

DOKTORI (Ph.D.) ÉRTEKEZÉS TÉZISEI

**DIAZOVEGYÜLETEK KATALITIKUS KARBONILEZÉSE.
SZINTÉZIS ÉS KINETIKA.**

KUIKNÉ UNGVÁRI NESZTA

Okleveles vegyész

Témavezető:

DR. UNGVÁRY FERENC

Egyetemi tanár, a kémiai tudományok doktora



PANNON EGYETEM

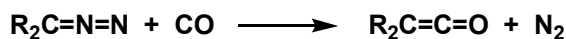
KÉMIAI ÉS KÖRNYEZETTUDOMÁNYOK DOKTORI ISKOLA

VESZPRÉM

2010

I. BEVEZETÉS ÉS CÉLKITŰZÉS

A diazoalkánok diazocsoportjának az izoelektronos szén-monoxiddal elképzelhető kicserélése dinitrogén felszabadulását és ketén képződését eredményezheti.



A kémiai irodalomban nagy számban található a fenti reakcióval kapcsolatban álló közvetett és közvetlen kísérleti bizonyítékok. Ezek valószínűsítik, hogy a ketén képződése több részlépésen keresztül történik.

Munkám első részében diazoalkánok módosítatlan kobalt-karbonil-katalizált dediazotálását és karbonilezését vizsgáltam diazometán és trimetilszilil-diazometán esetében. Az etil-diazoacetátnál tapasztalt intermedier karbenoidok képződését egyik esetben sem tudtam meggyőzően igazolni. Ezzel szemben diazometán etil-alkohol jelenlétében végrehajtott karbonilezése a várokozásnak megfelelően etil-acetáthoz is vezetett, míg trimetilszilil-diazometán esetében etil-alkohol távollétében a trimetilszilil-ketén mennyiségi képződését sikerült megállapítanom.

A kutatásom továbbiakban diazoalkán módosítatlan kobalt-karbonil-katalizált dediazotálásának és karbonilezésének mechanizmus vizsgálatára irányult, melyhez modellként etil-diazoacetátot választottam, mivel ebben az esetben esély kínálkozott az intermedier karbenoidok részvételével lejátszódó részlépések részletekbe menő vizsgálatára. E vizsgálatok eredményeként sikerült a feltételezett katalitikus ciklus valamennyi kimutatható részlépésének kinetikáját megállapítani, és ezzel az etil-diazoacetát katalitikus karbonilezését mennyiségileg és minőségileg leírnom.

Vizsgálataim kiterjesztésével megállapítottam, hogy az etil-diazoacetát karbonilezésére foszfánokkal módosított változatos dikobalt-karbonil komplexek is alkalmasak, és a módosítatlan katalizátorhoz képest nagyobb aktivitást mutatnak.

II. ALKALMAZOTT KÍSÉRLETI MÓDSZEREK

A kísérleteket levegő és nedvesség kizárásával ún. "inert" technika alkalmazásával Schlenk-technikával végeztem szén-monoxid és argon atmoszférában. A reakciótermékek azonosítása különböző analitikai módszerekkel történt: IR, NMR, GC, GC-MS, UV-VIS, ICP-OES, egykristály Röntgen-diffrakció.

A reakciókinetikai vizsgálatokat különböző kiindulási koncentrációkkal 10°C-ra termosztált kettősfalú üvegreaktorban végeztem, amelyet higany-zárófolyadékos gázbürettával kötöttem össze a reakció során bekövetkező gáztérfogat-változás időbeli követése céljából.

A 13-as szénizotóppal jelzett szén-monoxiddal végzett reakciók vizsgálata *in situ* infravörös spektroszkópiai módszerrel történt. A ^{13}C -val dúsított komplexekről különböző alacsony hőmérsékleten ^{13}C -NMR felvétel készült.

