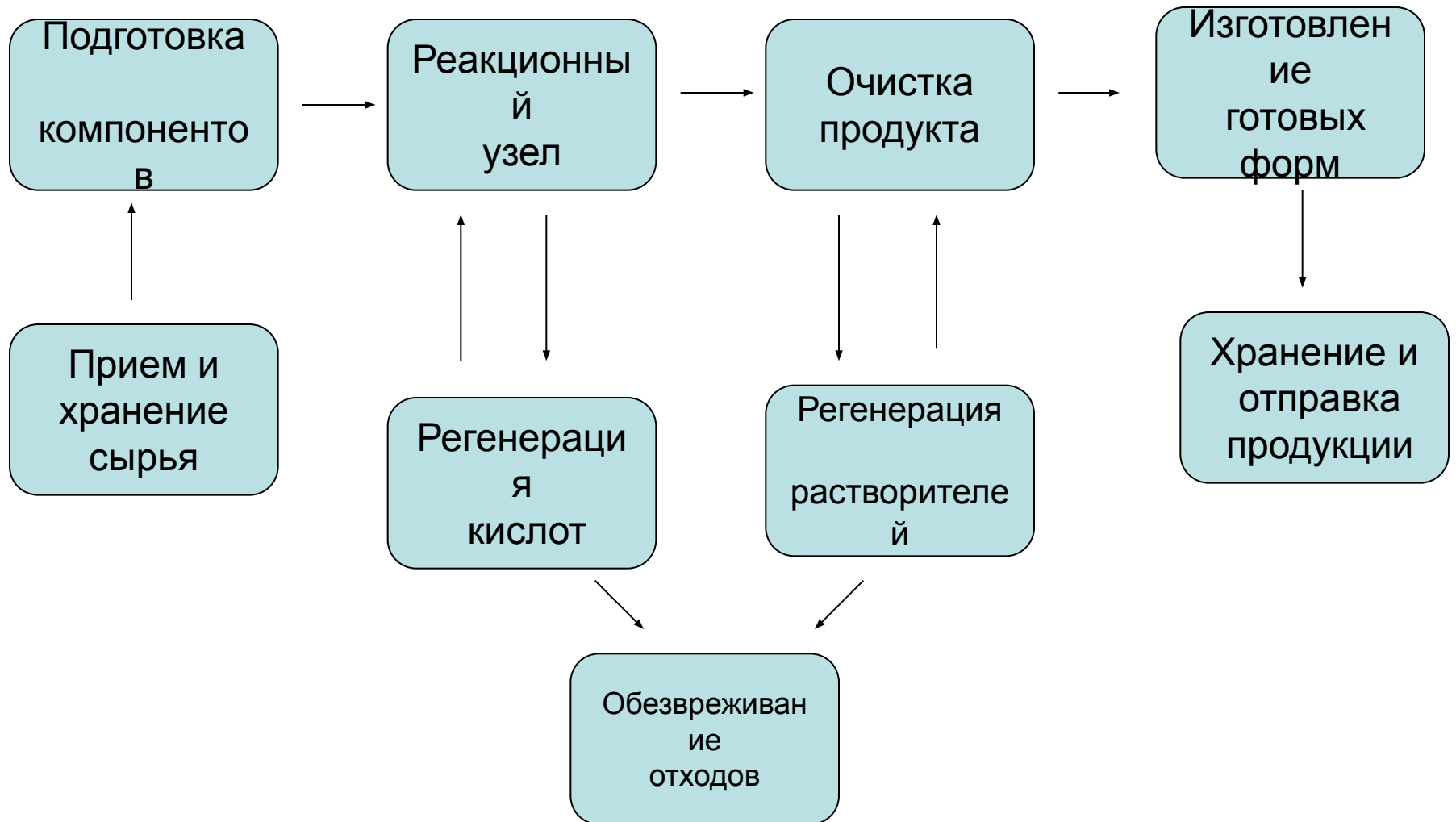


Вопросы теории нитрования

Лекция 1

Принципиальная схема цеха по получению нитросоединений



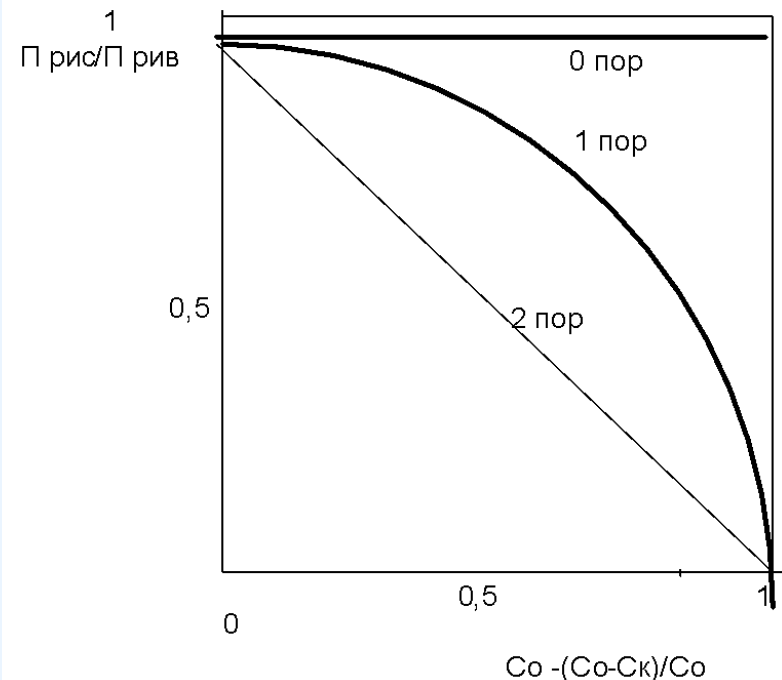
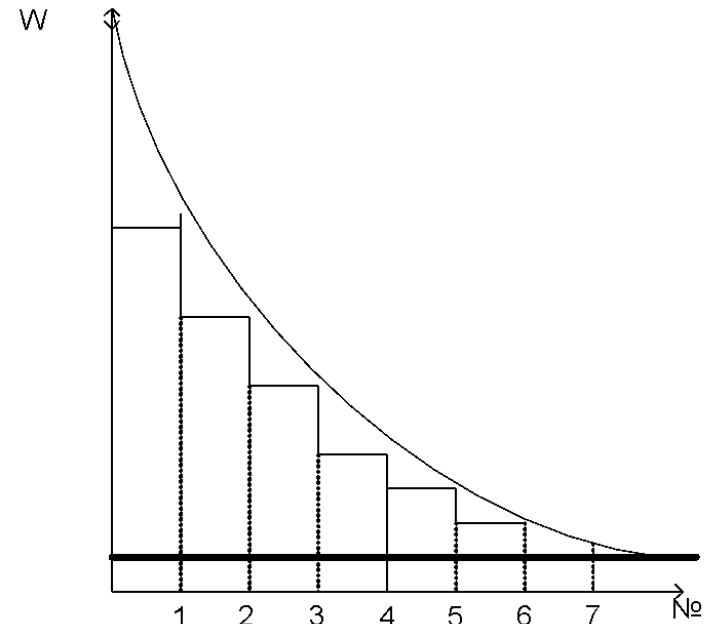
РЕАКЦИОННЫЙ УЗЕЛ (СТАДИЯ НИТРОВАНИЯ)

- Периодические и непрерывные процессы. Достоинства и недостатки. Зависимость от производительности системы.
- Реакторы идеального вытеснения, идеального смешения и периодического действия
- Гомогенные и гетерогенные процессы
- Прямоточные и противоточные системы

$$dc/dt = W = k [\text{HNO}_3]^*[\text{ArH}], \text{ откуда} \\ dc/[\text{HNO}_3]^*[\text{ArH}] = k \cdot dt$$

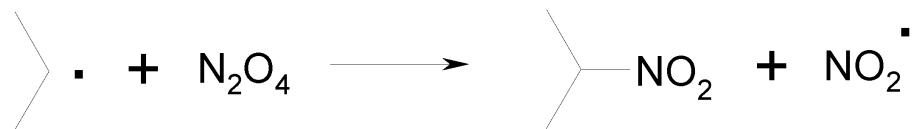
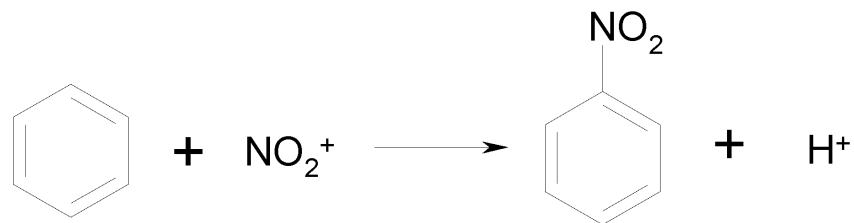
При условии – начальная концентрация ArH – C_0 и конечная – C_k , начальные концентрации обоих реагентов одинаковы, в аппарате идеального смешения $W = k \cdot C_k^2$, а в аппарате идеального вытеснения $W = k \cdot C^2$, где C изменяется от C_0 до C_k , т.е. всегда выше, и тем больше, чем больше разница в величинах C_0 и C_k . Для этого случая отношение производительности реакторов равного объема $\Pi_{\text{РИС}}/\Pi_{\text{РИВ}} = C_0 - (C_0 - C_k)/C_0$

Аналогичная картина наблюдается, если концентрация одного из реагентов остается постоянной, т.е. реакция первого порядка.



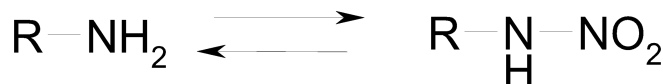
1. Тип реакции нитрования

- Электрофильное замещение
- Радикальный механизм
- Ион-радикальный механизм
- Нуклеофильное замещение
- Щелочное нитрование
- Косвенные методы введения нитрогруппы (окисление аминогруппы и пр.)



2. Тип реакционного центра.

- С-нитрование (необратимое в ароматических соединениях)
- N-нитрование (обратимо)
- O-нитрование (обратимо)



Нитрующие системы и нитрующие агенты

1. По кислотности и «активности» (кислотные и мало кислые либо нейтральные)
2. По нитрующему агенту

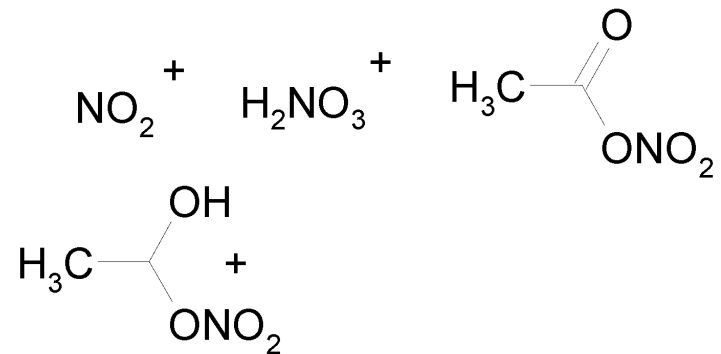
Нитрующие системы

- Азотная кислота и азотная кислота в растворителе (уксусная кислота, дихлорэтан)
- Смеси азотной кислоты и серной кислоты (или другой сильной кислоты)
- Смесь серной кислоты и неорганического нитрата
- Смесь азотной кислоты и уксусного ангидрида (реже трифторуксусного)
- Раствор нитрата аммония в уксусном либо трифторуксусном ангидриде
- Соли нитрония и азотный ангидрид
- Оксиды азота



Нитрующие агенты

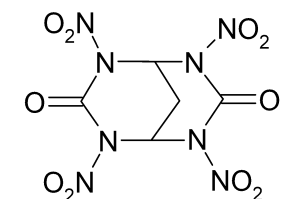
- Ион нитрония
- Ион нитроцидия
- Ацетилнитрат и его протонированная форма
- Молекулярная азотная кислота



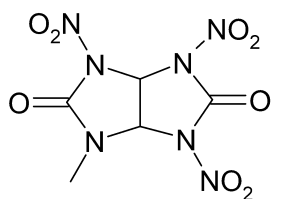
Уксусно-ангидридные нитрующие смеси

Реакция образования нитрующего агента	Мольное соотношение ангидрид/кислота	Свойства
$(\text{CH}_3\text{CO})\text{O} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3(\text{CO})\text{ONO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ Ацетилнитрат	Более 3	“Мягкая” малоокислая нитрующая смесь достаточно безопасная в обращении.
$(\text{CH}_3\text{CO})\text{O} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3(\text{CO})\text{ONO}_2\text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COOH}$ Протонированный ацетилнитрат	1 – 0.3	Активная нитрующая смесь. Масса взрывоопасна.
$(\text{CH}_3\text{CO})\text{O} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{CH}_3\text{COOH}$ Азотный ангидрид	Менее 0,2	Активная нитрующая смесь, по свойствам похожа на растворы азотного ангидрида в азотной кислоте. Масса взрывоопасна.
$(\text{CH}_3\text{CO})\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3(\text{CO})\text{ONO}_2 + \text{CH}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$	Избыток ангидрида	“Мягкая” неокислая нитрующая смесь достаточно безопасная в обращении.
$(\text{CH}_3\text{CO})\text{O} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{CH}_3(\text{CO})\text{ONO}_2 + \text{CH}_3\text{COOH}$ Ацетилнитрат	Более 3	“Мягкая” малоокислая нитрующая смесь достаточно безопасная в обращении.
$(\text{CF}_3\text{CO})\text{O} + \text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{CF}_3(\text{CO})\text{ONO}_2 + \text{CF}_3\text{COOH}$ Трифторацетилнитрат	Более 3	Активная умеренно окисляющая нитрующая смесь достаточно безопасная в обращении.
$(\text{CF}_3\text{CO})\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \leftrightarrow \text{CF}_3(\text{CO})\text{ONO}_2 + \text{CF}_3\text{COO}^-\text{NH}_4^+$ Трифторацетилнитрат	Около 1 в нитрометане	“Мягкая” и активная неокисляющая нитрующая смесь достаточно безопасная в обращении.

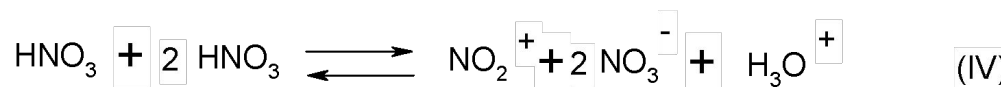
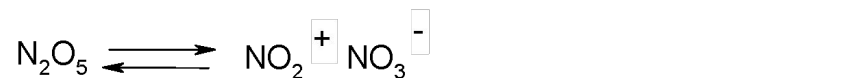
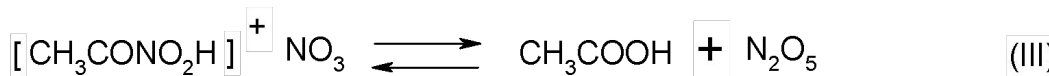
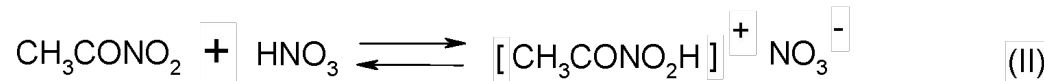
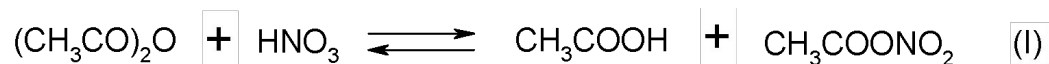
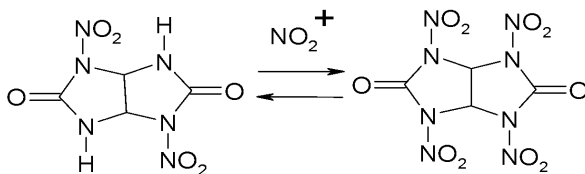
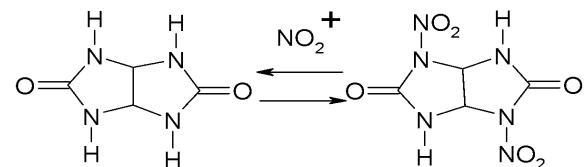
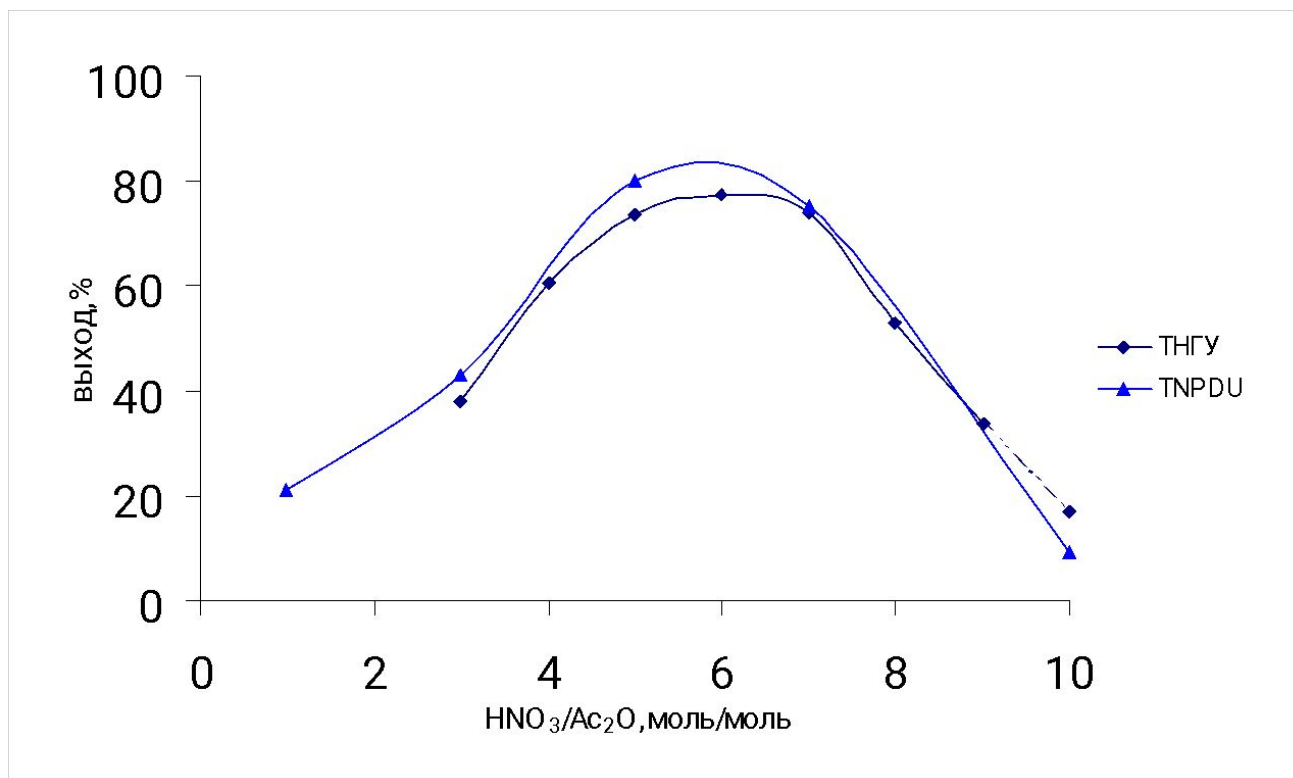
Нитрующая активность уксусно-ангидридных смесей на примере циклических мочевин



TNPDM



THGU



Нитрующие смеси на кислотной основе

<p>Азотная кислота и азотный олеум</p> $\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^-$ $3\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2 + \text{NO}_3^-$	<p>Среднекислые активные нитрующие смеси. Нитрование соединений разлагающихся в сильнокислой среде. Многие гетероциклические соединения, синтез гексогена</p>
<p>Серно-азотные смеси (возможно использование хлорной кислоты)</p> $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^-$ $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{HS}_2\text{O}_7^-$	<p>Высоко-кислотные активные нитрующие смеси. Нитрование соединений устойчивых в сильнокислой среде (ароматические и некоторые гетероциклические)</p>
<p>Нитраты металлов в серной кислоте</p> $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{HSO}_4^- + \text{HNO}_3$ $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}_2^+ + 2\text{HSO}_4^-$ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$	<p>Система отличается пониженной кислотностью и отсутствием оксидов азота. Нитрование легкоокисляющихся соединений.</p>
<p>Азотный ангидрид в полифосфорных кислотах</p> $\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HPO}_3$ $\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^-$	<p>Активные нитрующие смеси с низкой кислотностью. Нитрование соединений разлагающихся в сильнокислой среде. Многие гетероциклические соединения.</p>

Механизм нитрования

- *Механизм реакции* – совокупность элементарных процессов
- *Методы изучения*: изучение кинетики процессов, физико-химические (спектральные) и расчетные методы установления структуры промежуточных соединений и переходных состояний.

