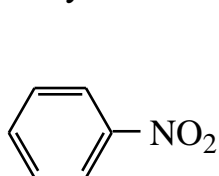


Курта С.А. Органічна хімія.

ЛЕКЦІЯ №21

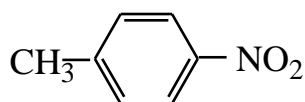
РОЗДІЛ 24. АРОМАТИЧНІ НІТРОСПОЛУКИ (НІТРОАРЕНИ)

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

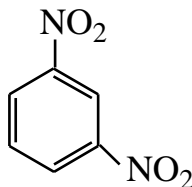


нітробензен

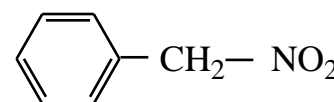
фенілнітрометан



*p*-нітротолуен



*m*-динітробензен

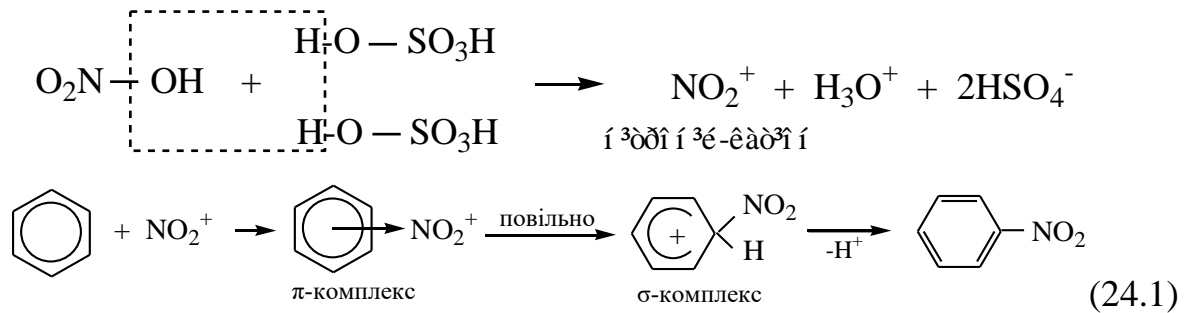


За аналогією з галогенаренами нітроарени поділяються на сполуки з – $NO_2$ -групою в ароматичному ядрі й з – $NO_2$ -групою в бічному ланцюзі.

24.1 Методи синтезу нітроаренів

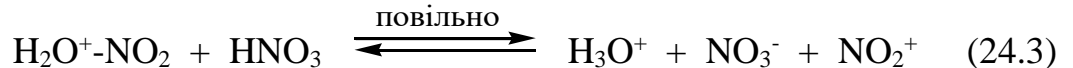
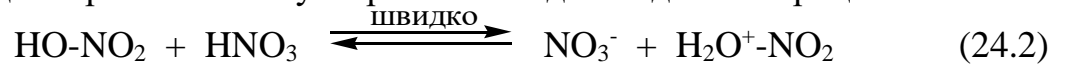
## 1. Пряме нітрування аренів та їх похідних

**1.1. Нітрування нітруючою сумішшю (HNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).** Реакція нітрування є реакцією електрофільного заміщення, яка протікає за схемою:

