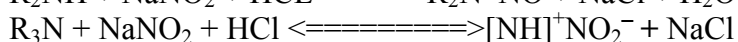
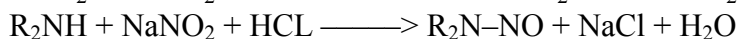
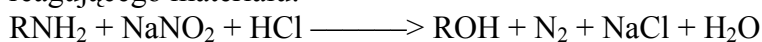


Barwniki azowe (1958 P. Griss: odkrycie reakcji diazowania i pierwszy barwnik: żółcień anilinowa) to barwniki syntetyczne zawierające jedną lub kilka grup azowych (jako chromofor). W zależności od ilości grup barwniki azowe możemy podzielić na: monoazowe, disazowe, trisazowe i poliazotowe. Jest to najliczniejsza i najbardziej rozpowszechniona grupa barwników o pełnej palecie barw. Otrzymywane są głównie w reakcjach dwuazowania i sprzęgania. Stosowane są w farbiarstwie włókienniczym, jako pigmenty do produkcji farb i lakierów, jako wskaźniki w analizie chemicznej.

Dwuazotypia (diazotypia) to metoda otrzymywania kopii oryginałów kreskowych, wykonanych na podłożu przezroczystym (np. kalce), wykorzystująca rozkład soli dwuazoniowych pod wpływem światła. W miejscach gdzie padło światło, sole rozkładają się i w reakcji sprzęgania (następującej po naświetleniu) barwnik tworzy się tylko w miejscach, które nie uległy naświetleniu.

Aminy i kwas azotawy. Aminy dają charakterystyczne reakcje z kwasem azotawym. Pierwszorzędowe wydzielają azot i tworzą alkohol, drugorzędowe tworzą nierozpuszczalne nitrozoaminy, trzeciorzędowe tworzą sole, azotyny trójalkiloamoniowe, bez widocznej zmiany reagującego materiału:



Sole dwuazoniowe, $[\text{Ar} \equiv \text{N}]^+\text{X}^-$ (X^- - anion kwasu nieorganicznego lub OH^-). Otrzymujemy je przez działanie kwasu azotawego na sole pierwszorzędowych amin aromatycznych (dwuazowanie). Sole dwuazoniowe są mocnymi zasadami. W środowisku obojętnym lub zasadowym izomerują na związki dwuazowe $\text{ArN}=\text{NOH}$ o charakterze słabych zasad. Sole diazoniowe ulegają hydrolizie (powstają fenole), reakcji Sandmeyera, redukcji (powstają aromatyczne pochodne hydrazyny), reakcji sprzęgania z: fenolami, naftolami, aminami, prowadzącej do powstania barwników azowych.

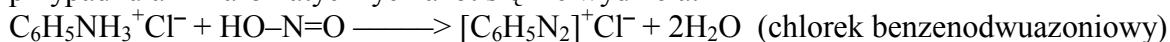
Kwas azotawy istnieje tylko w rozcieńczonych roztworach wodnych, ulega dysproporcjonacji:



działając zarówno jako utleniacz i jako reduktor.

Związki dwuazoaminowe Ar-N=N-NHR , pod wpływem kwasów rozkładają się na sole diazoniowe i aminy. Stosowane są jako stabilizowane sole diazoniowe i aminy w mieszaninie z naftolami do druku tkanin.

Dwuazowanie. Pierwszorzędowe aminy w reakcji z kwasem azotawym dają alkohol i azot, w przypadku amin aromatycznych azot się nie wydziela:



W czasie diazowania amina jest rozpuszczana w rozcieńczonym roztworze kwasu solnego lub siarkowego. Po schłodzeniu roztworu do temp. 0-5°C dodaje się stopniowo wodny roztwór azotynu sodowego, następnie mieszaninę pozostawia się jeszcze na dodatkowe 5-10min. W czasie reakcji temperatura musi być utrzymywana poniżej 5°C.

Wydzielenie kwasu azotawego z azotynu sodu i utworzenie soli diazoniowej wymaga użycia dwóch ilości równoważnikowych kwasu. W rzeczywistości potrzeba 2,5-3 części kwasu aby nie zaszła wtórna reakcja chlorku benzenodwuazoniowego z niezmienioną aniliną, która daje żółty osad dwuazoaminobenzenu:



Sole dwuazoniowe są: krystaliczne, bezbarwne, łatwo rozpuszczalne w wodzie, w stanie stałym silnie wybuchowe. Szczególnie nietrwałe są azotany dwuazoniowe.

W roztworach sole diazoniowe są w wysokim stopniu zdysocjowane.

Sole dwuazoniowe tworzą sole podwójne np. $(C_6H_5N_2Cl)_2 \cdot PtCl_6$, $C_6H_5N_2Cl \cdot CuCl_2$, tworzą również polihalogenki $C_6H_5N_2J_2$. Rozcieńczony roztwór chlorku benzenodiazoniowego reaguje z tlenkiem srebra tworząc roztwór wodorotlenku benzenodiazoniowego, który jest mocną zasadą (nietrwała, nie wydzielona w stanie wolnym).

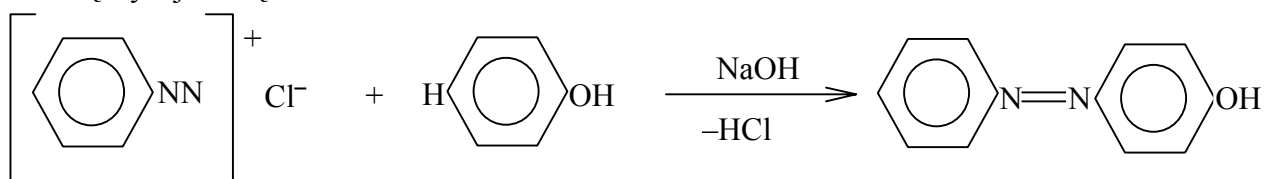
Rezonans dwuazoniowy.

