

KATALIZA

Ćwiczenie 78

Synteza i wykorzystanie CuCl w reakcji homosprężania fenyloacetyleny (reakcja Glasera-Haya)

Celem ćwiczenia jest synteza CuCl i zastosowanie tego związku jako katalizatora reakcji homosprężania fenyloacetyleny, tzw. reakcja Glasera-Haya.

Sprzęt:

- Kolbka okrągłodenna o poj. 25 ml – 1 szt.,
- Zlewka o poj. 5 ml – 1 szt.,
- Buteleczka z septą o poj. 5-10 ml – 1 szt.
- Buteleczki chromatograficzne o poj. 2 ml – 6 szt.,
- Pipety Pasteura – 10 szt.,
- Pipeta o poj. 2, 5 ml – po 1 szt.,
- Kolbka ssawkowa o poj. 100 ml – 1 szt.,
- Lejek ze spiekami szklanym - 1 szt.
- Krystalizator o poj. 100 ml – 1 szt.

Odczynniki:

- Siarczan(VI) miedzi(II) 5 H₂O – 0,72 g,
- Chlorek sodu – 0,228 g,
- Wodorotlenek sodu – 0,54 g,
- Siarczan(IV) sodu – 0,168 g,
- Fenyloacetylen – 1 mmol (0.126 g),
- N,N,N',N'',N'''-pentametylodietylenotriamina – 2 krople
- Alkohol izopropylowy – 1,5 ml
- THF

Synteza chlorku miedzi(I)

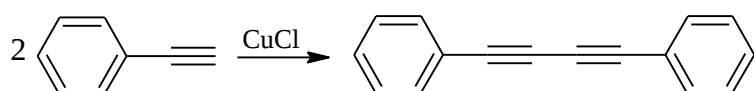


Wykonanie ćwiczenia:

Do kolbki o poj. 25 ml naważyć siarczanu(VI) miedzi(II) oraz chlorku sodu, a następnie dodać 3 ml gorącej wody, intensywnie mieszając, ogrzewając układ do temperatury ok. 90°C.

Równocześnie w małej zlewce przygotować roztwór wodorotlenku sodu, rozpuszczając 0,54 g NaOH w 1,4 ml wody. Przenieść 0,18 ml roztworu NaOH do buteleczki z odważonym siarczanem(IV) sodu (Uwaga – gdyby nie udało się rozpuścić Na_2SO_3 w r-rze NaOH można kroplami dodać taką ilość wody, aby uzyskać układ homogeniczny). Tak przygotowany roztwór przenieść za pomocą pipety Pasteura (wolno, kroplami) do gorącego roztworu zawierającego CuSO_4 i NaCl. Całość mieszać przez ok. 5 min., a następnie schłodzić w łaźni z lodem. Wytrącony osad CuCl sączyć na lejku ze spiekim szklanym. Osad przemyć 3 porcjami zimnej wody, a następnie 3 porcjami acetonu i pozostawić na lejku do wysuszenia (Uwaga – czas suszenia skrócić do możliwego minimum). Wytworzony suchy osad CuCl przenieść do ciemnej buteleczki.

Wykorzystanie chlorku miedzi(I) jako katalizatora reakcji homosprzęgania fenyloacetylenu



Wykonanie ćwiczenia:

Do buteleczki o pojemności 5-10 ml, zaopatrzonej w mieszadełko magnetyczne oraz w gumową septę z systemem napowietrzającym/odpowietrzającym odważyć 10 mg wytworzonego CuCl , a następnie dodać 1,5 ml alkoholu izopropylowego oraz 2 krople N,N,N',N'',N''-pentametylodietylenotriaminy. Układ reakcyjny podgrzać do temperatury 75°C , intensywnie mieszając. Po ok. 5-10 min. roztwór reakcyjny ponownie schłodzić do temperatury pokojowej i do roztworu katalizatora dodać 1 mmol fenyloacetyleny (0,126 g). Reakcję prowadzić przez 1,5 godz. w temperaturze 75°C , intensywnie mieszając i napowietrzając mieszaninę (Uwaga – przez septę wprowadzić 2 igły – jedną podłączoną do źródła powietrza, np. pompka akwariowa; druga igła pełni rolę odpowietrzającą).

Przereagowanie fenyloacetyleny kontrolować chromatograficznie. W tym celu próbki mieszaniny reakcyjnej pobrane w ilości około 10-20 mg na początku reakcji (czas zerowy), a także po zakończeniu reakcji (po 1,5 godz.) (zważyć na wadze analitycznej) rozpuścić w 1 ml roztworu nonanu w THF (ponownie zważyć). Z tak przygotowanych roztworów pobrać próbki 1 μl i analizować wykorzystując chromatograf gazowy Hewlett Packard typ 5890, wyposażony w detektor płomieniowo-jonizacyjny i kolumnę kapilarną HP-1.

Dodatkowo, w celu identyfikacji produktu pobraną, po zakończeniu reakcji, próbkę analizować wykorzystując chromatograf gazowy Hewlett Packard typ 7890A z detektorem mas HP MS 5975C, wyposażony w kolumnę kapilarną HP-5MS.

Opracowanie sprawozdania:

Sprawozdanie powinno zawierać krótki wstęp literaturowy (1 strona tekstu, czcionka 12, odstępn 1,5, tekst wyjustowany) z zakresu reakcji sprzęgania katalizowanych związkami miedzi, sprecyzowany cel ćwiczenia (z odpowiednimi reakcjami wykonanymi w edytorze wzorów chemicznych) oraz zwięzły opis wykonanych eksperymentów, a także podsumowanie otrzymanych wyników syntez i analiz, poparte odpowiednimi obliczeniami, oraz wnioski. Przy opracowaniu wstępu literaturowego należy wykorzystać minimum dwie publikacje naukowe o zasięgu międzynarodowym opublikowane w ostatnich 10 latach. Wykorzystane do opracowania wstępu literaturowego publikacje powinny zostać zacytowane w odpowiednim miejscu tekstu oraz w prawidłowy sposób zestawione na końcu sprawozdania.

Zagadnienia do kolokwium:

- Miedź i jej podstawowe właściwości (budowa elektronowa, stopnie utlenienia, kompleksy miedzi(I) i miedzi(II)).
- Podstawowe informacje na temat reakcji sprzęgania katalizowanych związkami miedzi (typy reakcji, najważniejsze układy katalityczne zawierające miedź, przykładowe mechanizmy reakcji, przykładowe kierunki wykorzystania reakcji sprzęgania),
- Procesy przemysłowe katalizowane związkami miedzi.

Literatura pomocnicza:

- Copper-mediated cross-coupling reactions, Edited by Gwilherm Evano and Nicolas Blanchard, 2014 John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
- Multicomponent reactions. Concepts and applications for design and synthesis, Edited by Raquel P. Herrera and Eugenia Marques-Lopez, 2015 John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Modern arylation methods, Edited by Lutz Ackermann, 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Publikacje naukowe o zasięgu międzynarodowym z zakresu tematyki ćwiczenia.