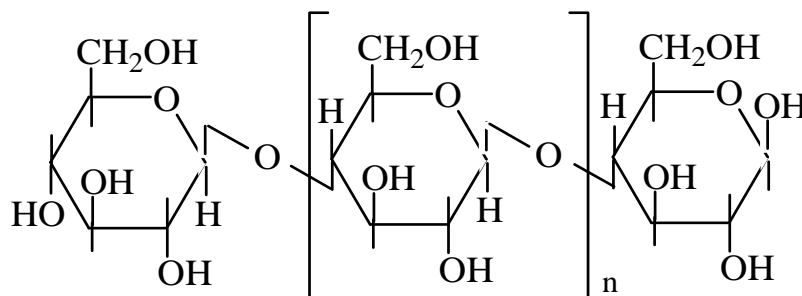


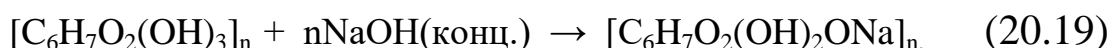
Целюлоза (клітковина) – широко поширений у природі полісахарид. Макромолекула целюлози побудована із залишків β-глюкози за рахунок β-1,4'-глюкозидного зв'язку:



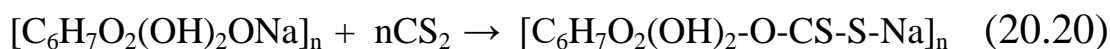
Особливості будови макромолекул целюлози полягають у тому, що всі OH-групи розташовані тільки із зовнішнього боку ланцюга. Завдяки цьому між макромолекулами целюлози виникають водневі зв'язки, що надає речовині жорсткості, робить її нерозчинною у воді. Целюлозу зручно схематично зображати: $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$.

Целюлозу широко використовують для виготовлення штучного волокна, порошу, лаків, пластмас тощо. Подібно до крохмалю целюлоза здатна піддаватися гідролізу до глюкози, яку потім переробляють в етиловий спирт (гідролізний). Хімічні властивості целюлози визначаються наявністю трьох гідроксильних груп.

1. Дія лугів і сірковуглецю (марсеризація целюлози). При цьому проходить розчинення целюлози в розчині NaOH з утворенням лужної целюлози:



а під час дії сірковуглецю на лужну целюлозу отримують ксантогенат целюлози.



Продавлюючи отриману масу, перемішану з гліцеролом, через дрібні отвори в розчин сульфатної кислоти, отримують тонкі нитки регенованої целюлози – *віскозне волокно*.

2. Нітрування целюлози:



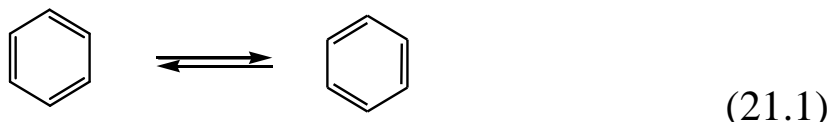
У результаті обробки отримують тринітроцелюлозу, з якої виготовляють *целулоїд*, *целофан* та інші важливі матеріали.

РОЗДІЛ 21. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

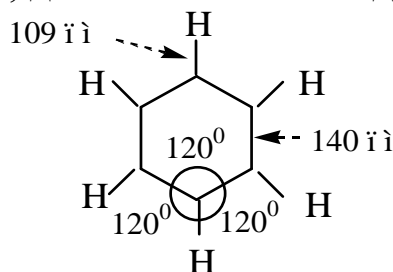
21.1 Арени

Ароматичними вуглеводнями або **аренами** називаються сполуки карбоциклічного ряду, молекули яких містять стійку циклічну групу – *бензенове кільце* (циклогексатрієновий цикл), яке володіє особливими фізичними й хімічними властивостями.

Формулу бензену (C_6H_6) запропонував Кекуле (1865 р.). Проте, незважаючи на наявність трьох зв'язків $-C=C-$, для бензену не характерні реакції приєднання, а в основному – реакції заміщення. Крім того, він виявився термічно стійким. На основі цього Кекуле запропонував формулу, згідно з якою в молекулі бензену немає фіксованих подвійних зв'язків, і висунув ідею *осциляції (переходу) зв'язків*:

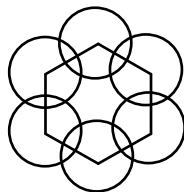


Сучасними фізичними методами встановлено, що молекула бензену має будову плоского шестикутника. Усі зв'язки між атомами карбону однакові, довжина яких складає 140 пм (1,4 Å):



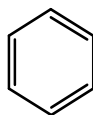
Під час гідрування бензену виділяється 208 кДж/моль, що значно менше ніж слід було б очікувати на основі розрахунку суми тепла, що виділяється при гідруванні циклогексатрієну (120 кДж/моль). Різниця теплот складає $3 \cdot 120 - 208 = 152$ кДж/моль. Таку різницю між розрахованою й експериментальною величиною називають *енергією спряження* або *енергією резонансу*, яка свідчить про значну стабілізацію молекули бензену. Пояснення підвищеної стійкості молекули бензену в порівнянні з гіпотетичною молекулою циклогексатрієну з ізольованими подвійними зв'язками варто шукати в особливостях будови бензену. Атом карбону в бензені перебуває в sp^2 -гібридному стані, а 6 p -електронів, що залишились (їх ще називають π -електронами), розташовані перпендикулярно до площини

кільця, їх осі паралельні одна до одної й утворюють єдину електронну хмару (π -хмара):



вид зверху

Тому можна стверджувати, що в молекулі бензену немає автономних π - і σ -зв'язків, а відбувається їх делокалізація або вирівнювання. Утворення такої електронної хмари з рівномірним розподілом електронної густини між усіма шістьма атомами карбону викликає особливі властивості бензену (“ароматичний” характер). Існують такі способи написання формули бензену:



формули Кекуле

Суть поняття “ароматичний” характер або “ароматичність” включає:

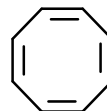
- 1) делокалізацію π -електронів у плоскій, замкнутій системі;
- 2) схильність до реакцій заміщення, а не приєднання;
- 3) високу стійкість ароматичних сполук;
- 4) підпорядкування правилу Хюккеля.

Е. Хюккель на основі квантово-механічних розрахунків сформулював правило, за яким замкнуті циклічні сполуки з кратними зв'язками можуть володіти ароматичним характером за умови, що вони містять $4n+2$ π -електронів, де $n=0,1,2,3\dots$ – натуральний ряд цілих чисел.

Наприклад, у циклобутадієні число π -електронів становить 4, а в циклооктатетраєні – 8:



циклобутадієн

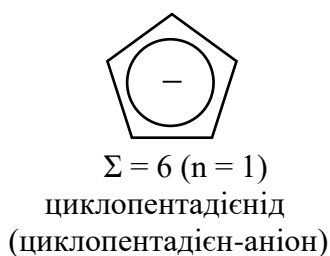
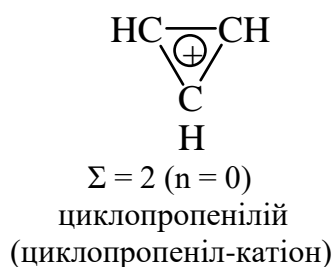


циклооктатетраєн

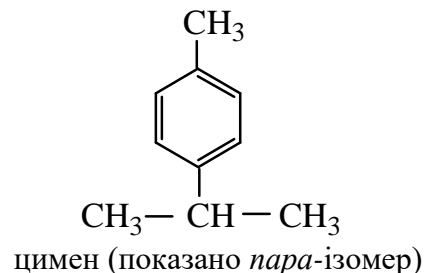
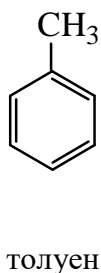
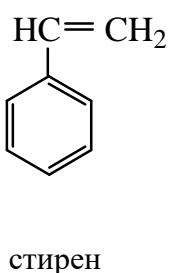
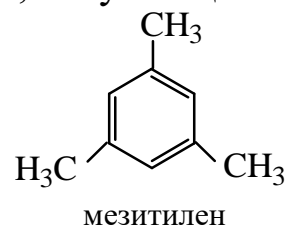
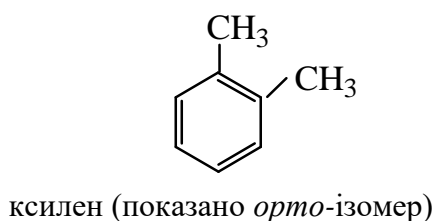
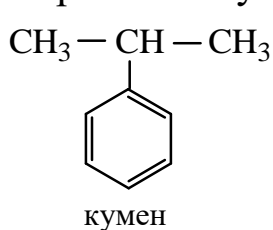
Тому вони не володіють ароматичними властивостями, це так звані *антиароматичні сполуки*.

У бензені число π -електронів, як уже вказувалося, становить 6 ($n=1$). Правилу Хюккеля підпорядковуються і сполуки, що не є по-

хідними бензену, так звані *бензоїдні ароматичні сполуки*, наприклад:

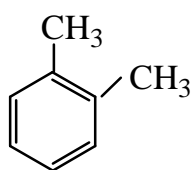


Ізомерія і номенклатура. Для ароматичних сполук до цього часу зберегли й використовують у великій кількості тривіальні назви. За правилами IUPAC збережено тривіальні назви: для незаміщеної сполуки – “бензен”, для моноциклічних, заміщених ароматичних гідрокарбонів – кумен, ксилен, мезитилен, стирен, толуен і цимен.

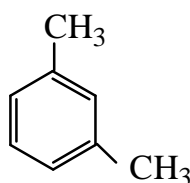


Інші моноциклічні заміщені гідрокарбони називають як похідні бензену або однієї з перелічених сполук. Вживаються, але не рекомендовані, назви ароматичних сполук, узяті з російської мови із суфіксом “ол”: бензол, кумол, ксилол, стирол, толуол і цимол.

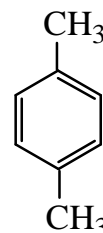
Положення замісників указують цифрами, за винятком тих випадків, коли при наявності всього двох замісників замість 1,2-, 1,3- або 1,4- можуть бути поставлені позначення *о-* (*орто*), *м-* (*мета*) і *п-* (*пара*) відповідно. Для двозаміщеного бензену-ксилену існують три ізомери:



о-ксилен (*орто*-ізомер)

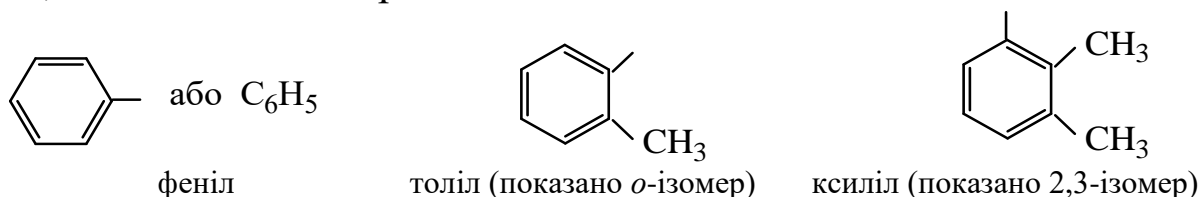


м-ксилен (*мета*-ізомер)



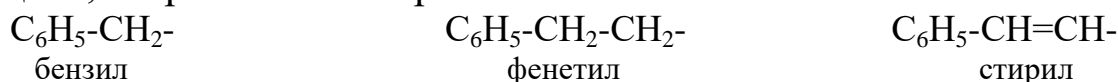
п-ксилен (*пара*-ізомер)

Радикали ароматичних гідрокарбонів, що найчастіше вживаються, перелічені нижче. Атом карбону, який несе вільну валентність, позначають номером 1:



Оскільки зберігається назва “фенілен” (*o*-, *m*- або *p*-) для радикалу C_6H_4 -, двовалентні похідні бензену називають як заміщені феніленові радикали.

Для радикалів, які мають єдину вільну валентність у бічному ланцюзі, зберігають такі тривіальні назви:



21.1.1 Методи одержання аренів

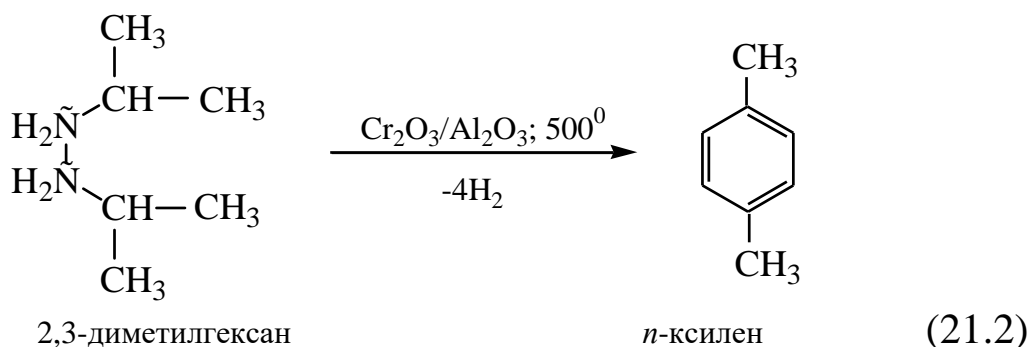
1. Отримання з природних джерел:

а) суха перегонка (без доступу повітря) кам'яного вугілля. Вугілля за температури 900–1200°C розщеплюється на коксовий газ, кам'яновугільну смолу й кокс. У 1 м³ коксового газу, що складається переважно з CH_4 , $CH_2=CH_2$, H_2 , CO , C_3H_6 , міститься приблизно тільки 30 г бензену і 10 г толуену. У смолі, крім бензену й толуену, містяться ксилени, феноли, поліциклічні ацени та гетероциклічні сполуки (усього більше 100 компонентів), які за потреби виділяють;

б) переробка нафти. Ацени можуть бути виділені шляхом перегонки деяких сортів нафти (ароматичної), а також шляхом її піролізу (нагрів до 700–800°C) і каталітичного крекінгу (ароматизації) нафти. Крім того, можлива дегідрогенізація аліциклічних сполук (циклогексану), які виділяються з нафти.

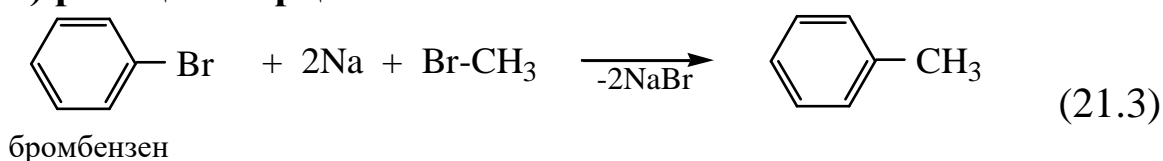
2. Дегідроциклізація алканів (Казанський, Плате, Зелінський).

У випадку нафтового джерела таких алканів процес називається *ароматизацією нафти*:

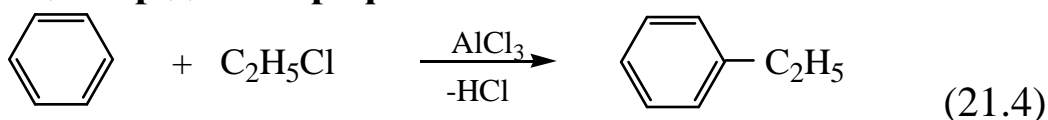


3. Алкілування бензену і його гомологів:

а) реакція Вюрца–Фіттіга:

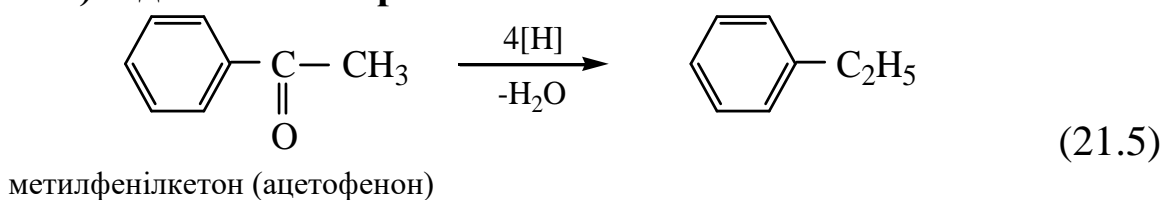


б) реакція Фріделя–Крафтса:

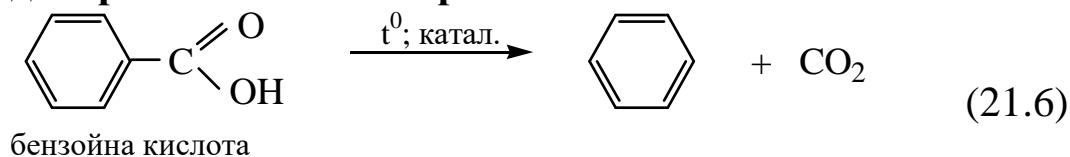


4. Синтез з оксигеновмісних аренів:

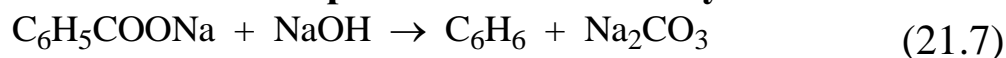
а) відновлення ароматичних кетонів:



б) декарбоксилювання аренових кислот:



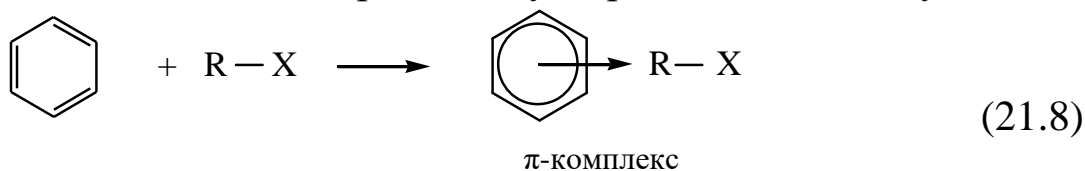
в) сплавлення солей аренових кислот із лугами:



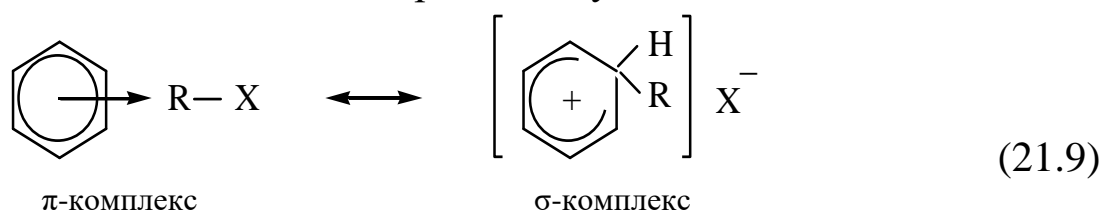
21.1.2 Хімічні властивості аренів

Для аренів найбільш характерні реакції заміщення.

I. Реакції електрофільного заміщення S_E . Реакції S_E мають іонний характер і протікають у дві стадії. Вони мають багато спільного з реакціями електрофільного приєднання до алкенів (частина 1, розділ 5). На першій стадії швидко проходить утворення π -комплексу:



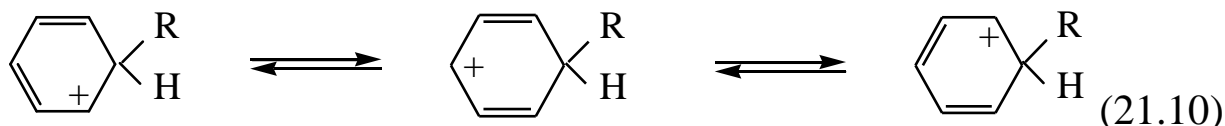
На другій стадії π -комплекс переходить у σ -комплекс.



При цьому 2 p -електрони ароматичного секстету виходять зі спряження й утворюють новий σ -зв'язок (C-R), а решта 4 p -електрони перерозподіляються між п'ятьма атомами карбону. σ -Комплекс являє собою спряжений карбокатион без ароматичних властивостей, де 5 атомів карбону знаходяться в sp^2 -гібридному стані, а один – у sp^3 -гібридному стані. Обидва замісники R і H лежать у площині, яка перпендикулярна площині бензенового кільця.

Утворення σ -комплексу не потребує значної затрати енергії, і це не перехідний стан молекули, а реальний проміжний комплекс. Тим не менше σ -комплекс малостабільний у порівнянні з вихідною ароматичною структурою і легко перетворюється в бензенове кільце шляхом відщеплення, як правило, протону (H^+).

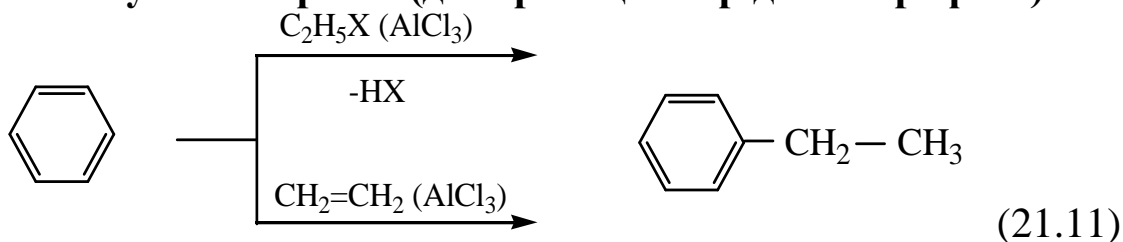
Розподіл електронної густини спряженого карбокатиона (циклогексادیєніл-катиона) у σ -комплексі можна зобразити трьома резонансними (граничними) структурами:



Унаслідок незначної енергії активації утворення π -комплексу він незначно впливає на напрям реакції заміщення. Тому π -комплекс часто не враховується, а розглядаються тільки умови утворення σ -комплексу.

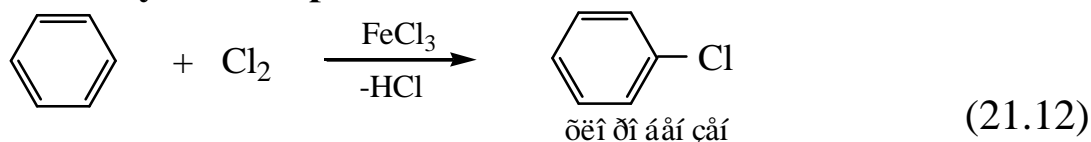
До найважливіших реакцій електрофільного заміщення належать реакції алкілювання, галогенування, нітрування, сульфування й ацилювання.

1. Алкілювання аренів (див. реакцію Фріделя–Крафтса):

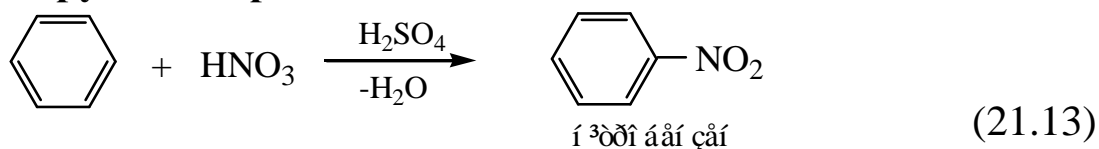


Бензен алкілується важче, ніж його гомолог – толуен.

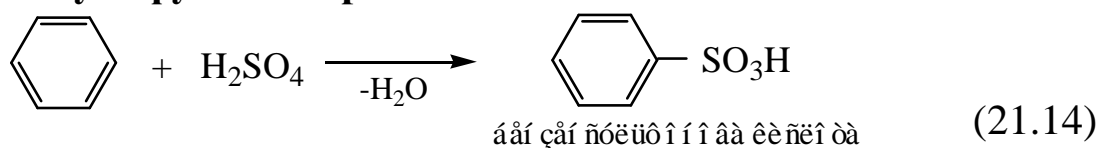
2. Галогенування аренів:



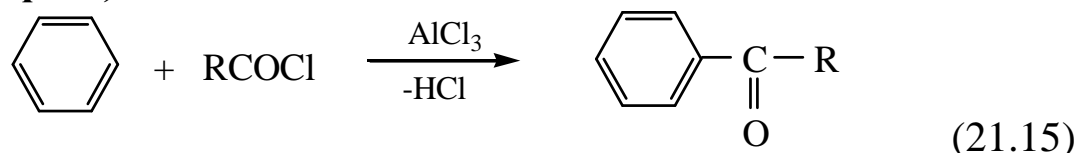
3. Нітрування аренів:



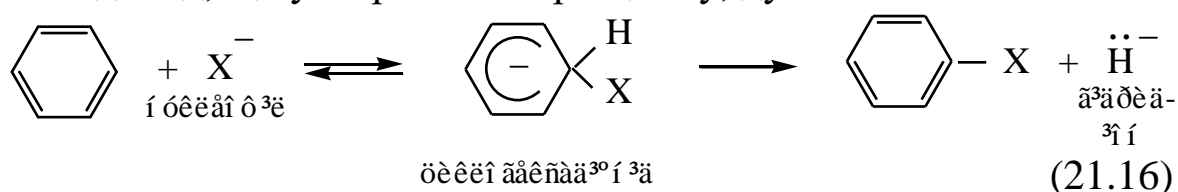
4. Сульфування аренів:



5. Ацилювання аренів (у присутності каталізаторів Фріделя–Крафтса):

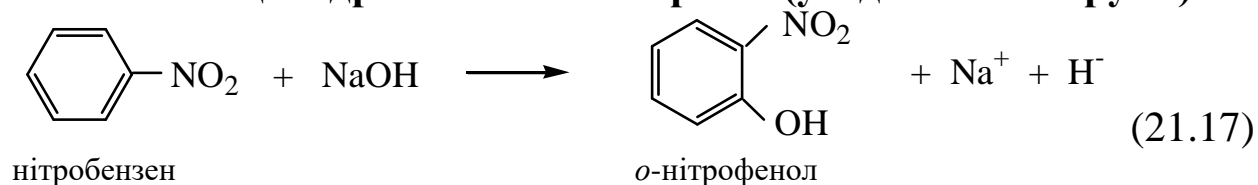


II. Реакції нуклеофільного заміщення S_N . Незаміщений бензен із нуклеофільними реагентами не взаємодіє, тому що циклогексادیєнід, що утворюється при цьому, дуже нестабільний:



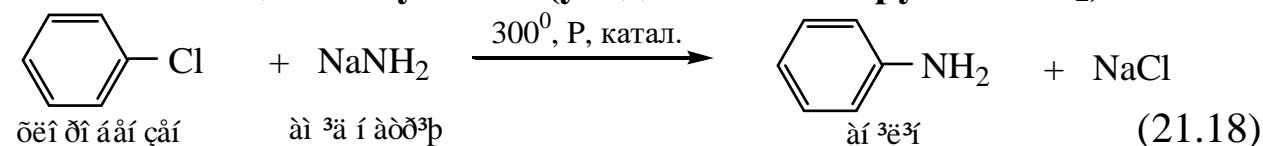
Арени здатні реагувати із сильними нуклеофілами в разі наявності в бензеновому ядрі електроноакцепторних груп, наприклад, NO_2 -групи.

1. Реакції гідроксилювання аренів (уведення OH -групи):

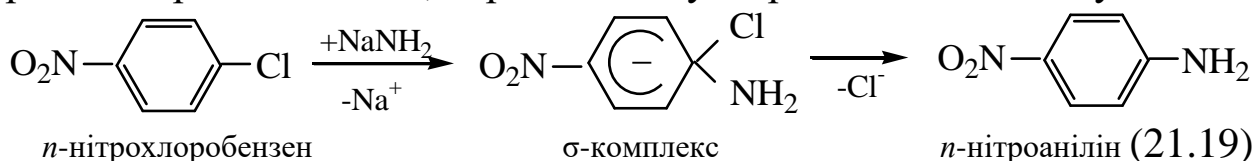


Ще легше реакція протікає, коли в ароматичному кільці знаходяться два або три електроноакцепторні замісники.

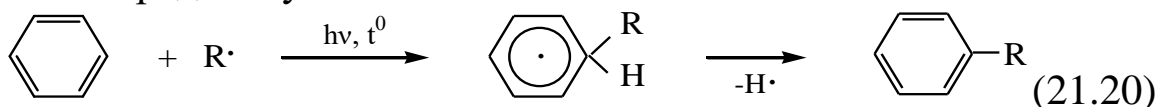
2. Реакція амінування (уведення аміногрупи – NH_2):



Указана реакція протікає важко, у жорстких умовах. За введення в *o*-або *n*-положення до галогену електроноакцепторних груп реакція протікає легше, через стадію утворення σ -комплексу:



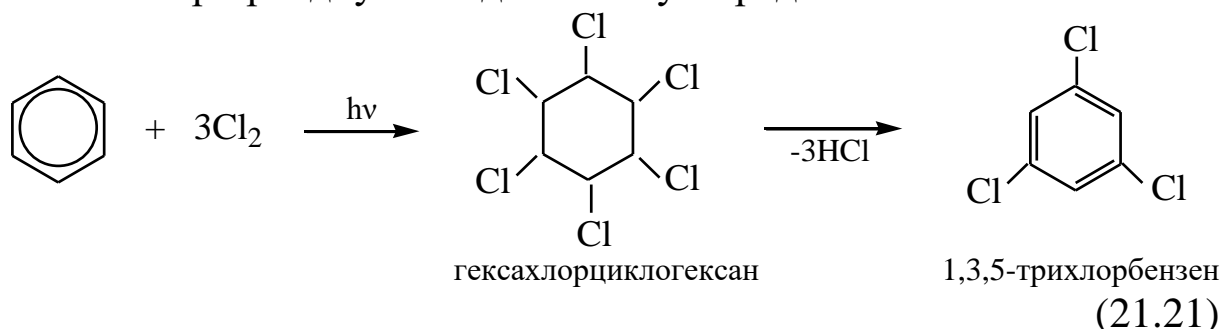
III. Реакції радикального заміщення S_R . Бензен є відносно інертним до реакції S_R , що пояснюється малою стабільністю проміжного радикалу:



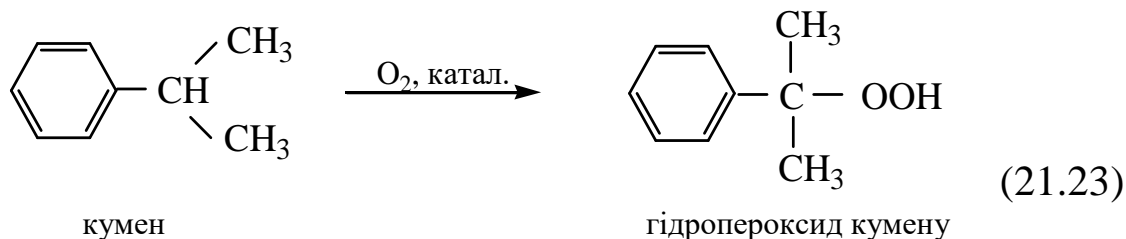
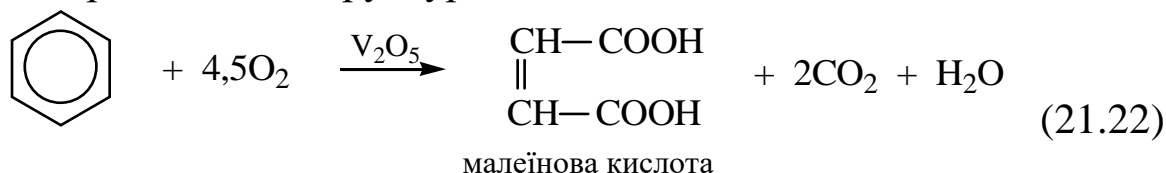
IV. Реакції приєднання.

1. Приєднання водню (гідрування) (частина 2, розділ 3).

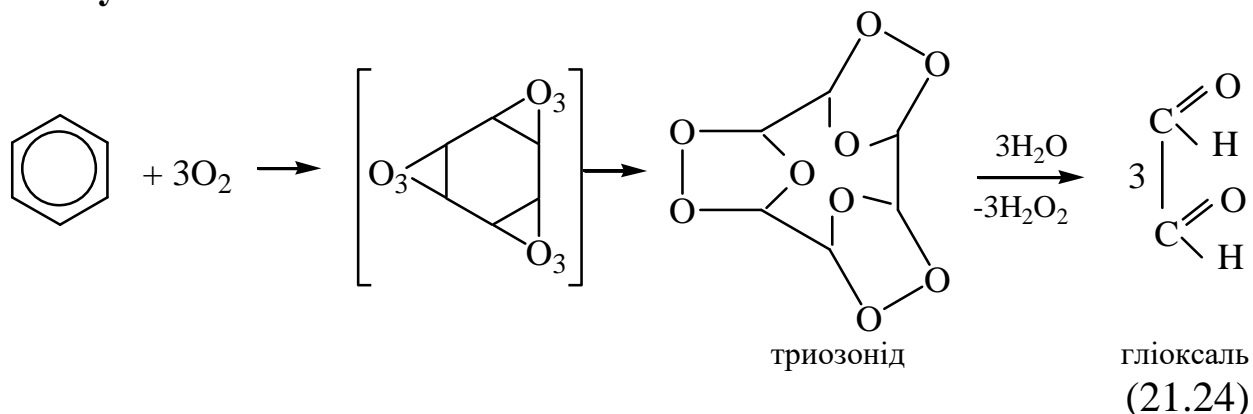
2. Приєднання галогенів. На світлі або під дією УФ-опромінення хлор приєднується до бензену за радикальним механізмом:



V. Реакції окиснення. У силу ароматичного характеру бензенового ядра останній не окиснюється навіть HNO_3 . Тільки в присутності каталізаторів типу V_2O_5 протікає реакція, яка має промислове значення. Гомологи бензену окиснюються легше, зі збереженням ароматичної структури:



Озонування:



21.1.3 Теорія заміщення в ароматичному ядрі

Якщо в бензеновому ядрі перебуває який-небудь замісник, то входження тої чи іншої групи проходить селективно, залежно від природи замісника.

Реакційна здатність атома карбону в бензеновому кільці визначається:

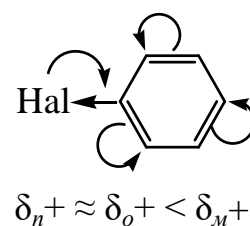
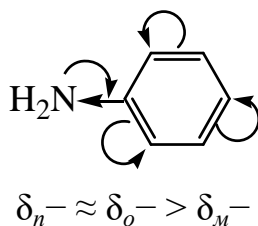
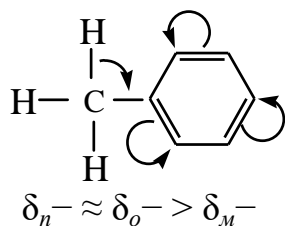
- 1) положенням і природою вже наявного замісника;
- 2) природою діючого реагенту (електрофіл чи нуклеофіл);
- 3) умовами проведення реакції.

Присутність замісників порушує рівномірний розподіл електронної густини й по кільцю з'являється полярність – *альтернуючий ефект* ($\pm\sigma$).

Усі відомі замісники поділяють на дві групи.

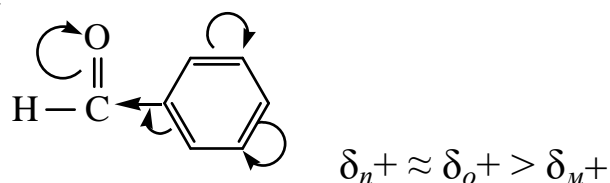
I. Замісники I роду (*o*-, *p*-орієнтанти в реакціях електрофільного заміщення):

- замісники, які мають $+I$ ефект і не мають M -ефекту. До цієї групи належать алкільні групи, які направляють електрофільний замісник переважно в *орто*- і *пара*-положення й дещо полегшують його входження;
- замісники, які мають незначний $-I$ ефект і великий $+M$ ефект. Сюди належать групи $-OH$ і $-OAlk$, $-NH_2$, $-NHAlk$ і $-N(Alk)_2$. Ці замісники значно прискорюють реакції електрофільного заміщення і направляють новий замісник в *орто*- і *пара*-положення;
- замісники, які мають великий $-I$ ефект і невеликий $+M$ ефект. Сюди належать галогени. Унаслідок великого $-I$ ефекту, галогени затруднюють протікання реакції S_E , але направляють заміщення в *орто*- і *пара*-положення:



II. Замісники II роду (м-орієнтанти в реакціях електрофільного заміщення):

- замісники, які мають $-I$ і $-M$ ефекти. Сюди належать групи $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COAlk}$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOR}$, $-\text{CON(Alk)}_2$. Ці замісники сильно затруднюють протікання реакції S_E і направляють замісник переважно в *мета*-положення:



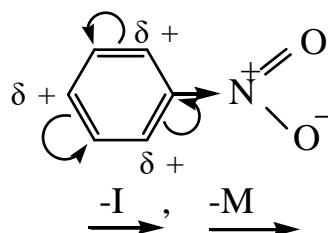
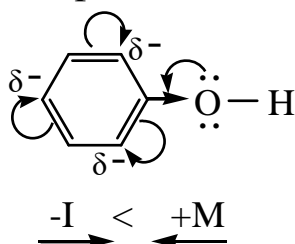
- замісники, які мають $-I$ ефект і M ефект, що дорівнює нулю. Сюди належать групи $-\text{N(CH}_3)_2$, $-\text{CCl}_3$. Ці замісники сильно утруднюють протікання реакцій S_E і направляють замісник у *мета*-положення.

Крім указаних двох груп замісників, є замісники змішаного характеру, що мають одночасно як $+I$, так і $-I$ ефект, але M -ефект, який дорівнює нулю. Сюди належать групи $-\text{CH}_2\text{NO}_2$, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHCl}_2$, $-\text{CH}_2\text{OH}$. Ці замісники дещо сповільнюють реакцію S_E і дають у різних співвідношеннях суміші трьох ізомерів.

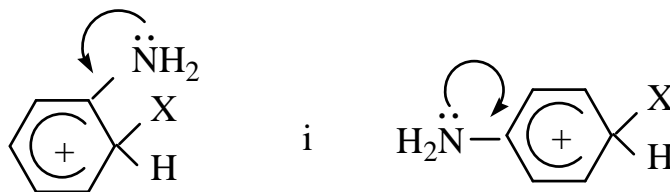
За силою орієнтувального заміщення замісники розташовуються в *ряди Голлемана*:

$-\text{O}^- > -\text{NH}_2 > -\text{OH} > -\text{OR} > -\text{NH-COR} > -\text{I} > -\text{Br} > -\text{Cl} > -\text{F} > -\text{CH}_3$ – для I роду
 $-\text{COOC}_2\text{H}_5 < -\text{CN} < -\text{COCH}_3 < -\text{CHO} < -\text{NO}_2 < \text{N}_2^+$ – для II роду

Замісники, які знаходяться в бензеновому кільці, можуть взаємодіяти з існуючими двома шляхами: 1 – за рахунок індукційного ефекту ($\pm I$) і 2 – за рахунок мезомерного ефекту ($\pm M$). Напрямок цих електронних ефектів може збігатися або не збігатися:



У випадку збігу напрямів зміщення електронної густини вирішальне значення має мезомерний ефект. Вирішальним фактором, який визначає напрям реакції електрофільного заміщення, є вплив замісника на стійкість утвореного проміжного σ -комплексу. Так, замісники I роду, які володіють, як правило, $+I$ і $+M$ -ефектом, підвищують стійкість σ -комплексу в *o*- і *n*-положеннях, завдяки частковій компенсації позитивного заряду за рахунок $+I$ і $+M$ -ефекту замісника. При цьому в *m*-положенні X-замісник у спряженні участі не бере:

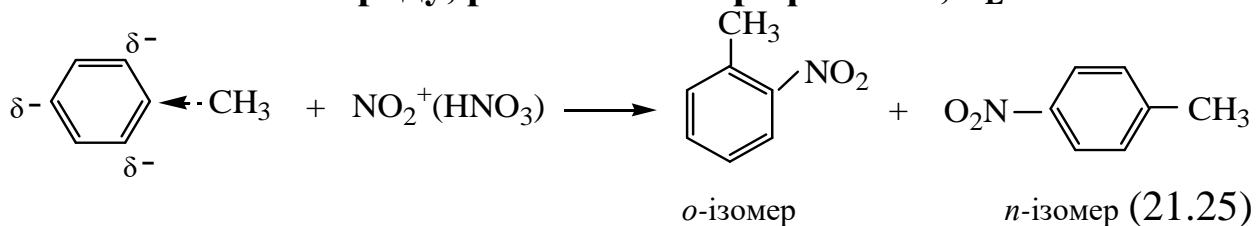


Більш стійкі під час введення замісників II роду ($-I$, $-M$ -ефект) σ -комплекси в реакціях S_E утворюються, якщо замісники знаходяться в *m*-положенні.

У випадку реакцій нуклеофільного заміщення визначальними будуть фактори, які стабілізують негативно заряджений проміжний комплекс. Електроноакцепторні замісники, які знаходяться в *орто*- і *пара*-положенні відносно місця заміщення, значною мірою полегшують нуклеофільне заміщення. Послідовність зміни реакційної здатності галогенів в арилгалогенідах у реакціях S_N , зазвичай, така: $F \gg Cl > Br > I$.

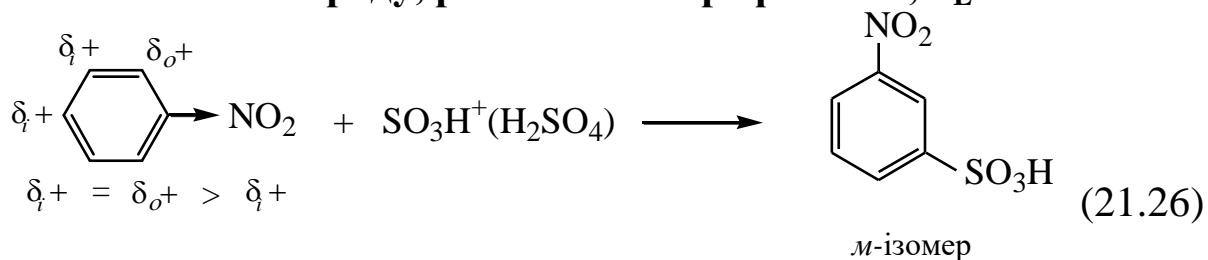
Таким чином, реакція заміщення для гомологів бензену може протікати теоретично чотирма шляхами:

1. Замісник I роду, реагент електрофільний, S_E :

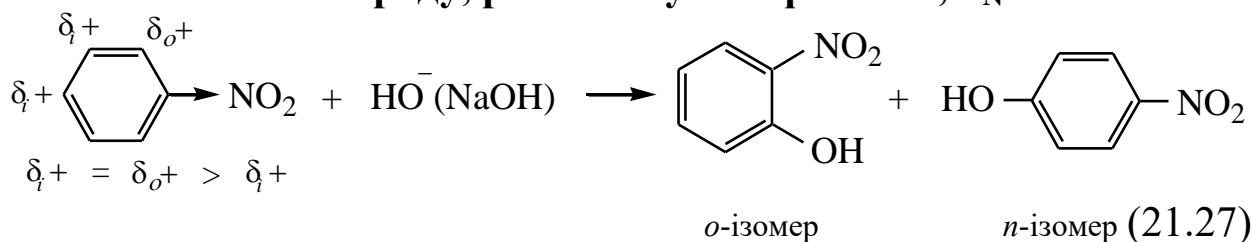


(Тут і далі знак $+$ або $-$ вказує на відносну величину заряду на атомі карбону.)

2. Замісник II роду, реагент електрофільний, S_E :



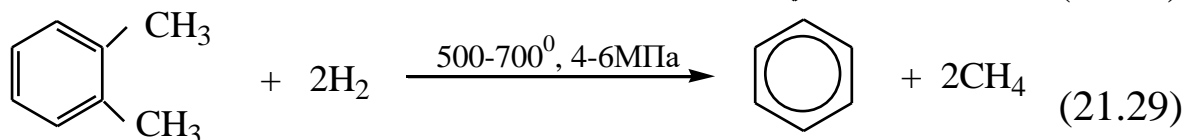
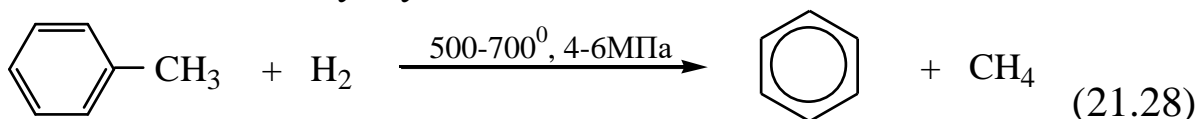
3. Замісник II роду, реагент нуклеофільний, S_N:



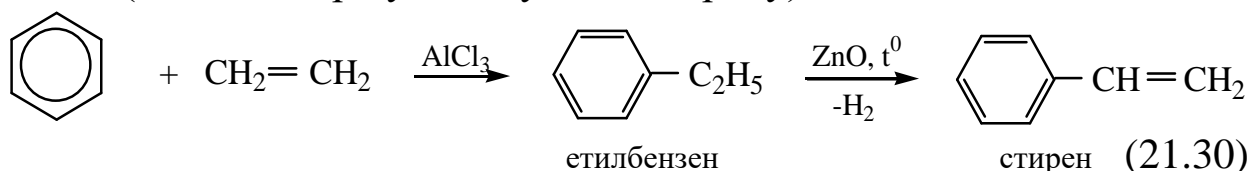
4. Замісник I роду, реагент нуклеофільний, S_N. Зазначені реакції проходять дуже важко і їх приклади з достовірно відомим механізмом невідомі.

Окремі представники аренів

Бензен. Донедавна основним джерелом отримання бензену була кам'яновугільна смола, одержана сухою перегонкою кам'яного вугілля. Бензен отримують дегідроциклізацією гексану й деметилуванням толуену й ксиленів:



Бензен використовують як розчинник, а також як вихідну сировину в хімічній промисловості. З бензену отримують стирен, необхідний для виготовлення пластмас і синтетичних каучуків типу СКБС (співполімер бутадієну-1,3 і стирену):



Толуен отримують із кам'яновугільної смоли або реакцією дегідроциклізації гептану. Це розчинник і сировина для промислового органічного синтезу.

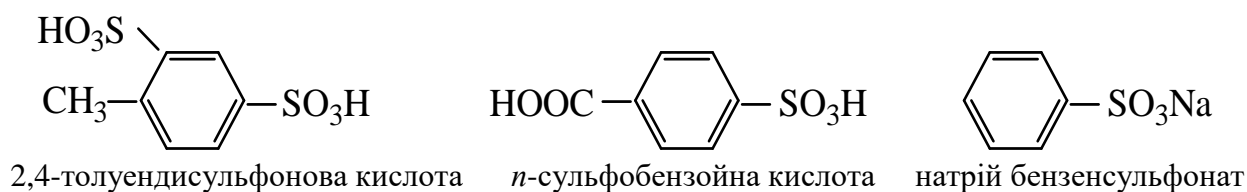
Ксилени одержують також із продуктів переробки кам'яного вугілля і дегідроциклізації октанів. Утворену суміш ізомерних ксиленів розділяють на чисті ксилени різними методами. Використовують як розчинники компоненти високооктанових бензинів, сировину для промислової хімії.

Стирен отримують з бензену й використовують для синтезу полімерів і співполімерів на основі полістиролу та інших високомолекулярних сполук, що мають широке використання в промисловості та побуті.

РОЗДІЛ 22. АРОМАТИЧНІ СУЛЬФОНОВІ КИСЛОТИ ТА ЇХ ПОХІДНІ

22.1 Номенклатура, методи одержання і хімічні властивості ароматичних сульфокислот

Назви ароматичних сульфонових кислот, у яких атом сульфуру безпосередньо зв'язаний з органічним залишком, за номенклатурою заміщення утворюють шляхом додавання префікса “сульфо-” або суфікса “-сульфонова” до назви ароматичної сполуки. Утворюючи назви солей, закінчення “-ова кислота” змінюють на “-ат”.



Зберігаються тривіальні назви:

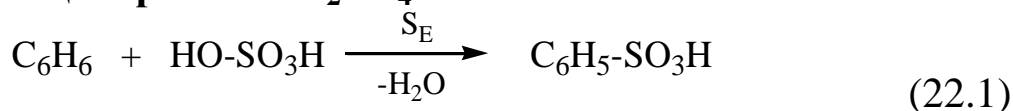


Як виняток гідрокси- і амінопохідні бензену і нафталену, які містять SO₃H-групу, можуть отримувати назви фенол-, нафтол- і нафтіламінусульфонової кислот.

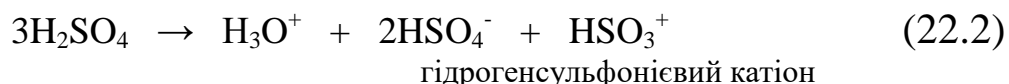


Методи одержання

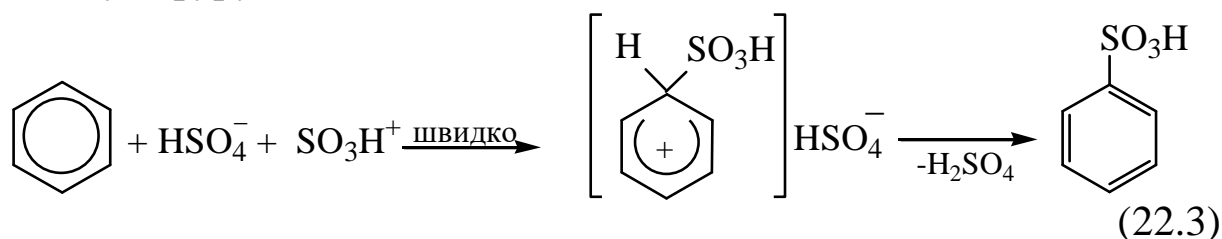
1. Дія концентрованої H₂SO₄ на бензен:



Вважають, що нуклеофільний реагент утворюється за реакцією:

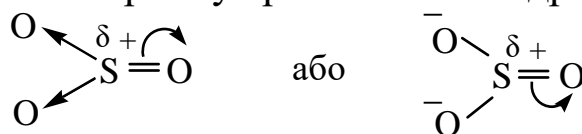


Позитивний заряд розташований у гідрогенсульфонієвому іоні на атомі сульфуру:

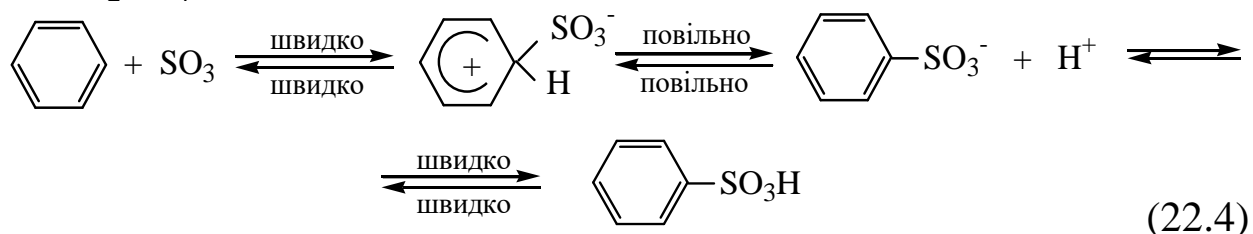


Бензен сульфується концентрованою H_2SO_4 важко, легше – толуен, ксилени та інші алкілзаміщені гомологи бензену.

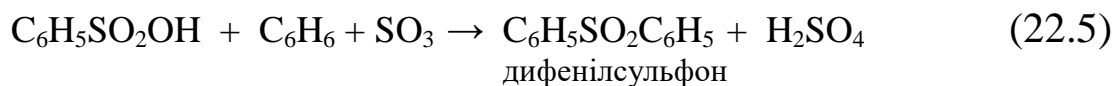
2. Дія олеуму на бензен. Атом сульфуру в молекулі SO_3 (розчин SO_3 в сульфатній кислоті – олеум) характеризується значним дефіцитом електронів і, як наслідок, саме цей атом повинен зв'язуватися з атомом карбону ароматичного ядра.



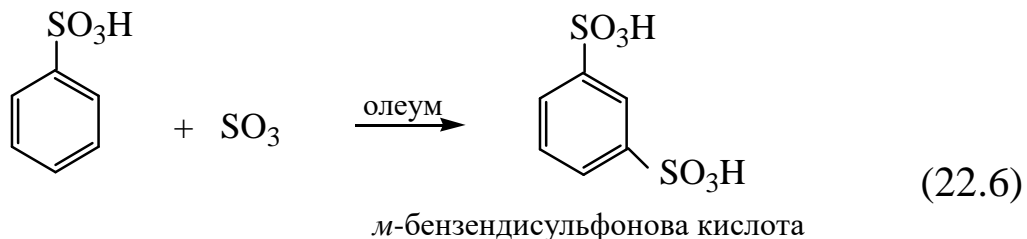
Причому SO_3 як сульфуючий агент більш реакційно здатний, ніж H_2SO_4 :



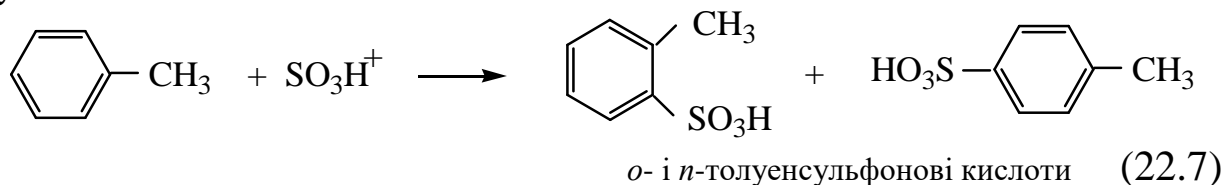
Як побічні продукти реакції сульфування утворюють *сульфони*:



3. Сульфування бензенсульфенової кислоти та інших гомологів бензену. У реакціях S_E сульфогрупа орієнтує новий замісник у *м*-положення:



У випадку сульфування алкілбензенів сульфогрупа спрямовується в *o*- і *p*-положення:



Фізичні та хімічні властивості. Аренсульфонові кислоти являють собою, в основному, кристалічні речовини, розчинні у воді. Це сильні кислоти й у водному середовищі вони повністю іонізовані. Сульфогрупа є досить реакційноздатною і для аренсульфових кислот характерні такі типи перетворень:

- реакції сульфогрупи;
- реакції заміщення сульфогрупи на інші;
- реакції заміщення гідрогену в бензеновому кільці.

Хімічні властивості ароматичних сульфових кислот.

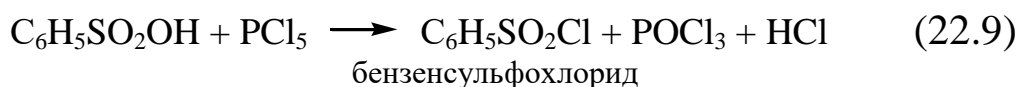
1. Реакції сульфогрупи.

1.1. Утворення солей. Аренсульфонові кислоти утворюють стійкі солі.

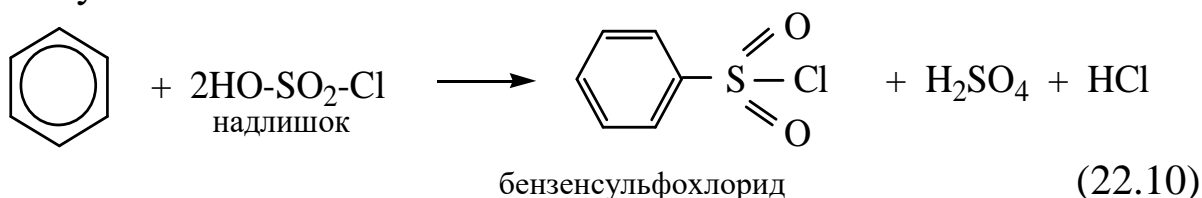


Для виділення цих солей із розчинів використовують хлорид натрію (“висолення” сульфових кислот).

1.2. Утворення хлорангідридів (сульфохлоридів):

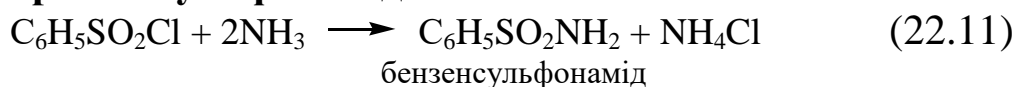


На практиці найчастіше використовують хлорсульфову кислоту:



Сульфохлориди є вихідною сировиною для отримання інших напівпродуктів.

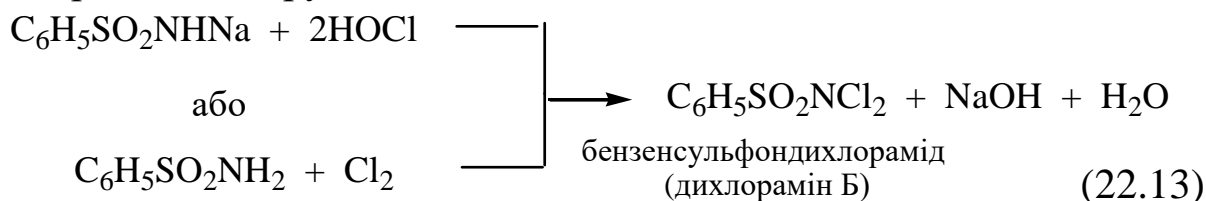
1.3. Утворення сульфонамідів:



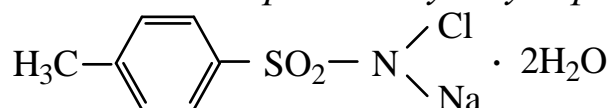
Сульфонаміди проявляють слабкі кислотні властивості й розчиняються в лугах:



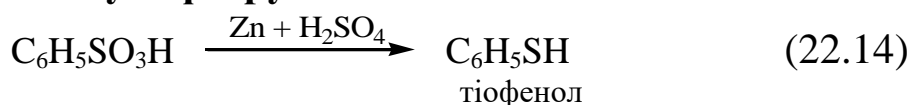
Сульфонамід-аніон виявляє нуклеофільні властивості. Його, наприклад, хлорують:



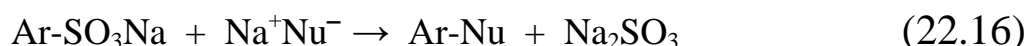
Даний галогенамін є сильним окисником, його використовують для дезінфекції. Для цієї мети широко використовується *хлорамін-Т* (натрієва сіль *N*-хлоро-*n*-толуенсульфонамід):



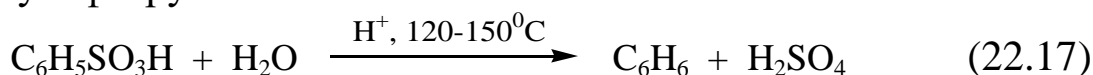
1.4. Відновлення сульфогрупи:



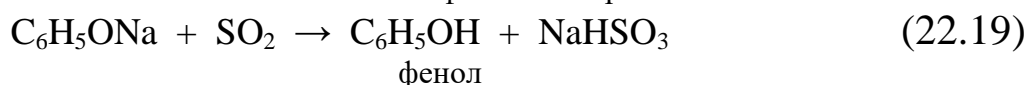
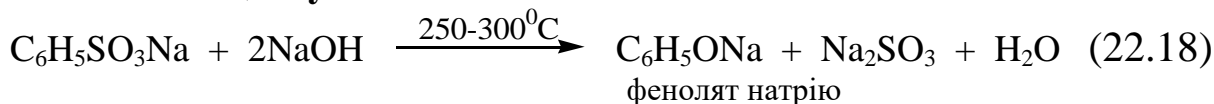
2. Реакції заміщення сульфогрупи. Сульфогрупа зв'язана з карбоном бензенового кільця не дуже міцно й може бути відщеплена за допомогою електрофільних і нуклеофільних реагентів за схемою:



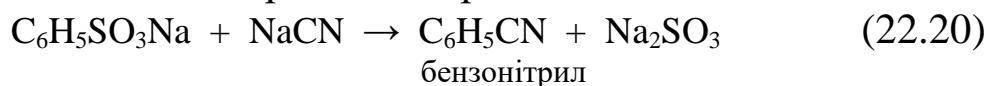
2.1. Реакції гідролізу. Перегріта пара здатна викликати гідроліз сульфогрупи:



2.2. Реакції лужного сплавлення:

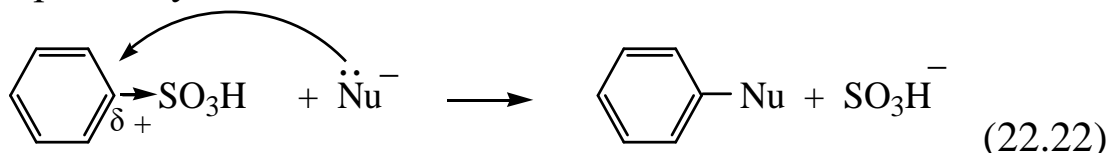


Подібним методом можна отримати нітрили й аміди:



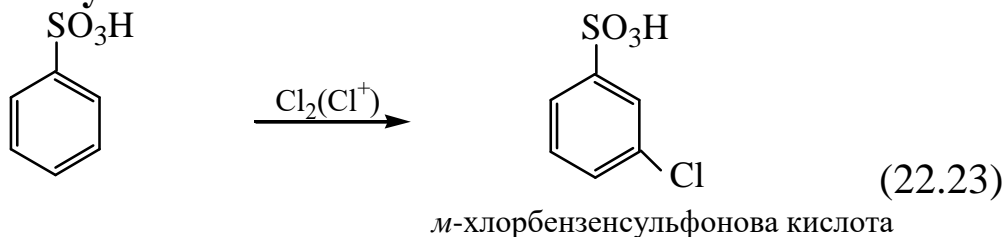


Нуклеофільному заміщенню сульфогрупи сприяють електроноакцепторні властивості сульфогрупи, завдяки чому на атомі карбону виникає деякий позитивний заряд, що полегшує атаку нуклеофільного реагенту:

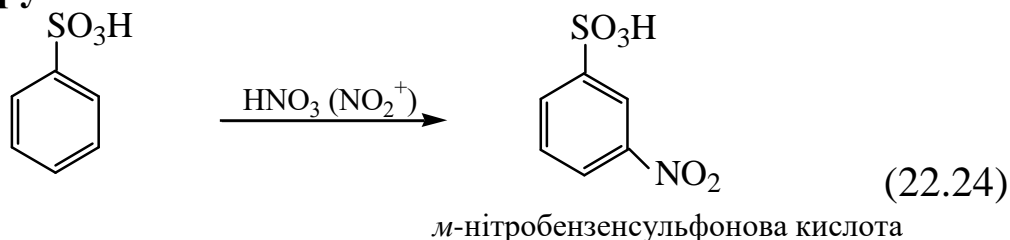


3. Реакції заміщення гідрогену в бензеновому кільці. Як уже зазначалося, сульфогрупа як замісник II роду затруднює електрофільне заміщення й орієнтує нові замісники переважно в *м*-положення.

3.1. Галогенування:



3.2. Нітрування:



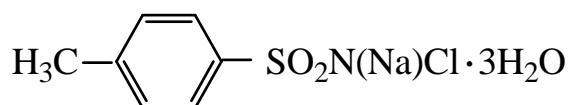
Використання аренсульфонових кислот.

***п*-Толуенсульфонова кислота** використовується в органічному синтезі як кислий каталізатор.

Аренсульфонаміди є основою синтезу сульфамідних препаратів (ліків) – стрептоциду, норсульфазолу, фталазолу та ін.

Під час сульфування алкілбензенів алкільними групами $\text{C}_6\text{-C}_{15}$ отримують алкіларенсульфові кислоти, солі яких – сульфоноли – є ефективними миючими засобами.

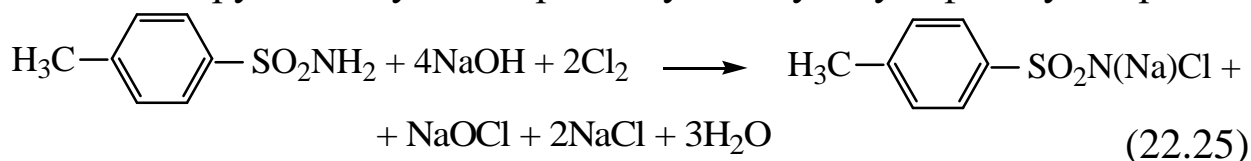
22.2 Способи одержання, властивості та використання натрієвої солі хлораміду *n*-толуенсульфоїкислоти, монохлораміну Т, N-хлортолуенсульфамід натрій ($C_7H_7ClNaO_2S \cdot 3H_2O$):



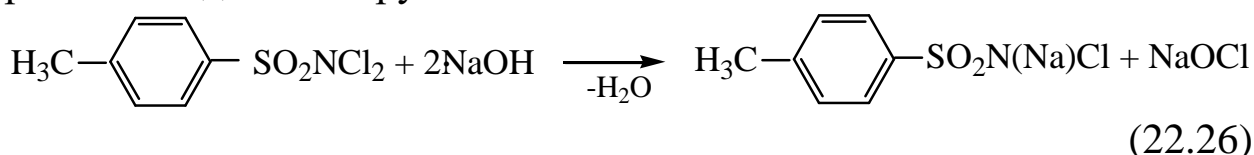
Кристалічна речовина білого кольору із запахом хлору; $T_{\text{топл.}}$ 160–185°C (з розкладанням). Молярна маса 281,67. Технічний монохлорамін Т являє собою кристалогідрат натрієвої солі хлораміду *n*-толуенсульфонової кислоти. Розчинність у спирті за 20°C складає 7,5 %, спиртові розчини не стійкі, в інших органічних розчинниках нерозчиний; у воді за 20°C розчиняється до 12 %. Монохлорамін Т під час зберігання в темряві у звичайних умовах стійкий; тривале нагрівання за 60°C і вище призводить до розкладу. При 175–180°C розклад протікає бурхливо, із займанням. Практично нешкідливий.

Способи одержання монохлораміну Т

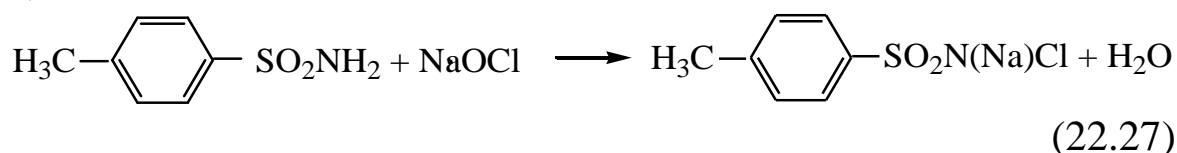
1. Хлорування лужного розчину *n*-толуенсульфаміду хлором:



2. Взаємодія дихлораміду *n*-толуенсульфоїкислоти з водним розчином їдкого натру:

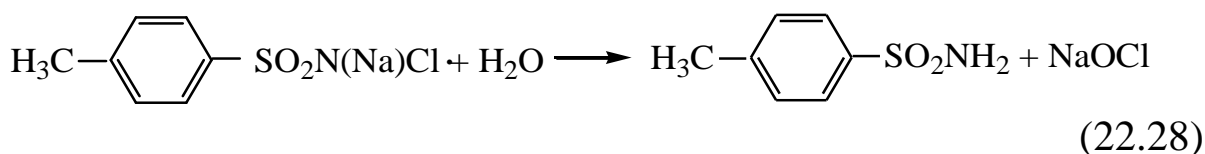


3. Взаємодія *n*-толуенсульфаміду з гіпохлоритом натрію чи кальцію:



Хімічні властивості монохлораміну Т

1. Гідроліз. Монохлорамін Т у звичайних умовах відносно стабільний у водних і лужних розчинах; при кип'ятінні з водним розчином їдкого натру повільно гідролізується з утворенням *n*-толуенсульфаміду:

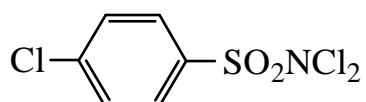


2. Піроліз. За нагрівання до 100°C повністю втрачає кристалізаційну воду; безводна сіль стійка, за нагрівання не плавиться, але вибухає.

Застосування монохлораміну Т

Монохлорамін Т використовують як ефективний дезінфікуючий препарат і відбілюючий засіб. Як дезінфікуючий засіб його застосовують у вигляді 0,2-відсоткових водних розчинів проти туберкульозних, тифозних та інших мікробів. Під час обробки лікарняної білизни він не руйнує волокно тканини. Для дезінфекції рук застосовують 0,5-відсоткові розчини хлораміну. Монохлорамін Т застосовують для облагороджування текстилю; завдяки його окиснюючим властивостям, відбувається розшліхтування й відбілювання тканини. Використовують хлорамін і в аналітичній хімії як замінник розчину йоду.

22.3 Способи одержання, властивості та використання *n*-хлорбензолсульфокислоти-дихлораміну ХБ

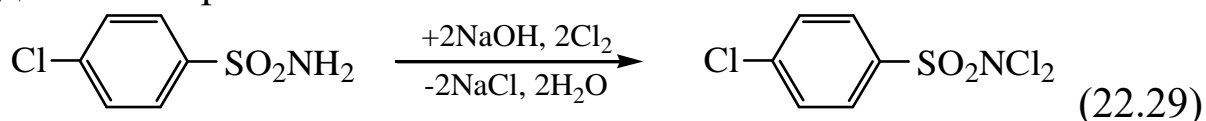


n-Хлорбензолсульфокислота (дихлорамін ХБ) являє собою кристалічну речовину білого чи світло-жовтого кольору; т. пл. 83°C, насипна густина при 20°C 660 кг/м³. Молекулярна маса 256,47. У воді практично нерозчинна (при 70–75° і 85–90°C розчиняється, відповідно, 0,05 і 0,13 %). Добре розводиться в органічних розчинниках, зокрема, в дихлоретані й чотирихлористому вуглеці; розчинність у дихлоретані при -20, 0 і 20°C складає, відповідно, 25, 35 і 46 %.

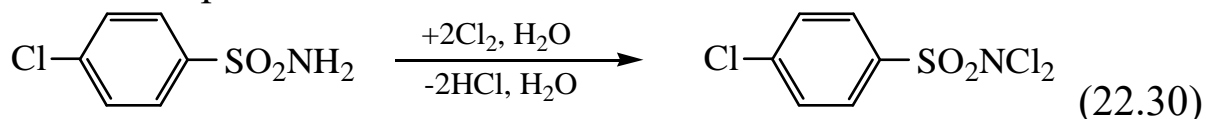
Дихлорамін ХБ використовується як дуже сильний хлоруючий, дезінфікуючий і дегазуючий засіб у різних галузях.

Способи одержання дихлораміну ХБ

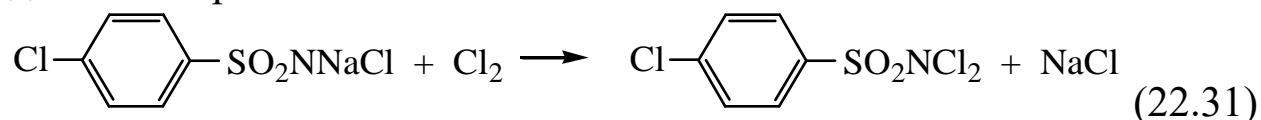
1. Хлорування лужного розчину *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором:



2. Хлорування водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором:



3. Хлорування водного розчину Na-монохлораміну ХБ газоподібним хлором:



Лабораторний метод одержання дихлораміну ХБ

Дихлорамін ХБ одержують при хлоруванні *n*-хлорбензолсульфаміду за реакцією (28.17).

До розчину їдкого натру (57 г NaOH у 350 мл води) додають 109 г *n*-хлорбензолсульфаміду. Поступово при перемішуванні й температурі 25–30°C через розчин пропускають газоподібний хлор з розрахунку 2 моль хлору на 1 моль *n*-хлорбензолсульфаміду. Відфільтровують осад дихлораміну Б, що виділився, промивають його водою до відсутності хлор-іона в промивних водах і сушать при температурі, не вищій ніж 45–50°C. Одержують так 138 г дихлораміну ХБ (вихід 95 %).

Промислові способи виробництва дихлораміну ХБ

У промисловому масштабі дихлорамін ХБ одержують хлоруванням водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором за реакцією (28.17).

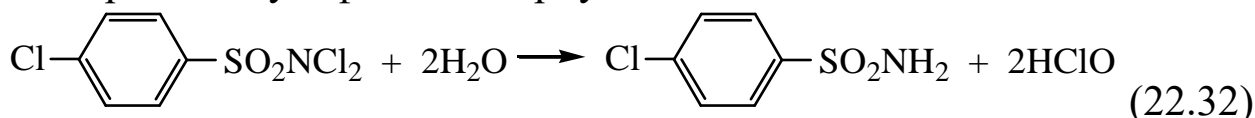
Процес одержання дихлораміну ХБ складається з трьох основних стадій:

- 1) хлорсульфування *n*-хлорбензолсульфо кислоти;
- 2) амідування *n*-хлорбензолсульфохлориду;

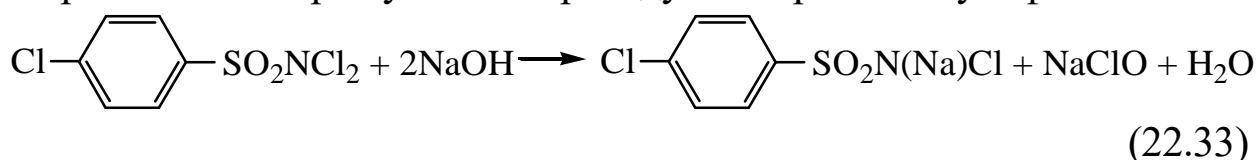
3) хлорування лужного розчину чи водної суспензії *n*-хлорбензолсульфаміду газоподібним хлором. Як домішки в дихлораміні ХБ може міститися *n*-хлорбензолсульфамід.

