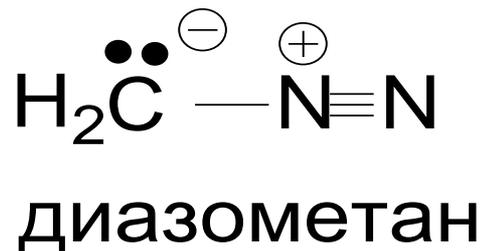
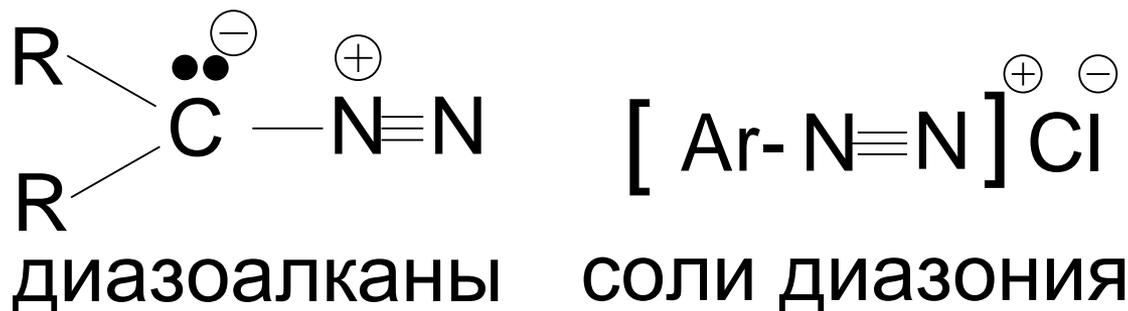


# Диазо- и азосоединения

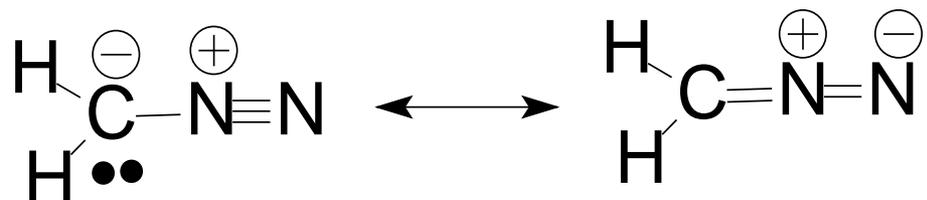
Родственные классы соединений,  
содержащие :

- 1) атомы азота связанные двойной  
связью –  $\text{N}=\text{N}$  – азогруппа,
- 2) атомы азота связанные тройной  
связью –  $\text{N}\equiv\text{N}$  – диазогруппа.

# Классификация diazosоединений



## **Диазометан** - наиболее важный представитель диазоалканов

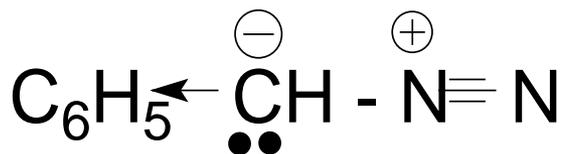


n-π сопряженная система

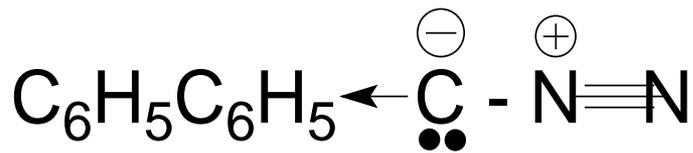
Газообразное вещество желтого цвета ( $t = -24^{\circ}\text{C}$ )

Используется в растворе диэтилового эфира

Более устойчивы соединения, содержащие электроноакцепторные заместители:



фенилдиазометан



дифенилдиазометан

## **Химические свойства**

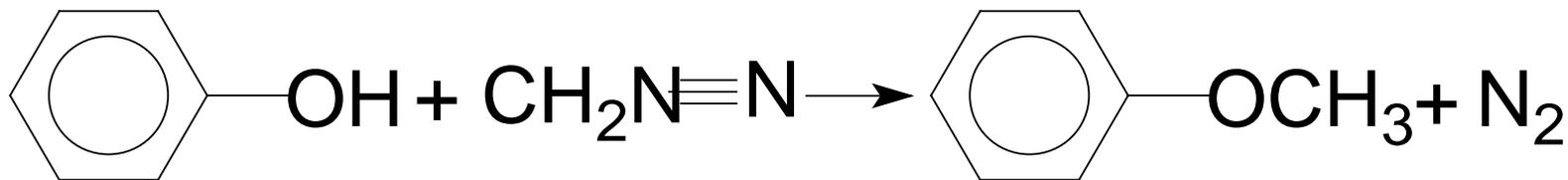
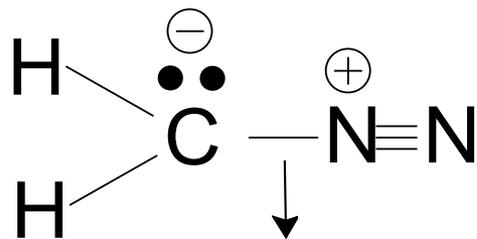
Обладает высокой реакционной способностью: **а)** на атоме С избыточная электронная плотность; **б)** содержит выгодную уходящую группу ( $N_2$ ).

**Донор электронов: основание и нуклеофил**

1) Главное свойство (**основность**) – способность **метилировать** в мягких условиях (без катализаторов) соединения кислотного типа: **фенолы, карбоновые кислоты**

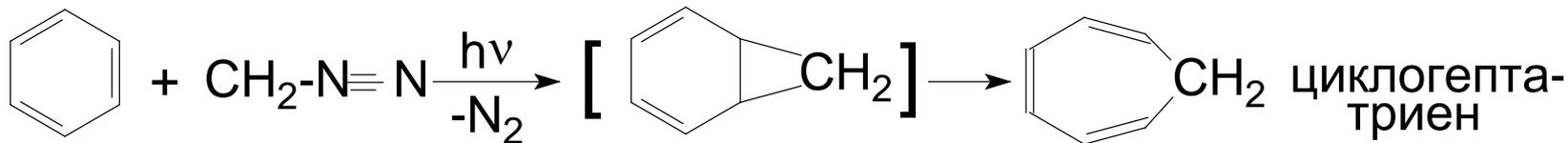
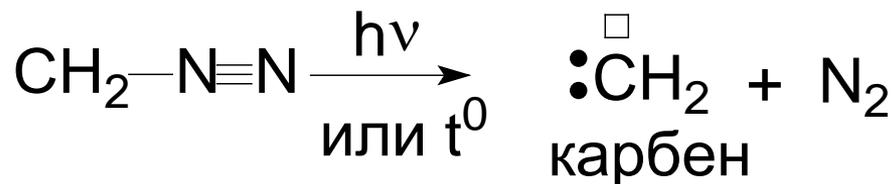
2) Как нуклеофил, реагирует с альдегидами и кетонами (см. ниже)

# Диазометан – активный метилирующий реагент



**Фотохимический (или термический) распад диазометана приводит к образованию карбенов**

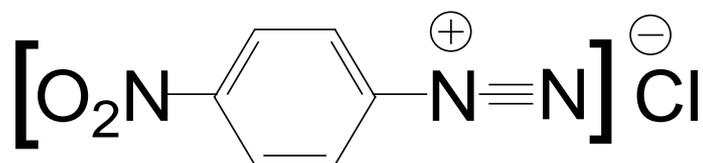
**Карбены** - высокореакционноспособные электронодефицитные частицы, способные атаковать двойные связи алкенов и даже бензольное кольцо



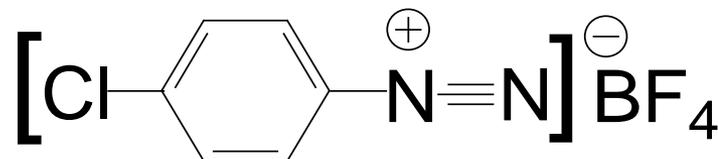
# Ароматические диазосоединения

Имеют общую формулу:  $\text{ArN}_2\text{X}$ .

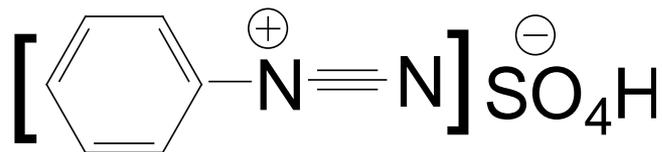
Если  $\text{X}$  – анион сильной кислоты (например:  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$  и др.), то это ионные соединения – **соли диазония**.



п-нитрофенилдиазонийхлорид



п-хлорфенилдиазоний тетрафторборат

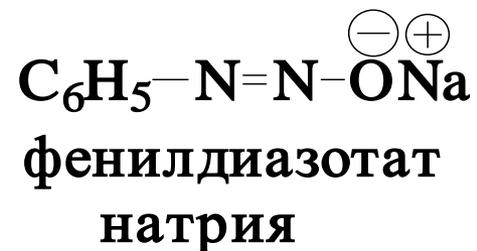
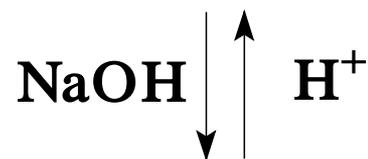
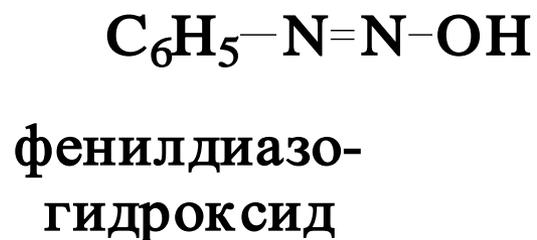
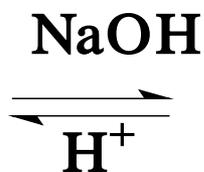
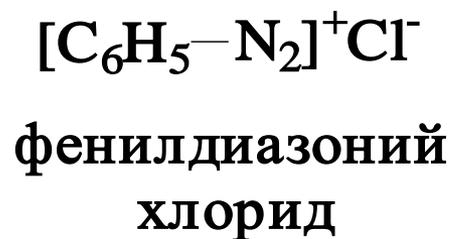


фенилдиазоний-гидросульфат



## Строение диазосоединений зависит от pH

среды: в кислой – **соли диазония**;  
при подщелачивании – **диазогидроксиды**,  
в сильно щелочной среде – **диазотаты**:



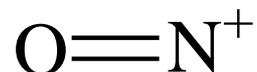
# ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ ДИАЗОНИЯ

(Учебник, стр. 342-345.)

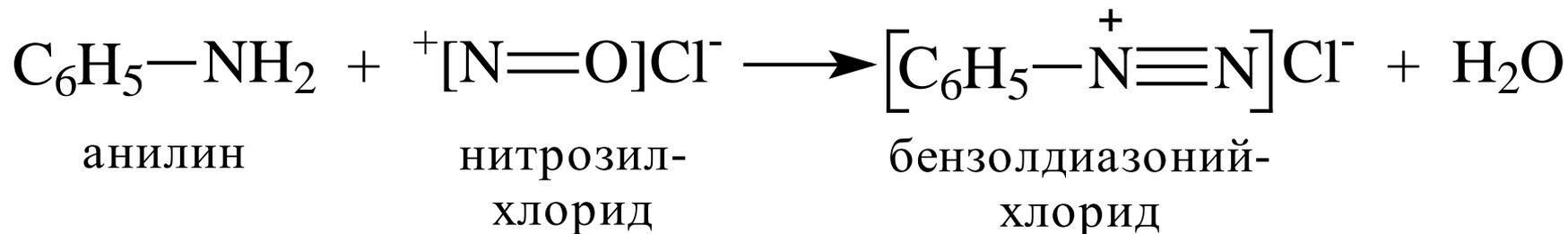
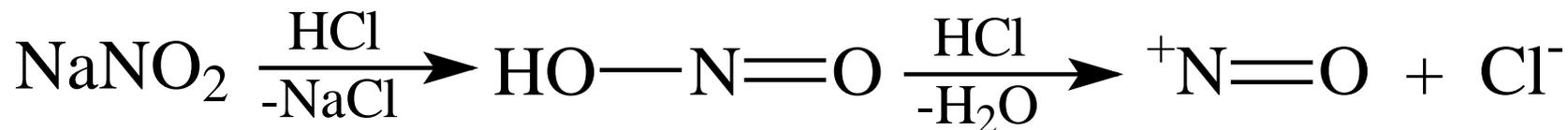
Диазотированию с образованием солей  
дiazония подвергаются ТОЛЬКО  
первичные ароматические амины:

# Дiazosоединения

## Реакция диазотирования

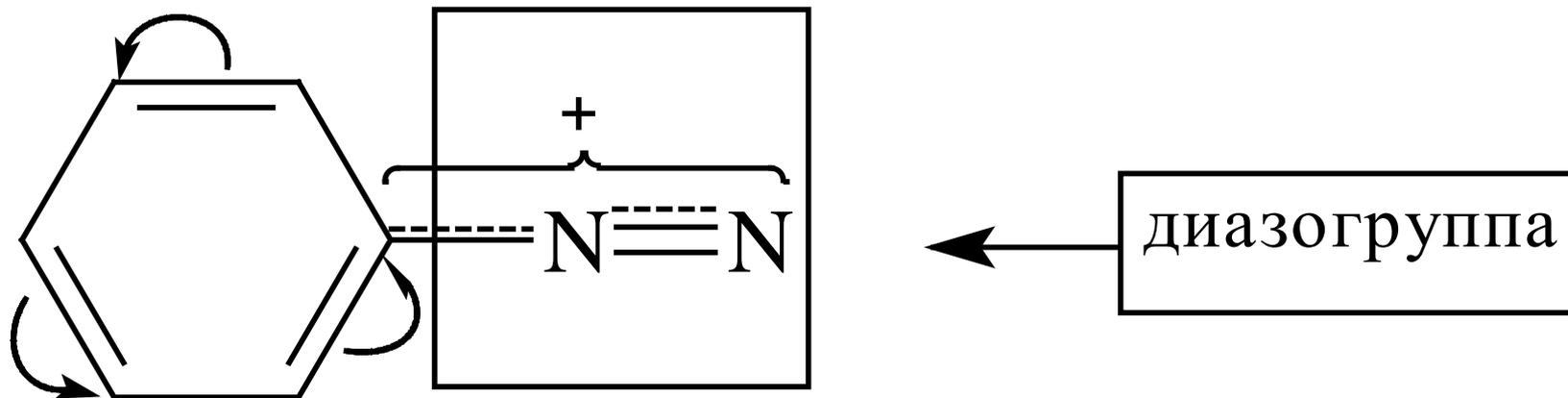


нитрозил-катион



# Дiazosоединения

## Реакция диазотирования

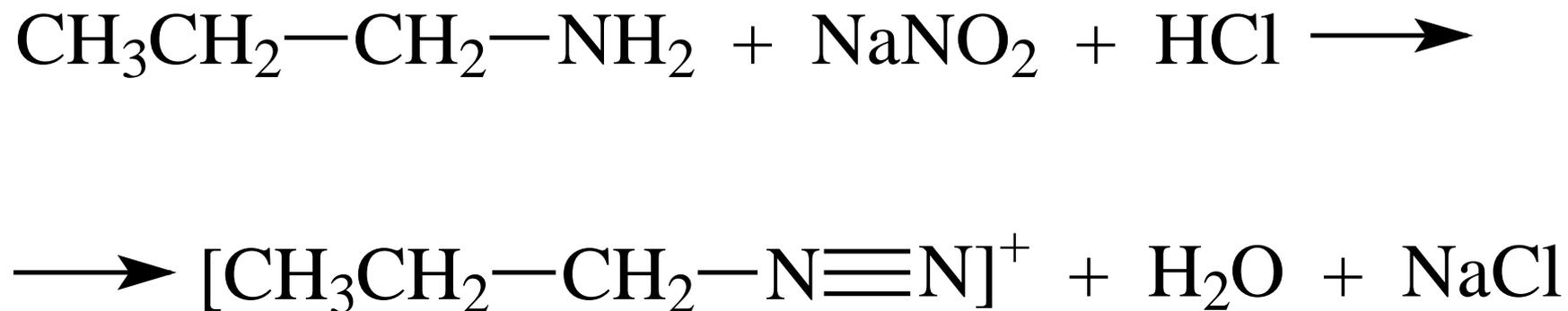


# Дiazosоединения

---

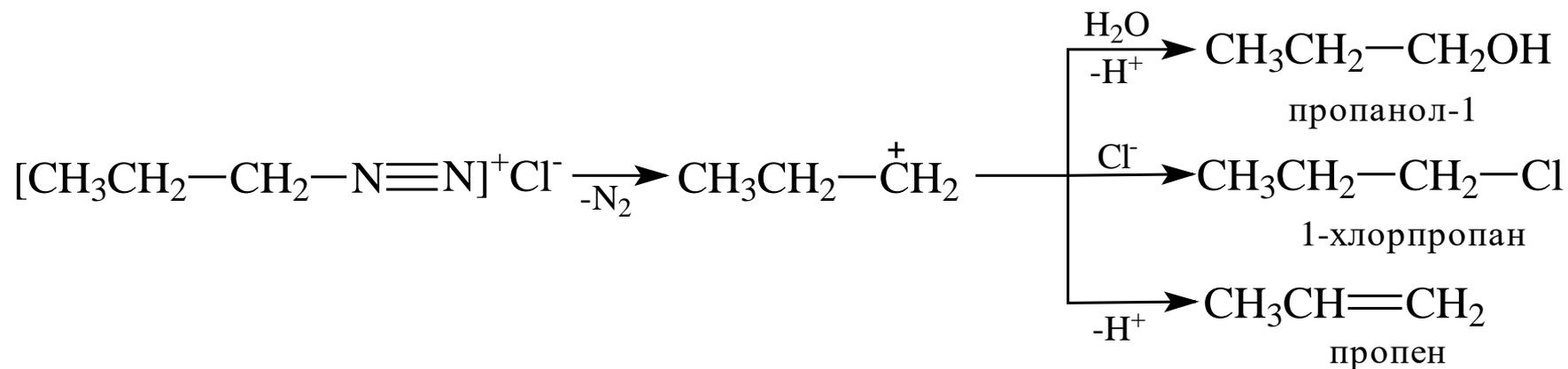
---

## Реакция диазотирования



# Дiazosоединения

## Реакция диазотирования



## Некоторые свойства

Соли диазония – **кристаллические вещества**, хорошо растворимы в воде, но не растворимы в углеводородах, спиртах, эфире.

**В сухом виде соли диазония разлагаются взрывообразно.**

Существуют только в кислых средах при низких температурах.

