

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KEMIJSKI ODSJEK

Stjepan Dorić, Hrvoje Dumić

**Kinetičko proučavanje kiselinski katalizirane redukcije
nitrobenzena**

ZAGREB, 2018

Ovaj rad izrađen je na Zavodu za organsku kemiju Kemijskog odsjeka Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu pod mentorstvom prof. dr. sc. Zlatka Mihalića i neposrednim vodstvom dr. sc. Igora Rončevića, te je predan na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2017./2018.

Sadržaj

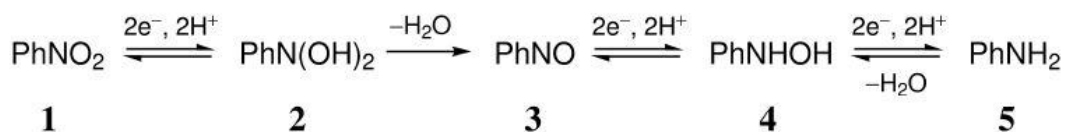
1	Uvod.....	1
2	Literaturni pregled i teorijski dio	2
2.1	Kinetika redoks reakcija	2
2.1.1	Određivanje koeficijenta brzine reakcije.....	2
2.1.2	Temperaturna ovisnost brzine reakcije.....	4
2.2	Aromatski spojevi s dušikom	6
2.2.1	Nitrobenzen	6
2.2.2	Anilin.....	8
2.2.3	Nitrozobenzen	8
2.3	Redukcija nitrobenzena	10
2.4	Spregnuti sustav GC-MS	12
3	Eksperimentalni dio	15
3.1	Priprema uzoraka i postupak reakcije.....	15
3.1.1	Opće napomene	15
3.1.2	Postupak	15
3.2	GC-MS analiza	17
3.3	Obrada podataka	18
3.3.1	Određivanje koncentracije.....	18

3.3.2	Određivanje kinetičkih parametara	18
3.3.3	Određivanje aktivacijskih parametara	19
4	Rezultati i rasprava	20
4.1	Analiza kromatograma i potencijalnih međuprodukata.....	20
4.2	Analiza kinetičkih podataka	26
4.3	Temperaturna ovisnost koeficijenta brzine reakcije prema Ahreniusu i Eyringu	29
5	Zaključak.....	32
6	Sažetak	33
7	Summary	34
8	Dodatci	35
9	Životopis	37
9.1	Hrvoje Dumić	37
9.2	Stjepan Dorić	37
10	Popis literature.....	38

1 Uvod

Redukcija nitrobenzena u anilin kemičarima je odavno dobro poznata reakcija. Prvi se put spominje već 1842. godine kada je Zinin izveo prvu redukciju koristeći anorganske sulfide kao reducense.¹ Zbog industrijski nedovoljno velikih iskorištenja i neisplativosti 1854. Bechamp predlaže novu metodu dobivanja anilina pomoću željeza i klorovodične kiseline.² Iako se metoda koristi i danas, to nije jedini način redukcije. Danas je poznato preko stotinu reakcija redukcije nitro skupine. U svrhu redukcije koriste se kompleksi prijelaznih metala, metalni oksidi, elementarna platina i paladij itd.³ Poznato je da se reakcija odvija preko dva međuprodukta, nitrozobenzena i fenilhidroksilamina, no njen mehanizam nije u potpunosti poznat, i pretpostavlja se da ovisi o reakcijskim uvjetima i korištenim reagensima. Razlog velikog interesa za redukciju nitrobenzena leži u anilinu koji je danas jedan od najvažnijih prekursora u industriji, jer se koristi u proizvodnji sintetskih bojila i polimera, u farmaceutskoj i poljoprivrednoj industriji.⁴

Razlog pisanja ovog rada proizlazi iz činjenice da je unatoč velike važnosti te reakcije, s eksperimentalnog stanovišta mehanizam kiselinski katalizirane redukcije nitrobenzena zapravo prilično slabo poznat. Osim elektrokemijskih radova, do danas nije objavljen niti jedan eksperimentalni rad koji bi se bavio tom problematikom. U ovoj grupi je mehanizam nedavno proučavan metodama računalne kemije (slika 1).^{5,6}



Slika 1 Općenita shema redukcije nitrobenzena⁵

Kako su Yamabe i Yamazaki objavili računalni rad⁷ u kojem je predložen nešto drugačiji mehanizam, odlučili smo problemu postupiti eksperimentalno. Kao reducens smo izabrali kositrov(II) klorid, a tijekom reakcije pratili smo vezanim sustavom plinski-kromatograf-maseni spektrometar (GC-MS). Utvrdili smo produkt i međuprodukt reakcije, analizirali njenu kinetiku i izračunali aktivacijske parametre.

2 Literaturni pregled i teorijski dio

2.1 Kinetika redoks reakcija

Redukcijsko-oksidacijske ili redoks reakcije su kemijske reakcije koje uključuju prijenos elektrona između dvije kemijske vrste. Jedna kemijska vrsta (oksidans) prima elektrone dok ih druga (reducens) daje, čime se ne mijenja ukupan broj elektrona u sustavu. Redoks reakcije su izrazito česte i imaju veliku važnost u industriji,^{8,9} kemiji,¹⁰ biologiji i biokemiji,¹¹⁻¹³ i općenito u svakodnevnim reakcijama kao što su korozija i izgaranje. U jednostavnim se anorganskim reakcijama, kao što su raspad vodikova peroksida ili elektrokemijski procesi u Daniellovom članku, odvijaju u jednom koraku, ali mnogo su češće složene organske reakcije koje se odvijaju u više uzastopnih ili paralelnih, često radikalskih koraka.¹⁴⁻¹⁹

2.1.1 Određivanje koeficijenta brzine reakcije

Kemijska kinetika je kemijska disciplina koja se bavi istraživanjem brzina kemijskih reakcija i mehanizama kojima se te reakcije odvijaju. Temelj kemijske kinetike je zakon brzine reakcije koji je za, neku općenitu reakciju



jednak

$$v = k c_A^a c_B^b \quad (2.2)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije odgovarajućeg reda i konstantna je vrijednost pri određenoj temperaturi, c_A i c_B su koncentracije reaktanata A i B, te su a i b parcijalni redovi reakcije s obzirom na reaktant A, odnosno reaktan B. Brzina kemijske reakcije ovisi o koncentraciji reaktanata, temperaturi pri kojoj se reakcija provodi te o prisutnosti katalizatora. Kako bi se eksperimentalno saznao ukupan red neke reakcije potrebno je provesti ispitivanje kroz više koraka u kojima se mijenja koncentracija reaktanata sustavno mijenja.

Provedbom eksperimenta pri nekoliko različitih temperatura bez promjene početnih koncentracija reaktanata mogu se, prema Eyringovoj jednadžbi:

$$k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta^\ddagger G^\circ}{RT}} \quad (2.3)$$

koja proizlazi iz teorije prijelaznog stanja,²³ odrediti standardna aktivacijska entropija i entalpija. Usporedbom eksperimentalno dobivenih parametara s teorijskim vrijednostima za poznate reakcijske procese moguće je izvlačiti zaključke o mehanizmu kemijske reakcije, odnosno slijedu događaja na molekularnoj razini koji zajedno čine ukupnu reakciju, bez prethodnog određivanja ukupnog reda reakcije.

U uzastopnim se reakcijama mehanizam sastoji od dva elementarna procesa:



Koncentracija međuprodukta B najprije raste a potom opada. Iz teorijskog se razmatranja takve općenite uzastopne reakcije, mogu izvesti odgovarajuće vremenske ovisnosti koncentracija reaktanta, međuprodukta i produkta.²⁰ Vremenska ovisnost koncentracije reaktanta A dana je jednadžbom za prvi red;

$$c_{A,t} = c_{A,0} e^{-kt} \quad (2.6)$$

Vremenska ovisnost koncentracije međuprodukta B je:

$$c_{B,t} = \frac{k_1 c_{A,0} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})}{k_2 - k_1} \quad (2.7)$$

I na kraju se vremenska ovisnost koncentracije produkta C može izvesti iz uvjeta očuvanja množina

$$c_{C,t} = c_{A,0} - c_{A,t} - c_{B,t} \quad (2.8)$$

te iznosi

$$c_{C,t} = c_{A,0} \left[1 + \frac{1}{k_1 - k_2} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] \quad (2.9)$$

2.1.2 Temperaturna ovisnost brzine reakcije

Iskustveni opis koeficijenta brzine reakcije o temperaturi dao je Svante Arrhenius 1889. godine putem poznate Arrheniusove jednadžbe²¹

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.10)$$

u kojoj je A predeksponencijalni faktor, a E_a „energija aktivacije“ koja danas prema IUPAC-u ima značenje tek kao empirijski parametar koji karakterizira eksponencijalnu temperaturnu ovisnost koeficijenta brzine reakcije²² te ugrubo odgovara energetskej barijeri reakcije.

Arrheniusova jednadžba potječe iz empirijskih observacija te ignorira bilo kakva mehanistička razmatranja, jedno od kojih je i uključenost međuprodukata u proces pretvorbe reaktanta u produkt, a sama jednadžba vrijedi u uskom temperaturnom području. Stoga je do 1935. godine trajala potraga za teorijom koja će dati bolji opis temperaturne ovisnosti koeficijenta brzine elementarnih reakcija. Te je godine Henry Eyring razvio mehanistički potkrijepljenu teoriju prijelaznog stanja²³ i uveo jednadžbu

$$k = \frac{\kappa k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}} e^{\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}} \quad (2.11)$$

u kojoj se pojavljuju aktivacijski parametri; aktivacijska entalpija ($\Delta^\ddagger H^\circ$) i aktivacijska entropija ($\Delta^\ddagger S^\circ$). Aktivacijska je entalpija usko povezana s energijom aktivacije te ona govori o jačini kemijskih veza koje pucaju ili nastaju u sporom stupnju, dok nam aktivacijska entropija, odnosno njen predznak daje informaciju o promjeni stupnjeva slobode molekule ili molekulskog sustava između reaktanata i prijelaznog stanja. U jednadžbi se još uz Boltzmannovu (k_B) i Planckovu (h) konstantu pojavljuje i koeficijent transmisije (κ) koji prema IUPACU predstavlja vjerojatnost da aktivirani kompleks stvori određeni skup produkata rađe nego da se vrati u reaktante.²⁴ U većini slučajeva κ iznosi 1 pa se zanemaruje. Eyringova se jednadžba može linearizirati;

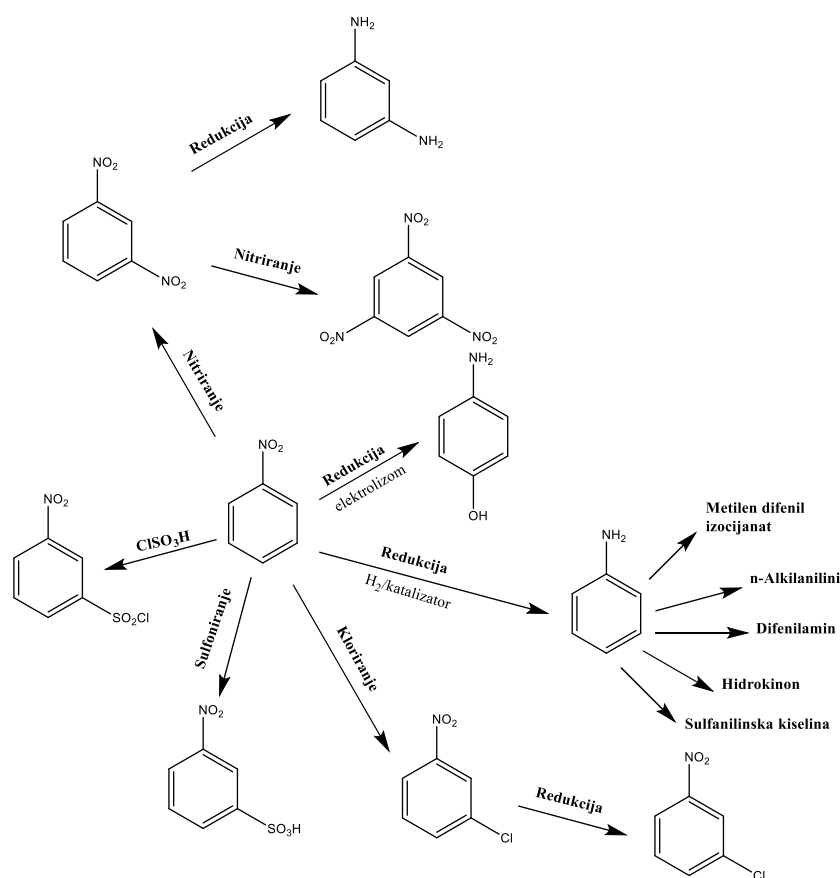
$$\ln \frac{k}{T} = \frac{-\Delta^\ddagger H^\circ}{R} \frac{1}{T} + \ln \frac{\kappa k_B}{h} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R} \quad (2.12)$$

Ovisnost $\ln(k/T)$ o $1/T$ je linearna, gdje je $(-\Delta^\ddagger H^\circ/R)$ nagib pravca, a $\ln \frac{\kappa k_B}{h} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}$ je odsječak na ordinati. Iz linearnog se oblika Eyringove jednadžbe stoga mogu eksperimentalno odrediti aktivacijski parametri.

