

# Лекция 11

## Нитросоединения. Синтез и свойства

Только с пользой прожитая жизнь долга.

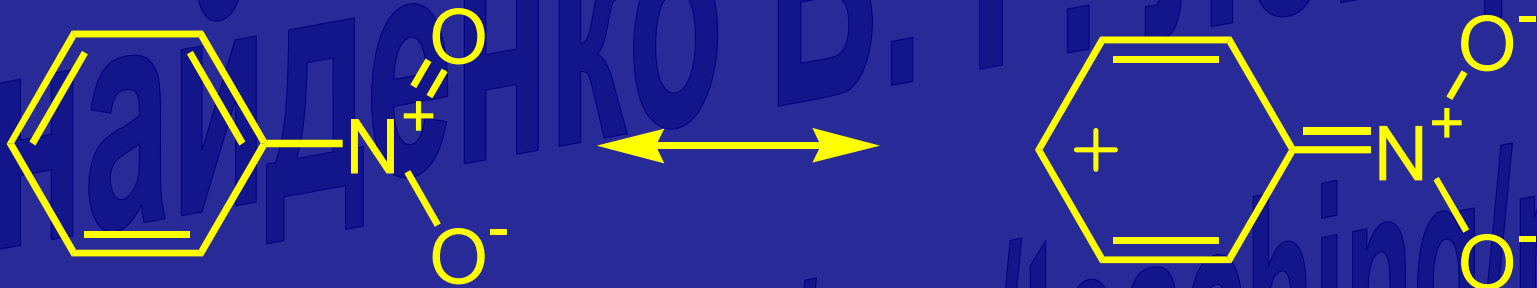
Леонардо да Винчи

[www.chem.msu.su/rus/teaching/men](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/men)

- ◆ Нитросоединения. Методы получения: нитрование аренов, окисление аминов и оксимов, нитрование алканов и карбанионов, нуклеофильное замещение галогенидов, конкуренция O- и N-алкилирования (амбидентный характер нитрит-иона).

- ◆ Ароматические нитросоединения. Восстановление нитроаренов в кислой и щелочной среде. Промежуточные продукты восстановления нитрогруппы (нитрозосоединения, арилгидроксиламины, азокси-, азо- и гидразосоединения). Бензидиновая перегруппировка.

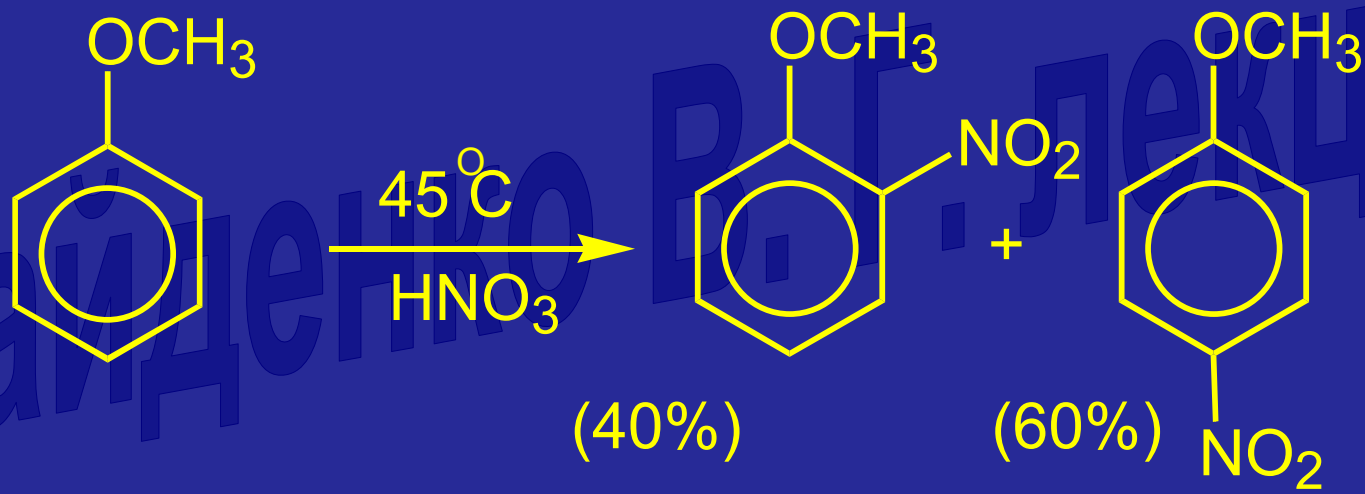
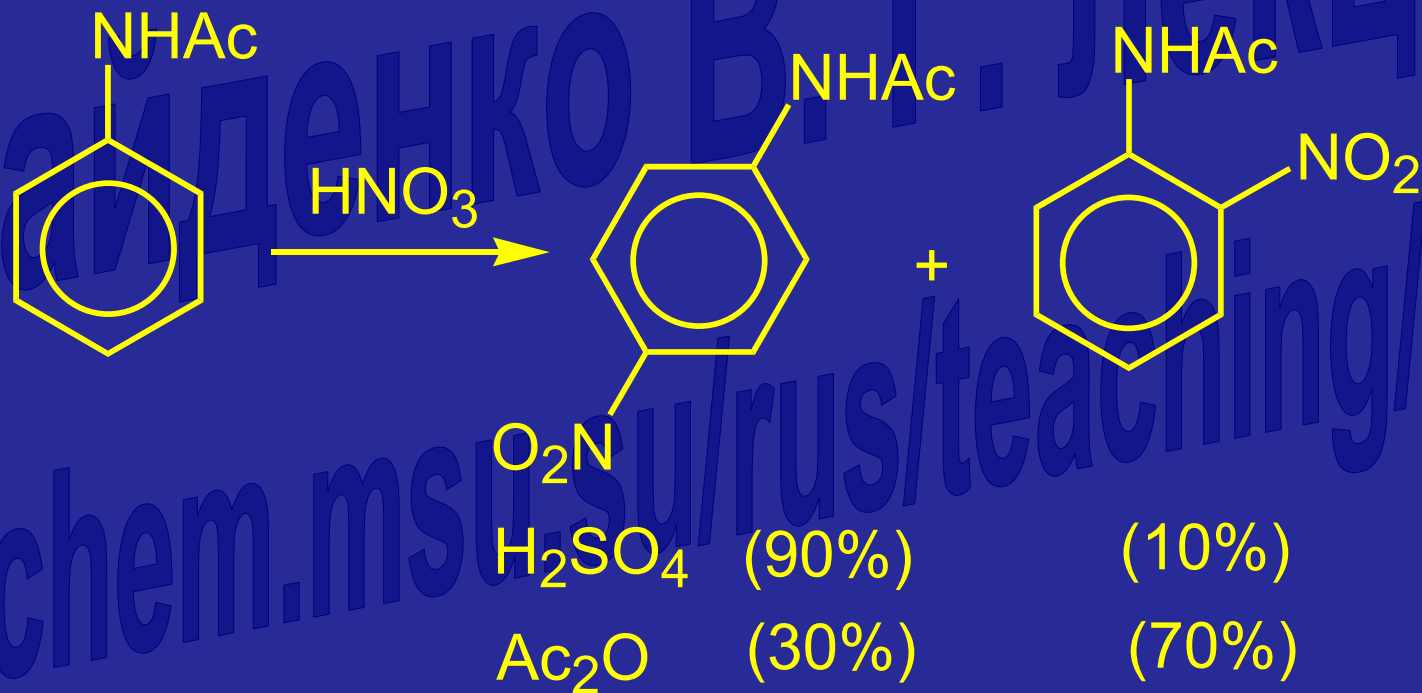
- ◆ Нитроалканы. Строение нитрогруппы. Свойства нитроалканов: кислотность и таутомерия нитроалканов, галогенами, конденсация с карбонильными соединениями (реакция Анри), нитроалканы как доноры Михаэля, восстановление в амины, превращение в нитрилы.

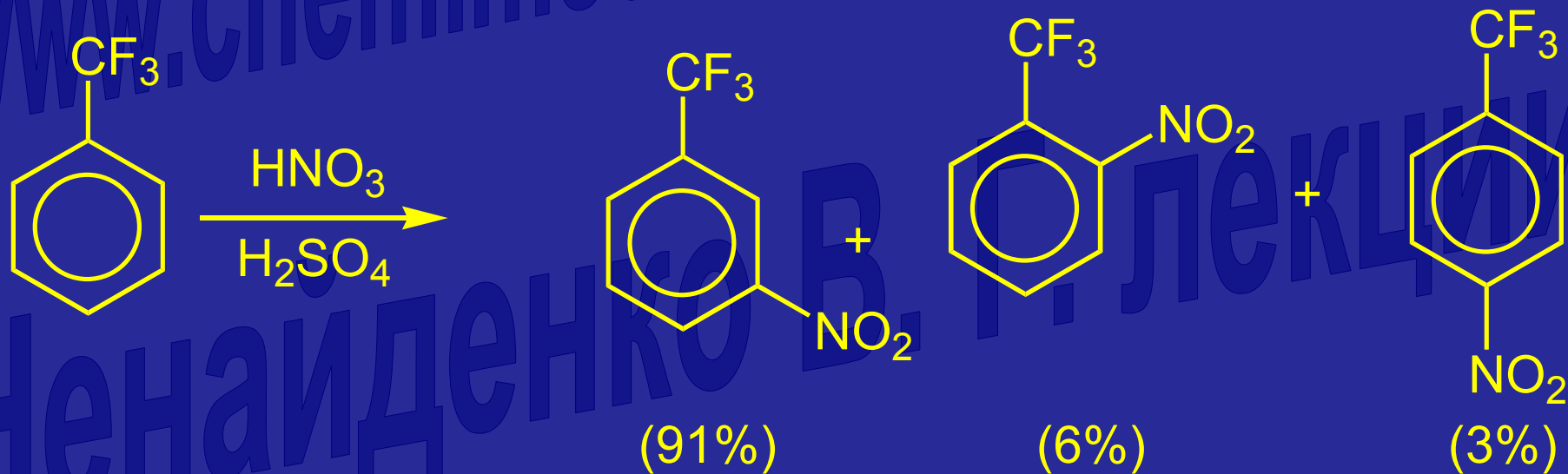
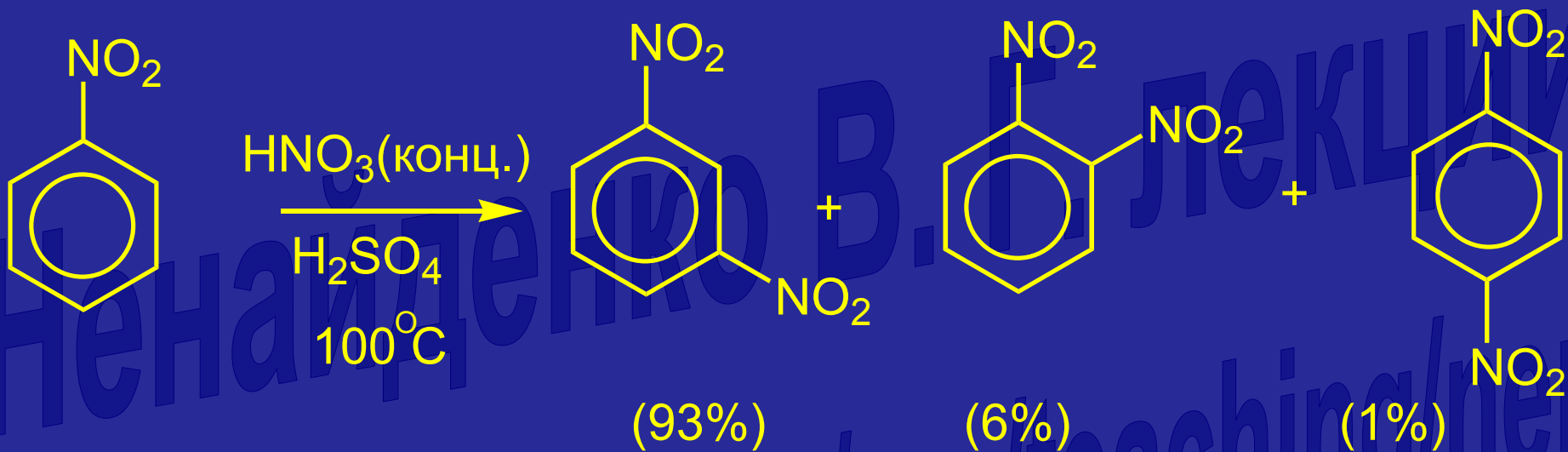


