

# Når beholderen bestemmer

Selvom glas betragtes som fuldstændigt inert under de fleste forhold, kan glasbeholdere initiere eller påvirke kemiske reaktioner

Af Michael Martin Nielsen og Christian Marcus Pedersen, Kemisk Institut, Københavns Universitet

Siden oldtiden har kemikere anvendt beholdere i forskellige materialer til udførsel af eksperimenter. I nutidens forskningslaboratorier er det mest populært at anvende glasudstyr til kemiske eksperimenter, da særligt borsilikatglas er enormt modstandsdygtigt over for kemikalier og varme. Desuden er glas transparent, hvilket er en lavpraktisk, omend ufatteligt nyttig egenskab, når man skal følge en kemisk reaktion. Generationer af dygtige glaspustere har produceret simpelt såvel som højt avanceret glasudstyr til udførsel af diverse kemiske eksperimenter og oprensningsprocesser og et hurtigt kig ind i et moderne laboratorium vil bekræfte, at godt glasudstyr stadig er fundamentet for fremskridt i moderne synteselaboratorier.

Det er en gængs opfattelse, at glasudstyr er kemisk inert, dvs. at det ikke reagerer med stort set alle forbindelser. Jovist, glas kan blive delvist opløst af vandig hydrogenfluorid eller stærk vandig base, men som vi vil vise i det følgende, er der også en del andre eksempler på kemiske reaktioner, der er påvirket eller direkte afhængige af, at der anvendes en glasbeholder til det givne eksperiment. Selv vand interagerer med glasset og ændrer overfladen, så den er kemisk aktiv (figur 1). Den



Foto: Wikimedia

følgende artikel opsummerer udvalgte eksempler på "beholdereffekter", hvor udfaldet af en kemisk reaktion er påvirket af beholdermaterialet, som i visse tilfælde går ud over den gængse opfattelse af kemikere og derfor er blevet overset i årtier.

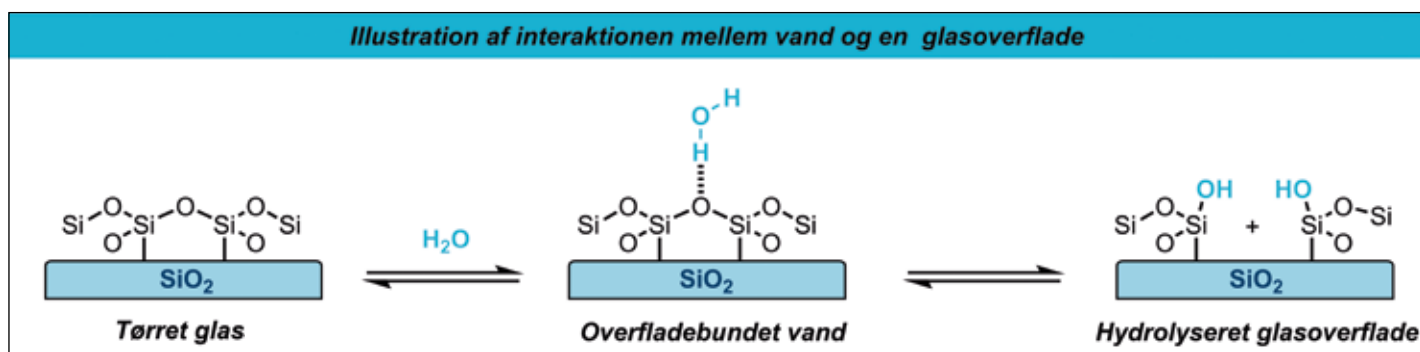
## Det ikke så uskyldige glas - når der er fluorid

Selvom om de fleste af os betragter glas som fuldstændigt inert under langt de fleste forhold, så forholder det sig langt fra sådan. Allerede for næsten 100 år siden opdagede Ingold-parret, at de ellers stabile benzylfluorider reagerede voldsomt og spontant med glasoverfla-

den af deres reaktionsbeholdere (figur 2) [1]. At glasset var involveret i reaktionen, blev bekræftet ved, at andre beholdermaterialer ikke førte til de samme voldsomme reaktioner og at det dermed måtte være selve glasoverfladen, der var ansvarlig for reaktionen. Siden Ingold'ernes opdagelser er der sporadisk beskrevet eksempler på kemiske reaktioner, der påvirkes af beholdermaterialet. Langt de fleste involverer forbindelser, der indeholder fluor, hvilket skyldes fluors stærke binding til silicium og bor, der netop er hovedingredienser i glas.

