

Тема 15: Амины. Азо- и диазосоединения

1. Амины. Общая характеристика
2. Химические свойства алифатических аминов
3. Особенности химических свойств ароматических аминов
4. Способы получения аминов
5. Азо- и диазосоединения

1. Амины. Общая характеристика

Амины представляют собой наиболее важные органические соединения азота. Простейшие алкиламины можно рассматривать как производные аммиака, у которого один, два или три атома водорода замещены на алкильный радикал.

Амины классифицируют по двум структурным признакам:

- по количеству радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины;
- по характеру углеводородного радикала амины подразделяются на алифатические (жирные), ароматические и смешанные (или жирноароматические).

Таблица - Классификация аминов

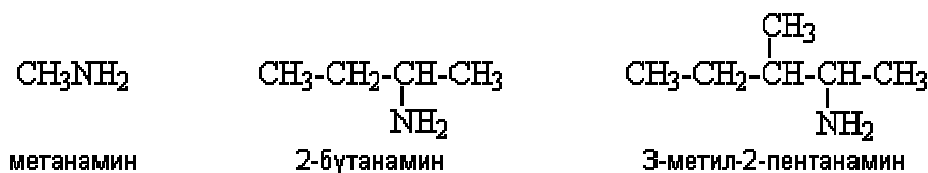
АМИНЫ	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические (жирные)	CH_3NH_2 Метиламин	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ Диметиламин	$(\text{C}_3)_3\text{N}$ триметиламин
Ароматические	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ Фениламин (анилин)	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$ Дифениламин	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ Трифениламин
Смешанные	-	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH-CH}_3$ Метилфениламин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N(CH}_3)_2$ Диметилфениламин

Номенклатура

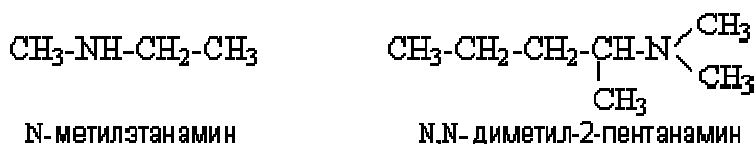
- Названия аминов образуют от названий углеводородных радикалов, связанных с азотом, с добавлением окончания **амин**. Заместители перечисляют в порядке старшинства.



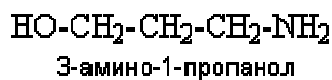
- В систематической номенклатуре перед названием соответствующего углеводорода ставится приставка **амино-** с указанием цифрой положения аминогруппы:



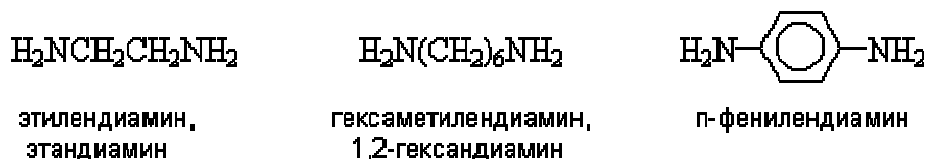
В этом случае вторичные и третичные амины называют как N-замещенные производные первичных аминов:



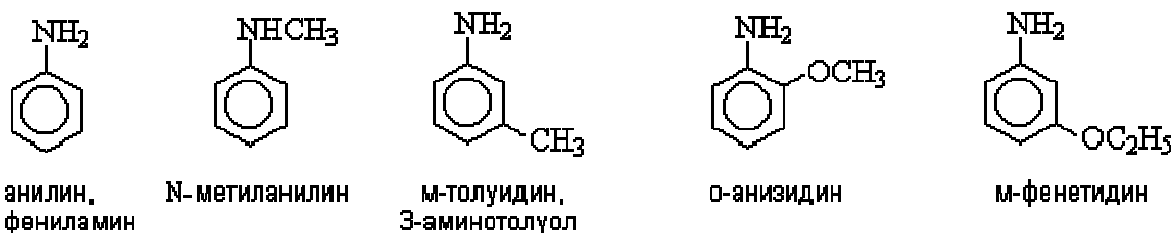
Если молекула содержит другие функциональные группы, обозначаемые в суффиксе, то аминогруппу обозначают префиксом **амино-**



Названия диаминов образуют от названий соответствующих двухвалентных радикалов или названия родоначальной структуры с добавлением суффикса “диамин”.



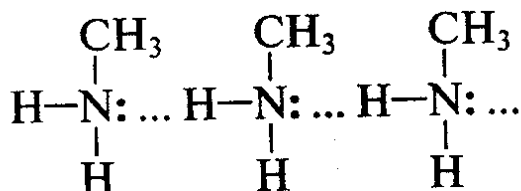
Многие ароматические амины имеют тривиальные названия.



Среди структурных изомеров в ряду алифатических аминов встречаются изомеры по положению аминогруппы, а также связанные с изомерией радикалов (метамерия) и цепи.

Физические свойства. Низшие алифатические амины представляют собой газообразные, легко воспламеняющиеся вещества, средние – жидкие высшие – твердые соединения. Запах низших аминов сходен с запахом аммиака. Высокомолекулярные амины обладают характерным запахом рыбы.

Первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи и имеют температуры кипения выше, чем соответствующие им неполярные соединения:



Однако водородные связи в аминах не столь прочны, как в спиртах и карбоновых кислотах, поэтому амины ассоциированы меньше и кипят при более низких температурах, чем спирты с близкой молекулярной массой. Третичные амины не имеют водородных атомов и не образуют

водородные связи, поэтому их температуры кипения близки к таковым неполярных соединений.

Низшие алифатические амины легко растворимы в воде, что также обусловлено образованием водородных связей с молекулами воды. У высших членов гомологического ряда растворимость в воде уменьшается по мере увеличения алкильного радикала. Амины растворяются и в менее полярных растворителях: эфирах, спиртах, бензоле.

Электронное строение. Атом азота в аминах алифатического ряда находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Четыре гибридные орбитали образуют тетраэдрическую пространственную структуру, в которой три орбитали формируют пирамиду:

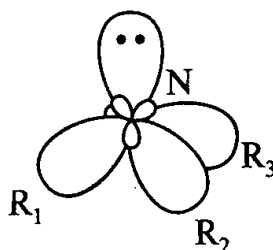
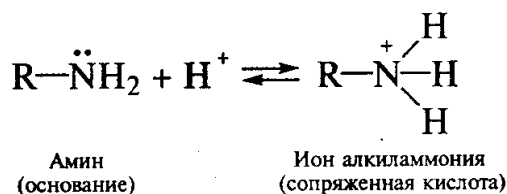


Рисунок 1 – Электронное строение молекулы амина

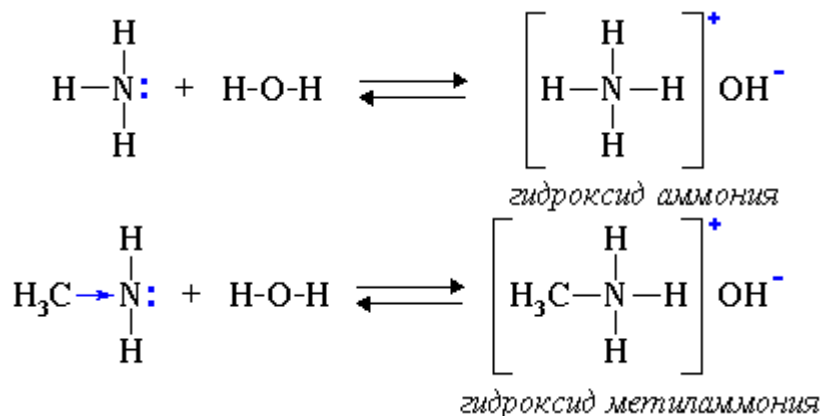
Четвертая орбиталь несет неподеленную электронную пару (рис.). Амины по химическим свойствам во многом напоминают аммиак. Атом азота, стремящийся предоставить в общее пользование с другими атомами свою неподеленную электронную пару, обуславливает основность аминов, с одной стороны, и их способность выступать в качестве нуклеофильных реагентов — с другой.

