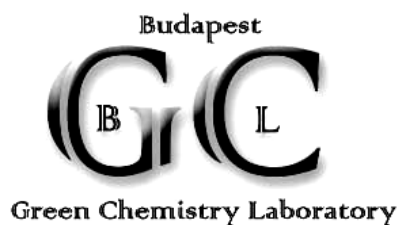


Zöld Kémiai Laboratóriumi Gyakorlatok

A ciklohexén előállítása



**Budapesti Zöld Kémia Laboratórium
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet
Budapest
2009**

(Utolsó mentés: 2009.02.09.)

A gyakorlat célja

Az eliminációs reakció szemléltetése (dehidratáció, kettős kötés kialakítása) és kevésbé korrozív katalizátor alkalmazása. Példa a kémiai egyensúly eltolására, a termék rendszerből való kivonásával.

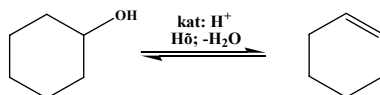
Bevezető

Az alkének előállítása alkoholok dehidratálásával (víz-elimináció) is történhet. A reakciót savkatalizátor jelenlétében történő melegítéssel érhetjük el. A gyakorlaton ciklohexént állítunk elő ciklohexanolból. A ciklohexént használják oldószerként, valamint maleinsav, adipinsav gyártására.

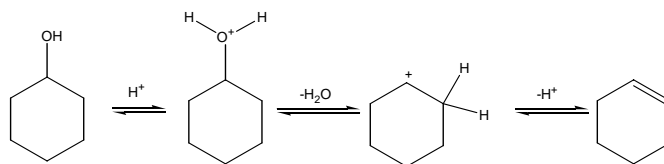
Fontos megjegyezni hogy a mechanizmus minden lépése reverzibilis, így maga a reakció is megfordítható, tehát megfelelő körülmények között alkénekből savkatalízissal alkoholok állíthatók elő.

Katalizátorként erős savakat alkalmaznak, mint például a kénsav. A kénsav használatának hátránya, hogy erősen korrozív és reaktív, a szerves vegyületeket elszenesíti. A gyakorlaton a hagyományos, kénsavas eljárást, valamint a környezetbarátabb, foszforsavas katalízist mutatjuk be. A foszforsav is korrozív, de kevésbé roncsolja a kiindulási anyagot és terméket mint a kénsav, így csökken a biztonsági kockázat és a kitermelés nő.

Reakcióegyenlet



Reakció mechanizmus



Reakciók összehasonlítása

Atomhatékonyság

$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	\rightarrow	C_6H_{10}	$+$	H_2O	H_{atom}
M=100		M=82		M=18	82%

$$H_{\text{atom}} = 100 * M_{\text{céltermék}} / M_{\text{kiindulási anyagok}} = 100 * 82 / 100 = 82\%$$

Egészségre és környezetre való veszélyesség

Katalizátor	Egészség	Tűzveszélyesség	Reaktivitás	Összesen	Kód
H_2SO_4	4	0	2	6	C
H_3PO_4	3	0	2	5	C

C (korrozív), E (robbanásveszélyes), F (tűzveszélyes), F+ (fokozottan tűzveszélyes), Xn (ártalmas), Xi (irritáló), N (környezetre veszélyes), O (oxidáló hatású), T (mérgező), T+ (erősen mérgező)

Alkalmazott zöld kémiai alapelvek

Kevésbé veszélyes szintézisek kifejlesztése

Katalizátor alkalmazása

Kénsavas katalízis**1 óra****Szükséges vegyszerek:**

Név	Képlet	Forráspont	Mennyiség	n/mol	M/g* mol^{-1}	Xn
ciklohexanol	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	161°C	7,8 ml/7,39 g	0,0738	100,16	Xn
kénsav	H_2SO_4	158°C	1,60 ml/2,95 g	0,0301	98,08	C
magnézium-szulfát	MgSO_4					-
ciklohexén	C_6H_{10}	83°C			82,14	F, Xn

Eszközök:

gömbloblik (2db 50 cm³); körtelombik (2 db 50 cm³), Erlenmeyer lombik (1db 100cm³); mérőhenger (2db 10 cm³); főzőpohár (2db); melegítő kráter; Vigreux kolonna; desztilláló feltét; hőmérő; rázótlöcsér, kémcső

Munkavédelem:

A kénsav maró hatású anyag, kerüljük a vele való érintkezést, a kiömlő vegyszert pedig azonnal takarítsuk föl. A ciklohexén gyúlékony, kellemetlen szagú anyag.

