

## XIV. *Fischer*-kARBÉN előÁllítása és alkalmazása polimerizációs reakciókban

### 1. BEVEZETÉS

Az átmenetifém-karbén komplexek fontos szerepet játszanak különféle katalitikus folyamatokban, mint például az olefin metatézis, cikloolefinek gyűrűnyitós polimerizációja, alkinek polimerizációja poliénekké stb. Az első átmenetifém-karbént E.O. Fischer és A. Maasbol izolálta 1964-ben fenil-metoxi-karbén-króm-pentakarbonil formájában. Ezt követően számos egyéb króm-, molibdén-, mangán- és volfrám-karbént állítottak elő. Amint az ismeretes, a vegyületeknek ezt a csoportját *Fischer*-típusú karbéneknek nevezzük.

A gyakorlat célja fenil-etoxi-karbén-volfrám-pentakarbonil előállítása és katalitikus aktivitásának vizsgálata.

### 2. ELVÉGZENDŐ FELADATOK

1. Fenil-etoxi-karbén-volfrám-pentakarbonil,  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , előállítása

2. *Fischer*-kARBÉN katalitikus aktivitásának vizsgálata

a. Norbornén (biciklo[2.2.1]hept-2-én) gyűrűnyitós polimerizációja

b. Fenil-acetilén polimerizációja

### 3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK

$(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , előállítása: 250 cm<sup>3</sup>-es, háromnyakú, csiszolatos gömblombik; csepegtetőtölcsér; csiszolatos N<sub>2</sub>-bevezetés és kivezetés; szeptum; paraffinos gázmosó; üvegszűrő, választótölcsér, mágneses keverő; keverőbetét; rotációs vákuumbepárló.

Norbornén polimerizációja: 50 cm<sup>3</sup>-es, csiszolatos gömblombik; szeptum; üvegfecskendő (~20 cm<sup>3</sup>) + 3 tű; paraffinos gázmosó, mágneses keverő; keverőbetét; *Soxhlet*-extraháló.

Fenil-acetilén polimerizációja: 50 cm<sup>3</sup>-es, csiszolatos gömblombik; visszafolyós hűtő; szeptum; üvegfecskendő (~20 cm<sup>3</sup>) + 3 tű; paraffinos gázmosó, mágneses keverő; keverőbetét.

#### 4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK

(CO)<sub>5</sub>W=C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), előállítás

anyag	móltömeg	ρ (gcm <sup>-3</sup> )	op, fp (°C)	felhasznált (mmól)	bemérendő (g, cm <sup>-3</sup> )	R-kódok	S-kódok
W(CO) <sub>6</sub>	351,90	2,45	150, -	22,7	8,00	R26/27/28	(S1/2) S36/37/39 S45
Dietil-éter	74,12	0,706	-, 34,6		50	R12 R19 R20 R22 R66 R67	S9 S16 S29 S33
PhLi	84,04			22,7		R14 R17 R23 R24 R25 R 46 R48	S8 S9 S16 S26 S30 S46 S37 S39 S45
Et <sub>3</sub> OBF <sub>4</sub>	189,99		91-92, -	25,0	4,75	R14 R34	S22 S26 S36/37/39
Pentán	72,15	0,626	-, 35-36		250	R12 R51/53 R65 R66 R67	(S2) S16 S29 S33

#### Norbornén polimerizációja

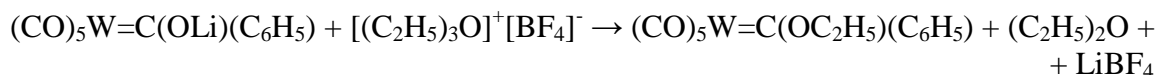
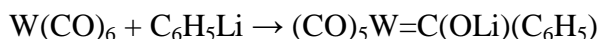
anyag	móltömeg	ρ (gcm <sup>-3</sup> )	op, fp (°C)	felhasznált (mmól)	bemérendő (g, cm <sup>-3</sup> )	R-kódok	S-kódok
Norbornén	94,15		-, 42-46	20	1,88	R11-51/53	S9-16-61
Karbén	458,07			0,1	0,043		
Diklór-metán	84,93	1,33	-, 39,6		40	R40	S23 S24/25 S36/37
AlCl <sub>3</sub>	133,34		192,4, -	1,5	0,020	R34	(S1/2) S7/8 S28 S45
Tetrahydrofuran							