ИК спектр

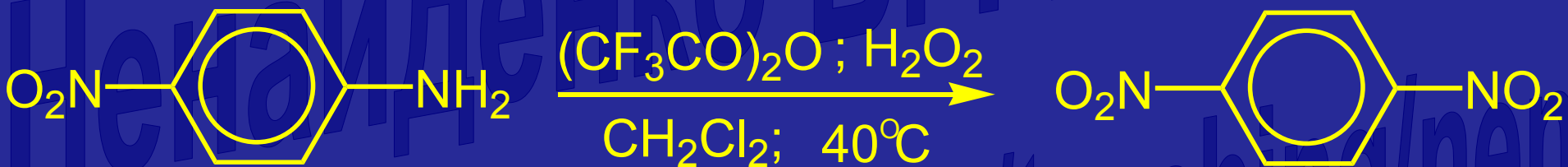
1320-1360 и 1500-1570 см<sup>-1</sup>

# Методы синтеза. Нитрование аренов

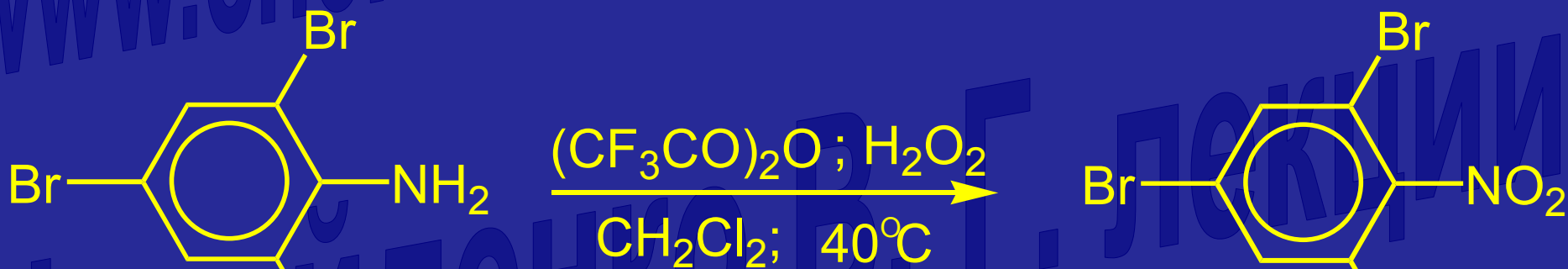




# Окисление анилинов

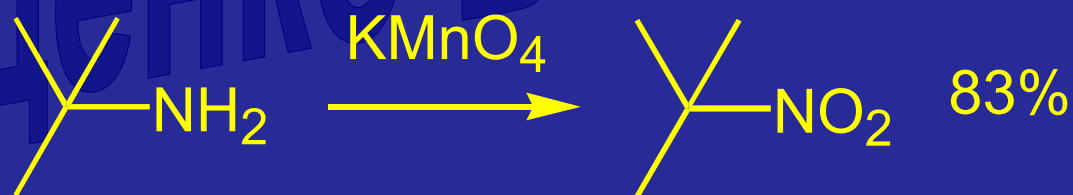
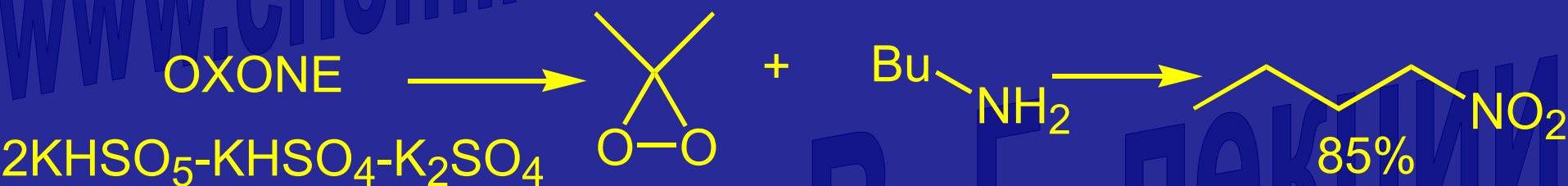
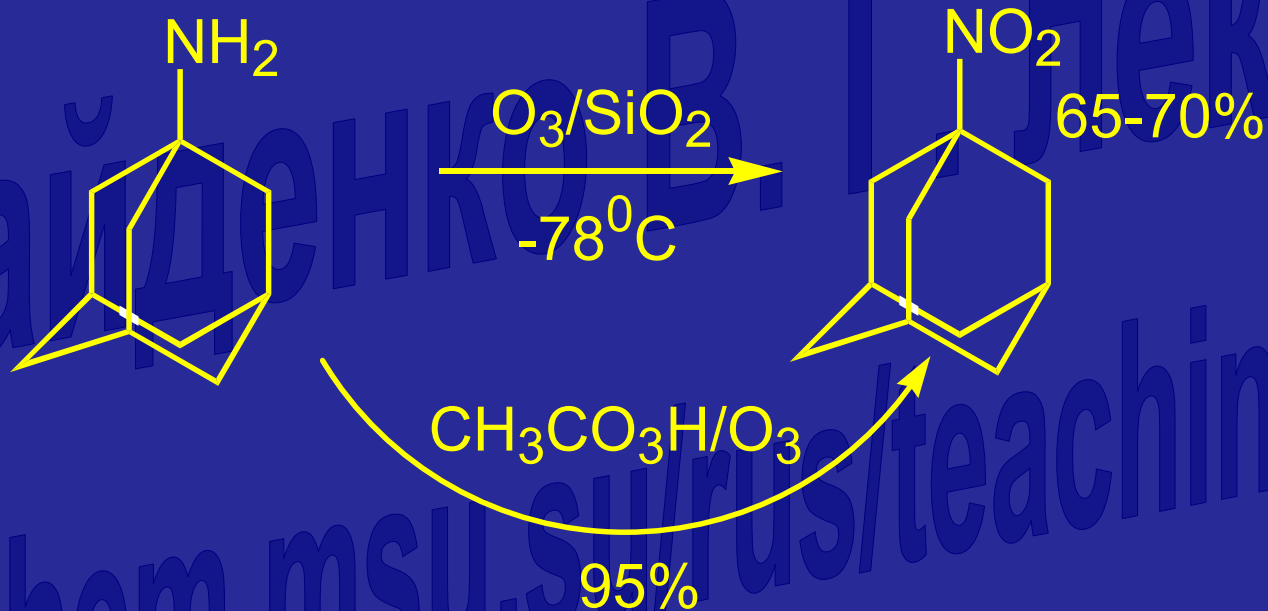


86%

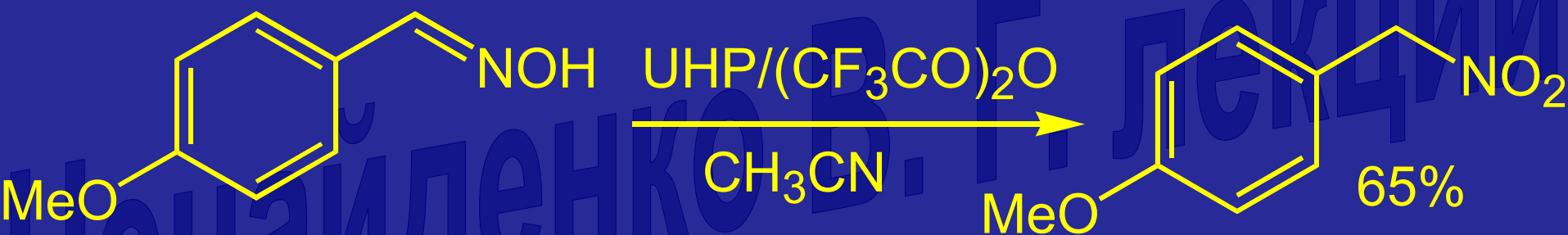
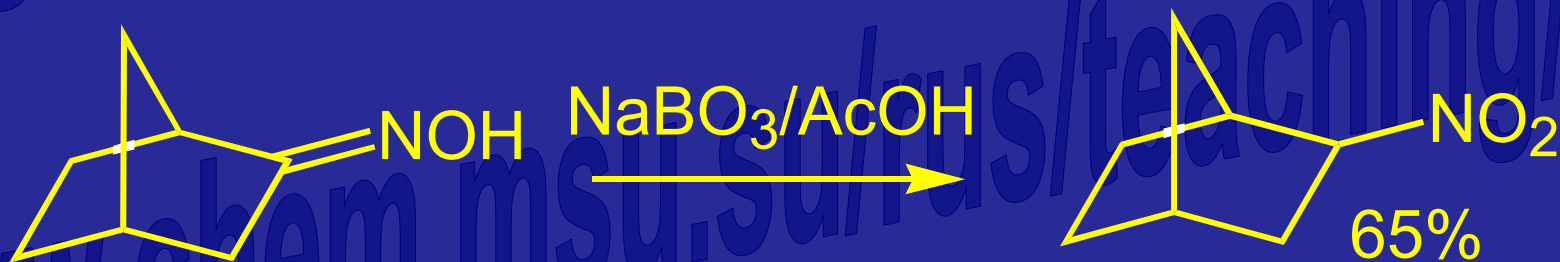
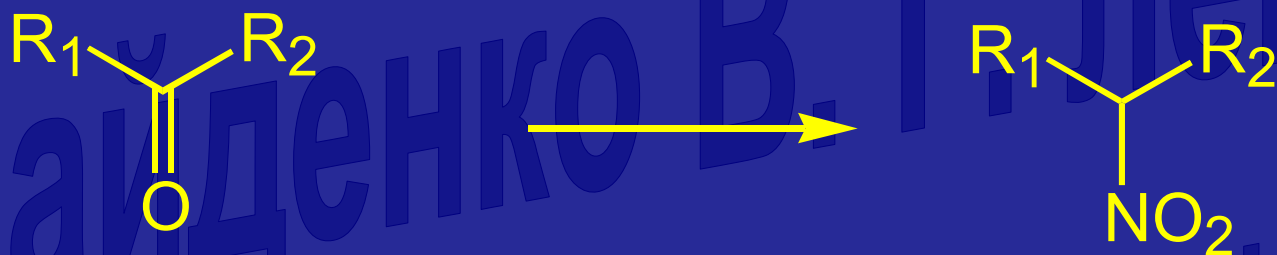


100%

# Окисление первичных аминов



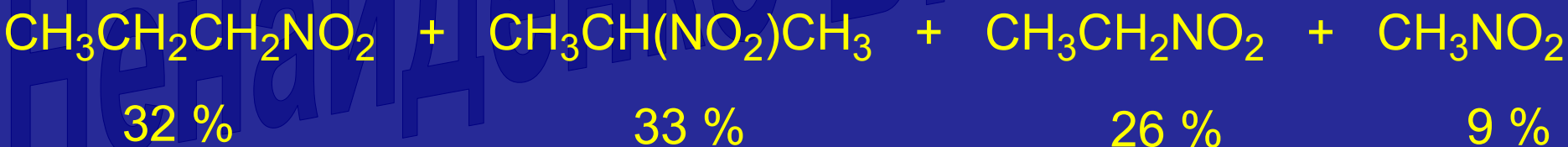
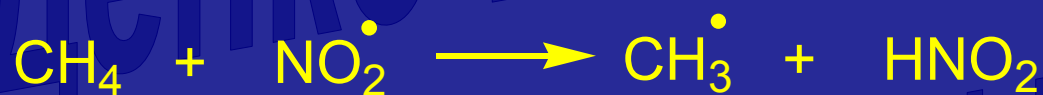
# Окисление оксимов – трансформация карбонильной группы в нитро



UHP - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/NH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>



# Радикальное нитрование алканов (реакция Коновалова)

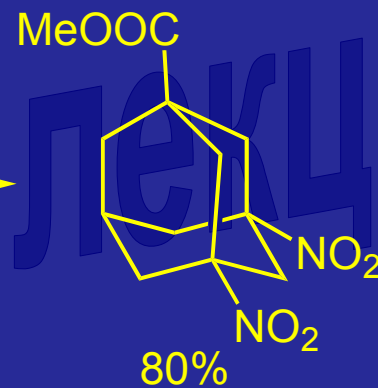
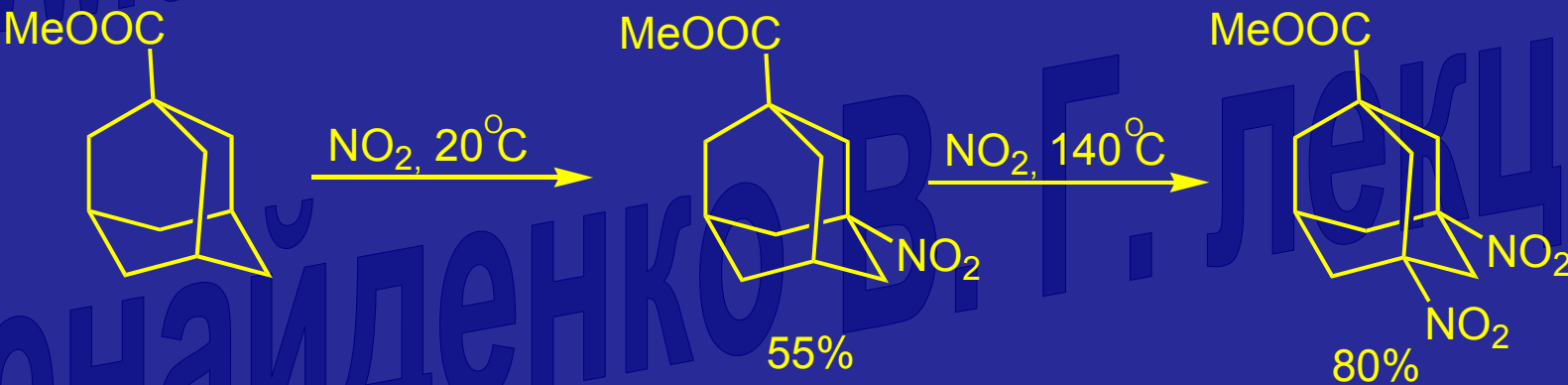
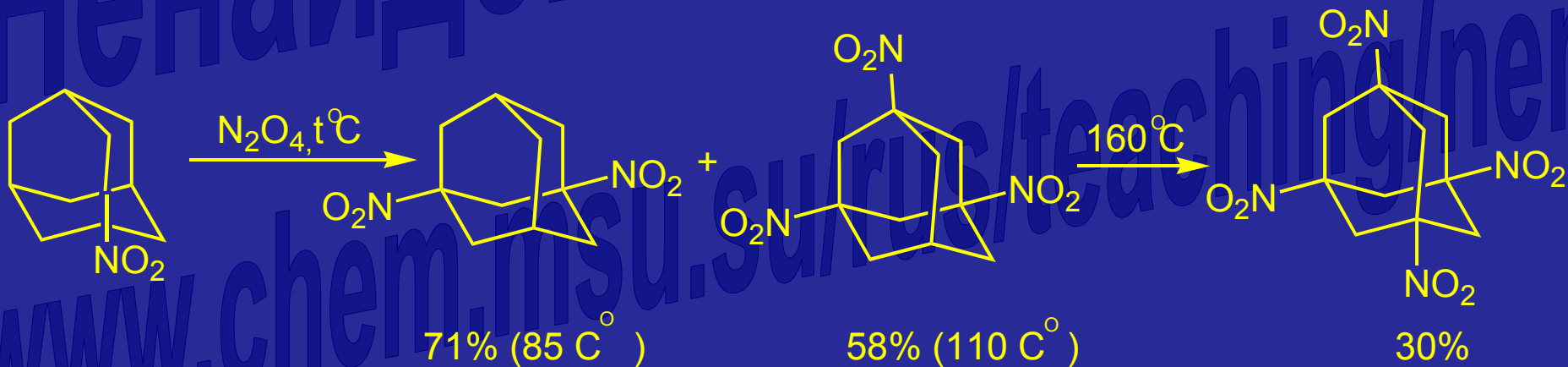
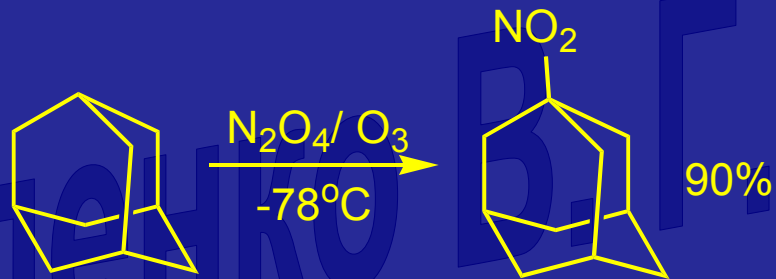


