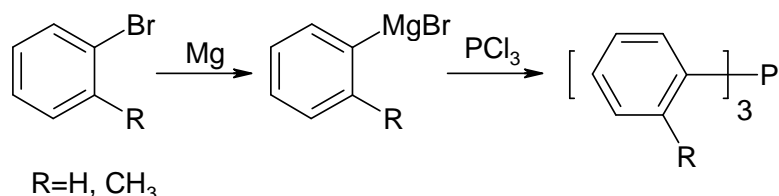


## V. Elemorganikus vegyületek előállítása anionos alkilezőszerrel

### 1. BEVEZETÉS

A három aromás gyűrűvel helyettesített foszfán-származékokat előszeretettel használják ligandumként átmenetifém-katalizált reakciókban (pl. Pd(II) illetve Pd(0) katalizált szubsztitúciós és keresztkapcsolási folyamatokban). Az aromás szubsztituens térkitöltésének és elektroneloszlásának változtatásával jelentős befolyás érhető el a reakciók szelektivitásának és a katalizátorok aktivitásának terén. A triaril-foszfánokat általában az alábbi úton állítják elő:



### 2. ELVÉGZENDŐ FELADAT

Trifenil-foszfán vagy tri-(*o*-tolil)-foszfán előállítása, 4-8 óra (Kiegészítés: trifenil-foszfán-komplexek előállítása. Lásd a honlapon illetve az előkészítőben).

### 3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK

150 cm<sup>3</sup> háromnyakú gömblombik, hűtő, csepegtető tölcserék, szárítócső, mágneses keverő

### 4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK

anyag	móltöm.	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm <sup>3</sup> )	R kódok	S kódok
Br-benzol	157,02	1,491	-31 / 156	110 mmol	17,27 g	10-20/21/22-36/3738-51/53	16-26-36
2-bróm-toluol	171,04	1,555	-27 / 57(10)	110 mmol	18,81 g	22-36/37/38	26-36/37/39
Mg	24,31	-	648 / -	110 mmol	2,68 g	11-15	7/8-43
PCl <sub>3</sub>	137,33	1,574		22 mmol	3,02 g	34-37	7/8-26-45
Dietiléter	74,12	0,708	-116 / 34,6			12-19	9-16-29-33

### 5. A KÍSÉRLET RÉSZLETES LEÍRÁSA, A MUNKA MENETE

Egy 150 cm<sup>3</sup>-es háromnyakú lombikba behelyezzünk 110 mmol magnézium forgácsot és egy morzsányi jódot, majd hőágyúval addig melegítjük óvatosan, amíg a jód lila színe meg nem jelenik a gőztérben. Hagyjuk szobahőmérsékletre hűlni, majd hozzáadunk 10 cm<sup>3</sup> abszolút étert. A csiszolatokba rendre üvegdugót, szárítócsővel ellátott visszafolyós hűtőt és csepegtető tölcsezt teszünk. A csepegtető tölcseerbe helyezük a megfelelő aril-bromid (110 mmol) 40 cm<sup>3</sup> absz. éteres oldatát és a reagensből mintegy 7-8 cm<sup>3</sup>-t beleengedünk a lombikba. Ezt követően a lombik tartalmát kevertetni kezdjük, és mindaddig szüneteltetjük a további becsepegtetést, ameddig "beindul" a reakció (oldott jód sárgásbarna színe eltűnik, melegszik, illetve forni kezd az éter). VIGYÁZAT! A reakció hirtelen beindulhat, ezért legyen kéznél egy jeges vizet tartalmazó edény az azonnali külső hűtéshez. A reakció beindulása után az elegyet kevertetve a becsepegtetést olyan tempóban folytatjuk, hogy az elegy enyhe forrásban maradjon. A teljes reagens mennyiség hozzáadása után a lombik tartalmát 15 percig vízfürdőn forraljuk, majd jeges hűtőfürdőn lehűtjük, és erős kevertetés mellett óvatosan hozzácsepegtetjük 22 mmol foszfor-triklorid 20 cm<sup>3</sup> absz. éteres

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

oldatát. A keletkezett elegyet hagyjuk felmelegedni (*2-bróm-toluol esetén még 4 órán át forraljuk, majd hűtjük*), és kevergetés mellett, óvatosan 20 cm<sup>3</sup> 2N sósav és 20 g jég elegyére öntjük. Az éteres fázist elválasztjuk és a vizes fázist 2x15 cm<sup>3</sup> éterrel extraháljuk. Az egyesített szerves fázisokat magnézium szulfáton szárítjuk, majd az oldószert csökkentett nyomáson ledesztilláljuk. A nyersterméket átkristályosítjuk (etanol).

