

Nitrovanje anilina pomoću natrijum-nitrita (NaNO_2) ili cirkonil-nitrata ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) u prisustvu kiselog heterogenog katalizatora

Ispitivana je reakcija nitrovanja anilina natrijum-nitritom (NaNO_2), odnosno cirkonil-nitratom ($\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$), posredstvom silikagela modifikovanog sumpornom kiselinom, kao kiselog heterogenog katalizatora. Po završetku reakcije katalizator je odvajanje filtriranjem, a spektrofotometrijski je određivan prinos orto- i para-nitro anilina. Korišćenjem NaNO_2 maksimalan prinos mononitroanilina iznosio je 70%, uz silikagel sa najvećom koncentracijom sumporne kiseline (90%), kao katalizator. Odnos o- i p-nitroanilina bio je 3: 8. Korišćenjem $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ postignut je u svim slučajevima veći prinos mononitroanilina. U probama u kojima je cirkonil-nitrat upotrebljen kao sredstvo za nitrovanje, sa porastom koncentracije sumporne kiseline u modifikovanom silika gelu, primećena je promena odnosa o- i p-nitroanilina u korist o-nitroanilina. Glavna prednost nitrovanja ovim metodama je mogućnost višestruke upotrebe kiselog heterogenog katalizatora koji se po završetku reakcije lako odvajanje od ostatka reakcione smeše. Nitrovanje anilina natrijum-nitritom ili cirkonijum-nitratom u prisustvu silikagela modifikovanog sumpornom kiselinom kao kiselog heterogenog katalizatora pokazalo se kao dovoljno blago da ne izvrši oksidaciju anilina, čime je izbegnuta zaštita amino funkcije anilina.

Uvod

Nitrovanje aromatičnih jedinjenja je važan proces u hemijskoj industriji jer dobijeni nitro derivati predstavljaju osnovne prekursore u sintezi složenijih molekula. Intenzivno se radi na pronalaženju novih, efikasnih i selektivnih metoda koje bi ovaj proces učinile ekonomičnim.

Nitrovanje aromatičnih jedinjenja u praksi se najčešće vrši smešom azotne i sumporne kiseline u ekvivalentnim odnosima. Ova reakcija ima značajnih nedostataka:

- izdvojena voda razblažuje kiselinu čime usporava reakciju.
- smeša za nitrovanje istovremeno predstavlja i jako oksidaciono sredstvo koje oksiduje mnoge aromatične derivate.
- na kraju reakcije zaostaju veće količine kiseline koja se teško odvajanje od proizvoda i
- nastala kiselina se mora neutralisati ili kompleksnim procesima regenerisati (Zolfigol *et al.* 2001).

Aromatično jezgro anilina je jako aktivirano, što je posledica delokalizacije slobodnog elektronskog para azotovog atoma. Ovo svojstvo anilina otežava reakciju nitrovanja, jer se ona teško zaustavlja na stupnju mononitro proizvoda. Amino grupa anilina je jako oksidabilna čime primena reagenasa koji dovode do nitrovanja anilina prvenstveno daje oksidacione produkte i značajno smanjuje ukupan prinos željenih nitro proizvoda. Iz navedenih razloga amino funkcija anilina se obično štiti acetilovanjem, što dodatno povećava cenu ukupnog procesa nitrovanja (Vollhardt, Schore 2004).

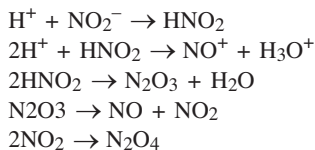
U ranijim radovima (Rayangopla *et al.* 2003) ispitivana je reakcija nitrovanja aktiviranih aromatičnih derivata primenom soli Vanadijum-oksinitrata ($\text{VO}(\text{NO}_3)_3$), bizmut-nitrata ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), gvožđe(III)-nitrata ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), tetrametilamonijum-nitrata ($(\text{Me}_4\text{N})\text{NO}_3$), magnezijum-nitrata ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i natrijum-nitrata (NaNO_3) kako bi se postigli blaži reakcioni uslovi, i time povećao

Vladimir Paunović (1989), Užice, Dimitrija Tucovića 5/11, učenik 4. razreda Medicinske škole u Užicu

MENTOR: Dušan Kolarski, student prve godine Hemijskog fakulteta u Beogradu

prinos mononitro proizvoda. Ovakve reakcije uglavnom zahtevaju posebne reakcione uslove što smanjuje njihovu isplativost. Jon Paul Selvam *et al.* (2006) primenili su $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ kao uspešno sredstvo za nitrovanje fenola pod blagim reakcionim uslovima. Selektivnost i uspešnost nitrovanja mogu se povećati u prisustvu zeolita i različitih molekulskih sita. Sternim uticajem unutrašnjih kaveza zeolita i molekulskih sita otežan je prilaz reagenasa supstratu što se odražava na regioselektivnost i ukupan prinos reakcije nitrovanja aromatičnih jedinjenja (Esakkidurai *et al.* 2003). Ova metoda uspešno je primenjena na nitrovanje fenola gde se kao reagens koristi pušljiva HNO_3 .

