

Eksperiment 9 - Nitrering

Sammendrag

I dette forsøket ble 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin fremstilt ved nitrering av 2-benzylpyridin. Produktet ble rensset ved ekstraksjon og omkrystallisering. To typer urenheter ble påvist i produktet ved TLC.

1 Teori

Elektrofil aromatisk substitusjon er en substitusjon hvor en aromatisk forbindelse fungerer som nukleofil. For at dette skal skje trengs det en svært god elektrofil. I reaksjonen substitueres noe på den aromatiske forbindelsen uten at aromatisiteten blir ødelagt. Substituenten på en aromatisk forbindelse kan være enten aktiverende eller deaktivierende, og på den måten styre hvor på den aromatiske ringen neste substituent setter seg^[1].

1.1 Substituenteffekter

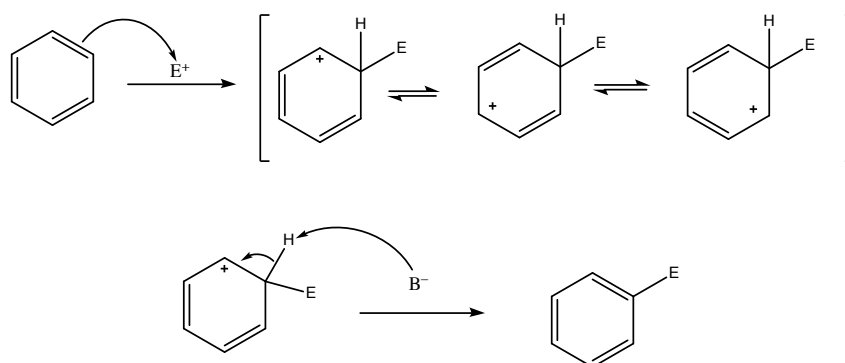
En aktiverende substituent er en substituent som donerer elektroner inn til den aromatiske ringen, og på den måten gjør den mer reaktiv. En aktiverende substituent vil ha et delta-negativt atom nærmest den aromatiske ringen, og være orto/para-dirigerende. Dvs. at dersom en aktiverende substituent sitter på en aromatisk ring, vil neste substituent festes i orto- eller para-posisjon.

En deaktivierende substituent har et delta-positivt atom nærmest den aromatiske ringen, trekker elektroner ut av ringen og gjør den dermed mindre reaktiv. En deaktivierende substituent vil være meta-dirigerende.

I tillegg til hvorvidt en substituent er aktiverende eller deaktivierende spiller steriske effekter en rolle for hvor neste substituent vil feste seg. Spesielt dersom en substituent er orto-/para-dirigerende vil steriske effekter kunne favorisere produktet med neste substituent i para-posisjon^[1].

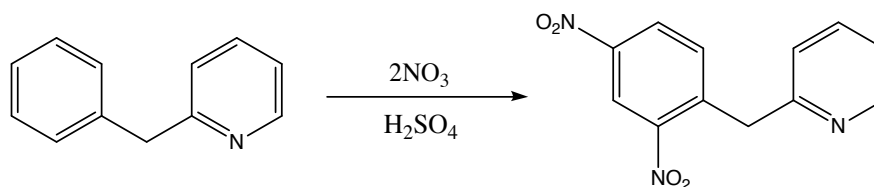
1.2 Fotokromisitet

En fotokrom forbindelse er en forbindelse som reversibelt endrer struktur ved endring i lysforhold. De to forbindelsene har forskjellige absorpsjonsspekter, og dermed forskjellig farge. En fotokrom forbindelse vil altså ha en annen farge dersom det har vært i mørket enn om det blir eksponert for lys.

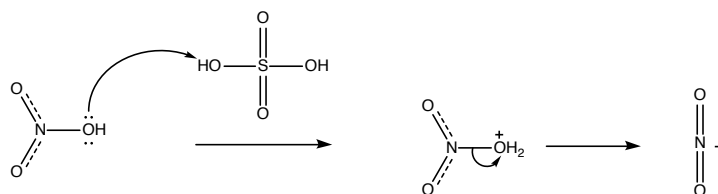


Figur 1.1: Generell reaksjonsmekanisme for elektrofil aromatisk substitusjon, hvor E er en elektrofil og B er en base.

