

KATALIZA

Ćwiczenie 76

Katalizowane palladem reakcje krzyżowego sprzęgania C-C

Celem ćwiczenia jest przeprowadzenie reakcji krzyżowego sprzęgania typu C-C w obecności heterogenicznego katalizatora palladowego. Modelową reakcją jest reakcja Suzuki-Miyaura pomiędzy 4-bromoanizolem i kwasem fenyloboronowym.

Sprzet:

- buteleczki zakręcane o poj. 10 ml – 6 szt.,
- buteleczki o poj. 5 ml – 7 szt.,
- piety Pasteura – 6 szt.,
- mikrołyżeczka metalowa – 1 szt.,
- kolbka okrągłodenna o poj. 25/50 ml – 2 szt.,
- kolbka okrągłodenna o poj. 100 ml – 1 szt.,
- ekspansja 19/29 – 1 szt.,
- strzykawki o poj. 5 ml – 1 szt.,
- mieszadło magnetyczne – 1 szt.,
- łożnia grzejna,
- pipety miarowe o poj. 5 ml – 2 szt.,
- pipety miarowe o poj. 1 ml – 1 szt.,
- kolba ssawkowa – 1 szt.
- szalka na preparat – 1 szt.,
- lejek ze spiekem szklanym – 1 szt.,
- naczynka wagowe – 2 szt.,

Odczynniki:

- 4-bromoanizol – 0,90 mmol,
- kwas fenyloboronowy – 1,08 mmol,
- KOH – 1,08 mmol rozpuszczone w 4,5 ml wody,
- Alkohol izopropylowy – 4,5 ml,
- Heterogenizowany katalizator palladowy (zawartość % Pd w katalizatorze zostanie podana przez prowadzącego na zajęciach) – 0,5 %-mol. w przeliczeniu na bromobenzen

Wykonanie ćwiczenia:

W osobnych buteleczkach o poj. 10 ml naważyć odpowiednie naważki 4-bromoanizolu i kwasu fenyloboronowego. Do kwasu boronowego dodać 2,5 ml alkoholu izopropylowego i po rozpuszczeniu kwasu roztwór przenieść ilościowo, za pomocą pipety

Pasteura, do buteleczki z 4-bromoanizolem, przepłukując buteleczkę dodatkowymi 2 ml alkoholu izopropylowego. Następnie do roztworu reagentów dodać pipetą Pasteura 4,5 ml roztworu KOH. Tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną zważyć, a następnie przenieść do kolbki okrągłodennej o poj. 25 ml zawierającej katalizator palladowy. Katalizator należy wcześniej odważyć na wadze analitycznej w małym naczynku wagowym. Kolbkę z mieszaniną reakcyjną należy termostatować w łaźni wodnej o temperaturze 50°C. Przebieg reakcji należy kontrolować chromatograficznie. W tym celu próbki mieszanin reakcyjnych pobierać w określonych odstępach czasowych (0, 10, 30, 50, 90 min.), w ilości około 10-20 mg (zważyć na wadze analitycznej) i rozpuścić w 1 ml THF-u stabilizowanego BHT. Uzyskane roztwory do analizy ponownie zważyć. Z tak przygotowanych roztworów pobierać 1 µl, który analizować wykorzystując chromatograf gazowy Hewlett Packard typ 5890 z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym i kolumnę kapilarną HP-1.

Po zakończeniu reakcji do mieszaniny reakcyjnej dodać 5 ml alkoholu izopropylowego i podgrzać mieszaninę w łaźni, tak aby rozpuścić osad wytrąconego bifenylu. Oddzielić katalizator od mieszaniny reakcyjnej. W tym celu gorącą mieszaninę poreakcyjną przesączyć wykorzystując strzykawkę polipropylenową z filtrem z waty (w przypadku wytrącenia się osadu bifenylu dodać małą porcję alkoholu izopropylowego). Następnie odparować alkohol izopropylowy na wyparce próżniowej, po czym układ chłodzić przez 30 min. w lodówce. Wytrącony osad bifenylu przesączyć, przemyć zimną wodą i pozostawić do wysuszenia. Zważyć i oznaczyć temperaturę topnienia otrzymanego bifenylu (następne zajęcia – zbyt długie pozostawienie produktu na powietrzu powoduje jego degradację).

Dodatkowo, odsączony katalizator przemyć małymi porcjami alkoholu izopropylowego, wysuszyć i pozostawić do następnych zajęć.

Opracowanie wyników:

Sprawozdanie powinno zawierać krótki wstęp literaturowy (1 strona tekstu, czcionka 12, odstęp 1,5, tekst wyjustowany) z zakresu reakcji krzyżowego sprzęgania katalizowanych palladem, sprecyzowany cel ćwiczenia (z odpowiednimi reakcjami wykonanymi w edytorze wzorów chemicznych) oraz zwięzły opis wykonanych eksperymentów, proponowany mechanizm, wykres zmian konwersji 4-bromoanizolu w czasie, obliczenia, w tym obliczenia wydajności produktu oraz wnioski. Przy opracowaniu wstępu literaturowego należy wykorzystać minimum dwie publikacje naukowe opublikowane w ostatnich 10 latach w

czasopismach o zasięgu międzynarodowym. Wykorzystane do opracowania wstępu literaturowego publikacje powinny zostać zacytowane w odpowiednim miejscu tekstu oraz w prawidłowy sposób zestawione na końcu sprawozdania.

Zagadnienia

- Podstawowe informacje na temat reakcji krzyżowego sprzęgania (typy reakcji, rodzaje stosowanych katalizatorów, zastosowania),
- Inne reakcje katalizowane palladem - ważne z technologicznego punktu widzenia.

Literatura:

1. Clayden J., Grevees N., Chemia organiczna, PWN, Warszawa, 2009.
2. Publikacje naukowe dotyczące reakcji Suzuki-Miyaura, dostępne z poziomu:
<http://biblio.prz.edu.pl/pl/zrodla-elektroniczne/konsorcja-czasopisma-elektronicz/>
3. Wykład z przedmiotu kataliza oraz literatura uzupełniająca do tego przedmiotu.