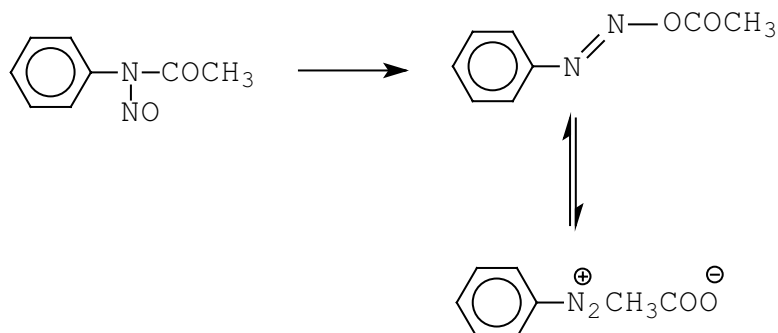


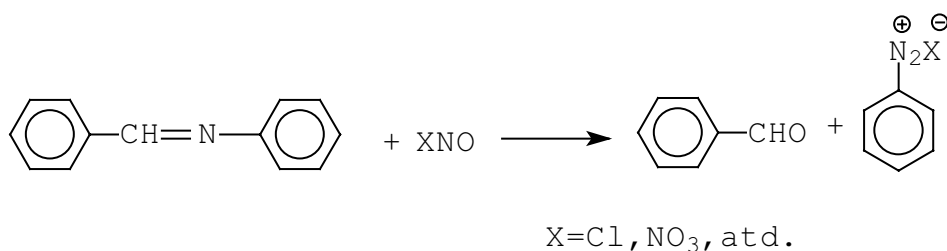
10.2.3 Tvorba diazoniových solí v nevodných prostředích

V dříve popsaných diazotacích se vždy jako vedlejší produkt diazotace tvořila voda. Existují dva způsoby pro přípravu diazoniových solí bez tvorby vody. První je založena na přesmyku N-nitroso-N-arylacetamidu (obrázek 10-24).



Obrázek 10-24. Vznik diazoniové sloučeniny přesmykem z N-nitroso-N-arylacetamidu

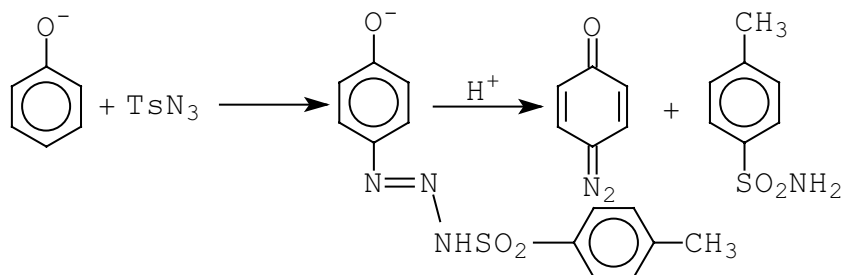
Druhá metoda je pak založena na nitrosaci Schiffovy báze (obrázek 10-25).



Obrázek 10-25. Vznik diazoniové sloučeniny nitrosací Schiffovy báze

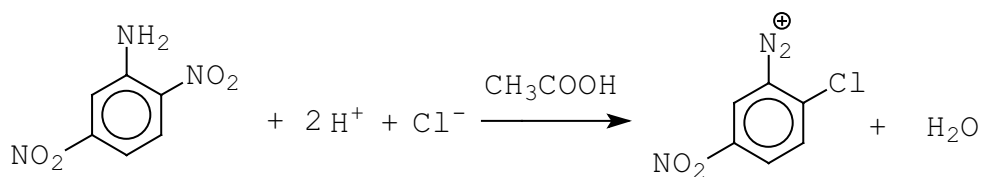
10.2.4 Jiné reakce vedoucí k tvorbě diazoniových solí

První možností je použití 4-tosylazidu (obrázek 10-26).



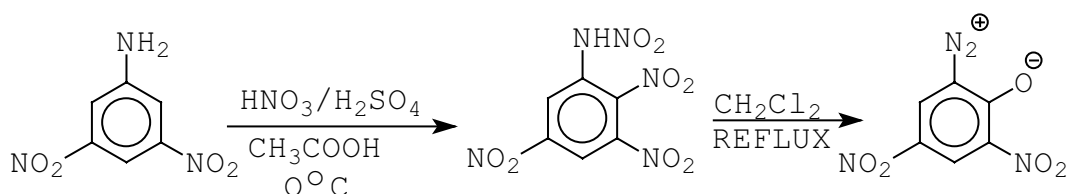
Obrázek 10-26. Příprava p-chinondiazidu reakcí p-tosylazidu s fenolátem sodným a následným oksylením

Druhou možností je tzv. samodiazotace nitroanilinových derivátů (obrázek 10-27). Tato reakce nenašla ale průmyslové využití.



