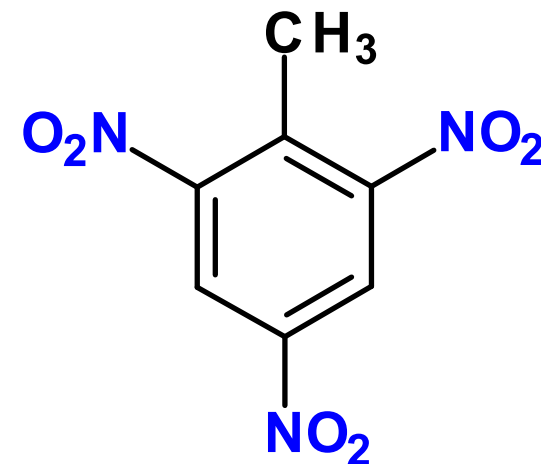
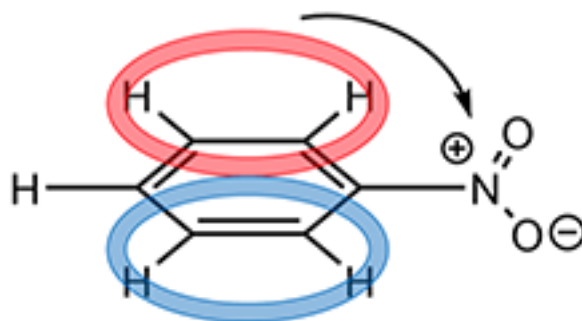
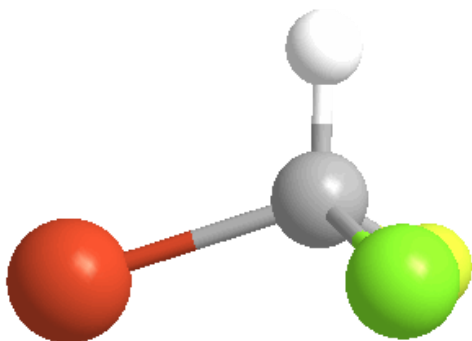




Вступ до Органічної Хімії

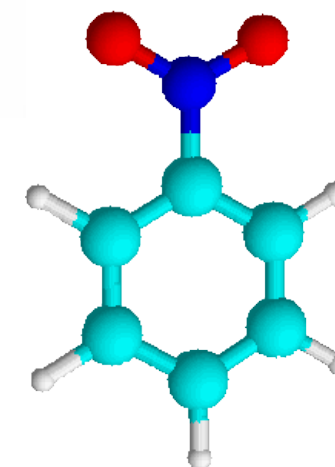
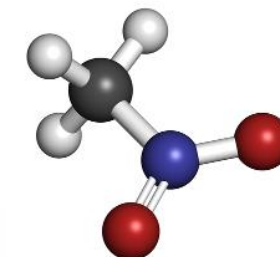
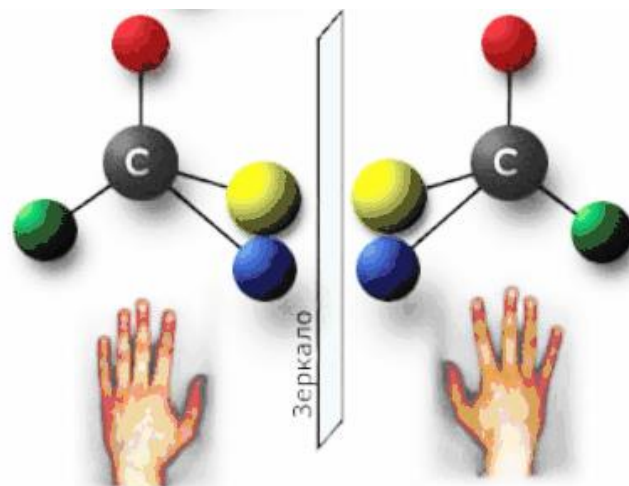


Лекція № 10. Нітропохідні алканів та аренів. Нітросполуки: нітрометан, нітробензол.



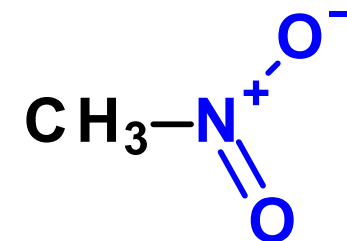
План лекції № 10

- Нітропохідні алканів та аренів
- Нітрометан
- Ароматичні нітросполуки. Нітробензол
- Будова нітрогрупи
- Оптична ізомерія
- Застосування нітросполук
- Методи одержання нітропохідних алканів
- Хімічні властивості нітросполук



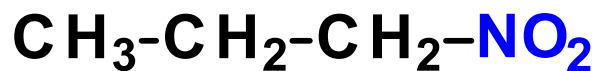
Нітропохідні вуглеводнів

НІТРОСПОЛУКИ – похідні вуглеводнів, які містять одну або кілька нітрогруп $-\text{NO}_2$. Залежно від природи вуглеводневого радикалу, з яким зв'язана нітрогрупа, розрізняють аліфатичні та ароматичні нітропохідні. За розміщенням нітрогрупи у вуглецевому ланцюгу нітропохідні підрозділяють на первинні, вторинні й третинні.



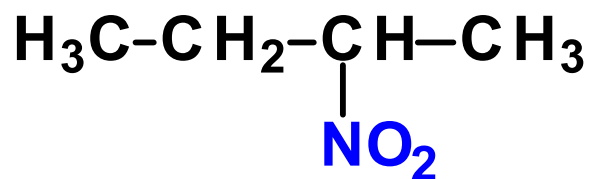
Назви нітропохідних утворюють додаванням префіксу **нітро-** до назви відповідного вуглеводню із зазначенням положення **нітрогрупи** у вуглецевому ланцюгу

первинна
нітросполука



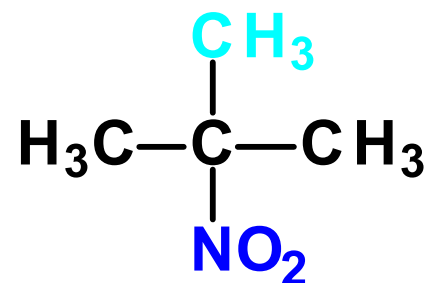
1-нітропропан

вторинна
нітросполука



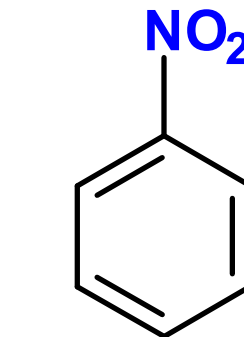
2-нітробутан

третинна
нітросполука



2-метил-2-нітропропан

ароматична
нітросполука

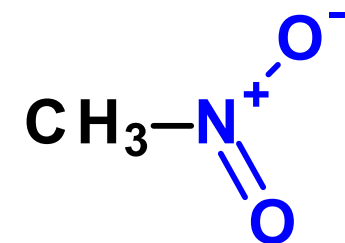


нітробензен

Нітрометан

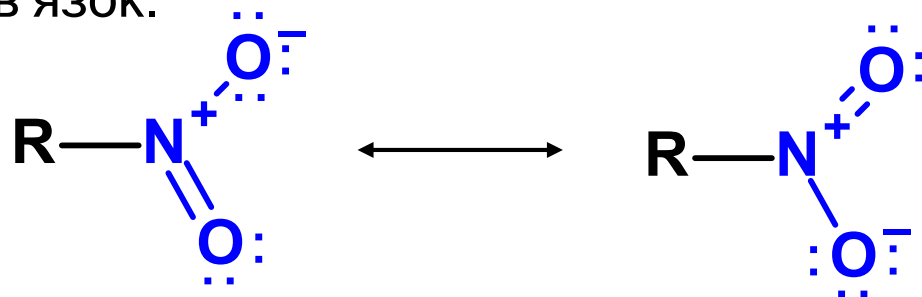
Нітрометан — ($\text{CH}_3\text{-NO}_2$) рідка речовина, що застосовується для внутрішньопластового висадження при видобутку нафти та газу. Нітрометан леткий та отруйний. Але малочутливий до механічних впливів. За енергетичними показниками аналогічний вибуховій речовині гексогену. **Нітрометан** - сильна отрута, яка діє на центральну нервову систему.

Нітрометан використовується як самостійна рідка морозостійка вибухова речовина, що не змішується з водою, а також як компонент аміачно-селітряних сумішей та алюмовмісних вибухових речовин. **Нітрометан** застосовують також як розчинник, для екстракції ароматичних вуглеводнів із сумішей з аліфатичними та аліциклічними; як напівпродукт для синтезу хлорпікрину, нітроспиртів, вибухових речовин, як паливо для двигунів автомобілів, що беруть участь у змаганнях по драгрейсінгу і як добавка(5-30%) *до метанолу в паливі для автомобільних та авіамодельних двигунів.*

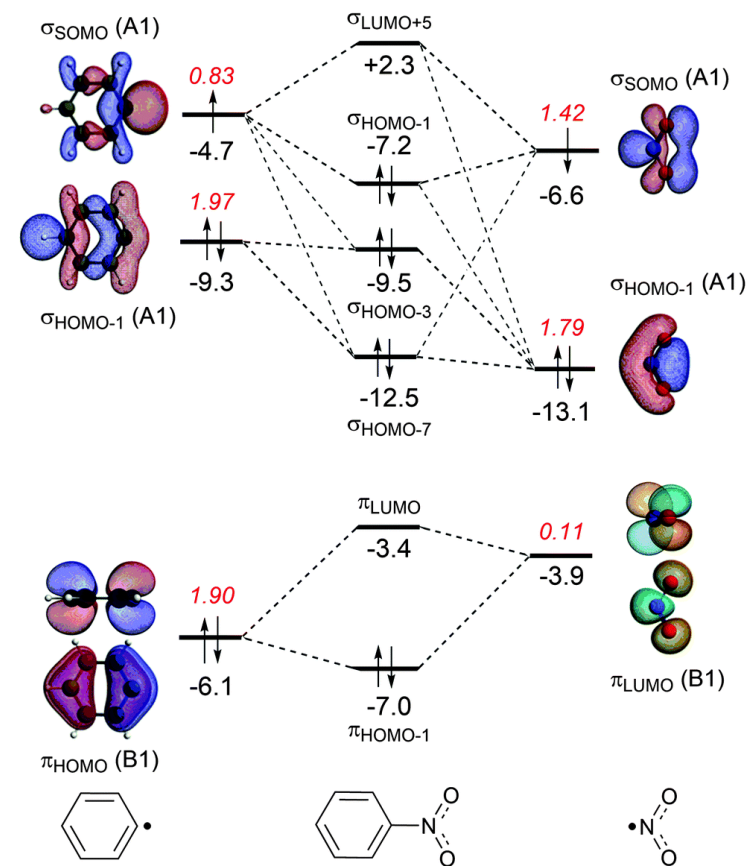
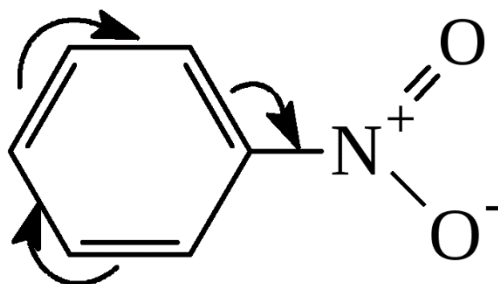
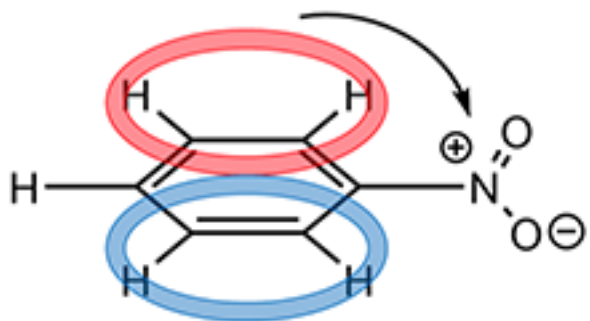


Будова нітрогрупи

Нітрогрупа $-\text{NO}_2$ має плоску (планарну будову); атоми азоту та кисню знаходяться у стані sp^2 -гібридизації. Електронна будова може бути представлена у вигляді двох граничних структур, в яких один з атомів кисню утворює з атомом Нітрогену подвійний, а другий – семіполярний зв'язок.