Posebno su značajne reakcije u kojima se koriste kiseli heterogeni katalizatori (Riego *et al.* 1996). Po završetku reakcije ovi se katalizatori lako odvajaju od proizvoda, nakon čega se mogu ponovo koristiti. Oni su konstantan izvor manjih količina protona čime se postižu blaži reakcioni uslovi i bolji prinosi. Najčešće se kao kiseli heterogeni katalizatori primenjuju modifikovani silika gelovi. Kao sredstvo za nitrovanje u ovoj reakciji korišćen je $NaNO_2$. Pretpostavljeni mehanizam ove reakcije je prikazan šemom 1. $NaNO_2$ navedenim nizom reakcija u kiseloj sredini stvara N_2O_4 , često primenjivan reagens u reakcijama nitrovanja (Zolfigol *et al.* 2001).



Nije zabeleženo da se neka od novijih reakcionih metoda primeni na nitrovanje anilina, koji je reaktivniji od fenola i većine drugih aromatičnih jedinjenja.

Cilj ovog rada je ispitivanje reakcije nitrovanja anilina sa natrijum-nitritom ($NaNO_2$) ili cirkonil-nitratom ($ZrO(NO_3)_2$) u prisustvu silika gelova modifikovanih sumpornom kiselinom kao kiselih heterogenih katalizatora. Određivan je prinos i međusobni odnos orto i para proizvoda nitrovanja anilina koji dominantno nastaju.

Materijal i metode

Modifikovani silika gelovi pripremani su na sledeći način: po 20 g silika gela (Kemika, 0.063 – 0.2 mm) mešano je sa po 25 mL rastvora sumporne kiseline (Zorka Šabac, 98%). Masene koncentracije

rastvora sumporne kiseline bile su 50, 70 i 90 procenata. Dobijeni gelovi su najpre sušeni pod vakuumom 1.5 h, a zatim u sušnici na temperaturi od 140°C u trajanju od 12 h. Osušeni gelovi čuvani su u eksikatoru.

Anilin (Kemika, p. a.), korišćen u reakcijama nitrovanja, prethodno je predestilovan pod sniženim pritiskom.

Nitrovanje anilina vršeno je tako što je u balon odmereno 1.5 g silika gela modifikovanog sumpornom kiselinom odgovarajuće koncentracije. Prethodno je pripremljen rastvor anilina u metilenhloridu rastvaranjem 2.0 mmol anilina u 12.5 mL metilenhlorida (Zorka Šabac, p. a.). Zatim je ovaj rastvor dodat gelu i dobijena smeša mešana magnetnom mešalicom 10 min. Potom je dodato 2.1 mmol $NaNO_2$ (May & Beaker, p. a.), odnosno 2.0 mmol $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (Sojuzchimexport, p.a.). Reakcija je izvođena uz konstanto mešanje na sobnoj temperaturi u trajanju od 1 h. Modifikovani silika gel, kao kiseli heterogeni katalizator, odvajan je po završetku reakcije filtriranjem i ispiran metilenhloridom. Dobijeni filtrat uparavan je do zapremine od oko 10 mL. Tok reakcije mogao se vizuelno pratiti na osnovu pojave intenzivno žute boje koja potiče od različitih izomera nitroanilina. TLC metodom potvrđeno je prisustvo o- i p-nitroanilina. Kao eluent je korišćena smeša etil-acetata i heksana u odnosu 1:3. Prinos reakcije, kao i odnos proizvoda određivan je spektrofotometrijski (CINTRA 10 UV-VIS spektrofotometar). Za p-nitroanilin apsorbancija je merena na 374, a za o-nitroanilin na 384 nm. Ove talasne dužine se odnose na rastvore u metilenhloridu, i određene su snimanjem spektara o- i p-nitroanilina. Nakon kalibracije izračunata su koncentraciju o- i p-nitroanilina, a na osnovu toga prinos reakcije i odnos proizvoda.

