

Eksperiment 9: Nitring - syntese av en fotokrom forbindelse

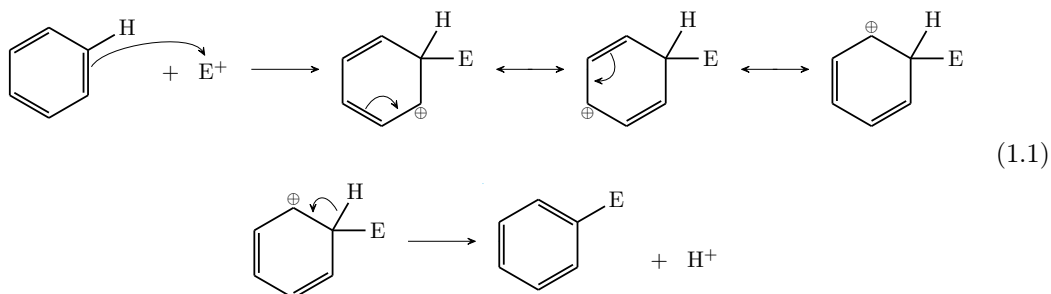
Sammendrag

Syntese av 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin ble utført ved nitring av 2-benzylpyridin. Produktet er fotokromt og endret farge fra brunt til blått ved bestråling av lys, men TLC analyse viser stor tilstedeværelse av biprodukter.

1 Teori

1.1 Elektrophil aromatisk substitusjon

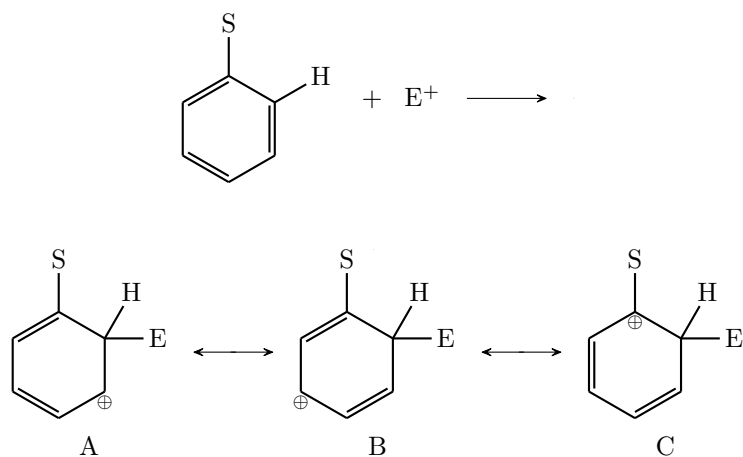
Elektrophil aromatisk substitusjon (EAS) er en klasse reaksjoner hvor et hydrogenatom i en aromatisk ring (Ofte benzen) substitueres av en elektrophil substituent. Dobbelbindingene i en aromatisk ring vil ikke reagere gjennom en vanlig addisjonsreaksjon da dobbelbindingene opptrer som molekylorbitaler som brer seg over hele ringen og ikke som diskrete dobbelbindinger. En vanlig addisjon til en slik ring ville ødelagt aromatisiteten til molekylet som er energetisk ugunstig. Aromatiske molekyler reagerer heller gjennom substitusjonsreaksjoner da dette vil ta vare på aromatisiteten til ringen (ligning 1.1)^[1].



