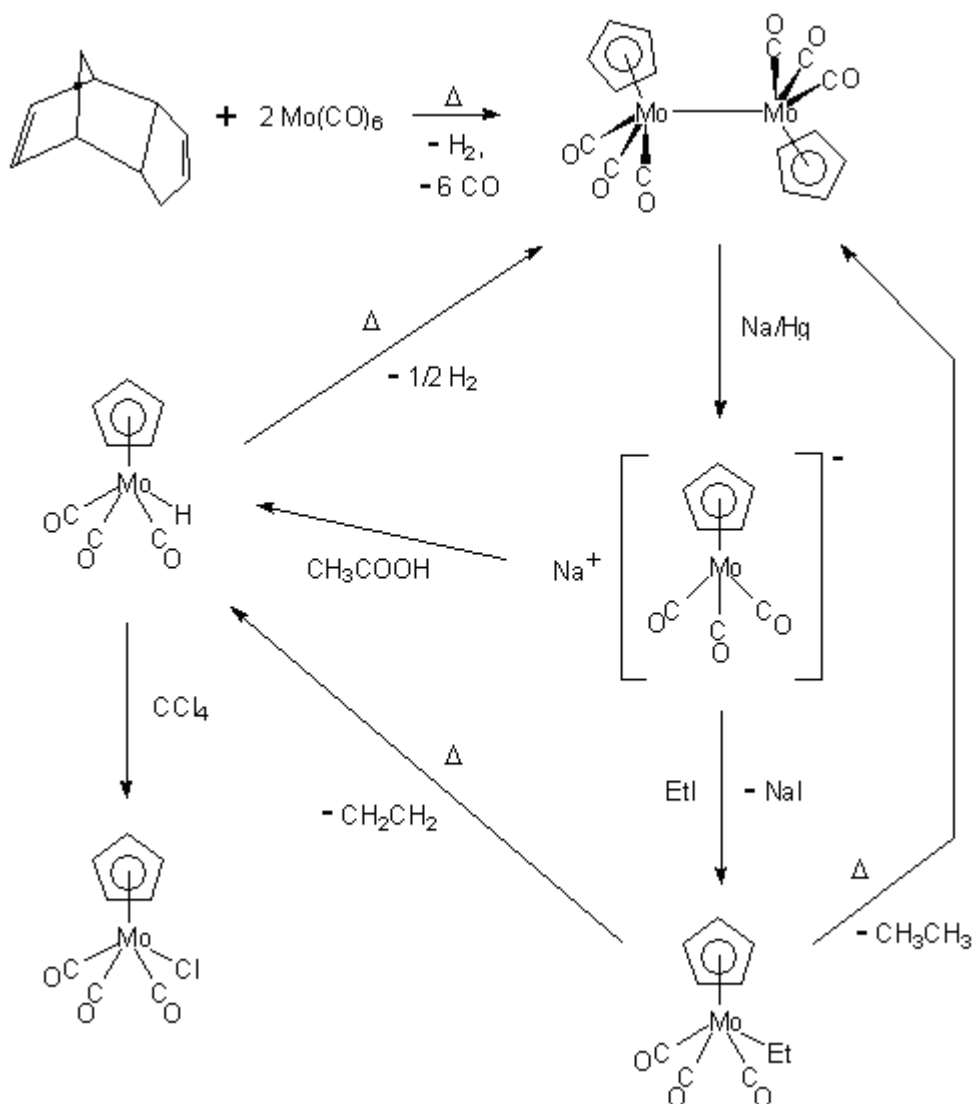


VIII. Szerves átmenetifém-vegyületek reakciói.

VIII.1. A molibdén fémorganikus kémiája

1. BEVEZETÉS

Ha a Mo(CO)_6 szubsztitúciója során egy 17 elektronos fragmens képződik, akkor az dimerizáció útján stabilizálódik, melynek eredményeképpen egy Mo-Mo-kötést tartalmazó kétmagvú komplex jön létre. Jellemző példa erre a fémorganikus kémiában leggyakoribb ligandummal, a ciklopentadienil-csoporttal ($\text{Cp} \equiv \text{C}_5\text{H}_5$) végbemenő helyettesítés, mely reakcióban három CO-ligandum lép ki az egymagvú karbonilból, és a $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo(CO)}_3]_2$ összetételű dimer képződik. Ez utóbbi hasznos prekuzornak bizonyult a különféle vegyes CpMo-karbonil-komplexek szintézisében, melynek során a Mo-Mo-kötés hasad és/vagy a CO-ligandumok cserélődnek ki (VIII.1./1. ábra).