Нітрогрупа має сильно виражений електроноакцепторний характер і надає значний вплив на атоми і групи, що знаходяться по відношенню до неї.

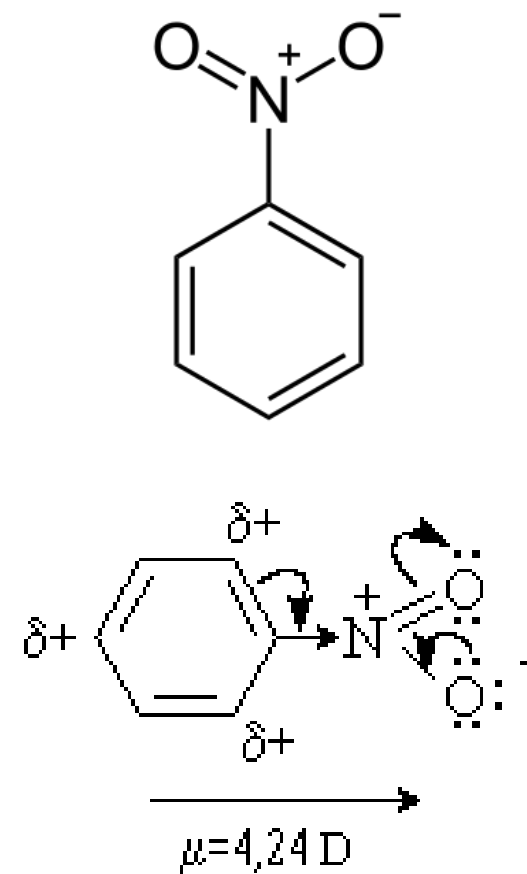


Ароматичні нітросполуки

Ароматичні мононітросполуки — високо киплячі рідини або тверді низько плавкі речовини, безбарвні або світло-жовтого кольору, важчі за воду і в ній не розчиняються, мають запах гіркого мигдалю.

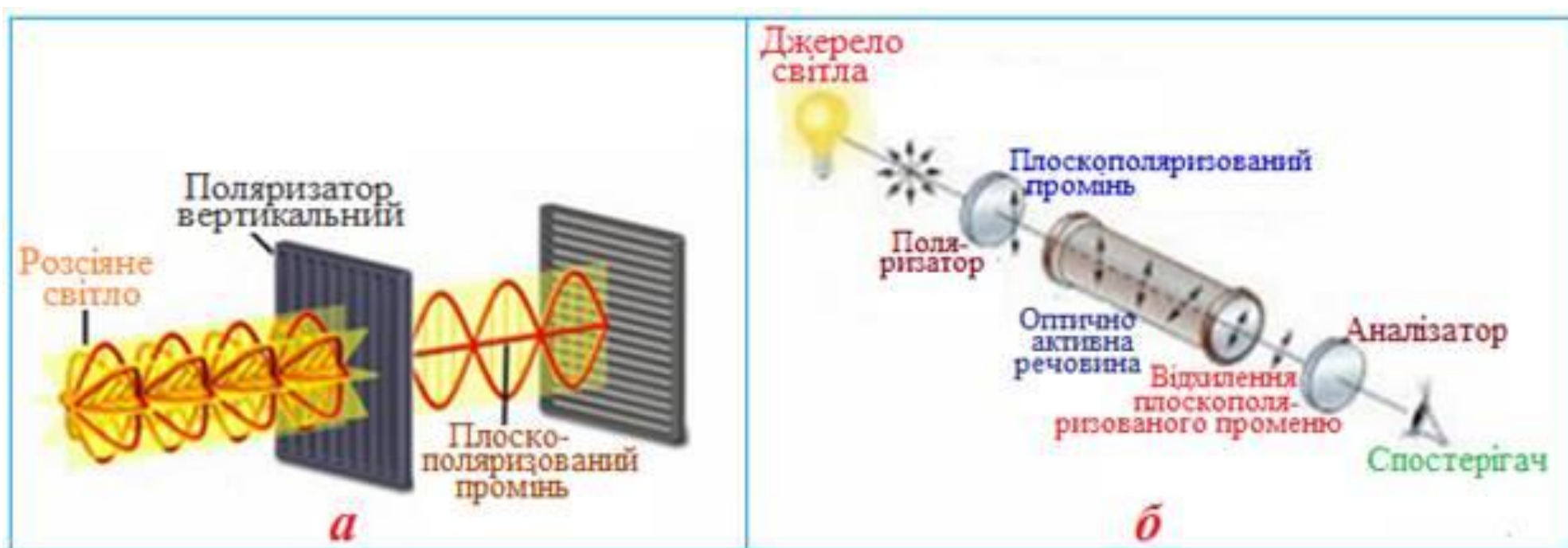


Нітробензен — ароматичний нітрогенвмісний вуглеводень із хімічною формулою $C_6H_5NO_2$. Нітробензен був вперше синтезований у 1834 році. Безбарвна або ледь жовта рідина, часто буває і темного кольору, має запах гіркого мигдалю та пекучий смак. Як в рідкому стані, так і у вигляді пари отруйний. Великі кількості нітробензену застосовують для виробництва аніліну, бензидину, у виробництві барвників, як розчинник та як окиснювач.



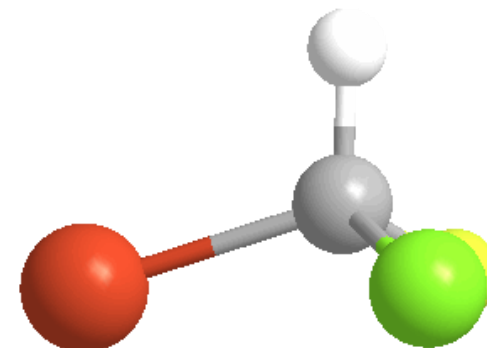
Оптична ізомерія

Оптична активність - здатність обертати площину поляризації світла, яка вперше була знайдена Луї Пастером. **Енантіомери** (оптичні антиподи, дзеркальні ізомери) - це пара оптично активних ізомерів, які відрізняються конфігурацією асиметричного атома вуглецю і мають протилежні за знаком, але однакові за величиною кути обертання площини поляризації світла. **Енантіомери** за звичайних умов не відрізняються між собою ні за фізичними, ні за хімічними властивостями.



Оптична ізомерія

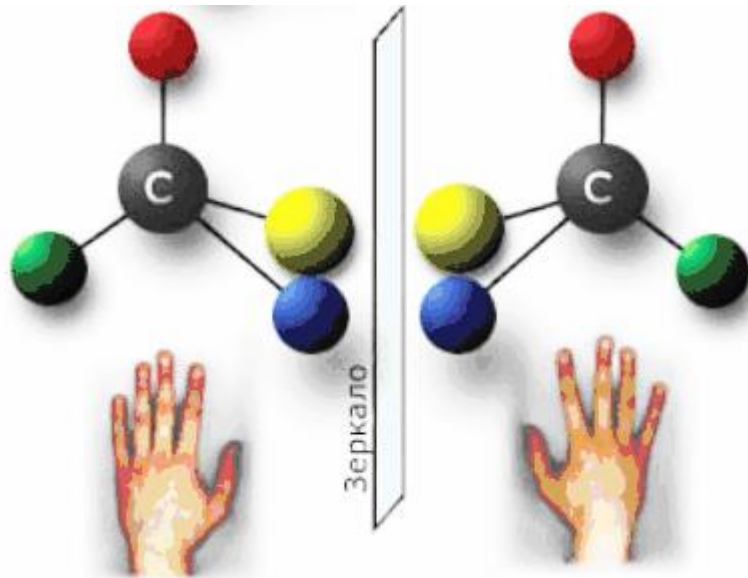
Оптична ізомерія або **стереоізомерія** зумовлюється наявністю в молекулі асиметричних атомів Карбону (в структурних формулах він позначається зірочкою: C*). **Асиметричний атом C*** - це sp^3 -гібридизований атом вуглецю, сполучений з чотирма різними за складом і будовою замісниками. Асиметричний атом має й іншу назву - **хіральний центр** (від грецького χερ - рука), що наголошує на відсутності симетрії відносно лівого і правого боків (наприклад, хіральним є відображення об'єкту в ідеально плоскому дзеркалі, яке відрізняється від самого об'єкту).



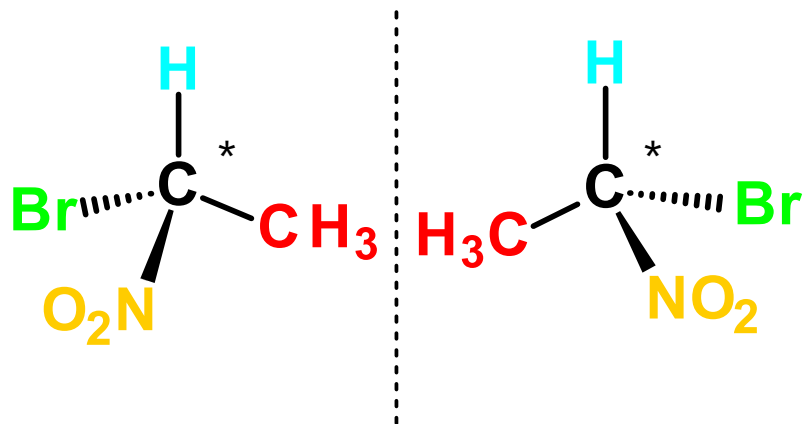
Дзеркальні зображення sp^3 -гібридизованого асиметричного (хірального) атома Карбону з чотирма різними замісниками А, В, С і D: а) графічна формула;
б) кульково-стрижньова модель

Хіральність

Хіральність (від грец. *χέρι* – рука) – здатність будь-якого об'єкта мати своє дзеркальне відбиття, не тотожне оригіналу. Іншими словами об'єкт і його дзеркальне відбиття не можуть бути суміщені тільки обертанням і лінійним переміщенням; відсутність симетрії правої і лівої сторони об'єкта.

