

XI. Fémorganikus fotokémia.**A *cisz*-Cr(CO)₄(CH₃CN)₂ előállítása és reaktivitása****1. BEVEZETÉS**

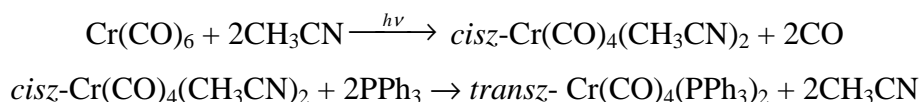
Az átmenetifémek karbonil komplexeinek egyik legfontosabb reakciója a ligandum-helyettesítési reakció. A karbonil szubsztitúció megkönnyíthető, esetenként jól szabályozható termikus, fotokémiai, vagy katalitikus úton. Ezen a területen a 6. csoport fémeinek (Cr, Mo, W) hexakarboniljai számos érdekes példával szolgálnak.

A fém-karbonilok fotokémiai szubsztitúciója szobahőmérsékleten, elfogadható idő alatt lejátszódik és mint ilyen igen hasznos szintetikus eljárás, amelynek alkalmazása során már számos ligandum vizsgálatára került sor. Gyakori eset, hogy a szubsztituált származék jó kitermeléssel állítható elő a fém-karbonilnak gyengén kötődő oldószerben, például acetonitrilben, végzett fotolízisével. Az ilyenkor képződő átmeneti termékben a gyengén kötött ligandumok a továbbiak során enyhe reakciókörülmények között lecserélhetők.

Az átmenetifém-karbonil-komplexek jellemzésére igen hasznos technika az infravörös spektroszkópia. A rezgési színek értelmezése szimmetria megfontolásokon, valamint a csoportelmélet alkalmazásán alapul és a fém-karbonilok térszerkezetének meghatározásánál jó támpontot szolgáltat az a tény, hogy minél nagyobb a komplex szimmetriája, annál kevesebb a megengedett rezgések száma.

2. ELVÉGZENDŐ FELADAT

Az elvégzendő feladat két lépésből áll. Az első lépésben a *cisz*-Cr(CO)₄(CH₃CN)₂ diszubsztituált komplexet állítjuk elő a Cr(CO)₆ acetonitrilben történő fotolízisével. A második lépésben az így előállított intermediert reagáltatjuk trifenil-foszfánnal, (C₆H₅)₃P, amelynek eredményeképp *transz*-Cr(CO)₄(PPh₃)₂ végtermékhez jutunk. Az előállítás reakcióegyenletei:



A hexakoordinált, oktaédes komplexek az infravörös színek alapján azonosíthatók.

A gyakorlat 6-8 óra alatt végezhető el.

3. KÍSÉRLETI BERENDEZÉS

A *cisz*-Cr(CO)₄(CH₃CN)₂ előállítását fotokémiai reaktorban, a *transz*-Cr(CO)₄(PPh₃)₂ előállítását Schlenk edényben végezzük.

A fotokémiai reaktor egy belső UV forrással rendelkező Pyrex (boroszilikát) üvegből készült berendezés. A fényforrás egy 125 W teljesítményű, nagynyomású Tungsram higanygőz lámpa, amelyet vizes hűtés választ el a reakciótértől.

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BALESETVÉDELMI TUDNIVALÓK

anyag	móltöm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
króm-hexakarbonil	220,06		150 °C (op) bomlik	0,64	140 mg	45-5---23/25	53-45-36/37/39-26--15
trifenilfoszfán	262,29		79-81 °C (op)	0,64	166 mg	22	36
acetonitril	41,05	0,786	81-82 °C (fp)		kb. 100 cm ³	11--23/24/25	16-27--45

Elővigyázatossági rendszabályok

- Minden oldószerrel és vegyszerrel óvatosan, jó szellőzés mellett dolgozzunk. A vegyszerekkel való munka során védőkesztyű használata kötelező.
- A szénmonoxid erősen mérgező gáz, ezért az előállítás minden egyes lépését fülkében, hatékony elszívás mellett végezzük.
- A fotolízis során gondoskodni kell arról, hogy a szemet ne érje UV sugárzás, ezért a fotokémiai reaktort működés közben alumínium fóliával kell körülvenni, amely leárnyékolja a higanygőz lámpa fényét.

5. A GYAKORLAT MENETE

Általános megjegyzések

A *cisz*-Cr(CO)₄(CH₃CN)₂ fotokémiai szintézisét és a *transz*-Cr(CO)₄(PPh₃)₂ előállítását argon atmoszférában végezzük. Az acetonitril vízmentesítésénél úgy járunk el, hogy azt tisztított nitrogén atmoszférában kalcium-hidriden refluxoljuk, majd desztilláljuk, és használat előtt argon átbuborékolatással oxigénmentesítjük.

