

Eksperiment 8 - Syntese av en fotokrom forbindelse ved nitring

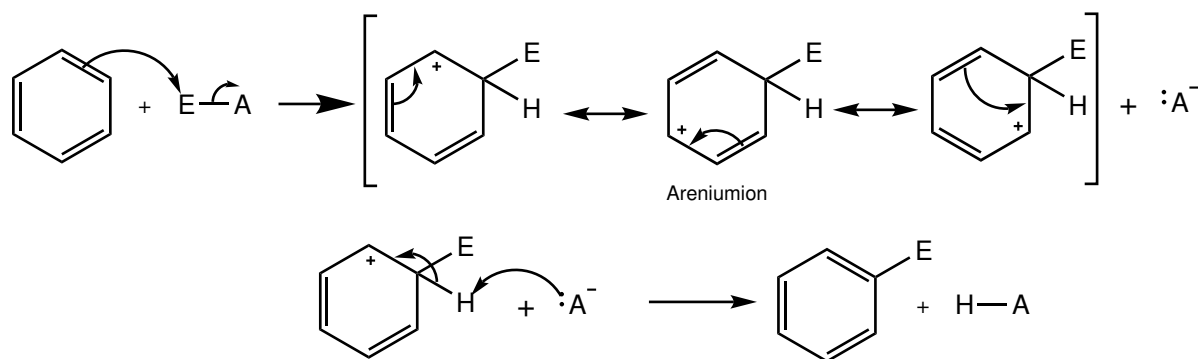
Sammendrag

I dette eksperimentet ble 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin syntetisert fra 2-benzylpyridin ved nitring. Produktet ble renset ved omkrystallisering av råproduktet. Produktet ble isolert i 81% utbytte. Tynnsjiktanalyse med kokromatografi viste at produktet inneholdt biprodukt.

1 Teori

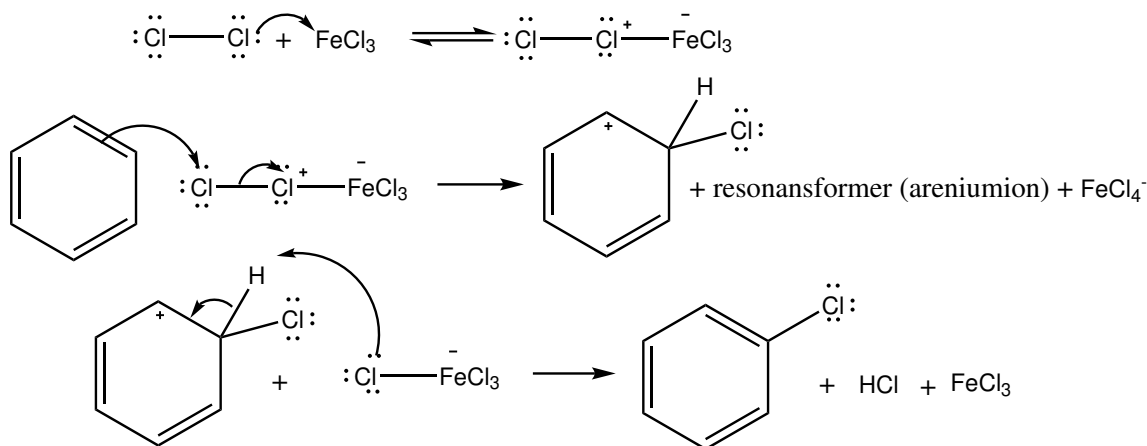
1.1 Elektrofил aromatisk substitusjon

Elektrofил aromatisk substitusjon er kjemiske reaksjoner hvor en elektrofил substituerer et hydrogen på en aromatisk ring. Den aromatiske ringen fungerer som nukleofil, en av dobbelbindingene på ringen "angriper" elektrofilen, deretter substitueres elektrofilen for et hydrogen. Dersom den aromatiske ringen allerede har en substituent vil dette påvirke reaksjonen. Mekanismen for en generell elektrofил aromatisk substitusjon vises i figur 1.1.^[1]

