



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS

**ΑΝΟΙΚΤΑ** ακαδημαϊκά  
μαθήματα ΠΠ

## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

**Ενότητα : Νίτρωση στο Ακετανιλίδιο**

Διδάσκοντες: Κων/νος Τσιτσιλιάνης, Καθηγητής  
Ουρανία Κούλη, Ε.ΔΙ.Π.  
Μαρία Τσάμη, Ε.ΔΙ.Π.

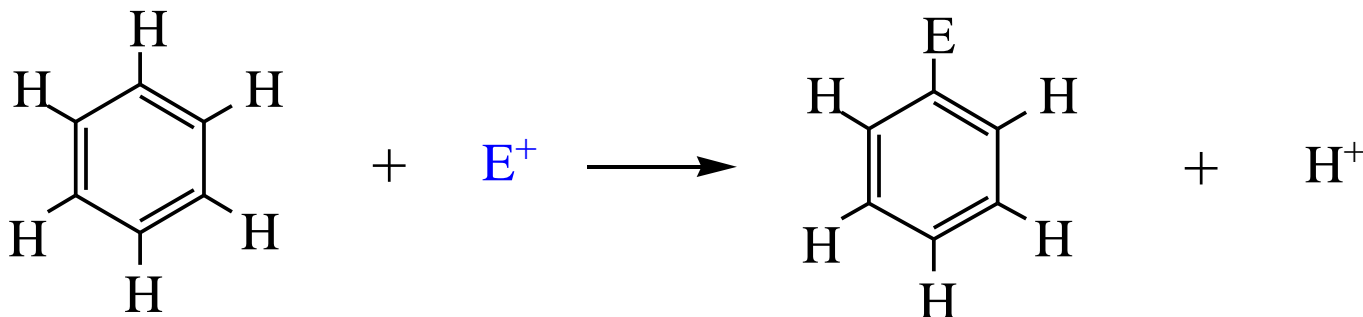
Πολυτεχνική Σχολή  
**Τμήμα Χημικών Μηχανικών**

# Σκοπός

Η πραγματοποίηση μιας αντίδρασης ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης, όπως η αντίδραση νίτρωσης του ακετανιλιδίου καθώς και η εξοικείωση των φοιτητών με τις τεχνικές της διήθησης, ανακρυστάλλωσης, ξήρανσης, μέτρησης σημείου τήξεως με στόχο την απομόνωση του παρανιτροακετανιλιδίου σε καθαρή κατάσταση.

