

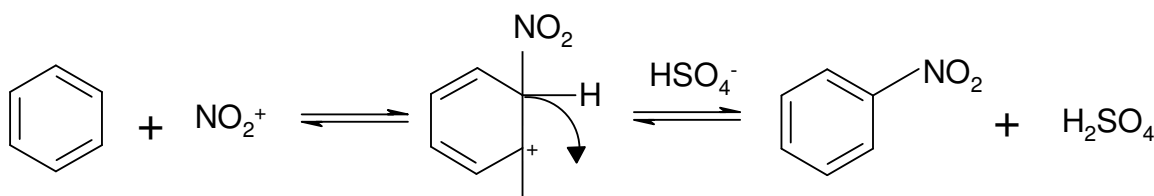
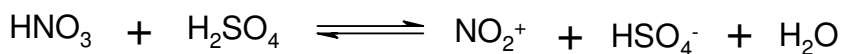
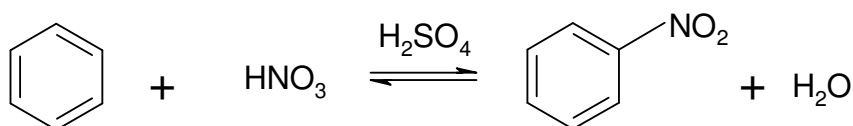
NITROWANIE

Proces polegający na wprowadzeniu jednej lub kilku grup nitrowych ($-\text{NO}_2$) do związków organicznych.

Środki nitrujące:

- mieszanina nitrująca: $\text{HNO}_{3\text{st.}} + \text{H}_2\text{SO}_{4\text{st.}}$
mieszanina stężonych kwasów azotowego (V) (60-65% techniczny) i siarkowego (VI) (92-93%, 95-98%), zawartość $\text{H}_2\text{SO}_{4\text{st.}}$ w stosunku do $\text{HNO}_{3\text{st.}}$ w mieszaninie nitrującej wynosi 7-9%

Mechanizm reakcji nitrowania mieszaniną nitrującą: substytucja elektrofilowa, elektrofilem jest kation nitroniowy (nitroilowy) NO_2^+ .

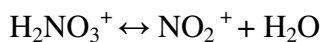
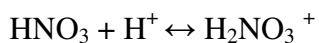
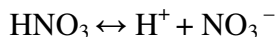


Rola H_2SO_4 w mieszaninie nitrującej:

- bierze udział w tworzeniu kationu nitroniowego NO_2^+
- wiąże wodę powstającą w reakcji nitrowania, zapobiega rozcieńczeniu HNO_3 i zachodzeniu reakcji ubocznych (rozcieńczony HNO_3 posiada właściwości utleniające)
- przesuwa równowagę reakcji w stronę produktów, powodując wzrost wydajności reakcji
- jego obecność w mieszaninie hamuje czynniki wywołujące korozję aparatury wykonanej z żelaza

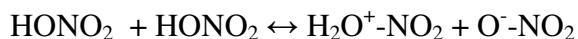
- stężony HNO_3** stosowany w przypadku związków, które łatwo ulegają nitrowaniu np. fenoli; nie jest dobrym środkiem nitrującym, ponieważ rozcieńczony wykazuje działanie utleniające

Mechanizm reakcji nitrowania stężonym HNO_3 : substytucja elektrofilowa, elektrofilem jest kation nitroniowy NO_2^+



Kation nitroniowy wytwarza się z kwasu azotowego(V) tylko w środowisku kwaśnym, a dodatek wody zmniejsza jego stężenie.

W najprostszym przypadku kwas azotowy(V) ulega samorzutnie zjawisku autoprotolizy:



- **dymiący HNO_3**
- **mieszanina dymiącego HNO_3 i oleum**
- **H_2SO_4 i azotany (V) (np. KNO_3 , NH_4NO_3)**

Niekiedy, w przypadku związków ulegających bardzo łatwo nitrowaniu stosowany jest kwas azotowy(V) i kwas octowy lub bezwodnik kwasu octowego, który jest dobrym rozpuszczalnikiem związków aromatycznych i wiąże wydzielającą się wodę podczas reakcji.

