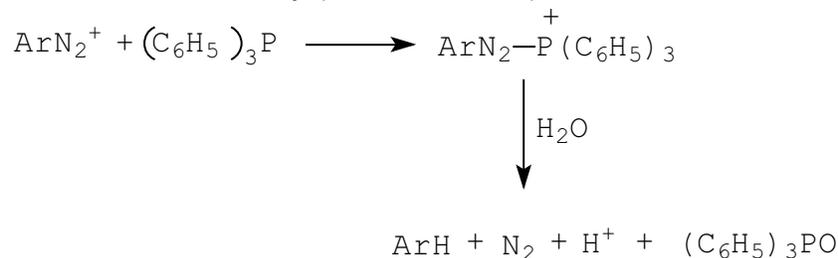


10.2.8.4 P-kopulace

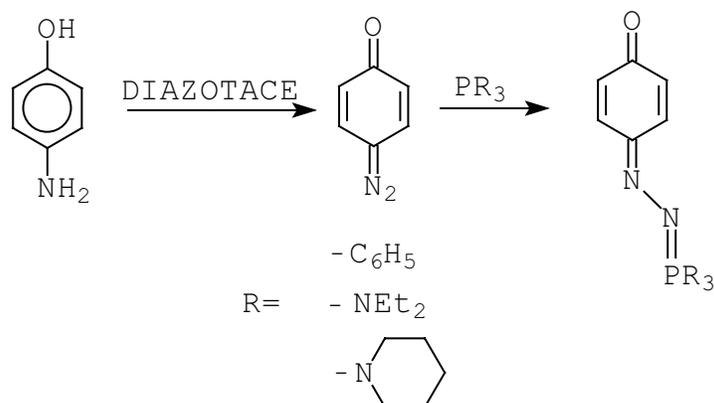
P-kopulace probíhá při tvorbě azofosfonických esterů $\text{ArN}_2\text{PO}(\text{OCH}_3)_2$ z diazoniové sole a dimethylesteru kyseliny fosforité $\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$, rovněž tak při reakci diazoniové sole s terciárními fosfiny (obrázek 10-63).



Obrázek 10-63. Reakce diazoniové sloučeniny s trifenyfosfinem

P-azo produkt je nestabilní a hydrolyzuje.

Díky možné delokalizaci elektronů lze připravit stabilní P-diazosloučeniny z 1,4-chinondiazidu (obrázek 10-64).



Obrázek 10-64. Příprava stabilních P-diazosloučenin

10.2.8.5 C-kopulace

Jedná se o velmi důležitou reakci, kterou se připravují azobarviva. Při této reakci reaguje diazoniový kationt s tzv. pasivní komponentou (angl. secondary component nebo coupling component). Pasivní komponentou je obvykle aromatický amin a nebo fenol. Jedná se o reakci na sp^2 hybridizovaném uhlíku (elektrofilní aromatická substituce) a věnujeme jí jednu celou samostatnou kapitolu.

Zde se zmíníme pouze o C-kopulaci mezi diazoniovou solí a kyanidem (obrázek 10-65).

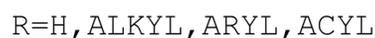
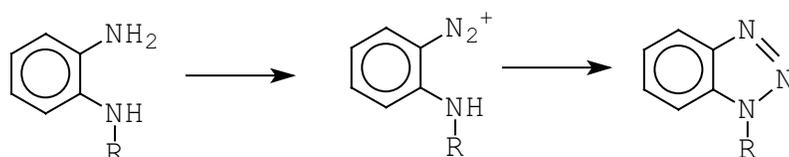


Obrázek 10-65. Příprava arendiazokyanidu

Nalejeme-li koncentrovaný roztok diazoniové sole do koncentrovaného roztoku kyanidu draselného při 0°C, začne krystalovat Z-arendiazokyanid (! zde hlavně čtenáře upozorňujeme, aby nenalili kyselý roztok diazoniové sole do roztoku kyanidu, nebo by to byla jejich poslední reakce). Z-izomer se přeměňuje na E-izomer. Hydrolyzou obou izomerů (např. povařením ve vodě) se získají diazokarbamidy Ar-N₂-CONH₂.

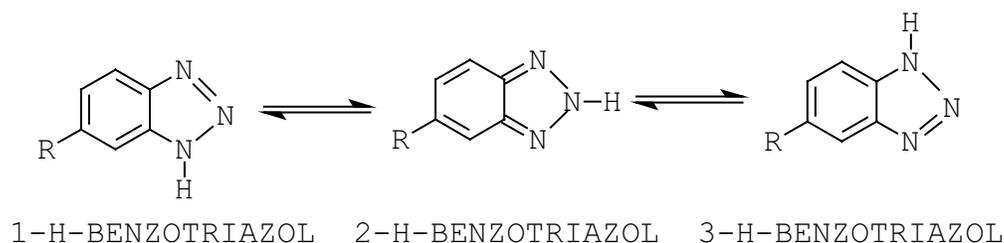
10.2.8.6 Intramolekulární N-kopulace

Intramolekulární N-kopulace je odpovědná za vznik triazolu (obrázek 10-66).



