

VIII. Szerves átmenetifém-vegyületek reakciói.

VIII.2. Kobalt-klaszter előállítása és reakciói

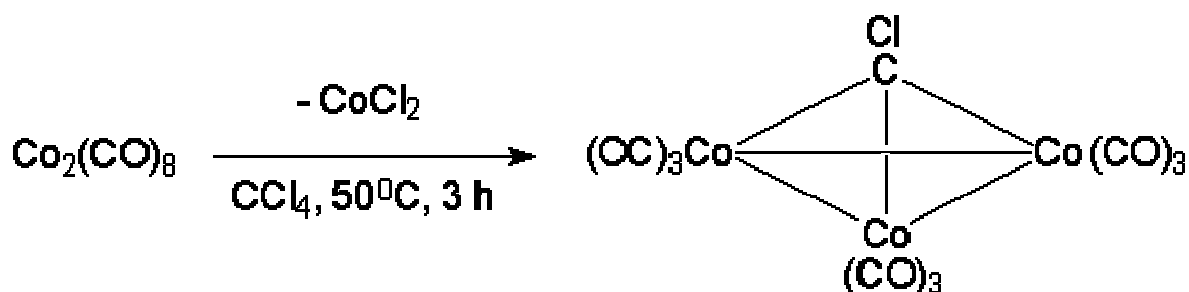
1. BEVEZETÉS

A klaszterkémia a fémorganikus kémia egyik legdinamikusabban fejlődő ága. A klaszterek modellanyagokként szolgálhatnak a heterogén katalitikus reakciók jobb megértéséhez, és potenciális homogén katalizátorok. Szerkezetük révén átmenetet képeznek a fématomok és a tömbfázisú fém között.

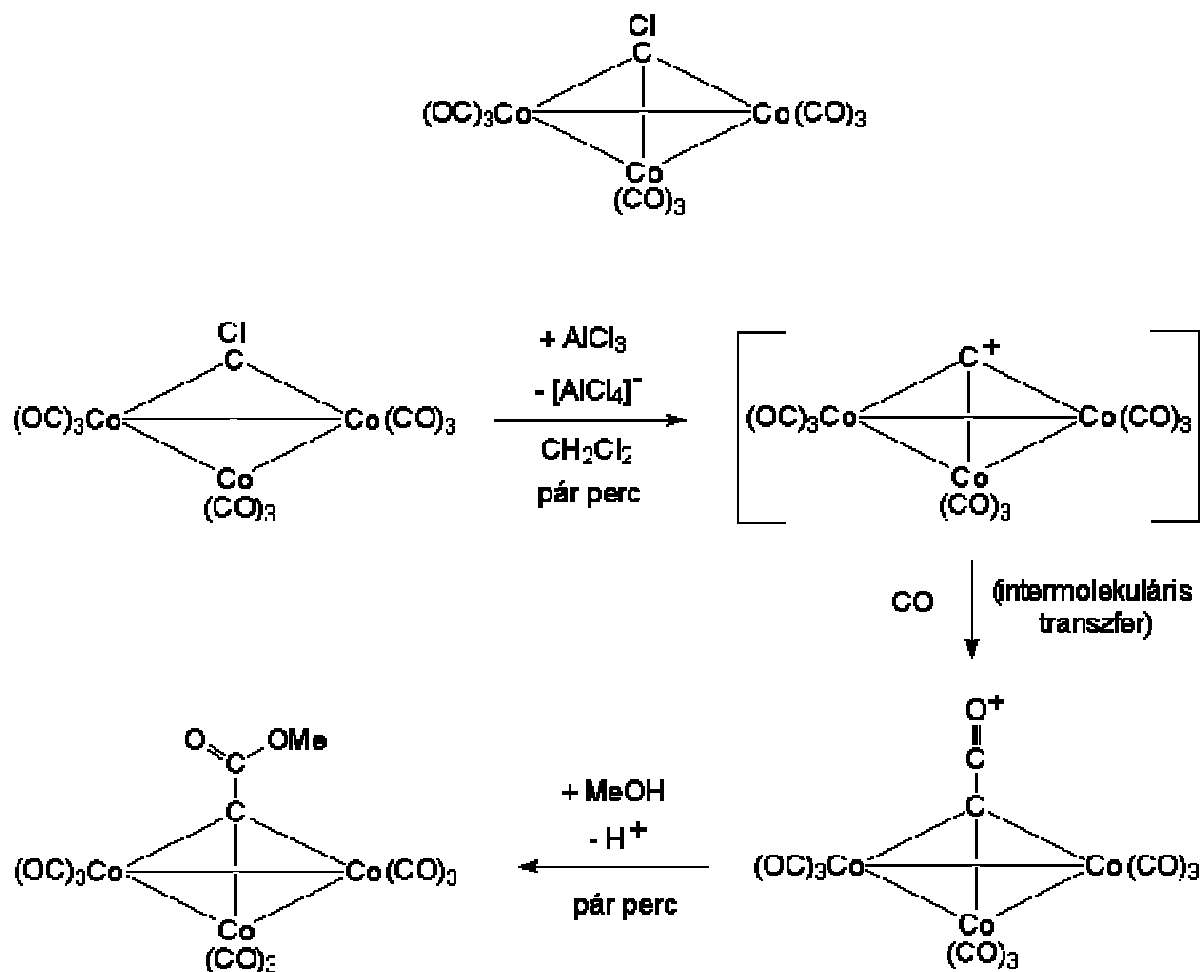
A fémklaszterek tulajdonságai (szerkezet, mágneses tulajdonságok, ionizációs energia, stb.) a klaszterek méretével változnak, az egyes klaszterek stabilitása a fém-fém-kötés erősségétől függ.