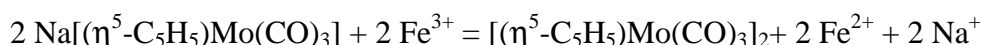
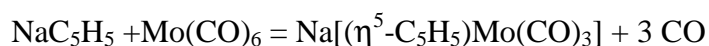
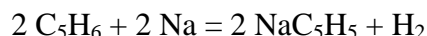


VIII.1./1. ábra Molibdén-organikus vegyületek

2. ELVÉGZENDŐ FELADATOK

- $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ előállítása (6 óra)
- $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ előállítása (1,5 óra)
- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ és $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$ előállítása (1,5-1,5 óra)
- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ előállítása (2 óra)
- $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$ termolízise (2 óra)

A $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ előállításának alternatív módszere:



3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ előállítása: 50 cm³-es háromnyakú gömblombik, Liebig-hűtő, két gázbevezető csonk, ikergázmosó, mágneses keverő + baba, 100 cm³-es fűtőkosár, üvegbot, 100 cm³-es választótölcsér, vákuumszublimáló készülék.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ előállításának alternatív módszere: 250 cm³-es háromnyakú gömblombik, Liebig-hűtő, csepegtetőtölcsér, két gázbevezető csonk, ikergázmosó, fűthető mágneses keverő + baba, Büchner-tölcsér, szívópalack.

$\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ előállítása: (Schlenk-technika alkalmazása ajánlott) 250 cm³-es háromnyakú gömblombik, visszafolyós hűtő, két gázbevezető csonk, ikergázmosó, mágneses keverő + baba, injekcióstű.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ és $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$ előállítása: két 100 cm³-es Schlenk-edény, injekcióstűk, folyékony N₂-es csapda, vákuumszublimáló készülék.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ előállítása: 50 cm³-es leforrasztható evakuált lombik, folyékony N₂-es csapda.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$ termolízise: 50 cm³-es leforrasztható evakuált lombik, gázkromatográf.

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK –BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK

anyag	móltóm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	Bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
Mo(CO) ₆	264,00	1,960	Op. 150 (boml.)	11,4	3,0 g	23/24/25	45-26-22-36/37/39
(CpH) ₂	132,21	0,986	Fp. 170	149	20 cm ³	11-20/22-36/37/38	36/37
petroléter	-	0,640	Fp. 35-60	-	60 cm ³	12-23/25-36/37/38	16-3/7-26-36
diglim	134,18	0,937	Fp. 162	-	70 cm ³	61-20/21/22	53-45-36/37/39-23
Na	22,99	0,968	Op. 97,8	12,5	288 mg	14/15-34	8-43-45
Fe ₂ (SO ₄) ₃ •(NH ₄) ₂ SO ₄ •24H ₂ O	482,19	1,710	Op. 39-41	-	13 g	36/38	26-36
metanol	32,04	0,791	Fp. 64,7	-	16 cm ³	11-23/25	7-16-24-45
jégecet	60,05	1,049	Fp. 118	-	9 cm ³	10-35	23-26-45
pentán	72,15	0,626	Fp. 35-36	-	13 cm ³	11	9-16-29-33
THF	72,11	0,889	Fp. 65-67	-	100 cm ³	11-19-36/37	16-29-33
Hg	200,59	13,546	Fp. 357	-	10 cm ³	23-33	7-45
Etil-jodid	155,97	1,950	Fp. 69-73	-	1 cm ³	23/24/25-63-42/43-36/37/38	45-26-36/37/39-23
CCl ₄	153,82	1,594	Fp. 76-77	-	20 cm ³	23/24/25-40-48/23-52/53-59	23-36/37-45-59-61

5. A KÍSÉRLET RÉSZLETES LEÍRÁSA, A MUNKA MENETE

Az alábbi szintézisek során általában gondoskodni kell a levegő és a nedvesség kizárásáról.