Скорость и порядок химической реакции.

Порядок реакции – сумма стехиометрических коэффициентов в уравнении реакции

$$n \cdot A + m \cdot B = k \cdot C, W = k \cdot [A]^n \cdot [B]^m, \text{порядок} = n + m$$

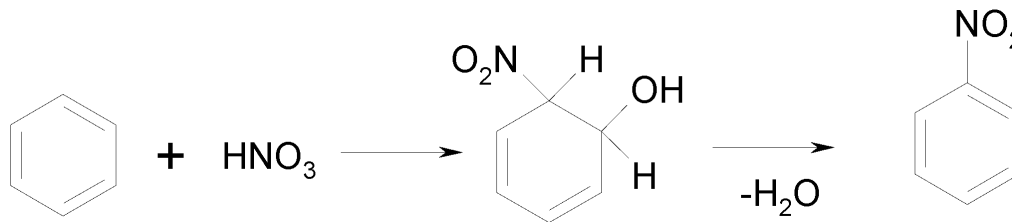
Необратимая реакция первого порядка $A \rightarrow B$; $W = d[A]/dt = k \cdot [A]$; $[A] = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t}$

Необратимая реакция второго порядка $A + B \rightarrow C$; $W = d[A]/dt = k \cdot [A] \cdot [B]$, в случае $[B] \gg [A]$, $[B] \approx [B_0] = \text{const}$ и $W = k \cdot [B_0] \cdot [A] = k' \cdot [A]$ где $k' = k \cdot [B_0]$

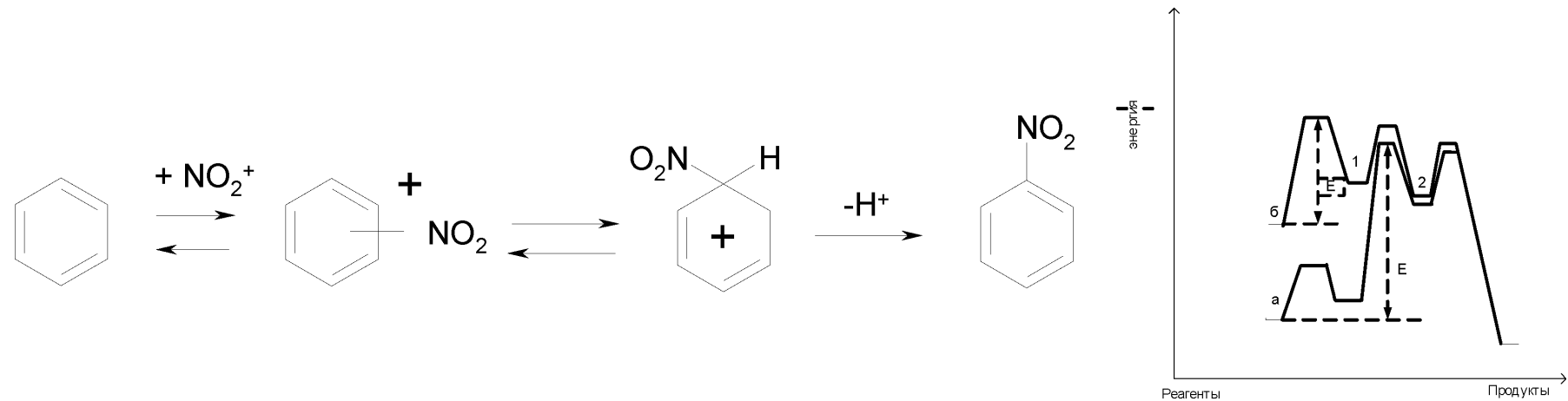
Молекулярность реакции – число частиц одновременно участвующих в элементарном акте взаимодействия.

Механизм ароматического нитрования

Ранее предполагалось присоединение – отщепление азотной кислоты.

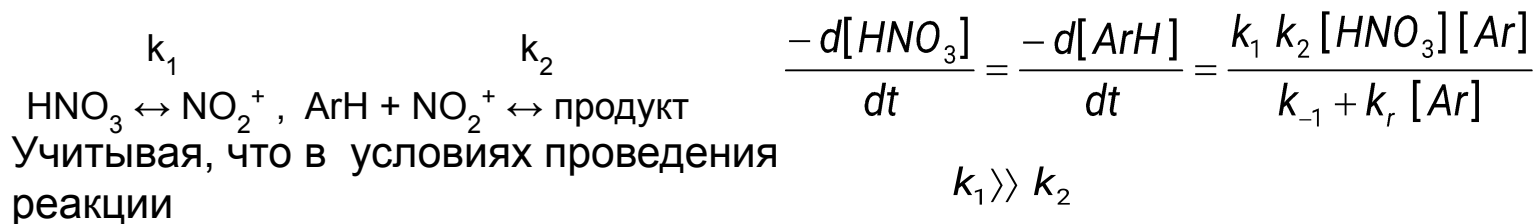


- В настоящее время общепринятым является механизм электрофильного нитрования с участием иона нитрония NO_2^+ (А.И. Титов, К. Ингольд ...) по которому Нитрование ароматических соединений проходит через образование π - и σ -комплексов по схеме:



В зависимости от заместителя, лимитирующей стадией могут быть различные стадии процесса. В настоящее время считается, что для активированных соединений более медленной стадией является образование ρ -комплекса, а для дезактивированных – образование σ -комплекса.

В серно-азотных нитрующих смесях с концентрацией серной кислоты выше 70% реакция протекает по уравнению второго порядка:



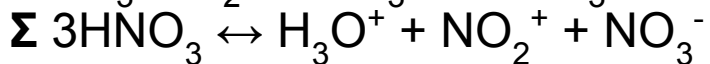
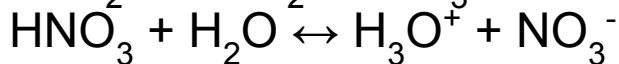
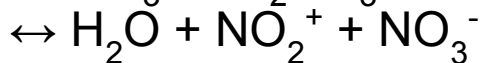
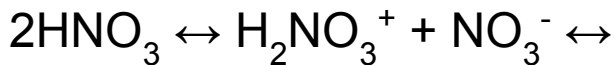
$$\frac{d[\text{ArH}]}{dt} = k_2 [\text{HNO}_3][\text{ArH}]$$

$$\frac{d[\text{ArH}]}{dt} = k_2^* [\text{NO}_2^+][\text{ArH}]$$

Образование иона нитрония

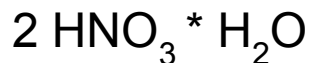
• В азотной кислоте

В безводной кислоте

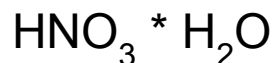


По данным криоскопии

в 95-100% кислоте образуется гидрат

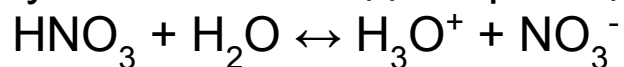


в 95-100% кислоте образуется гидрат



В более разбавленной кислоте

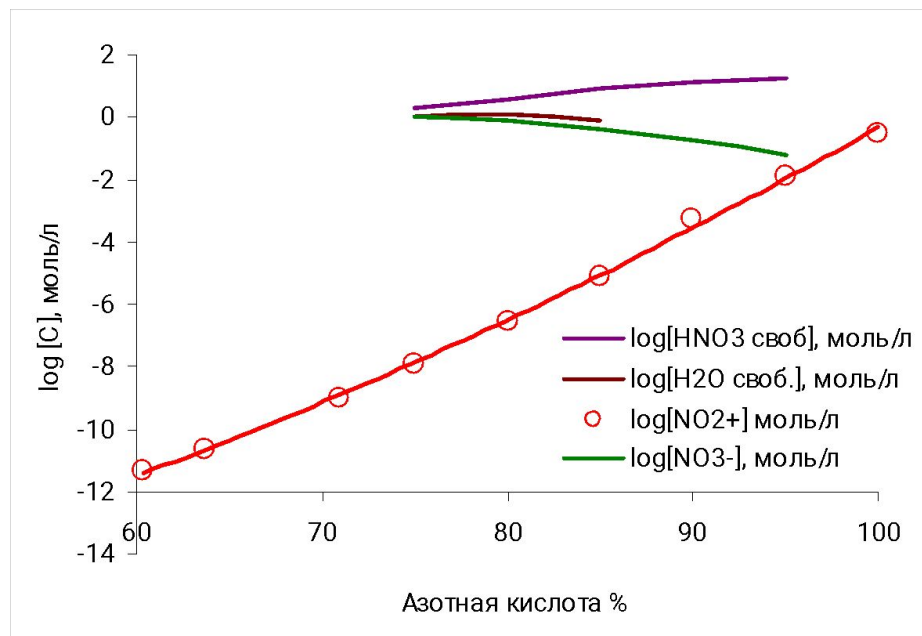
увеличивается доля реакции



До 60% азотной кислоты нитрующий агент – ион нитрония.

В этих растворах в отличие от серной кислоты существует вода в молекулярной форме и велика доля молекулярной азотной кислоты.

HNO ₃ %	HNO ₃ , моль/л	HNO ₃ св моль/л	H ₂ O своб., моль/л	NO ₂ ⁺ моль/л	NO ₃ ⁻ моль/л
100				0.3	
95	22.8	18.7	0	0.0122	0.06
90	21.3	12.3	0	5.09E-04	0.19
85	19.8	8.25	0.82	8.26E-06	0.43
80	18.5	3.94	1.18	2.67E-07	0.74
75	17.1	1.88	1	1.19E-08	1.11
71				9.27E-10	
64				2.17E-11	
60				4.70E-12	

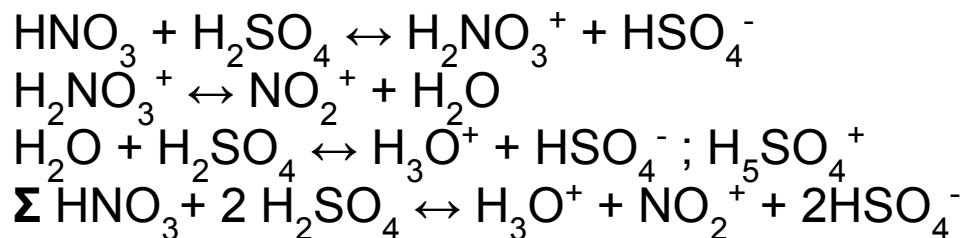


Образование нитроний иона в серно-азотных смесях

Доказательства:

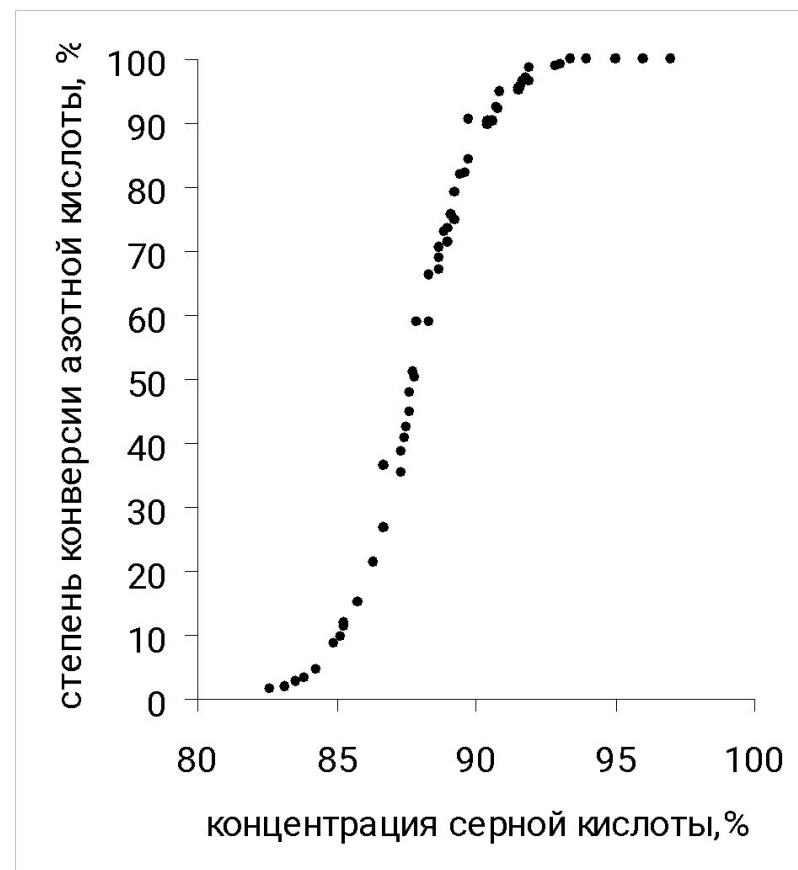
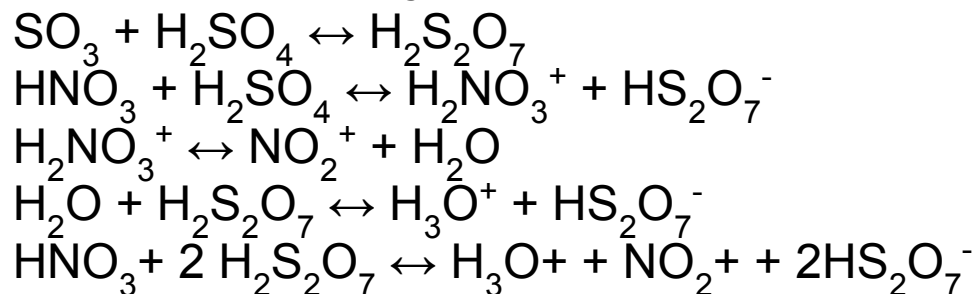
- Кинетические
- Спектральные (ЯМР, СКР – 1400 см⁻¹)
- Электро-химические – Усанович – 4 частицы на моль HNO₃

В растворах серной кислоты 60 – 100%

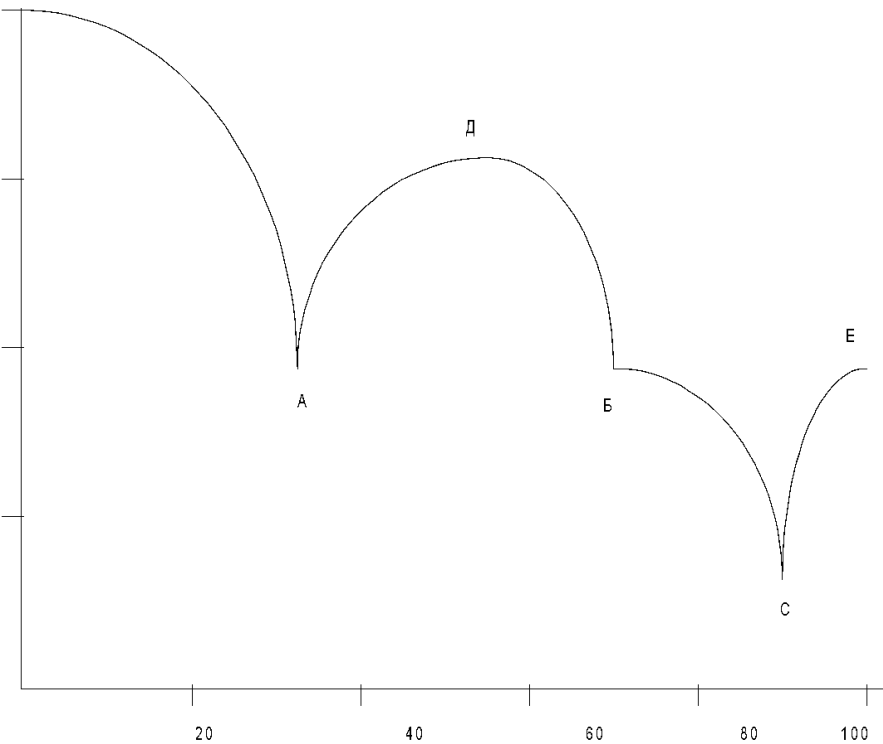


При концентрации серной кислоты более 90% - NO₂⁺ * HSO₄⁻ * 2 H₂SO₄ (ЯМР)

