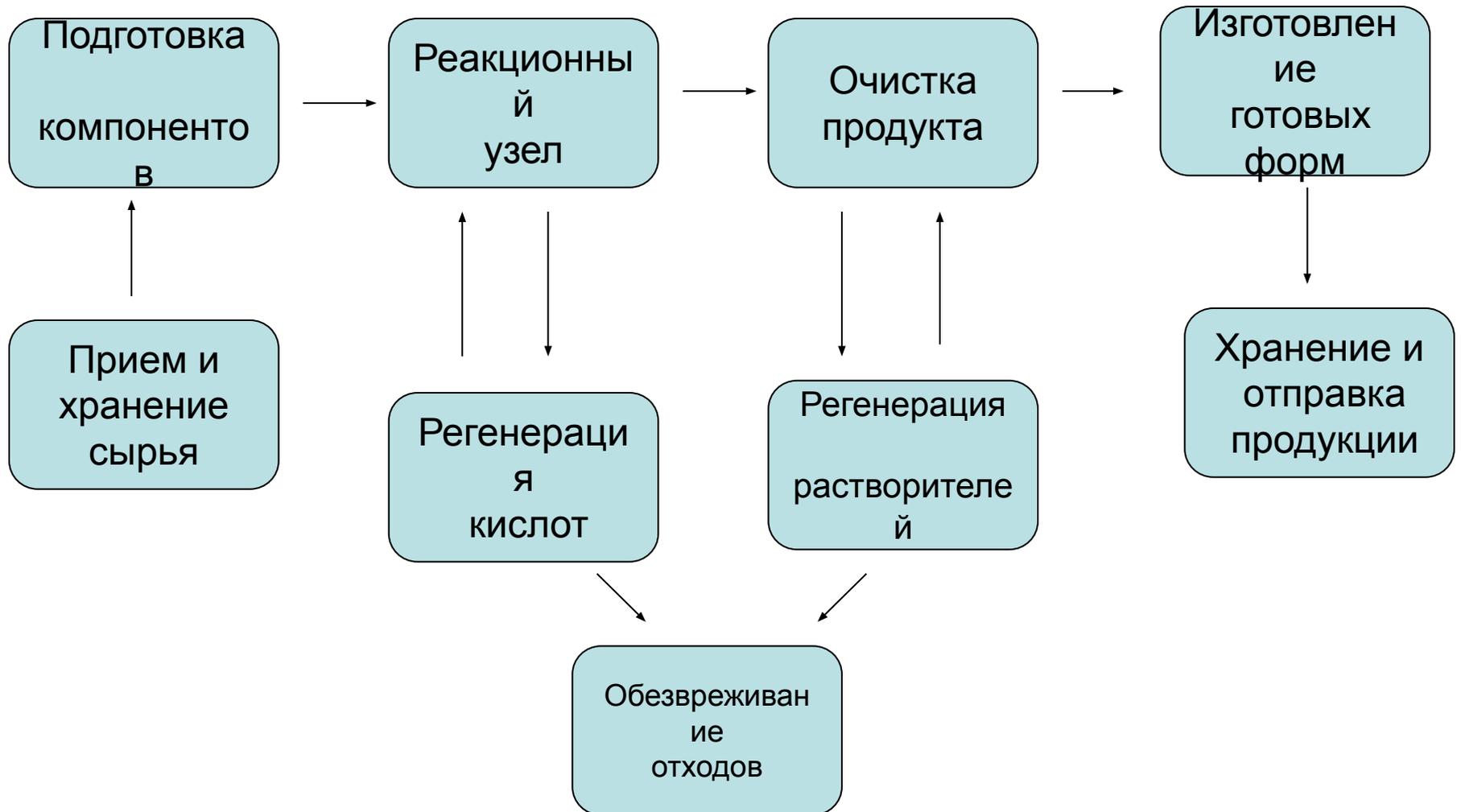


Вопросы теории нитрования

Лекция 1

Принципиальная схема цеха по получению нитросоединений



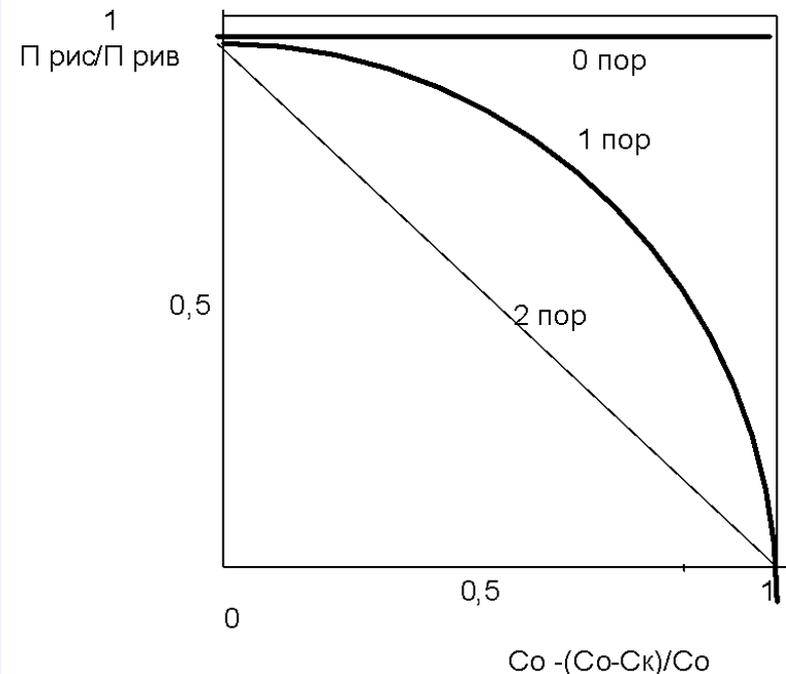
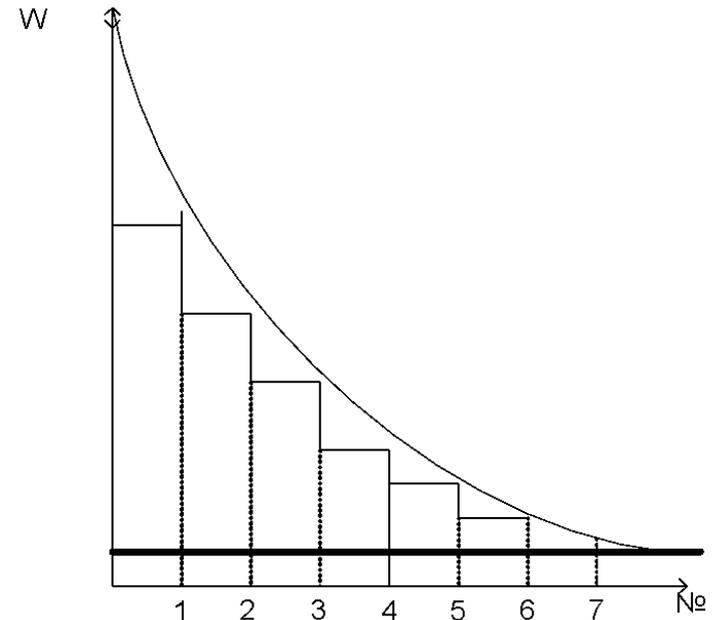
РЕАКЦИОННЫЙ УЗЕЛ (СТАДИЯ НИТРОВАНИЯ)

- 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

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

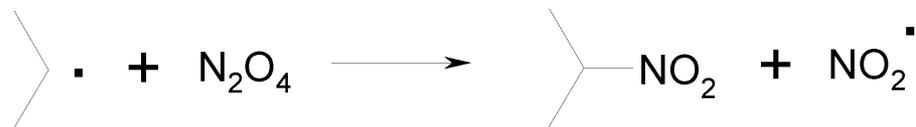
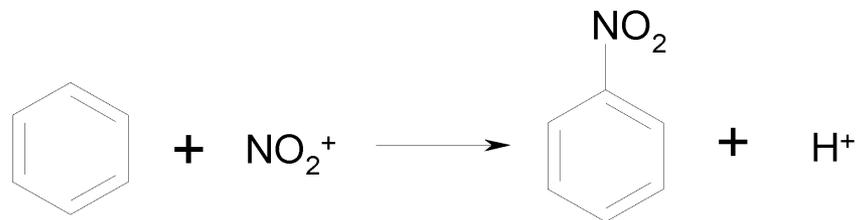
При условии – начальная концентрация ArH – C_0 и конечная – C_k , начальные концентрации обоих реагентов одинаковы, в аппарате идеального смешения $W = k \cdot C_k^2$, а в аппарате идеального вытеснения $W = k \cdot C^2$, где C изменяется от C_0 до C_k , т.е. всегда выше, и тем больше, чем больше разница 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

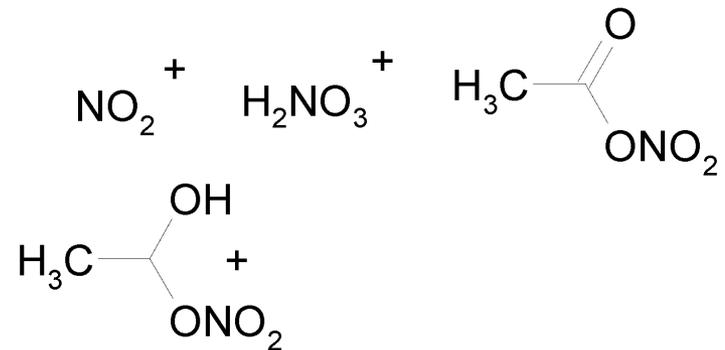
Нитрующие системы

- 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

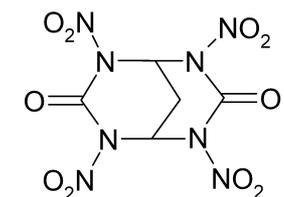
- Ион нитрония
- Ион нитроцидия
- Ацетилнитрат и его протонированная форма
- Молекулярная азотная кислота



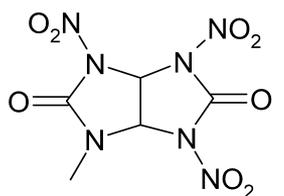
Уксусно-ангидридные нитрующие смеси

| 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 кислая 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 неокислая нитрующая смесь достаточно безопасная в обращении. |

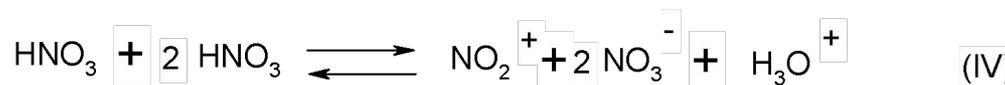
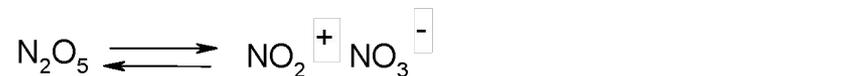
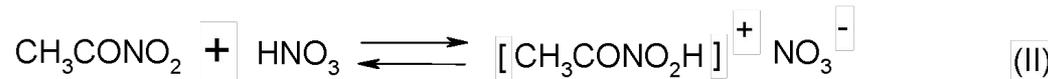
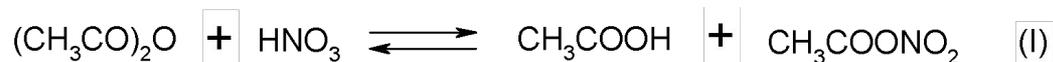
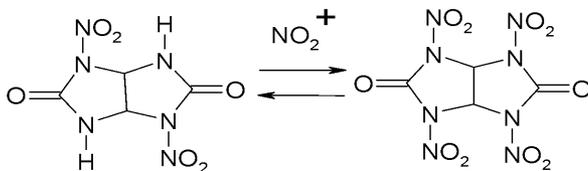
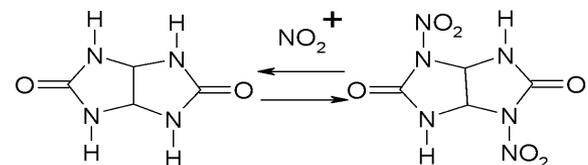
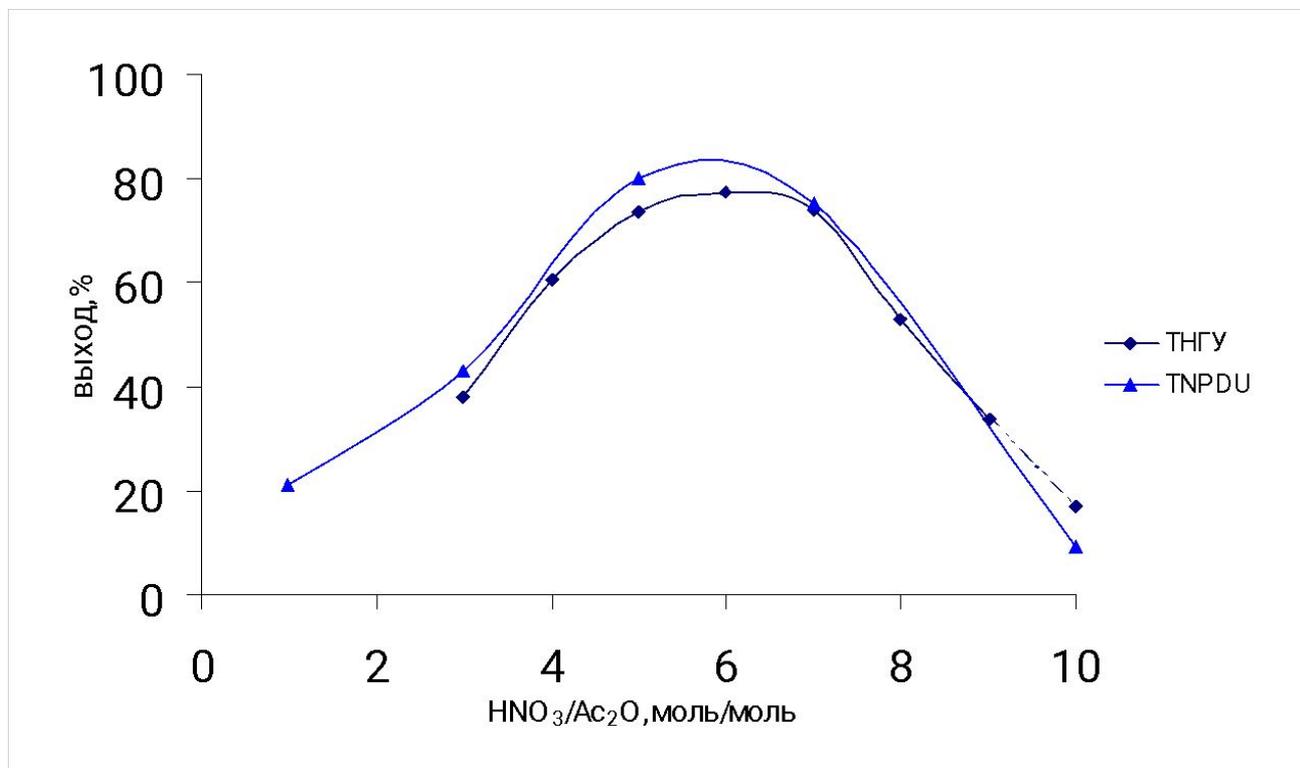
Нитрующая активность уксусно-ангидридных смесей на примере циклических мочевины