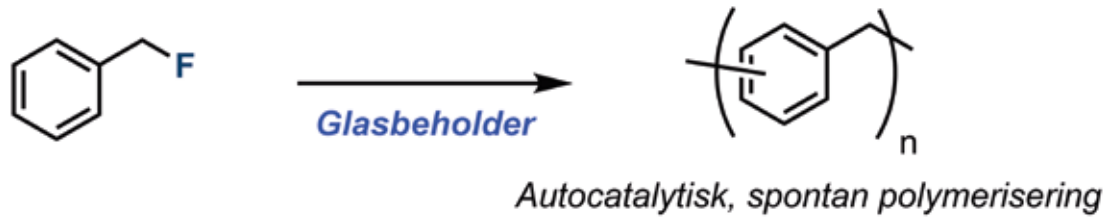
Clark *et al.* var de første til at påvise, at uorganiske fluorforbindelser fraspaltes hydrogenfluorid i glasbeholdere og at denne reaktion bliver drevet af silicium og bors reaktioner med fluorid, så der dannes  $\text{BF}_3$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{SiF}_4$  and  $\text{SiF}_6^{2-}$  [2]. Visse af disse er Lewisyrer, der er i stand til at katalysere yderligere fraspaltning af hydrogenfluorid. Dette giver reaktioner, der er *autokatalytiske* (katalyseret af sine egne produkter) og dette forklarer netop Ingold-parrets observationer af de meget voldsomme reaktioner på glasoverfladen. Chapman og Levy har undersøgt, hvordan glasbeholderen kan fungere som en katalysator for aktivering af C-F-bindinger og ved hjælp kinetikstudier kunne det bekræftes, at reaktioner i glasbeholdere var autokatalytiske.

Selektiv aktivering (spaltning) af C-F-bindinger er interessant, da kulstof typisk danner stærkere bindinger til



Figur 1.

## Beholder-initieret polymerisering af benzyl fluorid



Figur 2.

fluor end til de øvrige halogener klor, brom og iod. En særlig interessant gruppe af C–F-aktiveringer finder man i glykosylfluorider, der kan anvendes til at koble sukkerenheder til hinanden eller til andre molekyler, for eksempel peptider. Når reaktionsligningen for reaktionen af glykosylfluorider opskrives med borttrifluorid ( $\text{BF}_3$ ) som katalysator, er det åbenlyst, at der overordnet set må fraspaltes et ækvivalent hydrogenfluorid (HF) undervejs i reaktionen (figur 3). Til vores overraskelse var der stort set ingen rapporter om, hvad der sker med dette H–F-biprodukt og slet ikke, om beholdermaterialet kunne have en indflydelse.

Vi besluttede derfor at undersøge netop denne reaktion i detaljer; for hvad sker der med den HF, der dannes, og er det vigtigt for reaktionen, at den blev udført i glasbeholdere? [3] Kunne glasset ligefrem være med til at aktivere og katalysere reaktionen? Reaktionen blev undersøgt ved at følge dem med NMR-spektroskopi ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$  og  $^{19}\text{F}$ -NMR), hvorved deres produkter og reaktionshastigheder kunne bestemmes. For at klarlægge betydningen af glasoverfladen blev der parallelt udført reaktioner i FEP-plastikbeholdere. I FEP-beholdere (der er resistente overfor HF) kunne akkumuleringen af HF følges, hvori-

mod reaktionen i glas gav anledning til dannelse af  $\text{SiF}_4$ , men uden observation af frit HF! HF-biproduktet reagerede dermed meget hurtigt med glasoverfladen, hvilket gav anledning til dannelse af  $\text{SiF}_4$  og formentlig  $\text{BF}_3$ .

