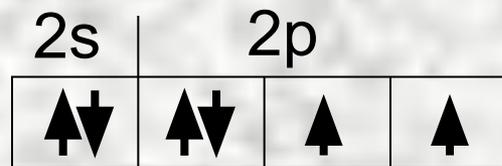
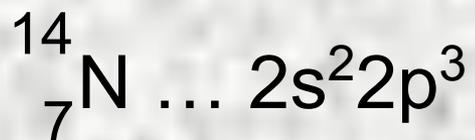


НИТРОСОЕДИНЕНИЯ R-NO₂

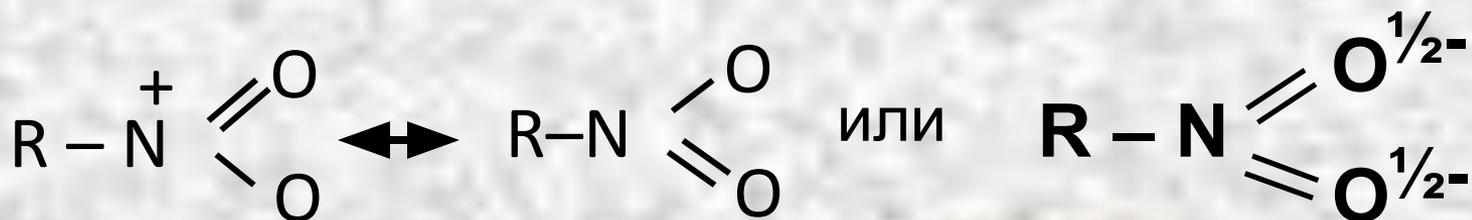
Строение: Семиполярная связь:



Строение: Семиполярная связь:



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



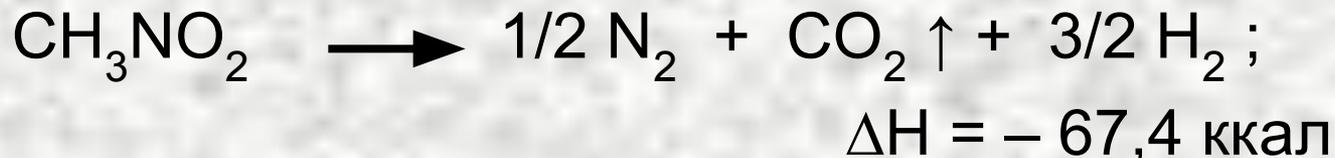
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

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

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

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

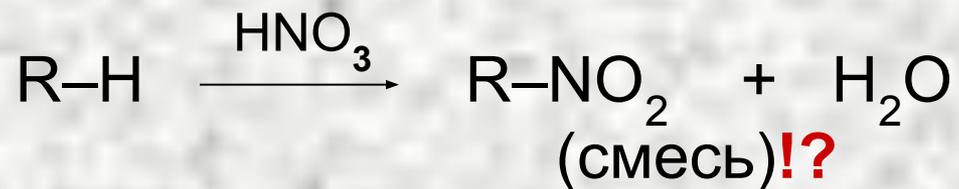
Нитросоединения термодинамически неустойчивы:



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

ПОЛУЧЕНИЕ R – NO₂

а) Нитрование алканов в газовой фазе:



б) замещение галогенов на нитрогруппу:



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

1. Восстановление до аминов (для Ar – NH₂).
2. Очень важны реакции по α – H:

а) Кислотные свойства. Псевдокислоты.

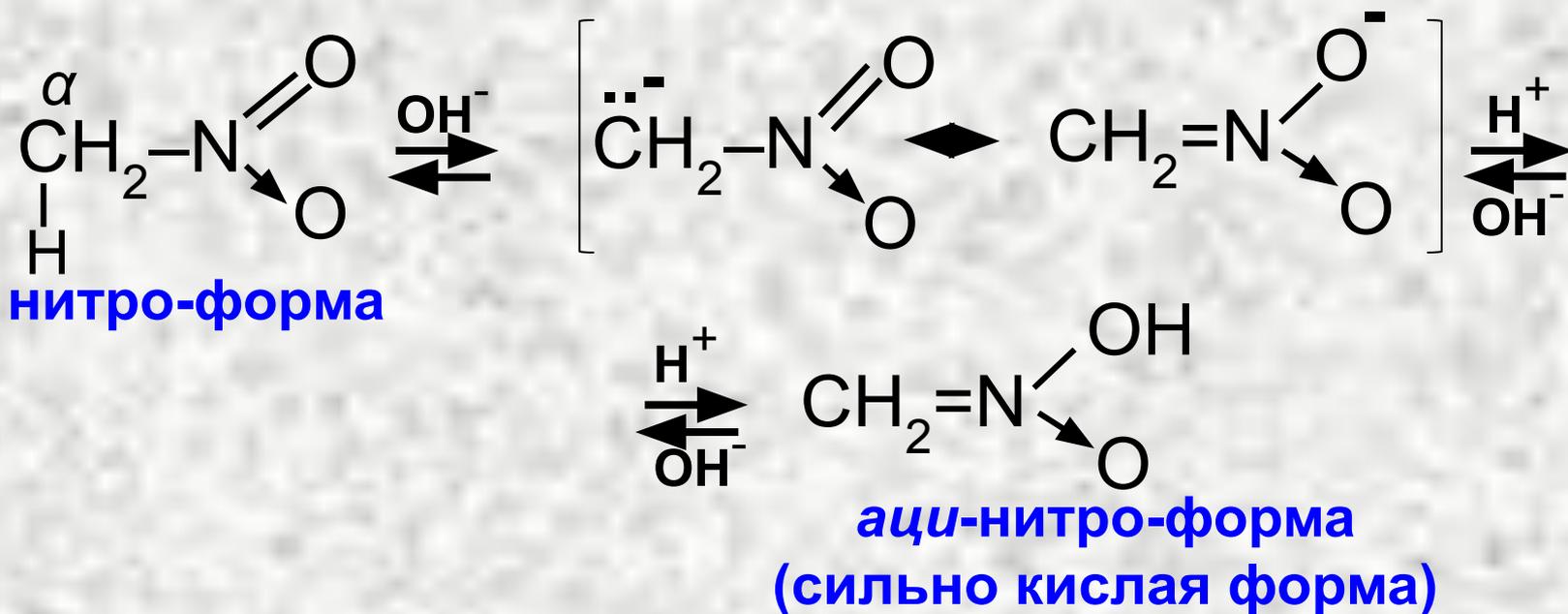
Первичные и вторичные нитросоединения, несмотря на то, что они кажутся нейтральными (например, по отношению к обычным индикаторам), образуют соли с едкими щелочами



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

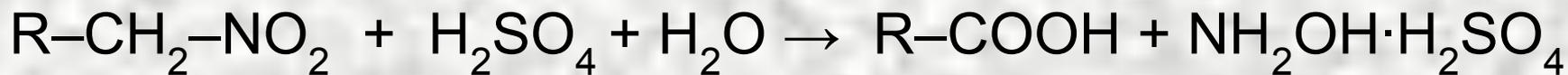
Нормальная форма \rightarrow Анион + H^+ \rightarrow аци-Форма

