

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

PŘEPRACOVÁNÍ NĚKTERÝCH NEBEZPEČNÝCH CHEMICKÝCH
LÁTEK A ODPADŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

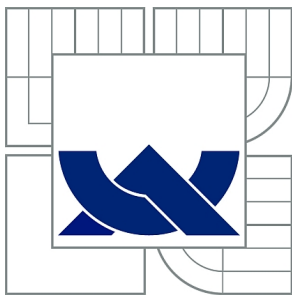
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

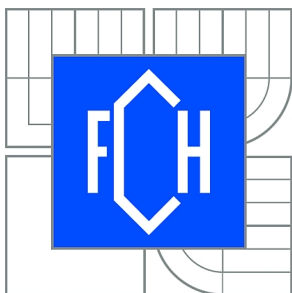
Bc. MARTINA ČÍHALOVÁ

BRNO 2011



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

PŘEPRACOVÁNÍ NĚKTERÝCH NEBEZPEČNÝCH CHEMICKÝCH LÁTEK A ODPADŮ

REPROCESSING OF SOME DANGEROUS CHEMICAL COMPOUNDS AND WASTES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MARTINA ČÍHALOVÁ

VEDOUcí PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JURAJ KIZLINK, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0344/2009	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Bc. Martina Číhalová	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Přepřarování některých nebezpečných chemických látek a odpadů

Zadání diplomové práce:

Přepřarování nebezpečných vyřazených chemických látek a odpadů na vhodné substance

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Martina Číhalová
Student(ka)

doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

SOUHRN:

Tato práce se zabývá přepracováním některých aromatických aminů pomocí diazotace a následnou reakcí s metanolem. Aromatické aminy se po diazotaci a reakci s alkoholy mění na vhodné a užitečné substance pro praktické využití. Zaměření této diplomové práce je na přepracování aminobenzenu a jeho derivátů na methoxy sloučeniny, které nejsou toxické, popřípadě hydroxyderiváty, které se dají použít jako výchozí látky v dalších syntézách.

SUMMARY:

This thesis deals with reprocessing of some aromatic amines via diazotization and the next reaction with methanole. Aromatic amines are changed by means of diazotization and reaction with alcohols into suitable and useful substances for the practical utilization. This thesis is covered on reprocessing of aminobenzene and its derivatives into methoxy compounds, which are not toxic, eventually into hydroxy derivatives, which we can use like starting compounds at many next synthesis.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Nebezpečné chemikálie, vyřazené chemikálie, diazotace, nebezpečné odpady

KEYWORDS:

Dangerous chemicals, put-out chemicals, diazotization, dangerous wastes

ČÍHALOVÁ, M. *Přepracování některých nebezpečných chemických látek a odpadů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 59 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Juraj Kizlink, CSc.

PROHLÁŠENÍ:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis

PODĚKOVÁNÍ:

Úvodem bych chtěla poděkovat vedoucímu své diplomové práce panu doc. Ing. Juraji Kizlinkovi, CSc. za odborné vedení, rady a připomínky, které mi udělil během zpracování diplomové práce. Děkuji také paní Ing. Ludmile Mravcové, Ph.D., která mi pomohla při realizaci analýzy mé práce.

OBSAH:

1. Úvod	6
2. Diazotace aromatických aminů	7
3. Mechanismus diazotace	10
4. Dediazotace diazoniových sloučenin	11
4.1 Vznik vazby mezi uhlíkem a halogenem	11
4.2 Vznik vazby mezi uhlíkem a kyslíkem.....	12
4.3 Vznik vazby mezi dvěma uhlíkovými atomy	12
4.3.1 Syntéza biarylů	13
4.4 Substituce v aromatickém jádře	14
5. Příprava triazenů	15
6. Praktická část	17
6.1 Vzorový pokus č. 1	18
6.2 Vzorový pokus č. 2	21
6.3 Vzorový pokus č. 3.....	23
6.4 Vzorový pokus č. 4	25
6.5 Vzorový pokus č. 5.....	27
6.6 Vzorový pokus č. 6	29
7. Analýza vzorků	31
7.1 Analýza vzorku č. I	32
7.2 Analýza vzorku č. II	33
7.3 Analýza vzorku č. III	34
7.4 Analýza vzorku č. IV	35
7.5 Analýza vzorku č. V	36
7.6 Analýza vzorku č. VI	37
7.7 Analýza vzorku č. VII	38
7.8 Analýza vzorku č. VIII	39
7.9 Analýza vzorku č. IX	40
7.10 Analýza vzorku č. X	41
7.11 Analýza vzorku č. XI	42
7.12 Analýza vzorku č. XII	43
7.13 Analýza vzorku č. XIII	44
8. Výsledky a diskuze.....	45
9. Závěr	47
10. Seznam použité literatury	48
11. Obrázková příloha	51

1. ÚVOD

Často se v praxi setkáváme s nebezpečnými chemickými látkami, to jak už z provozu vyřazenými, tak i jejich odpadem. Obvykle se jejich odstranění, respektive zneškodňování řeší jejich chemickou destrukcí, nebo také odevzdáním do spalovny nebezpečných odpadů s finanční úhradou za tuto činnost. Jsou zde ale možnosti jejich chemického přepracování na hodnotné a v praxi využitelné látky, nebo různé meziprodukty výrobků.

U aromatických aminů bylo využito diazotace a rozkladu diazoniových solí v methanolu na přípravu methoxyderivátů. Také je zde možnost hydrolýzou připravit hydroxyderiváty, které jsou meziprodukty pro různé organické syntézy.

Hydraziny byly přepracovány reakcí s benzaldehydem na aziny. Alkalické kyanidy reakcí s benzylochlorem zase na benzylkyanid, hydrolýzou a esterifikací na fenylacetan ethylnatý, ze kterého lze redukcí připravit 2-fenylethanol, jako náhradu růžového oleje [1 – 15].

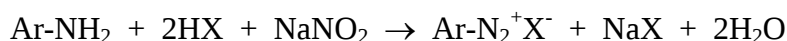
Často jsou také popisovány a klasifikovány různé chemické karcinogeny, a to vzájemný vztah mezi vlastnostmi a koncentracemi chemických látek a jejich schopností ovlivnit rakovinné bujení [16,17]. S těmito látkami je nutné zacházet dle přísných norem a předpisů [18,19]. Bohužel většina aromatických aminů patří do této skupiny látek.

2. DIAZOTACE AROMATICKÝCH AMINŮ

Diazotace je reakce, kterou se získává diazoniová sůl působením nitrosačních činidel na primární aromatické aminy v kyselém prostředí, bývá též prvním krokem syntézy azobarviv [20, 21]. Nejčastěji je diazotace prováděna ve vodném prostředí působením alkalického dusitanu a minerální kyseliny na aromatický amin. Alkylnitritů se používá jen tehdy, jde-li o přípravu krystalických diazoniových solí (tedy jen při řešení některých výzkumných problémů). Ještě vzácnější je použití oxidů dusíku nebo nitrosylchloridu.

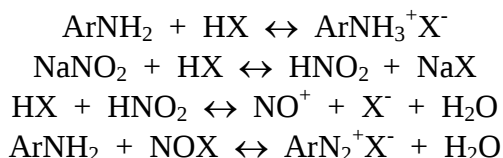
Diazosloučeniny objevil roku 1858 J.P. Griess. Již tehdy bylo známo, že aminoskupina v alifatických sloučeninách může být nahrazena působením kyseliny dusité hydroxylovou skupinou. Bylo též zjištěno, že některé aromatické aminy lze touto cestou převádět na fenoly. Když se při těchto reakcích použije nižší teplota, získají se diazosloučeniny z mnoha aminů. Tímto objevem byla otevřena cesta k mnoha cenným průmyslovým produktům [20].

Diazotace je popsána stechiometrickou rovnicí:



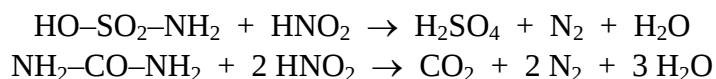
kde Ar je aromatický zbytek a X^- je anion minerální kyseliny

Tuto rovnici lze z hlediska mechanismu celé reakce rozepsat na více kroků. Prvním krokem je rozpuštění aminu ve vodě a vznik *amoniové soli* – jedná se o tzv. přímou diazotaci, kde dusitan ještě není přítomen. Druhým krokem je vznik *kyseliny dusité*. Třetím krokem je vznik *nitrosokationtu*, lépe řečeno nitrosilačního činidla (NOX). Čtvrtým krokem je „nitrosace“ aminu a vznik *diazoniové sloučeniny*.



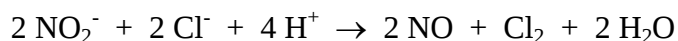
kde Ar je aromatický zbytek a X^- je anion minerální kyseliny

Dnes se používá prakticky výhradně dusitan sodný. Při reakci se snažíme pracovat s co nejpřesnějším ekvivalentním množstvím dusitanu, protože přebytečná kyselina dusitá vadí při dalších přeměnách diazoniových solí. Je-li to potřeba, odstraňujeme při nebo po diazotaci přebytek kyseliny dusité močovinou, kyselinou sulfamidovou. Nebo též stačí vzniklý roztok diazoniové soli pufrovat např. octanem sodným, nebo stačí přidat uhličitán vápenatý a roztok zfiltrat. Filtrát bývá vhodný zejména k přípravě Sandmeyerovy reakce nebo ke kopulaci [21].

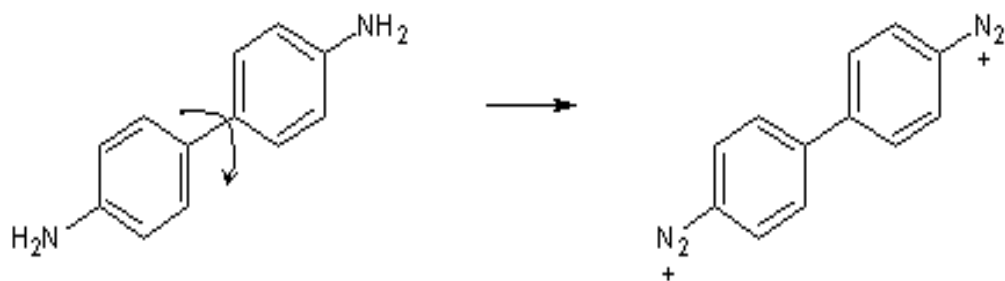


Jak ale ukázal Zollinger reakce močoviny je pomalá, a proto je lepší pro tento účel použít kyselinu sulfamidovou [22].

Diazotaci provádíme nejčastěji ve vodné kyselině chlorovodíkové nebo sírové. Měl by jí být přebytek, doporučuje se 2,5 – 3 mol kyseliny na 1 mol aminu. Přebytek kyseliny totiž zvýší stálost roztoku diazoniové soli a zabrání vzniku nežádoucí diazoaminové sloučeniny. Koncentrace kyseliny by neměla stoupnout nad 20 %, protože pak dochází k tvorbě vedlejších produktů vlivem chloru, který vzniká reakcí chlorovodíku s kyselinou dusitou [21, 23].



4,4'-diaminodifenyl (benzidin) je snadno didiazotovatelný (jedná se o tzv. tetrazotaci), kdy v prvním kroku je diazotována první aminoskupina a v druhém kroku druhá.



Neplanarita obou fenylů (vytočení z roviny) ovšem způsobí, že pokud bychom přidali na jeden mol benzidinu pouze jeden mol dusitanu, nedostali bychom monodiazoniový derivát, ale směs produktů.

Smícháme-li benzidin a bisdiazotovaný benzidin v poměru 1:1, získáme ve vodně kyselém prostředí (HCl / H₂O) 4-amino-4'-diazonium difenyl (utváří se přes triazenovou rovnováhu) [22].

Diazotace slabých aminů se provádějí v koncentrovaných minerálních kyselinách. Výzkum ukázal, že rychlost určujícím krokem celé diazotace je adice nitrosačního činidla na aromatickou (nebo heteroaromatickou) bázi (amin). Tudíž acidita pro diazotaci určitého aminu musí být zvolena tak, aby koncentrace volné báze (aminu) v roztoku (odpovídající příslušné rovnováze amin – amoniový kation) odpovídala jejímu nasycenému roztoku (nasycený roztok aminu). Toto pravidlo pak vede k použití vyšších koncentrací minerální kyseliny pro diazotaci slabých aminů ve vodě [21, 22].

Pokud diazotujeme v koncentrovaných kyselinách, musí to být s přebytkem dusitanu (asi 10 %). Je nutné počítat při přípravě roztoku dusitanu s nekontrolovatelnými ztrátami [21].

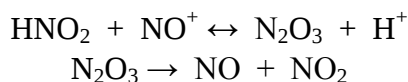
Přidáme-li však roztok dusitanu sodného do roztoku H_2SO_4 nebo HNO_3 , kde koncentrace těchto kyselin je vyšší 25 %, potom je vznik nitrosních plynů rychlejší než nitrosace (vznik žlutých dýmů nad povrchem roztoku – nitrosní plyny jsou jedovaté).

Nicméně diazotace lze hladce provádět v kyselině nitrosylsírové, kdy se pevný dusitan sodný rozpustí v 96% H_2SO_4 při 0 – 10 °C za tvorby $\text{NO}^+ \text{HSO}_4^-$. Nejlepší roztok je (stabilní) jednomolární roztok NaNO_2 v 96% H_2SO_4 .

Ve vodných roztocích H_2SO_4 také dochází k tvorbě nitrosylového kationtu, přičemž dochází k tvorbě intermediátu $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$.



V závislosti na aciditě dochází k rozkladu kyseliny nitrosylsírové. Při koncentraci 64% H_2SO_4 klesá rychlost rozkladu k nule. Naopak maximální rychlost rozkladu je tehdy, je-li koncentrace HNO_2 rovna koncentraci $\text{H}_2\text{O}^+-\text{NO}$.



Prakticky se diazotace nitrosylsírovou kyselinou provádí tak, že se rozpustí amin v 96% kyselině sírové a přikapává se 1M roztok nitrosylsírové kyseliny v 96% kyselině sírové. Teplota je obvykle 20 – 25 °C.

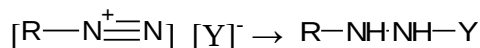
Při diazotacích slabých aminů se nesmí zapomenout na fakt, že diazoniové sloučeniny těchto aminů jsou stále pouze ve velmi kyselých prostředích.

Jedná se např. o p-nitroanilin, aminy heterocyklické. Dekompozice diazoniové sloučeniny se může projevit i v kopulačních systémech (proto se kopulace provádí obvykle za chladu).

Teplota diazotace by měla optimálně být okolo 0 °C. Může se udržovat jak vnějším chlazením, tak přidáváním ledu přímo do reakční směsi.

Aminy, které se nedají diazotovat při teplotě kolem nuly, lze diazotovat za zvýšené teploty (60 – 75 °C), tímto se zkracuje reakční doba [21].

Vedle diazosloučenin a diazoniových solí existují ještě deriváty, které jsou na přechodu mezi nimi. Pak je možné v roztocích těchto látek předpokládat rovnovážný stav mezi diazoniovou solí a diazosloučeninou.



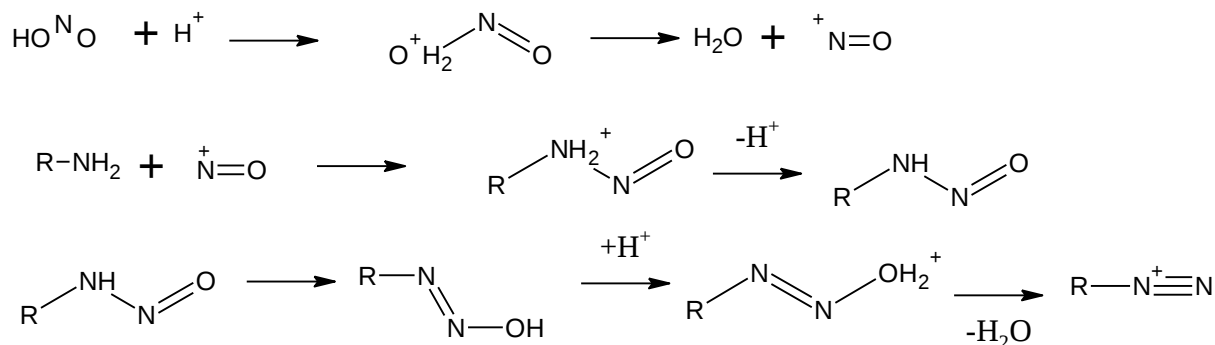
Zejména jsou to diazoniové soli slabších kyselin, např. diazonium bromidy nebo jodidy. Rovnováha je pak u nich ovlivňována substituenty navázanými na jádře. Rovnovážný stav směrem k soli bývá posunut např. methylovou nebo methoxylovou skupinou, naopak směrem k diazosloučenině jej posouvají např. halogeny. Podobně působí i rozpouštědla. V polárním rozpouštědle je vyšší koncentrace iontové sloučeniny a naopak.