Хімічні властивості дихлораміну ХБ

1. *Гідроліз*. Гідролізується водою, гідроліз прискорюється в кислому середовищі й при нагріванні; продуктами гідролізу є *n*-хлорбензолсульфамід і хлорноватиста кислота:



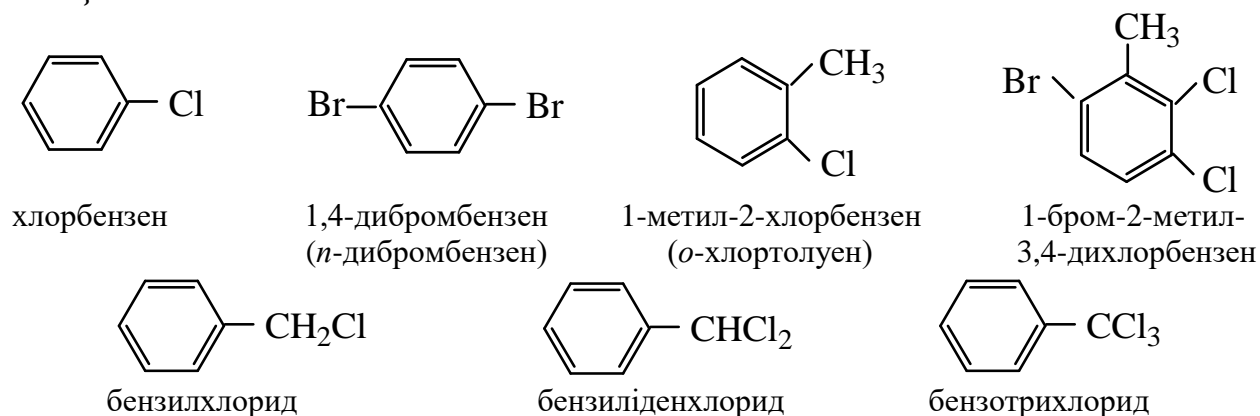
2. При нагріванні з водним розчином їдкого натру легко перетворюється в натрієву сіль хлораміду *n*-хлорбензолсульфо кислоти:



3. Дихлорамін ХБ розкладається на світлі із втратою активного хлору; розкладання прискорюється під дією слідів заліза й при нагріванні.

РОЗДІЛ 23. ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АРОМАТИЧНИХ ВУГЛЕВОДНІВ

Ароматичні галогенопохідні поділяються на дві великі групи: 1 – з галогеном у бензеновому ядрі й 2 – з галогеном у бічному ланцюзі:



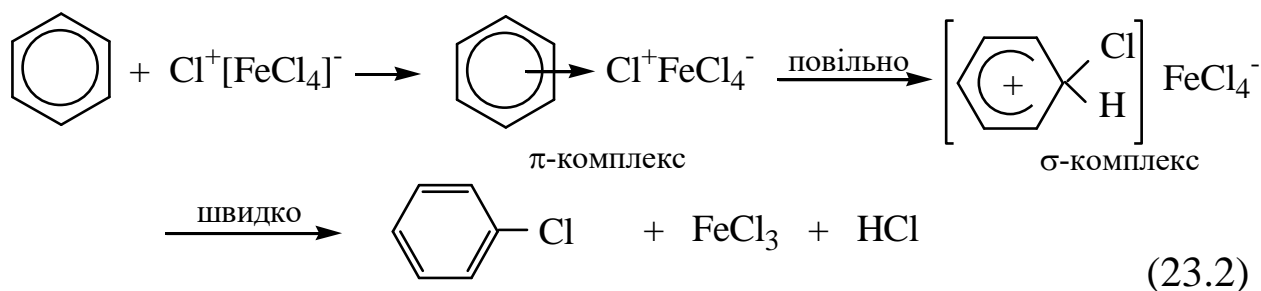
Ізомерія ароматичних галогенопохідних пов'язана з положенням атома (атомів) галогену в ядрі або бічному ланцюзі.

23.1 Способи одержання

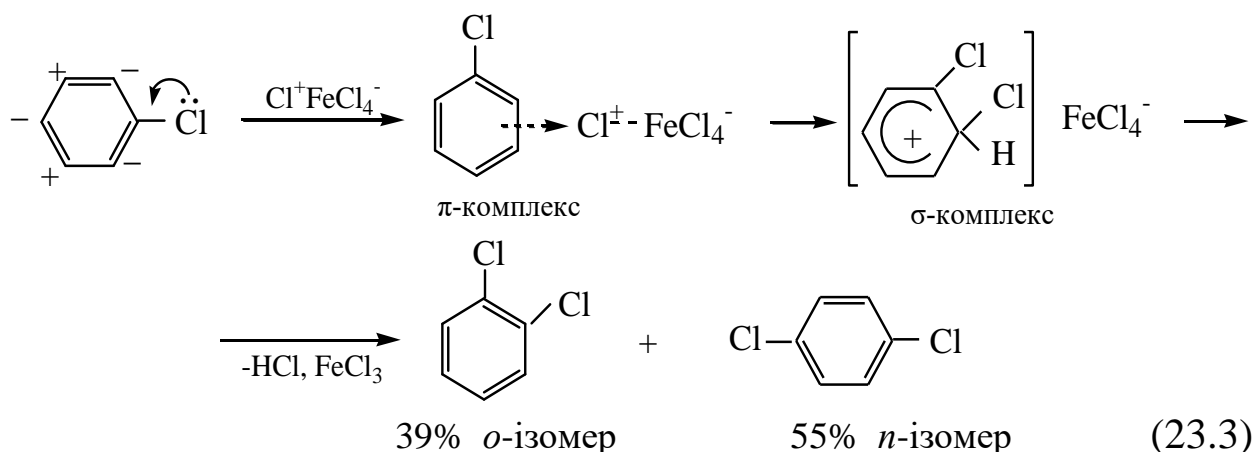
Залежно від умов проведення процесу, існують три різновиди способів отримання галогенопохідних ароматичних вуглеводнів.

1. Приєднання галогену за подвійним зв'язком бензенового кільця (розділ 4.1).

2. Заміщення атома гідрогену на атом галогену в бензеновому кільці (S_E). У присутності каталізаторів кислот Льюїса ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $FeBr_3$ тощо) проходить утворення електрофільного реагенту:

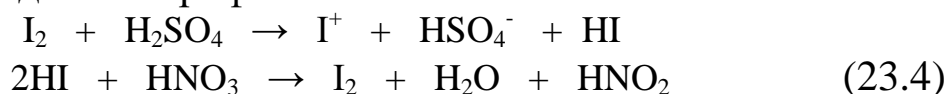


Під час подальшого хлорування другий атом хлору вступає в *o*- або *n*-положення, проте реакція введення другого атома хлору протікає дещо важче ніж першого:

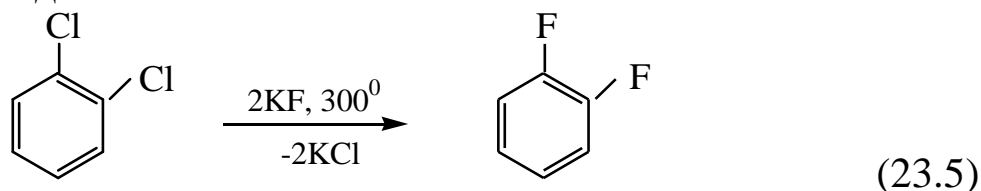


Важкість введення другого атома галогену пояснюється тим, що хлор, за рахунок $-I$ -ефекту, зменшує електронну густину ядра й тим самим утруднює утворення π -комплексу. Більший вихід p -ізомера пояснюється дезактивуючим впливом атомів галогену на o -положення за індукційним механізмом.

Шляхом прямого галогенування бензену отримують *хлор-* і *бромбензени*. Йод з бенzenом безпосередньо не реагує і йодування протікає в присутності окисників ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, H_2O_2 , HIO_3), які перетворюють йод в електрофіл I^+ :

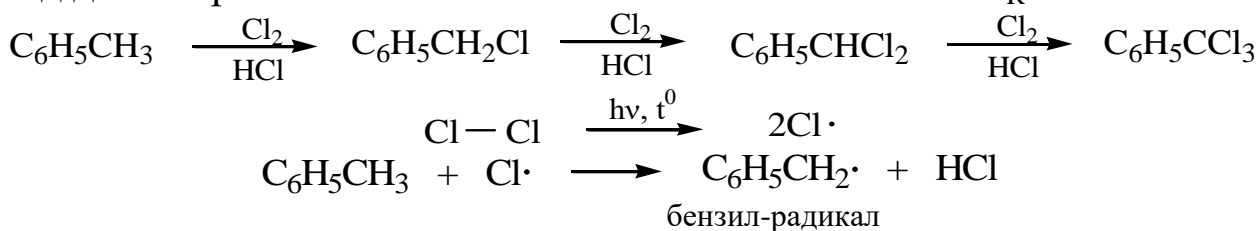


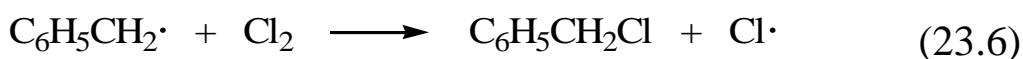
Флуорпохідні отримують шляхом заміщення хлору на флуор або через бензендіазонієві солі:



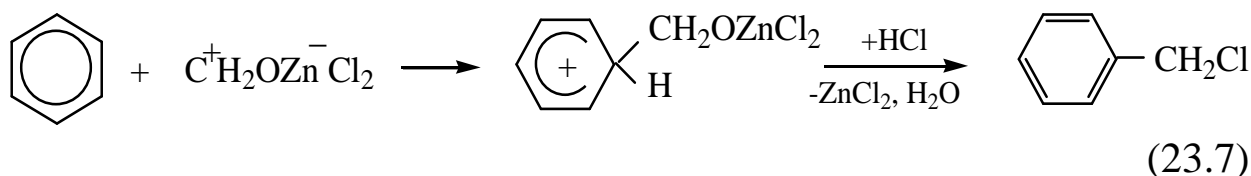
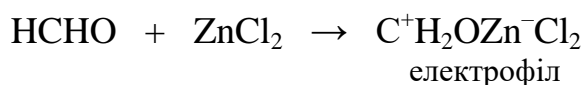
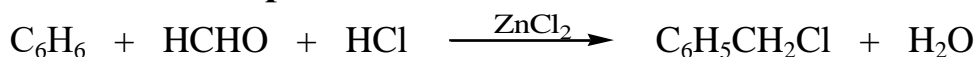
3. Заміщення атома гідрогену на атом галогену в бічному ланцюзі

3.1. У боковий ланцюг атом галогену вводять за нагрівання в присутності ініціаторів, які розпадаються на вільні радикали, або під дією опромінення квантами світла за механізмом S_R :



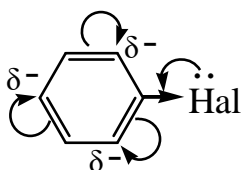


3.2. Реакція хлорметилювання:

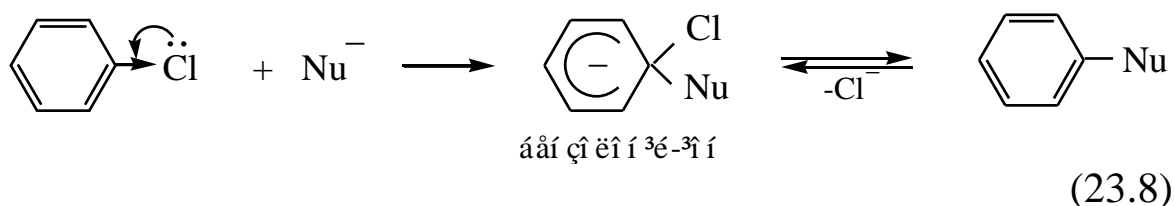


23.2 Фізичні та хімічні властивості галогенопохідних аренів

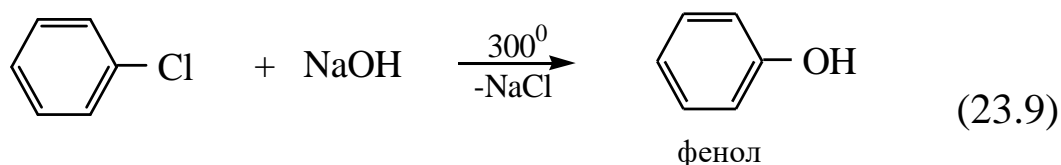
Галогенопохідні арени – рідини або кристалічні речовини, практично нерозчинні у воді. Величини дипольних моментів у них менші, ніж у відповідних галогеналканів. Це свідчить про меншу полярність зв'язку C-Hal (sp^2 -Hal) за рахунок взаємодії неподіленої пари електронів атома галогену з π -зв'язками бензенового кільця (+M-ефект):



Атом галогену в бензенівому ядрі малоактивний (малорухливий) і важко вступає в реакції заміщення з нуклеофільними реагентами. При цьому, крім протилежного напрямку ефектів галогену (+M і -I), суттєву роль відіграє енергетична не вигідність утворення проміжного циклогексидієніду за схемою:

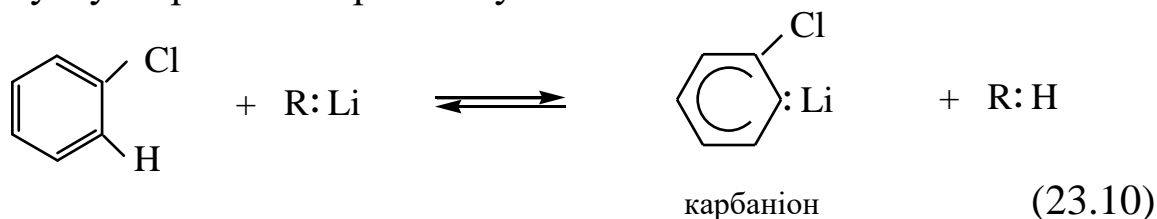


Тільки створюючи дуже жорсткі умови реакції, можна реалізувати нуклеофільне заміщення:

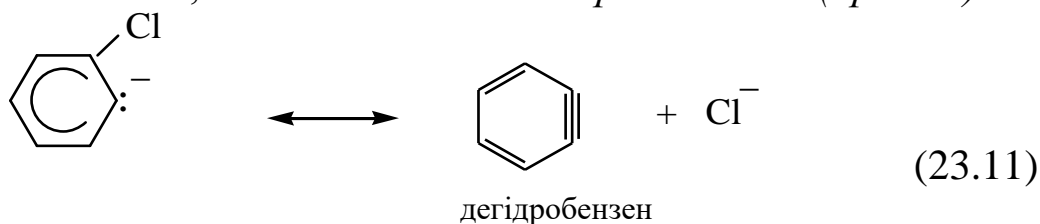


Реакції такого типу каталізують солі купруму (I) або металічна мідь. Легше від інших галогенаренів реагують йодобензени. Орієнтовний механізм реакції S_N у присутності сильної основи (RLi,

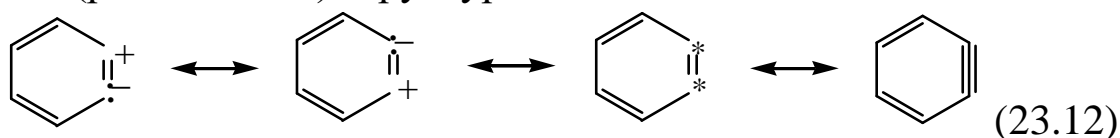
NaOH конц.) полягає спочатку у відриві протона від галогенбензену з утворенням карбаніону:



Далі карбаніон відщеплює хлорид-іон з утворенням своєрідної нейтральної частинки, яка називається *дегідробензеном (арином)*:

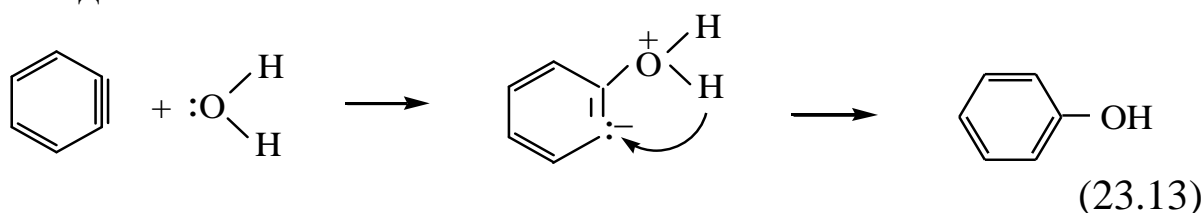


Структура дегідробензену може бути зображена набором граничних (резонансних) структур:

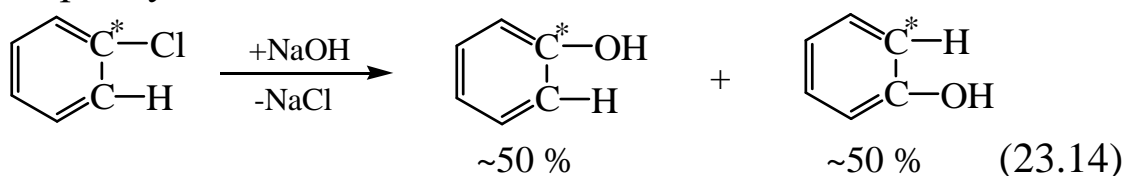


Вважають, що в структурі з потрійним зв'язком *p*-орбіталі, що утворюють третій зв'язок (π -зв'язок), не перекриваються з *p*-орбітальми бензенового кільця. Вони знаходяться в тій самій площині, що й бензенове кільце і між собою перекриваються слабо.

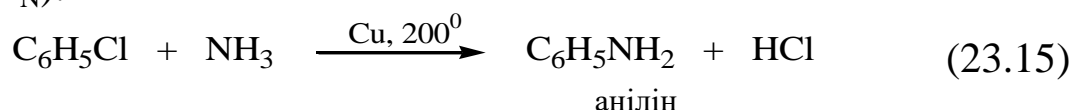
Подальше приєднання нуклеофільного реагенту (:OH^-) протікає по двох атомах С за схемою:



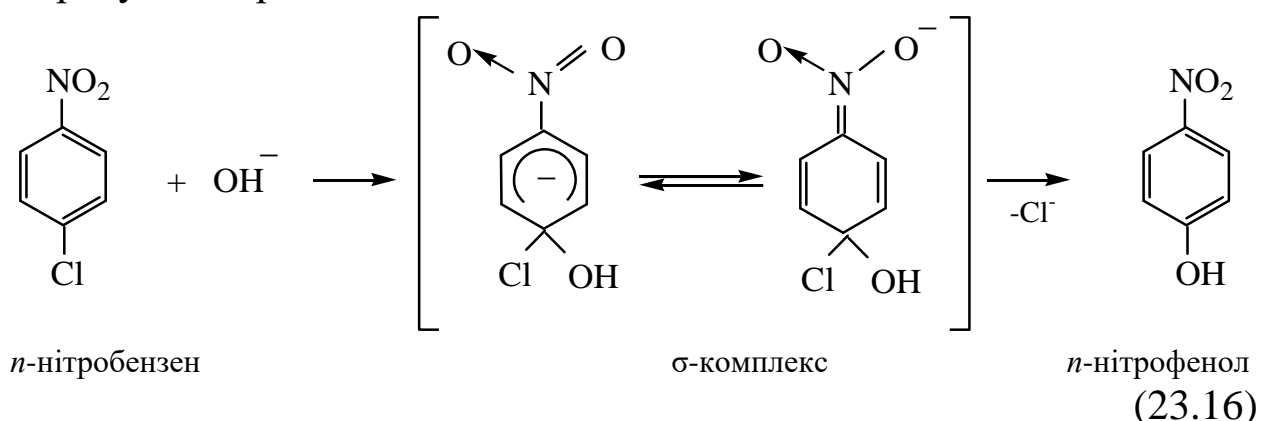
Доказом такого механізму служить той факт, що вхідна група (Nu) не завжди займає те положення, яке звільняє галоген. Це наочно видно із схеми реакції з участю хлоробензену “міченим” атомом карбону – ізотопом $^{13}\text{C}^*$:



Аналогічна реакція, яка протікає в жорстких умовах – амінування (S_N):



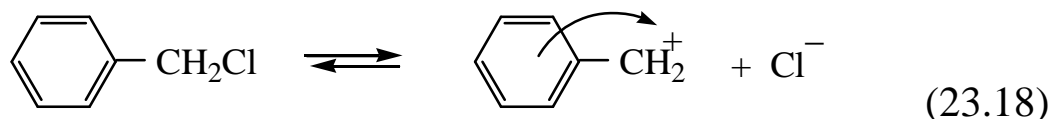
Реакція нуклеофільного заміщення протікає легше в разі наявності в ароматичному ядрі в *o*- або *n*-положенні відносно галогену електроноакцепторних груп (замісників II роду). При цьому зростає рухливість атома галогену й утворений σ -комплекс стабілізується за рахунок спряження:



Якщо галоген знаходиться в бічному ланцюзі, він легко вступає в реакції S_N . Рухливість галогену при цьому пояснюється високою стійкістю системи бензену й деяким позитивним зарядом атома карбону бокового ланцюга:



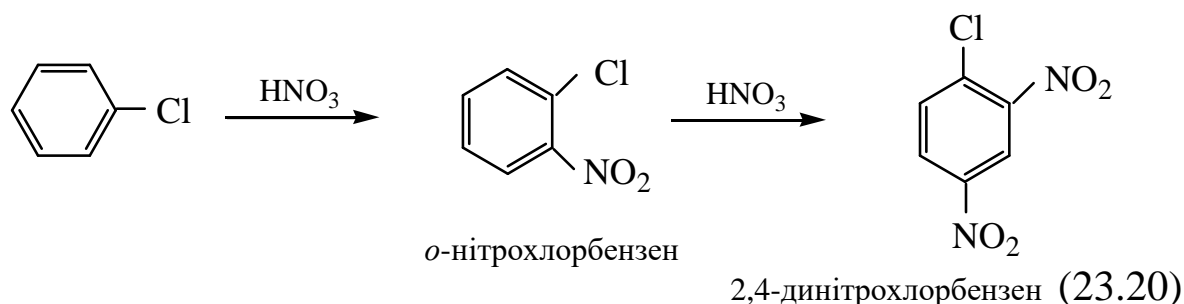
Електронодонорні замісники в ароматичному ядрі збільшують стабільність карбокатиону в реакціях за механізмом S_N1 , і, тим самим, збільшують рухливість атома галогену:



Отримання реактивів Грин'єра на основі похідних бензену:



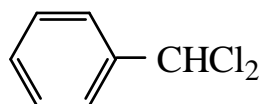
Реакції електрофільного заміщення протікають за відомими закономірностями для орієнтуючого впливу галогенів у реакціях S_E з утворенням *o*- або *n*-ізомерів:



23.3. Способи одержання, властивості та використання бензилідендихлориду

23.3.1 Фізичні властивості та способи одержання бензилідендихлориду

Бензилідендихлорид (бензальхлорид, дихлорметилбензен, бензиліден хлористий, α,α -дихлортолуен) має таку формулу: ($\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$)



Бензилідендихлорид – безбарвна олієподібна рідина з різким запахом; $T_{\text{топл.}}$ $-16,4^\circ\text{C}$; $T_{\text{кип.}}$ $205,2^\circ\text{C}$. Молярна маса 161,03. Коефіцієнт заломлення $n_D^{20} = 1,5502$. Добре розчинний у спирті, ефірі, бензені; у воді нерозчинний. Бензальхлорид – вибухо- і пожежонебезпечний продукт. За токсичною дією аналогічний до бензилу хлористого. Викликає подразнення слизових оболонок ока та шкіри. ГДК парів у повітрі робочої зони виробничих приміщень $0,5 \text{ мг/м}^3$.

Способи одержання бензилідендихлориду

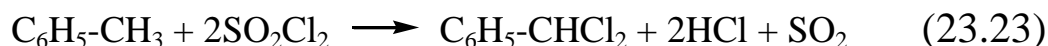
1. Рідкофазне хлорування толуену при ультрафіолетовому опроміненні, у присутності хлоридів фосфору або ініціаторів, наприклад азобісізобутиронітрилу:



2. Взаємодія бензальдегіду з п'ятихлористим фосфором або тіонілхлоридом, наприклад:



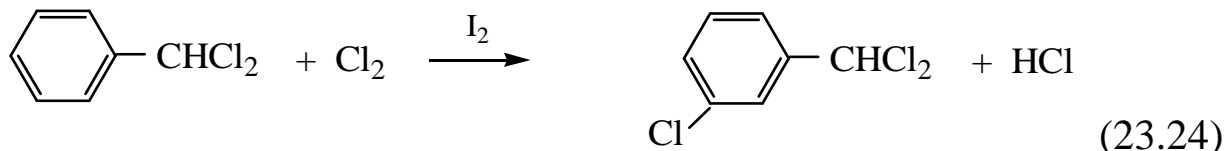
3. Кип'ятіння суміші толуену й хлористого сульфурилу в присутності бензоїлпероксиду або азобісізобутиронітрилу:



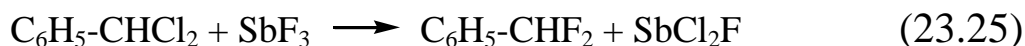
23.3.2 Хімічні властивості бензилідендихлориду

Бензилідендихлорид є реакційноздатною сполукою, що зумовлено наявністю рухливих атомів хлору в бічному ланцюзі.

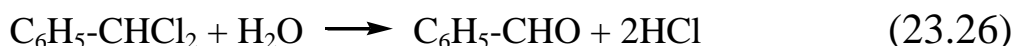
1. Галогенування. Електрофільне хлорування бензилідендихлориду в присутності каталізатора – йоду – призводить до утворення переважно *m*-хлорпохідного:



Під час нагрівання зі стибій (III) флуоридом бензилідендихлорид перетворюється в бензилідендифлуорид:



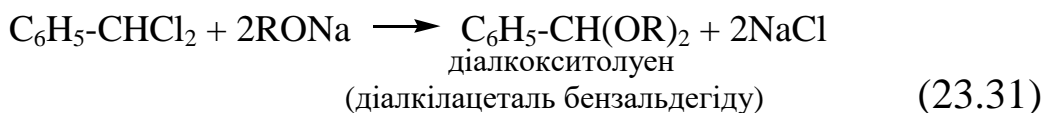
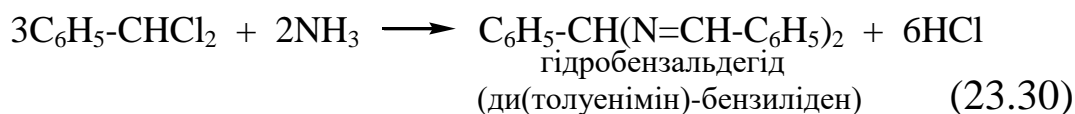
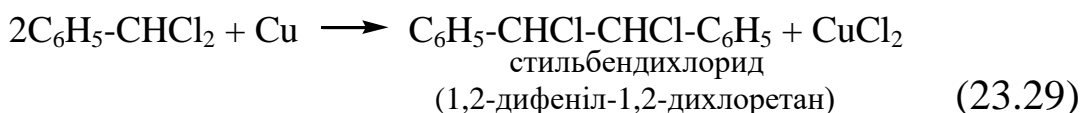
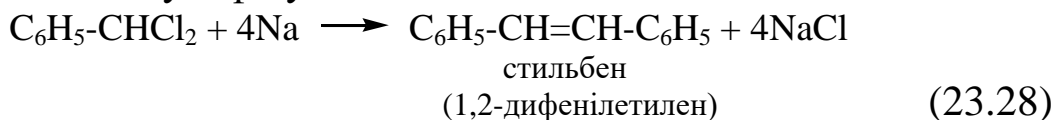
2. Гідроліз. За нагрівання з водою до 140–160°C бензилідендихлорид гідролізується в бензальдегід, ця реакція полегшується, якщо діють сильні мінеральні кислоти, наприклад сульфатна кислота, або під час кип'ятіння з водним лугом:

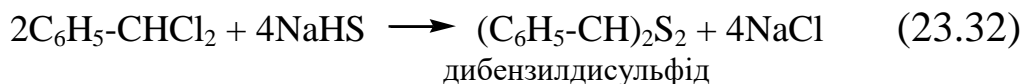


3. Конденсація. Під час взаємодії бензилідендихлориду з ацетатом натрію протікає реакція конденсації з утворенням солі цинамонової кислоти:



4. Інші реакції. Реакція бензилідендихлориду з металічним натрієм приводить до одержання стильбену, з міддю – стильбендихлориду, з амоніаком – гідробензаміду, з алкоголем натрію – ацеталю бензальдегіду, зі спиртовим розчином натрій гідросульфіді – дибензилдисульфіді:





Бензилідендихлорид застосовують як напівпродукт в органічному синтезі, зокрема, для виробництва бензальдегіду й стильбену.

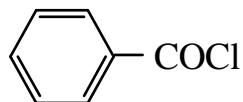
Хлорбензен у промисловості отримують хлоруванням бензену в присутності залізних ошурків за 70–90°C. Використовують як розчинник і як вихідну сировину для виробництва фенолу, аніліну, нітрохлорбензенів.

Хлористий бензил – $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ – отримують хлоруванням толуену за УФ-опромінення та нагрівання. Найчастіше застосовують для отримання бензилового спирту й бензилових естерів карбонових кислот і целюлози.

23.4. Способи одержання, властивості та використання бензоїлхлориду

23.4.1 Фізичні властивості та способи одержання бензоїлхлориду

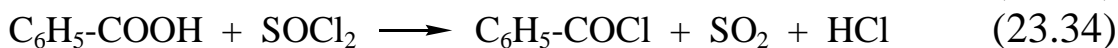
Бензоїлхлорид (бензенкарбонілхлорид, хлорангідрид бензойної кислоти, бензоїл хлористий) має таку формулу: $(\text{C}_7\text{H}_5\text{ClO})$



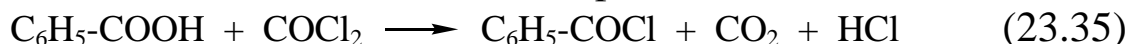
Безбарвна рідина з гострим запахом, димить на повітрі; т. кип. 197,2°C, т. топл. – 0,5°C. Молекулярна маса 140,52. Густина за 20°C $\rho = 1212 \text{ кг/м}^3$. Коефіцієнт заломлення $n_D^{20} = 1,5537$. Розчинний у всіх співвідношеннях в естері, сірковуглеці, бензені; водою розкладається з утворенням хлористого гідрогену й бензойної кислоти. Бензоїлхлорид – горючий продукт, викликає зміни у верхніх дихальних шляхах, а також у кровоносній і нервовій системах, володіє сльозоточивою дією, подразнює шкіру.

Способи одержання бензоїлхлориду

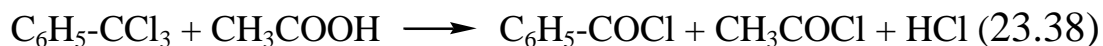
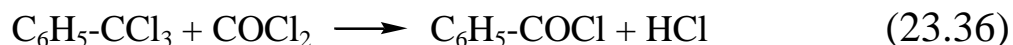
1. Взаємодія бензойної кислоти з хлоридами фосфору чи тіонілхлоридом:



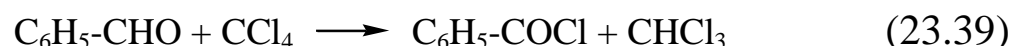
2. Взаємодія бензойної кислоти з фосгеном:



3. Гідроліз бензилідентрихлориду водою в присутності катализаторів (FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 та ін.):



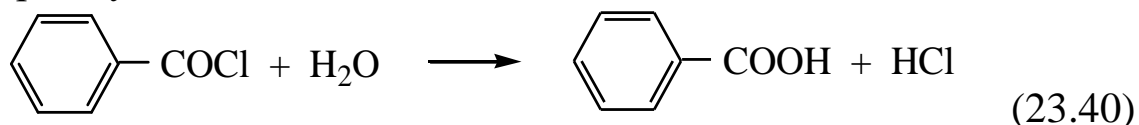
4. Взаємодія бензальдегіду із чотирьохлористим вуглецем:



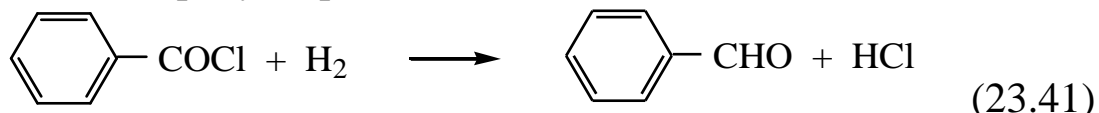
23.4.2 Хімічні властивості бензоїлхлориду

Хлор у бензоїлхлориді відрізняється великою рухливістю, що зумовлює його високу хімічну активність.

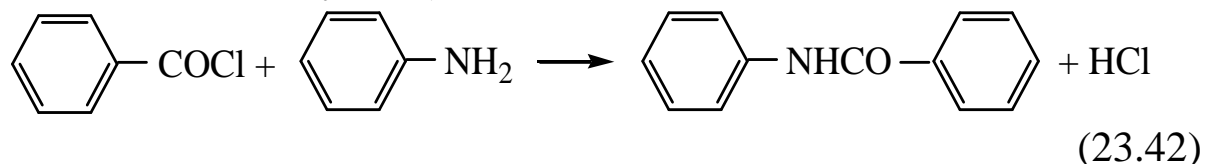
1. Гідроліз. Бензоїлхлорид легко гідролізується киплячою водою і лугами, холодною водою гідролізується повільно; продуктом гідролізу є бензойна кислота:



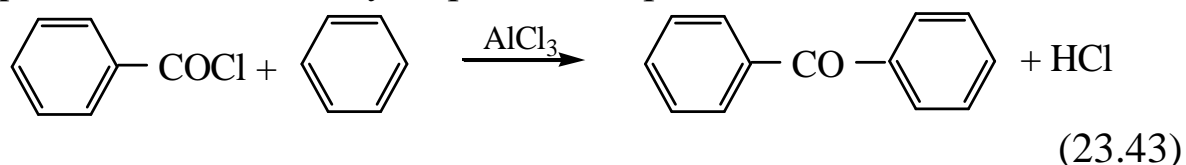
2. Відновлення. Відновлюється воднем у присутності паладієвого катализатора, утворюючи бензальдегід:



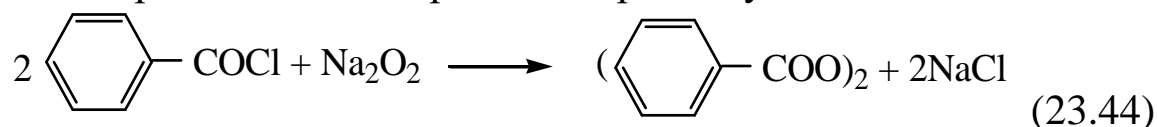
3. Амінування. Реагує зі сполуками, що містять рухливий гідроген (аміни, арилами́ни), заміщаючи його на бензоїльну групу (реакція Шоттен–Баумана):



4. Конденсація. Вступає в реакцію конденсації з ароматичними вуглеводнями в присутності еквімолярної кількості безводного хлористого алюмінію з утворенням діарилкетонів:




5. Інші реакції. Взаємодія бензоїлхлориду з натрій пероксидом за 0°C приводить до одержання пероксиду бензойної кислоти:




Застосування бензоїлхлориду


Бензоїлхлорид широко застосовують як бензоїлюючий (алкілюючий) засіб під час синтезу індигоїдних барвників, для виробництва ангідриду бензойної кислоти, пероксиду бензоїлу, а також у виробництві медичних препаратів.




нітробензен



p-нітротолуен



m-динітробензен



фенілнітрометан

24.1 Методи синтезу нітроаренів

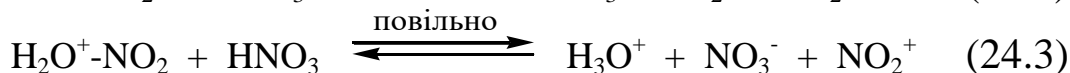
1. Пряме нітрування аренів та їх похідних

$$\begin{array}{c}
 \text{O}_2\text{N}-\text{OH} + \begin{array}{|c|} \hline \text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3\text{H} \\ \hline \text{H}_2\text{O}-\text{SO}_3\text{H} \\ \hline \end{array} \longrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{HSO}_4^- \\
 \text{í 3òðí í 3é-êàòí í}
 \end{array}$$

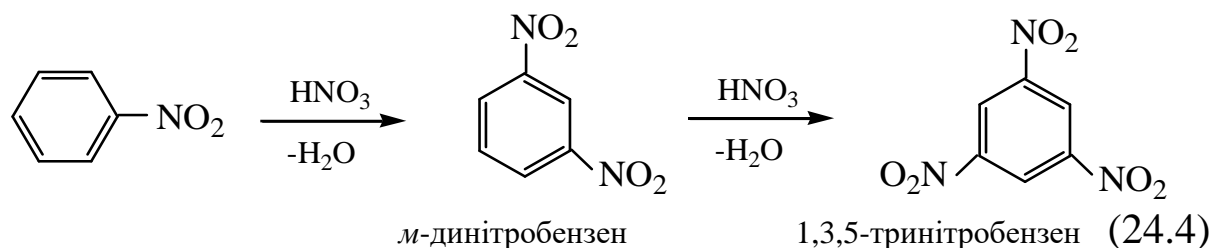
$$\text{C}_6\text{H}_6 + \text{NO}_2^+ \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \cdots \text{NO}_2^+ \xrightarrow{\text{повільно}} \text{C}_6\text{H}_6^+ \text{NO}_2 \xrightarrow{-\text{H}^+} \text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$$

π -КОМПЛЕКС σ -КОМПЛЕКС

(24.1)

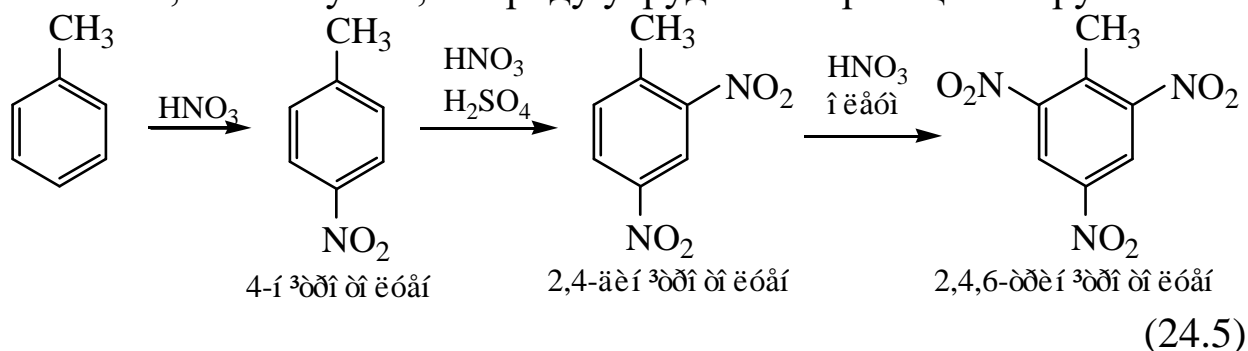
$$\text{HO-NO}_2 + \text{HNO}_3 \xrightleftharpoons{\text{ШВИДКО}} \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}^+\text{-NO}_2 \quad (24.2)$$


Друга нітрогрупа може бути введена в *m*-положення в більш жорстких умовах (краще в олеумі) і з меншим виходом:

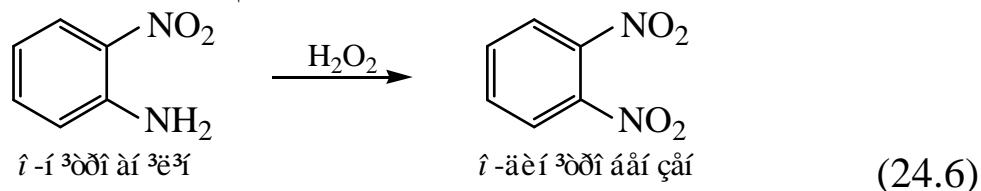


Найважче протікає реакція введення третьої нітрогрупи, що потребує використання спеціальних нітрувальних реагентів, наприклад, *тетрафлуорборату нітронію* $[\text{NO}_2]^+\text{BF}_4^-$.

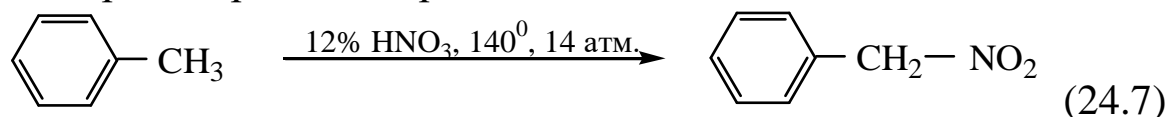
1.3. Нітрування гомологів бензену. Замісники I роду, крім галогенів, полегшують, а II роду утруднюють реакцію нітрування:



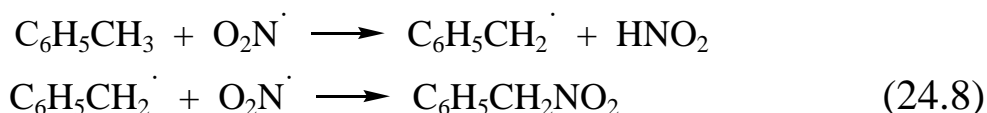
1.4. Окиснення аренамінів. Аміногрупа (NH_2) здатна окиснюватися в нітрогрупу під дією окисників за умови, що останні не окиснюють бензенове кільце:



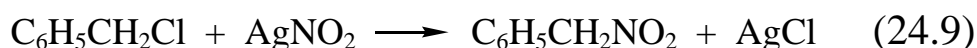
2. Нітрування бічного ланцюга аренів. Нітрування бічного ланцюга аренів протікає за реакцією Коновалова:



Механізм реакції нітрування за Коноваловим вільнорадикальний:



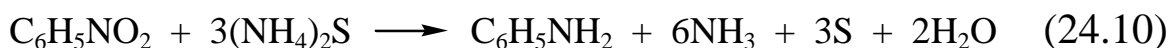
3. Взаємодія галогенпохідних з аргентум нітритом:



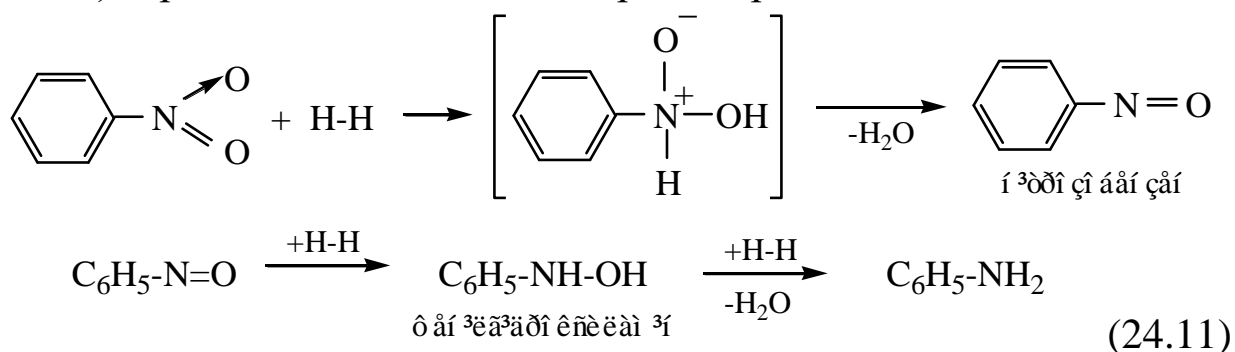
24.2 Фізичні й хімічні властивості

Мононітроарени – рідкі або тверді речовини, мають запах мигдалю і дуже отруйні. У воді нерозчинні, являють собою сильно-полярні розчинники. **Ди- і полінітроарени** – кристалічні речовини.

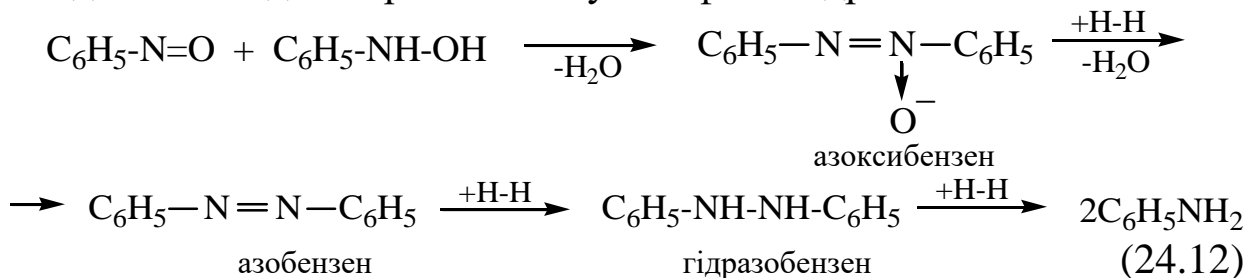
1. Реакції відновлення нітрогрупи. Відновлення NO_2 -групи в NH_2 – складний процес і його протікання залежить в основному від pH середовища. Уперше вказану реакцію відкрив Зінін (1842 р.):



а) середовище кисле або нейтральне $\text{pH} \leq 7$:

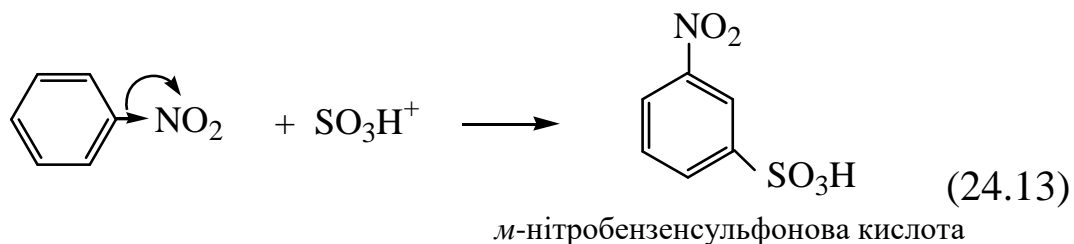


б) середовище лужне $\text{pH} > 7$. Спочатку реакція протікає аналогічно до відновлення в кислому середовищі, а потім має місце швидка взаємодія нітрозобензену з N-фенілгідроксиламіном:

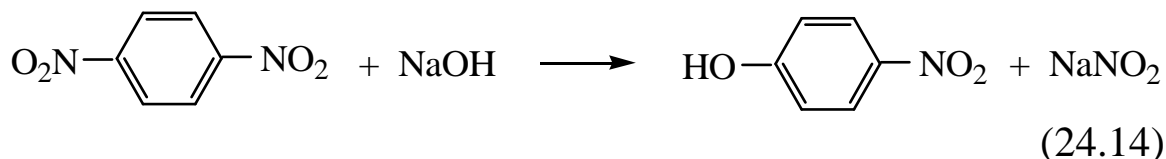


Указані реакції мають важливе значення у виробництві напівпродуктів для барвників.

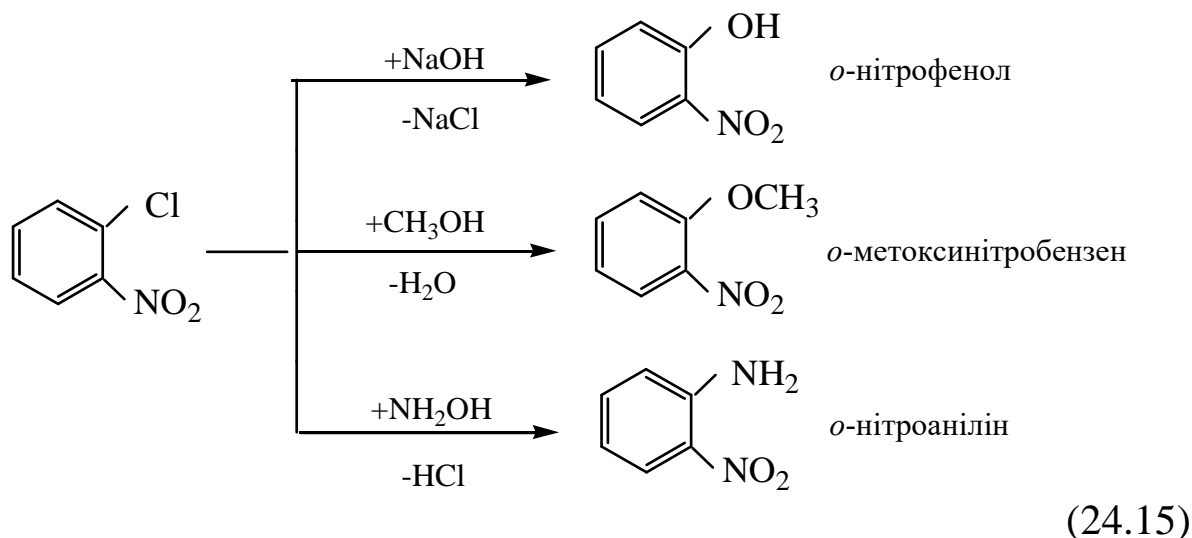
2. Реакції електрофільного заміщення S_E . Нітрогрупа як замісник II роду затруднює вступ нового електрофілу й орієнтує його в *m*-положення:



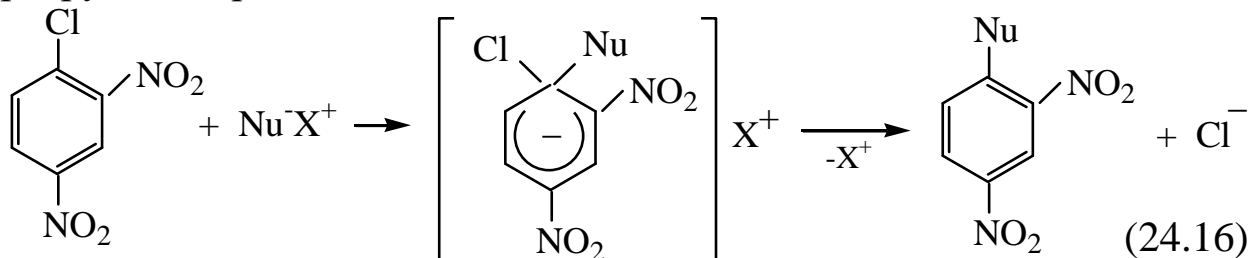
3. Реакції нуклеофільного заміщення S_N . Нітроарени з однією нітрогрупою слабо взаємодіють із сильними нуклеофільними реагентами. Краще взаємодіють динітросполуки:



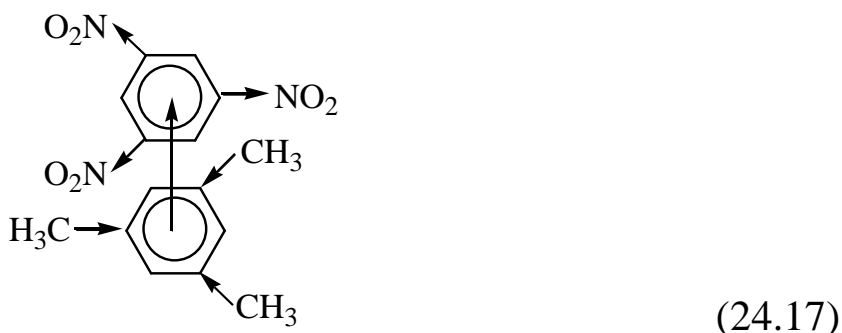
Нітрогрупа – сильний акцептор і помітно впливає на рухливість замісника в *o*- і *n*-положеннях:



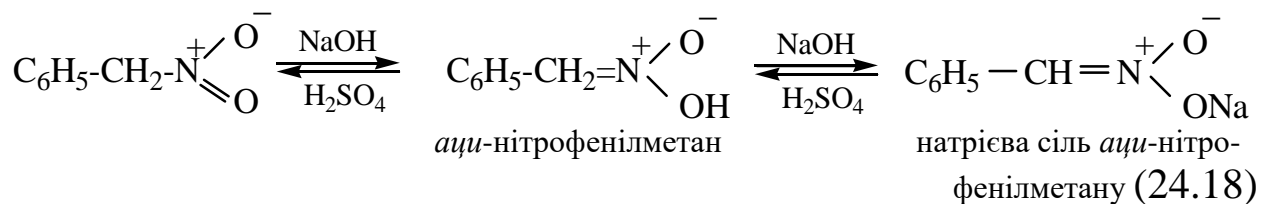
Ще більший вплив на рухливість галогену створюють дві нітрогрупи в ядрі:



4. У випадку полінітроаренів можливе утворення так званих КПЗ (π -комплексів або комплексів з переносом зарядів):



5. Дія лугів на фенілнітрометан. Під дією лугів на сполуки типу фенілнітрометану останні утворюють солі *аци-форми*:



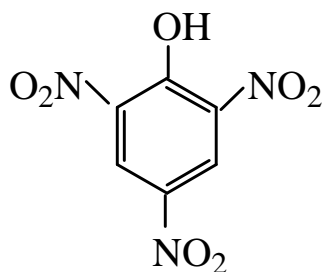
Ця реакція відрізняє нітросполуки з NO₂-групою в бічному ланцюзі від нітросполук з NO₂-групою в ядрі.

Окремі представники

Нітробензен отримують нітруванням бензену. Використовують як розчинник, а також в органічному синтезі.

Тринітротолуен отримують нітруванням нітротолуенів концентрованою HNO₃ в суміші з концентрованою H₂SO₄. Застовують як вибухову речовину (тротил, тол).

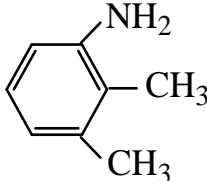
Пікринова кислота (тринітрофенол) використовується як барвник, вибухова речовина бризантної дії (бризантність – здатність вибухової речовини під час вибуху подрібнювати та пробивати середовища, прилеглі до заряду):



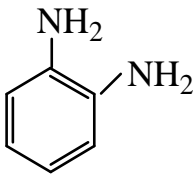
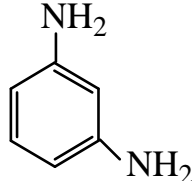
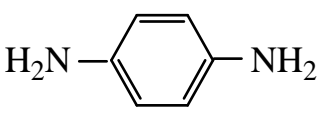
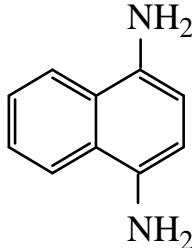
РОЗДІЛ 25. АРОМАТИЧНІ АМІНИ

Сполуки з групами $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ ($-\text{NHA}_r$) або $-\text{NR}_2$ ($-\text{NA}_r2$), які безпосередньо сполучені з бензеновим ядром, називаються ароматичними амінами (ариламинами). Вони поділяються на ароматичні й жирно-ароматичні, або алкілароматичні, у яких з атомом нітрогену сполучені арильні та алкільні групи. Як похідні амоніаку аре-ни поділяють на первинні, вторинні й третинні.

За систематичною номенклатурою для ариламінів використовують суфікс *-амін*, який додають до назви арену, наприклад бензиламін, або, якщо вона є основною групою, префікс *аміно-*, наприклад *n*-амінобензойна кислота. Але переважно застосовують дозволені правилами IUPAC тривіальні назви:

анілін	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$
анізидин	$\text{CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$
фенетидин	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$
толуїдин	$\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NH}_2$
або	
ксилідин (показано 2,3-ізомер)	

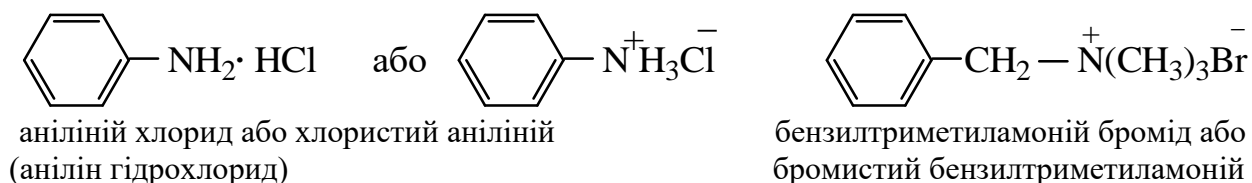
Сполуки, що містять дві аміногрупи, безпосередньо приєднані до циклічного ядра, називаються діамінами. Їх назви утворюють введенням суфікса *-діамін* до назви вихідної сполуки або до назви багатовалентного радикалу:

			
<i>o</i> -фенілендіамін	<i>m</i> -фенілендіамін	<i>p</i> -фенілендіамін	1,4-нафталендіамін

Назви симетричних вторинних і третинних амінів утворюють введенням до назви радикалу числівників *ди* або *три*, відповідно, і суфікса *-амін*, приміром дифеніламін. Несиметричні вторинні і третинні аміни позначають як *N*-заміщені найбільш складного первинного аміну. Наприклад:

		
<i>N</i> -метиланілін	<i>N</i> -феніл-2-нафтиламін	<i>N,N</i> -діетиланілін

Назви солей аренамінів утворюють заміною суфікса *-амін* або назви *анілін* на *амоній*, або *аніліній* відповідно:

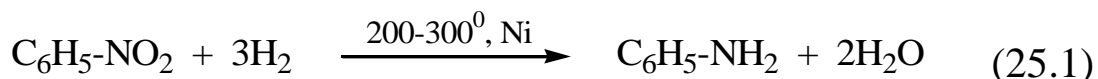


Ізомерія ароматичних амінів пов'язана зі взаємним положенням алкільних, арильних груп й аміногрупи.

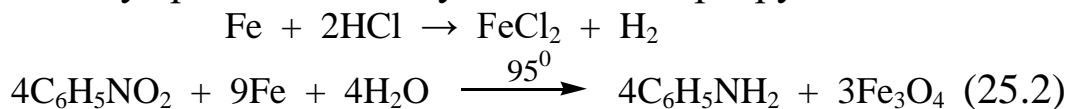
25.1 Методи синтезу ариламінів

Головні методи одержання основних амінів полягають у відновленні нітросполук, амонілізі галогенаренів та процесах алкілювання, арилювання.

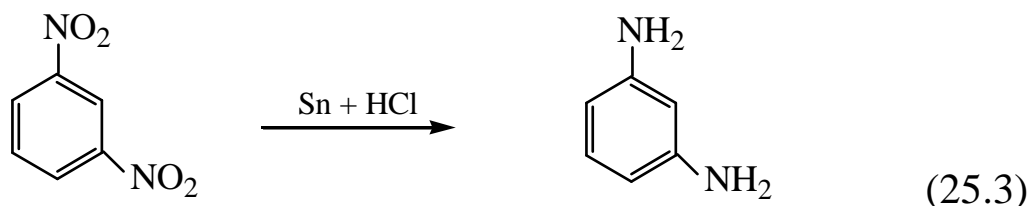
1. Відновлення нітро- та інших нітрогеновмісних сполук. Відновлення нітрогеновмісних сполук (нітроаренів, нітрозоаренів, аренгідроксиламінів, нітрилів, азосполук тощо) дозволяє одержувати відповідні аміни. Промислового значення набув метод каталітичного відновлення нітробензену в присутності міді (парофазний метод) або нікелю Ренея (рідкофазний метод):



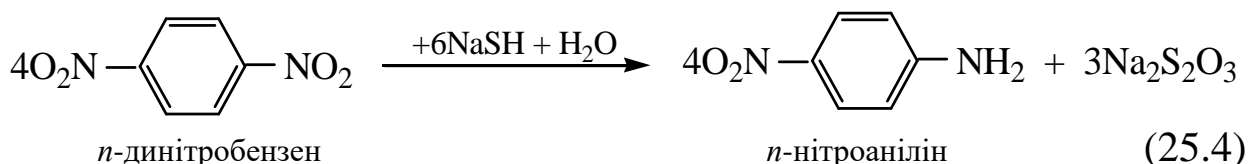
Існує значна кількість відновлювальних систем: H_2 в присутності Ni, Cu, Pd; Fe+HCl, Sn+HCl, H_2S , Na_2S , NaHS тощо. Часто в промисловості відновником виступають чавунні ошурки в присутності невеликої кількості хлоридної кислоти. Вважають, що спочатку залізо взаємодіє з HCl з утворенням електроліту хлориду феруму (II), який каталізує реакцію і зв'язує кисень нітрогрупи:



Аналогічно з динітроаренів добувають ароматичні діаміни, наприклад:



Специфічними відновниками є сульфіді або гідросульфіді лужних металів, які відновлюють лише одну нітрогрупу з двох:

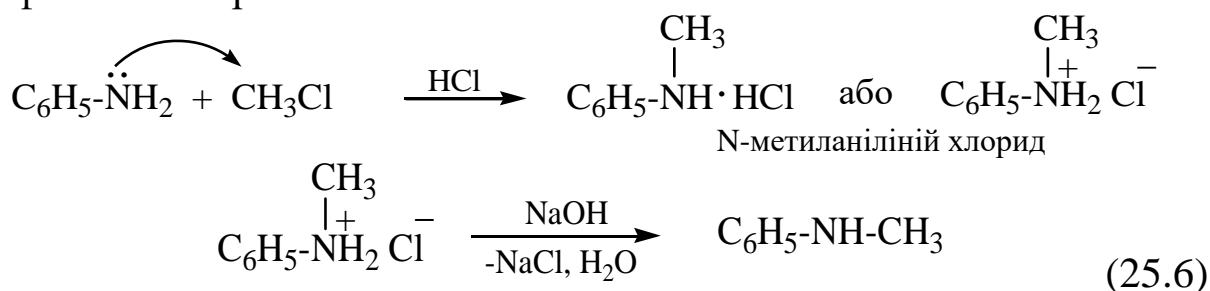


2. Амоноліз галогенаренів. Під час амінування (амонолізу) галогенопохідних аренів одержують відповідні первинні аміни, завдяки нуклеофільному заміщенню галогену аміногрупою в жорстких умовах у присутності мідного каталізатора або через ариновий механізм з утворенням дегідробензену:

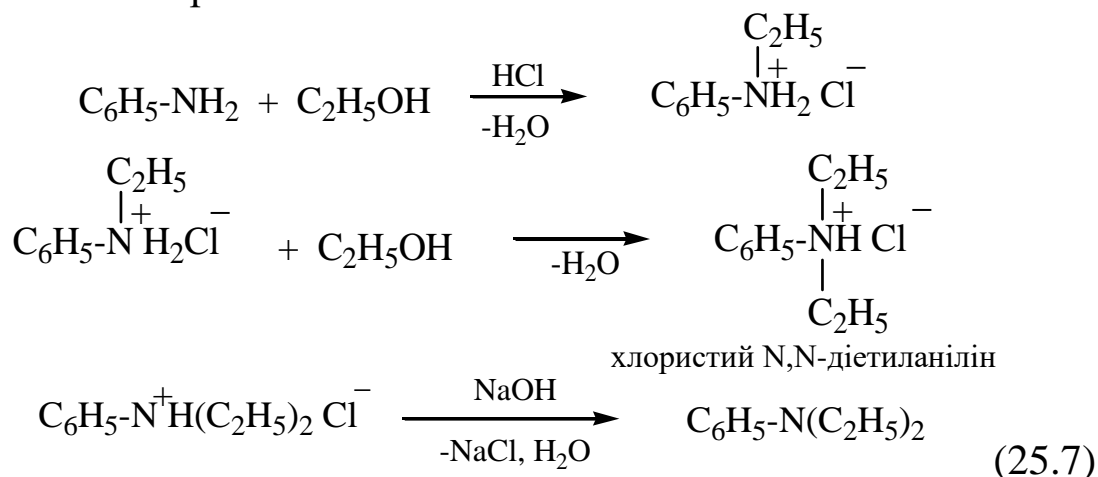


За наявності в *o*- або *n*-положенні щодо атома хлору сильно-акцепторних груп ($-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$) аміноліз галогенаренів відбувається значно легше.

3. Реакції алкілювання. Алкілюванням ароматичних амінів одержують вторинні та третинні аміни жирно-ароматичного ряду. Алкілюючими агентами виступають частіше галогеналкани й аліфатичні спирти:

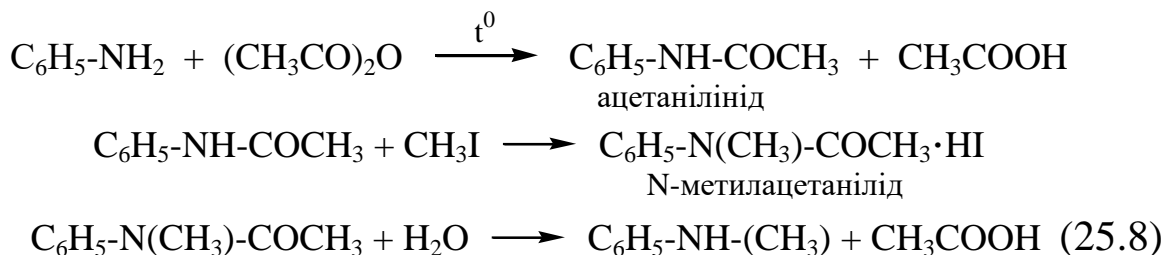


У промисловості алкілювання переважно проводять спиртами в присутності мінеральних кислот:

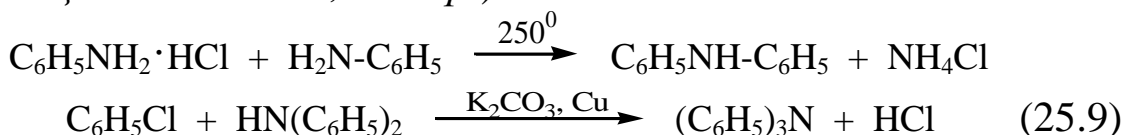


Під час алкілювання утворюється, як правило, суміш вторинних і третинних амінів. З метою синтезу тільки вторинних амінів

аміногрупу попередньо захищають реакцією ацилювання за допомогою оцтового ангідриду або інших ацилюючих реагентів і проводять моноалкілювання:



4. Реакції арилювання. Арилювання – введення до будь-якої сполуки ароматичного залишку Ar. Реакціями арилювання ароматичних амінів одержують, як правило, діариламіни та триариламіни. Наприклад, вторинні аренаміни синтезують взаємодією солей первинних амінів з аніліном, натомість третинні аміни отримують нагріванням дифеніламіну з хлоробенzenом у присутності міді (конденсація Ф. Ульмана, 1903 р.):



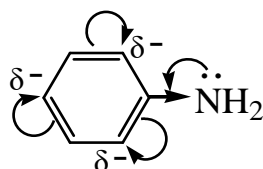
25.2 Фізичні й хімічні властивості ариламінів

Ароматичні аміни являють собою рідини або кристалічні речовини, які окиснюються під час зберігання. Аренаміни проявляють певну розчинність у воді, наприклад 3,4 % для аніліну (20°C). Із збільшенням кількості NH₂-груп розчинність у воді зростає. Ароматичні аміни є сильними отрутами й часто мають неприємний запах.

Первинні та вторинні аренаміни утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки, а з водою і спиртами водневі зв'язки утворюють усі типи амінів. В УФ-частині спектра ароматичні аміни максимально поглинають за 230 і 280 нм.

ІЧ-спектри первинних аренамінів характеризуються для зв'язку N-H несиметричними валентними коливаннями ν^{as} за 3490 см⁻¹ і симетричними ν^s за 3400 см⁻¹. Валентні коливання зв'язку C-N проявляються двома сильними смугами за 1360 і 1180 см⁻¹.

1. Основність амінів. Ароматичні аміни проявляють меншу основність, ніж аліфатичні, унаслідок *p*- π -спряження вільної пари *p*-електронів атома нітрогену з π -спряженням бензенового ядра:



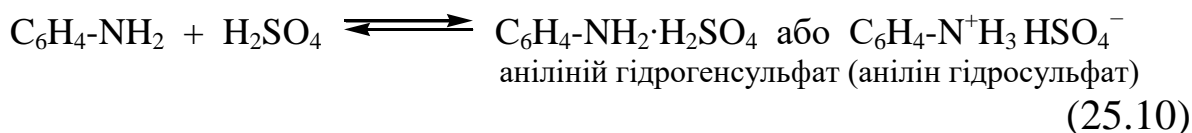
Завдяки цьому, зменшується здатність атома нітрогену взаємодіяти з кислотою (H^+) або протонізуватися. Уведення наступного бензенового кільця ще помітніше знижує основність, а третинні ароматичні аміни основних властивостей не мають. У наведеному ряді подано константи основності амінів K_b , порівняно з амоніаком:

Сполука:	NH_3	CH_3NH_2	$C_6H_5NH_2$	$C_6H_5N(CH_3)_2$	$(C_6H_5)_2NH$
K_b :	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	$11,5 \cdot 10^{-5}$	$7,0 \cdot 10^{-5}$
Сполука:	$n-CH_3-C_6H_4-NH_2$		$n-NO_2-C_6H_4NH_2$		
K_b :	$11,8 \cdot 10^{-10}$		$0,1 \cdot 10^{-12}$		

Уведення електронодонорного замісника в ароматичне ядро або в аміногрупу збільшує основність, а електроноакцепторного, навпаки, зменшує. Тому аміни за зменшенням основності можна розмістити в ряд:



Основні властивості аренамінів зумовлюють утворення солей у разі додавання до суміші якої-небудь сильної кислоти (HCl , H_2SO_4):



Тому слід пам'ятати, що в більшості реакцій аміни беруть участь у формі солей. Аміни, як слабкі основи, зі слабкими кислотами на зразок CH_3COOH або H_2CO_3 , солей не утворюють.

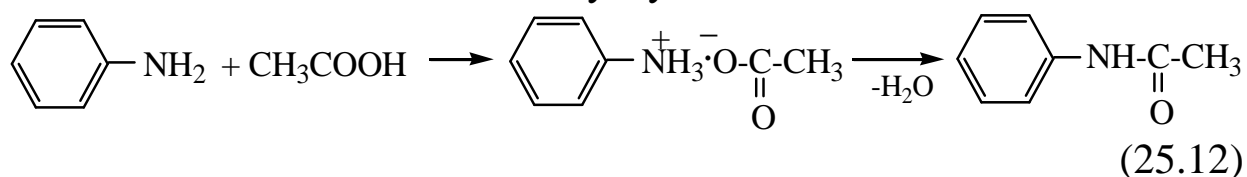
Солі аренамінів легко гідролізуються водою, унаслідок чого водні розчини проявляють кислу реакцію:



Ароматичні аміни здатні вступати в хімічні реакції за участю як NH_2 -групи (алкілювання, ацилювання, арилювання, окиснення, взаємодія з альдегідами й кетонами, нітритною кислотою тощо), так і бензенового ядра (електрофільне заміщення атома гідрогену). Розглянемо спочатку реакції для аміногрупи.

2. Алкілювання амінів викладено в розділі 11.1. У промисловості метиланілін і диметиланілін одержують взаємодією парів метилового спирту з аніліном над дегідратуючим Al_2O_3 . Їх використовують для синтезів барвників і вибухових речовин.

3. Ацилювання амінів. Як було вже зазначено, під час ацилювання амінів утворюються відповідні ацилпохідні, або аніліди. З ацилюючих реагентів частіше застосовують ангідриди кислот, хоча галогенангідриди ефективніші. Під час ацилювання карбоновими кислотами необхідне нагрівання реакційної суміші для відщеплення води від солеподібного адуку:



Продукти ацилювання являють собою, по суті, аміди відповідних кислот. Це, як правило, кристалічні речовини із чіткими температурами топлення, унаслідок чого їх застосовують для ідентифікації амінів.

Ацильовані аміни стійкі до окиснення, що використовують для захисту аренамінів за необхідності їх нітрування або сульфування.

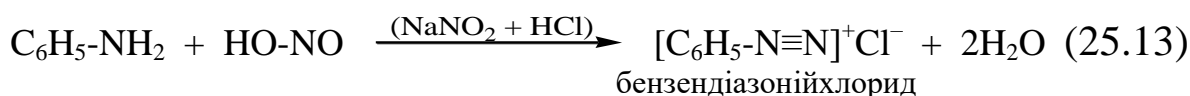
Як аміди кислот ацильовані аміни гідролізуються за нагрівання в лужному або кислому середовищі. Ацетамідна група $-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{O}$ належить до електронодонорних замісників, але її активуючий вплив в *o*- і *n*-положеннях значно слабкіший, ніж NH_2 -групи, завдяки електроноакцепторній дії карбонільної групи ($-I_{\text{C}=\text{O}}$, $-M_{\text{C}=\text{O}}$). У результаті такого впливу карбонільної групи ацильовані аміни втрачають основні властивості й не розчиняються в розведених розчинах сильних кислот.

Деякі ацильовані ароматичні аміни застосовують переважно як ліки з жарознижуючою дією, наприклад *n*-ацетилфенетидин (фенацетин) $n\text{-C}_2\text{H}_5\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{-NH-COCH}_3$.

4. Реакції арилювання викладено в розділі 11.1.

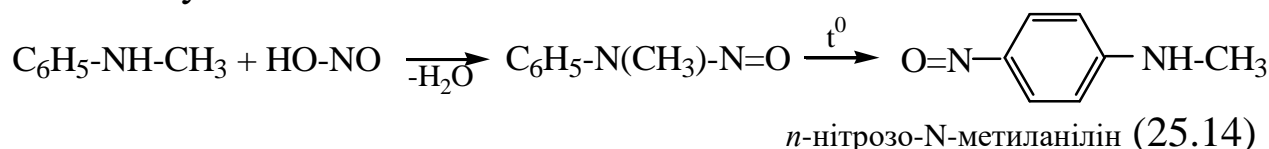
5. Взаємодія з нітритною кислотою. Аренаміни по-різному реагують з HNO_2 , що дозволяє розрізняти первинні, вторинні й третинні аміни аналогічно з аліфатичними амінами.

Первинні аренаміни при цьому вступають у реакцію з одержанням солей діазонію:

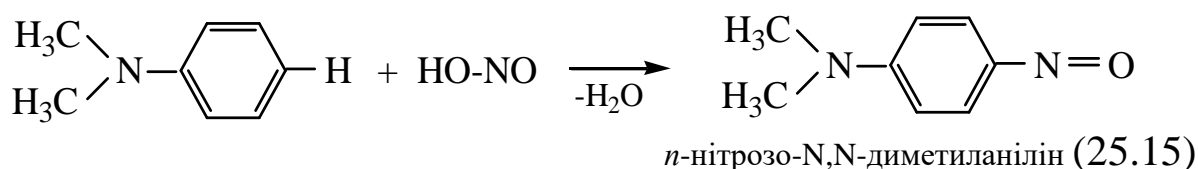


У подібних умовах аліфатичні аміни утворюють переважно спирти.