2 Химические свойства алифатических аминов

Свойства аминов как оснований. Отличительной чертой аминов является их свойство действовать как основание. Благодаря неподеленной электронной паре на атоме азота амины, подобно аммиаку, способны присоединять протон. И в этом отношении они представляют собой типичные основания Бренстеда.

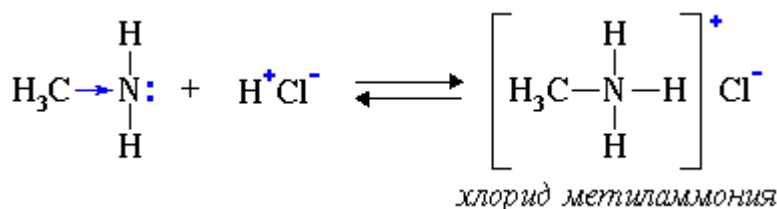


Водные растворы алифатических аминов проявляют щелочную реакцию, т.к. при их взаимодействии с водой образуются гидроксиды алкиламмония, аналогичные гидроксиду аммония:

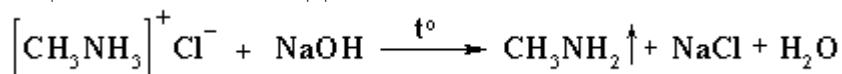


Алифатические амины – более сильные основания, чем аммиак, т.к. алкильные радикалы увеличивают электронную плотность на атоме азота за счет *+I*-эффекта. По этой причине электронная пара атома азота удерживается менее прочно и легче взаимодействует с протоном.

Взаимодействуя с кислотами, амины образуют соли:



Соли аминов обычно являются твердыми веществами и в отличие от свободных аминов не растворимы в органических растворителях, но хорошо растворимы в воде. Подобно солям аммония, они превращаются под действием щелочей в свободный амин:



Чем больше радикалов при азоте, тем сильнее выражено их влияние. Поэтому при переходе от первичных к третичным аминам основные свойства должны возрастать. Действительно, в газовой фазе или в неполярной среде (например, в растворе хлорбензола) справедлив ряд:



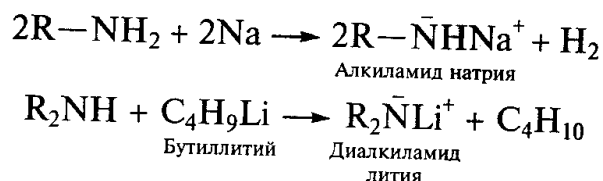
Однако в полярной среде, в частности в водном растворе, эта тенденция сохраняется лишь при переходе от первичных к вторичным аминам. Третичные амины обнаруживают резкое снижение константы ионизации *K*.

В случае полярного растворителя уменьшение основности третичных аминов вызывается снижением эффекта *сольватации*, который стабилизирует ион алкиламмония. Поскольку в случае третичного амина

три алкильных радикала занимают пространство вокруг атома азота, стабилизация молекулами растворителя положительного заряда на нем затруднена.

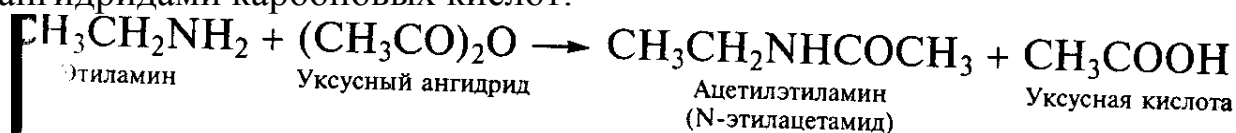
Амины как кислоты. Первичные и вторичные амины при взаимодействии с сильными основаниями могут замещать подвижный водород при азоте на металл, обнаруживая свойства кислот.

Таковыми основаниями могут служить щелочные металлы и металлоорганические соединения



Такое поведение аминов аналогично спиртам или воде, однако кислотные свойства аминов значительно слабее в сравнении со спиртами.

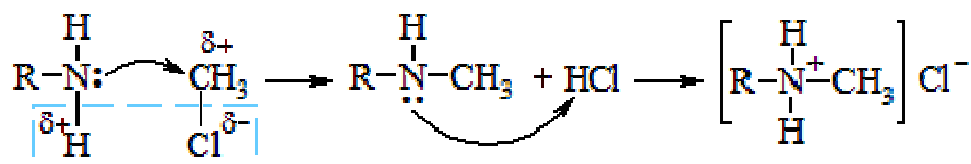
Ацилирование аминов. Первичные и вторичные амины легко подвергаются ацилированию, в первую очередь галогенангидридами и ангидридами карбоновых кислот:



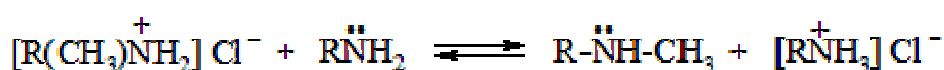
Мягким ацилирующим агентом в реакции с аминами могут служить и сложные эфиры карбоновых кислот. Эти реакции аналогичны взаимодействию самого аммиака с производными кислот и протекают по механизму нуклеофильного замещения, при этом нуклеофилом является соответствующий амин.

Алкилирование аминов. Реакция идет по механизму нуклеофильного замещения галогена в галогеналкане. Нуклеофильным реагентом является амин за счет неподеленной электронной пары атома азота.

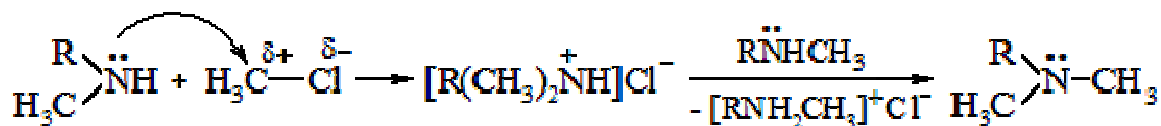
- На первой стадии реакции первичный амин превращается во вторичный с выделением галогеноводорода. Продукты этой стадии взаимодействуют между собой, образуя аммониевую соль:



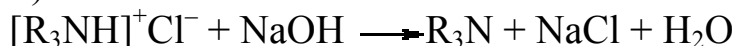
- На второй стадии реакции аммониевая соль разрушается под действием другой молекулы исходного амина, выступающего в роли основания:



- При избытке галогеналкана образовавшийся вторичный амин превращается в третичный:



В качестве нуклеофильного реагента может использоваться не только амин, но и аммиак (реакция алкилирования аммиака). Действуя избытком аммиака, получают преимущественно первичные амины. Обычно при алкилировании аммиака и аминов образуется смесь первичных, вторичных, третичных аминов и алкиламмониевых солей. Для выделения аминов из этих солей применяются растворы оснований (например, NaOH):

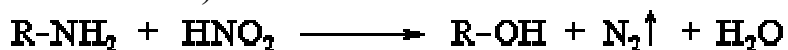


Нитрозирование аминов (взаимодействие с азотистой кислотой).

Азотистая кислота HNO_2 - неустойчивое соединение. Поэтому она используется только в момент выделения. Образуется HNO_2 , как все слабые кислоты, действием на ее соль (нитрит) сильной кислотой: $\text{KNO}_2 + \text{HCl} \longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{KCl}$

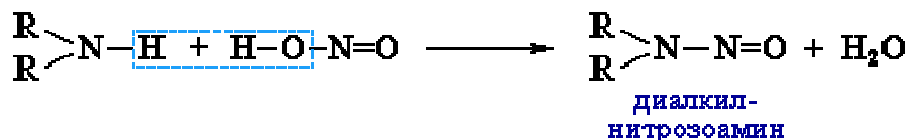
Строение продуктов реакции с азотистой кислотой зависит от характера амина. Поэтому данная реакция используется для различения первичных, вторичных и третичных аминов. Важное практическое значение имеет реакция азотистой кислоты с первичными ароматическими аминами.