3. MECHANISMUS DIAZOTACE

Mechanismus diazotace spočívá v reakci elektrofilního nitrosoniového iontu s dusíkem aminu, který je nukleofilní.

Tato reakce je následována sérií posunů s konečnou eliminací vody.

Posuny jsou znázorněny v následujícím schematu:



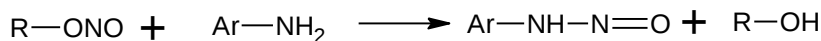
Diazotaci podléhají alifatické i aromatické aminy. Alifatické diazoniové ionty nejsou příliš stálé, rozpadají se na molekulární dusík a reaktivní karbokation.

Relativně stabilnější jsou aromatické diazoniové ionty ve vodných roztocích za nízkých teplot.

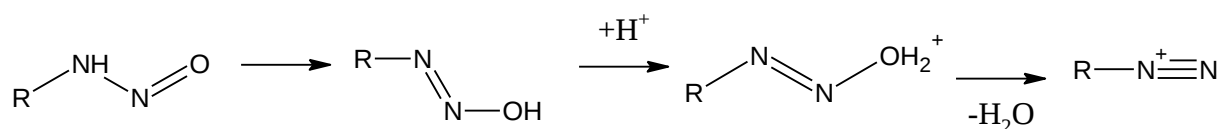
V jistých případech lze diazoniové ionty izolovat jako soli s velmi slabými nukleofilními anionty.

Zdrojem nitrosylového kationtu nejčastěji bývá alkalická sůl kyseliny dusité, méně často pak chlorid nitrosylu nebo oxid dusitý.

Užitečnou variantou je metoda diazotace v nevodném prostředí. Vznik diazoniových solí je pak možný v organických rozpouštědlech z esterů kyseliny dusité, nejčastěji z ethyl-, butyl- nebo amylesteru [23].



kde R = C₂H₅ ; C₄H₉ ; C₅H₁₁



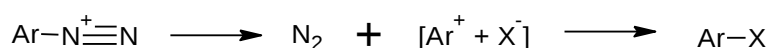
Bylo zjištěno, že rychlost diazotace stoupá s koncentrací kyseliny, je však prakticky nezávislá na koncentraci vodíkových iontů. Účinek různých kyselin je specifický, rychlost diazotace ve stejně koncentrovaných různých kyselinách je různá.

Diazoniové soli běžných kyselin, zejména dusičnany, jsou nestabilní látky, v pevném stavu až explosivní. Diazoniové sloučeniny jsou jen meziproduktem určité reakce. V laboratoři i v provozu se připravují pouze jejich roztoky, které lze pak dále zpracovávat [21].

4. DEDIAZOTACE DIAZONIOVÝCH SLOUČENIN

Po diazotaci se často objevují, vedle kopulace, i jiné přeměny, které jsou vnímány spíše jako vedlejší, ale pro nás velmi zajímavé. Jsou to zejména náhrada diazoniové skupiny skupinou hydroxylovou, náhrada diazoniové skupiny halogenem či alkoxylovou skupinou apod. [20, 21]

Reakce náhrady diazoniové skupiny lze vystihnout obecným schematem:

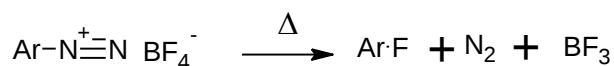


Některé substituce probíhají téměř spontánně, jakmile dojde k rozkladu diazoniové sloučeniny v přítomnosti dostatečného množství činidla. Jiné reakce je pak nutno katalyzovat.

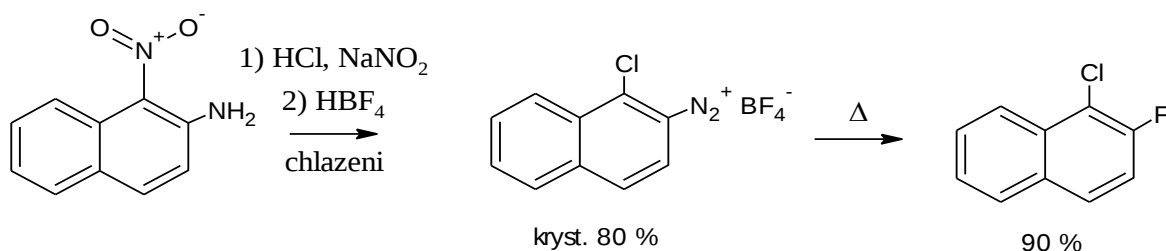
Mnohdy k substituci diazoniové skupiny dochází již samovolným nebo tepelným rozkladem. Na rozdíl od diazotace bývá teplota náhrady diazoniové skupiny vyšší než teplota laboratorní. Někdy se rozklad provádí až za varu roztoku. Jen ve zvláštních případech se pracuje za chlazení ledem[21].

4.1 Vznik vazby mezi uhlíkem a halogenem

Fluor se zavádí do aromatického jádra nejčastěji Schiemannovou reakcí, tj. termickým rozkladem diazoniumfluoroborátu:



Při diazotaci může dojít k nukleofilní substituci vedle diazoniové skupiny. Vlastní rozklad však již bývá hladký:



Schiemannově reakci konkuruje přímá náhrada aminové skupiny fluorem, prováděná diazotací ve vysoce koncentrovaném nebo kapalném fluorovodíku nebo v kyselině fluorokřemičité.

Příprava arylchloridů se musí katalyzovat solí měďnou, nejlépe chloridem měďným → tj. Sandmeyerova reakce. Tato reakce se provádí přiléváním chladného diazoniového roztoku k vroucímu roztoku chloridu měďného v koncentrované kyselině chlorovodíkové.

Arylbromidy se připravují zcela analogicky jako arylchloridy, nejlépe s bromidem měďným jako katalyzátorem.

Náhrada diazoniové skupiny jodem se provádí alkalickým jodidem zpravidla bez katalyzátoru [21].

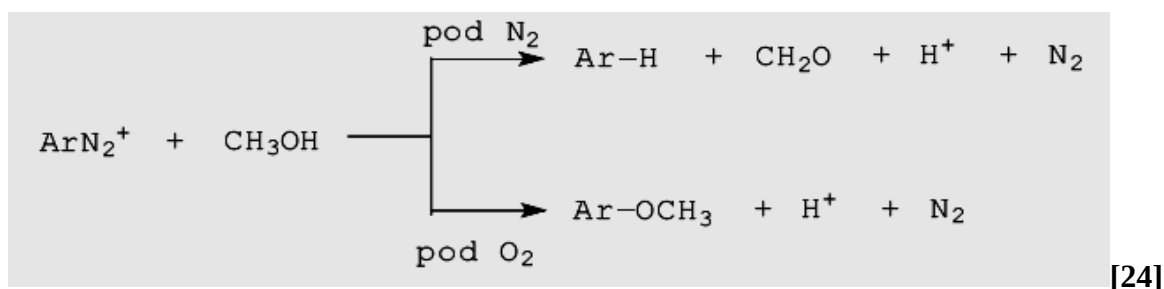
4.2 Vznik vazby mezi uhlíkem a kyslíkem

Pouhým zahřátím zředěného roztoku diazoniové soli vzniká zpravidla směs produktů, kde převládá fenol.

Na aniontu diazoniové soli závisí do určité míry vedlejší reakce. Diazoniové soli, určené k přeměně na fenoly, připravujeme nejlépe diazotací v kyselině sírové, méně často v kyselině chlorovodíkové, kde hrozí snížení výtěžku vznikem chlorderivátu.

Dalším obvyklým projevem při rozkladu diazoniových solí varem ve vodném roztoku je vznik pryskyřic. Pryskyřice se tvoří působením přebytku kyseliny dusité, která v roztoku zůstala po diazotaci na fenol vytvořený rozkladem diazoniové sloučeniny.

V krystalických diazoniumchloridech nebo sulfátech se při zahřívání s alkoholem nahrazuje diazoniová skupina alkoxyem. Benzendiazoniumchlorid dává s methanolem anisol, s ethanolem vedle fenetolu ještě benzen. Sulfát reaguje podobně, výtěžky jsou však nižší [21].

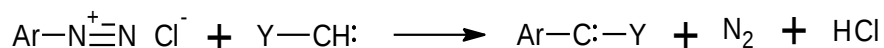


Náhrada diazoniové skupiny alkoxyem je prakticky vždy doprovázena nebo i vytlačena redukcí [21].

4.3 Vznik vazby mezi dvěma uhlíky

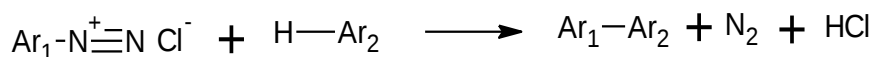
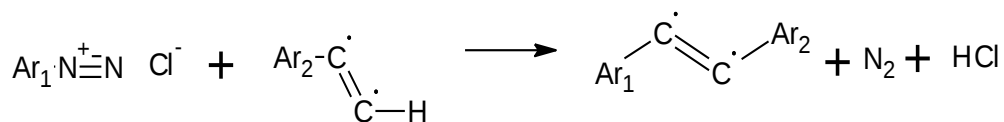
Diazoniové sloučeniny mohou vytvářet vazbu mezi dvěma uhlíkovými atomy několika způsoby, vesměs za odštěpení dusíku.

Arylové kationty, které vznikají rozpadem diazoniové sloučeniny, jsou schopny substituovat vodík, aktivovaný sousedící skupinou nitro nebo isonitroso.

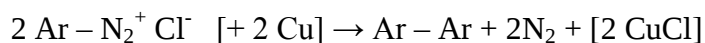


kde Y = -NO₂ ; =NOH

Arylové zbytky substituují vodík nebo některou snadno odštěpitelnou skupinu na dvojně vazbě, aktivované sousedstvím aromatického jádra, nebo přímo vodík v aromatickém jádře.



Při mírné redukci diazoniové soli může docházet ke zdvojení arylových zbytků:



Vedlejší reakcí bývá náhrada diazoniové skupiny chlorem [21].

4.3.1 Syntéza biarylů

Syntéza biarylů znamená zdvojení zbytků diazoniových solí. Zdvojením můžeme připravit pouze symetrické biaryly.

Zřídka se pracuje s pevnými diazoniovými solemi, obvykle se používá vodných roztoků získaných klasickou diazotací v kyselině chlorovodíkové nebo sírové.

Biaryl vzniká sice i v prostředí kyseliny chlorovodíkové pouhým přidavkem redukčního činidla k diazotačnímu roztoku, častěji se však pracuje v prostředí méně kyselém, tj. v kyselině mravenčí nebo octové, nebo je možné roztok mírně zalkalizovat amoniakem.

Při diazotaci aminu v prostředí kyseliny sírové je výhodné před vlastní reakcí přidat značné množství ethanolu a při diazotaci se vyhýbat většímu množství vody, aby nedošlo k tvorbě fenolu [21].

4.4 Substituce v aromatickém jádře

Při substituci vodíku v aromatickém jádře je daleko větší volnost v úpravě reakce. Někdy se i tato reakce provádí ve vodném prostředí v přítomnosti octanu sodného a měďnatého katalyzátoru, lze ji však lépe uskutečnit v prostředí kyseliny octové, v prostředí samotného uhlovodíku, dokonce za katalýzy chloridem hlinitým, nebo opět naopak v prostředí vodného alkalického louhu. Zřídka se používá vodných roztoků diazoniových solí.

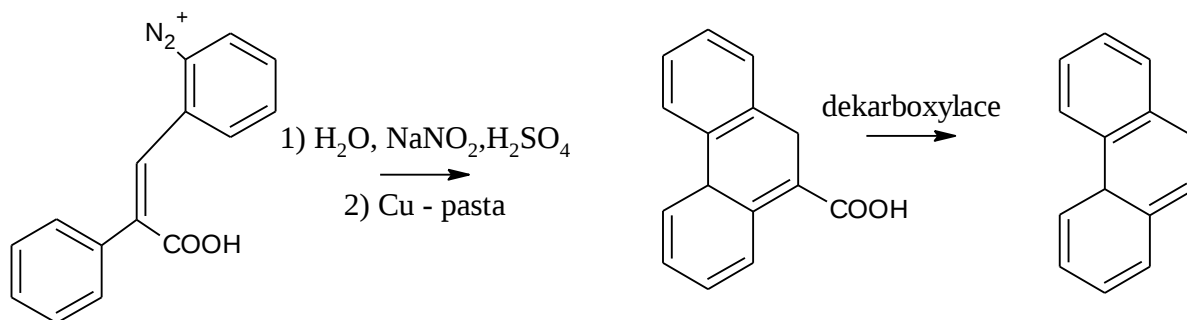
V některých případech se osvědčila izolace pevného diazoniumchloridu nebo příprava triazenu s dimethylaminem, abychom se vyhnuli nežádoucím vedlejším reakcím, které způsobuje přítomnost vody a ostatních součástí diazotačního roztoku.

Aromatického uhlovodíku k reakci s diazoniovou solí dáváme značný přebytek. Reakční teplota je závislá na způsobu provedení.

Reakci s pevným diazoniumchloridem je nutno chladit, reakce v alkalickém prostředí se provádí za laboratorní teploty.

Naproti tomu reakce s triazeny probíhá zpravidla za varu roztoku, kde reakční doba bývá kolem 12 hodin. Vedlejším produktem bývá náhrada diazoniové skupiny halogenem (chlorem) při kyselém postupu, tudíž vznikající diaryl je pak doprovázen halogenovou sloučeninou.

Nejznámější substituční reakce je tzv. Pschorrova reakce, tj. tvorba fenanthrenového jádra diazotací a rozkladem o-aminostilbenových derivátů. Tato cyklizace se provádí diazotací v kyselině sírové a následným rozkladem diazoniové soli třepáním s vodnou pastou měďného prášku. Vysoký výtěžek bývá zejména u o-aminostilben- β -karboxylových kyselin [21, 24].



[21, 24]

5. PŘÍPRAVA TRIAZENŮ

Diazoniové soli (resp. jejich roztoky) podléhají reakci s alifatickými či aromatickými primárními nebo sekundárními aminy za vzniku sloučenin, které mají ve své struktuře tři nebo pět dusíkových atomů na sebe vázaných.

V tomto případě se diazotace provádí normálním způsobem, dusitanem sodným či draselným v kyselině sírové, chlorovodíkové či octové.

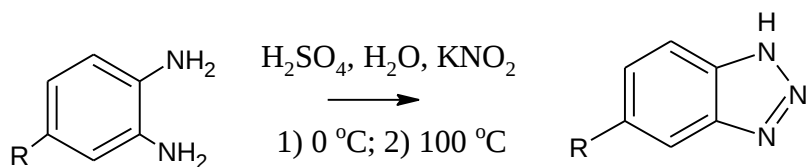
Arylazová skupina ($\text{Ar} - \text{N} = \text{N} -$) může nahradit jeden nebo i dva vodíkové atomy v aminu, tudíž produkty jsou pak látky typu $\text{Ar} - \text{N} = \text{N} - \text{NH} - \text{R}$ nebo $(\text{Ar} - \text{N} = \text{N})_2 - \text{R}$. Sekundární aminy jsou schopny vytvářet pouze triazeny.

Poloha vodíkového atomu v triazenu není stálá, proto někdy sloučeniny reagují takto: $\text{Ar} - \text{NH} - \text{N} = \text{N} - \text{R}$.

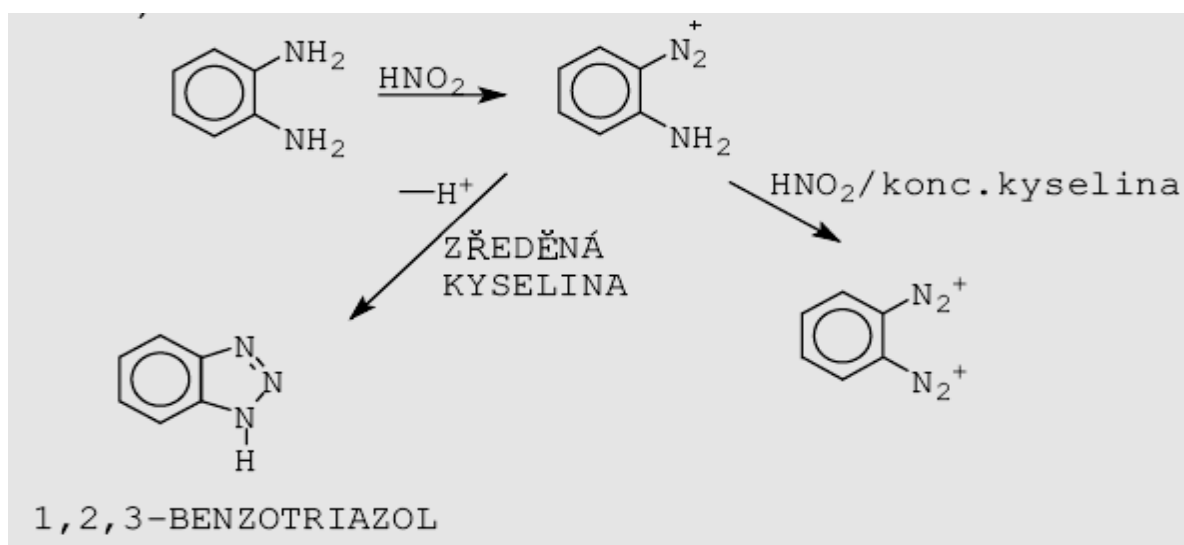
K reakci dochází spontánně v mírně kyselém, ale i alkalickém vodném prostředí. Proto je třeba dbát na to, aby při reakci, kdy je vznik triazenu nežádoucí, byl vždy přebytek dost silné kyseliny. V opačném případě probíhá reakce vznikající diazoniové soli s ještě nezreagovaným aminem. V silně kyselém prostředí se triazeny štěpí na svoje původní složky: diazoniovou sůl a amin.

