



Šolski Center Celje

Srednja šola za kemijo, elektrotehniko in računalništvo

**UPORABA NATRIJEVEGA TETRAFLUOROBORATA PRI
SINTEZI STABILNIH DIAZONIJEVIH SOLI; PREUČITEV,
OPTIMIZACIJA IN GENERALIZACIJA REAKCIJE**

Raziskovalna naloga

Avtor:

David Ribar, K4a

Mentorica:

Irena Drogenik, univ. dipl. kem.

Mestna občina Celje, Mladi za Celje

Celje, 2018

Kazalo

Kazalo	2
Kazalo slik	5
Kazalo tabel.....	6
Kazalo grafikonov.....	6
Zahvala	7
Povzetek.....	8
Abstract	8
1 Uvod.....	9
1.1 Opredelitev problema in ciljev raziskovalnega dela	9
1.2 Hipoteze	9
2 Teoretične osnove	10
2.1 Diazotiranje in azo spojine.....	10
2.1.1 Izvor različnih barv azo spojin	11
2.1.2 Vpliv pH na topnost azo barvil.....	14
2.2 Nevarnosti, povezane z izolacijo arildiazonijevih spojin	16
2.3 Obarjalna reakcija diazonijevega iona.....	17
2.3.1 Uporaba tetrafluoroboratorov	17
2.3.2 Uporaba heksafluorofosfatov	18
2.3.3 Uporaba 4-metilbensulfonske kisline.....	18
2.4 Fenildiazonijev tetrafluoroborat	19
2.4.1 Fizikalne lastnosti fenildiazonijevega tetrafluoroborata.....	19
2.5 Nadaljnje reakcije diazonijevega iona	20
2.5.1 Sandmeyer reakcija.....	20
2.5.2 Balz-Schiemann reakcija	21
2.5.3 Azo spajanje	22
2.6 Teoretične osnove metod.....	23
2.6.1 Določanje tališča.....	23
2.6.2 Infrardeča spektroskopija	23
2.6.3 Protonska nuklearna magnetna resonanca.....	24
3 Eksperimentalni del.....	26
3.1 Diazotiranje in obarjanje aromatskega diazonijevega iona	26

3.1.1	Inventar	26
3.1.2	Kemikalije	27
3.1.3	Postopek.....	28
3.2	Določanje tališča	30
3.2.1	Inventar	30
3.2.2	Kemikalije	30
3.2.3	Postopek.....	31
3.3	Nadaljnje reakcije diazonijevega iona	32
3.3.1	Sinteza jodobenzena iz fenildiazoniјеvega tetrafluoroborata	32
3.3.1.1	Inventar	32
3.3.1.2	Kemikalije	33
3.3.1.3	Postopek.....	33
3.3.2	Sinteza fenola iz fenildiazoniјеvega tetrafluoroborata	34
3.3.2.1	Inventar	34
3.3.2.2	Kemikalije	35
3.3.2.3	Postopek.....	36
3.3.3	Azo spajanje fenildiazoniјеvega iona s fenolom	37
3.3.3.1	Inventar	37
3.3.3.2	Kemikalije	38
3.3.3.3	Postopek.....	38
3.4	Protonska nuklearna magnetna resonanca	40
3.4.1	Inventar	40
3.4.2	Kemikalije	40
3.4.3	Postopek.....	41
3.5	Infrardeča spektroskopija	42
3.5.1	Inventar	42
3.5.2	Kemikalije	42
3.5.3	Postopek.....	42
4	Rezultati.....	43
4.1	Diazotiranje in obarjanje aromatskega diazonijevega iona	43
4.1.1	Reakcija z anilinom	43
4.1.2	Reakcija s 4-aminofenolom in 4-aminobenzojsko kislino	44
4.2	Določanje tališča	45
4.3	Nadaljnje reakcije diazonijevega iona	46
4.3.1	Sinteza jodobenzena iz fenildiazoniјеvega tetrafluoroborata	46

4.3.2	Sinteza fenola iz fenildiazonijevega tetrafluoroborata	46
4.3.3	Azo spajanje	47
4.4	Protonska nuklearna magnetna resonanca	48
4.4.1	Anilin	48
4.4.2	Fenildiazonijev tetrafluoroborat prve uspešne sinteze	49
4.4.3	Fenildiazonijev tetrafluoroborat druge uspešne sinteze	50
4.4.4	Jodobenzen	51
4.5	Infrardeča spektroskopija	52
4.5.1	Produkta in reaktant prvih dveh uspešnih sintez fenildiazonijevega tetrafluoroborata	52
5	Diskusija	55
6	Viri	57
6.1	Vsebinski viri.....	57
6.2	Viri slik	59

Kazalo slik

Slika 1: Diazonijev ion (R je arilna skupina)	10
Slika 2: Azo funkcionalna skupina	10
Slika 3: Metil oranžno	11
Slika 4: Elektromagnetni spekter s približanim vidnim spektrom	12
Slika 5: Azobenzen	13
Slika 6: Modro azo barvilo	13
Slika 7: 4-hidroksiazobenzen.....	14
Slika 8: Tetrafluoroborova kislina (na levi) in natrijev tetrafluoroborat (na desni)	17
Slika 9: Heksafluorofosfatna kislina (na levi) in natrijev heksafluorofosfat (na desni)	18
Slika 10: 4-metilbensulfonska kislina	18
Slika 11: Fenildiazonijev tetrafluoroborat	19
Slika 12: Shematski prikaz Sandmeyer reakcije.....	20
Slika 13: Shematski prikaz nekataliziranih Sandmeyer reakcij.....	21
Slika 14: Shematski prikaz Balz-Schiemann reakcije	21
Slika 15: Primer reakcije azo spajanja.....	22
Slika 16: Shematski prikaz meritve NMR spektra	25
Slika 17: Aparatura za sintezo fenildiazonijevega tetrafluoroborata.....	28
Slika 18: Sintetizirani fenildiazonijev tetrafluoroborat	29
Slika 19: Talilni mikroskop	30
Slika 20: Fenildiazonijev tetrafluoroborat po segrevanju.....	31
Slika 21: Kristali fenildiazonijevega tetrafluoroborata	31
Slika 22: Shematski prikaz sinteze jodobenzena	32
Slika 23: Shematski prikaz sinteze fenola	34
Slika 24: Aparatura za sintezo fenola	36
Slika 25: Filtracija bazične reakcijske zmesi fenola.....	36
Slika 26: Shematski prikaz sinteze 4-hidroksiazobenzena	37
Slika 27: Sintetizirano barvilo 4-hidroksiazobenzen.....	39
Slika 28: NMR instrument.....	41
Slika 29: NMR cevka z vzorcem	41
Slika 30: IR spektrometer	42

Kazalo tabel

Tabela 1: Inventar, potreben za sintezo arildiazonijevega tetrafluoroborata.....	26
Tabela 2: Kemikalije, potrebne za sintezo arildiazonijevega tetrafluoroborata	27
Tabela 3: Količine reaktantov.....	27
Tabela 4: Inventar, potreben za določanje tališča.....	30
Tabela 5: Kemikaliji, potrebni za določanje tališča	30
Tabela 6: Inventar, potreben za sintezo jodobenzena	32
Tabela 7: Kemikalije, potrebne za sintezo jodobenzena	33
Tabela 8: Količine reaktantov.....	33
Tabela 9: Inventar, potreben za sintezo fenola	34
Tabela 10: Kemikalije, potrebne za sintezo fenola.....	35
Tabela 11: Količine reaktantov.....	35
Tabela 12: Inventar, potreben za sintezo 4-hidroksiazobenzena	37
Tabela 13: Kemikalije, potrebne za sintezo 4-hidroksiazobenzena	38
Tabela 14: Količine reaktantov.....	38
Tabela 15: Inventar, potreben za NMR analizo.....	40
Tabela 16: Kemikalije, uporabljene za NMR analizo	40
Tabela 17: Inventar, potreben za izvedbo IR spektroskopije	42
Tabela 18: Vzorci, uporabljeni za IR spektroskopijo	42
Tabela 19: Meritve temperature tališča	45
Tabela 20: Izračunani talilni intervali.....	45

Kazalo grafikonov

Grafikon 1: Sestava osnovne in deprotonirane oblike spojine v odvisnosti od pH.....	15
Grafikon 2: Protonski NMR spekter uporabljenega anilina	48
Grafikon 3: Protonski NMR spekter fenildiazonijevega tetrafluoroborata prve uspešne sinteze	49
Grafikon 4: Protonski NMR spekter fenildiazonijevega tetrafluoroborata druge uspešne sinteze	50
Grafikon 5: IR absorpcijski spekter anilina ter produktov prve in druge uspešne sinteze fenildiazonijevega tetrafluoroborata.....	52
Grafikon 6: IR absorpcijski spekter čistega anilina.....	53
Grafikon 7: IR absorpcijski spekter 4-hidroksiazobenzena.....	54

Zahvala

Zahvalil bi se rad mentorici prof. Ireni Drogenik za pomoč pri načrtovanju, izvedbi eksperimentalnega dela naloge in iskanju literature na izbrano tematiko.

Zahvaljujem se tudi sošolcu Tomažu Marohu za obilico pomoči in za omogočanje izvedbe IR ter protonske NMR analiz na Kemijskem inštitutu.

Zahvala gre tudi dr. Ivanu Jermanu, dr. Mariji Čolović, Maticu Šobaku in Heleni Spreizer za omogočanje izvedb analiz na Kemijskem inštitutu in svetovanju o nadaljnji raziskovalni poti.

Zahvaljujem se dr. Aniti Laznik in prof. Rosani Breznik za lektorstvo in ne nazadnje Šolskemu centru Celje za možnost izvedbe praktičnega dela.

Vsekakor pa gre zahvala tudi vsem družinskim članom, ki so mi stali ob strani ter podpirali mojo raziskovalno dejavnost.

Povzetek

Arildiazonijevi tetrafluoroborati so izolirani intermediati reakcije diazotiranja aromatskih aminov. Predstavljajo velik potencial v nadaljnjih sinteznih aplikacijah zaradi velikega števila raznovrstnih nadaljnjih reakcij, v katerih lahko sodelujejo kot čisti reaktanti.

V tej raziskovalni nalogi je preučena reakcija diazotiranja in obarjanja treh aromatskih aminov: anilina, 4-aminofenola in 4-aminobenzojske kisline. Uspešno se sintetizira in izolira diazonijev ion reakcije z anilinom, slednji se karakterizira s pomočjo določanja tališča, IR ter protonske NMR analize in uporabi v treh nadaljnjih Sandmeyer reakcijah.

Ključne besede: arildiazonijev tetrafluoroborat, diazotiranje, obarjanje, Sandmeyer reakcije, protonska NMR analiza, IR analiza

Abstract

Aryldiazonium tetrafluoroborates are the isolated intermediates from the reaction of diazotization of aromatic amines. They present a significant synthetic potential because of their possible use in further syntheses as purified reactants.

This research paper studies the reaction of diazotization and precipitation of three aromatic amines: aniline, 4-aminophenol and 4-aminobenzoic acid. The diazonium ion created in the reaction with aniline is successfully isolated and characterized with melting point determination, IR and proton NMR analysis. It is also used in three successive Sandmeyer reactions.

Keywords: aryldiazonium tetrafluoroborates, diazotization, precipitation, Sandmeyer reactions, proton NMR analysis, IR analysis.

1 Uvod

V sintezni organski kemiji se velikokrat srečamo z reakcijami, ki imajo izredno nizke izkoristke. Poskušamo jih preučiti, da izvemo, kako sploh potekajo, in ugotoviti, kaj vpliva na potek reakcije. Nato poskušamo reakcije prilagoditi tako, da je končni izkoristek čim večji. Na koncu pa se vprašamo, če bi lahko reakcijo, ki poteče na našem reaktantu, posplošili tudi na ostale sorodne reaktante.

1.1 Opredelitev problema in ciljev raziskovalnega dela

Osebno sem se z reakcijo z izredno majhnim oz. ničelnem izkoristkom srečal pri krožku organske sinteze v šolskem laboratoriju, ko smo poskušali sintetizirati najrazličnejša azo barvila. Kljub temu da smo sledili navodilom in reakcijo intenzivno hladili, na koncu nismo sintetizirali nič produkta.

Kasneje sem ob prebiranju literature na temo azo barvil na socialnem omrežju Reddit zasledil zanimivo uporabo tetrafluoroboratnih ionov kot obarjalnega sredstva za oboritev nestabilnega diazo intermedjata. Slednji se sicer vedno sintetizira in uporabi in-situ, a se lahko, če ga oborimo, izolira, očisti in celo shrani za več mesecev. Ko sem iskal postopke, s katerimi bi lahko oboril diazo intermediat, sem ugotovil, da je literature na to temo relativno malo. Sklenil sem, da bom obarjalni postopek preučil in karakteriziral produkt reakcije. Zanimale so me tudi nadaljnje reakcije, kjer lahko uporabimo sintetiziran intermediat kot čisti reaktant.

1.2 Hipoteze

Na začetku raziskovalne naloge sem si postavil naslednje hipoteze:

Hipoteza 1: *Aromatski diazonijev ion je moč oboriti z raztopino tetrafluoroboratnih ionov.*

Hipoteza 2: *Vrstni red adicije reaktantov vpliva na izkoristek sinteze.*

Hipoteza 3: *Postopek obarjanja diazonijevih ionov se lahko generalizira na vsaj tri aromatske amine.*

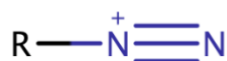
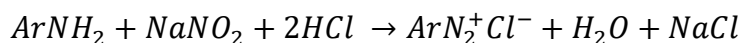
Hipoteza 4: *Sintetiziran produkt se lahko uporablja v nadaljnjih sintezah.*

2 Teoretične osnove

V tem delu raziskovalne naloge so predstavljene teoretične osnove preučevanih sintez, uporabljenih metod identifikacije in karakterizacije produktov.

2.1 Diazotiranje in azo spojine

Diazotiranje je organska kemijska reakcija primarnih aromatskih aminov z dušikovo (III) kislino. Dušikova (III) kislina se najpogosteje pripravi in-situ z reakcijo med natrijevim nitritom in klorovodikovo kislino. Poteka pri temperaturah do 5 °C, saj se pri višji temperaturi izredno nestabilen diazonijev ion (slika 1) razkroji. V splošnem izgleda reakcija tako:

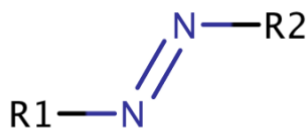


Slika 1: Diazonijev ion (R je arilna skupina)

Diazotiramo lahko tudi primarne alifatske amine, a se, zaradi svoje velike nestabilnosti, takoj pretvorijo v karbokatione z odcepom diazo funkcionalne skupine v obliki dušika.

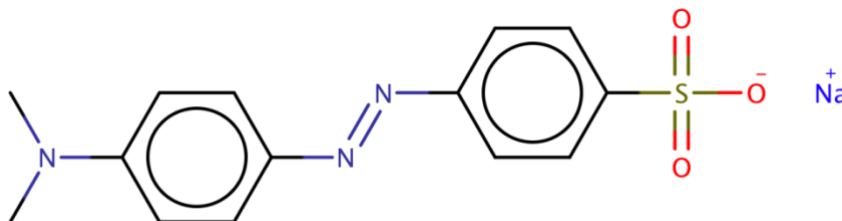
Diazonijeve soli iz aromatskih aminov so prvič pridobili leta 1858. Njihovo nadaljnjo uporabo v pridobivanju azo spojin so kmalu prepoznali v industriji barvil in pigmentov. S spreminjanjem aromatskih aminov in spojin, s katerimi reagirajo diazonijeve soli, so ustvarili najrazličnejše spojine vseh barv. [1][2][3][9]

Azo spojine so vrsta organskih spojin, ki vsebujejo značilen dušikov most (slika 2).



Slika 2: Azo funkcionalna skupina

Če sta R1 in R2 skupini aromatski skupini, potem govorimo o aromatskih azo spojinah. Slednje se najpogosteje uporabljajo v industriji barvil. Z azo barvili se vsakodnevno srečamo v najrazličnejših oblikah, od barvil za hrano do obarvanih tekstilov ... Skupaj predstavljajo 50 % vseh komercialno dostopnih barvil in pigmentov. Uporabljajo se zaradi svoje ne toksičnosti, intenzivne barve in relativno preproste sinteze. Določena azo barvila se uporabljajo tudi kot pH indikatorji, med njimi je najpomembnejše barvilo metil oranžno (slika 3).

