

Eksperiment 4 - Substitusjonsreaksjoner. Alkylhalider.

Sammendrag

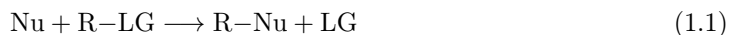
I dette forsøket ble et utvalg alkylhalider tilsatt løsninger av NaI i aceton og AgNO₃ i etanol. Hensikten var å avgjøre hvilke faktorer som påvirket reaksjonshastigheten til S_N1 og S_N2 reaksjoner. Faktorer som påvirket reaksjonshastigheten var struktur, utgående gruppe og konsentrasjon til alkylhalidet samt styrke og konsentrasjon til nukleofilen.

1 Teori

1.1 Substitusjonsreaksjoner

En substitusjonsreaksjon er en reaksjon der en substituent erstatter en gruppe på et hydrokarbon (substrat). Substituenten kalles nukleofil (Nu). Gruppen som erstattes kalles utgående gruppe (LG, leaving group). En sterk nukleofil slår lett vekk utgående grupper fra hydrokarboner, og er ofte negative ladede eller nøytrale Lewis baser. En god utgående gruppe er lett å fjerne fra hydrokarboner, og danner stabile negative ioner eller nøytrale forbindelser.^[1]

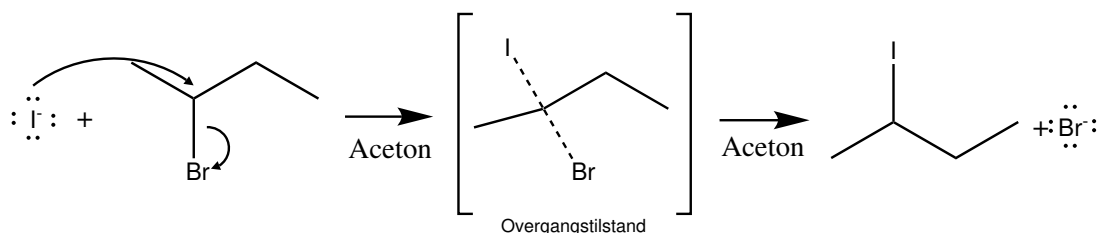
En generell substitusjonsreaksjon vises i likning (1.1).



1.2 Reaksjonsmekanisme S_N2

S_N2-reaksjoner skjer i ett steg. Nukleofilen “angriper” karbonet på motsatt side av utgående gruppe, slik at konfigurasjonen til karbonet blir invertert i løpet av reaksjonen. Løsemiddelet bør være polart aprotisk, ettersom et protisk løsemiddel vil forhindre nukleofilen i å danne en midlertidig binding med karbonet.^[2] Reaksjonsmekanismen for S_N2 vises i figur 1.1.

Reaksjonshastigheten avhenger av konsentrasjonen av både nukleofilen og substratet. Reaksjonen er dermed bimolekylær, dette er opphavet til 2-tallet i S_N2. Strukturen til substratet har mye å si, ettersom steriske hindringer bremser eller forhindrer reaksjonen helt, sistnevnte er tilfelle ved tertiære karbon. En god utgående gruppe og en sterk nukleofil bidrar til raskere reaksjon.^[1]