Reakcje soli dwuazoniowych. Grupę dwuazoniową można zastąpić innym ugrupowaniem, dwa atomy azotu soli dwuazoniowej mogą utworzyć fragment nowej cząsteczki. Reakcje podstawienia można podzielić na trzy grupy:

- wydzielenie azotu, grupa dwuazoniowa zostaje zastąpiona inną grupą
- redukcja grupy dwuazoniowej połączona z wydzieleniem lub pozostaniem atomów azotu
- reakcje sprzęgania, atomy azotu pozostają w cząsteczce nowo powstającego związku.

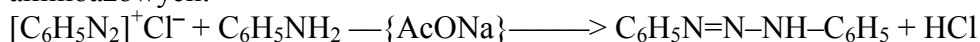
Reakcje sprzęgania, powstanie barwników azowych. Barwniki azowe powstają w wyniku reakcji soli dwuazoniowych z fenolami lub aminami aromatycznymi. W wyniku reakcji sprzęgania otrzymujemy około połowy wszystkich barwników. Reakcja sprzęgania zachodzi w środowiskach: zasadowym, obojętnym, słabo kwaśnym, nie zachodzi w środowisku silnie kwaśnym.

Sprzęganie z fenolami zachodzi zwykle w roztworze zasadowym. Gdy roztwór soli diazoniowej wlewa się do zasadowego roztworu fenolu, sprzęganie następuje bardzo szybko i barwnik powstaje z dobrą wydajnością.



Sprzęganie następuje w pozycji para do grupy OH lub, jeśli ta pozycja jest zajęta (np. przez CH_3), w pozycji orto. Grupa wodorotlenowa i aminowa są grupami auksochromowymi. p-Hydroksyazobenzen jest żółty, sprzęgnięcie chlorku benzenodiazoniowego z rezorcyną daje związek pomarańczowy (jedna grup OH więcej niż w p-hydroksybenzenie)

Związki dwuazoaminowe z aminami pierwszo- i drugorzędowymi. Sole dwuazoniowe mogą sprzęgać się z aminami pierwszo- i drugorzędowymi w sposób normalny, zwykle jednak reagują z nimi dając związki dwuazoaminowe. Związki te ulegają przegrupowaniu do związków aminoazowych:

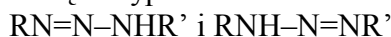


Dwuazoaminobenzen powstaje podczas dwuazowania aniliny gdy stężenie kwasu w roztworze jest zbyt niskie. W takich warunkach sól dwuazoniowa może sprzęgać się jeszcze z niezdwuazowaną aniliną. W laboratorium dwuazoaminobenzen otrzymuje się zwykle przez dodanie jednego mola azotynu sodowego do roztworu dwóch moli chlorowodoru aniliny i zmniejszenie kwasowości roztworu octanem sodu.

Wodór przy azocie w dwuazoaminobenzynie ma właściwości kwasowe, dlatego związek ten łatwo tworzy sole z metalami. Alkoholowy roztwór azotanu srebra dodany do alkoholowego roztworu dwuazoaminobenzenu powoduje wytrącenie soli srebrowej:

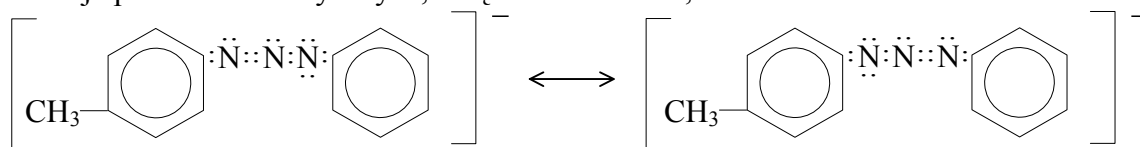


Związki typu:

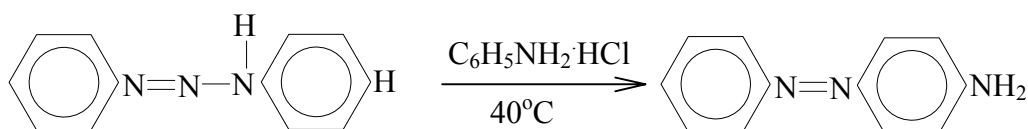


są tautomeryczne.

Jeśli p-toluidynę podda się dwuazowaniu i sprzęgnięciu z aniliną, to otrzyma się taki sam produkt jak ze sprzęgnięcia toluidny ze zdwuazowaną aniliną. Odszczepienie protonów od obu tautomerów powoduje powstanie identycznych, dzięki rezonansowi, anionów.

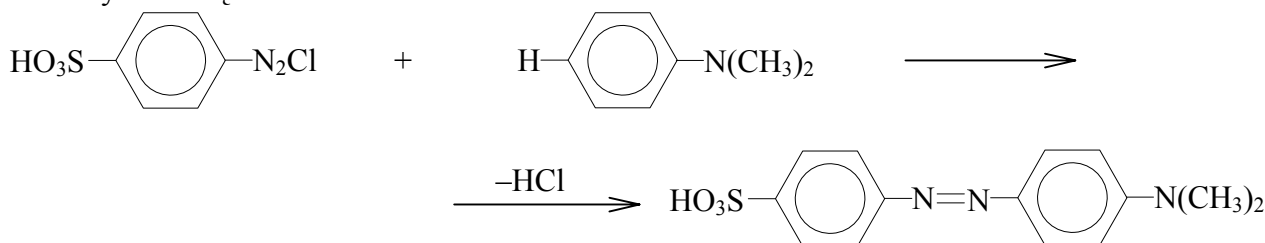


Gdy dwuazoaminobenzen ogrzeje się z chlorowodorkiem aniliny w roztworze aniliny, powstaje żółty barwnik, p-aminoazobenzen:



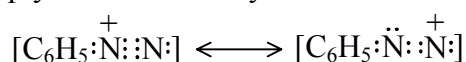
p-Aminoazobenzen jest zasadowy i może być dwuazowany i sprzęgany z innymi aminami i fenolami.