Reakcija $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ sa anilinom bez prisustva kiselog heterogenog katalizatora je izvođena dodatkom 2.0 mmol anilina u acetonu i metilenhloridu usitnjenom $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (2 mmol), pri čemu je ovako dobijena suspenzija mešana konstantno na magnenoj mešalici tokom 2, 4 i 6 h.

Rezultati i diskusija

Ispitivanjem reakcije nitrovanja anilina natrijum-nitritom ili cirkonil-oksinitratom u prisustvu silika gelova modifikovanih sumpornom kiselinom određivan je prinos o- i p-nitroanilina. Upotrebom

NaNO₂ kao sredstva za nitrovanje dala je maksimalni prinos od 70% pri čemu je kao katalizator korišćen silika gel sa sumpornom kiselinom najveće koncentracije (90%). U uzorku u kome je koncentracija kiseline u silika gelu iznosila 70% dobijen je prinos od 31%, dok je najniži prinos zabeležen pri najmanjoj koncentraciji kiseline u silika gelu (50%) i iznosi 19%. Ovako niski prinosi reakcija u kojima su kao katalizatori korišćeni silika gelovi modifikovani sumpornom kiselinom koncentracije 70% i 50% verovatno su posledica nedovoljnog trajanja reakcije (1 h), s obzirom na to da je reakcija heterogeno katalizovana. Tome u prilog ide i podatak da je u ranijim istraživanjima u kojima je ova reakcija ispitivana na drugim aromatičnim derivatima vreme potrebno da se reakcija izvrši često iznosilo više časova, pa i čitav dan.

U svim probama u kojima je NaNO₂ korišćen kao sredstvo za nitrovanje uočena je dominacija p-nitroanilina. To je u skladu sa rezultatima prikazanim u prethodnim istraživanjima (Zolfigol *et al.* 2001, Riego *et al.* 1996) u kojima je proučavano nitrovanje fenola istim reagensom. U slučaju silika gela sa sulfatnom kiselinom koncentracije 50 i 90 procenata približan odnos orto i para proizvoda bio je 3:8, dok je kod 70% taj odnos bio 3:10.

ZrO(NO₃)₂×2H₂O nije reagovao sa anilinom u probama bez dodatka kiselog katalizatora. Jon Paul Selvam *et al.* pokazali su da ovaj reagens daje odlične rezultate pri nitrovanju fenola. Stoga je reakcija anilina sa ovim reagensom izvođena u prisustvu kiselih heterogenih katalizatora.

Reakcija ZrO(NO₃)₂×2H₂O sa anilinom uz upotrebu silika gelova modifikovanih sumpornom kiselinom obezbedila je više prinose nego u slučajevima kada je kao reagens korišćen NaNO₂. Slično upotrebi nitrita, najveći prinos zabeležen je prilikom primene silika gela sa sumpornom kiselinom najveće koncentracije (90%), a najniži u slučaju najmanje koncentracije sumporne kiseline (50%). Uočeno je da se sa porastom kiselosti upotrebljenog silika gela odnos orto i para proizvoda menja u korist orto-nitroanilina. Pri najnižoj koncentraciji kiseline (50%) on iznosi približno 1:3, kod 70% 3:8, dok je u slučaju 90% sumporne kiseline adsorbovane na silika gelu taj odnos približno 6:13. Ovakav rezultat najverovatnije je posledica toga što se u kiselijoj sredini NO₂⁺ kao elektrofилna vrsta brže generiše. Time je raspodela između kinetički manje (orto) i više (para) favorizovanog proizvoda manje ispoljena.