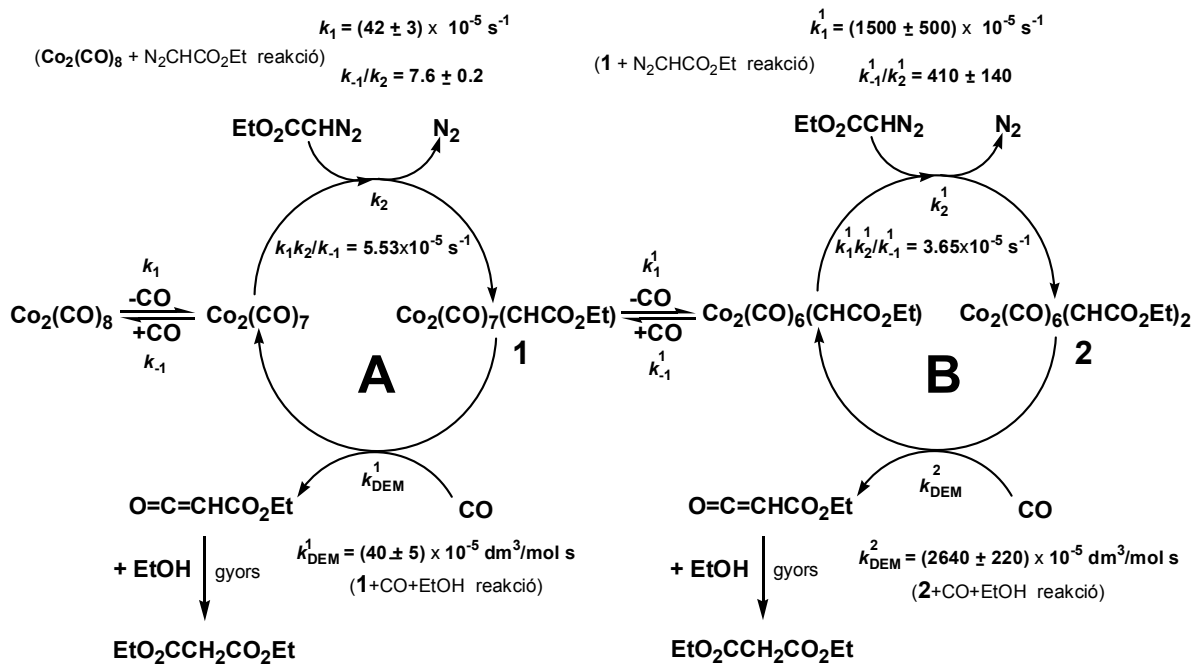
A nyomás alatti kísérletek 20 cm³ belső térfogatú manométerrel és túszeleppel ellátott üvegbéléses kémcsőautoklávban készültek.

III. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. Megállapítottam, hogy a diazometán karbonilezése 10 °C-on és 20 bar szén-monoxid nyomáson oktakarbonil-dikobalt katalizátor prekursor alkalmazásával közepes hatásfokkal a ketén intermedierre visszavezethető termékekhez vezet.
2. A trimetilszilil-diazometán karbonilezése légköri nyomású szén-monoxid atmoszférában oktakarbonil dikobalt jelenlétében sztöchiometrikus és katalitikus reakcióban egyaránt jó kitermeléssel trimetilszilil-ketént eredményez. A katalitikus reakció elsőrendű az oktakarbonil-dikobalt katalizátor és a trimetilszilil-diazometán vonatkozásában. A szén-monoxid koncentráció negatív első rend szerint befolyásolja a trimetilszilil-ketén képződési sebességét. A látszólagos sebességi állandó értéke: $k_{\text{látsz.}} (10 \text{ °C, } n\text{-heptán}) = (0,52 \pm 0,06) \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$.