TNPDM



TNGU



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

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

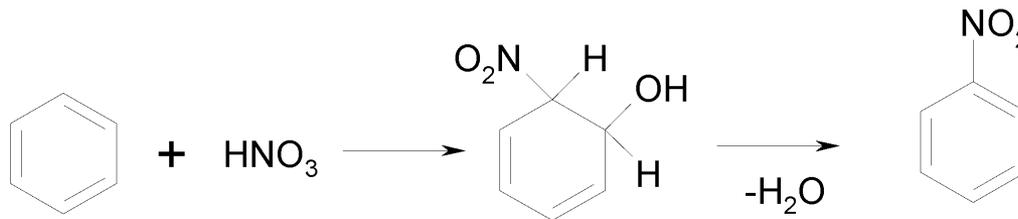
Необратимая реакция первого порядка $A \rightarrow B$; $W = d[A]/dt = k \cdot [A]$; $[A] = [A_0] \cdot e^{-k \cdot t}$

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 $k' = k \cdot [B_0]$

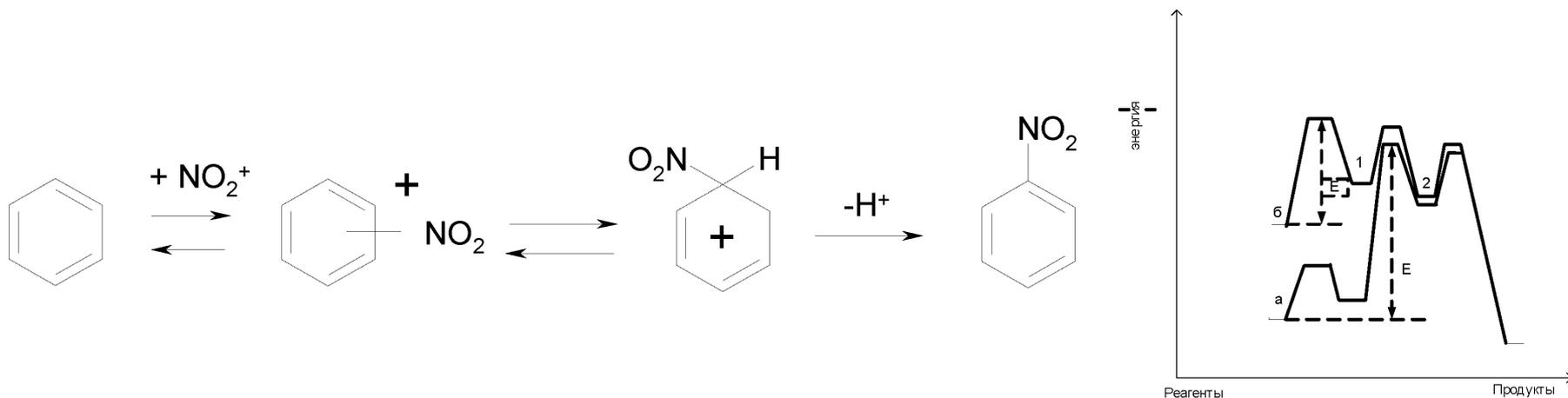
Молекулярность реакции – число частиц одновременно участвующих в элементарном акте взаимодействия.

Механизм ароматического нитрования

Ранее предполагалось присоединение – отщепление азотной кислоты.

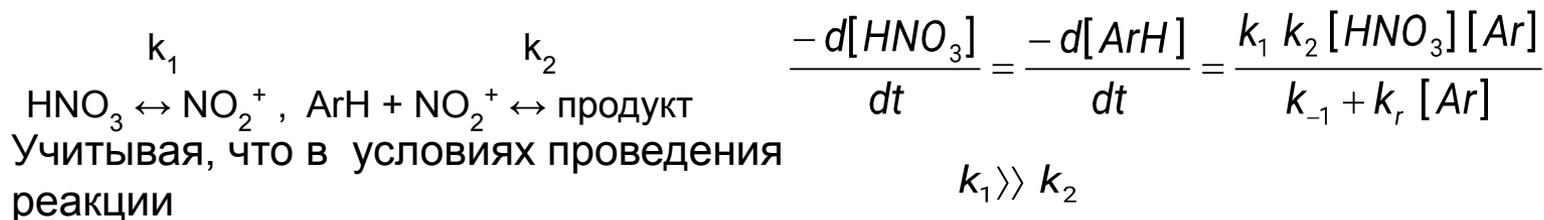


- В настоящее время общепринятым является механизм электрофильного нитрования с участием иона нитрония NO_2^+ (А.И. Титов, К. Ингольд ...) по которому Нитрование ароматических соединений проходит через образование π - и σ -комплексов по схеме:



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

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



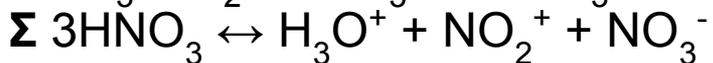
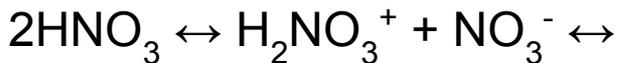
$$\frac{d[\text{ArH}]}{dt} = k_2 [\text{HNO}_3][\text{ArH}]$$

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

Образование иона нитрония

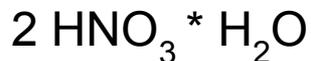
• В азотной кислоте

В безводной кислоте

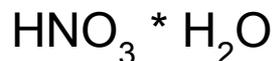


По данным криоскопии

в 95-100% кислоте образуется гидрат



в 95-100% кислоте образуется гидрат



В более разбавленной кислоте

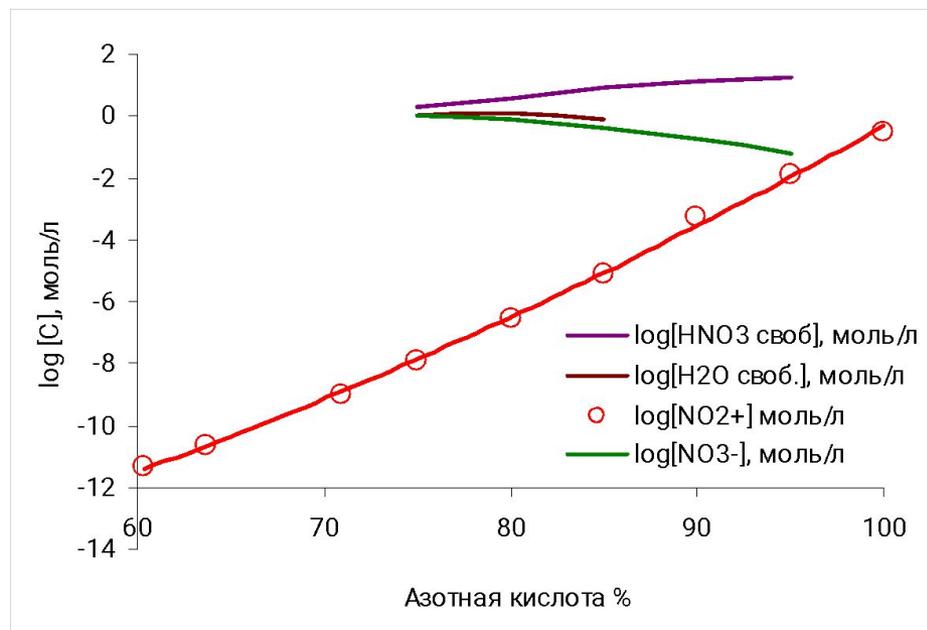
увеличивается доля реакции



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 | |

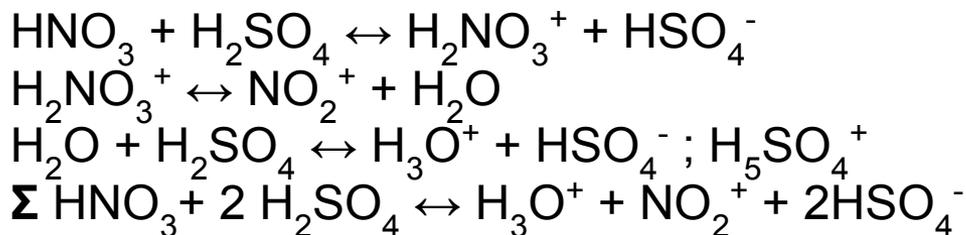


Образование нитроний иона в серно-азотных смесях

Доказательства:

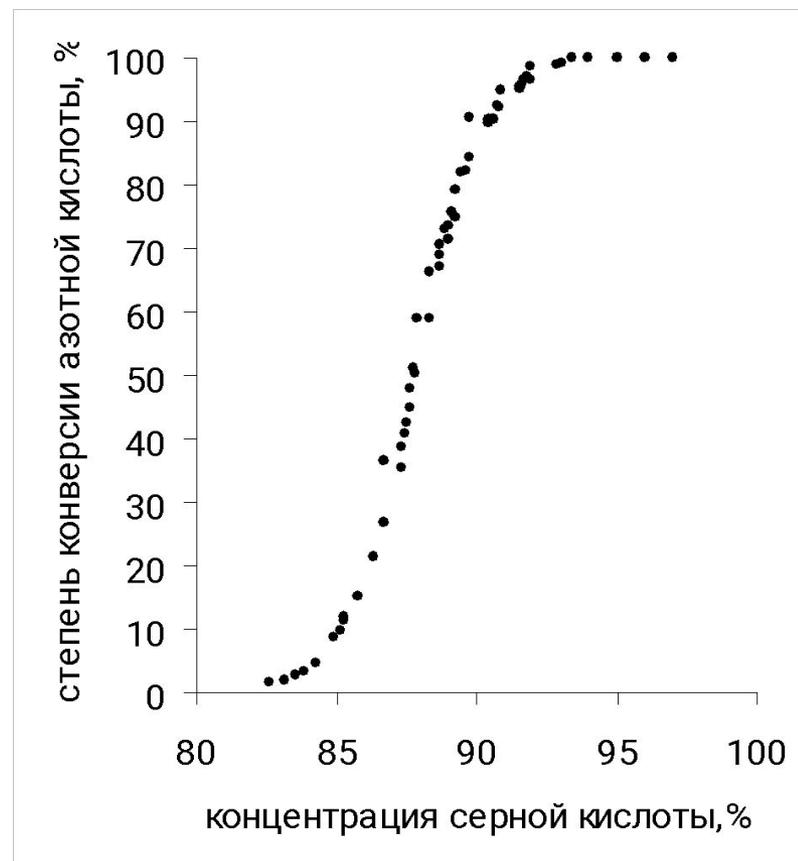
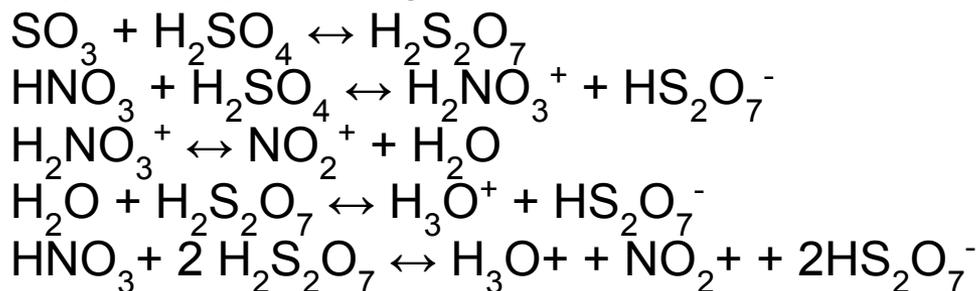
- Кинетические
- Спектральные (ЯМР, СКР – 1400 см^{-1})
- Электро-химические – Усанович – 4 частицы на моль HNO_3

В растворах серной кислоты 60 – 100%

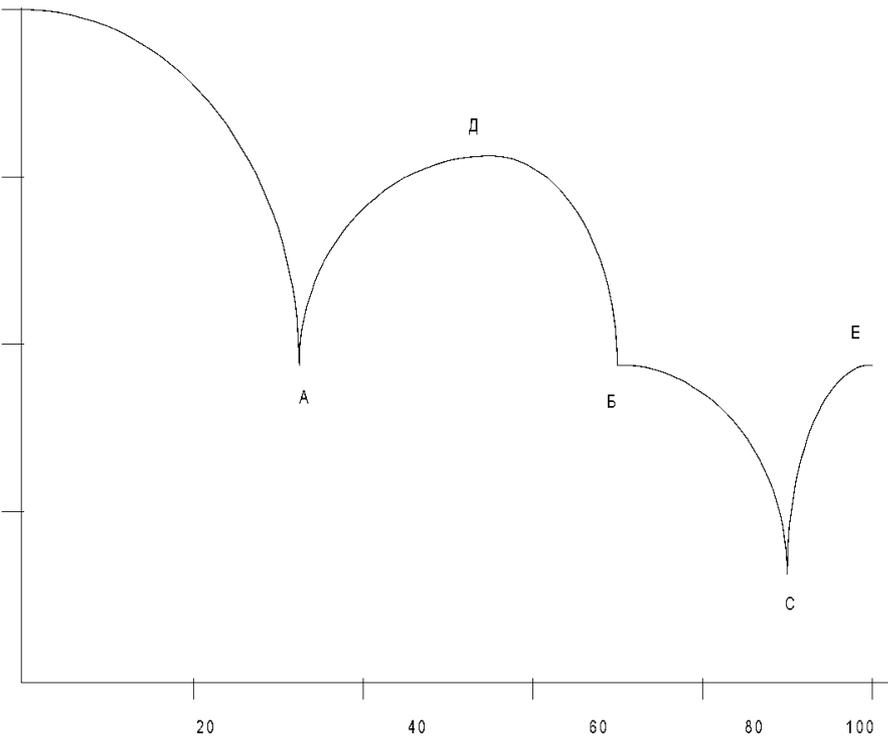


При концентрации серной кислоты более 90% - $\text{NO}_2^+ \cdot \text{HSO}_4^- \cdot 2 \text{H}_2\text{SO}_4$ (ЯМР)