### 6. A TERMÉK AZONOSÍTÁSA

Olvadáspont (Ph<sub>3</sub>P – 80 °C, (*o*-Tolil)<sub>3</sub>P – 125 °C), vékonyréteg-kromatográfiás analízis (futtatószer heptán-etilacetát 5:1 arányú elegye, előhívás UV-lámpa alatt)

### 7. TRIFENIL-FOSZFÁN-KOMPLEXEK

A trifenilfoszfánt (Ph<sub>3</sub>P) ligandumként tartalmazó komplexeket ligandumcserés reakciókkal állítjuk elő.

#### 7.A. Co(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> előállítása:

0,6 g (2,5 mmol) finoman elporított CoCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-at oldjunk fel 7 cm<sup>3</sup> etanolban. Adjunk az oldathoz 6 cm<sup>3</sup> etanolban oldott 1,31 g (5 mmol) trifenil-foszfánt. Az oldatból rövid idő múlva fényes, kék kristályok válnak ki, amit Büchner tölcséren lehet leszűrni. Mosása kevés etanollal, szárítása levegő átszívattal történik.

Tulajdonságok: Türkizkék színű, apró kristályok. Op.: 235 – 240 °C.

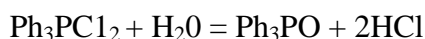
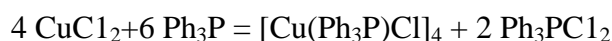
#### 7.B. Ni(Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> előállítása:

0,6 g (2,5 mmol) elporított NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O-t 0,5 cm<sup>3</sup> víz és 12,5 cm<sup>3</sup> jégcet elegyében kevertessük. Halványzöld szuszpenziót kapunk. Keverés közben adjunk hozzá 1,31 g (5 mmol) trifenil-foszfán 6 cm<sup>3</sup> jégcettel készült oldatát. Mély sötétzöld kristályos csapadék keletkezik amely állás közben fekete színűvé válik. Büchner-tölcséren szűrjük, kevés ecetsavval mossuk. Levegő átszívattal szárítjuk.

Tulajdonságok: Sötétzöld, esetleg fekete színű, apró kristályos anyag. Op.: 260 °C, de közben bomlik.

#### 7.C. [Cu(Ph<sub>3</sub>P)Cl]<sub>4</sub> előállítása:

Elporított CuCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O-ból mérjük ki 0,57 g-ot (3,4 mmol). Oldjuk fel 18 cm<sup>3</sup> etanolban. Zöld oldatot kapunk. Az oldathoz adjunk 10 cm<sup>3</sup> etanolban oldott 1,31 g trifenil-foszfánt (5 mmol Ph<sub>3</sub>P), Melegítsük refluxálva, amíg a zöld szín el nem tűnik. Ekkor a Cu(II)-t a Ph<sub>3</sub>P Cu(I)-é redukálta.



Az oldatból fehér, szilárd, kristályos termék alakjában válik ki, amelyet Büchner-tölcséren célszerű leszűrni, Mosás 5 cm<sup>3</sup> etanollal, szárítás, levegő átszívattal.

Tulajdonságok: A termék apró kristályos, tapadós, halvány nyersszínű anyag, Op.: 238 – 240 °C,

### 7. IRODALOM

Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry, Ed. W.A. Hermann, A.Salzer; Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1996