• **Первичные алифатические амины** с HNO_2 образуют **спирты**. Характерным признаком реакции является выделение азота (дезаминирование аминов):



• **Первичные ароматические амины** при комнатной температуре реагируют аналогично, образуя **фенолы** и выделяя азот. При низкой температуре (около 0 °C) реакция идет иначе (см. п 3).

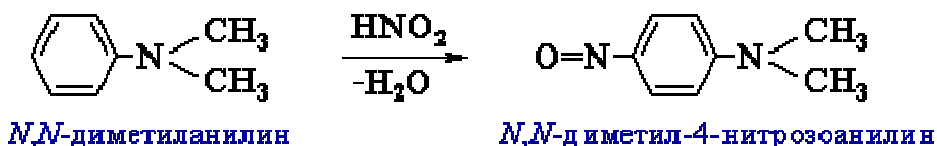
• **Вторичные амины** (алифатические, ароматические и смешанные) под действием HNO_2 превращаются в **нитрозоамины** $\text{R}_2\text{N}-\text{N}=\text{O}$ – маслообразные вещества желтого цвета (*нитрозо* – название группы - $\text{N}=\text{O}$):



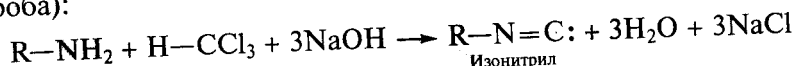
• **Третичные алифатические амины** при комнатной температуре и низкой концентрации HNO_2 с ней не реагируют. Реакция при нагревании приводит к образованию смеси продуктов и не имеет практического значения.

• **Третичные жирноароматические амины** при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному

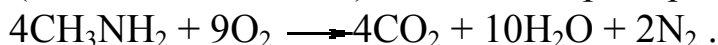
кольцу и превращаются в **пара-нитрозопроизводные** (кристаллические вещества зеленого цвета):



Изонитрильная реакция. Нагревание первичных аминов с хлороформом в избытке щелочи приводит к образованию изонитрилов, обладающих очень неприятным запахом (изонитрильная проба):

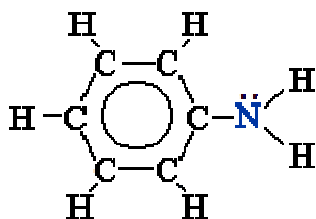


Окисление аминов. Аليفатические амины окисляются под действием сильных окислителей. В отличие от аммиака, низшие газообразные амины способны воспламеняться от открытого пламени. Реакция горения (полного окисления) аминов на примере метиламина:

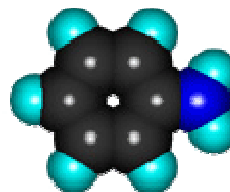


3. Особенности химических свойств ароматических аминов

Анилин (*фениламин*) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – важнейший из ароматических аминов:



структурная формула

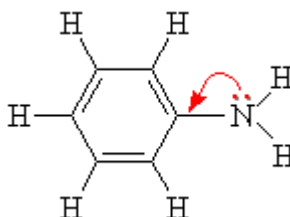


модель молекулы

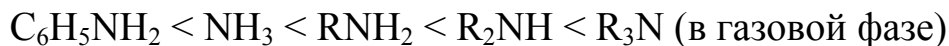
Он находит широкое применение в качестве полупродукта в производстве красителей, взрывчатых веществ и лекарственных средств (сульфаниламидные препараты).

Анилин представляет собой бесцветную маслянистую жидкость с характерным запахом (т. кип. 184°C , т. пл. -6°C). На воздухе быстро окисляется и приобретает красно-бурую окраску. Ядовит.

Ароматические амины являются более **слабыми основаниями, чем аммиак**, поскольку неподеленная электронная пара атома азота смещается в сторону бензольного кольца, вступая в сопряжение с его π -электронами.



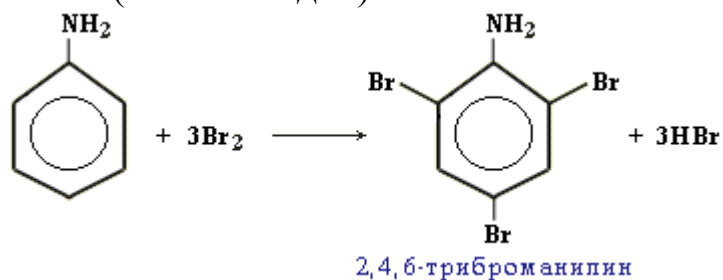
Уменьшение электронной плотности на атоме азота приводит к снижению способности отщеплять протоны от слабых кислот. Поэтому анилин взаимодействует лишь с сильными кислотами (HCl, H₂SO₄), а его водный раствор не окрашивает лакмус в синий цвет. Таким образом, основные свойства изменяются в ряду:



Для анилина характерны реакции, как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу. Особенности этих реакций обусловлены **взаимным влиянием** атомов.

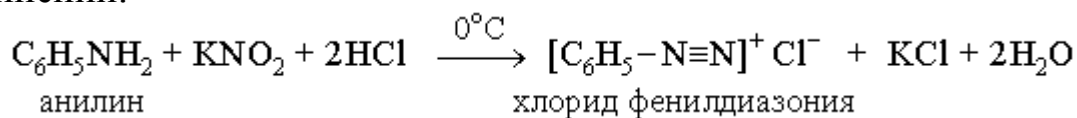
С одной стороны, бензольное кольцо ослабляет основные свойства аминогруппы по сравнению алифатическими аминами и даже с аммиаком.

С другой стороны, бензольное кольцо под влиянием аминогруппы становится более активным в реакциях замещения, чем бензол. Например, анилин энергично реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина (белый осадок):

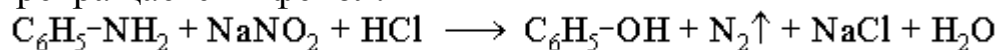


Аминогруппа - заместитель 1-го рода (активирующий *орто-пара*-ориентант в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ядре). Такое взаимное влияние атомов в молекуле анилина объясняется сопряжением π -электронов бензольного кольца с неподеленной электронной парой атома азота (+*M*-эффект аминогруппы):

Практическое значение имеет реакция взаимодействия анилина с азотистой кислотой при пониженной температуре (около 0°C). В результате этой реакции (реакции диазотирования) образуются соли диазония, которые используются в синтезе азокрасителей и ряда других соединений:

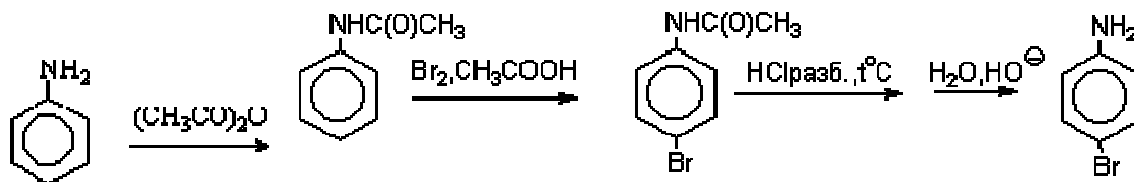


При более высокой температуре реакция идет с выделением азота и анилин превращается в фенол:

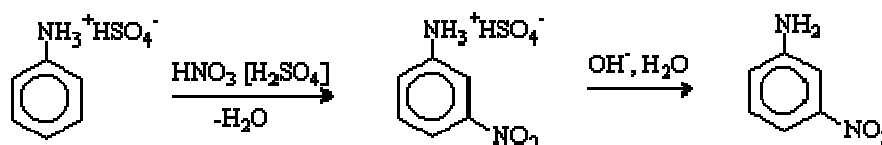


Подобно анилину реагируют с азотистой кислотой и другие первичные ароматические амины.

