

Тақырыбы: Нитрлеу процестері

Жоспар:

1. Хош иісті қосылыстарды нитрлеу
2. Парафиндерді нитрлеу
3. Нитрлеу технологиясы

Нитрлеу — органикалық қосылыстардың молекулаларына-NO₂ нитро тобын енгізу реакциясы.

Мұнда бір немесе бірнеше нитро топтар субстрат деп аталатын молекулаға енгізіледі.

Нитро тобы органикалық молекулаға бастапқы көмірсутектер класына байланысты әртүрлі синтетикалық әдістермен енгізілуі мүмкін.

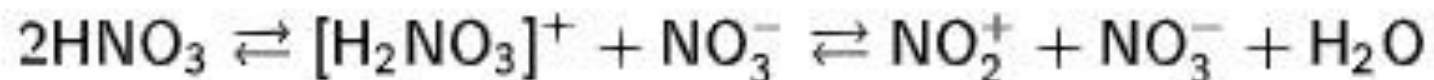
Нитрлеу реакциясы **электрофильді**, нуклеофильді немесе **радикалды механизм** арқылы жүруі мүмкін.

Бұл реакциялардағы белсенді бөлшек сәйкесінше **NO₂⁺ нитроний катионы**, **NO₂ нитрит ионы** немесе **NO₂ радикалы** болып табылады.

Процесс C, N, O атомдарындағы сутегі атомын алмастыру немесе нитро тобын бірнеше байланыс арқылы қосу болып табылады.

Электрофильді нитрлеу

Электрофильді нитрлеу кезінде негізгі нитрлеуші агент азот қышқылы болып табылады.



Сусыз азот қышқылы реакция арқылы автопротолизденеді:

Су тепе-теңдікті солға жылжытады, сондықтан 93-95% азот қышқылында нитроний катионы табылмайды.

Осыған байланысты азот қышқылы суды байланыстыратын концентрлі күкірт қышқылымен немесе олеуммен қоспада қолданылады: сусыз күкірт қышқылындағы азот қышқылының 10% ерітіндісінде тепе-теңдік толығымен оңға жылжиды.

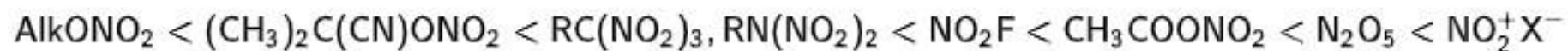
Күкірт және азот қышқылдарының қоспасынан басқа азот оксидтері мен органикалық нитраттардың Льюис қышқылдарымен (AlCl_3 , ZnCl_2 , BF_3) әртүрлі комбинациялары қолданылады.

Азот қышқылының сірке ангидридімен қоспасы күшті нитрлеу қасиеттеріне ие, онда ацетил нитраты мен азот оксидінің (V) қоспасы, сондай-ақ азот қышқылының күкірт оксиді (VI) немесе азот оксиді (V) қоспасы түзіледі.