Sprzęganie z aminami trzeciorzędowymi. Nie jest możliwe tworzenie przejściowych związków dwuazoaminowych z amin trzeciorzędowych. Np. reakcja zdwuazowanego kwasu sulfanilowego z dwumetyloaniliną:

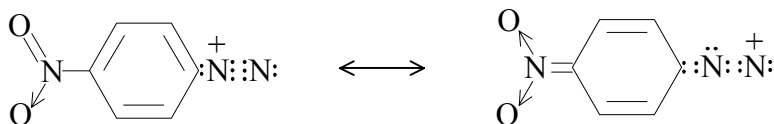


Czynniki wpływające na reakcję sprzęgania: sole dwuazoniowe łączą się z tymi związkami aromatycznymi, które zawierają podstawnik silnie elektronodawczy (kierunek -orto-, -para) połączony z pierścieniem benzenowym. Atak dodatniego jonu dwuazoniowego jest podstawieniem elektrofilowym. Ogólnie reakcja jest rezultatem przyciągania między dodatnim jodem dwuazoniowym a ujemnie naładowanym atomem węgla: aminy, fenolu lub jonu fenolanowego. Każdy czynnik powodujący wzrost dodatniego ładunku jonu dwuazoniowego lub powiększający ładunek ujemny w pierścieniu ułatwia reakcję sprzęgania. Za taką teorią przemawiają następujące dane doświadczalne:

- sprzęganie przebiega z odszczepieniem protonu, reakcje sprzęgania można prowadzić w środowisku zasadowym, obojętnym lub słabo kwaśnym, zasady ułatwiają odszczepienie protonu w reakcji sprzęgania natomiast kwasy przeciwdziałają temu
- fenol lub amina musi mieć dużą gęstość elektronową w pierścieniu, nie można zamiast nich używać związków aromatycznych posiadających podstawnik obniżający gęstość elektronów w pierścieniu (chlorobenzen, nitrobenzen, itp.)
- reakcję sprzęgania ułatwiają podstawniki w jonie dwuazoniowym, wpływające na zwiększenie ładunku dodatniego na atomie azotu β. Na stan elektronowy jonu benzenodwuazoniowego mają wpływ dwie struktury:

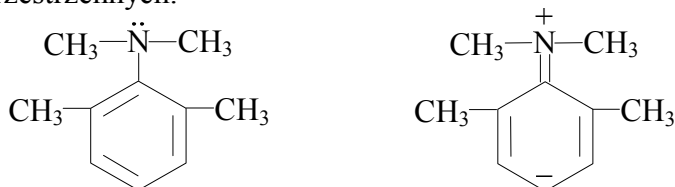


Wielkość deficytu elektronowego na β atomie azotu decyduje o reaktywności jonu w reakcjach sprzęgania dlatego podstawnik, który powoduje zwiększenie tego deficytu ułatwia sprzęganie. Np. pochodne nitrowe jonu benzenodiazoniowego:



Efekt rezonansowy jest silniej zaznaczony w jonie 2,4-dinitrobenzenodwuazoniowym, a jeszcze silniej w jonie 2,4,6-trinitrobenzenodwuazoniowym. W takim samym kierunku zmienia się reaktywność soli dwuazoniowych (chlorek 2,4,6-tribenzenodwuazoniowy sprzęga się nawet z mezytylenem)

- efekty przestrzenne mogą utrudniać reakcję sprzęgania, sole dwuazoniowe nie sprzęgają się z N,N,2,6-czterometyloaniliną, prawdopodobnie w skutek zahamowania rezonansu ze względów przestrzennych.



Struktura pierwsza może być przestrzenna, struktura druga jest płaska, nie występuje ona w stanie elektronowym cząsteczki ze względu na sąsiedztwo grup metylowych. Dlatego gęstość elektronowa w położeniu para niewiele różni się od gęstości każdego innego pierścienia atomu węgla m-ksylenu i sprzęganie nie jest możliwe.

Ustalanie budowy barwników azowych polega na rozszczepieniu cząsteczki barwnika w wyniku redukcji grup azowych. Barwnik redukuje się najpierw do związku hydrazowego:

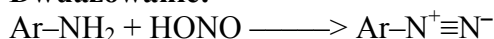


Dalsza redukcja prowadzi do rozerwania wiązania N-N i utworzenia dwóch amin:

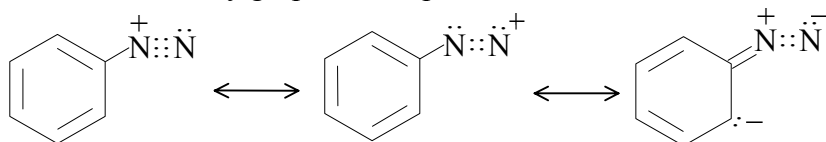


które można rozdzielić i zidentyfikować. Jeden z dwóch atomów w cząsteczce barwnika pochodzi z azotynu sodowego użytego do dwuazowania jednego z produktów przejściowych. Z tego powodu w jednym z produktów redukcji obecna jest dodatkowa grupa aminowa, której nie ma w żadnym z produktów wyjściowych.

Dwuazowanie:



Sole dwuazoniowe powstają w reakcji aromatycznych amin pierwszorzędowych z kwasem azotawym. Reakcji tej ulegają również pierwszorzędowe aminy alifatyczne, jednak ich sole dwuazoniowe są nadzwyczaj nietrwałe. Aromatyczne jony dwuazoniowe są trwalsze dzięki rezonansowi między grupą $-N_2^+$ a pierścieniem:



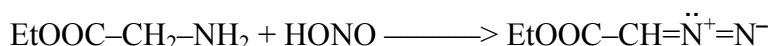
Struktura 1 ma większy udział w hybrydzie niż struktura 2. Długość wiązania C-N w chlorku benzenodwuazoniowym wynosi 1,42 angstrema a wiązania N-N 1,11 angstrema. Długości te odpowiadają bardziej odpowiednio długościom wiązania pojedynczego i potrójnego niż długościom wiązań podwójnych. Nawet aromatyczne sole diazoniowe są trwałe jedynie w niskiej temperaturze, zwykle poniżej 5°C (zdiazowany kwas sulfanilowy nawet do 10-15°C). Aromatyczne sole diazoniowe można wyodrębnić w postaci krystalicznej.

Wymienionej wyżej reakcji ulegają wszystkie aminy aromatyczne. Obecne w ich pierścieniu: atomy chlorowca, grupy: nitrowa, alkilowa, aldehydowa, sulfonowa itd. nie utrudniają przebiegu reakcji. Aminy alifatyczne nie reagują z kwasem azotawym przy pH niższym niż ok. 3.