Вторинні аренаміни, як і аліфатичні, дають N-нітрозаміни й здатні далі за нагрівання перегруповуватися до *n*-нітрозо-N-метиланіліну:

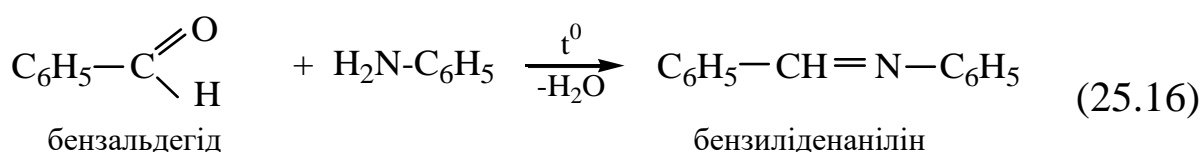


Третинні аренаміни утворюють, переважно, *n*-нітрозопохідні з нітрозогрупою в бензеновому ядрі (якщо *n*-положення зайняте, нітрозогрупа вступає в *o*-положення):

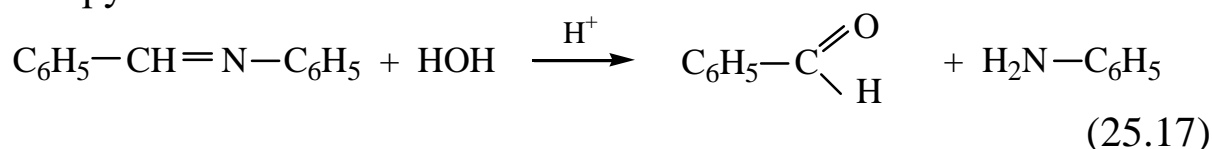


Нагадаємо, що третинні аліфатичні аміни з нітритною кислотою практично не взаємодіють.

6. Реакції з альдегідами. Первинні аміни здатні взаємодіяти з ароматичними альдегідами з утворенням азометинів, або основ Шиффа, аналогічно до взаємодії альдегідів з амоніаком. Назву азометинів утворюють з назви двовалентного залишку типу $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}$ і закінчення *-анілін*:



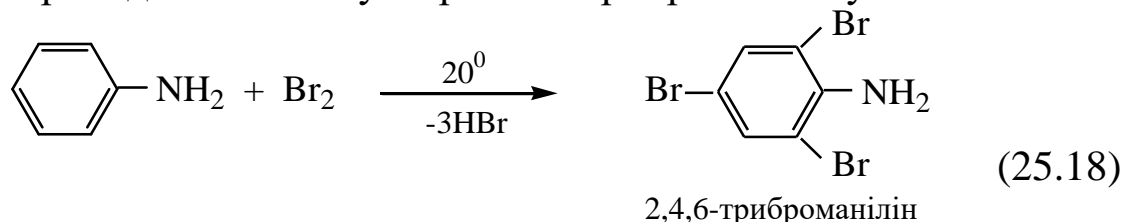
Під дією кислот або лугів азометини розкладаються на вихідні сполуки й це можна використовувати для тимчасового захисту аміногрупи:



Азометини застосовують під час синтезу, зокрема, гетероциклічних сполук (похідних піридину та хіноліну).

До наступної групи реакцій належать реакції електрофільного заміщення в бензеновому ядрі.

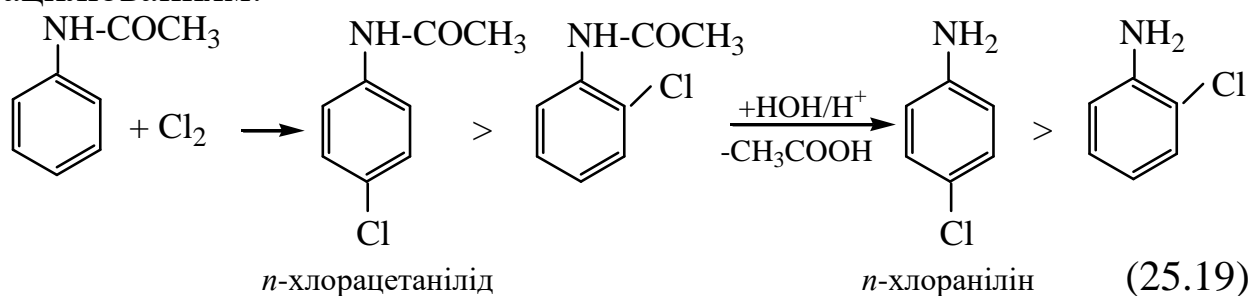
7. Галогенування. Галогенування аренамінів, залежно від природи галогену та умов реакції, відбувається, як правило, з одержанням тригалогенаренамінів (хлор і бром вступають у всі вільні *o*- і *n*-положення). Так, під час дії на анілін бромної води реакція проходить легко з утворенням триброманіліну:



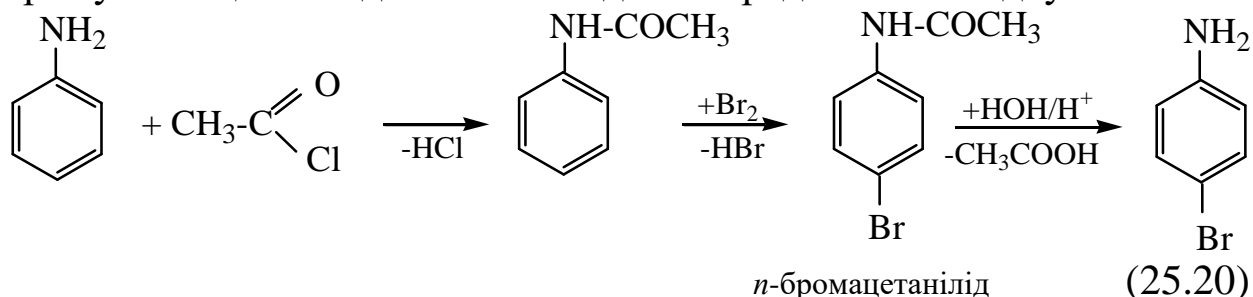
Аналогічно взаємодіє з аніліном йод.

Перебіг реакцій галогенування підтверджує сильний активуючий вплив аміногрупи на процеси електрофільного заміщення.

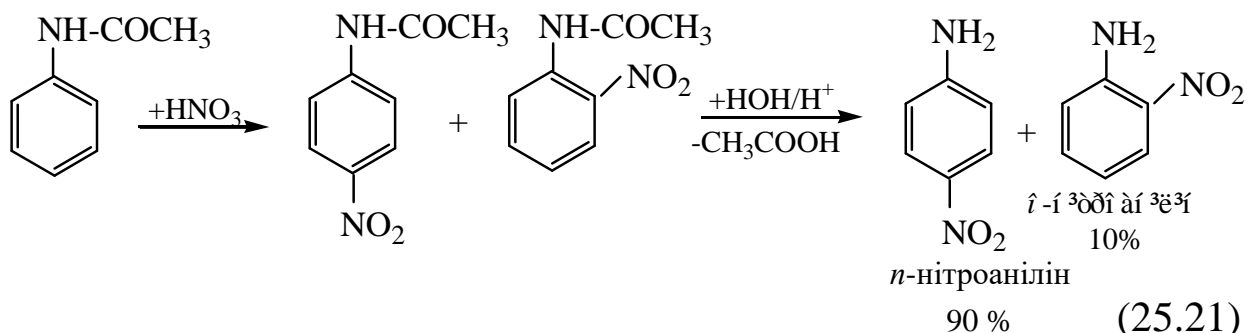
Під час хлорування може відбуватись окиснення аміногрупи. Для запобігання окисненню аренамінів їх обов'язково захищають ацилюванням:



При цьому, унаслідок стеричних перешкод (об'ємної ацетамідної групи), хлорування в *o*-положення практично не відбувається. В основному утворюється *n*-хлорацетанілід, з якого потім гідролізом знімають захист аміногрупи. За необхідності добути лише *n*-ізомер спочатку ізолюють аміногрупу, а потім, наприклад, бромують ацетанілід аналогічно до попереднього випадку:

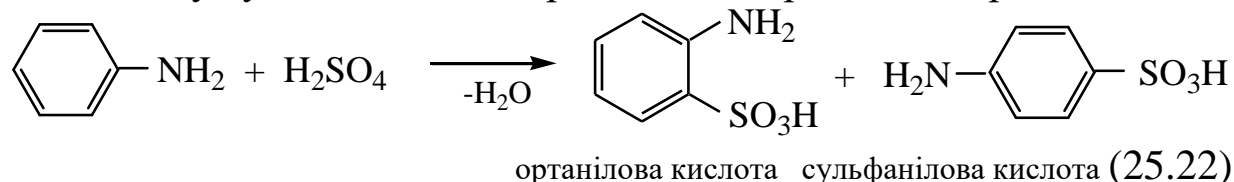


8. Нітрування. Нітрування аренамінів безпосередньою взаємодією з нітратною кислотою не проводять унаслідок здатності HNO_3 окиснювати аміногрупу. Тому попередньо аміногрупу обов'язково захищають:

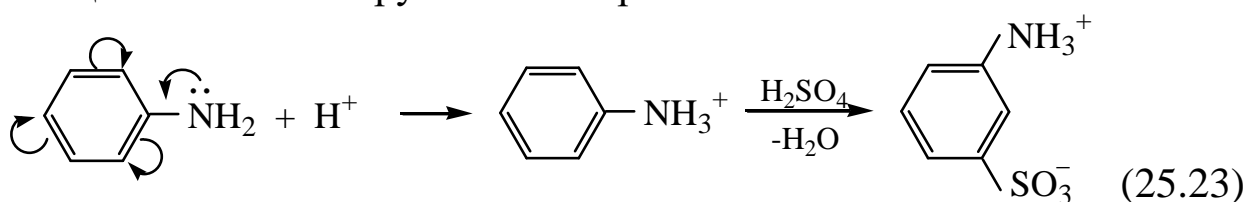


Для одержання *m*-нітроаніліну використовують *m*-динітробензен, для відновлення якого застосовують сульфіді або гідросульфіді лужних металів, що здатні відновлювати лише одну нітрогрупу.

9. Сульфування. Сульфування аренамінів проводять сильно-розведеним розчином сульфатної кислоти. При цьому утворюється в основному суміш *o*- і *n*-ізомерів згідно з правилами орієнтації:



Однак у таких умовах реакція сульфування відбувається повільно, часто з одержанням *m*-ізомера, кількість якого зростає з підвищенням концентрації кислоти. Це пояснюється протонізацією аміногрупи, яка переходить в анілінієву. Вважають, що при цьому зникає *p*- π -спряження електронної пари нітрогену з бензеновим кільцем й амонієва група стає *m*-орієтантом:

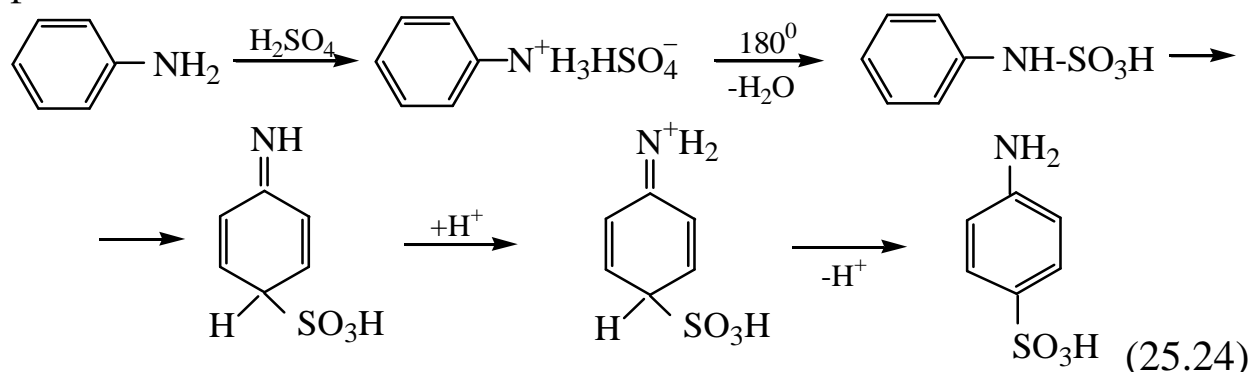


Аналогічна картина спостерігається під час нітрування незахищених аренамінів, де кількість *m*-ізомера може бути значною. Тому, як і в попередніх процесах, сульфування аренамінів проводять, як правило, із захищеною аміногрупою.

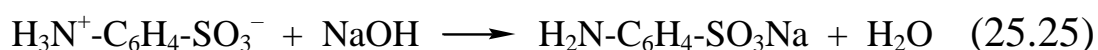
Широке застосування у виробництві азобарвників і лікарських препаратів набула сульфанілова кислота, яку синтезують без попереднього захисту аміногрупи в жорстких умовах з використанням концентрованої сульфатної кислоти. Спочатку утворюється гідросульфатна сіль аніліну, яка за нагрівання перетворюється у фе-ніламід сульфонової кислоти. Остання за умов реакції шляхом

внутрішньомолекулярного перегрупування дає сульфанілову кислоту.

Сульфанілова кислота містить одночасно кислотну ($-\text{SO}_2\text{OH}$) і основну ($-\text{NH}_2$) групи. Тому вона існує у вигляді цвітер-іона, унаслідок чого слабо розчиняється у воді на відміну від аренсульфонових кислот.

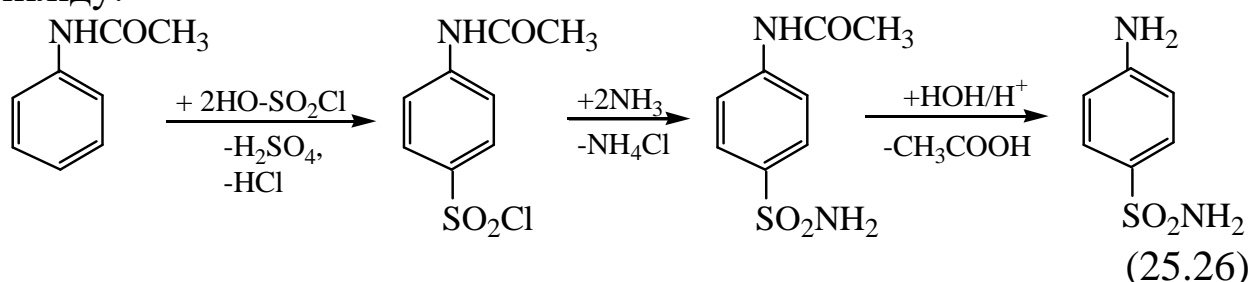


Але завдяки своїм кислотним властивостям під час взаємодії з лугами або із содою сульфанілова кислота утворює відповідні водорозчинні солі:



Як було зазначено (розділ 11.2 (1)), на основі сульфанілової кислоти синтезовано велику кількість (6 000) сульфамідних препаратів, з яких приблизно 20 мають антибактеріальні властивості, їх застосовують для лікування людей.

Один з вискоєфективних сульфамідних препаратів – білий стрептоцид у промисловості одержують сульфохлоруванням ацетаніліду:



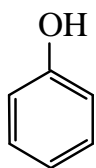
m-Анілінсульфову (метанілову) кислоту також використовують для синтезу лікарських препаратів. Її отримують реакцією сульфування нітробензену в жорстких умовах з подальшим відновленням нітрогрупи.

З ароматичних діамінів найчастіше застосовують фенілендіаміни для синтезу гетероциклічних сполук (*o*-фенілендіамін), пластмас (*m*-фенілендіамін) та азобарвників (*m*- і *n*-ізомери). Їх одержують відновленням *o*- та *n*-нітроанілінів і *m*-динітробензену.

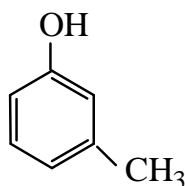
РОЗДІЛ 26. ФЕНОЛИ (ГІДРОКСИАРЕНИ)

Феноли (ареноли або гідроксиарени) – сполуки, у яких гідроксильна група сполучена безпосередньо з бензеновим ядром.

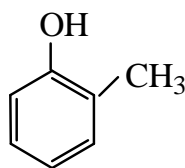
Назви гідроксипохідних бензену та інших ароматичних карбоциклічних сполук отримують додаванням до назви гідрокарбону суфіксів *-ол*, *-діол* і т. д. Для багатьох фенолів збереглися тривіальні назви:



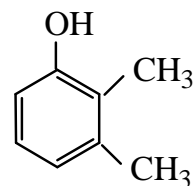
фенол



м-крезол

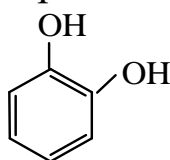


п-крезол

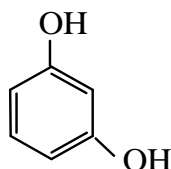


2,3-ксиленол

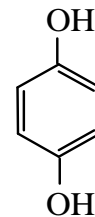
Феноли бувають *одно-*, *дво-* і *триатомні*, залежно від кількості гідроксильних груп:



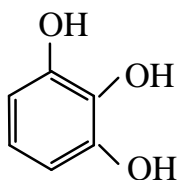
пірокатехол



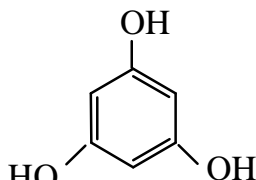
резорцинол



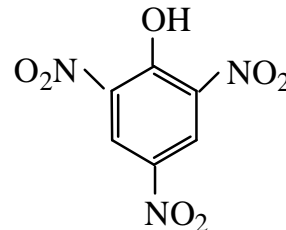
гідрохінол



пірогалол



флороглюцинол



пікринова кислота

У разі присутності в молекулі старшої групи наявність гідроксильної групи позначається префіксом *гідрокси-*:

о-гідроксибензойна (саліцилова) кислота $o\text{-HO-C}_6\text{H}_4\text{-COOH}$

Радикалам ArO- дають назви додаванням суфікса *-окси* до назви радикала, наприклад:

бензилокси

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-}$

Аніони, похідні від фенолів, отримують назву заміною *-ол* на *-олят* (*-оксид*):

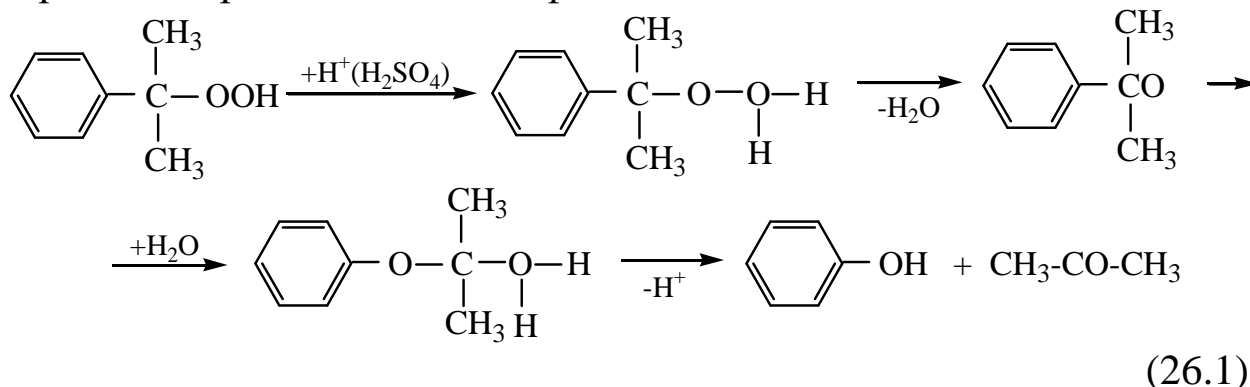
фенолят натрію або натрій феноксид

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$.

26.1 Одноатомні феноли

Методи одержання

1. З аренсульфонових кислот (реакція лужного сплаву – розділ 4).
2. З галогенбензенів (розділ 4).
3. З ізопропілбензену (кумолу) – Р. Удріс, П. Сергєєв, Б. Кружалов (1942 р.). Окиснення ізопропілбензену приводить до утворення *гідропероксиду ізопропілбензену*, який у кислому середовищі розкладається на фенол й ацетон за схемою:



4. Розклад солей діазонію (розділ 8).
5. **Суша перегонка кам'яного вугілля.** Під час неї утворюється кам'яновугільна смола, яка розділяється на:
 - а) легку оливу – до 170°C (арени – бензен, толуен, ксилени);
 - б) середню оливу – 170–230°C (в основному – фенол);
 - в) важку оливу – 230–270°C (крезоли, ксиленоли);
 - г) антраценову оливу – 270–340°C (в основному антрацен).

Фізичні й хімічні властивості

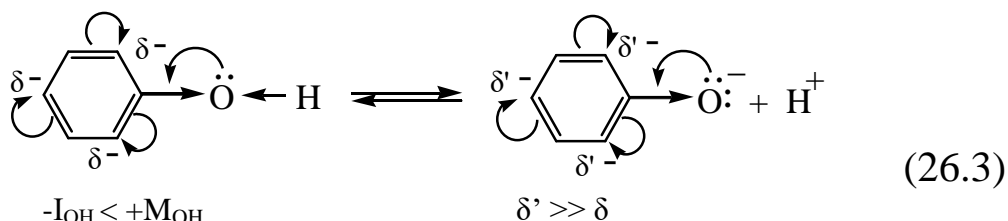
Феноли одноатомні – безколірні рідини або кристалічні речовини.

1. Кислотність фенолів. Відомо, що більшість фенолів існують виключно в енольній формі. Така стійкість зумовлена більш високим ступенем спряження в порівнянні з кетонною формою:

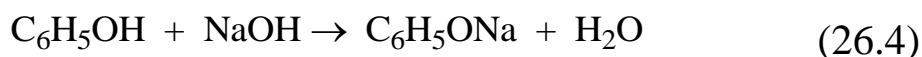


Таке спряження неподіленої пари електронів атома кисню з π -електронною системою бензенового ядра (*p- π -спряження*) зміщує електронну густину до бензенового ядра (*поляризація зв'язку O-H*) і сприяє відщепленню протона (прояв кислотних властивостей) з утворенням *фенолят-іона*. У фенолят-іоні негативний заряд атома

оксигену значною мірою делокалізований, що підвищує його стабільність:

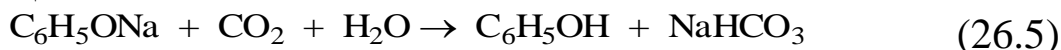


Феноли є більш сильними кислотами ніж аліфатичні спирти. Їх кислотність залежить від природи замісника в ядрі:



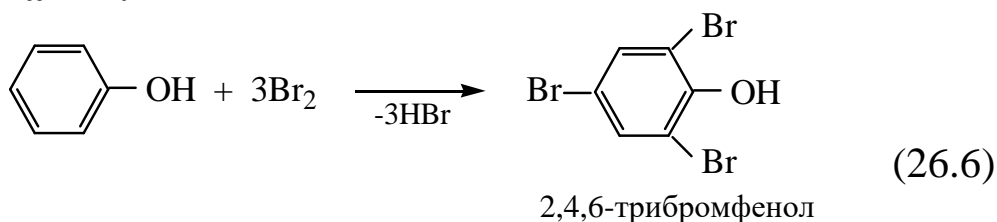
Електроноакцепторні замісники збільшують кислотність, а електронодонорні – зменшують. Наприклад, *тринітрофенол* (*пiкринова кислота* – розділ 4) за силою кислот наближається до мінеральних.

У загальному, кислотність фенолів відносно невелика й менша від кислотності карбонатної кислоти H_2CO_3 , що підтверджується такою реакцією:



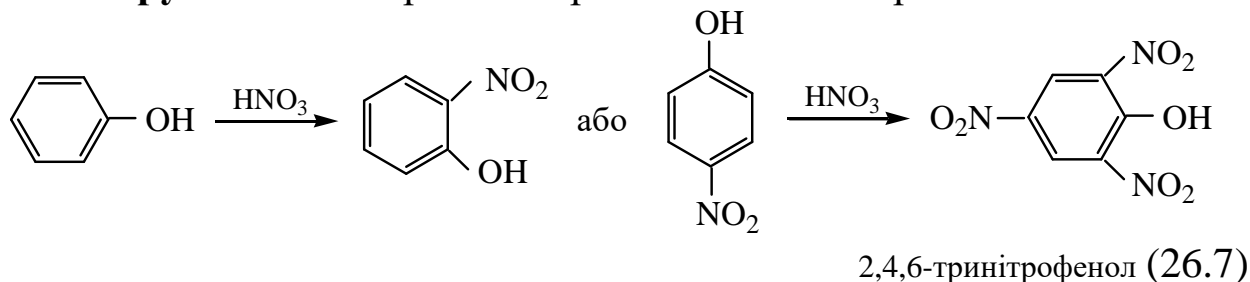
2. Реакції електрофільного заміщення у фенолів. Феноли реагують з електрофільними реагентами значно легше, ніж бензен і його гомологи.

2.1. Галогенування:

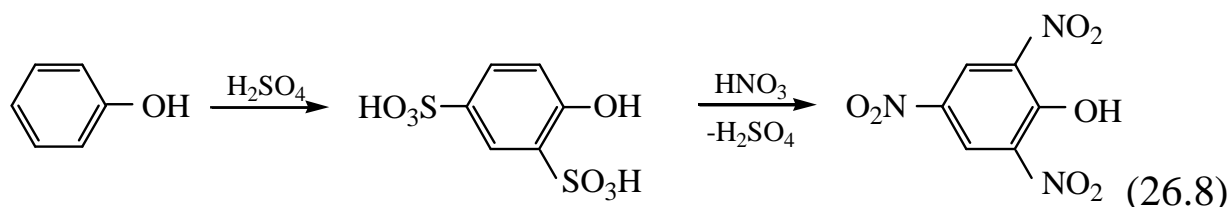


Реакції галогенування, як правило, не потребують каталізатора.

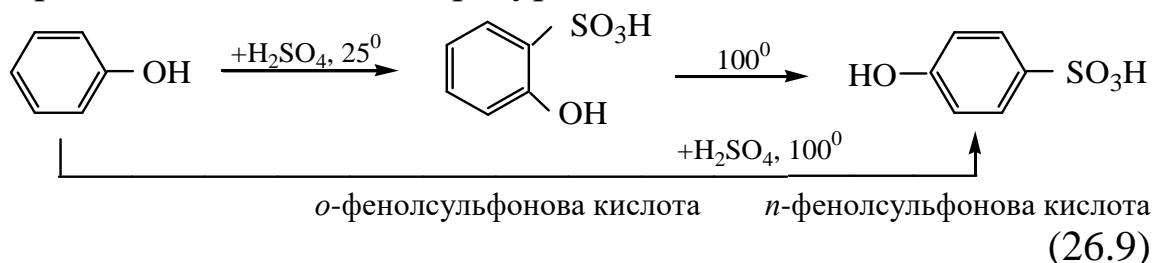
2.2. Нітрування. Утворення пікринової кислоти протікає за схемою:



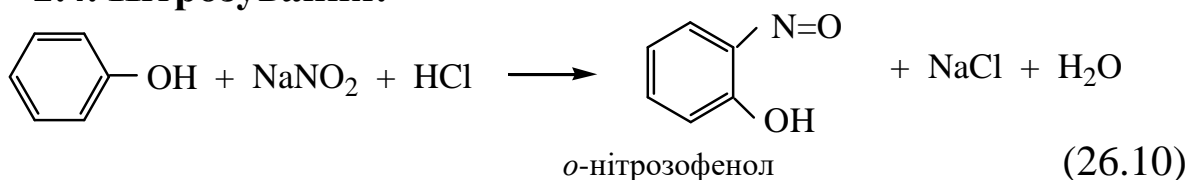
Тут подана схема проведення реакції. Насправді через високу окиснювальну здатність нітратної кислоти фенол спочатку сульфують, а далі нітрують:



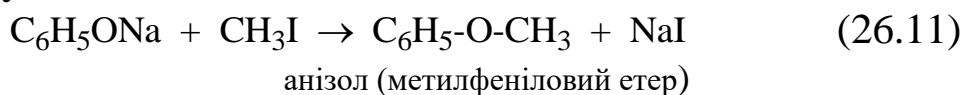
2.3. Сульфування. Під час сульфування співвідношення *o*- і *p*-ізомерів визначається температурою:



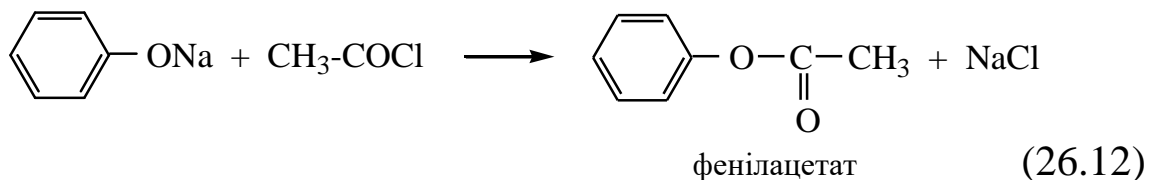
2.4. Нітрозування:



2.5. Алкілювання:

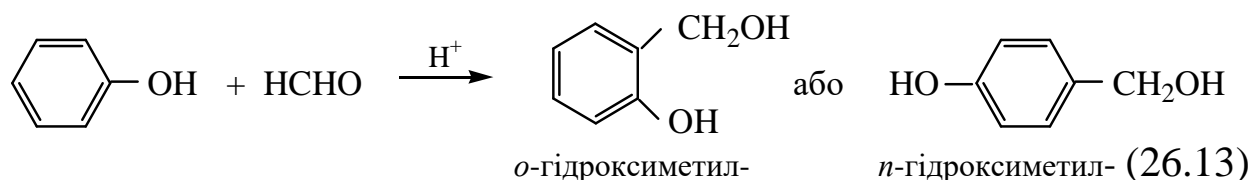


2.6. Ацилювання:

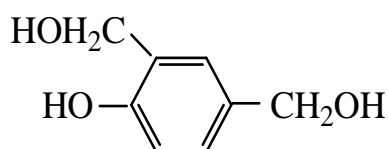


3. Реакції поліконденсації з альдегідами (отримання фенолформальдегідних смол).

Феноли в присутності кислот або основ вступають у реакцію навіть з такими слабкими електрофілами, як альдегіди й кетони:

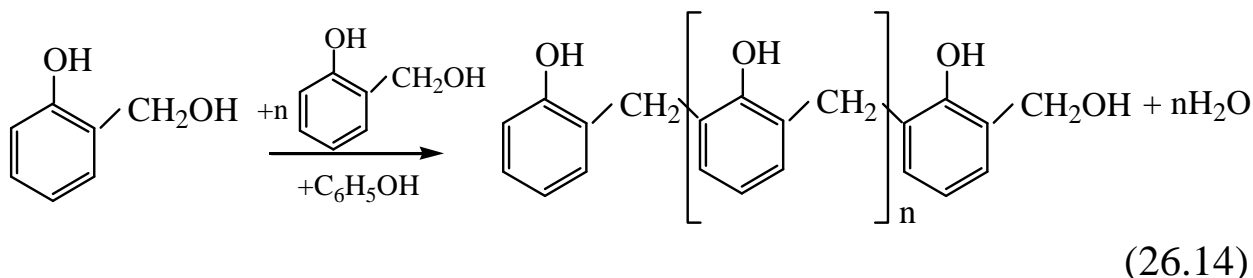


У більш жорстких умовах утворюється *2,4*-дигідроксиметилфенол:

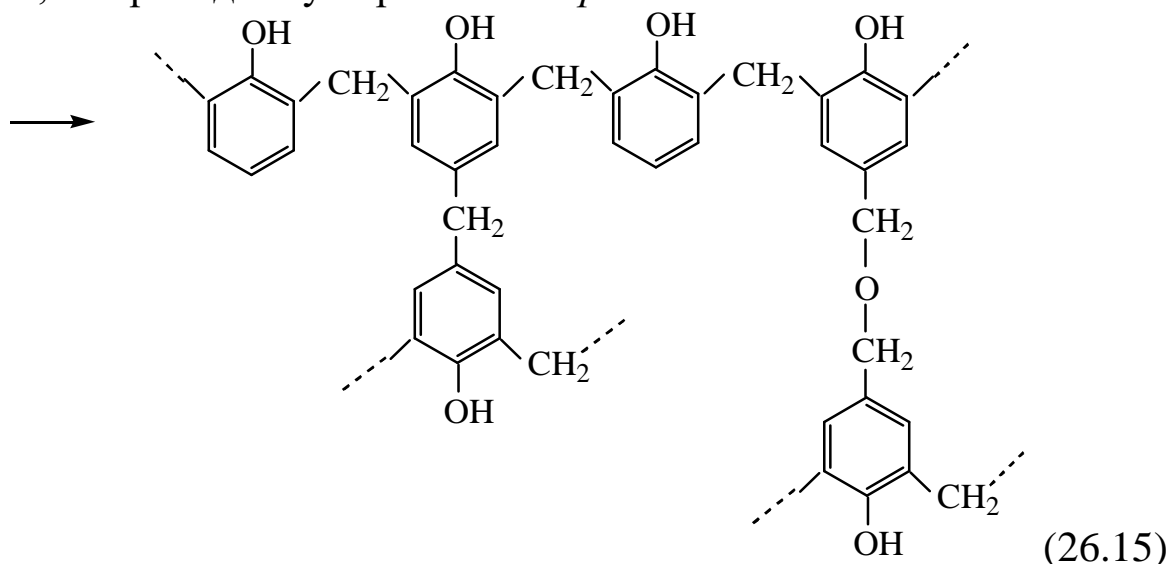


За співвідношення альдегід:фенол як 1:1,2 за кімнатної температури в кислому середовищі утворюються лінійні полімери – *новолаки*.

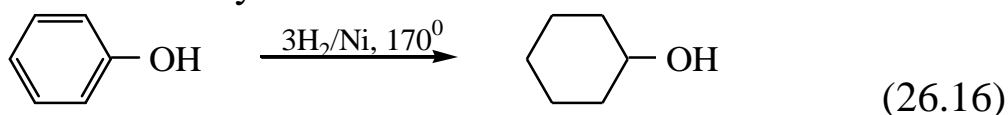
Новолачні смоли належать до *термопластів*, тому що плавляться за нагрівання і розчиняються:



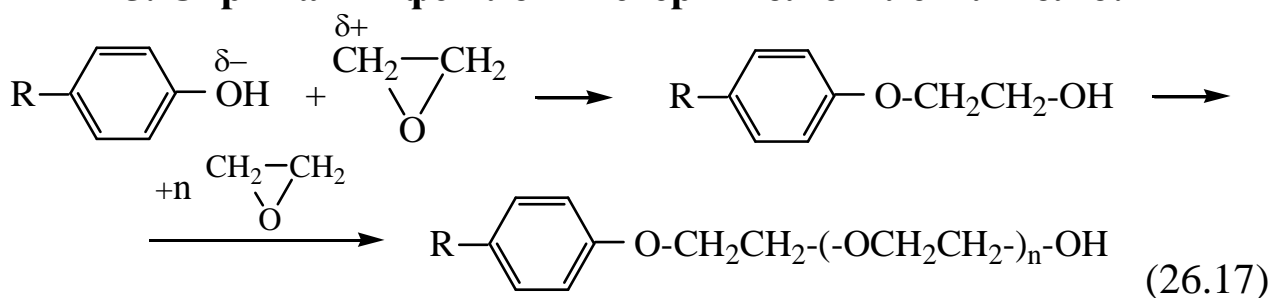
У випадку надлишку формальдегіду (2:1) у лужному середовищі утворюються *термореактивні полімери (реактопласти)* – розчинні *резолі розгалуженої будови*, які за нагрівання не плавляються, а переходять у нерозчинні – *резити*:



4. Каталітичне гідрування фенолу використовують для отримання циклогексанолу:

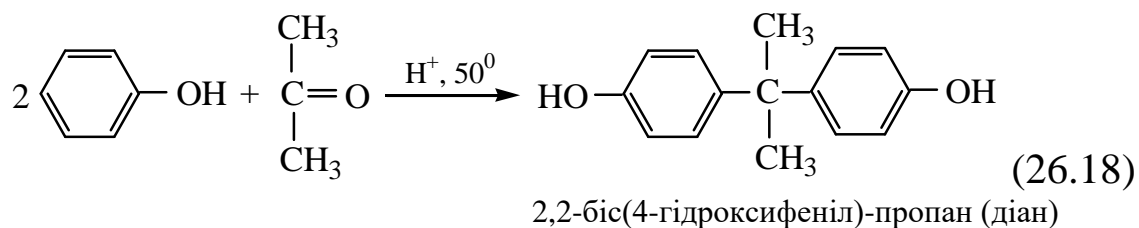


5. Отримання фенолових етерів поліетиленгліколю:



За $R=C_8H_{17}$ (октил) утворюється поверхнево-активна речовина неіоногенного типу ОП-7 (за $n=7$) і ОП-10 (за $n=10$).

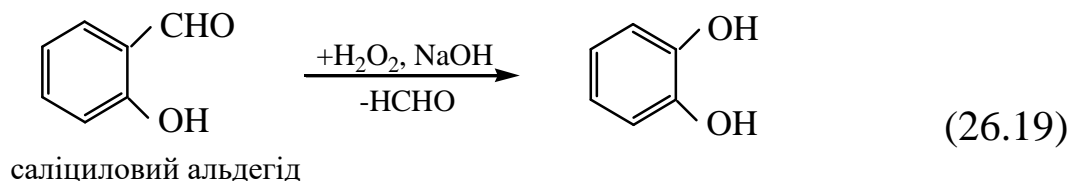
6. Отримання діану або бісфенолу-А:



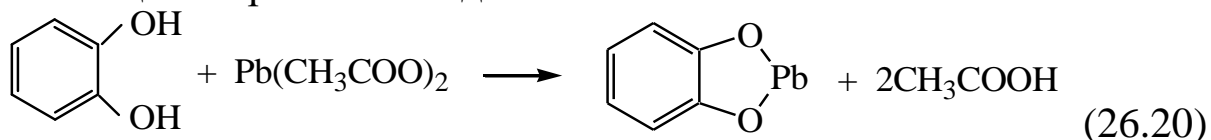
Сполуки типу бісфенолу-А використовують для синтезу епоксидних смол під час поліконденсації з епіхлоргідрином.

26.2 Двохатомні феноли

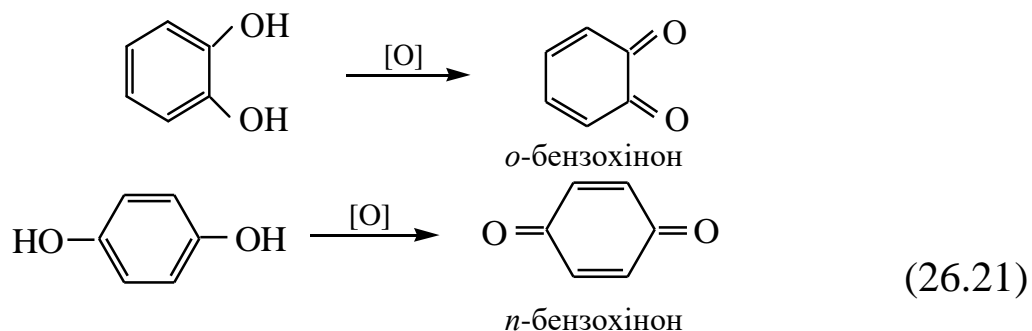
Отримують тими ж методами, що й одноатомні, але існують і спеціальні методи. Пірокатехол отримують із саліцилового альдегіду:



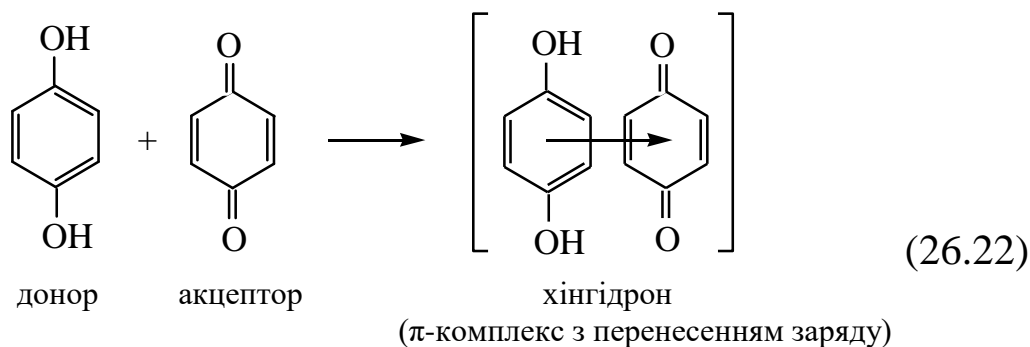
За хімічними властивостями вони схожі на фенол і є слабкими двохосновними кислотами. Причому кислотність двохатомних фенолів вища в порівнянні з одноатомними:



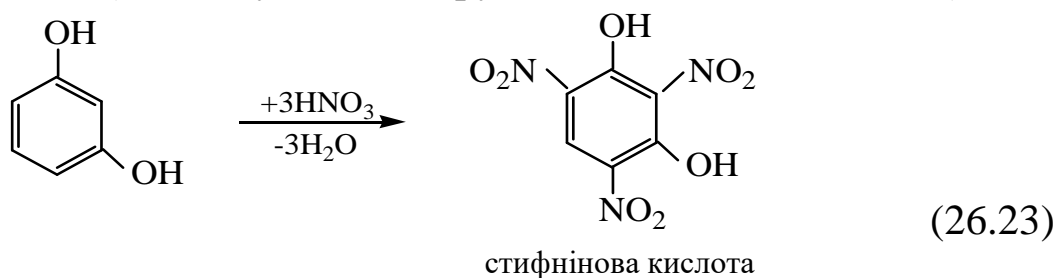
Двохатомні феноли легко окиснюються і тому є сильними відновниками:



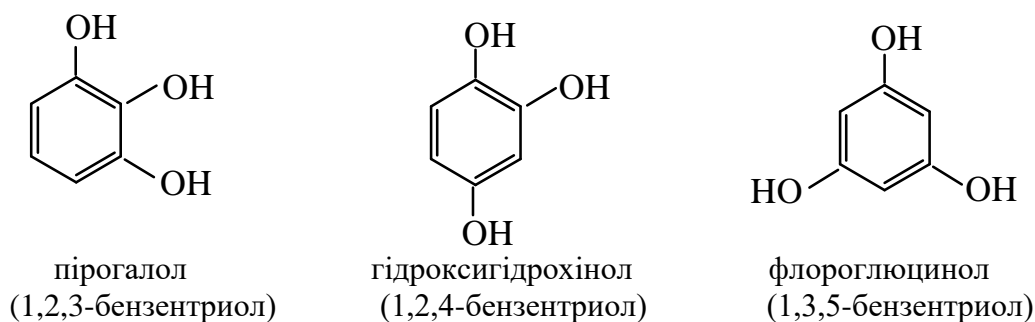
Окиснення гідрохінолу протікає через стадію утворення *хінгідрону*:



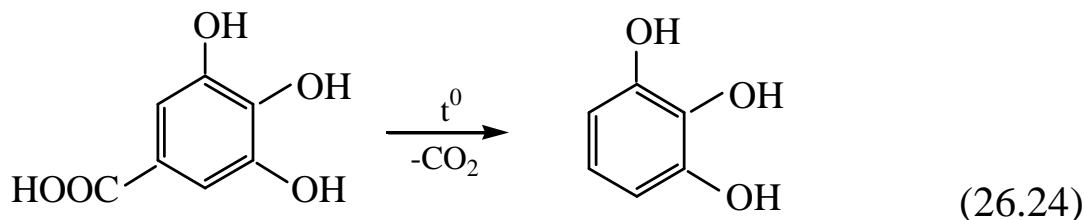
Двохатомні феноли легко вступають у реакції електрофільного заміщення (галогенування, нітрування, ацилювання тощо).



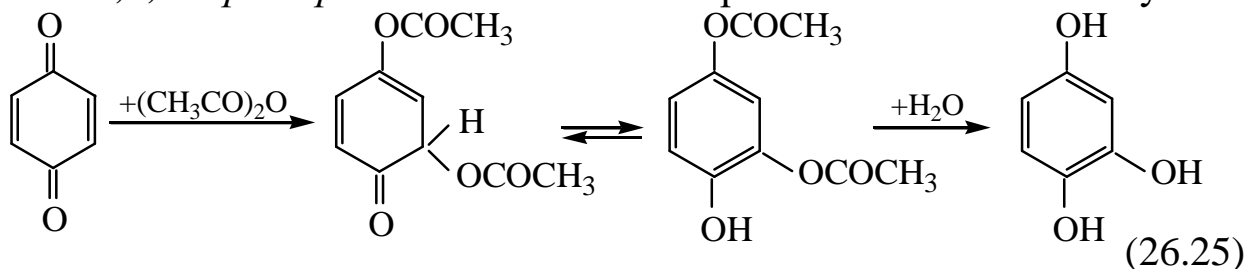
26.3 Трьохатомні феноли



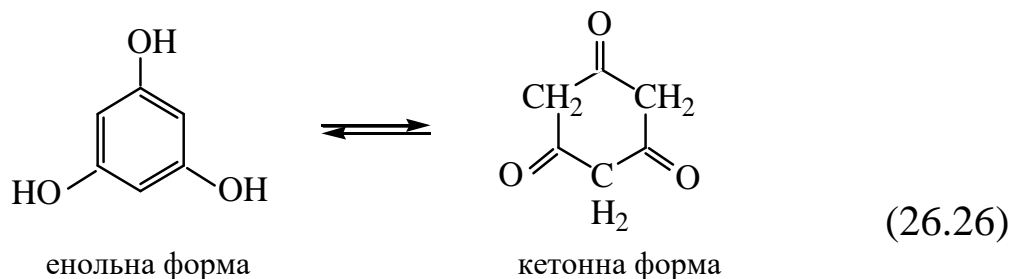
Їх методи отримання аналогічні до раніше наведених. Пірогалол отримують із галової кислоти за схемою:



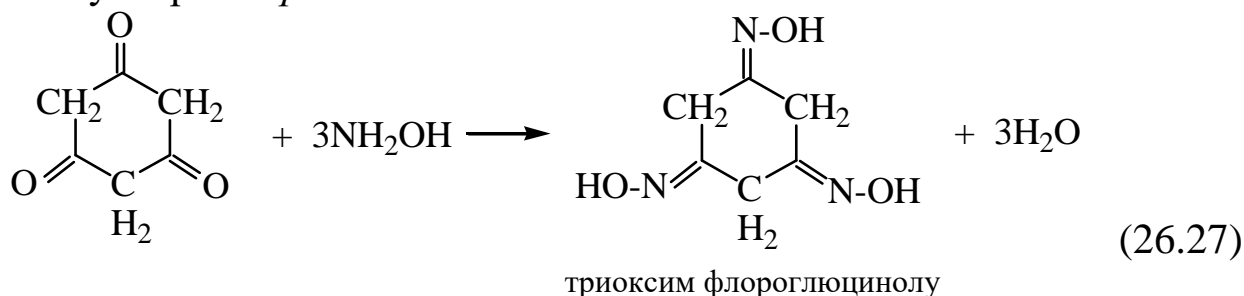
1,3,4-тригідроксибензен можна отримати із *n*-бензохінону:



Флороглюцинол здатний до таутомерії за схемою:



Відомо, що кетонна форма флороглюцинолу з гідроксиламіном утворює *триоксим*:



Окремі представники фенолів

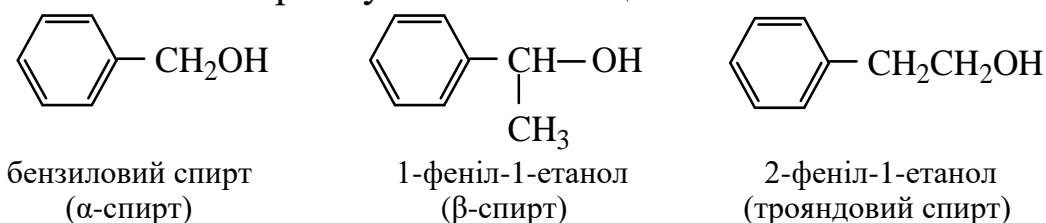
Фенол – отримують у промисловості синтетичним шляхом (90 %) і 10 % із кам'яновугільної смоли. Основним синтетичним методом є кумольний (Уріс–Сергєєв), за яким отримують 50 % фенолу. Його використовують у виробництві пластмас (фенолформальдегідні смоли); циклогексанолу, необхідного для отримання синтетичних волокон, стабілізаторів полімерів; поверхнево-активних речовин; барвників тощо.

Крезолі – одержують із продуктів сухої перегонки кам'яного й бурого вугілля, сланцю, торфу, а також синтетичним методом із толуєну. Використовують для отримання синтетичних смол, барвників, антиоксидантів, ліків тощо.

Двохатомні феноли використовують як відновники у фотографії, для синтезу антиоксидантів, інгібіторів радикальних процесів полімеризації.

26.4 Ароматичні спирти (арилалканоли)

Ароматичні спирти – сполуки, у яких гідроксильна група зв'язана з атомом карбону бічного ланцюга:

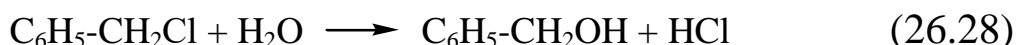


За номенклатурою IUPAC їх назви утворюють шляхом додавання назви радикалу (Ar), який заміщає гідроген, до назви алканолу. Збережені також тривіальні назви.

Радикалам RO- дають назви додаванням суфікса *-окси* до назви радикала, наприклад: бензилокси $\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-O-}$ і, відповідно, аніони – натрій бензилоксид $\text{-C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-ONa}$ (бензилалкоголят натрію або бензилат натрію).

Методи одержання

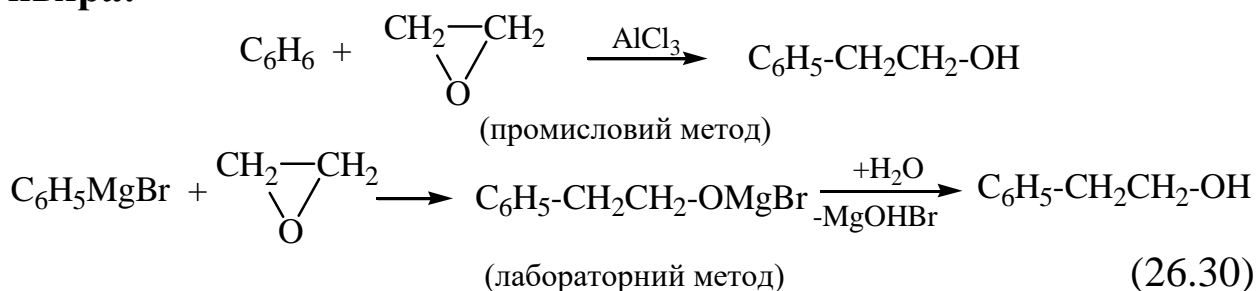
1. Гідроліз галогенпохідних:



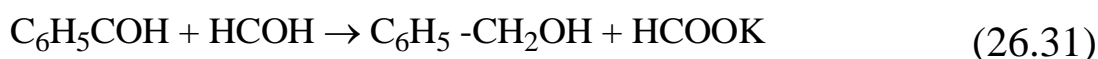
2. Відновлення бензальдегіду:



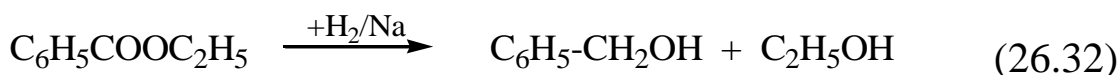
3. Отримання 2-фенілетанолу-1 із бензену й реактивів Гріньяра:



4. Реакція Канніцаро (у присутності KOH):



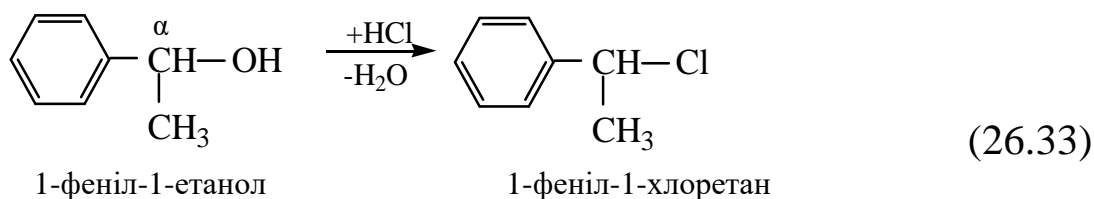
5. Відновлення естерів ароматичних кислот:



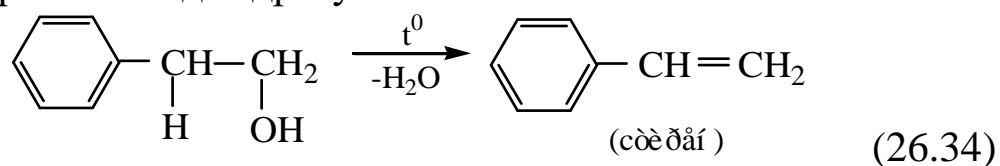
Хімічні властивості

За хімічними властивостями ароматичні спирти схожі на алканоли. Проте існують і відмінності:

1. Спирти з OH-групою в α -положенні до бензенового ядра легко заміщуються на галоген:



2. β -Спирти легко дегідратуються:



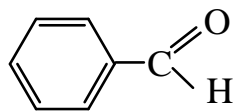
Окремі представники

- **бензиловий спирт** є в естерних оливах деяких рослин. Використовують у парфумерії і лакофарбовій промисловості;
- **2-феніл-1-етанол** – складова частина трояндової оливи. Застовують у парфумерних композиціях.

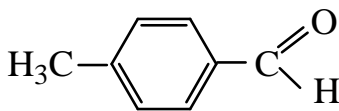
РОЗДІЛ 27. АРОМАТИЧНІ АЛЬДЕГІДИ Й КЕТОНИ. ХІНОНИ

27.1 Ароматичні альдегіди та кетони

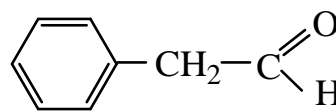
За номенклатурою IUPAC назви арилальдегідів утворюють із назви арилу (Ar) і суфіксів *-карбальдегід*, *-дикарбальдегід* і т. д. Наприклад:



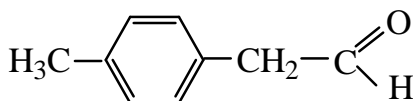
бензойний альдегід
бензенкарбальдегід



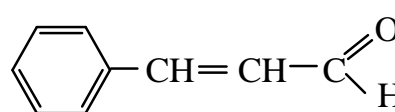
n-толуїловий альдегід
n-толілкарбальдегід



фенілоцтовий альдегід
фенілацетальдегід



n-толілоцтовий альдегід



коричний альдегід
цинамоновий альдегід

Збереглися також тривіальні назви:

бензальдегід

анісовий альдегід (показано *n*-ізомер)

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$,

n- $\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$.

Назви альдегідів, які відповідають тривіальним назвам багатосновних кислот, у яких карбоксильні групи замінені на альдегідні групи, отримують заміною закінчення *-ова кислота* на закінчення *-овий альдегід*, наприклад:

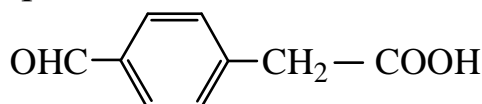
фталевий альдегід

ізофталевий альдегід

o- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$,

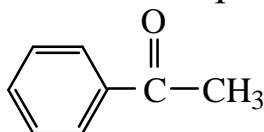
m- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CHO})_2$.

Альдегідну групу позначають префіксом *форміл-*, якщо присутня старша група. Наприклад:

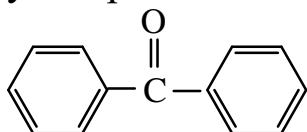


n-формілфенілоцтова кислота

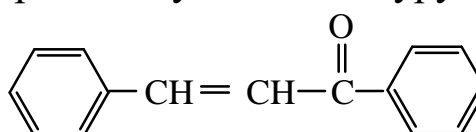
Для кетонів за номенклатурою IUPAC, у яких до ланцюга, що містить одну або кілька карбонільних груп, приєднано один чи більше ароматичних замісників, утворюють із назви ациклічного вуглеводню, до якої додають радикальну назву ароматичного замісника, а кетогрупу визначають суфіксом *-он*. Але застосовують її рідко. Частіше використовують раціональну й тривіальну номенклатуру:



фенілетанон
Виняток: ацетофенон

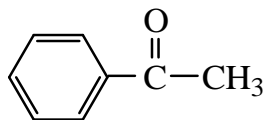


дифенілметанон
бензофенон

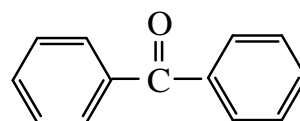


1,3-дифенілпропенон
халкон

За радикально-функціональною номенклатурою назву кетонів $R^1\text{-CO-R}^2$ утворюють переліченням за алфавітом назв радикалів і суфікса -кетон:



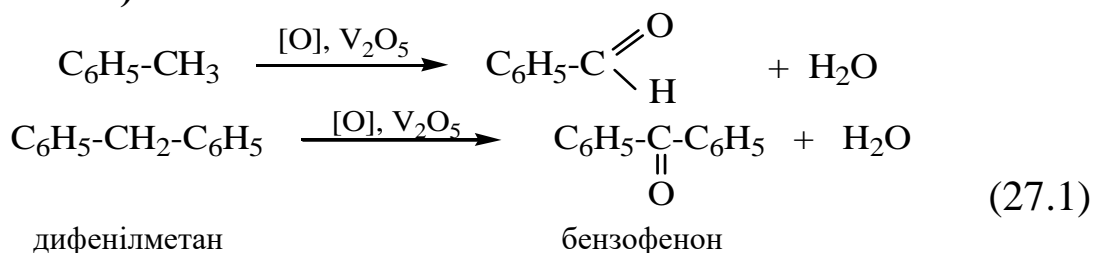
метилфенілкетон



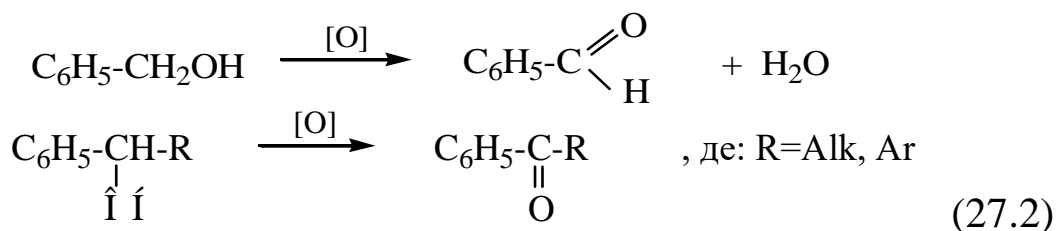
дифенілкетон

Методи одержання

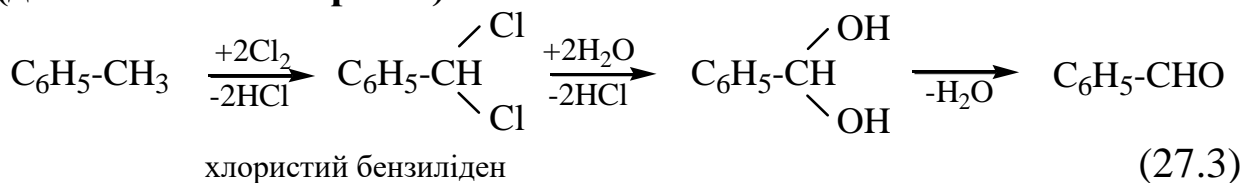
1. Окиснення ароматичних вуглеводнів (алкіларенів або діарилметанів):



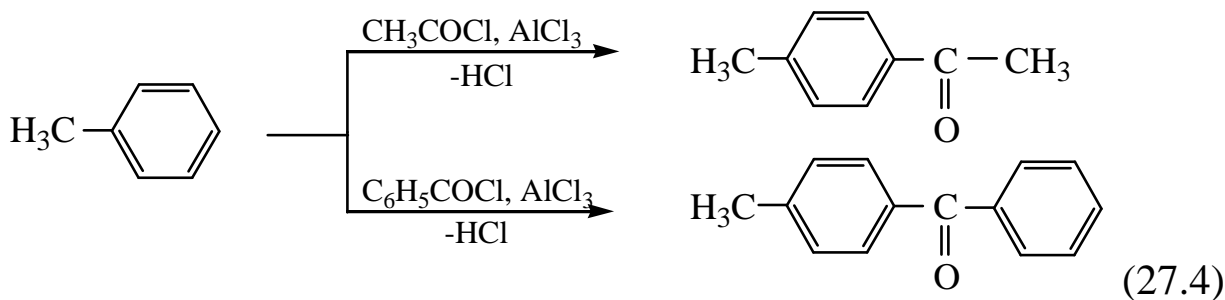
2. Окиснення ароматичних спиртів (арил- і діарилалканолів):



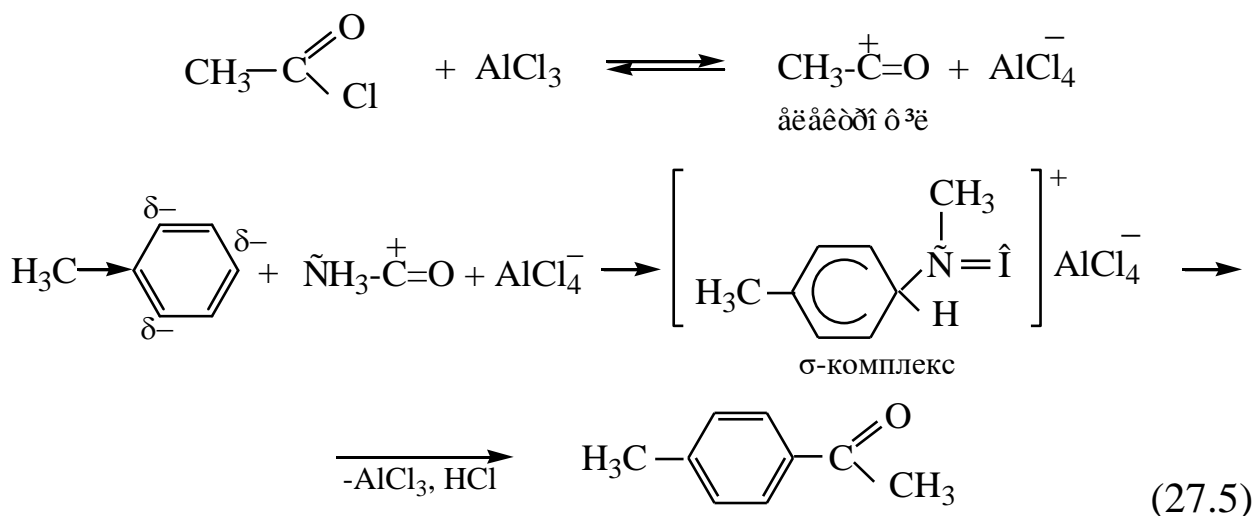
3. Гідроліз ароматичних гемінальних галогенпохідних (дигалогеналкіларенів):



4. Пряме введення карбонільної групи $>\text{C=O}$. У присутності кислот Льюїса арили реагують з ацилгалогенідами з утворенням кетонів (ацилювання за Фріделем–Крафтсом):

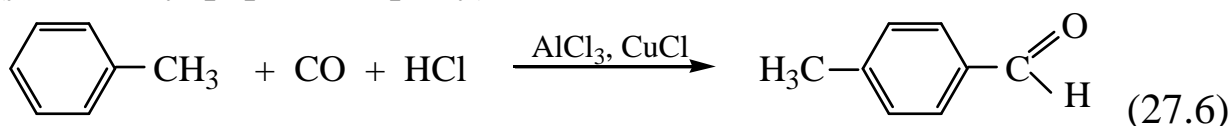


Замість ацилгалогенідів використовують також кислоти або їх ангідриди (**реакція Хеворта**). Для проведення реакції ацилювання кількість каталізатора перевищує стехіометричне співвідношення. Механізм:



Спорідненими ацилюванню за Фріделем–Крафтсом є реакції, у яких гідроген заміщується на альдегідну групу (*формілювання*).

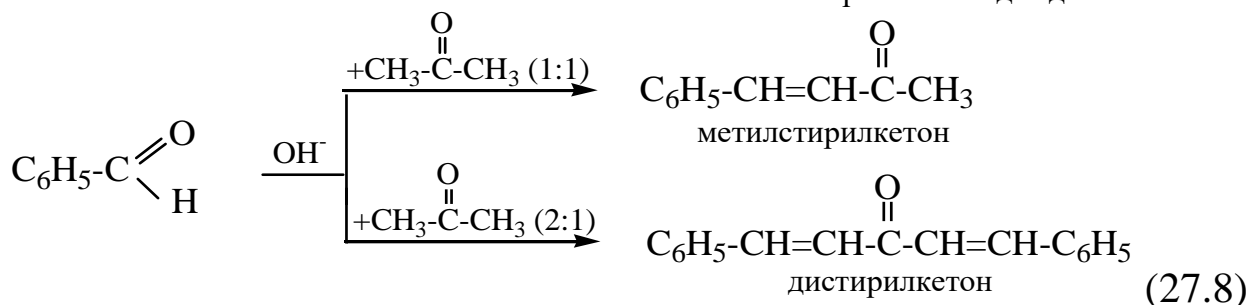
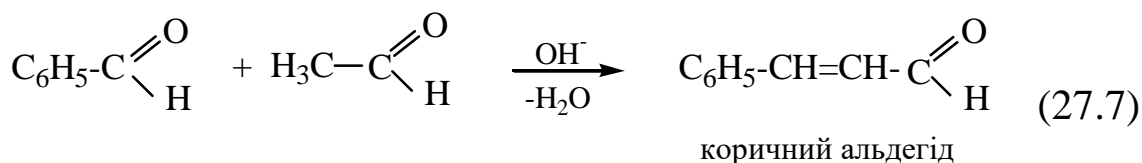
Арени також формілюють сумішшю карбон (II) оксиду й гідроген хлориду в присутності хлоридів алюмінію і купруму (I) (**реакція Гаттермана-Коха**). Реакція протікає за участю ацилієвого комплексу, а роль купрум (I) хлориду полягає в початковому утворенні комплексу із CO. Таким чином, отримуються альдегіди (у випадку формілхлориду) і кетони:



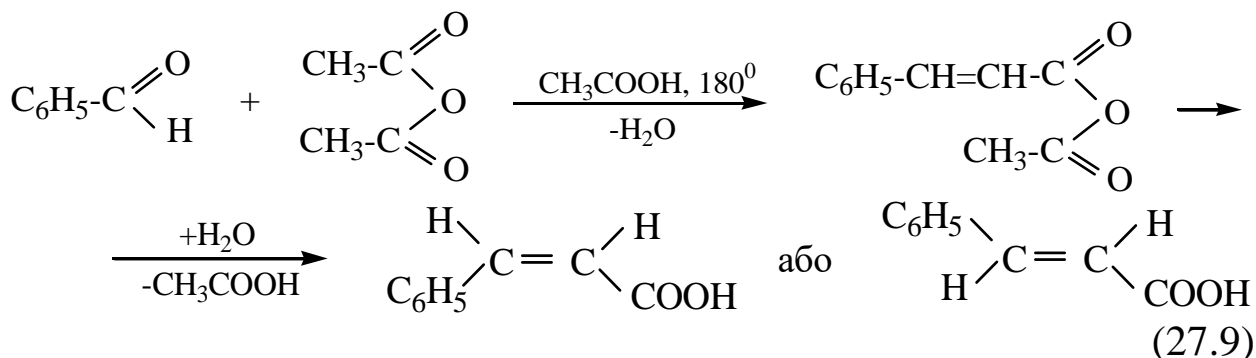
Фізичні й хімічні властивості

Карбонільні сполуки аренів – безбарвні рідини або кристалічні речовини. За хімічними властивостями схожі до насичених альдегідів і кетонів аліфатичного ряду. Вони легко вступають у реакції приєднання і заміщення (взаємодія з HCN, NaHSO₃, NH₂-NH₂, NH₃, NH₂OH, NH₂-NH-C₆H₅, реактивами Гриньяра, відновлення). Проте мають і специфічні особливості.

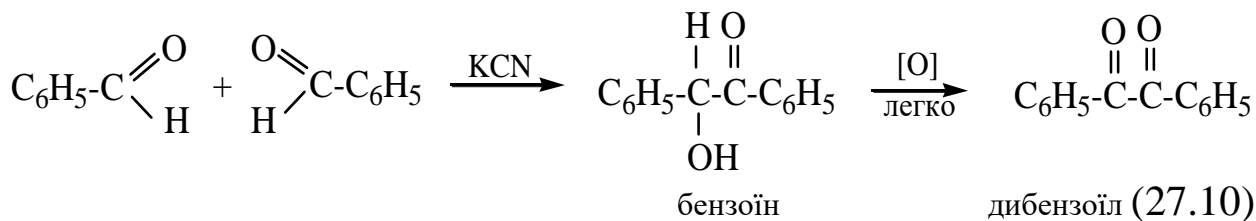
1. Аренкарбальдегіди й діарилкетони не вступають в альдольну конденсацію, тому що в α-положенні відносно карбонільної групи відсутні атоми гідрогену. Проте з карбонільними аліфатичними сполуками реагують (**конденсація Кляйзена**):



2. Реакція У. Пекіна (1869 р.):



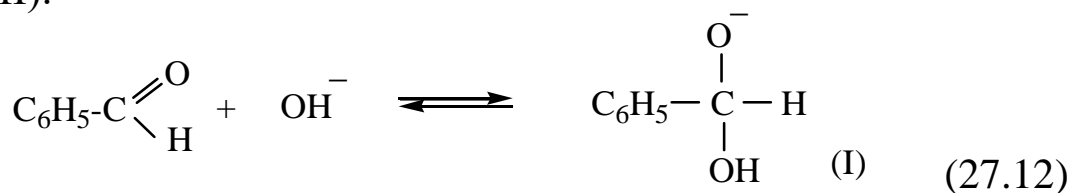
3. Бензоїнова конденсація (Ю. Лібіх, Ф. Велер, 1834 р.):

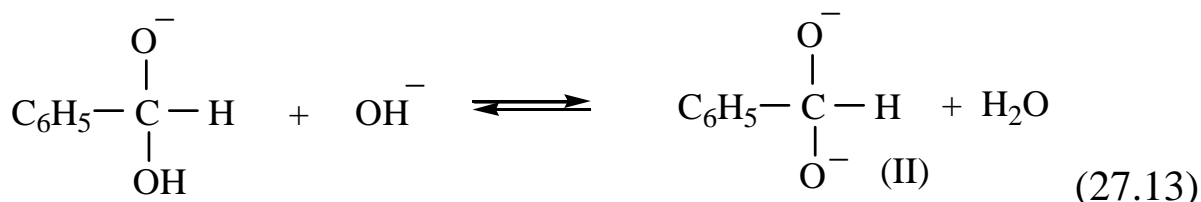


4. Реакція С. Канніццаро (реакція диспропорціонування або реакція гідридного переміщення):

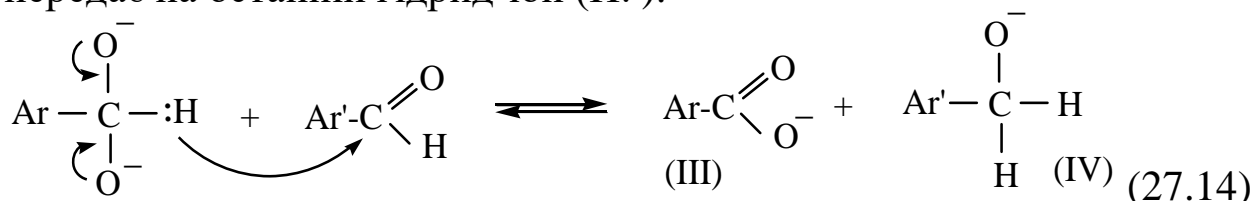


Імовірний механізм цієї реакції полягає в утворенні первинного іона (I), який потім приєднує ще один OH^- з утворенням діаніону (II):

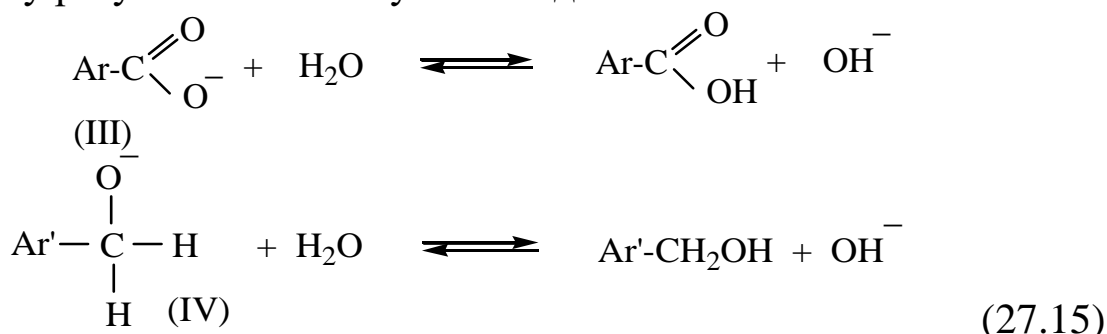




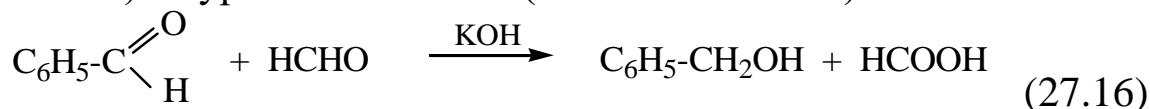
Арилметилдіюлят-іон (II) за взаємодії з молекулою альдегіду передає на останній гідрид-іон (H^-):



Утворені іони кислоти (III) і спирту (IV) взаємодіють у кінцевому результаті з молекулами води:

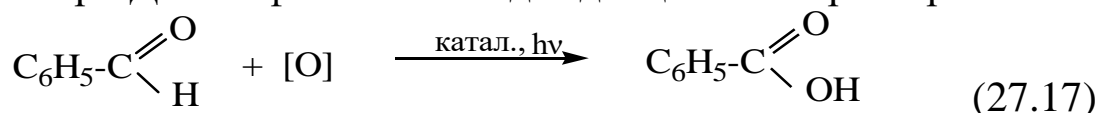


У випадку змішаної реакції Канніццаро (ароматичний альдегід і формальдегід), утворюються відповідно ароматичні спирти (повне відновлення) і мурашина кислота (повне окиснення):

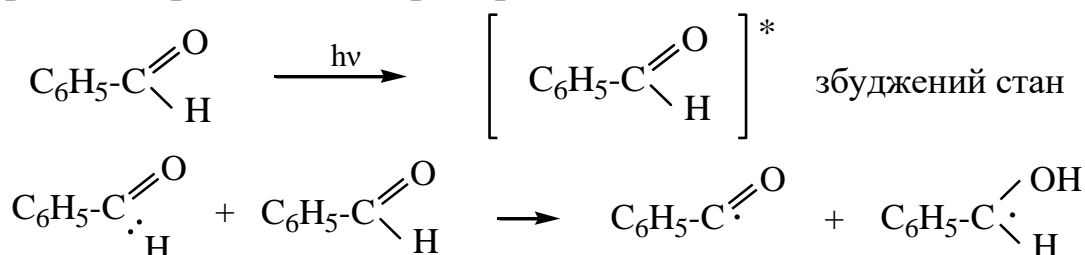


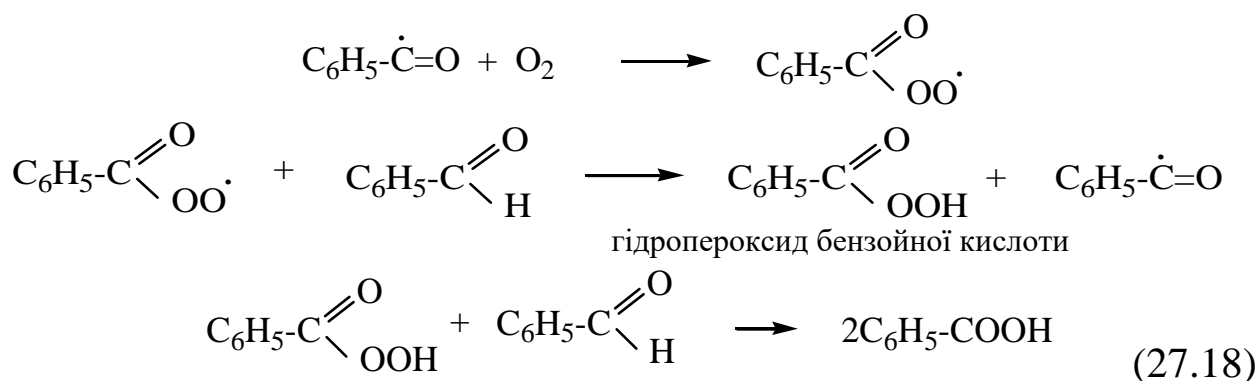
5. При взаємодії аренкарбальдегідів з первинними амінами утворюються *азометини* або *основи Шиффа* – розділ 8.