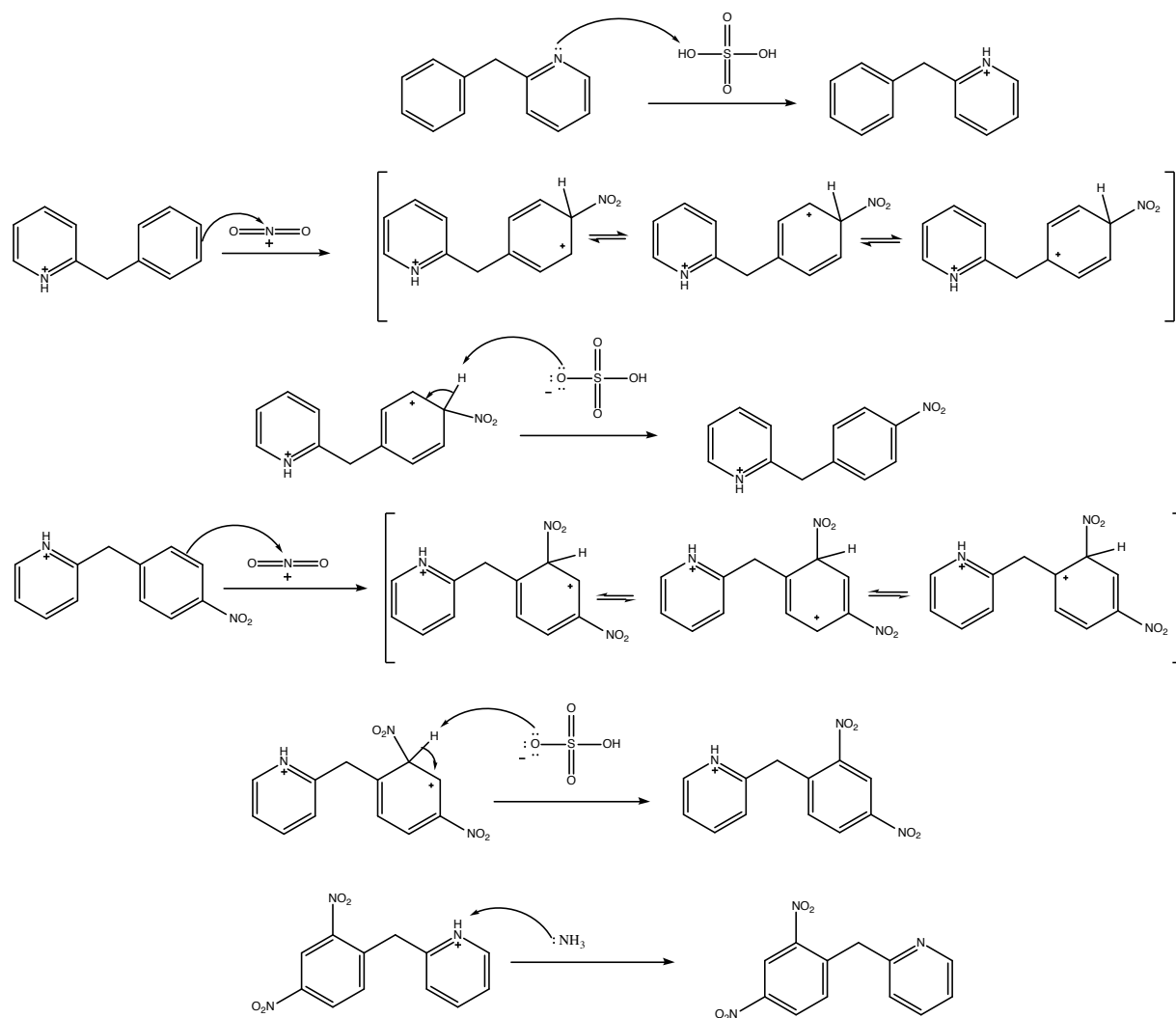
2 Reaksjonslikning



3 Reaksjonsmekanisme



Figur 3.1: Reaksjonsmekanisme for dannelse av nitroniumionet



Figur 3.2: Reaksjonsmekanisme for nitring av 2-benzylpyridin

4 Fysikalske data

Tabell 4.1: Relevante fysikalske data [2]

