

# **Азотсодержащие производные углеводородов**



## Относятся следующие классы соединений:



нитро соединения



нитро соединения



амины



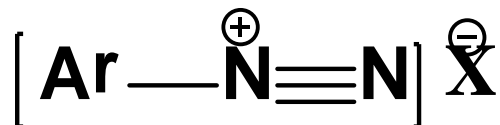
алкил- и арилгидроксиламины



гидразины



азосоединения



соли диазония

*Кроме того, азот входит в состав таких функциональных групп –*

**-CN – нитрильная;**

**-C=N–R – азометинная;**

**Азидная  $\overset{\oplus}{\text{N}}=\overset{\ominus}{\text{N}}=\text{N}$  и др**

# НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Это производные углеводородов,  
в которых один или несколько  
атомов **H** заменены на  
нитрогруппу **NO<sub>2</sub>**.

# Классификация. Номенклатура.

1. В зависимости от строения R, с которым связана  $\text{NO}_2$ :

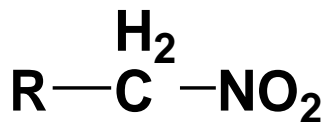
$\text{C}_{\text{SP}^3}\text{-NO}_2$  нитроалканы  $\text{R-CH}_2\text{-NO}_2$ ,  
нитроциклоалканы  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_2$ ,  
нитроарены с нитрогруппой в боковой цепи  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{-NO}_2$ ;

$\text{C}_{\text{SP}^2}\text{-NO}_2$

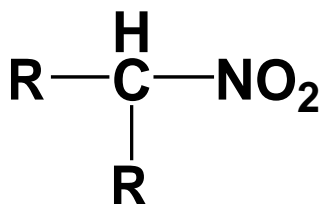
нитроалкены  $\text{R-CH=CH-NO}_2$  и  
нитроарены  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NO}_2$ .

# 1. Алифатические моонитросоединения ( $Csp^3-NO_2$ )

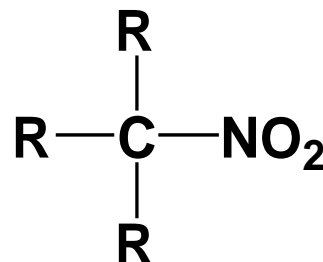
$R-NO_2$   
нитросоединения



первичное

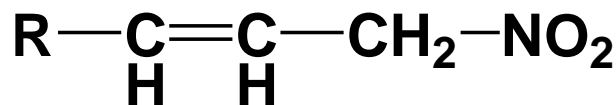


вторичное

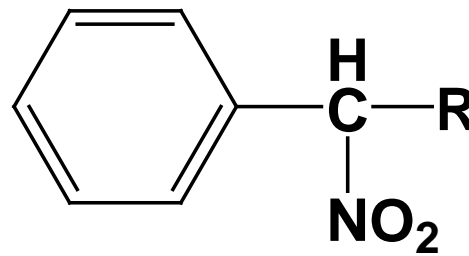


третичное

Общая формула



аллильное



бензильное

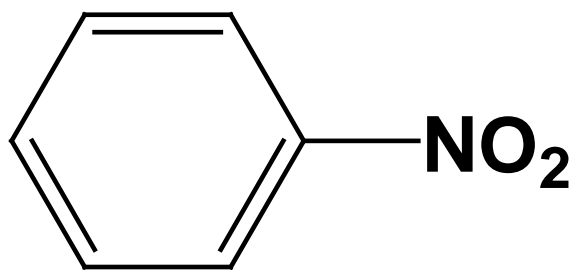
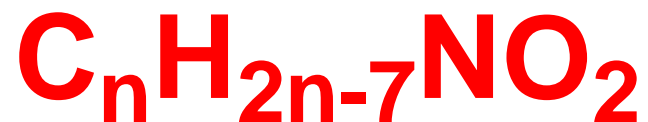
***От количества нитрогрупп:***

Мононитросоединения

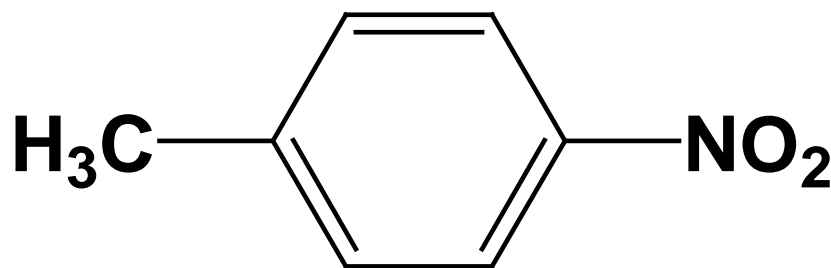
Ди- ... полинитросоединения

## 2. Ароматические мононитропроизводные (Csp<sup>2</sup>-NO<sub>2</sub>)

Общая формула



нитробензол

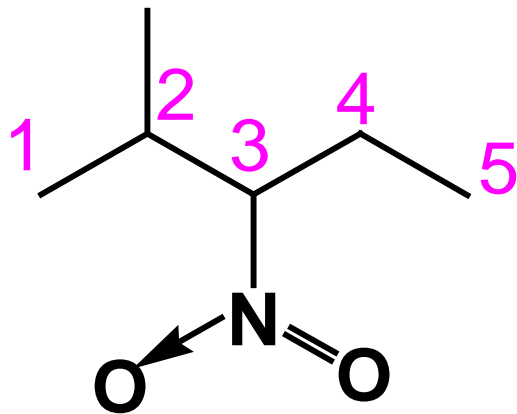


4-нитротолуол

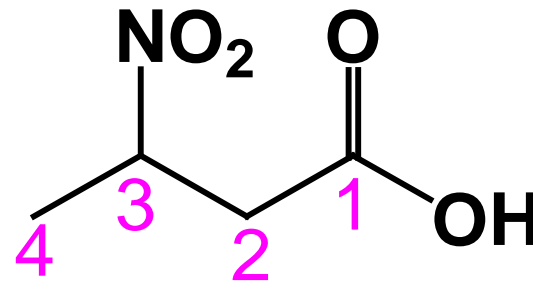


# Номенклатура нитросоединений –

*NO<sub>2</sub>-группу указывают с помощью префикса «нитро», нумерация со стороны NO<sub>2</sub>-группы. Если нет более старших (ОН, СНО, СООН, SO<sub>3</sub>H и др.)*

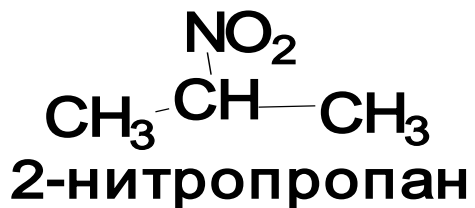


2-метил-3-нитро-  
пентан

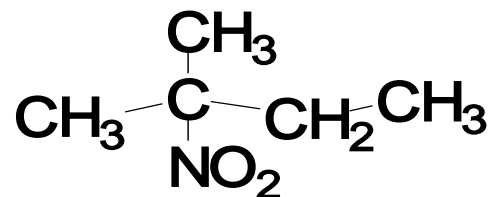


3-нитробутановая  
кислота

# Примеры соединений

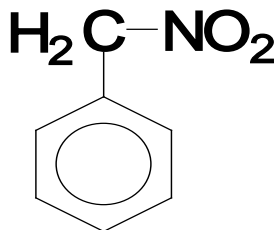


(вторичный  
нитроалкан)

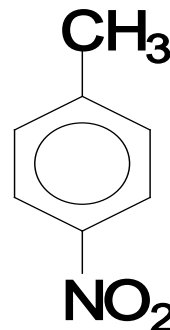


2-метил-2-нитробутан

(третичный  
нитроалкан)



фенилнитрометан  
(первичный  
нитроалкан)



4-нитротолуол  
(нитроарен)

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРОЕНИЕ

Нитроалканы представляют собой бесцветные жидкости с высокими для их молекулярных масс температурами кипения: нитрометан, т.кип.  $101,2^{\circ}\text{C}$ ; нитроэтан, т.кип.  $114^{\circ}\text{C}$ .

Нитроалкены и нитроарены- жидкие или твёрдые вещества желтоватого цвета. Эти нитросоединения имеют острый запах (горького миндаля)

***и высоко токсичны***

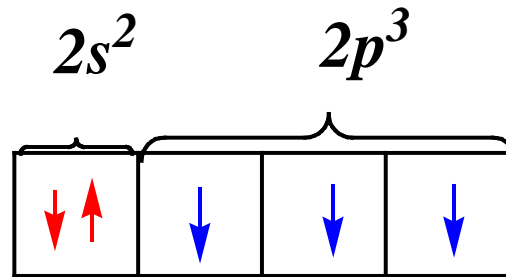
**Появление NO<sub>2</sub>-группы в молекуле сопровождается появлением значительного дипольного момента –**

**3,2-3,7 D у нитроалканов**

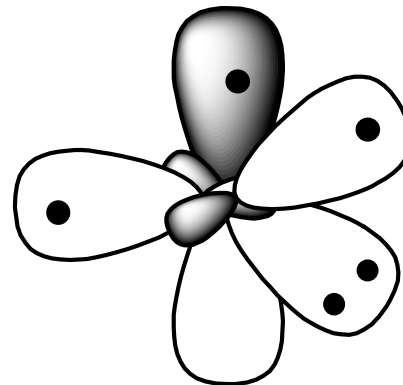
**и более 4 D у нитроаренов.**

**Это означает высокую полярность нитросоединений, которая становится очевидной после рассмотрения строения нитрогруппы.**

# Строение нитрогруппы



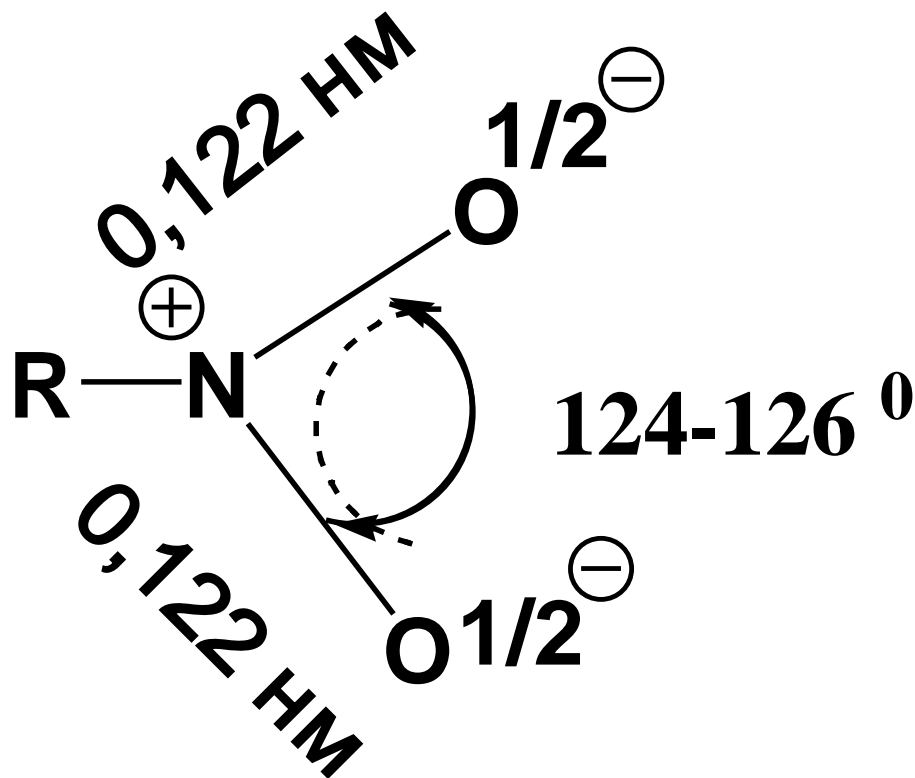
Атом **N** имеет 3 неспаренных электрона (на трех  $p$ -орбиталях) и способен образовывать только три обычные ковалентные связи. Четвертая связь образуется по донорно-акцепторному типу за счет неподеленной пары электронов атома **N** в  $sp^2$  сост.



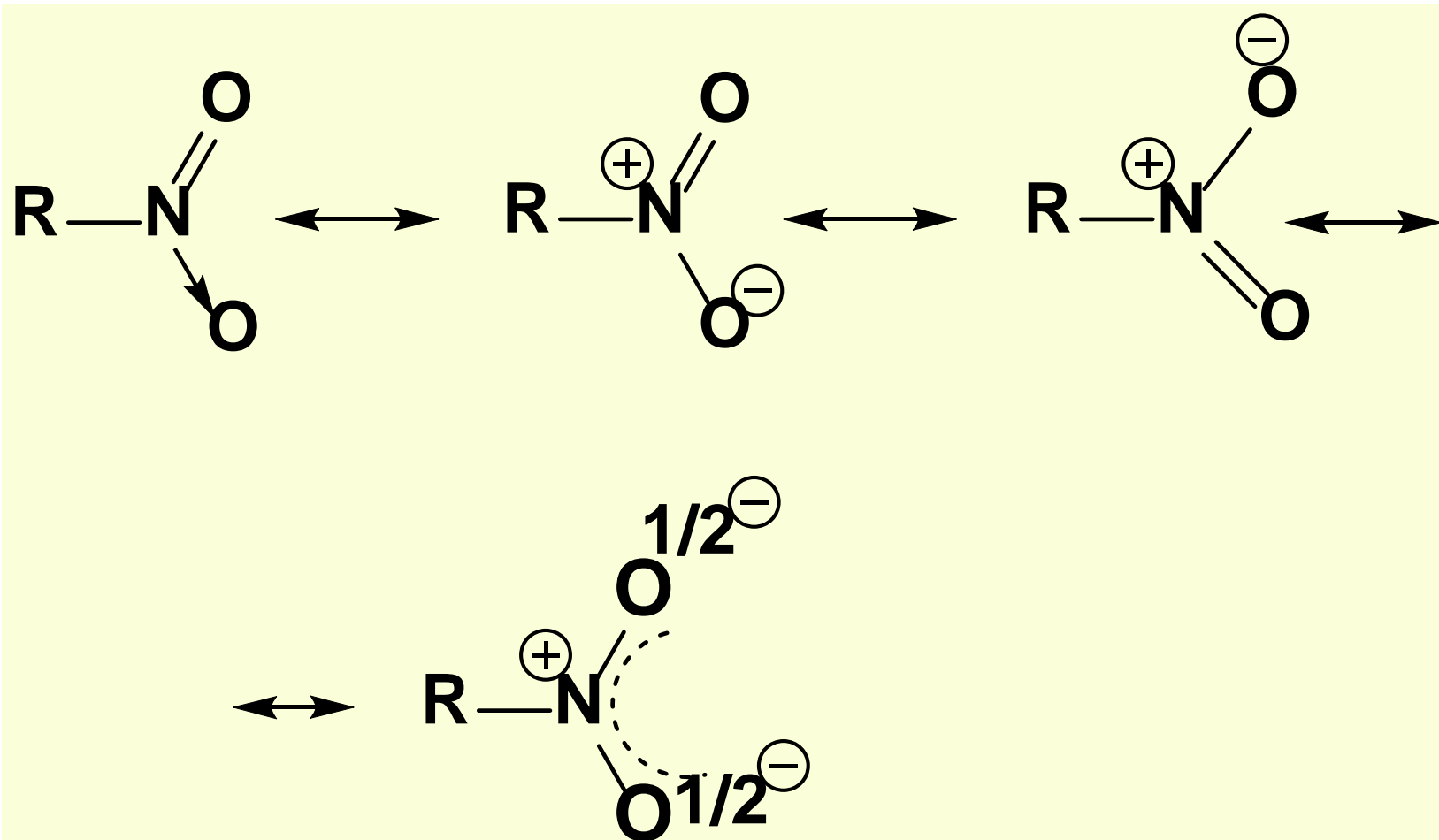
Нитрогруппа является сопряженной системой, в которой N находится в  $sp^2$  гибридном состоянии.

Обе связи N-O равноценны.

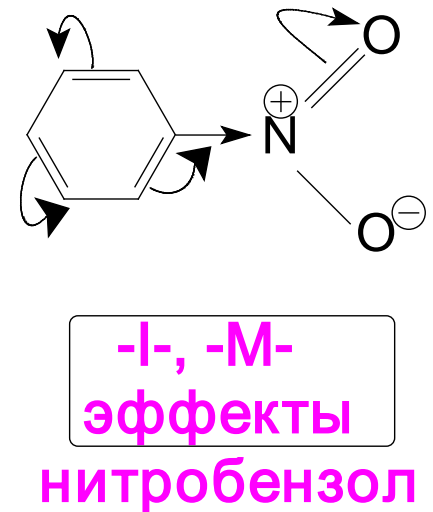
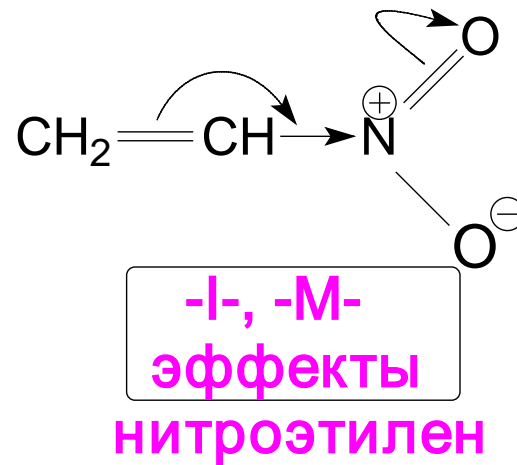
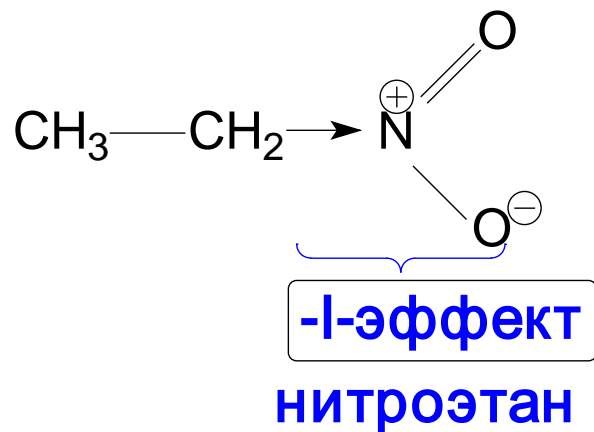
Параметры связей нитрогруппы



# Резонансные структуры

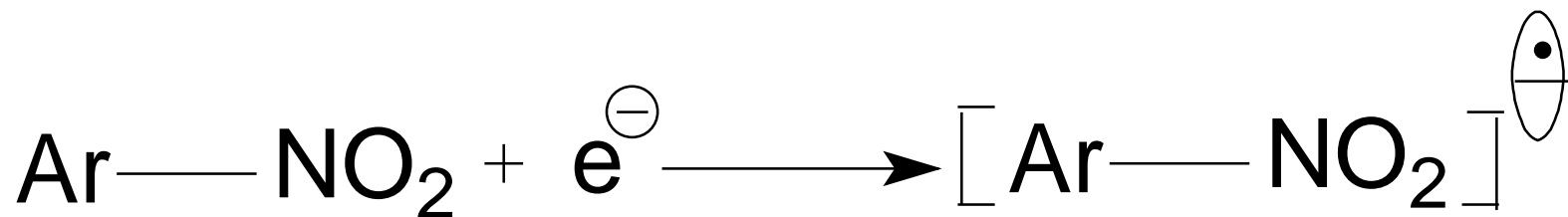


Наличие положительного заряда на атоме азота определяет **сильный электроакцепторный эффект** нитрогруппы (– I эффект или –I и –M эффекты) в зависимости от строения углеродной цепи





Вследствие этого введение  $\text{NO}_2$ -группы в молекулу снижает энергии занятых, и свободных МО. По этой причине нитросоединения с трудом отдают электроны **и сравнительно легко принимают электроны.** В ряде реакций, частности реакций их **восстановления**, отмечается склонность нитросоединений к образованию анион-радикалов – продуктов присоединения электрона.