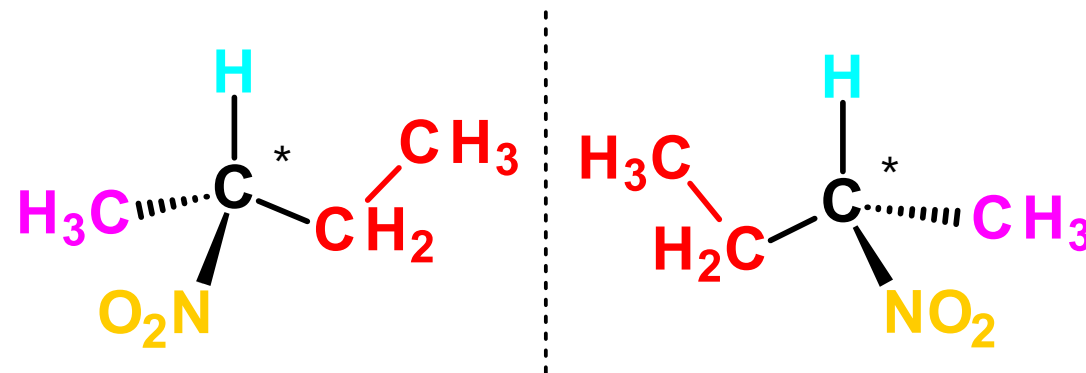


Хіральний центр

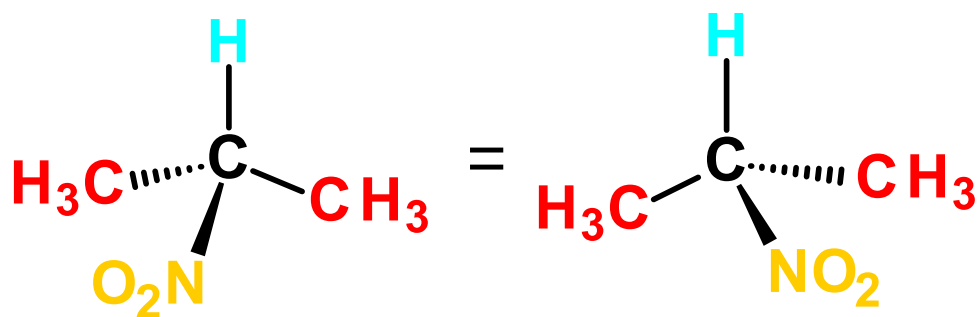


пара енантіомерів
(1-бром-1-нітроетан)

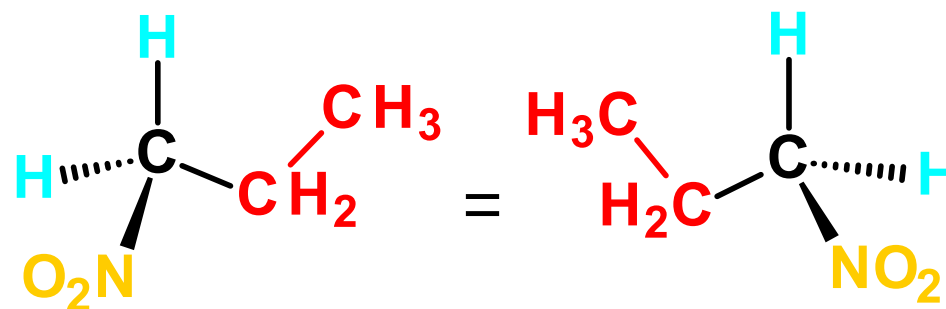
* - хіральний центр



пара енантіомерів
(2-нітробутан)



хіральний цент відсутній



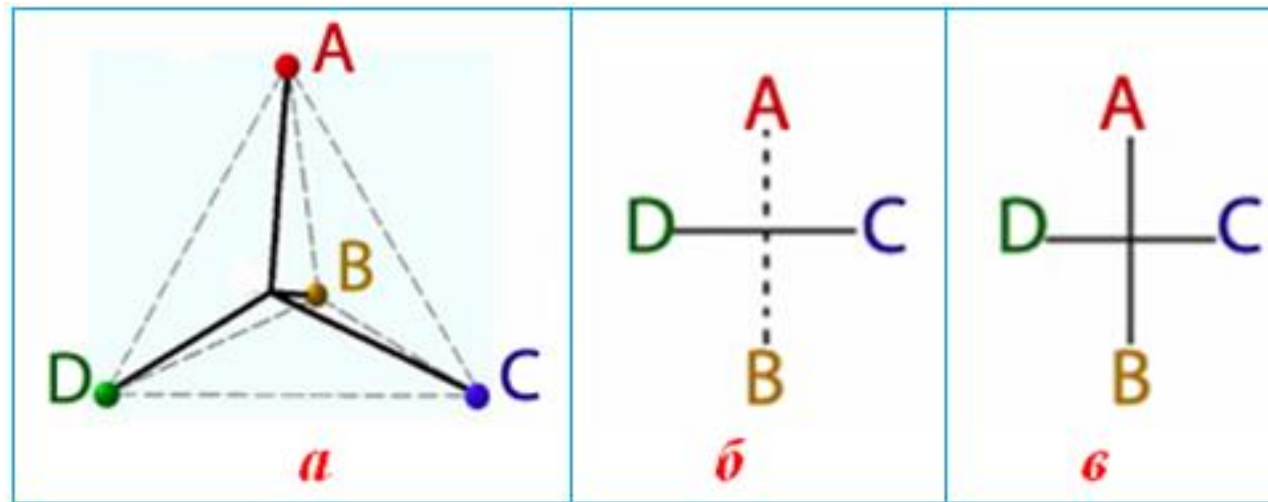
хіральний цент відсутній

Проекційні формули Фішера

Для умовного зображення асиметричного атома Карбону на площині використовують **проекційні формули Фішера**, які одержують шляхом проектування на площину замісників - А, В, С і D, сполучених з асиметричним атомом С*. При цьому керуються такими правилами:

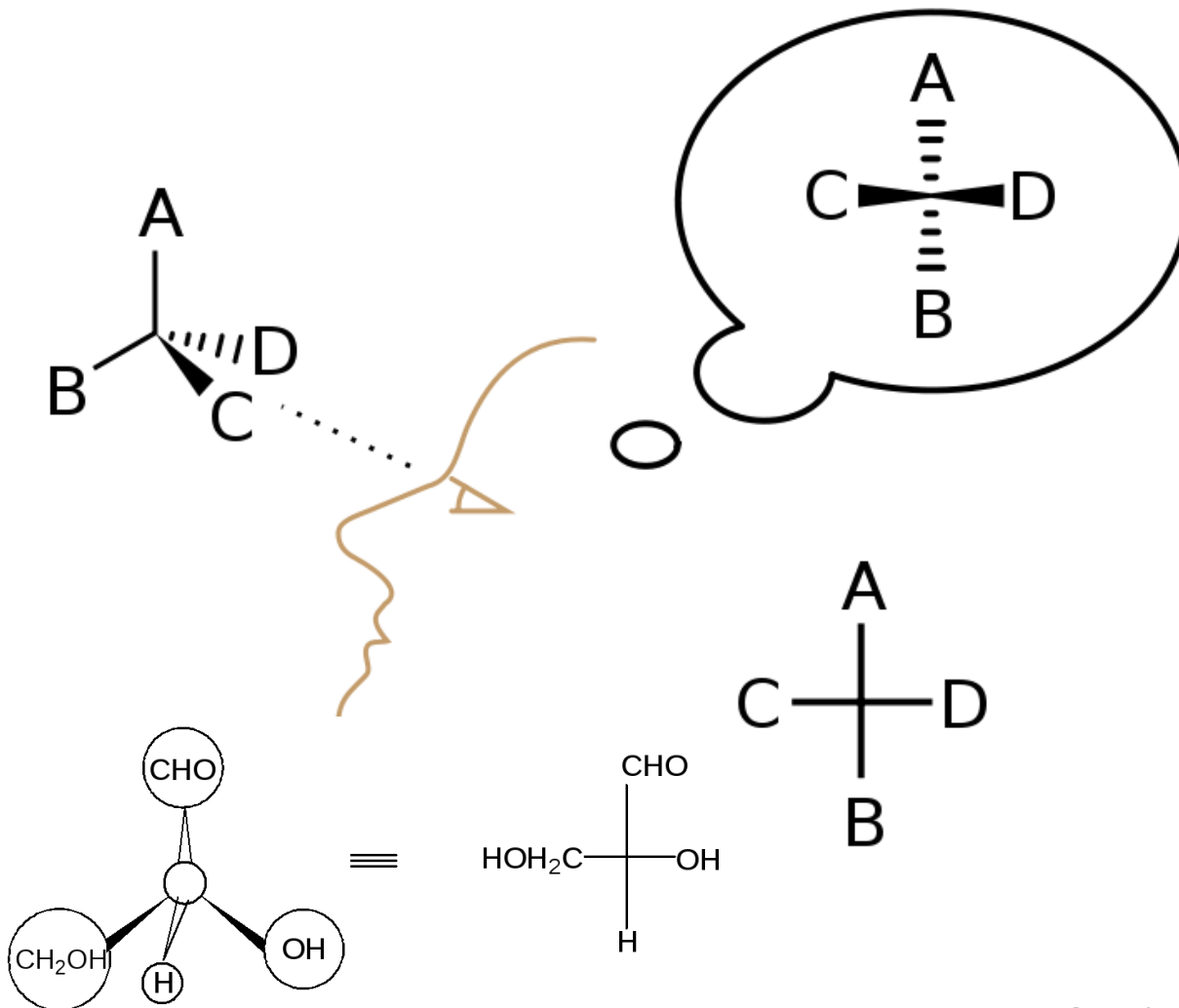
- карбоновий скелет розміщують вертикально;
- зверху записують старшу функціональну групу А;
- хімічний символ самого асиметричного атома С* не записують, а лише позначають його у вигляді перехрещених ліній;
- тетраедр орієнтують так, щоб хіральний центр знаходився на площині, причому вважається, що лівий (D) і правий (C) замісники розміщуються попереду від площини проекції, а верхній (A) та нижній (B) - по вертикалі за площиною креслення.

