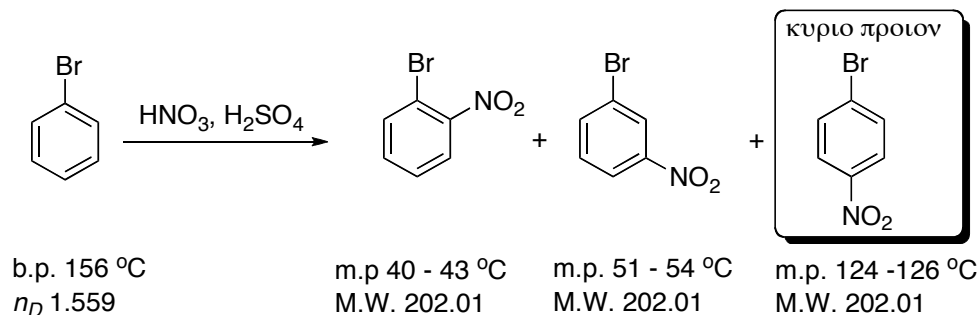


Ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση : 4-βρωμονιτροβενζόλιο



Η ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση είναι μια σημαντική αντίδραση που επιτρέπει την εισαγωγή διαφόρων χαρακτηριστικών ομάδων σε ένα αρωματικό δακτύλιο. Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο δημιουργείται στην αντίδραση, π.χ. το θεικό οξύ μετατρέπει το νιτρικό οξύ στο, εξαιρετικά δραστικό, ηλεκτρονιόφιλο, νιτρώδο κατιόν.

Οι αρυλο νιτρο ενώσεις παρασκευάζονται πολύ εύκολα με την επίδραση μίγματος νιτρικού και θεικού οξέος στους 50 – 60 $^{\circ}\text{C}$. Υψηλότερες θερμοκρασίες δεν συνιστώνται για την αποφυγή εισαγωγής και δεύτερης νιτρο ομάδας ή της οξειδωτικής διάσπασης του αρωματικού δακτυλίου. Στην αντίδραση νίτρωσης, το νερό είναι ένα από τα προϊόντα της αντίδρασης και ο ρόλος του θεικού οξέος σε αντιδράσεις νίτρωσης, είναι και η απορρόφηση του δημιουργούμενου μορίου νερού, ώστε να παρεμποδίζεται η αραίωση του νιτρικού οξέος.

Όταν στον αρωματικό δακτύλιο υπάρχουν υποκαταστάτες δέκτες ηλεκτρονίων, τότε η νίτρωση μπορεί να επιτευχθεί με χρήση ατμίζοντος νιτρικού οξέος και πυκνού θεικού οξέος. Σε αντίθεση, όταν υπάρχουν υποκαταστάτες δότες ηλεκτρονίων, λόγω της ενεργοποίησης του δακτυλίου, η αντίδραση νίτρωσης πραγματοποιείται σε ηπιότερες συνθήκες.

Σε αντίθεση, οι αλειφατικές νιτρο ενώσεις παρασκευάζονται πολύ δύσκολα με απευθείας νίτρωση, βιομηχανικά παρασκευάζονται με νίτρωση στην αέριο φάση.

Σύνθεση του 4-βρωμονιτροβενζολίου:

Σε μια τρίλαιμη σφαιρική φιάλη των 100 mL εφοδιασμένη με μαγνητική ράβδο και περιέχει 10 mL πυκνού νιτρικού οξέος προστίθενται αργά, διαμέσου σταγονομετρικού χωνιού, 10 mL πυκνού θειικού οξέος. Μετά τη ψύξη του μίγματος σε θερμοκρασία δωματίου, αφαιρείται το σταγονομετρικό χωνί και η τρίλαιμη φιάλη εφοδιάζεται με θερμόμετρο και κάθετο ψυκτήρα.

5.5 mL (10.0 g, 0.064 mol) βρωμοβενζολίου προστίθενται σε διάστημα 15 min, διαμέσου του κάθετου ψυκτήρα, σε δόσεις 1 - 2 mL. Η αντίδραση είναι εξώθερμη, χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή η θερμοκρασία να μην υπερβεί τους 55 °C, με τη βοήθεια παγόλουτρου ή κρύου νερού. Μετά το τέλος της προσθήκης του βρωμοβενζολίου, όταν η θερμοκρασία του μίγματος πλησιάζει τη θερμοκρασία δωματίου, το μίγμα της αντίδρασης θερμαίνεται με υδατόλουτρο στους 60 °C για 30 min.

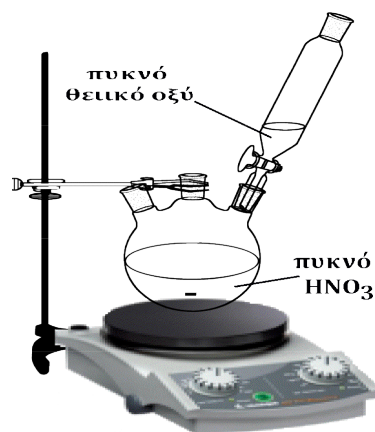
Το θερμό μίγμα της αντίδρασης αποχύνεται σε 100 mL πάγου-νερού με συνεχή ανάδευση. Το αποβαλλόμενο 4-βρωμονιτροβενζόλιο, διηθείται σε χωνί Buchner, πλένεται με κρύο νερό μέχρι το διήθημα να μην είναι πλέον όξινο, και ξηραίνεται στον ηθμό. Ανακρυσταλλώνεται από αιθανόλη (5 mL αιθανόλης/1 g ακάθαρτου προϊόντος).

Πραγματοποιείτε TLC ανάλυση. Χρησιμοποιώντας δείγματα ισομερών βρωμονιτροβενζολίων ελέγχετε το ανακρυσταλλωμένο προϊόν και το διήθημα της ανακρυστάλλωσης (διαλύετε 1 mg στερεής ένωσης σε 0.5 mL διχλωρομεθανίου στο κάθε δοχείο, ο διαλύτης ανάπτυξης είναι 9:1 εξάνιο-οξικός αιθυλεστέρας).

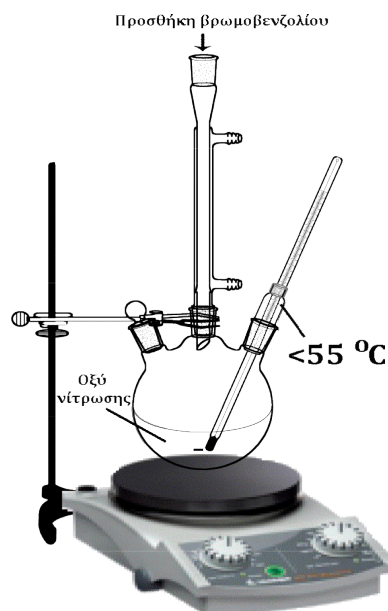
Υπολογίζετε την απόδοση της αντίδρασης, πραγματοποιείτε το τεστ Beilstein, μετράτε το σημείο τήξης και το φάσμα IR (KBr) του καθαρού 4-βρωμονιτροβενζολίου.

Παρατηρήσεις:

Τα πυκνά οξέα που χρησιμοποιείτε στην άσκηση είναι εξαιρετικά διαβρωτικά και τοξικά, προκαλούν δε σοβαρά εγκαύματα στο δέρμα. Το πυκνό νιτρικό οξύ είναι άχρωμο όταν είναι καθαρό, πρακτικά όμως εμφανίζει κιτρινωπό χρώμα λόγω της ύπαρξης οξειδίων του αζώτου. Τα αποπνεικτικά οξειδία του



Παρασκευή οξέος νίτρωσης



Διάταξη πειράματος

αζώτου που δημιουργούνται μπορούν να προκαλέσουν σοβαρές βλάβες στο αναπνευστικό σύστημα.

Ερωτήσεις:

1. Πόσο καθαρό είναι το προϊόν σας; Ποιά δεδομένα συνηγορούν.
2. Πως μπορείτε να συνθέσετε το 2-βρωμονιτροβενζόλιο;
3. Πως μπορείτε να συνθέσετε το 3-βρωμονιτροβενζόλιο;

Φάσμα IR (KBr) του 4-βρωμονιτροβενζολίου