### 8. KAPCSOLÓDÓ KÉRDÉSEK

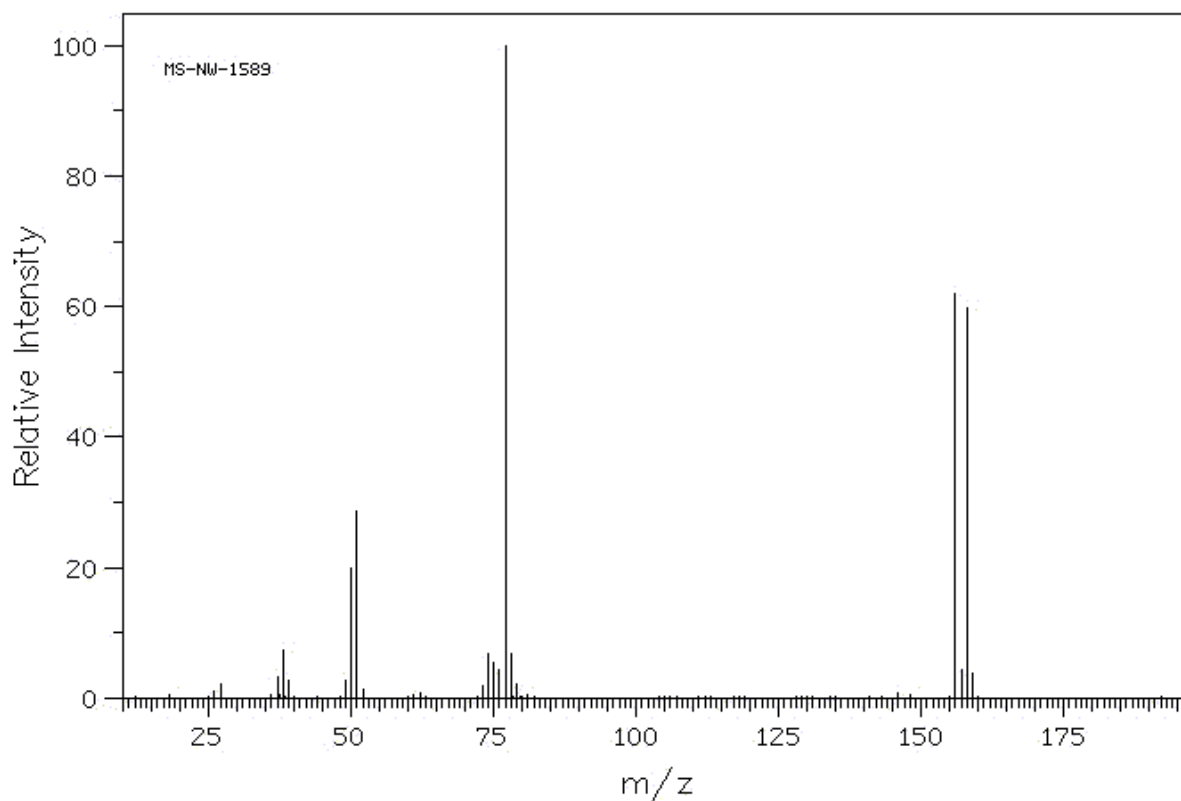
1. Mivel magyarázná a két triaril-foszfán előállítása közötti különbséget?

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

2. Palládium(0)-katalizált átalakításokban a tri(*o*-tolil)-foszfán gyakran sokkal hatékonyabb katalizátort képez, mint a trifenilfoszfán. Mi lehet ennek az oka? *Megjegyzés:* a palládium aktivitásának feltétele a 14-16 VE állapot.
3. A mechanizmusvizsgálatok szerint palládium-acetát és tri(*o*-tolil)-foszfán alkalmazása esetében a katalizátor aktivitása jelentősen megnő, ha a palládiumforrást és a ligandumot előzőleg „összefőzzük”. Vajon miért?

## 9. SPEKTRUMOK

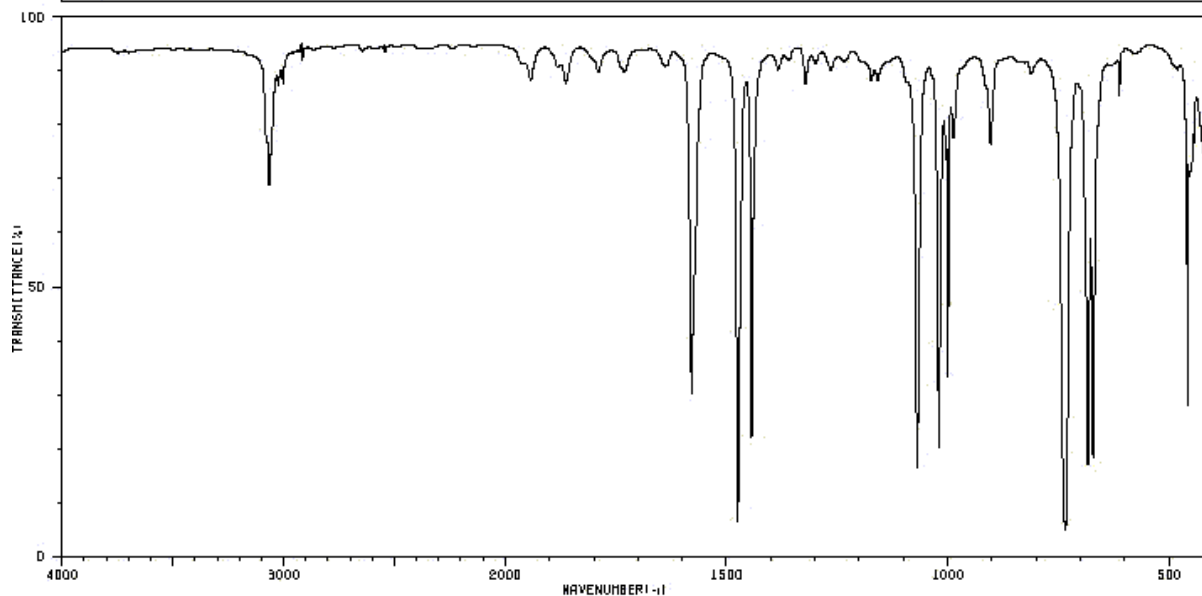
### I.1. A kiindulási bróm-benzol tömegspektruma