Prowadząc reakcję przy pH ok. 1 można zdwuazować aminę aromatyczną nie naruszając obecnej, w tej samej cząsteczce, grupy aminowej.

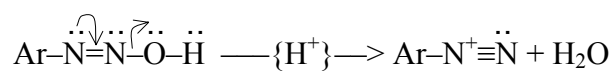
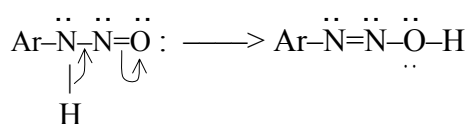
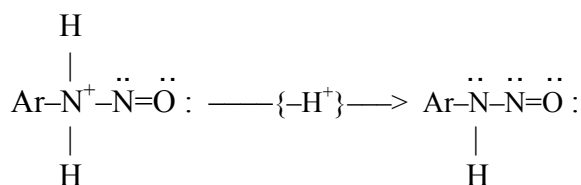
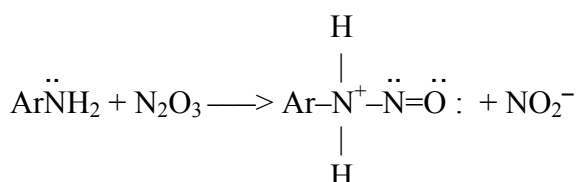
Dwuazowanie prowadzi się w środowisku kwaśnym, jednak cząsteczką atakowaną nie jest sól aminy lecz występująca w niewielkiej ilości wolna amina. Wyjątek stanowi reakcja prowadzona w roztworze silnie kwaśnym. Aminy alifatyczne są silniejszymi zasadami niż aminy aromatyczne. Z tego powodu w roztworze o pH poniżej 3 nie ma już wolnej alifatycznej grupy aminowej, która mogłaby ulegać dwuazowaniu, występuje natomiast wolna aromatyczna grupa aminowa i tylko ona ulega dwuazowaniu.

Jeżeli cząsteczka aminy alifatycznej zawiera w pozycji α względem grupy aminowej atom wodoru oraz takie podstawniki, jak: COOR, CN, CHO, COR itd., to w reakcji z kwasem azotawym nie powstaje sól dwuazoniowa, lecz związek dwuazowy:

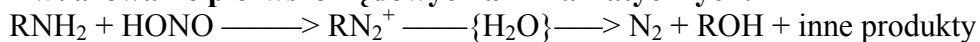


Jeżeli reakcję prowadzi się w kwasie rozcieńczonym, to czynnikiem atakującym jest N_2O_3 , który działa jako nośnik jonu NO^+ . Świadczą o tym następujące dane:

- reakcja jest reakcją drugiego rzędu w stosunku do kwasu azotawego
- stężenie aminy nie występuje we wzorze na szybkość reakcji jeśli prowadzi się ją w dostatecznie słabo kwaśnym roztworze. Mechanizm reakcji przebiegającej w takich warunkach jest następujący:

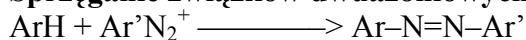


Dwuazowanie pierwszorzędowych amin alifatycznych:



Nie jest to dogodna metoda otrzymywania alkoholi, ponieważ w reakcji powstaje mieszanina produktów. W reakcji tej azot wydziela się ilościowo, może ona być wykorzystywana do określania ilości grup NH_2 obecnych w próbce.

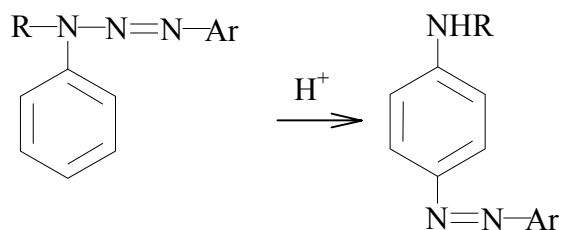
Sprzęganie związków dwuazoniowych:



Aromatyczne jony dwuazoniowe sprzęgają się zwykle tylko z substratami aktywnymi jak aminy i fenole. Podstawienie zachodzi zwykle w pozycji para względem grupy aktywującej. Jest to prawdopodobnie spowodowane dużym rozmiarem czynnika atakującego.