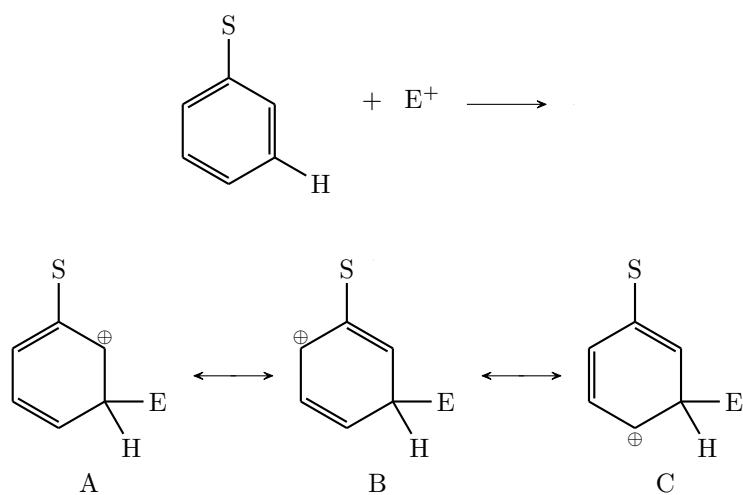
Reaksjonsmekanisme for den elektrophile substitusjonen er konsistent for de fleste elektrophile, men dannelsen av den elektrophile substituenten er betydelig forskjell fra substituent til substituent. De vanligste substituentene for EAS reaksjoner er halogener, nitro-grupper, sulfon-grupper og alkyl- og acyl- grupper^[1].

1.1.1 Substituent effekt på EAS reaksjoner

Om det aromatiske substratet har substituent fra før reaksjonen vil disse ha en innvirkning på reaksjonshastighet og plassering av ny substituent. Generelt sett vil substituent med en elektrongivende effekt vil øke reaksjonshastigheten og dirigere nye substituent i para og orto posisjon (figur 1.1). Elektrontrekkende substituent vil nedsette reaksjonshastigheten og dirigere i meta posisjon (figur 1.2). Untak av dette er halogenene som nedsetter reaksjonshastighet, men likevel dirigerer i para og orto posisjon^[1]. Endringen i reaksjonshastighet kommer av at økt elektrontetthet "aktiverer" ringen ved å stabilisere areniumionet som dannes i mellomsteget og redusert elektrontetthet vil deaktivere ringen ved å destabilisere areniumionet. Plasseringen av substituentene kommer av stabile og ustabile resonanstrukturer av areniumionet.



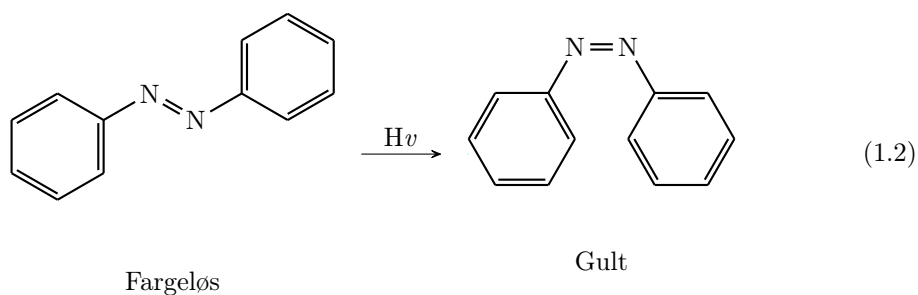
Figur 1.1: Resonansstrukturer for ortodirigert areniumion med substituent. Resonansstruktur C vil bli stabilisert dersom S er elektrongivende og destabilisert dersom S er elektrontrekkende.



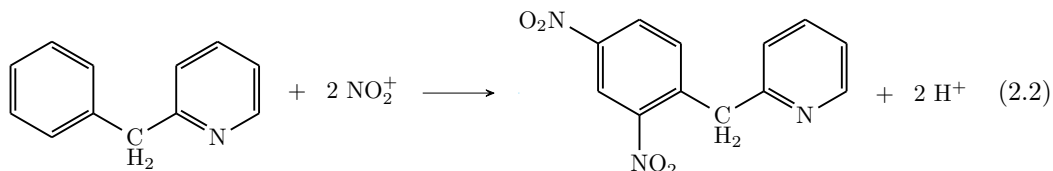
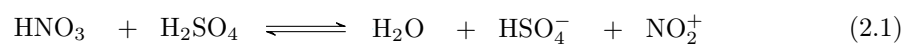
Figur 1.2: Resonansstrukturer for metadirigert areniumion med substituent. Ingen av resonansstrukturene vil få noen spesiell stabilisering eller destabilisering av elektrontettheten til S.

