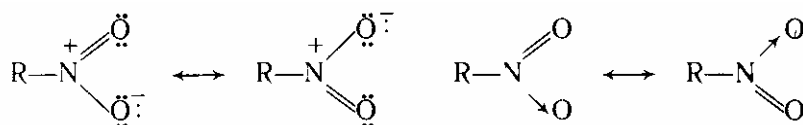


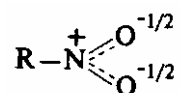
Лекція за темою «Нітросполуки»

Нітросполуками називають похідні вуглеводнів, які містять у своєму складі одну або декілька нітрогруп $-NO_2$.

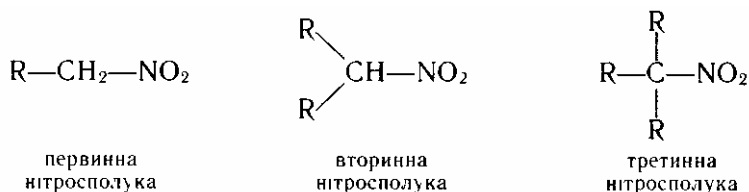
Нітрогрупа має планарну (плоску) будову; атоми Нітрогену та Оксигену знаходяться у стані sp^2 -гібридизації. Електронну будову нітрогрупи можна подати за допомогою двох граничних структур, в яких один з атомів Оксигену утворює з атомом Нітрогену подвійний, а другий — семіполярний зв'язок:



Проте в реальній молекулі хімічні зв'язки обох атомів Оксигену з атомом Нітрогену рівноцінні, що зображується формулою з дробними зарядами:

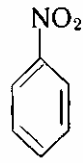
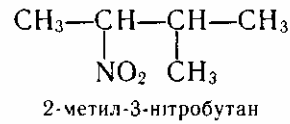
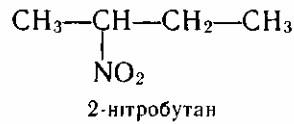


У залежності від природи вуглеводневого радикала, з яким зв'язана нітрогрупа, розрізняють аліфатичні й ароматичні нітросполуки. Аліфатичні можуть бути насиченими (нітроалкани) та ненасиченими (нітроалкени, нітроалкіни). Ароматичні нітросполуки можуть вміщувати нітрогрупу, безпосередньо зв'язану з бензеновим ядром (нітроарени), та в боковому ланцюзі (нітроалкіларени). **За розміщенням нітрогрупи у карбоновому ланцюзі** нітроалкани і нітроарени з нітрогрупою в боковому ланцюзі підрозділяють на первинні, вторинні і третинні нітросполуки:

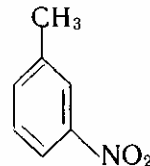


Номенклатура та ізомерія

За замісничовою номенклатурою назви нітроалканів і нітросполук з нітрогрупою в бензольному кільці утворюють додаванням префікса нітро- до назви родоначального вуглеводню з указанням положення нітрогрупи у карбоновому ланцюзі, наприклад:

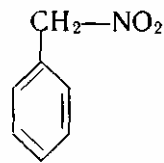


нітробензол

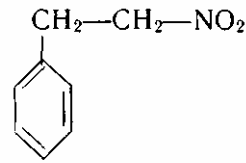


3-нітротолуол

Нітросполуки з нітрогрупою в боковому ланцюзі розглядають як похідні нітроалканів, що містять як замісник ароматичний радикал, наприклад:

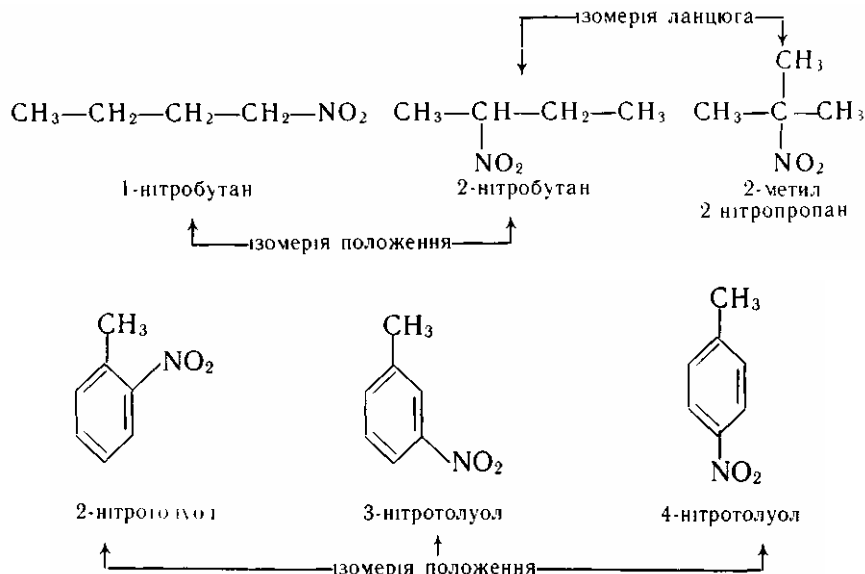


фенілнітрометан



1-нітро-2-фенілетан

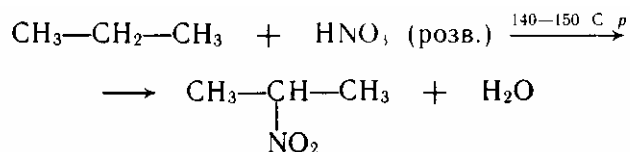
Ізомерія нітросполук може бути зумовлена різною структурою карбонового скелета (ізомерія ланцюга) та різним положенням нітрогрупи у карбоновому ланцюзі (ізомерія положення):



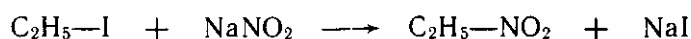
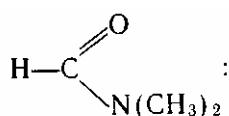
Нітроалкани

Способи добування

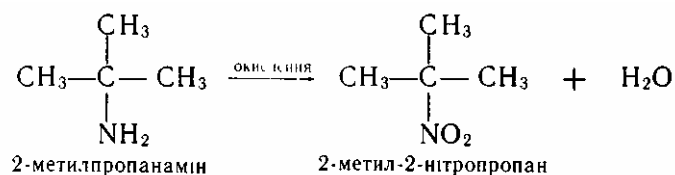
1) **Нітрування алканів (реакція Коновалова)**. Реакція проходить при дії на алкани розведеної нітратної кислоти (з масовою часткою розчиненої речовини 10-25 %) при підвищених температурах та тиску:



2) **Взаємодія галогеноалканів з солями нітритної кислоти.** Цей метод дозволяє добувати первинні та вторинні нітроалкани. Для зменшення домішок ефірів нітритної кислоти, які утворюються в процесі реакції, взаємодію первинних і вторинних галогеноалканів з солями нітритної кислоти здійснюють у середовищі апротонного розчинника — диметилсульфоксиду $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ або диметилформаміду



2) **Окиснення трет-алкіламінів.** Цим способом добувають тільки третинні нітросполуки. Первинні аміни, що містять трет-алкільний карбоновий залишок, у присутності органічних пероксикислот окислюються, утворюючи нітроалкани:

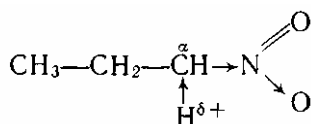


Фізичні властивості

Нітроалкани, як правило, являють собою безбарвні або злегка жовтуваті рідини з приємним запахом, отруйні. Вони малорозчинні у воді, але добре розчиняються у більшості органічних розчинників. Це полярні сполуки, для котрих характерні великі дипольні моменти (3,15-3,7 Д). Температури кипіння нітроалканів вищі, ніж у відповідних спиртів або карбонільних сполук.

Хімічні властивості

Реакційна здатність нітроалканів визначається наявністю у їх структурі нітрогрупи. Внаслідок сильних електроноакцепторних властивостей нітрогрупа активує атоми Гідрогену при α -карбонівому атомі вуглеводневого радикала:

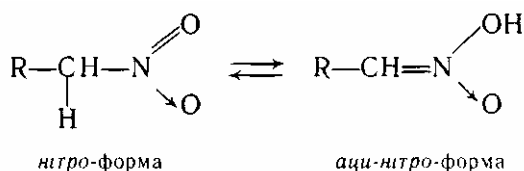


Тому первинні та вторинні нітроалкани є СН-кислотами. Хімічні перетворення

нітроалканів відбуваються за участю нітрогрупи і α -карбонового атома.