Obrázek 10-66. Příprava triazolů

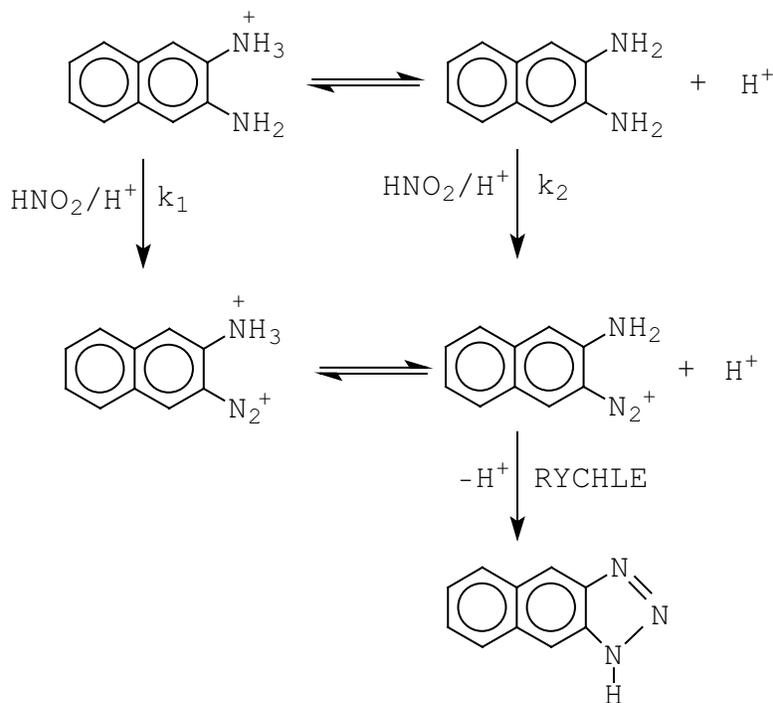
Benzotriazoly mohou existovat ve dvou tautomerních formách (obrázek 10-67).



Obrázek 10-67. Tautomerní rovnováhy H-benzotriazolu

Dominantní je 1-H-benzotriazol na rozdíl od obyčejných triazolů, kde je naopak dominantní 2-H-tautomer.

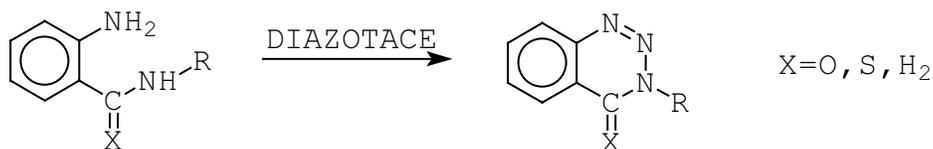
Obdobně se tvoří naftotriazoly (obrázek 10-68).



Obrázek 10-68. Vznik naftotriazolu

Rychlost určujícím krokem je ve výše uvedeném mechanismu diazotace.

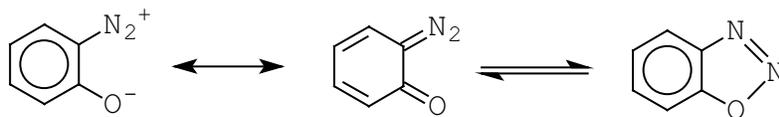
Obdobným mechanismem vznikají sloučeniny typu benzo-1,2,3-triazin-4-on (obrázek 10-69).



Obrázek 10-69. Vznik sloučenin typu benzo-1,2,3-triazin-4-on

10.2.8.7 Intramolekulární O-kopulace

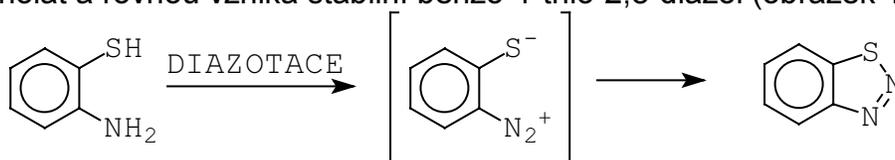
Teprve v posledních letech (1979→) bylo zjištěno, že diazotací o-aminofenolu a jeho kondenzací ve vakuu při 15 K v Ar atmosféře vzniká 1,2,3-benzooxadiazol (obrázek 10-70)



Obrázek 10-70. Příprava 1,2,3-benzooxadiazolu

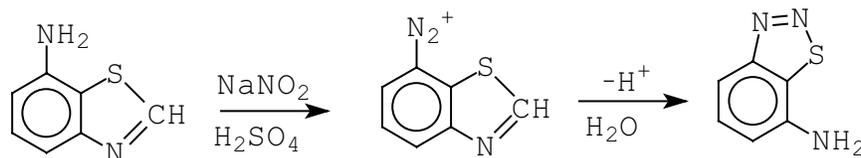
10.2.8.8 Intramolekulární S-kopulace

Na rozdíl od o-aminofenolu, diazotací 2-aminothiofenolu vůbec nezachytíme diazo-thiofenolát a rovnou vzniká stabilní benzo-1-thio-2,3-diazol (obrázek 10-71).



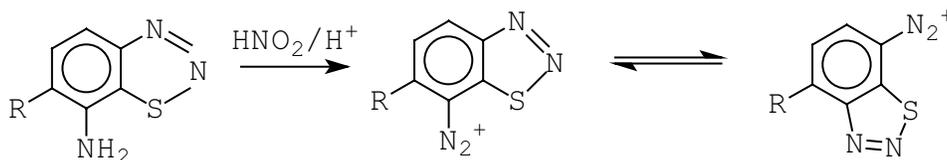
Obrázek 10-71. Příprava benzo-1-thio-2,3-diazolu

Velmi zajímavý přesmyk nastává diazotací 7-amino-benzothiazolu (obrázek 10-72).



Obrázek 10-72. Diazotace 7-amino-benzothiazolu

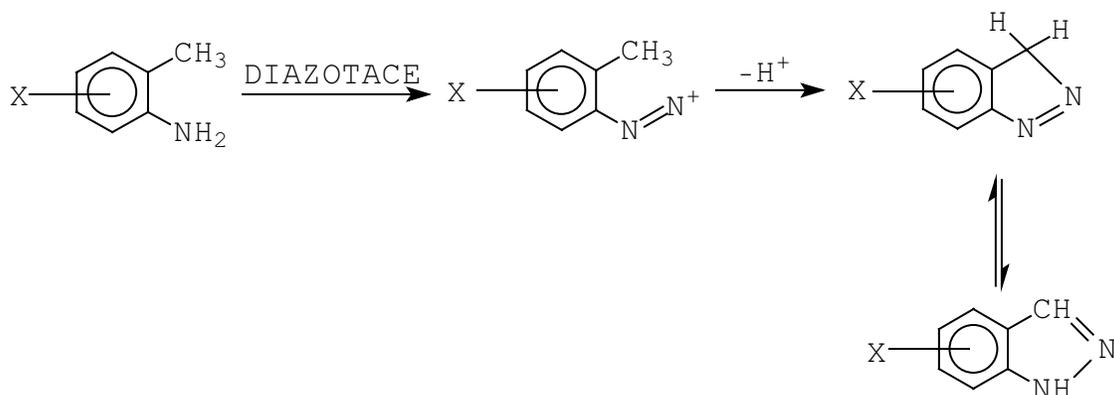
Pokračujeme-li v diazotaci podobné sloučeniny, dojde k migraci „kruhu“ (obrázek 10-73).