Dermed kunne vi påvise, at anvendelsen af glas i denne ellers yderst velbeskrevne reaktion gav anledning til dannelsen af stærke Lewissyrer, der selv katalyserer reaktionen, hvorved denne transformation faktisk er autokatalytisk under de korrekte betingelser. Desuden leder reaktionen med glasset til dannelse af et halvt ækvivalent vand, der giver anledning til sidereaktioner, ▶

# LabDays 2023

- trade fair for laboratory technology



Be inspired by exciting news  
from the lab industry

For more info: [labdays.dk](http://labdays.dk)

AARHUS

13 - 14 SEPTEMBER

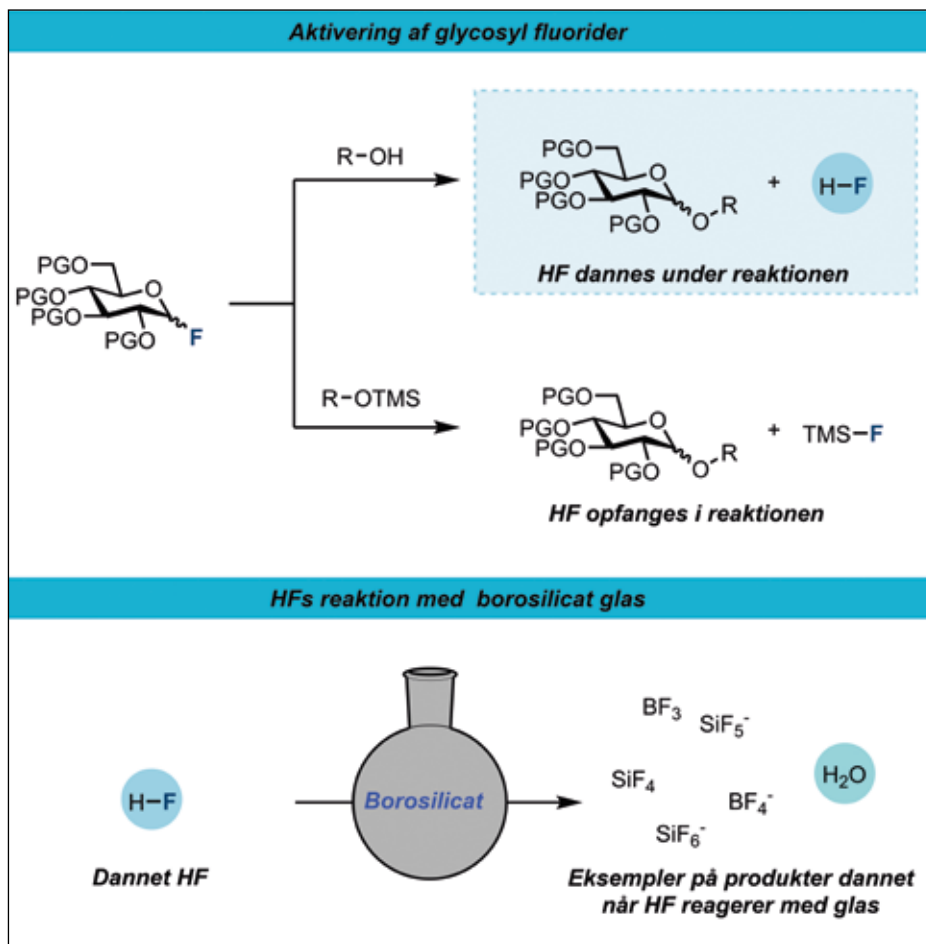
som helt undgås i FEP-beholderen. Erkendelsen af beholderens betydning for aktivering af glykosylfluorider er for nyligt blevet fulgt op af Fukase, der bekræfter, at disse reaktioner opfører sig helt anderledes i glas end i HF-resistent plastik. Der er flere andre reaktioner, hvor organiske fluorforbindelser indgår, hvor beholderens materiale spiller en afgørende rolle. Mere herom kan læses i en *review*-artikel vi for nylig har publiceret [4].