Таутомерія та утворення солей

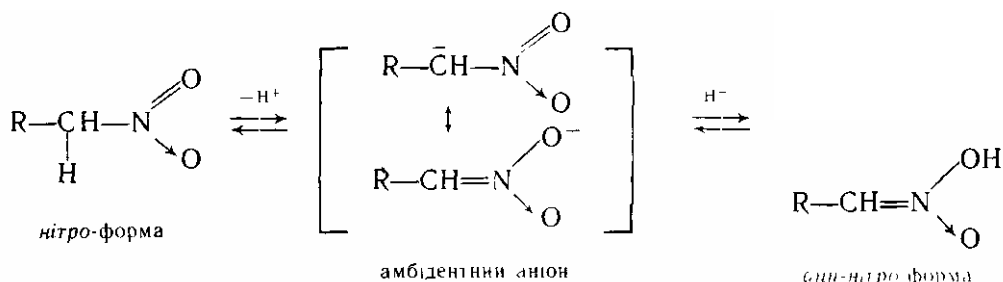
Первинні та вторинні нітроалкани є таутомерними речовинами, в яких *нітро*-форма (нітроалкан) знаходиться у рухомій рівновазі з *аци-нітро*-формою (нітроною кислотою):



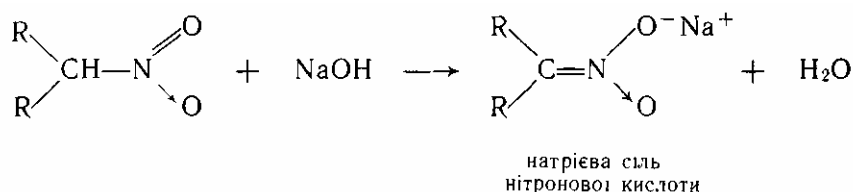
Така таутомерія дістала назву *аци-нітро*-таутомерії.

В нейтральному середовищі рівновага звичайно майже повністю зміщена у бік *нітро*-форми.

Перетворення *нітро*-форми на *аци-нітро*-форму проходить через стадію утворення амбідентного (двоякого) аніона, стабілізованого за рахунок спряження:

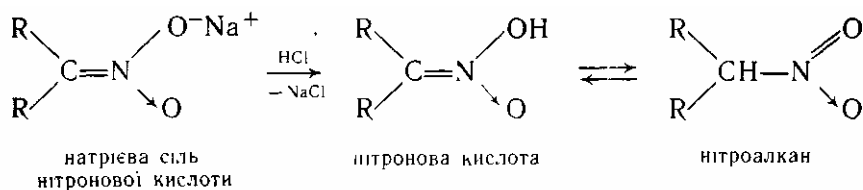


У лужному середовищі таутомерна рівновага зміщується у бік *аци-нітро*-форми. Так, первинні та вторинні нітроалкани розчиняються у водному розчині луку, утворюючи солі нітронових кислот:



Солі нітронових кислот вибухонебезпечні.

Якщо лужний розчин нітроалкану обробити мінеральною кислотою, то спочатку утворюється розчинна у воді, нестійка нітронова кислота, котра потім перетворюється на нерозчинний у воді нітроалкан:

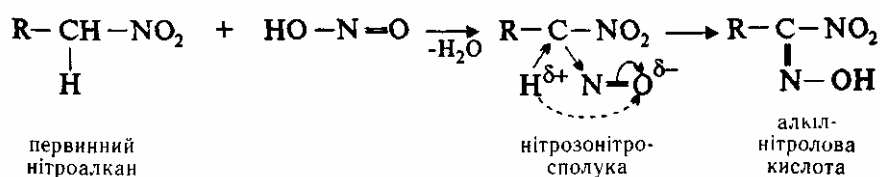


Третинні нітроалкани не мають атомів водню при α -вуглецевому атомі, а тому для них не характерна *аци-нітро*-таутомерія, і тому вони не розчиняються у водних розчинах лугів.