6. Реакція окиснення. Аренкарбальдегіди легко окиснюються вже на повітрі. Для аліфатичних альдегідів це не є характерним:

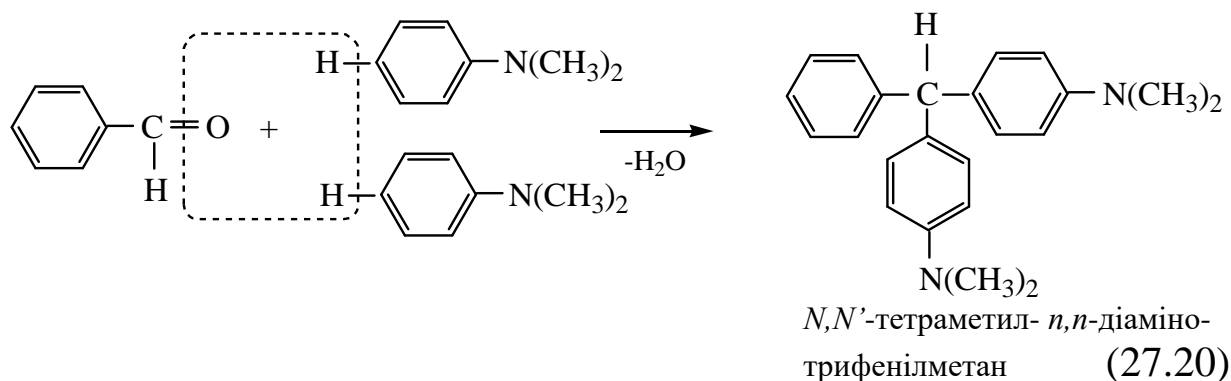
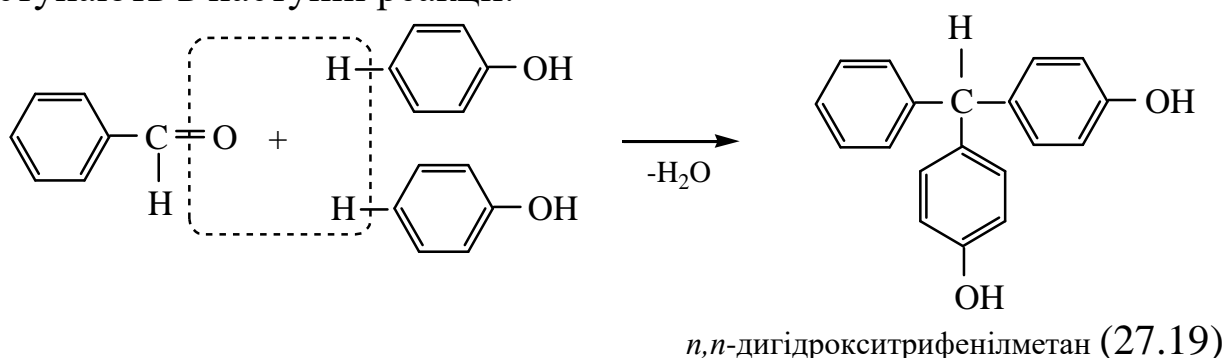


Процес окиснення протікає за радикальним механізмом з утворенням проміжних гідропероксидів:

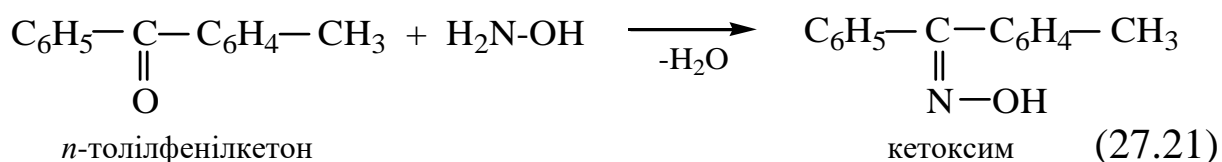




7. Взаємодія аренкарбальдегідів з фенолами й ароматичними амінами. Арени, що мають рухливий атом гідрогену, вступають в наступні реакції:

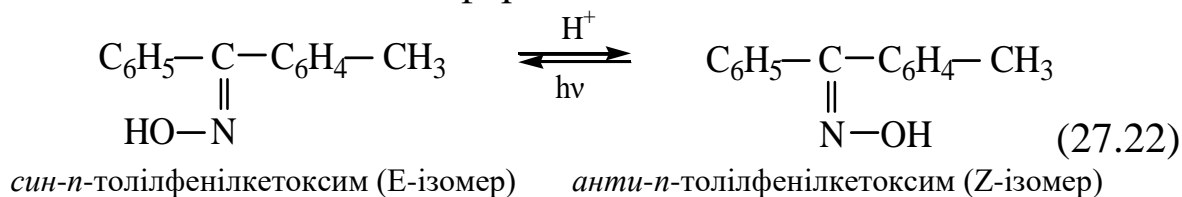


8. Геометрична ізомерія оксимів. Перегрупування Е. Бекмана (1886 р.). Аренкарбальдегіди аренкетони за взаємодії з гідроксиламіном утворюють *оксими*:

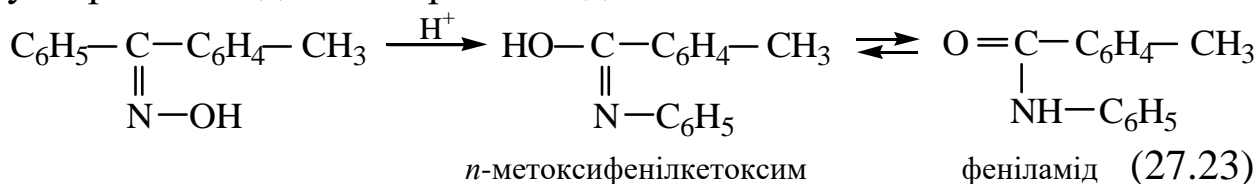


Такі несиметричні кетоксими можуть існувати у вигляді двох геометричних ізомерів: *син*- і *анти*-. *син*-Формою прийнято вважати ізомер, який містить менший радикал у *цис*-положенні до ОН-групи. Для кетонів більш зручно використовувати *Z,E*-номенклатуру (частина 1, розділ 3). *Z*-конфігурація відповідає *цис*-поло-

женню старших груп, Е-конфігурація – *транс*-положенню старших груп. Більш стійкою є *анти*-форма:

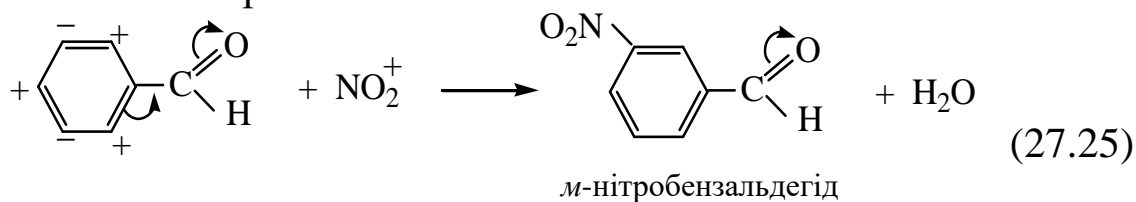


У присутності кислот протікає своєрідне перегрупування кетоксимів в аміді карбонових кислот. При цьому з кетоксиму утворюються два ізомерних аміді:



Перегрупування Бекмана в промисловості використовують у процесі отримання капролактаму (розділ 2).

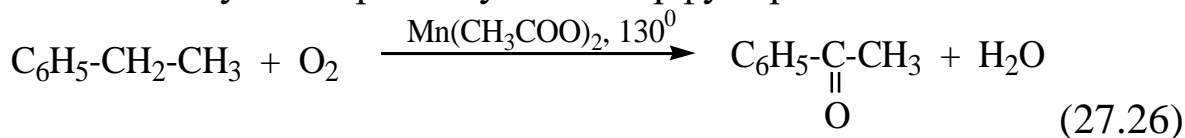
9. Реакція електрофільного заміщення в бензеновому ядрі. Карбонільна група проявляє електроноакцепторні властивості (замісник II роду), унаслідок чого π -електронна густина в *o*- і *n*-положеннях зменшується. Під час дії електрофільних реагентів новий замісник направляється в *m*-положення:



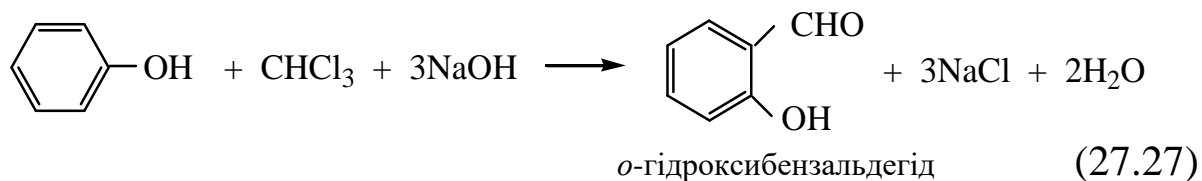
Окремі представники

Бензальдегід отримують у промисловості окисненням толуену або гідролізом хлористого бензилідену. Використовують у виробництві барвників, ароматичних речовин.

Ацетофенон одержують ацетилюванням бензену або окисненням етилбензену. Використовують в парфумерії:

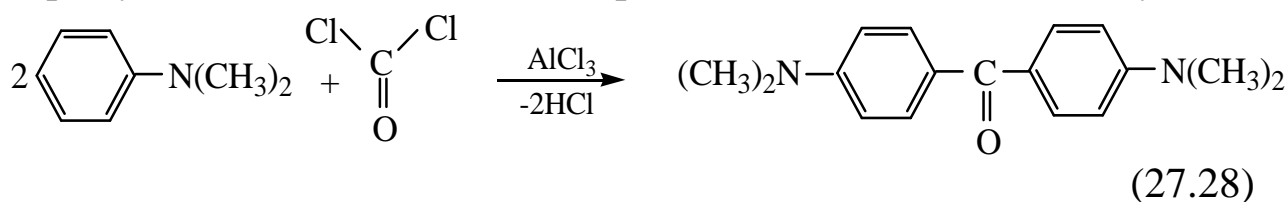


Саліциловий альдегід одержують реакцією Тімана–Реймера:



Саліциловий альдегід отримують із фенолу й хлороформу. Застосовують в аналітичній хімії, в органічному синтезі – для отримання саліцилової кислоти.

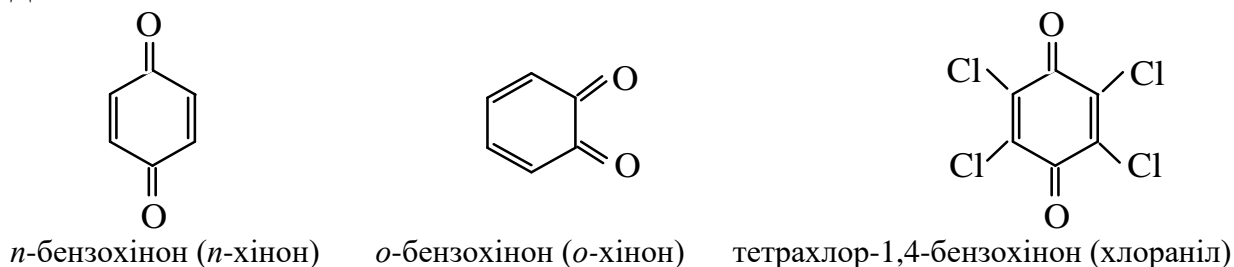
Кетон Міхлера (*n,n'*-*N,N'*-тетраметилдіамінодифенілкетон) отримують шляхом ацилювання фосгеном *N,N*-диметиланіліну:



Використовують у виробництві арилметанових барвників.

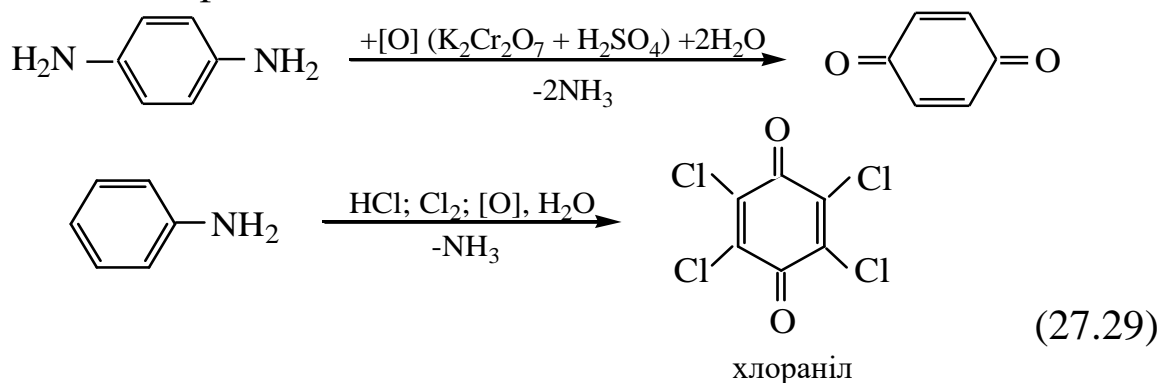
27.2 Хінони

Хінони являють собою циклічні карбонільні сполуки, які не мають ароматичного характеру, але які легко отримують з ароматичних сполук. Хінони мають будову ненасичених циклічних дикетонів:



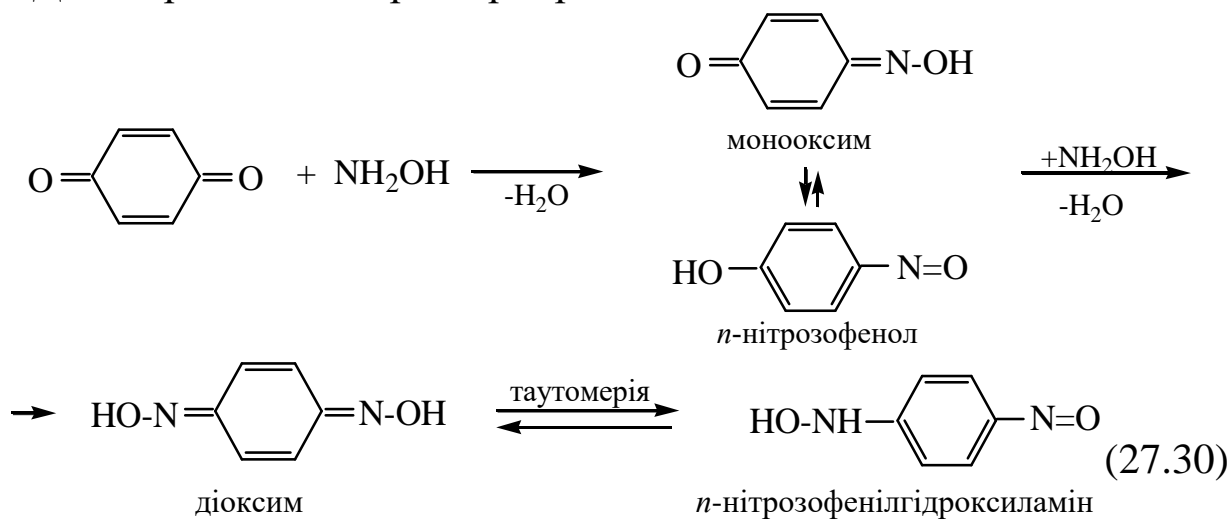
Хінони поділяються залежно від кількості циклів у молекулі. У цьому розділі будуть розглянуті хінони з одним циклом.

Отримують хінони окисненням двохатомних фенолів, ариламінів або фенілендіамінів:

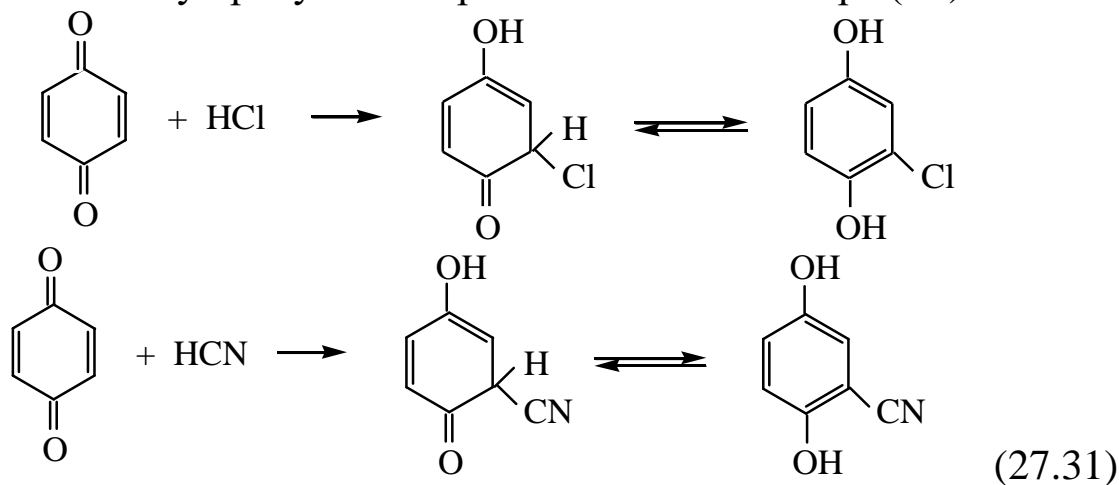


Хімічні властивості

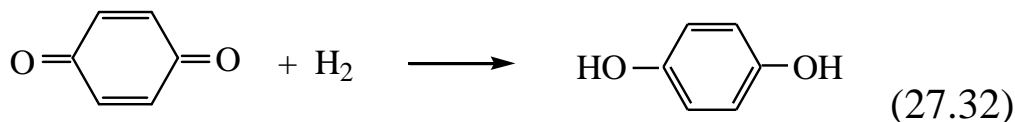
1. Для гідрохінонів характерні реакції кетонів:



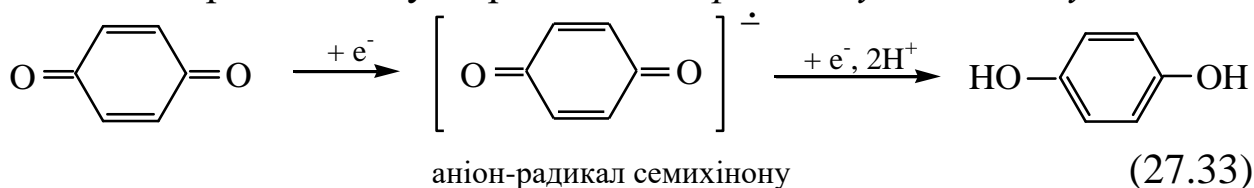
2. **Взаємодія з нуклеофільними реагентами.** Хінони мають електроноакцепторний характер (окисники), завдяки наявності карбонільних груп, і їх властивості відрізняються від властивостей бензенового ядра. Їх реакції з нуклеофілами HCl, HCN, ROH, ArNH₂, RSH протікають у присутності протонного каталізатора (H⁺):



3. **Відновлення хінонів:**

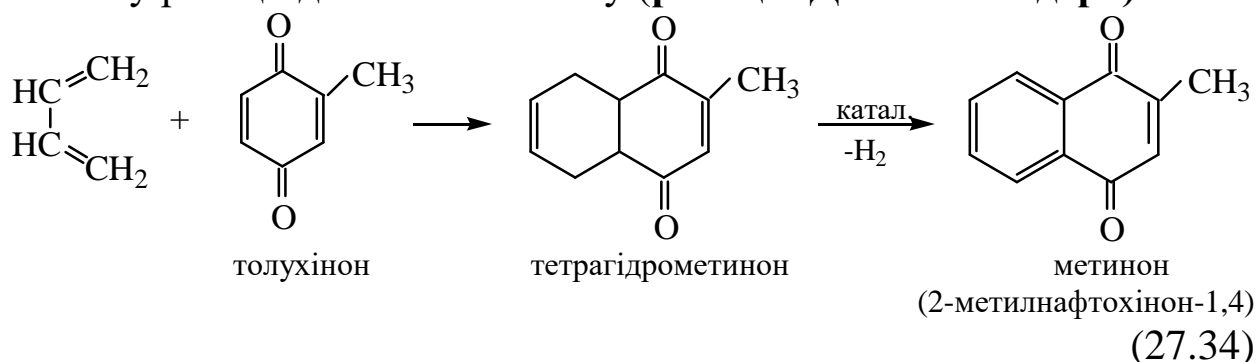


Реакція відновлення протікає швидко й кількісно під час електролізу водних розчинів на катоді або під дією сильного відновника через стадію утворення *аніон-радикалу семіхінону*:

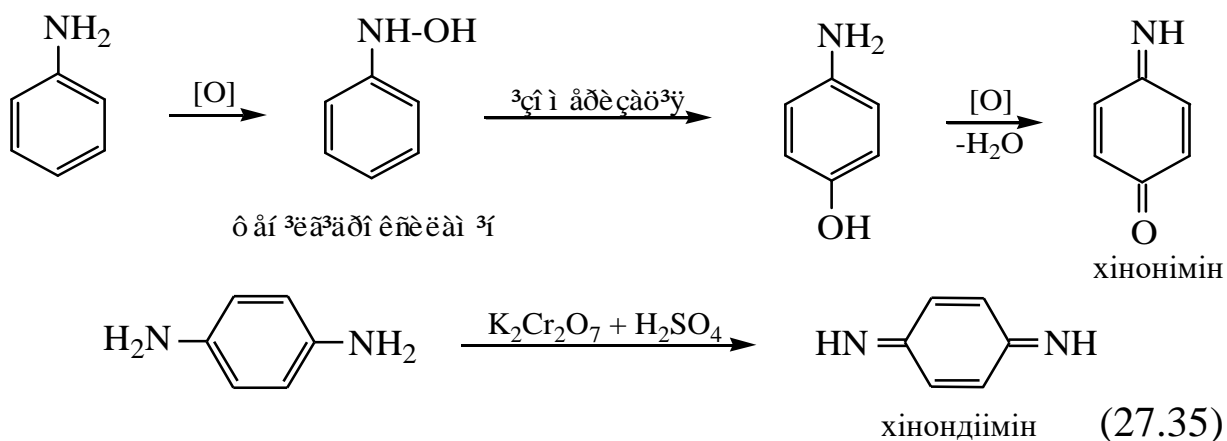


4. Утворення комплексів з переносом заряду (КПЗ) (розділ 6).

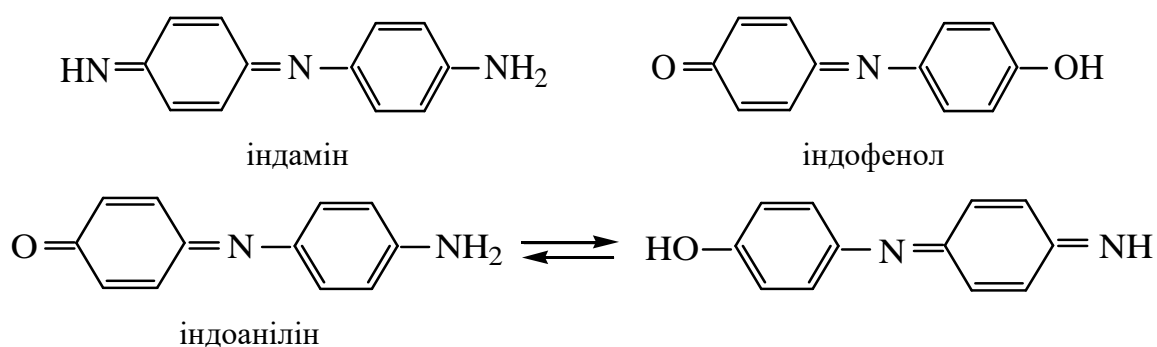
5. Реакції дієнового синтезу. Хінони є дієнофілами й вступають у реакції дієнового синтезу (реакція Дільса–Альдера):



Окисненням ароматичних амінів і діамінів отримують відповідно хінонімін і хінондіїмін:

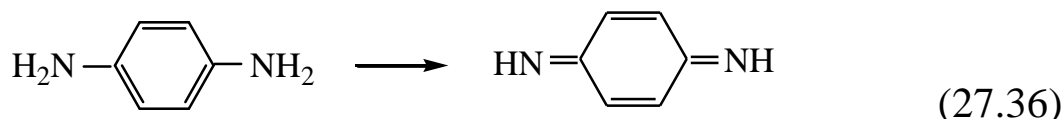


Хінонімін слабо забарвлений у сіро-жовтий колір, хінондіїмін безбарвний. Обидві ці речовини нестійкі й не є барвниками. Під час заміщення гідрогену іміногрупи в хіноніміні або хінондіїміні на залишки аніліну чи фенолу (або їх заміщених) утворюються індаміни, індофеноли й індоаніліни, забарвлені в інтенсивні сині або зелені кольори та володіють спорідненістю до текстильних волокон. Похідні *n*-хіноніміну або *n*-хінондіїміну є хіноніміновими барвниками:

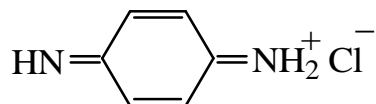


Індаміни, індоаніліни й індофеноли одержують одним з таких способів.

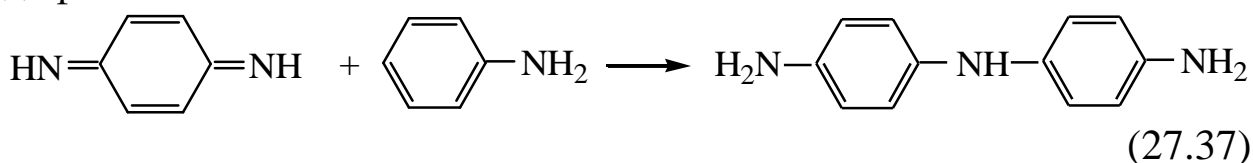
1. Окиснення суміші 1 моль *n*-фенілендіаміну, який містить хоч би одну первинну аміногрупу, з 1 моль ароматичного аміну або гідроксисполуки, що має незайняте *пара*-положення. Реакція протікає в декілька стадій. Так, за сумісного окиснення *n*-фенілендіаміну й аніліну спочатку *n*-фенілендіамін окиснюється до хінондііміну:



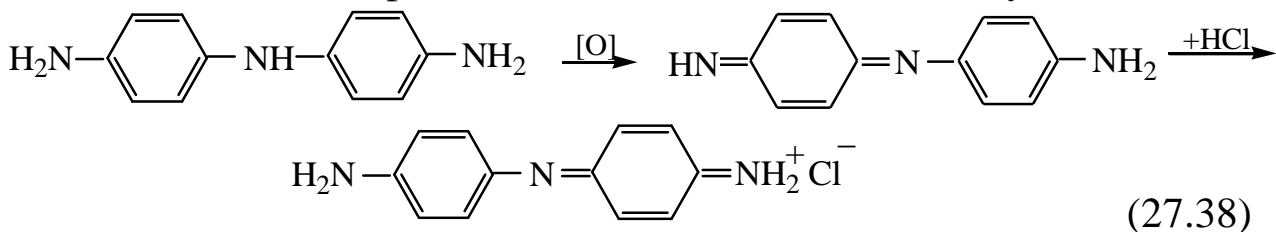
Окиснення проводять у кислому середовищі, тому хінондіімін утворює сіль:



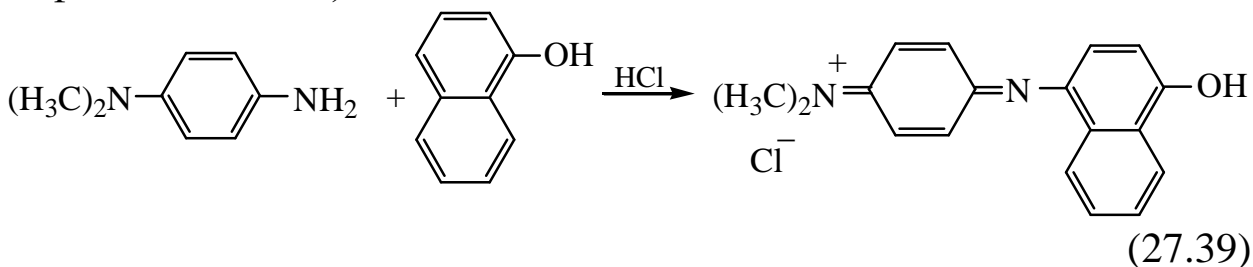
Діімін приєднує молекулу аніліну, утворюючи *n,n'*-діамінодифеніламін:



n,n'-Діамінодифеніламін окиснюється до індаміну:

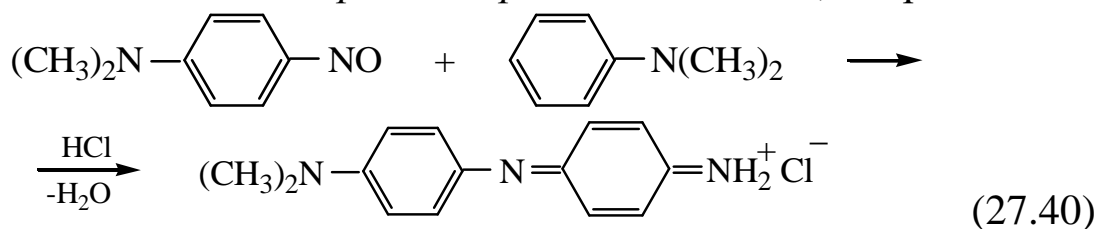


Коли замість аміну взяти оксисполуку, у якої в *пара*-положенні є гідроген, то утворюється відповідний індоанілін. Наприклад, за окиснення суміші *n*-амінодиметиланіліну й α -нафтолу утворюється індоанілін, що застосовувався раніше як барвник (α -нафтоловий синій):



Під час окиснення суміші *n*-амінофенолу й фенолу утворюється індофенол.

2. Конденсація нітрозосполуки з амінами або фенолами, що володіють незаміщеним *пара*- або *орто*-положенням, наприклад:

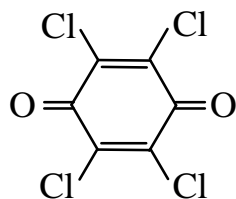


Якщо в цій реакції замість третинного аміну взяти відповідну оксисполуку, наприклад α -нафтол, можна отримати індоанілін. Індифенол утворюється під час конденсації нітрозифенолу з фенолом.

Індоаміни, індофеноли й індоаніліни нині майже не застосовують як барвники, оскільки вони нестійкі, особливо до дії кислот. Деякі із цих речовин використовують як індикатори.

27.3 Окремі представники

Способи одержання, властивості та використання тетрахлорбензохінону

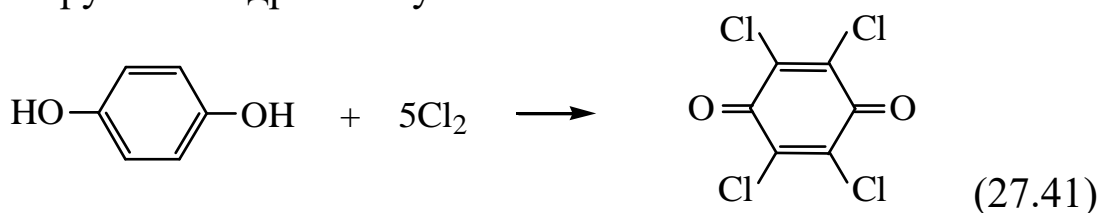


Тетрахлорбензохінон (хлораніл) являє собою кристалічний порошок золотисто-жовтого кольору; т. пл. $+294-295^\circ\text{C}$. Молекулярна маса 245,89.

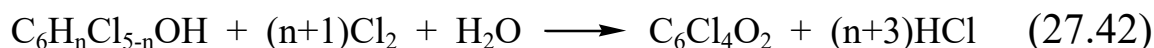
Хлораніл входить до складу композицій для виготовлення гальмових накладок в автомобільній промисловості. Застосовується він також як каталізатор у виробництві спецкаучуків. У невеликих кількостях використовується як сировина в промисловості анілінових барвників.

Способи одержання хлоранілу

1. Хлорування гідрохінону:



2. Хлорування поліхлорпохідних фенолу в середовищі сірчаної кислоти:



Лабораторний метод одержання хлоранілу

У лабораторії синтез хлоранілу здійснюють хлоруванням фенолу за реакцією (5.7).

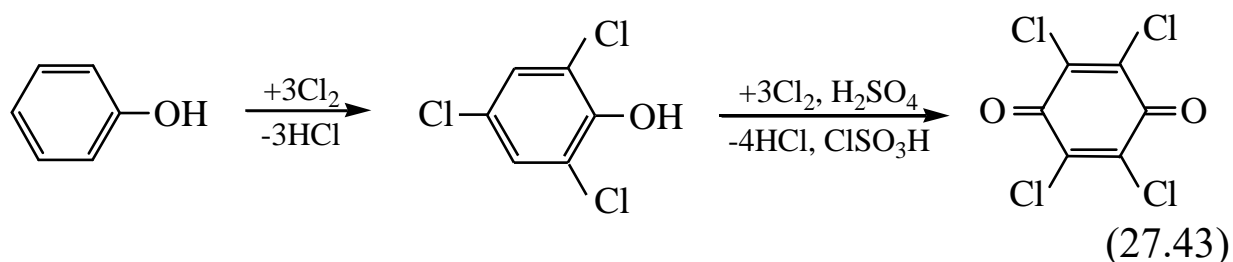
У чотиригорлу колбу ємністю 500 мл, оснащену мішалкою, термометром, зворотним холодильником, крапельною воронкою і сифоном для підведення хлору, завантажують 35 мл фенолу. Установлюють колбу на масляну баню, приєднують зворотний холодильник і потім систему для вловлювання хлористого водню та непрореагованого хлору послідовним промиванням газів водою і розчином лугу. Підігрівують вміст колби до 60–70°C, включають мішалку й починають подачу хлору зі швидкістю 0,2 г/хв.

Хлорування проводять протягом 7–8 год. Не припиняючи подачі хлору й перемішування, у колбу з крапельної лійки додають 350 мл сірчаної кислоти ($\rho=1840 \text{ кг/м}^3$) і 50 мл хлорсульфенової кислоти. Підігрівують суміш до 100–110°C і продовжують хлорування при тій самій швидкості подачі хлору ще 7–8 год.

Після закінчення хлорування, не виключаючи мішалки, охолоджують реакційну суміш впродовж 2–3 год. до кімнатної температури й фільтрують пульпу, що утворилася, на вакуум-фільтрі, використовуючи як фільтруючий матеріал склотканину. Кислі кристали хлоранілу обережно промивають на фільтрі водою до залишкової кислотності продукту не більше 0,1 %. Промитий хлораніл висушують до постійної маси в сушильній шафі при 70–80°C. Вихід хлоранілу з температурою плавлення не менше 290°C дорівнює 80–85 г.

Промислові способи виробництва хлоранілу

У промисловості хлораніл одержують хлоруванням фенолу до трихлорфенолу з наступним його хлоруванням у середовищі суміші сірчаної і хлорсульфенової кислот:



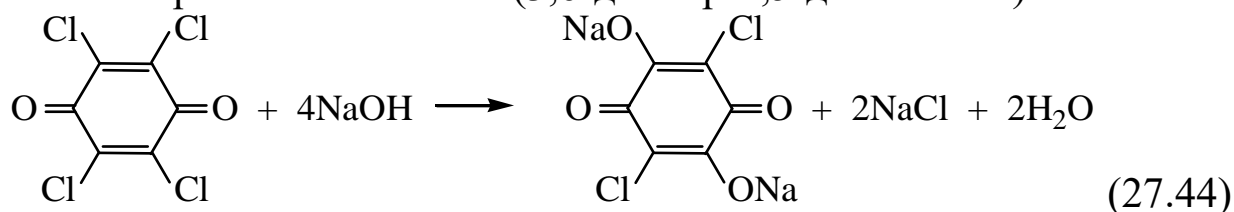
Процес складається з трьох основних стадій:

- 1) періодичне хлорування фенолу й поліхлорфенолів;
- 2) виділення хлоранілу з продуктів хлорування;
- 3) нейтралізація кислих відхідних газів.

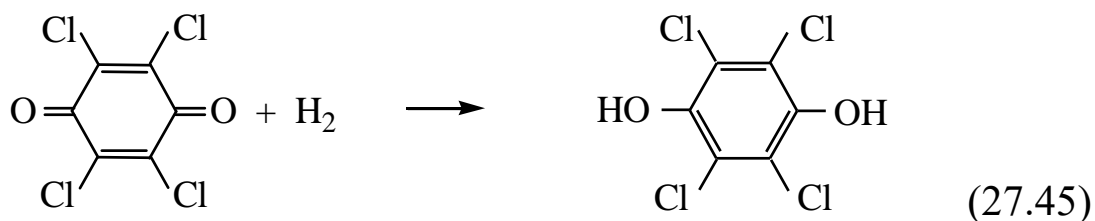
У технічному продукті хлоранілі є незначні домішки трихлорбензохінону й поліхлорпохідних фенолу.

Хімічні властивості хлоранілу

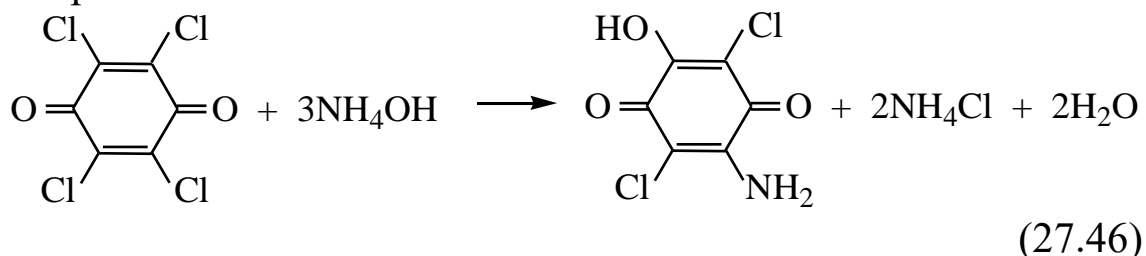
1. *Гідроліз.* У розведених розчинах лугів перетворюється в солі хлоранілової кислоти (3,6-дихлор-2,5-діоксіхінон):



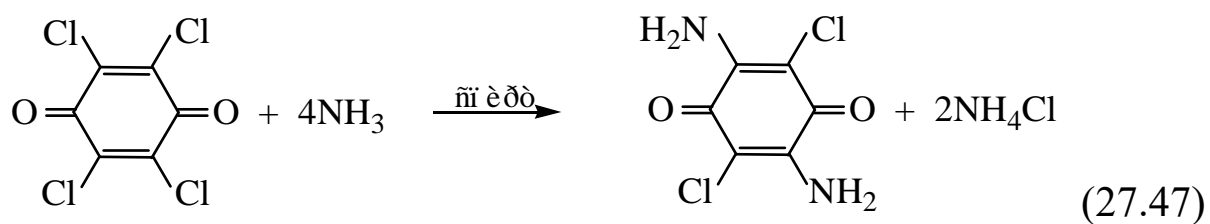
2. *Відновлення.* При впливі відновників, наприклад йодистого водню і червоного фосфору, перетворюється в тетрахлоргідрохінон:



3. *Амінування.* У водному розчині аміаку перетворюється в 3,6-дихлор-2-оксі-5-амінохінон:



При дії спиртового розчину аміаку утворюється 3,6-дихлор-2,5-діамінохінон:

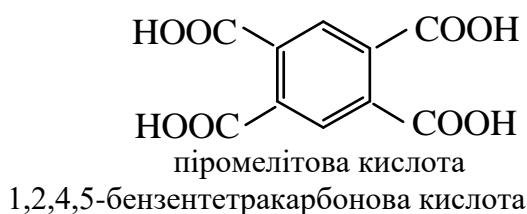
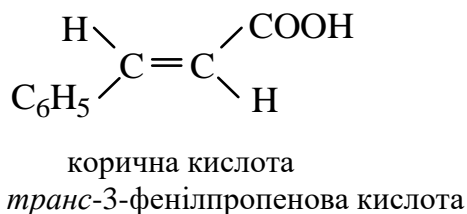
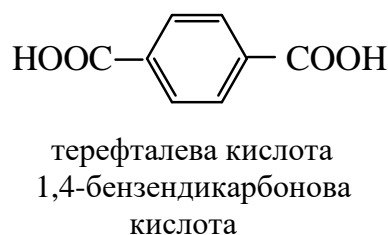
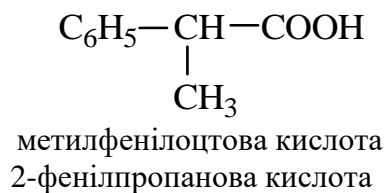
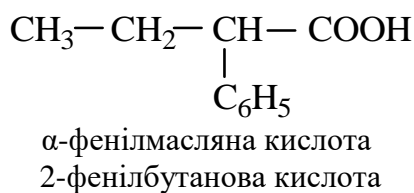
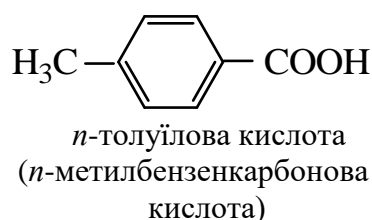
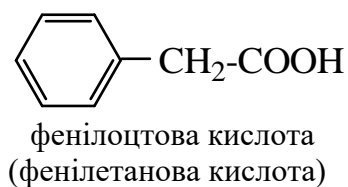
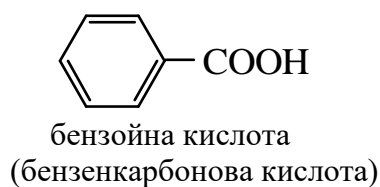


***p*-Бензохінон** отримують окисненням аніліну. Використовують в органічному синтезі для отримання гідрохінону.

РОЗДІЛ 28. АРОМАТИЧНІ КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Ароматичними карбоновими кислотами називаються сполуки, молекули яких містять карбоксильну групу, зв'язану безпосередньо з бензеновим ядром або з атомом карбону в боковому ланцюзі від бензенового кільця. Залежно від кількості карбоксильних груп, розрізняють *монокарбонові*, *дикарбонові* й *полікарбонові* кислоти.

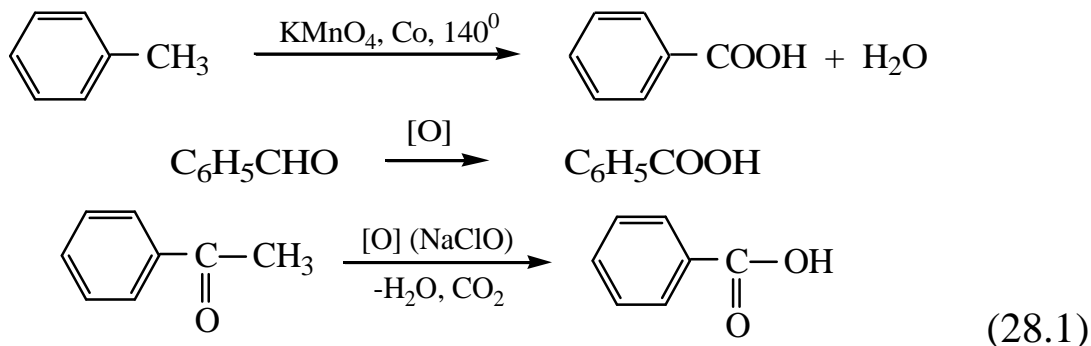
Назви ароматичних карбонових кислот утворюються залежно від положення карбоксильної групи – у ядрі або в боковому ланцюзі. Збережені також тривіальні назви:



28.1 Аренмонокрбоніві кислоти

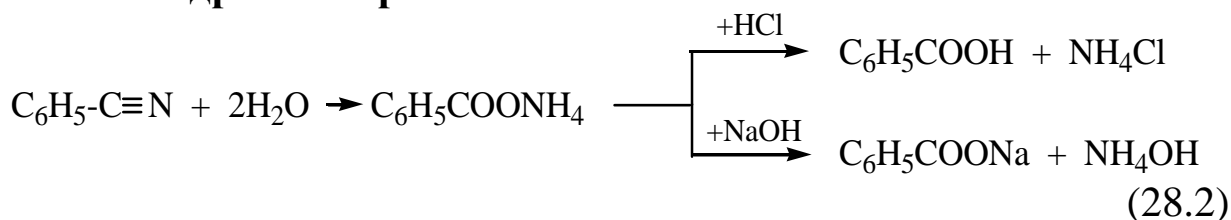
Методи одержання

1. Реакції окиснення аренів, аренкарбальдегідів, метиларил-кетонів:

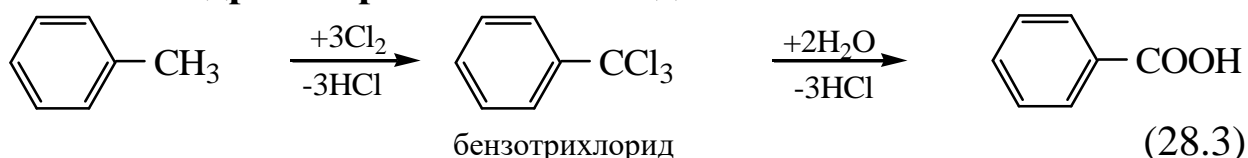


2. Реакції гідролізу

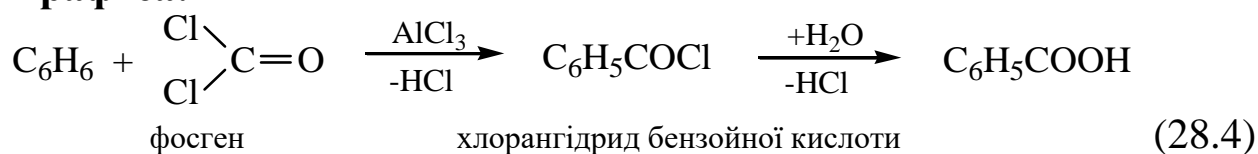
2.1. Гідроліз нітрилів:



2.2. Гідроліз тригалогенопохідних:



3. Уведення карбоксильної групи за методом Фріделя–Крафтса:



Механізм цієї реакції S_E , аналогічний до раніше наведених реакцій ацилювання (розділ 6):

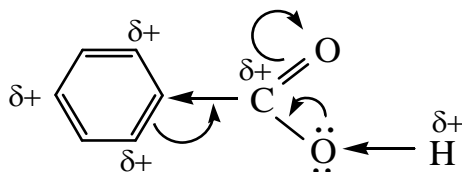


Фізичні й хімічні властивості

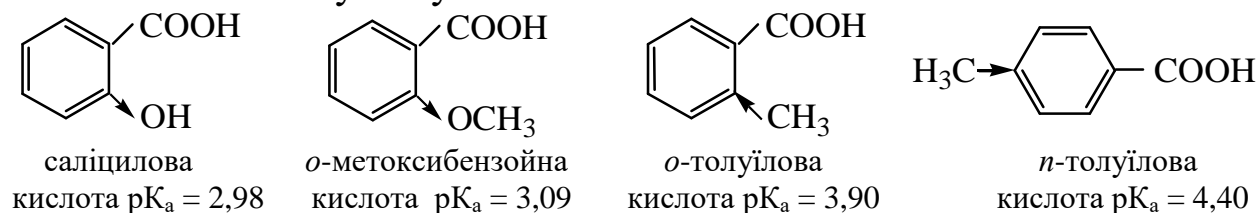
Аренмонокрбоніві кислоти є безбарвними кристалічними речовинами.

За силою кислот бензойна кислота близька до аліфатичних кислот, що пояснюється впливом бензенового кільця. Наприклад:

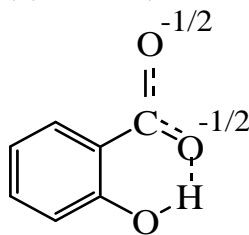
для бензойної кислоти pK_a 4,2, а для мурашиної й оцтової кислот pK_a 3,8 і 4,8 відповідно:



Вплив замісників у бензеновому ядрі на силу ароматичних кислот складний. Зокрема, їх кислотність не залежить від мезомерних (резонансних) ефектів, хоч існує тенденція до збільшення сили кислот під час переходу від замісників I роду до замісників II роду. Це пов'язано з тим, що негативний заряд карбоксилат-іона не може бути делокалізований на ароматичному ядрі. Замісники, які проявляють $-I$ -ефект особливо в *орто*-положенні, збільшують кислотність, а ті, що проявляють $+I$ -ефект – зменшують. Так, *о*-метоксибензойна кислота сильніша, ніж *о*-толуїлова, яка, у свою чергу, сильніша за *п*-толуїлову:

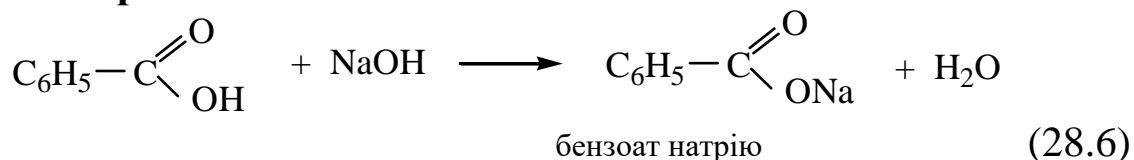


Крім того, наявність в *орто*-положенні груп, здатних утворювати водневі зв'язки, сприяє стабілізації карбоксилат-іона або силі кислоти, що бачимо на прикладі саліцилової кислоти:

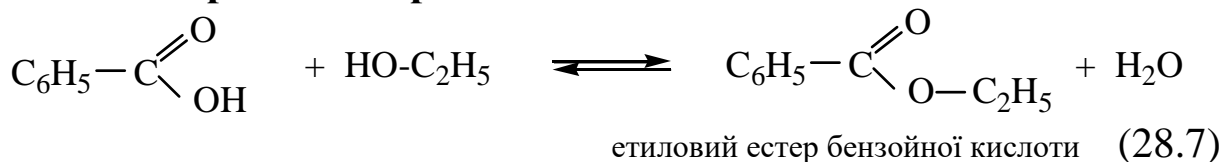


Для аренкарбонових кислот характерні всі реакції насичених карбонових кислот.

1. Утворення солей:

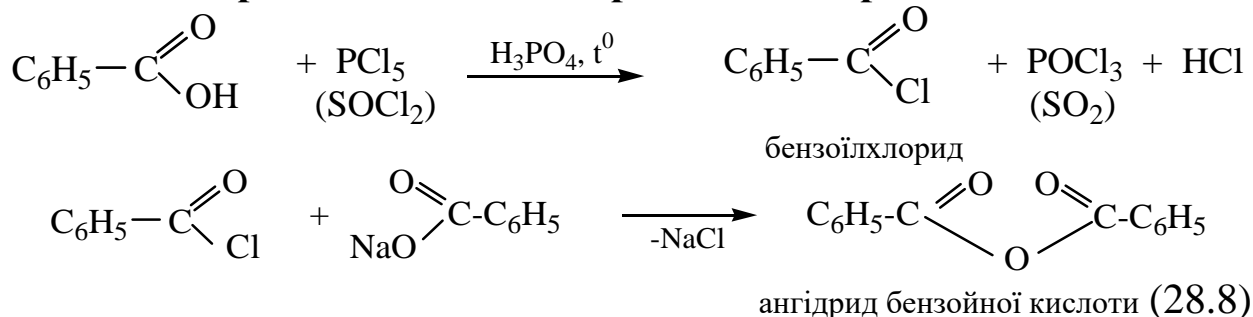


2. Утворення естерів:

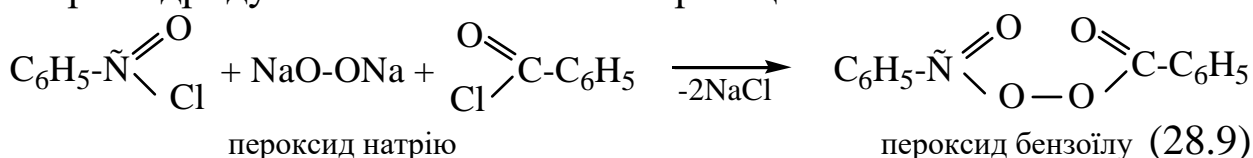


Об'ємні замісники, введені в *o*-положення бензенового ядра, понижують швидкість естерифікації. За наявності двох замісників в *o*-положенні естерифікація може не відбуватися через стеричні перешкоди.

3. Утворення галогенангідридів й ангідридів кислот:



4. Отримання пероксиду бензоїлу: пероксид бензоїлу добре відомий як ініціатор вільнорадикальної полімеризації мономерів, що широко застосовують в промисловості. Його одержують з хлорангідриду бензойної кислоти за реакцією:



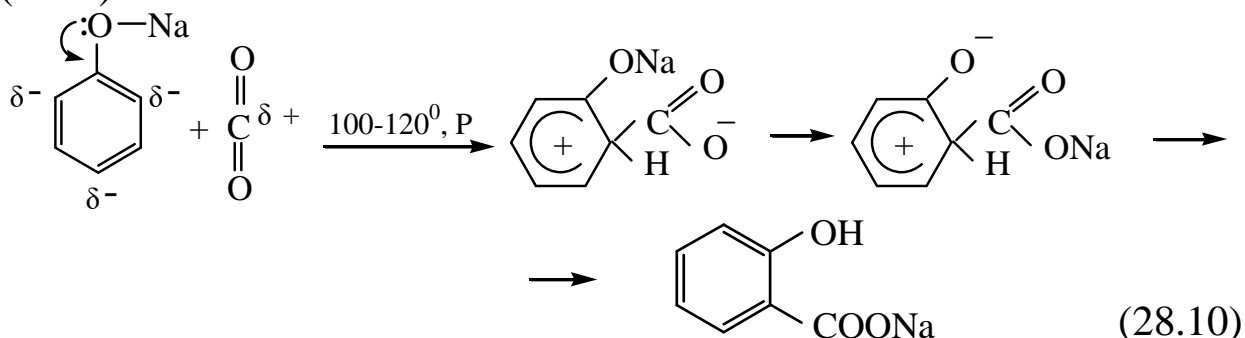
Окремі представники

Бензойна кислота – безбарвна кристалічна речовина. У промисловості отримують окисненням толуєну. Використовують для синтезу барвників, лікарських речовин і в парфумерії.

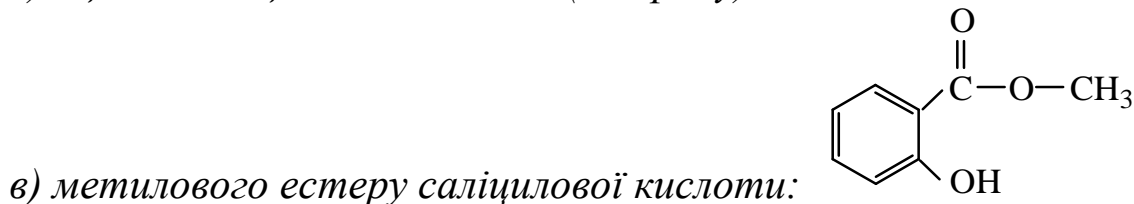
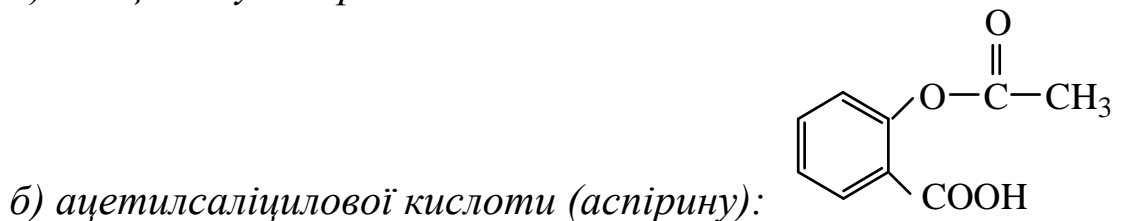
Фенілоцтову кислоту отримують гідролізом бензилціаніду (бензилнітрилу). Використовують у парфумерії, для виробництва ліків.

Коричну кислоту (*транс*-ізомер) одержують реакцією Перкіна або конденсацією Кляйзена. Застосовують у виробництві лікарських речовин та в парфумерії.

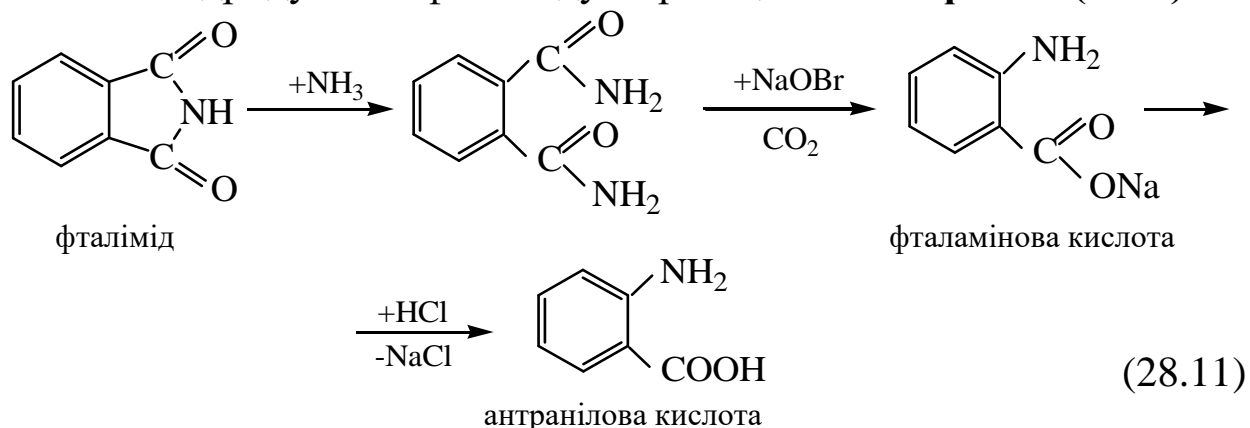
Саліцилову кислоту (*o*-гідроксибензойну) отримують карбоксилюванням фенолу за реакцією Г. Кольбе (1860) – Р. Шмідта (1885):



Використовують у медицині у вигляді

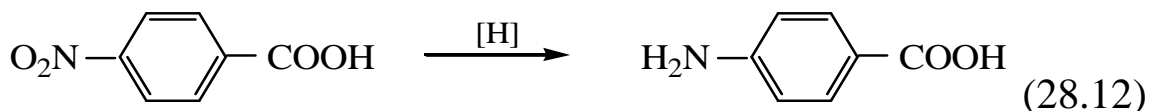


Антрانیлову (о-амінобензойну) кислоту отримують із фталевого ангідриду або з фталіміду за реакцією **А. Гофмана (1881)**:

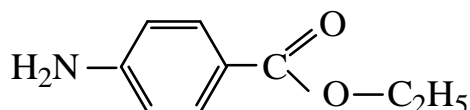


Використовують для органічного синтезу, в аналітичній хімії і парфумерії.

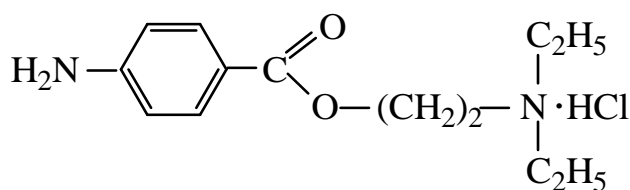
***n*-Амінобензойну кислоту** отримують відновленням *n*-нітробензойної кислоти:



Естери *n*-амінобензойної кислоти застосовують у медицині як болезаспокійливі засоби:



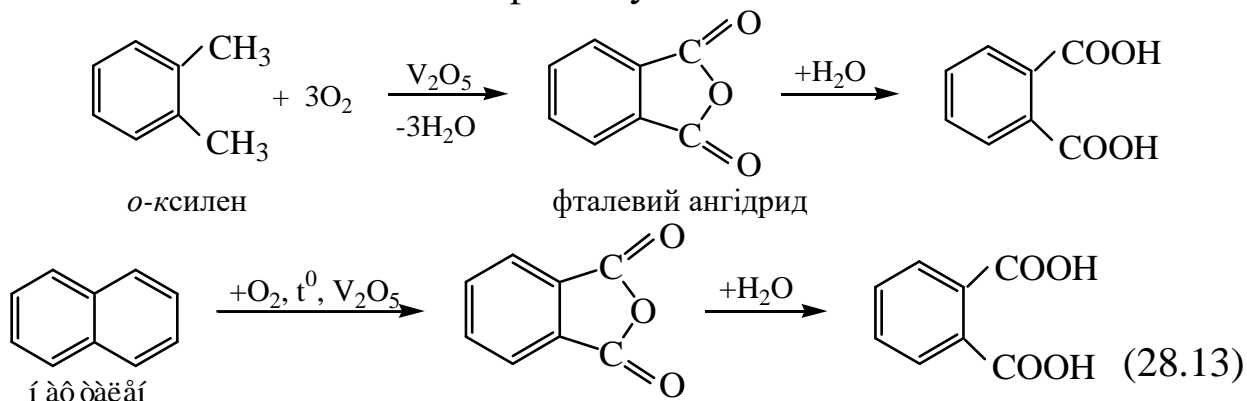
анестизин (етиловий естер *n*-амінобензойної кислоти)



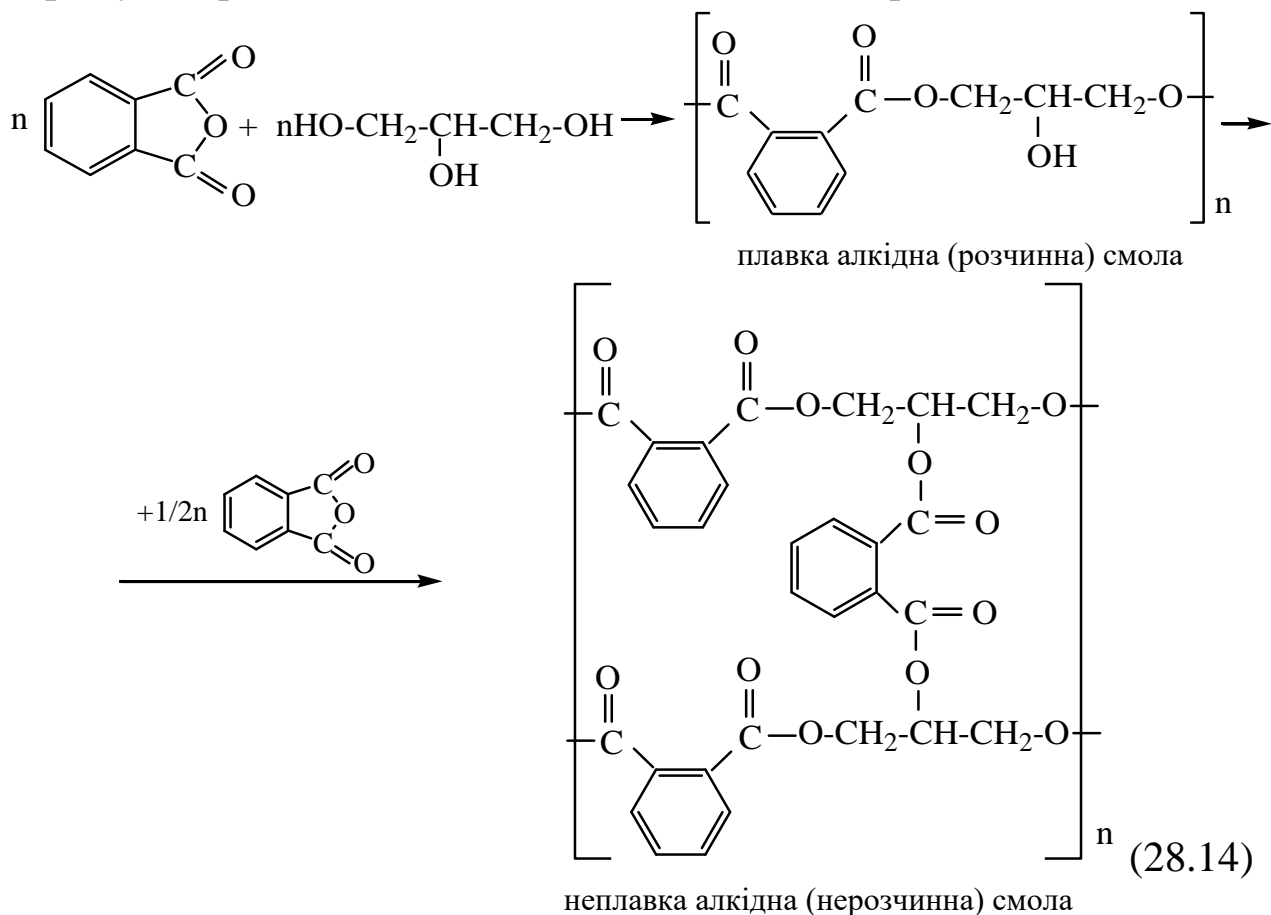
новокаїн (гідрохлорид діетиламіноетилового естеру *n*-амінобензойної кислоти, новокан)

28.2 Арендикарбонові й аренполікарбонові кислоти

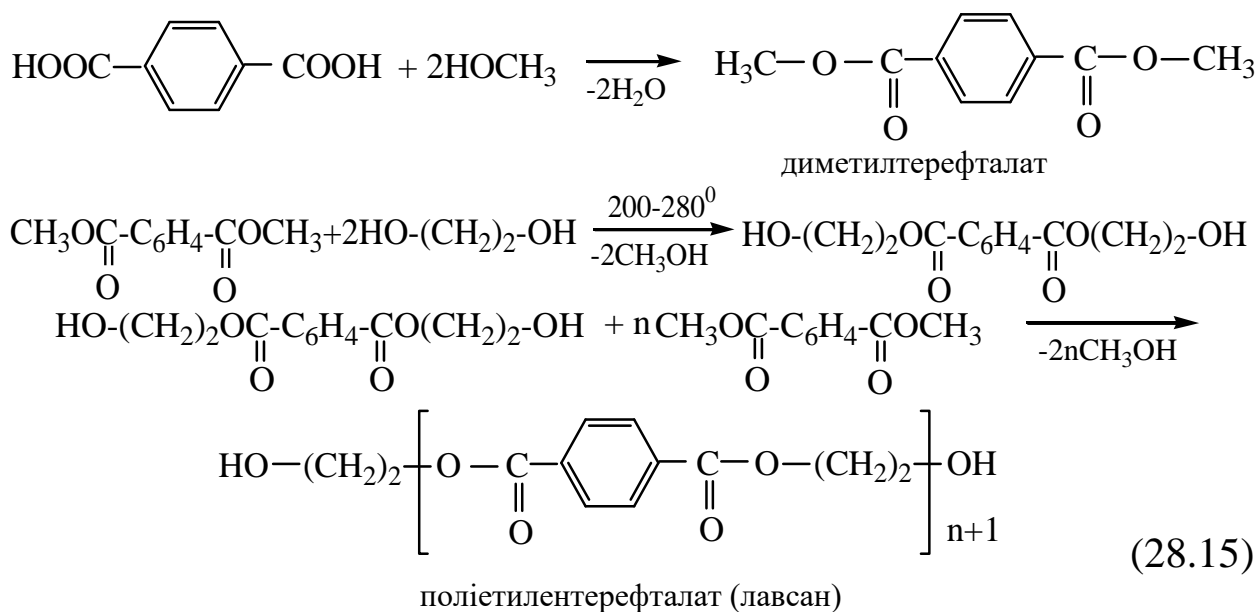
Арендикарбонові кислоти. Фталеву кислоту отримують окисненням ксиленів або нафталену:



Фталевий ангідрид (ФА) широко використовують у виробництві поліефірних смол, наприклад, *гліфталевих смол* (ГФ), які отримують реакцією поліконденсації ФА з гліцеролом:

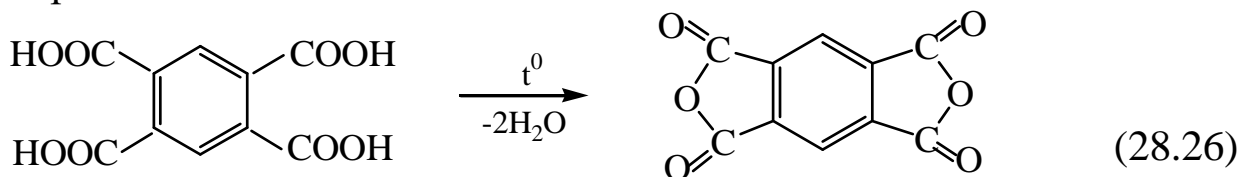


Терефталеву кислоту одержують окисненням *n*-ксилену. У вигляді диметилового естеру разом з діетиленгліколем використовують у виробництві синтетичних поліестерних волокон – *лавсану* (терилену):



Використання диметилового естеру замість самої терефталевої кислоти зумовлене тим, що останню важко очистити в промислових умовах, а *диметилтерефталат* очищується відносно легко.

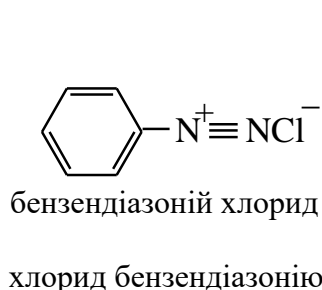
Піромелітову кислоту отримують під час окиснення *1,2,4,5-тетраметилбензену*. За нагрівання цієї кислоти утворюється діангідрид, який використовують у виробництві термостійких полімерів:



РОЗДІЛ 29. АРОМАТИЧНІ ДІАЗО- ТА АЗОСПОЛУКИ Й БАРВНИКИ

Ароматичні діазосполуки – це речовини загальної формули $[\text{ArN}\equiv\text{N}]^+\text{X}^-$ або $\text{Ar-N}=\text{N-X}$, у молекулах яких діазогрупа сполучена одночасно з атомом карбону ароматичного ядра й неорганічним залишком X ($-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{BF}_4$, $-\text{OSO}_2\text{OH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NO}_3$, $-\text{SH}$ тощо). До ароматичних діазосполук належать: *солі діазонію* $\text{Ar-N}^+\equiv\text{N}\cdot\text{X}^-$, *діазопохідні* типу $\text{Ar-N}=\text{N-X}$ і *діазотати* $\text{Ar-N}=\text{N-O}^-\text{M}^+$.