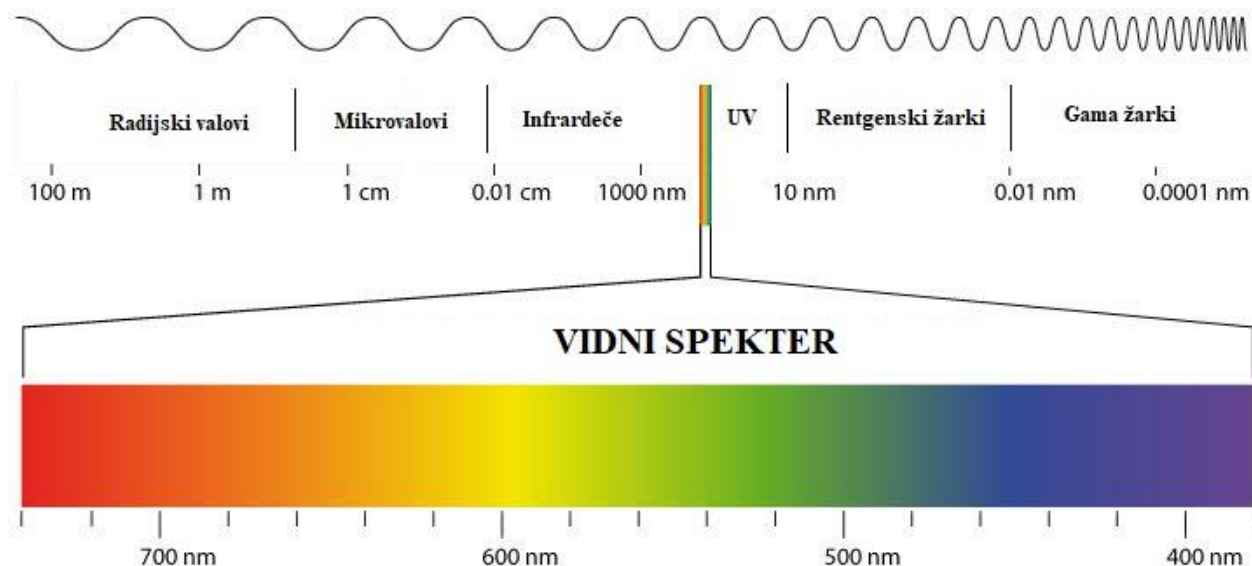


Slika 3: Metil oranžno

Azo pigmenti se od barvil razlikujejo v dejstvu, da so to prvotno brezbarvne naravne spojine (kot npr. kaolin glina), ki se obarvajo z azo barvili in posledično postanejo živahno obarvani trdni pigmenti. Ti se velikokrat uporabijo, v kombinaciji s polimernimi smolami, kot umetniške barve, namenjene likovnemu ustvarjanju. [4] [11]

2.1.1 Izvor različnih barv azo spojin

Vidna svetloba, kot jo vidimo s prostim očesom, je ozek del elektromagnetnega spektra (valovne dolžine svetlobe od 390 nm do 700 nm) (slika 4). Bela svetloba je zmes spektralnih barv, le-to lahko razklonimo na osnovne barve z uporabo prizem. Obarvanje predmetov, spojin in materije nasploh je posledica odboja svetlobe s točno določeno valovno dolžino od površine predmeta in absorpcija ostale svetlobe preostalih valovnih dolžin.



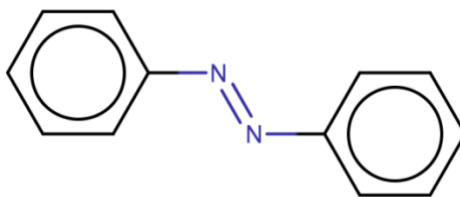
Slika 4: Elektromagnetni spekter s približnim vidnim spektrom

Med organskimi spojinami je največ tistih, ki absorbirajo največ elektromagnetnega sevanja v področju ultravijolične svetlobe, med njimi pa se najdejo izjeme, ki imajo najvišjo absorbanco v področju vidnega spektra. Posledično so takšne izjeme obarvane, saj odbijejo svetlobo preostalega dela vidnega spektra. Elektromagnetno sevanje lahko organske spojine absorbirajo na več različnih načinov, vsi pa so odvisni od mnogih parametrov. Predstavil bom najpogostejši tip absorbiranja svetlobe v področju od 100 nm do 700 nm (UV in vidni spekter).

Nevezni elektroni, ki se nahajajo v molekuli, lahko, ob prisotnosti dovedene energije v obliki svetlobe s točno določeno valovno dolžino, skočijo v nevezne molekulske orbitale, ki imajo višjo energijsko raven, kot pa vezne ali nehibridizirane, v katerih so se nahajali. Na področju vidnega spektra skočijo nevezni elektroni v nevezno π^* orbitalo. Preskok elektrona iz orbitale z nižjo energetske vrednostjo v takšno, ki ima višjo energetske vrednost, se imenuje kvantni preskok elektrona. Valovna dolžina svetlobe, pri kateri nevezni elektroni preskočijo v nevezno π^* orbitalo, je enaka tisti, kjer empirično opazimo največjo absorbanco svetlobe.

V spojinah se funkcionalne spojine, ki omogočajo kvantni preskok neveznih elektronov pri valovnih dolžinah znotraj vidnega spektra, imenujejo kromofore. V azo spojinah je kromofora azo funkcionalna spojina, ki poleg neveznih elektronov vsebuje tudi π orbitalo ter nevezno π^* orbitalo. Prisotne arilne skupine še dodatno delokalizirajo π elektrone, s tem omogočajo višje valovne dolžine svetlobe, ki je potrebna za $n \rightarrow \pi^*$ kvantni preskok (n predstavlja nevezne elektrone).

Osnovni del spojine, ki je odgovoren za obarvanje spojine, se imenuje kromogen. Poglejmo si kromogen za vse azo spojine: azobenzen (slika 5).



Slika 5: Azobenzen

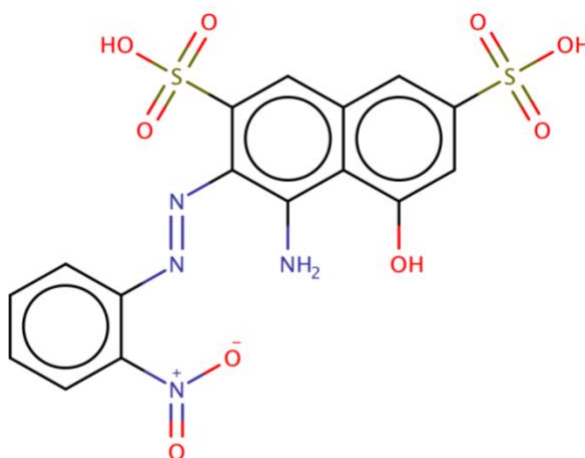
Azobenzen ima svoj absorpcijski maksimum pri valovni dolžini, ki sega na zgornjo mejo UV spektra. Absorpcijski maksimum lahko prestavimo na področje vidnega z adicijo posebnih funkcionalnih spojin, ki vplivajo na delokalizacijo elektronov znotraj kromogena. Takšne funkcionalne skupine imenujemo auksokrome. Skupna lastnost teh skupin je hkrati tudi prisotnost neveznih elektronov. Med najpogostejše auksokrome spadajo:

- amini (primarni ali substituirani),
- hidroksilne skupine,
- in nitro skupine.

Poleg opisanih funkcionalnih skupin se pogosto dodajo še takšne, ki povečajo topnost azo barvila v vodi, med najpogostejšimi sta:

- sulfonilna skupina,
- in karboksilna skupina.

Topnost je namreč zelo pomemben dejavnik za industrijsko aplikacijo barvil.



Slika 6: Modro azo barvilo

Kot lahko vidimo na sliki (slika 6) je nekoliko bolj kompleksen azo pigment sestavljen iz trojnih aromatskih obročev, prisotne so auksokromne skupine in skupine za povečanje topnosti v vodi. Kombinacija vseh teh dejavnikov je razlog za drugačno obarvanje barvila, absorpcijski maksimum je namreč premaknjen na zgornjo mejo vidnega spektra.

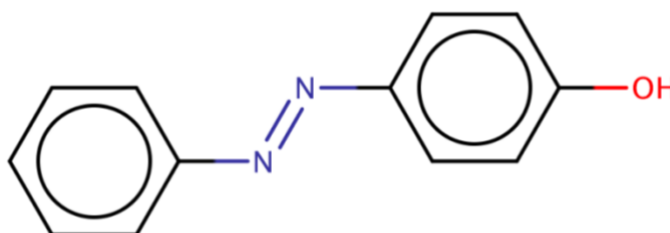
Zgoraj prikazano azo barvilo je primer načrtovanega barvila; dodane auksokrome v kombinaciji z dodatnim benzenovim obročem omogoča modro obarvanje, medtem ko sulfonilni skupini omogočata preprosto aplikacijo barvila na tkanine, saj se le-ta lahko raztopi v vodi. [8][10]

2.1.2 Vpliv pH na topnost azo barvil

Na topnost azo barvil močno vpliva tudi pH. Določene auksokromne funkcionalne skupine, ki vsebujejo vodikove atome, namreč sodelujejo v reakcijah protonacije in deprotonacije. Glede na to, v kakšnem mediju se nahajajo, lahko poteče reakcija odstranitve protona (deprotonacija), ta poteče v bazičnem mediju, ali reakcija adicije protona (protonacija), slednja poteka v kislem mediju.

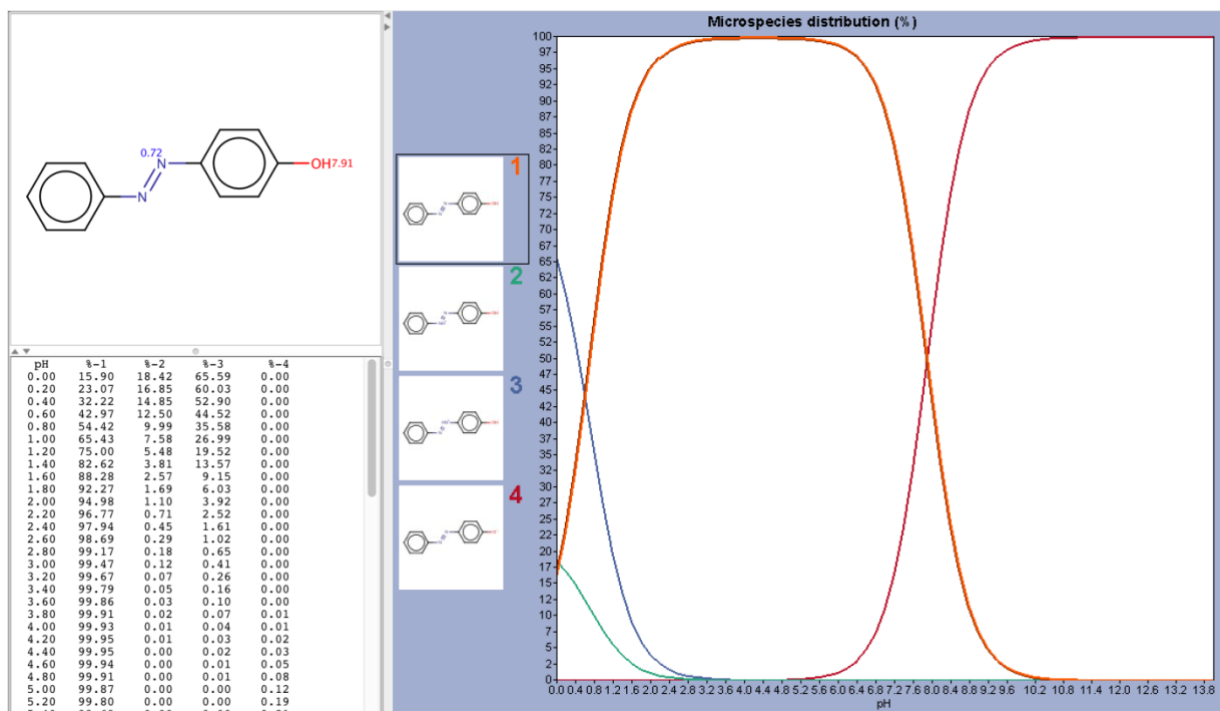
Vrednost pKa spojine je vrednost, pri katerem pH-ju se v raztopini nahaja spojina v dveh distinktivnih oblikah: v osnovni, nespremenjeni in protonirani oz. deprotonirani obliki. Na topnost pretežno nepolarnih azo barvil najbolj vplivajo protonirane oz. deprotonirane oblike, slednjo namreč drastično povečajo.

Seveda pa so azo barvila najpogosteje spojine z multiplimi auksokromnimi funkcionalnimi skupinami, ki vsebujejo vodikove atome, zato imajo lahko več različnih točk ekvivalence, kjer se pri določenem pH-ju spojina nahaja v dveh, predhodno opisanih spojinah. Za lažjo predstavo si oglejmo preprosto azo barvilo, ki vsebuje eno hidroksilno skupino.



Slika 7: 4-hidroksiazobenzon

Spojino lahko vnesemo v program, ki nam izračuna in predvidi točke ekvivalence med obema oblikama spojine.



Grafikon 1: Sestava osnovne in deprotonirane oblike spojine v odvisnosti od pH

Na grafikonu so razvidne tri točke ekvivalence, prvi dve sta na skrajni levi, navezujejo se namreč na protonirani obliki dušikov v azo funkcionalni skupini in se nanje ne osredotočamo. Zanima nas namreč točka ekvivalence pri pH vrednosti 7,91. Tu se namreč nahaja polovica azo barvila v osnovni, ne vodotopni obliki, in druga polovica v deprotonirani, ionski obliki. Ker pa je druga mnogo bolj topna v vodi kot prva, se topnost azo barvila nad vrednostjo pH približno 8 drastično poveča. Na grafikonu namreč vidimo, da se pri pH 10 skoraj 100 % spojine nahaja v ionski obliki.

Zato je predstavljeno azo barvilo dobro topno v vodi v bazičnem mediju, medtem ko je v nevtralnem oz. kislem mediju drastično manj topen v vodi. [10]

2.2 Nevarnosti, povezane z izolacijo arildiazonijevih spojin

V prvi vrsti je nadvse pomembno omeniti zelo realne nevarnosti, s katerimi se soočimo pri delu z arildiazonijevimi spojinami. Izolacija le-teh je odsvetovana zaradi dejstva, da so nepravilno izolirani produkti eksplozivni že ob mehanski deformaciji (dovolj so že zgolj zanemarljivi dotiki z inventarjem). Če se lotimo izolacije arildiazonijevih soli brez introdukcije obarjalnega iona, ki tvori sol s povišano termično in mehansko obstojnost, lahko izoliramo arildiazonijev klorid, ki je izredno nestabilna spojina. Nemalo število poškodb so že povzročile izolirane kloridne soli teh, že v osnovi, nestabilnih spojin.

Da se izolaciji teh izredno nevarnih spojin izognemo, sledimo naslednjim ključnim postopkom:

- pred pričetkom sinteze se temeljito prepričamo o postopkih, ki sledijo takoj po tem, ko se zgodi morebitna nesreča (H in P stavki);
- množina sintetiziranega arildiazonijevega iona mora biti v reakcijski zmesi vedno nižja od množine obarjalnega iona;
- oborjeno sol je vselej potrebno temeljito očistiti s polarnimi topili, ki raztopijo potencialne kloridne soli;
- delo izvajamo v digestoriju, ob uporabi vseh predpisanih zaščitnih sredstev.

[12]

2.3 Obarjalna reakcija diazonijevega iona

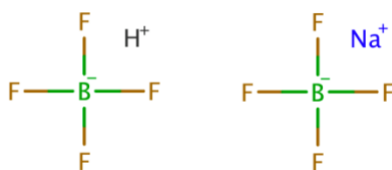
Namen izolacije z obarjanjem je predvsem sinteza čistih produktov, ki jih lahko uporabimo v sintezah kot čiste reaktante. Sinteza diazonijevih intermediatov in in-situ reakcija spajanja namreč proizvede mnogo stranskih produktov, ki predstavljajo zahteven proces izolacije, posledično lahko nastopijo tudi izgube produkta.

Napram precej pogostih reakcij spajanja, ki načeloma potekajo v vodnih medijih, lahko oborjene in čiste intermedie uporabimo v mnogo večjem številu sintez, ki potekajo v drugačnih medijih, npr. v nepolarnih topilih. Če sinteza zahteva posebne pogoje in je in-situ sinteza arildiazonijevega iona onemogočena, nam ne preostane druga kot uporaba izoliranega arildiazonijevega intermediata.

Arildiazonijeve ione lahko oborimo z različnimi ioni, ki tvorijo netopno sol – oborino. V nadaljevanju je opisanih nekaj precej pogostih obarjalnih ionov. [12]

2.3.1 Uporaba tetrafluoroborov

V sistem lahko tetrafluoroboratne ione vnesemo na različne načine. Lahko uporabimo tetrafluoroborovo kislino ali pa soli le-te (slika 8). Oborjeni arildiazonijevi tetrafluoroborati imajo povišano termično obstojnost, znižano občutljivost na mehanske deformacije in predvsem skoraj ničto eksplozivnost. Posebnost je prav tako njihova zmožnost skladiščenja, na sobni temperaturi izven direktne sončne svetlobe lahko namreč obstajajo tudi več kot mesec dni. Najbolj optimalen način skladiščenja je pri temperaturi $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ v temi in pod dušikovo atmosfero. Tedaj jih lahko skladiščimo tudi več let.