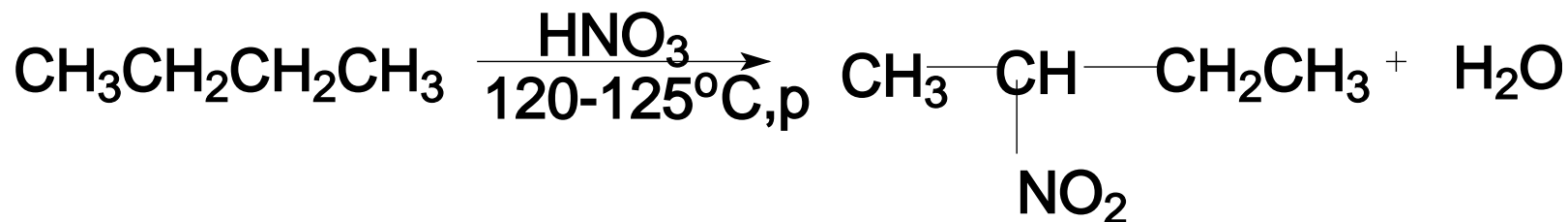


# МЕТОДЫ СИНТЕЗА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

## 1) Нитрование алканов

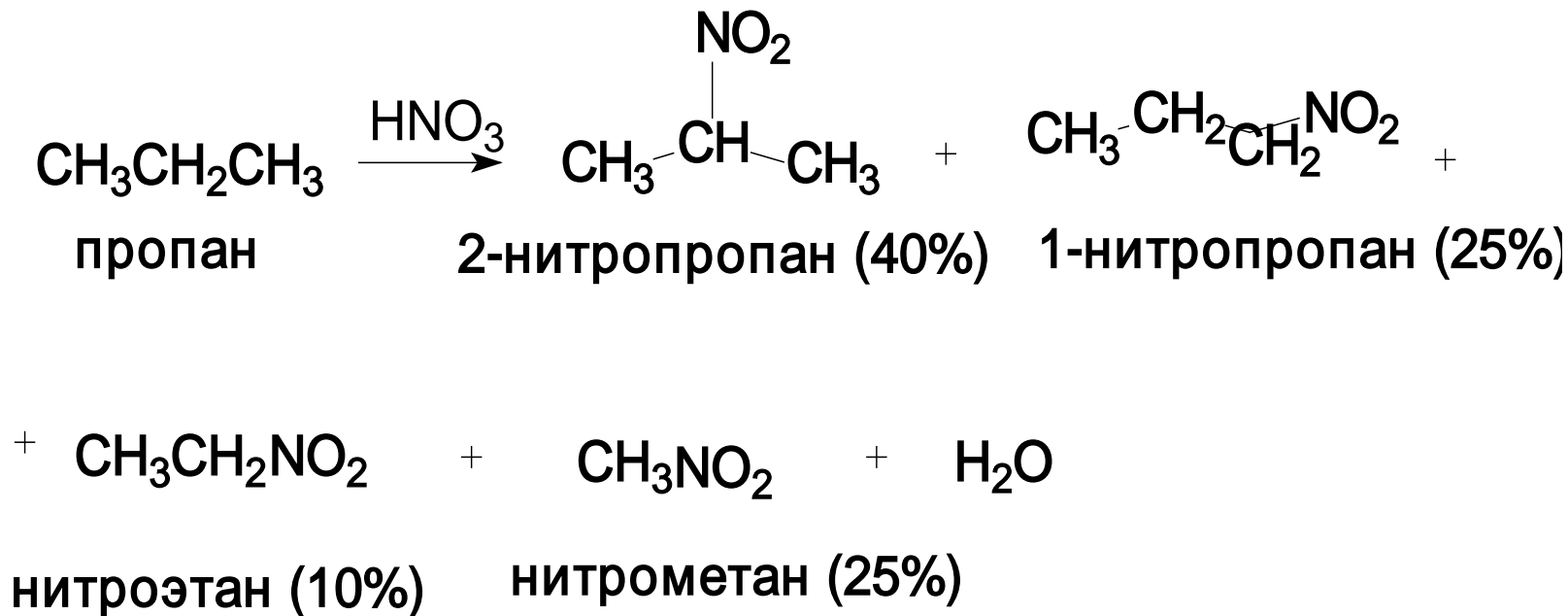
Известно несколько способов нитрования алканов.

По жидкофазному способу алканы нитруют разбавленной азотной кислотой (реакция Коновалова).



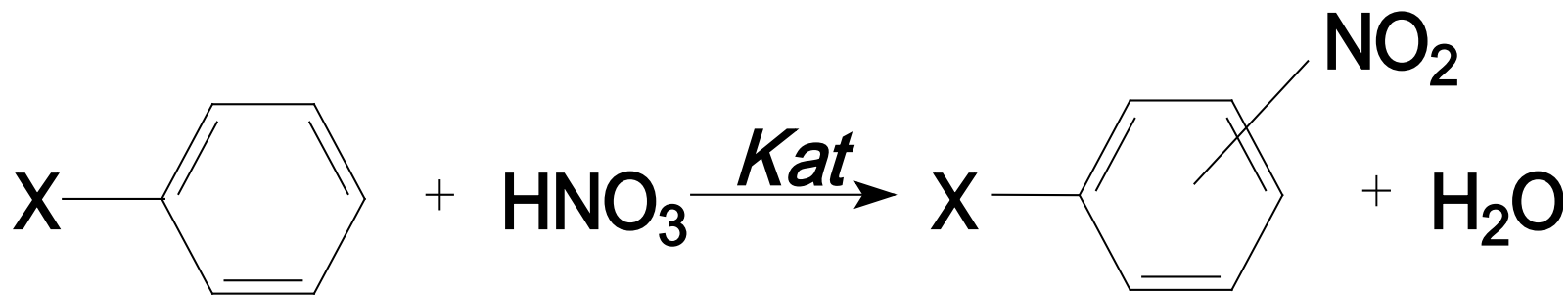
2-нитробутан  
(основной продукт)

По парофазному способу алканы нитруют в парах при температуре **350-500°C**.



**В этих условиях реакция протекает менее селективно и сопровождается крекингом алкана**

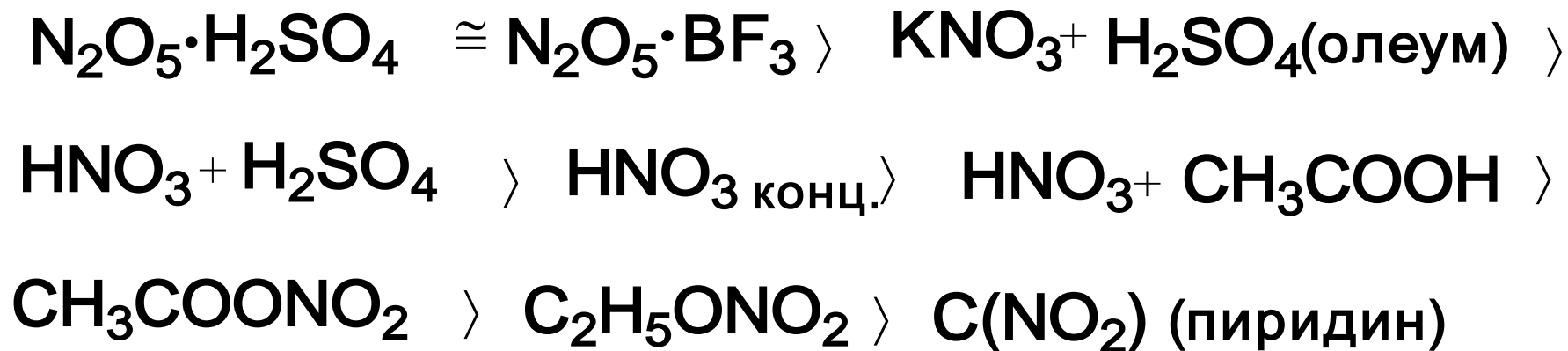
## 2) Нитрование ароматических соединений



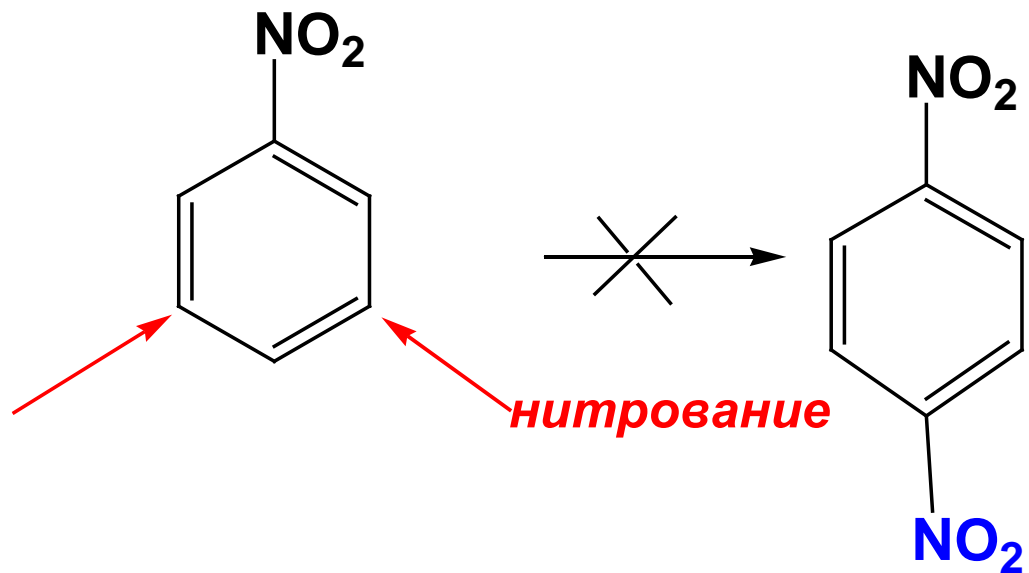
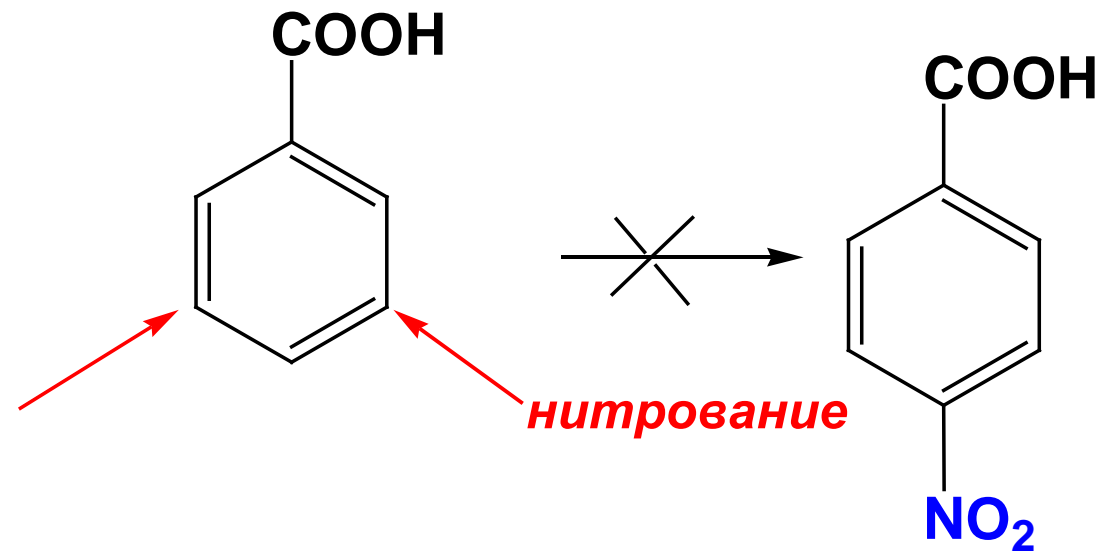
Производные бензола, содержащие **ЭД** заместители, нитруют МЯГКИМИ нитрующими агентами (смесь  $HNO_3 + CH_3COOH$ , ацетилнитрат  $CH_3COONO_2$ , разбавленная  $HNO_3$ ) при пониженной температуре.

Производные бензола, содержащие **ЭА** заместители, нитруют в более жестких условиях, применяя нитрующие смеси с малым содержанием воды (смесь  $KNO_3 + H_2SO_4$ ) и повышенные температуры.

По уменьшению реакционной способности нитрующие агенты можно расположить в следующий ряд:

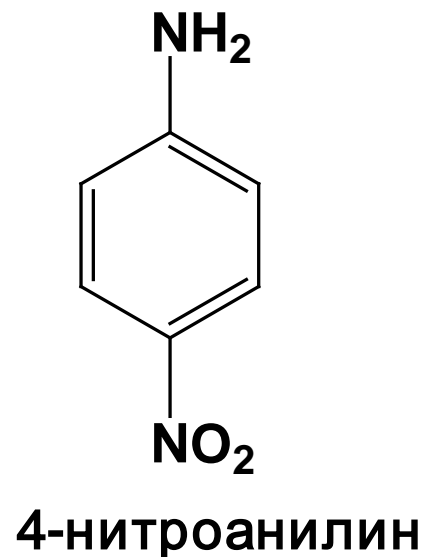
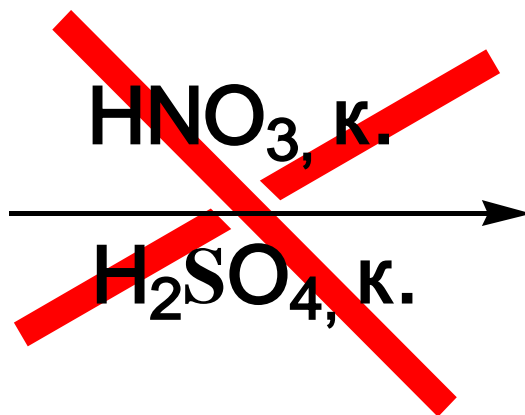
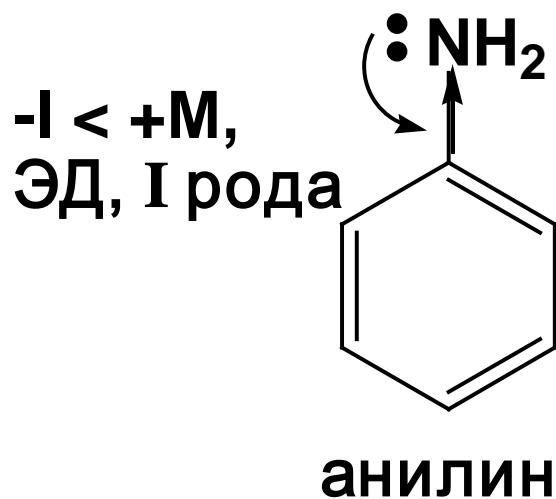


**Однако, метод прямого нитрования ароматического соединения оказывается непригоден, если в ароматическом цикле присутствует заместитель, не позволяющий ввести нитрогруппу в желаемое положение.**



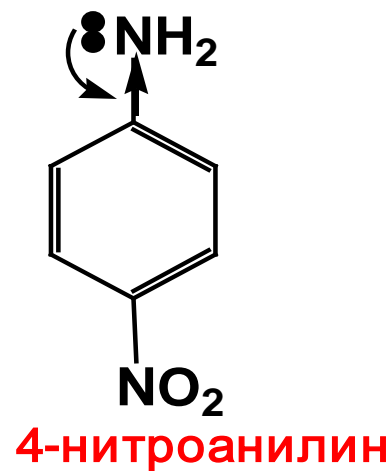
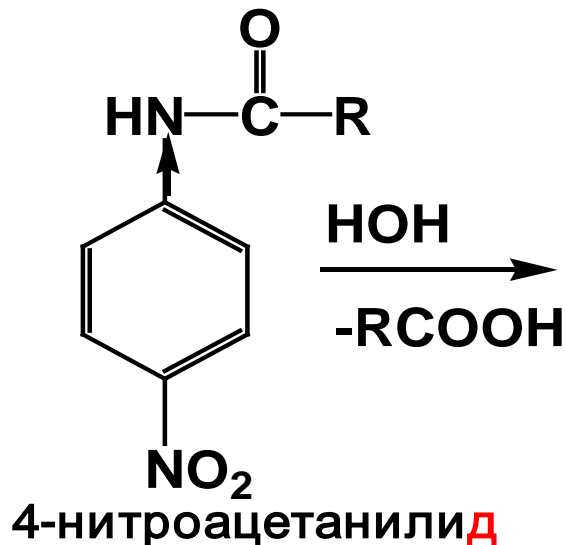
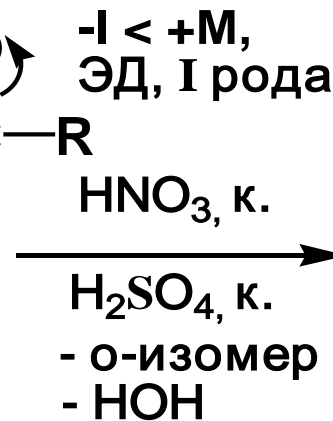
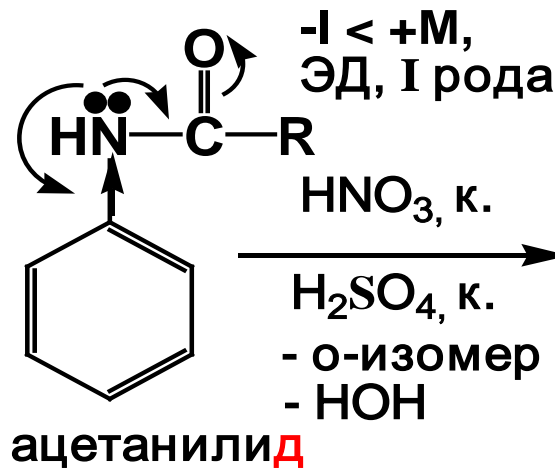
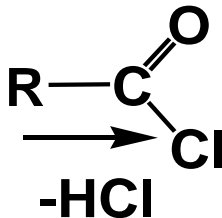
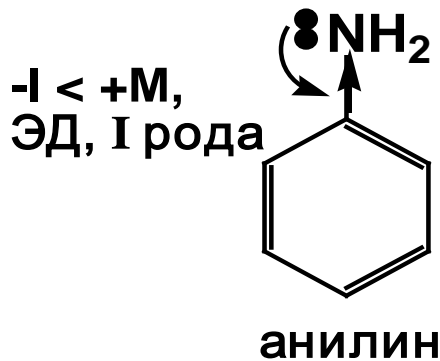


**p-Нитроанилин не может быть получен прямым нитрованием анилина нитрующей смесью, т.к. нитрующая смесь окисляет аминогруппу, что приводит к получению смеси смолообразных продуктов реакции а не целевого p-нитроанилина.**



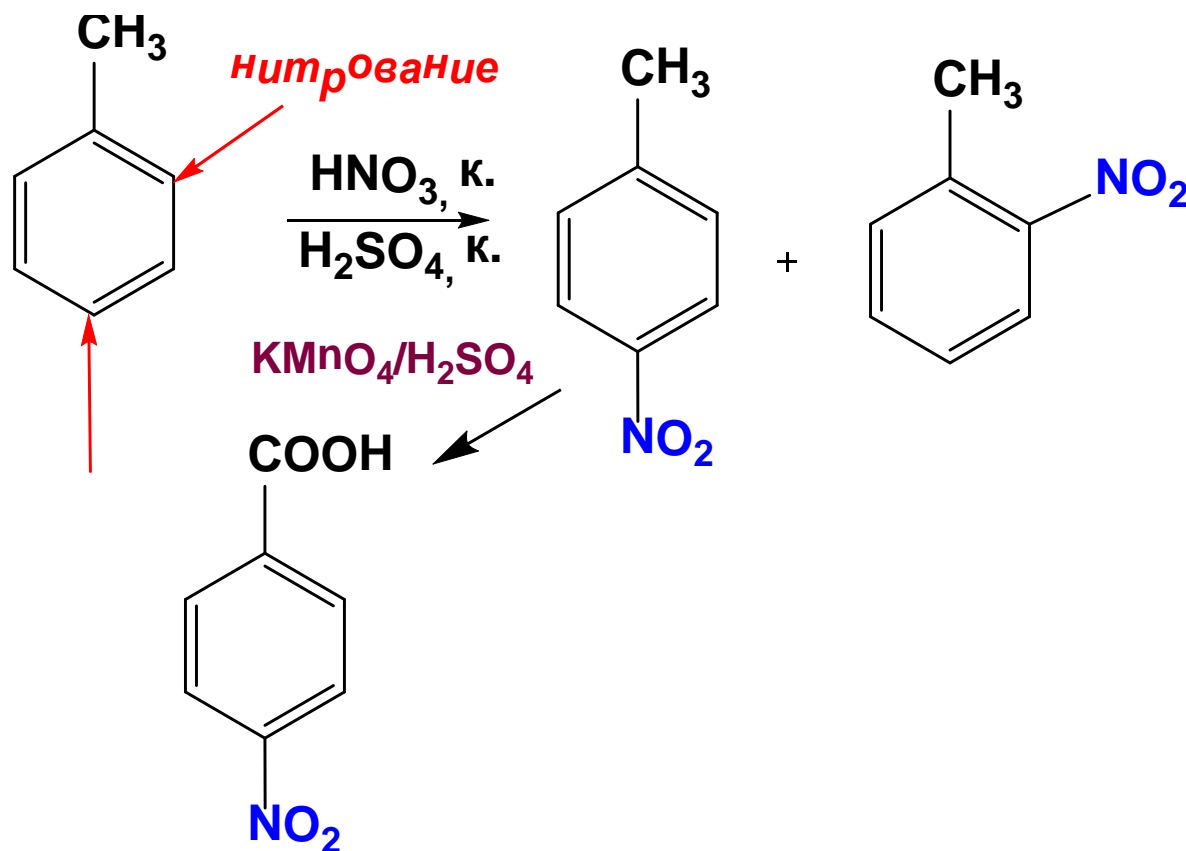
- **В таких ситуациях прибегают**
- **либо к тактике видоизменения (трансформации) заместителя**
- **либо изменяют порядок введения функциональных групп в ароматический цикл**