Найважливішими з них є солі діазонію ArN_2^+X^- . Назви солей діазонію утворюють, додаючи суфікс -діазоній до назви вихідної сполуки, після цього назва іона X^- (або назву іона розміщують перед назвою катіона в родовому відмінку):

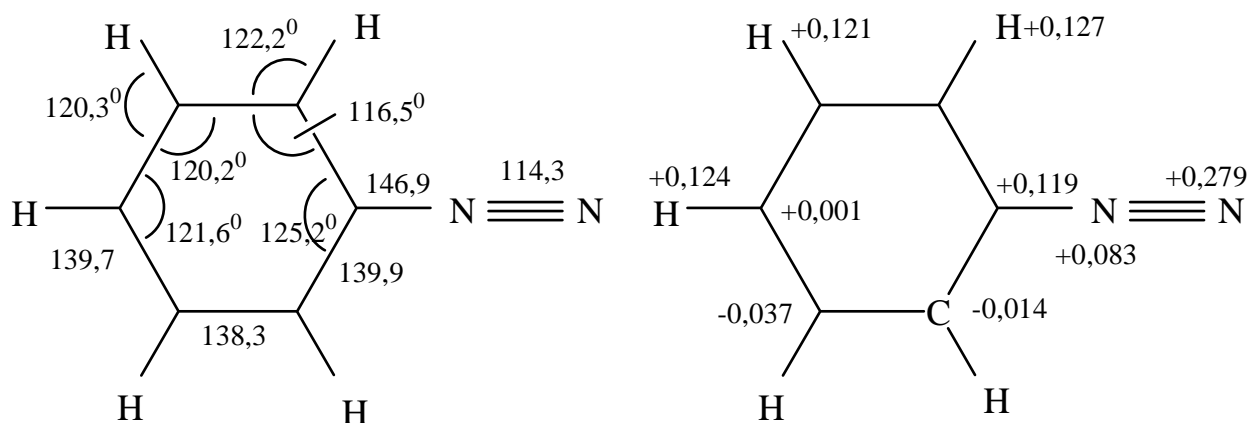


Сполуки $\text{RN}=\text{NX}$ отримують назви додаванням до назви вихідної сполуки RH складів -діазо, разом з позначенням атома або групи X :

бензендіазогідроксид
бензендіазоціанід
натрій бензендіазосульфат
натрій бензендіазотат

$\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N-OH}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N-CN}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N-SO}_3\text{Na}$
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}=\text{N-ONa}$

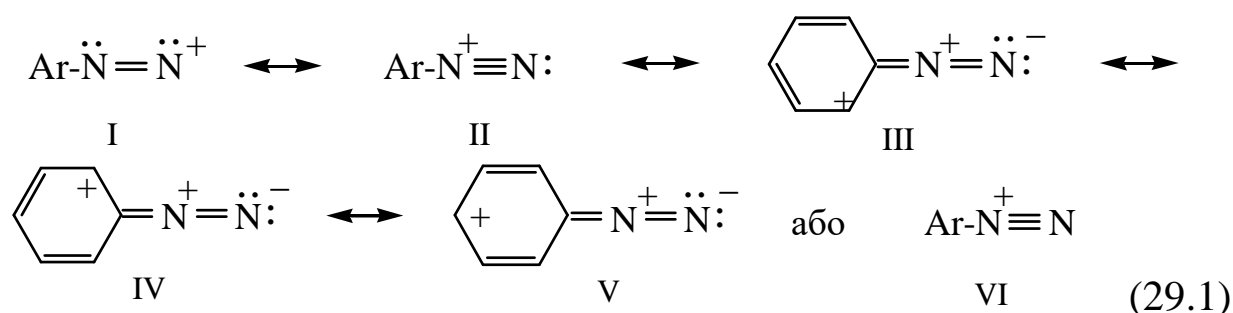
Діазокатіон ArN_2^+ або $[\text{ArN}\equiv\text{N}]^+$ є спряженим іоном, у якому проявляється значна взаємодія між π -елекtrонами бензенового кільця і потрійним зв'язком діазогрупи. Діазогрупа є одним з найбільш сильних електроноакцепторних замісників. Уведення її в ароматичну молекулу приводить до суттєвого перерозподілу електронної густини. Згідно з розрахунками, молекула бензендіазонію має вигляд (довжини зв'язків подані в пікометрах):



Як видно зі схеми, введення діазогрупи призводить до деякого спотворення симетрії бензенового ядра. Незважаючи на те, що загальноприйнятим є розміщення позитивного заряду на α -атомі нітрогену, максимальним позитивним зарядом володіє β -нітроген. Діазогрупа відтягує на себе 0,638 е від загального електронного заряду бензену, тоді як аналогічна величина для нітрогрупи складає тільки 0,227 е, що підтверджує значно вищу електронегативність діазогрупи порівняно з нітрогрупою.

Позитивний заряд на діазогрупі збільшується під впливом електроноакцепторних замісників у бензеновому ядрі й зменшується у випадку електронодонорних, що суттєво впливає на реакційну здатність діазокатіона. У результаті часткового зміщення електронної густини до бензенового циклу зв'язки C-N і N \equiv N набувають певною мірою параметрів подвійних.

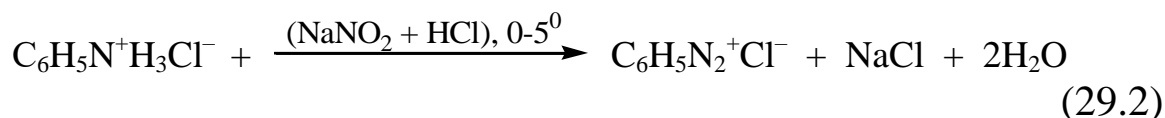
Будова діазокатіона, який характеризується лінійною структурою, може бути показана набором резонансних структур:



Найбільший внесок у реальну будову діазокатіона VI належить, як вважають, структурі II, що підтверджується довжинами зв'язків C-N і N \equiv N як одинарного й потрійного відповідно.

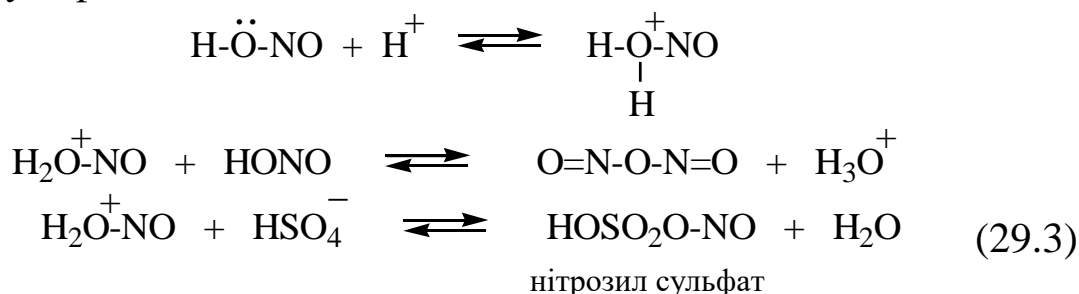
29.1 Способи синтезу. Реакція діазотування (утворення солей діазонію)

Солі діазонію вперше були отримані П. Грісом 1858 р. під час дії нітритної кислоти на солі аніліну:

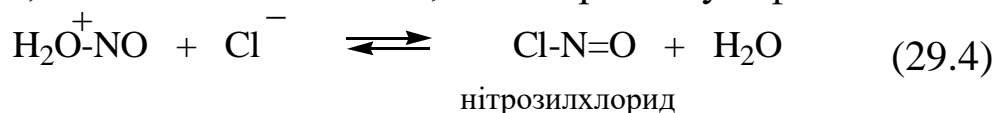


Діазотування первинних амінів проводять нітритною кислотою, яку добувають безпосередньо з нітритів натрію або калію дією сильних кислот (HCl , H_2SO_4 , HClO_4 тощо). Реакція проходить за низьких температур ($0-5^\circ\text{C}$), оскільки солі діазонію – нестабільні сполуки й після виділення в сухому стані можуть розкладатися та вибухати.

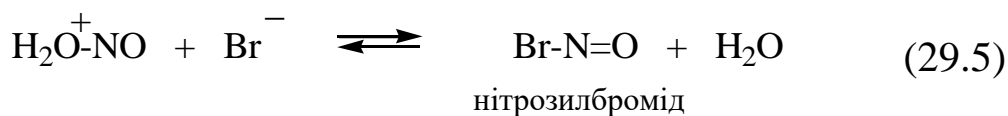
Механізм реакції діазотування складний і залежить від кислотності середовища. Припускають, що у водних розчинах у разі взаємодії HNO_2 з протоном спочатку виникає протонована нітритна кислота, яка в розведених розчинах здатна перетворюватися в оксид нітрогену (III) N_2O_3 або відповідні нітрозилпохідні. Наприклад, у розведеній сульфатній кислоті утворюється нітрозуючий агент – нітрозилсульфат:



У випадку розведеної HCl одержують нітрозилхлорид – сильний електрофіл, але менш стабільний, ніж нітрозилсульфат:

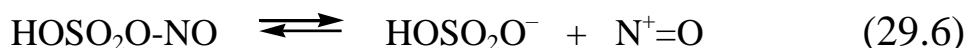


Активнішим і стабільнішим у розведених розчинах є нітрозилбромід:



Найактивнішим діазотуючим агентом вважається катіон нітрозонію $\text{N}^+=\text{O}$, але у водних розчинах він не утворюється. Для

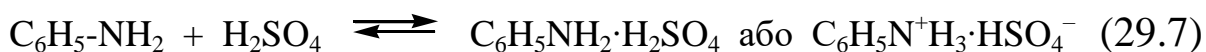
його одержання необхідно проводити реакцію в концентрованій H_2SO_4 , у середовищі якої нітрозилсульфат здатний до іонізації:



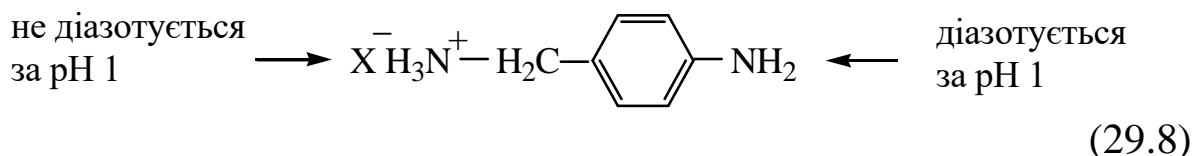
За електрофільною силою діазотуючі агенти, або, як їх ще називають, носії катіона нітрозонію $^+\text{N}=\text{O}$, у реакції діазотування розташовуються в ряд:



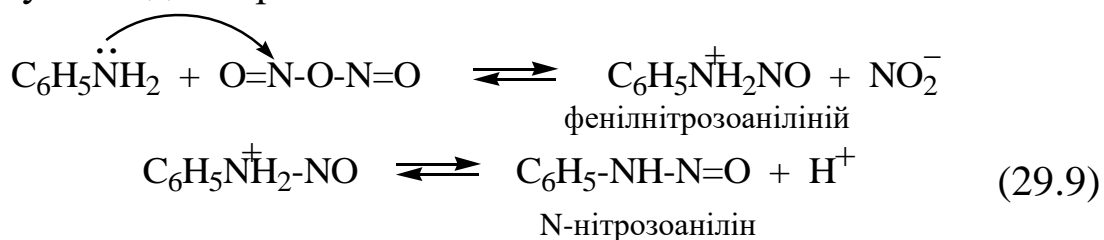
Реакцію діазотування переважно проводять у сильноокислому середовищі. Відомо, що за таких умов аміни дають солі, а до діазотування здатні лише аміни з непротонованою NH_2 -групою. З іншого боку, у такому сильноокислому середовищі ароматичні вільні аміни завжди присутні, завдяки рівноважності реакції солеутворення:



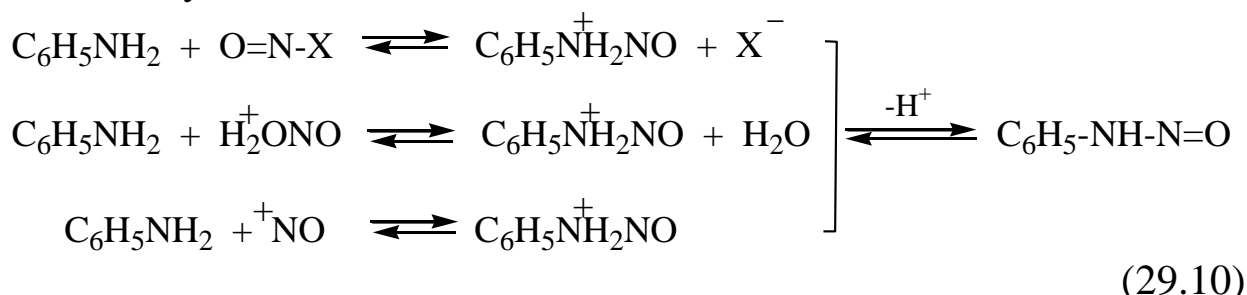
Загалом утворенню солей сприяє величина основності аміну. Чим більшу основність проявляє амін, тим більше рівновага зміщується в бік одержання солі й навпаки. Це пояснює той факт, що аліфатичні аміни, основність яких більша, ніж ароматичних, за $\text{pH} < 2$ у реакцію діазотування не вступають, оскільки основна їх кількість при цьому існує у вигляді солі. Таке розмежування для певних pH використовують під час діазотування змішаних амінів, які одночасно містять “ароматичну” й “аліфатичну” NH_2 -групи. В сильноокислому середовищі ($\text{pH}=1\div 2$) діазотуватися буде лише аміногрупа, безпосередньо сполучена з бензеновим ядром, у той час як “аліфатична» аміногрупа буде збережена:



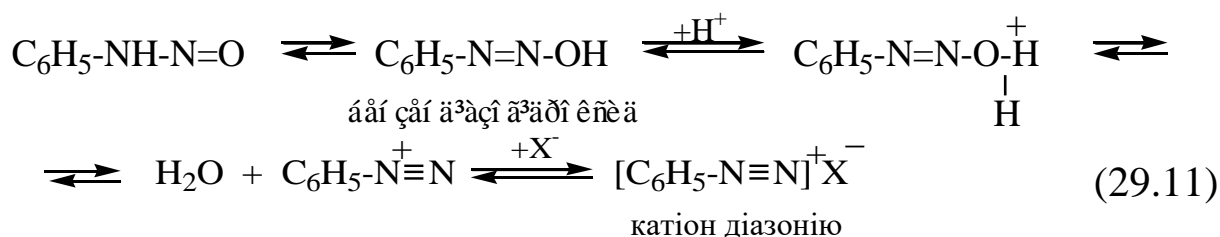
Лімітуючою стадією діазотування є утворення ареннітрозоамонію (фенілнітрозоанілінію у випадку аніліну), який швидко депротонується до нітрозоамінів:



Аналогічно відбувається взаємодія з іншими діазотуючими агентами, залежно від природи кислоти, її концентрації та основності аміну:

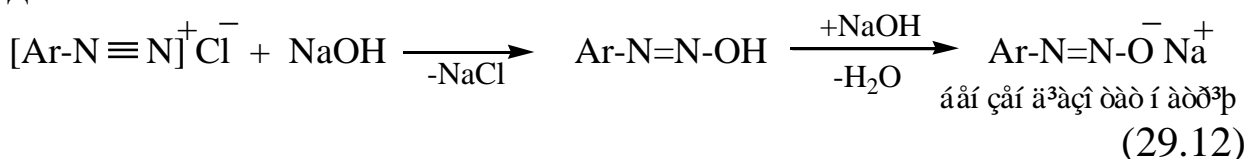


Далі нітрузоаміни, завдяки таутомерній ізомеризації, перетворюються в діазогідрати, які в кислому середовищі дають солі діазонію:

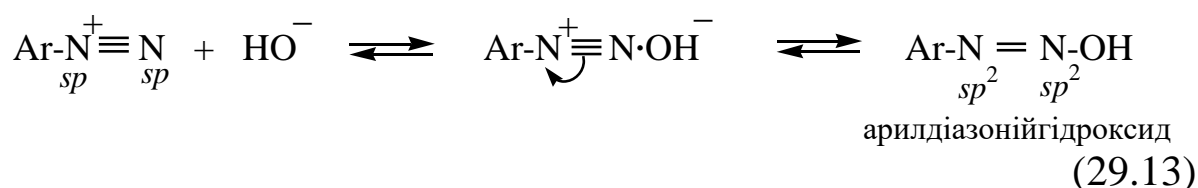


Солі діазонію, унаслідок своєї нестійкості, використовуються у вигляді водних розчинів, де вони повністю іонізовані. Тільки для таких аніонів, як BF_4^- , ZnCl_4^{2-} , утворюються відносно стійкі солі діазонію, які можна виділити у вільному стані.

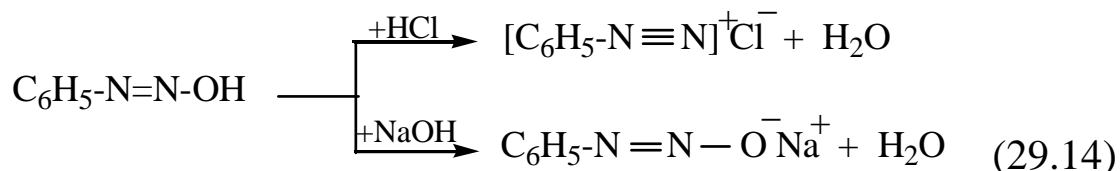
У разі додавання луку до розчинів солей діазонію починається зворотна реакція з утворенням діазогідратів, які легко переходять у діазотати:



Одержання діазотату із солей діазонію пояснюється тим, що при взаємодії діазоній-катіона з OH^- спочатку може виникнути проміжний інтермедіат діазогідроксид, у якому позитивний заряд зміщується до крайнього атома нітрогену і зв'язок N-O перетворюється на ковалентний:



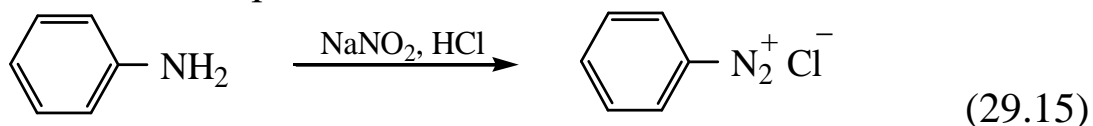
Діазогідрати у вільному стані не виділені і у водних розчинах проявляють, як було вже зазначено, амфотерні властивості:



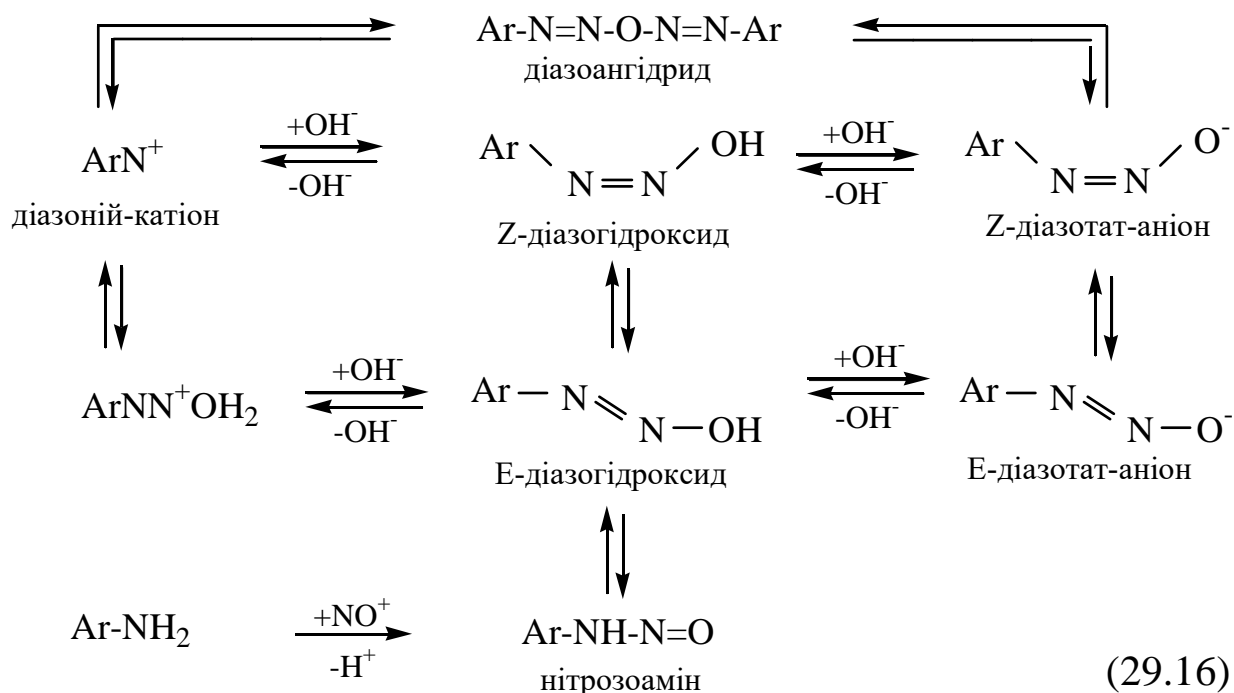
Таким чином, діазосполуки, залежно від pH середовища, існують у вигляді дізোকатиона ArN_2^+ , діазогідрата ArN_2OH або діазоаніона ArN_2O^- .

Для діазосполук характерне існування геометричної ізомерії, E-(анти)- і Z-(син)-конфігурацій.

Діазотування найпростішого ароматичного аміну – аніліну відбувається за такою реакцією:



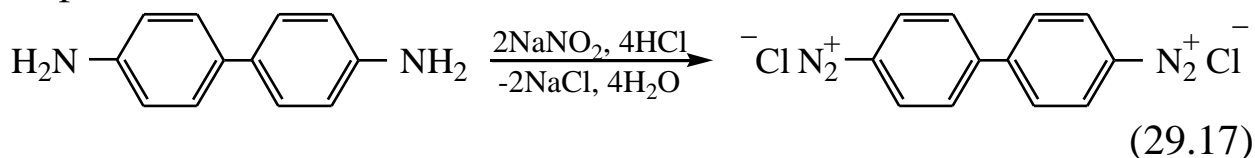
Загалом схема взаємних перетворень діазосполук виглядає так:



Практично хлоридну кислоту беруть у більшій кількості, ніж 2 моль на 1 моль аміну, найчастіше від 2,1 до 2,5 молі. Надлишок кислоти підвищує стабільність діазосполук, що утворюються, і оберігає їх від побічних реакцій. Аміни ArNH_2 перед діазотуванням переосаджують у воді; якщо вони містять групи $-\text{SO}_3\text{H}$ або $-\text{COOH}$, для розчинення додають Na_2CO_3 чи NaOH і утворюють розчинні натрієві солі.

Аміни, які є дуже слабкими основами (наприклад, 2,4-динітроанілін), розчиняють у 100-відсоткового H_2SO_4 і діазотують нітрозилсульфатною кислотою NOHSO_4 , що одержується розчиненням сухого NaNO_2 у 100 % H_4SO_4 .

Аміни, з яких отримують діазосполуки, називають діазоскладовими. Деякі діаміни при діазотуванні утворюють бісдіазосполуки; наприклад, при діазотуванні бензидину утворюється 4,4'-дифеніл-бісдіазоній:



Діазосполуки найменш стійкі в середовищі, близькому до нейтрального, більш стійкі вони в кислому середовищі у вигляді солей діазонію. У зв'язку з малою стійкістю діазосполук діазотування, звичайно, проводять за зниженої температури – від 0 до 10–15°C; при цьому слід ураховувати екзотермічність реакції діазотування.

Зберігають діазосполуки тільки в спеціальних стабільних формах. У сухому вигляді діазосполуки вибухонебезпечні, тому їх одержують і переробляють у водному середовищі.

29.2 Хімічні властивості. Реакції заміщення діазогрупи

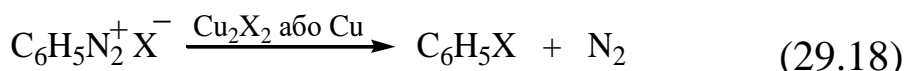
Для діазосполук характерні, в основному, реакції двох типів: із заміщенням діазонієвої групи й виділенням при цьому азоту; зі збереженням атомів нітрогену. Більшість таких реакцій відбувається під час взаємодій діазосполук з нуклеофільними реагентами за нагрівання або опромінювання. Реакції заміщення групи $-\text{N}_2^+$ нуклеофільними реагентами (Hal , NO_2 , SH , CN , NO , SCN , OH) – зручний метод введення їх у бензенове ядро.

Реакції заміщення діазогрупи відбуваються, як правило, у м'яких умовах, що пояснюється легкістю утворення молекули азоту, яка має низьке значення вільної ентальпії. Розрив зв'язку $\text{C}-\text{N}$ може відбуватись як за радикальним, так і за іонним механізмом.

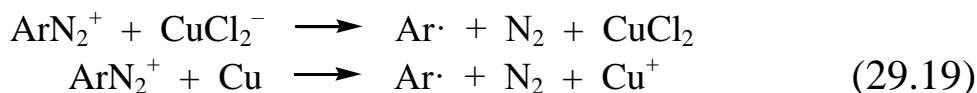
1. Реакція Т. Зандмейєра (1884 р.) – Л. Гаттермана (1890 р.).

Реакція дозволяє вводити в бензенове ядро замісник X (Cl , Br , CN , NO_2 тощо) і відбувається в присутності солей купруму або свіжо-

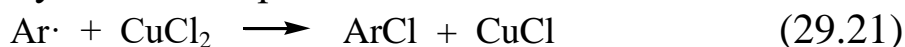
осадженої міді. Каталітична дія купруму пов'язана з перенесенням іонами Cu^+ електрона за схемою:



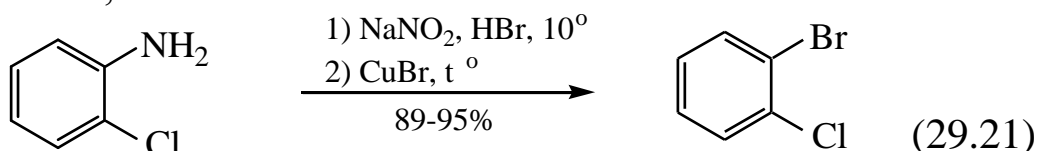
Визначальна стадія усіх цих процесів – відновлення солі діazonію шляхом переміщення електрона з утворенням арильних радикалів.



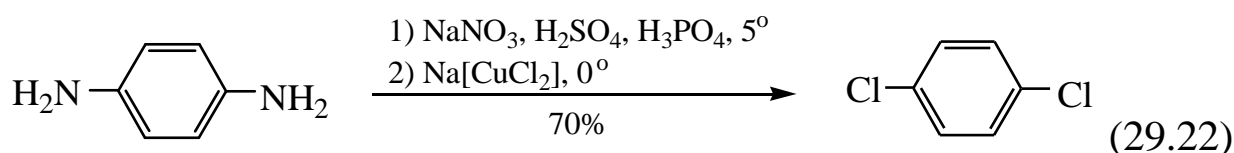
Арильні радикали за реакцією Зандмеєра реагують з хлоридом купруму(II), який утворився на першій стадії з переміщенням ліганда, або димеризуються в діарили.



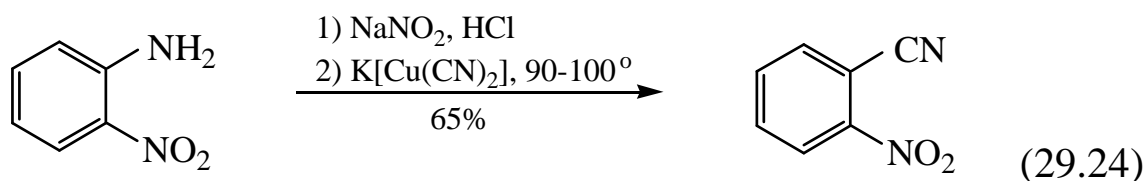
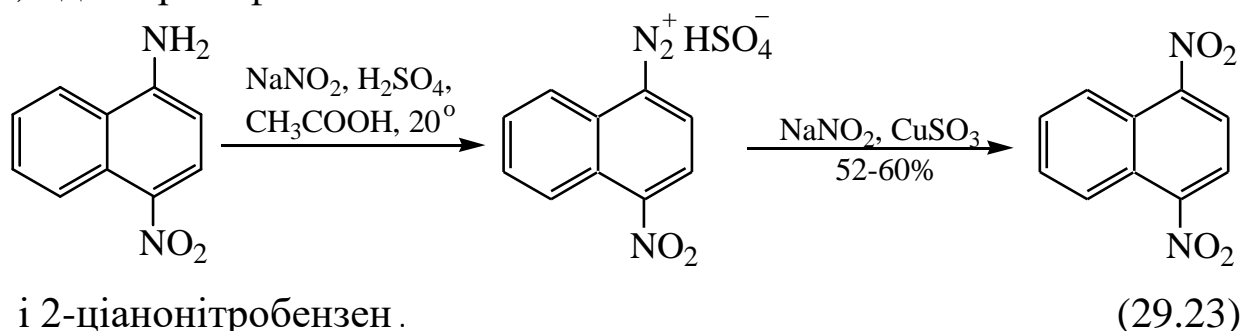
Використовуючи цей метод можна отримати чисті 1-бром-2-хлорбензен,



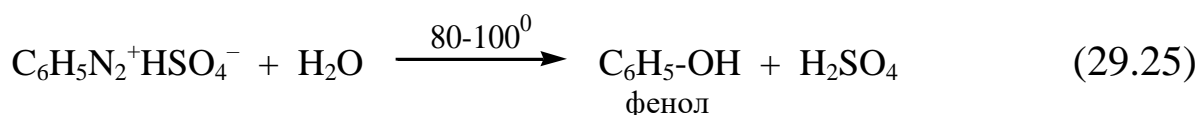
1,4-дихлоробензен,



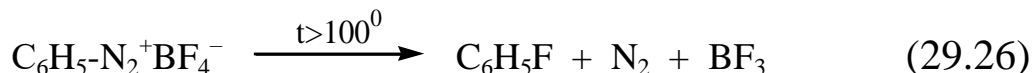
1,4-динітронафтален



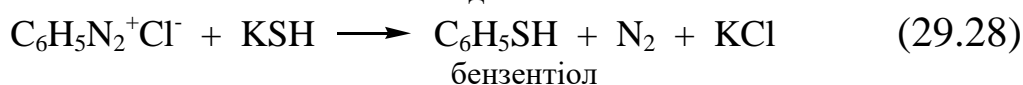
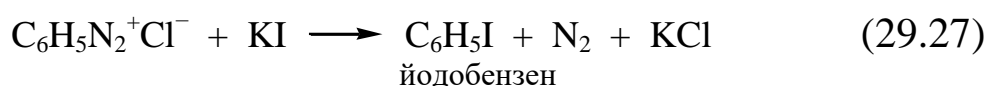
2. Розклад солей діazonію за нагрівання. За нагрівання водних розчинів діазонієвих солей утворюються феноли:



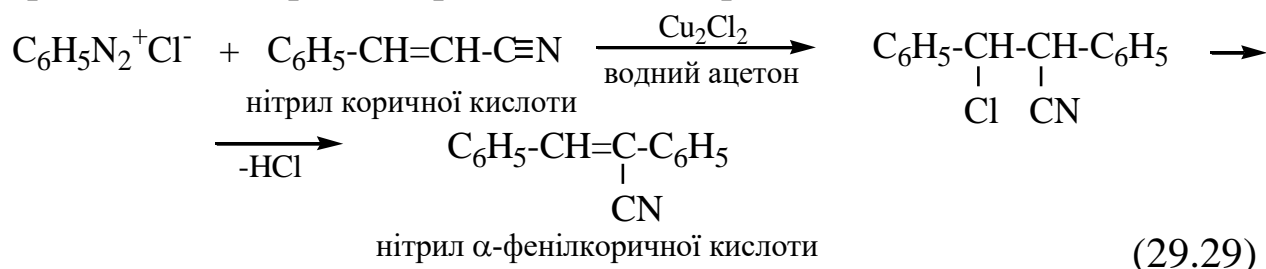
У разі повільного нагрівання діазоній тетрафлуороборату одержують флуорарени (реакція Г. Шимана – Г. Бальца, 1927 р.):



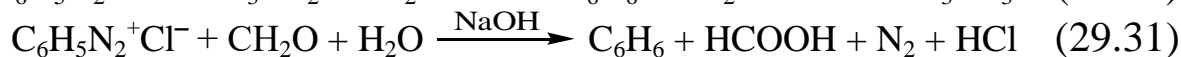
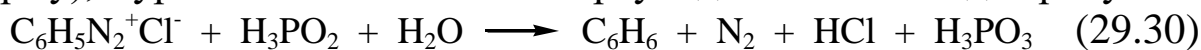
3. Інші реакції заміщення діазогрупи. Подібні реакції заміщення діазогрупи іншими за відсутності сполук купруму характерні для йодування, меркаптування тощо:



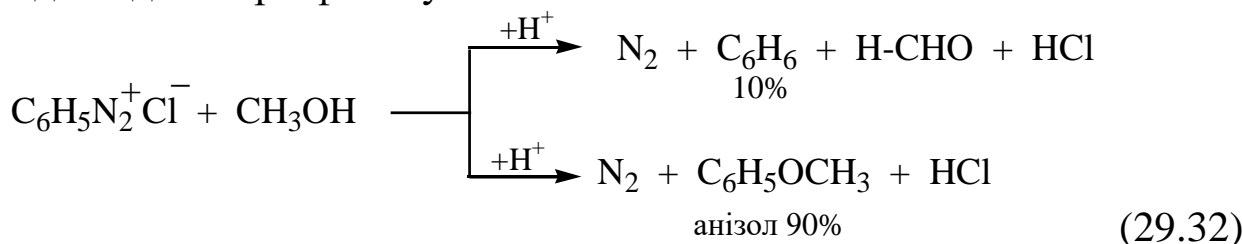
4. Конденсація Г. Мейєрвейна (1939 р.). Під час взаємодії солей діазонію з ненасиченими сполуками (акрилова та цинамонова (корична) кислоти, їх нітрили, альдегіди, естери, стирол тощо), для яких характерні спряжені системи зв'язків, утворюються відповідні аренпохідні в процесі арилювання, наприклад:



5. Реакція відновлення (заміщення діазогрупи гідрогеном). Важливою властивістю діазосполук є їх здатність у присутності гіпофосфітної кислоти H_3PO_2 або її солей, формальдегіду (параформу), мурашиної кислоти чи спирту відновлюватися до арену:

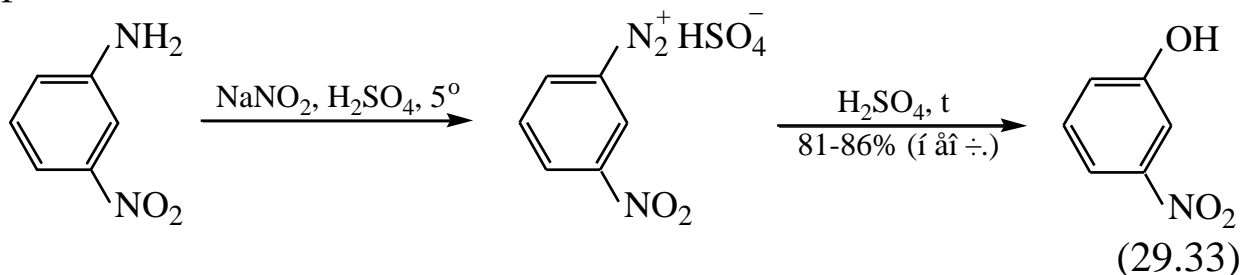


У разі застосування спирту поряд з ареном утворюються відповідні етери фенолу:

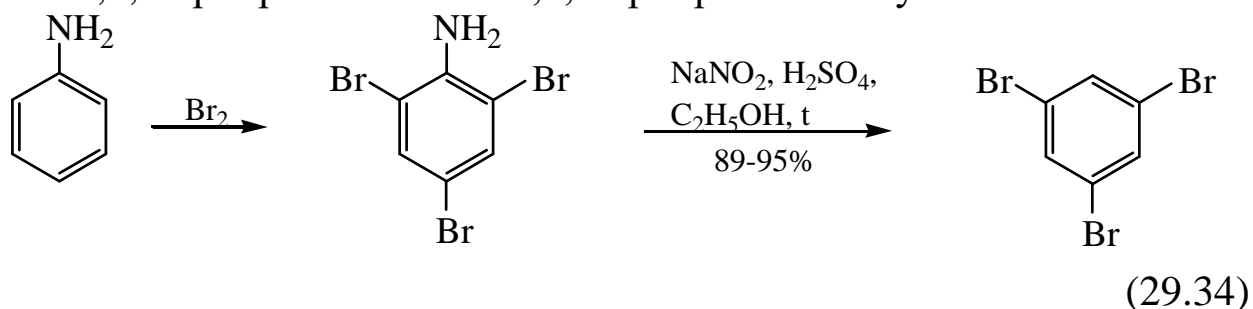


Із збільшенням розміру алкільної групи спирту вихід арену зростає, а етеру фенолу спадає.

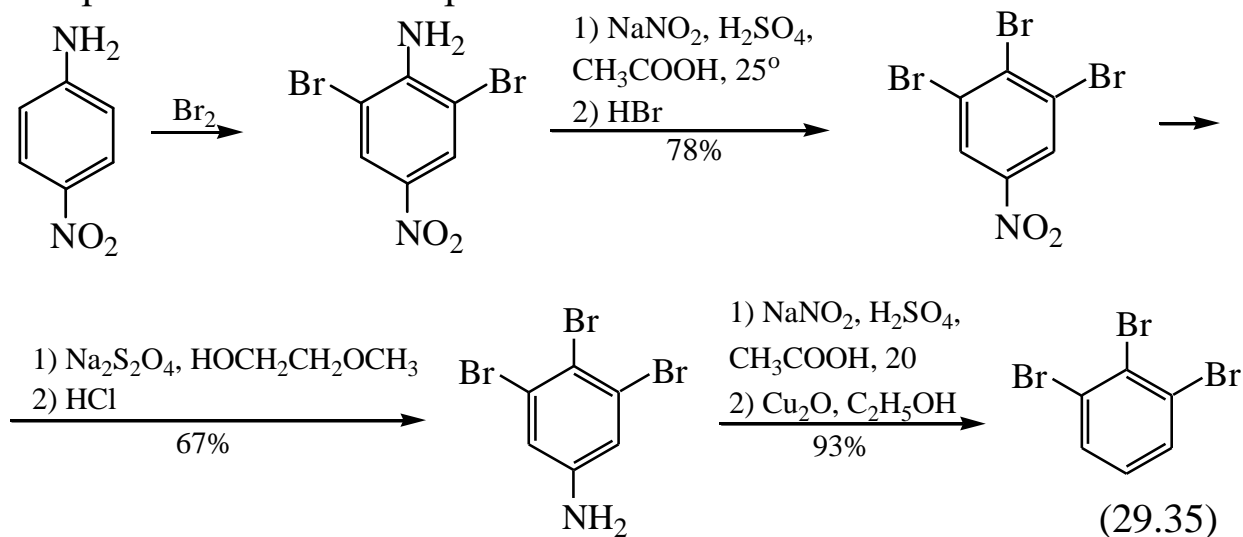
За допомогою цієї реакції можна замінити аміногрупу на гідроксильну. Наприклад, таким чином можна синтезувати 3-нітрофенол



або 1,3,5-трибромобензен з 2,4,6-трибromoаніліну.



Синтез 1,2,3-трибромобензену почергово поєднує реакції заміщення аміногрупи на бром та на водень. Під час заміщення на бром реакція, у даному випадку, успішно проходить і без використання каталізатора.

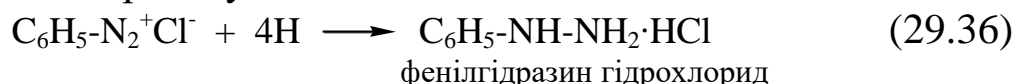


29.2.1 Реакції без виділення нітрогену

До реакцій діазосполук, що відбуваються без виділення азоту, належать, у першу чергу, реакції відновлення, окиснення та азо-сполучення.

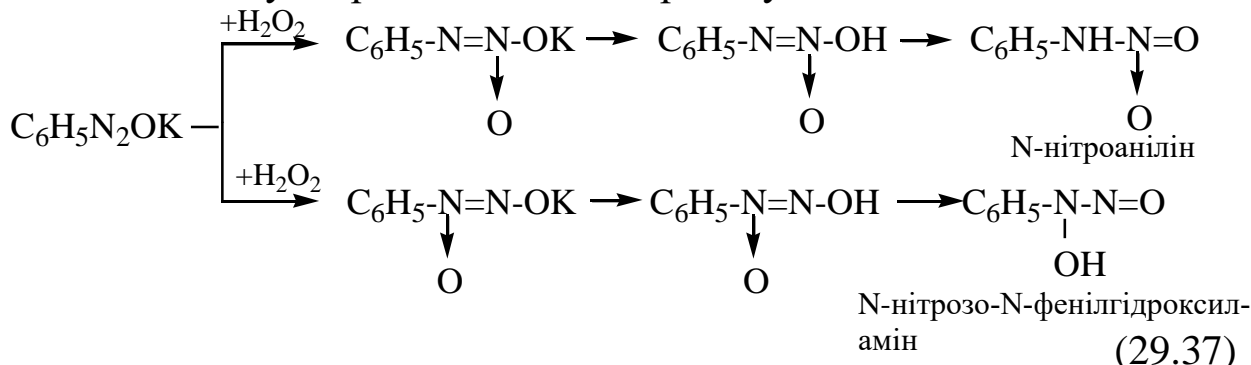
1. Реакції відновлення. У м'яких умовах під час відновлення хлориду бензендіазонію станум(II) хлоридом у хлоридній кислоті

(реакція Маєра) або сульфідом натрію (реакція Фішера) утворюються солі фенілгідразину:

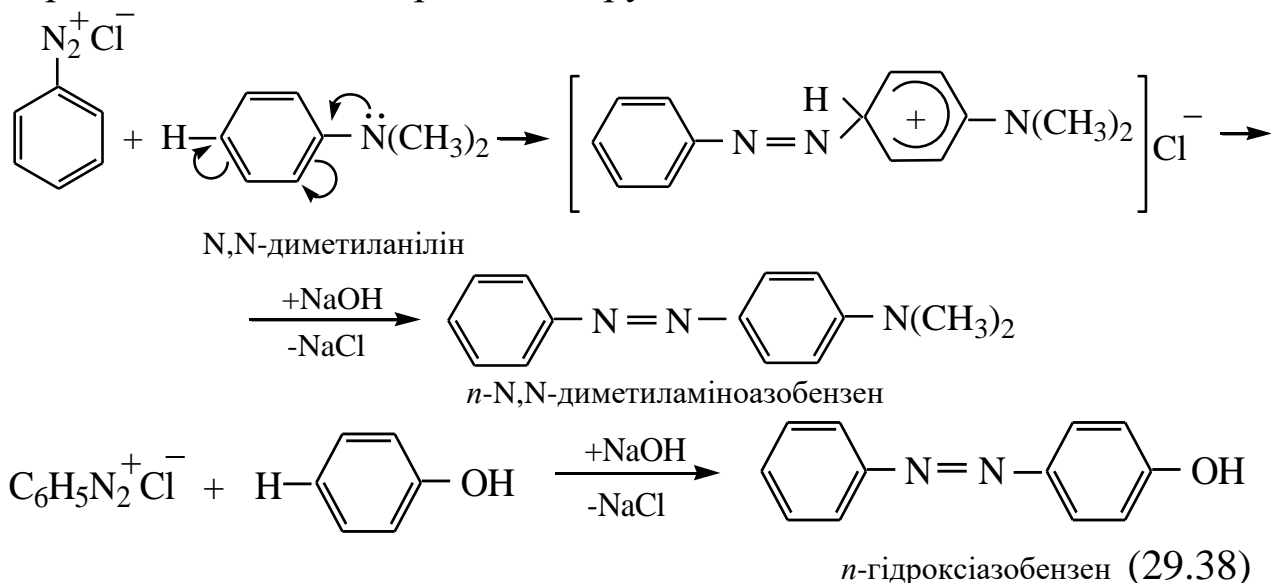


Наведена реакція є промисловим методом синтезу фенілгідразину.

2. Реакція окиснення. Під час окиснення діазотатів утворюються нітроаміни та нітрозогідроксиламіни, унаслідок преднання атома кисню до різних атомів нітрогену:



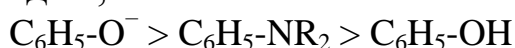
3. Реакція азосполучення. Реакції азосполучення належать до реакцій електрофільного заміщення, де електрофілом виступає діазокатіон. Заміщення атома гідрогену бензенного ядра діазокатіоном відбувається лише біля атома карбону, активованого сильними електронодонорними замісниками $-\text{OH}$ або $-\text{NR}_2$. Реакція S_E відбувається в основному в *n*-положення, якщо ж воно зайняте, діазокатіон заміщує гідроген в *o*-положенні, що пояснюється стеричними перешкодами, які створюються групами $-\text{OH}$ або $-\text{NR}_2$ для нього:



Реакція азосполучення для аренамінів не відбувається в сильнокислому розчині, тому що аміногрупа при цьому перетворюється в амонійну $-\text{HR}_2\text{N}^+$, яка дезактивує бензенове ядро щодо реакцій

електрофільного заміщення. Для фенолів необхідно застосувати лужні розчини з метою утворення феноксид-аніона $\text{C}_6\text{H}_5\text{-O}^-$ із сильним електронодонорним впливом аніона кисню на електронну густину в *п*-положенні. Оптимальним рН для третинних амінів вважається 6–8, а для фенолів – 9–10. Слід пам'ятати, що за рН більше 10 відбувається перетворення діазоній-катиона ArN_2^+ у діазотат-аніон ArN_2O^- .

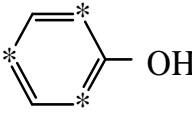
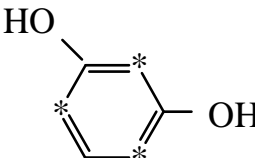
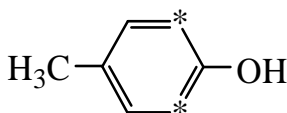
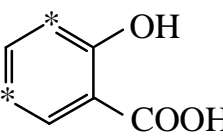
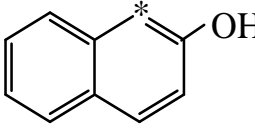
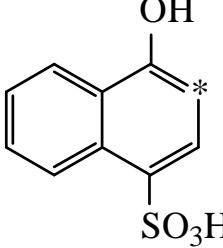
Активність азоскладової під час азосполучення, наприклад з бензендіазоній хлоридом, змінюється в такій послідовності:

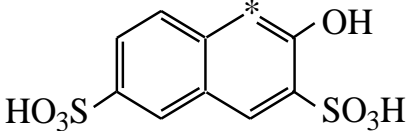

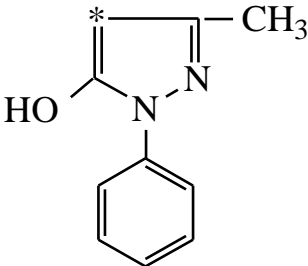
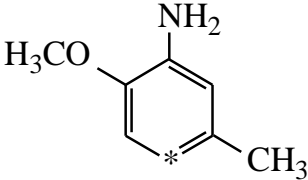
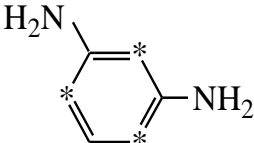
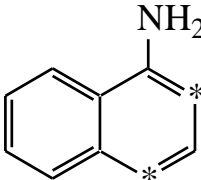
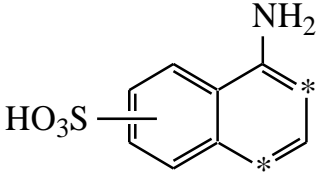
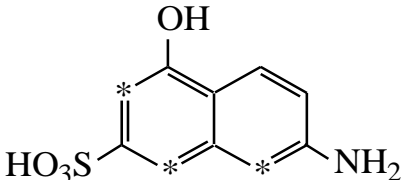
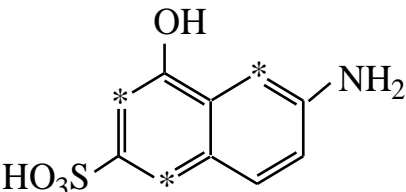


До найпоширеніших азоскладових належать феноли, нафтоли й нафтиламіни, а також їх похідні, що містять групи $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{OCH}_3$ та ін. (табл. 29.1).

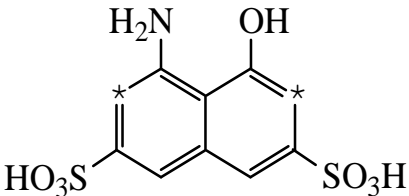
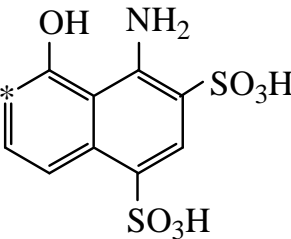
Таблиця 29.1

Найважливіші азоскладові

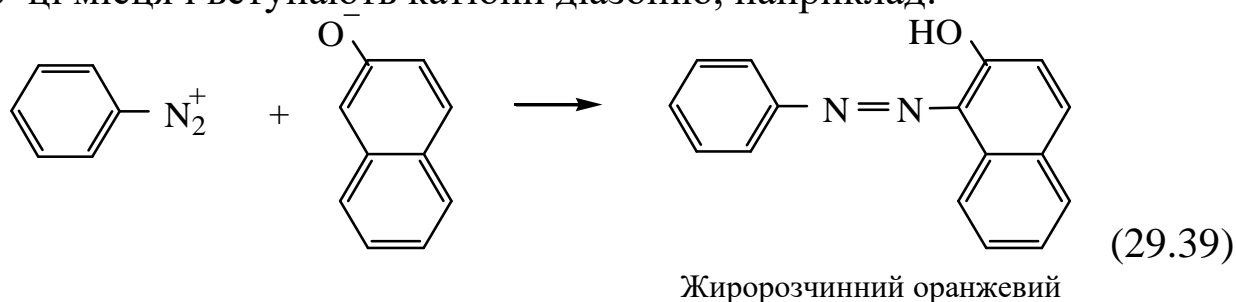
Азоскладові	Будова (зірочкою позначено місце азосполучення)	Примітки
Фенол		Може з'єднуватися три рази: перший – у положенні 4, потім – у 2 і 6
Резорцин		Може з'єднуватися три рази: перший – у положенні 4, потім – у 6 і 2
<i>n</i> -Крезол		
Саліцилова кислота		
2- Нафтол		
Кислота Невіль-Вінтера		

Р-кислота		
Анілід ацетооцтової кислоти		
1-Феніл-3- метил- піразолон-5		
Крезидин		
м-Фенілен- діамін		
α-Нафтиламін		Основне сполучення в положенні 4, часткове сполучення в положенні 2
Клеве-кислота		Те ж
І-кислота		У кислому середовищі в положенні 8, у лужному – 3 і частково – 1. Може з'єднуватися два рази: спочатку – 8, потім – 3
Гамма-кислота		У кислому середовищі в положенні 5, у лужному – 7, частково – 1. Може з'єднуватися два рази: у 5 і 3

Продовж. табл. 29.1

Аш-кислота		У кислому середовищі в положенні 7, у лужному – 3. Може з'єднуватися два рази, спочатку 7, потім 3
СС-кислота		

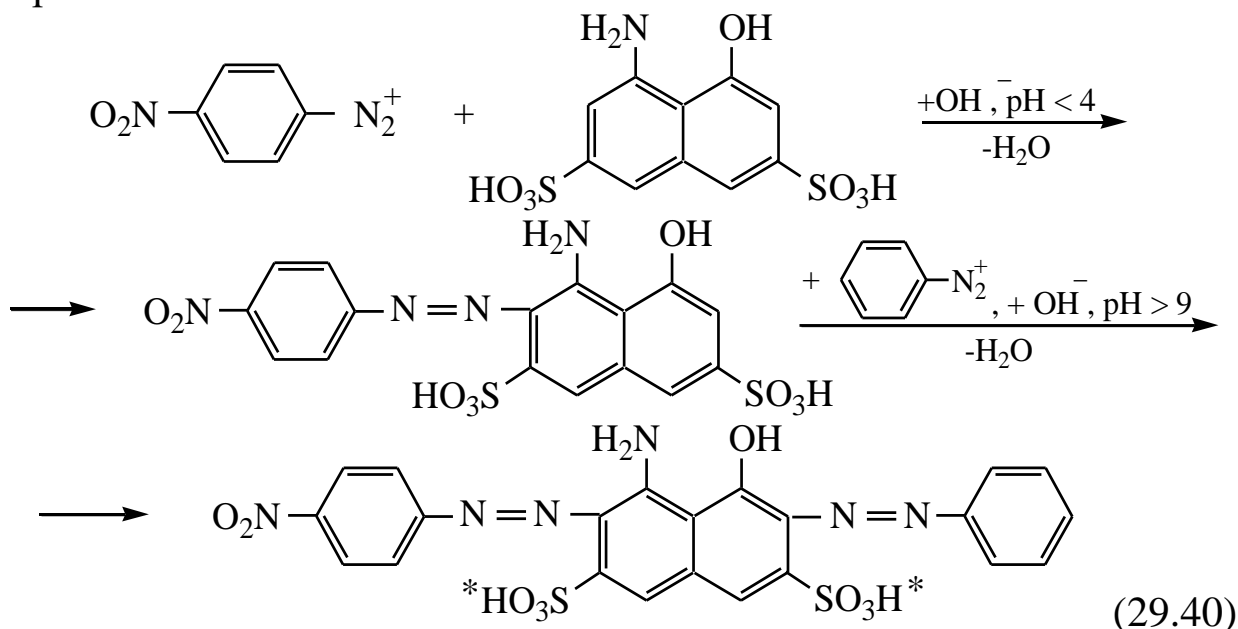
Здатність цих речовин до реакції азосполучення зумовлена наявністю сильних електронодонорних груп $-OH$ і $-NH_2$, а також $-NHR$ і $-NR_2$, де R – алкіл або арил. Ці групи створюють часткові негативні заряди в *орто*- і *пара*-положеннях ароматичного ядра. У ці місця і вступають катіони діазонію, наприклад:



Азосполучення відбувається в *пара*-положення до груп $-OH$ і $-NH_2$; у невеликій кількості утворюються *орто*-ізомери (для похідних нафталену, якщо ці групи знаходяться в β -положенні, азосполучення проходить в α -*орто*-положення), а *мета*-ізомери ніколи не утворюються. Якщо *пара*-положення до груп $-OH$ і $-NH_2$ зайнято іншими замісниками, а *орто*-положення вільне, азосполучення йде в це місце. Утруднюють сполучення в *пара*-положення сульфогрупи, що знаходяться в *орто*-положенні до цього місця. У цих випадках воно йде в *орто*-положення до груп $-OH$ або $-NH_2$; але при цьому частково можуть утворюватися і *пара*-ізомери. Так, 1-нафтол-5-сульфо кислота поєднується переважно в положенні 2 і частково в положенні 4.

Важливі азоскладові – амінонафтолсульфокислоти утворюють у кислому й лужному середовищах різні барвники; у кислому середовищі діазоній вступає в ядро, що містить аміногрупу, а в луж-

ному – у ядро з оксигрупою. Амінонафтолсульфо кислоти певної будови можуть сполучатися 2 рази: спочатку в кислому середовищі в *орто*- або *пара*-положенні до аміногрупи, а потім у лужному середовищі в ядро з оксигрупою: так одержують з 1-аміно-8-нафтол-3,6-дисульфокислоти (Аш-кислоти) барвник Кислотний синьо-чорний за схемою:



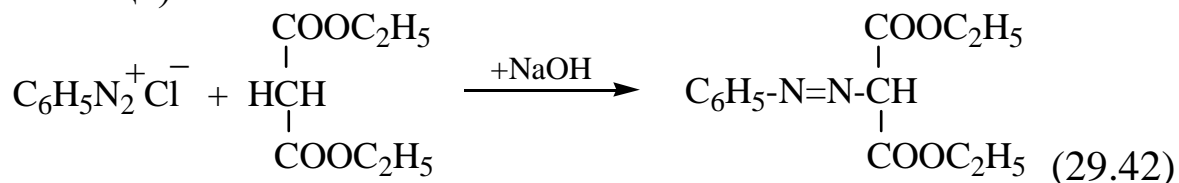
Примітка. * Тут і далі, якщо немає особливої необхідності, сульфогрупа буде подаватися у вигляді кислоти.

Якщо ж у лужному середовищі перше сполучення пройде в *орто*-положенні до оксигрупи, одержаний барвник удруге сполучатися не може.

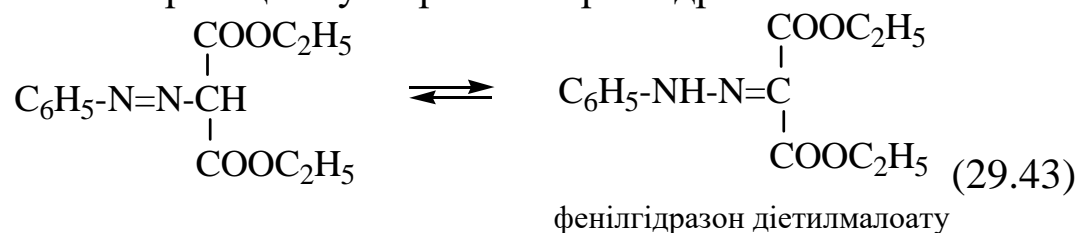
Важливою гетероциклічною азоскладовою є 1-феніл-3-метил-5-піразолон, він може містити в бензеновому ядрі -Cl, -SO₃H та інші замісники. Сьогодні питання відносно активної форми (енолу чи кетону піразолону) вирішено на користь спряженої основи цих форм. Швидкість реакції азосполучення спряженої основи в 10⁹ разів вища, ніж нейтральної молекули:



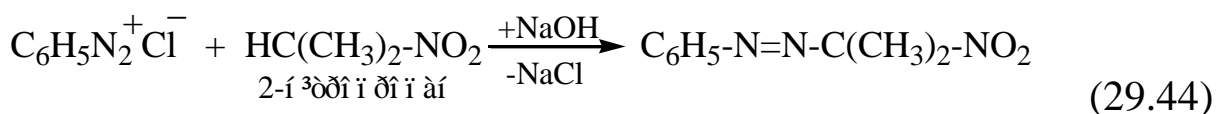
Реакція азосполучення проходить також і з аліфатичними або С-Н-кислотами, що містять рухливі атоми гідрогену метиленової групи (естери маленової, ацетооцтової, ціанооцтової кислот, нітро-алкани тощо):



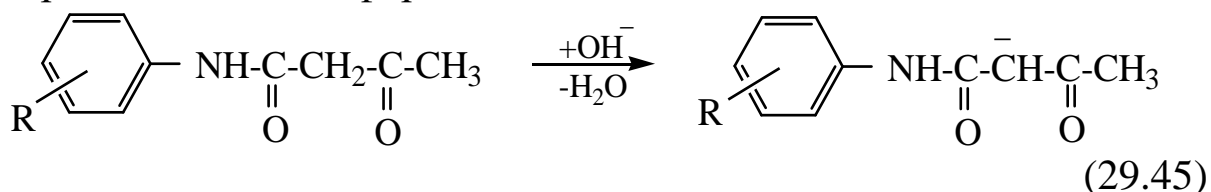
У разі збереження другого активного метиленового гідрогену відбувається ізомеризація з утворенням аренгідразонів:



Тому азогрупа зберігається лише в разі застосування азокомпоненти з одним метиленовим атомом гідрогену:



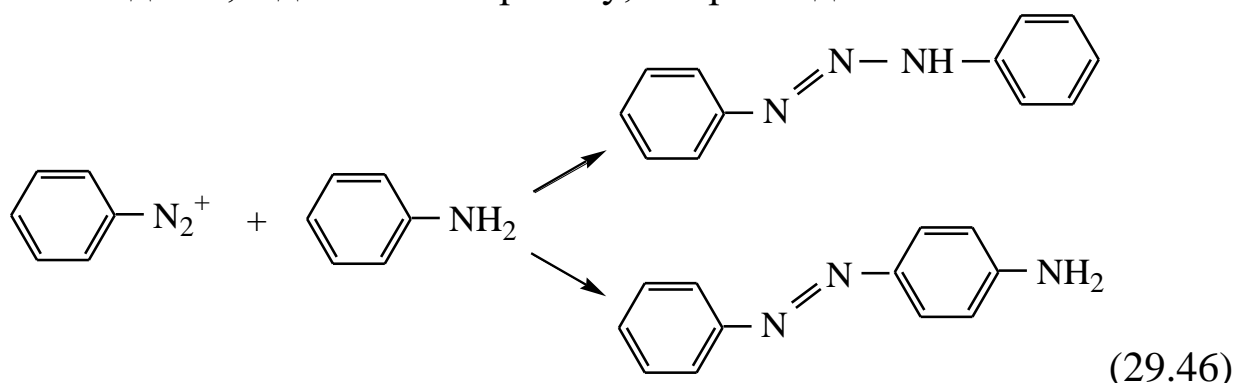
До азоскладових, які містять активовану метиленову групу, належить анілід ацетооцтової кислоти і його похідні, що містять у фенільному залишку хлор та інші замісники. Гідроген метиленової групи, яка розташована між двома карбонільними групами, є достатньо кислий і легко відщеплюється в лужному середовищі з утворенням активної форми азоскладової:



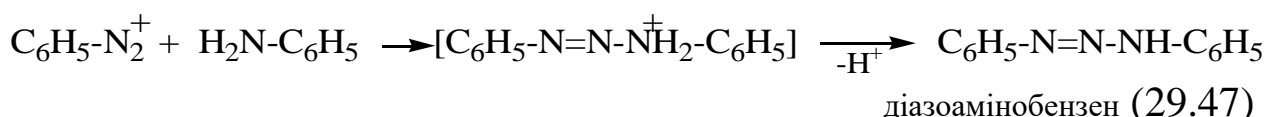
Азосполучення, як і діазотування, проводять у водному середовищі за пониженої температури. Якщо необхідне слабокисле середовище, додають ацетат натрію, частина якого утворює буфер із оцтовою кислотою, що виділяється під час азосполучення; таким чином утворюється буферна суміш CH_3COONa – CH_3COOH , яка підтримує постійне й оптимальне значення рН.

Малоактивні азоскладові – аміни, наприклад анілін, можуть утворювати з діазосполуками не тільки азосполуки, але й триазени

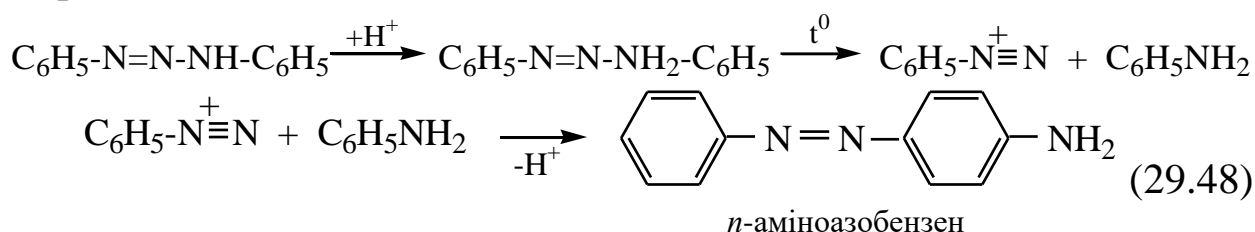
(діазоаміносполуки), у яких діазогрупа приєднується не до карбону азоскладової, а до атома нітрогену, наприклад:



Під час взаємодії діазонієвих солей з первинними й вторинними амінами за умов нейтрального та слабкокислого середовища діазогрупа реагує з аміногрупою азосполучення, а не вступає в ароматичне ядро. При цьому утворюються діазоаміноарени:



Діазоаміноарени під час нагрівання в присутності кислоти перетворюються в *n*-аміноазосполуки, унаслідок послідовних розриву зв'язку $\text{=N-N}^+\text{H}_2$ і взаємодії утворених при цьому діазокатіона й аренаміна:

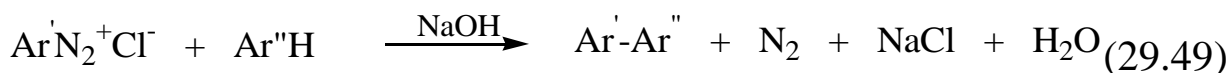


Таке перетворення діазоаміноаренів в аміноарени відносять до міжмолекулярного перегрупування.

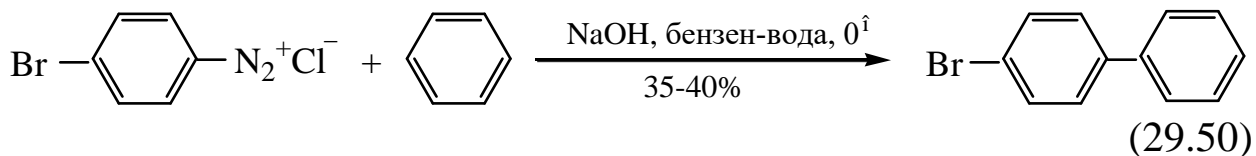
29.2.2 Отримання діарилів з діазосполук (реакція Гомберга–Бахмана–Гейя)*

Утворення діарилів конденсацією солей арендіазонію з ароматичними або гетероароматичними сполуками та хінонами дією водних розчинів лугу називають реакцією Гомберга–Бахмана.

* Moses Gomberg (Мойсей Гомберг) народився 1866 року в Єлисаветграді (нині – Кіровоград). Основоположник хімії вільних радикалів.

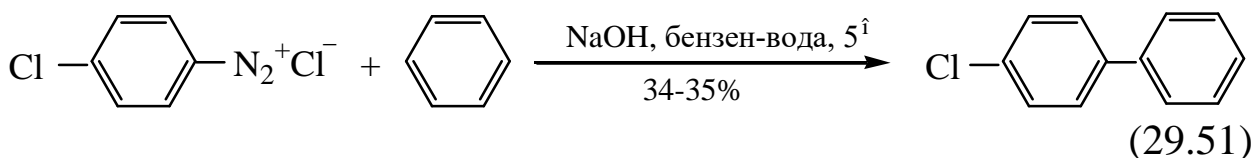


Вихід несиметричних біарилів зазвичай невисокий, близько 15–30 %, але він може бути підвищений до 40–60 % у разі проведення реакції в ацетатному буфері з різним значенням рН.

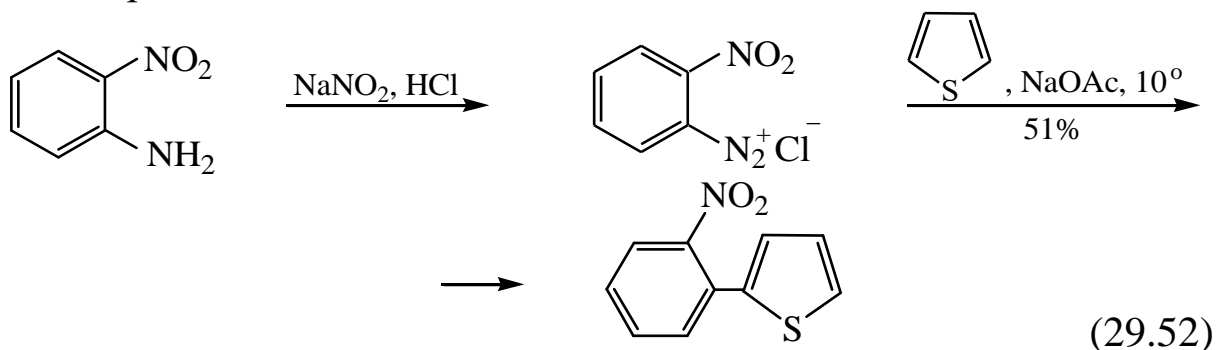


За класичною методикою реакцію арилювання проводять у гетерофазному водно-органічному середовищі, так як діазотування проводять у водному середовищі, використовуючи мінімальну кількість води, а як субстрат застосовують рідкі ароматичні сполуки. Температура реакції обмежена стійкістю діазосполук. Органічні розчинники використовують рідко, адже вони повинні бути інертними до вільних радикалів.

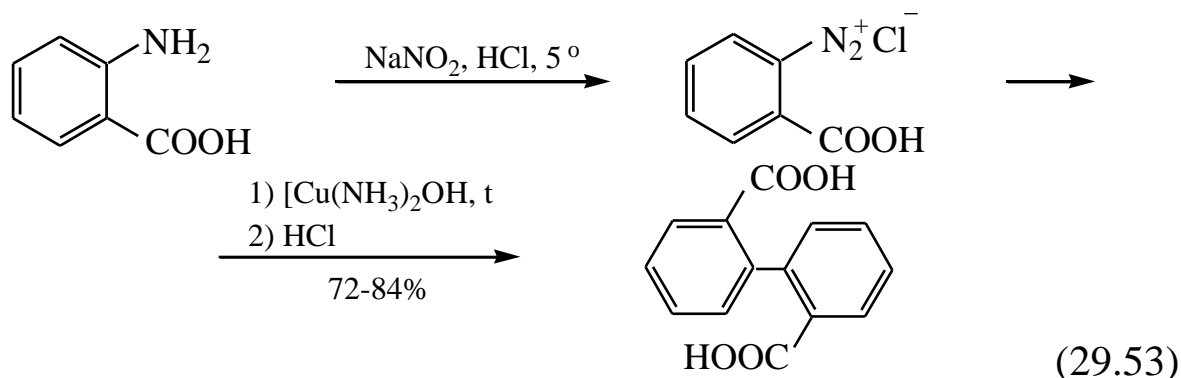
Розділення ізомерів теж часто викликає суттєві забруднення. Тому щоб уникнути отримання складної суміші продуктів арилювання, яку важко розділити, для отримання індивідуальних несиметричних діарилів слід арилювати незаміщені арени сіллю заміщеного арендіазонію:



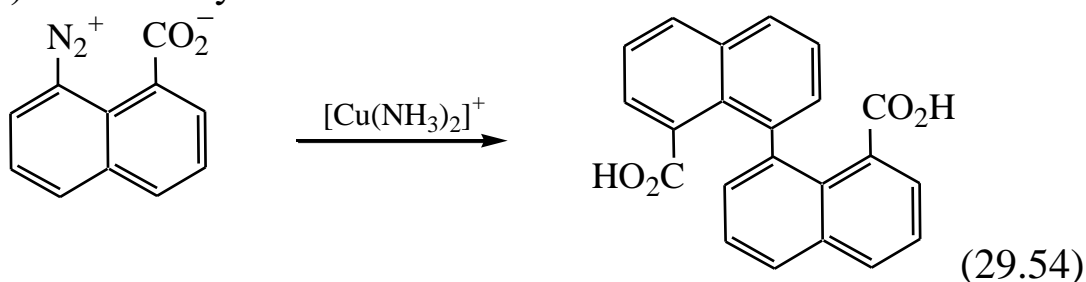
У реакцію здатні вступати не тільки похідні бензену (але не нітрозаміщені), а й фурану, тіофену та піридону, які використовуються як субстрати й реагують з тетрафлуороборатами діазосполук, що містять флуор, хлор, бром, метильну, нітро- та інші замісники, як реагент:



За гомогенним механізмом симетричні біарили також можуть утворюватися шляхом рекомбінації двох арильних радикалів. Дифенову кислоту отримують відновлювальною димеризацією діазотованої антранілової кислоти. Відновник готують взаємодією купрум сульфату й гідроксиаміну в амоніачному розчині.

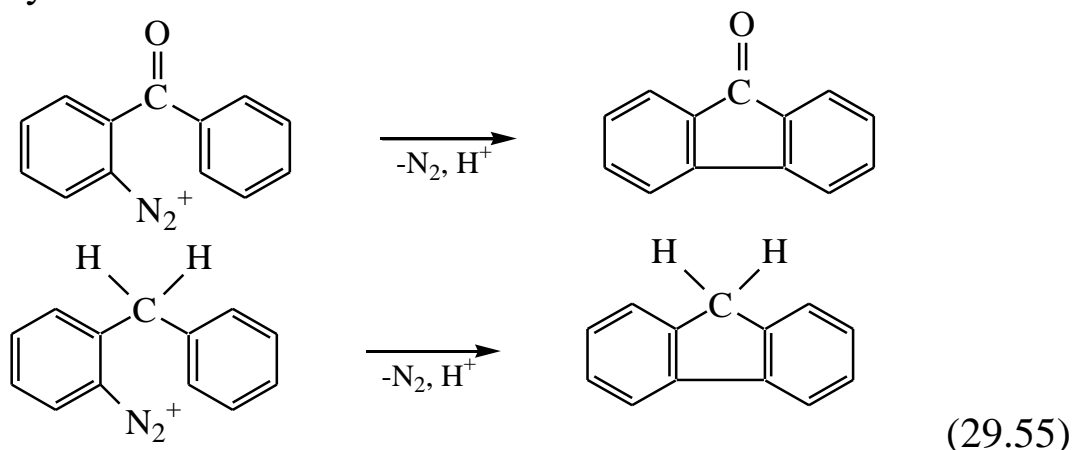


Для отримання 1,1'-бінафтилдикарбонової-8,8'-кислоти розчин діазотованої 8-амінонафтоїної кислоти змішують з розчином купрум (I) амоніакату за 15–20°C.