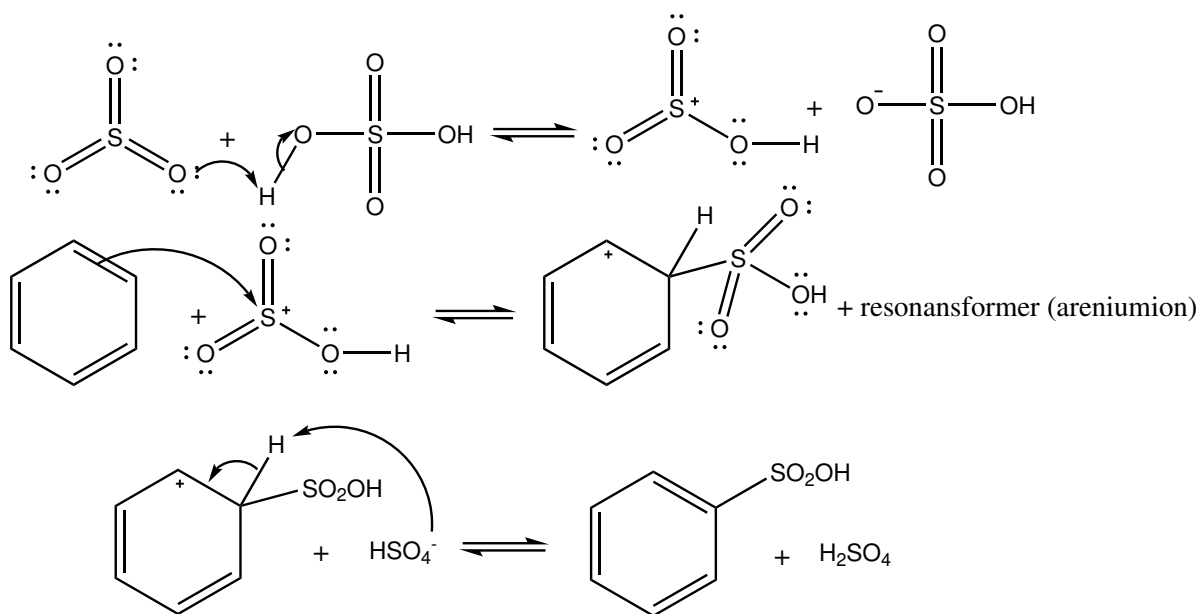


Figur 1.1: Generell mekanisme for en elektrofил aromatisk substitusjonsreaksjon.

Det finnes flere typer elektrofил aromatiske substitusjoner. Eksempler på disse er halogenering, nitring, sulfonering, alkylering og acylering. Mekanismene for halogenering og sulfonering vises i figur 1.2 og figur 1.3.^[1]



Figur 1.2: Mekanisme for elektrofил aromatisk klorering av benzen.

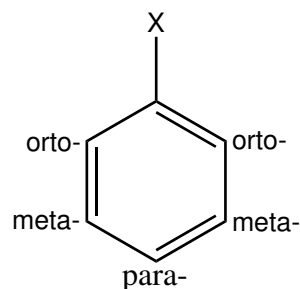


Figur 1.3: Mekanisme for sulfonering av benzen.

1.1.1 Substituenteffekter

Dersom en aromatisk ring allerede har en substituent, vil substituenten påvirke plasseringen av andre substituenten og reaktiviteten i videre reaksjoner.

Plassering av nye substituenten på en aromatisk ring blir navngitt ved å bruke prefiksene orto-, para- og meta-. I figur 1.4 vises orto-, para- og meta-posisjoner på en en-substituert benzenring. I den reelle verden får man en blanding av de ulike isomerene, men egenskapene til substituentene vil avgjøre hvilken isomer det er mest av.



Figur 1.4: Navn på posisjoner i forhold til en substituent X på en benzenring.

Aktiverende substituenten er elektron-donerende grupper. De donerer elektroner til den aromatiske ringen slik at den blir mer reaktiv. Aktiverende substituenten er orto- og para- dirigerende. Altså vil nye substituenten plasseres i orto- eller para-posisjon i forhold til aktiverende substituenten. Årsaken er at areniumionene som dannes av orto- og para-posisjonerte substituenten er mer stabile enn de som dannes av meta-posisjonerte substituenten. Om substituenten havner i orto- eller para-posisjon avhenger av substituenten. Det er omtrentlig like stor sjanse for orto- og para-posisjon for små substituenten, men dersom substituenten er stor vil den gå i para-posisjon for å minimere steriske hindringer. Noen eksempler på aktiverende substituenten er $-\text{NH}_2$, OH og $-\text{R}$ (alkylgrupper).^[1]

