

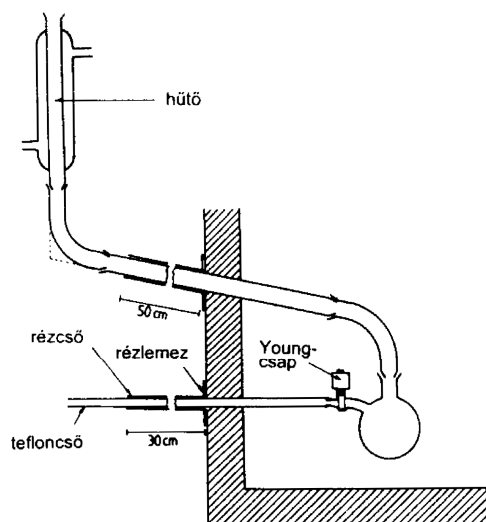
## XII. Reakciók mikrohullámú térben

### 1. BEVEZETÉS

A mikrohullámú (továbbiakban mw) technikát manapság a kémia számos területen használják, pl. analízishez minta előkészítés, hulladékkezelés, polimer technológia, alkánok bomlási reakciói, peptidek hidrolízise stb. során. Szilárd fázisú reakciók és egy sor szerves reakció is könnyebben, nagyobb termeléssel, tisztább terméket eredményezve megy végbe.

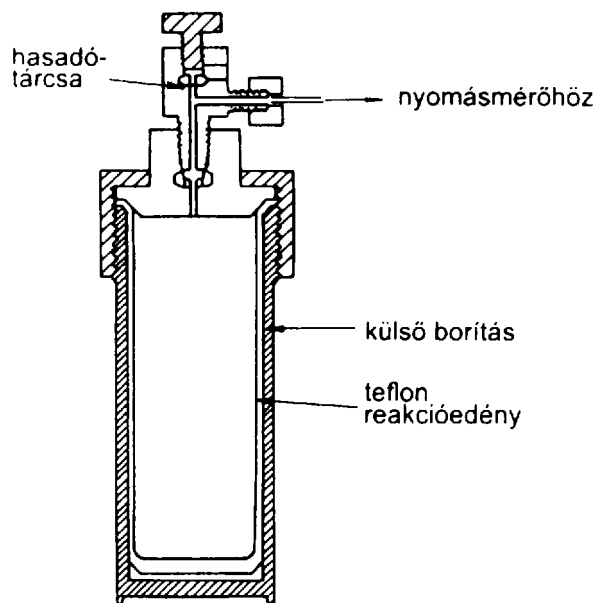
Az elektromágneses spektrum mikrohullámú tartománya 1 m és 1 cm között van. A távközlési és radar rendszerekkel való zavaró kölcsönhatás elkerülése érdekében a háztartási készülékek 2,45 GHz frekvencián működnek. Az anyag és a mikrohullámú tér kölcsönhatása több tényező függvénye, de közelítőleg elmondható, hogy a nagyobb dielektromos állandó nagyobb kölcsönhatást jelent a mikrohullámú térrel. A fázishatár jelenléte is növeli az elnyelés mértékét.

A kísérleti berendezésben a magnetron állítja elő a sugárzást, amelyet egy résre fókuszálnak. A rés fala (hullámterelő) visszaveri a sugárzást, amely a készülék munkaterében közvetlenül vagy a falakról visszaverődve lép kapcsolatba a besugárzandó anyaggal. Ha kicsi a minta, nem nyelődik el a sugárzás, visszajut a magnetronba, és károsítja azt. Ennek elkerülése végett nélkülözhetetlen egy mw aktív tárgy ("dummy load") behelyezése, amely elnyeli a felesleges sugárzást. A háztartási mikrohullámú sütők is felhasználhatók kémiai reakciók kivitelezésére, egyetlen hátrányuk, hogy a különböző teljesítményt a magnetron ki-be-kapcsolásával állítják elő. Ez gond lehet akkor, ha a reakcióelegy gyorsan hűl le.