[(η^5 -C₅H₅)Mo(CO)₃]₂ előállítása

Elszívófülkében összeállítunk egy visszafolyós Liebig-hűtővel, 50 cm³-es háromnyakú gömblombikkal és mágneses keverőbabával ellátott készüléket. A hűtő tetejére egy csiszolattal ellátott T-elágazást teszünk, ezen keresztül áramoltatjuk majd az inert gázt, így az kevesebb illékony reagenst fog magával ragadni. A gáz áramlási sebességét a készülék átöblítését követően kb. 15 buborék/percre állítjuk be. Először bemérünk a gömblombikba 3,0 g molibdén-hexakarbonilt, melyet 20 cm³ diciklopentadiénben szuszpendálunk. (**Figyelem!** A diciklopentadiént csökkentett nyomáson (vízsugárvákuum) le kell desztillálni a felhasználás előtt.) A készülékből a levegőt kiűzzük, majd a reakcióelegyet inert atmoszférában 3 órán keresztül enyhén forraljuk. Ehhez egy 100 cm³-es fűtőkosarat használunk, melyet kibélelünk üveggyapottal úgy, hogy a lombikban levő folyadék szintjéig érjen. (**Figyelem!** Fűtőkosár hiányában olajfürdőt is alkalmazhatunk, ilyenkor a fürdő szintje semmi esetre sem érhet a reakcióelegy szintje fölé! A fürdő hőmérséklete 100 – 120 °C legyen.) Így a melegítés során a Mo(CO)₆ nem a hűtőbe, hanem csak a lombik felső, hidegebb felébe szublimál. (**Figyelem!** Amennyiben a karbonil mégis kiválna a hűtőbe, egy üvegbottal vagy fémdróttal időnként kotorjuk vissza a lombikba.) Az elegyet 15 percenként óvatos rázogatóással kissé felkavarjuk, hogy az elreagálatlan karbonil visszamosódjon az oldatba. Ennek eredményeként a bíborszínű termék kb. 70%-os hozammal képződik.

A termék feldolgozásakor a szobahőfokra hűlt reakcióelegyet 40 cm³ petroléterhez öntjük és durva szűrőpapíron át leszűrjük. A maradékot 4x5 cm³ petroléterrel átmoszuk, majd levegőn megszáritjuk. A nyersterméket szublimálókészülékbe visszük át, üveggyapot réteget helyezünk rá, majd az elreagálatlan Mo(CO)₆-t 50 °C-on vákuumszublimációval távolítjuk el.

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ előállításának alternatív módszere (*Inorg. Synth.*, 1990, 28, 148)

A leírásban szereplő vegyszerek a kereskedelmi forgalomban beszerezhetők. Az alábbiakban felsorolt összes műveletet N_2 -atmoszféra alatt kell végrehajtani, ha ettől el lehet tekinteni, arra külön felhívjuk a figyelmet. A diglimet CaH_2 -en vagy benzofenon-Na-on forraljuk 4 órán keresztül, és a felhasználás előtt ledesztilláljuk. A diciklopentadiént az *Org. Synth., Coll. Vol. 5* (1973) 414 szerint krakkoljuk.

Egy Liebig-hűtővel felszerelt 250 cm^3 -es háromnyakú gömblombikba bemérünk 3 cm^3 (35 mmol) frissen krakkolt ciklopentadiént és 70 cm^3 absz. diglimet [bisz(2-metoxi-etil)-éter]. Ezt követően 0,288 g (12,5 mmol) fémnátriumot kis darabokra vagdosunk, és az oldatba adagoljuk. A fém 30 percen belül feloldódik, miközben a NaCp halvány rózsaszínű oldata képződik. Ehhez mérünk be 3,3 g (12,5 mmol) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -t, majd az elegyet 40 percig forraljuk. (Célszerű a lombik falára kiszublimált fém-karbonilt 3 cm^3 ciklohexánnal visszamosni.) Eközben az elegy színe élénksárgára változik. A hűtőbe szublimált $\text{Mo}(\text{CO})_6$ -t időnként egy üvegbottal kell a lombikba visszajuttatni. A reakció végbement, ha már több karbonil nem szublimál ki az elegyből. Ezt követően a hűtőt egy tisztára cseréljük, a reakcióelegyet szobahőfokra hűtjük, és mágnesesen kevertetjük. Az elreagálatlan Na megsemmisítése céljából lassan becsepegtetünk 3 cm^3 metanolt, és az elreagálatlan NaCp-t pedig 3 cm^3 víz lassú hozzáadásával bontjuk el. Ezt követően 13 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ vagy 10 g $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 130 cm^3 vízzel és 8 cm^3 ecetsavval készült, megszárt oldatát adagoljuk a reakcióelegyhez. Eközben az elegy színe bíborra vált és finom kristályok válnak ki belőle. A kristályokat Büchner-tölcsérral és szívópalackkal szabad levegőn szűrjük, 130 cm^3 deszt. vízzel, 13 cm^3 hideg metanollal és 13 cm^3 pentánnal mossuk, majd szárítjuk. Ebben a stádiumban a termelés 90-98%, a termék tisztasága >95%, és karbonil-tartalmú szennyeződést nem tartalmaz.