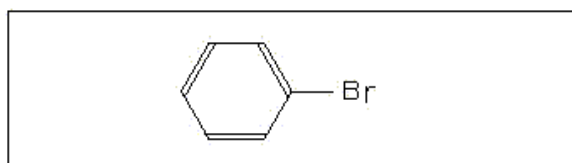
Ionforrás hőmérséklete: 240 C, minta hőmérséklete: 170 C, Reservoir, 75 eV

I.2. A kiindulási bróm-benzol infravörös spektruma

HIT-NO=1058	SCORE= ( )	SDBS-NO=550	IR-NIDA-63553 ; LIQUID FILM
BROMOBENZENE			
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> BR			

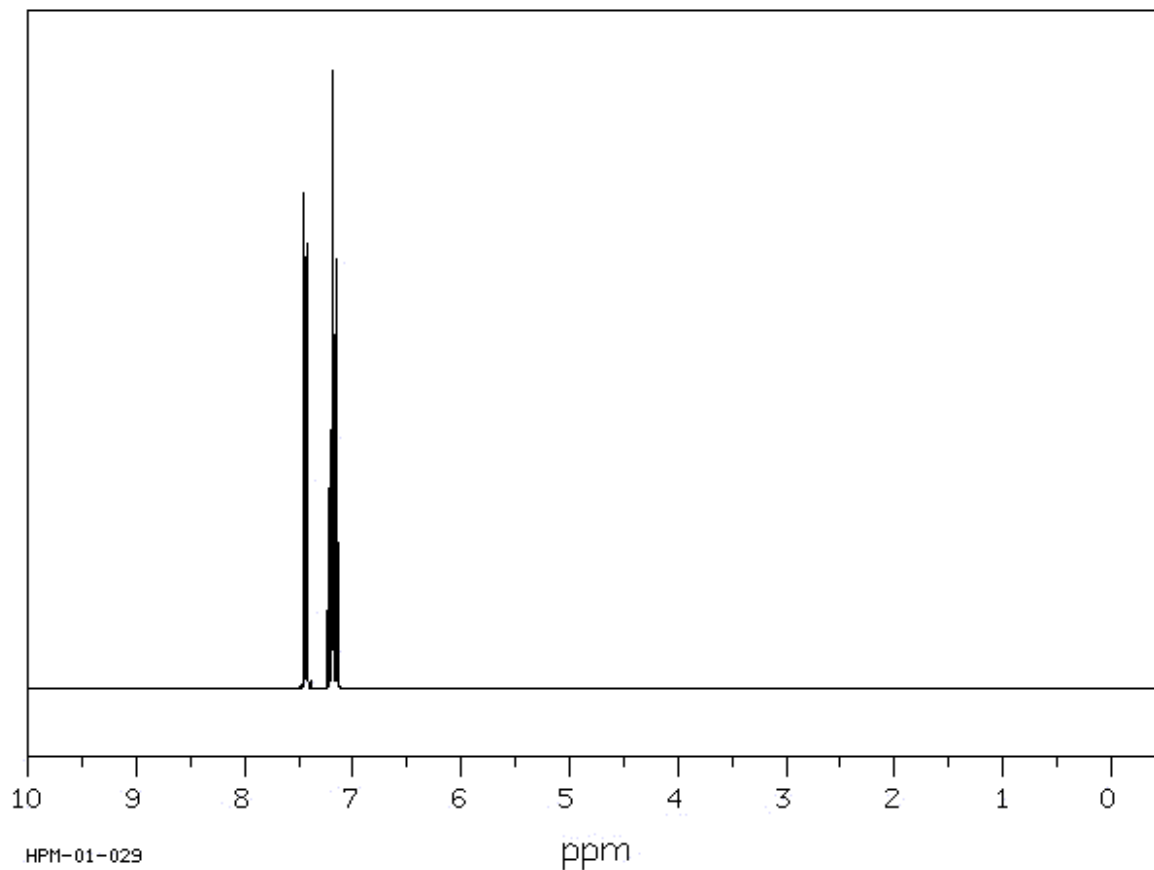


3077	74	1790	86	1158	84	812	86
3066	66	1730	86	1069	15	735	4
3056	72	1579	29	1020	19	684	16
3024	84	1476	6	1005	70	672	17
3003	84	1443	21	1000	32	613	81