Triazeny se zpravidla připravují za nízkých teplot v rozmezí $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Ale např. při intramolekulární reakci o-fenylendiaminu bylo použito vyšší teploty. Tato reakce probíhá dokonce v prostředí minerální kyseliny.

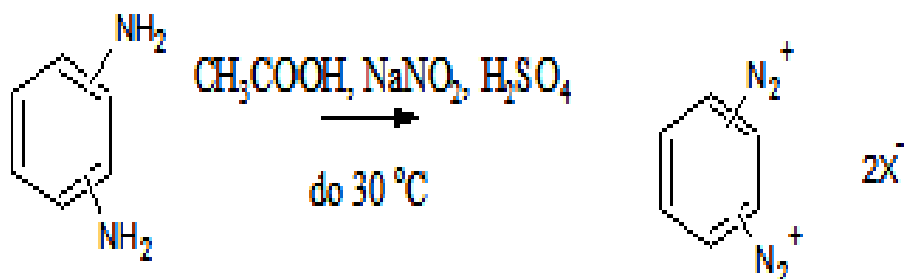
Zvláštní kapitolou jsou diazotace o-diaminů, takových jako je o-fenylendiamin [21].



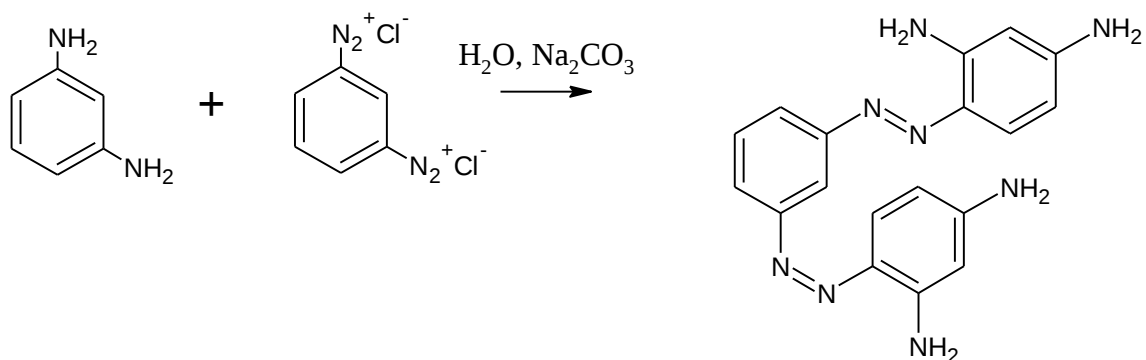
kde $\text{R} = \text{H}; \text{CH}_3$ [21]



Ortho-, metha- i para- fenylendiaminy však v bezvodé kyselině octové a sírové diazotují prakticky kvantitativně.



Při diazotaci metha-fenylendiaminu s volným diaminem dochází ke kopulaci na Bismarckovu hněd' [21].



16

6. PRAKTICKÁ ČÁST

Pomůcky:

Elektromagnetické míchadlo
Speciální kuželová baňka se zábrusy (500 ml)
Teploměr se zábrusem
Kádinka 3x
Odměrný válec (100 ml) 2x
Skleněná tyčinka 2x
Teploměr
Váhy

Chemikálie:

aromatické aminy k přepracování:

anilin

2-ethyl-6-methylanilin

2,6-diethylanilin

1,2-fenylendiamin

kyselina chlorovodíková (35%)

kyselina sírová (93%)

methanol

dusitan sodný

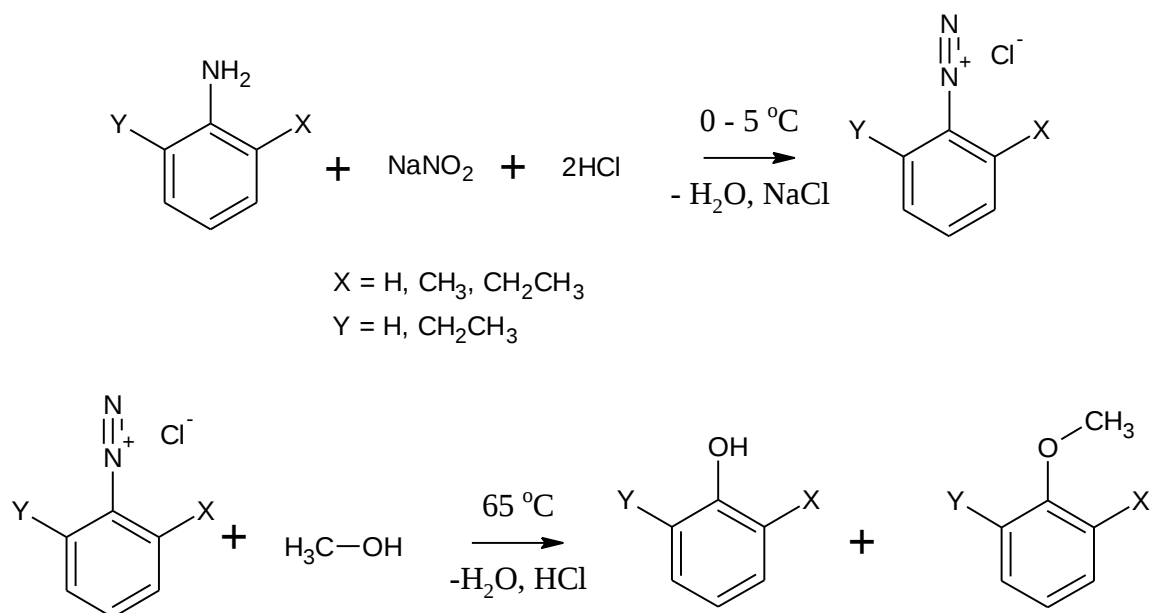
chladicí sůl

vysoušedlo: síran sodný

6.1 Vzorový pokus č. 1

V tomto pokusu bylo použito vodné prostředí (dusitan rozpuštěn ve vodě) a zvolena 35% kyselina chlorovodíková.

Předpokládané schema:



Výpočet navážky byl proveden ze stechiometrie rovnice.

Ukázka výpočtu pro pokus I:

$$\begin{aligned}
 M_r(\text{anilin}) &= 93,13 \text{ g.mol}^{-1} \\
 M_r(\text{HCl}) &= 36,458 \text{ g.mol}^{-1} \\
 M_r(\text{NaNO}_2) &= 69 \text{ g.mol}^{-1} \\
 M_r(\text{CH}_3\text{OH}) &= 33,042 \text{ g.mol}^{-1} \\
 \rho(\text{HCl}) &= 1,18 \text{ g.cm}^{-3} \\
 \rho(\text{CH}_3\text{OH}) &= 0,79 \text{ g.cm}^{-3}
 \end{aligned}$$

$$n = \frac{m}{M_r}$$

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Bylo počítáno s molárním množstvím 0,25 mol z důvodu práce v 500ml kuželové baňce a uvolňovanému množství dusíku (0,25 mol $\rightarrow$ asi 6 dm³ dusíku).

$$\begin{aligned}
 m(\text{anilin}) &= 23,3 \text{ g} \\
 m(\text{NaNO}_2) &= 17,3 \text{ g}
 \end{aligned}$$

$m(\text{HCl } 100\%) = 18,229 \text{ g}$

$m(\text{HCl } 35\%) = 52,08 \text{ g}$

$V(\text{HCl } 35\%) = 44,14 \text{ ml}$

$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 8,3 \text{ g}$

$V(\text{CH}_3\text{OH}) = 10,5 \text{ ml}$

Bylo dáno 50 ml 35% HCl, což je 13,3% nadbytek. A byl použit i methanol v nadbytku 30 ml, což byl 185,71% nadbytek.

Postup vzorového pokusu 1

Do 400ml kádinky byl navážen amin. Ten byl přelit 50 ml 35% kyseliny chlorovodíkové. Tato kádinka byla umístěna do ledové lázně a vyčkáno, až teplota směsi klesne pod 5 °C.

Mezitím byl v další 150ml kádince připraven roztok 17,3 g NaNO_2 ve 30 ml vody.

Následně byla zahájena diazotace. Bylo nutné hlídat reakční teplotu, ta nesměla přesáhnout 5 °C.

Po skončení diazotace byla směs ponechána za stálého míchání ještě po 30 minut v ledové lázni při 3 °C. Poté přililo za chladu 30 ml methanolu, zamícháno a tato směs přelita do trojhrdlé kuželové baňky opatřené zpětným Dimrothovým chladičem, teploměrem a zátkou.

Započato míchání na magnetickém míchadle a pozvolna oteplováno na laboratorní teplotu.

Při oteplování byly pozorovány uvolňované malé bublinky plynného dusíku. Směs byla pomalu ohřívána. Během ohřevu proběhla bouřlivá reakce úniku dusíku. Bylo nutné vypnout míchání a vyčkat, až se směs zklidní.

Poté bylo zahájeno opětovné míchání a ohřev. Po dosažení 65 °C byla směs refluxována po dobu jedné hodiny.

Po skončení refluxu následovalo pozvolné ochlazování reakční směsi za stálého míchání na laboratorní teplotu. Pak byla směs přelita do skleněné uzavíratelné nádoby.

Po ustálení této směsi byla odsáta horní organická vrstva, zvážena a ponechána k destilaci s vodní parou.

sloučenina	index lomu	teplota tání (°C)	teplota varu (°C)
anilin	1,584 (25 °C)	-5,98	184,40
anisol	1,514 (25 °C)	-37,5	153,80
fenol	1,551 (21 °C)	41,8	286,92

sloučenina	index lomu	teplota varu (°C)
2-ethyl-6-methylanisol	1,493	198
2-ethyl-6-methylfenol	1,533	231

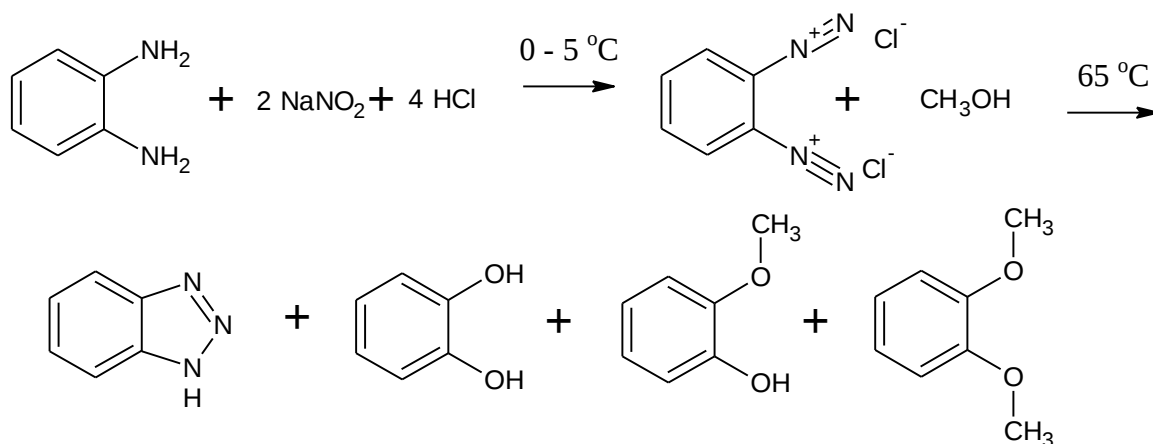
sloučenina	index lomu	teplota varu (°C)
2,6-diethylanisol	1,492	215
2,6-diethylfenol	1,527	248

<i>pokus č.</i>	<i>přepřacová- vaný amin</i>	<i>amin (g)</i>	<i>35% HCl (ml)</i>	<i>NaNO₂ (g)</i>	<i>H₂O (ml)</i>	<i>CH₃OH (ml)</i>	<i>Vzniklá směs produktů (g)</i>
I	anilin	23,3	50	17,3	30	30	57,4
II	2-ethyl-6-methylanilin	33,8	50	17,3	30	30	43,5
III	2,6-diethylanilin	37,3	50	17,3	30	30	47,4

6.2 Vzorový pokus č. 2

V tomto pokusu bylo použito vodné prostředí (dusitan rozpuštěn ve vodě) a zvolena 35% kyselina chlorovodíková.

Předpokládané reakční schema:



Bylo počítáno s molárním množstvím 0,125 mol aminu. Důvodem byl předpoklad úplného úniku dusíku (asi 6 dm³ dusíku). Pracovalo se v 500ml kuželové baňce.

Navážky:

m (1,2-fenyldiamin) = 13,5 g (0,125 mol)

m (NaNO₂) = 17,3 g (0,25 mol)

m (HCl 100%) = 18,229 g

m (HCl 35%) = 52,08 g

m (CH₃OH) = 8,3 g

V (HCl 35%) = 44,14 ml (0,5 mol)

V (CH₃OH) = 10,5 ml (0,25 mol)

Bylo dáno 50 ml 35% HCl, což je 13,3% nadbytek. A byl použit i methanol v nadbytku 30 ml, což byl 185,71% nadbytek.

Postup vzorového pokusu č. 2

Bylo naváženo 13,5 g práškového 1,2-fenyldiaminu do 450ml kádinky a přelito 50 ml 35% kyseliny chlorovodíkové. Tato směs v kádince byla umístěna do ledové lázně a bylo vyčkáno, až teplota klesne pod 5 °C.

Mezitím byl v další 150ml kádince připraven roztok 17,3 g NaNO₂ se 30 ml vody. Po klesnutí teploty pod 5 °C byla zahájena diazotace postupným přiléváním roztoku NaNO₂.

Po skončení diazotace byla směs diazoniové soli ponechána za stálého míchání v ledové lázni ještě po dobu 30 minut. Poté bylo za chladu přilito 30 ml methanolu, promícháno a tato směs byla přelita do trojhrdlé kuželové baňky opatřené Dimrothovým zpětným chladičem, teploměrem a zátkou. Bylo zahájeno míchání magnetickým míchadlem a směs byla oteplována na laboratorní teplotu.

V pokusu č. IV selhalo míchadlo a směs se nemíchala, jak měla. To vedlo k zopakování celého pokusu, aby podmínky byly všude stejné. Při celém refluxu nebyl vidět ani únik dusíku a bouřlivá reakce.

V pokusu č. V bylo zahájeno míchání v kuželové baňce a oteplování na laboratorní teplotu. Poté byl zahájen pomalý ohřev na 65 °C. Při ohřevu došlo k pozvolnému uvolňování dusíku viditelně pomalým vylučováním malých bublinek. Ale nebyla to tak bouřlivá reakce jako u ostatních pokusů.

Po dosažení 65 °C byla směs refluxována po dobu 1 hodiny. Po skončení refluxu byla směs pozvolna ochlazená na laboratorní teplotu za stálého míchání na magnetickém míchadle.

Poté byla směs přelita do skleněné uzavíratelné nádoby a ponechána k destilaci s vodní parou a následné analýze.

