

Є.Р. Лучкевич, М.Г. Мокляк

I. Особливості механізму реакції діазотування ароматичних амінів (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Розглянуто механізм реакцій діазотування. Показано, що швидкість реакції діазотування суттєво залежить від кислотності середовища та від природи кислоти, яку використовують як середовище. Описано низку методів проведення діазотування: 1) метод «прямого» діазотування; 2) «зворотній» метод діазотування; 3) діазотування нестабільних сполук, як *орто*-амінофеноли або *орто*-амінонафтоли, які легко окиснюються нітритною кислотою, з додаванням солей цинку або купруму; 4) діазотування слабоосновних амінів, що містять одну або декілька нітрогруп, три- або тетрагалогенанілінів (проводять розчиненням їх у суміші концентрованих $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ або $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$ кислот з подальшою придачею до нітрозилсульфатної кислоти).

Ключові слова: діазосполука, реакція діазотування, метод «прямого» діазотування, «зворотній» метод діазотування, амін, нітритна кислота.

Ye.R. Luchkevych, M.G. Moklyak

Characteristics of mechanism of diazotization reaction of aromatic amines (review)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The mechanism of diazotization reaction has been considered. It has been shown that reaction rate depends on medium acidity and type of acid. The diazotization methods have been observed: «forward», «backward» diazotization, diazotization of unstable compounds (ortho-aminophenols, ortho-aminonaphthols that are oxidized by nitrous acid) with addition of zinc or copper salts; diazotization of subalkaline amines which contains one or several nitro groups, tri- or tetrahalogenanilines are carried out by dissolving them in mixture of concentrated $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_3\text{PO}_4$ or $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{CH}_3\text{COOH}$ acids with the further addition to nitrosylsulfuric acid.

Key words: diazo compound, diazotization reaction, «forward» diazotization, «backward» diazotization, amine, nitrous acid.

Стаття поступила до редакції 14.09.2009; прийнята до друку 14.10.2009.

Вступ

У першій половині XIX століття багато хеміків проводили експериментальні роботи з природними барвниками, намагаючись розкрити їх будову. Але про їх штучне виготовлення, про їх синтез навіть не думали. Адже в цей час нічого не було відомо ні про їх склад, ні про будову. Ці речовини змішували з іншими сполуками, піддавали дії кислот і лугів, нагрівали,

переганяли, намагаючись дізнатися як вони будуть поводитися під час цих реакцій.

Рунге займався дослідженнями кам'яно-вугільної смоли, значні кількості якої нагромаджувалися на заводах при отриманні світільного газу. Використання цього непотрібного продукту було б дуже вигідним для хемічних фабрик. Рунге вдалося виділити із смоли сполуку, котра при хемічній реакції з хлорним

вапном давала чудову фіолетову фарбу. Він назвав цю речовину кіанолом.

Через декілька років Ю.Ф. Фріш проводив досліди з індиго, діючи на нього їдким калієм. При наступній перегонці він також отримав нову речовину, котру назвав анілін. Це благозвучне слово пішло від іспанської назви індиго (anil-sinій).

У цей самий час Н.Н. Зінін відновленням нітробензену отримав речовину, котру назвав бензидамом. Але ці роботи являли собою чисто наукові досягнення. Ніхто в цей час і не підозрював, яку важливу роль найближчим часом зіграє анілін, і як розвиток хемічної промисловости у другій половині XIX століття буде залежати від цієї незамінної сполуки.

Гофман своїми роботами довів, що кіанол, анілін і бензидам – речовини ідентичні і вибрав для цієї сполуки назву – анілін. У 1856 році асистент професора Гофмана Перкін додав до аніліну сульфатну кислоту, декілька кристалів біхромату калію і нагрів суміш. Вийшла темна маса, котра при розчиненні у воді давала яскраво-фіолетове забарвлення. Це був новий барвник, який Перкін назвав мовеїном. Барвник був світло-і водостійким, добре лягав на тканину. 26 серпня 1856 року Перкін взяв патент на перший аніліновий барвник. Ця подія відкрила нову епоху в розвитку хемічної промисловости.

Перкін поклав початок промислового вироблення анілінових барвників. Він синтезував перший з них і виготовив його фабричним способом. Це був величезний успіх, котрий привернув загальну увагу до аніліну. Центром бурхливих пошуків анілінових барвників був інститут Гофмана у Лондоні.

Гофман відкрив спосіб виготовлення барвника – фуксину, отримав розанілін, відкрив головну речовину для синтезу інших барвників з кам'яновугільної смоли. Гофман винайшов барвник «гофманівський фіолетовий», барвники йодистий зелений і метиловий зелений.

Іншим важливим барвником був аніліновий чорний, відкритий в 1863 році. Він являє собою суміш багатьох речовин і утворюється безпосередньо на волокні при окисненні аніліну. Для цього при фарбуванні волокно просочують сіллю аніліну і потім проводять окиснення. Утворений барвник осаджується всередині волокна і тим самим забезпечує високу стійкість забарвлення до вологих обробок.

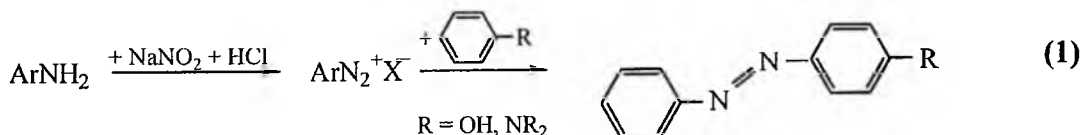
В органічній хемії не існує реакції, хід якої можна було б підтвердити з високою ймовірністю, ніж реакція утворення діазосполук при дії нітритної кислоти на первинні аміни. Безпомилковість і легкість, з якими при дотриманні певних умов може бути проведена ця реакція у зв'язку з високою реакційною здатністю утворених в результаті неї діазосполук, роблять її надзвичайно цінною як для вчених, що працюють в хемічній промисловости, так і для хеміка-дослідника.

Перші дослідження механізму хемічної реакції діазотування беруть свій початок в Марбурзі, де в 1858 р. Петер Грісс отримав зразок діазотованої пікрамінової кислоти і встановив, що речовина належить до невідомої на той час групи хемічних сполук.

Це відкриття не було результатом простої випадковости. Вже раніше були деякі відомости про дію нітритної кислоти на аміногрупу і було відомо, що амінобензойна кислота при дії теплового розчину нітритної кислоти може бути перетворена на оксибензойну кислоту і, ґрунтуючись на цьому спостереженні, Кольбе висунув Гріссу припущення, що пікрамінова кислота може бути подібним чином переведена в оксибензойну кислоту. Грісс, проте, дещо змінив умови досліду, застосувавши дію нітритної кислоти в охоложеному розчині, і отримав, таким чином, речовину, що не мала жодної з властивостей очікуваної ним сполуки. Діючи нітритною кислотою за тих же умов на інші аміни, він переконався, що відкрита ним реакція носить узагальнений характер. Грісс припустив, що попередні дослідники не отримували відкритих ним нових речовин внаслідок того, що проводили свої експерименти у водних розчинах, тоді як він застосовував спирт в якості розчинника, завдяки чому вдалося виділити діазосполуки в кристалічному стані.

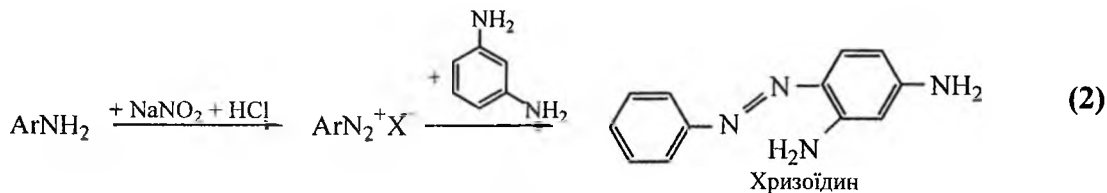
Грісс назвав відкриті ним нові сполуки «діазосполуками», оскільки вважав, що вони утворюються шляхом заміни двох атомів Гідрогену, що входять до складу того ароматичного радикала, двома атомами Нітрогену.

Першим азобарвником, котрий мав успіх на ринку був «Бісмарк коричневий». Відкритий Марціусом в 1863 році «Бісмарк коричневий» представляє собою суміш барвників, отриманих при діазотуванні *m*-фенілендіаміну:



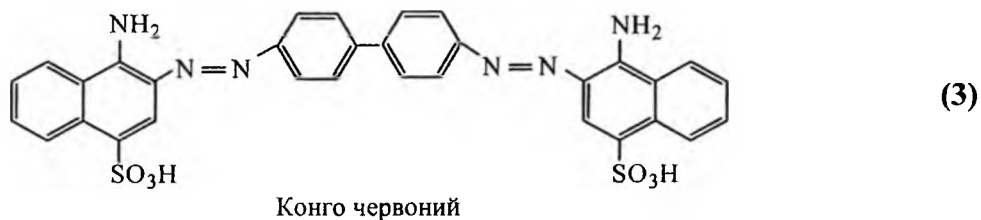
В 1875 році діазотуванням аніліну і сполученням отриманої діазосполуки з *m*-фенілендіаміном Каро синтезував перший

азобарвник для шерсті – «Хризоїдин», який використовується до нашого часу:



В 1884 році був отриманий барвник «Конго червоний» (зараз використовується як індикатор) діазотуванням бензидину і сполученням біс-діазонієвої солі з 2 молями 1-нафтиламін-4-сульфонової кислоти. «Конго червоний» був

першим барвником, який безпосередньо забарвлював целюлозу (барвники, що мають спорідненість до целюлози, називаються прямими або субстантивними):



У той же час фірмою Read Holliday and Sons був розроблений спосіб так званого холодного (або льодяного) фарбування, при якому тканину просочують азоскладовою, а потім додають сильноохолоджений розчин солі діазонію, утворений в результаті реакції барвник осаджується безпосередньо в середині тканини.

Виявилось, що при допомозі незначних змін вихідних речовин і методу їх обробки можна отримати палітру барвників, котрі мають надзвичайну світлостійкість.

Кількість синтетичних барвників, відомих в наш час, неозора. Хеміки відкривають все нові і нові фарбуючі сполуки, але небагато з них знаходять промислове застосування. Потрібно, щоб барвник не тільки добре покривав волокно, але і мав високу світло- і водостійкість, а крім того був би ще і дешевим.

Натуральні барвники, котрі використовувалися ще сто років тому, сьогодні вже не відіграють тієї ролі, що в минулому. Хемічна промисловість продукує далеко більш різнобарвні і дешевші барвники, ніж створює природа.

Органічні барвники за об'ємом виробництва переважають майже всі інші види хемічної продукції. Для них характерна багаточисельність і різноманітність асортименту; малотонажність більшості з них; багата стадійність синтезу; часте оновлення асортименту, пов'язане з появою нових волокон, підвищенням вимог до якості, і зміною моди та смаків споживача.

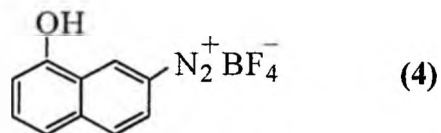
Матеріальний індекс виробництва барвників складає 10-20 т, а найбільш складних і цінних – 160-170 т. Вся ця величезна маса вихідних речовин повинна пройти велику кількість складних у хемічному і різноманітних у технологічному відношенні стадій, перш ніж вона

перетвориться у готовий продукт. Невипадково виробництво барвників на межі ХХ століття називали «вінцем хемії», а в середині ХХ століття ставили на одне з перших місць серед показників науково-технічного потенціалу держави.

Азобарвники складають основу асортименту всіх синтетичних фарбуючих речовин. Незважаючи на появу інших, більш стійких і яскравих барвників, азобарвники, завдячуючи дешевизні отримання, багатству асортименту і різноманітному використанню, не тільки не втратили своє значення, але і, ймовірно, ще дуже довго будуть знаходити широке використання.