1.2 Fotokromisitet

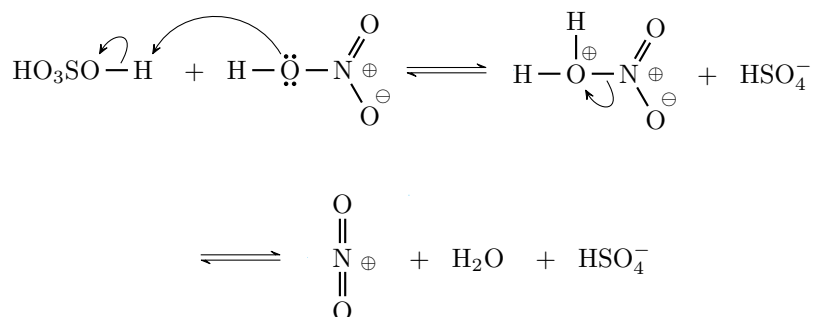
En fotokrom forbindelse er en forbindelse som endrer farge ved eksponering av lys. Dette skjer ofte ved en likevekt mellom tauteomerer eller stereoisomerer av en forbindelse hvor likevekten kan forskyves mot den eksiterte isomeren ved eksponering av lys. Eksempel på dette er fotokatalyserte omkomfireringen av *trans*-azobenzen til *cis*-azobenzen (ligning 1.2)^[2].



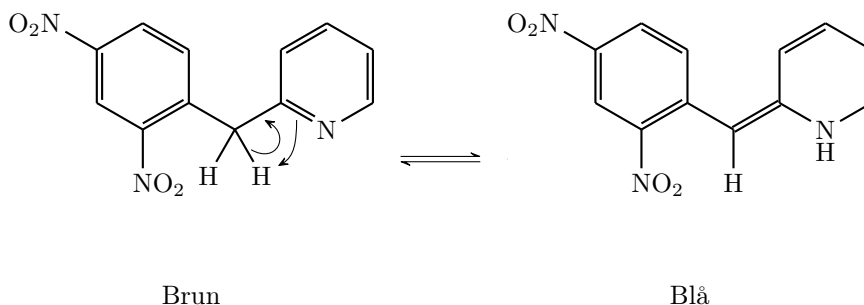
2 Reaksjonsligninger



3 Reaksjonsmekanismer



Figur 3.1: Reaksjonsmekanisme for dannelsen av elektrofilt nitronium ion^[1]



Figur 3.2: Reaksjonsmekanisme for likevekt av fotokrome tautomere^[3]