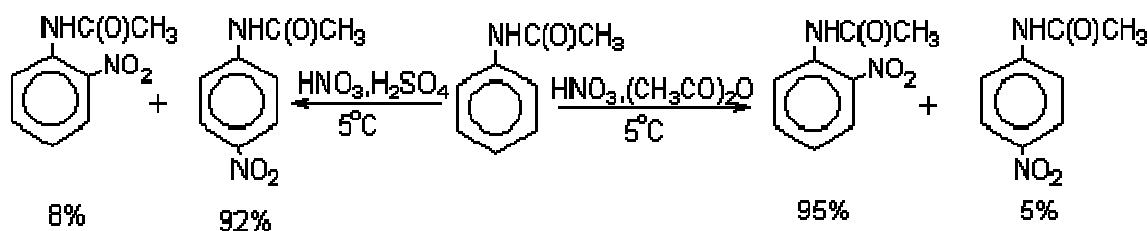
Ацилирование анилина. Для получения моногалогенпроизводных активирующее действие аминогруппы снижают путем ацилирования. После снятия ацильной защиты путем гидролиза получают свободный амин.



Нитрование анилина. При нитровании нитрующей смесью амины окисляются. Кроме того, из-за солеобразования по аминогруппе образуется м-изомер (-NH_3^+ - ориентант II рода).

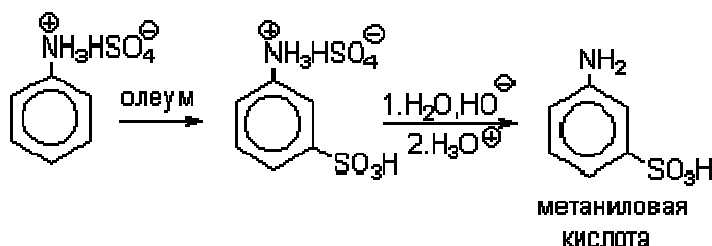


Для введения нитрогруппы в *орто*- или *пара*-положение к аминогруппе последнюю защищают ацилированием. Варьируя условия реакций (температуру, нитрующие агенты), можно проводить нитрование региоселективно.



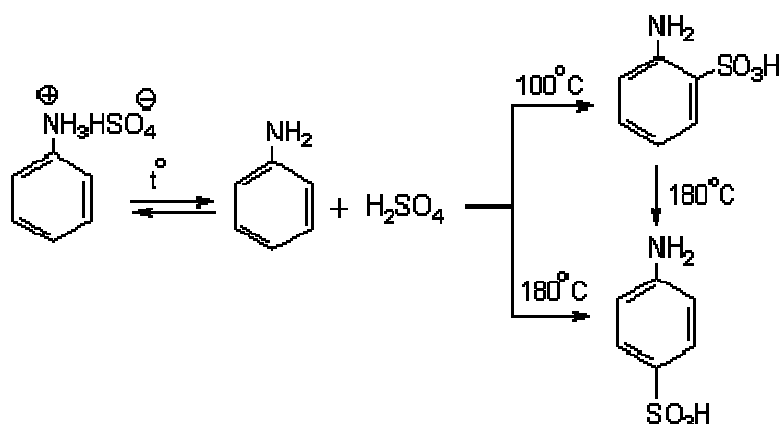
После снятия ацетильной защиты получают свободные *орто*- и *пара*-нитроанилины.

Сульфирование анилина. Сульфированием ароматических аминов получают аминосульфокислоты. В 90-100%-ной серной кислоте или олеуме амин полностью находится в протонированной форме. Аммониевая группа NH_3^+ как сильный электроакцепторный заместитель вызывает резкое замедление реакции сульфирования и ориентирует замещение в *мета*-положение.

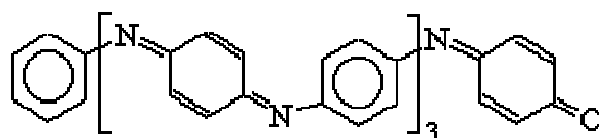


Для получения *орто*- и *пара*-аминобензолсульфокислот используют “метод запекания”. Процесс осуществляют при длительном нагревании

гидросульфатов ароматических аминов при 100-200°C в сухом виде или в высококипящих растворителях. При температуре около 100°C образуется практически чистый *орто*-изомер (ортаниловая кислота, продукт кинетического контроля), а при 180-200°C - *пара*-изомер (сульфаниловая кислота, продукт термодинамического контроля).



Окисление ароматических аминов. Ароматические амины легко окисляются даже кислородом воздуха. Являясь в чистом виде бесцветными веществами, на воздухе они темнеют. Неполное окисление ароматических аминов используется в производстве красителей. Эти реакции обычно очень сложны. Например, действием на анилин дихроматом калия в кислой среде получают краситель *анилиновый черный*, представляющий собой смесь сложных соединений. Один из компонентов этого красителя имеет формулу:



Краситель *бензидиновый синий* образуется при окислении дифениламина азотной (или азотистой) кислотой:



Эта реакция применяется в экологии для определения нитратов и нитритов (качественная реакция на NO_3^- и NO_2^-).

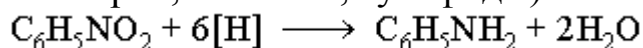
4 Способы получения аминов

В аминах атом азота находится в низшей степени окисления, поэтому многие способы их получения основаны на процессах восстановления азотсодержащих соединений других классов (нитропроизводных углеводородов, амидов, нитрилов).

1. Наиболее общим методом получения первичных аминов является восстановление нитросоединений:

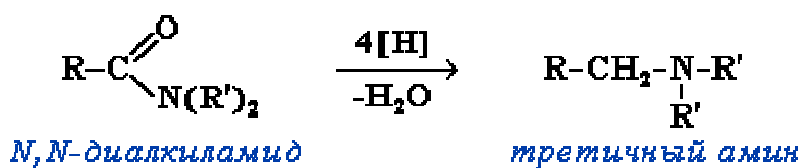
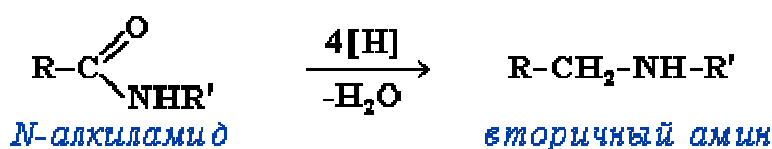
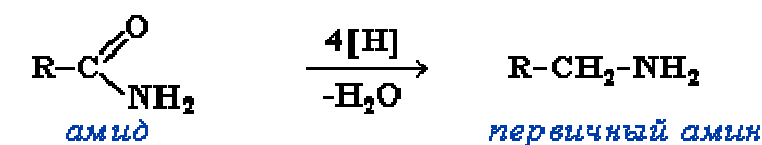


Важнейший ароматический амин – *анилин* – образуется при восстановлении нитробензола (восстановители – водород в присутствии металлических катализаторов, Fe + HCl, сульфиды):

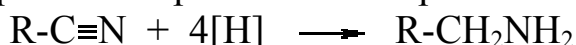


Эта реакция носит имя русского химика Н.Н. Зинина, осуществившего ее впервые в 1842 г.

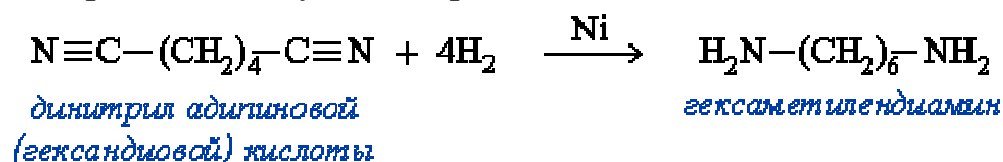
2. Восстановление амидов (восстановитель – алюмогидрид лития LiAlH₄):



3. Восстановление нитрилов с образованием первичных аминов:

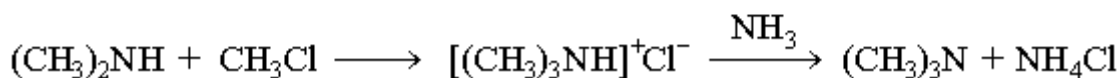
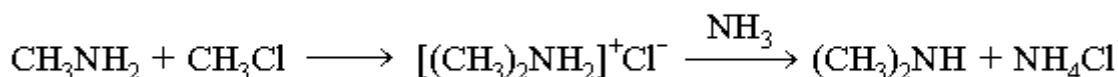
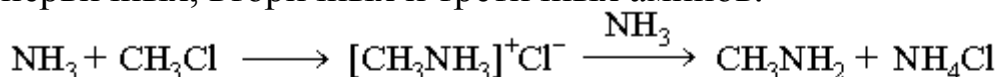


Этим способом в промышленности получают *гексаметилендиамин*, который используется в производстве полиамидного волокна найлон.