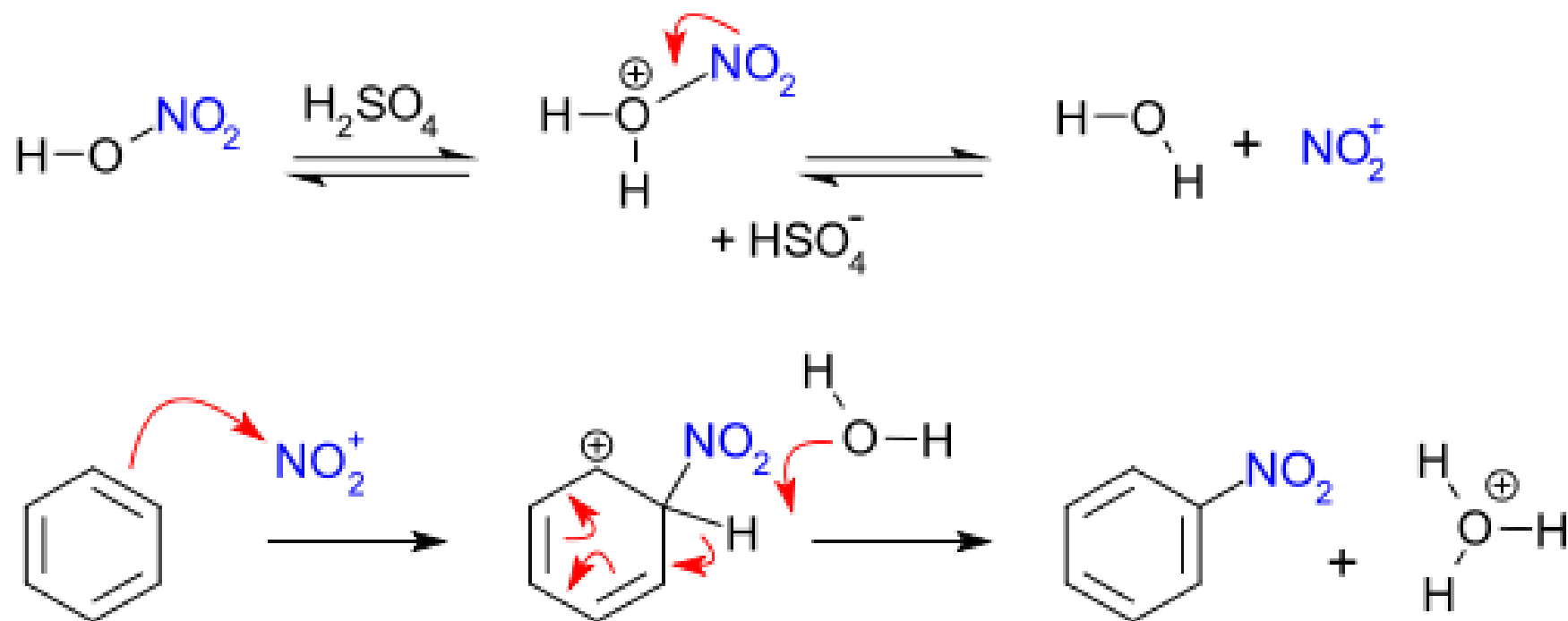
Процесс нитрат қоспасының таза затпен тікелей әрекеттесуімен немесе соңғысының полярлы еріткіштегі ерітіндісінде (нитрометан, сульфолан, сірке қышқылы) жүзеге асырылады.

Полярлы еріткіш реактивті заттарды ерітуден басқа, $[H_2NO_3]^+$ ионын ерітеді және оның диссоциациялануына ықпал етеді.

Зертханалық жағдайда **нитраттар** мен **нитроний тұздары** жиі қолданылады, олардың нитрат белсенділігі келесі қатарда артады:



Бензолды нитрлеу механизмі:



Ароматты қосылыстарды нитрлеу электрофильді алмасу реакциясына жатады.

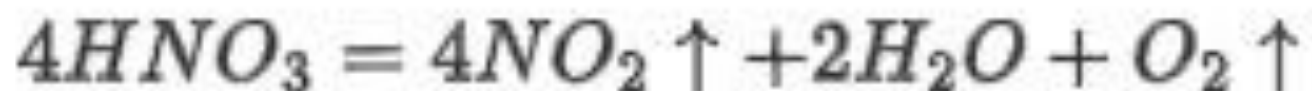
А) Хош иісті қосылыстарды азот және күкірт қышқылдарының қоспасымен нитрлеу (нитрлеу қоспасы)

Азот пен күкірт қышқылдарының қоспасымен нитрлеу көбінесе хош иісті нитроқосылыстар алудың ең кең таралған әдісі болып табылады.

Мұндай композицияның нитрлеу қоспасы, соның ішінде дәрілік заттар мен дәрумендер өндірісінде қолданылады.

Есте сақтаңыз! Күкірт қышқылының концентрациясы субстраттың реактивтілігі неғұрлым төмен болса және оның молекуласына нитротоптар саны неғұрлым көп енгізілсе, соғұрлым жоғары болуы керек.

Нитрлеу жоғары емес температурада жүзеге асырылады, өйткені температураның жоғарылауы азот оксидтерін қалыптастыру үшін азот қышқылының ішінара ыдырауына әкеледі:



Б). Концентрленген азот қышқылымен нитрлеу:

Концентрленген азот қышқылы нитрлеу қоспасына қарағанда айтарлықтай аз қолданылады. Концентрленген азот қышқылымен нитрлеу жылдамдығы әдетте төмен.

Сонымен, бензол қыздырылған кезде де концентрленген азот қышқылымен өте баяу әрекеттеседі, ал азот пен күкірт қышқылдарының қоспасымен реакция жоғары өнімділікпен жүреді (%).

Әдіс, әдетте, ксилол сияқты белсендірілген ароматты қосылыстарды нитрлеу үшін қолданылады.

В). Азот және сірке қышқылдарының қоспасымен нитрлеу:

Бұл әдіспен **белсенді арендер** нитратталады, мысалы, фенол, гидроксibenзальдегид, салицил қышқылы, фуран, пиррол, нафталин туындылары, антрацен және басқалар.

Г). Сұйылтылған азот қышқылымен нитрлеу:

Сұйылтылған азот қышқылы **фенолдар мен аминдерді** нитрлеу үшін қолданылады. Нитрлеу "нитроздану–тотығу" механизмі бойынша жүреді.

Алкендерді нитрлеу апротикалық нитрлеу агенттерінің әсерінен реакция жағдайларына және бастапқы реагенттердің құрылымына байланысты бірнеше бағытта жүреді.

Аминдерді нитрлеу N-нитроаминдерге әкеледі. Бұл процесс қайтымды

Аминдерді нитрлеу концентрацияланған азот қышқылымен, сондай-ақ оның күкірт қышқылымен, сірке қышқылымен немесе сірке ангидридімен қоспаларымен жүзеге асырылады.

Спирттер кез келген нитрлеуші агенттермен нитрленеді; реакция қайтымды

Нуклеофильді нитрлеу

Бұл реакция **алкил нитриттерін** синтездеу үшін қолданылады.

Реакциялардың бұл түріндегі **нитрлеуші агенттер** - апротикалық диполярлы еріткіштердегі сілтілі **металл нитриттерінің тұздары**.

Субстраттар - алкилхлоридтер мен алкилиодидтер, α -галогенкарбон қышқылдары және олардың тұздары, алкилсульфаттар.

Радикалды нитрлеу

Радикалды нитрлеу нитроалкандар мен нитроалкендерді алу үшін қолданылады.

Нитрат агенттері - азот қышқылы немесе азот оксидтері.

Алкандардың реактивтілігі біріншіден үшіншіге ауысқанда артады.

Реакция сұйық фазада (қалыпты қысымдағы азот қышқылы немесе азот оксидтері, 2-4,5 МПа және 150-220°C температурада) және газ фазасында (азот қышқылының булары, 0,7-1,0 МПа, 400-500°C) жүзеге асырылады.

2. ПАРАФИНДЕРДІ НИТРЛЕУ

Парафин - негізінен $C_{18}H_{38}$ (октадекан) - $C_{35}H_{72}$ (пентатриаконтан) құрамындағы қалыпты құрылымдағы шекті көмірсутектердің (алкандардың) балауыз тәрізді қоспасы.

Балқу температурасы - $45^{\circ}C$ -тан $65^{\circ}C$ -қа дейін;
қайнау температурасы - $370^{\circ}C$ -тан жоғары;
тұтану температурасы - $200-250^{\circ}C$.

Негізінен мұнайдан алынады.

Ауыр және жеңіл көмірсутектер концентрациясының арақатынасына байланысты парафин сұйық, қатты және ұсақ кристалды болуы мүмкін (церезин)

Бахман бірлескен авторлармен және Уотерс атап өткендей, газ тәрізді алкандардың реакцияларының көпшілігі радикалды механизмдер арқылы жүреді.

Бахман жақында жарияланған мақалаларында пропан мен бутанның 420-425°C бу фазалық нитрленуінде жүретін реакциялардың еркін радикалды механизмінің пайдасына көптеген эксперименттік мәліметтер келтірді.

Олар бу фазасындағы бос радикалдардың концентрациясын арттыратын белгілі оттегінің немесе галоидтың шектеулі мөлшерін қосу да нитрлеу дәрежесін арттыратынын көрсетті.

Парафиндердің газ фазалық нитрлеу реакцияларынан пропанды 40-70% азот қышқылымен нитрлеу процесі өнеркәсіптік мәнге ие болды.

Оңтайлы температура 400-450 °C құрайды.

Сұйық фазалы 160-180°C жоғары қайнаған парафиндер фазалы нитрлеудің ең тиімді әдісі - азот қышқылының буларымен нитрлеу.

Бұл жағдайда көпіршікті типтегі реактордағы сұйық көмірсутек 130-220 °C температурада нитрленеді. Қыздыру және булану кезінде қышқыл реакция кезінде бөлінетін жылуды сіңіреді.

Парафиндердің нитрленуі параллель тотығу реакциясымен бірге жүреді.

Парафиндерді нитрледі алғаш рет **М.И. Коновалов** XIX ғасырдың соңында жүзеге асырды.

Кейінірек парафиндерді нитрледің келесі әдістері практикалық маңызға ие болды:

- 1) 350-500° C газ фазасында 40-70% HNO₃ көмегімен
- 2) 100-200° C температурада сұйық фазада 50-70% HNO₃
- 3) сұйық немесе газ фазасында азоттың төрт оксидімен

Парафиндердің жоғары температуралы газ-фазалық нитрлеу процестерінде көміртегі тізбегінің ыдырауы нәтижесінде пайда болатын төменгі нитропарафиндер де әрқашан алынады. Олардың құрамы бастапқы молекуладағы кез келген C—C байланысының бөлінуіне сәйкес келеді.

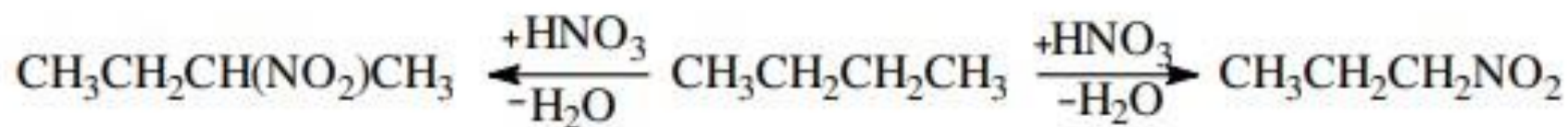
350-500 °C температурада парафиндердің газ фазалық нитрленуі көмірсутектердің ыдырауы мен тотығу реакцияларымен асқынған радикалды тізбекті механизм арқылы жүреді.

Парафиндерді азот тетроксидімен нитрлеу кезінде реакция механизмі тізбекті емес, өйткені түзілген радикалдар қалпына келтірілмейді.

Парафиндерді нитрлеу, сондай-ақ оларды хлорлау процестеріндегідей сияқты, нитро тобы бастапқы көмірсутектегі әр түрлі көміртек атомдарындағы сутегі атомдарын алмасу арқылы кез-келген позицияға ауысады.

Олардың реактивтілігі парафиндердің хлорлануымен бірдей ретпен өзгереді: үшіншілік- > екіншілік- > біріншілік-.

Температураның жоғарылауынан изомерлі нитропарафиндердің қоспасы түзіледі, ал көміртегі қаңқасының изомерленуі болмайды:



Парафинді нитрлеу реакциясы **бос радикалды процестерге** жатады.

Азот қышқылының ыдырауы және нәтижесінде пайда болған бөлшектердің көмірсутегімен әрекеттесуі:



Нитропарафиндер - әлсіз иісі бар түссіз сұйықтықтар.

Олар еріткіш ретінде қолданылады және органикалық синтездің аралық өнімі ретінде үлкен маңызға ие болды.

Олардан нитроспирттер, амин спирттері, нитроолефиндер, бірқатар жаңа жарылғыш заттар және басқа да бағалы заттар алады

Процестің шарттары

Парафиндердің газ фазалық нитрлеу реакцияларынан 40-70% азот қышқылымен пропанды нитрлеу процесі өнеркәсіптік мәнге ие болды.

Алынған нитропарафиндердің қоспасында 25 % нитрометан (т. 101,2 °С), 10% нитроэтан (т. 114 °С), 25 % 1-нитропропан (т. 131,6 °С) және 40% 2-нитропропан (т. 120,3 °С).

Оларды ректификация арқылы бөлуге болады.

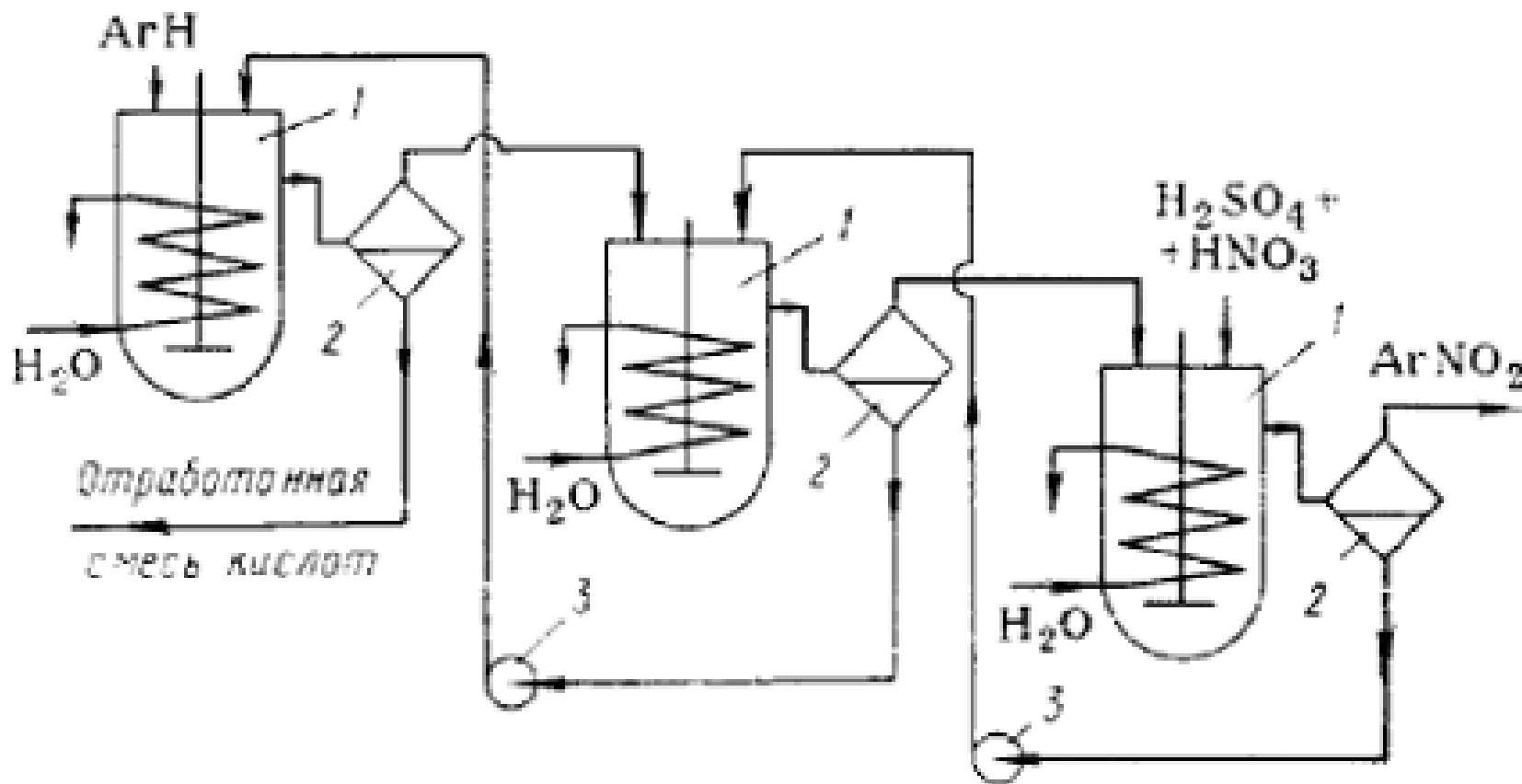
3. Нитрлеу технологиясы

Нитрлеу әдетте араластырғыштары бар реакторлар каскадында жүргізіледі, әрбір аппараттан кейін нитрлеуші қоспадан органикалық фазаны бөлу үшін сепаратор орнатылады. Бұл жағдайда жаңа нитрлеуші қоспа (немесе көмірсутек) соңғы реакторға жіберіледі, мұнда бастапқы материалды толық нитрлеу үшін ең қатаң шарттар қажет.

Осы реактордан жұмсалған қышқылдар бөлініп, алдыңғы аппаратқа жіберіледі және т.б.;

Органикалық реагентке қатысты нитрлеуші қоспаның қарсы ағымы осылай жүзеге асады.

Хош иісті қосылыстарды нитрлеу технологиясы



Ароматты қосылыстарды нитрлеудің реакция бірлігі: 1
– нитраторлар; 2 – бөлгіштер; 3 – сорғылар

Пропанды азот қышқылымен газ фазалық нитрлеудің технологиялық схемасы

Процесс адиабаталық типті цилиндрлік аппаратта 2 жүзеге асырылады, онда жылу алмасу құрылғылары жоқ. Реакция жылуы бастапқы көмірсутекті және булану азот қышқылын қыздыруға жұмсалады, ол аппарат биіктігі бойынша әртүрлі нүктелерде орналасқан саптамалар арқылы реакция кеңістігіне айдалады.

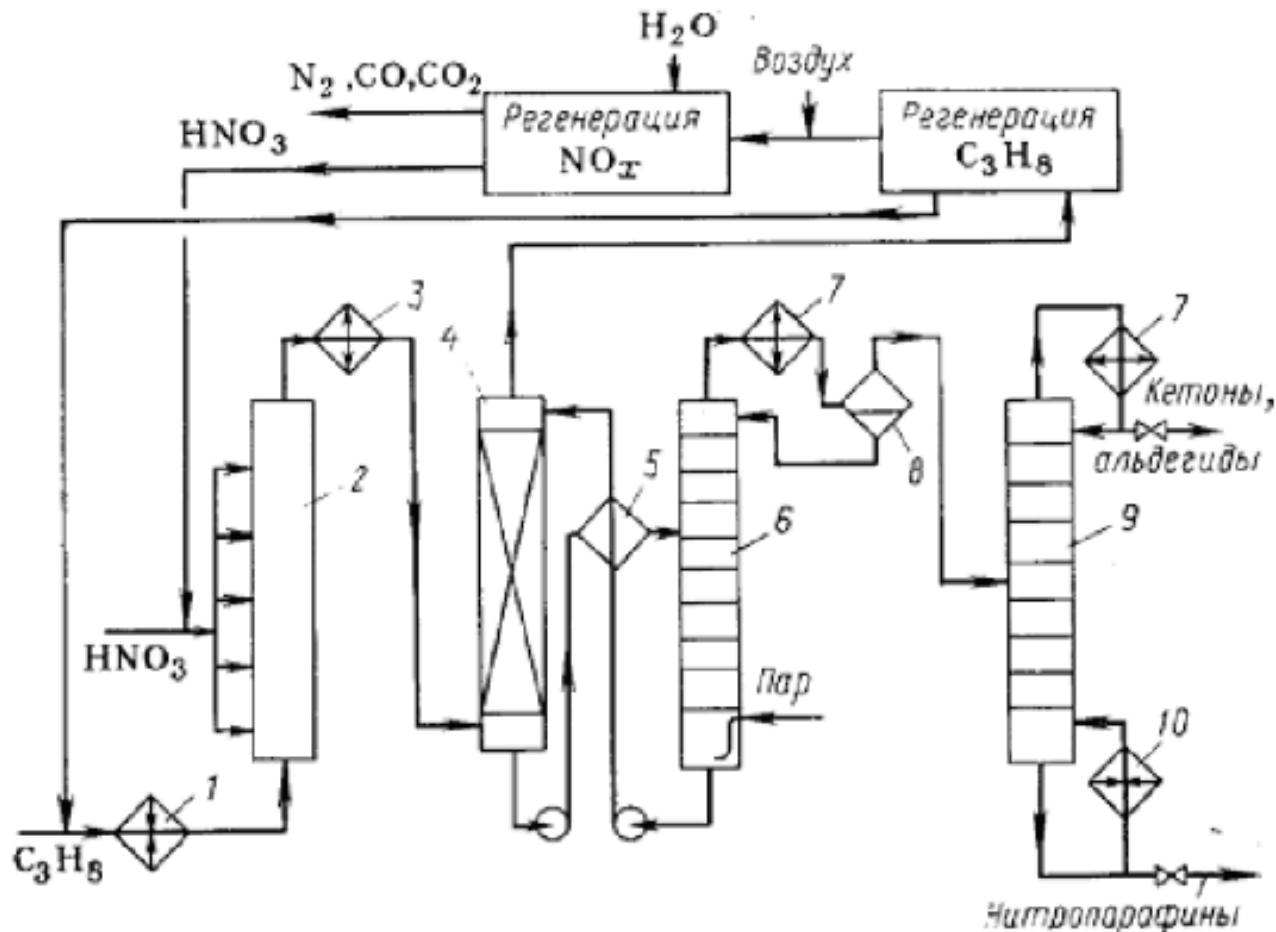
Бұл реактордың бүкіл көлемінде қышқылға қатысты көмірсутектің көп мөлшеріне қол жеткізе отырып, жарылғыш қоспалардың пайда болу мүмкіндігін, қызып кетуді және шамадан тыс тотығуды болдырмайды.

Қыздырылған пропан реактордың түбіне түседі. Нитрлеу және тотығу өнімдері айтарлықтай артық алынған реакцияға түспеген пропанмен бірге тоңазытқышта 3 сумен салқындатылады және тотығу өнімдерін (альдегидтер мен кетондар) ұстап, нитроқосылыстарын конденсациялау үшін абсорберге 4 түседі.

Абсорбер гидроксилламинхлоридінің сулы ерітіндісімен суарылады, ол оксимдер түріндегі ұшпа карбонилді қосылыстарды байланыстырады. Абсорбер текшесінің сұйықтығы аршу колоннасына 6 жіберіледі, онда нитропарафиндер, сонымен қатар оксимдердің гидролизі кезінде түзілетін альдегидтер мен кетондар абсорбенттен тазартылады, олар жылу алмастырғышта 5 салқындағаннан кейін абсорберге қайтарылады. Аршу колоннасынан 6 бу конденсаторда 7 конденсацияланады және сепараторда 8 екі қабатқа бөлінеді.

Төменгі, сулы қабат аршу колоннасының жоғарғы пластинасына қайтарылады, ал жоғарғы, органикалық қабат түзеткіш колоннаға 9 жіберіледі. Онда ұшқыш альдегидтер мен кетондар дистилденеді, ал нитропарафиндердің қоспасы әлі де колоннаға жиналады. Нитропарафиндер оларды тазарту және түзетуден тұратын одан әрі өңдеуге жіберіледі, оның барысында су, нитрометан, нитроэтан, 2-нитропропан және 1-нитропропан дәйекті түрде тазартылады. Процестің тиімділігі көбінесе абсорберден шығатын газдарда болатын пропан мен азот оксидтерін қалпына келтіру мүмкіндігіне байланысты. Бұл газдардың құрамында ~85% C_3H_8 және 10% NO бар. Регенерация жүйесінде пропан сығымдау және салқындату немесе басқа компоненттер (N_2 , CO , CO_2) ерімейтін керосинмен сіңіру арқылы қоспадан бөлінеді. Қалған газға ауа қосылады, ал алынған азот диоксиді сумен немесе сұйылтылған азот қышқылымен ұсталады. Бұл процесте азот оксидтері азот қышқылына айналады, ал қалдық газ атмосфераға таралады. Регенерацияланған пропан мен азот қышқылын жаңа реагенттермен араластырып, нитраторға қайтарады.

Пропанды азот қышқылымен газ фазалық нитрлеудің технологиялық схемасы суретте көрсетілген



Пропанды нитрлеудің технологиялық схемасы: 1 – қыздырғыш; 2 – реактор; 3 – тоңазытқыш; 4 – сіңіргіш; 5 – жылу алмастырғыш; 6 – бумен пісіру бағанасы; 7 – конденсатор; 8 – бөлгіш; 9 – түзету колоннасы; 10 – қазандық

Нитротоптар көптеген **дәрілік қосылыстардың** құрамында кездеседі. Атап айтсақ:

- Фурацилин
- Левомицетин
- Нитроглицерин;
- Нитросорбид, т.б.

Ондай қосылыстар **микробқа қарсы, паразиттерге қарсы, спазмолитикалық**, т.б. қасиеттерге ие

Сонымен қатар, олар дәрілік заттарды синтездеуде аралық өнімдер де болып табылады.

Көптеген химиктер мен химиялық инженерлер нитрлеу процестерін жетілген деп санаса да, соңғы 10-15 жылда химияны нақтылайтын және бұрын қол жетімсіз немесе жету қиын нитрлеу өнімдерін алу әдістерін көрсететін айтарлықтай **жаңа ақпарат** алынуда.

Сондай-ақ өндіріс **шығындарын** барынша азайтатын және қауіпсіздік **қаупін азайтуға** жауап беретін жаңа және жетілдірілген нитраттау процестері әзірленуде.

Хош иісті қосылыстардың нитрленуі бензой және салицил қышқылдарының бейтарап немесе қышқыл ерітінділерінде сәулелену арқылы зерттелген.

Бұл зерттеулерде байқалған өнімдер нитрлеу (нитробензол түрінде) немесе нитрлеу және тотығу (сәйкес нитрофенолдар түрінде) өнімдері болды. Осы процестер туралы түсінігімізді кеңейту үшін біз қышқыл, бейтарап және сілтілі сулы ерітінділердегі бензол мен фенолдың сәулеленуден туындаған нитрленуі зерттелген.

Қорыта айтқанда,

Парафиндердің (қаныққан көмірсутектердің) нитрлеуі стандартты жағдайда өте қиын.

Бұл реакцияны көбінесе арнайы жағдайларда, жоғары температура мен қысымда, және катализаторлардың қатысуымен жүзеге асыруға болады.

Әдетте, нитрлеу реакциялары көбінесе ароматты қосылыстарға (бензол сияқты) бағытталады, өйткені олар нитрлеуге әлдеқайда оңай ұшырайды.