#### Fenilacetilén polimerizációja

anyag	móltömeg	ρ (gcm <sup>-3</sup> )	op, fp (°C)	felhasznált (mmól)	bemérendő (g, cm <sup>-3</sup> )	R-kódok	S-kódok
Fenil-acetilén	102,33	0,93	-, 142-144	27,3	2,79 g; 3 cm <sup>3</sup>	R10-36/37-65	S26-62
Heptán	100,21	0,684	-, 98,4		20	R11 R38 R50/53 R67	(S2) S9 S16 S29 S33 S60 S61 S62
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	oszlopkromatográfiás töltet						
Karbén	458,07			0,1	0,043		
Metanol	32,04	0,79	-, 64,7		~15	R11 R23/24/25	(S1/2) S7 S16 S36/37 S45
Aceton	58,09	0,79	-, 56,3		~30	R11 R36 R66 R67	(S2) S9 S16 S26

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

Fenil-etoxi-karbén-volfrám-pentakarbonil,  $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{OC}_2\text{H}_5)$ , előállítása: az előállítás lényege lítiumorganikus vegyület nukleofil addíciója átmenetifém-karbonilra, amelyet alkilezés követ. A gyakorlat során volfrám-hexakarbonilból indulunk ki, amelyet fenil-lítiummal acilálttá alakítunk, majd trietiloxónium-fluoroboráttal etilezünk. A reakció egyenlete a következő:



Az előállítás során mindvégig fülke alatt dolgozunk, továbbá a reakciótérben  $\text{N}_2$  védőatmoszférát kell biztosítani.

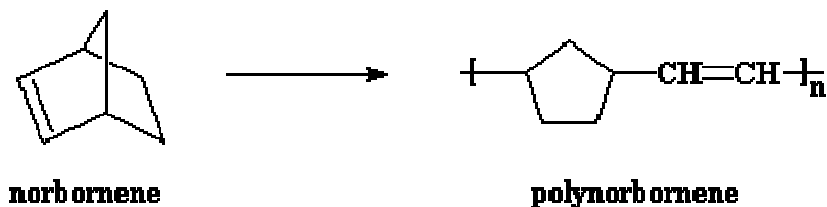
Az előállítást egy  $250 \text{ cm}^3$ -es - csepegtetőtölcsérrel,  $\text{N}_2$  bevezetéssel, szeptummal és  $\text{N}_2$ -kivezetéssel ellátott - háromnyakú, csiszolatos gömblombikban végezzük. A  $\text{N}_2$  kivezetés egy paraffin olajos gázmosóhoz csatlakozik. Nitrogén átvezetés mellett a lombikba helyezzünk el  $8,00 \text{ g}$  ( $22,7 \text{ mmól}$ ) volfrám-hexakarbonilt és  $50 \text{ cm}^3$  gázmentesített, abszolútizált dietil-étert. (Oldószerekben oldott gázok vákuum szivattással, vagy nitrogénes átbuborékolattal űzhetők ki.) Az oldatot szobahőfokon mágneses keverővel kevertetjük. Ehhez csepegtetjük, kb. 30 perc alatt, a fenil-lítium éteres oldatának azt a térfogatát, amely a reagens  $22,7 \text{ mmól}$ -ját tartalmazza. A becsepegtetés végére a volfrám-hexakarbonil feloldódik és narancssárga oldat képződik. Ezt követően az étert vízsugár-szivattyúval leszívátjuk. Szivattás közben ügyeljünk arra, hogy az oldat hőmérséklete ne haladja meg a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -t. A szilárd maradékot oldjuk fel  $50 \text{ cm}^3$  gázmentesített és nitrogénnel telített vízzel, az oldatot üvegszűrőn szűrjük le az el nem reagált volfrám-hexakarbonil eltávolítása céljából. Ez utóbbi műveleteket levegőn végezzük gyorsan, enyhe  $\text{N}_2$  áram mellett. Ezután fölös mennyiségű trietiloxónium-tetrafluoroborátot ( $4,75 \text{ g}$ ,  $25 \text{ mmól}$ ) adunk az oldathoz, miközben az savassá válik és megjelenik a karbén vörös színe. A vörös nyersterméket  $3 \times 75 \text{ cm}^3$  pentánnal extraháljuk, a pentános oldatot magnézium-szulfáton szárítjuk. A pentánt forgóbepárlón leszívátjuk, ügyelve a  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ -os hőmérsékleti határ betartására. A lombikban visszamarad a vörös színű nyers karbén, amely 1:1 arányú pentán/dietil-éter elegyből átkristályosítható.