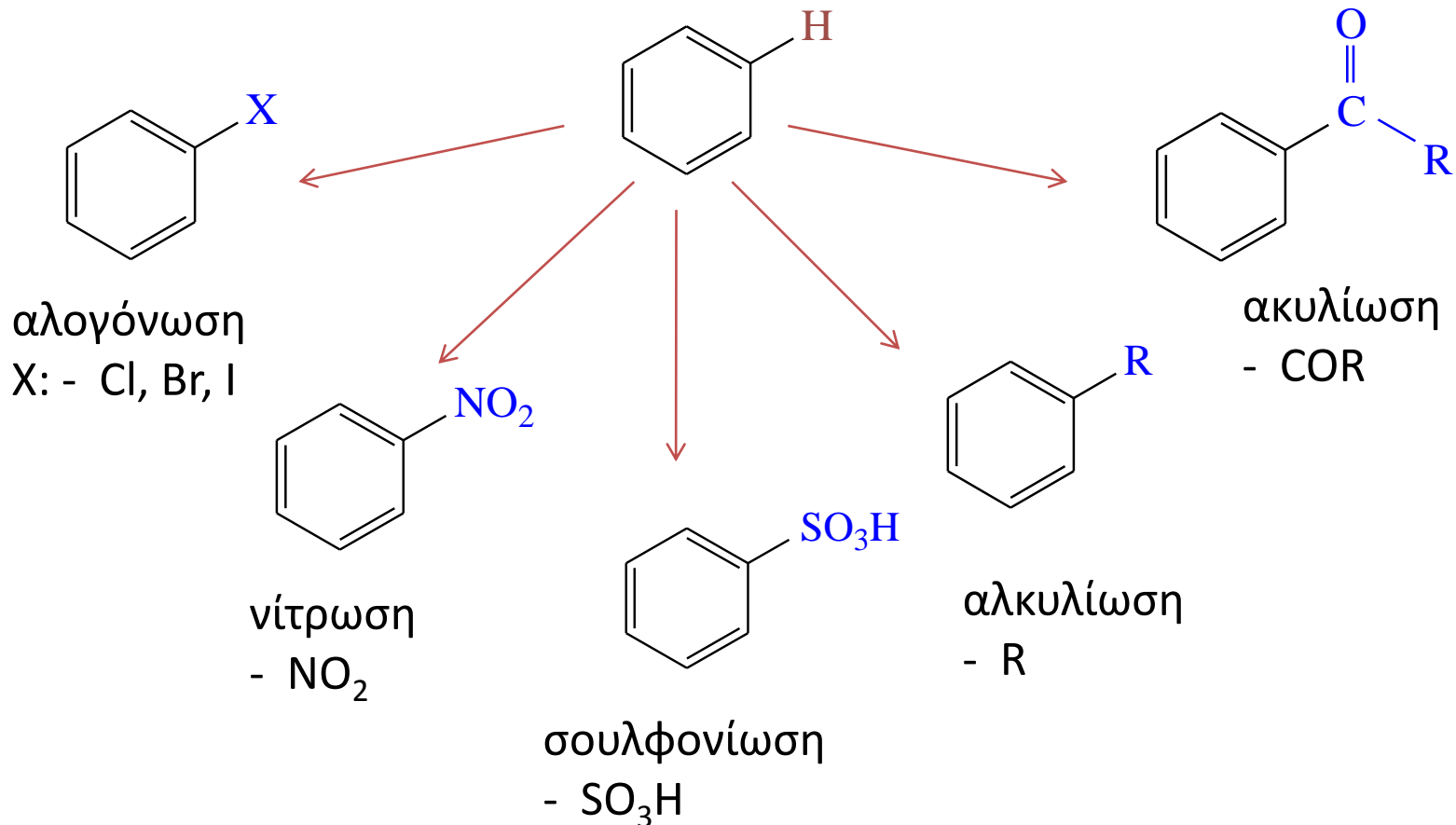
# Νίτρωση στο ακετανιλίδιο

Η νίτρωση στο ακετανιλίδιο ανήκει στην γενικότερη κατηγορία αντιδράσεων των αρωματικών ενώσεων, ονομαζόμενη ηλεκτρονιόφιλη αρωματική υποκατάσταση, όπου ένα ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο ( $E^+$ ) αντιδρά με κάποιον αρωματικό δακτύλιο και υποκαθιστά ένα από τα υδρογόνα του.



# Είδη ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης

Ανάλογα με το είδος του υποκαταστάτη ( $E^+$ ) που εισέρχεται στον αρωματικό δακτύλιο προκύπτουν οι αντιδράσεις :



Το βενζόλιο συμπεριφέρεται ως δότης ηλεκτρονίων (πυρηνόφιλο) στις περισσότερες αντιδράσεις του, οι οποίες πραγματοποιούνται συνήθως με δέκτες ηλεκτρονίων (ηλεκτρονιόφιλα) διότι :

➤ Ο βενζολικός δακτύλιος με τα έξι π ηλεκτρόνια του σ' ένα κυκλικό συζυγιακό σύστημα είναι αυξημένης ηλεκτρονικής πυκνότητας.

➤ Τα π ηλεκτρόνια του βενζολίου βρίσκονται ομοιόμορφα τοποθετημένα πάνω και κάτω από το επίπεδο του βενζολίου και είναι από στερεοχημική άποψη ευπρόσιτα στα προσβάλλοντα αντιδραστήρια.

✓ Οι αντιδράσεις ηλεκτρονιόφιλης αρωματικής υποκατάστασης είναι χαρακτηριστικές για όλους τους αρωματικούς δακτύλιους και όχι μόνο για το βενζόλιο και τα υποκατεστημένα παράγωγά του.

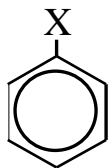
# Επίδραση υποκαταστατών σε υποκατεστημένους αρωματικούς δακτύλιους

Οι υποκαταστάτες που προϋπάρχουν στον δακτύλιο :

1. Επηρεάζουν τη δραστικότητα του αρωματικού δακτυλίου

Μερικοί υποκαταστάτες ενεργοποιούν τον δακτύλιο καθιστώντας τον περισσότερο δραστικό από το βενζόλιο ενώ μερικοί τον απενεργοποιούν καθιστώντας τον λιγότερο δραστικό.