В растворах олеума



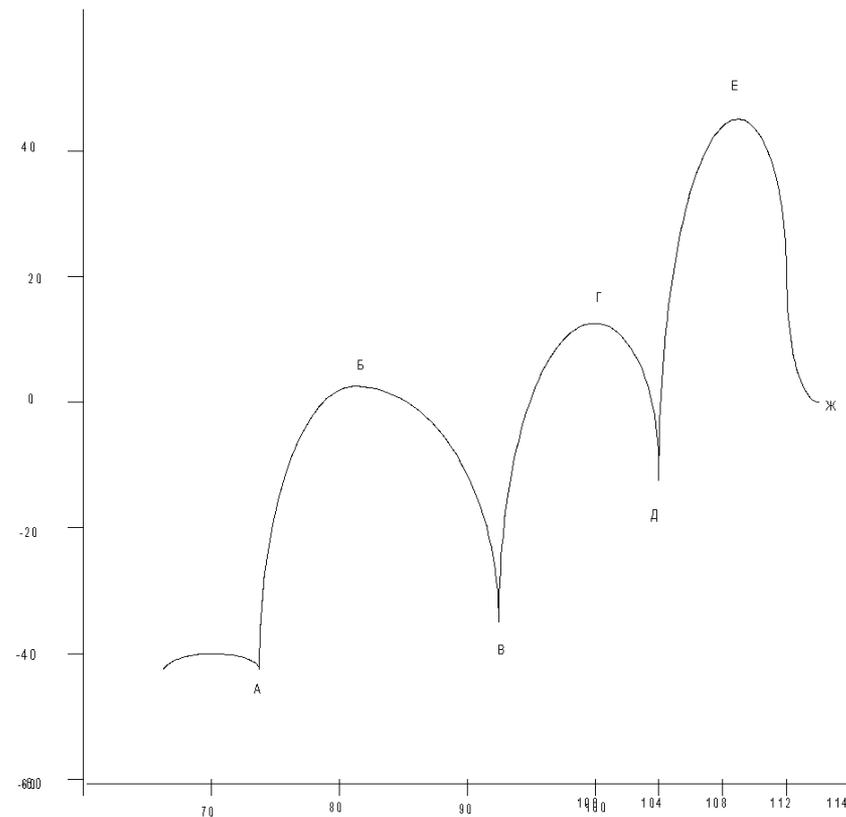
Лекция 2



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%



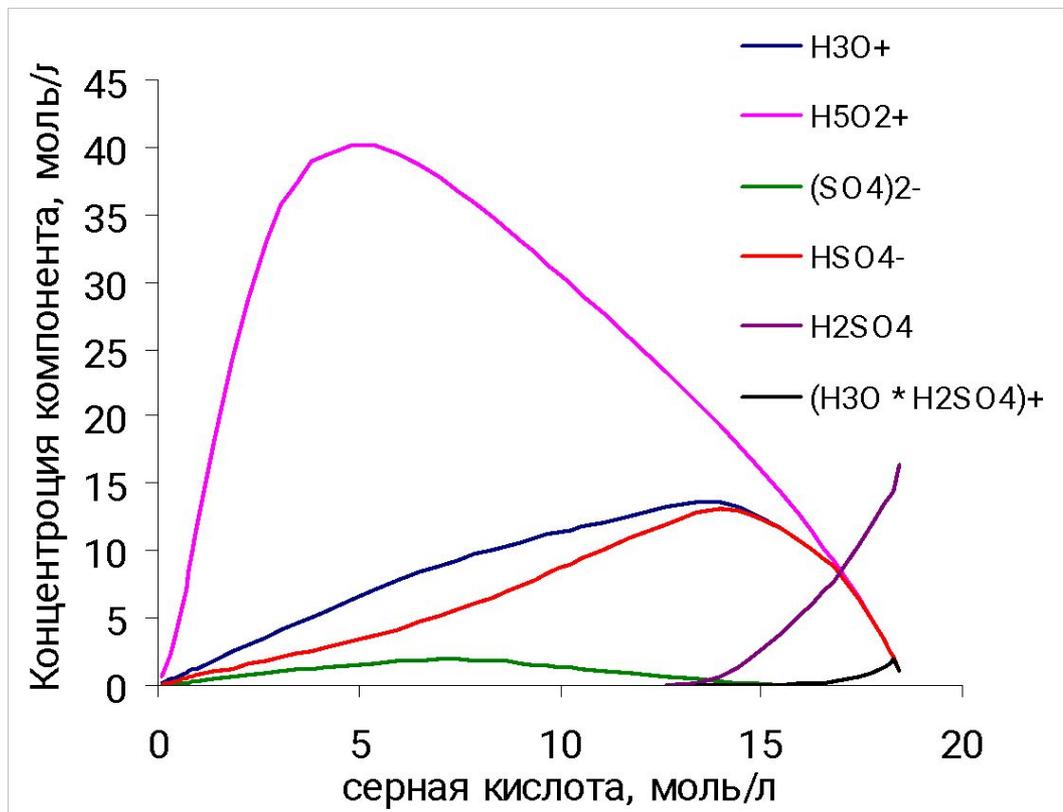
Серная кислота и ее гидраты

| 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 |

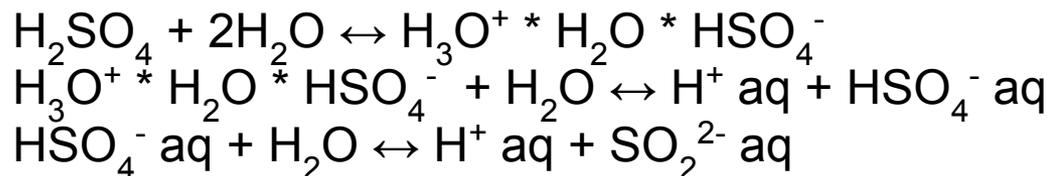
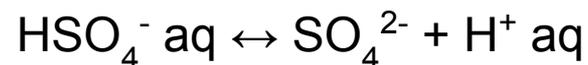
Азотная кислота и ее гидраты

| 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.
- $$\mathbf{A \leftrightarrow B + H^+}$$
- **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):
- $$\mathbf{A_1 + B_2 \leftrightarrow A_2 + B_1}$$
- Можно представить, что двойное протолитическое равновесие является результатом двух сопряженных равновесий:
- $$\mathbf{HA \leftrightarrow H^+ + A^-}$$
- $$\mathbf{B + H^+ \leftrightarrow BH^+}$$
- 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.
- $$\mathbf{BH^+A^- \leftrightarrow BH^+ \quad A^- \leftrightarrow BH^+ + A^-}$$
- Различают - тесные ионные пары, сольватно – разделенные ионные пары и свободные ионы.
- Более полным отражением кислотно – основного процесса является следующая схема:
- $$\mathbf{AH + B \overset{a}{\leftrightarrow} AH...B \overset{б}{\leftrightarrow} A^-...BH^+ \overset{в}{\leftrightarrow} A^- + BH^+}$$
- 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 ($\text{B}\dots\text{H}^+\dots\text{nH}_2\text{O}$)
- **$\text{B}\dots\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+\text{xH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}\dots\text{H}^+\text{nH}_2\text{O} + (\text{b}+\text{x} - \text{n})\text{H}_2\text{O}$**
- **$\text{B}\dots\text{H}^+\text{nH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}\dots\text{H}^+(\text{n}-1)\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$**
- **$\text{B}\dots\text{H}^+(\text{n}-1)\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}\dots\text{H}^+(\text{n}-2)\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$**
- **$\text{B}\dots\text{H}^+\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{BH}^+ + \text{H}_2\text{O}$**
- **Суммарно**
- **$\text{B}\dots\text{H}^+\text{nH}_2\text{O} \leftrightarrow \text{B}\dots\text{H}^+\text{mH}_2\text{O} + (\text{n}-\text{m})\text{H}_2\text{O}$**
- 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.

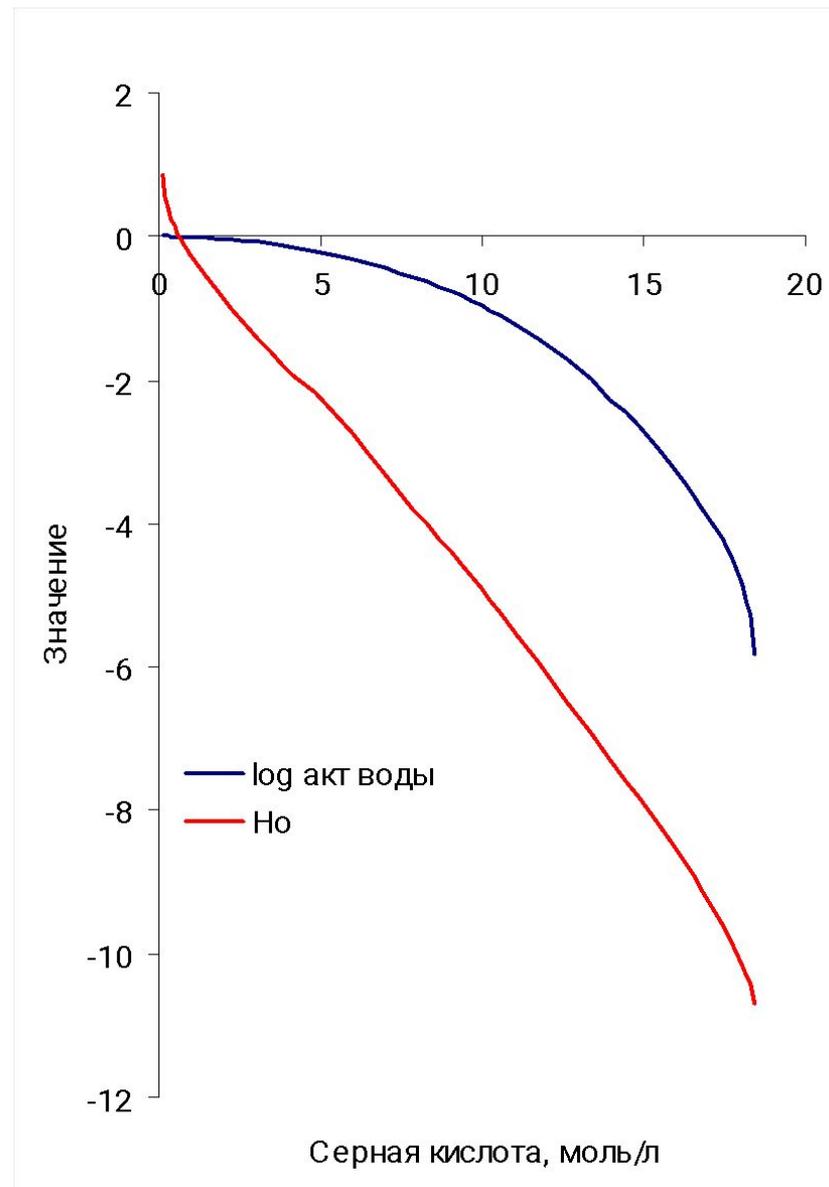
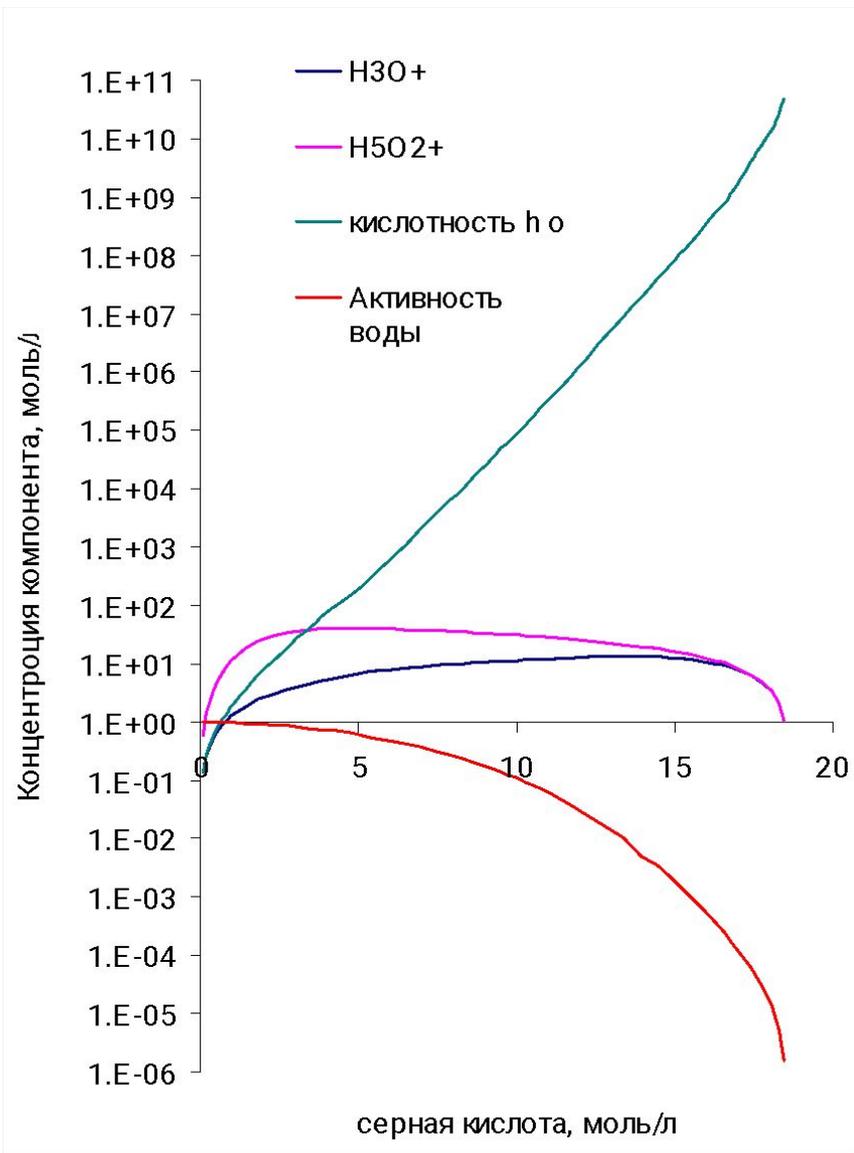
- Гаммет и Дейруп: серия органических соединений, обладающие максимально сходной молекулярной структурой, так называемых кислотно-основных индикаторов.
- Протонирование всех членов ряда сопровождалось идентичным характером делокализации положительного заряда в ионе BH^+ . Индикаторы были выбраны -замещенные 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