2. ELVÉGZENDŐ FELADAT

A $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCl})(\text{CO})_9$ előállítása



A $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCO}_2\text{Me})(\text{CO})_9$ előállítása



3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK

A $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCl})(\text{CO})_9$ előállítása: vákuum line nagytisztaságú nitrogénnel, 100 cm³-es kétnyakú lombik gázbevezetéssel, hűtő, paraffinolajos gázmosó + T-elágazás, mágneses keverő + baba, olajfürdő + hőmérő, rotációs desztilláló, üvegszűrő, választótölcsér.

A $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCO}_2\text{Me})(\text{CO})_9$ előállítása: vákuum line nagytisztaságú nitrogénnel, 100 cm³-es kétnyakú lombik gázbevezetéssel, paraffinolajos gázmosó + T-elágazás, mágneses keverő + baba, olajfürdő + hőmérő, rotációs desztilláló, üvegszűrő, választótölcsér, TLC-lemez, vákuumszublimáló berendezés.

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK

A $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCl})(\text{CO})_9$ előállítása:

anyag	móltöm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (° C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	341,95	1,73	51-52 (boml.)	2,9	1 g		
CCl_4	153,82	1,594	-23/76-77		20 cm ³	23/24/25-40-48/23-52/53-59	23-36/37-45-59-61
Ciklohexán	84,2	0,779	6,5/80,7		30 cm ³	11	9-16-33
Na_2SO_4 (sicc.)	142,04	2,680	884			36/37/38	26-36

A $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCO}_2\text{Me})(\text{CO})_9$ előállítása:

anyag	móltóm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (° C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
$\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCl})(\text{CO})_9$				0,630	300 mg (előző gyak.-ból)		
CH_2Cl_2	84,93	1,325	-97/40		20 cm ³	40	23-24/25-36/37
AlCl_3 (vízm.)	133,34			1,78	250 mg	34	7/8-28-45
MeOH (vízm.)	32,04	0,791	-98/64,7		3 cm ³	11-23/25	7-16-24-45
5%-os HCl	36,46	1,032			60 cm ³	36/37/38	26-45
CH_2Cl_2 /ciklohexán 1:1 oldat					30 cm ³		
jég							

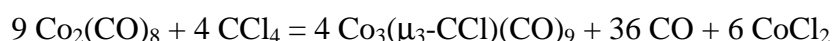
5. A KÍSÉRLET RÉSZLETES LEÍRÁSA

Általános megjegyzések:

Figyelem! A fém-karbonil komplexek mérgezőek, és ezért reakcióikat jól szellőző vegyifülkében kell kivitelezni. Az összes reakciót N_2 -nel átöblített edényekben N_2 -nel telített oldószerekkel kell végrehajtani. A dikobalt-oktakarbonil kereskedelmi forgalomban kapható és további tisztítás nélkül felhasználható. Rövid ideig szabad levegőn is lehet kezelni, de hűtőszekrényben kell tárolni lehetőleg CO atmoszférában, de mindenképp inert atmoszféra alatt. A kereskedelmi alumínium-trikloridot szintén nem kell tisztítani, habár higroszkópos, és nyirkos levegő esetén *glove bag* alatt kell kezelni, ill. bemérni.

Figyelem! A szén-tetraklorid karcinogén és ezért vegyifülkében kell vele dolgozni. Védőkesztyűt viseljünk, amikor használjuk! Egy forgóbepárlót kell a fülkében elhelyezni, mellyel a reakció lejátszódása után a szén-tetrakloridot távolítjuk el az elegyből. A szén-tetraklorid CaCl_2 -on, a diklór-metán CaH_2 -en, a metanol pedig Mg/I_2 -on szárítható. Az oldószereket a laborgyakorlat előtt kell ledesztillálni.

A $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCl})(\text{CO})_9$ előállítása:



Egy 100 cm³-es kétnyakú gömlombikot hőmérővel, hűtővel, a tetején csiszolatos T-elágazással, valamint egy paraffinolajos gázmosóhoz csatlakozó N_2 -bevezetéssel látunk el. A reakcióelegyet mágneses keverővel kevertetjük. A lombikot száraz N_2 -nel öblítjük át, lánggal vagy hőlégfúvóval átmelegítjük (a lombikfalon adszorbeált nedvesség eltávolítása céljából), majd belemérjük a dikobalt-oktakarbonilt (1,0 g, 2,9 mmol). 20 cm³ reagens minőségű CCl_4 -ot (CaCl_2 -on szárítva) adunk hozzá, és 50° C-on (olajfürdő, hőmérő az oldatban) N_2 alatt kevertetjük. A lombikot ezen a hőmérsékleten kell tartani (túllépni nem szabad!) mindaddig, amíg a CO-fejlődés meg nem szűnik (kb. 3 óra)*. Időközben az elegy színe sárgásbarnáról vöröses bíborra változik. Ha a reakcióelegy térfogata jelentősen csökken, akkor az elpárolgott oldószert pótolni kell. Ezután a lombikot szobahőfokra hűtjük, kevés Celite-szűrőrétegen megsűrjük, majd a szűrletet forgóbepárlón bepároljuk. A maradékot 25 cm³ ciklohexánban oldjuk, és az oldatot addig mossuk 10%-os sósav és víz azonos térfogatú részleteivel, amíg a vizes fázis szintelen nem lesz. A ciklohexános fázist Na_2SO_4 -on szárítjuk, szűrjük, majd szárazra pároljuk, melynek eredményeképpen a $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCl})(\text{CO})_9$ bíborszínű kristályait nyerjük; op. 120-122 °C (boml.). Jellemző hozam 0,60 g (97%).

*Ezalatt vízmentesítsünk 10 cm³ metilalkoholt. Ennek során úgy járunk el, hogy alkalmas berendezésben 10-15 cm³ a.lt. minőségű metanolt néhány Mg forgáccsal és I_2 kristállyal 1 órán

keresztül refluxolunk, majd a vízmentes metanolt desztilláljuk.