Obrázek 10-27. Samodiazotace 2,5-dinitroanilinu

Třetí možností je N-nitrace nitroanilinů (obrázek 10-28).



Obrázek 10-28. Vznik diazoniových solí N-nitrací

10.2.5 Kinetika a mechanismus diazotace

Jak bylo prokázáno, rychlost určujícím krokem celé diazotace je tvorba N-nitrosoaminu. Jeho přeměna na diazohydroxid a posléze na diazoniovou sůl je rychlá (obrázek 10-29).



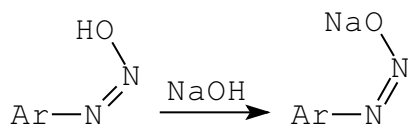
Obrázek 10-29. Jednotlivé stupně diazotace

Následující schéma detailně ukazuje jednotlivé kroky (obrázek 10-30).

Pochod I nastává v případě diazotací ve velmi koncentrovaných roztocích kyseliny sírové, která je dehydratačním činidlem. V tomto případě je nitrosačním činidlem NO^+ .

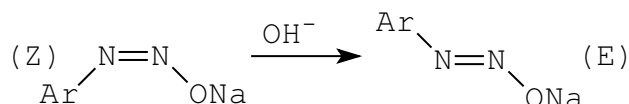
Pochod II nastává u diazotací ve vodně zředěných roztocích minerálních kyselin (HCl, Hbr). Nitrosačním činidlem je NOCl resp. NOBr.

Pochod III nastává ve vodně zředěných roztocích H_2SO_4 a HClO_4 , kdy HSO_4^- a ClO_4^- jsou příliš slabé nukleofily a proto se utvoří anhydrid kyseliny dusité, který funguje jako nitrosační činidlo.



Obrázek 10-33. Vznik syn-diazotátu sodného

Dále se píše, že všechny výše uvedené izomery jsou vysoce aktivní (kopulují velmi lehko v kyselém prostředí s pasivními komponentami). V silně alkalickém prostředí a zejména při zvýšené teplotě přeměňují syn-diazotáty na anti-diazotáty, které jsou velmi stálé (obrázek 10-34).

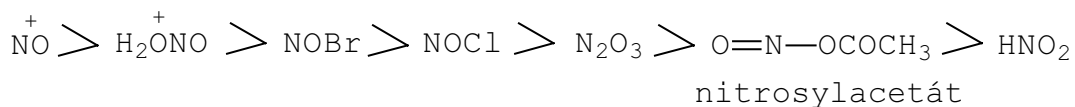


Obrázek 10-34. Vznik anti-diazotátu přesmykem ze syn-diazotátu

Působením minerálních kyselin nebo CH_3COOH přechází neaktivní anti-diazotát na aktivní diazoniovou sloučeninu.

Pozor, v Chem. Abstr. je diazohydroxid také označen jako diazotic acid, dále pak „diazotate“ bylo nahrazeno „sodium (E)-benzenediazoate“.

Vraťme se ale k našemu základnímu schéma diazotace. Pořadí reaktivit nitrosačních činidel je na obrázku 10-35 seřazeno od nejsilnějšího činidla k nejslabšímu.



Obrázek 10-35. Pořadí reaktivit nitrosačních činidel

Jednotlivým mechanismům pak odpovídají kinetické průběhy, nebo-li příslušné kinetické rovnice, kdy mechanismus je bimolekulární (amin + nitrosační činidlo).

Průběh III

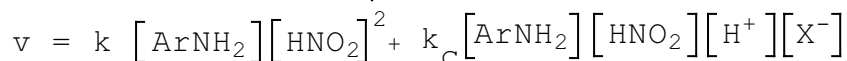
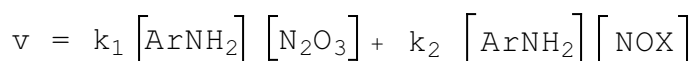
$$v = \frac{d[\text{ArN}_2^+]}{dt} = k' [\text{ArNH}_2] [\text{HNO}_2]^2 \lll v = k \cdot [\text{ArNH}_2] [\text{N}_2\text{O}_3]$$

Druhý řád u koncentrace kyseliny dusité je způsoben rovnováhou (obrázek 10-36).