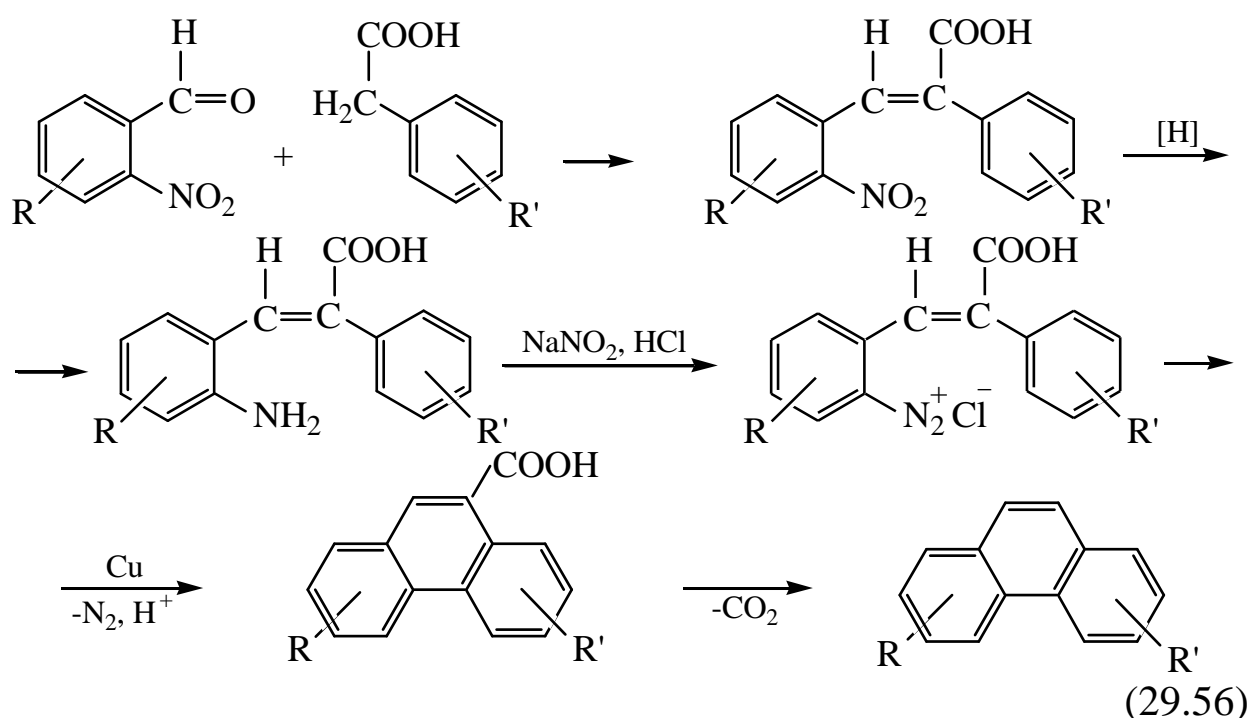


29.2.3 Реакція внутрішньомолекулярного арилювання (реакція Пшора)

Найбільш вивченою внутрішньомолекулярною реакцією арилювання є синтез Пшора – отримання похідних фенантрени. Реакцію циклізації 2-бензилбензендіазосолі й 2-діазобензофенону вперше використали ще в кінці XIX століття для отримання флуоренону та флуорену:



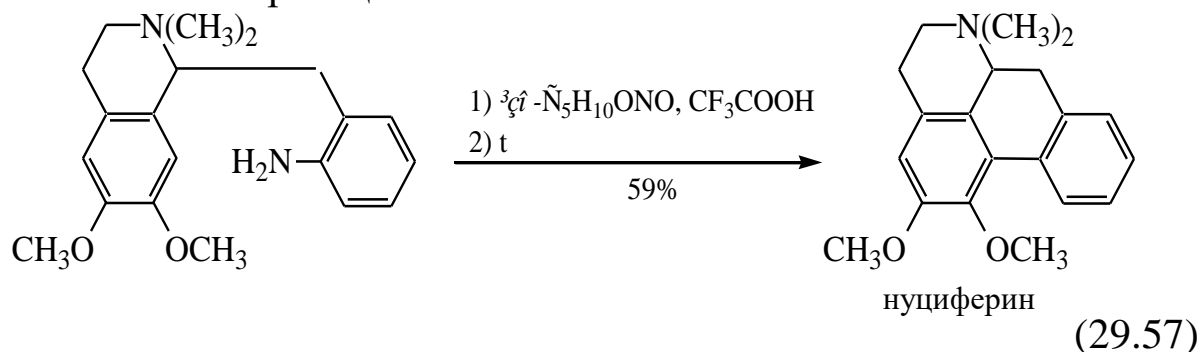
Пшор використав цю реакцію для синтезу фенатрену та фенатрен-9-карбонової кислоти. Синтез починався з реакції конденсації Перкіна між фенілоцтовою кислотою і нітробензальдегідом з утворенням 2-нітро- α -фенілкоричної кислоти. Після відновлення нітрогрупи й діазотування 2-аміно- α -фенілкоричної кислоти за присутності мідного порошку проходить відщеплення азоту, що приводить до утворення фенатрен-9-карбонової кислоти, декарбоксилюванням якої отримували фенатрен. Вихід на стадії циклізації складає 93 %.



Метод синтезу похідних фенатрену отримав назву реакції Пшора. Іноді цю назву переносять на подібні реакції внутрішньомолекулярної конденсації. Реакції діазосполук, які приводять до між- і внутрішньомолекулярного арилювання, ще називають реакцією Гомберга–Бахмана–Греббе–Ульмана.

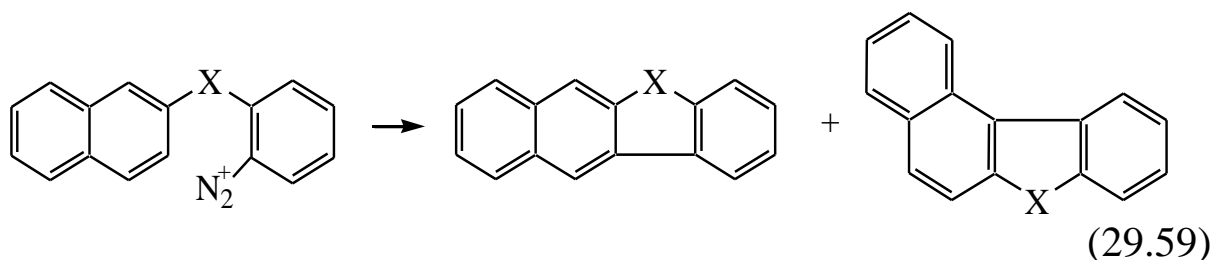
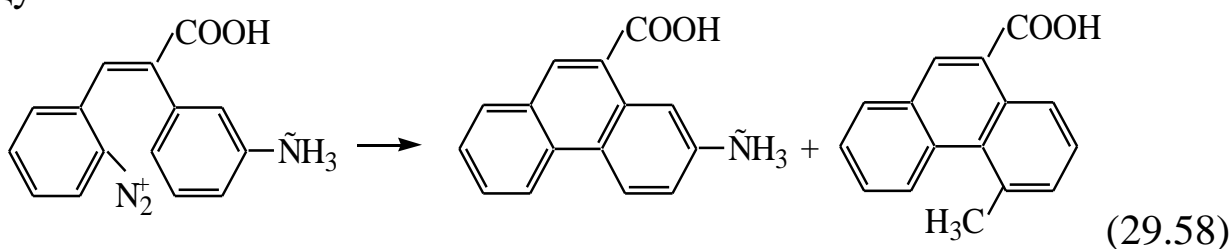
Реакцію діазотування реалізують у розчині сульфатної кислоти, спиртовому розчині алкілнітритами або використовують уже готові стійкі діазосолі. Реакцію циклізації проводять як у кислому, так і лужному середовищі, у водному розчині або в розчині органічного розчинника, за відсутності каталізаторів або в присутності порошкоподібної міді чи сполук купруму, іноді з додаванням гіпофосфітної кислоти.

Синтез природного алкалоїду – нуциферину – реалізують діазотуванням ізоамілітритом у трифлуороцтовій кислоті з наступним кип'ятінням реакційної маси:

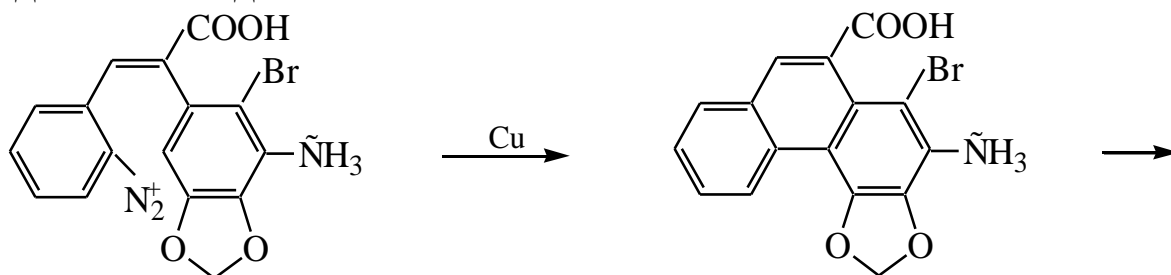


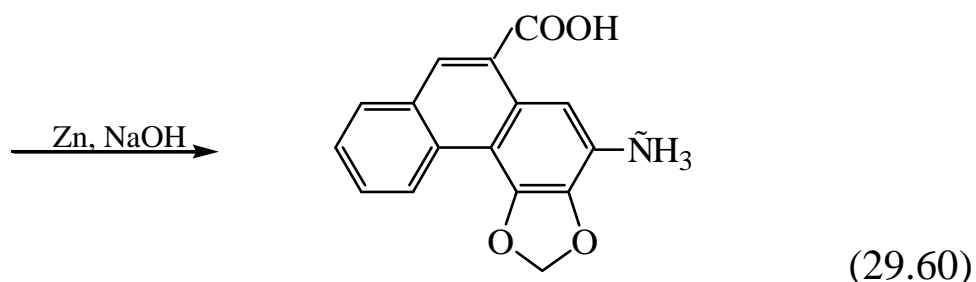
Реакція Пшора супроводжується реакцією заміщення діазо-групи на гідроген і гідроксильну групу особливо під час термічного розкладу в кислому середовищі за гетерогенним механізмом з проміжним утворенням карбокатиона. Вихід побічних продуктів суттєво залежить від умов проведення реакції.

У разі використання несиметричних арильних радикалів у реакції Пшора можуть утворюватися два різних циклічних продукти:

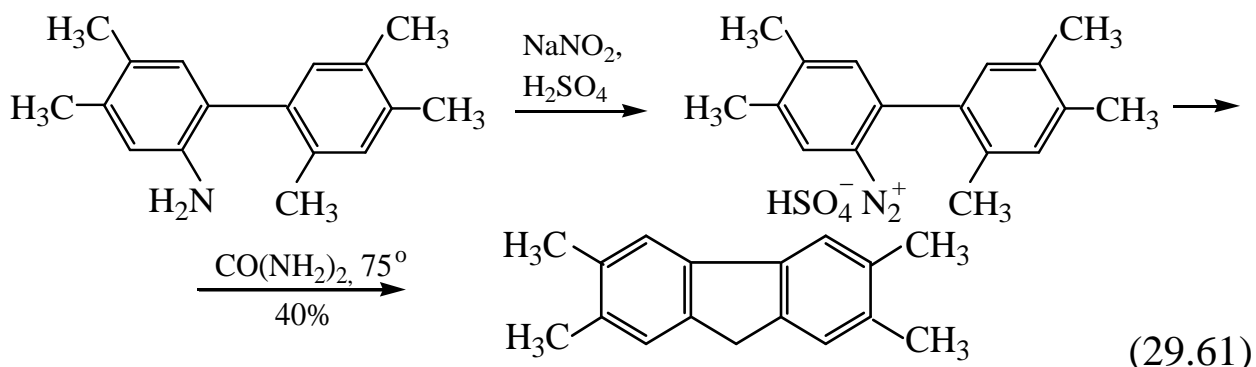


Для запобігання утворення двох циклічних продуктів як блокуючу групу можна використовувати бром, який після циклізації видаляється відновленням:





Флуорени вдається синтезувати реакцією дедіазонування діазопохідних 2-аміно-2'-алкілбіфенілів (реакція Маскарелі), де атом карбону перебуває в стані *sp*-гібридизації:



29.2.4 Заміщення діазогрупи на інші елементи

Діазогрупу в ароматичних діазосполуках можна замінити на перехідний метал з побічних підгруп Ib (Cu), IIb (Hg), IIIb (Tl), IVb (Ge, Sn, Pb), елементи Vb підгрупи (Sb, Bi) або на певну сполуку перехідних елементів. Фосфор- і селеноорганічні сполуки також вважають об'єктами металоорганічної хімії, незважаючи на те, що це неметали.

У разі прямої дії бензендіазоній хлориду на метали, сірку, селен і телур, під час якої відразу виділяється азот, утворюються елементоорганічні сполуки.

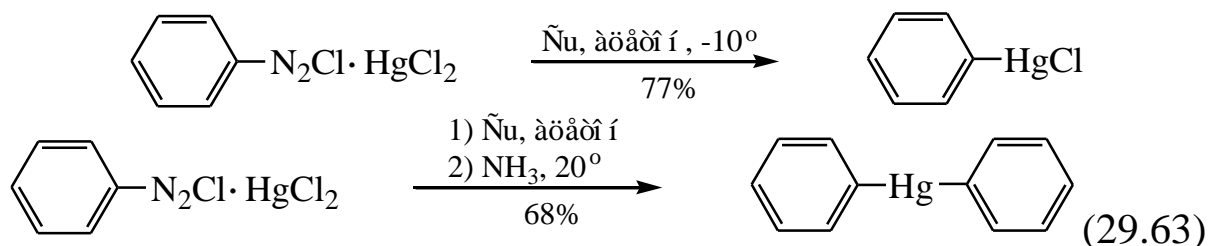
Фенілмеркурій (II) хлорид утворюється безпосередньо під час інтенсивного перемішування металічної ртуті з водним розчином бензендіазоній хлориду:



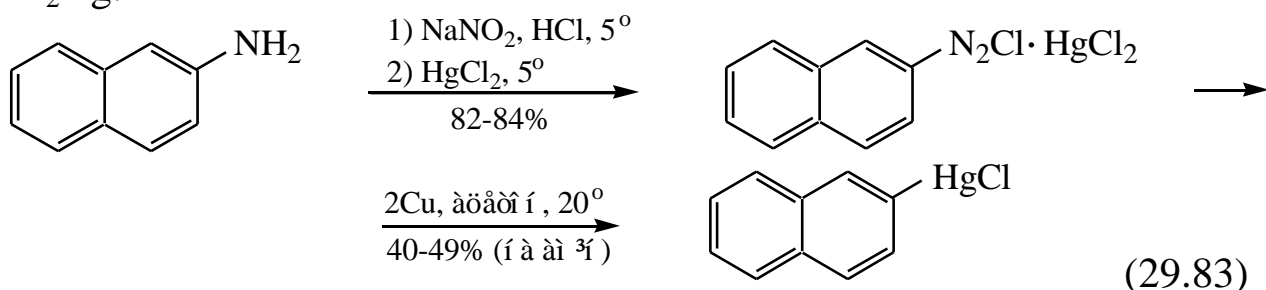
Аналогічні сполуки утворюють також елементи V і Vb групи та селен.

Подвійні солі галогенідів арендіазоніїв і галогенідів меркурію, стибію, бісмуту, стануму, плюмбуму тощо, які містять різні замісники в ароматичному ядрі, розкладаються під дією міді з утво-

ренням ароматичних металоорганічних сполук. Ця велика група реакцій синтезу металоорганічних сполук отримала назву “діазометод” А.Н. Несмеянова:

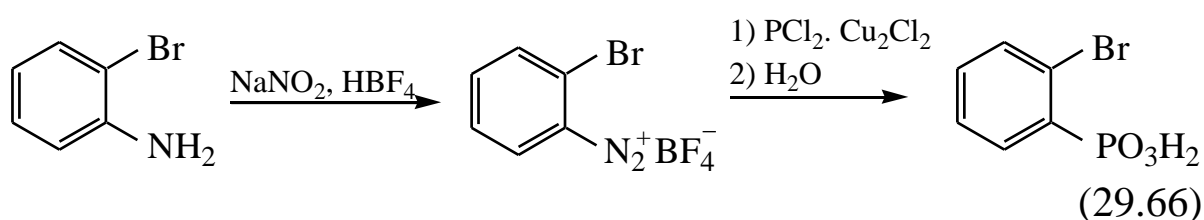
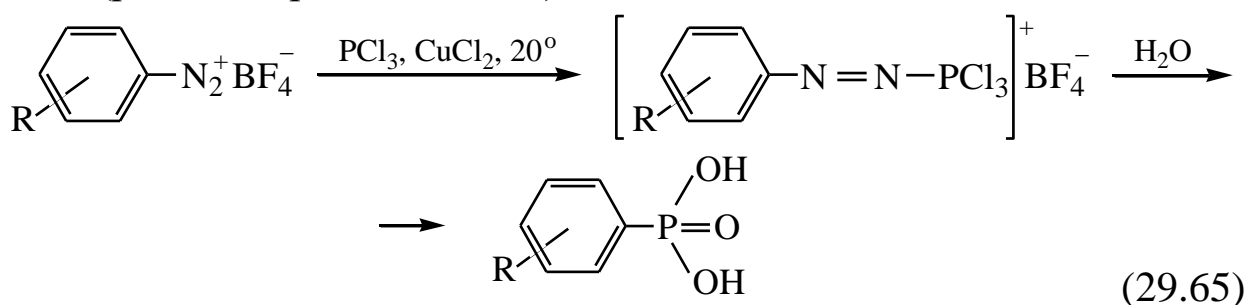


Для отримання фенілмеркурій хлориду співвідношення подвійна сіль:мідь 1:1,5. Аналогічно проходить реакція розкладу α -фенілмеркурій хлориду. На першій стадії реакції утворюється ArHgCl , який після додавання водного розчину амоніаку утворює Ar_2Hg .



Як відновник, окрім міді, можна використовувати цинк, залізо, хлориди купруму (I) і стануму (II). Реакцію проводять в ацетоні, етилацетаті, спирті або воді.

До реакцій заміщення діазогрупи в присутності солей купруму близька реакція заміщення з утворенням зв'язку C-P. Реакція тетрафлуорборатів з фосфор трихлоридом у присутності солей купруму приводить до утворення арилфосфонових кислот з виходом 20–50 % (реакція Фрідмена–Дока):




$$\text{Ar-N=N-X} \xrightarrow{\text{h}\nu} \text{Ar-X} + \text{N}_2$$

The reaction scheme illustrates the photochemical conversion of 2,4,6-tribromobenzene diazonium tetrafluoroborate (top left) to three products: 2,4,6-tribromoacetophenone (top right), 2,4,6-tribromophenol (bottom left), and 1,3,5-tribromobenzene (bottom right). The starting material is labeled with its chemical structure and the text "2,4,6-tribromobenzene diazonium tetrafluoroborate". The products are labeled with their chemical structures and the text "2,4,6-tribromoacetophenone", "2,4,6-tribromophenol", and "1,3,5-tribromobenzene". The reaction conditions are indicated by arrows: "hv, CH₃COOH" for the conversion to 2,4,6-tribromoacetophenone, "hv, HCOOH" for the conversion to 2,4,6-tribromophenol, and "hv" for the conversion to 1,3,5-tribromobenzene.

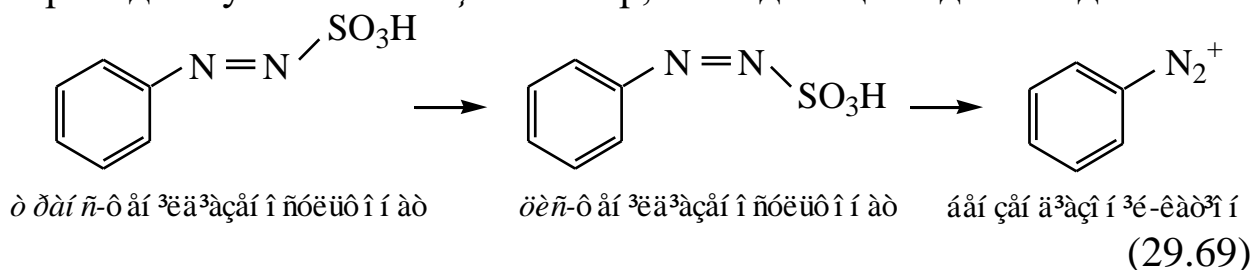
Під час фотоопромінення сухих діазосполук переважно утворюються продукти заміщення діазогрупи на гідроген. Так, із сухого хлориду 2,4,6-трихлоробензендіазонію з кількісним виходом утворюється 1,2,4,6-тетрахлоробензен.

У препаративних цілях реакції фотохімічного заміщення діазогрупи не знайшли широкого застосування. Більшість з них проходять зі значно меншими виходами порівняно з традиційними методами заміщення діазогрупи.

Значно ширше застосування реакція фотохімічного дедіазонування знаходить у копіювальній техніці. Ще 1924 року німецькі компанії почали випуск діазотипних матеріалів. У цих процесах папір оброблений діазосполуками після фотоопромінення піддавався проявленню активними азоскладовими. Під час фотоекспонування діазосполука розкладалася і барвник утворювався тільки в тих місцях, які не зазнали дії світла.

Діазотипні матеріали бувають двох типів. У першому випадку на плівку або папір наносять тільки діазосполуку, яку після засвітки проявляють азоскладовими. У другому випадку на підкладку наносять суміш кислотного агента, діазо- й азоскладових, які після засвітки проявляють парою амоніаку.

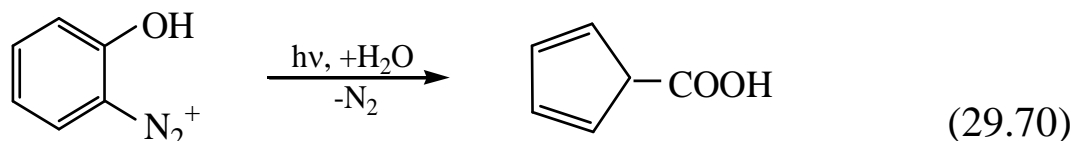
Практичного застосування, як стабільні форми діазосполук у синтезі азобарвників, діазосульфонати не знайшли. Однак виявилося, що під дією світла діазосульфонати легко дисоціюють з утворенням діазоній-катиона й можуть вступати в реакцію азосполучення. Вважається, що під дією світла стабільний *транс*-ізомер переходить у лабільний *цис*-ізомер, який дисоціює до солі діазонію:



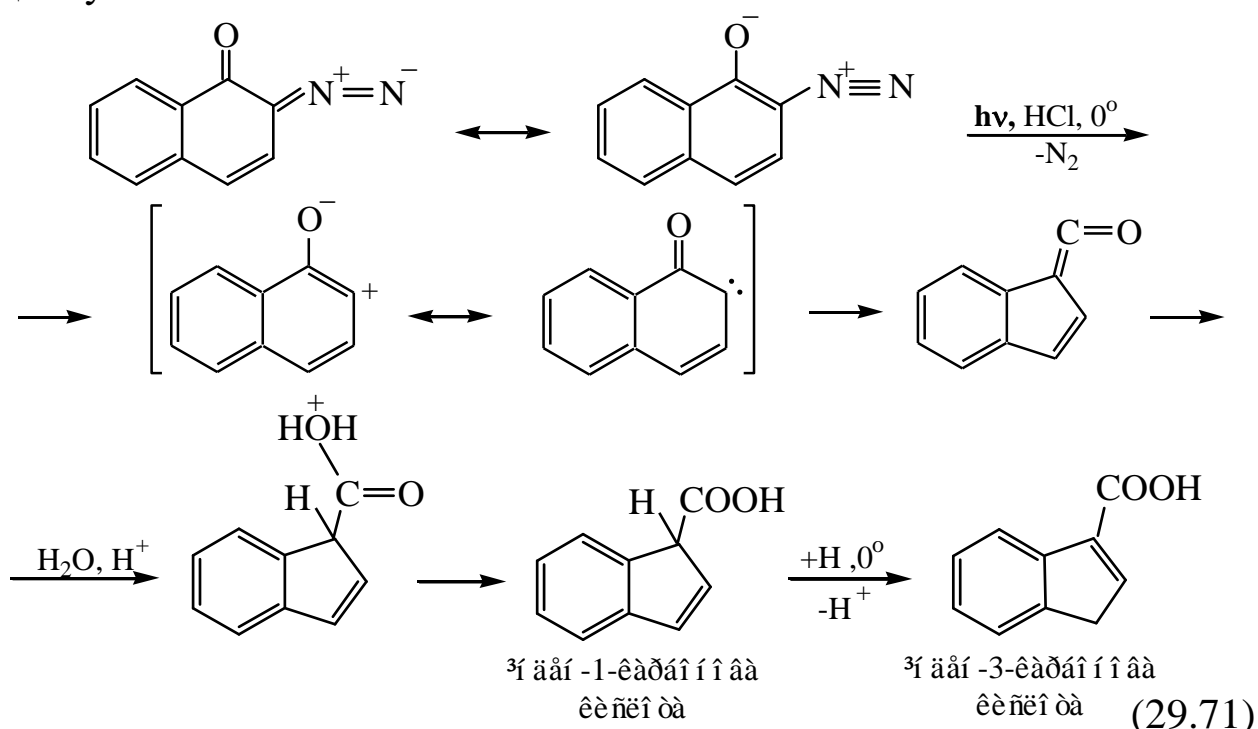
Тепер, якщо змішати пасивну форму діазосульфонату з азоскладовою, нанести на підкладку й опромінити світлом, на освітлених місцях утвориться азобарвник. Крім діазосульфонатів, на такі ж перетворення здатні арил(арилдіазо)сульфонати й діазоціаніди.

Дещо інакше проходить реакція під дією світла на діазотовані *орто*- і *пара*-амінофеноли. У результаті фотохімічних перетворень

орто-хінондіазидів проходить звуження циклу й утворюються похідні циклопентадієнкарбонової кислоти:

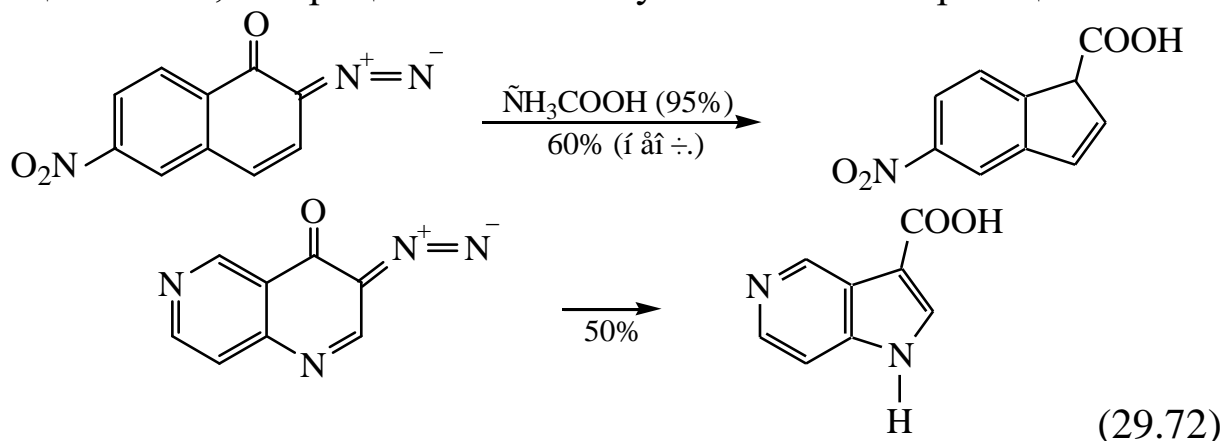


Нестабільний карбокатион зазнає внутрішньомолекулярного перегрупування з утворенням карбену, який перегрупується в кетен (перегрупування Вольфа), що супроводжується звуженням циклу.



Кінцевим продуктом реакції є більш стабільна інден-3-карбонова кислота, тоді як за -40°C утворюється інден-1-карбонова кислота.

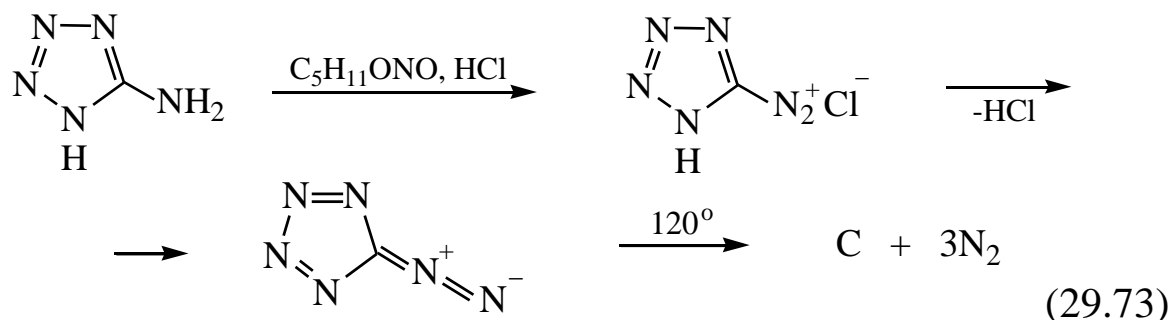
Зазначена реакція має загальний характер, проходить для аліциклічних, гетероциклічних сполук і називається реакцією Зюса:



Вона знаходить застосування у світлочутливих композиціях для отримання рельєфних зображень на так званих резистах.

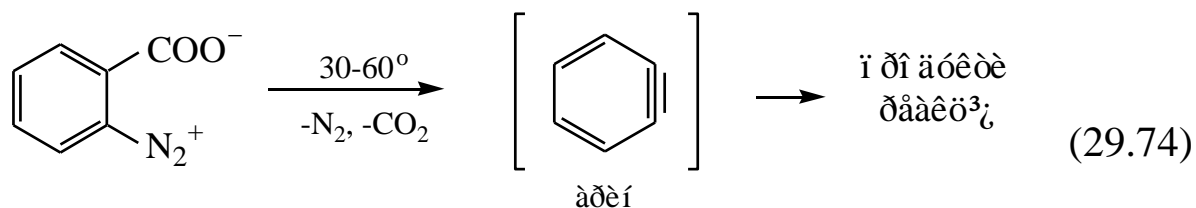
29.2.6 Розклад діазосполук

Під розкладом діазосполук розуміють усі незворотні процеси, завдяки яким іони діазонію втрачають здатність вступати в реакції заміщення і, перш за все, у реакцію азосполучення. 5-Амінотетразол у разі діазотування утворює діазосіль, яка під час розкладу генерує атомарний карбон:

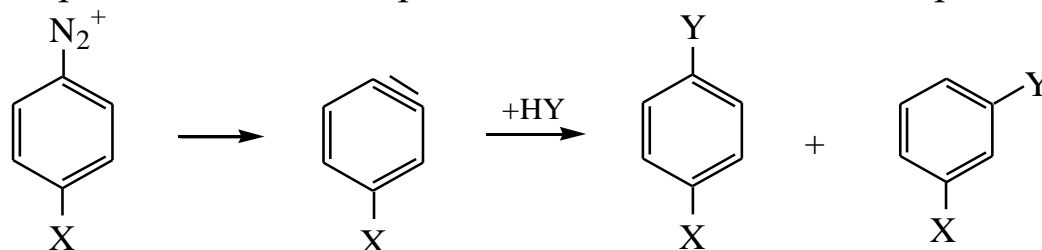


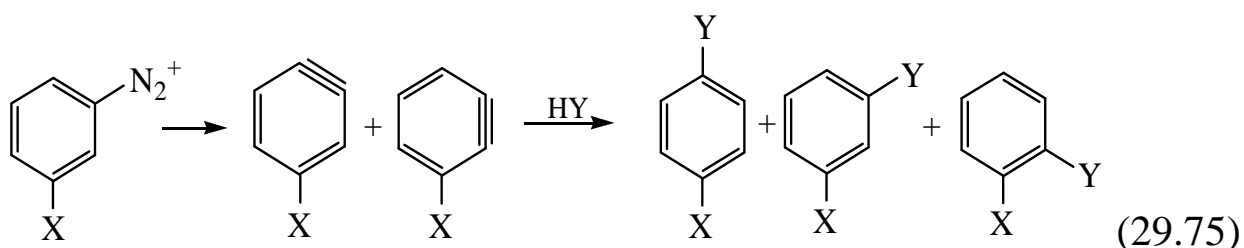
Під час розгляду реакцій заміщення діазогрупи переважно аналізувалися реакції, які можуть мати препаративну цінність. Реакції, які приводили до утворення суміші ізомерів, що важко розділяються, практично не розглядалися. Один з можливих варіантів утворення суміші ізомерів є проходження реакції за ариновим механізмом.

Утворення арину припускається під час розкладу 2-карбоксібензендіазоній цвіттер-іону:

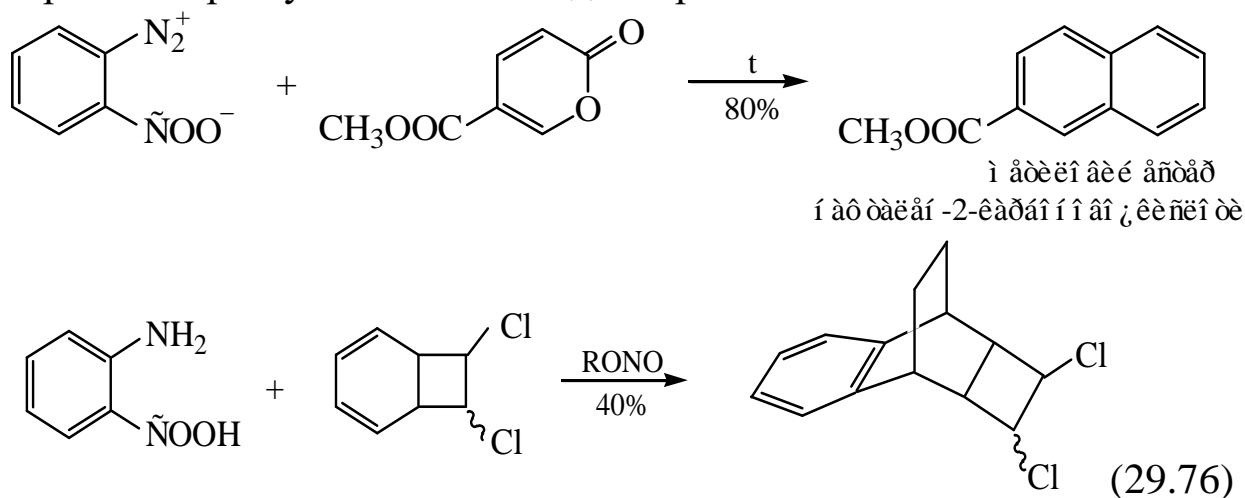


Під час розкладу за участі арину, як проміжного продукту, *пара*-заміщених бензендіазоніїв у присутності кислоти Бренстеда НУ утворюються два ізомери, а для *мета*-заміщених – три ізомери.





У деяких випадках утворення арину під час розкладу діазотованої антранілової кислоти може привести до утворення цільового продукту з достатньо високими виходами. Необхідною умовою є забезпечення таких умов реакції, коли утворений арин буде переважно реагувати тільки з одним реагентом:



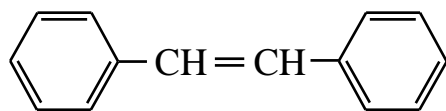
29.3 Азобарвники

Барвниками називають кольорові органічні сполуки, які застосовують для забарвлення різноманітних матеріалів. Здатністю до забарвлення володіють органічні сполуки, що містять достатньо довгий ланцюг спряжених двійних зв'язків, причому атоми спряженої системи знаходяться в одній площині (або близько до площини).

Для появи забарвлення необхідна наявність у молекулі барвника достатньо довгої спряженої системи зв'язків або груп, що здатні поглинати в даній частині спектра. Такі групи називають *хромофорними*, а система спряжених зв'язків за їх участю – *хромофорною системою зв'язків*. Уведення груп -ОН, -COOH, -NH₂, -SO₃H тощо поглиблює забарвлення та сприяє хімічному зв'язуванню молекул барвника з тканиною. Такі групи називаються *ауксохромними* (від грец. *aíxo* – збільшую, *chroma* – колір). Ауксохромні групи сприяють зміщенню максимуму поглинання λ_{max} у бік більших довжин хвиль (батохромному зміщенню), завдяки своїм

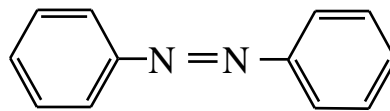
донорним або акцепторним властивостям, що викликає зміщення електронної густини за системою спряжених зв'язків азосполуки.

Атоми нітрогену азогрупи володіють неподіленими π -електронами, участь яких у ланцюзі спряження приводить до значного поглиблення кольору. Так, стильбен (1,2-дифенілетен) поглинає тільки в ультрафіолетовій області, а азобензен уже у видимій частині спектра, він забарвлений у жовтий колір:



стильбен (безбарвний)

$\lambda_{\text{макс}} = 295 \text{ нм}$



азобензен (жовтого кольору)

$\lambda_{\text{макс}} = 450 \text{ нм}$

Поява забарвлення виникає під час поглинання світла. Енергія поглинутого світла витрачається на збудження σ - або π -електронів, тому, змінюючи будову молекули барвника, можна змінювати інтенсивність і характер поглинання. Непоглинуті промені у видимій частині спектра відбиваються від поверхні й сприймаються людським оком, унаслідок чого поверхня здається забарвленою в той колір, який відбився від неї. Наприклад, якщо поверхня зелена, то це означає, що вона поглинає червоне світло зі спектра. Якщо ж поверхня поглинає зелене світло, вона стає червоною.

Серед барвників окремо виділяють пігменти – барвники, що практично нерозчинні у воді та інших розчинниках.

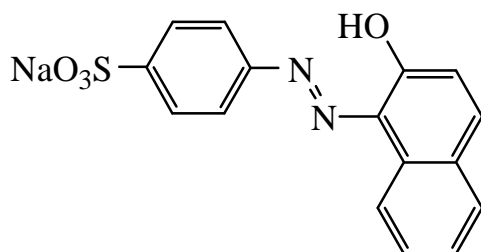
Для барвників прийняті дві системи класифікації – хімічна й технічна. Хімічна класифікація базується на особливостях хімічної будови барвників – азобарвники, арилметанові, сірчисті, індигоїдні, антрахінонові, поліциклічні та інші. Технічна класифікація барвників ґрунтується на їх властивостях і відношенні до зафарбовуваних матеріалів, як от: кислотні, хромові, основні, прямі, жиророзчинні і т. д.

Назви барвників, зазвичай, складаються зі слів, що характеризують належність барвника до певної групи технічної класифікації та визначають його колір, наприклад Кубовий бордо. Крім слів, до назв додають букви, що характеризують відтінок кольору: Ж – жовтуватий, Ч – червонуватий, С – синюватий, З – зеленуватий, О – основний відтінок кольору. За більшого зміщення кольору додають цифри: Активний фіолетовий 4Ч має більш фіолетовий відтінок від Активного фіолетового 2Ч. Крім відтінку, буквами позначають також деякі технічні властивості барвників: Х – фарбує з холодної

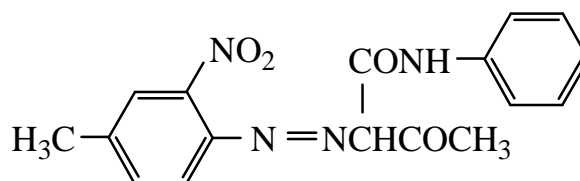
ванни, М – містить комплекснозв'язаний метал, Ш – спеціально для вовни та ін.

Для азобарвників властива наявність однієї або декількох азогруп $-N=N-$, що зв'язують ароматичні залишки; іноді місце одного з ароматичних залишків займає гетероциклічний або аліфатичний залишок. До складу азобарвників, окрім азогруп, зазвичай, входять групи $-NH_2$ і $-OH$, часто заміщені аміно- й оксигрупи $-OCH_3$, $-NHCOCH_3$. Азобарвники можуть містити також атоми хлору та групи $-SO_3H$, $-COOH$, $-CH_3NO_2$ тощо.

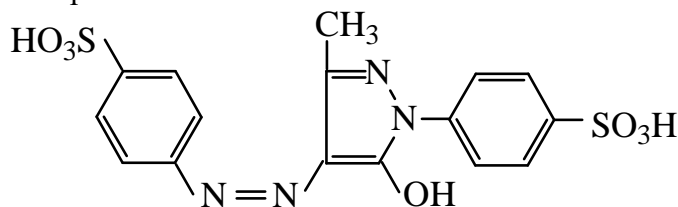
Зокрема, Кислотний оранжевий містить ароматичні залишки, Кислотний жовтий світлостійкий у своєму складі містить гетероцикл піразол (1,2-діазол), а в Пігменту жовтого світлостійкого азогрупа зв'язана з аліфатичним карбоном аніліду ацетооцтової кислоти:



Кислотний оранжевий

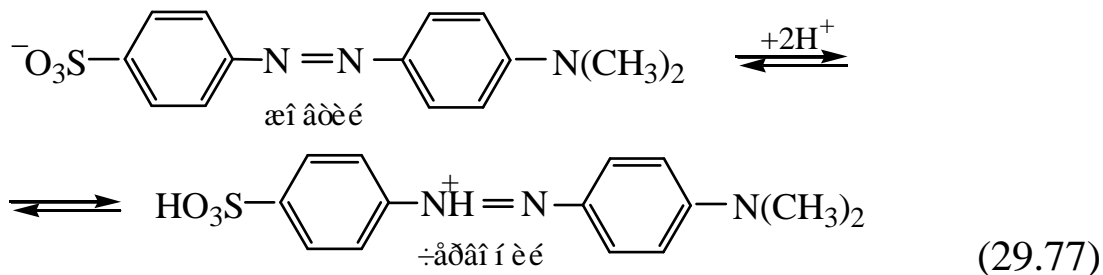


Пігмент жовтий світлостійкий



Кислотний жовтий світлостійкий

За наявності груп $-OH$ і $-NH_2$ в *пара*-положенні до азогрупи барвники більшою чи меншою мірою володіють властивостями індикаторів. Це пояснюється іонізацією азобарвників, зокрема Метилловий оранжевий, у лужному середовищі (жовтого кольору), а в кислому середовищі (червоного кольору).



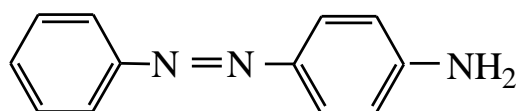
Барвники, що чутливі до зміни рН в умовах застосування (звичне рН для вовни рН 2÷9, для бавовни 4÷11), непридатні для

кінцевих цілей фарбування. Тому, переважно, в азобарвниках групи $-OH$ і $-NH_2$ знаходяться в *орто*-положенні до азогрупи; при цьому, унаслідок утворення водневого зв'язку між групами $-OH$ (або $-NH_2$) і $-N=N-$, значно підвищується стійкість кольору азобарвників до зміни рН. Зокрема, попередньо наведений Кислотний оранжевий змінює колір тільки за $pH > 11$.

Стійкість до зміни рН у кислому середовищі азобарвників, що містять аміногрупи, підвищується в разі ацилювання аміногруп, а також за наявності в *орто*- або *пері*-положенні до NH_2 -групи груп кислотного характеру ($-SO_3H$, $-NO_2$), що знижують основність аміногруп.

Азобарвники, залежно від кількості азогруп, розділяють на моноазобарвники – з однією азогрупою, дисазобарвники – з двома, трисазобарвники – з трьома й тетраазобарвники – із чотирма. Азобарвники з кількістю азогруп більше двох називають також поліазобарвниками.

Властивості азобарвників залежать не тільки від кількості азогруп, але й від їх розташування в молекулі барвника, наявності й положення інших замісників. Класифікуючи за кількістю азогруп, в одну й ту ж групу часто відносять барвники з абсолютно різними властивостями. Хімічні назви азобарвників маловживані, зважаючи на їх громіздкість, і використовуються тільки для простих представників, наприклад, 4-аміноазобензен:



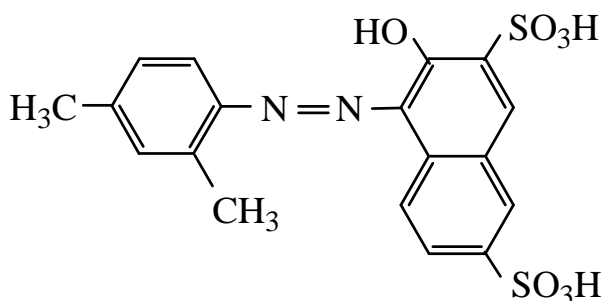
Азобарвники, що містять групи $-SO_3H$ і $-COOH$, розчинні у воді у вигляді натрієвих (рідше калієвих, амонієвих) солей. Ці групи, так само як і атоми хлору й групи $-CH_3$, $-NO_2$, $-OCH_3$ тощо, впливають на колір, міцність та інші властивості азобарвників.

29.3.1 Кислотні азобарвники

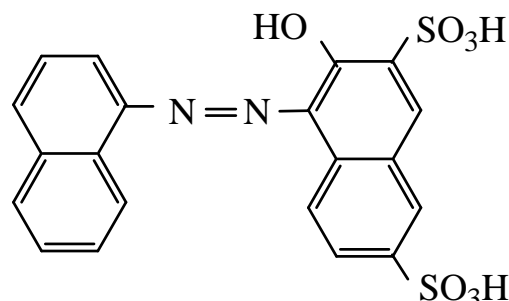
До цієї великої групи входять азобарвники всіх кольорів, зокрема, дуже яскраві. За кількістю азогруп це, головним чином, моно- і дисазобарвники.

Кислотні азобарвники поділяється на сильнокислотні (вирівнюються легко) і слабкокислотні (вирівнюються важко) барвники, проміжне положення займають середньокислотні барвники.

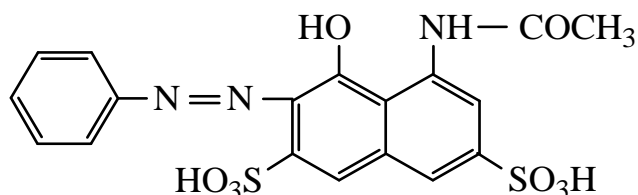
До групи сильнокислотних азобарвників входять прості моноазобарвники: уже згаданий Кислотний жовтий світлостійкий, Кислотний червоний, Кислотний бордо, Кислотний яскраво-червоний, а з дисазобарвників – Кислотний синьо-чорний:



Кислотний червоний



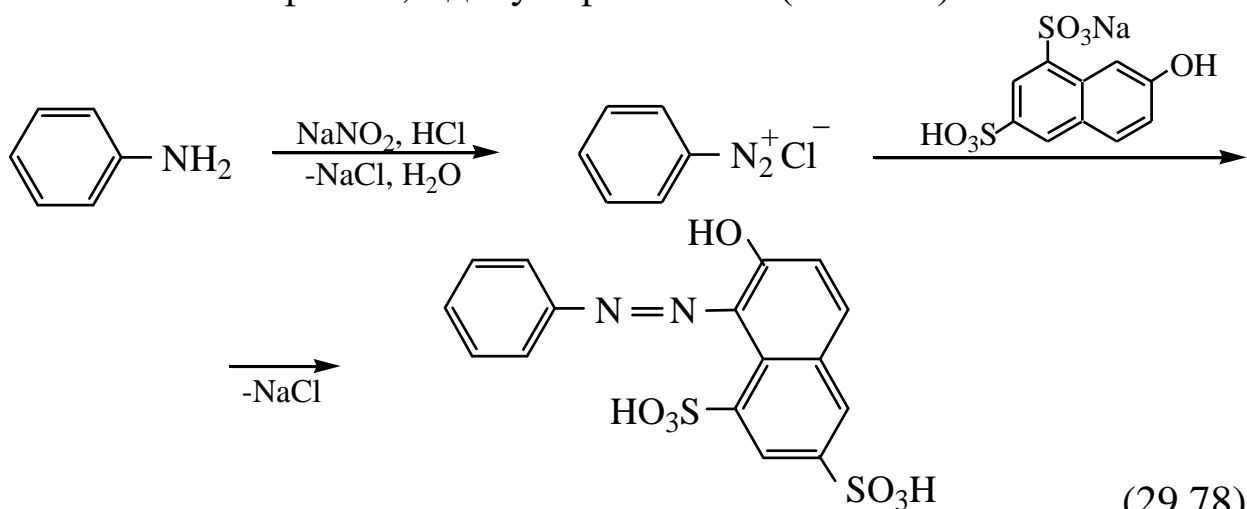
Кислотний бордо



Кислотний яскраво-червоний

Для всіх сильнокислотних азобарвників характерна наявність у молекулі двох і більше сульфогруп, які надають сполукам високу розчинність.

Одержують моноазобарвники цієї групи діазотуванням аміну й сполученням одержаної діазосполуки з азоскладовими. Наприклад, синтез Кислотного оранжевого світлостійкого полягає в діазотуванні аніліну та сполученні одержаного бензендіазонію з натрієвою сіллю 2-нафтол-6,8-дисульфокислоти (Г-сіллю):

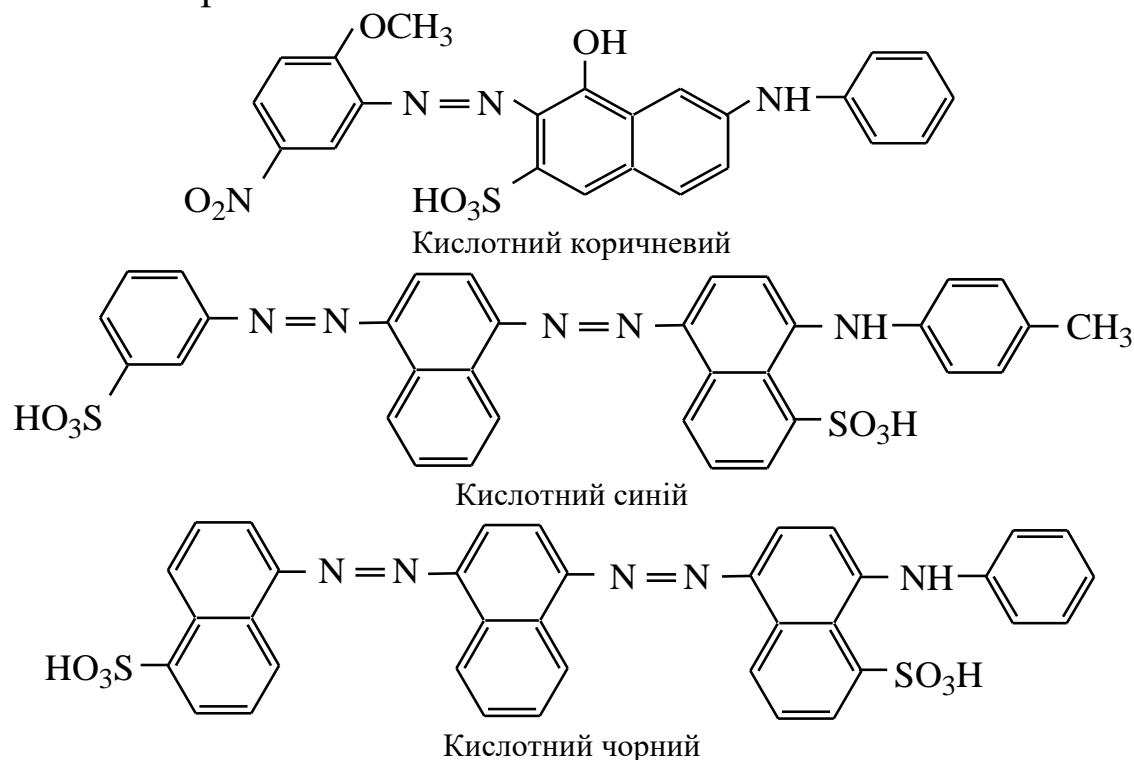


Кислотний оранжевий світлостійкий

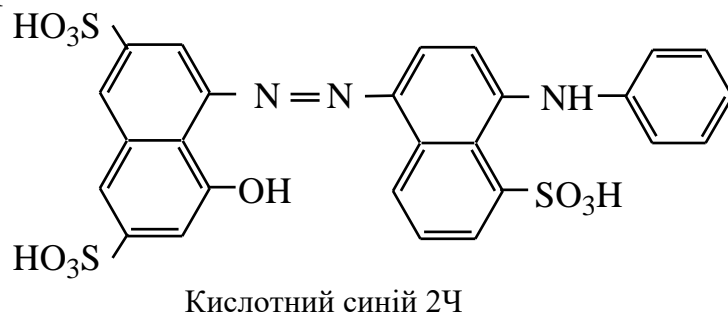
(29.78)

Підвищена світлостійкість цього барвника і його жовтуватий відтінок пов'язані з наявністю в *peri*-положенні (1,8) до азогрупи об'ємної сульфогрупи, що заважає розташуванню азогрупи в одній площині із сильною електронодонорною групою -ОН і спряженню з нею.

Типовим представником слабокислотних моноазобарвників є Кислотний коричневий, а дисазобарвників – Кислотний синій і Кислотний чорний:



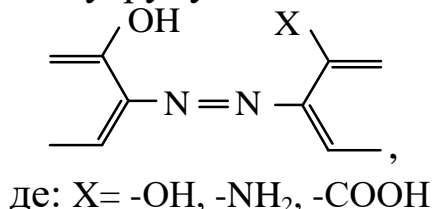
Ряд кислотних барвників за властивостями займає проміжне положення між сильно- і слабокислотними: до таких середньокислотних барвників належить Кислотний синій 2Ч:



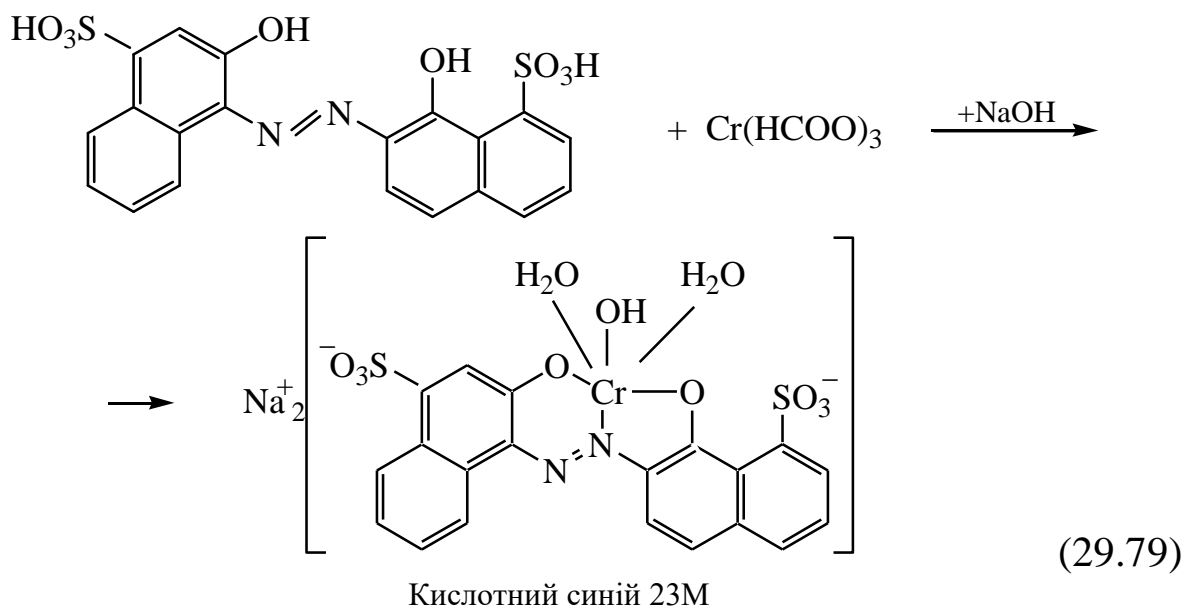
29.3.2 Металовмісні (металокомплексні) азобарвники

Металовмісними називають азобарвники, що є комплексними сполуками металів, а введення металу називають металізацією.

Кислотні металокомплексні азобарвники були випущені вперше 1924 року. Їх одержували дією солей хрому (III) на моноазобарвники, що містять у сусідніх ароматичних ядрах в *орто*-положеннях до азогрупи дві гідроксильні групи або одну -OH і одну -NH₂ чи -COOH, тобто, що містять угруповання:



Зокрема, барвник Кислотний синій 23М отримують металізацією форміатом хрому моноазобарвника:



Кислотний синій 23М містить один атом хрому на одну молекулу моноазобарвника. Такі барвники називають комплексами складу 1:1.

Створюючи комплекс, центральні іони металів-комплексотворювачів можуть вступати у зв'язок з певним числом іонів або молекул – лігандів. Це число називають координаційним. Воно відрізняється від валентності атомів-комплексотворювачів. Так, для найважливіших у хімії азобарвників металів координаційні числа дорівнюють: Cu (II) – 4 (рідше 5 і 6), Cr (III) – 6, Co (III) – 6 (як виняток 4). Ліганди можуть бути іонами або нейтральними молекулами (H₂O, NH₃ та ін.); останні, звичайно, є донорами електронів. Ліганди розрізняються за здатністю займати тільки одне координаційне місце – монодентатні (від dentate – зуб), наприклад Cl, H₂O, NH₃, і здатні займати два й більше місць – полідентатні. До остан-

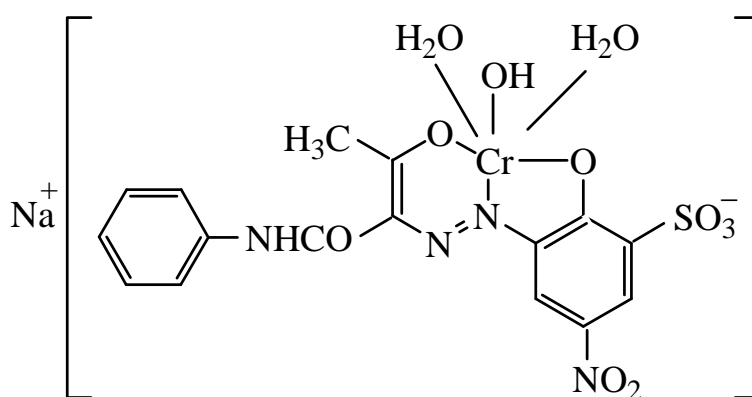
ніх належать молекули азобарвників певної будови. Полідентатні ліганди можуть створювати кільчасті комплекси – хелатні (від *che-late* – клішня). Особливо стійкі п'яти- і шестичленні кільця. Хелатну будову мають металовмісні азобарвники.

У Кислотному синьому 23М та інших барвниках цього типу в комплексоутворенні беруть участь іонізовані оксигрупи азобарвника й один з атомів нітрогену азогрупи. Оскільки координаційне число хрому 6, він може приєднати ще 3 різних ліганди. Це можуть бути молекули води, а за $\text{pH} > 7$ частина або всі молекули води замінені гідроксид-іонами.

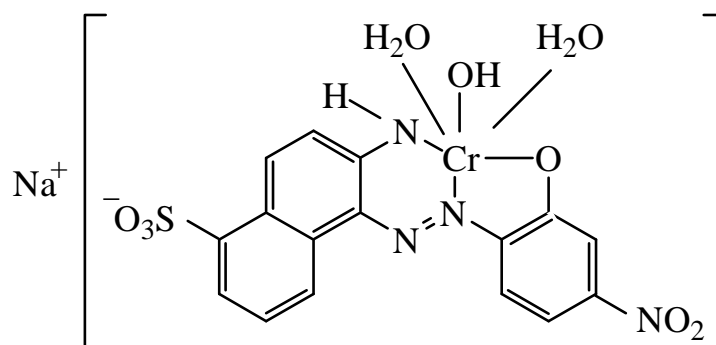
Необхідно відзначити також, що зв'язки в комплексах з лігандами (як з іонами, так і з нейтральними молекулами) часто міцніші від звичайних хімічних зв'язків. Зображення одних зв'язків у комплексі суцільною стрілкою говорить тільки про походження цих зв'язків, а не про істинний стан валентних електронів; у разі однакових ліганд різне зображення зв'язків, безумовно, неправильне, а в разі різних про розташування електронних пар (точніше електронної густини) мало що відомо. Тому в сучасних роботах вважають за краще зображати комплексні зв'язки звичайною рисою. У комплексах типу Кислотного синього 23М лігандами є молекули води й гідроксидні іони (точні аналітичні дані в більшості випадків відсутні). Під час фарбування молекули води заміщаються на $-\text{NH}_2$ й $-\text{OH}$ групи кератину вовни та інших протеїнових волокон, утворюючи міцніші, ніж вода, зв'язки з хромом. У Кислотному синьому 23М у внутрішній сфері комплексу (у квадратних дужках) Cr^{3+} пов'язаний з двома іонізованими гідроксильними групами азобарвника O^- . У комплексі беруть участь, окрім атома нітрогену азосполуки, дві нейтральні молекули води й один гідроксид-іон; барвник містить ще дві групи SO_3^- , тому загальний заряд внутрішньої сфери комплексу дорівнює 2-. Він компенсується 2Na^+ в зовнішній сфері комплексу; барвник у цілому є сіллю, добре розчинною у воді.

Комплексоутворення різко змінює властивості азобарвників цього типу, а саме: колір сильно поглиблюється; стійкість до дії світла й хімічних реагентів значно зростає, що пояснюється участю в утворенні комплексу (зв'язуванням) рухливих електронодонорних $-\text{OH}$ або $-\text{NH}_2$ груп, а також атома нітрогену азогрупи. Вихідні *o,o'*-діоксіазобарвники є індикаторами, а їх комплекси стійкі до зміни pH .

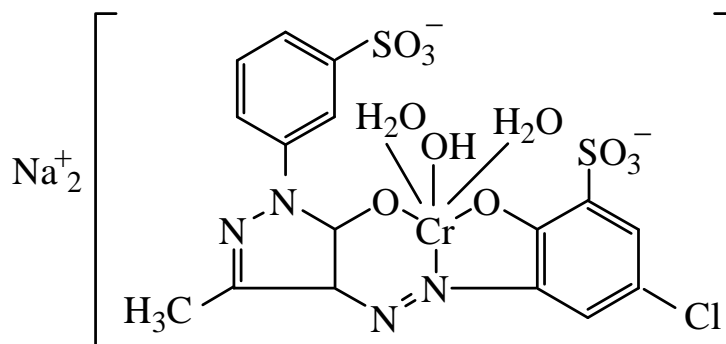
Кислотні металокомплексні моноазобарвники містять одну або дві сульфогрупи. Вони зафарбовують вовну рівномірно тільки в сильнокислому середовищі (за рН ~ 2) у присутності допоміжних речовин – вирівнювачів. За більшого значення рН спорідненість барвників до волокна настільки велика, що вони зафарбовують вовну нерівномірно. Металовмісні барвники 1:1 є всіх кольорів. Їх застосовують переважно для фарбування чистої вовни й натурального шовку; одержувані забарвлення стійкі до світла, прання та інших дій. Типовими представниками, окрім Кислотного синього 23М, є Кислотний жовтий 4ЧМ, Кислотний червоний 4ЖМ, Кислотний зелений ЖМ:



Кислотний жовтий 4ЧМ



Кислотний зелений ЖМ

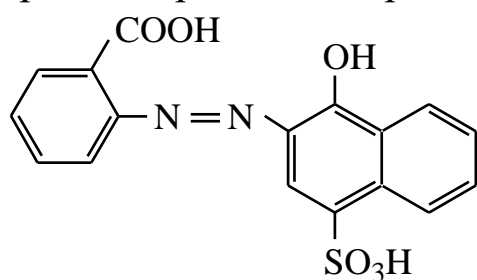


Кислотний червоний 4ЖМ

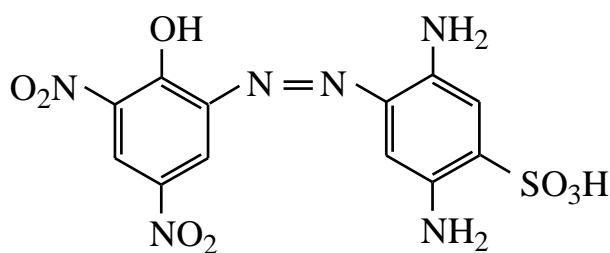
29.3.3 Хромові азобарвники

Хромові азобарвники, як і кислотні металовмісні барвники, містять угруповання, які утворюють з Cr (III) стійкі комплекси; однак комплексоутворення відбувається не в процесі синтезу барвників, а під час фарбування на волокні. Хромові барвники бувають двох видів. У барвників першого типу азогрупа є координуючим лігандом для металу, як і у випадку металокомплексних азобарвників.

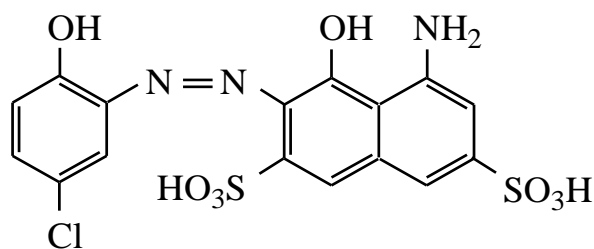
Типовим прикладом барвників такої будови є Хромовий бордо С, Хромовий коричневий Ч, Хромовий синій 2Ч:



Хромовий бордо С



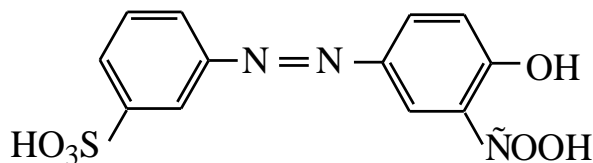
Хромовий коричневий Ч



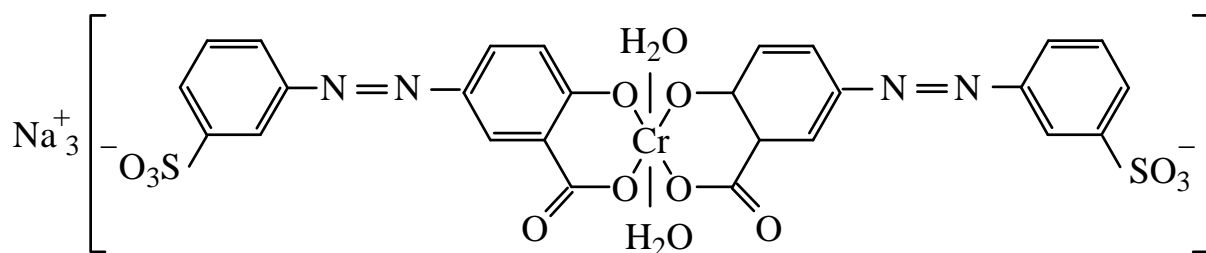
Хромовий синій 2Ч

Хромові барвники цього типу в процесі фарбування утворюють переважно комплекси 1:2; інколи це комплекси 2:3 (з'єднання комплексів 1:1 і 1:2). Забарвлення хромовими барвниками цього типу стійкі до дії світла, прання та інших дій, проте не яскраві.

До хромових барвників другого типу належить Хромовий жовтий 3:



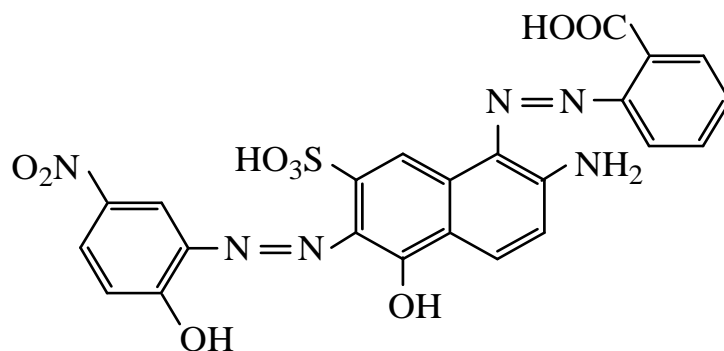
Барвники цього типу утворюють під час фарбування комплекси 1:2 з участю груп -ОН і -СООН, які знаходяться в *орто*-положенні одна до одної, а азогрупа в комплексоутворенні участі не бере (термінально-металізовані барвники). Для Хромового жовтого 3 комплекс має таку будову:



Дві молекули моноазобарвника насичують 4 із 6 координаційних зв'язки хрому; два останні зв'язують -NH_2 , -OH та інші групи кератину вовни, підвищуючи стійкість забарвлення.

У барвниках цього типу нітроген азогрупи не бере участі в утворенні комплексу, тому колір барвників під час комплексоутворення змінюється незначно, а світлочутливість нижча, ніж у барвників першого типу.

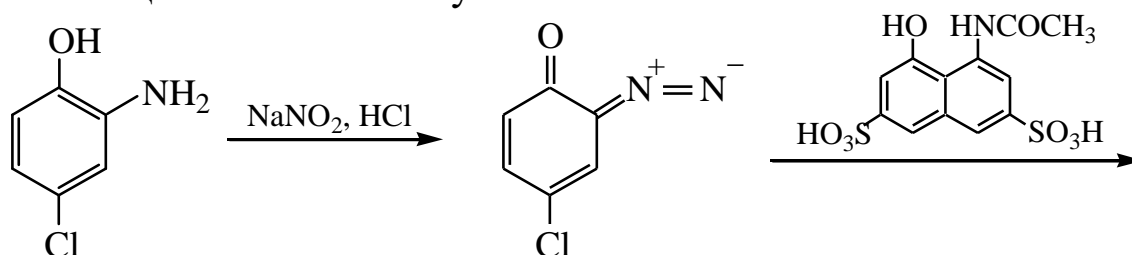
Більша частина хромових азобарвників належать до моноазобарвників, є серед них і дисазобарвники; важливим з яких є Хромовий чорний О:

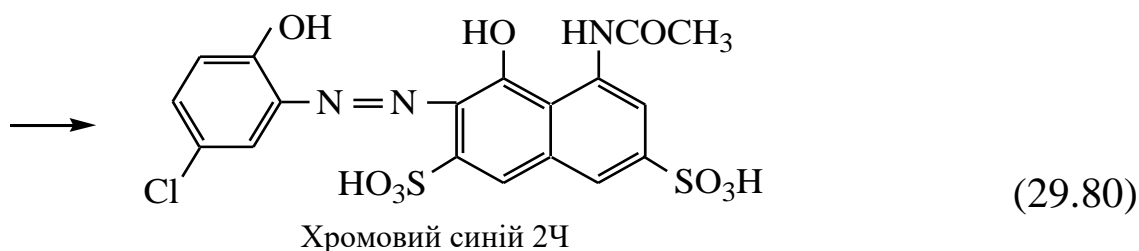


Хромовий чорний О

Для отримання хромових барвників першого типу використовують діазоскладові, які мають в *орто*-положенні до аміногрупи -OH або -COOH групи, частіше всього *о*-амінофеноли й 1,2-амінонафтоли, що мають замісники -Cl , -NO_2 , $\text{-SO}_3\text{H}$, а також антранілову кислоту.

Як азоскладові для отримання хромових барвників першого типу використовують окси- або аміносполуки, що сполучаються в *орто*-положенні до -OH або -NH_2 групи. Зокрема, для синтезу Хромового синього 2Ч використовують діазотований 4-хлор-2-амінофенол й ацетил-Аш-кислоту:





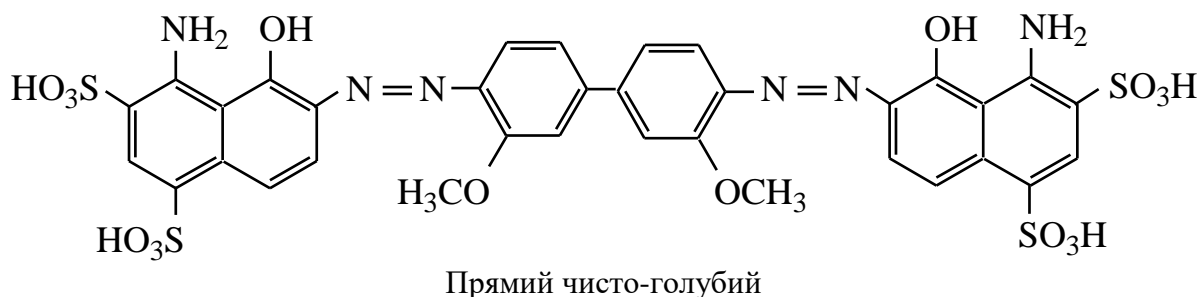
Хромові барвники другого типу отримують, використовуючи діазо- або азоскладові, які містять -ОН- і -COOH групи в *орто*-положенні один до одного. Як діазоскладову використовують аміносаліцилову кислоту, а азоскладовою, зазвичай, є саліцилова кислота або її похідні.

29.3.4 Прямі азобарвники

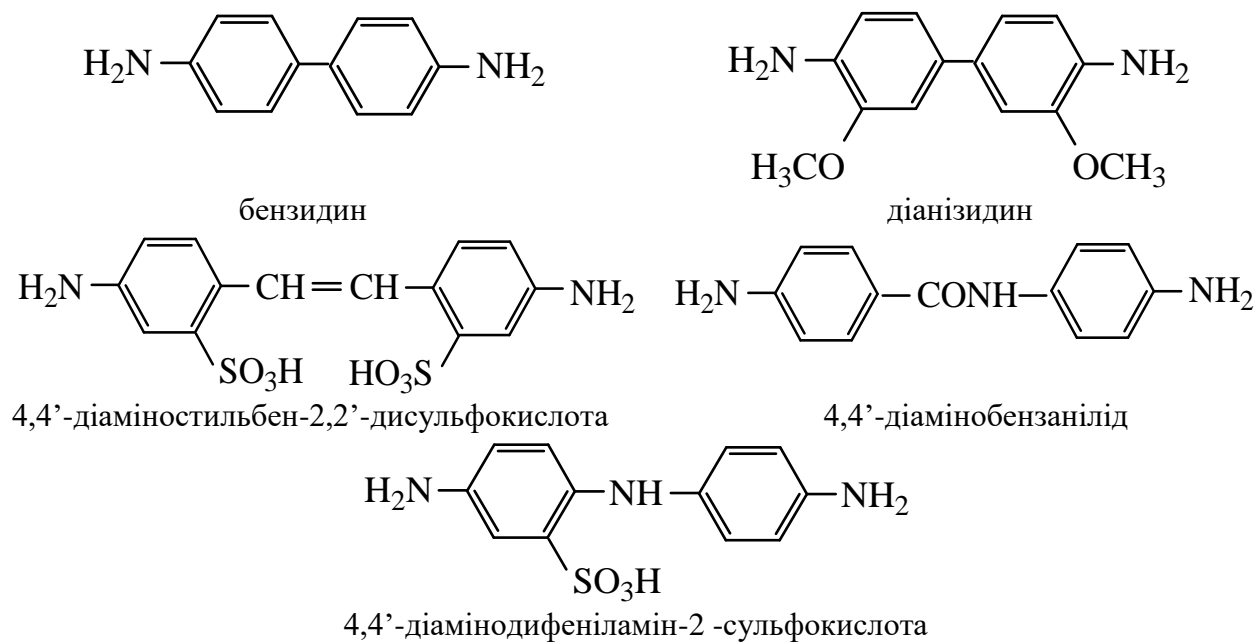
Характерною особливістю прямих барвників є їх здатність інтенсивно й достатньо міцно адсорбуватися целюлозними волокнами; цю властивість називають субстантивністю.