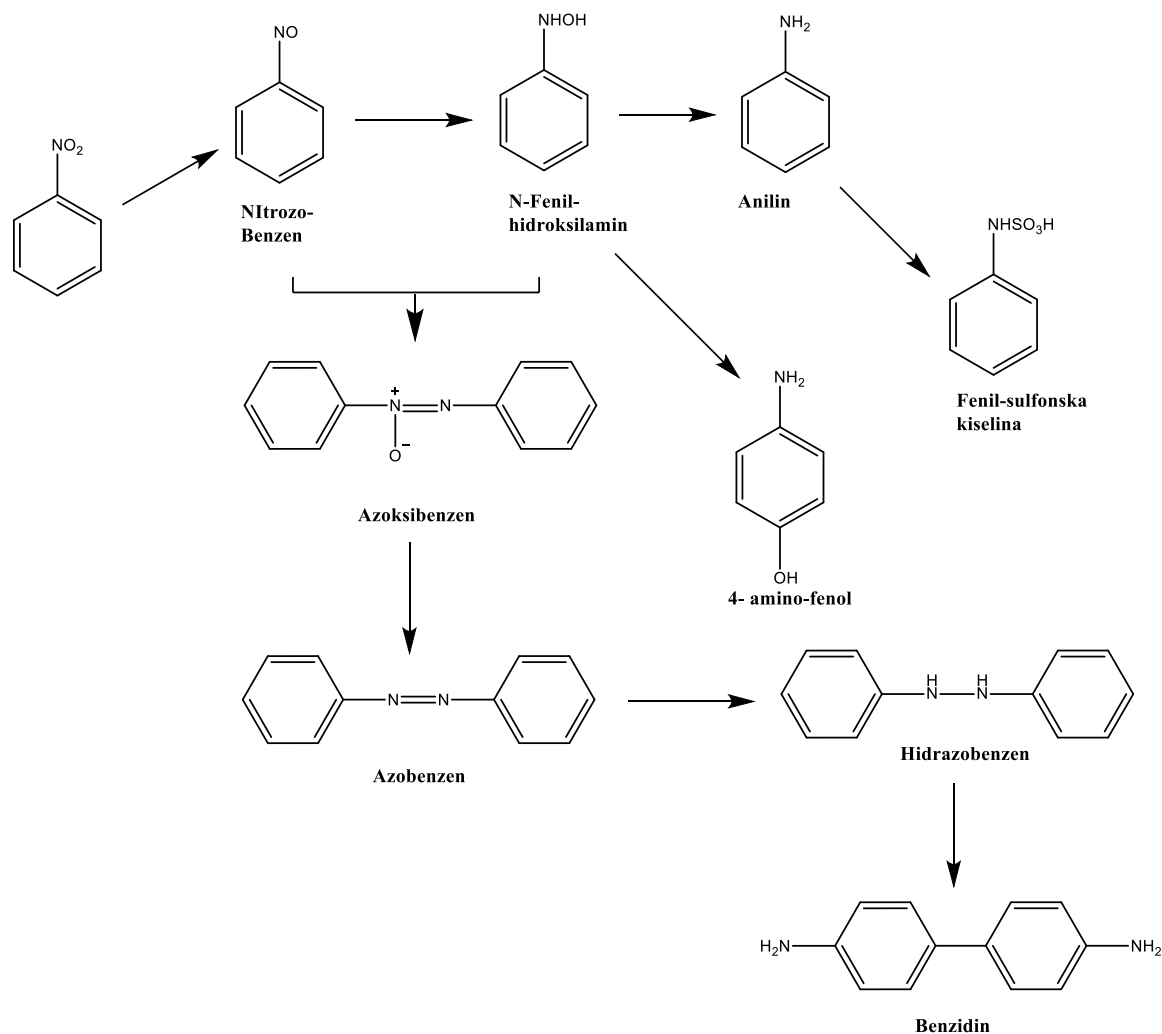
2.2 Aromatski spojevi s dušikom

2.2.1 Nitrobenzen

Nitrobenzen ($C_6H_5NO_2$, $M_r=123.1$) je blijedo žuta tekućina specifična mirisa koji podsjeća na bademe. Talište nitrobenzena iznosi $5,7\text{ }^\circ\text{C}$ i u krutom stanju daje zeleno-žute kristaliće. Dobro je topljiv u većini organskih otapala, sa benzenom se miješa u svim omjerima, dok je u vodi jako slabo topljiv ($s(20\text{ }^\circ\text{C})=0,19\%$, $s(80\text{ }^\circ\text{C})=0,8\%$). Nitrobenzen je izrazito otrovan (TLV 5 mg/m^3) jer se lagano apsorbira kroz kožu ili respiratorne puteve, ali kasnije je utvrđena i njegova kancerogenost.^{2,25} Sintetizira se nitriranjem benzena pomoću mješavine koncentrirane sumporne kiseline, vode i dušične kiseline.² Karakteristične reakcije nitrobenzena su nukleofilne aromatske supstitucije poput nitriranja, sulfoniranja i halogeniranja,^{2,29-31}



Slika 2 Razne primjene nitrobenzena i reakcije koje su na njemu moguće²



Slika 3 Redukcijski put nitrobenzena i međuprodukti koji na tom putu nastaju²

(slika 2) i redukcija nitro skupine, koja upotrebom različitih reagensa daje drugačije produkte (slika 3).² Glavni produkti su nitrozobenzen, N-fenilhidroksilamin i anilin, a rjeđe su dobiveni azobenzen i azoksibenzen.^{2,26-28,32,33} U laboratoriju, koristi se kao otapalo za elektrofilne reagense poput aluminijskoga klorida što se koristi u Friedel–Craftsovoj reakciji.^{2,34} Godišnja potrošnja nitrobenzena približno je $3,5 \cdot 10^6$ tona³⁶ te raste iz godine u godinu. Najveću industrijsku primjenu (95 % i više) nitrobenzen pronalazi u proizvodnji anilina koji se danas koristi kao prekursor u više od stotinu proizvoda.² Ostatak se koristi u proizvodnji dinitrobenzena, hidrazobenzena, m-kloronitrobenzena, m-nitrobenzensulfonske kiseline te raznih otapala i boja.³⁵

2.2.2 Anilin

Anilin ($C_6H_5NH_2$, $M_r = 93.1$) je bezbojna uljasta tekućina, koja izlaganjem na zraku i svjetlu tamni. Karakterističnog je mirisa koji podsjeća na pokvarenu ribu i lako je zapaljiv. Vrelište anilina iznosi $184 - 186\text{ }^\circ\text{C}$, dok mu je talište $-6,3\text{ }^\circ\text{C}$. Slabo je topljiv u vodi, međutim dobro se miješa sa većinom organskih otapala poput alkohola, benzena, kloroforma, acetona itd. Poput nitrobenzena, anilin je također otrovan ako dođe u kontakt sa kožom ili se udahne.⁴ Anilin je izrazito koristan spoj jer je tržišno lako dostupan, a ima veliki raspon reakcija i produkata. Karakteristične reakcije anilina su oksidacijske, i rezultiraju reakcijama na dusiku ili stvaranjem novih C-N veza, ovisno o sredini u kojoj se nalaze daju potpuno nove tipove spoja, kao što su kinoni, azobenzen, kloranil i polianilin.³⁹⁻⁴² Druge karakteristične reakcije su elektrofilne supstitucije na benzenskom prstenu, aciliranje, alkiranje i kiselo – bazne reakcije jer je anilin slaba baza i u reakcijama sa jakim kiselinama tvori soli koje sadrže anilinijev ion, $C_6H_5NH_3^+$.³⁸ Najveću primjenu pronalazi u sintezi diamina,⁴ spoja koji se koristi kao prekursor poliuretana, pjenastog polimera koji se koristi u izolaciji. Ostale primjene pronalazi, također kao prekursor, u proizvodnji lijekova (paracetamol, Tylenol,...),³⁷ kao bojilo u industriji odjeće i u proizvodnji pesticida.⁴

2.2.3 Nitrozobenzen

Nitrozobenzen (C_6H_5NO , $M_r = 107,1$) je pri standardnim uvjetima čvrsta tvar bijele boje, sa talištem od $65 - 69\text{ }^\circ\text{C}$ i vrelištem $59\text{ }^\circ\text{C}$ (pri 18 mmHg). Slabo je topljiv u vodi dok se izvrsno otapa u organskim otapalima. Za našu je reakciju karakterističan, jer se pojavljuje kao međuprodukt u oksidaciji anilina i redukciji nitrobenzena. Postoji niz metoda za sintezu nitrozobenzena.⁴³ Najpopularnije metode su redukcijske, oksidacijske, sinteza direktnim nitroziranjem (elektrofilna supstitucija) i adicijske na dvostruku C–C vezu.^{43,44}

Redukcijske metode sinteze nitrozobenzena temelje na korištenju metala, metalnih amalgama i metalnih oksida kao katalizatora, od kojih je najpopularniji mangan jer jači reducenti poput Sn, $SnCl_2 + HCl$, H_2 i Pt reduciraju nitro do amino skupine.⁴³⁻⁴⁶ Derivati nitrobenzena, pogotovo policiklički i heterociklički aromati, mogu biti reducirani do nitrozobenzena, pomoću Grignardovog reagensa, uz jaku kiselinu.^{43,47,48} Još jedna od korisnijih redukcijских metoda je elektrokemijska metoda kojom prevodimo nitro u nitroso skupinu koristeći zlatnu elektrodu

provodeći reakciju na elektrodnoj površini.⁴³ Oksidacijske metode sinteze nitrozobenzena praktičnije su od prethodnih zbog većeg broja dostupnih reagensa i načina sinteze te se temelje na oksidaciji amino prekursora.⁴³ Oksidacija aromatskih amina provodi se pomoću peroksokiselina,^{49,50} vodikovog peroksida u kombinaciji sa organometalnim katalizatorima,⁵¹ kalijevog permanganata i sumporne kiseline⁴⁴ i oksona koji je mješavina natrijeva peroksosulfata i hidrogensulfata.⁵² Metoda sinteze nitrozobenzena direktnim nitroziranjem temelji se na elektrofilnoj supstituciji H⁺ iona, organometalne skupine ili neke druge funkcijske skupine s relativno stabilnim NO⁺ kationom.^{43,44} Adicijom na dvostruku C – C vezu također možemo sintetizirati nitrozo spojeve. Reakcije se provode adicijom nitrozilnih halogenida na alkene, cikloalkene, α,β -nezasićene ketone, enamine itd.⁴⁴ Drugi način adicije zasniva se na adiciji dušikovih oksida.^{44,53} Zbog svoje velike reaktivnosti, nitrozo spojevi, tijekom redoks reakcija, imaju tendenciju dimerizirati⁵⁴ i reagirati s prisutnim spojevima u reakcijskoj smjesi (hidroksiamini, amino spojevi) pri čemu nastaju azoksibenzenski, odnosno azobenzenski derivati.⁵⁵

2.3 Redukcija nitrobenzena

Početak druge industrijske revolucije, nitrobenzen, svojim otkrićem, poprima veliku važnost u kemiji i industriji pa sve do danas. Kao što je već prethodno spomenuto, njegova glavna uloga je da služi kao prekursor u proizvodnji anilina redukcijom, koji se tada koristio kao vodeće svjetsko sintetičko bojilo u industriji. Već 1854. Bechamp je predložio proces redukcije nitrobenzena pomoću željeza i klorovodične kiseline, koji se koristio za dobivanje ogromnih količina anilina uz dobro iskorištenje.² Daljnim razvitkom industrije potražnja za anilinom postala je veća pa tako i potreba za novim metodama njegove pripreme.