Zaključak

Cirkonil-nitrat (ZrO(NO₃)₂×2H₂O) i natrijum-nitrit (NaNO₂) u prisustvu silika gela modifikovanog sumpornom kiselinom mogu biti uspešno korišćeni u nitrovanju anilina. Glavne prednosti ove metode ogledaju se u tome što se kiseli katalizator lako odvaja od ostatka reakcione smeše i može se koristiti više puta. Metoda se pokazala kao dovoljno dobra da ne izvrši oksidaciju anilina, pa nije potrebno posebno štiti amino funkciju anilina. Kada je kao sredstvo za nitrovanje korišćen NaNO₂, maksimalan prinos je dobijen upotrebom silika gela modifikovanog sumpornom kiselinom koncentracije 90% i iznosi 70%. Odnos orto i para proizvoda u tom slučaju je približno 3:8. Upotreba ZrO(NO₃)₂×2H₂O kao sredstva za nitrovanje u prisustvu silika gela modifikovanog sumpornom kiselinom obezbedila je veće prinose nego u onim slučajevima kada je kao reagens korišćen NaNO₂. Slično upotrebi NaNO₂ najveći prinos reakcije ZrO(NO₃)₂×2H₂O sa anilinom je zabeležen pri upotrebi silika gela sa sumpornom kiselinom koncentracije 90%. Odnos orto i para proizvoda u tom slučaju iznosio je 6:13. Prinosi reakcije nitrovanja anilina upotrebom ZrO(NO₃)₂×2H₂O ili NaNO₂ najverovatnije se mogu povećati produžavanjem trajanja reakcije nitrovanja. U budućim istraživanjima mogla bi se ispitati reaktivnost nekih drugih nitrata u prisustvu modifikovanih silika gelova i odrediti promena aciditeta katalizatora po završetku reakcije.

Zahvalnost. Posebnu zahvalnost dugujem mlađim saradnicima Dušanu Kolarskom i Jovani Milić na smernicama koje su bile neophodne za izvođenje ovog rada. Takođe se zahvaljujem rukovodiocima seminara hemije i ostalim mlađim saradnicima na podršci u prevazilaženju tehničkih problema.

Literatura

- Selvam J. J. P., Suresh V., Rajesh K., Reddy S. R., Venkateswarlu Y. 2006. Highly efficient nitration of phenolic compounds. *Tetrahedron letters*, **47**: 2507.
- Riego J. M., Sedin Z., Zaldivar J. M., Marziano N. C., Tortato C. 1996. Sulfuric acid on silica gel: Inexpensive catalyst for aromatic nitration. *Tetrahedron letters*, **37**: 513.
- Peter K., Vollhardt C., Schore N. E. 2004. *Organska hemija*. Beograd: Data Status

Zolfigol M., Madrakain E., Ghaemi E. 2002. Silica sulfuric acid – Novel heterogeneous system for the nitration of phenols under mild conditions. *Molecules*, **7**: 734.

Srinivasan R. R. 2003. Regio-selective mono nitration of phenols with ferric nitrate in room temperature ionic liquid[J]. *Synth. Commun*, **33**: 961.

Esakkidurai T., Kummaraja M., Pitchumani K. 2003. Regoselective nitration of aromatic substates in zeolite cages, *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, **115** (2): 113.

<http://www.quimica.ufpr.br/armo/experimentos>

<http://en.wikipedia.org/wiki/Aniline>

Vladimir Paunović

Nitration of Aniline by Natrium-Nitrite (NaNO₂) or Zirconyl-Nitrate (ZrO(NO₃)₂) in Presence of Acid Heterogeneous Catalyst

Nitration of aromatic compounds is a very important process in the chemical industry. Different ways of nitration have been developed.

Nitration of aromatic compounds is often done by mixture of nitric and sulfuric acid in equivalent ratios. This reaction method has many deficiencies:

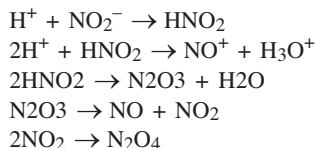
- Water, that is obtained during the reaction, dilutes the reaction mixture and retards the reaction,
- At the same time the nitration mixture is a very powerful oxidization agent, so it oxidizes many aromatic compounds,
- At the end of the reaction strong acid tails away and it is very difficult to separate it from the reaction mixture,
- Residual of the acid is neutralized or regenerated by complex and expensive treatments (Zolfigol *et al.* 2001).

Aniline is a very activated compound for the electrophilic aromatic substitution. This is the consequence of the partial delocalization of the free electron pair from the nitrogen in the aromatic ring of aniline. This is why the electrophilic aromatic substitutions of aniline are quite heavy beaten at the

step of the mono substituted products. Usually amino functions must be protected because they are very oxidable (Vollhardt, Schore 2004.).

In previous works (Rayangopla *et al.* 2003) nitration of activated aromatic compounds with different inorganic nitrates was investigated. Selvam *et al.* used ZrO(NO₃)₂·2H₂O as a very efficient agent for nitration of phenols under mild conditions.

The use of the acid heterogeneous catalysts in the nitration reactions of aromatic compounds is very important (Riego *et al.* 1996). At the end of the reaction, these catalysts are easily separated and after that, they can be used again. They are the constant sources of the small amounts of protons, which provide mild reaction conditions and better yields. Acid modified silica gels are often used as these heterogeneous catalysts. NaNO₂ is usually used as a nitration agent. The presumed mechanism of this reaction is as follows:



NaNO₂ provides N₂O₄, that is very often used reagent in nitration reactions (Zolfigol *et al.* 2001).