I. Номенклатура діазосполук і споріднених структур

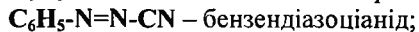
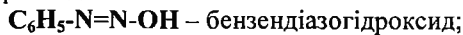
1. Згідно систематичної номенклатури назви сполук $\text{ArN}_2^+ \text{X}^-$ утворюють, додаючи суфікс «діазоній» до назви вихідної сполуки ArH , після чого йде назва йону X^- (або назву йону X – можна у формі прикметника – розміщують перед назвою катйону в родовому відмінку), наприклад: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2^+ \text{X}^-$ – бензин-діазоній хлорид, або хлорид бензен-діазонію, або хлористий бензендіазоній:



8-Гідрокси-2-нафталендіазоній тетрафлуороборат (або тетрафлуороборат 8-гідрокси-2-нафталіндіазонію).

2. Сполуки $\text{RN}=\text{NX}$ отримують назви додаванням до назви вихідної сполуки RH суфіксу «-діазо-», разом з позначенням атому або групи X

(ці сполуки відрізняються від азосполук тим, що група X, не приєднана до атому Нітрогену через атом Карбону, за виключенням ціанідів) [1, 2], наприклад:

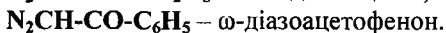
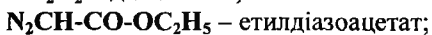
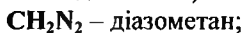


$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-SO}_3\text{Na}$ – натрій бензендіазосульфат.

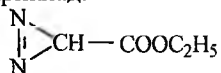
3. Сполуки RN=N-OM , де M – метал, називають металдіазотатами. Наприклад, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N=N-ONa}$ – натрій бензендіазотат.

Так, як у даному випадку можлива E-Z – ізомерія, додатково може вказуватися назва ізомера, наприклад, (E)-бензендіазогідроксид, (Z)-бензендіазотат.

4. Назви сполук, які містять групу N_2 , що приєднана до атома Карбону аліфатичного ланцюга, утворюються додаванням до назви вихідної сполуки префікса «діазо-», у випадку суфікса «-діазоніо-», наприклад:

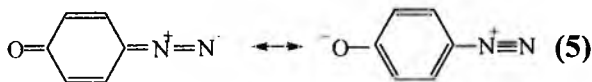


5. Назви сполук, в яких група $-\text{N=N}-$ утворює частину циклу, отримують назви: як циклічна сполука, або якщо ця група утворює циклічну спіросистему, використовують префікс «ази-», наприклад:



– етил-3Н-діазирин-3-карбоксилат.

6. В ароматичних діазосполуках, які містять йонізовану гідроксильну групу ($-\text{O}^-$) в 2- або 4-положенні, має місце делокалізація електронів і тому їх структуру можна подати двома мезомерними структурами:



Це вимагає називати першу зі структур за аналогією з хінонпохідними, як 4-діазо-2,5-циклогексадієн-1-он, тоді як другу як 4-діазоніофенолят [3].

7. Радикал або аніон, R-N_2^{\cdot} і R-N_2^- , які утворюються (формально) з діазоній йону додаванням одного або двох електронів відповідно, називають – «діазеніл» і «діазенід». Наприклад, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2^{\cdot-}$ бензендіазеніл (можна також використовувати назву фенілдіазеніл-радикал). Радикал, утворений з діазоалкану додаванням атома Гідрогену ($\text{R=N-NH}\cdot$), називають «діазаніл».

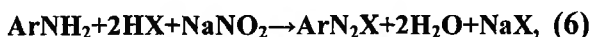
8. Сполуки, які за тривіальною номенклатурою називають «діазоаміносполуки» ($\text{R}^1\text{-N=N-R}^2\text{R}^3$) з трьома зв'язаними атомами Нітрогену називають триазенами. Наприклад, $\text{CH}_3\text{-NH-N=NH}$ – 3-метилтриазен. Сполукам, що мають однакові радикали на кінцях ланцюга, можуть бути присвоєні назви додаванням

префіксу «діазоаміно-» до назв радикалів з вказівкою локанта перед повною назвою. Наприклад: $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-N=N-C}_6\text{H}_5$ – діазоамінобензен, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3\text{)-N=N-C}_6\text{H}_5$ – N-метилдіазоамінобензен.

II. Механізм реакції діазотування

1. Поява азобарвників і їх широке впровадження пов'язується з відкриттям в 1858 році П. Гріссом реакції діазотування, яка приводить до утворення ароматичних діазосполук. Через рік був синтезований і перший азобарвник – аміноазобензен. Цей барвник та ще кілька інших були синтезовані в результаті діазотування ароматичних амінів при недостатці нітритної кислоти. Однак, тільки через десять років на базі продуктивних робіт у галузі діазосполук Кекуле та Хідегом була відкрита реакція, яка безпосередньо приводить до утворення азосполук і яка отримала назву азосполучення. Ця реакція здійснюється при взаємодії ароматичних діазосполук (діазоскладава) з великою групою органічних субстратів (азоскладава). Таким чином, синтез азобарвників зводиться до реалізації двох достатньо простих реакцій: діазотування і азосполучення.

2. Діазотуванням називається реакція електрофільного заміщення біля атома Нітрогену первинної аміногрупи, яка здійснюється шляхом взаємодії первинних амінів з нітритною кислотою в присутності сильної мінеральної кислоти. Як правило, використовують не саму нітричну кислоту, а її сіль і реакція протікає за наступним загальним рівнянням [4-7]:



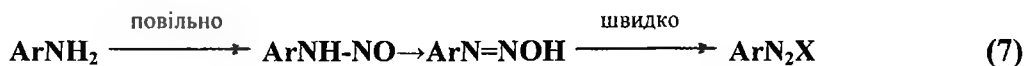
де X – Cl, Br, NO₃, HSO₄ тощо.

Особливе місце серед реакцій N-ацилювання займає N-нітרוзування первинних ароматичних амінів, оскільки N-нітрозаміни в кислому середовищі переходять в катіони діазонію. Внаслідок високої реакційної здатності солі арендіазонію мають надзвичайно широке застосування в органічному синтезі, а реакція діазотування як головний шлях їх отримання має велике значення.

Діазотування як реакція N-нітרוзування проходить під дією тих же реагентів, що і реакція C-нітרוзування. Діазотування проводять під дією нітриту натрію в присутності кислот, солей нітрозонію в концентрованих сильних кислотах, алкілнітритів в органічних розчинниках. Атакуючими частинками є катіон нітрозонію NO^+ , катіон нітрозацидію H_2ONO^+ ($\text{H}_2\text{O}^+\text{NO}$), що уявляє собою гідратований йон нітрозонію, або нейтральна молекула загальної формули X-NO, де X – нуклеофільна група.

3. Роботи з механізму діазотування ґрунтувались на дослідженнях, що ця реакція в її початковій стадії подібна утворенню

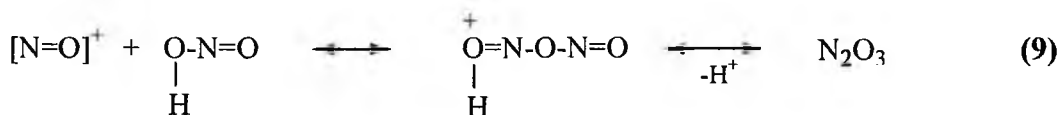
нітрозарилалкіламінів. З нітрозамінів первинних ароматичних амінів в сильноокислому середовищі швидко утворюються діазосполуки. Цей перехід



У зв'язку з тим, що при нітрузуванні проходить електрофільне заміщення Гідрогену біля атому Нітрогену, нітрузуючий агент повинен нести позитивний заряд або мати чітко виражену тенденцію до цього. Нітритна кислота досить слабка кислота: дефіцит електронної щільності на атомі Нітрогену менший, ніж в карбонільній групі



Нітрозоній-катион взаємодіє з атомом Оксигену гідроксильної групи іншої молекули



або



Дефіцит електронної щільності на атомах Нітрогену в сесквіоксиді Нітрогену значно більший і, внаслідок цього, на крайніх атомах Оксигену зосереджується деяка надлишкова електронна щільність. Але наявність повного позитивного заряду у нітрозоній-катиону та нітрозацидій-катиону робить їх значно сильнішими діазотуючими агентами.

З іншого боку, ароматичні аміни, які використовують як субстрати, теж зазнають кислотно-основних претворень при зміні кислотності середовища. Основність ароматичних амінів суттєво поступається основності аліфатичних амінів (pK_b для метиламіну 3,36, для аніліну 9,38 або pK_a відповідно 10,6 і 4,6) [8]. Силу аніліну, як основи, у водному розчині можна оцінити, розглядаючи рівновагу:



Низька основність аніліну пов'язана з тим, що вільна пара електронів Нітрогену вступає у спряження з ароматичним ядром. Коли ж до атома Нітрогену приєднується протон, таке спряження енергетично не вигідне, тобто анілін буде проявляти низьку основність [8].

Той факт, що мезомерна дестабілізація катиону анілінію порівняно з молекулою аніліну суттєво не впливає на основність аніліну, підтверджується відносно незначним і нерегулярним ефектом, яке викликає введення метильних груп в аміногрупу або в бензенове кільце, на величину константи основності.

проходить шляхом прототропного перегрупування в діазогідрат, котрий дисоціює з утворенням діазокатйона:

C=O , до того ж, додатково, понижений за рахунок +M-ефекту гідроксильної групи. Тому, при відсутності сильних мінеральних кислот електрофільна реакційна здатність нітритної кислоти невисока. Під дією сильної мінеральної кислоти проходить протонування гідроксильної групи і відщеплення води:

нітритної кислоти. Після регенерації протону утворюється сесквіоксид нітрогену [5]:

Незначний позитивний індукційний ефект, який викликають метильні групи, недостатній для того, щоб відчутно дестабілізувати катйон анілінію. Групи, які мають суттєвий негативний мезомерний ефект, викликають значні зміни в основності. Нітروгрупа, що знаходиться в орто- або пара-положеннях, взаємодіє з неподіленою парою електронів Нітрогену і делокалізація π -електронів ароматичного кільця посилюється. При цьому катйон дестабілізується ще більше, що приводить до подальшого падіння основності (pK_b п-нітроаніліну 13,02). Збільшення кількості нітрогруп приводить до того, що тринітроанілін (пікرامінова кислота) легко гідролізується і проявляє себе як кислота. У той же час N,N-диметилтринітроанілін (pK_b 4,8) сильна основа, що пов'язується з порушенням компланарності молекули і, як наслідок, порушенням спряження. Введення електронно-донорних замісників у молекулу аніліну приводить до підвищення основності амінів (pK_b п-амінофенолу 8,5).

4. Кисотно-основні перетворення діазоскладової та різних характер перетворень нітритної кислоти в кислому середовищі приводить до того, що швидкість реакції діазотування суттєвою мірою буде залежати від кислотності середовища та від природи кислоти, яку використовують як середовище. Сила самої нітритної кислоти доволі слабка pK_a 3,15.

5. Для початку розглянемо кінетику реакції діазотування в середовищі сульфатної та перхлоратної кислот. Як показали вимірювання

фактичної константи швидкості діазотування, крива зміни константи суттєво залежить від кислотності середовища і має достатньо складний характер.

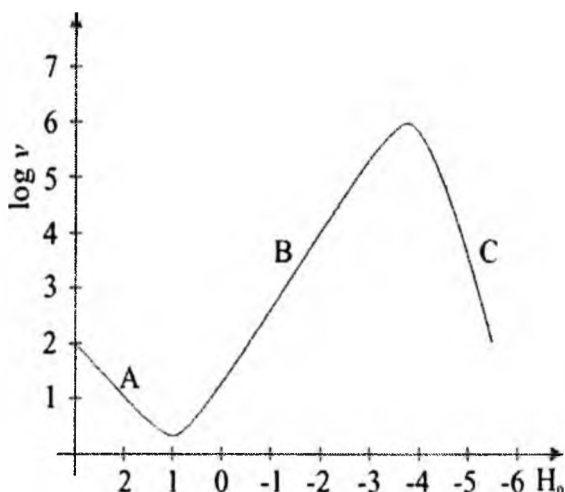


Рис. 1. Зміна константи швидкості реакції діазотування в залежності від функції кислотності середовища.