Obrázek 10-73. Diazotace 6-alkyl-7-amino-benzo-1,2,3-thiadiazolu

10.2.8.9 Intramolekulární C-kopulace

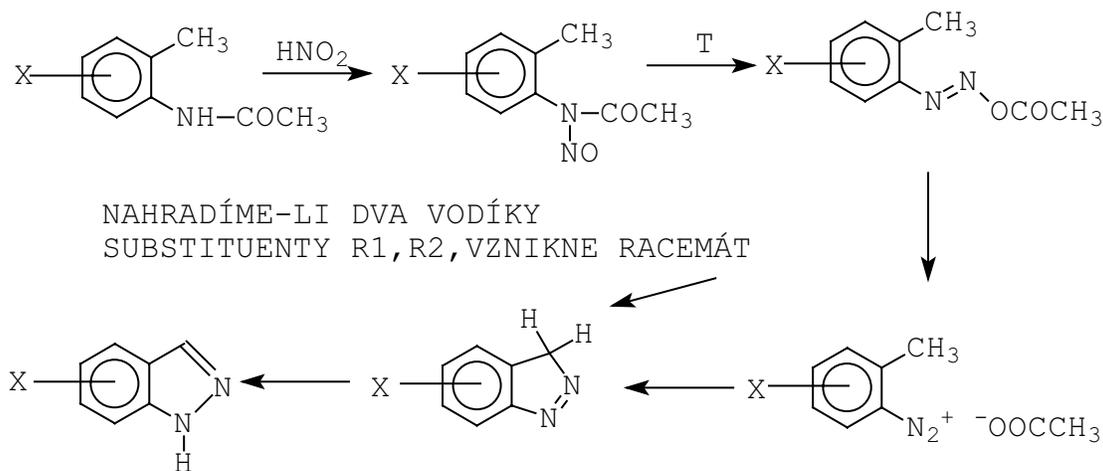
Nejdůležitější intramolekulární C-kopulací je příprava 4,5-benzopyrazolů, dříve označeny jako indazoly (obrázek 10-74).



Obrázek 10-74. Příprava 4,5-benzopyrazolů substituovaných elektron-akceptorními skupinami

Diazotace 2-methylanilinu se provádí ve vodě nebo ledové kyselině octové (ledová v tomto případě znamená 100 %ní) a následuje cyklizace za alkalických podmínek. Indazoly lze syntetizovat pouze tehdy, je-li skupina X elektronakceptorní (X = halogen, NO₂, atd.).

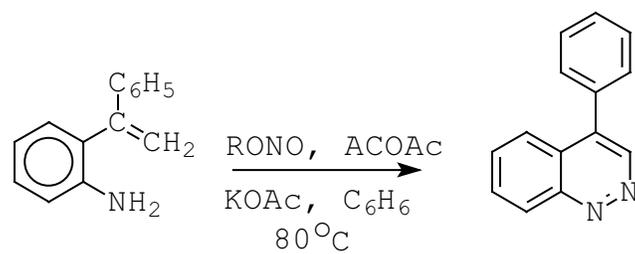
Indazoly samotné, a nebo deriváty s elektrondonorními skupinami lze získat Jacobsonovou modifikací, kde se začíná z N-acetyl derivátu (obrázek 10-75).



Obrázek 10-75. Příprava 4,5-benzopyrazolu nebo derivátů substituovaných elektron-donorními skupinami

Znalost mechanismu vedla k úpravě syntézy, a to tak, že k vroucímu roztoku 2-methylanilinu v benzenu se pomalu přikape 1,5 ekvivalentu 2-pentylnitritu, kde je ještě 1 ekvivalent bezvodého octanu draselného a 3 ekvivalenty acetanhydridu. Vaříme pod refluxem 18 hodin. Produktem je 1-acetyl-indazol, který hydrolyzou (7 M HCl, 50 - 60 °C) poskytne indazol. Výtěžek je 80 %.

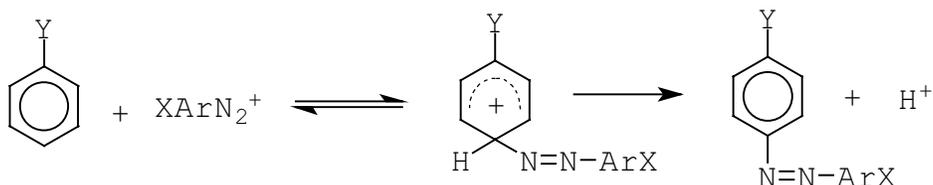
Indazolová syntéza je aplikována při přípravě 1,2-diaza naftalenu tzv. chinolinů (obrázek 10-76).



Obrázek 10-76. Příprava 4-fenylchinolinu

10.3 Azokopulační reakce

Jak už bylo řečeno v předešlé kapitole, jedná se o C-kopulaci na sp^2 hybridizovaném uhlíku. Z hlediska mechanismu se jedná o elektrofilní aromatickou substituci (obrázek 10-77), kde elektrofil ArN_2^+ je slabý (v porovnání např. s NO_2^+ , Cl^+ , atd.).



Obrázek 10-77. Mechanismus azokopulační reakce

Znamená to, že reakce probíhá pouze v případě, kdy je stabilizován aktivovaný komplex elektron-donorní skupinou Y. Proto pasivními komponentami jsou v podstatě pouze aromatické aminy a fenoly, naftoly, fenoláty a naftoláty, kde $\text{Y} = \text{O}^-$, NR_2 , NHR , NH_2 , OH (v uvedené řadě klesá rychlost kopulace).

