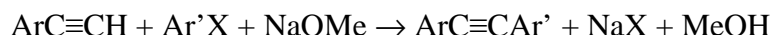


**XIII. Átmenetifém-katalizált kapcsolási reakciók.****XIII.1. Aril-alkinek előállítása****1. BEVEZETÉS**

Az átmenetifém-komplexekeket széles körben alkalmazzák különféle szerves szintézisekben. Diaril-acetilének előállítására számos módszer ismeretes, amelyek közül ebben a gyakorlatban *Cassar* és *Heck* módszerét alkalmazzuk. Az eljárás során először a katalizátor prekursorát állítjuk elő, amelyet az alábbi kapcsolási reakcióban használunk fel:



A szintézis két lépésből áll. Az első lépésben a katalizátor prekursorát állítjuk elő. A második lépésben kerül sor a katalitikus kapcsolási reakcióra, amelyet a reakcióelegyben képződő  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  katalizálja.

**2. ELVÉGZENDŐ FELADAT**

4-bróm-acetofenon és fenil-acetilén kapcsolási reakciója

**3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK**

Katalizátor prekursor előállítása: 25 cm<sup>3</sup>-es főzőpohár, vagy *Erlenmeyer*-lombik; 150 cm<sup>3</sup>-es főzőpohár, vagy *Erlenmeyer*-lombik; *Pasteur*-pipetta; üvegszűrő; fűthető mágneses keverő; keverőbetét; 100 °C-os hőmérő.

Katalitikus kapcsolási reakció: 100 cm<sup>3</sup>-es, egynyakú, csiszolatos (14 mm) gömblombik; csiszolatos (14 mm) visszafolyós hűtő; csiszolatos (14 mm) T-elem; vízfürdő; 500 cm<sup>3</sup>-es rázótolcsér; üvegszűrő; mágneses keverő; keverőbetét; 100 °C-os hőmérő.

**4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK**

Katalizátor prekursor előállítása

anyag	móltömeg	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	op, fp (°C)	felhasznált (mmól)	bemérendő mennyiség (g, cm <sup>3</sup> )	R-kódok	S-kódok
PdCl <sub>2</sub>	177,33		678-680/-	0,84	0,15 g	37/38-41-43	26-36/37/39
NaCl	58,44		801	2,0	0,12 g		
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	262,29		79/81	1,9	0,5 g	22-43-53	36/37-60
etanol	46,08	0,7893	-130/78		75 cm <sup>3</sup>	11-20/21/22/-36-68/20/21/22-67	7/9-16-26-33-36/37-43h-60
aceton	58,08	0,791	-94/56		mosás	11-36-66-67	9-16-26
dietil-éter	74,12	0,7134	-116/34,6		mosás	12-19-22-66-67	9-16-29-33

Kapcsolási reakció

anyag	móttömeg	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	op, fp (°C)	felhasznált (mmól)	bemérendő mennyiség (g, cm <sup>-3</sup> )	R-kódok	S-kódok
4-bróm-acetofenon	199,05		50-52/255	10	2,00 g	36/37/38	26-37
Pd-komplex					0,42 g	22	36
Na-metilát	54,02		>300/-	11	0,60 g	11-14-34	8-16-26-43-45
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	262,29		ld. fentebb	1,18	0,31 g	ld. fentebb	ld. fentebb
fenil-acetilén	102,14	0,93	-45/142-44	9,8	1,00 g	10	16-33-60
dmf	73,09	0,944	-61/153	oldószer	40 cm <sup>3</sup>	61-20/21-36	63-45
metanol	32,04	0,791	-98/64,7		átkrist.	11-23/24/25-39/23/24/25	7-16-36/37-45
dietil-éter	ld. fentebb				mosás	ld. fentebb	ld. fentebb
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sicc	142,04		884/-		szárítás	22-24/25	

**5. A KÍSÉRLET RÉSZLETES LEÍRÁSA ÉS A MUNKA MENETE**

A) A katalizátor prekursorának előállítása

0,15 g PdCl<sub>2</sub> és 0,12 g NaCl keverékéhez adjunk 5 cm<sup>3</sup> desztillált vizet. Az így kapott szuszpenziószerű anyagkeveréket keverés közben melegítsük fel kb. 50 °C-ra. Mialatt az így keletkezett oldat lehül, oldjunk fel 0,5 g PPh<sub>3</sub>-t 75 cm<sup>3</sup> etanolban. Ezt követően a PdCl<sub>2</sub> tartalmú oldatot adagoljuk – keverés közben, cseppenként – *Pasteur*-pipettával a PPh<sub>3</sub>-t tartalmazó oldathoz. (Ügyeljünk arra, hogy az adagolás során szilárd maradékot ne vigyünk át!) Az adagolás befejeztével további 1 cm<sup>3</sup> vízzel mossuk át a palládiumsó maradékát. Az így kapott iszapszerű terméket 30 perc alatt melegítsük fel kb. 50 °C-ra abból a célból, hogy a csapadék koaguláljon. Az oldatot ezután hűtsük le, majd szűrjük. A csapadékot vízzel, acetonnal és éterrel mossuk, majd szárítsuk 30 percen keresztül 50 °C-os szárítószekrényben. Végül mérjük le a termék tömegét.

B) Kapcsolási reakció

100 cm<sup>3</sup>-es, egynyakú, csiszolatos (14 mm) gömblombikba mérjük be az alábbi anyagokat:

4-bróm-acetofenon	2,00 g
Pd-komplex	0,42 g
Na-metilát	0,60 g
PPh <sub>3</sub>	0,31 g
fenil-acetilén	1,00 g
dimetil-formamid (dmf)	40 cm <sup>3</sup>

*Pasteur*-pipettán keresztül buborékkoltassunk nitrogént 10 percen át a reakcióelegyen keresztül. Ezután helyezünk a lombikra egy csiszolatos (14 mm) visszafolyós hűtőt és csatlakoztassunk hozzá egy csiszolatos (14 mm) T-elemet, amelynek egyik végét nitrogén palackhoz, a másik végét egy vizes gázmosóhoz csatlakoztatjuk. A reakcióelegyet keverés közben melegítsük vízfürdön 100 °C-ra, és tartsuk ezen a hőmérsékleten 4 órán keresztül. Ezután hűtsük le és öntsük 200 cm<sup>3</sup> desztillált vízbe. A vizes oldatot extraháljuk 3 x 40 cm<sup>3</sup> dietil-éterrel, az egyesített éteres fázisokat mossuk 2 x 30 cm<sup>3</sup> vízzel és szárítsuk Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-on. Ezután az oldatot leszűrjük és forgó bepárlón („rotadeszt”) szárazra pároljuk. A maradékot oldjuk fel minimális mennyiségű forró metanolban,

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

derítsük (kis mennyiségű) aktív szénnel és szűrjük le. A forró szűrletet jégben lehűtjük, a kivált terméket szűrjük, mossuk kevés hideg metanollal, és levegőn szárítjuk.

Mérjük meg a termék tömegét és olvadáspontját!

### 6. IRODALOM

L. Cassar, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 253.

H. A. Dieck, R. F. Heck, *J. Organomet. Chem.* **1975**, 93, 258.

### 7. KAPCSOLÓDÓ KÉRDÉSEK

1. Abból a tényből kiindulva, hogy a katalizátor prekursorának képződése kvantitatíve lejátszódik, a termék tömegéből következtessen a vegyület stöchiometriai összetételére és térszerkezetére.
2. Tegyen javaslatot a katalitikus kapcsolási reakció mechanizmusára.