Іноколи верхній та нижній замісники сполучають пунктирною лінією, щоб підкреслити їх віддаленість від спостерігача



Проекційні формули Фішера

Проекція Фішера (формула Фішера, 1891 рік) – спосіб зображення на площині просторової будови органічної сполуки, молекула якої містить один чи більше хіральних центрів.



Операції з проекцією Фішера

Обертання формули у площині малюнка на 180° , дві перестановки замісників у одного хіального центру — не змінюють зміст формули Фішера.

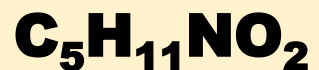
Перестановка будь-якої одної пари замісників приводить до зміни конфігурації хіального центру.

Обертання у площині малюнка на 90° має сенс лише для формул молекул з одним хіральним центром і веде до зміни конфігурації (три перестановки). Дзеркальне відбивання формули (обертання на 180° з виходом із площини малюнка) змінює конфігурацію всіх хіральних центрів.

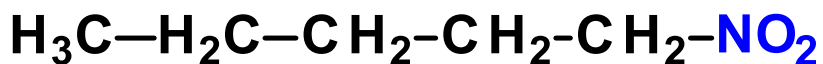
Рацемат

Оптично неактивна модифікація речовини, що містить асиметричні атоми і складається з однакових кількостей обох оптичних антиподів, називається **рацемат**. Інакше кажучи, **рацемат** - це *суміш однакових кількостей оптичних ізомерів (рацемічна суміш)*, яка поводить себе як індивідуальна хімічна сполука, що позбавлена оптичної активності і відрізняється за фізичними властивостями від кожного з антиподів.

Тому, наявність у складі молекули асиметричного атома ще не є достатньою умовою оптичної активності речовини. У тому випадку, коли асиметричний центр виникає внаслідок реакції (наприклад, заміщення атомів Гідрогену в метиленовій групі CH_2 головного ланцюгу чи приєднання до подвійного зв'язку двох різних атомних груп), то імовірність утворення обох антиподних конфігурацій є однаковою, тому продукт реакції виявляється оптично неактивним, незважаючи на асиметрію кожної окремої молекули.



Структурна ізомерія нітроалканів



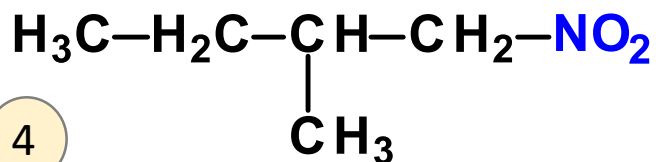
1 1-нітропентан



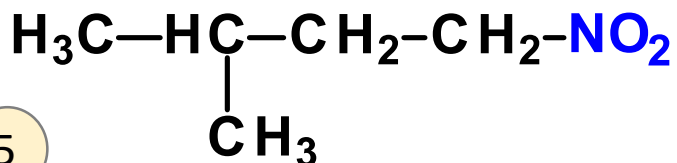
2 2-нітропентан



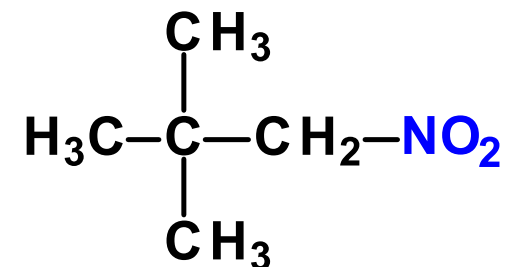
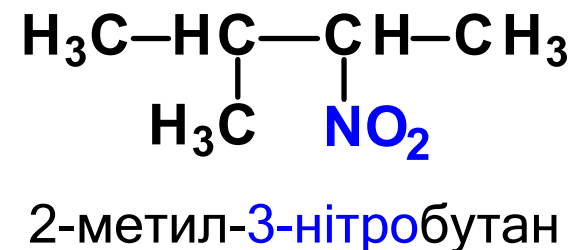
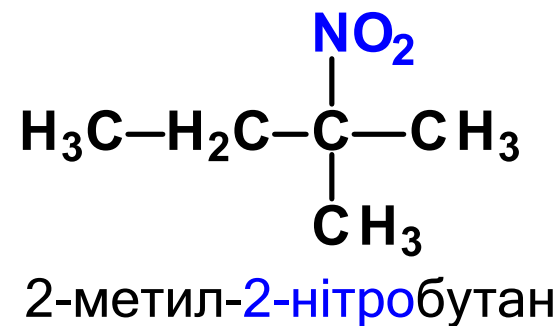
3 3-нітропентан



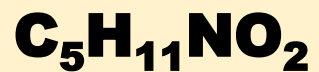
4 2-метил-1-нітробутан



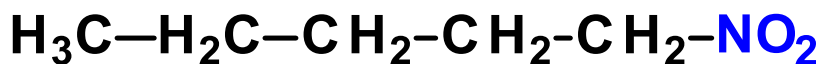
5 3-метил-1-нітробутан



8 2,2-диметил-1-нітропропан

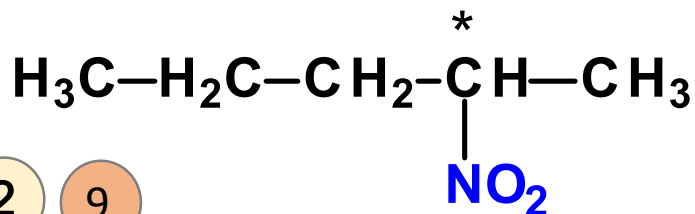


Структурна та оптична ізомерія нітроалканів



1

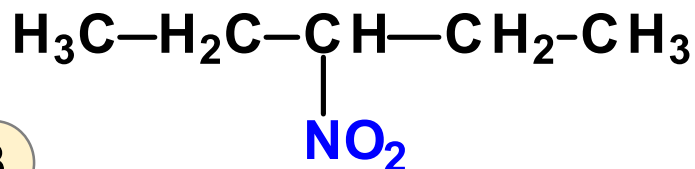
1-нітропентан



2

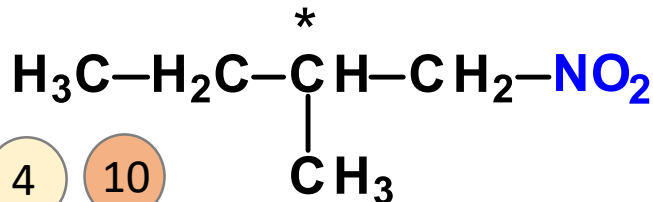
9

2-нітропентан



3

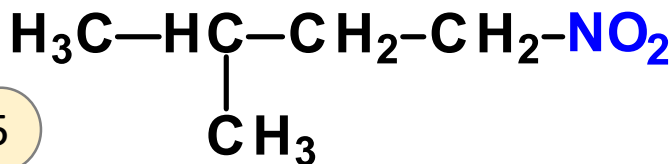
3-нітропентан



4

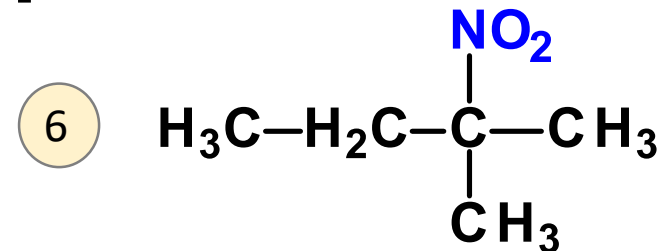
10

2-метил-1-нітробутан



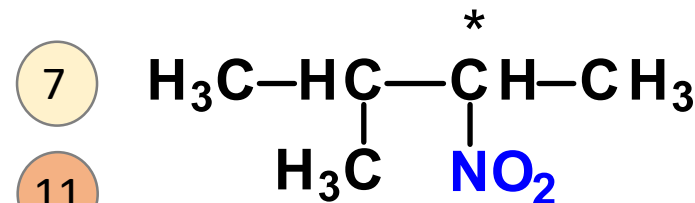
5

3-метил-1-нітробутан



6

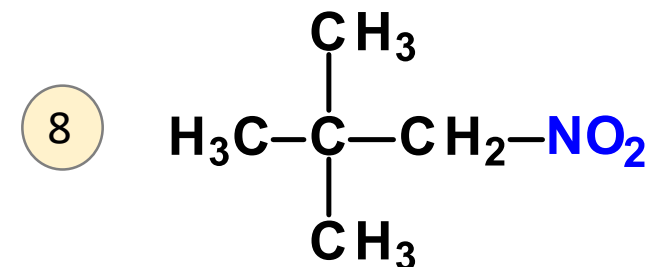
2-метил-2-нітробутан



7

11

2-метил-3-нітробутан

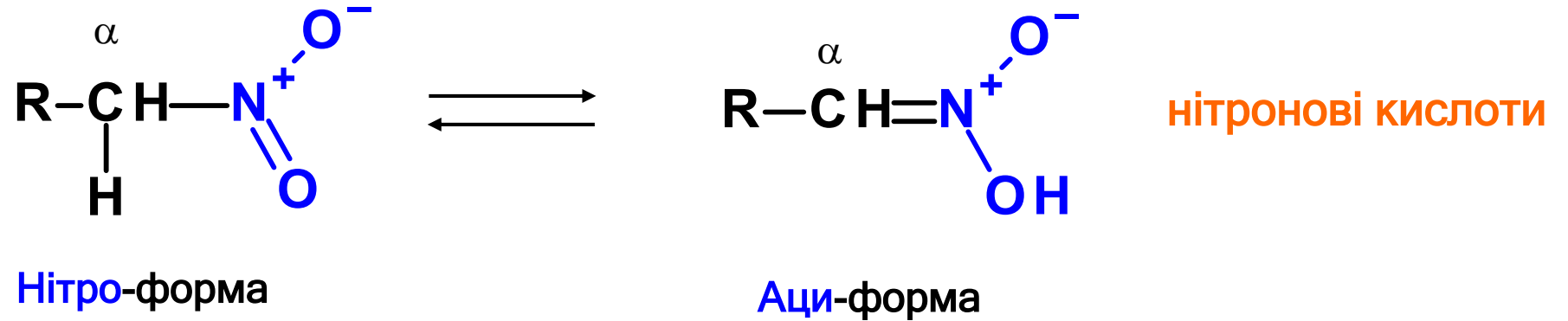


8

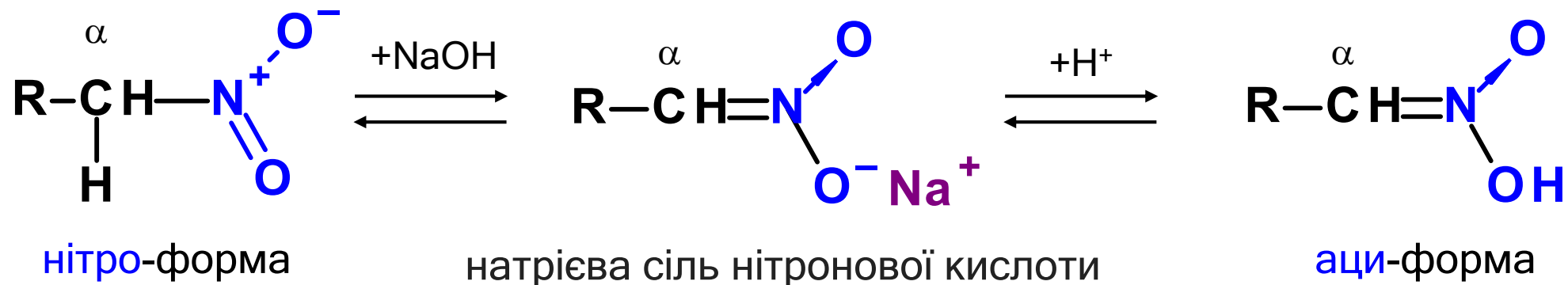
2,2-диметил-1-нітропропан

Нітро-аци таутометрія

Нітросолуки, які містять рухливі атоми Гідрогену біля α -атома Карбону, є таутомерними сполуками (нітро-ацинітро таутометрія)