В растворах олеума



Лекция 2

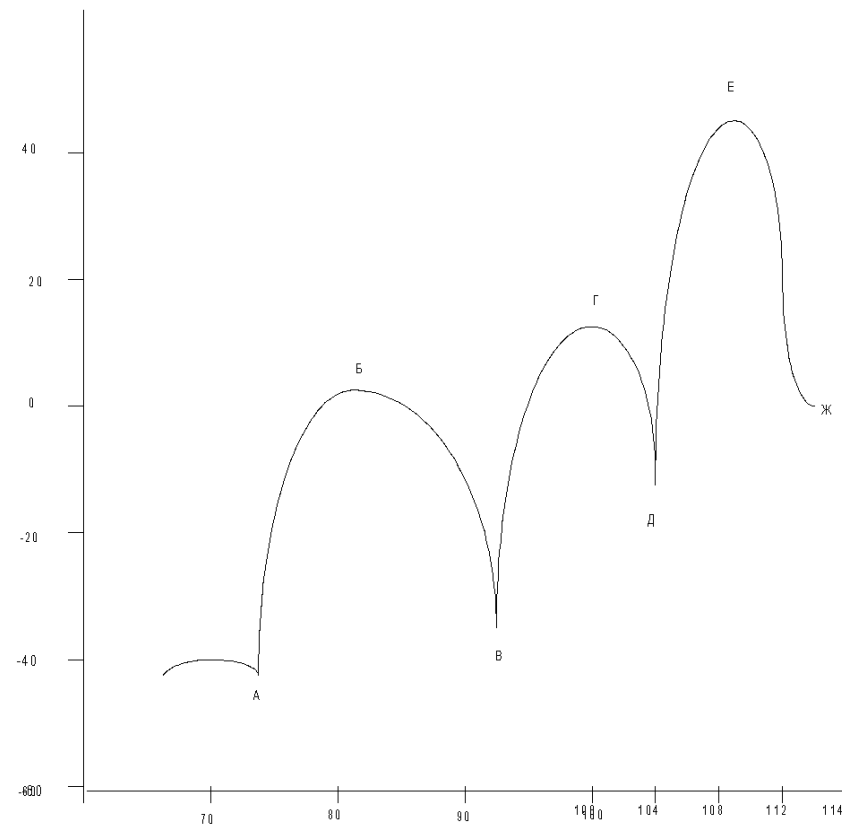


Зависимость т. пл. азотной кислоты от концентрации

А - $-42,3^{\circ}\text{C}$, 33%; Б - -42°C , 70%;
 С - $-66,2^{\circ}\text{C}$, 90%; Д - $-18,5^{\circ}\text{C}$, 54%; Е - $-41,2^{\circ}\text{C}$,

Зависимость т. пл. серной кислоты
 в зависимости от концентрации

А - $<-40^{\circ}\text{C}$, 30-75%; Б - $+8^{\circ}\text{C}$, 83%; В - $-33,8^{\circ}\text{C}$,
 92,5%; Г - $+10^{\circ}\text{C}$, 100%, Д - $12,2^{\circ}\text{C}$,
 103,6%; Е - $+35^{\circ}\text{C}$, 109%; Ж - $+0,8^{\circ}\text{C}$; 114%



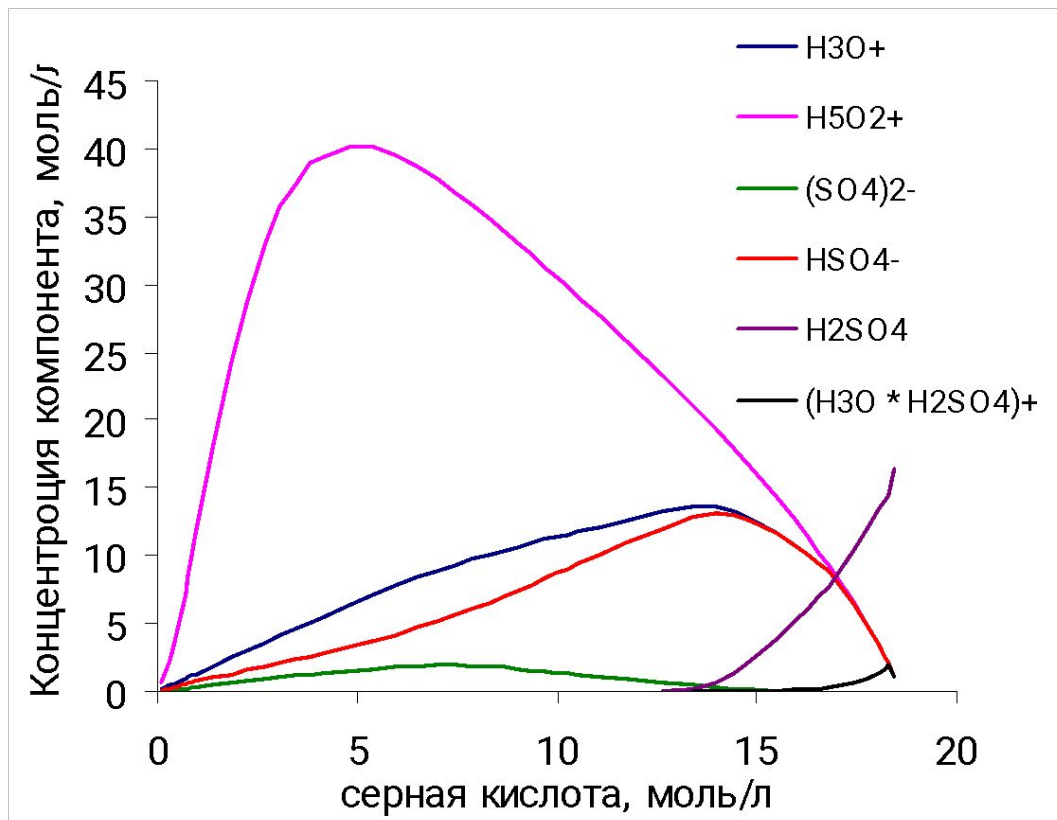
Серная кислота и ее гидраты

Показатель	$\text{H}_2\text{SO}_4^* \cdot 6,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4^* \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4^* \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4^* \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{SO}_4^* \cdot \text{H}_2\text{O}$	H_2SO_4
Содержание H_2SO_4 при Тпл, % масс	45,58	57,64	65,79	73,13	84,48	100
Т пл, °С	-52,88	-28,36	-36,39	-39,47	8,48	10,39
Т кип, °С	117,9	134	152,9	174,8	223	279,6
d_{4}^{20}	1,3623	1,4726	1,5622	1,6471	1,7738	1,8305
$C^{\circ p}$, Дж/(моль*К)	570,7	382,5	319,2	261	240,1	138,9
ΔH° пл, кДж/моль	34,29	30,66	24,01	18,25	19,45	10,73
S_{298}° , Дж/(моль*К)	588,29	414,87	345,62	276,58	211,64	156,9
η , 10^{-3} Па*с	3,022	4,752	7,199	11,073	19,724	24,74
ρ , Ом*см	1,645	2,417	3,588	5,682	10,214	74,074

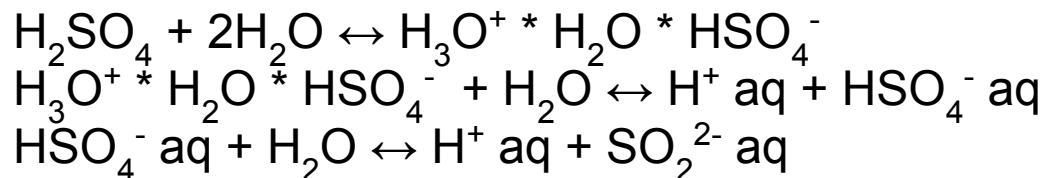
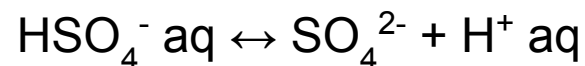
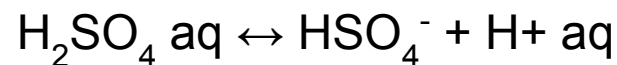
Азотная кислота и ее гидраты

Показатель	HNO_3	$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
ρ , г\см ³	1,513		
T пл, °C	-41,59	-37,62	-18,47
ΔH° пл, кДж\моль	10,47	17,5	
ΔH° исп (293 K), кДж\моль	39,1		
ΔH° обр, кДж\моль	-174,1	-473,5	-1056,1
C°_p (300K), Дж\(\моль*K)	109,9	182	325
ΔH° раств в воде, кДж\моль	-33,68	-19,82	-8,92
S°_{298} , Дж\(\моль*K)	155,6	217	344

Ионно-молекулярный состав серной кислоты



Состав изучен методами СКР
С привлечением факторного
анализа



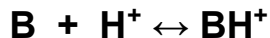
Функции кислотности

- **Теория Бренстеда – Лоури.**
- Согласно теории Бренстеда – Лоури кислота рассматривается как вещество, поставляющее протон, а основание – как вещество, способное присоединять протон.



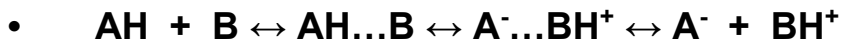
кислота основание

- Кислота и отвечающее ей основание образуют сопряженную пару.
- Ключевым в теории Бренстеда – Лоури является представление о том, что кислота взаимодействует при переносе протона с другой сопряженной парой (двойное протолитическое равновесие):
- $A_1 + B_2 \leftrightarrow A_2 + B_1$
- Можно представить, что двойное протолитическое равновесие является результатом двух сопряженных равновесий:



- Это уравнение можно считать адекватным процессам, проходящим в газовой фазе
- В растворах сначала кислота АН и основание В образуют комплекс АН...В за счет водородной связи, такой процесс называется “незавершенным” кислотно-основным равновесием. Далее происходит передача протона от кислоты к основанию. Эта вторая стадия протолитического процесса называется “завершенным” кислотно-основным взаимодействием. При этом, образовавшиеся ионы могут находиться в растворе либо в свободном виде, либо в виде ионных пар.
- $BH^+A^- \leftrightarrow BH^+ \quad A^- \leftrightarrow BH^+ + A^-$
- Различают - тесные ионные пары, сольватно – разделенные ионные пары и свободные ионы.
- Более полным отражением кислотно – основного процесса является следующая схема:

а б в



- здесь а – незавершенное кислотно-основное равновесие, б – завершенное и в – диссоциация на свободные ионы.

Физический смысл и меры основности в газовой фазе

- Основностью в газовой фазе называют свободную энергию (ΔG) равновесия $B + H^+ \leftrightarrow BH^+$. Как известно $\Delta G = \Delta H_0 - T \Delta S$. Измерения энтропии равновесия в газовой фазе показали, что это величина обычно не превышает 9 – 12 Дж/(моль* К). Таким образом изменение энтальпии равновесия (ΔH_0) считается равным ΔG_0 .
- Изменение энтальпии равновесия переноса протона в газовой фазе, взятое с обратным знаком, называется сродством к протону и обозначается **PA** (Proton Affinity). Численное значение **PA** определяется из соотношения:
- $PA = - \Delta H_0 = \Delta H_0(H^+) + \Delta H_0(B) - \Delta H_0(BH^+)$
- Где $\Delta H_0(H^+)$ – энтальпия образования иона H^+ ; $\Delta H_0(B)$ и $\Delta H_0(BH^+)$ – энтальпия образования основания (B) и его протонированной формы (BH^+) соответственно.
- Ионы в газовой фазе не стабильны. Раз образовавшись, они быстро гибнут в результате рекомбинации с ионами противоположного знака В жидкой среде ионы стабилизируются за счет сольватации, энергия которой может превысить энергию образования иона из молекулы. В этом случае можно ожидать инверсии основности при сопоставлении данных в газовой фазе и в растворе

• Протонирование слабых органических оснований в водных растворах кислот.

- Протонирование многих слабых органических оснований происходит в достаточно концентрированной серной кислоте, хлорной и фторсульфоновой кислотах. Очень слабые основания протонируются в олеуме или в так называемых суперкислотах (смеси $\text{HSO}_3\text{F} - \text{SbF}_5$, $\text{HF} - \text{SbF}_5$ и другие подобные системы). Для описания процессов протонирования в этих системах, необходимо учитывать влияние процессов сольватации основания и его протонированной формы. Также важно учитывать роль сольватирования “переносимого” протона.
- Под сольватацией понимают взаимодействие частиц растворенного вещества и растворителя.

$$\Delta G^O = E_{исп} + E_{ион-дип} + E_{дисп} + E_{отт} + E'_{ион-дип} + E_{в.с.} + E_o$$

- где $E_{исп}$ - *теплота* испарения молекул воды; $E_{ион-дип}$, $E_{дисп}$ и $E_{отт}$ – энергии электростатического (кулоновского), дисперсионного взаимодействий и энергии отталкивания между ионом и молекулами воды при образовании гидратного комплекса; $E'_{ион-дип}$ - энергия взаимодействия иона с диполями воды вне первичного сольватного комплекса; $E_{в.с.}$ – энергия образования водородной связи между молекулами воды, находящимися в растворе, когда комплекс (например, $\text{BH}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$) из газовой фазы переходит в раствор; E_o – характеризует неэлектрический вклад в общую энергию сольватации.

- В зависимости от концентрации минеральной кислоты, характер специфической сольватации непрерывно меняется. Избыточные протоны, имеющиеся в водных растворах минеральных кислот, не закреплены за определенными молекулами воды с которыми они образуют ионы H_3O^+ , а постоянно перемещаются от одной молекулы к другой, что обуславливает чрезвычайно низкое время жизни (10^{-13}с) индивидуального иона H_3O^+ (протонный газ). Это время значительно меньше, чем средняя продолжительность жизни гидрата $\text{B}\dots\text{H}_2\text{O}$. На этом основании возникло представление о “протонном газе” в водных растворах кислот.
- с увеличением концентрации кислоты все более заметным становится процесс частичной дегидратации комплексов ($\text{B}\dots\text{H}^+\cdot n\text{H}_2\text{O}$)
- **$\text{B}\cdot b\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+\cdot x\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}\dots\text{H}^+\cdot n\text{H}_2\text{O} + (b+x - n)\text{H}_2\text{O}$**
- **$\text{B}\dots\text{H}^+\cdot n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}\dots\text{H}^+\cdot (n-1)\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$**
- **$\text{B}\dots\text{H}^+\cdot (n-1)\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}\dots\text{H}^+\cdot (n-2)\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$**
- **$\text{B}\dots\text{H}^+\cdot \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$**
- **Суммарно**
- **$\text{B}\dots\text{H}^+\cdot n\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}\dots\text{H}^+\cdot m\text{H}_2\text{O} + (n-m)\text{H}_2\text{O}$**
- Таким образом основание (B) в процессе протонирования получает протон не из среды, как это предусмотрено схемой Бренстеда, а путем последовательной дегидратации комплексов основания с гидратированным протоном.

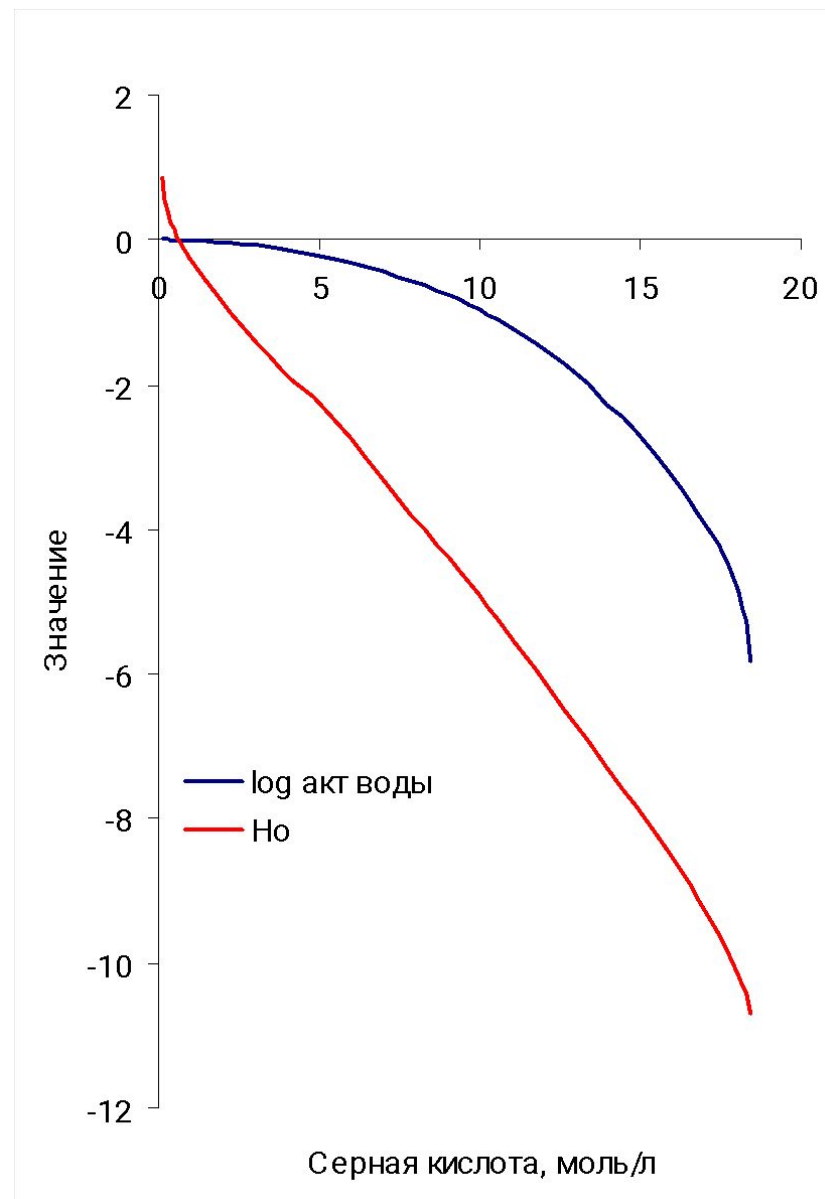
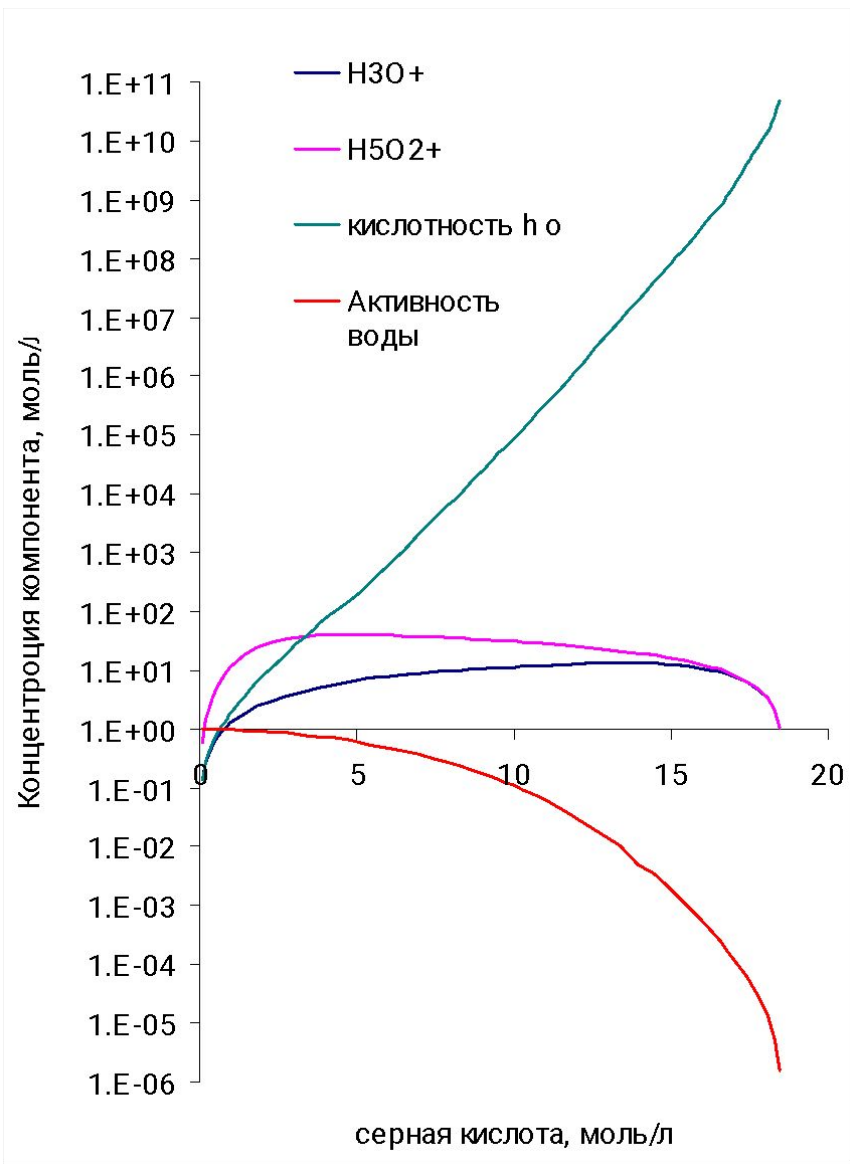
- Гаммет и Дейруп: серия органических соединений, обладающие максимально сходной молекулярной структурой, так называемых кислотно-основных индикаторов.
- Протонирование всех членов ряда сопровождалось идентичным характером делокализации положительного заряда в ионе BH^+ . Индикаторы были выбраны -замещенные анилины. Для п-нитроанилин – в воде величина pK_{BH^+} :

