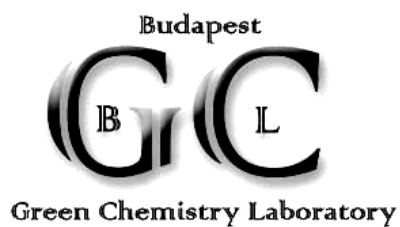


Zöld Kémiai Laboratóriumi Gyakorlatok

Metatézis



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

(Utolsó mentés: 2009.02.09.)

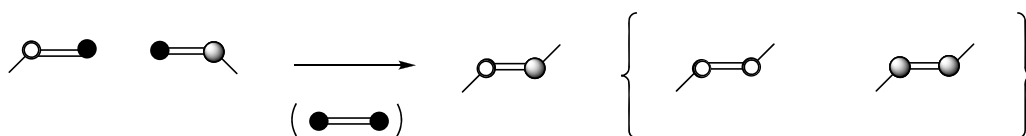
A gyakorlat célja

A gyakorlat célja a metatézis, egy új, környezetbarát C-C kapcsolási reakció, bemutatása a diciklopentadién gyűrűnyitó metatézis polimerizációján keresztül.

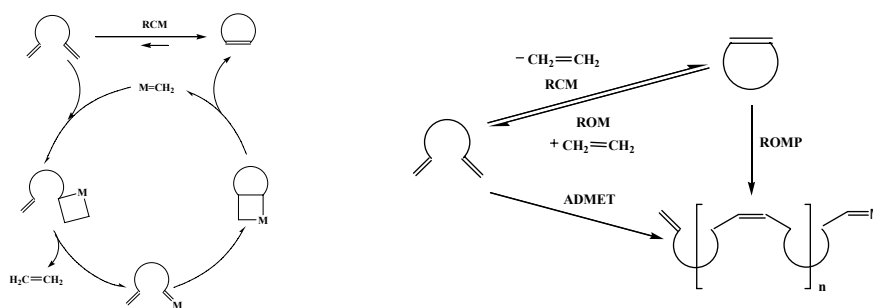
Bevezető

A szén-szén kötés kialakítására jól alkalmazható módszer az olefinek metatézise. A reakció új, hulladékmentes, ezáltal környezetbarát szintézismódszert jelent a szerves kémikusok számára. Segítségével olyan bonyolult molekulák is előállíthatók, amelyeket eddig csak soklépéses, rendkívül rossz hatékonysággal működő reakciósorozattal lehetett előállítani.

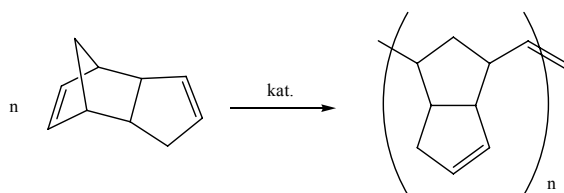
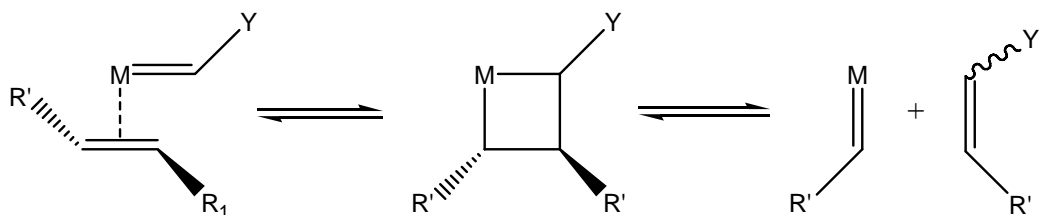
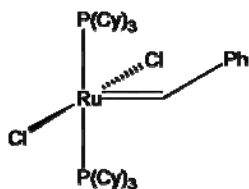
A reakció formálisan leírható úgy, hogy két olefin molekulát kettős kötésüknél elvágunk és az új kettős kötések a két molekula között alakítjuk ki újra, az alábbi séma szerint (természetesen a zárójelben feltüntetett mellékreakciókat figyelembe kell venni):



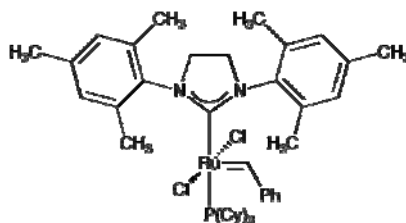
A lehetséges olefintípusokat és reakció utakat figyelembe véve megkülönböztetünk kereszt-metatézist (Cross Metathesis, CM fenti reakció), gyűrűzáró metatézist (Ring Closing Metathesis, RCM), gyűrűnyitó metatézist (Ring Opening Metathesis, ROM), gyűrűnyitó metatézis polimerizációt (Ring Opening Metathesis Polymerisation, ROMP), és aciklusos dién metatézis polimerizációt (Acylic Diene METathesis, ADMET). Ezeket a reakciók összefoglalása a megadott jelölésekkel ill. az RCM mechanizmus az alábbi ábrákon látható: [1]



