

Є.Р. Лучкевич

Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія діазосполук»

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

Лучкевич Є.Р. Навчальна програма поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія діазосполук». – Методична розробка. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2010. – 4 с.

Репрезентовано навчальну програму поглибленого вивчення спеціального курсу «Хемія діазосполук». Програма містить розділи: реакція діазотування, кислотно-основні та стереоізомерні перетворення діазосполук, хемічні властивості діазосполук, реакція азосполучення. Затверджено на засіданні кафедри теоретичної і прикладної хемії 19 квітня 2010 року (протокол № 9).

Навчальна програма призначена для підготовки студентів за спеціальністю «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 40.

Ключові слова: діазотування, діазосполуки, азосполучення.

Програма постуила до редакції 19.04.2010; прийнята до друку 28.05.2010.

I. Реакція діазотування

1. Номенклатура діазосполук і споріднених структур. Основні означення. Протолітична система Ганча. Сучасна номенклатура діазосполук і споріднених структур. Діазо-речовини та діазосполуки.

2. Механізм реакції діазотування. Історичний розвиток науки хемії діазотування. Експериментальні кінетичні методи розкриття механізму реакції діазотування. Визначення концентрації утвореної діазосполуки. Механізм діазотування в розведеній перхлоратній кислоті. Реакція N-нітрозування. Стадії діазотування. Атака вільного аміну електрофільним компонентом. Нітрозування аліфатичних амінів і діазотування аніліну та його похідних. Електрофільна реакційна здатність частинок. Кінетичні рівняння для нітрозування в розчинах перхлоратної кислоти. Залежність швидкості діазотування від кислотности середовища. Вплив концентрації кислоти на порядок реакції діазотування. Вплив хлор- та бром-йонів на швидкість реакції діазотування. Схема перебігу реакції діазотування. Діазотування в сильноокислих розчинах. Механізм діазотування в органічних розчинниках. Нітрозування амоніяку і первинних аліфатичних амінів.

3. Практика проведення реакції діазотування. Діазотування ароматичних амінів. Діазотування аліфатичних амінів. Означення діазотуючих реагентів. Використання натрій

нітриту як діазотуючого реагента. Діазотування слабоосновних амінів. Вплив температури на хід реакцій діазотування. Прямий та зворотній методи діазотування. Діазотування в концентрованих кислотах. Нітрозування в середовищі розведеної сульфатної кислоти. Особливості та вплив концентрації кислоти на перебіг реакції діазотування. Метод діазотування нітрозилсульфатною кислотю. Особливості перебігу діазотування в органічних розчинниках. Метод Кневенагеля. Отримання діазосполук іншими методами. Оптимальні умови проведення реакції діазотування. Причини виникнення ускладнень під час діазотування. Методи впливу на перебіг процесів.

II. Кисотно-основні та стереоізомерні перетворення діазосполук

1. Кислотність катйону діазонію у водному середовищі. Кисотно-основні перетворення діазосполук. Кислотність діазоній-катйону. Рівновагова система процесу утворення діазогідрату. Перехід діазогідрату в діазотат-аніон. Кінетика процесів. Властивості катйону діазонію як двохосновної кислоти.

Загальна методика визначення кислотно-основних і кінетичних параметрів перетворення діазосполук. Кінетичні параметри та термодинамічні константи, які характеризують перетворення похідних бензендіазонію. Кінетичні параметри і термодинамічні константи, які

характеризують перетворення 4-заміщених 4-фенілазобензендіазоніїв, похідних нафтален- та антрахіноїлдіазонію.

2. Схема перетворень діазосполук Ганча. Стереοізомерія діазоречовин. Z- та E-ізомери. Будова і властивості ізомерів. Солі діазонію. Діазогідроксиди, діазотати і діазоангідриди. Отримання і виділення E-діазотатів. Отримання ізомерних діазоціанідів. Отримання та технічне значення діазосульфонатів. Схема кислотно-основних і стереοізомерних перетворень діазосполук за Цолінгером.

3. Будова діазоній-катиону. Історія дослідження будови катиону діазонія. Формули Бломстранда, Бамберга та Ганча. Поняття спряженої кислоти. Будова діазоній-катиону. Будова і реакційна здатність аліфатичних діазосполук.

III. Хемічні властивості діазосполук

1. Розклад діазосполук. Поняття про процес розкладу діазосполук. Типи реакцій розкладу. Гетероциклічні, гомолітичні і каталітичні реакції. Методика кінетичних досліджень процесів. Вплив замісників на швидкість розкладу йона діазонія. Основні поняття про діазосмоли. Походження та умови отримання. Дослідження будови азосмол.

Вплив кислот на стійкість йонів діазонія. Стабілізація арилсульфокислотами. Стійкі діазосолі.

2. Реакції солей діазонію без виділення азоту. Діазоціаніди. Діазосульфонати і діазотати. Реакції C та N-азосполучення. Утворення нітрогеновмісних гетероциклів. Реакції стійких діазосполук.