Згідно класичних уявлень про реакцію діазотування, як про реакцію електрофільного заміщення, вона є реакцією другого порядку

$$v_a = k_a \cdot [\text{амін}] \cdot [\text{HNO}_2], \quad (12)$$

але таке кінетичне рівняння справедливе, як правило, тільки у випадку діазотування аліфатичних амінів. Лімітуючою стадією при діазотуванні в середовищі перхлоратної кислоти при $0,7 < \text{pH} < 3$ є реакція утворення N_2O_3 з наступною швидкою стадією нітרוзування. У такому випадку концентрація аміну не буде входити в кінетичне рівняння, але реакція залишиться в загальному реакцією другого порядку:

$$v_b = k_b \cdot [\text{HNO}_2]^2 \quad (13)$$

6. У випадку діазотування ароматичних амінів, які є більш сильними нуклеофілами ніж анілін, наприклад, у *n*-нітроаніліну лімітуючою стадією реакції стає саме стадія нітרוзування, а не стадія утворення N_2O_3 . У такому випадку реакція стає третього порядку – першого за аміном і другого за нітритною кислотою [9]:

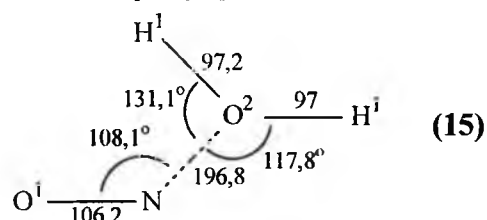
$$v_\gamma = k_\gamma \cdot [\text{амін}] \cdot [\text{HNO}_2]^2 \quad (14)$$

Зміна обчисленої величини константи швидкості діазотування k_γ для 2-хлораніліну оберненопропорційна збільшенню кислотності середовища. Це пов'язано, в першу чергу, з падінням концентрації активної форми аміну (ділянка А на рис. 1) [10, 11]. При збільшенні концентрації сульфатної кислоти понад 0,1 М швидкість реакції діазотування аніліну проходить через мінімум і надалі починає швидко зростати. Положення цього мінімуму значною мірою залежить від концентрації нітритної кислоти і від

природи аміну. Реакція перестає бути реакцією другого порядку за нітритною кислотою, а стає – першого. Тому, в таких умовах N_2O_3 не може бути нітрузуючим агентом. Рівень кислотного каталізу (h_0), вказує на те, що концентрація нового нітрузуючого агента швидко зростає при збільшенні кислотності. Таким нітрузуючим агентом може бути або нітрозил-катион, або нітрозаційд-катион.

З точки зору Цолінгера [3, 7], достатньо точних даних відносно того, який з нітрузуючих агентів NO^+ чи $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$ або вони разом, беруть участь в реакції, немає. Проведенню прямого визначення нітрузуючого агента перешкоджає те, що реакція депротонування проміжного нітрузоамінопохідного залежить від йонної сили розчину і при значному збільшенні концентрації саме ця стадія стає лімітуючою.

7. Відносно структури нітрозаційд-катиону оптимізована STO-3G структура має вигляд (довжини зв'язків в рм) [12]:



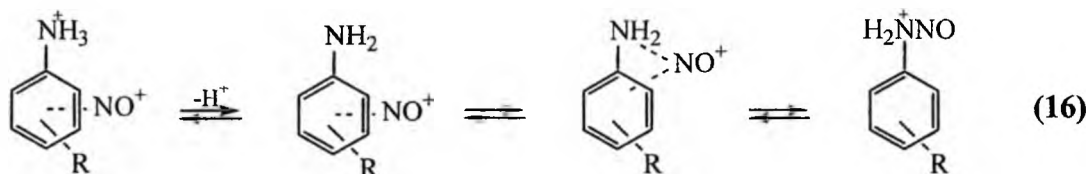
Довжина зв'язку N-O^2 суттєво більша довжини одинарного N-O зв'язку (120-140 рм). Виходячи з таких довжин зв'язків сполуку можна характеризувати як комплекс, в якому нітрозил-катион сольватований однією молекулою води. Виграш в енергії при утворенні такого комплексу складає $75 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Низький рівень стабільності такого комплексу може бути пояснений з точки зору теорії жорстких і м'яких кислот і основ, згідно якої жорсткі кислоти реагують з жорсткими основами, м'які кислоти з м'якими основами. Вода відноситься до жорстких основ, тоді як нітрозил-катион класифікований як гранична кислота з тенденцією до м'якої.

8. Цолінгер вважає [3], що отримані дані вказують на те, що, ймовірно, саме гідратований нітрозил-катион є нітрузуючим агентом у реакції діазотування.

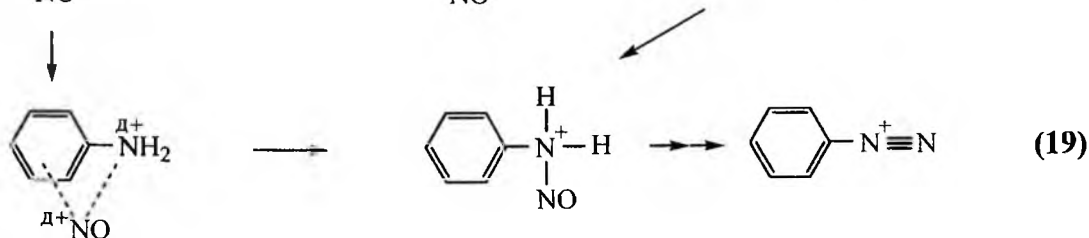
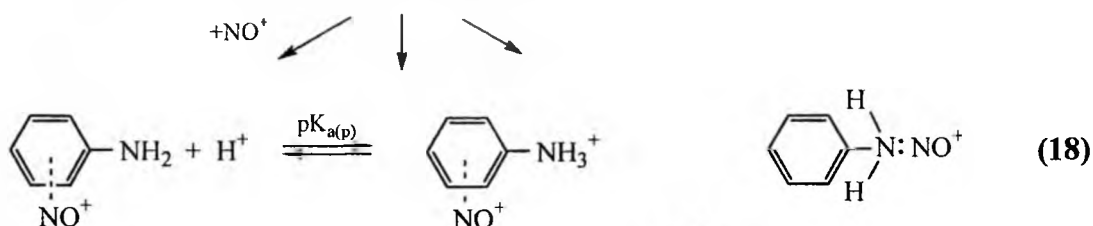
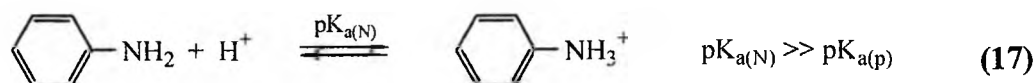
Вважається, що триалкіламоній-катион як замісник не проявляє електродонорних властивостей, але насправді група амоніяка є π -донором, який за силою близький трет-бутильній групі. В умовах значного зростання кислотності середовища концентрація вільного аміну стає незначною, тоді як концентрація менш реакційноздатного аніліній-катиону достатньо велика, а це може привести до зростання вкладу реакції за участю останнього.

Нітрузоамоніаковий катион швидко утворюється при атаці катионом нітразонію протонованої молекули аміну. На лімітуючій стадії відбувається відрив протона від катиона

слабкою основою, присутньою в середовищі. Вважають, що атака прямує по π -системі йона з подальшим синхронним перегруповуванням двозарядного π -комплексу в нітрозомоніаковий йон з одночасним депротонуванням



Тоді, в загальному випадку першу стадію реакції діазотування-нітразування можна подати у вигляді схеми:



Необхідною умовою проходження нітразування амонійпохідного є депротонування π -комплексу. В цьому випадку рівновага зміщена у бік утворення комплексу з непротонованим аніліном.

Якщо концентрація перхлоратної кислоти перевищує 70 вагових відсотків, швидкість діазотування аніліну проходить через максимум і у подальшому починає швидко зменшуватися (ділянка С на рис. 1) [10, 11]. Швидкість реакції діазотування на ділянці В не залежить від параметра кислотності h_0 , тоді як на ділянці С кінетичне рівняння для 57-61% HClO_4 має вигляд:

$$v_c = k_c \cdot [\text{амін}] \cdot [\text{HNO}_2] \cdot h_0^{-2,1} \quad (20)$$

для 66-74% H_2SO_4 швидкість пропорційна $h_0^{-2,4}$.

Ділянка С відповідає рівню кислотності, при якій рівновага перетворень нітритної кислоти повністю зміщена в сторону утворення нітрозил-катиону, а амін повністю перебуває у формі аніліній-катиону. В таких умовах лімітуючою стадією реакції діазотування стає стадія депротонування N-нітрозомоніаковий-катиону. Підтвердженням того, що на лімітуючій стадії в сильнокислому середовищі відбувається переміщення протона, служить великий ізотопний ефект при діазотуванні аніліну в $\text{D}_2\text{SO}_4\text{-D}_2\text{O}$ ($k_H/k_D = 10$) [15].

або, що вірогідніше, спочатку депротонуванням двозарядного π -комплексу, а потім міграцією групи NO^+ від π -системи до атома аміногрупи в π -комплексі [13, 14]:

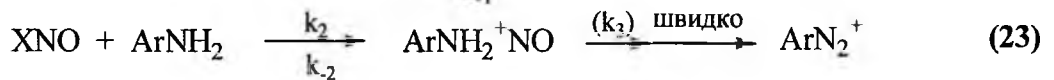
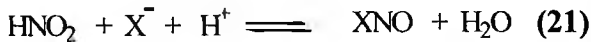
9. Гетероциклічні аміни вступають у реакцію у формі, протонуваних за гетероциклічним атомом Нітрогену, а не за аміногрупою. Так, для 2-амінотіазолу має місце висока основність гетероциклічного атома Нітрогену (pK_b 8,7) і, відповідно, низька основність Нітрогену аміногрупи. Тому аміногрупа не протонується навіть у середовищі концентрованої сульфатної кислоти. При діазотуванні 2-амінотіазолу в сульфатній кислоті ізотопний ефект менший ($k_H/k_D = 5,8$), ніж для аніліну, швидкість пропорційна $h_0^{-0,7}$; діазотування не доходить до кінця із-за встановлення рівноваги між сіллю діазонію і вихідним 2-амінотіазолом [рівновагова концентрація солі діазонію (89±3)% в 70%-й H_2SO_4 при початковій концентрації аміну 0,1 M]. Амінопіридини, амінопіридиноксиди і 3-амінохіноліни діазотуються за аналогічним механізмом.

10. Реакція С-нітразування ароматичних субстратів проходить в аналогічних умовах і початкові стадії механізму реакції подібні до реакції N-нітразування. Ця реакція успішно проходить в сильнокислому середовищі, нітрозил-катион атакує ароматичне кільце за механізмом електрофільного ароматичного

заміщення з утворенням σ -комплексу на лімітуючій стадії. Тому, реакція С-нітродування є конкуруючою з реакцією діазотування в концентрованій сульфатній кислоті. Подібно проходить і реакція С-нітродування вторинних жирноароматичних амінів. Так, наприклад, N-метиланілін N-нітрується в розведених розчинах мінеральних кислот нітритом натрію. N-нітрузо-N-метиланілін достатньо стабільний і перегрупується в 4-нітрузо-N-метиланілін в середовищі концентрованої сульфатної кислоти. Тобто, високоосновні первинні аміни утворюють N-нітрузоніліній-катион в сильнокислому розчині, але тоді як низькоосновні ароматичні і гетероароматичні нітрузаміни депротонуються відносно легко, депротонування N-нітрузо-катионів основних амінів проходить дуже повільно.