Z hlediska rychlosti reakce naopak elektron-akceptorní skupiny na diazoniové komponentě (aktivní) urychlují rychlost kopulace (zvyšují kladný náboj), $\text{X} = \text{NO}_2$, CN , COCH_3 , Cl , atd. Naopak elektron-donorní skupiny na diazoniové komponentě rychlost kopulace zpomalují (ale stále mohou, byť pomaleji, probíhat).

Kapitolou samo o sobě jsou heterocyklické aminy jako aktivní komponenty, kde již v předcházející kapitole jsme vyložili, že tyto heterocykly jsou obvykle velmi silnými elektron-akceptory a tudíž vzniklé diazoniové kationty jsou velmi reaktivní.

Rovněž v předcházející kapitole jsme vyložili, že přítomnost OH skupiny v o- nebo p- poloze diazoniové skupiny drasticky sníží reaktivitu a tím i rychlost kopulace.

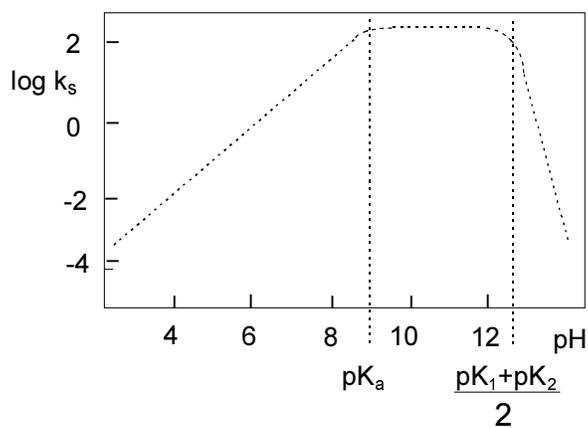
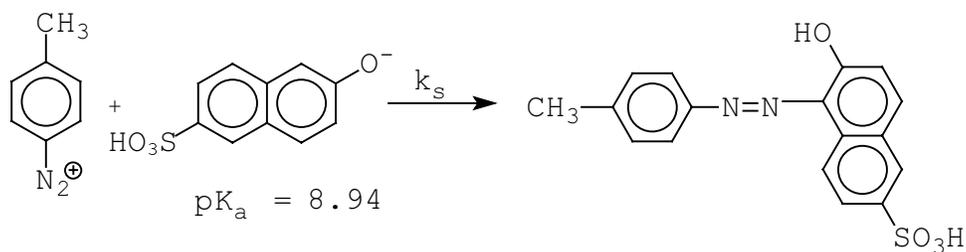
10.3.1 Pasivní komponenty

Fenoly, fenoláty, naftoly, naftoláty jsou v alkalickém roztoku v rovnováze (obrázek 10-78).



Obrázek 10-78. Rovnováha mezi fenolem a fenolátem

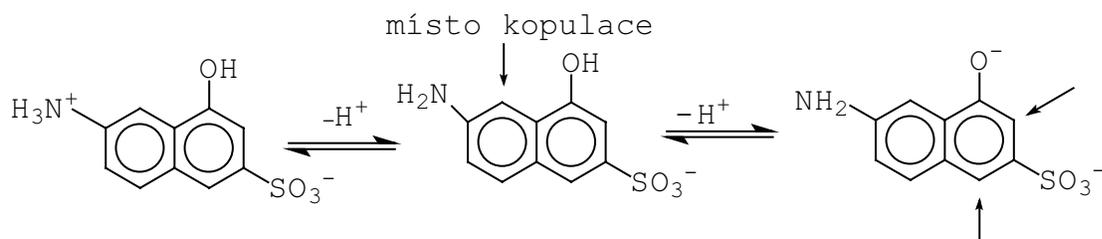
Na následujícím obrázku 10-79 vidíme rychlost kopulace 4-toluendiazoniového iontu s 2,6-naftolsulfonovou kyselinou.

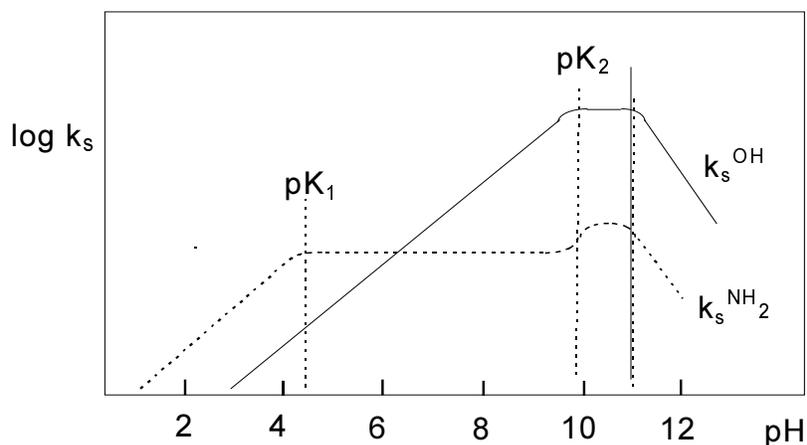


Obrázek 10-79. Závislost pozorované rychlostní konstanty kopulace naftolu na pH reakční směsi

Vidíme, že s rostoucím pH rychlost kopulace nejprve roste tak, jak se posouvá rovnováha naftol/naftolát ve prospěch vyšší koncentrace naftolátu. Při pH nad hodnotu 13 se naopak rychlost kopulace snižuje a to se čtvercem koncentrace OH^- iontů, protože se uplatní rovnováhy tvorby diazohydroxidu (pK_1) a diazotátu (pK_2) (viz acidobázické rovnováhy diazoniových sloučenin).

Vliv pH na rychlost kopulace aromatických aminů, a také bifunkčních komponent ukážeme na příkladu kopulace aminonaftolového derivátu (obrázek 10-80).