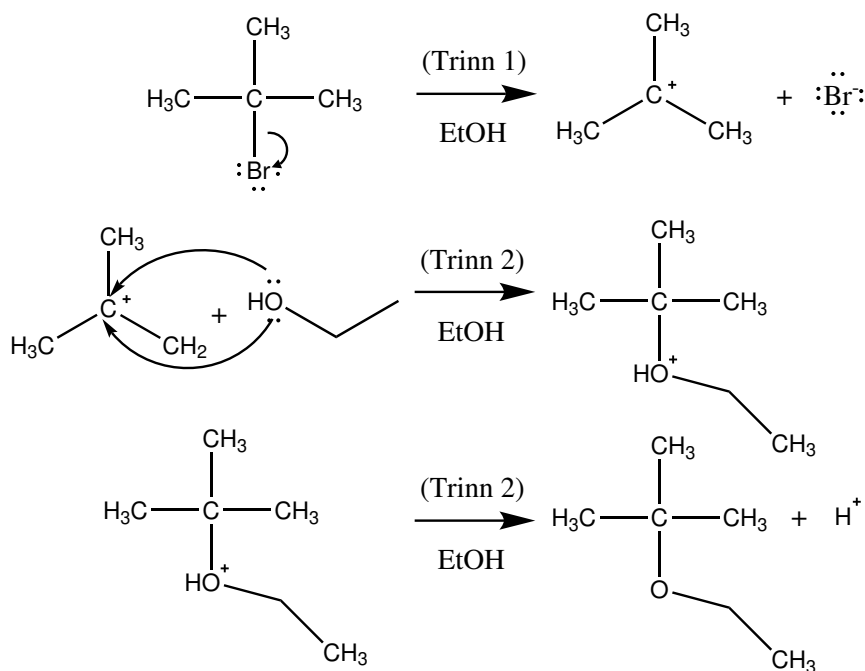
Figur 1.1: Reaksjonsmekanisme S_N2-reaksjon av 2-brombutan med natriumjodid i aceton

1.3 Reaksjonsmekanisme S_N1

En S_N1 -reaksjon skjer i flere trinn. I første trinn solvatiseres den utgående gruppen av løsemiddelet, og substratet danner et karbokation. Dette trinnet er det tregeste, og hastigheten av reaksjonen bestemmes av dette trinnet. Det er kun konsentrasjonen av substratet som påvirker hastigheten i dette trinnet, og dermed også hastigheten av S_N1 reaksjonen. S_N1 er derfor unimolekylær.^[2]

I andre trinn av S_N1 angriper nukleofilen karbonet i karbokationet, etter at nukleofilen er bundet til karbokationet vil karbokationet deprotoneres. Til slutt står produktet igjen. Dersom substratet har et kiralt senter, vil karbokationet innta en trigonal planar struktur etter første trinn, dermed er det like stor sannsynlighet for at nukleofilen angriper fra begge sider, og etter reaksjonen vil blandingen være rasemisk.^[2] Reaksjonsmekanismen for en S_N1 -reaksjon vises i figur 1.2.

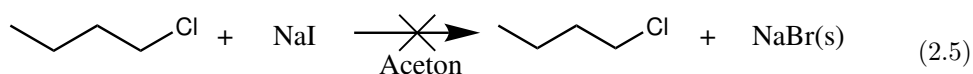
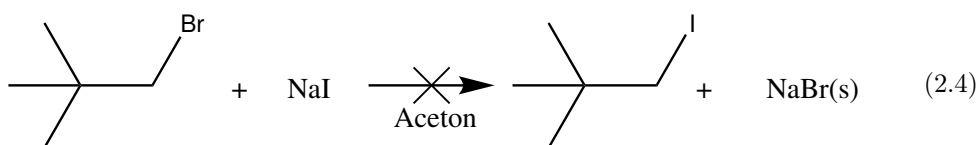
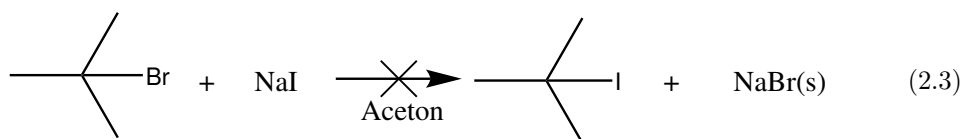
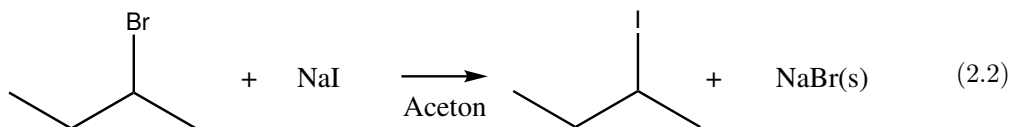
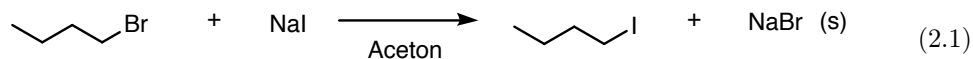
I en S_N1 -reaksjon vil hastigheten avhenge av konsentrasjonen av substratet og strukturen. For at utgående gruppe skal skilles lett fra substratet, må karbokationet som dannes være relativt stabilt. Bindinger til hydrokarboner eller elektrondonerende substituenten øker stabiliteten. Substratet er ofte tettpakket rundt karbonet ettersom dette hindrer at nukleofilen angriper karbonet bakfra slik at en S_N2 -reaksjon skjer istedet. Løsemiddelet bør være polart protisk ettersom dette øker evnen til å solvatisere substratet i tillegg til at S_N2 -reaksjonen forhindres av hydrogenbindingene.^[1]