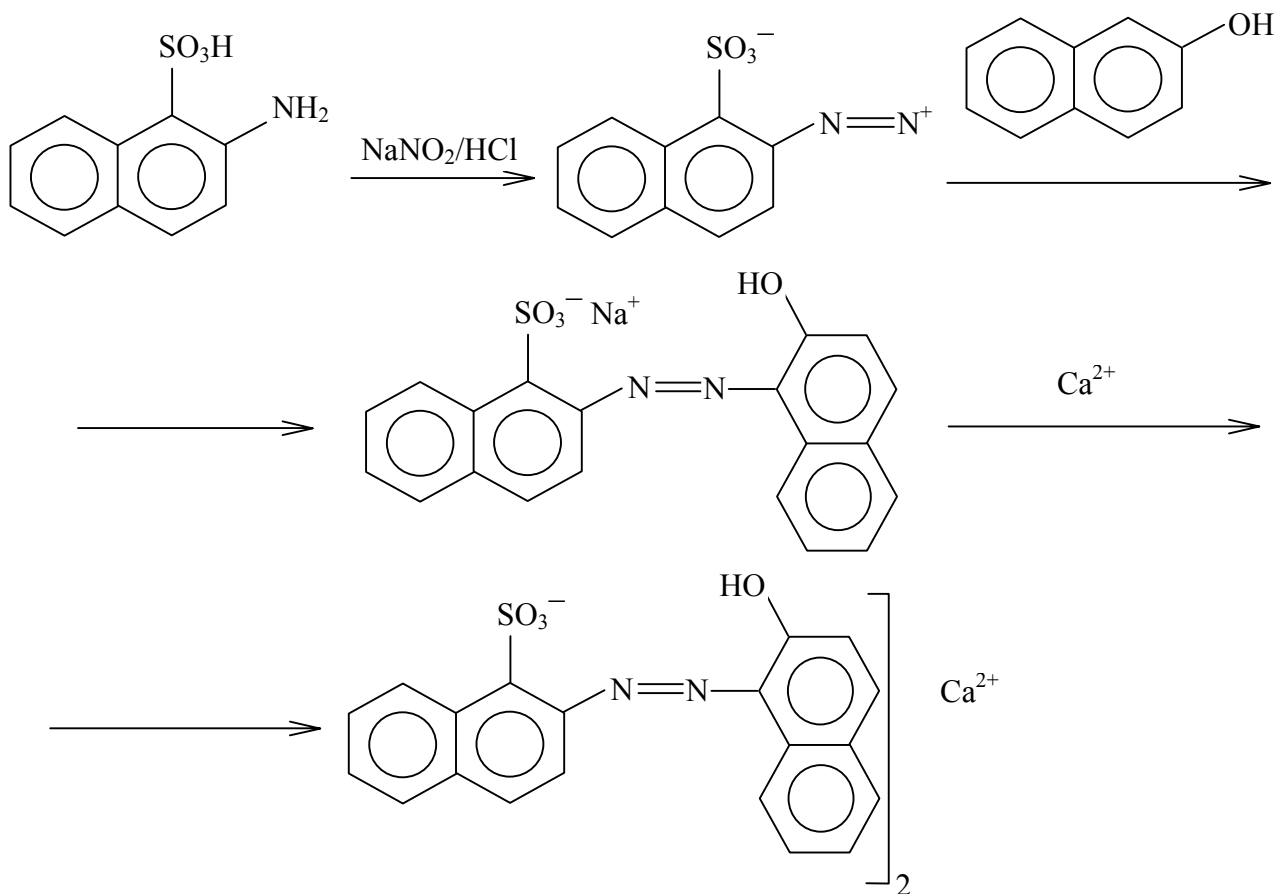
Podstawienie w pozycji orto następuje jedynie gdy pozycja para jest już zajęta. Fakt, że aminy dają orto i para podstawione pochodne świadczy o tym, że nawet w środowisku kwaśnym reagują one w postaci niezjonizowanej.

Jeśli jednak kwasowość środowiska jest zbyt duża, to reakcja nie zachodzi z powodu zbyt małego stężenia wolnej aminy. Aminy pierwszo- i drugorzędowe wykazują większą skłonność do reakcji, w której atakowany jest atom azotu. Jednak powstające związki N-azowe można poddać izomeryzacji do związków C-azowych:



Zacylowane aminy i estry fenoli nie są w zasadzie dość aktywne, aby ulegać reakcji sprzęgania. Czasem udaje się je sprzęgać z jonami dwuazoniowymi zawierającymi grupy elektronoakceptorowe w pozycjach para. Dzieje się tak ponieważ grupy te powodują wzrost ładunku dodatniego, a tym samym wzrost elektrofilowości jonu ArN_2^+ .

Reakcja:



Aparatura:

- zlewki (2x250[cm³], 2x1[l])
- mieszadła (2 szt.)
- termometr
- wkraplacz

Substraty do diazowania:

- kwas Tobiasza (2-aminonaftaleno-1-sulfonowy) 12,4[g] (96[%])
- 30[%] roztwór NaOH 6,5[cm³]
- stężony HCl 13[cm³]
- 4N roztwór NaNO₂ 12,5[cm³]
- kwas sulfamidowy

Substraty do sprzęgania:

- β-naftol 2[g]
- 30[%] roztwór NaOH 9[cm³]
- Na₂CO₃ 2,5[g]
- alkoholowy roztwór zdiazowanej p-nitroaniliny
- sól R
- NaCl 20[g]
- CaCl₂ 2[g]

Wykonanie:

Diazowanie.

W zlewce o poj. 250cm³ umieściliśmy Kwas Tobiasa.

Dodaliśmy 40[cm³] wody i ług sodowego.

Mieszaninę podgrzaliśmy w celu rozpuszczenia osadu.

Roztwór umieściliśmy w zlewce o poj. 1[l] zaopatrzonej w mieszadło.

Objętość roztworu uzupełniliśmy wodą do 100[cm³].

Zlewkę umieściliśmy w łaźni woda-lód.

Do roztworu dodaliśmy niewielką ilość potłuczonego lodu i włączyliśmy mieszadło.

Gdy temperatura roztworu spadła poniżej 5[°C] wkropliliśmy stężony kwas solny.

W ciągu 10[min] wkropliliśmy NaNO₂ zachowując temperaturę w granicach 10-15[°C].

Papierek jodoskrobiowy wykazał nadmiar kwasu azotawego.

Dodaliśmy kwasu sulfaminowego w celu zlikwidowania nadmiaru kwasu azotawego.

Sprzęganie.

W zlewce o poj. 250 cm³, w 50[cm³] gorącej wody z dodatkiem NaOH i Na₂CO₃ rozpuściliśmy β-naftol.

Otrzymany roztwór przelaliśmy do zlewki o poj. 1[l], zaopatrzonej w mieszadło.

Roztwór uzupełniliśmy wodą z lodem do poj. 200cm³ i włączyliśmy mieszadło.

Do roztworu o temperaturze w przedziale 20[°C], w ciągu 15-20[min], wkropliliśmy roztwór soli diazoniowej.

Próba na bibule ze zdiazowana p-nitroaniliną nie wykazała nadmiaru β-naftolu.

Próba na bibule z solą R wykazała nadmiar soli diazoniowej.

Do otrzymanej roztworu dodaliśmy 20g NaCl.

Po 10[min] mieszania odsączyliśmy wydzielony barwnik.

Połowę otrzymanej pasy barwnika wysuszyliśmy.

Do drugiej połowy otrzymanej pasty dodaliśmy 100[cm³] wody.

Po dokładnym wymieszaniu szybko dodaliśmy roztwór CaCl₂ w 30[cm³] wody.

Zawartość zlewki ogrzaliśmy do temperatury 80°C.

Wydzielony osad odsączyliśmy.

Laboratorium technologii organicznej.

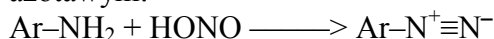
Sprzęganie soli dwuazoniowych, synteza czerwieni lakowej.

Barwniki azowe.