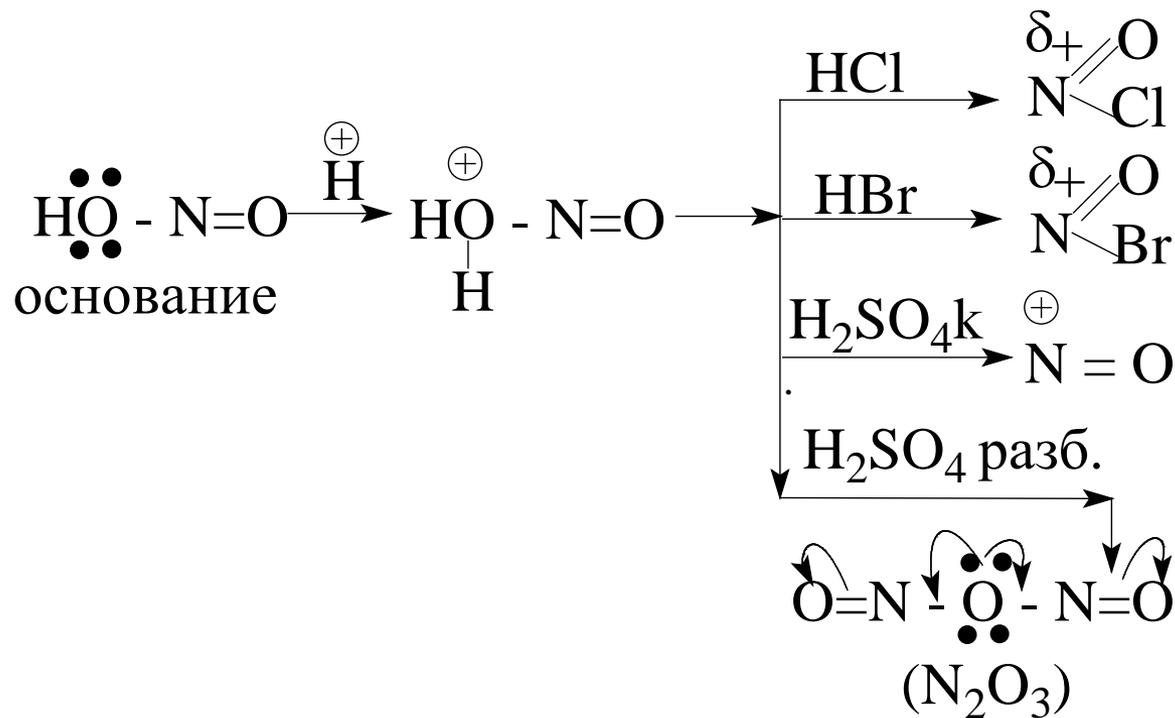
# Теоретические основы реакции диазотирования

**Механизм:** электрофильное замещение по атому азота (**S<sub>E</sub> по атому азота**)

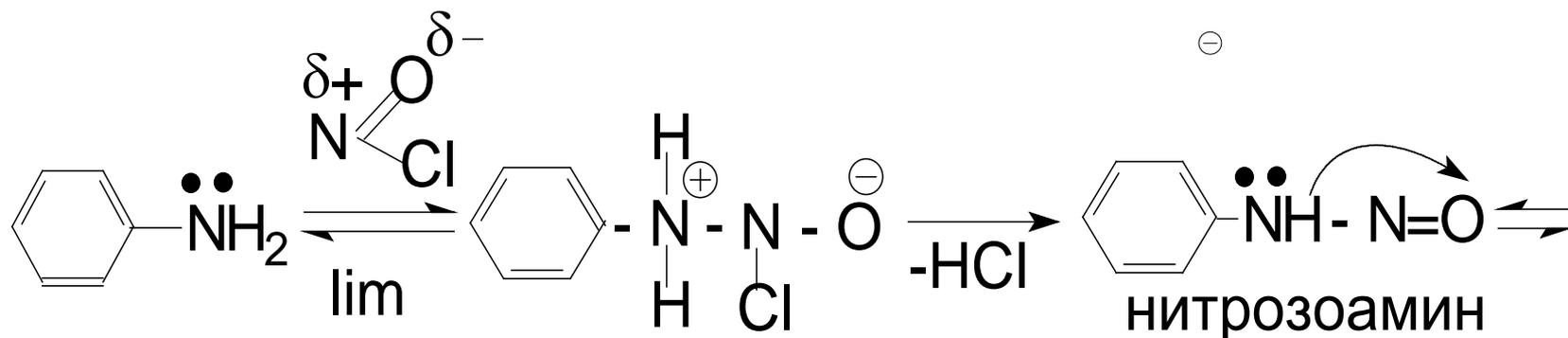
1) Выделение HNO<sub>2</sub> из соли:



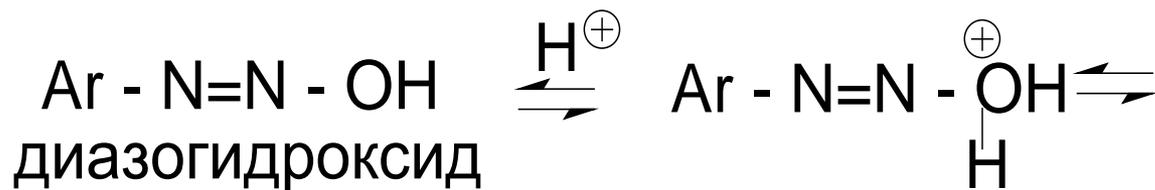
2) Образование активного электрофила:



Активность нитрозирующего агента **зависит от величины положительного заряда на азоте нитрозоний катиона  $^+N=O$  и понижается в ряду:**



изомеризация



## ***Основные факторы реакции диазотирования***

- а) активность нитрозирующего агента**
- б) основность амина;**
- в) рН среды;**
- г) температура;**
- д) строение и свойства диазокатиона;**
- е) побочные реакции.**

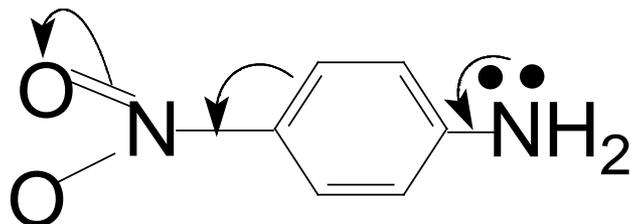
**Наиболее активный электрофил -  
нитрозоний-катион  $+N=O$  образуется при  
диазотировании в конц.  $H_2SO_4$**



## *Влияние заместителей*

**ЭД** – (ОН, ОР, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) повышают основность аминов. Используются мягкие диазотирующие реагенты.

**ЭА** – (NO<sub>2</sub>, COOH, CN ) понижают основность и резко снижают скорость диазотирования.



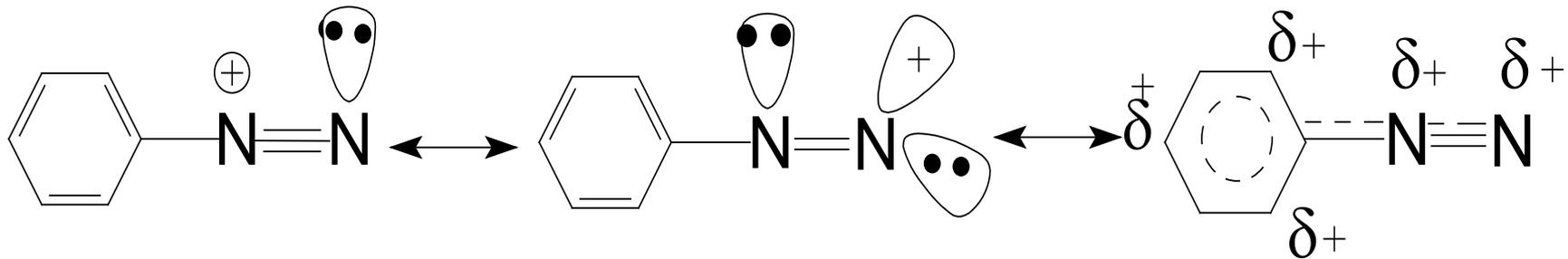
*p*-нитроанилин диазотируется в 90 раз медленнее, чем анилин. Используется 98%-ная H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Активный электрофил  $\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{O}$

## Строение и свойства катиона диазония

**Рентгеноструктурный анализ:** атомы азота в диазогруппе находятся в  $sp$ -гибридном состоянии; длина связи – 0,109 нм.

**Диазокатион** – сопряженная система, положительный заряд делокализован с участием  $\pi$ -электронов кольца:

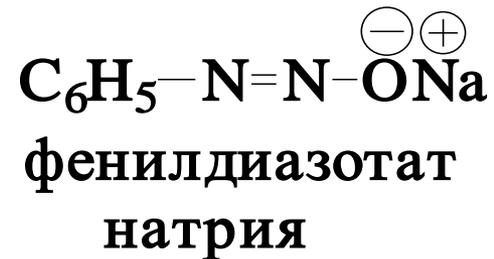
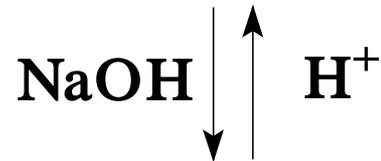
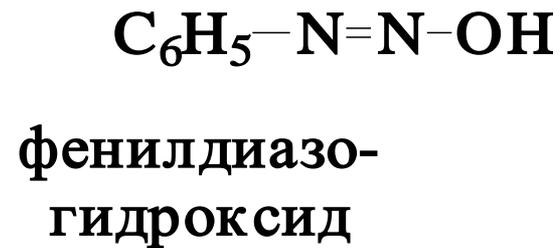
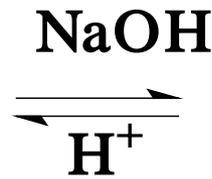
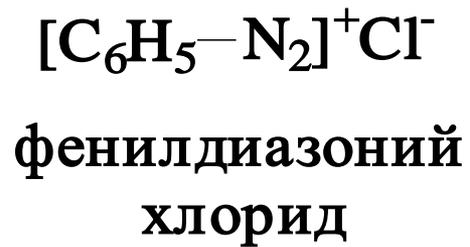


## ***Диазогруппа:***

- 1) Очень слабый электрофил, т.к. **+** заряд делокализован по большому объему;
- 2) Содержит очень выгодную уходящую группу:  $N_2$



## Роль среды



# Соотношение субстрат:кислота

Требуется 2-3 моля кислоты на 1 моль амина.  
Почему?

- для выделения  $\text{HNO}_2$  из нитрита  $\text{Na}$ ;
- для образования активного электрофила;
- для существования соли диазония и подавления побочной реакции азосочетания по атому азота (образование диазоамина)

## *Температура реакции – 0 – 5°C*

При более высокой температуре:

А) Разрушение  $\text{HNO}_2$  ;

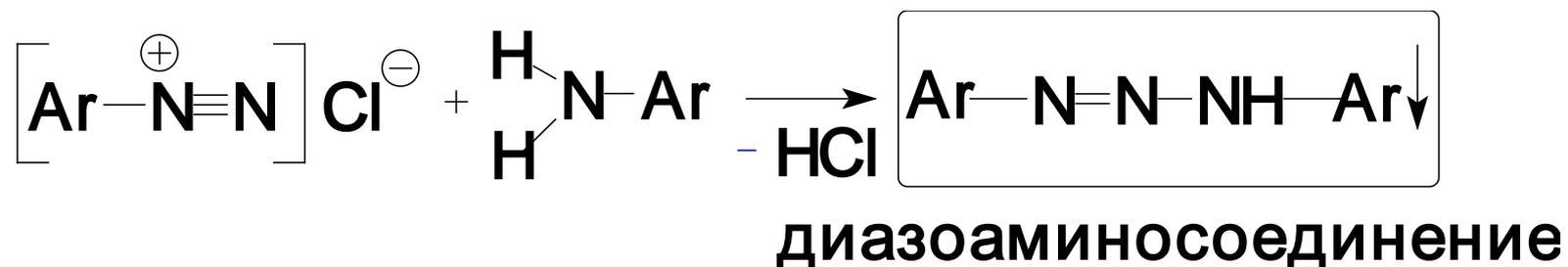
Б) Разложение солей диазония с выделением молекулярного азота;

В) Реакция экзотермична; необходимо охлаждение реакционной среды.



## Побочные реакции при диазотировании:

в) Протекание реакции азосочетания соли диазония с самим ароматическим амином с участием свободной аминогруппы (при недостатке кислоты):



г) Гидролиз соли диазония (при превышении температурного режима (0-5°C)):

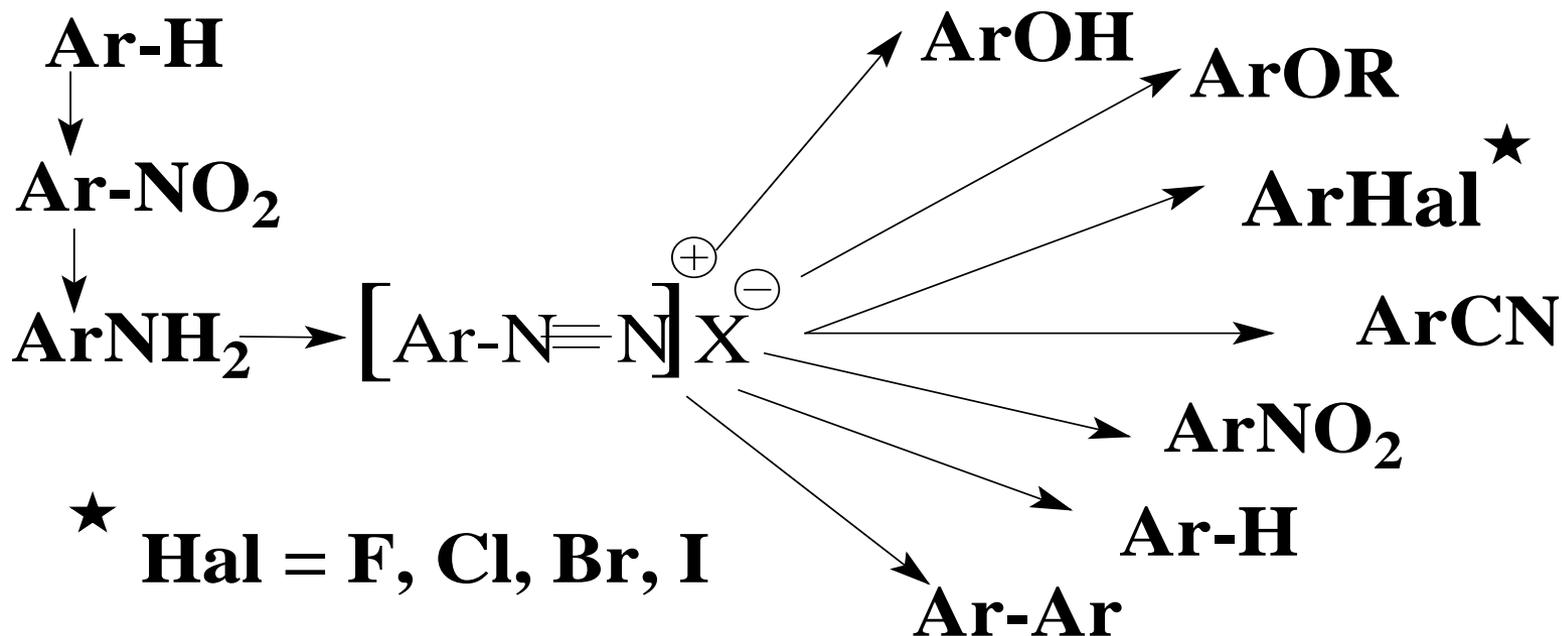


## Свойства солей диазония

Реакции замещения  
диазогруппы с  
выделением азота

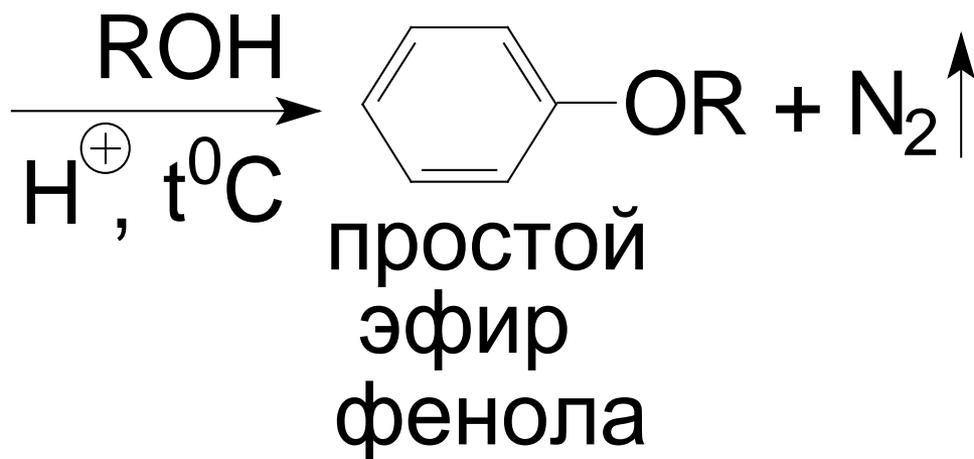
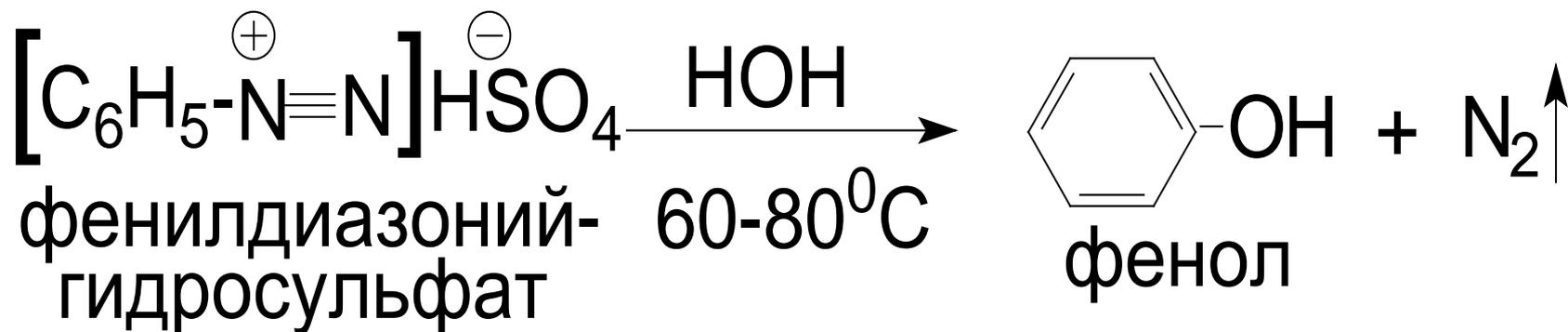
Реакции, проте-  
кающие без  
выделения азота

## Реакции, протекающие с выделением $N_2$



# Замещение диазогруппы на OH и OR

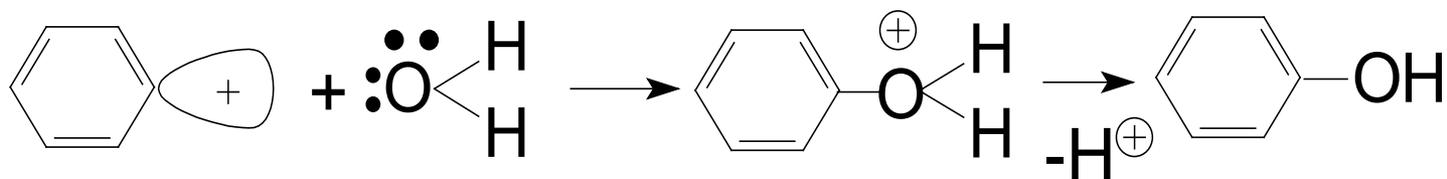
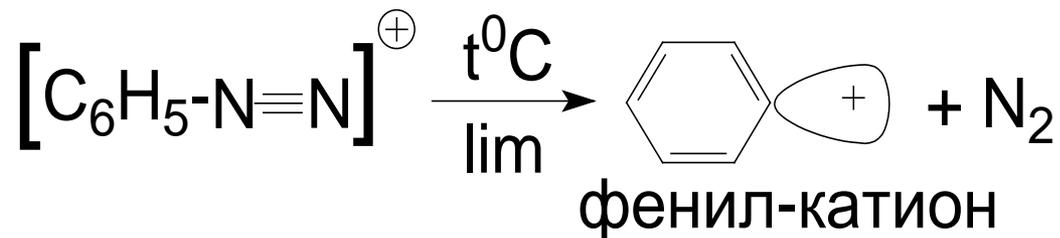
При нагревании водных или спиртовых растворов солей диазония происходит гетеролиз связи **C – N≡N**:



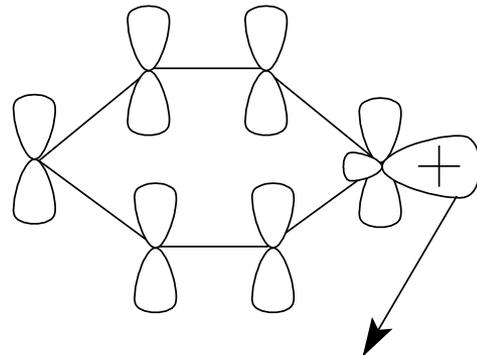
Выходы фенолов-  
до 60%

# Механизм гетеролитического замещения диазогруппы на примере синтеза фенола.

Механизм  $S_N1$

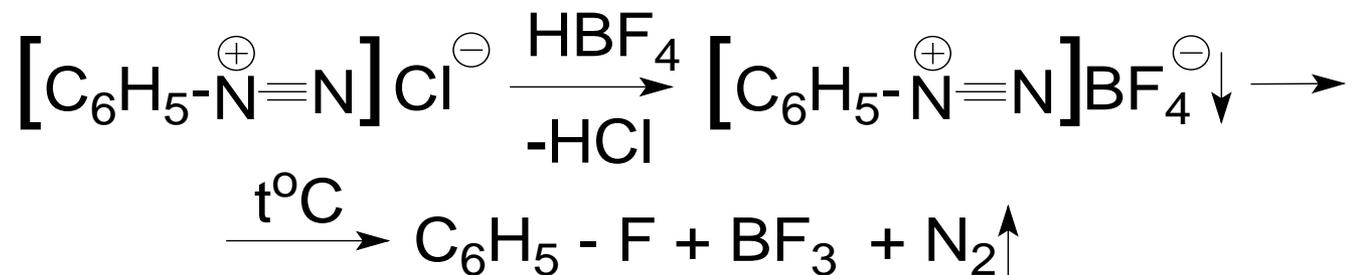


# Строение фенил-катиона

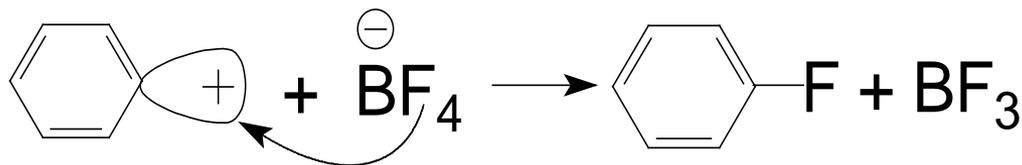
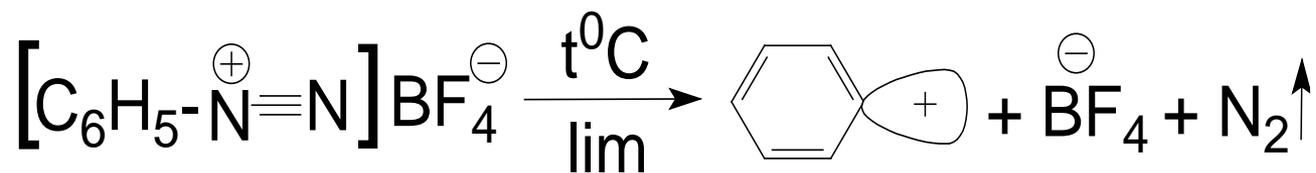