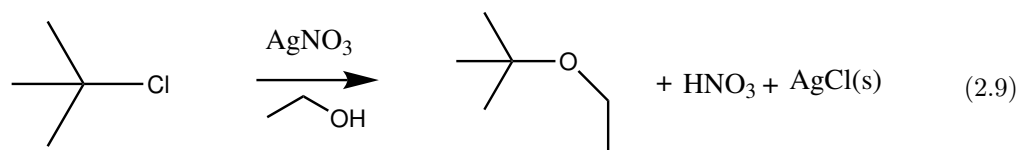
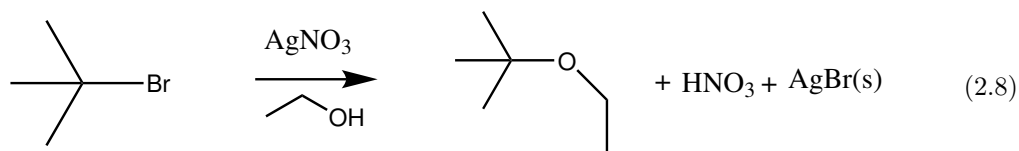
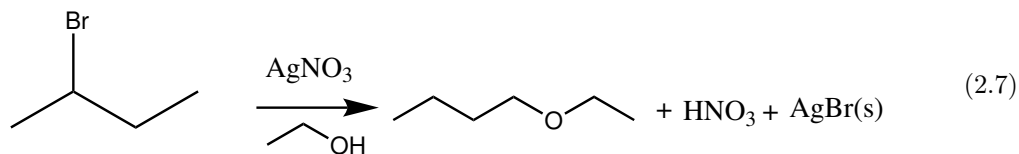
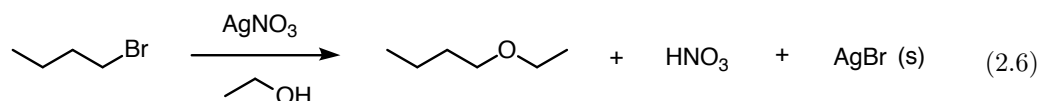
Figur 1.2: Reaksjonsmekanisme S_N1 -reaksjon av 2-brom-2-metylpropan i etanol

2 Reaksjonsligninger

2.1 S_N2 reaksjoner



2.2 S_N1 reaksjoner



3 Eksperimentelt og resultater

Det ble utført 20 reaksjoner, vist i Tabell 3.1 og Tabell 3.2. For alle reaksjonene, unntatt prøve nr. 17 og 18 ble saltløsningen tilsatt først i et reagensrør, og deretter ble alkylhalidet tilsatt. For prøve 17 og 18 var rekkefølgen omvendt.

Tabell 3.1: Resultater fra S_N2 reaksjoner mellom ulike alkylhalider og natriumjodid i acetone