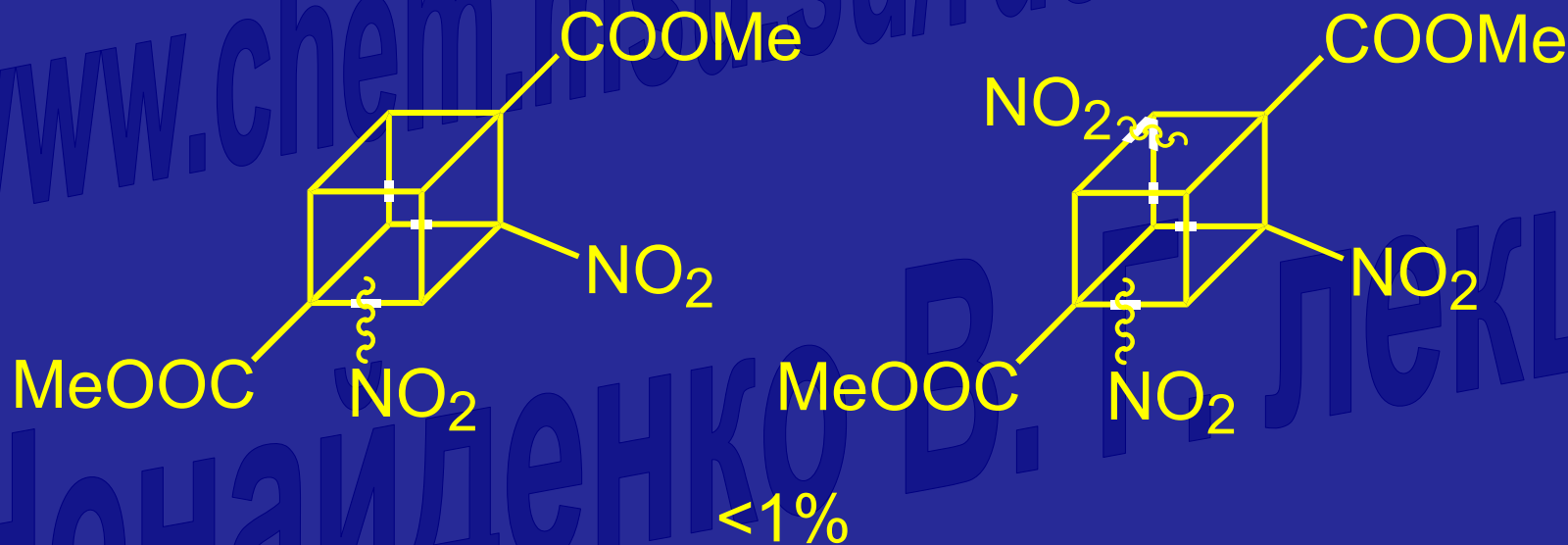
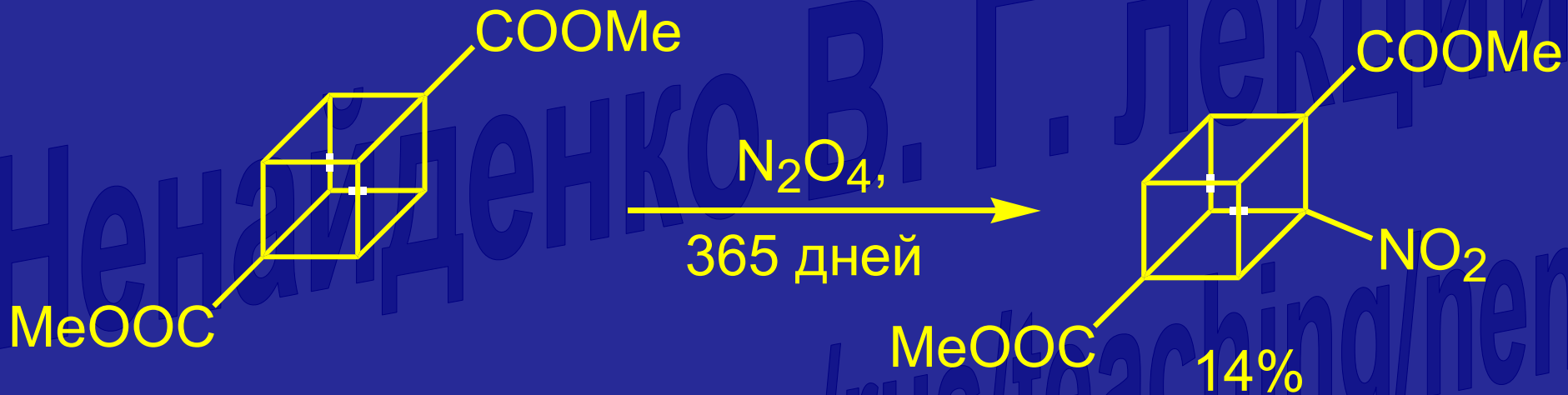
32 %

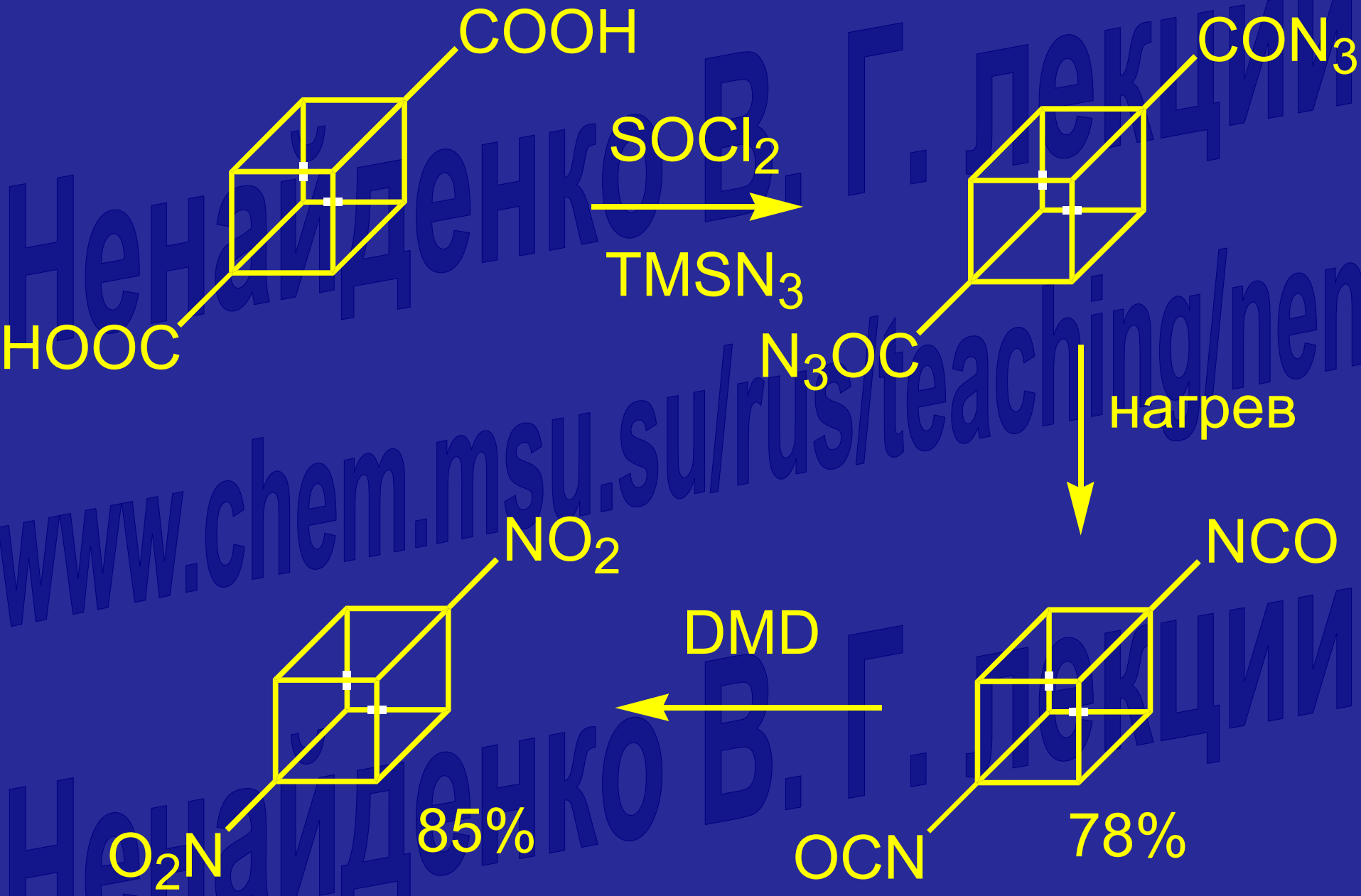
33 %

26 %

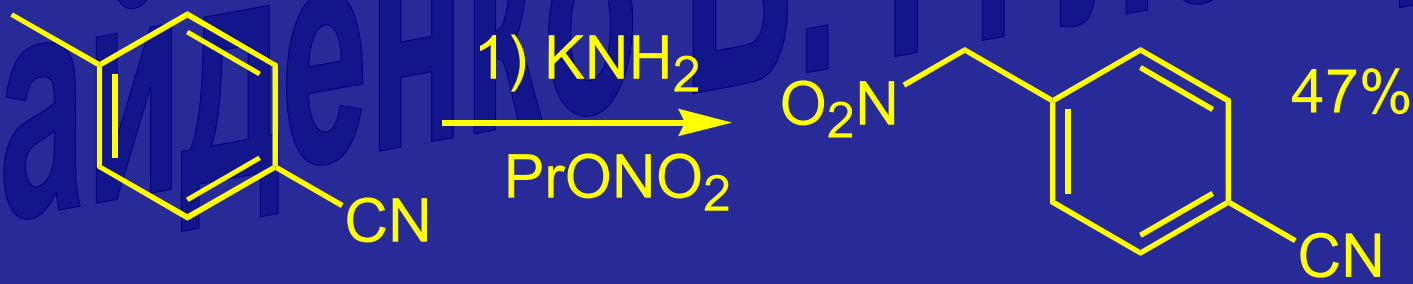
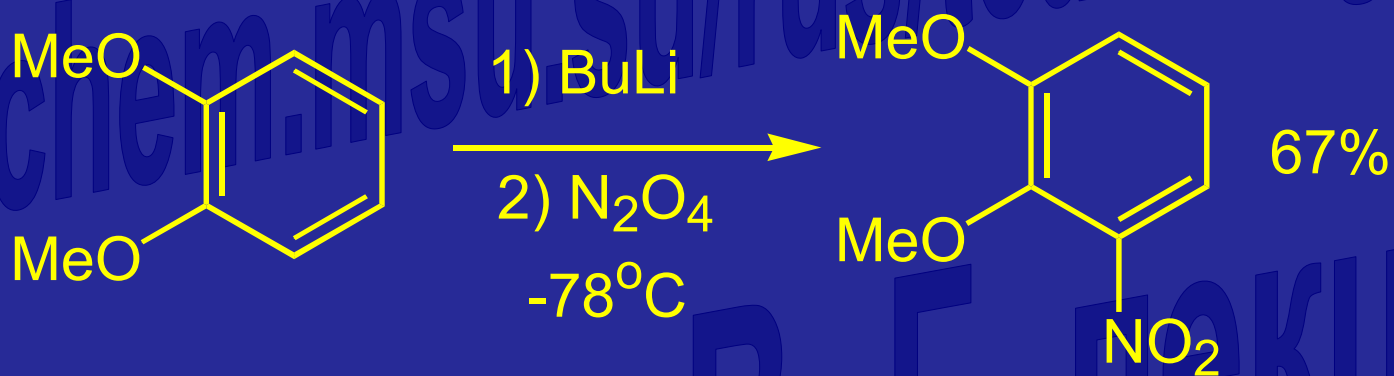
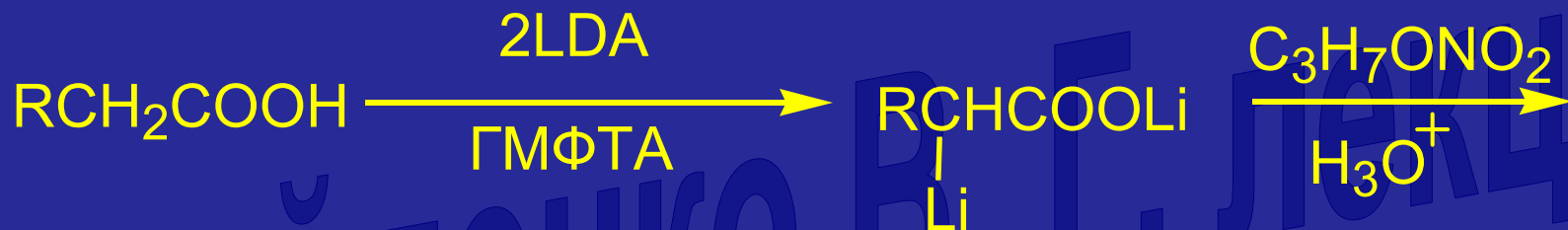
9 %