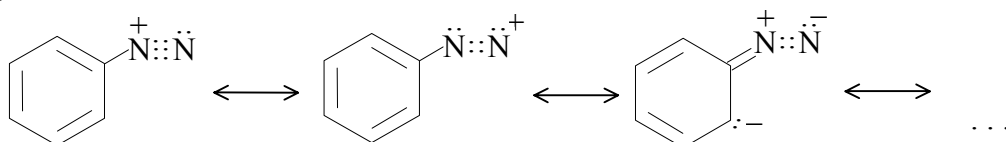
W 1958 roku P. Griss odkrył reakcji diazowania i dokonał syntezy pierwszego barwnika: żółcieni anilinowej. Barwniki azowe są barwnikami syntetycznymi. Zawierające jedną lub kilka grup azowych pełniących rolę chromoforów. Jest to najliczniejsza i najbardziej rozpowszechniona grupa barwników, o pełnej palecie barw. Są one otrzymywane w reakcjach dwuazowania i sprzęgania. Przy pomocy tych reakcji otrzymuje się niemal połowę wszystkich produkowanych barwników. Najpowszechniej stosowane są w farbiarstwie włókienniczym, jako pigmenty do produkcji farb i lakierów oraz jako wskaźniki w analizie chemicznej. (Dawniej były stosowane w jednej z technik fotograficznych: dwuazotypi. Jest to metoda otrzymywania kopii oryginałów kreskowych, wykonanych na podłożu przezroczystym (np. kalce). Wykorzystuje się w niej rozkład soli dwuazoniowych pod wpływem światła. W miejscu gdzie padło światło, sól rozkłada się i w reakcji sprzęgania (następującej po naświetleniu) barwnik tworzy się tylko w miejscach, które nie uległy naświetleniu).

Dwuazowanie:

Sole dwuazoniowe powstają w reakcji aromatycznych amin pierwszorzędowych z kwasem azotawym:



Reakcji tej ulegają również pierwszorzędowe aminy alifatyczne, jednak ich sole dwuazoniowe są nietrwałe. Aromatyczne jony dwuazoniowe są trwalsze dzięki rezonansowi między grupą ($-\text{N}_2^+$) a pierścieniem:



Pomiar długości wiązania C-N w chlorku benzenodwuazoniowym daje 1,42 angstroma a wiązania N-N 1,11 angstroma. Długości te odpowiadają bardziej odpowiednio długościom wiązania pojedynczego i potrójnego niż długościom wiązań podwójnych. Świadczy to o tym, że pierwsza struktura ma większy udział w hybrydzie niż struktura druga.

Nawet aromatyczne sole diazoniowe są trwałe jedynie w niskiej temperaturze, zwykle poniżej 5°C. Aromatyczne sole diazoniowe można wyodrębnić w postaci krystalicznej. Są bezbarwne, łatwo rozpuszczalne w wodzie, w stanie stałym wybuchowe. Można je stabilizować przekształcając w związki dwuazoaminowe (Ar-N=N-NHR), które pod wpływem kwasów rozkładają się na sól azoniową i aminę. Związki dwuazoaminowe w mieszaninie z naftolami są wykorzystywane do druku tkanin.

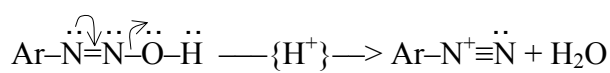
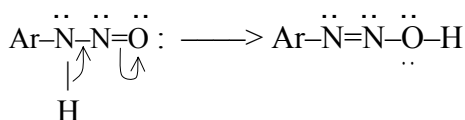
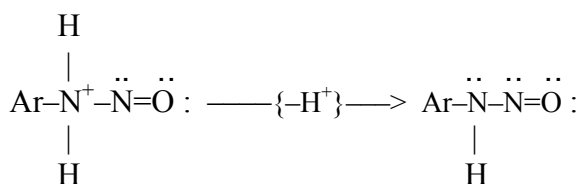
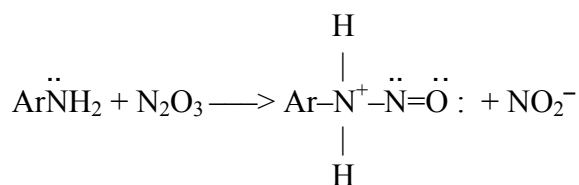
Wymienionej wyżej reakcji ulegają wszystkie aminy aromatyczne. Obecne w ich pierścieniu: atomy chlorowca, grupy: nitrowa, alkilowa, aldehydowa, sulfonowa itd. nie utrudniają przebiegu reakcji.

Dwuazowanie prowadzi się w środowisku rozcieńczonego kwasu solnego lub siarkowego. Jednak cząsteczką atakowaną nie jest sól aminy lecz występująca w niewielkiej ilości wolna amina. Czynnikiem atakującym jest N_2O_3 , który działa jako nośnik jonu NO^+ . Świadczą o tym następujące dane:

- reakcja jest reakcją drugiego rzędu w stosunku do kwasu azotawego
- stężenie aminy nie występuje we wzorze na szybkość reakcji jeśli prowadzi się ją w dostatecznie słabo kwaśnym roztworze.

Mechanizm reakcji przebiegającej w takich warunkach jest następujący:





Kwas azotawy istnieje tylko w rozcieńczonych roztworach wodnych. Ulega dysproporcjonacji:



W czasie diazowania amina jest rozpuszczana w rozcieńczonym roztworze kwasu solnego lub siarkowego. Po schłodzeniu roztworu do temperatury 0-5[°C] dodaje się stopniowo wodny roztwór azotynu sodowego (stosuje się niewielki nadmiar kwasu azotawego, jednak w przypadku sprzęgania z fenolami nadmiar nie może być zbyt duży ze względu na konkurencyjną reakcję nitrozowania). Następnie mieszaninę pozostawia się jeszcze na dodatkowe 5-10[min]. W czasie reakcji temperatura musi być utrzymywana poniżej 5[°C].

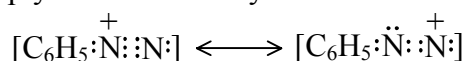
Sprzęganie soli dwuazoniowych.