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

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



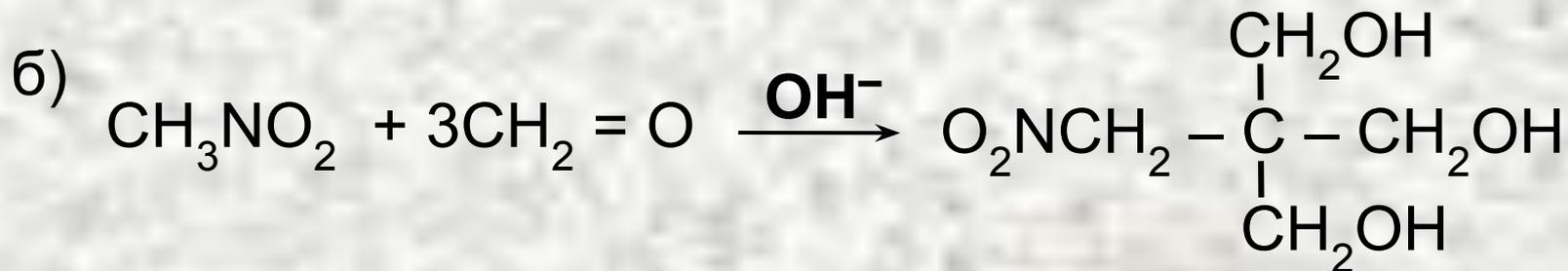
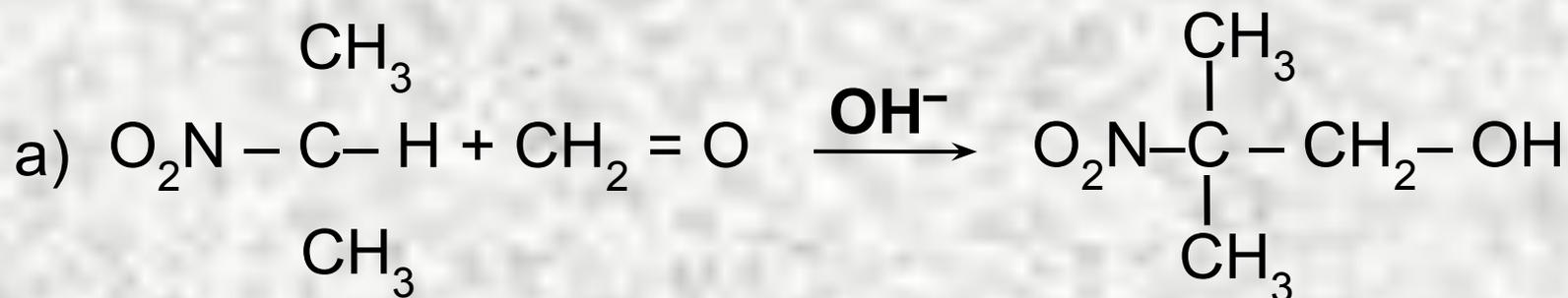
в). При нагревании первичных нитросоединений с 85%-ной серной кислотой или с другими сильными кислотами отщепляется азот в виде гидроксиламина, причем получают карбоновые кислоты.



ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИТРОСОЕДИНЕНИЙ

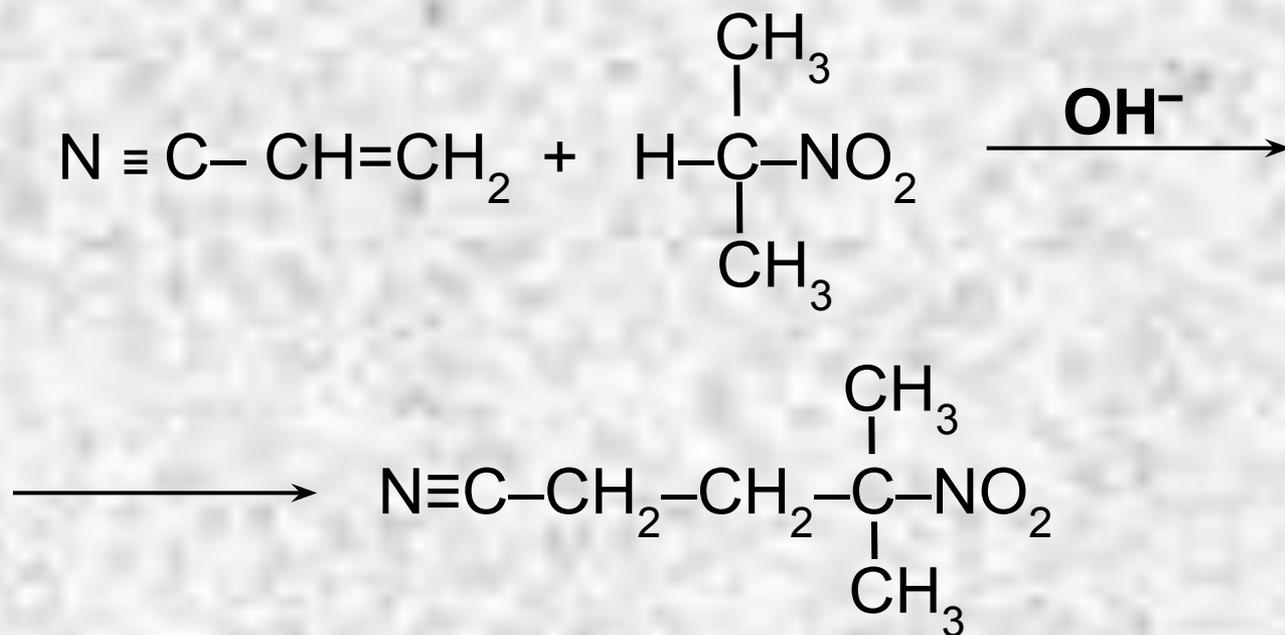
г). Первичные и вторичные нитросоединения вступают с соответствующими карбонильными соединениями в реакции типа альдольной конденсации и присоединения по Михаэлю; катализатором служит основание:

Конденсация с альдегидами



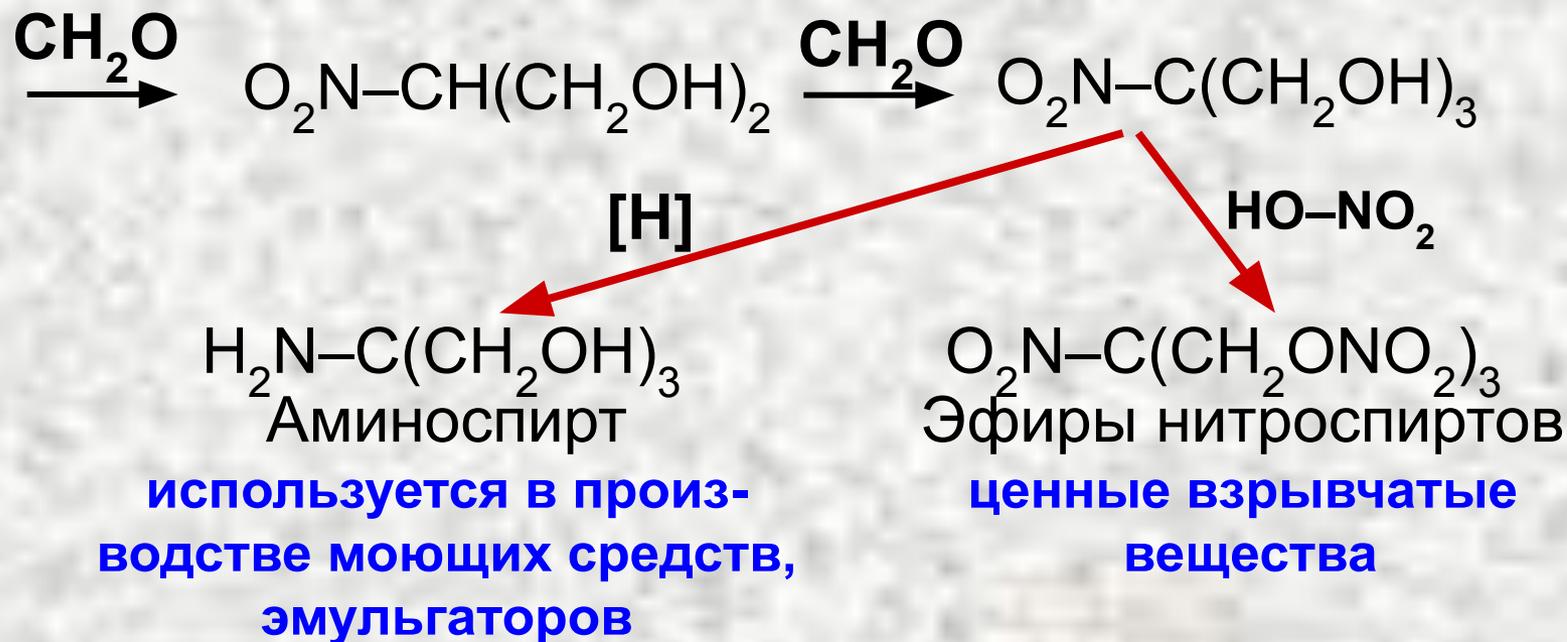
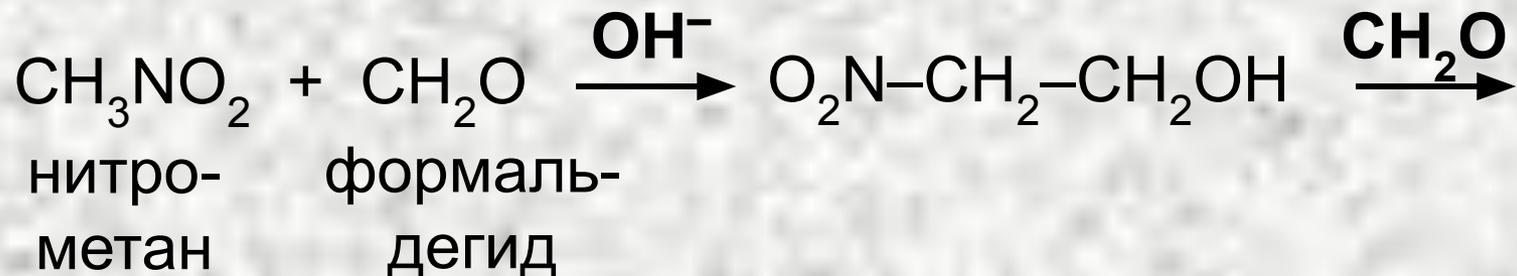
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

в) присоединение по Михаэлю



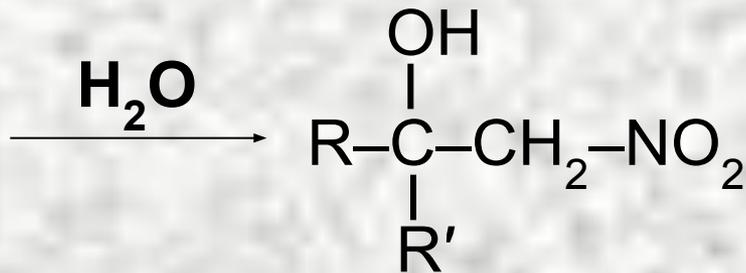
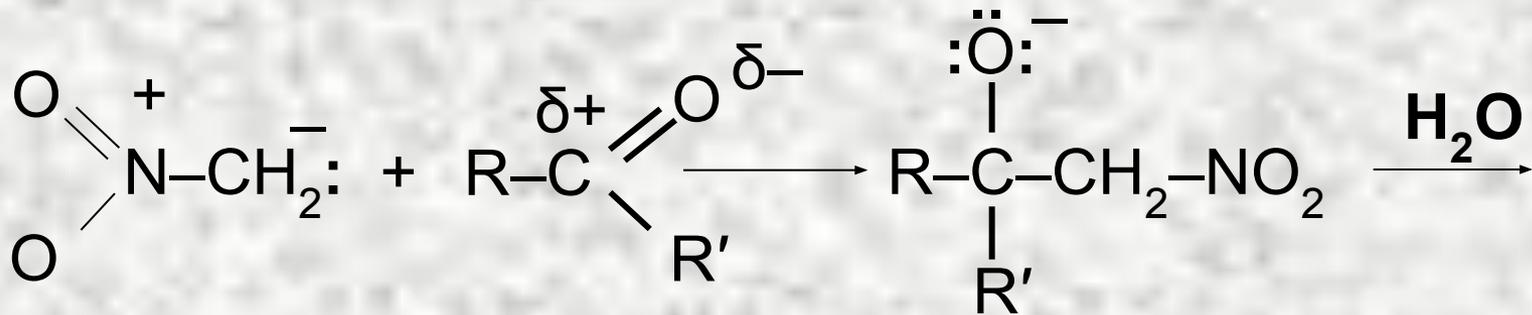
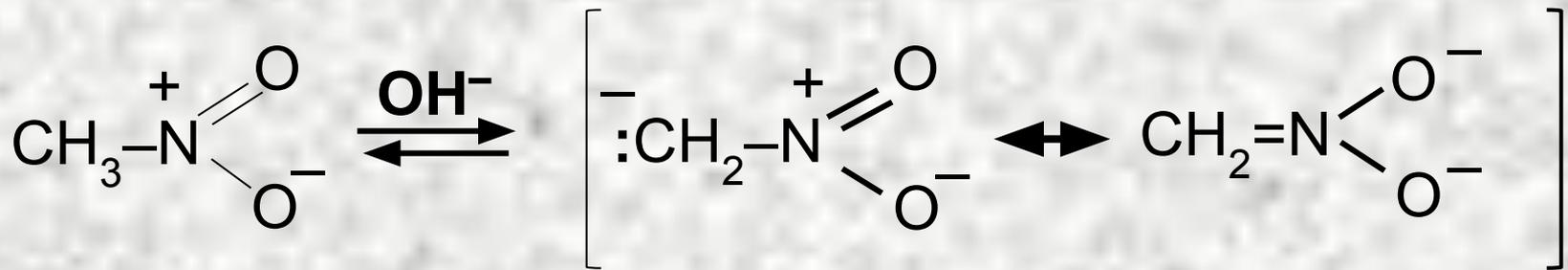
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Конденсация с альдегидами :



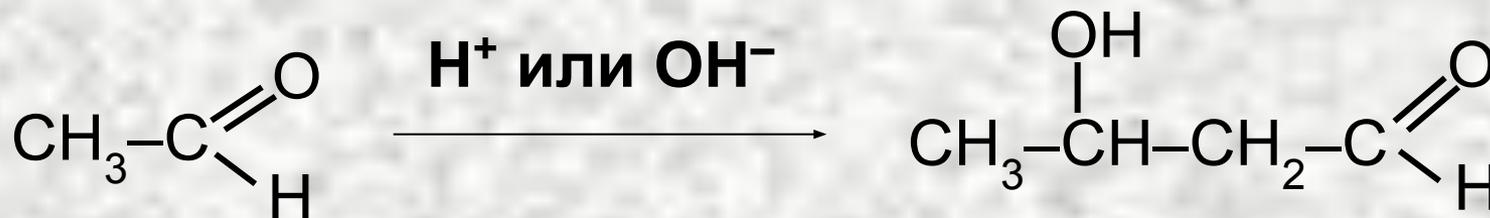
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Конденсация с альдегидами: механизм



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

В реакциях конденсации проявляют сходство с альдегидами. Альдольная конденсация.