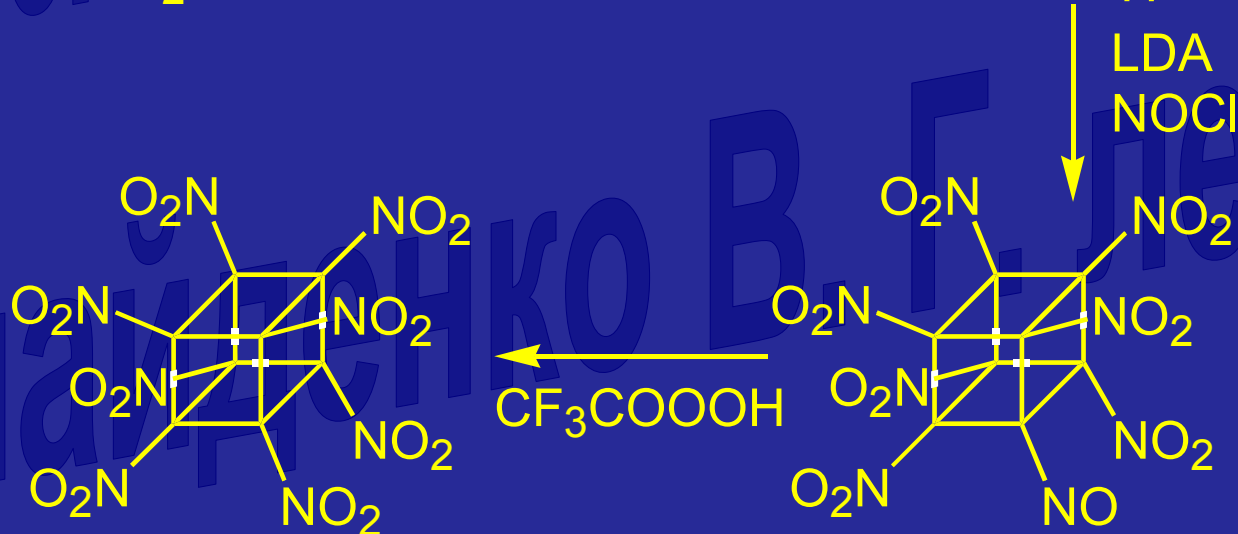
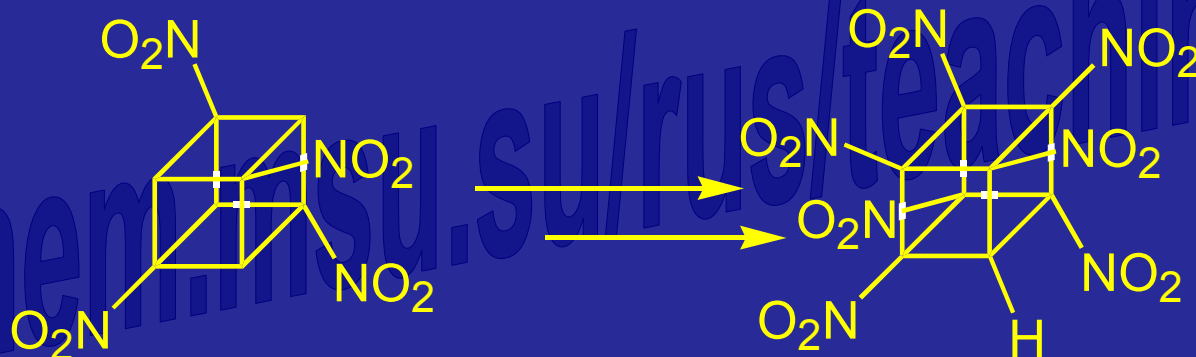
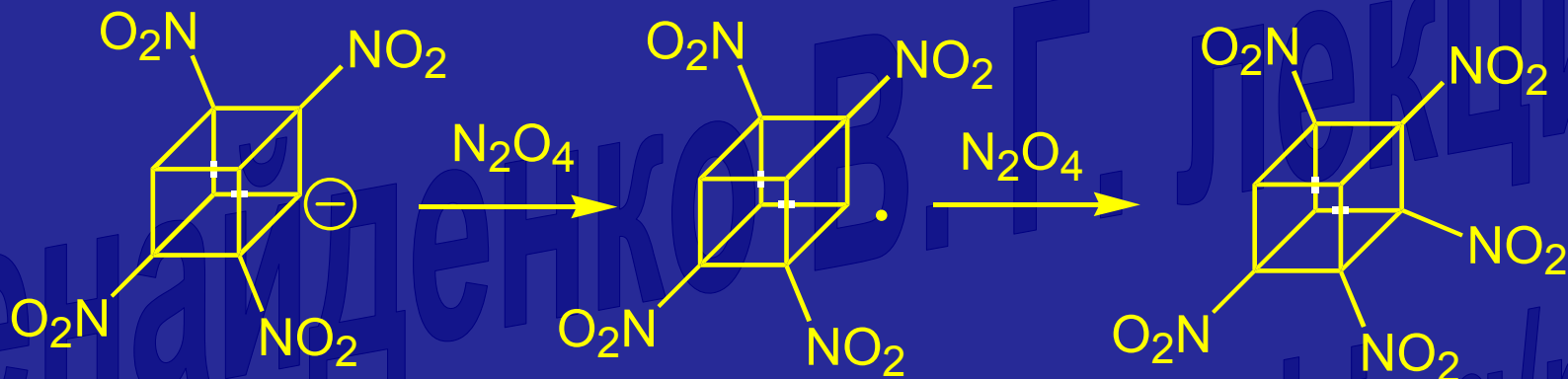




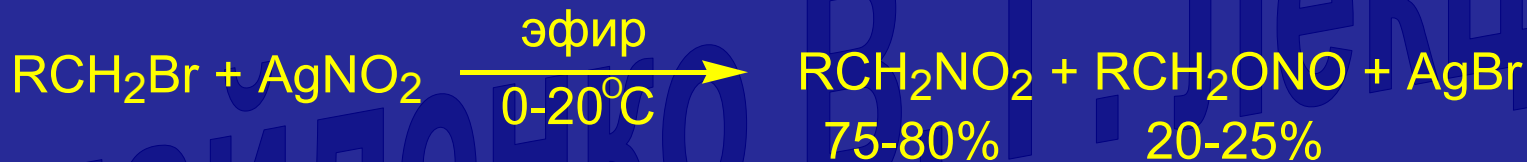
# Нитрование карбанионов



# Получение октанитрокубана



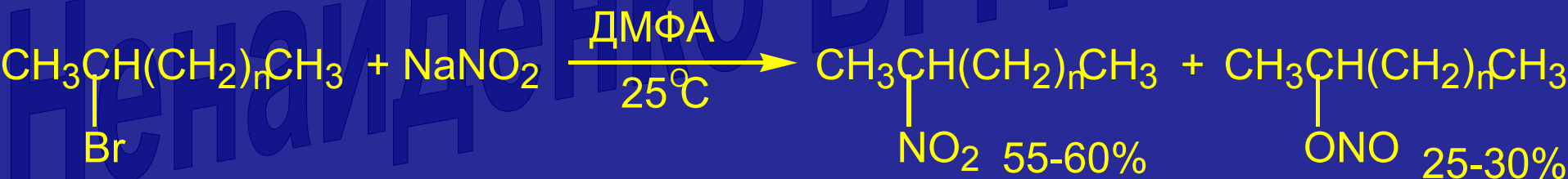
# Нуклеофильное замещение (В. Мейер 1872 г.)



для вторичных и третичных алкилгалогенидов выходы ниже  
15-20%                      0-5%

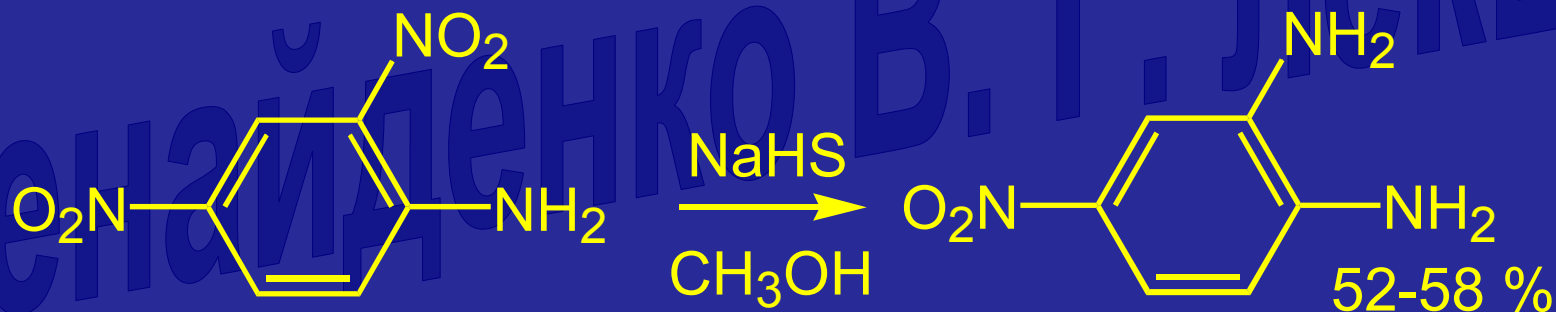
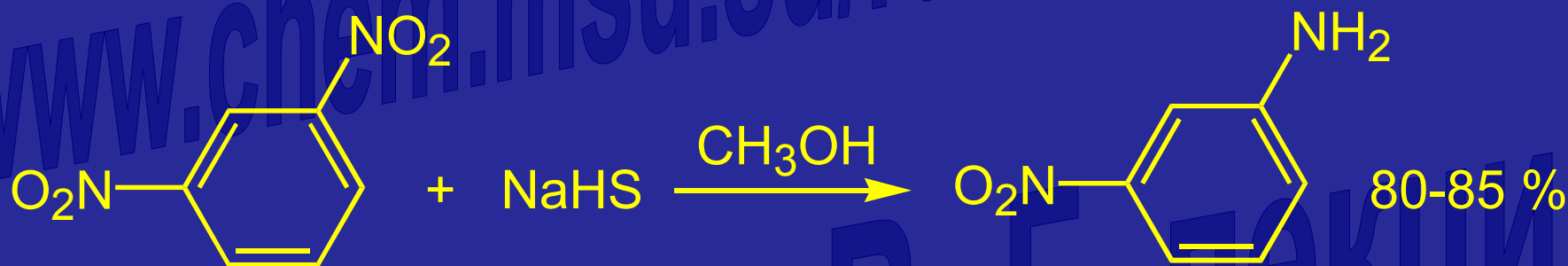
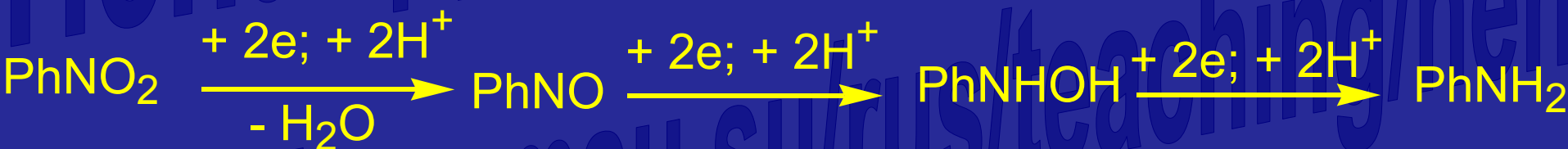
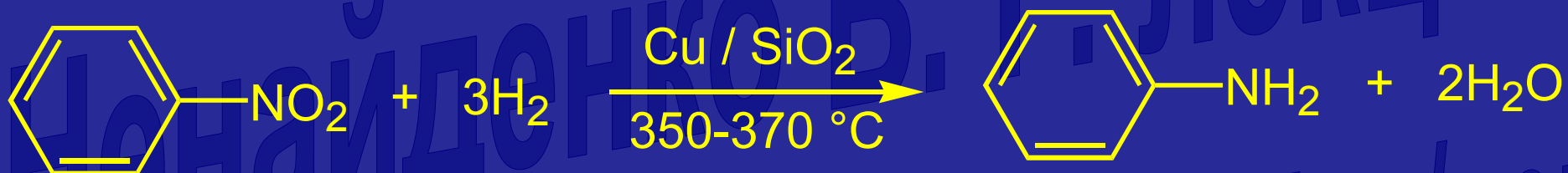


Н.Корнблум 1955 г. (получение перв. и втор. нитроалканов)