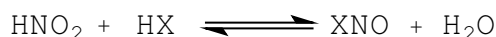


Obrázek 10-36. Rovnováha mezi kyselinou dusitou a oxidem dusitým

Průběh II



První člen je stejný jako u předcházejícího případu, druhý člen je pak způsoben vznikem nitrosylchloridu resp. nitrosylbromidu (obrázek 10-37).



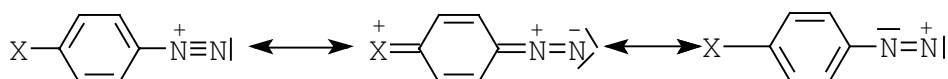
Obrázek 10-37. Rovnováha mezi nitrosylhalogenidem a kyselinou dusitou

V obou rychlostních rovnicích (I,II) vystupuje volná báze ArNH_2 . Její koncentrace je v příslušném roztoku rovna:

$$[\text{ArNH}_2] = \frac{K \cdot [\text{ArNH}_3^+]}{[\text{H}^+]}$$

10.2.6 Struktura diazoniových solí

Strukturu diazoniového kationtu lze popsat následujícími mezomerními strukturami (pro posluchače, kteří již zapomněli, připomínáme, že mezomerní struktura není chemický jedinec, jedná se o jednu z limitních distribucí v molekule, kdy skutečnost je jejich určitou kombinací) (obrázek 10-38).



Obrázek 10-38. Mezomerní struktury diazoniového kationtu

Délka vazeb (RTG analýza) v benzendiazonium chloridu je:

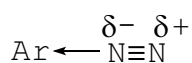
$$\text{N}(1)-\text{N}(2) = 109,3 \text{ pm};$$

$$\text{N}(1)-\text{C}(1) = 141,0 \text{ pm};$$

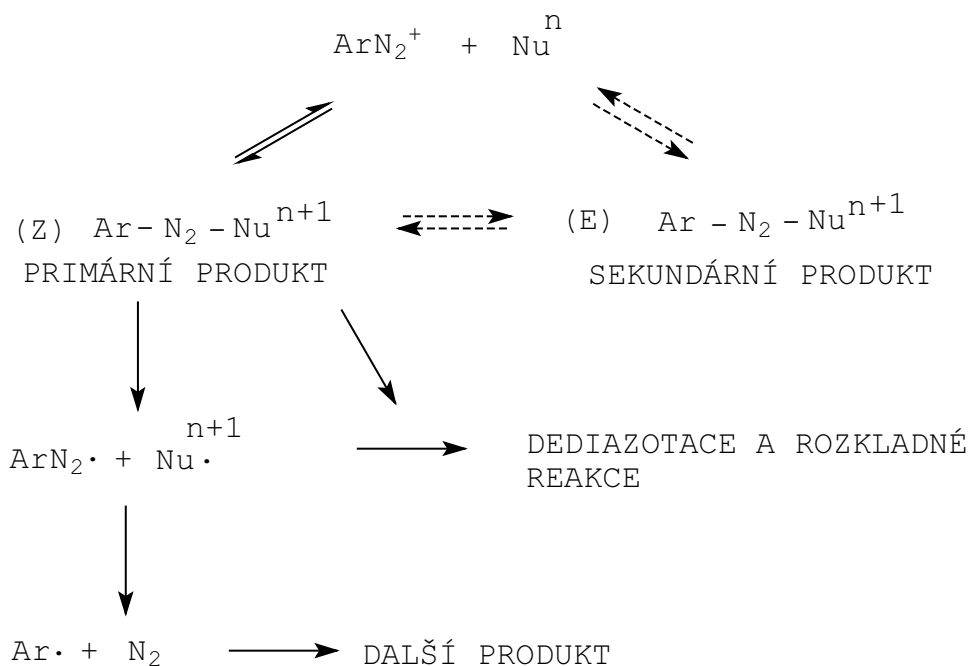
$$\text{C}(1)-\text{C}(2) = 139,6 \text{ pm}.$$

Úhel $\text{C}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2) = 180^\circ$.