Mehanizam redoks reakcije može, izmjenom nekih od reaktanata ili reakcijskih uvjeta kao što su temperatura, kiselost, otapalo, biti bitno drugačiji, što je posebice izraženo kod uzastopnih reakcija.⁶³ Tako pri jednim reakcijskim uvjetima ona može biti paralelna, dok pri drugima može biti uzastopna. Najpoznatije metode redukcije nitrobenzena su reakcije katalitičkog hidrogeniranja uz pomoć prijelaznih metala. Najčešće upotrebljavani katalizator je Raney-nikal; sitno-zrnata krutina nikla dobivena iz Ni – Al legure. Proučavanjem je utvrđeno da ta reakcija prati kinetiku nultoga reda.⁵⁶ U katalitičkom hidrogeniranju još se koriste se oksidi, metalni kompleksi i elementarni Pt, Pd, Cu, Mo itd.^{3,57,58} Malo je poznato o mehanizmu i redu tih reakcija, ali pretpostavlja se da su reakcije nultoga reda prema nitrobenzenu⁶⁰ i odvijaju se tzv. Haberovim mehanizmom, koji uključuje prijenos 4 elektron i 4 protona.⁶¹ Od ostalih metoda pretvorbe nitrobenzena u anilin najpoznatija je redukcija pomoću cinka u kiselim uvjetima. Ustanovljeno je kako se ta reakcija odvija kinetikom prvoga reda čime se pretpostavlja da prijenosom elektrona sa cinka na vodikov ion nastaje elementarni vodik koji dalje stupa u reakciju sa nitrobenzenom.⁵⁹

Potreba za razumijevanjem mehanizma neke reakcije dovela je do razvitka računalnih metoda pa tako i sama redukcija nitrobenzena bila je predmet proučavanja više skupina znanstvenika. Primjerice Sheng, za reakciju redukcije nitrobenzena pomoću platine, koristeći *DFT* metodu (*density functional theory*) i računajući energijske barijere, zaključuje kako je disocijacija N–O veze početni korak u mehanizmu te reakcije.⁶² Proučavanjem reakcije identične našoj pomoću *DFT* računalnih metoda, Yamabe i Yamazaki su utvrdili da prilikom oksidacije kositra nastaje $\text{Cl}_4\text{Sn}^{2-}$ koji potom uzima proton od H_3O^+ iona tvoreći kompleks Cl_4SnH^- iz kojeg izlazi negativno nabijeni ion vodika koji dalje stupa u reakciju sa nitrobenzenom.⁷ Iz svih ovih

podataka može se zaključiti kako mehanizam i red reakcije redukcije nije jednostavan, niti potpuno otkriven, ali na temelju već provedenih kinetičkih istraživanja redukcije nitrobenzena i njegovih derivata, u kojima su raznim računalnim i elektrokemijskim metodama uočeni glavni međuprodukti nitrozobenzen i fenilhidroksilamin^{7,64-70} može se dobiti dojam o mogućem mehanizmu reakcije.

2.4 Spregnuti sustav GC-MS

Plinska kromatografija, je analitička metoda u kojoj se komponente uparenog analita raspodjeljuju između pokretne faze (plin) i stacionarne faze (tekućina ili čvrsta tvar). Prema vrsti stacionarne faze razlikujemo plinsko–tekućinsku kromatografiju i plinsko–čvrstu kromatografiju. Eluaciju izvršava tok inertnog plina kroz kolonu, koji za razliku od ostalih pokretnih faza kod drugih tipova kromatografije ne interagira sa molekulama analita, odnosno interakcije plina nosioca s molekulama analita u plinskoj fazi su, u usporedbi s interakcijama molekula analita sa stacionarnom fazom, zanemarive. Stoga plin nosioc služi samo za prijenos molekula analita kroz kolonu. Međutim, molekule analita interagiraju sa stacionarnom čvrstom fazom te zbog toga retencijsko vrijeme pojedinog sastojka uzorka ovisi o duljini i vrsti kolone. Zbog različitih brzina gibanja kroz kolonu, sastojci uzorka daju signale pri različitim vremenima elucije. Uređaj za plinsku kromatografiju sastoji se od spremnika plina, ventila za regulaciju i dovođenje plina, termostata, kolone, sustava za injektiranje uzorka i detektora. Plinovi nosači moraju biti kemijski inertni i najčešće se koriste helij, argon, dušik i vodik. Kolone mogu biti pakirane i kapilarne, međutim za efikasniju, osjetljiviju i bržu analizu koriste se kapilarne kolone duljine 2 – 60 m i promjera 0,1 – 0,5 mm. Detektori koji se koriste u plinskoj kromatografiji temelje se na plamenoj ionizaciji, termalnoj vodljivosti, fotoionizaciji i hvatanju elektrona.⁷¹ Plinskom se kromatografijom može postići kvalitativna i kvantitativna analiza smjese uz bolje razlučivanje i u kraćem vremenu nego većinom danas uvedenih analitičkih postupaka. Metoda je pogodna za odvajanje i analizu hlapljivih spojeva ($M_r < 500$) ne suviše polarnih i termički stabilnih spojeva.⁷²

Spektrometrija masa analitička je tehnika u kojoj se molekule analita u plinskoj fazi ioniziraju, a nakon toga se nastali ioni razdvajaju i detektiraju na temelju omjera mase i naboja. Ona ima i kvalitativnu i kvantitativnu primjenu, a u analitičke se svrhe upotrebljava od ranih četrdesetih godina 20. stoljeća kada je korištena u petrokemijskoj industriji za kvantitativno određivanje smjese ugljikovodika. Masena je spektrometrija veliki procvat doživjela povezivanjem s plinskom kromatografijom čime je unaprijeđena analiza hlapljivih spojeva.

Počeci same tehnike sežu još u daleku 1897. godinu kada je J. J. Thomson otkrio elektron^{73,74} i odredio njegov omjer mase i naboja, za što je je i 1906. godine dobio Nobelovu nagradu za fiziku. On je također konstruirao prvi spektrometar masa 1912. godine. 1918. godine

A. J. Dempster je konstruirao ionski izvor za ionizaciju elektronima.⁷⁵ 1942. je napravljen prvi komercijalni instrument namijenjen analizi organskih spojeva, a 1958. su McLafferty i Gohlke prvi povezali plinski kromatograf sa spektrometrom masa.⁷⁶ Danas se spektrometrija masa koristi za određivanje izotopnog omjera atoma u uzorku, elementnog sastava uzorka, strukture anorganskih, organskih i bioloških molekula, kvalitativnog i kvantitativnog sastava smjese te strukture i sastava čvrste površine što ima izrazito široku primjenu u medicini, farmaceutskoj i petrokemijskoj industriji, forenzičkim ispitivanjima, analizi hrane, lijekova, pesticida i još mnogo toga.⁷⁷ Razlog tako velike primjene su mnoge prednosti koje ima u odnosu na ostale analitičke, instrumentne tehnike. Neke od njih su: izrazito velika osjetljivost ($LOD = 10^{-15}$ mol – 10^{-18} mol), točnost u određivanju atomske mase bolja je od 10^{-9} μ te izrazito velika rezolucija (sposobnost razdvajanja signala iona s malom razlikom u masama) koja je dovedena do vrijednosti od $8 \cdot 10^6$.

Uređaj za masenu spektrometriju sastoji se od sustava za uvođenje uzorka, ionizatora, analizatora mase, detektora iona i sustava za obradu podataka. Sustav za uvođenje uzorka služi za dovođenje uzorka u ionizacijsku komoru (ionski izvor) gdje se molekule ioniziraju i nastali ioni usmjeravaju se prema analizatoru mase. Ionizacija elektronima, najuobičajnija tehnika za hlapljive i termički stabilne spojeve mase do $1 \cdot 10^3$ Da, a spektri masa dobiveni tom tehnikom vrlo su ponovljivi i pohranjeni su u spektralnim bazama podataka. Radi na principu zagrijavanja volframove ili renijeve žice koja potom emitira elektrone koji se ubrzavaju pod potencijalom od 70 V i i sudaraju sa molekulama analita u plinskoj fazi. U trenutku sudara s molekulama analita, dolazi do prijenosa energija i izbijanja valentnog elektrona pri čemu nastaje molekulski ion u obliku pozitivno nabijenog radikala nakon čega dolazi do fragmentacije. Takav način ionizacije uzrokuje jaku fragmentaciju molekule te se u spektru masa često ne opaža signal molekulskog iona. Međutim, fragmenti omogućavaju uvid u strukturu ispitivanog spoja što može olakšati njegovu identifikaciju. Nakon ionizacije i fragmentacije nastali se ioni pomoću analizatora masa razdvajaju na temelju omjera mase i naboja. Postoji više analizatora masa (kvadrupolni, ionska stupica, analizator vremena leta, orbitrap) i separacija iona se u različitim analizatorima temelji na različitim principima. U ovom slučaju fragmentirane molekule usmjerene su prema ionskoj stupici.

Ionska stupica sastoji se od gornje, donje i prstenaste elektrode, na koje se primjenjuje kombinacija izmjeničnog i istosmjernog potencijala pri čemu nastaje “trodimenzijski kvadrupol”

u čijem se središtu zarobe ioni svih omjera mase i naboja. Pod utjecajem polja ioni unutar stupice osciliraju po putanji u obliku osmice. Mijenjanjem jačine izmjeničnog potencijala putanja određenog omjera m/z postaje nestabilna i ion izlazi kroz donji otvor na nosaču iz stupice usmjeren prema detektoru. Dakle ioni nastali u ionskom izvoru usmjeruju se gradijentima potencijala i tlaka te se razdvajanje odvija u vremenu.⁷⁸

Kako bi se mogli određivati sastojci složenih smjesa, spektrometar masa često je spojen s plinskim kromatografom. U takvim vezanim sustavima spektrometar masa ima funkciju detektora, a kromatograf se može promatrati kao sustav za odjeljivanje i dovođenje smjese uzorka do spektrometra masa. Rezultat GC-MS eksperimenta je skup vektora u trodimenzionalnom prostoru razapetom trima osima: retencijsko vrijeme, omjer mase i naboja te intenzitet. Svako retencijsko vrijeme posjeduje kromatogram koji sadrži skup omjera mase i naboja s pripadajućim intenzitetima. Iz toga slijedi da je kromatogram dvodimenzionalni prikaz ovisnosti intenziteta, odnosno odziva detektora o vremenu, a maseni spektar je samo skup svi točaka s istim vremenom.

U ovome radu koristi se spektrometar masa s ionizacijom elektronima i ionskom stupicom kao analizatorom, odnosno detektorom.

3 Eksperimentalni dio

3.1 Priprema uzoraka i postupak reakcije

3.1.1 Opće napomene

Reakcija je provođena u HCl (p.a., $w=37\%$, Carlo Erba Reagents) uz bezvodni SnCl_2 (99%, Acros organics) kao reducens. Kontrola čistoće kositrovog(II)klorida provedena je termogravimetrijskom analizom (TGA), koja je pokazala odsustvo vode ($w<0,01\%$) (slika D1).

Reakcija je izvođena uz konstantni omjer množina reaktanata ($\text{PhNO}_2:\text{SnCl}_2:\text{HCl} = 1:4:20$). Temperatura je regulirana pomoću magnetske mješalice s grijalicom (IKA[®], Rct basic), a reakcija je provođena pri 5 °C, 20 °C, 30 °C i 40 °C.

Prije upotrebe, nitrobenzen (p.a., Odczynniki Chem.- Gliwice) pročišćen je destilacijom pod sniženim tlakom. Za neutralizaciju alikvota reakcijske smjese korišten je natrijev hidroksid (p.a., T.T.T d.o.o.), odnosno njegova vodena otopina (12,00 g u 100 mL), dok su organski reaktanti i produkti ekstrahirani upotrebom dietil-etera (Avantor inc.)