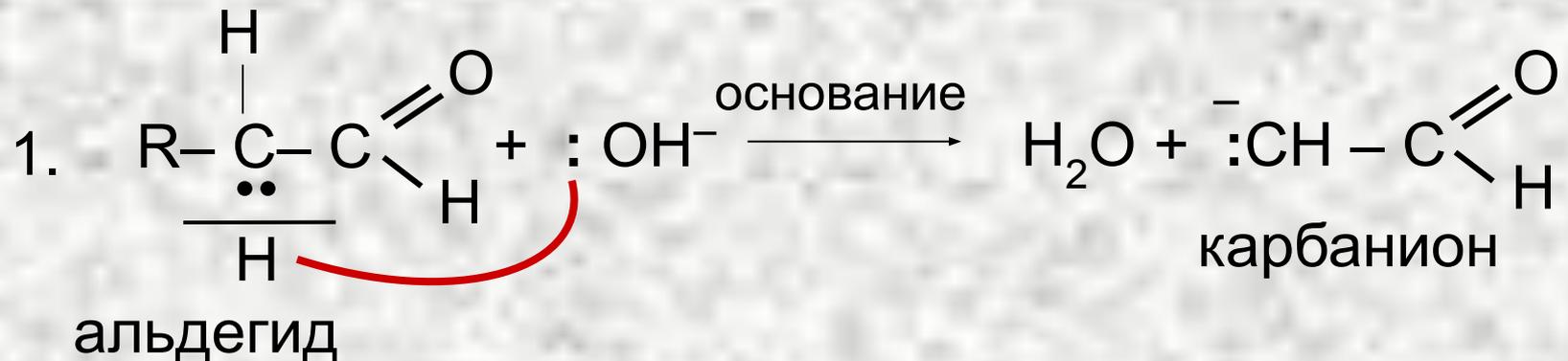
ацетальдегид

альдоль (β -оксиальдегид)

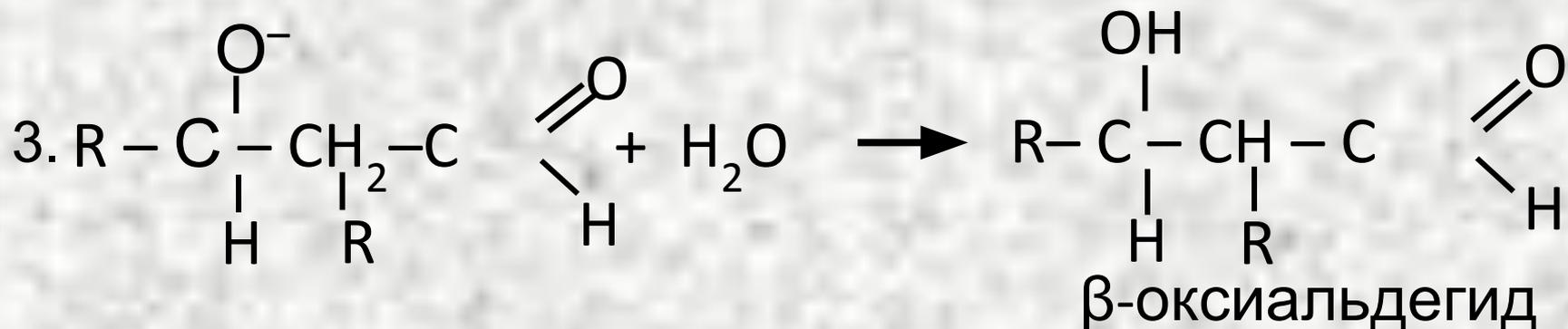
НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Механизм альдольной конденсации

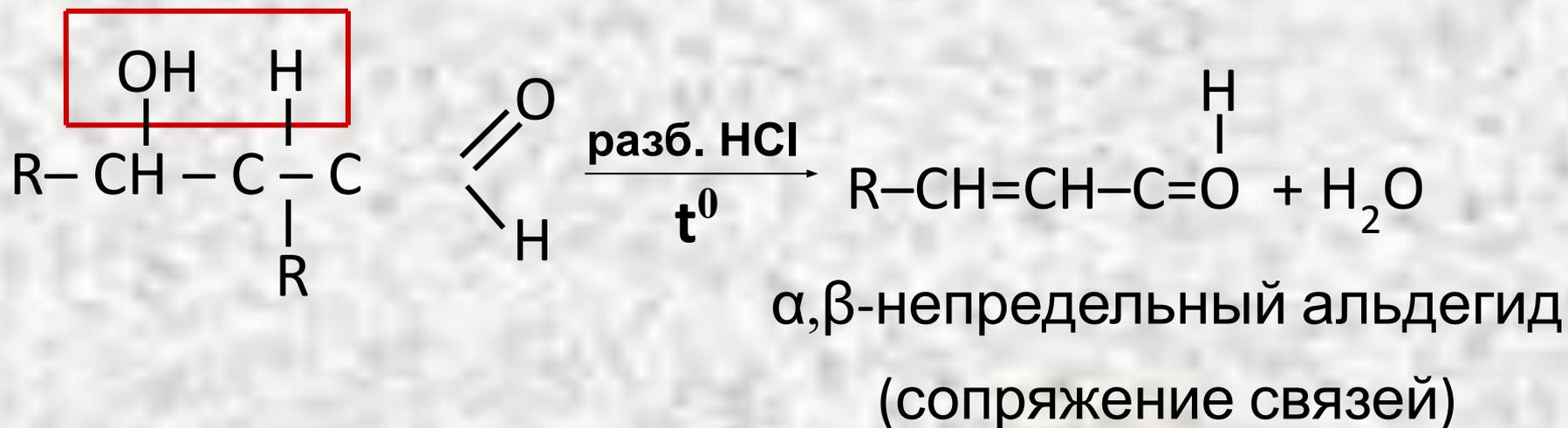
Катализ основаниями:



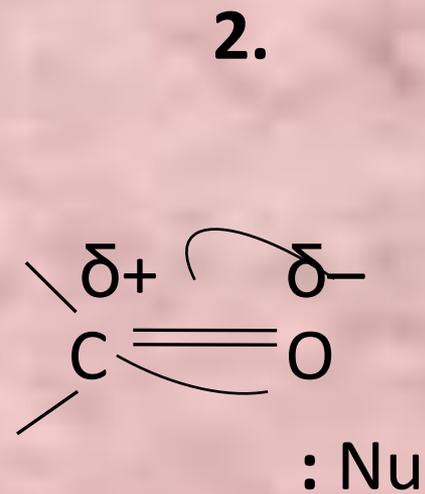
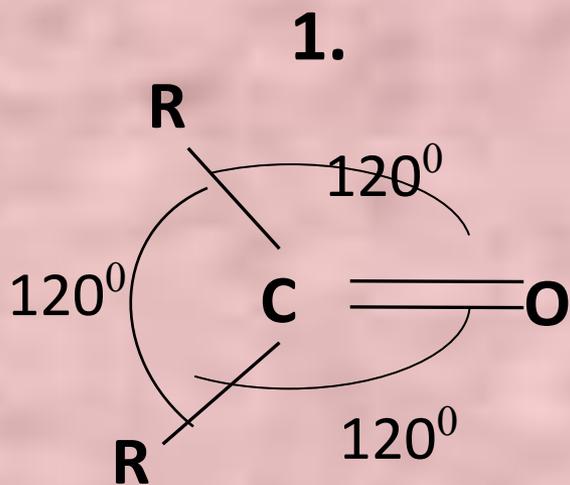
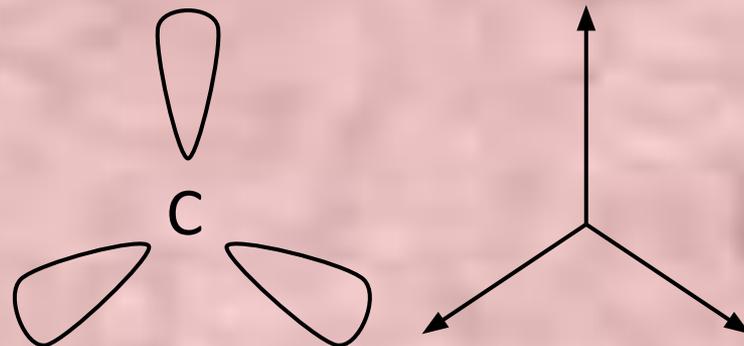
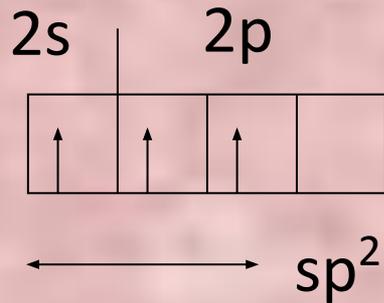
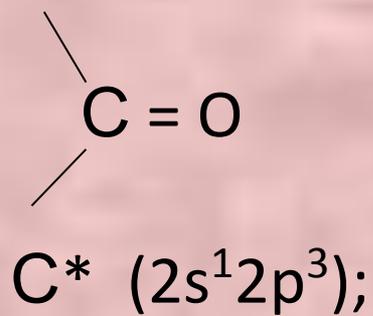
Механизм альдольной конденсации



Дегидратация альдолей

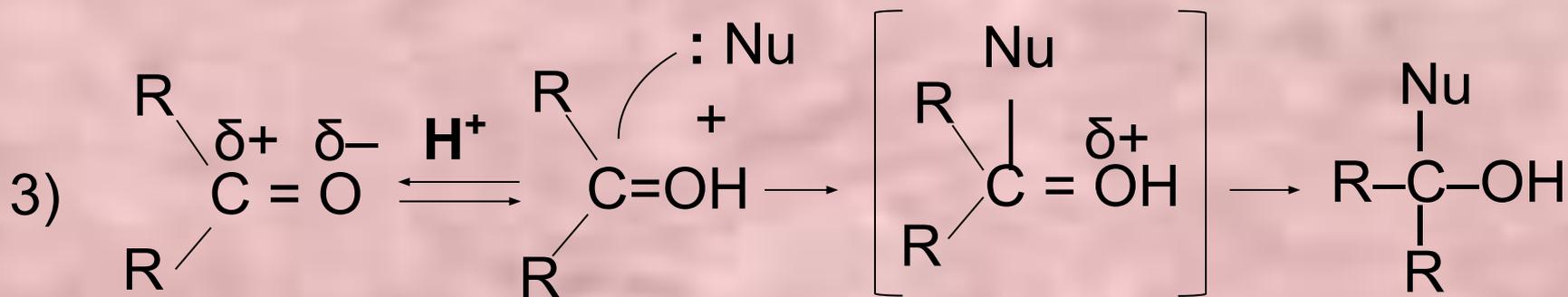
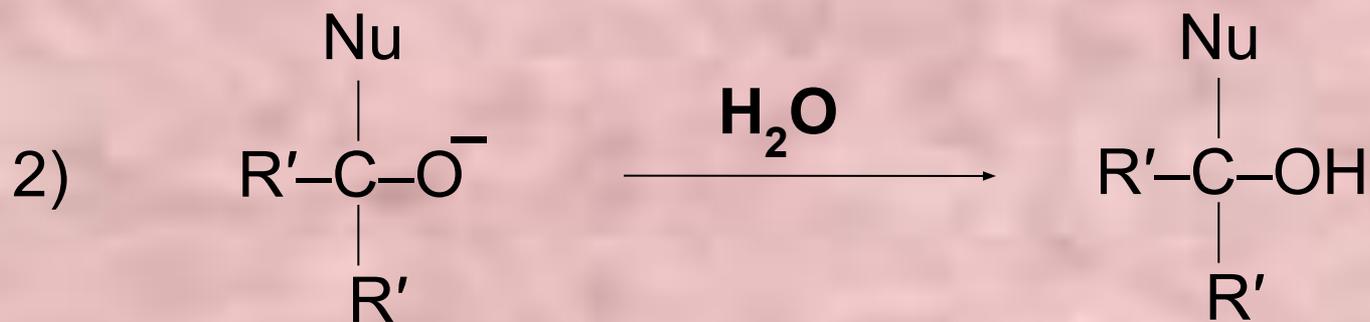
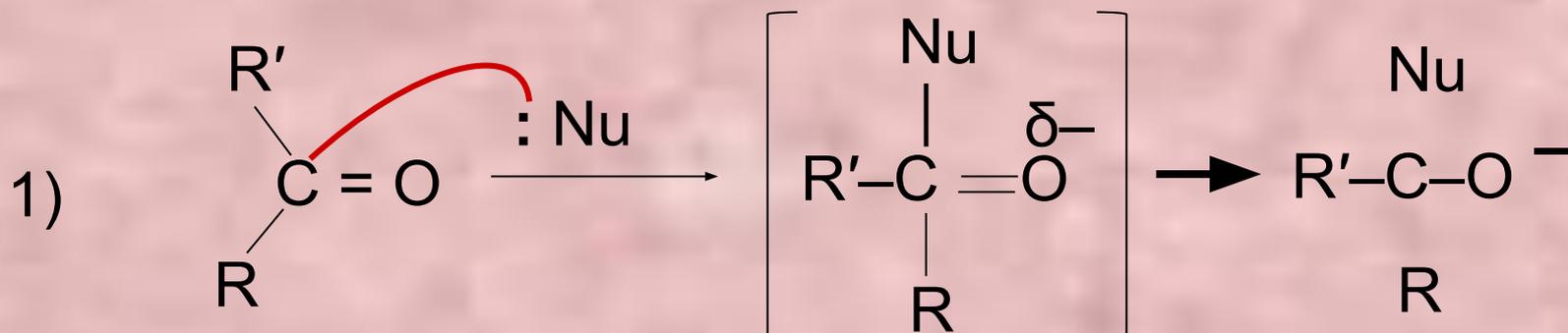