$sp^2$ - гибридная орбиталь  
расположена ортогонально  
к  $\pi$  – ароматической системе  
кольца

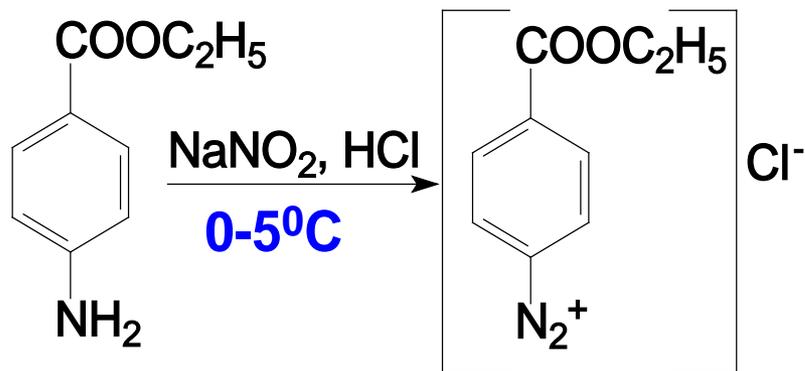
# Нуклеофильное замещение диазогруппы на атом фтора (реакция Шимана)



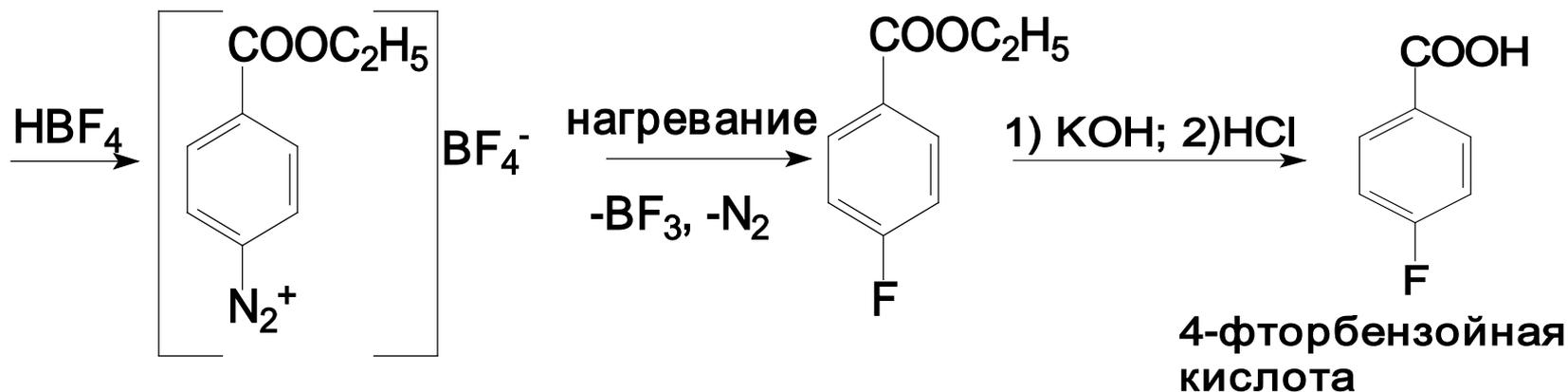
*Механизм S<sub>N</sub>1*



# Пример использования реакции:

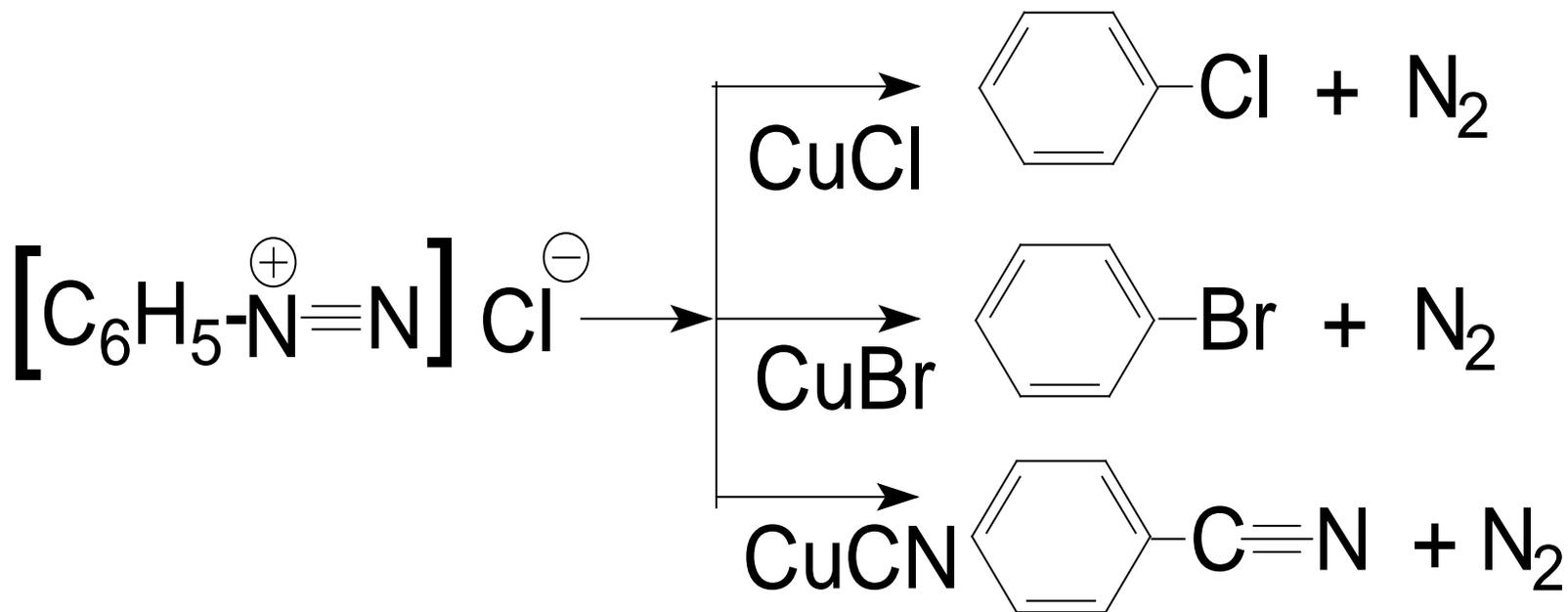


этил-п-аминобензоат  
(анестезин)

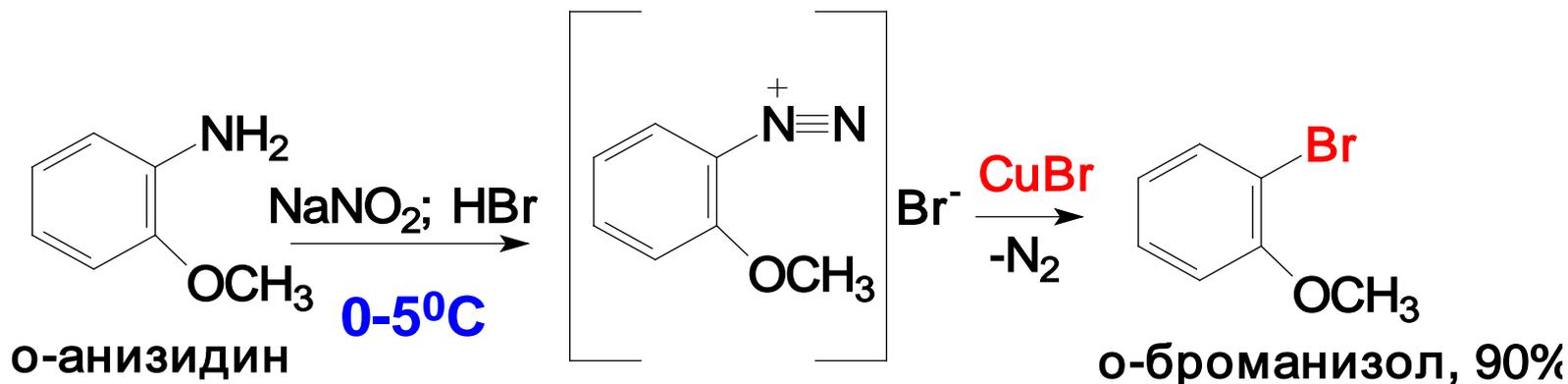
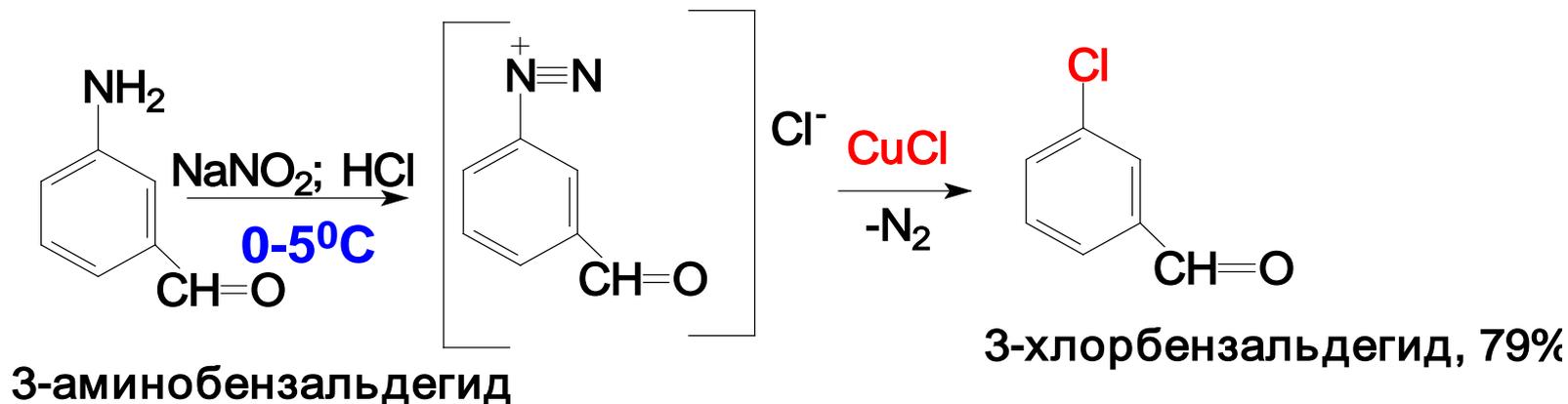


## Радикальные реакции замещения диазогруппы (реакции Зандмейера)

Реакции протекают в присутствии катализаторов -  
солей одновалентной меди (CuX):

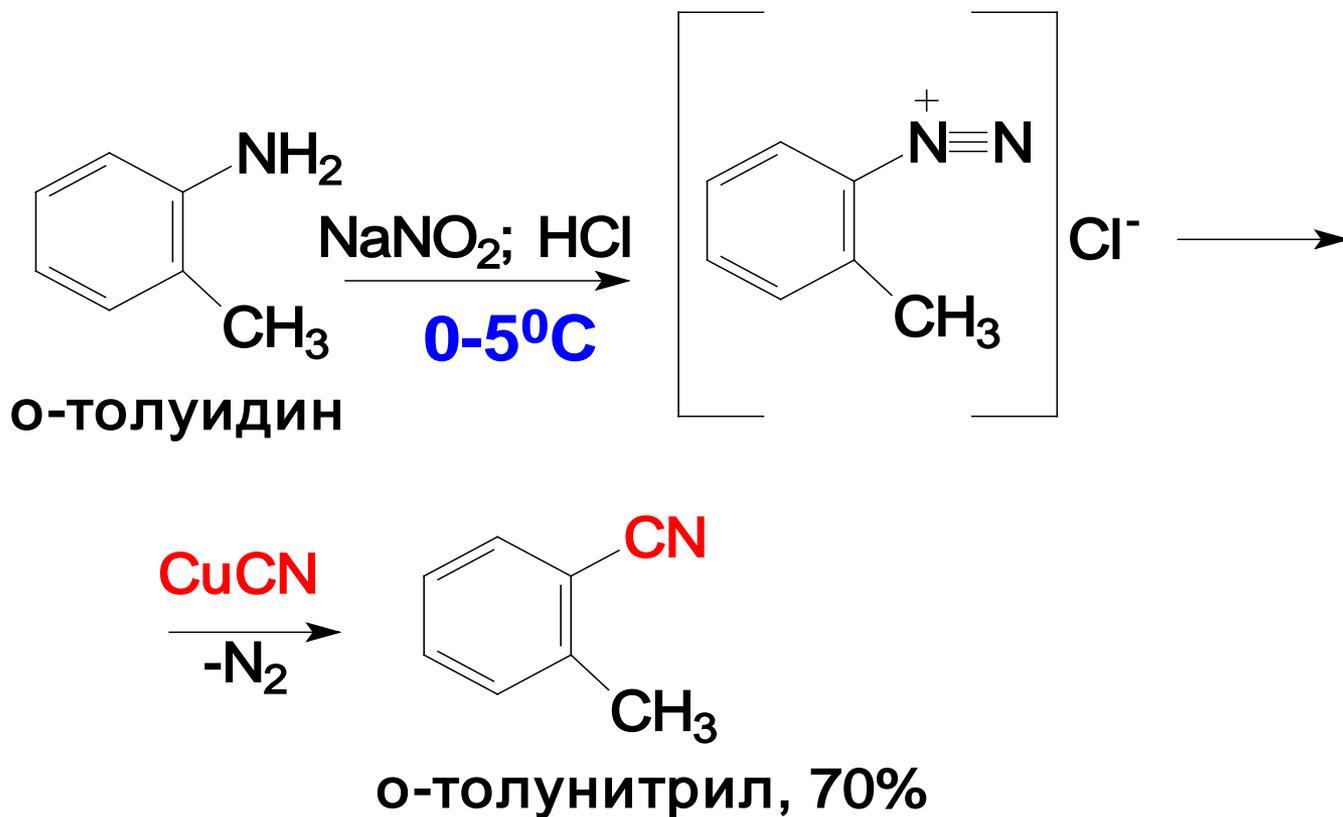


# Радикальные реакции замещения диазогруппы (реакции Зандмейера)



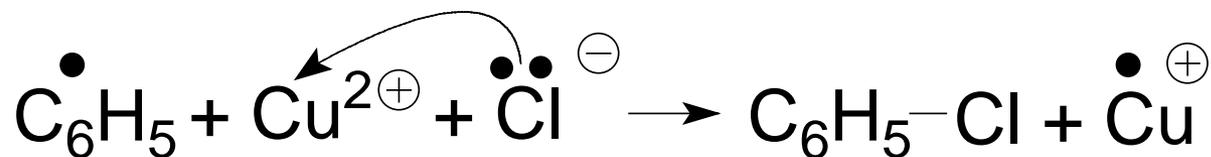
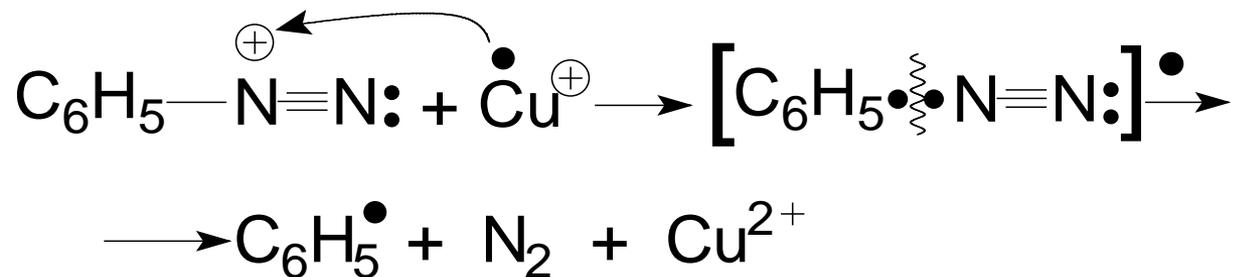
# Замена диазогруппы на цианогруппу

При обработке растворов ароматических солей диазония цианидом меди (I) образуются арилнитрилы (арилцианиды).

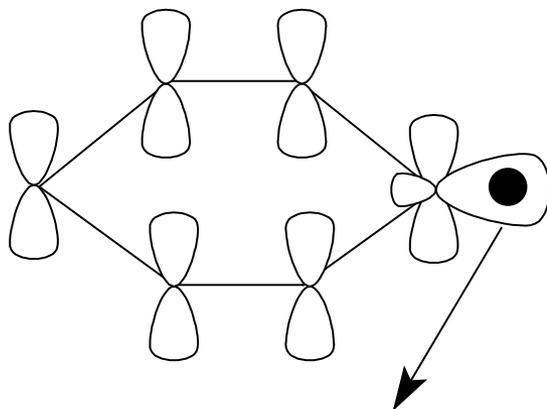


# Механизм реакций Зандмейера ( $S_R$ )

Одновалентная медь выполняет роль переносчика Электронов по следующей схеме:



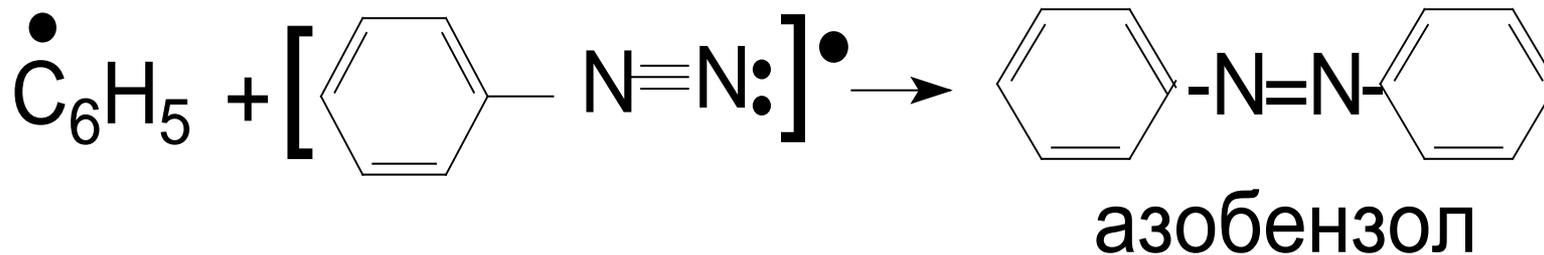
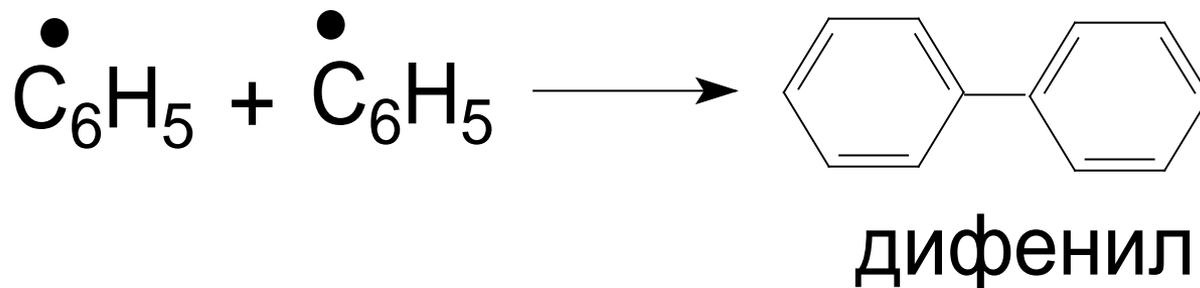
## Интермедиа́т в реакциях Зандмейера