$$K_{In^1H^+} = \frac{\alpha_{H^+} f_{In^1}}{f_{In^1H^+}} \cdot \frac{C_{In^1}}{C_{In^1H^+}}$$

- где K_{InH^+} - константа основности ; f_{In} , f_{InH^+} - коэффициенты активности; C_{In} и C_{InH^+} - концентрация индикатора и его протонированной. Значение константы основности п-нитроанилина ($pK_{InH^+} = 1,0$) может быть определено с помощью шкалы рН по уравнению:

$$pK_{BH^+} = pH + \lg \frac{C_{BH^+}}{C_B} + 0,505\sqrt{\mu}$$

- где m - ионная сила раствора.
- Допущение: отношение f_{In} / f_{InH^+} в уравнение не зависит от строения индикатора и единственным показателем кислотности среды является величина $h_0 = \alpha_{H^+} * f_{In} / f_{InH^+}$. Величина $H_0 = -\lg h_0$. получила название "функция кислотности Гаммета". Затем измеряли значения ионизационных отношений $I = [BH^+] / [B]$ для п-нитроанилина и о-нитроанилина в растворах серной кислоты одной и той же концентрации. При этой в соответствии с постулатом Гаммета $f_{Io} * f_{IpH^+} / f_{Ip} * f_{IoH^+} = 1$, где f_{Io} и f_{IoH^+} - коэффициент активности о-нитроанилина и его протонированной формы.
- $H_0 = pK_{InH^+} - \lg I$.
- Распространив "методику перекрывания" вплоть до концентрированной серной кислоты, авторы вычислили значения функции кислотности H_0 для интервала 5-100 масс. % H_2SO_4 . Стандартным состоянием для шкалы H_0 является бесконечно разбавленный водный раствор. Учитывая это, шкалу H_0 формально можно рассматривать как продолжение шкалы рН в область концентрированных растворов кислот.



- Функция кислотности H_0 с успехом применяется для количественного сравнения слабых оснований, протонирование которых может быть выражено схемой Бренстеда – Лоури. Однако некоторые соединения, например арилкарбинолы, азотная кислота, ведут себя как "вторичные" основания:

- $\text{ROH} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{R}^+ + \text{H}_2\text{O}$
- Константа равновесия имеет вид

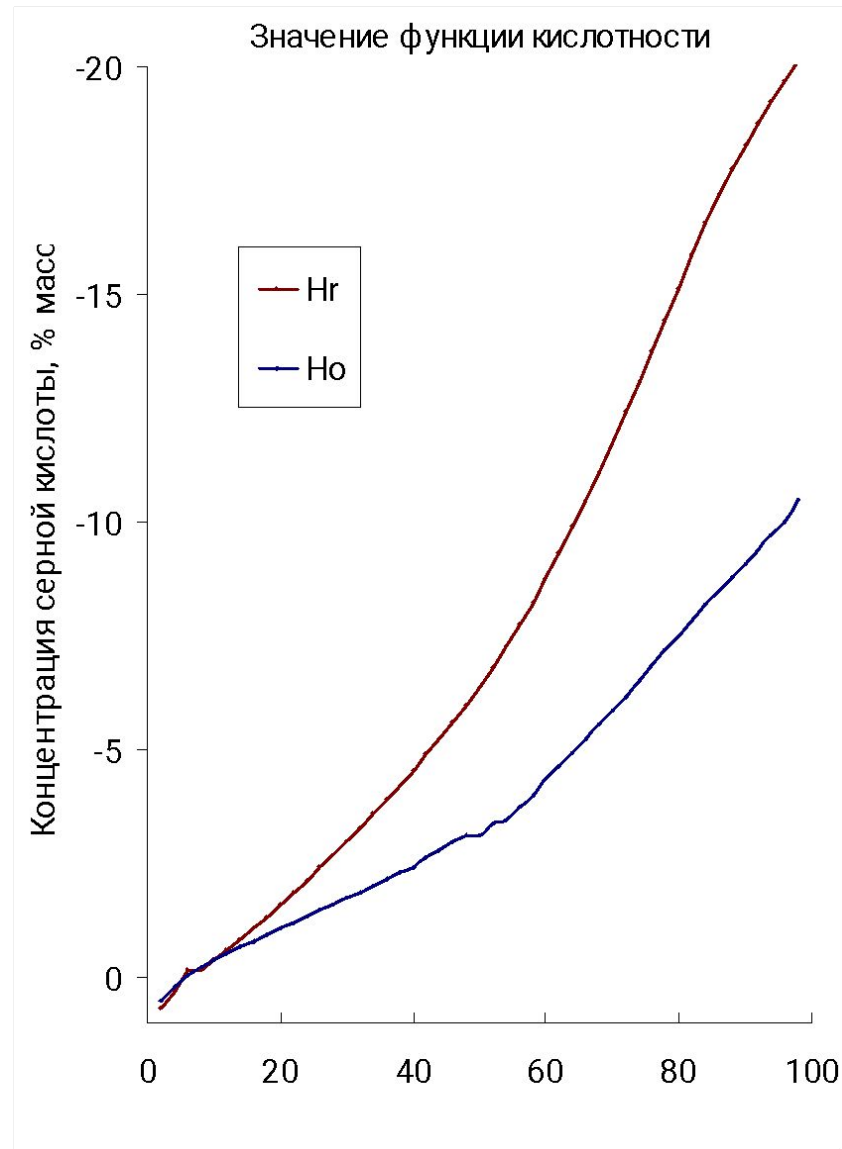
$$K_{\text{R}^+} = \frac{\alpha_{\text{ROH}} \alpha_{\text{H}^+}}{\alpha_{\text{R}^+} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}$$

- Предложена функция кислотности H_{R} :

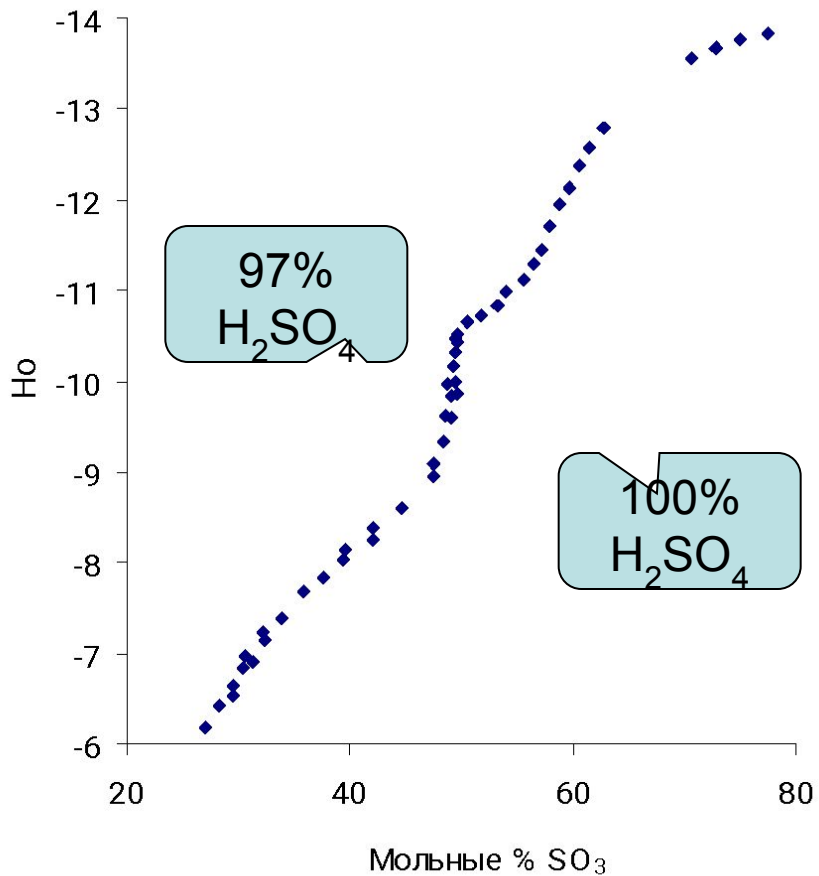
$$H_{\text{R}} = -\lg h_{\text{R}} = -\lg \frac{\alpha_{\text{H}^+} f_{\text{ROH}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{R}^+}}$$

- Соотношение между H_{R} и H_0 имеет вид

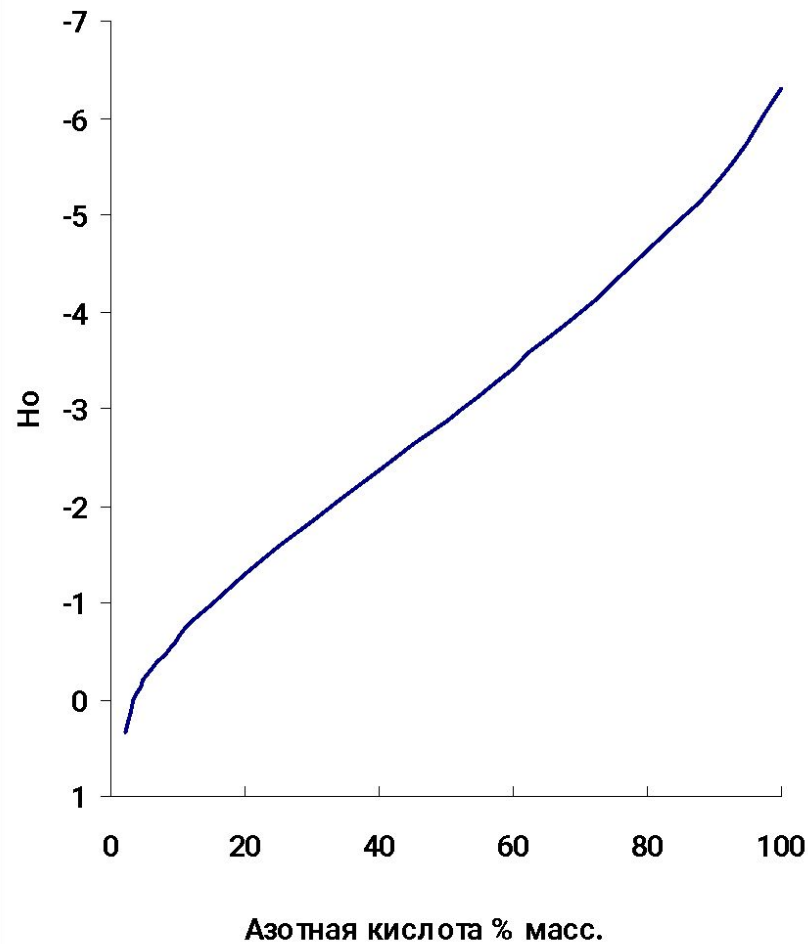
$$H_{\text{R}} = H_0 + \lg \alpha_{\text{H}_2\text{O}} - \lg \frac{f_{\text{BH}^+} f_{\text{ROH}}}{f_{\text{B}} f_{\text{R}^+}}$$



Значение функции Но в растворах олеума



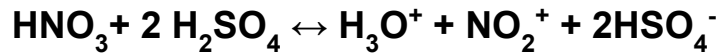
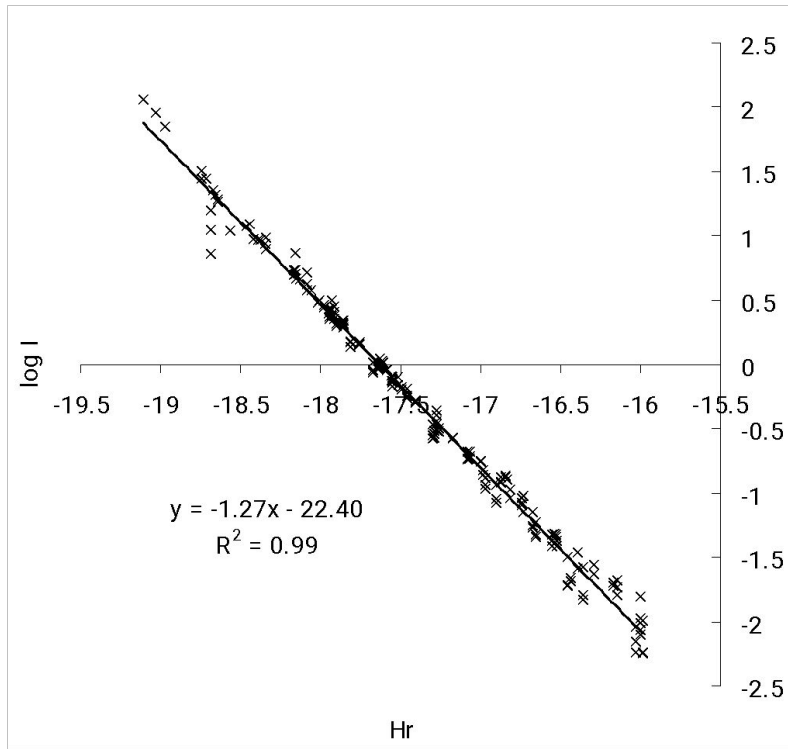
Значения ф ункции Но в водных растворах азотной кислоты



- Кроме функций H_o и H_r существуют функции построенные на других рядах индикаторов: амидах (H_a), индолах и пр.
- Марциано с соавторами была предложена универсальная функция M_s построенная на индикаторах различной природы.
- Экспериментальное определение функций кислотности построено на определение ионизационного отношения I спектральными методами.
- **Метод Эйтса – МакКлеланда** - $H_x = m \cdot H_o$
- $Lg I = - m H_o + pK_{BH^+}$

dH_x/dH_o	H_2SO_4	$HClO_4$	HNO_3	HCl
dH_R/dH_o	2,0	2,1	2,3	2,0
dH_I/dH_o	1,3	1,5	-	-
dH_o'''/dH_o	1,3	1,35	1,3	1,3
dH_A/dH_o	0,6	0,6	-	0,8

Образование иона нитрония в растворах азотной кислоты в водной серной кислоте.