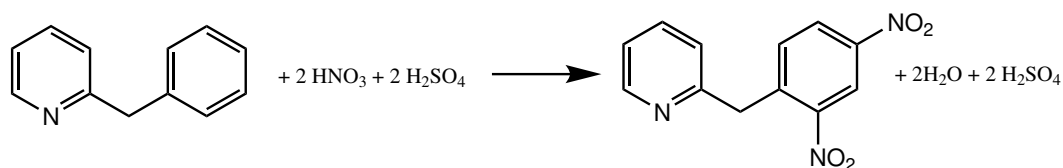
En deaktivierende substituent er en elektrontiltrekkende grupper. De trekker elektronene vekk ifra den aromatiske ringen slik at den blir elektronfattig og dermed mindre reaktiv. Deaktivierende substituenten er meta-dirigerende, areniumionene til orto- og para-posisjonerte substituenten er svært ustabil slik at meta-posisjon gir det mest stabile areniumionet. Eksempler på deaktivierende substituenten er $-\text{NO}_2$ og $-\text{CCl}_3$.^[1]

1.2 Fotokromisitet

En fotokrom forbindelse endrer struktur dersom det utsettes for elektromagnetisk stråling, for eksempel lys. Dersom den opprinnelige stukturen er mer stabil kan forbindelsen gå tilbake til sin opprinnelige struktur på egenhånd dersom den elektromagnetiske strålingen opphører. Det kan også gå tilbake til sin opprinnelige struktur ved å bli induisert av en annen type elektromagnetisk stråling. De ulike strukturene kalles tautomerer.

2 Reaksjonsligning

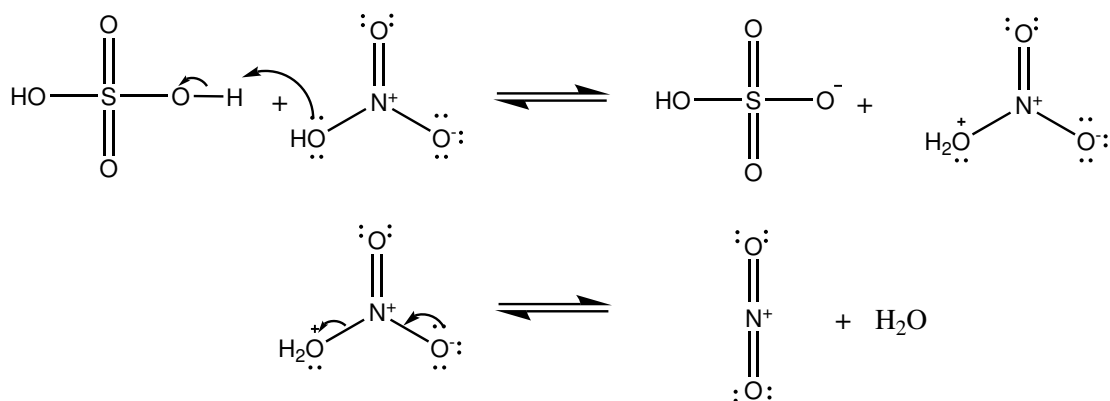
En balansert reaksjonsligning for eksperimentet vises i figur 2.1.