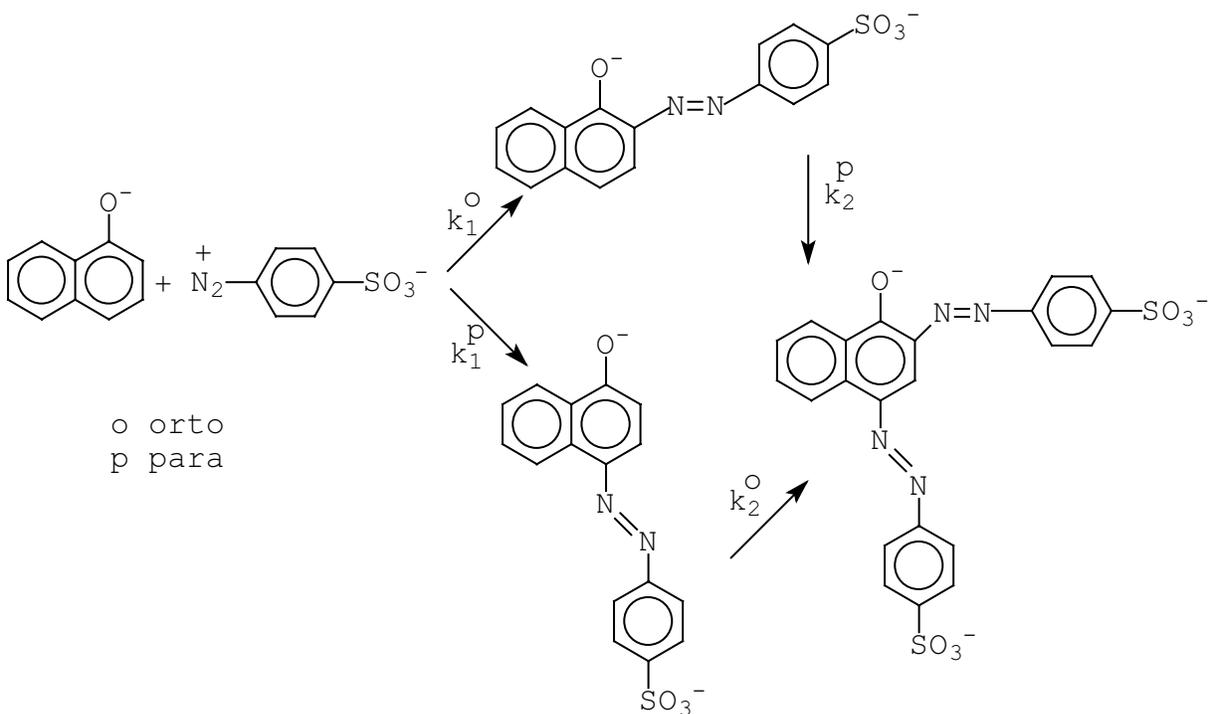




Obrázek 10-80. Závislost pozorovaných rychlostních konstant kopulace bifunkční pasivní komponenty na pH reakční směsi

Z obrázku je vidět, že v kyselé oblasti lze provést kopulaci k aminoskupině, aniž by vznikal derivát kopulace k OH skupině. Je-li OH skupina disociována (O^-), je rychlost kopulace k aminoskupině 5x až 6x nižší. Proto, syntetizujeme-li nesymetrická disazobarviva, odvozená např. od H-kyseliny, jako první kopulaci provádíme kopulaci v kyselém prostředí.

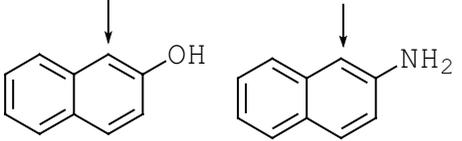
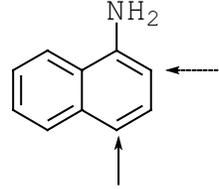
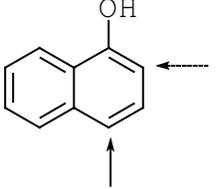
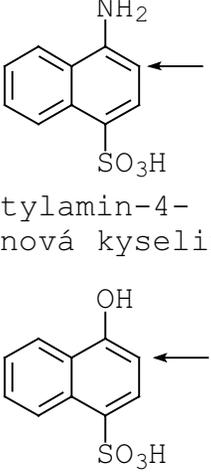
Do které polohy na pasivní komponentě půjde kopulace je zřejmé - jedná se o o- a p-polohy vzhledem k elektron-donorní skupině. Méně zřejmá je ovšem rychlost kopulace do těchto poloh. Následující obrázek ukazuje příklad rychlostí kopulace pro 1-naftol (obrázek 10-81).

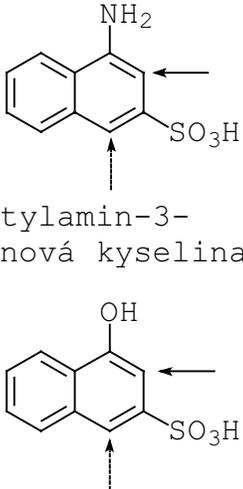
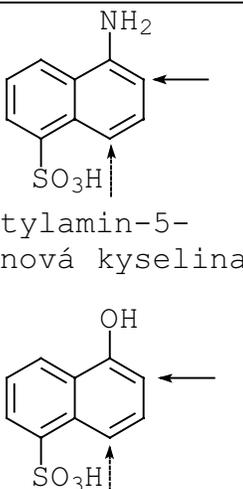
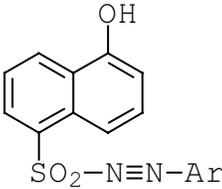
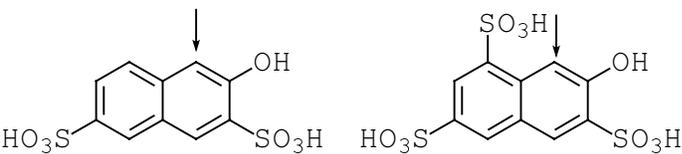
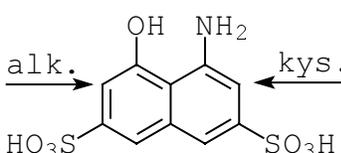