Gyakorlati munka:

- 50 cm³-es gömbloblikba öntsünk 7,8 ml ciklohexanolt, 1,60 ml tömény H_2SO_4 -at, rakjunk bele forrkövet.
- Csatlakoztassunk a lombikhoz Virgreux kolonnát, desztillációs feltétet, hőmérőt. A csiszolatoknál tömítéshez használjunk csapzsírt! CaCl_2 -os szárító csőre is szükség van a ciklohexanol kellemetlen szaga miatt. Ezt kapcsoljuk a desztilláló feltét gázkivezető csövéhez.
- A lombik tartalmát refluxoltassuk (kráter 4-es fokozat) 5 percig, majd növeljük a hőmérsékletet (kráter 8-as fokozat) amíg a ciklohexén át nem desztillál (83°C). A desztillációt addig folytassuk, amíg a desztilláló lombikban visszamaradó anyag már csak néhány milliliter.
- A desztillátumot öntsük választó-tölcserbe és mossuk 5 ml vízzel. Várjuk meg a fázisok teljes elválását, majd engedjük le a vizes fázist. Ezután a szerves fázist öntsük száraz Erlenmeyer lombikba. Ha látható benne vízcsepp, akkor még a szárítószer hozzáadása előtt távolítsuk el! Adjunk hozzá kevés vízmentes magnézium-szulfátot szárítószerként. A szárítószer végső kapacitását elérve teljesen összeáll, ekkor rázogassuk néhány percig. Ha sikeresen eltávolítottuk a vizet, akkor a folyadék kitisztul, opálossága eltűnik.
- Távolítsuk el a szárítószert, a terméket szűrjük előre lemért lombikba. Mérjük meg a termék tömegét és számítsunk kitermelést. A termék tisztaságát mérjük gázkromatográffal.
- Végezzünk olefintesztet: öntsünk 1 cm³ KMnO_4 -oldatot kémcsőbe, cseppentsünk hozzá 1 csepp ciklohexént és rázzuk össze! A lila oldat elszíntelenedik és barna csapadék jelenik meg.

Foszforsavas katalízis**1 óra****Szükséges vegyszerek:**

Név	Képlet	Forráspont	Mennyiség	n/mol	M/g* mol^{-1}	Xn
ciklohexanol	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$	161°C	7,8 ml/7,39 g	0,0738	100,16	Xn
foszforsav (85%)	H_3PO_4	158°C	1,75 ml/2,95 g	0,0301	98,00	C
magnézium-szulfát	MgSO_4					-
ciklohexén	C_6H_{10}	83°C			82,14	F, Xn

Eszközök:

gömbloblik (2db 50 cm³); körtelombik (2 db 50 cm³), Erlenmeyer lombik (1db 100cm³); mérőhenger (2db 10 cm³); főzőpohár (2db); melegítő kráter; Vigreux kolonna; desztilláló feltét; hőmérő; rázó-tölcsér, kémcső

Munkavédelem:

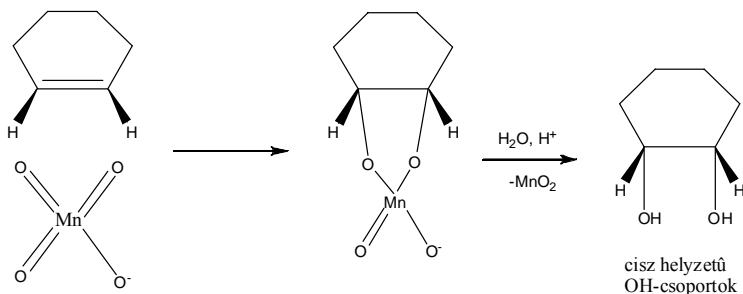
A foszforsav bár korrozív hatású, kevésbé veszélyes mint a kénsav. Kerüljük a foszforsavval való érintkezést, a kiömlő vegyszert pedig azonnal takarítsuk föl. A ciklohexén gyúlékony, kellemetlen szagú anyag.

