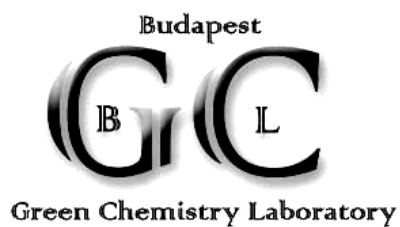


Zöld Kémiai Laboratóriumi Gyakorlatok

Oxidatív alkin kapcsolás



Budapesti Zöld Kémia Laboratórium
Eötvös Loránd Tudományegyetem, Kémiai Intézet
Budapest
2009

(Utolsó mentés: 2009.02.09.)

A gyakorlat célja

Az oxidatív alkin kapcsolás, mint új C-C kötés létrehozására alkalmas módszer bemutatása.

Bevezető

A szén-szén kötés létrehozása a szerves szintézisek egyik legfontosabb reakciótípusa. Ennek segítségével egyre összetettebb molekulákat tudunk előállítani, mivel a szénlánc tekinthető a szerves molekulák szerkezeti alapjának.

Ezen a gyakorlaton új szén-szén kötések hozunk létre alkinek oxidatív kapcsolásával. Ezt az eljárást számos antibiotikum előállításánál alkalmazzák, ennek oka, hogy gyógyszerként az alkinil vegyületek jóval aktívabbak, kevésbé mérgezők és a szerkezet által jobban hasznosíthatók, mint alkán vagy alkén megfelelőik.

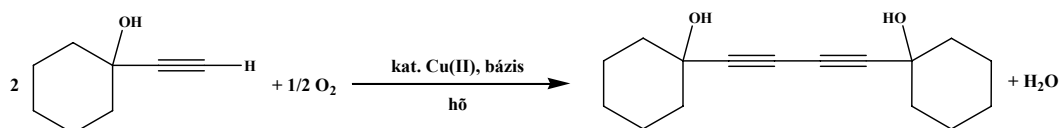
A reakcióban réztartalmú átmenetifém katalizátort használunk. A katalizátor, a mechanizmus megváltoztatásával csökkenti a reakció energiagátját, anélkül, hogy elreagálna, így újra és újra elősegíti a folyamatot. Esetünkben a réz katalizátor a „minta” szerepét is betölti, vagyis a két alként megfelelő közelségbe hozza egymáshoz, hogy a reakció végbemenjen.

A hagyományos Eglinton reakció terminális alkinek oxidatív kapcsolása, mely szimmetrikus és ciklikus bisz-acetilének szintézisét teszi lehetővé piridines oldatban réz(II)-só katalízissal. A piridin oldószerként erősen koordinálódik a rézionhoz és bázisként is szerepet kap a reakcióban. A piridinnel számos egészségre ártalmas hatása van, emellett gőzei kifejezetten kellemetlen szagúak.

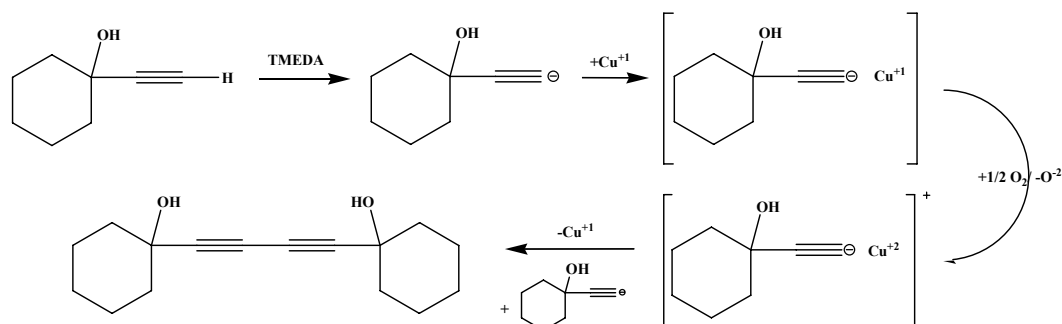
A Glaser-Eglinton-Hay reakcióban réz(I) vegyületeket alkalmaznak katalizátorként. A Cu(I) ionokat reakcióközegbe vezetett oxigén oxidálja Cu(II) ionokká. Oldószerként izopropanolt, bázisként tetrametil-etilén-diamint (TMEDA) használnak. A TMEDA veszélytelenebb mint a piridin és mivel nem oldószer, elég belőle jóval kisebb mennyiség is. További előny, hogy a reakció gyorsabban, alacsonyabb hőmérsékleten lejátsszódik.

Feladatunk az 1-etinil-1-ciklohexanol oxidatív kapcsolása a Glaser-Eglinton-Hay reakció [1] segítségével.