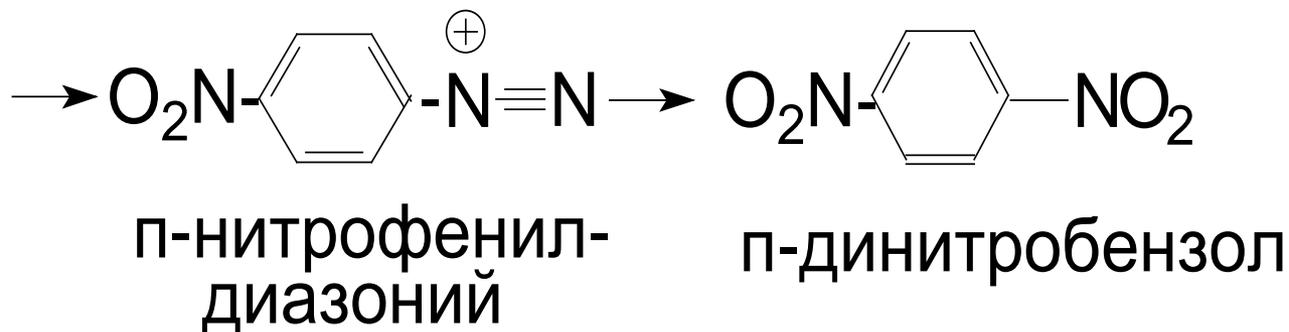
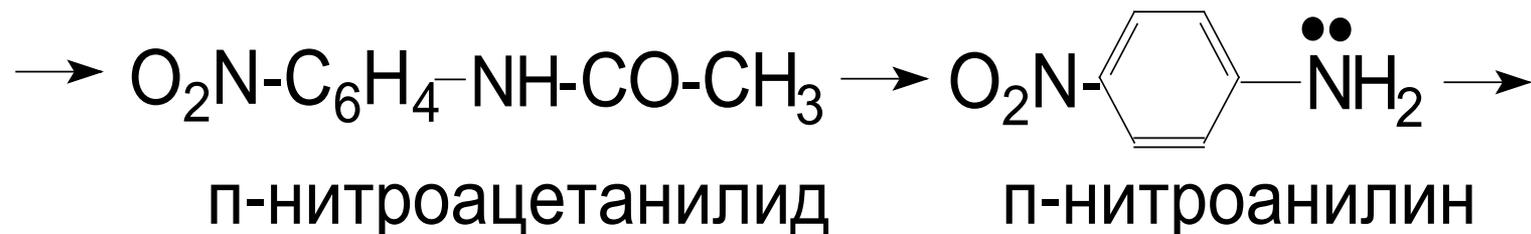
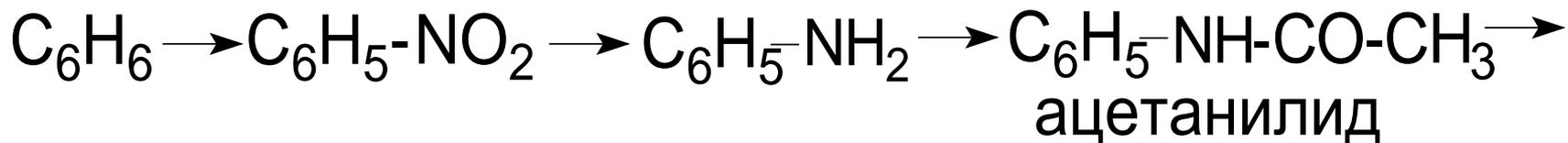
$sp^2$ - гибридная орбиталь  
расположена ортогонально  
к  $\pi$  – ароматической системе  
кольца

# Побочные реакции

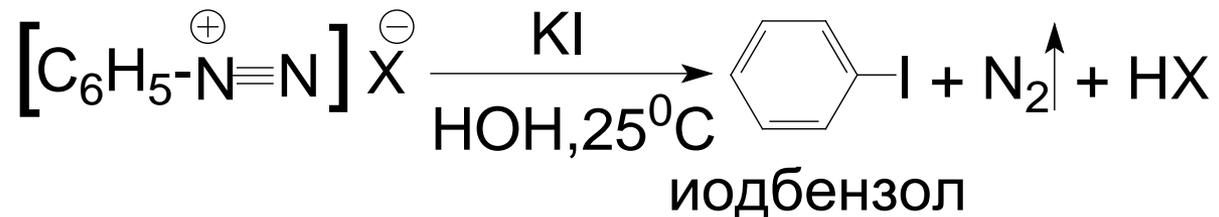
Димеризация:



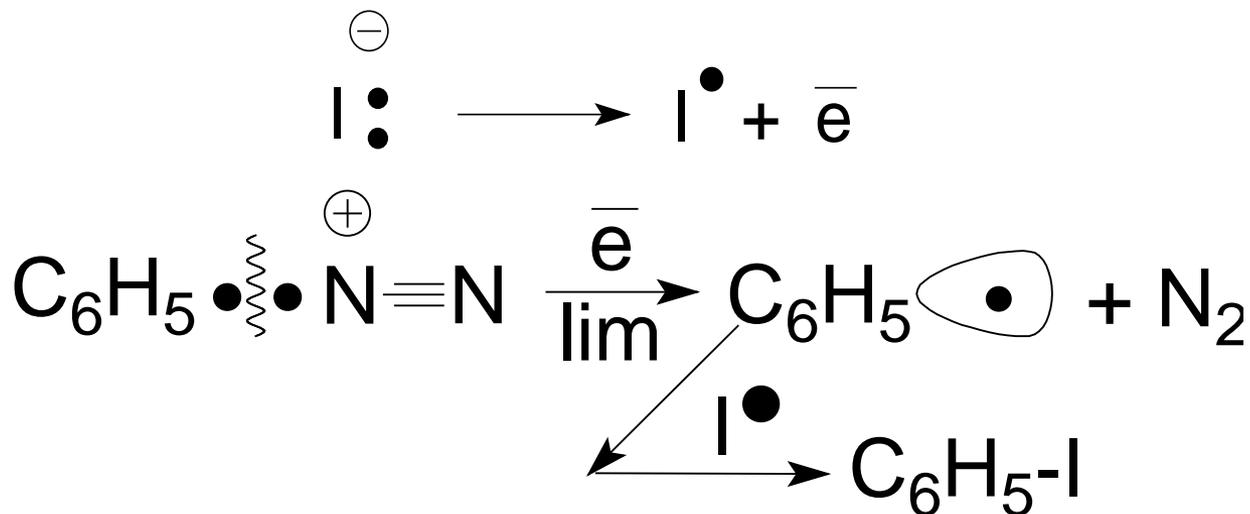
## Схема синтеза *p*-динитробензола

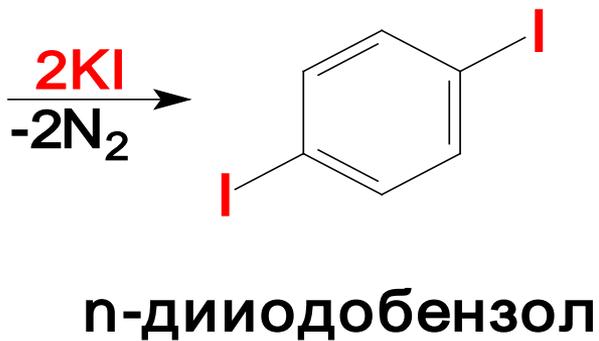
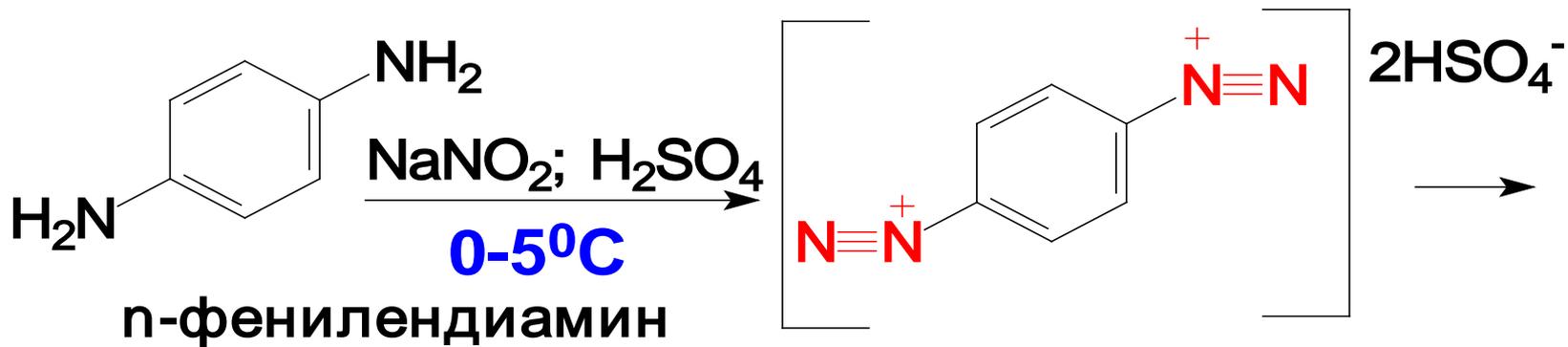


# Замещение диазогруппы на иод

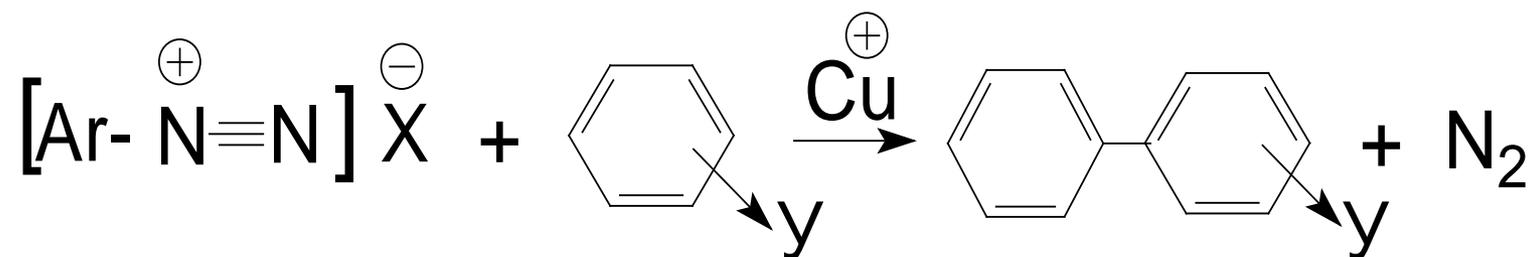


Предполагается, что иодид-ион без участия катализатора (Cu I) легко окисляется, т.е. является донором электронов:





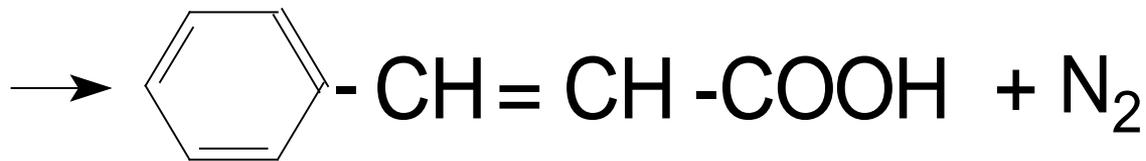
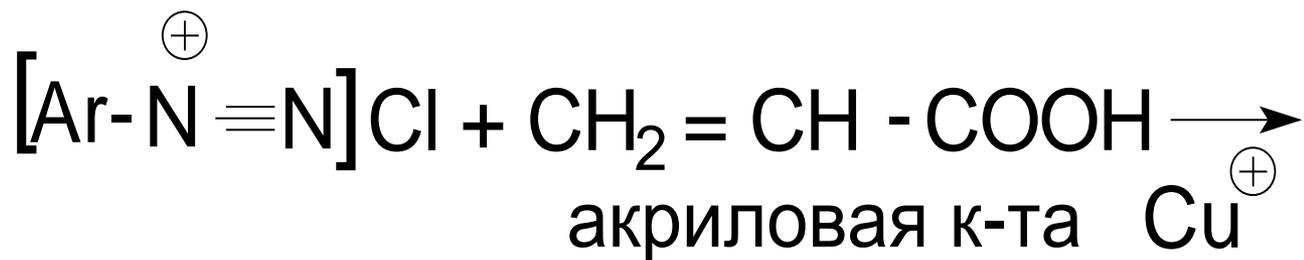
# Замещение диазогруппы на арил – реакция арилирования (реакция Гомберга)



$Y = \text{Cl}, \text{Br}, \text{NO}_2$  и др. ЭА

несимметричный  
дифенил

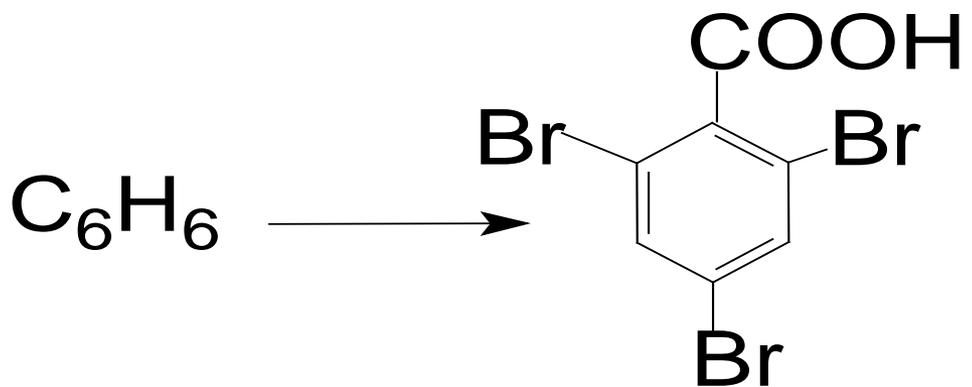
## ***Взаимодействие диазосоединений с $\alpha, \beta$ -ненасыщенными соединениями***



3-фенилпропен-2-овая  
коричная кислота

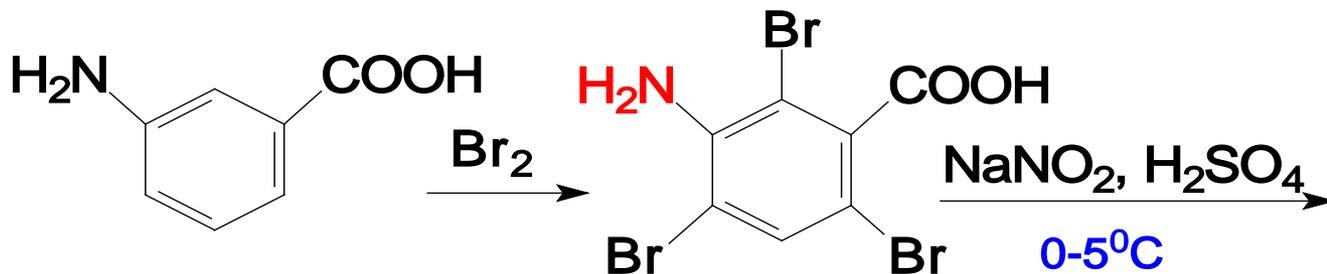
# Замещение диазогруппы на водород – восстановление диазогруппы (реакция дезаминирования)

Реакция имеет большое практическое значение, когда необходимо синтезировать малодоступные вещества или для достижения необходимой ориентации заместителей, например:

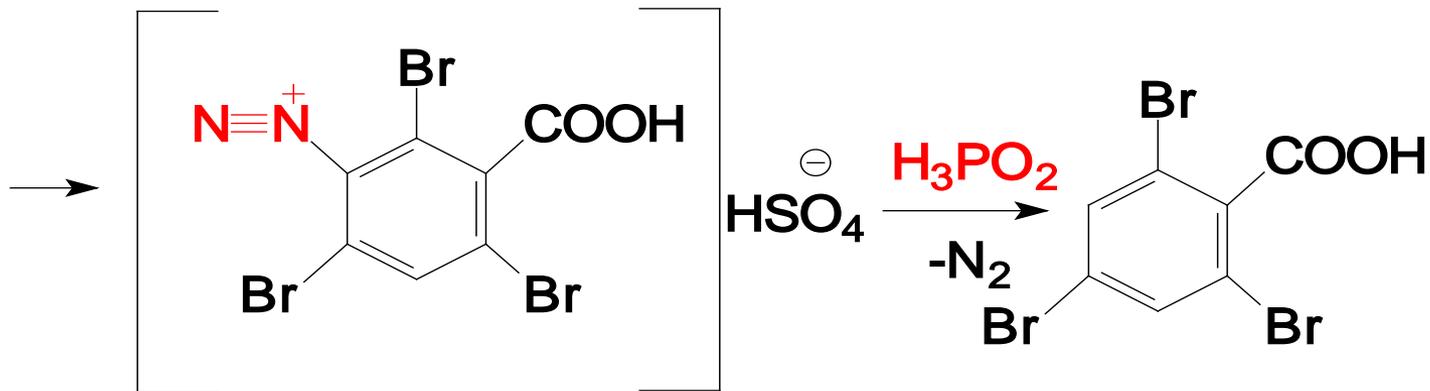


2,4,6-трибром-  
бензойная  
кислота

# Схема синтеза



м-аминобен-  
зойная кислота



2,4,6-трибромбензойная  
кислота

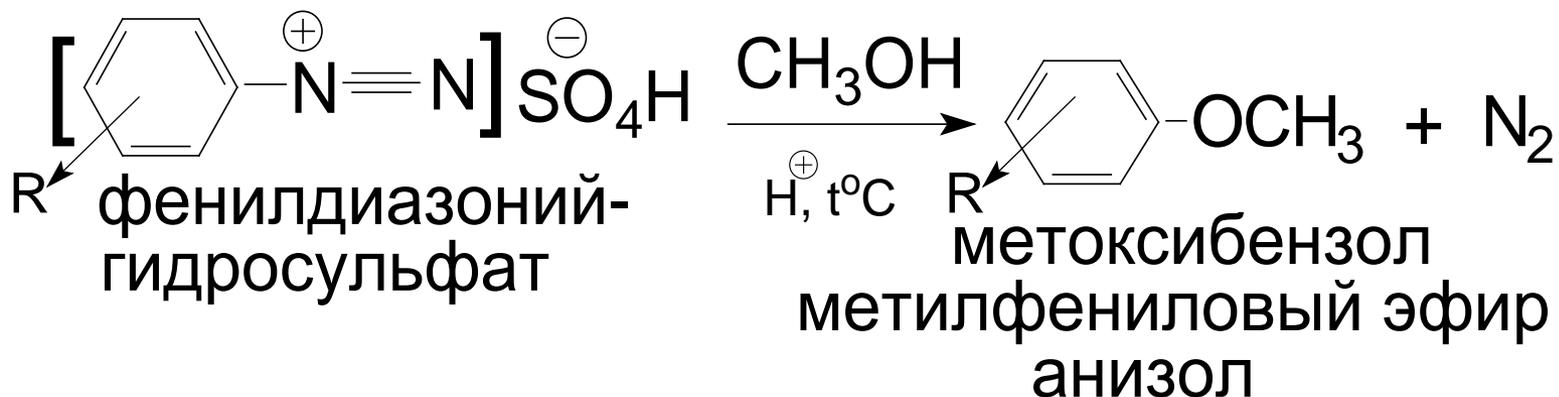
**При взаимодействии со спиртами возможны две конкурирующие реакции:**