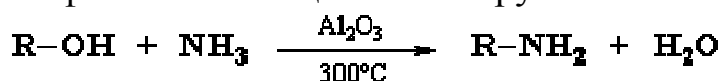


4. Получение аминов путём введения алкильных групп в молекулы аммиака и аминов (*реакции алкилирования, реакция Гофмана*).

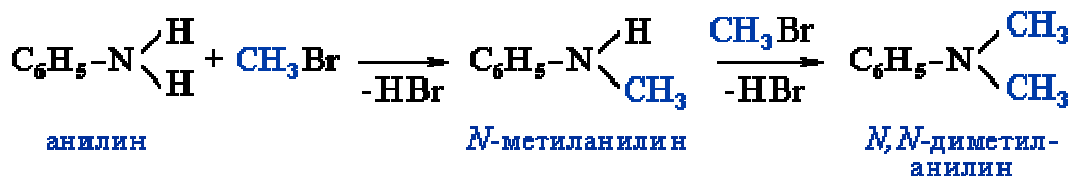
• При нагревании галогеналканов с аммиаком образуется смесь первичных, вторичных и третичных аминов.



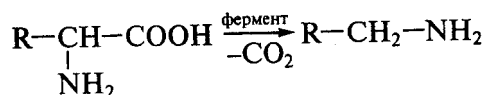
В промышленности алкилирование аммиака в большинстве случаев проводится не галогеналканами, а спиртами, в молекулах которых происходит нуклеофильное замещение ОН-группы на аминогруппу.



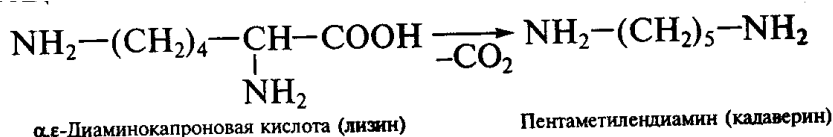
- Действием галогеналканов на ароматические амины получают смешанные вторичные и третичные амины:



5. *Декарбоксилирование аминокислот.* Эта реакция – обычное явление в живых организмах, где происходит распад аминокислот под действием ферментов (декарбоксилаз) с образованием аминов



Нередко образующиеся амины (их называют *биогенными*) обладают сильным физиологическим действием. Так, подобный распад природной аминокислоты лизина приводит к образованию пентаметиленамина, или кадаверина, который входит в группу так называемых трупных ядов, образующихся при разложении белковых веществ.



Отдельные представители алифатических аминов

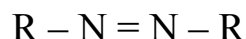
Метиламин (аминометан) – газ. По запаху напоминает аммиак. Используют при изготовлении лекарств, красителей, инсектицидов, ПАВ.

Диметиламин – содержится в селедочном рассоле и образуется при гниении белковых веществ (белков рыбы). Газ. Применяют в качестве ускорителя вулканизации каучука, для получения гербицидов, лекарств, растворителей.

Гексаметилендиамин – кристаллическое вещество. Вступая в реакцию поликонденсации с адипиновой кислотой, образует синтетическое волокно – анид. Применяют как ингибитор коррозии сплавов металлов.

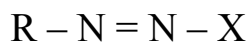
5 Азо- и диазосоединения

Общая формула азосоединений



где R – одинаковые или различные углеводородные радикалы.

Общая формула диазосоединений



где R – углеводородный радикал,

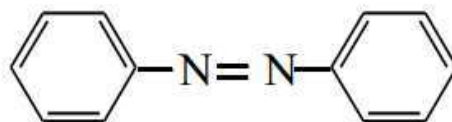
X – кислотный остаток минеральной кислоты или гидроксил.

По правилам номенклатуры ИЮПАК: азосоединения с одинаковыми углеводородными радикалами:

азо- + название углеводорода.

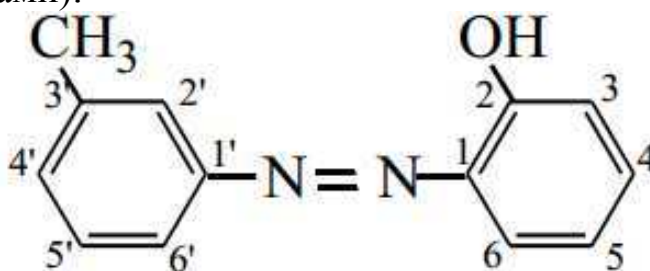


азометан



азобензол

Положение заместителей в углеводородных радикалах обозначают локантами (номера):



2-гидрокси-3'-метилазобензол

о-гидрокси-м'-метилазобензол

Диазосоединения

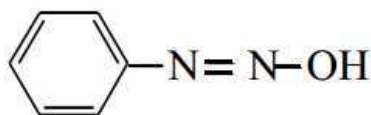
По своему строению диазосоединения ArN_2X делятся на две группы:

1) *собственно диазосоединения*, в которых оба атома азота трехвалентны, имеют строение $Ar - N = N - X$ (где Ar — остаток ароматического углеводорода, или арил), а X — кислотный остаток, гидроксил, или радикал);

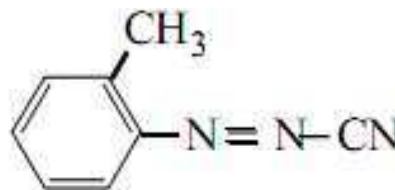
2) *соли диазония*, в которых один атом азота трехвалентен, а другой, у как в аммонийной группе, имеет 4 ковалентных связи и входит в состав иона, несущего положительный заряд.

Номенклатура диазосоединений $Ar - N = N - X$:

Углеводород + -дiazо + X:



бензолдiazогидроксид
(дiazогидрат)

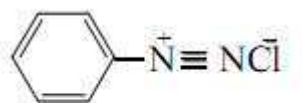


2-метилбензолдiazоцианид

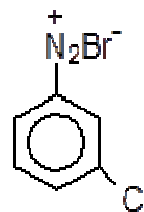
Номенклатура солей диазония:

окончание –диазоний

с указанием аниона (хлорид, сульфат....) :

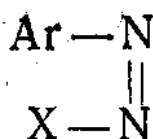


бензолдиазоний хлорид
(хлорид фенилдиазония)

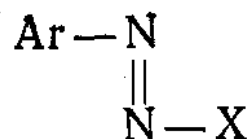


м-хлорбензолдиазонийбромид

Собственно **диазосоединения** могут существовать в виде двух стереоизомерных форм, называемых **син**-диазосоединениями и **анти**-диазосоединениями:



син-диазосоединение

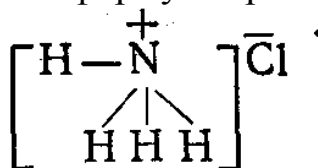


анти-диазосоединение

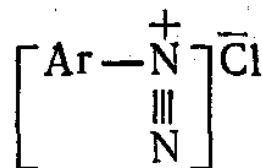
Син-диазосоединения очень непрочны, они очень легко вступают в различные соединения и, в частности, легко перегруппировываются в **анти**-диазосоединения, обладающие гораздо большей прочностью и меньшей реакционной способностью. Собственно диазосоединения могут быть получены из солей диазония.