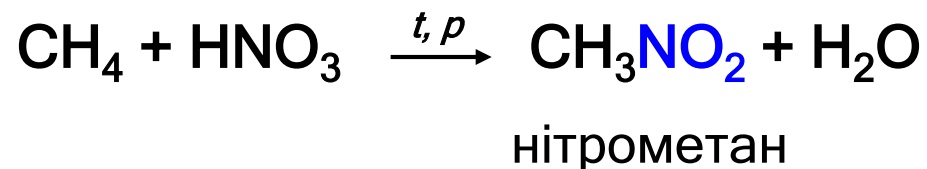
У лужному середовищі нітросполуки утворюють солі нітронових кислот:



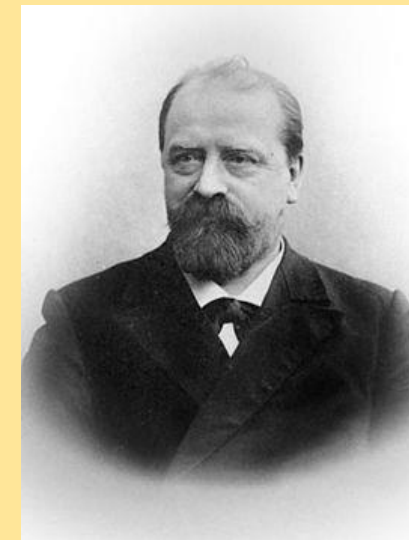
Добування нітросполук

1) **Нітрування алканів.** Алкани під дією розбавленою нітратної кислоти при нагріванні та підвищеному тиску утворюють нітросполуки (Лекція № 2)

Реакція М.І. Коновалова (1888 р.)



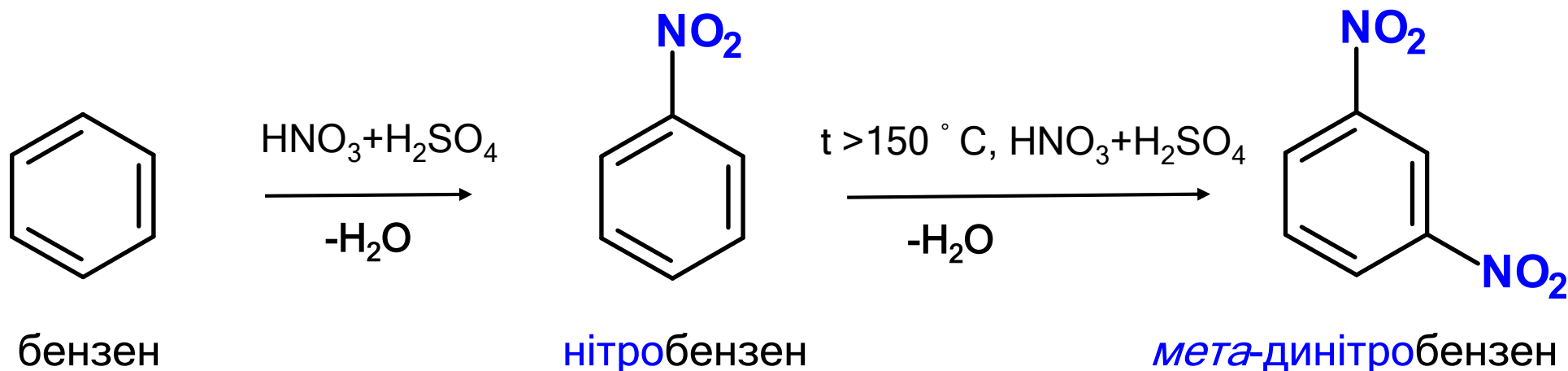
Реакція М.І. Коновалова відбувається за вільнорадикальним механізмом з утворенням активної частинки - **вільного радикалу**, який здатен спричинити утворення інших радикалів. Такі реакції називають **ланцюговими**.



Михайло Іванович
Коновалов
1858-1906

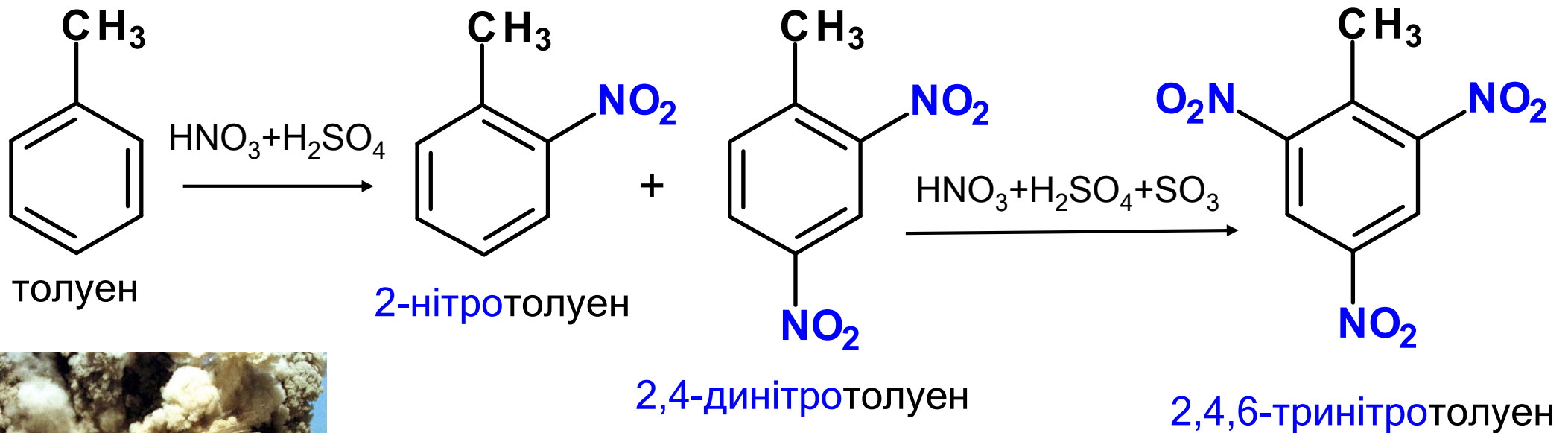
Добування нітросполук

2) **Нітрування бензену**. Нітросполуки з нітрогрупи в ядрі отримують нітруванням ароматичних вуглеводнів сумішшю нітратної та сірчаної кислот (*нітрит суміш*) (Лекція № 5).



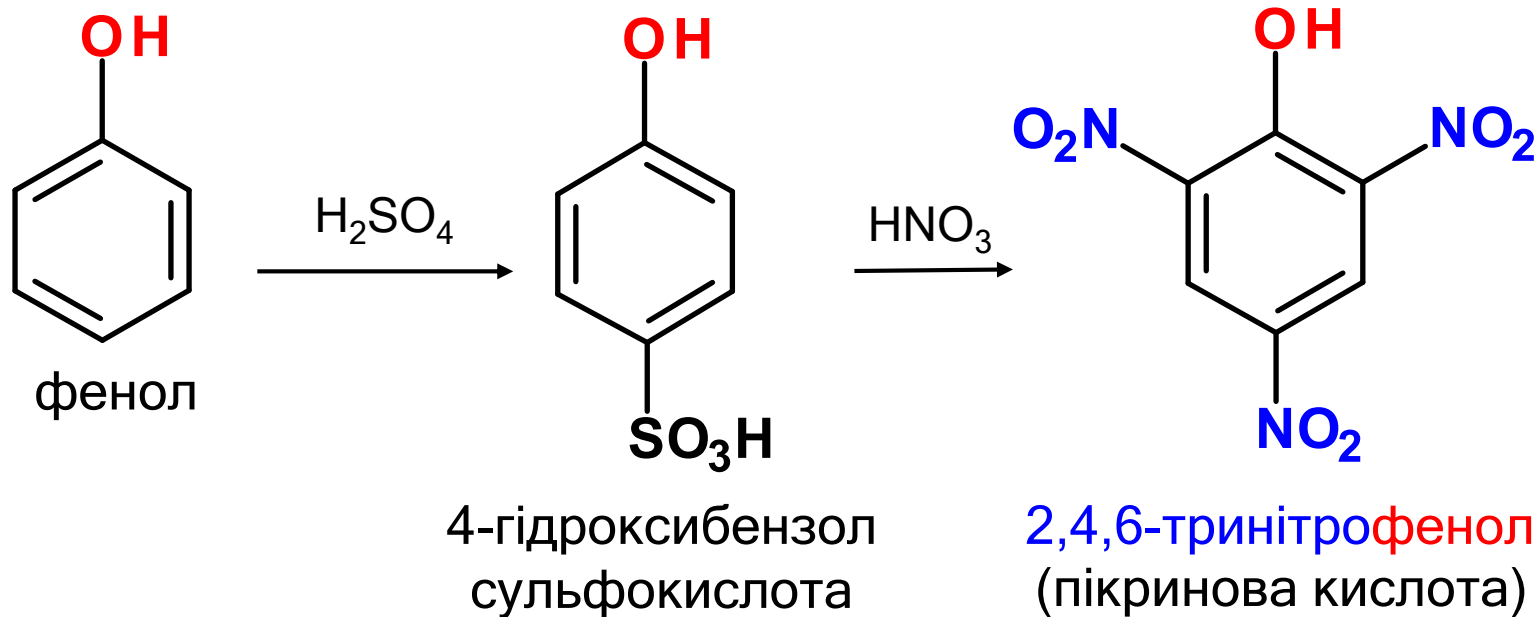
Тринітротолуен

3) Нітрування толуену. **Тринітротолуен** (тринітротолуол, ТНТ, тротил, тол) – хімічна речовина з формулою $C_6H_2(NO_2)_3CH_3$, тверда речовина жовтого кольору, що найбільш відома як потужний вибуховий матеріал зі зручними для використання властивостями.