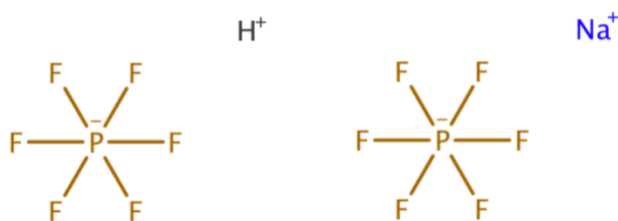


Slika 8: Tetrafluoroborova kislina (na levi) in natrijev tetrafluoroborat (na desni)

Prednost uporabe tetrafluoroborove kisline namesto njenih soli je dejstvo, da lahko reakcijo diazotiranja in obarjanja izvedemo v enem koraku, saj je prisotnost HCl, v namen kislega medija, nepotrebna. Na drugi strani pa se moramo hkrati zavedati tudi izredno večjih nevarnosti, povezanih s to kislino, namreč klasificirana je kot močna kislina (ima pKa vrednost - 4,9), ki lahko resno poškoduje kožo. [6][12]

2.3.2 Uporaba heksafluorofosfatov

Heksafluorofosfatne ione v sistem vnesemo na dva načina, ki sta si precej podobna s tetrafluoroboratnimi ioni. Lahko uporabimo heksafluorofosfatno kislino ali pa njene soli (slika 9).

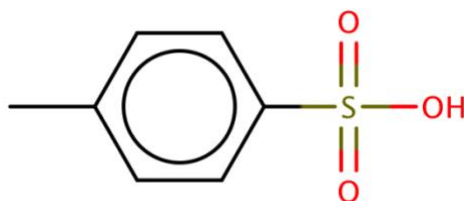


Slika 9: Heksafluorofosfatna kislina (na levi) in natrijev heksafluorofosfat (na desni)

Tudi tukaj je prednost uporabe heksafluorofosfatne kisline enaka kot pri uporabi tetrafluoroborove kisline. Prav tako je enaka tudi problematika velike jakosti kisline, saj je korozivna. Razjeda tako kovine kot tudi tkiva. [7][12]

2.3.3 Uporaba 4-metilbensulfonske kisline

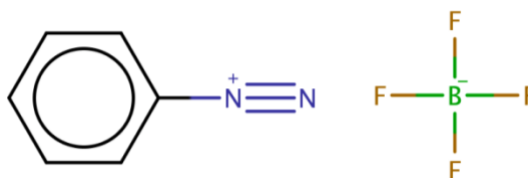
4-metilbensulfonska kislina (slika 10) je trdna kristalinična kislina z visoko jakostjo kisline. Ker je pri standardnih pogojih v trdnem agregatnem stanju, jo lahko v reakcijsko zmes dodamo kot samo in ne v raztopini. [12]



Slika 10: 4-metilbensulfonska kislina

2.4 Fenildiazonijev tetrafluoroborat

Fenildiazonijev tetrafluoroborat (slika 11) je najpreprostejši predstavnik skupine arildiazonijevih tetrafluoroboratom. Sintetiziramo ga v dveh postopkih, v prvem diazotiramo njegov izvorni aromatski amin – anilin. V drugem koraku pa sintetizirani fenildiazonijev ion oborimo s tetrafluoroboratnimi ioni. Poznamo tudi alternativno poimenovanje spojine: benzendiazonijev tetrafluoroborat. [12]



Slika 11: Fenildiazonijev tetrafluoroborat

2.4.1 Fizikalne lastnosti fenildiazonijskega tetrafluoroborata

Fenildiazonijev tetrafluoroborat ima tališče pri 80 °C, termična razgradnja poteče pri temperaturah od 114 °C do 116 °C. Je dobro topen v polarnih organskih topilih kot npr: acetonitril, aceton, piridin, dimetilformamid, dimetil sulfoksid in heksametilfosforamid. Je delno topen v vodi, topnost se izredno zniža, ko je voda ledeno mrzla. Je popolnoma netopen v ogljikovodikih, dietil etru in ostalih nepolarnih topilih.

Komercialno lahko fenildiazonijev tetrafluoroborat najdemo v analognih spojinah:

- 4-nitrofenildiazonijev tetrafluoroborat,
- 4-metoksifenildiazonijev tetrafluoroborat,
- 4-bromofenildiazonijev tetrafluoroborat ...

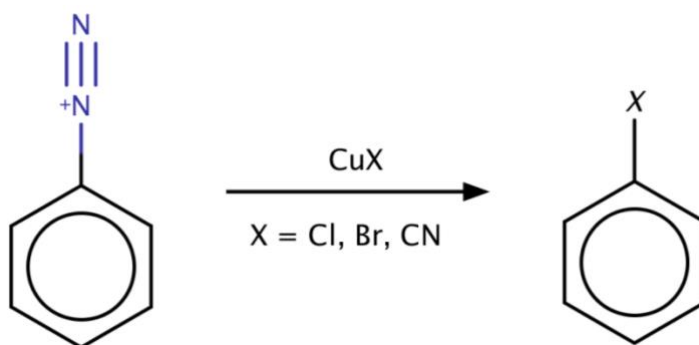
Je stabilen in primeren za skladiščenje pri sobni temperaturi za več mesecev. Skladiščna doba se lahko zelo podaljša, tudi do več let, če ga skladiščimo na temperaturi pod lediščem. Nadvse pomembno pa je skladiščenje izven direktne sončne svetlobe, saj ob njeni prisotnosti razpade. [12]

2.5 Nadaljnje reakcije diazonijevega iona

Največja nadaljnja sintezna aplikacija diazonijevih ionov se skriva predvsem v dejstvu, da jih lahko pretvorimo v nemalo število aromatskih spojin, veliko je tudi takšnih, ki jih sicer sintetiziramo z zapletenimi, nevarnimi spojinami in eksotičnimi katalizatorji. Možnost tvorbe predhodne spojine, ki ima tako zelo veliko možnosti nadaljnje sinteze, je hkrati tudi razlog mojega interesa v postopek sinteze le-te.

2.5.1 Sandmeyer reakcija

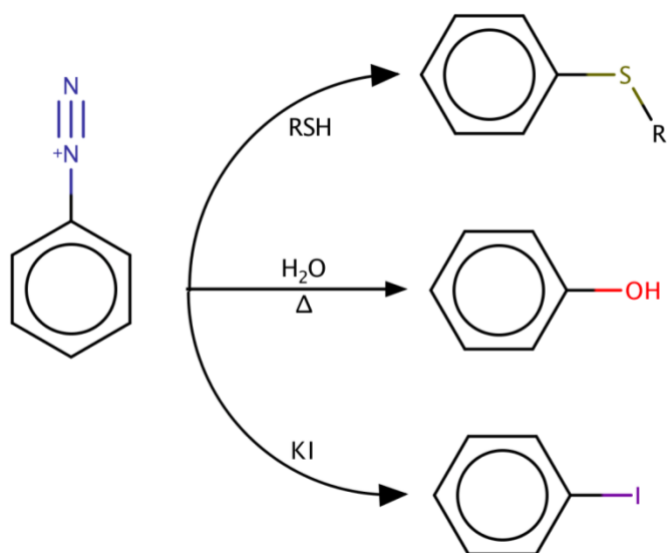
Najbolj znane reakcije, ki potekajo na aromatskih diazonijevih ionih, so t. i. Sandmeyer reakcije. Spadajo pod reakcije nukleofilne aromatske substitucije, saj se tekom reakcije z odcepom dušika tvori prosti arilni radikal, na katerega se vežejo najrazličnejši nukleofili. Shema prikazuje poenostavljen potek reakcije.



Slika 12: Shematski prikaz Sandmeyer reakcije

Najpomembnejši produkti Sandmeyer reakcije so nedvomno aromatski halidi in aromatski nitrili. Sinteze le-teh so sicer zapletene in nevarne, Sandmeyer reakcija pa predstavlja enostavnejšo in relativno varnejšo sintezno pot, saj se nikoli ne uporabijo elementarne oblike halogenidov in reakcija ne poteka v kislem mediju, s tem namreč eliminiramo možnost nastanka vodikovega cianida.

Tovrstne reakcije so katalizirane z bakrom (I). Poznamo pa tudi takšne Sandmeyer reakcije, ki slednjega katalizatorja ne potrebujejo. Med najpogostejšimi so reakcije z vodo, kalijevim jodidom in substituiranimi tioli.

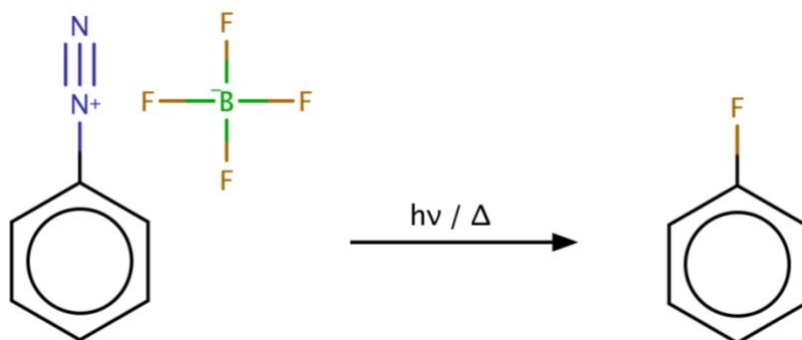


Slika 13: Shematski prikaz nekataliziranih Sandmeyer reakcij

Dejstvo, da lahko s Sandmeyer reakcijami sintetiziramo tako veliko število različnih spojin, je razlog, zakaj tovrstne reakcije mnogokrat enačimo z elektrofilnimi aromatskimi substitucijami glede na število spojin, ki jih lahko sintetiziramo. [10][11][13][17][18]

2.5.2 Balz-Schiemann reakcija

Je reakcija nukleofilne aromatske substitucije in je precej podobna Sandmeyer reakciji. Gre za pretvorbo aromatskega diazonijevega tetrafluoroborata v aromatske fluoride s pomočjo termično oz. fotokemično inducirane dekompozicije. Za razliko od Sandmeyer reakcij, ki lahko potekajo z diazonijevimi ioni, sintetiziranimi po klasični metodi diazotiranja, Balz-Schiemann reakcija za delovanje potrebuje obarjeno sol aromatskega diazonijevega tetrafluoroborata, saj obarjalni ion deluje kot hkratni donor fluoridnega atoma, ki se, po odcepitvi dušika iz diazonijevega iona, veže na aromatski obroč. [10][14]



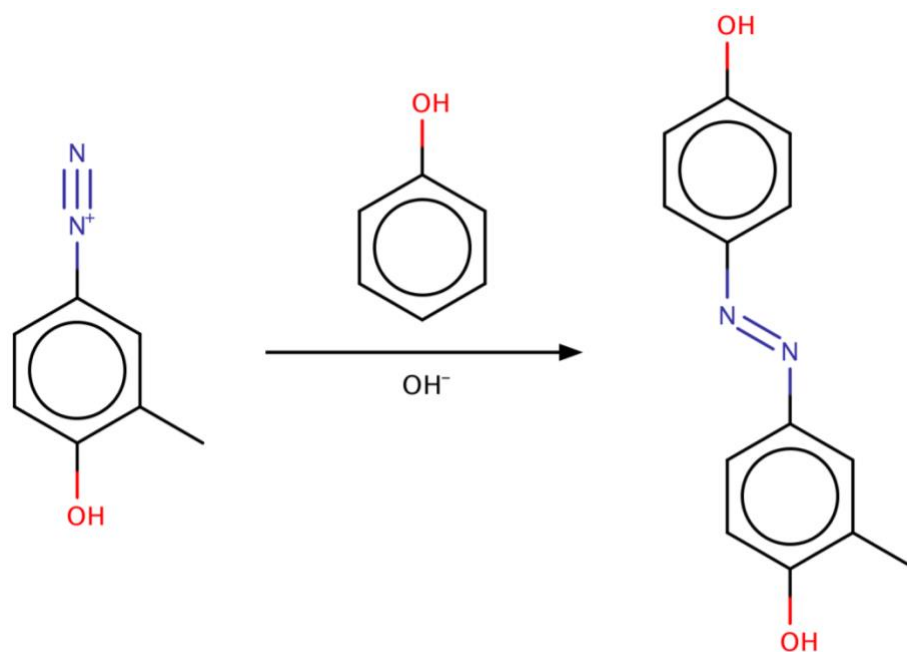
Slika 14: Shematski prikaz Balz-Schiemann reakcije

2.5.3 Azo spajanje

Je reakcija aromatskih diazonijevih ionov, ki ima nedvomno največjo industrijsko aplikativnost, predvsem v industriji barvil. Gre za vrsto elektrofilnih aromatskih substitucij, kjer se aromatski diazonijev ion veže na aktivirano mesto aromatskega obroča drugega reaktanta. Benzenov obroč aktivirajo različne funkcionalne skupine, ki v aromatski obroč ali doprinešajo elektronsko gostoto ali le-to odvzamejo. V splošnem rečemo, da takšne funkcionalne skupine usmerjajo reaktante na specifična mesta benzenovega obroča. Za izvedbo reakcije potrebujemo aromatske diazonijeve ione, ki jih sintetiziramo z diazotiranjem aromatskih aminov.

Reakcija poteka v nevtralnem oz. bazničnem mediju, saj se v kislem mediju aromatski reagent, s katerim se spaja aromatski diazonijev ion, lahko protonira in posledično prične usmerjati na več različnih pozicij hkrati ter s tem tvori zmes stranskih produktov z zmanjšanim izkoristkom sinteze želene azo spojine.

Za razliko od predhodno opisanih reakcij aromatskega diazonijevega iona se dušik tekom te reakcije ne odcepi, ampak postane azo funkcionalna skupina. Ker se tekom reakcije diazonijev ion in aromatski reaktant zgolj spojita med sabo z azo funkcionalno skupino brez odcepa stranskih reaktantov, se ta reakcija imenuje azo spajanje. [5][10][14][16]



Slika 15: Primer reakcije azo spajanja

2.6 Teoretične osnove metod

Tekom eksperimentalnega dela se izvedejo različne metode, ki so esencialen del celotne raziskovalne naloge. V tem delu so opisane njihove teoretične osnove.

2.6.1 Določanje tališča

Tališče spojine je temperatura, pri kateri se spremeni iz trdnega v tekoče agregatno stanje. Pri tej temperaturi se trdna in tekoča faza spojine nahajata v dinamičnem ravnovesju. Je fizikalna lastnost spojin.

Proces določanja tališča je hiter, enostaven in dokaj natančen način identifikacije spojin. V preteklosti je slednja metoda predstavljala zelo pomemben način identifikacije, dandanes pa se uporablja zgolj kot dodaten identifikacijski postopek.

Modernejša izvedba določanja tališča je metoda z uporabo talilnega mikroskopa. Talilni mikroskop je analizni inštrument, ki ima poleg mikroskopa, s katerim opazujemo posamezne kristale spojine, še talilno mizico. Temperaturo talilne mizice lahko natančno nadzorujemo, tudi do desetinke stopinje. Kombinacija opazovanja sprememb kristalov na mikroskopski ravni in izredno natančno nadzorovanje temperature talilne mizice nam omogoči, da lahko določimo zelo precizne vrednosti temperature tališča, ki se realnim zelo približajo.

2.6.2 Infrardeča spektroskopija

Infrardeča spektroskopija je spektrofotometrična analizna metoda določanja strukture organskih molekul. Poleg protonske nuklearne magnetne resonance in masne spektroskopije spada v skupino metod strukturne analize. Je najbolj primerna metoda za določanje funkcionalnih skupin. Temelji na principu opazovanja nihanja posamičnih vezi med atomi, ko se to inducira s pomočjo infrardečega valovanja. Za omogočanje osciliranja vezi potrebujemo energijo. Le-to v sistem dovedemo v obliki infrardečih valov.

Tipični infrardeči spekter je absorpcijski spekter. Meritev se izvede tako, da se preučevana spojina obseva s širokim spektrom infrardeče svetlobe. Količina transmitirane svetlobe se na spektru izriše v odvisnosti od valovne dolžine svetlobe. Vrednosti valovne dolžine so največkrat v obliki valovnega števila, katerega enote so cm^{-1} . [10]

2.6.3 Protonska nuklearna magnetna resonanca

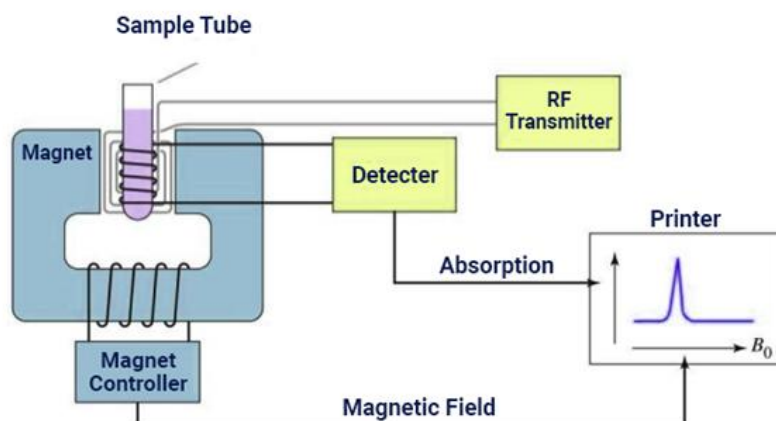
Nuklearna magnetna resonanca je zelo natančna in pogosta spektroskopska analizna metoda določanja atomskih jeder določenih elementov znotraj molekul. Temelji na preučevanju nuklearne magnetne resonance, ki jo premorejo določeni magnetno aktivni atomi. Pogoj za magnetno aktivnost jedra je liho število protonov ali nevtronov oz. obeh hkrati.