A $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCO}_2\text{Me})(\text{CO})_9$ előállítása:

Egy 100 cm^3 -es kétnyakú gömlombikot N_2 -bevezetéssel és mágneses keverővel látunk el (ld fent). Hasonlóan a fent leírtakhoz, öblítsük át a lombikot N_2 -nel, lánggal átmelegítjük, majd hozzáadjuk a $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCl})(\text{CO})_9$ -t (300 mg, 0,630 mmol) és 20 cm^3 CH_2Cl_2 -t (CaH₂-en szárítva). Ezt követően reagens minőségű AlCl_3 -ot (240 mg, 1,78 mmol) adagolunk be csiszolatos portölcséren keresztül a lehető leggyorsabban, akár mérés nélkül (higroszkópos). A kapott elegyet szobahőfokon 30 percen át kevertetjük (a bíborszínű oldat megbarnul). A barnaszínű elegyhez 3 cm^3 vízmentes metanolt (Mg/I₂-on szárítva) adunk. A sárgásbarna oldat azonnal vörösbarnává változik. Az oldatot 5 percig kevertetjük, majd 60 cm^3 jéghideg 5%-os sósavhoz öntjük. A fázisokat választótölcsérben elválasztjuk, a vörösbarna szerves fázist vízmentes Na_2SO_4 -on szárítjuk, szűrjük, majd csökkentett nyomáson bepároljuk. A reakció végbemenetelét analitikai VRK-val (TLC) ellenőrizzük szilikával bevont alumínium-lapokon, eluensnek 1:1 CH_2Cl_2 /ciklohexán-elegyet használunk, és a reakcióelegyet a kiindulási klaszterrel, a $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCl})(\text{CO})_9$ -al hasonlítjuk össze. Ha a kloro-klaszter teljesen elreagált, egyenesen áttérhetünk a szublimációra. Amennyiben jelen van még kloro-klaszter, a maradékot extraháljuk ciklohexánnal, majd az oldatot vigyük fel alumínium-oxidos kromatografáló oszlopra (kb. 10 cm magas). A kiindulási anyagot ciklohexánnal, a terméket pedig 1:1 CH_2Cl_2 /ciklohexán-eleggyel eluáljuk. Az oldószert eltávolítjuk, és a szennyezett terméket vákuumban szublimáljuk ($50\text{ }^\circ\text{C}$ / 0,4 Hgmm), melynek eredményeképpen tiszta $\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCO}_2\text{Me})(\text{CO})_9$ -t kapunk; op. $90\text{-}92\text{ }^\circ\text{C}$ (boml.). Jellemző hozam: 100 mg (35%).

6. A TERMÉK AZONOSÍTÁSA

Komplex	IR-adatok ciklohexánban, $\nu(\text{CO}) / \text{cm}^{-1}$	¹ H NMR-adatok CDCl ₃ -ban, ppm	¹³ C NMR-adatok CDCl ₃ -ban, ppm
$\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCl})(\text{CO})_9$	2108gy, 2061ne, 2045e, 2029gy	-	276,5 $\mu_3\text{-C}$, 198,5 CO
$\text{Co}_3(\mu_3\text{-CCO}_2\text{Me})(\text{CO})_9$	2108gy, 2063ne, 2044e, 2033gy	3,89 OCH ₃	255,0 $\mu_3\text{-C}$, 198,6 CO, 179,4 CO_2CH_3 , 52,8 OCH ₃

7. IRODALOM

- Bor, G. et al, *Chem. Ber.*, **1962**, 95, 333 (*synth, ir*).
- Robinson, B.H. et al, *J. Chem. Soc. (A)*, **1968**, 1784 (*ms*).
- Palyi, G. et al, *Inorg. Chim. Acta Rev.*, **1970**, 4, 109 (*rev*).
- Aime, S. et al, *Inorg. Chim. Acta*, **1976**, 18, 9 (*cmr*).
- Booth, B.L. et al, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1980**, 403 (*synth*).
- Inorg. Synth.*, **1980**, 20, 234 (*synth, ir*).
- Seyferth, D. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, **1974**, 96, 1730 (*synth, struct*).

8. KÉRDÉSEK

1. Milyen vegyületeket nevezünk klasztereknek?
2. Magyarázza meg a $\text{Co}(\text{CO})_4$ és a $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ eltérő stabilitását!
3. Rajzolja fel a dikobalt-oktakarbonil oldatban kimutatható két szerkezeti izomerjét!
4. Milyen a szerkezete a $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ összetételű klaszternek?