## Andre reaktioner hvor glas er involveret

Hvis man dykker ned i litteraturen, findes der eksempler på reaktioner, der *ikke* involverer fluorider, men hvor beholdermaterialet beviseligt påvirker reaktionens forløb. Der er eksempler på dette fra Diels-Alder reaktioner til reaktioner med borestre, hvor både reaktionshastighed samt stereoselektivitet afhænger af tilstedeværelsen af glas. Desuden er der beviser på, at tidligere anvendt glasudstyr har påvirket givne reaktioner i anden grad end nyt udstyr, hvilket indikerer, at en glasoverflades historie altså også er væsentlig. Dermed kan det pludselig blive ret kompliceret

## Hvornår er beholdermaterialet vigtigt at overveje?

1. Det er især vigtigt at overveje, hvilket beholdermateriale der anvendes, når hydrogenfluorid kan dannes under reaktionsbetingelserne og det tilrådes, at der altid laves studier til sammenligning i både glas og plastikbeholdere.
2. Ved C–F bindingsdannelse bruges der fluoreringsreagenser, der potentielt reagerer med glasoverfladen og det bør altid overvejes at udføre reaktionerne i fluorresistente beholdere.
3. Ved længere tids opbevaring af organiske fluorforbindelser tilrådes det at bruge plastikbeholdere.
4. Reaktioner, der katalyseres af stærk base eller syre, kan blive påvirket af beholdermaterialet og desuden kan beholderens tidligere anvendelse have yderligere indflydelse herpå. Derfor bør eksperimenter gentages i flere forskellige glasbeholdere for at påvise reproducerbarhed, der ikke er beholderafhængig eller specifik for en given beholderstørrelse eller beholderproducent.



Figur 3.

at redegøre for, hvad der egentligt er den aktive katalysator for en given reaktion samt udfordrende at reproducere tidligere resultater.

## Glas som en katalysator

Almindeligt sodaglas, der blandt meget andet bruges til flasker og husholdningsartikler, har en basisk overflade. Denne egenskab er brugt til at katalysere hydrolysen af eksempelvis siliciumforbindelser. Cooks har for nylig beskrevet, at glas helt generelt katalyserer flere reaktioner såsom eliminationer, kondensationer, oxidationer og solvolyse [5].

Glassets reaktivitet har sågar vist sig afgørende for Miller og Ureys banebrydende eksperimenter om, hvordan visse organiske molekyler opstod i "ursuppen". Ved at efterligne en atmosfære som den menes at have været før livets opstående og udsætte den for energiuudladninger, kunne de påvise dannelsen af både aminosyrer og nukleobaser og dermed lægge grundstenen for, at livet meget senere kunne opstå. Criado-Reyes *et al.* har for nyligt gentaget nogle af de oprindelige eksperimenter fra 1950'erne og fundet, at beholdermaterialet i Miller-Urey-eksperimentet har en afgørende betydning for, hvilke forbindelser

der dannes og i hvilket omfang [6]. Når eksperimentet udførtes i teflonbeholdere, blev der for eksempel hverken dannet dipeptider eller mange af de andre organiske molekyler Miller og Urey beskrev. Uorganiske forbindelser, der minder om glas, har derfor muligvis spillet ind på dette afgørende tidspunkt for livets opståen.

E-mail:

Christian Marcus Pedersen:  
cmp@chem.ku.dk

1. Ingold, C.K.; Ingold, E.H. CCXCIII. *J. Chem. Soc. Resumed* **1928**, 1928, 2249-2262.
2. Clark, H. Charles.; Corfield, P.W.R.; Dixon, K.R.; Ibers, J.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 3360-3361; Clark, H.C.; Dixon, K.R.; Jacobs, W.J. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 2259-2266.
3. Nielsen, M.M.; Qiao, Y.; Wang, Y.; Pedersen, C.M. *Eur. J. Org. Chem.* **2020**, 140-144.
4. Nielsen, M.M.; Pedersen, C.M. *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 6181-6196.
5. Li, Y.; Huang, K.-H.; Morato, N.M.; Cooks, R.G. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 9816-9822; Li, Y.; Mehari, T.F.; Wei, Z.; Liu, Y.; Cooks, R.G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 2929-2933.
6. Criado-Reyes, J.; Bizzarri, B.M.; García-Ruiz, J.M.; Saladino, R.; Di Mauro, E. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 21009.