XII./1. ábra Mw-reaktor külső hűtésének lehetséges technikai megoldása

A kereskedelemben kapható mikrohullámú készülékeket főleg analitikai célokra fejlesztették ki, és az áruk is jóval nagyobb, mint a szokásos háztartási készülékek ára. Egyes típusoknál forgó tányér van, s így több minta is besugározható egyidejűleg. Általában az edény anyaga poliéter-imid teflonos inzertekkel és a belső hőmérséklet és nyomás is mérhető. A sugárzást elnyelő részt eleve beépítik, és a sugárzás is pontosan ellenőrzött. A hőmérséklet meghatározása nem egyszerű. Manapság már folyamatos reaktorokat is használnak. Zárt rendszerben végrehajtott reakciónál nagy a túlhevülés veszélye, ezért vagy biztonsági rendszert csatlakoztatnak a reakciótérhez, vagy kis méretben, egy körbetekert, lezárt ampullában végzik a kísérletet. Az edény hő- és nyomásálló, anyaga legtöbbször Pyrex vagy teflon.



XII./2. ábra Mikrohullámú kísérletekhez alkalmas nyomásálló edény

Alapvetően kétféle módon hajtják végre a reakciókat: oldószerben, ill. oldószer nélkül (szárazon). Oldószerben a reakció egyszerűen egy nyitott Erlenmeyer lombikban végezhető el, ha nem gyúlékonyak az anyagok, mert ez utóbbi esetben komoly tűz és robbanásveszély áll fenn. Elsősorban a poláris oldószerek, mint pl. a víz, metanol, DMF, etil-acetát, acetone, kloroform, ecetsav, diklór-metán használhatók, míg az apoláris anyagok (hexán, toluol, dietil-éter, széntetraklorid) nem alkalmasak erre a célra. Ha szükséges, akkor mw aktív ill. mw inaktív oldószerek keveréke is használható. Ha sem az oldószer, sem az anyagok nem mw aktívak, akkor mw aktív adalékot vagy fém-katalizátort is adhatunk a reakcióelegyhez, de elővigyázatosnak kell lennünk, mert némely szervetlen adalék könnyen 1000 °C fölé is felhevül, és ez robbanáshoz vezethet.

A tűzveszély csökkenthető illetve inert körülményeket teremthetünk, ha nem nyitott, de nem is zárt rendszerben hajtjuk végre a reakciót. Ilyen lehet pl. az a megoldás, ha a lombikra egy visszafolyós hűtőt és lezárásként egy dupla gázmosót teszünk.

Az oldószermentes, szilárd fázisú, mikrohullámú reakcióknak két fajtája ismert. Az egyik az, amikor a reagensek egy mw inaktív (vagy kissé aktív) hordozón, mint pl. alumínium-oxid/szilikagél hordozón vannak, és legalább az egyik reagens mw aktív. A másik típusnál az mw aktív hordozón megy végbe a reakció. A szilárd reakciók gyakorlati szempontból nagyon kényelmesek, a reagenseket és a szilárd hordozót, amely zeolit vagy montmorillonit is lehet, megfelelő oldószerben alaposan összekeverik, s azután az oldószert elpárologtatják. Az adszorbeált reagenseket mikrohullámmal besugározzák, majd a szerves termékeket mosással és szűréssel elválasztják a hordozótól. Ezeket a reakciókat a jó termelés, rövid reakcióidő ill. az oldószermentes körülmények teszik vonzóvá.