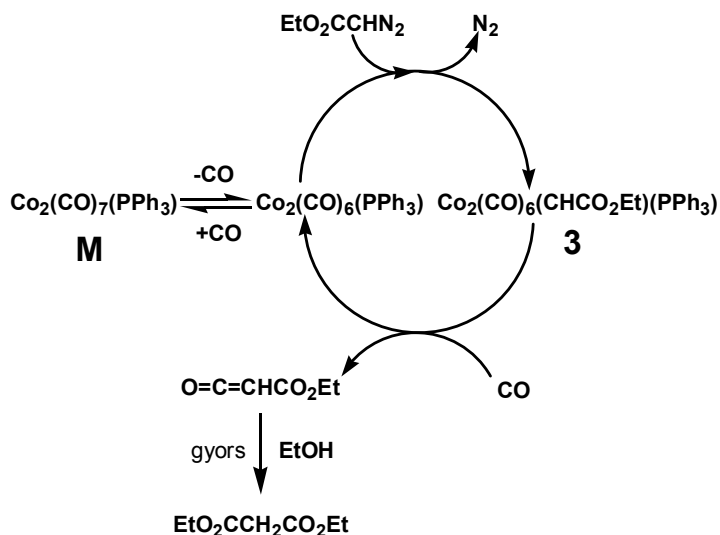
3. Etil-diazoacetát 1 mó1% $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ és (1R,2S,5R)-(-)-mentol jelenlétében végzett katalitikus karbonilezésével egy lépésben előállítottam a malonsav vegyes etil-mentil-észterét, amelyet 63%-os kitermeléssel izoláltam. Hasonlóképpen, de mentol helyett morfolint alkalmazva 56%-os izolált kitermeléssel nyertem a malonsav fél-etilészter morfolinnal alkotott fél-savamidját.
4. Etanol jelenlétében feltártam az etil-diazoacetát katalitikus karbonilezésének kinetikáját oktakarbonil-dikobalt, és a feltételezett intermedier szerepet játszó etoxikarbonil-karbén ligandumot tartalmazó komplexek, mint katalizátor prekursorok esetében.
5. Infravörös spektroszkópiával megállapítottam, hogy a reagensek különböző koncentrációinál milyen a felismerhető karbonil-kobalt komplexek koncentrációja a reakcióelegyben. Ha az etil-diazoacetát koncentrációja több mint tízszerese a szén-monoxid koncentrációjának, akkor a kobalt főleg hexakarbonil-bisz-(etoxikarbonil)-karbén-dikobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})_2$ (**2**) komplex alakjában van. A szén-monoxid koncentráció növelése csökkenti a (**2**) komplex részarányát a heptakarbonil-(etoxikarbonil)-karbén-dikobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ (**1**) komplex komplex és az oktakarbonil-dikobalt javára. Nagy szén-monoxid koncentrációnál (>150 bar) az oktakarbonil-dikobalt az uralkodó kobalt komplex a reakcióelegyben.
6. Megállapítottam a feltételezett katalitikus ciklus modellezhető részlépéseinek kinetikáját.
7. A kinetikai vizsgálataim eredményéből megállapítottam, hogy az etil-diazoacetát etanol jelenlétében lejátszódó katalitikus karbonilezésénél a dietil-malonát termék képződése a sebesség-meghatározó lépést követően etanollal gyors reakcióban megy végbe.

8. A kinetikai és infravörös spektroszkópai vizsgálataim eredménye alátámasztja azt a feltételezést, hogy az etoxikarbonil-ketén kétféle, egymással kapcsolatban álló katalitikus ciklusban képződik. Az egyik ciklusban az oktakarbonil-dikobalt prekursorból képződő heptakarbonil-dikobalt és az abból etil-diazoacetáttal keletkező heptakarbonil-(etoxikarbonil)-kARBÉN-dikobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ (**1**) komplex az ismétlődő elem. A másik ciklusban a $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{CHCO}_2\text{Et})$ (**1**) prekursorból képződő hexakarbonil-(etoxikarbonil)-kARBÉN-dikobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})$ és az abból etil-diazoacetáttal keletkező hexakarbonil-bisz-(etoxikarbonil)-kARBÉN-dikobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})_2$ (**2**) komplex az ismétlődő elem.
9. A kétféle, egymással kapcsolatban álló katalitikus ciklus modellezhető részlépéseinek diklór-metánban 10 °C-on megállapított sebességi állandóit összefoglalóan a mechanizmust leíró sémában tüntettem fel.