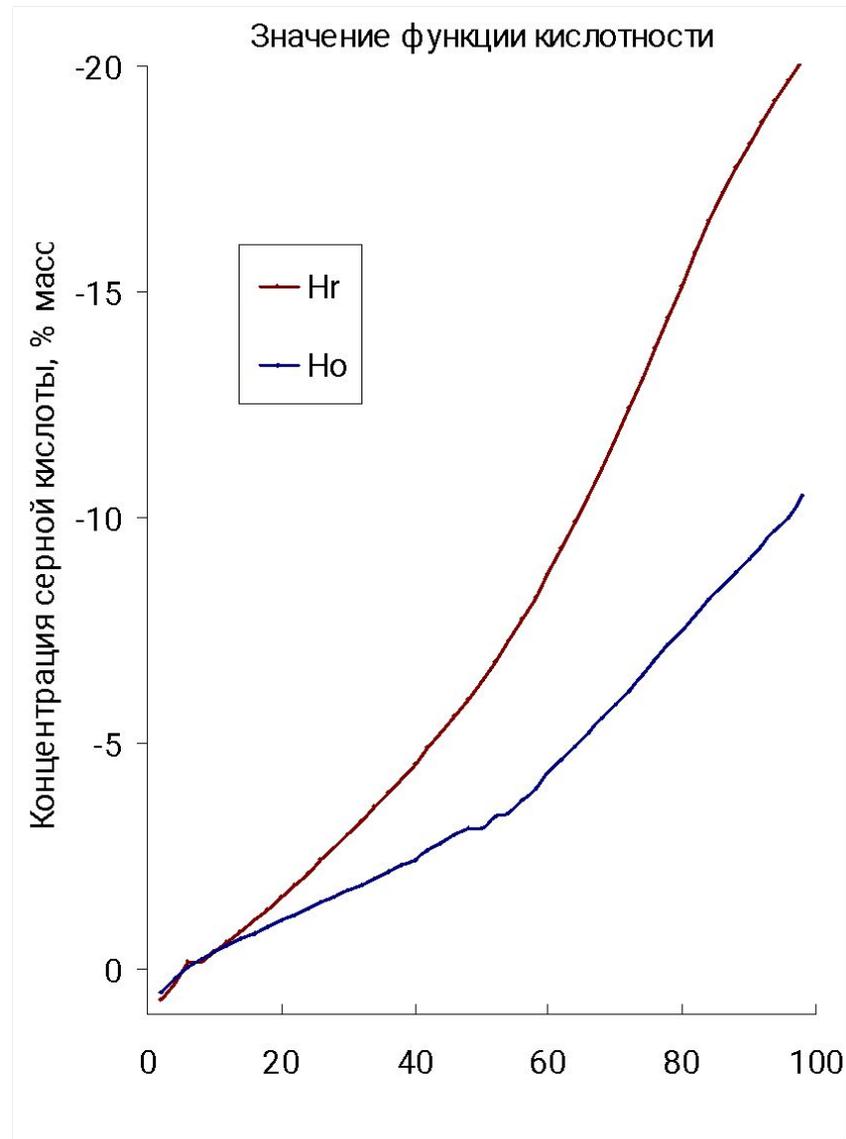
$$K_{\text{R}^+} = \frac{\alpha_{\text{ROH}} \alpha_{\text{H}^+}}{\alpha_{\text{R}^+} \alpha_{\text{H}_2\text{O}}}$$

- Предложена функция кислотности H_{R} :

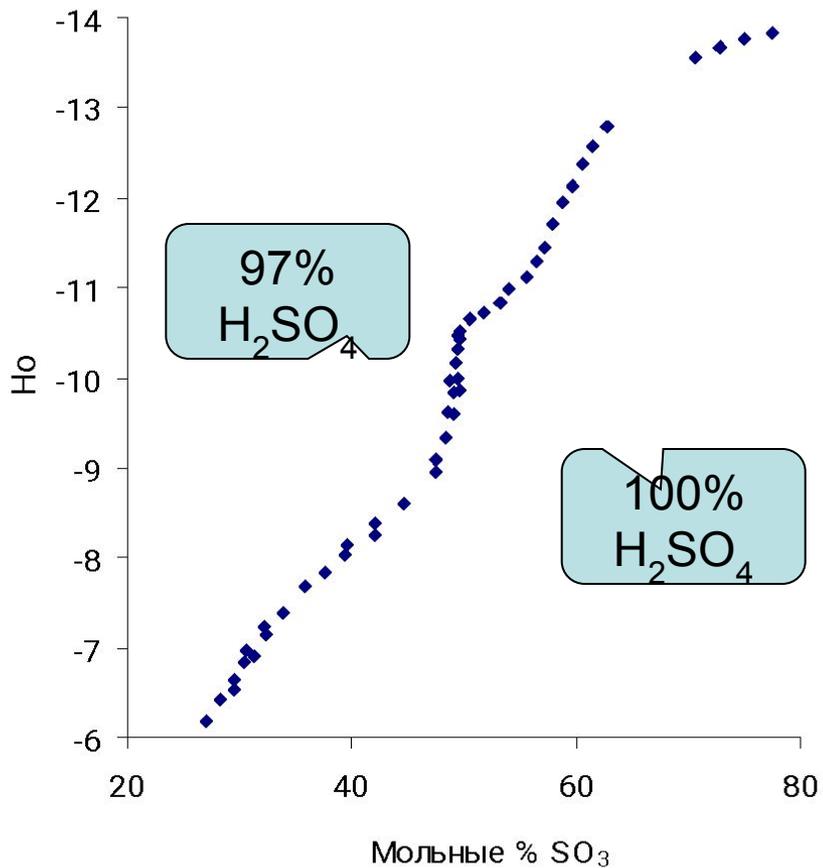
$$H_{\text{R}} = -\lg h_{\text{R}} = -\lg \frac{\alpha_{\text{H}^+} f_{\text{ROH}}}{\alpha_{\text{H}_2\text{O}} f_{\text{R}^+}}$$

- Соотношение между H_{R} и H_0 имеет вид

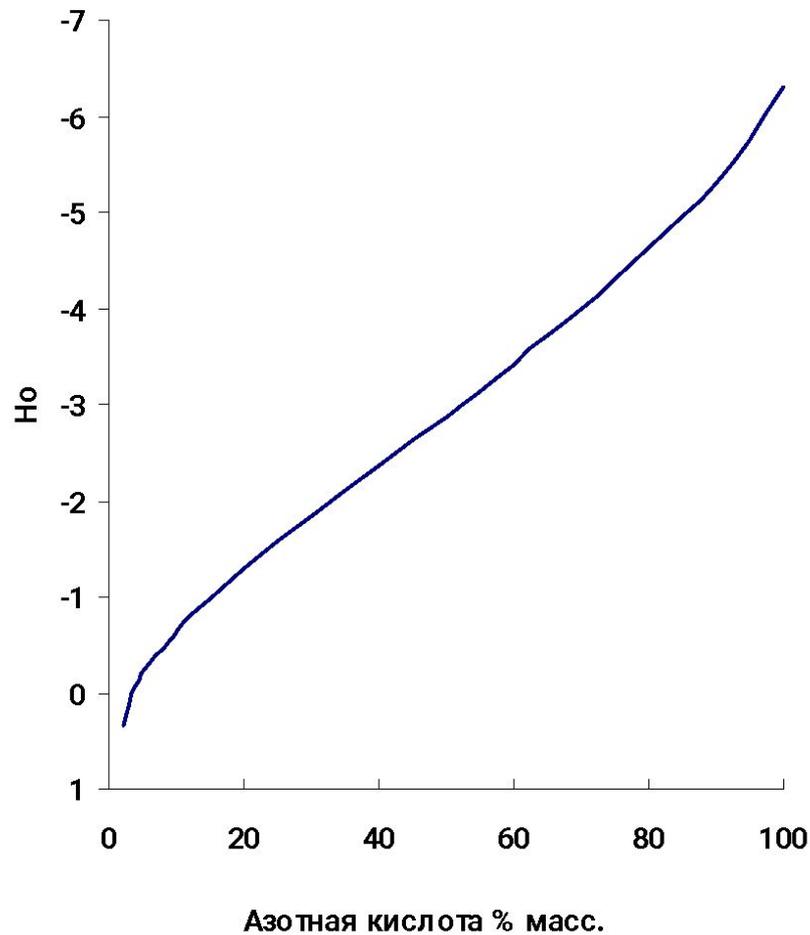
$$H_{\text{R}} = H_0 + \lg \alpha_{\text{H}_2\text{O}} - \lg \frac{f_{\text{BH}^+} f_{\text{ROH}}}{f_{\text{B}} f_{\text{R}^+}}$$



Значение функции H_0 в растворах олеума



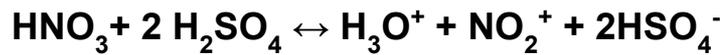
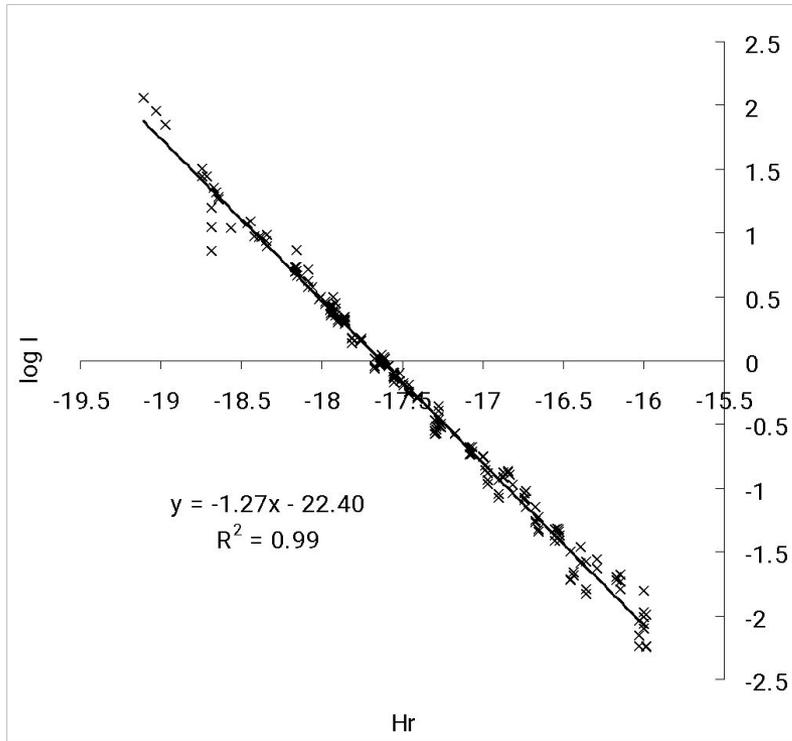
Значения ϕ функции H_0 в водных растворах азотной кислоты



- 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

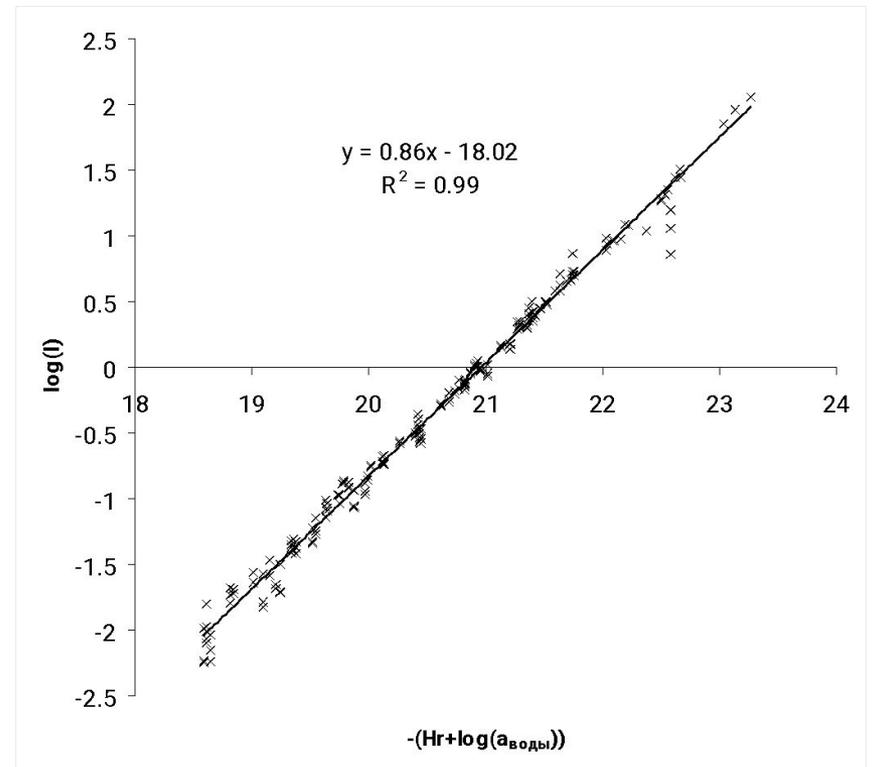
$$\lg \frac{\text{HNO}_3 \cdot \text{H}^+}{\text{NO}_2^+ \cdot a_w} = -16 + 0,98M_c$$

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

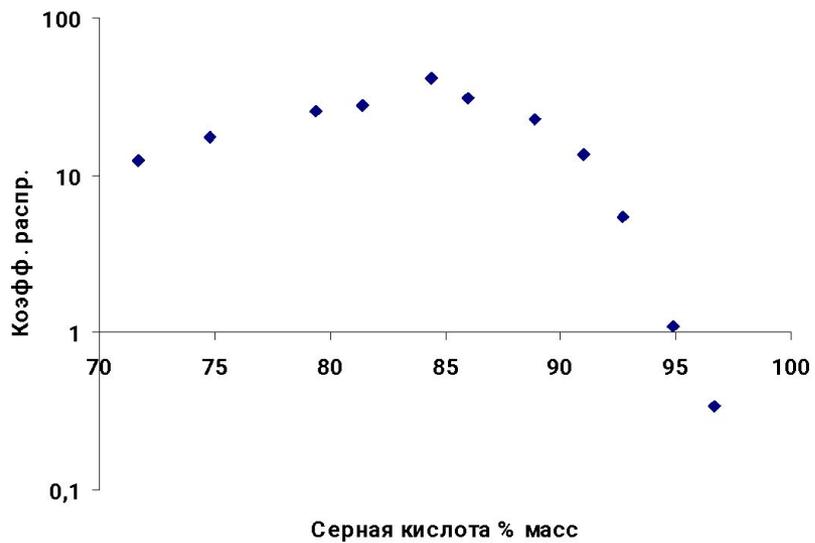
$$\frac{\text{NO}_2^+ \cdot a_w}{\text{HNO}_3 \cdot \text{H}^+} = K;$$

