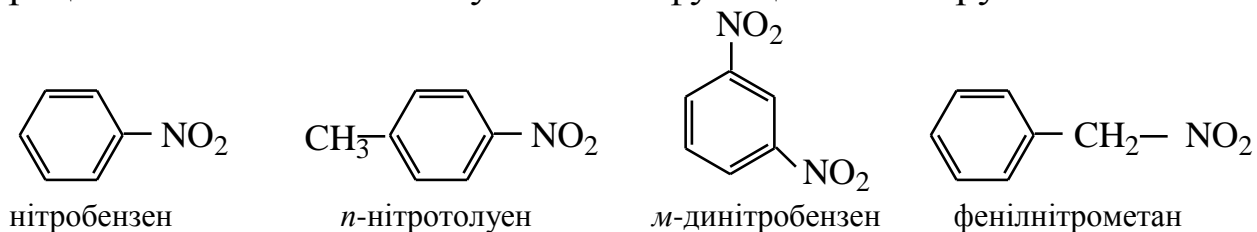


ЛЕКЦІЯ №21

РОЗДІЛ 24. АРОМАТИЧНІ НІТРОСПОЛУКИ (НІТРОАРЕНИ)

Назви нітроаренів утворюють шляхом додавання префікса “нітро-” до назви ароматичної сполуки. Часто використовують раціональні назви та вказують інші функціональні групи:

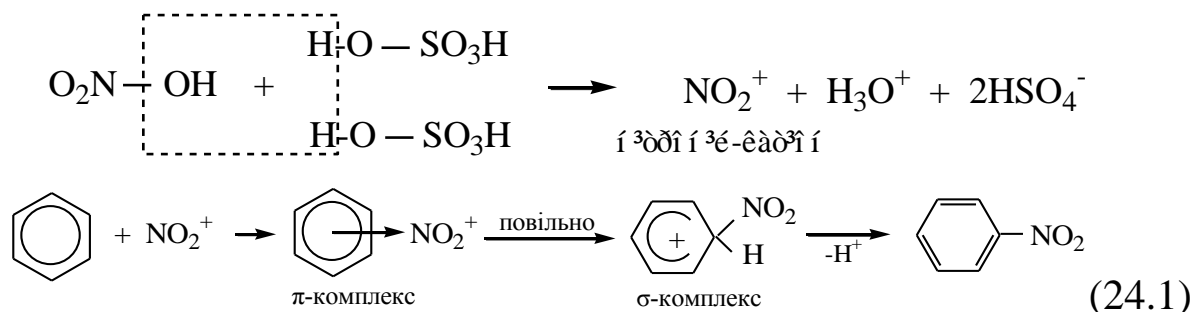


За аналогією з галогенаренами нітроарени поділяються на сполуки з $-NO_2$ -групою в ароматичному ядрі й з $-NO_2$ -групою в бічному ланцюзі.

24.1 Методи синтезу нітроаренів

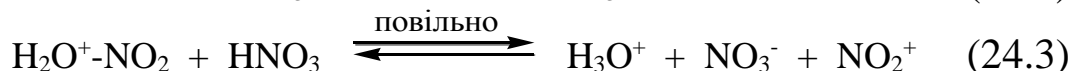
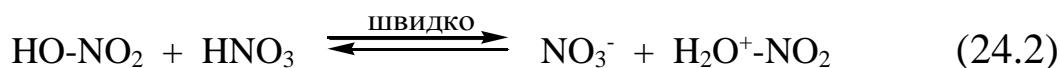
1. Пряме нітрування аренів та їх похідних

1.1. Нітрування нітруючою сумішшю (HNO₃+H₂SO₄). Реакція нітрування є реакцією електрофільного заміщення, яка протікає за схемою:

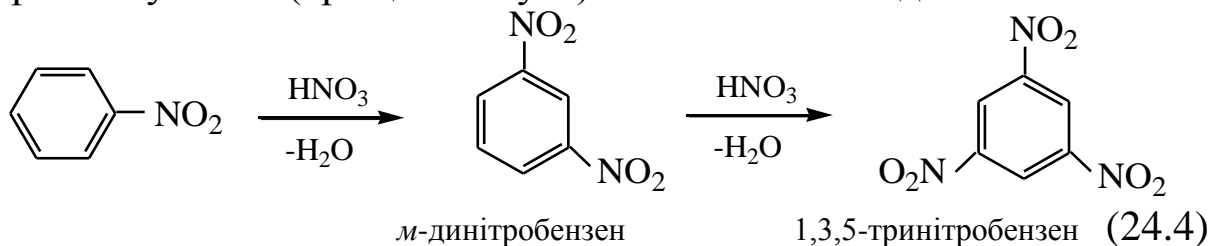


Нітрування чистою HNO₃:

За відсутності сульфатної кислоти нітрування проходить важко. Вважають, що нітроній-катіон утворюється за двостадійним процесом:

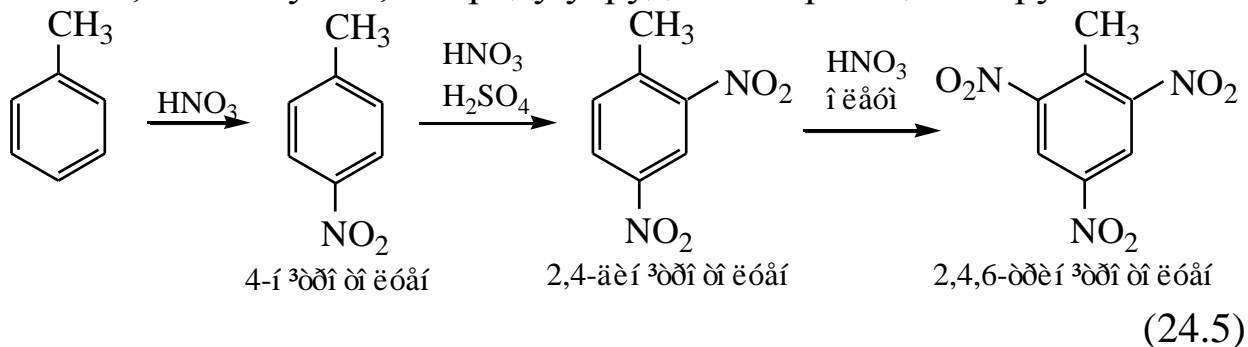


Друга нітрогрупа може бути введена в *m*-положення в більш жорстких умовах (краще в олеумі) і з меншим виходом:

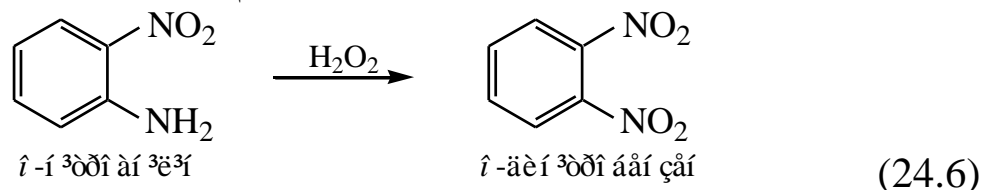


Найважче протікає реакція введення третьої нітрогрупи, що потребує використання спеціальних нітрувальних реагентів, наприклад, *тетрафлуорборату нітронію* [NO₂]⁺BF₄⁻.

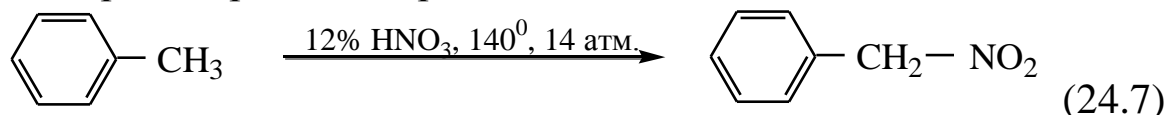
1.3. Нітрування гомологів бензену. Замісники I роду, крім галогенів, полегшують, а II роду утруднюють реакцію нітрування:



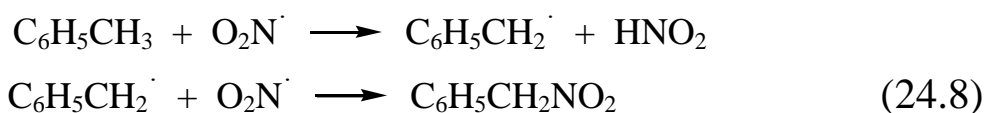
1.4. Окиснення ариамінів. Аміногрупа (NH₂) здатна окиснюватися в нітрогрупу під дією окисників за умови, що останні не окиснюють бензенове кільце:



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

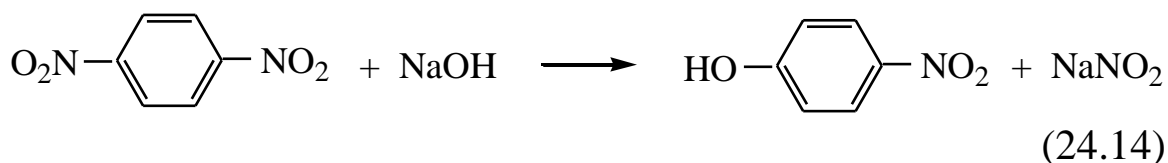


Механізм реакції нітрування за Коноваловим вільнорадикальний:

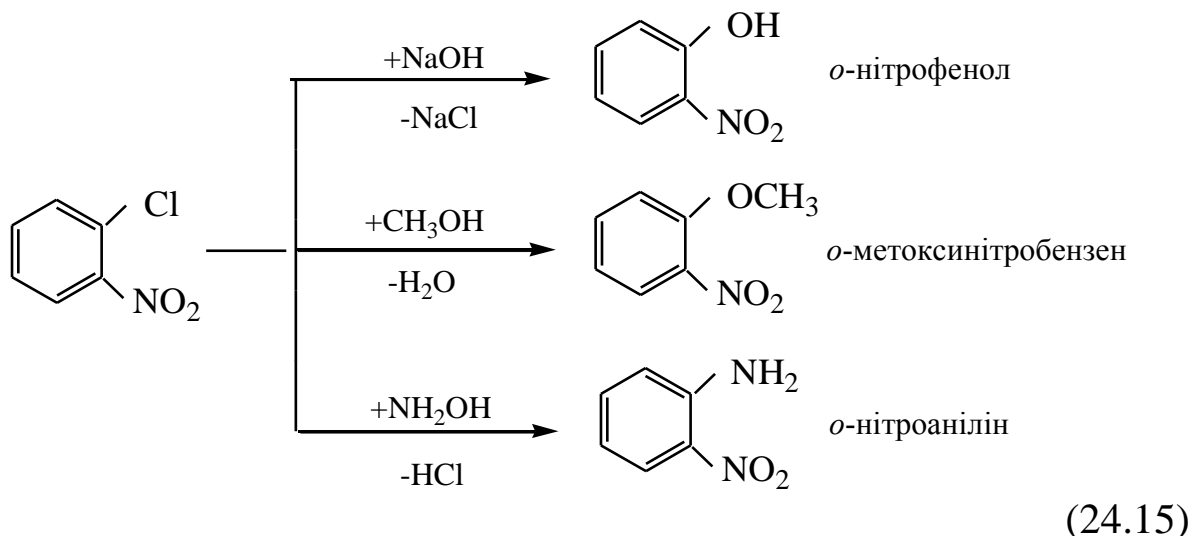


3. Взаємодія галогенпохідних з аргентум нітритом:

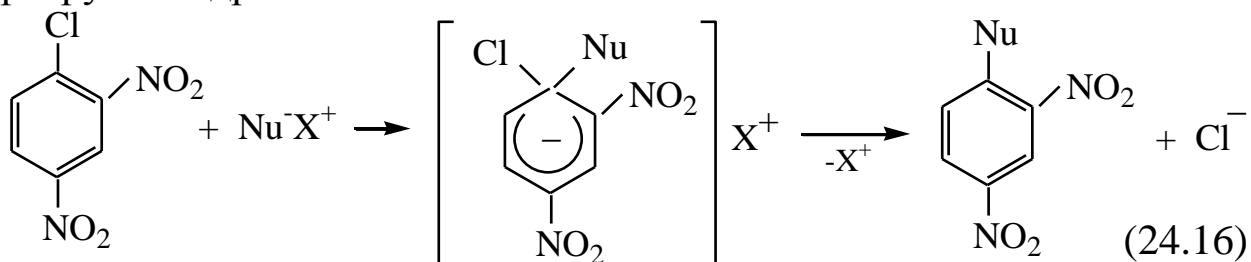




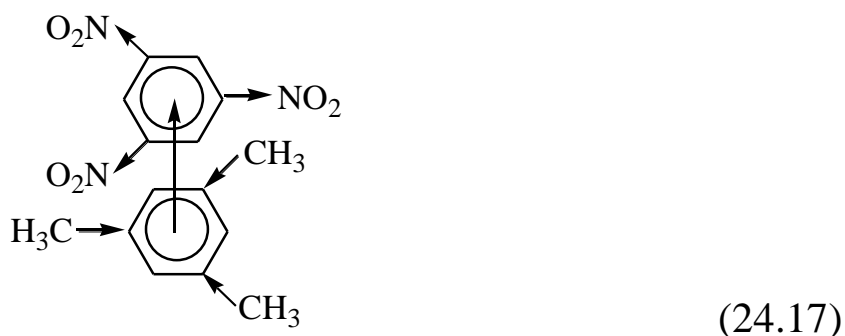
Нітрогрупа – сильний акцептор і помітно впливає на рухливість замісника в *o*- і *n*-положеннях:



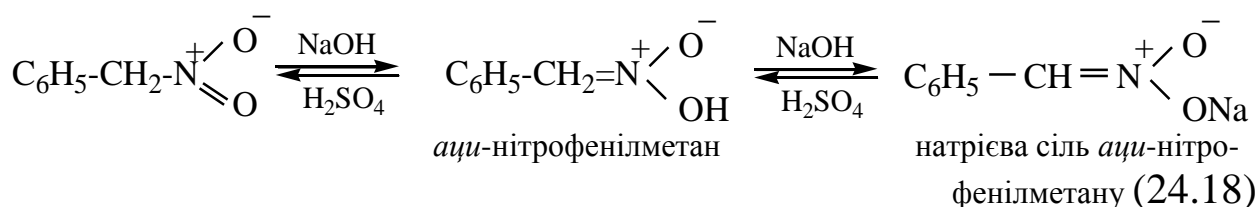
Ще більший вплив на рухливість галогену створюють дві нітрогрупи в ядрі:



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



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



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

Окремі представники

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

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

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

