



**НАО «КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ»**

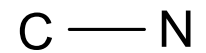
**ЛЕКЦИЯ 13  
«Нитросоединения»**

**Лектор: к.х.н., ассоц.проф. Дюсебаева М.А**

**Алматы, 2020**



# Азотсодержащие соединения



нитрилы



азосоединения



амины



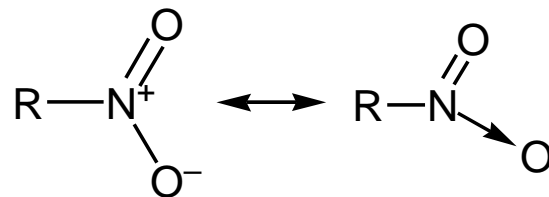
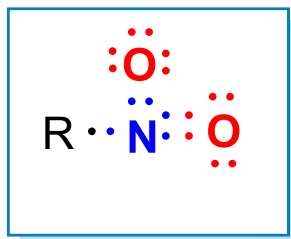
нитросоединения



соли диазония

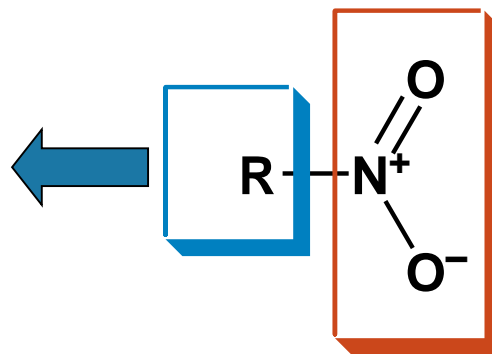


# Строение и номенклатура



Обе связи N-O равноценны.  
Связь N<sup>+</sup>-O<sup>-</sup> семиполярная.  
Дипольный момент 3.5-4.0 D

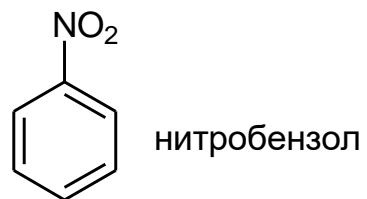
R = Alk алифатические  
= Ar ароматические



Нитросоединения

CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>  
нитрометан

CH<sub>3</sub>-CH-CH<sub>3</sub>  
|  
NO<sub>2</sub>  
2-нитропропан



**Изомеры:**

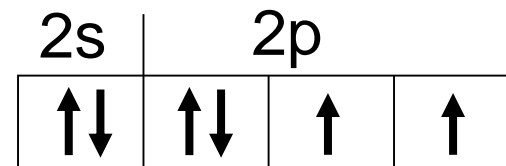
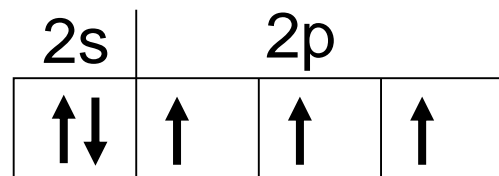
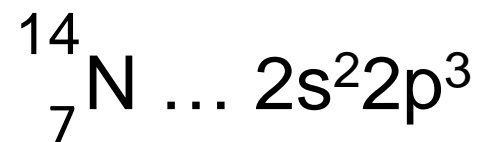
R-O-N=O эфиры азотистой кислоты  
алкил(арил)нитриты

CH<sub>3</sub>-O-NO  
метилнитрит



# НИТРОСОЕДИНЕНИЯ R-NO<sub>2</sub>

Строение: Семиполярная связь:

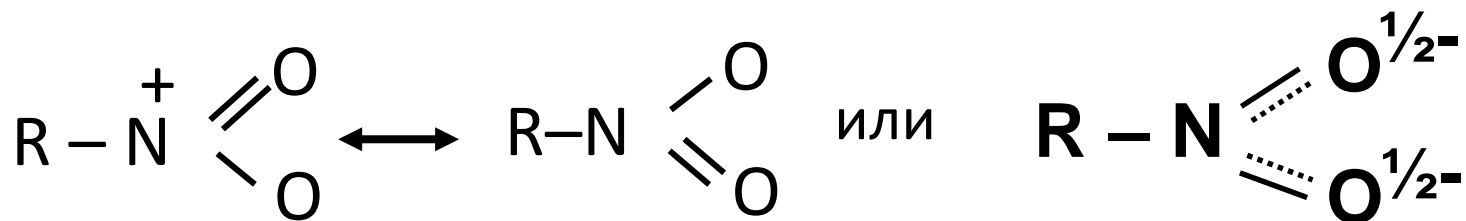




## Строение: Семиполярная связь:



Т. о. нитрогруппа может быть представлена в виде двух эквивалентных резонансных структур:





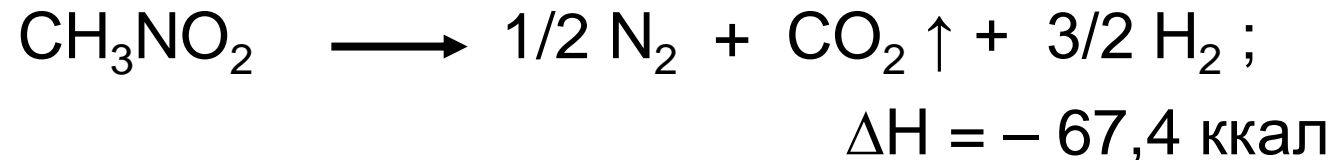
## НИТРОСОЕДИНЕНИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Нитросоединения жирного ряда – жидкости, обладающие приятным запахом; они мало растворимы в воде, ядовиты. Это полярные вещества: их дипольные моменты  $\mu$  = от 3,5 ÷ 4,0. Поэтому они менее летучи по сравнению с кетонами с близк. М.м.

$$T. \text{ кип. } (\text{CH}_3\text{NO}_2) = 101^\circ\text{C}$$

$$T. \text{ кип. } (\text{CH}_3\text{COCH}_3) = 56^\circ\text{C}$$

Нитросоединения термодинамически неустойчивы:

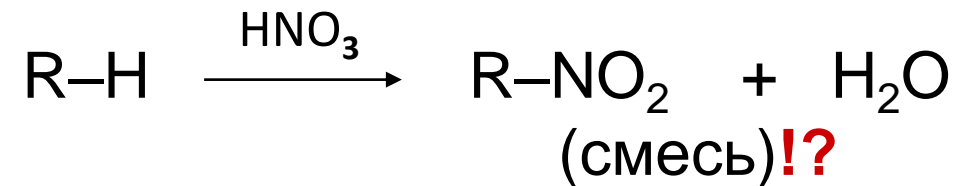


Могут использоваться в качестве взрывчатых веществ, например, тринитротолуол (ТНТ)

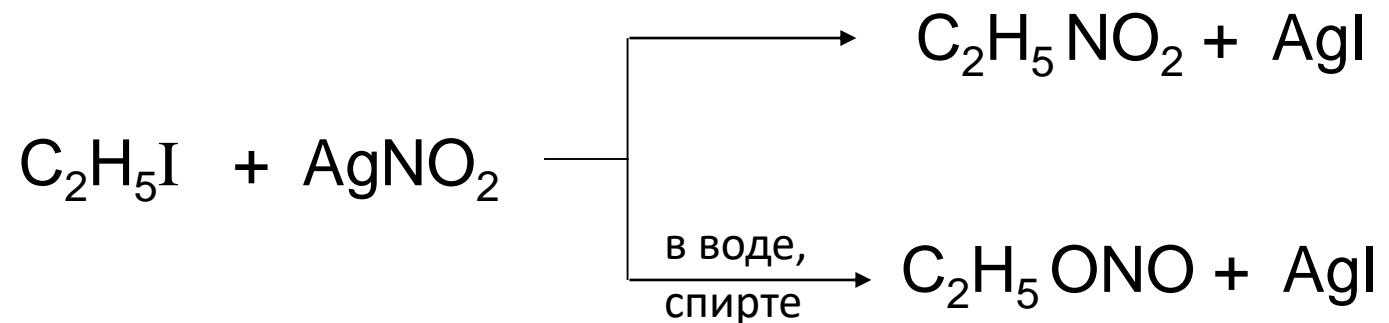


## ПОЛУЧЕНИЕ R – NO<sub>2</sub>

а) Нитрование алканов в газовой фазе:



б) замещение галогенов на нитрогруппу:



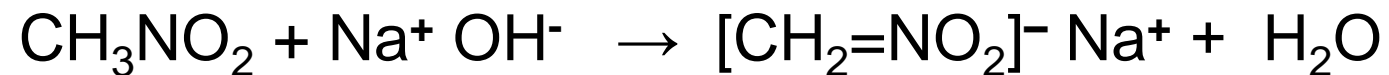


# ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Восстановление до аминов (для Ar – NH<sub>2</sub>).
2. Очень важны реакции по α – H:

## **а) Кислотные свойства. Псевдокислоты.**

Первичные и вторичные нитросоединения, несмотря на то, что они кажутся нейтральными (например, по отношению к обычным индикаторам), образуют соли с едкими щелочами



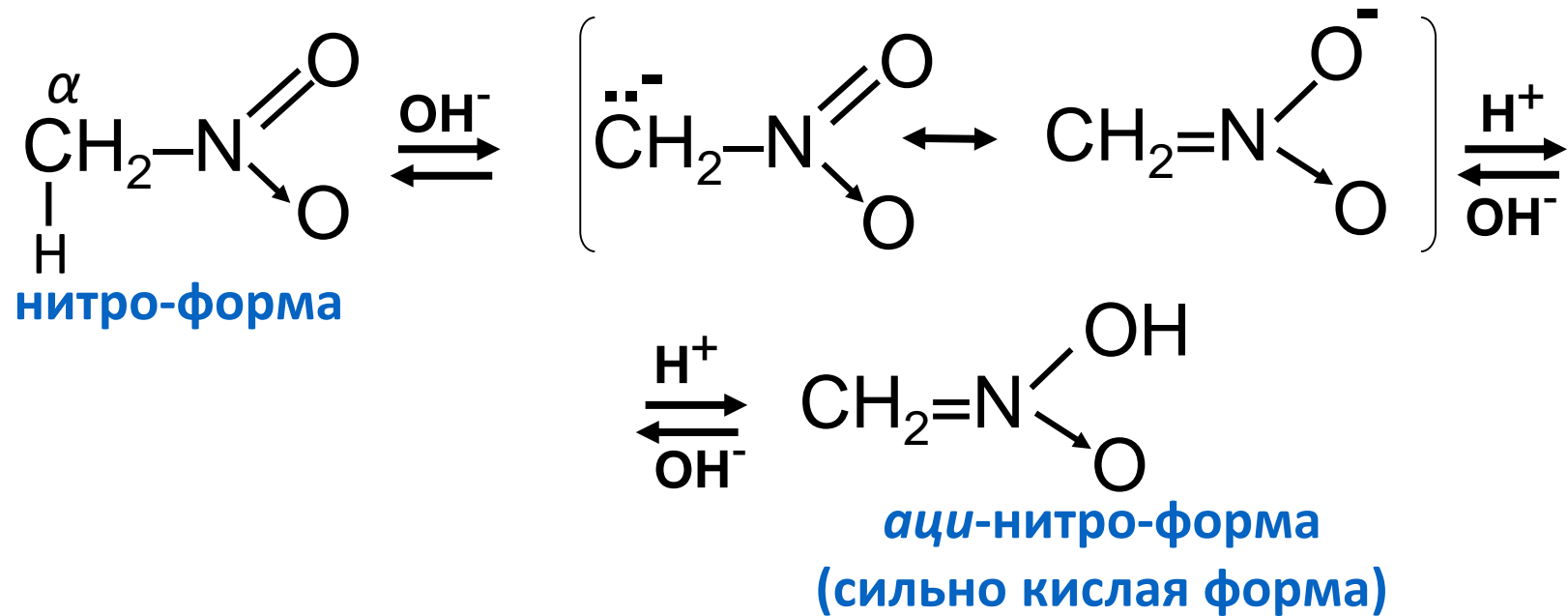
Эта реакция отличается от нейтрализации обычной кислоты, протекающей мгновенно, тем, что она протекает очень *медленно* (имеет измеримую скорость реакции). Подобные кислоты называются *псевдокислотами*.





