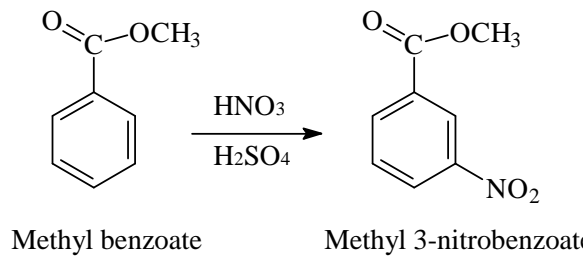


苯甲酸甲酯的硝化反應

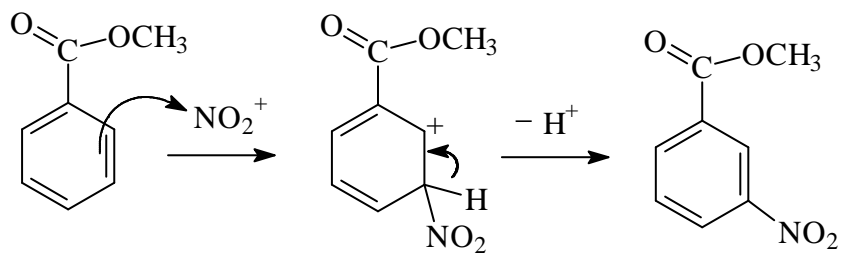
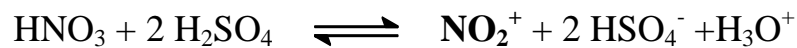
一、實驗目的：

硝化反應是芳香族化合物重要而典型的親電子取代反應之一，利用硫酸和硝酸形成的硝基陽離子與芳香族化合物作用而產生硝基苯，進而製備其它苯的衍生物。

二、實驗方程式：



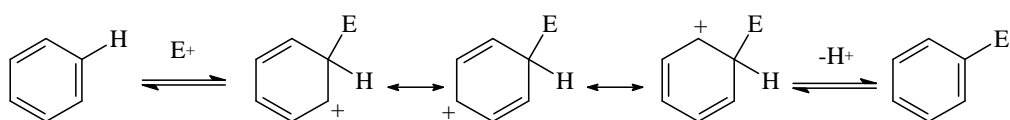
反應機構：



三、實驗原理：

1、苯的硝化反應 (Nitration of benzene)：

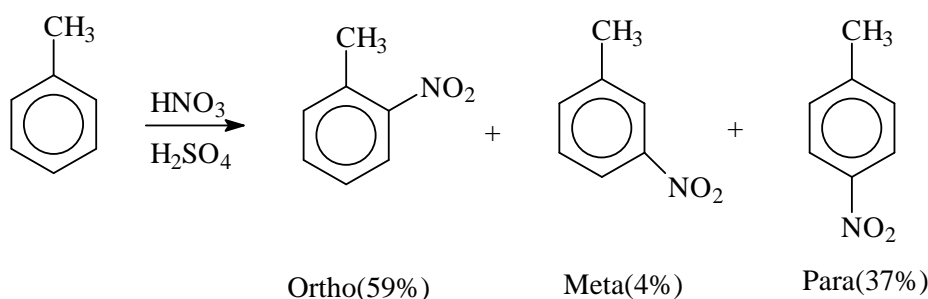
苯可以經由濃硝酸和濃硫酸的作用進行硝化反應，即利用硝基陽離子取代苯環上的氫原子。



利用硝酸與硫酸作用產生硝基陽離子 (NO_2^+ nitronium ion)，而硝基陽離子當作親電性試劑 (electrophile) 對苯環進行親電性取代反應 (electrophilic substitution reaction)，最後苯環失去一個質子 (proton) 產生硝基苯。在此實驗中濃硫酸與濃硝酸分別扮演酸與鹼的角色，熱的濃硝酸是一個好的氧化劑，具有活化基的芳香族化合物，如苯胺 (aniline) 或酚 (phenol) 等，可以直接由濃硝酸而進行硝化反應。

2、取代基位向的選擇：

①若苯環上原有一取代基，此時欲進行另一取代基的親電子性取代反應，則第二個取代基可與苯環上的五個氫中任一個進行取代反應。當反應進行後苯環上將接上兩個取代基，這兩個取代基會形成三種位向——鄰位 (Ortho)、間位 (Meta) 及對位 (Para)，如下方程式：