Obrázek 10-81. Kopulace 1-naftolu do poloh ortho a para

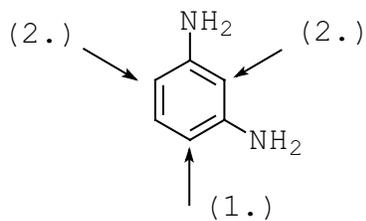
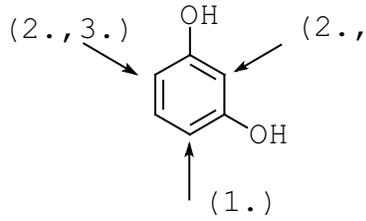
Zde $k_1^o = 9,21 \cdot 10^5 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,
 $k_1^p = 122,38 \cdot 10^5 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,
 $k_2^p = 0,2225 \cdot 10^5 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$,
 $k_2^o = 0,01835 \cdot 10^5 \text{ l}/(\text{mol}\cdot\text{s})$.

Na následujícím třístránkovém obrázku 10-82 je ukázáno několik hlavních pasivních komponent benzenové a naftalenové řady a polohy kopulace.

 <p>2-naftol 2-naftylamin</p>	<p>Kopulují jednoznačně do polohy 1, je-li tato poloha obsazena snadno odstupující skupinou (COOH, SO₃H) jsou tyto skupiny vytěšňovány a nahrazeny arylazoskupinou (Ar-N=N-).</p>
 <p>1-naftylamin</p>	<p>Kopuluje do polohy 4, avšak tvoří se i značné množství o-aminoazobarviva (poloha 2), které jako nežádoucí produkt vzniká tím méně, čím je nižší teplota kopulace a čím nižší je kyselost reakční směsi.</p>
 <p>1-naftol</p>	<p>Azoskupina vstupuje obvykle do polohy 4, avšak při vyšší koncentraci alkálií se také tvoří trochu disazobarviva (+poloha 2), což způsobí hlubší a kalný odstín. Aby se získalo čisté monoazobarvivo, používá se 1-naftol v octově kyselé suspenzi (pokud ovšem kopulace za těchto podmínek vůbec probíhá). Vyjimku tvoří kopulace s diazoniovou sloučeninou od 1,2,4-aminonaftolsulfokyseliny (nebo jejího nitro derivátu), která jde pouze do polohy 2.</p>
 <p>1-naftylamin-4-sulfonová kyselina**</p> <p>1-naftol-4-sulfonová kyselina</p>	<p>Kopulují pouze do polohy 2.</p>

 <p>1-naftylamin-3-sulfonová kyselina</p> <p>1-naftol-3-sulfonová kyselina</p>	<p>Kopulují převážně do polohy 2, zčásti do polohy 4. Místo kopulace je ovšem ovlivněno reaktivitou diazoniové sloučeniny. Málo reaktivní ArN_2^+ vstupují do polohy 2, velmi reaktivní naopak do polohy 4.</p>
 <p>1-naftylamin-5-sulfonová kyselina</p> <p>1-naftol-5-sulfonová kyselina</p>	<p>Poloha kopulace závisí na prostředí. 1-naftol-5-sulfonová kyselina tvoří s diazoniovou sloučeninou aryl diazosulfonát</p>  <p>který působením sody poskytne o-hydroxyazobarvivo, zatímco působením louhu p-hydroxyazobarvivo.</p>
 <p>R-kyselina</p> <p>G-kyselina</p>	<p>Kopulace probíhá do polohy 1.</p>
 <p>H-kyselina</p>	<p>Kopuluje v kyselém prostředí do polohy ortho k aminoskupině. V slabě alkalické prostředí do polohy ortho k hydroxyskupině. Postupnou kopulací nejprve v kyselém a pak alkalickém prostředí se získá disazobarvivo. Nelze otočit, protože o-hydroxymonoazobarvivo již dále nekopuluje. H-kyselinu lze diazotovat.</p>

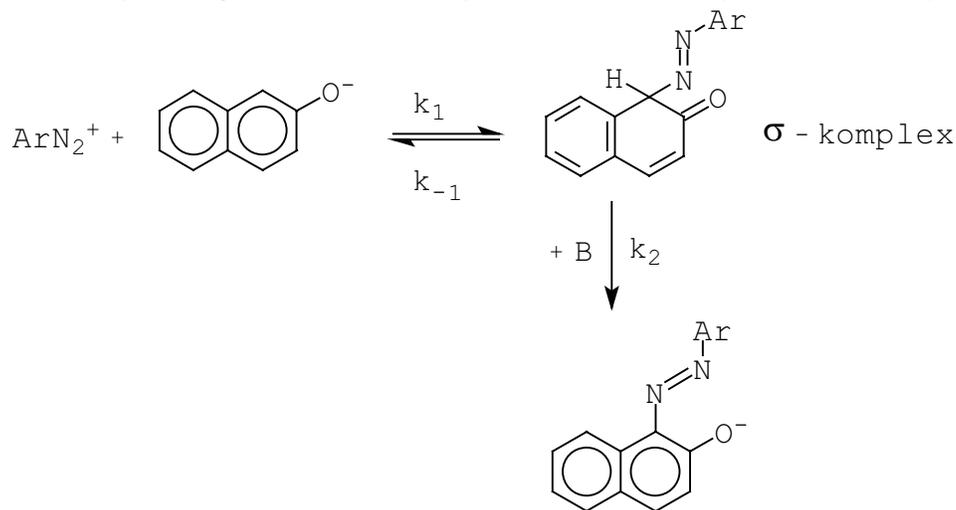
<p>I-kyselina</p>	<p>V kyselém prostředí kopuluje do polohy 1, v alkalickém prostředí do polohy 6. V hodně silném alkalickém prostředí do polohy 8. Podobně jako u H-kyseliny lze připravit i 1,6-disazobarvivo.</p> <p>I kyselinu lze diazotovat jakož její o-hydroxy-monoazobarvivo.</p>
<p>γ-kyselina</p>	<p>V kyselém prostředí kopuluje do polohy 1, v alkalickém prostředí do polohy 7. Tvoří pouze monoazobarviva.</p> <p>γ-Kyselinu lze diazotovat jakož její o-hydroxy-monoazobarvivo.</p>
<p>chromotropová kyselina</p>	<p>Tvoří pouze o-hydroxymonoazobarviva, i když existují struktury, kde autoři tvrdí, že připravili (podobně jako u H-kyseliny) disazobarviva.</p>
<p>fenol</p>	<p>Kopuluje převážně do polohy 4, zčásti do polohy 2. Je-li poloha 4 obsazena snadno odstupující skupinou (SO_3H, COOH), potom dojde k její substituci arylazoskupinou.</p>
<p>anilin</p>	<p>Tvoří s diazoniovými sloučeninami triazeny</p> <div style="text-align: center;"> $\text{NH}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$ </div> <p>které za určitých podmínek přesmykují na převážně p-aminoazosloučeniny.</p>
<p>N,N-dialkylovaný anilin</p>	<p>Kopuluje pouze do polohy 4. Je-li poloha 4 obsazena snadno odstupující skupinou (SO_3H, COOH), potom dojde k její substituci arylazoskupinou.</p>