Ze struktury vidíme, že skutečnost se blíží levé krajní mezomerní struktuře. Dále bylo ale zjištěno, že rozdělení parciálních nábojů na obou dusících je následující (obrázek 10-39).



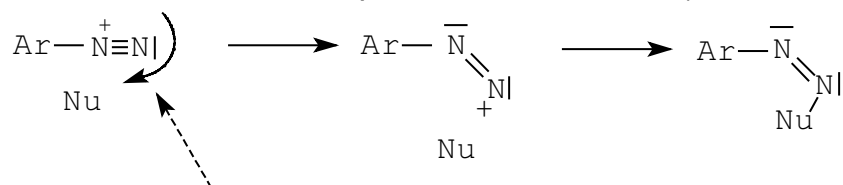
Obrázek 10-39. Rozdělení parciálních nábojů na dusících diazoniového kationtu



Obrázek 10-44. Obecné schema adice nukleofilu na diazoniový kationt a produkty reakce

Jak je z obrázku vidět, nukleofil se váže na β -dusík (nese největší kladný náboj) a vzniká (asi) ve všech případech primární Z - adukt. Stabilita primárního produktu je závislá na schopnosti nukleofilu se odštěpit a na stabilitě případně vznikajícího radikálu $\bullet\text{N}^{n+1}$. Je-li nukleofil silný, lze stabilizovat primární adukt na sekundární (E - izomer), který je značně odolnější vůči rozkladu.

Mechanismus adice si lze představit následovně (obrázek 10-45).

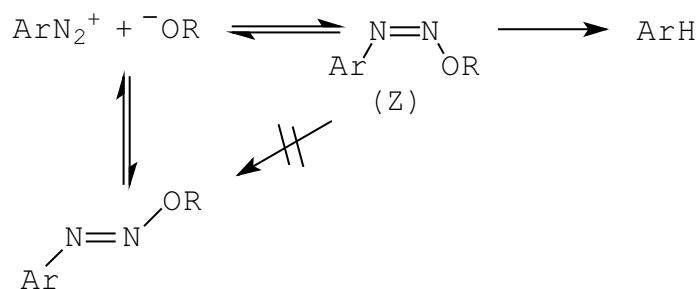


tato deformace poruší konjugaci s jádrem a způsobí zvýšení parciálního kladného náboje na β -dusíku

Obrázek 10-45. Mechanismus adice nukleofilu na diazoniový kationt

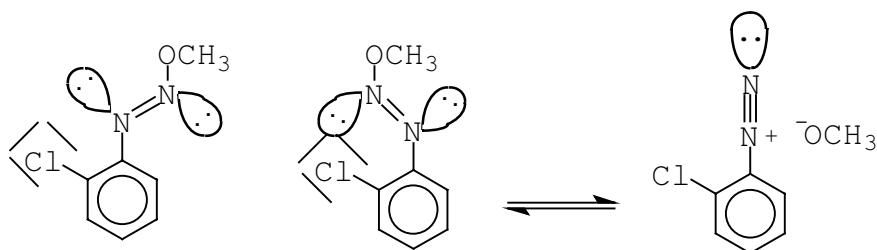
10.2.8.1 O-kopulace

Probíhá s RO^- nebo ArO^- za vzniku diazoetherů. Dnes víme, že reakčním produktem je E - izomer diazoetheru. Zda je ovšem tvořen přímo, či přes Z - izomer nevíme, protože chybí přímé důkazy. Někteří autoři tvrdí, že v tomto případě se jedná o přímý vznik E - aduktu (obrázek 10-46).



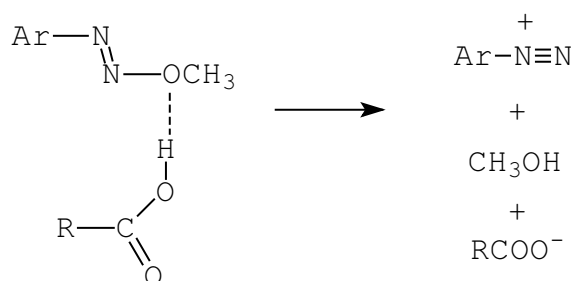
Obrázek 10-46. Mechanismus O-kopulace za vzniku E-diazoetheru

Diazoether se zpětně ionizuje na diazoniovou sloučeninu. Tento pochod může být značně urychlen sterickými vlivy (repulze orbitalů volných n elektronů) (obrázek 10-47).