# Реакционная способность.

## Восстановление. Получение анилинов





# Зинин Н.Н. (1813-1880)

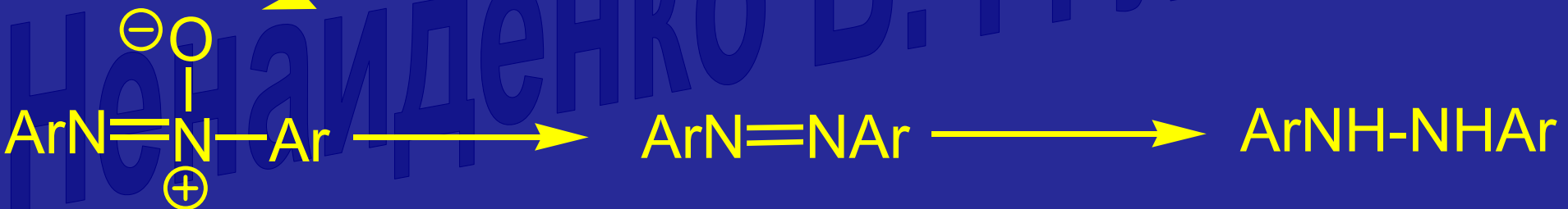


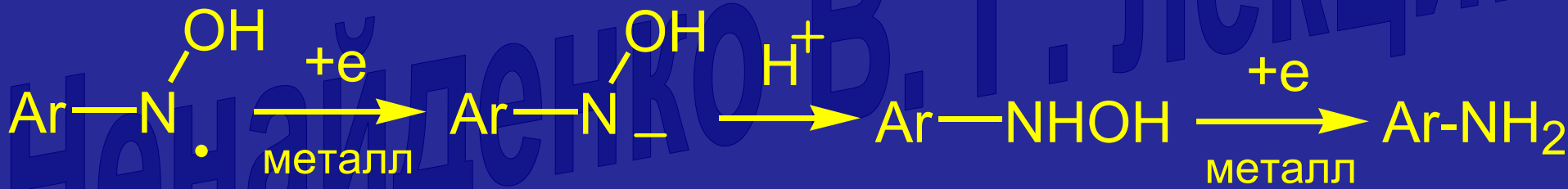
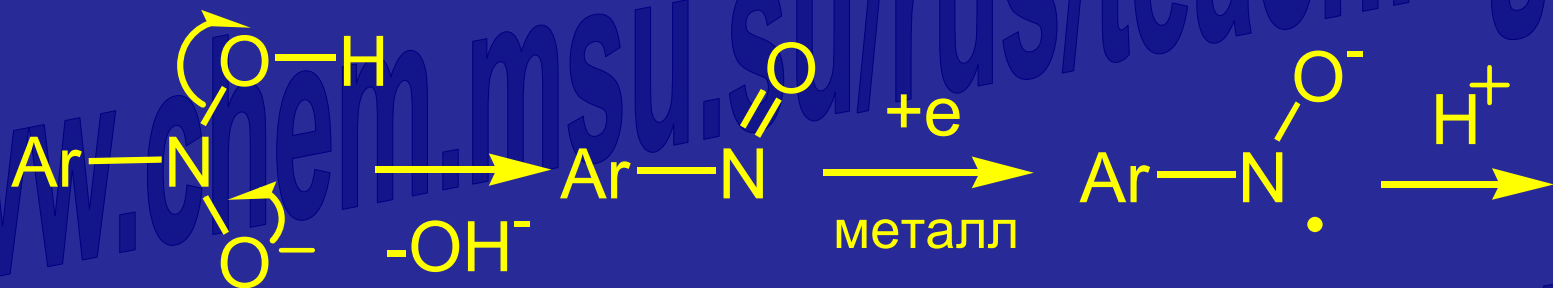
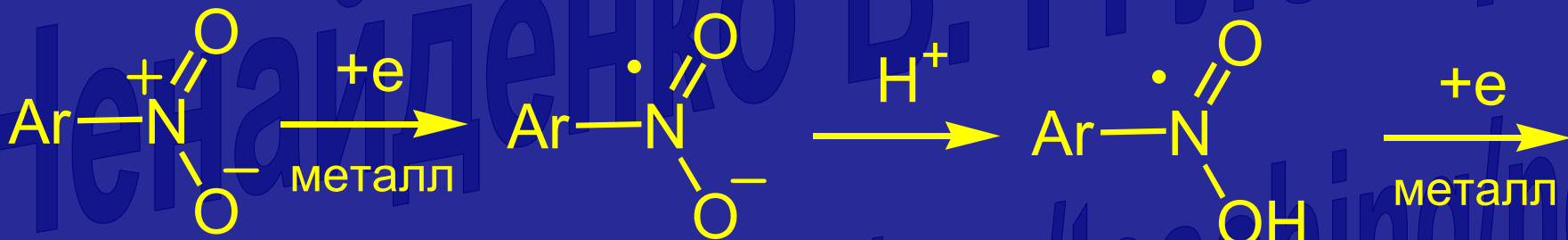
Восстановление нитроаренов может дать  
разные продукты в разных условиях

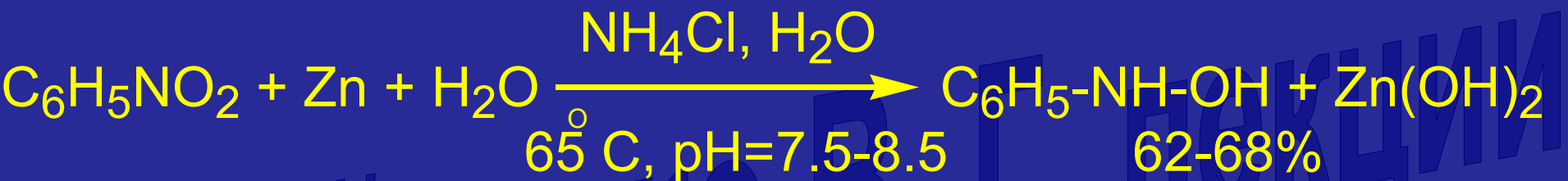
В кислой среде:



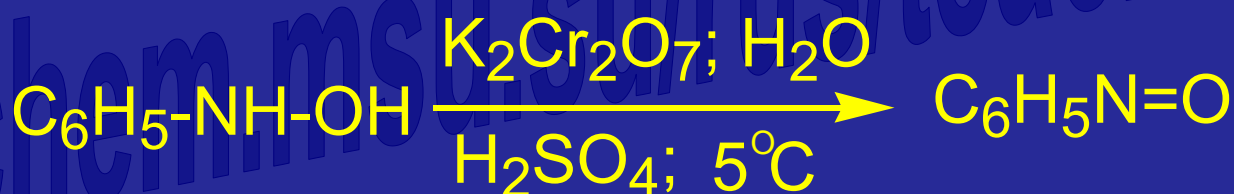
В щелочной среде:







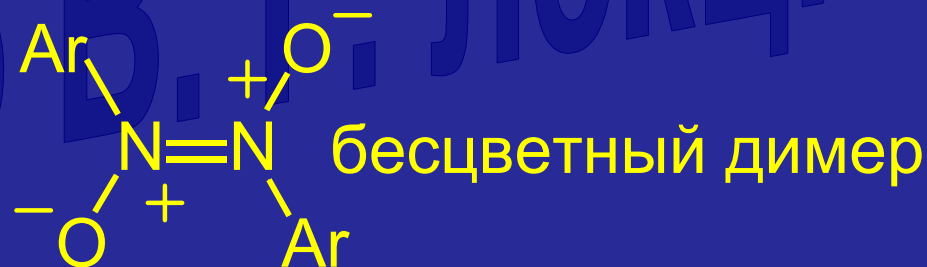
90%

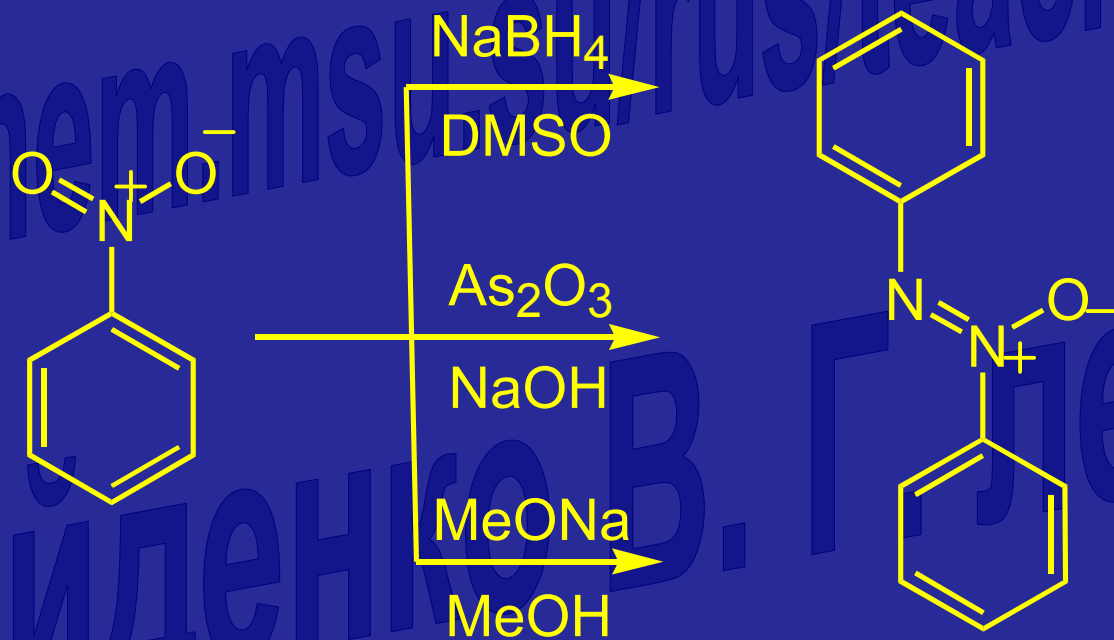
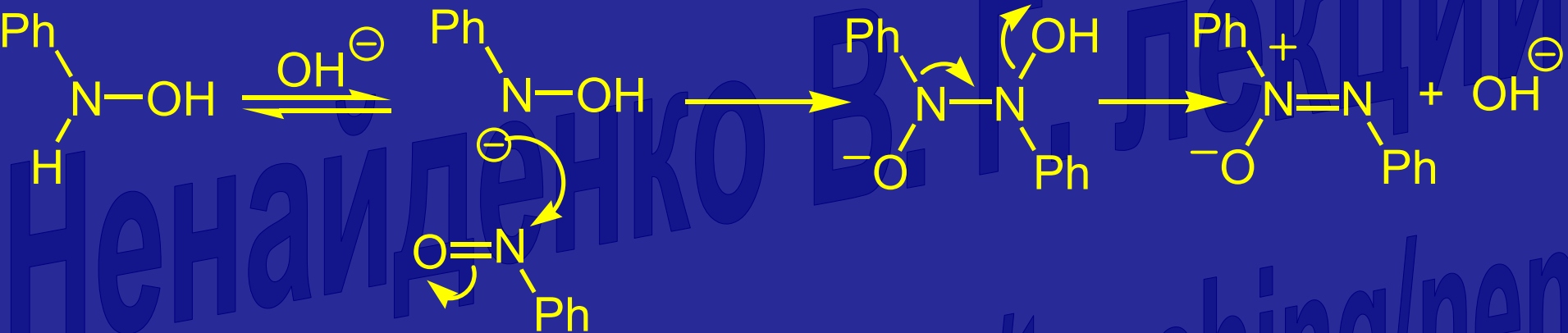


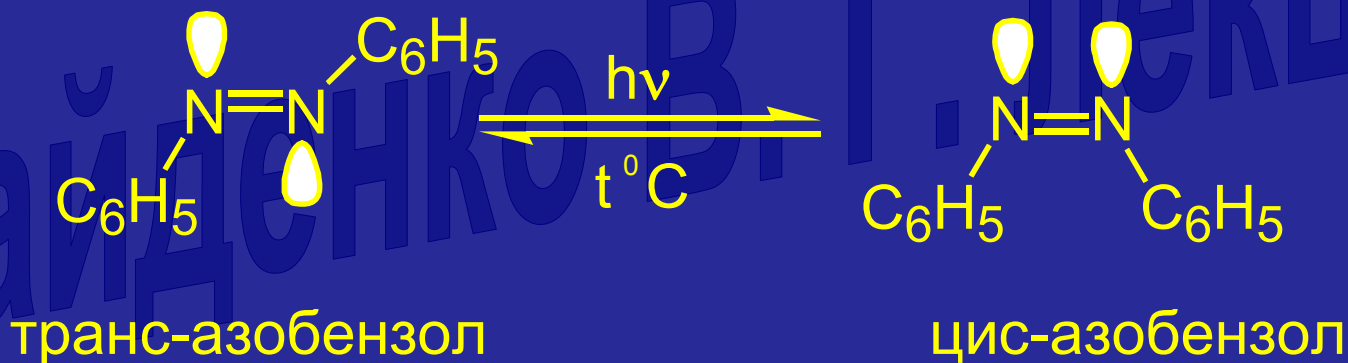
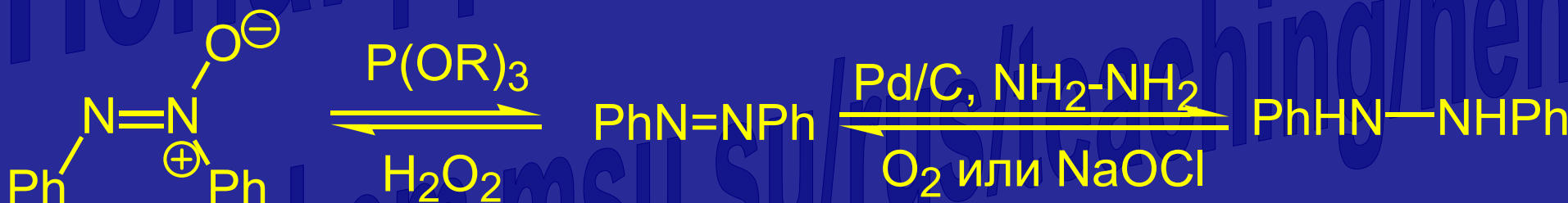
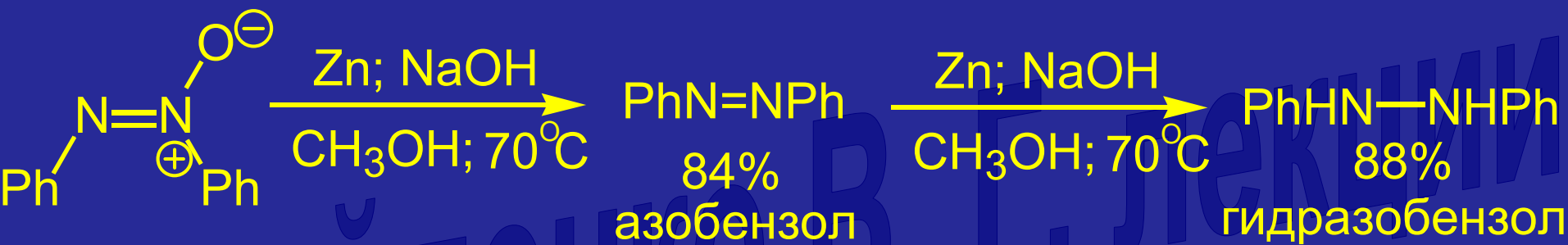
70%