Наибольшее значение из диазосоединений имеют так называемые **соли диазония**, по своему строению аналогичные солям аммония. Соли диазония можно рассматривать как производные солей аммония, у которых один атом водорода замещен остатком ароматического углеводорода, а остальные три атома водорода – одним атомом трехвалентного азота.

Сходство солей аммония и солей диазония хорошо видно из сопоставления их формул строения:



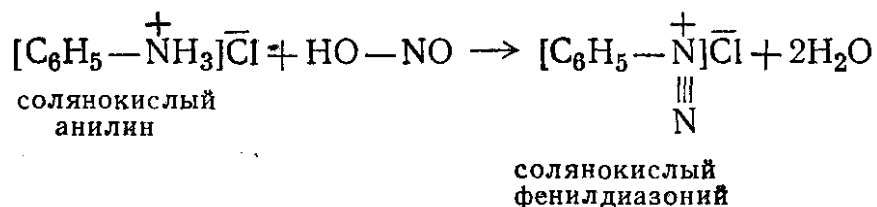
хлористый аммоний



хлористый диазоний

Таким образом, в солях диазония один атом азота трехвалентен, а другой, связанный четырьмя ковалентными связями с арилом и атомом азота, входит в состав иона диазония, который связан электровалентной связью с анионом кислоты (так же, как в солях аммония или солях аминов).

Получение. Соли диазония получают при действии азотистой кислоты на раствор соли ароматического амина в кислой среде, например:

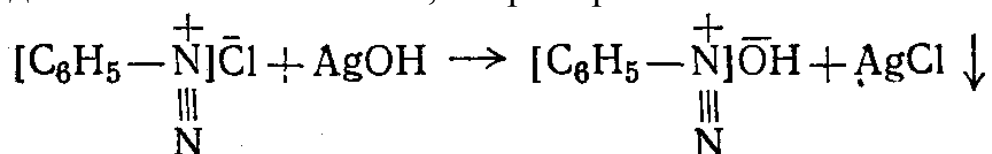


Реакция получения солей диазония называется **реакцией диазотирования**. Соли диазония очень непрочны, они легко разлагаются и поэтому диазотирование обычно проводят при охлаждении реакционной смеси снегом, льдом или холодильным рассолом (через змеевики).

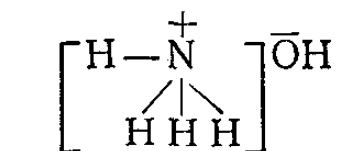
Практически при диазотировании к кислому раствору амина прибавляют небольшими порциями азотистокислый натрий (нитрит натрия NaNO_2), из которого присутствующая в растворе кислота вытесняет свободную азотистую кислоту. За ходом диазотирования обычно следят при помощи йодкрахмальной бумажки, чтобы избежать избытка азотистой кислоты. Йодкрахмальная бумажка — это фильтровальная бумага, пропитанная смесью растворов йодистого калия и крахмального клейстера и высушенная. Когда нитрита натрия окажется достаточно для перевода всей имеющейся соли амина в соль диазония, то в реакционной смеси будет оставаться свободная азотистая кислота и при смачивании йодкрахмальной бумажки реакционной смесью бумажка посинеет: азотистая кислота окислит ион йода из йодистого калия в нейтральный йод ($2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$), дающий синее окрашивание с крахмалом.

Свойства. Соли диазония — очень непрочные соединения и поэтому их обычно не удается выделить из водных растворов. Однако при проведении реакции диазотирования в спиртовом растворе соли диазония можно выделить в твердом кристаллическом состоянии. При легком нагревании или ударе сухие соли диазония (например, солянокислый фенилдиазоний) взрываются с очень большой силой. В связи с этим все реакции с солями диазония обычно проводят с их водными растворами тотчас после образования солей, без выделения их в твердом состоянии.

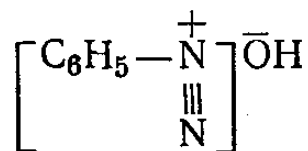
Растворы солей диазония нейтральны на лакмус, подобно солям, образованным сильными кислотами и сильными основаниями. При действии на солянокислые соли диазония гидроокисью серебра образуется гидроксид диазониевого основания, например:



Гидроксид диазониевого основания аналогичен гидроокиси аммония, в которой атом водорода замещен остатком ароматического углеводорода, а остальные 3 атома водорода — трехвалентным атомом азота.

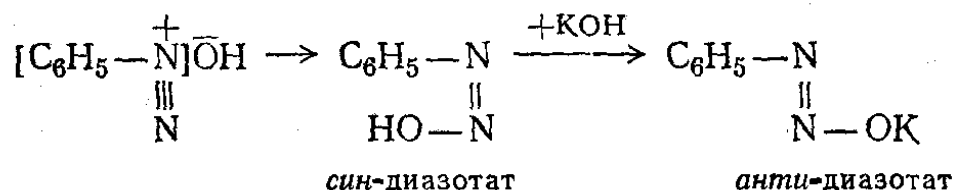


гидроокись аммония

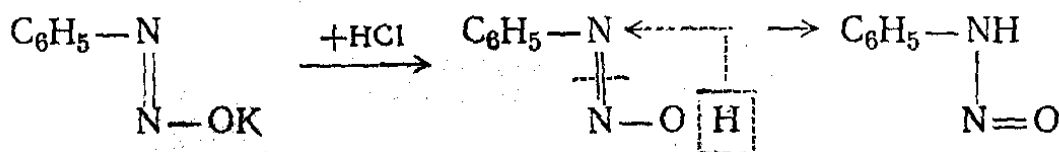


гидроокись
дiazониевого основания

Гидроксид diaзониевого основания – вещество очень непрочное; в водных растворах она постепенно изомеризуется в другие diaзосоединения. При этом щелочные свойства быстро исчезают: вначале образуется син-diazотат, обладающий уже кислыми свойствами; син-diazотат при действии щелочей превращается в более прочный анти-diazотат, получающийся в виде солеобразного соединения:



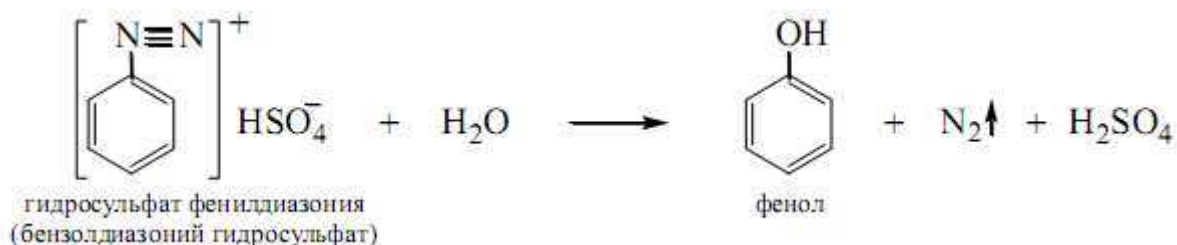
При действии на «соль» анти-diazотата минеральных кислот он изомеризуется в фенилнитрозоамин:



Соли diaзония – вещества, обладающие очень высокой реакционной способностью; через них можно получить целый ряд соединений. Многочисленные реакции солей diaзония для удобства рассмотрения обычно делят на две группы: реакции, идущие с выделением азота, и реакции, идущие без выделения азота.