11. Діазотування в середовищі хлоридної або бромідної кислот дещо відрізняється від реакції в середовищі сульфатної і перхлоратної кислот. Як виявилось, галогенід-аніони каталізують реакцію діазотування.

У присутності нуклеофільного аніону X^- утворюється нітрузуючий агент, ефективність якого залежить не тільки від його електрофільності, але і від константи рівноваги в розчині:



$$K_{\text{XNO}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{HNO}_2][\text{H}^+][X]}{[\text{XNO}]} \quad (24)$$

$$v = \frac{k_2(\text{HNO}_2)[\text{H}^+][X^-](\text{ArNH}_2) K_a}{K_{\text{XNO}}([\text{H}^+] + K_a)} \quad (25)$$

де K_a – константа кислотності спряженої кислоти ArNH_3^+ .

Деякі дані, що характеризують представлену схему перетворень приведені в таблиці.

Таблиця

Параметри стадій реакції діазотування

Діазотуючий агент	K_{XNO} , моль ⁻¹	Анілін: k_2 , моль ⁻¹ с ⁻¹	1-Нафтіламін [25]: k_2 , моль ⁻¹ с ⁻¹ ; k_2/k_3 , моль ⁻¹ с ⁻¹	
нітрузилхлорид	$1,1 \cdot 10^{-3}$ [16]	$2,2 \cdot 10^9$ * [21]	$2,2 \cdot 10^9$	0,359
нітрузилбромід	$5,1 \cdot 10^{-2}$ [17]	$1,7 \cdot 10^9$ * [21]	$3,7 \cdot 10^9$	5,80
нітрузилтіоціанат	30 [18]	$1,9 \cdot 10^8$ [22]	0,382	240
S-нітрузотіуроній-катион ((NH ₂) ₂ CS ⁺ NO)	5000 [19]	$1,6 \cdot 10^6$ [23]	0,00245	548
динітругентриоксид	$3,0 \cdot 10^{-3}$ [20]	$7,5 \cdot 10^8$ [24]	-	-

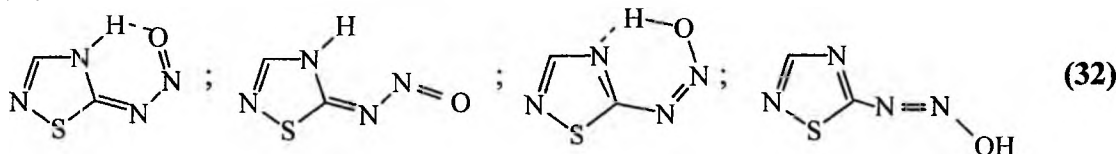
* константа швидкості обмежена швидкістю дифузії реагентів у розчиннику.

Гідросульфат- і перхлорат-аніони значно слабші нуклеофіли порівняно з галогенід-аніонами і в їх присутності має місце утворення N_2O_3 . Незважаючи на те, що NO_2^- значно сильніший нуклеофіл порівняно з Cl^- і Br^- , але вони більш ефективні в розведених розчинах хлоридної або бромідної кислот відповідно, завдяки їх значно вищій концентрації. Тому, нітрузилхлорид і нітрузилбромід, які легко утворюються в таких умовах, виступають як нітрузуючі агенти.

12. Нуклеофільний каталіз спостерігається також при використанні йодидної кислоти. Нуклеофільну активність проявляє також тіоціанат-аніон (SCN^-), тіосульфат-аніон (HS_2O_3^-), диметилсульфід, тіосечовина (H_2NCSNH_2) або її алкільні похідні. Флуорид-аніони не утворюють в умовах реакції діазотування нітрузилфлуориду і, відповідно, не виступають як нуклеофільні каталізатори в реакції діазотування.

Як і у випадку діазотування в середовищі розбавленої перхлоратної кислоти, лімітуючою стадією реакції діазотування може бути стадія утворення XNO або стадія нітрузування аміну. У більшості випадків діазотування, за експериментальними даними, швидкість реакції визначає саме стадія нітрузування. Тоді, при утворенні певної концентрації XNO , в загальному випадку схему перетворень можна подати у вигляді:

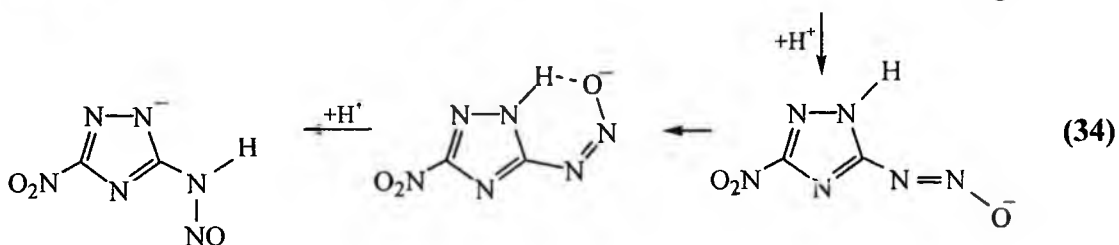
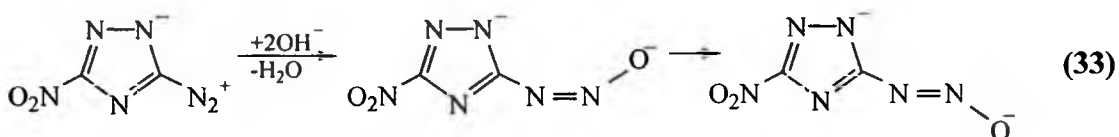
18. Гетероциклічні нітрузоаміни вдалося також виділити і з водних розчинів при використанні відносно низької концентрації H_2SO_4 (1 M) або якщо її взято в кількості одного еквівалента.



19. Для підтвердження, що дані продукти є нітрузоамінами було проведено їх спектрофотометричне дослідження. Спектри отриманих сполук виявилися достатньо близькими до спектрів відповідних N-метил-N-нітросполуку, але значно відрізнялися від спектрів сполук, в яких метильна група знаходилася в положенні 4 біля атому Нітрогену гетероциклу.

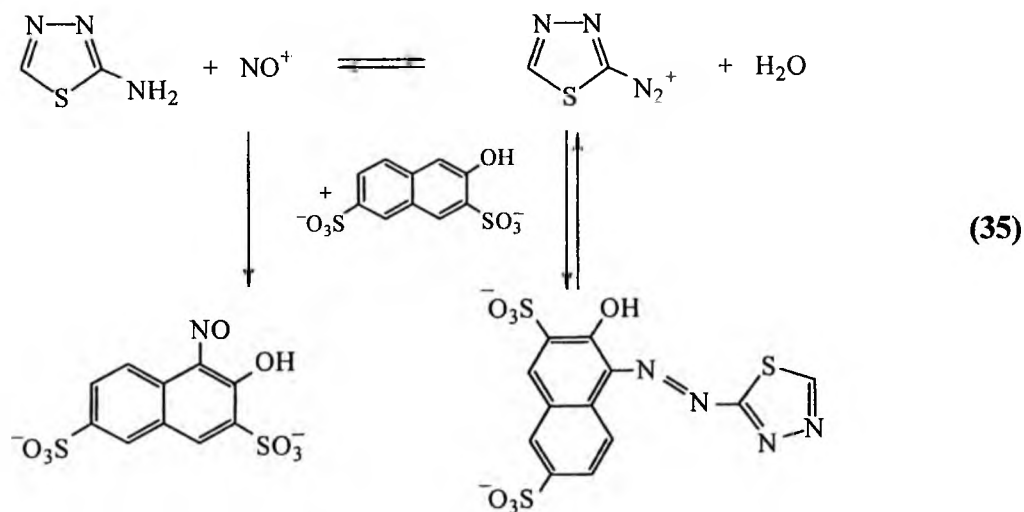
Виділені продукти також можуть бути Z- або E-ізомерами нітрузоаміну чи Z- або E-діазогідроксидами:

20. При вивченні кислотно-основних перетворень діазотованого 5-аміно-3-нітро-1,2,4-триазолу виявилось, що в лужному середовищі він утворює діаніон – Z-діазотат-діаніон. При нагріванні він ізомеризується в E-діазотат-діаніон, який при підкисленні приєднує протон до атому Нітрогену гетероциклу і надалі в стабілізований водневим зв'язком Z-ізомер. Подальше підкислення приводить до утворення нітрузоаміну:



21. Для кількісного визначення ароматичних амінів дуже зручним є метод прямого титрування розчином нітриту натрію [8]. Але як виявилось при додаванні стехіометричної кількості нітриту натрію до гетероциклічного аміну спостерігається як надлишок нітритної кислоти за йодкрохмальним папером, так і непрореагований амін. При вивченні кінетики реакції азосполучення 1,3,4-тіадіазол-2-діазоній-катиону з 2-нафтол-3,6-дисульфоновою кислотою

в 50% H_2SO_4 виявилось, що оптична густина азобарвника на довжині хвилі $\lambda_{\text{max}} = 544$ нм спочатку зростає, через 1 год. досягає максимуму і надалі зменшується. В той же час оптична густина на довжині хвилі $\lambda = 380$ нм зростає, що зумовлене зростанням концентрації 1-нітрузо-2-нафтол-3,6-дисульфонової кислоти, яка утворюється в умовах термодинамічного контролю [3]:



22. Визначення рівновагової концентрації діазотованого гетероциклічного аміну проведено недавно Дінером при вивченні реакції діазотування 2-амінотіазолу з нітрозилсульфатною кислотою в 70% H_2SO_4 [3]. Було визначено, що при концентрації вихідного аміну до 0,1 M, співвідношення вільного і продіазотованого аміну не залежали від концентрації розчину.

23. У випадку проведення реакції діазотування в метанолі в якості проміжної сполуки може утворюватися похідне діазогідроксиду – так звані діазометиллові етери. На відміну від діазогідроксидів, вони не можуть бути стабілізовані безпосередньо депротонуванням. Але вони можуть зазнавати реакції протонування і вже потім дисоціювати на діазоній-катион і молекулу метанолу. Ця реакція відносно повільна і тому зворотня реакція діазометиллових етерів може привести до регенерування вихідного аміну.

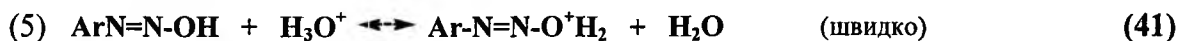
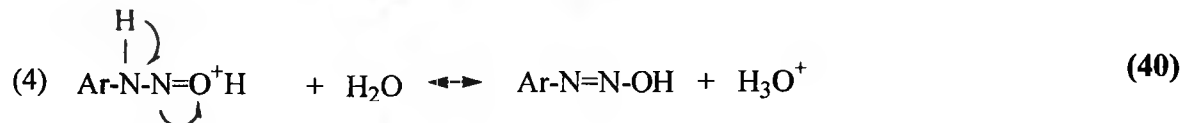
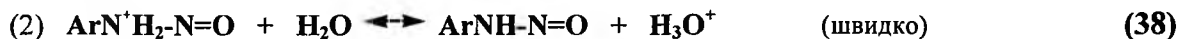
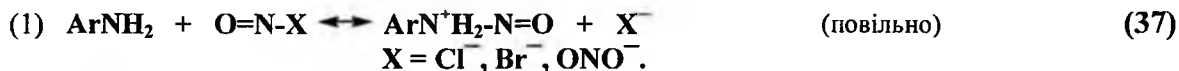
24. Подібно проходить перетворення при діазотуванні гетероциклічних амінів з Нітрогеном



27. Утворення йонної пари зумовлене стабільністю $\text{NO}\bullet$ радикалу і тим фактом, що ароматичні аміни утворюють радикали відносно легко, особливо у випадку присутності електронодонорних замісників.

Показано, що перхлорати катион-радикалів 4-діалкіламіноанілінів, синтезовані незалежно, здатні під час дії надлишку NO в органічних розчинниках переходити у відповідні солі діазонію.

28. У реакцію з діазотуючими реагентами для отримання солей арендіазонію можна вводити N-похідні ароматичних амінів: азометини, ізоціанати, ізотіоціанати, фосфазени,



На стадії (4) відбувається відщеплення протону від Нітрогену або Оксигену, оскільки початковий катион формально є аналогом алільного катиона. Депротонування Оксигену

в циклі в α -положенні, коли проміжний Z-діазогідроксид може бути стабілізований водневим зв'язком з цим Нітрогеном. Але таке пояснення не знайшло експериментального підтвердження.

25. При діазотуванні в органічних розчинниках характер лімітуючої стадії залежить від умов і середовища. При діазотуванні аніліну пропілнітрином і HCl у пропанолі лімітуючою стадією є утворення нітрузоамоніякового катйона, при діазотуванні метилнітрином і HCl у метанолі – депротонування нітрузоамоніякового йона, при діазотуванні в ацетонітрилі або етилацетаті дією N_2O_3 – генерування катйона нітрузонію.

26. З позицій концепції про роль одноелектронного переміщення в реакціях електрофільного заміщення висловлені міркування про вірогідність утворення N-нітрузоамоніякових катйонів шляхом одноелектронного окиснення ариламіну в катйон-радикал з подальшою рекомбінацією радикала катйона з молекулою оксиду нітрогену:

N-сульфініламіни, N-триметилсиліламіни. Наприклад, взаємодією N_2N -біс(триметилсиліл)аніліну з NOCl або $\text{NO}^+ \text{BF}_4^-$ в CH_2Cl_2 при кімнатній температурі синтезовані відповідні солі бензендіазонію з виходом: 96–98%.

29. Таким чином, діазотуванню піддається амін у вигляді вільної основи (за виключенням сильноокислого середовища). Лімітуючою стадією всього процесу діазотування є утворення N-арилнітрузоамонію, як це припускав Е. Бамбергер ще у 1900 році, далі слідує ряд швидких протолітичних рівноваг, що приводять до діазосполуки як до кінцевого продукту:

приводить до початкового субстрату – нітрузоаміну, тоді як депротонування Нітрогену веде до утворення кінцевого продукту – солі арендіазонію.

III. Методи проведення реакції діазотування ароматичних амінів

1. Діазотування ароматичного аміну здійснюється чотирма основними методами, вибір кожного з яких визначається природою початкового аміну.

2. Метод «прямого» діазотування застосовується для діазотування аніліну, алкіл-, галоген- і алкоксіанілінів. Розчин одного еквівалента нітриту натрію при охолодженні до 273 – 278 К поступово додають до водного розчину одного еквівалента аміну з трьома еквівалентами сильної мінеральної кислоти (HCl, H₂SO₄) і ін. [7, 27].

3. «Зворотній» метод діазотування використовують для слабозрочинних у кислоті амінів, наприклад, сульфанілової, антранілової і нафтіонової кислот. У цьому випадку лужний розчин аміну, що діазотується, і нітриту натрію поступово вводять у водний розчин охолодженої до 278 К розведеної мінеральної кислоти (HCl або H₂SO₄) [7, 27].

4. Для діазотування таких нестабільних сполук, як орто-амінофеноли або орто-амінонафтоли, які легко окиснюються нітритною кислотою, реакцію проводять з додаванням солей цинку або купруму, що перешкоджають окисненню аміну [27].

5. Для діазотування слабоосновних амінів, що містять одну або декілька нітрогруп, три- або тетрагалогенанілінів (Hal = Cl, Br), амін розчиняють у суміші концентрованих H₂SO₄ – H₃PO₄ або H₂SO₄ – CH₃COOH кислот і отриманий розчин при охолодженні додають до нітрозилсульфатної кислоти. Слід зазначити, що діазотування полінітроамінів вимагає дотримання певних правил, оскільки полінітродіазосполуки, що утворюються, вибухонебезпечні [27].

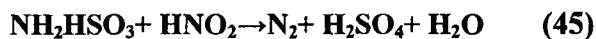
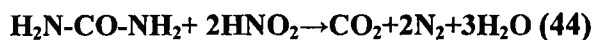
6. Цей же метод використовують і для діазотування ізомерних о-, м- і п-фенілендіамінів. У цьому випадку сильноокисле середовище дозволяє звести до мінімуму різні побічні процеси.

7. Отриманий одним з описаних вище методів водний розчин солі діазонію відразу використовують для отримання цільового продукту. Проте перш ніж використовувати діазорозчин для подальших перетворень, слід переконатися в повноті протікання діазотування, тобто перевірити відсутність у реакційній масі початкових речовин, що не прореагували, – аміну і нітритної кислоти.

При додаванні до порції розчину діазосполуки ацетату натрію, що знижує кислотність середовища, за наявності початкового аміну утворюється триазен – яскравий, нерозчинний у воді осад:

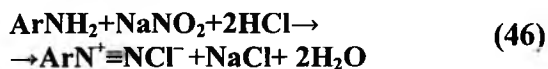


8. Нітритну кислоту можна виявити за допомогою йодкрохмального паперу, який миттєво синіє від йоду, що виділяється, за наявності нітритної кислоти. Після завершення реакції діазотування надлишок нітритної кислоти, що володіє окислювальними властивостями, видаляють додаванням карбаміду або сульфамінової кислоти до припинення виділення газоподібних продуктів з реакційної суміші:



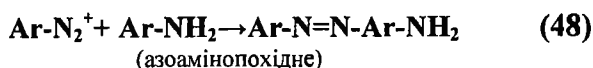
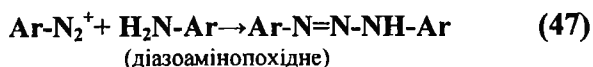
Такий технологічний прийом носить назву «зняття надлишку нітритної кислоти». Стехіометрія вказує на більшу ефективність карбаміду в даному випадку, який крім того є і більш дешевим. Але на практиці значно частіше використовується саме сульфамідна кислота, так як реакція з нею проходить дуже швидко, тоді як карбамід реагує дуже повільно, що вимагає використання його в значному надлишку.

9. Діазотування первинних ароматичних амінів описується наступним сумарним рівнянням [28]:



Згідно (46) для діазотування теоретично потрібно два еквіваленти хлоридної кислоти. Фактично ж хлоридну, сульфатну або іншу сильну мінеральну кислоту беруть в кількості більше трьох еквівалентів для того, щоб після закінчення діазотування рН не перевищувало 0,5-1,5. Формально рН середовища в кінці реакції діазотування може бути і значно більшим, навіть до 3, але в такому випадку буферна ємність хлоридної кислоти суттєво нища. У такому випадку навіть незначна кількість натрій нітриту може привести до суттєвого стрибка рН розчину і, як наслідок, до отримання побічних продуктів реакції.

10. Висока кислотність середовища необхідна для того, щоб призупинити дві побічні реакції за участю катіона арендіазонію, що утворюється, і вихідного ароматичного аміну. В одній з них з діазокатіону та аміну утворюється триазен (який у випадку ароматичних похідних називають діазоаміносполукою), а в іншій – аміноазосполука:



11. У розчині з низьким значенням рН різко знижується концентрація вільного аміну і тим самим пригнічуються обидва небажаних процеси. Діазотування – екзотермічна реакція, що супроводжується виділенням великої кількості енергії у формі тепла, а солі арендіазонію

термічно малостійкі. Тому, діазотування, як правило, проводять при охолодженні, підтримуючи температуру в інтервалі 273 – 278 К.

12. Для кожного аміну існує оптимальне значення рН, при якому діазотування протікає найкраще. У загальному можна вказати, що чим менша основність аміну, тим більш кислим повинне бути середовище при діазотуванні. На вибір оптимального рН діазотування впливають, в основному, два чинника: константа йонізації аміну і здатність вступати в реакцію азосполучення утвореної діазосполуки з ще непрореагованим аміном. Так, для низькоосновних амінів, наприклад, *n*-нітроаніліна (pK_a 1,02), *o*-нітроаніліна (pK_a 0,29), через високу активність утворених діазосполук, оптимальне значення діазотування проводять при рН < 1. Для високоосновних амінів, наприклад, аніліна (pK_a 4,58), *n*-хлораніліна (pK_a 4,15), при рН < 1 різко падає концентрація вільного аміну і, як наслідок, швидкість діазотування. Крім того, для досягнення рН < 1 необхідний значний розхід мінеральної кислоти. Оптимальним значенням кислотности середовища діазотування високоосновних амінів, які дають малоактивні діазосполуки, є ділянка при рН ≈ 1.

13. За діазотування у водному середовищі велике значення має агрегатний стан аміну або його солі. Зрозуміло, що реакція йде набагато краще у випадку розчинних амінів. Гірше, але достатньо добре, йде реакція у випадку тонкодисперсних суспензій амінів. Звичайно для переведення низькорозчинних амінів в тонкодисперсні суспензії використовують механічне подрібнення, переосадження через розчин з підвищеною температурою або зі зміненим значенням рН середовища. Так, наприклад, малорозчинний у воді *o*-нітроанілін (0,126) доводиться подрібнювати механічно. *n*-нітроанілін теж малорозчинний (0,08 і 2,2), але добре розчиняється при нагріванні його сіл хлоридної кислоти. Аш-кислота легко переходить у розчин за рН > 6,7 і дає тонкодисперсні суспензії при підкисленні. Т-кислота переходить у розчин в слабкислому середовищі при нагріванні до 353 К. У всіх цих методах використовують прямий порядок діазотування, коли до кислого розчину або суспензії аміну приливають розчин нітриту натрію.

14. У випадку дуже слабкорозчинних аміноссульфокислот використовують зворотній порядок діазотування, коли розчин нітриту натрію і натрієвої солі сульфокислоти приливають до хлоридної або сульфатної кислоти. Вільна аміноссульфокислота швидко вступає в реакцію діазотування, не встигаючи випасти в осад. Таким шляхом діазотують, наприклад, аміно-Ц-кислоту. Інколи, в практиці діазотування застосовується змінений зворотній порядок, коли до розчину натрієвої солі сульфокислоти та нітриту натрію

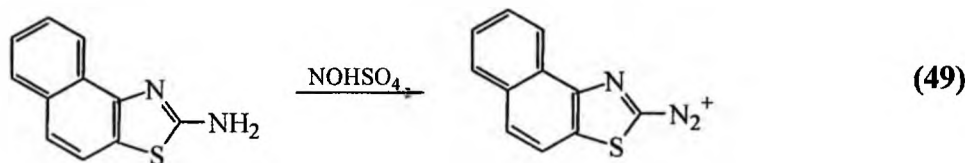
швидко приливається хлоридна кислота. Такий спосіб використовується у випадку амінів, які в кислому середовищі переважно перебувають в неактивній хінонімінній формі. Незважаючи на те, що хінонімінна форма поволі переходить в амін, але відповідно швидкість реакції діазотування різко падає. Такі аміни практично не вступають у реакцію самоазосполучення, через це в основному реакція діазотування проходить за рН 2-4. Такий спосіб використовується, наприклад, у випадку діазотування 4-амінобензоїл-3-аміно-5-сульфосалицилової кислоти [27].

15. У випадку малорозчинних амінів звичайно розчин аміну в сульфатній, оцтової (краще в суміші оцтової і пропіонової кислот) або фосфатній кислоті додають до розчину гідросульфату нітрозонію в сульфатній кислоті, а якщо через велику в'язкість розчину аміну це викликає затруднення, додають оцтову або фосфатну кислоту до розчину аміну і гідросульфату нітрозонію в сульфатній кислоті. Діазотування в суміші сульфатної і оцтової кислот дозволяє отримувати солі діазонію з хорошими виходами в тих випадках, коли ці солі розкладаються в сульфатній кислоті. Так, при діазотуванні 2,4-динітро-6-хлор-, 4-нітро-2,6-дихлор- і 4-нітро-6-хлор-2-ціаноанілінів в сульфатній кислоті дією NOHSO_4 за 298 К з наступним азосполученням виходи азосполук складають 87-98%, тоді як у разі 4-нітро-2-ціаноаніліну – всього 50%, проте в суміші сульфатної і оцтової кислот виходи і в останньому випадку рівні 90-92%. У суміші сульфатної і фосфатної кислот діазотування протікає набагато швидше, ніж в сульфатній кислоті або її суміші з оцтовою. У суміші з фосфатною кислотою можливе діазотування за низьких температур, чому в сумішах з оцтовою кислотою перешкоджає порівняно висока температура замерзання. Суміш оцтової і пропіонової кислот дозволяють провести діазотування за температури до 233 К (наприклад для діазотування 3-аміно-5-фенілізотіазолу). Запропоновано діазотування в поліфосфатній кислоті, в яку вносять NaNO_2 , нагрівають до утворення солі нітрозонію, а потім додають слабоосновний амін і діазотують за 313 – 343 К. Відоме діазотування в концентрованій нітратній кислоті, що не одержало, проте, практичного використання.

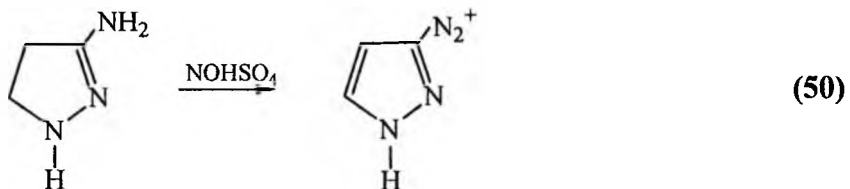
16. Нітрозилсульфатний метод використовується для діазотування аміноантрахінонів [27]. Такі аміни можна безпосередньо додавати до нітрозилсульфатної кислоти, але краще приливати розчин кислоти до розчину аміну в 96% сульфатній кислоті і проводити діазотування за кімнатної температури. Кінцеву точку діазотування можна визначити традиційним методом – йодкрохмальним папером, але пробу

необхідно попередньо розбавити, прикапуючи реакційну масу на лід.

17. Гідросульфат нітронію може виступати як дегідруючий агент, тому в деяких випадках можливо поєднання стадій дегідроароматизації і діазотування. Так,



А 3-аміно-2-піразолін при обробці NOHSO_4 в суміші H_2SO_4 і H_3PO_4 за 313 – 323 К переходить у сіль піразолдіазонію (з виходом 75%):

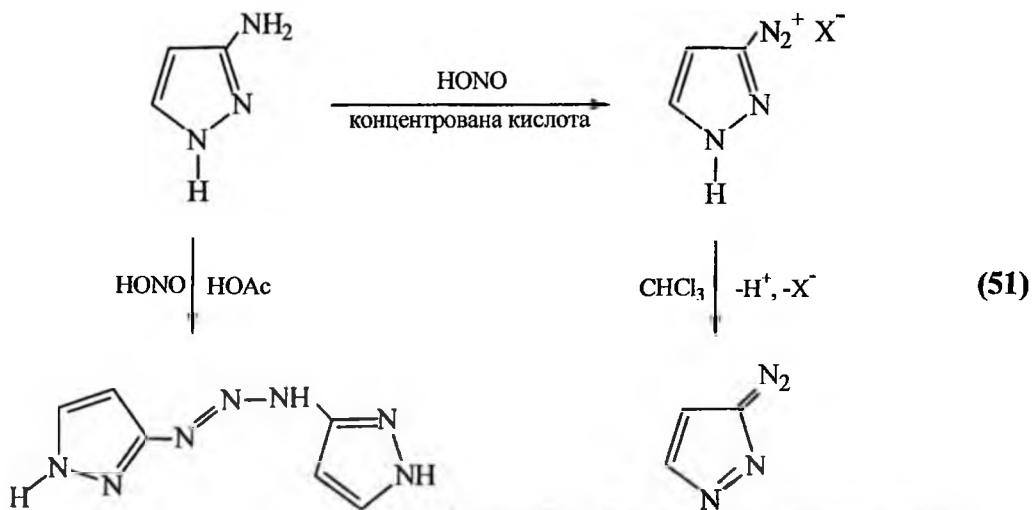


18. У загальному випадку діазотування гетероароматичних сполук мало чим відрізняється від діазотування ароматичних амінів. Серед п'ятичленних аміно-азолів вдається продіазотувати піроли, діазоли, триазоли, оксазоли, тіа-, селена- і дитіазоли. Діазотування добре проходить в розведених розчинах мінеральних кислот, але діазотування в концентрований сульфатній кислоті або в органічних розчинниках з використанням алкілнітритів часто проходить легше. Амінопохідні ароматичних гетероциклічних сполук, які не містять нітрогену, наприклад фурану і тіофену, теж можуть бути продіазотовані.

19. Характерною особливістю реакції діазотування аміноазолів є висока стабільність проміжних сполук (можливо N-нітрозаміну,

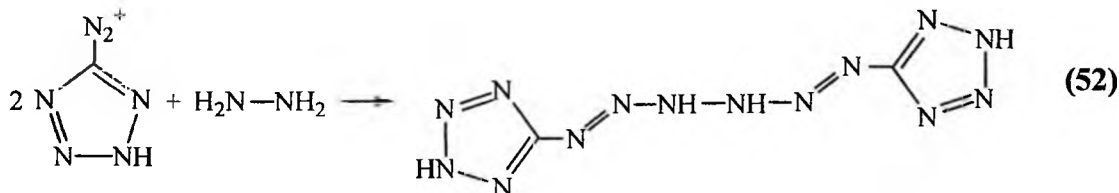
2-аміно-4,5-дигідронафто[1,2-d]тіазол, який отримують з тетралону і тіосечовини, дією NOHSO_4 (2,2 моль) в концентрований H_2SO_4 за 273 К переходить в сіль нафтотіазолдіазонію (з виходом близько 80%):

порівняно з діазотуванням карбоциклічних ароматичних амінів, при якому N-нітроаміни є нестійкими). З точки зору методів діазотування гетероароматичних амінів важливим є більш висока основність нітрогенів, які входять в цикл, порівняно з нітрогенами аміногрупи. В результаті цього перші діазоній-катіони можуть реагувати з вихідною сполукою з утворенням триазенів. Цієї побічної реакції можна уникнути при використанні більш кислого середовища. Наприклад, при діазотуванні 3-аміно-1H-піразолу тільки в сильноокислому середовищі (наприклад, в 75% фосфатній кислоті) утворюється піразол-3-діазонієва сіль, тоді як у водній ацетатній кислоті 1,3-ди[3,3-піразоло]-триазен. Розчинення діазосолі в хлороформі приводить до депротонізації з утворенням продукту аналогічному діазоалканам [3]:

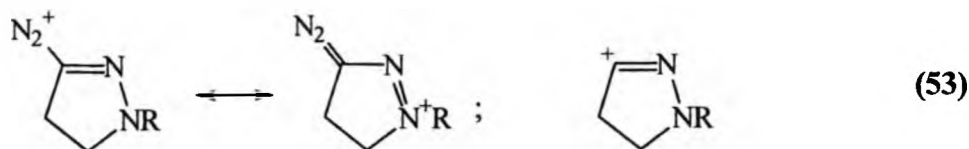


Національний науковий університет
імені Василя Стефаника
код 03125500
НАУКОВА БІБЛІОТЕКА

20. Такий перебіг реакції діазотування є типовим для більшості аміноазолів, де діазоній-катион утворюється у відносно концентрованій кислоті. Величина pK_a для п'ятичленних ди-, три- і тетразолдіазонієвих сполук знаходиться в межах 3-4, що на 10 порядків нище ніж для відповідних незаміщених гетероциклів. Тому депротонування проходить легко з утворенням етерів діазосолей або спряженої основи діазосполуки. Відповідно електрофільна активність β -нітрогену в діазогрупі



22. Діазотування 3-амінопіридинів і його подібних подібне до діазотування ароматичних амінів і приводить до утворення достатньо стабільних діазоній-катионів. 2- і 4-амінопіридини діазотуються важко або приводять до утворення при діазотуванні відповідних гідроксиформ. Нестабільні діазосполуки, які отримують при діазотуванні в 0,5-4 М хлоридній, сульфатній або перхлоратній кислоті з водним натрій нітритом, необхідно негайно використовувати для азосполучення або стабілізувати нейтралізацією за рН 10-11 лужно-боратним буфером.



Як правило, діазотування проводять за кімнатної та пониженої температурах. Низька температура доцільна у зв'язку із збільшенням розчинності нітритної кислоти, таким чином, зменшується небезпека втрати нітрозних газів у кислому середовищі. Підвищена температура приваблива у зв'язку зі збільшенням розчинності вихідних продуктів та швидкості реакції. В тих випадках, коли діазосполуки малостабільні, діазотування проводять за температури, нижче 263 К. Понижена температура підтримується простіше всього додачею льоду в реакційну масу. Таким методом тепло реакції діазотування відводиться надійніше, ніж у випадку льодяної ванни чи подачі розсолу.

24. В окремих випадках діазотування проводять за підвищеної температури, нагрів в більшості випадків відбувається за рахунок тепла реакції. Методу діазотування за підвищеної температури в останній час приділяється підвищена увага, що пов'язано з розробкою та впровадженням пульсуючих та неперервних технологічних схем. Так як швидкість реакції діазотування і швидкість реакції розкладу діазосполуки зі збільшенням температури

в основі є нищою, ніж активність діазогрупи в катіоні.

21. Висока реакційна здатність гетероциклічних сполук у реакціях азосполучення приводить до того, що тільки в окремих випадках отримані діазосоли вдається виділити. Незаміщені діазотетразоли здатні вступати в реакцію азосполучення навіть з гідразином з утворенням гексадієнів [29]:

23. Діазопохідні неароматичних сполук в більшості випадків за стабільністю суттєво поступаються ароматичним, єдиним виключенням є солі циклічних катионів азометиндіазонію – солі 2-піразоліндіазонію-3 та його аналогів. Стабільність таких діазосполук зумовлена не стабілізацією в результаті спряження, а, ймовірно, низькою стабільністю карбокатиона, який утворюється при відщепленні Нітрогену, що робить таку реакцію не вигідною:

зростають практично пропорційно, завдання нових технологічних схем полягає в максимально швидкому використанні отриманої діазосполуки. Висока швидкість діазотування *o*-нітроаніліну за підвищеної температури, при високих концентраціях вихідних сполук і порційному введенні нітриту натрію дозволяє в малих об'ємах досягти високої продуктивності технологічного обладнання, але така технологія вимагає нового підходу до вивчення реакції діазотування та азосполучення про що буде сказано пізніше.

25. Температурний режим реакції діазотування характеризується, як правило, більш низькою температурою на початку реакції та її підвищенням в кінці реакції. В практиці діазотування такий підхід має істотну хибу: діазоскладова, яка значно менш стабільна, ніж вихідний амін, перебуває в більш нестабільному середовищі. У випадку, коли ж починати реакцію діазотування за кімнатної температури, а закінчувати за пониженої, це приводить до сповільнення реакції діазотування на кінцевій стадії. Розроблена технологія діазотування сірчаноокислого естеру 4- β -оксіетилсульфоніл-2-аміноанізоли, коли реакція діазотування

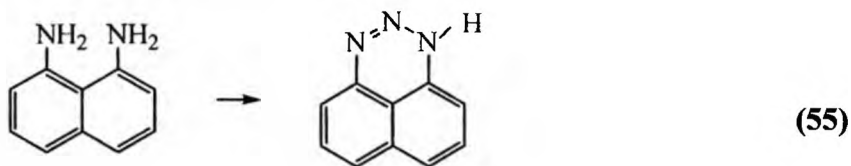
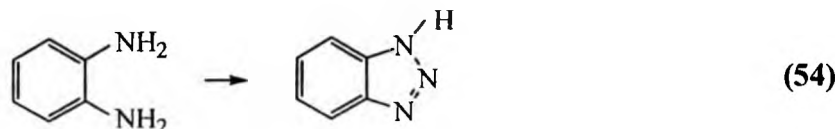
починається за підвищеної температури (вміст діазосполуки незначний), а закінчується за кімнатної (швидкість реакції достатньо висока).

У препаративних цілях реакцію діазотування найчастіше проводять, поступово доливаючи розчин нітриту натрію до розчину або суспензії ариламіна у водній хлоридній кислоті за охолодження до 273 – 283 К.

У разі утворення високоактивної солі діазонію (наприклад, солі *o*- або *p*-нітробензендіазонію) або високої активності вихідного аміну як азоскладової (1- і 2-амінонафталіни,

m-фенілендіамін) особливо необхідний постійний надлишок HNO_2 і постійна підвищена кислотність. У цих випадках рекомендується швидко приливати весь розчин NaNO_2 , а при діазотуванні *m*-фенілендіаміну розчин його гідрохлориду приливають до розчину NaNO_2 і HCl .

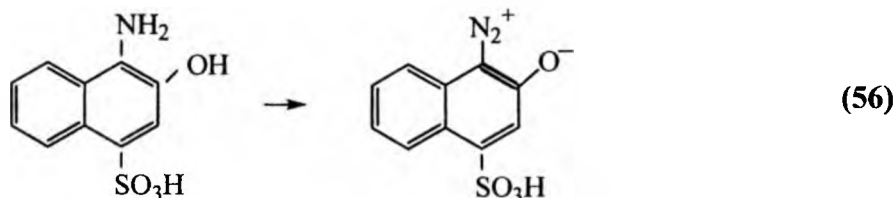
26. Діазотування *орто*- і *пері*-діамінів призводить до внутрішньомолекулярного самосполучення з перетворенням *o*-фенілендіаміну в бензотриазол, а 1,8-діамінонафталіну – в перімідин [27]:



Бісдіазосполуки з *o*-фенілендіаміном вдається одержати додаванням розчину діаміну в оцтовій кислоті до розчину гідросульфату нітронію.

27. Аміни, які легко окиснюються, (*o*- і *m*-амінофеноли) діазотують не в протонних

мінеральних кислотах, а у присутності солей Cu , Zn , Fe . Наприклад, діазооксид одержують з виходом 94–95%, вносячи суспензію 4-аміно-3-гідроксинафталін-1-сульфонової кислоти в розчин NaNO_2 , що містить CuSO_4 (0,1 екв):

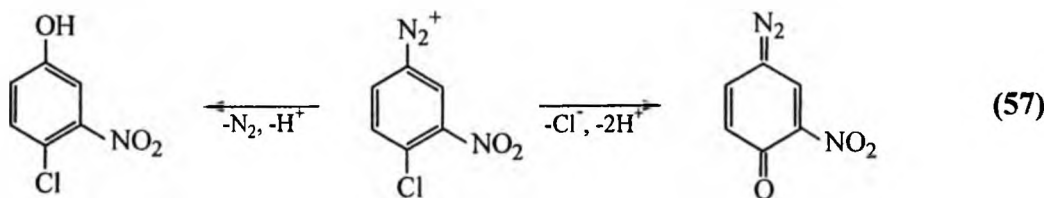


Зменшити вплив реакції окиснення можна також при проведенні реакції діазотування в концентрованій сульфатній кислоті. Таким методом вдалося провести діазотування 1,5-діаміно-4,8-дигідроксиантрахінону і отримати 1,5-бісдіазопохідне, яке легко депротонується.

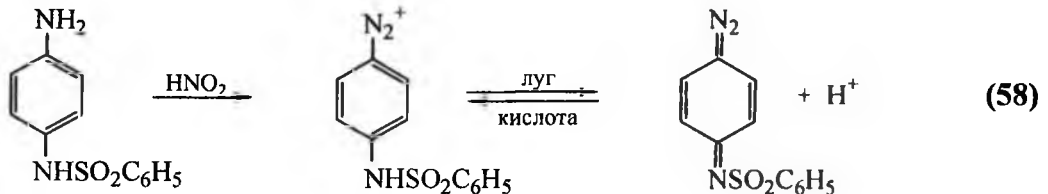
28. Так як діазогрупа має сильний від'ємний індукційний і мезомерний ефекти, реакція діазотування амінів, які містять сильні електроноакцепторні групи, може супроводжуватися відщепленням деякого нуклеофуга. Незважаючи на те, що діазогрупа є хорошим нуклеофугом, в реакціях нуклеофільного заміщення можуть брати участь і інші групи. В

першу чергу в якості нуклеофуга може виступати галоген, але навіть нітрогрупа може замінюватися на гідроксильну групу. Наприклад, при гідролізі 4,2-хлорнітробензендіазоній-катиону нітрогрупа відщеплюється і утворюється 4-хлоро-2-хінон-1-діазид.

29. Здатність діазосполук утворювати хінондіазиди залежить від типу кількості замісників в 2-, 4- і 6-положенні бензендіазонію. Загального правила відносно можливості реакції гідрокси-дедіазонування чи нуклеофільного заміщення замісників в *орто*- і *пара*-положенні немає. Часто має місце паралельне проходження цих реакцій [3]:



30. Практично в однакових умовах 2,4-динітробензендіазоній при рН 2,8 заміщає 2-нітрогрупу, тоді як за рН 4-6 має місце як реакція відщеплення діазогрупи, так і нітрогрупи [3].



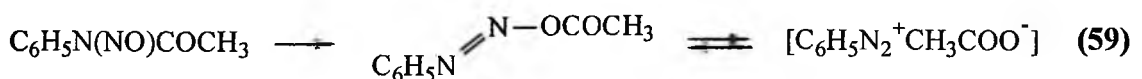
31. Діазотування ариламінів в органічних розчинниках проводять звичайно алкілнітритами у присутності мінеральної кислоти [27]. Зокрема, даний метод застосовують для отримання солей діазонію в кристалічному вигляді, осаджуючи їх після діазотування додаванням неполярного розчинника, наприклад, після діазотування в етанолі або діоксані додаванням діетилового етеру. При діазотуванні ариламінів трибутил-нітритом в CH_2Cl_2 у присутності етерів BF_3 отримують після фільтрування і промивання пентаном сухі тетрафторборати діазонію з виходом 93–100%. Розчин солі діазонію, який отримано діазотуванням аніліну або його похідного нітритом натрію в гліколі у присутності H_2SO_4 за 303 К, використовують для реакції азосполучення, розчин приготовлений діазотуванням в системі «поліетиленгліколь – CH_2Cl_2 » у присутності HCl – для реакції Зандмейсера.

32. Солі діазонію, як вже було відмічено, рідко виділяють з розчину в індивідуальному

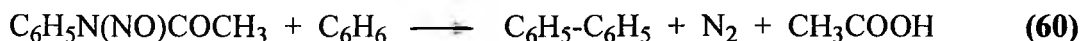
вигляді і в більшості випадків відразу ж вводять у подальші перетворення. Проте багато солей арендіазонію з деякими протийонами (PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^-) нерозчинні у воді і достатньо стабільні при зберіганні їх в сухому вигляді протягом тривалого часу. Такі солі називають стабільними формами діазосполук або діазосолями. До них відносяться солі $\text{ArN}^+\equiv\text{N}:\text{X}^-$, де $\text{X}^- = \text{PF}_6^-, \text{BF}_4^-, \text{ZnCl}_4^{2-}, \text{SnCl}_6^{2-}$ та ін. З сульфит- і ціанід-йонами катіони діазонію утворюють відносно стабільні ковалентні сполуки сульфонати $\text{Ar-N}=\text{N-SO}_3^-\text{Na}^+$ і ціаніди $\text{Ar-N}=\text{N-CN}$.

33. Більшість реакцій утворення діазосполук супроводжуються виділення води. Але існують два типи реакцій, які проходять без її утворення. До першого типу відносять реакції ізомеризації N-нітросо-N-ациламідів, до другого – нітросування моноарильованих нітросполук, які перебувають у стані sp^2 -гібридації, нітросуючими агентами XNO , де X – сильний нуклеофіл.

Сушицький показав [30], що діазоацетати дисоціюють у діазоній-ацетат йонну пару:

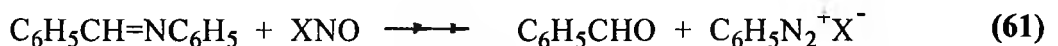


Це дало можливість пояснити механізм розкладу N-нітроацетаніліду в бензені з утворенням біфенілу, оцтової кислоти й азоту:



N-бензіліденанілін у м'яких умовах в середовищі безводного ефіру або бензолу реагує з нітрозилхлоридом або динітрогенеттраоксидом

(з вищим виходом) і приводить до утворення бензальдегіду і солі діазонію:

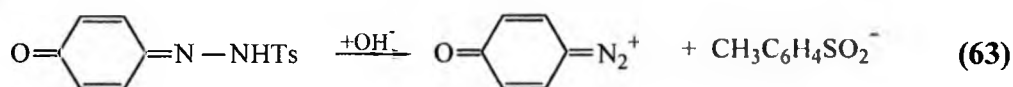
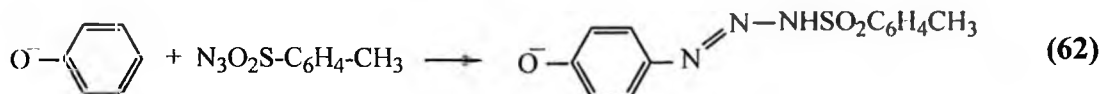


Ця ж реакція в безводному ацетонітрилі або нітроетані з NO^+BF_4^- або з $\text{NO}^+\text{SbF}_6^-$ проходить з виходами понад 90% [31]. Аналогічна реакція відбувається також зі сполуками, які містять зв'язки типу $\text{Ar-N}=\text{Y}$ (якщо $\text{Y} = \text{CO}$ – фенолізоціаніти, $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ – трифенілфосфінфеніліміни, SO – сульфінілфенілімін). Тобто вона характерна для сполук, які містять $\text{C}=\text{N}$, $\text{S}=\text{N}$ і $\text{P}=\text{N}$ зв'язки.

Коло реакцій діазотування, в яких відсутня стадія N-нітросування, невелике. 1,2- і

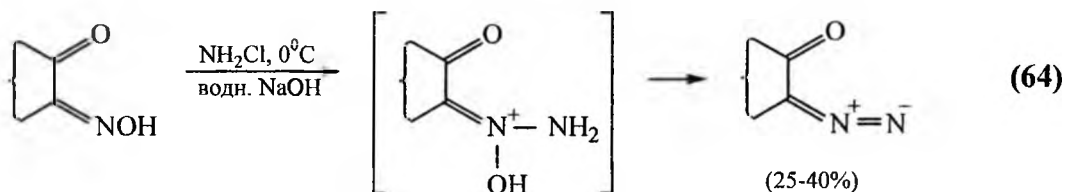
1,4-хінондіазиди можуть бути синтезовані з хінонів через їх моно-4-толуенсульфогідрозони.

34. γ -Атом Нітрогену в азиді сульфінової кислоти є електрофільним і електрофільно заміщає активовані положення в похідних бензену і нафталену, наприклад, у феноксид-аніоні, з утворенням 1-тозил-3-арилтриазену. В присутності основ останній дисоціює в хінондіазид і аренсульфінат [32]:



35. Реакція з 1-нафтолом приводить до утворення 1,2-нафтохінондіазидів.

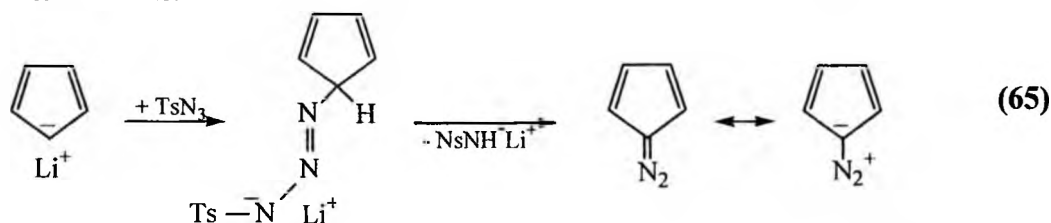
Циклічні діазокетони можна отримати з монооксимів циклічних α -дикетонів і хлораміну (реакція Форстера):



Реакція (64) дозволяє отримати різноманітні циклічні діазокетони, наприклад діазокамфору, діазоінданон і т.п. При використанні хлораміну в момент виділення (до суміші лужного розчину оксиму і NH_4OH додають по краплях розчин NaOCl) виходи діазокетонів підвищуються до 60%. Хлорамін можна замінити гідроксил-аміноссульфоною кислотою.

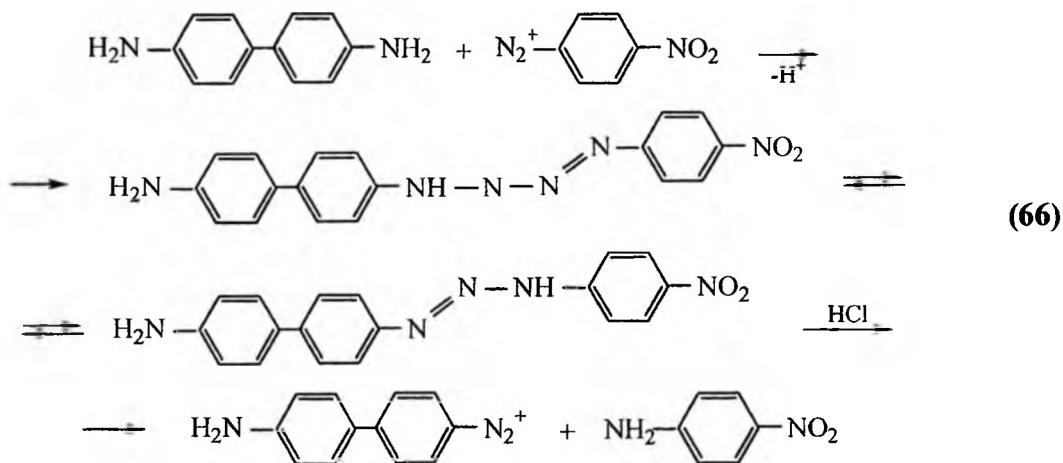
36. Цим методом також можна отримати діазоалкани, α -діазокетони і подібні сполуки (реакція Бамфорда-Стівенса).

Цей метод дозволяє також синтезувати діазоциклопентадієн при взаємодії циклопентадієнлітію з тозиліазидами [3]:



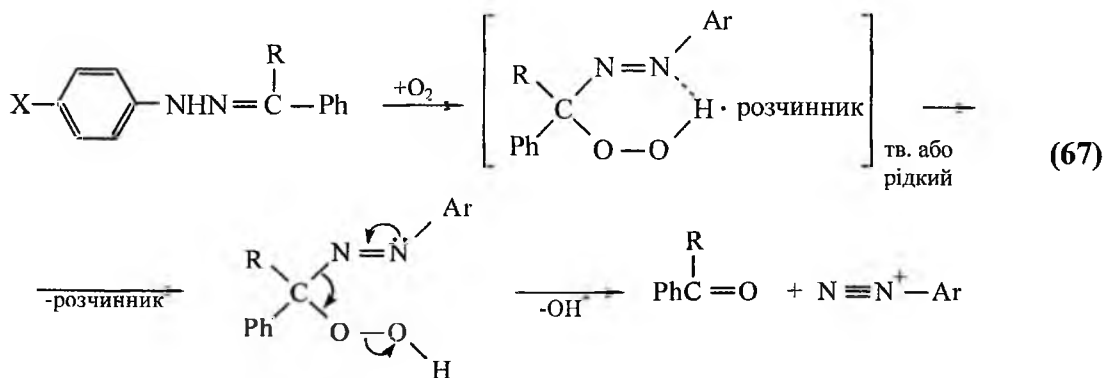
37. Ароматичні аміни при взаємодії з ароматичними діазосолями утворюють триазени, які надалі зазнають таутомерного перетворення і дисоціюють з $\text{N}_\alpha-\text{N}_\beta$ зв'язком вихідної діазосполуки. Така реакція важлива для синтезу 4-амінобіфеніл-4-діазоній-катиона, який

не вдається отримати прямим діазотуванням бензидину. Але при додаванні розчину 4-нітробензендіазоній-катиону або біфеніл-4,4-дісдіазонієвої солі до діаміну, можна отримати чисте монодіазопохідне:



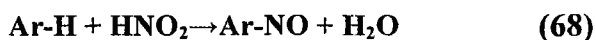
38. При окисненні киснем повітря в розчині бензену арилгідазони бензальдегіду утворюється пероксид, який легко виділяється. При його

розчиненні в 2-пропанолі в присутності 2-нафтолу або (N,N-диметиланіліну) утворюється відповідний азобарвник (але з виходом до 50%):



39. Певне коло реакцій, представляють реакції, так званого, прямого введення діазоніюгрупи, оскільки вони суміщають стадії С-нітрозування, відновлення і діазотування в одну стадію. Складність проведення реакції полягає в тому, що реакція С-нітрозування проходить тільки для ароматичних вуглеводнів, які активовані введенням електрондонорних замісників або нітрозування проводять в

присутності каталізаторів (як правило солей гідраргіуму):

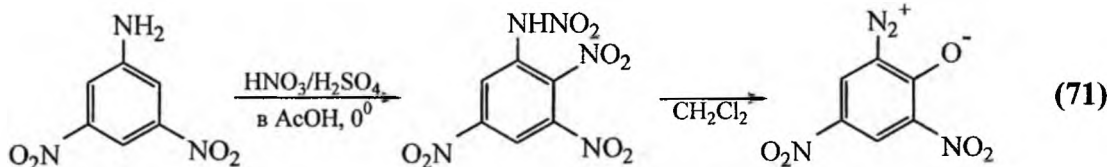


40. Так зване напівдіазотування відбувається при тривалому нагріванні похідних нітроаніліну хлоридною кислотою в середовищі оцтової кислоти:



41. При контрольованому N-нітруванні нітроанілінів з наступним термолізом

нітроаміну утворюється діазопохідне феноксид-аніону [3]:



Висновки

Даний огляд літератури свідчить про складний і особливий характер перебігу реакції діазотування для різного роду амінів. Слід відмітити, що швидкість реакції діазотування

суттєвою мірою залежить від кислотності середовища та від природи кислоти, яку використовують як середовище, а також від температури, оскільки швидкість реакції діазотування пропорційна швидкості розкладу діазосполук із її підвищенням.

Література

1. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Том 2, Органическая химия, полутом 2. – Москва, 1979. – 511-896 с.
2. IUPAC: Nomenclature for Organic Chemical. Revised Nomenclature, Ions, Radical Ions, and Related Species, Pure Appl. V. 65, 1993. – С. 1357.
3. Чекалин М.А. Технология органических красителей и промежуточных продуктов: учебное пособие [для химических техникумов] / М.А. Чекалин, Б.В. Пассет, Б.А. Иоффе. – [изд. 2-е перераб.]. – Л.: Химия, 1980. – 472 с.: 91 рис., 6 табл. – Предм. указатель: с. 459-465.
4. Бородкин В.Ф. Химия красителей: учебник [для студентов химико-технологических специальностей вузов текстильной и легкой промышленности] – М.: Химия, 1981. – 248 с.: 11 рис., 17 табл. – Предм. указатель: с. 241-247.
5. Ворожцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей – Москва-Ленинград: ОНТИ, 1934. – 540 с. – Предм. указатель: с. 534-540.

6. **Zollinger H.** Diazo chemistry: 2 p. – P. I. Aromatic and heteroaromatic compounds / Zollinger H. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo, 1994. – 457 p. – ISBN 3-527-29213-6 (Weinheim...), ISBN 1-56081-878-6 (New York).
7. **Цоллингер Г.** Химия азокрасителей / Цоллингер Г. [пер. с нем.] – Л.: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. – 363 с.
8. **Альберт А.** Константы ионизации кислот и оснований / Альберт А., Сергент Е. [пер. с англ. Б.Ю. Беляева, В.И. Зайонца, И.Я. Квитко, Б.В. Пассет] / под ред. проф. Б.А. Порай-Кошица. – Л.: Химия, 1980. – 179 с.
9. **Larkworthy L.F.** // J. Chem. Soc. – 1959. – P. 3116, 3304.
10. **Challis B.C., Ridd J.H.** // J. Chem. Soc. – 1962. – P. 52.
11. **de Fabricio E.C., Kalatzis E., Ridd J.R.** // J. Chem. Soc. – 1966. – V. B. – P. 533.
12. **Nguyen M.T., Hegarty A.F.** // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1959. – V. 2. – P. 2037.
13. **Kalatzis E., Ridd J.H.** // J. Chem. Soc. – 1966. – V. B. – P. 529.
14. **Zollinger H.** // Helv. Chim. Acta. – 1988. – V. 71. – P. 1661.
15. **Challis B.C., Ridd J.H.** // Proc. Chem. Soc. – 1960. – P. 245.
16. **Schmid H., Hallaba E.** // Monatsh. Chem. – 1956. – V. 87. – P. 560.
17. **Schmid H., Fouad M.G.** // Monatsh. Chem. – 1957. – V. 88. – P. 631.
18. **Stedman G., Whincup P.A.E.** // J. Chem. Soc. – 1963. – P. 5796.
19. **Al-Mallah K., Colling P., Stedman G.** // J. Chem. Soc. Dalton Trans– 1974. – P. 2469.
20. **Markovits G.Y., Schwarts S.E., Newman L.** // Inorg. Chem. – 1981. – V.20. – P.445.
21. **Crampton M.R., Thompson J.T., Williams D.L.H.** // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1979. – V. 2. – P.18.
22. **Bunton C.A., Llewellyn D.R., Stedman G.** // J. Chem. Soc. – 1959. – P. 568.
23. **Meyer T.A., Williams D.L.H.** // J. Chem. Soc. Perkin Trans. – 1981. – V. 2. – P. 361/
24. **Casado J., Castro A., Leis J.R., Quintela A.L., Mosquera M.M.** // Monatsh. Chem. – 1983a. – V. 114. – P. 639.
25. **Casado J., Castro A., Iglesias E., Peña M.E., Tato J.V.** // Can. J. Chem. – 1986. – V. 64. – P. 133.
26. **Hovinen J., Finneman J.I., Satapathy S.N., Ho J., Fishbein J.C.** // J. Am. Chem. Soc. – 1992. – V.114. – P. 10321.
27. **Саундерс К.** Ароматические diaзосоединения и их техническое применений / Саундерс К. [пер. с англ. А.М. Федоровой] / под ред. проф. В.М. Родионовой. – М.: Редакция химической литературы ГОНТИ-НКТП, 1938. – 260 с.
28. **Коробицына И.К.** Ароматические diaзосоединения.– Л.: Химия, 1985.– 251с.
29. **Norwitz J.P., Grakauskas V.A.** // J. Am. Chem. Soc. – 1957. – V.79. – P. 1243.
30. **Barben I.K., Suschtzky H.** // J. Chem. Soc. – 1960. – P. 2735.
31. **Olah G.A., Overchuk N.A., Lapierre J.C.** // J. Am. Chem. Soc. – 1965. – V.87. – P. 5786.
32. **Tedder J.M., Webster B.** // J. Chem. Soc. – 1960. – P. 4417.

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Мокляк М.Г. – аспірант катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

Рецензент

Матківський М.П. – кандидат технічних наук, доцент катедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.