A reakció katalizátoraként kezdetben olcsó volfrám-, molibdén- és rénum-vegyületeket használtak, azonban ezek erélyes körülményeket követeltek, a reakciónál használt Lewis-savak pedig a legtöbb funkciós csoporttal reakcióba léptek, csökkentve ezzel az atomhatékonyságot. Szükségessé vált tehát egy+ aktív, funkciós csoportokat toleráló katalizátor kifejlesztése. A kutatások azt mutatták, hogy a titán, volfrám, molibdén és a ruténium vegyületei közül a ruténium reagál a legnagyobb szelektivitással olefinekkel, ha észter, keton, aldehid, alkohol, sav vagy víz is található a rendszerben [2]. Erre a megfigyelésre alapozva kifejlesztettek egy ruténium alapú katalizátort [3], ami gyűrűzáró metatézis esetén 0,05 mol%, gyűrűnyitó metatézis polimerizáció esetén még 0,0001 mol%-os katalizátor-tartalomnál is hatékony, emellett az új ruténium vegyülettel még a sztérikusan gátolt triszubsztituált olefineket is polimerizálni lehet. A metatézis módszer kidolgozásáért 2005-ben Yves Chauvin, Robert H. Grubbs és Richard R. Schrock Nobel-díjat kapott.

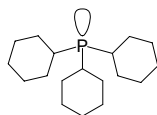
Reakcióegyenlet**Reakció mechanizmus****Grubbs-katalizátorok:**

1. generáció



2. generáció

P(Cy)₃ : triciklohexilfoszfán

**Reakció elemzése****Atomhatékonyság**

A metatézis addíciós reakció, így az atomhatékonyság 100%!

Alkalmazott zöldkémiai alapelvek

Kevesebb hulladék

Az atomhatékonyság növelése

Biztonságosabb vegyszerek és termékek tervezése

Hatékonyabb energia felhasználás

Katalizátorok alkalmazása

A balesetek valószínűségének csökkentése

Szükséges vegyszerek:

1.)

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g* mol^{-1}	
diciklopentadién	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	2,5 ml/2,5 g	0,0186	132,20	Xn
trifenil-foszfán	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	0,0015 g	$5,71 \cdot 10^{-6}$	262,29	C
Grubbs-II katalizátor	$\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$	0,0005 g	$5,89 \cdot 10^{-7}$	848,97	Xi
toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,5 ml		92,14	F, Xn

2.)

Név	Képlet	Mennyiség	n/mol	M/g* mol^{-1}	
diciklopentadién	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	2,5 ml/2,5 g	0,0186	132,20	Xn
trifenil-foszfán	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$	0,0045 g	$1,713 \cdot 10^{-5}$	262,29	C
Grubbs-II katalizátor	$\text{C}_{46}\text{H}_{65}\text{Cl}_2\text{N}_2\text{PRu}$	0,0015 g	$1,767 \cdot 10^{-6}$	848,97	Xi
toluol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	0,5 ml		92,14	F, Xn

Eszközök:

üvegampullák (2 db), fecskendők (2db 1 ml; 1db 5 ml)

Munkavédelem:

A reakció exoterm, a reakció beindulása után csak az ampulla felső részét fogjuk meg!

Gyakorlati munka (R. H. Grubbs eredeti levele alapján):

1. Az előre elkészített katalizátor törzsoldatokból (1-es és 2-es, melyek a megadott mennyiségben tartalmazzák Grubbs-II katalizátort, trifenilfoszfánt és toluolt) fecskendővel mérjük ki 0,5-0,5 ml-t 1-1 üvegampullába.
2. Melegítsük föl a diciklopentadiént (színtelen) hogy megolvadjon (kb 40°C) és fecskendővel mérjük ki belőle 2,5 – 2,5 ml-t az ampullákba a már kimért katalizátor mellé.
3. A reakció során a folyékony monomerből halványsárga szilárd polimer keletkezik, így a reakció lejátszódása vizuálisan is követhető. Hasonítsuk össze a két ampullában lejátszódó reakció sebességét.
4. A teljes megszilárdulás után az ampulla óvatosan letörhető a polimerről, vagy leforrasztva tárolható.

[1] IVIN, K. J.-MOL, J. C.: Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization, Academic Press: London (1997);

[2] GRUBBS, R. H.: J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem. **A31**, 1829 (1994);

[3] TRNKA, T. M.-GRUBBS, R. H.: Acc. Chem. Res. **34**, 18 (2001);

Ellenőrző kérdések:

Írja fel a gyakorlaton elvégzendő polimerizációs reakció egyenletét!

Milyen a metatézis reakció atomhatékonysága?

Írja fel a kereszt-metatézis (CM) egyenletét!

Milyen fématomot tartalmaz a gyakorlaton alkalmazott katalizátor?

Mire kell ügyelni a reakció kivitelezése közben (munkavédelem)?

Milyen zöld kémiai alapelveket alkalmazunk a reakcióban?

Kiket és mikor jutalmaztak Nobel-díjjal a metatézis módszer kidolgozásáért?