GC-MS analiza uzoraka provedena je na Varian Saturn 2200 uređaju.

3.1.2 Postupak

Klorovodična kiselina (16,2 mL, 0,195 mol) odpipetirana je u trogrlu tikvicu od 200 mL s hladilom, termometrom i lijevkom za dokapavanje (slika D2). Zatim je dodan kositrov(II) klorid (7,40 g, 0,039 mol) uz miješanje na magnetskoj mješalici. Prije početka reakcije sama je smjesa hlađena ili grijana preko vodene kupelji. Reakcija je pokrenuta dodatkom nitrobenzena (1 mL, $9,75 \times 10^{-3}$ mol) otvaranjem lijevka za dokapavanje, čime počinje i mjerenje vremena. Reakcija je provođena uz žustro miješanje, kako bi se osiguralo da nitrobenzen ne pluta po površini reakcijske smjese.

Alikvoti reakcijske smjese (200 μL) sakupljani su automatskom mikropipetom u različitim vremenskim intervalima. Veličina vremenskih intervala ovisila je o temperaturi pri kojoj se reakcija provodila, kao i o tome je li mjeren početak, sredina ili kraj reakcije. Sakupljeni alikvoti su dodavani u hlađene (-5 °C) epruvete sa smjesom NaOH (1 mL) i dietil-etera (2 mL)

koje su zatim žustro promućkane. S obzirom da je reakcijska smjesa naglo ohlađena, iznimno razrijeđena te je neutraliziran suvišak klorovodične kiseline, odnosno anilin-hidroklorid je preveden u anilin, reakcija je zaustavljena. Iz epruveta, gornji organski sloj (1 mL) je izvađen pomoću siringe volumena 10 mL te profiltriran (Cronus, PTFE, 0,2 μm). Tako profiltrirani uzorci snimani su upotrebom vezanog sustava GC-MS. Kraj reakcije određivan je GC-MS analizom, praćenjem nestanka signala nitrobenzena.

3.2 GC-MS analiza

Vezani sustav GC-MS korišten za snimanje uzoraka je Varian Saturn 2200 (slika D3) GC-MS (Varian Inc.) koji se sastoji od CP-3800 plinskog kromatograma i 2000 Series Ion Trap spektrometra masa. Ionizator u navedenom vezanom sustavu temelji se na ionizaciji elektronima. Za kromatografiju korištena je kolona Agilent J&W VF-5ms (poli-5% difenil-95% dimetilsiloksan) koja predstavlja stacionarnu fazu, a kao mobilna faza korišten je helij koji je prolazio kolonom stalnim protokom od 1 ml/min.

6 μ L profiltriranog uzorka ubrizgano je Hamilton 1701 RN (Hamilton Company) injekcijom u GC-MS sustav. Prve dvije minute, temperatura kolone održavana je na 105°C. zatim, temperatura kolone se povećava do 200 °C, brzinom od 30 °C/min (3 min), nakon čega slijedi hlađenje kolone do početne temperature. Kromatografski podaci bilježe se od trenutka ubrizgavanja uzorka u instrument do 4,5 min., a maseni spektri od druge minute nadalje.

Za svaku temperaturu prikupljeno je 25-50 uzoraka te je svaki uzorak radi konzistentnosti i smanjenja pogreške, sniman dva puta.

Praćenjem kromatograma uočena su tri karakteristična signala pri 2,32 min, 2,78 min i 3,55 min. Interpretacijom masenih spektara utvrđeno je da signali pripadaju nitrobenzenu (reaktant), nitrozobenzenu (međuprodukt). i anilinu (produkt).. Integriranjem površine ispod signala promatrala se promjena udjela pojedine komponente u vremenu.

3.3 Obrada podataka

3.3.1 Određivanje koncentracije

Korekcija bazne linije kromatograma provedena je *airPLS* metodom (*adaptive iteratively reweighted Penalized Least Squares*). Algoritam izgladivanja signala uzima u obzir i odstupanje eksperimentalnih podataka od utočnjene krivulje i kvalitetu bazne linije. Svaki korak prilagodljivog iterativnog postupka uključuje rješavanje problema najmanjih kvadrata prema jednadžbi:

$$Q = \sum_{i=1}^m w_i |x_i - z_i|^2 + \lambda \sum_{j=2}^m |z_j - z_{j-1}| \quad (3.1)$$

gdje su x_i točke originalnog signala, z_i vrijednosti na dobivenoj krivulji, a Q predstavlja optimalni omjer odstupanja od originalnog signala. Težinski faktori w_i se dobivaju iterativno, a parametar λ određuje udio utočnjene bazne linije u ukupnoj grešci. Parametar λ korisnik na temelju iskustva sam procjenjuje, ali optimalna vrijednost kaznenog faktora se za različite spektre određuje metodom pokušaja i pogreške dok se ne postigne optimum bazne linije.⁷⁹

Nakon korekcije bazne linije, izračunate su površine signala anilina, nitrobenzena i nitrozobenzena numeričkim integriranjem, metodom pravokutnika u *Microsoft Excel* programu. Anilin, nitrobenzen i nitrozobenzen su jedini spojevi s dušikom koji daju signal. Uzimajući to u obzir kao i to da je u svakom od njih prisutan samo jedan dušikov atom, odnosno da se broj dušikovitih atoma ne mijenja, može se zaključiti da je tijekom cijele reakcije njihov zbroj konstantan. Stoga je moguće dijeljenjem površine pojedinog signala s ukupnom površinom, izračunatom kao zbroj površina gornja tri signala, dobiti omjere pojedinih spojeva u uzorku.

3.3.2 Određivanje kinetičkih parametara

Analiza kinetičkih podataka provedena je nelinearnom metodom najmanjih kvadrata utočnjavanjem eksperimentalnih podataka na funkcije dane jednadžbama (3.2) i (3.3) koristeći program *Wolfram Mathematica*

$$x = a_1 e^{-kt} \quad (3.2)$$

$$x = a_0 + a_1 e^{-kt} \quad (3.3)$$

Prva funkcija rabljena je za kinetiku smanjenja koncentracije nitrobenzena, a druga, rastuća za kinetiku nastanka anilina.

Pokušana je i analiza podataka prema formuli (3.4)

$$x = a_0 + a_1 e^{-k_1 t} + a_2 e^{-k_2 t} \quad (3.4)$$

koja odgovara nastanku konačnog produkta (anilina) dvije uzastopne reakcije (2.9), ali podaci nisu bili dovoljno dobri za bilo kakve smislene zaključke.

3.3.3 Određivanje aktivacijskih parametara

Iz dobivenih koeficijenata brzine reakcije na pojedinim reakcijskim temperaturama izračunali smo aktivacijske parametre, $\Delta^\ddagger H^\circ$ i $\Delta^\ddagger S^\circ$, utočnjavanjem na Eyringovu jednadžbu (2.11), odnosno na njen linearizirani oblik

4 Rezultati i rasprava

4.1 Analiza kromatograma i potencijalnih međuprodukata

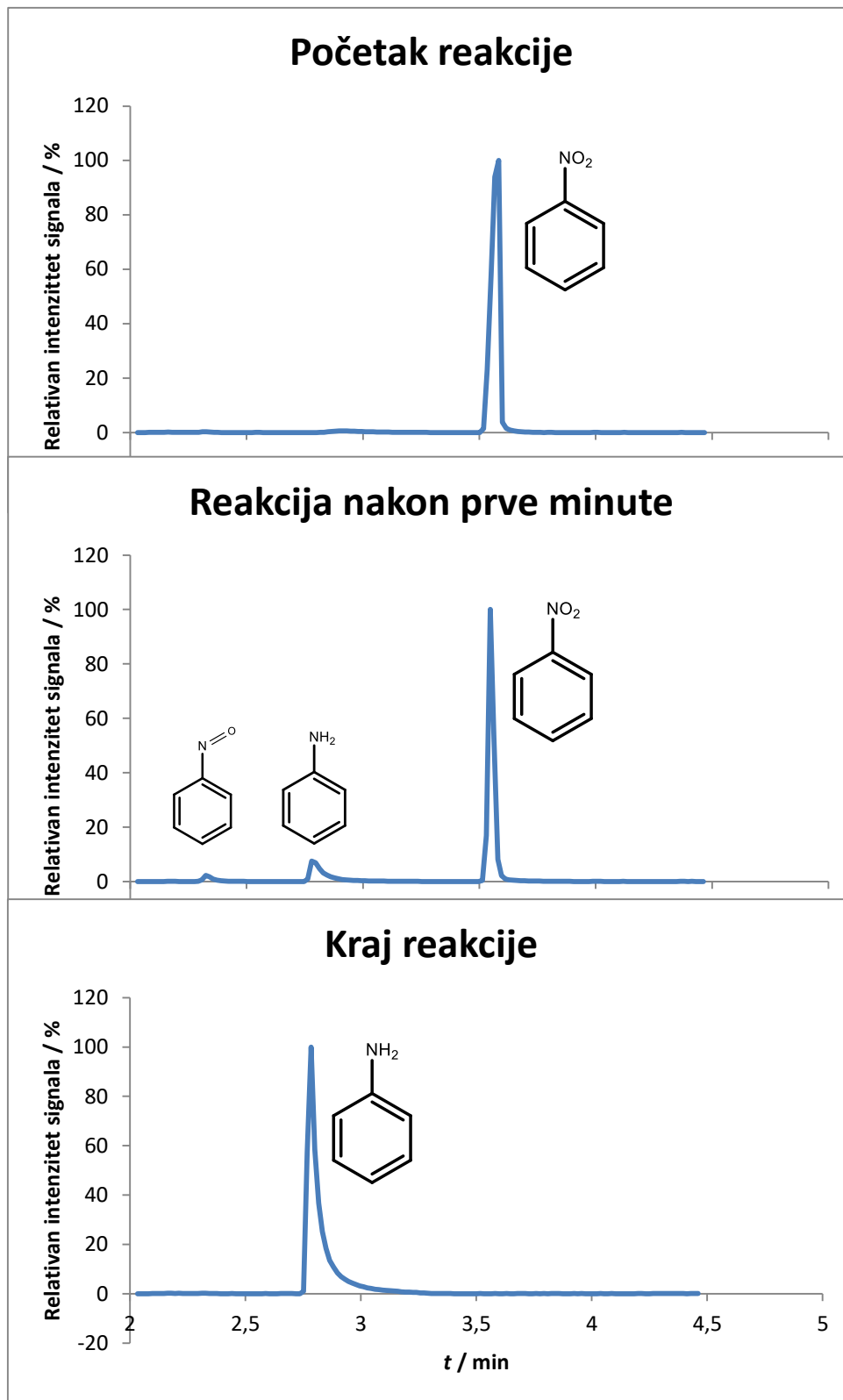
Na [slici 4](#) prikazana su tri kromatograma, koji su snimljeni za reakciju pri jednoj temperaturi te se iz njih vidi tijek reakcije. Na početku je prisutan samo jedan signal ($t=3,55$ min), nakon približno jedne minute od početka reakcije prisutna su tri karakteristična signala ($t=2,32$ min, $t=2,78$ min, $t=3,55$ min) te je na kraju reakcije opet prisutan samo jedan signal ($t=2,78$ min). Takav se tijek reakcije može vidjeti i kod svih ostalih kromatograma snimljenih za reakcije pri različitim temperaturama gdje se opet pojavljuju samo tri navedena signala. Svakom kromatografskom signalu pridružen je odgovarajući spektar masa pomoću kojih su identificirani pojedini sastojci reakcijske smjese.

[Slika 5](#) prikazuje maseni spektar spoja koji odgovara prvom kromatografskom signalu ($t=2,32$ min). Na njemu se jasno vide četiri signala ($m/z=107, 77, 51$ i 50). Iako je ionizacija provedena elektronima te se često, zbog izrazito jake fragmentacije, ne vidi signal molekulskog iona, on je ovdje prisutan i odgovara $m/z=107$. Ovdje vrijedi i pravilo dušika koje kaže da neparna vrijednost m/z molekulskog iona upućuje na neparan broj dušikovih atoma. Najintenzivniji ili bazni signal prisutan je na $m/z=77$. Molekulska masa $M_r=77$ karakteristična je za fragment $C_6H_5^+$. Kada se pogleda razlika mase između molekulskog iona i tog fragmentiranog iona ona točno iznosi $M_r=30$, što odgovara gubitku N=O skupine. Signal fragmentiranog iona pri $m/z=51$ nastaje zbog karakterističnog gubitka C_2H_2 skupine aromata te taj signal odgovara upravo $C_4H_3^+$. Prilikom fragmentacije može doći i do jednostavnog gubitka radikala vodika (H^\bullet), što odgovara signalu pri $m/z=50$. Iz navedenog se može zaključiti da prvi kromatografski signal odgovara nitrozobenzenu (Ph-N=O), a njegova fragmentacija prikazana je [shemom 5](#).