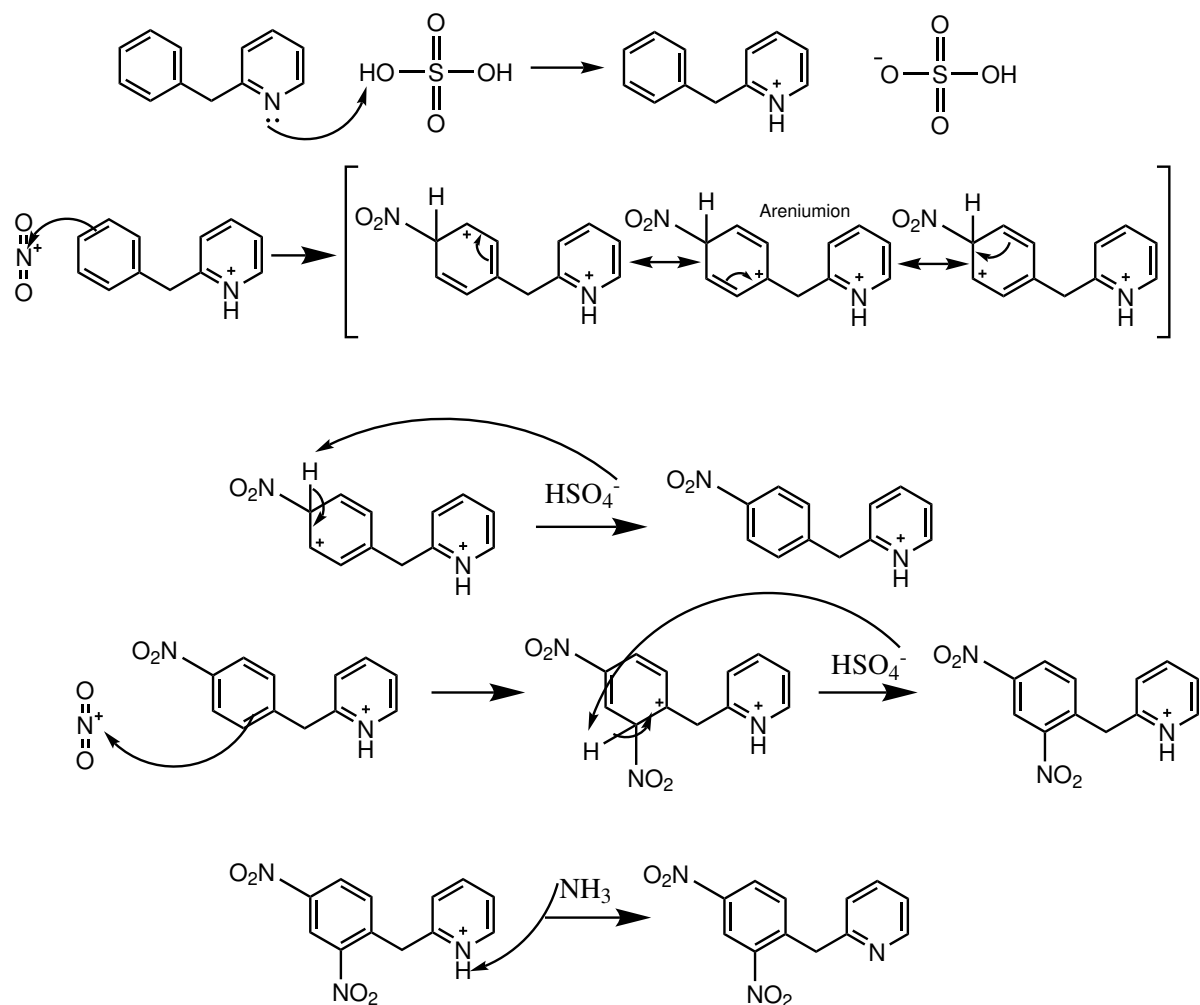
Figur 2.1: Reaksjonsligning for nitring av 2-benzylpyridin til 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin

3 Reaksjonsmekanisme

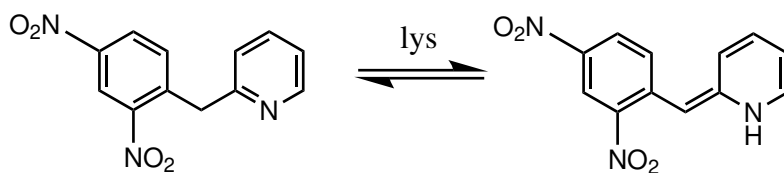
Reaksjonsmekanismen for eksperimentet vises i figur 3.1 og 3.2. I figur 3.1 vises dannelsen av nitroniumionet som fungerer som elektrofil i reaksjonen. I figur 3.2 vises mekanismen for nitringen av 2-benzylpyridin til 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin. I figur 3.3 vises likevekten for de to tautomerene til 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin.



Figur 3.1: Mekanisme for dannelse av det elektrofile nitroiumionet



Figur 3.2: Mekanismen for nitrering av 2-benzylpyridin til 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin



Figur 3.3: Likevekten for de to tautomerene til 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin

4 Fysikalske data

Relevante fysikalske data for eksperimentet er presentert i tabell 4.1.

Tabell 4.1: Relevante fysikalske data for eksperimentet. ^[2]

Forbindelse	Molar masse [g mol ⁻¹]	Tetthet [g mL ⁻¹]
2-Benzylpyridin	169,22	1,054
Etylbenzoat	259,22	-

5 Eksperimentelt

Svovelsyre (konsentrert, 10 mL) ble tilstatt en erlenmeyerkolbe (100 mL) med slip. Kolben ble avkjølt til 5 °C på isbad. Kolben ble tilsatt 2-benzylpyridin (0,80 mL, 4,98 mmol) dråpevis imens temperaturen ble holdt under 10 °C. Et overskudd av salpetersyre (65%, 1 mL) ble tilsatt over 5 min imens temperaturen ble holdt under 10 °C. Deretter ble isbadet fjernet og kolben ble varmet til 70-80 °C, temperaturen ble holdt i 30 min.

Blandingen ble overført en erlenmeyerkolbe (500 mL) som var forhåndstilsatt is (76 g). Stoffrestene i tomme erlenmeyerkolben ble skylt ut med vann (20 mL) som ble helt over i erlenmeyerkolben med blandingen. Kolben ble satt i isbad under forsiktig omrøring.