Elemanalízis: A $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{Mo}_2\text{O}_6$ képletre számolva C 39,2%; H 2,0%; mért: C 38,5%; H 1,9%. Ha szükséges, a termék nagyon csekély veszteség mellett N_2 alatt acetontól átkristályosítható.

Fém-fém kötés hasítása és karbonilát-anion képződése – $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ előállítása

A bíborszínű $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ 1,0 g-ját 100 cm^3 szárított tetrahidrofuránban feloldjuk, és az oldatból a levegőt kiűzzük. Hozzámérünk 10 cm^3 , 0,2 g Na-t tartalmazó nátrium-amalgámot, majd az elegyet 30 percen át kevertetjük. (**Figyelem!** A nátrium-amalgámot inert atmoszféra alatt készítjük el úgy, hogy intenzív mágneses keverés mellett a kérgüktől megtisztított Na-darabkákat egyenként dobáljuk a lombikba. Mindig várjuk meg azt, hogy az újonnan beadagolt alkálifém enyhe pukkanás és füstképződés mellett beoldódjon a higanyba!) Az így kapott világossárga oldat levegőre nagyon érzékeny, oxidációjára a $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ bíborszínének újbóli megjelenéséből lehet következtetni. Az oldatot injekcióstű segítségével különítjük el az amalgámtól. A visszanyert higanyt etanollal mossuk, ezután Na-tartalmát vízzel elbontjuk.

Fém-hidrid és fém-alkil, $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ és $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$, előállítása

A sárgaszínű $\text{Na}[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]$ -oldatot injekcióstű segítségével két egyenlő részre osztjuk. Az egyik részlethez 0,4 cm^3 jégecetet, a másikhoz pedig 0,3 cm^3 etil-jodidot adunk. Mindkét elegyet alaposan megkeverjük, és inert atmoszférában félóráig állni hagyjuk. Ezalatt az illékony komponenseket folyékony N_2 -nel hűtött csapdába desztilláljuk. Melegvizet (40°C) fürdő alkalmazásával a művelet meggyorsítható. Inert gáz alatt kinyitjuk a Schlenk-csőket, és a levegőre érzékeny szilárd anyagot gyorsan átvisszük a szublimálókészülékbe. A közel színtelen $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$ 50°C-on, a sárgaszínű $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$ 70°C-on szublimál vákuumban. A tiszta fém-hidridet hűtőszekrényben kell tárolni!

A fém-hidrid reaktivitása – $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ előállítás

A levegőre érzékeny hidrid (bomlása közben bíborszínűvé válik) néhány mg-ját 50 cm³-es lombikba helyezzük, melyet ezután evakuálunk és leforrasztunk. Ezután a lombikot *teljesen* belemerítjük forró vízbe 1 órán keresztül, ezalatt a hidrid H₂-né és bíborszínű $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$ dimerré alakul át. A maradék hidridet levegőmentesített CCl₄-ba tesszük, és 10 percig kevertetjük, eközben egy narancsszínű oldathoz jutunk. Az illékony komponenseket a fent említett módon csapdába desztilláljuk, maradékként a levegőre már nem érzékeny narancsszínű $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$ -ot nyerjük.

A fém-alkil bomlása – $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$ termolízise

Kb. 50 mg $(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$ -t bemérünk egy 50 cm³-es lombikba, majd legalább 1 órán keresztül teljesen belemerítjük forró vízbe. Ezalatt a sárga szilárd anyag a bíborszínű dimerré alakul át, miközben H₂, C₂H₄ és C₂H₆ jelenik meg a gázfázisban. A lombikot hagyjuk lehűlni, majd inert gázzal atmoszferikus nyomásra töltjük fel. A gázelegyet gázkromatográffal analizáljuk.