## ТАУТОМЕРИЯ

Нитросоединения следует рассматривать как таутомерные вещества, реагирующие в нормальной нитро-форме и *аци*-нитро-форме.





## ТАУТОМЕРИЯ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

В растворе нормальные первичные и вторичные нитроалканы находятся в равновесии с аци-нитроформой. Равновесие между обеими формами устанавливается при помощи общего аниона

медленно

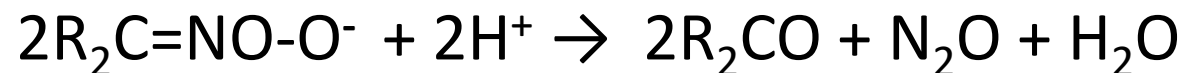
быстро

Нормальная форма  $\rightarrow$  Анион +  $H^+$   $\rightarrow$  аци-Форма

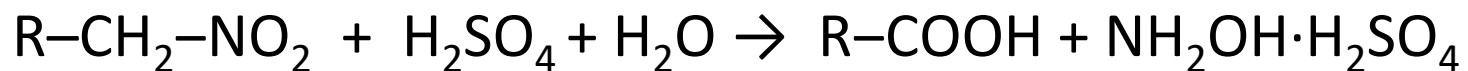
Нормальная форма	$CH_3NO_2$	$CH_3CH_2NO_2$	$(CH_3)_2CHNO_2$
<i>K</i> <sub>аци</sub>	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	$7,7 \cdot 10^{-6}$
<i>K</i> <sub>норм</sub>	$6,1 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$	$2,1 \cdot 10^{-8}$
Количество аци- Формы $K \cdot 100, \%$	0,000011	0,0089	0,275



**б).** При разложении натриевой соли аци-нитросоединения избытком холодной минеральной кислоты (раствор соли вливают в кислоту) образуются альдегиды и соответственно кетоны



**в).** При нагревании первичных нитросоединений с 85%-ной серной кислотой или с другими сильными кислотами отщепляется азот в виде гидроксиламина, причем получают карбоновые кислоты.

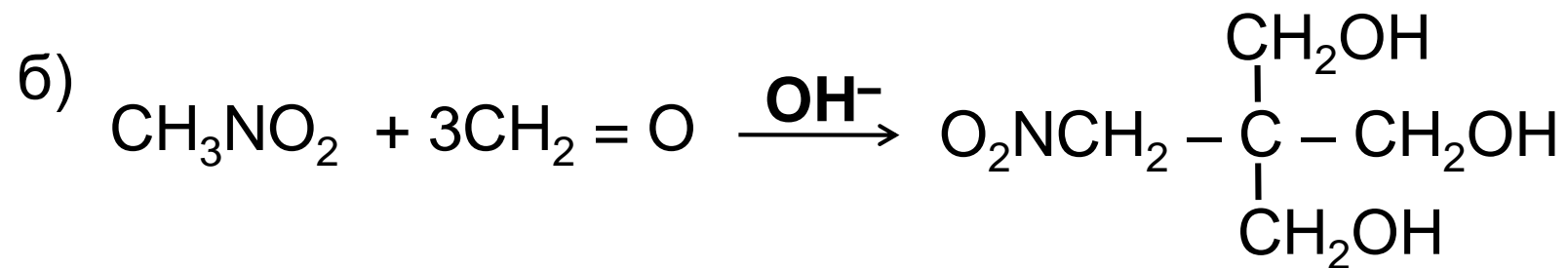
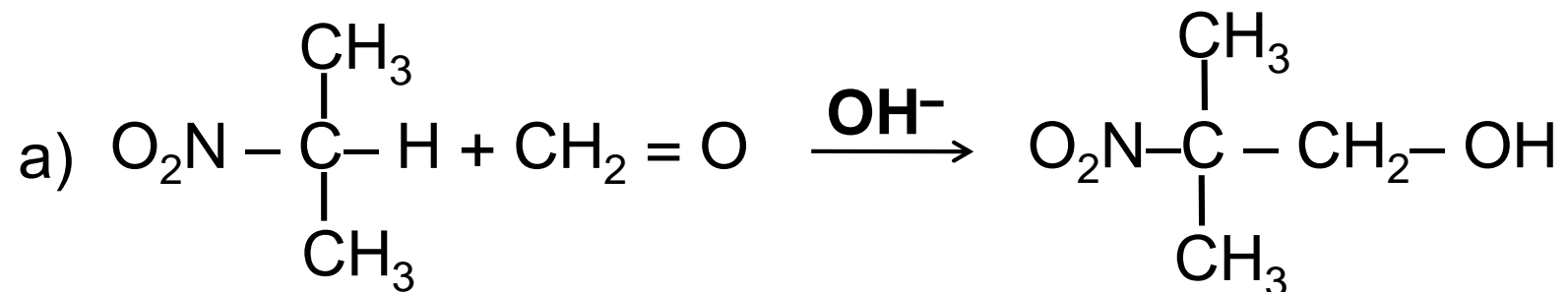




## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

а). Первичные и вторичные нитросоединения вступают с соответствующими карбонильными соединениями в реакции типа альдольной конденсации и присоединения по Михаэлю; катализатором служит основание:

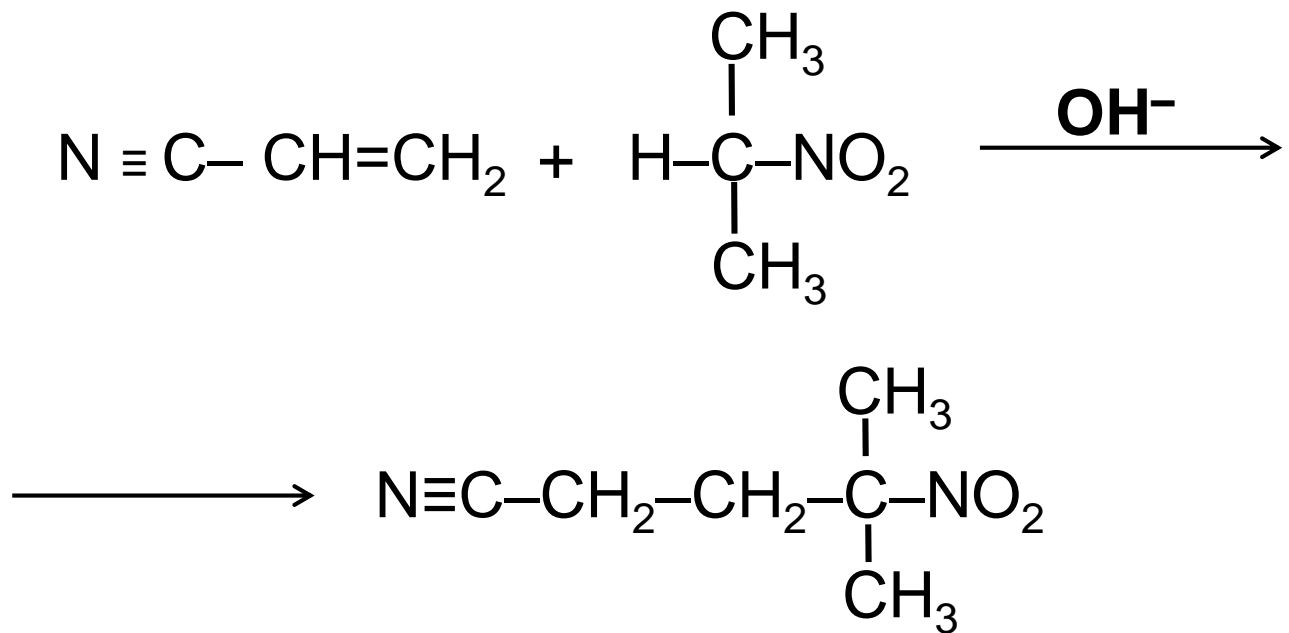
### Конденсация с альдегидами





# НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

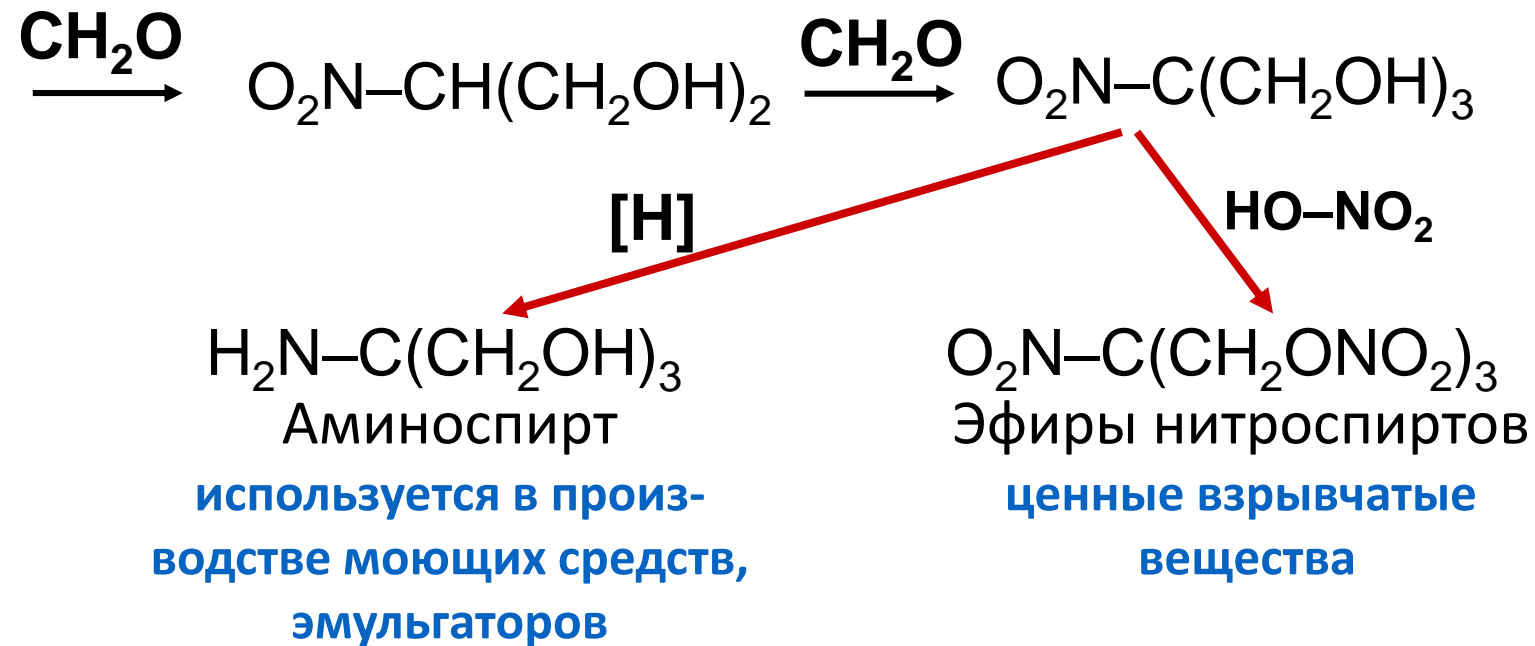
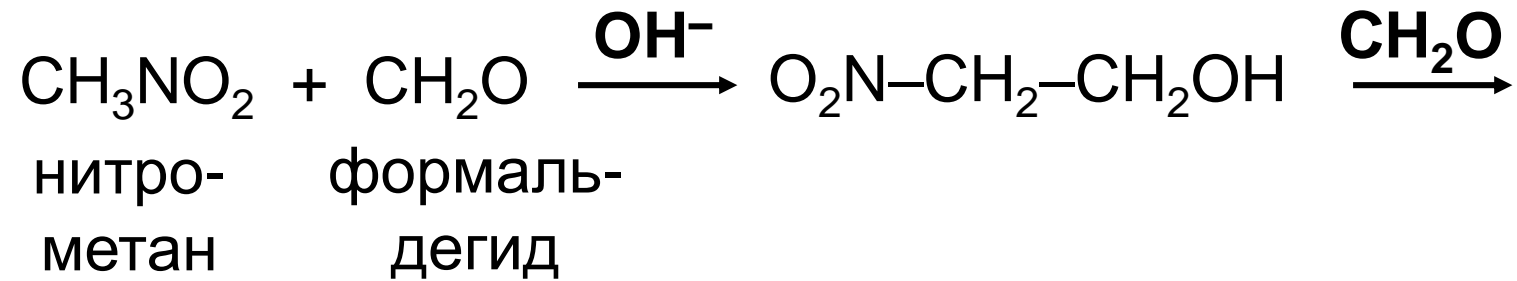
## в) присоединение по Михаэлю





# НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

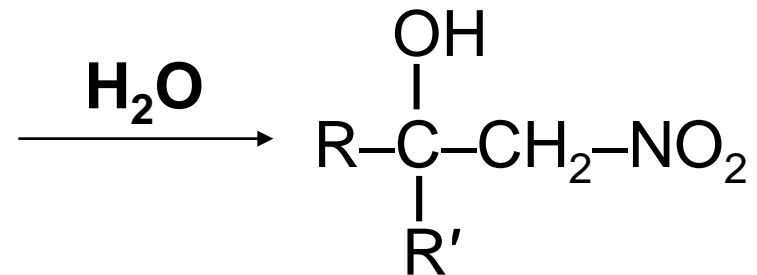
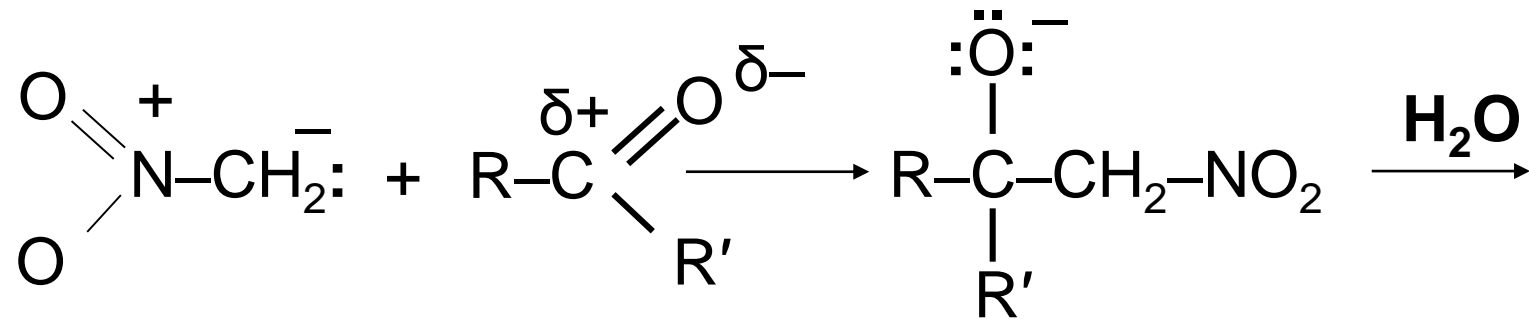
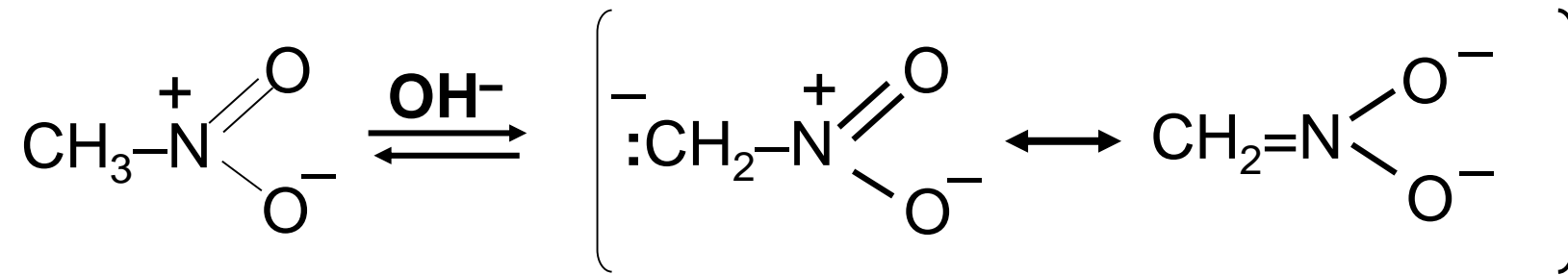
## Конденсация с альдегидами :





## НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

### Конденсация с альдегидами: механизм





---

Спасибо за внимание!