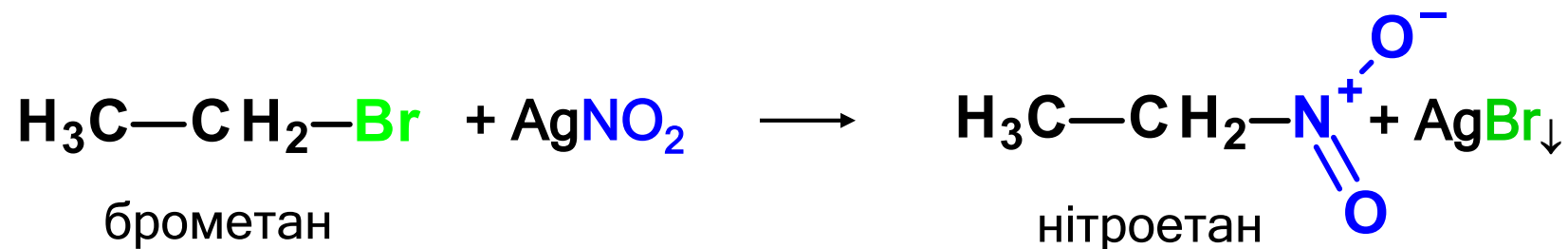
Пікринова кислота

4) Нітрування фенолу. **Пікринова кислота** (лат. *acidum picrinicum* < грец. *pykros* – гіркий), тринітрофенол, 2,4,6-тринітрофенол, жовті кристали ($pK_a=0,38$) малорозчинні у воді, краще – в органічних розчинниках, сульфатній кислоті. **Пікринова кислота** широко використовують у фармацевтичному аналізі, як індикатор для колориметричного виявлення білків і амінокислот; вона є одним із групових реагентів, який застосовують для одержання алкалоїдів; застосовується у виробництві азобарвників

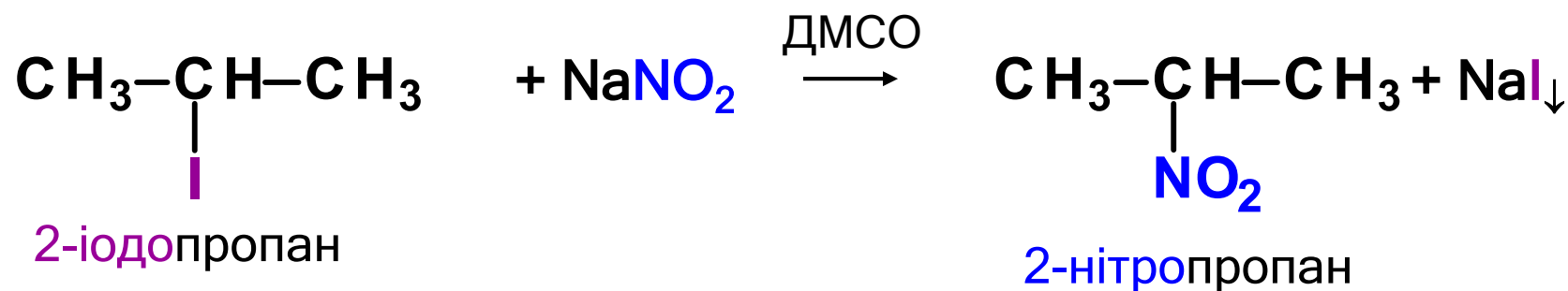


Добування нітросполук

5) **Заміщення галогенів в галогеналканах.** Реакція одержання аліфатичних нітросполук (нітроалканів) з алкілгалогенідів і нітриту срібла. Відкрита реакція німецьким хіміком Віктором **Меєром** в 1872 році.

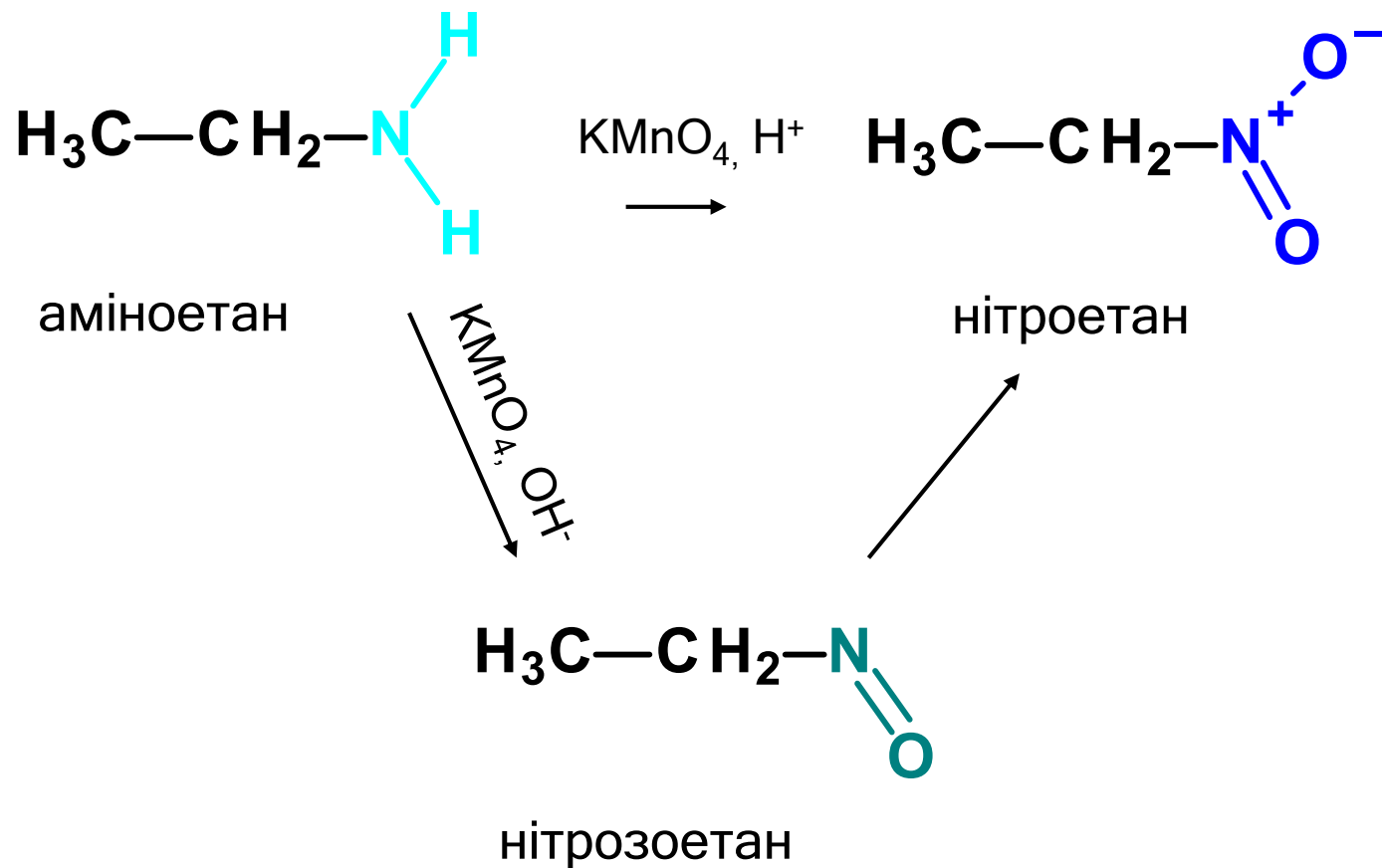


Модифікація цієї реакції – **реакція Корнблума**, це взаємодія алкілгалогенідів з нітритом калію або нітритом натрію у розчинах диметилсульфоксиду або диметилформамиду:



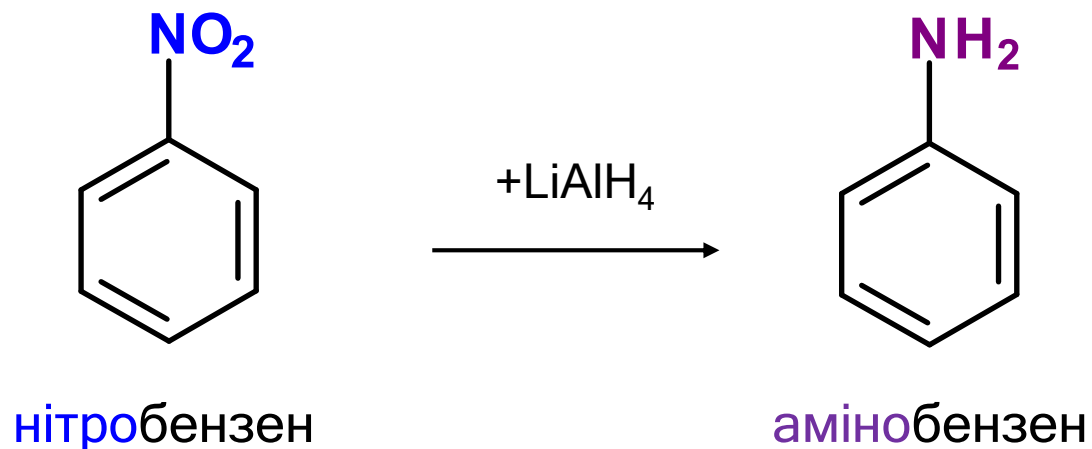
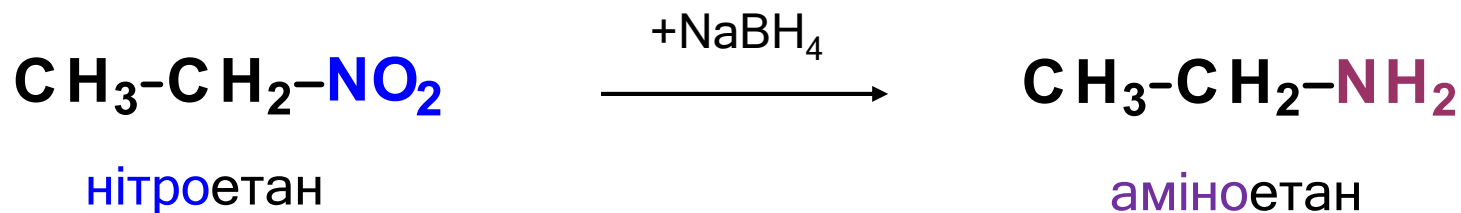
Добування нітросполук

6) Окиснення амінів. Нітросполуки також можуть бути отримані окисненням амінів.



