

Eksperiment 6 - Reduksjon av 9-flourenon til 9-flourenol

Sammendrag

I dette eksperimentet ble 9-flourenon redusert til 9-flourenol ved bruk av NaBH_4 som reduksjonsmiddel. Produktet ble isolert til 93,4 % utbytte. Tynnsjiktsanalyse viste at produktet hadde høy grad av renhet.

1 Teori

1.1 Redoksreaksjoner i organisk kjemi

En redoksreaksjon blir tradisjonelt sett på som overføring av elektroner. I organisk kjemi er fokuset annerledes. Reduksjon tilsvarer å øke antall hydrogen eller å redusere antall oksygen i en forbindelse. Tilsvarende oksideres forbindelser ved å redusere antall hydrogen eller øke antall oksygen.

På en mer generell basis vil karbonatomer i organiske forbindelser reduseres når det danner bindinger til mindre elektronegative atom, og oksideres når det danner bindinger til mer elektronegative forbindelser.^[1]

1.2 Ulike karbonylgruppers redoks-egenskaper

De ulike karbonylgruppene har ulike egenskaper. Aldehyder og ketoner er relativt lette å redusere, og vil kun trenge et relativt svakt reduksjonsmiddel. Aldehyder og ketoner vil reduseres til henholdsvis primære og sekundære alkoholer.

Karboksylier og estere er vanskeligere å redusere, og vil kreve et sterkere reduksjonsmiddel. Begge karbonylgruppene reduseres til primære alkoholer. Karboksylier reduseres med aldehyd som mellomsteg.^[1]

1.3 Reaktiviteten til ulike reduksjonsmidler

I organisk kjemi brukes typisk hydrid overføringsreagenser som reduksjonsmidler. Hydridet er en nukleofil som vil redusere ett karbon i reaksjonen.

Et eksempel på et relativt svakt reduksjonsmiddel er NaBH_4 . Det er sterkt nok til å redusere aldehyder og ketoner, men ikke karboksylier og estere. En fordel med å bruke dette middelet fremfor sterkere reduksjonsmidler er at det reagerer svakt med vann. Dette senker risikoen ved forsøket.

LiAlH_4 er et sterkere reduksjonsmiddel enn NaBH_4 . Det er sterkt nok til å redusere karboksylier og estere, i tillegg til aldehyder og ketoner. I motsetning til NaBH_4 reagerer det kraftig med vann, og bør helst brukes til reaksjoner i tørt miljø. Dersom LiAlH_4 brukes som reduksjonsmiddel i ett vandig miljø øker risikoen for skader.^[1]

I dette forsøket velges NaBH_4 som reduksjonsmiddel ettersom det er sterkt nok til å redusere 9-flourenon til 9-flourenol samtidig som det er tryggere å bruke enn LiAlH_4 .

1.4 TLC - Tynnsjiktskromatografi

Tynnsjiktskromatografi er en analytisk metode for å bestemme renheten av forbindelser. Metoden benytter at ulike forbindelser har forskjellig affeksjon for ulike polare og upolare løsemidler og overflater. Dermed kan forbindelsene separeres.

Tynnsjiktskromatografi utføres ved at forbindelsen som skal analyseres påføres en tynn plate dekket av en stasjonærfase. Videre vil platen settes ned i en mobilfase som vil vandre oppover platen på grunn av kapillærkrefter. Når den mobile fasen vandrer forbi den appliserte forbindelsen vil den trekke forbindelsen med seg oppover platen. Hvor langt forbindelsen trekkes oppover platen avhenger av affiniteten den har for de ulike fasene. En forbindelse med høy affinitet for mobilfasen i forhold til stasjonærfasen vil ha lang vandringslengde, imens en forbindelse med lav affinitet for mobilfasen i forhold til stasjonærfasen vil ha kort vandringslengde.

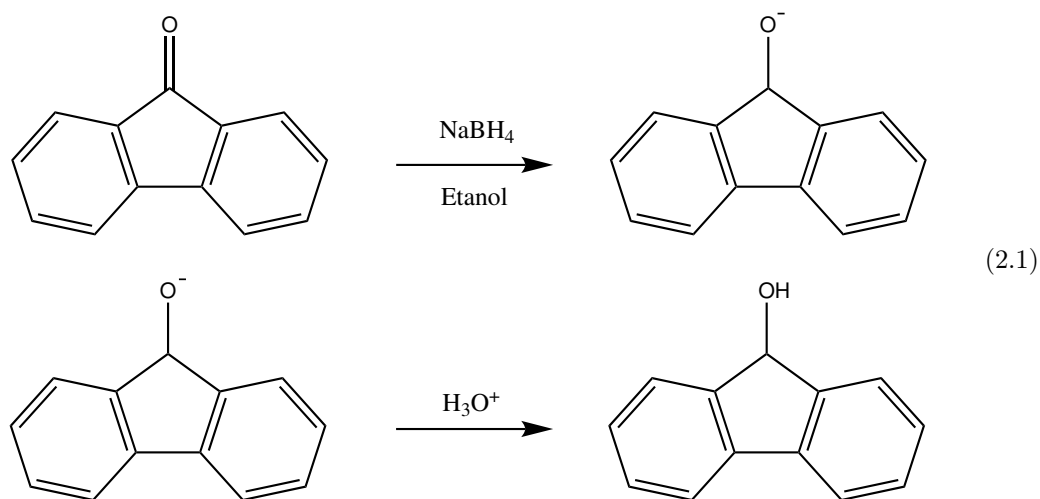
Den stasjonære fasen er et fast og absorberende materiale. Et eksempel er silica gel. Den mobile fasen er en væske eller væskeblanding. Et eksempel er en blanding av etylacetat og petroleumseter.^[2]

For å vurdere separasjonen av forbindelser er retensjonsfaktoren R_f et godt utgangspunkt. Der som TLC utføres ved like forhold kan retensjonsfaktoren brukes til å sammenlikne separasjonen av forbindelser. Uttrykket for retensjonsfaktoren er gitt i likning (1.1).^[2]

$$R_f = \frac{\text{Vandringslengde av produkt}}{\text{Vandringslengde av væskefront}} \quad (1.1)$$

2 Reaksjonsligning

I likning (2.1) vises reaksjonslikningen for reduksjon av 9-fluorenon til 9-fluorenol med mellomsteg.



3 Fysikalske data

Relevante fysikalske data for forsøket vises i tabell 3.1

Tabell 3.1: Fysikalske data for aktuelle forbindelser^[3]

Forbindelse	Molar masse [g mol ⁻¹]
9-fluorenol	182,2
9-fluorenon	180,2

4 Eksperimentelt

9-Fluorenon (0,60 g) ble løst i etanol (96%, 20 ml) i en erlenmeyerkolbe. I ett nytt prøveglass ble natriumborhydrid (0,25 g) løst i iskaldt vann (5,0 ml, 0 °C). Løsningen med natriumborhydrid ble overført dråpevis til erlenmeyerkolben under omrøring og blandingen ble rørt i 5 minutter med magnetrører.

Blandingen i erlenmeyerkolben ble tilsatt iskaldt vann (30 ml, 0 °C). Deretter ble blandingen forsurt ved tilsats av saltsyre (3 M, 3,0 ml), slik at pH-verdien var omtrentlig 2.

Væskefasen ble dekantert over i büchnertrakt med vakuumfiltreringsoppsett. Det faste materialet ble tilsatt iskaldt vann (30 ml, 0 °C), rørt i ett minutt og dekantert over i büchnertrakten. Prosessen ble gjentatt en gang til, men denne gangen ble alt stoffet overført til büchnertrakten. Produktet ble vasket to ganger med iskaldt vann (2 x 20 ml, 0 °C) og tørket over vakuum i 30 minutter.

Produktet ble veid og utbyttet bestemt. Til slutt ble produktets renhet analysert med tynnsjiktanalyse med silica gel som stasjonær fase, og en blanding av etylacetat og petroleumseter (1:4, etylacetat:petroleumseter) som mobil fase.

5 Resultater

5.1 Utbyttet av syntesen

Produktet ble veid inn til 0.57 g, som gir et utbytte på 93,4 %. Resultatene er presentert i tabell 5.1

Tabell 5.1: Resultater for syntesen

Forbindelse	Teoretisk masse [g]	Masse [g]	Utbytte [%]
9-fluorenol	0,61	0,57	93,4

5.2 Resultat fra TLC

Resultatene fra tynnsjiktanalysen vises i tabell 5.2

Tabell 5.2: Resultater fra tynnsjiktanalysen

Forbindelse	R _f
Produkt	0,24
9-fluorenol	0,24
9-fluorenon	0,48

6 Diskusjon

Utbyttet ble bestemt til 93,4 %. Ved TLC kan produktet karakteriseres som 9-fluorenol ettersom produktet og 9-fluorenol hadde lik retensjonsfaktor. Det kan også konkluderes med at produktet hadde høy grad av renhet.

HCl ble tilsatt løsningen etter at reduksjonsmiddelet NaBH_4 ble tilsatt erlenmeyerkolben. Det gjøres for å nøytralisere NaBH_4 og protonere eventuelt produkt som har blitt deprotonert og redusert av reduksjonsmiddelet. Dermed blir utbyttet av reaksjonen høyere.

Trondheim, 20. juli 2022

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. 536-539
- [2] Grethe Wibetoe. kromatografi. URL <https://snl.no/kromatografi>.
- [3] Allan G. Blackman. *Aylward and Findlay's SI chemical data*. Wiley, 7th edition, 2014.

Vedlegg A - Kontrollspørsmål

Kan det brukes et annet reduksjonsmiddel? Hvis ja, nevnt ett eksempel.

Ja, LiAlH_4 . Det er et sterkere reduksjonsmiddel enn NaBH_4 . Det ble imidlertid ikke brukt på grunn av at det reagerer kraftigere enn NaBH_4 , og derfor gir en økt risiko for eksperimentet.

Hvilken annen metode kan brukes for å bekrefte produktets renhet?

Det er mulig å bruke smeltepunktsanalyse. 9-fluorenol har smeltepunkt på 155.0°C mens 9-fluorenon har smeltepunkt på 83.5°C , så denne metoden ville fungert. I tillegg ville det også vært lettere å si noe om produktet var tørt eller ikke.

Hvordan kan produktrenheten forbedres?

Det er en mulighet for at det er vann i produktet som følge av for dårlig tørking. Dette vil ikke være synlig i en tynnsjiktanalyse. For å øke produktrenheten kan produktet varmebehandles for å fjerne eventuelt vann. Vann har kokepunkt ved 100°C og 9-fluorenol har smeltepunkt godt over det. Dermed vil varmebehandling være en god måte å forbedre produktrenheten.