3. Реакції солей діазонію з виділенням азоту. Заміщення діазогрупи на гідроксил, на флуор, на йод і тиоціанатгрупу, на хлор-, бром- і ціан- і нітрогрупу, на азидо- і тиольну групу, на

метал, на гідроген. Взаємодія діазосолей з карбоніл- і сульфонілпохідними, з алкенами і алкінами. Отримання біарилів з діазосполук. Реакція внутрішньомолекулярного арилювання. Фотохемія діазосполук. Перетворення зі зменшенням кільця. Діазотипія.

IV. Реакція азосполучення

1. Механізм реакції азосполучення. Кислотно-основна рівновага в реакції азосполучення. Оптимальна ділянка значення рН. Комбінації рівновагових форм. Кінетичні дослідження реакцій. Залежність між швидкістю процесу та йонною силою розчину. Поняття про азоскладову. Швидкість реакції азосполучення з амінами і фенолами за різної кислотності середовища. Азосполучення у неводних середовищах.

2. Практика проведення азосполучення. Загальні відомості про реакції азосполучення. Ароматичні і гетероароматичні діазоскладові. Ароматичні і гетероароматичні азоскладові. Азоскладові, які містять активовані метильну, метиленову і метинову групи.

Сполучення ароматичних сполук із замісником в орто- і пара-положенні. Реакції сполучення фенолів та ароматичних амінів.

Отримання аліфатичних і ароматичних азосполук. Спосіб Циглера. Конденсація нітрозосполук з амінами за Бамбергером. Реакція Міхаеліса, Зюккеля-Дітмера, метод Пицимуки.

3. Діазоаміносполуки. Реакції аліфатичних і аліциклічних амінів з катионом діазонія. Діазоаміносполуки. Бісдіазоаміносполуки. Отримання діазоаміносполук за реакцією Гріса. Утворення триазенів. Явище прототропії. Встановлення будови діазоаміносполук. Поведінка діазоаміносполук у розчинах. Перегрупування діазоаміносполук у присутності кислот. Комбінації діазо- і азоскладових. Використання діазоаміносполук.

Рекомендована література

1. **Казицина А.Л.** Структура диазониевых солей. – Ленинград: Химия, 1981. – 204 с.
2. **Коробицьна И.К.** Ароматические диазосоединения. – Ленинград: Химия, 1985. – 251с.
3. **Курц А.Л., Грандберг К.И., Сагинова Л.Г.** Нитро- и диазосоединения. – Москва: Химия, 1998. – 329 с.
4. **Саундерс К.** Ароматические диазосоединения и их техническое применение: Пер. с англ. - Ред. хим. л-ры ГОНТИ-НКТП, Москва: - 1938. – 260 с.
5. **Saunders K.H., Allen R.L.M.** Aromatic Diazo Compounds. – London: Edvard Arnold, 1985.
6. **Zollinger H.** Diazo Chemistry II. Aliphatic, Inorganic and Organometallic Compounds. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995. – 522 p.
7. **Zollinger H.** Diazo Chemistry I. Aromatic and Heteroaromatic Compounds. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994. – 453 p.