**а) нуклеофильное замещение диазогруппы на алкоксид;**

**б) радикальное замещение на водород.**

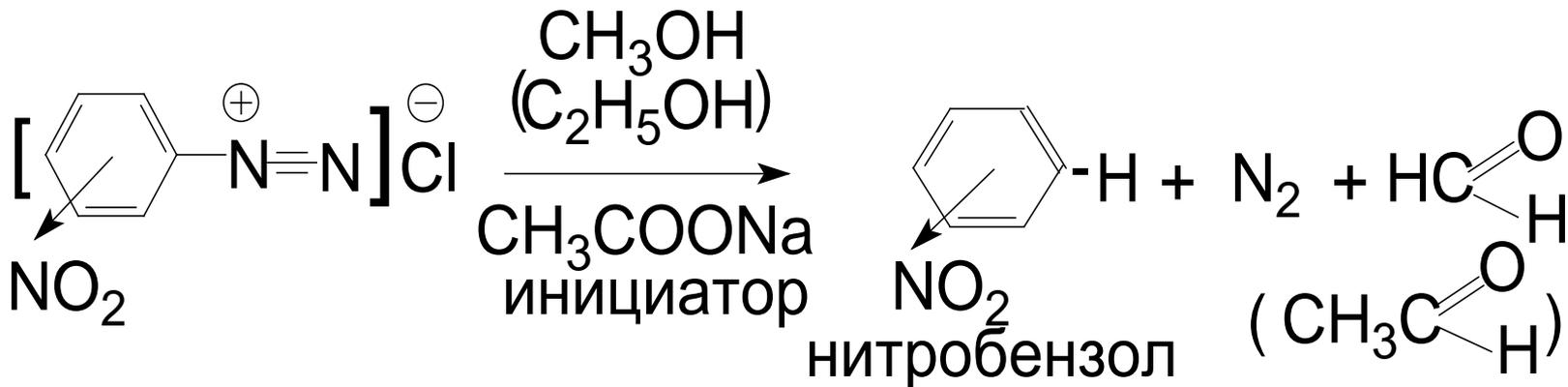
**а) Природа спирта. как нуклеофила:**

**метанол - выход эфира фенола – 90%,  
этанол - до 60%, пропанол - до 50%**

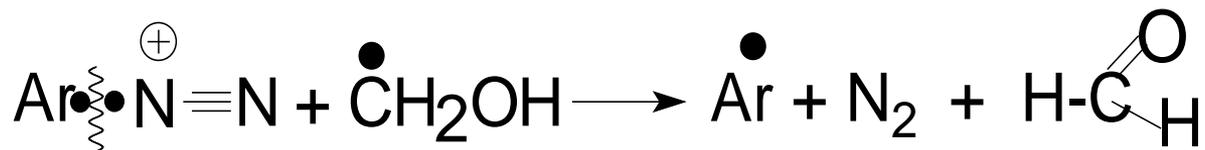
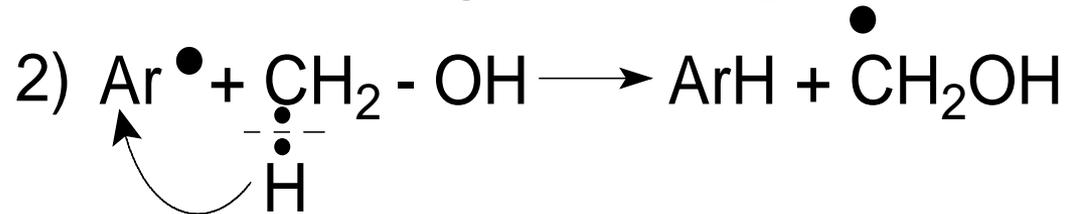
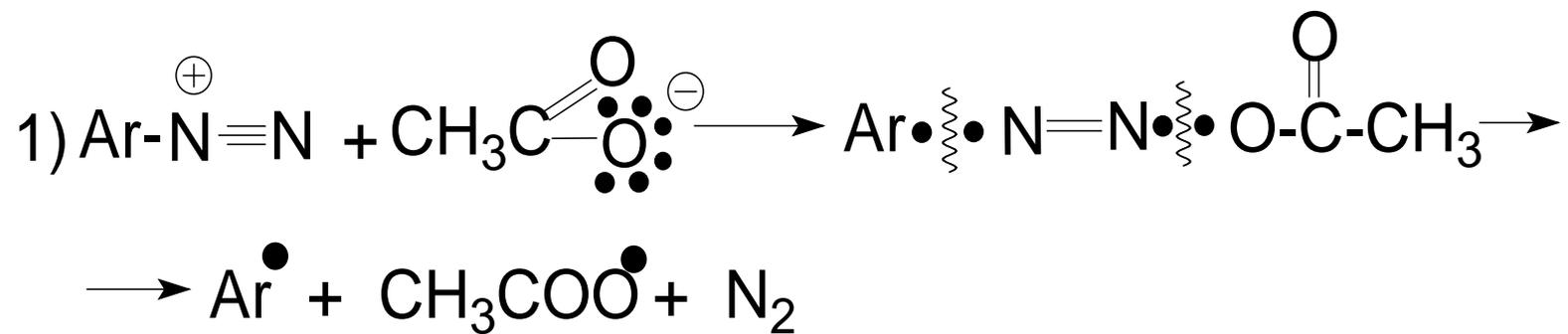


**б) Восстановление (дезаминирование) спиртами в присутствии инициаторов**

Радикальное замещение диазогруппы.  
Окислительно-восстановительный процесс протекает в присутствии **анионов слабых кислот**.  
**ЭА** - заместители облегчают реакцию дезаминирования (восстановления)

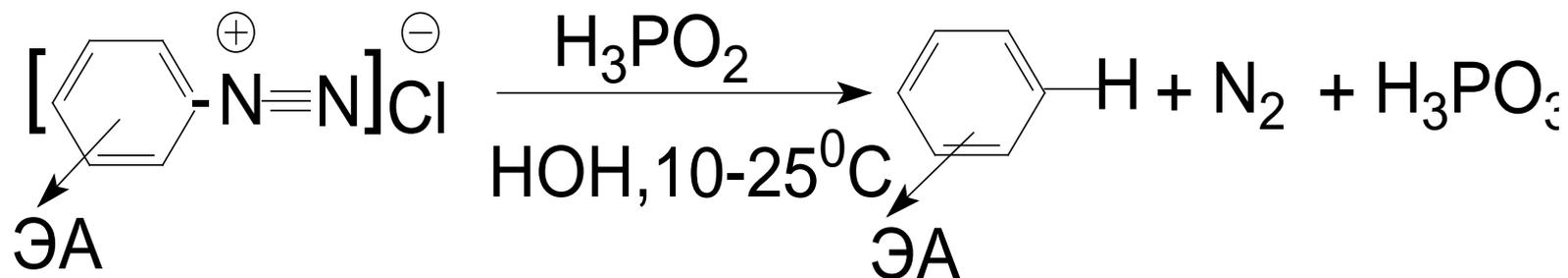


## Радикальный механизм восстановления

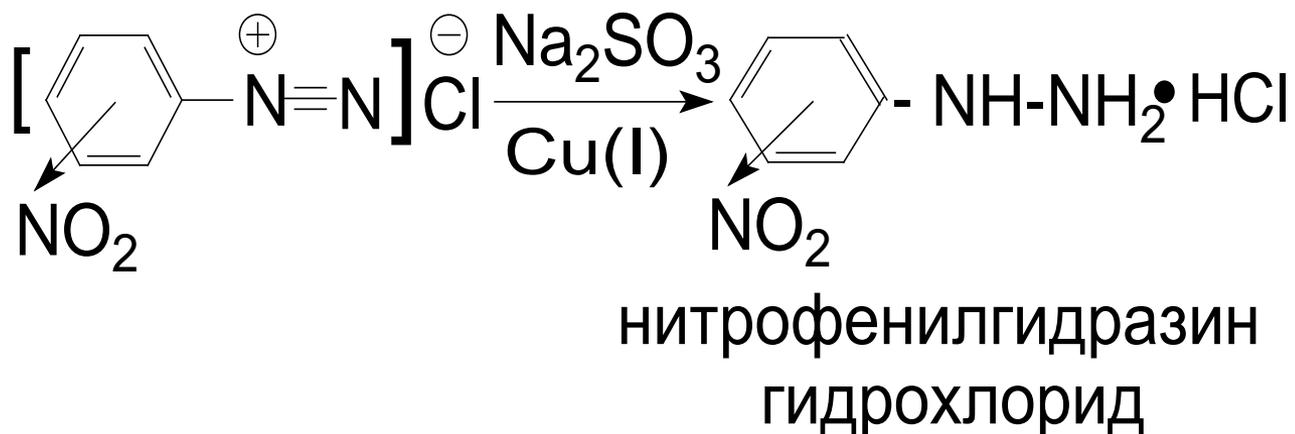


# Другие методы восстановления дiazогруппы

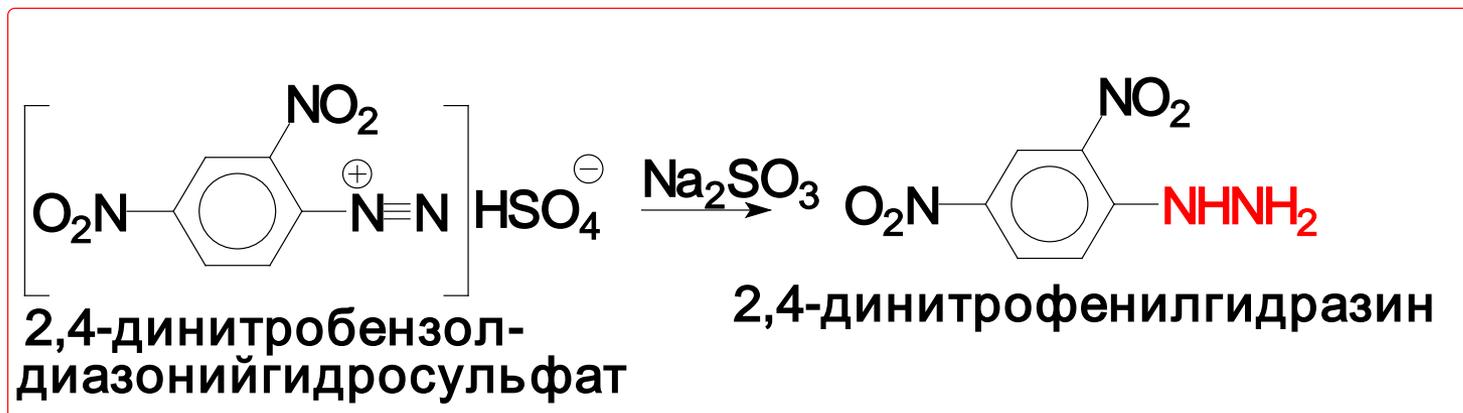
## 1) Восстановитель – $\text{H}_3\text{PO}_2$



## 2) Восстановитель – $\text{Na}_2\text{SO}_3$

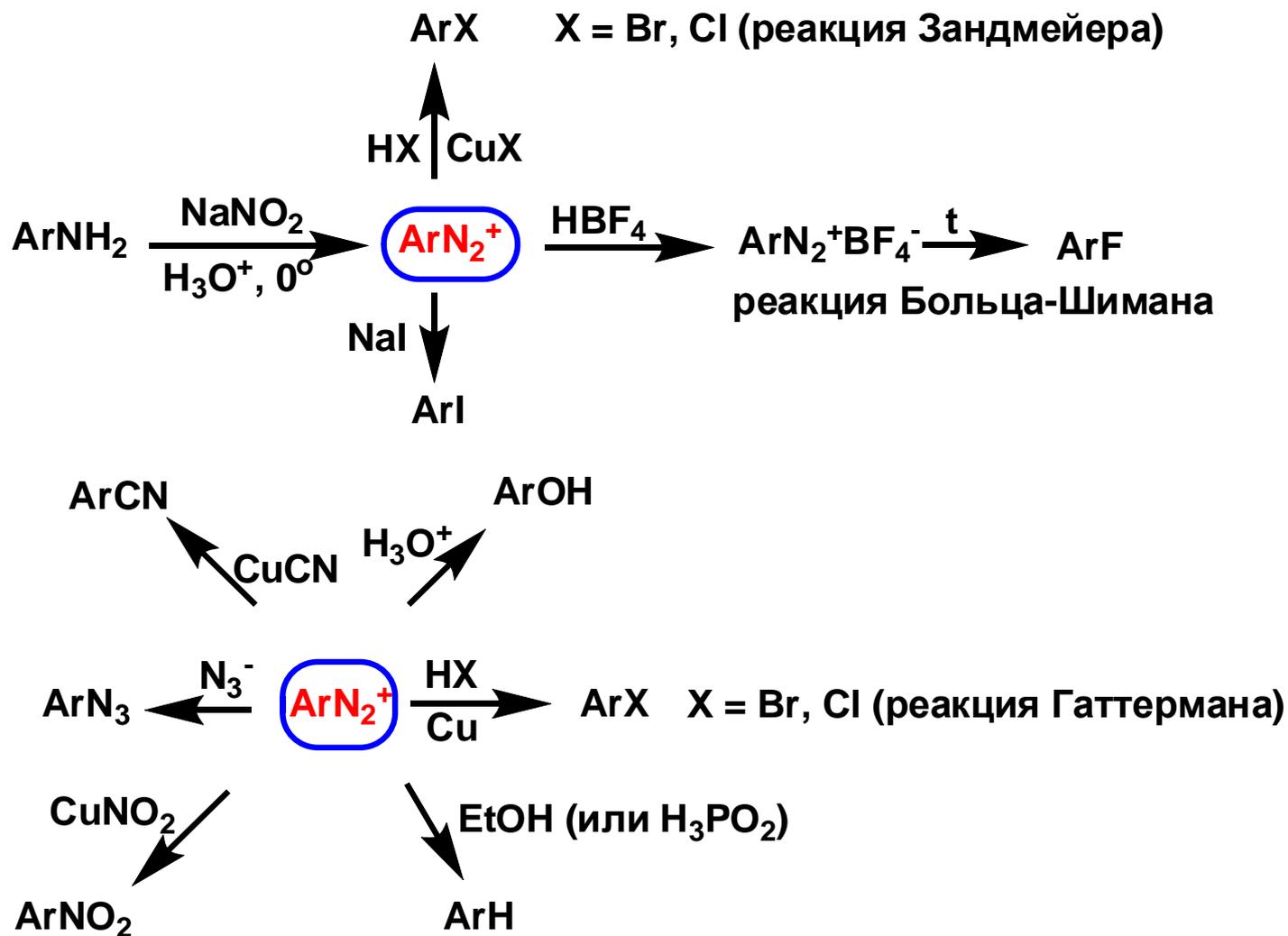


# Восстановление в гидразины



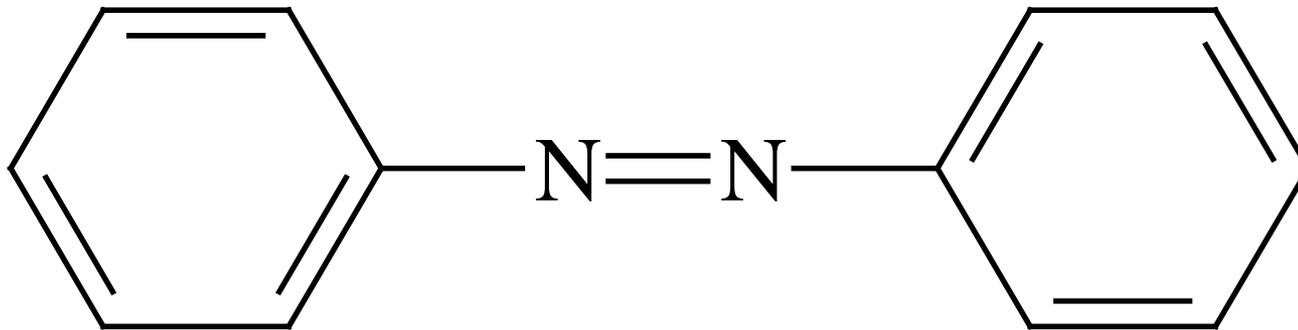
# Реакции солей диазония

## Реакции с выделением азота



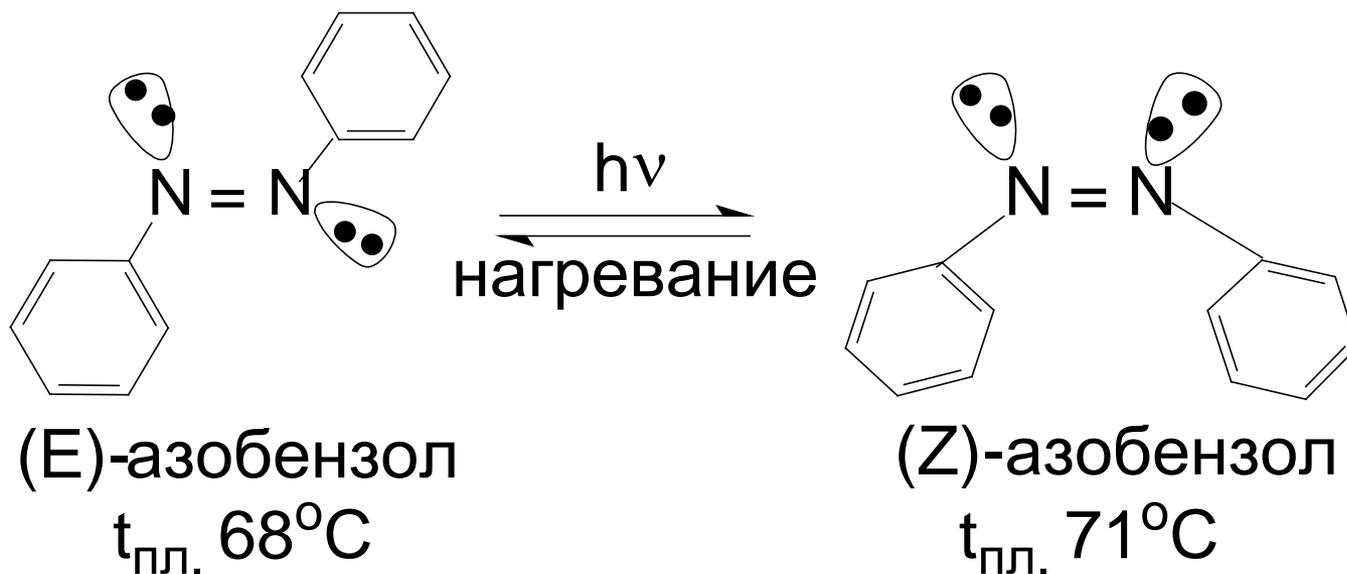
# Азосоединения

**Азосоединениями** называются вещества, содержащие в молекуле азогруппу  $\text{—N=N—}$ , связанную с двумя углеводородными радикалами



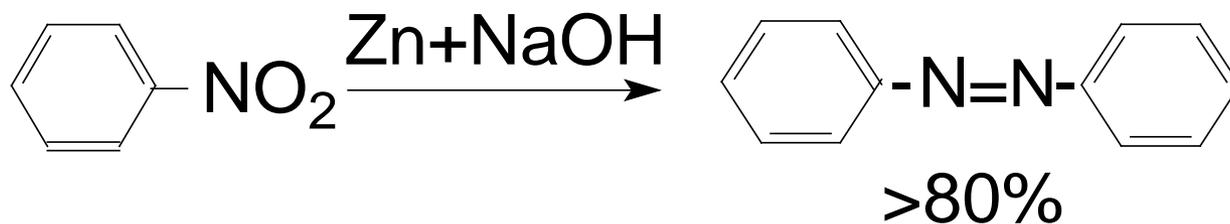
**азобензол**

**Азосоединения (дiazены)** – содержат азогруппу **–N=N–**, связанную с двумя заместителями (R), где R- алифатический или ароматический радикал.

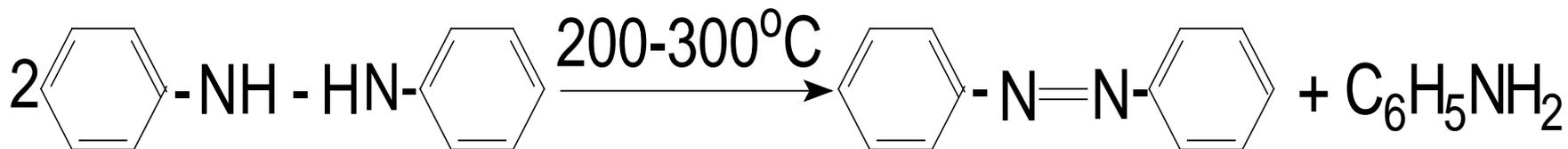


# Методы получения

## 1) Неполное восстановление нитросоединений;



## 2) Диспропорционирование гидразобензолов



### 3) Реакция азосочетания

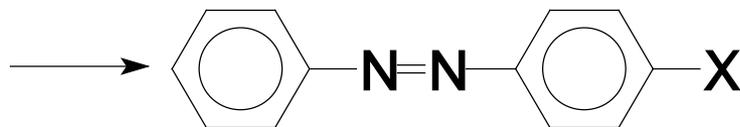
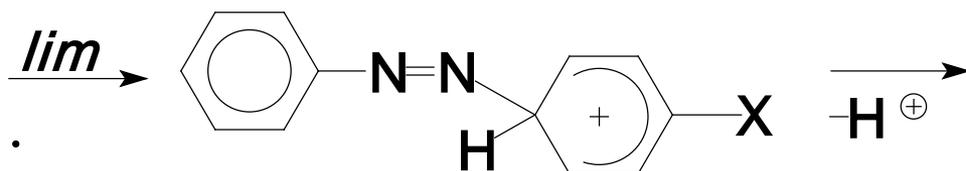
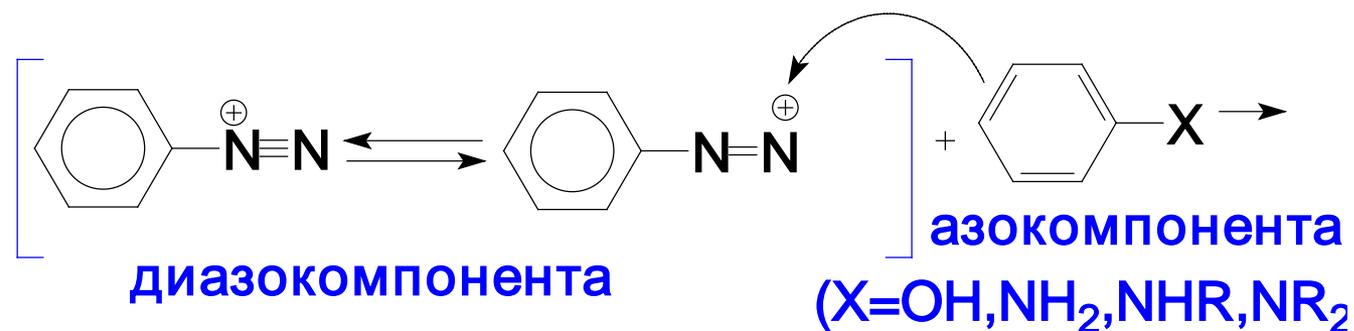
Реакция солей диазония без выделения азота, т. е. с сохранением группировки –  $N=N$

Реакция азосочетания – ведет к образованию азосоединений.