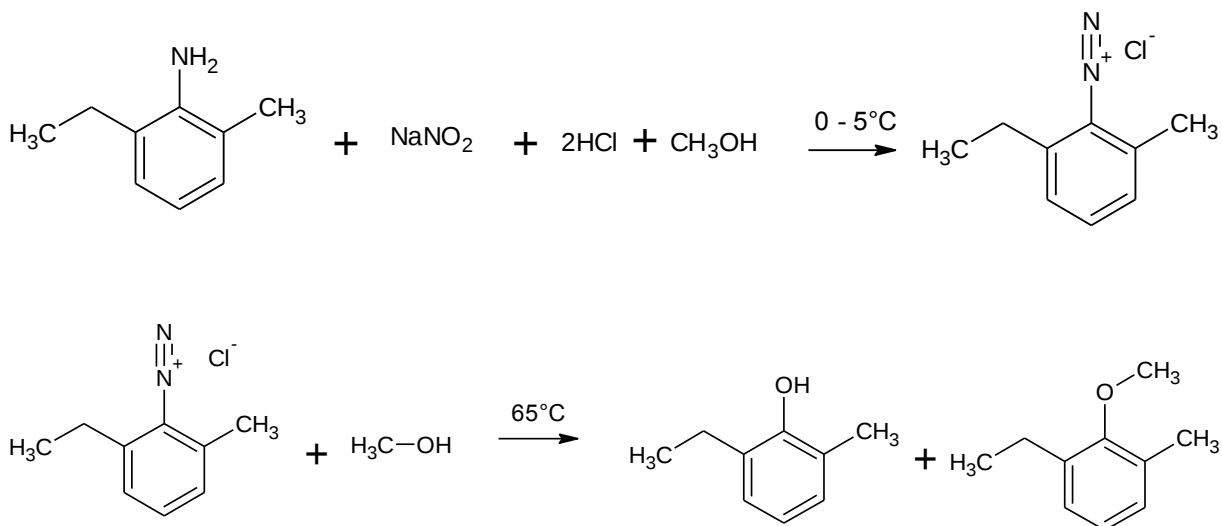
sloučenina	index lomu	teplota tání (°C)	teplota varu (°C)
1,2-fenylendiamin	–	102 - 104	252
pyrokatechol	1,604	105	245,9
guajakol	1,543 (21 °C)	28,65	205,05
veratrol	1,532 (25 °C)	22,5	206,25
1H-benzotriazol	–	95 - 99	350

Pokus č.	přepřacovávaný amin	amin (g)	35% HCl (ml)	NaNO ₂ (g)	H ₂ O (ml)	CH ₃ OH (ml)	Vzniklá směs produktů (g)
IV	1,2-fenylendiamin	13,5	50	17,3	30	30	78,6
V	1,2-fenylendiamin	13,5	50	17,3	30	30	83,4

6.3 Vzorový pokus č. 3

V tomto pokusu byl dusitan rozpuštěn ve vodě a do tohoto roztoku byl přilítý methanol před začátkem diazotace. Kyselina byla použita 35% HCl.

Předpokládané reakční schema:



Bylo počítáno s molárním množstvím 0,25 mol z důvodu práce v 500ml kužellové baňce a uvolňovanému množství dusíku ($0,25 \text{ mol} \rightarrow \text{asi } 6 \text{ dm}^3 \text{ dusíku}$).

Výpočet navážky byl proveden podle stechiometrie z rovnice. Navážky byly stejné jako u pokusu č. II, jen byl zvolen jiný postup diazotace.

$m(2\text{-methyl-6-ethylanilin}) = 34 \text{ g } (0,25 \text{ mol})$

$m(\text{NaNO}_2) = 17,3 \text{ g } (0,25 \text{ mol})$

$m(\text{HCl } 100\%) = 18,229 \text{ g}$

$m(\text{HCl } 35\%) = 52,08 \text{ g}$

$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 8,3 \text{ g}$

$V(\text{HCl } 35\%) = 44,14 \text{ ml } (0,5 \text{ mol nadbytek})$

$V(\text{CH}_3\text{OH}) = 10,5 \text{ ml } (0,25 \text{ mol nadbytek})$

Bylo dáno 50 ml 35% HCl, což je 13,3% nadbytek. A byl použit i methanol v nadbytku 25 ml, což byl 138,1% nadbytek.

Postup vzorového pokusu č. 3

Do 450ml kádinky bylo nalito 34 g 2-methyl-6-ethylanilinu a přelito 50 ml 35% kyseliny chlorovodíkové.

V další 150ml kádince byl připraven roztok 17,3 g NaNO_2 v minimálním množství vody, ve kterém se sůl rozpustila (23 ml) a k tomuto roztoku bylo přilito 25 ml methanolu.

První kádinka byla umístěna do ledové lázně a bylo vyčkáno, až klesne teplota pod 5 °C.

Poté byla zahájena diazotace v methanolickém prostředí. Byla hlídána teplota, nesměla překročit 5 °C.

Po skončení diazotace byla směs ponechána v ledové lázni za stálého míchání ještě po dobu 30 minut. Poté byla směs přelita do trojhrdlé kuželové baňky opatřené zpětným Dimrothovým chladičem, teploměrem a zátkou a bylo zahájeno míchání magnetickým míchadlem. Směs byla pozvolna oteplována na laboratorní teplotu. Po dosažení asi 20 °C bylo zahájeno ohřívání k 65 °C.

Když směs začala reagovat za uvolňování dusíku, bylo zastaveno míchání a vyčkáno, až se reakční směs zklidní. Poté opět zahájeno míchání s ohřevem. Tato reakce však neproběhla tak bouřlivě, jako v předchozích pokusech. To znamená, že v této směsi zřejmě vznikly jiné produkty, které dusík pořád obsahují, nejpravděpodobnější je 1H-benzotriazol. Po dosažení teploty 65 °C směs refluxována po dobu 1 hodiny.

Po skončení refluxu směs pozvolna ochlazována na laboratorní teplotu za stálého míchání a poté přelita do skleněné uzavíratelné nádoby.

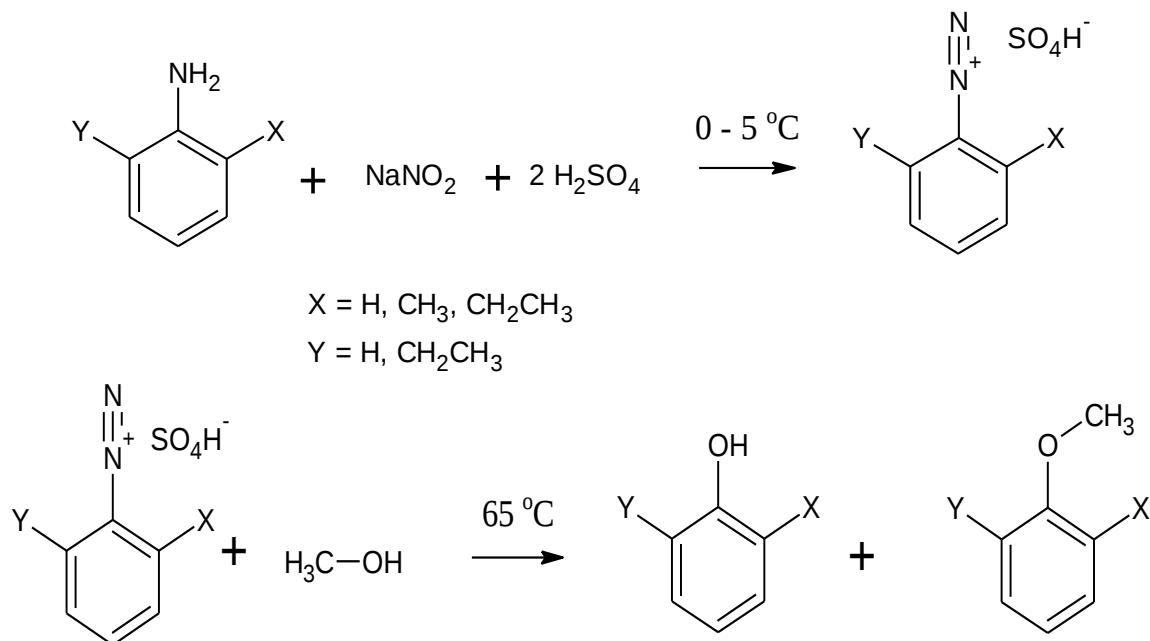
Tato směs se ani po dvoutýdenním stání nerozdělila, proto bylo odebráno pouze 5 ml tohoto vzorku k analýze.

<i>Pokus č.</i>	<i>přepřacová- vaný amin</i>	<i>amin (g)</i>	<i>35% HCl (ml)</i>	<i>NaNO₂ (g)</i>	<i>H₂O (ml)</i>	<i>CH₃OH (ml)</i>
VI	2-ethyl-6-methylanilin	34	50	17,3	23	25

6.4 Vzorový pokus č. 4

V tomto pokusu bylo použito vodné prostředí (dusitan rozpuštěn ve vodě) a zvolena 93% kyselina sírová.

Předpokládané reakční schema:



Bylo počítáno s molárním množstvím 0,25 mol z důvodu práce v 500ml kuželové baňce a uvolňovanému množství dusíku (0,25 mol $\rightarrow$ asi 6 dm³ dusíku).

Navážka:

m (anilin) = 23,3 g (0,25 mol)	
m (NaNO ₂) = 17,3 g (0,25 mol)	
m (H ₂ SO ₄ 100%) = 49,039 g	
m (H ₂ SO ₄ 93%) = 52,73 g	V (H ₂ SO ₄ 93%) = 28,8 ml (0,5 mol)
m (CH ₃ OH) = 8,3 g	V (CH ₃ OH) = 10,5 ml (0,25 mol)

Bylo dáno 35 ml 35% H₂SO₄, což je 21,53% nadbytek. A byl použit i methanol v nadbytku 30 ml, což byl 195,85% nadbytek.

Postup vzorového pokusu č. 4

Do 400ml kádinky byl nalitý amin a přelitý 35 ml 93% kyseliny sírové. Tato kádinka byla umístěna do kbelíku s ledem do tzv. ledové lázně.

V další 150ml kádince byl připraven roztok 17,3 g dusitanu sodného ve 30 ml vody.

Bylo vyčkáno, až teplota směsi v ledové lázni klesne pod 5 °C a poté byla zahájena pozvolná diazotace vodným roztokem dusitanu. Teplota reakce byla hlídána, pokud se zvýšila, či začaly unikat nitrózní plyny z kádinky, bylo přerušeno přikapávání roztoku dusitanu a vyčkalo se, až teplota opět klesne pod 5 °C.

Po skončení diazotace byla směs ponechána ještě v ledové lázni po dobu 30 minut.

Poté bylo přilito 30 ml metanolu a směs přelita do trojhrdlé baňky a míchána na magnetickém míchadle. Až se směs oteplila na laboratorní teplotu (20 – 25 °C), byl zahájen plynulý ohřev k 65 °C.

Po celou dobu zahřívání docházelo k pozvolnému „probublávání“ směsi. Bylo nutné hlídat teplotu a bouřlivost reakce. Když došlo k bouřlivější reakci, bylo nutné ukončit ohřev a míchání směsi.

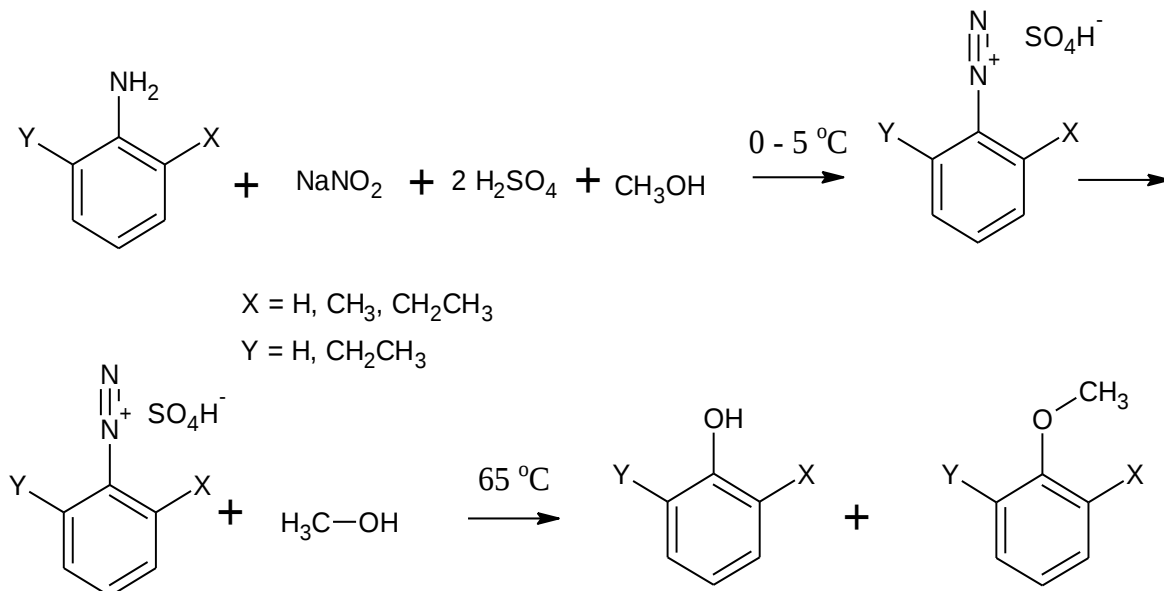
Po skončení „probublávání“ byla směs ponechána ještě na hodinovém refluxu při 65 – 70 °C. Po skončení refluxu byla směs pozvolna ochlazována na laboratorní teplotu za stálého míchání na magnetickém míchadle. Poté byla směs přelita do skleněné nádoby a ponechána k destilaci s vodní parou.

<i>pokus č.</i>	<i>přepřacová- vaný amin</i>	<i>amin (g)</i>	<i>93% H₂SO₄ (ml)</i>	<i>NaNO₂ (g)</i>	<i>H₂O (ml)</i>	<i>CH₃OH (ml)</i>	<i>Vzniklá směs produktů (g)</i>
VII	anilin	23,3	35	17,3	30	30	72,6
VIII	2-ethyl-6- methylanilin	33,8	35	17,3	30	30	53,2
IX	2,6-diethylanilin	37,3	35	17,3	30	30	110,5

6.5 Vzorový pokus č. 5

V tomto pokusu bylo použito bezvodé prostředí. Byla zde použita suspenze dusitanu v methanolu. Kyselina byla zvolena 93% H_2SO_4 .

Předpokládané reakční schema:



Bylo počítáno s molárním množstvím 0,25 mol z důvodu práce v 500ml kuželové baňce a uvolňovanému množství dusíku ($0,25 \text{ mol} \rightarrow \text{asi } 6 \text{ dm}^3 \text{ dusíku}$).

Navážka:

$m(\text{anilin}) = 23,3 \text{ g}$ (0,25 mol)	
$m(\text{NaNO}_2) = 17,3 \text{ g}$ (0,25 mol)	
$m(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 100\%}) = 49,039 \text{ g}$	
$m(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 93\%}) = 52,73 \text{ g}$	$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 93\%}) = 28,8 \text{ ml}$ (0,5 mol)
$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 8,3 \text{ g}$	$V(\text{CH}_3\text{OH}) = 10,5 \text{ ml}$ (0,25 mol)

Bylo dáno 35 ml 93% H_2SO_4 , což je 21,53% nadbytek. A byl použit i methanol v mnohanásobném nadbytku 160 ml.

Postup vzorového pokusu č. 5

Do 400ml kádinky byl navážen amin a přelitý 35 ml 93% kyseliny sírové. Tato směs byla umístěna do ledové lázně a vyčkáno poklesu teploty pod 5°C .

V další 400ml kádince byla zatím připravena suspenze 17,3 g dusitanu ve 160 ml methanolu. Až klesla teplota reakční směsi, byla postupně přilévána suspenze. Během diazotace suspenzí byl pozorován únik bublinek plynného dusíku.

Po přidání celé suspenze byla ponechána reakční směs ještě po dobu 30 minut v ledové lázni za občasného promíchání. Poté byla směs přefiltrována za laboratorní teploty. V nálevce bylo patrné ještě probublávání směsi a únik dusíku. Filtrát byl přelit do trojhrdlé kuželové baňky opatřené chladičem a refluxován po dobu 1 hodiny při 65 °C.

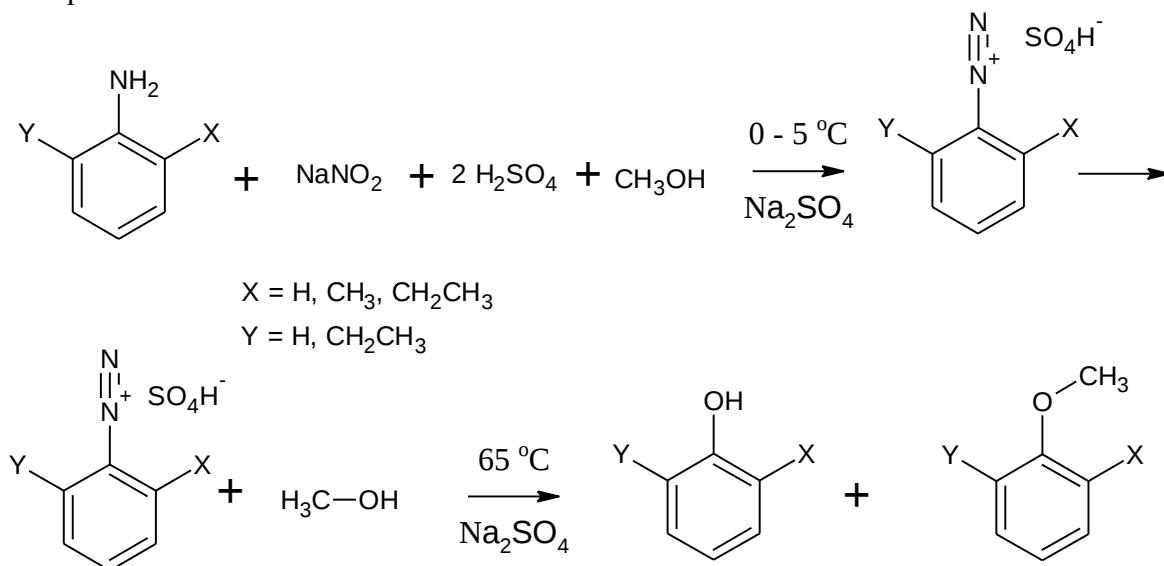
Poté směs pozvolna ochlazena na laboratorní teplotu za stálého míchání na magnetickém míchadle a nakonec přelita do skleněné nádoby a ponechána k destilaci s vodní parou a následné analýze.