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

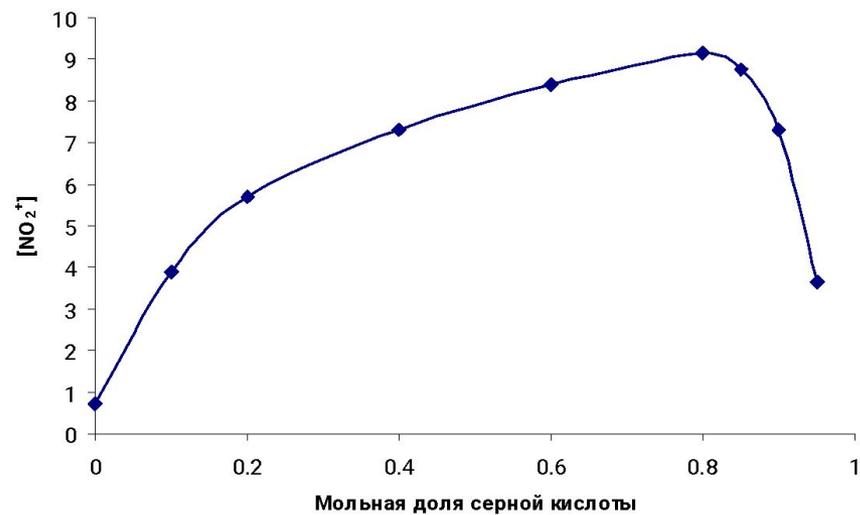
$$\log(I) = pK - (Hr + \log(a_w))$$



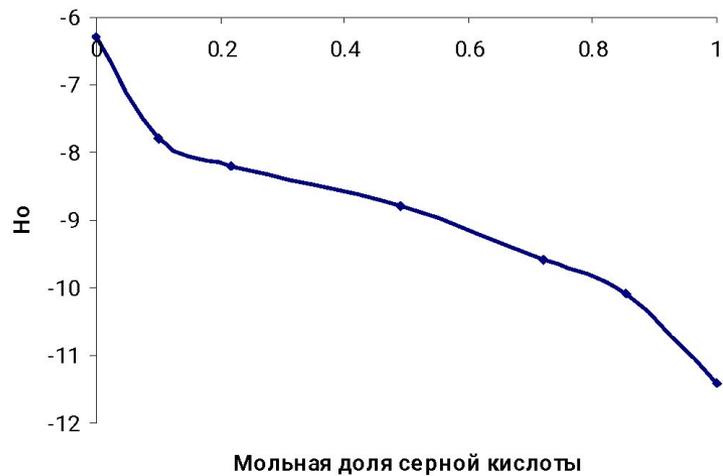
Распределение азотной кислоты между дихлорэтаном и водной серной кислотой



Содержание иона нитрония смеси безводных серной и азотной кислот



Кислотность смеси безводных серной и азотной кислот



- Лекция 3

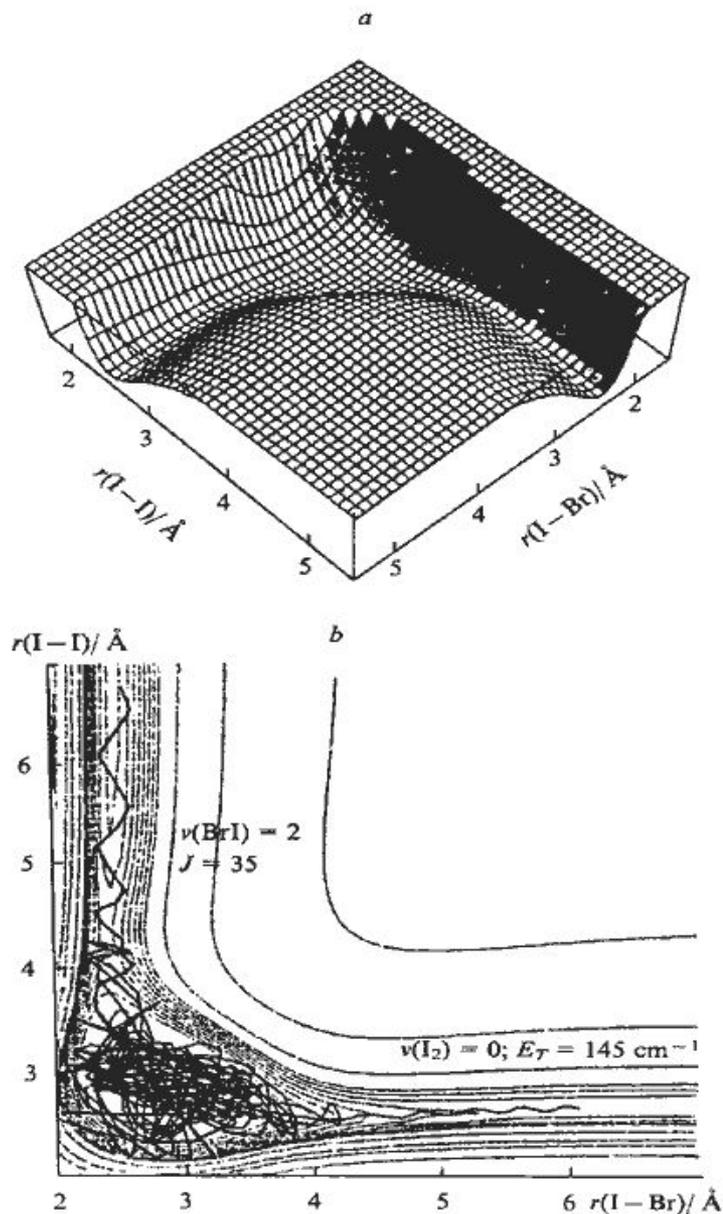


Рис.5. Поверхность потенциальной энергии реакции $\text{Br} + \text{I}_2 \rightarrow \text{BrI} + \text{I}$ (вверху) и одна из траекторий на этой поверхности (внизу) с длительностью 17,6 пс. Колебательные состояния (ν), вращательный момент (J) и кинетическая энергия (E_T) указаны на рисунке.

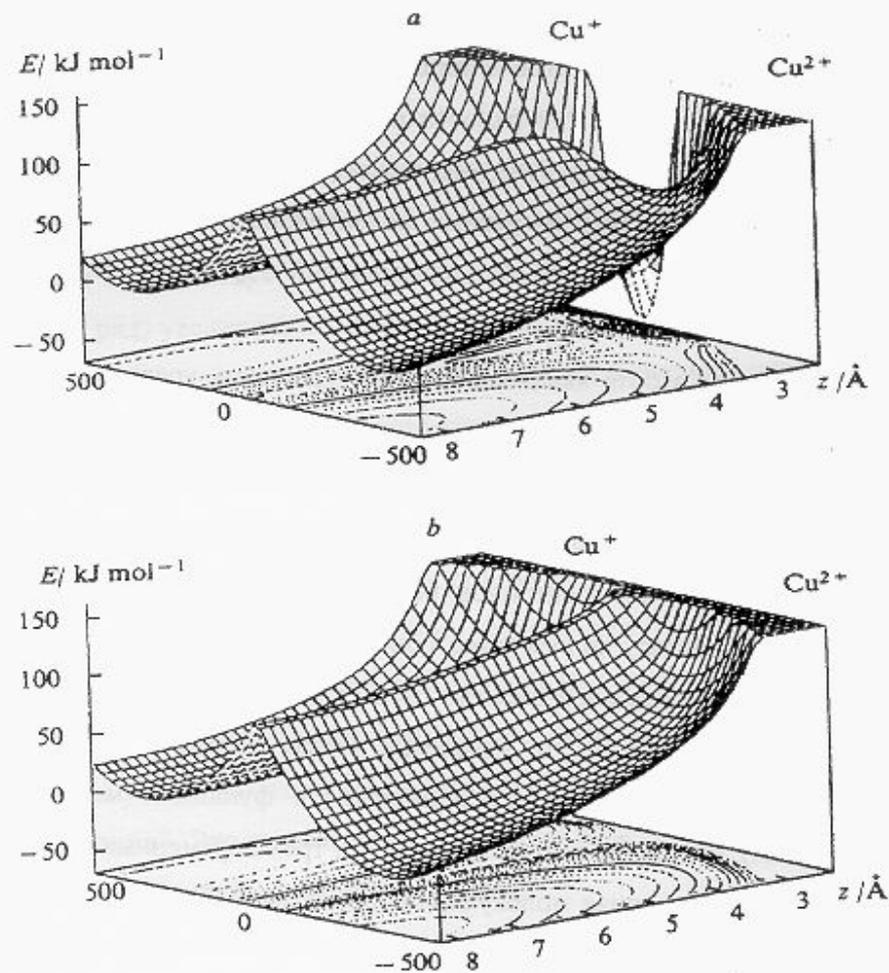
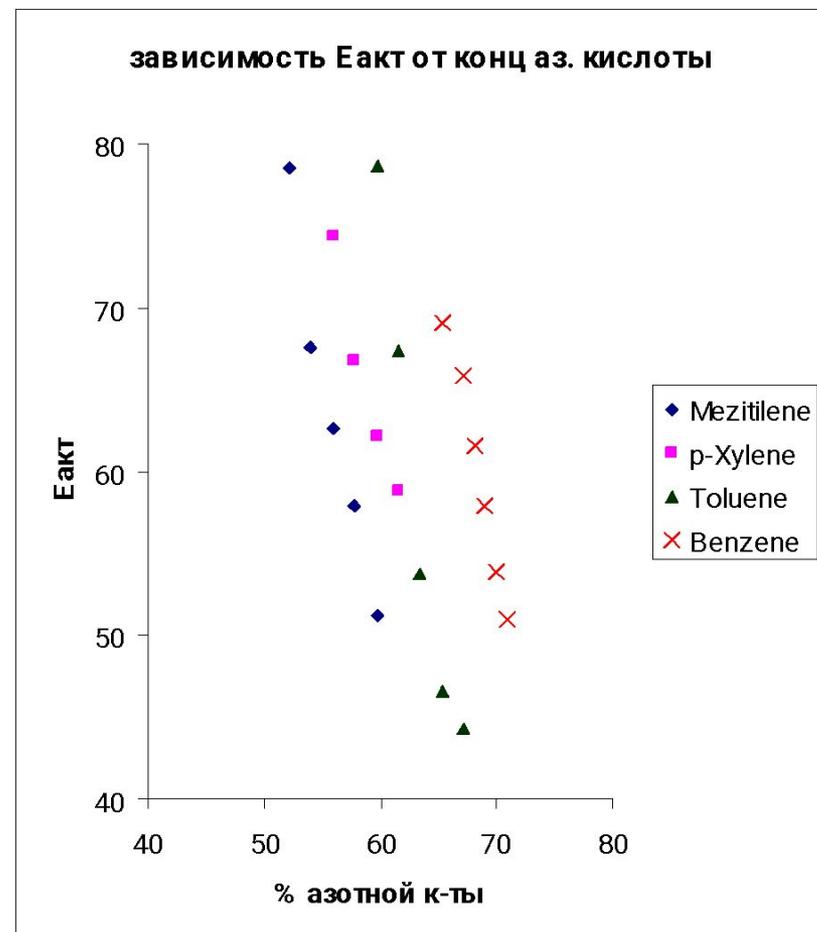
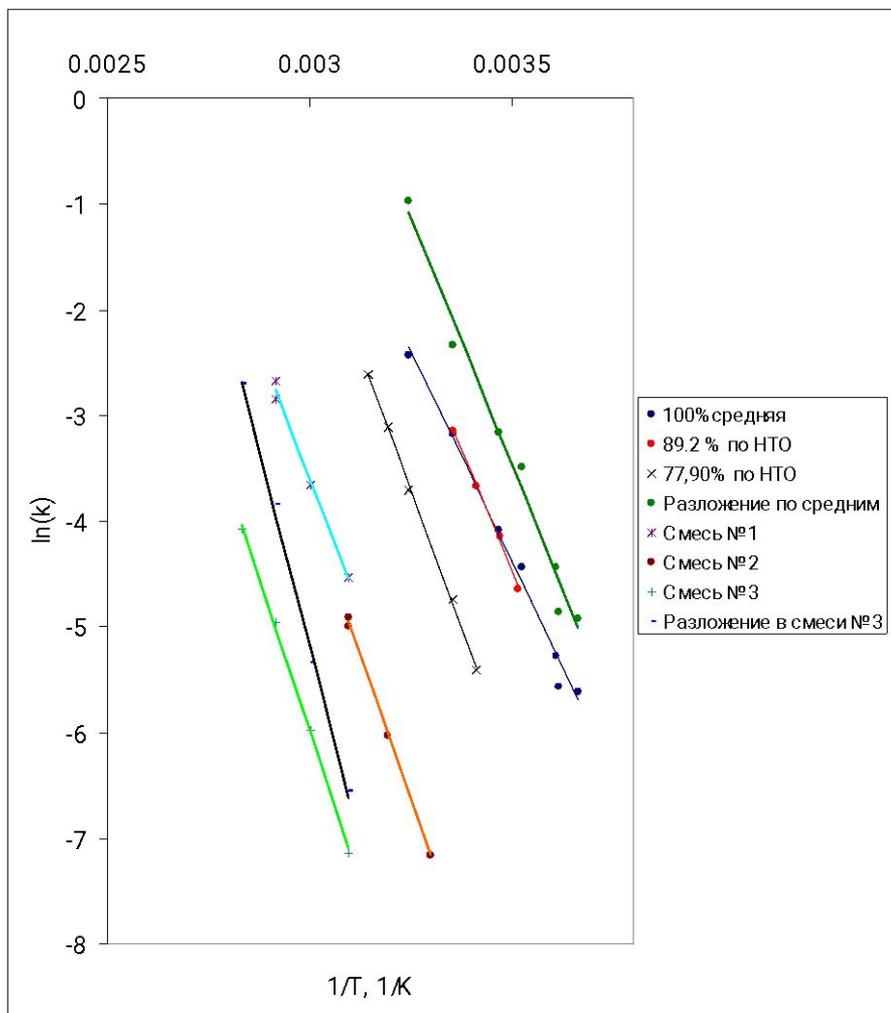


Рис.6. Поверхности свободной энергии реакции перезарядки $\text{Cu}^{2+} = \text{Cu}^+$ на электроде при адиабатическом превращении (вверху) и неадиабатическом (внизу); Z - расстояние иона от электрода (в ангстремах).