1942	84	1322	84	988	74	457	26
1862	84	1174	84	903	72	447	72



**I.3. A kiindulási bróm-benzol  $^1\text{H}$ -nmr spektruma**

300 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  5.0 mol% in  $\text{CCl}_4$

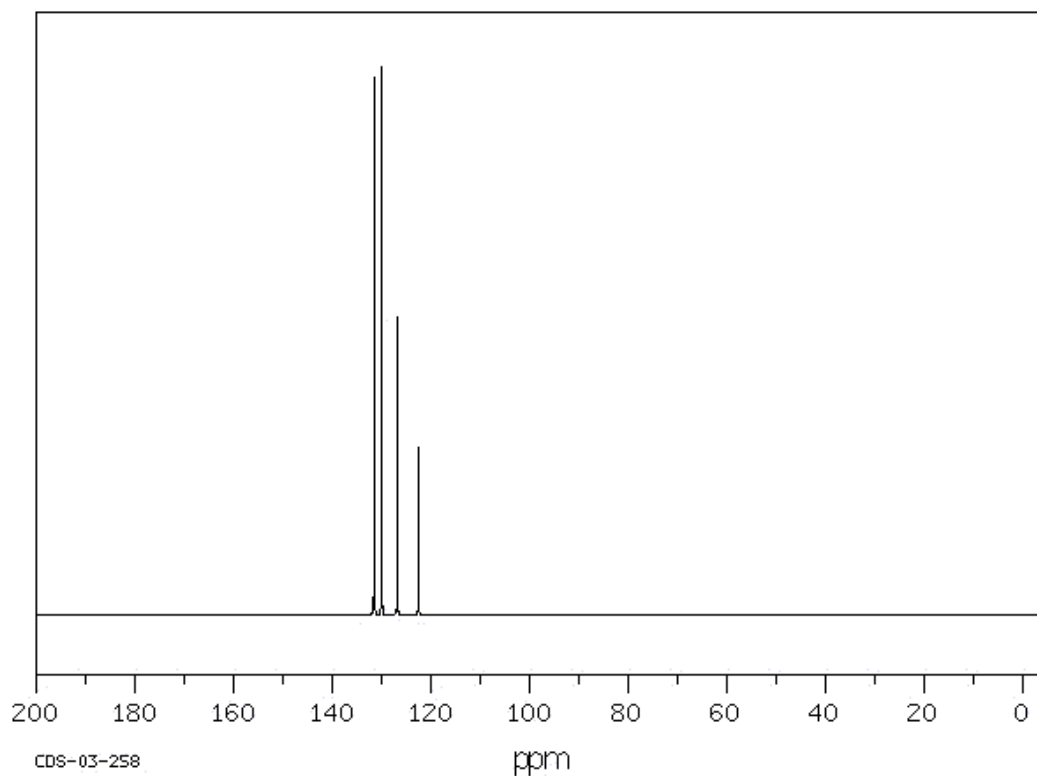


	$\delta$ (ppm)	Jel	Csatolási állandók (Hz)
	7.435	A	J(A,A') 2.12, J(A,B) 8.01,
	7.166	B	J(A,B') 0.44, J(A,C) 1.18,
7.210	C	J(A',B) 0.44, J(A',B') 8.01,	
			J(A',C) 1.18, J(B,B') 1.76,
			J(B,C) 7.42, J(B',C) 7.42

HAYAMIZU, K ET AL. *J.MOL.SPECTROSC.* 25, 422 (1968)