где H_r и M_c функции кислотности

$$\text{Log}(I) = [\text{NO}_2^+] / [\text{HNO}_3]$$

a_w – активность воды

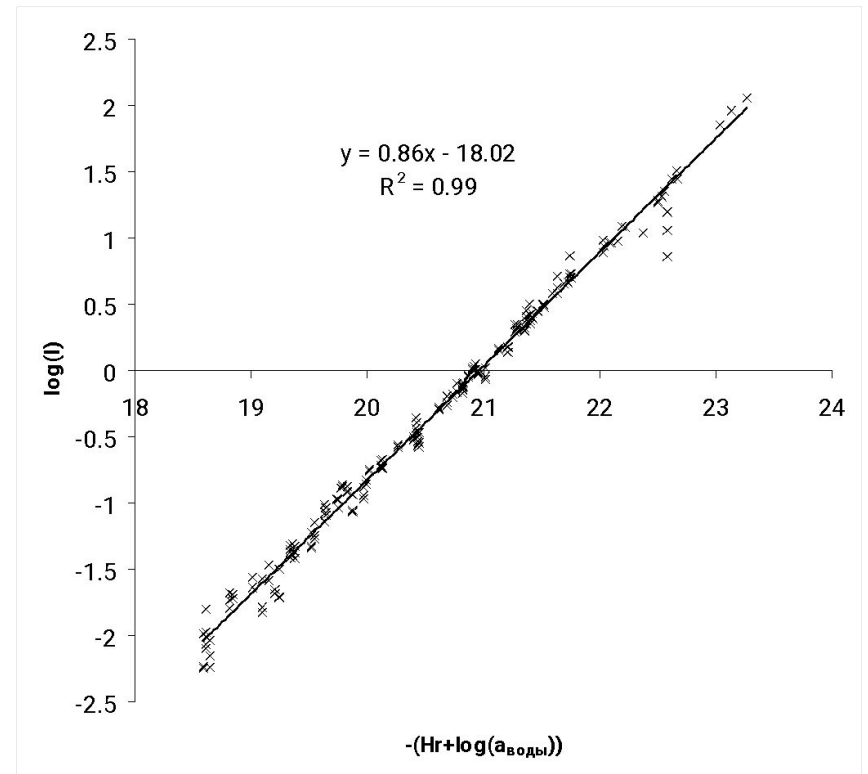
$$\lg \frac{\text{HNO}_3 \cdot \text{H}^+}{\text{NO}_2^+ \cdot a_w} = -16 + 0,98M_c$$

$$\lg \frac{\text{NO}_2^+}{\text{HNO}_3} = -22,4 - 1,27H_r$$

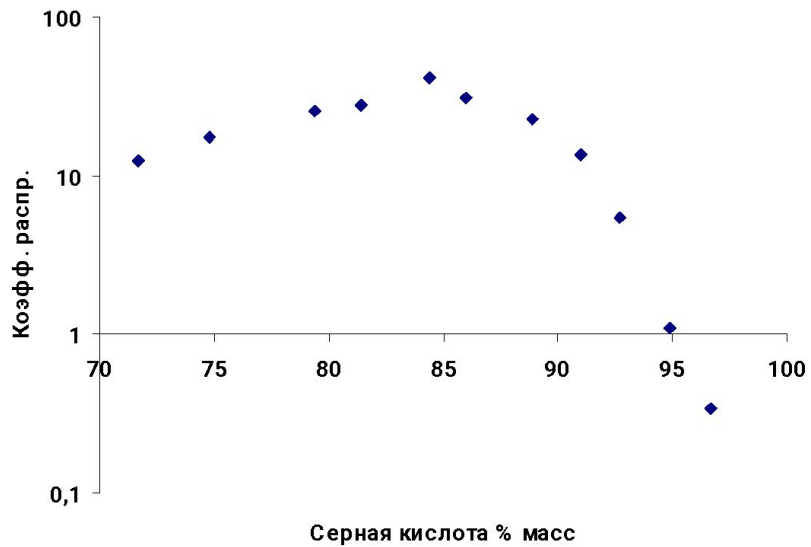
$$\frac{\text{NO}_2^+ \cdot a_w}{\text{HNO}_3 \cdot \text{H}^+} = K;$$

$$\frac{\text{NO}_2^+}{\text{HNO}_3} = K \cdot \frac{\text{H}^+}{a_w}$$

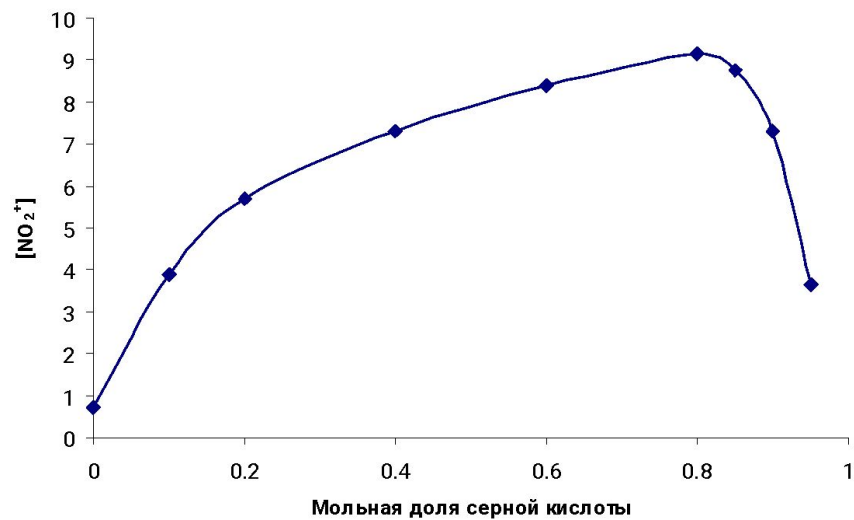
$$\log(I) = pK - (Hr + \log(a_w))$$



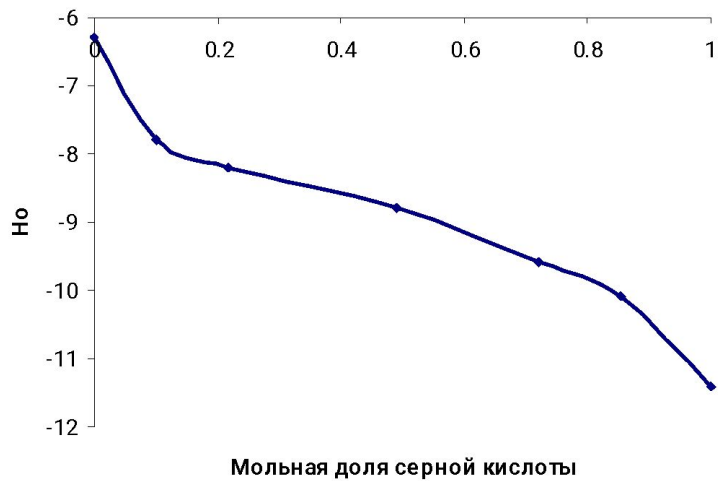
Распределение азотной кислоты между дихлорэтаном и водной серной кислотой



Содержание иона нитрония смеси безводных серной и азотной кислот



Кислотность смеси безводных серной и азотной кислот



- Лекция 3

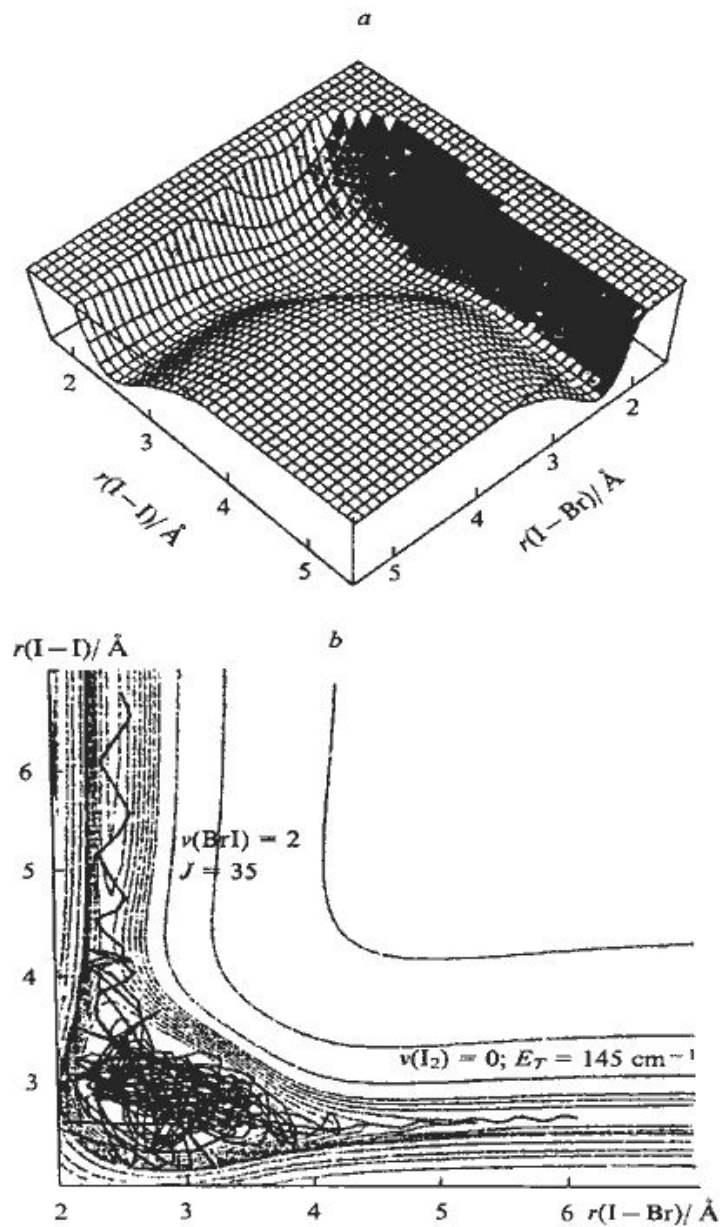


Рис.5. Поверхность потенциальной энергии реакции $\text{Br} + \text{I}_2 \rightarrow \text{BrI} + \text{I}$ (вверху) и одна из траекторий на этой поверхности (внизу) с длительностью 17,6 пс. Колебательные состояния (ν), вращательный момент (J) и кинетическая энергия (E_T) указаны на рисунке.

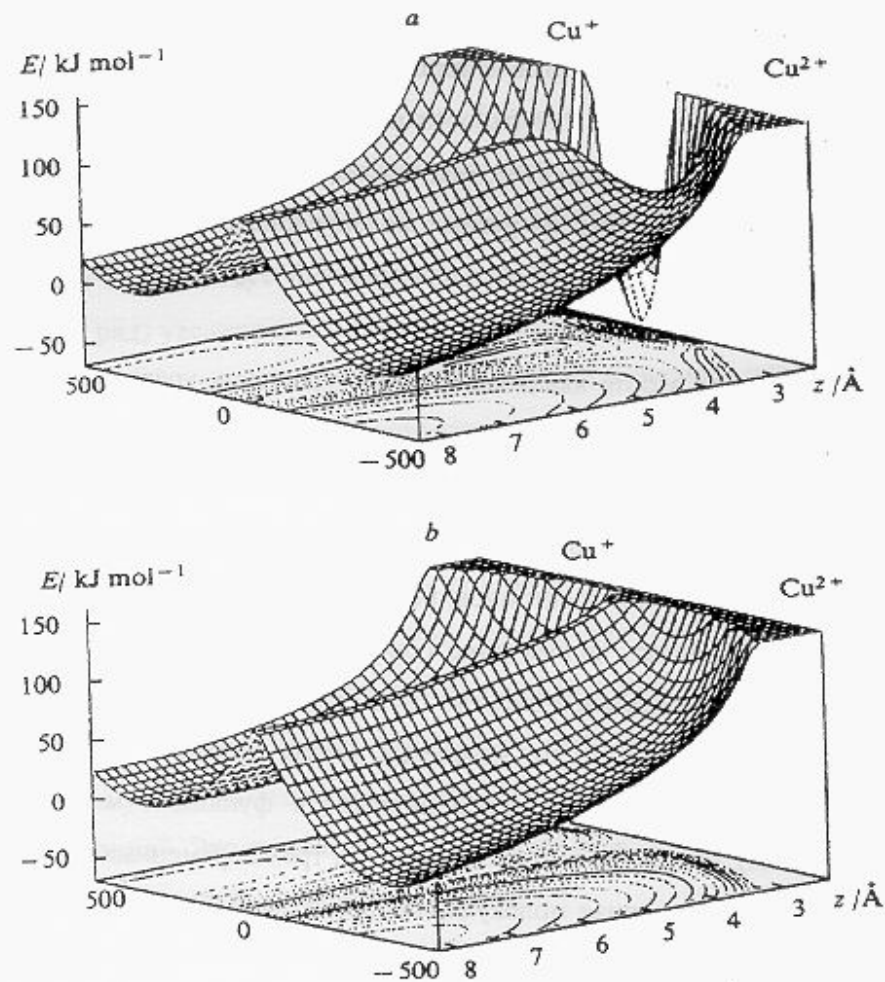
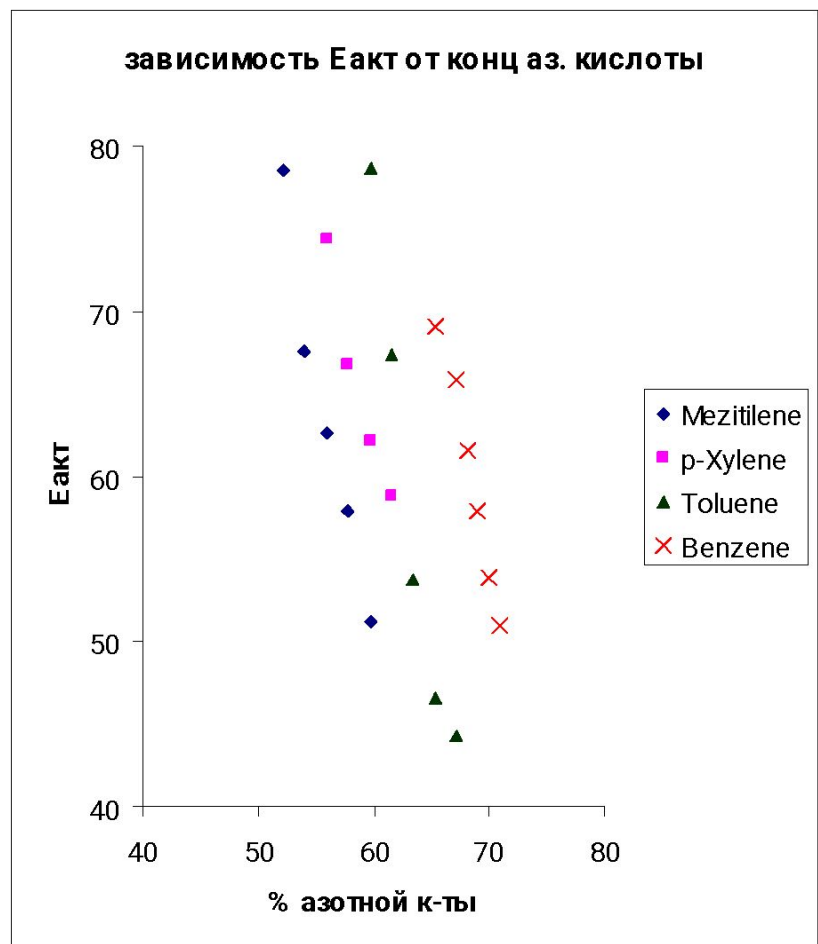
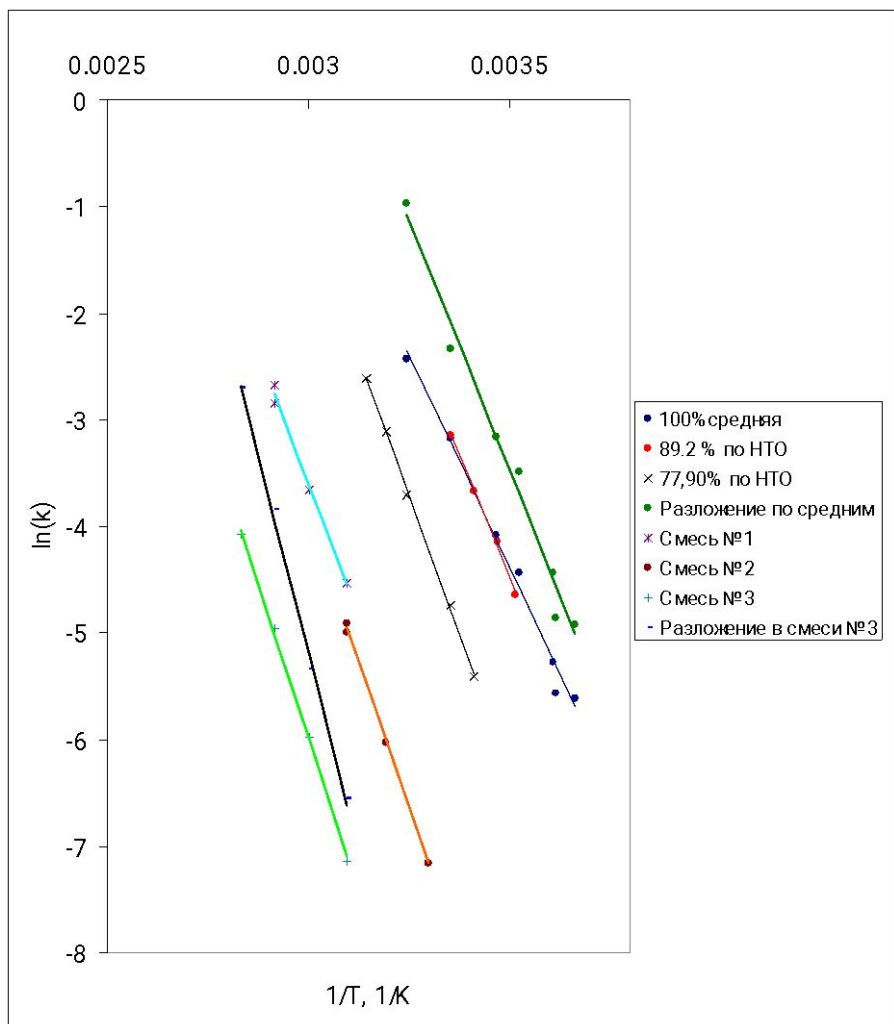


Рис.6. Поверхности свободной энергии реакции перезарядки $\text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^+$ на электроде при адиабатическом превращении (вверху) и неадиабатическом (внизу); Z - расстояние иона от электрода (в ангстремах).