Nuklearna magnetna resonanca poteka tako, da se s pomočjo supermagneta ustvari močno zunanje (aplicirano) magnetno polje, v katerega se vstavi vzorčna spojina, ki vsebuje magnetno aktivna jedra. Ob prisotnosti apliciranega magnetnega polja se spini jeder prično ujemati s poljem. Tedaj preidejo v nizko energetska stanja. Zaradi kvantiziranih lastnosti energije na ravni posameznih jeder se lahko le-ti nahajajo v točno določenih stanjih, do katerih preidejo z adicijo točno določene količine (kvanta) energije. Jedra lahko iz paralelne orientacije spinov z apliciranim poljem preskočijo na višji energetska nivo, kjer so njihovi spini v antiparalelni orientaciji z apliciranim poljem. Za preskok pa potrebujejo kvant energije.

Energijo dovedemo v obliki elektromagnetnega valovanja, in sicer z radijskimi valovi. Ko magnetno aktivna jedra sprejmejo dovedeno energijo in preskočijo na višji energetska nivo, se dovajanje energije ustavi. Jedra, ki so se nahajala v višjem energetska nivoju (torej so resonirala z elektromagnetnim valovanjem), se prično iznihavati. Proces vračanja jedra v osnovno paralelno orientacijo spina imenujemo relaksacija. Tekom le-te se dovedena energija sprošča v obliki elektromagnetnega valovanja, ki ga zaznamo z detektorji.

Ko se postopek ponovi mnogokrat, vsakič pri drugačni frekvenci radijskih valov, se izoblikuje prvotni FID (Free induction specter) spekter, ki nam sam po sebi ne zmore povedati veliko o preučevani spojini. Zato se prvotni spekter preoblikuje s posebno matematično metodo, ki se imenuje Fourjerjeva transformacija, nastane NMR spekter, kjer se na abscisni osi nanašajo vrednosti kemijskega premika (ppm) na ordinatni osi pa intenziteta detektirane radiacije.

S pomočjo NMR spektrov lahko natančno določimo kemijsko zgradbo in lastnosti neznanih organskih spojin. Najpogostejši sta dve tehniki NMR: ^1H in ^{13}C NMR.



Slika 16: Shematski prikaz meritve NMR spektra

Vir: <https://goo.gl/kfvNmF> (Datum dostopa: 9. 1. 2018)

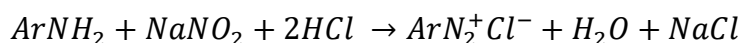
Protonska nuklearna magnetna resonanca (^1H NMR) deluje po zgoraj opisanem postopku, le da se tu specifično merijo zgolj protonska jedra. Vsebnost le-teh v tako rekoč vseh organskih spojinah nam predstavlja izjemno natančno in splošno identifikacijsko metodo. [10]

3 Eksperimentalni del

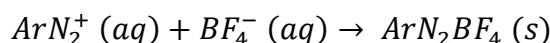
3.1 Diazotiranje in obarjanje aromatskega diazonijevega iona

Prvi del eksperimentalnega dela je sinteza različnih aromatskih diazonijevih tetrafluoroboratom. Preučeni so bili več različnih postopkov, a se je opisani postopek izkazal kot najbolj optimalen.

Sinteza poteka v dveh stopnjah. V prvi poteče diazotiranje osnovnega aromatskega amina. Spodnja enačba prikazuje le-to.



V drugi stopnji reakcije se sintetizirani aromatski diazonijev ion obori s tetrafluoroboratomni ioni.



Za izvedbo sinteze potrebujemo inventar, naveden v tabeli 1, ter kemikalije, navedene v tabeli 2.

3.1.1 Inventar

Tabela 1: Inventar, potreben za sintezo arildiazonijevega tetrafluoroborata

čaša, V = 100 mL, V = 50 mL	steklena palčka	urno steklo	kristalizirka
magnetno mešalo	mešalček s PTFE ovojem	Büchnerjev lij	filtrirni papir
vodna črpalka	plastična kapalka, 2x	nuča	precizna tehtnica, d = 0,01
termometer, od -20 °C do 50 °C	žlička	laboratorijsko stojalo	mufa
filtrirni obroč	račvasta prižema	lij kapalnik, V = 100 mL	laboratorijska halja
zaščitne rokavice	digestorij	tehtalna ladjica	eksikator

3.1.2 Kemikalije

Tabela 2: Kemikalije, potrebne za sintezo arildiazonijevega tetrafluoroborata

Spojina	H stavki	P stavki	GHS simboli
HCl (aq), w = 37 %, klorovodikova kislina	290-314-335	261-280-305+351+338-310	
C ₆ H ₅ NH ₂ (l), anilin	301+311+331-317-318-341-351-372-410	201-261-273-280-301+310+330	
C ₆ H ₄ NH ₂ OH (s), 4-aminofenol	302+332-341-410	273-281-501	
C ₆ H ₄ NH ₂ COOH (s), 4-aminobenzojska kislina	315-317-319-335	261-280-305+351+338	
NaNO ₂ (s), natrijev nitrit	272-301-319-400	220-273-301+310-305+351+338	
NaBF ₄ (s), natrijev tetrafluoroborat	314	280-301+330+331-305+351+338-308+310	
CH ₃ OH (l), metanol	225-301+311+331-370	210-280-302+352+312-304+340+312-370+378-403+235	
H ₂ O (l in s), deionizirana voda in led	/	/	/
NaCl (s), sol za kopel	/	/	/
C ₄ H ₁₀ O (l), dietil eter	224-302-335	210-261	

Tabela 3: Količine reaktantov

Spojina	Množina [mol]	Molska masa [g mol ⁻¹]	Masa [g]
HCl (aq), w = 37 %, klorovodikova kislina	0,020	36,46	1,97
C ₆ H ₅ NH ₂ (l), anilin	0,010	93,13	0,93
C ₆ H ₄ NH ₂ OH (s), 4-aminofenol	0,010	109,13	1,09
C ₆ H ₄ NH ₂ COOH (s), 4-aminobenzojska kislina	0,010	137,14	1,37
NaNO ₂ (s), natrijev nitrit	0,010	69,00	0,69
NaBF ₄ (s), natrijev tetrafluoroborat	0,0123	109,79	1,35

3.1.3 Postopek

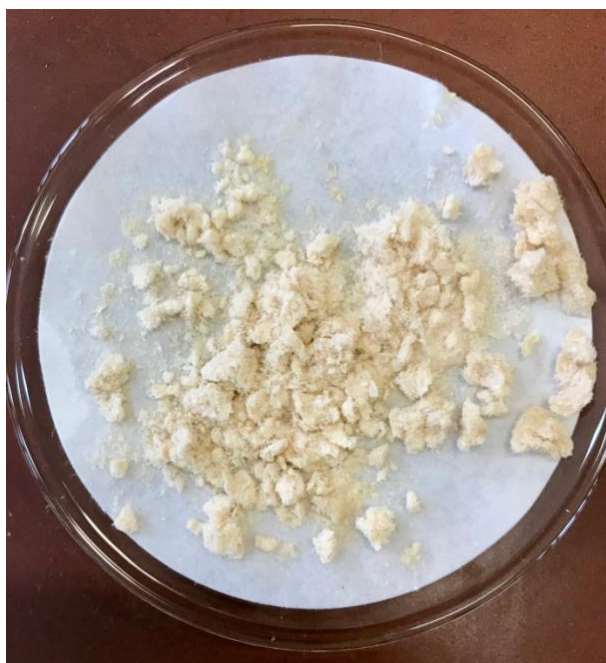
Čašo postavimo na precizno tehtnico, dodamo 5 mL deionizirane vode in jo stariramo. Dodamo 1,97 g koncentrirane HCl ($w = 37\%$). Čašo postavimo v ledeno kopel. Ko se ohladi, jo obrišemo ter ponovno postavimo na tehtnico. Stariramo. Dodamo predpisano količino aromatskega amina. Čašo postavimo v ledeno kopel na magnetnem mešalu in dodamo mešalček, reakcijsko zmes mešamo z zmerno hitrostjo. V kristalizirko pomočimo termometer.

Tehtalno ladjico postavimo na precizno tehtnico, jo stariramo in zatehtamo 1,35 g natrijevega tetrafluoroborata. Zatehtano spojino kvantitativno prenesemo v čašo, ki vsebuje aromatski amin v kislem mediju. Tehtalno ladjico spiramo z minimalno tekočino vode. Na precizno tehtnico postavimo drugo čašo ter dodamo 5 mL deionizirane vode. Stariramo in dodamo 0,69 g NaNO_2 . Sol raztopimo. Raztopino prenesemo v lij kapalnik, ki ga na laboratorijsko stojalo vpnemo s pomočjo račvaste prižeme in mufe. Nastane aparatura za sintezo (slika 17). Na liju kapalniku si nastavimo pretok na nekaj kapljic na minuto. Temperatura med dodajanjem raztopine natrijevega nitrita ne sme presegati $5\text{ }^\circ\text{C}$!



Slika 17: Aparatura za sintezo fenildiazonijevega tetrafluoroborata

Po dodatku celotne raztopine se tvori bela kristalinična snov, ki ima lahko tudi nekoliko rožnato obarvanje. Po tvorbi oborine mešamo še 5 min, pri zmerni hitrosti mešanja. Na analizni tehtnici stehtamo urno steklo in filter papir. Po mešanju sestavimo aparaturo za filtracijo pod znižanim tlakom v digestoriju in vsebino čaše prenesemo na filter papir v Büchnerjevem liju. Ostanek na filtrirnem papirju speremo z ledeno mrzlo deionizirano vodo, nato še z ledeno mrzlo mešanico dietil etra in metanola, ki je v volumskem razmerju 4 : 1. Po spiranju podtlak pustimo še toliko časa, da bo naš produkt dokaj suh. Prenesemo ga na urno steklo. Postavimo ga v eksikator izven neposredne sončne svetlobe. Ko se produkt popolnoma posuši, urno steklo s produktom stehtamo na analizni tehtnici in izračunamo izkoristek.



Slika 18: Sintetizirani fenildiazonijev tetrafluoroborat

3.2 Določanje tališča

Po opravljeni sintezi sem produktu določal temperaturo tališča. Potrebni inventar in kemikalije so navedeni v spodnjih tabelah.


3.2.1 Inventar

Tabela 4: Inventar, potreben za določanje tališča

talilni mikroskop	pinceta	krovno stekelce, 6x	plastična žlička
čaša, V = 50 mL	/	/	/

3.2.2 Kemikalije

Tabela 5: Kemikaliji, potrebni za določanje tališča

Spojina	H stavki	P stavki	GHS simboli
C_2H_5OH (aq), w = 98 %, etanol	225	210	
$C_6H_5N_2BF_4$ (s), fenildiazonijev tetrafluoroborat	Ni podatka	Ni podatka	Ni podatka

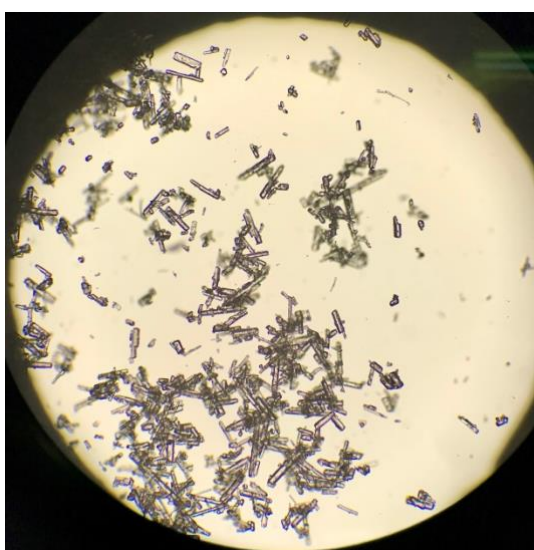


Slika 19: Talilni mikroskop

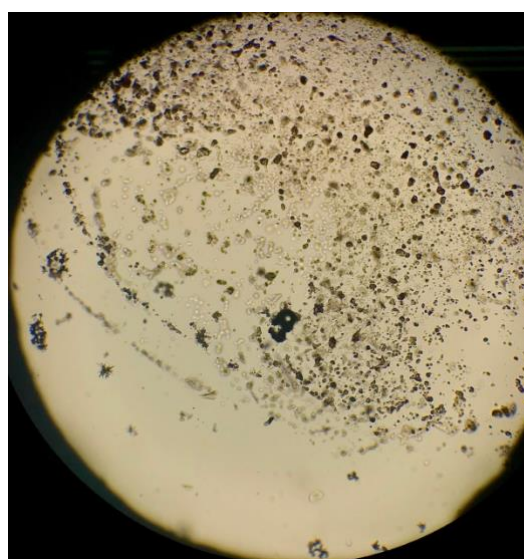
3.2.3 Postopek

Pred pričetkom merjenja prižgemo talilni mikroskop. Na krovno stekelce naneseemo minimalno količino spojine, ki ji določamo tališče, in pokrijemo z drugim krovnim stekelcem. Zasučemo pokrov talilnega mikroskopa in vnesemo krovni stekelci z vzorcem v kovinski obroček, ki se nahaja na talilni mizici. Pokrov zopet zapremo in si nastavimo temperaturni interval na 10 stopinj Celzija na minuto. Izvedemo preliminarno meritev, kjer izvemo okvirno temperaturo tališča. Spremljamo obnašanje posamičnih kristalčkov skozi okular mikroskopa. Ko se stali, zaključimo meritev in pustimo, da se talilna mizica ohladi. Pripravimo si še tri vzorce. Odvijemo pokrov, zamenjamo izmerjeni vzorec z novim in zapremo pokrov. Nastavimo si spodnjo limito temperature, ki naj bo približno 10 stopinj manjša od preliminarno določene. Pričnemo s segrevanjem. Spremljamo obnašanje kristalčkov. Ko dosežemo spodnjo limito, zaustavimo segrevanje, limito si postavimo na približno 10 stopinj več, kot je bila preliminarna. Temperaturni interval si nastavimo na približno 1 stopinjo na minuto. Segrevanje nadaljujemo in natančno opazujemo začetek in konec talilnega intervala. Po določenih temperaturah ohladimo talilno mizico in postopek ponovimo še dvakrat.

Vzorec po vsaki meritvi prenesemo v čašo, kjer se nahaja etanol. Po zaključenih meritvah se iz etanola vzamejo krovna stekelca, da se posušijo. Etanolno raztopino spojine pa zavržemo v ustrezno posodo za odpadke (posoda za halogenirane organske spojine).



Slika 21: Kristali fenildiazoniyevega tetrafluoroborata



Slika 20: Fenildiazonojev tetrafluoroborat po segrevanju

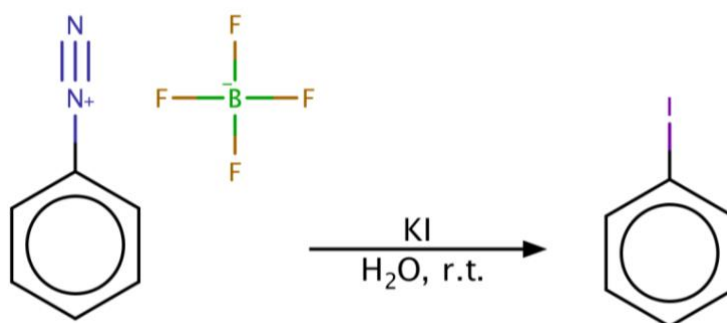
3.3 Nadaljnje reakcije diazonijevega iona

Sklenil sem izvesti še tri nadaljnje sinteze iz sintetiziranega diazonijevega iona kot dokaz nadaljnje sintezne aplikacije sintetiziranega produkta.

3.3.1 Sinteza jodobenzena iz fenildiazonijevega tetrafluoroborata

Najprej sem izvedel Sandmeyer reakcijo fenildiazonijevega tetrafluoroborata v jodobenzen. Ker za delovanje reakcija ne potrebuje katalizatorja Cu (I), spada v skupino nekataliziranih Sandmeyer reakcij.

Z odcepom dušika se tvori mesto na benzenovem obroču, kamor se veže jod. Stranska produkta sta dušik in kalijev tetrafluoroborat. Reakcija poteka pri sobni temperaturi v vodni raztopini. Po reakciji se jodobenzen izolira s pomočjo triklorometana. Slednji se odstrani na rotavaporju.