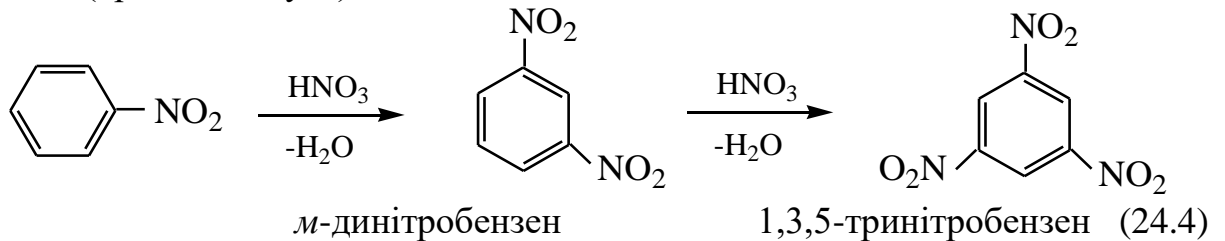


### Нітрування чистою HNO<sub>3</sub>:

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

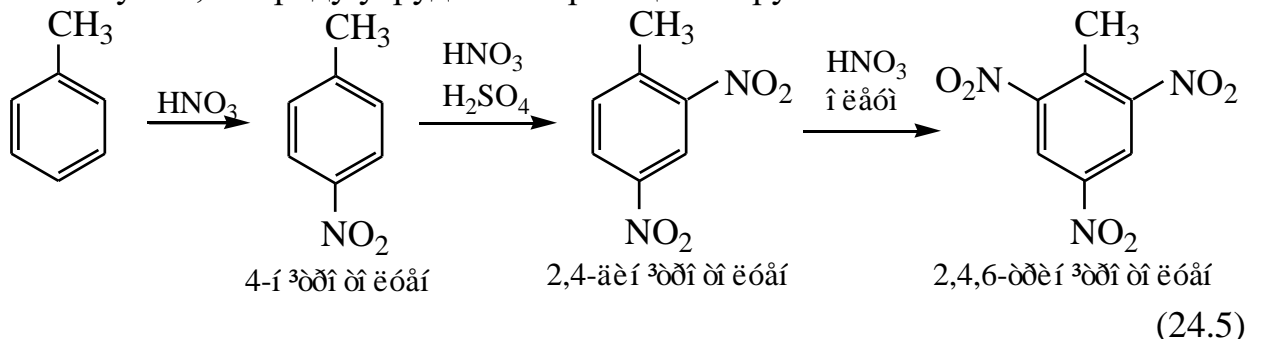


Друга нітрогрупа може бути введена в *m*-положення в більш жорстких умовах (краще в олеумі) і з меншим виходом:

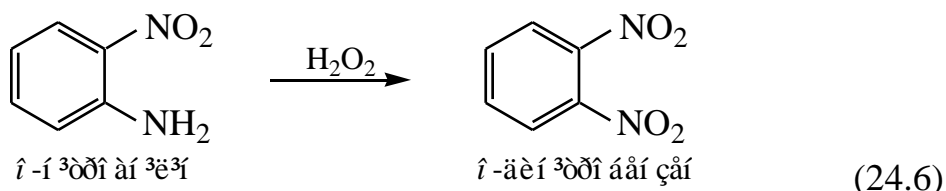


Найважче протікає реакція введення третьої нітрогрупи, що потребує використання спеціальних нітрувальних реагентів, наприклад, тетрафлуорборату нітронію [NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup>.

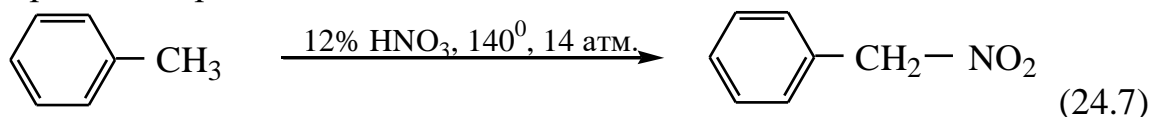
**1.3. Нітрування гомологів бензену.** Замісники I роду, крім галогенів, полегшують, а II роду утруднюють реакцію нітрування:



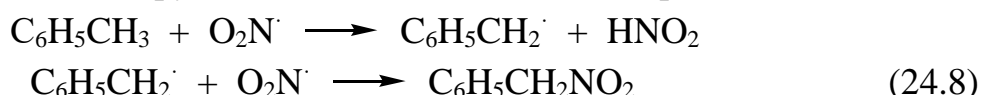
**1.4. Окиснення ароматичних амінів.** Аміногрупа (NH<sub>2</sub>) здатна окиснюватися в нітрогрупу під дією окисників за умови, що останні не окиснюють бензенове кільце:



**2. Нітрування бічного ланцюга аренів.** Нітрування бічного ланцюга аренів протікає за реакцією Коновалова:



Механізм реакції нітрування за Коноваловим вільнорадикальний:



**3. Взаємодія галогенпохідних з аргентум нітритом:**



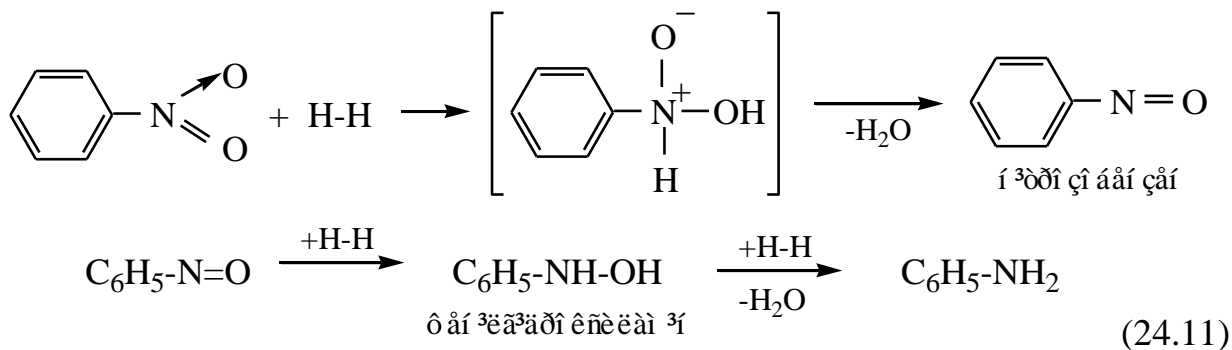
### 24.2 Фізичні й хімічні властивості

**Мононітроарени** – рідкі або тверді речовини, мають запах мигдалю і дуже отруйні. У воді нерозчинні, являють собою сильнополярні розчинники. **Ди-** і **полінітроарени** – кристалічні речовини.

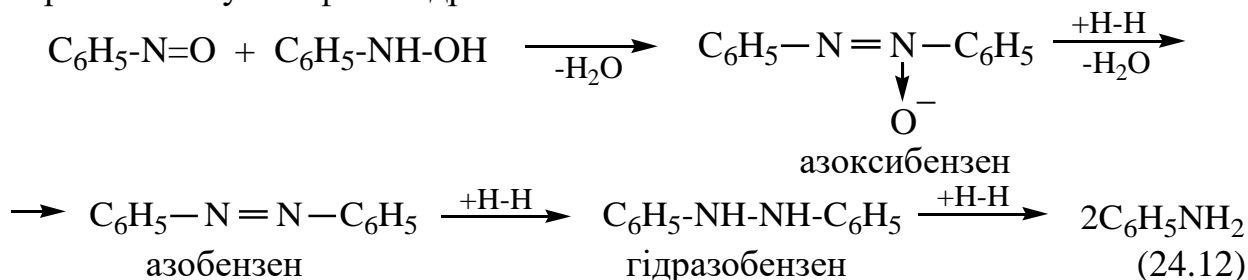
**1. Реакції відновлення нітрогрупи.** Відновлення  $\text{NO}_2$ -групи в  $\text{NH}_2$  – складний процес і його протікання залежить в основному від рН середовища. Уперше вказану реакцію відкрив Зінін (1842 р.):



а) середовище кисле або нейтральне  $\text{pH} \leq 7$ :

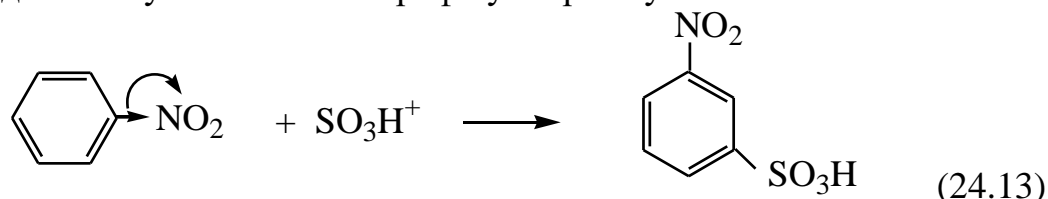


б) середовище лужне  $\text{pH} > 7$ . Спочатку реакція протікає аналогічно до відновлення в кислому середовищі, а потім має місце швидка взаємодія нітробензену з N-фенілгідроксиламіном:



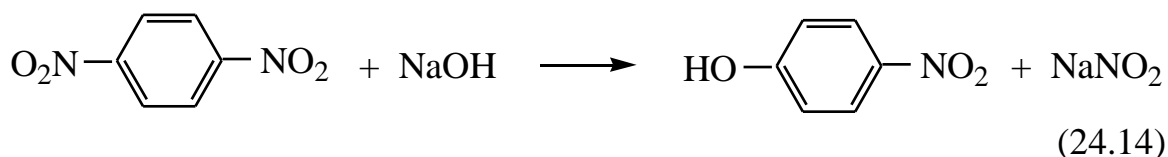
Указані реакції мають важливе значення у виробництві напівпродуктів для барвників.

**2. Реакції електрофільного заміщення  $S_E$ .** Нітрогрупа як замісник II роду затруднює вступ нового електрофілу й орієнтує його в *m*-положення:

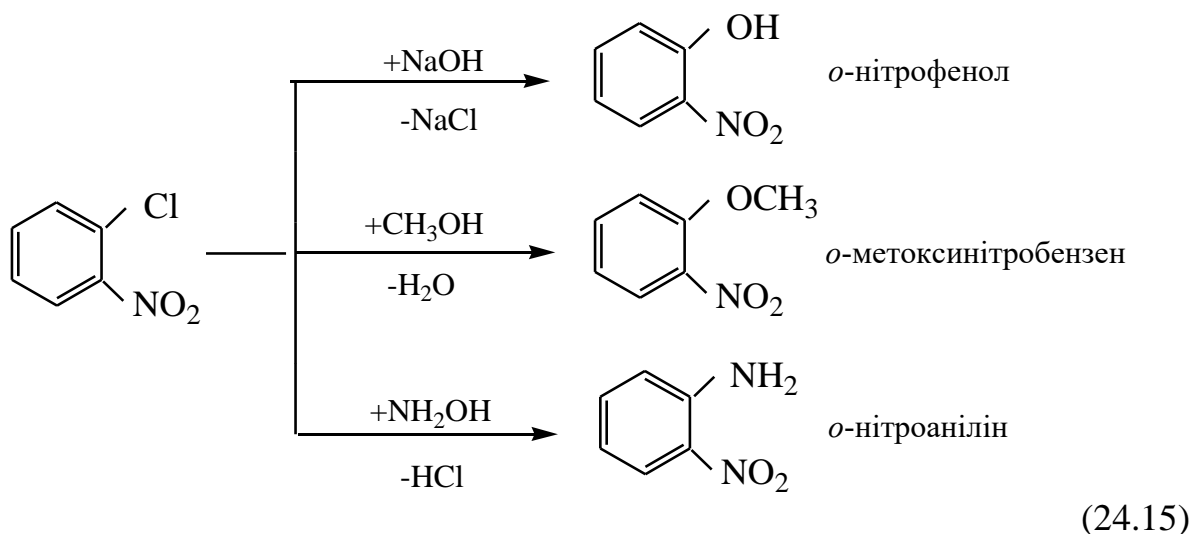


*m*-нітробензенсульфонова кислота

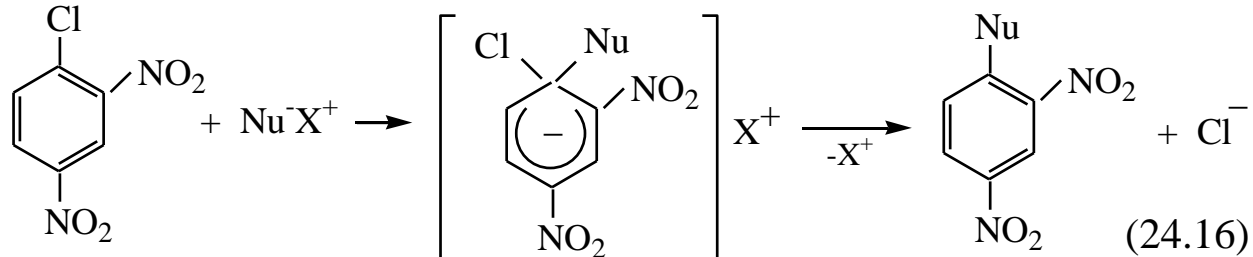
**3. Реакції нуклеофільного заміщення  $S_N$ .** Нітроарени з однією нітрогрупою слабо взаємодіють із сильними нуклеофільними реагентами. Краще взаємодіють динітросполуки:



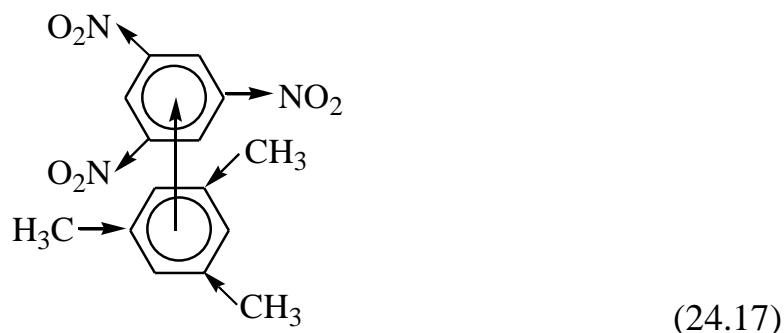
Нітрогрупа – сильний акцептор і помітно впливає на рухливість замісника в *o*- і *n*-положеннях:



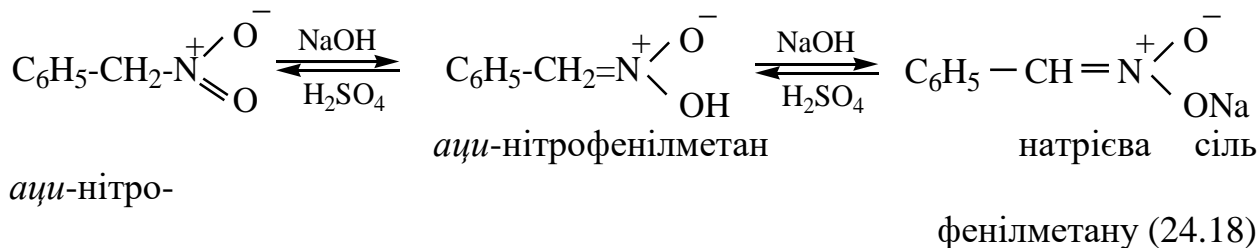
Ще більший вплив на рухливість галогену створюють дві нітрогрупи в ядрі:



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



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



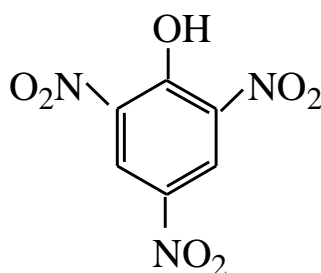
Ця реакція відрізняє нітросполуки з NO<sub>2</sub>-групою в бічному ланцюзі від нітросполук з NO<sub>2</sub>-групою в ядрі.

### Окремі представники

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

**Тринітротолуен** отримують нітруванням нітротолуенів концентрованою HNO<sub>3</sub> в суміші з концентрованою H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. 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):



### Контрольні питання .Ароматичні нітросполуки

1. Ароматичні нітросполуки. Будова, ізомерія, номенклатура. Методи одержання, властивості. Відновлення в нейтральному, кислому та лужному середовищах. Використання. Представники.

2. Напишіть структурні формули сполук: 2,4,6-тринітротолуену; *n*-нітроетилбензену; *n*-толілгідроксиламіну; *n,n'*-диметилгідробензену.