Efektywność procesu nitrowania zależy od:

- temperatury

nieznaczne przekroczenie maksymalnej temperatury może zahamować proces nitrowania, wzmocnić działanie utleniające kwasu lub powodować powstawanie izomerów

- rodzaju substancji poddawanej nitrowaniu

(obecność podstawników aktywujących/dezaktywujących w pierścieniu,

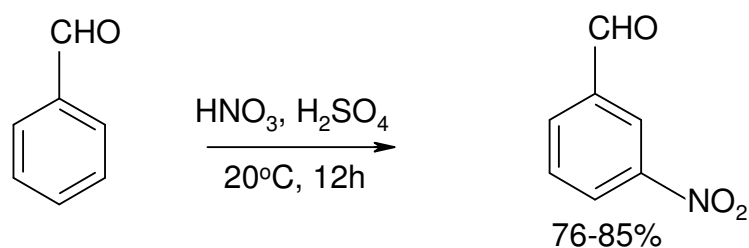
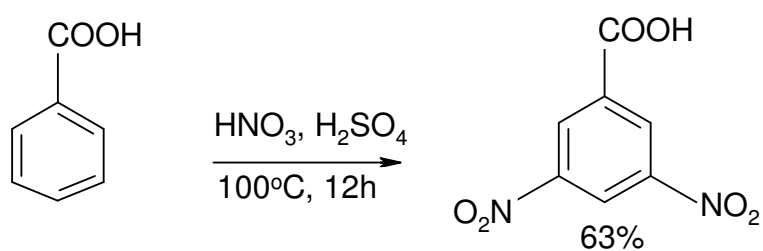
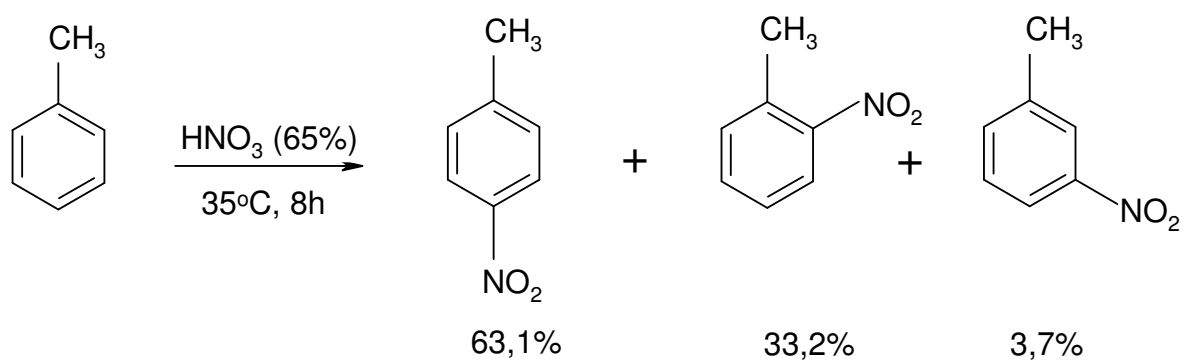
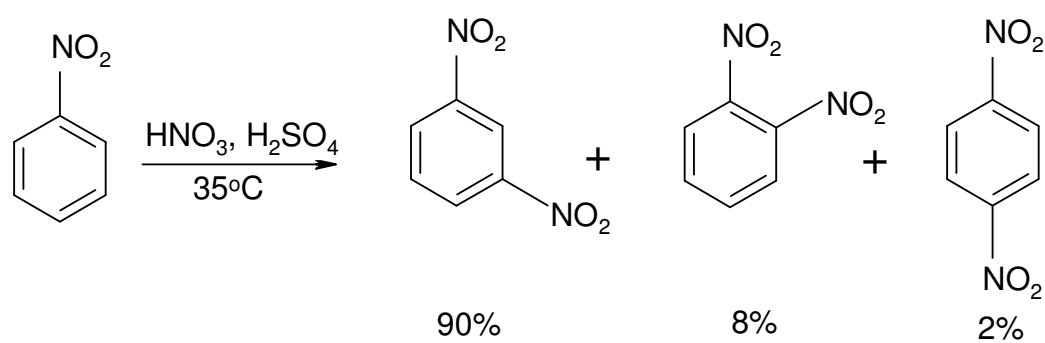
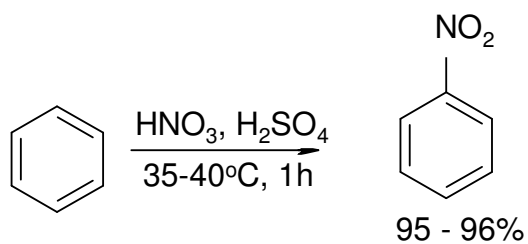
zmniejszenie szybkości reakcji w szeregu $\text{HO}-$, $\text{R}_2\text{N}-$, $\text{RCONH}-$, $\text{R}-\text{H}-$, $\text{X}-$, $\text{HCOO}-$, $\text{RCO}-$, HSO_3- , NO_2- , $\text{R}_3\text{N}-$;