 <p>m-fenylendiamin</p>	<p>Při kopulaci vstupuje azoskupina do polohy 4 a potom do polohy 6 nebo 2 (směs dvou disazobarviv).</p>
 <p>resorcin</p>	<p>Při kopulaci vstupuje azoskupina do polohy 4 (v hodně alkalickém prostředí do polohy 2) a potom do polohy 6 nebo 2. Lze zavést i tři azoskupiny do poloh 2,4,6.</p>

** CAS názvosloví je 1-naphtalenesulfonic acid, 4-amino-. My jsme ponechali staré barvářské názvosloví, které je používáné ve starších učebnicích.

Obrázek 10-82. Nejpoužívanější pasivní komponenty a místo jejich kopulace

Kinetika kopulace je ukázána na kopulaci 2-naftolátu (obrázek 10-83).



Obrázek 10-83. Kopulace 2-naftolátu

Je-li σ -komplex přítomen v reakční směsi v malé, ale konstantní koncentraci, pak pomocí Bodensteinova principu ustáleného stavu platí:

$$-d[\text{ArN}_2^+] / dt = [\text{ArN}_2^+][\text{Naft-O}^-] \cdot (k_1 k_2 [\text{B}] / (k_{-1} + k_2 [\text{B}])).$$

Reakce např. 4-chlorbenzodiazonium chloridu s 1-naftol-4-sulfokyselinou není bázičky katalyzovaná, protože $k_2 [\text{B}] \gg k_{-1}$.

Naopak, při kopulaci téže diazoniové soli s 2-naftol-8-sulfokyselinou je $k_2^*[B] \ll k_{-1}$, takže reakce je bázičky katalyzována. Je-li reakce bázičky katalyzována, je vhodné se rozhodnout pro takovou bázi, aniž bychom nevhodně posunuli acido-bázičné „předrovnováhy“.

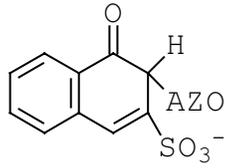
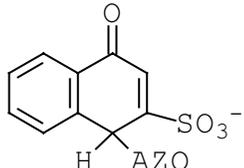
Takovou velmi vhodnou bázi je např. pyridin, který má strukturu (10.6)



Volný elektronový pár může „přitáhnout“ proton (za tvorby např. pyridinium hydrochloridu), aniž by nějak stericky překážel u vlastního σ -komplexu při azokopulaci.

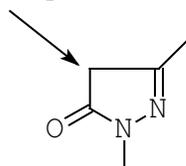
Navíc u takto katalyzovaných reakcí pyridin nejen urychlí reakci, ale navíc ovlivní i pozici kopulace (tabulka 10-1).

Tabulka 10-1. Vliv I-efektu a sterickej zábrany při kopulaci 1-naftol-3-sulfokyseliny

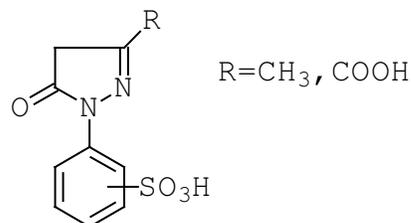
		
Sterickej zábrana na reakčním místě	malá	velká
k_{-1}	malá	velká
-I efekt	velký	malý
k_2	velká	malá
$k_2^*[B] / k_{-1}$	velmi velký	velmi malý
bázičká katalýza	slabá	silná

Kromě aromatických aminů a fenolů, jako pasivní komponenty rovněž slouží sloučeniny mající v molekule aktivovaný uhlík. Jedná se o uhlík mající v okolí silné elektron-akceptorní skupiny. Průmyslově při výrobě azobarviv jako pasivní komponenta tohoto typu slouží pyrazolon a jeho deriváty (obrázek 10-84).