Az átalakulás elősegítésére a mikrohullám a reakciók széles körében felhasználható, ilyenek pl. a periciklusos reakciók, gyűrűzárások, aromás szubsztitúciós reakciók, alkilezés, dekarboxilézés, oxidációk, kondenzációk stb. A mikrohullámú sugárzásnak a kémiai átalakulásokra való hatása még nem pontosan tisztázott. Valószínűleg a sebességnövekedés azzal kapcsolatos, hogy az oldószerek forráspontjuk fölé hevíthetők (nehéz a hőmérsékletet mérni), és lehet az is, hogy a mikrohullámú besugárzás egyenetlen hőhatást eredményez. Feltételezik azt is, hogy heterogén fémkatalizált reakcióknál ún. „forró foltok” keletkeznek.

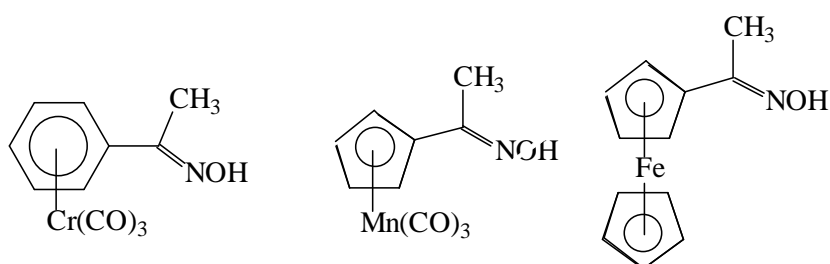
## 2. ELVÉGZENDŐ FELADAT

1: Oximok előállítása ferrocén származékokból (3 óra)

2: Heck-reakció végrehajtása mikrohullámú térben (2,5 óra)

### 2.1. OXIMOK ELŐÁLLÍTÁSA FERROCÉN SZÁRMAZÉKOKBÓL

A ferrocenil-oximok a ferrocenil heterociklusok előállításának fontos közti termékei lehetnek. A hagyományos módszer alkalmazása során a megfelelő ketont és a hidroxil-amin hidrokloridot forralják piridinben 1-3 órán keresztül. Ugyanez a reakció mikrohullámú térben sokkal rövidebb idő alatt végbemegy. Ez utóbbi reakcióhoz a mikrohullámú térrel való kölcsönhatás növelésének érdekében etanol/piridin 1:1 térfogatarányú elegyét használjuk. Az eljárás nem csak ferrocénketonok oximmá alakítására alkalmas, hanem pl.  $\eta^6$ -benzol-trikarbonil-krom, illetve  $\eta^5$ -ciklopentadién-trikarbonil-mangán származék (ld. alább) is előállítható. Szemben a hagyományosan kivitelezett reakcióval, itt csak a termodinamikailag stabilisabb oxim keletkezik.



### 3.1. BERENDEZÉS, ESZKÖZÖK

A berendezést lásd a XII./3. ábrán



XII./3. ábra Módosított visszafolyós hűtő oldószerek forráspont-hőmérsékletén végrehajtható reakciók céljára