Grupę dwuazoniową można zastąpić innym ugrupowaniem. Możemy wyróżnić następujące reakcje podstawienia:

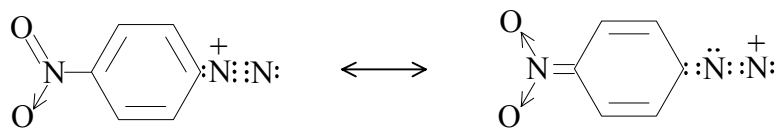
- wydzielenie azotu, grupa diazoniowa zostaje zastąpiona inną grupą
- redukcja grupy dwuazoniowej połączona z wydzieleniem lub pozostaniem atomów azotu
- *reakcje sprzęgania: atomy azotu pozostają w cząsteczce nowo powstałego związku*

Sole dwuazoniowe ulegają reakcji sprzęgania z tymi związkami aromatycznymi, które zawierają podstawnik silnie elektronodawczy (kierunek -orto-, -para) połączony z pierścieniem benzenowym. Atak dodatniego jonu dwuazoniowego jest podstawieniem elektrofilowym. Ogólnie reakcja jest rezultatem przyciągania między dodatnim jonem dwuazoniowym a ujemnie naładowanym atomem węgla: aminy, fenolu lub jonu fenolanowego. Każdy czynnik powodujący wzrost dodatniego ładunku jonu dwuazoniowego lub powiększający ładunek ujemny w pierścieniu ułatwia reakcję sprzęgania. Za taką teorią przemawiają następujące dane doświadczalne:

- sprzęganie przebiega z odszczepieniem protonu, reakcje sprzęgania można prowadzić w środowisku zasadowym, obojętnym lub słabo kwaśnym, zasady ułatwiają odszczepienie protonu w reakcji sprzęgania natomiast kwasy przeciwdziałają temu
- fenol lub amina musi mieć dużą gęstość elektronową w pierścieniu, nie można zamiast nich używać związków aromatycznych posiadających podstawnik obniżający gęstość elektronów w pierścieniu (chlorobenzen, nitrobenzen, itp.)
- reakcję sprzęgania ułatwiają podstawniki w jonie dwuazoniowym, wpływające na zwiększenie ładunku dodatniego na atomie azotu β. Na stan elektronowy jonu benzenodwuazoniowego mają wpływ dwie struktury:

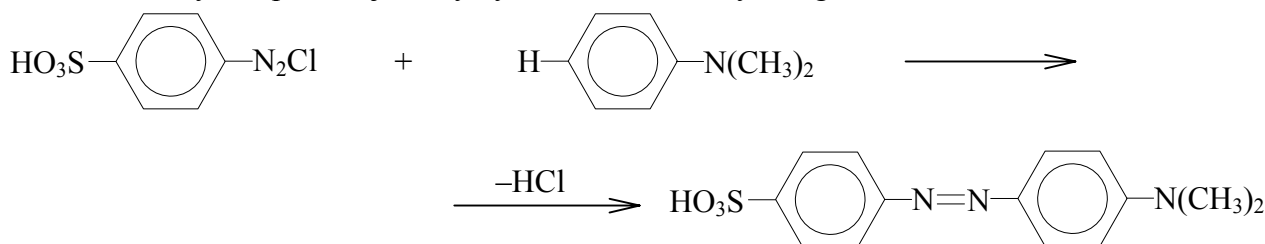


przy czym wielkość deficytu elektronowego na β atomie azotu decyduje o reaktywności jonu w reakcjach sprzęgania. Z tego powodu podstawnik, który powoduje zwiększenie tego deficytu ułatwia sprzęganie, np. pochodne nitrowe jonu benzenodiazoniowego:



Sprzęganie soli diazoniowych z aminami pierwszo- i drugorzędowymi może zachodzić w zwykły sposób, jednak zwykle w reakcji tej otrzymujemy związki dwuazoaminowe, które ulegają przegrupowaniu do związków aminoazowych ($RN=N-NHR'$; R = alkil lub aryl).

W przypadku amin trzeciorzędowych nie jest możliwe tworzenie przejściowych związków dwuazoaminowych, np. reakcja otrzymywania oranżu metylowego:



Sprzęganie z fenolami zachodzi zwykle w środowisku zasadowym. Wlewając roztwór soli diazoniowej do zasadowego roztworu fenolu sprzęganie następuje bardzo szybko, z dobrą wydajnością. Grupy wodorotlenowa i aminowa są grupami auksochromowymi (p-hydroksyazobenzen jest żółty, sprzęgnięcie chlorku benzenodiazoniowego z rezorcyną daje pomarańczowy związek, mający jedną grupę OH więcej niż p-hydroksybenzen).

Ustalanie budowy barwników azowych.

Postępowanie to polega na rozszczepieniu cząsteczki barwnika w wyniku redukcji grup azowych. Barwnik redukuje się najpierw do związku hydrazowego:



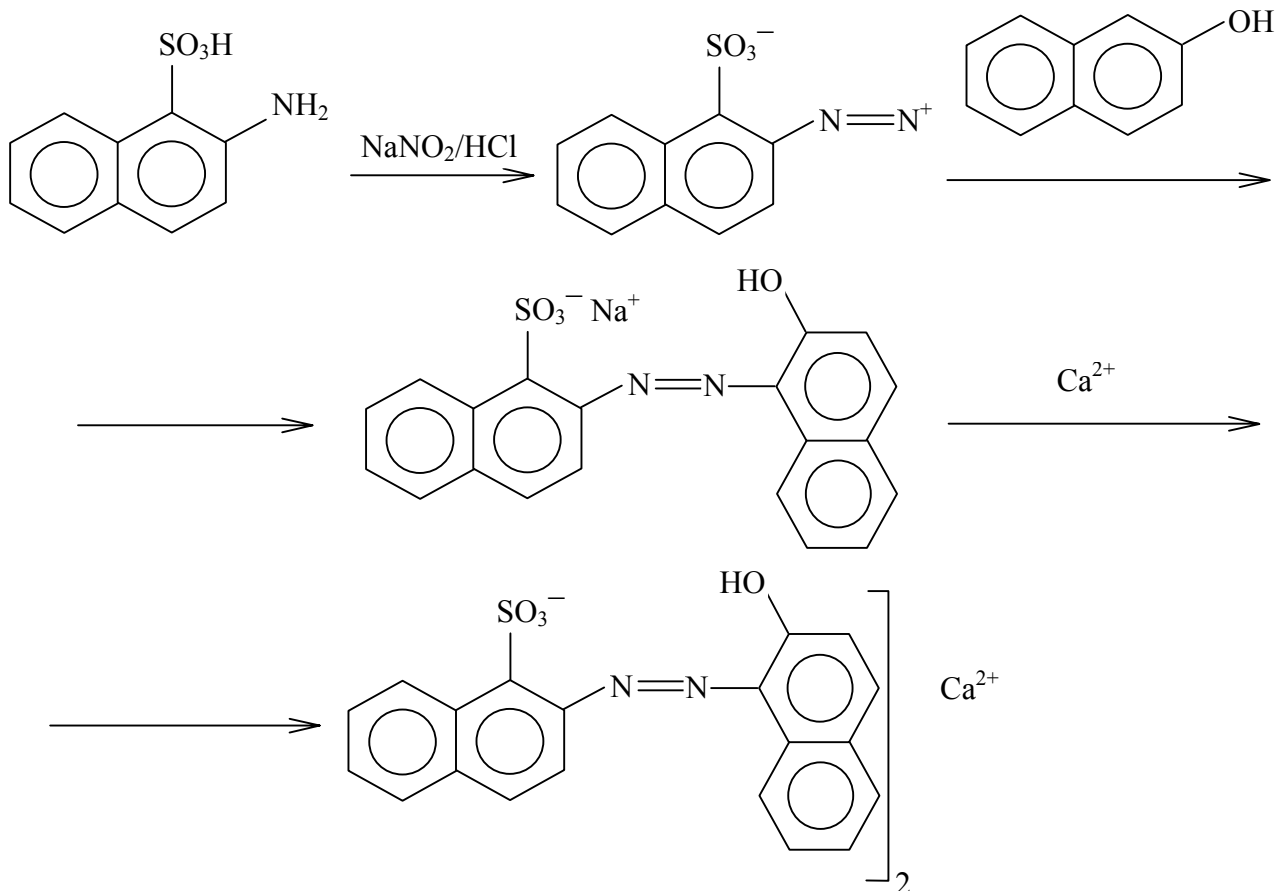
Dalsza redukcja prowadzi do rozerwania wiązania N-N i utworzenia dwóch amin:



które można rozdzielić i zidentyfikować. Jeden z dwóch atomów w cząsteczce barwnika pochodzi z azotynu sodowego użytego do dwuazowania jednego z produktów przejściowych. Z tego powodu w jednym z produktów redukcji obecna jest dodatkowa grupa aminowa, której nie ma w żadnym z produktów wyjściowych.

Opis zadania laboratoryjnego.

Reakcja:



Aparatura:

- zlewki (2x250[cm³], 2x1[l])
- mieszadła (2 szt.)
- termometr
- wkraplacz

Substraty do diazowania:

- kwas Tobiasa (2-aminonaftaleno-1-sulfonowy) 12,4[g] (96[%])
- 30[%] roztwór NaOH 6,5[cm³]
- stężony HCl 13[cm³]
- 4N roztwór NaNO₂ 12,5[cm³]
- kwas sulfamidowy

Substraty do sprzęgania:

- β-naftol 2[g]
- 30[%] roztwór NaOH 9[cm³]
- Na₂CO₃ 2,5[g]
- alkoholowy roztwór zdiazowanej p-nitroaniliny
- sól R
- NaCl 20[g]
- CaCl₂ 2[g]

Wykonanie:

Diazowanie.

W zlewce o poj. 250cm^3 umieściliśmy Kwas Tobiasa.

Dodaliśmy $40[\text{cm}^3]$ wody i ług sodowego.

Mieszaninę podgrzaliśmy w celu rozpuszczenia osadu.

Roztwór umieściliśmy w zlewce o poj. 1[l] zaopatrzonej w mieszadło.

Objętość roztworu uzupełniliśmy wodą do $100[\text{cm}^3]$.

Zlewkę umieściliśmy w łaźni woda-lód.

Do roztworu dodaliśmy niewielką ilość potłuczonego lodu i włączyliśmy mieszadło.

Gdy temperatura roztworu spadła poniżej $5[^\circ\text{C}]$ wkropliliśmy stężony kwas solny.

W ciągu $10[\text{min}]$ wkropliliśmy NaNO_2 zachowując temperaturę w granicach $10\text{-}15[^\circ\text{C}]$.

Papierek jodoskrobiowy wykazał nadmiar kwasu azotawego.

Dodaliśmy kwasu sulfaminowego w celu zlikwidowania nadmiaru kwasu azotawego.

Sprzęganie.

W zlewce o poj. 250 cm^3 , w $50[\text{cm}^3]$ gorącej wody z dodatkiem NaOH i Na_2CO_3 rozpuściliśmy β -naftol.

Otrzymany roztwór przelaliśmy do zlewki o poj. 1[l], zaopatrzonej w mieszadło.

Roztwór uzupełniliśmy wodą z lodem do poj. 200cm^3 i włączyliśmy mieszadło.

Do roztworu o temperaturze w przedziale $20[^\circ\text{C}]$, w ciągu $15\text{-}20[\text{min}]$, wkropliliśmy roztwór soli diazoniowej.

Próba na bibule ze zdiazowana p-nitroaniliną nie wykazała nadmiaru β -naftolu.

Próba na bibule z solą R wykazała nadmiar soli diazoniowej.

Do otrzymanej roztworu dodaliśmy 20g NaCl .

Po $10[\text{min}]$ mieszania odsączyliśmy wydzielony barwnik.

Połowę otrzymanej pasy barwnika wysuszyliśmy.

Do drugiej połowy otrzymanej pasty dodaliśmy $100[\text{cm}^3]$ wody.

Po dokładnym wymieszaniu szybko dodaliśmy roztwór CaCl_2 w $30[\text{cm}^3]$ wody.

Zawartość zlewki ogrzaliśmy do temperatury 80°C .

Wydzielony osad odsączyliśmy.