Реакція з нітритною кислотою

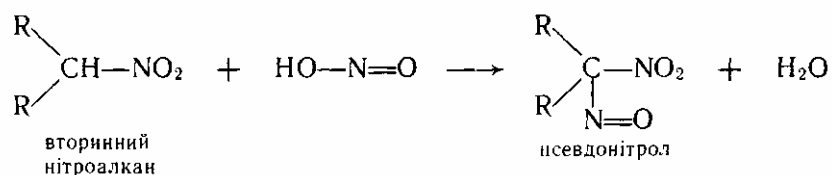
Взаємодія нітроалканів з нітритною кислотою відбувається за участю рухливих атомів Гідрогену при α -карбонівому атомі.

Первинні нітроалкани реагують з нітритною кислотою з утворенням **алкілнітролових кислот**. Реакція проходить через стадію утворення нітронітросполуки:



Алкілнітролові кислоти являють собою безбарвні кристалічні речовини. Солі нітролових кислот з лужними металами у розчині забарвлені на червоний колір.

Вторинні нітроалкани дають з нітритною кислотою **псевдо-нітроли**:



Розчини і розплави псевдонітролів забарвлені на синій колір.

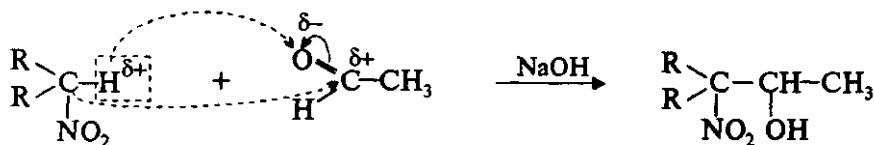
Третинні нітросполуки з азотистою кислотою не реагують.

Реакцію з нітритною кислотою використовують, щоб відрізнити первинні, вторинні і третинні нітросполуки одні від одних.

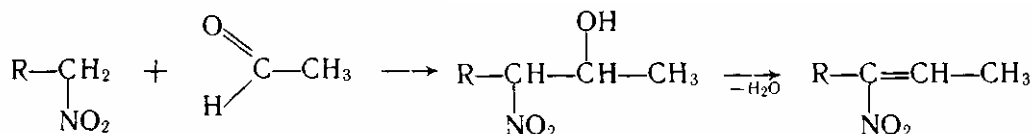
Реакція з альдегідами та кетонами

Первинні та вторинні нітроалкани в слаболужному середовищі вступають у реакцію конденсації з альдегідами і кетонами, утворюючи нітроалканоли. Ця реакція

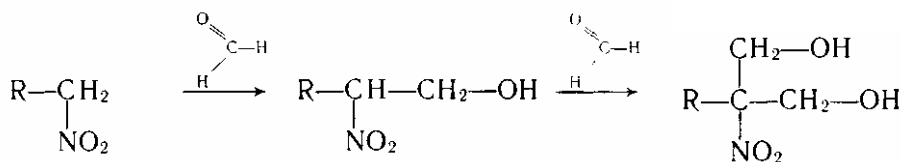
проходить по типу альдольної конденсації:



При конденсації первинних нітроалканів з карбонільними сполуками нітроалканоли, які утворюються, у більшості випадків відщеплюють молекулу води і реакція завершується утворенням ненасичених нітросполук:

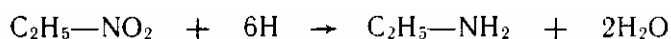


З формальдегідом первинні нітроалкани часто утворюють продукти конденсації з двома, а нітрометан — з трьома молекулами альдегіду:



Відновлення нітроалканів

При відновленні нітроалканів утворюються алканаміни:

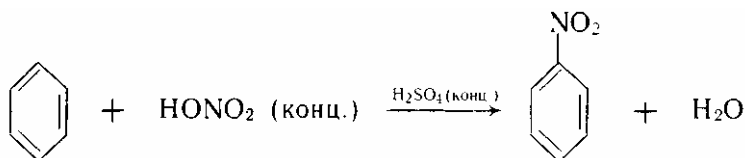


Як відновлювані застосовують станум (II) хлорид, залізо в присутності хлоридної кислоти, сульфіді лужних металічних елементів та ін.