3. Які компоненти входять у нітруючу суміш для нітрування бензену? Який нітруючий агент вони утворюють? Напишіть рівняння утворення нітруючого агента з компонентів нітруючої суміші й поясніть, яким чином він взаємодіє з бенzenом.

4. З бензену отримайте такі сполуки (зверніть увагу на послідовність реакцій): а) *o*- і *m*-нітротолуени; б) 5-аміно-2-нітрофенол; в) *n*-нітробензойну кислоту.

5. З бензену отримайте такі сполуки (зверніть увагу на послідовність реакцій): а) *n*-нітротолуен; б) 2,5-дихлорнітробензен; в) 3-бромо-5-нітрофенол; г) 2-бромо-4-нітроанілін.

6. З толуену отримайте сполуки (зверніть увагу на послідовність реакцій): а) 4-аміно-2-бромотолуен; б) *o*-нітрохлорометилбензен; в) *m*-нітробензойну кислоту.

7. З толуену отримайте сполуки (зверніть увагу на послідовність реакцій): а) 2,4-динітробензойну кислоту; б) *n*-амінобензойну кислоту; в) *o*-нітробензойну кислоту.

8. З *m*-динітробензену отримайте *m*-нітроанілін, *m*-фенілендіамін.

9. Напишіть реакції відновлення *n*-нітротолуену в нейтральному, кислому та лужному середовищах

10. Напишіть схеми отримання нітрофенілметану й 1-нітро-1-фенілетану. Для нітросполук покажіть таутомерні перетворення.

11. Отримайте з бензену 1,3,5-тринітробензен і напишіть для нього реакцію з КОН у присутності окисника.

12. Для *n*-бромнітробензену напишіть приклади реакцій електрофільного й нуклеофільного заміщення. Усі сполуки назвіть.

13. Поясніть, чому при нітруванні кумену отримують переважно *o*- і *n*-нітрокумени, а при нітруванні бензойної кислоти – *m*-нітробензойну кислоту.

14. Проведіть нітрування таких сполук, як: хлоробензен; етилбензен; кумол. Розташуйте вихідні сполуки в порядку збільшення активності в реакції нітрування.

15. Напишіть схеми реакцій нітрування пропілбензену: розведеною нітратною кислотою при нагріванні за Коноваловим; нітруючою сумішшю. Порівняйте механізм реакцій.

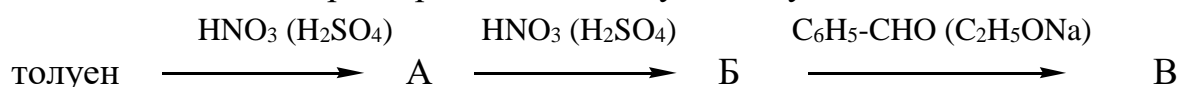
16. За допомогою яких реакцій можна відрізнити *n*-етилнітробензен і 1-нітро-1-фенілетан?

17. З якої нітросполуки при відновленні можна отримати 4,4'-дихлоргідразобензен?

18. Визначте будову речовини складу  $C_7H_6O_2NCl$ , яка перетворюється при нагріванні з лугом у сполуку  $C_7H_7O_3N$ , при окисненні якої отримують кислоту складу  $C_7H_5O_4N$ . При галогенуванні вихідного продукту утворюється один ізомер.

19. Визначте будову речовини складу  $C_7H_6O_2NBr$  з різким запахом, яка при кип'ятінні з водним розчином соди перетворюється в спирт  $C_7H_7O_3N$ , а при окисненні – в *n*-нітробензойну кислоту. Отримайте ці речовини будь-яким методом.

20. Здійсніть перетворення і назвіть усі сполуки:



21. Нітрохлорбензоли. Одержання, властивості, промислове використання.

22. Нітробензол. Одержання, властивості. Відновлення в кислому, нейтральному, лужному середовищах. Практичне використання реакції.

### СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: При-карпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40, e-mail:prints@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Лясковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від

10.02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.

12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського