

Eksperiment 5 - Eliminasjonsreaksjoner. Syntese av sykloheksen.

Sammendrag

I dette forsøket ble sykloheksen syntetisert fra sykloheksanol i en syrekatalysert E1-reaksjon. Utbyttet av syntesen ble bestemt til 68,0%. Bromtest bekreftet tilstedeværelse av sykloheksen. Negativ reaksjon med Jones reagens tydet på at produktet ikke inneholdt sykloheksanol.

1 Teori

1.1 Eliminasjonsreaksjoner

I en eliminasjonsreaksjon vil to grupper fjernes fra et substrat. Gruppene fjernes fra to naboatomer som er bundet til hverandre. Resultatet er at det dannes en π -binding mellom de gjenværende naboatomene for å kompensere for tapet av elektroner fra de eliminerte gruppene. Alkaner og alkener omdannes henholdsvis til alkener og alkyner.

Dersom de utgående gruppene er et hydrogen og en hydroksylgruppe, kalles reaksjonen dehydrogenering. Dersom gruppene er et hydrogen og et halogen kalles reaksjonen dehydrohalogenering. Tertiære hydrokarbon er mer reaktive i eliminasjonsreaksjoner enn sekundære og primære. Blandt halidene øker reaksjonshastigheten nedover i halogengruppen i periodesystemet slik at en eliminasjonsreaksjon der I^- er den utgående gruppen går raskere enn en tilsvarende reaksjon med F^- som utgående gruppe.^[1]

1.2 Reaksjonsmekanisme E1-eliminasjonsreaksjoner

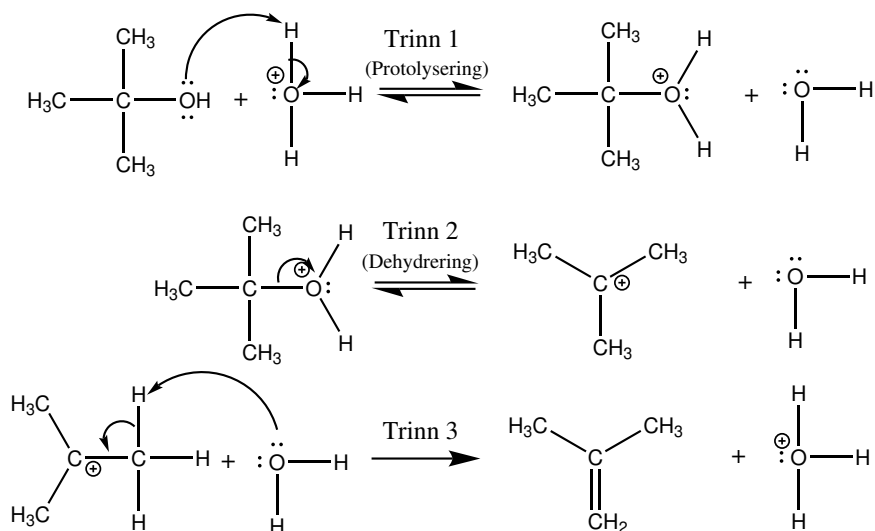
E1-reaksjonen er en første ordens eliminasjonsreaksjon, hvor hastigheten bestemmes av hastigheten til solvatiseringen. Hastigheten avhenger av utgående gruppe, strukturen av substratet og evnen til løsemiddelet til å solvatisere substratet. Sekundære og tertiære alkohol vil typisk gjennomgå E1-reaksjon ved syrekatalisering. Syren fremskynder solvatiseringen ved å protolisere alkoholgruppen.

Først solvatiseres substratet ved hjelp av løsemiddelet, slik at den utgående gruppen fjernes. Substratet blir omdannet til ett ustabilt karbokation. Dette er likt starten av S_N1 -reaksjoner. Det vil foregå konkurranse mellom de to reaksjonsmekanismene i blandingen. Ved oppvarming vil E1 favoriseres. Videre vil løsemiddelet oppføre seg som base, og fjerne et proton fra et nabokarbon, slik at frigjøres et elektronpar. I siste steg vil dette elektronparet danne en ny π -binding mellom de to karbonatomene. E1-mekanismen for et tertiært alkohol vises i figur 1.1.^[1]

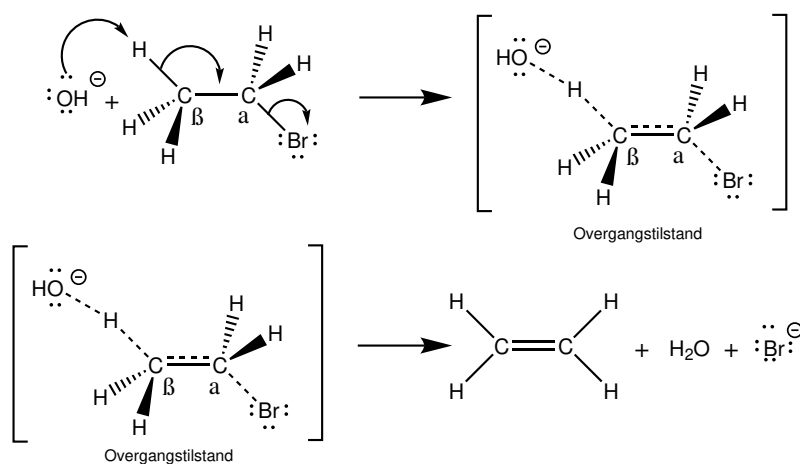
1.3 Reaksjonsmekanisme E2-eliminasjonsreaksjoner

E2-reaksjoner er andre ordens eliminasjonsreaksjoner, hvor hastigheten bestemmes av både substratet og sterk base. Mekanismen begynner med at den sterke basen fjerner et proton fra et β -karbon i anti-periplanar posisjon til den utgående gruppen. Elektronparet fra denne bindingen vil gå over i en π -orbital mellom α - og β -karbonene. Dette gjør at den utgående gruppen dyttes vekk, og det dannes en π -binding mellom α - og β -karbonene. Reaksjonsmekanismen for E2 er vist i figur 1.2.

Substrater med lav grad av sterisk hindring vil gjennomgå E2-reaksjon fremfor E1. Den utgående gruppen må være dårlig bundet til substratet. E2-reaksjoner vil være i konkurranse med S_N2 -reaksjoner, ved oppvarming vil E2-favoriseres.^[1]



Figur 1.1: Reaksjonsmekanisme E1-reaksjon



Figur 1.2: Reaksjonsmekanisme E2-reaksjon

1.4 Jones-reagens

Jones-reagens er en blanding av CrO_3 og H_2SO_4 i vann. Til sammen gir de kromsyre. Jones-reagens kan brukes til å bevise tilstedeværelse av alkoholer i løsningen. Alkoholer blir oksidert av kromsyren, og krom reduseres fra Cr_6^+ , som er oransje, til Cr_3^+ , som er grønt. Denne reaksjonen vises i likning (2.2).^[2]

1.5 Bromtest

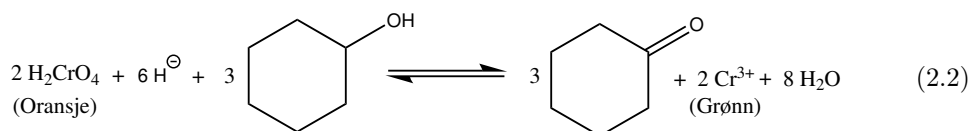
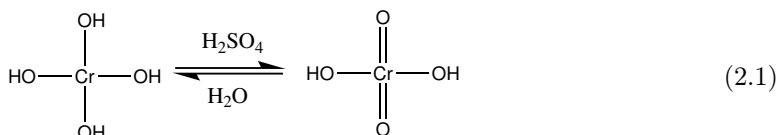
Bromtesten brukes til å teste om en løsning inneholder alkener eller alkyner. Dibromløsning har en rødbrun farge. Ved tilsats i en løsning med alkener eller alkyner vil det skje en addisjonsreaksjon, og brom bindes til hydrokarbonet etter likning (2.3). Da forsvinner all farge fra løsningen, og den blir blank.^[3]

1.6 Azeotroper

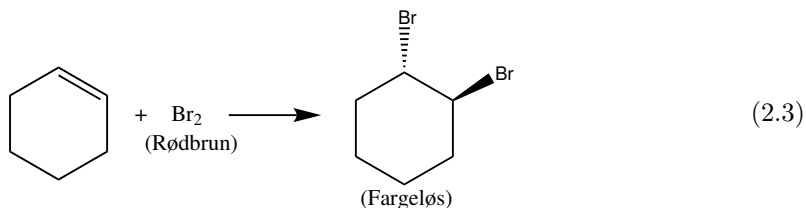
En azeotrop er en væskeblanding der komponentene har samme sammensetning i væskefase og gassfase. Dette gjør at det ikke er mulig å skille komponentene ved destillasjon. Både sykloheksen og sykloheksanol danner azeotroper med vann.^[4]

2 Reaksjonsligninger

2.1 Testreaksjon med Jones-reagens

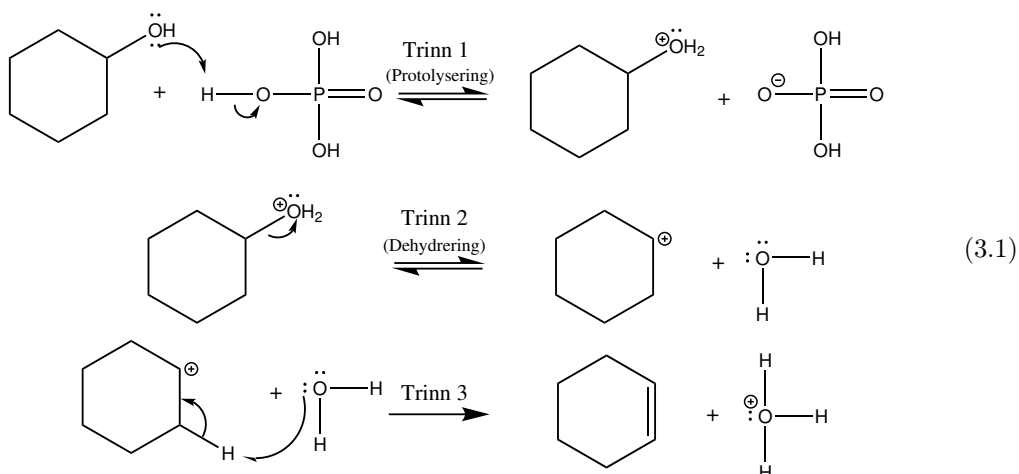


2.2 Testreaksjon med brom



3 Reaksjonsmekanisme for syntese av sykloheksen

Reaksjonsmekanismen for eksperimentet vises i likning (3.1). Reaksjonen er en syrekatalysert E1-reaksjon. I de to første trinnene skjer en syrekatalysert dehydrogering av sykloheksanol og det oppstår et ustabilt karbokation. I tredje trinn protolyseres karbokationet, og det dannes en dobbelbinding slik at produktet blir sykloheksen.



4 Fysikalske data

Tabell 4.1: Relevante fysikalske data for eksperimentet [5]

Forbindelse	Kokepunkt [°C]	Molar masse [g mol ⁻¹]
Sykloheksanol	161,0	100,2
Sykloheksen	83,0	82,1
Sykloheksanol med vann	98,0	-
Sykloheksen med vann	71,0	-

5 Eksperimentelt

Sykloheksanol (10,54 g), forsyrsyre (85%, 2 ml) og to kokesteiner ble tilsatt en 50 ml rundkolbe. Blandingen ble destillert ved fraksjonert destillasjon som holdt 70-80 °C. Destillatet ble samlet i avkjølt rundkolbe i isbad.

Etter destillasjonen ble destillatet tilsatt NaHCO₃ (mettet, 2 ml) og ekstrahert med kaldt vann (5 ml). Den organiske fasen ble tørket over en halv teskje vannfri magnesiumsulfat. Det tørkede produktet ble filtrert gjennom en pipette med glassullplugg og veid. Til slutt ble produktet testet for alkener og alkoholer ved tilsats av henholdsvis bromløsning og Jones-reagens.

6 Resultater

6.1 Utbyttet av syntesen

Utbyttet for syntesen er gitt i tabell 6.1. Teoretisk masse ble beregnet i Vedlegg A.

Tabell 6.1: Utbytte av sykloheksen etter destillasjonen

Forbindelse	Teoretisk masse [g]	Masse [g]	Utbytte [%]
Sykloheksen	8,62	5,86	68,0

6.2 Resultater fra påvisningsreaksjonene

Tabell 6.2: Resultater fra påvisningsreaksjonene bromtest og Jones-reagens

Forbindelse som ble testet	Test	Farge etter tilsats av reagens
Sykloheksen	Bromtest	Blank
Produkt	Bromtest	Blank
Aceton	Jones-reagens	Oransje
Sykloheksanol	Jones-reagens	Grønn
Produkt	Jones-reagens	Oransje

7 Diskusjon

Utbyttet av reaksjonen var på 68,0%. Det er rom for forbedring. Positivt utslag på bromtesten viser at produktet inneholder sykloheksen. Utslaget var momentant, hvilket tyder på at produktet var relativt vannfritt. Testen med Jones-reagens var negativ, det innebærer at produktet inneholdt liten eller ingen mengde sykloheksanol. Det er ett tegn på at destillasjonen foregikk ved en passe temperatur, slik at en eventuell azeotrop av sykloheksanol og vann ikke fordampet og produktet ikke ble forurensset med sykloheksanol.

Tapet av produkt i syntesen kan skyldes tilsats av for lite fosforsyre ved starten, slik at ikke all sykloheksanol reagerte. Tapet kan også skyldes at destillasjonen ble stoppet for tidlig. Dermed vil noe av produktet ha blitt værende i den oppvarmede rundkolben. Det vil også ha vært et lite tap av produkt under ekstraksjonen, ettersom enhver forbindelse vil, til en viss grad, fordele seg mellom de to fasene. Sykloheksan er mye mer løselig i organisk fase enn vannfase, så det vil ha vært lite.

Destillatet vaskes med NaHCO_3 for å fjerne eventuelle syrerester i produktet ettersom HCO_3^- er en amfotær forbindelse, og kan fungere som base. Syra ble dermed trukket inn i vannfasen, imens mesteparten av produktet ble værende i den organiske fasen. Tilsatsen av NaHCO_3 gjorde også at sykloheksen ble mindre løselig i vannfasen, slik at mer produkt ble med videre fra ekstraksjonen.

Reaksjonen var en E1 -reaksjon. Sykloheksanol er et sekundært alkohol, og vil følge E1 -mekanismen fremfor E2 -mekanismen. Reaksjonen er en syrekatalysert dehydrering hvor syren solvatiserer molekylet slik at det dannes et karbokation i starten av reaksjonen. E1 -reaksjonen vil konkurrere mot $\text{S}_{\text{N}}1$ -reaksjonen etter dannelsen av karbokationet i trinn 1 av mekanismen ([sett inn referanse til mekanismen]). Grunnet oppvarmingen av løsningen under destillasjonen, er det større preferanse for E1 -reaksjon. Dermed vil produktet (sykloheksen) av E1 -reaksjonen dominere i løsningen. Derimot er det mulig at det eksisterer biprodukter i produktet som følge av at $\text{S}_{\text{N}}1$ -reaksjon er mulig under disse forholdene.

Trondheim, 7. oktober 2020

Erlend Sørli

Referanser

- [1] T. W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, and Scott A. Snyder. *Solomons' Organic Chemistry*. Wiley, 12th edition, 2017. ISBN 9781119248972. s. 288-308
- [2] T. W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, and Scott A. Snyder. *Solomons' Organic Chemistry*. Wiley, 12th edition, 2017. ISBN 9781119248972. s. 545
- [3] T. W. Graham Solomons, Craig B. Fryhle, and Scott A. Snyder. *Solomons' Organic Chemistry*. Wiley, 12th edition, 2017. ISBN 9781119248972. s. 360
- [4] L. M. Harwood, CJ Moody, and J M Percy. *Experimental organic chemistry: standard and microscale*. Blackwell Science, Oxford, 2nd edition, 1999. s. 214-215
- [5] Allan G. Blackman. *Aylward and Findlay's SI chemical data*. Wiley, 7th edition, 2014.

Vedlegg A - Beregning av teoretisk utbytte

For å beregne utbytte i dette forsøket, brukes "veien om mol". Sammenhengen mellom antall mol (n), masse (m), og molar masse (M_m) er gitt i likning (7.1).

$$n = \frac{m}{M_m} \quad (7.1)$$

Ved å benytte molar masse fra tabell 4.1 og sette inn mengde stoff (10.54 g), beregnes antall mol sykloheksanol i rundkolben ved start:

$$n(\text{sykloheksanol}) = 0.105 \text{ mol}$$

Det er et 1:1 forhold for reaksjonen fra sykloheksanol og sykloheksen. Dermed er også antall mol sykloheksen etter reaksjon også lik 0,105. Ved å omforme likning (7.1), beregnes teoretisk masse sykloheksen til: 8.62 g.

$$m(\text{sykloheksen}) = 82.1 \text{ g mol}^{-1} * 0.105 \text{ mol} = 8.62 \text{ g}$$