нитрозосоединения неустойчивы - быстро димеризуются

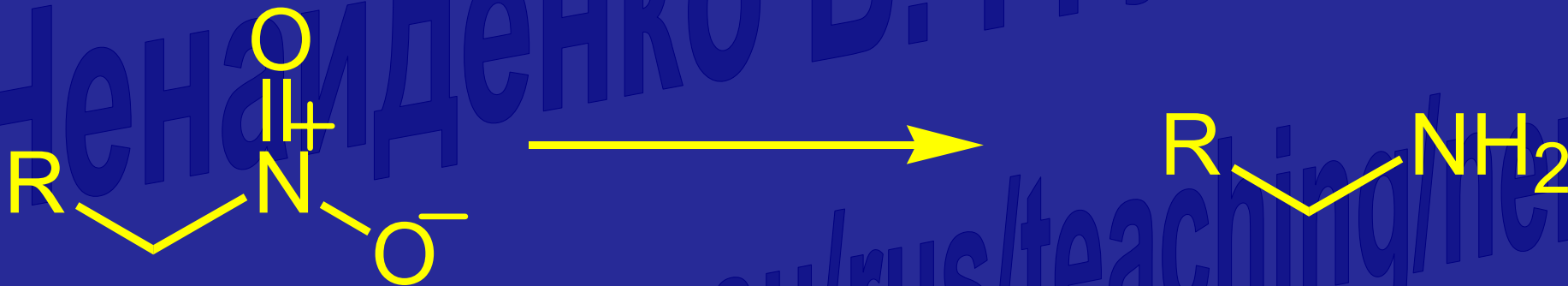
зелёно-  
синий



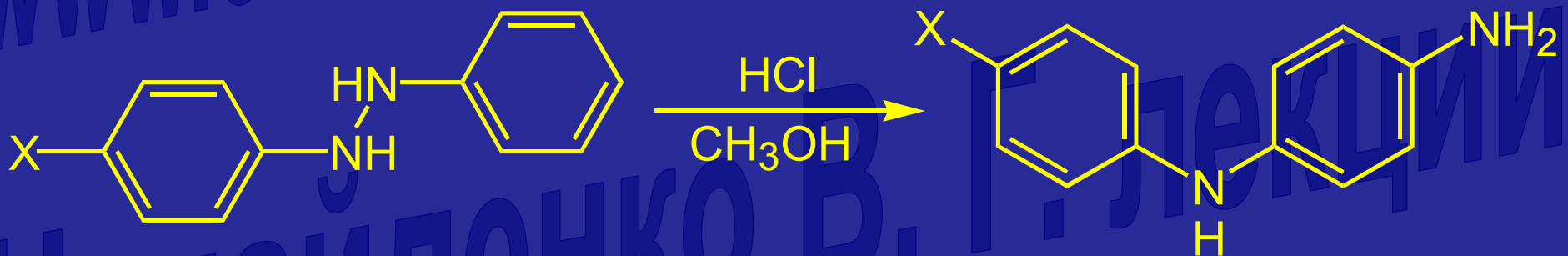
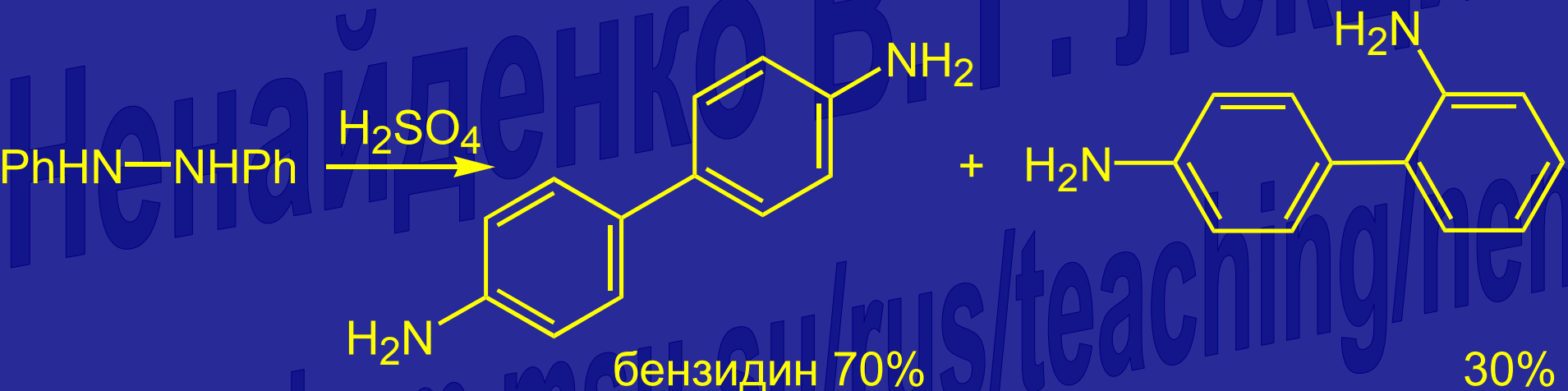




# Восстановление алифатических нитросоединений



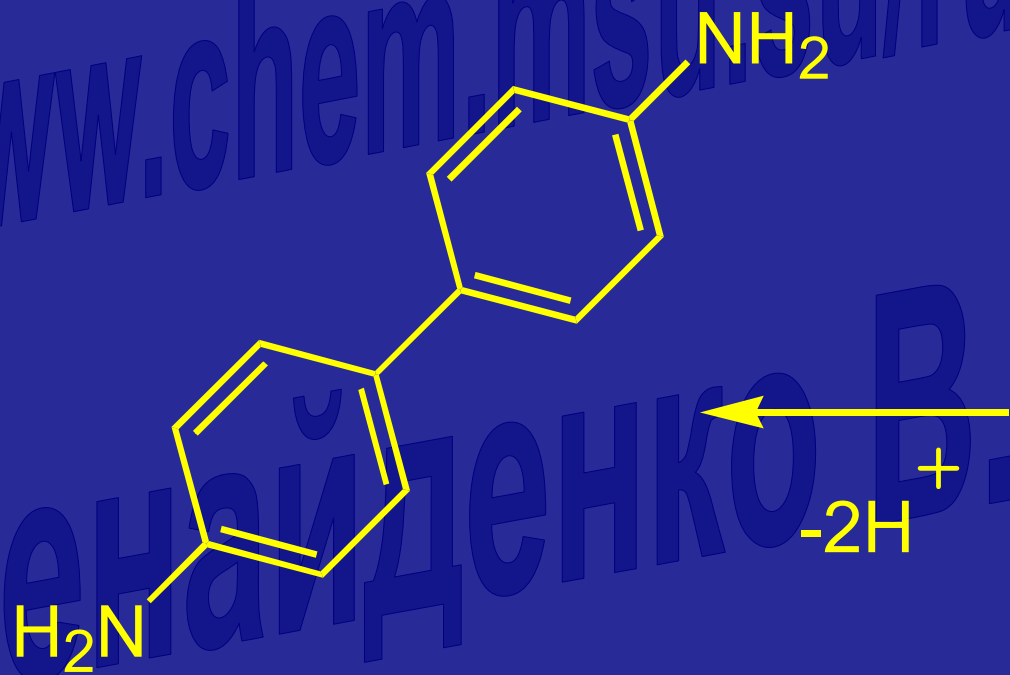
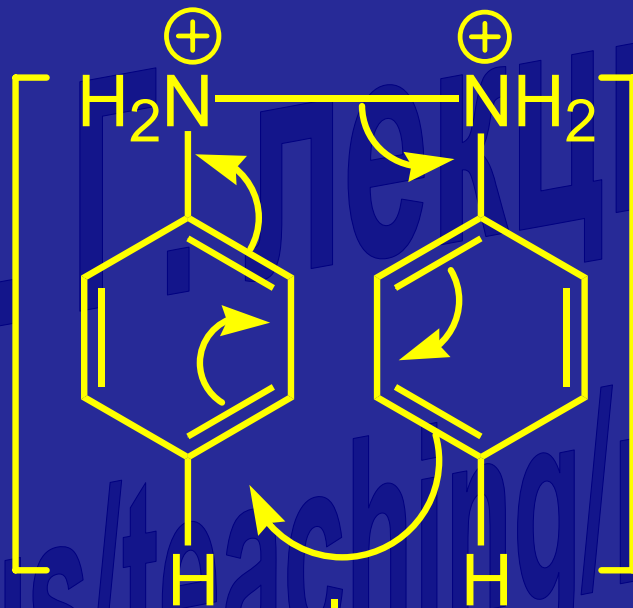
# Бензидиновая перегруппировка (Зинин 1845 г)