➤ Παράδειγμα αρωματικής νίτρωσης όπου X ο προϋπάρχον υποκαταστάτης και  $-NO_2$  ο εισερχόμενος υποκαταστάτης:



X :    - OH                      - H                      - Cl                      - NO<sub>2</sub>

σχετική ταχύτητα  
νίτρωσης

1000

1

0.033

$6 \times 10^{-8}$

← δραστικότητα

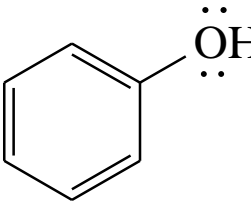
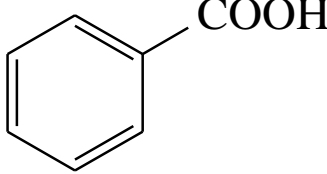
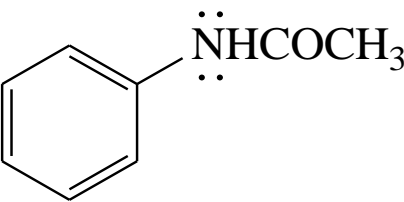
2. Επηρεάζουν τον προσανατολισμό της αντίδρασης (δηλ. τη θέση στην οποία θα γίνει η δεύτερη υποκατάσταση).

Τα τρία δυνατά δι-υποκατεστημένα (όρθο, μέτα, πάρα) δεν σχηματίζονται σε ίσες ποσότητες.

Η φύση του προϋπάρχοντος υποκαταστάτη είναι αυτή που προσδιορίζει τη θέση του δεύτερου υποκαταστάτη.

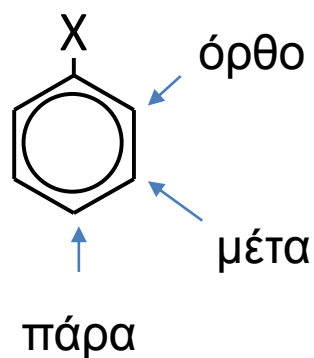
➤ Το φαινόμενο του συντονισμού και το επαγωγικό φαινόμενο δρουν χωριστά, ταυτόχρονα ή και αντίθετα και ερμηνεύουν τις παραπάνω δύο επιδράσεις.

# Παράδειγμα προσανατολισμού της αρωματικής νίτρωσης σε υποκαταστημένα βενζόλια

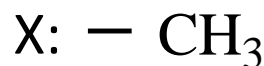
υποκαταστημένο βενζόλιο		όρθο	(%) μέτα	πάρα
	+ NO <sub>2</sub>	50	-	50
	+ NO <sub>2</sub>	22	76	2
	+ NO <sub>2</sub>	19	2	79



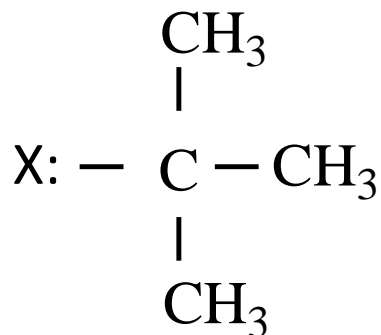
➤ Το μέγεθος του προϋπάρχοντος υποκαταστάτη X είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει την θέση του εισερχόμενου υποκαταστάτη, μέσω της στεreoχημικής παρεμπόδισης. Π.χ.