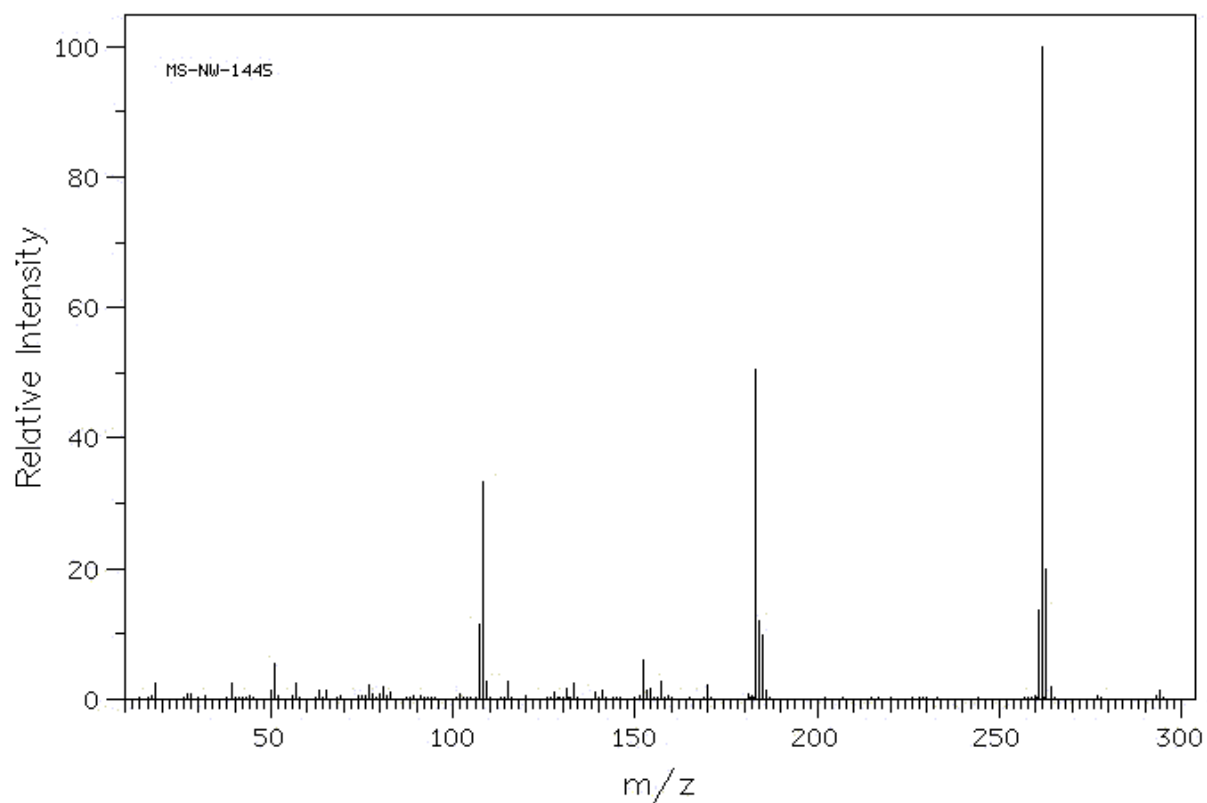
**I.4. A kiindulási bróm-benzol  $^{13}\text{C}$ -nmr spektruma**

25.16 MHz,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$  0.5 ml : 1.5 ml  $\text{CDCl}_3$



	$\delta$ , ppm	Int.	Jel
	131.50	980	1
	129.99	1000	2
	126.82	542	3
	122.51	303	4

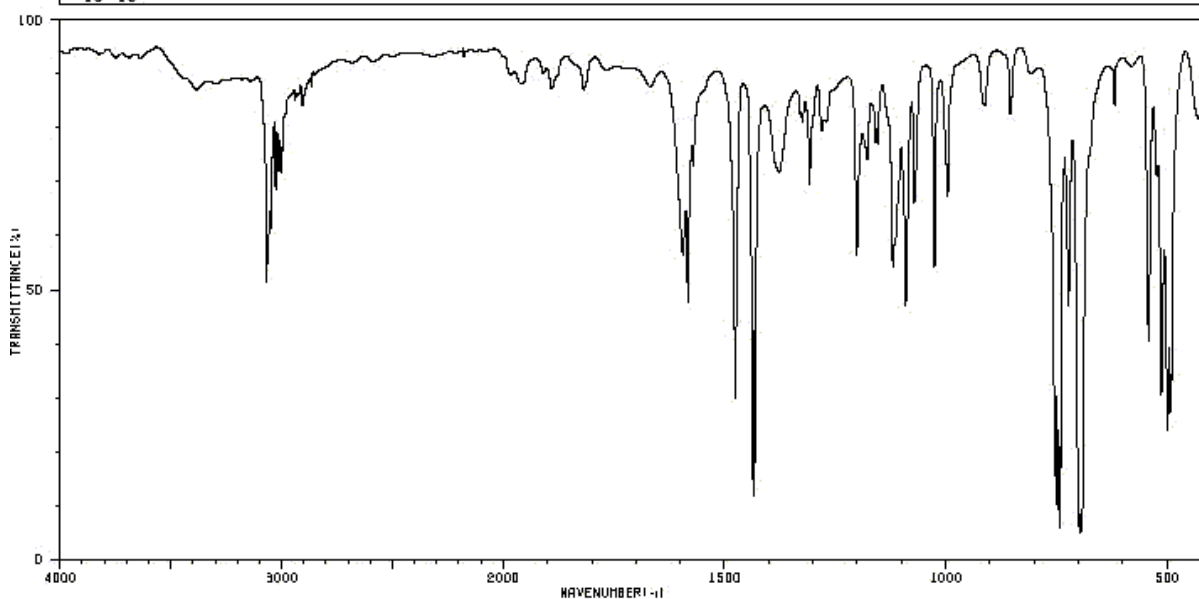
## II.1. A trifenil-foszfán tömegspektruma