6. A TERMÉKEK AZONOSÍTÁSA

$[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3]_2$: bíborszínű kristályos anyag, mely levegőn szobahőfokon meghatározatlan ideig stabil, feltéve, ha sötétben tároljuk; a szokásos szerves oldószerekben oldódik, de vízben oldhatatlan. IR-spektrum CHCl₃-ban (cm⁻¹, zárójelben a relatív csúcsmagasság): 1905 (váll), 1916 (6,3) és 1959 (10). IR-spektrum nujolban (cm⁻¹): 3110 gy, 1951 ne, 1920 e, 1892 ne, 830 e, 598 k, 558 e, 510 k, 487 gy és 460 e. IR-spektrum CS₂-ban (cm⁻¹): 2015, 1958, 1915. ¹H NMR-spektrum TMS/CDCl₃-ban (δ, ppm): 5,30.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{H}$: levegőre érzékeny, közel színtelen vagy sárga kristályok, melyek levegőn azonnal sötétednek; fp. 50°C/0,1 torr (szubl.). ¹H NMR-spektrum 60 MHz-en TMS/d₈-toluolban (δ, ppm): 4,66 (sz, Cp), -15,55 (sz, H-Mo). IR-spektrum CS₂-ban (cm⁻¹-ben): 2022, 1947.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Et}$: sárga kristályok; ¹H NMR-spektrum 60 MHz-en TMS/d₈-toluolban (δ, ppm): 5,48 (sz, Cp), 1,7 (m, Et). IR-spektrum CS₂-ban (cm⁻¹-ben): 2012, 1925.

$(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cl}$: narancs kristályok, melyek 145°C-on olvadás nélkül bomlanak. IR-spektrum CS₂-ban (cm⁻¹-ben): 2054, 1980, 1960.

7. IRODALOM

- Hayter, R.G., *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 1031.
- Piper, T.S., Wilkinson, G.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1956**, 3, 104.
Inorg. Synth., **1963**, 7, 99 (*synth.*).
- Dub, M., *Organometallic Compounds*, Springer-Verlag, Berlin, 2nd Ed., **1966**, Vol. 1 (*props.*).
- Curtis, M.D., *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **1970**, 859.
- Haines, R.J. et al, *J. Organomet. Chem.*, **1971**, 28, 97.
- Birdwhistell, R. et al, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 157, 239 (*synth.*).
- Treichel, P.M. et al, *Inorg. Chem.*, **1967**, 6, 1328 (*synth.*).
- Keppie, S.A. et al, *J. Organomet. Chem.*, **1969**, 19, P5 (*synth.*).
- Faller, J.W. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5852.
- Kalck, P. et al, *J. Organomet. Chem.*, **1970**, 24, 445.
- Parker, D.J. et al, *J. Chem. Soc. (A)*, **1970**, 480, 1382 (*ir.*).
- Wrighton, M.S. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 4246 (*synth.*).
- King, R.B., *Coord. Chem. Rev.*, **1976**, 20, 155 (*rev.*).
- Todd, L.J. et al, *J. Organomet. Chem.*, **1978**, 154, 151 (*cmr.*).

8. KÉRDÉSEK

1. Miért $\text{Mo}(\text{CO})_6$ összegképletű az egymagvú molibdén-karbonil?
2. Miért három szénmonoxid ligandumot helyettesít a ciklopentadienil csoport?
3. Hogyan kapcsolódhat a CO ligandum?
4. Milyen adatokból lehet arra következtetni, hogy a CO terminális és nem híd helyzetű a $[\eta^5\text{-CpMo}(\text{CO})_3]_2$ dimerben, vagyis hogy Mo–Mo kötés van?
5. A nátriumsó miért nem dimer?
6. Igazán tiszta $[\eta^5\text{-CpM}(\text{CO})_3]_2$ (ahol M = Cr, W) nyerhető, ha N_2 alatt THF-ban (M = Cr), ill. acetonban (M = W) átkristályosítjuk a nyers terméket. Milyen oldószert választana M = Mo esetén?
7. Mi a magyarázata a különben kisebb hatékonyságú Liebig-hűtő alkalmazásának a golyós hűtővel szemben?

9. SPEKTRUMOK

I.1. A keletkezett $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ infravörös spektruma helyett csak a wolfrám analóg, a $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2$ infravörös spektruma állt rendelkezésünkre.

