

### XIII. Átmenetifém-katalizált kapcsolási reakciók.

#### XIII.2. Grignard-reagensek és aromás-halogenidek nikkell-katalizált keresztkapcsolási reakciói

##### 1. BEVEZETÉS

Palládium-katalizátorokon kívül különböző nikkell-komplexeket is elterjedten alkalmaznak szén-szén kötés kialakulásával járó reakciókban. A gyakorlat során két nikkell-komplex szintézisét valósítjuk meg, majd katalitikus aktivitásukat vizsgáljuk Grignard-reagensek és aril-halogenidek között lejátszódó kereszt-kapcsolási reakcióban.

##### 2. ELVÉGZENDŐ FELADATOK

1.  $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  komplex előállítása
2.  $\text{NiCl}_2(\text{dppe})$  komplex előállítása
3. Aril-halogenidek keresztkapcsolási reakcióinak vizsgálata

##### 3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK

$\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  komplex előállítása: 50 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.

$\text{NiCl}_2(\text{dppe})$  komplex előállítása: 100 cm<sup>3</sup>-es gömblombik, visszafolyós hűtő, fűthető mágneses keverő; keverőbetét, üvegszűrő.

Aril-halogenidek keresztkapcsolási reakcióinak vizsgálata: 4db 4 cm<sup>3</sup>-es üvegcsé szeptummal ellátva, fűthető mágneses keverő, keverőbetét, tű, fecskendő.

##### 4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK

$\text{NiCl}_2(\text{dppe})$  komplex előállítása

anyag	móttömeg	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	op. fp (°C)	felhasznált (mmól)	bemérendő (g, cm <sup>-3</sup> )	R-kódok	S-kódok
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237,7				0,71 g	45-25-36/38-43-50/53	53-36/37-45-60-61
etanol	46,08	0,7893	-130/78		10 mL + mosás	11-20/21/22/-36-68/20/21/22-67	7/9-16-26-33-36/37-43h-60
1,2-bisz(difenilfoszfano)-etán (dppe)	398,42		137-142		1,2 g		22-24/25
$\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	262,29		79/81	1,9	0,5 g	22-43-53	36/37-60

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

### NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> komplex előállítása

anyag	mótömeg	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	op, fp (°C)	felhasznált (mmól)	bemérendő	R-kódok	S-kódok
NiCl <sub>2</sub> *6H <sub>2</sub> O	237.7				1.5 g	45-25-36/38-43-50/53	53-36/37-45-60-61
Víz	18	1.0	0/100		1.5 mL		
Jégecet	60.05	1.049	16.2/117		30 mL + 15 mL	10-35	23-26-45
P(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	262,29		79/81	12.4	3.25 g	22-43-53	36/37-60
dietil-éter	74,12	0,7134	-116/34,6		mosás	12-19-22-66-67	9-16-29-33

### Kapcsolási reakciók

anyag	mótömeg	$\rho$ (gcm <sup>-3</sup> )	op, fp (°C)	felhasznált (mmól)	bemérendő (g, cm <sup>-3</sup> )	R-kódok	S-kódok
1-brómnaftalin	207		133-134	1	207 mg	22-36	26-36
izopropil-magnézium-klorid (2M)	102.85	0.834		1.1	0.55 mL	12-14/15-19-22-34-66-67	26-36/37/39-43-45
Fenil-magnezium-klorid (2M)	136.9			1.1	0.55 mL	14-19-20/21/22-34	16-26-33-36/37/39-45
NiCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	654			0.02	13.1 mg		
NiCl <sub>2</sub> (dppe)	528		263-265	0.02	10.6 mg	45-20/21/22-36/37/38-42/43	53-22-26-36-45
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

### 5. A KÍSÉRLET RÉSZLETE LEÍRÁSA ÉS A MUNKA MENETE

NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> komplex előállítása: 1.5 g NiCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O-ot feloldunk 1.5 cm<sup>3</sup> vízben egy 150 cm<sup>3</sup>-es Erlenmeyer lombikban. 50 cm<sup>3</sup>-es főzőpohárban elkészítjük a 3.25 g trifenilfoszfán 15 cm<sup>3</sup> jégecettel készített oldatát és hozzáadjuk a nikkelt-oldathoz, és a foszfán feloldódásáig kevertetjük (kb. 1 óra), utána a reakcióelegyet eltesszük a következő gyakorlatig.

NiCl<sub>2</sub>(dppe) komplex előállítása: Egy visszafolyós hűtővel, keverőbetéttel ellátott 100 cm<sup>3</sup>-es gömblombikba bemérünk 0.71 g NiCl<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O-ot és 10 cm<sup>3</sup> etanolt. Kevertetés közben olajfürdőn melegítjük az oldatot, amíg az oldat homogénné nem válik. Az olajfürdő eltávolítása után óvatosan a meleg, de nem forró oldathoz hozzáadjuk az 1.2 g 1,2-bisz-difenilfoszfin-etánt. A csapadékképződés azonnal megindul. A ligandum hozzáadása után olajfürdőn további 2 órán keresztül forraljuk a reakcióelegyet. Ezután szobahőmérsékletre hűtjük a reakcióelegyet, a kiváló terméket szűrjük, etanollal majd dietiléterrel mossuk, végül szárítjuk.

Aril-halogenidek keresztkapcsolási reakcióinak vizsgálata: 4 cm<sup>3</sup> szeptumos kupakkal ellátott üvegcsébe bemérjük a katalizátort és a 207 mg 1-brómnaftalint. Argonnal vagy nitrogénnel öblítjük át az üvegcséket, majd fecskendővel bemérünk 1 cm<sup>3</sup> absz. dietilétert, és jeges vizes hűtés közben kevertetjük. A szeptumon keresztül óvatosan, csepegtetve hozzáadjuk a megfelelő Grignard-reagenst. A hűtés eltávolítását követően 40 °C-on kevertetjük a reakcióelegyet 4 órán keresztül.

## Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

Ezután ismét lehűtjük a reakcióelegyet, 1 cm<sup>3</sup> víz óvatos hozzáadásával elbontjuk az esetleg feleslegben maradt Grignard-reagenst. A vizes fázist éterrel extraháljuk, majd az összegyűjtött szerves fázisokat MgSO<sub>4</sub>-on szárítjuk. Szárítás után GC-MS méréssel vizsgáljuk a reakcióelegyek összetételét.

### 6. IRODALOM

Kumada et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 9268.

Kumada et. al. *Pure and Applied. Chem.* **1980**, *52*, 669.

### 7. KAPCSOLÓDÓ KÉRDÉSEK

1. Tegyen javaslatot a kapcsolási reakció mechanizmusára.
2. Mi lehet a magyarázata az izopropil-magnézium-kloriddal elvégzett kapcsolási reakció regioszelektivitásának?