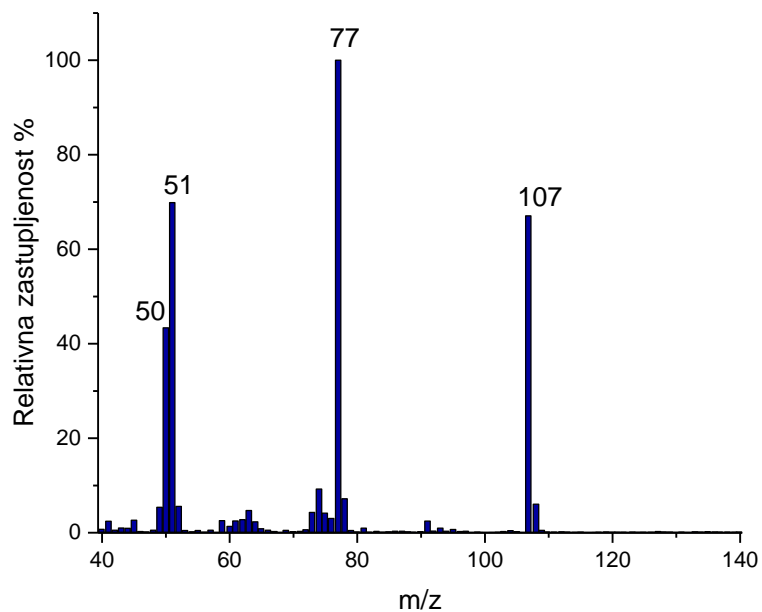
Na [slici 6](#) prikazan je maseni spektar spoja koji odgovara drugom kromatografskom signalu ($t=2,78$ min). Na njemu se vide tri signala ($m/z=93, 66$ i 65). Prema iznosu m/z baznog signala koji je ujedno i molekulski može se opet zaključiti da spoj ima jedan dušikov atom. Iako je u ovom slučaju karakteristični signal aromatskog prstena ($m/z=77$) izostao, može se pretpostaviti da ga spoj ima u svojoj strukturi, zbog sve većeg porasta intenziteta signala pri većim vrijednostima m/z . Razlika omjera mase i naboja između $m/z=93$ i $m/z=66$ iznosi 27 što bi odgovaralo gubitku HCN skupine i još jednog radikalskog vodika pri čemu ostaje $C_5H_6^+$. Signal pri $m/z=65$ onda

naravno odgovara $C_5H_5^{+}$ fragmentu. I još razlika između $m/z = 93$ i $m/z = 77$ iznosi 16 što točno odgovara gubitku NH_2 skupine. Sve upućuje na to da drugi kromatografski signal odgovara anilinu ($Ph-NH_2$) što se može pokazati i shemom njegove fragmentacije ([shema 6](#)).

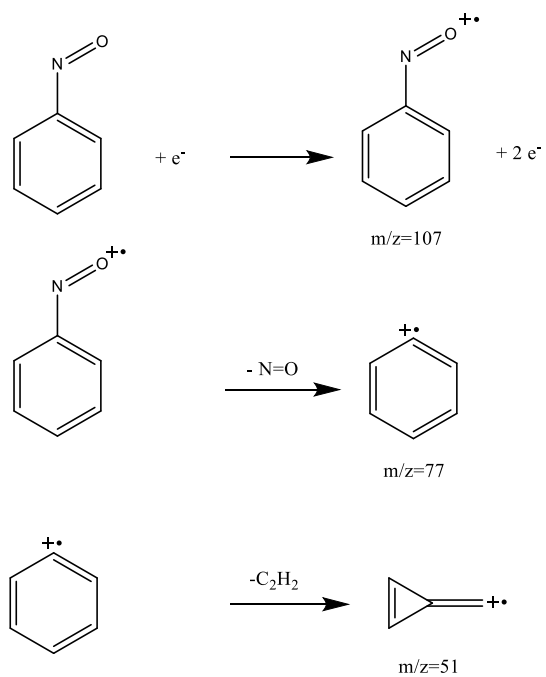
I na kraju, maseni spektar koji odgovara trećem kromatografskom signalu ($t=3,55$ min) prikazan je na [slici 7](#). U njemu je prisutno sedam signala ($m/z = 123, 107, 93, 77, 65, 51, 50$ i 46). Molekulski signal ($m/z=123$) je ujedno i bazni te se i za njega može pretpostaviti da vrijedi dušikovo pravilo. Sa sigurnošću se može reći da je u spoju prisutan benzenski prsten zbog signala pri $m/z=77$. Razlika omjera mase i naboja između molekulskog signala i fragmentiranog iona $C_6H_5^{+}$ iznosi 46 što odgovara gubitku NO_2 skupine, a ta je i skupina vidljiva u spektru. Samo na temelju ova tri signala može se zaključiti da se radi o nitrobenzenu ($Ph-NO_2$). Ostali signali posljedica su fragmentacije nitrobenzena ([shema 7](#))



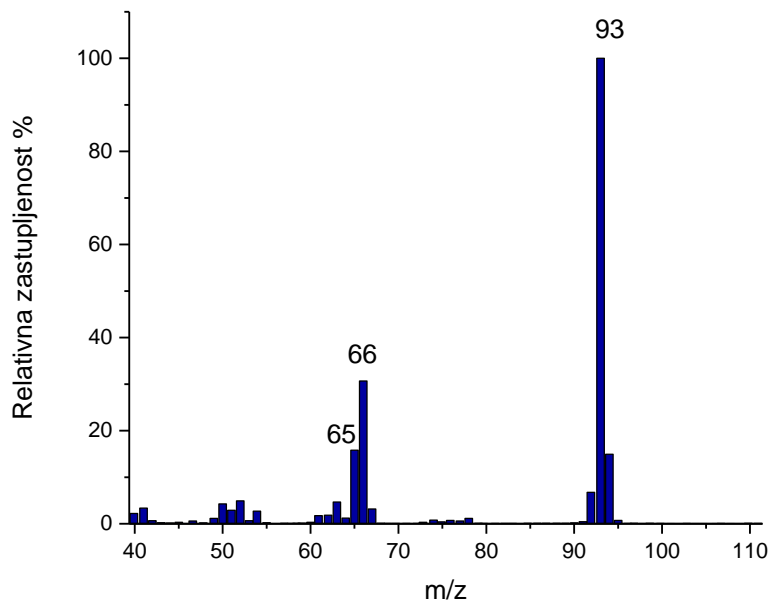
Slika 4 Kromatografski tijek reakcije



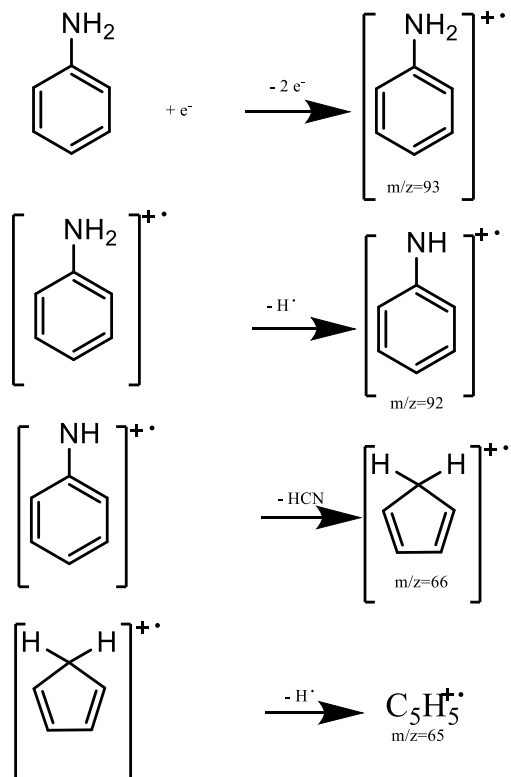
Slika 5 Maseni spektar nitrozobenzena



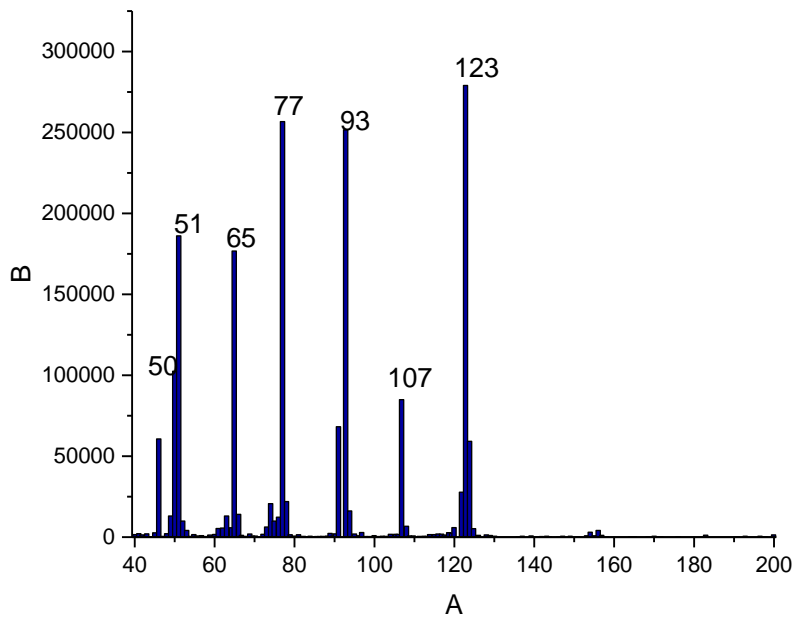
Shema 5 Shema fragmentacije nitrozobenzena