Використані джерела інформації

1. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований: Пер. с англ. – Ленинград: Химия, 1980. – 179 с.
2. Багал И.Л. Ароматические diaзосоединения. Кислотно-основные свойства. – Ленинград: Ленинградский технологический институт им. Ленсовета. Кафедра технологии органических красителей и фототропных соединений, 1983. – 51 с.
3. Багал И.Л., Лучкевич Е.Р., Ельцов А.В. Превращения солей нафталиндиазония. III. Превращения, кислотно-основные свойства и реакционная способность солей нитронафталиндиазония // Журнал общей химии. - 1996. - Т.66, Вып.1. - С. 122-136.
4. Багал И.Л. Основные закономерности химии ароматических diaзосоединений: Авторефер. дис. д-ра хим. наук: 02.00.03. – Ленинград: Ленинградский технологический институт им. Ленсовета, 1988.
5. Брюске Л.З. Кислотно-основные свойства ароматических diaзосоединений и некоторые проблемы их строения: Авторефер. дис. д-ра хим. наук: 05.17.05. – Ленинград: Ленинградский технологический институт им. Ленсовета. Кафедра технологии органических красителей и фототропных соединений, 1986. – 40 с.
6. Вацуро К.В., Мищенко Г.Л. Именные реакции в органической химии. – Москва: Химия, 1976. - 528 с.
7. Венкатараман К. Химия синтетических красителей. Пер. с англ. под ред. Вульфсона Н.С., Госхимиздат, 1957р. – 1530 с.
8. Винокурова Г.Н. Химия красителей. Москва: Химия, 1979. – 296 с.
9. Ворошцов Н.Н. Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. ГОНТИ-НКТП, Москва-Ленинград: - 1934. – 540 с.
10. Гаммет Л. Основы физической химии. – Москва: Мир, 1972. – 236 с.
11. Гордон П., Грегори П. Органическая химия красителей: Пер. с англ. – Москва: Химия, 1987. – 344 с.
12. Евстигнеева Р.П. Тонкий органический синтез. – Москва: Химия, 1991. – 80 с.
13. Казицина А.Л. Структура diaзониевых солей. – Ленинград: Химия, 1981. – 204 с.
14. Кетлинский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А. Кислотно-основные свойства diaзогидрата // Реакц. способн. орган. соед. – 1971. – Т.8. – № 2.
15. Кетлинский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А. Кислотные свойства катионов diaзония // Реакц. способн. орган. соед. – 1971. – Т. 8. – № 2. – С.305.
16. Кетлинский В.А., Багал И.Л., Порай-Кошиц Б.А. Раздельное определение констант равновесия первой и второй стадий реакции катионов diaзония с водной щелочью // Реакц. способн. орган. соед. – 1971. – Т.8. - №2 – С 463-474.
17. Кислотно-основные и стереоизомерные превращения нитробензена diaзониев в водной среде / Лучкевич Е. Р., Милейко В. Е., Багал И. Л., Ельцов А.В. // Журнал общей химии. – 1985. – Т.56. – Вып.7. – С. 560.
18. Коган И.М. Химия красителей. – Москва: Госхимиздат, 1956. – 369 с.
19. Коробицына И.К. Ароматические diaзосоединения. – Ленинград: Химия, 1985. – 251с.
20. Курц А.Л., Грандберг К.И., Сагинова Л.Г. Нитро- и diaзосоединения. – Москва: Химия, 1998. – 329 с.
21. Лаптев Н.Г. и Богословский Б.М. Химия красителей. Москва: Химия, 1970. – 423 с.
22. Лучкевич Е.Р., Багал И.Л., Ельцов А.В. Механизм азосочетания. V. Кинетика азосочетания с гидроксисульфатонафталинами // Журнал общей химии. - 1991. - Т.61, Вып.7. - С. 1689-1697.
23. Лучкевич Е.Р., Багал И.Л., Ельцов А.В. УФ-, ИК- спектры и реакционная способность нитрозамещенных нафталиндиазониев. – Технол. ин-т им. Ленсовета, Ленинград, 1986 г. – С. 7. – Деп. в отделении НИИТЭХИМа, г. Черкассы. 20.05.1986 г, №758-ХП-86.
24. Михеев В.В. Химия красителей и крашения. – Казань.: КГТУ, 1998. 108 с.
25. Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. Том 2, Органическая химия, полутом 2. – Москва, 1979. – 511-896 с.
26. Порай-Кошиц Б.А. Азокрасители. – Ленинград: Химия, 1972. – 160 с.
27. Саундерс К. Ароматические diaзосоединения и их техническое применение: Пер. с англ. - Ред. хим. л-ры ГОНТИ-НКТП, Москва: - 1938. – 260 с.
28. Спосіб одержання азобарвників. Патент на корисну модель № 27118. Зареєстровано в Державному реєстрі патентів України на корисні моделі 25.10.2007 р.
29. Спосіб виділення аніонних барвників: А.с. 19197 СССР, МКИ С 09В 67/10/ Є.Р.Лучкевич, Т.Т.Озарків, И.Ф.Безділь, Г.Ф.Сльозко, В.Л.Беляев, О.С.Деев, Б.В.Галюк (Украина). – №96240192; Заявлено 23.01.90; Опубл. 25.12. 97; Бюл. №6.
30. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – Москва: Химия, 1984. – 589 с.

31. Уайли Дж. Аналитическая химия синтетических красителей: Пер. с англ.– Ленинград: Химия, 1979.–150 с.
32. Фирц-Давид П.Э., Бланже Л. Основные процессы синтеза красителей. -Издательство, 1957. –360 с.
33. Поллингер Г. Химия азокрасителей: Пер. с нем. – Ленинград: Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1960. –363 с.
34. Чекалин М.А. и другие. Технология органических красителей и промежуточных продуктов. Ленинград: Химия, 1980. – 471 с.
35. A Guide to IUPAC. Nomenclature of Organic Compounds. – 1995. – 190 p.
36. Carey F.A., Sandberg R.J. Advanced Organic Chemistry/ Part A: Structure and mechanisms. – New York: 2000. – 823 p.
37. Carey F.A., Sandberg R.J. Advanced Organic Chemistry/ Part B: Reactions and Synthesis. – New York: 2000. – 965 p.
38. Saunders K.H., Allen R.L.M. Aromatic Diazo Compounds. – London: Edward Arnold, 1985.
39. Zollinger H. Diazo Chemistry II. Aliphatic, Inorganic and Organometallic Compounds. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1995. – 522 p.
40. Zollinger H. Diazo Chemistry I. Aromatic and Heteroaromatic Compounds. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: VCH, 1994. – 453 p.

Укладач

Лучкевич Є.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

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