# Тактика **видоизменения** (защиты) **заместителя**



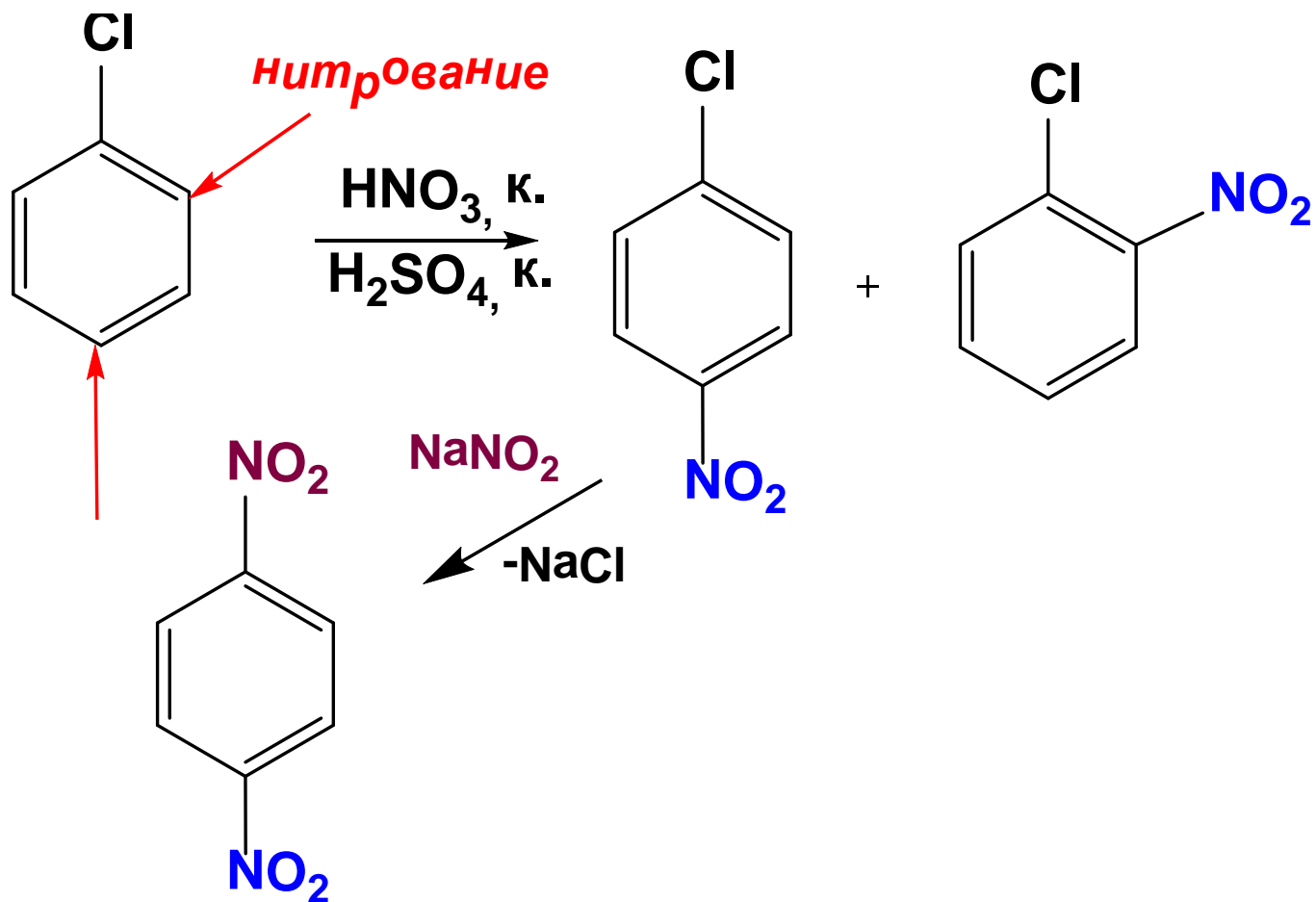
## Тактика изменения **порядка введения функциональных групп** в ароматический цикл

В качестве исходного соединения при синтезе п-нитробензойной кислоты используют не бензойную кислоту, а толуол:



# Тактика изменения **порядка введения функциональных групп** в ароматический цикл

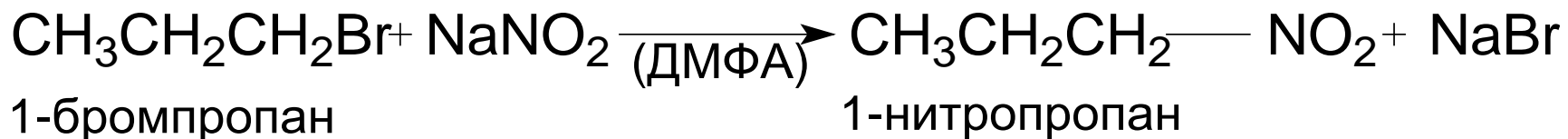
В качестве исходного соединения при синтезе п-динитробензола используют не нитробензол, а хлорбензол:



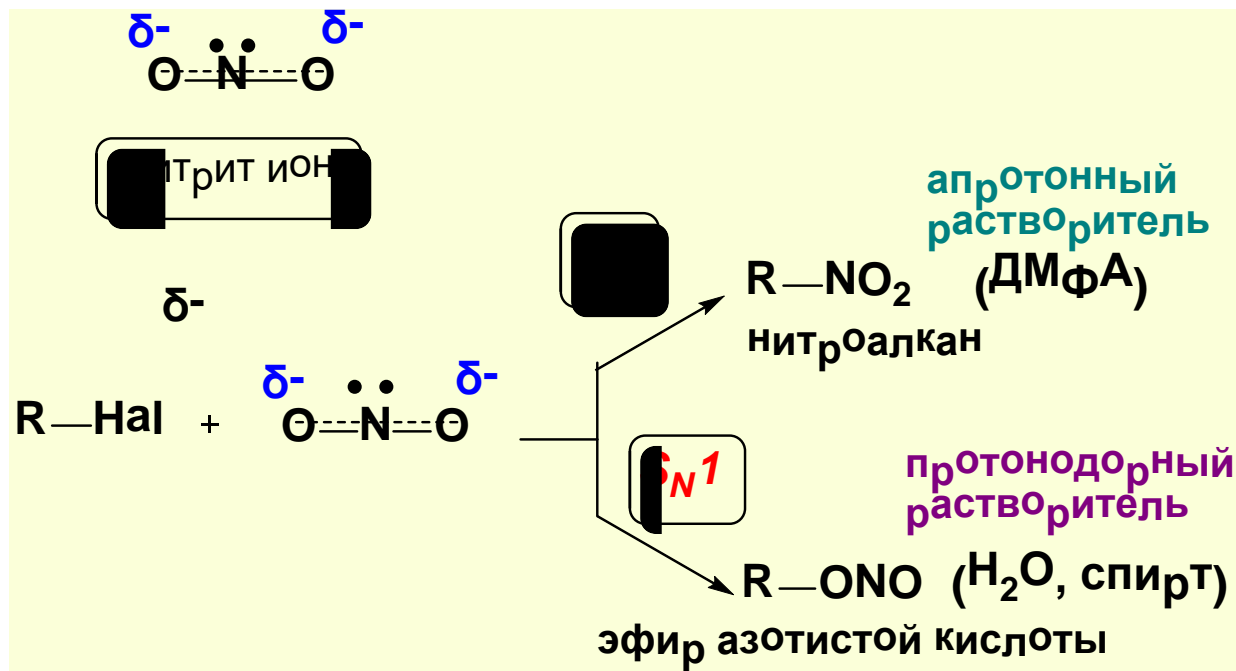
### 3) *Замещение галогена на нитрогруппу в галогеналканах*

Удобным лабораторным способом получения некоторых нитроалканов является реакция нуклеофильного замещения галогена нитрит-ионом.

По этой схеме, например, можно получить нитропропан и нитрометан.

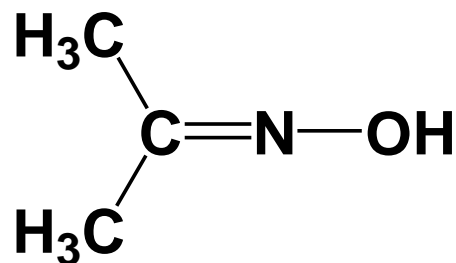


Из-за амбидентных свойств нитрит-иона в качестве побочного продукта в таких реакциях образуются алкилнитриты R-O-NO

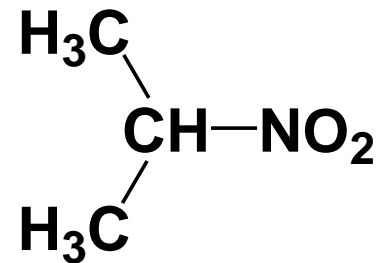
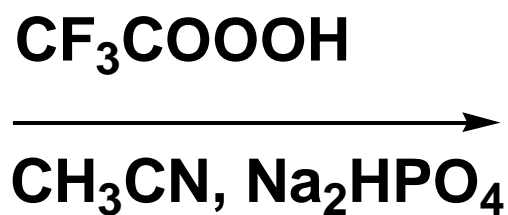


## 4. Получение вторичных, третичных и ароматических нитросоединений реакциями окисления

а) вторичные нитросоединения могут быть получены окислением оксимов кетонов



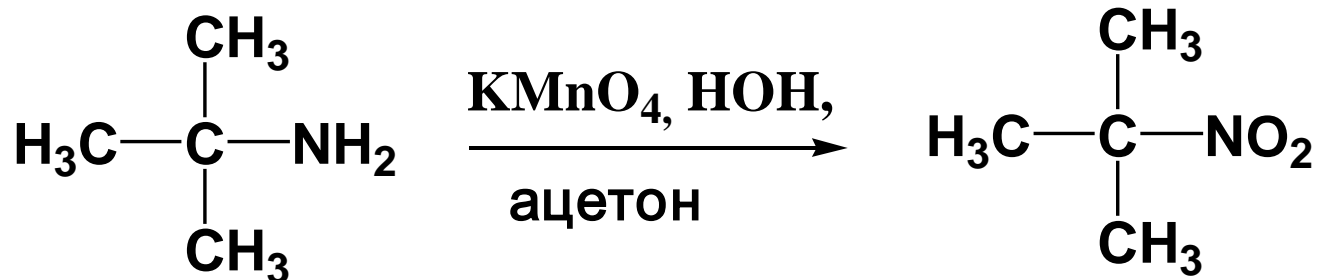
ОКСИМ  
ацетона



2-нитропропан



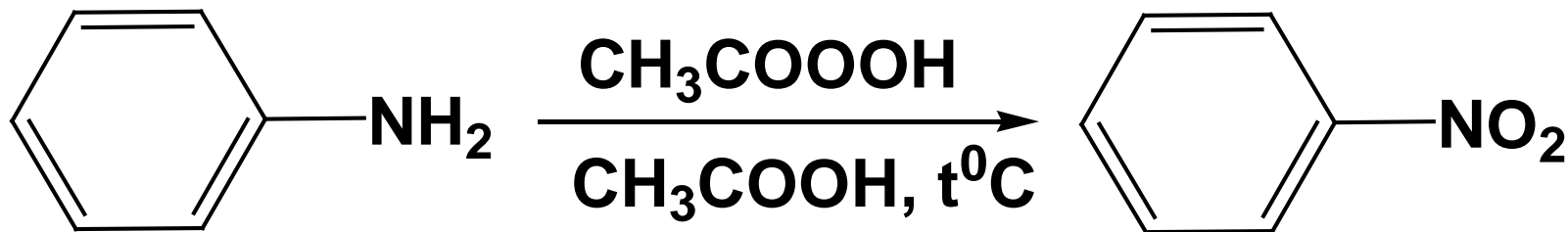
## б) третичные нитроалканы



третбутил-  
амин

2-метил-2-нитро-  
пропан

## в) ароматические нитросоединения



анилин

# **ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Определяются природой самой  $\text{NO}_2$  – группы и ее влиянием на R.**

**1. Наиболее характерная реакция  $\text{NO}_2$  – группы – ее восстановление.**

**2. Основность  $\text{NO}_2$  – группы низка, с донорами протонов она образует слабые водородные связи.**

**3. Свойства нитросоединений рассматривают с учетом того, с каким атомом С связана  $\text{NO}_2$  .**

а) В насыщенных соединениях ( $C_{sp^3}-NO_2$ ) нитрогруппа активирует  $\alpha$ -водородные атомы (**С-Н-кислотность**). В связи с этим идут реакции по  $\alpha$ -углеродному атому.

б) В молекулах сопряженных нитроалкенов ( $C_{sp^2}-NO_2$ ) двойная связь  $C=C$  оказывается сильно поляризованной, что облегчает реакции нуклеофильного присоединения и полимеризации.

в) В аренах  $NO_2$  –группа дезактивирует кольцо, затрудняя реакции электрофильного и облегчая реакции нуклеофильного замещения.

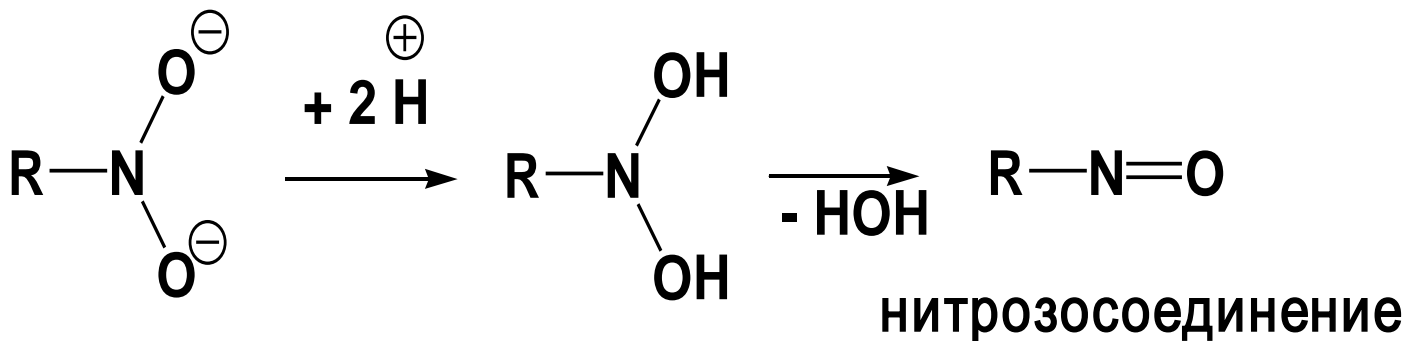
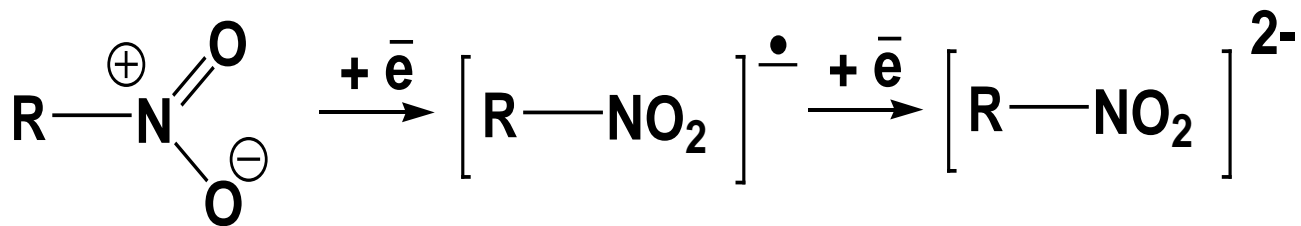
# Основные реакции нитросоединений:

- 1) *Восстановление  $\text{NO}_2$  –группы;*
- 2) *Реакции по  $\alpha$ -углеродному атому;*
- 3) **Реакции по ароматическому кольцу  
(реакции электрофильного  
замещения и реакции  
нуклеофильного замещения.)**

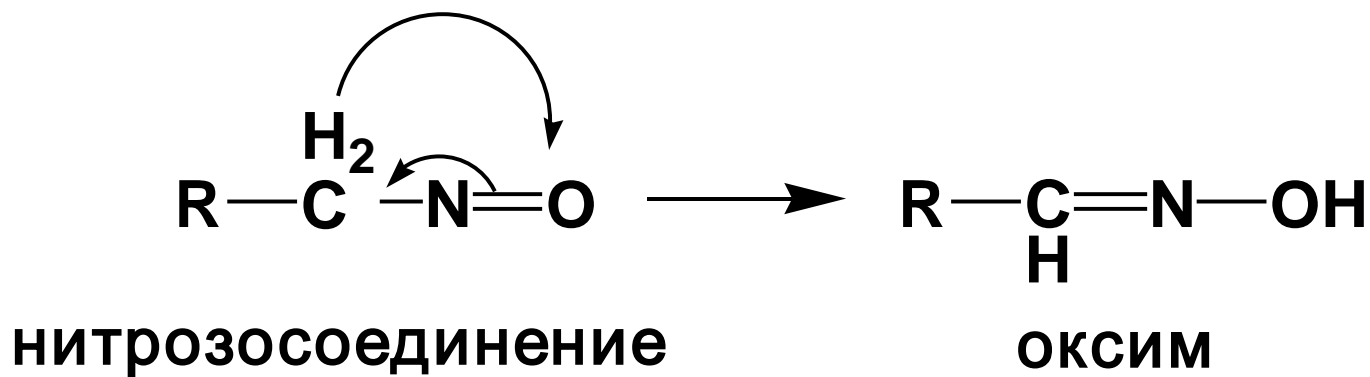
# 1. Восстановление нитросоединений

**В зависимости от условий реакции и применяемых восстановителей можно получить различные продукты.**

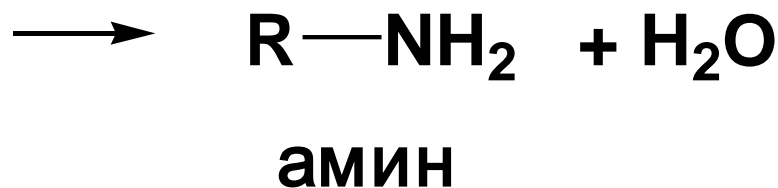
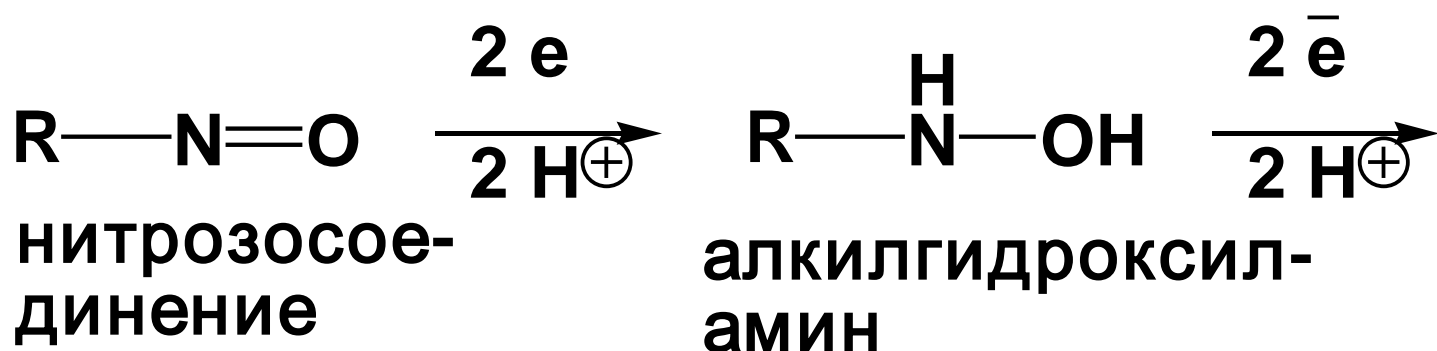
**Процесс восстановления ступенчатый, протекает через образование нитрозосоединений, гидроксиламинов и далее до аминов**



**Если в α-положении к нитрогруппе есть атомы Н**

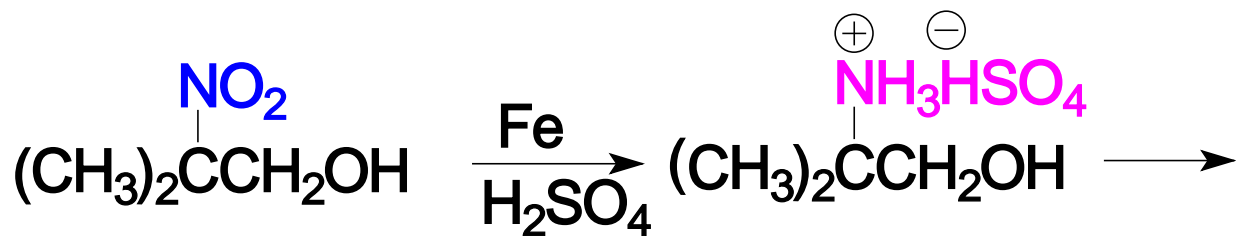


Нитрозалканы восстанавливаются  
далее через алкилгидроксиламины в  
амины

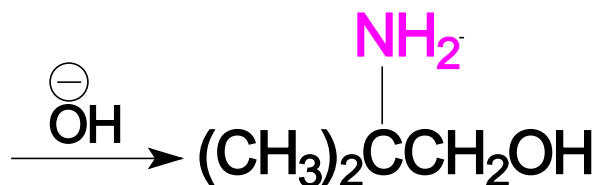


# Все нитросоединения можно восстановить до аминов

Нитроалканы восстанавливают до алкиламинов Fe или Sn в кислой среде,  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  или гидридами металлов ( $\text{LiAlH}_4$ ).