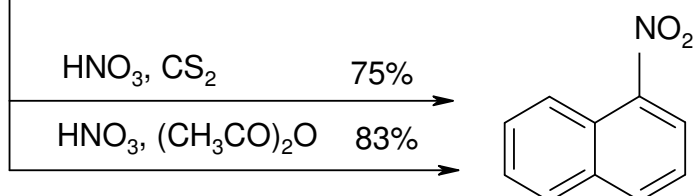
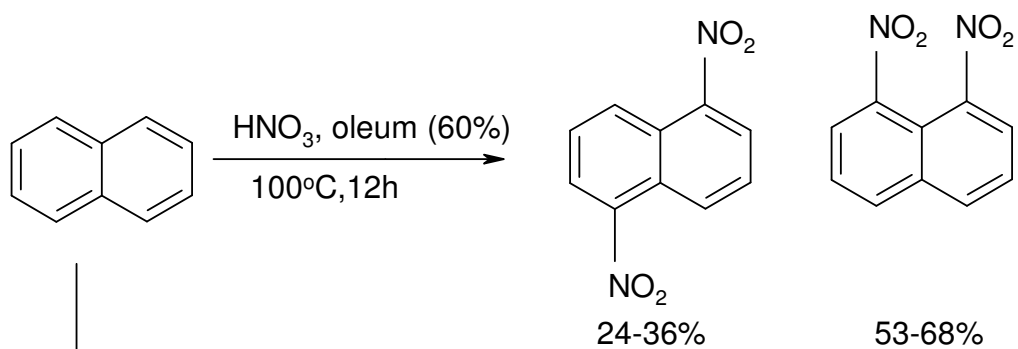
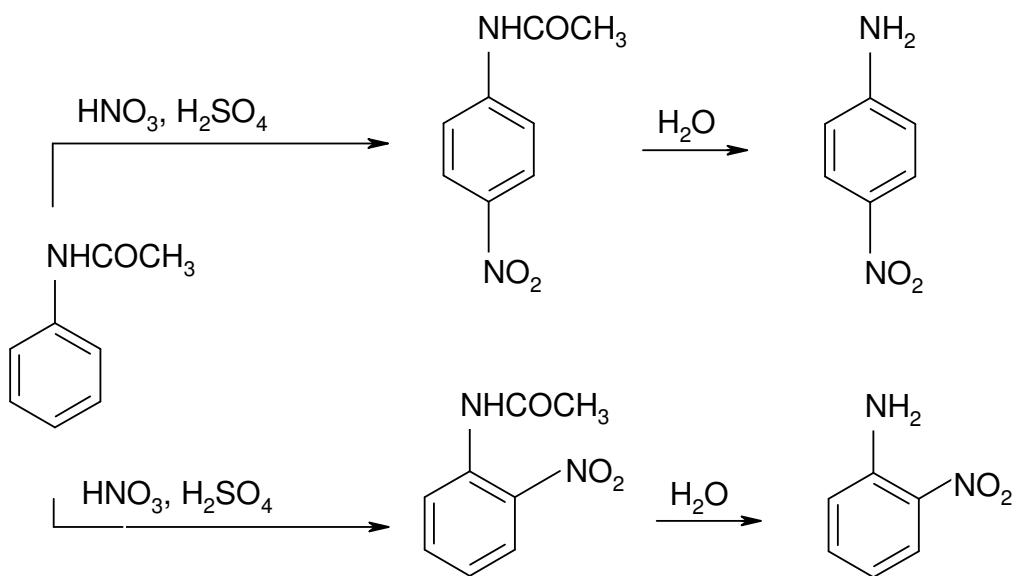
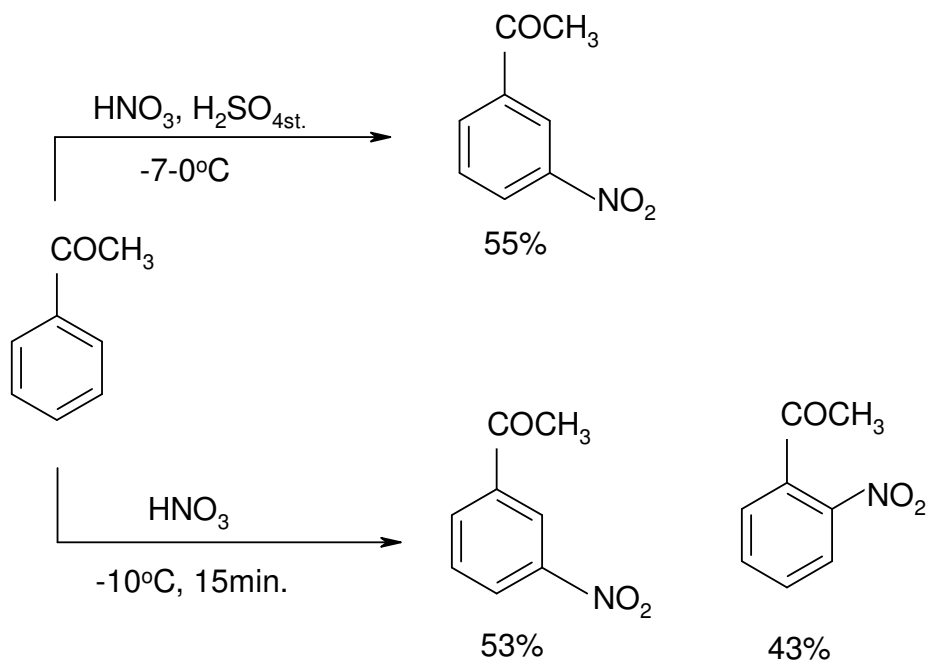
np. fenol >toluen > benzen > chlorobenzen >nitrobenzen;

naftalen >benzen > antrachinon)

- stężenia czynnika nitrującego

Przykłady reakcji nitrowania:





Technika nitrowania

Do reakcji nitrowania wykorzystuje się reaktory - nitratory wykonane ze stali kwasoodpornej, zaopatrzone w **termometr** (przekroczenie maksymalnej temperatury może spowodować zahamowanie procesu nitrowania i wzmożenie działania utleniającego HNO_3 oraz tworzenie się zmiennego składu procentowego izomerów), **płaszcz chłodzący** (proces egzotermiczny, możliwość wybuchowego rozkładu produktów nitrowania), **mieszadło śmigłowe** (zwiększenie powierzchni reagentów, zabezpieczenie przed przegrzaniem) i **system grzewczy**.