НИТРОСОЕДИНЕНИЯ



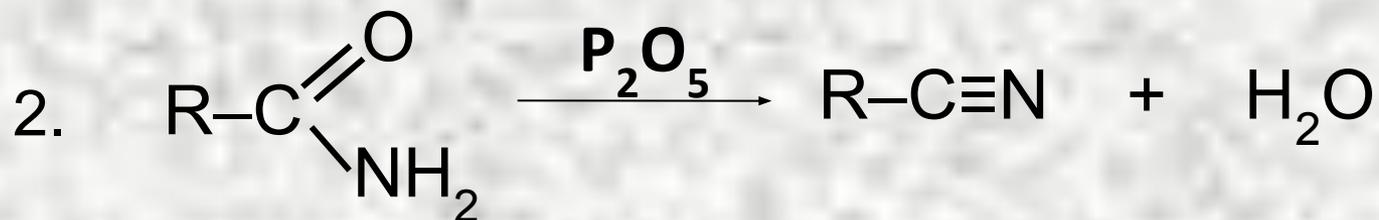
Альдегиды и кетоны

Нуклеофильное присоединение



НИТРИЛЫ R-C≡N

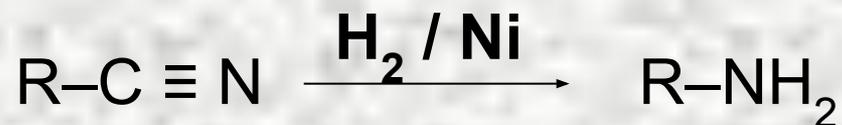
Получение R-C≡N



Свойства $R-C\equiv N$

Т кип. близка к Т кип. $R-OH$ с тем же числом атомов "С".

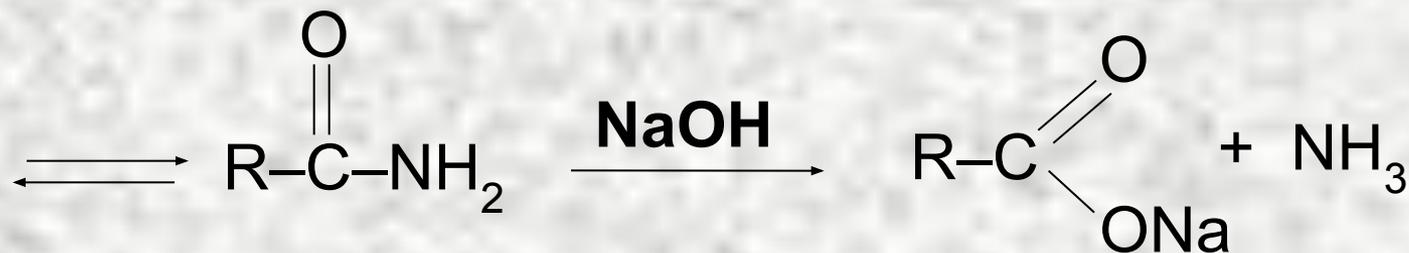
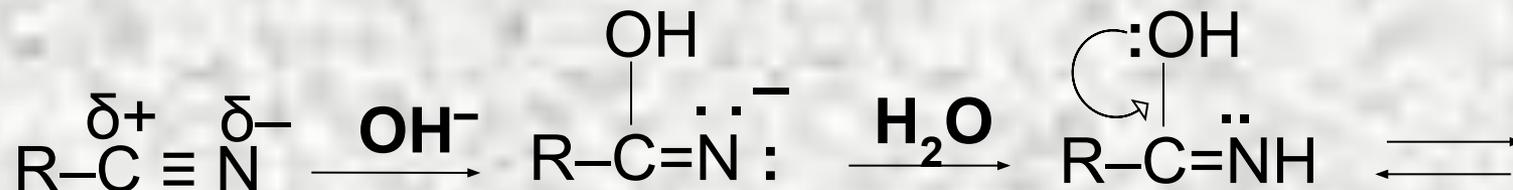
1. Гидролизуются в кислой и щелочной средах с образованием $RCOOH$ или $RCOO^-$.
2. Восстанавливаются водородом до первичных аминов



НИТРИЛЫ R-C≡N

Гидролиз R-C≡N в щелочной среде

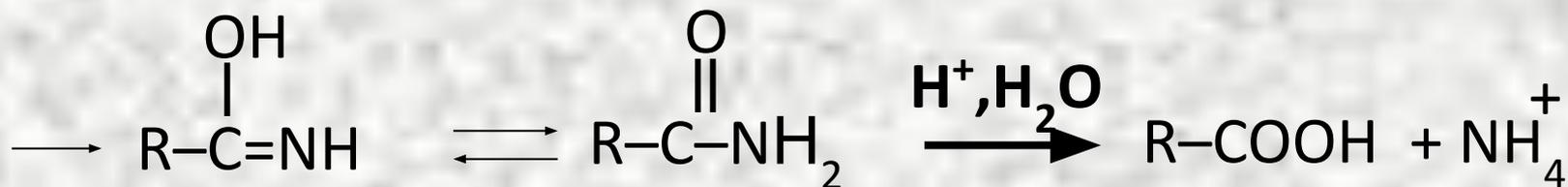
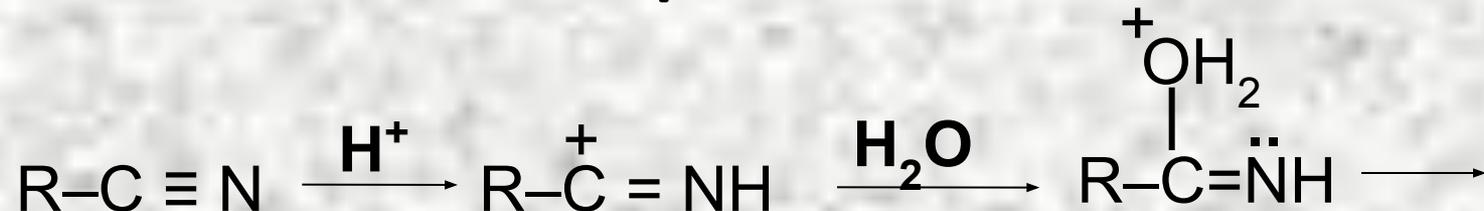
pH > 7