2-метил-2-нитро-  
пропанол

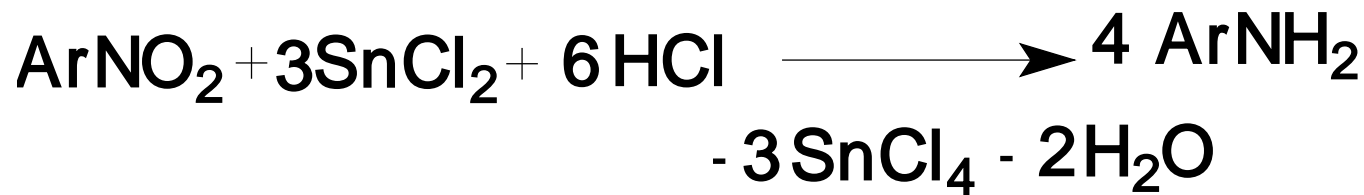
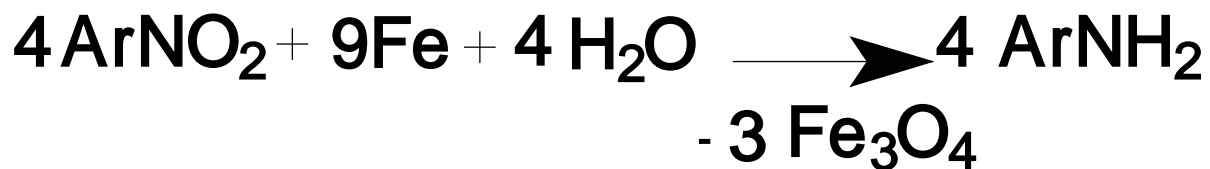


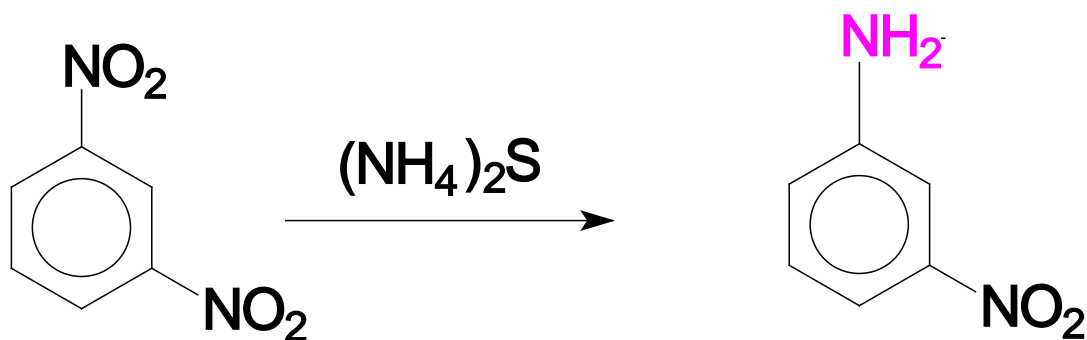
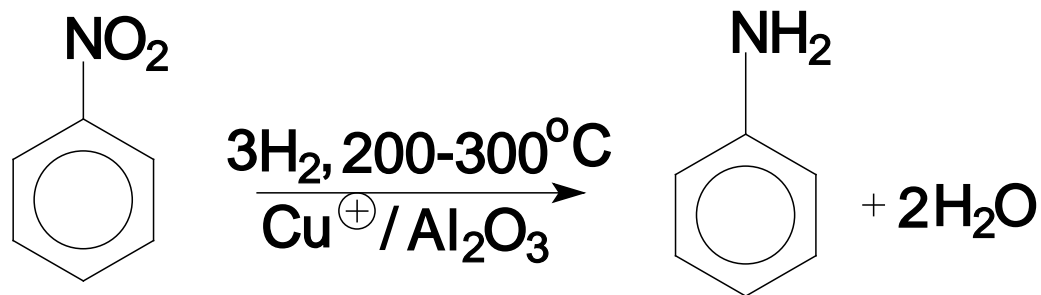
2-амино-2-метил-  
пропанол



**Значительное распространение имеет восстановление нитроаренов.**

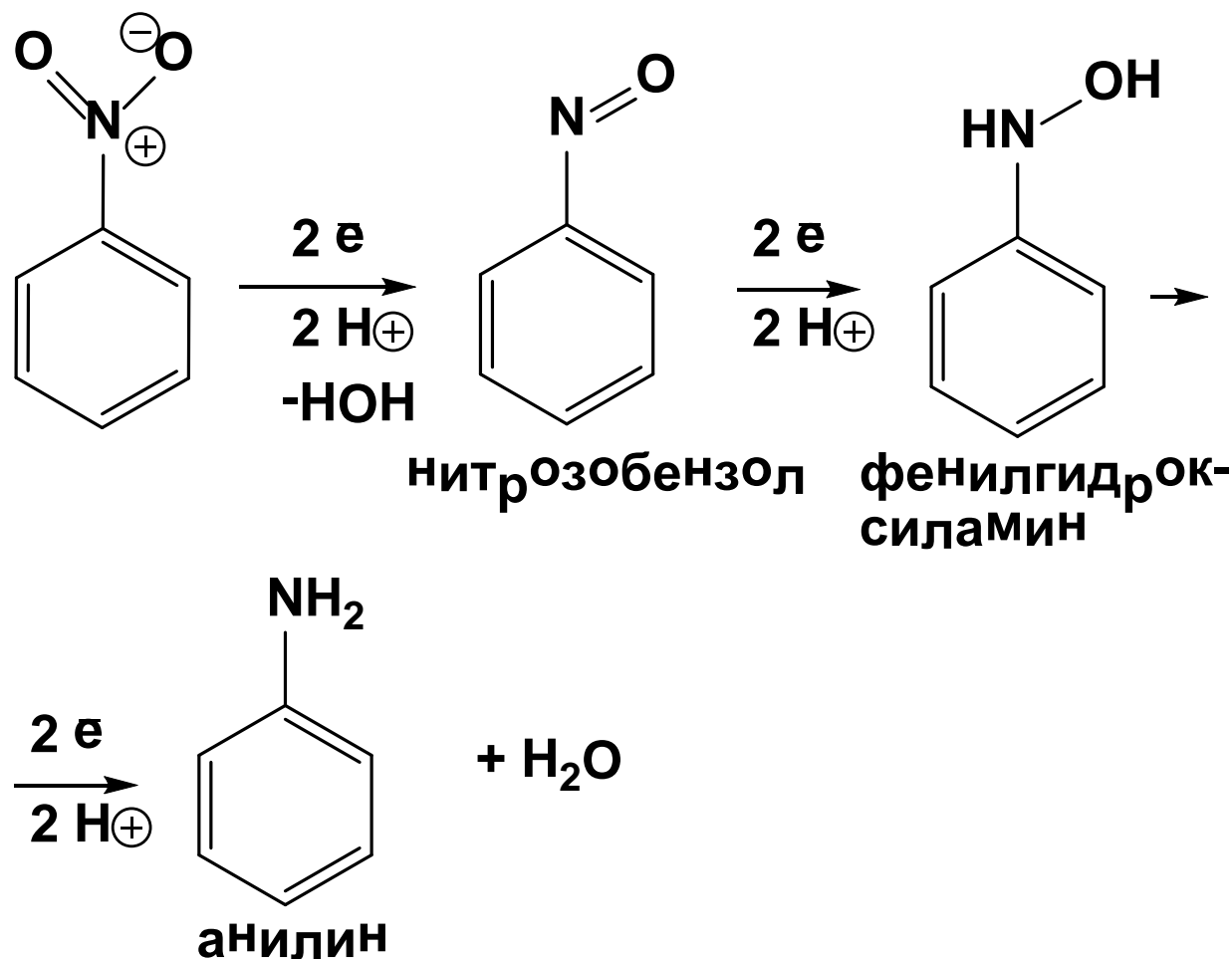
Реагенты:  $\text{H}_2$  ( $\text{Cu}^+/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), металлы и соли металлов в присутствии кислот ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Fe}$ ),  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , растворы  $\text{Zn}$  или  $\text{SnCl}_2$  в щелочах, гидриды металлов ( $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$ ),  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  в присутствии катализаторов или без них.





- Во всех реакциях процесс восстановления начинается с переноса электрона от восстановителя к молекуле нитросоединения.

**Последовательность продуктов, образующихся промежуточно при восстановлении железными стружками в нейтральной или слабокислой среде:**

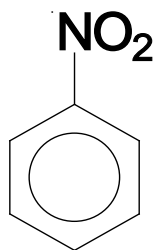


Наиболее изученной является реакция восстановления именно нитробензола.

Впервые **Н.Н.Зинин в 1842 г.** осуществил восстановление нитробензола с использованием  $\text{H}_2\text{S}/\text{NH}_3$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

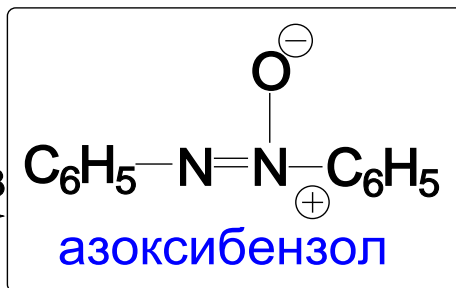
Восстановление в нейтральной и щелочной среде (Учебник, стр.293-394,).

Активность восстанавливающих агентов меньше в нейтральной и щелочной, чем в **кислой** среде и реакцию можно остановить на разной степени восстановления нитро-группы:

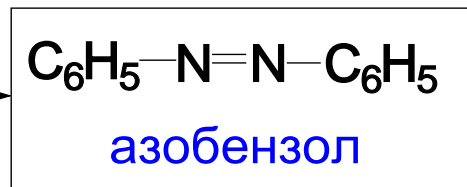


нитробензол

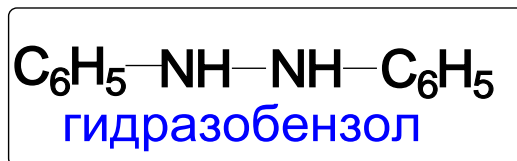
$\text{CH}_3\text{ONa}$  или  $\text{Na}_3\text{AsO}_3$



$\text{SnCl}_2, \text{NaOH}$  или  $\text{LiAlH}_4$



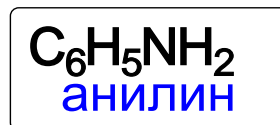
$\text{Zn}, \text{NaOH}$



$\text{Zn}, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_4\text{Cl}$



$\text{NH}_2\text{NH}_2, \text{Pd}$



$\text{Sn (Fe, Zn)}$

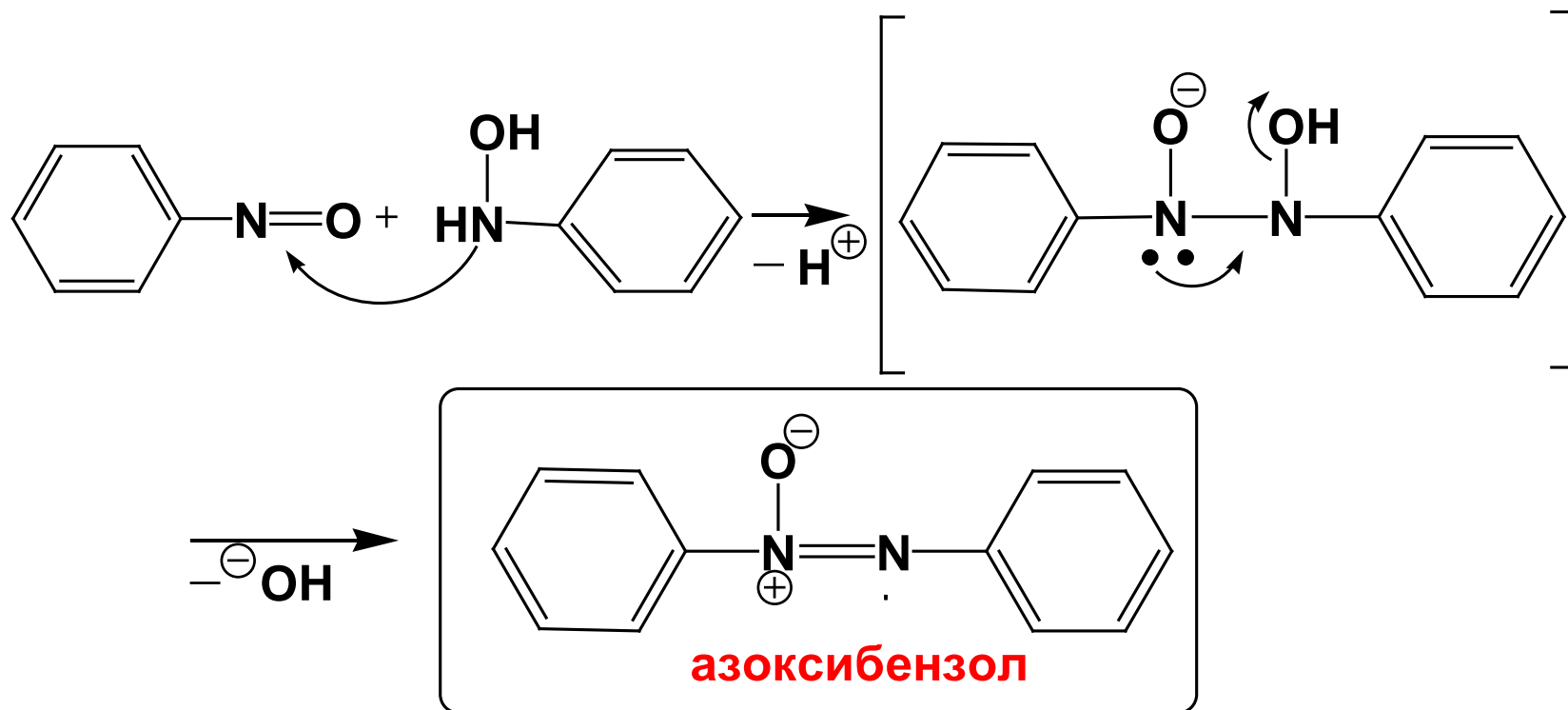
$\text{HCl}$



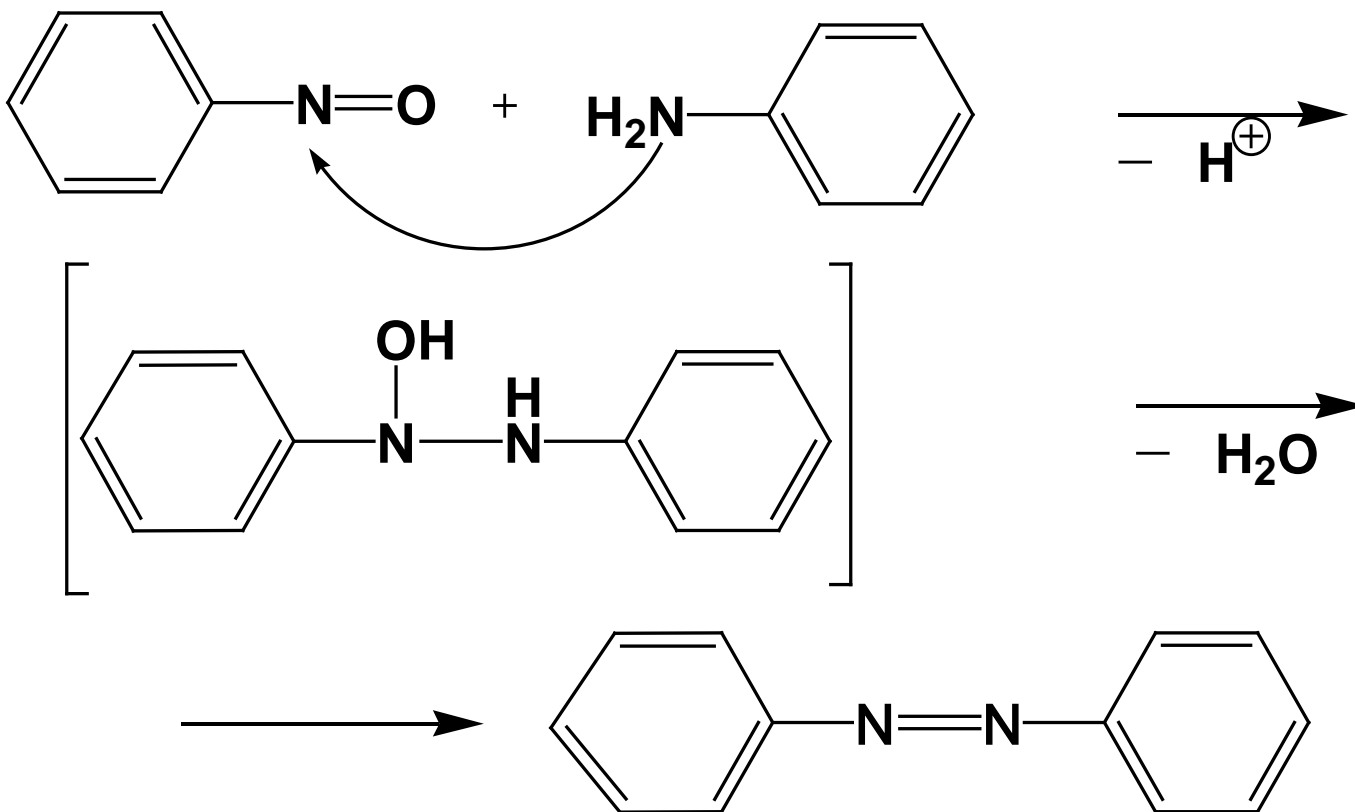
Производные азобензола образуются конденсацией промежуточных продуктов восстановления нитробензола

