

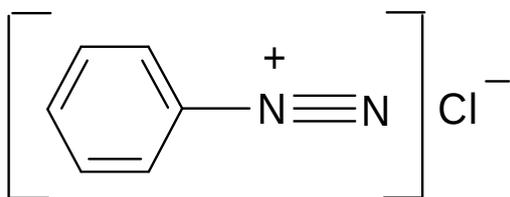
Лекция 12

Реакционная способность diazocompounds. Azo dyes.

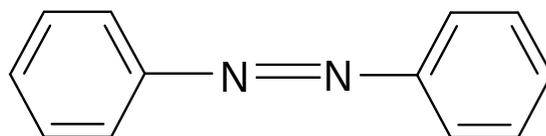
Диазо- и азосоединения

Диазосоединения содержат азогруппу $=N_2$, связанную с одним органическим радикалом.

В молекуле **азосоединений** азогруппа связана с двумя углеводородными радикалами.



дiazocompound
хлорид бензолдиазония



азосоединения
азобензол

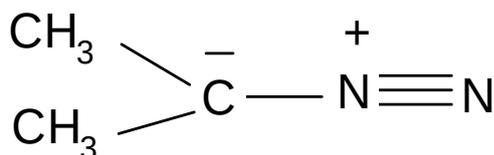
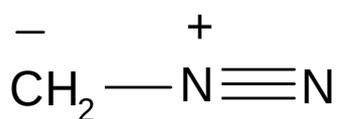
ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Алифатические

Ароматические

Алифатические diazocompounds (diazoalkanes):





Дiazосоединения – вещества от желтого до красного цвета, ядовиты.

Низшие diaзосоединения – взрывоопасные газы

Высшие diaзосоединения – жидкости и твердые (более устойчивы)

Длина связи N – N = 0,113 нм

Длина связи C – N = 0,132 нм

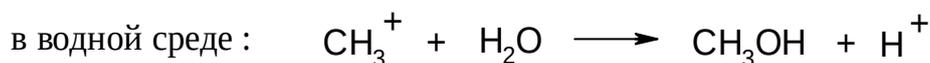
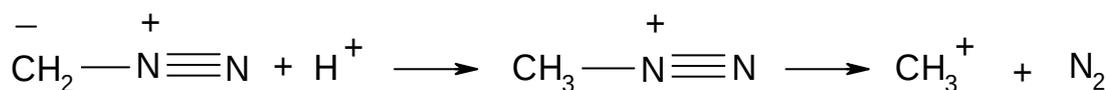
Получение diaзометана



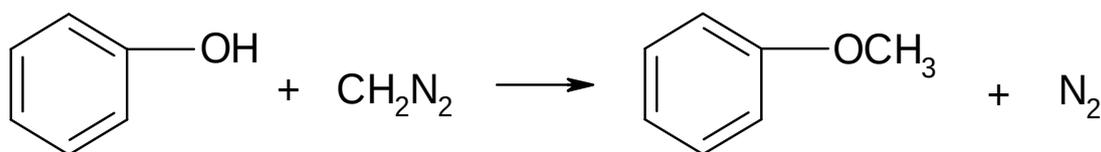
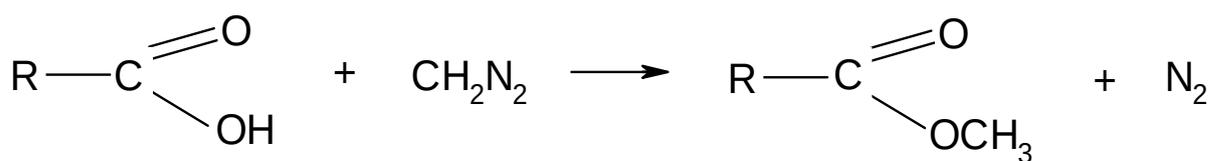
Diazометан – желто-зеленый газ, взрывоопасен, поэтому в свободном виде его не выделяют, а используют в растворе диэтилового эфира.

Diazометан (и diaзоалканы) – высоко реакционноспособные вещества.