Досить високою субстантивністю, що необхідна для практичних цілей, володіють тільки азобарвники визначеної будови. Вони характеризуються достатньо великою молекулою; відносно довгим ланцюгом спряження, який містить не менше восьми спряжених подвійних зв'язків; розміщенням атомів молекули в одній площині (або близько до одної площини) – компланарністю.

Групи -NR₂, де R – атоми гідрогену, алкіл, арил або ацил, OR (R – гідроген або алкіл), -N=N-, які входять у склад прямих барвників, можуть утворювати з оксигрупами целюлози водневі зв'язки, які сприяють фіксації барвників на волокні. Завдяки кислотним групам (зазвичай -SO₃H), прямі барвники добре розчинні у воді. Типовим представником прямих барвників є Прямий чисто-голубий:

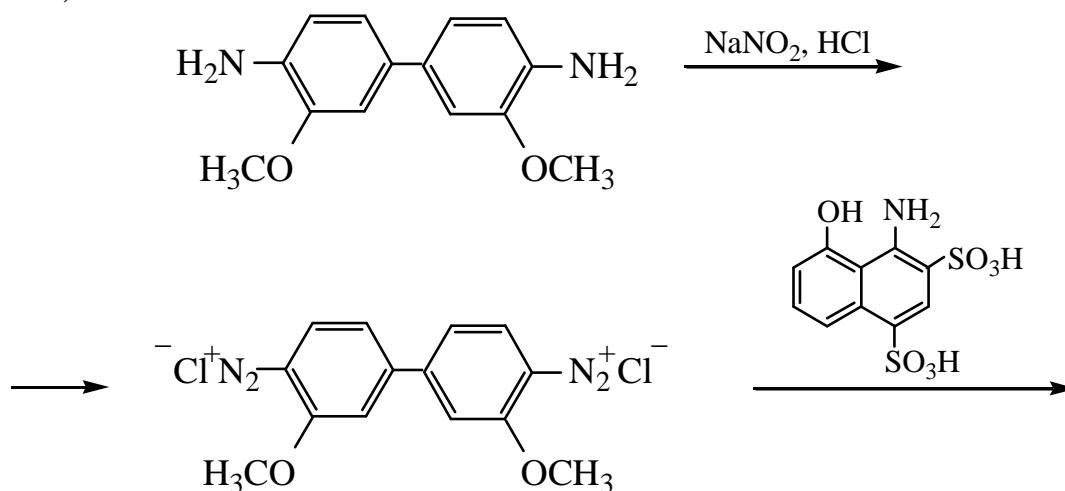


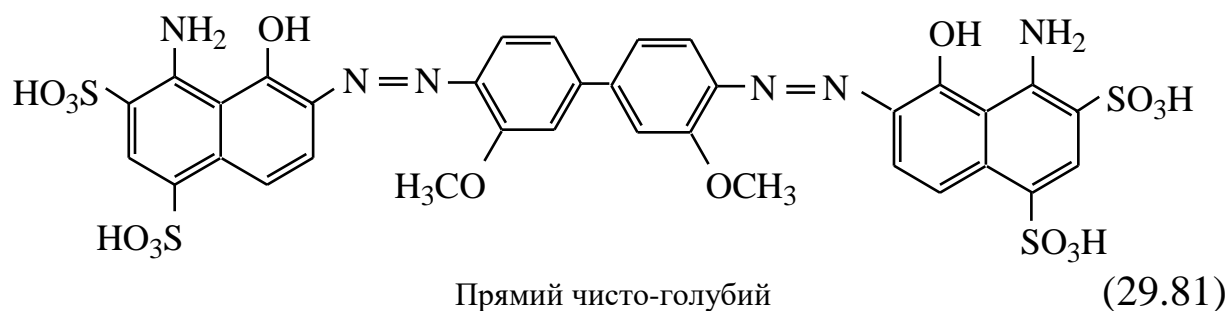
Найбільш поширеними прямими азобарвниками є похідні *n,n'*-діамінів, зокрема бензидин, діанізидин, 4,4'-діаміностильбен-2,2'-дисульфокислота, 4,4'-діамінобензанілід і 4,4'-діамінодифеніламін-2-сульфокислота (остання, по суті, є триаміном, проте група NH у реакції синтезу азобарвників не бере участі):



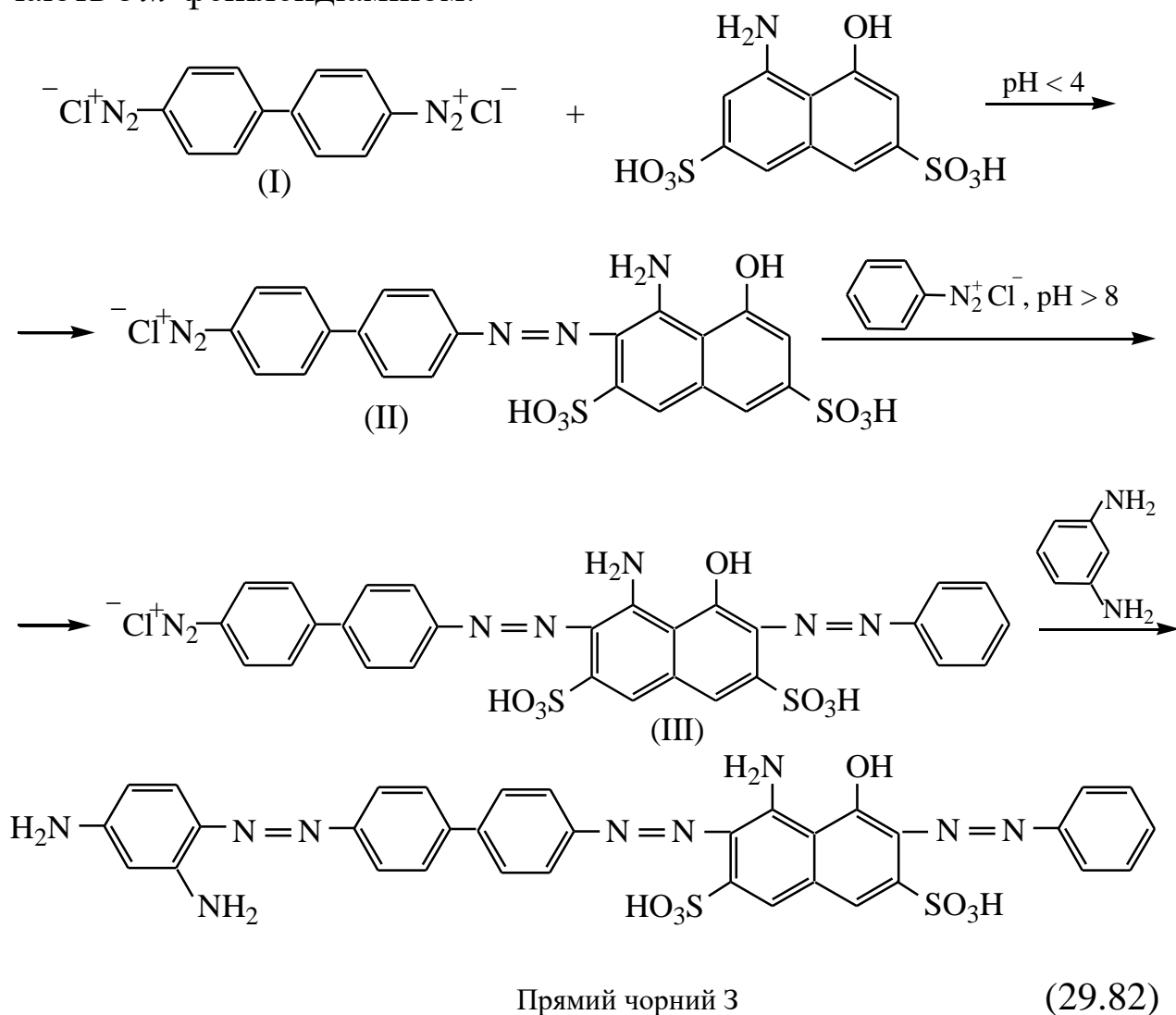
Використовуючи азоскладові, які здатні двічі вступати в реакцію азосполучення, отримують поліазобарвники. Отримані дис- і поліазобарвники містять азогрупи в *пара*-положенні один до одного, завдяки чому за плоского розміщення атомів молекули можливе утворення ланцюга спряження, загального для цілої молекули барвника.

Найбільш простим є спосіб отримання симетричних дисазобарвників цієї групи. Так, Прямий чисто-голубий отримують діазотуванням діанізидину та сполученням отриманої бісдіазосполуки з двома молекулами 1-аміно-8-нафтол-2,4-дисульфокислоти (СС-кислота).





На основі бензидину отримують трисазобарвники зеленого, коричневого й чорного кольорів, наприклад, Прямий чорний 3. Для отримання цього барвника діазотують бензидин й отриману бісдіазосполуку (I) сполучають у кислому середовищі з Аш-кислотою. Утворюється моноазобарвник (II), який далі сполучається в лужному середовищі з бензендіазонієм (останній отримують діазотуванням аніліну). Проміжно утворений дисазобарвник (III) сполучають з *m*-фенілендіаміном:

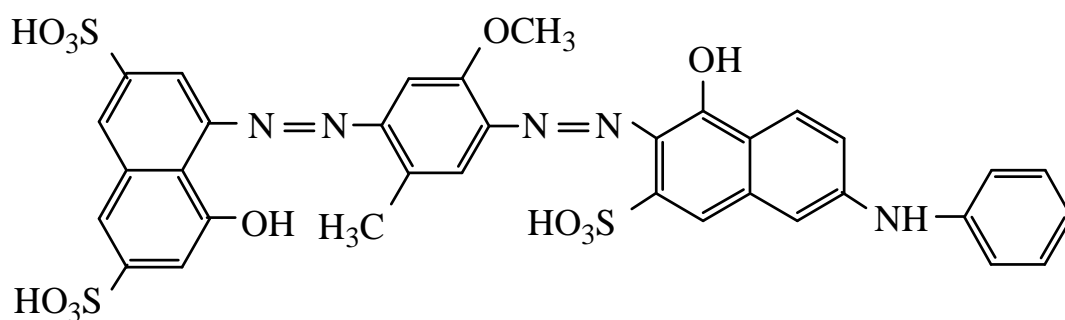


Серед вторинних прямих азобарвників значення мають декілька дисазобарвників, проте найбільш важливі трисазобарвники; рідше використовують тетразобарвники.

Для отримання вторинних дисазобарвників першу діазоскладову Д діазотують і поєднують діазосполуку із середньою діазоскладовою А_с, зазвичай, у *пара*-положенні до аміногрупи. Отриманий моноазобарвник діазотують і поєднують з кінцевою азоскладовою А_к.

Таким чином, схема синтезу вторинних діазоскладових: (Д → А_с) → А_к. Як середні азоскладові використовують найчастіше α-нафтиламін, 1,6- і 1,7-нафтиламінсульфокислоти, крезидин, *м*-толуїдин, *п*-ксилідин і деякі інші азоскладові, що містять аміногрупи, які після азосполучення можна продіазотувати.

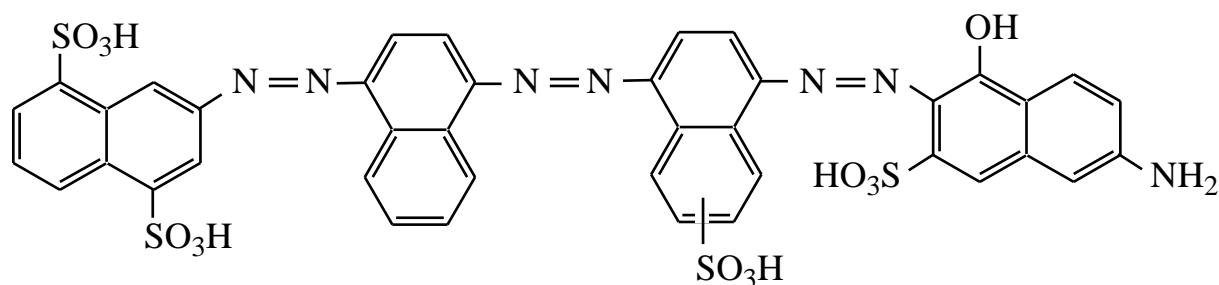
Прикладом вторинних дисазобарвників є Прямий синій світлостійкий 2Ч (Д – Аш-кислота, А_с – крезидин, А_к – феніл-І-кислота):



Прямий синій світлостійкий 2Ч

Синтезуючи вторинні трисазобарвники, сполучення із середньою азоскладовою і подальше діазотування проміжного аміноазобарвника проводять двічі за схемою: ((Д → А₁) → А₂) → А_к. У цьому випадку азоскладові А₁ і А₂ можуть бути однакові або різні.

Кінцевою азоскладовою вторинних прямих барвників часто служить І-кислота (незаміщена або *N*-феніл-І-кислота). Наявність у молекулі азобарвників І-кислоти або її похідних підвищує спорідненість азобарвників до целюлози. Широковживаним трисазобарвником є Прямий синій світлостійкий:



Прямий синій світлостійкий

29.3.5 Дисперсні азобарвники

Ацетатні й велика частина синтетичних волокон не зафарбовуються барвниками, які вживають для природних волокон, унаслідок гідрофобності, малого розміру пор і високого негативного заряду хімічного волокна у воді, що заважає адсорбції барвників з кольоровим аніоном. Завдання зафарбовування цих волокон було вирішене створенням дисперсних барвників.

Дисперсні барвники гідрофобні, завдяки цьому під час фарбування розчиняються в синтетичних і ацетатних волокнах, що володіють гідрофобними властивостями. Розчинність у воді дисперсних барвників надто мала, і лише за підвищеної температури ($\sim 100^{\circ}\text{C}$) вона досягає 1–2 %. У волокно проникають тільки молекули дисперсних барвників, а не їх агрегати. У ході фарбування дисперсні барвники частково розчиняються у воді, а молекули їх з водного розчину адсорбуються на поверхні волокна й дифундують усередину. Ці процеси (розчинення барвника, адсорбція і дифузія у волокно) протікають протягом усього процесу фарбування до його завершення.

Розчинення дисперсних барвників під час фарбування з достатньою для практичних цілей швидкістю може проходити, якщо величина частинок барвників (кристалів та їх агрегатів) не перевищує 2 нм. Надтонке подрібнення до подібних розмірів і називають диспергуванням, а барвники цього типу – дисперсними.

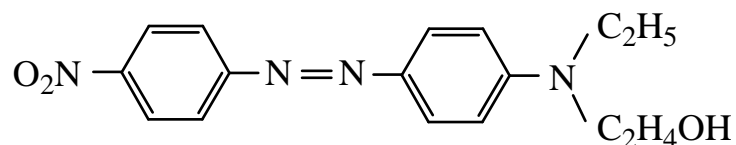
Для того, щоб дисперсні барвники були гідрофобні, вони не повинні містити груп аніонного характеру типу $-\text{SO}_3\text{H}$ і $-\text{COOH}$.

Інша особливість будови дисперсних барвників – невеликі розміри молекул; барвники з великими й жорсткими планарними молекулами не можуть проникнути в щільні синтетичні й ацетатні волокна. Тому дисперсні азобарвники частіше містять одну й рідше – дві азогрупи; у їх склад входять похідні бензену, а нафталенові,

звичайно, не більше одного; до складу частини дисперсних азобарвників входять також гетероцикли – піразол, тіазол і деякі інші. Електронодонорні замісники в молекулах дисперсних барвників (-ОН або -NR'R'', де R' і R'' – алкіл, рідше Н або арил) не тільки поглиблюють колір барвників, але також підвищують спорідненість барвників до волокна, імовірно, за участю водневих зв'язків. Гідроксильні групи, зокрема в алкілах R' і R'', наприклад C₂H₄ОН, підвищують розчинність дисперсних барвників у гарячій воді.

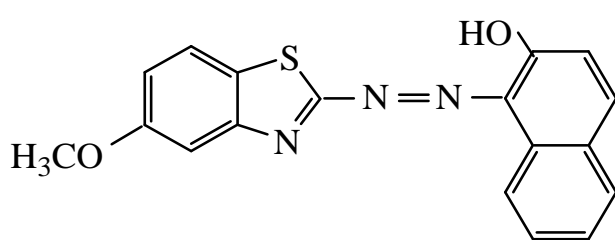
Електроноакцепторні групи -NO₂, -CN, -CF₃ і атоми -Cl, -Br підвищують стійкість забарвлень, зокрема світлостійкість, зменшують сублімацію барвників, що спостерігається за умов термічних обробок, яким піддають синтетичні волокна, а також у разі фарбування в умовах підвищених температур. Такий вплив електроноакцепторних груп пов'язаний зі збільшенням полярності молекул дисперсних барвників. Стійкість до сублімації зростає також у разі збільшення молекулярної маси барвників.

Типовим представником дисперсних барвників є Дисперсний ясно-червоний Ж:

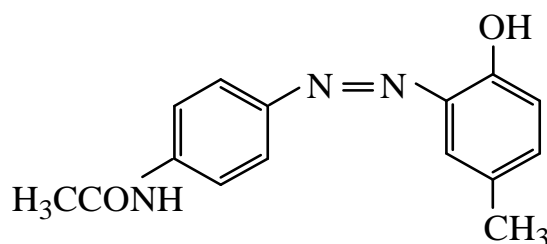


Дисперсний ясно-червоний Ж:

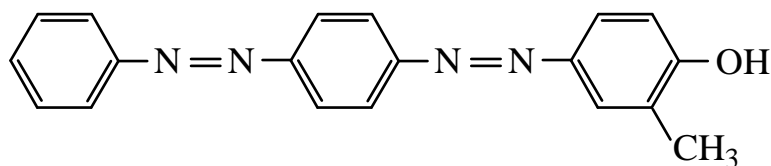
Будова інших типових дисперсних азобарвників наведена нижче:



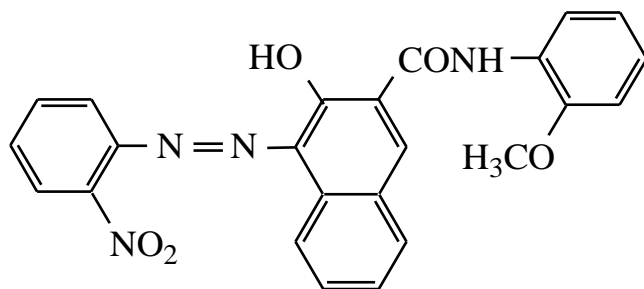
Дисперсний синій поліпропіленовий



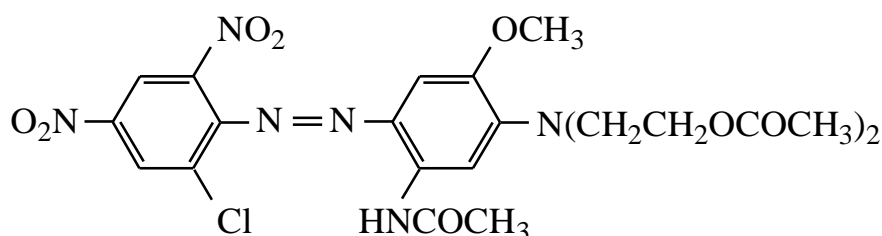
Дисперсний жовтий 3



Дисперсний жовтий стійкий



Дисперсний оранжевий



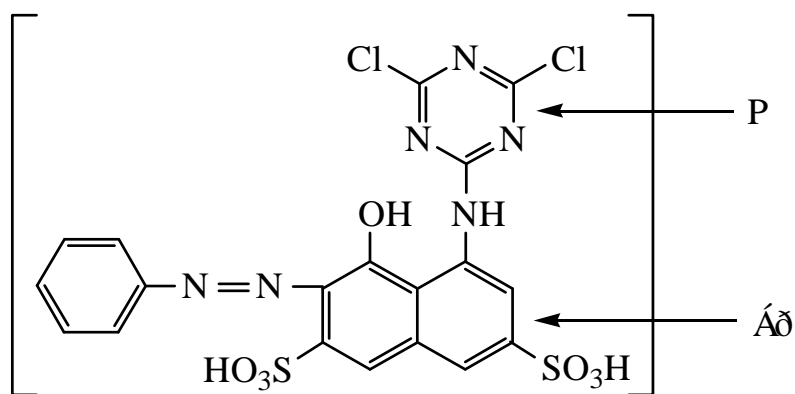
Дисперсний темно-синій

Дисперсні барвники можуть існувати в декількох кристалічних, а також в аморфних формах. Ці форми володіють різною розчинністю у воді й стійкістю, а тому й різною фарбуючою здатністю. Деякі з кристалічних форм дуже погано розчинні у воді навіть за високої температури й тому погано забарвлюють. Інші кристалічні форми, а також аморфна, під час нагрівання у водному середовищі нестабільні, вони переходять у стабільну кристалічну форму з утворенням більших кристалів, також не завжди придатних для фарбування. На їх стійкість мають вплив домішки, що утворюються під час синтезу, і природа диспергаторів.

29.3.6 Активні азобарвники

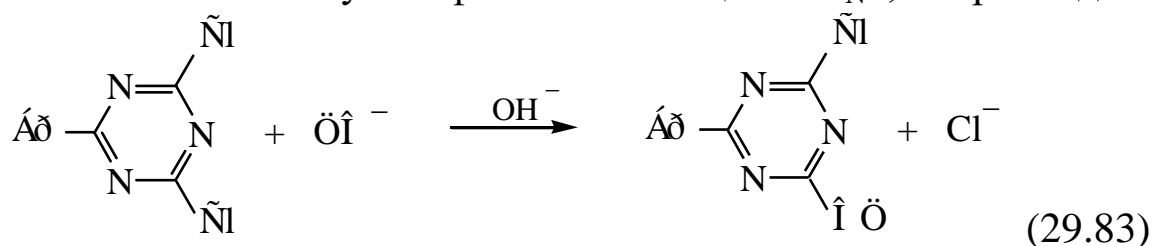
Активними називають барвники, що утворюють у процесі фарбування міцний ковалентний (не іонний) зв'язок з волокном. Завдяки хімічному зв'язку, при якому барвник стає частиною макромолекул волокна, забарвлення активними барвниками стійкі до прання та інших мокрих обробок, а також до тертя і дії розчинників, які вживають під час хімічного чищення одягу.

Для активних барвників характерна присутність особливих реакційних груп, за допомогою яких вони під час фарбування вступають у реакцію з -ОН, -NH₂ та іншими групами волокон. Одним з перших активних барвників на основі ціанурхлориду був Проціон яскраво-червоний М2Б:



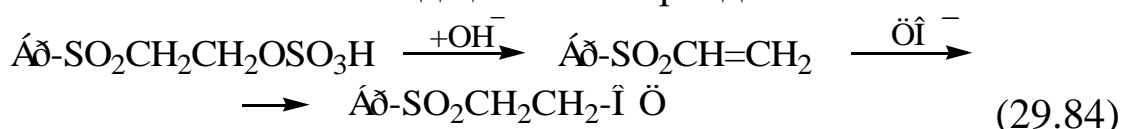
Проціон яскраво-червоний М2Б

У молекулах активних барвників розрізняють дві головні частини, узяті у формулі Проціона яскраво-червоного М2Б у квадратні дужки й відмічені буквами Бр і Р. Бр – частина молекули, від якої залежить колір барвника; її називають хромофорною системою, а Р – реакційна група, завдяки якій активний барвник зв'язується з волокном за механізмом нуклеофільного заміщення S_N2 , наприклад:

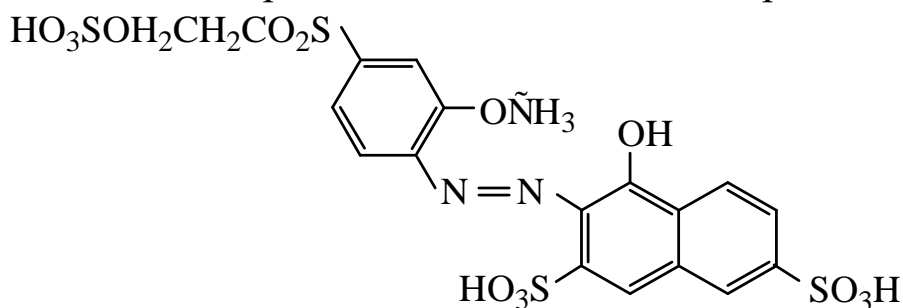


Тут ЦО^- целюлоза в іонізованій формі, в якій вона реагує з активними барвниками.

Інший клас активних барвників – вінілсульфонові – реагують з целюлозою за механізмом відщеплення-приєднання:



Приклад такого барвника – Активний ясно-червоний 4ЖТ:



Активний ясно-червоний 4ЖТ

Активні барвники дають яскраве забарвлення, яке стійке практично до всіх видів зовнішніх впливів. Окрім того, вони фарбують

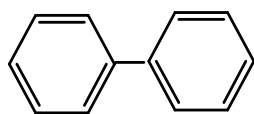
за відносно невисоких температур (35–50°C), що сприяє збереженню розмірів матеріалу для фарбування (наприклад, шкіри).

Сучасний етап розвитку хімії барвників вимагає суттєвого зниження їх токсичності, аж до випуску барвників, які можна використовувати в харчовій промисловості. Інша тенденція – зниження енергозатрат за рахунок проведення процесу фарбування за більш низьких температур.

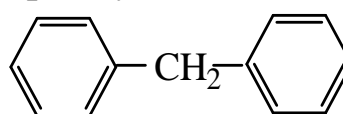
РОЗДІЛ 30. СПОЛУКИ З НЕКОНДЕНСОВАНИМИ БЕНЗЕНОВИМИ ЯДРАМИ

30.1 Номенклатура, способи одержання та хімічні властивості сполук з неконденсованими бензеновими ядрами

Багатоядерні ароматичні сполуки (поліциклічні арени) умовно поділяють на *сполуки з конденсованими бензеновими ядрами* й *неконденсованими бензеновими ядрами*. До сполук з неконденсованими бензеновими ядрами належать сполуки типу *дифенілу* та *ди- і трифенілметану*, у яких бензенові ядра сполучені безпосередньо одне з одним або через атоми карбону:

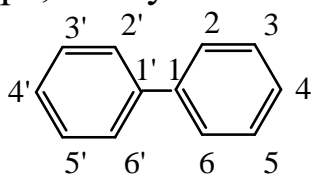


дифеніл



дифенілметан

I. Дифеніл (біфеніл). Молекула дифенілу містить два бензенових ядра, сполучених σ -зв'язком:



положення

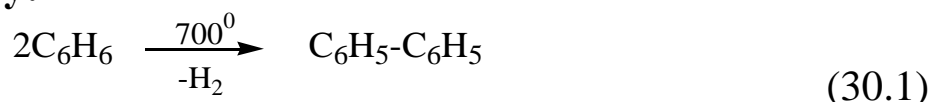
2,2',6,6' - *орто*

3,3',5,5' - *мета*

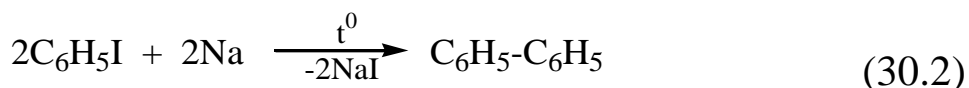
4,4' - *пара*

Отримання

1. Піроліз бензену:

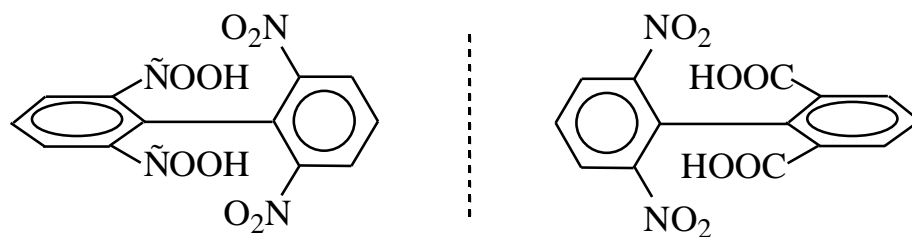


2. Взаємодія галогенбензенів з металами:



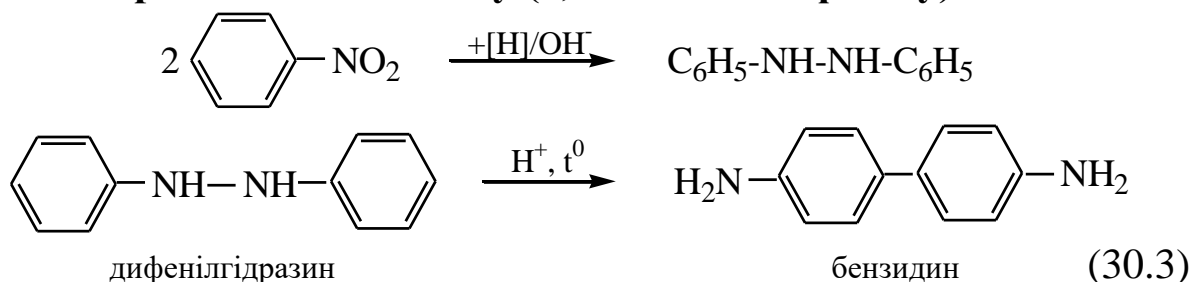
Замінюючи Na на Cu (порошок) за 200–250°C також отримують *дифеніл* (реакція Ф. Ульмана, 1903 р.).

Фізичні й хімічні властивості. Дифеніл – кристалічна речовина з високою термічною стійкістю. Обидва цикли знаходяться в одній площині (молекула планарна). За наявності двох замісників в *орто*-положеннях зникає можливість обертання бензенових кілець одне відносно одного (стеричні перешкоди) і вони орієнтовані майже перпендикулярно одне до одного. Таким чином з'являються енантомери. У ряду дифенілу така ізомерія називається *антронізомерією* (поворотна оптична ізомерія):

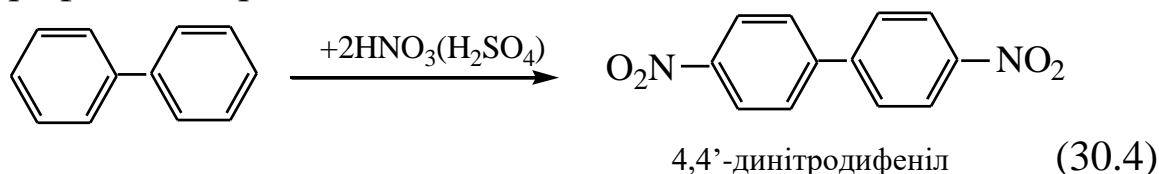


6,6'-динітродифенова кислота

1. Отримання бензидину (4,4'-діамінодифенілу)



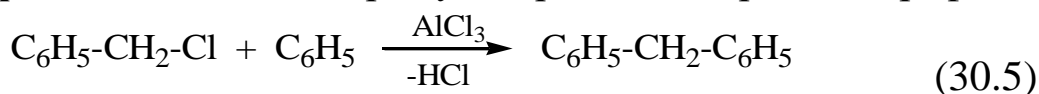
2. Нітрування. Дифеніл володіє довшою спряженою системою зв'язків у порівнянні з бенzenом. Тому він має більшу можливість делокалізації позитивного заряду і легше вступає в реакцію з електрофільними реагентами:



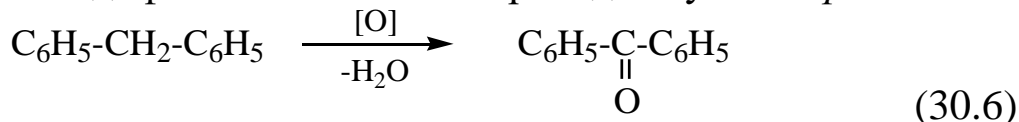
Дифеніл широко використовують як теплоносій у хімічній промисловості.

Бензидин застосовується у виробництві барвників (Конго червоний).

II. Дифенілметан. Його отримують реакцією Фріделя–Крафтса:



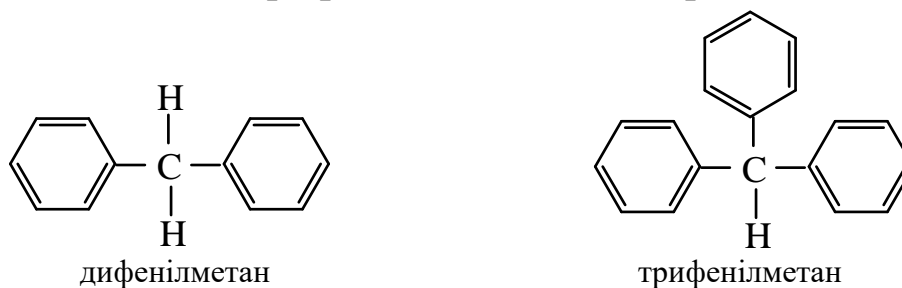
У разі окиснення дифенілметан легко переходить у *бензофенон*:



За своїми хімічними властивостями дифенілметан нагадує толуен. Використовують у виробництві барвників, наприклад, арилметанових.

Арилметанові барвники є похідними діарилметану або триарилметану; перші називають діарилметановими, другі – триарилметановими барвниками. Як арильний залишок у молекулах цих

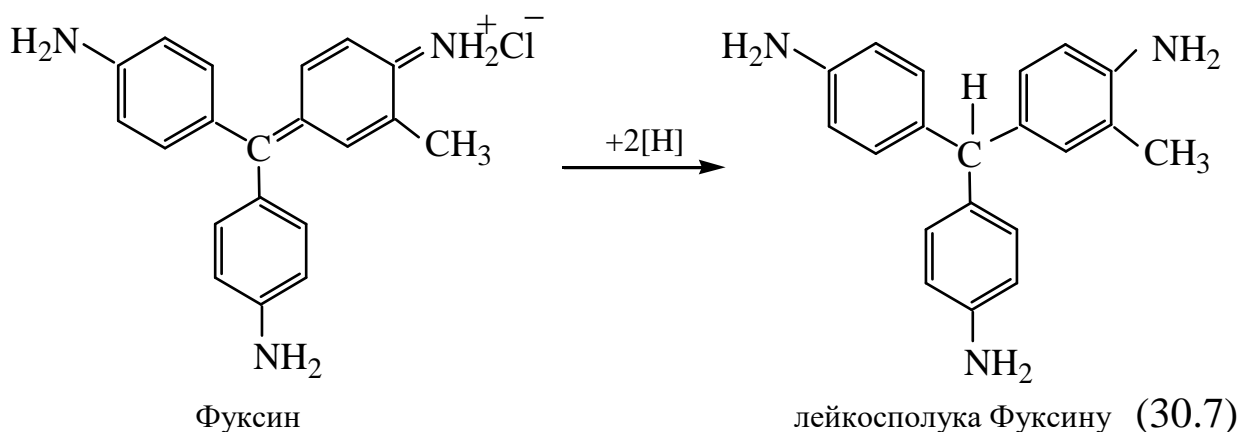
барвників найчастіше перебуває феніл і тому їх називають також дифенілметановими й трифенілметановими барвниками:



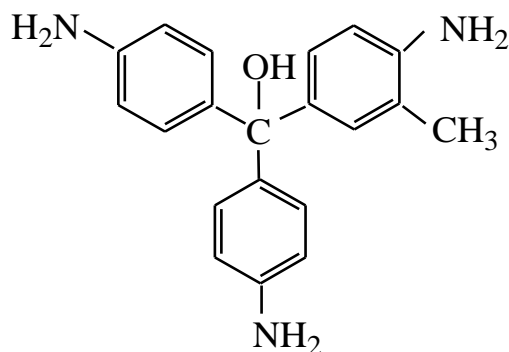
Прості арилметани, подібні до дифенілметану й трифенілметану, не забарвлені. Щоб перейти від них до арилметанових барвників, необхідно відняти атоми гідрогену від центрального (метанового) карбону та ввести не менше двох ароматичних систем з ауксохромними групами (NH_2 , OH або заміщених аміно- й окси-груп) у *пара*-положення до центрального атома карбону. Звичайно ці групи входять до складу напівпродуктів, з яких одержують арилметанові барвники.

У процесі отримання арилметанових барвників спочатку утворюються безбарвні лейкосполуки барвників. Для утворення барвника лейкосполуки потрібно окиснити. Окиснення проводять у кислому середовищі; при цьому барвник утворюється у вигляді солі.

Властивості. У разі відновлення арилметанові барвники утворюють безбарвні лейкосполуки, наприклад:



Основні арилметанові барвники є солями кислот, переважно, хлоридної. У разі дії лугів вони утворюють безбарвні або слабозабарвлені основи, які називають карбінольними. Карбінольні основи містять гідроксильну групу поряд із центральним атомом карбону:



карбінольна основа Фуксину

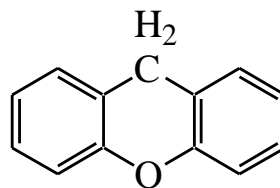
Арилметанові барвники розділяються на діарилметанові й триарилметанові.

Триарилметанових барвників відомо більше ніж діарилметанових. Вони розділяються, залежно від характеру у кількості ауксохромних груп, на такі підгрупи:

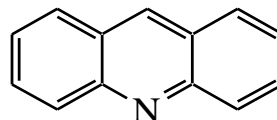
- діамінотриарилметанові (містять дві аміногрупи);
- триамінотриарилметанові (містять три аміногрупи);
- окситриарилметанові (містять дві або три оксигрупи).

Крім того, відомі дві групи арилметанових барвників, що містять гетероцикли:

ксантенові, містять ядро ксантену –

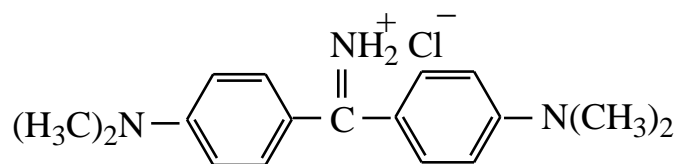


акридинові, містять ядро акридину –

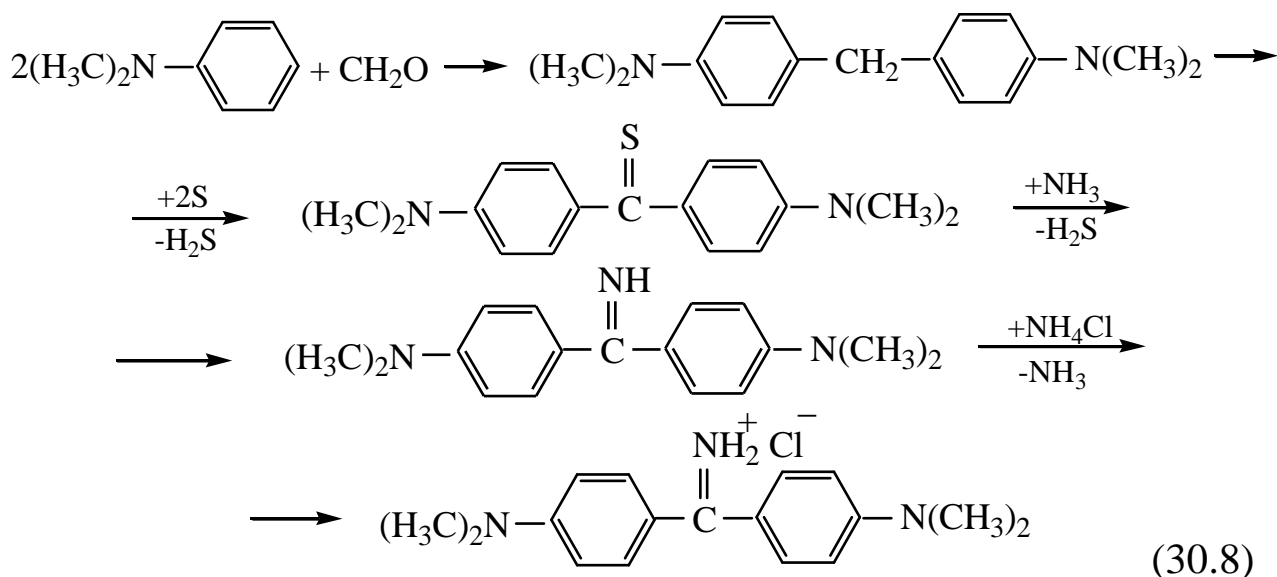


1. Діарилметанові барвники

Діарилметанові барвники містять два арильні залишки й у кожному з них по одній ауксохромній аміногрупі, гідрогени якої, звичайно, заміщені на аліфатичні залишки. З барвників цієї групи практичне значення має тільки Аурамін:

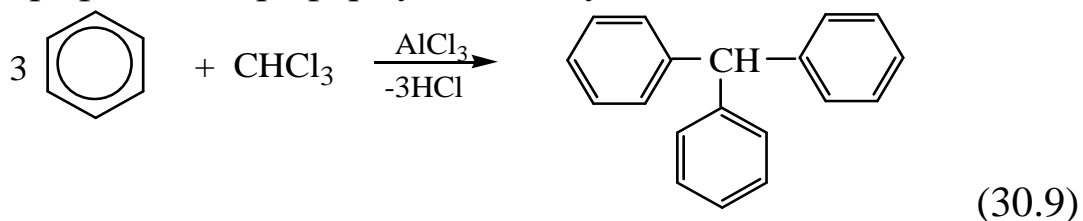


Аурамін отримують за схемою:

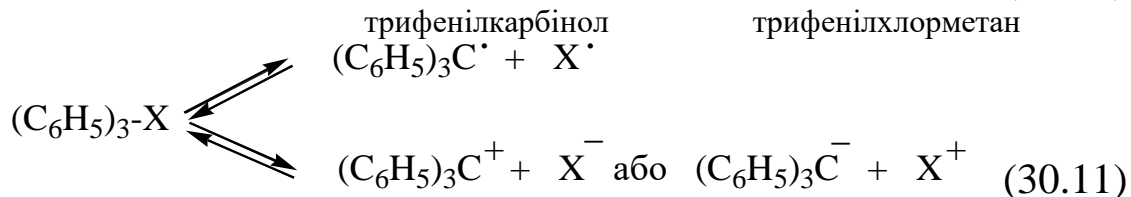
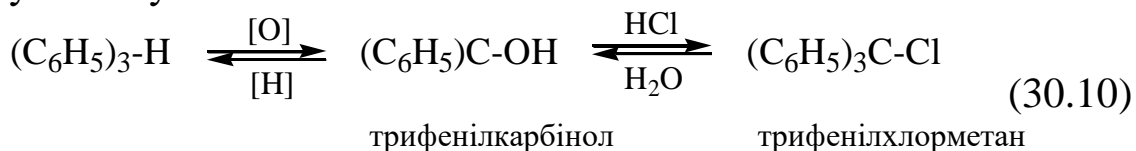


Аурамін належить до основних барвників. Він не стійкий до дії світла, гарячої води, кислот і лугів, тому нині його майже не застосовують у текстильній промисловості. Завдяки інтенсивному яскраво-жовтому кольору, Аурамін використовується для фарбування паперу, дерева й шкіри.

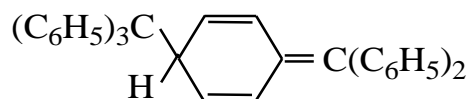
III. Трифенілметан. За аналогією його отримують реакцією Фріделя–Крафтса з хлороформу й бензену:



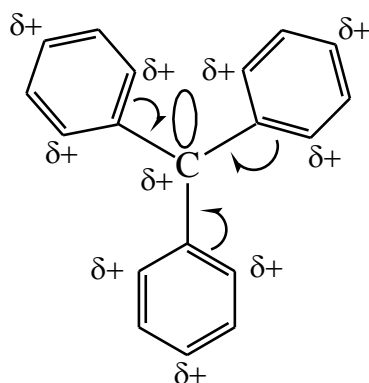
Особливістю трифенілметану є рухливість атома гідрогену, зв'язаного з трифенілметильною групою. Причина цієї рухливості полягає у відносній стабільності трифенілметильних радикалів або іонів, які утворюються під час гомолітичного чи гетеролітичного розриву зв'язку С-Х:



Трифенілметильний радикал легко димеризується й у розчині існує рівновага між радикалами та їх димерами:

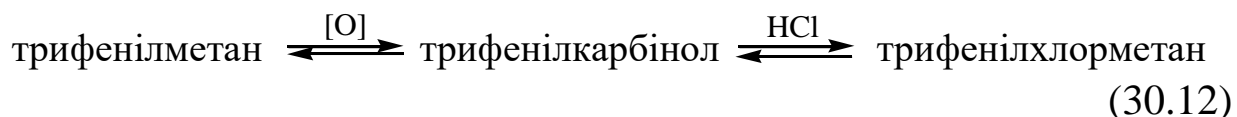


Стійкість трифенілметильного радикалу зумовлена спряженням відповідно неспареного електрона або вільної орбіталі з π -електронними системами трьох бензових ядер. Але слід зазначити, що вказане спряження проявлялося б максимальною мірою в разі копланарності арильних замісників (паралельності осей p -орбіталей). Проте всі три бензових ядра в одній площині розміститися не можуть, оскільки заважає відштовхування *орто*-атомів гідрогену. Тому бензові цикли розвернуті із загальної площини приблизно на $30\text{--}40^\circ$ (структура “повітряного гвинта”):

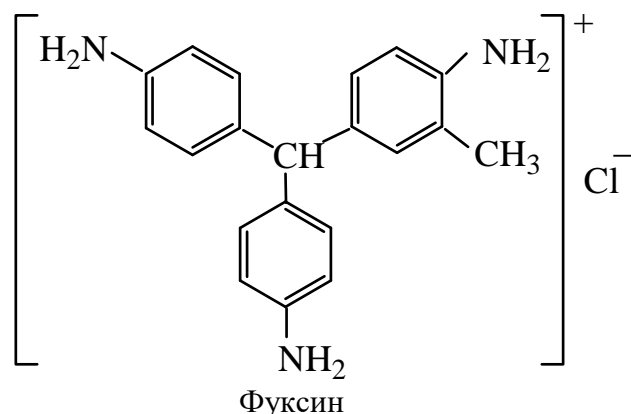


Таким чином, стабільність трифенілметильних радикалів в основному визначається стеричними факторами, які утруднюють димеризацію, а не делокалізацією неспареного електрона.

Трифенілметан – родоначальник трифенілметанових барвників (аміно- і гідроксипохідних). Такі трифенілметани – безбарвні сполуки (лейкооснови). У разі їх окиснення утворюються відповідні карбіноли (карбінольні сполуки), які з кислотами дають забарвлені солі, тобто спостерігається взаємний перехід у системі:

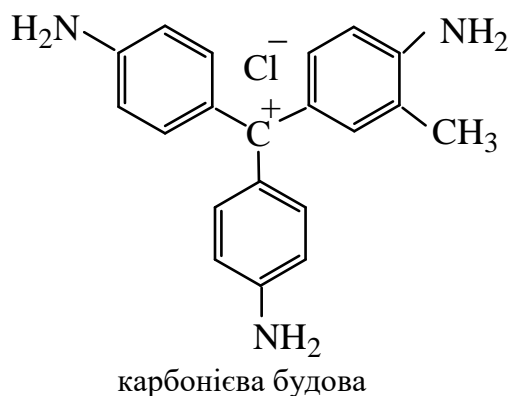
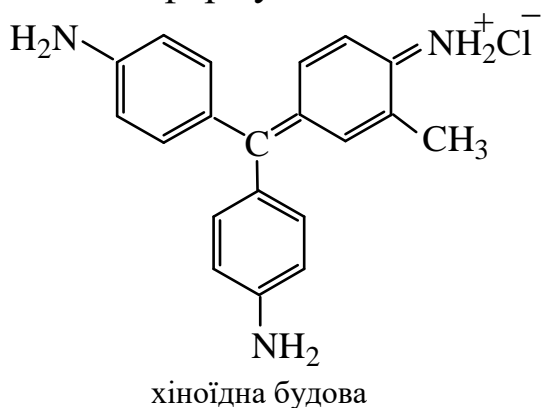


Молекули арилметанових барвників часто містять групи SO_3H , CH_3 , NO_2 , COOH й атоми галогенів. До складу деяких арилметанових барвників входять гетероцикли. Прикладом арилметанових барвників може служити червоний барвник Фуксин:



Прийнято вважати, що позитивний заряд катіона Фуксину розподілений між трьома аміногрупами й центральним (метановим) атомом карбону.

Арилметановим барвникам приписували також й іншу будову – хіноїдну – позитивний заряд перебуває на одному з атомів нітрогену або карбонієву – позитивний заряд перебуває на центральному атомі карбону. Тому Фуксин може бути зображений ще такими двома формулами:

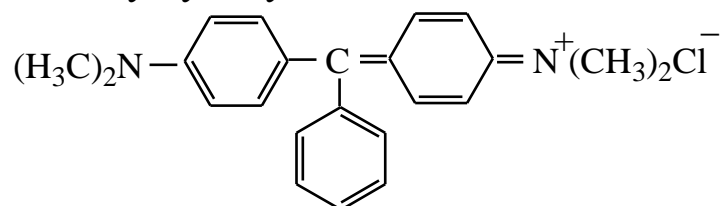


За технічними властивостями арилметанові барвники належать до груп основних, кислотних і протравних барвників, а також лаків. Арилметанові барвники – одні з перших синтетичних органічних барвників і, завдяки їх надзвичайній для того часу яскравості, спочатку набули великого поширення, незважаючи на відносно низьку міцність. Проте надалі їх дещо витіснили стійкіші антрахінонові й азобарвники. Згодом були знайдені стійкі та яскравіші протравні арилметанові барвники, а також стійкі лаки.

30.2 Діамінотриарилметанові барвники

Діамінотриарилметанові барвники містять три арильні залишки та дві аміногрупи в *пара*-положеннях стосовно центрального атома карбону.

У промисловості, звичайно, застосовують барвники, що містять аміногрупи, у яких гідрогени заміщені на метильні або етильні групи. Так, один з поширених барвників цієї групи Основний яскраво-зелений має таку будову:

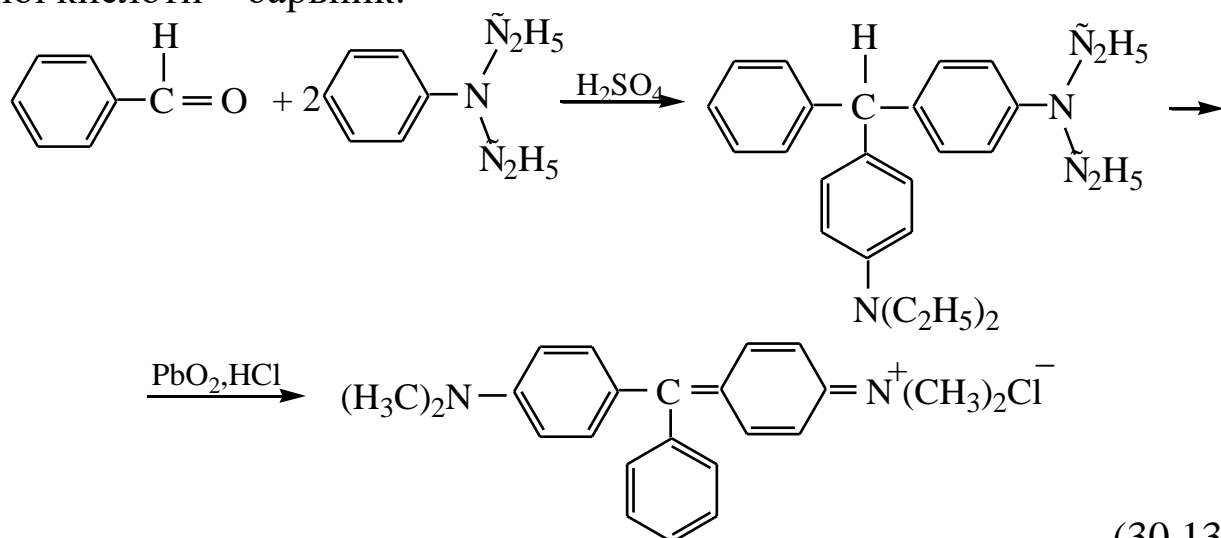


У групі діамінотриарилметанових барвників є основні й кислотні барвники зеленого та блакитного кольорів.

Оснóвні барвники

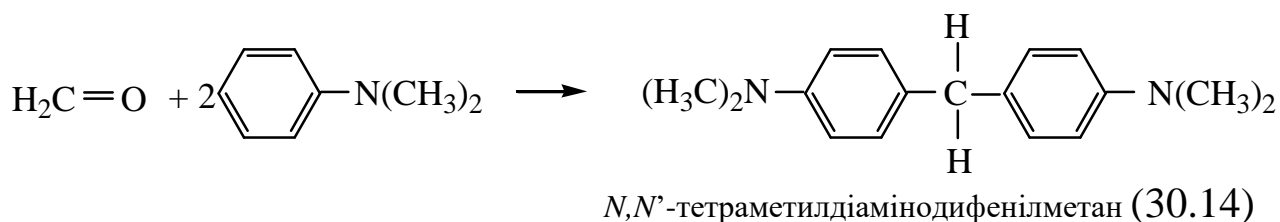
Оснóвні діамінотриарилметанові барвники отримують конденсацією бензальдегіду та його похідних з різними вторинними або третинними ароматичними амінами. Конденсацію проводять у присутності водовіднімаючих засобів: хлориду цинку, сульфатної кислоти, безводної щавлевої кислоти, фосфатної кислоти та ін. Під час конденсації утворюються лейкосполуки барвників, які потім окиснюють і перетворюють на барвники.

Наприклад, Оснóвний яскраво-зелений одержують, нагріваючи бензальдегід із діетиланіліном до 120°C у присутності сульфатної кислоти. Спочатку утворюється лейкосполука барвника, а з неї під час окиснення плюмбум (IV) оксидом за наявності хлоридної кислоти – барвник:

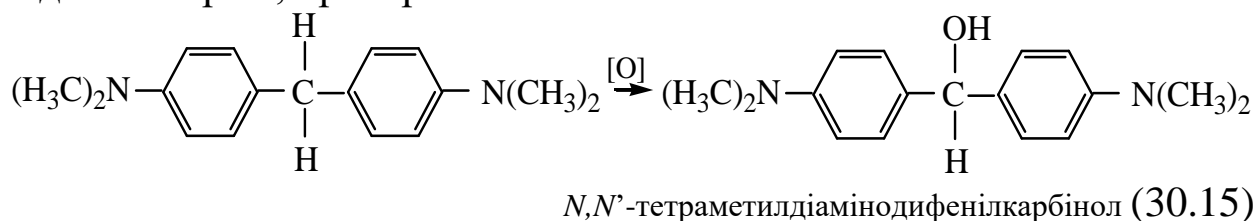


(30.13)

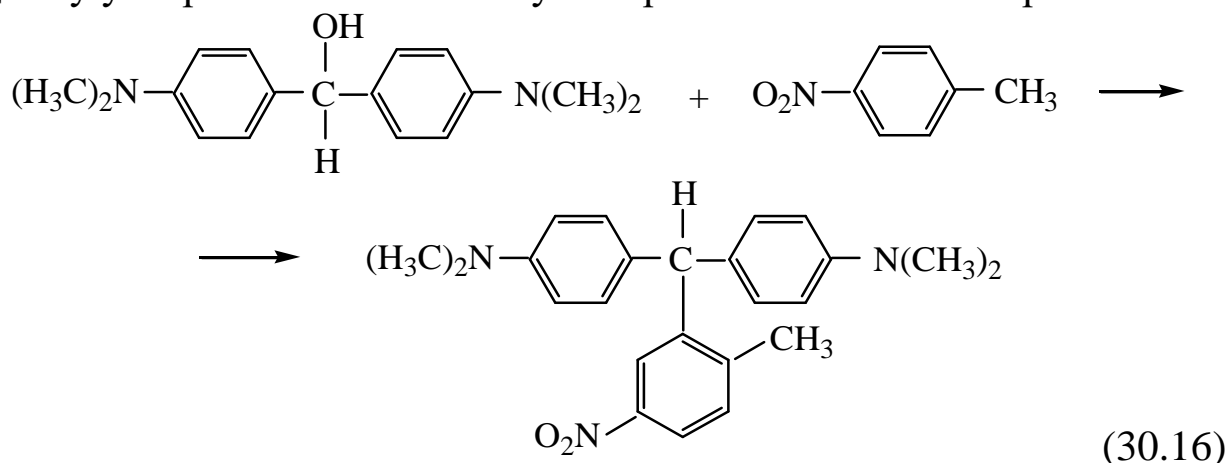
За іншим способом отримання діамінотриарилметанових барвників формальдегід спочатку конденсують з ароматичними третинними амінами, причому утворюються похідні 4,4'-діамінодифенілметану, наприклад:



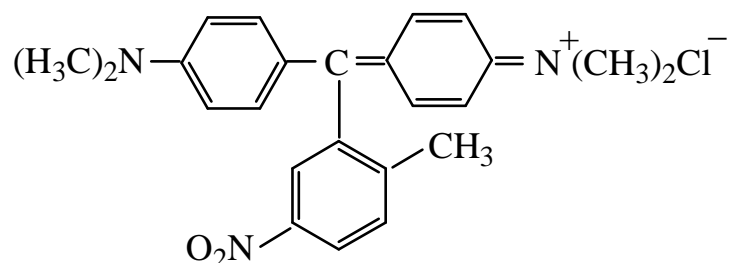
Потім заміщені діамінодифенілметани окиснюють до відповідних спиртів, приміром:



Тетраалкілдіамінодифенілкарбіноли конденсують з різними ароматичними сполуками, що володіють рухливим атомом гідрогену й активно вступають у реакції заміщення. До таких речовин належать деякі похідні нафталену й толуену. Наприклад, тетраметилдіамінодифенілкарбінол конденсують з *p*-нітротолуеном. При цьому утворюється лейкосполука барвника Оснóвного бірюзового:



Окисненням лейкосполуки одержують барвник Оснóвний бірюзовий:

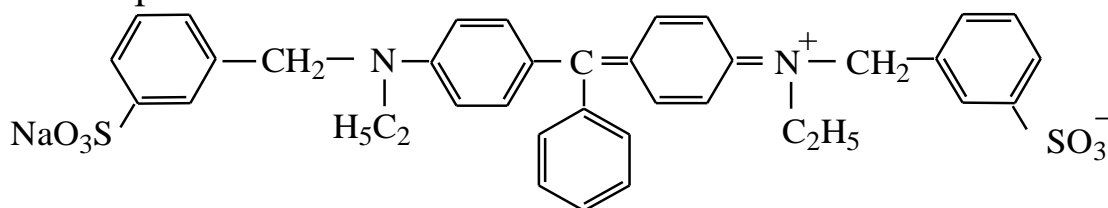


Порівняно з нестійким Оснóвним яскраво-зеленим барвник Оснóвний бірюзовий та інші діамінотрифенілметанові барвники із замісниками в *орто*-положенні до центрального атома карбону трохи стійкіші й кольори їх вищі – блакитні замість зелених. Така

зміна властивостей пояснюється стеричним перешкоджанням з боку *орто*-замісника розташуванню атомів в одній площині і, як наслідок, меншим спряженням електронів у молекулі барвника.

30.3 Кислотні діаміотриарилметанові барвники

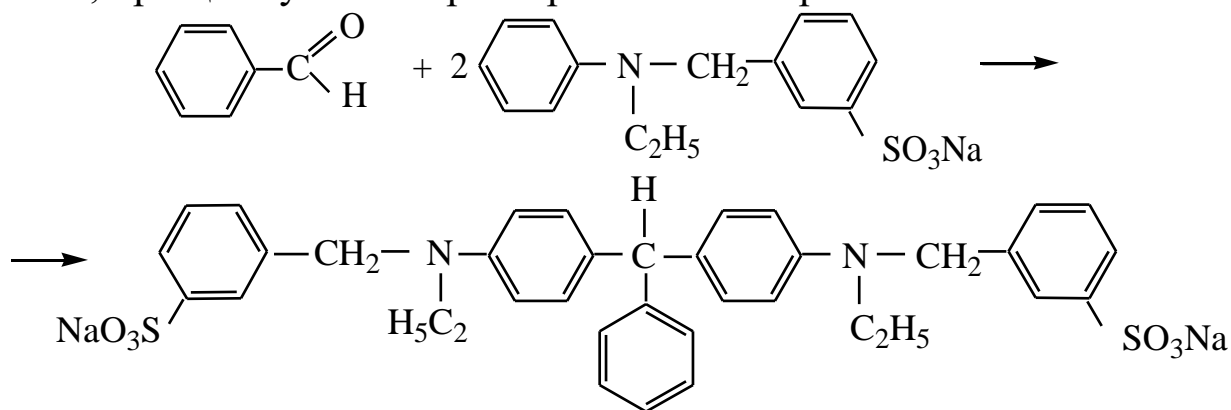
Кислотні діаміотриарилметанові барвники відрізняються від основних барвників наявністю не менше двох кислотних (сульфо- або карбоксильних) груп. Прикладом кислотних діаміотриарилметанових барвників є Кислотний зелений:



Кислотні діаміотриарилметанові барвники володіють яскравими чистими відтінками, переважно зеленими, блакитними й синіми. Стійкості цих барвників невисокі. Стійкіші з них застосовують для фарбування вовни та шовку, інші – для виготовлення чорнила й аналогічних цілей.

Способи отримання кислотних діаміотриарилметанових барвників ґрунтуються на тих самих реакціях, що й способи отримання основних діаміотриарилметанових барвників, тобто на конденсації ароматичних альдегідів з вторинними або третинними амінами або похідних діамінодифенілкарбінолу з ароматичними сполуками, що володіють підвищеною активністю. Напівпродукти, які використовують для синтезу кислотних барвників, повинні містити не менше двох кислотних груп (зазвичай сульфогруп).

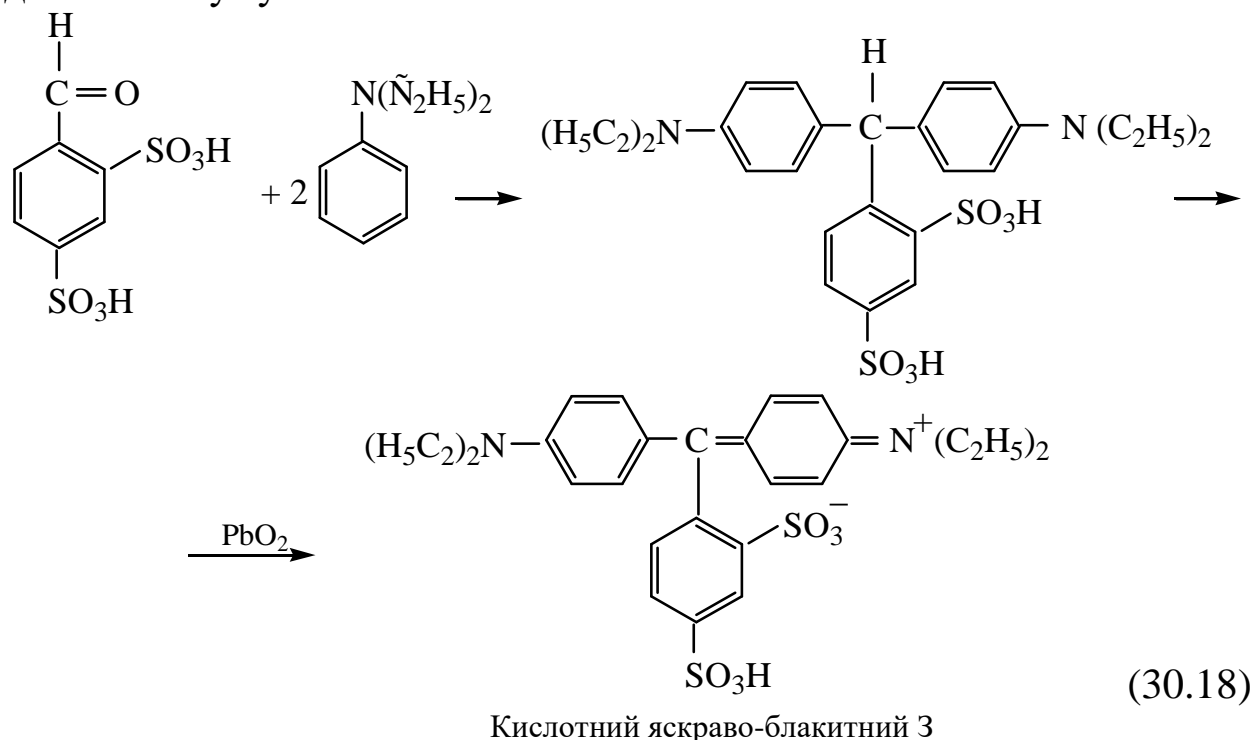
Кислотний зелений одержують так. Спочатку етилбензиланілін-3'-сульфо кислоту конденсують з бензальдегідом. Лейкосполуку, що утворилася, окиснюють діоксидом плумбуму або хромпіком; при цьому вона перетворюється на барвник:



лейкосполука Кислотного зеленого

(30.17)

Кислотний яскраво-блакитний 3 одержують конденсацією бензальдегід-2,4-дисульфонової кислоти з *N,N*-діетиланіліном; при цьому утворюється лейкосполука барвника, яку окислюють діоксидом плюмбуму:



Кислотний яскраво-блакитний 3 більш стійкий до дії лугу, ніж Кислотний зелений, що пояснюється наявністю сульфогрупи в *орто*-положенні до центрального атома карбону. Цей барвник застосовують для фарбування вовни й шовку.

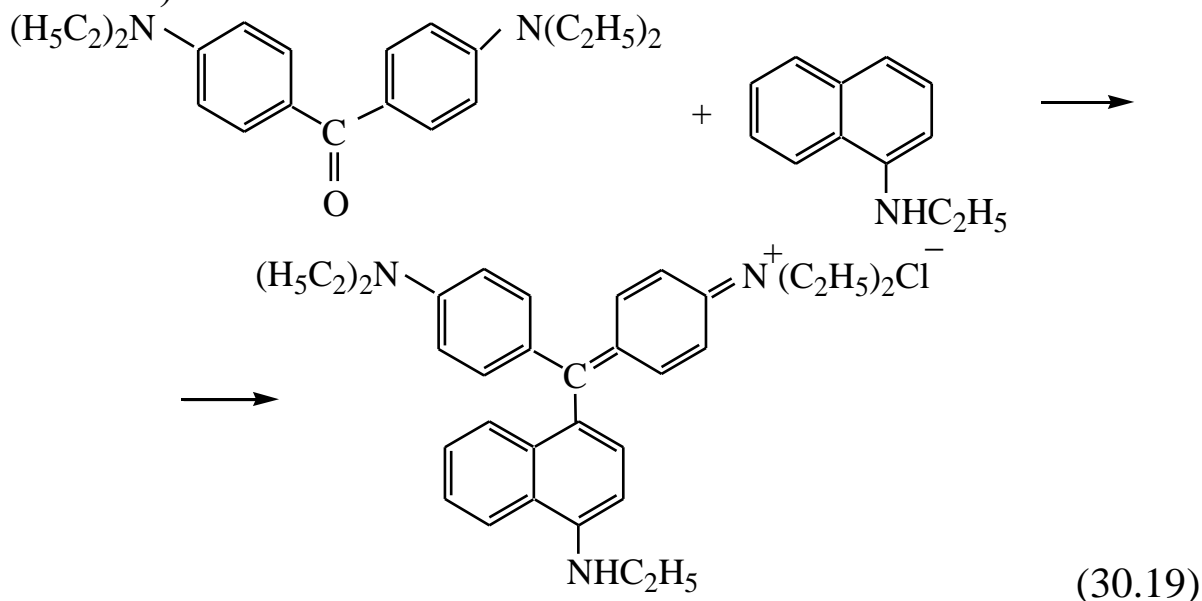
30.4 Триаміотриарилметанові барвники

Збільшення кількості ауксохромних аміногруп в арилметанових барвниках приводить не до поглиблення, а до підвищення кольору. Серед триаміотриарилметанових барвників є червоні, фіолетові, сині й блакитні основні та кислотні барвники. Вони, подібно до інших арилметанових барвників, відрізняються значною яскравістю, але стійкість їх невисока.

30.5 Основні барвники

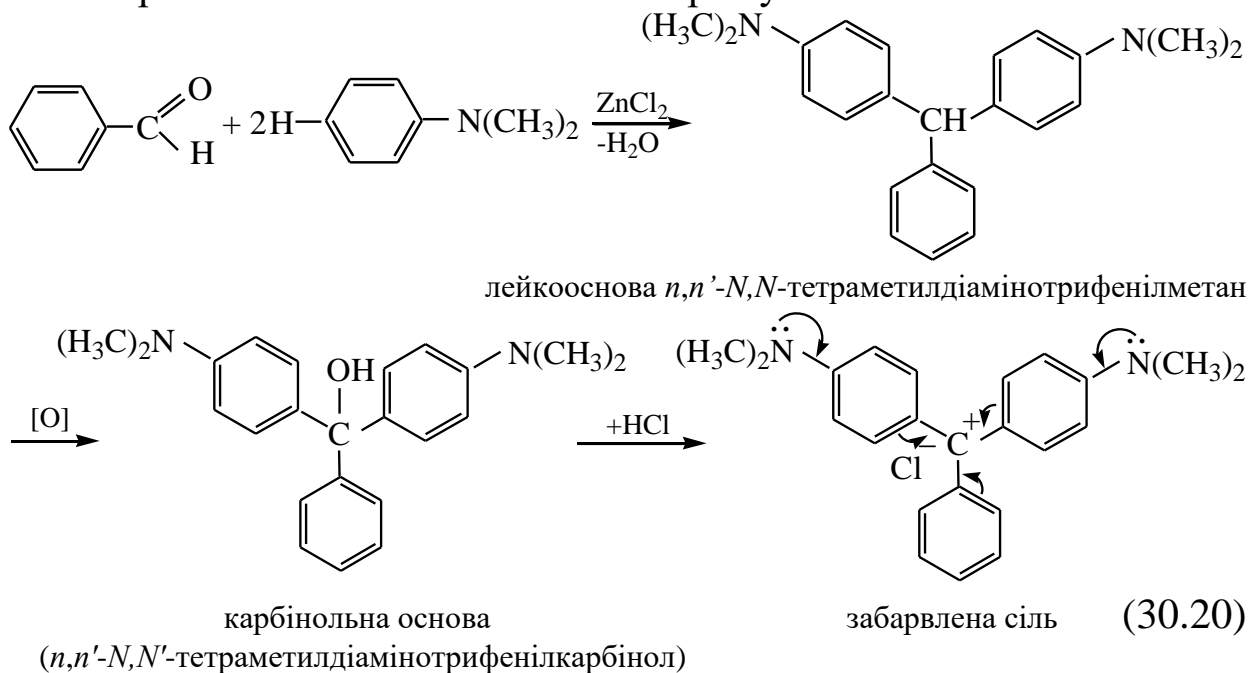
Триаміотриарилметанові барвники одержують конденсацією *N,N'*-тетраметилдіамінобензофенону (чи інших похідних діамінобензофенону, що містять третинні аміногрупи) з вторинними або третинними амінами. Наприклад, барвник Основний синій утворюється за нагрівання *N,N'*-тетраметилдіамінобензофенону з *N*-етил-

α -нафтиламіном у присутності хлороксиду фосфору й толуену (розчинник):

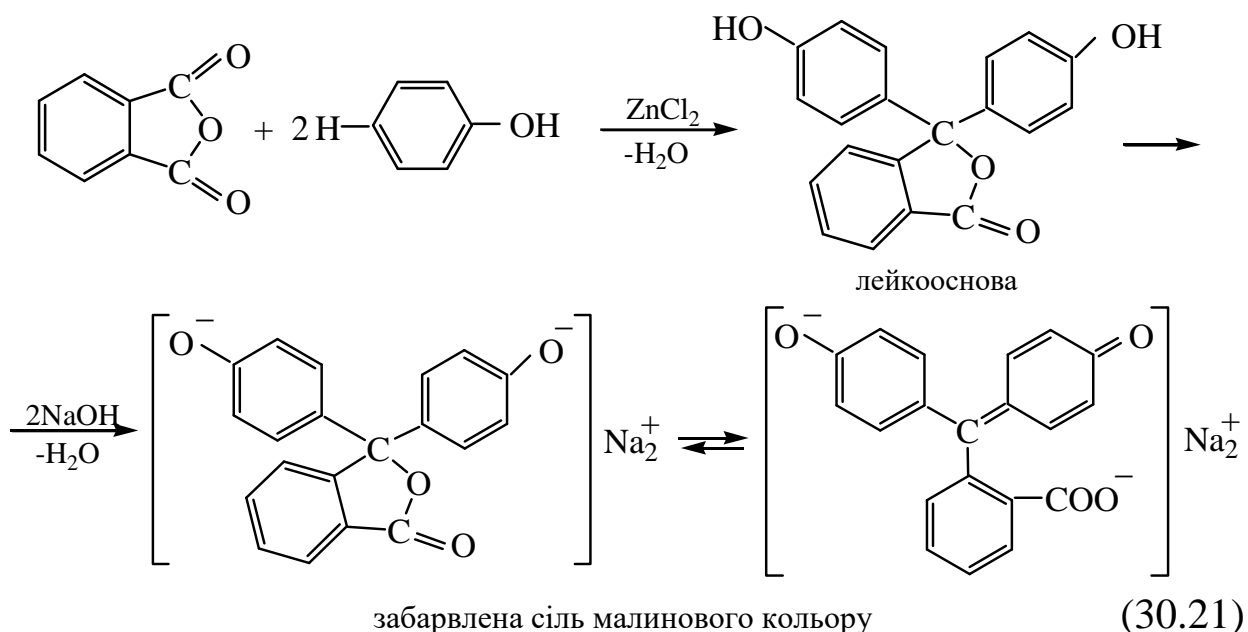


Оснóвний синій К – яскравий, але нестійкий барвник. Його застосовують переважно для фарбування паперу й приготування лаків, а також для друку по бавовні.