<i>pokus č.</i>	<i>přepřacová- vaný amin</i>	<i>amin (g)</i>	<i>93% H₂SO₄ (ml)</i>	<i>NaNO₂ (g)</i>	<i>CH₃OH (ml)</i>	<i>Vzniklá směs produktů (g)</i>
X	anilin	23,3	35	17,3	160	136
XI	2-ethyl-6- methylanilin	33,8	35	17,3	160	136,7
XII	2,6- diethylanilin	37,3	35	17,3	160	68,5

6.6 Vzorový pokus č.6

V tomto pokusu bylo použito bezvodé prostředí s vysoušedlem vody (voda totiž při diazotaci vzniká jako jeden z vedlejších produktů). Jako vysoušedlo byl zvolen síran sodný. Účelem vysoušedla bylo snížit, či úplně zamezit přednostní vazbu OH skupiny na benzenové jádro po vytěsnění diazoniové skupiny ve formě plynného dusíku.

Předpokládané reakční schema:



$m(\text{anilin}) = 23,3 \text{ g}$ ($0,25 \text{ mol}$)

$m(\text{NaNO}_2) = 17,3 \text{ g}$ ($0,25 \text{ mol}$)

$m(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 100\%}) = 49,039 \text{ g}$

$m(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 93\%}) = 52,73 \text{ g}$

$m(\text{CH}_3\text{OH}) = 8,3 \text{ g}$

$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 20 \text{ g}$ ($0,28 \text{ mol}$)

$V(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 93\%}) = 28,8 \text{ ml}$ ($0,5 \text{ mol}$)

$V(\text{CH}_3\text{OH}) = 10,5 \text{ ml}$ ($0,25 \text{ mol}$)

Bylo dáno 35 ml 93% H_2SO_4 , což je 21,53% nadbytek. A byl použit i methanol v mnohanásobném nadbytku 35 ml, a to 160 ml.

Postup vzorového pokusu č.6

Do 400ml kádinky byl navážen anilin a přelit kyselinou sírovou. Tato kádinka byla vložena do ledové lázně a vyčkáno poklesu teploty pod 5°C .

Mezitím v druhé 400ml kádince byla připravena suspenze dusitanu v methanolu s vysoušedlem (síranem sodným).

Po poklesu teploty pod 5°C byla zahájena diazotace suspenzí. Během diazotace suspenzí byl pozorován únik plynného dusíku.

Po přidání celé suspenze byla ponechána reakční směs po dobu 30 minut v ledové lázni za občasného míchání.

Potom byla kádinka vyjmuta z ledové lázně a oteplena na asi 20 °C. Při této teplotě začala probíhat bouřlivěji reakce za uvolňování plynného dusíku.

Poté byla směs přefiltrována za laboratorní teploty. V nálevce bylo patrné ještě probublávání směsi a únik dusíku. Filtrát byl přelit do trojhrdlé kuželové baňky opatřené chladičem, ohříván na teplotu 65 °C a po dosažení této teploty ještě refluxován po dobu jedné hodiny.

Poté směs pozvolna ochlazena na laboratorní teplotu za stálého míchání na magnetickém míchadle a nakonec přelita do skleněné nádoby a ponechána k destilaci s vodní parou a následné analýze.

<i>Pokus č.</i>	<i>přepřacová- vaný amin</i>	<i>amin (g)</i>	<i>93% H₂SO₄ (ml)</i>	<i>NaNO₂ (g)</i>	<i>CH₃OH (ml)</i>	<i>Na₂SO₄ (g)</i>	<i>Vzniklá směs produktů (g)</i>
XIII	anilin	23,3	50	17,3	160	20	63,9

7. ANALÝZA VZORKŮ

Analýza vybraných vyrobených vzorků byla provedena pomocí plynové chromatografie s následnou hmotnostní detekcí (GC/MS).

Použité přístroje:

Agilent 6890N	[Agilent Technologies, USA]	GC-MS
Pagasus IVD	[Leco, USA]	TOF
Kolona	Rxi-5SilMS [30mx0.25mmx0.25µm]	

Ředění roztoků: 1% roztok v methanolu

GC metoda

teplota nástřiku	280 °C
split poměr	50
průtok nosného plynu [He]	1,1 ml/min

Teplotní program: 80 °C drženo 0.2min; nárůst teploty 15 °C/min do 300 °C.
Teplota transferline 280 °C.

MS metoda

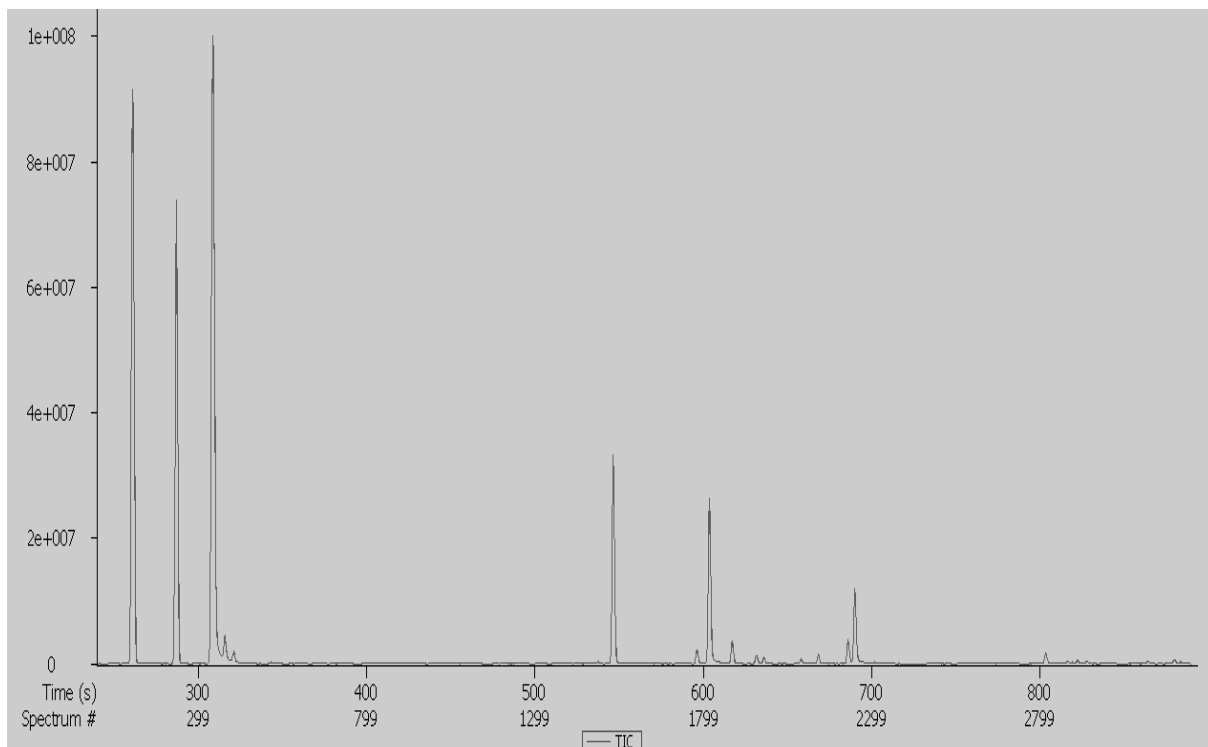
rychlost sběru dat	5 spekter/ s
rozsah hmot	35 – 500
napětí detektoru	1850 V
teplota iontového zdroje	250 °C

Použitá knihovna spekter: NIST MS 2.0

Všechny měřené vzorky byly zředěny na 1% roztok v methanolu.

7.1 Analýza vzorku č. I

V tomto pokuse byly předpokládány majoritními produkty anisol a fenol.



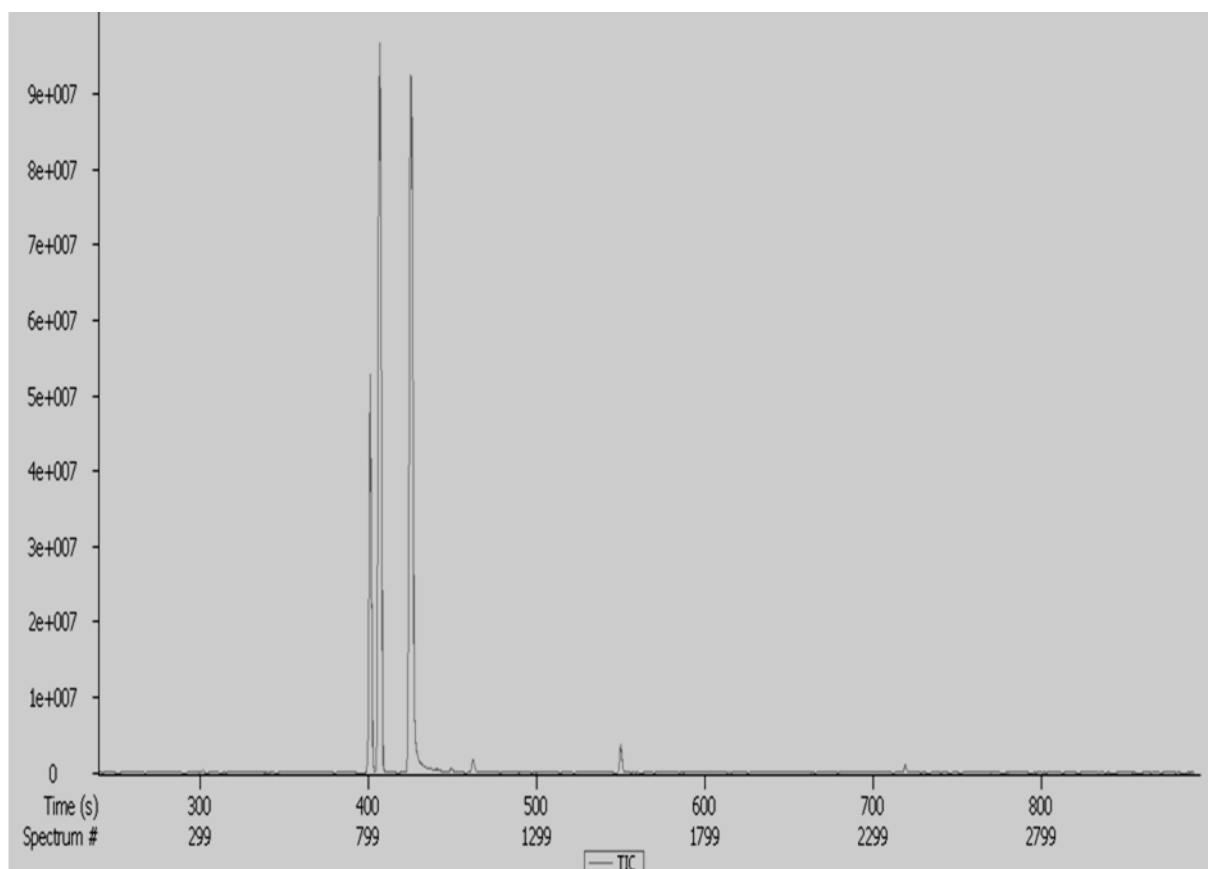
Spektrum č. I

Podle spektra č. I a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
anisol	30,974
chlorbenzen	19,666
fenol	16,310
difenylether	10,861
o-hydroxybifenylyl	9,639
m-hydroxybifenylyl	2,438
p-hydroxybifenylyl	0,749
anilin (nezreagovaný)	3,449
o,p,m-methoxybifenyly	1,956
o,m,p-chlorobifenyly	2,210
bifenylyl	0,175
ostatní	1,748

7.2 Analýza vzorku č. II

V tomto pokuse byl předpoklad vzniku 2-methyl-6-ethylfenolu a 2-methyl-6-ethylanisol.



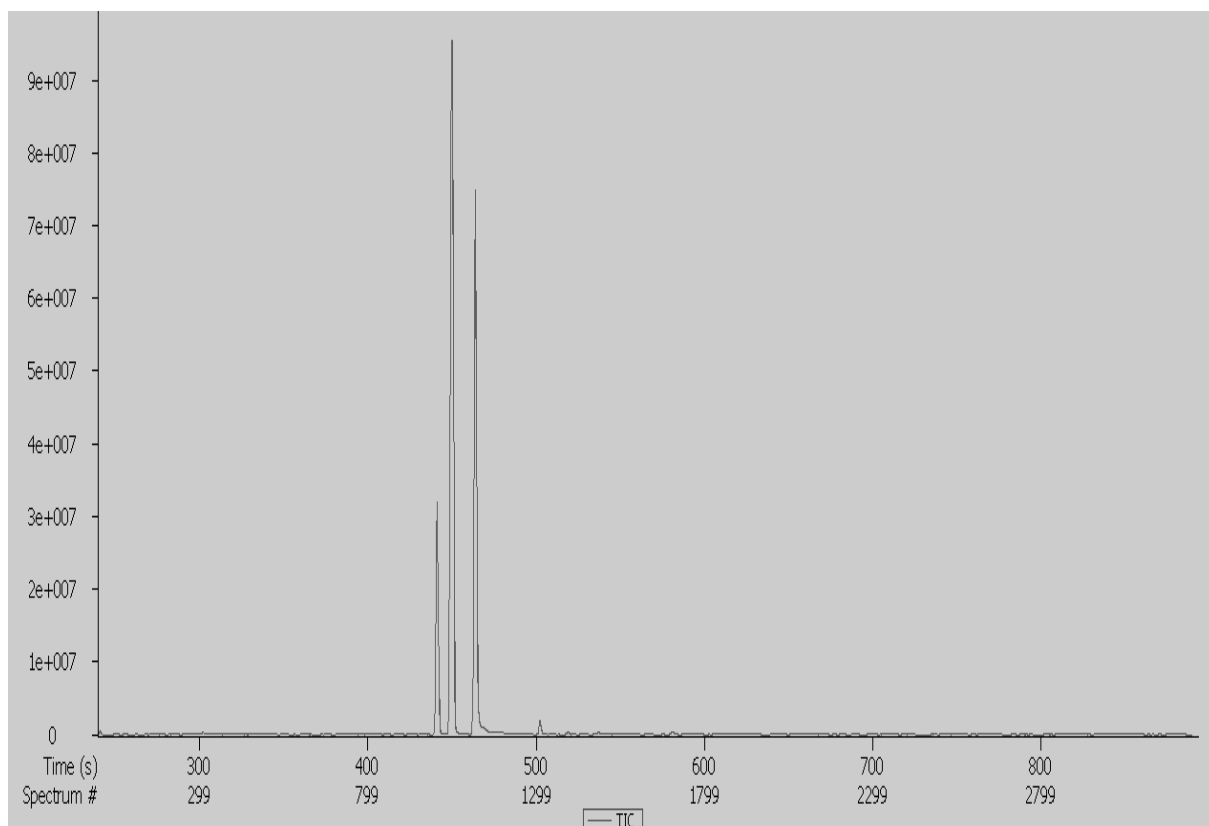
Spektrum č. II

Podle spektra č. II a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
1-chloro-2-methyl-6-ethylbenzen	43,858
2-methyl-6-ethylfenol	32,089
2-methyl-6-ethylanisol	20,583
2-methyl-6-ethylanilin (nezreagovaný)	1,534
ostatní	1,936

7.3 Analýza vzorku č. III

V tomto pokuse byly předpokládanými produkty vzniku 2,6-diethylfenol a 2,6-diethylanisol.