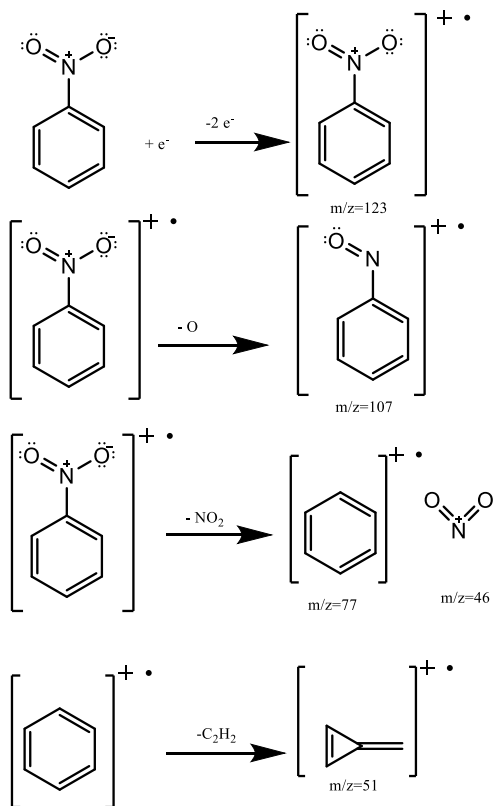
Slika 6 Maseni spektar anilina



Shema 6 Shema fragmentacije anilina



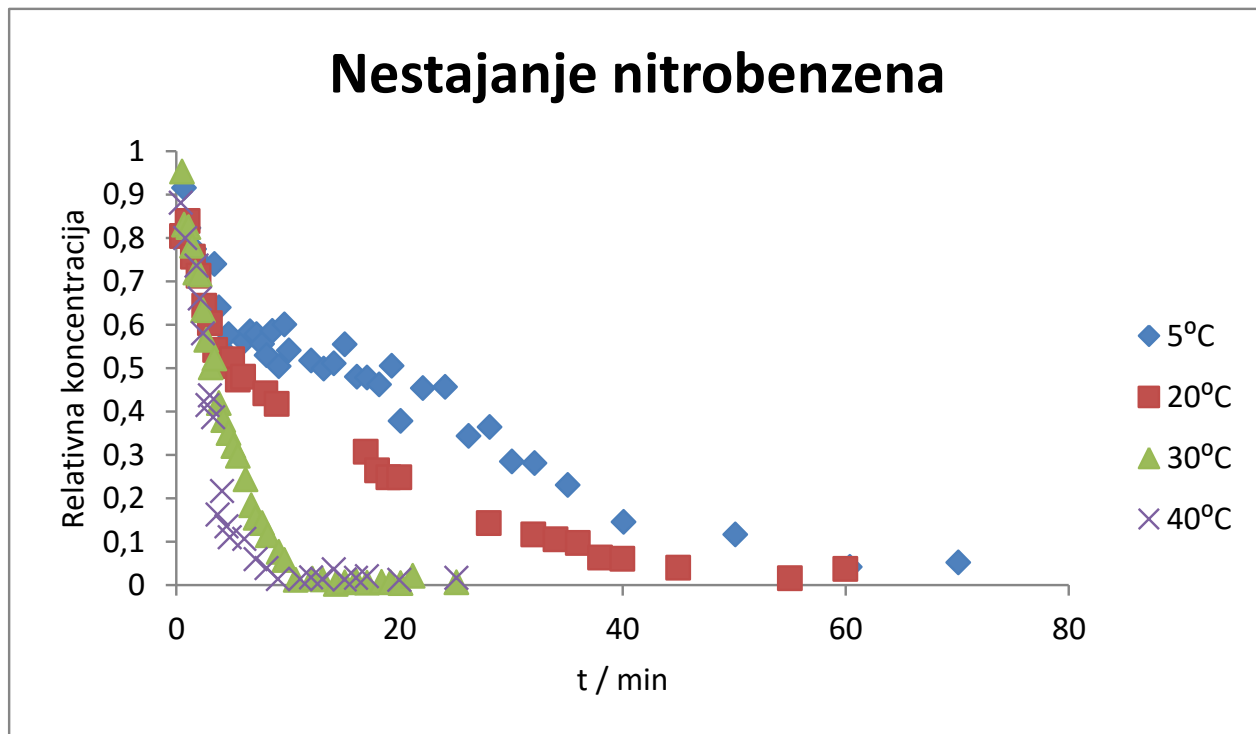
Slika 7 Maseni spektar nitrobenzena



Shema 7 Shema fragmentacije nitrobenzena

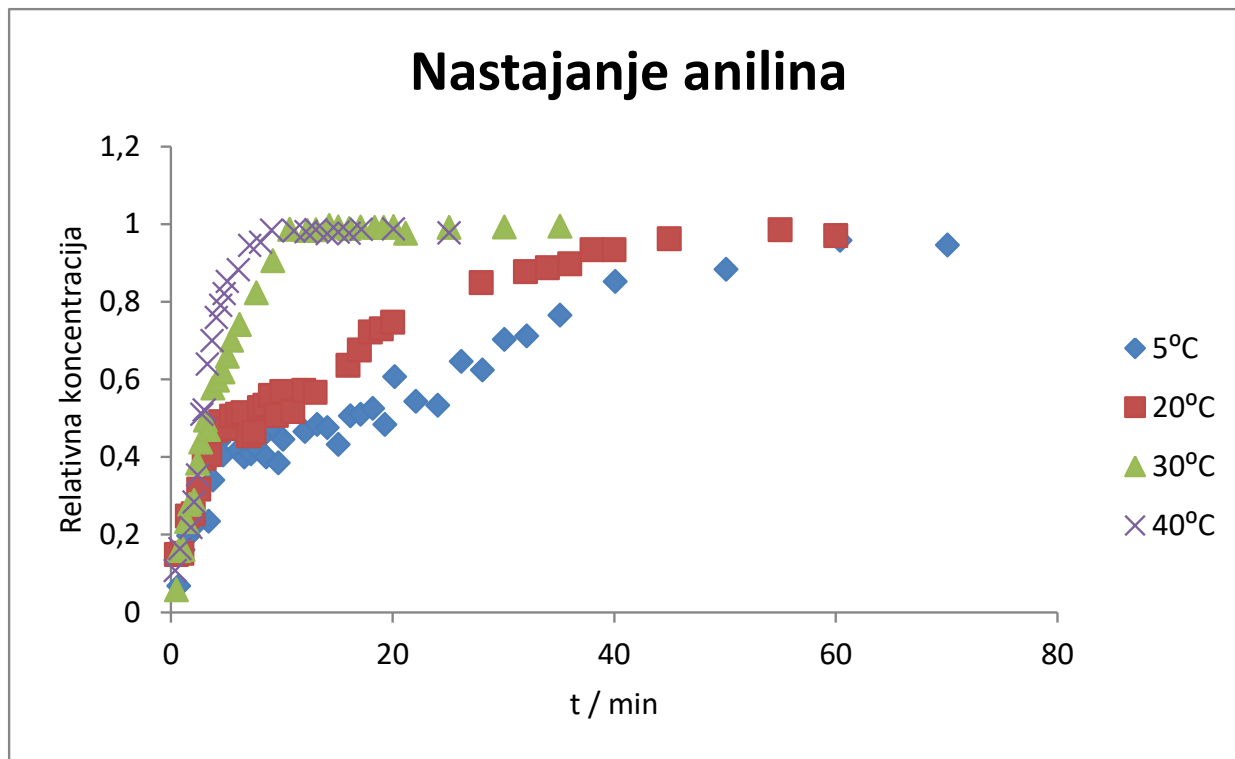
4.2 Analiza kinetičkih podataka

Svi podaci potrebni za kinetičko razmatranje reakcije dobiveni su iz površina ispod kromatografskih signala nitrobenzena, anilina i nitrozobenzena na način kako je to opisano u poglavlju 3.3.1.



Slika 8 Pad relativne koncentracije nitrobenzena u vremenu pri različitim temperaturama reakcijske smjese

Ti su podaci najprije prikazani grafički kako bi se dobio općeniti uvid u tijek reakcije (slike 8 i 9). Usporedbom grafova nestanka nitrobenzena i nastanka anilina u vremenu može se vidjeti da se ta dva procesa (gotovo) istovremena.



Slika 9 Porast relativne koncentracije anilina u vremenu pri različitim temperaturama reakcijske smjese

Daljnja analiza kinetičkih podataka provedena je pomoću programa *Wolfram Mathematica* tako da su eksperimentalni podaci nitrobenzena i anilina utočnjeni na funkcije dane jednadžbama (3.2) i (3.3) spomenutim u poglavlju 3.3.2. Nitrozobenzen nije odabran za kinetičko ispitivanje iz razloga što je on njegova koncentracija u usporedbi s koncentracijama nitrobenzena i anilina zanemariva.

Nakon provedene obrade podataka, dobivene su željene konstante brzina za nestanak nitrobenzena i nastanak anilina pri različitim temperaturama, koje su i tablično prikazane (tablica 1). Zasebno su prikazane konstante brzina navedenih reakcija, za prvo mjerenje i za drugo mjerenje uzoraka reakcijske smjese koje je provedeno GC-MS vezanim sustavom.

Tablica 1 Konstante brzina za nestanak nitrobenzena i nastanak anilina pri različitim temperaturama

T/K	$k_{\text{nitrobenzen}}/s^{-1}$ (1. mjerenje)	$k_{\text{nitrobenzen}}/s^{-1}$ (2. mjerenje)	k_{anilin}/s^{-1} (1. mjerenje)	k_{anilin}/s^{-1} (2. mjerenje)
278,15	$5,119 \cdot 10^{-4}$	$4,871 \cdot 10^{-4}$	$3,07 \cdot 10^{-4}$	$3,57 \cdot 10^{-4}$
293,15	$9,217 \cdot 10^{-4}$	$9,168 \cdot 10^{-4}$	$9,77 \cdot 10^{-4}$	$9,11 \cdot 10^{-4}$
303,15	$4,070 \cdot 10^{-3}$	$3,967 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$	$2,88 \cdot 10^{-3}$
313,15	$5,697 \cdot 10^{-3}$	$6,358 \cdot 10^{-3}$	$5,55 \cdot 10^{-3}$	$6,40 \cdot 10^{-3}$

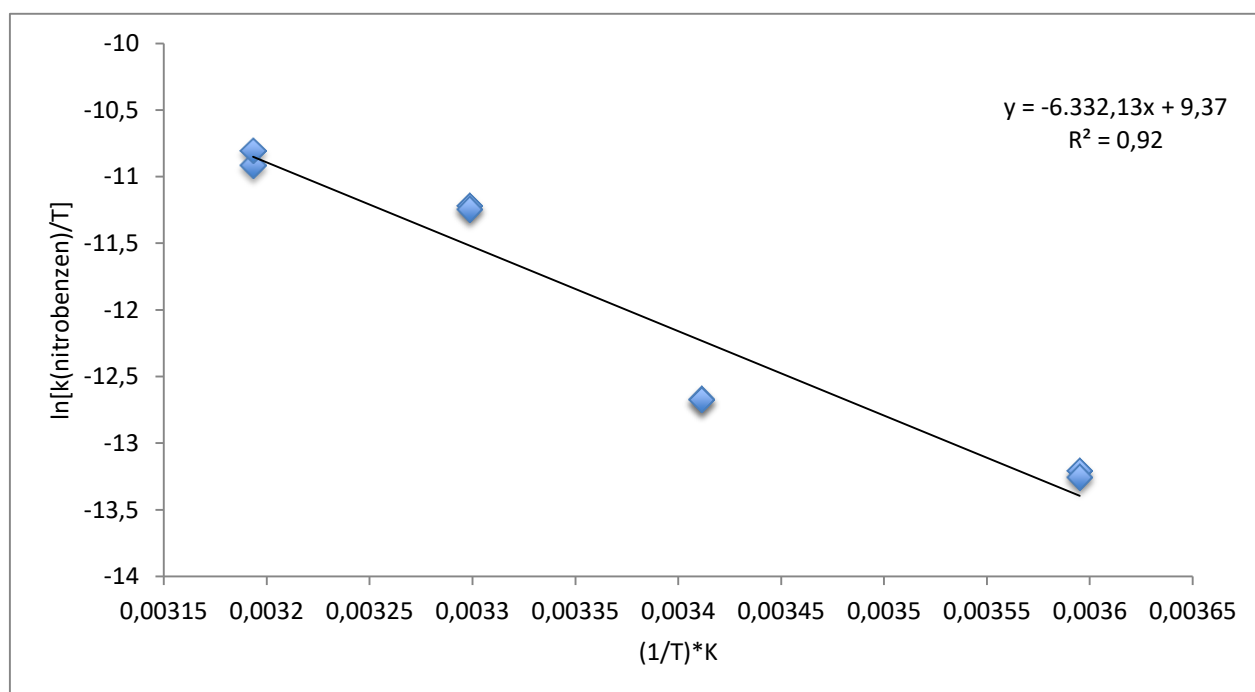
S obzirom da između reakcije nastaje i nitrozobenzen, kao međuproduct reakcije, kojeg smo detektirali upotrebom vezanog sustava GC-MS, a konstante brzina nestanka nitrobenzena i nastanka anilina, su gotovo iste, može se zaključiti da svi potencijalni koraci reakcije nakon spore reakcije nitrobenzena, uključivši nastanak i nestanak nitrozobenzena, nemaju (gotovo) nikakvog doprinosa u smislu određivanja ukupne brzine reakcije. Drugim riječima, ukupna reakcija redukcije nitrobenzena kinetički je ekvivalentna reakciji u kojoj u jednom stupnju iz nitrobenzena nastaje anilin.

S obzirom da su konstante brzina reakcije za nestanak nitrobenzena i nastanak anilina gotovo iste, može se zaključiti da niti jedan od elementarnih koraka reakcije nakon njenog sporog stupnja nemaju (gotovo) nikakvog utjecaja na brzinu nastanka anilina. Drugim riječima, ukupna reakcija redukcije nitrobenzena kinetički je ekvivalentna reakciji u kojoj u jednom stupnju iz nitrobenzena nastaje anilin. Da se reakcija ne odvija u jednom koraku evidentno je iz prisutnosti nitrozobenzena, kojeg smo detektirali upotrebom vezanog sustava GC-MS.