Obrázek 10-47. Sterické působení skupin v o-poloze na vznik diazoniové sloučeniny z diazoetheru

Ionizace diazoetherů je obecně katalyzována kyselým mechanismem (obrázek 10-48).



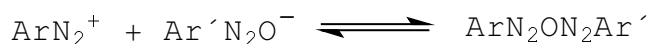
Obrázek 10-48. Mechanismus kyselého katalýzy vzniku diazoniové sloučeniny z diazoetheru

Adice acetátového iontu CH_3COO^- na diazoniový kationt je také O-kopulací (obrázek 10-49), ale rovnováha je silně posunuta směrem k výchozím iontům.



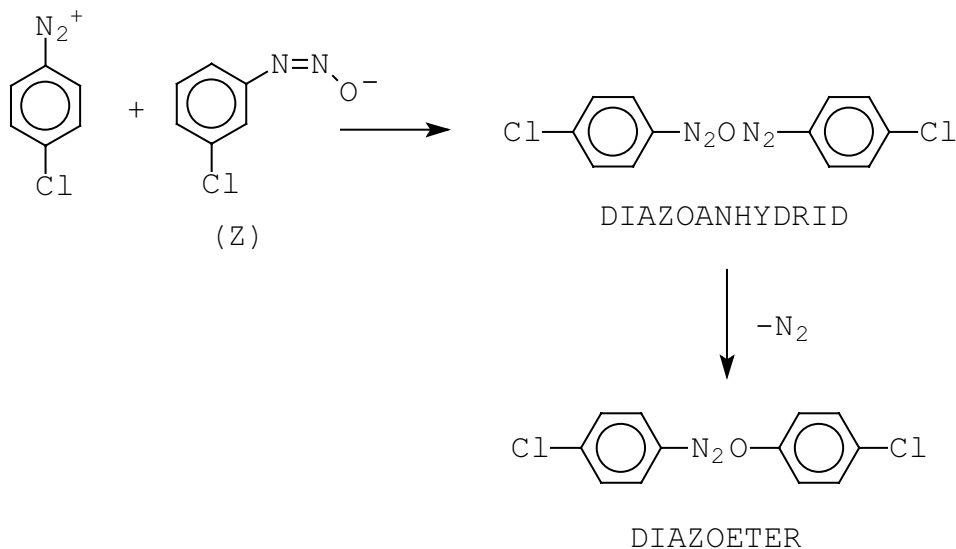
Obrázek 10-49. Rovnováha vzniku diazoacetátu

Diazoanhydridy jsou třetím produktem O - kopulací (obrázek 10-50).



Obrázek 10-50. Vznik diazoanhydridu

Jedná se ale o látky nestabilní (rozumně stabilní je např. 4,4'-dichlorbenzendiazoanhydrid) uvolňující i v tuhém stavu dusík za tvorby diazoetheru (obrázek 10-51).

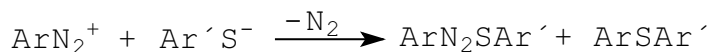


Obrázek 10-51. Příprava 4,4'-dichlorbenzendiazoanhydridu a jeho následná reakce

10.2.8.2 S - kopulace

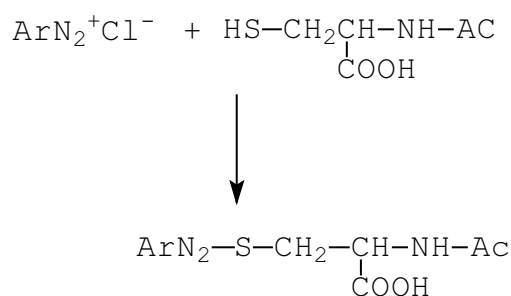
Jako nukleofily zde vystupují thiofenoly (ArSH), thioly (RSH) a thiokarboxylové kyseliny. Thioalkoholové anionty jsou silnější nukleofily než kyslíkové analogy, a proto diazothioethery jsou stabilnější než diazoethery. Je-li nukleofilem thiofenolát, výsledkem reakce jsou dva produkty, jeden jako výsledek S-kopulace, druhý jako výsledek C - kopulace na jádře. Druhého produktu vzniká ale tak málo, že je analyticky velmi obtížně zjištělný.