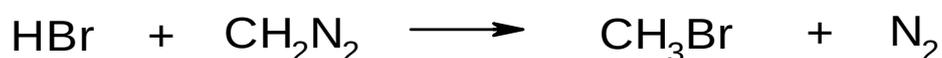
1. Присоединение H⁺ :



2. В неводной среде метил-катион атакует анион кислоты с образованием сложного эфира:



3. Реакция с галогенводородами:

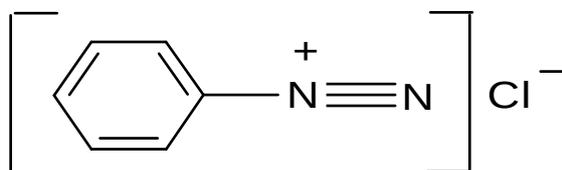


Диазометан используют в качестве метилирующего агента, а также для получения карбоновых кислот, эфиров и других органических соединений. Сильно раздражает слизистые оболочки глаз и дыхательных путей, действует на ЦНС.

Ароматические диазосоединения

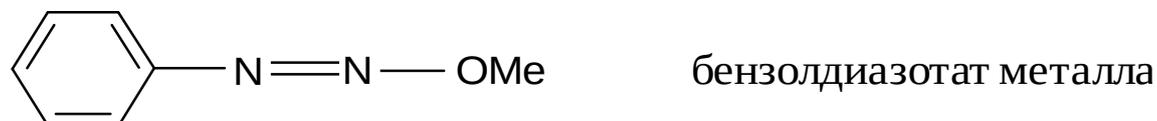
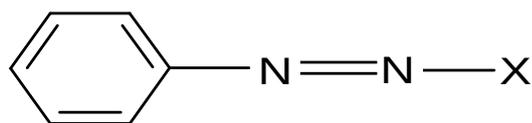
Ar N₂X X – остаток кислоты

Соли диазония (ионная связь):



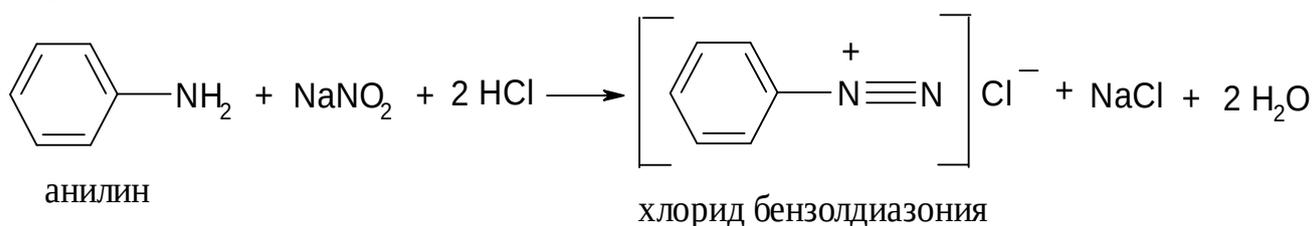
хлорид бензолдиазония

Диазосоединения (связь ковалентная):

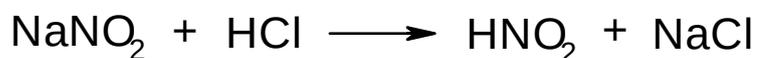


Соли диазония – это кристаллические вещества; в сухом состоянии взрывоопасны; характеризуются низкой термической стабильностью.

Получение солей диазония – **реакция диазотирования** первичных аминов азотистой кислотой:

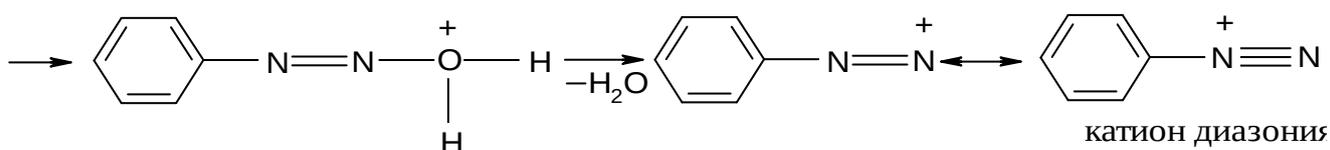
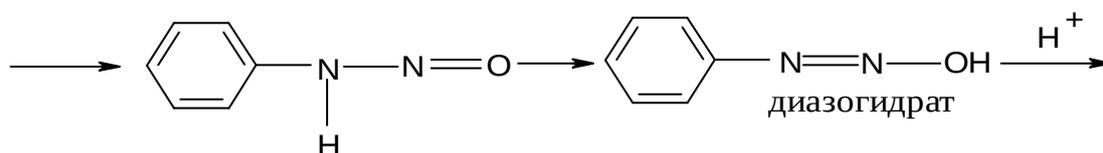
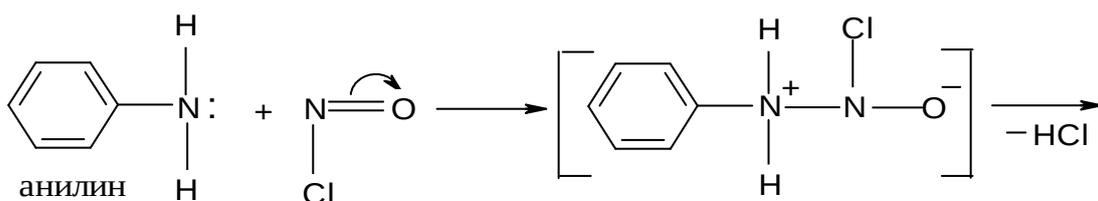
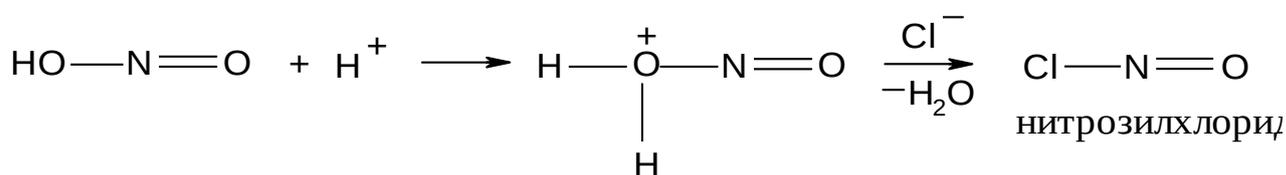


Азотистая кислота образуется по реакции:



Однако непосредственное участие в реакции диазотирования принимают образующиеся из азотистой кислоты активные электрофильные реагенты.

При проведении реакции в соляной кислоте основным электрофильным реагентом является нитрозилхлорид:

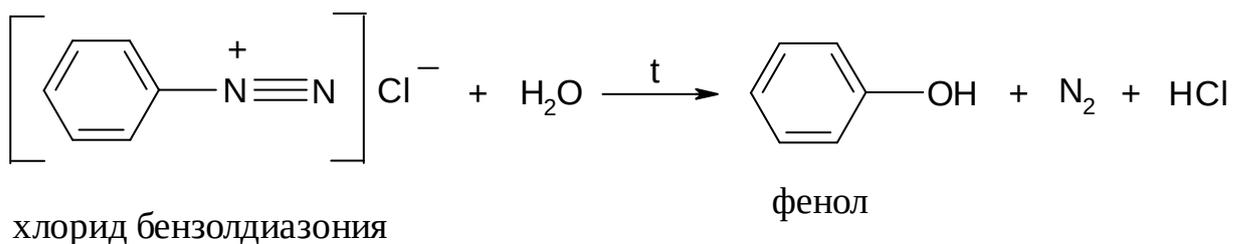


Условия реакции диазотирования:

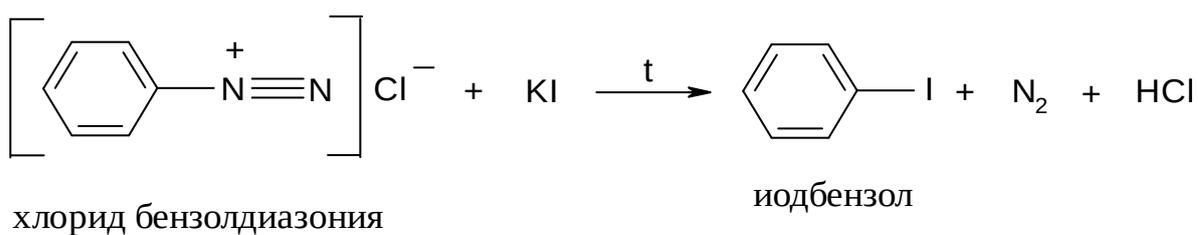
- 1) сильное охлаждение – 0 – 5⁰С;
- 2) сильнокислотная среда; кислота необходима для
 - выделения азотистой кислоты из нитрита натрия;
 - получения нитрозирующего реагента;
 - предотвращения образования побочного продукта;
 - повышения устойчивости солей диазония