### Азоксибензол

получается при основно-катализируемой конденсации нитрозобензола и фенолгидроксиламина:



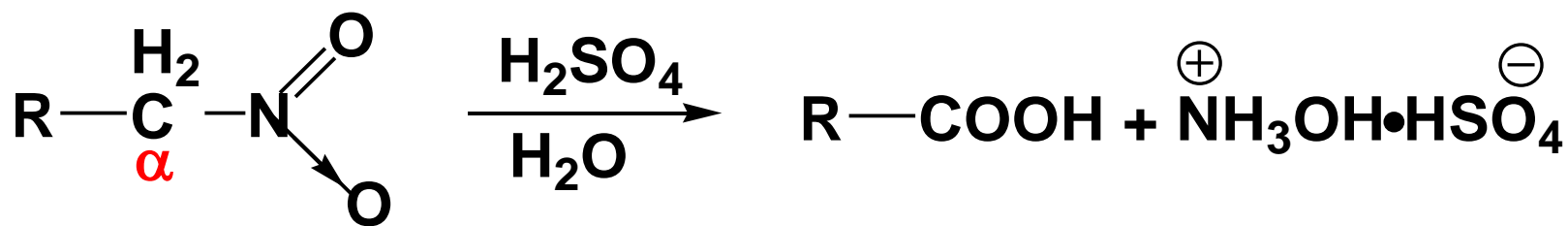
**Азобензол** получается при основно-катализируемой конденсации нитрозобензола и анилина:



**азобензол**

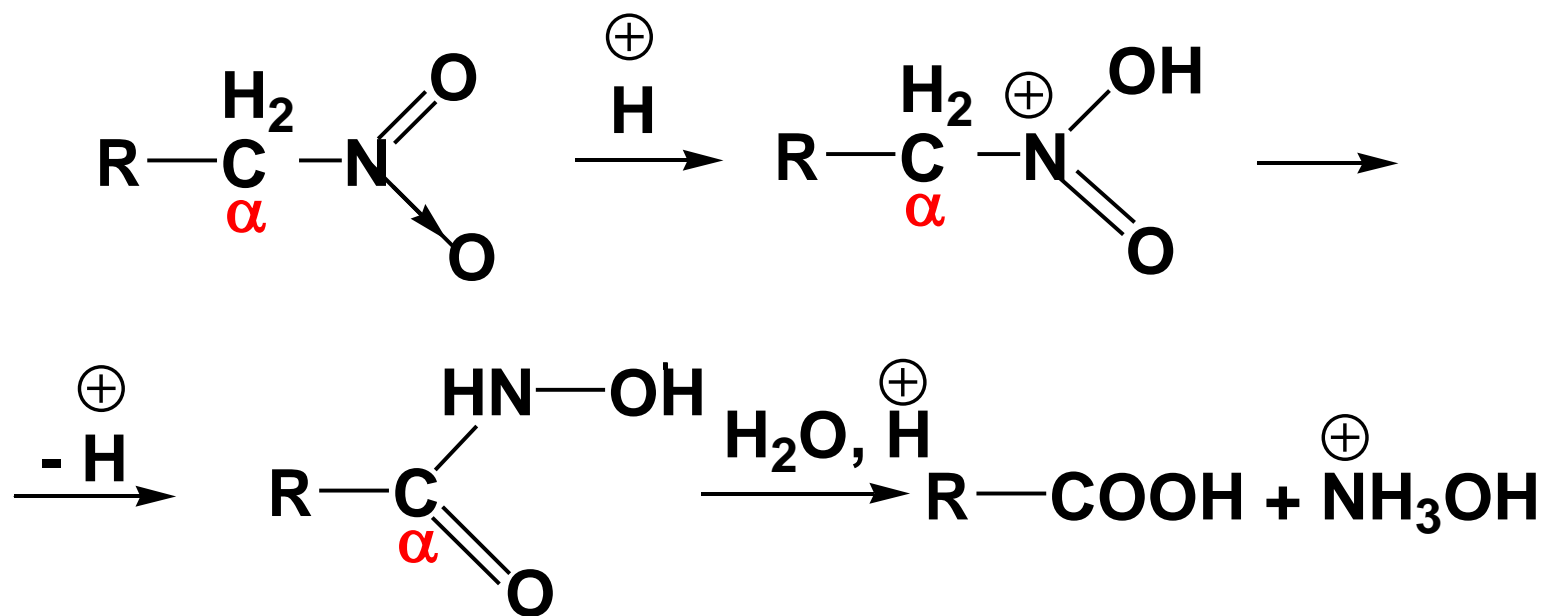
## ***II. Превращения нитроалканов в присутствии сильных кислот***

В сильноокислой среде (80-95 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) первичные нитроалканы превращаются в карбоновые кислоты и образуется соль гидроксиламина



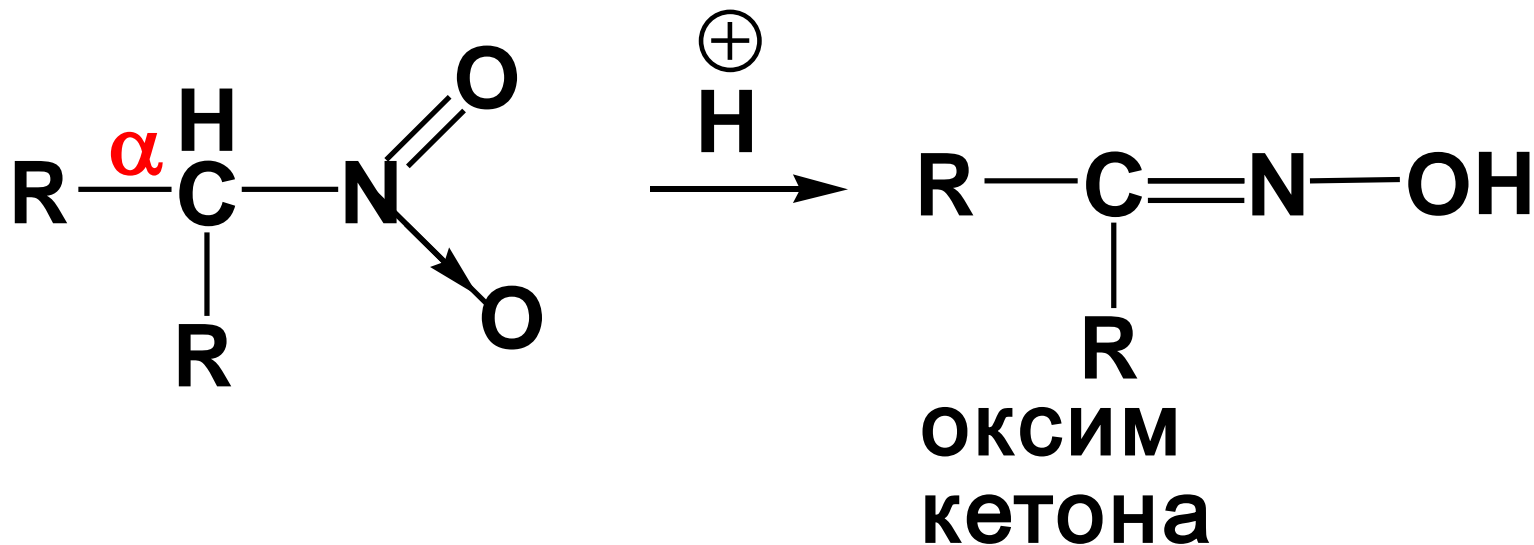


Механизм включает протонирование O нитрогруппы, внутримолекулярный окислительно-восстановительный перенос кислорода от N к C и образование гидроксамовой кислоты:



**гидроксамовая кислота**

**Вторичные нитроалканы в этих условиях реагируют с образованием ОКСИМОВ**



# **C-H КИСЛОТНОСТЬ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ НИТРОАЛКАНОВ И ИХ ТАУТОМЕРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ**

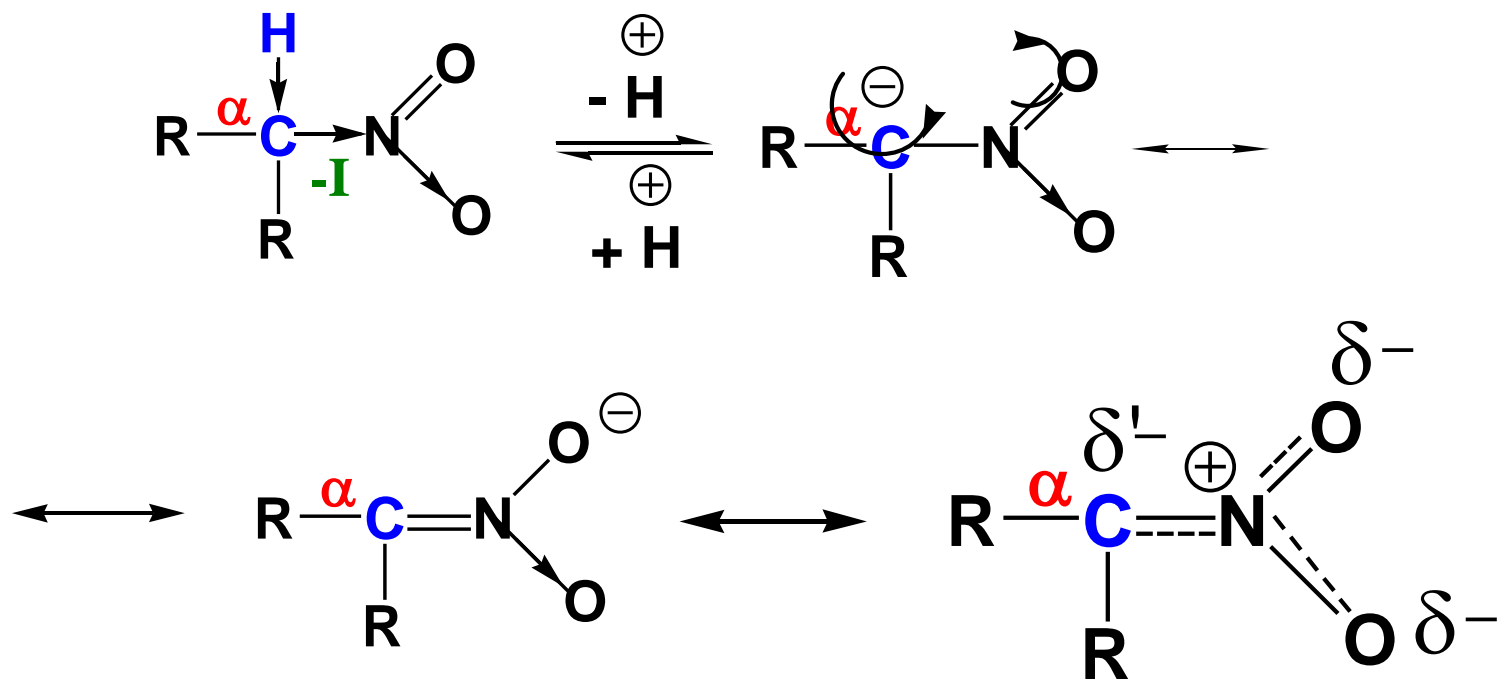
Высокие электроноакцепторные свойства  $\text{NO}_2$  – группы обуславливают повышенную кислотность C-H-связей в  $\alpha$ -положении по отношению к  $\text{NO}_2$  группе.

Значения C-H-кислотности ряда нитроалканов

Нитроалкан	$\text{CH}_3\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NO}_2$	$\text{CH}_3\overset{\text{NO}_2}{\underset{ }{\text{CH}}}\text{CH}_3$
<i>pKa</i>	10,2	8,5	7,8
Нитроалкан	$\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$	$\text{CH}(\text{NO}_2)_3$	
<i>pKa</i>	4,0	0,0	

**Указанные значения  $pK_a$  относятся только к отщеплению H, принадлежащего  $\alpha$ -углеродному атому.**

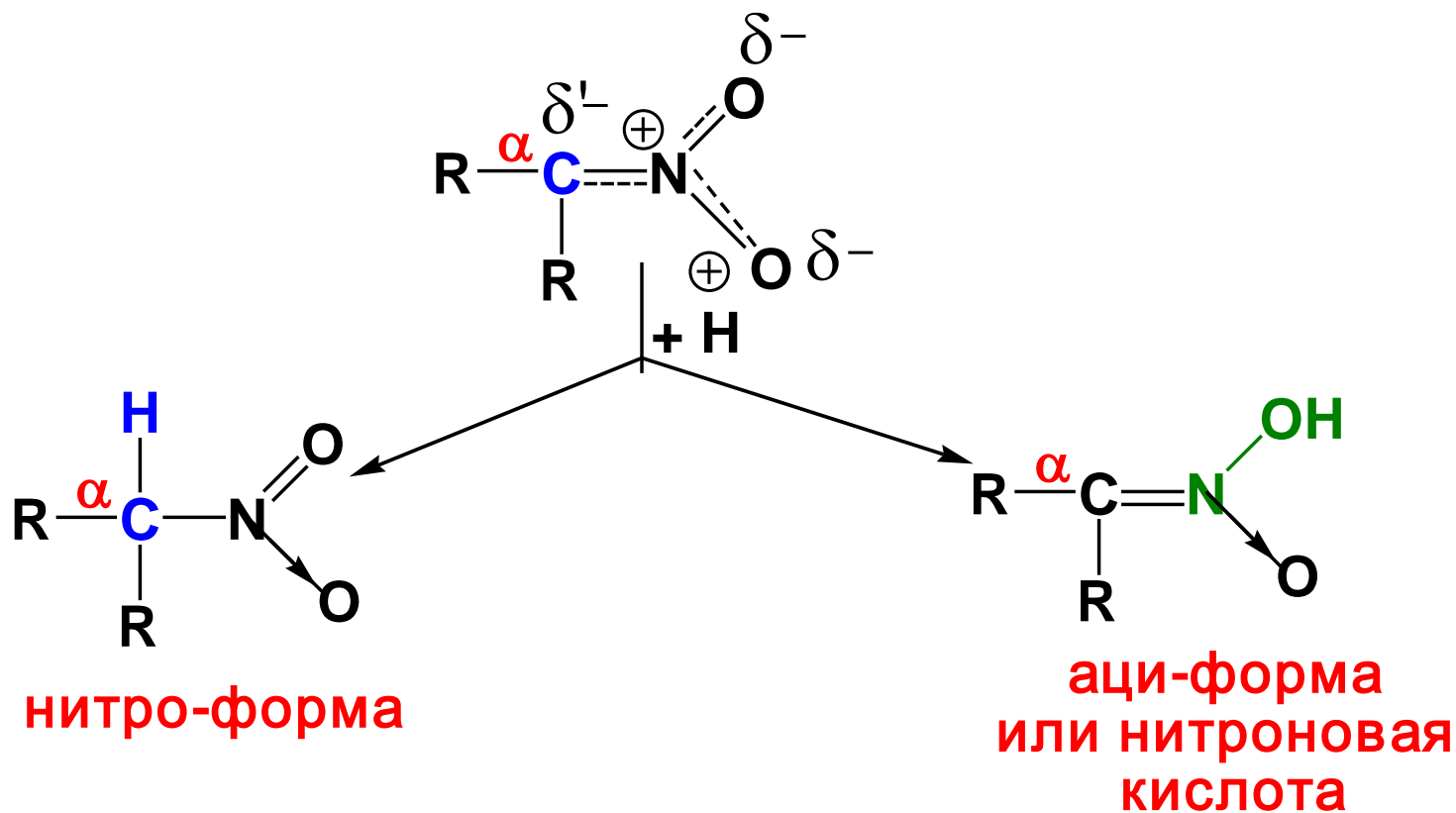
**Только в случае отщепления протона  $\alpha$ -углеродного атома образуется сопряженное основание, которое может быть стабилизировано с участием  $\text{NO}_2$  –группы.**



Образовавшийся анион называется **анионом нитрония** – амбидентный ион.

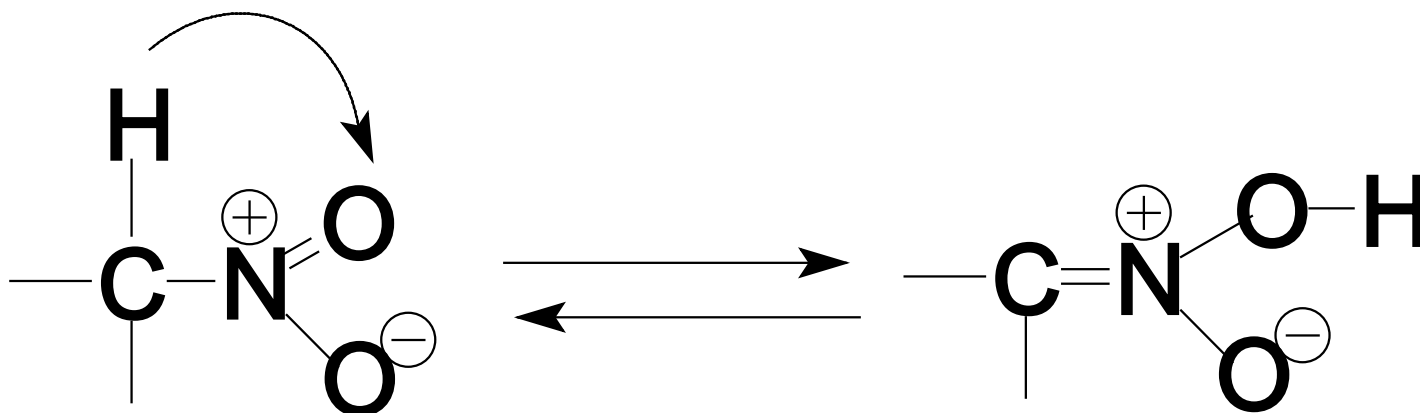
При протонировании такого иона протон может присоединяться как к углероду в  $\alpha$ -положении так и к атому кислорода.

При этом возникают две таутомерные формы нитросоединения



**Нитро-форма и аци-нитроформа**  
являются изомерами, находящимися  
в состоянии динамического  
равновесия.

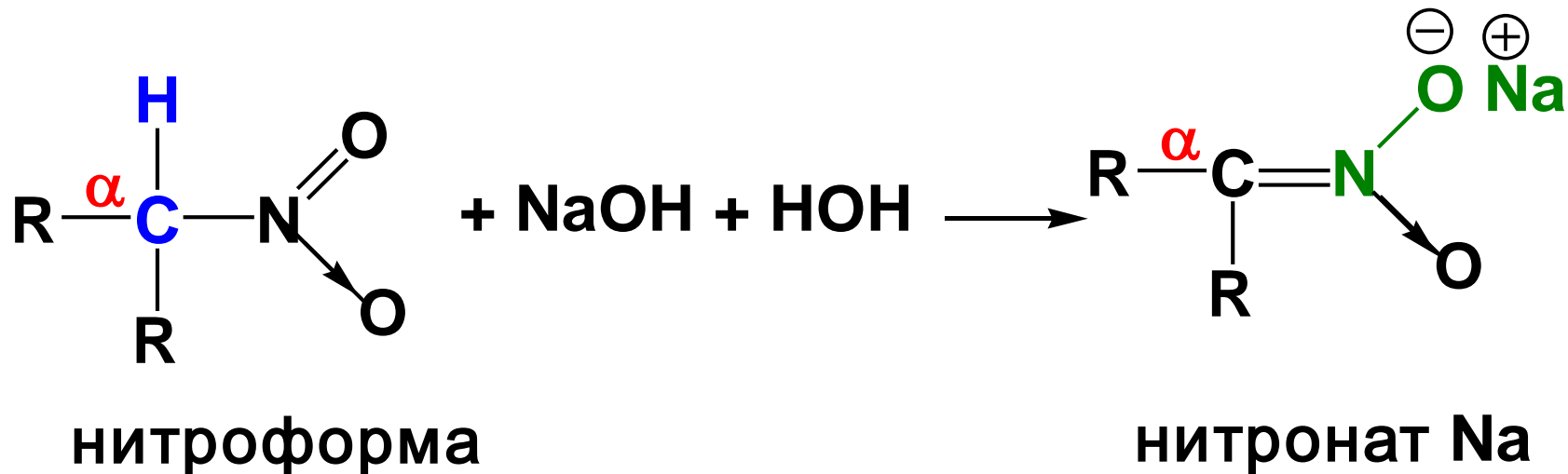
**Это явление называется**  
**таутомерией**, а сами изомеры –  
**таутомерами**



**Нитроновые кислоты** в свободном состоянии не выделяются, но их соли могут быть получены в растворе или в кристаллическом состоянии (при нагревании могут взрываться).