Химическая кинетика и химическая динамика: иерархия времён

| | , сек | <i>Техника</i> |
|-----------------|---|--|
| 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 |

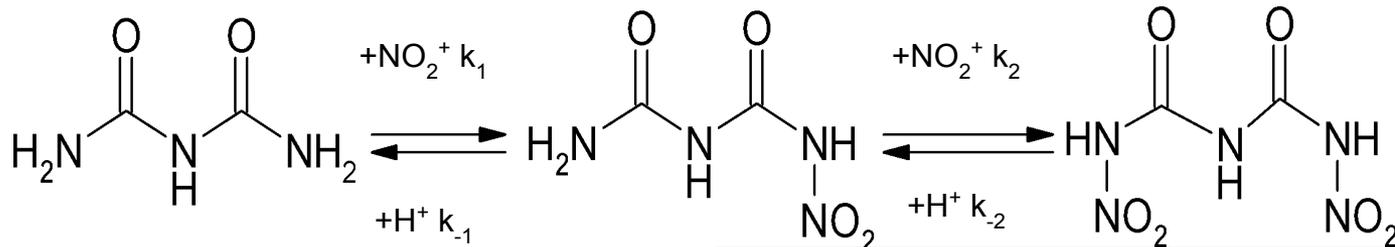
Пример кинетической кривой нитрования в серно-азотной нитрующей смеси, содержащей 73,5% серную кислоту, при 60°C.

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

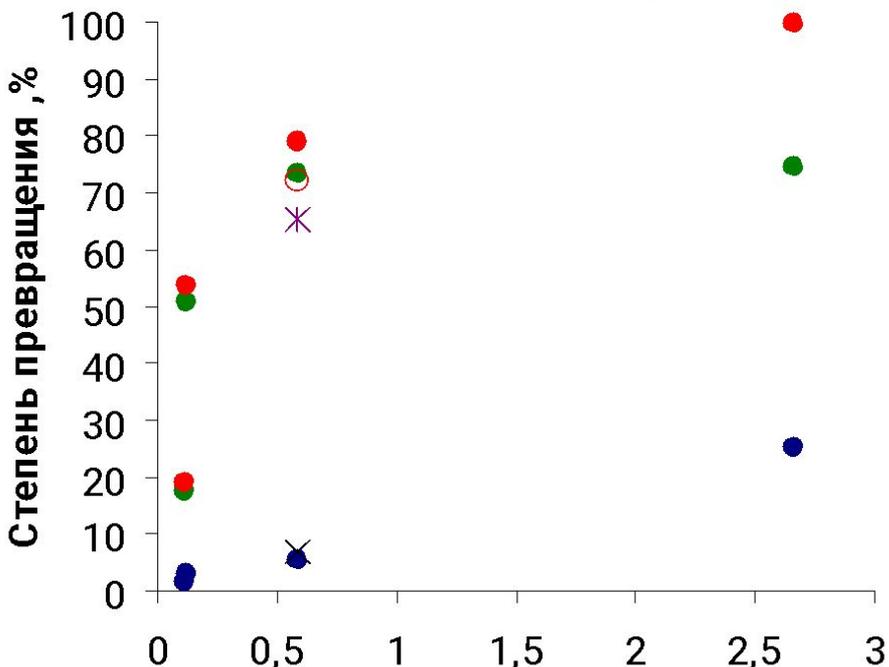
$n - ?$

| 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 |

$$n = 1$$

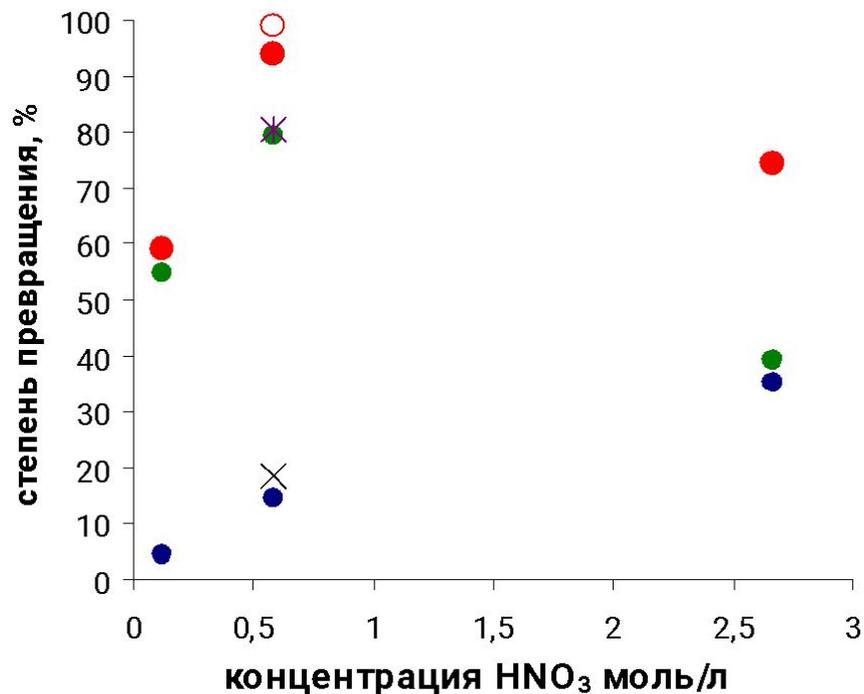


Нитрование биурета и нитробиурета в 94% H₂SO₄



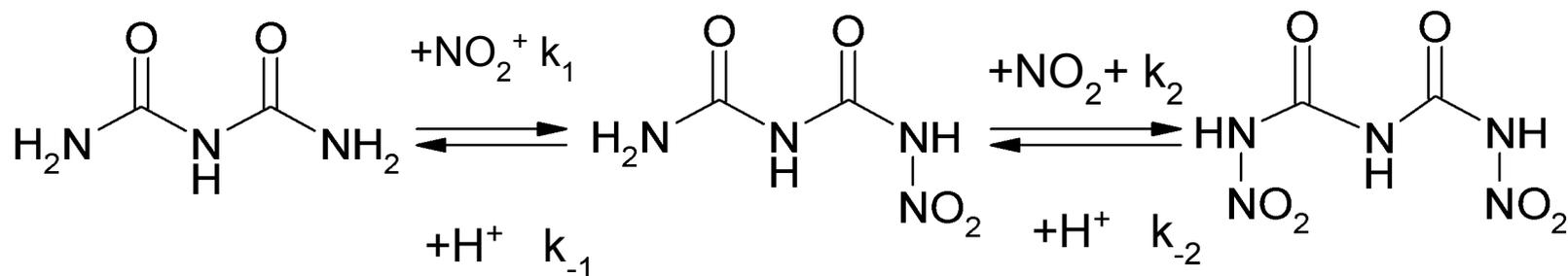
● НБ, моль/л ● ДНБ, моль/л ● Сумма
 × ДНБ из НБ × НБ из НБ ○ Сумма из НБ

Нитрование биурета и нитробиурета в 85% H₂SO₄.



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

7.6.Схема нитрования биурета



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

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

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

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

H_R - функция кислотности

H_0 - функция кислотности

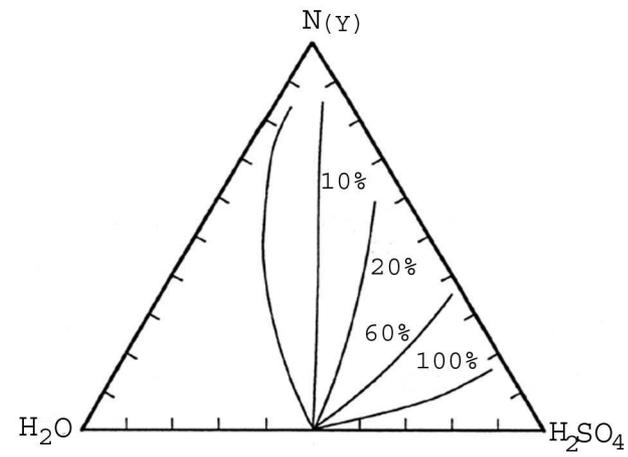
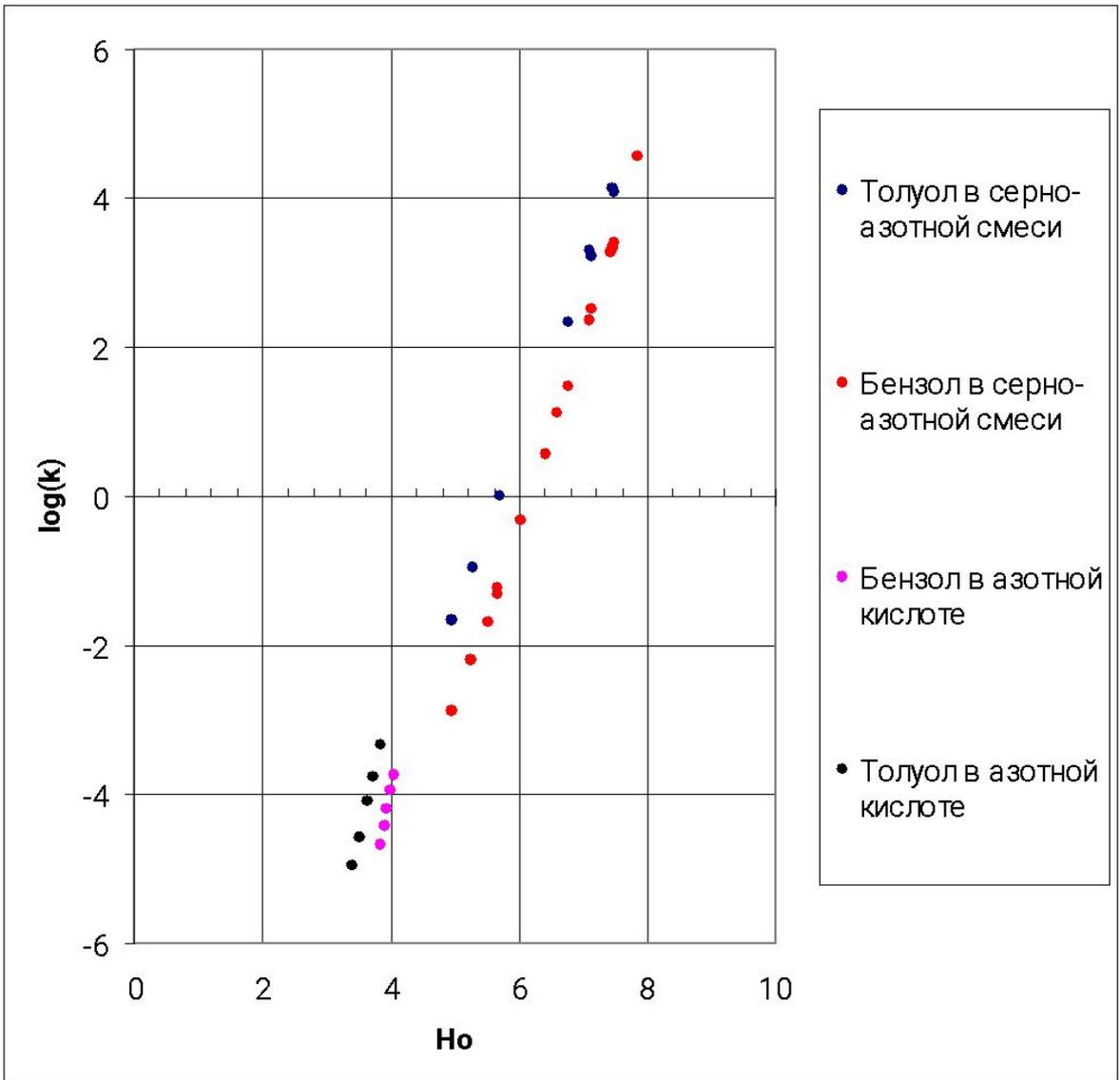
Примеры обработки
кинетических данных по
уравнению для
последовательных
реакций