Химическая кинетика и химическая динамика: иерархия времён

	, сек	Техника
КИНЕТИКА	$10^5 - 10^2$ $10^2 - 10^{-2}$ $10^{-2} - 10^{-4}$ $10^{-4} - 10^{-8}$ $10^{-8} - 10^{-11}$	Контроль проб Струя Остановленная струя Молекулярные пучки лазерные технологии
ДИНАМИКА	$10^{-12} - 10^{-15}$	Современные лазеры

т



Смесь №1 54,53% HNO_3 , 20,31% H_2SO_4 , 25,16% H_2O
 Смесь №2 3,6% HNO_3 , 67,47% H_2SO_4 , 28,93% H_2O
 Смесь №3 3,2% HNO_3 , 89,05% H_2SO_4 , 7,75% H_2O

	Е, кДж/моль	Е, ккал/моль
HNO ₃ 77,9%	86,0	20,53
HNO ₃ 89,27%	76,5	18,27
HNO ₃ 100%	66,8	15,94
Разложение в 100% HNO ₃	76,5	18,27
Смесь №1 (54,53% HNO ₃ , 20,31% H ₂ SO ₄)	89,96	21,47
Смесь №2 (3,6% HNO ₃ , 67,47% H ₂ SO ₄)	82,1	19,6
Смесь №3 (3,2% HNO ₃ , 89,05% H ₂ SO ₄)	96,8	23,1
Разложение в смеси №3	123,8	29,55

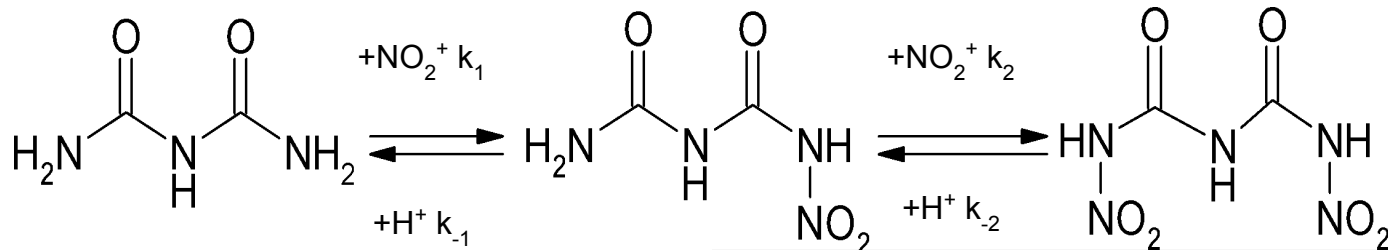
Пример кинетической кривой нитрования в серно-азотной нитрующей смеси, содержащей 73,5% серную кислоту, при 60°C.

$$w = k[TO][HNO_3]^n$$

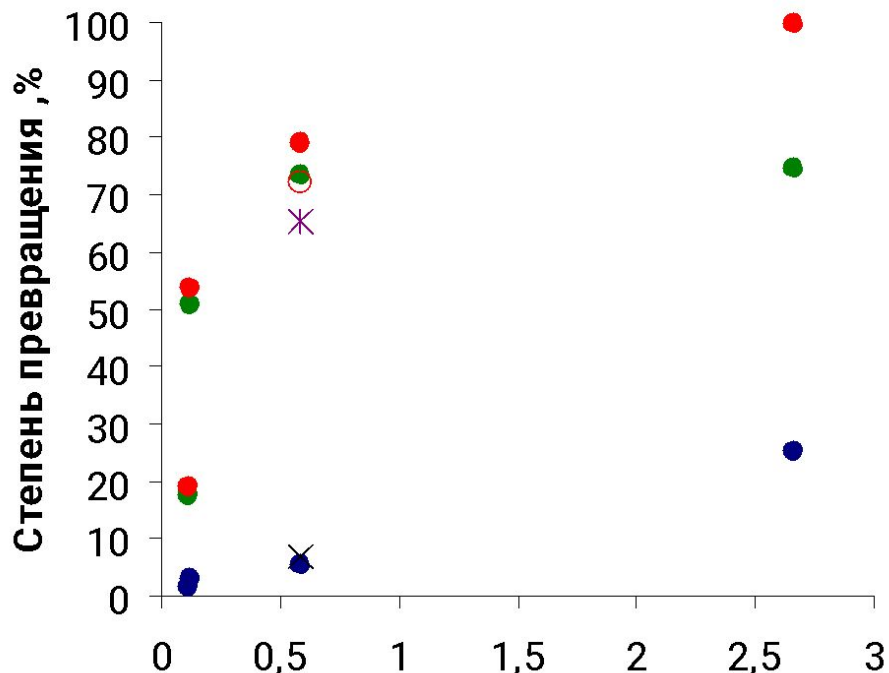
$n - ?$

Концентрация азотной кислоты, моль/л	Константа первого порядка k_1 , с ⁻¹	Константа второго порядка, л/моль·с
1,84	0,0555	0,0300
1,84	0,0544	0,0295
0,48	0,0151	0,0312
0,48	0,0171	0,0359

$$n = 1$$

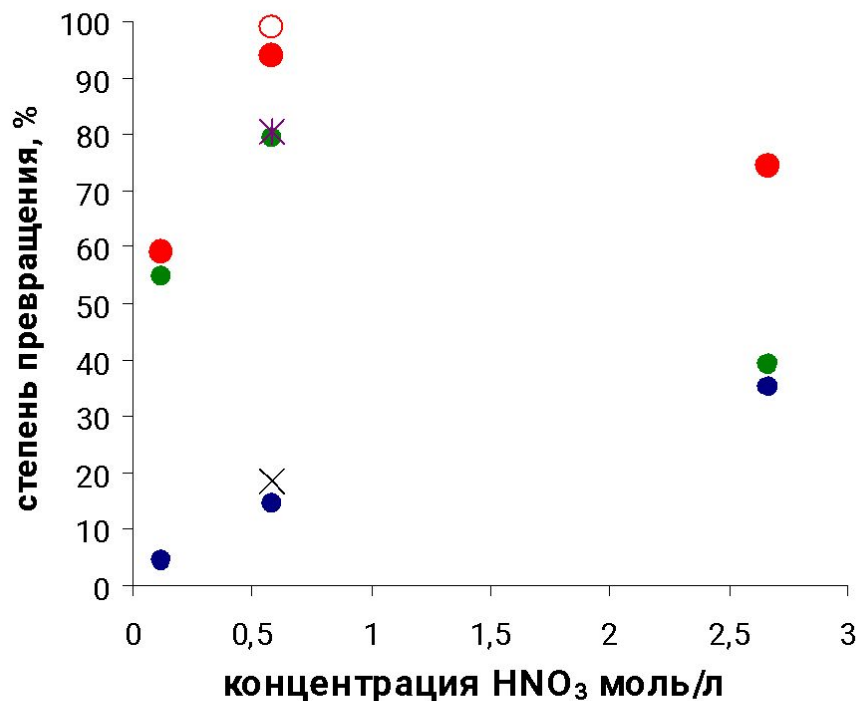


Нитрование биурета и нитробиурета в 94% H₂SO₄



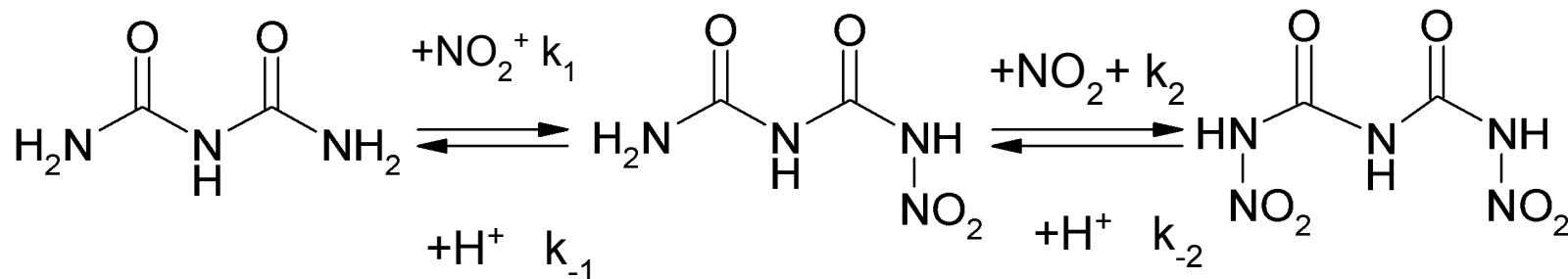
● НБ, моль/л ● ДНБ, моль/л ● Сумма
 × ДНБ из НБ × НБ из ББ ○ Сумма из НБ

Нитрование биурета и нитробиурета в 85% H₂SO₄.



● НБ, моль/л ● ДНБ, моль/л
 ● Сумма × ДНБ из НБ
 × НБ из ББ ○ Сумма из НБ

7.6.Схема нитрования биурета



$$K_1 = \frac{[\text{HB}][\text{H}^+]}{[\text{B}][\text{NO}_2^+]} \quad K_2 = \frac{[\text{ДНБ}][\text{H}^+]}{[\text{HB}][\text{NO}_2^+]}$$

$$[\text{NO}_2^+] = I_{\text{HNO}_3} \cdot \frac{[\text{HNO}_3]}{(I_{\text{HNO}_3} + 1)}$$

$$I_{\text{HNO}_3} = \frac{[\text{NO}_2^+]}{[\text{HNO}_3]} \quad - \text{степень ионизации } \text{HNO}_3$$

$$\text{Lg } I = -1.27 \cdot \text{H}_R - \text{pKa } \text{HNO}_3$$

H_R - функция кислотности

H_0 - функция кислотности

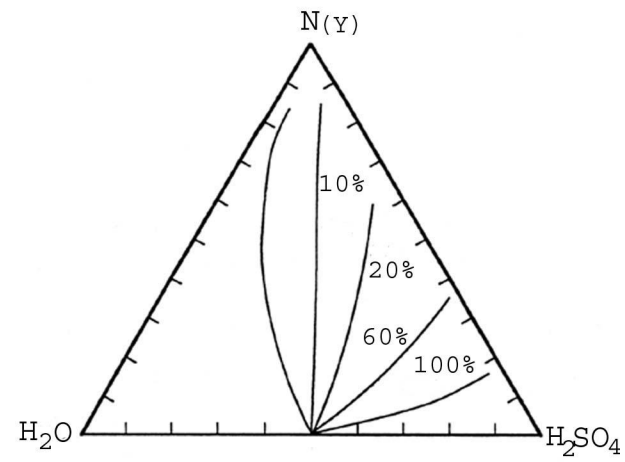
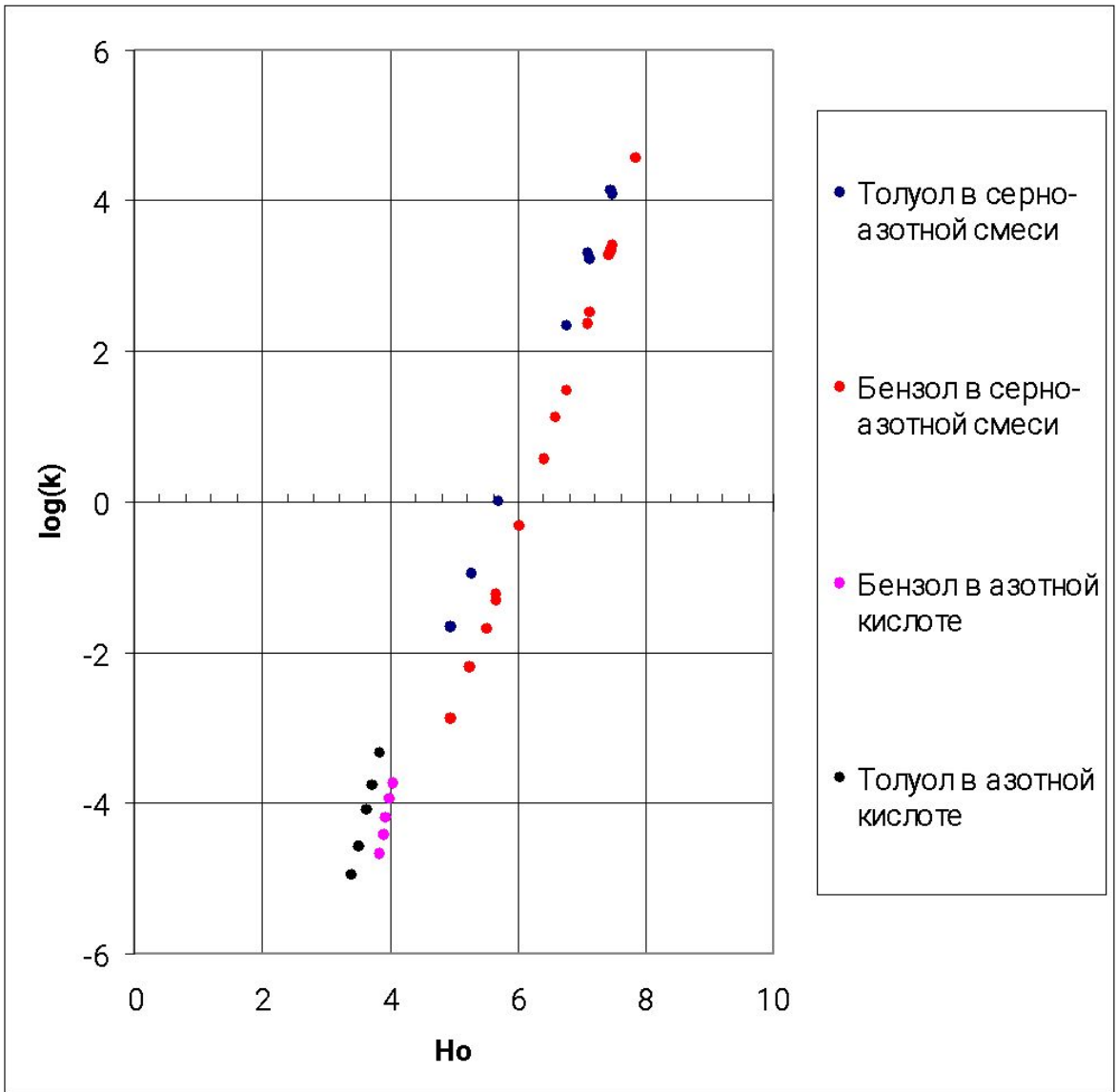
Примеры обработки
кинетических данных по
уравнению для
последовательных
реакций

$$c = \frac{k_1 \cdot c_0}{k_2 - k_1} \cdot (\exp(-k_1 \cdot t) - \exp(-k_2 \cdot t))$$

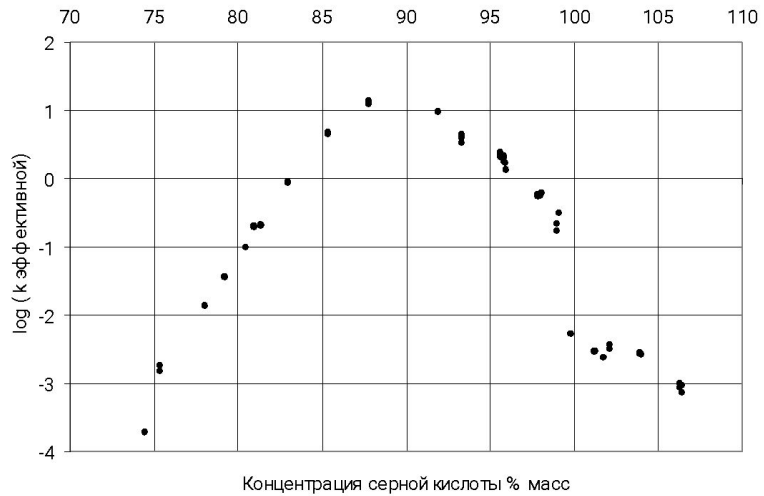
80%

85%

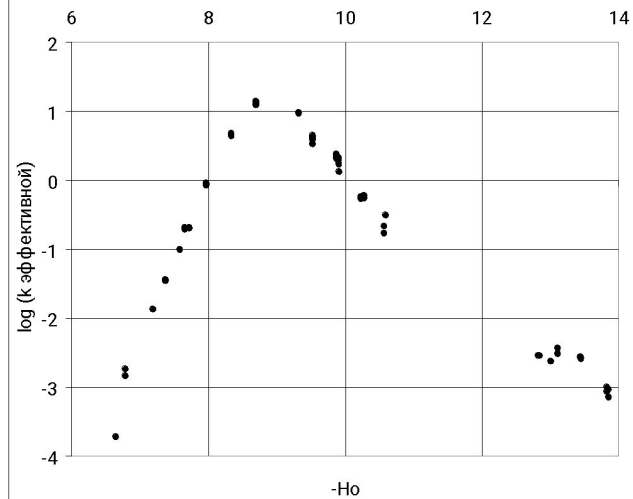
93%



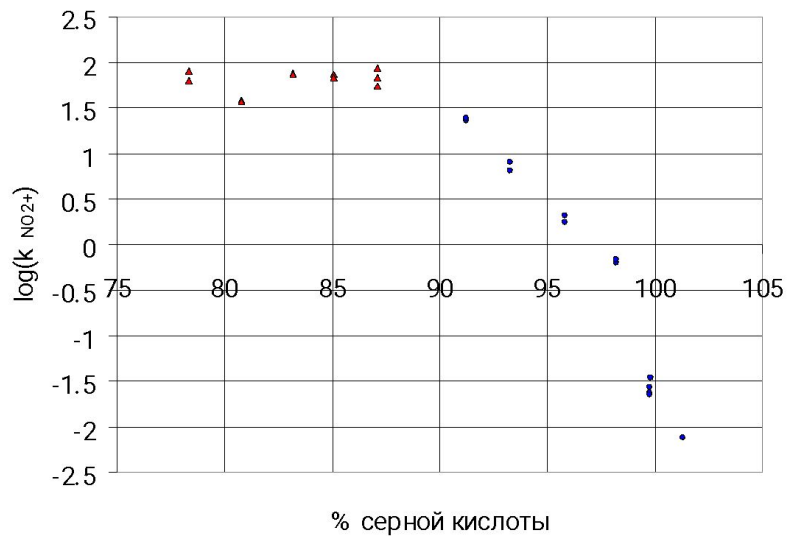
Зависимость константы скорости нитрования бензойной кислоты от концентрации серной кислоты



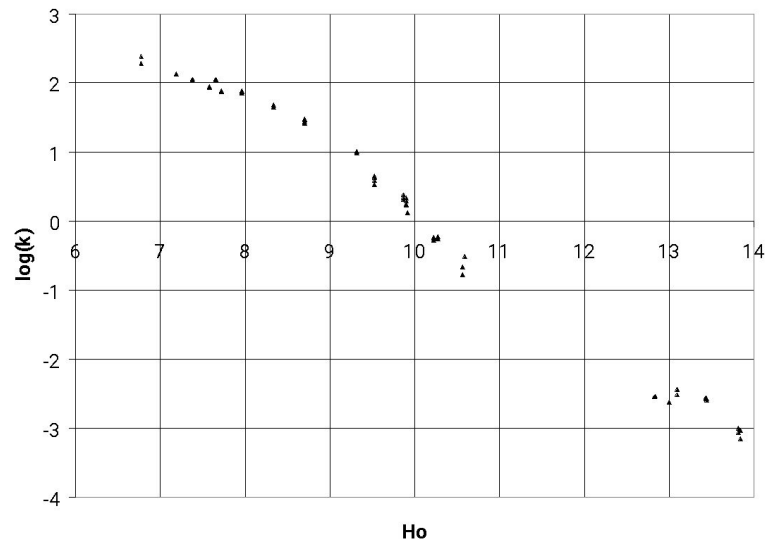
Зависимость константы скорости нитрования бензойной кислоты от -No