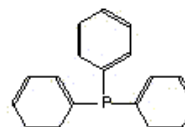
Ionforrás: 260 C, minta: 170 C, Reservoir, 75 eV

## II.2. A trifenil-foszfán infravörös spektruma

HIT-NO=2234	SCORE= ( )	SDBS-NO=2967	IR-NIDA-62214 ; KBR DISC
TRIPHENYLPHOSPHINE			
C <sub>18</sub> H <sub>15</sub> P			

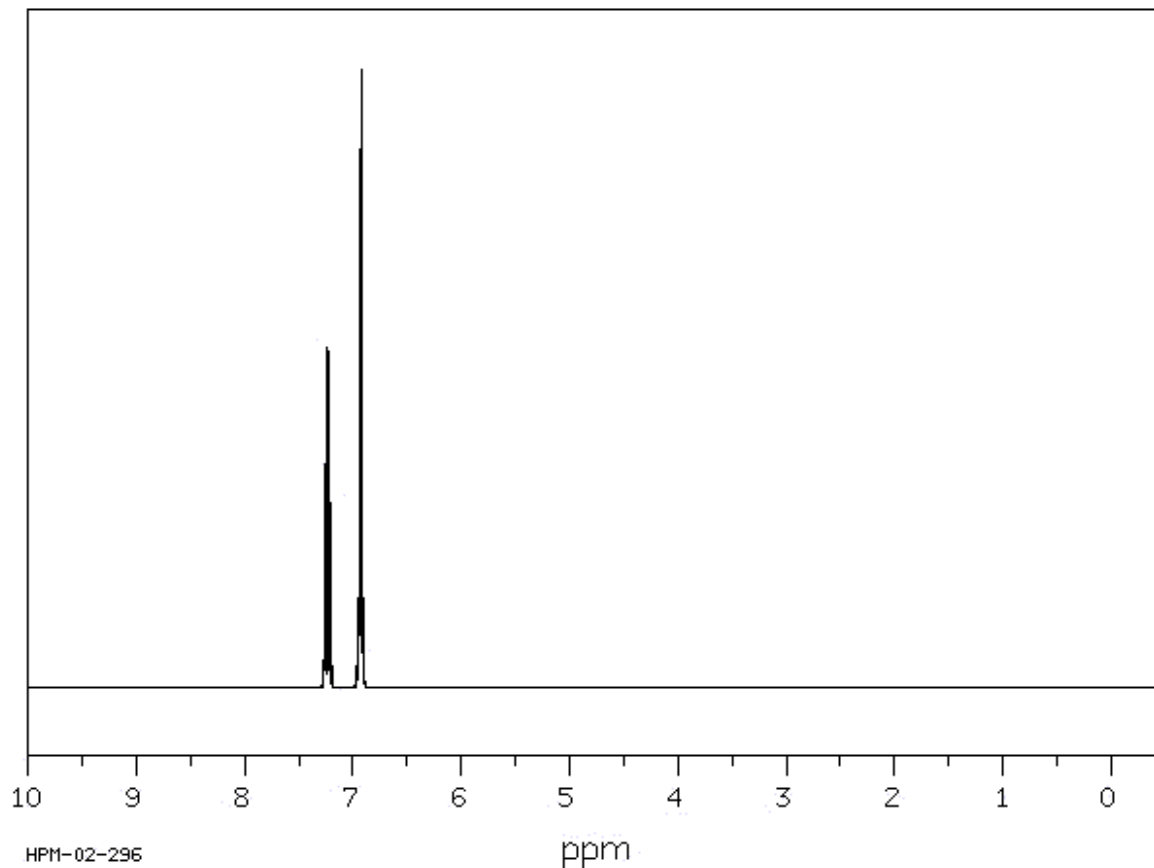


3079	77	1571	70	1281	77	1071	64	698	4
3067	49	1476	28	1201	53	1025	52	693	5
3049	56	1435	11	1178	72	996	64	541	36
3027	66	1423	74	1164	74	764	14	524	68
3002	68	1377	68	1120	52	748	8	513	29
1594	53	1324	77	1115	57	742	5	499	23
1583	46	1308	66	1090	44	722	44	492	26