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

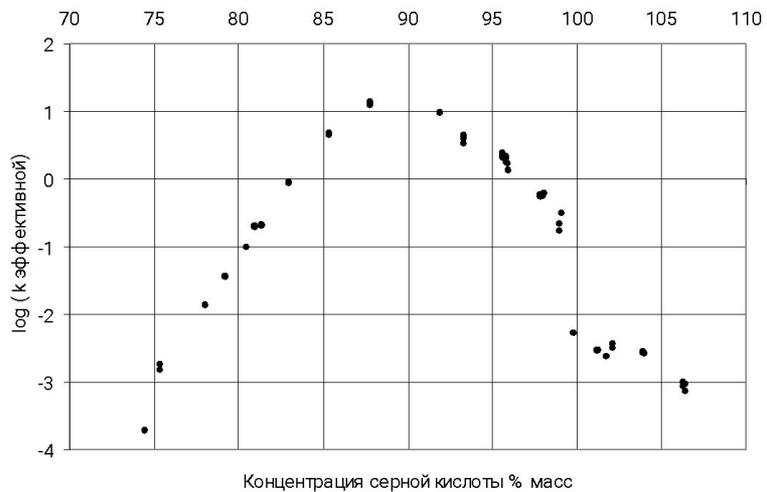
80%

85%

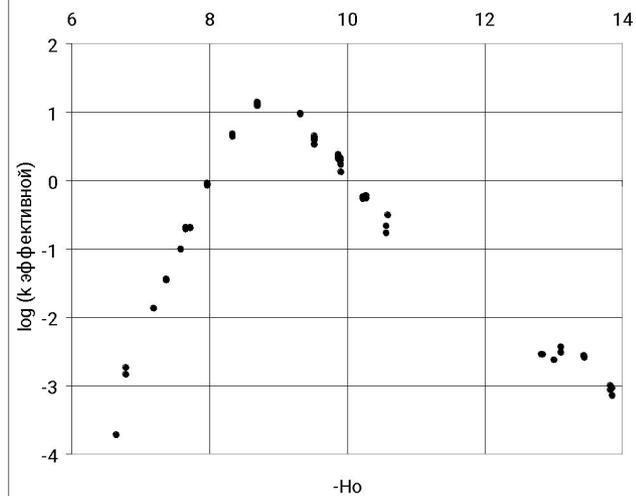
93%



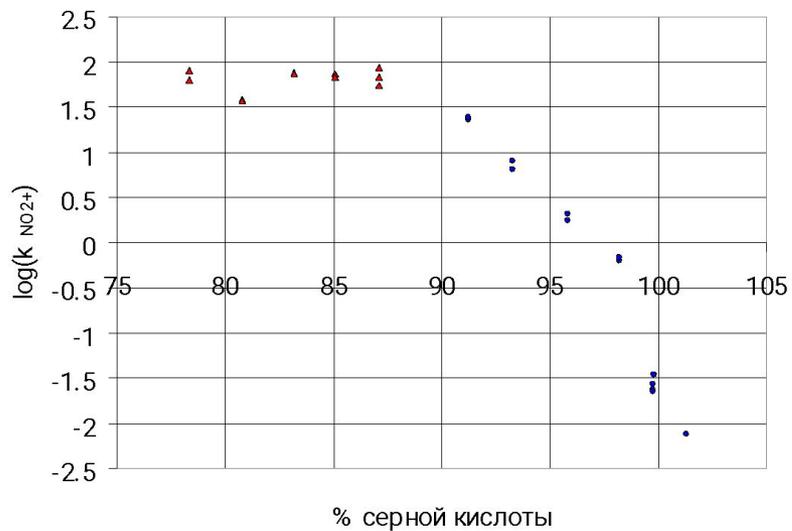
Зависимость константы скорости нитрования бензойной кислоты от концентрации серной кислоты



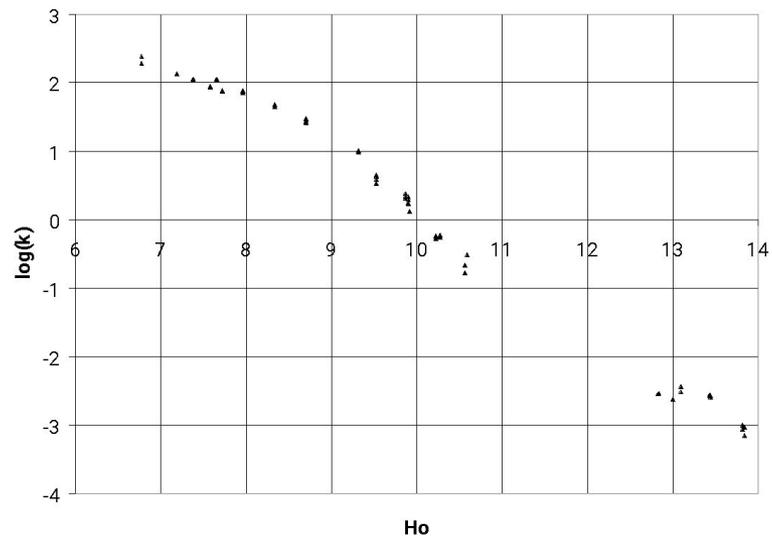
Зависимость константы скорости нитрования бензойной кислоты от -No



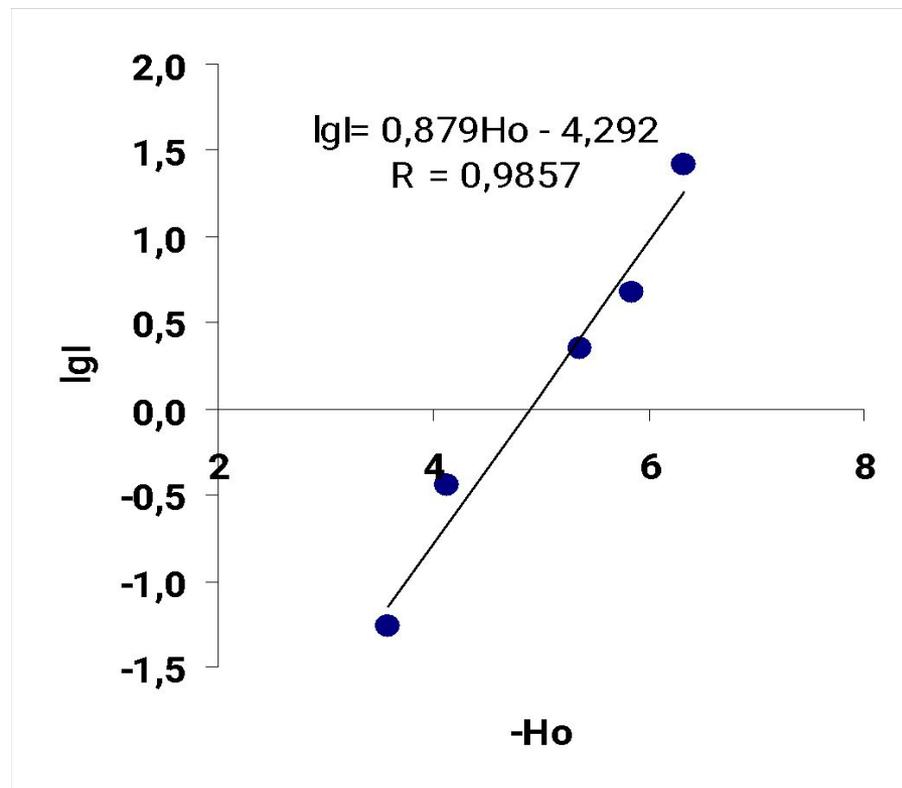
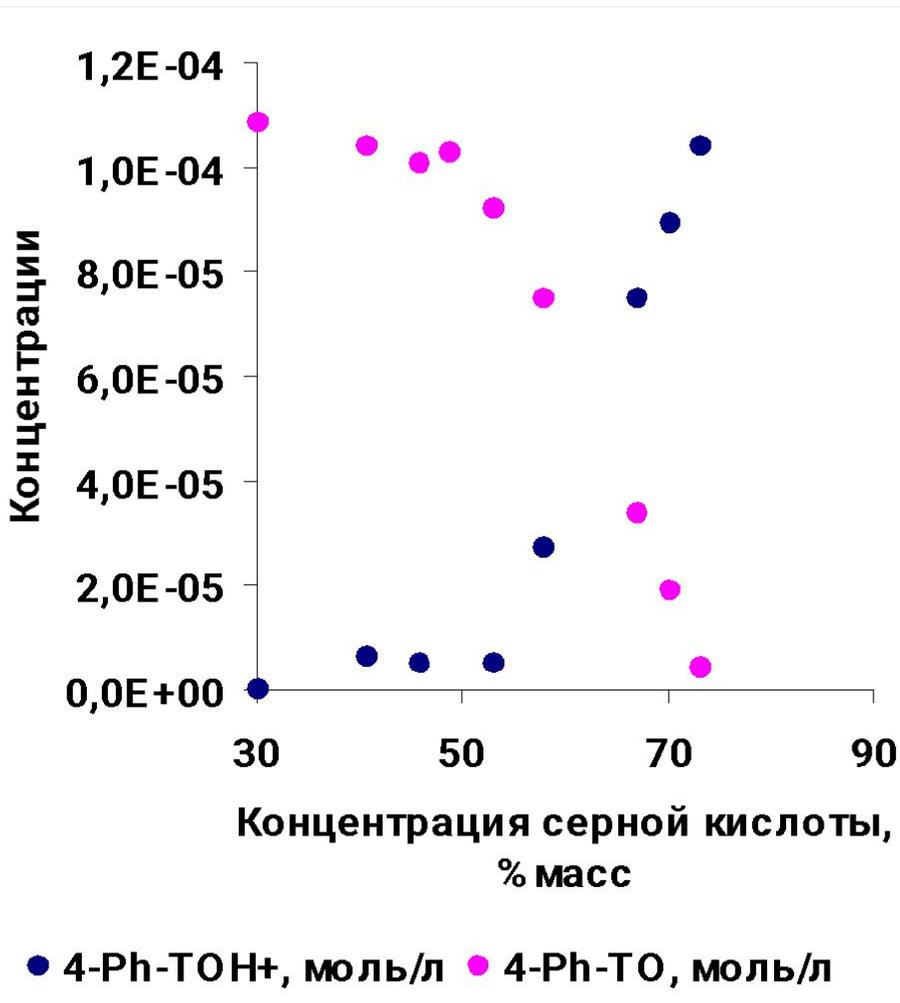
По нитронию 2-фторбензойная кислота