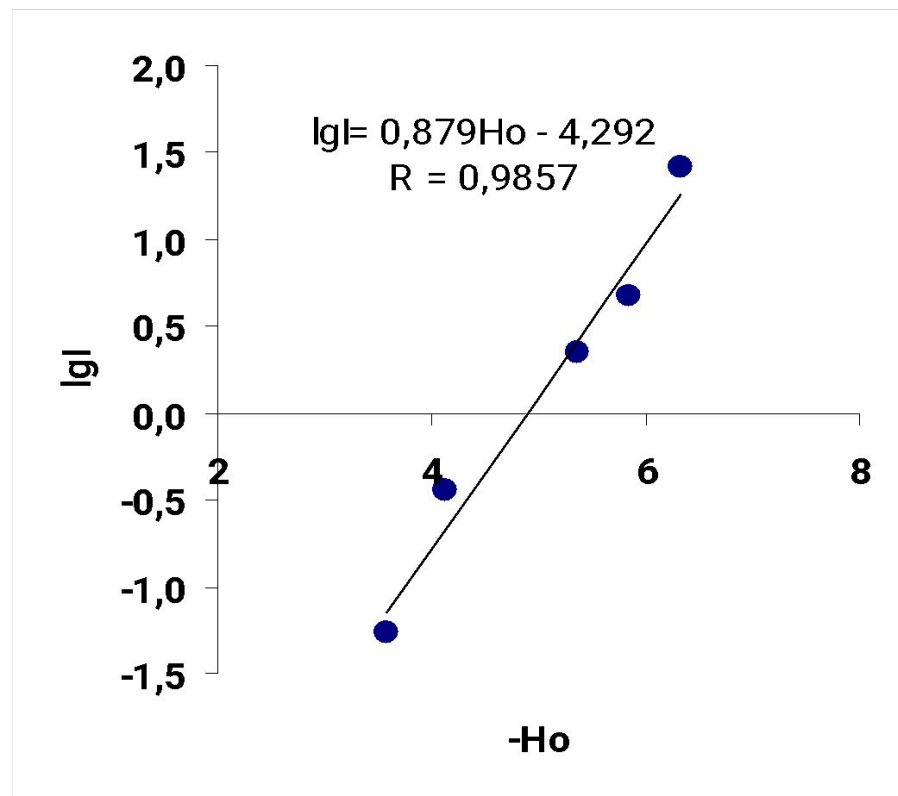
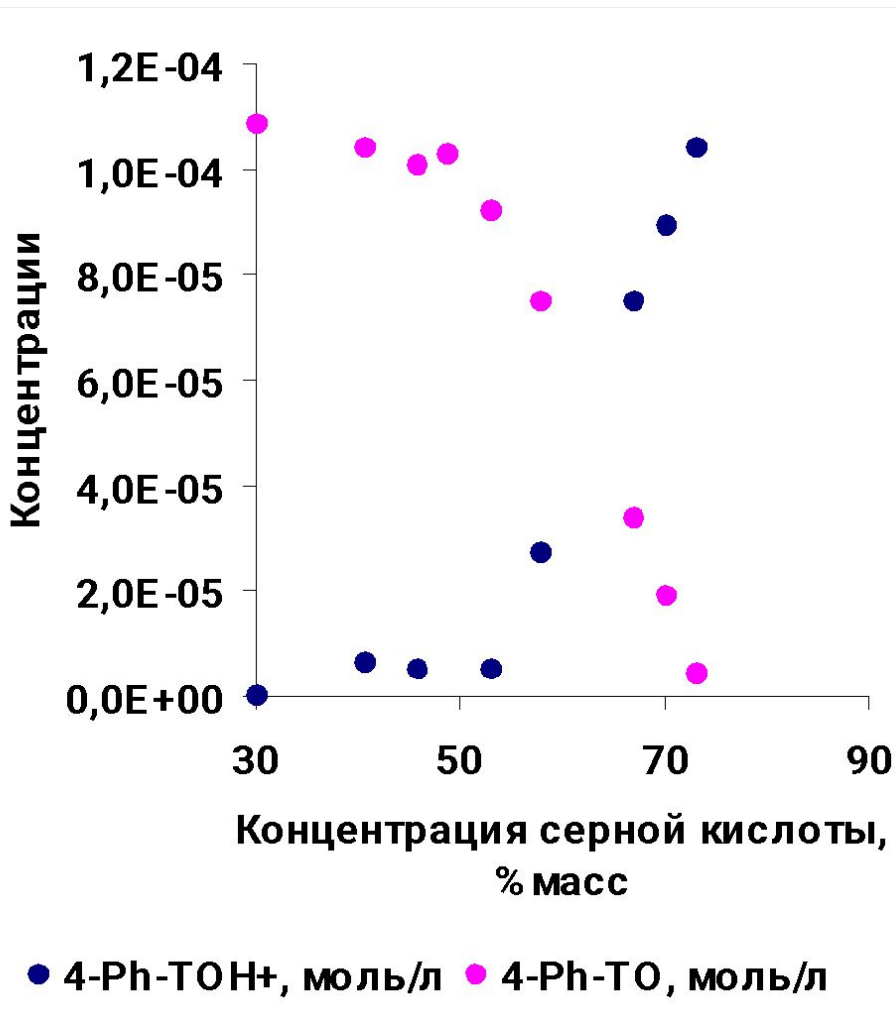
По нитронию 2-фторбензойная кислота



Log константы по нитронию БК

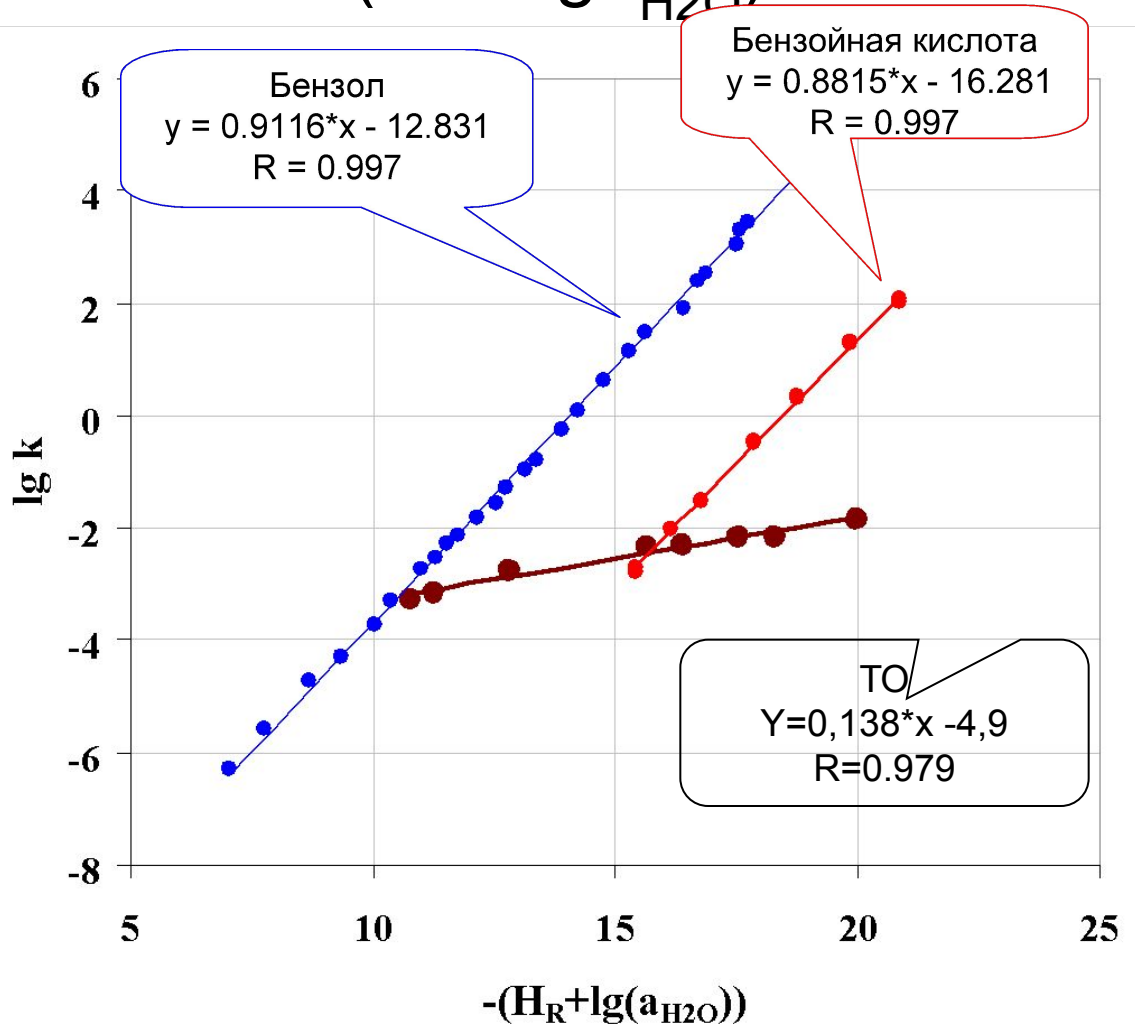


Определение pKa 4-фенил-1,2,4-триазол-5-она



$$pK_a = 4,93$$

Зависимость констант скоростей нитрования ТО от $(H_r + Iga_{H_2O})$ в 65 – 80% среде серной



**С-нитрование аром.
соед.: $\text{tg } \alpha \approx 1$;**

**N-нитрование
вторичных и
первичных аром.
аминов:
 $\text{tg } \alpha = 0,74 - 0,91$;**

$[\text{NO}_2^+] \sim (H_r + Iga_{H_2O})$

Константа скорости нитрования ДНТ

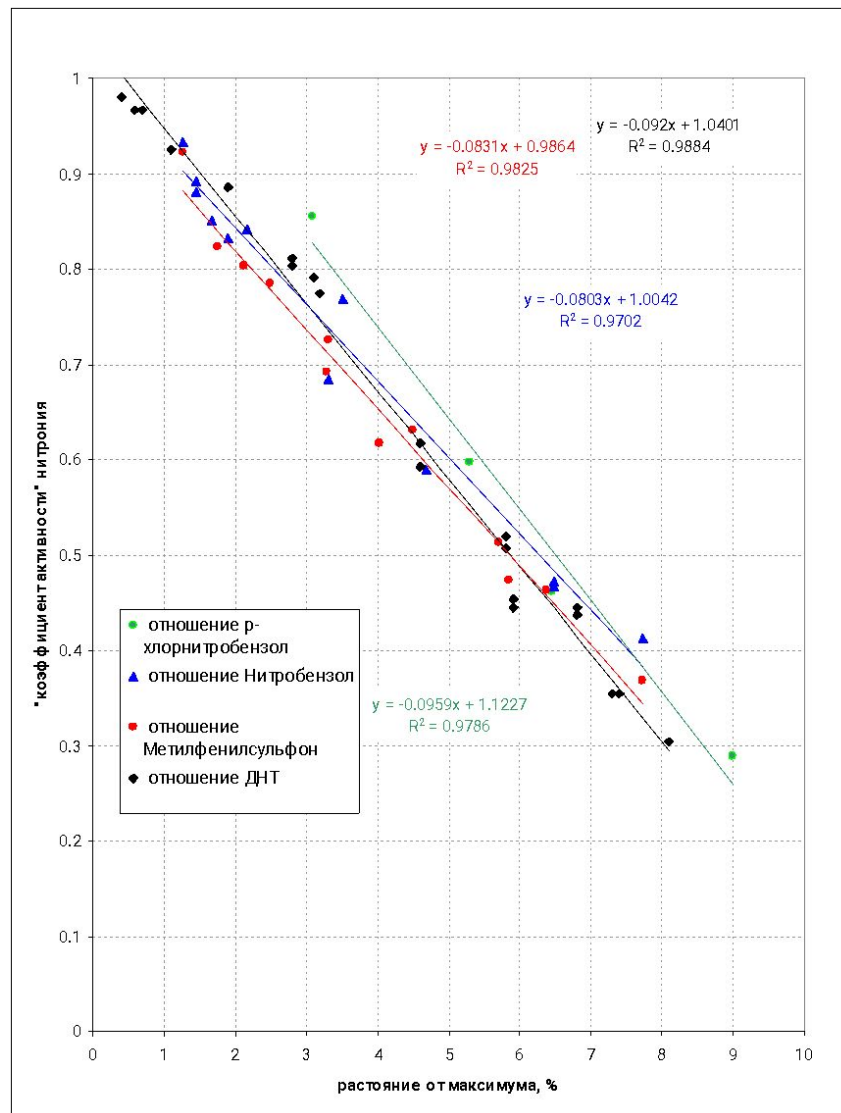
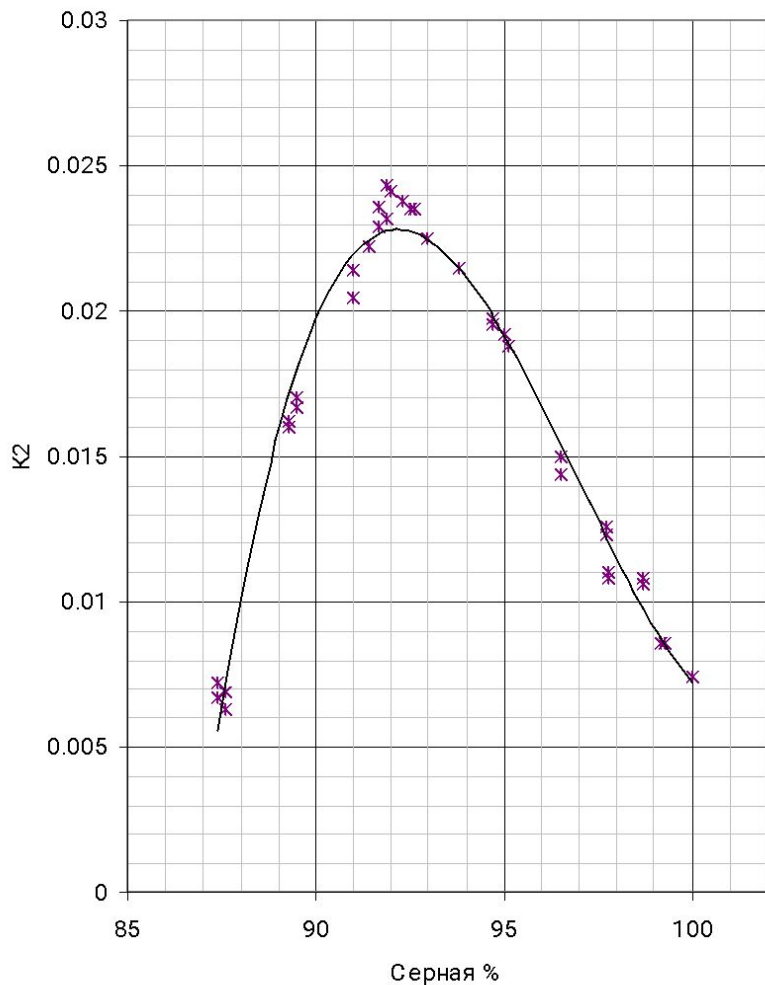
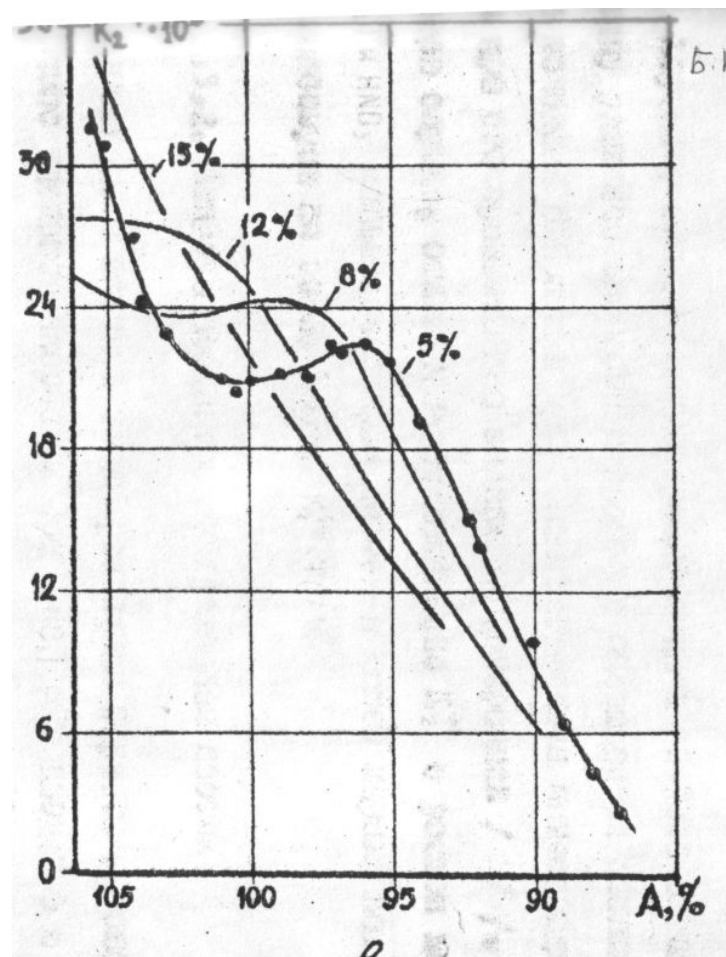
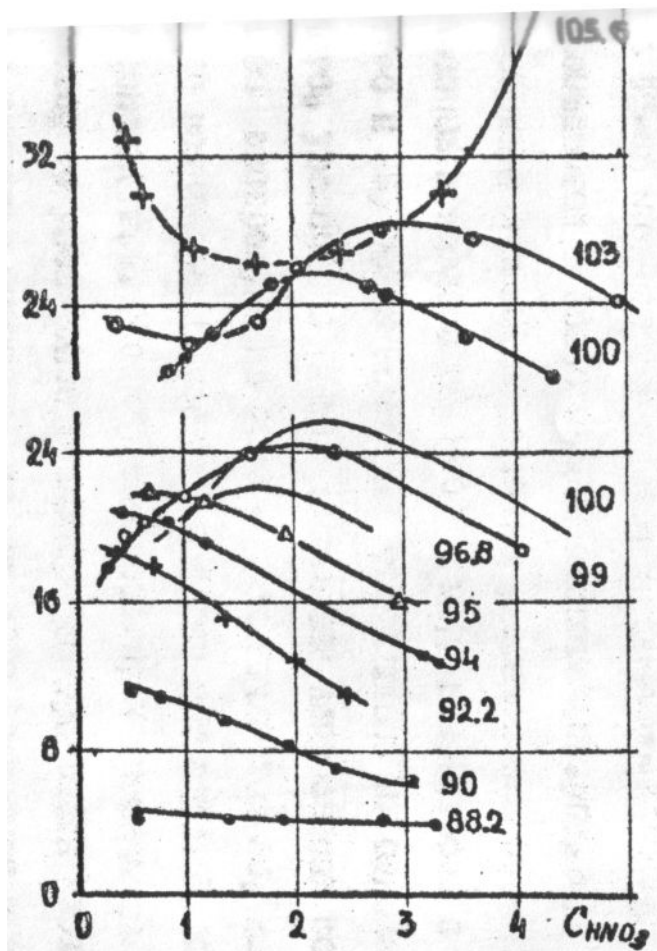
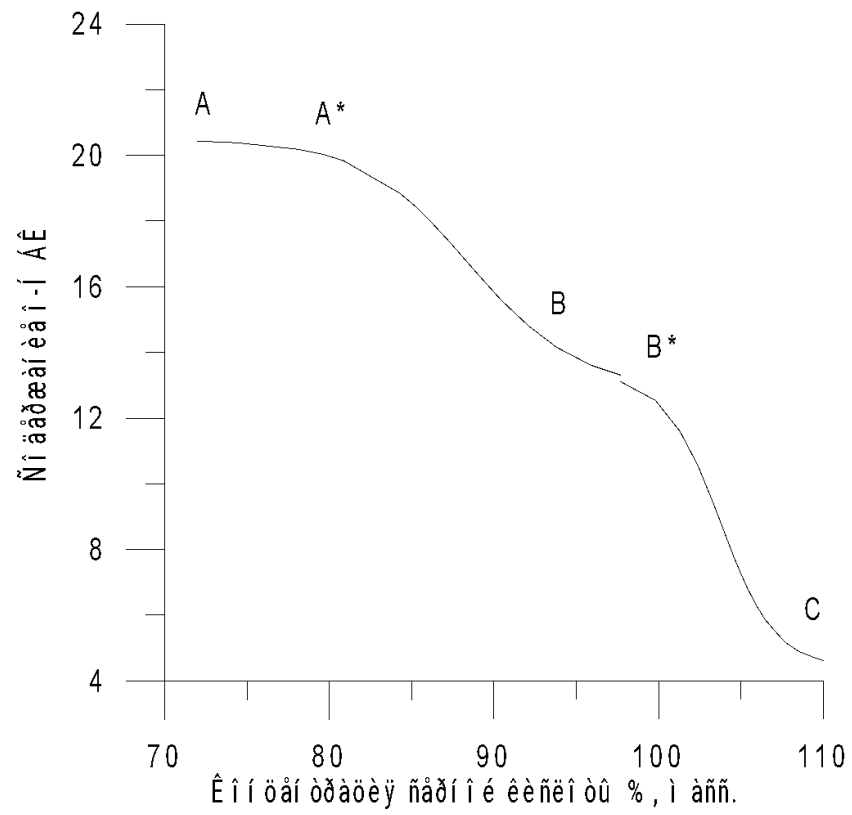