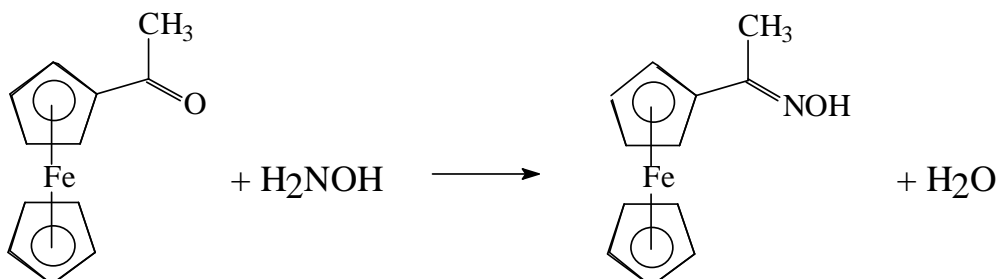
### 4.1. FELHASZNÁLT ANYAGOK- BALESETVÉDELMI TUDNIVALÓK

anyag	móltóm.	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm <sup>3</sup> )	R kódok	S kódok
Acetil-ferrocén	228,1	–	81-83	0,70	0,160 g	23/24/25	45-36/37/39
Hidroxil-amin-hidroklorid	69,5	–	–	0,77	0,053	34-20/21/22-5-40	15-26-27-36/37/39
Etanol	46,1	0,785	-130/78		2,5 cm <sup>3</sup>	11	7-16
Piridin	79,1	0,978	-42/115		2,5 cm <sup>3</sup>	11-20/21/22	26-28
Heptán	100,2	0,684	-91/98		Kb. 20 cm <sup>3</sup>	11	9-16-23-29-33
Ciklohexán	84,2	0,779	6,5/80,7		Kb. 50 cm <sup>3</sup>	11	9-16-33

**Fontos:** a robbanások elkerülése végett csak a térfogat 10%-áig töltsük meg anyaggal az edényt, figyeljük a reakcióelegyet, mert a lombikból kifuthat, ill. szárazra párlódhat.

### 5.1. ELŐÁLLÍTÁS

A reakciót acetil-ferrocénből kiindulva hajtjuk végre.



0,70 mmol karbonil származékot és 0,77 mmol hidroxilamin hidrokloridot feloldunk 5 cm<sup>3</sup> piridin/etanol 1:1 arányú elegyében. A mellékelt ábrán látható készülék hűtőjébe a mikrohullámú sugárzást nem abszorbeáló oldószert, pl. heptánt töltünk. A mikrohullámú készülék teljesítményét állítsuk 500 W-ra, és 20 másodpercig tegyük be melegedni a reakcióelegyet. A reakciót vékonyréteg-kromatográfiával követjük. Az eluens ciklohexán/benzol 1:4 arányú keveréke, az R<sub>f</sub> az acetil-ferrocénre 0,35, az oximra 0,17 (benzol helyett alkalmazzunk toluolt, a retenciós faktorok nem fognak lényegesen eltérni). Amennyiben még van jelen kiindulási anyag, akkor újabb 10-20 másodpercre tegyük vissza az elegyet a mikrohullámú berendezésbe. Ügyeljünk arra, hogy ne fusson ki az elegy a melegítés közben! Amikor teljesen végbement a reakció, akkor bepárlással töményítjük az oldatot, és ha szükséges, a maradékot szilikagélen kromatografáljuk vagy toluol-petroléter elegyből átkristályosítjuk. Ha már nem tartalmaz kiindulási anyagot a reakcióelegy, akkor célszerű az oszlopkromatográfiához EtOAc/ciklohexán 1:1 arányú elegyét alkalmazni, mert ebben gyorsabban eluálódik az oxim.

### Azonosítás, spektroszkópai jellemzők

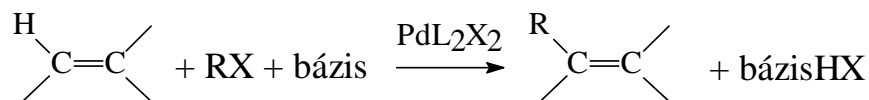
O.p. 169-172 °C, IR ν(OH)szabad 3595 cm<sup>-1</sup> (éles), ν(OH)H-híd 3280 cm<sup>-1</sup> (széles), <sup>1</sup>H-NMR 2,2 ppm, s, 3H CH<sub>3</sub>; 4,15 ppm, s, 5H Cp; 4,3 ppm, t, 2H (H-β); 4,55 ppm, t, 2H (H-α); 4,9 ppm, bs, 1H OH; (valószínűleg ez utóbbi téves, 9,15 ppm-nél van egy széles jel, ami az OH-nak felel meg)

	<sup>13</sup> C-NMR (δ, ppm)						IR (cm <sup>-1</sup> )
	C1	C2,5	C3,4	Cp	C=O ill. C=N	CH <sub>3</sub>	C=O ill. C=N
Acetil-ferrocén	79,3	69,2	71,8	69,5	200,1	26,9	1662
oxim	81,7	70,1	67,0	69,7	156,5	13,3	1646