Только первичные и вторичные нитросоединения имеют в  $\alpha$ -положении **C-N** связи, поэтому именно **первичные и вторичные нитросоединения проявляют кислотные свойства** и реагируют с конц. растворами щелочей с образованием солей, **растворимых в воде.**



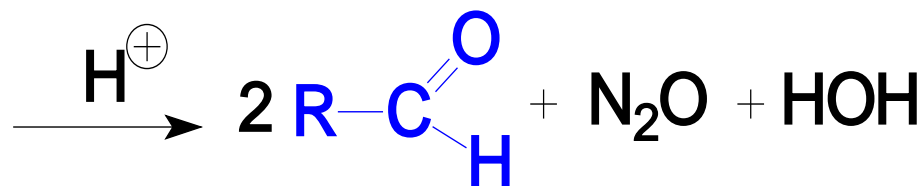
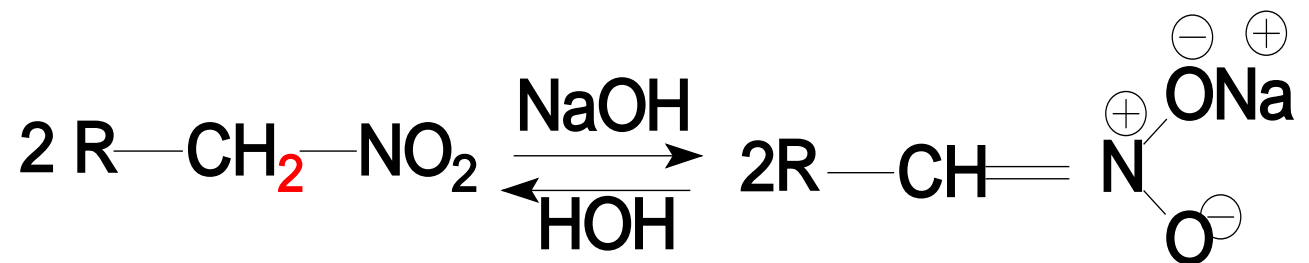


Способность первичных и вторичных нитросоединений **растворяться в растворах щелочей** используется для их **качественного отличия** от других N-содержащих соединений.

При подкислении соли нитроновых кислот медленно превращаются сначала в **нитроновые кислоты**, а затем в **нитросоединения**.

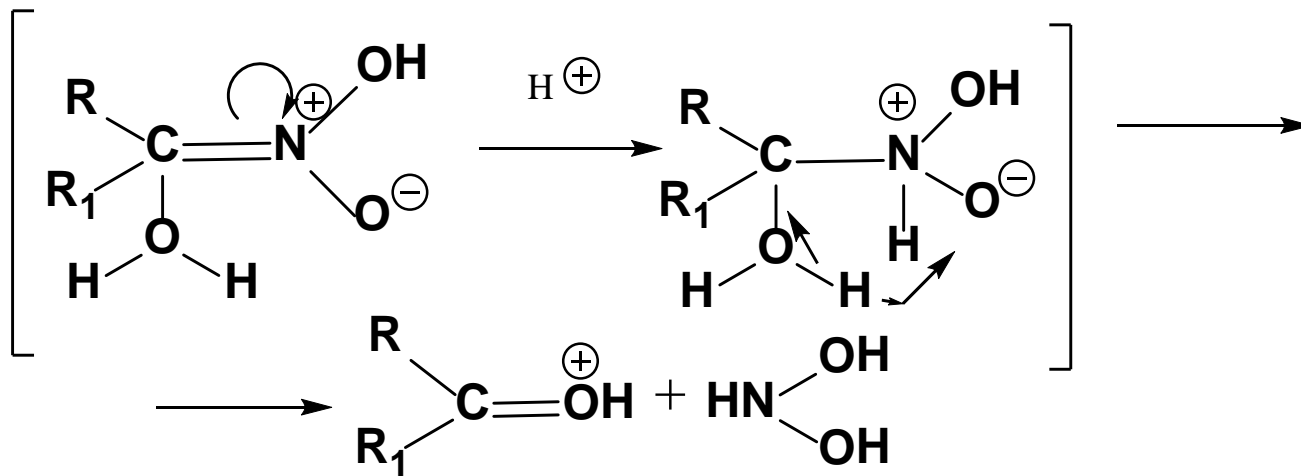
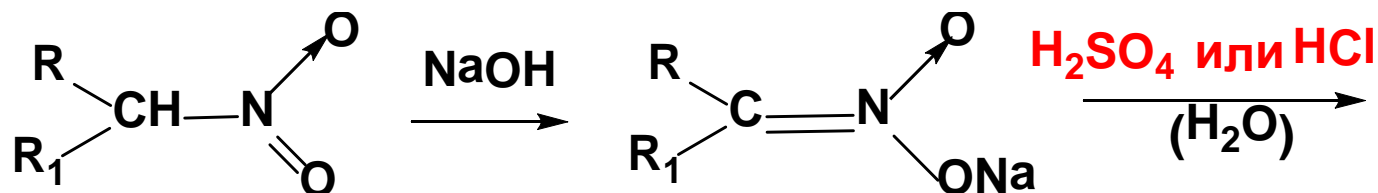
При подкислении соли нитроновых кислот медленно превращаются сначала в нитроновые кислоты, а затем в нитросоединения.

Под действием сильных кислот нитроновые кислоты гидролизуются с образованием альдегидов или кетонов **(реакция Нефа)**



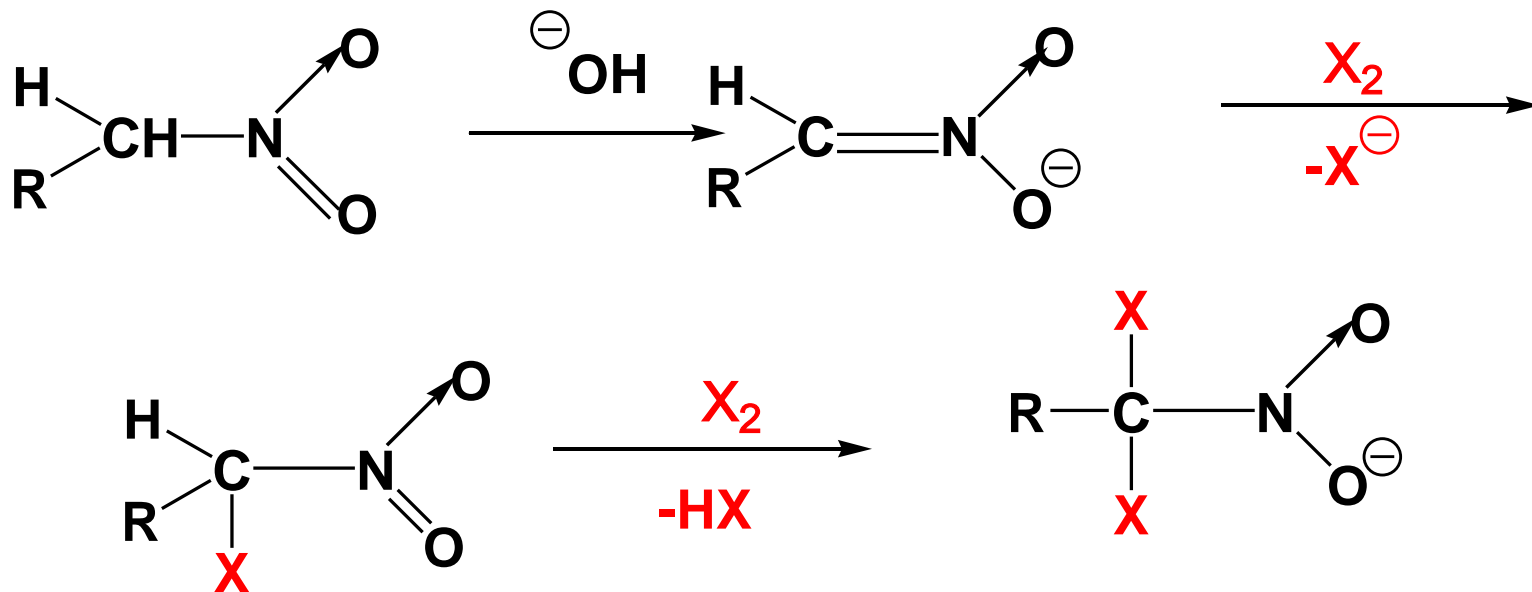
# Реакция Нефа

Получение альдегидов и кетонов действием минеральных кислот на соли алифатических нитросоединений

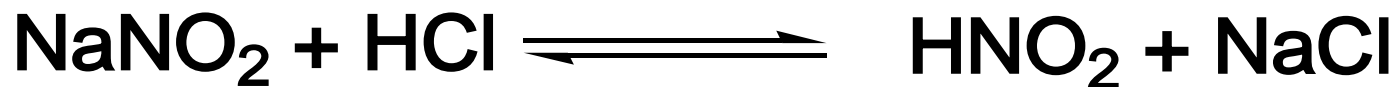


# IV. РЕАКЦИИ ПЕРВИЧНЫХ И ВТОРИЧНЫХ НИТРОАЛКАНОВ С ЭЛЕКТРОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ В ПРИСУТСТВИИ ОСНОВАНИЙ

а) Галогенирование с замещением водорода при  $\alpha$ -углеродном атоме в щелочной среде.

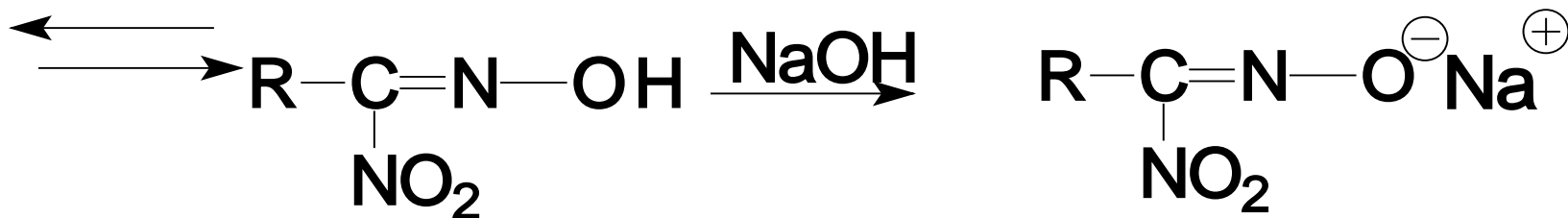
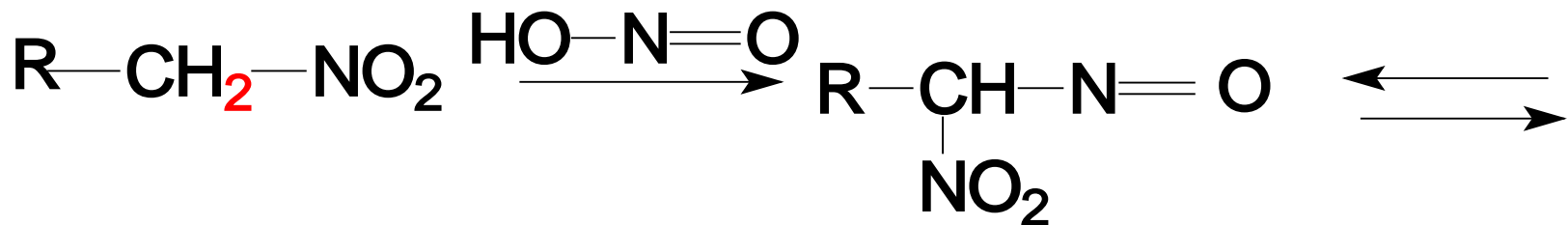


**б) Первичные и вторичные нитроалканы можно отличить друг от друга и от третичных нитросоединений реакцией с азотистой кислотой (  $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$  ).**



**Третичные нитросоединения с  $[\text{HNO}_2]$  не реагируют.**

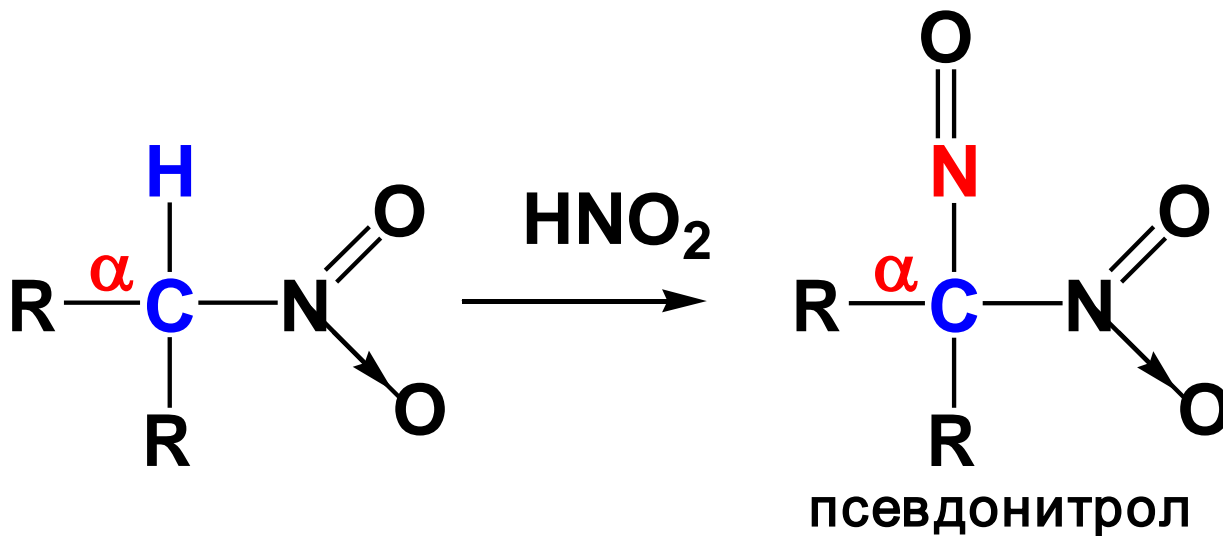
Первичные нитросоединения образуют с красные соли нитроловой кислоты.



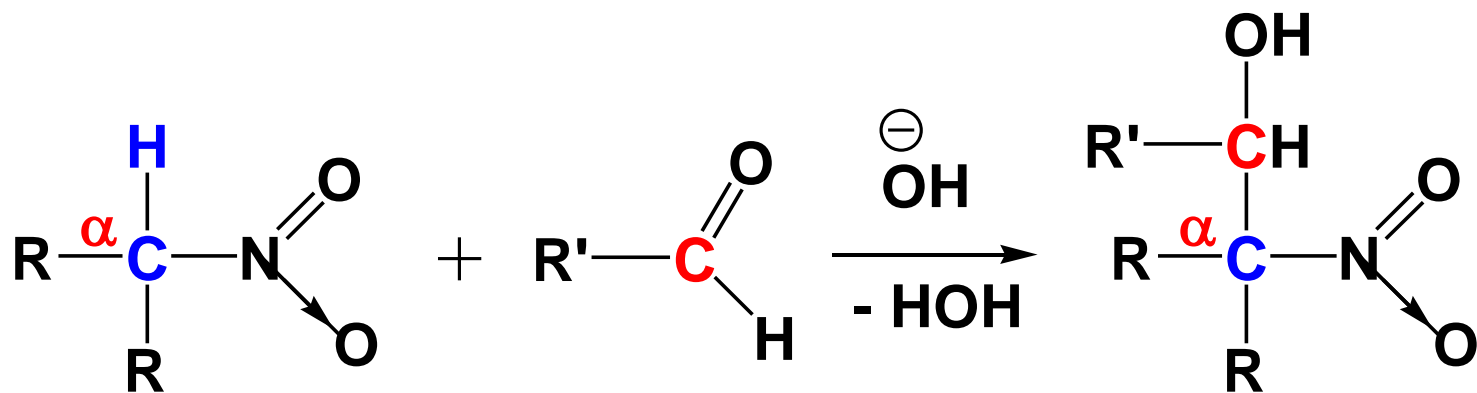
нитроловая кислота

соль нитроловой  
кислоты

Вторичные нитросоединения образуют с [HNO<sub>2</sub>] синий псевдонитрол

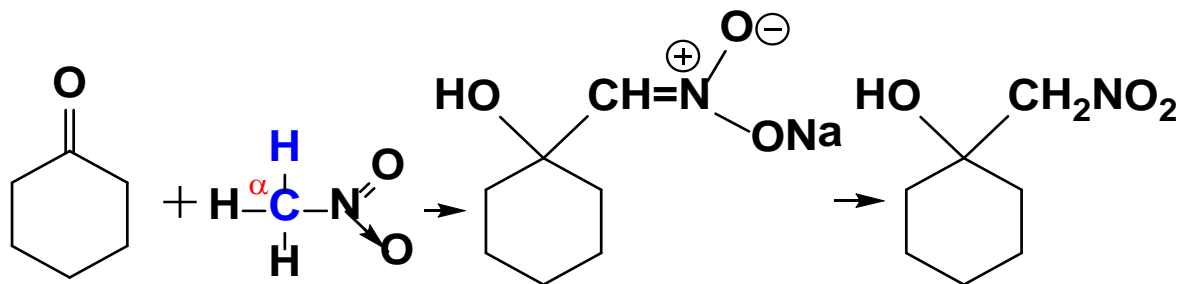
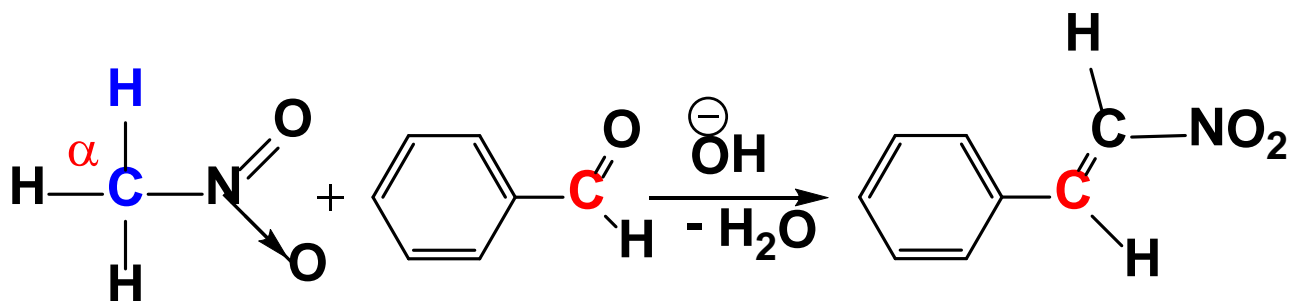