Slika 22: Shematski prikaz sinteze jodobenzena

3.3.1.1 Inventar

Tabela 6: Inventar, potreben za sintezo jodobenzena

magnetno mešalo	mešalček	tehtalna ladjica	plastična kapalka
analizna tehtnica	žlička	bučka z okroglim dnom, V = 100 mL	lij ločnik, V = 250 mL
rotavapor	epruveta	pokrovček za epruveto	laboratorijsko stojalo
mufa	okrogla prižema	filtrirni obroč	/

3.3.1.2 Kemikalije

Tabela 7: Kemikalije, potrebne za sintezo jodobenzena



Spojina	H stavki	P stavki	GHS simboli
$C_6H_5N_2BF_4$ (s), fenildiazonijev tetrafluoroborat	Ni podatka	Ni podatka	Ni podatka
KI (s), kalijev jodid	302-315-319	305+351+338	
$CHCl_3$ (l), triklorometan	302-315-319-336-351- 361-372	261-281-305+351+338- 311	
H_2O (l), deionizirana voda	/	/	/

Tabela 8: Količine reaktantov

Spojina	Množina [mmol]	Molska masa [$g\ mol^{-1}$]	Masa [g]
$C_6H_5N_2BF_4$ (s), fenildiazonijev tetrafluoroborat	1,00	191,92	0,1919
KI (s), kalijev jodid	1,20	166,00	0,1992

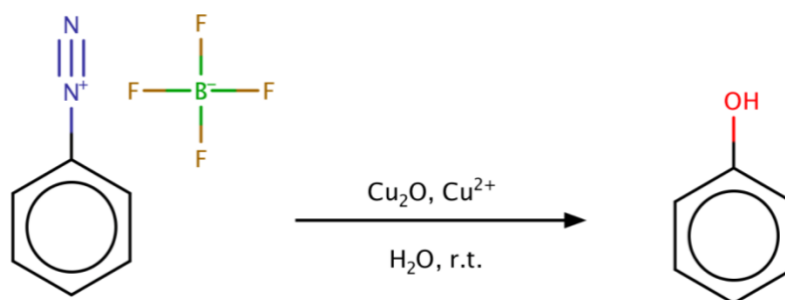
3.3.1.3 Postopek

Na analizno tehtnico postavimo tehtalno ladjico. Zatehtamo 0,1919 g fenildiazonijevega tetrafluoroborata. V digestoriju sestavimo aparaturo za sintezo z magnetnim mešalom in vpneemo bučko. V 100 mL bučko z okroglim dnom prenesemo zatehtan reaktant. Spiramo z deionizirano vodo. Z vodo dopolnimo bučko do približno polovice. Na analizno tehtnico postavimo tehtalno ladjico, zatehtamo 0,1992 g kalijevega jodida in ga kvantitativno prenesemo v bučko. Dodamo mešalček in pričnemo z mešanjem. Mešamo 10 min pri sobni temperaturi ($T = 25\ ^\circ C$). Po preteklem časovnem intervalu prenehamo z mešanjem in vsebino bučke prenesemo v 250 mL lij ločnik. Dodamo približno 50 mL triklorometana in pričnemo stresati. Med stresanjem večkrat odpremo ventil, da se znebimo nadtlaka. Po temeljitem stresanju in ponovni formaciji dveh ločenih plasti spodnjo organsko plast zberemo v 100 ml bučki z okroglim dnom. Prenesemo jo na rotavapor, kjer odparimo triklorometan. Ostanek predstavlja brezbarvno tekočino – naš končni produkt jodobenzen. Shranimo ga v epruveto s pokrovčkom.

3.3.2 Sinteza fenola iz fenildiazonijevega tetrafluoroborata

Poznamo dve različici sinteze aromatskih alkoholov iz diazonijevega iona; nekatalizirane reakcije s termično dekompozicijo v vodnem mediju in katalizirane reakcije s Cu^{2+} in Cu_2O v vodnem mediju.

Sklenil sem izvesti drugo, katalizirano reakcijo. Z odcepom dušika se tvori aromatski radikal, ki ga oksidira bakrov (I) oksid. V raztopini je potreben tudi presežek bakrovih $2+$ ionov, ki jih v reakcijsko zmes dovedemo z bakrovim (II) nitratom (V) trihidratom. Po opravljeni sintezi reakcijski zmesi povišamo pH, da se sintetiziran fenol pretvori v deprotonirano, vodotopno obliko. Z adicijo triklorometana se znebimo ostalih stranskih produktov. Vodno fazo nakisamo in ponovno ekstrahiramo s triklorometanom, tokrat zavržemo vodno fazo, organsko pa rotavapiramo. Ostanek po rotavapiranju predstavlja fenol. [17]



Slika 23: Shematski prikaz sinteze fenola

3.3.2.1 Inventar

Tabela 9: Inventar, potreben za sintezo fenola

magnetno mešalo	mešalček	tehtalna ladjica	plastična kapalka
analizna tehtnica	žlička	bučka z okroglim dnom, V = 100 mL	lij ločnik, V = 250 mL
rotavapor	lij – kvantitativni	filtrirni papir	laboratorijsko stojalo
mufa	okrogla prižema	filtrirni obroč	urno steklo
merilna bučka, V = 100 mL	precizna tehtnica	/	/

3.3.2.2 Kemikalije

Tabela 10: Kemikalije, potrebne za sintezo fenola

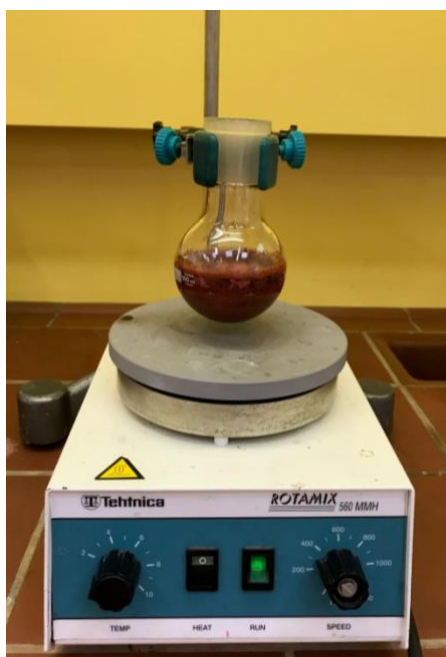
Spojina	H stavki	P stavki	GHS simboli
$C_6H_5N_2BF_4$ (s), fenildiazonijev tetrafluoroborat	Ni podatka	Ni podatka	Ni podatka
Cu_2O (s), bakrov (I) oksid	302+332-319-410	261-301+312+330- 305+351+338	
$Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ (s), bakrov (II) nitrat (V) trihidrat	272-301-315-318-410	210-220-221-280- 305+351+338+310- 370+378	
NaOH (s), natrijev hidroksid	290-314	280-301+330+331- 305+351+338-308+310	
HCl (aq), w = 37 %, klorovodikova kislina	290-314-335	261-280-305+351+338- 310	
$CHCl_3$ (l), triklorometan	302-315-319-336-351- 361-372	261-281-305+351+338- 311	
H_2O (l), deionizirana voda	/	/	/

Tabela 11: Količine reaktantov

Spojina	Množina [mmol]	Molska masa [$g\ mol^{-1}$]	Masa [g]
$C_6H_5N_2BF_4$ (s), fenildiazonijev tetrafluoroborat	1,00	191,92	0,1919
Cu_2O (s), bakrov (I) oksid	2,80	143,09	0,40
$Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ (s), bakrov (II) nitrat (V) trihidrat	50	241,60	12,08

3.3.2.3 Postopek

Na analizno tehtnico postavimo tehtalno ladjico. Stariramo, zatehtamo 0,1919 g fenildiazonijevega tetrafluoroborata. 100 mL bučko z okroglim dnom vpnemo na laboratorijsko stojalo s pomočjo okrogle prižeme in mufe v digestoriju. V bučko prenesemo zatehtan reaktant in spiramo z deionizirano vodo. Dodamo približno 50 mL deionizirane vode, mešalček in pričnemo z mešanjem. Na precizni tehtnici zatehtamo 0,40 g bakrovega (I) oksida in 12,08 g bakrovega (II) nitrata (V) trihidrata. V bučko prenesemo oba reaktanta in mešamo 30 min. Po končani sintezi reakcijski zmesi povišamo pH z adicijo 1 M raztopine natrijevega hidroksida ($\text{pH} > 10$). Vsebino bučke filtriramo, da se znebimo bakrovega (I) oksida in ne vodotopnega bakrovega hidroksida. Filtrat prenesemo v lij ločnik, dodamo približno 50 mL triklorometana in stresamo. Med stresanjem večkrat odpremo ventil, da odstranimo nadtlak, ki se ustvari. Lij ločnik postavimo na filtrirni obroč in počakamo, da se snovi razslojita. Odstranimo spodnjo organsko fazo, ki vsebuje nečistoče in stranske produkte. Če so v vodni fazi še vedno prisotne nečistoče, postopek s stresanjem s triklorometanom ponovimo še enkrat. Zberemo vodno fazo in jo nakisamo. Prenesemo jo v lij ločnik, dodamo približno 50 mL triklorometana in stresamo. Po stresanju lij ločnik zopet postavimo v filtrirni obroč, počakamo na razslojitev obeh plasti in zberemo organsko fazo v bučko z okroglim dnom. Slednjo prenesemo na rotavapor, kjer odparimo triklorometan, a ne povsem. Preostane nam viskozna pasta, ki jo prenesemo na urno steklo. Postavimo ga v digestorij, da izhlapi še preostanek topila. Formirajo se kristali fenola.



Slika 24: Aparatura za sintezo fenola

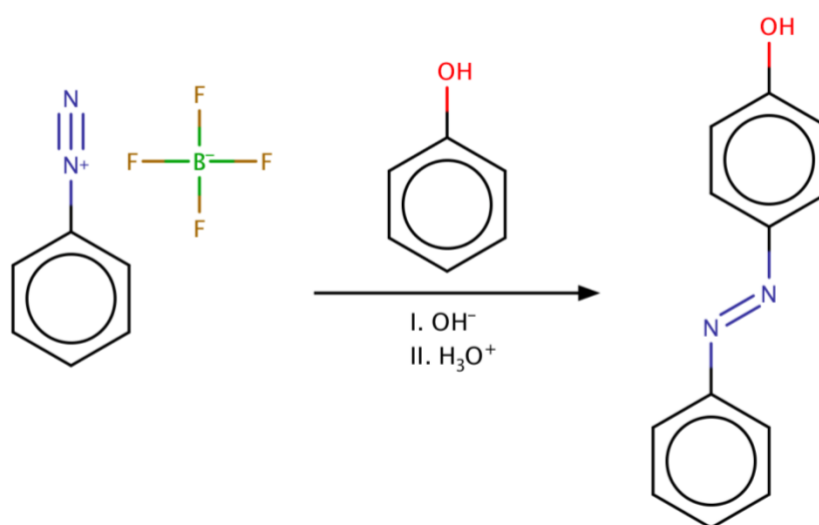


Slika 25: Filtracija bazične reakcijske zmesi fenola

3.3.3 Azo spajanje fenildiazonijevega iona s fenolom

Izvedel sem še reakcijo azo spajanja, saj sem želel sintetizirati azo barvilo. V reakciji sem spojil obarjeni fenildiazonijev ion s fenolom. Sintetizirano barvilo 4-hidroksiazobenzen se komercialno imenuje tudi Solvent Yellow 7.

Reakcija azo spajanja poteka v bazičnem mediju, po končani sintezi se reakcijska zmes nakisa, s tem protoniramo hidroksilno funkcionalno skupino, vezano na azo pigment, in drastično zmanjšamo topnost azo pigmenta v vodi, posledično se izloči iz raztopine.



Slika 26: Shematski prikaz sinteze 4-hidroksiazobenzena

3.3.3.1 Inventar

Tabela 12: Inventar, potreben za sintezo 4-hidroksiazobenzena

magnetno mešalo	mešalček	tehtalna ladjica	plastična kapalka
precizna tehtnica	žlička	čaša, V = 50 mL	Büchnerjev lij
nuča	vodna črpalka	filtrirni papir	laboratorijsko stojalo
mufa	račvasta prižema	urno steklo	hladilnik
analizna tehtnica	steklena palčka	pinceta	eksikator

3.3.3.2 Kemikalije

Tabela 13: Kemikalije, potrebne za sintezo 4-hidroksiazobenzena

Spojina	H stavki	P stavki	GHS simboli
$C_6H_5N_2BF_4$ (s), fenildiazonihev tetrafluoroborat	Ni podatka	Ni podatka	Ni podatka
NaOH (s), natrijev hidroksid	290-314	280-301+330+331- 305+351+338-308+310	
HCl (aq), w = 37 %, klorovodikova kislina	290-314-335	261-280-305+351+338- 310	
C_6H_5OH (s), fenol	301+311+331-314-341- 373-411	260-280-303+361+353- 304+340+310- 305+351+338	
H_2O (l), deionizirana voda	/	/	/

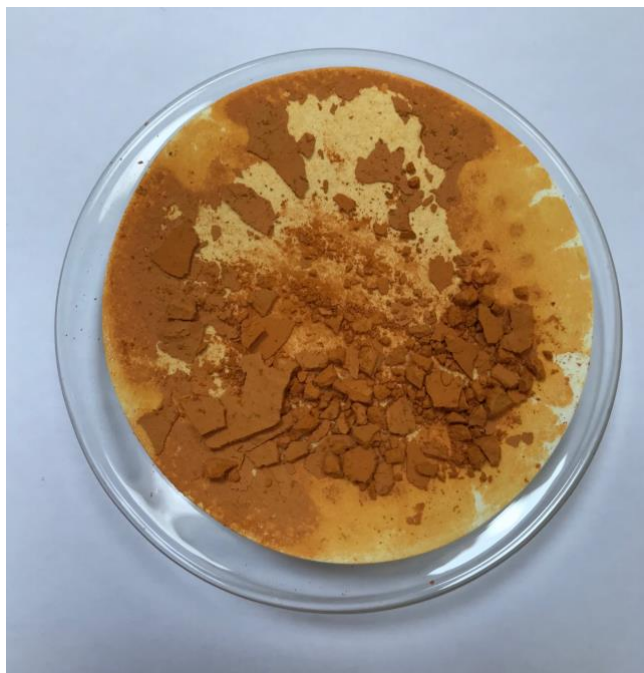
Tabela 14: Količine reaktantov

Spojina	Množina [mmol]	Molska masa [$g\ mol^{-1}$]	Masa [g]
$C_6H_5N_2BF_4$ (s), fenildiazonihev tetrafluoroborat	1,88	191,92	0,36
C_6H_5OH (s), fenol	1,88	94,11	0,18

3.3.3.3 Postopek

Na precizno tehtnico v digestoriju postavimo 50 mL čašo. Stariramo in zatehtamo 0,36 g fenildiazonihevega tetrafluoroborata. Dodamo 5 mL deionizirane vode. Na precizno tehtnico postavimo tehtalno ladjico, zatehtamo 0,18 g fenola. V digestoriju sestavimo aparaturo za sintezo, ki jo sestavlja magnetno mešalo in čaša. V čašo dodamo mešalček in pričnemo z mešanjem z zmerno hitrostjo. Dodamo 1 M raztopino natrijevega hidroksida, da povišamo pH reakcijske zmesi ($pH > 10$). Dodamo zatehtan fenol. Tvori se oranžno-rumeno obarvanje. Mešamo približno 5 min, nato reakcijsko zmes nakisamo s klorovodikovo kislino. Pojavi se rumeno-oranžna oborina.

Čašo postavimo v hladilnik, da se iz reakcijske zmesi izloči čim več azo barvila v kristalinični obliki. Sestavimo aparaturu za filtracijo pod znižanim tlakom. Na laboratorijsko stojalo namestimo mufo in račvasto prižemo. Vanjo namestimo nučo z Büchnerjevim lijem. Na analizno tehtnico postavimo urno steklo s filtrirnim papirjem. Zabeležimo si njuno maso, nato filtrirni papir namestimo v lij. Omočimo ga z manjšo količino deionizirane vode. Vključimo vodno črpalko in s pomočjo steklene palčke prenesemo reakcijsko zmes na filtrirni papir. Čašo večkrat speremo z deionizirano vodo, da na filtrirni papir prenesemo čim več azo barvila. Ko smo prenesli vso barvilo, ga speremo z obilico deionizirane vode. Črpalko pustimo prižgano še nekaj časa, da se barvilo čim bolj osuši. Nato razstavimo aparaturu, filtrirni papir previdno, s pomočjo pincet, prenesemo na urno steklo, ki smo ga predhodno stehali. Postavimo ga v eksikator in posušimo do konstantne mase. Stehtamo in izračunamo izkoristek.



Slika 27: Sintetizirano barvilo 4-hidroksiazobenzen

3.4 Protonska nuklearna magnetna resonanca

Po opravljenih sintezah je bila izvedena protonska NMR analizna metoda z namenom določitve strukture produktov. Preučen je tudi reaktant – anilin. Analiza je opravljena na 300 MHz NMR instrumentu. Kot topilo je uporabljen devterirani dimetil sulfoksid, saj je popolnoma raztopil vse vzorce. Izjema je jodobenzen, ki je raztopljen v devteriranem triklorometanu.