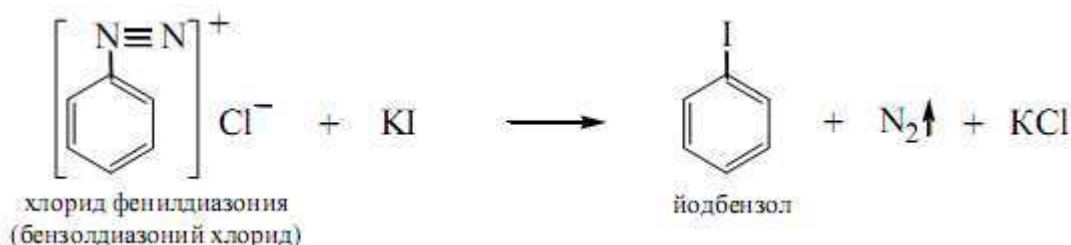
1. Реакции, идущие с выделением азота

1. Образование фенолов. При кипячении солей diaзония с водой происходит бурное выделение азота и образование фенолов, например:



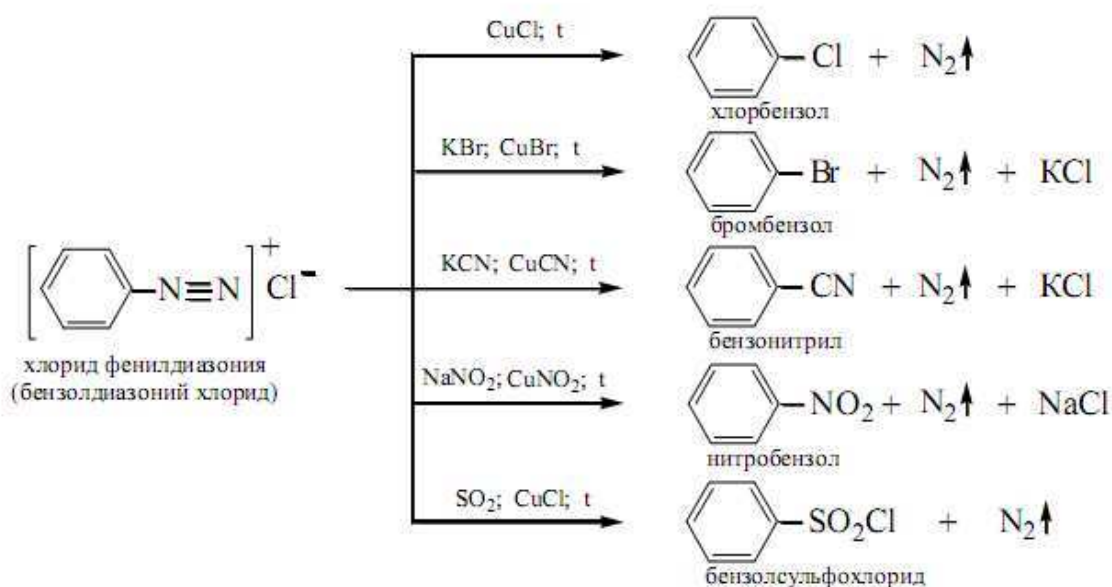
2. Образование галогенопроизводных (реакция Зандмейера).

При нагревании солей diaзония с солями галогеноводородных кислот (KJ, KBr, KCl) происходит выделение азота и замещение diaзогруппы —N=N на атом галогена, например:

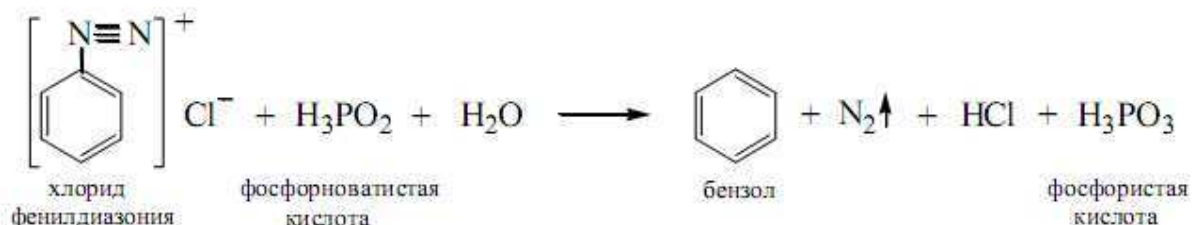


С достаточным выходом идет образование лишь иодзамещенных. Для получения других галогенозамещенных реакцию проводят в присутствии катализаторов — солей одновалентной меди (CuCl, CuBr) или же мелко раздробленной металлической меди.

3. Замещение диазогруппы, катализируемое солями одновалентной меди (реакция Зандмейера)

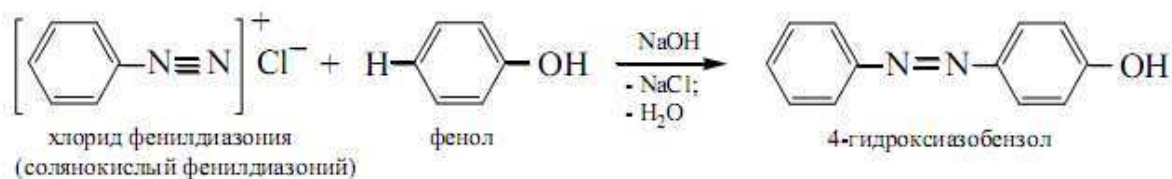


4. Замещение диазогруппы на атом водорода. При нагревании солей диазония с некоторыми восстанавливающими агентами (фосфорноватистая кислота, формальдегид, спирты) выделяется азот и диазогруппа замещается на атом водорода, то есть соль аренидиазония превращается в ароматический углеводород:



Этот метод может быть использован для удаления аминогруппы из ароматического ядра. Например, 1,3,5-трибромбензол не удаётся получить прямым бромированием бензола, однако его легко синтезировать из анилина через 2,4,6-триброманилин диазотированием последнего и восстановлением образовавшейся соли диазония:

азокрасителей подобно тому, как и в реакции с третичными ароматическими аминами:



Краситель, полученный из солянокислого фенилдиазония и фенола, можно рассматривать как азобензол, в котором атом водорода замещен гидроксилом, или оксигруппой, а поэтому его называют *оксиазобензолом*. Окси-азобензол – азокраситель оранжевого цвета.

Применяя различные первые компоненты красителей (т. е. диазотируемые ароматические амины) и различные вторые компоненты красителей (т. е. различные замещенные аминов и фенолов), можно получить самые разнообразные азокрасители, обладающие различными цветами и оттенками. В настоящее время известны многие сотни различных азокрасителей, обладающих всеми цветами спектра; преобладают среди них желтые, оранжевые и красные.

Для повышения растворимости азокрасителей часто в их молекулы вводят сульфогруппы, для чего, например, диазотируют сульфаниловую кислоту, а затем полученную соль диазония сочетают с аминами или фенолами.

Соль диазония в реакции азосочетания называют *диазосоставляющей (диазокомпонентой)*, а фенол или ароматический амин – *азосоставляющей (азокомпонентой)*. Используя в реакции азосочетания различные диазо- и азосоставляющие можно получить большое число азосоединений.

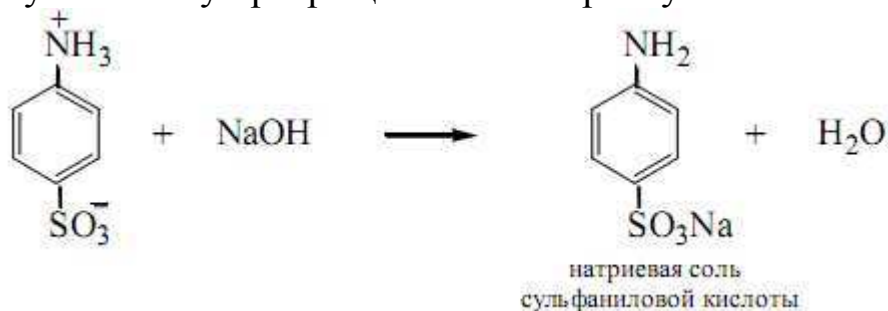
Согласно хромофорной теории О.Витта (1876г.) структурные фрагменты молекулы, отвечающие за поглощение излучения в видимой области спектра, т. е. за **окраску** вещества, носят название **хромофоров** (от греч. «хромое» – цвет и «форос» – носитель). Хромофорами являются: длинные цепи сопряжения, азогруппа $-\text{N}=\text{N}-$, хиноидная группа, нитрогруппа $-\text{NO}_2$, нигрозогруппа $-\text{N}=\text{O}$ и др. Для появления окраски часто достаточно одного такого хромофора в структуре молекулы. Если молекула содержит несколько хромофоров, включённых в единую цепь сопряжения, интенсивность окраски увеличивается.