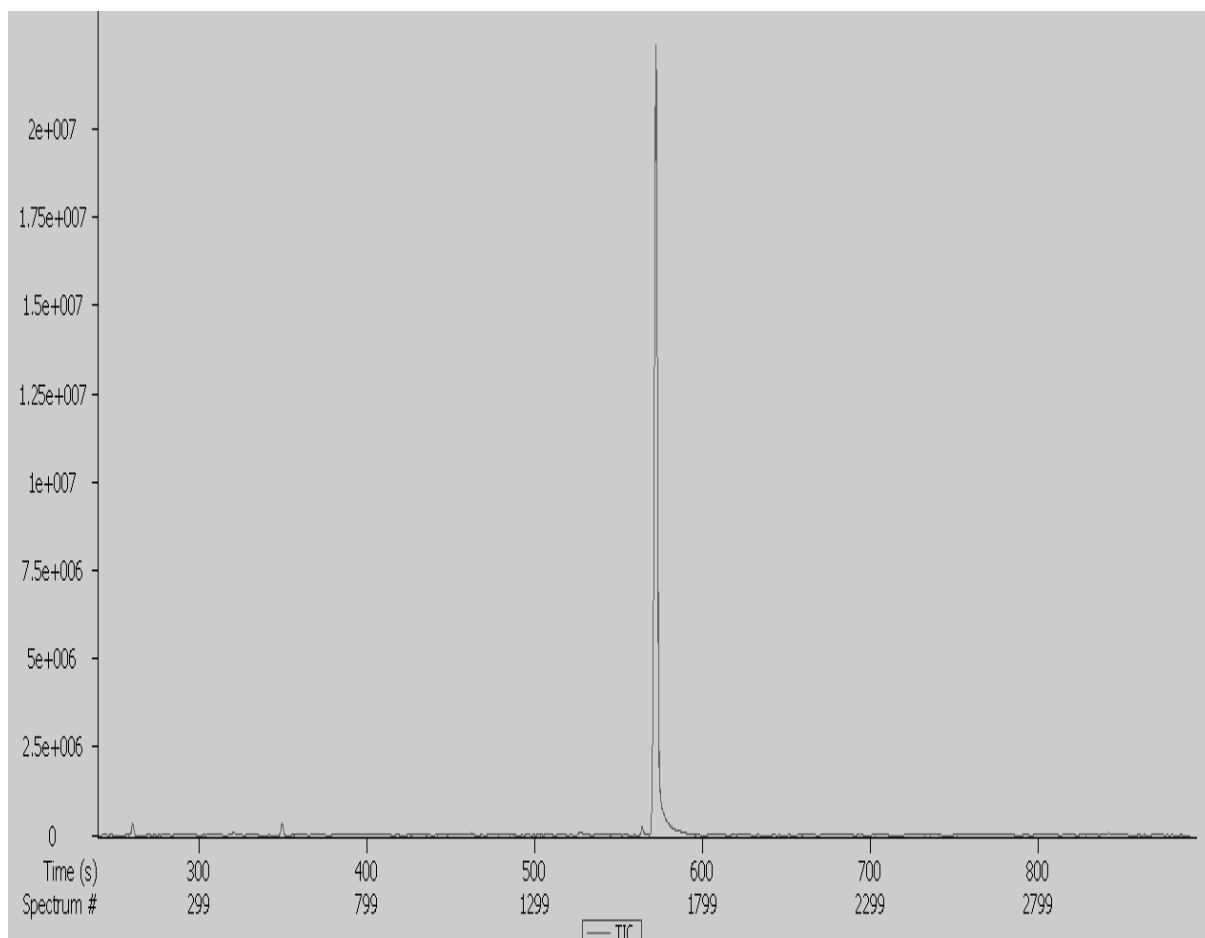
Spektrum č. III

Podle spektra č. III a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
2,6-diethylfenol	50,855
1-chloro-2,6-diethylbenzen	39,630
2,6-diethylanisol	7,090
2,6-diethylanilin (nezreagovaný)	1,772
ostatní	0,653

7.4 Analýza vzorku č. IV

V tomto pokuse byly předpokládány produkty vzniku 1H-benzotriazol a v minimálních množstvích 1,2-dimethoxybenzen, 1-methoxy-2-hydroxybenzen, 1,2-dihydroxybenzen.



Spektrum č. IV

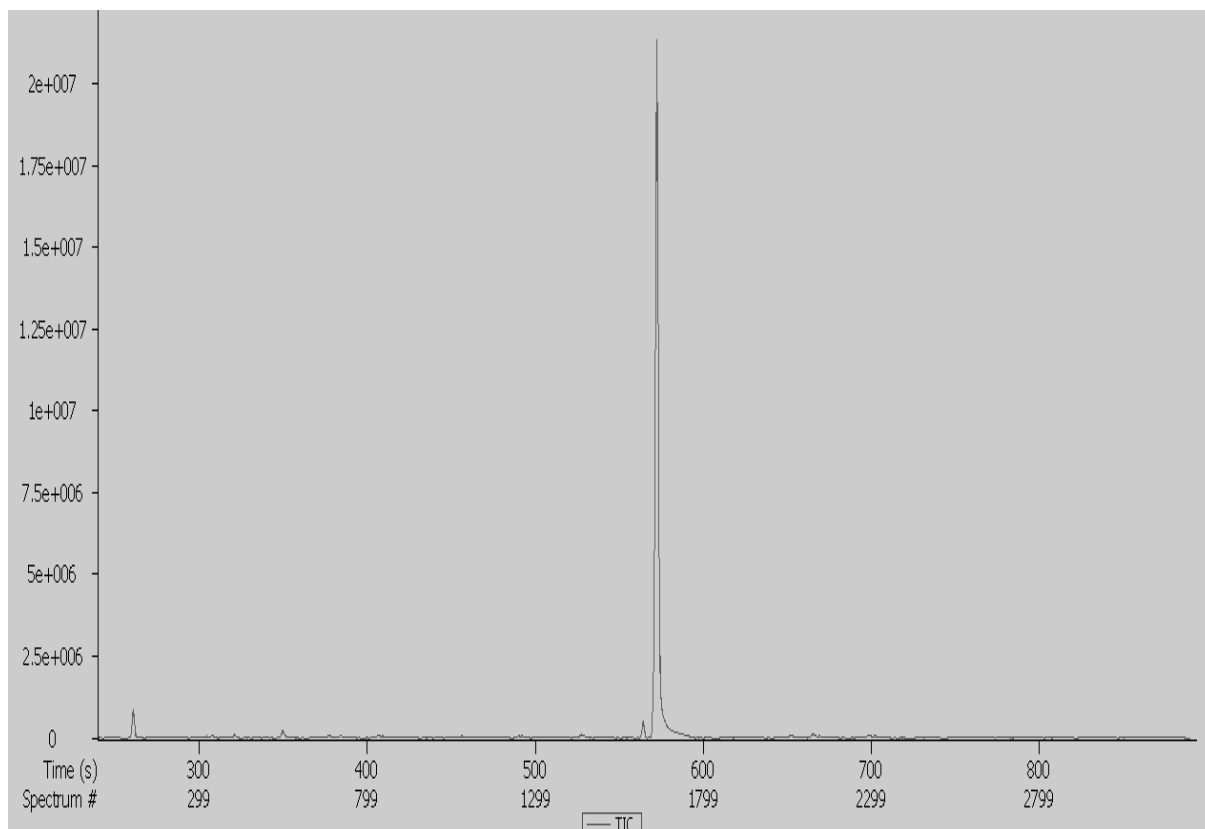
Podle spektra č. IV a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
1H-benzotriazol	97,75
chlorbenzen	1,311
ostatní	0,939

7.5 Analýza vzorku č. V

V tomto pokuse byly předpokládány produkty vzniku 1H-benzotriazol a v minimálním množství 1,2-dimethoxybenzen, 1-methoxy-2-hydroxybenzen, 1,2-dihydroxybenzen.

Tento pokus byl opakován z důvodu špatného míchání v tom předchozím.



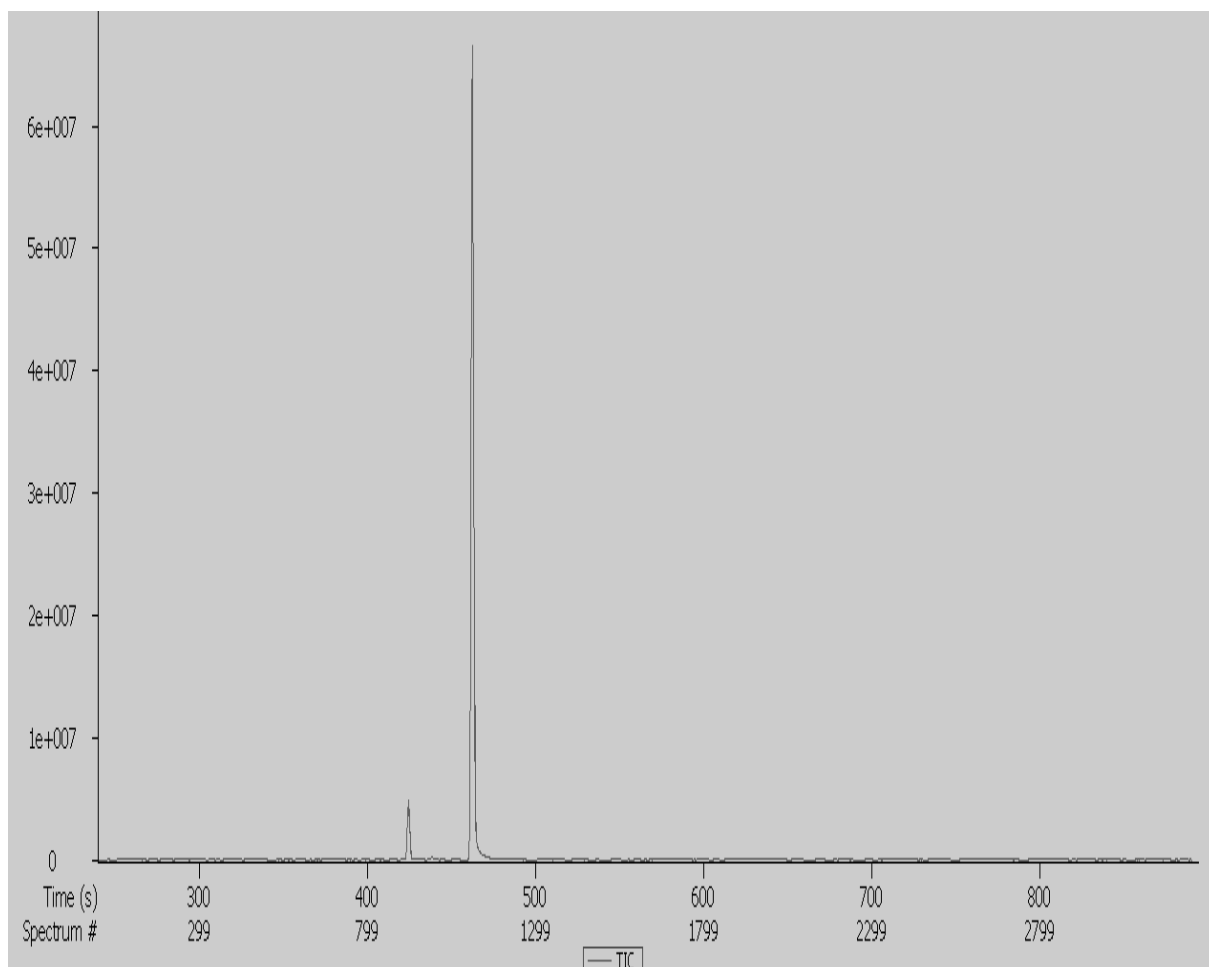
Spektrum č. V

Podle spektra č. V a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
1H-benzotriazol	93,441
chlorbenzen	3,222
1-(methoxymethyl)-1H-benzotriazol	2,806
ostatní	0,531

7.6 Analýza vzorku č. VI

V tomto pokuse byl předpoklad vzniku 2-methyl-6-ethylfenolu a 2-methyl-6-ethylmethoxybenzenu.



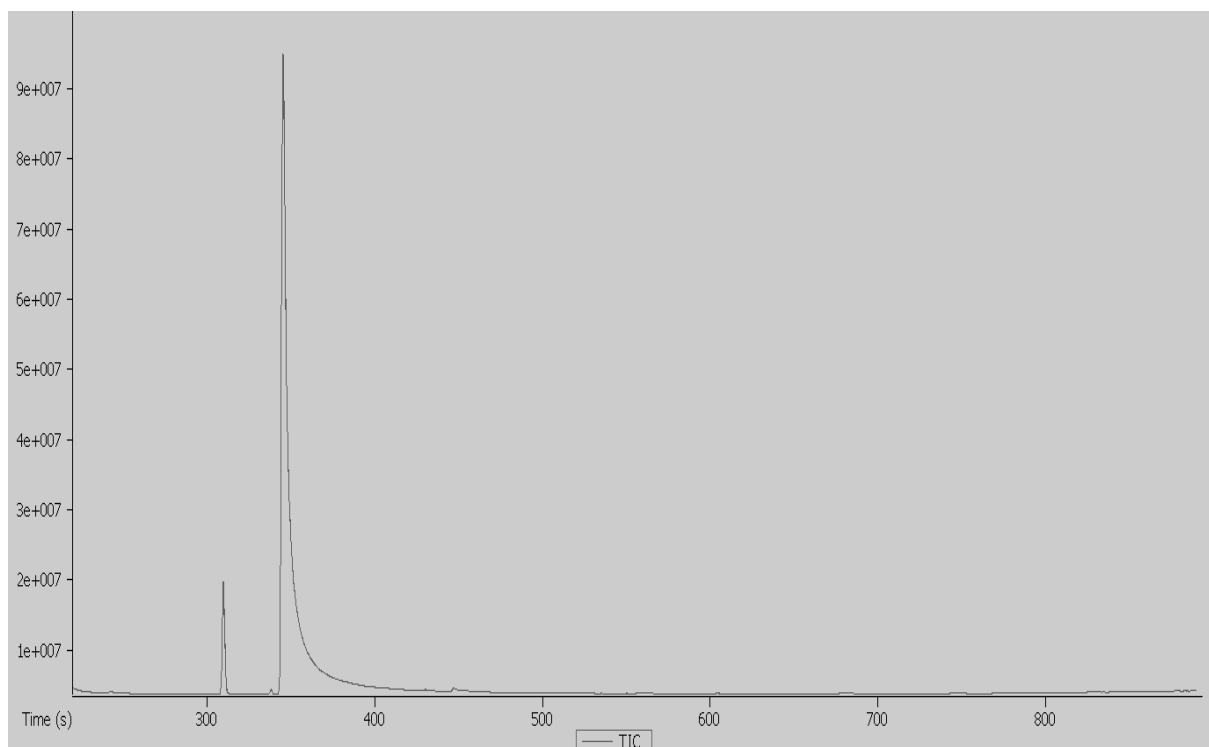
Spektrum č. VI

Podle spektra č. VI a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
2-methyl-6-ethylanilin	83,1
2-methyl-6-ethylfenol	16,9

7.7 Analýza vzorku č. VII

V tomto pokusu byl předpoklad vzniku fenolu a anisolu.



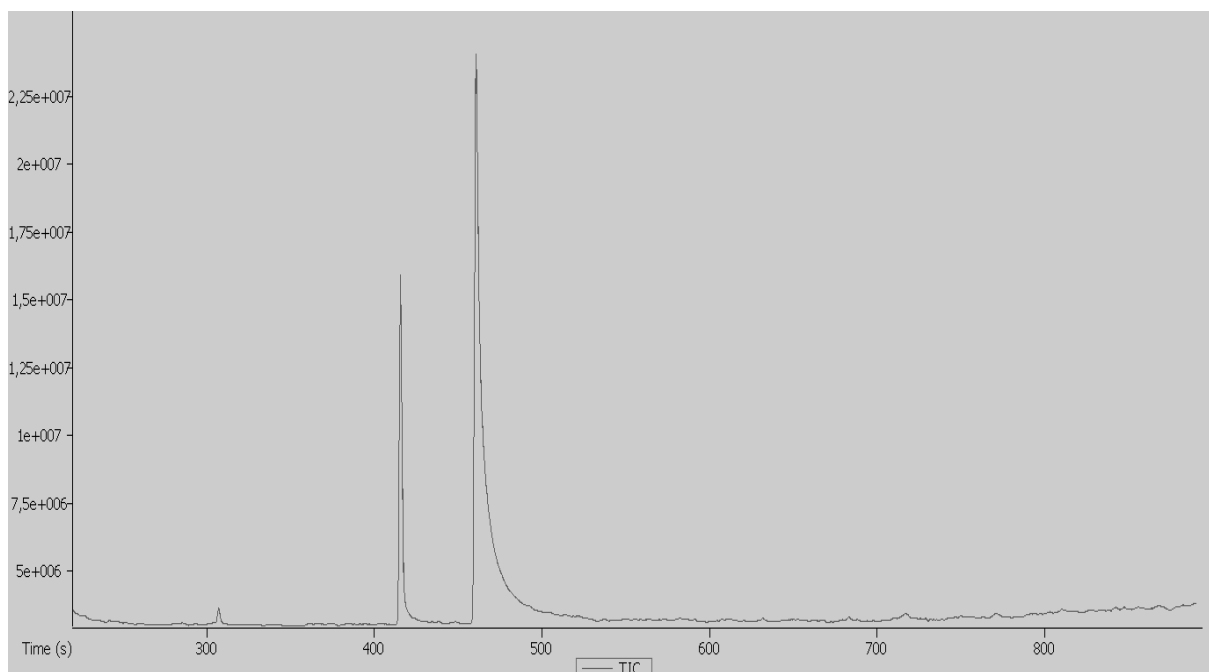
Spektrum č. VII

Podle spektra č. VII a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
fenol	94,34
anisol	5,66

7.8 Analýza vzorku č. VIII

V tomto pokusu byl předpoklad vzniku 2-ethyl-6-methylanisolu a 2-ethyl-6-methylfenolu.