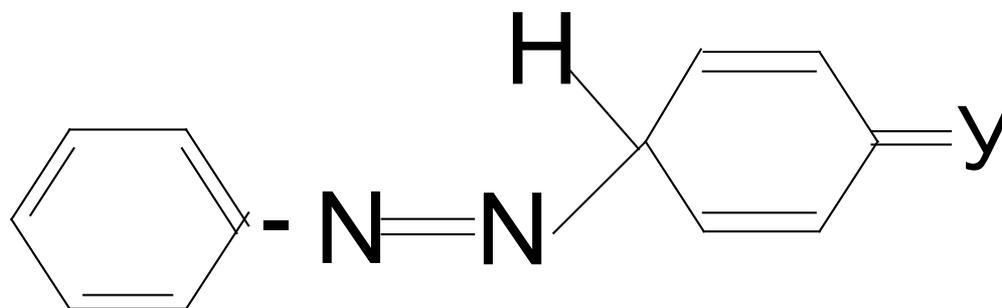
Механизм электрофильное замещение ( $S_E$ ),  
E – диазокатион  $Ar-N_2^+$ . Из-за больших размеров диазокатиона реакция азосочетания идет в **пара-положение**, а если оно занято - в **орто**.

Соль диазония в реакции азосочетания называют диазокомпонентой,  
а субстрат (фенол или ароматический амин) – азокомпонентой.

# Взаимодействие солей диазония с активированными ароматическими субстратами (фенолами, аминами).

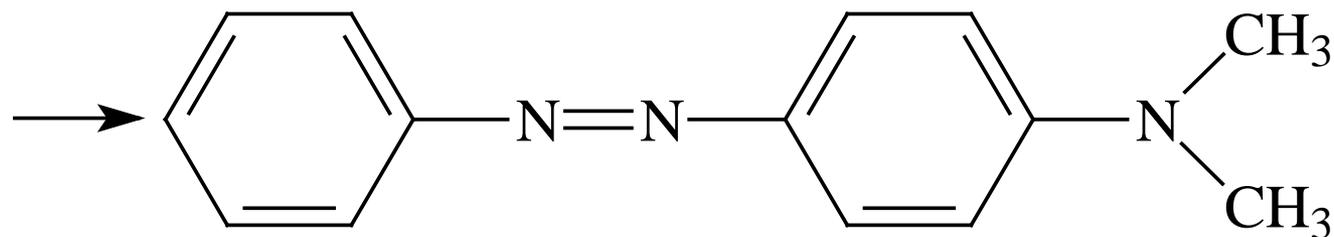
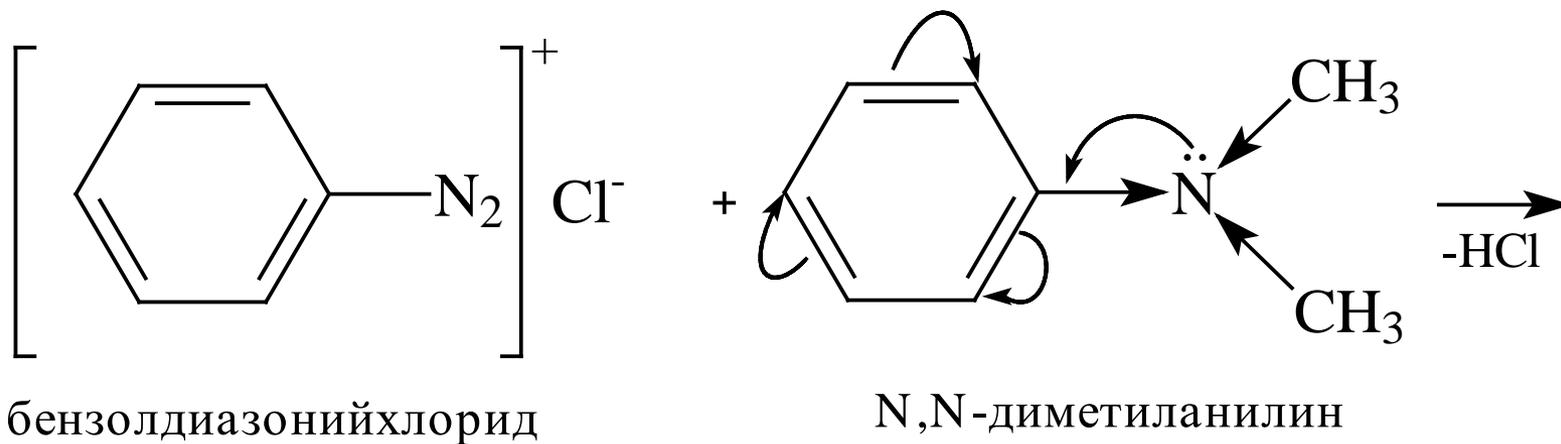


## Строение $\sigma$ -аддукта

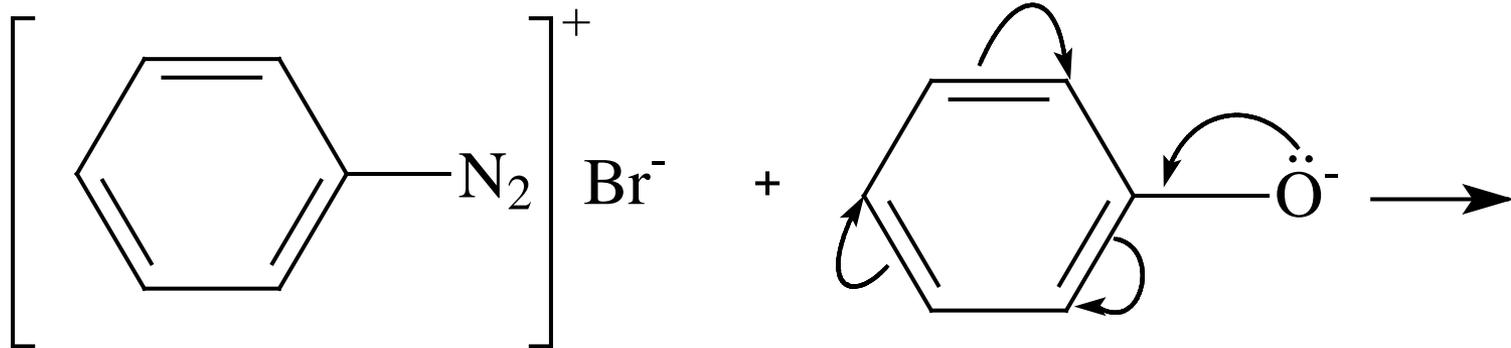


плоская хиноидная  
структура

# Азосоединения

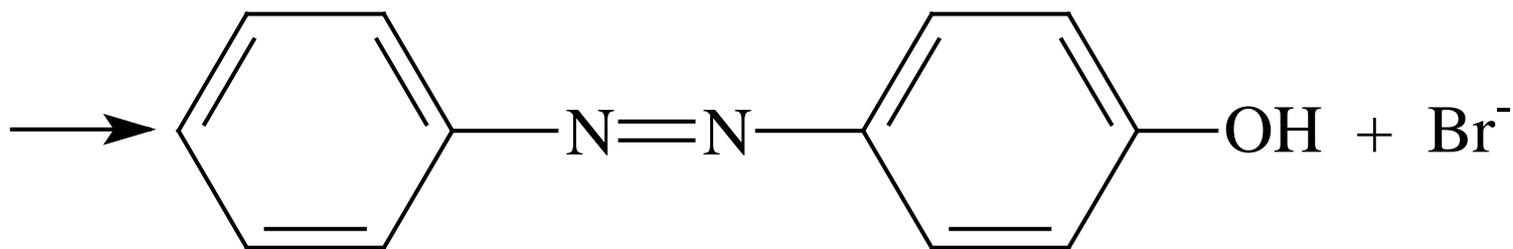


# Азосоединения



бензолдiazонийбромид

феноксид-ион

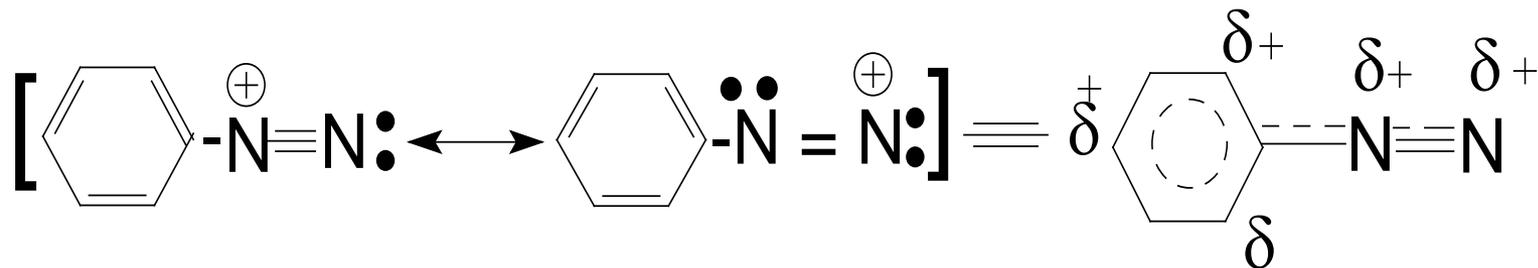


4-гидроксиазобензол

# Факторы реакции азосочетания

- 1) электрофильность реагента;
- 2) природа субстрата
- 3) роль среды (pH) при сочетании с  
а) фенолами; б) аминами.

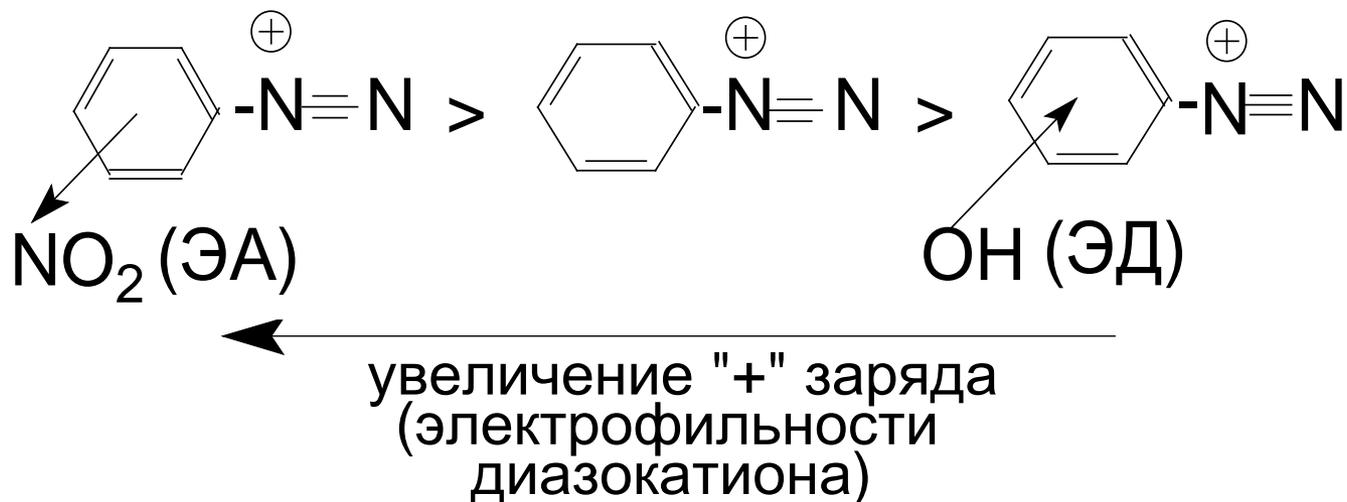
1) электрофильность diazonий-катиона низкая, т.к. плюс-заряд делокализован по системе сопряженных π-связей



# Влияние заместителей в диазокатионе

**ЭА - заместители** повышают электрофильность диазокатиона (особенно в о-,п-) и увеличивают скорость  $S_E$ -реакции;

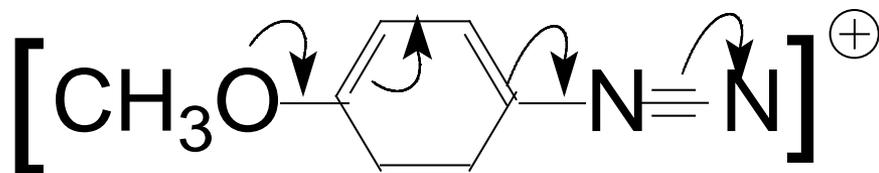
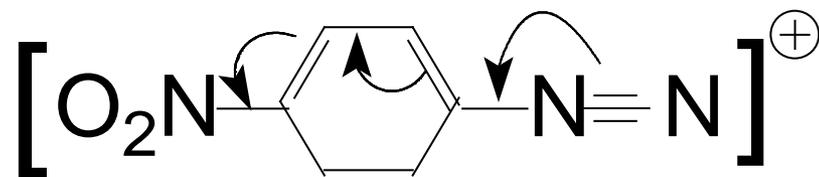
**ЭД** - снижают электрофильность реагента и его активность в реакции азосочетания.



# Влияние заместителей в диазокатионе

Относительные скорости азосочетания для п-замещенных диазокатионов в реакции с фенолами:

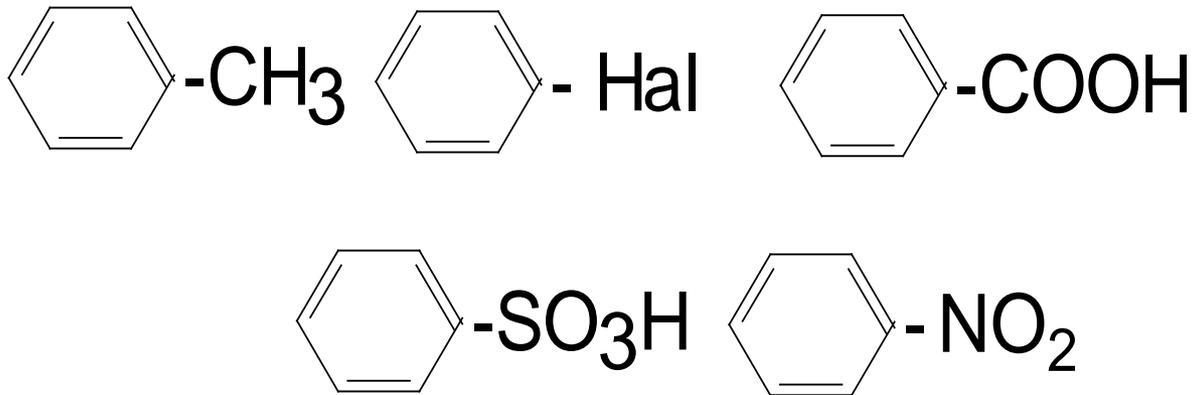
$\text{NO}_2$	$\text{SO}_3^-$	$\text{Br}$	$\text{H}$	$\text{CH}_3$	$\text{OCH}_3$
1300	13	13	1	0,4	0,1



## 2) Природа субстрата

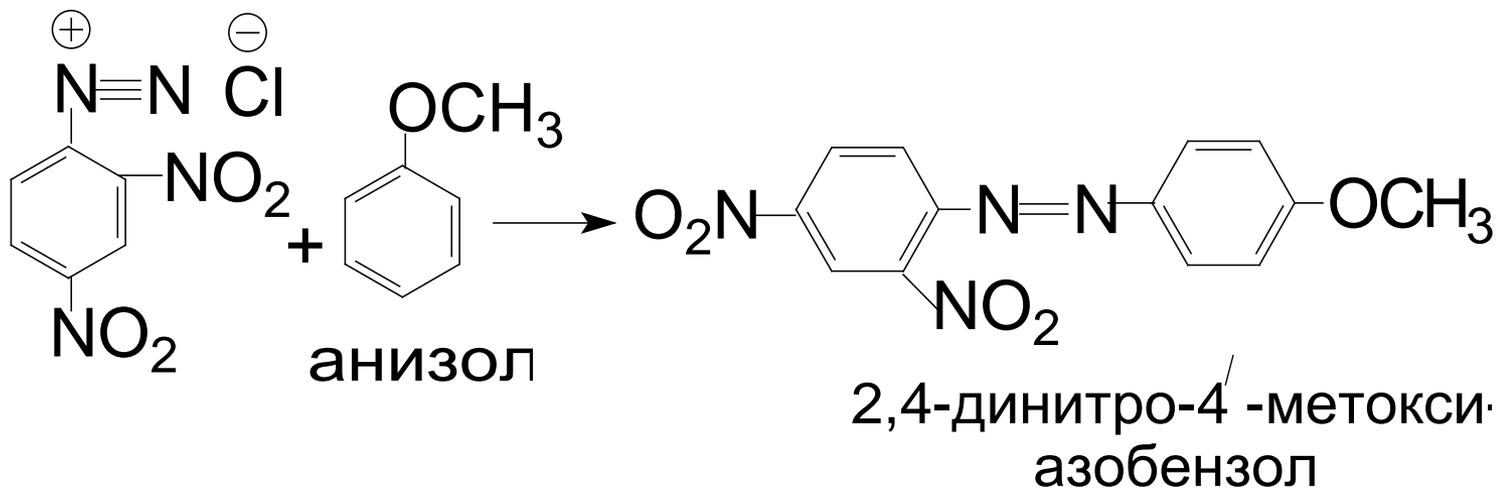
В реакцию вступают сильно активированные субстраты, которые содержат ЭД - заместители с сильным  $+M_{\text{эфф}}$ :  $O^{\ominus}$ ,  $NR_2$ ,  $OH$ .

Не сочетаются с солью диазония:

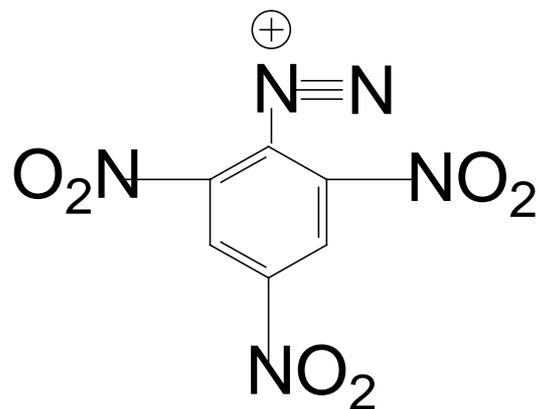


## 2) Природа субстрата

Если диазоний-катион содержит **сильные ЭА (NO<sub>2</sub>, COOH и др.)** то возможно взаимодействие с менее активированными субстратами, например, **с анизолом**

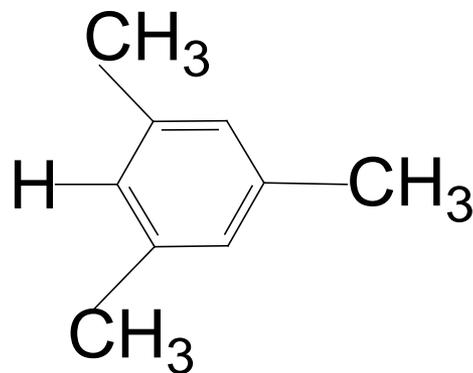


# Сильно активированный диазокатион сочетается даже с мезитиленом



2,4,6-тринитро-  
фенилдиазоний

+

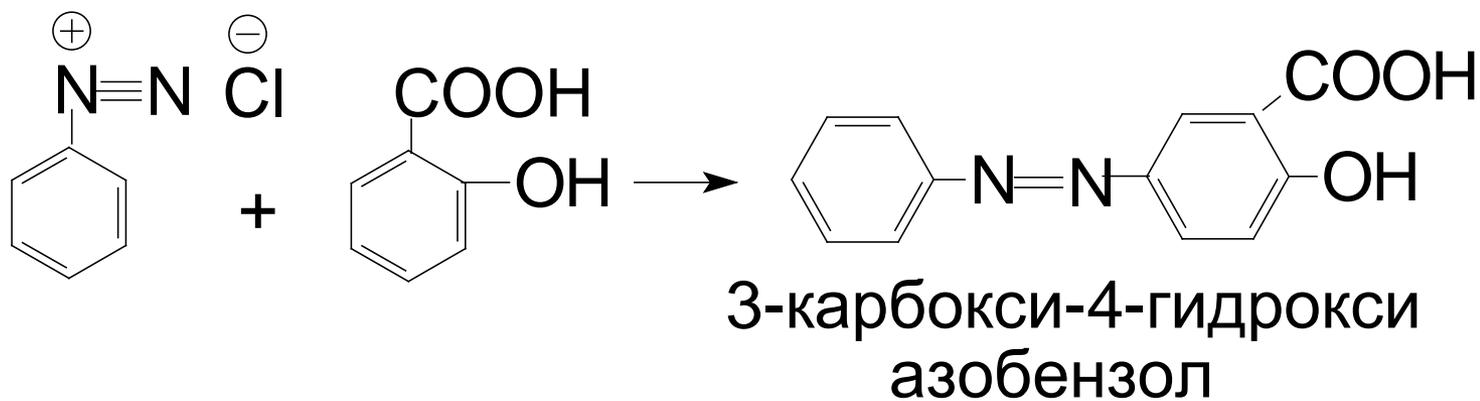


1,3,5-триметил-  
бензол



?