Ароматичні нітросполуки

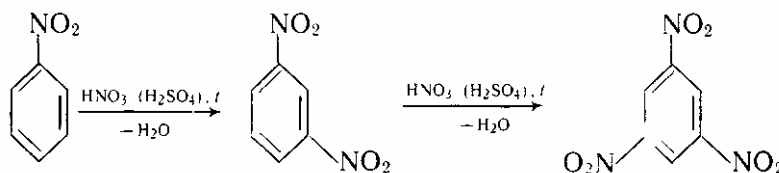
Способи добування

Нітрування аренів. Нітросполуки, котрі містять нітрогрупу, сполучену з ароматичним радикалом, добувають нітруванням аренів сумішшю концентрованих нітратної та сульфатної кислот:

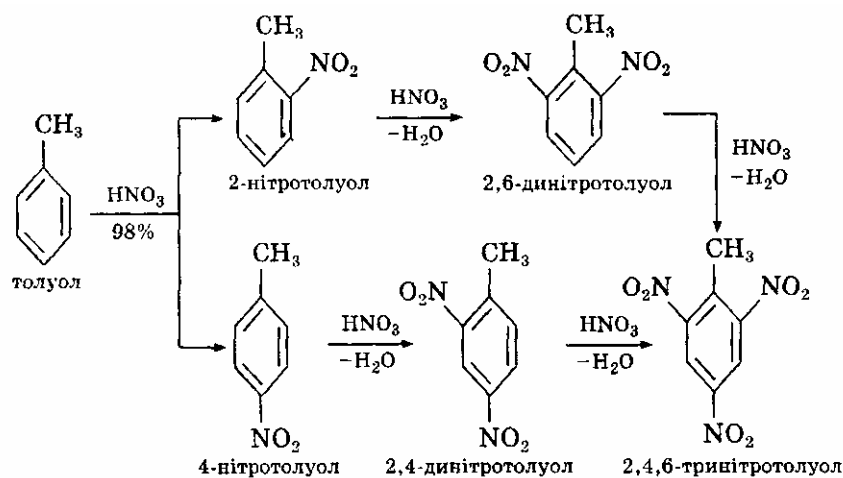


Для введення другої нітрогрупи потрібні жорсткіші умови: висока температура,

концентровані кислоти, тривале нагрівання. Введення третьої нітрогрупи в молекулу бензолу відбувається дуже важко при надлишку димлячих нітратної та сульфатної кислот:



При наявності в ядрі електрондонорних замісників реакція нітрування значно полегшується. Так, при нітруванні толуєну можна за звичайних умов ввести три нітрогрупи за схемою:



Для одержання ароматичних нітросполук, що містять нітрогрупу в боковому ланцюзі, застосовують методи, аналогічні методам синтезу нітроалканів: нітрування гомологів бензолу за умов реакції Коновалова; взаємодія арилалкілгалогенідів з солями азотистої кислоти та ін.

Фізичні властивості

Нітроарени, що містять у своєму складі одну нітрогрупу, являють собою рідини або кристалічні речовини, безбарвні або забарвлені на блідо-жовтий колір. Вони нерозчинні у воді, рідкі нітросполуки важчі за воду. Нітроарени мають запах гіркої мигдалю. Це полярні речовини з високими температурами плавлення. Нітроарени, котрі містять декілька нітрогруп (полінітросполуки) — кристалічні речовини, забарвлені на жовтий колір. Вибухові.

Хімічні властивості

Відновлення нітроаренів (реакція Зініна)

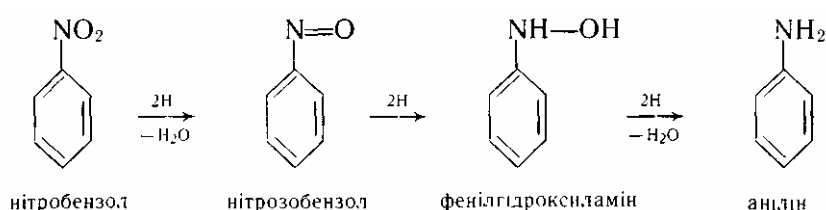
При відновленні ароматичних нітросполук утворюються ароматичні аміни. Вперше

реакцію відновлення нітробензену в анілін здійснив у 1842 р. відомий російський вчений М.М. Зінін.