**в) Конденсация первичных нитроалканов с альдегидами и кетонами**



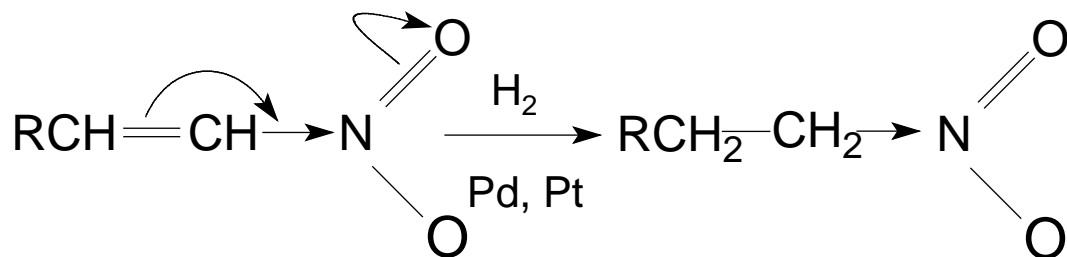


## Конденсация нитрометана с альдегидами и кетонами

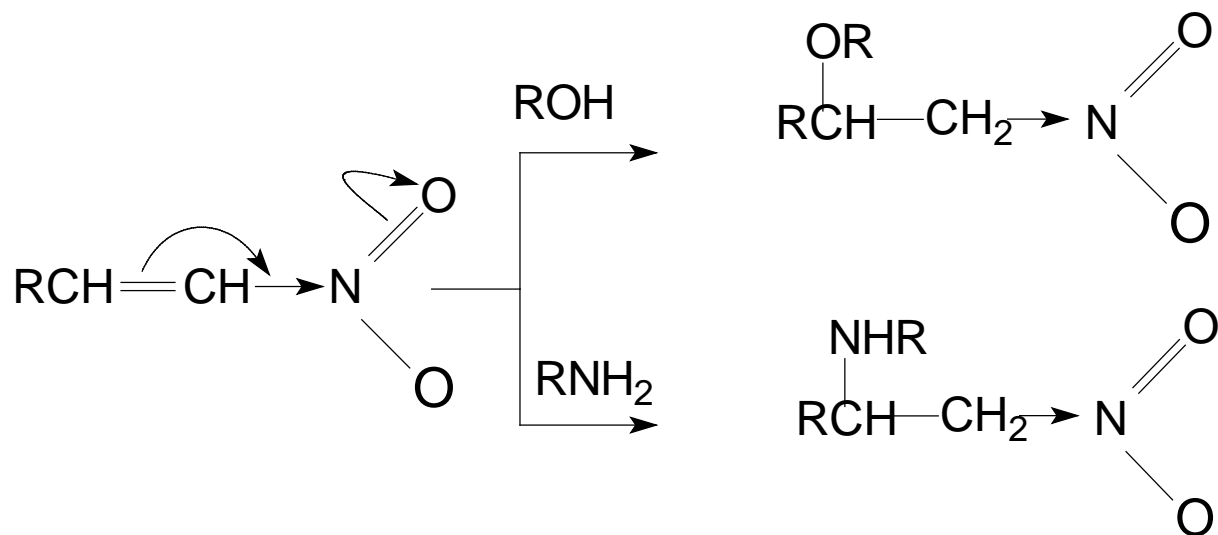


# V. РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ И НУКЛЕОФИЛЬНОГО ПРИСОЕДИНЕНИЯ К НИТРОАЛКЕНАМ

## а) Гидрирование



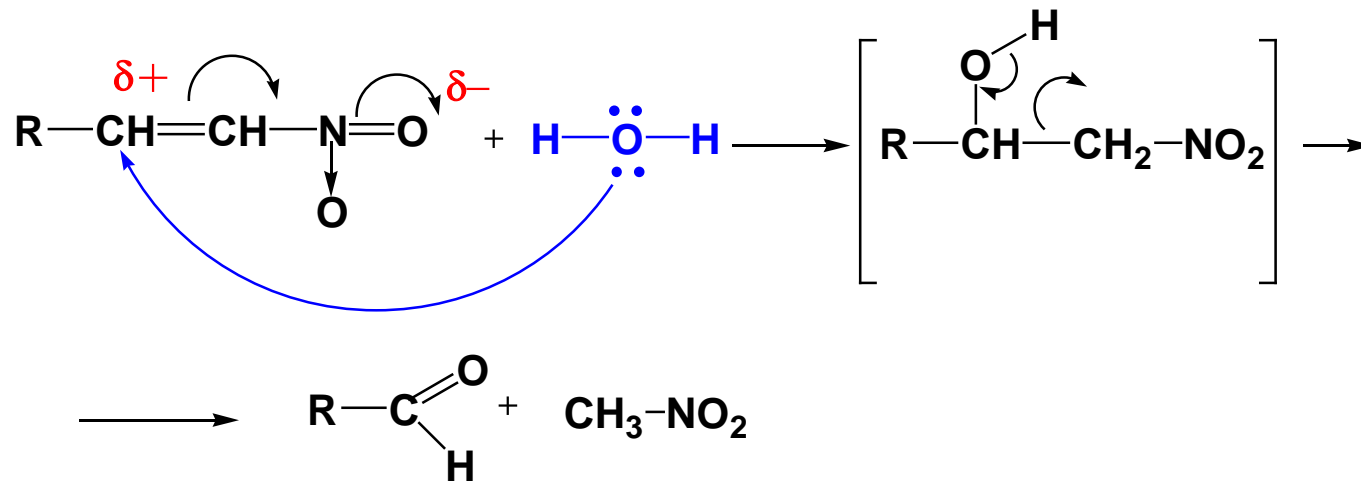
## б) Нуклеофильное присоединение



Происходит введение нитроэтильного фрагмента в молекулу нуклеофила. Реакция - **нитроэтилирования**

## в) присоединение воды

- Промежуточный нитроспирт разлагается на альдегид и нитрометан

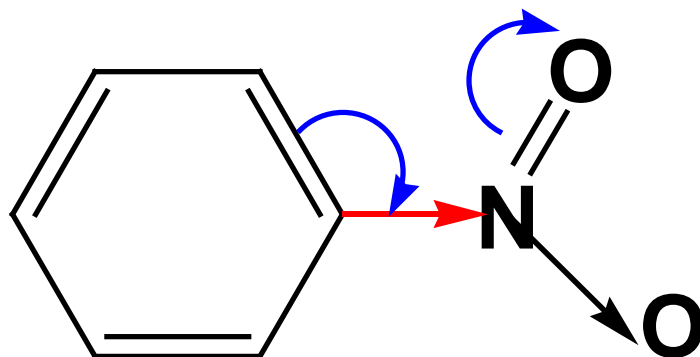


# VI. Реакции нитроаренов по ароматическому кольцу

(S<sub>E</sub> и S<sub>N</sub>)

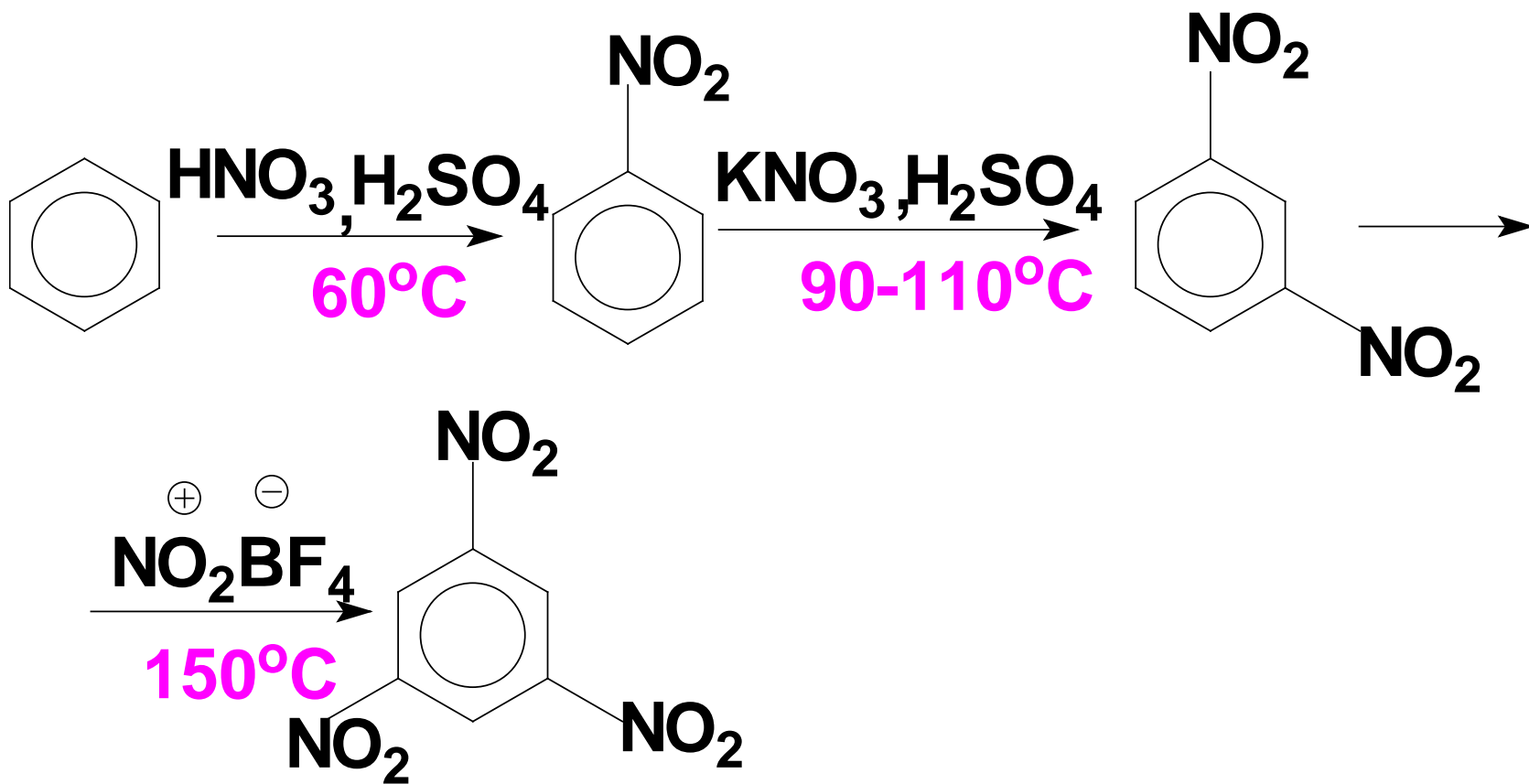
S<sub>E</sub>

NO<sub>2</sub>- ЭА заместитель



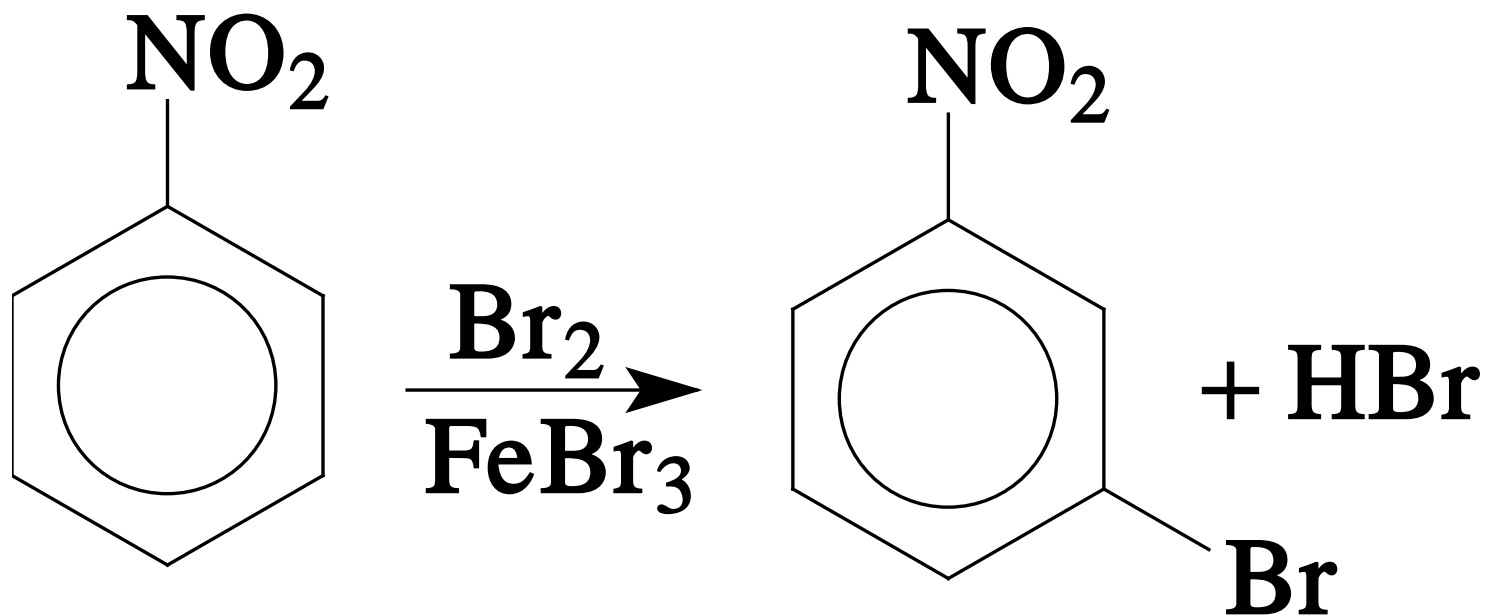
-I, -M

- Нитроарены в  $S_E$ -реакциях взаимодействуют только с сильными электрофильными реагентами и при повышенных температурах (реакции нитрования, сульфирования)
- Сульфирование – олеумом при нагревании.
- Нитрование – конц.  $HNO_3 + H_2SO_4$ , а также соли азотной кислоты +  $H_2SO_4$ , дымящая  $HNO_3$  в смеси с  $BF_3$  ( $NO_2BF_4$ ).



**Алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу нитроаренов практически не идет.**

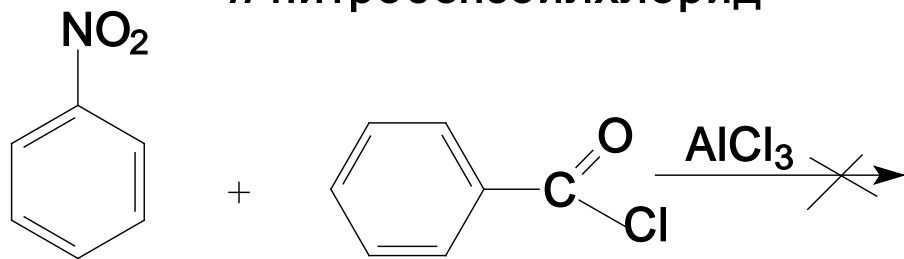
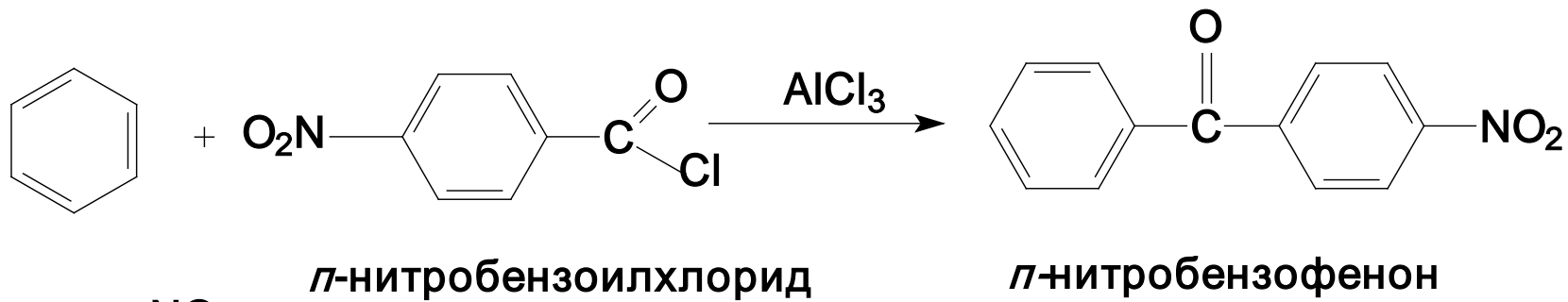
# Галогенирование



***м-бромнитробензол***



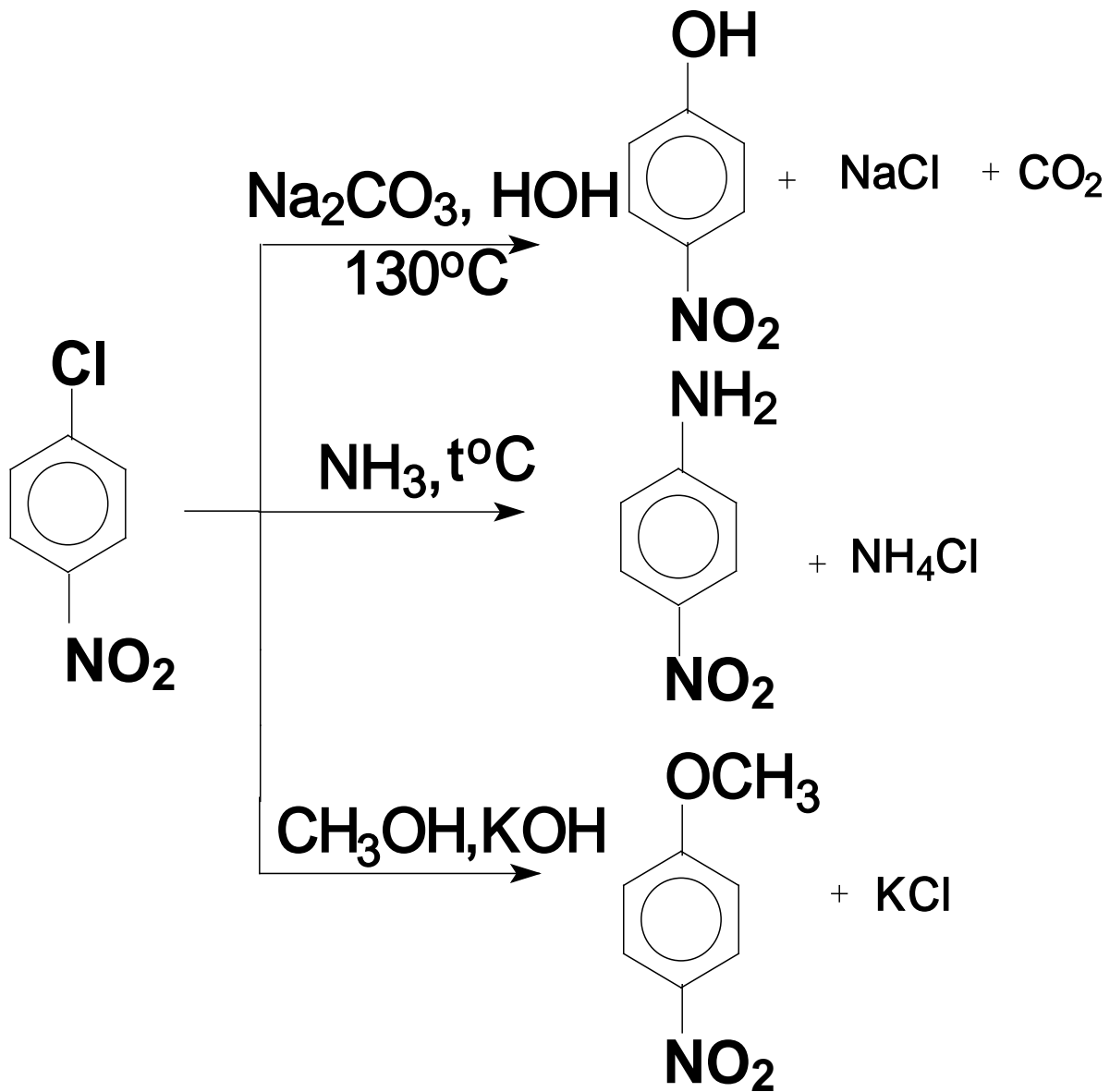
Алкилирование и ацилирование  
не идет соединениями,  
содержащими в ароматическом  
кольце  $\text{NO}_2$  группу.



# $S_N$

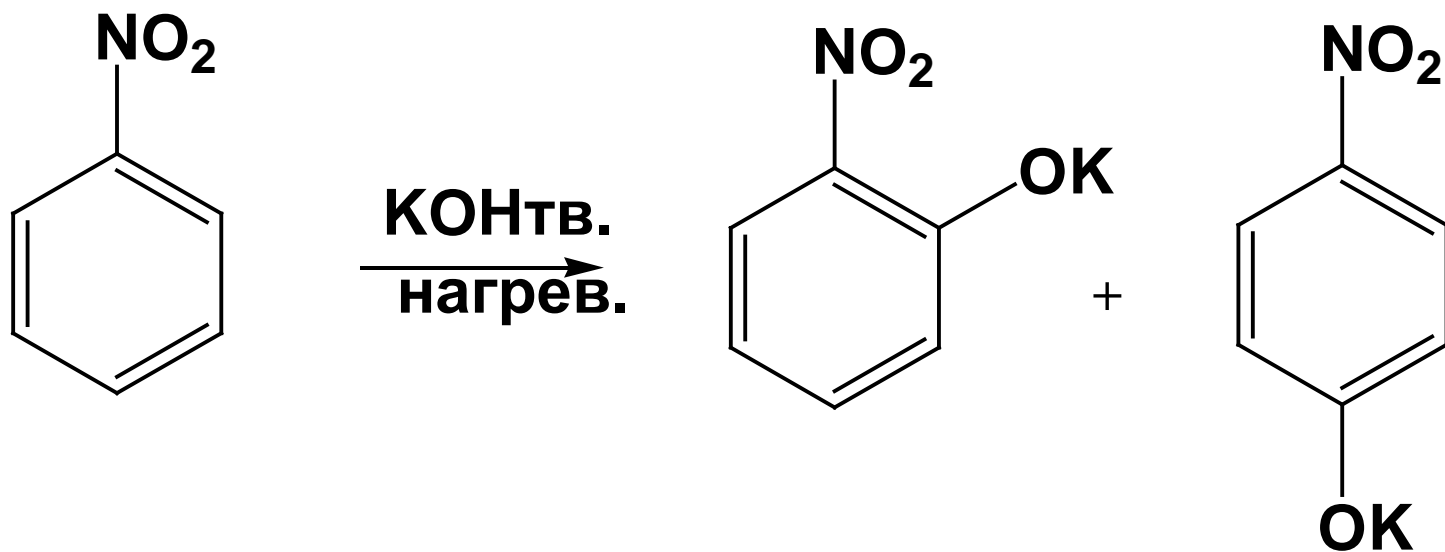
ЭА свойства  $\text{NO}_2$  группы не только не являются препятствием для  $S_N$  реакций, но и существенно облегчают их протекание.