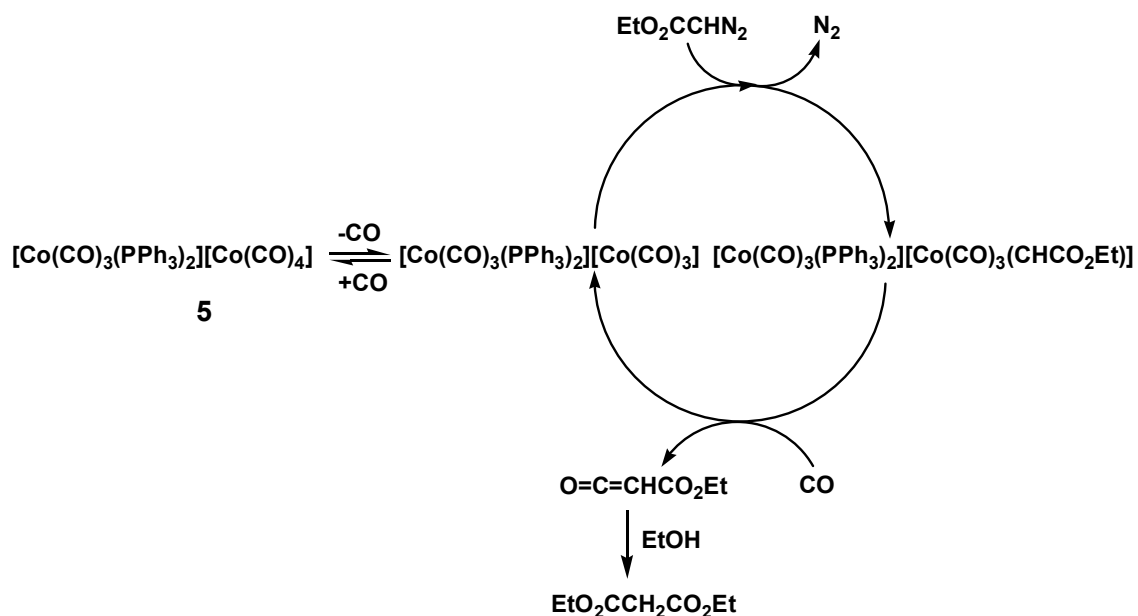


10. A katalitikus reakcióelegyek kobalt-komplexeinek összetétele és a részlépések sebessége alapján megállapítottam, hogy a sebességmeghatározó lépés nagy szén-monoxid nyomáson (100 bar) az etil-diazoacetát aktiválása, kis szén-monoxid nyomáson (1 bar), pedig az intermedier **1** és **2** komplexek reakciója szén-monoxiddal. Az első esetben a szén-monoxid koncentráció növelésének negatív hatása, a második esetben, pedig pozitív hatása van a dietil-malonát képződés sebességére. A kétféle ciklusban képződő dietil-malonát arányát az etil-diazoacetát és szén-monoxid koncentráció aránya befolyásolja. Ha az etil-diazoacetát és szén-monoxid koncentráció aránya kisebb, mint 0,1, akkor a dietil-malonát forrása főleg az **A** ciklus. Ha az etil-diazoacetát és szén-monoxid koncentráció aránya nagyobb, mint 0,1, akkor a dietil-malonát főleg a **B** ciklusban képződik.
11. A 13-as szénizotóppal jelzett szén-monoxid és a hexakarbonil-bisz-(etoxikarbonil)-kARBÉN-dikobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})_2$ (**2**) komplex etanol jelenlétében lejátszódó reakciójában megállapítottam, hogy csak a természetes ^{13}C -tartalmú dietil-malonát keletkezik, és ezzel összhangban a (**2**) komplex szén-monoxid ligandumai sem cserélődnek jelzett szén-monoxidra. Ez a megállapítás alátámasztja azt a feltételezést, hogy a dietil-malonát prekursorának tekintett etoxikarbonil-ketén a (**2**) komplex egyik szén-monoxid ligandumának (és nem a külső jelzett szén-monoxidnak) az etoxikarbonil-kARBÉN ligandum összekapcsolódásával képződik.
12. Kinetikai és infravörös spektroszkópiai vizsgálatokkal megállapítottam, hogy a trifenil-foszfánnal módosított $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)$ (**3**), $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)$ (**M**), és $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**5**) karbonil-kobalt komplexek légköri nyomású szén-monoxid alatt 10 °C-on is jól mérhető sebességgel katalizálják az etil-diazoacetát karbonilezését etanol jelenlétében. A trifenil-foszfánnal módosított katalizátor-rendszerek a $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)_2$ (**D**) kivételével az oktakarbonil-dikobalton alapuló módosítatlan katalizátor rendszerhez képest egy nagyságrenddel nagyobb aktivitást mutatnak azonos reakciókörülmények között.

13. A heptakarbonil-monotrifetil-foszfán-dikobalt $\text{Co}_2(\text{CO})_7(\text{PPh}_3)$ (**M**) katalizátor prekursorból kiindulva az eddigi kinetikai és infravörös spektroszkópiai tapasztalatok összegzéseként a módosítatlan katalizátor rendszerhez formailag hasonló katalitikus ciklust tételeztek fel, amelyben a karbonilezés $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{PPh}_3)$ és $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{PPh}_3)$ komplexek közreműködésével valósul meg az alábbi séma szerint.



14. Tizenhármas szénizotóppal jelzett szén-monoxiddal végzet ligandum-csere vizsgálattal igazoltam, hogy a $[\text{Co}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_2][\text{Co}(\text{CO})_4]$ (**5**) komplex legstabilabb pontja az ionpárban a tetrakarbonil-kobaltát(-1) anion rész. Diklór-metánban $10\text{ }^\circ\text{C}$ -on $0,88 \times 10^{-3}\text{ s}^{-1}$ sebességi állandóval jellemezhető kezdeti sebességgel 2 óra alatt a tetrakarbonil-kobaltát anion CO ligandumainak $> 75\%$ -a kicserélődik ^{13}CO -ra. Ez alatt a trikarbonil-bisztrifetilfoszfán-kobalt(+1) kation CO ligandumaiban nem következik be érzékelhető változás. Az etil-diazoacetátot karbonilező katalitikus rendszerben az **5** komplex tetrakarbonil-kobaltát anion részéhez rendelhető 1889 cm^{-1} hullámszámú sávjának a kiindulási **5** komplexhez képest kisebb intenzitását, és az ezzel korreláló 1637 cm^{-1} hullámszámnál jelentkező új $\nu(\text{C}=\text{O})$ sávot a feltételezett katalitikus ciklusban résztvevő intermedierre veztettem vissza. Ennek alapján javaslatot tettem a feltételezhető katalitikus ciklusra.