3.4.1 Inventar

Tabela 15: Inventar, potreben za NMR analizo

NMR cevke	NMR spektrometer, 300 MHz	viala	pokrovček za NMR cevko
stojalo za NMR cevke	/	/	/

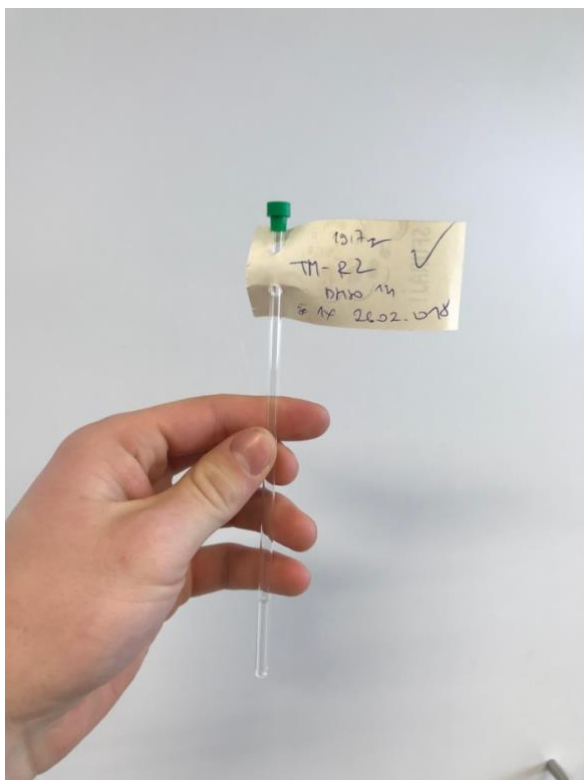
3.4.2 Kemikalije

Tabela 16: Kemikalije, uporabljene za NMR analizo

Spojina	H stavki	P stavki	GHS simboli
C ₂ H ₆ OS (l), dimetil sulfoksid (devterirani)	/	/	/
CHCl ₃ (l), triklorometan (devterirani)	302-315-319-336-351-361-372	261-281-305+351+338-311	
C ₆ H ₅ N ₂ BF ₄ (s), fenildiazonijev tetrafluoroborat	Ni podatka	Ni podatka	Ni podatka
C ₆ H ₅ I (l), jodobenzen	302	301-312+330	
C ₆ H ₅ NH ₂ (l), anilin	301+311+331-317-318-341-351-372-410	201-261-273-280-301+310+330	
C ₄ H ₁₂ Si (l), tetrametilsilan	224	210	

3.4.3 Postopek

V vialo, kjer se nahaja približno 20 mg vzorca, dodamo manjšo količino dimetil sulfoksida in standard tetrametilsilan. Vialo stresamo, da popolnoma raztopimo vzorec. Ko je le-ta popolnoma raztopljen, s pomočjo manjše pipete prenesemo vzorčno raztopino v NMR cevko. Cevko zapremo s pokrovčkom, jo označimo in postavimo v stojalo za cevke. Cevka z vzorčno raztopino se tekom izvedbe meritve spusti v notranjost NMR-ja, lebdeča v zraku. S pomočjo zračnega curka se prične vrteti z visokim številom rotacij na sekundo. Izvede se meritev. Po opravljeni meritvi se NMR cevka odstrani iz instrumenta, vzorčna raztopina se zavrže v primeren rezervoar za odpadke in se očisti.



Slika 29: NMR cevka z vzorcem



Slika 28: NMR instrument

Vir: <https://goo.gl/f5NgZE>

(Datum dostopa: 23. 2. 2018)

3.5 Infrardeča spektroskopija

Izvede se še ena karakterizacijska metoda vzorcev za določitev strukture, s katero v kombinaciji s prejšnjo določimo natančno molekulsko zgradbo.



3.5.1 Inventar

Tabela 17: Inventar, potreben za izvedbo IR spektroskopije

Bruker IFS 66/S spektrometer	ATR celica	staničevina	/
------------------------------	------------	-------------	---

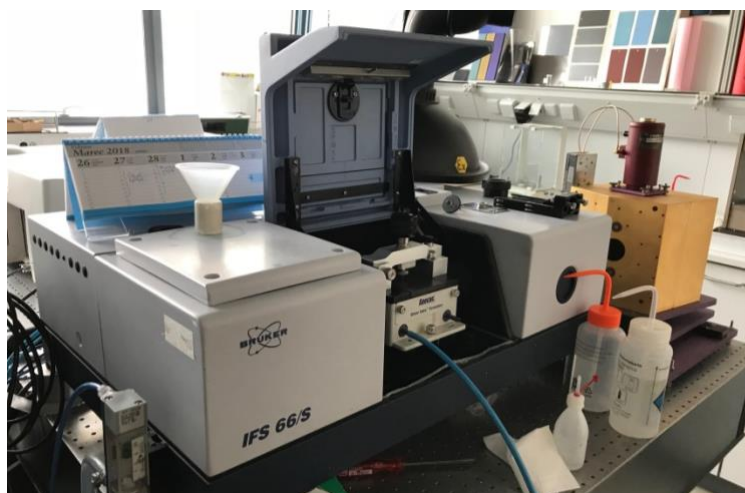
3.5.2 Kemikalije

Tabela 18: Vzorci, uporabljeni za IR spektroskopijo

Spojina	H stavki	P stavki	GHS simboli
$C_6H_5N_2BF_4$ (s), fenildiazonijev tetrafluoroborat	Ni podatka	Ni podatka	Ni podatka
$C_6H_5NH_2$ (l), anilin	301+311+331-317-318-341-351-372-410	201-261-273-280-301+310+330	
$C_{12}H_{10}N_2O$ (s), 4-hidroksiazobenzen	411	/	

3.5.3 Postopek

IR spektrometer pripravimo na meritev. Na očiščeno ATR celico naneseemo vzorec. Izvedemo meritev in preučimo pridobljen graf.



Slika 30: IR spektrometer

4 Rezultati

4.1 Diazotiranje in obarjanje aromatskega diazonijevega iona

Tekom izvedbe eksperimentalnega dela sem reakcijo izvedel s tremi različnimi aromatskimi amini: anilin, 4-aminofenol in 4-aminobenzojska kislina. Najprej sem začel z anilinom, saj je najpreprostejši aromatski amin, sledili sta še preučitvi reakcij ostalih dveh reaktantov.

4.1.1 Reakcija z anilinom

Po sedmih neuspešnih sintezah sem ugotovil optimalno kombinacijo reaktantov in njihov vrstni red adicije, ki da želen produkt. Osmo sintezo je bila prva, kjer sem uspešno sintetiziral produkt. Postopek sem ponovil še enkrat zato, da sem lahko izračunal izkoristek reakcije. Za določitev le-tega sem najprej potreboval teoretično maso produkta.

Pri izračunu sem upošteval dejstvo, da sta množini anilina in sintetiziranega fenildiazonijevega tetrafluoroborata enaki.

Teoretično maso izračunamo po enačbi:

$$m_T = \frac{m_{anilina} \cdot M_T}{M_{anilina}}$$

kjer je:

- m_T teoretična masa sintetiziranega produkta [g]
- $m_{anilina}$ masa zatehtanega anilina [g]
- $M_{anilina}$ molska masa anilina [g/mol]
- M_T molska masa sintetiziranega produkta [g/mol]

Vstavimo podatke. Dobimo naslednjo enačbo:

$$m_T = \frac{0,93 \text{ g} \cdot 191,92 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}{93,13 \frac{\text{g}}{\text{mol}}}$$

$$m_T = 1,9165 \text{ g}$$

Ko sem imel ta podatek, sem se lotil računanja izkoristka. Praktično maso sem določil tako, da sem od mase urnega stekla s posušenim produktom in filtrirnim papirjem odštel maso urnega stekla in filtrirnega papirja.

Izkoristek sinteze izračunamo po enačbi:

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{m_T} \cdot 100 \%$$

kjer je:

- η izkoristek sinteze [%]
- m_T teoretična masa sintetiziranega produkta [g]
- m_1 masa urnega stekla + filtrirnega papirja [g]
- m_2 masa urnega stekla + filtrirnega papirja + produkta [g]

Ko vstavimo podatke, nastane enačba oblike:

$$\eta = \frac{35,5152 \text{ g} - 34,5640 \text{ g}}{1,9165 \text{ g}} \cdot 100 \%$$
$$\eta = 49,6 \%$$

Izračunani izkoristek je relativno visok v primerjavi z mnogimi organskimi reakcijami. Kljub temu pa je še vedno nižji od izkoristka, ki sem ga zasledil v literaturi, tam je namreč izkoristek tudi nad sedemdeset odstotkov.

Skleпам, da je nizek izkoristek posledica dejstva, da sem produkt spiral z ohlajeno mešanico dietil etra in metanola dlje časa, kot je zaželeno. Ohlajena zmes se je namreč že nekoliko segrela, sintetizirani produkt pa ima povišano topnost v toplem metanolu. Spiranje s segreto zmesjo pa je deloma raztopilo tudi del produkta.

4.1.2 Reakcija s 4-aminofenolom in 4-aminobenzojsko kislino

Sklenil sem preučiti postopek sinteze z drugimi aromatskimi amini. Tekom sinteze pri obeh reaktantih se produkt nikoli ni oboril iz reakcijske zmesi. Sinteze sem izvedel tudi z modificiranimi postopki, a je rezultat vselej ostal enak. Sintetizirani diazonijeви ioni so zaradi prisotnosti hidroksilne oz. karboksilne funkcionalne skupine še vedno imeli preveliko topnost v vodi, kar je onemogočalo njihovo izolacijo. Sintezi sta torej neuspešni.

4.2 Določanje tališča

Zanimala me je temperatura tališča sintetiziranega fenildiazonijevega tetrafluoroborata. S preliminarno meritvijo sem določil, da ima spojina tališče približno pri temperaturi 80 °C. Z nadaljnjimi meritvami sem pridobil naslednje rezultate:

Tabela 19: Meritve temperature tališča

Paralelka	Začetek talilnega intervala [°C]	Konec talilnega intervala [°C]
1	80,3	85,5
2	80,1	85,8
3	80,4	85,9

Talilni interval izračunamo po enačbi:

$$\Delta T = |T_k - T_z|$$

kjer je:

- ΔT talilni interval [°C]
- T_k konec talilnega intervala [°C]
- T_z začetek talilnega intervala [°C]

Tabela 20: Izračunani talilni intervali

Paralelka	Talilni interval [°C]
1	5,2
2	5,7
3	5,5

Kot lahko vidimo, so talilni intervali zelo veliki. V povprečju znašajo 5,47 °C kar je velik razpon temperature, potreben za popolni fazni prehod kristalov. Med izvajanjem meritev sem opazil zanimivo anomalijo, namreč notranjost kristalov se je pričela taliti najprej, slednjo sem zabeležil kot začetek talilnega intervala, šele na koncu pa se je stalila zunanost kristala. Anomalijo si lahko razlagamo kot prisotnost dvojnega kristala, dveh spojin z različnimi temperaturami tališča. Morda je zunanost zgolj delno razgrajena spojina, saj je navsezadnje občutljiva na svetlobo.

4.3 Nadaljnje reakcije diazonijevega iona

Izvedel sem tri nadaljnje reakcije fenildiazonijevega iona.

4.3.1 Sinteza jodobenzena iz fenildiazonijevega tetrafluoroborata

Sinteza je bila uspešna, a mi je sintetizirati uspelo zgolj eno kapljico jodobenzena. Ta je bila tudi rumenkasto obarvana, kar je posledica elementarnega joda, ki se je izločil med sintezo.

S problemom izločanja elementarnega joda sem se srečal že s prvo izvedbo sinteze, saj sem sledil postopku, navedenem v literaturi [18], in ugotovil, da se tekom reakcije izloči velika količina elementarnega joda, ki kontaminira končni produkt. Dejstvo, da nastane elementarni jod, je razvidno takoj po adiciji triklorometana, saj se le-ta obarva vijolično. Zato sem reakcijo nekoliko modificiral. Zmanjšal sem čas, potreben za potek reakcije s predpisanih 60 min na 10 min, in zmanjšal količino kalijevega jodida, ki je v presežku s predpisanih 2,5 mmol na 1,2 mmol, vse z namenom eliminirati čim več elementarnega joda, ki se izloči med reakcijo.

Zelo majhna količina končnega produkta je hkrati predstavljala velik problem, saj sem moral kapljico produkta zelo previdno prenesti iz 100 mL bučke z okroglim dnom v vialo, saj je bila epruveta preprosto prevelika za namen skladiščenja.

4.3.2 Sinteza fenola iz fenildiazonijevega tetrafluoroborata

Med izvajanjem sinteze sinteze sem se srečal z veliko nepredvidenimi ovirami. Prva je nastopila takoj po adiciji triklorometana v bazično reakcijsko zmes v liju ločniku, izločila se je namreč velika količina nekakšnih kosmičev, ki sem jih po stresanju težko odstranil. Sklenil sem ponoviti stresanje še enkrat, a so se zopet pojavile velike količine nečistoč. Po še dveh spiranjih in stresanju s triklorometanom sem pridobil dokaj čisto vodno fazo. Nakisanje, adicija svežega triklorometana in stresanje je sledilo brez navideznih komplikacij. Spodnjo organsko fazo sem zbral v bučko z okroglim dnom in jo prenesel na rotavapor. Po uparitvi večine organskega topila sem zmes prenesel v čašo in jo postavil v digestorij. Ko je izhlapel še preostanek topila, sem ugotovil, da je v čaši zgolj zanemarljiva plast fenola. Prisotnost fenola sem lahko dokazal zgolj organoleptično, saj se je le-ta lahko takoj identificiral zaradi svojega značilnega vonja. Za nadaljnje analize produkta pa preprosto ni bilo dovolj vzorca.

4.3.3 Azo spajanje

Sinteza azo barvila 4-hidroksiazobenzen je bila uspešna. Po opravljeni sintezi sem reakcijsko zmes nakisal in oboril azo barvilo. Po 24 urah v hladilniku je nastalo veliko kristalov, ki sem jih zlahka filtriral, posušil in stehtal.

Zanimal me je izkoristek sinteze. Teoretična masa produkta znaša 0,3727 g.

Izkoristek sinteze izračunamo po enačbi:

$$\eta = \frac{m_2 - m_1}{m_T} \cdot 100 \%$$

kjer je:

- η izkoristek sinteze [%]
- m_T teoretična masa sintetiziranega produkta [g]
- m_1 masa urnega stekla + filtrirnega papirja [g]
- m_2 masa urnega stekla + filtrirnega papirja + produkta [g]

Ko vstavimo podatke, nastane enačba oblike:

$$\eta = \frac{23,4112 \text{ g} - 23,1068 \text{ g}}{0,3727 \text{ g}} \cdot 100 \%$$

$$\eta = 81,67 \%$$

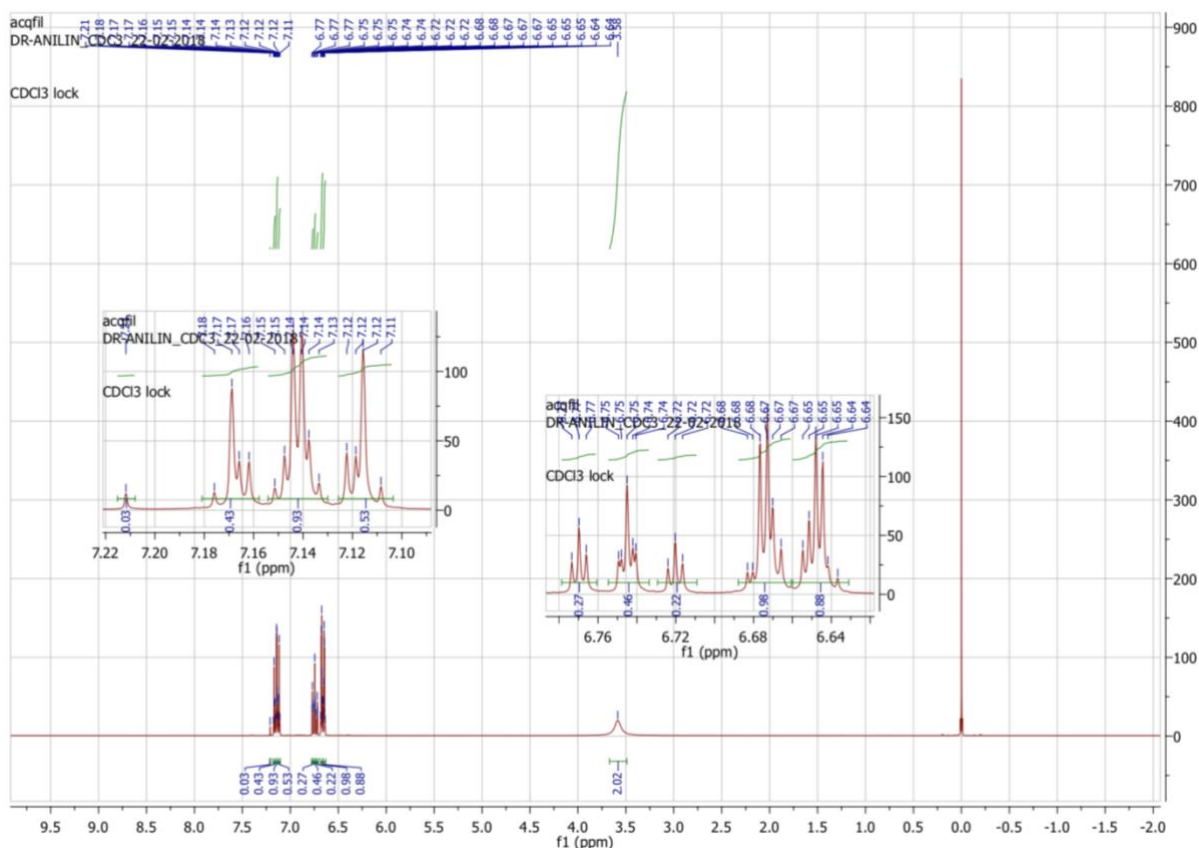
Ugotovimo, da ima opisana reakcija zelo visok izkoristek, kar je tudi za pričakovati, saj gre za kvantitativno reakcijo izoliranega fenildiazonijevega iona s fenolom. Lahko sklepamo, da je izkoristek nižji od 100 % zaradi nečistoč, prisotnih v fenildiazonijevem tetrafluoroboratu, ki niso reagirale s fenolom in so se morda raztopile v kislem mediju ter niso ostale na filtrirnem papirju.