Forbindelse	Molar masse [g mol^{-1}]	Tetthet [g mL^{-1}]
2-benzylpyridin	169	1,054
2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridine	256	-

5 Eksperimentelt

Svovelsyre (kons., 10 mL) ble avkjølt til 5°C og tilsatt 2-benzylpyridin (0.80 mL, 4.99 mmol) dråpevis slik at løsningens temperatur aldri oversteg 10°C . Salpetersyre (65%, 1 mL) ble tilsatt dråpevis i løpet av 6 minutter slik at løsningens temperatur aldri oversteg 10°C . Reaksjonsblandingen ble varmet til 70°C og holdt mellom 70°C og 80°C i 30 minutter.

Reaksjonsblandingen ble blandet med is (70 g) og vann (20 mL). Ammoniakk (25%, 35 mL)

ble tilsatt dråpevis slik at reaksjonsblandingen ikke kokte og pH ble målt til 10-11. Reaksjonsblandingen ble ekstrahert med dietyler (75 mL + 2 × 50 mL). Eterfasen ble tørket med NaCl (mettet, 100 mL), deretter over vannfri magnesiumsulfat (5 skjeer, 5 minutter). Eterfasen ble filtrert og dampet inn ved redusert trykk. Massen av råprodukt ble målt. Råproduktet ble omkrystallisert med etanol (96%, 3 mL). Produktet ble tørket over vakuum, veid og analysert ved TLC (SiO₄, petroleumseter/acetone, 8:3) med kokromotografi med en standard av 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin.

6 Resultater

Massen av råproduktet ble målt til 0.99 g. Massen av produktet ble målt til 0.27 g. Resultatet av tynnsjiktanalysen er vist i Tabell 6.1.

Tabell 6.1: R_F-verdier fra TLC

Produkt	Standard
0,45	-
0,35	0,35
0,24	-

7 Diskusjon

Utbyttet av råprodukt var svært mye høyere enn utbyttet av endelig produkt. Dette skyldes i stor grad for høy temperatur ved filtrering etter omkrystallisering, slik at mye produkt ble skylt gjennom filteret, og felte ut i büchnertrakten og filterkolben. Tapet i dette trinnet kunne vært betydelig redusert ved å forkjøre büchnertrakten, kjøle løsningen mer før filtrering, og eventuelt ved å gjenta filtreringen. Noe av massen i råproduktet er sannsynligvis urenheter som ble fjernet ved omkrystallisering.

Det var to typer urenheter i produktet. Disse kan være både rester av utgangsstoffet, og av mellomproduktet 2-(4-nitrobenzyl)pyridine. Det ville blitt mindre av begge disse urenheterne dersom reaksjonsblandingen hadde kokt lengre og dersom det hadde blitt brukt noe mer etanol under omkrystalliseringen.

I tillegg var det noe forurensninger igjen etter ekstraksjonen, dette var synlig da råproduktet ikke tørket under redusert trykk, men ble til en tyktflytende olje. Dette tyder på at forurensningene som var til stede var løselige i eterfasen, altså er utgangsstoffet og 2-(4-nitrobenzyl)pyridine gode kandidater.

For å analysere nærmere hva forurensningene bestod av kunne det blitt gjennomført TLC med kokromotografi med standarder av utgangsstoffet og kandidater til biprodukter.

NH₃ blir tilsatt for å deprotonere nitrogenet i pyridinringen, som vist i siste trinn i Figure 3.2. Pyridinringen blir ikke nitrert, fordi den blir protonert av svovelsyren. Nitroniumionet er en elektrofil, og vil ikke angripe en pyridinring med positiv ladning.

Trondheim, 19. juni 2019

Vegard G. Jervell

Referanser

- [1] E. E. Jacobsen, førsteamanuensis. Forelesning, TKJ4102, Organisk kjemi grunnkurs.
- [2] A. Blackman, *SI Chemical Data 7th Edition*. John Wiley Sons Australia, Ltd., 2014.