**Влияние нитрогруппы сказывается в тех случаях, когда она находится в *o-* и *p-*положениях по отношению к замещаемой группе**

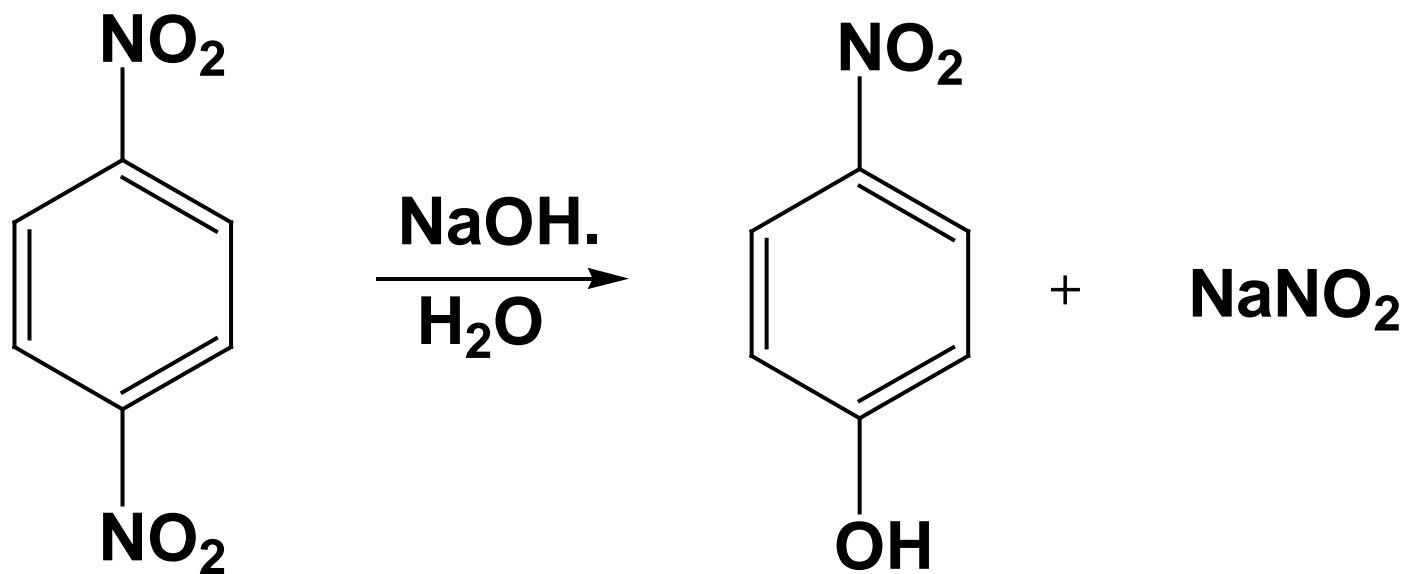


Кроме галогена, в  $S_N$  реакциях нитрозамещенных аренов уходящими группами могут быть **сульфо-, нитро-, алкокси, амино группы и даже гидрид-ион**

Мононитроарены обладают электроноакцепторными свойствами и реагируют в жестких условиях с сильными нуклеофилами

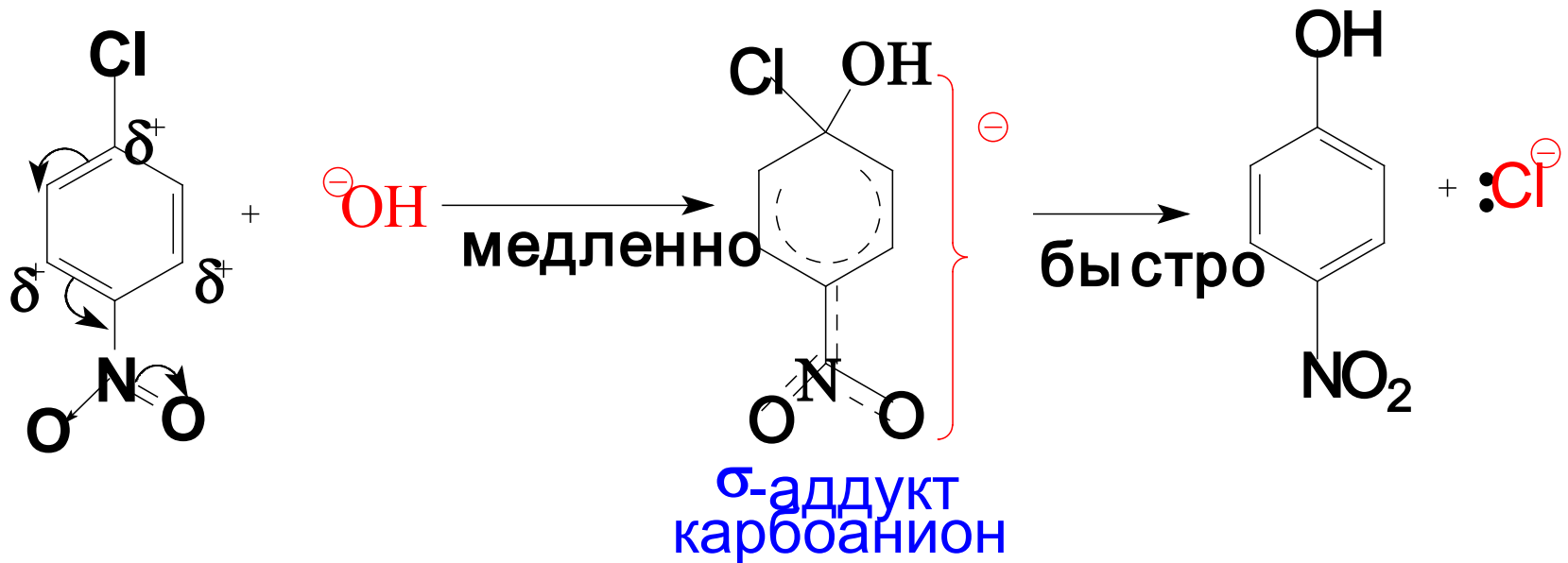
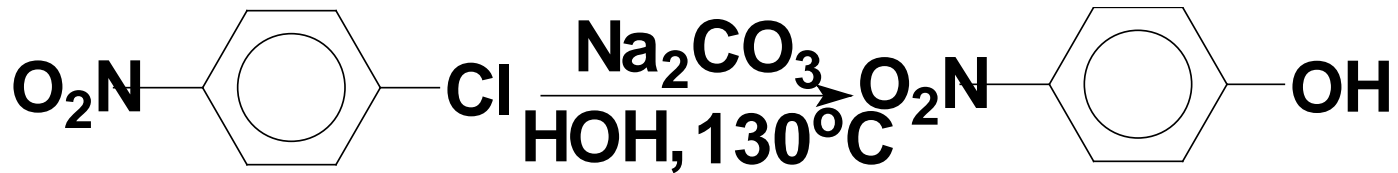


Более реакционноспособны в  $S_N$ -реакциях  
динитроарены



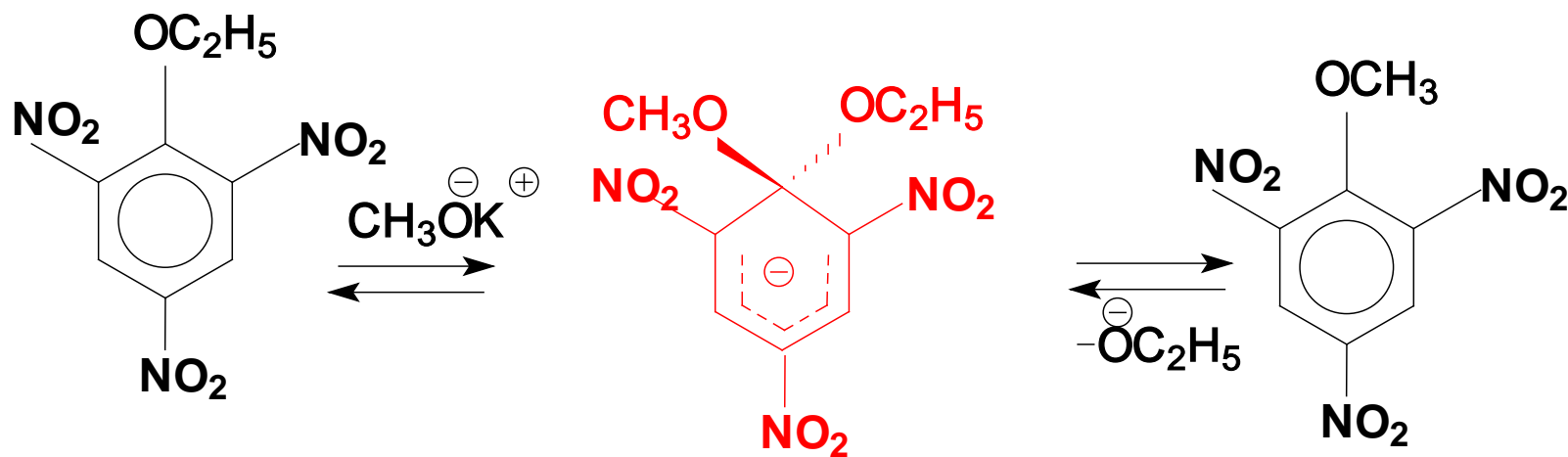
Нитрогруппу можно аналогично  
заменить на  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OR}$

# МЕХАНИЗМ – S<sub>N</sub>2<sub>аром</sub>:



NO<sub>2</sub> – группа стабилизирует карбоанионный  $\sigma$ -аддукт (см. галогенопроизводные со связью C<sub>sp</sub><sup>2</sup>-X).

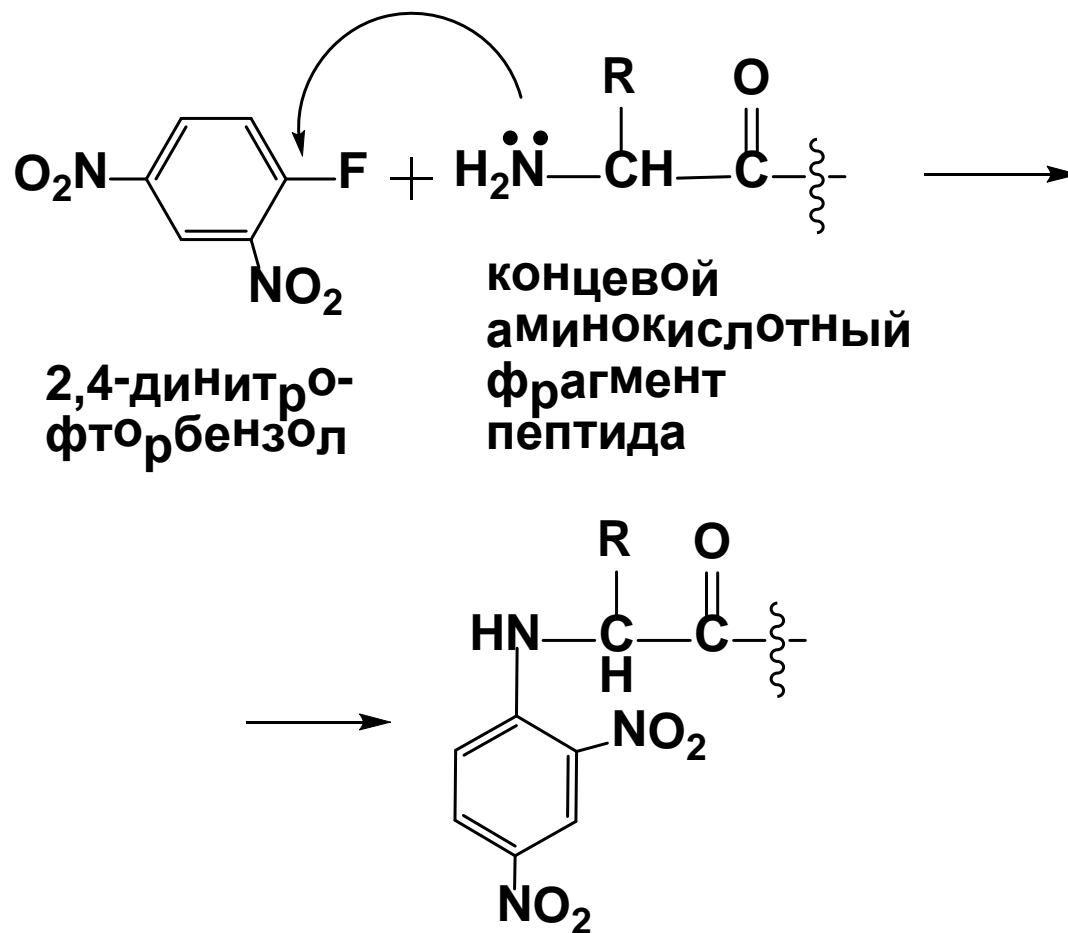
В некоторых случаях высоко стабилизированные анионы можно выделить – комплексы Мензенгеймера.



комплекс  
Мензенгеймера  
(твердое вещество  
красного цвета)

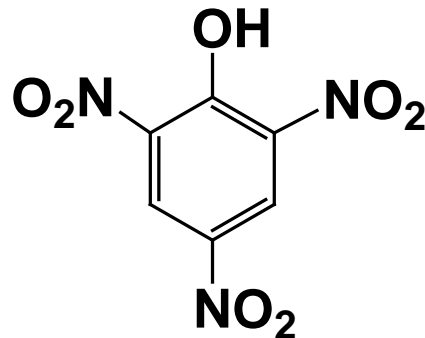


**Особенно легко протекает замещение галогена в молекулах, содержащих несколько нитрогрупп. На этом свойстве основана реакция определения концевых аминокислот в пептидах**

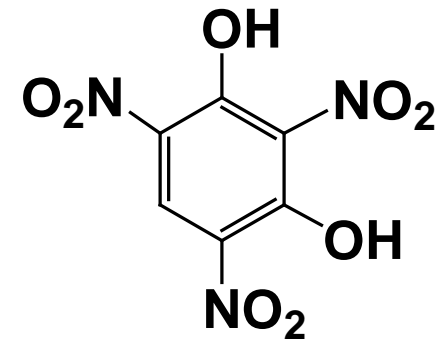


# Важнейшие представители

- Нитроарены- взрывчатые вещества: тол  
(тротил),

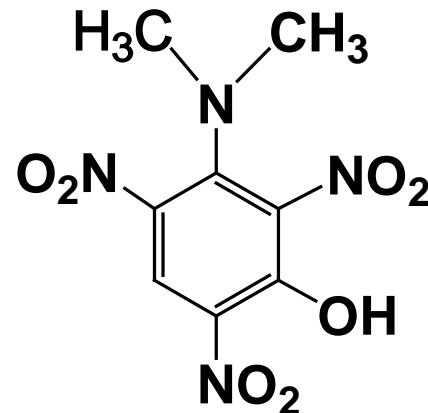


пикриновая  
кислота



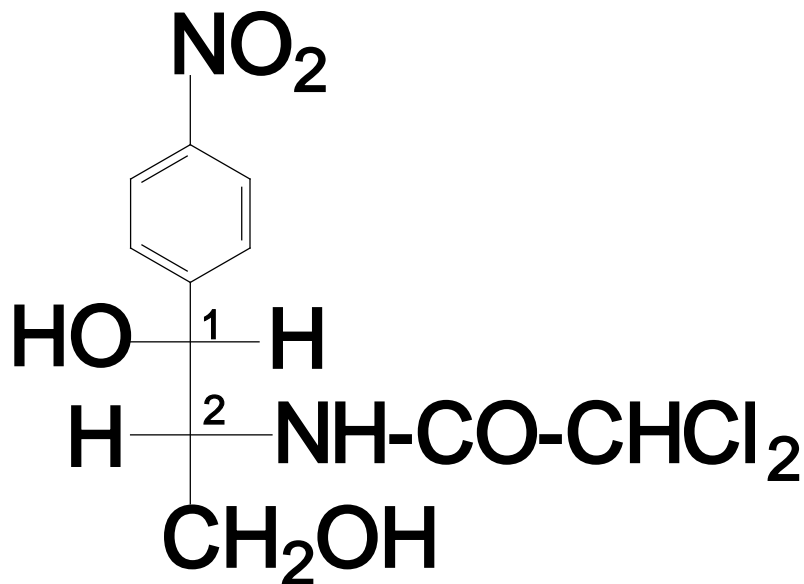
стифниновая  
кислота

Все это  
бризантные  
вещества  
Для капсулей-  
детонаторов



тетрил

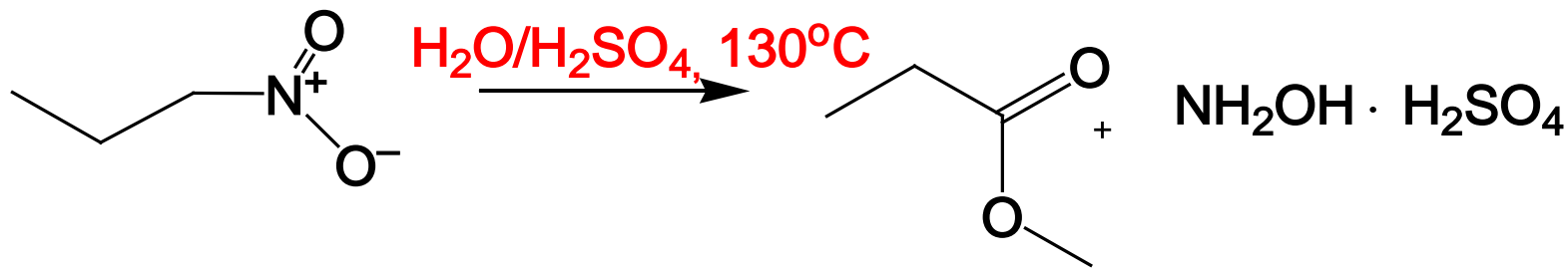
**Антибиотик – левомицетин-** единственный природный представитель  $Ar-NO_2$ .  
Существует в виде энантиомера трео-ряда  
(1R, 2R)-



Эквимолярная смесь энантиомеров 1R, 2R и 1S, 2S- это **синтомицин**-более дешевый и слабый антибиотик

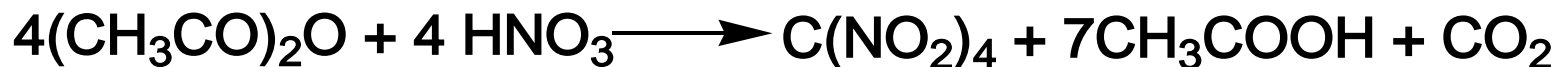
# Алифатические нитросоединения

В промышленности производят С1-С3 как растворители (синт. смол, каучуков)



$\text{C}(\text{NO}_2)_4$  - жидкость, т.кип. 126 - окислитель ракетного топлива

$\text{CCl}_3\text{NO}_2$  - хлорпикрин - инсектицид, слезоточив



# Нитроциклогексан

Жидк. Т.кип. 205°C. Получают нитрованием циклогексана  $\text{HNO}_3$  в жидк. фазе при 150 °С и повыш давлении. Нитроциклогексан превращают в циклогексаноноксим – сырьё для получения капролактама