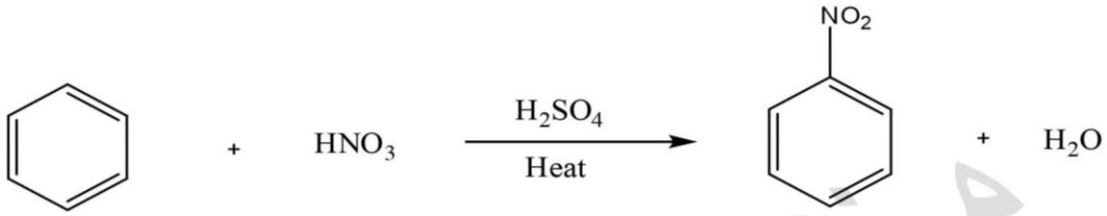
نيترة الهيدروكاربونات الاروماتية: Nitration of Aromatic Hydrocarbons

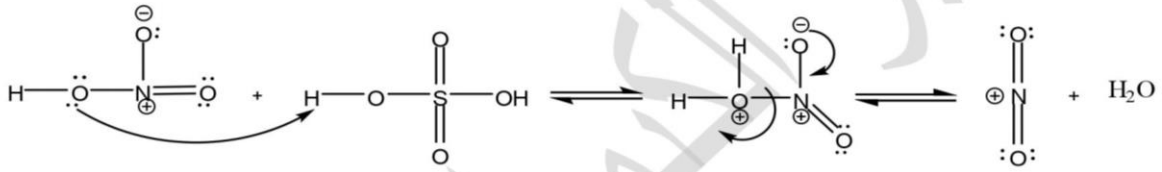
الغرض من التجربة: تحضير النيتروبنزين Preparation of Nitrobenzene

الجزء النظري

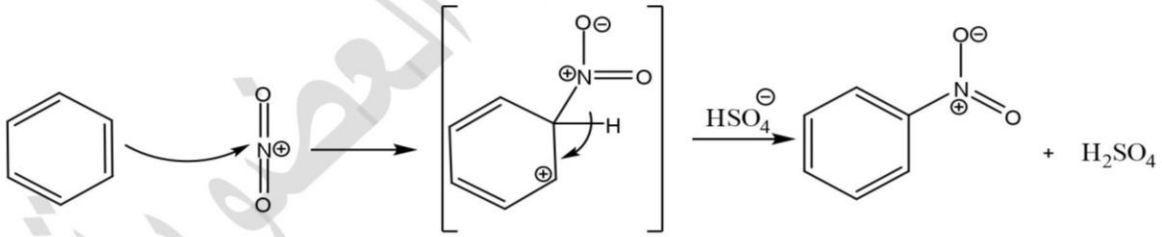
يحضر النيتروبنزين من تفاعل حامض النتريك المركز مع البنزين بوجود حامض الكبريتيك المركز كعامل مساعد اذ يرتبط نتروجين مجموعة النترو بكاربون الحلقة الاروماتية.



يعمل حامض الكبريتيك على تجهيز وسط حامضي وتحويل حامض النتريك إلى النترونيوم $\overset{\oplus}{NO_2}$ شديد الفعالية والذي يكون هو العامل الحقيقي في النيترة.

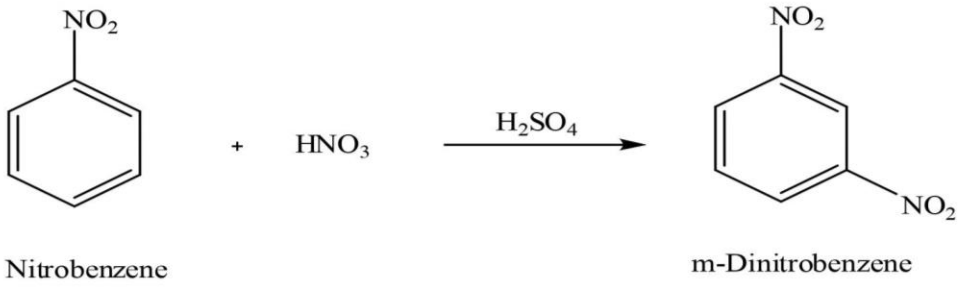


ان ميكانيكية الإحلال في الحلقة الاروماتية تشمل هجوم الكاشف الالكتروفيلي (ايون النترونيوم) على الحلقة الاروماتية والتي تعد كاشفا نيوكليوفيليا , لتعطي ايون الكاربونيوم حيث ينتقل منه بروتون إلى ايون البيكبريتات التي تكون هي المادة الأقوى قاعدية في مزيج التفاعل.