4.3 Temperaturna ovisnost koeficijenta brzine reakcije prema Ahreniusu i Eyringu

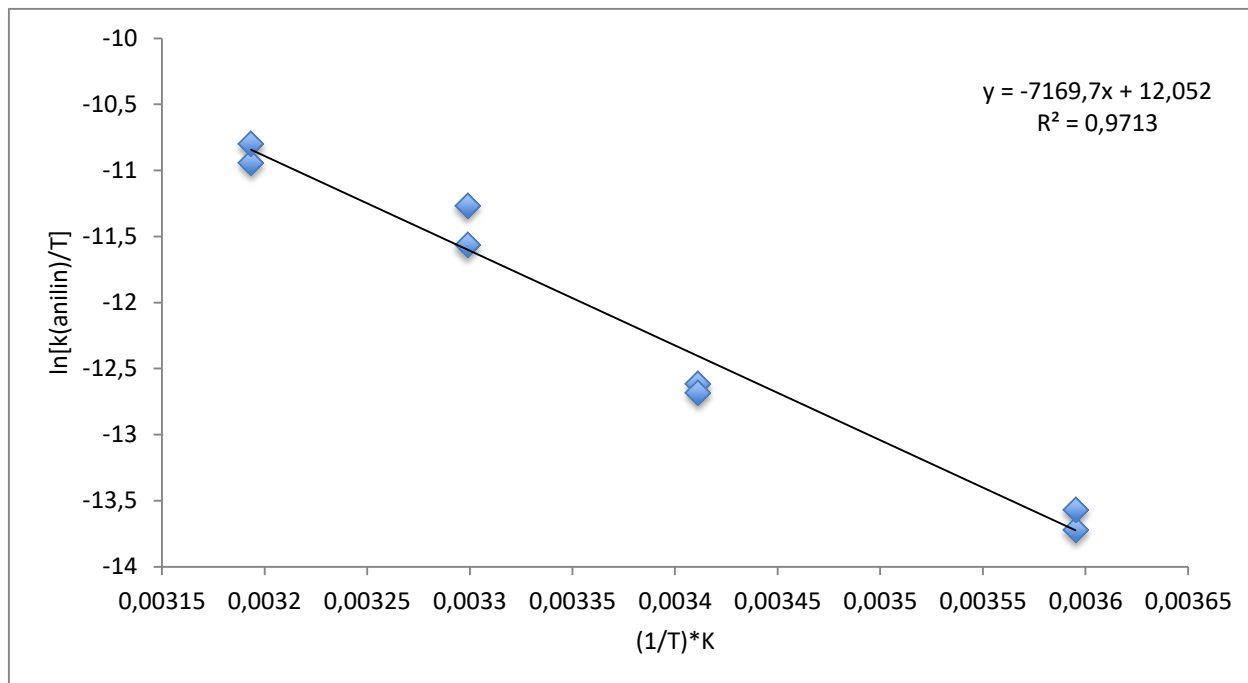
Temperaturne ovisnosti koeficijenta brzine reakcije prema Eyringu dobivene su na način kako je to opisano u poglavlju 3.3.3.

Na slikama 11 i 12 redom su prikazani grafovi temperaturne ovisnosti koeficijenata brzine reakcije, dobiveni za nestanak nitrobenzena i za nastanak anilina prema funkcijama koje su dane jednadžbama (3.2) i (3.3).



Slika 10 Graf temperaturne ovisnosti koeficijenta brzine reakcije dobiven za nestanak nitrobenzena

Nagibi pravaca imaju negativne vrijednosti iz čega slijedi da uvođenjem energije u sustav, odnosno porastom temperature raste i brzina reakcije. To se može potkrijepiti i teorijom sudara¹⁹ i teorijom prijelaznog stanja.²¹ Prema teoriji sudara, da bi došlo do kemijske reakcije nužan je povoljan i nelastičan sudar molekula koje u njoj sudjeluju. Pod pojmom „povoljan“ želi se reći da molekule moraju prilikom sudara imati više energije nego što je energijska barijera same reakcije. Ta se energija uvodi povećanjem temperature zbog čega raste kinetička energija molekula, a time i frekvencija sudara zbog čega je ubrzan prijelaz preko energijske barijere,



Slika 11 Graf temperaturne ovisnosti koeficijenta brzine reakcije dobiven za nastanak anilina

odnosno ubrzana je sama reakcija. Prema teoriji prijelaznog stanja se reaktant nalazi u ravnoteži s aktiviranim kompleksom. Konstanta brzine za pretvorbu aktiviranog kompleksa u produkt povezana je s vibracijom aktiviranog kompleksa. Međutim, neće svaka oscilacija povezana s odgovarajućim vibracijskim modom rezultirati prijelazom aktiviranog kompleksa u produkt. Uvođenjem energije u sustav, odnosno povećanjem temperature statistički se povećava vjerojatnost da svaki atomi koji čine aktivirani kompleks postignu točno određeni mod vibracije i povoljan razmještaj u trenutku prijelaza aktiviranog kompleksa u produkt.

U tablici 2 prikazani su aktivacijska entalpija i entropija ($\Delta^\ddagger H^\circ$, $\Delta^\ddagger S^\circ$) te aktivacijska Gibbsova energija ($\Delta^\ddagger G^\circ$) koji su dobiveni za nestanak anilina i nastanak nitrobenzena. Usporedbom dobivenih parametara za nestanak nitrobenzena i nastanak anilina, može se vidjeti da su predznakom isti, a iznosom relativno međusobno slični. Aktivacijska entalpija je pozitivnog predznaka, što upućuje na to da je za savladavanje energijske barijere potrebno dovesti energiju u sustav. Dobivena je izrazito negativna aktivacijska entropija zbog čega se sa sigurnošću može reći da u prijelaznom stanju najsporijeg koraka reakcije dolazi do asocijacije molekula koje u njemu sudjeluju.

Tablica 2 Eksperimentalno dobiveni parametri za reakciju nestanka nitrobenzena i reakciju nastanka anilina

	$\Delta^\ddagger H^\circ$ / kJ mol ⁻¹	$\Delta^\ddagger S^\circ$ / J K ⁻¹ mol ⁻¹	$\Delta^\ddagger G^\circ$ / kJ mol ⁻¹
Nestanak nitrobenzena	52,6	-120	88,62066308
Nastanak anilina	59,6	-97	88,30230364

5 Zaključak

Temeljem rezultata dobivenih eksperimentalnim praćenjem kiselinski katalizirane redukcije nitrobenzena upotrebom kositrova(II) klorida kao reducensa zaključili smo da se reakcija povećanjem temperature ubrzava. Na temelju kromatograma i analiziranih masenih spektara zaključeno je da se ona odvija barem u dva koraka, pri čemu kao međuprodukt nastaje nitrozobenzen. Analizom kinetičkih podataka ustanovljeno je da su brzine nestanka nitrobenzena i nastanka anilina gotovo iste, što znači da niti jedan od elementarnih koraka reakcije nakon njenog sporog stupnja nemaju (gotovo) nikakvog utjecaja na brzinu nastanka anilina. Na temelju negativne aktivacijske entropije može se zaključiti da spori stupanj uključuje sudar dvije vrste, najvjerojatnije kositrenog aniona i protonirane molekule nitrobenzena. Detekcija nitrozobenzena u reakciji ukazuje na njen višestupanjski mehanizam.

6 Sažetak

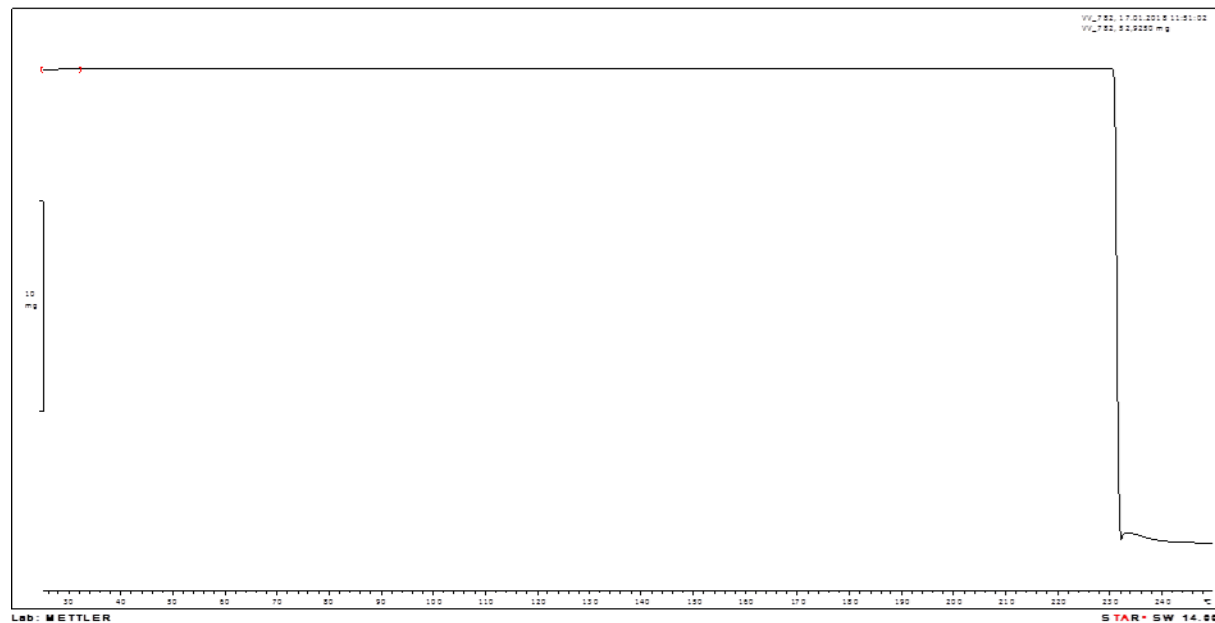
Kinetički je proučavana reakcija redukcije nitrobenzena pomoću kositrovog(II) klorida otopljenog u klorovodičnoj kiselini. Za praćenje tijeka reakcije korištena je analitička metoda GC–MS kojom su identificirani nitrozobenzen kao međuprodukt i anilin kao završni produkt reakcije. Koeficijenti brzine reakcije dobiveni su utočnjavanjem kinetičkih podataka prema formuli za kinetiku prvoga reda. Iz dobivenih konstanti brzine reakcije na više temperatura izračunati su aktivacijski parametri ($\Delta^\ddagger H^\circ$, $\Delta^\ddagger S^\circ$, $\Delta^\ddagger G^\circ$) korištenjem lineariziranog oblika Eyringove jednadžbe. Zaključeno je da se redukcija nitrobenzena u koncentriranoj klorovodičnoj kiselini upotrebom kositrova(II) klorida odvija u više koraka. Negativna standardna aktivacijska entropija sugerira bimolekularni spori stupanj u kojemu najvjerojatnije sudjeluju reducens i protonirana molekula nitrobenzena, nakon kojeg slijedi više brzih koraka koji ne utječu na ukupnu brzinu nastanka anilina.

Ključne riječi: nitrobenzen, anilin, kositrov(II) klorid, redukcija, GC-MS, kinetika

7 Summary

Reduction reaction of nitrobenzene with tin(II) chloride dissolved in hydrochloric acid was kinetically studied. To track the reaction, analytical method GC–MS was used, which confirmed nitrosobenzene as the intermediate and aniline as the final product. Reaction rate constants were calculated by fitting experimental kinetic data to the kinetic model for first order reaction. Activation parameters ($\Delta^\ddagger H^\circ$, $\Delta^\ddagger S^\circ$, $\Delta^\ddagger G^\circ$) were calculated from rate constants obtained at different temperatures, using linearized form of the Eyring equation. It was concluded that that mechanism of nitrobenzene reduction in concentrated hydrochloric acid using tin(II) chloride consists of several steps. Negative standard activation entropy suggests bimolecular slow step, comprising of reducing species and protonated nitrobenzene, followed by multiple fast steps, not affecting the rate of aniline formation.