Prøve nr. (Lign.)	Alkylhalid (kons., volum)	NaI i acetone (kons., volum)	Observasjoner
1 (2.1)	1-Brombutan (4 dråper)	15%, 5 mL	Rask reaksjon, momentant bunnfall
2 (2.2)	2-Brombutan (4 dråper)	15%, 5 mL	Treg reaksjon, noe bunnfall
3 (2.3)	2-Brom-2-metylpropan (4 dråper)	15%, 5 mL	Ikke synlig bunnfall
4 (2.1)	1-Brombutan (5 dråper)	15%, 5 mL	Rask reaksjon, momentant bunnfall
5 (2.4)	1-Brom-2,2-dimetylpropan (5 dråper)	15%, 5 mL	Ikke synlig bunnfall
6 (2.1)	1-Brombutan (5 dråper)	15%, 5 mL	Rask reaksjon, momentant bunnfall
7 (2.5)	1-Klorbutan (5 dråper)	15%, 5 mL	Ikke synlig bunnfall
8 (2.1)	1-Brombutan (0,02M, 2mL)	15%, 5 mL	Treg reaksjon, dannelse av bunnfall
9 (2.1)	1-Brombutan (0,2M, 2mL)	15%, 5 mL	Rask reaksjon, momentant bunnfall
10 (2.1)	1-Brombutan (1,0M, 5mL)	1,5%, 5 mL	Treg reaksjon, dannelse av bunnfall
11 (2.1)	1-Brombutan (1,0M, 5mL)	15%, 5 mL	Rask reaksjon, momentant bunnfall

Tabell 3.2: Resultater fra S_N1 reaksjoner mellom ulike alkylhalider og sølvnitrat i etanol

Prøve nr. (Lign.)	Alkylhalid (kons., volum)	AgNO ₃ i etanol (kons., volum)	Observasjoner
12 (2.6)	1-Brombutan (4 dråper)	0,1M, 5 mL	Veldig treg reaksjon, litt gult bunnfall
13 (2.7)	2-Brombutan (4 dråper)	0,1M, 5 mL	Treg reaksjon, dannelse av litt gult bunnfall
14 (2.8)	2-Brom-2-metylpropan (4 dråper)	0,1M, 5 mL	Rask reaksjon, momentant gult bunnfall
15 (2.8)	2-Brom-2-metylpropan (5 dråper)	0,1M, 5 mL	Rask reaksjon, momentant gult bunnfall
16 (2.9)	2-Klor-2-metylpropan (5 dråper)	0,1M, 5 mL	Rask reaksjon, momentant hvitt bunnfall
17 (2.9)	2-Klor-2-metylpropan (0,002M, 5mL)	0,1M, 2 mL	Treg reaksjon, hvitt bunnfall
18 (2.9)	2-Klor-2-metylpropan (0,2M, 5mL)	0,1M, 2 mL	Rask reaksjon, hvitt bunnfall
19 (2.9)	2-Klor-2-metylpropan (0,002M, 2mL)	0,1M, 4 mL	Rask reaksjon, hvitt bunnfall
20 (2.9)	2-Klor-2-metylpropan (0,002M, 2mL)	0,1M, 2 mL	Rask reaksjon, hvitt bunnfall

4 Diskusjon

4.1 Reaksjonshastighet for S_N2 -reaksjoner

Reaksjonshastigheten til S_N2 -reaksjonene påvirkes av strukturen til substratet, konsentrasjonen av substratet, konsentrasjonen av nukleofilen og hva den utgående gruppen er.

Ved å sammenlikne prøve 1-3, er det tydelig at det primære alkylhalidet reagerer raskest, etterfulgt av det sekundære. Det tertiære alkylhalidet reagerte ikke. Dette kommer av at nukleofilen møter mindre sterisk hindring fra det primære alkylhalidet enn det sekundære og tertiære. Prøve 4 og 5 viser en liknende sammenheng, prøve 5 fikk ikke synlig bunnfall, hvilket kommer av at den er sterisk hindret. Prøve 4 er ikke sterisk hindret, og reaksjonen skjedde raskt.

Prøve 6 og 7 viste at utgående gruppe påvirker reaksjonshastigheten. Prøve 6 hadde bromid som utgående gruppe og reaksjonen skjedde momentant. Prøve 7 hadde klorid, og det var ikke synlig bunnfall. Klorid er både mindre og mer elektronegativt enn bromid, slik at det er vanskeligere å skille klorid fra kjernen enn bromid.

Basert på resultatene av prøve 8-11, er det tydelig at å øke konsentrasjonen av nukleofilen eller substratet øker reaksjonshastigheten. Prøvene med redusert konsentrasjon av enten nukleofil eller substrat reagerte tregest. Dette stemmer med teorien om S_N2 -reaksjoner.

4.2 Reaksjonshastighet for S_N1 -reaksjoner

Reaksjonshastigheten til S_N1 -reaksjonene påvirkes av utgående gruppe, strukturen til substratet og konsentrasjonen av substratet.