Gyakorlati munka:

- 50 cm³-es gömbloblikba öntsünk 7,8 ml ciklohexanolt, 1,75 ml 85%-os H_3PO_4 -at, rakjunk bele forrkövet.
- Csatlakoztassunk a lombikhoz Virgreux kolonnát, desztillációs feltétet, hőmérőt. A csiszolatoknál tömítéshez használjunk csapzsírt! CaCl_2 -os szárító csőre is szükség van a ciklohexanol kellemetlen szaga miatt. Ezt kapcsoljuk a desztilláló feltét gázkivezető csővéhez.
- A lombik tartalmát refluxoltassuk (kráter 4-es fokozat) 5 percig, majd növeljük a hőmérsékletet (kráter 8-as fokozat) amíg a ciklohexén át nem desztillál (83°C). A desztillációt addig folytassuk, amíg a desztilláló lombikban visszamaradó anyag már csak néhány milliliter.
- A desztillátumot öntsük választó-tölcsérbe és mossuk 5 ml vízzel. Várjuk meg a fázisok teljes elválását, majd engedjük le a vizes fázist. Ezután a szerves fázist öntsük száraz Erlenmeyer lombikba. Ha látható benne vízcsepp, akkor még a szárítószer hozzáadása előtt távolítsuk el! Adjunk hozzá kevés vízmentes magnézium-szulfátot szárítószerként. A szárítószer végső kapacitását elérve teljesen összeáll, ekkor ázogassuk néhány percig. Ha sikeresen eltávolítottuk a vizet, akkor a folyadék kitisztul, opálossága eltűnik.
- Távolítsuk el a szárítószert, a terméket szűrjük előre lemért lombikba. Mérjük meg a termék tömegét és számítsunk kitermelést A termék tisztaságát mérjük gázkromatográffal.
- Végezzünk olefintesztet: öntsünk 1 cm³ KMnO_4 -oldatot kémcsőbe, cseppentsünk hozzá 1 csepp ciklohexént és rázzuk össze! A lila oldat elszíntelenedik és barna csapadék jelenik meg.

A gyakorlat K. M. Doxsee, J. E. Hutchison, Green Organic Chemistry, Universty of Oregon, "Preparation and distillation of cyclohexene" c. kísérletén alapul.

A KMnO_4 -os reakció mechanizmusa:



A gázkromatográfia alapjait lásd külön dokumentumban.

A minta tisztaságának meghatározása toluol belső standarddal történik. Ismert mennyiségű ciklohexén mintához (kb. 100 mg) ismert mennyiségű toluolt (kb 30 mg) adunk, majd 1 ml pentánnal oldatot készítünk belőle. Ebből az oldatból 2 μl -t injektálunk a műszerbe. A ciklohexén mennyiségi meghatározása az alábbi képlet alapján történik:

$$\frac{m_{\text{ciklohexén}}}{A_{\text{ciklohexén}}} = R_f \frac{m_{\text{toluol}}}{A_{\text{toluol}}}$$

ahol m_x az x anyag tömege, A_x az x anyaghoz tartozó csúcsterület, R_f a detektor válaszfaktora (response factor).

Az R_f faktor szerepe: mivel a gyakorlaton FID detektorral ellátott GC-t használunk, a különböző szerkezetű molekulák azonos mennyisége eltérő csúcsterületű jelet ad. Ezért minden vizsgált anyagra meg kell adni az R_f értékét a választott referenciamolekulához (amelyet belső standardnek nevezünk) viszonyítva. A ciklohexén R_f értéke toluolra vonatkoztatva: **1,044**.

Ellenőrző kérdések:

Írja fel a ciklohexén előállítás reakcióegyenletét!

Milyen a reakció atomhatékonysága?

Miért előnyösebb foszforsavat alkalmazni kénsav helyett katalizátorként?

Milyen munkavédelmi óvintézkedéseket kell tenni a gyakorlat alatt?

Mi a KMnO_4 -os olefinpróba során keletkező barna csapadék?

A gyakorlaton hogyan toljuk el a kémiai egyensúlyt a termékek irányába?

Milyen zöld kémiai alapelveket alkalmazunk a reakcióban?