### 2.2. HECK-REAKCIÓ VÉGREHAJTÁSA MIKROHULLÁMÚ TÉRBEN

A Heck-reakció szerves halogenidek és alkének Pd-katalizált reakciója, amikor is a szubsztituálatlan vinil pozícióban szén-szén kötés alakul ki. Általában palládium-acetátot használnak, de más palládium-komplex is hatásos. A palládium-komplex élettartama meghosszabbítható tercier-foszfán ligandumokkal, továbbá ha inert atmoszférában hajtjuk végre a reakciót. A bázis lehet szekunder vagy tercier amin is. Oldószert legtöbbször nem szükséges, mert a reakcióelegy 50 – 160 °C között homogén.

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok



### 3.2. KÍSÉRLETI BERENDEZÉS

Automata pipetta, teflon edény

### 4.2. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BALESETVÉDELMI TUDNIVALÓK

anyag	móltöm.	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm <sup>3</sup> )	R kódok	S kódok
Bróm-benzol	157	1,491	-31/156	1,40	0,147 cm <sup>3</sup>	10-020/21/22-36/37/38-51/53	16-26-36
Sztirol	104	0,909	-31/145-146	1,75	0,200 cm <sup>3</sup>	10-20-36/38	23
Pd-diklorid	177,3	4,000	-	0,014	2,5 mg	20/21/22-36/37/38	26-36
trifenil-foszfín	262,3	-	79-81/377	0,027	8,4 mg	22	36
trietyl-amin	101,2	0,726	-115/88,8	5,0	0,7 cm <sup>3</sup>	11-36/37-51/53	16-26-29-61

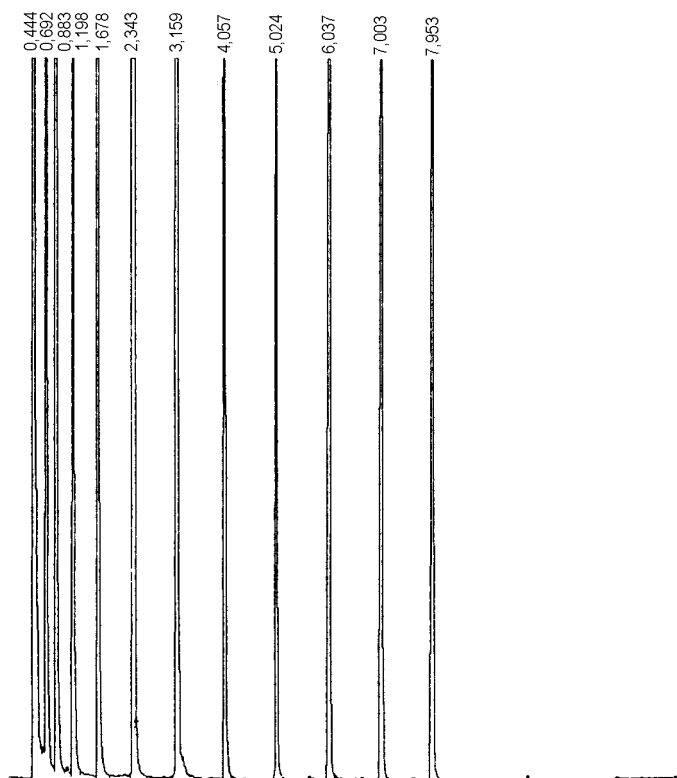
**Fontos:** a robbanások elkerülése végett csak a térfogat 10%-áig töltsük meg anyaggal az edényt!