НИТРИЛЫ R-C≡N

Гидролиз R-C≡N в кислой среде

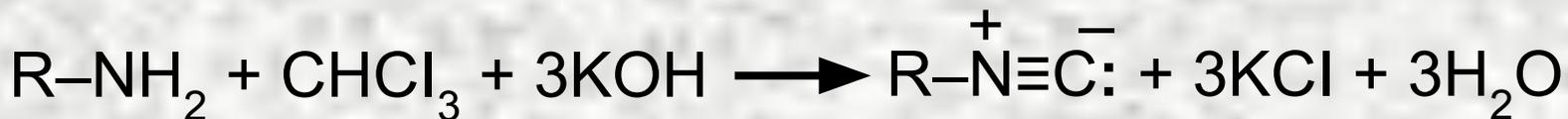
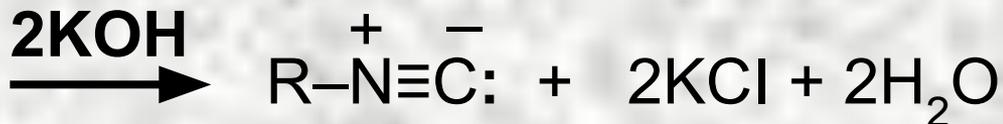
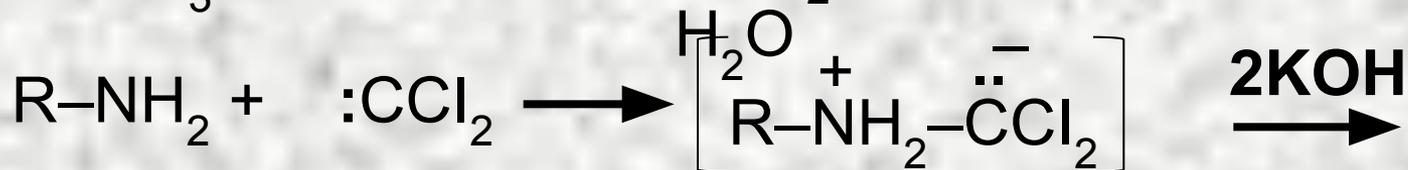
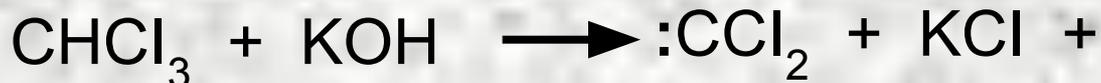
pH < 7



ИЗОЦИАНИДЫ (ИЗОНИТРИЛЫ)



1. Получение:



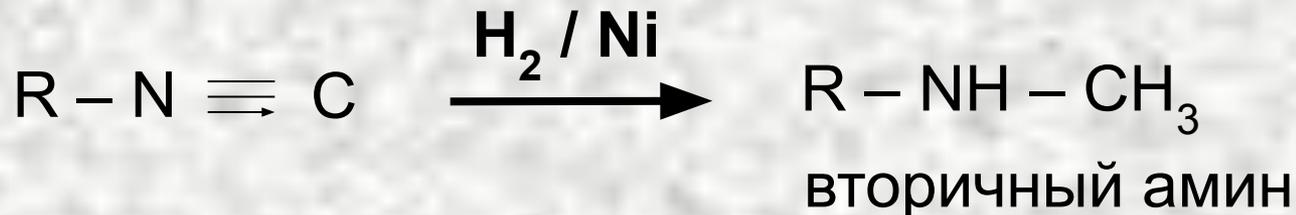
НИТРИЛЫ. ИЗОНИТРИЛЫ

Свойства R–N≡C

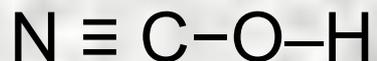
1. **Изонитрилы** кипят при несколько меньшей температуре, чем R–C≡N
2. Гидролизуются только в кислой среде:



3. Восстанавливаются (как и нитрилы) до аминов:



ИЗОЦИАНАТЫ



циановая
кислота

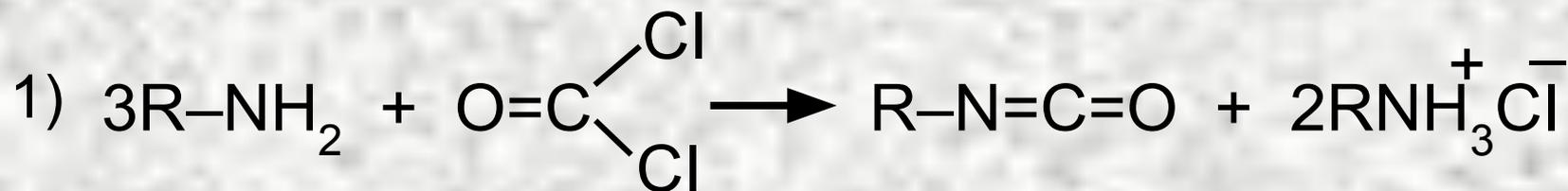


изоциановая
кислота

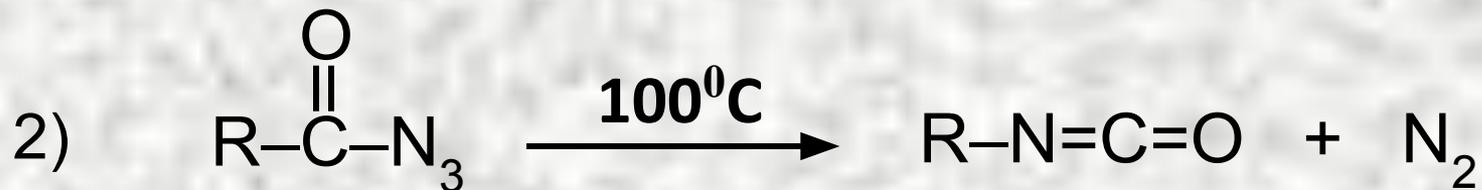


изоцианаты

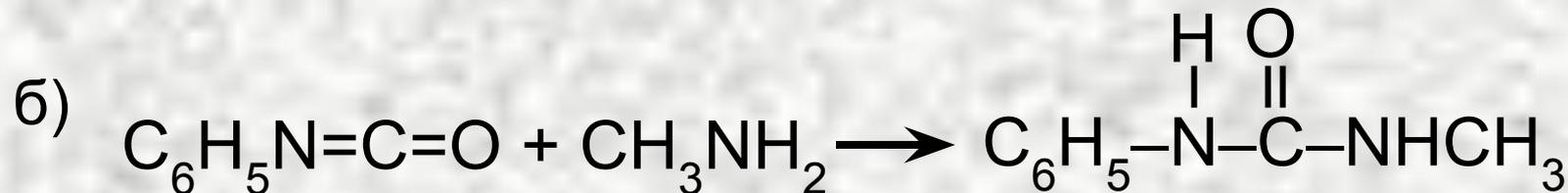
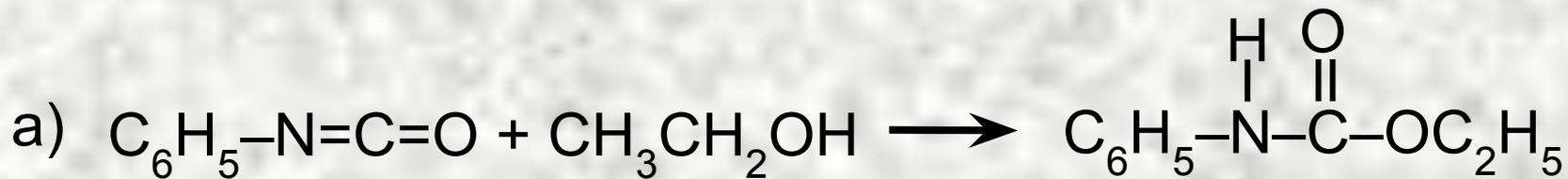
Изоцианаты получают по реакции COCl_2 с аминами и перегруппировкой ацилазидов:



ИЗОЦИАНАТЫ

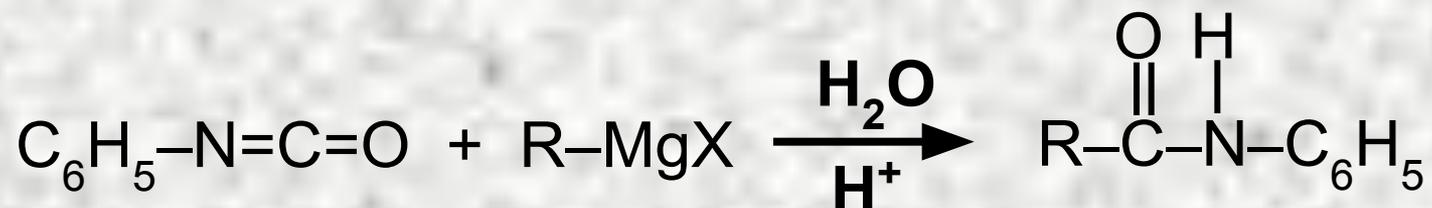


Изоцианаты вступают в реакции (подобно кетенам $\text{R}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$) с аминами и спиртами:

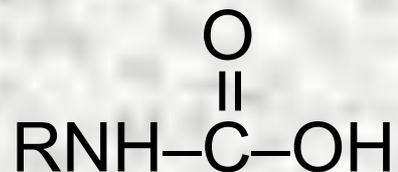


ИЗОЦИАНАТЫ

в) Взаимодействуют с $R-MgX$; образуя после гидролиза замещенные амиды:



г) При действии H_2O изоцианаты дают замещенные карбаминовые кислоты:

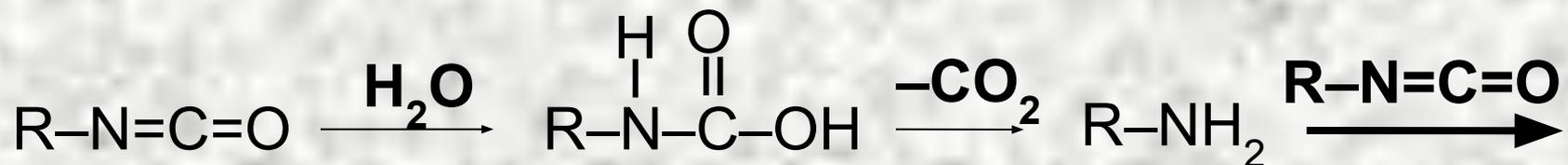


которые чрезвычайно легко декарбоксилируются с образованием аминов:



ИЗОЦИАНАТЫ

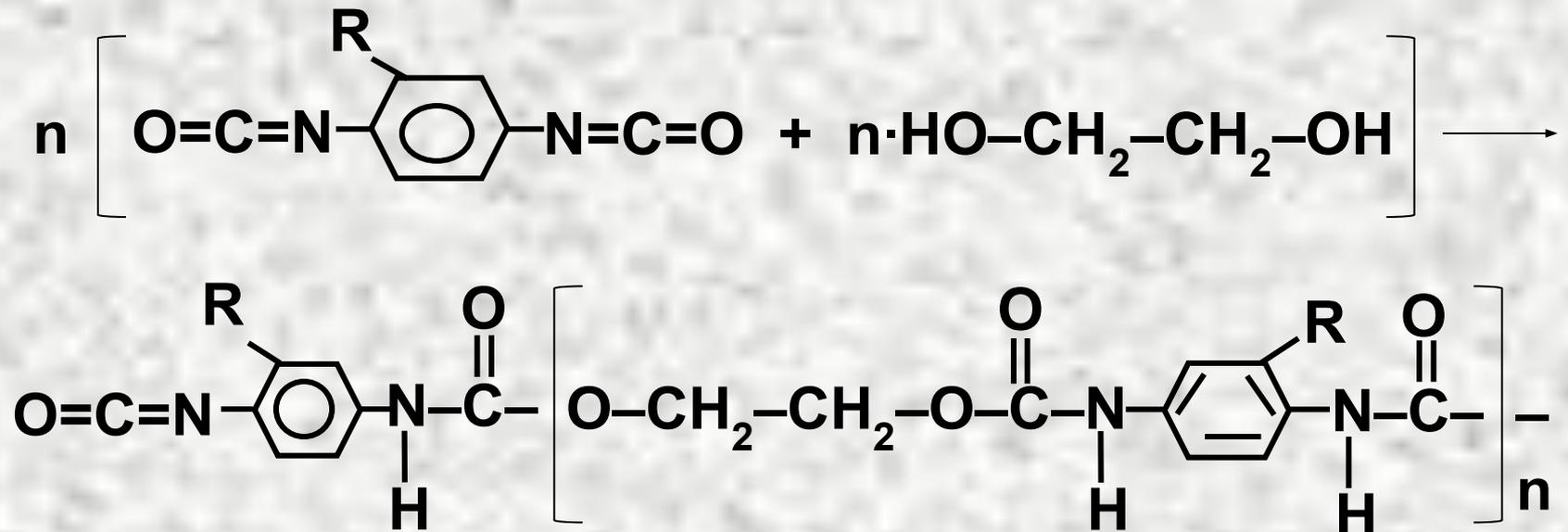
Амины далее реагируют с изоцианатом, что приводит к симметричной замещенной мочеvine:



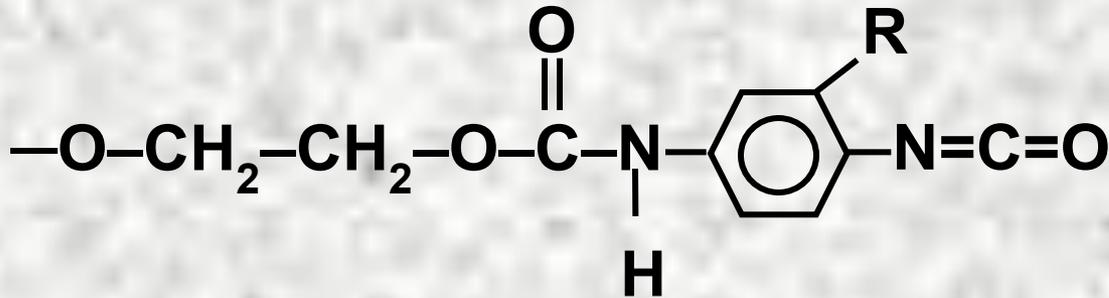
Эта реакция является завершающей стадией широко распространенного процесса получения пенопластов (в частности на основе полиуретана), особенно в месте их применения (например, при закладке слоя пенопласта между стенами здания, заделки трещин).

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

Первой стадией этого процесса является реакция двухатомного спирта с каким-либо диизоцианатом (берется с небольшим избытком). В результате образуется поликарбамид с изоцианатными концевыми группами.



НИТРОСОЕДИНЕНИЯ



При обработке этой массы водой, она полимеризуется с образованием мочевиновых связей между концевыми группами (смотри (г)); образующаяся при этом CO_2 вспенивает материал в процессе его полимеризации.