Reakcí diazoniového kationtu s thiofenolátem vzniká diazothioether a paralelní reakcí (dediazotací) diarylsulfid (obrázek 10-52).



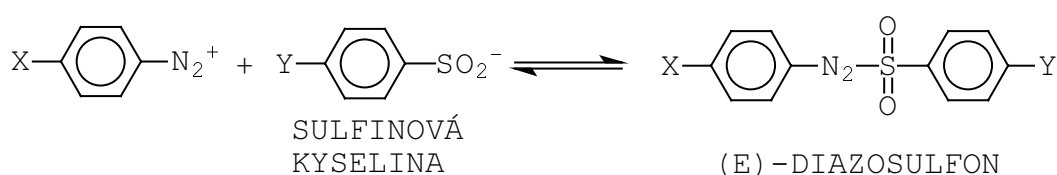
Obrázek 10-52. Vznik diazothioetheru a diarylsulfidu

V neutrálních roztocích diazoniové soli reagují s thioly (např. s N-acetylcysteinem) za vzniku následujících sloučenin (obrázek 10-53).



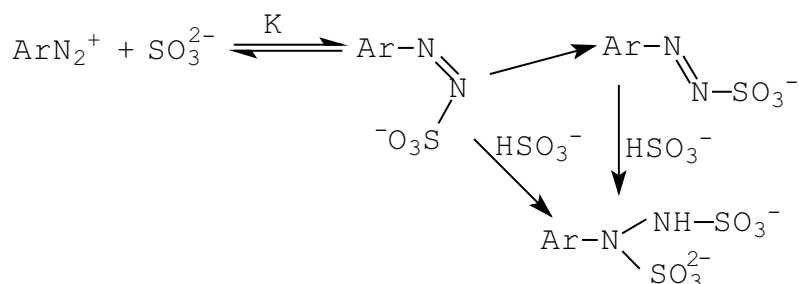
Obrázek 10-53. Reakce diazoniové soli s N-acetylcysteinem

Tvorba diazosulfonů a diazosulfonátů je také S - kopulací. Z,E-rovnováha nebyla u diazosulfonů pozorována, struktura produktu je E (obrázek 10-54).



Obrázek 10-54. Vznik E-diazosulfonu

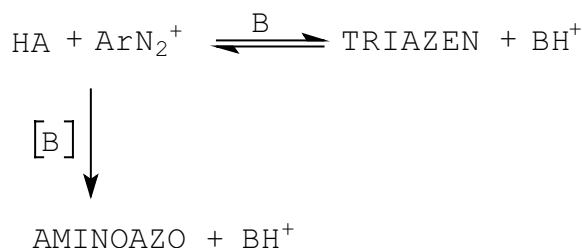
Nejdéle známy jsou diazosulfonáty (obrázek 10-55).



Obrázek 10-55. Vznik diazosulfonátu a jeho následná reakce

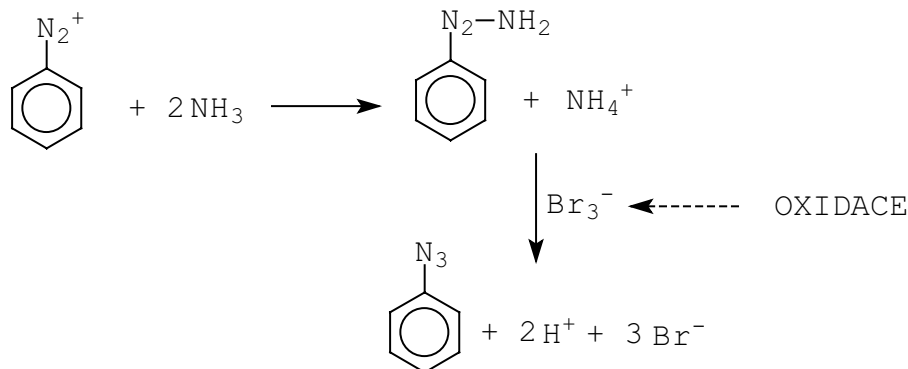
10.2.8.3 N - kopulace

Amoniak a jeho anorganické a organické deriváty (NHR^1R^2) kopulují snadno s diazoniovými kationty za vzniku triazenu ($\text{ArN}_2\text{NR}^1\text{R}^2$). U aromatických aminů se nesmí zapomenout na to, že také intenzivně probíhá C - kopulace na jádře jako paralelní reakce (obrázek 10-56).