A króm-hexakarbonil és az acetonitril kereskedelmi termék, a trifenil-foszfánt ennek a gyakorlatnak a keretében hallgatók állítják elő.

cisz-Cr(CO)₄(CH₃CN)₂ előállítása

Egy gumiszeptummal ellátott 100 cm³-es Schlenk edénybe - amelybe előzetesen elhelyeztünk 140 mg (0,64 mmol) Cr(CO)₆-t - üvegfecskendővel 50 cm³ CH₃CN-t juttatunk. Az oldatot argon átbuborékolatásával levegőmentesítjük és hosszútűs üvegfecskendővel átvisszük az argonnal átöblített fotokémiai reaktorba. Az oldatot keverés közben 60 percen keresztül besugározzuk. A besugárzás során narancssárga oldat keletkezik, amely a levegőre igen érzékeny Cr(CO)₄(CH₃CN)₂-t tartalmazza.

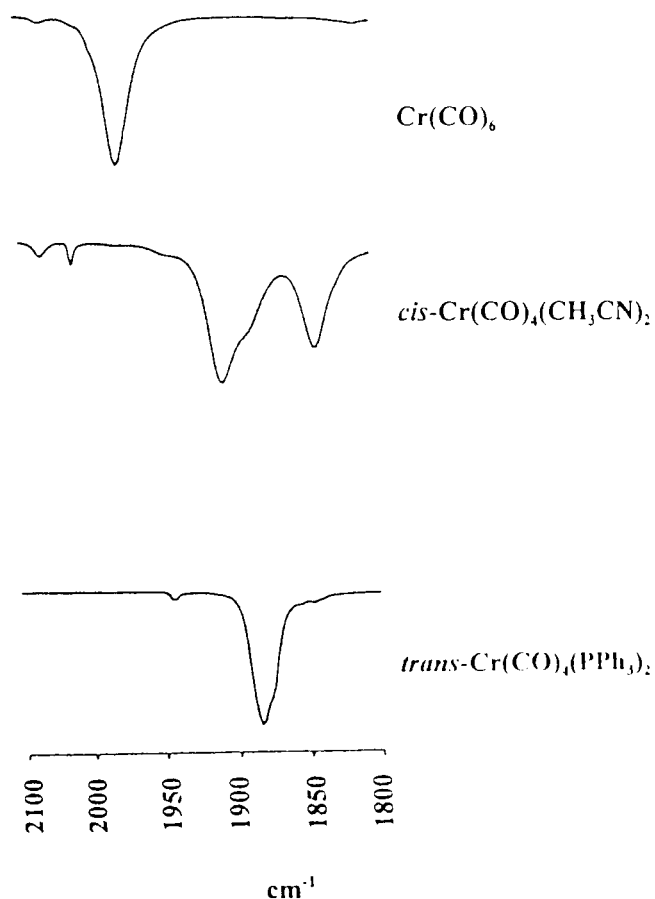
A reakció lejátszódása IR spektroszkópiával követhető.

transz-Cr(CO)₄(PPh₃)₂ előállítása

A besugárzott oldatból vegyünk ki üvegfecskendővel 25 cm³-t és vigyük át egy 100 cm³-es, argonnal feltöltött és mágneses keverőbetéttel ellátott Schlenk edénybe, amely 166 mg (0,64 mmol) trifenil-foszfán 40 cm³ oxigénmentes acetonitrillel készült oldatát tartalmazza. A reakcióelegyet kevertessük argon atmoszférában, és közben melegítjük "hőpuskával" kb. 30 percig. A reakcióelegyet pároljuk be kb. 20 cm³-re, ekkor sárga kristályok válnak ki az oldatból. Az oldatot további 10 percig hűtsük jeges vízben, majd a folyadékfázist üvegfecskendővel szívassuk le. A kristályokat 4-5 cm³ hideg CH₃CN-el mossuk, és vákuumban szárítjuk. Op: 252 – 254 °C.

6. A TERMÉKEK AZONOSÍTÁSA

Az alábbi ábra a szóban forgó karbonil vegyületek infravörös spektrumának jellemző részletét mutatja.



XI./1. ábra Króm-komplexek IR-spektrumai.

7. IRODALOM

T. J. McNeese and K. A. Ezbiansky, *Journal of Chemical Education*, **73**, 548 (1996).

L. E. Orgel, *Inorg. Chem.*, **1**, 25 (1962).

B. L. Ross, J. G. Grasselli, W. M. Ritchey, H. Kaesz, *Inorg. Chem.*, **2**, 1023 (1963).

8. KÉRDÉSEK

1. Foton-molekula kölcsönhatás során milyen elektrongerjesztések játszódhatnak le?
2. Mi az előnye a fotokémiai gerjesztésnek a termikus gerjesztéssel szemben?
3. A króm-hexakarbonil besugárzása során milyen elektrongerjesztési folyamat játszódik le?
4. Fotokémiai előállítások során milyen gyakorlati szempontokat célszerű figyelembe venni?

9. FAKULTATÍV OLVASMÁNY AZ INFRAVÖRÖS SPEKTRUMOKRÓL

XI/1. táblázat. A króm-karbonilok infravörös spektroszkópiai adatai.

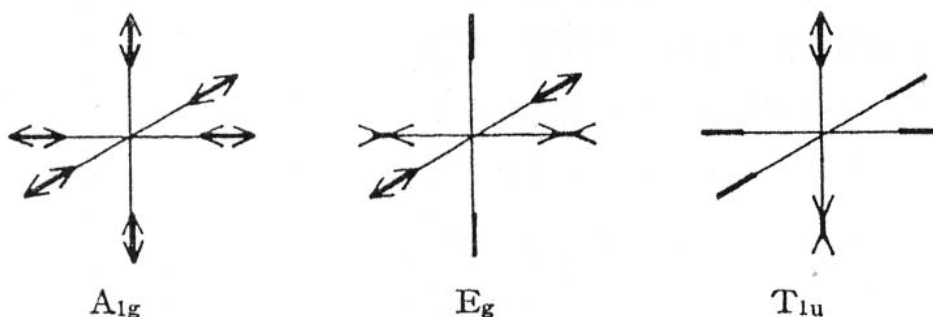
Vegyület	$\nu(\text{CO}), \text{cm}^{-1}$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	1983(erős) ^a
<i>cis</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$	2031(gy), 1913(e), 1896(e), 1846(e) ^{a,c}
<i>transz</i> - $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_2$	1885(erős) ^b

^a Acetonitrilben felvett spektrum

^b Nujolban felvett spektrum

^c Ugyanezen frekvenciák nujol-halogénezett szénhidrogén keverékében felvéve a spektrumot
2019, 1908, 1882, 1843, a $\text{C}\equiv\text{N}$ nyújtási frekvencia 2287 cm^{-1} (gyenge)

A szabályos oktaédes króm-hexakarbonil komplexnek háromféle vegyértékrezgése van (XI/2. ábra), amelyeknek a szimmetriája A_{1g} , E_g (kétszeresen degenerált), T_{1u} (háromszorosan degenerált). Egyes irodalmakban a T_{1u} jelölés helyett az F_{1u} jelölést alkalmazzák. Az infravörös spektroszkópia kiválasztási szabályai szerint csak azok a rezgések eredményeznek abszorpciót, melyek a molekula dipólusmomentumát megváltoztatják. Ezért csak ez utóbbi aktív infrában, a másik kettő a Raman spektrumból határozható meg.

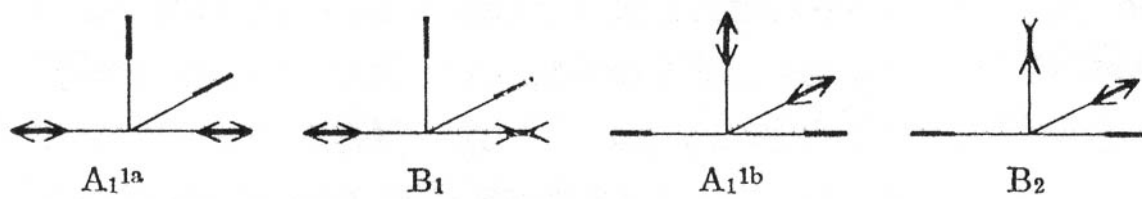


XI/2. ábra Az $\text{M}(\text{CO})_6$ molekulák karbonil rezgései.

A degenerált rezgések közül csak az egyiket mutatja az ábra.

A *transz*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$, ill. $\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_4$ komplexek a D_{4h} szimmetriapontcsoportba tartoznak. Spektrumuk a karbonil tartományban egyetlen sávot tartalmaz, ami a hexakarbonilok T_{1u} szimmetriájú rezgéséhez hasonló.

A *cis*- $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CN})_2$ IR spektrumában négy abszorpciós sáv van. Ez a C_{2v} szimmetriájú oktaédes szerkezetű *cis*- $\text{M}(\text{CO})_4\text{L}_2$, ill. $\text{M}(\text{CO})_2\text{L}_4$ komplexek sajátja (XI/3 ábra). Ezen komplexek két *transz* helyzetű karbonilja egy antiszimmetrikus B_1 vegyértékrezgéssel, valamint egy többnyire tiltott A_1 szimmetriájú rezgéssel mozog. A másik két karbonil (*cis* helyzet) két megengedett rezgése A_1 és B_2 szimmetriával hasonló intenzitású. Az A_1 szimmetriájú rezgések nem függetlenek egymástól, kölcsönhatnak. Ez egy erős és egy gyenge sáv megjelenését eredményezi a spektrumban, amelyek egymástól $100\text{-}120 \text{ cm}^{-1}$ -re vannak (2031 cm^{-1} (gy), ill. 1913 cm^{-1} (e)). Még két közepes erősségű sávra számíthatunk (1896 cm^{-1} (e) B_1 , 1846 cm^{-1} (e) B_2). Az 1913 és 1896 cm^{-1} -nél lévő két sáv majdnem összeolvad. A pontos hullámszám természetesen az oldószer polaritásától is függ.



XI./3. ábra A $cis\text{-M}(\text{CO})_4\text{L}_2$ molekulák karbonil rezgései.