+ NO<sub>2</sub>

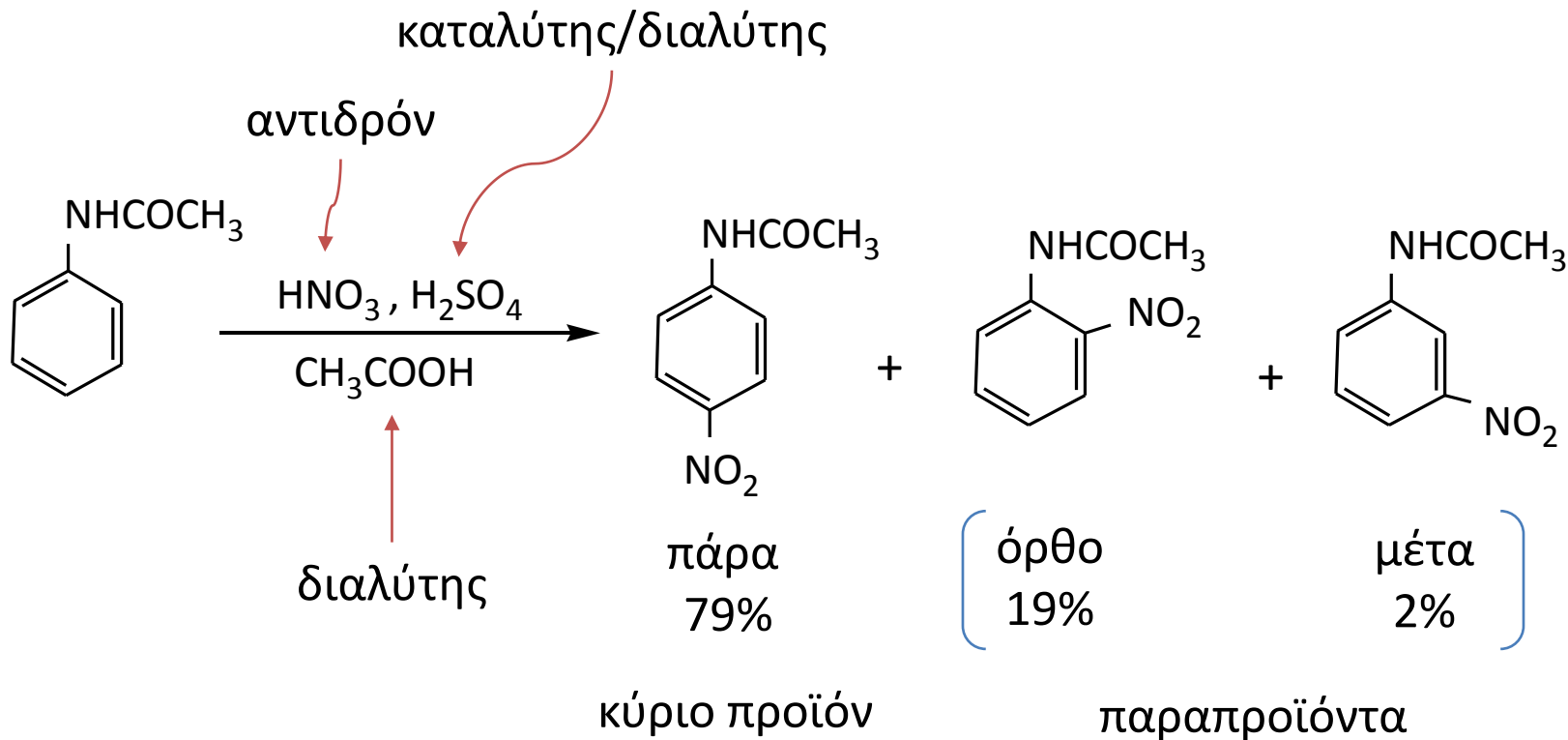


56% όρθο  
νιτροπαραγωγο