4.4 Protonska nuklearna magnetna resonanca

Preučene so bile štiri spojine: anilin, fenildiazonijev tetrafluoroborat prve in druge uspešne sinteze ter jodobenzen. Po enakem vrstnem redu so prikazani tudi spektri spojin.

4.4.1 Anilin

Najprej me je zanimala čistoča izhodiščnega anilina. Prikazan je protonski NMR spekter.



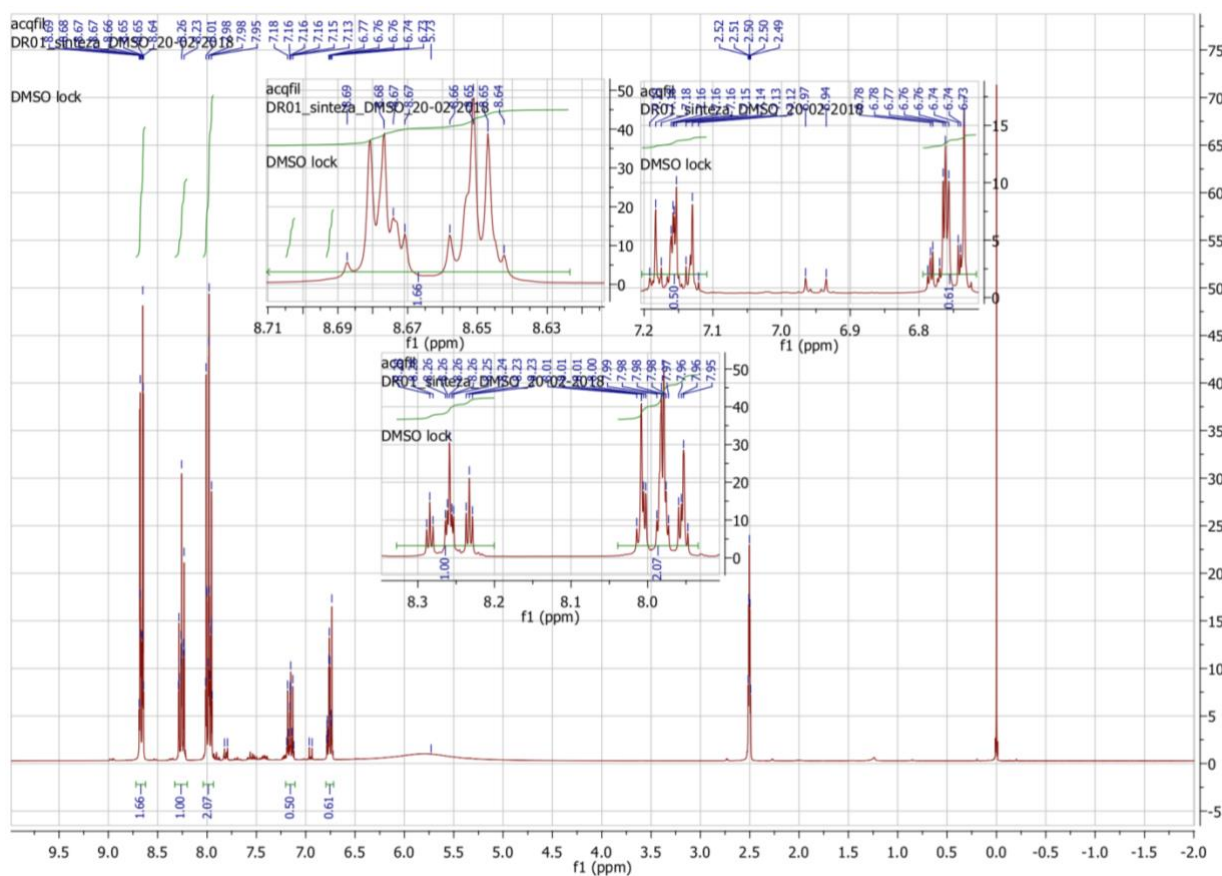
Grafikon 2: Protonski NMR spekter uporabljenega anilina

Teoretično bi spekter moral prikazati štiri različne pike, prvega v okolici kemijskega premika 3,5, preostale tri pa v razponu od 6,7 do 7,3 vrednosti kemijskega premika. Kot lahko to tudi vidimo na grafikonu, so slednji trije piki res prisotni, a so zelo popačeni, nesimetrični. Sklepamo lahko, da so to ostale sorodne aromatske spojine, ki so nastale z razkrojem anilina. Prisotnost teh nečistoč s piki z zelo podobnimi vrednostmi kemijskih premikov tako rekoč onemogočajo natančno asignacijo posamičnih signalov na specifično protonsko jedro. Slednje podkrepi tudi dejstvo, da so vrednosti integralov nejasne, saj ne prikažejo celoštevilčnega razmerja vodikov v spojini.

Zato zavržemo vse pike vodikov, vezanih neposredno na aromatski obroč, in se osredotočimo na pik, ki je razviden pri vrednosti kemijskega premika 3,58. To je namreč pik, ki ga proizvedeta vodika, vezana na dušikov atom, torej je to pik amino skupine. Prisotnost tega potrjuje domnevo, da je vzorec anilina v večji meri res anilin.

4.4.2 Fenildiazonijev tetrafluoroborat prve uspešne sinteze

S prvo uspešno sintezo sem uspel sintetizirati manjšo količino fenildiazonijevega tetrafluoroborata. Pomembno je omeniti dejstvo, da je bil slednji z zmesjo topil spiran manj kot pa produkt naslednje sinteze.

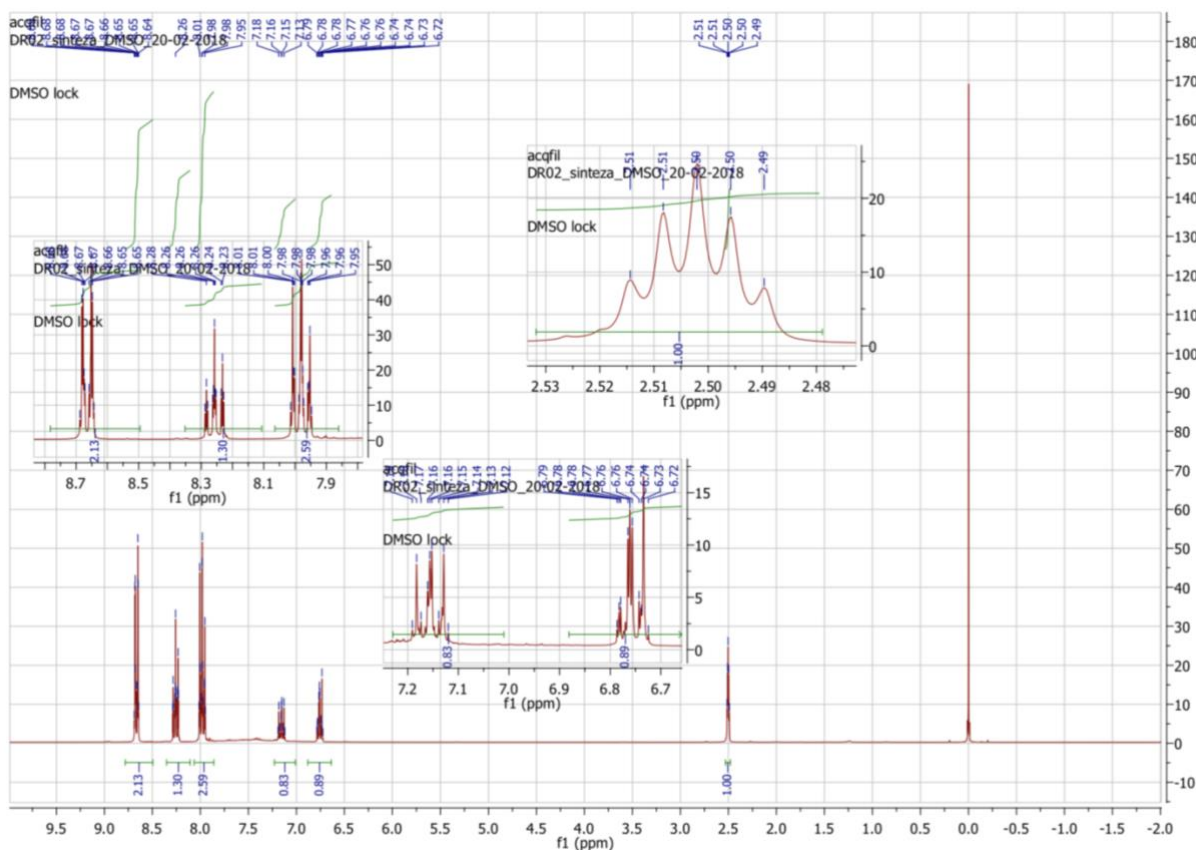


Grafikon 3: Protonski NMR spekter fenildiazonijevega tetrafluoroborata prve uspešne sinteze

Tudi tukaj je zgodba podobna kot pri anilinu. Večina pikov je nesimetričnih, popačenih, kar onemogoča natančno asignacijo posamičnih protonskih jeder k signalom. Vrednosti integralov so tudi tukaj nejasne. Pik pri vrednosti kemijskega premika 2,5 je topilo dimetil sulfoksid, zato se nanj ne osredotočamo tekom interpretacije spektra. Če pa se osredotočimo na področje spektra pri vrednosti kemijskega premika 3,58, ugotovimo, da tu ni prisotnega pika. Sklepamo lahko, da je reagiral ves anilin, saj je značilna amino skupina odsotna.

4.4.3 Fenildiazonijev tetrafluoroborat druge uspešne sinteze

V naslednji sintezi mi je uspelo sintetizirati precej več produkta, ki sem ga tudi bolj spiral z zmesjo metanola in dietiletra. Pričakujemo lahko nekoliko bolj jasen spekter v primerjavi s tistim, ki je iz produkta prve sinteze.



Grafikon 4: Protonski NMR spekter fenildiazonijevega tetrafluoroborata druge uspešne sinteze

Pričakovanja so realna, saj lahko v primerjavi s spektrom produkta prve sinteze opazimo bistveno manj šuma pri vrednostih kemijskega premika od 7,0 do 8,0. A so glavni piki še vedno nesimetrični, popačeni in prav tako onemogočajo natančno asignacijo. Zato se tudi pri tem spektru osredotočimo predvsem na področje spektra, kjer naj bi se nahajala amino skupina (ppm 3,58). Odsotnost le-te tudi na tem spektru potrди domnevo, da v preučevani reakciji anilin v celoti reagira v nadaljnje produkte.

Enako kot pri prejšnjem spektru je pik pri vrednosti kemijskega premika 2,5 topilo dimetil sulfoksid in se nanj ne osredotočamo.

4.4.4 Jodobenzen

Minimalna količina sintetiziranega jodobenzena se je nameravala preučiti s protonsko NMR analizo, z namenom preučitve molekulske sestave produkta, a smo naleteli na komplikacije med pripravljanjem vzorca. Jodobenzen se namreč ni raztapljal v devteriranem triklorometanu, kljub temu da se je popolnoma raztapljal v navadnem triklorometanu.

Ker je bilo sintetizirana tako majhna količina produkta, se je le-ta v celoti uporabil za prirpavo vzorca. Alikvota torej nismo mogli uporabiti.

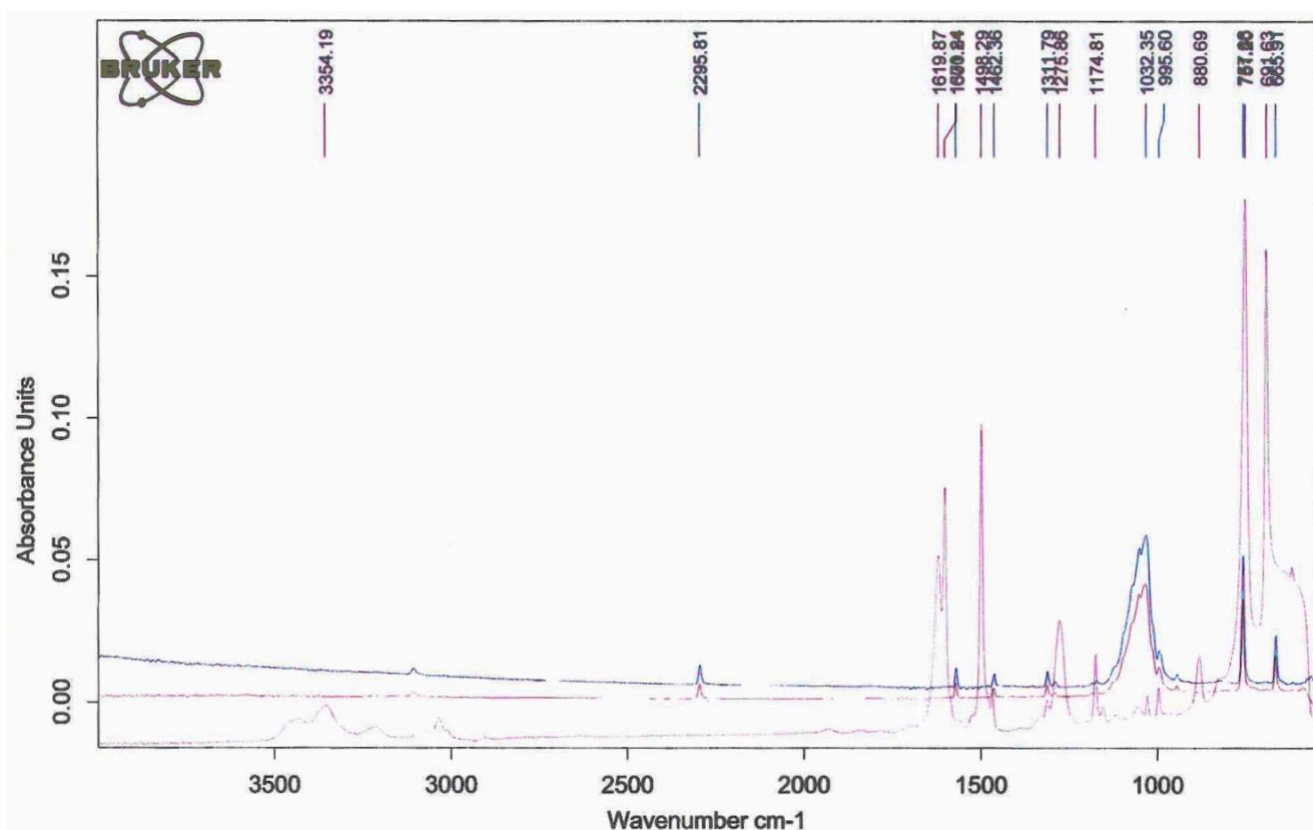
Ob adiciji devteriranega triklorometana se je ustvarila plast olju podobne substance, ki se, kljub intenzivnem mešanju in stresanju, ni hotela pomešati s topilom. Posledično smo izgubili celoten produkt, ki ga nismo mogli karakterizirati.

4.5 Infrardeča spektroskopija

Z IR spektroskopsko analizo so bili preučeni naslednji vzorci: produkta prve in druge uspešne sinteze fenildiazonijevega tetrafluoroborata, anilin ter sintetizirano azo barvilo.

4.5.1 Produkta in reaktant prvih dveh uspešnih sintez fenildiazonijevega tetrafluoroborata

Za boljšo primerljivost produktov in reaktanta so spektri vseh prikazani na enakem absorpcijskem grafu.