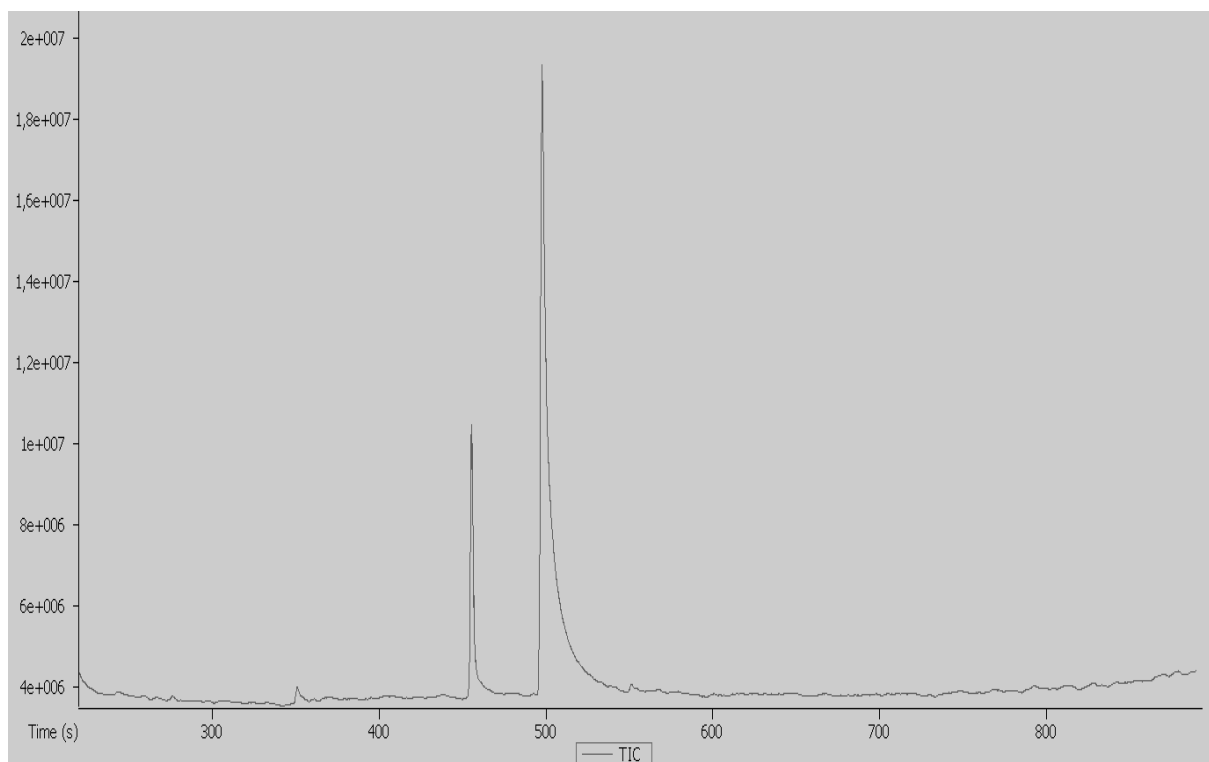
Spektrum č. VIII

Podle spektra č. VIII a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
2-ethyl-6-methylfenol	87,42
2-ethyl-6-methylanisol	11,38
2-ethyl-6-methylbenzen	1,19
ostatní	0,01

7.9 Analýza vzorku č. IX

V tomto pokusu byl předpoklad vzniku 2,6-diethylanisolu a 2,6-diethylfenolu.



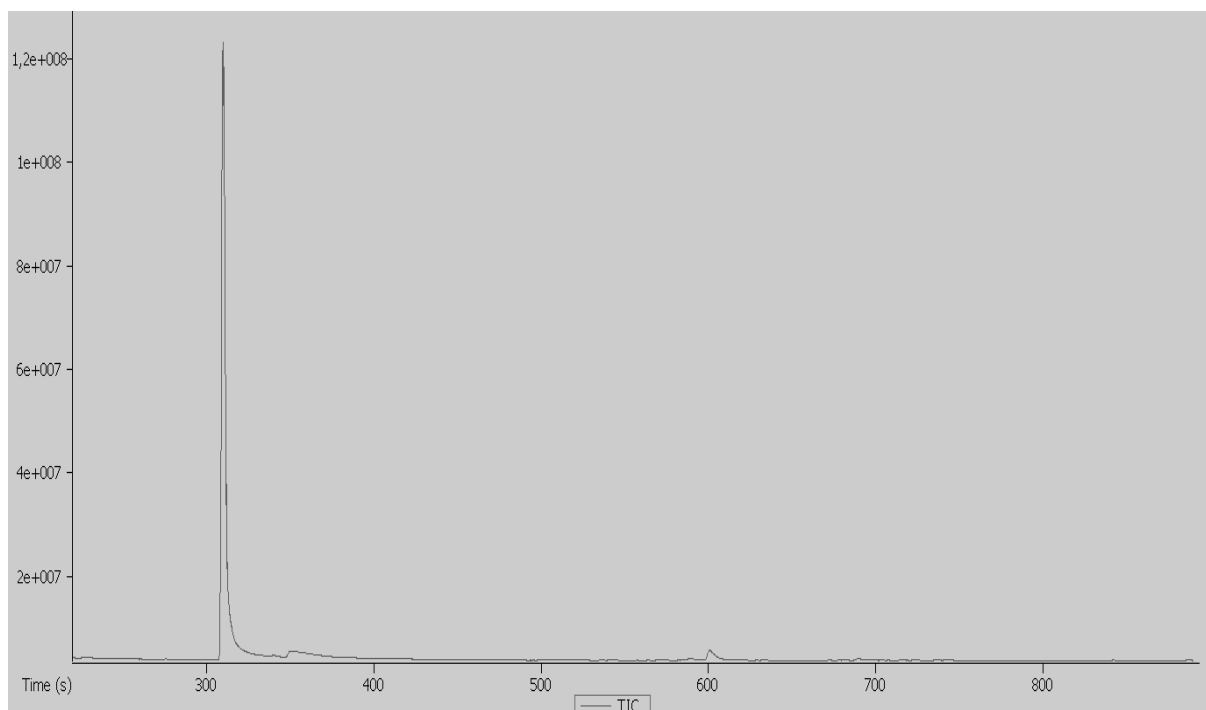
Spektrum č. IX

Podle spektra č. IX a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
2,6-diethylfenol	91,11
2,6-diethylanisol	6,26
2,6-diethylbenzen	1,48
2,6-diethylanilin (nezreagovaný)	1,15

7.10 Analýza vzorku č. X

V tomto pokusu byl předpoklad vzniku anisolu a fenolu.



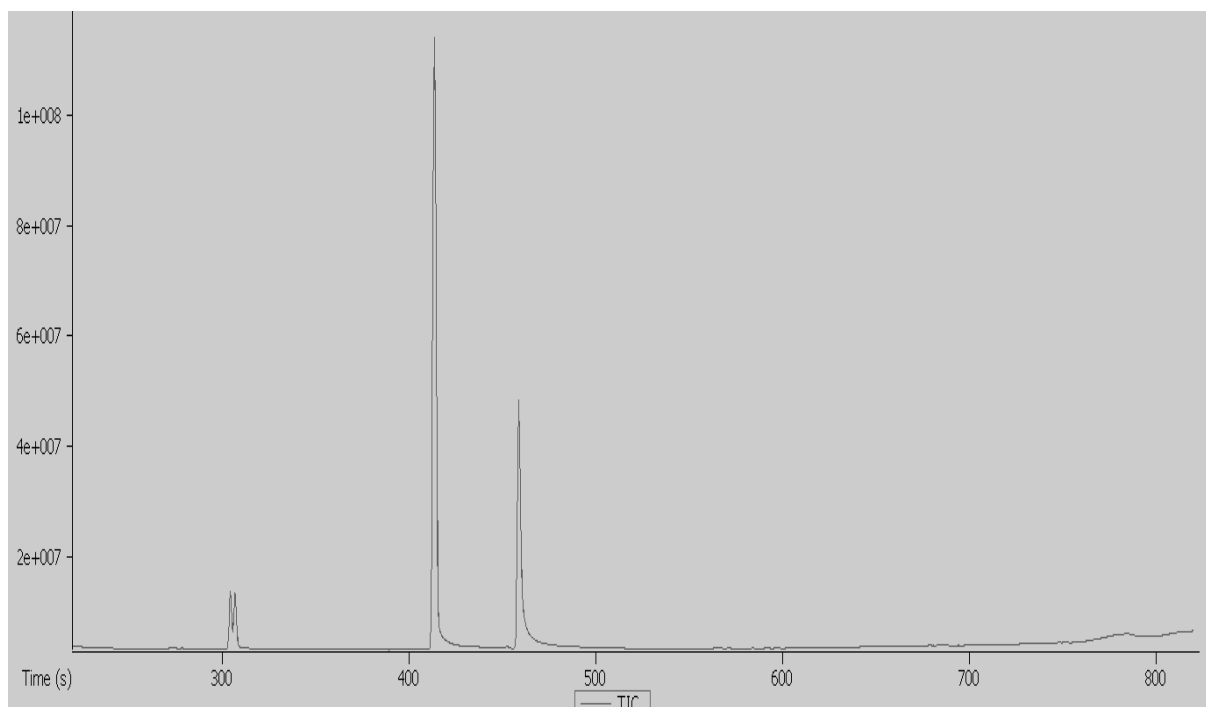
Spektrum č. X

Podle spektra č. X a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
anisol	86,15
fenol	10,39
difenylether	2,48
bifenyl	0,98

7.11 Analýza vzorku č. XI

V tomto pokusu byl předpoklad vzniku 2-ethyl-6-methylanisolu a 2-ethyl-6-methylfenolu.



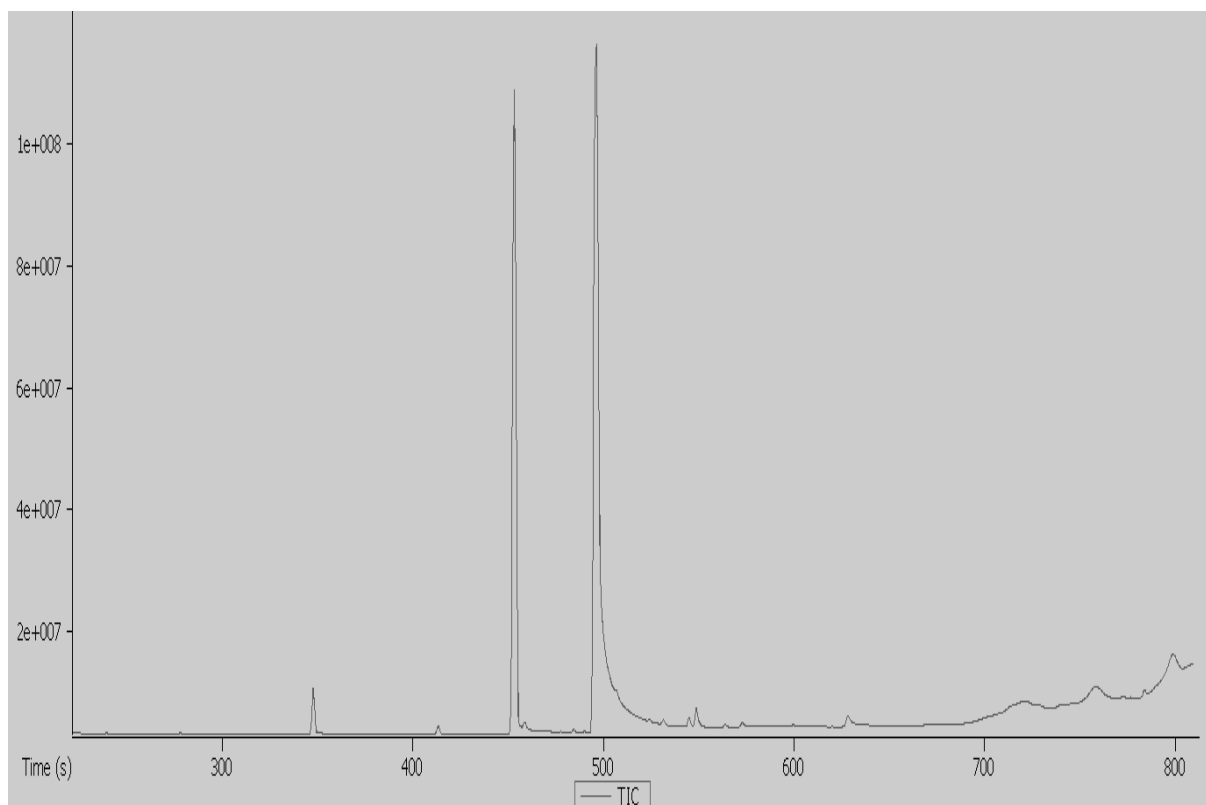
Spektrum č. XI

Podle spektra č. XI a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
2-ethyl-6-methylfenol	46,99
2-ethyl-6-methylanisol	46,76
ostatní	6,25

7.12 Analýza vzorku č. XII

V tomto pokusu byl předpoklad vzniku 2,6-diethylanisolu a 2,6-diethylfenolu.



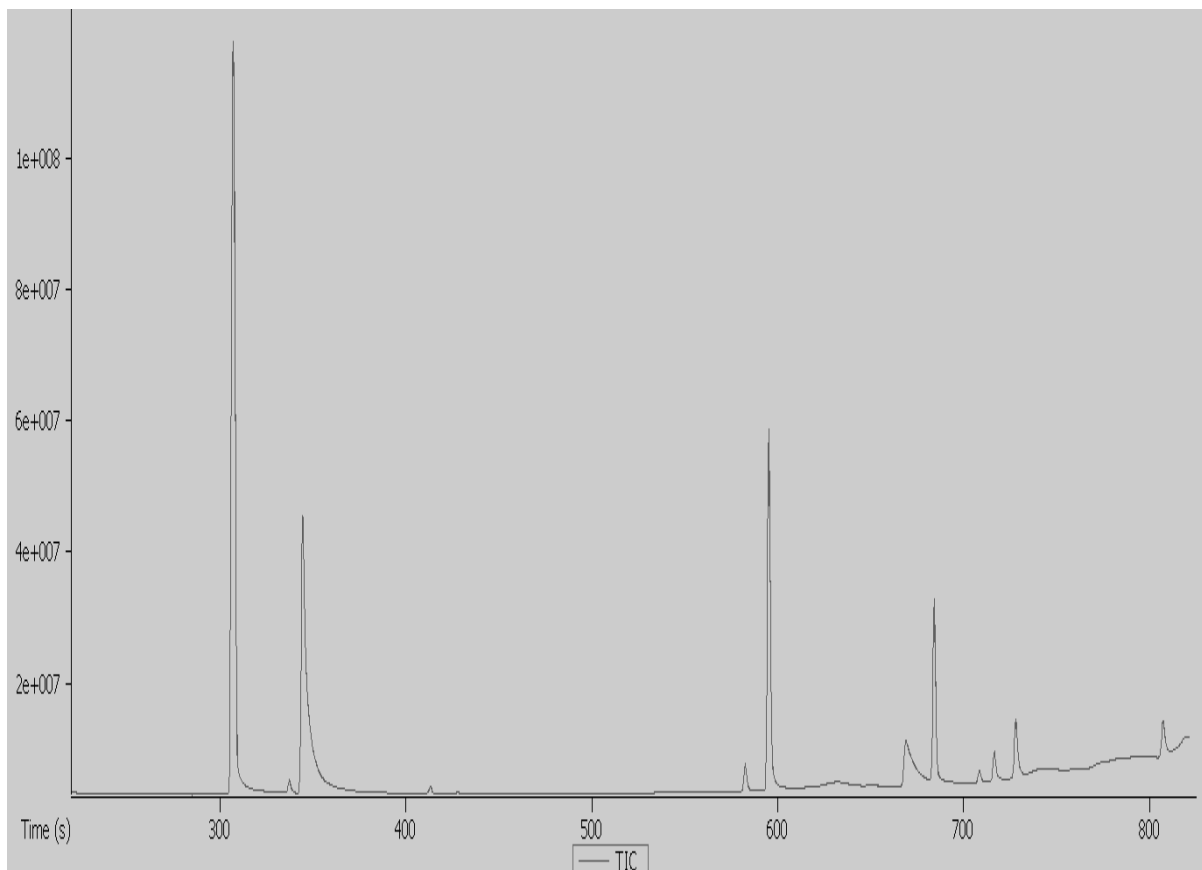
Spektrum č. XII

Podle spektra č. XII a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
2,6-diethylanisol	58,95
2,6-diethylfenol	28,35
2,6-diethylbenzen	2,72
2,6-diethylanilin	4,94
ostatní	5,04

7.13 Analýza vzorku č. XIII

V tomto pokusu byl předpoklad vzniku převážně anisolu.