Log константы по нитронию БК

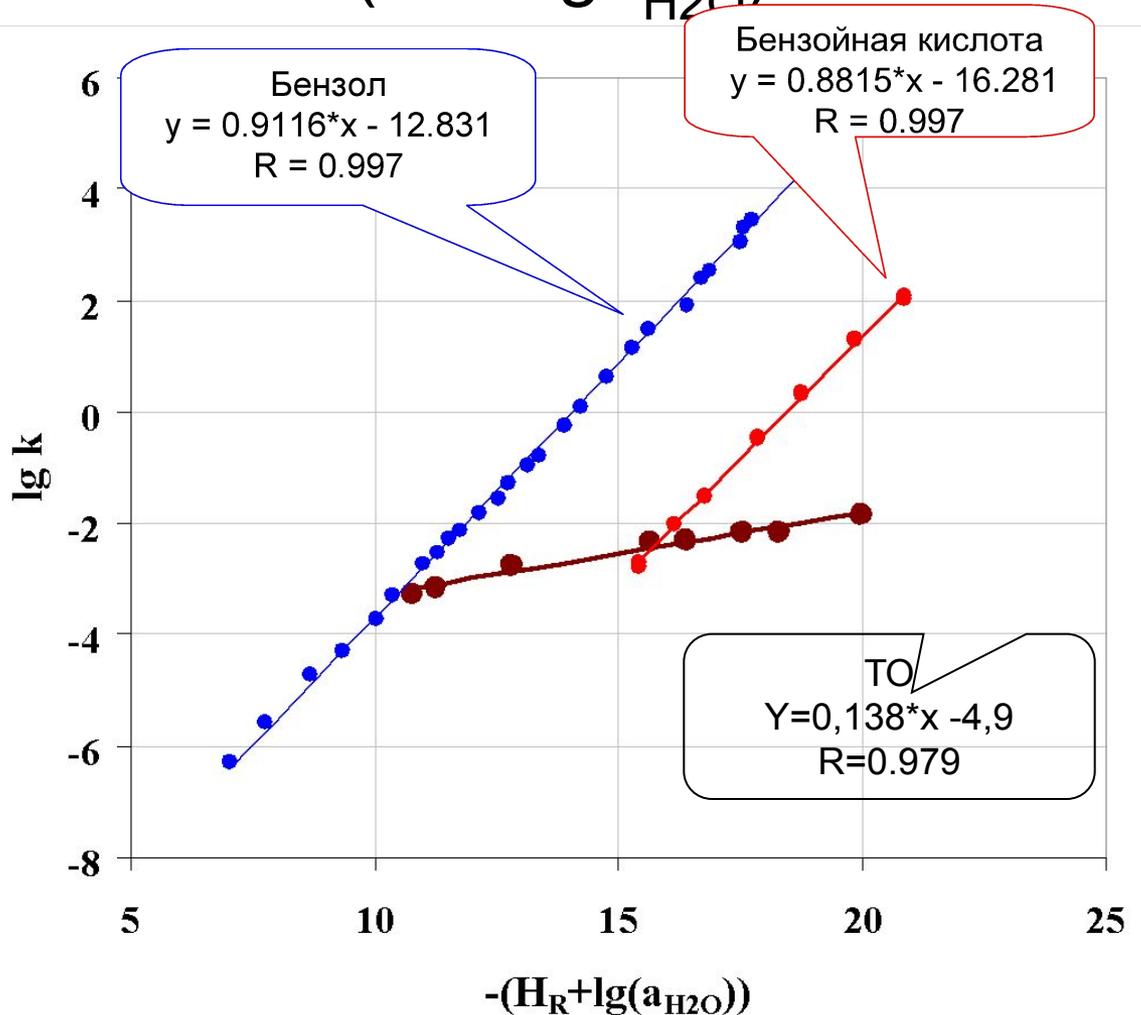


Определение pKa 4-фенил-1,2,4-триазол-5-она



$$pK_a = 4,93$$

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



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

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

$[NO_2^+] \sim (H_r + Iga_{H_2O})$

Константа скорости нитрования ДНТ

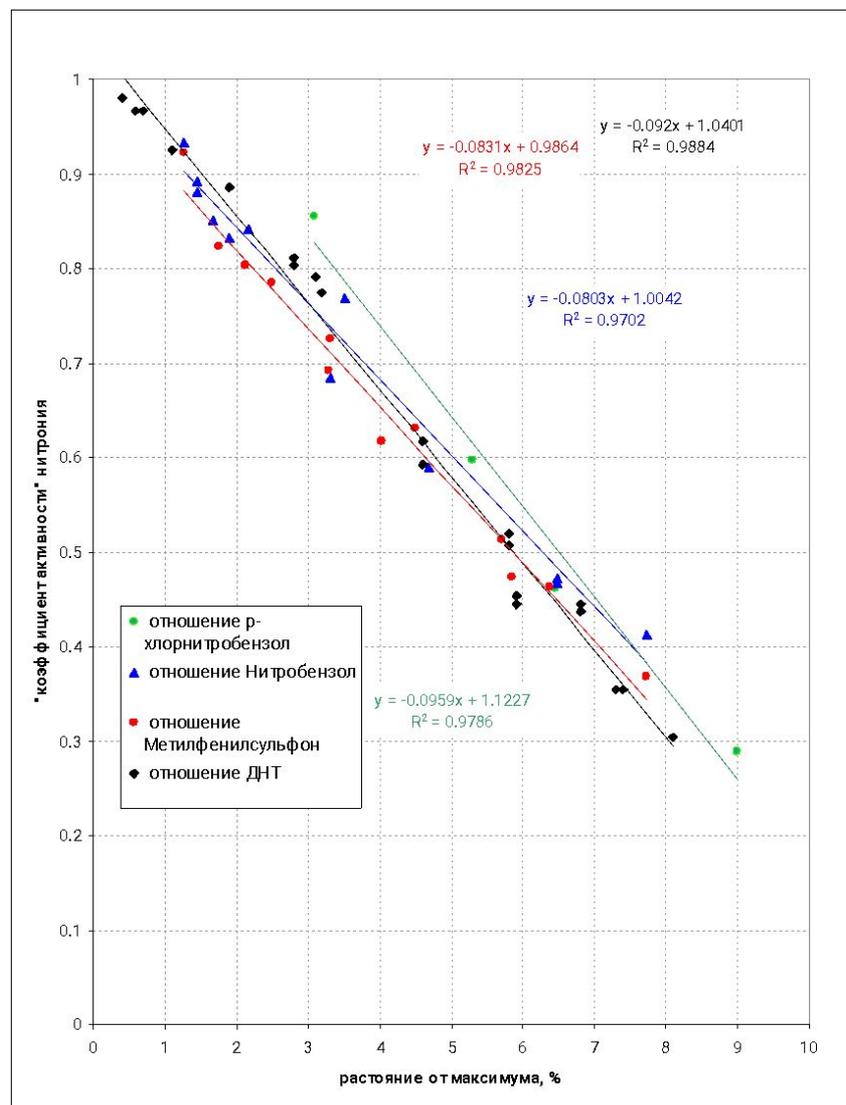
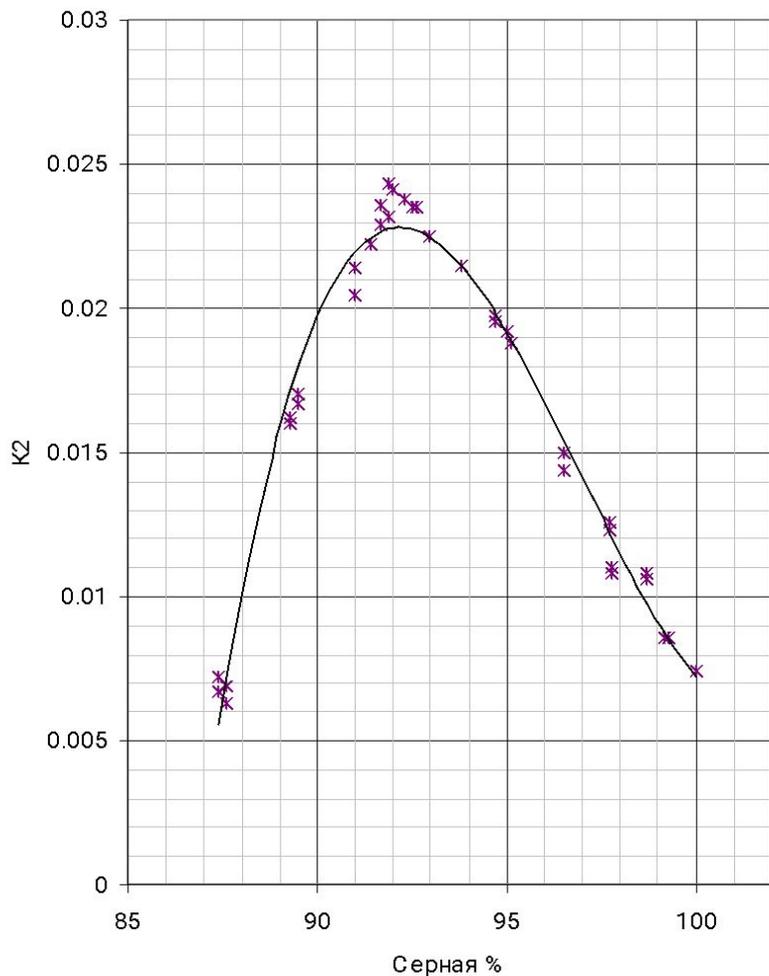
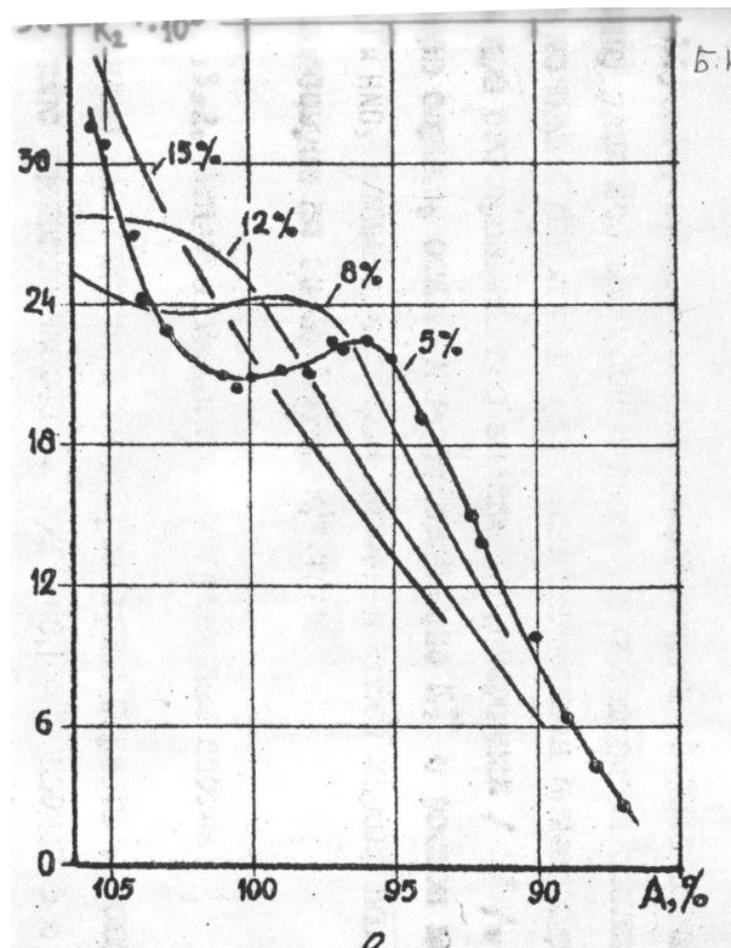
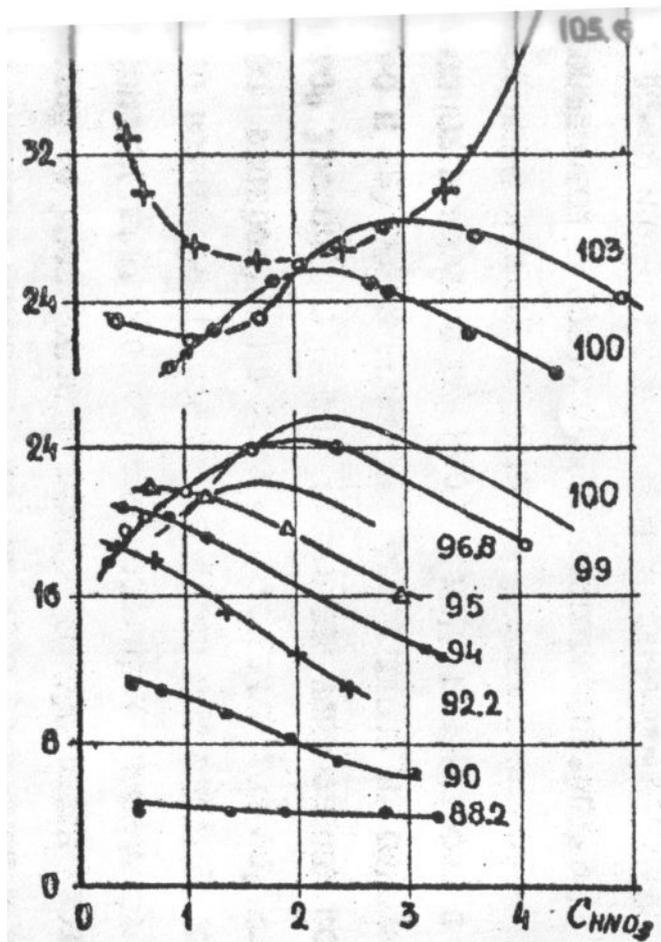
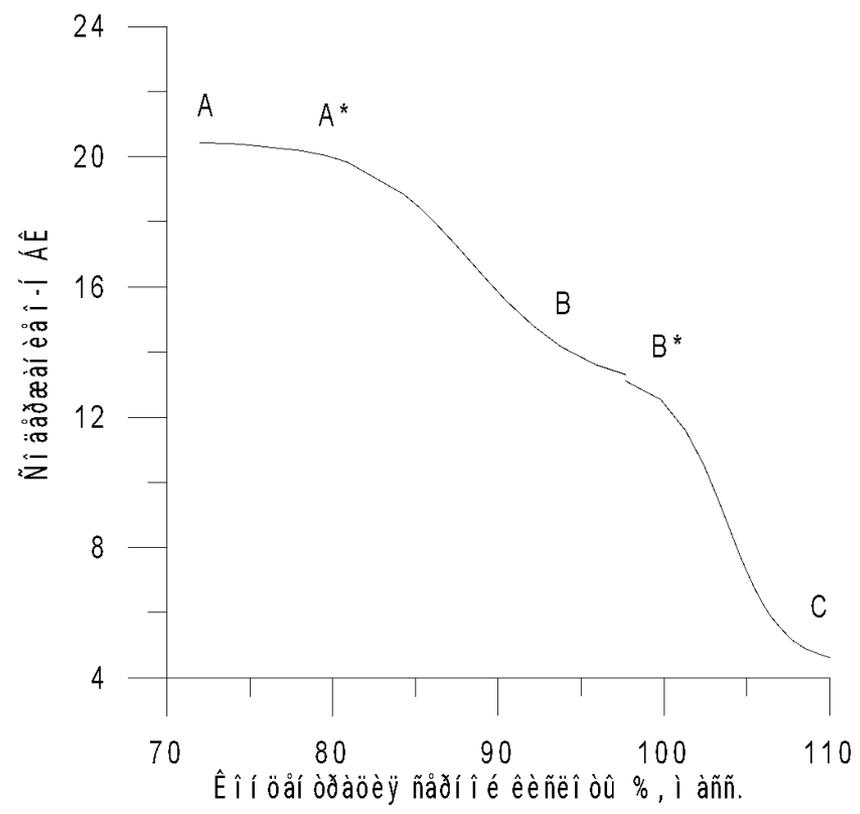


Рис. Зависимость эффективной константы скорости $k_2^{\text{эф}}$ при нитровании 2,4-динитротолуола от концентраций HNO_3 и H_2SO_4





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 |

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

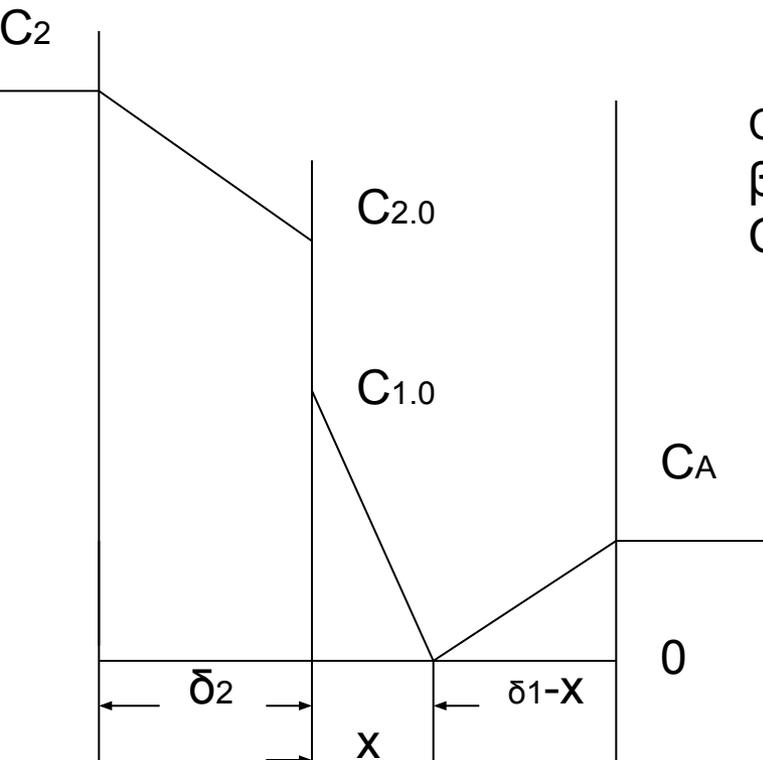
где β_{Σ} -общее сопротивление диффузии

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

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

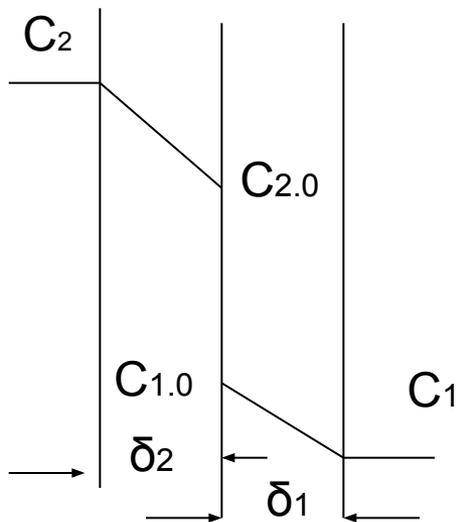
$$C_{2.0} = \gamma * C_{1.0}; \quad X/\delta_1 = (C_2 - \beta_A^* C_A / \beta_2) / (C_2 + \gamma * \beta_A^* C_A / \beta_1)$$

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

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

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.

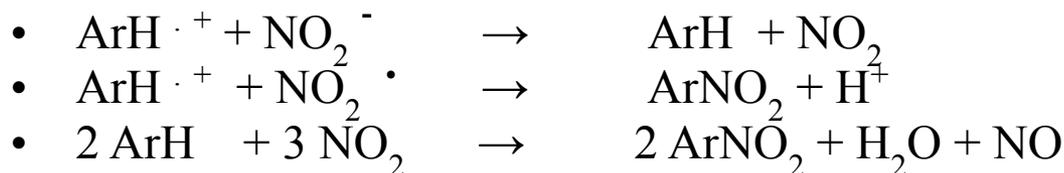
Реакция протекает даже в среде 3% HNO_3 . Изучение этих процессов в более концентрированных водных растворах HNO_3 , проведенное Ингольдом с сотрудниками, показало одновременное протекание двух реакций: нитрование NO_2^+ по нулевому порядку и каталитический процесс, скорость которого может быть описана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

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

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.