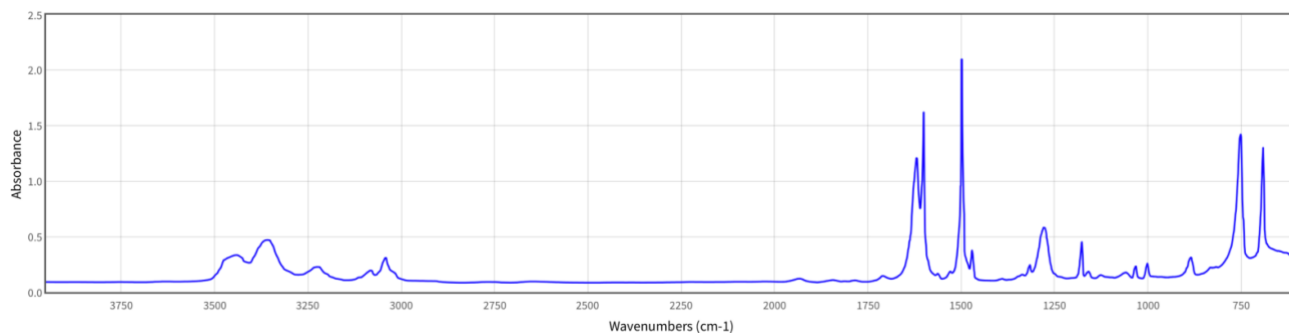
Grafikon 5: IR absorpcijski spekter anilina ter produktov prve in druge uspešne sinteze fenildiazonijevega tetrafluoroborata

Najprej se osredotočimo na spektra obeh produktov (moder in rdeč spekter pod njim). Kot lahko vidimo, se oba spektra med sabo ne razlikujeta v nobenem pik, torej sta oba produkta spojini z enakimi funkcionalnimi skupinami. Najpomembnejša sta dva pika:

- pik pri vrednosti valovnega števila 2295,81 je pik značilen za diazonijev ion (dušik, vezan na arilno skupino in na sosednji dušik s trojno vezjo);
- pik pri vrednosti valovnega števila 1032,35 je pik značilen za vez med borom in fluorom (tetrafluoroboratni ion).

Dejstvo, da sta spektra obeh produktov tako rekoč identična, je dokaz, da je sintetizirana spojina enaka v obeh sintezah.

Na spletu sem našel teoretičen absorpcijski spekter čistega anilina. Absorpcijski spekter slednjega je prikazan spodaj.



Grafikon 6: IR absorpcijski spekter čistega anilina

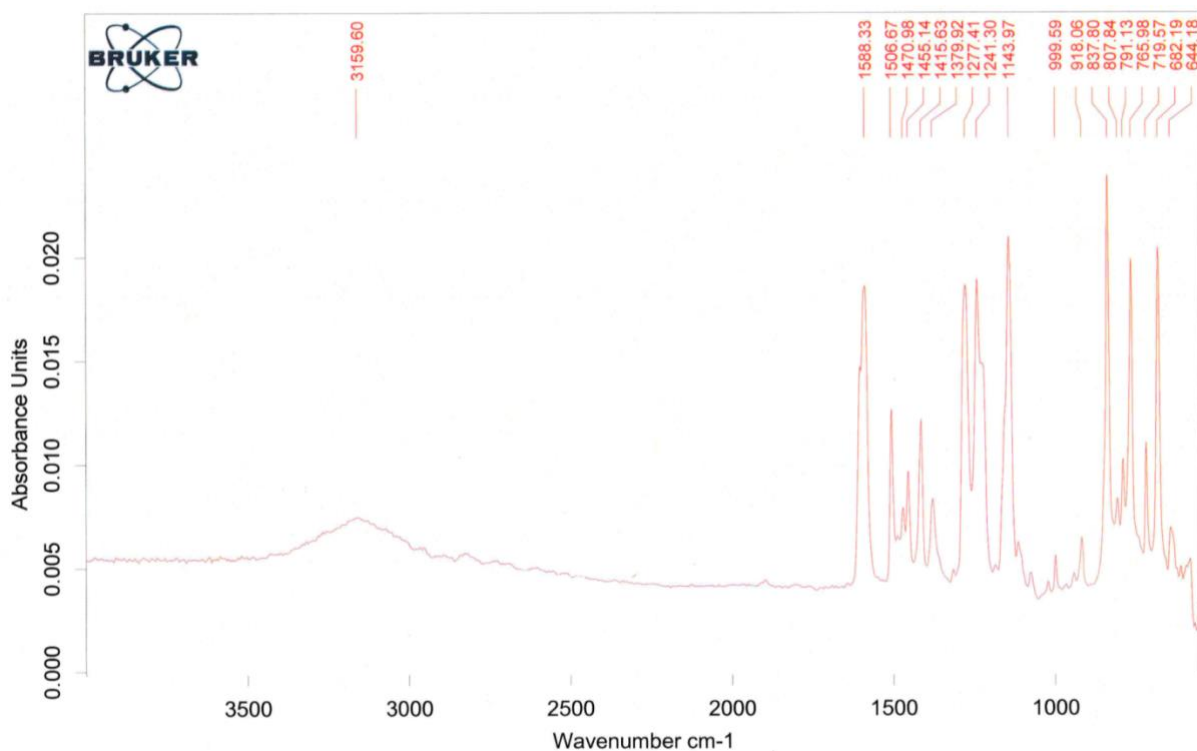
Vir: <https://goo.gl/mf9p7w> (Datum dostopa: 23. 2. 2018)

Če ga primerjamo z izmerjenim spektrom anilina (spekter na dnu – rožnato obarvanje), lahko opazimo, da se popolnoma prilega v skoraj vseh pikih, izjema sta pika čisto na desni, ki sta na izmerjenem spektru nenavadno visoka. Na celotnem spektru je najpomembnejši predel v vrednostih valovnega števila od 3000 do 3500. Prisotni piki so namreč piki značilni za amino skupino.

Izmerjeni spektri so prikazani na enakem grafu tudi zato, da lahko opazimo ponovno odsotnost pika za amino skupino v obeh produktih – še en dokaz, da se anilin kvantitativno pretvori v nadaljnje produkte.

4.5.2 Azo barvilo 4-hidroksiazobenzen

Z IR spektroskopsko analizo je preučeno tudi sintetizirano azo barvilo.



Grafikon 7: IR absorpcijski spekter 4-hidroksiazobenzena

Na spektru sta najpomembnejša naslednja pika:

- pik pri vrednosti valovnega števila 3519,60 je pik značilen za hidroksilno skupino;
- pik pri vrednosti valovnega števila 1415,63 je pik, ki pripada azo funkcionalni vezi.

Prisotnost teh dveh pikov nam pove, da je vzorec res 4-hidroksiazobenzen.

Pomembno je omeniti, da se na izmerjenem IR spektru lahko identificira azo funkcionalna skupina samo zato, ker spojina ni simetrična, saj je na en benzenov obroč vezana hidroksilna skupina. Če bi preučevali spojino, ki je simetrična, pika funkcionalne skupine ne bi mogli identificirati, saj se le-ta tekom meritve sploh ne izrazi. Spada namreč v skupino funkcionalnih vezi, ki jih IR spektroskopija sicer ne zazna, a obstajajo izjeme.

5 Diskusija

Če združimo rezultate opravljenih sintez in analiz, lahko povzamemo ugotovitve in ovrednotimo v uvodu postavljene hipoteze.

Hipoteza 1: *Aromatski diazonijev ion je moč oboriti z raztopino tetrafluoroboratnih ionov.*

Hipotezo lahko, sodeč po uspešni sintezi fenildiazonijskega tetrafluoroborata, potrdimo.

Hipoteza 2: *Vrstni red adicije reaktantov vpliva na izkoristek sinteze.*

Tudi to hipotezo lahko potrdimo, saj je bilo preučenih veliko variacij osnovne procedure sinteze in smo ugotovili, da je za uspešno sintezo potreben točno določen vrstni red adicije reaktantov.

Hipoteza 3: *Postopek obarjanja diazonijevih ionov se lahko generalizira na vsaj tri aromatske amine.*

Hipoteze številka tri ne moremo potrditi, saj je bila uspešna samo sinteza fenildiazonijskega tetrafluoroborata. Preostala dva aromatska amina sta v reakciji obarjanja producirala vodotopne soli, ki jih nismo mogli izolirati iz reakcijske zmesi.

Hipoteza 4: *Sintetiziran produkt se lahko uporablja v nadaljnjih sintezah.*

Hipotezo lahko potrdimo, saj smo edini uspešno sintetiziran produkt (fenildiazonijski tetrafluoroborat) uporabili v treh nadaljnjih sintezah in v vseh sintetizirali predviden produkt.

Če se osredotočimo še na nekatere specifične dele eksperimentalnega dela; s pomočjo IR ter protonske NMR analize smo dokazali, da so sintetizirani produkti res tisti predvideni. Izjema tukaj je seveda jodobenzen, saj nismo mogli izvesti protonske NMR analize zaradi komplikacije s topnostjo spojine v topilu. Opazili smo razlike na spektrih protonske NMR analize med produktoma prvih dveh uspešnih sintez fenildiazonijskega tetrafluoroborata. Razlike med produktom prve in druge sinteze so predvsem v čistoči, produkt prve namreč vsebuje nečistoče, ki se eksplicitno pokažejo na protonskem NMR spektru. Slednje lahko pripisujemo dejstvu, da smo produkt druge uspešne sinteze spirali bolj intenzivno kot produkt prve uspešne sinteze.

Povečana čistoča pa je hkrati povzročila manjši izkoristek sinteze (znašal je 49,6 %), saj se je sintetizirani fenildiazonijev tetrafluoroborat deloma raztapljal v topli zmesi metanola in dietil etra. Za povečanje izkoristka sinteze bi produkt lahko spirali z večjo količino ohlajene zmesi v mnogo bolj kratkem časovnem intervalu in s tem eliminirali možnost raztapljanja produkta v topli zmesi topil. Spiranje produkta pa vendarle mora biti prisotno, saj s tem odstranimo vse stranske produkte reakcije, predvsem pa izločimo izredno nestabilen fenildiazonijev klorid, ki je lahko eksploziven. Prisotne nečistoče v sintetiziranem fenildiazonijevem tetrafluoroboratu lahko pojasnimo z nečistim začetnim reaktantom – anilinom. Protonski NMR in IR spektri namreč pokažejo, da se spektri uporabljenega anilina nekoliko razlikujejo od teoretičnih izmerjenih na čistem anilinu. Prisotnost nečistoč lahko organoleptično ugotovimo že z barvo anilina, saj je barva le-tega temno oranžna oz. rjava, teoretična barva čistega anilina pa naj bi bila rumenkasta. Nečistoče se na protonski NMR analizi izrazijo predvsem v prisotnosti šuma, nesimetričnih in popačenih pikov, ki onemogočajo točno asignacijo protonov k posamičnim signalom. Zato se kot glavni rezultat protonske NMR analize vzame prisotnost pika za amino skupino in odsotnost le-te v produktih. Iz tega razberemo dejstvo, da se anilin tekom reakcije kvantitativno pretvori v fenildiazonijev ion. IR analiza anilina in produktov prvih dveh uspešnih sintez prav tako podkrepi slednje dejstvo s prisotnostjo pika za amino funkcionalno skupino v izhodiščnem anilinu in odsotnostjo slednjega pika v spektrih produktov.

Določanje tališča je metoda karakterizacije, ki se je izkazala za neuspešno, saj smo med določanjem opazili prisotnost dvojnega kristala z dvema distinktivnima temperaturama tališč. Produkt je najverjetneje vseboval zmes fenildiazonijevega tetrafluoroborata, ki ga je največ, in morda še kristale natrijevega tetrafluoroborata, ki je v reakcijski zmesi v presežku. Sicer bi se morali raztopiti tekom spiranja z zmesjo metanola in dietil etra, a obstaja možnost, da se niso popolnoma raztopili. Obstaja tudi možnost, da je drugi kristal posledica nečistoč, prisotnih v anilinu.

V prihodnosti bi se morda splačalo še bolj podrobno preučiti reakcijo obarjanja in jo, kar se le da, optimizirati. Lahko bi se preučile tudi ostale zmesi topil za spiranje, smiselno bi bilo namreč poiskati takšno, ki selektivno raztaplja nečistoče in arildiazonijeve kloride, na sintetizirane arildiazonijeve tetrafluoroborate pa ne vpliva. Hkrati bi bilo koristno preučiti še ostale Sandmeyer reakcije. Vsekakor pa bi lahko preučili tudi razloge, zakaj sta produkta reakcije s 4-aminofenolom in 4-aminobenzojsko kislino ostala vodotopna, kljub adiciji obarjalnega iona v presežku.

6 Viri

6.1 Vsebinski viri

- [1] Encyclopædia Britannica (1998). *Diazonium salt*. [Online] Dostopno na: <https://www.britannica.com/science/diazonium-salt> (Datum dostopa: 5. 11. 2017)
- [2] Encyclopædia Britannica (2011). *Azo compound*. [Online] Dostopno na: <https://www.britannica.com/science/azo-compound> (Datum dostopa: 5. 11. 2017)
- [3] Organic chemistry portal (leto objave ni znano). *Diazotisation*. [Online] Dostopno na: <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/diazotisation.shtm> (Datum dostopa: 5. 11. 2017)
- [4] Trusted Clothes (2016). *Azo dyes: A battle to live or die*. [Online] Dostopno na: <https://www.trustedclothes.com/blog/2016/09/10/azo-dyes-battle-live-die/> (Datum dostopa: 6. 11. 2017)
- [5] New World Encyclopedia (2016). *Azo compound*. [Online] Dostopno na: http://web.newworldencyclopedia.org/entry/Azo_compound (Datum dostopa: 6. 11. 2017)
- [6] PubChem Compound Database (2005). *Fluoroboric acid*. [Online] Dostopno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/28118> (Datum dostopa: 15. 12. 2017)
- [7] PubChem Compound Database (2007). *Hexafluorophosphoric acid*. [Online] Dostopno na: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/16211447> (Datum dostopa: 15. 12. 2017)
- [8] The Essential Chemical Industry (2013). *Colorants*. [Online] Dostopno na: <http://www.essentialchemicalindustry.org/materials-and-applications/colorants.html> (Datum dostopa: 2. 1. 2018)
- [9] Tišler M. (1982). *Organska kemija*. Ljubljana. Državna založba Slovenije.
- [10] Clayden J., Greeves N., Warren S. (2012). *Organic chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- [11] Warren S., Wyatt P. (2008). *Organic synthesis: The disconnection approach*. Chichester: John Wiley & Sons.
- [12] Mass G., Tanaka M., Sakakura T. (2001). Benzenediazonium Tetrafluoroborate. *e-EROS: Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*
- [13] Organic chemistry portal (leto objave ni znano). Sandmeyer reaction. [Online] Dostopno na: <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/sandmeyer-reaction.shtm> (Datum dostopa: 28. 2. 2018)

- [14] Organic chemistry portal (leto objave ni znano). *Azo coupling*. [Online] Dostopno na: <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/azo-coupling.shtm>
(Datum dostopa: 28. 2. 2018)
- [15] Organic chemistry portal (leto objave ni znano). *Balz-Schiemann reaction*. [Online] Dostopno na: <http://www.organic-chemistry.org/namedreactions/balz-schiemann-reaction.shtm> (Datum dostopa: 28. 2. 2018)
- [16] Wikipedia (2018). *Azo coupling*. [Online] Dostopno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Azo_coupling (Datum dostopa: 1. 3. 2018)
- [17] Theodore Cohen, Albert G. Dietz, Jane R. Miser. (1976). *A Simple Preparation of Phenols from Diazonium Ions via the Generation and Oxidation of Aryl Radicals by Copper Salts*. Pittsburgh, Pennsylvania: Department of Chemistry, University of Pittsburgh.
- [18] Victor D. Filimonov, Marina Trusova, Pavel Postnikov, Elena A. Krasnokutskaya, Young Min Lee, Ho Yun Hwang, Hyunuk Kim, Ki-Whan Chi. (2008). *Unusually Stable, Versatile, and Pure Arenediazonium Tosylates: Their Preparation, Structures, and Synthetic Applicability*. *Organic Letters* 10 (18), strani: 3961–3964

6.2 Viri slik

Slika na naslovnici: https://pbs.twimg.com/profile_images/670883883542552577/mXNrTjcR.png (Datum dostopa: 11. 1. 2018)

Slika 1: (osebni arhiv)

Slika 2: (osebni arhiv)

Slika 3: (osebni arhiv)

Slika 4: (osebni arhiv)

Slika 5: (osebni arhiv)

Slika 6: (osebni arhiv)

Slika 7: (osebni arhiv)

Slika 8: (osebni arhiv)

Slika 9: (osebni arhiv)

Slika 10: (osebni arhiv)

Slika 11: (osebni arhiv)

Slika 12: (osebni arhiv)

Slika 13: (osebni arhiv)

Slika 14: (osebni arhiv)

Slika 15: (osebni arhiv)

Slika 16: <https://goo.gl/kfvNmF> (Datum dostopa: 9. 1. 2018)

Slika 17: (osebni arhiv)

Slika 18: (osebni arhiv)

Slika 19: (osebni arhiv)

Slika 20: (osebni arhiv)

Slika 21: (osebni arhiv)

Slika 22: (osebni arhiv)

Slika 23: (osebni arhiv)

Slika 24: (osebni arhiv)

Slika 25: (osebni arhiv)

Slika 26: (osebni arhiv)

Slika 27: (osebni arhiv)

Slika 28: <https://goo.gl/f5NgZE> (Datum dostopa: 23. 2. 2018)

Slika 29: (osebni arhiv)

Slika 30: (osebni arhiv)