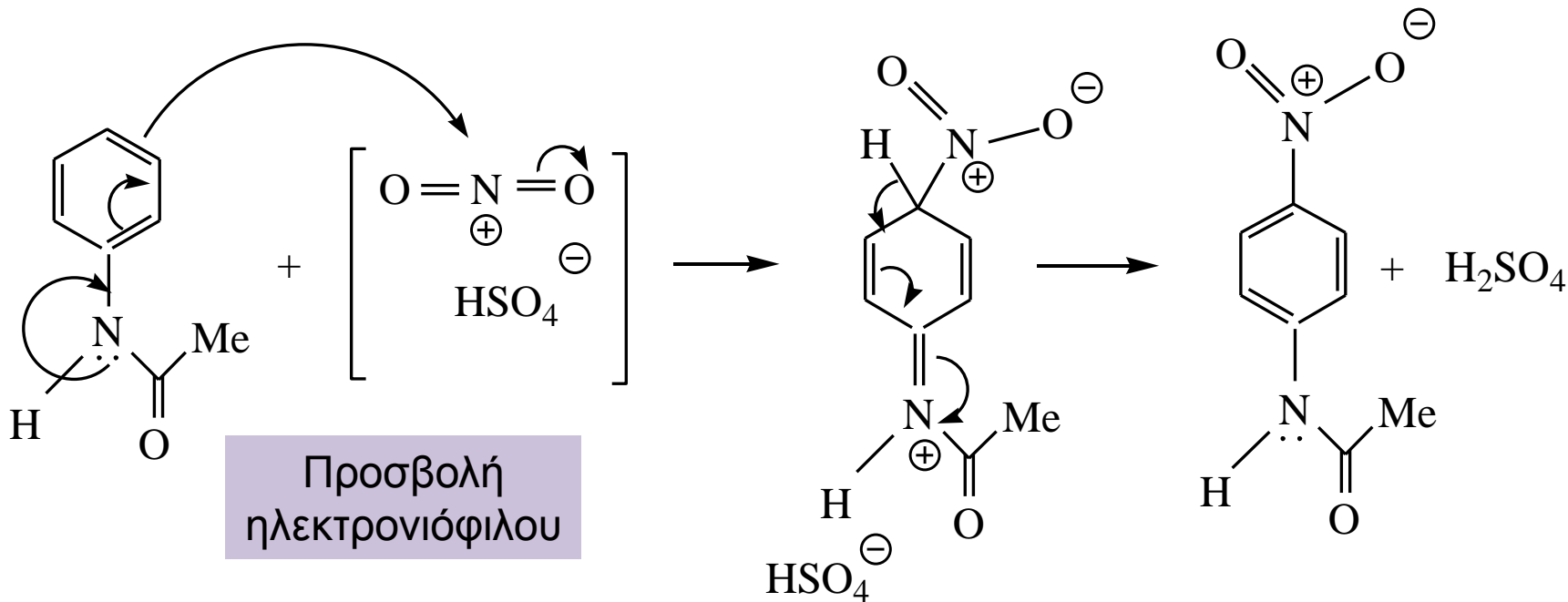
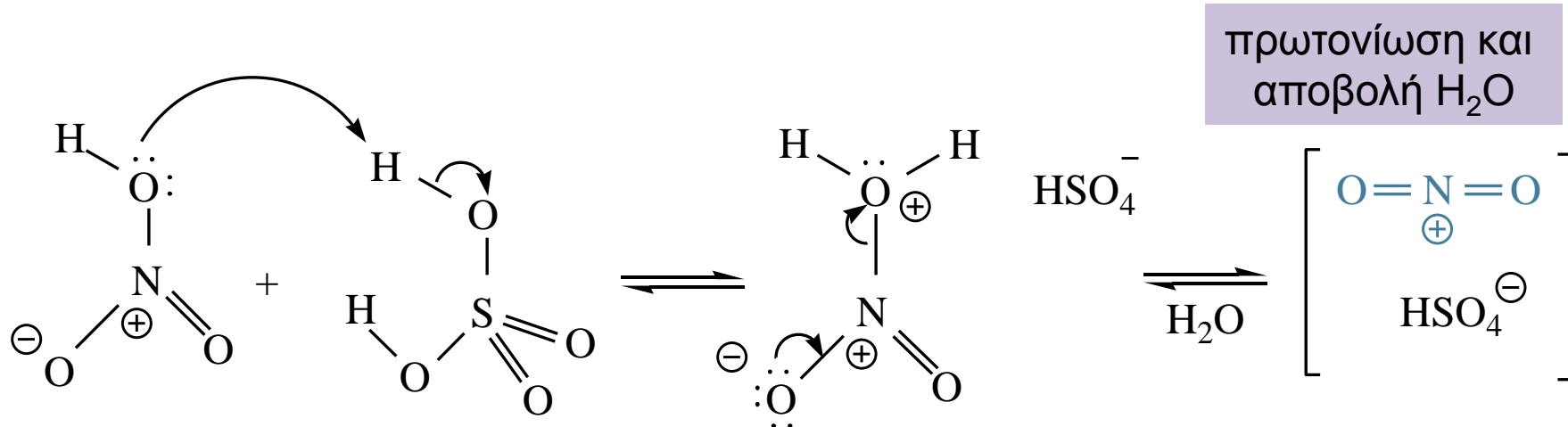
12% όρθο  
νιτροπαραγωγο