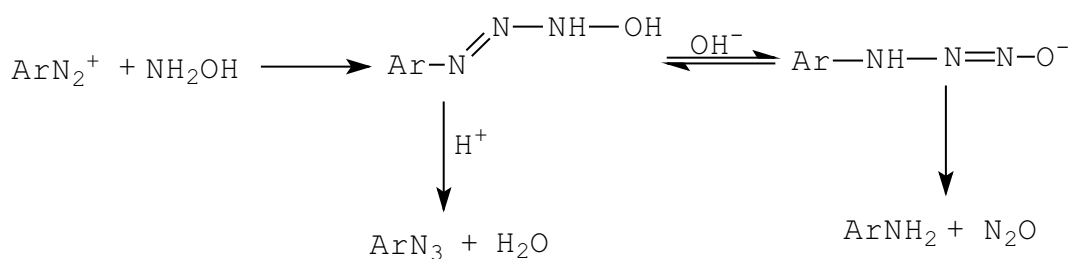
Obrázek 10-56. Reakce diazoniové sloučeniny s aromatickým aminem

Již Griess roku 1866 objevil, že benzendiazonium tribromid reaguje se čpavkem za vzniku azidu (obrázek 10-57).



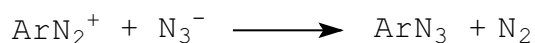
Obrázek 10-57. Griessova příprava aromatických azidů

Velmi podobná je reakce s hydroxylaminem (obrázek 10-58)



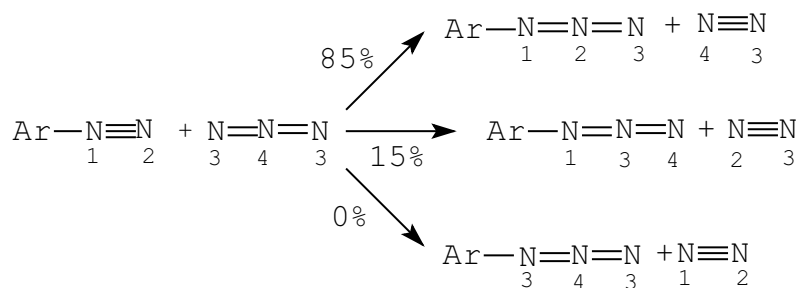
Obrázek 10-58. Příprava aromatických azidů reakcí diazoniové sloučeniny s hydroxylaminem

Nejzajímavější N - kopulací je reakce s azidovým aniontem za vzniku azidů (obrázek 10-59).



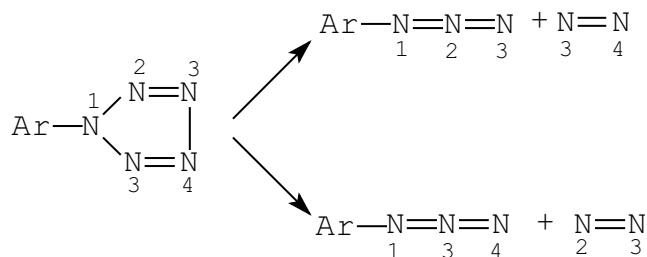
Obrázek 10-59. Příprava aromatických azidů reakcí diazoniové sloučeniny s azidem sodným

Pomocí značeného dusíku byla překvapivě zjištěna tato distribuce dusíků (obrázek 10-60).



Obrázek 10-60. Distribuce dusíků v azidu vzniklého reakcí diazoniové sloučeniny s azidem sodným

To znamená, že rozhodně se nejedná o substituci dvou skupin $-N_2$ a $-N_3$, nýbrž nejprve probíhá N - kopulace za vzniku intermediátu $Ar-N_2-N_3$, který se přemění na fenylnitrozid, který se rozloží za vzniku dusíku a fenylnitrozidu (obrázek 10-61).



Obrázek 10-61. Dvě rozkladné reakce fenylnitrozidu

Za velmi mírných podmínek (negativní teploty) lze arylpentazoly izolovat s výtěžkem 27 - 52 %. Zajímavé je, že čím je na jádře pozitivnější substituent, tím je výtěžek reakce vyšší, a také i teplota rozkladu produktu (obrázek 10-62).



Obrázek 10-62. Struktura arylpentazolu majícího v p-poloze elektrondonorní skupinu