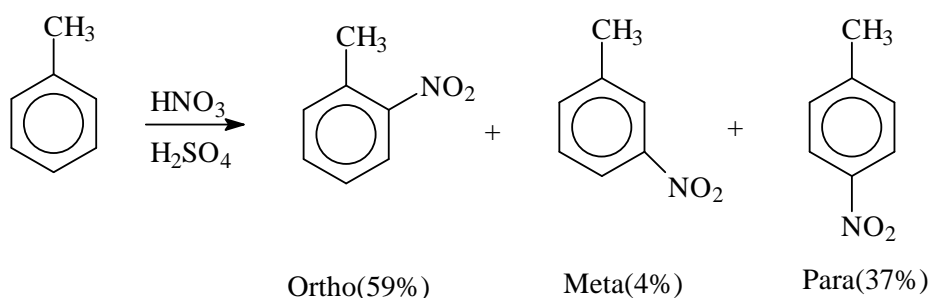
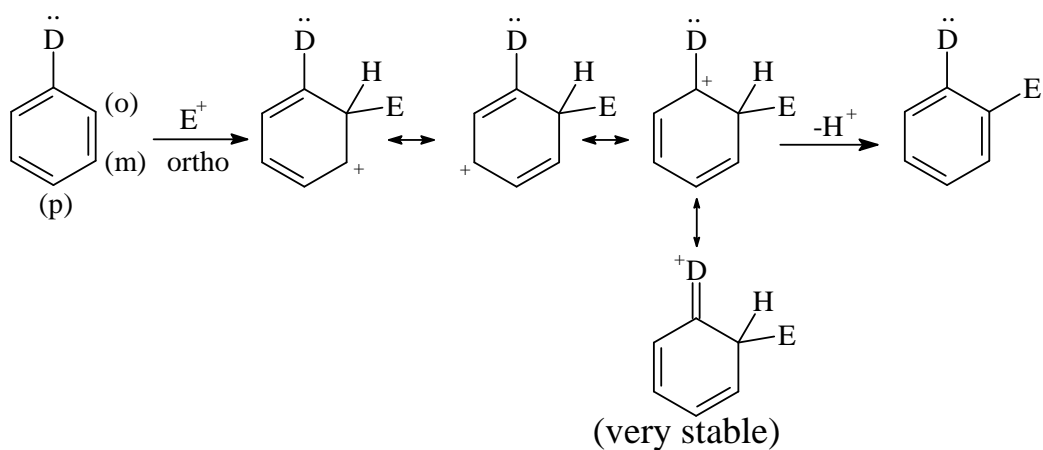
鄰位 (Ortho) — 兩個取代基分別位於苯環上 1、2 的位置；

間位 (Meta) — 兩個取代基分別位於苯環上 1、3 的位置；

對位 (Para) — 兩個取代基分別位於苯環上 1、4 的位置。

②若苯環上原有的取代基為推電子基/鄰、對位導向取代基 (electron-releasing group/Ortho-Para directors) 時，會促使苯環更易進行親電子性取代反應，而這些基團又稱為活化取代基 (activating group)，下表為常見鄰、對位導向取代基：

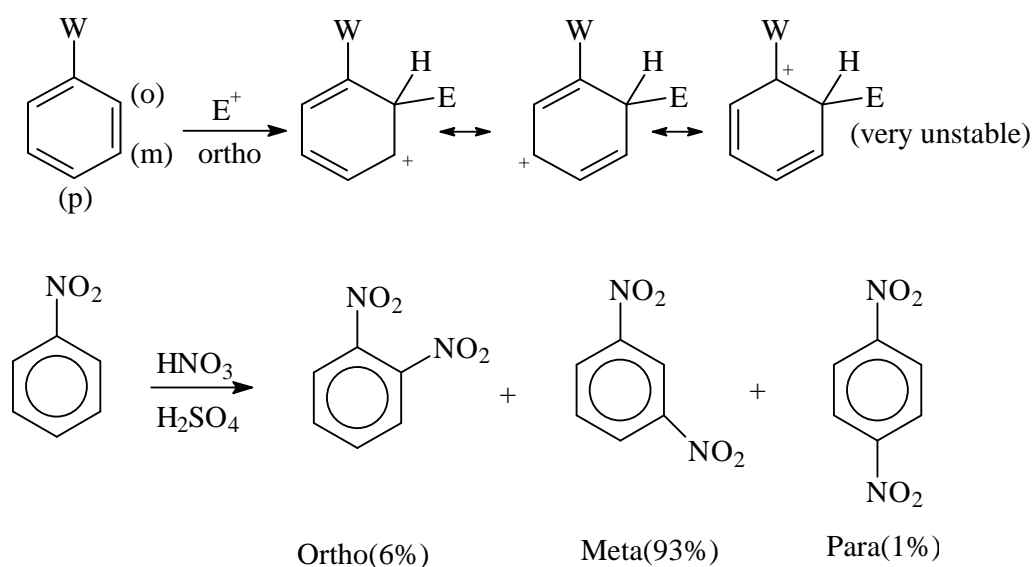
鄰、對位導向取代基
強活化取代基
$-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{O}^-$
中等活化取代基
$-\text{NHCOR}$ 、 $-\text{OR}$
弱活化取代基
$-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{R}$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$
弱去活化取代基
$-\text{X}$