# Αντίδραση νίτρωσης στο ακετανιλίδιο



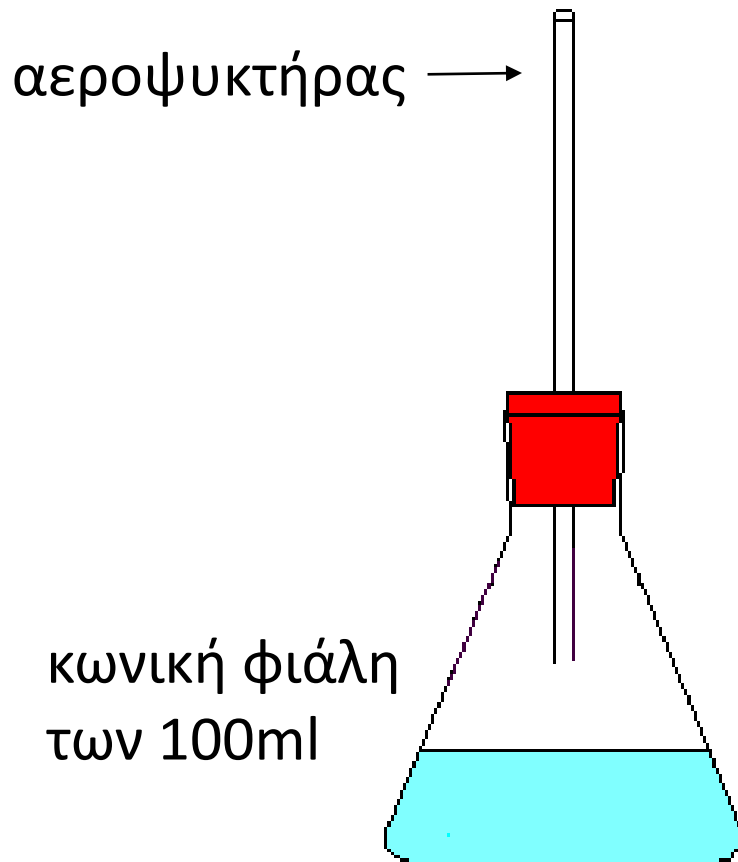
- ✓ Το ηλεκτρονιόφιλο αντιδραστήριο είναι το ιόν του νιτρωνίου,  $-\text{NO}_2^+$ , το οποίο σχηματίζεται από το νιτρικό οξύ κατά την διάλυση του σε πυκνό θειικό οξύ

# Μηχανισμός αντίδρασης



# Μέθοδος Σύνθεσης

## Εργαστηριακός εξοπλισμός



## Απαιτούμενα υλικά

- 6.5ml παγόμορφο οξικό οξύ
- 3.4g ακετανιλιδίο
- 6.5ml π.  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- 3.75ml μίγμα νίτρωσης
- 80ml αιθανόλη 95%

# Στάδια μεθόδου

## 1. Προετοιμασία εργαστηριακού εξοπλισμού και προσθήκη αντιδραστηρίων

- Προσθήκη 6.5ml οξικού οξέος και 3.4g ακετανιλιδίου στη κωνική φιάλη των 100ml.
- Προσαρμογή του αεροψυκτήρα.
- ✓ Η χρήση του επιβάλλεται λόγω των αποπνικτικών ατμών του  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .
- Στη συνέχεια στον απαγωγό αερίων προστίθεται **σε δόσεις** και με **συνεχή ανάδευση** 6.5ml π. $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- ✓ Το ακετανιλίδιο διαλύεται λόγω της θερμότητας που εκλύεται κατά την αραίωση του π. $\text{H}_2\text{SO}_4$  στο  $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

## 2 . Ψύξη- Αντίδραση

- Το μίγμα ψύχεται στους 5-10°C (παγόλουτρο)
  - Στη συνέχεια στον απαγωγό αερίων προστίθεται **σε δόσεις** και με **συνεχή ανάδευση** το μίγμα νίτρωσης (2.25 ml π. HNO<sub>3</sub> + 1.5 ml π. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).  
Η θερμοκρασία του μίγματος κατά το στάδιο της προσθήκης πρέπει να παραμένει **κάτω από τους 20°C**.
  - Το μίγμα της αντίδρασης παραμένει στη θερμοκρασία δωματίου για 10-15min.
- ✓ Η προσθήκη του μίγματος νίτρωσης γίνεται σε T < 20°C για να :
1. μη μειωθεί η εκλεκτικότητα ως προς τα όρθο, πάρα, μέτα προϊόντα
  2. αποφευχθεί ο κίνδυνος υδρόλυσης του αμιδικού δεσμού
  3. μη προκύψει δι-νιτρωμένο παράγωγο