Reakcióegyenlet



Mechanizmus



Reakciók összehasonlítása

Atomhatékonyság

$4 \text{ C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{CH}$	+	O_2	\rightarrow	$2 (\text{C}_6\text{H}_{10}(\text{OH})\text{C}\equiv\text{C})_2$	+	$2 \text{ H}_2\text{O}$	H_{atom}
M=124		M=32		M=246		M=18	93%

A számolás menete:

$$\frac{n_{\text{termék}} \cdot M_{\text{termék}}}{n_{\text{reaktánsok}} \cdot M_{\text{reaktánsok}}} \cdot 100 = \frac{2 \cdot 246}{4 \cdot 124 + 32} \cdot 100 = 93,18\% = \text{H}_{\text{atom}}$$

Egészségre és környezetre való veszélyesség

Reakció	Egészség	Tűzveszélyesség	Reaktivitás	Összesen	Kód
Piridin	3	3	0	6	F, Xn
2-propanol	1	3	0	4	F, Xi
TMEDA	3	3	0	(6)	F, C
				4(10)	

C (korrozív), E (robbanásveszélyes), F (tűzveszélyes), F+ (fokozottan tűzveszélyes), Xn (ártalmas), Xi (irritáló), N (környezetre veszélyes), O (oxidáló hatású), T (mérgező), T+ (erősen mérgező)

Alkalmazott zöldkémiai alapelvek

Kevésbé veszélyes szintézisek kifejlesztése

Az atomhatékonyság növelése

Hatékony energiafelhasználás

Hulladék keletkezésének megelőzése

Katalizátor alkalmazása

Biztonságosabb oldószer/reakciókörülmények használata

Szükséges vegyszerek:**1,5 óra**

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g* mol^{-1}	
Izopropanol	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	30 ml/23,55 g		60,10	F, Xi
réz (I)-klorid	CuCl	0,1 g	0,0010	99,00	Xn, N
tetrametil-etilén-diamin	$\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$	20 csepp (~1,5 ml)		116,20	F, C
1-etinil-1-ciklohexanol	$\text{HC}\equiv\text{CC}_6\text{H}_{10}\text{OH}$	2 g	0,0161	124,18	Xn
Sósav (12mol/dm ³)	HCl	1 ml		36,50	C
<i>1,1'-butadiinilciklohexanol</i>	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$			246,35	

Eszközök:

Kétnyakú gömblombik (50 ml); visszafolyós hűtő; gázbevezető; pumpa; mérőhenger (40 ml); pufferpalack; üvegszűrő; fűthető mágneses keverő, pasteur-pipetta

Munkavédelem:

Az izopropanol és az etil-acetát tűzveszélyes, ne használjunk közelükben nyílt lángot. Vákuumszűrésnél ellenőrizzük, hogy a lombikon nincs-e csillagrepedés, és viseljük védőszemüveget!

Gyakorlati munka:

- 50 ml-es kétnyakú gömblombikba öntsünk 30 ml izopropanolt, adjunk hozzá 100 mg réz(I)-kloridot, valamint 20 csepp tetrametil-etilén-diamint. Keverjük mágneses keverővel, amíg befejezzük a készülék összeállítását. Figyeljük meg az oldat színváltozását!
- Adjunk 2g 1-etinil-1-ciklohexanol a reakcióelegyhez, csatlakoztassunk visszafolyós hűtőt a gömblombikhoz és olajfürdőn melegítsük a reakcióelegyet körülbelül 40°C-ra. Közben vezessünk a reakcióelegybe levegőt! Figyeljük meg a reagens hozzáadását majd az oxigén bevezetését követő színváltozásokat! Mi magyarázza ezeket?
- 30 perc után vegyünk mintát a reakcióelegyből, majd futtassuk meg szilika vékonyréteg lapon, 70:30 hexán:etil-acetát eleggyel. Vigyük fel a kiindulási anyag mintáját is. A reakció lejátszódott, ha a kiindulási anyag foltja nem látszódik a reakcióelegyben.
- Vákuumbepárlóval távolítsuk el az izopropanolt. A csapadékot mossuk 20 ml víz és 1 ml 12mol/dm³ sósav elegyével és szűrjük vákuum segítségével, üvegszűrőn.
- Ha a nyerstermék kék vagy zöld színű, ismételjük meg az előző lépést a réz-sók eltávolításához.
Ha barna vagy fekete, oldjuk fel 20 ml etil-acetátban és adjunk hozzá 0,25 g csontszenet. Forraljuk az oldatot kb. 1 percig, majd redős szűrőn szűrjük le a szenet. Rotáljuk le az oldószert.
- Ha a termék fehér, kristályosítsuk át 20 ml etil-acetátból. (Ha időnk engedi, helyezzük az oldatot elválasztás előtt 10 percre jeges fürdőbe)
- Vákuumszűrővel gyűjtsük össze a terméket és hagyjuk levegőn száradni.
- Mérjük meg a termék tömegét, számoljunk kitermelést és futtassuk meg újra. A várható kitermelés 45%.

A gyakorlat K. M. Doxsee, J. E. Hutchison, Green Organic Chemistry, Universty of Oregon, "Oxidative alkyne coupling: Glaser-Eglinton-Hay coupling" c. kísérletén alapul.

[1] A. S. Hay, "Oxidative Coupling of acetylenes II", J. Org. Chem. 1962, 27, 3320.

Ellenőrző kérdések

Írja fel a gyakorlaton elvégzett reakció egyenletét!

Vázolja fel az oxidatív alkinkapcsolás mechanizmusát!

Mik az általunk alkalmazott reakció előnyei a hagyományos kapcsoláshoz képest?

Számolja ki a reakció atomhatékonyságát!

Mi a réz-klorid, a TMEDA és a bevezetett levegő szerepe a reakcióban?

Mi az általunk használt katalizátor? Hogyan hatnak a katalizátorok egy reakcióra?

Miért alkalmazunk sósavas mosást a nyers termék tisztításakor?

Mikre kell ügyelni vákuumszűrésnél?

Miért nem Bunsen-égővel melegített vízfürdőt használunk?