I. Реакции солей диазония

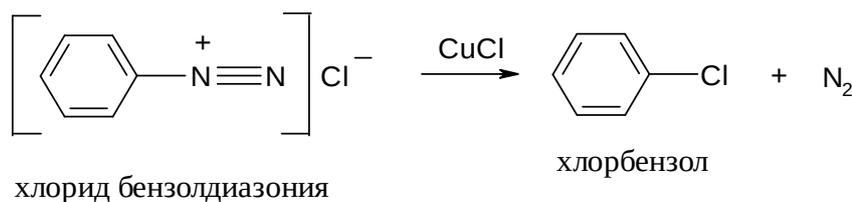
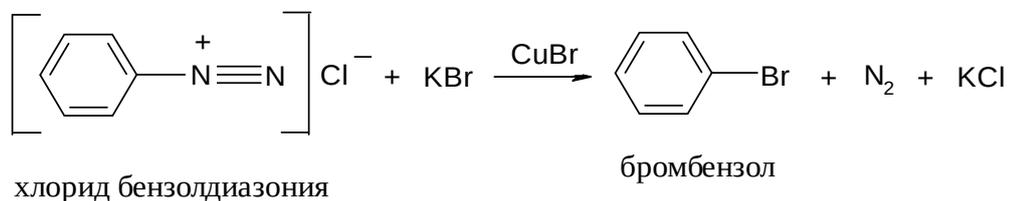
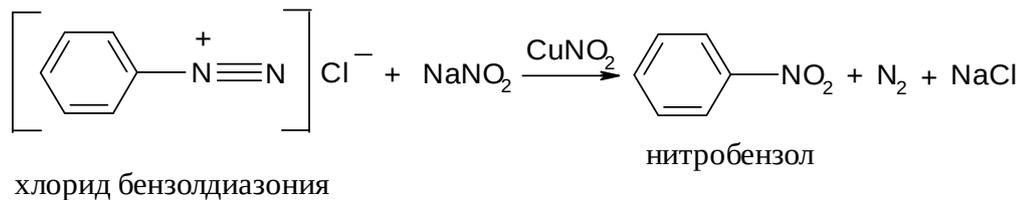
1) Кипячение



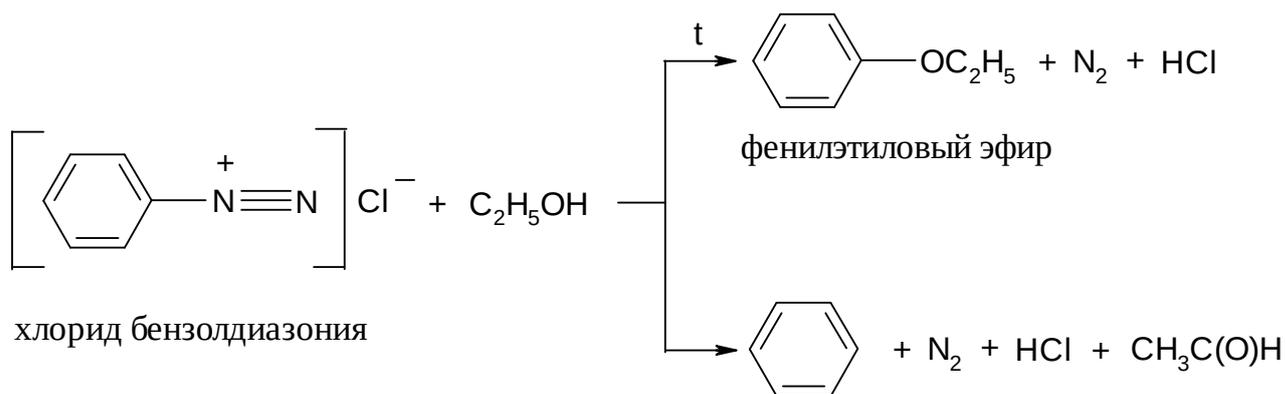
2) Замещение на иод



3) Замещение на другие атомы или группы атомов протекает в присутствии катализаторов:

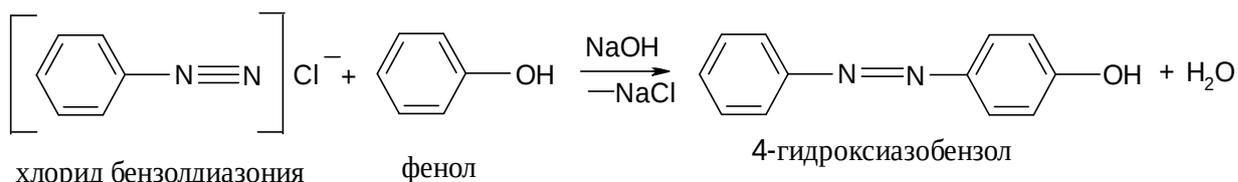


4) Восстановление с помощью спиртов



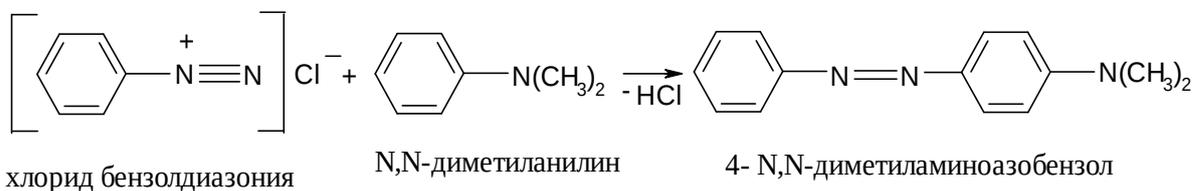
хлорид бензолдиазония

5) Реакция азосочетания



хлорид бензолдиазония

фенол

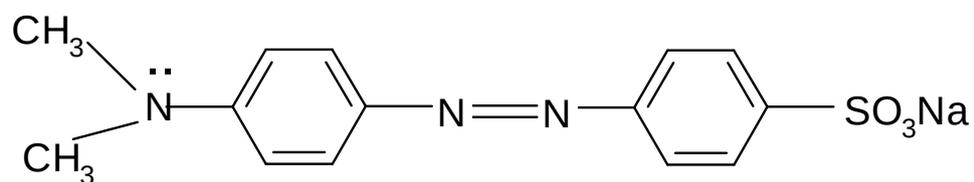


хлорид бензолдиазония

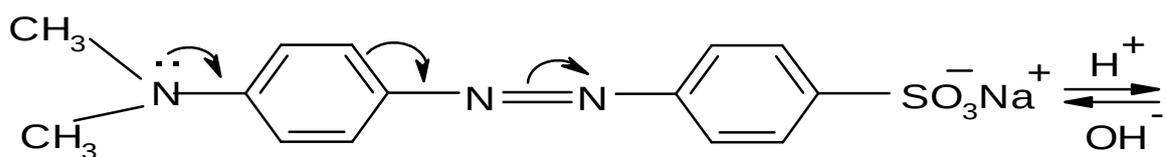
N,N-диметиланилин

Азосоединения – окрашенные вещества, т.к. содержат хромофорную группу - N = N, способствующую поглощению света в видимой области спектра. Ауксохромные группы –ОН и NH₂ – группы углубляют цвет и способствуют связыванию красителей с волокнами.

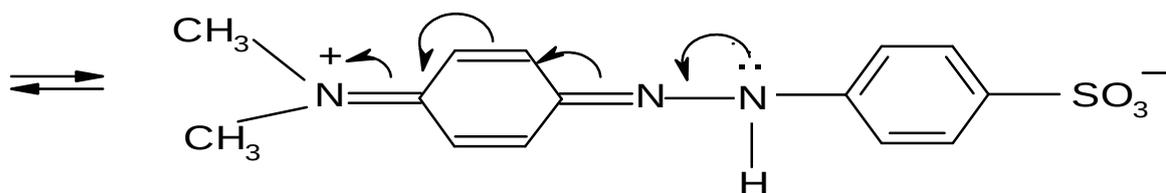
Азосоединения как индикаторы; метиловый оранжевый (гелиантин, 4-диметиламиноазобензол-4-сульфонат натрия)



Переход окрашенных форм в зависимости от реакции среды определяется равновесием:



желтый цвет (бензоидная форма)



красный цвет (хиноидная форма)