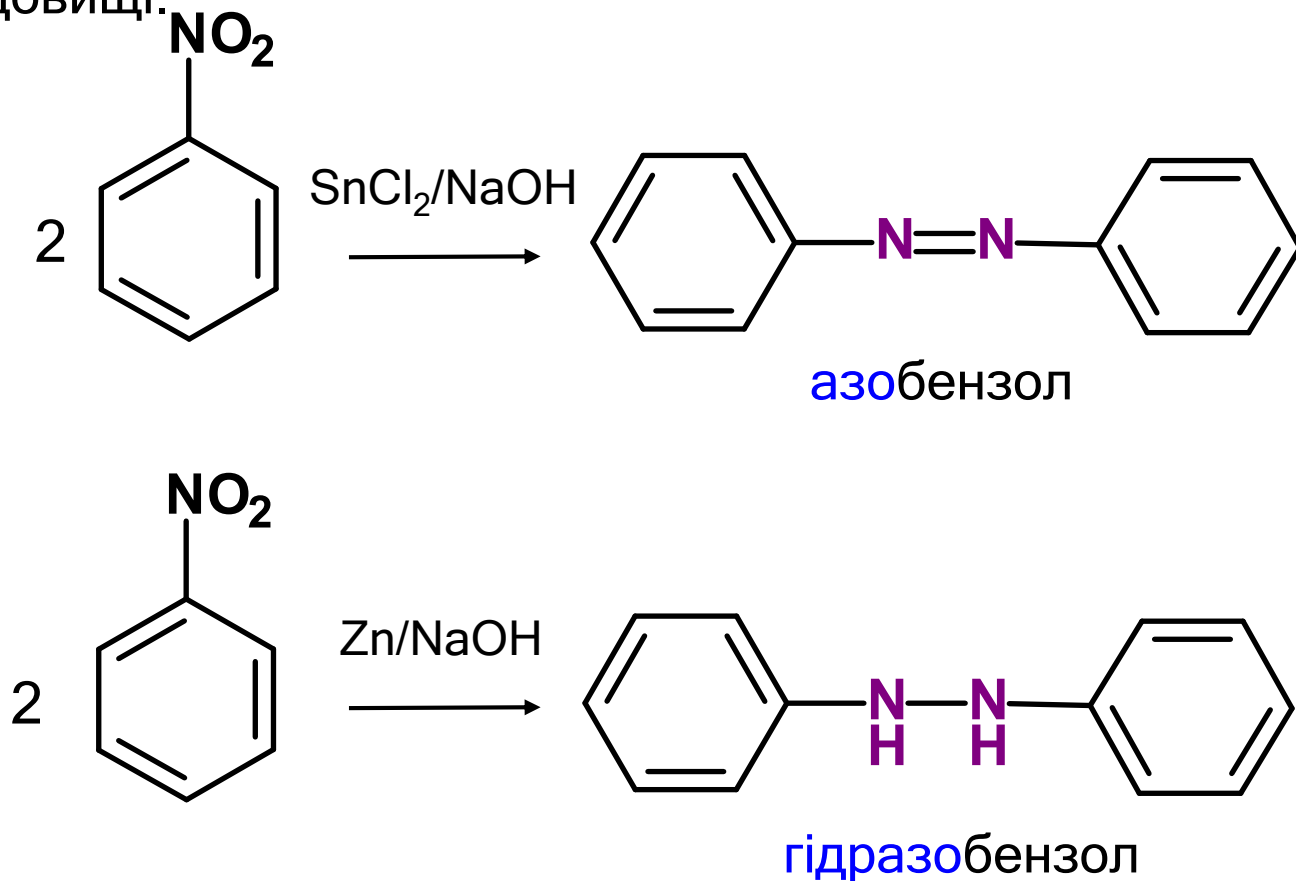
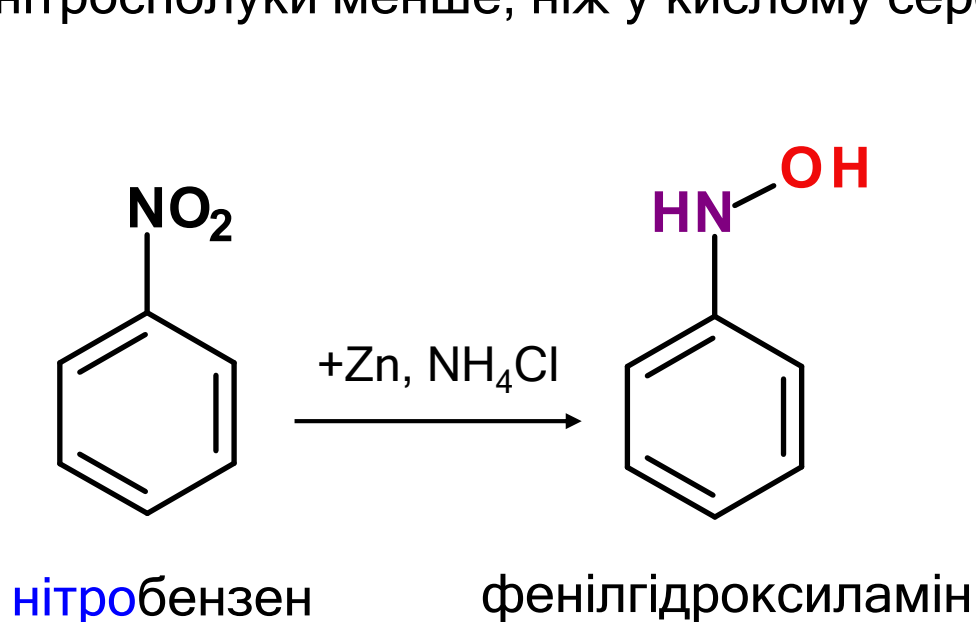
Хімічні властивості нітросполук

1) Відновлення до амінів. Аліфатичні та ароматичні нітросполуки легко відновлюються воднем у момент виділення або при дії LiAlH_4 і NaBH_4 у кислому середовищі з утворенням амінів.



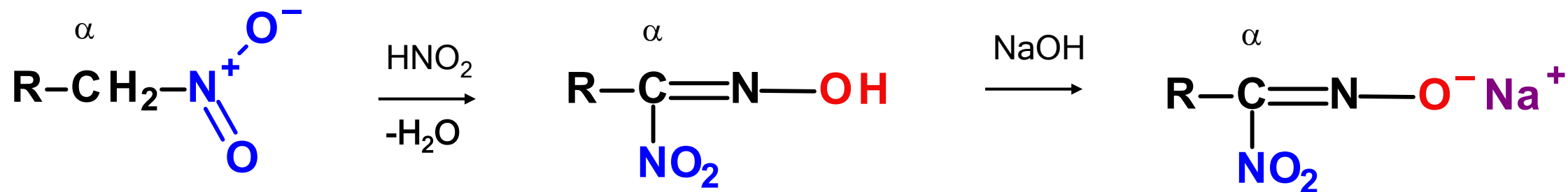
Хімічні властивості нітросполук

2) **Відновлення до гідроксиламінів.** В залежності від рН середовища та від відновлювача можуть бути отримані різні продукти відновлення ароматичних нітросполук. У нейтральному і лужному середовищі активність звичайних відновлюють агентів по відношенню до нітросполуки менше, ніж у кислому середовищі.

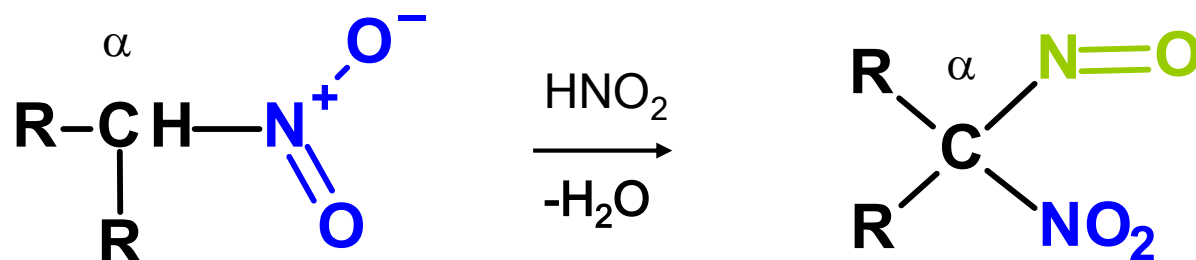


Хімічні властивості нітросполук

3) **Реакція з нітратною кислотою.** В аналітичній практиці використовується різне відношення первинних, вторинних і третинних нітроалканів до нітритної кислоти. **Первинні нітросполуки** утворюють безбарвні нітролові кислоти, при розчиненні яких у лугах утворюються забарвлені в **яскраво-червоний** колір солі.



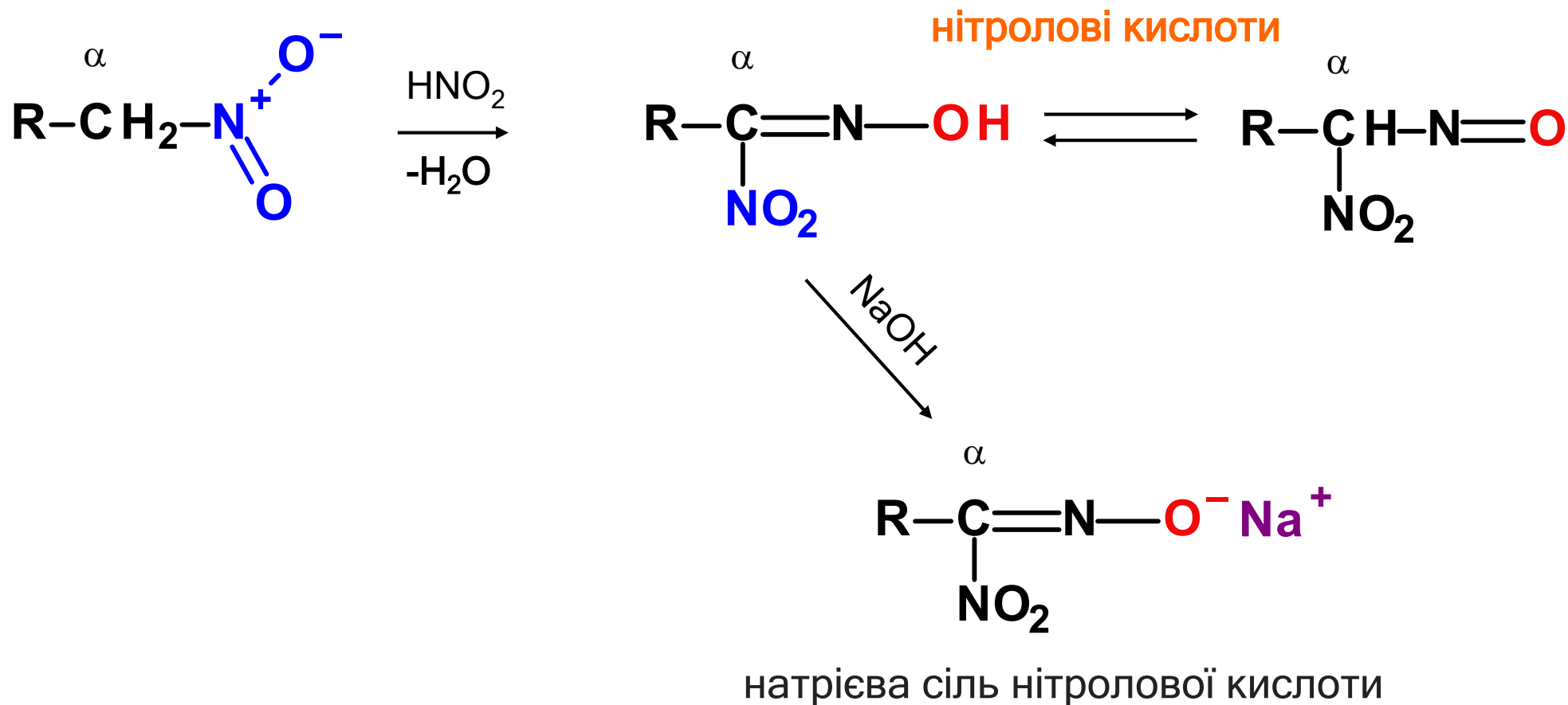
Вторинні нітросполуки утворюють **псевдонітроли** – нейтральні сполуки, забарвлені в **синій** колір:



Третинні нітросполуки з HNO_2 не взаємодіють.

