

IX. Átmenetifém katalízis.

IX.1. Reakciók Wilkinson-katalizátor alkalmazásával

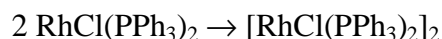
1. BEVEZETÉS

A katalizátorok meggyorsítják egy termodinamikailag lehetséges reakció sebességét azáltal, hogy kisebb aktivációs energiát igénylő reakcióutat tesznek lehetővé. Ha a reaktánsokból többféle termék is keletkezhet, akkor a katalizátor alkalmazásával általában megnő a termék szelektivitása, mivel a specifikus katalizátor csak az egyik kompetitív reakciót gyorsítja meg.

Az egyik legfontosabb homogén fázisú fémorganikus katalizátor a Wilkinson katalizátor néven ismert $(\text{Ph}_3\text{P})_3\text{RhCl}$. Már szobahőmérsékleten és 1 bar nyomáson alkalmas alkének és egyéb telítetlen molekulák hidrogénezésére. Oldatban a katalizátor kis mértékben disszociál:



Ilyen körülmények között a *bisz*(trifenilfoszfin) egység dimerizálódik:

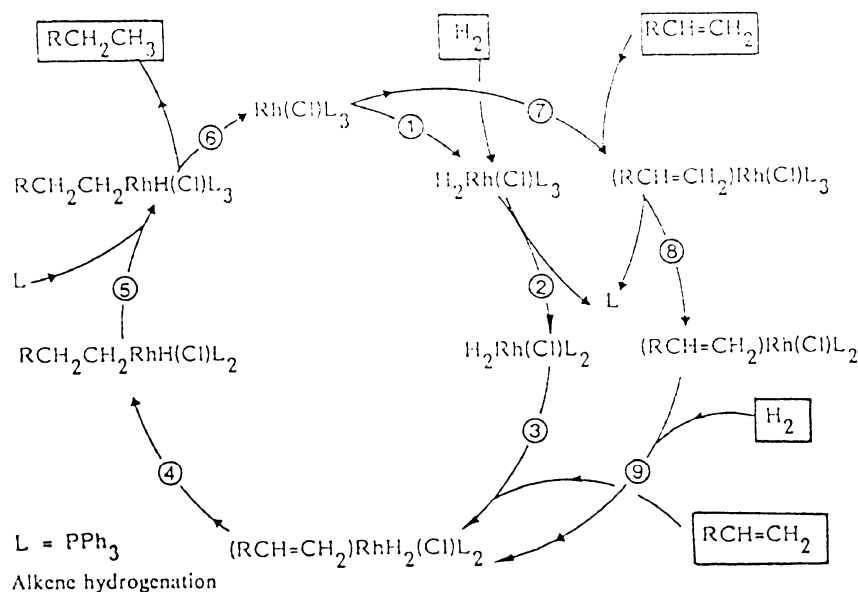


és narancssárga színű, halogénhidas vegületként, $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2$, van jelen az oldatban.

A hidrogénezési reakció általánosságban a következő lépésekkel írható le:

- 1 a katalizátor reakciója a hidrogénnel
- 2 a ligandum disszociációja
- 3 az alkén koordinációja
- 4 olefin beékelődés
- 5 reduktív elimináció ($[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}] + \text{alkán}$)

Az alkének hidrogénezésének egyszerűsített katalitikus körfolyamata a XI.1./1. ábrán látható:

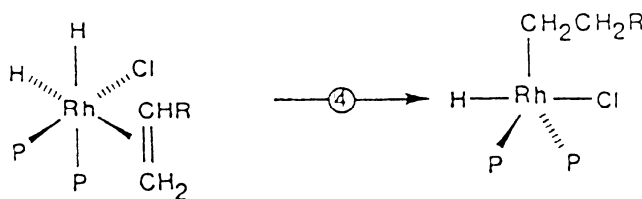


IX.1./1. ábra Az alkének hidrogénezésének katalitikus ciklusa

Az ábrán megfigyelhető, hogy az olefinok hidrogénezése során két párhuzamos reakcióút is eredményezheti a hidrogén beépülését. Mivel a (9) lépés lassú, ezért az (1)→(2)→(3) reakciósor

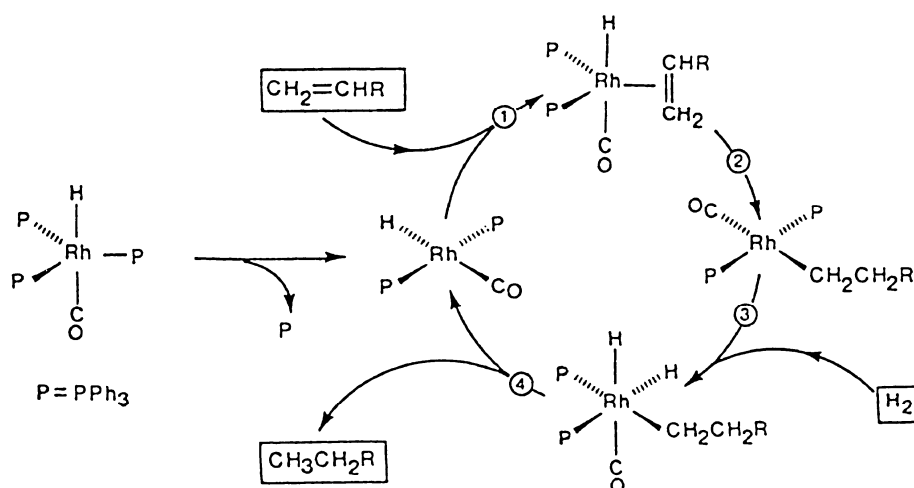
Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

kedvezőbb, mint a (7)→(8)→(9). A reakció szempontjából a (4) lépés, a beékelődés a döntő:



IX.1./2 ábra Beékelődési reakció

Míg a $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ mind a terminális, mind a belső kettős kötések hidrogénezését katalizálja, addig a $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ csak a terminális kettős kötést tartalmazó olefinek hidrogénezését segíti elő nagy szelektivitással:



IX.1./3. ábra Alkének katalitikus hidrogénezési ciklusa $(\text{PPh}_3)_2\text{Rh}(\text{CO})\text{H}$ alkalmazásával

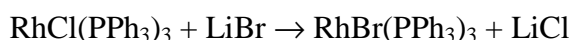
A $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ számos további érdekes kémiai reakcióban vesz részt:

- trifenil-foszfán jelenlétében hidrazinnal reagálva $\text{RhH}(\text{PPh}_3)_4$ keletkezik
- aldehidekből, hangyasavból vagy acil-kloridokból elvonja a $\text{C}=\text{O}$ egységet, így $\text{transz}[\text{RhCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2]$, alkán és trifenil-foszfán keletkezik
- az etént megköti és komplexbe viszi, miközben $\text{RhCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PPh}_3)_2$ keletkezik, ahol az etén helyettesíti az egyik PPh_3 ligandumot
- metanolos közegben CS_2 és $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ reakciójával tiokarbonil állítható elő.

A Wilkinson katalizátor előállítására kétféle módszer használatos:

- 1 etanolos közegben a $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ PPh_3 -nal redukálható, így egy közepesen levegőérzékeny, burgundivörös, kristályos termékhez jutunk
- 2 ha metanol vizes oldatában eténnel redukáljuk a RhCl_3 -ot, akkor egy klór-hidas dimer, a $(\text{C}_2\text{H}_4)_2\text{Rh}(\mu\text{-Cl})_2\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ keletkezik, amit trifenil-foszfánnal reagáltatva jutunk a katalizátorhoz

A Wilkinson katalizátor bróm- és jódanalógja is hatékony, és egyszerűen előállítható:



2. ELVÉGZENDŐ FELADATOK

A) Wilkinson katalizátor előállítása: (1,5 óra)

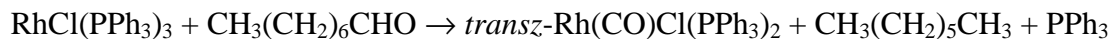
Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok



B) Brómanalóg előállítása: (1,5 óra, párhuzamosan az A feladattal)



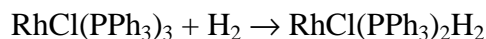
C) Reakció aldehiddel: (1 óra)



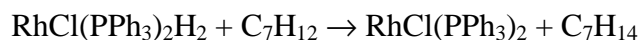
D) Reakció eténnel (az etén előállítását l. a Wacker reakció leírásánál (IX.2. fejezet)):
(30 perc)



E) H₂ abszorpciójának tanulmányozása: (1 óra)



F) Olefin hidrogénezése: (2 óra)



3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK

Wilkinson katalizátor előállítása:

mágneses keverő + baba, vízfürdő (kristályosító csésze), 25 cm³-es gömblombik + hűtő, 25 cm³-es mérőhenger, kis szívótölcsér, spatula

Brómanalóg előállítása:

l. az A feladatot

Reakció aldehiddel:

l. az A feladatot + 25 cm³-es főzőpohár, fecskendő, tű, só/jég hűtőkeverék (2 dl)

Reakció etilénnel:

lásd a C feladatot + eszközök az etén fejlesztéséhez (IX.2/1.a ábra)

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK**Wilkinson katalizátor előállítása:**

anyag	móltöm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
etanol	46,05	0,785	-130/78		25 cm ³	11	7-16
RhCl ₃ •H ₂ O	209,26		boml.	0,48	100 mg	20/21/22-40	22-36
Trifenil-foszfán	262,29		op.79-81	2,29	600 mg	20/21/22-36/37/38	26-36

Brómanalóg előállítása:

anyag	móltöm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
RhCl ₃ •H ₂ O	209,26		boml.	0,12	25 mg	20/21/22-40	22-36
LiBr	86,85	3,460	op. 547	1,15	100 mg	22-36/37/38	26-36
Trifenil-foszfán	262,29		op.79-81	0,57	150 mg	20/21/22-36/37/38	26-36
etanol	46,05	0,785	-130/78		25 cm ³	11	7-16

Reakció aldehiddel:

anyag	móltöm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
n-oktanal	114,19	0,818	fp.153	0,372	50 μ L	36/37/38	16-26-36
RhCl(PPh ₃) ₃	925,23		op.157	0,054	50 mg		
xilol	92,14	0,867	fp.111		1 cm ³	61-20/21/22-36/37/38-41	16-45-26-36/37/39

Reakció eténnel:

anyag	móltöm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
RhCl(PPh ₃) ₃	925,23		op.157	0,054	50 mg		
kloroform	119,38	1,492	fp.61		2 cm ³	22-38-40-48/20/22	36/37
C ₂ H ₄	28,1		-169/-103			12	9-16-33

5. A KÍSÉRLET RÉSZLETES LEÍRÁSA, A MUNKA MENETE**Wilkinson katalizátor előállítása**

25 cm³-es, hűtővel felszerelt gömblombikba öntsünk 20 cm³ absz. etanolt, majd enyhe melegítés mellett oldjunk fel benne 600 mg trifenilfoszfánt. Ha az anyag feloldódott, adjunk hozzá 100 mg ródiom-kloridot. Tartsuk a rendszert az etanol forráspontján még kb. 30 percig. Ekkorra a kezdeti sárgás szín burgundivörösre változik. Lehűtés után szűrjük a terméket kisméretű üvegszűrőn, majd mossuk éterrel.

Brómanalóg előállítása

A katalizátor brómanalógnak előállítása az előbb leírthoz hasonlóan történik.

5 cm³ meleg etanolban oldjunk fe 150 mg trifenil-foszfánt, majd adjunk hozzá 25 mg ródiom-kloridot. Néhány percnyi refluxoltatás után adjuk hozzá 100 mg LiBr 1 cm³-es meleg etanolos oldatát. További egy órányi reflux után hűtsük le a rendszert, a kiváló kristályokat gyűjtsük üvegszűrőre, majd szárítsuk néhány csepp éterrel.

Reakció aldehiddel

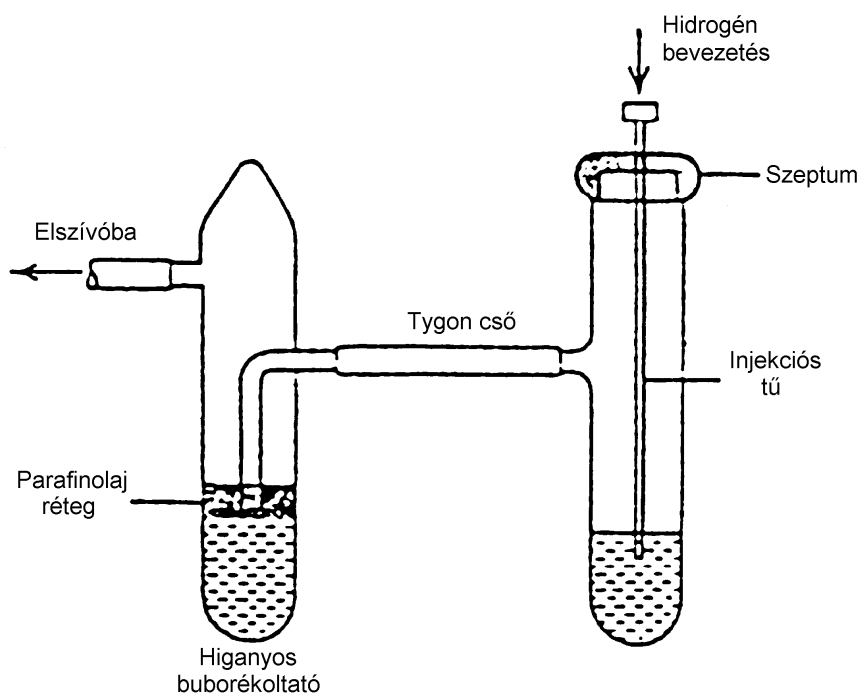
50 mg általunk előállított Wilkinson katalizátort helyezünk egy hűtővel és mágneses keverővel ellátott 10 cm³-es lombikba, adjunk hozzá automata pipettával 1 cm³ xilolt, majd melegítsük 40 °C-ra. Adjunk a szuszpenzióhoz 50 µL n-oktanolt. Az anyag színe rövidesen sárgára vált. Ezután hűtsük le a szuszpenziót jeges vízzel, adjunk hozzá 5-6 csepp etanolt, majd a kiváló kristályokat gyűjtsük üvegszűrőre. Mossuk a terméket néhány csepp etanollal, majd szárítsuk 500 µL éterrel. A szűrletet őrizzük meg. Mutassuk ki GC segítségével a heptán jelenlétét.

Reakció eténnel

Kloroformot oxigénmentesítsünk úgy, hogy injekciós tű segítségével néhány percig fülke alatt lassan buborékkoltassunk át rajta tisztított nitrogént. Ebből az oldószerből vegyünk 2 cm³-t, abban oldjunk fel 30 mg katalizátort. A IX.2 fejezetben leírt módszer segítségével fejlesszünk etént, és a fejlődő gázt buborékkoltassuk át a katalizátor kloroformos oldatán. Folytassuk addig a gáz buborékkoltatását, amíg az oldat annyira be nem töményedik, hogy megkezdődik a kristályok kiválása. A kapott sárga kristályokat gyűjtsük üvegszűrőre!

Hidrogén abszorpciója - olefin hidrogénezése

A IX.1./4. ábrán látható berendezésbe töltünk 10 cm³ oxigénmentesített xilolt, majd adjunk hozzá 25 mg katalizátort. Buborékkoltassunk át a rendszeren H₂ gázt. 10 perc múlva, mikor az oldat színe világossárgára változik, állítsuk le a H₂ áramoltatását, és a szeptumon keresztül injektáljunk az oldatba 1 cm³ heptént. Az oldat ekkor vörösbarnára változik.



IX.1./4. ábra Hidrogén abszorpciója és olefin hidrogénezése Wilkinson-katalizátorral

6. A TERMÉK AZONOSÍTÁSA

Wilkinson katalizátor: vegyük fel a termék ¹HNMR és IR spektrumát!

Brómanalóg: vegyük fel a termék ¹HNMR és IR spektrumát! Hasonlítsuk össze az előző spektrumokkal!

transz-Rh(CO)Cl(PPh₃)₂: mérjük meg a termék olvadáspontját, vegyük fel IR és NMR spektrumát.

Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

A szűrlésben mutassuk ki a heptánt gázkromatográf segítségével!

transz-Rh(C₂H₄)Cl(PPh₃)₂: vegyük fel a termék IR és NMR spektrumát!

Olefin hidrogénezése: vegyünk mintát a keletkezett oldatból, és GC segítségével mutassuk ki a hepténből keletkezett heptánt!

Gázkromatográfiai körülmények: 10 m x0,25 mm-es CP-Sil 5 CB oszlop, vivőgáz (He), nyomása 35 kPa, kezdő hőmérséklet 40 °C, felfűtés 3 perc múlva 10 fok/perc sebességgel, végső hőmérséklet 250 °C, injektált mennyiség 0,5 µl. Először a normál szénhidrogéneket tartalmazó standard oldatot injektáljuk, amely normál heptánt is tartalmaz, majd pedig a reakcióelegyekből készült kloroformos oldatot, amely a tömény oldat öt-tízszerezésére való hígításával készült. A standard oldat helyett tiszta heptánt is injektálhatunk vagy oldatban vagy csak "üres tűt". A terméket a kromatogramok összehasonlításával, a retenciós idők alapján azonosítjuk. Célszerű a mérést az izoterm szakaszban leállítani és csak az utolsó mérésnél felfűteni a kolonnateret a végső hőmérsékletre. Így a termosztálással nem veszítünk időt. Ha lehet, a jobb elválás érdekében, 35 °C-os kezdő hőmérsékleten végezzük a vizsgálatot.

7. KÉRDÉSEK

1. Általában milyen megfordítható, elemi reakciólépéseken alapulnak a fémorganikus, homogén katalitikus körfolyamatok?
2. Alkének katalitikus hidrogénezése ruténium-komplexszel is lehetséges. A katalizátor prekursora a RuCl₂(PPh₃)₃ komplex, amelyből H₂ addíciót, majd HCl eliminációt követően alakul ki a HRuCl(PPh₃)₃ katalitikusan aktív vegyület. Javasoljon mechanizmust a katalizátor képződésére! A katalizátor képződését meggyorsítja, ha a reakcióelegyhez Et₃N-t adunk. Miért?
3. Javasoljon mechanizmust a Wilkinson katalizátor aldehiddel való reakciójára!