③ 若苯環上原有的取代基為拉電子基/間位導向取代基 (electron-withdrawing group/Meta directors) 時，會促使苯環難以進行親電子性取代反應，而這些基團又稱為去活化取代基 (deactivating

group)，下表為常見間位導向取代基：

間位導向取代基
強去活化取代基
$-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 $-\text{CCl}_3$
中等去活化取代基
$-\text{CN}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CHO}$ 、 $-\text{COR}$



④取代基的共振效應及感應效應：

我們決定取代基為活化取代基或是去活化取代基乃是依其推或拉電子的特性，但如何判定取代基屬於推或拉電子則可由感應效應 (inductive effect) 及共振效應 (resonance effect) 來說明！同時此二效應會決定芳香族取代反應的位向。

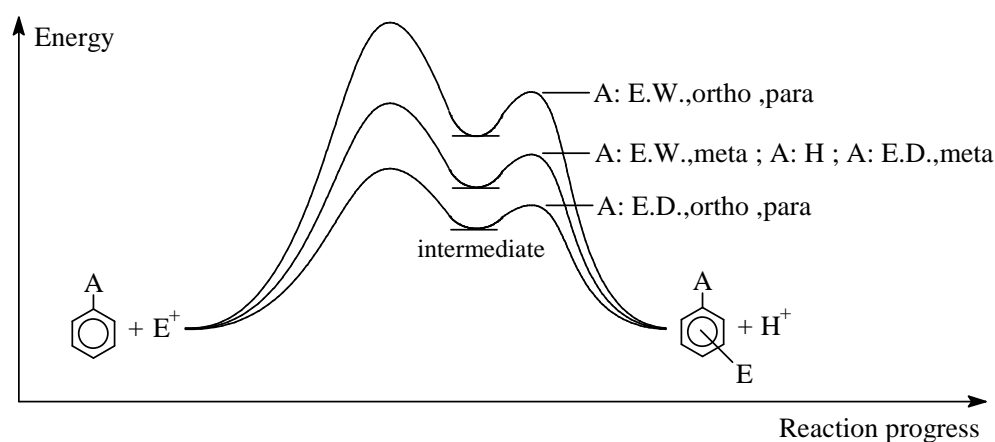
***感應效應 (inductive effect)：**有其他書本稱為誘導效應，即考慮陰電性的大小，陰電性大者拉電子能力較佳。芳香環接上取代基 S，若取代基 S 陰電性大於碳，考慮感應效應則芳香環會因為 S 的存在 (拉電子) 而使環上電子密度下降，不利於進行親電子性取代反應，則此取代基 S 為去活性取代基。若取代基 S 陰電性小於碳，考慮感應

效應則芳香環會因為 S 的存在（推電子）而使環上電子密度上升，有利於進行親電子性取代反應，則此取代基 S 為活性取代基。

*** 共振效應 (resonance effect):** 依據取代基 S 的存在會增加或減少中間芳香烴陽離子共振穩定性的可能性而來。**當取代基 S 的中心原子上擁有一對或更多未鍵結電子對**，它可以藉著將其未鍵結電子對共振至芳香環上，並進一步提供了多一個共振形式而使化合物格外穩定。同時也因為取代基 S 的存在（共振）而使環上電子密度上升，有利於進行親電子性取代反應，所以此取代基 S 為活性取代基。