X=Cl;Br;RO;R

семидиновая перегруппировка





# Таутомерия алифатических нитроалканов



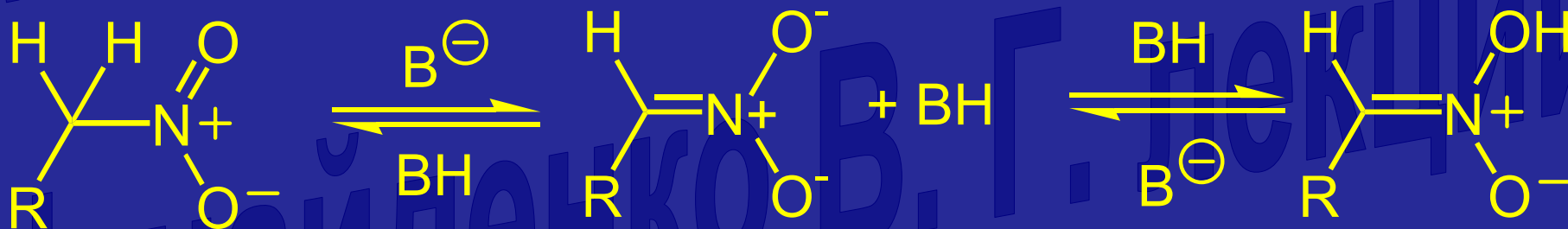
нитро-форма

pKa ~10

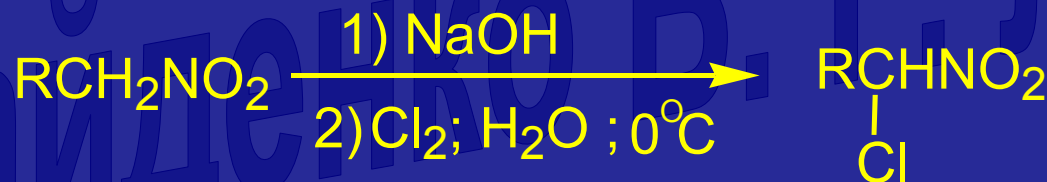
аци-форма

или нитроновая кислота

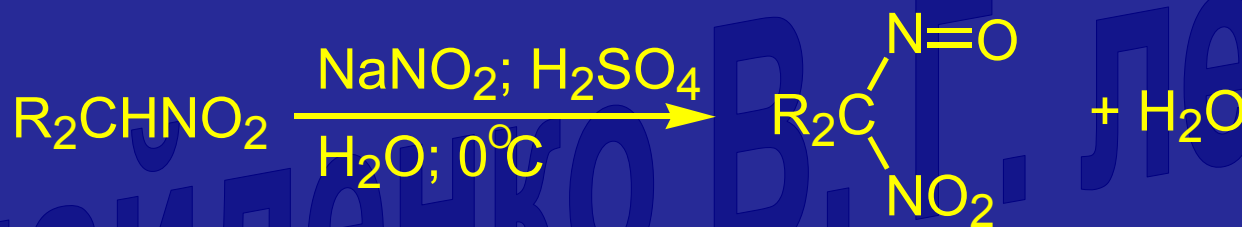
pKa ~3



# Галогенирование и нитрозирование нитроалканов

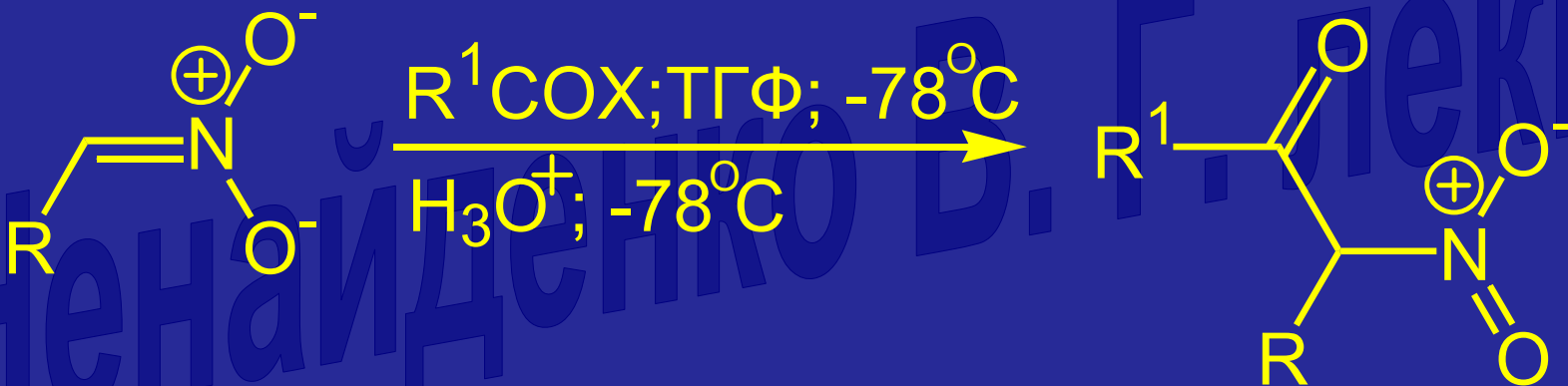
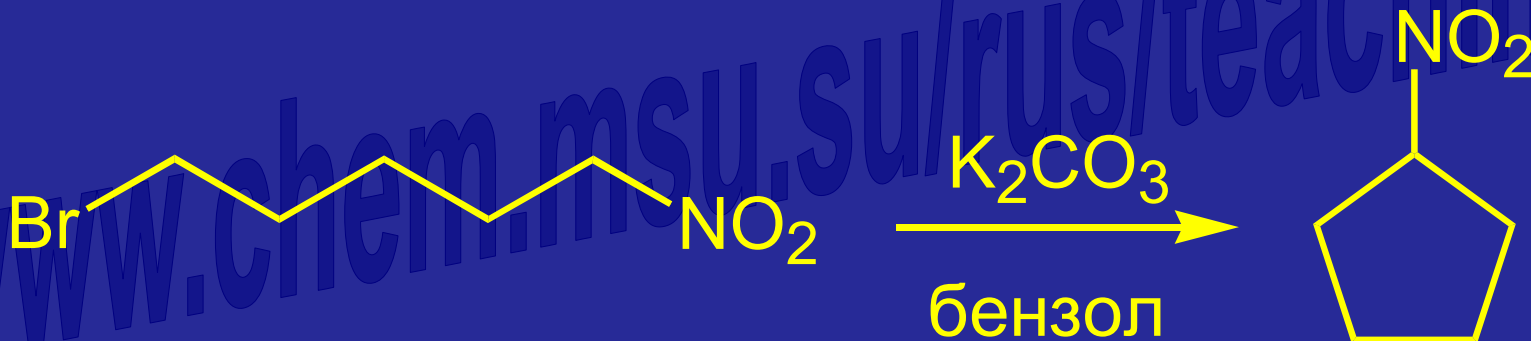
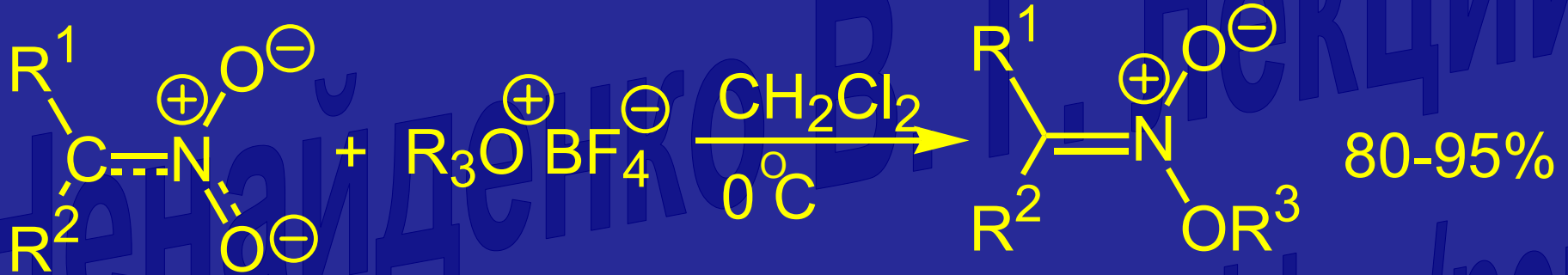


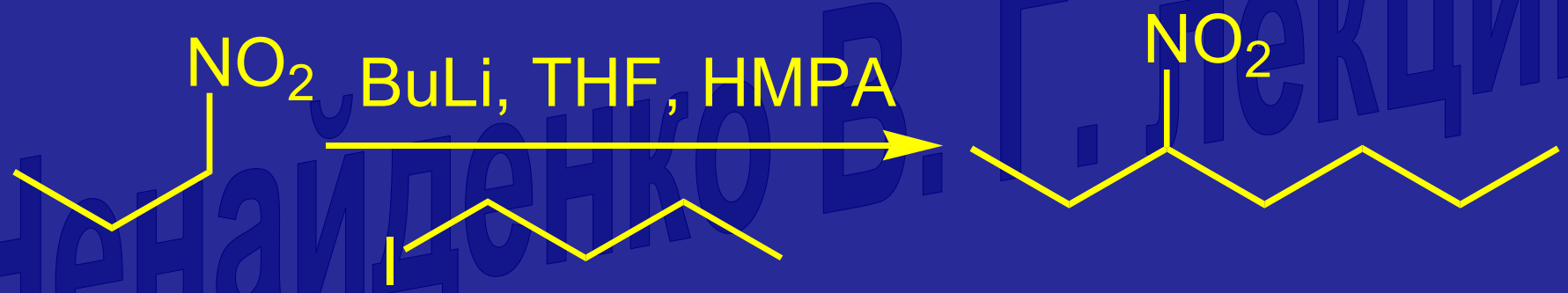
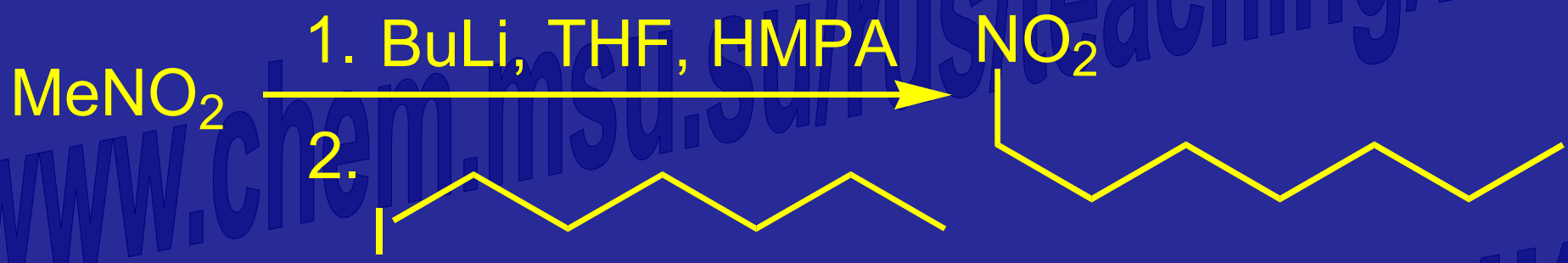
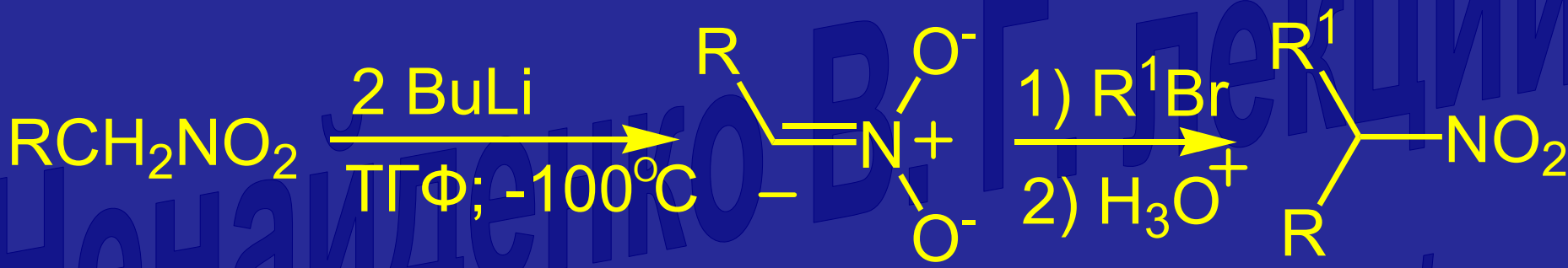
нитроловая кислота  
образует красные соли



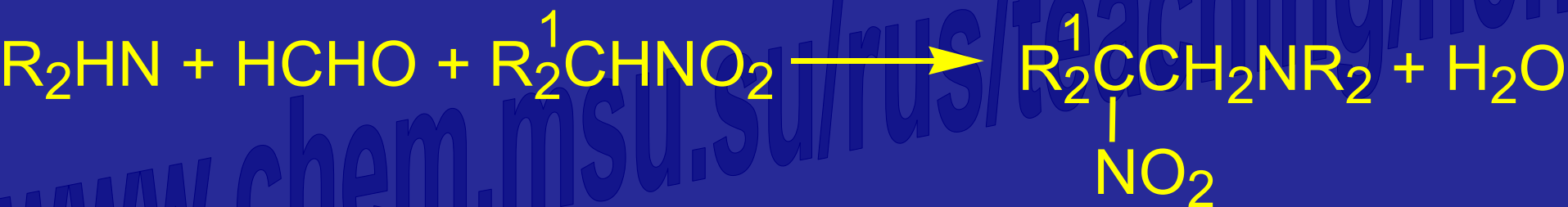
псевдонитрол (голубая окраска)

# Алкилирование и ацилирование

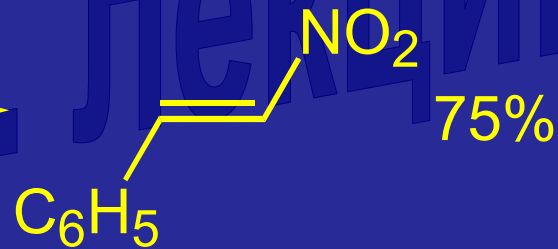
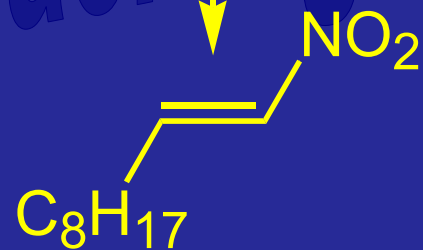




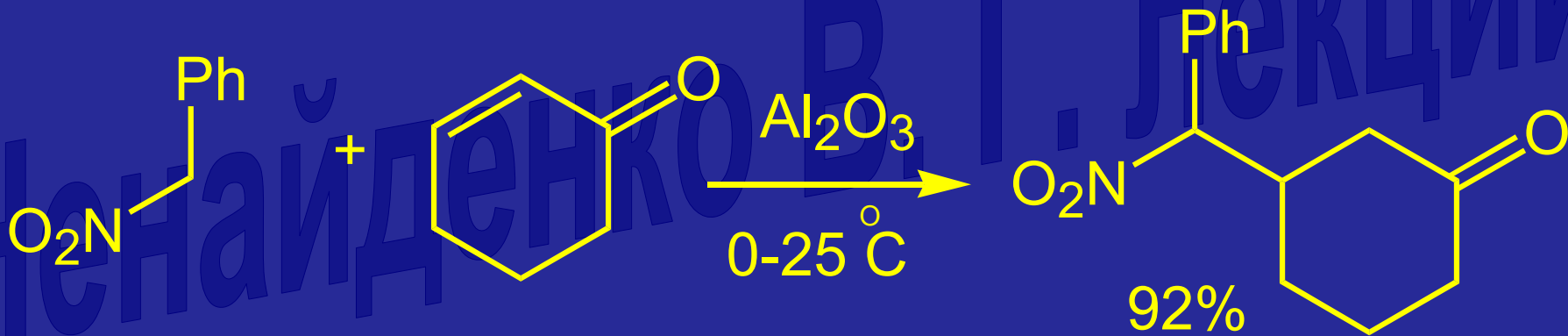
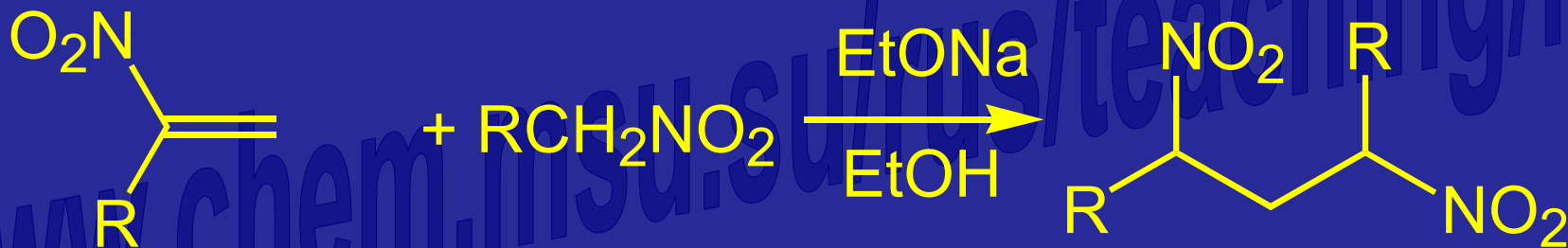
## Реакция Манниха