### 5.2. A GYAKORLAT MENETE

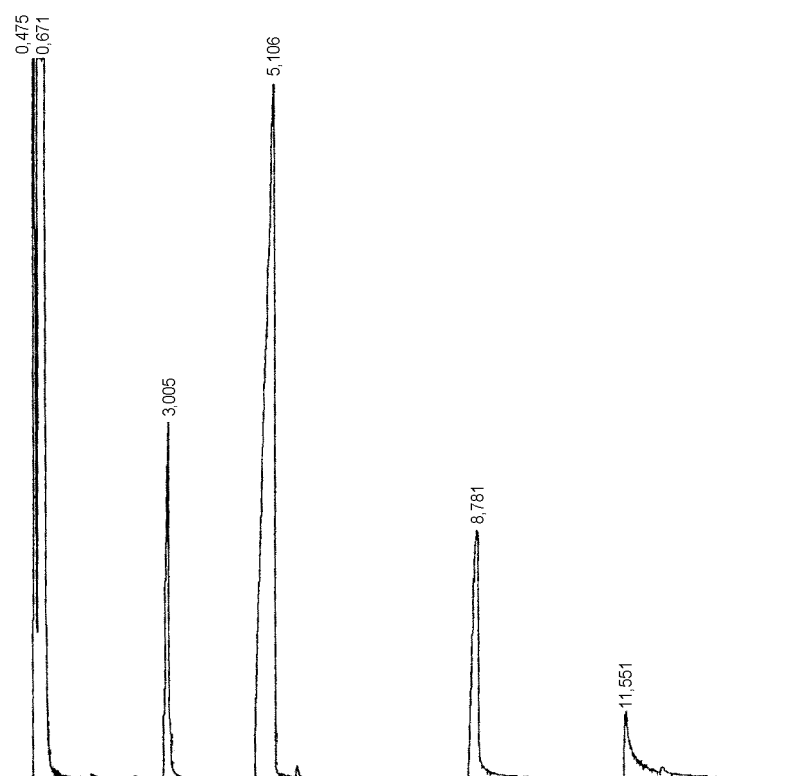
A gyakorlathoz száraz trietyl-amin szükséges. Szárítását kálium-hidroxidon való tárolás után kalcium-hidridről való desztillációval végezzük. A felhasznált sztirol frissen desztillált kell legyen, mert szobahőmérsékleten polimerizálódik. A desztillált sztirol mélyhűtőben pár hétig eltartható.

Összemérjük az összes megadott anyagot egy 25 cm<sup>3</sup>-es teflon edénybe. A végén, a lezárás előtt alaposan átöblítjük a teret argonnal vagy esetleg nitrogénnel. A lezárt reakcióelegyet 25 percig besugározzuk egy háztartási mikrohullámú készülékben, melynek teljesítményét 900 W-ra állítjuk be. Korábban ne vegyük ki a reakcióelegyet, mert lehűl és így nem megy végbe a reakció. Az elegy végső hőmérséklete 150 – 160 °C. A reakciót gázkromatográfiásan követjük. Gázkromatográfiás körülmények: 10 m x 0,25 mm-es CP-Sil 5 CB oszlop, vivőgáz (He), nyomása 35 kPa, kezdő hőmérséklet 100 °C, felfűtés azonnal 10 fok/perc sebességgel, végső hőmérséklet 250 °C, injektált mennyiség 0,5 µl. A transz-stilbén Kováts-indexe kb. 1700, ami azt jelenti, hogy illékonyasága a normál heptadekán illékonyaságával közel azonos. Először a normál szénhidrogéneket tartalmazó standard oldatot injektáljuk, amely normál heptadekánt is tartalmaz, majd pedig a reakcióelegyből készült kloroformos oldatot. A terméket a két kromatogram összehasonlításával, a retenciós idők alapján azonosítjuk. Ha rendelkezésre áll transz-stilbén referenciaanyagként, akkor ennek kloroformos oldatát is injektáljuk. A standard és a reakcióelegy tipikus kromatogramjai a XII./4. és XII./5. ábrákon láthatók.