若取代基同時具有高陰電性及未鍵結電子對時，通常在此處我們**優先考慮的是共振效應再考慮感應效應**。因此 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHR}$ 、 $-\text{NR}_2$ 、 $-\text{OH}$ 等取代基為活化取代基，而 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{CF}_3$ 、 CCl_3 為去活化取代基。

⑤ 鄰、間、對位向位能圖：



四、實驗步驟：

取一個乾淨的 50 毫升三角錐型瓶，加入 3 毫升濃硫酸

↓

在冰浴的情況下慢慢滴入 1.53 克 (1.4 毫升) 苯甲酸甲酯 (methyl benzoate)

↓

持續冰浴

↓

在冰浴下將 1 毫升濃硫酸與 1 毫升濃硝酸先行混合在 10 毫升的量筒中（混合時應慢慢滴入，不可使溫度超過 10°C）

↓

將濃硫酸及濃硝酸混合液緩緩滴入含有苯甲酸甲酯溶液的三角錐瓶中（約 10 分鐘滴完，且一邊滴一邊攪拌，不可使溫度超過 10°C）

↓

加入 12.5 毫升的冰水（瓶內出現淡黃色沈澱）

↓

抽氣過濾，收集固體

↓

使用冰水（3 毫升×3）洗結晶

↓

再以 3 毫升冰甲醇：水=1：2 洗結晶（固體顏色會愈來愈白）

↓

收集固體，以 5 毫升甲醇溶解後靜置，等待結晶

↓

抽氣過濾，收集結晶

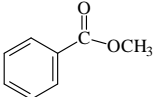
↓

烘乾、秤重並計算產率

五、儀器裝置：

抽氣過濾裝置、三角錐瓶、量筒

六、藥品性質：

Methyl benzoate 苯甲酸甲酯 $C_6H_5COOCH_3$	無色芬芳味液體，沸點 $199^{\circ}C$ ，密度 1.09，微溶於乙醇和水，溶於乙醚，用於香料製造並可用作溶劑。 
Sulfuric Acid 硫酸 H_2SO_4	純的無水硫酸為無色無臭的油狀液體；不純物則成黃色或棕色。沸點 $338^{\circ}C$ ，能與許多金屬反應，濃硫酸有強烈的吸水性及脫水性，常用做化學試劑和用於製造肥料，並廣泛應用於淨化石油以及染料等工業中。
Methanol 甲醇 CH_3OH	分子量 32.04，最簡單的脂族醇。存在於木材的乾餾液中，故亦稱為木精。過去是由木材乾餾液精製而得，目前合成法，使一氧化碳與氫在加壓下經觸媒反應，製造而得。無色、透明、具流動性、揮發性、可燃性、刺激及有毒性的液體。凝固點 $-97.68^{\circ}C$ ，沸點 $64.51^{\circ}C$ ，比重 0.78。易溶於水、乙醇及乙醚。可供製造甲醛及有機合成原料及一般溶劑使用。
Nitric acid 硝酸 HNO_3	無水純硝酸為無色液體，亦分解出二氧化氮因而成紅棕色。具有強烈刺激氣味和腐蝕性，密度 1.50，與水可任意互溶，也可溶於乙醚，幾乎能與所有金屬起劇烈作用。廣泛用於氮肥，硝化纖維、炸藥和有機合成等方面。

七、注意事項：

- 1、濃硫酸及濃硝酸具強腐蝕性應小心處理。

八、實驗問題：

- 1、寫出苯甲酸甲酯溶在濃硫酸中(質子化)的方程式？
- 2、為何先將硫酸及硝酸混合在一起？
- 3、承上題，為何混合時應慢慢滴入，不可使溫度超過 10°C？
- 4、試說明在室溫下，以甲苯為起始物行硝化反應並無法得到 TNT(三硝基甲苯)？
- 5、如何將兩個硝基及一個酯基接到苯環上？(考慮取代基的位向及反應性。)

苯甲酸甲酯的硝化反應 實驗報告

學系： 姓名： 學號： 組別： 日期：

數據及結果：

1、

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
苯甲酸甲酯				
硫酸				
硝酸				

2、

產物	顏色	分子量	理論莫耳數	理論值
結構式				
		熔點	晶型	實際值

*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = _____ %