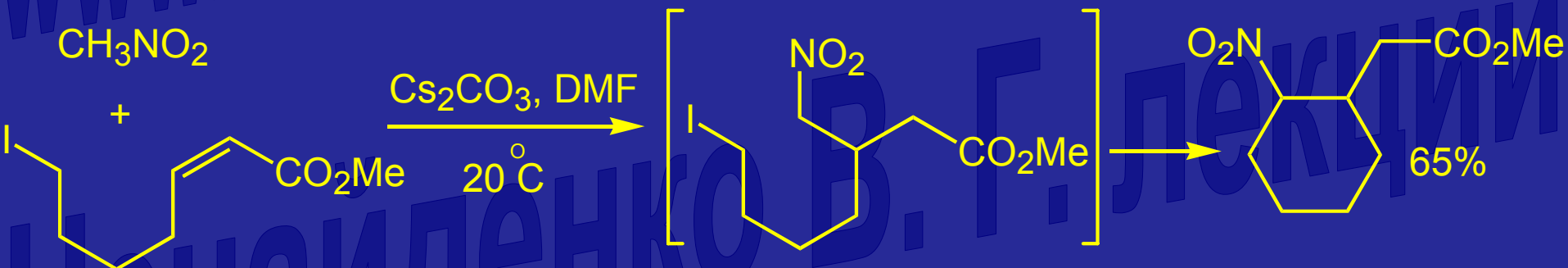
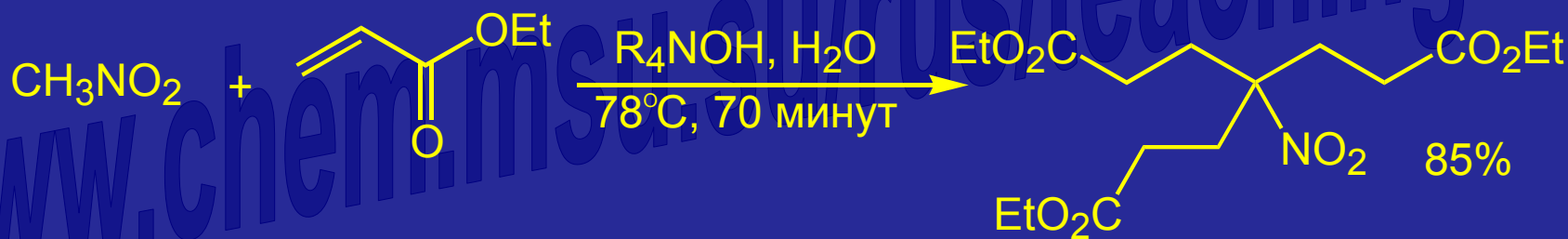
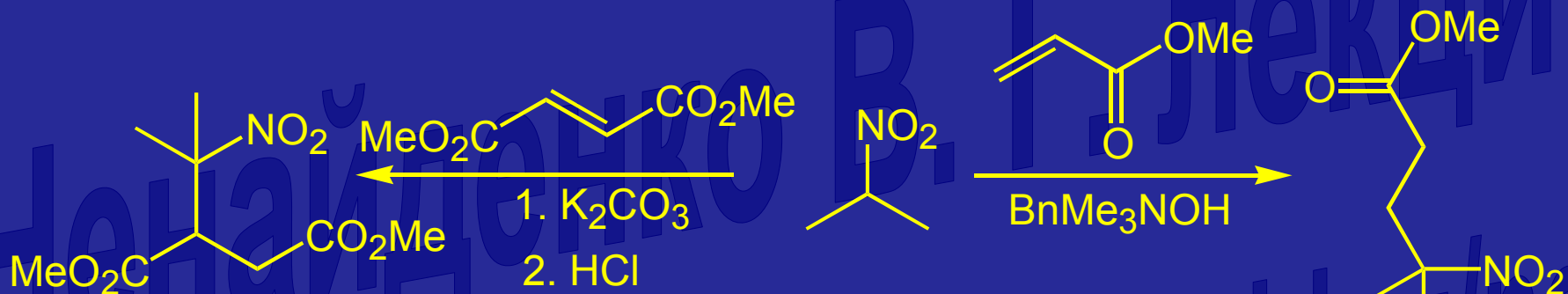
# Реакция Анри



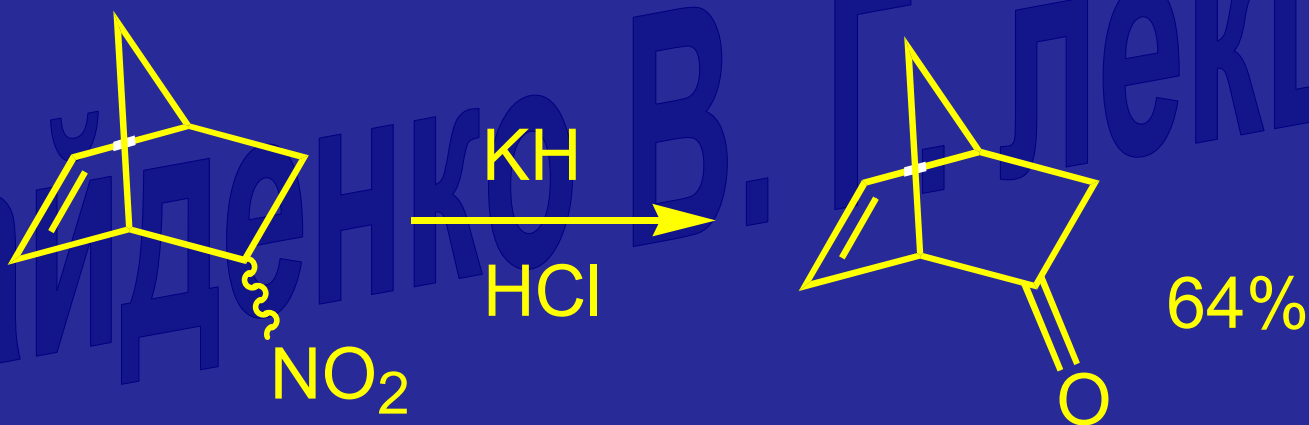
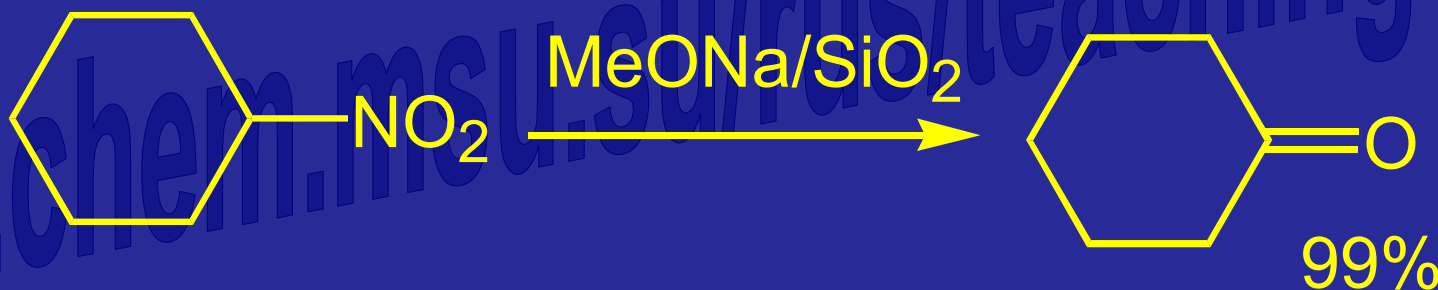
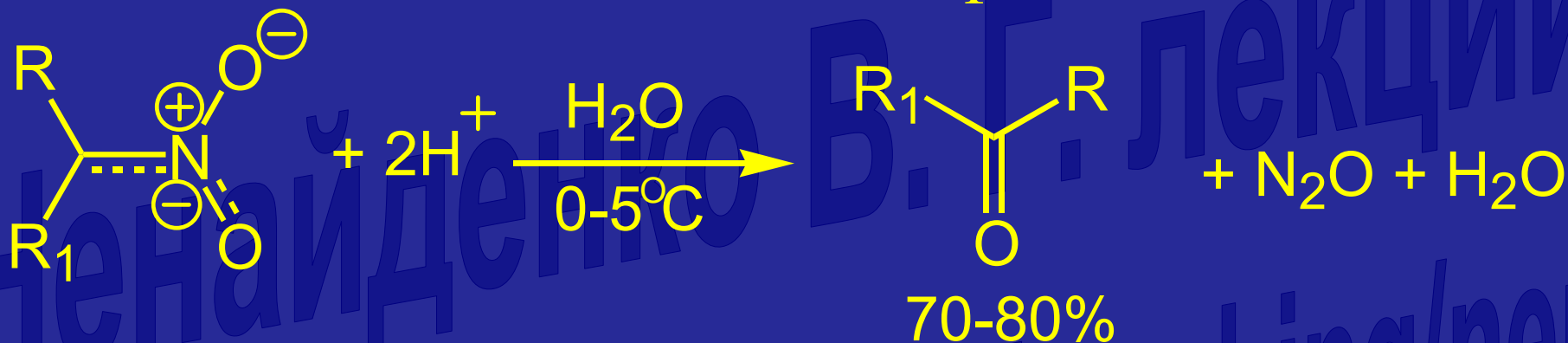
# Нитроалканы – прекрасные доноры Михаэля



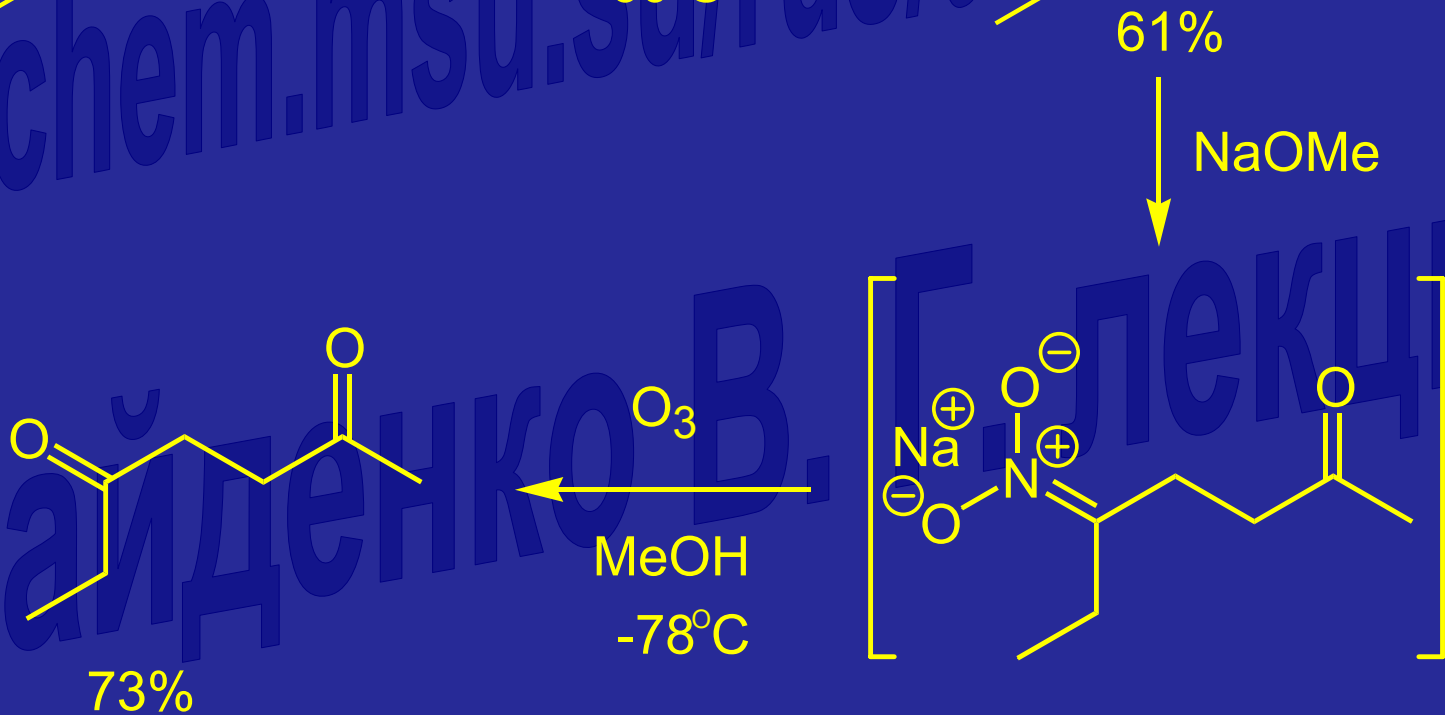
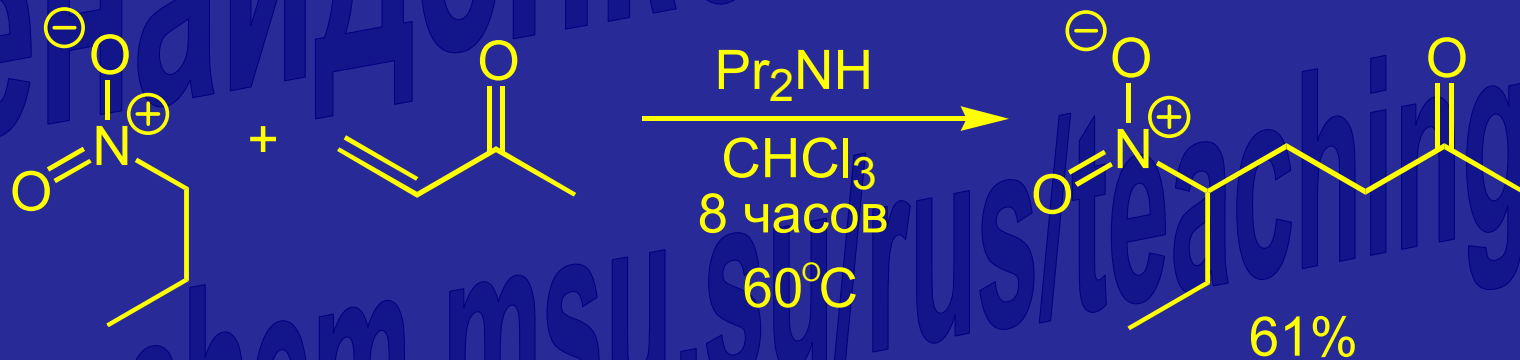
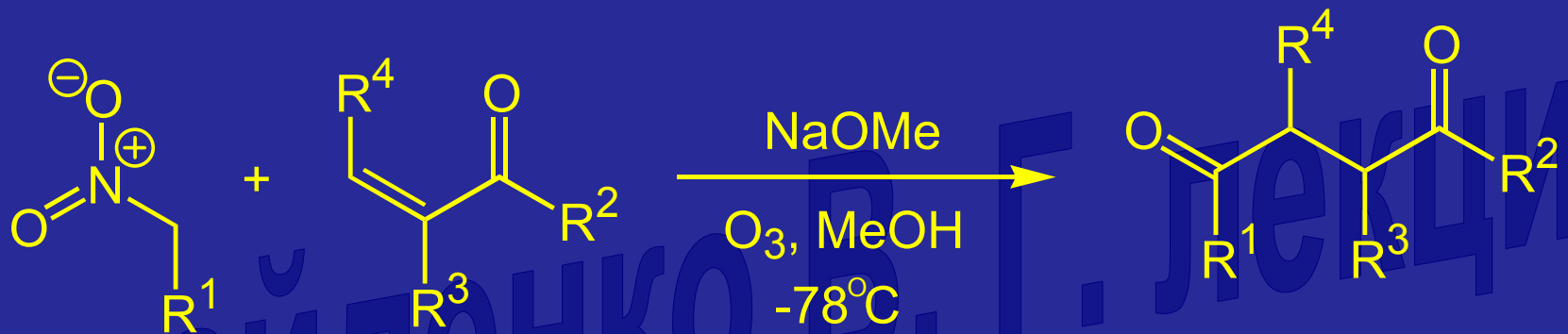




# Реакция Нефа







# Реакция нитроалканов с $\text{PCl}_3$