Ammoniakk-løsning (25%, 37 mL) ble sakte tilsatt kolben til pH var 11. Kolben ble tilsatt dietyleter (75 mL) og rørt i 5 minutter. Fasene ble ekstrahert i en skilletrakt (500 mL). Vannfasen ble ekstrahert ytterligere to ganger med dietyleter (2 × 50 mL). Eterfasen ble først tørket med natriumklorid-løsning (mettet, 100 mL) og deretter tørket over vannfri magnesiumsulfat (7 skjeer).

Eterfasen ble filtrert over i en rundkolbe (250 mL) og dampet inn på rotavapor. Før all væske hadde fordampet ble eterfasen overført til en mindre forhåndsveid rundkolbe (100 mL) og dampet helt tørr på rotavapor. Rundkolben ble veid, og mengden råprodukt ble bestemt.

Råproduktet ble omkrystallisert i etanol (96%, 5 mL). Deretter ble krystallene filtrert og tørket på büchnertrakt i vakuum. Krystallene ble veid, og mengden produkt ble bestemt. Renheten av produktet ble analysert ved TLC-kokromatografi mot en standard av 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin. Stasjonærfasen var en silicaplate og eluentfasen bestod av petroleumseter og aceton (8:3). Til slutt ble stoffets farge under eksponering for lys og etter å ha stått i mørke observert.

6 Resultater

6.1 Utbyttet av syntesen

Råproduktet ble veid inn til 1,4 g, produktet ble veid inn til 0,78 g. Utbyttene ble beregnet til henholdsvis 80,6% og 60,5%. Resultatene er presentert i tabell 6.1.

Tabell 6.1: Resultater for syntesen

Forbindelse	Teoretisk		Målt resultat		Utbytte
	[g]	[mmol]	[g]	[mmol]	[%]
Råprodukt	1,29	4,98	1,04	4,01	80,6
Produkt	1,29	4,98	0,78	3,01	60,5

6.2 Resultat fra TLC

Tabell 6.2: Resultater fra tynnsjiktanalysen

Prøve	R _f
2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin	0,59
Biprodukt	0,47

6.3 Fargeforandring

Produktet hadde en lys-gul farge både i lys og i mørke.

7 Diskusjon

Utbytte av råproduktet var 80,6% imens produktet ble isolert i 60,5% utbytte. Dette kan skyldes at råproduktet inneholdt urenheter. Det ble observert krystaller i sugokolben under filtreringen i vakuum etterhvert som etanolen fordampet. Dette tyder på at det var oppløst produkt i etanolen. Tapet av produkt kunne blitt mindre ved tilsats av mindre etanol under omkrystalliseringen samt å forhåndskjøre büchnertrakten.

TLC viste at produktet inneholdt urenheter. Dette er mest sannsynlig et biprodukt fra reaksjonen. Å få satt på den andre NO₂-gruppen er en krevende reaksjon. Det er mulig at kun en nitroengruppe ble substituert på 2-benzylpyridin, den i para-posisjon. Et mulig biprodukt er derfor 2-(4-nitrobenzyl)pyridin. Det er derimot ikke mulig å si sikkert hva biproduktet er ettersom det ikke ble utført TLC med paralleller av biprodukter.

Produktet hadde ingen fargeforandring i lys og i mørke, men dette skyldes antakeligvis for liten tid til eksponering av lys. Overgangen mellom de to tautomerene tar tid, og produktet ble ikke eksponert for lys over lengre tid. Produktet ble heller ikke utsatt for direkte lys, men stod i normal belysning fra taklamper.

Ammoniakk tilsettes for å deprotonere nitrogenatomet i pyridinringen til det ferdige produktet.

Årsaken til at NO₂ ikke substitueres på pyridinringen er at nitrogenatomet på pyridinringen har blitt protonert av svovelsyren. Pyridinringen får dermed en positiv ladning. Ettersom NO₂ er en elektrofil vil det heller reagere med benzenringen ettersom den er tilknyttet en aktiverende substituent slik at den er mer reaktiv med elektrofiler. Dermed substitueres NO₂ til benzenringen fremfor pyridinringen.

Trondheim, 5. november 2020

Erlend Sørli

Referanser

- [1] T. W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, and Scott A. Snyder. *Solomons' Organic Chemistry*. Wiley, 12th edition, 2017. ISBN 9781119248972. s. 661-667
- [2] Allan G. Blackman. *Aylward and Findlay's SI chemical data*. Wiley, 7th edition, 2014.