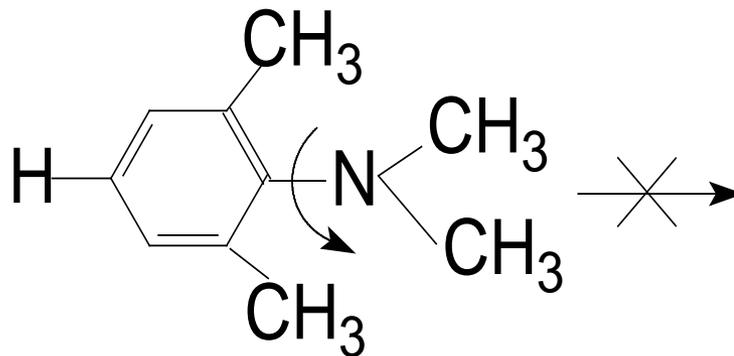
**ЭА - заместители снижают  
реакционную способность фенолов и  
аминов: **о- и п-нитрофенолы мало  
реакционноспособны.**  
Однако **салициловая кислотата** сочетается  
с **дiazоний-катионом** с **высокой скоростью.****



# Диазокатион – селективный реагент

Атакует **п**-положение в молекуле субстрата;  
если оно занято, тогда возможна **о**-атака  
(региоселективность).

При нарушении делокализации электронов (сопряжения), **S<sub>E</sub>**-реакция не протекает.



N,N - 2,6-тетраметил  
анилин



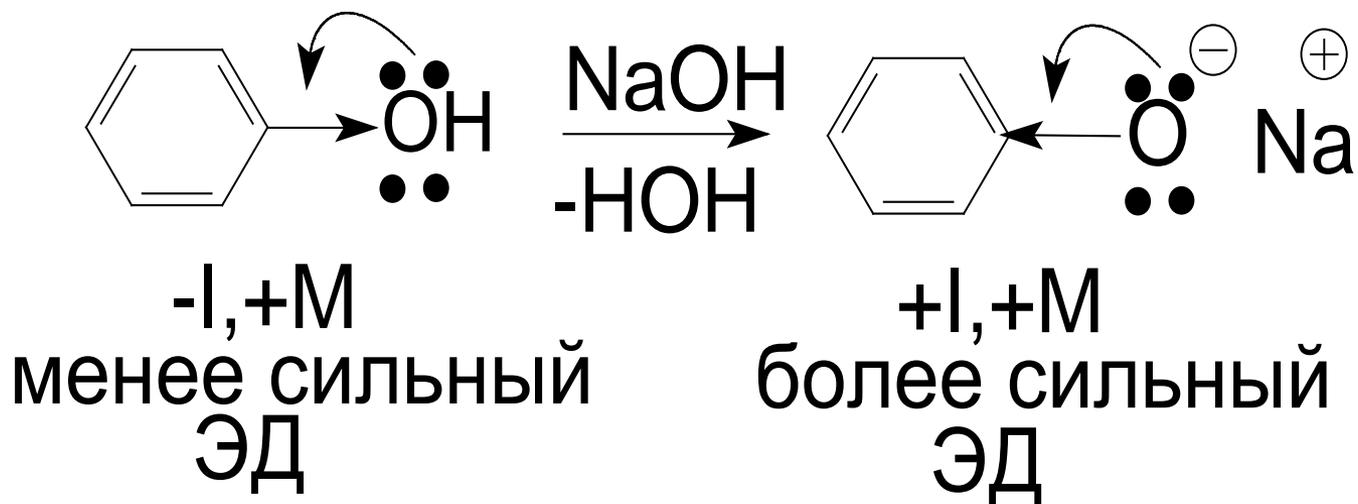
# Резюме по разделу: Субстраты

Активно вступают в реакцию азосочетания:

- **Фенол и крезолы в виде феноксида-иона,**
- **резорцин (1,3-дигидроксибензол),**
- **первичные, вторичные и третичные амины,**
- **$\alpha$ -нафтолы и  $\alpha$ -нафтиламины** (по положению 4- или 2-),
- **$\beta$ -нафтолы и  $\beta$ -нафтиламины** (по положению 1-, **а если оно занято, то реакция азосочетания не протекает**)

# Влияние pH среды

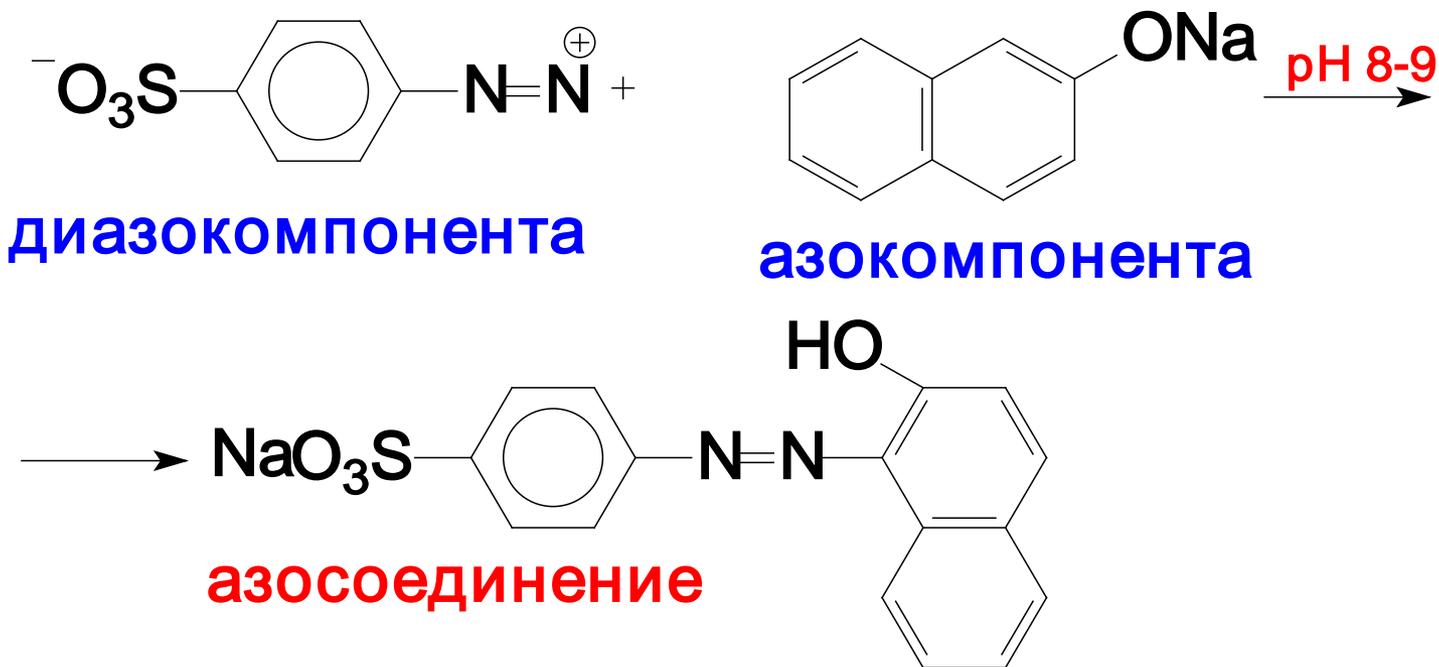
Сочетание с фенолами требует щелочной среды, т.к. в этом случае активируется субстрат:





Азосочетание с фенолами ведут при pH - 8-9

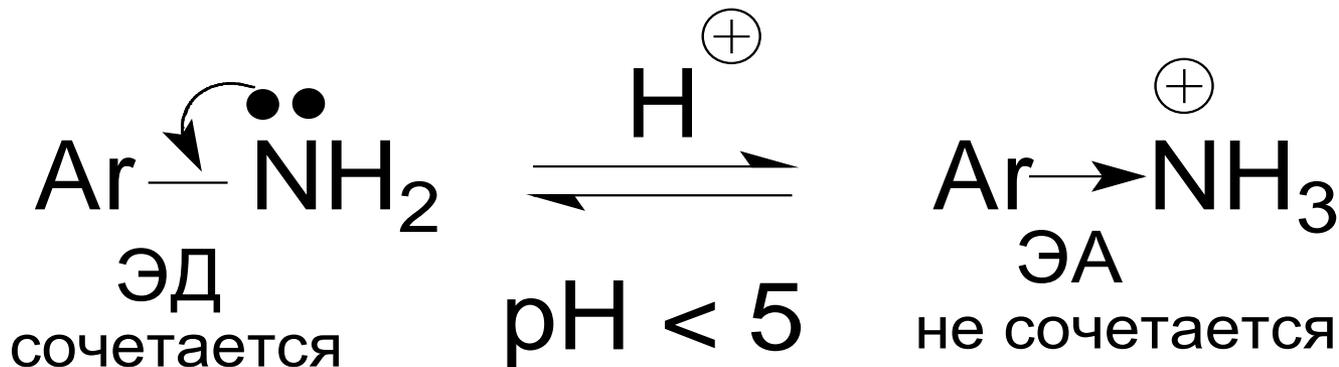
**Краситель кислотный оранжевый**



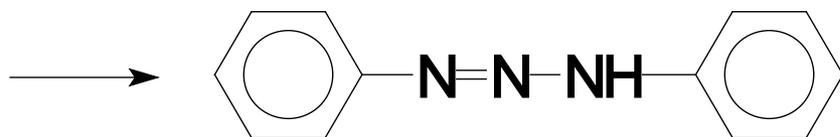
4-(2-гидрокси-1-нафтилазо)бензол-  
сульфонат натрия (кислотный оранжевый)

## Азосочетание с аминами

Требует гибкого регулирования рН среды: кислотность должна быть низкой (рН~4-7), т.к. при > высоких значениях рН амины протонируются.

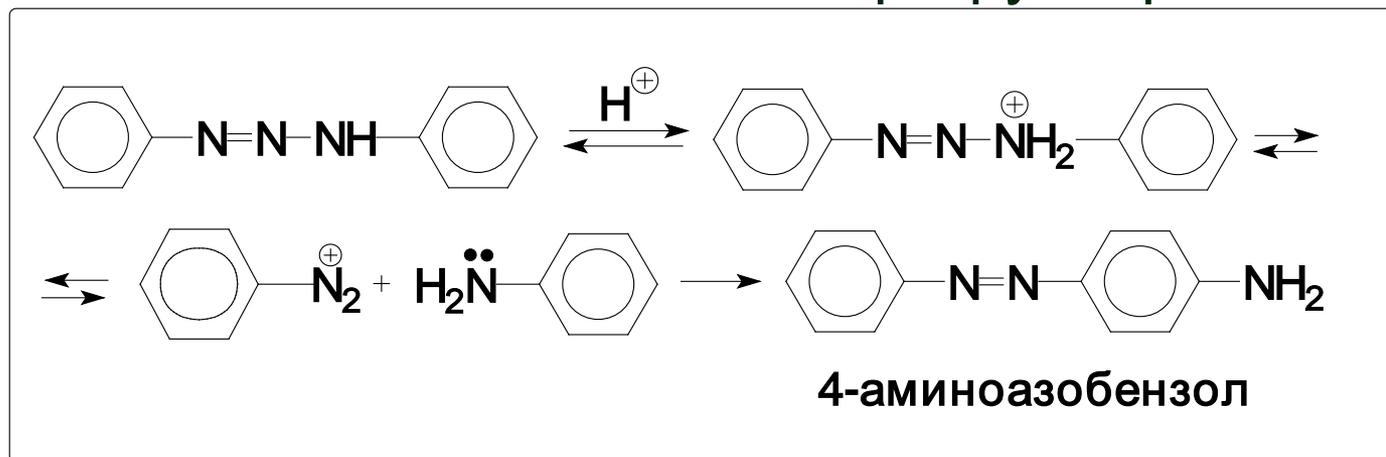


Однако при низкой кислотности возможна побочная реакция азосочетания по атому азота.

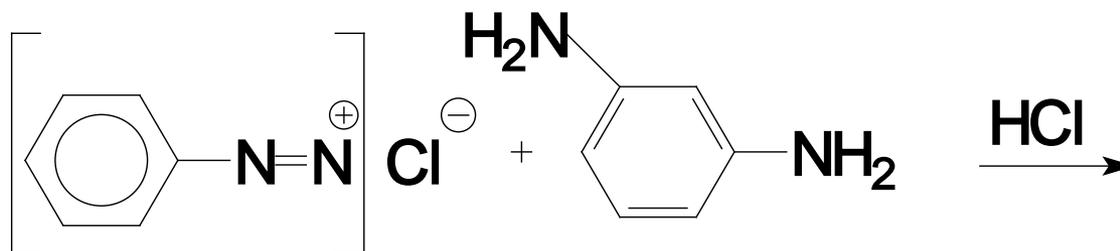


диазоаминобензол  
(триазен)

В сильнокислой среде  
триазены распадаются  
или перегруппировываются

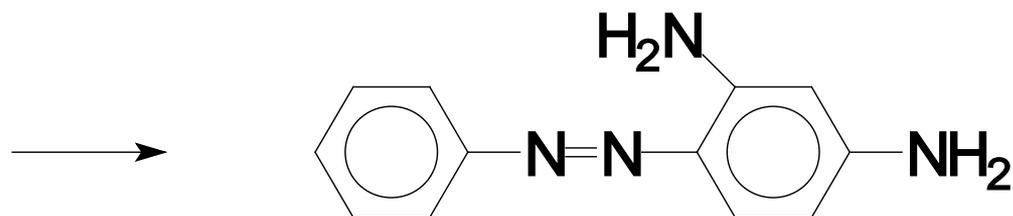


Азосочетание с ароматическими аминами ведут  
при pH 4-6.



дiazокомпонента

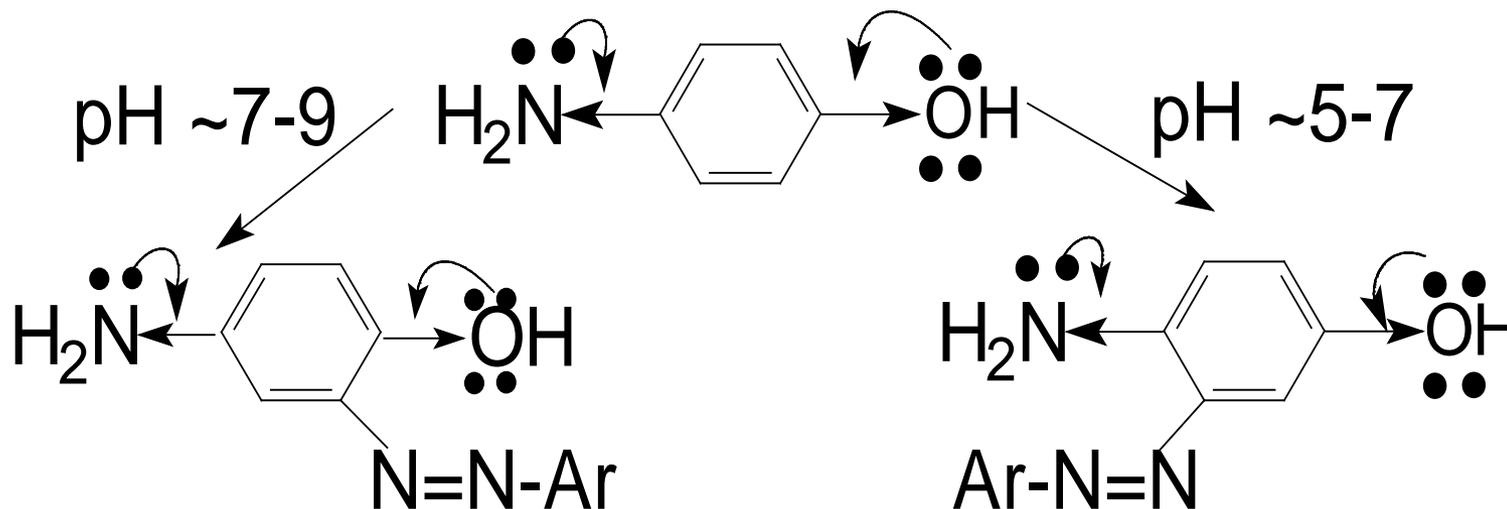
азокомпонента



2,4-диаминоазобензол  
(хризоидин)

азосоединение

# рН среды определяет направление атаки диазокатиона



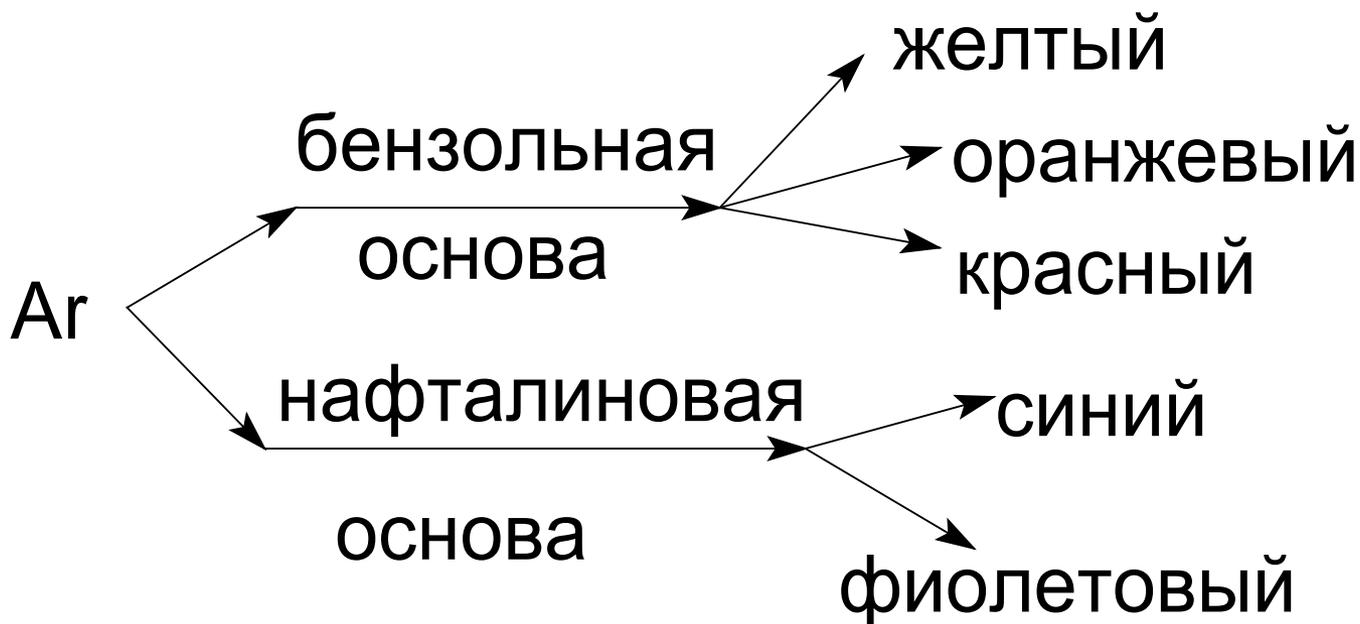
*Ориентацию определяет фенольный гидроксил*

*Ориентацию определяет аминогруппа*

# **Азоарены. Красители. Индикаторные свойства**

Обширный класс соединений, содержащих характерные группы: **азо-(-N=N-)** или **хиноидные** структуры, называемые **«хромофорами»** и связанные с группами кислотного или основного характера:  $\text{NH}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$  и др.