Однако окрашенное вещество далеко не всегда является красителем. Чтобы вещество было красителем, в его структуре должны присутствовать группы, получившие название ауксохромы (от греч. «ауксео» – увеличиваю и «хромое» – цвет). Ауксохромами являются группы: OH , NH_2 , NHR , NR_2 , OR , SH и др. Эти группировки без хромофоров не способны вызывать окраску, но, находясь с ними в единой сопряженной системе, усиливают окраску и способствуют

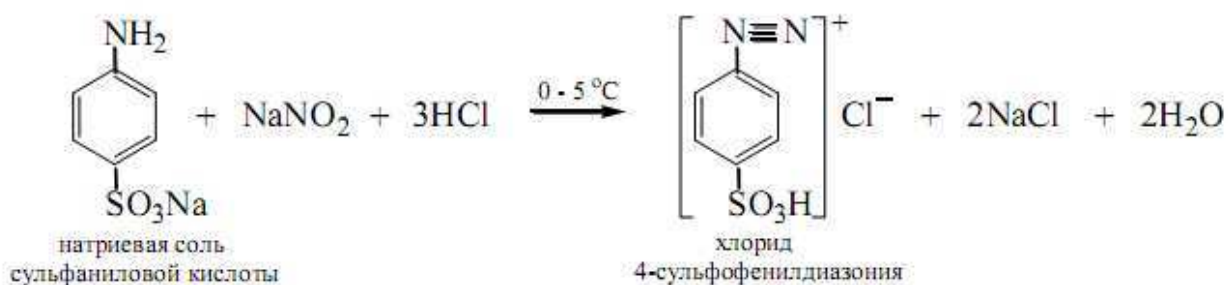
взаимодействию красителя с окрашиваемым материалом, что повышает устойчивость окраски к действию внешней среды, моющих средств и др.

По химическому составу различают азокрасители, трифенилметановые, антрахиноновые, индигоидные красители и др. Примером азокрасителей является **метиловый оранжевый** (метилоранж, гелиантин). Причём его окраска изменяется в зависимости от pH среды, что позволяет использовать метилоранж в качестве индикатора.

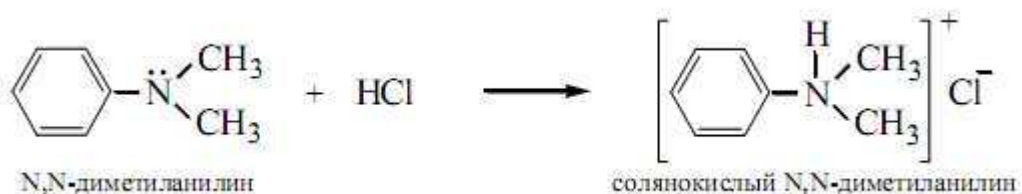
Метилоранж получают азосочетанием диазотированной сульфаниловой кислоты с N,N-диметиланилином. Для этого сначала сульфаниловую кислоту превращают в её натриевую соль:



Образовавшуюся соль подвергают диазотированию:



N,N-диметиланилин в кислой среде переводят в его водорастворимую соль:



Проводят азосочетание соли диазония с солью диметиланилина:

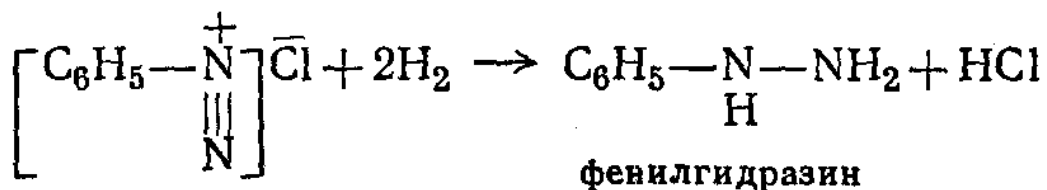


В щелочной среде метилоранж жёлтого цвета. Такая окраска обусловлена наличием в его структуре длинной цепи сопряжения, включающей хромофор – азогруппу ($-\text{N}=\text{N}-$). В кислой среде жёлтая окраска переходит в красную, то есть происходит углубление цвета за счёт возникновения двух мезомерных структур и образования хиноидной группы, более сильного хромофора.

Таким образом, при изменении окраски одна хромофорная группа – азогруппа $-\text{N}=\text{N}-$ – исчезает, но появляется другая хромофорная группа – хиноидное ядро. Эта реакция обратима: при прибавлении к красному метилоранжу щелочи опять образуется жёлтый метилоранж.

При энергичном восстановлении азокрасителей (например, водородом в момент выделения) молекулы их расщепляются по месту двойной связи в азогруппе и образуется смесь аминов или аминов с аминифенолами. Такие реакции применяются для выяснения строения красителей, а также для получения некоторых аминов и диаминов.

2. Восстановление солей диазония. Эта реакция идет с разрывом тройной связи между атомами азота и приводит к ароматическим гидразинам, например:



Ароматические производные гидразинов широко применяются в химии карбонильных соединений (в частности, сахаров) для получения гидразонов, а также при ряде синтезов в качестве сильных восстановителей. Фенилгидразин – почти бесцветная жидкость, быстро

темнеющая на воздухе вследствие окисления. Солянокислая соль фенилгидразина – кристаллическое вещество, плавящееся при 243°C.

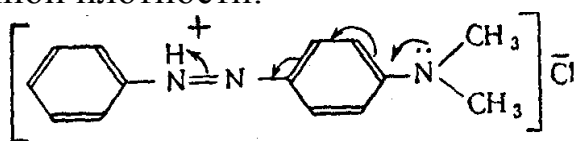
Дополнительно:

О ЦВЕТЕ И ЭЛЕКТРОННОМ СТРОЕНИИ КРАСИТЕЛЕЙ

Изложенная выше хромофорная теория красителей, появившаяся еще в прошлом столетии, лишь формально связывала цветность веществ с наличием определенных групп атомов. В течение последующих десятилетий химики и физики пытались установить реальную, физическую связь между цветом и электронным строением молекул красителей. Как известно из физики, окрашенными являются вещества, поглощающие лучи определенной длины волны из белого видимого света, и вещество кажется окрашенным в цвет, являющийся дополнительным к поглощенному цвету. Поглощение тех или иных квантов света (видимого или ультрафиолетового) зависит от особенностей электронов. Электроны, участвующие в построении δ -связей, возбуждаются большими квантами и поэтому вещества с простыми связями поглощают лишь в далекой ультрафиолетовой части спектра при длинах волн до 2000 Å; квантов видимого света они не поглощают и кажутся бесцветными. Электроны, участвующие в построении π -связей, возбуждаются меньшими квантами. Особенно легко возбуждаются электроны, участвующие в построении сопряженных двойных связей, причем, чем длиннее система сопряженных связей, тем меньшие кванты нужны для их возбуждения.

Окрашенные вещества содержат хромофоры, например хиноидные ядра, азогруппы, связанные с бензольными ядрами, представляющие собой системы сопряженных конъюгированных) связей. Такие системы возбуждаются небольшими квантами, относящимися к области видимого света, и поэтому соответствующие вещества кажутся окрашенными. Таким образом, с электронной точки зрения хромофором является система сопряженных связей. Поглощение света, обусловленное наличием хромофоров, обычно невелико, и вещества, содержащие хромофоры, хотя и окрашены, все же не могут служить красителями.

Как упоминалось, в красителях, помимо хромофоров, должны быть ауксохромы. Обычно это кислые или основные группы, способные находиться в ионизированной форме или сильно поляризованные. Заряды (ионов или поляризованных групп) более или менее равномерно распределяются по всей молекуле. В ионе основного азокрасителя электроны сдвигаются в сторону положительного заряда, что ведет к выравниванию электронной плотности:



Например, в красный цвет окрашены вещества, поглощающие лучи сине-зеленого цвета, и наоборот: дополнительные цвета дают белый цвет.