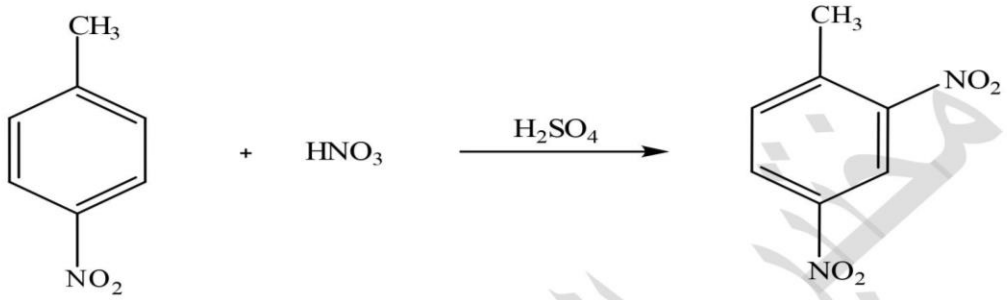
Sigma Complex

إن المواد التي لا يحدث فيها نيترة بسهولة بمزيج حامضي النتريك وحامض الكبريتيك المركزين يمكن أن تزداد شدة التفاعل باستعمال حامض الكبريتيك الداخن (المحتوي أكثر من 60% ثالث اوكسيد الكبريت) أو بحامض النتريك الداخن , لذلك يتحول النيتروبنزين بواسطة مزيج من حامض النتريك الداخن وحامض الكبريتيك المركز إلى (الميتا- داي نتروبنزين m-Dinitrobenzene) بمنتوج حوالي 90% مع كميات قليلة من ايزومرات الاورثو والبارا , والأخير يمكن التخلص منه وحذفه بإعادة بلورة المنتوج في مذيب مناسب.



Nitrobenzene m-Dinitrobenzene

كذلك يمكن تحويل البارا- نتروتولوين الى 4,2- داي نتروتولوين :

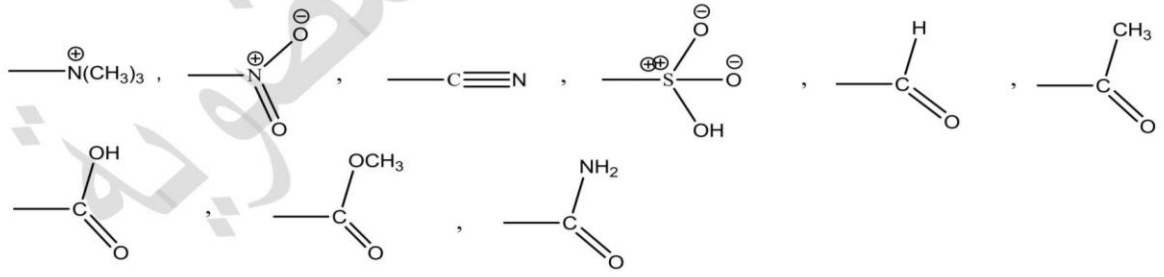


p-Nitrotoluene 2,4-Dinitrotoluene

إن مجموعة النترو (NO_2ــ) هي مجموعة غير مشبعة وتحتوي ذرة النتروجين شحنة موجبة, بينما تكون مجموعة الهيدروكسيل (OH ــ) مشبعة, فمجموعة النترو الموجهة نحو الميتا تجعل التعويض أكثر صعوبة أي تقلل من نشاط الحلقة الاروماتية. أما مجموعة الهيدروكسيل الموجهة نحو مواقع الاورثو والبارا تسهل التعويض وتؤدي إلى تنشيط الحلقة الاروماتية.