A terméket vékonyréteg kromatográfiával azonosíthatjuk „szilikás” TLC lapon, ciklohexán és etil-acetát ( $25 \text{ \%v}$ ) eluens elegy alkalmazásával. A lehetséges komponensek (karbén, volfrám-hexakarbonil, etil-benzoát) UV-fényben és  $\text{I}_2$  atmoszférában jól megfigyelhetők.

A *Fischer*-karbén katalitikus aktivitását két példával illusztráljuk.

### Norbornén polimerizációja.

A norbornén gyűrűnyitási polimerizációja polinorbornént eredményez az alábbi reakcióegyenlet szerint:



A polinorbornén megfelelő oldószerben igen jól duzzad és egy viszkózus oldatot eredményez, így a polimerizáció jól látható.

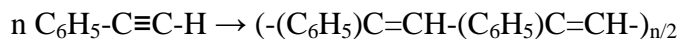
A reakciót fülke alatt végezzük! Egy 50 cm<sup>3</sup>-es gömblombikba helyezünk el 1,88 g (20 mmól) norbornént, 43 mg (0,1 mmól) karbént és mágneses keverőbetétet. A lombikot szeptummal zárjuk le és egy fecskendő tűn keresztül vezetünk nitrogént a rendszerbe, amely egy másik tűn és paraffin olajos gázmosón keresztül távozik (a gázáram ~1-2 buborék/perc).

Eközben a későbbiekben felhasznált diklór-metán megfelelő mennyiségén is nitrogént buborékoltatunk keresztül kb. 5 percig.

Miután a berendezést 10 percen keresztül nitrogénnel átöblítettük, 40 cm<sup>3</sup> diklór-metánt vigyünk üvegfecskendővel a lombikba. A szilárd anyag teljes oldódása után adjunk a reakcióelegyhez gyorsan 20 mg (1,5 mmól) elporított AlCl<sub>3</sub>-t. 2 perc elteltével kevertessük az elegyet mágneses keverővel, 30 °C-os vízfürdőben, a N<sub>2</sub>-atmoszféra fenntartása mellett. A viszkozitás gyorsan emelkedik és 5 perc után az elegy gélesedik.

30 perc után a géllyel egy spatulával és Soxhlet-berendezésben extraháljuk THF-nal. Ekkor egy sárgás gélhez jutunk, amelyet vákuumban megszáritva (10<sup>-2</sup> mbar, min. 24 óra) az oldószermentes elasztomert kapjuk.

### Fenil-acetilén polimerizációja



Első lépésként mérjük ki 3 cm<sup>3</sup> (2,79 g, 27,3 mmól) fenil-acetilént és oldjuk fel 20 cm<sup>3</sup> heptánban. Az oldatot folyassuk át egy rövid, bázisos Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> töltetű oszlopon (átmérő > 15 mm, hossz: ~ 60 mm).

A reakciót egy visszafolyós hűtővel ellátott, 50 cm<sup>3</sup>-es, csiszolatos gömblombikban végezzük, a hűtőt szeptummal zárjuk le. A lombikba helyezünk el - nitrogén alatt - 43 mg (0,1 mmól) karbént. A rendszerbe a nitrogént a szeptumon keresztül egy injekciós tűvel vezetjük be, a kivezetés hasonlóképp (injekciós tű segítségével) történik egy paraffin olajos gázmosón keresztül. A heptános oldatot fecskendővel visszük a lombikba, majd a reakcióelegyet 18 órán keresztül - enyhe nitrogén-áramban - kevertetjük és refluxoltatjuk. A kolloidális polimert metanollal (15 cm<sup>3</sup>) kicsapjuk, a szuszpenziót centrifugáljuk (3000 rpm, 10 perc). A szilárd részt oxigénmentesített acetonban szuszpendáljuk, centrifugáljuk (3000 rpm, 10 perc) és

vákuumban szárítjuk ( $10^{-2}$  mbar, 10 ó). A fekete polimer, egyéb poliacetilénekhez hasonlóan, levegőérzékeny, oxigén jelenlétében narancsvörös oxidált származékká alakul.

## 6. IRODALOM

Faigl F., Kollár L., Kotschy A., Szepes L., *Szerves Fémvegyületek Kémiája*, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, **2001**.

Villemin, D., *J. Chem. Ed.* **1987**, *64*, 183

## 7. KAPCSOLÓDÓ KÉRDÉSEK

1. Kémiai tulajdonságaikat tekintve mi a különbség a *Fischer*-f. és a *Schrock*-f. karbének között?
2. Milyen reakciót nevezünk alkén metatézisnek? Ismertesse a reakció mechanizmusát!