IV. A TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK JELENTŐSÉGE

A ketének a szintetikus kémia sokoldalúan alkalmazható fontos intermedierjei. A diazoalkánok katalitikus karbonilezésével történő előállításuk új lehetőségeket tárnak fel különösen olyan ketének esetében, amelyek rendkívüli reakciókészségük miatt a szokásos módszerekkel nem izolálhatók. A nagy szelektivitással megvalósítható kobalt-katalizált diazoalkán karbonilezés alkalmas az egy-reakcióedényben kivitelezhető domino-reakciók megvalósításában. A kobalt komplexek polimerhez kötésével a reakcióelegyből szűréssel eltávolítható és újra felhasználható környezetbarát karbonilezési katalizátorok állíthatók elő.

V. A DOKTORI ÉRTEKEZÉS ALAPJÁT KÉPEZŐ TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK ÉS ELŐADÁSOK

KÖZLEMÉNYEK

1. **N. Ungvári**, F. Ungváry
Carbonylation of diazoalkanes, in *Modern Carbonylation Methods*
Kollár, L.(Ed.), Wiley-VCH, Weinheim, Chapter 8, pp 199-221, 2008.
2. **N. Ungvári**, T. Kégl, F. Ungváry
Octacarbonyl dicobalt-catalyzed selective carbonylation of (trimethylsilyl)-
diazomethane to obtain (trimethylsilyl)ketene.
J. Mol. Catal. A Chem. **219** (2004) 7-11.
3. E. Fördös, **N. Ungvári**, T. Kégl, F. Ungváry
Reactions of ^{13}CO with ethoxycarbonylcarbene-bridged dicobalt carbonyl complexes:
[μ_2 -{ethoxycarbonyl(methylene)}- μ_2 -(carbonyl)-bis(tricarbonyl-cobalt) (Co–Co)] and
[di- μ_2 -{ethoxycarbonyl(methylene)}-bis(tricarbonyl-cobalt) (Co–Co)].
Eur. J. Inorg. Chem., (2006) 1875-1880.
4. **N. Ungvári**, E. Fördös, T. Kégl, F. Ungváry
Mechanism of the cobalt-catalyzed carbonylation of ethyl diazoacetate.
Inorg. Chim. Acta **363** (2010) 2016-2028.
5. **N. Ungvári**, E. Fördös, J. Balogh, T. Kégl, L. Párkányi, F. Ungváry:
Triphenylphosphane-modified cobalt-catalysts for the selective carbonylation of ethyl
diazoacetate.
Organometallics, **29** (2010) 3837-3851.

ELŐADÁSOK

1. **N. Ungvári**, F. Ungváry
Reaction of ^{13}CO with ethoxycarbonylcarbene-bridged dicobalt carbonyl complexes.
XVIth International Symposium on Homogeneous Catalysis, Florence, Italy, July 6-11, 2008. Book of Abstracts P 221.
2. **N. Ungvári**, F. Ungváry
Jelzett szén-monoxid reakciója etoxikarbonil-karbén-hidas karbonil-kobalt komplexekkel.
XLII. Komplexkémiái Kollokvium, Mátrafüred, 2007. máj. 23-25

VI. A DOKTORI ÉRTEKEZÉS TÉMAKÖRÉHEZ SZOROSAN NEM KAPCSOLÓDÓ EGYÉB TUDOMÁNYOS KÖZLEMÉNYEK

1. E. Fördös, **N. Ungvári**, L. Párkányi, G. Szalontai, T. Kégl, F. Ungváry
Structure of $\text{Co}_2(\text{CO})_6(\text{dppm})$ and $\text{Co}_2(\text{CO})_5(\text{CHCO}_2\text{Et})(\text{dppm})$ ($\text{dppm} = \text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$) and exchange reaction with ^{13}CO : An experimental and computational study.
Inorg. Chim. Acta, **361** (2008) 1832-1842.
2. **N. Ungvári**, E. Fördös, T. Kégl, F. Ungváry
Reactions of triphenylphosphane-substituted ethoxycarbonylcarbene-bridged dicobalt carbonyl complexes with carbon monoxide or ^{13}CO : An experimental and theoretical study.
Inorg. Chim. Acta **362** (2009) 1333-1342.