Nitration of aniline by natrium-nitrite (NaNO₂) or zirconyl-nitrate (ZrO(NO₃)₂) in the presence of silica gels modified by sulfuric acid as a acid heterogeneous catalysts was studied in this work. The yields of the ortho and para nitro aniline and their ratios were investigated.

Modified silica gels were prepared by mixing 20 g of silica gel (Kemika, 0.063 – 0.2 mm) with 25 mL of appropriate sulfuric acid solution (Zorka šabac, 98%). Mass concentrations of sulfuric acid solutions were 50, 70 and 90 percent. Derived gels were dried under vacuum for 1.5 h and then oven dried at 140°C for 12 h. In this way modified silica gels were stored in exicator.

Aniline (Kemika, p. a.) was previously purified by vacuum distillation.

An amount of 1.5 g of silica gel modified by sulfuric acid solution of appropriate mass concentration was placed in the balloon. Then 2 mmol of aniline was dissolved in 12.5 mL of CH₂Cl₂ (Zorka šabac, p.a.). This solution was added to the silica gel in the balloon and the obtained mixture was magnetically stirred for 10 min. Then 2.1 mmol of NaNO₂ (May & Beaker, p.a.) or 2.1 mmol of

ZrO(NO₃)₂·2H₂O (Sojuzchimexport, p.a.) was added to the mixture. The reaction mixture was magnetically stirred for 1 h at room temperature. When the reaction was completed, modified silica gel, as an acid heterogeneous catalyst, was separated by filtration and washed with CH₂Cl₂, after which it could be used again. The obtained filtrate was paired up to about 10 mL aliquots. Progress of the reaction was monitored visually. Presence of ortho and para nitro anilines was confirmed by TLC. The yields of the ortho and para nitro aniline and their ratio were determined by spectrophotometry using the standard series of o and p nitro aniline solutions. (CINTRA 10 UV-VIS). For p nitro aniline absorbance was measured at 374 nm and for p-nitroaniline at 384 nm. These absorption wavelengths refer to o and p nitro aniline solutions in CH₂Cl₂ and they were determined from the UV-VIS spectra of these molecules.

When the NaNO₂ was used as a nitration agent the best yield of mononitroanilines was provided when the catalyst was silica gel which contained the biggest concentration of the sulfuric acid (90%) and it was 70%. When the concentration of sulfuric acid in silica gel was 70%, the yield was 31%. The reaction where the silica gel which contained 50% sulfuric acid as a catalyst provided the smallest yield of mononitroanilines of 19%. The low yields of mononitroanilines in the reactions with 70% and 50% sulfuric acid in silica gels are probably the consequence of insufficient duration of the reaction (1 h).

Domination of p-nitro aniline was marked in reactions with NaNO₂ as a nitration agent. When the

concentrations of the sulfuric acid in silica gels were 50% and 90%, the ratio between o and p nitro aniline was about 3:8. In the case of 70% sulfuric acid in silica gel that ratio was about 3:10.

Reactions between ZrO(NO₃)₂·2H₂O and aniline in the presence of silica gels modified with sulfuric acid provided better yields than the usage of NaNO₂ as a nitration agent. The biggest yield was also remarked when the concentration of sulfuric acid in silica gel was 90% and the smallest yield was in the case when the 50% sulfuric acid in silica was used. When the acidity of used silica gel was increased, the percent of ortho nitro aniline also increased. At the lowest concentration of the acid (50%) adsorbed on silica the ratio between ortho and para nitro aniline was about 1:3, at 70% acid in silica, this ratio was 3:8. In the case of 90% sulfuric acid in silica that ratio was 6:13. This result can be explained by the faster formation of NO₂⁺ in a more acidic medium. In that way the distribution between kinetic less (ortho) and more (para) favorite product is less evinced.

Nitration of aniline by sodium-nitrite (NaNO₂) or zirconyl-nitrate (ZrO(NO₃)₂) in the presence of silica gels modified by sulfuric acid as an acid heterogeneous catalysts can be successfully used. There are several advantages of this new method. Acid heterogeneous catalysts are easily separated from the rest of the reaction mixture and they can be reused again. The reaction took place in mild conditions and the amino group of nitrogen was not oxidized, so there is no necessity to protect it.