8 Dodatci



Slika D1 Graf termogravimetrijske analize kositrova(II)klorida koji je korišten u reakciji



Slika D3 Varian Saturn 2200 GC-MS uređaj na kojem su snimani uzorci



Slika D2 Aparatura koja je korištena za izvođenje reakcije

9 Životopis

9.1 Hrvoje Dumić

Rođen sam 26. rujna 1994. u Zagrebu. Osnovnu školu Stenjevec pohađao sam od 2000. do 2008. kada sam i upisao Gimnaziju Lucijana Vranjanina u Zagrebu. 2013. godine upisao sam preddiplomski studij kemije, istraživački smjer, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, koji sam, sa završnim radom na temu *Strategije sinteze i biološka aktivnost Sertralina* završio 2017. godine. Te sam godine upisao diplomski studij kemije, također na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu, smjer istraživački- grane analitičku i organsku kemiju. 2015. godine sudjelovao sam na „Danu otvorenih vrata“ Kemijskog odsjeka, a 2017. sam bio demonstrator u *Praktikumu organske kemije 1* te 2018. demonstrator u *Praktikumu organske kemije 2*. Zadnjih šest mjeseci volontirao sam na zavodu za organsku kemiju što je i rezultiralo ovim radom kojega prijavljujem za rektorovu nagradu.

9.2 Stjepan Dorić

Rođen sam 12. kolovoza 1995. u Osijeku. Osnovnu školu „Retfala“ pohađao sam od 2002. do 2010. kada sam i upisao I. Gimnaziju Osijek. 2014. godine upisao sam preddiplomski studij kemije, istraživački smjer, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu. Trenutno sam student treće godine i pišem završni rad na temu *Reakcije organskih spojeva na površinama*. Svake godine aktivno sam sudjelovao na „Danu otvorenih vrata“ Kemijskog odsjeka. Zadnjih godinu dana volontirao sam na zavodu za organsku kemiju što je i rezultiralo ovim radom kojega prijavljujem za rektorovu nagradu.

10 Popis literature¹

- [1] H. K. Porter, *Org. Reactions*, **20** (1973) 456 – 467
- [2] Gerald Booth, *Nitro Compounds, Aromatic*, Vol. **24**, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2012. str. 301
- [3] C. O. Henke, J. V. Vaughen, *Reduction of Aryl Nitro Compounds*, U. S. Patent 234804, 1940.
- [4] T. Kahl, K. W. Schröder, F. R. Lawrence, W. J. Marshall, H. Höke, R. Jäckh, "Aniline" in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons: New York, 2007
- [5] M. Tomin, I. Rončević, Z. Mihalić, *Croat Chem. Acta* **89** (2015), 31-35.
- [6] M. Tomin, *Računalno ispitivanje mehanizma redukcije nitrobenzena*, Diplomski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [7] S. Yamabe, S. Yamazaki, *J. Phys. Org. Chem.* **29** (2016) 361-367.
- [8] S. M. Bashi, N. F. Mailah, M. A. Mohd Razdi, *Cathodic Protection System*, National Power and Energy Conference (PECon), Bangi, Malaysia, 2003. 366-370.
- [9] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, *Electrochim. Acta.* **45**, (2000) 2575-2594.
- [10] Z. Tóth, *J. Chem. Educ.* **74** (1997) str. 744.
- [11] Margareta R. A. Blomberg, Pia Ålderöth, The mechanism for oxygen reduction in cytochrome c dependent nitric oxide reductase (cNOR) as obtained from a combination of theoretical and experimental results., *BBA – Bioenergetics* (2017), doi: [10.1016/j.bbabi.2017.08.005](https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2017.08.005)
- [12] González Esquivel, D. Ramírez-Ortega, D. Pineda, B. Castro, N. Ríos, C. Pérez de la Cruz, V. Kynurenine, Pathway metabolites and enzymes involved in redox reactions, *Neuropharmacology* (2016), doi: [10.1016/j.neuropharm.2016.03.013](https://doi.org/10.1016/j.neuropharm.2016.03.013)
- [13] R. J. Jensen, J. A. Bassham, *P. Natl. Acad. Sci. USA.* **56** (1966) 1095-1101.
- [14] J. G. Smith, I. Ho, *Tetrahedron Lett.* **38** (1971) 3541-3544.
- [15] R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 872-877.
- [16] S. A. Alkaitis, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 3549-3554.
- [17] F. Hollmann, I. W. C. E. Arends, K. Buehler, *ChemCatChem.* **2** 762-782.
- [18] T. Suzuki, H. Tamaoki, J. Nishida, H. Higuchi, T. Iwai, Y. Ishigaki, K. Hanada, R. Katoono, H. Kawai, K. Fujiwara, T. Fukushima, u T. Nishinaga (ur.), *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., Tokyo, 2016, str. 13-37.
- [19] M. R. Talipov, R. Rathore, u T. Nishinaga (ur.), *Organic Redox Systems: Synthesis, Properties, and Applications*, Vol. 1, John Wiley & Sons, Inc., Tokyo, 2016, str. 131-175.
- [20] J.-Y. Chien, *J. Am. Chem. Soc.* **70** (1948) 2256-2261.
- [21] K. J. Laidler, *J. Chem. Educ.* **61** (1984) 494-498.
- [22] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997) <https://doi.org/10.1351/goldbook>. Last update: 2008-10-07; version: 2.0.2.
- [23] H. Eyring, *J. Chem. Phys.* **3** (1935) 107-115.
- [24] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A.d. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (1997) <https://doi.org/10.1351/goldbook>. Last update: 2014-02-24; version: 2.3.3.
- [25] *Toxicological Review of Nitrobenzene*, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC, 2009.
- [26] G. H. Coleman, C. M. McCloskey, F. A. Stuart, *Organic Syntheses*, **3** (1955) 668
- [27] H. E. Bigelow, D. B. Robinson, *Organic Syntheses*, **3** (1955) 103
- [28] O. Kamm, *Organic Syntheses*, **1** (1941) 445
- [29] L. Carlos, D. Nichela, J. M. Triszcz, J. I. Felice, F. S. García Einschlag. *Chemosphere* **80** (2010) 340–345
- [30] Y. Chen, Y. Su, F. Jiao, G. Chen, *RSC Advances*, **2** (2012) 5637–5644
- [31] J. J. Harrison, J. P. Pellegrini, C. M. Selwitz, *J. Org. Chem.* **46** (1981) 2169-2171
- [32] J. Wknlak, M. Klein, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **23** (1984) 44-50
- [33] C. E. Weill, G. S. Panson, *J. Org. Chem.* **21** (1956) 803–803
- [34] H. F. Bassilios, A. Y. Salem, M. T. Anous, *Bull. Soc. Chim. Belges*, **75** (1966) 582-588
- [35] *Environmental Health Criteria 230: Nitrobenzene*, World Health Organization, Geneva, 2003. str. 26
- [36] Kirschner M; *Chemical Market Reporter*, **267** (17): 34 (2005); 25 April 2005
- [37] Bertolini, A. Ferrari, A. Ottani, S. Guerzoni, R. Tacchi, S. Leone, *CNS Drug Rev.* **12** (2006) 250-2757
- [38] J. E. McMurry, *Organic Chemistry*, vol. 5, Brooks/Cole, Pacific Groove, 2000, str. 1001-1008

- [39] S. Laha, R. G. Luthy, *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 363-373
- [40] M. Trchová, I. Šeděnková, E. N. Konyushenko, J. Stejskal, P. Holler, G. Ćirić-Marjanović, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 9461–9468
- [41] J. Stejskal, P. Bober, M. Trchová, J. Horsky, J. Pilar, Z. Walterová, *Synth. Met.* **192** (2014) 66–73
- [42] J. Stejskal, I. Sapurina, M. Trchová, *Prog. Polym. Sci.* **35** (2010) 1420-1481
- [43] H. Vančík, *Aromatic C-nitroso Compounds*, Springer, New York, 2013, str. 15–32.
- [44] B. G. Gowenlock, G. B. Richter-Addo, *Chem. Rev.* **104** (2004) 3315-3340
- [45] A. Maltha, T. L. F. Favre, H. F. Kist, A. P. Zuur, V. Ponec, *J. Catal.* **149** (1994) 364-374
- [46] A. Maltha, H. F. Kista, T. L. F. Favrea, H. G. Kargeb, F. Asmussenb, H. Onishi, Y. Iwasawa, V. Poneca, *Applied Catalysis A: General* **115** (1994) 85-101
- [47] G. Bartoli, R. Leardini, A. Medici, G. Rosini, *J. Chem. Soc., Perk T. 1*, **0** (1978) 692-696
- [48] G. Bartolli, *Acc. Chem. Res.* **17** (1984) 109-115
- [49] E. C. Taylor, C. Tseng, J. B. Rampal, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 552-555
- [50] J. A. Castellano, J. Green, J. M. Kauffman, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 821–824
- [51] S. Shigeki, S. Yasuyuki, N. Yutaka, I. Yasutaka, *Chem. Lett.* **21** (1992) 289-292
- [52] B. Prievisch, K. Rück-Braun, *J. Org. Chem.* **70** (2005) 2350-2352
- [53] J. F. Brown Jr, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 2480–2488
- [54] D. Beaudoin, J. D. Wuest, *Chem. Rev.* **116** (2016) 258–286
- [55] A. I. Feinstein, E. K. Fields, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 3878–3881
- [56] H. D. Burge, D. J. Collins, B. H. Davis, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **79** (1980) 389-391
- [57] S. Diao, W. Qian, G. Luo, F. Wei, Y. Wang, *Applied Catalysis A: General* **286** (2005) 30–35
- [58] P. Selvam, S. U. Sonavane, S. K. Mohapatra, R. V. Jayaram, *Tetrahedron Letters* **45** (2004) 3071–3075
- [59] H. J. Prins, *Recl. Trav. Chim. Pay-B.* **42** (1923) 942 - 953
- [60] I. I. Obraztsova, N. K. Eremenko, Y. N. Velyakina, *Kinetics and Catalysis*, **49** (2008) 401–406.
- [61] P. Zuman, Z. Fijalek, *J. Electroanal. Chem.* **296** (1990) 583-588
- [62] T. Sheng, Y-J. Qi, X. Lin, P. Hu, S-G. Sun, W-F. Lin, Insights into the Mechanism of Nitrobenzene Reduction to Aniline over Pt Catalyst and the Significance of the Adsorption of Phenyl Group on Kinetics, *Chemical Engineering Journal* (2016), doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.02.066>
- [63] S. Tang, X. Wang, S. Liu, H. Yang, Y. F. Xie, X. Yang, *Chemosphere*, **178** (2017) 119-128.
- [64] L. J. Núñez-Vergara, M. Bontá, J. C. Sturm, P. A. Navarrete, S. Bollo, J. A. Squella, *J. Electroanal. Chem.* **506** (2001) 48-60.
- [65] V. Brezova, P. Tarábek, D. Dvoranova, A. Staško, S. Biskupič, *J. Photoch. Photobio. A.* **155** (2003) 179-198.
- [66] C. K. Chua, M. Pumera, L. Rulišek, *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 4243-4251
- [67] W. H. Smith, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 5203-5210.
- [68] L. J. Núñez-Vergara, J. A. Squella, C. Olea-Azar, S. Bollo, P.A. Navarrete-Encina, J. C. Sturm, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 3555-3561.
- [69] Z. Chen, Z. Wang, D. Wu, L. Ma, *J. Hazard. Mater.* **197** (2011) 424-429.
- [70] B. Aguilera-Venegas, C. Olea-Azar, V. J. Arán, J. D. Maya, U. Kemmerling, H. Speisky, F. Mendizábal, *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** (2012) 5837-5863.
- [71] Skoog 892-896.
- [72] Skoog 902-906
- [73] I. Falconer, *Brit. J. Hist. Sci.* **20** (1987) 241-276.
- [74] J. J. Thomson (2010) Cathode Rays, *Philosophical Magazine*, 90:S1, 25-29, DOI: [10.1080/14786431003659](https://doi.org/10.1080/14786431003659)
- [75] A. J. Dempster, *Phys. Rev.* **11**(1918) 316-325.
- [76] R. S. Gohlke, F. W. McLafferty, *J. Am. Soc. Mass. Spectr.* **4** (1993) 367-371.
- [77] K. Sahil, B. Prashant, M. Akanksha, S. Premjeet, R. Devashish, *Int. J. Pharm. Biol. Arch.* **6** (2011) 1544-1560
- [78] P. Novak, T. Jednačak, *Strukturna Analiza Spojeva Spektroskopskim Metodama*, TIVA Tiskara, Varaždin, 2013, str. 86.
- [79] Z-M. Zhang, S. Chen, Y-Z. Liang, *Analyst*, **135** (2010) 1138-1146.