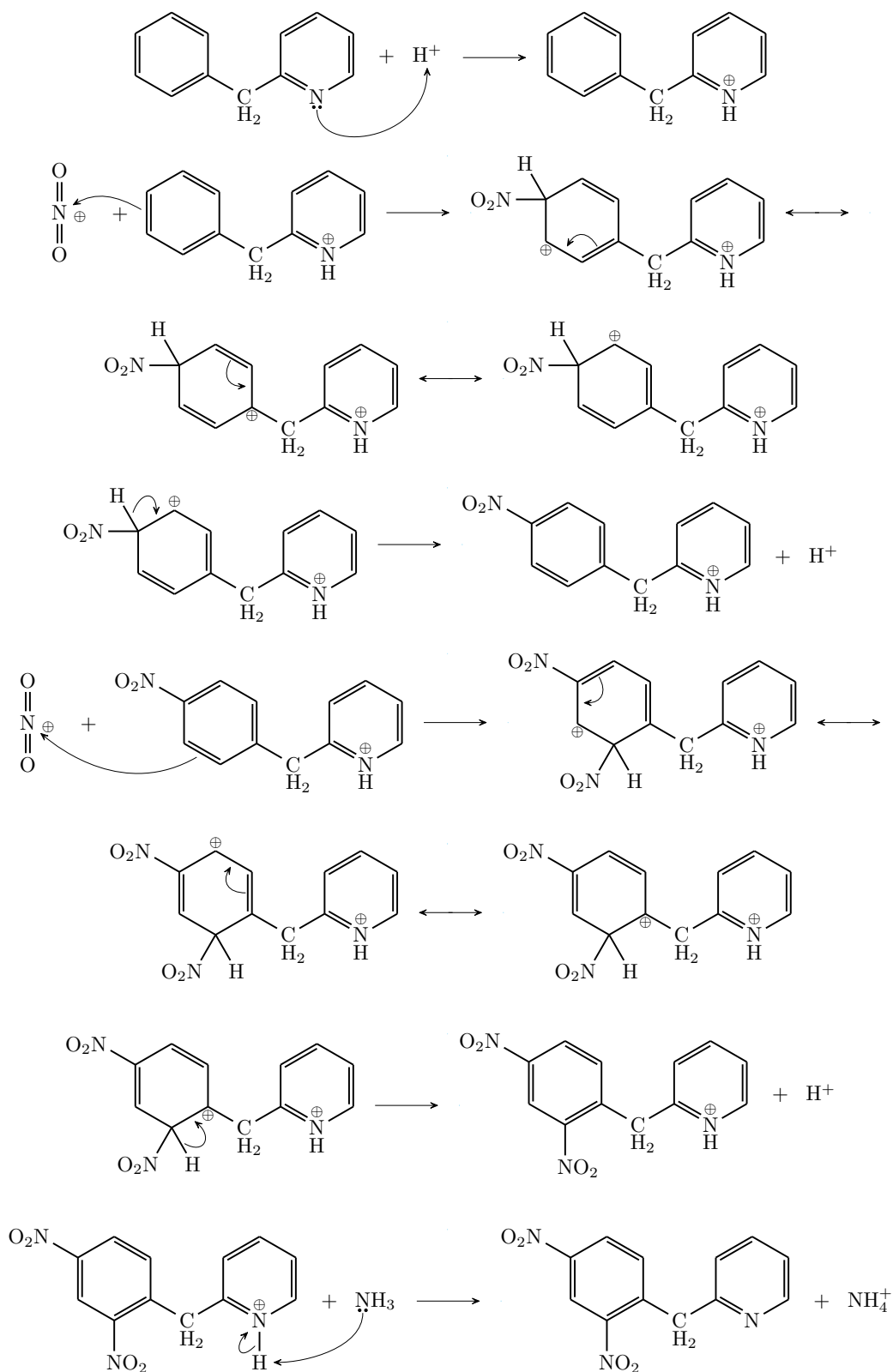


Figure 3.3: Reaksjonsmekanisme for nitrering av 2-benzylpyridin

4 Fysikalske data

Relevante molare masser og massetettheter står listet i tabell 4.1.

Tabell 4.1: Relevante molare masser og massetettheter ^{[4] [5]}

Forbindelse	Molar masse [g/mol]	Massetetthet [g/mL]
Svovelsyre	98,08	1,84
Salpetersyre	63,01	1,513
2-benzylpyridin	169,2	1,054
2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin	259,2	

5 Eksperimentelt

Svovelsyre (H₂SO₄, kons., 10 mL, 184 mmol) ble tilsatt 2-benzylpyridin (0,80 mL, 4,98 mmol) og salpetersyre (HNO₃, 65%, 1 mL, 15,6 mmol) med stabil temperatur under 10 °C. Løsningen ble varmet og holdt på 70-80 °C i over 30 minutt. Løsningen ble tilsatt is (ca. 70 g), vann (ca 20 mL) og ammoniakk (NH₃, 25%, ca. 40 mL) til pH ca. 10-12. Løsningen ble tilsatt dietyleter (75 mL) og rørt i ca. 5 minutter. Fasene ble separert og vannfasen ble ekstrahert med dietyleter (2 x 75 mL). Samlet eterfase ble tørket med NaCl løsning (mettet, 100 mL), tørket over vannfri MgSO₄, filtrert og dampet inn under redusert trykk. Råprodukt ble omkrystallisert i etanol (96%, 1,2 mL). Omkrystallisert produkt ble analysert ved TLC kokromatografisk (silikagel, petroleumseter og aceton 8:3). Produktet ble eksponert for sterkt lys.

6 Resultat

Resultat for syntese og analyse står i tabell 6.1.

Tabell 6.1: Resultat for syntese, TLC og lyseksponering

Utbytte av 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin	Masse [g]	Stoffmengde [mmol]	
Teoretisk utbytte	1,29	4,98	
Eksperimentelt utbytte	0,22	(0,849)	
Forbindelse		R _f	
2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin	0,14	0,23	0,31
Forbindelse	Farge		
2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin	Brunt		
2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridin (Bestrålt)	Blått		

7 Diskusjon

Syntesen resulterte i urent produkt og det vil derfor være vanskelig å si noe fornuftig om det reelle utbytte. Urenheter skyldes mest sannsynlig andre nitrerte benzyropyridiner, hovedsaklig de to mononitrerte (orto og para) og orto-orto isomeren av det dinitrerte stoffet. Tilstedeværelsen av det para-nitrerte stoffet vil være høyere enn det orto-nitrerte på grunn av sterisk hindring fra pyridin gruppen. Det vil muligens være litt tilstedeværelse av utgangsstoff, metanitrert og trinitrert, men siden nitronium skal ha vært i stort overskudd burde det meste av utgangsstoffet være nitrert, metanitrert vil være ugunstig siden karbonbindingen vil være para-/ortodirigerende, og trinitrert vil kreve høyt trykk og temperatur da nitrogrupper er sterkt deaktiverende. Nitring av pyridinringen vil ikke ha stor forekomst da det protonerte nitrogenatomet i ringen vil deaktivere den siden det introduserer en positiv ladning i ringen. Nitring av pyridin skjer kun ved høye temperaturer ved høyt trykk og temperatur ved reaksjon med dinitrogenpentoksid og svoveldioksid^[6]. I ekstraksjonen tilsettes ammoniakk for å deprotonere pyridinen for å få den over i eterfasen. Dette hjelper ikke for å skille de ulike biproduktene sammen, men bare overføre alle fra vannfasen.

Trondheim, 8. april 2018

Marcus Takvam Lexander

Referanser

- [1] Solomons Graham, T.W., Fryhle B. Craig, Snyder A. Scott, *Solomons' Organic Chemistry*. Wiley, 12th ed., 2016. s. 660-685
- [2] Masahiro Irie, "Photochromism -fundamentals and applications." <http://www.icmr.ucsb.edu/programs/archive/documents/Irie1.pdf>. Hentet 08.04.2018
- [3] Corval A., Casalegno R., Ziane O. & Burrows H. D., "New insights on the photochromism of 2-(2,4-dinitrobenzyl)pyridine." <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/jp0140825>, 2002. Hentet 07.04.2018
- [4] A. G. Blackman, *Aylward and Findlay's SI chemical data*. Wiley, 7th ed., 2014
- [5] W. Haynes, *CRC handbook of chemistry and physics*. Boca Raton: CRC Press, 95th ed., 2014. Physical constants of organic compounds
- [6] Jan M. Bakke, Harald Svensen and Eli Ranes, "The reaction mechanism of the nitration of pyridine compounds by N_2O_5 - NaHSO_3 ." <http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticlePDF/1998/P2/a804259d>, 1998. Hentet 07.04.2018