Рис. Зависимость эффективной константы скорости $k_2^{\text{эф}}$ при нитровании 2,4-динитротолуола от концентраций HNO_3 и H_2SO_4





ТЕПЛОВЫЕ ЭФФЕКТЫ ПРИ НИТРОВАНИИ

Тепловой баланс.

$$Q \text{ приход} = Q_1 + Q_2 + Q_3$$

Приход

Q1 -Теплосодержание приходящих компонентов

Q2 - Теплота химических реакций

Q3 - Теплота разбавления кислот

$$Q_{\text{расход}} = Q_4 + Q_5 + Q_6$$

Расход

Q4 – теплосодержание продуктов реакции

Q5 - теплопотери в окружающую среду

Q6 - теплота отведенная теплоносителем

Тепловой эффект введения одной нитрогруппы в ароматическое ядро **18 – 25 ккал/моль**

Тепловой эффект разбавления кислот по Плановскому

Теплота исчерпывающего разбавления для исходной кислоты отработанной кислоты.

Для азотной кислоты

$$Q_N = 111 - \frac{312 h}{98,5 + N}$$

Для серной кислоты

$$Q_S = 183 - \frac{324 h}{49 + S}$$

Для серно-азотных кислотных смесей

$$Q_{SN} = \frac{a}{1 - bx} \text{ ккал/кг,}$$

где h – содержание воды в смеси, %

N - содержание азотной кислоты, %

S - содержание серной кислоты, %

$$a = Q_N; b = 1 - (a/Q_S), x = S/(S+N)$$

- Суммарный тепловой эффект нитрования при получении
- моонитротолуола ~ 123 кДж/мол (29 ккал/моль)
- динитротолуола ~ 139 кДж/моль (33 ккал/моль)
- тринитротолуола ~ 105 кДж/моль (25 ккал/моль)

Тепловой эффект основных реакций идущих при получении тринитротолуола можно рассчитать по формулам

$$Q = a + b S,$$

где a и b – коэффициенты, приведенные в таблице, a

$$S = 100 * [H_2SO_4] / (* [H_2SO_4] + [H_2O])$$

Реакция	Интервал S %	Интервал Q Ккал/моль	a	b
Толуол – в МНТ	70 – 80	37-38,5	26,21	0,154
МНТ в ДНТ	87 - 92	35,4 -36,6	15,14	0,233
ДНТ в ТНТ	92 - 104	31,5 -23,3	93,95	-0,679
ДНТ деструкция	92 - 104	875 – 795	1484	-6,62
ТНТ деструкция	92 - 104	844 – 772	1392	-5,96
ДНТ в ТНБК	92 - 104	189 – 168,5	345,4	-1,70
ДНТ в ДНБК	92 - 104	158 – 145,7	255,5	-1,06
ТНТ в ТНБК	92 - 104	158 – 145,7	255,5	-1,06

$$r_D = \beta_{\Sigma}^* (C_2/\gamma - C_1),$$

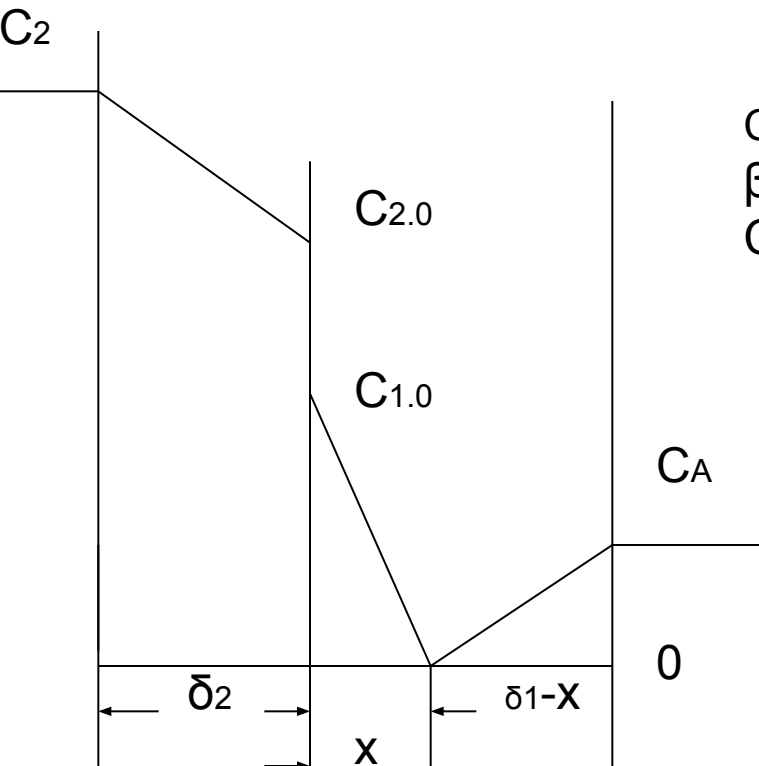
где β_{Σ} -общее сопротивление диффузии

Если скорость химической реакции значительно ниже, чем скорость диффузии, то скорость процесса

$$W = k_{\min} * C_{1.\min} * C_{2.\min} = K_{\min} * C_{1.\min} * C_{2.\text{орг}}/\gamma$$

Если реакция протекает одновременно в 2 фазах, и скорость в обеих фазах ниже скорости диффузии

$$\begin{aligned} W &= k_{\min} * C_{1.\min} * C_{2.\min} * V_{\min} + K_{\text{орг}} * C_{1.\text{орг}} * C_{\text{орг}} * V_{\text{орг}} \\ &= K_{\min} * C_{1.\min} * C_{2.\text{орг}}/\gamma_{\text{орг}} * V_{\min} + K_{\text{орг}} * C_{1.\min} * C_{2.\text{орг}}/\gamma_{\min} * V_{\text{орг}} \end{aligned}$$



Скорость химической реакции выше скорости диффузии

$$\beta_2^* (C_2 - C_{2.0}) = \beta_1^* (C_{1.0} - 0) * \delta_1 / X = \beta_A^* (C_A - 0) * \delta_1 / (\delta_1 - X)$$

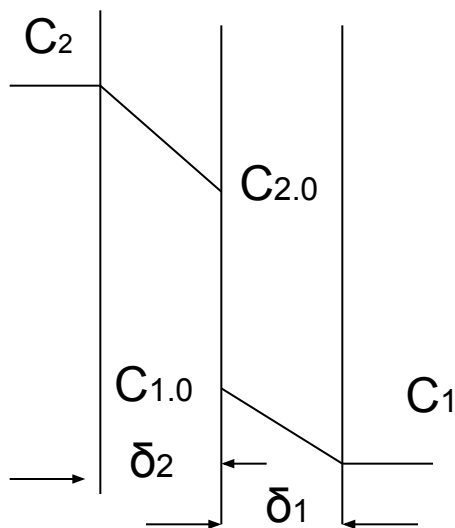
$$C_{2.0} = \gamma * C_{1.0}; \quad X/\delta_1 = (C_2 - \beta_A^* C_A / \beta_2) / (C_2 + \gamma * \beta_A^* C_A / \beta_1)$$

$$r_D = (C_2/\gamma + \beta_A^* C_A / \beta_1) / (1/\beta_1 + 1/\gamma\beta_2)$$

$$r_D = \beta_{\Sigma}^* (C_2/\gamma + \beta_A^* C_A / \beta_1)$$

Кинетика гетерогенных процессов

- Процессы диффузии



D – коэффициент диффузии

$rD = D \cdot dc/dx$ мол/м²*с – скорость диффузии

$rD = -(D/\delta) \cdot \Delta C = -\beta \cdot \Delta C$

β – коэффициент массопередачи

$$\beta_2 \cdot (C_2 - C_{2.0}) = \beta_1 \cdot (C_{1.0} - C_1)$$

$$C_{2.0} = C_{1.0} \cdot \gamma$$

$$\beta_2 \cdot (C_2 - C_{1.0} \cdot \gamma) = \beta_1 \cdot (C_{1.0} - C_1)$$

$$C_{1.0} = (\beta_1 \cdot C_1 + \beta_2 \cdot C_2) / (\beta_1 + \beta_2 \cdot \gamma)$$

$$rD = \beta_2 \cdot (C_2 - C_{2.0}) = \beta_2 \cdot (C_2 - \gamma \cdot C_{1.0}) = \beta_2 \cdot (C_2 - \gamma \cdot (\beta_1 \cdot C_1 + \beta_2 \cdot C_2) / (\beta_1 + \beta_2 \cdot \gamma))$$

Если разделить числитель и знаменатель на $\beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \gamma$, получим

$$rD = (C_2/\gamma - C_1) / (1/\beta_1 + 1/(\beta_2 \cdot \gamma))$$

Обозначим, $(1/\beta_1 + 1/(\beta_2 \cdot \gamma)) = 1/\beta_\Sigma$, тогда .

$rD = \beta_\Sigma \cdot (C_2/\gamma - C_1)$, где β_Σ - общее сопротивление диффузии

Если скорость химической реакции значительно ниже, чем скорость диффузии, то скорость процесса

$$W = k_{\min} \cdot C_{1.\min} \cdot C_{2.\min} = k_{\min} \cdot C_{1.\min} \cdot C_{2.\text{орг}}/\gamma$$

Если реакция протекает одновременно в 2 фазах, но скорость в обеих фазах ниже скорости диффузии

$$W = k_{\min} \cdot C_{1.\min} \cdot C_{2.\min} \cdot V_{\min} + k_{\text{орг}} \cdot C_{1.\text{орг}} \cdot C_{\text{орг}} \cdot V_{\text{орг}}$$

$$= k_{\min} \cdot C_{1.\min} \cdot C_{2.\text{орг}}/\gamma_{\text{орг}} \cdot V_{\min} + k_{\text{орг}} \cdot C_{1.\min} \cdot C_{2.\text{орг}}/\gamma_{\min} \cdot V_{\text{орг}}$$

Влияние азотистой кислоты

В водных растворах H_2SO_4 и HClO_4 (с концентрацией менее 50%) HNO_2 присутствует преимущественно в молекулярной форме, хотя имеется и N_2O_3 . В кислотах с концентрацией 60-65% присутствует в основном NO^+ , что доказано методом Раман-спектроскопии. В избытке азотной кислоты HNO_2 существует преимущественно как N_2O_4 , который почти полностью ионизирован по уравнению



В системах, содержащих органический растворитель и азотную кислоту, N_2O_4 ионизирован слабо.

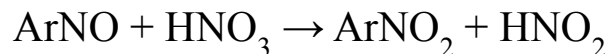
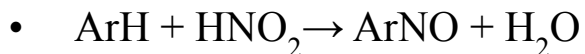
Представления о нитровании высокоактивных ArH разбавленной азотной кислотой или серно-азотными кислотными смесями с высоким содержанием воды были наиболее четко сформулированы А.И. Титовым. Нитрование высокорекреационноспособных ArH в таких нитрующих системах протекает только в присутствии азотистой кислоты и электрофильный агент - нитрозоний-ион.

Реакция протекает даже в среде 3% HNO_3 . Изучение этих процессов в более концентрированных водных растворах HNO_3 , проведенное Ингольдом с сотрудниками, показало одновременное протекание двух реакций: нитрование NO_2^+ по нулевому порядку и каталитический процесс, скорость которого может быть описана уравнением

$$W = k_2 \cdot [\text{ArH}] \cdot [\text{HNO}_2]$$

- Изучение кинетики каталитического процесса строго доказало первоначальное нитрозирование с последующим быстрым окислением С-нитрозосоединения и регенерацией HNO₂.

- медленно быстро

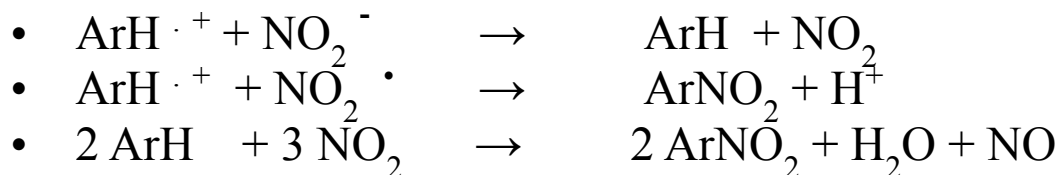


- Активный нитрозирующий агент - NO⁺ образуется из HNO₂ через H₂NO₂⁺ либо при ионизации N₂O₄ или N₂O₃. Следует отметить, что окисление не идет в отсутствие азотистой кислоты. Если реакцию быстро прервать, то можно зафиксировать образование п-нитрозофенола. Соотношение о- : п-изомеров (9 : 91) при катализируемой реакции в водной среде остается таким же, как при получении нитрозофенолов в отсутствие HNO₃. Ингольд назвал нитрование через нитрозирование «специальным» нитрованием. Оно характерно для замещенных фенолов и анилинов, но для менее активных соединений строго не доказано.

Последующие исследования показали, что при каталитическом действии низших оксидов азота не всегда происходит нитрозирование. Это явление наблюдали при нитровании таких соединений, как N,N-диметиланилин, 1,2,3-триметоксинитробензол, нафталин. Добавление HNO^2 в следовых количествах к смеси этих веществ и серно-азотной кислотной смеси приводило к резкому росту скорости нитрования. При использовании одной HNO_2 нитрозосоединения не образуются.

Возможный механизм нитрования – окисление начального $[\text{ArH}^*\text{NO}^+]$ - π - комплекса в $[\text{ArH}^*\text{NO}_2^+]$ - π - комплекс, который затем изомеризуется в σ -комплекс. Этот механизм объясняет наблюдаемую селективность при каталитическом нитровании низшими оксидами азота N(III), весьма похожую на наблюдаемую в случае истинного N(V) нитрования. Возможно, что этот механизм имеет общий характер и применим для нитрования в среде N_2O_4 . Предположение о нитровании, протекающем через $[\text{ArH}^*\text{NO}^+]$ - π -комплекс может быть использовано для интерпретации образования комплекса с переносом заряда в схеме Кочи с последующим переносом электрона, ведущим к катион-радикалу и комплексу последнего с NO^2 - $[\text{ArH}^+ \text{NO}_2]$.

- В 70-80-е годы образование относительно стабильных катион-радикалов (КР) спектральными методами или в форме солей было обнаружено при электрофильном замещении у ряда активированных ароматических и гетероциклических соединений (анилинов, фенолов, пиррола). Для малоактивированного толуола предположительное время жизни составляет всего $3,3 \cdot 10^{-7}$ с. Косвенным доказательством образования КР при нитровании ArH является получение диариллов. С высоким выходом нитросоединения были получены из КР на примере нафталина. Превращение КР в нитросоединения происходит под действием NO_2 или NO_2^-



- Рекомбинация КР с NO_2 может протекать и в газовой фазе. Для димерного КР бензола константа скорости такой рекомбинации равна $2,4 \cdot 10^{-11}$ см³/моль•с.

При газофазном нитровании ионом нитрония первичным продуктом реакции является КР, который рекомбинирует с NO_2 , давая σ -комплекс.

Для высокоактивных соединений первичный акт образования катион-радикала при взаимодействии с нитроний - ионом сопровождается вторичным превращением в σ -комплекс (в клетке растворителя, без выхода из нее). Для таких соединений характерно нитрование, катализируемое оксидами азота.

По ион-радикальному механизму с переносом электрона протекает реакция с тетранитрометаном. Ее применяют для нитрования высокорекреационноспособных соединений (фенолов и др) в присутствии оснований. Передача электрона происходит внутри комплекса с переносом заряда (от ArH к $\text{C}(\text{NO}_2)_4$) и сопровождается отщеплением от возникающего анион-радикала $\text{C}(\text{NO}_2)_4^-$ радикала NO_2 ; последний рекомбинирует в клетке с катион-радикалом ArH^+ . Еще в 1962 г в РХТУ им. Д.И. Менделеева было показано, что при реакции тетранитрометана с диметиланилином с выходом, близким к количественному, образуется 4-нитродиметиланилин.

Реакция с участием катион-радикалов протекает и в серной кислоте (выше 82% H_2SO_4), где нитрование анилина идет только через анилий-ион. В 98% H_2SO_4 соотношение о-:м-:п-изомеров равно 1,5:62:38, в 82% H_2SO_4 5:36:59. В 98% H_2SO_4 диметиланилин дает смесь м- : о- = 78 : 22, в 82% H_2SO_4 образуется 50% 4-нитропроизводного, 2% 3-нитрозамещенного и 26% тетраметилбензидина. Константа скорости каталитической реакции нитрования на порядок больше, чем некаталитической.