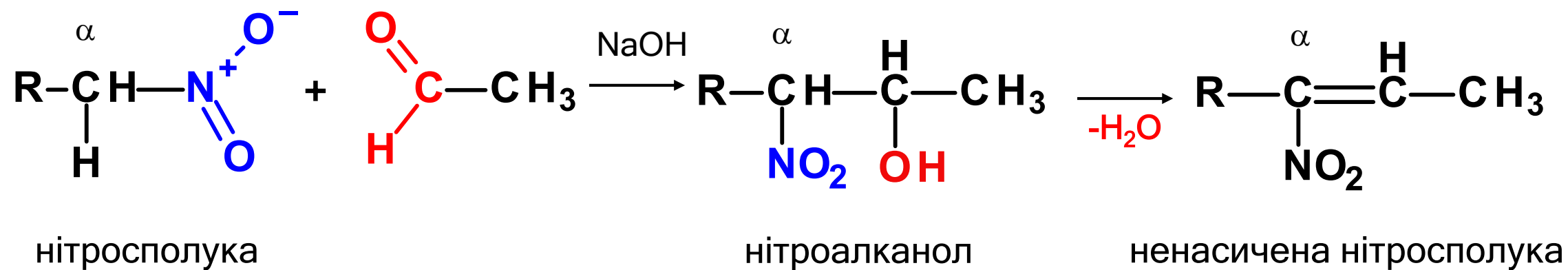
Хімічні властивості нітросполук

3) **Реакція з нітратною кислотою.** Первинні нітросполуки утворюють безбарвні нітролові кислоти, при розчиненні яких у лугах утворюються забарвлені в **яскраво-червоний** колір солі.



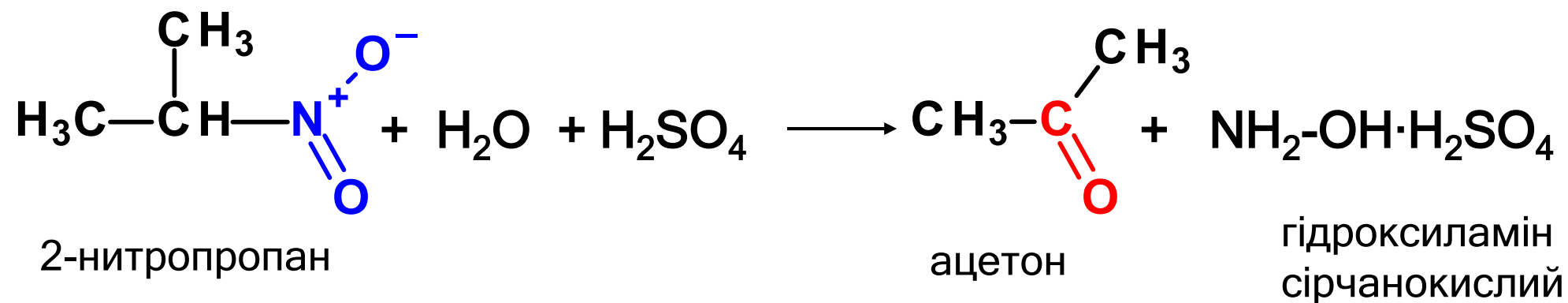
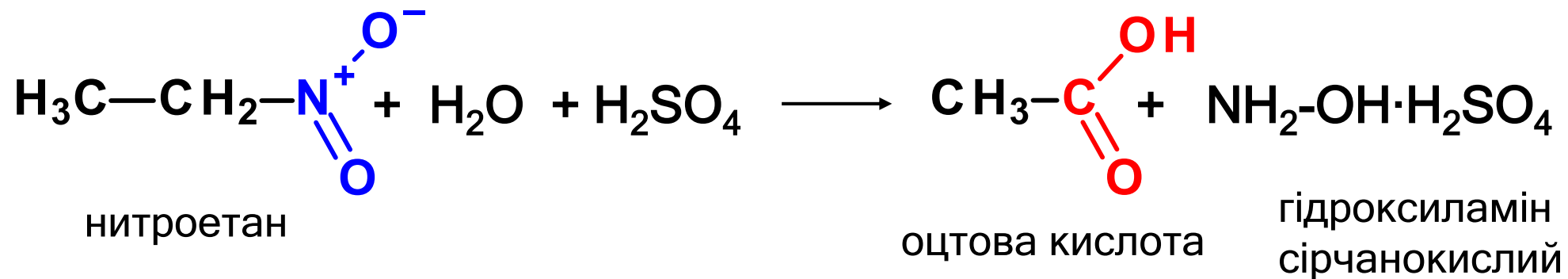
Хімічні властивості нітросполук

4) **Реакція конденсації з альдегідами.** Первинні нітроалкани у слабколужному середовищі вступають у реакцію конденсації з альдегідами і кетонами, утворюючи нітроалканоли. Реакція відбувається за типом альдольної конденсації й завершується утворенням ненасичених нітросполук:



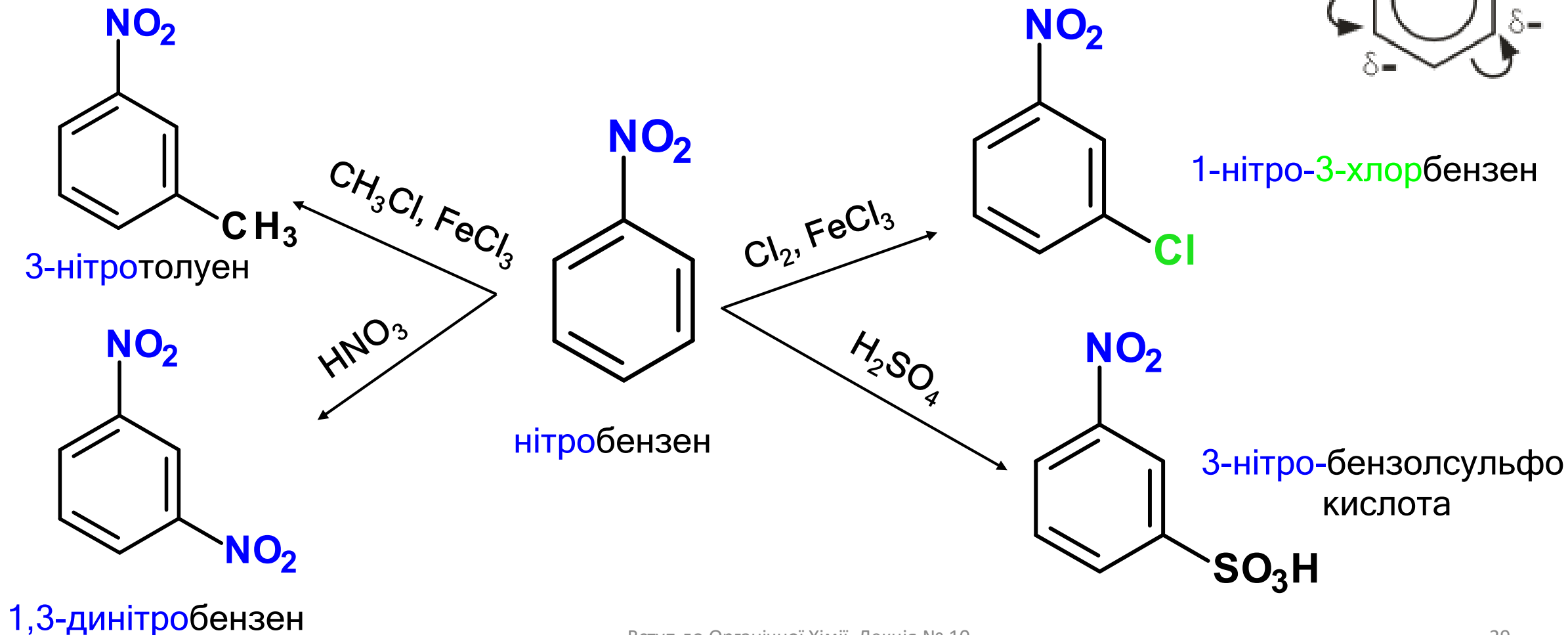
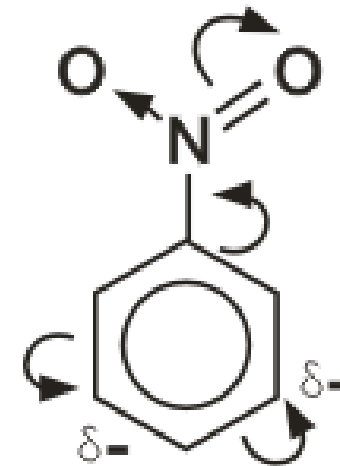
Хімічні властивості нітросполук

5) Окислювальний гідроліз. Первинні й вторинні нітросполуки при нагріванні з 85% H_2SO_4 підлягають гідролізу з утворенням карбонових кислот або кетонів і солі гідроксиламіну (промисловий спосіб добування гідроксиламіну і деяких карбонових кислот):



Хімічні властивості нітросполук

6) Реакції заміщення в нітробензені. Нітрогрупа $-\text{NO}_2$ — замісник другого роду (**мета-орієнтант**) в реакціях електрофільного заміщення в ароматичному кільці.



Наступна Лекція № 11. Аміни. Аліфатичні та ароматичні аміни. Основність амінів. ...