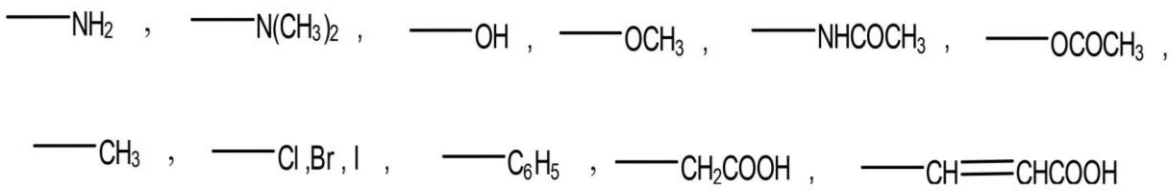
المجاميع الموجهة نحو الميتا:

تشمل تلك المجاميع التي تكون فيها الذرة المرتبطة بالحلقة الاروماتية مباشرة موجبة الشحنة أو غير مشبعة تماما وهي:



المجاميع الموجهة نحو الاورثو والبارا:

وتشمل تلك المجاميع المشبعة أو التي تكون غير مشبعة نوعا ما في المنطقة التي ترتبط بالحلقة وهي:



الجزء العملي

الأجهزة والمواد المستخدمة Instruments and Chemicals

دورق دائري 250ml , مكثف عاكس , محرار , قمع فصل , حمام مائي , دورق مخروطي , بيكر.

بنزين , حامض النتريك المركز, حامض الكبريتيك المركز , بيكربونات الصوديوم , كلوريد الكالسيوم اللامائي.

طريقة العمل Procedure

1) ضع 21ml حامض النتريك المركز في دورق دائري سعة 250ml ,وأضف بعده دفعات مع التحريك 25ml من حامض الكبريتيك المركز.
2) دع المزيج يبرد خلال الدفعات بغمر الدورق في الماء البارد , ضع محرارا في مزيج الحامض.
3) أضف 17.5ml من البنزين بدفعات 3-2)ml) لكل دفعة , رج محتويات الدورق جيدا لمزجها تماما بعد كل إضافة من البنزين, لا تدع درجة حرارة المزيج تصل فوق $55C^{o}$ (اغمر الدورق عند الضرورة في الماء البارد).
4) بعد إتمام إضافة البنزين رتب مكثفا عاكسا إلى الدورق وسخن حمام مائي درجة حرارته $60C^{o}$ (لا تدع درجة الحرارة ترتفع أكثر) لمدة 45-40)min) ارفع الدورق بين فترة وأخرى من الحمام المائي ورجه بشدة .
5) أضف خليط التفاعل إلى 150ml من الماء البارد في بيكر , حرك المزيج لغسل النيتروبنزين , ثم اترك المزيج ليركد. (ناقش؟)
6) اسحب طبقة المائية العلوية وانقل السائل المتبقي إلى قمع فصل ثم استقبل الطبقة السفلية للنتروبنزين وأهمل الطبقة العلوية المائية.
7) أضف ماء جديد إلى النيتروبنزين في قمع الفصل لغسله مرة أخرى وحرك الخليط , كرر الغسيل مرتين , ارمي طبقة الماء العلوية.
8) اعد النيتروبنزين إلى قمع الفصل ورجه بشدة مع حوالي 50ml من محلول بيكاربونات الصوديوم المخفف للتفاعل مع الحوامض الزائدة.
9) نسحب طبقة النيتروبنزين إلى دورق مخروطي وجفف باستخدام كلوريد الكالسيوم اللامائي $CaCl_2$,رشح النيتروبنزين وقطر بجهاز تقطير البخاري , ثم اجمع الجزء المتقطر عند درجة C^{o}(211-206).

ملاحظة:

النيتروبنزين (وكثير من المركبات العضوية السائلة المحتوية على النتروجين) هو سام نوعا ما وأبخرته يجب أن لا يسمح لها بالانتشار في جو المختبر , فيجب ان تغمر نهاية المكثف جيدا في دورق الاستلام , والنيتروبنزين أيضا سام عن طريق الجلد وعند سقوطه على الجلد يجب إزالته بالغسل بكمية قليلة من الكحول المثيلي ثم بالصابون والماء الساخن.

اسئلة للمناقشة

1) ما هي عملية النيترة؟
2) ما هو دور حامض H_2SO_4 في التفاعل ؟
3) ما هي صفات ايون النترونيوم؟
4) عند إجراء التفاعل يجب خفض درجة الحرارة عند $50\ C^{o}$ ؟
5) ما هي فائدة المكثف العاكس في التجربة؟
6) ما هو تهجين ذرة النتروجين في ايون النترونيوم NO_2^{+} ؟