Барвник малахітовий зелений отримують за схемою:

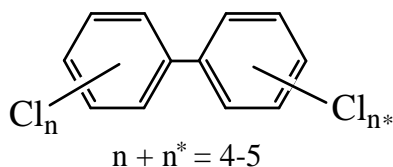


Фенолфталеїн отримують з фенолу й фталевого ангідриду, він є індикатором на іони OH^- :



Яскраве забарвлення фенолфталеїну в лужному середовищі зумовлене хіноїдною структурою солі.

30.6 Способи одержання, властивості та використання поліхлордифенілу



Поліхлордифеніли (совол, суміш тетра- і пентахлордифенілів) – прозорі в'язкі рідини, безбарвні чи жовтого кольору. Молекулярна маса 292–326. Коефіцієнт заломлення n_D^{20} 1,627–1,629, 1,639–1,641.

Фізичні властивості поліхлордифенілів залежать від вмісту в них хлору. Зі збільшенням кількості атомів гідрогену в дифенілі, заміщених на хлор, температури кипіння й плавлення, густина, в'язкість хлордифенілів збільшуються.

Розчинність соволу в органічних розчинниках непогана, але він нерозчинний у воді.

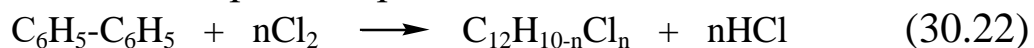
Совол пластифікаторний застосовується як пластифікатор полівінілхлориду у виробництві пластичних мас, нітроцелюлозних лаків (для одержання негорючих плівок), а також для поліпшення пожежостійкості й електроізоляційних властивостей дротів.

Совол електроізоляційний застосовується як електроізоляційна рідина при заливанні конденсаторів.

Поліхлордифеніли використовуються як мастильні матеріали, фунгіциди для захисту дерева й будівельних конструкцій, теплоносії, олії для трансформаторів, а також у гідравлічних рідинах.

Способи одержання соволу

Совол одержують хлоруванням дифенілу газоподібним хлором у присутності каталізатора – хлорного заліза:



Лабораторний метод одержання соволу

Через розплавлений дифеніл пропускають хлор при +100–110°C в присутності хлорного заліза (0,5 % від маси дифенілу) до досягнення необхідної густини. Після закінчення хлорування суміш продувають азотом від кислих газів і переганяють.

Промислові способи виробництва соволу

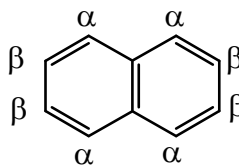
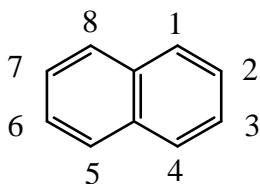
У промисловому масштабі совол одержують хлоруванням дифенілу в присутності каталізатора за реакцією (7.1). Через суміш розплавленого дифенілу й каталізатора (залізні стружки) пропускають при +100–110°C хлор. Хлорований продукт нейтралізують розчином їдкого натру й передавлюють у вакуум-апарат. У дистилят, отриманий після відгонки, вводять при +120°C активну глину для адсорбції домішок і руйнування комплексних сполук хлордифенілу із залізом, після чого продукт фільтрують при підвищеній температурі.

Хімічні властивості соволу

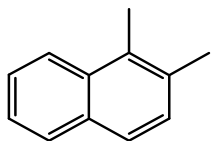
Совол досить інертний продукт. З лугами реагує лише при підвищеній температурі з утворенням гідроксидних сполук. З кислотами, лугами й водою у звичайних умовах не реагує.

РОЗДІЛ 31 СПОЛУКИ З КОНДЕНСОВАНИМИ БЕНЗЕНОВИМИ ЯДРАМИ (ПОЛІЦИКЛІЧНІ АРЕНИ)

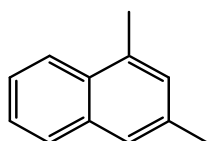
31.1 Нафтален



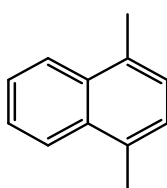
Нафтален складається з двох конденсованих в *о*-положенні бензенових кілець. Положення 1,4,5,8 відповідає α -ізомерам, а 2,3,6,7 – β -ізомерам. Існують також двозаміщені ізомери:



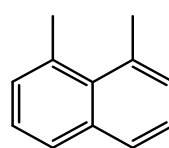
орто-, 1,2-



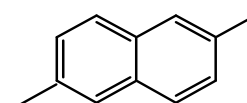
мета-, 1,3-



пара-, 1,4-

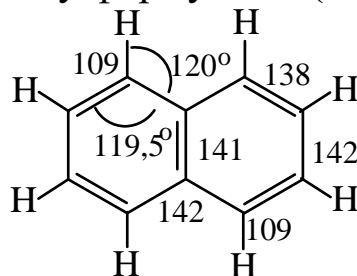


пері-, 1,8-



амфі-, 2,6-

Молекула нафталену планарна, обидва цикли однакові, але довжина зв'язків різна. Електронна густина розподілена менш рівномірно, ніж у бензені, і зв'язок C_1-C_2 більшою мірою схожий на подвійний зв'язок у порівнянні із C_2-C_3 . Тому правильніше зображувати молекули нафталену формулами (структурами) Кекуле:

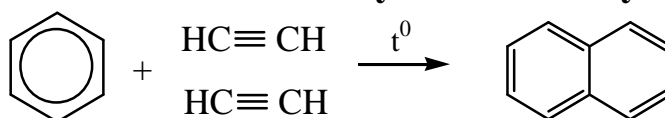


Можна також розглядати систему зв'язків $C_1-C_2-C_3-C_4$ як спряжену аналогічно до 1,3-бутадієну.

31.1.1 Методи отримання

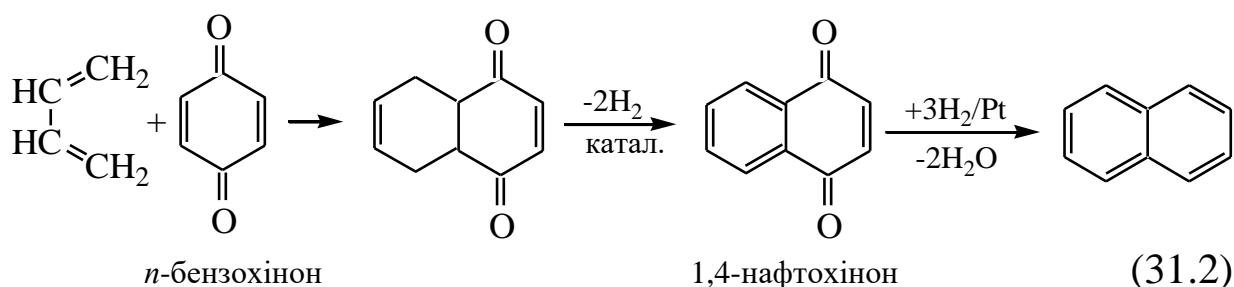
1. Головним джерелом нафталену є кам'яновугільна смола.

2. Реакція конденсації бензену й ацетилену:



(31.1)

3. Реакція дієнового синтезу:

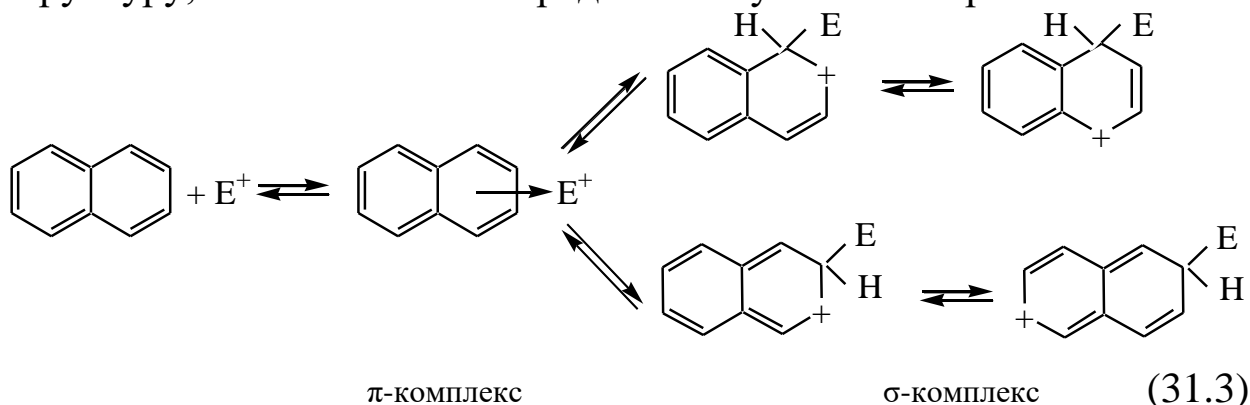


31.1.2 Фізичні властивості

Нафтален і його гомологи являють собою безбарвні речовини з характерним запахом “порошку від моли”. Нафтален має температуру топлення 80,3°C, температура кипіння 218°C, легко сублімується.

31.1.3 Хімічні властивості

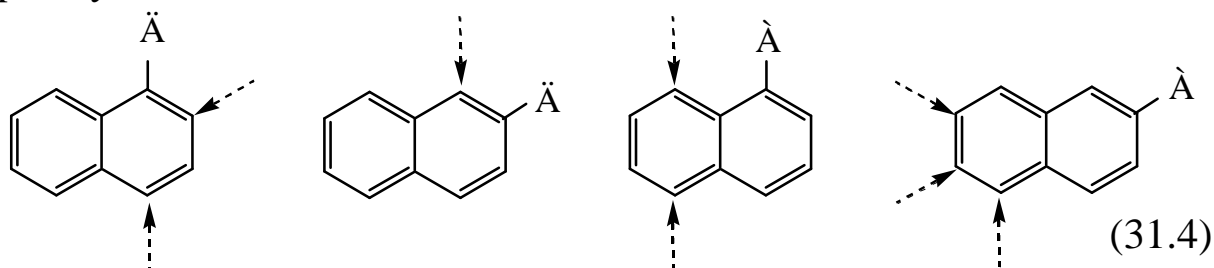
Нафтален вважається ароматичною сполукою, його хімічні властивості нагадують властивості бензену. Для нафталену характерні як реакції електрофільного заміщення, які протікають легше, ніж для бензену, так і реакції приєднання. Протікання реакції заміщення приводять, як правило, до утворення α -ізомеру. Це пов'язано з тим, що у випадку утворення α -похідного проміжний α - σ -комплекс має меншу енергію активації, ніж σ -комплекс β -ізомеру (енергія активації під час атаки β -атома карбону на 3–4 ккал/моль більша, ніж у разі утворення σ -комплексу за рахунок α -атома карбону). У випадку β -ізомеру σ -комплекс має о-хіноїдну (неароматичну) структуру, яка позитивний заряд стабілізує значно гірше:



Реакції нітрування, хлорування, бромовання, алкілювання приводять до утворення α -похідних. Реакції сульфування та ацилювання за невисокої температури проходять в α -положення, але за підвищеної в β -положення.

За наявності в 1 (α)-положенні електронодонорного замісника (Д) другий замісник переважно вступає у 2- і 4-положення. А за наявності електроноакцепторного замісника (А) в α -положенні замі-

щення йде в 5- або 8-положення (для NO_2). Електронодонорний замісник у 2 (β)-положенні орієнтує заміщення в 1-положення (*орто*- α -положення). Електроноакцепторний замісник у β -положенні орієнтує заміщення в 6 і 7-положення:



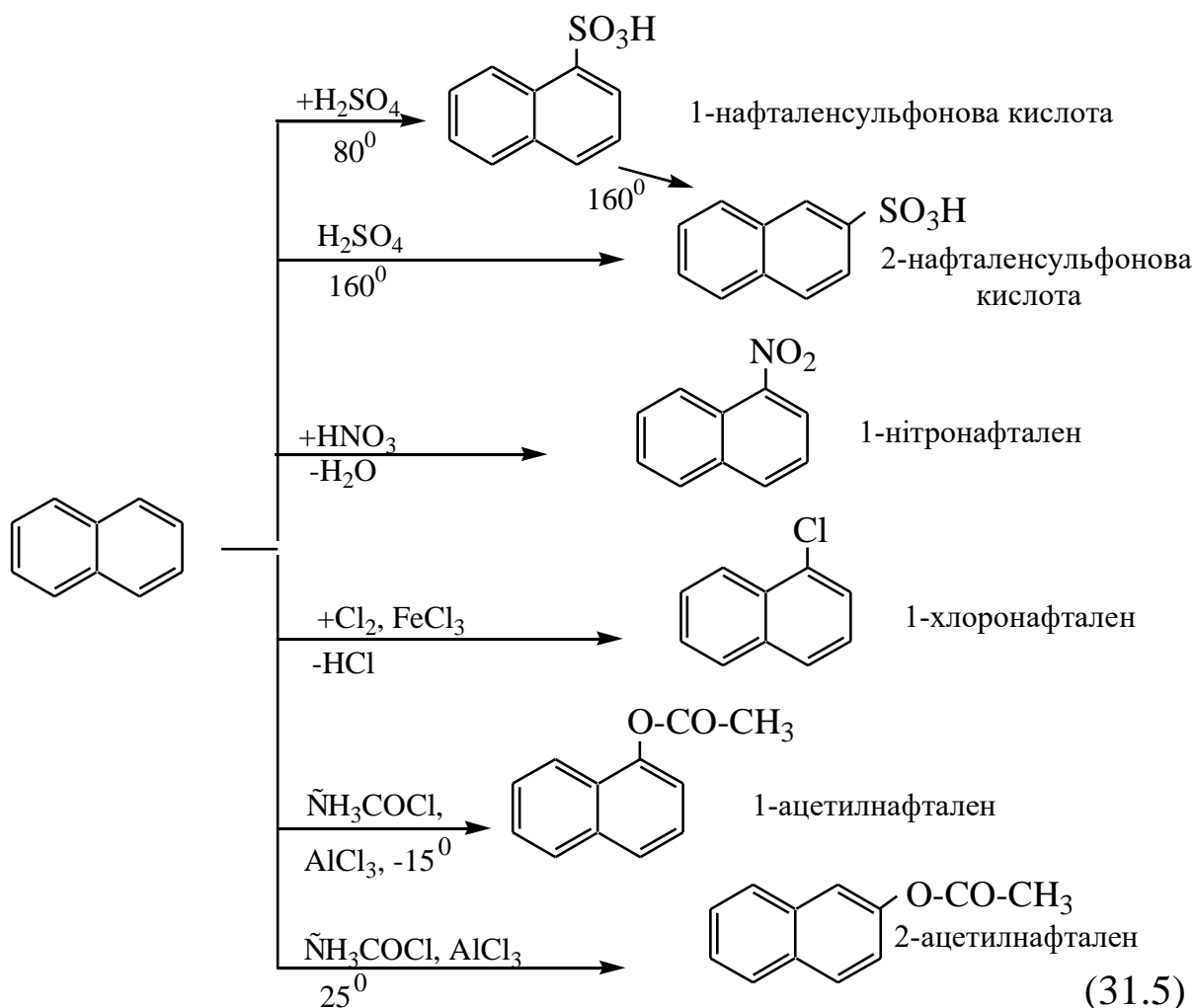
Найбільш важливою реакцією нафталену є реакція сульфування. Під час сульфування нафталену може утворюватися як 1-нафтален-, так і 2-нафталенсульфонатна кислота. Сульфування – зворотна реакція. Реакція легше проходить в α -положення, але й реакція десульфування теж легше проходить в α -положення.

1. Реакції електрофільного заміщення:

Сульфування в β -положення проходить повільніше, але утворена β -сульфонатна кислота менш схильна до реакції десульфування. За низької температури десульфування відбувається повільно, тому, в основному, утворюється α -похідне. Але за високої температури, де реакція десульфування стає суттєвою, установлюється рівновага, у якій переважає більш стабільний β -ізомер. Тобто за низької температури напрямок реакції визначається її швидкістю (кінетичний контроль), а за високої температури – стійкістю утвореного продукту (термодинамічний контроль).

В α -положення нафталену сульфогрупа вводиться звичайно у випадку сульфування з використанням більш концентрованого сульфуючого агента за температури до 80°C і меншої тривалості реакції, ніж у разі введення сульфогрупи в β -положення. У цих умовах сульфогрупа більш стійка до гідролізу. Але й за цих умов утворюється до 15 % 2-ізомера.

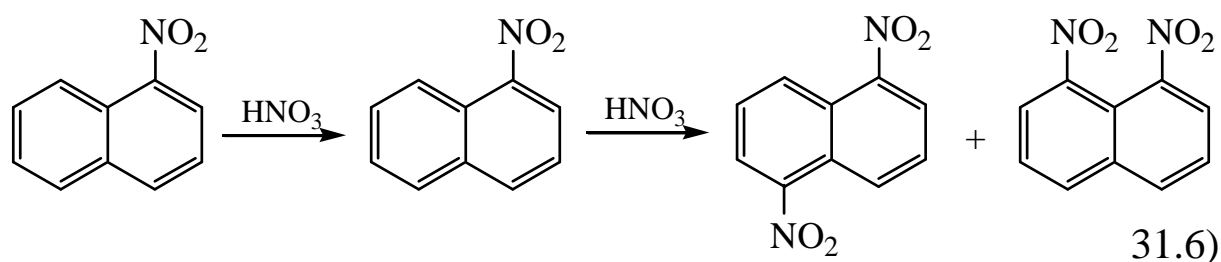
Сульфування нафталену до 2-нафталенсульфонатної кислоти має більше практичне значення, оскільки використовується для отримання багатотоннажного продукту – 2-гідросинафталену (2-нафтолу). Сульфування проводять за $160\text{--}165^\circ\text{C}$.



Для нафталену теоретично можливе існування десяти ізомерів полісульфонових кислот. Під час сульфування нафталену розміщення сульфогруп підпорядковується правилу Армстрога–Вінна, згідно з яким не утворюються сульфонові кислоти, у яких сульфогрупи розміщені в *орто*-, *пара*- і *пері*-положеннях один відносно іншого. Відповідно до цього, можливе утворення шести ізомерних нафталендисульфонових кислот (1,3-, 1,5-, 1,6-, 1,7-, 2,6- і 2,7-), трьох нафталентрисульфонових кислот (1,3,5-, 1,3,6- і 1,3,7-) і 1,3,5,7-нафталентетрасульфонові кислоти.

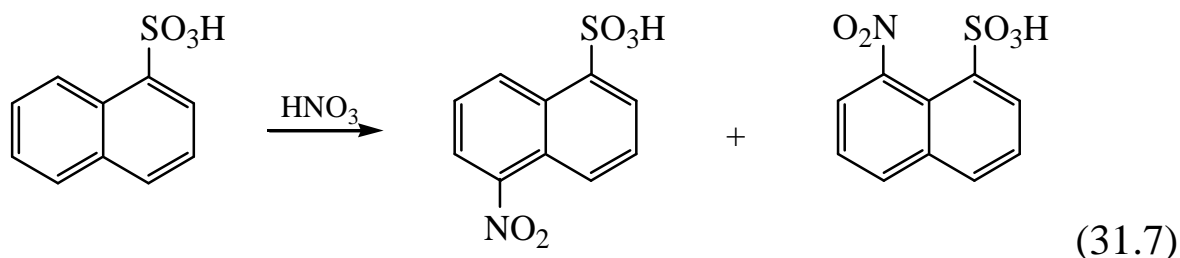
У випадку нафталену електрофільне заміщення, у тому числі нітрування, протікає значно легше, ніж для бензену. Це зумовлено більшою можливістю делокалізації заряду в σ -комплексі. Нафтален попередньо суспендують у сульфатній кислоті за $30\text{--}35^\circ\text{C}$, потім нітрують нітруючою сумішшю за $60\text{--}62^\circ\text{C}$, використовуючи незначний надлишок нітратної кислоти. При цьому в основному утворюється 1-нітронафтален.

У процесі подальшого нітрування 1-нітронафталену утворюється суміш 1,8- і 1,5-динітронафталенів:



Велике практичне значення мають численні нітронафталенсульфонатні кислоти, які звичайно отримують нітруванням нафталенсульфокислот, а не сульфуванням нітронафталенів. При цьому використовують суміш нітратної кислоти й відпрацьованої кислоти, яка залишилася в сульфомасі під час сульфування нафталену. Зрозуміло, що введення кількох сульфогруп утрудняє реакцію нітрування. Тому, якщо під час нітрування нафталенмоноссульфонової кислоти надлишок нітратної кислоти не допускається, то у випадку нітрування нафталендисульфонової кислоти нітратна кислота береться з надлишком біля 10 %, а в разі нітрування нафталентрисульфонової кислоти – з надлишком 15–20 %.

Під час нітрування 1-нафталенсульфонової кислоти нітрогрупа вступає в α -положення другого кільця з утворенням 5-нітро- і 8-нітронафтален-1-сульфонової кислоти у співвідношенні приблизно 1:2:



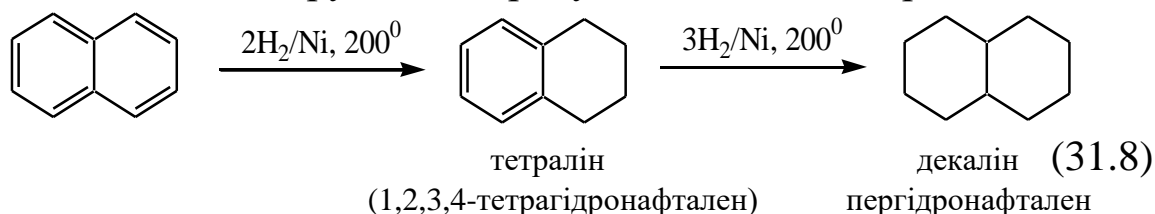
Нітрування 2-нафталенсульфонатної кислоти приводить до утворення майже в рівній кількості 6-нітро- і 7-нітронафтален-2-сульфонових кислот. Використання методів сульфування і нітрування в поєднанні з відновленням, заміною сульфогрупи на гідроксильну групу дає можливість отримати цілу гаму напівпродуктів для синтезу, у першу чергу, барвників.

Реакція галогенування проходить дуже легко. За надлишку бром утворюється суміш 1,4- і 1,5-дибромонафталенів.

Під час ацилювання за Фріделем–Крафтсом можуть утворюватися як α - (у сірковуглеці або тетрахлоретані), так і β -похідні (у нітробензолі), залежно від умов проведення реакції.

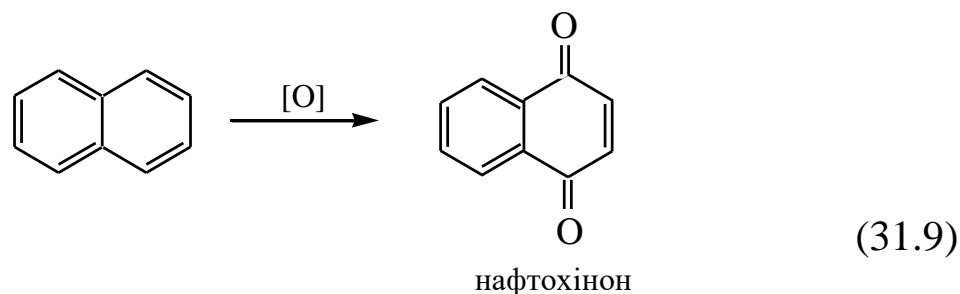
Реакція алкілування за Фріделем–Крафтсом приводить до утворення суміші продуктів, тому вона практично не використовується.

2. Реакції приєднання. Унаслідок нерівномірного розподілу *p*-електронної густини в молекулі, нафтален більш ненасичений, ніж бензен і легше гідрується в присутності каталізаторів:

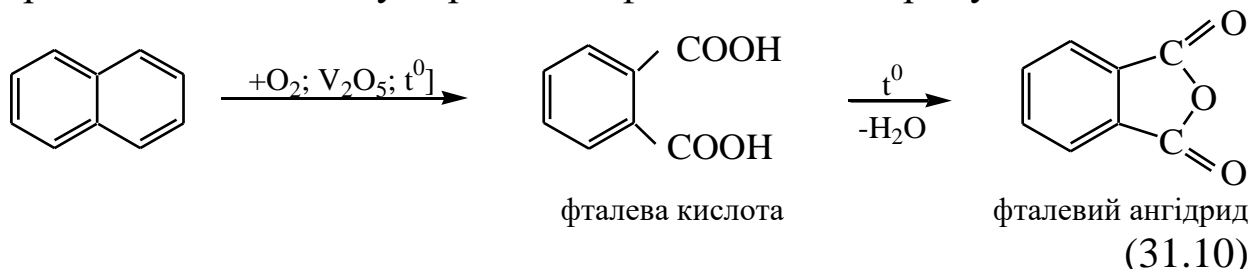


Реакцію відновлення можна провести хімічними відновниками. Так натрій в етиловому спирті відновлює нафтален до 1,4-дигідронафталену, а в ізопентиловому спирті за рахунок більш високої температури кипіння – до 1,2,3,4-тетрагідронафталену. Ароматичне ядро в тетрагідронафталені відновлюється тільки в жорстких умовах.

3. Реакції окиснення. Окиснення похідних нафталену призводить до порушення ароматичності одного з кілець й утворення дикетопохідних:

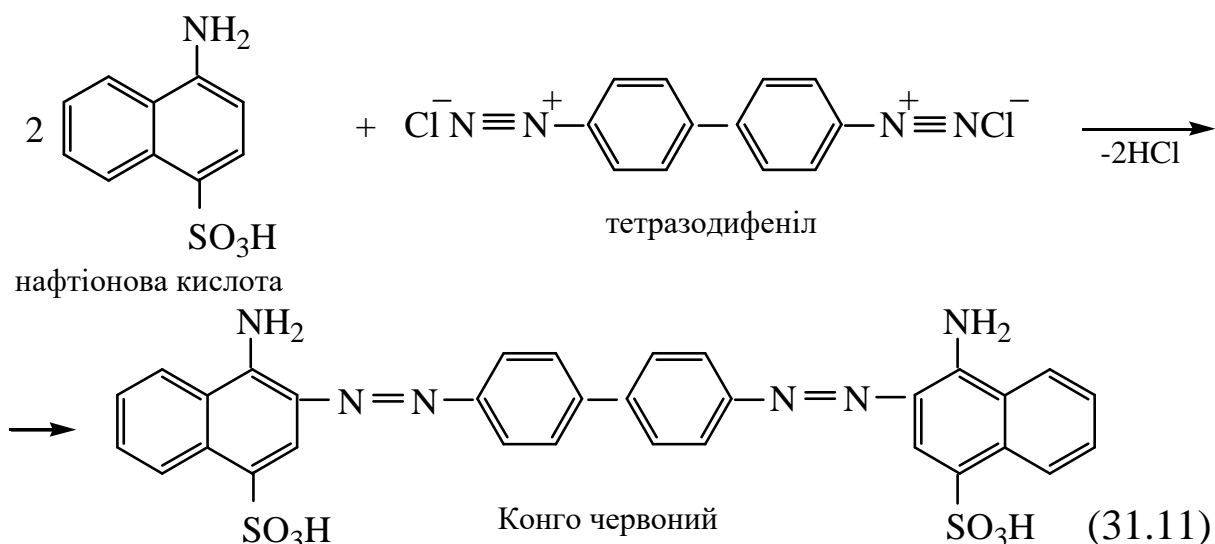


Окиснення нафталену киснем повітря використовують для промислового методу отримання фталевого ангідриду:



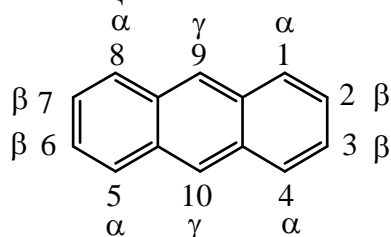
Окремі представники

Нафтален використовується для виробництва фталевого ангідриду. Декалін і тетралін застосовуються як розчинники. Нафталенсульфонові кислоти й нітронафтален є сировиною для отримання барвників, наприклад, для Конго червоного:



31.2 Антрацен

Антрацен складається з трьох конденсованих бензенових кілець, що лежать в одній площині:

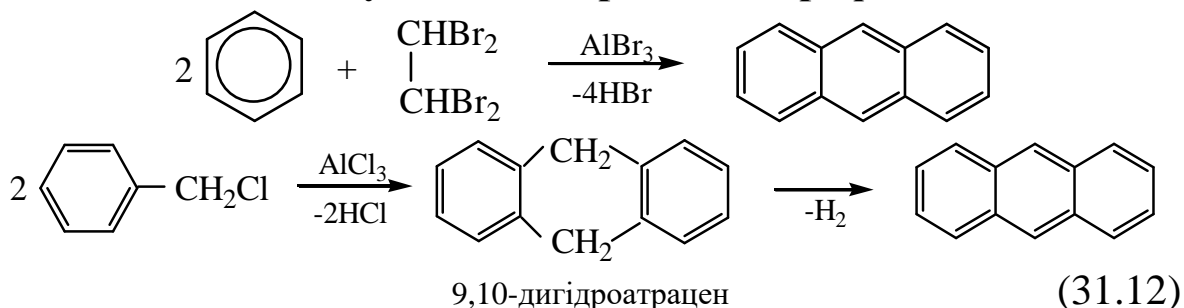


Довжини зв'язків у молекулі антрацену й нафталену приблизно однакові. Для антрацену характерна ще більша ненасиченість у порівнянні з нафталеном. Найактивніші в його молекулі γ -положення, що пов'язано з впливом двох бензенових ядер.

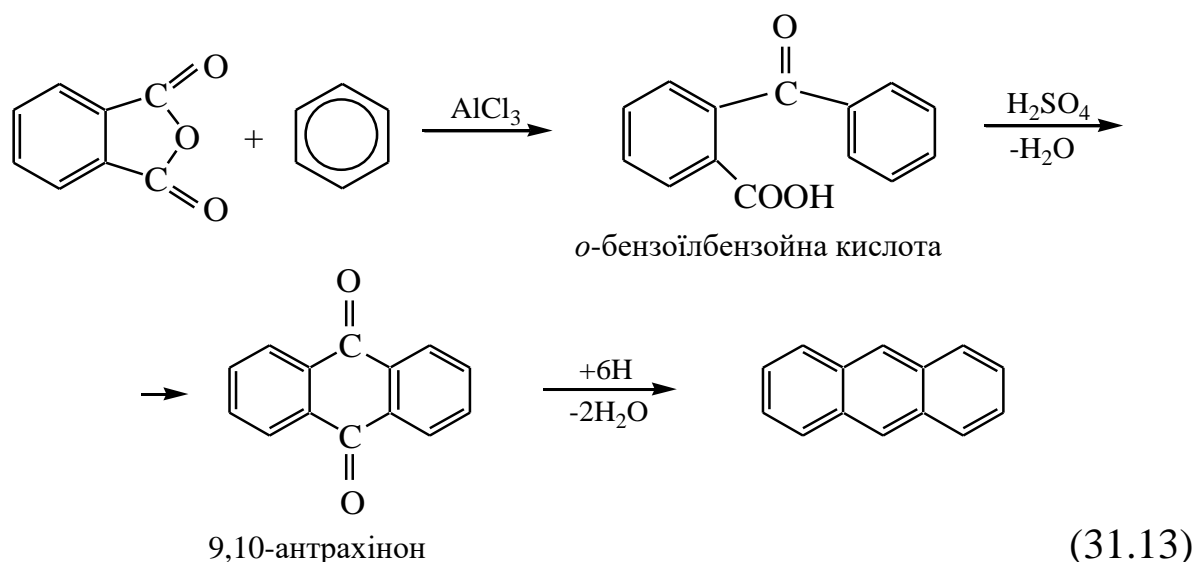
Методи одержання

1. Виділення з кам'яновугільної смоли (розд. 6).

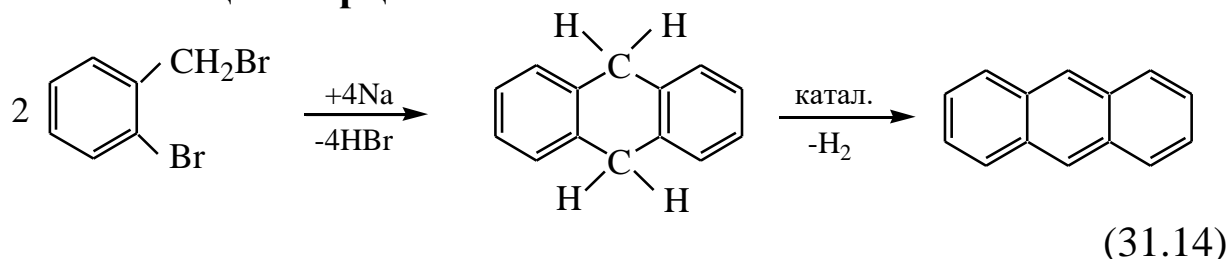
2. Реакція алкілування за Фріделем–Крафтсом:



Із фталевого ангідриду й бензену, ацилюванням за Фріделем–Крафтсом:



3. Реакція Вюрца–Фіттіга:



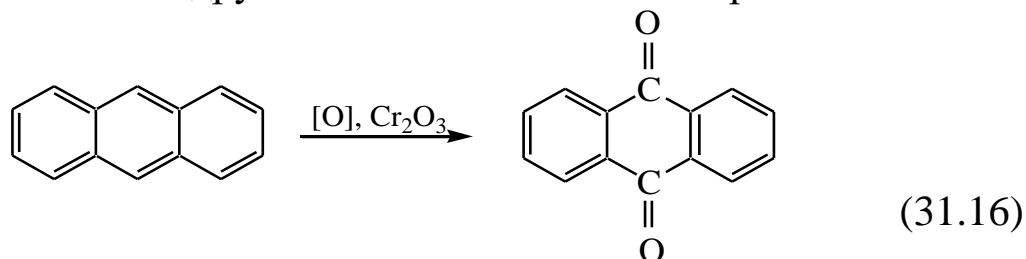
Хімічні властивості. Для антрацену більше, ніж для нафталену, властиві реакції приєднання. Реакції заміщення протікають своєрідно. Спочатку проходить приєднання реагентів у положення – 9,10, які за нагрівання перетворюються в заміщені антрацени:



Антрацен зі ступенем чистоти приблизно 10^{-3} % домішок використовують як напівпровідник і фоточутливий матеріал.

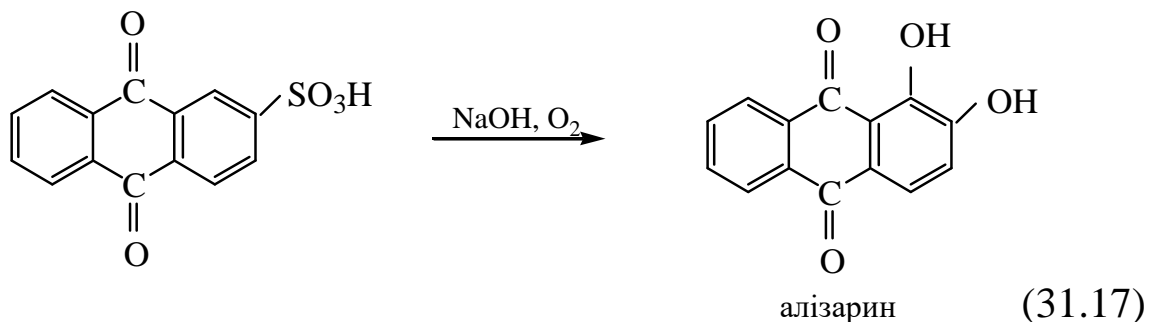
31.3 Антрахінон і барвники на його основі

Антрацен легко гідрується й окиснюється в антрахінон:



Антрахінонові барвники

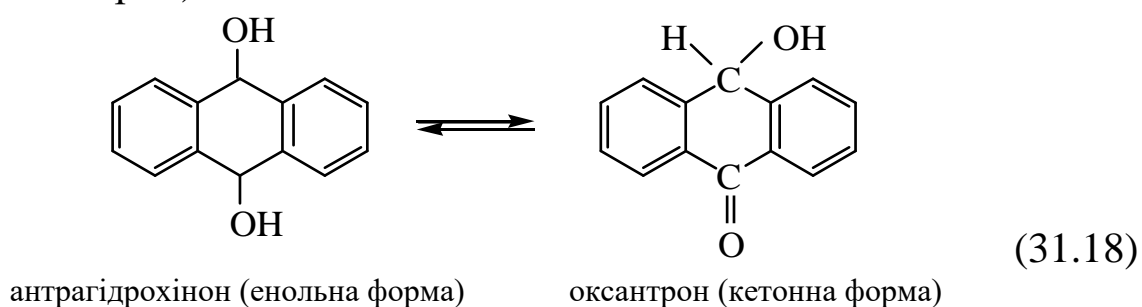
Похідні 9,10-антрахінону мають велике значення для отримання барвників, наприклад, *алізарину* (1,2-дигідроксіантрахінону) (К. Гребе, К. Ліберман, 1869 р.):



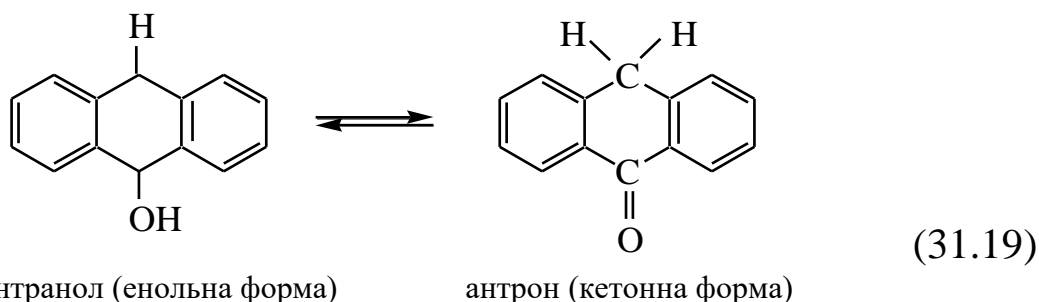
Одержано багато цінних антрахінонових барвників; прогрес у цій галузі продовжується й нині. Широке застосування похідних антрахінону як барвників виявилось можливим завдяки тому, що багато з них інтенсивно забарвлені в різні кольори й, крім того, стійкі до дії світла, хімічних реагентів і підвищеної температури; разом з тим похідні антрахінону певної будови достатньо легко вступають у різні хімічні реакції, тому ці властивості використовують для синтезу барвників.

На основі антрахінону отримують дуже важливі барвники: кислотні, хромові, дисперсні, активні, кубові й барвники, розчинні в органічних розчинниках. Антрахінонові барвники найчастіше бувають синього, зеленого, фіолетового, рідше червоного кольорів; зазвичай вони яскраві й відрізняються підвищеною стійкістю забарвлень.

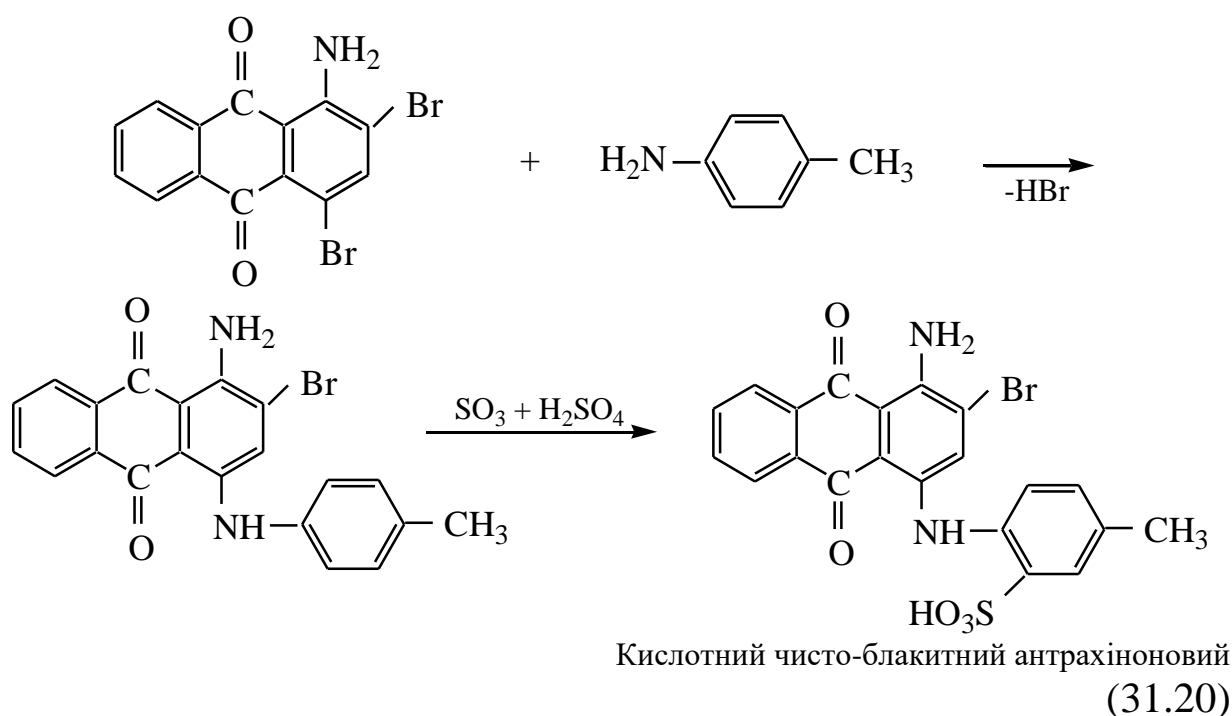
Антрахінон відрізняється великою стійкістю до хімічних реагентів, особливо до окиснювачів. Проте в разі відновлення антрахінону сильними відновниками в лужному середовищі (наприклад, цинковим пилом) утворюється антрагідрокінон (або таутомерний йому оксантрон):



У разі дії на антрахінон у кислому середовищі сильних відновників, наприклад, металевого олова, утворюється продукт більш глибокого відновлення – антранол (або таутомерний йому антрон):

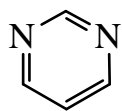


1. Протравні, хромові й кислотні барвники. Поширений метод синтезу антрахінонових барвників – заміщення на арил- або алкіламіногрупи атомів бром, які більш рухливі, ніж хлор. Так, Кислотний чисто-блакитний антрахіноновий одержують заміною в 1-аміно-2,4-дибромантрахіноні атома бром у α -положенні на толіламіногрупу; в умовах реакції менш рухливий бром у β -положенні не реагує; далі продукт реакції сульфують:

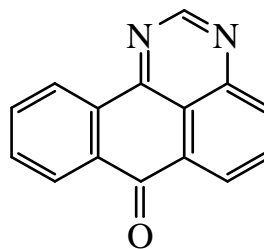


Вихідний 1-аміно-2,4-дибромантрахінон одержують дією бром на 1-аміноантрахінон у сульфатній кислоті за 70–80°C.

Антрахінонові барвники червоного й рубінового кольорів містять гетероциклічні угруповання антрапіридону, піримідантрону та ін. Аналогічно в піримідантроні антрон сконденсований з піримідином:

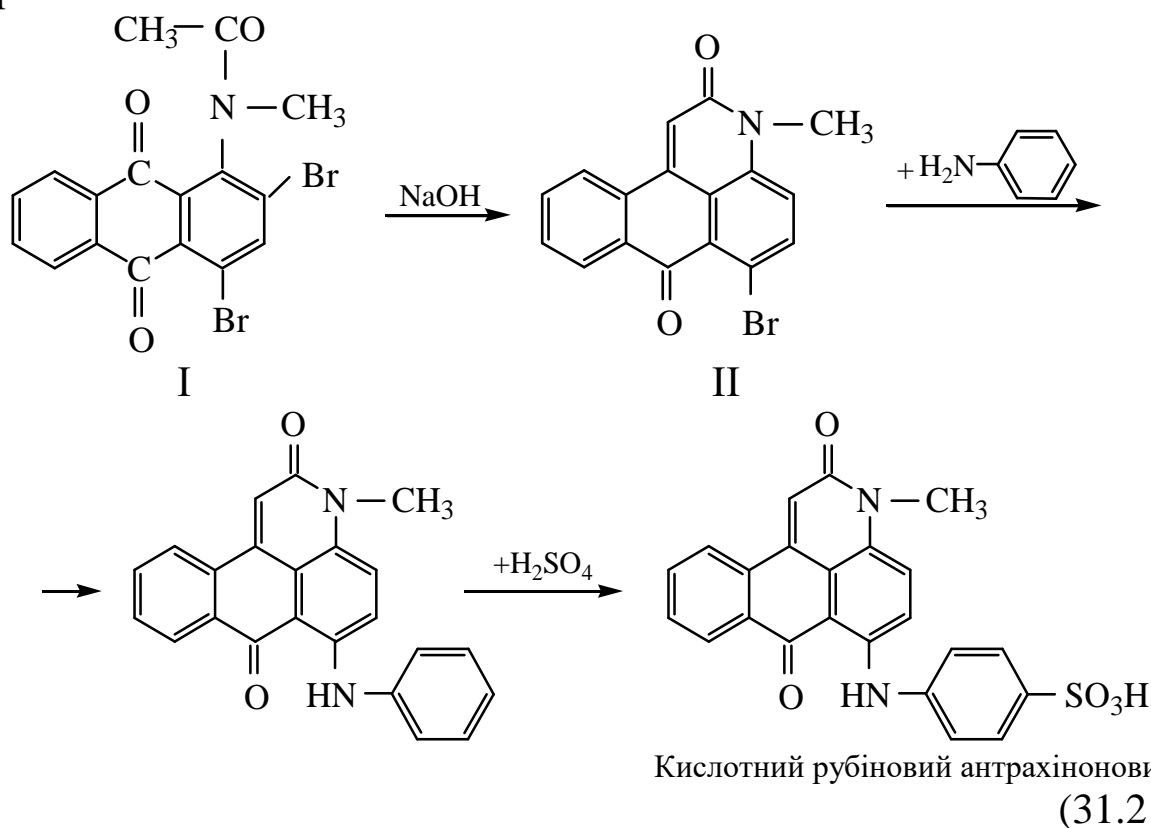


піримідин



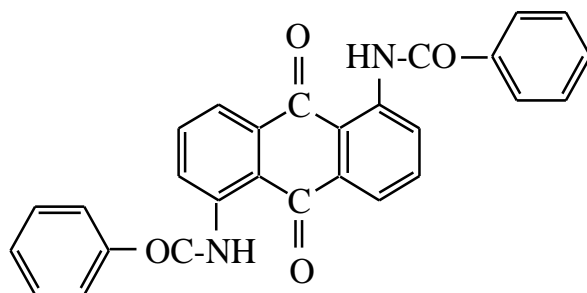
піримідантрон

Угрупування антрапіридону містить Кислотний рубіновий антрахіноновий. Нагріванням 1-антрахінонсульфо кислоти з метиламіном синтезують 1-*N*-метиламіноантрахінон, який бромують, а потім ацетилюють. Одержаний таким чином 1-*N*-метил-*N*-ацетиламіно-4-бромантрахінон (I) нагрівають з розведеним лугом, у результаті утворюється 6-бром-*N*-метилантрапіридон (II); потім реакцією з аніліном заміщають у сполуці (II) бром на феноламіногрупу; подальше сульфонування приводить до Кислотного рубінового антрахінонового:



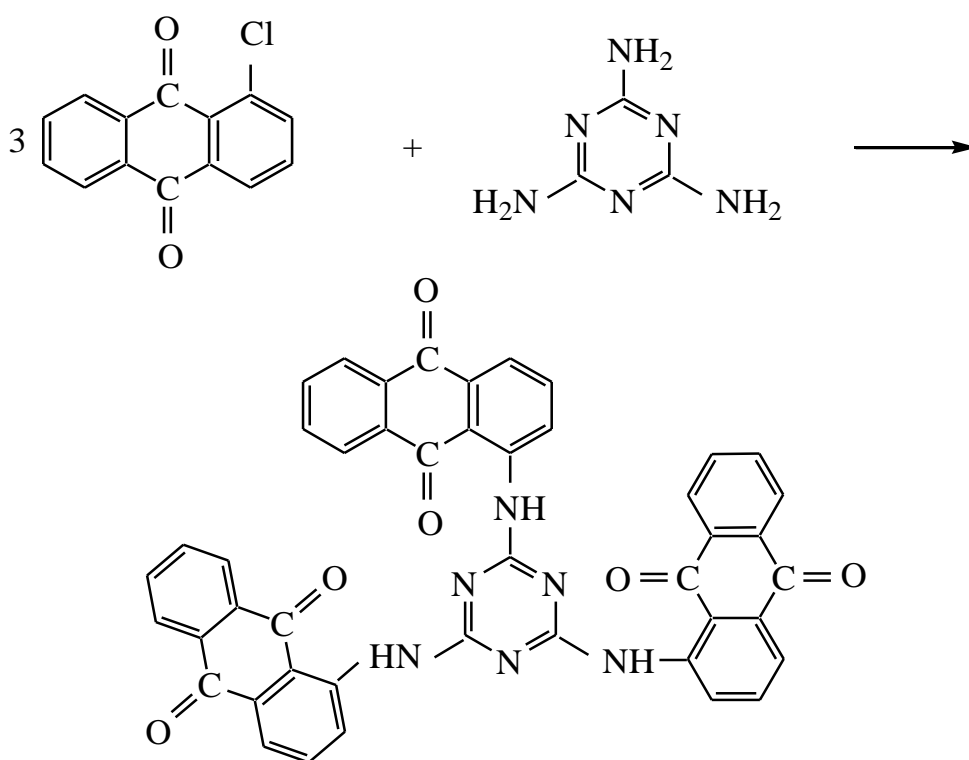
2. Ациламіноантрахінонові барвники.

Барвники цієї групи є похідними α -аміноантрахінону, що містять в аміногрупі ацильні залишки – бензоїл C_6H_5CO- , залишок карбонатної $RCO-$, щавлевої $-CO-CO-$ та інших кислот. Вони, звичайно, мають неглибокі кольори – від жовтих до фіолетових. Типовим представником барвників цієї групи є Індантрен жовтий ГК:



Ацилювання аміноантрахінонів, переважно, проводять за допомогою хлорангідридів кислот, наприклад бензоїлхлориду $\text{C}_6\text{H}_5\text{COCl}$, у середовищі органічних розчинників за нагрівання в присутності речовин, що зв'язують кислоту, яка виділяється під час ацилювання (Na_2CO_3 , CH_3COONa). Велика частина ациламіноантрахінонових кубових барвників утворює менш стійкі забарвлення, ніж барвники інших груп; тому вони не набули поширення. Виняток становлять похідні ціанурової кислоти, що вигідно відрізняються від інших кубових барвників жовтого кольору меншим фотохімічним ослабленням волокна.

Прикладом таких барвників є Кубовий жовтий 2ЧХ, який одержують реакцією меламіну з α -хлорантрахіноном:



(31.22)

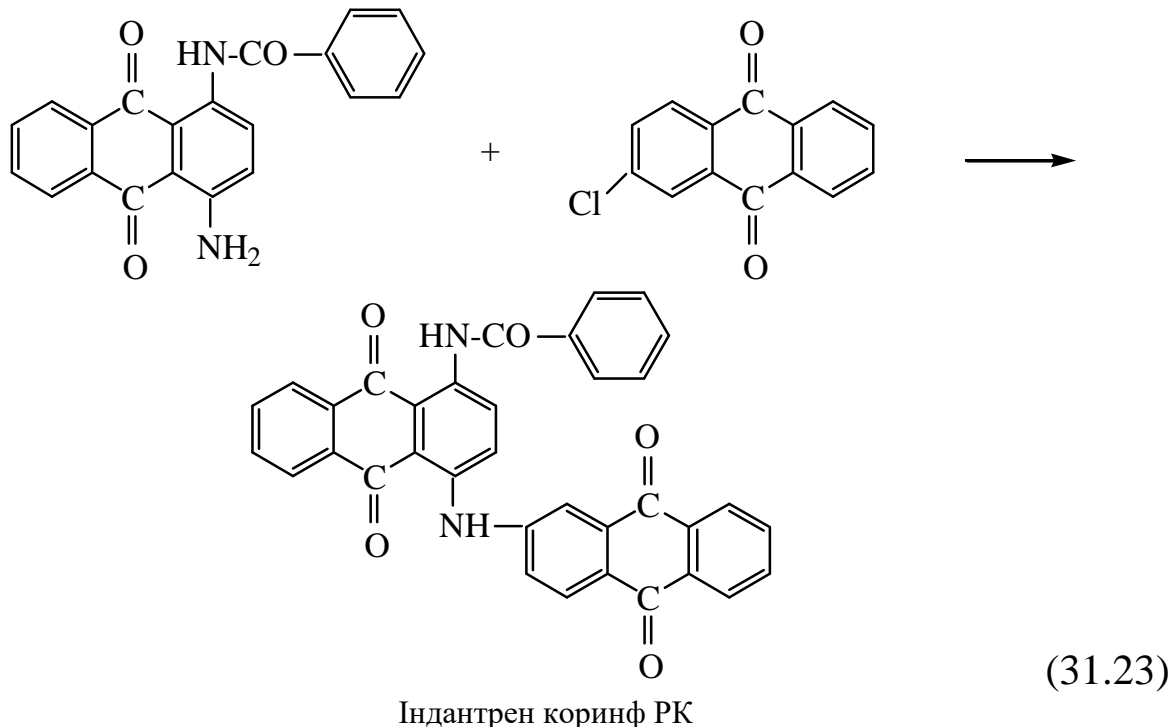
Кубовий жовтий 2ЧХ

Ациламіногрупи містять багато важливих кубових барвників, проте, унаслідок наявності інших характерних угруповань, їх відносять до інших підгруп поліциклічних кубових барвників.

3. Антрахінонімінові барвники (антриміди).

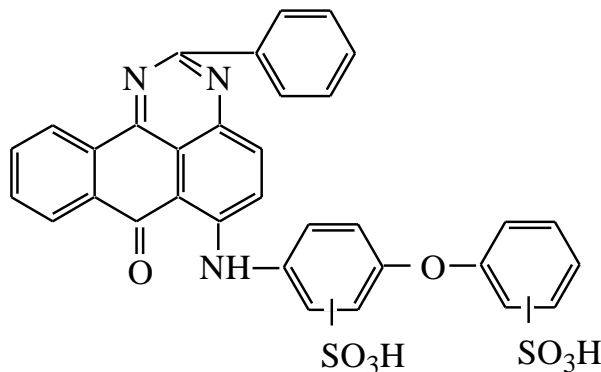
До цієї групи входять оранжеві, червоні й сірі барвники, а також барвники кольору бордо. Вони містять не менше двох ядер антрахінону, зв'язаних іміногрупою. Технічне значення мають барвники, у яких іміногрупа пов'язана з одним ядром антрахінону в α -положенні, а з іншим – у β -положенні, і отримані “антримідною конденсацією”:

Антрахінонімінові барвники, звичайно, утворюються за взаємодії α -аміноантрахінону або його похідних з β -хлорантрахіноном і з похідними β -хлорантрахінону. Реакцію проводять за $\sim 200^\circ\text{C}$ протягом декількох годин у середовищі розчинників – нітробензену або нафталену, іноді без розчинника. При цьому обов'язково застосовують каталізатори – мідний порошок або солі купруму, наприклад, хлорид купруму (I). Для зв'язування хлористого гідрогену, що утворюється під час реакції, додають соду або ацетат натрію. Так, Індантрен коринф РК синтезують нагріванням 1-аміно-4-бензоїламіноантрахінону з β -хлорантрахіноном за 205°C протягом 8 годин у середовищі розплавленого нафталену в присутності мідного порошку, ацетату купруму (I), ацетату натрію й соди:



Антрахінонімінові барвники стійкі, але звичайно, мають неяскові й неінтенсивні відтінки. Оранжеві барвники цієї групи ослаблюють тканини за тривалої дії світла.

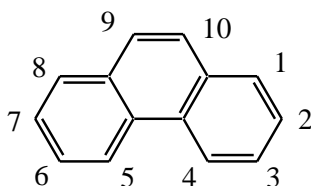
Основне значення антрахінонімінів α, δ -ряду полягає в тому, що з них одержують виключно стійкі кубові барвники похідні карбазолу. Крім того, багато кубових барвників інших груп містять залишки антрахінонімінів, які сильно впливають на колір і стійкість барвників:



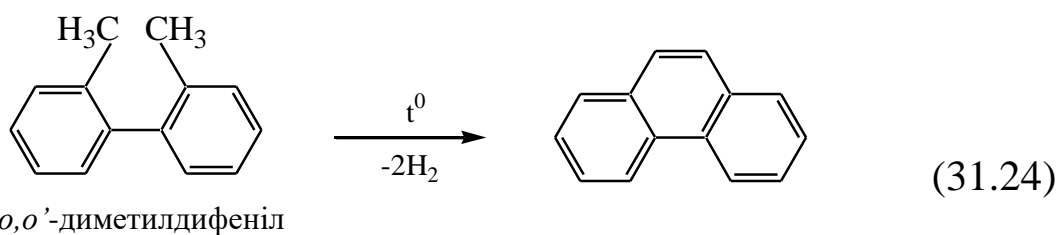
Кислотний яскраво-червоний антрахіноновий Н4Ж

31.4 Фенантрен

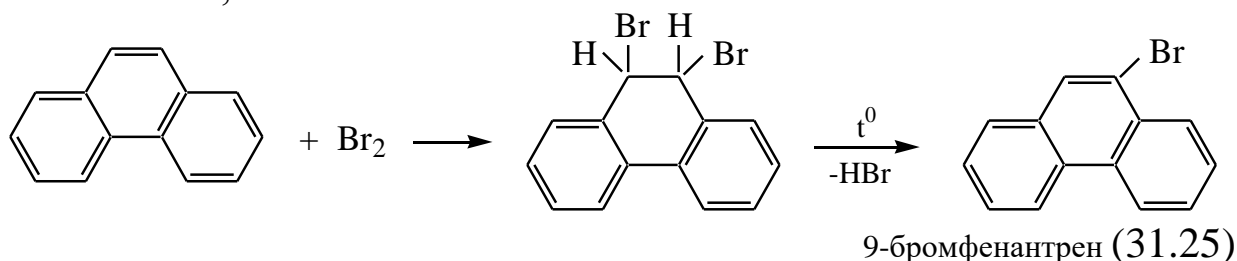
Фенантрен є ізомером антрацену й відрізняється від нього способом сполучення бензенових кілець. Фенантрен більш стабільний, що свідчить про більшу делокалізацію в системі π -електронів:



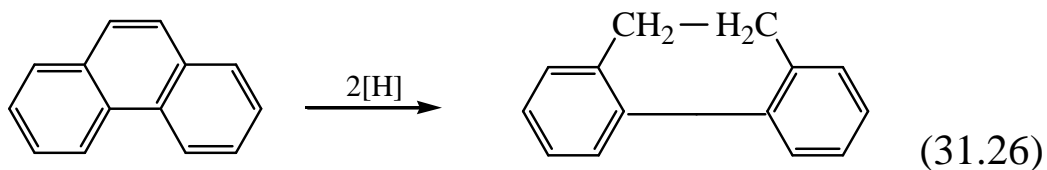
Фенантрен отримують із кам'яновугільної смоли методом дегідрування *o,o'*-діалкілдіфенілів:



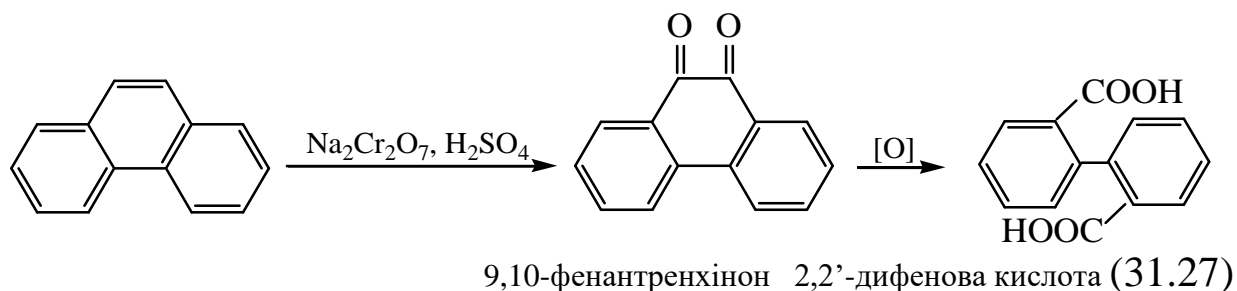
Він легко реагує з електрофільними реагентами, проте його реакційна здатність нижча, ніж в антрацену. Найбільш активними є положення 9,10:



Під час каталітичного гідрування утворюється 9,10-дигідро-фенантрен:

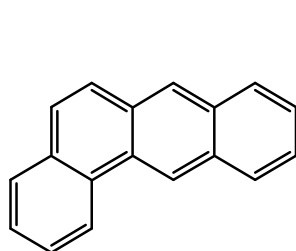


Окиснення фенантрєну протікає за схемою:

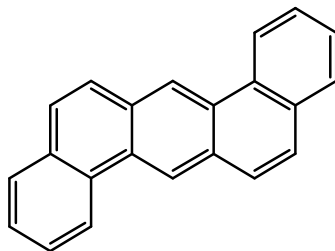


Використання. Фенантрен служить вихідною сировиною в органічному синтезі. Так, із фенантренхінону отримують барвники. Гідровані аналоги фенантрєну (частково або повністю) входять до складу природних продуктів (алкалоїдів, стероїдів).

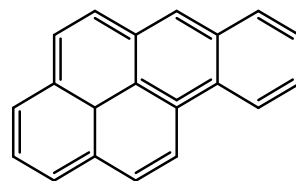
Канцерогенні речовини (періконденсовані поліциклічні ариени). Ряд поліциклічних ариєнів володіють сильною фізіологічною дією. Вони викликають утворення злоякісних пухлин, головним чином, раку шкіри. До таких сполук належать:



1,2-бензантрацен

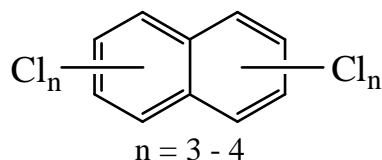


1,2,5,6-дибензантрацен



3,4-бензпірен

31.5 Способи одержання, властивості та використання три- і тетрахлорнафталєнів – галоваксу



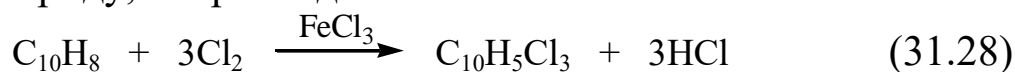
Галовакс – тверда речовина від світло-жовтого до коричневого кольору; $T_{\text{топл.}}$ від 70 до 130°C (залежно від вмісту хлору, що коливається в межах 45–70 %); $T_{\text{кип.}}$ 250–370°C. Молярна маса 232–266.

Густина ρ за 15,5°C 1560–1780 кг/м³. Коефіцієнт заломлення $n_D^{25} = 1,68\text{--}1,75$. Розчинність за 20°C у відсотках: у воді – 0,002, в етиловому спирті – 0,6, у бензині – 7, у скипидарі – 8, у бензені – 54.

Галовакс застосовують як замітник воску, смол для просочення тканин, ізоляції електродротів, для виготовлення конденсаторів, у прецезійному литті. Використовують його і як флегматизатор.

Способи одержання галоваксу

Хлорування розплавленого нафталену хлором у присутності ферум (III) хлориду, наприклад:



Лабораторний метод одержання галоваксу

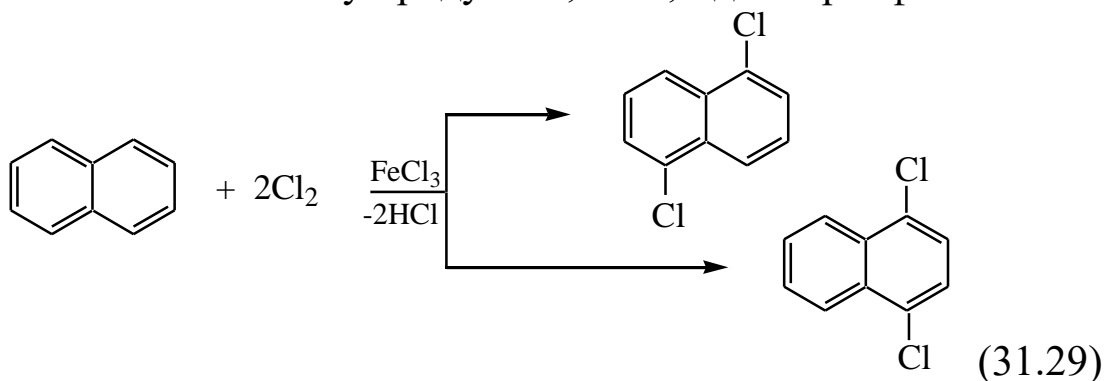
До 200 г розплавленого нафталену додають 1 г ферум (III) хлориду й через суміш пропускають газоподібний хлор за температури спочатку 95–105°C, а потім 140–145°C до досягнення густини реакційної маси 1600–1700 кг/м³. Після закінчення хлорування реакційну суміш продувають азотом і переганяють у вакуумі. Вихід продукту складає $\approx 80\%$ від теоретичного.

Промислові способи виробництва галоваксу

У промисловому масштабі галовакс одержують рідкофазним хлоруванням нафталену в присутності ферум (III) хлориду за реакцією (31.28).

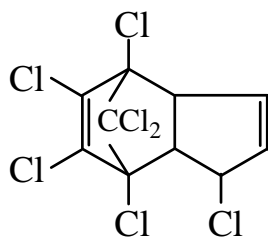
Процес складається з двох стадій: 1) хлорування нафталену; 2) розгонка продуктів хлорування.

Домішки в технічному продукті 1,4- і 1,5-дихлорнафталени:



31.6 Способи одержання, властивості та використання гептахлору

(1-екзо-4,5,6,7,8-гептахлор-3а,4,7,7а-тетрагідро-4,7- метаноінден)



Гептахлор – білі кристали з камфорним запахом; т. пл. +95–96°C, т. кип. при $6,7 \cdot 10^{-3}$ кПа (0,05 мм рт. ст.) +117 –126°C. Технічний продукт – воскоподібна речовина сірого чи коричневого кольору з т. пл. 46–74°C. Молекулярна маса 373,32.

Густина технічного продукту при 71°C $\rho = 1590\text{--}1610$ кг/м³. Розчинність гептахлору у воді при +25+29°C дорівнює 0,056 млн⁻¹. Розчинність в органічних розчинниках при 27°C:

Розчинник	Розчинність, г/100 мл
Етиловий спирт.	4,5
Ацетон.	15,0
Ксилол.	102
Бензол.	106
Циклогексанон.	119

Гептахлор – інсектицид, що використовується, головним чином, для боротьби з комахами-шкідниками, які живуть у ґрунті (дротяники, сірий буряковий довгоносик, личинки травневого й червеного хруща. Застосовується у вигляді дустів (2,5 і 25 %), порошків, що змочуються водою, і 22 % концентратів емульсій, масляних розчинів. Входить також до складу комбінованої про-трави насіння зернових культур.

Способи одержання гептахлору

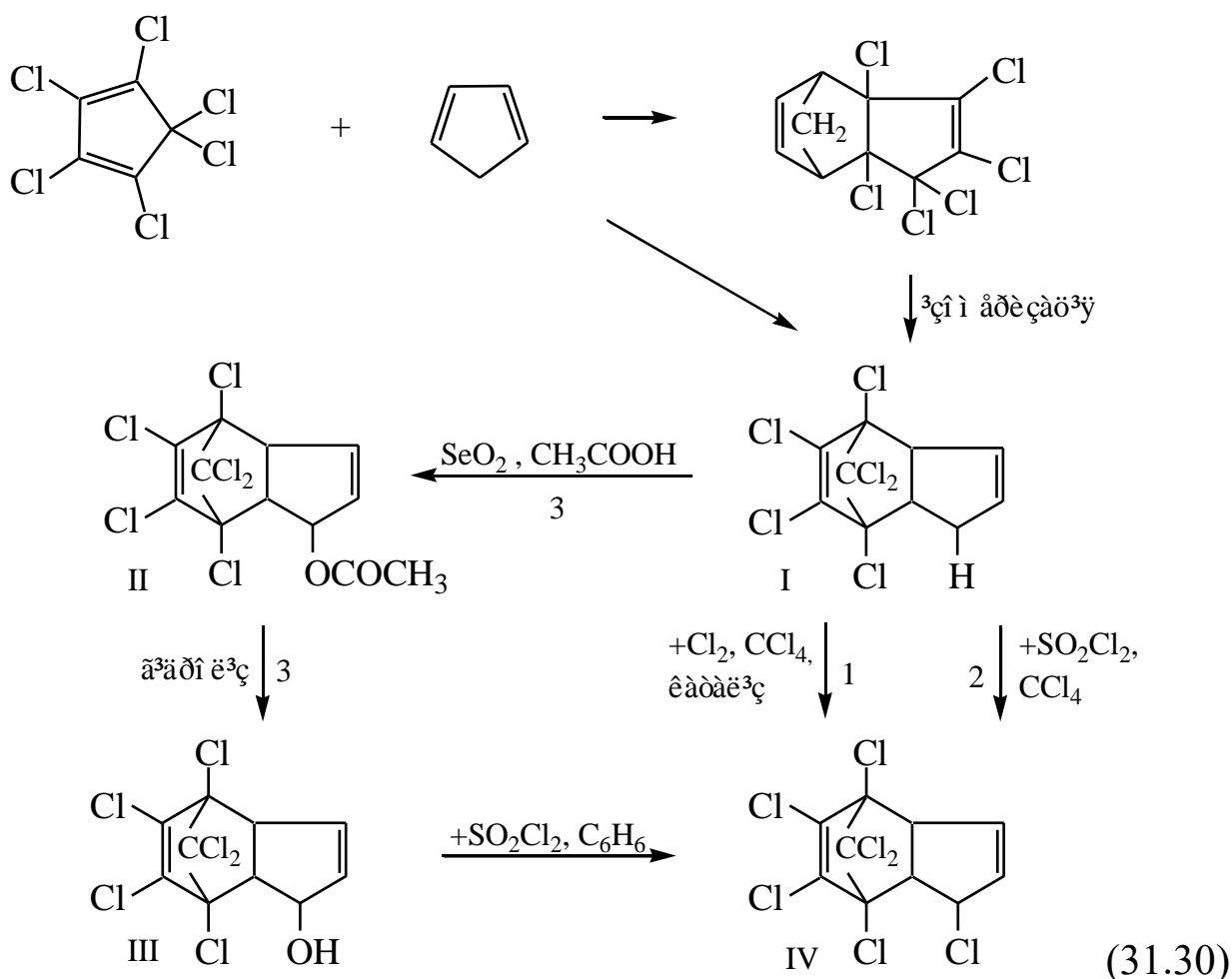
Синтез гептахлору з хлордену (4,5,6,7)8,8-гексахлор-4,7-ендо-метиле-н-3а, -4,7,7а-тетрагідроіндену) може бути здійснений трьома методами:

1) синтезують хлорден (I) реакцією Дільса–Альдера з гексахлорциклопентадієну, розчини якого хлорують хлором у чотирихлористому вуглеці (хлороформі, перхлоретилені та ін.) у присут-

ності каталізаторів з розвинутою поверхнею (фулєрова земля, силікагель, активований оксид алюмінію);

2) хлоруванням розчинів хлордену (I) в чотирьохлористому вуглєці за допомогою сульфурилхлориду при нагріванні і в присутності слідів перекису бензоїлу;

3) окисненням хлордену (I) дією двоокису селєну в оцтовій кислоті до 1-ацетоксипохідного (II), яке гідролізують у 1-гїдрокси-4,5,6,7,8,8-гєксахлор-4,7-єндоєтилен-3а,4,7,7а тетрагїдроїнден (III), із наступною обробкою бензольного розчину тїонїлхлоридом.



Лабораторний метод одержання гептахлору

Одержання хлордену. 273 г гєксахлорциклопєтадієну й 30 мл чотирьохлористого вуглєцю поміщають у чотиригорлу колбу з мішалкою, зворотним холодильником, крапельною лїєюю і термометром. Нагрївають сумїш до $\approx 100^\circ\text{C}$ і при інтенсивному перемїшуванні поступово (протягом 40–50 хв) додають 66 г свїжоприготовленого циклопєтадієну. Отриману в такий спосїб реакційну

масу охолоджують до 80°C і додають до неї 600 мл чотирихлористого вуглецю.

Розчин фільтрують через шар силікагелю (розмір часток 0,25 мм, довжина колонки 500 мм, діаметр 24 мм, висота шару сорбенту 200 мм). Додатково промивають хлорден чотирихлористим вуглецем (≈500 мл). Перші 150 мл елюату відкидають, решту елюату збирають, розчинник упарюють. Сухий залишок кристалізують з метилового спирту (1 л).

Очищений продукт – білі кристали з температурою плавлення 155°C. Вихід хлордену дорівнює 270 г (80 % від теоретичного). Вміст основної речовини ≈100 % (визначається методом газорідинної хроматографії).

Хлорування хлордену. 33,9 г хлордену розчиняють у 100 мл чотирихлористого вуглецю, додають 1,7 г силікагелю марки КСК фракційного складу 0,06–0,09 мм, попередньо висушеного до залишкового вмісту води не більше 1,0 %. При температурі 10–15°C й інтенсивному перемішуванні пропускають через реакційну масу хлор. Хлорування закінчують, коли вміст хлордену в реакційній масі в перерахунку на сухий залишок знизиться до 5–2 % (контролюється методом газорідинної хроматографії). Прохлорований розчин поміщають у чашку й розчинник віддувають азотом (чи повітрям).

Залишок після віддувки – в'язка, медоподібна маса, що при стоянні кристалізується. Отриманий продукт (39 г) містить 70–74 % гептахлору, до 2 % хлордену, 22–25 % хлоріндану й 2–3 % нонахлору. Очищення продукту проводиться так само, як описано для хлордену. Продукт, кристалізований тричі з метилового спирту, плавиться при + 95+ 96°C. Вихід його дорівнює 18 г (48 % від теоретичного).

Промислові способи виробництва гептахлору

Для одержання технічного гептахлору в промисловості використовується метод прямого хлорування хлордену. Процес складається з двох основних стадій:

- 1) одержання хлордену;
- 2) хлорування хлордену.