II.3. A trifenil-foszfán  $^1\text{H}$ -nmr spektruma

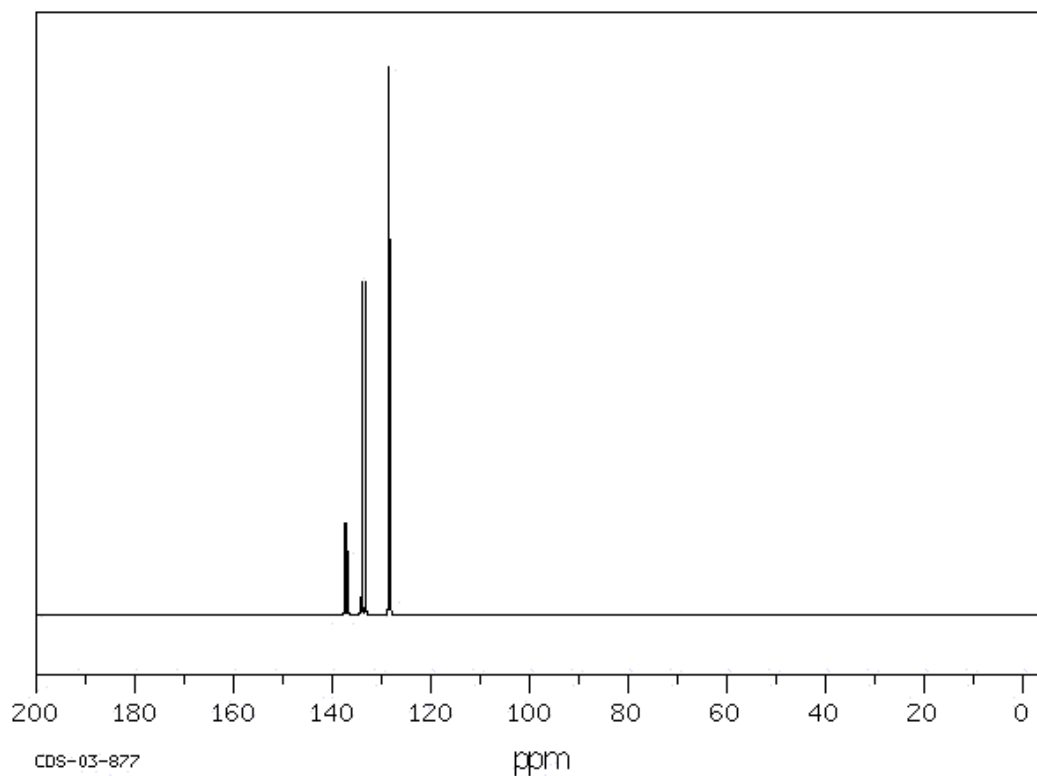


	$\delta$ (ppm)	Jel	Csatolási állandók (Hz)
	7.236	A	J(A,A') 1.707, J(A,B) 7.632, J(A,B') 0.607, J(A,C) 1.240, J(A,X) 7.518,
	6.934	B	J(A',B) 0.607, J(A',B') 7.632, J(A',C) 1.240, J(A',X) 7.518, J(B,B') 1.391
	6.926	C	J(B,C) 7.442 J(B,X) 1.435 J(B',C) 7.442, J(B',X) 1.435, J(C,X) 0.747

RADICS, L. ET AL., *ORG.MAGN.RESON.* 6, 60 (1974)

**II.4. A trifenil-foszfán  $^{13}\text{C}$ -nmr spektruma**

25.16 MHz  $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{P}$  0.48 g : 1.5 ml  $\text{CDCl}_3$



	$\delta$ , ppm	Int.	Jel
	137,42	243	P 1
	136,97	243	P 1
	134,04	897	P 2
	133,24	897	P 2
	128,53	471	3
	128,53	1000	P 3
	128,26	1000	P 3