Observasjonene av prøve 12-14 viste at det tertiære alkylhalidet reagerte raskest, etterfulgt av det sekundære og til slutt det primære. Det er fordi S_N1 -reaksjoner skjer lettest med trange molekyler ettersom de danner relativt stabile karbokasjoner, hvilket senker aktiveringsenergien til det første trinnet, og reaksjonen skjer lettere.

Prøve 15 og 16 sammenliknet utgående grupper. Som for S_N2 var bromid en bedre utgående gruppe enn klor. Ifølge observasjonene og teorien vil 2-jod-2-metylpropan reagere raskere enn de andre alkylhalidene ettersom det er et større ion, og mindre elektronegativt. Dermed er det mindre nukleofilt enn bromid og klorid, slik at det er en bedre utgående gruppe.

Prøve 17 og 18 viste at reaksjonshastigheten øker for større konsentrasjon av alkylhalidet, imens prøve 19 og 20 viste at konsentrasjonen av nukleofilen ikke påvirker reaksjonshastigheten. Det er fordi konsentrasjonen av nukleofilen ikke påvirker reaksjonsfarten, i motsetning til i en S_N2 -reaksjon. Dette er fordi trinn 1 i S_N1 -reaksjonene, se figur 1.2, avgjør hastigheten til reaksjonen, og dette trinnet er uavhengig av nukleofilen. Det er dermed kun konsentrasjonen av alkylhalidet som avgjør reaksjonshastigheten.

Trondheim, 29. september 2020

Erlend Sørle

Referanser

- [1] T. W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, and Scott A. Snyder. *Solomons' Organic Chemistry*. Wiley, 12th edition, 2007. ISBN 9781119248972. s. 240-281
- [2] E. E. Jacobsen, Førsteamanuensis. Forelesninger i TKJ4102; Organisk kjemi, grunnkurs, Høst 2020.

Vedlegg A - Kontrollspørsmål

1. *Vis hastighetsuttrykket for S_N2 -reaksjon.*

$$\text{Reaksjonshastighet} = k[\text{Substrat}][\text{Nukleofil}]$$

Hvor k er en temperaturavhengig konstant for den spesifikke reaksjonen.

2. *Vis hastighetsuttrykket for S_N1 -reaksjon.*

$$\text{Reaksjonshastighet} = k[\text{Substrat}]$$

Hvor k er en temperaturavhengig konstant for den spesifikke reaksjonen.

3. *Forbindelsen 2-brombutan reagerer både i S_N1 og S_N2 . Hvilke faktorer er bestemmende for om den undergår S_N1 eller S_N2 -reaksjon?*

Den bestemmende faktoren er løsemiddelet. I et aprotisk løsemiddel vil S_N2 -reaksjonen skje fremfor S_N1 fordi den utgående gruppen ikke solvatiseres.

I et protisk løsemiddel vil S_N1 dominere, for S_N2 blir forhindret av hydrogenbindinger. I tillegg til at protiske løsemiddel solvatiserer utgående gruppe bedre.

4. *Er alkylfluorider gode eller dårlige substrater for S_N1 eller S_N2 -reaksjoner? Hvorfor?*

Alkylfluorider er dårlige substrater for både S_N1 og S_N2 . Det er fordi fluorid er et lite elektro-negativt ion, det binder seg derfor godt til karbonet, og er vanskelig å spalte av. Dette gjør at det kreves mye energi for at S_N1 - eller S_N2 -reaksjoner skal skje.^[2]

5. *Hva er karakteristisk for en god utgående gruppe?*

En god utgående gruppe danner en relativt stabil forbindelse etter at den har forlatt substratet. Det er ofte en lewis base som er svak nok til at den ikke står imot påvirkningen fra nukleofilen.^[2]

6. *Hvilken rolle spiller $AgNO_3$ i S_N1 -reaksjonene?*

$AgNO_3$ bidrar med sølvioner som danner relativt uløselige forbindelser med halidene. Det blir dermed synlig bunnfall i løsningene som kan brukes som indikator for å se om S_N1 -reaksjonene skjer.