Spektrum č. XIII

Podle spektra č. XIII a srovnáním s knihovnou NIST MS 2.0 jsou ve výsledné směsi obsaženy tyto látky:

<i>sloučenina</i>	<i>% ve směsi</i>
fenol	46,61
anisol	16,27
difenylether	14,91
o-hydroxybifenyl	7,03
2-methoxy-1,1'-bifenyl	6,13
bifenyl	2,12
ostatní	6,93

8. VÝSLEDKY A DISKUZE

Cílem této diplomové práce bylo přepracovat nebezpečné karcinogenní aromatické aminy na jejich methoxy deriváty, které už karcinogenně nepůsobí, či fenoly, které se dají použít jako výchozí látky v dalších syntézách.

Čtyři vybrané látky (anilin; 2-ethyl-6-methylanilin; 2,6-diethylanilin; 1,2-fenylendiamin) byly zpracovány diazotací a poté zahřívány v methanolu.

V prvním pokuse bylo zkoumáno, v jakých poměrech se dá připravit anisol a fenol z anilinu diazotací (ve vodném prostředí) a následnou reakcí s methanolem. Tyto sloučeniny opravdu vznikly: fenol (16,31 %), anisol (30,97 %). Dalšími produkty této reakce však byly i chlorbenzen (19,67 %), difenylether (10,86 %), o-hydroxybifenyl (9,64 %) a další hydroxybifenyly, methoxybifenyly či monochlorované bifenyly.

2-ethyl-6-methylanilin se podařilo přepracovat na 2-ethyl-6-methylanisol (20,58 %) i na 2-ethyl-6-methylfenol (32,09 %). Avšak nebylo předpokládáno navázání chloru na polohu, ze které se uvolnila molekula dusíku. V tomto případě vznikl 1-chlor-2-ethyl-6-methylbenzen v největším procentuálním zastoupení (téměř 44 % z celkové směsi). Bylo to způsobeno použitím 35% kyseliny chlorovodíkové, jak již bylo zmíněno v teorii, při použití koncentrovanější HCl nad 20 % vzniká ve směsi z dusité kyseliny oxid dusnatý a molekula chloru, která se mohla navázat na polohu, odkud se uvolnil dusík.

2,6-diethylanilin se podařilo také přepracovat na očekávaný 2,6-diethylfenol (50,86 %) i na 2,6-diethylanisol (7,09 %), ale opět vznikl i 1-chlor-2,6-diethylbenzen ve skoro 40% zastoupení v celkové směsi.

Klasickou přípravou 2,6-diethylfenolu je diazotace 2,6-diethylanilinu s NaNO_2 při 0 °C kyselinou sírovou ve vodném prostředí a pak zahříváním mezi 90° - 100 °C po dobu 0,25h [20, 25-31]. To jsme si ověřili v pokusu č.XIII. Příprava 2,6-diethylanisolu se provádí methyljodidem z 2,6-diethylfenolu [32]. Obdobně se dá připravit i 2-ethyl-6-methylfenol a 2-ethyl-6-methylanisol [20, 25-32]. Hlavním důvodem pokusů výroby 2-ethyl-6-methylanisolu a 2,6-diethylanisolu přes diazotaci a následnou reakcí s methanolem bylo, že tyto látky se methylují z jejich hydroxyderivátů dimethylsulfátem, který je velmi toxický [33].

Z 1,2-fenylendiaminu se diazotací a následnou reakcí s methanolem podařilo vytvořit pouze jednu předpokládanou látku. V obou případech (pokus č. IV a V) vznikl v převaze (vždy přes 90 %) 1H-benzotriazol. Deriváty 1H-benzotriazolu se klasicky připravují ze substituovaného 1H-benzimidazolu nebo ze substituovaného 1,2-fenylendiaminu diazotací NaNO_2 a HCl [34]. Veratrol se dá připravit spíše reakcí z pyrokatecholu s dimethylkarbonátem [35] nebo dimethylsulfátem [33].

Při změně postupu diazotace a přilítí methanolu (viz. pokus č. VI) byl 2-ethyl-6-methylanilin diazotován i s methanolem za chladu. Po analýze tohoto vzorku je patrné, že tato metoda nevede k řádnému zreagování komponent. Vzniklo pouze 17 % 2-ethyl-6-methylfenolu ve směsi a zbylých 87 % 2-ethyl-6-methylanilinu ve směsi zůstalo.

Po změně kyseliny, kdy byla použita kyselina sírová (93%), došlo při přepracování anilinu v pokusu č. VII ke vzniku fenolu (94,34 %) a anisolu (5,66 %). Obdobně probíhaly reakce i se substituovanými aniliny. V převaze vznikaly fenoly.

Když se vynechala voda (jako rozpouštědlo pro dusitan) a diazotovalo se suspenzí v methanolu, pak vznikal při přepracování anilinu hlavně anisol (86,15 %), fenol (10,39 %) a ostatní produkty, jako difenylether a bifenyl.

U 2-ethyl-6-methylanilinu po přepracování suspenzí dusitanu v methanolu vznikly substituovaný fenol a anisol ve skoro stejném složení ve směsi (oba zhruba 47 %).

U 2,6-diethylanilinu po přepracování vznikal hlavně 2,6-diethylanisol (58,95 %), pak 2,6-diethylfenol (28,35 %).

Při přepracování anilinu s použitím vysoušedla (síranu sodného) nakonec vznikaly pestré produkty, z nichž nejvíce zastoupeny byly: fenol (46,61 %), anisol (16,27 %), difenylether (14,91 %) a dále pak substituované bifenyly.

9. ZÁVĚR

Úkolem této diplomové práce bylo přepracovat aromatické aminy, které jsou řazeny mezi nebezpečné a karcinogenní látky, na nekarcinogenní methoxyderiváty diazotací a následnou reakcí s methanolem.

Ve všech případech (kromě pokusu s 1,2-fenylendiaminem) vedle methoxyderivátu vznikl i hydroxyderivát. Bylo to způsobeno hydrolýzou a navázáním –OH skupiny, protože pokusy byly prováděné ve vodném prostředí.

Kdybychom chtěli předejít vzniku hydroxyderivátů, museli bychom tyto pokusy provést v bezvodém prostředí, kdy se rozklad dusitanu provádí například ve směsi za použití methanolu nasyceného plynným chlorovodíkem.

V pokusech dále vznikaly chlorderiváty (chlorbenzen; 2-ethyl-6-methylchlorbenzen; 2,6-diethylchlorbenzen). Bylo to způsobeno použitím 35% kyseliny chlorovodíkové, která zapříčinila vznik oxidu dusnatého z dusitanu (kyseliny dusité) a z HCl vznik chloru, který se pak navázal na polohu, ze které odstupoval plynný dusík.

V pokusech č. IV a V vznikl v obou případech z 1,2-fenylendiaminu 1H-benzotriazol. Důvodem vzniku bylo použití 35% HCl.

Většina methoxyderivátů se připravuje spíše z hydroxyderivátů methylací s dimethylkarbonátem nebo dimethylsulfátem. Dimethylsulfát je vysoce toxická látka, proto bylo snahou této práce zkusit přípravu methoxyderivátů jinou cestou.

Většina požadavků byla splněna, bylo dokázáno, že methoxyderiváty se opravdu dají připravit i jinak než přes dimethylsulfát či dimethylkarbonát a pracovalo se s méně toxickými látkami.

10. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Brunner C.D.: *Incineration Systems, Selection and Design*, Van Nostrand – Reinhold, New York 1984.
- [2] Dawson G.W., Mercer B.W.: *Hazardous Waste Management*, Wiley, New York 1986.
- [3] Bilitewski B., Hardtle G., Marek K.: *Abfallwirtschaft*, Springer Verlag, Berlin 1991.
- [4] LaGrega M.D., Buckingham P.L., Evans J.C.: *Hazardous Waste Management*, McGraw-Hill, New York 2001.
- [5] Lunn G., Sansone B.: *Destruction of Hazardous Chemicals in the Laboratory*, Wiley, New York 1990.
- [6] Luxon S.G.: *Hazards in the Chemical Laboratory*, Royal Society of Chemistry, London 1992.
- [7] Richardson M.L.: *Risk Management of Chemicals*, Royal Society of Chemistry, London 1992.
- [8] Stricoff R.S., Walters D.B.: *Handbook of Laboratory Health and Safety*, Wiley, New York 1995.
- [9] Cheremisinoff N.P.: *Handbook of Solid Waste Management and Waste Minimization Technologies*, Elsevier Science, Burlington 2003.
- [10] Shafer D.A.: *Hazardous Material Characterization*, Wiley, New York 2006.
- [11] Černý J.V., Černý M., Paleček M., Procházka M.: *Organická syntéza – Organikum*, Academia, Praha 1971.
- [12] Večeřa M., Panchartek J.: *Laboratorní příručka organické chemie*, SNTL, Praha 1987.
- [13] Kizlink J.: *Nakládání s odpady*, Fakulta chemická VUT, Brno 2007.
- [14] Kuraš M.: *Odpady – jejich využití a zneškodňování*, VŠCHT, Praha 1994.
- [15] Kuraš M.: *Odpadové hospodářství*, Ekomonitor, Chrudim 2008.
- [16] Ballantyne B., Marrs T., Turner P.: *General and applied Toxicology*, MacMillan, Basinstoke, 1993.
- [17] Cooper C.S., Grover P.L.: *Chemical Carcinogenesis and Mutagenesis*, vol. I., Springer Verlag, (1990) Berlin

[18] Gálíková E.T., Buchancová J.: *Profesionálne chemické karcinogény*, Bezpečná práca **32** (5), 7-8 (2001)

[19] Líška D.: *Karcinogény v prostredí a ich prevencia*, Bezpečná práca **25** (2), 60-63 (1994)

[20] Groggins P.H., *Základní pochody organické synthesy*, kap. III Diazotace a kopulace, Státní nakladatelství technické literatury, 1958.

[21] Hudlický M., Bláha K. a kol., *Preparativní reakce v organické chemii*, díl III Nitrace, nitrosace a sulfonace, Nakladatelství Československé akademie věd, Praha 1956

[22] Oficiální výukové stránky Gymnázia a SOŠPg Liberec, Jeronýmova: <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/barva/azo/azo.pdf> 8. 12. 2009

[23] Svoboda J., *Organická syntéza I*, 1.vydání, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha 2000.

[24] Oficiální výukové stránky Gymnázia a SOŠPg Liberec, Jeronýmova: <http://www.jergym.hiedu.cz/~canovm/barva/azo/azo4.pdf> 8. 12. 2009

[25] Selassie, Cynthia D.; Verma, Rajeshwar P.; Kapur, Sanjay; Shusterman, Alan J.; Hansch, Corwin; *Journal of the Chemical Society*, Perkin Transactions 2, (6), 1112-1117, (2002)

[26] Breslow, Ronald; Groves, Kevin; Mayer, M. Uljana; *Journal of the American Chemical Society*, **124**, (14), 3622-363, (2002)

[27] Ecke et al.; *Journal of Organic Chemistry*; **22**; 639,641; (1957)

[28] Le Noble, W.J. et al.; *Journal of Organic Chemistry*; **36**; 193-196; (1971)

[29] Tanaka, M. et al.; *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*; **26**; (5); 1558-1569; (1978)

[30] Moffett, R.B.; Seay, P.H.; *Journal of Medicinal and Pharmaceutical Chemistry*; **2**; 201-212; (1960)

[31] Wittmann, H.; *Monatshefte fuer Chemie*; **95**; 449-453; (1964)

[32] Duffy, Judith C.; Dearden, John C.; Rostron, Chris; *Journal of Pharmacy and Pharmacology*; **53**; (11); 1505-1514; (2001)

[33] Tanaka M., Ishimasa S., Koyama I.: *Journal of Pharmaceutical Society Japan*, **7**; 525; (1925)

[34] Katarzyna Kopańska, Andżelika Najda, Justyna Żebrowska, Lidia Chomicz, Janusz Piekarczyk, Przemysław Myjak, Maria Bretner: *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, **12**, (10), 2617-2624, (2004)

[35] Yue Fu, Toshihide Baba, Yoshio Ono: *Applied Catalysis A: General*, **176**, (2), 201-204, (1999)

[36] Vohlídal J., Julák A., Štulík K.: *Chemické a analytické tabulky*, Grada Publishing spol. s r.o., Praha 1999.

11. OBRÁZKOVÁ PŘÍLOHA

Zpracování anilinu



Obrázek č. 1



Obrázek č. 2



Obrázek č. 3



Obrázek č. 4



Obrázek č. 5



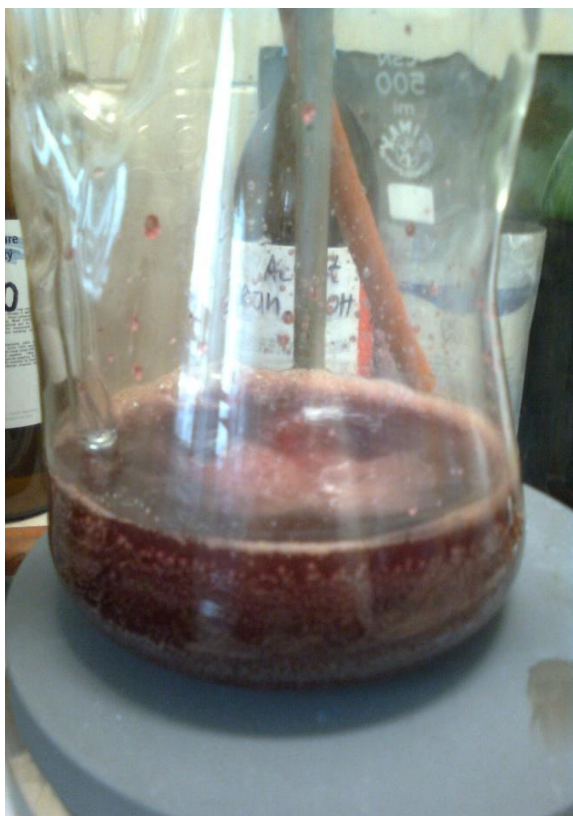
Obrázek č. 6



Obrázek č. 7



Obrázek č. 8



Obrázek č. 9



Obrázek č. 10



Obrázek č. 11



Obrázek č. 12

Zpracování 2,6-diethylanilinu



Obrázek č. 13



Obrázek č. 14



Obrázek č. 15



Obrázek č. 16



Obrázek č. 17



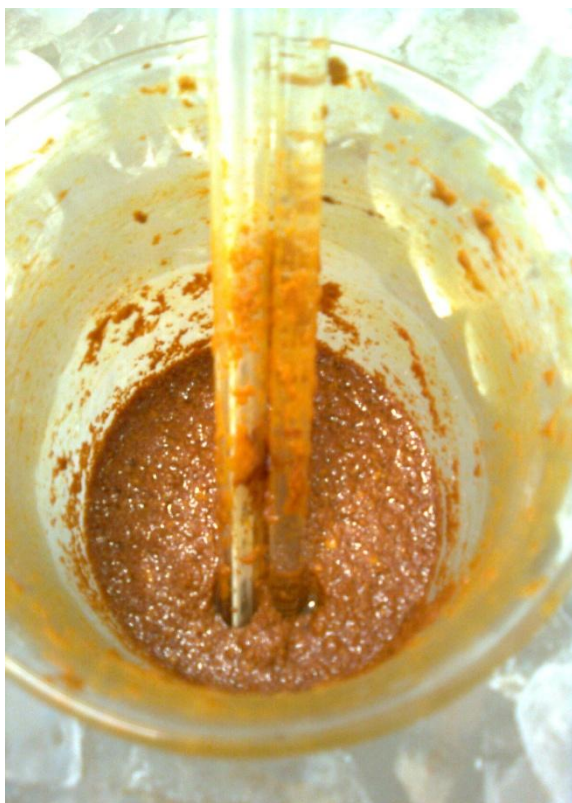
Obrázek č. 18



Obrázek č. 19



Obrázek č. 20



Obrázek č. 21



Obrázek č. 22



Obrázek č. 23



Obrázek č. 24



Obrázek č. 25



Obrázek č. 26



Obrázek č. 27



Obrázek č. 28

Destilace s vodní parou



Obrázek č. 29



Obrázek č. 30



Obrázek č. 31



Obrázek č. 32