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok



XII./4. ábra A C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub> szénhidrogén standard gáz-kromatogramja (retencióidők percenként)



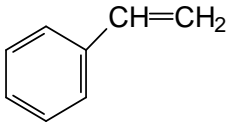
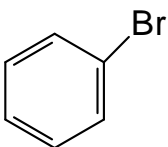
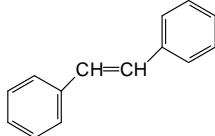
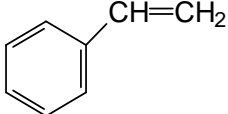
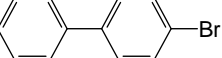
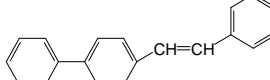
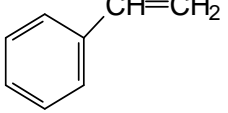
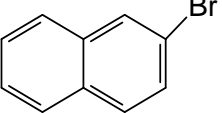
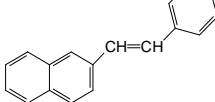
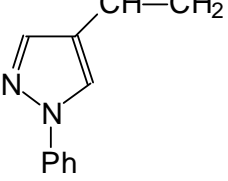
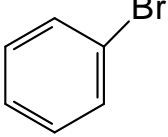
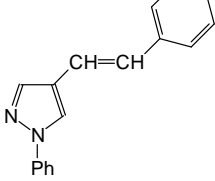
XII./5. ábra A Heck-reakció elegyének gáz-kromatogramja (retencióidők percenként)

A nyers reakcióterméket 20 cm<sup>3</sup> diklór-metánnal kiöblítjük az edényből, és rázóüvegben kétszer mossuk 20 cm<sup>3</sup> 5%-os vizes sósavval. Az alsó szerves fázis elválasztása után szárítjuk 10 percig

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

nátrium-szulfáton, majd távolítsuk el az oldószert vízsugárvákuumban. A termék további tisztítása (flash) oszlopkromatográfiával lehetséges.

A fent leírt módon többféle olefinnal és halogeniddel is végrehajtható a reakció, a reakcióelegy tömegét úgy választjuk meg, hogy az 0,4 és 2,2 g között legyen. Az alábbi táblázat néhány, a termeléssel és reakcióidővel kapcsolatos összehasonlító adatot tartalmaz a termikus és a mikrohullámú reakcióra vonatkozólag. Némely reagens kismértékű polárossága miatt a besugárzott reakcióelegy hőmérséklete nem éri el a 150 °C-ot, ezért a teflonedényt egy alumínium-oxid „fürdő” (25 g) közepébe kell helyezni, hogy ezzel növeljük a hőmérsékletet.

Olefin	Halogenid	Reakciókörülmények	Termék	Termelés %
		mw  Hagyományos		100  45
		mw  Hagyományos		76  0
		mw  Hagyományos		95  51
		mw  Hagyományos		78  39

Mw: végső hőmérséklet 150 – 160 °C

Hagyományos: olajfürdős fűtés, 150 – 160 °C, 22 perc

## 6. IRODALOM

A. Diaz-Ortiz, P. Prieto, E. Vázquez, *Synlett*, 1997, 269.

M. Puciova, S. Toma, *Coll. Czech. Chem. Com.*, 57, 2407 (1992)

S. Caddick, *Tetrahedron*, 51, 10403 (1995)

Török Béla, Molnár Árpád: Kémiai átalakulások mikrohullámú és szonokémiai aktiválással, *Kémia Legújabb Eredményei*, 82. kötet, 97-209 o.

## 7. KÉRDÉSEK

1. Milyen oldószert érdemes mw reakciókhoz alkalmazni?
2. A mw berendezésben belül levő hűtőt milyen folyadékkal érdemes feltölteni?
3. Meddig töltsük a reakcióedényt mw reakciónál?
4. Hogyan zajlik a szilárd fázisú mw reakció?
5. Milyen edényeket használhatunk mw reakcióhoz?
6. Milyen reakciónál érdemes mw technikát alkalmazni?