**Азоарены окрашены; глубина окраски зависит от длины сопряженной системы и степени делокализации электронов**

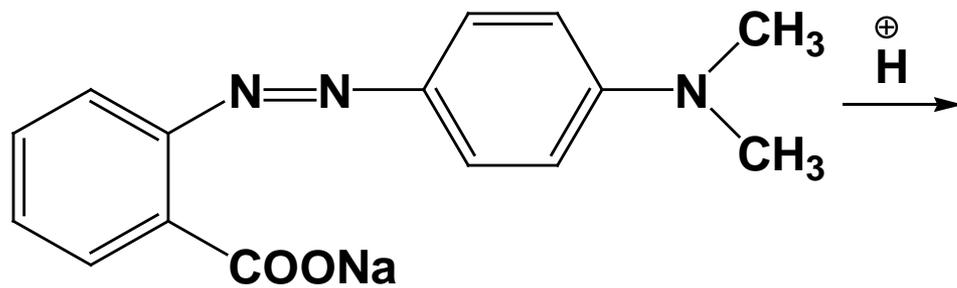


***Поглощают УФ-излучение в видимой области спектра: 400-800 нм***

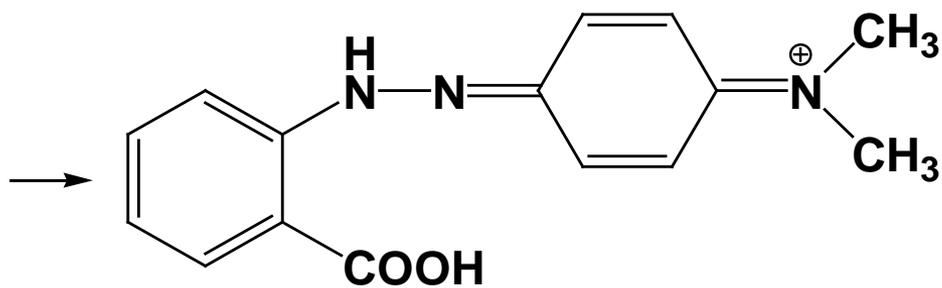
# Методы получения азоаренов

- 1) Восстановление нитроаренов в нейтральной или щелочной среде
- 2) Восстановление  $\text{Ar-NO}_2$
- 3) Конденсация ариламинов с нитрозосоединениями
- 4) Реакция азосочетания

# метиловый красный

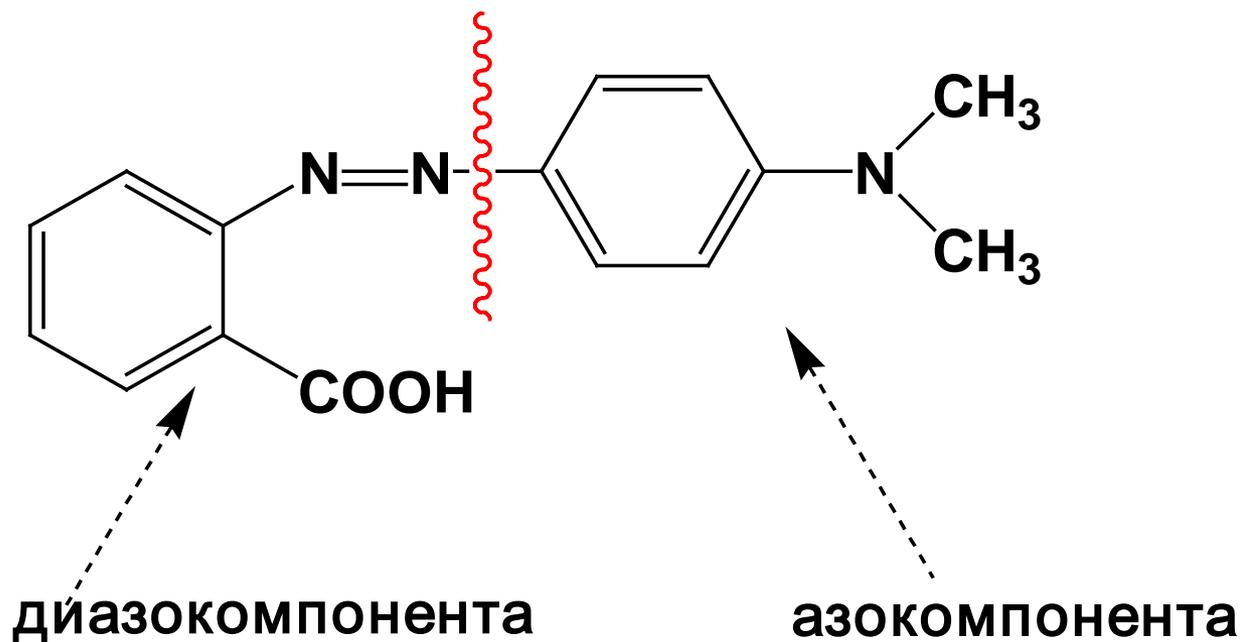


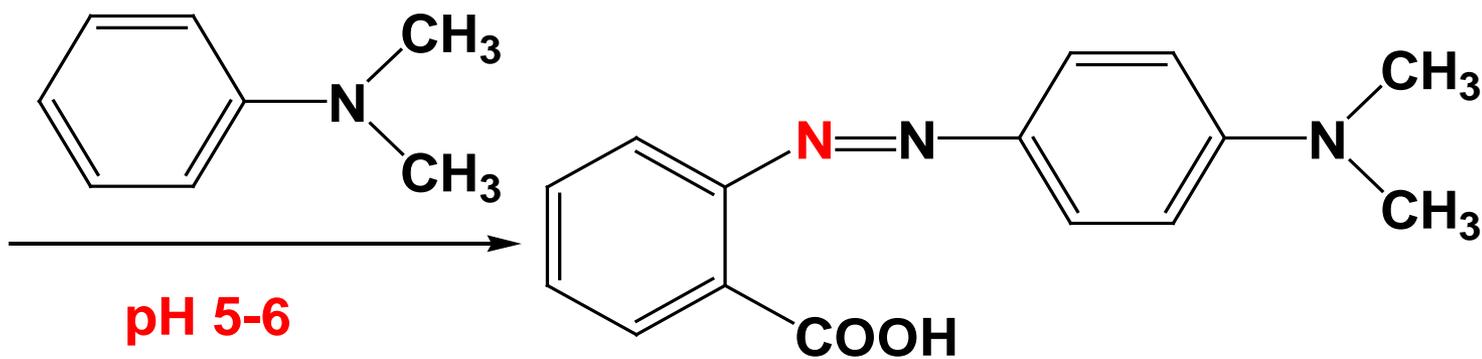
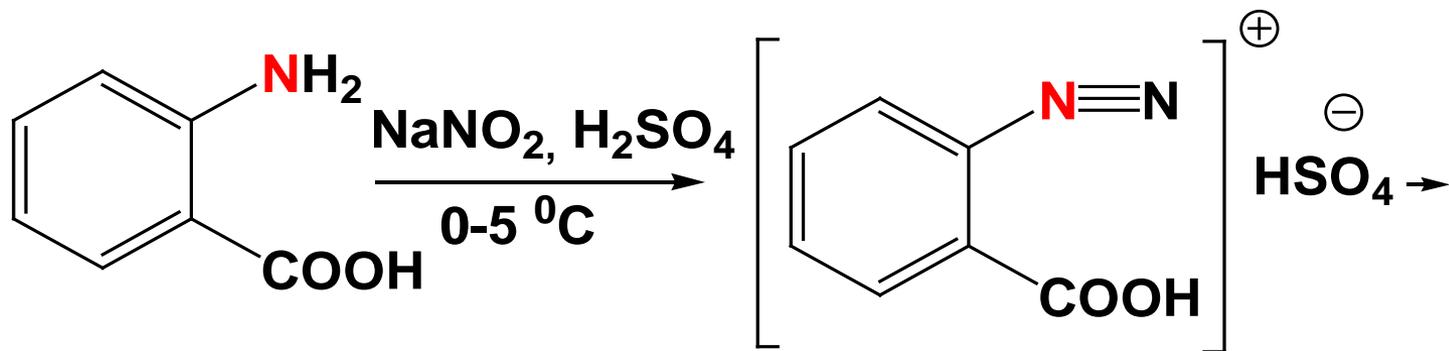
желтый



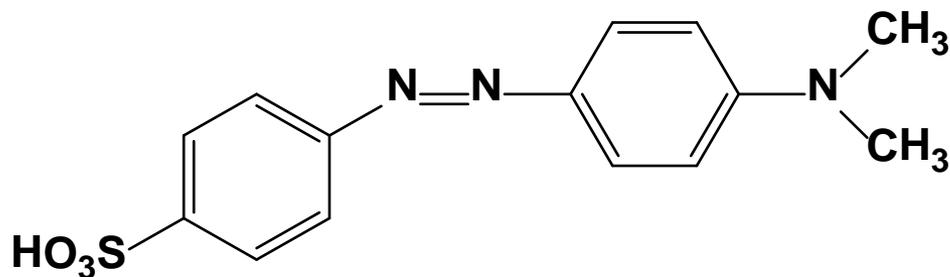
красный

Рассмотрим реакцию получения метилового красного.  
Очевидно следует проанализировать его структуру для выбора соединений, которые будут использованы в качестве исходных веществ для получения диазо- и азосоставляющих компонентов реакции азосочетания





# Метилоранж (гелиантин)



## Область применения:

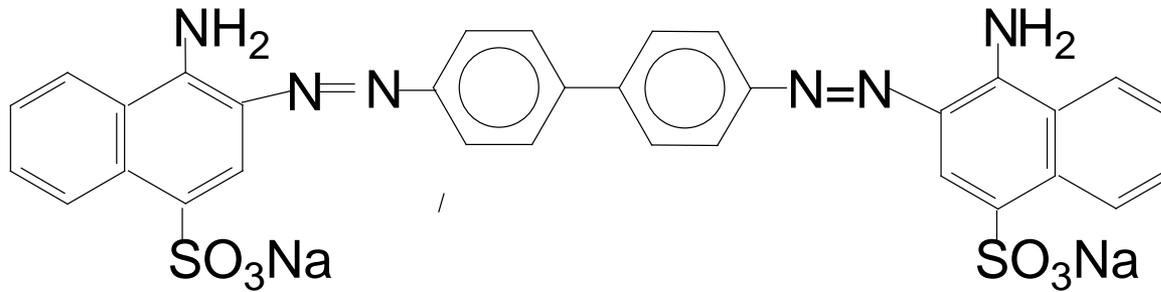
кислотно-основный индикатор: при  $\text{pH} < 5$   
протонируется и изменяет цвет

## Спектральные характеристики:

в нейтральной и щелочной среде **желтый** –  $\lambda_{\text{max}} = 464 \text{ нм}$

в кислой среде **красный**  $\lambda_{\text{max}} = 522 \text{ нм}$

## Конго красный



**Исходные вещества:**

**Бензидин – диазокомпонента,**

**Нафтионовая кислота - азокомпонента**

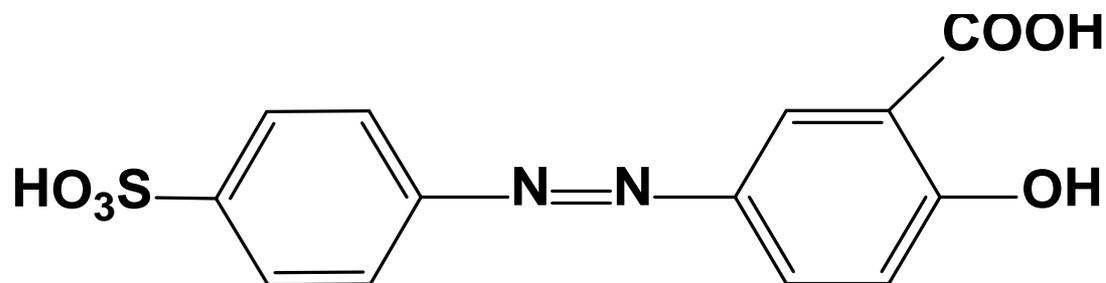
**Область применения:** краситель шерсти, шелка,  
индикатор

**Спектральные характеристики:**

pH > 5.2 **красный**  $\lambda_{\max} = 497\text{нм}$

pH 3 - 5.2 **сине-фиолетовый**  $\lambda_{\max} = 585\text{нм}$

# Хромовый желтый



**Исходные вещества:**

**Салициловая кислота – азокомпонента,**

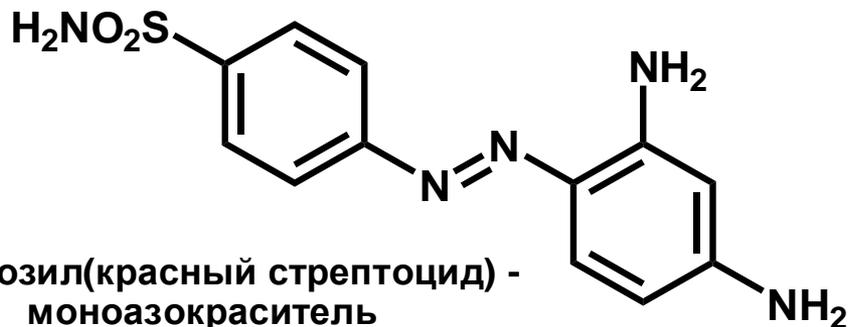
**Сульфаниловая кислота - диазокомпонента**

**Область применения:** краситель шерсти, шелка,  
индикатор

**В качестве азосоставляющей может быть использовано только ароматическое соединение, содержащее сильный донорный заместитель – амино, гидрокси, в некоторых случаях – алкоксигруппу.**

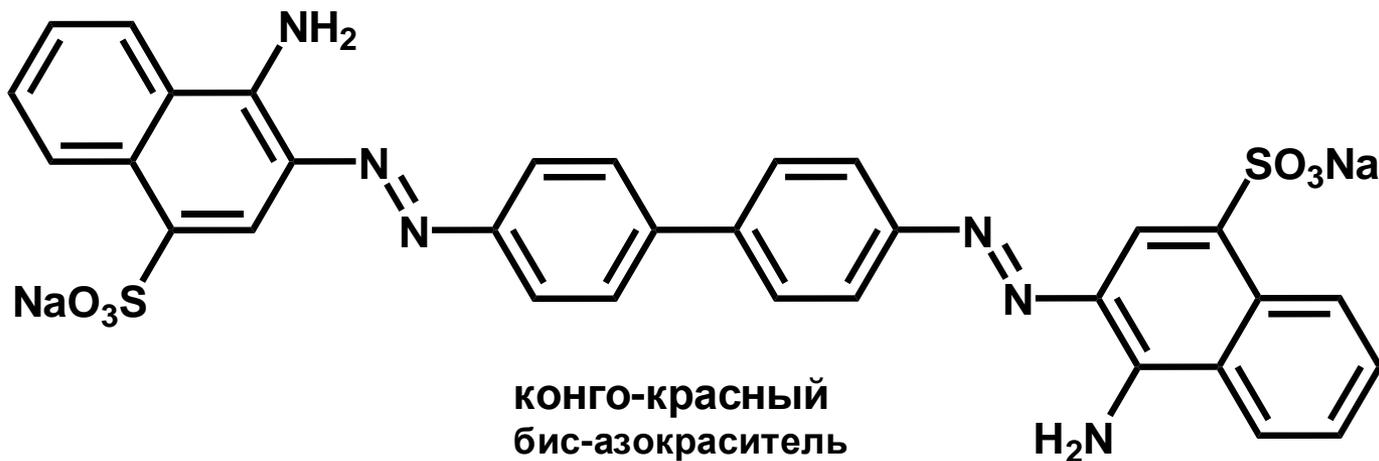
**Реакция происходит почти исключительно в *пара*-положение; если оно занято, то в *орто*-положение**

**Метилоранжевый – моноазокраситель (одна азогруппа)**



пронтозил(красный стрептоцид) -  
моноазокраситель

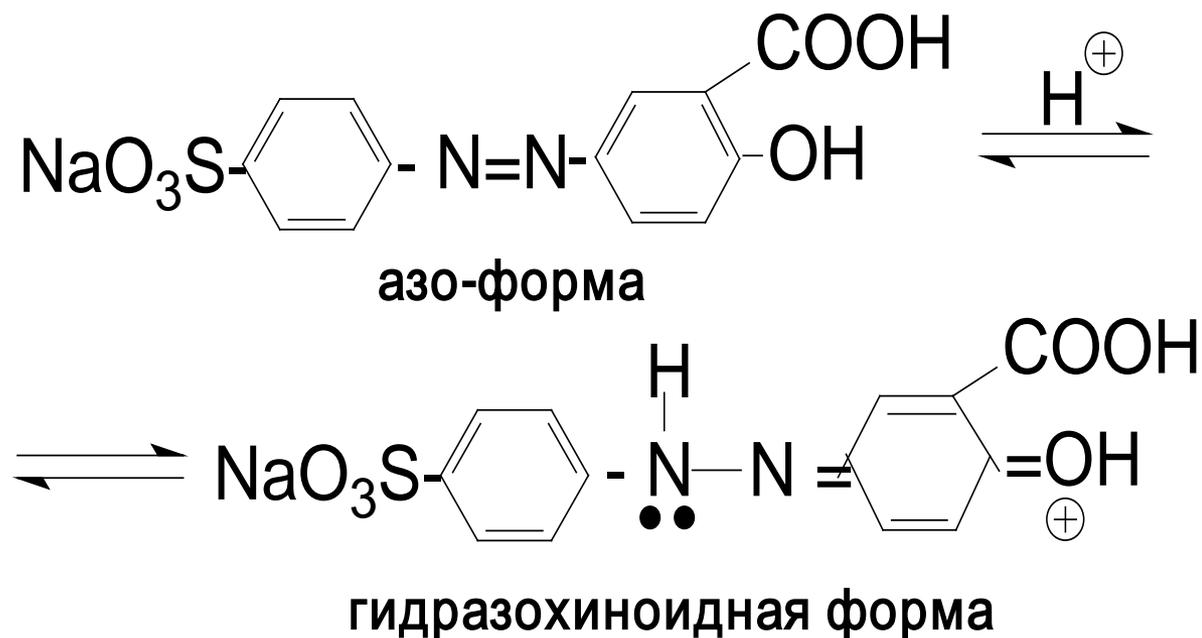
**Герхард Домагк – нобелевская премия по физиологии и медицине, 1939 г**

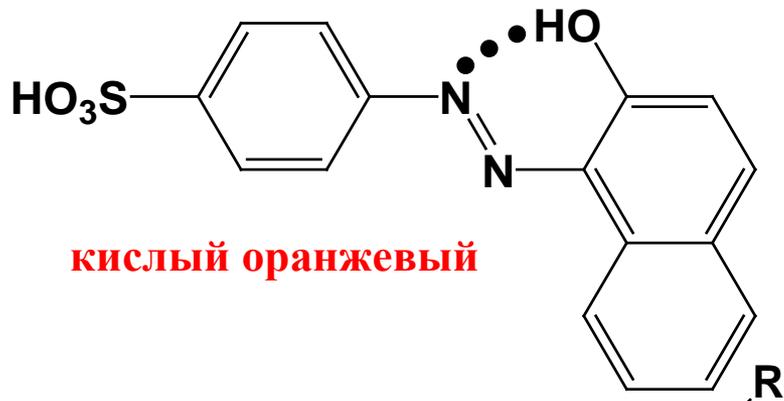


конго-красный  
бис-азокраситель

# Таутомерное равновесие в молекулах азокрасителей

*Азогидразонная таутомерия лежит в основе индикаторных свойств многих красителей:*





**кислый оранжевый**



**пиразолоновые  
красители**



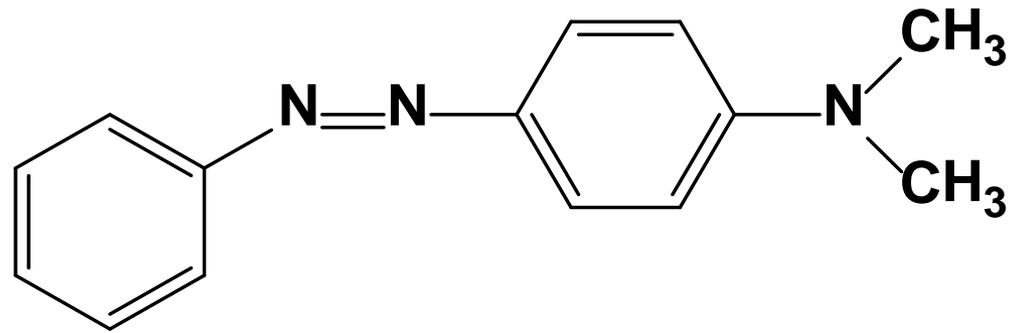
**кислый синий  
2К**

**Азоарены широко используются как красители для тканей, бумаги, полимеров.**

- Бывают водорастворимые и жирорастворимые азокрасители. Это, как правило, азоарены, содержащие несколько азогрупп, а также донорные или акцепторные функциональные группы (-OH, -NH<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub>, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H)**

**Прочность красителя к стирке и свету сильно увеличивается при образовании комплексов с металлами. Такие красители называют протравными.**

Для подкрашивания сливочного масла до конца 70-х годов использовался



**желтый Масляный**

***Следует помнить, что почти все азокрасители обладают канцерогенными свойствами и поэтому они запрещены в настоящее время для использования в качестве подкрашивающих веществ.***