Як відновлювачі частіше використовують залізо, олово або цинк у хлоридній кислоті, амоній сульфід $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, натрій гідрогенсульфід NaHS , гідразин у присутності нікелю Ренея $\text{NH}_2\text{NH}_2/\text{Ni}$ Ренея.

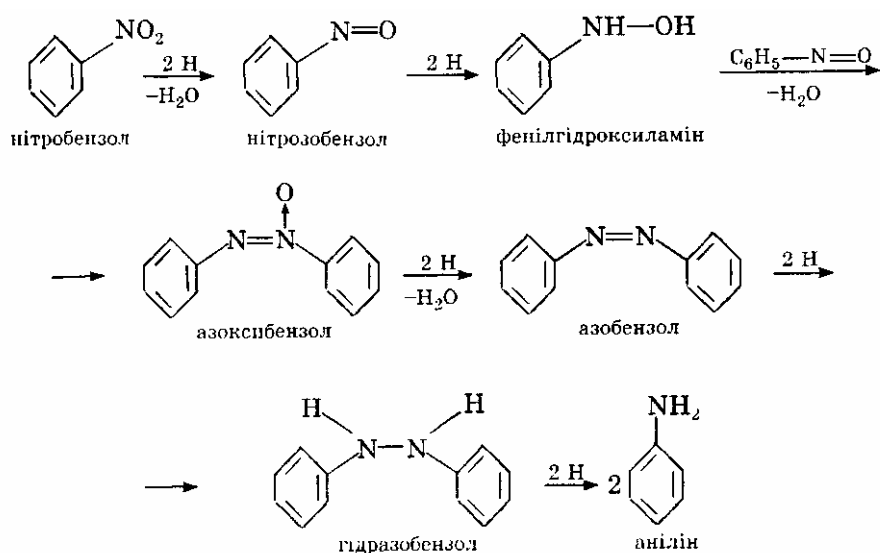
У залежності від рН реакційного середовища процес відновлення може проходити по двох напрямках, які відрізняються утворенням різних проміжних сполук.

У нейтральному та кислому середовищах як проміжні сполуки утворюються ароматичні нітрозосполуки і арилгідроксиламіни:



При відновленні у нейтральному середовищі реакцію можна зупинити на будь-якій стадії. У кислому середовищі виділити проміжні продукти неможливо.

У лужному середовищі відбувається конденсація нітрозосполук, що утворюються в процесі реакції, з арилгідроксиламіном з утворенням азоксисполук, які відновлюються до азосполук. Азосполуки, котрі утворюються, приєднуючи водень, перетворюються на гідразосполуки, які, в свою чергу, легко перетворюються на арилами́ни:

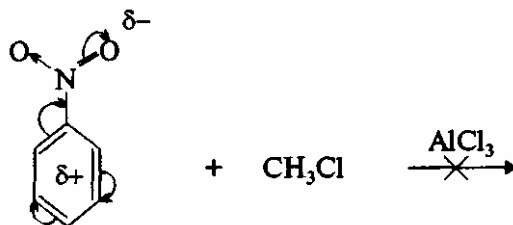


Реакцію відновлення нітроаренів у лужному середовищі можна зупинити на будь-якій з наведених стадій. Вона служить основним способом добування азо- і гідразосполук.

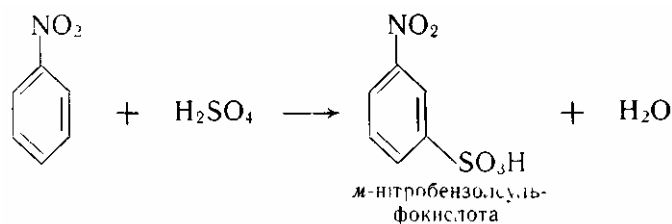
Реакції за ароматичним ядром

Реакції електрофільного заміщення (S_E)

Виявляючи електронноакцепторні властивості ($-I$, $-M$ -ефект), нітрогрупа дезактивує бензенове ядро в реакціях, що ідуть за S_E -механізмом. Так, нітробензен не алкілується за умов реакції Фріделя-Крафтса:

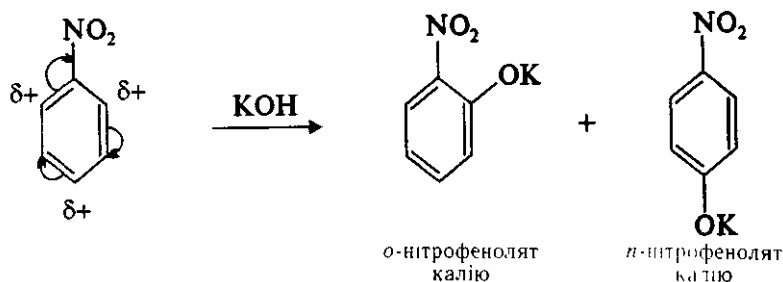


Тому часто нітробензен у цих реакціях використовується як розчинник. Проте він може вступати в реакції нітрування, галогенування, сульфування з утворенням відповідних *мета*-заміщених, наприклад:

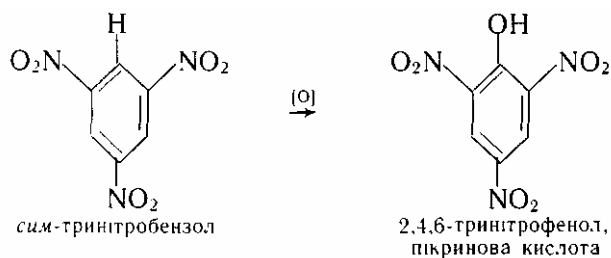


Реакції нуклеофільного заміщення (S_N)

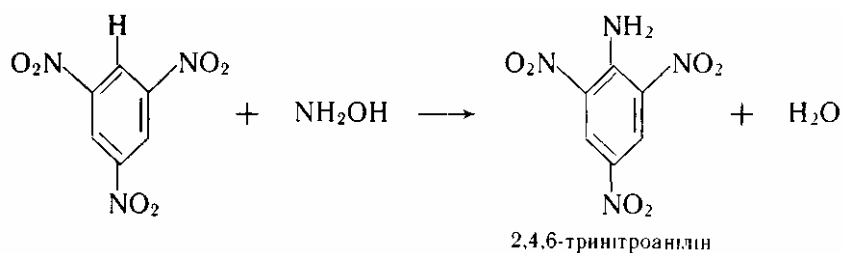
Електронноакцепторний вплив нітрогрупи приводить до зменшення електронної густини в ароматичному радикалі та створює умови для проходження реакцій, які ідуть за механізмом нуклеофільного заміщення в аренах. В реакціях S_N нітрогрупа спрямовує замісник в *орто*- та *пара*-положення. При нагріванні нітробензену з твердим гідроксидом калію одержують суміш калій *о*- та *п*-нітрофенолятів:



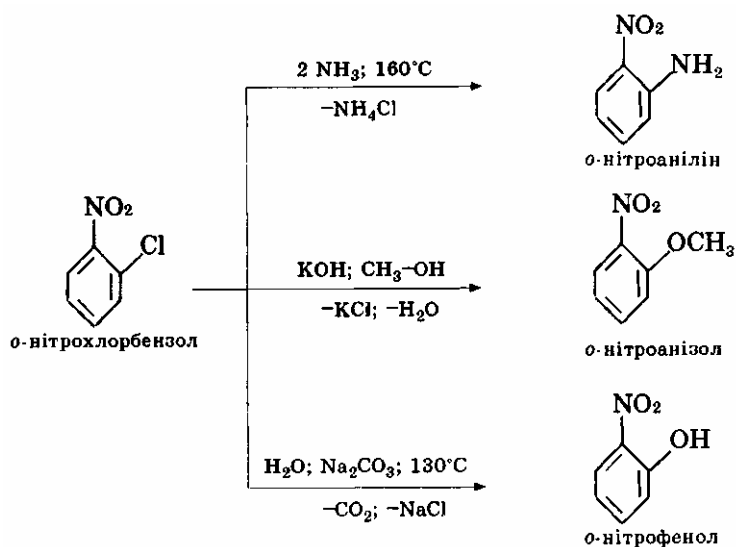
При наявності в ядрі бензену трьох нітрогруп різко збільшується рухливість атомів Гідрогену бензенового кільця. Тому *сим*-тринітробензен легко окиснюється до пікринової кислоти:



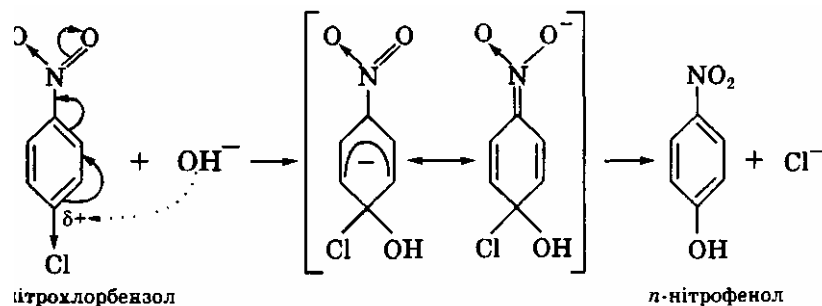
При дії на тринітробензен гідроксиламіну атом Гідрогену легко заміщується на аміногрупу:



Зменшуючи електронну густину в бензеновому ядрі, нітрогрупа підвищує рухливість замісників, які знаходяться в *орто*- та *пара*-положеннях у відношенні до неї. Це дозволяє добувати різні нітропохідні ароматичного ряду:



У даному випадку нітрогрупа бере участь у делокалізації негативного заряду а-комплексу, що утворюється, та тим самим полегшує заміщення галогену:



Реакція заміщення галогену в галогенонітроаренах також проходить за механізмом

Ароматичні нітросполуки, що містять нітрогрупу в боковому ланцюзі, в реакціях, які ідуть по групі $-\text{NO}_2$, нагадують нітроалкани. Вони легко відновлюються до амінів, розчиняються в лугах з утворенням солей *аци-нітро-*форми.

Наявність ароматичного радикала дозволяє їм вступати в різні реакції заміщення по ароматичному ядру.

Ідентифікація нітросполук

Для ідентифікації нітросполук використовують інструментальні (ІЧ-, УФ-спектроскопія, мас-спектрометрія) і хімічні методи аналізу.

ІЧ-спектри нітросполук характеризуються наявністю інтенсивних смуг поглинання, що відповідають валентним коливанням нітрогрупи. Для нітроалканів відзначається смуга в області 1375 і 1580 cm^{-1} . В ІЧ-спектрах нітроаренів присутні дві сильні смуги вбирання в області 1490 - 1560 і 1320 - 1380 cm^{-1} .

В УФ-спектрах нітросполук присутні смуги поглинання, котрі відповідають $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходу. У нітроалканах такий перехід спостерігається в області 210 нм. В УФ-спектрах нітроаренів присутня смуга вбирання в області 250 - 300 нм.

Як хімічні методи ідентифікації звичайно використовують хімічні реакції, котрі дозволяють відрізнити одну сполуку від другої або розрізнити групи сполук.

Щоб відрізнити первинні, вторинні і третинні нітроалкани одні від одних, можна використовувати реакції їх взаємодії з лугом і нітритною кислотою. Ці ж реакції дозволяють відрізнити нітроалкани від нітроаренів, а також нітроарени від ароматичних нітросполук з нітрогрупою в боковому ланцюзі.

Для ідентифікації ароматичних нітросполук, що містять нітрогрупу в ядрі, застосовується реакція відновлення до амінів з наступними діазотуванням і азосполученням.

Окремі представники. застосування

Нітрометан $\text{CH}_3\text{-NO}_2$. Найпростіший представник нітроалканів. Це безбарвна рідина (т. кип. $101,2$ $^\circ\text{C}$), застосовується як розчинник ефірцелюлозних лаків, різних вінілових полімерів, у виробництві вибухових речовин, хлорпікрину $\text{CCl}_3\text{-NO}_2$.

Нітробензен $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$. Рідина (т. кип. 210 $^\circ\text{C}$), що має запах гіркої мигдалю. Застосовується для добування аніліну, бензидину, у виробництві барвників, як м'який

окислювач у хімічних реакціях, як розчинник.

Нітротолуени $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-NO}_2$. *n*-Нітротолуен-це кристалічна речовина (т. пл. 52 °С), *o*- та *m*-нітротолуени-рідкі речовини (т. кип. 221,7 і 232,6 °С відповідно). Застосовуються нітротолуени для синтезу барвників та інших ароматичних сполук.