### 3. Απομόνωση προϊόντων

- Μετάγγιση του μίγματος της αντίδρασης σε 40 ml ψυχρό νερό.
  - Ολιγόλεπτη ανάδευση με γυάλινη ράβδο.
  - Σχηματισμός ιζήματος (λόγω δυσδιαλυτότητας στο ψυχρό νερό).
  - Διήθηση υπό κενό για παραλαβή ιζήματος από υγρό.
  - Πλύση του ιζήματος πάνω στον ηθμό με αρκετή ποσότητα ψυχρού νερού μέχρι το διήθημα να μην είναι όξινο (έλεγχος με δείκτη pH).
- ✓ Το λαμβανόμενο στερεό με χρώμα ανοικτοκίτρινο είναι μίγμα όρθο και πάρα-νιτρο ακετανιλιδίου (με συντριπτικά μεγαλύτερη αναλογία ως προς το πάρα προϊόν).

#### 4. Καθαρισμός μίγματος-νιτρο ακετανιλιδίου

- Ο καθαρισμός του μίγματος από τις προσμίξεις που περιέχει γίνεται με τη μέθοδο της ανακρυστάλλωσης.

#### Στάδια ανακρυστάλλωσης :

1. Επιλογή **αιθανόλης** για διαλύτη ανακρυστάλλωσης.
2. Διάλυση του μίγματος στη μικρότερη δυνατή ποσότητα αιθανόλης (80ml), στη θερμοκρασία βρασμού της (78°C).
3. Διήθηση του θερμού διαλύματος από πτυχωτό ηθμό.
4. Ψύξη διαλύματος και σχηματισμός κρυστάλλων.
- ✓ καθώς το διάλυμα αφήνεται να ψυχθεί ήρεμα στη θερμοκρασία περιβάλλοντος ή και μικρότερη (παγόλουτρο) αποβάλλεται στερεό πάρα-νιτρο ακετανιλίδιο, ενώ το όρθο-νιτρο ακετανιλίδιο παραμένει διαλυμένο.
5. Διήθηση υπό κενό, οπότε το κύριο προϊόν (πάρα) συλλέγεται στον ηθμό, ενώ το δευτερεύον (όρθο) περνάει στο διήθημα.



## 5. Ξήρανση πάρα-νιτρο ακετανιλιδίου

- Το πάρα-νίτρο ακετανιλίδιο μεταφέρεται σε κάψα πορσελάνης και ξηραίνεται σε ξηραντήρα κενού με Silica gel ( $\text{SiO}_2$ ), για απομάκρυνση της υγρασίας

## 6. Έλεγχος καθαρότητας

- Μέτρηση σημείου τήξης και σύγκριση με βιβλιογραφία ( $214^\circ\text{C}$ )

## 7. Υπολογισμός αποτελεσμάτων

- Επεξεργασία και γραπτή παρουσίαση αποτελεσμάτων(αποδόσεων, μηχανισμών, παρατηρήσεων)

# Βιβλιογραφία

1. Δ. Παπαϊωάννου, Γ. Σταυρόπουλος και Θ. Τσεγενίδης “Εισαγωγή στην Πειραματική Οργανική Χημεία”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα (1996)
2. JOHN Mc MURRY “ ΟΡΓΑΝΙΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΤΟΜΟΣ Ι ”, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο 1998
3. Κ. Τσιτσιλιάνης, Ουρ. Κούλη “Εργαστήριο Οργανικής Χημείας”, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα (2014)

**ΤΕΛΟΣ ΕΝΟΤΗΤΑΣ**

# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.0.

# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Πανεπιστήμιον Πατρών, Καθηγητής, Κωνσταντίνος Τσιτσιλιάνης . «Εργαστήριο Οργανικής Χημείας». Έκδοση: 1.0. Πάτρα 2015.

Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:

<https://eclass.upatras.gr/courses/CMNG2164/>

# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως Μη Εμπορική ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.