místo kopulace

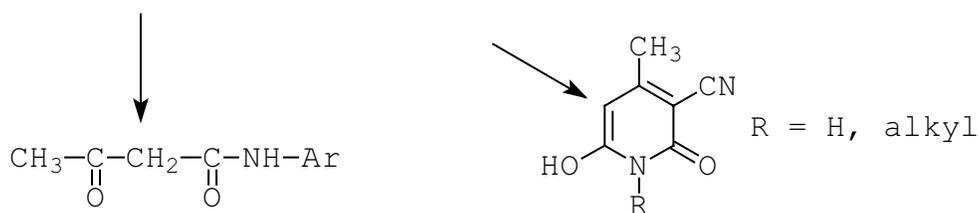


obvykle



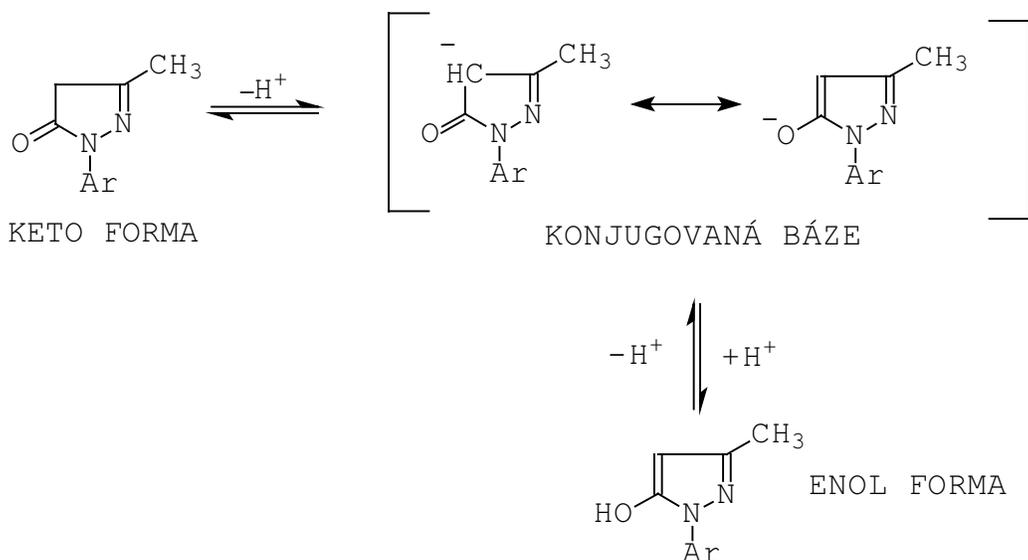
Obrázek 10-84. Deriváty pyrazolonu jako pasivní komponenty

Dále pak jsou to acetoacetanilidy a pyridony (obrázek 10-85).



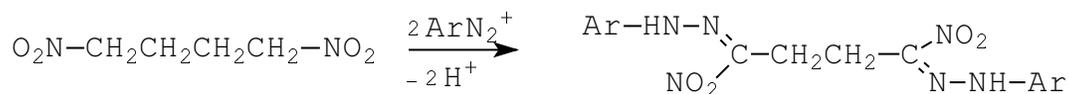
Obrázek 10-85. Acetoacetanilidy a pyridony jako pasivní komponenty

Dřívější debata o tom, zda-li kopuluje keto či enolforma, je již dnes ukončena, protože víme, že vlastní bimolekulární srážky se účastní tzv. konjugovaná báze (obrázek 10-86).



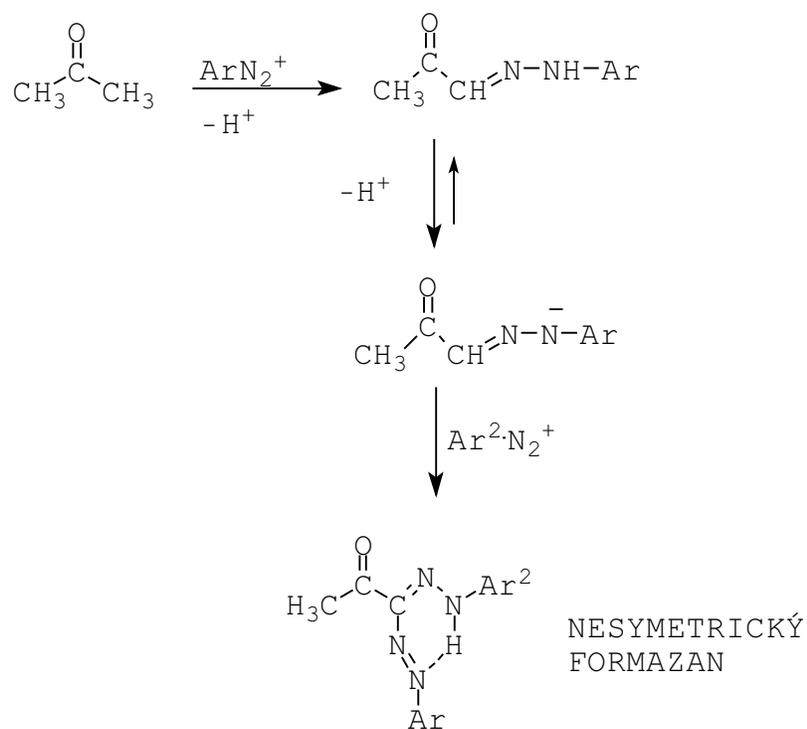
Obrázek 10-86. Mechanismus kopulace pyrazolonů

Jako naprostou zajímavost uvádíme, že např. 1,4-dinitrobutan může být kopulován (obrázek 10-87).



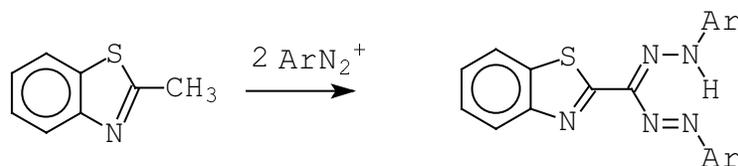
Obrázek 10-87. 1,4-Dinitrobutan jako pasivní komponenta

Rovněž aceton může sloužit jako pasivní komponenta a vznikají tzv. formazány (obrázek 10-88).



Obrázek 10-88. Příprava formazánů z acetonu

K syntéze formazánů slouží také 2-methylbenzothiazol (obrázek 10-89).



Obrázek 10-89. Příprava formazánů z 2-methylbenzothiazolu

Závěrem lze říci, že optimální pH pro kopulaci aromatických aminů leží v rozsahu 4 - 9, pro enoly v rozsahu 7 - 9, pro fenoly okolo 9 a pro diazofenoly v rozsahu 9 - 12.